

고회석의 분해거동에 대한 연구

윤준, 심래의

고회석으로부터 고회석석회물탈이나 $MgSO_4$, MgO 를 얻기 위한 연구결과[1-4]는 발표되었지만 고회석의 분해특성을 고회석의 조성과의 관계속에서 밝힌 자료는 발표된 것이 없다.

우리는 우리 나라에 많이 매장되어있는 고회석의 소성과정에 일어나는 고회석의 분해거동을 밝혔다.

실험 방법

실험재료로는 표와 같은 세가지 조성의 고회석을 리용하였다.

리론적으로 고회석에는 MgO 는 21.9질량%, CaO 는 30.4질량% 들어있으며 CaO 와 MgO 의 물질량비는 1이다. 우리가 실험에서 리용한 고회석들에서는 CaO 와 MgO 의 물질량비가 각각 1.03, 1.067, 1.517로서 고회석의 리론조성에 근사하다고 볼수 있다.

모든 소성실험은 다음과 같이 하였다.

고회석을 일정한 크기로 파쇄하고 진동분쇄기로 분쇄한 다음 진동채로 50~75 μm 크기의 림자들을 선별하였다. 다음 건조로(150 $^{\circ}C$)에서 질량변화가 없을 때까지 건조하였다. 이것을 불수강용기에 5~7mm 두께로 편 다음 마플로에서 16 $^{\circ}C/min$ 의 속도로 주어진 온도까지 가열하고 1h동안 유지한다. 다음 300 $^{\circ}C$ 까지 식히고 다시 공기중에서 상온까지 냉각하였다.

소성온도는 백금-로듐열전대를 리용하여 직접 측정하였다.

가열로의 뒤면에 설치한 관으로 공기를 서서히 통과시켜 소성과정에 발생하는 기체들이 가열로의 문틈이나 기타 공간들을 통하여 배기되도록 하였다.

1회실험에 리용한 고회석은 약 100g이다.

고회석의 소성특성은 열무게분석기(《TG-50》)와 X선회절분석기(《Rigaku-Miniflex》)로 연구하였다.

실험결과 및 해석

고회석석회나 물탈속에서 성분들의 수화 및 경화특성은 고회석의 성분조성과 소성조건에 관계된다.[2, 3]

표. 고회석의 조성					
No.	함량/질량%				n_{CaO}
	CaO	MgO	CO ₂	기타	n_{MgO}
1	30.60	21.08	47.29	1.03	1.037
2	30.79	20.61	46.20	2.40	1.067
3	35.58	16.74	46.37	1.32	1.517

실험에서 리용한 교회석시료의 XRD도형은 그림 1과 같다.

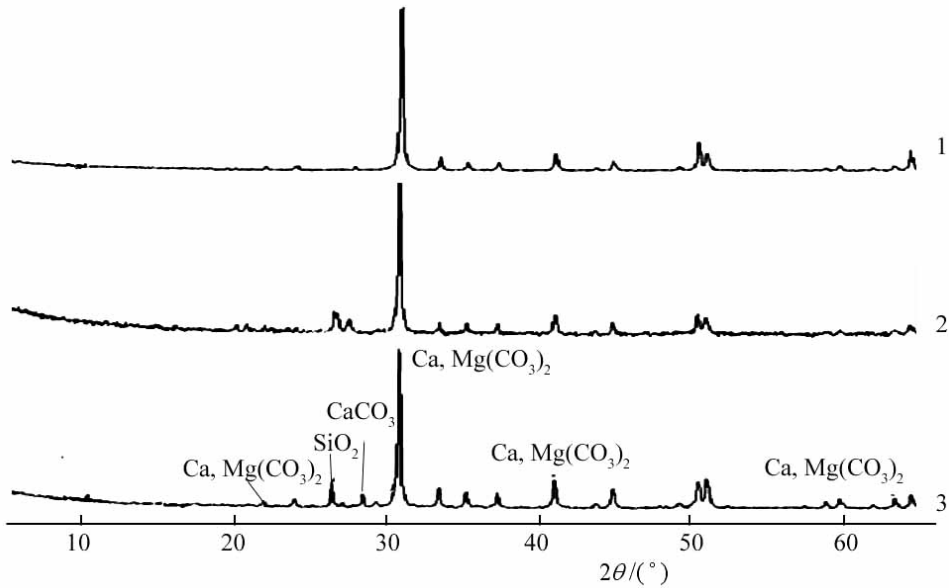


그림 1. 교회석시료의 XRD도형

1-3은 시료번호

그림 1에서 보는바와 같이 시료 2에는 불순물로 석영이, 시료 3에는 방해석이 존재한다는것을 알수 있다.

소성한 교회석시료의 XRD도형은 그림 2, 3과 같다.

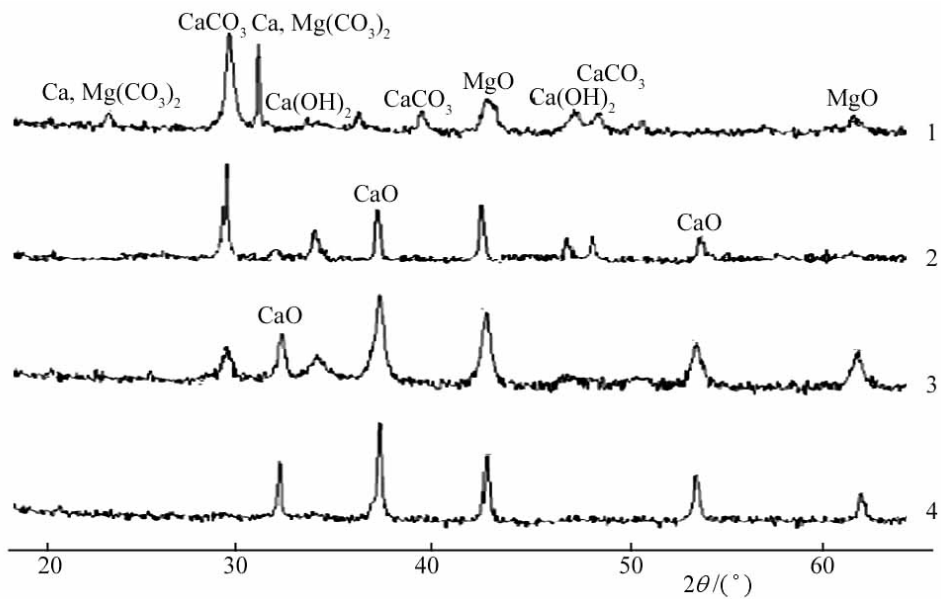


그림 2. 소성한 시료 1의 XRD분석곡선

1-4는 소성온도가 각각 650, 750, 800, 900°C인 경우

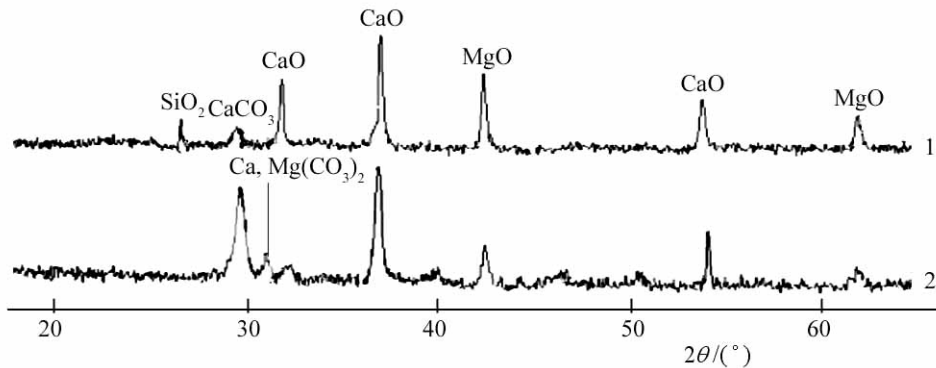


그림 3. 소성한 고회석시료의 XRD분석곡선
1-시료 2를 900°C에서 소성한것, 2-시료 3을 800°C에서 소성한것

그림 2, 3에서 보는바와 같이 실험에서 리용한 고회석의 완전분해온도는 주어진 소성 조건에서 고회석의 조성에 따라 서로 다르다는것을 알수 있다.

500°C에서 소성한 시료 1에서는 고토석과 방해석붕우리가 나타나지 않았지만 650°C에서는 고회석붕우리와 함께 방해석붕우리도 나타났으며 750°C에서는 고회석붕우리는 나타나지 않고 생석회(CaO), 고토석(MgO), 수산화칼시움석(Ca(OH)₂), 방해석(CaCO₃)붕우리들만 나타났다. 즉 소성온도가 높아지는데 따라 고토석, 생석회, 수산화칼시움석 등의 함량이 증가하며 800°C에서도 고회석이 완전히 소성되지 않는다. 900°C에서는 방해석과 수산화칼시움석도 존재하지 않는다.

시료 2에서 고회석은 500°C근방에서 분해되기 시작하며 방해석은 900°C에서도 완전히 분해되지 않는다는것을 알수 있다.

이와는 달리 시료 3에서는 고회석이 800°C에서도 완전히 분해되지 않는다. 이것은 시료에 고회석과 함께 방해석이 들어있기때문이며 이러한 현상은 고회석들에서 나타나는 현상이다. 그러나 900°C에서는 고회석과 방해석붕우리가 나타나지 않고 고토석과 생석회, 수산화칼시움석붕우리만이 나타나며 따라서 고회석이 완전히 소성된다고 볼수 있다.

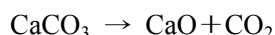
이상의 실험결과로부터 고회석이 CaO와 MgO로 완전히 분해되는 소성온도는 900°C이지만 고회석결정이 개별적인 성분들로 전환되는 분해온도는 그것의 조성과 결정화도에 따라 변하기때문에 일정한 값을 가지지 않으며 마그네사이트와 방해석의 분해온도사이에서 분해될수 있다는것을 알수 있다. 즉 시료 1의 경우 650°C, 시료 2, 3의 경우 각각 750, 900°C에서 충분히 분해된다.

고회석의 분해과정에 방해석이 생기고 탄산마그네시움이 생기지 않으므로 고회석의 분해는 다음과 같이 고회석으로부터 탄산마그네시움의 직접분해를 동반하면서 두 단계로 일어난다고 볼수 있다.

1단계: 고회석이 분해되면서 MgO와 CaCO₃이 형성되는 단계



2단계: 방해석의 분해단계



고회석의 분해과정에 탄산마그네시움이 형성되지 않는것은 고회석결정으로부터 탄산마그네시움결정이 생기기 힘들거나 고회석의 분해가 탄산마그네시움의 분해보다 높은 온도에서 일어나는것과 관련된다.

마그네사이트의 분해온도는 $600\sim 750^{\circ}\text{C}$ 로서 방해석의 분해온도($750\sim 900^{\circ}\text{C}$)보다 낮으므로 소성초기에는 주로 MgCO_3 이 분해된다고 볼수 있다.

실험에서 리용한 고회석시료들의 완전분해온도가 서로 차이나는것은 고회석의 순도와 결정화도에 관계된다고 볼수 있다.

일반적으로 고회석광석에는 여러가지 불순물들이 존재하는데 우리의 경우 시료 2에는 불순물로 석영이 있으므로 시료 1보다 완전분해온도가 높으며 시료 3에는 방해석이 있으므로 결정화도가 높기때문에 완전분해온도가 높아졌다고 볼수 있다.

실험결과들은 선행연구결과($700\sim 880^{\circ}\text{C}$)[2]와 일치한다.

현장에서 고회석의 소성온도는 여러가지 조건으로 더 높으므로 전통적인 고회석수직로에서는 소성온도를 $1\ 200^{\circ}\text{C}$, 회전로에서는 $1\ 400^{\circ}\text{C}$ 로 보장하고있다.

고회석을 소성하면 CaO 와 MgO 가 생기는데 XRD도형에 수산화칼시움석붕우리가 나타나는것은 시료를 뿜각시킬 때 CaO 가 대기중의 습기와 반응하기때문이다. XRD도형에 수마그네시움석붕우리가 존재하지 않는것은 MgO 가 CaO 보다 활성이 작기때문에 대기중의 H_2O 와 쉽게 반응하지 못하기때문이라고 볼수 있다.

소성온도가 높을수록 수산화칼시움석의 함량이 감소하는것은 시료가 파소성되어 소성고회석에 존재하는 CaO 표면이 국부적으로 소결되어 대기중의 습기와 쉽게 반응하지 못하기때문이다.

맺 는 말

고회석을 소성할 때 그속에 존재하는 MgCO_3 의 직접분해가 같이 일어나므로 소성과정에 고토석과 방해석이 생성될수 있다.

고회석의 분해온도는 그것의 조성과 결정화정도에 따라 달라지며 마그네사이트와 방해석의 분해온도사이에서 분해될수 있다.

참 고 문 헌

- [1] 조정길 등; 화학과 화학공학, 3, 45, 주체96(2007).
- [2] C. Montoya et al.; Thermochemica Acta, 398, 107, 2003.
- [3] N. Seeley; Journal of Architectural Conservation, 2, 21, 2000.
- [4] 庞玉娜 等; 无机化学学报, 26, 5, 807, 2010.

주체104(2015)년 4월 5일 원고접수

On the Decompositional Behavior of Dolomite

Yun Jun, Sim Thae Ui

Dolomite dissociates into two separate components, periclase and calcite, but the dissociation temperature of dolomite is not well established as it varies with the composition and crystallinity of the dolomitic stone.

Key words: dolomite, calcination