

에너지節約型 시멘트

崔 相 紘

<漢陽大學校教授>

I. 序 言

近年 시멘트産業에서 에너지節約을 위한 努力은 여러 側面에서 試圖되고 있다. 製造 工程에서 廢熱回收活用을 위한 工程開發과 裝置의 改善^{1,2)}, 지금까지 버려지고 있던 廢 · 副産資源의 活用과 그가 갖고 있는 可燃成分의 利用³⁾, 各種 混合시멘트의 積極的 活用⁴⁾, 및 低溫에서 燒成되는 시멘트의 開發⁵⁾이 研究 · 檢討되고 있다.

普通포틀랜드시멘트의 理論燒成溫度는 1,450°C이다. 만일 이 燒成溫度를 100~200°C 만 낮출 수 있다면 그때의 熱量節約은 상당히 크다. 시멘트 原料에 對한 易燒成性의 檢 討 및 flux의 活用으로 燒成溫度를 낮추려는 研究가 行하여 졌으며, 最近에는 시멘트의 組成을 調節하여 燒成溫度를 낮추는, 即 포틀랜드시멘트의 鑛物組成을 調節한 형태의 低溫燒成시멘트도 研究되고 있다.

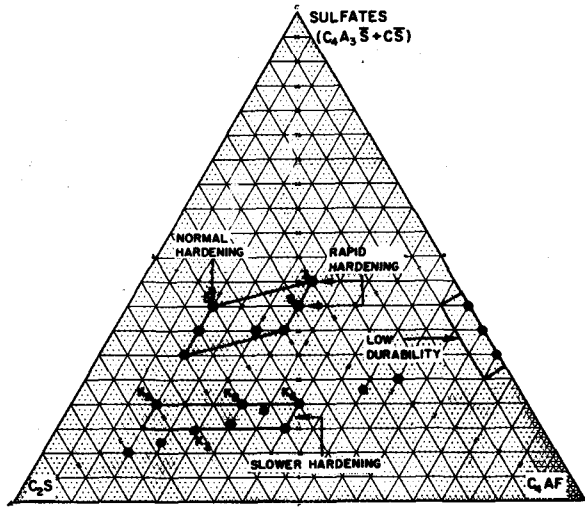
本稿에서는 後者の 低溫燒成시멘트의 研究動向을 概觀하고, 著者の 지금까지의 研究 結果를 報告코자 한다.

II. 低溫燒成시멘트의 研究動向

普通포틀랜드시멘트 클링커의 燒成溫度보다 낮은 溫度에서 시멘트 클링커 鑛物을 얻으 려는 研究는 여러 方向에서 行하여지고 있다.

Mehta⁵⁾는 $C_2S - C_4AF - C_4A_3\bar{S} - C\bar{S}$ 系의 modified portland cement 를 發表하였 다. <그림-1>은 $C_2S - C_4AF - (C_4A_3\bar{S} + C\bar{S})$ 系 狀態圖로서 modified portland ce- ment의 領域을 보이고 있으며, <表-1>은 이 시멘트의 化學組成과 物性を 보이고 있 다. 이 시멘트는 普通포틀랜드시멘트에 比하여 CaO 量이 적어 石灰石 分解를 위한 熱 에너지를 줄일 수 있으며, 또 1,200°C 內外에서 燒成이 可能하므로 燒成熱量을 줄일 수 있어, 燒成時 熱量節約은 約 200 kcal/kg-CI'이다.

秋山⁶⁾는 石灰石, 高爐슬래그 및 石膏를 100 : 71 : 10 으로 調合하여 여기에 若干의 flux 를 添加하여 1260°C에서 燒成하여 C_3S , $C_4A_3\bar{S}$ 등을 主成分으로 하는 클링 커를 얻었다. <表-2>는 이 클링커의 組成이다. 이 클링커에 無水石膏 및 高爐水碎슬 래그를 混合하여 만든 早強高爐시멘트의 物性は <그림-2>와 같다. 早強성과 長期強



<그림 - 1> modified portland cement의 領域

<표 - 1> modified portland cement의 組成과 強度⁵⁾

		rapid hardening		normal	slow hardening	
		# 3	# 6	# 5	#K _B	#K _A
oxide analysis (%)	CaO	48.3	49.0	51.8	52.9	55.8
	SiO ₂	8.7	10.5	15.7	16.7	22.0
	Al ₂ O ₃	18.4	16.3	13.1	11.3	8.2
	Fe ₂ O ₃	13.2	9.9	5.0	9.9	5.0
	SO ₃	11.4	14.4	14.4	7.2	7.2
potential compounds (%)	C ₂ S	25	30	45	50	65
	C ₄ A ₃ S̄	20	20	20	10	10
	C ₄ AF	40	30	15	30	15
	CS	15	20	20	10	10
blaine (m ² /kg)		405	380	374	420	387
strength (ASTM C-109) (psi (MPa))	8hr	*	2,270 (15.6)	0	0	0
	1day	5,040 (34.8)	4,100 (28.3)	1,380 (9.5)	810 (5.6)	760 (5.2)
	3days	5,350 (36.9)	4,900 (33.8)	2,800 (19.3)	1,100 (7.6)	1,290 (8.9)
	7days	5,420 (37.4)	5,180 (35.7)	3,930 (27.1)	1,690 (11.7)	1,805 (12.4)
	28days	*	*	7,230 (49.8)	2,050 (14.1)	2,100 (14.5)
	90days	*	*	*	3,100 (21.4)	3,245 (22.4)
	120days	7,520 (51.8)	7,800 (53.8)	12,500 (86.2)	*	*

* undetermined

度도 기대할 수 있으며 資源活用面에서도 흥미롭다.

<표-2>

早強高爐시멘트클링커의 組成

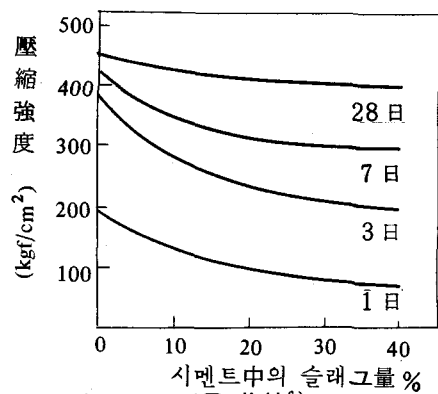
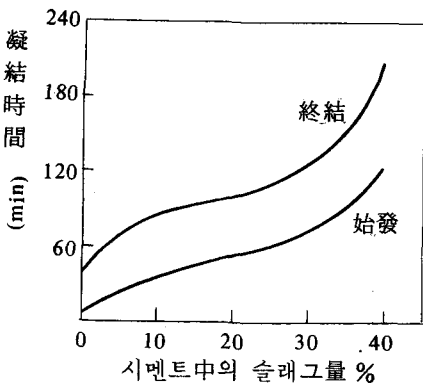
化學成分

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	F
17.8	9.3	0.7	63.2	2.9	4.3	0.3	0.3	0.4	1.0

構成礦物相

C ₃ S	C ₁₂ A ₇ F̄	C ₃ A ₃ S̄	C ₄ AF	C _S
⊙	○	○	×	○

⊙ 아주 많다.
○ 많다.
× 적다.



<그림-2> 早強高爐시멘트의 슬래그量에 따른 物性⁶⁾

近藤⁷⁾는 高爐슬래그, 轉爐슬래그를 活用한 鐵시멘트를 報告하였다. 이 시멘트는 C₃S가 60%, C₂S가 11%, C₃A가 5%, C₄A(F, M')가 15%로 普通포틀랜드시멘트보다 C₂S가 적고 C₃S, C₄A(F, M')가 많다. 燒成溫度는 1350°C 以上이나, 高爐슬래그, 轉爐슬래그를 使用하면 普通포틀랜드시멘트의 半정도의 熱量으로 燒成 可能하다고 한다. <表-3>은 이 시멘트의 組成과 物性を 포틀랜드시멘트와 比較한 것이다.

<표-3>

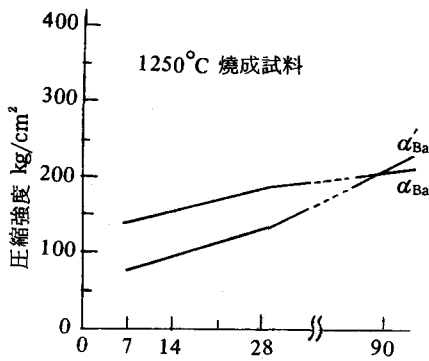
Ferrite cement의 組成과 強度⁷⁾

	chemical composition (%)							Blaine (cm ² /g)	compressive strength (kg/cm ²)				
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Mn ₂ O ₃	SO ₃		day 1	3	7	29	91
ferrite cement	19.7	5.1	4.2	63.2	2.2	0.88	2.1	4,090	45	149	241	364	406
portland cement	21.9	5.5	3.3	64.8	1.3	-	1.8	3,050	-	140	246	414	480

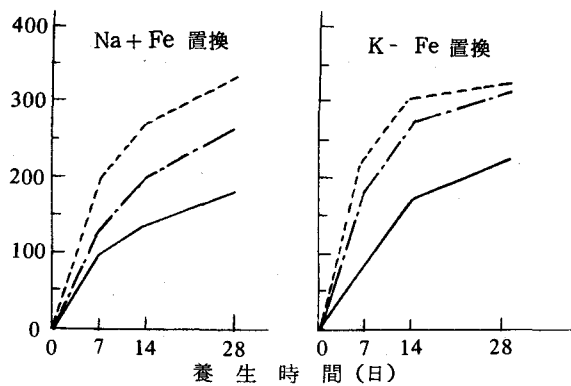
한편 鈴木⁸⁾는 C₂S에서 Ca에 對하여 Ba 또는 Sr를 置換한 것의 生成相 및 1250°C 燒成試料의 強度發現을 報告하였으며 (<表-4>, <그림-3>), Na 또는 K와 Fe를 含有한 α-C₂S를 合成하여 모르터 試驗結果, 低温燒成의 경우가 強度가 큰을 報告하고 있다(<그림-4>).

<표-4> C₂S 調合組成과 生成相^{8a)}

番號	調 合 組 成	生 成 相		
		1500℃ 燒成	1400℃ 燒成	1250℃ 燒成
1	Ca _{1.40} Ba _{0.60} SiO ₄	α	α	α
2	Ca _{1.60} Ba _{0.40} SiO ₄	α, α'	α, α'	α, α'
3	Ca _{1.80} Ba _{0.20} SiO ₄	α'	α'	α'
4	Ca _{1.90} Ba _{0.10} SiO ₄	α', β	α', β	— ※
5	Ca _{1.97} Ba _{0.03} SiO ₄	β, γ	β, γ	— ※
6	Ca _{1.74} Sr _{0.26} SiO ₄	α'	α'	— ※
7	Ca _{1.80} Sr _{0.20} SiO ₄	α', β	α', β	— ※
8	Ca _{1.90} Sr _{0.10} SiO ₄	β	β	— ※



<그림-3> C₂S의 α, α'相의 모르터 強度^{8a)}



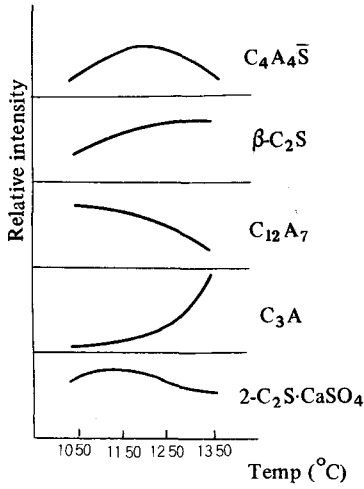
燒成溫度 1360℃——, 1440℃-----, 1520℃.....
<그림-4> α-C₂S相의 모르터 強度^{8b)}

Ⅲ. 슬래그-石膏를 活用한 시멘트의 開發研究

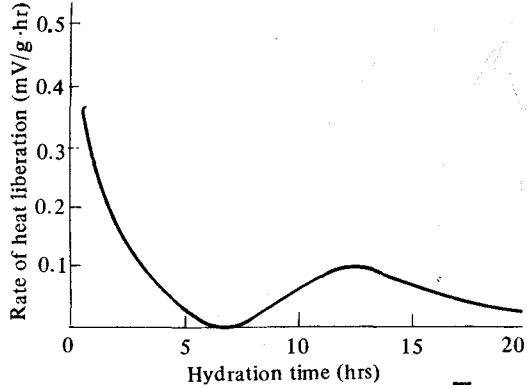
시멘트製造에서 슬래그 石膏의 活用은 이들을 클링커 燒成原料로 利用하는 경우와 시멘트에 混合하여 利用하는 경우로 나눌 수 있다. 著者들은 슬래그-石膏系 시멘트 開發을 目的으로 高爐水碎슬래그-石膏系의 水和反應⁹⁾, 슬래그의 組成變化가 水和反應에 미치는 영향¹⁰⁾을 檢討하였으며, 高爐水碎슬래그 및 石膏와 C₄A₃S系 클링커, 改質轉爐 슬래그 클링커와의 水和反應을 檢討하고 있다.

(1) C₄A₃S系 클링커의 合成과 이 클링커와 高爐水碎슬래그로 만든 시멘트³⁾

石灰石, 粘土, 石膏 및 슬래그 등을 使用하여 主鑛物組成이 C₄A₃S이고 若干의 calcium silicate, calcium aluminate를 含有하는 클링커를 合成하였다. <그림-5>는 石灰石, 粘土, 石膏를 使用한 原料調合物을 燒成했을 때의 燒成溫度에 따른 生成鑛物相의 變化를 보이고 있다. calcium aluminate는 1050°C에서는 C₁₂A₇이 生成되다가 溫度가 上昇함에 따라 高溫域에서 C₃A로 된다. calcium silicate는 低溫域에서는 2 C₂S·



<그림-5> 生成礦物相 變化



<그림-6> 高爐水碎슬래그 $C_4A_3\bar{S}$ 系 시멘트의 水和熱曲線

CS가 生成되었다가 溫度가 높아짐에 따라 C_2S 로 된다. 한편 $C_4A_3\bar{S}$ 는 $1250^\circ C \sim 1350^\circ C$ 가 安定한 生成域으로 高溫에서는 分解되고 C_3A 로 된다.

따라서 $C_4A_3\bar{S}$ 를 主礦物相으로 하고 $\beta-C_2S$ 를 含有하는 클링커를 얻기 위하여는 $1250^\circ C$ 에서 燒成하는 것이 適當한 것으로 보이므로 이 溫度에서 合成한 클링커를 水和反應試驗用으로 하였다. <表-5>는 合成한 클링커의 化學組成이다.

<표-5> $C_4A_3\bar{S}$ 클링커의 化學組成(%)

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

이 클링커에 高爐水碎슬래그 및 石膏를 加하여 만든 시멘트를 水和하면, 水和初에 ettringite가 生成하면서 水和가 進行하고 C_2S 의 水和와 슬래그의 水和反應이 일어나 強度를 發現한다. <그림-6>은 이 시멘트의 水和熱曲線이다.

한편 슬래그를 利用한 $C_4A_3\bar{S}$ 系 클링커의 合成, 이 클링커의 組成과 水和反應에 對해서도 繼續 檢討中이다.

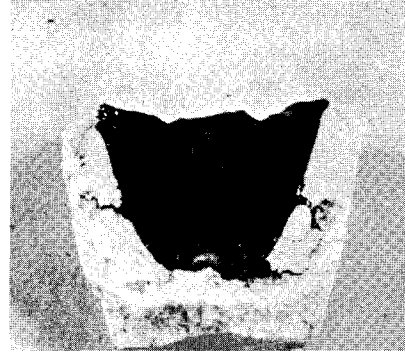
이 클링커는 普通포틀랜드시멘트 클링커에 比하여 $100 \sim 200^\circ C$ 정도 낮은 溫度에서 燒成이 可能하여 에너지 節減은 勿論, 슬래그와 副産化學石膏를 活用할 경우 資源節減도 期待할 수 있다.

(2) 轉爐슬래그 클링커의 合成과 이 클링커로 만든 시멘트¹¹⁾

轉爐슬래그를 還元霧圍氣에서 熔融하면 Fe, Mn, P 등 成分은 分離 除去되고 나머지 成分은 시멘트成分에 가까운 組成으로 된다. 여기에 適當量의 CaO를 加하여 $1350^\circ C$

에서 燒成하여 改質轉爐슬래그 클링커를 合成하였다.

還元處理하여 얻어진 轉爐 슬래그의 化學組成은 <表-6>과 같으며 <그림-7>은 1420°C에서 30分 以上 還元處理했을 경우 金屬成分이 分離되어 슬래그 밑 部分에 모여 있음을 보이고 있다. 이 還元處理된 슬래그에 石灰를 加하여 얻어진 클링커는 calcium



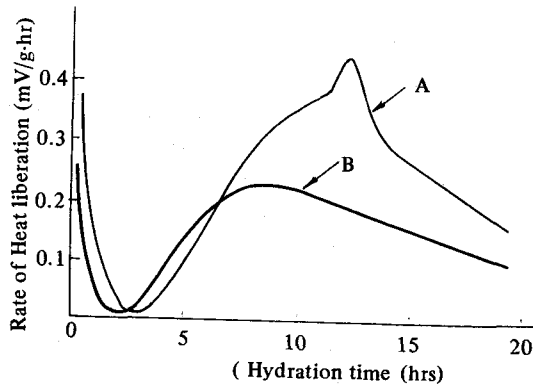
<그림-7> 轉爐슬래그에서 金屬成分의 分離

<표-6> 轉爐슬래그 및 클링커의 化學組成

	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	64.4	3.3

silicate, calcium aluminate 를 주로한 것으로, 예를 들면 이 슬래그 1에 대하여 CaO 1의 比率로 調合하여 만든 클링커는 C₃S와 calcium aluminate 를 主로 하고 있었다. 그 化學組成을 <表-6>에 보인다. 이 클링커로 만든 시멘트는 水和時, C-S-H, calcium aluminate 水和物, calcium monosulfoaluminate 水和物, ettringite, Ca(OH)₂를 生成하면서 比較的 빠른 水和를 보였다.

또 이 클링커에 適當量의 高爐水碎슬래그 (20~40%) 및 石膏(約 10%)를 混合하여 混合시멘트를 만들 경우, 水和反應은 初期에는 若干 늦었으나 後期에는 슬래그를 섞지 않았을 때와 비슷하였다. <그림-8>은 이 시멘트의 水和熱曲線을 보이고 있다.



- (A) 改質轉爐슬래그-石膏(96:4)系
- (B) 改質轉爐슬래그-高爐水碎슬래그-石膏(65:25:10)系

<그림-8> 시멘트의 水和熱曲線

이 시멘트도 轉爐슬래그 改質時 그가 갖고 있는 熱을 充分히 活用하고 또 클링커燒成에도 普通포틀랜드시멘트 클링커에 比하여 100°C 程度 낮은 온도에서 燒成이 可能하므로 熱節減이 可能할 것이며, 또 轉爐슬래그, 高爐슬래그 등 副産資源의 多量活用은 資源 節減에도 기여할 것이다.

IV. 結 言

에너지 節減型시멘트의 研究는 이 外에도 여러 側面에서 檢討될 것이다. 또 새로운 시멘트클링커鑛物에 對한 研究도 多樣할 것이다. 시멘트産業界에서 에너지와 資源의 節減이 必須的인 것이라면, 이에 對한 基礎的 研究와 實用化研究 등을 通하여 그 可能性을 찾아 繼續的으로 研究가 이루어져야 할 것으로 본다.

參 考 文 獻

1. H.S. TaO, World Cement Technology, **11** (7), 356 (1980).
2. 시멘트 기술정보, **6** (1), 1 (1980).
3. 최상훈, 박용완, 지정식, 오회갑, 요업학회지, **15** (3), 149 (1979).
4. 한기성, 제 1회 시멘트 심포지움, 31 (1973).
5. P. K. Mehta, World Cement Technology, **11** (4), 166 (1980).
6. 秋山, 太田, 岡元, 日本 시멘트 技術年報, **34**, 98 (1980).
7. R. Kondo, M. Daimon, S. Goto, 5th Mineral Waste Utilization Symposium, 329 (1976).
8. (a) 鈴木, 藤井, 柴田, 伊藤, 日本 시멘트 技術年報, **33**, 55 (1979).
(b) 鈴木, 林, 藤井, 伊藤, 日本 시멘트 技術年報, **34**, 55 (1980).
9. 지정식, 최상훈, 요업학회지, **15** (4), 205 (1978).
10. 오회갑, 최상훈, 요업학회지, **16** (4), 237 (1979).
11. 엄태선, 최상훈, 요업학회지, 투고중.