

시멘트 클링커 생성반응에 미치는 alkali sulfate의 영향

정 해 문* · 최 상 흘 한 기 성

〈한양대학교 공과대학 무기재료공학과〉 〈인하대학교 공과대학 무기재료공학과〉

1. 서 론

현대에 와서 소성기술의 변화, 에너지 절감에 대한 요구, 고품위 원료 사용의 제한, 환경적 제약 등으로 인해 미량 성분들에 대한 관심이 고조되고 있는 실정이다.¹⁾ 실제로 시멘트 원료, 연료, 내화물 또는 다른 공장재로부터 들어간, 혹은 고의로 첨가한 소량의 성분들은 시멘트 클링커 생성반응에 좋은 영향을 줄 수도 있지만, 때로는 소성성의 저하 등 클링커에는 물론 시멘트 품질에도 좋지 않은 영향을 주고, kiln내의 coating 유발 등 시멘트 kiln운전 조작에도 영향을 끼치고 있다.²⁾

습식공정에서 대부분 건식공정으로, 또한 주연료 원도 석탄으로 바뀌면서, alkali와 황산염도 그 양이 증가하고 있고, 이러한 alkali와 황산염의 제거는 경제적·기술적으로 힘든 문제로서 많은 난점을 갖고 있기 때문에, 이러한 성분을 많이 함유하여도 시멘트 품질에는 별 영향을 주지 않는다는가, 혹은 이들 성분이 함유된 클링커 화합물을 제조하는 방향으로의 연구가 많이 진행되고 있다.³⁾

Alkali와 sulfur의 함유 화합물은 클링커내에 잔존함은 물론, kiln lining, preheater, kiln dust, flue gas, 저장 silo 등 시멘트 제조 전공정에서 존재한다고 볼 수 있다. alkali는 원료중에 F와 Cl이 함께 존재하면, 그 휘발이 증가하는 반면, sulfur가 존재하면 억제되는데, 이는 우선적으로 중성염인 alkali sulfate를 생성하기 때문이다.^{4,5)} 원료와 연료로부터 혼입된 sulfur 함유 화합물은 kiln내에

서 SO₃로 산화하고 sulfur cycle을 생성한다. SO₃의 첫번째 반응으로는 alkali sulfate를 생성하는 것인데, 우선적으로 K와, 만일 K가 없다면 CaSO₄로 반응한다. 더 높은 온도가 되면 alkali sulfate는 휘발하고, CaSO₄는 부분적으로 분해된다.¹⁾ 즉 alkali sulfate의 최종적인 양은 total alkali와 sulfate와의 비에 의해 결정되고, 남은 sulfate가 calcium sulfate를 생성한다. 이러한 alkali와 sulfur는 시멘트 kiln내에서 분해, 증발, 응축의 재순환 과정 등으로 복잡한 반응을 일으킨다.⁶⁾

지난번 심포지엄에서 용액이 존재하는 C₃S생성 반응에서 alkali가 존재하지 않을 때 SO₃의 영향을 검토하였고, 과잉의 SO₃가 소성성을 저하시키는 mechanism에 대해 고찰한 바 있다.⁷⁾

본 연구에서는 액상이 존재할 때의 C₃S 생성반응에 미치는 K₂SO₄와 Na₂SO₄의 영향과 클링커 안에서 존재상태 등을 알아보았다.

2. 실험 방법

2.1 출발 물질

C₂S는 CaCO₃와 SiO₂를 mole비로 2 : 1로 하여 충분히 혼합한 다음, 1400°C에서 3시간 소성하여 500°C 이하까지 서냉시켜 r-type의 C₂S를 제조하였다. clinker melt는 Lea와 Parker가 제시한 공용점이 1338°C인 4성분계 조성(CaO 54.8wt. % Al₂O₃ 22.7wt. % Fe₂O₃ 16.5wt. % SiO₂ 6.0wt. %)으로 하여 1450°C에서 3시간 가열 용융하여 급냉시켜 분쇄하여 사용하였다.

2.2 클링커의 제조

C_2S 와 $CaCO_3$ 를 mole비로 1:1이 되게 하고, 이론적 C_3S 생성량의 25wt.%의 clinker melt를 혼합한 것을 기본조성으로 하고 여기에 alkali sulfate의 source로서 K_2SO_4 와 Na_2SO_4 를 SO_3 base로 Table 1. 과 같이 조합하여 충분히 혼합한 다음 $1000^\circ C$ 에서 1시간 하소를 행하고 $800kgf/cm^2$ 의 압력으로 pellet를 만들어 $1450^\circ C$ 에서 30분간 소성한 후 공기 중에 급냉시켜 clinker를 얻었다.

2.3 클링커의 분석

위의 2.2에서 얻은 클링커에 대해 KS L 5120에 준해 화학분석(유리 CaO , 잔존 SO_3 , 잔존 alkali)과 XRD, 광학 현미경, SEM/EDS 분석을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Alkali sulfate원과 첨가량에 따른 검토

Alkali sulfate를 첨가하지 않고 $1450^\circ C$ 에서 30분 소성하여 얻은 클링커의 XRD분석 결과와 반사현미경 관찰 결과를 Fig.1에 나타내었다. XRD분석 결과 거의 대부분이 C_3S 였고 반사현미경 사진상으로도 약 $10\sim 20\mu m$ 정도의 각주상 C_3S 가 비교적 양호하게 분포되어 있음을 알 수 있다.

Fig. 2는 K_2SO_4 함량을 변화시켜가면서 $1450^\circ C$ 에서 30분간 소성했을 때의 XRD 결과로서, K_2SO_4 의 첨가량이 많아지더라도 C_3S 생성 반응에는 별 영향

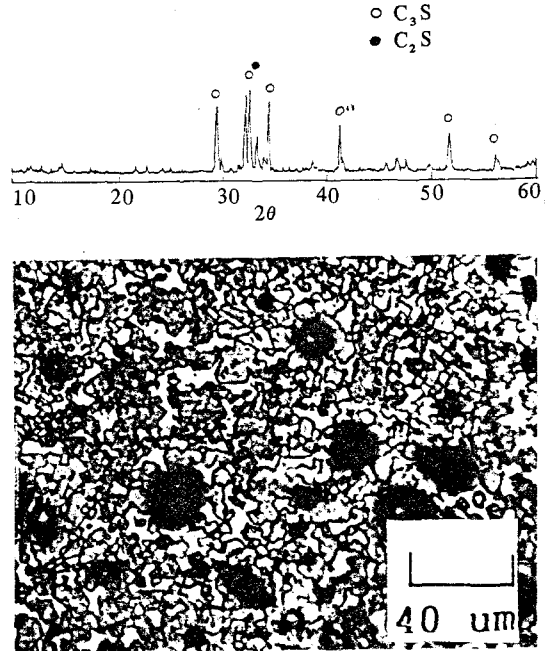


Fig. 1. XRD pattern and optical micrograph of the clinker without alkali sulfate sintered at $1450^\circ C$ for 30 minutes.

을 끼치지 않고 있음을 볼 수 있으며, 다만 첨가량이 많아지면서 K_2SO_4 의 peak가 보이고 있다. 광학현미경 관찰결과를 Fig.3에 나타냈는데, 첨가량이 증가하여도 C_3S 결정의 크기나 외형에 별 영향을 주지않는 것을 관찰할 수 있었다.

Fig. 4는 Na_2SO_4 를 첨가한 경우로서 첨가량이 1.0wt.% 이상부터 C_3S 생성량이 줄어들면서 2wt.

Table 1. Chemical composition of starting materials (wt %)

Sample name	C_2S	CaO	Melt	K_2SO_4 [SO_3]	Na_2SO_4 [SO_3]
K-1	55.41	18.03	24.46	2.18 [1.00]	
K-2	54.18	17.64	23.94	4.35 [2.00]	
K-4	51.88	16.88	22.92	8.71 [4.00]	
K-6	49.68	16.17	21.95	13.06 [6.00]	
N-0.5	56.07	18.26	24.78		0.89 [0.50]
N-1	55.58	18.10	24.56		1.78 [1.00]
N-1.5	55.09	17.93	24.35		2.66 [1.50]
N-2	54.60	17.77	24.13		3.55 [2.00]
N-4	52.69	17.15	23.28		7.10 [4.00]
N-6	50.83	16.54	22.46		10.65 [6.00]

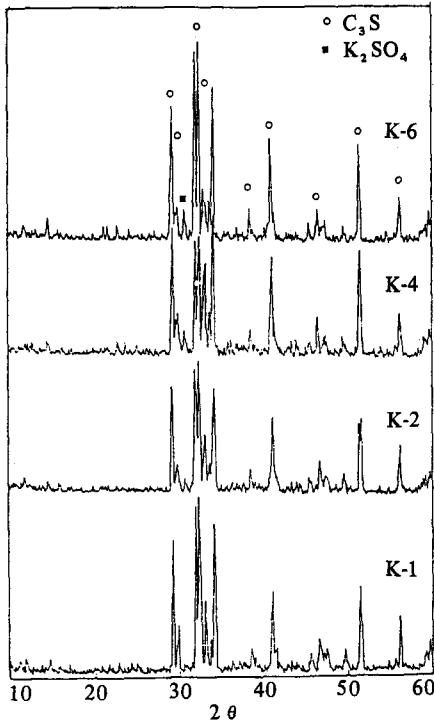


Fig. 2. XRD patterns of the clinkers with various amounts of K_2SO_4 sintered at $1450^\circ C$ for 30 min.

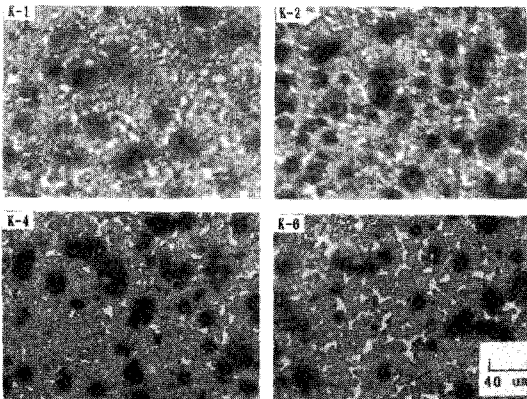


Fig. 3. Optical micrographs of the clinkers with various amount of K_2SO_4 sintered at $1450^\circ C$ for 30 min.

% 이상에서는 C_3S 의 peak는 볼 수 없었다. 2.0wt. % 이상에서 Na_2SO_4 와 $(Na_{0.9}Ca_{0.1})_2SO_4$ 의 peak가 약간 보이고 있다. Fig.5는 이들의 광학

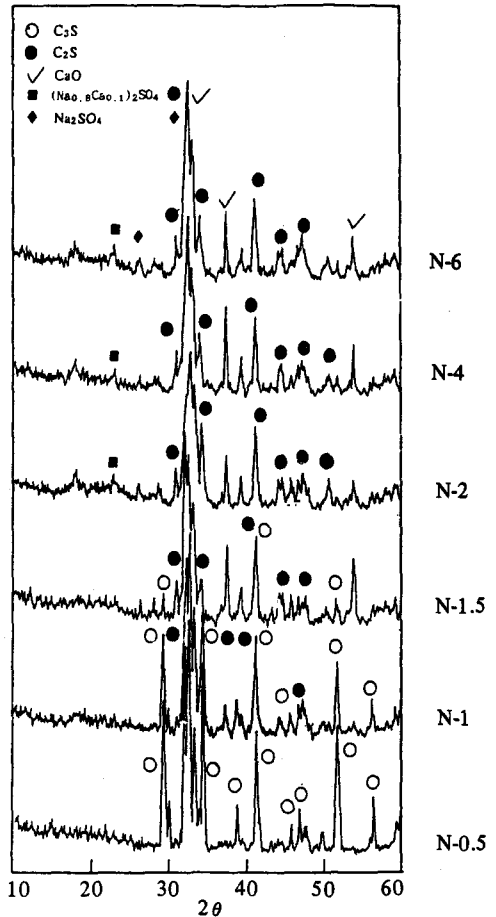


Fig. 4. XRD patterns of the clinkers with various amounts of Na_2SO_4 sintered at $1450^\circ C$ for 30 min.

현미경 관찰로서 0.5wt. % 첨가시에는 C_3S 가 약 $20\mu m$ 였고 1.0wt. % 첨가시에는 약 $40\sim 50\mu m$ 정도로 성장해 있음을 볼 수 있고, 2.0wt. % 이상에서부터 C_3S 는 보이지 않고 C_2S 와 간극에 미반응의 CaO가 보이며, C_2S 의 경우 그 외형은 마치 결정 입자내에 crack이 간 듯한 모습을 보여주고 있다.

Fig.6은 이들 클링커에 대한 화학분석 결과이다. 먼저 유리 CaO의 경우 XRD상에서의 마찬가지로 K_2SO_4 를 첨가한 경우 그 첨가량이 증가하여도 0.2wt. % 정도로 f-CaO 함량은 일정한 반면, Na_2SO_4 의 경우 1.0% 이상부터 유리 CaO 함량이 5%를 넘었다. 잔존 SO_3 의 경우 alkali sulfate source에 관계없이 그 잔존률이 70~95%로 많은

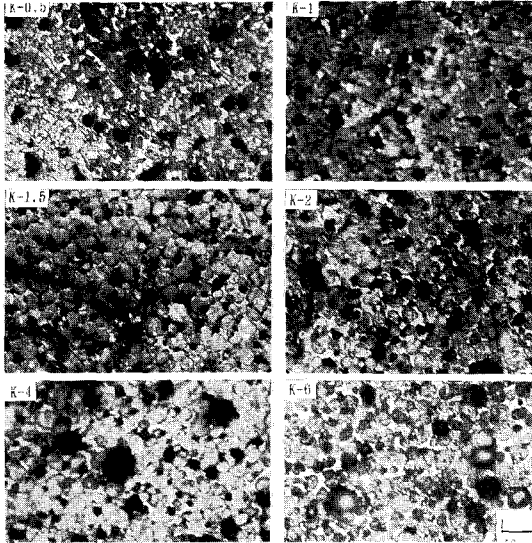


Fig. 5. Optical micrographs of the clinkers with various amounts of Na_2SO_4 sintered at 1450°C for 30 min.

양 잔존하고 있었다. 그러나 잔존 alkali의 경우 K_2O 는 60% 정도 잔존하고 있었으나 Na_2O 는 많은 양 휘발해 30~50% 정도만이 잔존하고 있었다.

첨가된 alkali sulfate의 존재상태를 알아보기 위해 먼저 클링커 각 성분에 대한 고용량을 EDS 분석으로 알아보았는데, alkali와 SO_3 모두 C_3S , C_2S , 간극상의 순서로 고용량이 많았다. 또한 잔존상태를 알아보기 위해 각각 SO_3 base 6wt.% 첨가한 클링커에 대해 SM처리(Salicylic acid-Methanol 처리)해 Calcium Silicate와 CaO 성분을 용출시키고 간극상만 남게한 후 XRD분석을 해보았다. 그 결과가 Fig. 7에 나와 있다. 시멘트 클링커 간극상인 C_3A 와 C_4AF 외에 K_2SO_4 의 경우 다른 성분과 화합물을 만들지 않고 K_2SO_4 로만 존재하고 있는데 반해 Na_2SO_4 의 경우에는 Na_2SO_4 와 $(\text{Na}_{0.8}\text{Ca}_{0.1})_2\text{SO}_4$, $\text{Na}_{2-x}\text{Ca}_x\text{-Al}_2\text{O}_6$ 의 형태로 존재하고 있었다. Glasser 등⁸⁾이 발표했듯이 alkali sulfate 액상은 클링커 melt상과는 서로 섞이지 않고 따로 존재하고 있었음을 확인할 수 있었다.

3.2 C_3S 소성성 저하현상 검토

K_2SO_4 는 첨가량이 많아도 C_3S 생성 반응에 별 영향을 끼치지 않는 반면, Na_2SO_4 의 경우에는 1%만

첨가해도 현저히 소성성이 저하되는 현상을 관찰하였다. 따라서 각각 본 실험에서 가장 과량이었던 6% 첨가했을 경우에 대해, 1450°C 까지 온도를 올리면서 목적하는 온도가 되자마자 로내에서 꺼내어 급냉시켜, 1450°C 까지 온도가 올라가면서 어떻게 반응이 진행되는가를 확인해 보았다.

Fig. 8이 K_2SO_4 의 경우로서 1300°C 까지 출발 물질인 C_2S , CaO, K_2SO_4 만이 보이고 있다가, 1350

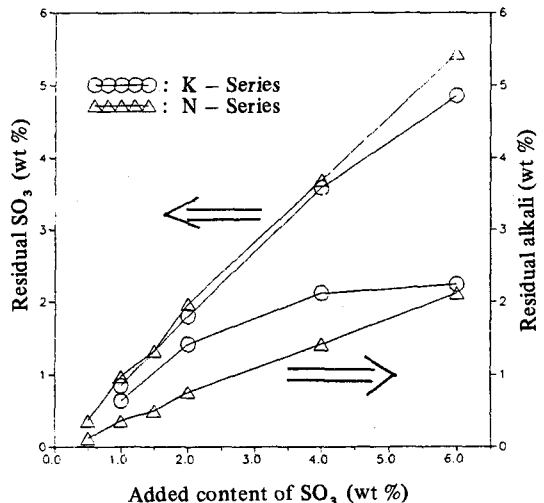
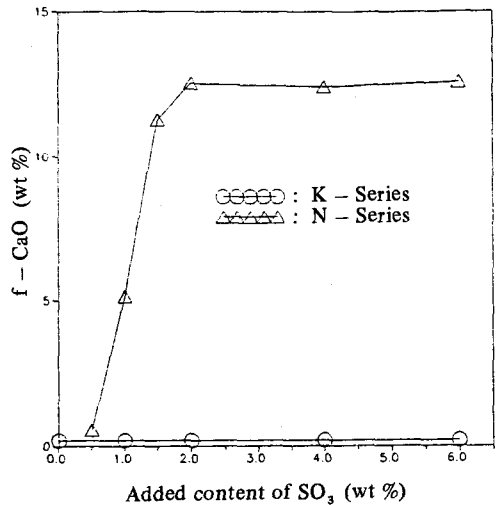


Fig. 6. Free CaO, residual SO_3 and alkalis vs. added amount of SO_3 for the clinkers sintered at 1450°C for 30 min.

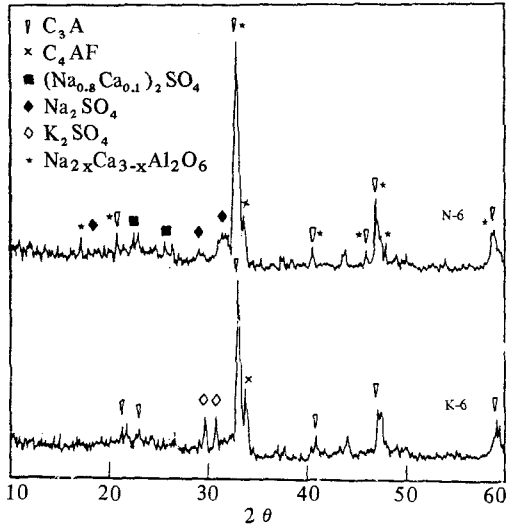


Fig. 7. XRD patterns of the clinkers with K_2SO_4 and Na_2SO_4 after SM treatment.

℃부터 CaO와 C_2S 가 보이지 않고 C_3S 와 K_2SO_4 만 이 보이고 있다. 즉, K_2SO_4 는 다른 성분과 반응하지 않고 클링커 용액과는 섞이지 않고 존재하므로, C_2S 와 CaO가 클링커 용액으로 용해되어 C_3S 로 석출되는데 별 영향을 미치지 않음을 알 수 있다.

실제 시멘트 공장에서는 원료와 연료중에 K_2SO_4 의 상태로 존재하지 않고 K_2O 와 S가 kiln 중에서 K_2SO_4 로 우선 생성된다. 따라서 K_2O 와 SO_3 가 승온시 어떻게 거동을 하는가를 살펴보기 위해 K_2O 의 source로서 K_2CO_3 , SO_3 source로서 $(NH_4)_2SO_4$ 로 SO_3 base 6%, K_2O 와 SO_3 가 mole비 1 : 1로 되게 조합한 시료로 위와 같은 분석을 해보았다. Fig. 9가 그 결과이다. 1000℃ 이상의 온도에서 K_2O 와 SO_3 는 서로 반응해 K_2SO_4 를 생성했음을 볼 수 있고, 1450℃ 소성 때까지도 K_2SO_4 상태로 잔존하고 있음을 알 수 있다. 1300℃까지는 K_2O 와 SO_3 의 반응 생성물인 K_2SO_4 와 출발 물질인 C_2S , CaO가 보이다가 1350℃부터 C_2S 와 CaO가 반응해 생성된 C_3S 의 peak가 보이고 있다. CaO와 K_2O , SO_3 와의 반응물계에서 K_2SO_4 뿐만 아니라 $CaSO_4$ 나 $K_2SO_4 \cdot CaSO_4$ 와 같은 복합염이 생성되지 않을까 예상했으나, K_2O 와 SO_3 와의 mole비를 1 : 1로 첨가하였으므로 K_2SO_4 만 생성하고 있다.

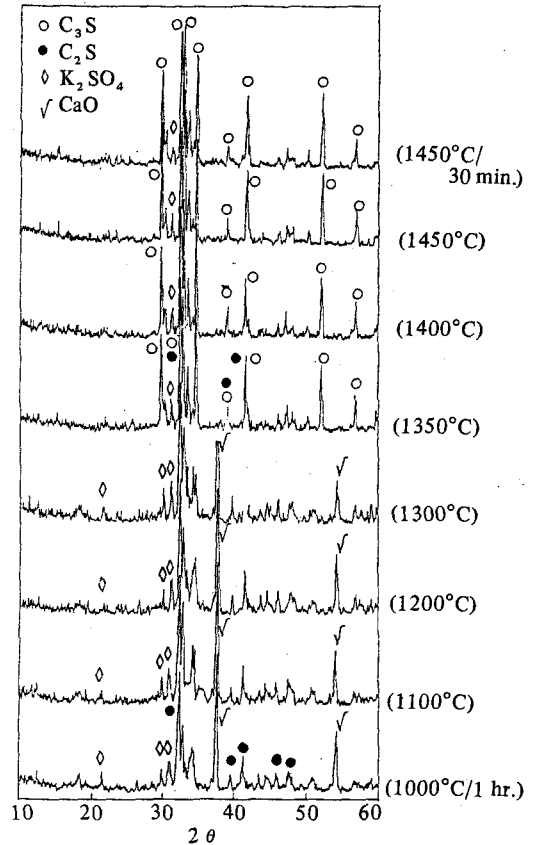


Fig. 8. XRD patterns of the clinkers with 6% K_2SO_4 sintered at various temperatures.

Na_2SO_4 , 6% 첨가했을 경우의 XRD 결과가 Fig. 10에 나와 있다. 이 경우 1450℃까지도 C_2S 와 CaO가 남아 있는 것으로 보아 1450℃까지 승온되면서 C_3S 생성 반응이 이루어지지 않은 것을 알 수 있다.

C_3S 는 시멘트 kiln내에서 클링커 용액의 존재하에 고상반응으로 생성된다고 알려져 있다. 즉, 저온에서 생성된 C_2S 와 CaO가 클링커 용액으로 용해되어 C_3S 를 생성하고 용액중에 과포화되어 석출한다.⁹⁾ 따라서 C_3S 생성 반응에 영향을 주는 인자로는 많은 요인이 있지만 그중에서 액상의 생성 온도, 액상의 양, 액상의 물리적 성질(표면장력, 점도, 액상중 클링커 성분의 용해도, 확산속도 등) 등도 중요한 인자로서 미량 성분이 존재하면, 이러한 인자들을 변화시키므로 C_3S 생성 반응에 영향을

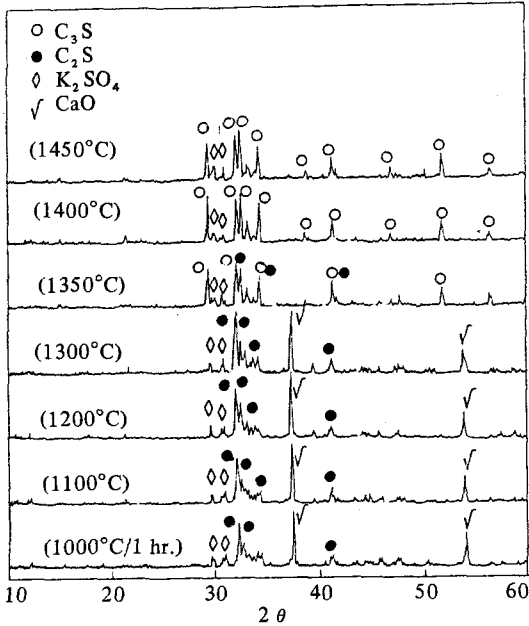


Fig. 9. XRD patterns of the clinkers with 6% equivalent K_2SO_4 sintered at various temperatures.

까지게 된다. 대부분의 미량 성분들은 어느 한계량까지는 광화제나 용제로 작용해 C_3S 생성을 촉진시키는데, 이는 미량 성분으로 인해 액상의 생성온도를 낮추어 주고 액상의 양을 증가시키기도 하고, 또 표면장력과 점도를 낮추어 주어 C_2S 와 CaO 가 액상 중으로 잘 용해되고, 액상내에서 확산속도가 커지게 하기 때문이다.^{10, 11)} 그러나 한계량 이상이 첨가되면, C_3S 생성이 저하되는데 이는 C_3S 생성 반응에 참여해야 할 C_2S 와 CaO 가 이들 미량 성분과 반응해 원치않는 화합물을 생성해 결과적으로 C_3S 생성이 저해되는 경우와, 또한 미량 성분들이 C_2S 에 고용되어 C_2S 를 안정화시키고, 이 성분과 C_2S 가 반응성이 좋을 경우 C_2S 표면에 반응층을 생성하여, C_2S 가 클링커 용액으로 용해되지 못하는 경우가 있다. 용액이 존재하는 C_3S 생성 반응에서 alkali와 MgO 가 존재하지 않을 때 $CaSO_4$ 로 인한 소성성의 저하는 전자의 경우이고, $(NH_4)_2SO_4$ 로 인한 소성성의 저하는 후자의 경우이다. 즉, $CaSO_4$ 가 과량일 경우 $C_4A_3\bar{S}$ 와 C_2AS 가 많이 생성되어 1450°C까지 남아있어 C_3S 생성 반응이 진행되지 못하고, $(NH_4)_2SO_4$ 의 경우는 C_2S 를 안정화시키고

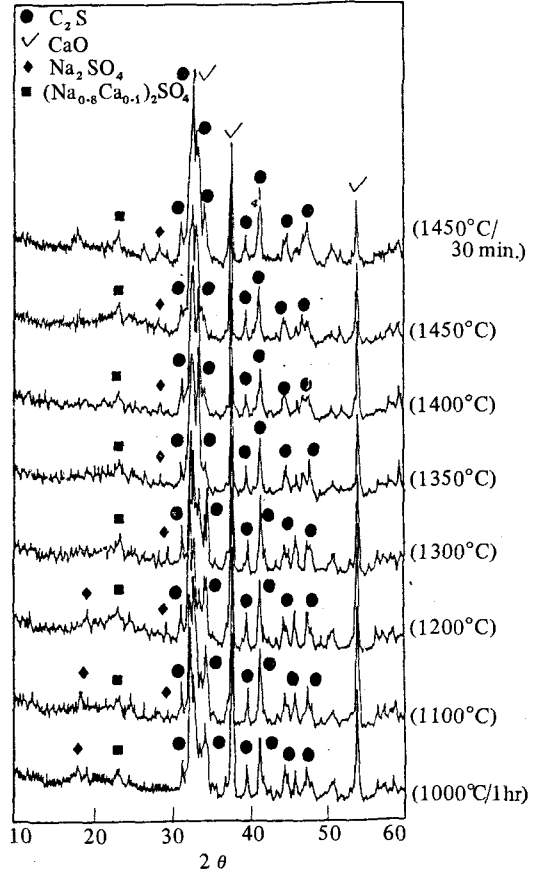


Fig. 10. XRD patterns of the clinkers with 6% Na_2SO_4 sintered at various temperatures.

또한 C_2S 표면에 C_2S 와 SO_3 와의 반응층을 생성해 C_2S 의 클링커 용액으로의 용해가 저해되기 때문이다.⁷⁾ $NaSO_4$ 의 경우는, Na^+ 와 SO_4^{2-} 가 C_2S 에 치환 고용되어 C_2S 를 안정화시켜 C_3S 생성 반응이 진행되지 못하는 것이라 생각된다.

4. 결 론

용액이 존재할 때 C_3S 생성 반응에 미치는 alkali sulfate의 영향은 다음과 같다.

1. 1450°C에서 30분간 소성하였을 때, K_2SO_4 는 SO_3 base 6wt. %까지 첨가하더라도 C_3S 생성 반응에 별 영향이 없었으나, Na_2SO_4 는 첨가량이 1wt. % 이상부터 C_3S 생성이 저하되었다.

2. Na_2SO_4 로 인한 C_3S 소성성 저하현상은 Na^+ 와 SO_4^{2-} 가 C_2S 를 안정화시켜 C_3S 생성 반응이 진행되지 못하기 때문으로 보인다.
3. K_2SO_4 의 경우는 다른 성분과 반응하지 않고 K_2SO_4 로만 간극에 클링커 용액과 서로 섞이지 않는 상태로 존재하고, Na_2SO_4 도 간극에 클링커 용액과 immiscible하게 $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{-xAl}_2\text{O}_6$, $(\text{Na}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})_2\text{SO}_4$, Na_2SO_4 로서 존재하고 있었다.

〈참 고 문 헌〉

1. I. Jawed and J. Scalny, *Cement and Concrete Research*, 7, 719(1977).
2. H. F. W. Taylor, *Cement Chemistry*, p. 92, Academic Press(1990).
3. I. Worning and V. Johansen, Proceedings in 6th Inter. Conf. Alkalies in Concrete, p. 41(1983).
4. T. F. Newkirk, 3rd Inter. Symp. Chem. Cem., p. 151(1954).
5. R. H. Bogue, *The Chemistry of Portland Cement*, p. 129, Reinhold Publishing Co., (1955).
6. F. P. Glasser, *セメント技術年報*, 34, 20(1980).
7. 정해문, 최상훈, 제19회 시멘트 심포지엄, p. 44(1991).
8. F. P. Glasser and J. Marr, *Cement and Concrete Research*, 10, 753(1980).
9. R. Kondo and S. H. Choi, 5th Inter. Cong. Chem. Cem., Vol. 1, p. 163(1968).
10. Y. M. Butt and V. V. Timashev, 6th Inter. Cong. Chem. Cem., p. 3(1974).
11. R. Bucchi, 7th Inter. Cong. Chem. Cem., Vol. 1, Sub-Theme 1-1(1980).