

明礬石을 이용한 알루미나 시멘트의 製造 (I) (Monocalcium Aluminate의 合成)

韓 基 成

仁荷大學校 工大窯業工學科
(1978년 10월 28일 접수)

Studies on Alumina Cement from Alunite (I) (Synthesis of monocalcium aluminate)

Ki-Sung Han

Inha Univ.

(Received 28 October 1978)

ABSTRACT

In the present investigation, refined alumina obtained from alunite locally available was used as a aluminous source to synthesize monocalcium aluminate (CA), the major mineral constituent of alumina cement.

The influence of SiO_2 and Fe_2O_3 contents on the formation of monocalcium aluminate was studied by X-ray diffraction analysis mainly. About 0.8-1.0 of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ mol ratio and less than 4 percent of SiO_2 were desirable for the effective formation of CA.

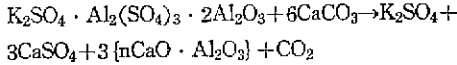
The small amount of alkali and sulphur contents contained in refined alumina from alunite as the impurities were affected to form $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ and C_3S_2 , disadvantageous compounds for the alumina cement, therefore the impurities should be restricted in minimum content as possible.

1. 諸 論

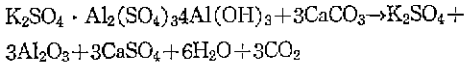
Alumina cement는 monocalcium aluminate를 主成分으로 하고 耐火性, 速硬性, 耐化學性등의 特性을 가지고 있으며 製造方法에 있어서는 각나라마다 약간씩 상이한 製造工程을 채택하고 있으나 原料面에서는 거의 모두가 bauxite와 石灰石을 사용하고 있다. 이 cement는 CA가 主礦物이나 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 계의 4成分系에서 生成될 수 있는 C_{12}A_7 , C_2AS , CA_2 , CA_6 , $\text{C}_6\text{A}_4\text{F}'\text{S}$ ($\text{F}':\text{FeO}$) 및 C_2S 등을 소량 含有할 수 있고 高溫用 castable 耐火物, 건축용-사용 및 耐化學性 構造物의 구축 등 그 用途가 다양하다^{1,2,3}. 아직 우리나라에서는 生産이 되지않고 있어 耐火物用 등으로 所要量을 전부 輸入하여 사용하고 있는데 급격한 重化學工業

의 발전에 따라 그 所要量은 漸次增加되고 있는 趨勢에 있으며 國內에서의 生産이 절실히 요구되고 있다. 그러나 우리나라에서는 alumina源인 bauxite鑛이 전혀 産出되지 않고 있으므로 國產原料중에서 이에 相當할 수 있는 alumina源의 選定問題가 제기된다. 다행히 全南 海南郡一帶에는 良質의 明礬石이 상당량 産出되고 있으므로⁴ 이를 精製하여 alumina 源으로 사용코자 착안한 것이다.

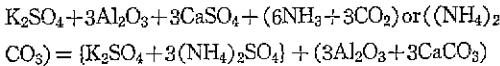
明礬石으로부터 칼륨-窒素 複合肥料을 生産하고 alumina를 抽出해내는데 대한 研究報文은 많이 발표되었다^{5,6,7}. 明礬石을 이용하여 alumina cement를 製造하기 위한 研究는 별로 이루어져 있지 않으나 眞田義彰⁸ 등은 明礬石과 石灰石의 調合物을 低溫으로 燒成하여



의 反應으로 calcium aluminate와 CaSO₄를 生成시켜 alumina cement를 만드는 研究를 하였고 永井彰一郎⁹⁾ 등은 明礬石을 石灰石과 함께 燒成하여



의 反應으로 複分解시킨 다음 얻은 混合粉末(K₂SO₄+3Al₂O₃+3CaSO₄)을 물에 浮遊시켜 (NH₄)₂CO₃를 가하거나 NH₃와 CO₂ gas를 통과시켜 作用시킴으로써 다음과 같은 反應으로 CaSO₄를 CaCO₃로 變換시켰다.



이것을 濾過한 다음 濾液을 處理, 肥料로 하고 殘留物(3Al₂O₃+3CaCO₃)은 乾燥, 燒成하여 alumina cement를 製造하는 研究를 하였다.

그러나 이러한 研究들은 明礬石중에 SiO₂의 含量이 극히 少量인 경우에 가능한 方法인 것이다. 그러나 우

리나라에서 産出되는 明礬石에는 相當量의 SiO₂가 含有되어 있으므로 Al₂O₃의 精製에 많은 어려움이 있으며 이에 대한 研究와 함께 일부 工業化를 위한 研究도 進행되고 있다.

본 研究에서는 明礬石을 精製한 alumina⁵⁾를 사용하여 alumina cement의 主鑛物成分인 monocalcium aluminate (CA)의 合成條件을 究明함으로써 alumina cement의 製造에 國産 alumina源을 利用하기 위한 基礎資料를 얻고자 하는데 있다.

2. 實 驗

2.1 原料

본 實驗에서는 原料로서 石灰石, bauxite 및 明礬石을 精製한 alumina를 120mesh체를 통과하도록 粉砕하여 사용하였으며 이들의 化學分析値는 Table 1. 과 같다.

한편 基本實驗에서 Ca(OH)₂, Al₂O₃, SiO₂ 및 Fe₂O₃ 등은 試藥 1級品을 사용하였다.

Table 1. Chemical Compositions of Raw Materials.

	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	SO ₃	1g. loss
Limestone	0.38	53.6	1.15	0.38	0.96	—	—	41.13
Bauxite	74.65	0.2	19.8	4.45	—	—	—	—
Alunite	32.4	—	13.8	3.93	—	9.05	31.8	9.47
Refined alumina	90.4	—	—	—	—	5.16	5.0	1.3

2.2 試料의 調合

天然原料를 使用한 實驗을 하기 前에 豫備實驗으로서 試藥 1級品(和光)의 Ca(OH)₂와 Al₂O₃를 使用하여 가장 적절 한 CA의 合成을 위한 調合比를 알고저 Al₂O₃/CaO mol比를 0.55에서 1.67까지 變更시켜가며 基本實驗을 하였고, 이를 基礎로 하여 CaO源으로서는 石灰石을 alumina 源으로서는 bauxite와 明礬石精製 alumina를 使用하여 實驗한 경우를 比較檢討하였다. 이때 天然原料中에서 副隨成分으로 가장 큰 影響을 주는 것이 SiO₂와 Fe₂O₃ 이므로 調合計算의 편의상 化學試藥을 사용, 조절하여 이들이 CA의 合成에 미치는 影響을 究明코져 하였다.

1) 石灰石과 bauxite 原料를 主로한 試料의 調合

天然原料인 石灰石과 bauxite를 主로하고 試藥 1級品(和光)의 SiO₂와 Fe₂O₃를 사용한 각 試料의 調合比를 Table 2에 표시하였다.

2) 石灰石과 明礬石精製 alumina를 主로한 試料의 調合

Table 2. Batch Compositions of Samples Using Bauxite.

sample No.	Al ₂ O ₃ /CaO (mol.)	Composition (wt. %)			
		Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
C 1	1.0	58.05	31.95	8	2
C 2				4	6
C' 1		54.83	30.17	8	7
C' 2	6			9	
C' 3	2			13	
D 1	0.65	48.6	41.4	8	2
D 2				4	6
E 1	0.8	53.2	36.7	6	4
E 2				2	8

天然原料인 石灰石과 明礬石精製 alumina를 주로하고 試藥 1級品(和光) SiO₂와 Fe₂O₃를 사용한 各 試料의 調合比를 Table 3에 표시하였다.

Table 3. Batch Compositions of Samples Using Refined Alunite Alumina.

Sample No.	Al ₂ O ₃ /CaO (mol.)	Composition (wt. %)			
		Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
F 1	1.0	58.05	31.95	8	2
F 2				4	6
F' 1		54.83	30.17	8	7
F' 2				6	9
F' 3				2	13
G 1	0.65	48.6	41.4	8	2
G 2				4	6
H 1	0.8	53.2	36.7	6	4
H 2				2	8

2.3 試料의 燒成 및 冷却

調合한 試料는 充分히 混合한 다음 成球에 필요한 적당량의 蒸溜水를 加하여 直径 10mm 정도로 成球하여 乾燥시킨 후 白金도가니에 넣어 電氣爐에서 加熱昇溫시켜 1450°C에서 30分間 燒成하였다. 燒成이 끝난 試料는 電氣爐안에서 自然冷却시켰다.

2.4 Free CaO의 定量

燒成후 冷却된 試料를 微粉碎하여 KSL 5102 "포르틀란 드시멘트의 化學分析方法"중의 "유리산화칼슘의 분석법"에 따라 反應하지 않고 남아있는 free-CaO의 양을 定量하였다.

2.5 X線回折分析

燒成한 合成試料는 粉末 X線回折分析 (回折條件 CuKα (Ni filter) 30kv, 15mA, 1000cps)으로 纖維組成을 檢討 確認하였다.

2.6 水和反應

雙子型傳熱熱量計¹¹⁾로서 合成試料의 水和反應態를 檢討하였으려 이때 試料는 CA의 生成이 가장 良好했던 H2를 택하였고 比較檢討를 위하여 試藥으로 Al₂O₃/CaO mol比 1.0으로 合成한 試料 (A'11), 輸入 alumina cement (DENKA 1) 및 市販 portland cement (PC)도 같은 條件으로 實驗을 명행하였다. 水和反應溫度는 20

°C로 W/C는 0.5로 하였다.

3. 結果 및 考察

3.1 Free-CaO의 定量

Free-CaO의 測定結果는 모든 試料가 0.1% 이하로서 거의 없는 상태였다. 이러한 結果는 1450°C 이상에서는 調合物중의 CaO는 거의 모두가 새로운 化合物로 結合되어 未結合 CaO가 존재하지 않는 것으로 보며 永井⁹⁾의 結果와도 일치하였다.

3.2 X線回折分

各 試料의 X線回折分析 結果는 Fig. 1, 2와 같다.

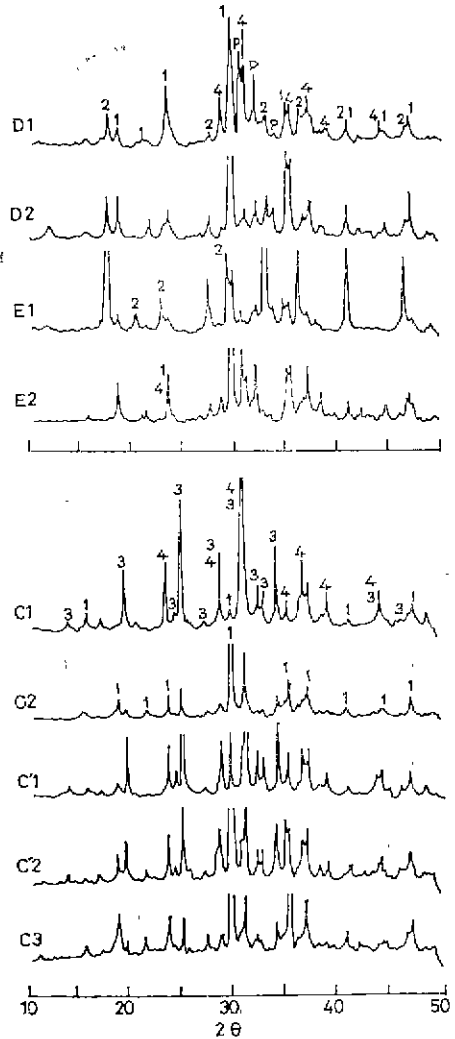


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of D, E, C and C' groups. (1 : CA, 2 : C₁₂A₇, 3 : CA₂, 4 : C₂AS, 5 : C₃S₂, P : Pleochroite, S : C₄A₃S̄)

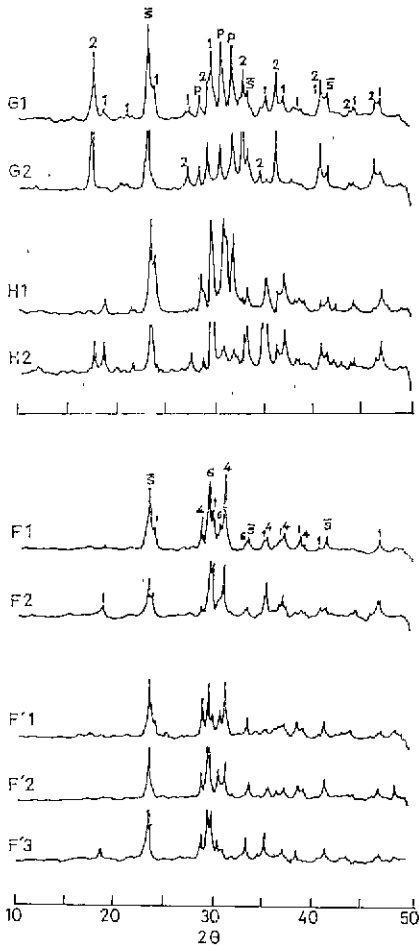


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of G, H, F and F' groups.

1) 石灰石과 bauxite 原料를 주로한 試料 (C, C', D, E 群)

C, C', D 및 E 群에서는 주로 CA, CA₂, C₂AS, C₁₂A₇ 등의 peak가 다양하게 나타났는데 SiO₂의 양이 적어지고 Fe₂O₃의 양이 증가할수록 C₂AS의 peak는 작아지고 CA의 peak는 커지는 것으로 나타났다. A/C mol比 0.65인 D 群은 다같이 主鑛物로 CA의 peak가 나왔으며 副鑛物로는 D1에서 C₂AS가, D2에서는 C₁₂A₇이 나오며 C₂AS의 peak는 아주 작게 나타났다. 그 밖의 試料에서도 SiO₂가 8% 들어간 것은 모두 C₂AS가 主鑛物 혹은 副鑛物의 peak를 보여주며 그런 試料에서는 CA의 peak가 미약하였다. 이러한 現象은 A/C mol比가 0.65인 D1인에서는 나타나지 않았는데 이는 調合物에 CaO 成分이 비교적 많기 때문에 C₂AS와 CA가 같이

生成되었을 것으로 본다. 그러나 SiO₂가 6~8%로서 A/C mol比가 1.0인 C1, C'1의 경우에는 CA₂의 peak가 상당히 크게 나타나고 CA peak는 아주 미약하다. 그리고 이러한 경향은 C₂AS의 peak가 크게 나타날 때에 顯著하다. 즉 A/C mol比가 비교적 크고 SiO₂의 양이 많을 때는 우선 C₂AS가 生成되므로서 A/C값이 더욱 커지므로 CA 보다는 CA₂가 生成되는 때문일 것이다. 따라서 A/C mole比가 낮을 때(0.65)는 SiO₂가 8% 까지 되어도 CA가 가장 높은 peak를 나타내나 A/C mol比가 1.0인 때는 SiO₂가 4% 이내인 試料에서만 CA peak가 主鑛物로 나타났고, 6%에서는 中間程度, 8%에서는 아주 약한 CA peak를 보여줄 뿐이다. 이는 SiO₂가 C₂AS로 生成되면서 A/C mol比가 變化하는때서 오는 現象이라 본다.

그리고 A/C mol比가 낮고 SiO₂의 含量도 비교적 적은 試料 D1, D2, E1에서는 C₁₂A₇이 生成되면서 A/Cmol比가 높아지므로 CA의 peak를 볼 수 있다.

D 群과 E 群에서는 C₆A₄MS의 peak를 약간 볼 수 있는데 이 peak는 D 群에서 보다 E 群에서는 더 微弱하게 나타났고 C, C' 群에서는 전혀 나타나지 않았다. 이것은 비교적 A/C mol比가 낮아 石灰石이 많이 調合된 試料에서 크게 나타난다고 볼 수 있으며 石灰石중의 MgO에 기인된다고 본다. 이 鑛物은 MgO가 FeO로 置換될 수도 있고 MgO와 FeO의 連續固熔體일 수도 있는 것이나¹⁾ 본 實驗에서는 鐵分의 含量과는 관계가 없었다. pleochroite는 alumina cement의 種類에 따라 2~20%까지 溶解되나¹⁰⁾ 아직 clinker에 나타나는 精確한 構成이 불확실하고 水硬性을 결정키 어려우며 cement의 바람직한 成分이 되지 못한다²⁾.

2) 石灰石과 明礬石精製 alumina를 주로한 試料 (F, F', G, H 群)

F, F', G 및 H 群에서는 모든 試料에서 크고 작은 C₄A₃S의 peak를 볼 수 있는데 이는 精製 alumina에 남아있는 약 2%의 S 때문에 오는 結果라고 본다. 그리고 pleochroite (C₆A₄MS) peak는 A/C mol比가 낮은 G, H 群에서만 나타났고 F, F' 群에서는 전혀 나타나지 않았으며 역시 石灰石이 많이 調合된 試料에서 MgO의 混入에 따라 生成되는 것이라 본다. 또한 F, F' 群에서는 C₂S의 peak가 나타났으며 이 peak는 다른 試料에서는 전혀 볼 수 없었던 것이다. 이러한 現象은 明礬石精製 alumina중에 含有되어 있는 alkali등의 影響이 있을 것으로 생각되며 이것이 어떤 化合物을 生成시킨으로써 調合成分比에 變化를 가져오기 때문일 것으로 본다.

SiO₂와 Fe₂O₃의 混合比에 따른 影響은 bauxite의 경

우와 거의 같은 A/C mol比가 비교적 낮고(0.8) SiO₂의 함유량이 적은 H群의 試料에서 CA의 peak가 가장 잘 나타났다. 특히 精製 alumina를 사용한 試料에서만 나타나는 生成物인 C₄A₃S̄, C₃S₂ 등의 生成을 억제하고 CA의 生成을 증가시키기 위해서는 alkali分 및 SO₃ 등의 不純成分을 가능한한 적게 하도록 해야 할 것이다.

3.3 水和反應

各 試料에 대한 水和反應試驗 結果는 Fig. 3과 같다. 네가지의 試料가 각각 化學成分, 鑛物組成 및 粉末度 등에서 상당히 다를 것이므로 나타난 水和熱曲線에서도 다양한 變化를 보여주고 있다. 그러나 여기서 一般의 傾向性을 보면 輸入 alumina cement인 DEN-

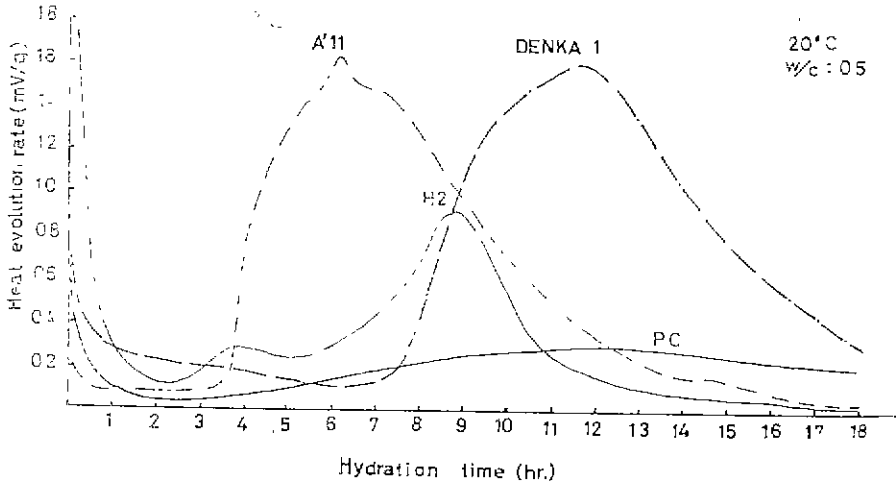


Fig. 3 Curves of heat of hydration for various samples.

KA 1과 市販 portland cement인 PC는 最高發熱 peak가 나타난 時間이 水和後 12時間 程度이나 發熱量에서는 PC가 約 1/5 以下로서 比較가 되지않고 初期의 強度發現性의 差異를 뚜렷이 나타내고 있다. 化學試藥으로 合成한 A'11은 發熱 peak의 強度는 DENKA 1과 같으나 最高發熱 peak가 나타나는 時間이 水和後 6時間 程度로서 相當히 빨리 나타나니 이것은 工業的인 製品에 대한 純粹物質의 結晶生成上의 差異에 基因되는 것으로 생각된다. H2는 最高發熱 peak가 DENKA 1이나 A'11 보다는 작게 나타나 있으나 始初의 發熱 peak가 相當히 높다 이것은 CA와 함께 生成되어 있는 少量의 C₁₂A₇의 迅速한 水和反應^{1,2)} 때문인 것으로 본다.

5. 結 論

Alumina源의 原料가 거의 產出되지 않는 우리나라에서 alumina cement의 主鑛物인 monocalcium aluminate (CA)를 合成하는데 全南 海南郡에서 產出되는 明礬石을 處理하여 얻은 精製 alumina의 利用性을 研究하였다.

비교 검토를 위하여 精製 alumina 原料와 함께 bau-

xite에 의한 實驗도 併行하였다. 특히 自然原料에서 副隨成分으로 들어가게 되는 SiO₂와 Fe₂O₃가 CA 合成에 미치는 影響을 檢討하였고 傳導熱量計로서 水和反應性을 다루어 보았다.

1) 明礬石精製 alumina를 사용할 때 CA가 가장 잘 生成되는 조건은 Al₂O₃/CaO mol比가 0.8~1.0, SiO₂ 혼입량이 4% 이하로서 alumina cement의 生産可能性을 보여주고 있다.

2) 精製 alumina를 bauxite와 比較할 때 모든 實驗條件을 같이 하였으나 含有되어있는 副隨成分 때문에 合成된 CA의 生成에는 相當한 差異를 認認할 수 있었다.

3) 精製 alumina중의 소량의 不純成分인 alkali分과 S는 C₃S₂ 및 C₄A₃S̄ 등의 化合物을 生成시켰으며 이들의 生成을 억제하기 위해서는 不純成分의 혼입을 최소한도르 줄이도록 原鑛을 處理해야 할 것이다.

[附記] 本研究은 仁荷大學校 産業科學研究所의 研究助成金에 의하여 이루어졌으며 感謝의 뜻을 표하는 바이다.

參 考 文 獻

- 1) F.M. Lea, *The Chemistry of Cement and Concrete*. 3rd. ed., Chemical Publishing Co. Inc., p. 490 (1970).
- 2) H. F. W. Taylor, *The Chemistry of Cements*, Vol. 2, Academic Press, p. 3 (1972).
- 3) 杉浦孝三, "알루미늄시멘트" 別冊化學工學(日), Vol. 14, No. 6, p. 286~309 (1970).
- 4) 조한익, 분희수, "玉埋山地域明礬石鑛床調査報告", 地質鑛物調査研究報告書, Vol. 3 p. 163 (1975).
- 5) 李熙哲, 車基元, "암모늄鹽緩衝液法에 의한 Alunite의 工業化를 위한 基礎研究" 仁荷大學校産業科學研究所 論文集, Vol. 5 p. 49-51 (1978).
- 6) S.K. Son, M.W. Koh, "A Study on Extraction of K_2SO_4 (NH_4) $_2SO_4$ from the Domestic Alunite Ore for Production of Potash Ammonia Fertilizer" *J. Korean Chem. Soc.*, 18, 2, (1969).
- 7) H. C. Lee, B. S. Min, "Studies for Development of Korean Alunite (1. On Calcination of Alunite)" *J. KICHE*, 7 (3), 149 (1969).
- 8) 眞田義彰, 齊藤直意, 宮澤清, "明礬石에 의한 特殊 알루미늄시멘트의 試製研究" 日本窯業協會誌 57 [635] 32 (1949).
- 9) 永井彰一郎, 原田利良, "特殊 알루미늄 시멘트의 研究" 日本窯業協會誌, 61 [636] 379 (1953); *Ibid* 59 [655] (1951).
- 10) H. G. Midgley, "Quantitative determination of phases in high alumina cement clinkers by X-ray diffraction," *Cement and Concrete Research*, Vol. 6, p. 217-224 (1976).
- 11) 崔相紘, "水和熱測定에 의한 水和反應研究" 시멘트 심포지움, Vol. 6, p. 21 (1978).