

明礬石의 熱分解

金亨錫 · 趙東星

仁荷大學校 資源工學科

A Study on the Thermal Decomposition of Alunite

Hyung Seok Kim and Dong Sung Cho

Mining and Energy resources Engineering, Inha University

요 약

명반석 [$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$]과 석회석 ($CaCO_3$)의 혼합소성에서 무수석고($CaSO_4$)의 생성은 주로 $SO_3(g)$ 와 $CaO(s)$ 가 발생되는 온도와 속도에 의존된다. 그러므로 본 연구에서는 먼저 명반석의 열분해로 생성되는 물질과 $SO_3(g)$ 가 이탈되는 온도와 속도를 조사하였다. 상압의 공기분위기에서 명반석은 500~580°C에서 탈수되어 $KAl(SO_4)_2$ 와 Al_2O_3 로 분해된다. 이때에 탈수되는 속도는 $kt = (1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2$ 에 일치하고, 탈수 활성화에너지는 약 73.01 kcal/mol로 계산된다. $SO_3(g)$ 는 580~700°C에서도 서서히 발생되지만 700~780°C에서는 급격히 발생된다. $KAl(SO_4)_2$ 가 분해되는 속도는 $kt = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ 에 일치하며, 분해활성화에너지는 약 66.84 kcal/mol로 계산된다. 명반석광석에 함유된 SiO_2 와 kaolinite는 $SO_3(g)$ 의 발생온도 및 속도에는 거의 영향을 끼치지 않는다.

주제어: 명반석, 무수석고, 열분해.

ABSTRACT

The formation reaction of anhydrite ($CaSO_4$) depends upon the amount and velocity of the $SO_3(g)$ and $CaO(s)$ produced in the process of the thermal decomposition of alunite [$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$] and limestone ($CaCO_3$) respectively. Therefore, this study had carried out to investigate the amount and velocity of $SO_3(g)$ produced by roasting alunite and pyrolytic materials. In air, alunite was transformed into $KAl(SO_4)_2$ and Al_2O_3 by dehydration at 500~580°C. The dehydration velocity of alunite was found to be $kt = (1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2$; the activation energy, 73.01 kcal/mol. $SO_3(g)$ were slowly produced by the thermal decomposition of $KAl(SO_4)_2$ at 580~700°C; rapidly, at 700~780°C. The pyrolysis velocity of $KAl(SO_4)_2$ was found to be $kt = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}$; activation energy, 66.84 kcal/mol. The SiO_2 and kaolinite in alunite ore scarcely affected the temperature and velocity in which $SO_3(g)$ were produced

Key words: Alunite, Anhydrite, Thermal decomposition.

1. 서 론

$3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$ 는 $CaO-Al_2O_3-SO_3$ 계에서 생성되는 유일한 삼성분 화합물¹⁾로, haüyne[(Na, Ca)₄₋₈(Al₆Si₆O₂₆)(SO₄, S)₁₋₂]의 모든 Na와 Si를 각각 Ca와 Al로 치환시킨 화합물²⁾이라고 한다.

Haüyne($3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$)는 물과 반응하면 $3CaO \cdot$

$Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ 와 $2Al_2O_3$ 의 hydrate가 되므로서 다소의 체적변화를 보이겠지만, 1 mol의 haüyne에 6 mol의 CaO과 8 mol의 $CaSO_4$ 가 첨가된 혼합체는 96 mol의 H_2O 와 반응하여 3 mol의 ettringite($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$)로 되면서 약 2.1배까지 체적이 팽창된다³⁾고 한다. 이때에 ettringite의 생성에 소요되는 시간 및 결정체의 크기는 $CaO-Al_2O_3-SO_3$ 계를 구성하는 각 성분의 상대적인 양에 따라 변화되며 일반적으로 CaO가 많아질수록 팽창율이 커지고, SO_3 가 많아질수록 강도가 높아지고, Al_2O_3 가 많아질

* 1998년 8월 7일 접수, 10월 15일 수리

* E-mail: hyunjy@taegu.net

수축 강도가 빠르게 발현된다⁴⁾고 한다. 그러므로 haüyne은 비폭발성 암반의 굴착이나 포틀랜드시멘트에 소정의 양으로 혼합되어 주로 시멘트·콘크리트의 건조(乾燥)로 발생하는 수축을 억제시키기도 하고, 압축강도와 조기강도를 높일 목적으로 사용되므로써 폐기물의 고형화,⁵⁾ 연약지반의 보강, shotcrete의 주입 및 콘크리트 구조물의 방수 등에도 다양하게 활용된다.

Haüyne의 제조에서 Al₂O₃의 공급원으로 bauxite(Al₂O₃·H₂O)를 활용하는 경우에는 석회석 외에도 석고를 알맞게 첨가하여야 하겠지만, 명반석[K₂SO₄·Al₂(SO₄)₃·4Al(OH)₃]을 활용하면 명반석에 함유된 36.92%의 Al₂O₃가 활용될 뿐만 아니라 가열에서 발생하는 29.0%의 SO₃(g)가 시멘트의 주성분인 CaO(s)와 반응되므로서 무수석고(CaSO₄)가 이루어지기 때문에, 명반석과 석회석의 혼합비와 소성되는 온도 및 시간을 조절함으로써 haüyne을 함유하는 시멘트를 제조할 수 있게 된다.

따라서 본 연구에서는 납석채취의 부산물로 생산되는 명반석에서 발생하는 SO₃(g)와 석회석에서 발생될 CaO(s)를 결합시킴으로서 haüyne의 형성에 필수적인 무수석고의 생성조건을 규명하기 위한 기초자료를 얻고자, 먼저 명반석의 열분해 온도와 속도 그리고 열분해로 생성되는 물질들을 조사하였다.

2. 시료 및 실험방법

본 연구에 사용된 명반석시료는 광물의 조성으로 차이를 가지는 전남 해남지역의 가사도⁶⁾와 옥매산⁷⁾ 및 中國의 浙江城지역의 烏石山⁸⁾을 사용하였다. 성분은 주로 Philips 제 PW-1480형 X-Ray Fluorescence Sequential Spectrometer(전압: 40 kV, 전류: 30 mA)로, 그리고 S(sulfur)만은 Elementar Analysensysteme GmgH Vario EL로 분석하였으며, 분석된 결과는 Table 1과 같다.

시료를 가열할 때의 온도와 중량의 변화는 DTA(Thermal Analyst 2000)와 TG(TA Instruments)로 조사하였으며, 시료와 시료의 열분해로 생성된 물질의 광물상은 Philips제 PW-1700형 X-Ray Diffractometer [target: Cu(Kα, λ=1.5418),

filter: Ni, 튜브전압: 30 kV, 튜브전류: 25 mA, 2θ: 2°/min)로 분석하였고, 열분해 생성물의 결정모양은 SEM(Hitachi제 X-650; operating voltage: 25 kV, Vacuum: 50 μPa under)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 시료들을 X-선회절기로 분석한 결과이다. 그림에서 각 시료들은 모두 d-value 2.99(113), 2.89(006), 2.293(107), 1.926(009)에서 전형적인 K-명반석[Rhombohedral (Hex.)]임이 확인되지만, 가사도와 옥매산⁷⁾에는 Table 1에서도 알 수 있는 바와 같이 다소의 α-SiO₂가 그리고 오석산⁸⁾에는 α-SiO₂와 kaolinite(Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O)가 함유됨을 보인다.

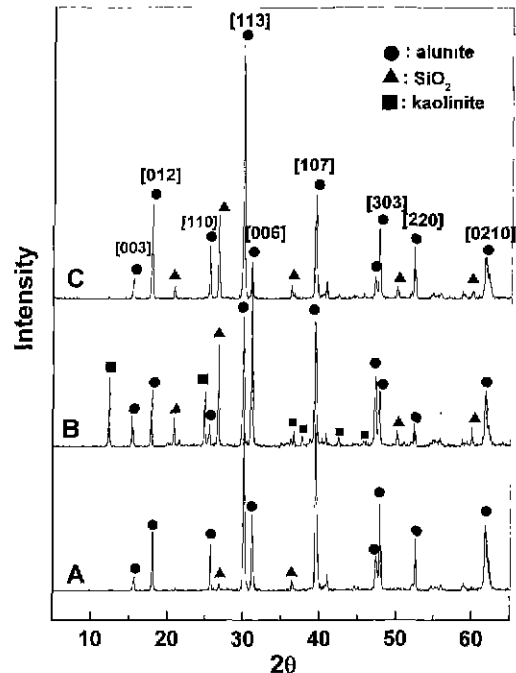


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of alunite: A-Gasado; B-Oseoksan; C-Okmaisan.

Table 1. Chemical composition of alunite samples

Element Sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	CaO	MgO	P ₂ O ₅	SO ₃	Ig.loss	Total
Gasado	6.67	33.86	1.16	9.33	0.72	0.09	0.10	0.09	0.24	35.46	37.99	99.69
Ogmaisan	22.04	28.37	0.52	8.08	0.43	0.14	0.38	0.07	0.16	29.71	29.30	99.50
Oseoksan	22.62	30.20	0.17	7.47	0.34	0.74	0.11	0.05	0.31	27.14	31.65	98.88

Table 2. Mineral composition of alunite samples

Mineral Sample	Alunite	Kaolinite	SiO ₂	etc.	Total
Gasado	91.35	—	6.67	1.68	99.70
Okmaisan	76.59	—	22.04	1.27	99.90
Oseoksan	70.03	15.07	15.87	1.38	100.97

Table 2는 1의 화학분석값과 Fig. 1의 X-선회절분석으로 존재하는 광물의 양을 계산한 결과로, 가사도産은 약 91.4%의 명반석과 6.7%의 SiO₂을, 옥매산産은 약 76.6%의 명반석과 약 22.0%의 SiO₂을 그리고 오석산産은 약 70.0%의 명반석과 약 15.9%의 SiO₂ 및 15.1%의 kaolinite를 함유하는 것으로 볼 수 있겠다.

Fig. 2는 상압의 공기분위기(공기 유입량: 80 ml/min)에서 325~400 mesh로 분급된 시료들을 10°C/min의 승온속도로 상온에서 1000°C까지 가열하면서 시차열분석과 열중량분석을 한 결과이다.

가사도와 옥매산 및 오석산産은 모두 500°C부터 급격히 흡열되기 시작하여 530~550°C에서 정점에 이르고 약 580°C에서 종료되는 1차 흡열반응을 하므로써 580°C까지는 시료들이 각각 약 9.9%, 11.4%, 12.8%의 중량감소를 보이며, 580~700°C에서는 열량의 큰 변화는 보이지 않으나 완전한 중량감소를 보이므로써 700°C까지는 각각 약

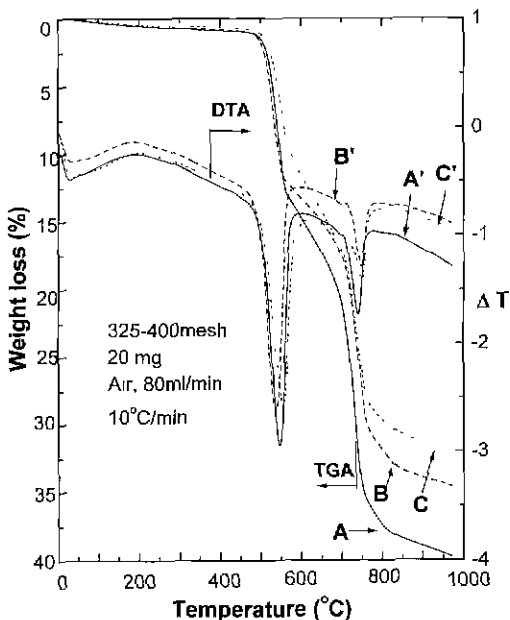


Fig. 2. TG-DTA curves for alunite: A,A'-Gasado; B,B'-Okmaisan; C,C'-Oseoksan.

17.4%, 17.8%, 20.9%의 중량감소를 나타내었다. 그러나 700°C부터는 다시 급격한 흡열을 시작하여 730~750°C에서 정점에 이르고 780°C에서 종료되는 2차 흡열반응에 따른 중량의 감소로 1000°C까지는 각각 약 32.5%, 34.6%, 40.0%의 중량감소를 보였다.

Fig. 3과 4는 상압의 공기분위기의 Fig. 2에서 보인 각 온도에서의 흡열과 중량감소를 일으키는 명반석의 열분해로 생성된 물질들을 확인하기 위하여 상온으로부터 1300°C까지 온도별로 2시간씩 가열한 후 공냉시킨 가사도産과 오석산産의 소성물을 X-선회절기로 분석한 결과이다.

그림에서 알 수 있는 바와 같이 500°C 미만에서는 명반석의 결정이 보이나 500°C 이상에서는 보이지 않으며 500~700°C에서는 KAl(SO₄)₂의 결정만이 관찰되었다. 그리고 700~750°C에서는 KAl(SO₄)₂가 소멸되기 시작하면서 K₃Al(SO₄)₃ 결정이 생성되기 시작하였다. 그러나 K₃Al(SO₄)₃가 750°C까지는 결정이 성장되지만 750~800°C에서는 소멸되므로 800~1050°C에서는 K₂SO₄와 α-Al₂O₃의 결정이 존재한다. 그러나 1050~1100°C에서 K₂SO₄와 불순물로 함유된 SiO₂가 소멸되는 현상을 보이지만, 가사도産은 약 1050°C부터 kaliophilite(KAlSiO₅) 결정이 생성되므로

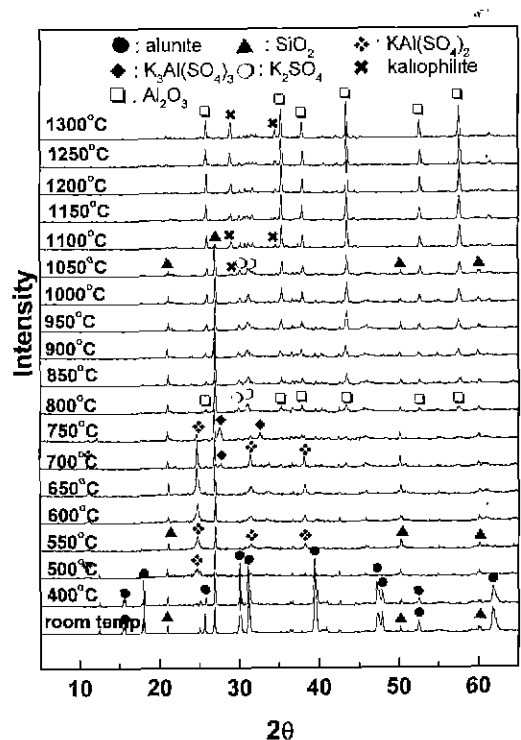


Fig. 3. XRD patterns for Gasado alunite roasted at different temperature for 2 hrs in air atmosphere.

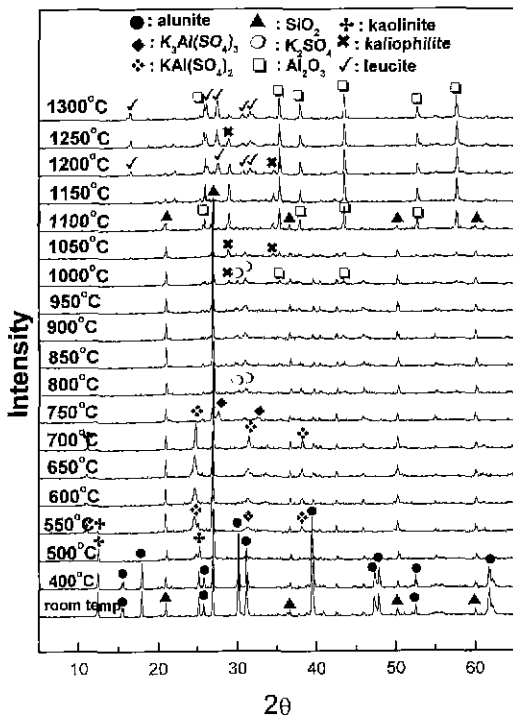


Fig. 4. XRD patterns for Oseoksan alunite roasted at different temperature for 2 hrs in air atmosphere.

1050~1100°C에서는 α -Al₂O₃와 kaliophilite의 결정으로 존재하고, 오석산염은 약 1000°C부터 kaliophilite가 그리고 1200°C부터는 leucite(KAlSi₂O₆) 결정이 생성되므로 1200~1300°C에서는 α -Al₂O₃와 kaliophilite 그리고 leucite의 결정이 존재한다. 또한 그림으로는 나타나지 않았지만 옥매산염도 가사도염과 거의 같은 열분해로 생성되는 물질들이 관찰되었다.

결과적으로 Fig. 3과 4의 500°C 미만에서 관찰되는 명반석의 결정이 500~580°C에서는 보이지 않고 KAl(SO₄)₂만이 존재하므로 Fig. 2에서와 같이 명반석은 500~580°C의 범위에서 흡열하여 K₂SO₄ · Al₂(SO₄)₃ · 4Al(OH)₃ · 2KAl(SO₄)₂ + 2Al₂O₃ + 6H₂O와 같은 반응으로 탈수되어 KAl(SO₄)₂와 Al₂O₃로 분해되기 때문에 중량이 감소되는 것으로 보인다. 그리고 500~580°C에서는 Al₂O₃ 결정의 X-선회절선이 관찰되지 않으므로, 열분해로 생성된 Al₂O₃는 비정질로 존재하는 것으로 볼 수 있겠다. 뿐만 아니라 烏石山에 함유된 kaolinite 결정은 500~550°C에서 소멸되었기 때문에 kaolinite는 500~580°C에서 흡열하며 탈수되는 것으로 인정된다. 이때 kaolinite의 열분해로 생성된 물질의 X-선회절선이 관찰되지 않으므로, kaolinite의 열분해물은 비정질 metakaol-

ine(Al₂Si₂O₇)⁷로 존재하는 것으로 인정된다. 580~700°C에서는 명반석의 결정대신에 KAl(SO₄)₂의 결정만이 나타나고 800~1000°C에서는 KAl(SO₄)₂ 대신에 K₂SO₄와 α -Al₂O₃의 결정이 관찰되므로 Fig. 2의 580~700°C에서의 중량감소는 일부의 KAl(SO₄)₂가 그리고 700~780°C에서의 중량감소는 나머지의 모든 KAl(SO₄)₂가 K₂SO₄와 Al₂O₃ 및 SO₃(g)로 분해되기 때문에 나타난 현상으로 인정된다. 그리고 1050°C부터는 K₂SO₄와 SiO₂가 소멸될과 동시에 kaliophilite(KAlSiO₄)의 결정이 보이기 시작하므로 1050°C 이상에서는 K₂SO₄도 K₂O와 SO₃(g)로 분해되면서 생성된 K₂O가 Al₂O₃ 및 SiO₂와 반응하여 kaliophilite를 생성하는 것으로 볼 수 있겠다. 그러나 Fig. 2에서 kaolinite가 열분해될 때에 약 980°C 부근에서 mullite(3Al₂O₃ · 2SiO₂)의 생성에 의한 발열피크⁷가 보이지 않고 Fig. 4에서도 mullite결정의 X-선회절선이 나타나지 않은 것은 상술한 바와 같이 SiO₂가 K₂O 및 Al₂O₃와 반응하여 비정질의 kaliophilite를 생성시키기 때문으로 보인다. 한편, 불순물로 함유된 SiO₂는 1100°C까지 명반석의 열분해물에 의해서도 변질되지 않은 채로 존재하지만, kaolinite는 앞에서 언급한 바와 같이 열분해되어 약 950°C까지 metakaoline으로 존재⁷한다고 한다. 그러나 Fig. 2에서도 알 수 있는 바와 같이 kaolinite와 SiO₂를 함유한 시료들도 SO₃(g)가 발생하는 온도범위에서는 새로운 화합물을 형성하지 않는 것으로 나타났기 때문에 kaolinite나 SiO₂는 SO₃(g)의 발생온도에는 거의 영향을 미치지 않는 것으로 볼 수 있겠다.

명반석의 탈수반응 기구 및 활성화에너지를 구하기 위하여 325~400 mesh의 순도가 99.0%(SiO₂: 1.0%)인 시료 20 mg을 80 ml/min로 공기가 유입되는 열중량분석기로 525, 550, 574°C에서 시간의 경과에 따른 명반석의 탈수량(점선으로 도시)을 측정 한 후 이들 측정값으로 각 온도에서의 반응시간에 따른 탈수율(α)이 직선이 되는 반응 속도식을 조사해 본 결과, 탈수속도는 Fig. 5에 보인 것과 같이 擴散律速界面減少型(diffusion controlled contracting reaction) 속도식인 Jander⁸의 $kt=(1-(1-\alpha)^{1/3})^2$ 식이 잘 맞음을 알 수 있었다.

Jander의 식은 주로 고체입자간의 반응에 대한 속도식으로 구형의 원로입자가 치밀한 생성물로 변화되고 생성물의 층을 통과하는 성분의 확산이 律速으로 될 때에 성립되는 식이다. 그러나 열분해의 경우에는 고체 생성물의 물 용적이 원로 물질보다도 작게 되거나, 생성물의 층이 미세한 입자의 응집체로 되며 또한 기체가 이탈되기에 충분한 간극이 존재하기 때문에 Jander식은 주로 생성물의 입자가 融着하여 치밀화될 때나 고온에서 계면반응이 매우 빠르게

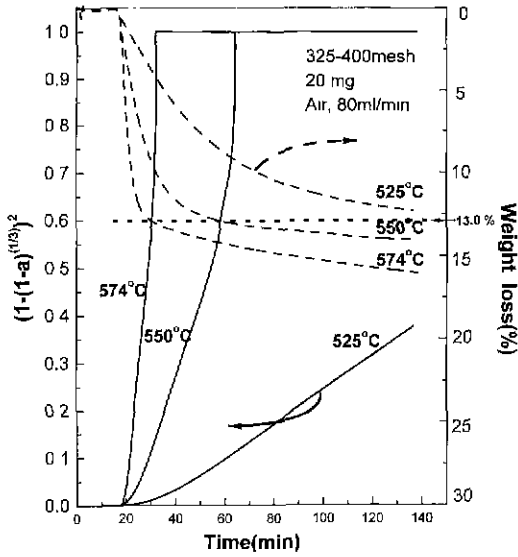


Fig. 5. TG curves and plot of $(1 - 1/3(1 - \alpha)^3)^2$ against time for alunite at various dehydration temperature in air atmosphere.

이루어질 때 또는 기체의 점도가 높은 경우에만 적용된다”고 한다.

Fig. 6은 명반석의 탈수반응으로 형성된 계면의 상태를 알아보기 위하여 가사도산 명반석을 약 2000 mesh의 Al_2O_3 연마제로 연마한 두께가 약 2 mm 인 박편으로 만든 후 이들을 각각 550°C와 600°C에서 2시간 동안 소성한 후 공냉 시킨 표면을 SEM장치로 촬영한 사진이다.

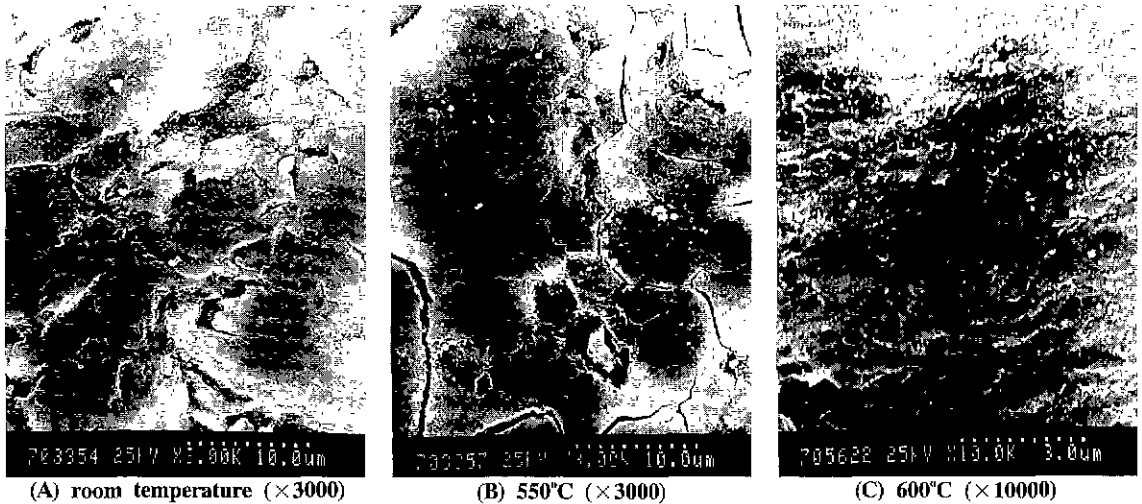


Fig. 6. Scanning electron micrographs for alunite surface roasted for 2 hrs in dehydration temperature range: A-room temperature: B-550°C: C-600°C.

550°C와 600°C에서 소성한 표면(B와 C)에서는 명반석이 탈수될 때 수축으로 발생된 균열은 보이지만 탈수로 형성된 공극과 Fig. 3의 500~600°C에서 결정이 성장되는 $KAl(SO_4)_2$ 의 결정체는 관찰되지 않고 소성하기 전의 명반석의 표면(A)과 거의 같은 평활한 면을 보이기 때문에 Jander의 식이 적용되어지는 것으로 생각된다.

따라서 Jander의 식으로 Fig. 5에서 구해지는 $\ln k$ 값과 $1/T(K)$ 값을 Fig. 7과 같이 Arrhenius 도표로 작성한 후에 직선의 기울기값을 $k=Ae^{-E_a/RT}$ 에 대입하여 탈수 활성화에너지(E_a)를 구한 결과는 약 306.64 kJ/mol(73.01 kcal/mol)로 계산되었다.

명반석과 석회석의 혼합 소성할 때에 $SO_3(g)$ 가 이탈되어 나오는 온도를 석회석에서 $CO_2(g)$ 가 발생하는 온도와 겹쳐지게 조절하면 $SO_3(g)$ 와 $CaO(s)$ 의 결합으로 무수석고¹⁰⁾가 생성되고 이때에 무수석고의 생성량은 명반석에서 $SO_3(g)$ 가 이탈되는 속도와 석회석에서 $CaO(s)$ 가 생성되는 속도에 의존될 것이므로 명반석에서 $SO_3(g)$ 가 이탈되는 속도와 활성화에너지를 알아보았다.

Fig. 5와 같이 탈수율을 측정된 실험 조건으로 명반석을 각각 668°C, 713°C, 756°C에서 소성하여 $SO_3(g)$ 의 이탈로 발생하는 중량감소(점선으로 도시)가 약 13.05% 이상인 시간의 범위에서 반응시간(t)과 $SO_3(g)$ 의 이탈율(α)이 직선이 되는 반응 속도식을 알아본 결과는 Fig. 8로 보인 바와 같이 界面律速·界面減少反應(phase boundary controlled contracting interface reaction)式인 Mampel¹¹⁾의 三元型式($kt=1-(1-\alpha)^{1/3}$)이 잘 맞게 되었다.

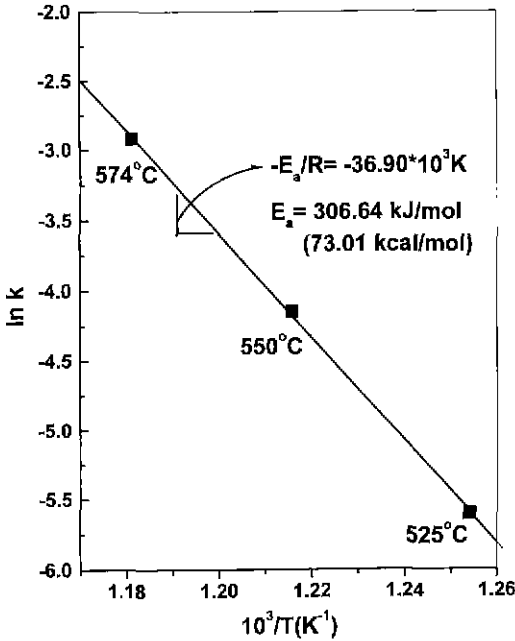


Fig. 7. Arrhenius plot for the dehydration reaction of alunite; alunite=2KAl(SO₄)₂+Al₂O₃+6H₂O.

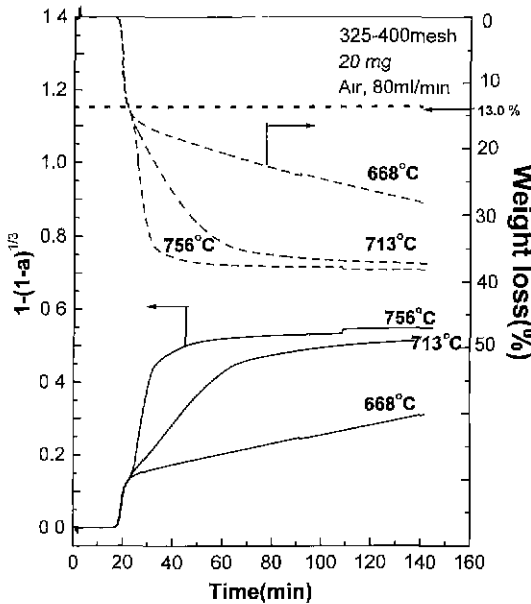


Fig. 8. TG curves and plot of $1-(1-a)^{1/3}$ against time for alunite at various desulphurization temperature in air atmosphere.

Mampel의 식은 일반적으로 탄산염이나 수산화물의 열분해에 적용되는 식으로 특히 三次元型식인 $kt=1-(1-a)^{1/3}$ 는 계면의 면적이 반응의 진행에 따라 쉽게 축소될 때에 잘 맞게

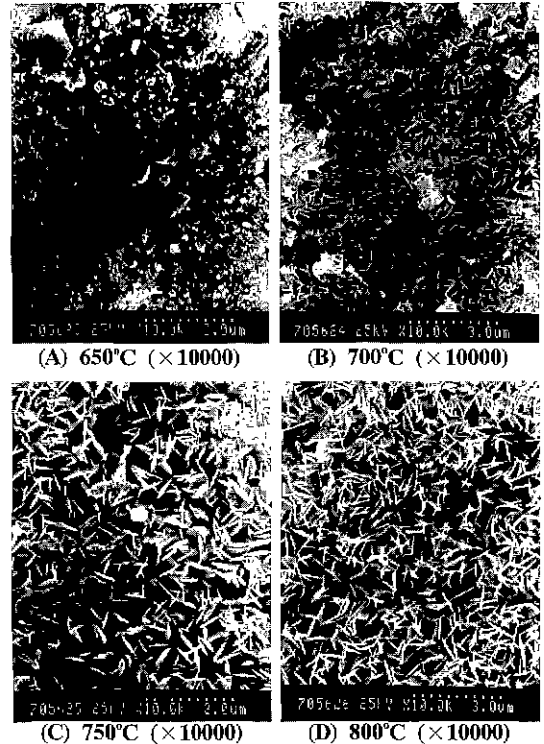


Fig. 9. Scanning electron monographs for alunite surface roasted for 2 hrs in desulphurization temperature range: A-650°C; B-700°C; C-750°C; D-800°C.

되는 속도식으로 알려져 있다⁹⁾.

Fig. 9는 Fig. 6에서와 같은 방법으로 준비한 가사도產 박편을 명반석에서 SO₃(g)가 발생되는 온도인 650°C, 700°C, 750°C, 800°C 등에서 2시간 소성된 표면을 SEM으로 촬영한 사진이다.

Fig. 2의 TG곡선에서 알 수 있는 바와 같이 SO₃(g)가 서서히 발생되는 650°C에서 소성된 표면(A)에서는 뚜렷한 결정체가 관찰되지 않고 탈수로 형성된 표면을 촬영한 Fig. 6과 거의 같은 평활한 표면을 보이지만, SO₃(g)가 급격히 발생되기 시작하는 700°C에서 소성된 표면(B)에서는 KAl(SO₄)₂에서 SO₃(g)가 이탈 됨으로서 남게 된 물질이 형성하는 결정체와 이들 결정의 성장으로 이루어진 공간이 뚜렷히 관찰되기 시작하여 750°C에서 소성된 표면(C)에서는 Fig. 3에서 알 수 있는 바와 같이 K₂Al(SO₄)₃로 인정되는 결정체가 그리고 800°C(D)에서 소성된 표면에서는 K₂SO₄와 α-Al₂O₃로 인정되는 결정체가 크게 성장한 결과를 보인다.

그러므로 Fig. 8에서 보이는 바와 같이 명반석에서 SO₃(g)가 이탈되는 속도식이 Mampel의 3차원식에 잘 맞게 되는

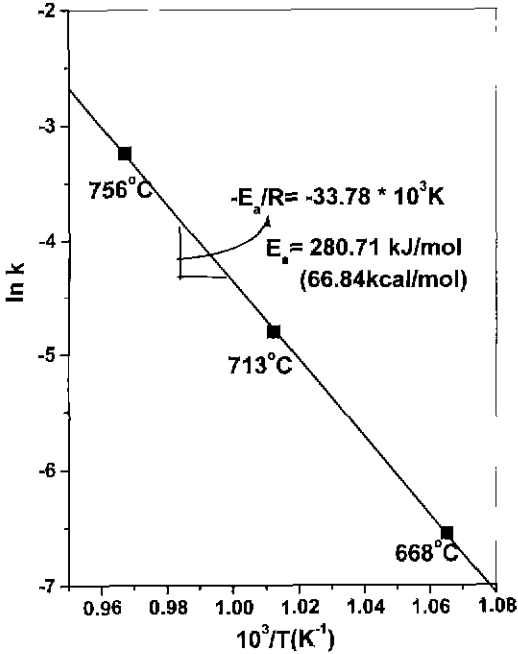


Fig. 10. Arrhenius plot for the desulphurization reaction of alunite at various temperature in air atmosphere.

이유는 500°C부터 탈수로 형성된 $KAl(SO_4)_2$ 가 결정 성장하지만 700~750°C에서는 급격히 분해되어 Fig. 9의 (B) 및 (C)와 같이 $K_3Al(SO_4)_3$ 의 결정체로 성장되면서 계면이 축소되기 때문에 판단된다. 그러나 $K_3Al(SO_4)_3$ 의 결정체도 750~800°C에서는 다시 열분해되어 Fig. 9의 (D)와 같이 K_2SO_4 와 $\alpha-Al_2O_3$ 의 결정체로 성장된다.

따라서 Mampel의 식으로 Fig. 8에서 구해지는 $\ln k$ 값과 $1/T(K)$ 값을 Fig. 10과 같이 Arrhenius 도표로 작성하여 직선의 기울기값으로 구한 활성화에너지(E_a)는 약 280.71 kJ/mol(66.84 kcal/mol)로 계산되었다.

명반석에서 $SO_3(g)$ 가 이탈되기 위해 필요한 활성화에너지(약 280.71 kJ/mol)가 탈수에 필요한 활성화에너지(약 306.64 kJ/mol)보다 적게 나타나는 이유는 Fig. 3와 4에서도 알 수 있는 바와 같이 $H_2O(g)$ 와 $SO_3(g)$ 를 발생시키는 출발 물질이 각각 명반석과 $KAl(SO_4)_2$ 이기 때문이다. 즉, 동일한 명반석시료의 증량감소 값을 가지고 Fig. 7로부터 구한 활성화에너지는 1 mol의 명반석에서 6 mol의 $H_2O(g)$ 가 이탈되기 위해 필요한 활성화에너지이고, Fig. 10으로부터 구한 활성화에너지는 명반석의 열분해 생성물인 1 mol의 $KAl(SO_4)_2$ 에서 1.5 mol의 $SO_3(g)$ 가 이탈되기 위하여 필요한 활성화에너지이다. 그러므로 1 mol의 명반석의 탈수로 생성된 2 mol의 $KAl(SO_4)_2$ 를 모두 열분해시키기 위해서는 약

561.42 kJ(133.6 kcal)가 필요하게 될 것이다.

4. 결 론

명반석의 열분해 현상을 열중량과 시차열분석 그리고 X-선회절분석으로 조사한 결과들을 요약하면 다음과 같다.

1. 시료로 사용된 가사도産, 옥매산産, 烏石山産 명반석은 전형적인 K-명반석이었다.
2. 명반석은 500~580°C의 범위에서 급격히 탈수되어 $KAl(SO_4)_2$ 와 Al_2O_3 로 분해된다.
3. 명반석의 탈수 속도는 Jander의 $kt=(1-(1-\alpha)^{1/3})^2$ 에 거의 일치되며, 활성화에너지는 약 73.01 kcal/mol로 계산된다.
4. 명반석의 열분해물인 $KAl(SO_4)_2$ 은 580~700°C에서 $SO_3(g)$ 를 서서히 발생시키지만, 700~780°C에서는 급격히 $SO_3(g)$ 를 발생시키면서 K_2SO_4 와 Al_2O_3 로 분해된다.
5. $KAl(SO_4)_2$ 의 분해속도는 Mampel의 $kt=1-(1-\alpha)^{1/2}$ 에 거의 일치되며, 활성화에너지는 약 66.84 kcal/mol로 계산된다.
6. 불순물로 함유된 SiO_2 와 kaolinite는 명반석의 탈수온도와 $SO_3(g)$ 가 이탈되는 온도 또는 생성물의 성장에 거의 영향을 끼치지 않는다.

후 기

본 연구는 인천선강(주)의 연구비에 의해 이루어졌으므로 이에 서순일 사장님께 감사드립니다.

참고문헌

1. N. Fukuda : "Fundamental Studies on the Expansive Cement". Proceedings of the 5Th. International Symposium on the Chemistry of Cement, 4, 311, Tokyo (1968).
2. R. Kondo : "Synthesis and Crystallography of the Compounds Belong to Hauyne type Structure", J. Ceram. Assoc. Japan, 73, 1 (1965).
3. A. Bentur and M. Ish-Shalom : "Properties of Type K Expansive Cement of Pure Components", Cement and Concrete Reserch, Vol. 4, No. 5, 709-721 (1974).
4. S.S. Seehra, Saroj. Gupta and Stander : "Rapid Setting Magnesium Phosphate Cement for Quick Repair of Concrete Pavements Characterisation and Durability Aspects". Cem. Conc. Res., 23(2), 254-261 (1993).
5. 嘉門雅史 : "セメント系 固化粧材による廢棄物處理と環境

- 問題”, セメント・コンクリト, No. 574, 1-10 (1994).
6. 文熙壽: “全南地域 明礬石 鑛床의 成因에 관한 研究”, 延世大學校, 教育大學院, 碩士 學位論文 (1975).
 7. 荒田康夫: “セメントの材料化學”, 大日本圖書株式會社, 59-62 (1984).
 8. W. Jander : Z. Anorg. Chem., 163, 1 (1927).
 9. 日本化學會: “固體の關與する無機反應”, 東京大學出版會, 214-216 (1975).
 10. 井上義一, 永井彰一郎: “明礬石に關する研究(第 2-3 報)”, 工業化學雜誌, 第52卷, 第5冊, 229-234 (1949).
 11. K.L. Mampel : Z. Phys Chem., A187, 43, 235 (1940).

學會誌 投稿 案内

種 類	內 容
論 說	提案, 意見, 批判, 時評
展望, 解説	現況과 將來의 견해, 研究 技術의 綜合解説, Review
技術報告	實際的인 試驗, 調査의 報告
技術, 行政情報	價値있는 技術, 行政情報를 간결히 解説하고, comment를 붙인다.
見 聞 記	國際會議의 報告, 國內外의 研究 幾關의 見學記 등
書 評	
談 話 室	會員相互의 情報交換, 會員 自由스러운 말, 陶甯 등
Group 紹介	企業, 研究幾關, 大學 등의 紹介
研究論文	Original 研究論文으로 本 學會의 會誌에 掲載하는 것이 과 適當하다고 보여지는 것

수시로 원고를 접수하오니 많은 투고를 바랍니다.