

## Synthesis and Properties of Calcium Sulfoaluminate Clinker Using Waste Shell, Spent Oil-Refining Catalyst and Desulfurized Gypsum

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

Department of Advanced Materials Engineering, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea  
(Received April 22, 2005; Accepted July 4, 2005)

### 폐패각-정유폐촉매-배연탈황석고를 사용한 Calcium Sulfoaluminate 클링커의 합성과 특성

이건호 · 송태웅<sup>†</sup>

경남대학교 신소재공학과  
(2005년 4월 22일 접수; 2005년 7월 4일 승인)

#### ABSTRACT

For the raw materials of  $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$  (CSA) clinker manufacturing, the applications of industrial wastes such as waste shell, spent oil-refining catalyst and desulfurized gypsum were examined. The clinkerability of the raw mix and the behaviour of formation of clinker minerals were studied and then some hydraulic properties of cements containing the clinker were also investigated. By virtue of the high reactivity of thermally decomposed raw materials, CSA clinkers were obtained at relatively low temperature of  $1250^\circ\text{C}$  and thus oil-refining catalysts were more desirable than aluminium hydroxide as an aluminous raw material. The expansive cement samples showed somewhat lower flow value than that of OPC, but their compressive strengths were developed earlier and higher than that of OPC due to formation of ettringite in the early hydration time, which indicated the possibility of practical use of low-cost CSA clinker using industrial wastes only.

**Key words:**  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  clinker, Industrial wastes, CSA expansive additives

#### 1. 서 론

환경 및 자원 문제의 해결을 위해서 산업 폐기물들을 선택적으로 사용한 고부가가치 제품의 개발이 요구되고 있으며, 시멘트산업은 성분이나 제조공정 면에서 이러한 요구의 부응에 매우 적합한 산업이다.

포틀랜드시멘트를 사용한 일반 시멘트 콘크리트는 인장강도가 낮고 탄성율이 작아서 경화 중 수화열에 의한 온도응력과 건조수축에 기인하여 쉽게 균열이 발생하는 단점을 가지고 있으며 이러한 균열은 구조물에 강도와 내구성 저하를 초래하므로 이에 대한 대책이 요구되고 있다.<sup>1)</sup> 균열에 의한 강도와 내구성의 저하를 저감하고자 하는 연구는 오래 전부터 수행되어 왔지만 시멘트 페이스트 자체의 수축성을 개선하지 않고는 근본적으로 건조수축 및 수축균열의 유발을 억제할 수 없다.<sup>2,3)</sup> 시멘트 페이스트의 수축을 개선하기 위해서는 경화 시에 적당한 팽창성과 chemical prestress를 부여하여 수축량을 보상해 주

는 방법이 있는데 이러한 팽창반응을 일으키는 물질로는 칼슘설포알루미네이트(Calcium sulfoaluminate,  $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ , 이하 CSA 또는  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 로 표기)가 매우 효과적이며 이는 수화반응으로 에트링자이트(Ettringite,  $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ )를 생성하여 시멘트 몰탈 및 콘크리트를 팽창시키고 미세공극을 충전 함으로서 이의 첨가로 시멘트 콘크리트에 조강성, 팽창성, 고강도성 등의 우수한 특성을 부여할 수 있다.<sup>4-10)</sup>

$\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  클링커의 합성에는 석회질 원료, 알루미나질 원료 및 석고가 필요한데 이들은 모두 산업 부산물 및 폐기물로 대체 가능한 것들이다. 중요한 산화칼슘질 산업 폐기물의 하나인 굴 폐각은 연간 약 15~20만 톤 정도가 매립 및 투기되어 연안환경을 크게 훼손하므로 재활용의 필요성이 시급히 요구되고 있다. 굴 폐각의 발생량은 많지 않지만 방해석 형태의 고순도 탄산칼슘으로 이루어져 있고 분쇄와 탈탄산도 석회석보다 용이하므로 특수시멘트 혼합용 클링커의 CaO원으로서 석회석의 대용으로 유용할 것이다. 또한 우리나라에는 보오크사이트와 같은 알루미나원이 산출되지 않아  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 와 같은 고가의 인공 원료를 사용해야 하는 실정으므로 이를 대체 할 수 있는 폐기물의 탐색과 재활용 이 시급히 요구되고 있다.

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

본 연구에서는 CaO원으로서 폐 패각을, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>원으로서 는 정유 폐 촉매와 비교 시험용 Al(OH)<sub>3</sub>를, 그리고 CaSO<sub>4</sub> 원으로는 배연탈황석고를 각각 사용하여 특수시멘트 혼합용 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄ 클링커를 합성하였으며 이때 광물상과 미세 구조 관찰을 중심으로 클링커 합성 거동을 구명하였다. 또한 제조된 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄ 클링커를 보통포틀랜드시멘트에 10 wt% 치환하여 수화특성, 압축강도, 유동성 등의 기본물성을 검토하고 시판되는 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄ 클링커와 비교하여 폐기물만으로 제조한 CSA계 클링커의 실용성을 평가하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 출발원료

C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄ 클링커를 합성하기 위한 석회질 원료로는 우리나라 연안 양식 산업에서 배출되는 굴 패각을 사용하였고, 알루미늄질 원료로는 정유 공장에서 발생하는 FCC (Fluid Catalyst Cracking)폐 촉매를 사용하였으며, 이와 비교하기 위한 알루미늄 원료로서는 우리나라에서 생산되는 거의 순수한 공업용 수산화알루미늄을 사용하였다. 석고는 화력발전소의 배연탈황 공정에서 회수된 배연탈황 석고를 사용함으로써 모든 원료를 산업부산물만으로 조합하였다. 출발원료들의 화학조성을 Table 1에 나타내었다.

2.2. C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄ 클링커의 합성

출발원료는 성상과 분말도 및 피분쇄성이 다르므로 각각의 공정으로 100 μm 이하의 건조분말이 되도록 분쇄한 후, C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄ 클링커의 조성비에 맞추어 조합하고 소량의 물을 가하여 직경 1 cm 정도의 pellet으로 만든 후 dry oven에서 24시간 건조하였다. 건조된 pellet을 전기로에서 900~1300°C 범위의 여러 온도까지 가열한 후 1시간 동안 유지, 급냉하여 클링커를 제조하였다. C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄만으로 이루어진 클링커를 분쇄하여 수화반응성 및 물성시험용 팽창제를 제조하였으며 Fig. 1은 이러한 실험 공정도를 나타낸 것이다.

2.3. 수화반응성 시험

C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄ 클링커와 석고의 중량비율을 7:3 및 3:7이 되

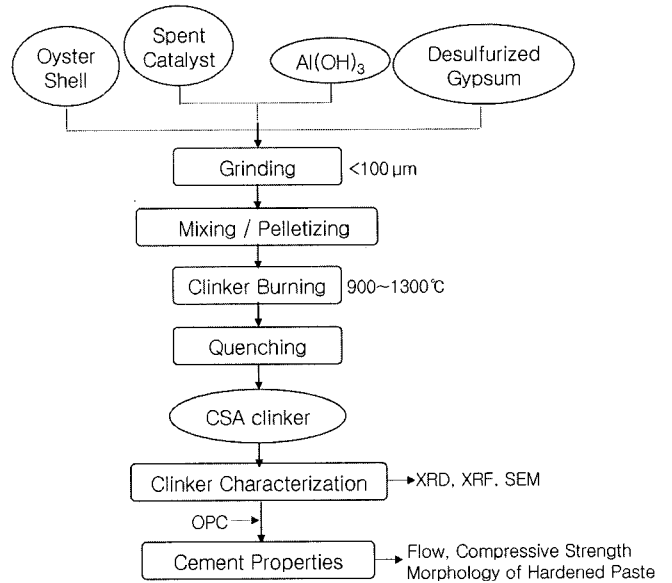


Fig. 1. Schematic diagram of experimental process.

도록 팽창제의 조성을 달리한 후 보통 포틀랜드시멘트(OPC)에 10 wt% 치환하여 제조한 팽창시멘트를 가지고 물/시멘트(W/C)=0.5의 비로 수화실험을 진행하였다. 습기함(23 ± 2°C, 상대습도 95% 이상)에서 양생시간 1일과 3일에 각각 아세톤을 사용하여 1일 동안 수화정지 시키고 40°C 건조기 안에서 1일간 건조 후 전자현미경으로 수화

Table 2. Mixing Ratios of Cements Containing CSA Expansive Additives

Sample	Mixing ratio		
	OPC	C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄	CaSO <sub>4</sub>
OPC	100	-	-
C-7	70	7	3
C-3	70	3	7
F-7	90	7	3
F-3	90	3	7
A-7	90	7	3
A-3	90	3	7

Table 1. Chemical Compositions of Starting Raw Materials

Raw materials	Chemical composition (wt%)								
	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	Ig. loss
Oyster shell	0.22	-	97.89 CaCO <sub>3</sub>	0.47	0.2	-	0.69	0.31	44
Spent catalyst	-	99.93 AlO(OH)	0.05	-	-	0.02	-	-	25
Al(OH) <sub>3</sub>	-	100 Al(OH) <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	34
Desulfurized gypsum	2.76	0.88	46.47	1.89	0.08	-	46.95	0.06	26

상을 관찰하였다. 실험에 사용한 시멘트의 조성을 Table 2에 나타내었으며 여기에서 C는 시판용 CSA 팽창재를, F와 A는 각각 폐 촉매와 수산화알루미늄을 알루미늄나질 원료로 하여, 합성한 CSA 클링커를 OPC에 첨가한 것이며 뒤의 숫자는 CSA의 총 함량(wt%)을 나타낸 것이다.

2.4. 팽창시멘트의 물성시험

제조한  $C_4A_3\bar{S}$  클링커를 OPC에 10 wt% 치환하여 물/시멘트 비(W/C)=0.5로 교반하여 cone 몰드에 투입한 다음 1분 후 cone을 들어올려 퍼진 시멘트 페이스트의 직경을 측정하는 방법으로 시멘트 페이스트의 초기 유동성을 측정하였다. 또한 CSA계 혼화제의 첨가가 시멘트 몰탈의 강도에 미치는 영향을 비교하기 위해 KS L 5105에 준하여 시멘트 : 표준사 : 물 = 1 : 2.45 : 0.485의 비율로 혼합하여 큐브 몰드에 채운 후 습기함(23±2°C, 상대습도 95% 이상)에서 24시간 양생 후 탈형하여 1일 압축강도를 측정하고 나머지 시료는 수중에서 계속 양생하여 3일, 7일 및 28일 압축강도를 측정하였다.

2.5. 분석 및 측정

각 단계에서 시료의 화학조성, 광물상, 미세구조 및 열

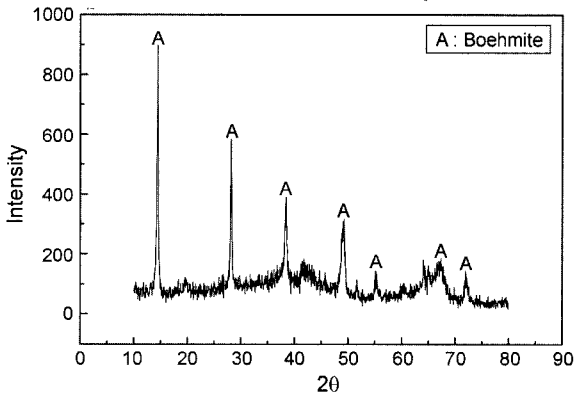


Fig. 2. XRD pattern of spent oil-refining catalyst.

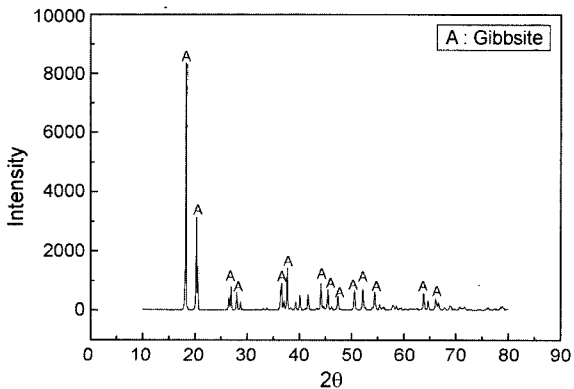


Fig. 3. XRD pattern of  $Al(OH)_3$ .

분석은 각각 XRD(Phillips, PW 3710, Holland), XRF (Phillips, PW 2400, Holland), FEG-SEM(Hitachi, S-4200, Japan) 및 DTA/TG(TA 4100, USA)를 사용하였으며 압축 강도는 만능시험기(Instron 4481, Italy)로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1.  $C_4A_3\bar{S}$  클링커의 생성

알루미나 원으로 사용한 원료들은 X선 회절분석 결과 Figs. 2와 3에 나타낸 바와 같이 정유 폐 촉매는 거의 순수한 boehmite[ $AlO(OH)$ ]로 이루어짐을 알 수 있고, 비교용의 수산화알루미늄은 순수한 gibbsite[ $Al(OH)_3$ ]인 것으로 나타났다. CaO원과  $CaSO_4$ 원으로서 공히 굴 패각과 배연탈황석고를 각각 사용하고, 알루미나 원으로서는 폐 촉

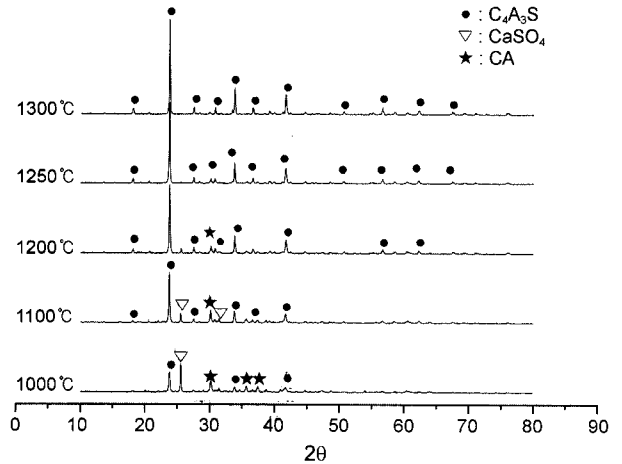


Fig. 4. XRD patterns of  $C_4A_3\bar{S}$  clinkers prepared at various temperatures using spent catalyst as an aluminous raw material.

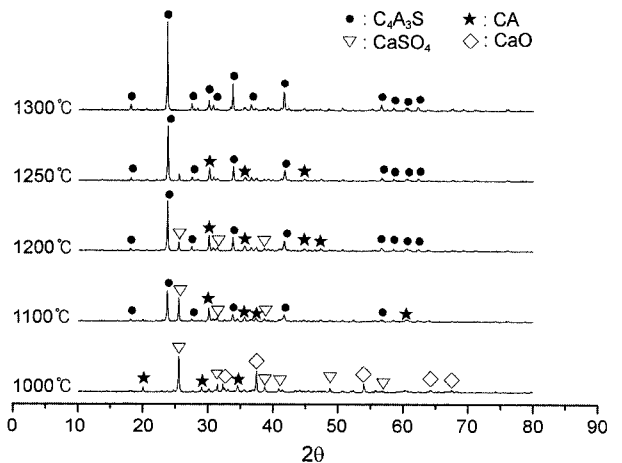


Fig. 5. XRD patterns of  $C_4A_3\bar{S}$  clinkers prepared at various temperatures using aluminium hydroxide as an aluminous raw material.

매와, 비교용의 수산화알루미늄을 따로따로 사용하여 조합한 pellet를 1000~1300°C 사이의 온도로 가열하여 얻은 클링커들의 X선 회절분석 결과를 Figs. 4와 5에 나타내었다. 알루미나 원으로 폐 촉매를 사용한 시료에서는 1250°C에서 일회 소성과 급냉으로 거의 순수한  $C_4A_3S$  클링커가 생성됨을 알 수 있는데 이는 폐 촉매의 구성 광물인 boeh-

mite의 분해산물이 비표면적과 활성이 큰 비정질 상태를 유지하다가 900°C부터 CaO 및 석고와 반응하여 직접  $C_4A_3S$ 를 생성하기 시작하기 때문인 것으로 보인다.<sup>11)</sup> 1000°C에서 관찰되는 석고의 피크는 1100°C에서 크게 감소하면서  $C_4A_3S$ 의 결정 성장에 소비되고 1200°C부터는 석고가 존재하지 않고 소량의 CA를 제외하면  $C_4A_3S$ 가 주 광물

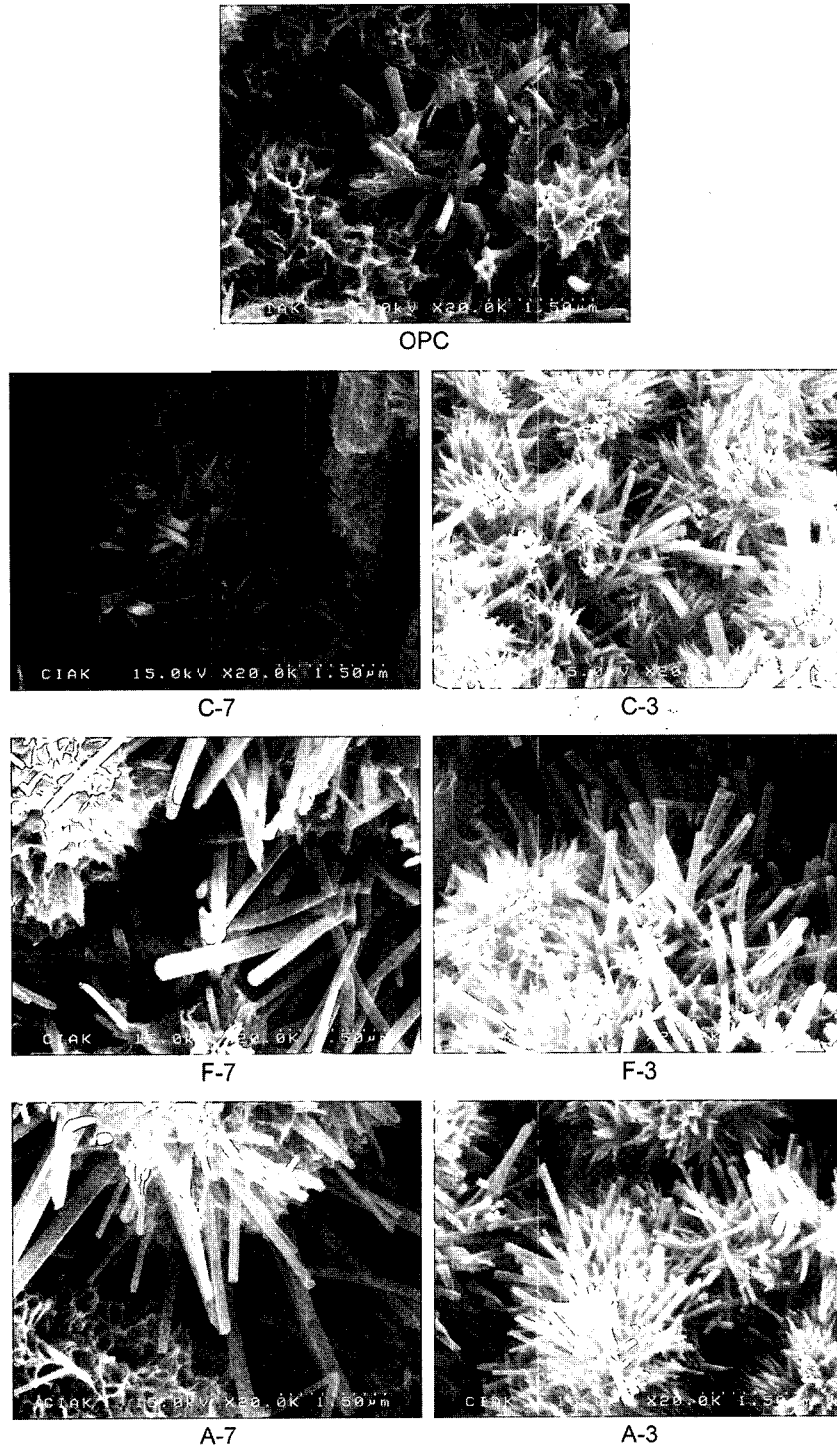


Fig. 6. SEM micrographs of fractured surfaces of hardened pastes prepared with expansive cements for one day.

을 이룸을 알 수 있다. 1250°C부터는  $C_4A_3\bar{S}$ 의 피크 외에 다른 성분들은 나타나지 않으므로서 원료 조합물중의 불순 성분들은 전량이 쉽게  $C_4A_3\bar{S}$  클링커 구조에 고용된 것으로 판단된다.

한편 비교를 위하여 알루미나 원으로 수산화알루미늄을 사용한 시료는  $C_4A_3\bar{S}$  클링커를 생성시키는 과정은 폐

촉매를 사용한 시료와 유사하나 폐 촉매를 사용한 시료에 비하여  $C_4A_3\bar{S}$ 의 생성 온도가 높아서 1200°C의 시료에 다량의 석고가 존재하고 1250°C의 시료에서도 CA가 많이 존재함을 알 수 있다. 이러한 이유는 gibbsite로 이루어진 수산화알루미늄의 열분해 특성과 그 분해 산물의 반응성이 다공질의 boehmite로 이루어진 폐 촉매에 비하여

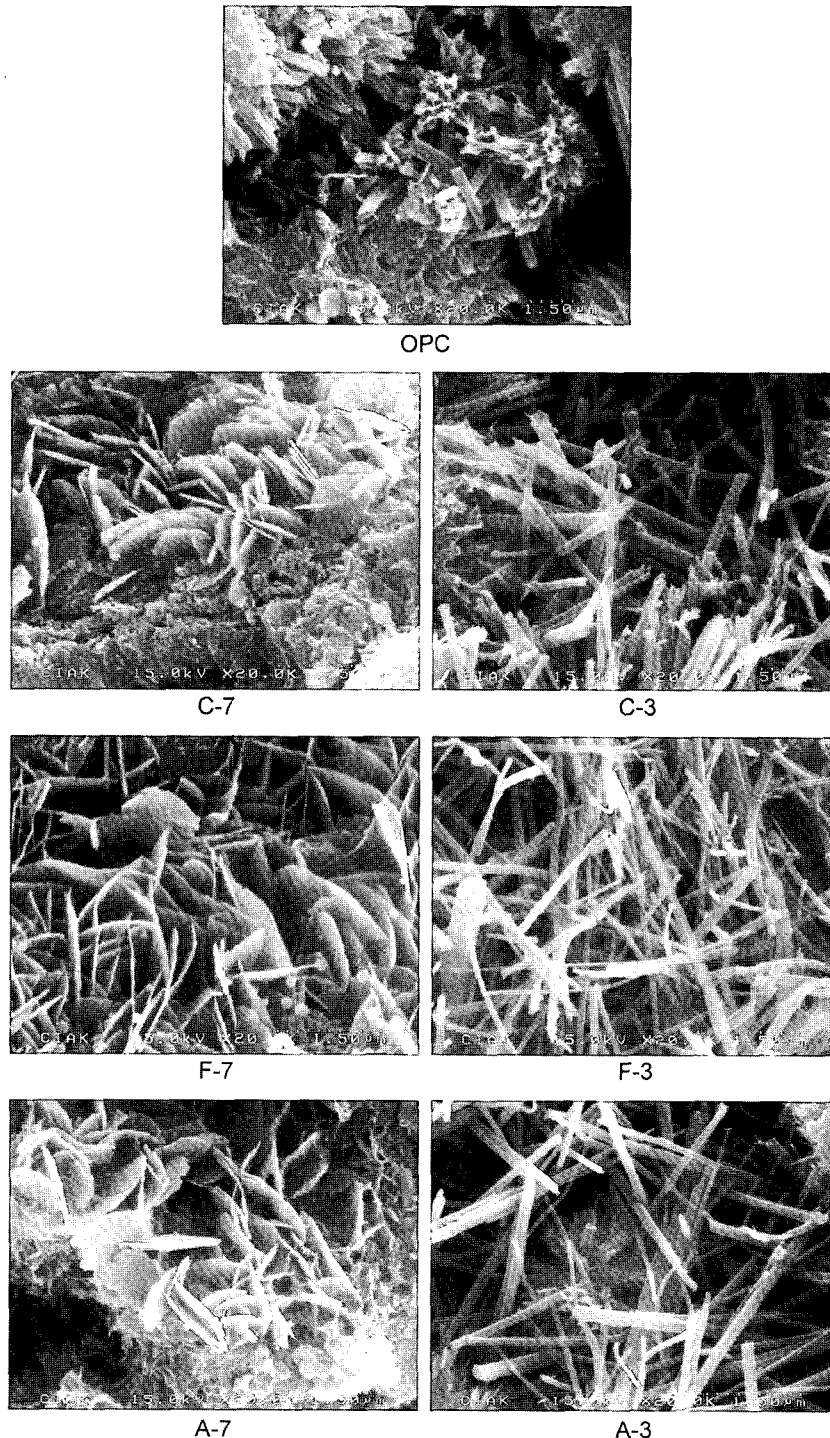


Fig. 7. SEM micrographs of fractured surfaces of hardened pastes prepared with expansive cements for 3 days.

$C_4A_3\bar{S}$ 의 생성에 불리하기 때문임을 알 수 있다.

### 3.2. 페이스트의 초기 수화반응

OPC 단미와, OPC에 CSA 팽창재( $C_4A_3\bar{S}$ 와 무수석고의 7:3 또는 3:7 혼합물)을 10 wt% 치환하여 만든 팽창시멘트 시료들의 수화 1일과 3일 후의 경화조직을 Figs. 6과 7에 각각 나타내었다. 먼저 Fig. 6의 수화 1일 후의 수화 상을 보면 OPC에서는 ettringite 보다는  $Ca(OH)_2$  결정과 gel상이 주된 상이지만 팽창재가 치환된 나머지 시료들에서는 육각 주상인 ettringite의 생성이 뚜렷함을 알 수 있다.<sup>12,13)</sup> Ettringite의 생성은 알루미늄질 원료로서 정유 폐 촉매를 사용한 시료(F-7, F-3)와  $Al(OH)_3$ 를 사용한 시료(A-7, A-3)간에는 뚜렷한 차이를 나타내지 않았지만 이 시료들은 시판 팽창재를 사용한 시료(C-7, C-3)보다 ettringite의 생성이 더 용이함을 보여준다. 또한 ettringite 주상 결정의 크기는 팽창재 중의  $C_4A_3\bar{S}$ 와  $CaSO_4$ 의 비가 3:7인 시료(C-3, F-3, A-3)에 비하여 7:3인 시료(C-7, F-7, A-7)에서 더 크게 나타남으로서 석고 첨가량의 조절을 통하여 cement의 물성 조절이 가능함을 예측할 수 있다. 수화 3일 후의 수화 상(Fig. 7)은 석고 함량이 많은 C-3, F-3 및 A-3 시료에서는 약간 변형된 ettringite만을 보이는데 비하여 석고 함량이 적은 C-7, F-7 및 A-7에서는 석고의 소모와 함께 ettringite가 모두 육각판상의 monosulfate로 전이되어 있음을 보여준다. 그러나 OPC에서는 이들에 비하여 수화 3일 후에도 뚜렷한 수화상의 변화를 보이지 않고 있다. 이상의 결과로부터, 본 실험에서 폐 폐각, 정유 폐 촉매 및 배연탈황석고를 원료로 하여 합성한  $C_4A_3\bar{S}$ 는 CSA계 팽창재로서의 정상적인 수화반응성을 가지고 있음이 확인된다.

### 3.3. 팽창시멘트의 물성

Fig. 8은 OPC 단미 및 OPC에 시판 팽창재(OPC-C)와 폐 촉매를 알루미늄 원료로 한 팽창재(OPC-F)를 각각 10 wt%씩 치환하여 만든 팽창시멘트들의 페이스트 유동

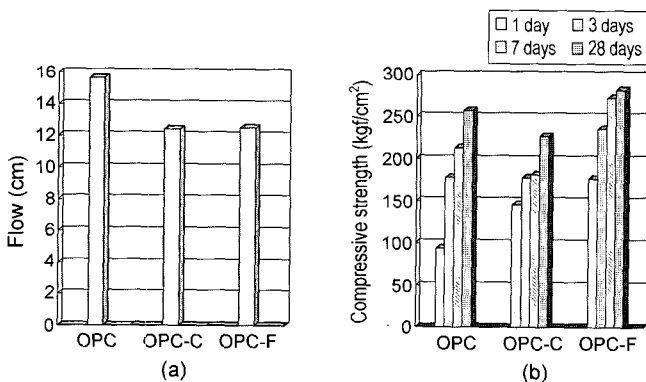


Fig. 8. Physical properties of expansive cements containing 10 wt% of  $C_4A_3\bar{S}$  clinker; (a) flow values of pastes and (b) compressive strengths of mortars.

성과 이 시멘트들의 몰탈 압축강도(1~28일)를 나타낸 것이다. 2가지 팽창시멘트들의 flow 값은 모두 OPC에 비해 낮은 값을 나타내었는데 이는 팽창재의 첨가로 ettringite 및  $Ca(OH)_2$ 의 생성시간이 크게 단축되었기 때문으로 판단된다. 따라서 OPC보다 낮은 초기 유동성을 보완하기 위한 혼화제의 보완이 필요함을 알 수 있다. 그러나 유동성의 저하에도 불구하고 폐기물을 원료로 한 CSA 팽창재를 사용한 시멘트(OPC-F)는 조기강도 발현성이 매우 뚜렷하고 28일 강도에서도 OPC보다 더 높은 값을 나타내었다. 이는 Figs. 6과 7에서 확인할 수 있었던 바와 같이 본 연구에서 폐기물만으로 합성한 calcium sulfoaluminate 클링커가 정상적인 수화반응을 진행한 결과라 할 수 있으며 적절한 유동화제를 적용할 경우에는 강도가 더 향상될 수 있을 것으로 판단된다. 그러나 비교를 위하여 시판 CSA계 팽창재를 사용하여 제조한 시멘트는 7일과 28일 강도가 OPC보다 더 낮게 측정되었으며 이는 주 용도가 조기강도 발현용으로 제조된 것이기 때문으로 생각된다.

## 4. 결 론

산업 폐기물만으로  $C_4A_3\bar{S}$  클링커를 합성하고, 이를 사용하여 만든 팽창재를 OPC에 10 wt% 치환한 시멘트의 수화반응성을 확인하는 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 굴 폐각과 정유 폐 촉매 및 배연탈황석고의 조합물은 열분해 산물의 반응성이 커서 비교적 저온인 1250°C에서 1회 소성으로  $C_4A_3\bar{S}$  클링커의 합성이 가능하였다.
2. Boehmite를 주 광물로 하는 정유 폐 촉매는 비정질상을 함유하고 있어서 결정성 gibbsite인 수산화알루미늄보다도 클링커 생성성이 크며 900°C부터 CaO 및 석고와 반응하여  $C_4A_3\bar{S}$ 를 생성시켰다.
3. 합성된  $C_4A_3\bar{S}$  클링커를 사용한 팽창시멘트는 수화 초기에는 ettringite를 생성한 후 monosulfate로 전이하는 calcium sulfoaluminate의 전형적인 수화 반응성을 나타내었다.
4. 합성된  $C_4A_3\bar{S}$  클링커를 사용한 팽창시멘트는 OPC에 비해 페이스트 유동성이 떨어지지만 강도와 강도 발현속도는 월등히 높은 값을 보여 실용화의 가능성을 나타내었다.

## 감사의 글

본 연구는 2004학년도 경남대학교 학술논문게재연구비 지원으로 이루어졌으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

## REFERENCES

1. N. Sherman, J. Beretka, L. Santoro, and G. L. Valenti, "Long-Term Behaviour of Hydraulic Binders Based on Cal-

- cium Sulfoaluminate and Calcium Sulfosilicate," *Cem. Conc. Res.*, **25** [1] 113-27 (1995).
2. H. F. W. Taylor, *The Chemistry of Cement*; Vol. 1, pp. 55-9, Academic Press, London and New York, 1964.
  3. C. M. George, *Industrial Aluminous Cement*; pp. 415-70, Applied Science Publishers Ltd., London, 1983.
  4. M. Mikoc and B. Matkovic, "Effect of Calcium Sulfoaluminate and Gypsum Addition on the Strength Development of Belite Cement," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** [7] 1131-34 (1992).
  5. J. Beretka, B. D. Vite, L. Santoro, N. Sherman, and G. L. Bale, "Hydraulic Behaviour of Calcium Sulfoaluminate-based Cements Derived from Industrial Process Wastes," *Cem. Conc. Res.*, **23** [5] 1205-14 (1993).
  6. P. K. Metha, "Mechanism of Expansion Associated with Ettringite Formation," *Cem. Conc. Res.*, **3** [1] 1-6 (1973).
  7. F. P. Glasser, *Reactions Occurring during Cement Making*; pp. 69-108, Applied Science Publishers Ltd., London, 1983.
  8. M. Regourd, *Crystal Chemistry of Portland Cement Phases*; pp. 109-38, Applied Science Publishers Ltd., London, 1983.
  9. Y. Arai, *Semento No Zairyo Kagaku (Second edition)*; pp. 155-202, Dainippon Tosho Publishing Co.: Ltd., 1990.
  10. J. Y. Jeun, "Properties of Hardened Cement with Calcium Sulfoaluminate Type Expansive Additives(*in Korean*)," pp. 1-4, Ph. D. Thesis, Dankook University, Cheonan, 2000.
  11. F. W. Dynys and J. W. Halloran, "Alpha Alumina Formation in Alum Derived Gamma Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65** [9] 442-48 (1982).
  12. J. Y. Jeun, H. C. Kim, J. S. Cho, and J. T. Song, "Synthesis and Hydration Property of  $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$  Clinker by Solid State Reaction(*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37** [5] 459-65 (2000).
  13. J. T. Song, J. S. Cho, and J. Y. Jeun, "Preparation and Properties of CSA Type Expansive Cement Using Industrial By-products(*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [2] 183-92 (2001).