

## 韓國 石灰石의 熱分解特性 및 加熱에 의한 相變化에 관한 研究

韓基成 · 安桂商 · 崔 權\*  
仁荷大學校 無機材料工學科  
\*雙龍中央研究所  
(1982年 12月 15日 接受)

### Dissociation characteristics and thermal phase changes of Korean limestones

Ki-Sung Han, Ke-Sang Ahn and Long Choi\*  
Dept. of Ceramic Eng., Inha University  
\*Ssangyong Research Centre  
(Received Dec. 15, 1982)

#### ABSTRACT

The investigations have been carried out to study the characteristics of limestone using in Korean cement industry with prime interests in the dissociation and thermal phase changes of limestone between 900°C and 1400°C.

The range of decomposition temperature of limestone was 840–870°C, and it was considered that the temperature was lowered by impurities in the limestone.

The more the impurities and the finer the grain size of quartz in limestone, the lower temperature was applied in forming C<sub>2</sub>S mineral the temperature of about 1000°C.

The major clinker minerals such as C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A and C<sub>4</sub>AF were formed in most of limestone when the firing temperature was up to 1300°C.

#### 1. 緒 論

石灰石은 CaCO<sub>3</sub>가 主成分이나 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO 및 alkali 등의 不純物을 함유하고 있다<sup>1)</sup>. 이러한 不純物은 石灰石의 용도에 따라 그 종류 및 함량에 규제를 받게되나 시멘트 제조용은 不純物 함량이 매우 적은 高品位의 것이 요구되지 않고 오히려 어느 한계까지는 클링커의 構成成分으로 또는 酸化劑로서도 작용하기 때문에 비교적 品位가 낮은것도 많이 이용되고 있다<sup>2)</sup>.

石灰石의 주요한 熱的 特性인 熱分解溫度, 分解速度 및 CaO의 反應性은 CaCO<sub>3</sub>의 結晶型, 粒子크기, 結晶도와 不純物의 종류, 함량에 따라 크게 좌우된다<sup>3-5)</sup>.

石灰石중의 주된 不純物인 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 같은 反應성이 큰 酸性酸化물은 CaO와 低溫에서 反應하여 클링커 鑛物 生成의 媒介로서 또는 직접 클링커 鑛物의 構成成分으로 작용하기 때문에 시멘트 調合 原料 전체의 燒成성과 시멘트 品質에 지대한 영향을 미칠 것으로 생각된다.

따라서 본 研究에서는 國內 시멘트공업에서 많이 이용하고 있는 太白山地區 朝鮮系 大石灰岩統의 石灰岩層에서 채취한 6가지 石灰石에 대하여 化學組成, 鑛物組成, 熱分解特性등 기본적인 特性과 특히 石灰石의 分解가 종료되는 900°C에서 부터 대부분의 클링커 鑛物이 생성되는 1400°C까지 단계적으로 燒成 할때 加熱溫度에 따른 鑛物相 變化등을 究明하고자 하였다.

2. 實驗 方法

2.1 試料 採取

國內 石灰岩層別로 대표적인 稼行嶺山을 調查하여 6 種類의 試料를 채취하였다. 그들의 위치는 다음 Table 1 과 같다.

Table 1. Sampling places of Korean limestone

Limestone formation	Sampling place
Pungchon	Samcheok,
Samtaesan	Kangwondo
	Yeongwol,
Kapsan	Kangwondo
	Danyang,
Hungwolri	Chungcheongbukdo
	Samwhari,
Mackdong	Kangwondo
	Samwhari,
Bukokri	Kangwondo
	Mungyong,
	Kyungsangbukdo

2.2 化學分析

試料의 各成分은 濕式으로 分析하였으며 그중 Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O 및 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 미국 Instr. Lab.社 Model IL-251 AAS 를 사용하여 分析하였다.

2.3 熱分析

熱分析에는 Rigaku 社의 熱分析裝置를 사용하였으

며 試料는 150 $\mu$ m 체에서 殘渣가 10%되도록 粉碎하였으며 試料量 40mg, heating rate 20°C/min.의 조건으로 分析하였다.

2.4 X線 回折分析

X線回折分析에는 Rigaku 社 Model 2028 X線回折分析裝置를 사용하였으며, 測定條件은 CuK $\alpha$ (Ni Filter), 35KV, 15mA, scanning speed 2°/min, full scale 100 CPS 로 하였다.

2.5 顯微鏡 觀察

石灰石 및 그중에 함유되어있는 不純物의 粒子크기 와 그들의 分布등은 試料를 0.03mm두께의 薄片으로 만들어 Nikon-S-PO型 偏光顯微鏡을 사용하여 觀察하였고 粒度측정에는 ASTM E112-77, Heyn 法을 이용하였다.

2.6 加熱에 따른 相變化 實驗

150 $\mu$ m 체의 殘渣가 10%되게 분쇄한 石灰石 試料 2.5g에 600kg/cm<sup>2</sup>의 壓力을 가하여 지름 11.3mm, 높이 11.3mm의 試片을 成型하였다. 이 試片을 900°C에서 1400°C까지 100°C의 溫度간격으로 따로따로 燒成하였다. 試片은 所定溫度에서 5分間씩 유지한후 꺼내어 大氣중에서 冷却하였다. 生成된 微物相은 粉末 X線回折分析方法으로 확인하였다.

3. 結果 및 考察

3.1 化學組成

각 石灰岩層別로 채취한 試料의 化學分析 結果는 Table 2와 같다.

Table 2. Chemical composition of Korean limestone

Limestone formation	Chemical analysis (%)									Variability indices	
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Ig. loss	Sum	C/S	C+S/A+F
Pungchon	5.3	1.4	0.6	50.2	3.3	0.09	0.55	38.5	99.9	9.47	27.75
Samtaesan	10.2	2.8	0.4	47.1	0.7	0.09	0.99	37.6	99.9	4.62	17.91
Kapsan	1.4	0.7	0.4	52.8	1.2	0.10	0.28	42.6	99.5	37.71	49.27
Bukokri	8.1	2.4	1.3	46.6	1.8	0.07	0.85	38.1	99.2	5.75	14.78
Mackdong	6.7	2.0	0.5	49.8	1.5	0.10	0.95	38.1	99.7	7.43	22.60
Hungwolri	7.7	2.3	0.9	33.3	13.6	0.06	0.65	41.3	99.8	4.32	12.81

Notes; C=CaO, S=SiO<sub>2</sub>, A=Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, F=Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Table 2에서 보는 바와 같이 MgO 함량이 13%이상인 興月里層을 제외하면 CaO 함량은 모두 47~53% 범위로서 시멘트용 石灰石으로 적합하다고 볼 수 있다. 또한 豊村層試料는 MgO가 약간 높은 數值를 나타내고 있으나 시멘트 제조용 石灰石의 品位로는 별 문제가 되지 않는다. K<sub>2</sub>O는 高品位 石灰石인 甲山層을 제

외하고는 모두 0.6%를 상회하여 높은 편이었다. SiO<sub>2</sub>는 三台山層이 10.2%로 가장 높은 바 SiO<sub>2</sub> 構成微物의 종류 또는 粒子크기에 따라 反應性에 미치는 영향이 클것으로 판단된다. 전체적으로 볼 때 不純物은 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, K<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 순으로 비교적 많은 편이며 石灰石의 品位가 상당히 낮은것으로 볼 수 있

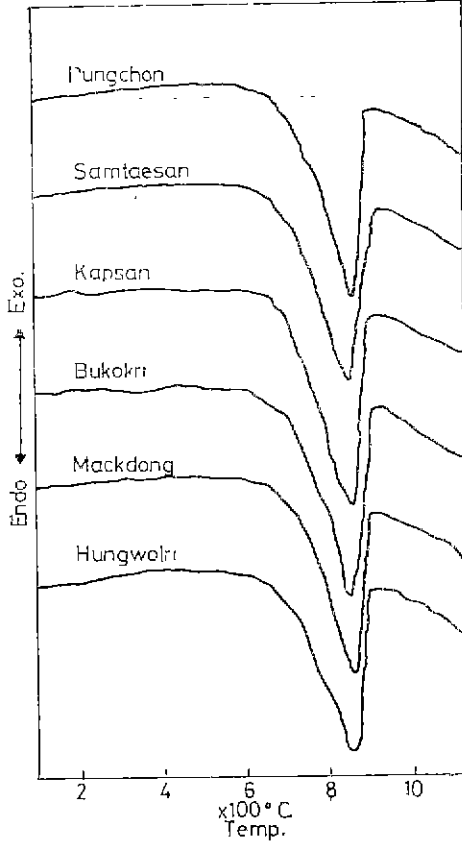


Fig. 1 DTA curves of Korean Limestone.

다. 또한 시멘트 主礦物인  $C_3S$  와  $C_2S$  의 指標가 되는  $CaO/SiO_2$  比는  $MgO$  가 높은 興月里層을 제외하면 三台山層이, 포틀랜드 시멘트 클링커의  $CaO/SiO_2$  比에 가장 가까우며 凝結성에 큰 영향을 주는  $CaO+SiO_2/Al_2O_3+Fe_2O_3$  의 比는 釜谷里層이 가장 클링커에 있어서의 組成比에 근사하였다.

### 3.2 熱分解 特性

자중 試料에 대한 示差熱分析 結果를 Fig. 1 에 표시하였다.

Fig. 1 에서 각 石灰岩層試料의 分解溫度로 볼 수 있는 peak 溫度는  $840\sim 870^\circ C$  범위로 순수한 calcite 分解溫度인  $898^\circ C$  보다 낮은 溫度임을 나타내었다.

Butt<sup>12)</sup>에 의하면 石灰石 分解溫度는 不純物의 종류에 따라  $812\sim 918^\circ C$  범위에서 변하며 非化合物은 石灰石의 分解溫度를 높이고,  $Al_2O_3$  는 이를 낮추며,  $MgO$  는 별 영향을 미치지 않으나  $B_2O_3$ ,  $FeS$  등은 分解速度를 증가시킨다고 하였다. 그러나 Chatterjee<sup>3)</sup>는 石灰石의 隨伴礦物과 그 안에 함유된  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  같

은 酸化物은 石灰石의 分解溫度를 저하시킨다고 하였다. 韓國產 石灰石의 分解特性은 Butt 의 보고와 같이 不純物들이 分解反應성에 작용을 하여 어느정도 分解溫度를 낮추는 경향을 볼 수 있으나  $CaO$  함량의 변화에 따른 分解溫度 변화와의 어떤 뚜렷한 관계를 찾기는 어려웠다.

Chatterjee<sup>3)</sup>에 의하면 石灰石의 分解과정은 두단계로 구분되는데, 그 하나는 分解生成物인  $CaO$  核의 生成 에너지와 그 濃도에 의하여 反應速度가 결정되는 단계이고, 다른 하나는 未分解  $CaCO_3$ 를 둘러싼  $CaO$ 로 구성된 浸透性膜의 두께와 이 膜을 침투하는  $CO_2$ 가스의 擴散速度에 의하여 分解速度가 결정되는 단계라고 한다. 따라서 石灰石의 分解速度는 石灰石의 結晶度가 완전하면 할수록 分解活性化 에너지가 크게 되어 分解溫度는 높아지나 分解速度는 빠르고, 結晶粒子的 크기가 크면 클수록 分解溫度는 높고 分解速度는 늦어진다 는 것이다.

### 3.3 礦物組成

X線 回折分析 結果로부터 함유하고 있는 礦物들 간의 상대적인 回折強度를 비교하여 이들을 Table 3 에 요약하였다.

主礦物 및 附隨礦物은 각 石灰岩層마다 다르나 주로 雲母類, 白雲石, 石英, 綠泥石 및 長石類와 粘土類로 구성되어 있다. 일반적으로  $MgO$ 는 dolomite로 존재하는데 豊村層은 dolomite와 biotite로 莫洞層은 eckermanite와 chlorite로 존재하고 있었다.  $SiO_2$ 는 三台山層이 높고 quartz로 존재하였으며 興月里層은 白雲石質 石灰石으로 판단되었다. Chiba<sup>10)</sup>에 의하면 日本 石灰石은 石英, 綠泥石 및 illite가 附隨礦物의 주종을 이룬다고 하였으나 韓國產 石灰石은 印度의 것<sup>11)</sup>과 같이 石英, 白雲石, 白雲母를 주로 포함하며 시멘트의 有害成分인  $MgO$  및 alkali 중  $K_2O$  함량이 높은 것이 특징이다.

### 3.4 結晶粒子的 크기 및 分布

石灰石의 粒子的 크기는 Table 3에서 보는 바와 같이 豊村層의 平均  $720\mu m$ 로부터 三台山層의  $8\mu m$ 까지 큰 차이가 있었으며 그 크기는 豊村>莫洞>釜谷里>甲山>興月里>三台山의 순으로 작아졌다.

石英은 石灰石에 비하여 훨씬 작은  $10\sim 70\mu m$  정도이나 三台山層은 石灰石의  $8\mu m$ 에 비하여 매우 큰  $25\mu m$  인 것이 특징이다. 黑雲母는 豊村, 莫洞層에서 나타나며 平均  $15\mu m$  정도의 크기로 나타났다. Forks<sup>12)</sup>의 방법에 따라 分類해보면 豊村層의 石灰石은 遷粒結晶質이고, 莫洞層은 粗粒結晶質, 釜谷里層은 中粒結晶

Table 3. Mineral composition of Korean limestone

Limestone formation	Major minerals	Minor minerals	Remarks
Pungchon	Calcite Biotite Dolomite	Muscovite Microcline Quartz	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Calcite (<math>\text{CaCO}_3</math>)</li> <li>• Biotite (<math>\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{FeO} \cdot 6\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math>)</li> <li>• Muscovite (<math>\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math>)</li> <li>• Chlorite (<math>5\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}</math>)</li> <li>• Quartz (<math>\text{SiO}_2</math>)</li> <li>• Dolomite (<math>\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3</math>)</li> <li>• Microcline 1/2 (<math>\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2</math>)</li> <li>• Kaolinite (<math>\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math>)</li> <li>• Eckermanite (<math>(\text{Na}, \text{K})_3(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Al})_5 \text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{F}, \text{OH})_2</math>)</li> </ul>
Samtaesan	Calcite Muscovite Quartz	Dolomite Microcline Kaolinite Chlorite	
Kapsan	Calcite Dolomite	Muscovite Quartz	
Bukokri	Calcite Dolomite Quartz	Muscovite Chlorite Microchne	
Mackdong	Calcite Quartz Eckermanite	Muscovite Chlorite Biotite Microcline	
Hungwolri	Calcite Dolomite Quartz	Muscovite	

Table 4. Grain size of calcite and associated minerals of Korean limestone formations

Limestone formations	Grain size ( $\mu\text{m}$ )					
	Calcite		Quartz		Biotite	
	Range	Aver.	Range	Aver.	Range	Aver.
Pungchon	240-1200	720	25-380	25	8-30	15
Samtaesan	3-320	8	15-40	25	—	—
Kapsan	3-50	15	2-30	10	—	—
Bukokri	25-180	80	15-110	50	—	—
Mackdong	180-550	340	20-100	70	5-30	15
Hungwolri	3-30	15	8-110	15	—	—

質 나머지 三台山, 甲山, 興月里層은 過細粒結晶質로 分類할 수 있겠다.

3.5 加熱에 따른 相變化 特性

각 石灰石層別 試料를 加熱溫度別로 X線 回折分析하여 그 結果를 Table 5에 종합하였다.

石灰石과 附隨礦物의 結晶粒子가 작고 不純物이 많은 三台山 및 興月里層에서는 1000°C에서  $\text{C}_2\text{S}$ 가 生成되었다. 또한 結晶粒子가 크고 不純物이 적은 豐村層과, 不純物은 많으나 結晶粒子가 비교적 큰 釜谷里層에서는 1100°C에서  $\text{C}_2\text{S}$ 가 生成되었으나 甲山層은 結晶粒子의 크기가 비교적 작음에도  $\text{C}_2\text{S}$  生成에 필요한  $\text{SiO}_2$  含量이 극히 소량이기 때문에 1200°C에서  $\text{C}_2\text{S}$ 가 生成된 것을 알 수 있었다.

豐村層의  $\text{C}_2\text{S}$  生成溫度가 三台山層보다 높은 것은  $\text{C}_2\text{S}$  生成에 필요한  $\text{SiO}_2$  含量이 상대적으로 적고 quartz의 粒度가 크며 均質性이 낮기때문인 것으로 생각된다. 이러한 사실은  $\text{SiO}_2$  成分의 含量이 13.6%이고 不純物이 quartz, dolomite, muscovite 등인 石灰石을 900°C로 加熱하였을 때  $\text{C}_2\text{S}$ 가 生成되었다는 Chatterjee<sup>10</sup>의 보고와 잘 일치함을 나타내고 있다.

대체로 quartz는 1000~1200°C 범위에서 소멸되는 데 quartz 粒子가 작고  $\text{C}_2\text{S}$ 가 일찍 生成되는 三台山 및 興月里層에서는 1100°C에서 소멸되나  $\text{C}_2\text{S}$  生成이 늦고 quartz 粒子가 비교적 큰 釜谷里 및 莫洞層에서는 1200°C에서 소멸되었다. 그러나 quartz 粒子가 아주 작은 甲山層은 1000°C에서 소멸되었으나 양이 적

Table 5. Phase composition of Korean limestone heated at various temperature

Limestone formation	Mineral Composition											
	900°C		1,000°C		1,100°C		1,200°C		1,300°C		1,400°C	
	Major	Minor	Major	Minor	Major	Minor	Major	Minor	Major	Minor	Major	Minor
Pungchon	CaO Musc.	Calc. MgO	CaO Musc.	MgO	CaO	C <sub>2</sub> S MgO	CaO C <sub>2</sub> S	MgO C <sub>4</sub> AF	CaO C <sub>2</sub> S	MgO C <sub>3</sub> S C <sub>3</sub> A C <sub>4</sub> AF	CaO C <sub>2</sub> S C <sub>3</sub> S	MgO C <sub>3</sub> A C <sub>4</sub> AF
Samtaesan	CaO Quar.	Calc.	CaO Quar.	Calc. C <sub>2</sub> S	CaO	C <sub>2</sub> S MgO C <sub>3</sub> A C <sub>4</sub> AF	CaO C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A MgO C <sub>4</sub> AF	CaO C <sub>2</sub> S	MgO C <sub>3</sub> A C <sub>4</sub> AF	CaO C <sub>2</sub> S C <sub>3</sub> S	MgO C <sub>3</sub> A C <sub>4</sub> AF
Kapsan	CaO Calc.	Quar. MgO	CaO	MgO	CaO	MgO C <sub>3</sub> A	CaO	C <sub>3</sub> A C <sub>2</sub> S MgO	CaO	C <sub>3</sub> A C <sub>2</sub> S MgO	CaO	C <sub>2</sub> S C <sub>3</sub> A C <sub>3</sub> S MgO
Bukokri	CaO Calc.	Quar. MgO	CaO Calc.	Quar. MgO	CaO	C <sub>2</sub> S Quar. MgO	CaO C <sub>2</sub> S	MgO C <sub>3</sub> A C <sub>4</sub> AF	CaO C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> S MgO C <sub>3</sub> A C <sub>4</sub> AF	CaO C <sub>2</sub> S C <sub>3</sub> S	MgO C <sub>3</sub> A C <sub>4</sub> AF
Mackdong	CaO Calc.	Musc. Eker. Quar.	CaO	Musc. Quar. Eker.	CaO	C <sub>2</sub> S Quar. Eker. MgO	CaO C <sub>2</sub> S	MgO C <sub>3</sub> A C <sub>4</sub> AF	CaO C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> S MgO C <sub>3</sub> A C <sub>4</sub> AF	CaO C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A C <sub>4</sub> AF MgO
Hungwolri	CaO MgO Calc.	Quar.	CaO MgO	C <sub>2</sub> S C <sub>3</sub> A Quar.	CaO MgO	C <sub>2</sub> S C <sub>3</sub> A C <sub>4</sub> AF	CaO MgO C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A C <sub>4</sub> AF	CaO MgO C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> S C <sub>3</sub> A C <sub>4</sub> AF	CaO MgO C <sub>3</sub> S	C <sub>3</sub> A C <sub>4</sub> AF

Notes; Calc. = Calcite, Musc. = Muscovite, Quar. = Quartz, Eker. = Ekermanite

어, C<sub>2</sub>S는 1200°C에서야 생성되었다.

原試料 중에 함유되어있는 反應性이 낮은 quartz 成分도 주위에 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Fe<sup>+3</sup>, Fe<sup>+2</sup> 등의 이온이 존재하면 이들 이온의 觸媒作用에 의하여 quartz는 800~1000°C에서 매우 미세한 網狀構造의 cristobalite로 變態하게되며<sup>20)</sup> 이 cristobalite는 比重이 낮고 格子缺陷으로 인하여 높은 反應性을 갖게되는바 quartz의 소멸은 그 粒度和 C<sub>2</sub>S의 生成과 깊은 相關關係를 갖는 것으로 생각된다.

대체로 1300°C 이상에서는 시멘트의 構成物인 C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>AF의 生成을 모이고있는데 不純物의 함량에 따른 정도차를 나타내고 있다.

MgO는 1400°C까지 계속 나타나며 X線回折分析結果 MgO系의 광물은 생성되지 않는 것으로 보인다.

#### 4. 結 論

國內에서 시멘트 제조용으로 사용하고 있는 각종 石灰石에 대하여 熱分解特性과 加熱에 의한 相變化관계

를 究明한 결과는 다음과 같다.

1) 石灰石에 不純物로 含有된 雜物은 각 石灰岩層마다 다르나 주로 石英, 白雲石, 白雲母等이며 이는 不純成分인 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO 및 alkali成分의 根源으로 판단된다.

2) 石灰石의 結晶粒子的 크기는 豊村層의 720μm 정도의 粗粒에서부터 三台山層의 8μm 정도의 微粒까지 各 石灰岩層마다 다르다.

3) 각 石灰石의 分解溫度는 840~870°C 범위이며 여러가지 不純物의 함유로 낮아진 것으로 본다.

4) 不純物이 많고 quartz의 結晶粒자가 미세할수록 C<sub>2</sub>S 雜物은 1000°C의 낮은 溫度에서도 생성되었다.

5) 대부분의 石灰石은 1300°C이상 加熱하면 C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>AF와같은 주요 시멘트 클링커 雜物을 生成하며 그 양은 不純物의 함량에 따라 다르다.

6) 13.6%까지의 높은 MgO 함량을 가진 石灰石(興月里)을 1400°C로 加熱한 경우에도 periclase를 제외한 MgO系 雜物은 生成되지 않았다.

Reference

1. G. R. Gouda. "Cement raw materials: Their effect on fuel consumption", *Rock Products*, **80** (10) 60-64 (1977).
2. G. R. Gouda. "Raw mix: The key for a successful profitable cement plant operation", *World Cem. Technol.* **10**,(8) 337-346 (1979).
3. A. K. Chatterjee. "Cement raw materials & raw mixes", *I. Pit & Quarry*, **72**(3) 103-111 (1979), *II. Pit & Quarry*, **72**(5) 73-81 (1979).
4. H. C. Fischer. "Calcination of calcite; I. Effect of heating rate & temperature on bulk density of calcium oxide", *J. Am. Ceram. Soc.*, **38**(7) 245-251 (1955).
5. H. C. Fischer. "Calcination of calcite; II. Size & growth rate of calcium oxide crystallites", *J. Am. Ceram. Soc.*, **38**(8) 284-288 (1955).
6. G. V. Subba Rao, M. Natarrajan and C. N. R. Rao, "Effect of impurities on the phase transformations & decomposition of  $\text{CaCO}_3$ ", *J. Am. Ceram. Soc.*, **51** (3) 179-180 (1968).
7. R. Barker, "The reversibility of the reaction  $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$ ", *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **23**,733-742 (1973).
8. A. Müller, B. Dahm and J. Stark. "Contribution to the kinetics of calcium carbonate dissociation", *Zement-Kalk-Gips*, **32**(2) 78-82 (1979).
9. Y. M. Butt, V. V. Timashev. "The mechanism of clinker formation processes and ways of modification of clinker structure", Suppl. Paper No. 4, Sec. 1-4, 6th Int. Cong. Chem. Cem. Moscow (1974).
10. J. Chiba, "Geochemical association of some minor elements in limes from Japan", *Gypsum and Lime*, No. 152, 25-31 (1978).
11. S. K. Sinha, S. K. Handoo, A. K. Chatterjee. "Comminution and dissociation characteristics of Indian limestones", Proc. 7th Int. Cong. Chem. Cem., Paris, 1-1/108-113 (1980).
12. R. L. Fork. *Am. assoc. petrol. Bull.* **43**, 1-38 (1959).
13. N. A. Toropov. "Handbook on phase diagrams of silicate systems", Nauka, Moscow (1965).