

# Caclium-Chloroaluminate( $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$ ) 광물의 합성 및 물성

한기천, 김형석, 한기석, 안지환  
한국지질자원연구원 자원활용연구부

## 1 서론

시멘트 킬른에서의 도시형 폐기물 및 산업 폐기물의 사용은 1,000℃ 이상에서 폐기물이 소각됨으로써 다이옥신 등과 같은 유해한 성분을 안전하게 처리할 수 있다는 장점과 함께 소각재는 시멘트 원료로서 활용되어 부가가치를 높일 수 있는 방법이다. 이와같은 폐기물의 시멘트 원료화에 있어 문제가 되는 중요한 요소는 폐기물에 함유되어 있는 염소성분으로, 낮은 휘발점을 갖는 염소화합물이 휘발되어 시멘트 킬른에 응축·농축되어 공정 및 시멘트 품질에 악영향을 미친다.

일본에서는 도시형 폐기물의 소각재 등 염소성분을 다량 함유하고 있는 폐기물의 시멘트 원료화에 대해 연구가 진행되어 eco-cement라는 시멘트를 상용화하였다.<sup>1)</sup> Eco-cement는 염소가 고용된 속경성을 갖는 광물인 alinite( $C_3S \cdot CaCl_2$ )와 calcium-chloroaluminate( $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$ , 이하 CCA)를 주성분으로 하여 belite( $\beta-C_2S$ ) 및 ferrite( $C_4AF$ )등으로 구성된 시멘트<sup>2)</sup>로서 소성온도가 1,350℃로 포틀랜드 시멘트의 소성온도인 1,450℃보다 낮은 에너지 절약형이며, 포틀랜드 시멘트에 비해 수화반응성 및 피분쇄성이 양호한 특성을 가지고 있다.<sup>3,4)</sup>

따라서, 본 연구에서는 alinite와 CCA의 소성조건 및  $CaCl_2$ 의 배합량에 따른 광물상 변화 및 염소이온의 휘발특성을 연구하였으며, CCA의 수화특성 및 포틀랜드 시멘트의 첨가제로서의 적용에 대한 연구를 수행하였다.

## 2. 시료 및 실험방법

Alinite 및 calcium-chloroaluminate(이하, CCA) 광물 합성은 시약급의 원료를 사용하여 Alinite는 Neubauer 등<sup>5)</sup>이 제안한 조성식에서  $CaCl_2$  0.5M을 기준으로 0.25, 0.5, 1.0 및 1.5M로 하였으며, CCA는 1.0M을 기준으로 0.5, 1.0, 2.0, 3.0M로 변화시켰다. 각 조성에 맞게 배합된 원료는 900℃에서 1,300℃까지 100℃간격으로 각각 1시간 소성하여 합성한 후, XRD(X'pert, Philips)에 의한 광물상 변화 및 염소이온을 측정하였다.

한편, CCA 광물의 수화특성은 1,000℃에서 합성된 시료와 시약급의  $CaSO_4$  및  $Ca(OH)_2$ 를 사용하여 ettringite 조성으로 배합한 후, W/C=1.0으로 하여 23℃에서 수화시켜 재령에 따른 수화물 변화를 관찰하였다. 또한, 포틀랜드 시멘트에 CCA+ $CaSO_4$ 를 0~20%까지 첨가하여 KS L 5109 및 5105에 준하여 공시체의 제작 및 몰탈의 압축강도를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig.1은 alinite와 CCA의 900℃부터 1,300℃까지 소성하였을 때의 XRD분석 결과로서 alinite의 경우 900℃에서  $\beta-C_2S$ 를 생성하며 1,100℃에서부터 alinite를 형성하는 것을 알 수 있다. 반면에 CCA는 900℃부터 합성되며, 온도가 증가하여도 거의 변화를 보이지 않는다.

Fig.2는 alinite와 CCA의  $CaCl_2$  몰비에 따른 염소이온의 함량을 나타낸 것으로, alinite의 경우, 1,300℃까지 염소함량이 감소하는 경향으로서 이것은 alinite의 형성이 1,300℃까지 지속되며, alinite를 형성하지 못한 염소가 계속 휘발하고 있음을 보여준다. 반면에 CCA는 당량인 1.0M까지는 900℃까지 휘발하지 않은 염소성분을 CCA가 고용하여 안정하게 1,300℃까지 유지된다고 해석될 수 있다. 따라서, Alinite 보다는 비교적 900℃ 정도의 저온에서 합성이 가능한 CCA의 활용이 유리할 것으로 판단된다.

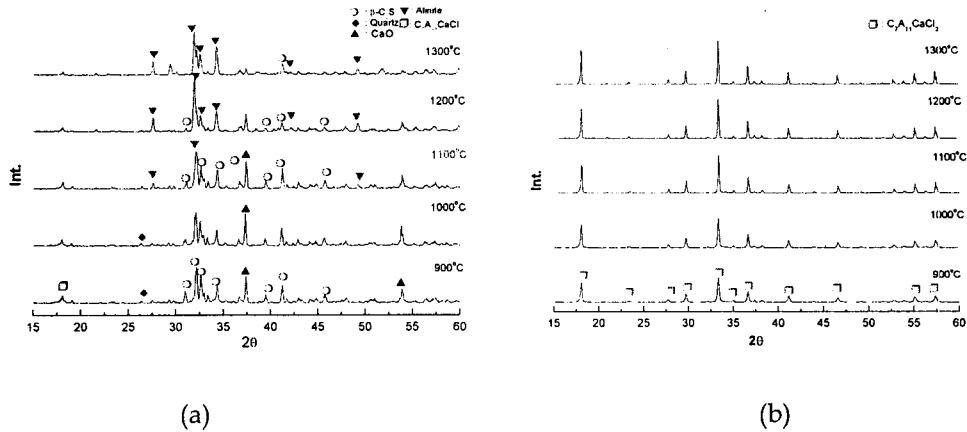


Fig.1. XRD patterns of (a) alinite and (b) CCA with various temperatures

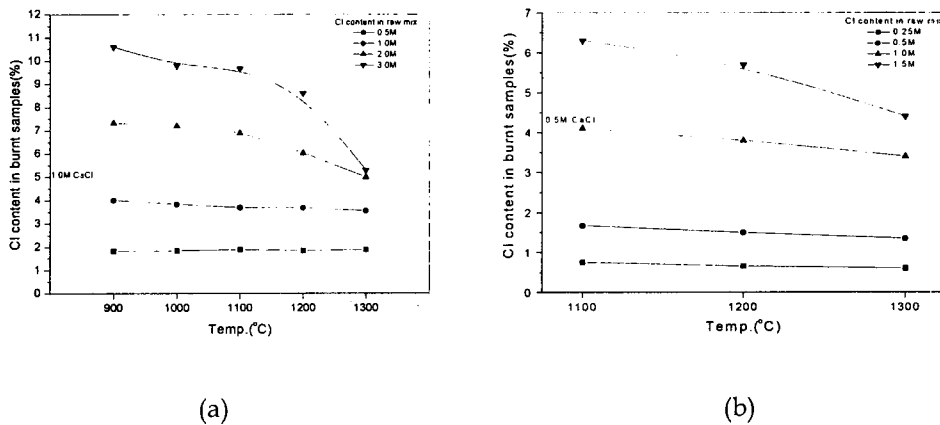


Fig.2. Residual chlorine content of (a)alinite and (b)CCA according to temperature and chlorine addition content.

Fig.3은 CCA와  $\text{CaSO}_4$  및  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 ettringite 생성하기 위한 당량비로 혼합하여  $W/C=1.0$ 으로 하여 재령별 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다. 수화 3일까지는 미반응 CCA와  $\text{CaSO}_4$ 가 잔존하며, 수화 7일 이후 부터는 ettringite로 전이되었다.

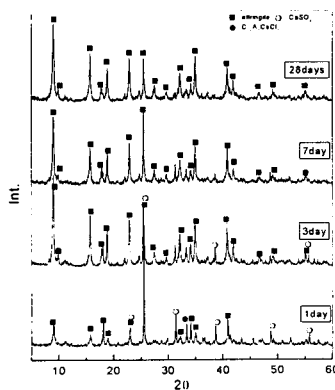


Fig.3. XRD patterns of hydrates with CCA- $\text{CaSO}_4$ - $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Fig.4는 포틀랜드 시멘트에 CCA를 첨가제로서 0~20%까지 첨가하였을 때의 7일까지의 몰탈의 압축강도를 나타낸 것으로, 포틀랜드 시멘트에 대해 7%이하로 CCA를 첨가하였을 때 포틀랜드 시멘트에 비해 약 10%이상의 강도증진을 나타내는 조강성을 가졌으며 7%이상에서는 강도가 낮아지는 것으로 나타나는데 이는 ettringite의 팽창에 의한 것으로 생각된다.

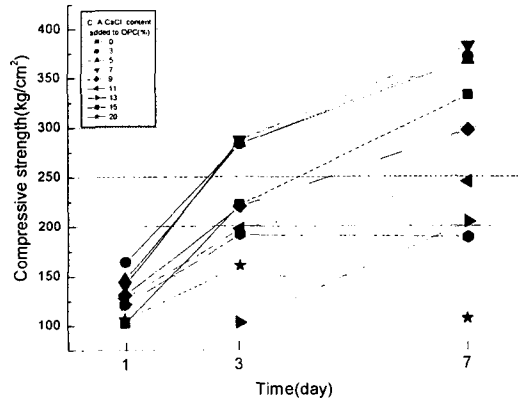


Fig.4. Compressive strength of mortar according to CCA content added to OPC(Ordinary Portland Cement)

#### 4. 결론

- 1) Alinite와 CCA의 소성온도에 따른 합성결과 alinite는 1,100℃이상에서 존재하였으며 CCA는 900℃부터 합성되어 CCA가 염소고용에 유리한 것으로 나타났다.
- 2) Alinite와 CCA의 CaCl<sub>2</sub> 몰비에 따른 염소이온의 함량은, alinite의 경우, 1,300℃까지 염소함량이 감소하는 경향으로, alinite의 형성이 1,300℃까지 지속되었으며, 반면에 CCA는 당량인 1.0M까지는 900℃까지 휘발하지 않은 염소성분을 CCA가 고용하여 안정하게 1,300℃까지 유지되었다.
- 3) CCA와 CaSO<sub>4</sub> 및 Ca(OH)<sub>2</sub>를 중량비로 1:1.95:0.51로 혼합하여 W/C=1.0로 수화시켰을 때, 수화 3일까지는 미반응 CCA와 CaSO<sub>4</sub>가 잔존하며, 수화 7일 이후부터는 전부 ettringite로 전이되었다.
- 4) CCA와 CaSO<sub>4</sub>를 1:1.95로 혼합하여 포틀랜드 시멘트에 0~20% 첨가하여 몰탈의 압축 강도를 측정하였을 때, 7%에서 가장 높은 강도발현을 나타내었으며, 포틀랜드 시멘트에 비해 약 10%의 강도증진을 나타내는 조강성을 나타내었다.

#### 5. 참고문헌

- 1) 송태웅, "도시 쓰레기와 하수 오수를 자원화한 에코시멘트", 세라미스트, 제2권(1999).
- 2) John Bensted, "A Discussion of the Paper, Alinite-Chemical Composition, Solid Solution and Hydration Behaviour", Con. Res., Vol.25, No.8 1806-1807(1995).
- 3) F. Massazza and D. Gilioli, "Ilcemento", 80(2), 101-106(1982).
- 4) F. W. Locher, "Proceedings of the 8th International Congress on the Chemistry of Cement", I, 57-67(1986).