Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 16, No. 3, 1979
Printed in Republic of Korea

明礬石을 利用한 알루미나 시멘트의 製造 (Ⅱ)
(알루미나 시멘트의 特性)

韓基成, 崔相旭, 宋泰雄
仁荷大學校 工大 窯業工學科
(1979년 8월 2일 접수)

Studies on Alumina Cement from Alunite (II)
(Physical Properties of Alumina Cement)

Ki-Sung Han, Sang-Wook Choi, Tae-Ung Song
Inha University
(Received August 2, 1979)

ABSTRACT

In the previous paper, it was reported that formation of desirable calcium aluminate (CA) in clinker was considerably affected by sulfur-contaminated alumina which was prone to form a disadvantageous mineral, $C_4A_3\bar{S}$.

In this study, however, sulphate-free alumina cement was made from sulfur-free alumina refined from alunite and corresponding materials. The major minerals in the clinker were identified by X-ray diffraction patterns as calcium aluminate (CA), calcium dialuminate (CA_2) and dicalcium alumino silicate (C_2AS). The formation of CA was more effective with decreasing contents of silica to 2 per cent or less and sulfur in the refined alumina.

Physical properties of prepared alumina cement such as setting time, stability and compressive strength were measured.

The values were similar to those of commercial alumina cements.

1. 緒 論

알루미나 시멘트는 대개 bauxite와 石灰石을 原料로 하여 製造되고 있으나 알루미나源의 原料로서 明礬石의 사용도 발표되어 있는데[1,2,3] 著者의 한 사람은 前報에서 실리카 등의 불순물이 많은 明礬石을 精製하여 사용하는 방법[3]을 검토하였다. 이 경우, 明礬石을 精製하여 얻은 알루미나에 硫黃分이 다소 함유되어 있을 때에는 제조된 클링커내에 $C_4A_3\bar{S}$가 生成되므로 主鑛物인 CA의 生成이 저지되고 있음을 보여 주었다[3].

본 연구에서는 클링커내에 $C_4A_3\bar{S}$의 生成을 억제하고 $CaO-Al_2O_3$ 系鑛物의 生成을 촉진시켜 주기 위하여 암모늄鹽緩衝液法[4,5,6]으로 明礬石을 精製하여 얻은 알루미나를 사용하였다. 이 알루미나를 石灰石과 여러 比率로 섞고 SiO_2 및 Fe_2O_3 等 不純物의 量을 조절하여 얻은 여러 調合物을 熱處理, 冷却하여 클링커를 만든 다음 生成 鑛物相을 X-線回折로 同定하고 또한 이들 중에 不定形耐火物의 結合材用으로 적당한 試料를 선택하여 市販 알루미나 시멘트와의 物性(凝結時間, 安定度 및 壓縮强度)을 比較測定하므로써 國産 明礬石을 사용한 알루미나 시멘트의 제조 가능성을 究明하고자 하였다.

2. 實 驗

2.1 原 料

2.1.1 石灰石

石灰石을 120메쉬 이하로 粉碎하여 CaO 源으로 사용하였으며 그 化學組成은 Table 1과 같다.

2.1.2 精製 알루미나

海南産明礬石(化學組成은 Table 1에 表示)을 600°C에서 煅燒한 다음 암모늄 緩衝溶液(PH10)과 反應시켜 K^+와 SO_4^{2-}를 溶出하고 PH를 8~9로 조절하여 水酸

Table 1. Chemical Compositions of Raw Materials.

Compositions / Materials	Al_2O_3	CaO	SiO_2	Fe_2O_3	MgO	K_2O	Ig. loss	SO_3
lime stone	0.38	53.60	1.15	0.78	0.96	—	43.13	—
alunite	32.40	—	13.80	3.93	—	9.05	40.82	31.80
refined alumina	95.90	—	—	—	—	2.41	1.30	0.20

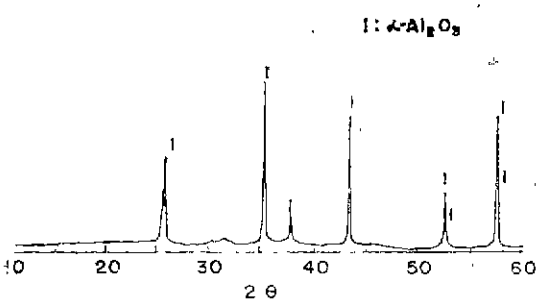

Fig. 1 X.R.D. pattern of refined alumina.

化알루미늄을 만든 다음 1,000°C로 强熱하여 精製[4,5,6]한 다음 120메쉬 이하로 粉碎하여 알루미나源으로 사용하였다. 이 精製과정에서 脫黃을 충분히 시켜주기 위하여 1,000°C로 强熱시켰다. 强熱 후의 化學組成은 Table 1에 나타내었고 X-線回折 分析 結果는 Fig. 1과 같다.

2.2 클링커의 合成

2.2.1 試料의 調合

前記 石灰石과 精製알루미나를 사용하여 Al_2O_3/CaO 몰比가 0.65, 0.70, 0.80 및 1.00이 되도록 한 調合物에 試藥級의 SiO_2와 Fe_2O_3를 소량 첨가하여 試料를 調合하였다. 그 化學組成은 Table 2와 같다.

Table 2. Chemical Compositions of Samples.

Samples	Al_2O_3/CaO (mole)	Composition (wt. %)			
		Al_2O_3	CaO	SiO_2	Fe_2O_3
A	0.65	48.72	41.28	4	6
B	0.70	50.35	39.65	4	6
C1	0.80	53.27	36.72	2	8
C2				4	6
D1	1.00	58.10	31.90	2	8
D2				3	7
D3				4	6

2.2.2 熱處理 및 冷却

原料調合物을 적당량의 蒸溜水를 가하여 지름 1cm 정도로 成球하여 乾燥시킨 후 白金도가니에 넣어 電氣爐에서 1,450°C로 熱處理하였으며 維持時間 및 冷却은 前報에서 가장 효과적이었던 방법으로 30분간 維持한 후 爐內에서 自然冷却시키는 緩冷法으로 하였다.

2.2.3 X-線回折分析試驗

熱處理한 試料중에 生成된 鑛物相을 조사하기 위하여 CuKa(Ni-filter), 30Kv, 15mA로 粉末法에 의한 X-線回折分析을 하였다.

2.3 알루미나 시멘트의 製造 및 物性試驗

2.3.1 알루미나 시멘트의 제조

2.2.1의 7개 試料중 鑛物組成으로 보아 耐火物用으로 적당한 D_2에 대하여 각종 物性을 측정하기 위하여 클링커를 제조하였다. 이 클링커를 ball mill로 微粉碎하여 알루미나 시멘트를 試製하였다.

2.3.2 一般物性測定

物性試驗은 粉末度, 凝結時間, 安定度 및 壓縮强度의 4개 항목에 대하여 실시하였으며 比較試驗을 위하여 3種의 수입 알루미나시멘트(No. 1, No. 2 및 No. 3)에 대해서도 같은 試驗을 하였다.

(1) 粉末度

粉末度試驗은 KSL5106(공기투과 장치에 의한 시멘트의 분말도 시험방법)에 따라 실시하였으며 88μm 標準체에 의한 試驗方法도 실시하였다.

(2) 凝結時間

凝結時間測定은 KSL 5103(시멘트의 응결시간 측정방법, 길모아침에 의한)에 따라 실시하였다.

(3) 安定度

安定度試驗은 KSL 5107(시멘트의 오오토클레이브 팽창도 시험방법)에 따라 실시하였다.

(4) 壓縮强度

壓縮强度試驗은 KSL 5105(시멘트 모르터의 압축강도 시험방법)에 따라 실시하였으며 1일, 3일, 7일의 强度를 測定하였다.

3. 實驗結果 및 考察

3.1 X-線回折分析

각 試料의 X-線回折分析 結果는 Fig. 2와 같다. 즉 CA $C_{12}A_7$, C_2AS, CA_2 및 pleochroite의 peak가 나와 있고 前報에서 나타났던 $C_4A_3\bar{S}$나 C_3S_2 등의 peak를 거의 볼 수 없었다. 이것은 明礬石을 精製하여 알루미나源으로 사용하였기 때문에 불순물이 적어진데 기인하는 것으로 생각된다. pleochroite는 Al_2O_3/CaO가 낮은 試料에서 多量 생겼다가 Al_2O_3/CaO가 높아질수록 즉 0.65, 0.70, 0.80의 순서에 따라 작아져 Al_2O_3/CaO가 1.00인 試料에서는 전혀 나타나지 않았다. 이는 Fe_2O_3의 含量에는 별로 영향을 보이지 않고 石灰石중의 MgO의 영향이라 볼 수 있다. C_2AS는 7개 試料에 다같이 生成되었는데 그 경향은 같은 Al_2O_3/CaO比일 때에는 SiO_2가 많이 함유된 試料에서, 또한 SiO_2 함량이 같을 때에는 Al_2O_3/CaO가 높은 試料일수록 뚜렷하게 나타났다. CA_2는 Al_2O_3/CaO가 1.00인 D群에서만 나타났고 Al_2O_3/CaO가 0.80 이하인 試料에서는 전혀 생성되지 않았다. Al_2O_3/CaO가 1.00인 試料에서는 SiO_2가 C_2AS로 生成되어 남은 成分의 Al_2O_3/CaO가 1.00 이상으로 급격히 증가되므로 CA_2가 生成하는 것으로 보여진다. CA는 모든 試料에서 잘 나타나 있다.

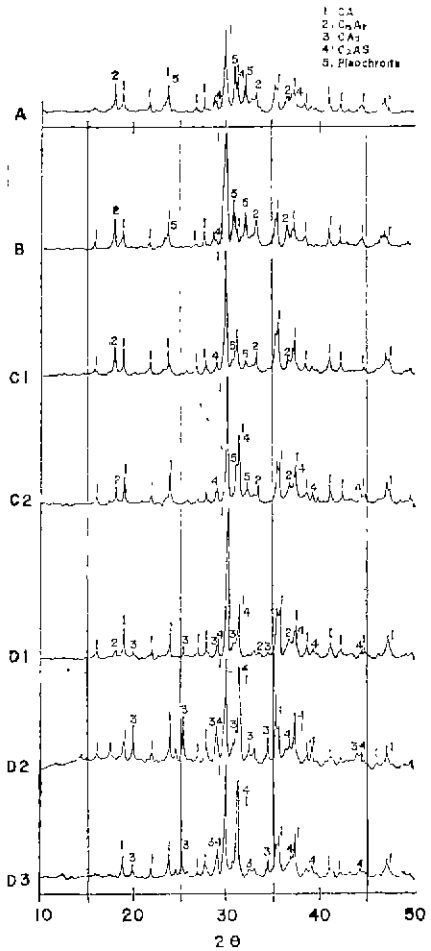

Fig. 2. X. R. D. patterns of samples.

3.2 一般物性

2.3.1에서 試製한 알루미나 시멘트(D_2)와 비교용 수입 알루미나 시멘트 No. 1, No. 2, No. 3에 대하여 (化學分析 Table 3, X-線回折分析 Fig. 3) 粉末度, 凝結時間 및 壓縮强度를 測定하여 Table 4에 나타내었다. 이 표를 보면 凝結時間은 No. 1을 제외한 모든 시멘트의 初結이 9~10時間, 終結이 10~14時間 정도로 상당히 느린 편이었으나 No. 1은 初結이 10分, 終結이 1時間25分으로 극히 빨라 특이한 현상을 보여주고 있는데 이

Table 3. Chemical Compositions of Commercial Alumina Cements

Alumina cements	Al_2O_3	CaO	SiO_2	Fe_2O_3
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

* : Commercial alumina cement of Denka Co., Japan.

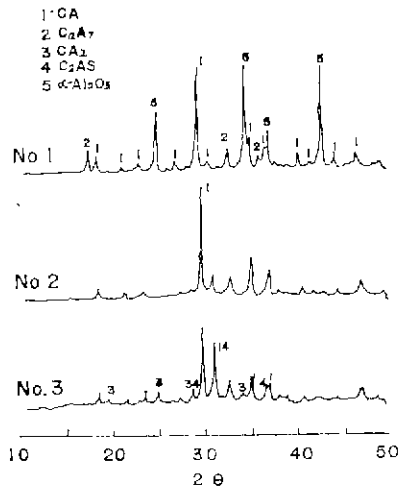

Fig. 3. X. R. D. patterns of commercial alumina cements.

Table 4. Physical Properties of Sample L2 and Commercial Alumina Cements.

Properties / Samples	Fineness		Setting time (hr-m)		Soundness (%)	Comp. Strength (kg/cm²)		
	Blaine (cm²/g)	88μ Residue (%)	Initial	Final		1d.	3ds.	7ds.
D2	5,320	0.7	9:25	13:45	−0.01	269	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

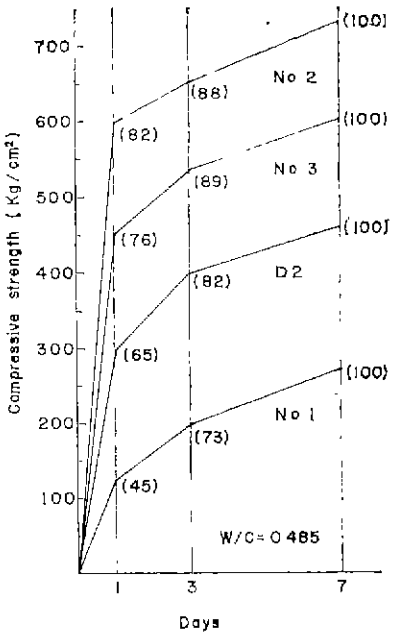

Fig. 4 Changes in compressive strength of mortars with days after gauging.

것은 Fig. 3에서 볼 수 있는 바와 같이 No. 1 試料에는 急結性의 $C_{12}A_7$이 함유된 때문이라 생각된다. D2의 安定度는 매우 우수한 편이며 壓縮强度에서는 早期材令의 强度를 위주로 보았는데 각 試料別로 비교해 보면 CA만을 거의 함유하고 있는 No. 2 알루미나시멘트가 가장 크고 CA를 위주로 하고 CA_2와 C_2AS를 약간 함유하고 있는 No. 3 試料가 두번째, 그리고 CA_2를 가장 많이 함유하고 있는 D2 試料가 세번째이고 CA와 α-Al_2O_3를 주로하고 약간의 $C_{12}A_7$을 함유하는 No. 1 알루미나 시멘트가 가장 낮았다. 또한 壓縮强度는 시멘트중에 함유되어 있는 Al_2O_3의 증가에 따라 일반적으로 감소하는 경향을 보였는데 이는 시멘트 중에 생성된 CA 량의 감소에 따른 결과로 생각 된다. 이들 壓縮强度의 結果를 Fig 4에 도표화하였으며 참고로 7일强度를 100으로 하였을 때의 1일 및 3일에서의 强度비교수치(괄호안 숫자)인 强度增進率을 비교하여 보았다. 즉 7일 强度値가 높을수록 初期에서의 强度增進率도 높은 것을 보여주고 있다. 本 實驗에서 試製한 시멘트 D2는 Al_2O_3의 함량이 비교적 많은 편이어서 强度는 약간 떨어지는 편이나 耐火性이 양호할 것이므로 알루미나시멘트로서의 성능을 충분히 발휘한 것으로 생각된다.

4. 結 論

캐스터블耐火物의 結合材로 쓸 수 있는 알루미나 시멘트를 제조하고자 알루미나源으로서 海南産 明礬石을 암모니움 緩衝溶液法으로 순수하게 精製하여 사용하였으며 얻어진 알루미나 시멘트에 대하여 構成鑛物 및 物性을 檢討한 결과는 다음과 같다.

1. 明礬石을 精製하여 얻은 알루미나는 α-型이었다.
2. CA는 모든 試料에서 잘 生成되었다.
3. 前報에서 生成되었던 $C_4A_3\bar{S}$의 鑛物은 硫黃의 함량이 적은 精製알루미나를 사용하므로써 그 生成을 저지시킬 수 있었다.
4. 調合物의 Al_2O_3/CaO 比가 0.80 이하일 때는 CA_2가 生成되지 않았고 그 이상일 때는 pleochroite가 生成되지 않았다.
5. 시제한 시멘트(D_2)의 鑛物組成은 시판 시멘트인 No 3와 거의 같은 CA, CA_2 및 C_2AS로 구성되어 있었다.
6. 시제한 시멘트 D_2의 物性중에 凝結時間은 市販品과 비슷하였고 安定度는 더 좋았으며 壓縮强度는 일반적으로 좋지 못하였다.

본 연구는 仁荷大學校 産業科學技術研究所의 研究費로 이루어졌으며 이에 감사를 드린다.

參 考 文 獻

1) 眞田義彰, 齊藤直意, 官澤清 : "明礬石より特殊アルミナセメントの試製研究", 日本窯業協會誌 57 [635]32(1949).

2) 永井彰一郎, 原田利良 : "特殊アルミナセメントの研究", 日本窯業協會誌, 61[686] 379(1953); Ibid 59[655] (1951).

3) 尹基成 : 明礬石을 利用한 알루미나 시멘트의 製造 (1) : Monocalcium Aluminate의 合成, *Journal of the Korean Cereamic Society*, Vol. 15. p. 199-204, No. 4, (1978).

4) 李熙喆, 卓基元 : "암모늄鹽緩衝液法에 의한 Alunite의 工業化를 위한 基礎硏究", 仁荷大學校産業科學硏究所論文集, Vol. 5, p. 49~51 (1978).

5) S. K. Son, M. W. Koh: "A Study on Extraction of $K_2SO_4(NH_4)_2\ SO_4$ from the the Domestic Alunite Ore for Production of Potash Ammonia Fertilizer," *J. Korean Chem. Soc.*, 18, 2 (1969).

6) H. C. Lee, B. S. Min: "Studies for Development of Korean Alunite(1. On Calcination of Alunite)," J. KICHE, 7(3), 149 (1969).