

Low Energy Clinker의 합성

崔 相 紘

〈漢陽大學校 工科學・教授〉

1. 머리 말

시멘트 산업은 에너지 소비가 많은 산업의 하나로서 에너지 절감을 위한 노력은 시멘트 제조 기술 및 시멘트 과학의 발전과 함께 여러 측면에서 이루어지고 있으며 그 한 방법으로 저온 소성 클린커의 개발도 시도되고 있다.¹⁻⁴⁾

시멘트 클린커를 생산하는데 요하는 열에너지는 전식공정에서 3,100 KJ/Kg (740 Kcal/Kg) 정도가 소요되는데 그 중 상당 부분이 원료 중의 CaCO_3 를 분해하고 소성온도 1,450°C를 유지하는데 쓰인다. 따라서 연료 에너지의 절감을 위해서는 원료 중의 CaCO_3 양을 줄이는 것⁵⁾과 클린커의 소성온도를 낮추는 것이 요구된다.

본 연구에서는 low energy clinker를 개발하기 위하여 여러 선행 연구자들의 연구 결과를 분석하고 그것을 바탕으로 ① belite계 시멘트 클린커 ② alinite계 시멘트 클린커의 합성을 시도하고 그 수화반응을 검토하였다.

2. 저온소성 시멘트의 연구 동향

2.1 Belite계 시멘트

보통 포틀랜드 시멘트 클린커를 형성하는 반응에 필요한 에너지의 상당부분이 CaCO_3 의 분해에 쓰이므로 원료 중의 CaCO_3 양을 줄이면 열 소비량도 줄일 수 있는데 CaCO_3 양을 줄이면 클린커에서 C_3S 가 감소하고 C_2S 가 증가하며 C_3S 가 많은 시멘트, 즉 belite계 시멘트가 된다.

그러나 이 belite계 시멘트는 일반적으로 경화가 느려 시멘트 사용에 제한을 받는다. 이런 늦은 경화성을 개선하기 위한 수화촉진제나 클린커 급냉 등의 방법으로 activated belite cement를 만들기 위한 여러 방법들이 연구되었다.⁶⁻¹⁰⁾

한편 belite와 수화를 촉진시킬 수 있는 다른 클린커 광물을 함께 생성시킨 클린커를 만드므로써 수화능력을 개선할 수 있다.¹¹⁾ 이런 시멘트에는 belite sulphoaluminate cement와 belite sulphoferrite cement가 있다.

Belite sulphoaluminate cement는 처음에 특수 시멘트의 하나로써 개발되었으나 최근에는 장기 강도가 좋은 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 와 조강성의 $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 를 적절히 합친 low energy cement로서 각광을 받기 시작하였다.

Ikeda¹²⁾는 고로슬래그와 석고를 주원료로 하고 여기에 Al_2O_3 와 CaCO_3 원료를 조합하여 1,200~1,300°C에서 소성하여 $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 와 $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$ 를 함유하는 클린커를 얻었으며 Sudoh¹³⁾는 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SO}_3$ 계의 시멘트 연구에서 $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$, C_2S 및 f-CaO 등을 함유하고 있는 클린커를 1,250~1,300°C에서 소성하였고 Viswanathan 등¹⁴⁾은 C_2S , $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$, CA 및 C_{12}A_7 을 함유한 C_3S free cement (Porsal cement)를 1,250~1,300°C에서 소성하였다.

Belite sulphoferrite cement는 iron-rich C_2S - $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 계 시멘트로서 20~65%(35) $\beta\text{-C}_2\text{S}$, 15~40%(30) C_4AF , 10~20%(20) $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 및 10~20%(15) $\text{C}\bar{\text{S}}$ 의 조성을 갖는다.¹¹⁾

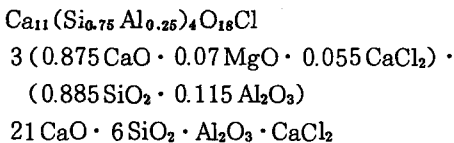
Wang 등¹⁶⁾은 $C_4A_3\bar{S}$ 40~35%, C_4AF 26~41%, C_2S 28~16%의 클린커를 1,300°C 근처의 온도에서 합성하였는데 ferrite 내에 SO_3 , SiO_2 , TiO_2 등이, $C_4A_3\bar{S}$ 내에 철이 함유되어 있었다. 수화물은 AFt, AFm, CSH 등이다. Feng 등¹⁶⁾ $C_4A_3\bar{S}$, C_4AF , C_2S 및 $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 를 함유하는 클린커를 1,360°C에서 소성하였다.

2.2 Alinite계 Cement

Alinite cement¹⁷⁻¹⁸⁾는 소련에서 개발한 시멘트로 원료에 $CaCl_2$ 를 6~23% 함유하고 있으며 다른 성분은 포틀랜드 시멘트와 비슷한 비율이고 alinite를 안정화시키기 위하여 MgO 함량이 약간 많다.

$CaCl_2$ 는 772°C에서 용융하기 때문에 비교적 낮은 온도에서 $CaCl_2-CaCO_3$, $CaCl_2-CaO$ 의 용융염이 생기며 원료 성분간의 반응을 촉진한다.

Alinite 클린커의 조성은 alinite 60~80%, belite 10~30%, calcium aluminochloride 5~10%, calcium aluminoferrite 2~10%이다. Alinite는 highly basic calcium chloride silicate로서 그 화학식은



등으로 나타내며 alinite 클린커 중 Cl은 3~4%이다.

Alinite 상의 생성온도는 900°C이며 1,100°C를 지나면 분해가 시작되어 1,150°C에서 끝난다.¹⁹⁾ 또, bromide alinite에 대한 연구도 있다.²⁰⁾

3. Modified Belite Cement Clinker의 합성

석회석, 돌로마이트, 철광석, 석고 및 알루미늄 나질 원료를 사용하여 C_2S , $C_4A_3\bar{S}$, C_3A , C_4AF 및 $C\bar{S}$ 를 주성분으로 하는 calcium sulfoaluminate ferrite 형의 belite 시멘트 클린커를 합성하여 그 수화반응을 검토하였다.

원료 조합물을 성형하여 1,000°C에서 하소한 후 1,150~1,350°C의 온도에서 30분간 소성한 다음 공냉하여 클린커를 합성하였다.

Fig. 1은 합성한 클린커의 X선 회절도이다. 1,300°C 소성시 클린커의 주성분은 C_2S , $C_4A_3\bar{S}$ 이며, 그외에 C_3A 및 C_4AF 가 생성하였고 클린커 A는 $C\bar{S}$ 가 남아있다. $C_4A_3\bar{S}$ 는 1,150~1,300°C에서 안정한 생성영역을 가지고 있으며 그 이상의 온도에서는 분해가 시작되어 C_3A 및 $C\bar{S}$ 가 증가한다.²¹⁾ 이 클린커를 얻기 위해서는 1,250~1,300°C의 소성 온도가 적절한 것으로 보인다. Fig. 2는 이 클린커 파단면의 SEM 사진으로 C_2S 와 $C_4A_3\bar{S}$ 부위를 보이고 있다.

이 클린커를 미분쇄하여 만든 시멘트(클린커 B는 석고를 가하여 시멘트를 만들었다.)를 W/C=0.5로 20°C에서 수화시켜 수화 생성물을 검토하였다. Fig. 3은 수화 생성물의 X선 회절도이다. 수화 초기부터 ettringite가 생성되고 있으며 수화 3일 이후부터 CSH도 생성하고 있으나 아직 미반응 C_2S 도 상당량 존재하고 있다. Fig. 4는 수화 7일에서의 수화물의 SEM 사진이다.

이 시멘트의 압축강도는 3일 170~240 Kg/cm², 7일 210~250 Kg/cm², 28일 300~380 Kg/cm²을 나타내었다.

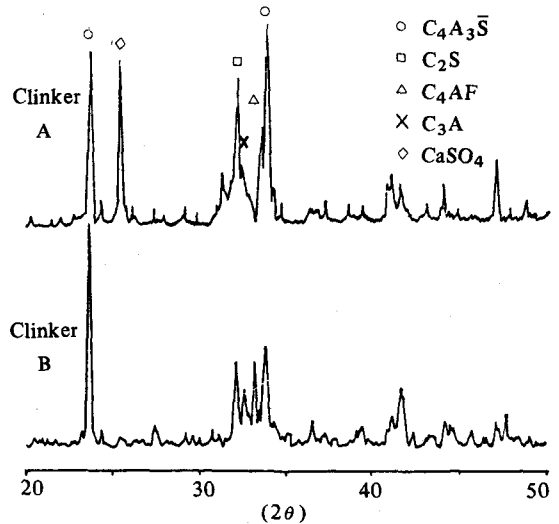


Fig. 1. XRD patterns of modified belite clinker.

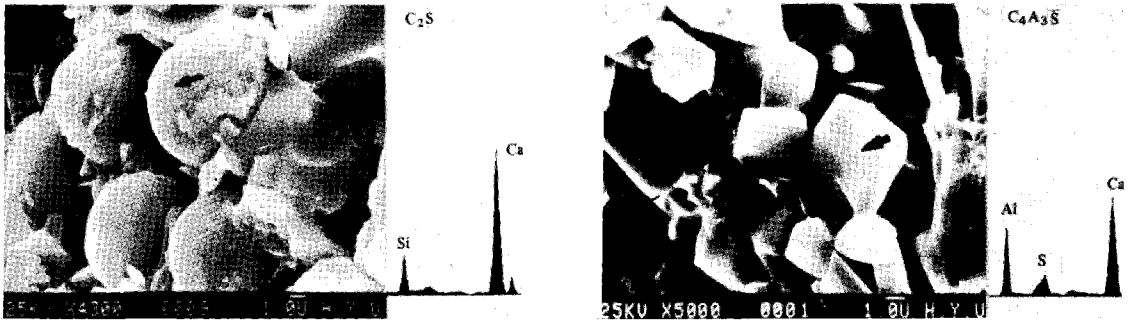


Fig. 2. SEM and EDAX of clinker A.

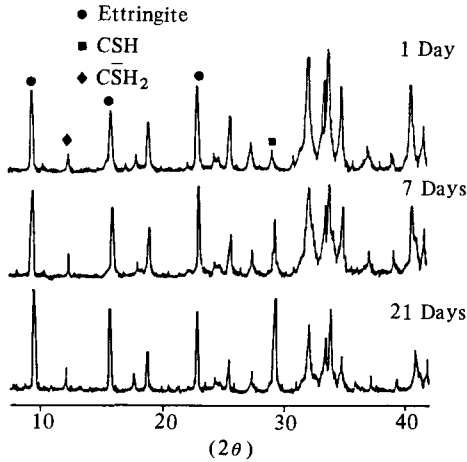


Fig. 3. XRD patterns of hydrate of clinker A.



Fig. 4. SEM of hydrate of clinker A (7 days).

4. Fluorine Alinite계 Cement Clinker의 합성

CaO, SiO₂, Al₂O₃ 및 CaF₂를 출발물질로 사용하여 alinite, alite, belite, calcium aluminate를 주성분으로 하는 fluorine alinite계 시멘트 클린커를 합성하여 그 수화반응을 검토하였다.

원료 조합물을 성형하여 1,000~1,300℃ 사이의 온도에서 1시간 소성한 다음 공냉하여 클린커를 합성하였다.

Fig. 5는 합성한 클린커의 X선 회절도이다. 1,200℃ 이상에서 소성한 클린커에서 alinite의 생성을 보이고 있으며 alite, belite 및 calcium aluminate도 생성하고 있다.

이 클린커를 미분쇄하여 W/C=0.4로 25℃에서 수화시켜 수화 생성물을 검토하였다. Fig. 6은 수화물의 X선 회절도이다. 수화 3일에 Ca(OH)₂ 및 aluminate 수화물의 생성을 보이고 있으며 수화 7일에 Ca(OH)₂의 생성이 늘고 CSH도 생성되고 있다.

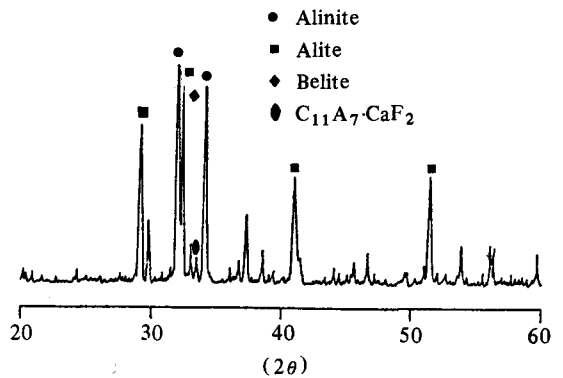


Fig. 5. XRD pattern of modified alinite clinker.

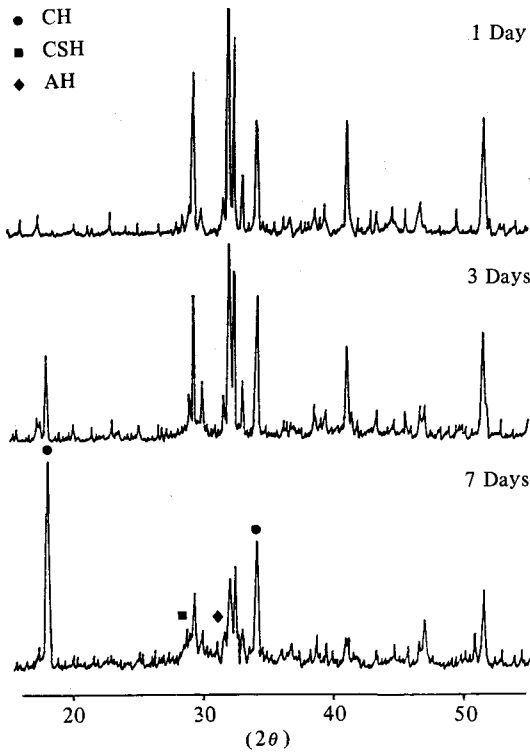


Fig. 6. XRD patterns of hydrate of alinite clinker.

5. 총 괄

Low energy cement를 개발하기 위하여 여러 선형 연구자들의 연구 결과를 분석하고 그것을 바탕으로 ① belite계 시멘트 클린커 ② alinite계 시멘트 클린커의 합성을 시도하고 그 수화 반응을 검토하였다.

1) Modified Belite Cement Clinker의 합성

석회석, 돌로마이트, 점토, 철광석, 석고 및 알루미늄산화물 원료를 사용하여 1,300°C 이하의 온도에서 C_2S , $C_4A_3\bar{S}$ 를 주성분으로 하고 C_3A , C_4AF , $C\bar{S}$ 를 함유하는 calcium sulfoaluminate ferrite 형의 belite cement clinker를 합성하였다. 이 클린커로 만든 시멘트는 수화 초기부터 ettringite가 생성되면서 수화하고 이어 CSH를 생성하면서 경화하는데 압축강도는 수화 3일에 170~240 kg/cm², 28일에 300~380 kg/cm²을 나타내었다.

2) Alinite Cement Clinker의 합성

CaO, SiO₂, Al₂O₃ 및 CaF₂를 원료로 사용하여 1,200°C 이하의 온도에서 alinite, belite, calcium aluminate를 주성분으로 하는 fluorine alinite 시멘트 클린커를 합성하였다. 이 클린커를 미분쇄하여 수화시켰을 때 수화 초기 Ca(OH)₂, aluminate 수화물이 생성되고 이어 CSH를 생성하면서 경화하였다.

<참 고 문 헌>

1. 최상훈, "클린커 생성과 물성", 요업재료의 과학과 기술, 2(3), 201(1987).
2. 김창범, 한기성, 최상훈, "Modified belite Cement Clinker의 합성 및 수화반응", 요업학회지, 27(2), 195(1990).
3. F. W. Locher, "Low energy cement", Proc. 8th Inter. Cong. Chem. Cement, Vol. 1, 57-67, (1986).
4. J. Stark, A. Müller, "International development trends in low energy cement", Zem-Kalk-Gips, No. 4, 162-165, (1988).
5. U. Ludwig, R. Rohlmann, "Investigation on the production of low lime portland cement", 8th Inter. Cong. Chem. Cement, Vol. 2, S. 363 (1986).
6. J. Start, A. Müller, R. Seydel, K. Jost, "Conditions on the existence of hydraulically Active belite cement", Proc. 8th Inter. Cong. Chem. Cement, Vol. 2, 306-309 (1986).
7. L. G. Soudakas, U. V. Nikiforov, M. V. Kougia, N. A. Sokolova, "Etude des clinker a basse basicite", 8th Inter. Cong. Chem. Cement, Vol. 2, 338 (1986).
8. S. N. Ghosh, V. K. Mathur, "Microstructures and solid solutions of low temperature clinkers", Proc. 8th Inter. Cong. Chem. Cement, Vol. 2, 322 (1986).
9. H. C. Visvesvaraya, S. J. Raina, S. N. Ghosh, "Synthesis, mineralogy and performance characteristics of low energy cement", MRS Symposium, Tokyo. (1988).

10. A. Gies, D. Knöfel, "Influence of sulfur on the composition of belite-rich cement clinker and technological properties of the resulting cements", *Cem. Con. Res.*, 17, 317 (1987).
11. P. K. Mehta, "Investigation on energy saving cement", *World Cement Tech.*, 11 (4), 166 (1980).
12. K. Ikeda, "Cements along the join $C_4A_3\bar{S}-C_2S$ ", 7th Inter. Cong. Chem. Cement, Vol. 2, III-31 (1980).
13. G. Sudoh, T. Ohta, H. Harada, "High strength cement in the $CaO-Al_2O_3-SiO_2-SO_3$ system and its application", 7th Inter. Cong. Chem. Cement, Vol. 3, V-152 (1980).
14. V. N. Viswanathan, S. J. Raina, A. K. Chatterjee, "An explanatory investigation on porsal cement", *World Cement Tech.*, 9 (4), 109 (1978).
15. Wang Yanmou, Deng Junan, "An investigation into cement $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3-SO_3$ system", 8th ICC, Vol. 2, S-300 (1986).
15. Feng Xiuji, Zhu Yufeng, "Research on an early strength cement containing high concrete of iron", 8th Inter. Cong. Chem. Cement, Vol. 2, S-285 (1986).
17. M. Bikbaon, "Processus de formation des mineraux et composition de phase du clinker d'alinite", 7th Int. Cong. Chem. Cement, Vol. IV, 371 (1980).
18. R. K. Agarwal, S. V. Paralker, A. K. Chatterjee, "Chloride salt as reaction medium for low temperature clinkerization - a probe into alinite technology" 8th Inter. Cong. Chem. Cement, Vol. 2, 327 (1986).
19. F. V. Lampe, W. Hilmer, K. H. Jost, "Synthesis, Structure and thermal decomposition of alinite" *Cem. Con. Res.* 16, 505 (1986).
20. W. Kurdowski, "Bromide alinite" *Cem. Con. Res.* 17, 361 (1987).