

슬래그-石膏系 시멘트 開發研究

崔相紇·吳熙鉀·池政植·嚴泰善
瀋陽大學校 無機材料工學科
(1980年 11月 4日 接受)

Studies on the Development of Cement of Slag-Gypsum System

Sang-Heul Choi, Hee-Kap Oh, Chung-Sik Ji, Tai-Sun Um
Hanyang University
(Received Nov. 4, 1980)

ABSTRACT

Hydration of granulated blastfurnace slag-gypsum- $C_4A_3\bar{S}$ clinker/modified converter slag clinker was investigated to develop the cement of slag-gypsum system.

In the hydration of granulated slag-gypsum- $C_4A_3\bar{S}$ system clinker, the hydrates such as ettringite, CSH gel and AH_3 gel were formed, and the strength of hardened body would be increased by forming compact microstructure.

The modified converter slag clinker which contains alite and calcium aluminate was synthesized, and the hydration reactivity of the cement from this clinker, gypsum and granulated slag is similar to usual portland cement, and the hydrates were mainly CSH, ettringite, and $Ca(OH)_2$.

I. 序論

시멘트産業과 같이 多資源 多에너지 消費型 産業에서는 資源과 에너지의 節減對策이 시급한 問題로서 여러 側面에서 많은 研究가 行하여지고 있으며, 그 對策의 하나로서 産業 廢渣資源인 슬래그, 石膏등을 有用하게 活用한 시멘트에 대해서도 많이 研究되고 있다.

시멘트産業에서 슬래그, 石膏의 活用은 이들을 시멘트 클링커 燒成原料로 利用하는 경우¹⁻³⁾와 高爐水碎슬래그, 石膏, 시멘트를 混用하여 시멘트製造에 利用하는 경우⁵⁻⁹⁾로 大別된다.

슬래그系 시멘트에 對한 研究는 슬래그 시멘트, 高黃酸鹽시멘트등에 對한 것이 大部分이며, 그 水和機能, 強度發見과 水和物의 相, 微構造등이 檢討되고 있으며¹⁰⁻¹⁶⁾ 한편 轉爐슬래그의 活用도 研究되고 있다^{4,17)}.

著者들은 슬래그-石膏系 시멘트의 開發을 目的으로 高爐水碎슬래그-石膏系의 水和反應¹⁸⁾, 高爐水碎슬래그의 組成變化가 水和反應에 미치는 영향¹⁹⁾, 轉爐슬래그의 改質과 그의 水和反應²⁰⁾을 檢討하였다.

슬래그-石膏系의 水和는 刺戟劑의 刺戟效果를 받아 슬래그成分의 溶出과 이들의 反應에 따른 ettringite와 gel狀의 CSH, AH_3 등이 生成되면서 進行되며 이들水和生成物은 ettringite를 骨格으로 CSH 등의 緻密한 微構造를 形成하여 硬化體를 이루어 強度를 發見한다.

本 研究에서는 高爐水碎슬래그, 石膏 및 $C_4A_3\bar{S}$ 系 클링커와 改質한 轉爐슬래그 클링커의 水和反應을 檢討함으로써 슬래그-石膏系 시멘트의 開發을 爲한 기초자료를 얻었다.

II. 實驗方法

1. 試料

가) 슬래그

鐵鋼工業의 發達과 함께 大量으로 副産되고 있는 슬래그는 石灰 含量도 많고, 실리카, 알루미늄 등 有効成分을 갖고 있으며, 高溫處理를 이미 받고 있는 天然의 粘土鑛物 등에 比하여 反應性도 良好할 것이므로 그 活用이 期待된다²¹⁾.

表 1에 使用한 슬래그의 化學組成을 그림 1에 X線 回析圖를 표시하였다. 高爐徐冷슬래그는 melilite와 wollastonite가 主를 이루고 있으며, 高爐水碎슬래그는

大部分이 glass 類이다. 轉爐슬래그는 dicalcium silicate, dicalcium ferrite 및 wustite 등으로 되어 있다.

나) 石膏

시멘트 産業에서 石膏가 凝結調節劑로 使用된 것은 오래 前 부터이며, 시멘트 原料로도 檢討되고 있고 石膏含量이 많은 시멘트도 나오고 있어, 副産石膏의 利用이 늘고있는 오늘날 그 活用이 또한 期待된다²²⁾.

本 實驗에서는 改質轉爐石膏를 使用하였는데, 表 1에 化學組成을, 그림 1에 X線 回析圖를 나타내었다.

Table 1. Chemical composition of slag and gypsum

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Combined Water
B. F. Slag	31.6	17.3	1.3	41.8	5.8		
Converter Slag	15.0	5.6	29.1	40.9	7.9		
Chemical Gypsum	5.5			32.1		41.6	19.1

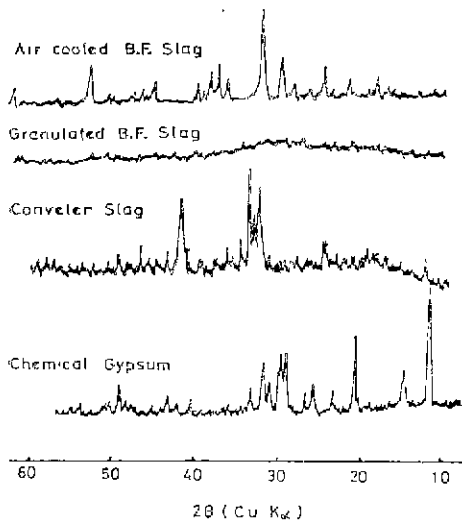


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of slag and gypsum

2. C₄A₃S̄系 클링커의 合成

C₄A₃S̄系 클링커는 石灰石, 粘土, 石膏, 螢石 등을 使用하여 主鑛物組成이 C₄A₃S̄이고 若干의 C₂S가 含有되도록 配合한²³⁾ 原料調合物을 1000°C에서 1350°C까지의 範圍에서 50°C 간격으로 20分間씩 燒成하여 最適 合成條件을 求하였다.

各 溫度에서 燒成하여 얻어진 클링커는 X線回析分析으로 生成 鑛物相을 檢討하였으며 燒成溫度 變化에 따른 生成鑛物相의 變化를 解析하였다.

3. 轉爐슬래그의 改質과 轉爐슬래그 클링커의 合成

轉爐슬래그를 高溫에서 熔融, 還元하면 Fe, Mn, P 등 成分은 分離되어 除去되고 나머지 成分은 시멘트 成分에 類似한 性質으로 되어 시멘트에 活用이 可能해진다²⁰⁾.

轉爐슬래그에 코크스를 還元劑로 加하여 1,400°C에서 30分間 加熱 熔融하여 金屬成分과 슬래그를 分離하고, 여기에 適當量의 石灰를 加하여 1350~1390°C에서 20分間 燒成 冷却하여 改質轉爐슬래그 클링커를 얻었다. 얻어진 클링커는 X線回析分析으로 生成 鑛物相을 檢討하였다.

4. 水和反應

高爐水碎슬래그대 石膏 및 合成한 C₄A₃S̄系 클링커 또는 改質轉爐슬래그 클링커를 表 2와 같이 配合, 微粉碎하여 시멘트를 만들고, w/c=0.5로 20°C에서 水和시켜 水和生成物을 檢討하고 conduction calorimeter를 使用하여 水和熱을 測定하였다.

Table 2 Mixing ratio of samples

Sample No	B. F. Slag	Gypsum	C ₄ A ₃ S̄ Clinker	Modified Converter Slag Clinker
1	70	15	15	
2		15	85	
3	25	10		65
4		4		96

II. 實驗結果 및 考察

1. C₄A₃S̄系 클링커의 合成

原料調合物을 各 燒成溫度에서 燒成하였을 때의 生

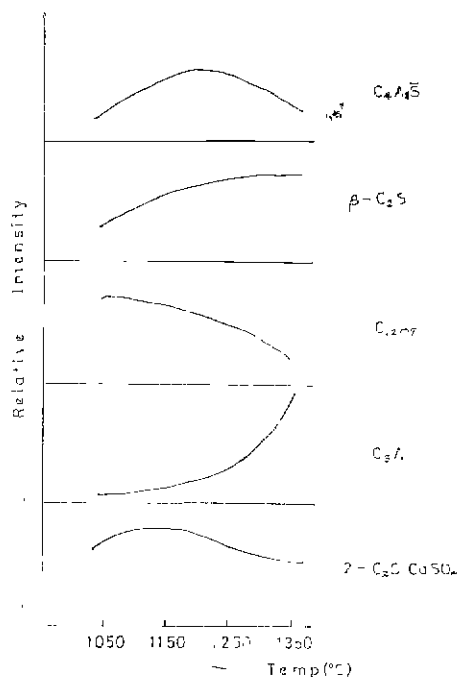


Fig. 2 Change of mineral composition

成 鑄物相의 變化를 보면 그림 2와 같다. 1050°C 에서는 $C_{12}A_7$ 이 生成되다가 溫度가 上昇함에 따라 高溫域에서 C_3A 로 된다. 또 실리케이트相은 低溫域에서 $2C_2S-CaSO_4$ 가 生成되었다가 溫度가 上昇함에 따라 高溫域에서 C_2S 로 된다. 한편 $C_4A_3\bar{S}$ 는 1250~1350°C가 安定한 生成域으로 高溫에서는 分解되어 C_3A 로 된다.

따라서 $C_4A_3\bar{S}$ 를 主鑄物相으로 하고, $\beta-C_2S$ 들을 含有하는 클링커를 얻기 爲해서는 1250°C 에서 鑄成하는것이 가장 適當한 것으로 보이므로, 이 溫度에서 클링커를 合成하여 水和反應試驗用 試料로 하였다.

合成한 클링커의 化學組成은 表 3과 같으며, 그림 3은 클링커의 X線回折圖로서 $C_4A_3\bar{S}$, $\beta-C_2S$ 外에 若干의 崙崙알루미네이트가 存在하고 있다.

Table 3. Chemical composition of $C_4A_3\bar{S}$ clinker.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	lg-loss	SO ₂
%	9.4	22.5	1.2	53.7	0.4	0.3	0.1	4.6	8.0

2. 改質轉鑄슬래그 클링커

高溫 熔融 및 還元處理로 餘分의 金屬을 除去한 轉鑄슬래그와 여기에 石灰를 加하여 鑄成하여 얻어진 改質轉鑄슬래그 클링커²⁰⁾의 化學分析値는 表4, 클링커의

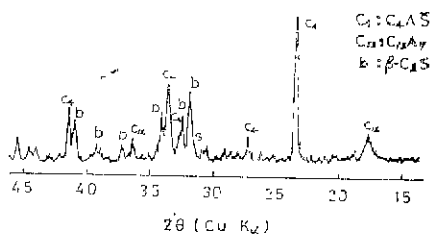


Fig. 3 X-ray diffraction pattern of $C_4A_3\bar{S}$ clinker.

X線回折分析結果는 그림 4와 같다. 이 클링커는 보통 도틀랜드시멘트에 比하여 낮은 온도에서 鑄成이 可能하여 그 鑄成은 elite와 aluminate가 많이 含有되어 있다.

Table 4. Chemical composition of reduced converter slag and modified converter slag clinker

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
Reduced Converter Slag	38.0	15.9	1.1	32.5	5.3
Modified Converter Slag Clinker	19.0	9.5	1.3	61.1	3.3

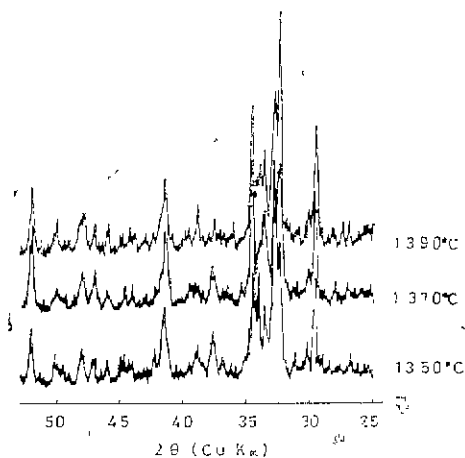


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of the modified converter slag clinker.

3. 高爐水碎슬래그-石膏- $C_4A_3\bar{S}$ 系 클링커의 水和反應.

高爐水碎슬래그-石膏- $C_4A_3\bar{S}$ 系 시멘트를 水和하면 水和 2~3時間頃부터 ettringite의 生成을 起하면서 水和가 進行한다. 그림 5는 水和 10時間後의 水和物의 X

線回析圖이며, 그림 6 은 水和熱測定結果로서 水和 6 時間後부터 제 2 피크가 생기면서 13 時間에 發熱피크가 最大로 되고 그後 漸次 減少되고 있으나, 슬래그-石膏-C₄A₃S 系가 石膏-C₄A₃S 系에 比하여 長期的으로 發熱을 持續하고 있는 것은 슬래그의 水和反應이 徐徐히 進行하고 있기 때문이다.

따라서 高爐水碎슬래그-石膏-C₄A₃S 系 시멘트는 水和後 ettringite가 生成하면서 初期強度를 發見하고 그後 슬래그의 水和反應이 刺戟되고 한편 β-C₂S의 水和 등이 長期強度發現에 기여되는 것으로 보인다.

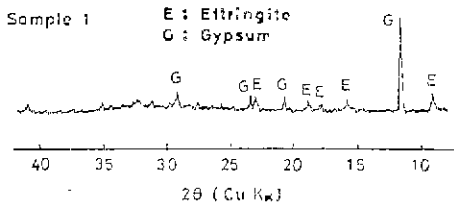


Fig. 5 X-ray diffraction pattern of hydrated sample

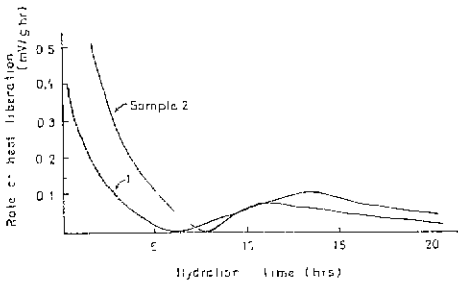


Fig. 6 Heat liberation curve of samples.

4. 高爐水碎슬래그-石膏-改質轉爐래그 클링커의 水和反應

改質하여 얻은 轉爐슬래그 클링커로 만든 시멘트를 水和시키면 Ca(OH)₂, ettringite 및 CSH 등이 生成하면서 水和가 進行된다. 그림 7은 水和生成物의 X線回析圖이다. 그림 8은 水和熱測定結果로서 이 클링커에 石膏만을 加하여 만든 시멘트는 普通포틀랜드시멘트와 비슷한 傾向을 보이고 있는데, 第3 피크의 흔적을 보이는 것은 calcium aluminate가 많은데 기인하는 것으로 생각되며, 石膏添加量을 적절히 함으로서 조절될 것으로 본다. 또 이 클링커에 高爐水碎슬래그와 石膏를 加하였을 경우도 若干 水和熱은 적으나 相當히 빨리 水和가 이루어 짐을 보이고 있다.

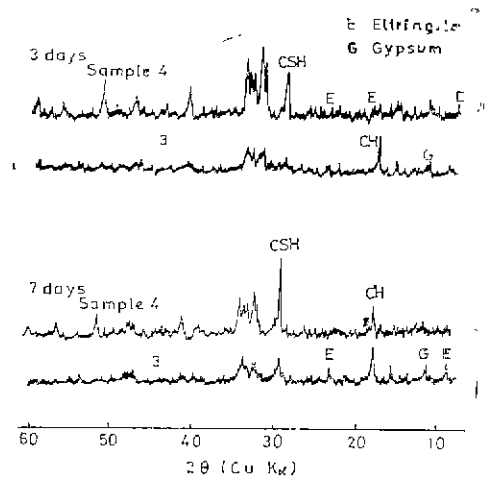


Fig. 7 X-ray diffraction pattern of hydrated sample.

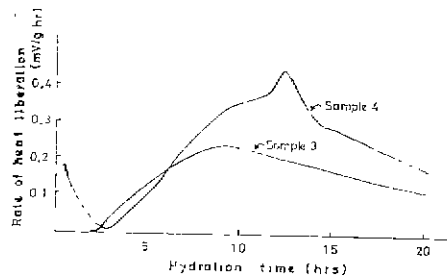


Fig. 8 Heat liberation curve of samples.

IV. 結論

시멘트産業에서 資源 및 에너지 節減과 副産資源의 再活用策의 하나로서 슬래그-石膏系 시멘트의 開發을 爲하여 C₄A₃S 系 클링커 또는 水硬性이 없는 轉爐슬래그를 改質하여 얻은 클링커를 슬래그 및 石膏에 配合하여 시멘트를 만들고 그 水和反應을 檢討하였다.

C₄A₃S 系 클링커는 石灰石, 粘土, 石膏, 鐵鱗石 등을 使用하여 配合한 原料 調合物을 1250°C에서 燒成함으로써 얻을 수 있다.

이 클링커는 슬래그-石膏系 水和反應에 刺戟效果를 갖고 있고, 슬래그-石膏-C₄A₃S 클링커系의 水和反應은 ettringite의 生成으로 初期強度를 發見하고 계속하여 슬래그의 水和反應으로 長期強度가 期待된다.

轉爐슬래그를 高爐 熔融 및 還元處理로 餘分의 산화물을 除去 分離하고, 여기에 適當量의 石灰를 加하여 燒成함으로써 alite와 calcium aluminate가 많은 改質轉爐슬래그 클링커를 얻을 수 있다.

이 轉爐슬래그 클링커에 適當量의 石膏를 加하여 粉碎하여 만든 시멘트는 보통포틀랜드시멘트에 못지않는 水和反應性を 보이며, 또 여기에 適當量의 高爐水碎슬래그를 混合하여 시멘트를 만들수도 있다.

本 研究는 1979年度 文教部 研究助成費의 支援에 依하여 이루어진 것으로 文教部 當局에 呈한 報告를 示한다.

參考文獻

- 1) 崔相紇, 朴容洙, 池政植, 吳熙鈞, “시멘트 原料로서 廢·副産資源의 活用” 環境학회지, **15** (3), 149 (1979)
- 2) 崔相紇, “시멘트 製造原料로서 石粉의 利用” 시멘트신문(제 4회), 47 (1976)
- 3) W. Gutt, and M. A. Smith, “The Use of Phosphogypsum as a Raw Material in the Manufacture of Portland Cement”, *Cement Technology*, **2**, 41 (1971)
- 4) R. Kondo, M. Daimon, S. Goto, A. Nakamura, and T. Kobayashi, “Fuel Economized Ferrite Cement made from Blast Furnace and Converter Slags” *5th Mineral Waste Utilization Symposium*, (Chicago), 329 (1976)
- 5) W. Kramer, “Blast-Furnace Slag and Slag Cement” *4th Int. Symposium on the Chemistry of Cement*, **2**, 957 (1960)
- 6) F. Schroder, “Blast-Furnace Slags and Slag Cements” *5th Int. Symposium on the Chemistry of Cement*, **4**, 149 (1968)
- 7) H. G. Midgley and K. Pettifer, “The Micro Structure of Hydrated Super Sulphate Cement” *Cement and Concrete Research*, **1** (1), 101 (1971)
- 8) V. I. Satarin, “Slag Portland Cement” *6th Int. Congress on the Chemistry of Cement* (1974)
- 9) 崔相紇, “複合 포틀랜드 시멘트(假稱)에 對하여” 시멘트 工業의 熱管理세미나(제 5회), 15 (1979).
- 10) 宋宗澤, S. Jinawath, 大門正機, 近藤連一, “高爐 酸鹽슬래그 시멘트의 水和反應”, *Gypsum & Lime* (日), No. 163, 222 (1979)
- 11) 近藤連一, 宋宗澤, 後藤誠史, 大門正機, “各種의 刺戟劑에 依한 高爐水碎슬래그의 潛在水反應” 鐵과 鋼(日), **65** (13), 1825 (1979)
- 12) 内代忠一, 守留島秀敏, 矢田貝一男, “高爐水碎 Slag-石膏系 硬化體의 微構造” *Gypsum & Lime* (日), No. 155, 7 (1978)
- 13) 赤津勉, 池田五十六, 定常一夫, “Gehlenite-Akermanite 系 水碎 Slag 가 高爐시멘트의 強度發現性 과 凝結片狀에 미치는 영향” 시멘트 技術年報(日) **32**, 97 (1978)
- 14) 出光 隆, 高山俊一, 高倉 崇, 古賀順二, “水碎 Slag 와 脫黃石膏를 利用한 Slag 시멘트에 관한 基礎研究” 시멘트 技術年報(日), **32**, 123 (1978).
- 15) M. Regourd, “Structure and Behaviour of Slag Portland Cement Hydrate”. *7th Int. Congress on the Chemistry of Cement* (1980)
- 16) M. Daimon, “Mechanism and Kinetic of Slag Cement Hydration” *7th. Int. Congress on the Chemistry of Cement* (1980)
- 17) 久保寺正二, 小山遙天, 安藤進, 近藤連一, “轉爐 슬래그의 改質에 依한 시멘트의 製造”, 鐵과 鋼(日), **64** (4), S-179 (1978)
- 18) 池政植, 崔相紇, “슬래그-石膏系 水和反應에 관한 基礎研究”, 環境학회지, **15** (4), 205 (1978)
- 19) 吳熙鈞, 崔相紇, “슬래그의 組成變化가 水和反應에 미치는 影響”, 環境학회지, **16** (1), 237 (1979)
- 20) 嚴泰善, 崔相紇, “改質한 轉爐 슬래그의 水和反應”, 環境학회 1980년도 추계 연구발표회 발표 (1980)
- 21) 崔相紇, “슬래그의 物性과 그 活用”. 環境학회지, **15** (2), 98 (1978)
- 22) 崔相紇, “石膏資源과 그 活用”. 環境학회지, **17** (1), 42 (1980)
- 23) 内田郁夫, 能見清三郎, 峯岸敏一, “高黃酸鹽 슬래그시멘트의 水和에 對한 아인류 클링커의 刺戟効果”. 시멘트 技術年報(日), **33**, 87 (1979)