

# Alumina cement의 開發研究

韓 基 成

<仁荷大學校 工大 教授>

## 1. 緒 論

우리나라의 cement 生産能力은 드디어 2,000 만톤을 돌파하게 되었으나 아직도 대부분이 portland cement 單一品種으로 일관하고 있으며 극히 少量의 slag cement 와 白色 cement 를 生産하고 있을 뿐이다.

오늘날 油類難의 一大危機에 직면하고 있는 우리 cement 業界는 새로운 국면으로 打開策을 시급히 강구하지 않을 수 없는 現實에 놓여 있는 것이다. 그러한 打開策의 一環으로 cement 品種의 多樣化問題가 提起될 것이며 특히 混合 cement 의 製造에 따른 熱消費의 節減問題와 各種 特殊 cement 의 生産과 함께 이를 適材適所에 活用함으로써 物資의 節約과 輸入物量의 減縮을 期해야 할 것으로 본다.

Alumina cement 는 耐火性, 速硬性 및 耐化學性 등의 特性을 保有하고 있으며 특히 耐火結合劑로서 castable 耐火物用 등으로 상당한 量이 輸入 사용되고 있는 실정이다. 더욱이 近年 重化學工業을 위한 國家施策에 따라 앞으로 castable 耐火物用 alumina cement 의 需要量은 더욱 增加되어 갈 것으로 본다.

Alumina cement 는 1908年 J. Bied (F)가 特許를 얻은 뒤 1918年 France 의 Lafarge 社에 의하여 처음으로 企業化 市販되었었다. 당초의 目的은 耐黃酸鹽 concrete 用으로 開發된 것이었으나 점차 그 特性이 인정됨에 따라 早強構築物工事用, 耐化學藥品用 및 耐火物用途 등으로 使用範圍가 확대되어 갔고 美國, 英國 기타 各國에서도 이를 生産하여 사용하기에 이르렀다.

그후 速硬性構築物의 用途에 있어서는 여러가지 缺點이 提起되었고 水和特性上 나타나는 이러한 缺點의 補完이 상당히 곤란하고, 새로운 速硬性 cement 로서  $C_3S$  固熔體와  $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$  固熔體를 主體로 하는 regulated set cement 나 jet cement 등이 開發됨에 따라 거의 使用되고 있지 않으며 耐化學性用途에서도 第5種 cement 및 耐酸 cement 등이 주로 使用되고 있는 형편이어서 alumina cement 의 用途는 점차 castable 耐火物의 結合劑用으로만 局限되어 가고 있는 실정이라 하겠다.

Castable 耐火物은 耐火性骨材에 alumina cement 를 適當量 混合하여 使用하게 되며

高温燒成時 완전히 燒結되어 전체가 하나의 耐火性 벽돌로 되기 때문에 成形面에서나 性能面에서나 工事費 등에서 定形耐火物보다 상당히 有利하기 때문에 需要가 점차 增大되어 가고 있다.

Alumina cement 를 製造하기 위한 原料로서는 alumina源으로서 bauxite 를, 石灰源으로서는 石灰石을 使用하는 것이 통례로 되어 있으나 우리나라에서는 bauxite가 전연 産出되고 있지 않는 상태이고 이에 代替할 만한 alumina源도 극히 얻기 어려운 實情이다. 그러나 全南 海南郡에 多量으로 埋藏되어 있는 明礬石은 精製 여하에 따라 alumina cement 의 alumina源으로 이용될 것으로 보고 이에 대한 基礎研究를 進行하였다.

明礬石을 精製하여 有效性分을 利用하고자 하는 研究는 오래전부터 많은 사람들에 의하여 이루어져 왔고 原價面에서나 技術的인 면에서 많은 어려움이 있으나 一部 工業化를 위한 研究도 進行되고 있다. 이 精製工程에서 얻을 수 있는 것들은 純粹한 상태의  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  와 칼리質肥料들일 것이다. 經濟的인 면에서는 아직 많은 論難이 있겠으나 遊休資源의 活用이란 면에서는 매우 뜻이 있는 일이라 본다.

本開發研究에서는 bauxite 의 産出이 전연 없는 나라로서 비교적 多量의 埋藏量을 가지고 있는 明礬石을 精製하여 얻은 alumina를 利用하여 alumina cement 를 製造할 수 있는 基礎資料를 얻고자 한 것이다.

## 2. Monocalcium aluminate (CA)의 合成

Portland cement 의 特性은 주로 calcium silicate ( $C_3S$ ,  $C_2S$ )의 特性에 따라 나타나는 것이나, alumina cement 의 特性은 CA의 水和特性에 따르는 것이므로 CA의 가장 容易한 合成條件을 究明하는 것이 중요하리라 본다.

一般的인 alumina cement 의 製造에서는 bauxite 와 石灰石原料를 適當한 成分으로 調整, 微粉碎하여 熔融法 또는 燒結法으로 燒成, 冷却 및 粉碎工程을 거치게 된다. 燒成工程에서 生成되는 clinker는 CA 또는  $CA_2$ 가 主鑛物이 되고 附隨鑛物로서  $C_{12}A_7$ ,  $C_2AS$ ,  $C_2S$  및  $C_6A_4M(F)S$  (pleochroite) 등이 生成되기도 한다. 燒成溫度는  $Al_2O_3/Fe_2O_3$  의 mol 比에 따라  $1,400 \sim 1,600^\circ C$ 의 範圍이며 調合原料중에 含有되어 있는  $SiO_2$  와  $Fe_2O_3$  등의 含量에 따라 많은 영향을 받는다.

本開發研究實驗에서는 試藥 1級品の  $Ca(OH)_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  및  $Fe_2O_3$  외에 輸入鑛物인 bauxite, 國內産良質石灰石 및 海南産 明礬石을 精製한 alumina(I)과 alumina(II)를 基礎實驗 및 clinker 合成實驗에 使用하였으며 이들 原料의 化學分析結果는 <表-1>과 같다.

基礎實驗에서의 CA의 가장 良好한 生成條件 즉 각 成分의 調合比, 燒成 및 熔融, 冷

〈表-1〉 Chemical compositions of raw materials

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	lg. loss	SO <sub>3</sub>
Limestone	0.38	53.6	1.15	0.78	0.96		43.13	
Bauxite	74.65	0.2	19.8	4.45				
Alunite	32.4		13.8	3.93		9.05	40.82	31.8
Refined alumina (I)	90.4					5.16	6.3	5.0
Refined alumina (II)	95.9					2.41	1.3	0.2

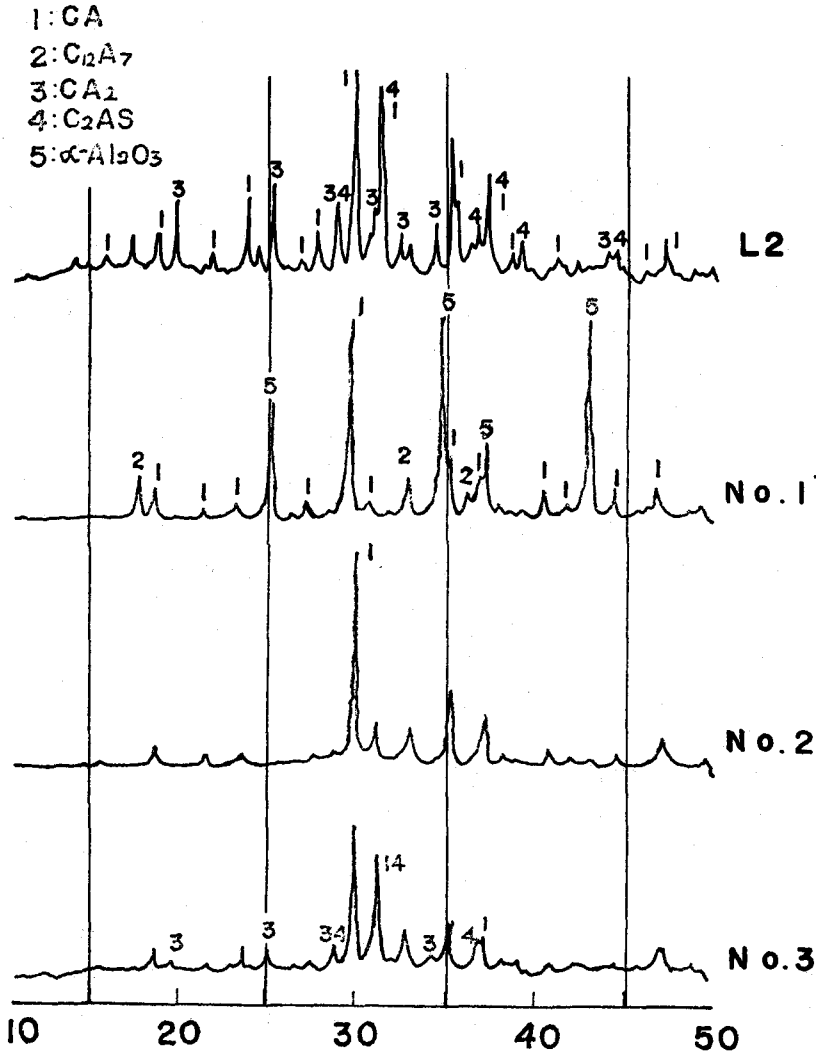
却 및 SiO<sub>2</sub>와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 影響에 대해서는 窯業學會誌 Vol. 15, No. 4 (1978)에 發表한 바 있다. 이때 CA의 生成은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO mol 比가 0.8~1.0이며 SiO<sub>2</sub>의 混入量이 4. % 이하인 試料에서 가장 良好하였으나 精製 alumina(I)에 含有되어 있는 附隨成分 때문에, alumina 源으로 bauxite를 使用했던 試料에 비하여 볼 때 CA의 生成에 상당한 차이를 가져옴을 알았으며 이때 가장 留意할 점은 精製 alumina(I) 중에 상당량 殘留하고 있는 K<sub>2</sub>O와 SO<sub>3</sub> 때문에 異種鑛物의 生成을 볼 수 있었던 점인데<sup>1)</sup> 이를 防止하기 위하여 더욱 徹底한 精製를 한 alumina(II)를 얻어 clinker 合成實驗을 하였으며 보다 좋은 結果를 얻게 되었다.

### 3. Alumina cement 用 clinker의 燒成

基礎實驗에서 CA鑛物의 合成이 가장 양호하였던 組合을 基準으로 alumina cement 用 clinker를 燒成하였으며, 이때 유리 熔融用 耐火物 도가니를 使用하여 LPG 爐에서 1,450°C로 30分間 加熱한 후 徐冷하였다. 本實驗에서의 調合試料(L2)와 比較試驗에 사용한 3種의 輸入 alumina cement (No. 1, No. 2, No. 3)의 化學分析結果는 〈表-2〉와 같다. 燒成한 clinker (L2)와 3種의 alumina cement의 X-線回折分析結果는 〈그림-1〉에 나타내었다.

〈表-2〉 Chemical compositions of raw meal and alumina cements used in physical property test as references

alumina cement	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
L 2	58.10	31.90	3.00	7.00
No. 1	82.55	16.56	0.28	0.72
No. 2	57.30	34.20	3.40	5.56
No. 3	50.55	28.74	5.90	8.40



〈그림-1〉 X. R. D. Patterns of L2 and alumina cements. (No. 1, No. 2 and No. 3)

이들 試料에 대한 實驗結果를 比較해 보면 L2와 No. 2試料은  $Al_2O_3/CaO$  mol 比가 1.0이 되는 것으로 CA의 生成이 가장 많은 條件임을 알 수 있고 X-線廻折分析에서도 이를 잘 나타내 주고 있다. 또 生成鑛物 peak를 보면 L2와 No.3에서  $CA_2$  peak를 많이 볼 수 있는데 이들은  $Al_2O_3$  含量이 비교적 많은 組成에서 나타나는 現象이고 耐火物用으로서 適切한 成分이라 하겠다.

Alumina cement의 主要鑛物의 각종 特性을 아래 〈表-3〉에 參考로 나타내었다.<sup>2)</sup>

〈表-3〉 Characteristics of major minerals of HAC

Reaction rate	$C_{12}A_7 > CA > CA_2$
Heat of hydration (cal/g)	$C_{12}A_7 > CA_2 > CA$
Water requirement (W/C)	$C_{12}A_7 > CA = CA_2$
Compressive strength (kg/cm <sup>2</sup> )	$CA > CA_2 > C_{12}A_7$

4. Alumina cement의 物理性能

本實驗에서는 alumina cement의 각종 耐火性, 耐化學性 및 水和特性에 대한 實驗들은 아직 이루어지지 못했고 一般的인 物理性能만을 日本規格<sup>3)</sup>을 基準으로 試驗하였다. 參考로 JIS規格을 〈表-4〉에, 各種試料에 대한 試驗結果를 〈表-5〉에 표시하였다.

〈表-4〉 Standard specifications of HAC (JIS R 2511)

Class	Fineness (+ 88 μ)	Setting time (min)		Comp. str (1d) (kg/cm <sup>2</sup> )	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaO (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)
		Init	Fin				
1 st	10% >	1 ~ 6	8 <	350 <	50 <	40 >	3.0 >
2 nd					35 <	40 >	10 >

〈表-5〉 Physical properties of sample L 2 and some alumina cements

	Fineness		Setting time		Sound-ness (%)	Comp. strength (kg/cm <sup>2</sup> )		
	Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	88 μ Res- idue (%)	Initial (h - m)	Final (h - m)		1 d.	3 ds.	7 ds.
L 2	5,320	0.7	9 : 25	13 : 45	- 0.01	296	400	459
Alumina cement (No. 1)	-	0	0 : 10	1 : 25	- 0.03	124	197	273
Alumina cement (No. 2)	5,025	1.7	10 : 10	10 : 45	-	600	647	736
Alumina cement (No. 3)	5,430	0.	9 : 00	12 : 40	-	453	535	602

이들 結果를 檢討하여 보면 粉末度는 모두 blaine 値가 5,000 cm<sup>2</sup>/gr 이상으로서 비교적 높은 편이었으며 凝結時間은 No. 1 試料을 제외하고 初結이 모두 9~10時間, 終結이 1時間 25分으로 극히 빨라 특이한 現象을 보여주고 있다. 이것은 〈그림-1〉에 서 볼 수 있는 바와 같이 No. 1 試料에는 急結性의 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>이 生成含有된 때문이라 생각되며 또한 試料에서 特異한 香臭를 感知할 수 있어 어떤 凝結促進劑가 混入될 영향일

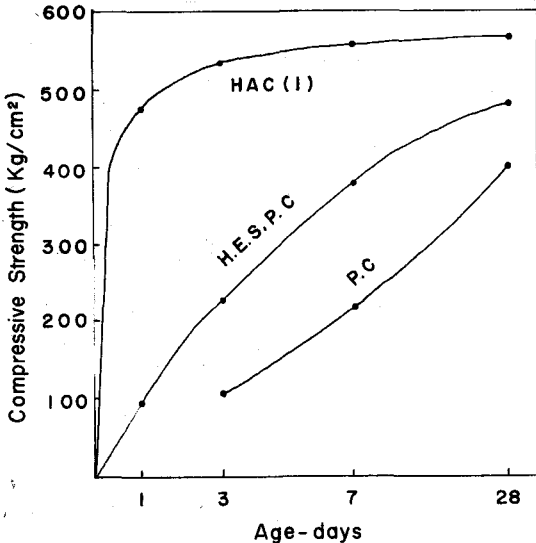
것으로 생각된다. 安定度는 극히 良好한 편이며 이것은 clinker 內에 遊離 CaO가 거의 없었던 점과도 일치하는 現象이다. 壓縮強度는 早期材令의 強度를 위주로 보았고 각 試料別로 比較하여 보면 거의 CA만을 含有하고 있는 No. 2가 가장 크고 CA를 위주로 하고 CA<sub>2</sub>와 C<sub>2</sub>AS를 약간 含有하고 있는 No. 3 試料가 두번째, 그리고 다른 試料에 比하여 CA<sub>2</sub>를 가장 많이 含有하고 있는 L 2 試料가 세번째이고 CA와 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 주로 하고 약간의 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>을 含有하는 No. 1 試料가 가장 낮은 壓縮強度를 보여주어 cement 중에 含有된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 增加에 따라 顯著하게 減少하고 있는데 이는 cement 중에 生成되는 CA 成分의 量에 따른 結果일 것이다. 그리고 L 2는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 含量이 많은 편이어서 強度는 약간 떨어지는 편이나 耐火性은 良好한 것으로 보이며 이를 감안할 때 alumina cement로서의 性能을 充分히 발휘할 것으로 생각된다.

5. Alumina cement의 一般的인 特性

Alumina cement는 보통 portland cement와는 여러가지 面에서 다른 特性을 나타내게 되므로 製造面에서나 施工面에서 細心한 注意를 기울일 필요가 있다. 各種 文獻에 나타난 것들을 綜合하여 몇가지 간추려 보기로 한다.

a) 強度 特性

Alumina cement는 短時間內에서의 速硬性을 나타내는 特性을 가지며 이것은 CA의 水和反應特性에 따르는 것으로 早強性 portland cement나 普通 portland cement는 顯著한 차이를 나타내며 다음 <그림-2>에 그들의 一般的인 壓縮強度 發現性을 나타내었다.



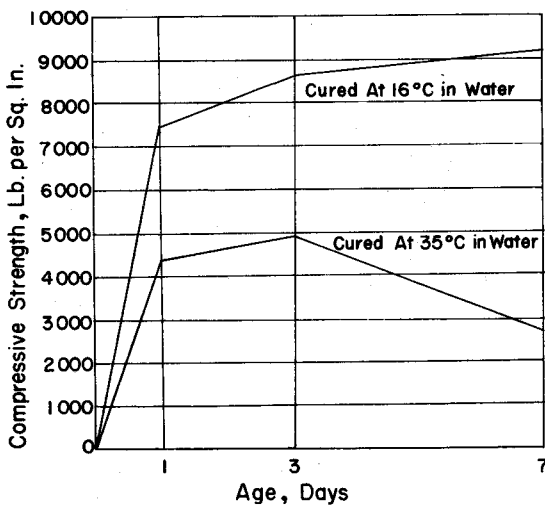
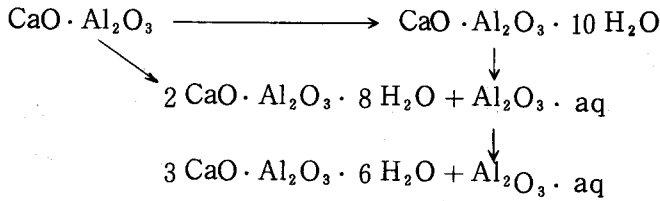
<그림-2> Compressive strength of various cements. (HAC: High alumina cement, H. E. S. P. C: High early strength portland cement, P. C: Normal portland cement)

그러나 alumina cement의 強度는 養生溫度에 따라 상당한 차이를 나타내고 養生溫度가 上昇되어 있을 때에는 급격한 強度低下를 가져온다. <그림-3>에 1:2:4로 配合한 alumina cement concrete를 16°C와 35°C의 水中에서 養生했을 때의 強度를 比較하여 나타내었다.

b) 水和生成物の 轉位特性

Alumina cement의 水和生成物은 다

음과 같은 式으로 要約할 수가 있다. 4, 5)



〈그림-3〉 Influence of temperature of storage on strength of 1:2:4 high alumina cement concrete, w/c o. 6.

常溫에서의 水和生成物은  $\text{CAH}_{10}$  또는  $\text{C}_2\text{AH}_8$ 의 gel 狀態 또는 hexagonal plate로서 準安定形의 化合物이며 長期後 또는 高溫에서는 安定形의 cubic form인  $\text{C}_3\text{AH}_6$ 로 轉位를 하게 된다. 이와 같은 轉位에 따라서 많은 水分을 잃게 되고 空隙이 增大하여 強度의 低下를 招來한다.

c) 施工 問題

이와 같이 alumina cement는 普通 cement와는 달리 養生溫度에 대하여 극히 敏感하다. 이것은 CA의 本質인 缺陷이지만 施工法에 따라 어느 程度는 補完할 수가 있을 것이다.

가장 큰 缺陷의 發生은 夏節工事中 強度의 低下를 가져오게 되므로 混練溫度

를 20°C 附近으로 내리도록 해야 하며 混練時間을 可能한 限 길게 하는 것이 좋다. 또한 混合水量을 적게 하고 cement의 量을 增加시킴으로써 強度低下를 防止할 수 있다.

6. 結 論

重化學工業의 急進의인 發展에 따라 耐火物의 需要量은 增加一路에 있고, 또한 不定形耐火物의 結合劑로서 alumina cement의 輸入도 相當한 量을 占하게 되매 이를 國內에서 生産해야 할 必要性도 必然的인 것이라 하겠다. 그러나 不幸히도 alumina源이 國內에는 極히 缺乏되어 있는 實情으로 全南 海南郡에 多量 埋藏되어 있는 明礬石을 精製하여 얻은 alumina를 alumina cement 製造에 利用해 보고자 그 基礎的인 研究를

着手하였다.

가장 重要한 鑛物成分인 CA의 合成을 위해서는 alumina의 精製를 徹底히 하여 可能한 限 SO<sub>3</sub>와 alkali 分의 混入을 적게 해야 하겠고 物理的인 性能에 있어서는 強度 등에서 약간 未洽하기는 하지만 좀 더 研究를 계속함으로써 相當한 性能의 alumina cement를 製造할 수 있는 可能性을 充分히 얻었다고 본다. 또한 耐化學性, 耐火性 및 水和特性에 대한 研究도 앞으로 더욱 進行시켜갈 豫定이다.

#### 參 考 文 獻

- 1) 韓基成 : 明礬石을 利用한 알루미나시멘트의 製造(I) : Monocalcium Aluminate의 合成, Journal of the Korean Ceramic Society, Vol. 15, p.199~204, No.4, (1978).
- 2) Adam Neville : High Alumina Cement Concrete, Jhon Willey and Sons Inc, (1975)
- 3) JIS R 2521 (耐火物用 Alumina cement의 物理試驗方法).
- 4) H. G. Midgley : Trans. Br. Ceram. Soc. 66, 161 (1967).
- 5) H. Lehmann and K. J. Leers, Tonind. - Ztg. keram. Rdsh. 87, 29 (1963); K. S. Leers, ibid. 88, 426 (1964); H. E. Schwiete, V. Ludwing and P. Muller, Betonsteinzeitung 32, 141, 238 (1966).