

製鐵, 製鋼 및 시멘트 裝造用 耐火物의 開發에 關한 研究

金炳 廬, 邊 在 東
高麗大學校, 工科大學 材料工學科
(1980年 6月 7日 接受)

A Study on the Development of Refractories for the Iron, Steel and Cement Manufacturing

Byong-Ho Kim, Jae-Dong Byun
Dept. of Materials Science, Korea University
(Received June 7, 1980)

ABSTRACT

The castable refractory, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ is a useful alumina cement for iron, steel and cement industries, however it is difficult to produce $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ because of its high melting point (1800°C) and narrow firing range.

In this study, the coprecipitation method was used to produce $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ for lower temperature firing. This method involved the titration of mixed solution of calcium and aluminate which extracted from domestic kaolin with NH_4OH solution under blowing CO_2 gas into the solution. The coprecipitate and its calcined products were analyzed by X-ray diffraction and DTA.

The calcined products fired between 400 and 900°C were amorphous, but at 1000°C the coprecipitate was converted into one compound, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$. From those experimental results, it was found that we could synthesize $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ at about 1000°C which is lower than conventional firing temperature by around 800°C . The refractoriness of this alumina cement was SK 34 and the compressive strength (1 day) was about $250\text{kg}/\text{cm}^2$.

1. 緒 言

製鋼用轉爐, 弧光爐, 시멘트回轉用가마등에 사용되는 耐火物로는 使用目的, 部位등에 따라 약간의 차이는 있으나, SK~34, 耐 spalling 性, 耐磨耗性, 耐蝕性이 큰 鹽基性耐火物이 일반적으로 사용되고 있다^{1,2)}.

本 研究에서는 이음매가 없어 爐의 耐久性을 증가시킬 수 있으며 耐 spalling 性 및 耐蝕性 등이 우수한 不定形耐火物의 일종이며 高耐火度 (SK 36)用 알루미나시멘트인 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 국산알루미나源을 出發原料로 合成하여 제철, 제강 및 시멘트공업분야에서 널리 이용될 수 있는 耐火物을 제조하기 위한 기초자료를 얻고자 하는데 그 目的이 있다.

$\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 제조에는 燒成法과 熔融法이 있으며 燒成法은 燒成溫度範圍가 좁아 未反應物質이 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 중에 殘存하기 쉽고 溫度制御가 어려워³⁾ 거의 사용되지 않고 있으며, 선진국에서는 대부분 熔融法으로 제조하고 있으나 熔融—冷却時 다른 알루미나시멘트 (CA, C₃A, C₁₂A₇)가 共存할 가능성이 있고⁴⁾ 1800°C 이상의 높은 온도에서 特殊爐를 사용하여야 하는 어려움이 있다.

국산알루미나源으로 alunit을 出發原料로 알루미나시멘트의 일종인 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 의 製造에 관한 연구^{5,6)}가 활발히 진행되고 있으나, 本 研究에서는 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 合成方法으로 混合도와 均一性에 難點이 있는 機械的 混合方法을 피하고 高密度化, 高均質性을 목적으로

하는 共沈法⁷⁾을 사용하므로써 낮은 온도의 燒成法에 의한 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 製造可能性을 究明하고자 하였다.

2. 實驗方法

2.1 原料

機械的混合法에는 gibbsite, calcite의 特級試藥 (和光純藥製)을, 共沈法에는 無水 CaCl_2 , $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 特級試藥 (國產化學製)을 사용하였으며 國產알루미나源으로는 경남 하동산 고평토(세창공업소)를 사용하였다.

2.2 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 製造

2.2.1 粉末混合法

$\text{Al}(\text{OH})_3$ 와 CaCO_3 의 粉末을 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰비가 1/2이 되도록 섞고 ball mill중에서 충분히 분쇄, 혼합하여 체가름한 후 100mesh이하의 調合물을 Siliconit 電氣爐(日本筒井理化學製)를 사용하여 $1100 \sim 1500^\circ\text{C}$ 사이의 온도에서 1시간 소성후 각 燒成물을 粉末 X-線回折法에 의해 固相反應의 變화를 관찰하였다.

2.2.2 純試藥을 사용한 共沈法

용액중의 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰비가 1/2이 되도록 CaCl_2 와 AlCl_3 의 混合溶液을 만들고 액화 CO_2 가스분배로 부터 CO_2 가스를 細孔을 통해 混合溶液중에 격렬하게 吹入시켜 CO_2 가스가 용액중에서 계속 포화상태가 되도록 pH-meter로 관찰하면서 $\text{NH}_4\text{OH}(1:5)$ 용액을 뷰렛를 통해 서서히 滴下시켜 沈澱物을 생성시킨 후 여과하였다. 충분히 水洗하고 共沈物을 110°C 에서 건조한 후 전기로에서 1200°C 까지의 所定의 온도에서 1시간 소성한 각 燒成物에 대해 X-線分析을 하였다.

2.2.3 國產고령토를 出發原料로 한 共沈法

냉자기, 온도계, 교반기를 갖춘三口플라스크에 일정량의 고평토와 각 농도의 鹽酸을 넣고 약 90°C 에서 2시간 교반한 후 여과하였다. 濾液과 沈澱物은 각각 化學분석을 하여 고평토로부터 알루미나 抽出에 필요한 苛性 堽산의 농도를 조사하였다. 대부분이 AlCl_3 인 용액에 CaCO_3 를 넣고 2.2.2에서 기술한 共沈法에 의해 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 合成實驗을 하였다. 合成實驗의 概略圖는 Fig. 1과 같다.

2.3 X-線 및 熱分析

粉末 X-線分析은 X-線回折計 D-3F (日本理學電機)를 사용하였으며, 熱分析은 DTA (美國 Aminco, model No. 4-4442)를 사용하였다. DTA의 실험조건은 昇溫速度 $20^\circ\text{C}/\text{min}$, 感度 $\pm 100\mu\text{V}$, 熱電對 $P_1 - P_2$, 13% R_{10} , 標準物質로는 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 사용하였다.

2.4 物性實驗

耐火度는 耐火度測定器 (日本高田商會製)를 사용하

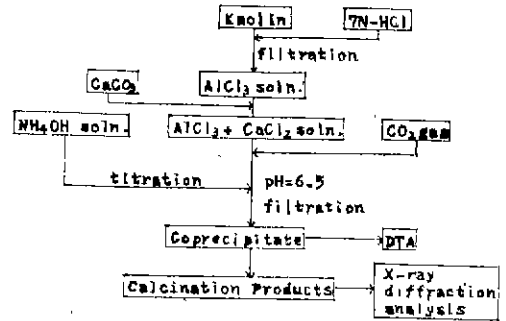


Fig. 1 Flow sheet of experimental procedure for synthesizing $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$

여 KS L 3113에 따라 측정하였다. 壓縮強度實驗은 Universal tester (島津製, RH-50)를 사용하여 KS L 5105에 따라 1일, 3일의 強度를 측정하였다.

3. 實驗結果 및 考察

3.1 國產고령토로부터 알루미나抽出

出發原料인 경남 하동산 세창고령토의 化學分析結果는 Table 1과 같다.

Table 1. Chemical Composition of Raw Material (domestic Kaolin)

| Chemical Components | SiO_2 | Al_2O_3 | Fe_2O_3 | CaO | MgO | lg. loss |
|---------------------|----------------|-------------------------|-------------------------|--------------|--------------|----------|
| Wt. % | 40.60 | 40.47 | 2.13 | 1.03 | tr. | 16.12 |

각 농도의 堽산을 사용하여 고평토의 主成分인 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 의 溶出率을 측정한 結果는 Fig. 2와 같다.

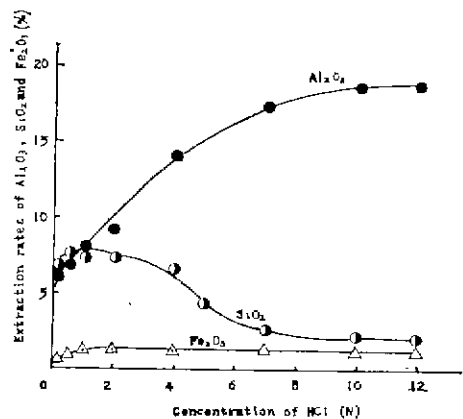


Fig. 2 Effect of HCl on the extraction rates of Al_2O_3 , SiO_2 and Fe_2O_3 from domestic kaolin

다. 사용된 염산의 농도는 코팅토중에 함유되어 있는 알루미늄을 용출시키는 이론량으로, 각각의 농도로 희석할 것이다.

Fig. 2의 결과로부터, 알루미늄의 용출률은 염산농도에 비례하여 증가하나 7N까지는 급격하며 그 이후는 완만하게 증가한다는 것을 알 수 있다. 철분의 용출률은 1N까지는 약간의 증가를 보이나 그 이후는 거의 일정하며 珪酸分은 0.5N까지는 용출률이 증가하나 그 이후는 염산농도가 증가함에 따라 용출률은 오히려 감소하여 7N 이후는 거의 일정한 경향을 나타내고 있다. 이것은 珪酸分이 염산농도가 증가함에 따라 gel化가 촉진되면서 거의 定量的으로 殘留하기 때문이라고 생각된다. 국산코팅토는 結晶性이 좋아 Allophane의 일종인 膠質土⁸⁾와는 달리 酸處理에 의한 알루미늄抽出量이 많지 않아 다른 알루미늄나를 사용하든가 새로운 抽出方法이 강구되어야 할 것으로 생각된다. 本實驗에서는 국산코팅토로부터 알루미늄을 抽出하기 위해 7N의 염산을 사용하였다.

3.2 粉末混合法에 의한 CaO·2Al₂O₃의 製造

2.2.1에서의 調合物을 1100~1500°C에서 1시간 소성한 各 燒成物의 X-線分析結果는 Fig. 3과 같다.

1100°C 燒成에서는 CaO·2Al₂O₃의 존재가 약간 인정되나 CaCO₃는 CaO로 Al₂O₃와 未反應狀態로 남아 있으며 燒成溫度가 높아짐에 따라 CaO·2Al₂O₃의 X-線相對

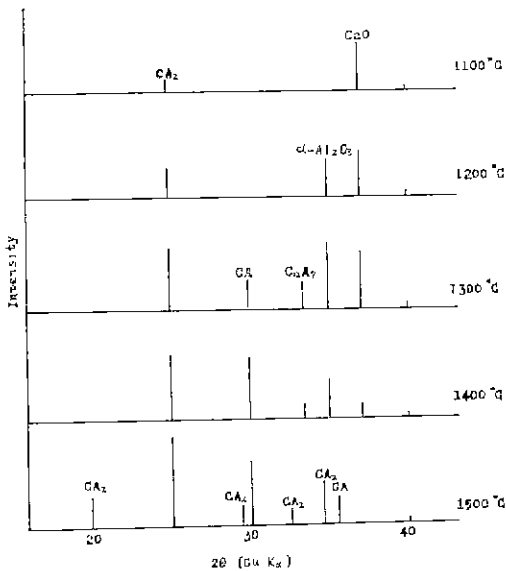


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of calcination products. This products were obtained by mixing CaCO₃ and Al(OH)₃ powders and then fired at each temperature for 1 hr.

強度는 커짐을 알 수 있다. 그러나 1200~1400°C의 燒成에서는 α-Al₂O₃와 CaO가 共存되어 있으며 1300~1400°C의 燒成溫度에서는 CaO·Al₂O₃와 12CaO·7Al₂O₃도 共存하고 있음을 알 수 있다. 1500°C 燒成에서는 CaO·2Al₂O₃의 X-線相對強度는 증가하나 CaO·Al₂O₃가 共存하고 있다. 이들 결과는 丙川⁹⁾이 보고한, 固體微粉末混合系에서는 최초로 생성되는 化合物은 일반적으로 平衡化合物이 아니며 CaO의 擴散速度가 Al₂O₃보다 크기 때문에 CaO의 소비량이 큰 CaO·Al₂O₃, 3CaO·Al₂O₃, 12CaO·7Al₂O₃ 등이 생성되며 특히 12CaO·7Al₂O₃의 生成速度는 빠르다는 것과 1300°C 이상에서는 出發試料의 調合比에 따른 化合物生成의 傾向을 나타내며 加熱溫度가 높아 짐에 따라 또 加熱時間을 길게 함에 따라 平衡生成物에 가까워진다는 연구결과와 거의 일치하고 있다.

이상의 결과로부터, 粉末混合法에 의한 1500°C까지의 燒成溫度로는 高耐火度用 CaO·2Al₂O₃의 單一化合物을 얻을 수 없다는 사실을 알 수 있다.

後述하는 共沈物의 110°C 건조물에는 NH₄Cl이 존재하므로 混合粉末에 NH₄Cl을 0~10wt. % 첨가하여 1400°C, 2시간 燒成한 후 X-線分析을 통해 CaO·2Al₂O₃의 生成에 NH₄Cl이 酸化劑로서 작용하는 가를 조사하였으나 아무 영향을 주지 못한다는 결과도 얻었다.

3.3 純試藥溶液으로부터 CaO·2Al₂O₃의 合成

CaO/Al₂O₃ 몰비가 1/2인 CaCl₂와 AlCl₃의 混合溶液에 대해 CO₂가스 포화상태하에서 NH₄OH 용액 滴下에 의한 pH 변화를 조사한 결과, pH=3.2~7에서 沈澱物이 生成되었다. pH=5 以前の 沈澱物은 濾過性이 나빠서 pH=5 以後의 것은 濾過性이 좋았다. 이 理由는 AlCl₃ 용액으로부터 NH₄OH 滴下에 의한 알루미늄 침전물의 생성은 pH=3.6~6.0이며 이 침전물은 gelatine 狀으로 매우 濾過性이 나빴다. 또 CaCl₂ 용액으로부터의 탄산칼슘침전물은 pH=5.9 이상에서 얻을 수 있었다는 실험 결과를 참고하면, 混合溶液으로부터 pH=5 以前에 생성된 침전물은 대부분이 알루미늄겔로 濾過性이 나쁘다고 생각된다. 따라서 本實驗에서는 混合溶液의 pH=5~7 사이에서 생성된 共沈物을 여과, 건조하여 각 온도의 燒成物에 대해 X-線分析을 하였다. 그 결과는 Fig. 4와 같으며 熱分析結果는 Fig. 5와 같다.

Fig. 4로부터 110°C 건조물은 CaCO₃와 NH₄Cl의 존재만 인정되며 400~900°C 燒成物은 非晶質, 1000°C 燒成物은 CaO·2Al₂O₃만이 結晶化되어 있으며 이 결과는 CaO-Al₂O₃系 平衡狀態圖¹⁰⁾로부터는 예측할 수 없는 사실이다. 1200°C 燒成物은 CaO·2Al₂O₃의 X-線強

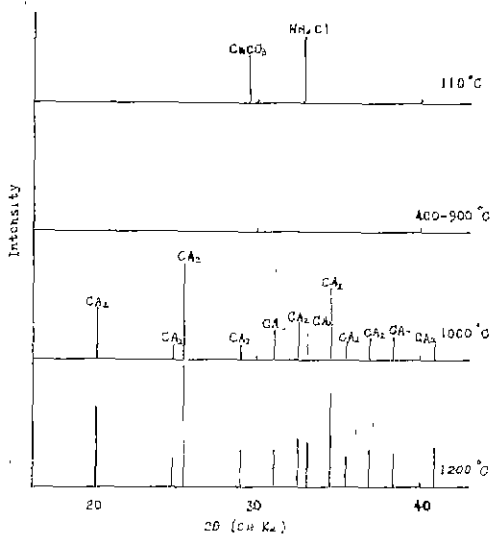


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of samples synthesized from CaCl_2 and AlCl_3 reagents followed by firing at each temperature for 1 hr.

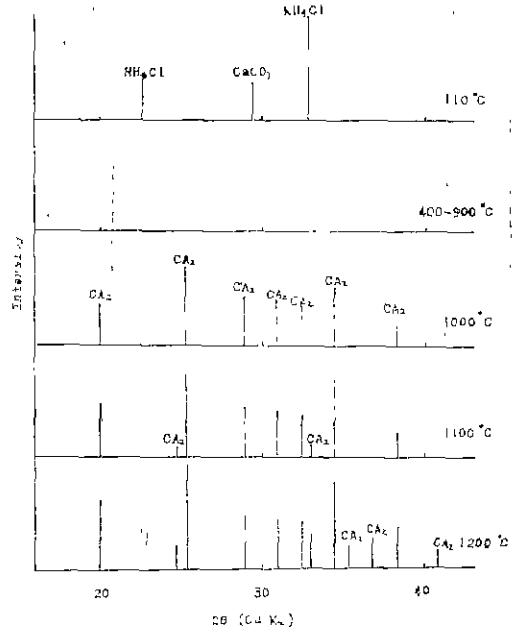


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of samples synthesized from domestic kaolin followed by firing at each temperature for 1 hr.

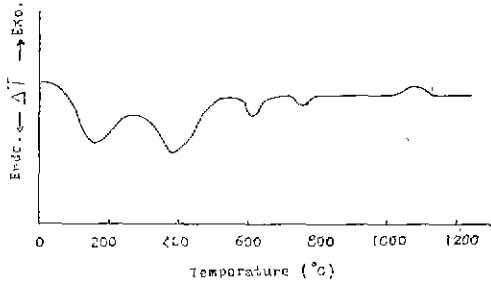


Fig. 5. DTA curve of synthesized $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$

度만이 증가되고 있다. 이 共沈物의 특징은 400~900°C의 燒成溫度에서 CaCO_3 또는 CaO 의 peak가 존재하지 않는 非晶質을 나타내고 있는 것이며 800°C 이상에서는 非晶質의 CaO 와 알루미늄이 微粒狀으로 混存하여 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 로의 固相反應을 매우 促進시키는 원인이 되었다고 생각된다.

Fig. 5의 熱分析結果를 X-線分析結果를 참고로 고찰하면, 160°C 부근의 吸熱은 脫水에 의한 것이며, 382°C 부근의 吸熱은 주로 NH_4Cl 의 昇華에 의한 것이나 X-線分析結果 CaCO_3 의 結晶이 400°C 燒成物에는 존재하지 않고 있다는 것으로부터 CaCO_3 結晶의 非晶質로의 轉移效果가 舍成된 것이라고 생각된다. 612°C 및 761°C 부근의 吸熱은 高嶺土¹¹⁾의 研究結果를 참고하

던, 非晶質의 상태에서 脫 H_2O , 脫 OH , 脫 CO_2 중의 반응이 일어난 결과라고 생각되며 특히 761°C의 吸熱은 CaCO_3 의 CO_2 分解溫度와 일치하고 있다. 以後 1000°C까지는 變化가 보이지 않고 1088°C 부근에서 發熱 peak가 나타나고 있다. 이것은 X-線分析結果로부터 알 수 있듯이 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 結晶化에 의한 것이라고 생각된다.

3.4 國產코령토로부터 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 合成

코령토로부터 抽出된 AlCl_3 용액에 混台溶液중의 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比가 1/2이 되도록 CaCO_3 를 첨가한 후 混台溶液에 CO_2 포화상태를 유지하면서 NH_4OH 를 滴下, pH 變化를 관찰한 결과 pH=1.5~3.4, pH=4.2~6.0의 2 단계의 큰 pH 上昇曲線이 나타나며 pH=1.5~3.4의 急上昇은 純試藥混台溶液에서는 볼 수 없었던 현상이다. 이것은 코령토로부터 抽出된 濃液중에 함유된 鐵이온때문이라고 생각된다. pH=6.5까지에서 얻은 共沈物을 충분히 水洗한 110°C 乾燥物은 微分의 영향으로 黃褐色을 띄고 있었다. 이 共沈物의 각 온도, 1시간 燒成物의 X-線分析結果는 Fig. 6과 같다.

Fig. 6으로부터, 110°C 乾燥物은 CaCO_3 와 NH_4Cl 이 존재하며 400~900°C의 燒成物은 非晶質, 1000~1200°C의 燒成物은 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 만이 존재하는 것 등의 결과는 3.3의 純試藥混台溶液으로부터 얻어진 共沈物에

Table 2. Physical Properties of Calcium dialuminates (CA₂) synthesized by Coprecipitation Method

| Properties Samples | Refractoriness (SK) | Compressive Strength (kg/cm ²) | |
|-------------------------|------------------------|---|--------|
| | | 1 day | 3 days |
| CA ₂ (No. 1) | 34 | 253 | 382 |
| CA ₂ (No. 2) | 36 | 245 | 370 |

No. 1 : Sample synthesized from domestic kaolin
 No. 2 : Sample synthesized from CaCl₂ and AlCl₃ reagents

대한 결과와 일치한다.

3·5 一般物性

純試藥混合溶液 및 국산고령토로부터 얻어진 共沈物의 1100°C, 1 시간 燒成物에 대한 物性은 Table 2와 같다.

국산고령토로부터 合成된 CaO·2Al₂O₃는 熔融溫度가 낮은 Fe₂O₃가 약 2% 함유되어 있어 純試藥混合溶液으로부터 合成된 것 보다는 耐火度가 약간 떨어지나 比較品인 日本電氣化學工業製 電化 high alumina cement (Fe₂O₃ 0.4wt%)의 SK 33보다 높았다. 壓縮強度는 兩合成物이 거의 비슷하며 3일 강도는 1일 강도의 약 15% 증가함을 나타내고 있다.

4. 結 論

高耐火度 不定形耐火物로 사용되는 알루미늄시멘트의 일종인 CaO·2Al₂O₃를 共沈法으로 合成하였다. 알루미늄源으로는 하동산 고령토를 염산처리하였으며 얻어진 AlCl₃ 용액에 CaCO₃를 첨가한 混合溶液에 CO₂가스를 吹入하고 NH₄OH를 沈澱劑로 사용한 共沈法으로 合成하였다. 얻어진 共沈物에 대한 構成鑛物 및 物性を 조사한 결과는 다음과 같다.

1. 共沈物의 400~900°C 燒成物은 非晶質로 칼슘과 알루미늄의 微粒子가 均質하게 分布된 상태로 존재하고 있다고 생각된다.

2. 共沈物의 1000°C 燒成物은 CaO·2Al₂O₃ 單一化合

物로 共沈法을 사용하므로써 CaO-Al₂O₃ 平衡狀態圖에서는 기대할 수 없는 낮은 燒成溫度에서 CaO·2Al₂O₃로의 固相反應을 촉진시킬 수 있었다.

3. 共沈法에 의해 合成된 CaO·2Al₂O₃의 SK는 34 (1750°C), 壓縮強度는 약 250kg/cm²(1日)로 高耐火度 알루미늄시멘트로 사용가능하다고 생각된다.

後 記

본 연구는 1979年度 產學協同研究助成費로 이루어졌으며 이에 감사를 드린다.

參 考 文 獻

- 1) T. D. Robson, "High-Alumina Cements and Concretes, p. 232, John Wiley & Sons Inc. (1962)
- 2) 尹 東錫, 梁 烈永, "鐵鋼製鍊", p. 343, 世한文化社(1977)
- 3) 近藤 連一, "アルミナセメントの現状と將來", セラミックス, 4 (5), 371 (1969)
- 4) 杉浦 孝三, "アルミナセメント", 別冊 化學工業社, Vol. 14, p. 286 (1970)
- 5) 韓 基成, "明礬石을 利用한 알루미늄시멘트의 製造", 本誌, 15 (4), 199 (1978)
- 6) 韓 基成, 崔 相旭, 宋 泰雄, "明礬石을 利用한 알루미늄시멘트의 製造(II)", 本誌, 16(3), 164(1979)
- 7) 寶地戶 雄幸, "共沈法によるセラミックス複合材料の合成", セラミックス, 12(5), 420 (1977)
- 8) 田中 浦, "膠質土の酸處理による表面狀態の變化", 日工化誌, No. 6, 71 (1968)
- 9) 內川 浩, 津曲 明, 小池 英樹, "アルミン酸カルシウムの生成機構", セメント技術年報, Vol. XVIII, 50 (1963)
- 10) E. M. Levin, C. R. Robbins and H. F. McMurdie, "Phase Diagrams for Ceramists," Am. Ceram. Soc., Fig. 231 (1964)
- 11) Mitsuhiro Takase and Toshiyuki Sata, "Thermal Decomposition of Aluminium Hydroxide Prepared by NH₃ Gas-AlCl₃ Solution Reaction," 日窯協, 88 (4), 212 (1979)