

## 명반석과 석회석의 혼합소성에서 Hauyne ( $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ ) 생성 반응 특성 규명

Identification of Hauyne( $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ ) Synthesis Between Alunite and Limestone

김형석(Hyung Seok Kim)<sup>1\*</sup> · 안용준(Yong Jun An)<sup>1,2</sup> · 박주원(Joo Won Park)<sup>3</sup> · 한 춘(Choon Han)<sup>3</sup>

<sup>1</sup>한국지질자원연구원 광물자원연구본부(hskim@kigam.re.kr)

<sup>2</sup>과학기술연합대학원대학교 자원순환공학과

<sup>3</sup>광운대학교 화학공학과

### 1. 서 론

우리나라에 부존된 명반석( $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3$ )에 대한 조사는 1924년부터 일본인 지질학자에 의해 처음으로 시작되어 1935년부터는 명반과 황산알루미늄의 원료로 이용하기 위해 전남 해남지역의 옥매산과 성산에 매장된 명반석의 채굴이 시작되었고 1960년대부터는 명반석을 칼륨비료 및 알루미늄의 원료로 사용하기 위한 연구<sup>1~4</sup>)가 진행되었다. 그러나 명반석에서  $\text{SiO}_2$ 를 분리하고 또한 분리된 명반석에서 각 성분을 독립적으로 추출하는 비용이 높은 반면에 칼륨의 원료인 carnallite( $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), kainite( $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), sylvite( $\text{KCl}$ ) 등이 캐나다 및 소련등지에서 그리고 알루미늄의 원료인 bauxite가 유럽, 아프리카, 중남미등에서 저가로 생산되기 때문에 국내에 약 3,800만톤 부존<sup>5</sup>)된 것으로 알려진 명반석은 거의 이용되지 않고 있는 실정이다.

명반석을 이용하여 시멘트를 제조한 많은 연구가 있지만 眞田義彰<sup>6</sup>)은 명반석과 석회석의 혼합물을  $1,000 \sim 1,200^\circ\text{C}$ 에서 소성할 때, 명반석의 열분해로 발생하는  $\text{SO}_3$ 와 석회석의 반응으로 무수석고가 합성되는 특성을 이용하여 칼슘알루미네이트와 무수석고로 구성된 고반토형의 특수 시멘트를 제조하였다. 제조된 시멘트는 초기강도가 현저히 높고, 소성온도가 낮으며, 응결이 빠르고, 색상이 아름답고, 비교적 경량이며  $\text{MgSO}_4$ 와 해수에 강하고  $\text{NaOH}$ 에는 약하며, 내열성은 보통 시멘트보다 약간 낮지만 포틀랜드 시멘트의 혼화제를 사용하면 성질이 개선되고, 팽창성이 크다고 하였다. 그러나 제조된 클링커를 구성하는 물질과 클링커의 수화반응으로 생성되는 물질에 대한 자세한 규명을 하지 않았다.

한편, 한기성 등<sup>7</sup>)이 초속경 시멘트를 개발할 목적으로 국내산 명반석으로 calcium fluoroaluminate( $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaF}_2$ )를 함유하는 시멘트 클링커를 합성하고 물성을 조사한 경우가 있다. 또한 최상훈 등<sup>8</sup>)은 calcium sulphoaluminate( $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ )의 수화팽창특성을 조사할 목적으로 국내산 명반석과 석회석 그리고 석고를 각각 1 : 13 : 5의 중량비로 혼합한 후 이들 혼합물을  $1,200^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 소성하여  $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ 와  $\text{CaO}$  그리고  $\text{CaSO}_4$ 로 구성된 calcium sulphoaluminate계의 클링커를 합성하였다. 그러나 명반석, 석회석, 석고 원료의 혼합소성에서 calcium sulphoaluminate의 생성조건에 대해서 명확히 규명하지 않았다.

따라서 본 연구에서는 명반석과 석회석의 혼합소성에서 calcium sulphoaluminate가 생성되는 조건을 명반석과 석회석의 구성물질과 유사한 시약을 사용하여 규명하고자 하였다.

### 2. 실험 방법

명반석과 석회석의 대응으로 1급 시약인  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  등의 혼합비 및 소성 온도를 변화시켜 클링커를 합성하였다. 소성하여 얻어진 클링커는 실험용 ball mill로 미분쇄하였고 미분쇄된 클링커의 광물상은 X-선회절분석으로 조사하였다.

### 3. 결과 및 고찰

순수한 명반석은 800°C 이상에서  $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3 \rightarrow K_2SO_4 + 3Al_2O_3 + 3SO_3(g) + 6H_2O(g)$ 와 같은 반응으로 열분해된다. 따라서 3 mol의  $SO_3(g)$ 를 무수석고로 만들기 위해서는 3 mol의  $CaCO_3$ 가 필요하고 또한, 3 mol의  $Al_2O_3$ 를  $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$ 로 만들기 위해서는 3 mol의  $CaCO_3$ 가 더 필요하다. 그러므로 명반석과 석회석을 1 : 6의 몰비로 혼합해야만  $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$ 를 생성할 수 있는 성분비를 맞출 수 있을 것으로 생각되며 이때 성분계는  $K_2SO_4-3CaO-3Al_2O_3-3CaSO_4$ 로 될 것이다. 그러나 명반석에는 미량(2%미만)으로 함유된  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $P_2O_5$ 등을 제외하면, 불순물로  $SiO_2$ 와 kaolinite, dickite, pyrophyllite 등의 알루미늄 실리케이트 광물이 주로 함유되어 있기 때문에 명반석과 석회석에 의한 성분계는  $K_2SO_4-CaO-Al_2O_3-CaSO_4-SiO_2$ 로 볼 수 있다.

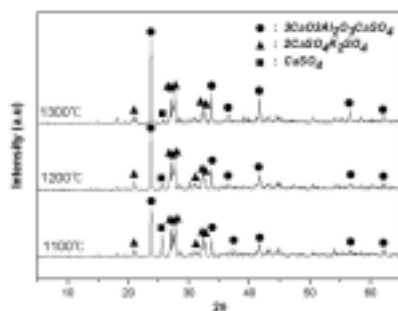
따라서 본 연구에서는 명반석과 석회석의 혼합소성에서 생성되는 물질의 규명에 있어서  $K_2SO_4$ ,  $Al(OH)_3$ ,  $SiO_2$ ,  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $CaCO_3$ 등의 1급 시약으로  $K_2SO_4-CaO-Al_2O_3-CaSO_4$ 계와  $K_2SO_4-CaO-Al_2O_3-CaSO_4-SiO_2$ 계에서 각 성분의 양을 변화에 따라 생성되는 물질을 조사해 보았다.

$K_2SO_4-3CaO-3Al_2O_3-3CaSO_4$ 로 구성된 혼합물을 1,100°C, 1,200°C, 1,300°C에서 2시간씩 소성하였을 때 생성된 물질을 XRD분석한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 1,100°C에서는  $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$ 과  $2CaSO_4 \cdot K_2SO_4$  그리고 미 반응한  $CaSO_4$ 가 남아 있으나 1,200°C 이상에서는  $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$ (calcium sulphoaluminate)와  $2CaSO_4 \cdot K_2SO_4$  (calcium langbeinite)가 주로 생성된 것으로 나타났다.

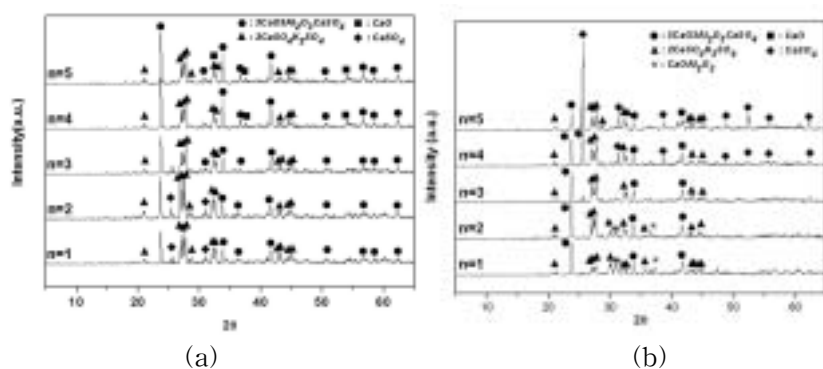
$K_2SO_4-nCaO-3Al_2O_3-3CaSO_4$  및  $K_2SO_4-3CaO-3Al_2O_3-nCaSO_4$ 계에서 CaO의 양(n : 몰수)과  $SiO_2$ (n : 몰수)을 변화시켜 1200°C에서 2시간씩 소성하여  $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$ 이 안정되게 생성되는 조건을 알아 본 것을 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2(a)의  $K_2SO_4-nCaO-3Al_2O_3-3CaSO_4$ 계에서 n 값이 3일 때에는  $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$ 과  $2CaSO_4 \cdot K_2SO_4$ 만이 주로 생성된 것으로 나타났다. 그러나 n 값이 3에서 1로 작아짐에 따라 미 반응한 무수석고가 남아 있는 것이 관찰되어  $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$ 의 생성량은 적어진다. 그러나 n 값이 3에서 5로 증가됨에 따라  $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$ 과  $2CaSO_4 \cdot K_2SO_4$ 는 안정하게 생성되고 미 반응한 CaO의 양만이 증가되는 것으로 나타났다.

Fig. 2(b)의  $K_2SO_4-3CaO-3Al_2O_3-nCaSO_4$ 계에서 무수석고의 양(n : 몰수)을 변화시킨 결과, n 값이 3일 때는  $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$ 과  $2CaSO_4 \cdot K_2SO_4$ 가 생성되지만 n 값이 3에서 1로 작아짐에 따라  $CaO \cdot Al_2O_3$ 이 합성되고  $K_2SO_4$ 가 반응하지 않은 채로 남아 있는 것이 관찰되어  $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$ 와  $2CaSO_4 \cdot K_2SO_4$ 의 생성량은 감소된 것으로 보인다. 그러나 n 값이 3에서 5로 증가됨에 따라  $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$ 과  $2CaSO_4 \cdot K_2SO_4$ 은 안정하게 생성되지만  $CaSO_4$ 는 반응하지 않은 채로 남아 있는 것으로 나타났다.



**Fig. 1.** X-ray diffraction patterns of sintered products of mixtures, of  $K_2SO_4-3CaO-3Al_2O_3-3CaSO_4$  at various temperatures in air



**Fig. 2.** X-ray diffraction patterns of sintered products of mixtures, of (a)  $K_2SO_4-nCaO-3Al_2O_3-3CaSO_4$  and (b) of  $K_2SO_4-3CaO-3Al_2O_3-nCaSO_4$  (sintering temp.: 1,200°C, sintering time : 2hrs).

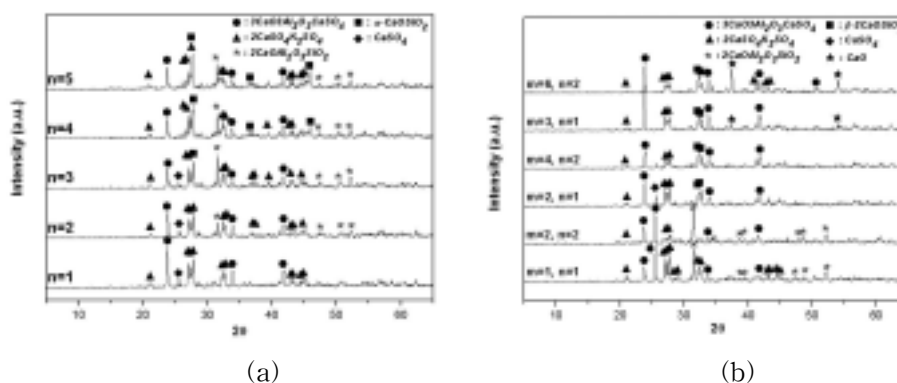
자연에서 산출되는 명반석에는 유리되어 존재하는  $SiO_2$  및 kaolinite, dickite, pyrophyllite 등과 같은 aluminum silicate 광물이 불순물로 함유될 수밖에 없다. 따라서  $SiO_2$ 성분이 추가된  $K_2SO_4-3CaO-3Al_2O_3-3CaSO_4-nSiO_2$ 계와  $K_2SO_4-(3+m)CaO-3Al_2O_3-3CaSO_4-nSiO_2$ 계에서 CaO (m : 몰수)와  $SiO_2$ (n : 몰수)의 양을 변화시켜 1,200°C에서 2시간씩 소성하였을 때 생성된 물질을 XRD로 분석한 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3(a)에서, n값이 0일 때에는  $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$ 과  $2CaSO_4 \cdot K_2SO_4$ 가 생성되었다. 그러나 n값이 1에서 5로 증가됨에 따라 먼저 gehlenite( $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ )가 다음으로 wollastonite( $\alpha-CaO \cdot SiO_2$ )가 생성되므로 석회석의 혼합량이 적어짐에 따라  $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$ 의 생성량이 적어졌다. 그러나 Fig. 3(b)에서 알 수 있는 바와 같이  $K_2SO_4$ 가  $CaSO_4$ 와 반응하여 우선적으로  $2CaSO_4 \cdot K_2SO_4$ 를 생성하기 때문에 CaO :  $Al_2O_3$  :  $CaSO_4$  :  $K_2SO_4$  몰비를 3 : 3 : 3 : 1가 되도록, 불순물인  $SiO_2$ 은  $2CaO \cdot SiO_2$ 가 생성되도록 CaO 성분을 충분히 혼합하게 되면  $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$ 과  $2CaSO_4 \cdot K_2SO_4$  및  $\beta-2CaO \cdot SiO_2$ 가 안정되게 생성된다. 그러나 CaO 성분이 부족하게 되면 gehlenite의 생성량이 증가되고 미 반응한 무수석고기가 남는 것으로 나타나  $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$ 의 생성량이 감소되는 것으로 나타났다.

Fukuda<sup>9)</sup>에 의하면  $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$ 은 CaO- $Al_2O_3$ - $SO_3$ 계에서 생성되는 유일한 삼성분계 화합물로, 이들의 제조에 관한 연구는 Hatead<sup>10)</sup>등에 의해서 1962년부터 시작되었으며, 결정구조는  $AlO_4$ 의 사면체의 정점을 공유하여 연속적으로 되는 3차원의 網目중에  $Ca^{2+}$ 와  $SO_4^{2-}$ 이온이 존재하고,  $Al^{3+}$ 이온은 4개의  $O^{2-}$ 이온으로 배위되어 있고  $Ca^{2+}$  이온은 비대칭

적으로  $O^{2-}$  이온으로 둘러 쌓여 있으며, 유리된  $SO_4^{2-}$  이온은 물과 반응하기 쉬운 성질을 가지고 있다고 한다. 이들이 물속에서 경화된다는 것은 Kondo<sup>11)</sup>에 의해서 밝혀 졌고, 보통은  $3CaO \cdot Al_2O_3$ 를 제조한 후에  $3CaO \cdot Al_2O_3$ 와  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  및  $Ca(OH)_2$ 의 혼합비를 조정하여 재 소성하거나  $CaCO_3$ 와  $Al_2O_3$  및  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 의 혼합물을 소성하여 제조된다.

$2CaSO_4 \cdot K_2SO_4$ <sup>12)</sup>는  $CaO-Al_2O_3-SiO_2-Fe_2O_3-MgO-CaSO_4-K_2SO_4$ 계에서 쉽게 생성되는 물질로 이들은 시멘트의 응결시간과 경화에 큰 영향을 미치며, 클링커의 산화물 액상과는 쉽게 분리되어 존재하기 때문에 수용성 알칼리로 불려지며, 물과 반응하여  $K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$ (syngenite)와  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 로 변화되는 것으로 알려져 있다.



**Fig. 3.** X-ray diffraction patterns of sintered products of mixtures, of (a)  $K_2SO_4-3CaO-3Al_2O_3-3CaSO_4-nSiO_2$  and of (b)  $K_2SO_4-[(3+m)CaO]-3Al_2O_3-3CaSO_4-nSiO_2$  system with various amounts of CaO and  $SiO_2$  in air (sintering temp. : 1,200 °C, sintering time : 2 hrs).

#### 4. 결론

명반석과 석회석의 혼합 성분계( $K_2SO_4-CaO-Al_2O_3-CaSO_4-SiO_2$ 계)에서 생성되는 물질을 시약으로 조사한 결과, 순수한 명반석과 석회석을 1 : 6의 몰비로 혼합하여 소성할 때 명반석에서 발생된 모든  $SO_3(g)$ 가 석회석과 반응하여 무수석고를 생성하게 되면  $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3 + 6CaCO_3 \rightarrow 2CaSO_4 \cdot K_2SO_4 + 3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4 + 6CO_2 + 6H_2O$ 와 같은 반응으로 1 mol의  $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$ 와 1 mol의  $2CaSO_4 \cdot K_2SO_4$ 가 생성된다. 이때 과잉의 존재하는 CaO와  $CaSO_4$ 는  $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$ 의 생성에 영향을 미치지 않으나 부족하게 되면  $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$ 의 생성량은 적어진다. 명반석에  $SiO_2$ 가 불순물로 함유될 경우에는  $CaCO_3/alunite$ 의 몰비를 6이상으로 그리고 불순물인  $SiO_2$ 는  $2CaO \cdot SiO_2$ 로 생성되도록 명반석에 석회석을 혼합해야만 수화반응성이 없는 gehlenite의 생성이 억제되고  $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$ 가 안정하게 생성된다.

#### 참고문헌

- 1) 李承務: “明礬石으로부터 알루미늄나 抽出에 關한 研究”, 延世論義6集, 延世大學 刊, 6, 439-473(1968).
- 2) 孫龍雲, 曹明承, 吳在賢: “明礬石의 熱分解가 浸出에 미치는 影響”, 大韓鑛山學會紙, Vol. 19, 215-221(1980).
- 3) 李熙哲, 車基元: “암모늄鹽 緩衝溶液法에 의한 alunite의 工業化를 위한 基礎研究”, 仁荷

- 大學校 産業科學研究所 論文集, Vol. 5, p.49-51(1978).
- 4) 孫龍雲, 曹明承, 吳在賢: “明礬石의 熱分解가 浸出에 미치는 影響”, 大韓鑛山學會紙, Vol. 19, 215~221(1980).
  - 5) 趙韓益, 文熙壽: “韓國의 明礬石鑛床”, 資源開發研究所 刊, 27(1978)
  - 6) 眞田義彰, 齊騰直意, 官澤 清: “明礬石より特殊アルミナセメントの試製研究”, 日本窯業協會誌, 57[635]32(1949).
  - 7) 韓基成 외: “超速硬 시멘트 製造에 關한 研究”, 韓國窯業會誌, Vol.12, No.2, 21-25(1975).
  - 8) 崔相紘, 韓相善: “Calcium Sulfoaluminate Clinker의 水和膨脹特性”, 韓國窯業會誌, Vol.8, No.2, 93-98 (1971).
  - 9) N. Fukuda: “Fundamental Studies on the Expansive Cement”, Proceedings of the 5th. International Symposium on the Chemistry of Cement, 4, 311, Tokyo(1968).
  - 10) P. E. Halstead and A. E. Moor: “The Composition and Crystallograpy of an Anhydrous Calcium Aluminosulphate Accuing in Expanding Cement, J. Appl. Chem. 12, 413-417(1962).
  - 11) R. Kondo: “The Synthesis and Crystallography of a Group of New Compounds belonging to the Hauyne Type Structure, Yogyo-Kyaaai-Shi, 73, 1-8(1965).
  - 12) I. Kapralik, F. Hanic, J. Havlica and V. Ambruz: “Sub-Solidus Phase Ralations in the System  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$  at  $950^\circ\text{C}$  in Air Referred to Sulphoaluminate Cement Clinker”, Trans. J.Brit. Ceram. Soc., 85, 107-110(1986).

#### 감사의 글

본 연구는 지식경제부에서 시행한 에너지·자원기술개발사업에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.