

# 산업 부산물을 이용한 칼슘설포알루미네이트의 합성

## Synthesis of Calcium sulfoaluminate Using Industrial By-products and Wastes

문 정 호\*  
Moon, Jeong Ho

이 범 재\*\*  
Lee, Beom Jae

노 재 성\*\*\*  
Rho, Jae Seong

### ABSTRACT

Calcium sulfoaluminate,  $C_4A_3S$ , was prepared for reutilizing industrial by-products, such as II- $CaSO_4$ ,  $Al(OH)_3$ ,  $CaF_2$  and cement sludge wastes. Mixed powder was fired at  $1,150^\circ C$ .  $C_4A_3S$  clinkers fired at  $1,150^\circ C$  were analyzed by SEM and XRD. Also they were added in cement paste and mortar and characterized as setting time, flow values and compressive strength.

$C_4A_3S$  could be found in the X-ray diffraction pattern. The setting time of cement pastes added clinkers fired at  $1,150^\circ C$  was shorter than that of ordinary portland cement. Also the compressive strengths of the cement mortar added clinkers was higher than those of ordinary portland cement.

### 1. 서론

칼슘설포알루미네이트(이하  $C_4A_3S$ 로 표기)는 소성온도가  $1,300^\circ C$  내외로써 에너지 절약형 시멘트일 뿐만 아니라 기본적인 화학조성이  $CaO-Al_2O_3-SO_3$ 계로써 화학조성의 변화에 따라 속경성, 팽창성, 고강도성 등의 특성을 나타내고 있다. 이러한  $C_4A_3S$ 는  $CaO$  및  $CaSO_4$ 와 혼합되어 칼슘설포알루미네이트계 혼화재(이하 CSA계 혼화재로 표기)로 사용되고 있고, 이러한 혼화재가 시멘트 및 물과 혼합하면 수화반응에 의해 주로 에트링자이트(ettringite) 또는 수산화칼슘 등을 생성하여 수화를 촉진시키는 작용을 한다. 또한 수화반응에 의하여 생성된 침상결정의 에트링자이트는 시멘트 몰탈 및 콘크리트의 미세공극을 충전하여 강도를 발현시키거나 팽창시키는 역할을 한다.

콘크리트 2차 제품공장들로부터 연간 약 36만 7천톤 이상 발생하는 시멘트 슬러지 폐기물은 일반적

\*충남대학교 대학원 공업화학과

\*\*충남대학교 정밀공업화학과 국책 교수

\*\*\*정회원, 충남대학교 정밀공업화학과 교수

으로 필터프레스등으로 수분을 제거한 후 지상에 투기하거나 공공매립지에 매립한다. 그러나 이렇게 매립된 시멘트 슬러지는 지반을 연약화하고, 건조되면 분진 등을 발생시키며, 물과 접촉되면서 매립지 주변의 수질을 강한 알칼리성으로 변화시키게 된다. 이러한 시멘트 슬러지는 시멘트가 물과 충분히 반응하여 시멘트 수화물을 형성한 것이므로 주성분은 Ca(OH)<sub>2</sub>로 되어 있다.(표1 참조)

따라서 본 연구에서는 Ca(OH)<sub>2</sub>가 주성분인 시멘트 슬러지 및 다른 산업부산물을 이용하여 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S를 합성하였으며, 합성한 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S를 CaO 및 II형 무수석고와 혼합하여 CSA계 혼화재를 제조하였고, 이를 시멘트 페이스트 및 몰탈에 적용시켜 물성을 분석하였다.

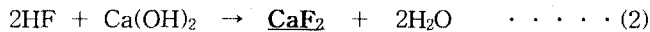
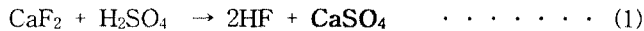
## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 실험 재료

C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S 클링커를 합성하기 위하여 CaO원으로 H사에서 발생하는 시멘트 슬러지와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>원으로 D사에서 알루미늄샷시의 표면처리시 발생하는 Al(OH)<sub>3</sub>를 사용하였고, SO<sub>3</sub>원으로는 U사에서 불산제조과정시 (1)식과 같이 발생하는 II형 무수석고를 사용하였다. 합성 온도를 낮추기 위한 용제로써 K사에서 불산 세척시 (2)식과 같이 발생하는 CaF<sub>2</sub>를 사용하였다. 그리고 비교 실험을 위하여 시약급 CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O 및 CaF<sub>2</sub>를 사용하였다.

표 1 시멘트 슬러지의 화학 조성

Comp.	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	Ig. Loss	Total
wt%	39.06	26.33	4.35	2.59	1.55	1.49	23.90	99.27



제조한 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S 클링커를 CaO 및 II형 무수석고와 혼합하여 CSA계 혼화재를 제조한 다음 시멘트 페이스트 및 몰탈에 적용시켜 물성을 분석하였다. 시멘트는 S사의 보통 포틀랜드 시멘트(ordinary portland cement: OPC)를 사용하였고 모래는 주문진 표준사를 사용하였다. 또한 일산 CSA계 혼화재(이하 D로 표기)를 사용하여 본 연구에서 제조한 CSA계 혼화재와 특성을 비교 평가하였다.

### 2.2. 실험 방법

#### 2.2.1 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S 클링커의 합성과 XRD 및 SEM 분석

각 부산물과 시약을 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S 클링커의 조성비에 맞추어 표 2와 같이 혼합한 후 1,150℃에서 30분간 소성하였다. 생성된 클링커를 분쇄한 후 2θ 값 5~60도에서 XRD분석을 통하여 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S 클링커의 합성 정도를 비교하였고 SEM을 통하여 결정의 모습을 관찰하였다.

#### 2.2.2 시멘트 페이스트 및 몰탈 실험

분쇄한 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S 클링커와 생석회 및 II형 무수석고를 혼합하여 CSA계 혼화재를 제조하였고 제조한 CSA계 혼화재를 시멘트에 대하여 10% 치환하여 시멘트 페이스트 및 몰탈에 적용시켜 물성을 비교

분석하였다. 첨가된 혼화재는 시멘트로 취급하였다.

응결 시간을 측정하기 위하여 표 3의 배합비로 페이스트를 만들고 KS L 5102(수경성 시멘트의 표준 주도 시험 방법)에 따라 평균 주도를 측정하여 w/c를 0.25로 하였다. 페이스트는 20℃ 습기함에 보관하였으며 KS L 5103(길모어 침에 의한 시멘트의 응결시간 측정 방법)에 따라 응결 시간을 측정하였다. 또한 CSA계 혼화재의 첨가가 시멘트 몰탈의 강도에 미치는 영향을 비교 분석하였다. KS L 5105(수경성 시멘트 모르타르의 압축강도 시험 방법)에 따라 유동값(flow value)을 측정한 후 성형하고 24시간 동안 수분이 증발하지 않도록 20℃ 습기함에서 경화시켰다. 24시간 후 80℃에서 4시간 동안 오토클레이브 양생시킨 다음 서서히 냉각시켜 측정시일까지 20℃ 습기함에 보관하였고, 재령 3일과 7일에 압축 강도를 측정하였다. 압축 강도 측정 후 파괴된 시편은 아세톤을 사용하여 수화 정지시켰고 SEM분석을 통하여 표면 조직을 관찰하였다.

표 2 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S 광물의 합성을 위한 배합

Raw Materials Sample Name	Reagent					Wastes			
	CaO	Ca(OH) <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	CaF <sub>2</sub> /S*	Cement sludge	Al(OH) <sub>3</sub>	CaSO <sub>4</sub>	CaF <sub>2</sub> /S*
S-1	○	-	○	○	0.05	-	-	-	-
S-2	-	○		○		-	-	-	-
W-1	-	-	-	-	-	○	○	○	0.05
W-2	-	-	○	-	-		-		
W-3	○	-	-	-	-	○			
W-4	-	○	-	-	-	-			
W-5	○	-	○	-	-	-			
W-6	-	○		-	-	-	-		

\* S = Total Solid

표 3 합성한 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S를 평가하기 위한 시멘트 페이스트 및 몰탈의 배합비

Item		CSA	Cement	Sand	W/C
Cement Paste	Mini-Slump	0.1	0.9	-	0.4
	Setting Time	0.1	0.9	-	0.25
Cement Mortar	Compressive Strength	0.1	0.9	2.45	0.485

### 3. 실험 결과 및 고찰

#### 3.1. X-선 회절 분석 및 전자 현미경 관찰

그림 1은 1,150℃에서 30분간 소성한 다음 분쇄한 클링커의 XRD 분석 결과이다. 모든 클링커에서 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S 및 C<sub>11</sub>A<sub>7</sub> · CaF<sub>2</sub>가 생성되었고 미반응되거나 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S에서 분해된 CaSO<sub>4</sub> 피크가 나타났다. 시약을 출발물질로 하여 합성한 S-1, 2와 부산물을 출발물질로하여 합성한 W-1이 매우 유사하였으며, 미

반응된  $\text{CaSO}_4$ 의 피크도 작았다. W-1과 W-2는 거의 유사했으나 W-2에서 미반응  $\text{CaSO}_4$  피크가 더 크게 나타났고 모두  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ 이 소량 생성되었다. 부산물로 II형 무수석고만을  $\text{CaSO}_4$ 원으로 사용한 W-5와 W-6는 시약으로 합성한 클링커와 거의 유사하게 나타났지만 그보다 많은 양의  $\text{CaSO}_4$ 가 반응하지 않고 잔존해 있었다.  $\text{CaO}$ 원으로 슬러지 대신 각각 시약으로  $\text{CaO}$ 와  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 첨가한 W-3와 W-4는  $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$  클링커가 생성되었으나  $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaF}_2$ 가 상대적으로 더 많이 생성되었고 미반응한  $\text{CaSO}_4$ 의 피크도 크게 나타났다. 이러한 결과는  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4$ 계에  $\text{CaF}_2$ 가 첨가되면  $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 는  $850^\circ\text{C}$ 에서 생성되기 시작하며 생성된  $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 와  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ 은 분해 또는 치환되어  $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaF}_2$ 가 생성되고 그 영향으로  $\text{CaSO}_4$ 가 증가한다는 町長治 등의 연구결과와 일치하였다. 그림 1은 모든 클링커에서  $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 가  $\text{CaF}_2$ 에 의해 분해되어  $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaF}_2$ 가 생성되고 있는 것을 보여주고 있으며 특히 W-3, 4에서는 상대적으로 반응이 크게 일어나  $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaF}_2$ 가 과량 생성된 것으로 사료된다.

그림 2는  $1,150^\circ\text{C}$ 에서  $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$  클링커 생성 상태를 나타낸 것이다. (a)와 (b)에서는 원료 물질들 자체가 단순 혼합되어 있는 것을 관찰 할 수 있었고, (c)와 (d)에서는 반응하여 결정이 성장한 모습을 확인할 수 있었다.

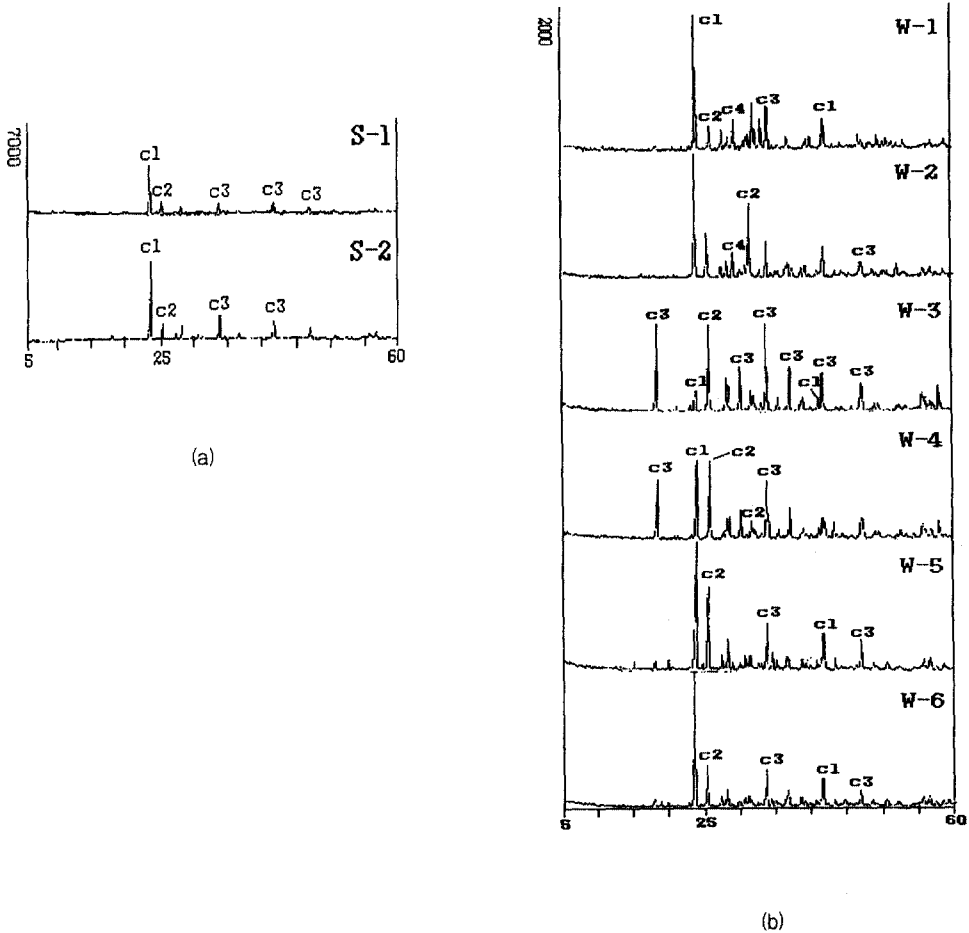


그림 1 합성한  $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 의 XRD 분석

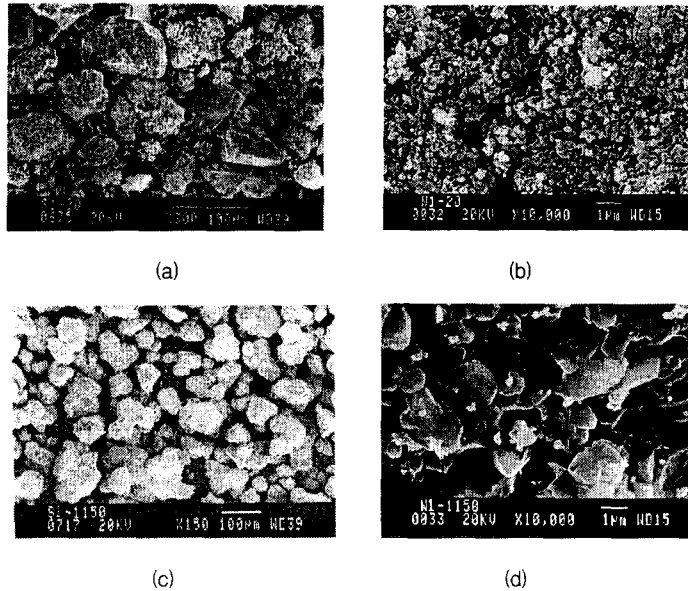


그림 2 원료 물질 및 합성한  $C_4A_3S$  클링커의 전자 현미경 사진  
 (a) S-1(20°C) (b) W-1(20°C) (c) S-1(1,150°C) (d) W-1(1,150°C)

### 3.2. Setting Time

그림 1의 XRD 분석 결과로부터 S-1과 W-1을 선택하여 생석회 및 II형 무수석고와 일정 비율로 혼합하여 CSA계 혼화재 M-1, M-2를 제조하고, 이를 시멘트 페이스트 및 몰탈에 적용시켜 기초 물성을 파악하였다. 그리고 S-1과 W-1과 동일한 배합비로 열처리 하지 않고 상온에서 혼합한 시료를 제조하였으며 이 시료에 생석회 및 II형 무수석고와 동일한 비율로 혼합하여 CSA계 혼화재를 제조하여 각각 M-3, M-4라 하고 비교 실험을 하였다. 그림 3은 시멘트 페이스트의 w/c를 0.25로 동일하게 하여 응결시간을 측정한 결과이다. OPC는 초결이 약 320분, 종결이 약 465분으로 측정되었다. 그에 비하여 D는 초결이 약 240분, 종결이 380분으로 OPC보다 빠르게 나타났다. 시멘트 슬러지를 이용하여 합성한  $C_4A_3S$ 를 이용하여 제조한 M-2는 초결이 약 260분, 종결이 약 390분 정도로 D와 거의 유사하였으며 OPC보다 빠르게 나타났다. 또한 상온에서 혼합하여 첨가한 M-4는 초결이 약 300분, 종결이 약 440분으로 OPC보다는 약간 빠르지만 큰 차이는 없었다. 시약으로 합성하여 첨가한 M-1와 M-3는 M-2, 4와 같은 경향을 보였다. 상온에서 혼합한 M-3와 M-4는 응결시간을 단축하는데 큰 효과가 없었으나 열처리한 M-1과 M-2는 응결 시간이 많이 단축되었다. 이러한 결과의 원인으로서는 1,150°C에서 소성처리시 생성된 초속경시멘트의 주광물상인  $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$  성분과 생성된  $C_4A_3S$  때문인 것으로 사료된다.

### 3.3 시멘트 몰탈의 유동값(Flow value) 및 압축강도

그림 4에 나타난 바와 같이 D의 유동값이 183.2mm로 유동성이 가장 우수하였다. M-1과 M-2의 유동값은 거의 유사하였고 D보다는 낮았으나 OPC에 비해 유동성은 어느 정도 개선된 것으로 나타났다. 또한 M-3와 M-4의 유동값은 OPC와 유사하게 나타나 열처리하여 제조한 혼화재 및 열처리하지 않고 제조한 혼화재 모두 시멘트 몰탈의 유동성에는 악영향을 미치지 않았다.

압축 강도는 시멘트 슬러지를 원료물질로 사용하여 제조한 M-2가 3일에는 약 179kgf/cm<sup>2</sup>, 7일에는 약 253kgf/cm<sup>2</sup>로 가장 크게 나타났다. D와 M-1은 3일과 7일강도 모두 OPC와 유사하게 나타났다. M-3와 M-4는 3일강도가 OPC보다 작게 나타났지만 7일강도는 OPC보다 크게 나타났다. 이러한 강도 증진은 열처리 없이 혼입된 II형 무수석고가 시멘트 수화 초기에 C<sub>3</sub>A와의 반응에 의해 에트링자이트 형성을 촉진시켜 다량의 자유수를 소비하게 되어 실질적으로 물/시멘트비를 저하시키는 한편 침상결정의 에트링자이트에 의한 물리적 공극 충전 현상때문인 것으로 사료된다.

그림 6은 압축강도를 측정하고 파괴된 시편을 수화정지시켜 SEM 분석을 한 결과이다. OPC에서는 에트링자이트가 거의 생성되지 않았고, 육각 판상형의 Ca(OH)<sub>2</sub>가 적층된 형태로 관찰되었다. M-2에서는 에트링자이트, Ca(OH)<sub>2</sub> 및 CSH 겔이 생성된 것을 확인할 수 있었다. 이러한 에트링자이트는 수화초기에 무수석고 및 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S가 반응하여 생성된 것으로 사료된다.

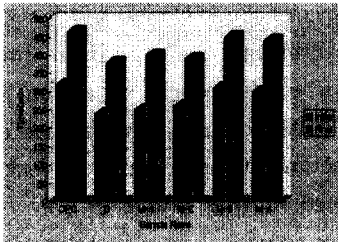


그림 3 Setting Time

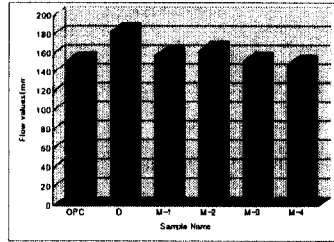


그림 4 Flow values

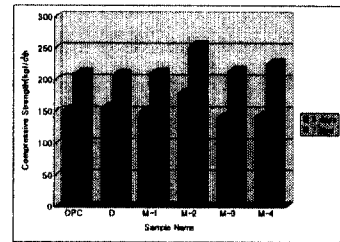
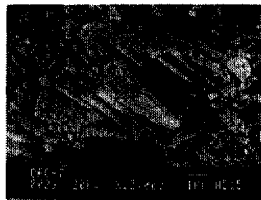
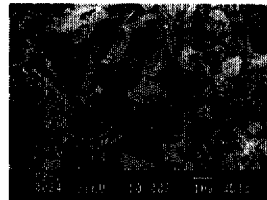


그림 5 압축강도



(a) OPC(7일)



(b) M-2(7일)

그림 6 재령 7일의 수화 생성물

#### 4. 결론

XRD 및 전자 현미경 분석 결과 시멘트 슬러지등 여러가지 산업부산물을 이용하여 보다 낮은 온도에서 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S를 합성할 수 있었다. 또한 시약으로 합성한 것과 비교하였을 때 별다른 차이를 나타내지 않았으며 결정의 형상도 깎인 육각 모양 형태로 유사하게 나타났다. 이러한 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S를 이용하여 CSA계 혼화재를 제조하고 시멘트에 첨가하여 물성을 측정하여 본 결과도 양호하게 나타났다. 즉 시멘트의 응결시간을 단축시켜 속경성의 특성을 나타내었고 압축강도는 부산물로 제조한 CSA를 첨가한 것이 가장 크게 나타났다. 이렇게 산업부산물을 이용하여 칼슘설포알루미네이트를 합성하고 CSA계 혼화재를 제조할 수 있음으로써 앞으로 자원절약과 동시에 에너지 절감 및 소요 경비 절감측면에서 여러가지 성과를 거둘 수 있으리라 기대된다.

#### 참고 문헌

1. 磯貝純, 齊藤彰, 高橋光男 : 칼슘수산화알루미네이트계 팽창세멘트의 수화과정に関する考察, セ技年報, 31, pp. 66-70(1977)
2. 五味秀明 : 膨脹材, 콘크리트工学, 26(4), pp. 32-36(1988)