

## 폐 패각과 정유 폐촉매를 사용한 Tricalcium Aluminate 클링커의 합성에 관한 연구

이건호 · 송태웅<sup>†</sup>

경남대학교 신소재공학부

(2004년 10월 15일 접수; 2004년 11월 23일 승인)

### Study on the Synthesis of Tricalcium Aluminate Clinker from Waste Shell and Spent Oil-Refining Catalyst

Keon-Ho Lee and Tae-Woong Song<sup>†</sup>

Division of Advanced Materials Engineering, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea

(Received October 15, 2004; Accepted November 23, 2004)

#### 초 목

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  클링커 제조 원료로서의 굴 패각과 정유 폐 촉매의 사용 가능성과 이들 조합물의 클링커 소성성 및 광물 생성거동을 광물상과 미구조 관찰을 중심으로 확인하였다. 굴 패각에 함유된 불순물은 클링커의 합성에 영향을 미치지 않았고 이들 조합물은 비교적 저온에서  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 생성한 후 다시 CaO와의 반응으로  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 를 생성하므로  $1400^\circ\text{C}$ 에서의 1회 소성으로 클링커 합성이 가능하였다. 그 이상의 온도에서는 분해용융이 진행되었으며 동일한 소성 조건에서 알루미늄산화물로 수산화알루미늄을 사용할 경우에는  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 의 생성이 완료되기 전에 용융되어 클링커의 합성이 불가능하였다.

#### ABSTRACT

The clinkerability and the behaviour of formation of  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  were studied using the mixture of waste oyster shell and spent oil-refining catalyst mainly by the mineral and microstructural observation. By virtue of the formation of  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  at relatively low temperature and its successive reaction with CaO, the  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  clinkers were formed easily without affection of minor constituents contained in oyster shell. Thus clinkers were formed at  $1400^\circ\text{C}$  directly but began to melt incongruently at higher temperature above that. Aluminium hydroxide, however, was not desirable as an aluminous raw materials of the clinker because rapid melting occurs before  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  forms main clinker mineral.

**Key words :** Tricalcium aluminate clinker, Oyster shell, Spent oil-refining catalyst

#### 1. 서 론

최근의 산업 폐기물은 종류나 화학성분 및 산출 성상이 매우 다양하고 발생에 관한 정보도 손쉽게 얻을 수 있으므로 시멘트 제조 공장에서는 상당량의 천연 원료나 연료를 다양한 폐기물로 대체하고 있다. 그러나 Portland cement는 그 생산량이 막대하고 구성 성분이 주로 CaO이기 때문에 물량 면에서 석회석을 상당량 대체할 수 있는 폐기물은 없다고 할 수 있다.

중요한 산화칼슘질 산업 폐기물의 하나인 양식 굴 패각은 연안환경을 크게 훼손하므로 재활용의 필요성이 시급하지만 매립되거나 투기되는 양이 연간 약 15~20만톤

정도에 지나지 않고, 주로 남해 연안에 집중되어 있으며 부피도 커서 물류비용 문제 상 Portland cement의 원료로 활용되지 못하고 있다. 그러나 굴 패각은 방해석 형태의 고순도 탄산칼슘으로 이루어져 있고 분쇄와 탈탄산도 석회석보다 용이하므로 기존의 rotary kiln을 사용하지 않고 생산할 수 있는 특수시멘트 혼합용 클링커의 CaO원으로서 고려할 가치가 있다. 이와 같이 순도와 발생량 및 성상 면에서 특수시멘트용 클링커 제조에 적절한  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 원으로는 정유공장에서 발생하는 폐촉매(비금속 촉매)가 있다. 이것은 순도가 높고 다공질로서 분쇄가 용이하며, 촉매로서의 사용시에 다양한 물질이 함유되기는 하나, 그 함량이 적어 클링커 합성용 알루미늄산화물로 매우 적절할 것으로 보인다.

이러한 산화칼슘 및 알루미늄산화물 산화폐기물들을 가지고 합성할 수 있는  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(\text{C}_3\text{A})$ 와  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3(\text{C}_{12}\text{A}_7)$  클링커는 Portland cement에 급결, 급경, 무수축 및

<sup>†</sup>Corresponding author : Tae-Woong Song  
E-mail : twsong@kyungnam.ac.kr  
Tel : +82-55-249-2695 Fax : +82-55-248-5033

고강도 등의 특성을 부여하기 위한 첨가제로 사용되므로 생산량이 막대한 Portland cement와는 달리 전기로나 소형 회전로를 사용하여 편리한 지역에서 생산할 수 있다. 현재  $C_{12}A_7$ 은 용융법으로 제조하여 급결제용으로 많이 사용하고 있으나  $C_3A$ 는 수화반응성이 가장 커서 다양한 응용성이 예상되에도 불구하고 생산과 응용이 아직은 미진한 편이다.<sup>1)</sup> 이러한 이유는 고온에서 일어나는 CaO와 액상상의 분해용융을 막기 위해 적당히 낮은 온도에서 수차례 소성을 반복해야 클링커가 얻어지는 단점 때문이라고 생각된다.<sup>2)</sup> 그러나  $C_3A$ 는 다양한 성분을 고용체로 수용하기 쉬운 구조를 하고 있으므로<sup>3)</sup> 산업폐기물을 원료로 사용할 경우에 클링커 생성반응에는 더 유리할 수도 있다.

산업폐기물만을 가지고  $C_3A$  클링커를 합성 할 경우 클링커 생성 온도, 성분간의 반응성 및 주광물의 생성 거동이나 최종 클링커의 수화반응성 등이 천연원료를 사용했을 때와는 다를 것이므로 이에 대한 구체적인 연구 검토가 필요하다. 본 연구는 천연원료를 사용하지 않고 산업폐기물만으로 시멘트를 제조하기 위한 기초 연구의 일환으로서, 성분과 성상이 유리하고 조합하는 원료의 수도 줄일 수 있는 폐기물을 선택적으로 사용하여 특수시멘트 혼합용을 목적으로 하는 tricalcium aluminate계 클링커의 생산 가능성을 확인하고자 한 것이다. 굴 패각과 정유 폐촉매를 각각 CaO와  $Al_2O_3$ 원의 원료로 사용하여  $C_3A$  클링커를 합성하였으며 이 때 원료의 특성분석을 통하여 원료 선택의 타당성을 확인하였고 광물상과 미세구조의 관

찰을 중심으로 하여 클링커 소성성과 목적 광물의 합성 거동을 관찰하였다.

2. 실험 방법

석회질 원료로는 우리나라 연안 양식 산업에서 배출되는 굴 패각을 매립장에서 표본 채취하여 사용하였다. 알루미나질 원료로는 정유 공장에서 발생하는 FCC(Fluid Catalyst Cracking) 폐 촉매를 사용하였으며 이와 비교하기 위한 알루미나원료로서는 우리나라에서 생산되는 거의 순수한 공업용 수산화알루미늄을 사용하였다. 이들에 대한 성분분석, 광물분석 및 열분석을 통하여  $C_3A$  클링커 제조용 원료로의 타당성을 검토하였으며 각각의 공정으로 100  $\mu m$  이하의 분말이 되도록 분쇄한 후, 목적 클링커의 화학조성비가 되도록 조합하여 소량의 물로 직경 1 cm 정도의 pellet을 만들었다. 건조된 pellet을 전기로에 넣어 800~1450°C 범위의 여러 온도까지 가열한 후 1시간 동안 유지, 급냉하여  $C_3A$  클링커를 제조하였고 X-선 회절분석기 및 주사전자현미경을 사용하여 광물상과 미세구조 특성 및 클링커 소성성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 출발물질의 특성

출발 원료들의 화학조성과 X-선 회절분석 결과는 각각 Table 1 및 Fig. 1과 같다. 굴 패각은 약 98%의 고순도

Table 1. Chemical Composition of Starting Materials

Raw materials	Chemical composition (wt%)								Ig. loss
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl	
Oyster shell	0.220	-	97.89(CaCO <sub>3</sub> )	0.474	0.20	-	0.69	0.31	44
Spent catalyst	-	99.93	0.05	-	-	0.02	-	-	25
Aluminium hydroxide	-	99.9	-	-	-	-	-	-	34

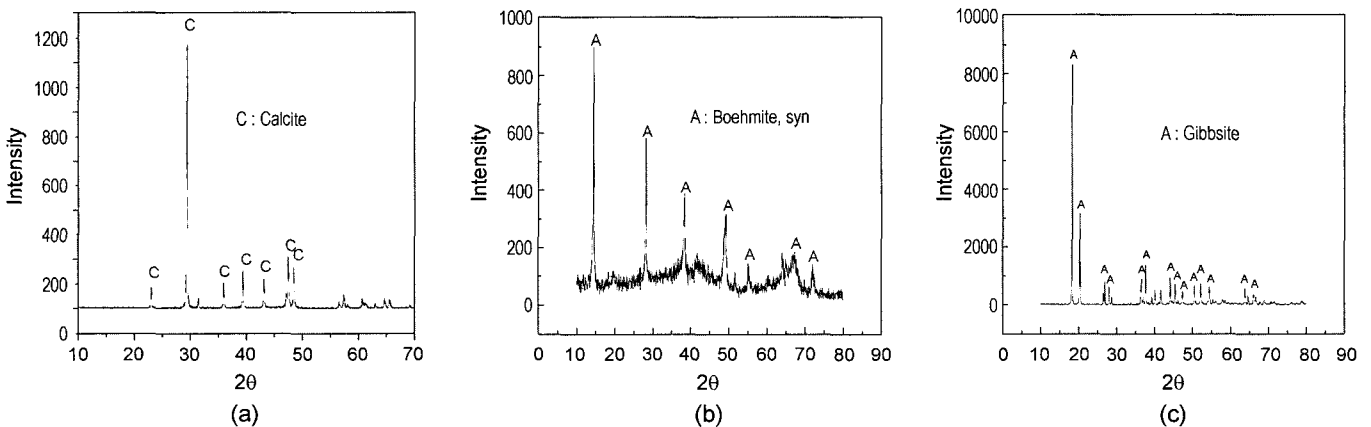


Fig. 1. XRD patterns of (a) oyster shell, (b) waste catalyst, and (c) aluminium hydroxide.

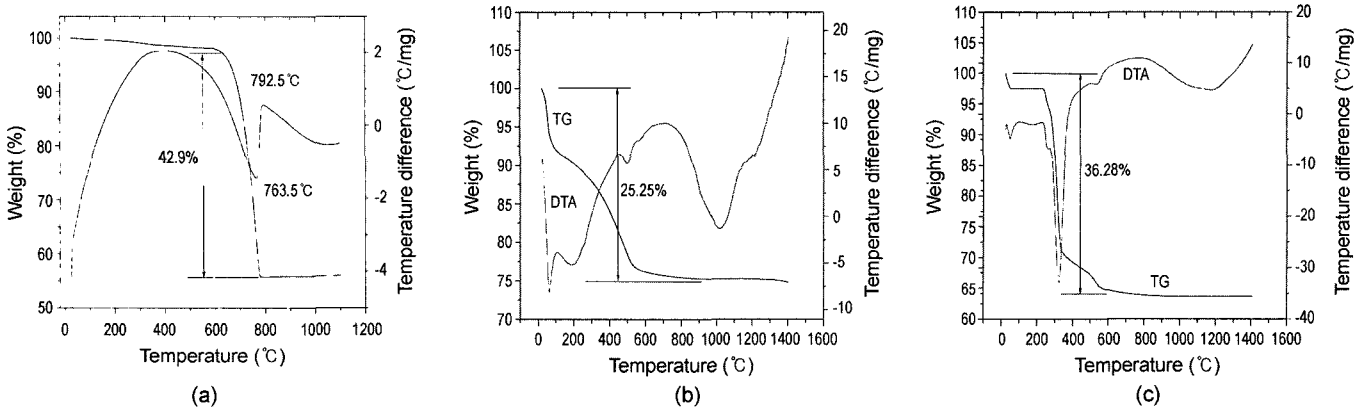


Fig. 2. DTA/TG curves of (a) oyster shell, (b) waste catalyst, and (c) aluminium hydroxide.

탄산칼슘으로서 결정형은 방해석임을 알 수 있고 정유 폐 촉매는 거의 순수한 boehmite이며 비교용의 수산화알루미늄은 순수한 gibbsite인 것으로 나타났다. 원료들의 화학 분석 결과에 따르면 MgO, Cl 및 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 등과 같은 성분들이 함유되어 있지만 그 함량은 소성 과정에서 클링커 광물 중에 고용되거나 다른 성분과 함께 유리상을 형성하기에 충분할 정도의 소량이라고 판단된다.

Fig. 2는 원료들의 DTA/TG 곡선을 나타낸 것이다. 이 결과에 따르면 굴 폐각은 천연 석회석의 분해 온도보다 낮은 600~800°C 사이에서 CO<sub>2</sub>의 분해가 완료됨으로써 클링커 생성 반응에 석회석보다 더 유리할 것으로 판단된다. 한편 정유 폐 촉매와 비교용 알루미늄인 수산화알루미늄은 결정수의 함량과 탈수 거동 면에서 차이를 보인다. 산업폐기물인 폐 촉매는 미세다공성 구조로서 비표면적이 넓으므로 표면에 흡착된 부착수와 휘발성 물질의 분해량이 많고 결정수는 100~500°C 사이의 온도에서 지속적으로 분해하여 총 25.3%의 감량을 보이는데 비하여 수산화알루미늄은 부착수가 적고 대부분의 결정수가 323°C를 중심으로 급격히 탈수된 후 소량의 2단계 탈수가 이어지는 전형적인 과정을 거쳐 총 36.3%의 감량을 나타내었다. 이들 두 가지 시료는 모두 알루미늄으로 사용 가능하나 C<sub>3</sub>A의 합성에는 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>이 중간생성물로 개재하고 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>의 생성에는 분위기 내의 수분의 존재가 영향을 주므로<sup>4)</sup> 이들 원료의 클링커 생성거동에는 차이가 있을 것으로 예상된다. 이와 같이 본 실험에서 원료로 선택한 폐기물들과 비교용 원료는 모두 C<sub>3</sub>A 클링커 제조용 출발물질로서 타당성이 있는 것으로 판단되었다.

3.2. 클링커의 생성

Figs. 3과 4는 CaO원으로서 공히 굴 폐각을 사용하고, 알루미늄원로서는 폐 촉매와 수산화알루미늄을 각각 사용하여 1100~1400°C 사이의 온도에서 얻은 클링커 시료의 X-선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. C<sub>3</sub>A는 평형상

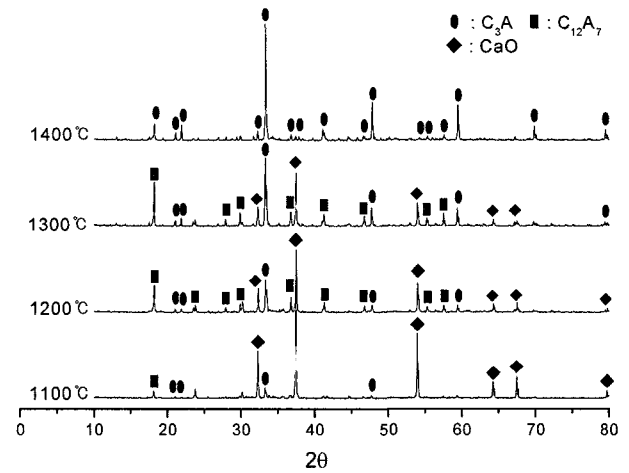


Fig. 3. XRD patterns of clinkers prepared with oyster shell and spent catalyst at various temperature.

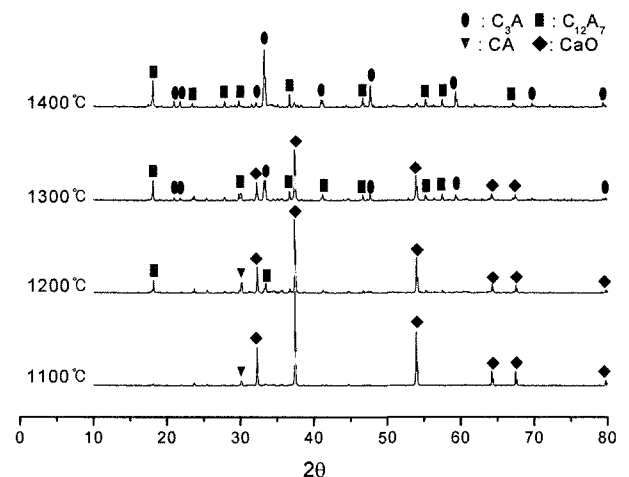


Fig. 4. XRD patterns of clinkers prepared with oyster shell and aluminum hydroxide at various temperature.

태일 경우 1539°C에서 CaO와 액상으로 분해하면서 비조화 용융하므로 이의 단일 광물을 합성하기 위해서는 CaCO<sub>3</sub>

와  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 조합하여  $1365^\circ\text{C}$  부근의 온도에서 소성-서냉-분쇄-재소성을 반복하여 합성하는 경우가 많다.<sup>2,3)</sup> 그러나 알루미늄나원으로 폐 촉매를 쓴 시료에서는  $1400^\circ\text{C}$ 의 일회 소성과 급냉으로 거의 순수한  $\text{C}_3\text{A}$  클링커가 생성됨을 알 수 있다. 이러한 이유는 폐 촉매의 구성광물인 boehmite의 분해산물이 비표면적과 활성이 큰 비정질 상태를 유지하다가  $1100^\circ\text{C}$ 부터  $\text{CaO}$ 와 반응하여 용이하게  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ 을 생성하며,  $1300^\circ\text{C}$  이상이 되면 다량 생성된  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ 의 용융과 함께  $\text{CaO}$ 와의 반응으로  $\text{C}_3\text{A}$ 를 생성하기 때문인 것으로 보인다.

$\text{C}_3\text{A}$ 는  $\text{CaO}_6$  팔면체와  $\text{AlO}_4$  사면체를 기본으로 하는 환상 구조의 물질로서 구조 중의  $\text{Al}^{4+}$ , 또는 6~9배위의 다양한 배위수를 가지는  $\text{Ca}^{++}$ 가 다른 물질로 치환 고용되면서 고용량에 따라 입방정에서 사방정, 단사정으로 변하는 것으로 알려져 있다.<sup>3)</sup> 그러나 이 시료의 X-선 회절도형에서  $2\theta$   $33^\circ$ ,  $48^\circ$  및  $59^\circ$  부근의 peak의 관찰 결과에 따르면  $\text{C}_3\text{A}$ 는 입방정을 유지하고 있는 것으로 확인됨으로서<sup>5,7)</sup> 원료 조합물 중의 불순 성분들은 전량이 쉽게  $\text{C}_3\text{A}$  구조에 고용된 것으로 판단된다.

한편 알루미늄나원으로 수산화알루미늄을 사용한 시료는  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ 과  $\text{CaO}$ 의 반응으로  $\text{C}_3\text{A}$ 를 생성시키는 과정은 유사하나 폐 촉매를 사용한 시료에 비하여  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ 의 생성 온도가 높아서  $1400^\circ\text{C}$ 의 시료에서도 다량의  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ 이  $\text{C}_3\text{A}$ 와 공존함을 알 수 있다. 이러한 이유는, 두 원료에는 영향을 미칠만한 타 성분이 혼합되어 있지 않으므로 gibbsite

로 이루어진 수산화알루미늄의 열분해 특성과 그 분해 산물의 반응성이 다공질의 boehmite로 이루어진 폐 촉매의 경우에 비하여  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ 의 생성에 불리하기 때문일 것으로 생각된다. 이상의 시료들은  $1400^\circ\text{C}$  이상의 온도로 가열하면 두 시료 모두 액상의 양이 급증하여  $1450^\circ\text{C}$ 에서는 거의 용융 상태에 이르므로 수산화알루미늄을 사용한  $\text{C}_3\text{A}$  클링커의 합성은 일회의 소성으로는 매우 어려울 것으로 보이며 한편 boehmite를 주 결정상으로 하는 폐 촉매는  $\text{C}_3\text{A}$  클링커의 합성에 특히 유용한 원료라고 사료된다.

이들 시료의 주사전자현미경 사진은 Figs. 5와 6에 각각 나타낸 바와 같으며 이 결과들은 X-선 회절분석 결과와 대체적으로 일치하고 있음을 알 수 있다. 폐 촉매를 사용한 시료의 경우  $1100^\circ\text{C}$  가열 시에는 굴 패각에서 기인된 전형적인  $\text{CaO}$  결정과 boehmite의 분해산물로 보이는 작은 구상<sup>3)</sup>을 띠는 비정질  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 존재하며  $1200^\circ\text{C}$ 로 가열한 시료에서는 이들의 반응 생성물인  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ 으로 판단되는 물질이  $\text{CaO}$  입자의 표면을 덮어 그 형태가 많이 달라졌음을 알 수 있다.  $1300^\circ\text{C}$ 로 가열한 시료에서는 이러한 형태 변화는 더욱 진행되었으나  $\text{CaO}$  결정의 윤곽이 잔존함으로서 X-선 회절분석 결과와 같이  $\text{CaO}$ 와  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ 이 공존하는 모습으로 해석되며  $1400^\circ\text{C}$ 에 이르면 액상의 흔적과 함께 전체적인 모습에서  $\text{CaO}$  결정의 윤곽을 볼 수 없음을 알 수 있다. 이 때의 X-선 회절분석 결과에 의하면 이 상은 모두  $\text{C}_3\text{A}$ 인 것으로 나타났다. 한편 수산화알루미늄을 사용한 시료에서는  $1100^\circ\text{C}$ 와  $1200^\circ\text{C}$ 에서는

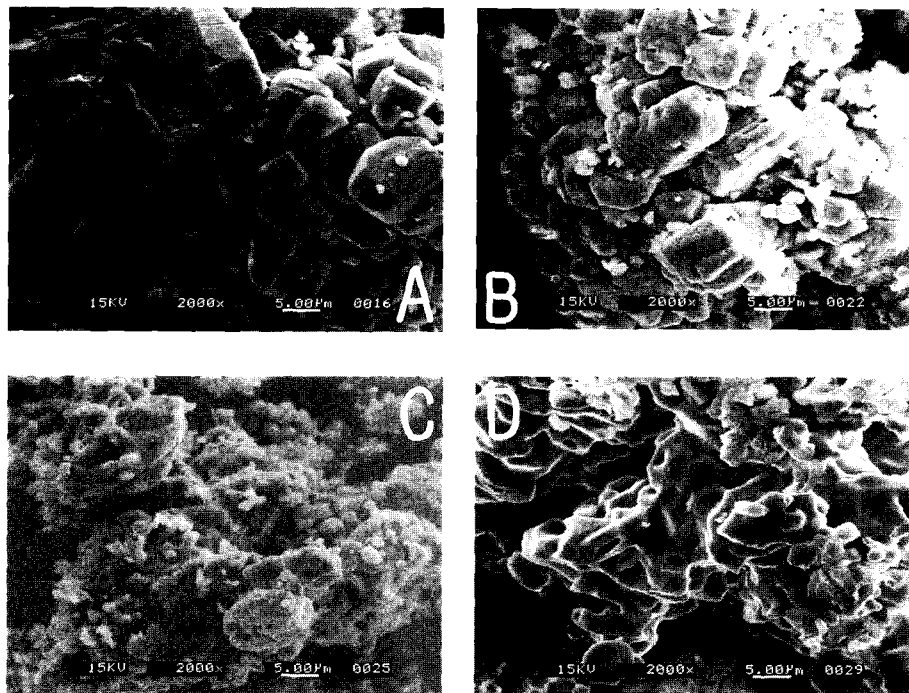


Fig. 5. SEM microphotographs of clinkers prepared with oyster shell and spent catalyst at (A)  $1100^\circ\text{C}$ , (B)  $1200^\circ\text{C}$ , (C)  $1300^\circ\text{C}$ , and (D)  $1400^\circ\text{C}$ .

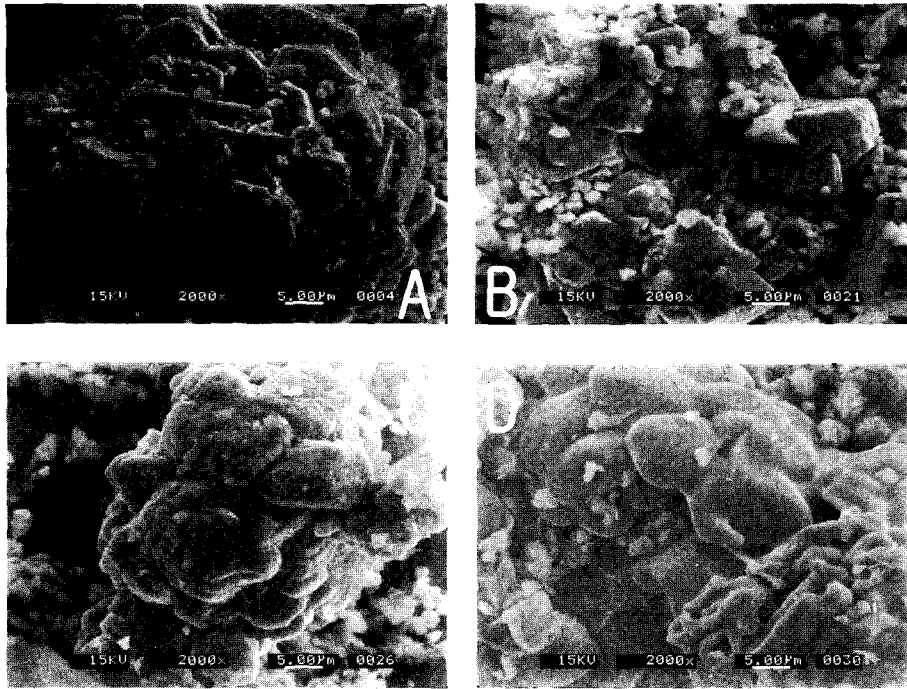


Fig. 6. SEM microphotographs of clinkers prepared with oyster shell and aluminium hydroxide at (A) 1100°C, (B) 1200°C, (C) 1300°C, and (D) 1400°C.

뚜렷한 차이가 잘 보이지 않으나 1300°C에서 얻은 클링커는 폐 촉매를 사용한 클링커에 비하여 상의 분화가 미흡하고 CaO 결정의 윤곽이 더 남아 있는 형태로서, 이는 X선 회절분석 결과와 같이 C<sub>3</sub>A의 생성이 미흡하고 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>과 CaO가 대부분의 상을 이루고 있는 상태라고 생각된다. 이를 1400°C로 가열한 시료에서는 폐 촉매의 경우와 마찬가지로 많은 액상이 생성된 흔적은 있으나 폐 촉매를 사용한 시료와 달리 잘게 분화된 상보다는 굵은 덩어리 형태가 잔존함을 알 수 있는데 X선 회절분석 결과 이상은 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>과 C<sub>3</sub>A의 혼합물로 확인되었으며 1400°C 이상으로 가열하여도 C<sub>3</sub>A의 생성량은 증가하지 않고 다량의 액상의 증가와 함께 급한 용융이 시작되었다.

이상에서 고찰한 바와 같이 CaO원으로 굴 폐각을 사용하고 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>원으로 정유 폐 촉매 또는 공업용 수산화알루미늄을 사용하여 C<sub>3</sub>A 클링커를 합성할 경우에는 함수 알루미늄 광물의 분해산물로부터 비교적 저온에서 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>이 합성되고 이 것과 CaO의 반응으로 C<sub>3</sub>A가 생성됨을 알 수 있으며, boehmite를 주광물로 하는 폐 촉매의 경우에는 거의 순수한 C<sub>3</sub>A 클링커를 거쳐서 용융되고 gibbsite를 주광물로 하는 수산화알루미늄을 사용한 경우에는 클링커 생성반응이 느려 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>과 C<sub>3</sub>A의 혼합 상태에서 직접 용융되는 것이 확인되었다. 따라서 본 실험에서 사용한 굴 폐각과 폐 촉매는 1400°C에서의 일회 소성과 급냉으로 C<sub>3</sub>A 클링커를 합성하는데 적합한 조합이며 이 때 얻어진 클링커의 결정학적 특성과 수화반응성의 구명을

위한 계속된 연구가 필요하다고 사료된다.

#### 4. 결 론

굴 폐각과 정유 폐 촉매를 각각 CaO 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>원으로 사용하여 C<sub>3</sub>A 클링커를 합성하고자 한 실험에서 이들 원료의 타당성과 클링커 소성성 및 광물 생성거동을 광물상과 미구조 관찰을 중심으로 확인하였다. 굴 폐각에 함유된 불순물은 클링커의 합성에 영향을 미치지 않았고 이들 조합물은 비교적 저온에서 12CaO · 7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 생성한 후 이는 다시 CaO와의 반응으로 C<sub>3</sub>A를 생성하므로 1400°C에서의 1회 소성으로 클링커 합성이 가능하였다. 그 이상의 온도에서는 신속한 분해용융이 진행되었으며 동일한 소성 조건에서 알루미늄원으로 수산화알루미늄을 사용할 경우에는 C<sub>3</sub>A의 생성이 완료되기 전에 용융되어 클링커의 합성이 불가능하였다.

#### 감사의 글

이 연구는 2004년 경남대학교 학술연구조성비에 의하여 연구된 것임을 밝히며, 연구비 지원에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. C. M. George, "Industrial Aluminous Cement," pp. 415-70,

- Applied Science Publishers Ltd. (1983).
2. H. F. W. Taylor, "The Chemistry of Cement," pp. 55-9, Academic Press (1964).
  3. Y. Arai, "Semento no Zairyo Kagaku," Dainippon Tosho Publishing Co., Ltd. (1990).
  4. F. M. Lea, "The Chemistry of Cement and Concrete," pp. 48-59, Chemical Publishing Company, Inc. (1971).
  5. F. P. Glasser, "Reactions Occurring During Cement Making," pp. 69-108, Applied Science Publishers Ltd. (1983).
  6. M. Regourd, "Crystal Chemistry of Portland Cement Phases," pp. 109-38, Applied Science Publishers Ltd. (1983).
  7. T. Heilmann, "Chemistry of Cement," Proc. of the 4th Intl. Conf. on The Chemistry of Cement (1960).