

# 알루미늄 폐슬러지를 이용한 속경성 시멘트의 제조

남기웅\* · 김창률 · 김남중

<한라시멘트 기술연구소>

## I. 서론

보통 포틀랜드시멘트의 광물조성과 입도의 조절, 경화촉진제의 첨가 등을 통하여 보통 포틀랜드시멘트의 취약점중의 하나인 응결·경화속도를 조절함으로써 조기실용강도를 발현시키기 위한 연구가 꾸준히 계속되어 왔으나 보통 포틀랜드시멘트의 주광물인 calcium silicate계의 광물로는 한계가 있다. 일반적으로 보통 포틀랜드시멘트의 실용강도 발현기간을 7일이라고 할 때 조강시멘트는 3일, 초조강시멘트는 1일인 반면 초속경시멘트는 주수후 2~3시간내에 실용강도를 발현할 수 있는 반응성이 우수한 calcium aluminate계 클린커를 주 구성광물로 한다.

초속경시멘트의 주 구성광물로서 현재 널리 알려져 있는 클린커광물계로는  $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ ,  $C_3A$ 계,  $C_{12}A_7$ ,  $CA$ 계 그리고  $C_3A_3 \cdot CaSO_4$ (이하  $C_4A_3S$ ),  $C_2S$ 계가 있으며 각각의 광물별 특징을 <표 1>에 나타내었다.

$C_{12}A_7$ 은 준안정화합물로서 보통 포틀랜드시멘트소성시 900°C이상에서 생성하기 시작하여  $C_3A$

의 형성과 함께 분해하지만 원료자체내의 수분에 의한  $OH^-$  또는  $O^{2-}$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $S^{2-}$  등과 결합하여 안정화되는 것으로 알려져 있으며  $C_4A_3S$ 는 1250~1350°C사이의 비교적 낮은 온도범위에서 소성이 가능하다는 장점외에 급결제 및 팽창제등 폭넓은 분야의 이용가능성을 가지고 있다.

본 연구에서는 폐자원의 활용측면에서 고알루미나 클린커 제조시  $Al_2O_3$ 원으로 사용되고 있는 Bauxite를 콘텐서제조시 부산물로 산출되는 알루미늄 에칭액 침전물로 대체하여  $C_{12}A_7$ 과  $C_4A_3S$ 가 주성분인 클린커를 합성하고 이 클린커를 이용한 초속경시멘트의 제조 가능성을 검토하였다.

## II. 실험방법

### 1. 출발원료

본 연구를 위한 클린커제조시 사용된 Raw mix의 화학성분은 <표 2>와 같으며 초속경시멘트제조를 위해 소재배합에 사용한 원료의 화학성분은 <표 3>과 같다.

각종 속경성 광물별 특징 비교

<표 1>

구분	$C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ , $C_3S$ 계	$C_{12}A_7$ , $CA$ 계	$C_4A_3S$ , $C_2S$ 계
제조 방법	● Rotary Kiln, Sintering (≒1500 °C)	● 전용로, Melting (1600°C이상)	● Rotary Kiln, Sintering(1250-1350°C)
핵심기술요소	● $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ Formation (Clinkering)	● 용융 및 냉각 (비정질화)	● Clinkering, 소재배합
특징	● 고 알루미나 조성이며 $CaF_2$ 중 F의 휘발문제 발생 ● 강도발현이 안정적이며 장기적으로도 우수	● 전기로 공정에 대한 조업 기술의 확보가 필요 ● 급경성이 우수하며 용도에 따라 물성의 조절이 용이	● 소성온도가 낮아 제조가 용이 ● 관련분야가 많아 기술적 파급 효과가 큼
관련기술분야	지수재, 그라우트재, 고화재	알루미나 시멘트, 급결제, 급경제 그라우트재	팽창제, 무수축그라우트재, GRC용 시멘트, 고화재, 연약지반개량제, 저에너지 시멘트

Raw mix의 화학성분

<표 2>

사용원료	Ig-loss	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Total
석회석	39.40	6.96	1.74	0.63	47.51	2.40	-	98.6
알루미늄 슬러지	32.27	6.56	33.71	1.39	18.75	0.59	6.22	99.9
혈암	4.92	66.28	18.50	6.56	1.11	1.15	-	98.5
화학석고	19.92	6.49	0.77	0.12	31.26	0.30	40.48	99.3

초속경시멘트 재료의 화학성분

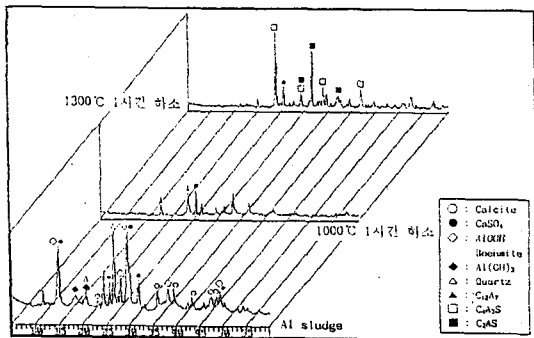
<표 3>

사용재료	Ig-loss	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Total
속경성 클린커	0.59	12.00	29.45	1.44	48.13	1.67	5.43	99.1
인산부생무수석고	1.64	7.61	0.34	0.06	38.04	0.04	50.30	99.6
소석회	4.92	66.28	18.50	6.56	1.11	1.15	-	98.5
반수석고	8.59	4.31	0.01	0.01	36.08	0.12	50.99	100.1
Citric Acid	$\beta$ -hydroxytricarballic acid, C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>							
유동화제	Melamine sulphonate 고축합물							

2. Al-sludge의 소성실험

출발물질인 알루미늄 슬러지는 다량의 수분을 함유하고 있기 때문에 200℃에서 24시간 건조하여 원료로 사용하였으며 또한 건조된 슬러지를 1000℃와 1300℃에서 1시간 소성함으로써 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>와 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S의 생성여부를 확인하였다.

<그림 1>은 소성된 Al-sludge의 XRD분석 결과를 나타내었다..



<그림 1> 소성된 Al-sludge의 XRD분석

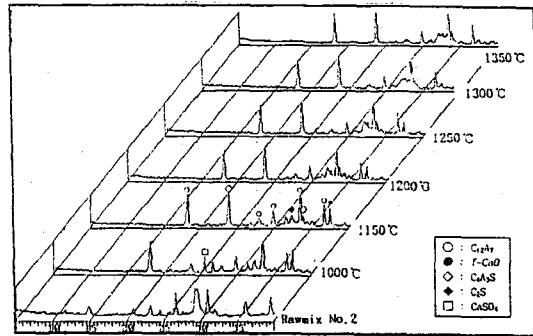
3. 클린커의 제조

원료를 88μm 잔사 15±1%가 되도록 각각 분쇄한 후 조합하고 승온속도를 10℃/min로 하여 1000~1350℃까지 50℃ 간격으로 소성하면서 최적 소성온도 범위를 확인하였다.

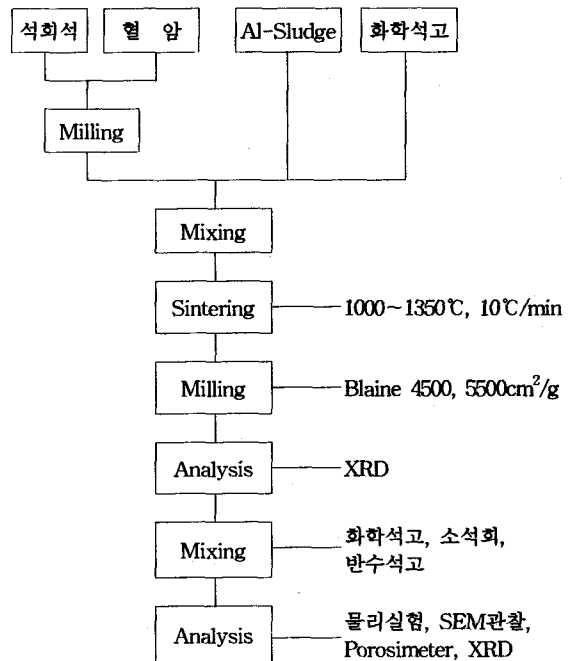
<그림 2>는 소성온도별 클린커 광물변화에 대한 XRD분석이고 <그림 3>은 초속경시멘트의 제조 flow chart이다.

4. 물리성능 시험

소성된 클린커는 Blaine 4500 cm<sup>2</sup>/g으로 불밀에서 분쇄되었으며 각각의 실험에서 작업성과 작



<그림 2> 소성온도별 클린커광물 변화에 대한 XRD분석



<그림 3> 배합실험 flow chart

업시간의 확보를 위해 고유동화제와 응결지연제를 각각 1wt%, 0.2wt% 첨가하였다.

압축강도는 KS L 5109 “수경성 시멘트 반죽 및 모르타르의 기계적 혼합방법”에 의해 시멘트 모르타르를 혼합하고 KS L 5106 “수경성 시멘트 모르타르의 압축강도 시험방법”에 의한 각 재령별(2, 4시간, 1, 3, 7, 28일) 압축강도를 측정하였다.

5. 수화물 분석

5-1. XRD 분석

제조된 시멘트 paste 수화물을 각 재령(1, 6시간, 1, 3, 7일)에서 아세톤으로 수화정지 시킨후 XRD분석을 하였다.

5-2. SEM 관찰

SO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>몰비에 따른 각 재령별 수화물 관찰 및 SO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 1.3인 소석회를 첨가하지 않은 시멘트 수화물의 각 재령별(2시간, 3일) 미세구조를 관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 클린커소성 실험

각 온도에 따라 소성된 클린커의 XRD분석결과 1300℃에서 1시간 소성했을 때 f-CaO가 완전히 소멸하면서 의도했던 속경성 광물이 다량 합성되었다. 이 온도에서 제조된 클린커는 초기 수화를 위한 속경성 광물외에 장기적으로 강도증진을 위한 C<sub>2</sub>S를 함유하고 있어 후기재령에서는 belite에 의한 안정적인 강도발현이 있을 것으로 판단된다.

2. 물리성능 실험

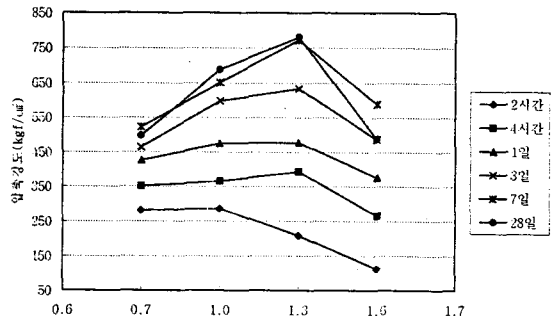
2-1. SO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>비에 따른 물리특성

소석회의 첨가량을 9wt%로 고정하였을때 SO<sub>3</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 몰비에 따른 제조시멘트의 물리특성을 <표 4>와 <그림 4>에 나타내었다.

SO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰비에 따른 물성

<표 4>

SO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 비	Handling Time(min)	압축강도 (kgf/cm <sup>2</sup> )					
		2시간	4시간	1일	3일	7일	28일
0.7	17분	281	351	426	464	522	497
1.0	25분	286	365	475	599	651	688
1.3	26분	208	393	478	634	772	781
1.6	25분	113	265	376	487	589	489



<그림 4> SO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>비에 따른 물리실험 결과

실험결과 최적의 SO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>비는 1.0~1.3 이었으며 몰비가 1.0에 접근할수록 초기강도가 1.3에 접근할수록 28일 강도가 우수한 것을 알수있는데 이는 몰비가 1.0 경우 조기의 빠른 강도발현에도 불구하고 재령 28일에서는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 반응할 수 있는 SO<sub>3</sub>의 부족으로 인하여 ettringite의 지속적인 생성에 지장을 초래하기 때문이라고 판단된다.

반면 몰비가 1.6인 경우 수화초기의 낮은 압축강도발현은 주수직 후, 클린커광물 주위에 과량으로 생성된 ettringite의 피막에 의해 속경성 클린커의 수화가 방해받기 때문으로 생각되어지며 재령 28일에서는 과량의 ettringite생성에 의한 팽창으로 예측되는 강도의 열화가 나타났다.

2-2. 소석회 첨가량에 따른 물리특성

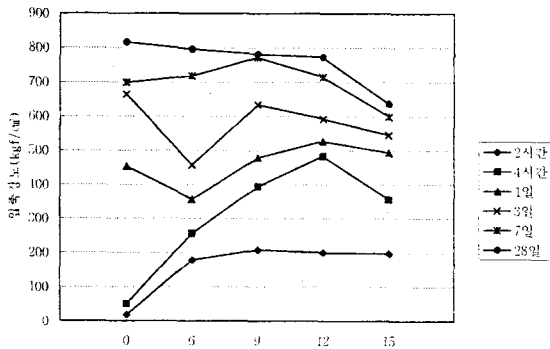
SO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰비를 1.3으로 고정하였을때 소석회 첨가량에 따른 물리특성을 <표 5>와 그때의 압축강도를 <그림 5>에 나타내었다.

실험결과는 소석회의 첨가량증가에 따라 시멘트 paste내의 수용액속에 Ca<sup>2+</sup>이온이 증가함으로써 ettringite의 생성속도가 빨라지게 되고 이로인해 flow감소 및 초기강도 발현양상을 나타내고 있다. 다시말해, 소석회 첨가량이 9wt%보다 적은

소석회 첨가량에 따른 물리특성

<표 5>

소석회 (%)	Flow (mm)	압축강도 (kgf/cm <sup>2</sup> )					
		2시간	4시간	1일	3일	7일	28일
0	230 이상	18	50	453	664	699	816
6	230	178	256	357	458	719	796
9	225	208	393	478	634	772	781
12	220	200	483	527	592	715	773
15	217	197	356	493	545	599	636



<그림 5> 소석회 첨가량에 따른 압축강도 변화

경우에는 Ca<sup>2+</sup>이온의 부족에 기인하여 ettringite 생성이 지장을 받게되고 반면 과량인 경우에는 미반응 클린커 주위에 급속히 생성된 ettringite에 의해 수화가 방해받기 때문에 조기강도 발현이 어려워진다고 생각된다.

2-3. 클린커 blaine변화에 따른 물리특성

소석회 첨가량 9wt%, SO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰비를 1.3으로 고정했을 때 클린커 blaine변화에 따른 물리특성을 <표 6>에, 압축강도를 <그림 6>에 나타내었다.

본 실험에서도 다른 보고자들의 실험결과와 동일하게 분말도가 증가함에 따라 초기강도 및 28일 강도 모두 증가하였다.

이 결과로부터 분말도가 5500cm<sup>2</sup>/g이 되어도 초기 빠른 강도발현에 의한 후기수화의 지장이 없이 안정적으로 계속적인 수화가 진행됨을 알수 있으며 수화초기 빠른 실용강도 발현과 후기 안정적인 강도발현을 위해서는 일정이상의 분말도

가 필요함을 알 수 있다.

3. 수화물 분석

3-1. XRD 분석

소석회첨가량을 9wt%로 고정하였을 때 SO<sub>3</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰비 0.7과 1.3에서 각 재령에 따른 수화물의 XRD분석을 <그림 7>과 <그림 8>에 나타내었다. 앞의 압축강도 실험 결과에서도 알수있듯이 몰비가 0.7인 경우에는 SO<sub>3</sub>공급의 부족에 기인하여 ettringite결정의 성장이 지장을 받았을 것으로 추정되며 이로인해 재령 7일에서는 전이에 의한 monosulfate의 생성이 관찰되었다. 반면 몰비가 1.3인 경우에는 적절한 양의 SO<sub>3</sub>의 공급에 의해 수화초기부터 다량의 ettringite가 생성되어 초기 강도발현이 우수하다고 판단되며 앞의 실험결과와 잘 일치하고 있다.

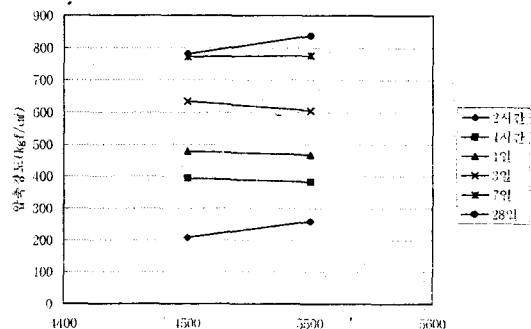
또한 SO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰비를 1.3으로 하고 소석회를 첨가하지 않았을때의 각 재령에 따른 수화물의 XRD분석결과를 <그림 9>에 나타내었다.

소석회를 첨가하지 않은 경우 수화초기 미반응 시멘트입자의 표면화학반응에 의한 짧은 침상의 ettringite의 생성이 미약하여 시간 강도발현은 어렵지만 수화 1일 이후에는 적절한 량의 SO<sub>3</sub>공급

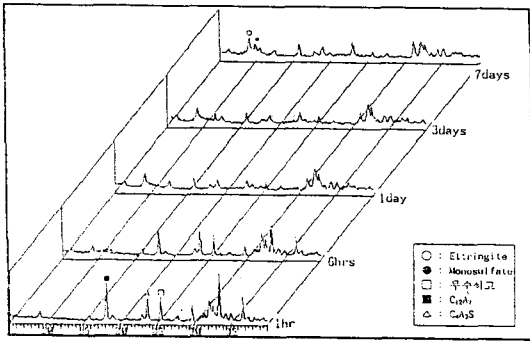
클린커 Blaine 변화에 따른 물성변화

<표 6>

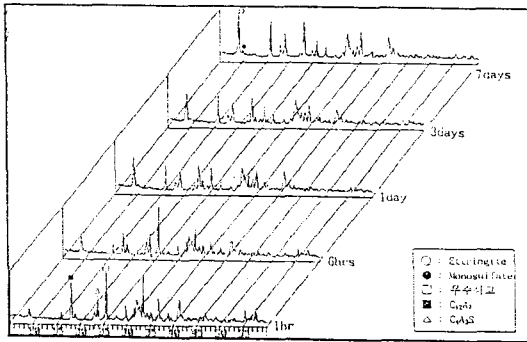
Clinker Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	Flow (mm)	압축강도 (kgf/cm <sup>2</sup> )					
		2시간	4시간	1일	3일	7일	28일
4500	230이상	208	393	478	634	772	781
5500	225	258	382	467	605	776	837



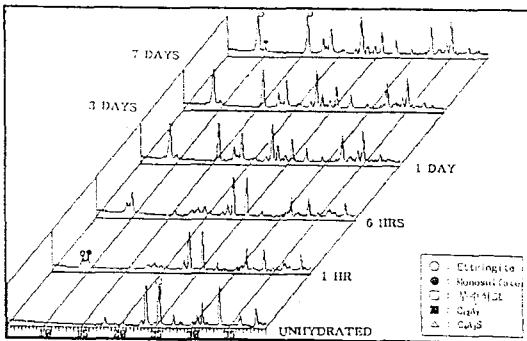
<그림 6> Blaine 변화에 따른 압축강도



<그림 7> 수화물의 XRD분석(SO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 0.7)



<그림 8> 수화물의 XRD분석(SO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 1.3)



<그림 9> 수화물의 XRD분석(SO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1.3, CH=0%)

에 의해 액상을 통한 ettringite생성반응이 활발하게 진행되어 재령 28일에서는 경화체내부의 공극을 충전함으로써 고강도화를 나타내게 된다고 판단된다.

3-2. SEM 관찰

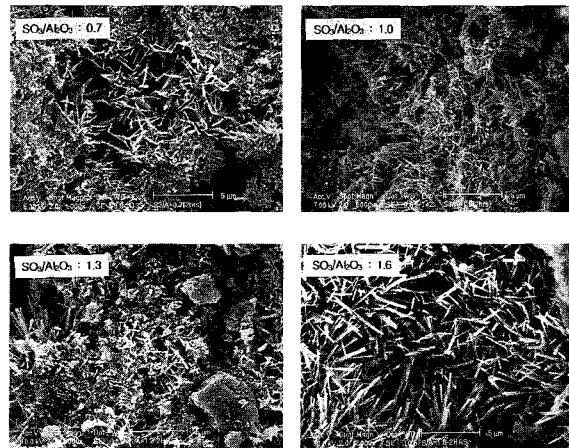
소석회 함유량을 9wt%로 고정하고 석고 첨가량에 따른 재령 2시간과 3일의 시멘트 수화물의 미세구조를 관찰하였다.

SO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 몰비가 0.7인 경우에는 ettringite생성반응에 필요한 SO<sub>3</sub>의 부족 및 과량의 Ca<sup>2+</sup>로 인하여 재령 2시간에서 잘 발달된 판상형의 수산화칼슘이 관찰되었으며 3일이후에는 ettringite가 거의 존재하지 않았다.

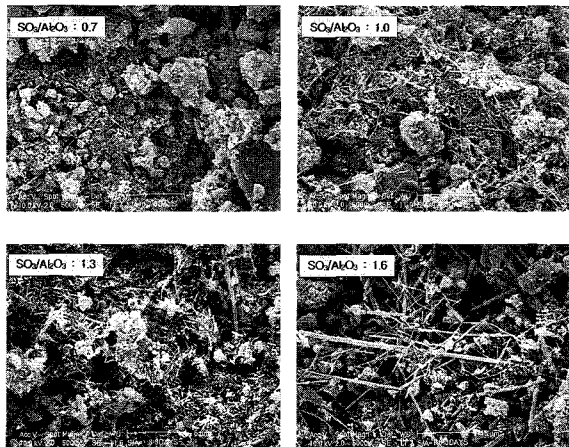
반면 몰비가 1.0과 1.3인 경우에는 2시간, 3일 모두 침상형의 잘 발달된 ettringite를 확인할 수 있었으며 앞의 물리실험 data 및 XRD분석 결과와도 잘 일치하였다.

<그림 12>는 SO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 몰비가 1.3일 때 소석회를 첨가하지 않은 시멘트 paste의 재령 2시간과 3일의 미세구조 사진이다.

소석회가 첨가되지 않은 경우 수화초기 잘 발달된 ettringite결정은 찾아 볼 수 없었으나 재령 3일에서는 거대 성장한 ettringite 결정과 재결정화한 것으로 사료되는 석고 결정상도 눈에 띄었다.



<그림 10> SO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>몰비에 따른 SEM관찰(2hrs)



<그림 11> SO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>몰비에 따른 SEM관찰(3days)



〈그림 12〉 소석회를 첨가하지 않은 시료의 SEM 관찰

#### IV. 결 론

알루미늄 페슬러지를 이용하여 속경성클린커를 소성하고 여기에 무수석고와 소석회를 최적비로 혼합하여 2시간에 실용강도를 발현하는 초속경시멘트의 개발 실험의 결과를 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 폐자원인 알루미늄 슬러지를  $Al_2O_3$  공급원으로 이용하여 약  $1300^{\circ}C$ 의 비교적 낮은 온도에서  $C_{12}A_7$ 과  $C_4A_3\bar{S}$ 를 다량 함유하는 속경성 클린커를 제조할 수 있었다.
- 2) 응결 조절제로 구연산을 0.45wt%, Melamine Sulphonate계 유동화제를 0.5wt% 사용하여 작업 시간을 20분 이상, Flow가 220mm이상의 우수한 작업성을 확보할 수 있었다.
- 3) 무수석고 첨가량과 소석회 첨가량에 따른 2시간 및 3일의 미세구조 관찰결과  $SO_3/Al_2O_3$ 가 1.3, CH를 9wt% 첨가했을 때 우수한 물성을 얻을 수 있었다.

4) 클린커 Blaine  $5,500cm^2/g$ ,  $SO_3/Al_2O_3$ 비 1.3, 소석회 9%, 그리고 소량의 혼화제를 첨가하여 2시간, 4시간, 1일, 3일, 7일 및 28일 압축강도가 각각 258, 382, 467, 605, 776, 837 $kgf/cm^2$ 인 초기 및 후기강도 발현이 우수한 초속경 시멘트를 제조하였다.

#### 〈참고 문헌〉

1. 서병창, “조강형 시멘트”, 요업재료의 과학과 기술, 2(3), p.235, 1987.
2. P.K. Mehta, “Investigations on Energy-saving Cement”, World Cement Technology, p.166, 1980.
3. J. Bensted, S.P. Varma, “The Low sulfate Form of Calcium Sulphoaluminate”, Cement Technology, p112 (1973).
4. G. Sudoh, T. Ohta, H. Harada, “High Strength Cement in the  $CaO-Al_2O_3-SiO_2-SO_3$  System and its Application”, I.S.C.C.7th Paris Vol.3, p.152.
5. J. Havlica, S. Sahu, “Mechanism of Ettringite and Monosulphate Formation”, Cement and Concrete Research, Vol.22, p.671, 1992.
6. J. Havlica, D. Roztocka, S. Sahu, “Hydration Kinetics of Calciumaluminate Phase in the Presence of Various Ratio of  $Ca^{2+}$  and  $SO_4^{2-}$  ions in Liquid Phase”, Cement and Concrete Research, Vol.2, p.294, 1992.
7. Y.Matsunnaga, Y.Watanabe, K.Nakagawa and E. Sakai, “Ettringite based Additives and the Control of Pore Structure,” Gypsum & Lime No.240 p.38, 1992.
8. 이경희, “膨脹, 高强度 및 急硬特殊시멘트”, 요업재료의 과학과 기술, Vol. 2, No.3, p.226, 1987.
9. R.W.Nurse, J.H.Welch and A.J.Majumdar, Trans. Brit. Cer. Soc., 323-332(1965).
10. R.W.Nurse, J.H.Welch and A.J. Majumdar, Trans. Brit. Cer. Soc., 409-418(1965)