



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년07월03일
 (11) 등록번호 10-1161755
 (24) 등록일자 2012년06월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C04B 2/10 (2006.01) C04B 28/12 (2006.01)
 C04B 35/622 (2006.01) B02C 17/00 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0018757
 (22) 출원일자 2012년02월24일
 심사청구일자 2012년02월24일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR100121560 B1
 JP2000281393 A
 JP06281363 A
 KR1020040007383 A

(73) 특허권자
한국지질자원연구원
 대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동)
 (72) 발명자
김형석
 대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 110동 1304호
안지환
 대전광역시 유성구 장대동 대우 푸르지오 아파트 106동 901호
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
민병오

전체 청구항 수 : 총 9 항

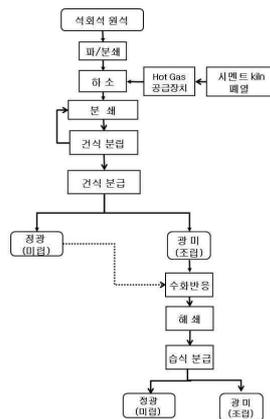
심사관 : 양성연

(54) 발명의 명칭 **저품위 석회석의 품위 향상 방법과 그 석회석**

(57) 요약

본 발명은 저품위 석회석의 품위 향상방법과 그 석회석에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 저품위 석회석 원석을 원료로 하여 과분쇄, 하소, 분쇄, 분급, 해쇄, 정제 등의 일련의 공정을 거쳐 시멘트 원료 및 고품위 석회 제품을 제조하는 것으로서, 석회석 원광석 중에 함유된 순수한 방해석 결정을 하소하여 생석회로 만들어 열화시킨 후 불순물과의 과분쇄 강도의 차이를 이용하여 과분쇄 한 후 건식으로 체가름 및 분급 공정에 의해 불순물을 제거하거나 이들 하소 산물을 물과 반응시켜 소석회로 만든 후 습식 체가름 및 분급 방법으로 불순광물을 제거하는 것을 특징으로 하는 저품위 석회석의 품위 향상방법과 그 석회석을 제공하는 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

배광현

인천광역시 부평구 부평동 70-125번지 27/9 동아
아파트 18동 102호

유광석

대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 121동 405
호

정소걸

대전광역시 유성구 관평 1로 12번지 대덕테크노벨
리 아파트 703동 2001호

조계홍

서울특별시 관악구 은천동 벽산아파트 107동1505
호

조진상

충청북도 제천시 장락동 천일베리굿 아파트 110동
402호

이훈

경기도 수원시 영통구 매탄동 현대 홈타운 129동
401호

배인국

대전광역시 서구 갈마1동 365-1 영풍빌라타운 라
동 201호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NP2011-032

부처명 지식경제부

연구사업명 지역산업진흥사업

연구과제명 석회석의 고품위화를 통한 석회 연관 산업 지원

주관기관 한국지질자원연구원

연구기간 2011.05.01 ~ 2013.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

석회석 원석을 하소속도를 높이기 위해 적합한 200mesh의 입도로 파쇄 및 분쇄하는 단계;

상기 파쇄 및 분쇄단계를 거쳐 생산된 석회석을 생석회로 만드는 하소 단계;

상기 석회석의 하소물질을 단계적으로 분쇄하여 유용물질(CaO)과 불용물질(SiO₂, Al₂O₃)들을 단계분리 하는 단계;

상기 단계분리된 하소물을 건식으로 분급하여 불순물을 제거하여 생석회(CaO)의 품위를 높이는 건식 분급 단계;

상기 건식 분급단계에서 발생된 광미를 물과 반응시켜 소석회 및 기타 수화물로 만드는 수화단계;

상기 수화단계에서 발생된 수화물에 함유된 소석회 및 불순물을 단계분리시키는 해쇄 단계;

상기 해쇄단계에서 해쇄된 물질을 습식 체질 및 습식 분급으로 불순물을 제거하여 소석회의 품위를 높이는 습식 선별 단계;로 구성되는 것을 특징으로 하는 저품위 석회석의 품위 향상 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 석회석 원석은 CaO 25~52 중량%, SiO₂ 5~40 중량%, MgO 0.01~20 중량%, Al₂O₃ 0.01~15 중량%, Total alkali(Na₂O+0.658K₂O) 0.01~5 중량% 를 함유한 포틀랜드시멘트 조합원료로 사용하기 곤란한 저품위 석회석 원석을 대상으로 석회석의 품위를 향상시키는 것을 특징으로 하는 저품위 석회석의 품위 향상 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 석회석을 하소하는 단계에서 별도의 하소 킬른을

활용하거나 에너지 절감 및 CO₂(g) 발생량 저감을 위해 시멘트 킬른에서 클

링커를 제조할 때 발생하는 열 및 부족한 열원을 핫가스 공급장치에서

공급하여 석회석 원석을 900~1,300℃의 온도범위에서 적어도 5~60분 하소하는 것을 특징으로 하는 저품위 석회석의 품위 향상 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 단계분리시키는 분쇄단계는 석회석의 하소물을 과도한 미분쇄를 방지하기 위해 햄머밀, 임팩트밀, 핀밀, 제트밀, 볼밀을 조합하여 유용물질과 불용물질을 단계 분리시키는 것을 특징으로 하는 저품위 석회석의 품위 향상 방법.

청구항 5

제 4항에 있어서, 단계 분리된 산물을 다시 분쇄하여 건식 분급기로 분급하여 포틀랜드시멘트 클링커 제조용 원료로 사용할 수 있도록 하소물의 품위를 향상시키는 것을 특징으로 하는 저품위 석회석의 품위 향상 방법.

청구항 6

제 4항에 있어서, 석회석의 하소물에 함유된 생석회 및 클링커 화합물을 수화물로 변화시키는 것을 특징으로 하는 저품위 석회석 품위 향상 방법.

청구항 7

제 6항에 있어서, 하소물의 수화물을 습식으로 해쇄하여 단계분리 시키는 것을 특징으로 하는 저품위 석회석 품위 향상 방법.

청구항 8

제 6항에 있어서, 단체분리된 수화물을 습식 분급으로 수화물의 CaO 품위를 향상시키는 것을 특징으로 하는 저품위 석회석 품위 향상 방법.

청구항 9

청구항 1항 내지 청구항 8항 중 어느 한 항에 따라 제조된 것을 특징으로 하는 석회석.

명세서

기술분야

- [0001] 석회석은 일반적으로 탄산염 광물의 함유도가 높은 석회암(limestone)의 형태를 지칭한다. 석회암은 주로 생물기원인 탄산염 퇴적물이 대개 50% 이상 포함되어 퇴적분지에서 형성된 비쇄설성 퇴적암이다. 탄산염 퇴적물은 퇴적과정이나 그 후에 필연적으로 겪게 되는 속성작용의 영향으로 고결되어 석회암으로 전이된다. 이와 같이 석회암이 이차적인 속성변질, 열수변질 및 변성작용의 영향으로 탄산염 광물이 부화, 상전이 및 재결정하여 개발이 가능한 석회석 및 대리암 형태로 산출된다.
- [0002] 순수한 석회석(CaCO₃)은 이론적으로 산화칼슘(CaO)이 56%, CO₂가 44%으로 calcite, aragonite, vaterite 등의 3개의 동질이상형으로 존재한다. 이들 석회석의 화학식은 매우 단순한 편이지만, 화학분석을 하면 상당한 미량 원소들이 함유되어 있으며, 각 광물에 따라 치환되는 원소들의 종류 및 양에서 차이를 보인다. 또한, 석회석에는 방해석 결정내에 함유된 불순물 이외에도 석영(quartz)을 비롯하여, 자철석(magnetite), 황철석(pyrite), 규회석(wollastonite), 각섬석류(amphibole group), 인회석(apatite), 백운석(dolomite), 장석류(feldspar), 운모류(muscovite), 녹니석(chlorite) 등의 다양한 불용광물이 수반되기 때문에 석회석은 CaO 성분 이외에 Al₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃, K₂O, Na₂O 등의 불순물을 함유할 수 밖에 없다.
- [0003] 과거에는 석회석이 주로 건축재료나 석회용으로 이용되어 왔다. 그러나 최근에는 철강, 시멘트, 화학, 환경 산업 등이 발달됨에 따라 석회석의 용도가 다양해져, 그 사용량이 증가되어 중요성이 더욱 커지고 있으며 석회석의 소비량을 그 나라 산업 규모의 척도로 활용할 정도이다.
- [0004] 국내에는 석회석이 100억톤 정도로 매장되어 있으며, 국내 비금속 광물 중 가장 많이 부존된 광물이다. 2009년도의 석회석 생산량은 8,163만톤 정도로, 이중 약 6,278만 톤이 시멘트 원료로 사용됨으로써 국내 석회석 소비량의 77%를 차지하고 있다. 특히, 석회석은 피분쇄성 및 분말성이 우수해서 미세하게 분쇄된 탄산칼슘 형태로 다양하게 활용되고 있고 석회석을 하소한 생석회(CaO) 및 하소물을 수화시킨 소석회[Ca(OH)₂]도 철강, 화학공업, 건설, 농업, 환경 분야에서 다양하게 이용되고 있다.
- [0005] 국내 석회석은 최근까지 노천에 있는 고품위 석회석 위주로 선택적으로 채광되어 고품위석회석의 매장량이 감소되었고, 석회석 광석의 채굴이 노두에서 심부로 옮겨 갈수록 불순광물 및 유색광물의 함유량이 증가되어 석회석의 품위가 낮아지고 있는 상황이다. 일부 시멘트 제조회사에서는 저품위 석회석만으로 시멘트 원료의 성분비를 맞추기 어렵기 때문에 고품위 석회석을 별도로 채굴하거나 구입해서 저품위 석회석과 혼합하여 사용함으로써 시멘트 클링커의 품질을 확보하고 있어 시멘트 원료에 대한 원가부담이 가중되고 있다.
- [0006] 따라서 본 발명에서는 최근에는 각종 제조업이 발달함에 따라 고품위 석회석 및 석회 제품의 다양한 요구에 부합하는 원료를 공급할 수 있는 석회석의 품위 향상 방법을 제안하고자 하였다.
- [0007] 종래 특허출원번호 제1994-7350호(공개번호 제95-28821, 방해석의 건식 정제방법)는 고품위 석회석 원석에 함유된 방해석과 불순물의 과분쇄 강도의 차이를 이용하여 선택적으로 과분쇄한 후 건식 체가름 및 자력선별로 조립의 불순물을 제거하고, 체가름 산물 중 미립 산물에 함유된 불순광물은 건식분급으로 제거하여 방해석의 품위를 향상시키는 방법이 특허로 등록되어 있다. 이러한 방법은 석회석 원석을 단순히 과분쇄하여 석회석을 구성하는 방해석(CaCO₃) 결정과 불순물(quartz 및 기타 조암광물)의 물리적 특성으로 선별하는 방법이다.
- [0008] 그러나 본 발명은 [도 5] 및 [도 7] 과 같이 석회석 원광을 미리 하소하여 방해석 (CaCO₃) 결정을 생석회 (CaO)로 만들면 적절한 하소온도 및 시간에서 방해석 결정보다 비표면적이 크고 방해석보다 경도 및 강도가 낮은 생석회가 형성된다. 또한, 소성온도를 높이면 불순물인 SiO₂ 성분이 CaO와 반응하여 클링커 화합물을 만

들기 때문에 이들 생석회(또는 클링커 광물) 및 불순물 물질들 간의 피분쇄성의 차이를 이용할 수 있다.

[0009] 본 발명에서는 햄머밀(hammer mill), 임팩트밀(impact mill), 제트밀(jet mill), 볼밀(ball mill) 등과 같은 과분쇄기를 조합하여 과도하게 분쇄되지 않고 단체분리시킨 후, 단체분리된 물질은 건식 분급기(또는 체가름)를 이용하여 대량으로 석회석의 품위를 경제적으로 향상할 수 있다. 그리고 선별과정에서 발생하는 CaO의 품위가 낮고 SiO₂의 함유량이 높은 광미는 다시 물과 반응(수화)시켜 소석회[Ca(OH)₂]로 만들면 불순물 결정은 일정하지만 생석회 결정은 그들의 크기에 관계없이 일정한 미세한 소석회로 변화된다. 이들 소석회와 불순물의 혼합물을 다시 습식 해쇄방법으로 단체분리시킨 후 구성물질의 입도 차이를 이용하여 습식 체가름이나 습식 분급 방법으로 분립하게 되면 소석회의 품위를 더욱 높일 수 있다.

[0010] 따라서 본 발명은 석회석의 하소 생성물 및 하소물의 수화물을 대상으로 CaO 성분의 품질을 높인다는 점에서 석회석 원석만을 대상으로 정제하는 기존 발명과 차별성을 갖는다.

배경 기술

[0011] 국내 석회석은 최근까지 노천에 있는 고품위 석회석을 주로 채광하여 고품위 석회석의 매장량이 감소되었고, 석회석 광석의 채굴적이 노두에서 심부로 옮겨 갈수록 불순물 및 유색광물의 함유량이 증가되어 석회석의 품위가 낮아지고 있는 상황이다. 일부 국내 시멘트 제조회사에서는 저품위 석회석만으로 시멘트 원료의 성분비를 맞추기 어렵기 때문에 고품위 석회석을 별도로 채굴하거나 구입해서 저품위 석회석과 혼합함으로써 시멘트 클링커의 품질을 확보하고 있다. 과거에는 석회석을 정제하기 위해 비중선별, 부유선별 및 고구배 자력선별기술을 조합하여 적용했으나 이러한 방법은 석회석 원석을 대상으로 습식선별 공정으로 선별하기 때문에 선별공정이 복잡하고, 시설비가 비싸 경제성이 매우 낮다. 따라서 석회석 및 석회 제품의 고급화 추세에 부합하는 용도에 적합한 석회석 및 석회 원료의 품위를 향상시키기 어려운 실정이다.

[0012] 본 발명에서는 먼저 석회석을 하소시켜 생석회로 변화시킨다. 그리고 하소물질들의 피분쇄성의 차이를 이용하여 유용물질과 불용물질을 분쇄기들을 조합하여 단체분리시킨 후 건식으로 선별한다. 건식선별시 품질이 낮은 선별 산물은 다시 물과 반응시켜 생석회를 소석회로 변화시킨 후 이들 건식 및 습식 공정에서 생성된 물질들의 물리적 성질, 화학적 성질, 그리고 물리·화학적 성질의 차이를 이용하는 석회석의 정제기술이다. 이러한 방법은 석회석을 시멘트 원료로 사용하기 위해서는 반드시 석회석을 하소시켜 생석회로 만들고 미분말로 만들어야 하기 때문에 별도의 선별 시설이 필요하지만, 시멘트 원료로 사용시 하소 및 분쇄에 필요한 대량의 에너지를 소모시키지 않는 장점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 국내 석회석에는 방해석(calcite)이외에 석영(quartz), 장석류(feldspar), 견운모(sericite), 자철석(magnetite) 또는 황철석(pyrite), 녹니석(chlorite), 규회석(wollastonite), 각섬석류(amphibole group), 인회석(apatite)과 흑연(graphite) 등의 다양한 불순광물이 혼입되어 있다. 이들 석회석의 조암광물들은 비중, 경도, 자기 감응력, 색상, 표면 특성 등에서 차이를 보이므로 이들 석회석 조암광물의 광물학적, 물리적, 물리·화학적 성질의 차이를 이용하여 정제하는 분급, 비중선별, 자력선별, 부유선별 등의 선광기술을 적용하게 되면 미분말로 활용하는 시멘트 원료 및 생석회, 소석회, 경질탄산칼슘에 적합한 품질을 확보할 수 있다.

[0014] 본 발명은 시멘트 조합 원료로 사용할 수 없는 저품위 석회석을 대상으로 석회석 원광을 미리 하소하여 방해석 결정을 생석회(CaO)로 만들고 불순물들은 석회석 조암광물에 함유된 원래의 상태로 유지시킨다. 또한, 불가피할 경우, 석회석의 조암광물을 일부 클링커 화합물로 만든 후 이들 생석회 및 불순물 물질들 간의 피분쇄성 차이를 이용하여 분쇄기들을 조합시켜 단체분리 시킨다. 단체분리된 물질은 건식 체가름 또는 건식 분급 방법으로 생석회와 불순물로 분리시킨다. 그리고 분리되지 않는 생석회는 다시 물과 반응시켜 소석회[Ca(OH)₂]로 만들면 생석회 결정의 크기에 큰 관계없이 미세한 소석회로 변화되기 때문에 습식으로 수화물을 해쇄하여 단체로 분리시킨 후 습식 체가름이나 습식 분급 방법으로 소석회와 불순물들의 입도 차이를 이용하여 불순물을 제거시키는 방법이다.

[0015] 일반적으로 포틀랜드시멘트 조합원료로 석회석을 사용할 경우에는 즉, [표 1] 과 같은 석회석의 품위를

만족시켜야만 한다. 즉, 석회석에 함유된 CaO의 양은 최소 44%이상, SiO₂의 양은 최대 15.0% 이하를 맞추어야만 포틀랜드시멘트의 조합원료의 석회포화도(L.S.D), 규산율(S.M), 철율(I.M), 활동계수 값들을 맞출 수 있어 제조된 시멘트 클링커를 포틀랜드시멘트로 사용이 가능하다.

[0016] 가장 바람직하게, 석회석 원석은 CaO 25~52 중량%, SiO₂ 5~40 중량%, MgO 0.01~20 중량%, Al₂O₃ 0.01~15 중량%, Total alkali(Na₂O+0.658K₂O) 0.01~5 중량% 를 함유한 포틀랜드시멘트 조합원료로 사용하기 곤란한 저품위 석회석 원석을 대상으로 석회석의 품위를 향상시키는 것이다.

표 1

포틀랜드시멘트의 조합원료로 가능한 석회석의 품질 조건

성분	CaO (CaCO ₃)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Total alkali (Na ₂ O+0.658K ₂ O)
함유량(%)	44.0이상 (80%이상)	15.0%이하	4.5%이하	3.5%이하	0.6%이하

[0017]

[0018]

과제의 해결 수단

[0019] 일반적으로 석회석 및 석회 제품의 용도별 규격에서 알 수 있는 것처럼 괴상의 형태로 사용하는 제철 및 제강용, 합금용 카바이드나 유리용 석회석의 경우는 석회석과 불순광물을 단체로 분리시키기 위한 분쇄조작을 할 수 없기 때문에 이들 제품의 품질은 석회석 원석의 품위에 의해 제한을 받는다. 그러나 시멘트 원료, 생석회, 소석회, 경질탄산칼슘 등과 같이 미분말 형태로 사용하는 석회석 제품의 경우에는 분쇄조작을 통해 미분말화함으로써 방해석 결정과 불순광물들을 단체로 분리시킬 수 있다.

[0020] 따라서 단체분리된 조암광물의 물리적 성질 및 물리화학적 성질의 차이를 이용하는 선별기술을 적용하게 되면 시멘트 원료의 품질에 적합한 석회석을 생산할 수 있다.

[0021] 한편, 생석회나 소석회를 미분말 형태의 용도로 사용할 수 있게 되면, 석회석의 하소 조건의 변화에 따라 생석회 및 다양한 클링커 광물들이 미세한 결정으로 생성되고, 또한 이 광물들은 물과 반응하여 다양한 수화물을 생성시킨다. 따라서 하소 생성물들과 수화반응 생성물들의 물리적 성질, 화학적 성질, 그리고 물리·화학적 성질의 차이를 이용하는 선광기술을 적용하게 되면 이들 석회 제품의 품위를 향상시킬 수 있다. 즉, 저품위, 중저품위, 고품위 석회석 원석 및 석회석의 하소에 의해 생성되는 하소물질은 건식으로 파분쇄하여 구성물질들을 단체분리로 분리시킬 수 있어 건식선별에 의해 석회석과 생석회의 품위를 대량으로 향상시킬 수 있다. 그리고 생석회를 물과 반응시켜 소석회로 만들 경우나 소석회를 다시 탄산가스와 반응시켜 경탄을 합성하는 경우에도 일련의 화학반응에 의해서 석회석의 구성광물과 본질적으로 다른 물질들이 형성된다. 결과적으로 석회석을 하소하여 생석회, 소석회, 경질탄산칼슘(CaCO₃)을 제조하는 경우에는 소석회 및 경탄 그리고 불순물들의 물리적, 화학적, 물리화학적 성질의 차이를 새롭게 이용할 수 있기 때문에 기존 선광법보다 더 광범위한 선광방법들을 새롭게 적용할 수 있어 이들 석회 제품의 품위를 충분히 향상시킬 수 있다.

발명의 효과

[0022] 저품위 석회석을 대상으로 정제하여 얻을 수 있는 효과는 고품위 석회석을 선택적으로 채굴할 필요가 없기 때문에 채광비가 절약되고, 빈광의 개발이 가능하여 석회석의 생산량을 증대시킬 수 있으며, 부선공정에서 발생되는 광미는 별도의 용도로 활용할 수 있다. 또한, 시멘트 클링커를 제조할 경우에는 다음과 같은 이익도 얻을 수 있다. 즉, 석회석을 최종적으로 분쇄하기에 앞서, 분쇄 및 소결이 잘 되지 않는 석영 및 운모 등의 조

립물질이 미리 제거되기 때문에 원료의 분쇄비와 소성비, 그리고 클링커의 분쇄비를 절약할 수 있다. 이외에도 저품위 석회석과 혼합하는 고품위 석회석의 매입비 및 운반비를 절약할 수 있다. 석회석의 품위가 높아지면 단일의 원광석만으로도 다양한 종류의 시멘트를 제조할 수 있으며, 시멘트 킬른에서 클링커링 반응이 용이하기 때문에 시멘트의 강도도 증가시킬 수 있다.

[0023] 향후, 심부화 채굴에 따른 저품위 석회석의 생산량이 많아져 고품위 석회석의 배합량이 증가되면, 이들 고품위 석회석 채굴, 운반, 매입에 따른 경제적인 부담이 가중될 것으로 예상된다. 따라서 시멘트 회사가 보유한 석회석 광산에서 채굴되는 석회석을 시멘트 원료로 사용할 수 있는 정도의 수준까지 석회석의 품질을 향상시키는 정제기술을 개발해야만 한다. 이러한 석회석의 대량 정제기술을 시멘트 회사의 시멘트 클링커를 제조하는 공정과 연계하여 개발하게 된다면, 고품질의 시멘트 원료를 생산할 수 있고, 고품위 생석회 및 소석회 그리고 중질 및 경질 탄산칼슘을 제조에도 응용할 수 있을 것으로 판단된다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 본 발명에 따른 저품위 석회석의 품위를 향상시키는 순서도이고,
 도 2는 일반적인 선광기술별 산업화 가능한 입도범위를 나타낸 모식도이고,
 도 3은 본 발명에 사용한 저품위 석회석 원석의 XRD 분석 결과이고,
 도 4는 저품위 석회석 원석 종류별 박편 사진이며,
 도 5는 석회석을 하소할 때 방해석 결정의 하소온도에 따른 방해석 결정의 열분해 과정을 나타낸 모식도이며,
 도 6은 석회석 원석을 분쇄한 후 건식분급기로 분급하였을 때 분급조건에 따른 분급산물의 XRD 분석결과이고,
 도 7은 석회석 원석의 하소 온도에 따라 생성된 하소물의 XRD 분석결과이고,
 도 8은 석회석 하소물을 분쇄기로 분쇄한 후 체로 분립한 산물의 XRD 분석 결과이고,
 도 9는 석회석 하소물을 분쇄기로 분쇄한 후 건식 분급기의 분립조건을 변화 시켜 분립한 산물의 XRD 분석결과이고,
 도 10은 석회석 하소물을 건식분급하였을 때 시멘트 조합원료 품질에 적합하지 않는 분급산물을 수화반응시킨 후 해체하여 습식 분급기로 분급한 산물의 XRD 분석 결과이고,
 도 11은 습식 분급기로 분급시 over flow(O/F)된 산물의 XRD 분석 결과이고, 도 12는 습식 분급기로 분급시 over flow(O/F)된 산물의 입도분석 결과이고, 도 13은 습식 분급기로 분급시 under flow(U/F)된 산물의 XRD 분석 결과이고, 도 14는 습식 분급기로 분급시 under flow(U/F)된 산물의 입도분석 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] [표 2] 는 국내의 단양지역에서 산출되는 저품위 석회석의 화학성분을 분석한 결과이다. 석회석에 함유된 CaO의 양은 41.03%이고 SiO₂의 양은 16.48%로 시멘트 원료로 사용이 곤란함을 알 수 있다. 따라서 이러한 석회석은 포틀랜드시멘트의 조합 원료로 사용하는 석회석의 품질을 만족하지 못하기 때문에 사용되지 못하고 석회석 광산에 야적하여 방치되고 있다.

표 2

저품위 석회석의 화학성분 분석결과

화학성분(%)										
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Ig.loss
16.48	2.79	1.12	41.03	2.95	1.16	0.01	0.13	0.02	0.05	34.32

[0026]

[0027] 석회석 원석은 CaO 25~52 중량%, SiO₂ 5~40 중량%, MgO 0.01~20 중량%, Al₂O₃ 0.01~15 중량%, Total alkali(Na₂O+0.658K₂O) 0.01~5 중량% 를 함유한 포틀랜드시멘트 조합원료로 사용하기 곤란한 저품위 석회석 원석을 대상으로 석회석의 품위를 향상시키는 것이 바람직하다.

[0028] [도 3] 은 석회석의 구성광물을 알아보고자 대상 시료의 XRD 분석한 결과이며, [도 5] 는 석회석을 하소할 때 방해석 결정의 하소온도에 따른 방해석 결정의 열분해 과정을 나타낸 모식도이고, [도 4] 는 석회석 박편을 만들어 편광현미경으로 촬영한 사진을 보인 것이다. 불순광물로 석영, 황철석, 백운모 등이 관찰되고, 방해석과 불순광물들이 다양한 결정 모양 및 크기로 존재하며 이들 조암광물의 수반상태도 매우 다양함을 알 수 있다.

[0029] 석회석을 고품위, 중품위, 중·저품위, 저품위 등 4가지 종류로 분류하여 석회석의 성분 및 백색도, 결정 크기를 조사한 결과를 [표 3]에 나타내었다. 석회석의 품위가 낮아질수록 방해석 결정의 크기는 커지고, 백색도는 낮아지며, 유색광물, 알칼리 성분, MgO의 함유량이 증가되는 경향을 보인다. 대표적인 불순광물인 석영은 상대적으로 고품위 석회석 결정보다 일반적으로 굵기 때문에 세척공정 등을 적용하면 쉽게 제거 가능하다. 그러나 석회석의 품위가 낮아질수록 석회석의 결정은 커지고 석영 결정은 작아지기 때문에 이들 석회석 조암광물의 피분쇄성 차이를 이용하여 물리적으로 선별하는 것이 어려워진다. 또한, 유색성분인 철의 경우는 조암광물 중 불순광물의 성분으로 존재하는 경우도 있지만, 석회석 매트릭스(matrix) 중에 미세하게 분포되는 경우도 있기 때문에 백색도가 중요한 중탄 및 경탄의 용도로 활용하기 위해 이들 철 성분을 물리적으로 제거하는 것은 매우 어렵다.

[0030]

표 3

석회석의 성분 및 백색도, 결정의 크기 조사 결과

석회석 분류 기준	성분 및 백색도, 결정입도
고품위	CaO 53.0%이상, SiO ₂ 1.0%미만, MgO, R ₂ O ₃ (Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃) 1.0%미만, 백색도 95이상, 입도는 치밀~극미립(0.125mm이하)
중품위	CaO 50.0~52.0%, SiO ₂ 2.0~4.0%, MgO 1.0~2.0%, R ₂ O ₃ 1.0%미만, 백색도 85이상, 입도는 세립~중립(0.25-0.5mm)
중·저품위	CaO 50.0~52.0%, SiO ₂ 2.0~4.0%, MgO 1.0~2.0%, R ₂ O ₃ 1.0%미만, 백색도 85이상, 입도는 세립~중립(0.25-0.5mm)
저품위	CaO 50%이하, SiO ₂ 4.0%이상, MgO 2.0%이상, R ₂ O ₃ 1.0% 이상, 백색도 85이하, 입도 중립~조립 (0.5-1.0mm)

[0031]

[0032] 일반적으로 석회석 및 석회 제품의 용도별 규격에서 알 수 있는 것처럼 괴상의 형태로 사용하는 제철 및 제강용, 합금용 카바이드나 유리용 석회석의 경우는 석회석과 불순광물을 단체로 분리시키기 위한 분쇄조작을 할 수 없기 때문에 이들 제품의 품질은 석회석 원석의 품위에 의해 제한을 받는다. 그러나 시멘트 원료 등과 같이 미분말 형태로 사용하는 석회석 제품의 경우에는 분쇄조작을 통해 미분말화 함으로써 방해석 결정과 불순광물들을 단체로 분리시킬 수 있다. 따라서 단체분리된 조암광물의 물리적 성질 및 물리화학적 성질의 차이를 이용하는 선별기술을 적용하게 되면 시멘트 원료의 품질에 적합한 석회계 물질을 생산할 수 있다.

[0033] 한편, 생석회나 소석회를 미분말 형태의 용도로 사용할 수 있게 되면, 석회석의 하소 조건의 변화에 따라 [표 4] 와 같이 하소온도에 따라 생석회 및 다양한 클링커 광물들이 미세한 결정으로 생성되고, 또한 이 광물들은 물과 반응하여 다양한 수화물을 생성시킨다. 따라서 하소 생성물들과 수화반응 생성물들의 물리적 성질, 화학적 성질, 그리고 물리·화학적 성질의 차이를 이용하는 선광기술을 적용하게 되면 이들 석회 제품의 품위를 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.

[0034] 저품위, 중저품위, 고품위 석회석 원석 및 석회석의 하소에 의해 생성되는 하소물질은 건식으로 과분쇄하여 구성 물질들을 단체분리로 분리시킬 수 있어 건식선별에 의해 석회석과 생석회의 품위 향상을 달성할 수

있다. 그리고 생석회를 물과 반응시켜 소석회로 만들 경우나 소석회를 다시 탄산가스와 반응시켜 경탄을 합성하는 경우에도 일련의 화학반응에 의해서 석회석의 구성광물과 본질적으로 다른 물질들이 형성된다. 결과적으로 석회석을 하소하여 생석회, 소석회, 경탄을 제조하는 경우에는 소석회 및 경탄 그리고 불순물들의 물리적, 화학적, 물리화학적 성질의 차이를 새롭게 이용할 수 있기 때문에 기존 선광법보다 더 광범위한 선광방법들을 새롭게 적용할 수 있어 이들 석회 제품의 품위를 충분히 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.

표 4

저품위, 중품위, 고품위 석회석의 하소온도별 생성물질

석회석	하소온도(℃)						
	600	800	1,000	1,100	1,200	1,300	1,400
고품위	calcite quartz dolomite muscovite	calcite CaO quartz	calcite CaO quartz	CaO C ₂ S C ₃ A quartz	CaO C ₂ S C ₃ S C ₃ A MgO	CaO C ₂ S C ₃ S C ₃ A C ₄ AF	CaO C ₂ S C ₃ S C ₃ A C ₄ AF
중품위	calcite quartz muscovite	calcite CaO quartz muscovite	calcite CaO quartz C ₂ S	CaO C ₂ S C ₃ A MgO C ₄ AF	CaO C ₂ S C ₃ A MgO C ₄ AF	CaO C ₂ S C ₃ S C ₃ A C ₄ AF	CaO C ₂ S C ₃ S C ₃ A C ₄ AF
저품위	calcite quartz dolomite muscovite	calcite CaO quartz muscovite	CaO quartz C ₂ S C ₂ F	CaO C ₂ S C ₃ A C ₄ AF	CaO C ₂ S C ₃ A C ₄ AF	CaO C ₂ S C ₃ S C ₃ A C ₄ AF	CaO C ₂ S C ₃ S C ₃ A C ₄ AF

[0035]

[0036] 이하에서, 본 발명에 따른 저품위 석회석을 대상으로 고품위 석회계 물질을 제조하는 방법을 설명하기로 한다.

[0037] 도 1은 저품위 석회석을 대상으로 고품위 석회석 제조방법 및 제조

[0038] 산물인 생석회, 소석회를 회수하는 과정을 도시한 공정도이다.

[0039] 본 발명에 따른 고품위 석회 공정 중, 석회석 원석을 하소속도를 높이기 적합한 입도로 파쇄 및 분쇄하는 단계와;

[0040] 상기 파쇄 및 분쇄단계를 거쳐 생산된 석회석을 생석회로 만드는 하소 단계와;

[0041] 상기 석회석의 하소 단계에서 생성된 하소물질을 충격식 분쇄기(햄머밀, 임팩트밀, 제트밀 등) 및 볼밀(ball mill)로 조합 분쇄하여 유용물질(CaO)과 불용물질(SiO₂, Al₂O₃)을 단계분리(liberation)하는 단계;

[0042] 상기 분쇄한 하소물을 건식 사이클론(cyclone)으로 분급하여 불순물을 제거 생석회의 품위를 높이는 선별 단계와;

[0043] 상기 선별 단계에서 발생된 광미를 물과 반응시켜 소석회 및 기타 수화물로 만드는 단계;

[0044] 상기 수화물로 만드는 단계에서 발생된 수화물에 함유된 소석회 및 불순물을 단계분리시키는 해쇄 단계;

[0045] 상기 해쇄단계에서 단계분리된 물질을 습식 체질 또는 습식 분급으로 불순물을 제거하는 습식 선별 단계; 로 구성되는 것을 특징으로 하는 저품위 석회석의 품위를 향상시키는 정제 방법 및 이들 건식 및 습식 공정에서 발생된 물질을 포틀랜드 시멘트 원료 및 생석회, 소석회 등의 용도로 활용하는 것을 특징으로 한다.

[0046] 상기 석회석을 하소하는 단계에서 별도의 하소 킬른을 활용하거나 에너지 절감 및 CO₂(g) 발생량 저감을 위해 시멘트 킬른에서 클링커를 제조할 때 발생하는 열을 이용하거나 부족한 열원은 핫가스(Hot gas) 공급장치를 통해 별도로 공급하여 석회석 원석을 900~1,300℃의 온도범위에서 적어도 5~60분 하소하여 석회석을 생

석회로 탈산시켜야 한다.

[0047] 상기 석회석 원석을 900℃이하로 하소하는 경우 탈산이 정상적으로 이루어지지 않고, 1,300℃ 이상으로 하소하는 경우 사용하기에 부적합한 형태로 탈산되므로 1,000℃의 온도로 탈산하는 것이 바람직하며, 5분 이내에는 하소가 정상적으로 이루어지지 않고 60분 이상 하소하는 경우 경제적이지 못한 결점이 있으므로 30분 하소하여 석회석을 생석회로 탈산시키는 것이 바람직하다.

[0048] 상기 탈산된 하소물을 분쇄하는 단계에서 하소물에 함유된 유용물질과 불용물질을 단계분리시키기 위해 주로 충격력을 이용하는 분쇄기인 햄머밀, 임팩트밀, 핀밀, 제트밀, 볼밀 등을 조합하여 선택적으로 유용물질과 불용물질을 분쇄한다. 단계분리가 미흡할 때는 다시 분쇄한 후 건식 분급기로 분급하여 미립산물은 정광으로 조립산물은 광미로 회수한다. 이때 회수된 미립산물(정광)은 생석회용으로 활용하거나 소석회 및 시멘트 원료용으로 사용한다. 건식선별로 시멘트 조합원료로 사용하기 곤란한 물질은 물과 반응시켜 생석회를 미립자의 소석회로 변화시킨 후, 선별 효율을 높이기 위해 재차 습식으로 해쇄한 후, 습식 체질 방법이 습식 싸이크론(cyclone)을 이용하여 분립한다. 이때 회수된 미립의 정광은 포틀랜드시멘트 조합원료로 이용하거나 보다 고부가가치로 사용할 수 있는 시멘트 혼화제, 소석회 및 경질탄산칼슘 원료로 사용한다.

[0049] 이하에서 본 발명의 바람직한 실시예를 통하여 상세하게 설명하기로 한다.

[0050] [실시예 1]

[0051] [표 5] 는 석회석 원석의 화학조성비를 나타낸 것이다. 석회석의 CaO 함유량은 약 41.03%이고 SiO₂는 16.48% 함유되어 있어 시멘트 조합원료의 modulus 값을 맞추기 곤란하여 시멘트 원료로 사용하기 부적합한 것으로 나타났다. [도 3] 의 석회석 원석의 XRD 분석결과에서 알수 있는 바와 같이, 주요구성 광물은 방해석(calcite), 돌로마이트(dolomite), 석영(quartz)으로 구성되어 있고, 미량의 맥운모(muscovite)가 함유되어 있다. MgO, Al₂O₃, total alkali의 함유량이 석회석 조합원료에 품질규격에 만족하므로 주로 free-석영만을 제거하면 석회석의 품위를 향상시킬 수 있는 것으로 나타났다.

[0052]

표 5

석회석 원석의 화학조성비

화학성분(%)										
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Ig.loss
16.48	2.79	1.12	41.03	2.95	1.16	0.01	0.13	0.02	0.05	34.32

[0053]

[0054] [도 7] 은 석회석 하소물을 충격식 분쇄기로 분쇄한 후 건식 분급기로 분립한 산물의 XRD 분석결과로, 석회석 원석을 800~1,300℃ 온도범위에서 1시간 동안 소성하여 생성된 하소물을 XRD 분석한 결과이다.

[0055] 일반적으로 CO₂(g)의 분압이 매우 낮은 경우에는 600℃에서 열분해가 시작된다. 그러나 석회석을 하소하게 되면 대기압하에서 CO₂(g)의 분압이 최대 1atm까지 올라갈 수 있다. 이때 석회석이 열분해되는 온도는 900℃ 정도이다. 따라서 산업적으로 석회석을 탈탄산시키기 위해서는 최소한 900℃이상을 유지해야만 한다. [도 7] 에서 볼수 있는 것처럼, 석회석을 하소하면 800℃에서는 석회석이 일부 탈탄산되어 주요 구성광물은 방해석(calcite), 생석회(CaO), 석영(quartz, SiO₂) 등으로 구성되어 있다. 그러나 하소온도가 높아질수록 석회석의 탈탄산율이 높아져 생석회의 생성량이 높아지며 quartz도 생석회와 반응하면서 그 양이 감소되고 1,100℃이상에서는 시멘트 클링커 화합물인 칼슘실리케이트 화합물의 생성량이 많아졌다. 그리고 1,300℃이상으로 소성온도가 높아지면 석회석내에 함유된 SiO₂ 성분은 모두 시멘트 클링커 광물로 변질된다. 따라서 정제공정에서 정광에 함유된 생석회(CaO)의 함유량을 높이기 위해서는 석회석의 소성온도를 900~1300℃의 범위내에서 급광하는 석회석의 입도 및 소성온도에 따른 소성시간을 조절해서 최대한 free-CaO의 생성량을 높이는 것이 바람직하다. 또한 도 6의 석회석의 하소 반응 모식도에서 알 수 있는 것처럼, 석회석 원석을 대상으로 단계분리시키

기 위해서 과분쇄를 하게 되면 방해석의 모스(Mohs hardness)경도는 3이고 석영의 모스경도가 7정도이므로 선택적인 분쇄에 의해 비교적 약한 방해석이 비교적 강한 석영보다 미분말화되어 건식 분급이나 비중선별에 의해 선별이 될 것으로 예상된다. 그러나 도 4와 같이 석회석은 방해석결정과 불순물인 석영결정이 치밀하게 접합되어 있기 때문에 이들 광물이 접촉된 계면을 상호간에 분리하여 단체분리시키기 위해서는 과도하게 분쇄해야만 한다. 그렇게 되면 이들 구성광물의 입도가 너무 작아지기 때문에 비교적 경제적이면서 대량으로 처리할 수 있는 건식 분급 및 선별 방법을 실시하기 어렵다. 따라서 기존에 발명된 부유선별 방법과 같은 습식에 의한 방법으로 이들 물질을 선별하게 되는데 이러한 방법은 시멘트 원료로 사용하기에 적합한 품질까지 석회석의 품위를 높이는 것이 가능하나, 처리량이 작고 대규모의 복잡한 공정이 필요하여 선별비용이 높다. 그리고 탈수 및 건조에 필요한 비용이 많이 소요되고, 환경적인 문제까지 해결해야만 한다. 그러나 석회석의 하소하게 되면 단순히 석회석 원석을 대상으로 품위향상을 하는 것보다 인위적으로 광물상의 종류를 변화시킬 수 있기 때문에 합성된 광물의 물리적, 물리화학적, 화학적 성질의 차이를 이용할 수 있게 된다.

[0056] [도 7] 과 같이 석회석 원석을 900-1100℃에서 하소하게 되면 석회석 원석에 함유된 석영은 원래의 상태를 유지하고 방해석만을 선택적으로 생석회(모스경도 3이하)로 만들 수 있고, 이때 생성된 생석회는 석영뿐만 아니라 방해석보다 경도가 훨씬 낮기 때문에 분쇄기들을 조합하여 적절하게 분쇄하게 되면 석영은 잘 분쇄되지 않고 생석회만 선택적으로 미분말화되어 건식 분립(또는 분급)방법으로 대량으로 단순한 공정을 통해 석회계 시멘트 조합원료를 생산할 수 있다.

[0057] (실시예 2)

[0058] [표 6] 은 석회석을 1,000℃에서 하소한 물질을 충격식 분쇄기인 햄머밀(또는 임팩트 밀, 제트 밀) 및 볼 밀로 순차적으로 분쇄한 후 분쇄물을 건식으로 체질한 산물의 입단별 화학 성분을 분석한 결과를 석회석 상태로 환산하여 보인 것이고, [도 8] 은 입단별 하소물의 XRD 분석결과이다.

[0059] 표에서 알 수 있는 바와 같이 입단이 작아질 수록 CaO의 함유량은 높아지고 SiO₂ 및 알칼리 성분의 함유량은 낮아져 석회석의 품위가 높아지는 경향을 보였다. 200mesh 체로 분립해야만 시멘트 원료로 적합한 CaO와 SiO₂의 품위를 맞출 수 있었고 산출량은 41.3% 정도였다. 그러나 [도 2]의 선별기술에 따른 상업적으로 선별이 가능한 입도범위에서 알 수 있는 바와 같이 건식 체질로 분급하기에는 한계성이 있다.

표 6

석회석을 1,000℃에서 하소한 물질을 분쇄한 후 건식으로 체질한 산물의 입단별 화학 성분을 분석한 결과를 석회석 상태로 환산하여 보인 것

입도 (mesh)	산출량 (%)	화학성분(%)										
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Ig. loss
-325	5.91	9.90	1.35	0.68	47.85	2.05	0.44	0.006	0.08	0.02	0.02	37.60
-270+325	12.69	10.42	1.53	0.75	47.35	2.09	0.50	0.006	0.10	0.02	0.03	37.20
-200+270	22.74	13.49	1.42	0.71	45.73	1.98	0.60	0.006	0.10	0.01	0.02	35.93
-140+200	15.70	22.26	1.85	0.85	40.33	1.87	1.00	0.01	0.11	0.01	0.02	31.69
-100+140	16.88	26.33	2.35	1.03	37.31	2.16	1.29	0.02	0.13	0.01	0.03	29.32
-70+100	12.73	28.88	3.88	1.49	34.34	2.76	1.81	0.03	0.19	0.02	0.04	26.98
+70	13.35	24.30	4.16	1.82	35.74	3.57	1.97	0.04	0.25	0.02	0.06	28.08

[0060] (실시예 3)

[0062] [표 7] 과 [표 8] 은 석회석을 1000℃에서 하소한 물질을 충격식 분쇄기인 1차로 햄머밀로 분쇄하고 2차로 jet mill로 단계적으로 분쇄하여 얻은 산물을 건식 사이클론 분급기의 분급조건을 변화시켜 얻은 산물의 화학 성분을 분석한 결과를 석회석 상태로 환산하여 나타낸 것이다. [도 9] 는 분급 조건별 산물의 XRD 분석결과를

나타낸 것이다.

[0063] [도 9] 에서 알 수 있는 바와 같이 건식 싸이크론의 선회전 속도가 높을수록(미분쇄된 물질이 많아 질 수록) CaO의 함유량은 높아지고 SiO₂ 및 알칼리 성분의 함유량은 낮아져 CaO의 품위가 높아지고 SiO₂의 품위는 낮아지는 경향을 보였다. 7,0000/F 산물(D₉₀: 7.9 μ m)의 경우 CaO의 품위가 51.3%정도 높아지고 SiO₂의 함유량은 3.7%까지 매우 낮아져 품위향상 효과가 매우 높은 것으로 나타났다. 3,000rpm((D₉₀: 43.9 μ m))의 조건으로 분급한 결과, 3,0000/F의 산물은 CaO의 품위가 47.9%이고 SiO₂의 함유량이 10%이하로 전체 산물의 58%정도 차지하였으며, 알칼리 성분이 0.5%이하인 것으로 분석되어 시멘트 원료로 사용할 수 있는 것으로 나타났다. 그러나 3,000U/F 산물은 CaO의 품위가 30.9%이하로 낮고 SiO₂의 함유량이 35.7%이상으로 높기 때문에 시멘트 원료로 사용할 수 없는 것으로 나타났다.

표 7

건식분급기의 분급 조건별 화학성분 및 입도 분석결과

분급 조건	산출량 (%)	화학성분(%)										
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	D90 (μ m)
7,000 O/F	15.8	3.69	0.91	0.84	51.27	2.70	0.17	0.03	0.08	0.02	0.02	7.9
7,000U/F ~6,000O/F	6.4	4.36	1.09	0.72	51.15	2.14	0.20	0.01	0.08	0.02	0.02	10.9
6,000U/F ~5,000O/F	7.4	6.26	1.49	0.71	49.92	1.95	0.30	0.006	0.09	0.02	0.03	14.7
5,000U/F ~4,000O/F	6.8	8.53	1.55	0.71	48.47	1.88	0.43	0.01	0.1	0.01	0.03	18.9
4,000U/F ~3,000O/F	10.3	13.20	2.07	0.71	45.57	1.79	0.68	0.006	0.12	0.01	0.04	29.7
3,000U/F ~2,300O/F	11.2	19.71	2.26	0.77	41.64	1.72	0.99	0.01	0.12	0.01	0.03	43.9
2,300 U/F	42.1	35.69	3.52	1.42	30.85	2.17	1.86	0.03	0.19	0.02	0.04	162.3

[0064]

표 8

건식 분급기의 분급 조건을 2,300rpm로 분급했을 때 분급산물의 화학성분 및 입도 분석결과

분급 조건	산출량 (%)	화학성분(%)										
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Ig. loss
2,300 O/F	57.9	9.44	1.55	0.76	47.89	2.10	0.47	0.01	0.10	0.02	0.03	37.62
2,300 U/F	42.1	35.69	3.52	1.42	30.85	2.17	1.86	0.03	0.19	0.02	0.04	24.23

[0065]

(실시예 4)

[0066]

[0067]

[표 9] 는 CaO의 품위가 30.9%이하이고 SiO₂의 함유량이 35.7%이상인 23,00U/F((D₉₀: 43.9 μ m)) 분급산물은 시멘트 원료로 사용할 수 없기 때문에 이들을 물과 반응시켜 생석회를 소석회로 만든 후 습식으로 해쇄하여 단체분리시킨 후, 습식 cyclone의 일종인 cyclosizer로 분급한 산물의 화학성분을 석회석 형태로 환산한 결과이

다. [도 10] 에 이들 습식 분급산물의 XRD 분석결과를 나타내었다.

[0068] [표 9] 에서 알 수 있는 바와 같이 습식 cyclosizer로 분급한 결과, over flow(d_{90} : 20 μ m)되는 산물의 CaO 함유량은 49.13%이상이고 SiO₂의 함유량이 2.34%이상인 것으로 나타났으며, 이들은 주로 [도 11] 과 같이 소석회 및 소석회가 일부 탄산화되어 방해석으로 존재하는 것으로 나타났다. 이때 f-SiO₂의 회절선이 존재하지 않아 SiO₂ 성분은 시멘트 수화물 형태로 존재하는 것으로 판단된다. 그리고 이들의 입도는 [도 12] 와 같이 100 μ m이하의 미세한 입도를 갖는 것으로 나타났다. 따라서 이들을 그대로 시멘트 원료 및 소석회용으로 사용하거나 탄산화시켜 경탄으로 사용이 가능하다.

[0069] 습식 분급한 1~5stage 산물(D_{90} : 51 μ m)의 XRD 분석결과를 [도 13] 에 나타내었고 입도를 분석한 결과를 [도 14] 에 나타내었다. XRD 분석결과, 1~5stage 산물은 주로 시멘트 클링커 광물인 2CaO \cdot SiO₂ 및 melilinite와 미반응한 quartz(SiO₂)로 구성되어 있기 때문에 이들은 다시 시멘트 조합원료 및 혼화제로 사용하거나, belite(2CaO \cdot SiO₂) 시멘트 제조용 원료로 사용이 가능한 것으로 나타났다.

표 9

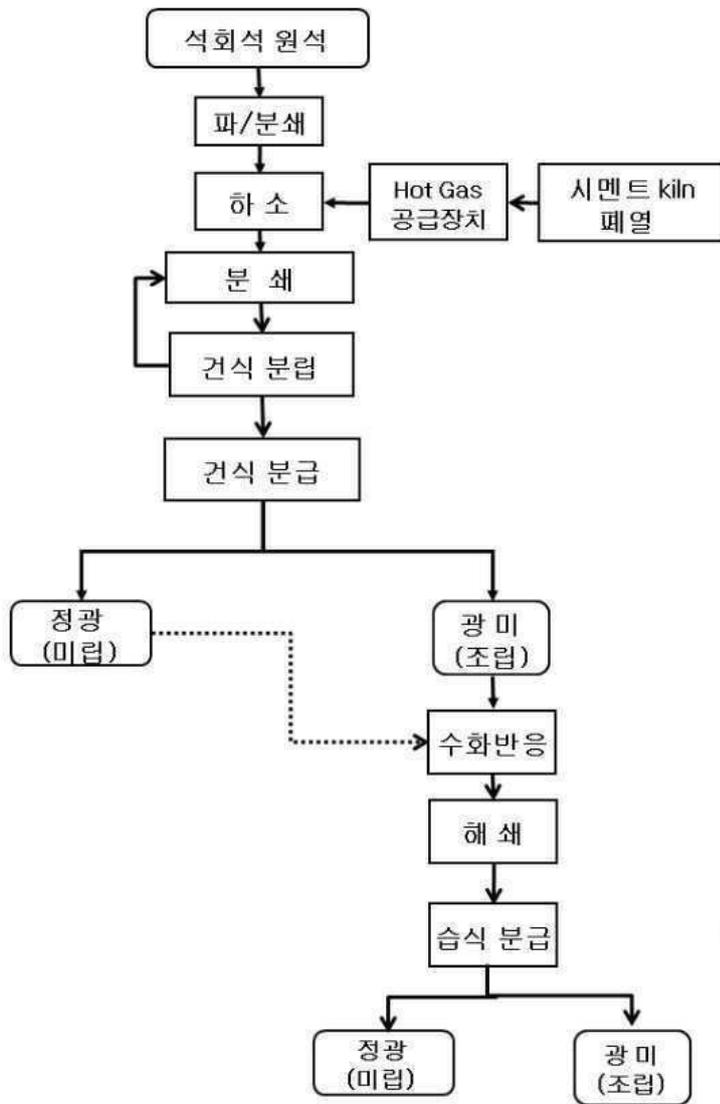
습식 cyclosizer로 분급한 결과

Sample	산출량 (%)	화학성분(wt.%)										D90 (μ m)
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	
1 stage	41.62	43.69	4.49	1.06	23.59	2.98	2.09	0.05	0.19	0.01	0.06	382
2 stage	14.03	39.96	3.80	0.82	27.14	2.40	1.70	0.03	0.15	0.01	0.06	164
3 stage	4.27	26.70	3.19	0.95	34.60	2.75	1.40	0.03	0.13	0.01	0.06	75
4 stage	0.92	20.37	3.42	1.30	36.56	3.93	1.14	0.04	0.13	0.02	0.07	62
5 stage	0.30	14.51	5.65	1.33	39.35	3.46	2.06	0.04	0.24	0.02	0.06	51
O/F	38.85	2.34	1.19	1.02	49.13	3.61	0.04	0.00	0.04	0.06	0.03	20

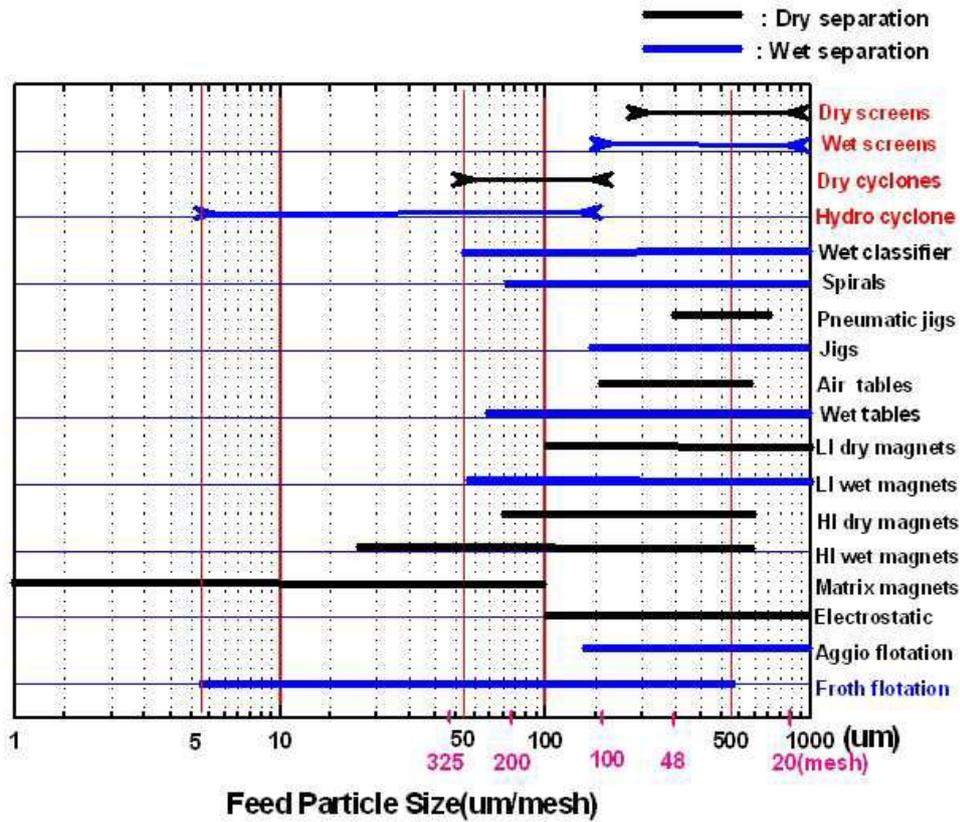
[0070]

도면

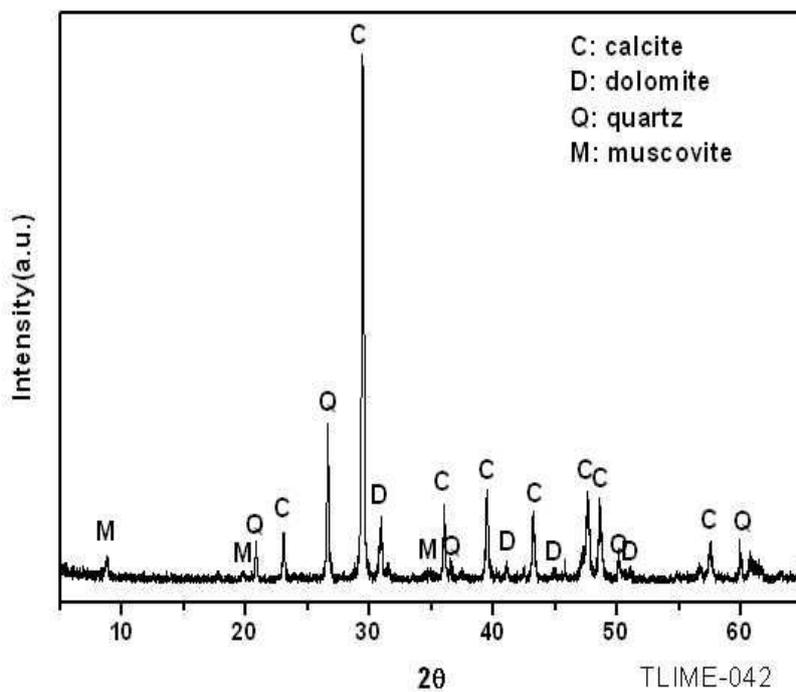
도면1



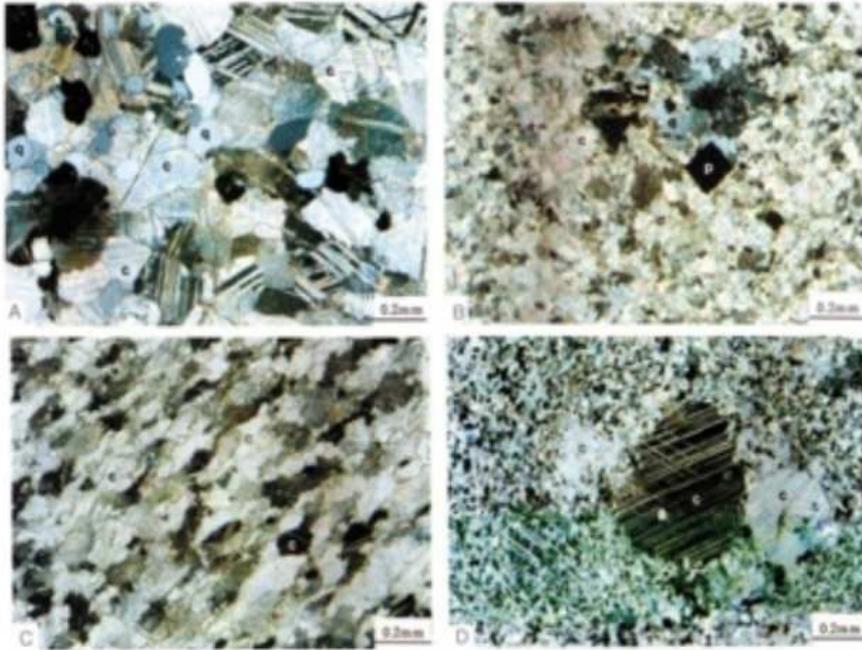
도면2



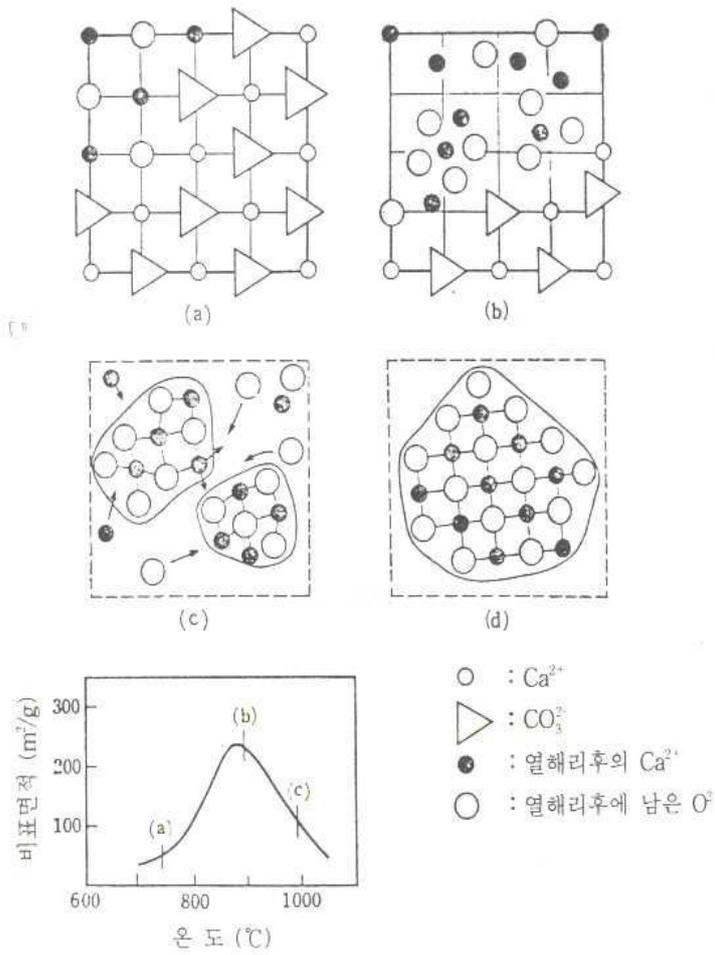
도면3



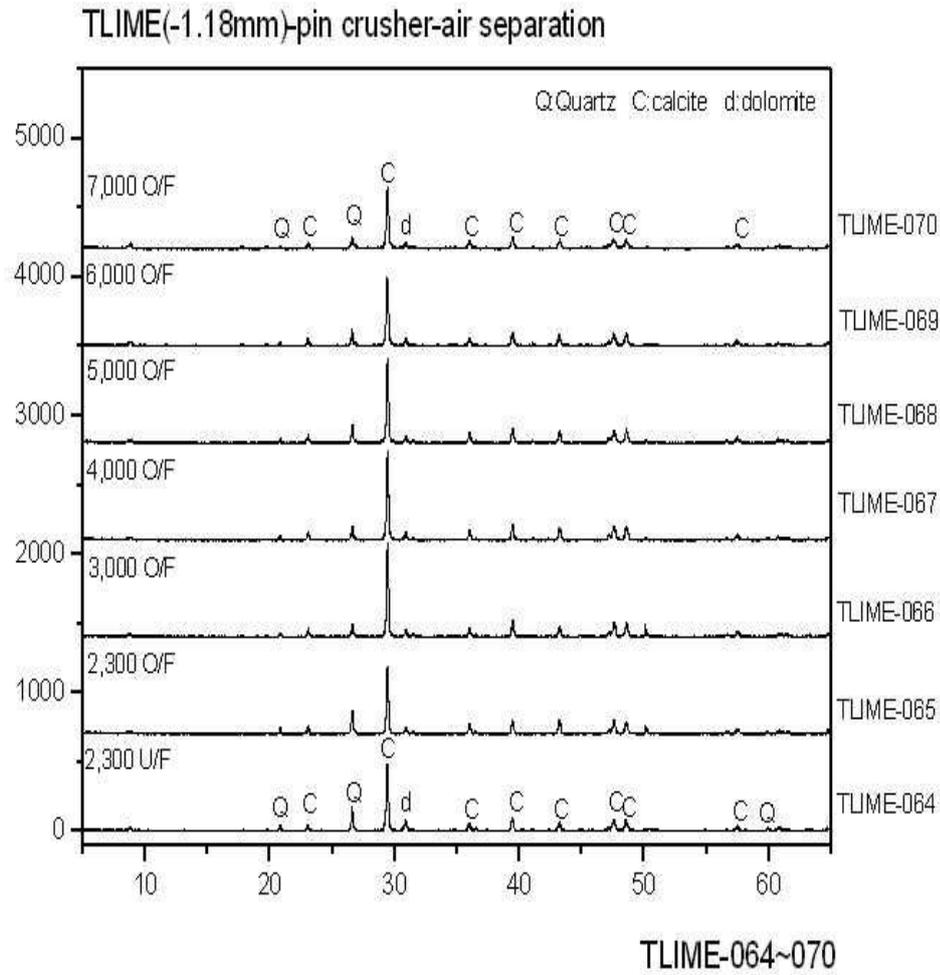
도면4



도면5

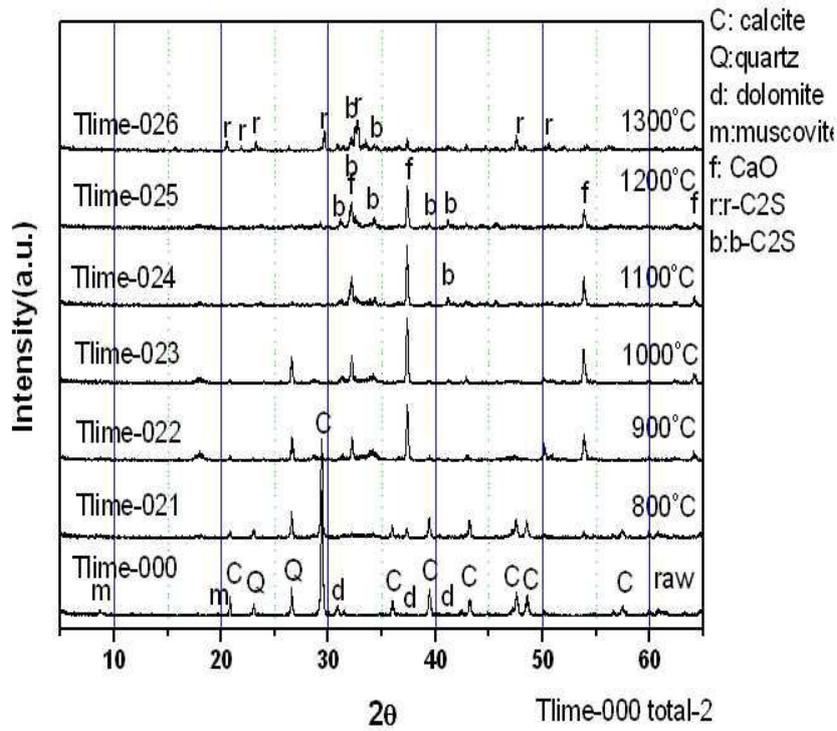


도면6

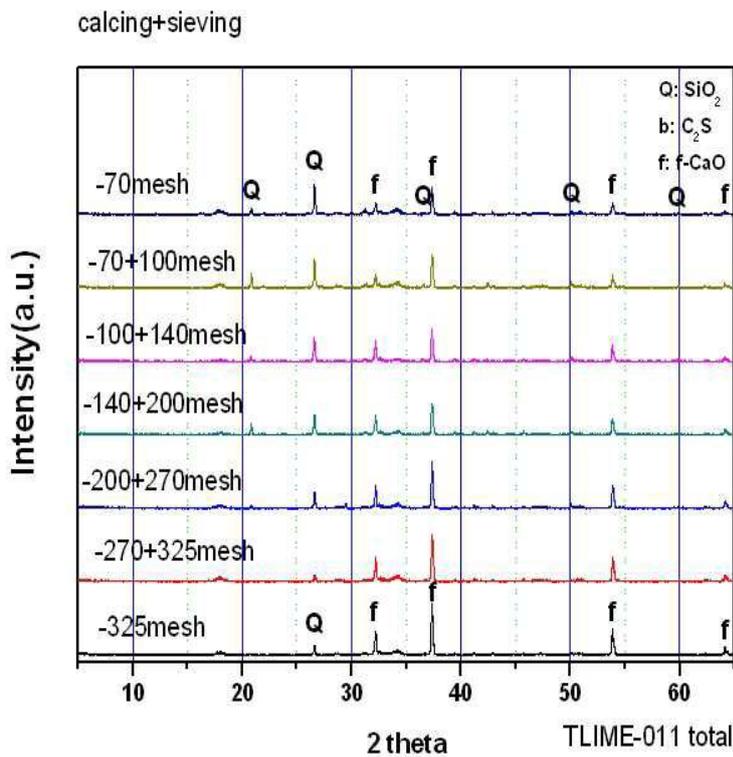


도면7

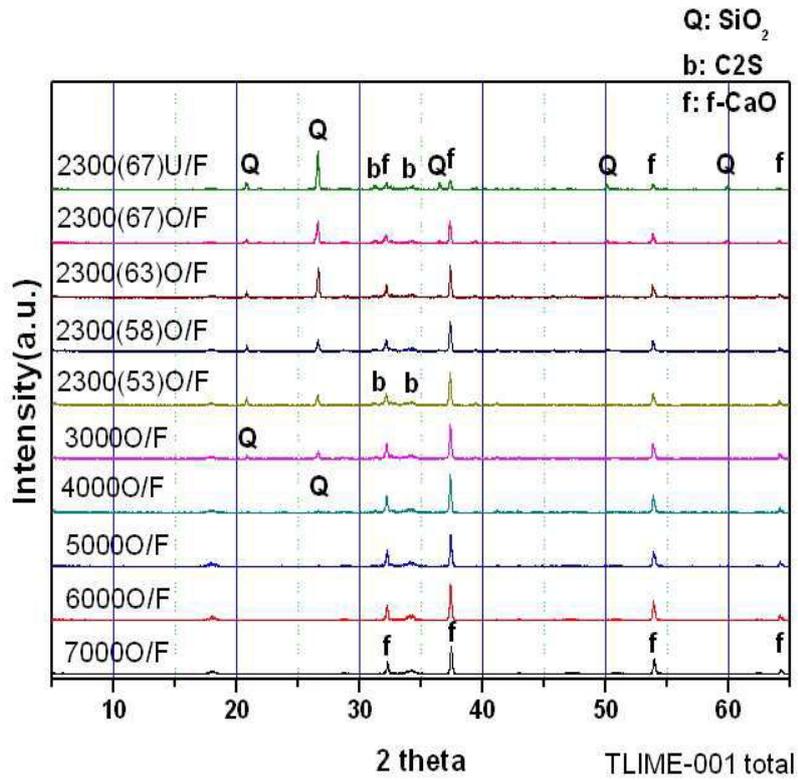
2011-09-19 10:02:22



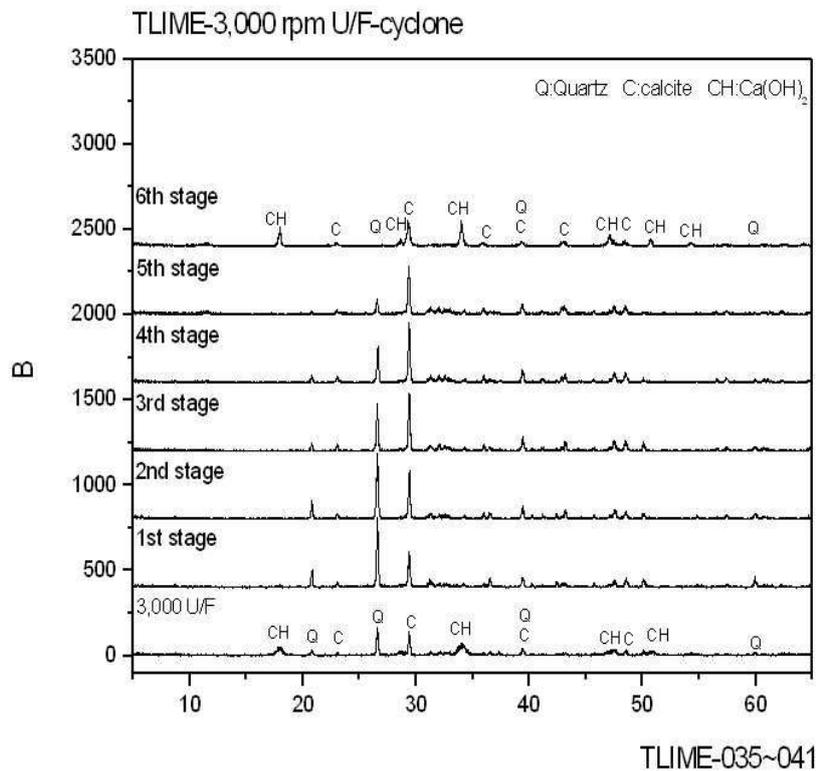
도면8



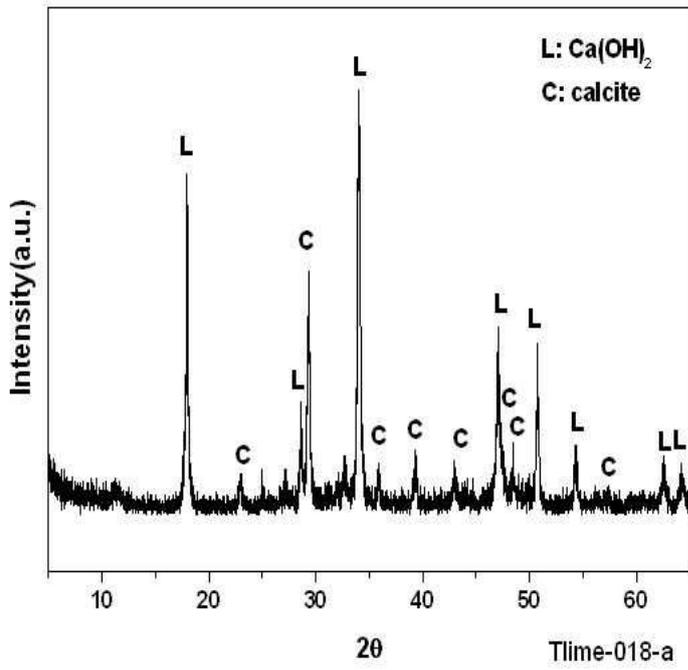
도면9



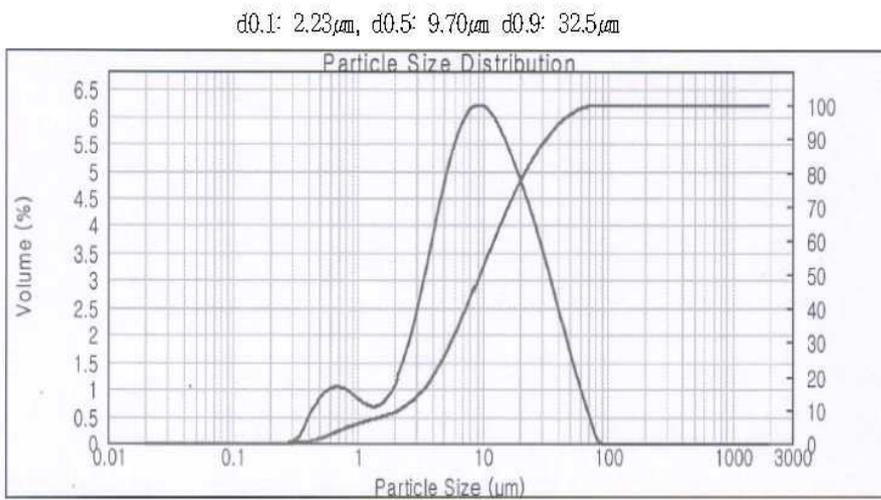
도면10



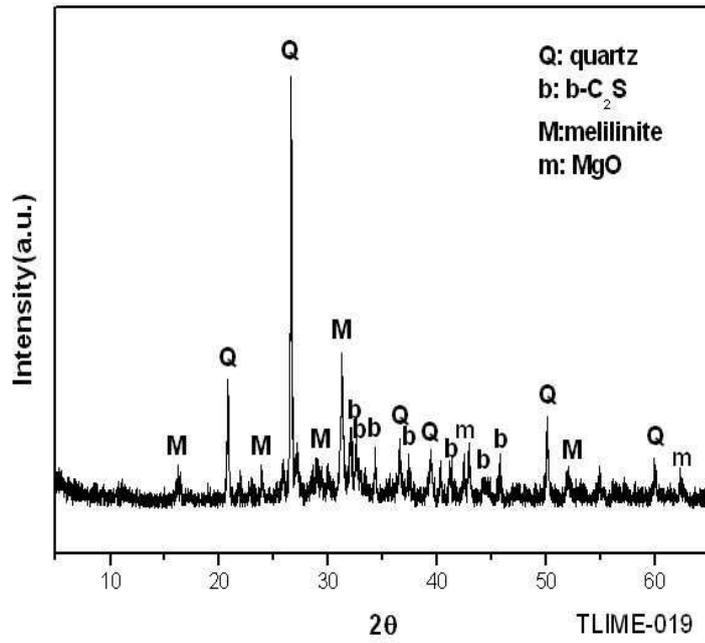
도면11



도면12



도면13



도면14

d0.1: 241.4 μ m, d0.5: 440.2 μ m d0.9: 778.3 μ m

