Journal of the Korean Association of Crystal Growth
Vol. 11, No. 5 (2001) 190-196

Synthesis of anhydrite in the mixtures of alunite and limestone by roasting

Hyung-Seok Kim†, Ji-Whan Ahn, Hwan Kim*, Kang-Ho Shin** and Dong-Sung Cho***

Minerals Utilization and Materials Development Division, Institute of Geoscience and Mineral Resources, Taejeon 305-350, Korea
**School of Materials Science & Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea*
***Department of Mining & Energy resourses Eng., Samchok National University, Samchok 245-711, Korea*
****Department of Mining & Energy resourses Eng., Inha University, Inchon 402-751, Korea*

(Received January 31, 2001)

Abstract Alunite was dehydrated at 500~580°C and desulfurized at 580~780°C in air atmosphere. Therefore, this study was carried out to investigate the formation conditions of anhydrite ($CaSO_4$) when the mixtures of alunite [$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$] and limestone ($CaCO_3$) were roasted. Alunite scarcely affected the partial pressures of CO_2(g), but limestone was transformed into CaO at 650°C in air and 900°C in saturated CO_2(g) atmosphere, respectively. When the the mixtures of 1 mol of alunite and 6 mol of limestone were roasted for 2 hours at 1000℃ in air and saturated CO_2(g), anhydrite was formed at 550°C; calciumlangbeinite, at 700°C; and haüyne, at 800~950°C. The formation rate of anhydrite in air and saturated CO_2(g) was 99.0 % and 95.0 %, respectively. then the formation rate of anhydrite was not changed in air atmosphere but increased according to the decreasing of the particle size of limestone in saturated CO_2(g). Therefore, when the mixture of 1 mol of alunite and 6 mol of limestone were roasted, the clinker composed of 1 mol of haüyne and 1 mol of calciumlangbeinte can be manufactured.

Key words Alunite, Limestone, Calcium oxide, Anhydrite, Haüyne, Calciumlangbeinite

Alunite와 limestone의 혼합소성에서 무수석고의 합성

김형석†, 안지환, 김 환*, 신강호, 조동성*****

한국지질자원연구원 자원활용부, 대전, 305-350
*서울대학교 재료공학부, 서울, 151-742
**삼척대학교 자원공학과, 삼척, 245-711
***인하대학교 자원공학과, 인천, 402-751

(2001년 1월 31일 접수)

요 약 명반석[$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$]을 공기분위기에서 가열하면 500~580°C에서 탈수되고, 580~780°C에서 SO_3(g)가 발생되므로 석회석과 혼합소성하였을 때의 무수석고($CaSO_4$)의 합성특성을 조사하였다. 명반석의 열분해는 CO_2(g) 분압에 영향이 없으나, 석회석의 경우 공기 분위기에서는 약 650°C부터 분해되지만 CO_2(g)의 포화 분위기에서는 약 900°C부터 분해된다. 명반석과 석회석을 1 : 6의 몰비로 혼합한 후 공기 분위기와 CO_2(g) 포화 분위기에서 10°C/min의 속도로 1000°C까지 가열하여 2시간 동안 소성하면 550°C에서 무수석고가, 700°C에서 calciumlangbeinite($2CaSO_4 \cdot K_2SO_4$)가, 800~950°C에서 haüyne이 형성되며 이때 무수석고의 합성량은 각각 99.0 %와 95.0 % 정도였다. 공기 분위기에서 무수석고 합성량은 석회석의 입도(0.5 mm 이하)에 관계없이 거의 일정하지만, CO_2(g)의 포화분위기에서는 석회석의 입도가 작아짐에 따라 증가된다. 그러므로 명반석과 석회석을 1 : 6의 몰비로 혼합 소성하면 1 몰의 haüyne과 1 몰의 calciumlangbeinite로 구성된 클링커가 합성가능하다.

†Corresponding author
Tel: 82-42-868-3578
Fax: 82-42-861-0850
E-mail: alunite@dreamwiz.com

1. 서 론

K형 팽창성 수경시멘트(expansive hydraulic cement) [1, 2]는 haüyne($3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$)[3-6]와 산화칼슘(CaO) 및 무수석고($CaSO_4$)로 구성된 시멘트로써 보통 포틀랜드 시멘트에 혼합하여 사용하게 되면 물과 반응하여 시멘트가 응결되는 초기에 일정양의 ettringite($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$)[7]를 경화체 공극에 생성시키면서 체적을 증가시키기 때문에 주로 콘크리트의 건조수축에 의한 균열의 발생을 억제시키는데 사용된다[8-10].

일반적으로 haüyne은 알루미나질 광물인 bauxite와 석회석($CaCO_3$) 그리고 석고($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)의 혼합 소성으로 제조되지만 bauxite는 국내에서 산출되지 않는다. 그러나 국내에 풍부하게 매장된 명반석[$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$] (1 mol)을 이용하게 되면 Al_2O_3(3 mol) 뿐만 아니라 가열할 때에 발생되는 SO_3(g)(3 mol)를 CaO와 반응시켜 무수석고로 형성시키면[11-13] 석회석과의 혼합 소성만으로도 haüyne을 충분히 합성할 수 있을 것으로 생각된다. 그러나 명반석의 열분해에서 SO_3(g)가 발생되는 온도는 명반석의 수반광물로 존재하는 α-SiO_2 및 kaolinite 등에 거의 영향을 받지 않지만[14], 석회석의 경우는 CO_2(g) 분압이 작용하지 않을 때에는 약 500°C에서 분해되기 시작하지만, CO_2(g) 분압이 증가됨에 따라 분해온도가 높아져 1 atm의 CO_2(g) 분압에서는 약 900°C부터 분해된다고 한다[15]. 그러므로 명반석과 석회석을 혼합하여 로에서 가열하게 되면 석회석의 열분해 및 연료의 연소로 로내의 CO_2(g)의 분압이 증가되어 석회석의 분해온도를 SO_3(g)의 발생온도보다 높게 할 가능성이 크기 때문에 CO_2(g) 분압에 따른 석회석의 분해여부에 따라 명반석에서 발생되는 SO_3(g)는 고체인 $CaCO_3$나 CaO와 반응하므로 이들 반응의 종류에 따라 무수석고의 합성량은 변화되어 결과적으로 haüyne의 생성에도 영향을 끼칠 것으로 판단된다.

따라서 본 연구에서는 명반석과 석회석의 혼합소성에서 haüyne의 형성에 큰 영향을 끼칠 수 있는 무수석고의 합성특성을 명반석과 석회석의 입도, 혼합비, 그리고 CO_2(g) 분압 등을 변화시켜 조사하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 명반석 시료는 전남 해남의 가사도에서 채취된 명반석 광석에서 명반석 결정을 수선(handpicking)하여 사용하였고, Fig. 1과 Table 1에서 알 수 있는 바와 같이 불순물로 α-SiO_2가 약 3.3 %로 함유된 potassium alunite이었다.

석회석은 주로 보통 포틀랜드 시멘트의 제조에 이용되는

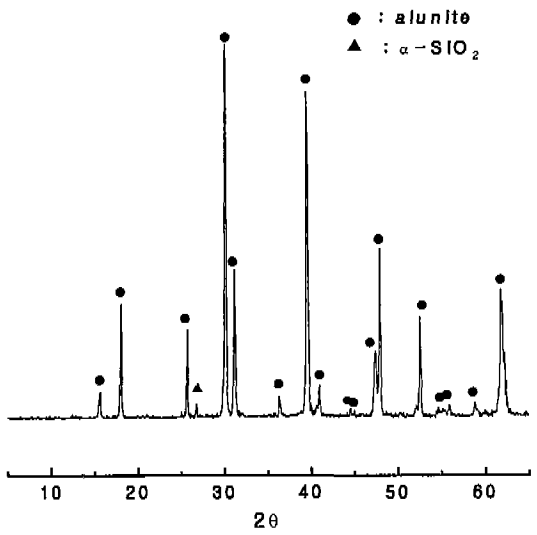

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of alunite.

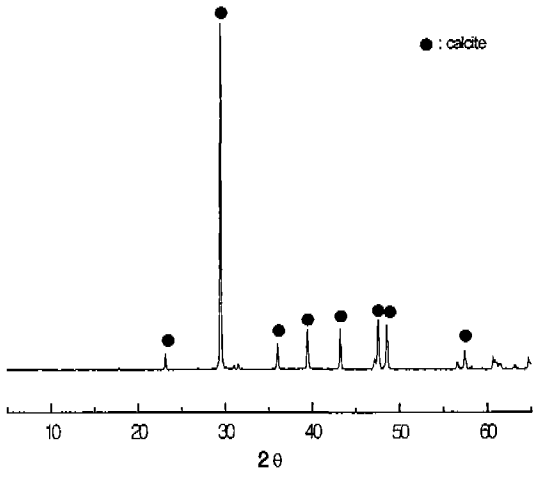

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of limestone.

정선지역의 풍촌층에서 채취된 것으로, Fig. 2와 Table 1에서 알 수 있는 바와 같이 CaO 함유량이 약 54.5 % 정도 함유된 calcite이었으며, calcite 결정의 크기는 편광현미경 관찰결과 10~100 μm이었다.

명반석과 석회석의 화학성분은 Philips제 PW-1480형 X-Ray Fluorescence Sequential Spectrometer(전압 : 40 kV, 전류 : 30 mA)로 분석하였고, S(Sulfur)는 Elementar Analysensysteme GmgH Vario EL.로 분석하였으며, 분석 결과는 Table 1과 같다.

명반석과 석회석의 열분해는 시차열분석기(DTA; Thermal Analyst 2000)로 조사하였고, 소성 생성물의 광물상은 Philips제 PW-1700형 X-Ray Diffractometer [target :

Table 1
Chemical composition of alunite and limestone

Comp. (wt%)	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	TiO_2	CaO	MgO	P_2O_5	SO_3	SrO	Ig.loss	Total
Alunite	3.34	35.62	0.19	9.84	0.74	0.02	0.07	0.06	0.23	37.40	-	40.56	100.09
Limestone	0.12	0.83	0.07	-	-	-	54.49	1.57	0.04	-	0.03	42.73	100.00

Cu(Kα, λ = 1.5418), filter: Ni, 튜브전압; 30 kV, 튜브전류; 25 mA, 2θ; 2°/min]로 조사하였다.

명반석과 석회석의 혼합 소성에서 혼합비, 입도, CO_2(g) 분압에 따른 명반석의 열분해로 발생되는 SO_3(g)가 무수석고로 합성되는 비율[(소성생성물의 $CaSO_4$에 결합된 SO_3의 양)/(명반석에서 발생된 SO_3(g)의 양)]은 혼합물의 양이 20 g이 되도록 명반석과 석회석을 소정의 몰비로 혼합한 후에 물로 지름이 약 2 cm로 되게 pellet으로 만들어 105°C에서 6시간 동안 건조시켰다. 그리고 이들 pellet을 10°C/min로 가열하여 약 1000°C에서 2시간 동안 전기로(BARNSTEAD/THERMOLYNE F46120 CM High Temp. Furnace)로 소성하였다. 그리고 소성생성물에 함유된 모든 SO_3는 KS L 5120에 규정된 $BaCl_2$를 이용한 중량분석 방법으로 정량한 후 명반석 및 소성생성물에 K_2SO_4로 존재하는 SO_3를 제외한 나머지 SO_3의 양으로 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 명반석과 석회석의 열분해

명반석[$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$]은 500~580°C에서 $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3 \rightarrow 2KAl(SO_4)_2 + 2Al_2O_3 + 6H_2O$의 반응으로 급격히 탈수되고, 580~700°C에서 SO_3(g)를 서서히 발생시키지만 700~800°C에서는 탈수반응으로 형성된 $KAl(SO_4)_2$가 SO_3(g)를 급격히 발생시키면서 K_2SO_4와 Al_2O_3로 분해된다. 그리고 명반석의 탈수속도 및 $KAl(SO_4)_2$의 분해속도는 각각 Jander의 분해 속도식인 $kt = [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$ 및 Mampel의 분해 속도식인 $kt = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}$와 잘 일치하며, H_2O와 SO_3(g)의 이탈온도는 SiO_2나 kaolinite와 같은 불순물에는 거의 영향을 받지 않는다고 한다[14]. 그러나 명반석과 석회석의 혼합물을 가열할 때에는 석회석의 열분해 및 연료의 연소로 CO_2(g)가 로내에 축적될 수 있기 때문에 CO_2(g) 분압이 석회석뿐만 아니라 명반석의 열분해에 영향을 미쳐 무수석고의 생성에도 영향을 줄 수 있을 것으로 생각된다. 따라서 각각 공기분위기와 CO_2(g)로 포화시킨 시차열분석기(DTA)로 명반석과 석회석의 열분해를 조사한 결과를 Fig. 3에 함께 나타내었다.

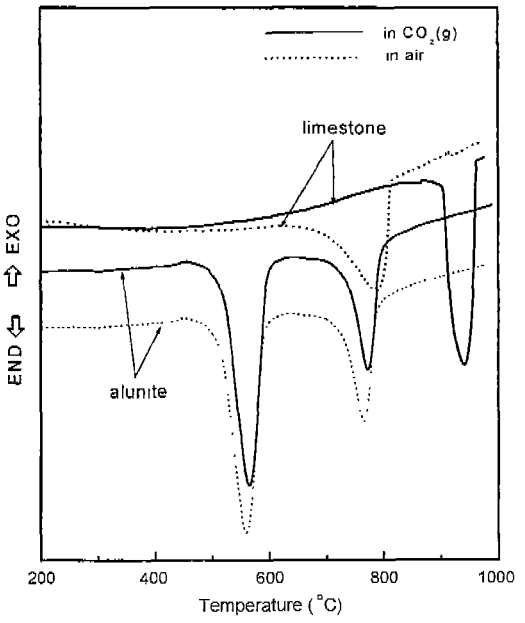

Fig. 3. DTA curves of alunite and limestone in air and saturated CO_2(g) atmosphere, respectively (particle size : 37~44 μm, sample weight : 20 mg, heating rate : 10°C/min, gas flow rate : 80 ml/min).

Fig. 3에서 알 수 있는 바와 같이 공기분위기와 CO_2(g) 포화분위기에서 명반석은 500~580°C에서 탈수되고, 700~800°C에서는 SO_3(g)가 이탈되므로 CO_2(g) 분압은 SO_3(g) 이탈온도에 영향을 주지 않는 것으로 보인다. 그러나 석회석은 Fig. 3의 시차열분석 결과와 각각 공기분위기와 CO_2(g) 포화 분위기에서 온도별로 2시간 동안 석회석을 하소시켜 X-선회절분석기로 분석한 Fig. 4와 Fig. 5의 실험결과에서 확인되는 바와 같이 공기분위기에서는 약 650°C부터 분해되지만 CO_2(g) 포화분위기에서는 약 900°C부터 분해된다. 이때 공기분위기에서 석회석이 650°C에서 분해되는 것은 석회석의 CO_2(g) 해리압이 공기중의 CO_2(g) 분압을 초과하기 때문이고 CO_2(g) 포화분위기일 때 석회석이 900°C에서 분해되는 것은 석회석의 CO_2(g) 해리압이 900°C 정도에서 1 atm을 초과하기 때문으로 생각된다.

따라서 공기분위기에서 명반석과 석회석을 혼합 소성하면 SO_3(g)는 주로 CaO와 반응될 것으로 생각되지만, CO_2(g) 포화분위기에서는 $CaCO_3$와 반응할 것으로 생각된다.

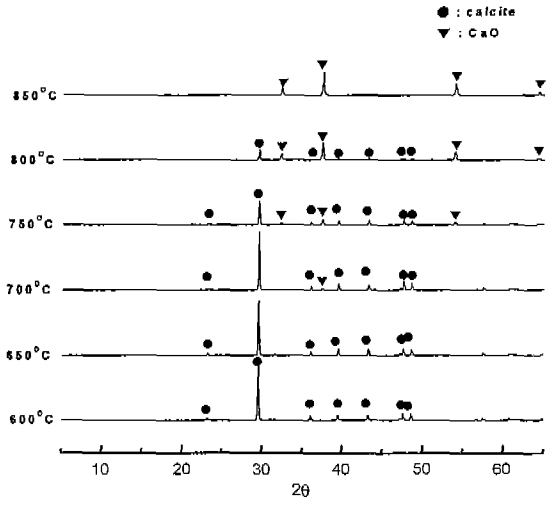

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of limestone according to calcination temperature in air atmosphere (particle size : 37~44 μm, sample weight : 50 g, heating rate : 10°C/min, heating time : 2 hours, air flow rate : 80 ml/min).

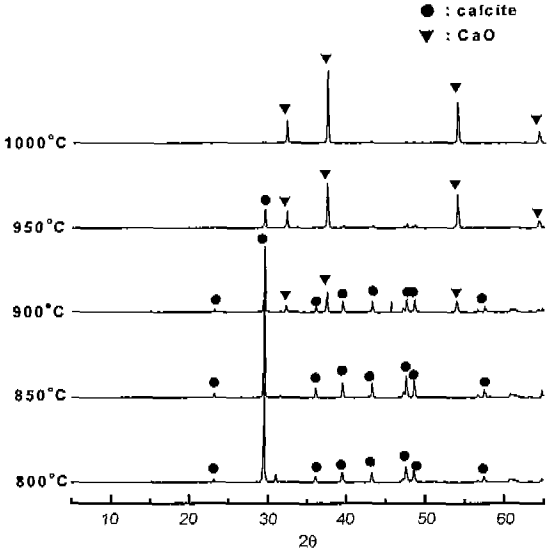

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of limestone according to calcination temperature in saturated CO_2(g) atmosphere (particle size : 37~44 μm, sample weight : 50 g, heating rate : 10°C/min, heating time : 2 hours, CO_2(g) flow rate : 80 ml/min).

3.2. 명반석과 석회석의 혼합소성에서 무수석고 합성량

Fig. 6은 명반석과 석회석의 혼합비[석회석/명반석(몰비)]를 변화시켜 각각 공기 분위기와 CO_2(g)의 포화분위기에서 10°C/min의 속도로 가열하여 1000°C에서 2시간 소성하였

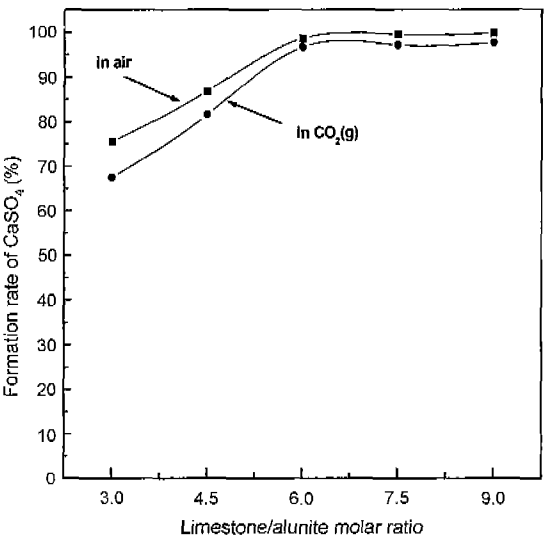

Fig. 6. Formation rate of anhydrite with various limestone/alunite molar ratio in air and saturated CO_2(g) atmosphere, respectively (particle size : 37~44 μm, gas flow rate 80 ml/min, heating rate : 10°C/min, roasting temp. : 1000°C, roasting time : 2 hrs).

을 때에 무수석고의 합성율[(소성생성물의 $CaSO_4$에 결합된 SO_3의 양)/(명반석에서 발생된 SO_3(g)의 양)]을 알아 본 결과이다. 이때 명반석과 석회석의 입도는 모두 37~44 μm으로 고정하고, 혼합비는 SO_3(g)가 CaO와 당량으로 반응되는 3.0의 혼합비에서 9.0까지 변화시켰다.

그림에서 알 수 있는 바와 같이 혼합비를 3.0으로하여 소성하였을 때 공기 분위기와 CO_2(g) 포화 분위기에서 무수석고의 합성량은 각각 약 76.0 % 및 67.0 %로 낮았지만 당량의 두배 이상인 6.0 이상의 혼합비로 석회석을 혼합하여 소성한 경우 무수석고의 합성량이 각각 99.0 %와 95.0 % 이상으로 증가되었다. 이와 같이 3.0~6.0의 혼합비에서 혼합비가 낮아짐에 따라 공기 분위기와 CO_2(g) 포화 분위기에서의 무수석고의 합성율이 낮아지는 것은 $CaCO_3$ 및 CaO의 결정 표면에서 SO_3(g)와의 반응으로 형성된 $CaSO_4$층이 SO_3(g)가 내부로 확산되는 것을 억제한 효과[16]로 생각된다. 그리고 명반석과 석회석을 같은 양으로 혼합했음에도 불구하고 공기 분위기와 CO_2(g) 포화 분위기에서 무수석고의 합성량에 차이를 보인 것은 석회석 및 석회석의 열분해물인 CaO의 입도 차이에서 비롯된 것으로 생각된다. 그러나 6.0의 혼합비일 때에 CO_2(g) 포화분위기에서 무수석고의 합성율이 공기분위기에서와 큰 차이를 보이지 않는 것은 SO_3(g)와 반응될 석회석이 충분히 존재하기 때문으로 생각된다.

Fig. 7은 석회석/명반석의 혼합비(몰비)를 6.0으로 고정하고 입도변화에 따른 무수석고 합성량을 조사한 결과이다.

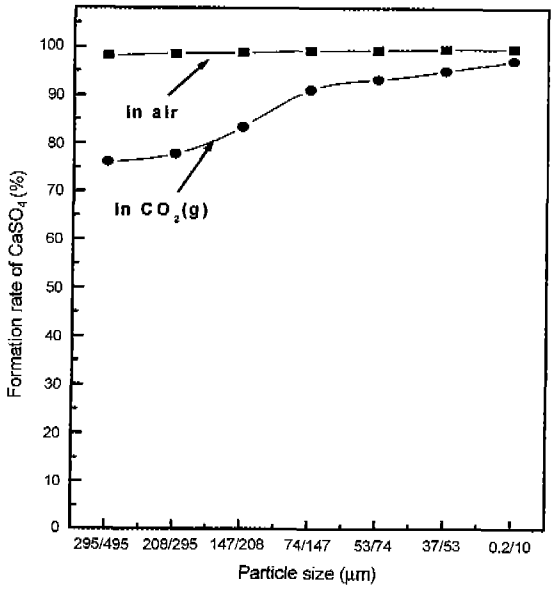

Fig. 7. Formation rate of anhydrite with various particle size of limestone in air and saturated CO_2(g) atmosphere, respectively (calcite/alunite molar ratio : 6.0, gas flow rate 80 ml/min, heating rate : 10°C/min, roasting temp. : 1000°C, roasting time : 2 hrs).

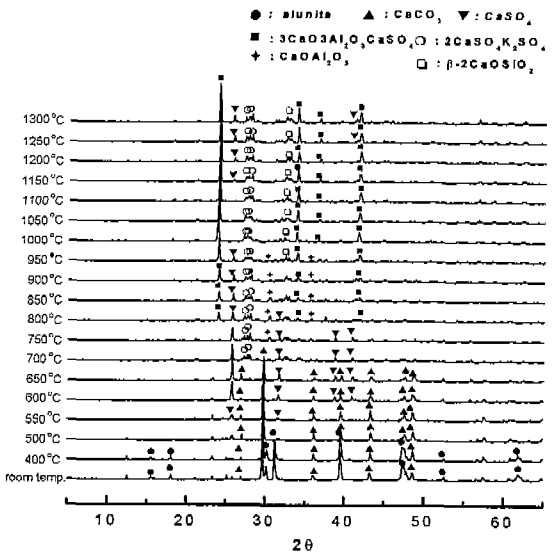

Fig. 8. X-ray diffraction patterns of roasted products of the mixturesthe of 1 mol of alunite and 6 mol of limestone with various temperature in air atmosphere.

공기 분위기에서 무수석고의 합성율은 석회석의 입도에 거의 영향 없이 약 99.0 %로 높았다. 그러나 CO_2(g)의 포화분위기에서는 무수석고의 합성량이 석회석의 입도에 큰 영향을 받으며, 무수석고가 95 % 이상 합성되려면 석회석을 최소한 10 μm 이하로 분쇄해야 함을 알 수 있었다. 이와 같이 공기분위기에서 무수석고의 합성량이 높은 것은 Fig. 3과 같이 SO_3(g)가 발생되는 650~800°C의 온도범위에서는 석회석이 열분해되어 CaO로 되기 때문에 석회석의 입도보다는 CaO의 입도 및 반응성에 의해 영향을 받는 것으로 생각된다. 그러나 CO_2(g) 포화분위기에서는 SO_3(g)가 발생되는 650~800°C 온도범위에서 석회석은 분해되지 않기 때문에 무수석고의 합성율이 석회석의 입도에 큰 영향을 받는 것으로 생각된다.

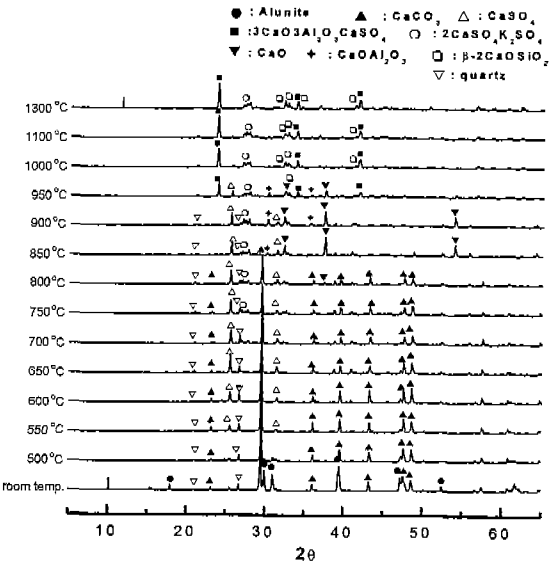

Fig. 9. X-ray diffraction patterns of roasted products of the mixtures of 1 mol of alunite and 6 mol of limestone with various temperature in saturated CO_2(g) atmosphere.

3.3. 명반석과 석회석 혼합물의 소성생성물

Fig. 8과 9는 명반석과 석회석을 1 : 6의 몰비로 혼합하여 각각 공기 분위기와 CO_2(g) 포화 분위기인 전기로에서 각 온도별로 2시간씩 소성한 물질을 X-선회절기로 분석하여 무수석고 및 haüyne의 생성여부를 알아 본 결과이다. 이때에 명반석과 석회석을 1 : 6의 몰비로 혼합한 이유는 Fig. 4에서 알 수 있는 바와 같이 명반석 1몰당 최소한 석회석 6몰 이상을 혼합해야만 명반석에서 발생되는 SO_3(g)의 99.0 % 이상이 무수석고로 형성되며, 또한 이론적으로도 1몰의 명반석[$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$]을 가열할 때 가스로 발생되는 3몰의 SO_3(g)를 무수석고로 형성시키고 3몰의 Al_2O_3를 모두 haüyne으로 형성시키기 위한 성분비를 맞추기 위해서는 6몰의 CaO가 필요하기 때문이다.

Fig. 8에서 알 수 있는 것처럼 공기분위기에서 명반석은

500°C부터 탈수되기 때문에 명반석의 회절선은 보이지 않고, 분해되지 않은 calcite만이 관찰된다. 그러나 550°C부터는 무수 석고($CaSO_4$)가 형성될 뿐만 아니라 700°C부터는 calcite 결정이 완전히 분해되고, 무수석고의 회절피크의 높이가 낮아지면서 calciumlangbeinite($2CaSO_4 \cdot K_2SO_4$)가 형성되기 시작한다. 또한 800°C부터는 haüyne이 그리고 약 950°C부터는 β-$2CaO \cdot SiO_2$가 형성되기 시작하여 1300°C까지 안정하게 존재하는 것으로 나타났다.

그러나 Fig. 9에서 알 수 있는 바와 같이 CO_2(g) 포화분위기에서는 공기분위기와 마찬가지로 명반석은 500°C에서 탈수되어 명반석 결정의 회절선은 보이지 않고, 무수석고는 공기 분위기와 마찬가지로 550°C에서 형성되며 calciumlangbeinite도 700°C부터 형성되지만 석회석은 CO_2(g)의 영향으로 850°C에서 분해된다. 그리고 haüyne은 공기분위기보다 약 150°C가 높은 950°C부터 생성되지만 1000~1300°C에서 생성된 물질은 공기 분위기와 같았다.

따라서 명반석과 석회석의 혼합물을 각각 공기분위기와 CO_2(g) 분위기에서 소성하면 $SO_3(g) + CaCO_3(s) \rightarrow CaSO_4(s) + CO_2(g)$ 및 $SO_3(g) + CaO(s) \rightarrow CaSO_4(s)$의 반응으로 무수석고가 형성되고, 이들 반응의 표준 반응 자유에너지(ΔG°)가 각각 -216 kJ과 -347 kJ인 것으로 계산되므로 무수석고는 상온에서도 매우 자발적인 반응으로 생성됨을 알게 한다.

또한 공기분위기에서는 haüyne이 약 800°C의 낮은 온도부터 생성되는데 이러한 현상은 700~800°C에서 생성된 calciumlangbeinite가 융제[17]로 작용한 영향도 있으나 700~800°C에서 명반석의 열분해물인 Al_2O_3, 석회석의 열분해물인 CaO, 그리고 이들의 합성물인 $CaSO_4$가 거의 단분자인 상태인 입도에서 반응하기 때문으로 생각된다. 그러나 CO_2(g) 분위기에서는 CO_2(g) 분압의 영향으로 석회석이 약 900°C부터 분해되기 때문에 Al_2O_3와 $CaSO_4$가 다소 결정화되어 haüyne이 950°C부터 생성된 것으로 생각된다. 그리고 약 1150°C부터 무수석고가 다시 생성되는데 이는 1590~1600°C에서 용융된다고 알려진 haüyne의 분해[4] 보다는 1004°C에서 용융된다고 알려진 calciumlangbeinite[18]가 일부 K_2SO_4와 $CaSO_4$로 분해되기 때문으로 생각된다.

따라서 명반석과 석회석을 1:6의 몰비로 혼합하여 1000~1300°C의 온도범위에서 소성할 때에 명반석의 열분해로 발생되는 모든 SO_3(g)가 CaO와 반응하여 무수석고로 형성되면 $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3 + 6CaCO_3 \rightarrow 2CaSO_4 \cdot K_2SO_4 + 3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4 + 6H_2O(g) + 6CO_2(g)$과 같은 반응식으로 1 mol의 haüyne과 1 mol의 calciumlangbeinite로 구성된 클링커가 제조되는 것으로 볼 수 있다. 그러나 명반석과 석회석의 혼합물을 실제로 로에서 소성하게 될 경우에는 로내의 CO_2(g) 분압이 상승될 것으로 예상된다. 따라서 무수석고의 합성량을 높여 haüyne의 합성량을 높이기 위해서는 Fig. 6에서 드러난 바와 같이 석회석을 과량으로 혼합하거나 Fig. 7과 같이 석회석을 미분으로 만들기 보다는 부족한 양만큼의 $CaSO_4$ 성분을 명반석과 석회석의 혼합물에 첨가하는 것이 바람직할 것으로 생각된다. 왜냐하면 석회석을 과량 첨가할 경우에는 클링커 내의 미반응한 CaO의 증가되어 제조된 클링커를 보통 포틀랜드 시멘트에 첨가하여 사용할 경우에는 $Ca(OH)_2$의 생성량이 많아져 콘크리트 경화체에 균열을 발생시킬 가능성이 크고 또한 석회석을 10 μm 이하로 만들기에는 분쇄의 한계성이 있기 때문이다.

4. 결 론

명반석과 석회석의 열분해 및 명반석과 석회석의 혼합 소성에서 입도, 혼합비 그리고 CO_2(g) 분압의 변화에 따른 무수석고의 합성특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

1) 석회석은 공기분위기에서 650~810°C에서 분해되지만, CO_2(g) 포화 분위기에서는 900~1000°C에서 CaO로 분해되었다. 그러나 명반석의 경우는 CO_2(g)의 분압에는 거의 영향을 받지 않고 500~580°C에서 탈수되고, 700~800°C에서 SO_3(g)가 발생되었다.

2) 명반석과 석회석의 혼합비[석회석/명반석(몰비)]를 6.0으로 하였을 때 공기 분위기와 CO_2(g) 포화 분위기에서 무수석고의 합성량은 각각 99.0 %와 95.0 %이었다. 이때 공기분위기에서 무수석고의 합성량은 석회석의 입도(0.5 mm 이하)에 관계없이 일정하였지만, CO_2(g)의 포화분위기에서는 석회석의 입도가 작아짐에 따라 합성량이 증가되었다.

3) 1몰의 명반석과 6몰의 석회석의 혼합물을 1000~1300°C에서 소성하면 1몰의 haüyne($3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$)과 1몰의 calciumlangbeinite($2CaSO_4 \cdot K_2SO_4$)가 생성된다. 이때 무수석고는 550°C에서 calciumlangbeinite는 700°C에서 그리고 haüyne은 800~950°C에서 생성되었다.

감사의 글

이 논문은 1999년 한국학술진행재단의 연구비에 의하여 연구되었음(KRF-1999-E00028). 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

[1] KS F 2562.
[2] ASTM C 845.
[3] N. Fukuda, Fundermental Studies on the Expansive

Cement, Proccedings of the 5th. International Symposium on the Chemistry of Cement, Tokyo 4 (1968) 311.

[4] P.E. Halstead and A.E. Moor, The Composition and Crystallography of an Anhydrous Calcium Aluminosulphate Accuring in Expanding Cement, J. Appl. Chem. 12 (1962) 413.

[5] 近藤 連, 化學工業, 最近の無機化學工業, 第1集, 化學工業社 (1967) 79.

[6] I. Kapralik, F. Hanic, J. Havlica and V. Ambruz, Subsokidus Phase Relations in the System CaO-Al_2O_3-SiO_2-Fe_2O_3-MgO-$CaSO_4$-K_2SO_4 at 950°C in Air Referred to Sulphoaluminate Cement Clinker, Trans. J. Brit. Ceram. Soc. 85 (1986) 107.

[7] A.E. Moor and H.F. W Tayler, Crystal Structure of Ettringite, Acta. Cryst. B226 (1970) 386.

[8] P.K. Metha and A. Klein, Symposium on Structure of Portland Cement Paste and Concrete, Highway Research Board (1966) 328.

[9] P.K. Mehta, J. Am. Ceram. Soc. 50(4) (1967) 204.

[10] P.P. Budnikov and I.V. Kravchenko, V-ISCC (1968) IV-4.

[11] Yoshiaki Sanada, Chokui Saito and Kiyonhi Miyanawa, Studies on Preparation of Special High Aluminous Cement from Alunite (I), Jouranl of The Ceramic Society of Japan 57 (1949) 32.

[12] Yoshiaki Sanada, Chokui Saito and Kiyonhi Miyanawa, Studies on Preparation of Special High Aluminous Cement (II), Journal of The Ceramic Society of Japan 57 (1949) 126.

[13] Chokui Saito, Kiyonhi Miyanawa, Patent No. 176440 (1948).

[14] H.S. Kim and D.S. Cho, A Study on the Thermal Decomposition of Alunite, Journal of the Korean Institute of Resources Recycling 7 (1998) 33.

[15] 石膏石灰學會編, 石膏石灰ハンドブック, 技報堂 (1972) 12.

[16] 石膏石灰學會編, 石膏石灰ハンドブック, 技報堂 (1972) 214.

[17] W. Gutt, Studies of Sulphates in Portland Cement Clinker, Cement Techn., Sep./Oct. (1971) 143.

[18] 石膏石灰學會編, 石膏石灰ハンドブック, 技報堂 (1972) 49.