

산업부산물을 Mineralizer/Flux로 이용한 저온소성 시멘트의 제조

류정용* · 강승규 · 김남중
〈한라시멘트(주) 기술연구소〉

I. 서 론

시멘트 산업은 에너지 다소비 산업으로서 시멘트 제조공정에 이용되는 에너지중 소성공정에서의 열소비가 약 70~80%에 이르고 있다. 또한 클린커 1kg을 제조하는데 약 420Kcal의 이론적인 열량이 소요되는 것으로 되어 있으나, 실제 공정에서는 약 800Kcal/kg. cl'에 이르고 있어 소성에너지 감소를 위한 노력이 제조기술 및 시멘트 과학 전반에 걸쳐 이루어지고 있다. 소성에너지 감소를 위해서는 소성성을 향상시키기 위해 원료의 입도를 작게 하거나, mineralizer/flux를 사용하여 클린커 광물 생성온도를 낮추는 방법들이 알려져 있다.

본 연구에서는 산업부산물에 포함되어 있는 효과적인 mineralizer/flux인 CaF_2 와 SO_3 등이 저온소성온도 대역에서 클린커 광물 생성에 미치는 영향에 대한 기초자료를 얻고자 하였다.

II. 실험방법

1. 출발원료

본 연구에 사용된 원료는 당사에서 사용중인 석회석, 규석, 혈암, 철광석을 사용하였고, mineralizer/flux로는 CaF_2 와 SO_3 를 함유하고 있는 산업부산물과 화학석고 및 시약급을 사용하였으며, 사용원료의 화학성분은 〈Table 1〉에 나타내었다.

2. Mineralizer/flux로 이용되는 산업부산물의 특성

Jarosite는 Zn 제련과정의 부산물로서 제2철이온이 포함된 황산용액과 NH_4OH 가 첨가되어 이루어진 결정으로 700mesh 정도의 매우 고운 입자로 되어 있으며, 암모니아 jarosite ($\text{NH}_4 \cdot \text{Fe}_3 \cdot (\text{SO}_4)_4 \cdot (\text{OH})_6$)와 carphosiderite ($\text{H}_3\text{O} \cdot$

〈Table 1〉 Chemical composition of Raw materials

성분 원료	Ig-loss	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	기 타
Limestone	39.79	7.37	1.71	0.75	47.76	2.16	0.09	0.13	0.41	-
Shale	4.86	66.76	18.40	5.92	1.06	0.48	0.14	0.46	2.13	-
Quartz	0.73	92.46	2.22	0.98	0.69	0.21	0.05	0.07	0.92	-
Iron-ore	9.83	4.50	3.74	81.76	0.77	0.17	0.06	0.04	0.02	-
Gypsum	20.81	3.08	0.95	0.14	32.64	0.10	41.56	-	-	-
Jarosite	38.41	4.10	6.62	27.13	8.33	0.54	28.13	0.33	0.22	ZnO : 5.66 PbO : 6.28
Fluorite waste	15.70	0.37	1.50	0.17	51.91	1.31	13.61	2.87	-	F : 27.61 CaF_2 : 56.50

$Fe_3 \cdot (SO_4)_2 \cdot (OH)_6$ 가 주성분이고, 그 외에 Zn, Pb, P, Ti, Cu 등을 포함하고 있는 결정질 화합물로서 100°C 이후에 흡착수를 방출하고, 400°C 이후에는 NH_4 가 제거되어 hematite (Fe_2O_3)가 석출되며, 700°C 이후에는 SO_4^{2-} 가 제거되어 magnetite ($FeFe_2O_4$)가 된다.

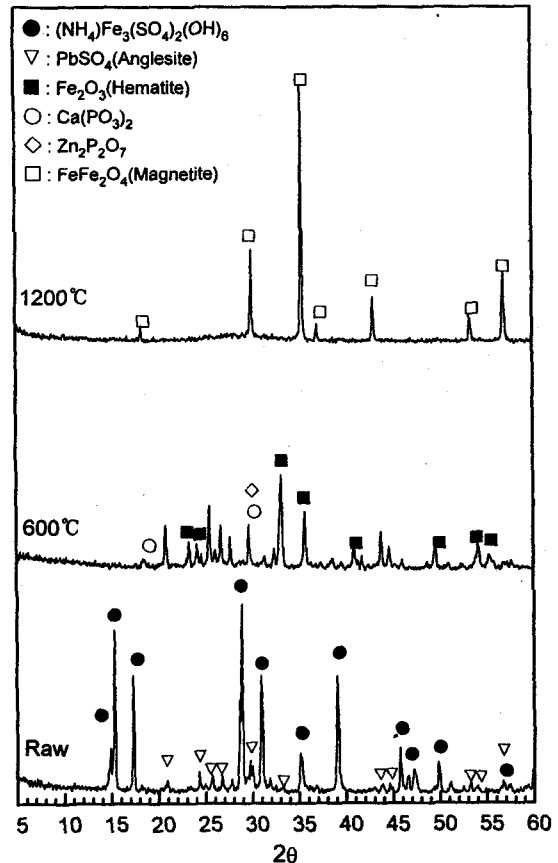
Fluorite 부산물은 인산비료 제조과정의 TCP (tricalcium phosphate) 제조시 발생하는 폐기물로서 수분을 10~20% 정도 함유하는 700mesh 정도의 미분말로 비정질의 fluorite (CaF_2)가 주 성분이며, 100°C 이후에 흡착수를 방출하고, 600°C 이후에는 fluorite (CaF_2)와 $Ca(PO_4)_3F$ 가 석출된다. <Fig. 1>에 jarosite와 fluorite 부산물의 XRD 분석결과를 나타내었다.

3. 원료 조합

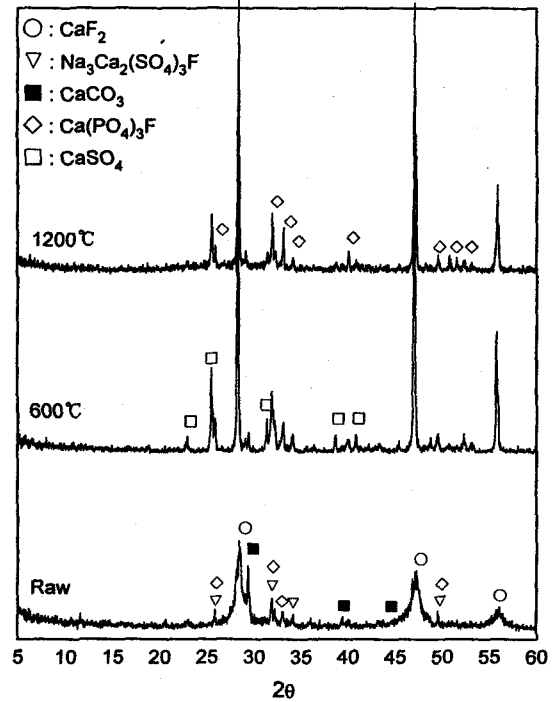
<Table 1>의 원료 및 시약급의 CaF_2 와 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 를 mineralizer/flux로 이용하여 LSF : 92.5, SM : 2.45, IM : 1.7로 modulus를 동일하게 고정시켜 원료를 조합한 후, ball mill에서 88 μ m 잔사가 약 10%되도록 raw mix를 제조하였다. <Table 2>의 실험에 사용된 배합비 및 명칭을 나타내었다.

<Table 2> Mix and Raw materials

Samples	Contents (%)		Raw materials
	CaF ₂	SO ₃	
Ref.	0	0.11	석회석, 규석, 혈암, 철광석
JF0S1	0	1.0	석회석, 규석, 혈암, Jarosite, 화학석고
JF0S2	0	2.0	
JF0S4	0	4.0	
JF0.5S1	0.5	1.0	
JF0.5S2	0.5	2.0	석회석, 규석, 혈암, Jarosite, 형석폐기물, 화학석고
JF0.5S4	0.5	4.0	
JF1S1	1.0	1.0	
JF1S2	1.0	2.0	
JF1S4	1.0	4.0	
JF2S1	2.0	1.0	
JF2S2	2.0	2.0	
JF2S4	2.0	4.0	
II AF0.5S2	0.5	2.0	석회석, 규석, 혈암, 철광석, 시약 ($CaF_2, CaSO_4 \cdot 2H_2O$)
III IF0.5S2	0.5	2.0	석회석, 규석, 혈암, 철광석, 형석폐기물, 화학석고



a) Jarosite



b) Fluorite waste

<Fig. 1> XRD Pattern of Jarosite and Fluorite waste

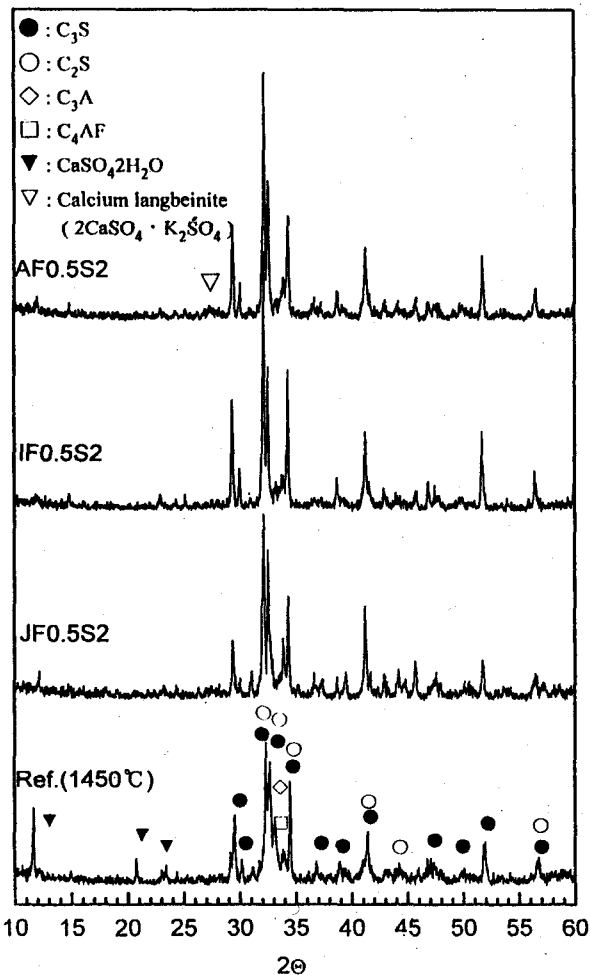
4. 클린커 및 시멘트의 특성분석

원료조합에 따른 클린커의 광물학적 특성을 조사하기 위해 소성성 시험, SO₃ 함량분석, XRD 분석, 광학현미경 관찰을 행하였다. 또한 Ref.와 mineralizer를 첨가한 저온소성 시멘트의 물리특성을 시험하기 위해 화학석고를 첨가하여 SO₃ 2.4%로 맞춘 Ref.와 석고를 첨가하지 않은 저온소성 클린커를 분말도 3,400cm²/g 수준으로 분쇄하여 시멘트를 제조하여 수화열 및 물리적 특성을 조사하였다.

Ⅲ. 실험결과 및 고찰

1. XRD 분석

제조된 클린커에 대한 XRD pattern을 <Fig. 2>



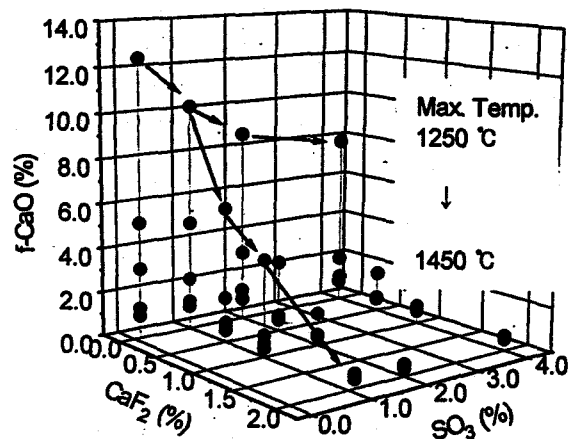
<Fig. 2> XRD Pattern of Mineralized Cement(1,350°C)

에 나타내었다. <Fig. 2>에서 알 수 있듯이 1,450°C에서 소성된 Ref.와 1,350°C에서 소성된 저온소성 클린커 모두 클린커 주광물상인 C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF 등을 함유하고 있으며, 100°C 낮은 저온소성 클린커의 광물상이 Ref.보다 더 발달되었음을 알 수 있었다. 또한 저온소성 클린커에서는 calcium langbeinite(2CaSO₄·K₂SO₄) 광물이 관찰되었으며, C₃A에 비해 C₄AF 광물상이 발달되었음을 알 수 있었다.

2. 소성성 시험

<Table 2>의 I 배합비로 raw mix를 제조하여 약 25g의 pellet으로 성형한 후 1,250°C, 1,300°C, 1,350°C, 1,400°C, 1,450°C에서 각각 30분 동안 소성하여 공기중에서 냉각하였으며, 소성된 클린커의 free-CaO 함량을 ethylene glycol법에 의하여 측정하였다. 또한 1,450°C에서 소성한 Ref.의 free-CaO 함량 1%를 소성성 판단 기준으로 하여 저온소성 클린커의 소성성을 판단하였으며, free-CaO 함량 분석 결과를 <Fig. 3>에 나타내었다.

Mineralizer/flux의 종류 및 첨가량에 대한 free-CaO 함량과의 상관관계를 살펴보면(<Fig. 3>), SO₃만의 mineralizer 효과는 크게 나타나지 않았으며, CaF₂는 첨가량을 2%까지 증가시키면 100~150°C 낮은 온도에서도 free-CaO가 1% 미만으로 우수한 mineralizer 효과를 나타내었



<Fig. 3> Free CaO of the clinker with variation of sintering temperature and composition

다. 또한 CaF₂와 SO₃를 각각 0.5%, 1% 이상 co-mineralizer로 첨가하면 150~200°C 낮은 온도에서도 free-CaO가 1% 미만으로 우수한 소성성을 나타내어 소성온도 저감에 co-mineralizer의 효과가 크게 나타남을 알 수 있었다.

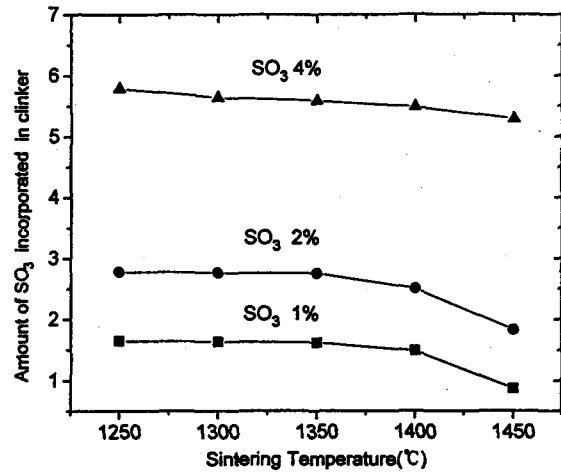
3. SO₃ 함량분석

암모니아 Jarosite(NH₄·Fe₃·(SO₄)₃·(OH)₆)와 CaSO₄·2H₂O의 형태로 원료에 첨가된 SO₃는 소성중에 일부는 휘발되고 대부분이 클린커에 고용되었는데, 첨가량이 높을수록, 소성온도가 낮을수록 클린커에 고용된 SO₃의 절대량이 증가함을 알 수 있었다. <Fig. 4>에 원료에 첨가된 SO₃량과 소성온도에 따른 클린커에 고용된 SO₃량을 나타내었다.

4. 광학현미경 관찰

1,450°C에서 소성한 Ref.와 CaF₂와 SO₃를 함유한 산업부산물 및 시약급을 co-mineralizer 형태로 첨가하여 1,350°C에서 30분 동안 소성하여 얻은 클린커에 대한 광학현미경 관찰결과를 <Fig. 5>에 나타내었다.

Ref.는 20μm 정도의 각주상의 Alite와 30μm 정도의 둥근형태의 Belite가 고르게 분포된 전형적인 보통포틀랜드시멘트 클린커의 형태를 나타내었고, co-mineralizer로 CaF₂ 0.5%+SO₃ 2%를 첨가한 IF0.5S2와 AF0.5S2의 클린커는 Ref.와 유사한 형태의 Alite와 Belite상을 나타내었으며, 100°C 낮은 소성온도에서도 Alite상이 Belite상에 비해 다량 생성되었음을 확인할 수 있었다. 반면 JF0.5S2의 클린커는 40μm 이상의 Alite내에 5μm 이하의 Belite가 다량 inclusion되었으며, 10μ



<Fig. 4> The relations of amount of SO₃ incorporated in clinker with sintering temperature

m 이하의 저온형 Belite상이 Alite상에 비해 다량 관찰되었다. 이는 SO₃원으로 사용된 jarosite가 Pb, P, Cu, Ti 등의 미량성분들을 함유하고 있어 광물성장을 억제하였으리라 판단된다.

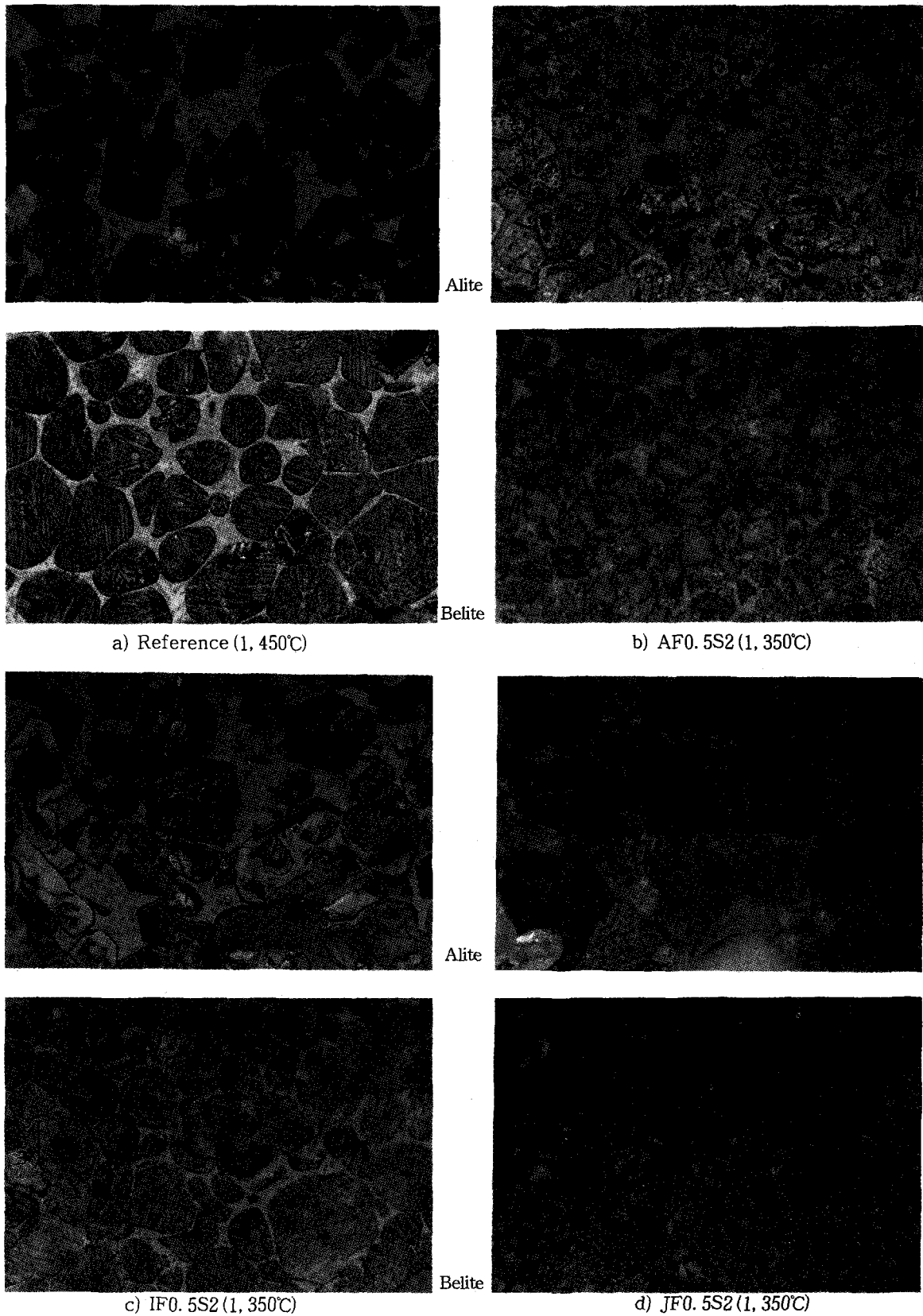
5. 물리적 특성조사

Ref.와 mineralizer를 첨가한 저온소성 시멘트의 물리특성을 시험하기 위해 화학석고를 첨가하여 SO₃ 2.4%로 맞춘 Ref.와 석고를 첨가하지 않은 저온소성 클린커를 분말도 3,400cm²/g 수준으로 분쇄하여 시멘트를 제조하였다. 제조된 시멘트에 대해 KS L 5102, 5103에 의해 표준주도 및 응결시험, KS L 5102의 표준주도 시험방법을 응용한 시멘트 페이스트의 침입도 실험(물량: 28% 고정), KS L 5105에 의한 모르타르의 압축강도 실험 등의 물리실험을 행하여 <Table 3>에 나타내었다.

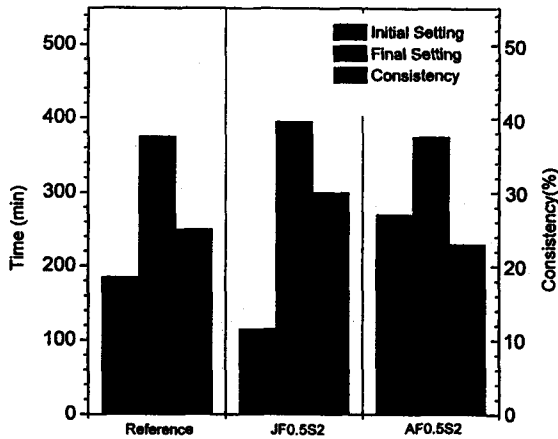
Ref.에 비해 AF0.5S2의 경우, 표준주도는 8

<Table 3> Physical properties of Mineralized Cement(1,350°C)

Samples	Contents (%)		소성 온도 (°C)	분말도 (cm ² /g)	주도 (%)	응 결		SO ₃ (%)	안정도 (%)	Flow (mm)	압축강도 (kg/cm ²)			침입도 (mm)					
	CaF ₂	SO ₃				초결 (분)	종결 (시:분)				3일	7일	28일	초기	8분	13분	23분	33분	43분
Ref.	0	0	1,450	3,400	25	185	6:15	2.38	0.09	175	204	315	433	35.0	16.0	7.0	1.0	-	-
AF0.5S2	0.5	2.0	1,350	3,300	23	270	6:15	2.91	0.13	177	215	288	369	37.5	36.0	35.0	33.1	32.0	28.0
JF0.5S2	0.5	2.0	1,350	3,300	30	115	6:35	3.09	0.10	135	85	136	310	측불	-	-	-	-	-

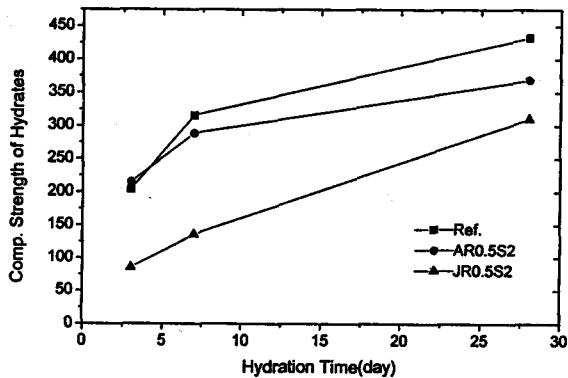


<Fig. 5> Optical micrographics of the clinkers sintered for 30minutes

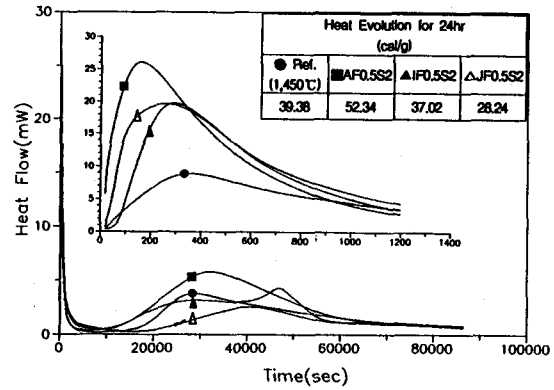


<Fig. 6> Setting and Consistency of Mineralized cement (1, 350°C)

% 정도 낮았고, 초결은 60분 정도 길었으나 종결은 유사하게 나타났는데 (<Fig. 6>), 이는 클린 커내의 calcium langbeinite 등의 alkali sulphate와 잉여의 SO₃에 의해 응결이 조절되었으리라 판단된다. 또한 초기(3일) 압축강도는 10kg/cm² 정도 높게, 28일 압축강도는 60kg/cm² 정도 낮게 나타났는데 (<Fig. 7>), 이는 <Fig. 5>의 광학현미경 관찰 결과에서 알 수 있듯이 다량 생성된 Alite가 초기강도 발현에 영향을 미치고, 상대적으로 적게 생성된 Belite가 후기 강도발현 저하에 영향을 주었으리라 판단된다. 침입도 실험 결과는 Ref.가 10분 후에 침입손실을 보인 반면 AF0.5S2는 40분 후에도 약 25%만이 침입손실을 보여 저온소성 클린커가 우수한 작업성을 나타냄을 알 수 있었다.



<Fig. 7> Compressive strength of mortar with hydration time



<Fig. 8> Change in rate of heat evolution of Mineralized cement (1, 350°C)

Jarosite를 철질원료 및 SO₃원으로 공급한 JF0.5S2는 Ref.에 비해 표준주도가 20% 정도 증가되었으며, 초결이 70분 정도 빠르게 나타났는데 (<Fig. 6>), 이는 jarosite에 의해 공급된 SO₃에 의한 위응결로 판단된다. 또한 초기강도(7일 재령) 발현이 매우 낮았으며, 7일 이후의 강도발현이 매우 높게 나타났는데 (<Fig. 7>), 이는 Belite가 다량 inclusion된 불안정한 Alite와 작은 size(10μm 이하)의 Belite가 다량 존재하기 때문이라 판단된다.

Conduction calorimeter에 의해 측정된 수화발열 특성을 <Fig. 8>에 나타내었다. 수화직후의 급격한 반응이 일어나는 1차 peak는 시멘트 광물의 용해열과 활성이 큰 C₃A 등 aluminate가 SO₃와 반응하여 AF₁상의 생성에 기인한 발열에 의한 것으로서 Ref.에 비해 저온소성 클린커의 peak가 높게 나타났는데, 이는 클린커 광물에 고용된 SO₃의 반응성이 화학석고 형태로 후첨가된 SO₃의 반응성에 비해 늦기 때문이라 판단된다.

2차 peak는 Alite의 수화가 활발해지는 단계로 주 생성물은 CSH와 CH로서 Alite가 다량 생성된 AF0.5S2와 IF0.5S2의 peak가 다소 앞으로 당겨진 것을 볼 수 있었다. 또한 Ref.는 3차 peak가 나타났는데, 이는 AF₁상의 새로운 생성 혹은 AF₁상의 AF_m상으로의 전이에 의한 peak로 판단된다.

IV. 결 론

제조된 클린커 및 시멘트에 대한 광물학적 특성과 물리적 특성 결과로부터 다음 결론을 얻었다.

1. CaF_2 와 SO_3 를 각각 0.5%, 2%이상 첨가하여 제조한 저온소성 클린커는 Ref. 에 비해 100~200°C 낮은 온도에서 free-CaO 함량을 급격히 감소시켜 우수한 co-mineralizer 효과를 나타내었다.
2. 원료에 첨가된 SO_3 는 첨가량이 높을수록, 소성온도가 낮을수록 클린커에 고용된 SO_3 의 절대량이 증가하였다.
3. 광학현미경 관찰결과는 Ref. 에 비하여 IF0.5S2가 100°C 낮은 온도에서도 다량의 Alite를 생성시켰고, JF0.5S2는 Alite가 조대해지고 다량의 Belite가 Alite내에 inclusion되었으며 Belite의 크기가 작고 다량 생성되었다.
4. 주도는 AF0.5S2의 경우 약 8% 낮았고, JF0.5S2의 경우 약 20%가 증가되었다.
5. 초결은 AF0.5S2의 경우 약 60분 길었고, JF0.5S2의 경우 약 70분 짧아졌으며, 종결은 유사하게 나타났다.
6. 침입도는 Ref. 가 10분 후에 80%의 손실을 보인 반면, AF0.5S2의 경우 40분 후에도 25%의 침입손실만을 나타내었다.
7. 압축강도는 AF0.5S2의 경우 초기(3일) 강도는 $10\text{kg}/\text{cm}^2$ 정도 높게, 28일 압축강도는 $60\text{kg}/\text{cm}^2$ 정도 낮게 나타났으나, JF0.5S2의 경우 초기 및 장기강도 발현율이 저조하였다.

<참 고 문 헌>

1. G. K. Moir, F. P. Glasser, "Mineralisers, Modifiers and Activators in the Clunkering Process", 9th International Congress on the Chemistry of Cement, Vol. 1, pp. 125~152 (1992)
2. S. N. Goshe, "Advanced in cement technology", 193~202 (1983)
3. J. I. Bhatti, "Role of Minor Elements in Cement Manufacture and Use", Portland Cement Association, (1995)
4. I. Odler, "Improving energy efficiency in portland clinker manufacturing", Cement and Concrete Science and Technology, volume I part I, 174~200
5. Moir. G. K., "Improvements in the Early Strength Properties of Portland Cement", Philosophical Transactions of Royal Society, London, 127~138 (1983)
6. Strunge. J., Knofel. D., and Driezler. I., "Influence of Alkalies and Sulfur on the properties of Cement, Part I : Effect of SO_3 Content on the Properties" Zement-Kalk-Gips., Vol. 38, 150~158 (1985)
7. 정해문, "3CaO · SiO₂ 생성반응과 미세조직에 미치는 SO₃의 영향", 1993