

시멘트의 수화 특성에 미치는 KCl의 영향

이의학[†] · 정찬일 · 박수경 · 이경희

명지대학교 무기재료공학과

(2002년 8월 23일 접수; 2002년 9월 25일 승인)

The Influence of KCl on the Hydration Property of OPC

Eui-Hak Lee[†], Chan-Il Jeong, Soo-Kyung Park and Kyung-Hee Lee

Department of Inorganic Materials Engineering, Myong-Ji University, Yongin 449-728, Korea

(Received August 23, 2002; Accepted September 25, 2002)

초 록

Chlorine을 다량으로 함유하고 있는 산업 폐부산물의 시멘트 키른을 이용한 소각 가능성을 검토하고자 OPC에 KCl을 함량별로 첨가하여 수화발열, 응결시간, 유동성, 길이변화 및 몰탈 압축강도를 측정하였다. 실험결과 KCl을 첨가함에 따라 수화가 촉진되어 유도기가 짧아짐으로써 응결시간이 짧아지고 유동성이 하락하며 초기수축이 커지고 3일 이전의 초기 압축강도는 상승하나 7일 이후의 후기 압축강도는 크게 하락하였다.

ABSTRACT

In order to examine the possibility of incineration of industrial by-product and wastes which contains a large percentage of chlorine by the cement kiln, measured heat of hydration, setting time, flow, change of length, compressive strength of OPC by the amount of KCl. The result was that a shorter setting time, a lower flow, a increasing the degree of initial shrinkage, a increasing of compressive strength before 3 days and decrease after 7 days by the induction period is shorter as promote the hydration with KCl.

Key words : *Opc, KCl, Hydration*

1. 서 론

현재 도시형 쓰레기, 각종 슬러지, 소각재 및 산업 폐부산물 등 다양한 폐기물이 크게 증가하고 있는 추세이나 막대한 처리 비용뿐만 아니라 매립지의 부족, 유해가스의 발생, 침출수에 의한 유해 중금속등이 배출되고 있어 심각한 환경문제가 대두되고 있는 실정이다.¹⁾ 최근에 이러한 폐기물 처리방안의 하나로 시멘트 키른을 이용한 소각방법이 이미 외국에서 뿐만 아니라 국내에서도 점차 확산되고 있는 추세이다. 폐기물을 시멘트 키른을 이용하여 소각할 경우 다이옥신 등의 유해물질이 배출되지 않을 뿐더러 각종 유해 중금속도 크링카에 고용되어 배출되기 때문에 환경문제를 최소화할수 있고 자원의 리사이클링이라는 측면에서 폐기물을 재활용함으로써 자원의 효과적인 이용이라는 의미도 크다.²⁾

그러나 시멘트 키른에서 소각되는 폐기물의 종류 및 양이 증가함에 따라 여러 가지 미량성분들이 시멘트 제조

공정이나 품질에 큰 영향을 줄 수 있다.³⁾ 폐기물 소각에 따라 발생하는 미량성분들은 대부분 Chlorine, Sulfur, Alkali 등의 휘발성분과 여러 가지 중금속 등인데 대부분 휘발성 물질들은 고온부에서의 휘발과 저온부에서의 응축을 되풀이 함에 따라 예열부등에서 Coating Trouble 등의 공정불안의 원인이 될 뿐 아니라 중금속과 일부 휘발되고 남은 미량성분들은 크링카에 고용됨에 따라 의도되지 않던 크링카가 생성되어 심각한 품질변동을 야기시킬수 있다.

일반적으로 에코시멘트에서와 같이 염소를 함유하는 수경성화합물은 Alinite와 Calcium Chloroaluminate를 들수 있다.⁴⁾ Alinite는 보통 Alite의 산소위치에 염소가 치환되어 들어가고 MgO가 CaO의 위치에 Al₂O₃가 SiO₂ 위치에 치환된 화합물이다. Alinite는 연구자에 따라서 그 화학조성이 조금씩 다른데 Ilyukhun⁵⁾은 Ca₂₂[(Si_{0.75}Al_{0.25})O₄]₈O₄Cl₂로 M. Bikbaou⁶⁾는 Ca₂₁Mg[(Si_{0.75}Al_{0.25})O₄]₈O₄Cl₂로 표시하였고, F. V. Lampe⁷⁾은 Ca_{19.8}Mg_{1.6}X_{0.6}[(Si_{0.85}Al_{0.15})O₄]₈O_{3.8}Cl₂로 Tsuchida⁸⁾ 등은 Ca₂₀MgFe_{0.6}[(Si_{0.75}Al_{0.18})O₄]₈O₃Cl₂로 나타내었다. 또한 Calcium Chloroaluminate(11CaO·7Al₂O₃·CaCl₂)는 초속경 시멘트에서 나타나는 Caluim Fluoroaluminate(11CaO·7Al₂O₃·CaF₂)의 불소위치에 염소가 치환된 것이다. 이러한 수경성 화합물은 일반적으로

[†]Corresponding author : Eui-Hak Lee
E-mail : ehlee@hdcement.co.kr
Tel : +82-43-420-8691 Fax : +82-43-420-8888

OPC의 수경성 화합물인 Calcium Silicate와 Aluminate 등과는 다른 수화 Mechanism을 나타내어 속경성을 나타낸다.

그러나 고함량의 염소를 함유한 연료나 원료를 사용한 OPC제조 공정에서는 예열부근에서 염소 by-pass system을 설치하여 일정량의 고함량 by-pass dust를 추출함으로써 제조공정에서 오는 공정불안을 제거하는 방법이 대두되고 있다. 그러나 이러한 by-pass dust도 품질하락을 유발시키는 폐기물의 일종이나 품질변동을 최소화할수 있는 범위내에서 시멘트 분쇄공정에 투입하는 방안이 검토되고 있다.⁹⁾ 따라서 본 실험에서는 대부분 KCl의 형태로 함유되어 있는 by-pass dust중의 염소가 수화반응에 미치는 영향성을 살펴보고자 OPC에 시약급 KCl을 함량별로 첨가하여 수화특성을 측정하여 염소함유량에 따른 시멘트의 수화특성을 검토함으로써 폐기물의 소각에 따른 시멘트의 품질 변동을 최소화할수 있는 기초자료로 활용하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 사용재료

시멘트는 국내 H사의 보통 포틀랜드 시멘트를 사용하였고 염화칼륨은 시약급을 사용하였다. 보통 포틀랜드 시멘트의 화학성분 및 물리성능은 Table 1과 Table 2에 나타내었다.

2.2. 실험방법

염화칼륨 함량에 의한 OPC의 품질특성을 관찰하기 위하여 Fig. 1과 같이 염화칼륨을 88 μm로 미분하여 OPC에 0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 5.0, 10.0 wt%를 투입하였다. 이렇게 제조된 시멘트의 수화발열은 자체 제작한 단열식 열량계 및 Semi-conduction 열량계를 사용하여 측정하였다. Paste Flow는 KSL 5111에 의해 측정하였고 응결시간은 KSL 5108에 의해 측정하였다. 또한 길이 변화는 10⁻³ mm까지 측정 가능한 레이저 빔에 의한 길이 측정장치(Keyence, 일본)에 의하여 측정하고 BET법에 의하여 수화 10시간의 수화물의 비표면적을 구하였으며 압축강도는 "KSL 5105에 의하여 1, 3, 7, 28일 강도를 측정하였다.

Table 1. Chemical Composition of OPC

Composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	I/L	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
wt(%)	21.98	5.59	3.29	61.85	2.29	2.24	1.48	36.03	36.06	9.25	10.00

Table 2. Physical Property of OPC

Properties	Blaine	Residues	Setting time (min.)		Compressive strength (kg/cm ²)			
	(cm ² /g)	44 μm (%)	initial	final	1d	3d	7d	28d
	3,447	9.57	250	410	88	226	320	410

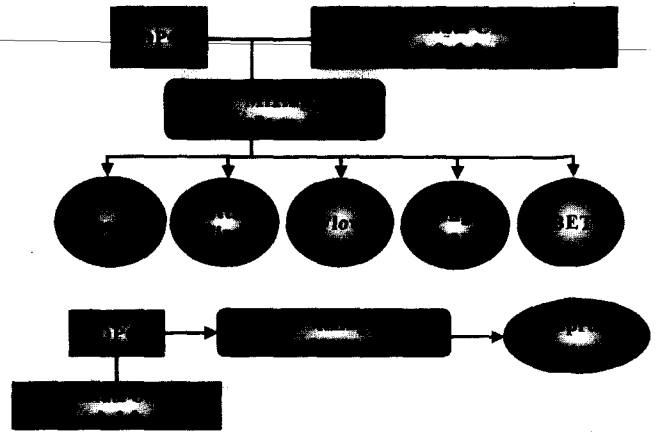


Fig. 1. Experimental procedures.

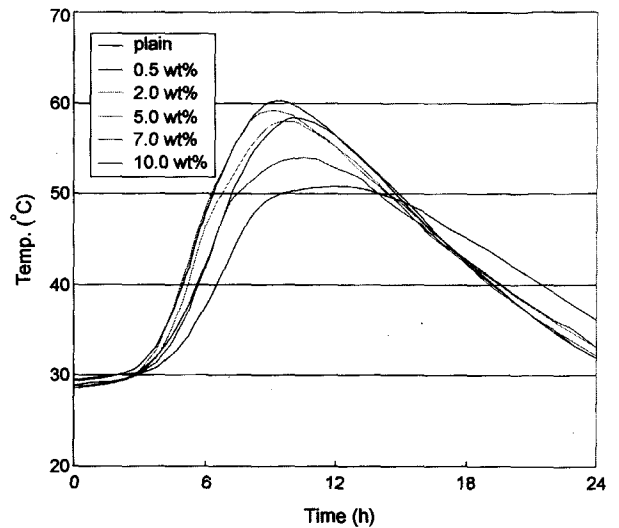


Fig. 2. Hydration temperature with potassium chloride.

3. 결과 및 고찰

3.1. 수화열

Fig. 2은 OPC에 염화칼륨을 0, 0.5, 2.0, 5.0, 7.0 및 10.0% 첨가된 각각의 OPC에 주수후 수화과정에서 발생하는 발열을 24시간까지 측정 한 수화발열곡선이다. 그림에서와 같이 염화칼륨이 첨가되면 무첨가에 비하여 peak

의 출현시기도 빨라지고 크기도 커지는 것을 볼 수 있다. 즉 무첨가시에는 3시간 이후부터 수화발열 peak가 급격히 커지고 약 9시간후부터 최고점에 달하여 유지되다가 약 14시간 이후부터 급격히 낮아지고 있다. 그러나 염화칼륨 5.0% 첨가시에는 약 2시간 이후부터 수화발열 peak가 커지고 약 9시간에서 최고점에 달하였다가 바로 급격히 낮아지는 것을 볼 수 있다. 염화칼륨의 첨가에 따라 수화가 촉진되는 것은 Alite의 수화초기에 생성된 초기 수화물의 피막을 통하여 OH⁻ 이온과 Cl⁻ 이온의 상호확산 작용에 의한 것으로 보인다. 또한 Aluminate와 Alumino-ferrite와 같은 간극상은 염화칼륨 무첨가의 경우 석고와 반응하여 Ettringite를 생성하여 C₃A를 피복함으로써 수화를 지연시키나 염화칼륨을 첨가하면 Ettringite(C₃A · 3CaSO₄ · 32H₂O)생성 뿐만 아니라 Fridel's salt(C₃A · CaCl₂ · 10H₂O)을 생성함으로써 Ettringite에 의한 C₃A의 피복현상이 감소되므로서 이로 인한 활발한 C₃A 수화반응에 의한 것으로 사료된다.¹⁰⁾

그러나 염화칼륨 첨가량에 따른 수화열은 염화칼륨 5.0%에서 최대가 되고 7.0와 10.0% 첨가시에는 오히려 저하되는 것으로 나타났다. 즉 7.0% 첨가시에는 5.0% 보다 약간 낮은 수화발열 peak를 나타내나 10.0% 첨가시에는 0.5% 첨가시와 같은 약 3시간에서 급격한 수화발열상승 곡선을 나타내고 약 10시간에서 최고점을 이룬후 바로 급격히 낮아지는 것을 볼 수 있다. 이는 Alkali 첨가량이 많아지면 Alite의 표면에서 CaO의 용해도가 높아져 조직이 치밀한 규산칼슘수화물 생성을 촉진하고 이로 인한 물질이동이 저하했을 것으로 사료된다.¹¹⁾

Fig. 3은 염화칼륨을 0, 2.0, 10.0% 첨가했을대의 제1수화발열 peak를 Semi-conduction 열량계를 이용하여 측정 한 결과이다. 제1수화발열 peak는 석고와 Aluminate가 반응해서 생성된 Ettringite의 생성열과 Alite의 표면 용해열

때문에 수화 초기에 극격한 발열 peak를 나타내나 그림에서와 같이 염화칼륨 첨가량이 증가함에 따라 무첨가에 비해 peak 크기가 감소함을 나타내고 있다. 이는 염화칼륨의 용해열이 17.2 KJ/mol의 흡열을 나타내기 때문에 염화칼륨의 첨가량이 증가함에 따라 peak가 감소하는 것으로 보인다.

3.2. 응결시간

Fig. 4는 염화칼륨 첨가량에 따른 응결시간 측정결과이다. 그림에서와 같이 초결은 무첨가의 경우 약 4시간에서 염화칼륨 3.0% 첨가까지는 3시간으로 짧아지고 첨가량 5.0%까지는 무첨가된 시료에 비하여 응결시간이 단축되어진 것을 알 수 있다. 그러나 염화칼륨이 10.0% 첨가시에는 약 8시간으로 크게 길어지는 것을 볼 수 있다. 종결

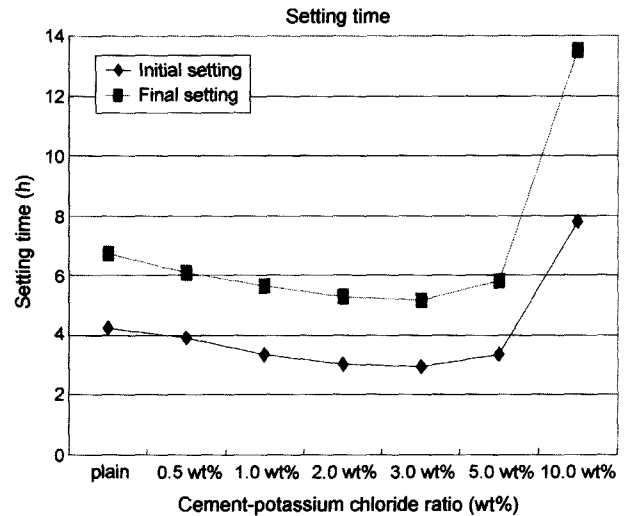


Fig. 4. Setting time with potassium chloride.

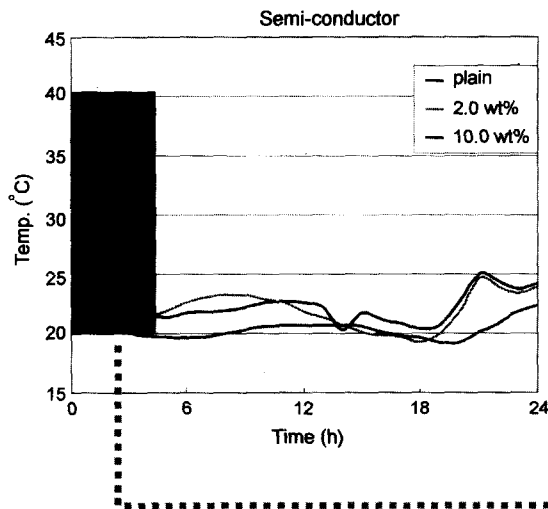
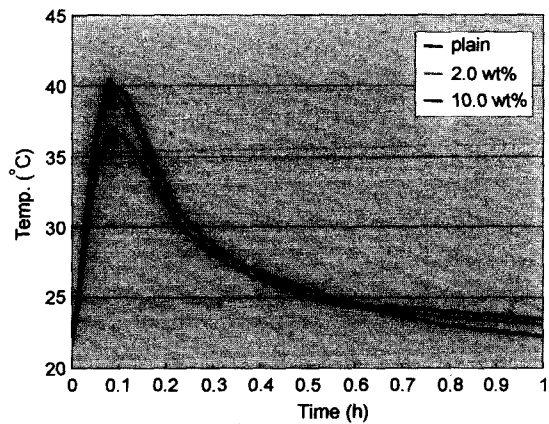


Fig. 3. Hydration temperature by semi-conduction calorimeter with potassium chloride.



의 경우에도 무첨가시에는 약 7시간정도에서 염화칼륨 3.0% 첨가시에는 약 5시간으로 짧아졌다가 5.0% 첨가시에는 약간 길어지고 10.0% 첨가시에는 약 14시간으로 크게 길어지고 있다. 이는 앞의 수화열시험에서와 같이 염화칼륨 첨가량이 증가함에 따라 C₃S와 간극상의 수화가 촉진되어 5.0%까지는 응결시간이 짧아지다가 10.0% 첨가시에는 Alkali의 영향으로 Alite 표면에서의 수화가 촉진되어 치밀해짐으로써 지속적인 수화에 필요한 이온의 이동이 방해받아 응결이 지연되는 것으로 사료된다. 시멘트 수화에서 응결시간은 작업성의 확보라는 측면에서 매우 중요한 의미를 지니고 있기 때문에 염화칼륨에 의한 응결시간의 과도한 단축은 운반, 타설, 충전 등이 불충분해질 우려가 있으므로 이러한 영향성을 줄일수 있는 수재 슬래그나 플라이 애쉬 등과 같은 시멘트 혼합재의 검토와 혼화제의 종류 등에 대한 영향성 검토가 필요하다고 사료된다.

3.3. Paste Flow

Fig. 5는 염화칼륨 첨가량에 따른 Paste의 Flow 시험결과이다. 그림에서와 같이 염화칼륨 0.5% 첨가시에는 무첨가의 190 mm에 비하여 큰 차이를 나타내지 않으나 이후 3.0% 첨가시에는 170 mm로 크게 하락하고 5.0% 첨가시에는 3.0% 첨가시와 비슷하다가 10.0% 첨가시에는 160 mm 이하로 다시 크게 하락하고 있다. 이는 앞의 수화열시험결과와 응결시간 시험결과와 마찬가지로 염화칼륨의 첨가량에 따라 초기에 수화가 촉진되어 Flow치가 감소하는 것으로 보인다. 그러나 수화열시험이나 응결시간 시험결과를 보면 10.0% 첨가시에는 Flow치가 상승하여야 하나 본 실험에서는 오히려 더욱 감소하는 경향을 나타내는데 이는 Flow 시험은 물과 혼합한 수화직후 실시하였기 때문에 염소에 의한 Alite와 간극상의 수화촉진 뿐만 아니라 Alkali의 첨가량이 증대함에 따라 간극상의 활성도를 크게 높이기 때문에 이로 인한 수화촉진으로 Flow가 하락하는 것으로 보인다.

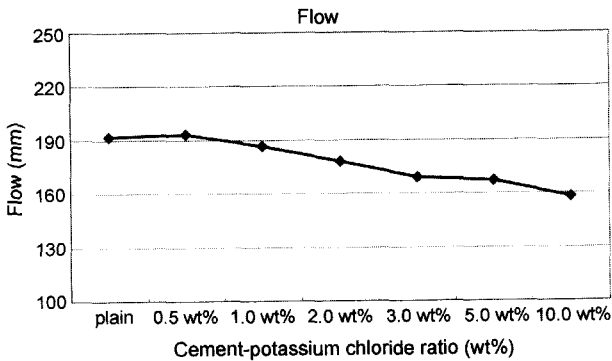


Fig. 5. Paste flow with potassium chloride.

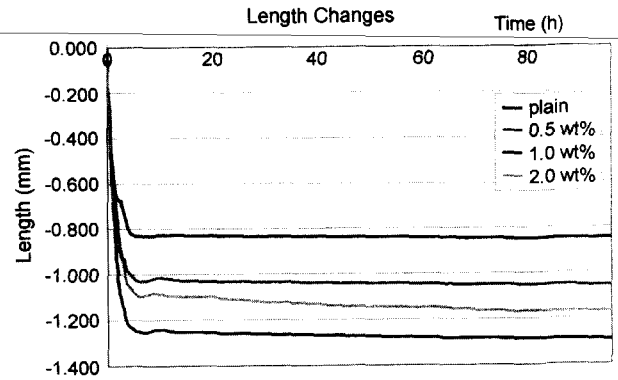


Fig. 6. Cement paste length change with potassium chloride.

3.4. 길이변화

Fig. 6은 염화칼륨을 0, 0.5, 1.0, 2.0% 첨가했을 때의 90시간까지의 길이변화 측정결과이다. 그림에서 수화 약 4시간에서 염화칼륨무첨가 및 첨가 모두 급격한 수축을 한후에 시간의 경과와 함께 수화의 진행에 따른 자기 수축이 완만하게 나타나고 있다. 그러나 이러한 초기의 급격한 수축은 염화칼륨을 첨가된 시료에서 무첨가된 시료에 비하여 매우 크게 나타나고 있다. 이러한 초기의 급격한 수축은 Bleeding에 의한 것으로 염화칼륨이 첨가되면 앞의 수화발열 및 응결시간 실험에서와 마찬가지로 수화가 촉진됨으로써 수화물의 중량이 크게되고 이로인해 침강이 커짐으로써 일어나며 또한 Fridel's salt(C₃A · CaCl₂ · 10H₂O)를 생성함으로써 Ettringite(C₃A · 3CaSO₄ · 32H₂O) 생성에 비하여 초기 수화에 필요한 물의 양이 작아지는 데서 기인하는 것으로 보인다.

따라서 염화칼륨의 첨가에 의해서 수축이 무첨가에 비하여 매우 크므로 수축보상을 위한 재료에 대한 연구검토가 필요하다고 사료된다.

3.5. 수화물의 비표면적

Fig. 7은 염화칼륨을 0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0% 첨가했을 때의 수화 10시간에서의 수화물의 비표면적 결과이다. 그림

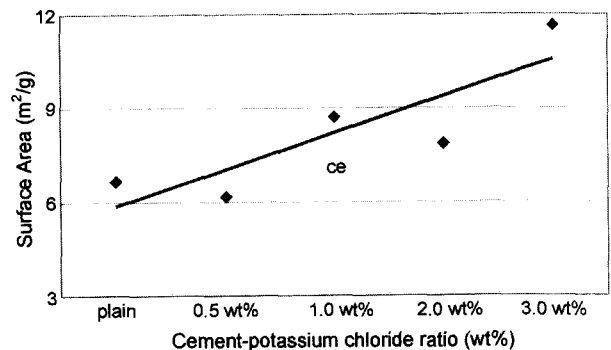


Fig. 7. Surface area of cement hydrate with potassium chloride.

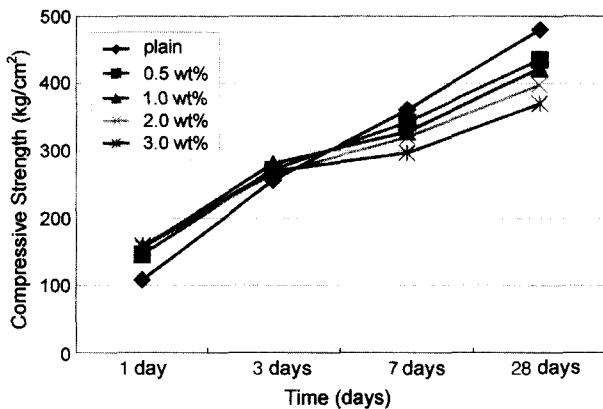


Fig. 8. Compressive strength with potassium chloride.

에서 보는것과 같이 염화칼륨 첨가량이 증가함에 따라 초기수화물의 비표면적도 커지고 있다. 이는 앞의 실험에서와 마찬가지로 염화칼륨 첨가량이 증대함에 따라 초기수화반응이 빨라져 초기수화물의 생성이 조밀해져 비표면적이 증가하는 것으로 사료된다.

3.6. 압축강도

Fig. 8은 염화칼륨을 0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0% 첨가한 시멘트의 1일, 3일, 7일 및 28일 압축강도 측정결과이다. 그림에서와 같이 염화칼륨 첨가시는 무첨가에 비하여 1일, 3일 압축강도는 높는데 비하여 7일, 28일 압축강도는 오히려 무첨가 시멘트가 높다. 또한 염화칼륨 첨가량에 따른 압축강도에서도 1일에서는 염화칼륨 첨가량에 따라 0.5% 첨가시에는 126 kg/cm²에서 3.0% 첨가시에는 139 kg/cm²로 약간 상승하나 3일 압축강도에서는 242 kg/cm²에서 239 kg/cm²로 거의 비슷해지고 7일에서는 302 kg/cm²에서 256 kg/cm²로 28일 압축강도는 366 kg/cm²에서 300 kg/cm²로 첨가량이 증가함에 따라 크게 하락하고 있다. 이는 1일, 3일의 초기강도는 염화칼륨에 의한 수화촉진으로 압축강도가 상승하나 7일 이후의 후기강도의 하락은 초기에 급격한 수화물의 생성으로 수화물이 치밀하지 못하고 공극이 커지기 때문으로 사료된다. 또한 Imoto¹²⁾나 Nakamura¹¹⁾등은 28일 수화물의 SEM 사진을 통해 무첨가의 경우 침상의 칼슘실리케이트상이 염화칼륨첨가시에는 단주상 또는 망목상의 구조로 변화면서 강도가 하락한다고 하였다.

5. 결 론

폐기물의 사용에 따른 시멘트의 품질 변동을 최소화하기 위하여 염화칼륨 첨가량에 따른 시멘트의 품질 특성을 검토한 결과는 다음과 같다.

1. 염화칼륨 첨가시는 무첨가에 비하여 수화발열 peak

출현시기도 빨라지고 크기도 커져 수화가 촉진됨으로써 응결시간이 빨라지나 5.0 wt%에서 최대가 되고 이후는 점차 감소하였다. 이는 OH⁻ 이온과 Cl⁻ 이온의 상호확산 작용과 Friedel's salt의 생성에 따라 수화가 촉진되나 과량 첨가시에는 Alkali에 의한 치밀한 수화물 생성에 따른 물질 이동의 저하 때문이다.

2. Flow는 염소에 의한 Alite와 간극상의 수화 촉진뿐만 아니라 Alkali에 의한 간극상의 수화 활성화로 하락하였다.

3. 길이변화는 염화칼륨이 첨가됨에 따라 초기 수화촉진에 의한 수화물 증량의 증대와 수화에 필요한 물의 감소로 Bleeding에 의한 초기수축이 매우 크다.

4. 압축강도는 염화칼륨 첨가량이 증가함에 따라 1일, 3일 압축강도는 상승하나 7일 및 28일 강도는 초기 수화물의 급격한 생성으로 인해 수화물이 치밀해지지 못함에 따라 하락하였다.

REFERENCES

1. R. Kikuchi, "Recycling of Municipal Solid for Cement Production: Pilot-scale Test for Transforming Incineration Ash of Solid Waste into Cement Clinker," *Resources, Conservation and Recycling*, **31** 137-47 (2001).
2. S. Takahashi, "The Effect of the Traces Elements in Cement on the Environment," *Cement. Concrete*, **640** 20-9 (2000).
3. J. I. Bhatti, "Role of Minor Element in Cement Manufacture and Use," *Research and Development Bulletin R. D 10T*, Potland Cement Association U.S.A. (1995).
4. S. Yokoyama, T. Nakano, Y. Tsuchida and I. Maki, "Influence of Chlorine on Clinker Formation from Incinerated Ash of Urban Composite Waste," *Cement Science and Concrete Technology*, **53** 140-45 (1999).
5. V. V. Ilyukine, N. N. Nevesky, M. J. Bickbou and R. A. Howie, *Nature*, **259** 397 (1977).
6. M. Bikbaou, 8th. International Congress on the Chemistry of Cement, **2** 352-57 (1986).
7. F. V. Lampe, K. H. Jost, G. Reck and A. I. Boikova, *Cement and Concrete Reseach*, **16** [4] 505-10 (1986).
8. Y. Tsuchida and M. Takehiro, *JCA Proceeding of Cement and Concrete*, **49** 84-9 (1996).
9. N. Ueno, "Chlorine By-pass System for Stable Kiln Operation and the Recycling of Waste," *Cement. Concrete*, **634** 28-35 (1999).
10. S. Miyahara, A. nakamura, E. Sakai and M. Daimon, "Hydration of Cement with KCl," *Cement Science and Concrete Technology*, **53** 58-62 (1999).
11. A. Nakamura, E. S. Akai, T. Kumata and Y. Ohba, "Influence of KCl on the Hydration of Alite," *The Chem. Soc. of Jpn.*, 433-37 (1998).
12. H. Imoto, E. sakai, A. Nakamura and M. Daimon, "Influence of KCl on the Hydration and Strength Development in the Alite-KCl System," *J. Soc. Mat. Sci. Jpn.*, **50** [8] 807-11 (2001).