

삼태산층 석회석의 품위별 특성에 관한 연구

최 통, 안 영필
한양대학교 공대 무기재료 공학과
(1981년 10월 27일 접수)

Characteristics of Various Grade Limestones in Samtaesan Formation

Long Choi and Young-Pil Ahn
Dept. of Inorg. Mater. Eng. College of Eng. Hanyang Univ.
(Received October 27, 1981)

ABSTRACT

Experimental investigation has been carried out to study the characteristics of the various grade limestones in Samtaesan formation with the fundamental test (mineral composition, thermal decomposition and etc.) and intrinsic reactivity test.

It was shown that belite formation in low grade limestones is faster than high grade limestone, but alite formation has a contrary.

1. 서 론

탄산칼슘, CaCO_3 에 관한 연구는 상당히 오래 전부터 지질학적 내지 광물학적 관점으로부터 많은 보고가 있다⁽¹⁻³⁾.

그러나, 최근에는 지구 화학의 분야에 관련된 탄산 칼슘의 성인 내지 특성 등에 대한 화학적 문제를 주안시한 연구의 축적이 행하여지고 있으며⁽⁴⁻⁹⁾. 이와 같은 계 분야에 놓여진 연구 성과에 대한 종합적 해석도 많이 발표되고 있다⁽¹⁰⁻¹³⁾.

본 연구에서는 계천지구에 많이 부존되어 시멘트 제조에 널리 이용되고 있는 삼태산층(三台山層) 석회석에 대하여 그 품위별로 광물상의 조사, 열분해성 등 기초적인 실험과 본질적 반응성 실험을 행하여 각 품위별 석회석들이 시멘트 클린커 광물 형성에 미치는 영향을 파악하여, 석회석 품위별에 대한 특성을 규명하고, 시멘트 품질 향상 및 재조공정의 안정화를 도모하는 데 기초 자료로 삼고자 하였다.

2. 시험방법

2.1. 대상자료

대표적인 삼태산층 석회석으로 인정되는 계천 지구 산 석회석을 CaCO_3 함량에 따라 고품위 (85-90%), 중품위 (80-85%), 저품위 (75-80%)로 구분하고 각 품위의 중위치에 해당되는 석회석을 시료로 하였다.

2.2. 화학분석

KSE-3071 석회석의 화학분석 방법과 Instr. Lab. 사 model IL-251 AAS를 사용하여 분석하였다.

2.3. 혈미경 관찰

Nikon S-PO 형 평광혈미경으로 석회석 시료에 함유되어 있는 광물의 경성분석, 입자크기 및 분포와 시료에 혈재된 박층(薄層)의 두께를 측정하였다.

광물의 입자크기는 ASTM E 112-77 표준의 평균 입자크기 산정방법 중에서 Heyn 법 (lineal intercept procedure)을 사용하여 공정직경 (nominal diameter)을 구하고 이를 입자의 평균크기로 하였으며, 박층의 두께는 반사현미경 관찰도 병행하였다.

2.4. X-선 회절분석

함유 광물의 경성분석은 Rigaku 사제 model 2028 X-선회절분석기를 사용하였으며 측정조건은 $\text{Cu K}\alpha$ (Ni filter), 35Kv, 15mA, scanning speed $2^\circ/\text{min.}$, range full scale 100cps로 하였다. 미량 함유된 광물은 산

불용해 잔분의 X-선 회절도로 확인하였다.

2.5. 분쇄성 시험

KSE-3600 분쇄성 일지수의 시험 방법에 의하여 품위별로 분쇄성 일지수(work index)를 측정하였다.

2.6. 열분해 특성

열분해 특성은 CSI-200 DTA에서 $88\mu\text{m}$ 채 잔사 10% 되게 분쇄한 시료를 65mg 장입하고 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 가열속도로 시차열분석을 하였다.

2.7. 가열에 따른 상변화

품위에 따른 석회석의 본질적 반응성(가열 온도에 따른 석회석 단미의 블린커광물 생성 특성)을 조사하기 위하여 아래와 같은 방법으로 실험하였다.

- 1) 시료를 각각 $150\mu\text{m}$ 채의 잔사가 $10\% \pm 0.5\%$ 되게 분쇄하였다.
- 2) 분쇄한 시료를 각각 2.5g 채 펼쳐하여 직경 11.3mm 높이 11.3mm 되게 $600\text{kg}/\text{Cm}^2$ 의 압력을 가하여 시편을 성형하였다.
- 3) 성형한 시료 3개를 배금 도가니에 넣고 600°C 부터 1000°C 까지는 200°C 간격으로 1000°C 에서 1400°C 까지는 100°C 간격으로 하여 rapid heating 법으로 소정 온도에서 5분간 유지하여 급열 소성한 후 노(燐)밖으로 꺼내어 급냉하였다.
- 4) 급냉한 시료는 2.4.의 방법으로 광물상을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 석회석의 산출상태

파쇄한 시료는 전체적으로 판상(板狀)에 가까운 형상으로 회색 또는 암회색을 띠고 부분적으로 맥색을 띠는 것이 맥상(脈狀) 또는 점상(點狀)으로 존재한다. 판상 시료의 단면을 보면 담화색 또는 암흑색을 띠어 시료 모체와 뚜렷이 구별되는 박층이 Fig. 1과 같이 중첩되어 있고 부분적으로 작은 습곡이 나타나 있다. 이와같은 외관은 전형적인 삼태산층 석회석의 특징⁽⁴⁾이라고 생각된다.

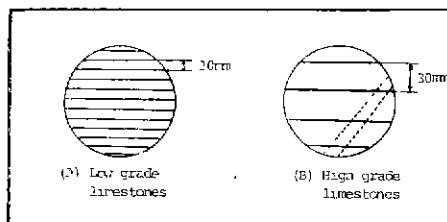


Fig. 1 An appearance characteristic of limestones in the Samtaesan formation

이 박층간의 거리는 시료에 따라 광범위하게 변하나 CaO 함량과 상관관계를 갖고 있는데 CaO 함량이 높은 석회석 일수록 층간거리는 넓다. 저품위 석회석은 평균 10mm 정도의 간격인데 반하여 고품위는 3 배정도 되는 30mm 정도이다.

3.2. 화학조성

품위별 화학조성을 나타낸 Table 1을 보면 CaO 함량이 감소함에 따라, 즉, 품위가 낮아짐에 따라 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 및 alkali는 증가하고 있다. 이를 성분은 바로 박층의 주성분 인데 Fig. 1에 보이고 있는 바와 같이 품위가 낮아짐에 따라 박층의 거리가 짧아져 석회석 단위 용적당 박층의 수효가 증가되고 이에 따라 박층 구성광물의 혼입이 증가된 데에 원인이 있는 것으로 생각된다.

시멘트의 강도를 좌우하는 CS 와 C_2S 의 지포인 C/S 비는 고품위의 7.22에서 저품위의 2.70으로 감소하는데 이는 석회석의 품위가 낮아질수록 CaO 함량이 감소하는 대신 상대적으로 SiO_2 가 증가하기 때문이다. 따라서 품위가 낮아질수록 CaO 이외의 시멘트 주요 성분인 SiO_2 , Al_2O_3 와 flux 성분이 증가하여 저류위일수록 그 자체 성분만으로도 시멘트 블린커의 화학조성이 유사하게 된다. 그러나 시멘트 원료로서 석회석에 불

Table 1. Chemical compositions of the various grade limestones

| grade CaCO_3 | high constituent % | med- ium | low | seam | limits in limestones (%) |
|--------------------------|-----------------------|-------------|------|------|-----------------------------|
| LOI | 38.9 | 37.3 | 34.4 | 7.9 | |
| SiO_2 | 6.8 | 10.8 | 15.9 | 45.7 | 15(max.) |
| Al_2O_3 | 1.8 | 2.1 | 3.2 | 21.2 | 4.5(max.) |
| Fe_2O_3 | 0.7 | 0.6 | 0.9 | 5.8 | |
| CaO | 49.1 | 46.8 | 43.0 | 5.0 | 44(min.) |
| MgO | 0.8 | 0.8 | 0.6 | 6.1 | 3.5(max.) |
| Na_2O | 0.11 | 0.10 | 0.07 | 0.14 | 0.6(max.) |
| K_2O | 0.68 | 0.97 | 1.23 | 7.93 | |
| sum | 99.9 | 99.5 | 99.3 | 99.8 | |
| variability indices | | | | | |
| C/S | 7.22 | 4.33 | 2.70 | 0.11 | |
| S/A+F | 2.72 | 4.00 | 3.88 | 1.69 | |
| S/A | 3.78 | 5.1 | 4.97 | 2.16 | |

Notes: C=CaO, S=SiO₂, A=Al₂O₃, F=Fe₂O₃

Seam: materials by appearance to be seen like a seam in lumps of limestone

Table 2. Grain size of calcite and associated minerals of the various grade limestones

| various grade of limestone | grain size (μm) | | | | | | thickness of Seam | |
|----------------------------------|------------------------------|---------|--------|---------|--------|---------|----------------------|--|
| | calcite | | quartz | | others | | | |
| | range | average | range | average | range | average | | |
| high-grade | 8-400 | 15 | 5-20 | 10 | 1-10 | 2 | | |
| medium-grade | 3-320 | 12 | 3-40 | 15 | 1-30 | 5 | | |
| low-grade | 1-200 | 9 | 1-40 | 5 | 1-5 | 2 | | |
| seam material | 1-200 | 5 | 5-120 | 60 | 5-120 | 60 | | |
| average | | 10 | | 15 | | 4 | 300 μm | |

순물로 계재된 SiO_2 와 Al_2O_3 의 함량은 실제적으로 원료 조합상 약 15%와 4.5%이하로 계산되며⁽⁵⁾ alkali 함량은 Na_2O basis로 0.6%이하가 되어야 한다고 한다⁽⁶⁾.

이와 같은 기준으로 보면 삼태산층 석회석은 적어도 CaCO_3 함량이 90% 이상되는 고돌워이어야만 alkali의 규제 한계를 벗어나게 되고 CaCO_3 함량이 80% 이상의 것이어야 원료조합에 여유를 갖게 된다.

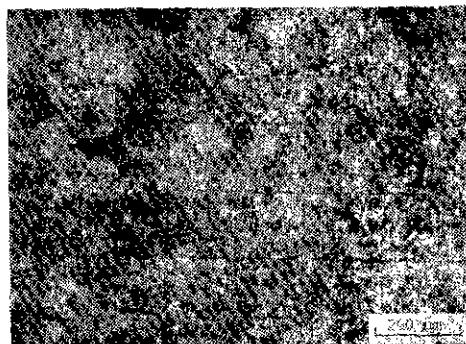
따라서 삼태산층 석회석은 알카리 함량의 한계를 무

시하더라도 적어도 CaCO_3 함량이 80% 이상이 되어야만 시멘트제조에 적합한 품위라고 생각된다.

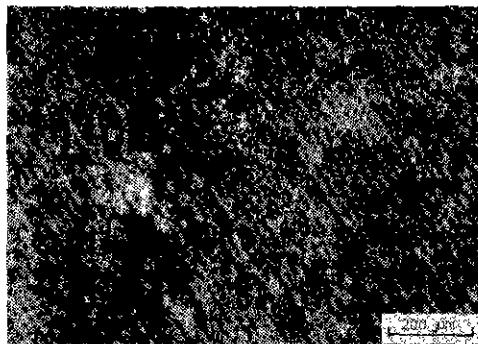
3.3. 입자크기 및 분포상태

Calcite와 quartz의 입자크기는 Table 2에 제시한 바와 같이 석회석의 품위가 높을수록 큰 경향이다.

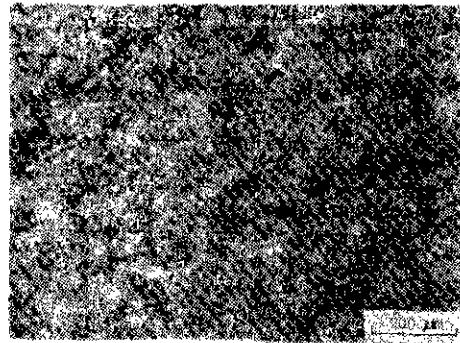
박층의 두께는 품위에 관계없이 평균 300 μm 정도인데 이를 구성하는 광물은 주로 quartz와 mica류로 생각되며 이 층에 존재하는 quartz의 평균 크기는 60 μm 으로 석회석 시료에 존재하는 quartz에 비하여 상당-



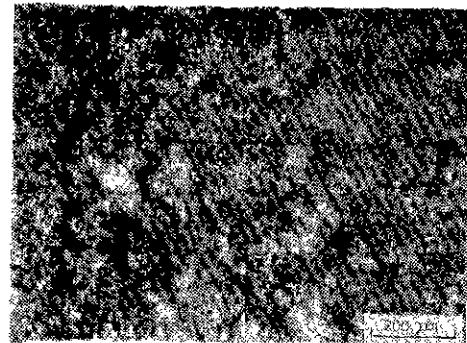
A: High-grade limestone ($\times 100$, cross nicol)



A: Medium-grade limestone ($\times 100$, cross nicol)



C: Low-grade limestone
($\times 100$, cross nicol)



D: Low-grade limestone with
seam material ($\times 100$, cross nicol)

Fig. 2 Microphotographs of the texture of various grade limestones occurred in samtaesan formation

히 크다. 전체적으로 볼 때 결정입자의 평균 크기는 4-15 μm 으로 파세립 결정질(1)로 분류된다.

편광현미경으로 관찰한 대표적인 결과인 Fig. 2의 사진을 보면 calcite 결정이 모자이크 상을 이루고 그 경계선에는 quartz 입자가 절상으로 나타나 있고, 경계선에는 운모류로 보이는 광물들이 분포되어 있다.

이와 같은 미세조직 특성으로 보아 침태산층 석회석은 전형적인 이질호상(異質構狀) 석회암(1)으로 분류된다. 고품위 석회석 시트에 있어서는 Fig. 2-A에 예시한 바와 같이 조립의 calcite 가 군집되어 있는 석회석 맥이 자주 보이고 있다.

3.3. 광물조성

2.4의 방법으로 행한 X-선회절분석도에서 광물들 간의 상대적인 회절강도의 세기를 +표로 표시하여 Table 3에 요약하였다.

편광현미경 관찰 및 화학분석 결과(Table 1)와 비교해 볼 때 주 구성광물은 calcite이고 다음으로 quartz 와 muscovite가 많이 함유되어 있는 것으로 판단되며 dolomite, K 계 장석류인 microcline 등이 미량으로 존재하는 것으로 생각된다.

석회석 품위별 간의 광물조성은 큰 차이를 보이지 않는 것으로 생각되나 회절강도의 세기로 보면 품위가 낮아짐에 따라 2 θ 가 26.70°인 quartz의 d-value 3.34 (101)로 관찰되는 peak의 강도가 증가하고 Table 1에서 SiO₂ 성분이 증가되는 것으로 보아 품위가 낮을수록 quartz가 많이 함유될 것으로 보인다.

Table 3. Mineral compositions of the various grade limestones

| mineral constituents | various grade limestones | | | seam mater. |
|----------------------|--------------------------|--------|-------|-------------|
| | high | medium | low | |
| calcite | +++++ | +++++ | +++++ | +++ |
| quartz | ++ | ++ | + ++ | ++++ |
| dolomite | ++ | ++ | ++ | +++ |
| muscovite | ++ | + + | ++ | + + |
| microcline | + | - + | ++ | + + |
| kaolinite | - | + | + | + |

Notes: + + + + +; remarkably much, + + + +; very much + + +; proper, + +; a little +; identified after acid treatment

3.5. 분쇄성

일반적으로 석회석의 피분쇄성은 결정인도에 따라 차이가 있다. 그러나 석회석 품위에 따른 결정인도 차이가 적은 침태산층 석회석의 경우 분쇄일지수 (Grind

ing work index) 시험결과 Table 4에 나타난 바와 같이 석회석 품위별 피분쇄성의 차이의 일관성은 없고, 다만 분쇄성이 각기 다른 혼입광물의 종류나 탄에 기인하는 것으로 생각되는 작은 차이를 보이고 있다.

Table 4. Test results of bond grindability of the various grade limestones

| test results | various grade limestones | | |
|-----------------------------------|--------------------------|--------|-------|
| | high | medium | low |
| feed size: F (μm) | 2900 | 2700 | 2780 |
| product size: P (μm) | 55 | 54 | 52 |
| grindability G (g/r) | 1477 | 1654 | 1473 |
| work index Wi (Kwh) | 10.88 | 9.87 | 10.60 |

3.6. 열분해 특성

2.6의 방법으로 측정한 DTA 결과는 Fig. 3과 같다. 탈탄산 반응속도를 알기 위하여 DTA로 측정(Fig. 3) 한 바, 전반적으로 탈탄산 반응이 석회석 품위에 따라 크게 변하지 않는다.

대부분의 석회석들이 700°C부터 흡열반응이 활발히 진행하다가 830-850°C 사이에서 반응이 경계에 이르며 피코의 대칭성을 나타내는 Kissinger⁽¹⁵⁾의 shape index.

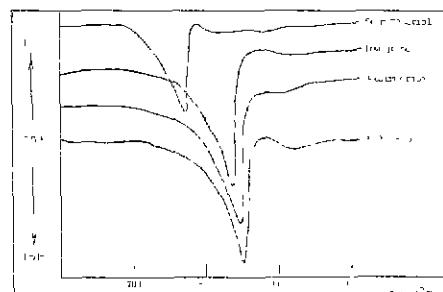


Fig. 3 DTA curve of the various grade limestones.

양으로 비교하여 볼 때도 거의 유사하다.

박층을 구성하고 있는 물질은 경계 온도가 770°C 근처로 석회석에 비하여 훨씬 낮다.

석회석의 품위가 낮을수록 탈탄산반응 경계온도가 20°C 내외에서 약간씩 낮아지는 경향을 나타내는 데 이는 저 품위일수록 입자크기가 작고 불순물 량이 많아져서 석회석 분해 활성화에너지⁽¹⁵⁾가 낮아서 탈탄산반응이 용이하기 때문인 것으로 생각된다.

3.7. 분질적 반응성

각 온도에서 상변화(Table 5)를 추적해 보면 300°C 까지는 품위별로 큰 변화를 보이지 않고 있으나 1000°C 부터는 품위별로 상당한 차이를 보이고 있다. 석회

Table 5. Changes in phase composition of the various limestones with temperature.

| limestone | temperature | temperature(°C) | | | | | |
|--------------|-------------|-----------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | | 600 | 800 | 1000 | 1100 | 1200 | 1300 |
| high grade | calcite | calcite | CaO | CaO | CaO | CaO | CaO |
| | quartz | CaO | quartz | C ₂ S | C ₂ S | C ₂ S | C ₂ S |
| | dolomite | quartz | calcite | C ₃ A | C ₃ S | C ₃ S | C ₃ S |
| | muscovite | | | quartz | C ₃ A | C ₃ A | C ₃ A |
| medium grade | calcite | calcite | CaO | CaO | CaO | CaO | CaO |
| | quartz | CaO | quartz | C ₂ S | C ₂ S | C ₂ S | C ₂ S |
| | muscovite | quartz | calcite | C ₃ A | C ₃ A | C ₃ S | C ₃ S |
| | | musicovite | C ₂ S | MgO | MgO | C ₃ A | C ₃ A |
| low grade | calcite | calcite | CaO | CaO | CaO | CaO | CaO |
| | quartz | CaO | quartz | C ₂ S | C ₂ S | C ₂ S | C ₂ S |
| | dolomite | quartz | C ₂ S | C ₃ A | C ₃ A | C ₃ S | C ₃ S |
| | muscovite | muscovite | C ₂ F | C ₄ AF | C ₄ AF | C ₃ A | C ₃ A |
| | | | | | | C ₄ AF | C ₄ AF |

석의 품위가 낮은 시로 (low grade)는 1000°C에서 C₂S가 나타나고 1300°C에서 C₃S가 나타나는 데 반하여 품위가 높은 시로 (high grade)는 1100°C에서 C₂S가 나타나고 1200°C에서 C₃S가 나타나 있다. 즉 C₂S는 저품위 석회석에서 먼저 생성되나 C₃S 생성에 있어서는 C₂S가 늦게 생성된 고품위 석회석이 보다 빨리 생성되었다. 이와 같은 현상이 나타난 이유는 다음과 같은 관계에 기인된 것으로 생각된다.

- 1) 품위가 낮아질수록 SiO₂ 함량(주로 quartz) 및 S/A + F 비의 증가와 C/S 비가 감소하는 경향(Table 1)과 C₂S 및 C₃S 생성반응과의 관계
- 2) 품위가 낮아질수록 calcite 와 quartz 입자크기가 작아지는 경향(Table 2)과 C₂S 생성반응과의 관계
- 3) 품위가 낮아질수록 석회석의 분해온도가 높아지는 경향과 C₂S 및 C₃S 생성 활성화에너지 관계
- 4) 품위가 낮아질수록 증가하는 알칼리 및 Fe₂O₃ 함량과 quartz의 lime combination 활성화 관계

C₂S 생성 반응은 Jander 와 Hoffmann 이⁽¹⁷⁾ CaCO₃ 와 SiO₂를 출발물질로 한 실험에서 Ca⁺가 유일한 확산이온이고 이 이온의 확산율속에 의한 고장반응으로 C₂S가 생성되며 반응속도는 반응 층의 두께에 역비례 한다는 유명한 Jander식을 제창한 이래 여러 연구자들의 보고가 있으나 Imlach 에 의하면⁽¹⁸⁾ C₂S 생성반응은 초기에 Pytchev 가⁽¹⁹⁾ 주장한 계면반응이 유효한데

인 고장반응(phase boundary controlled solid state reaction)으로 시작되어 절차 종래의 확산자에 반응에 따른다고 하였다. 따라서 C₂S 생성반응 초기단계에 있어서는 그 반응률이 접촉하고 있는 CaO 와 SiO₂의 반응표면에 비례할 것이다. 이와 같은 관점에서 볼 때 저품위 석회석은 고품위 석회석에 비하여 SiO₂ 함량(주로 quartz)이 증가하는 데 반하여 그 입자 크기는 작아지므로 CaO 와 SiO₂ 간에 접촉할 반응표면이 상대적으로 크게 증가되어 이것이 C₂S 생성이 보다 빨리 생성될 원인의 하나가 될 것으로 생각된다.

화산자에 반응의 관점에서 보면 C₂S 생성속도는 Jander 와 Hoffmann 이⁽¹⁷⁾ 보고한 Jander식⁽¹⁷⁾과 Toropov 와 Ginstling 이⁽²⁰⁾ 보고한 Ginstling-Brounshtein식⁽²⁰⁾에서 반응 일자반경의 계수에 역비례하고 있다. 따라서 C₂S 생성의 후기단계에 있어서는 CaO 와 SiO₂의 입자크기가 적을수록 반응율은 증가할 것이다. 저품위 석회석은 고품위에 비하여 calcite 와 quartz의 입자크기가 작기 때문에 그만큼 반응율이 증가되어 C₂S가 보다 빨리 나타난 원인의 하나가 될 것으로 생각된다.

Petrosyan⁽¹⁶⁾에 의하면 석회석 분해 활성화에너지에는 클린커 광물 생성 활성화에너지와 밀접한 관계가 있으며 calcite의 입자크기가 미세할수록 또는 석회석에 불순물이 많이 함유되어 있을수록 분해 활성화에너지가 낮으며 분해 활성화에너지가 낮은 경우, 1300-1400°C

에서의 lime combination 활성화에너지가 높다고 하였으며 Chatterjee⁽¹⁴⁾의 실험결과를 보면 분해 활성화에너지가 낮은 석회석이 보다 낮은 온도에서 C_2S 가 생성되고 높은 석회석은 보다 높은 온도에서 C_2S 가 생성됨을 보고하고 있다. 따라서 저품위 석회석은 고온 위석회석에 비하여 calcite의 입자크기가 작고 불순물이 많기 때문에 분해 활성화에너지가 낮게되고 이에 따라 열분해와 C_2S 생성이 보다 저온에서 일어나고 C_3S 는 보다 고온에서 생성될 것으로 생각된다.

Makashev 등⁽²¹⁾ 의하면 quartz는 silica 광물 중에서 CaO 와의 반응성이 가장 낮다고 한다. 그러나 Toropov 등⁽²²⁾ 의하면 이러한 quartz도 주위에 Na^+ , K^+ , Fe^{++} , Fe^{+++} 등의 이온이 존재하면 이 이온의 촉매작용에 의하여 quartz는 800-1000°C에서도 매우 미세한 탐상구조의 cristobalite로 변태되는 데 이 cristobalite는 quartz에 비하여 미중이 작고 격자결합도가 크기 때문에 반응성이 높게 된다고 하였다. 이와 같은 관점에서 볼 때 저품위 석회석은 고온위에 비하여 K_2O 와 Fe_2O_3 의 함량이 많기 때문에 보다 더 quartz를 cristobalite로 전이시킬 가능성이 클 것이라고 생각된다. 따라서 이와 같은 가능성도 C_2S 를 보다 일찍 생성시킨 원인의 하나가 된 것이라고 추론된다.

Turnbull⁽²³⁾에 의하면 결정입자의 성장은 시간과 입자계면의 빌드업에 비례하고 입자의 성장 활성화에너지에 저수함수적으로 비례하는 상수와의 품의 제곱근에 비례하여 성장한다는식을 제안하였으며 Daniels 등은⁽²⁴⁾ CaO의 결정성장이 Turnbull식에 따른다고 하였다. 따라서 CaO가 점하고 있는 계면이 많고 가열 온도가 높을수록 CaO는 성장하여 반응성이 저하되며⁽⁶⁾ C_2S 도 Turnbull식에 따라 성장할 것이 추론된다. 저품위 석회석은 고온위에 비하여 CaO 와 C_2S 가 보다 저온에서 생성되기 때문에 C_3S 생성이 본격화되는 고온에 이르기까지 보다 넓은 온도영역에 걸쳐 장시간 가열되는 효과를 받게되어 CaO 와 C_2S 의 입자가 더 크게 성장할 것이 추론된다. C_3S 생성반응에 있어서 Kondo 와 Choi⁽²⁵⁾ 및 Johansen 등^(26,27)의 반응속도식을 보면 모두 반응율은 반응물의 입자반경의 제곱에 역비례하고 있다. 따라서 CaO 와 C_2S 의 입자크기가 크면 클수록 그 크기에 역비례하여 C_3S 생성을은 낮아질 것이다. 저품위 석회석이 고온위에 비하여 C_3S 생성이 늦은 것은 위와 같은 추론도 그 원인의 하나인 것으로 생각된다.

Johansen의 C_3S 생성반응식은 C_3S 생성을이 액상량에 정비례함을 나타내고 있다. 또한 Lea 와 Parker⁽²⁸⁾가 제시한 1400°C에서 $CaO-Al_2O_3-SiO_2-Fe_2O_3$ 계의

액상량을 규산율(silica modulus)로 환산하여 액상량이 규산율에 역비례함을 제시하였다. 따라서 C_3S 생성반응에 있어서 액상량 축면에서 보면 규산율이 낮을수록 C_3S 생성율은 감소될 것이다. 저품위 석회석은 고온위에 비하여 규산율과 대등한 관계로 볼 수 있는 S/A+F 비가 크기 때문에 액상량이 감소되고 그 결과로써 C_3S 생성이 늦게될 것이라고 생각된다.

이상의 여러 가지 측면에서의 고찰을 종합해서 볼 때 삼태산층 석회석에 있어서 들판위가 낮아질수록 불순물(주로 SiO_2) 함량이 많아지고 또한 텁유광물의 입자크기가 더욱 미세해지므로 C_2S 생성 면에서 반응표면적의 증가, 반응률 입자반경의 감소, 뿐해 활성화에너지의 저하 및 quartz의 반응성 증가가 원인이 되어 C_2S 생성은 빨리 일어나나 C_3S 생성 면에서는 CaO의 결정성장 및 반응성 저하와 액상량 감소가 원인이 되어 C_3S 생성이 늦은 것으로 생각된다.

4. 결 론

삼태산층 석회석에 대한 제반 특성조사 결과는 다음과 같다.

- 1) 삼태산층 석회석에는 절토류가 다량 함유된 백종이 중첩된 판상으로 산출되며 이 백종사이의 거리는 들판위가 낮아질수록 짧아진다.
- 2) 삼태산층 석회석은 들판위가 낮아질수록 SiO_2 함량(주로 quartz)이 크게 증가한다.
- 3) 삼태산층 석회석에 함유된 광물의 입자크기는 전반적으로 미세하여 미세결정질 석회암으로 분류되는 크기를 갖고 있으며, 들판위가 낮아질수록 더욱 미세해 진다. 또한 분포상태로 보면 전형적인 이질호상 석회암으로 분류되는 특징을 갖고 있다.
- 4) 삼태산층 석회석은 품위별로 괴분쇄성에 있어서는 뚜렷한 차이가 없고 열분해성에 있어서는 들판위가 낮아질수록 분해온도가 점차 낮아진다.
- 5) 삼태산층 석회석은 품위가 낮은 석회석이 C_2S 생성을 보다 저온에서 빨리 생성되나 C_3S 생성은 보다 고온에서 늦게 생성되며 들판위가 높은 석회석은 역으로 C_2S 생성이 늦으나 C_3S 생성은 빠르다.

Reference

1. Shoji Rikii, "Classification of limestones and dolomitic limestones", *Gypsum & Lime*, 108, pp. 62-72 (1970)
2. Kamiya K. and Sakka S., "Formation of $CaCO_3$ polymorphs", *Gypsum & Lime*, 163, pp. 23-33. (1979)

3. J. Chiba, "Geochemical association of some minor elements in lime from Japan", *Gypsum & Lime*, **152**, pp. 25-31 (1978)
4. 자원개발 연구소, "한국의 광상보고" 제 5집, pp. 50-120 (1974)
5. Cement Gijutsusoron, pp. 59-61, Sangyoutosyo K.K. Tokyo (1980)
6. A. K. Chatterjee, "Cement raw materials and raw mixes", Part 1. *Pit and Quarry* **72**(3), pp. 103-11 (1979) Part 2. *Pit and Quarry* **72**(5), pp. 73-81 (1979)
7. A. Müller, B. Dahm and J. Stack, "Contribution to the kinetics of calcium carbonate dissociation" *Zem. -Kalk-Gips*, **32**(2), pp. 78-82 (1979)
8. H. C. Fischer, "Calcination of calcite(1), effect of heating rate and temperature on bulk density of calcium oxide", *J. Am. Ceram. Soc.*, **38**(7), pp. 245-51 (1955)
9. H. C. Fischer, "Calcination of calcite(2), size and growth rate of calcium oxide crystallites", *J. Am. Ceram. Soc.*, **38**(8), pp. 284-88 (1955)
10. J. A. Murray, Fundamental research on lime and application of results to commercial problems", Special Report of National Lime Association, U.S.A (1956)
11. P. K. Gallagher, D. W. Johnson, "The effect of sample size and heating rate on the kinetics of the thermal decomposition of CaCO_3 ", *Thermochim. Acta*, **6**, pp. 67-85 (1973)
12. K. H. Stern, E. L. Weise, "High temperature properties and decomposition of inorganic salts (2) carbonates", NSRDS-NBS 30 (1969)
13. G. V. Subba Rao, M. Ntaarajan and C. N. R. Rao, "Effect of impurities on the phase transformations and decomposition of calcite", *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**(3), pp. 179-80 (1968)
14. S. K. Sinha, S. K. Handoo, A. K. Chatterjee, "Comminution and dissociation characteristics of Indian limestones" *7th Int. Congr. Chem. Cem.*, **1**, p. 108-113 (1980)
15. H. E. Kissinger, "Reaction kinetics in DTA", *Anal. Chem.*, **29**, pp. 1702-06 (1957)
16. O. P. M. Petrosyan, "Improvement of the production of cement clinker by calcining a charge consisting of independent initial physico-chemical systems", *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **238**(12), pp. 408-10 (1978)
17. W. Jander and E. Hofmann, "Reaction in the solid state at high temperatures: XI," *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **218**(2), pp. 211-23 (1934)
18. J. A. Imbach, "Non-isothermal investigation of the kinetics of reactions occurring during clinker formation", *Cem. Concr. Res.*, **6**(6), pp. 747-56 (1976)
19. V. A. Pyachev, M. F. Chebukov and V. N. Cherepanova, "Formation kinetics of dicalcium silicate", *Inorganic Materials* **10**(7), pp. 1303-1306 (1974)
20. A. M. Ginstling and B. I. Brounshtein, "Concerning the diffusion kinetics of reactions in spherical particles", *J. Appl. Chem. USSR*, **23**, pp. 1327-38 (1950)
21. S. D. Makashev, "Effect of raw material physicochemical properties on reactivity of raw mix and clinker mineralogenesis process," *Proc. 6th Inter. Congr. Cem. Chem.*, **1**, pp. 156-162, Moscow (1976)
22. N. A. Toropov, "Handbook on phase diagrams of silicate systems," Nauka, Moscow (1965), See above reference 5
23. D. Turnbull, "Theory of grain-boundary migration rates," *J. Metals*, 3: *Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs.*, **191**, pp. 661-65 (1951)
24. A. U. Daniels, R. C. Lowrie, R. L. Gibby and I. B. Culter, "Observations on normal grain growth of magnesia and calcia", *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**(6), pp. 282-85 (1962)
25. R. Kondo and S. H. Choi, "Mechanisms and Kinetics of portland cement clinker formation for a example of the solid state reaction in the presence of a liquid phase," *5th Inter. Symp. Chem. Cem. Suppl. Paper sec. I-98*, Tokyo (1968)
26. N. H. Christensen, "Burnability of cement raw mixes at 1400°C-I, the effect of the chemical composition", *Cem. Concr. Res.*, **9**(3), pp. 219-28 (1979)
27. N. H. Christensen, "Burnability of cement raw mixes at 1400°C-II, the effect of the fineness", *Cem. Concr. Res.*, **9**(4), pp. 285-94 (1979)