

Clinker 생성반응에 미치는 ZnO의 영향

김흥기 · 민경소* · 이경희
명지대학교 무기재료공학과
*한라시멘트(주) 기술연구소
(1997년 7월 9일 접수)

The Effect of ZnO on the Formation Reaction of Clinker

Hong-Ki Kim, Kyung-So Min* and Kyung-Hee Lee

Dept. of Inorg., Mater. Eng., Myungji Univ.

*Research Center, Halla Cement Mfg. Co.

(Received July 9, 1997)

요 약

시멘트 원료로 ZnO를 첨가하였을 경우 clinker 생성반응에 미치는 ZnO의 영향을 검토하였다. ZnO의 첨가에 따라 소성성이 향상되어 clinker광물의 생성이 빨라지며, ZnO 1wt.%첨가시 약 30~50°C정도 소성온도를 낮출수 있었다. ZnO의 첨가량이 증가함에 따라 aluminat상은 감소하고, ferrite상은 증가하였다. ZnO가 3.0wt.%이상 첨가되었을 경우 ZnO · Al₂O₃와 ZnO · Fe₂O₃와 같은 새로운 상이 생성하였다. ZnO첨가에 따라 간극상, alite, belite순으로 고용량이 많았으며, 첨가량이 증가할수록 belite에의 고용량은 감소하였고 간극상과 alite에 더욱 많이 고용되었다. ZnO첨가량이 과량일 경우 alite의 분해 현상이 심해졌고, belite도 lamella구조를 관찰할 수 없을 정도로 심하게 분해되었다.

ABSTRACT

With the increase of ZnO content, burnability of raw materials was improved and the formation of clinker minerals was accelerated. When ZnO was added 1wt.%, the clinkering temperature was decreased about 30~50°C. As an increase of ZnO added, aluminat phase was decreased and ferrite phase was increased. When ZnO was added more than 3.0wt.%, the new phases, such as ZnO · Al₂O₃ and ZnO · Fe₂O₃ were formed. In the excess of amount of ZnO added, the decomposition of alite phase was intensed and the lamella structure in belite could not be observed due to the decomposition.

Key words : ZnO, Clinker, Clinkering Reaction, Mineralizer

1. 서 론

시멘트 제조공정중 소성공정은 원료가 고온에서 복잡한 화학반응을 거쳐 clinker로 되는 공정으로, 시멘트 제조공정중 가장 중요한 공정이다. 시멘트 생산공정별로 에너지 소비율을 보면 원료분쇄 및 혼합공정이 전체 에너지 소비의 약 10%, clinker 소성공정이 약 82%, clinker분쇄공정이 약 7%를 차지하고 있다.¹⁾ Clinker 1 kg을 만드는데는 약 420 kcal의 이론적인 열량이 소모되는 것으로 되어있으나²⁾, 실제 clinker제조시 사용되는 열량은 제조사별, kiln별로 다르며 통상 700~900 kcal/kg · clinker이다.

따라서 소성공정의 발전은 어떻게 이론적인 열량값에 접근시킬수 있는가에 맞춰 이루어 졌다고 해도 과언이 아니다. 즉, 생산량의 증대와 소요 에너지의 감소라는 차원에서 wet process → semi-dry process → dry process로 발전되어 왔으며, 이러한 process의 발전과 아울러 소성온도의 저하를 위해 적정 flux나 mineralizer의 사용 및 이소소성성 부원료를 찾는 데 많은 연구가 이루어져 왔다. flux나 mineralizer로서 가장 많이 사용되어진 물질은 주로 불소계 화합물들로 CaF₂에 대한 연구가 주종을 이루고 있으며^{3,4)} NaF, MgF₂ 및 alkali fluorsilicate화합물들에 대한 연구도 진행되어 왔다.^{5,6)} 불소화합물이 아닌 물질들을 mineralizer로 이용하려는

연구들로는 천연석고, slag 등에 대한 연구가 있다.⁷⁻⁹⁾

특히 ZnO는 1970년대에 들어서 mineralizer으로써 연구되기 시작하였으며, D. Knoefel¹⁰⁾, T. Tsuboi¹¹⁾, I. Odler¹²⁾ 등은 원료에 ZnO를 1.0~3.0wt.%첨가함으로 효과적인 mineralizer역할을 한다고 보고하였다. 또한 I. Odler등¹³⁾은 원료에 ZnO를 혼합 소성시켜 clinker의 생성속도를 가속화 하였으며 궁극적으로 시멘트의 강도도 증가시켰다는 결론을 얻었다. 그러나 소성 시간 동안의 반응 메카니즘에 대한 ZnO의 영향에 대해서는 자세한 연구가 이루어지지 않고 있는 실정이며, 최근 국내에서도 ZnO가 함유되어 있는 페타이어 및 폐부산자원을 활용하려는 시도들이 있다. 따라서 본 연구에서는 시멘트 원료로서 ZnO가 첨가되었을 때 clinkering반응에 미치는 ZnO의 영향을 실험실적으로 검토해 봄으로써, 이들 재료의 현장적용시 기초자료로 삼고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발원료

Clinker를 제조하기 위한 출발원료로는 국내 H사 공장에서 사용되는 석회석, 혈암, 규석 및 철광석을 사용하였으며 이들의 화학조성은 Table 1과 같다. 주원료인 석회석은 대부분 Calcite(CaCO₃)로 되어 있으며, Dolomite (CaCO₃, MgCO₃)도 미량 존재했다. 첨가한 ZnO는 99.0wt.% 1급시약을 사용 하였다.

2.2. Clinker의 제조

각각의 원료를 일정 modulus(clinker 기준 LSF:92.5, SM:2.45, IM:1.73)가 되도록 design하여 혼합, 분쇄(44 μm 잔사:31.5wt.%, 88 μm 잔사:13.2wt.%)하고 연료로서 coal을 사용하는 제조공정과 유사하게 하기 위하여

coal ash를 3wt.%혼합하였다. 제조된 raw mix와 coal ash의 화학조성은 Table 2와 같다. 이 raw mix에 ZnO를 0.3, 0.6, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0wt.%첨가하고 혼합수와 raw mix의 비(w/s)를 0.22로 하여 약 25 g의 성구를 제조한 후 dry oven에서 100°C로 24시간 건조하였다. 건조된 성구는 750~1450°C사이를 100°C간격으로 각각 30분간 소성하여 소성온도에 따른 생성광물의 차이를 관찰하였다. 또한 소성성 test를 위해서는 1250, 1350, 1450°C에서 각각 30, 60, 120분 동안 소성하였다.

2.3. 특성평가

고온현미경(Leica社, H-38480)을 이용하여 온도에 따른 raw mix의 액상형성 및 소성거동을 관찰하였으며, Ethylene Glycol법¹⁴⁾으로 f-CaO를 측정하여 소성성을 검토하였다. 소성온도에 따른 생성광물 및 그 양은 XRD(Rigaku社, DM-2500)로 측정하였고, 특히 간극상인 aluminate와 ferrite의 상대적인 비교를 위해 살리실산 메타놀 처리¹⁵⁾(이하 SM 처리라 칭한다)후 XRD를 측정하였다. 각 광물상에 고용되는 ZnO 고용량 분석과 광물상의 결정상 및 분해정도는 광학 현미경(Leica社, DM-RDX)과 주사전자 현미경(Phillips社, XL-20)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Liquid phase의 형성과 소성 거동

액상 형성과 소성 거동은 ZnO의 첨가에 따라서 상당한 영향을 받는다. ZnO를 첨가하지 않는 Reference clinker(이하 ref로 표기)와 ZnO를 1.0wt.%첨가하여 제조된 clinker(이하 Z1.0으로 표기)를 고온 현미경으로 관찰한 사진을 Fig. 1에 나타내었다. 사진에서 보여지는

Table 1. Chemical Compositions of Starting Materials

(unit : wt.%)

Components Materials	L.O.I	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Sum
Limestone	39.82	6.92	1.49	0.87	47.98	2.55	99.63
Shale	4.61	66.48	18.64	6.76	1.50	0.54	98.53
Quartz	0.44	93.10	3.86	1.24	0.57	0.18	99.39
Iron Ore	11.25	3.84	3.15	80.80	1.88	0.04	100.96

Table 2. Chemical Compositions of Raw Mix and Coal Ash

(unit : wt.%)

Components Materials	L.O.I	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Sum
Raw mix	35.34	14.00	3.12	2.15	43.13	1.46	-	99.20
Coal ash	10.14	33.00	35.31	3.24	13.73	1.39	4.93	101.74

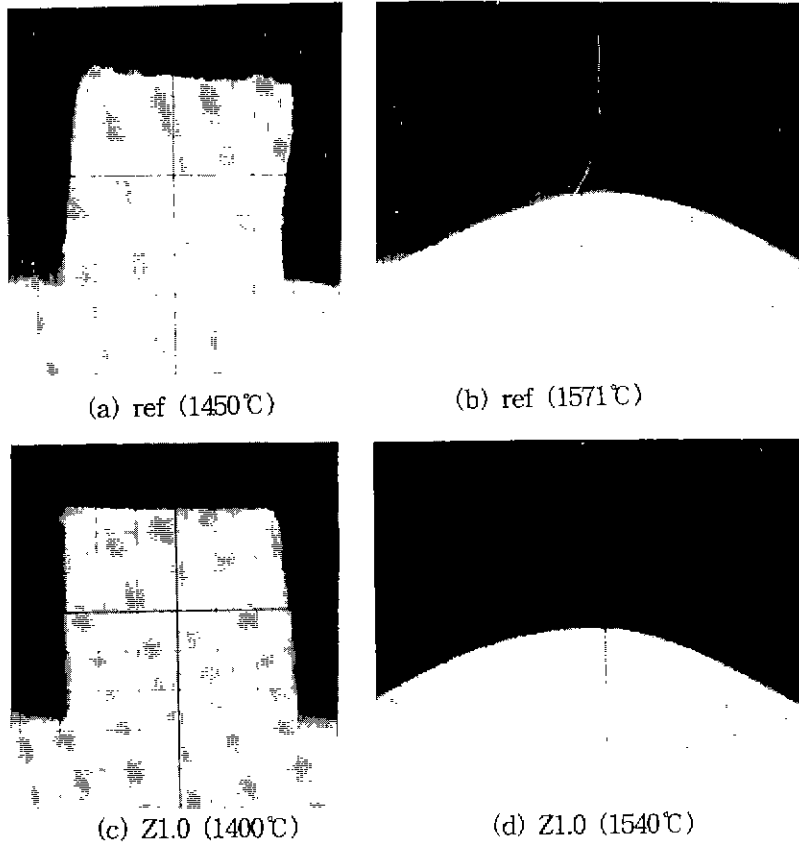


Fig. 1. Photographs of heating microscope of raw mix

바와 같이 성형체의 높이 차이로부터 1400°C에서의 Z1.0과 1450°C에서의 ref의 소성거동이 유사하고, 액상을 형성하여 더 이상 성형체의 높이가 낮아 지지 않는 한계점의 온도도 ref보다 Z1.0에서 약 30°C정도 낮음을 알 수 있다. 따라서 ZnO를 1.0wt.%첨가함에 따라 낮은 온도에서 소결이 일어나기 시작하며 약 30~50°C정도 소성온도를 낮출수 있었다.

그러나 이러한 소성거동은 실제의 소성공정에서는 액상 형성이 쉬워 kiln내 coating이나 clinker ring의 형성을 과도하게 촉진시킬 염려가 있다. 또한 원료에 첨가한 ZnO와 clinker내에 존재하는 ZnO의 실제 분석값과의 차이에 의해서도 이러한 현상을 예측할 수 있다. Table 3에서 보여지는 것 처럼 일부 ZnO가 휘발되어 clinker에서의 실제 분석값이 첨가한 ZnO의 양보다 낮게 나타났다.

소성온도에 따른 ref와 Z1.0의 XRD patterns을 Fig. 2에 나타내었다. 750°C에서 큰 차이를 나타내지 않는 CaCO₃ peak는 850°C에서 ref에 비하여 Z1.0에서 낮아지는 것을 볼수 있는데, 이것은 CaCO₃의 분해가 ZnO의 첨가에 따라 빨라지고 있음을 나타내는 것으로 판단된

다. 특히 850°C에서 나타나기 시작한 CaO peak는 온도가 올라갈수록 Z1.0의 intensity가 ref보다 감소하고 있는데 이는 CaCO₃로부터 분해된 CaO가 Z1.0에서 보다 빨리 SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃와 반응하여 alite, belite 및 간극상을 생성하는 때문이다. Alite peak는 1250°C이상에서 Z1.0이 좀 더 강한 intensity를 갖는다. 간극상은 ref가 aluminate의 peak가 큰 반면, Z1.0에서는 ferrite의 peak가 큼을 알 수 있다.

3.2. 소성성 Test

시멘트 원료의 clinkering반응이 얼마나 잘 일어나는가를 나타내는 척도는 일정 소성조건에서 소성한 후 반응하고 남은 f-CaO의 양이나, f-CaO를 근거로 계산되는 burnability index가 있다.

본 실험에서는 소성온도 (1250, 1350, 1450°C)와 소성시간 (30, 60, 120분)을 factor로 하였다. 소성온도와 시간에 따른 clinker의 f-CaO양을 Fig. 3에 나타내었다. 대부분 소성시간이 길어짐에 따라, 그리고 소성온도가 높아짐에 따라 f-CaO는 낮아짐을 볼 수 있다. ZnO의 첨

Table 3. Comparison of Added ZnO and Measured ZnO in Clinker (unit : wt.%)

Sample name	Amounts of ZnO added	Theoretical amounts of ZnO in clinker	Amounts of ZnO measured practically	Degree of volatility
Z0.3	0.3	0.46	0.38	17.39
Z0.6	0.6	0.92	0.81	11.96
Z1.0	1.0	1.54	1.35	12.34
Z2.0	2.0	3.06	2.62	14.38
Z3.0	3.0	4.46	3.98	12.72
Z4.0	4.0	6.05	4.83	20.17
Z5.0	5.0	7.53	5.95	20.98

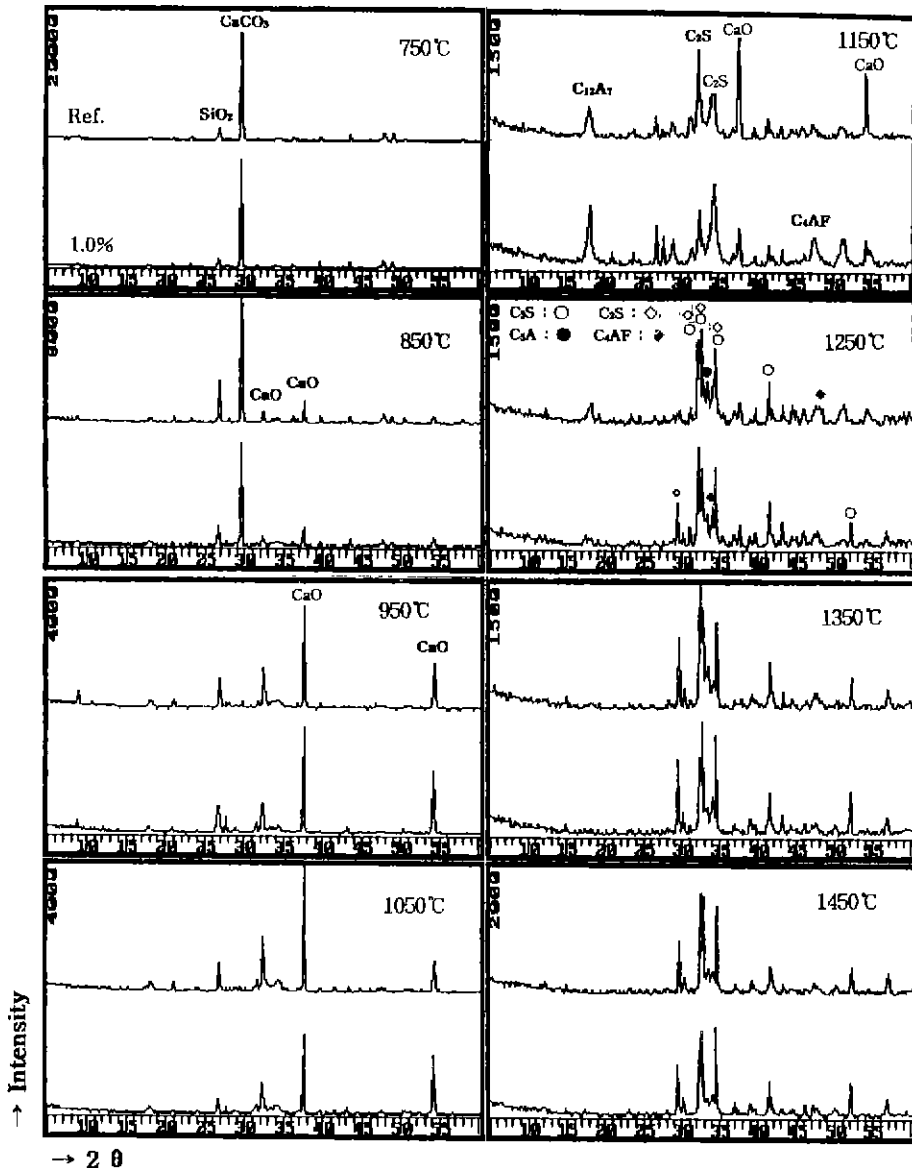


Fig. 2. XRD patterns of raw mix with temperature

가에 따라 f-CaO의 양이 감소함을 볼 수 있는데, 특히 저온에서의 효과가 뚜렷함을 알 수 있다.

3.3. Clinker광물의 결정상 및 형태

Fig. 4는 1450°C에서 30분간 소성한 clinker의 XRD 회절도이다. ZnO첨가량이 증가함에 따라 33°부근의 aluminat peak는 감소하나, 34°부근의 ferrite peak는 증가하였다. ZnO를 3wt.%첨가하여 제조한 clinker에서는 ZnO·Al₂O₃와 ZnO·Fe₂O₃광물이 관찰되며, 5wt.%첨가한 clinker에서는 그 peak가 현저히 나타났다. 이것은 ZnO를 2wt.%이상 첨가할 경우 새로운 광물인 ZnO·Al₂O₃, ZnO·Fe₂O₃가 생성하고 ZnO의 첨가량이 증가

할수록 이러한 광물의 생성도 증가한다고 보고한 赤津 健의 결과¹⁶⁾와는 잘 일치하나, Kakai¹⁷⁾가 발견했던 2CaO·ZnO·SiO₂는 찾아볼수 없었다. 즉 ZnO가 한계량 이상 첨가되면 첨가된 ZnO가 clinker광물상에 완전히 고용되지 못하고 새로운 clinker광물을 형성함을 알 수 있다.

또한 alite의 고온변태를 확인하기 위해 50°~53°범위에서 XRD측정을 한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Alite는 ZnO첨가량이 증가할수록 51.9°부근의 peak가 커지는 것으로 보아 고온상인 monoclinic-III형으로 존재함을 알 수 있다.

Clinker광물의 형태는 광학현미경과 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였다. 광학 현미경 관찰결과 사진을 Fig. 6에 나타내었다. ZnO첨가량 0.6wt.%까지는 큰 변

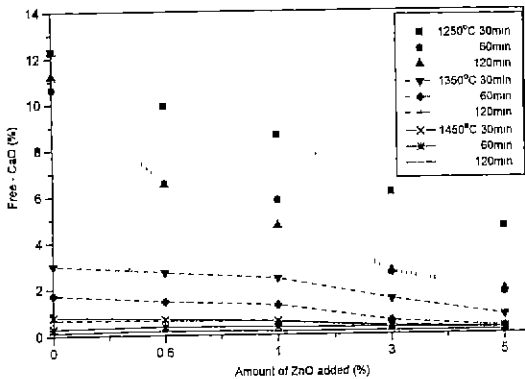


Fig. 3. Free-CaO of the clinker with clinkering temperature and time

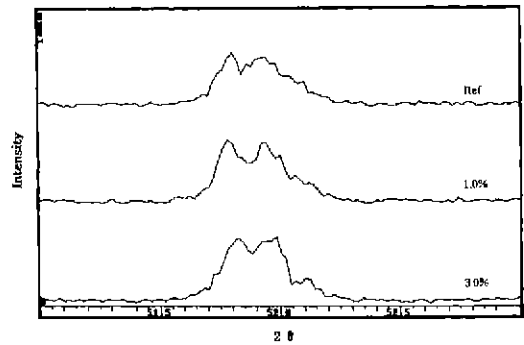


Fig. 5. XRD patterns of alite (50°~53°)

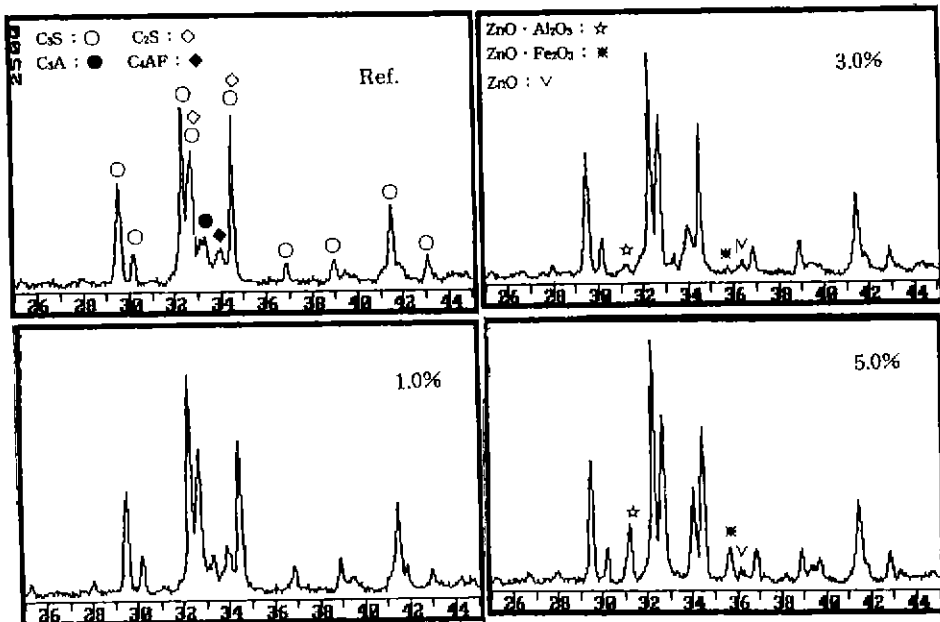


Fig. 4. XRD patterns of clinkers with ZnO added (1450°C, 30 min.)

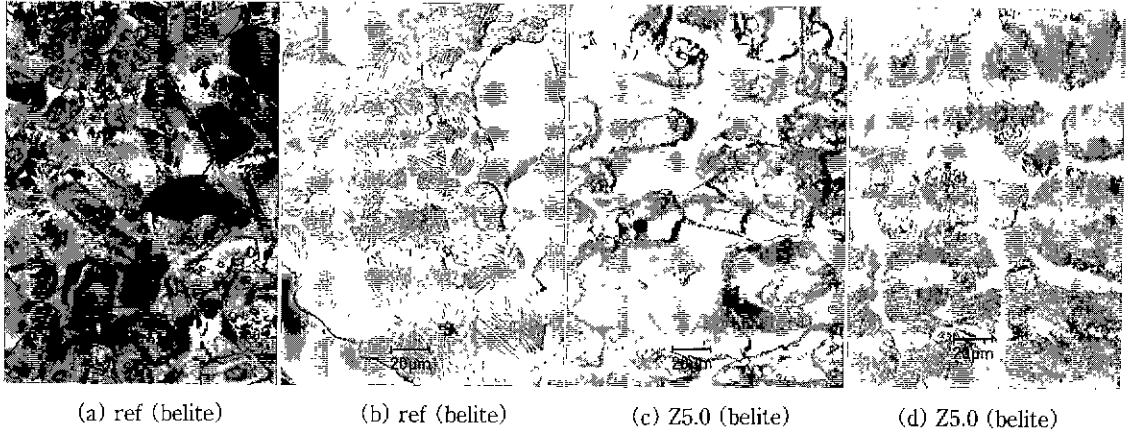


Fig. 6. Reflected light micrographs of a polished and etched section of clinkers

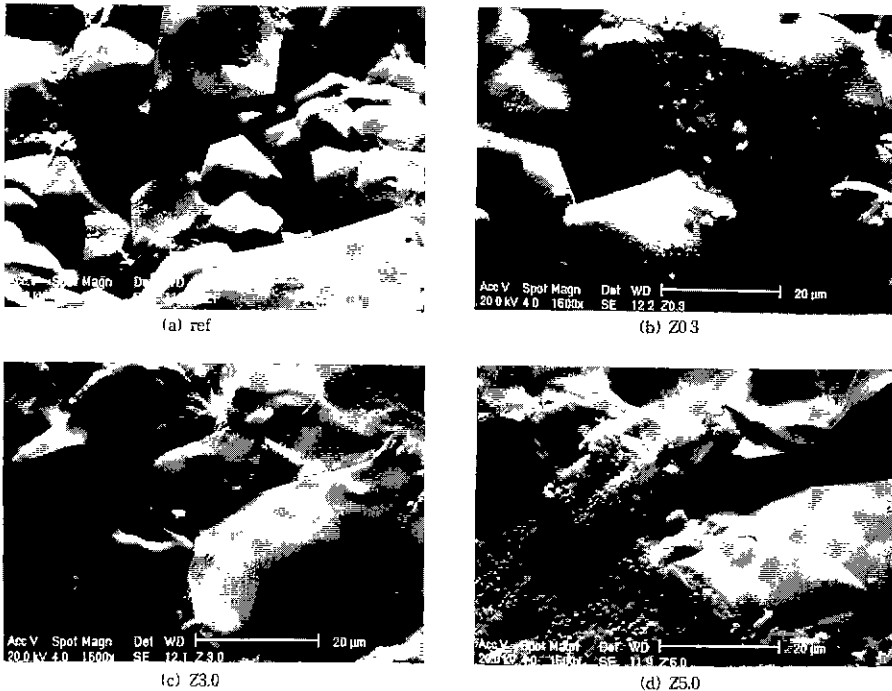


Fig. 7. SEM micrographs of clinkers with ZnO added

화를 관찰할 수 없었으나 첨가량이 많아질 경우 alite 분해 현상이 점차로 증가하며 belite도 분해 현상이 심해 finger type의 belite가 증가한다. 또한 belite의 특징인 lamella구조의 관찰이 어렵다.

과단면의 주사전자 현미경사진을 Fig. 7에 나타내었다. ref.에서는 전형적인 alite의 모습을 볼수 있으며 ZnO의 첨가량이 증가할수록 입자는 현저히 커졌고, 형상을 점차 잃어갔다. 특히 ZnO 5wt.% 첨가시료에서는 형체가 상이한 부분이 존재하였는데(Fig. 7(d) 좌측부

분), 이를 EDAX 분석한 결과 Zn의 함량이 매우 높았다(Fig. 8). 이것은 앞의 Fig. 4의 XRD분석결과와 연계하여 볼 때 Zn을 함유한 새로운 상의 생성으로 추측된다.

3.4. 간극상 관찰

ZnO첨가량에 따른 clinker구성광물중 간극상의 상대적인 비교를 위해 SM처리후 여과된 clinker의 무게와 XRD측정을 하였다. SM처리후 여과된 시료 무게를 Table 4에 나타내었다. ref.보다 ZnO가 첨가된 clinker에

서 여과후 무게가 높게 나타났으며 특히 ZnO의 첨가량이 증가할수록 여과무게도 점차로 증가하였는데, 이는 aluminate보다 비중이 큰 ferrite상이 증가하기 때문이다. Fig. 9는 SM 처리한 시료의 XRD patterns으로, 이것으로부터도 이와 같은 현상을 확인할 수 있었다. 즉, ZnO의 첨가량이 증가함에 따라 33.2°부근의 aluminate peak는 감소하고 33.9°부근의 ferrite peak는 증가함을 볼 수 있다.

3.5. Clinker내 ZnO고용량 분석

Table 5는 clinker광물내에 ZnO의 고용량을 EDAX로 분석한 결과이다. ZnO첨가량이 증가할수록 고용량은 증가하였다. 광물상에서는 간극상, alite, belite순으로 고용량이 컸으며, ZnO의 첨가량이 증가할수록, belite에 고용되기보다는 간극상과 alite에 고용되는 경향이 증가하였다.

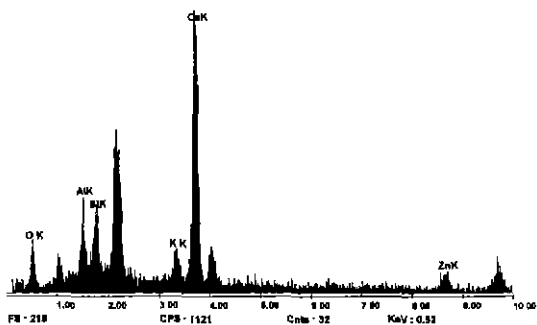


Fig. 8. Result of EDAX for left side of Z5.0 clinker abown Fig. 7(d)

4. 결 론

시멘트 원료에 ZnO의 양을 변화시켜가면서 clinking반응에 미치는 ZnO의 영향을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 소성온도에 따른 생성광물을 확인해 본 결과, ZnO첨가시에 원료의 반응과 clinker광물의 생성이 빨라짐을 관찰하였으며, 소성성도 양호해 진다는 것을 확인하였다.
2. 고온현미경을 통한 소성거동의 관찰로부터 ZnO를 1wt.%첨가했을 경우 약 30~50°C정도 소성온도를 낮출 수 있음을 알 수 있었다.
3. XRD분석 결과 ZnO의 첨가량이 증가함에 따라 aluminate상은 감소하고, ferrite상은 증가하였다. ZnO가 3.0wt.%이상 첨가되었을 경우 ZnO · Al₂O₃와 ZnO · Fe₂O₃와 같은 새로운 상이 생성하였다.
4. 주사전자현미경을 통한 ZnO고용량 분석으로부터 ZnO첨가량이 증가할수록 고용량 이 증가하였고, belite에 고용되기 보다는 간극상과 alite에 더 많이 고용됨을 알 수 있었다. ZnO의 고용량이 큰 순서는 간극상, alite, belite이다.
5. 광학 현미경으로 광물의 형태를 관찰한 결과, ZnO

Table 4. Weight of Clinker after SM Treatment

sample name	ref	0.6%	1.0%	3.0%	
weight	(g)	0.75	0.76	0.79	0.80
	(%)	25.0	25.3	26.3	26.7

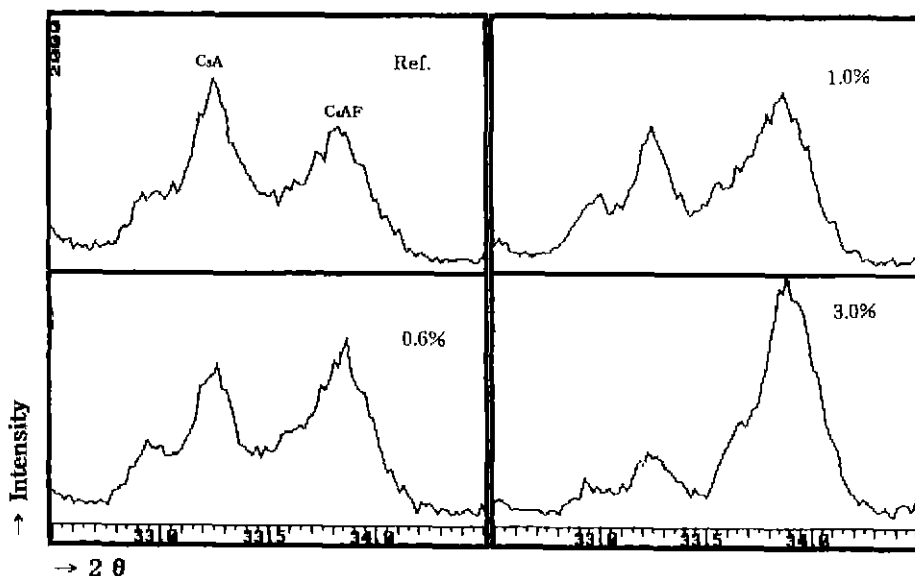


Fig. 9. XRD patterns of clinker after SM treatment

Table 5. ZnO Contents in Clinker Minerals

ZnO(%)	Clinker minerals	Amounts of ZnO in clinker minerals (wt%)	Ratio of ZnO solved in clinker minerals (Alite : Belite : Interstitial Phase)
0.6	Alite	0.81	1.14:1:1.48
	Belite	0.71	
	Interstitial Phase	1.05	
1.0	Alite	0.92	1.18:1:1.80
	Belite	0.78	
	Interstitial Phase	1.40	
3.0	Alite	1.22	1.46:1:358
	Belite	0.83	
	Interstitial Phase	2.98	

첨가량 0.6wt.%까지는 큰 변화를 관찰할 수 없었으나 이보다 많은 첨가량에서는 alite의 분해현상이 점차로 심해지며 belite도 분해 현상이 심해 finger type의 belite가 증가하였고 lamella구조의 관찰도 어렵다. 간극상은 aluminate가 감소하였고, 상대적으로 ferrite가 증가하였다.

감사의 글

본 연구는 1997년 과학재단핵심전연구지원금으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. W. A. Klemm, "Mineralizers and Fluxes in the Clinkering Process," *Cement Research Process*, pp.259~291 (1976).
2. F. M. Lea, "The Chemistry of Cement and Concrete," 3rd Ed., Chemical Publ. Co. Inc., pp.126 (1971).
3. H. Kuhl, "Addition of Fluorspar to Cement-Mix," *Zement*, Vol.13, pp.3~5, pp.9~10, pp.18~20 (1924).
4. P. P. Budnikov, S. M. Royak and L. A. Kroichuk, "Influence of the Mineralizer on the Production of Highly Active Clinker from Nepheline Rock Industry Waste," *Chem. Abstr.*, Vol.62, pp.12974 (1964).
5. S. Nagai and M. Takaharam, "The Effects of Various Fluorides on the Thermal Combination of Potland Cement Raw Mixtures," *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, Vol. 39, pp.183~184
6. F. M. Lea, "The Chemistry of Cement and Concrete, 3rd Ed" Chemical Publ. Co., Inc., New Youk (1971).
7. P. P. Budnikov and R. P. Azelitskaya, "Effect of Some Factors in the Preparation of Raw Materials on the Microstructure of Cement Clinker," *Zh. Prikl. Khim.*, Vol.37, No.7, pp.1409~1414 (1964).
8. 崔相紘, "시멘트 원료로서의 폐부산자원," 시멘트 심포지움 IV (1976).
9. 崔相紘, "시멘트 원료로서의 폐부산자원의 활용," 문교부 보고서 (1978).
10. D. Knoefel et al, "Beeinflussung einiger eigenschaften des portland zement klinker und des portlandzement durch ZnO und ZnS," *Zement-Kalk-Gips*, Vol.31, 157 (1978).
11. T. Tsuboi et al, "Die einflusse von MgO-SO₃ und ZnO auf die sinterung von portlandklinker," *Zement-Kalk-Gips*, Vol.25, 426 (1972).
12. I. Odler et al, "Einfluss von mineralisatoren auf das brennen des portland zement klinker," *Zement-Kalk-Gips*, Vol.33, 132 (1980).
13. I. Odler, S. Abdul-Maular, "Polymorphism and hydration of tricalcium silicate doped with ZnO" *J. of Amer. Cer. Soc.*, Vol 66, No.1 pp.1-4 (1983).
14. "포틀랜드 시멘트의 화학분석 방법," KSL 5120, pp.19 (1989).
15. 大門正機, "セメントクリンカ-中のアルミネト相とフェライト相の選擇抽出とその結晶構造解析," 제46회 세멘트技術大會講演集, pp.20~25 (1992)
16. 赤津 健, 세멘트技術年報, Vol.22, pp.47~50 (1968).
17. Kakali G, "Investigation of the effect of Zn oxide on the formation of portland cement clinker," *Cement and Concrete Research*, Vol.25, No.1, pp 79~85 (1995).