

The Influence of P_2O_5 on the Clinker Mineral Composition and Cement Quality

Tae-Hyoung Eom[†], Won-Seok Kim, Chang-Bum Kim, Byeong-Yong Jeon, and Jong-Ryul Lee

Technology Research Center, Ssangyong Cement Industrial Co., Ltd, Daejeon 305-345, Korea

(Received August 13, 2007; Accepted September 14, 2007)

P_2O_5 가 클링커 광물조성 및 품질에 미치는 영향

엄태형[†] · 김원석 · 김창범 · 전병용 · 이종열

쌍용양회공업(주) 기술연구소

(2007년 8월 13일 접수; 2007년 9월 14일 승인)

ABSTRACT

The influence of P_2O_5 on clinker mineral composition and the cement quality was investigated. When the sewage sludge was used as a raw material in place of clay, the presence of P_2O_5 in sewage sludge affects the mineral composition and the clinker quality. As the P_2O_5 concentration in raw mix increases, the burnability of clinker becomes worse and the alite decomposes into belite and free-CaO, so belite increases with the decrease of alite. The early strength of mortar decreases with the increase of P_2O_5 concentration. On the other hand, later-age strength increases with the increase of belite content. The setting time of cement was delayed with the P_2O_5 concentration above 0.6 wt%.

Key words : Sewage sludge, P_2O_5 , Clinker, Mineral composition, Alite, Belite

1. 서 론

하수슬러지의 직매립이 금지됨에 따라 지자체 별로 매립 이외의 처리방법을 모색하고 있지만 현실적으로 어려움이 많이 있다. 현재 하수슬러지의 매립이 금지되어 대부분 해양배출로 전환 처리 되고 있으나, 해양환경 보전을 위해 해양배출도 금지될 예정이다. 환경부는 우선 해양투기 중인 하수슬러지 (5417톤/일)의 26%인 1485톤/일을 시멘트 연료로 재활용하는 계획을 추진하고 있다.

시멘트공정은 별도의 처리시설의 설치 없이 폐기물을 안정적으로 처리할 수 있는 것으로 알려져 있다. 시멘트 소성로에서 폐기물을 안전하게 처리할 수 있는 이유로 1,450°C 이상의 고온의 소성로, 5~20초 정도의 긴 체류시간, 대용량 처리능력, 충분한 산소분위기, 난류의 형성, 중화 및 세정작용을 들 수 있으며, 일반폐기물 소각로와는 달리 소각재가 시멘트 원료로 재사용되기 때문에 소각재가 남지 않는 장점을 가지고 있다.

하수슬러지는 에너지를 내는 유기물과 시멘트의 원료가 되는 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO 등의 무기물을 함유하고 있다. 그러나 하수슬러지 중 함유되어 있는 P_2O_5 는 시멘트 제조 공정 및 품질에 영향을 끼치는 성분으로 알려져

있다.¹⁻³⁾

일반적으로 P_2O_5 는 클링커 소성성과^{4,6)} 클링커 광물형성에 영향을 미치며⁷⁻⁹⁾ 시멘트에 있어서는 압축강도와 응결에 영향을 끼치는 것으로 알려져 있다.¹⁰⁾ 이와 관련된 각 연구는 부분적으로 그 연구결과가 보고 되고 있고, 원료의 형태 및 조성이 달라 국내에 적용하기 어려운 상황이다. 따라서, 본 연구에서는 시멘트 조합원료에 P_2O_5 를 첨가하여, 클링커를 소성한 후 P_2O_5 가 시멘트 공정 및 시멘트 제품의 품질에 미치는 영향을 파악하여 하수슬러지에 함유되어 있는 P_2O_5 의 영향에 대해 살펴보고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 실험재료

2.1.1. 클링커 소성용 조합원료

시멘트 조합원료는 S사 D공장과 Y공장에서 실제 시멘트 생산에 사용하고 있는 조합원료로 하였다. 시멘트 제조 공정에서는 유연탄을 연료로 사용하므로 연소되어 애시 상태로 시멘트의 원료가 되기 때문에 조합원료에 유연탄재를 2% 첨가하여 혼합기로 균일하게 혼합하여 클링커 소성용 조합원료로 사용하였다. 클링커 소성용 조합원료에 대한 화학성분 분석결과는 Table 1과 같다.

2.1.2. 시약

P_2O_5 원 으로는 $NH_4H_2PO_4$ 시약을 사용하였으며, 조합 원

[†]Corresponding author : Tae-Hyoung Eom

E-mail : petereom@hanmail.net

Tel : +82-42-865-1662 Fax : +82-42-865-1678

Table 1. Chemical Composition and Modulus of Raw Mix

	D raw mix	Y raw mix	
Constituents (wt%)	SiO ₂	21.35	22.21
	Al ₂ O ₃	6.55	5.92
	Fe ₂ O ₃	3.29	3.22
	CaO	63.46	62.97
	MgO	2.99	2.69
	K ₂ O	1.01	1.37
	SO ₃	0.38	0.65
	LOI	33.42	34.00
Modulus (wt%)	LSF	91.59	88.75
	SM	2.17	2.43
	IM	1.99	1.84

주) LSF(Lime Saturation Factor) = $\frac{100C}{2.8S+1.1A+0.7F}$

SM(Silica Modulus) = $\frac{S}{A+F}$, IM(iron Modulus) = $\frac{A}{F}$

C:CaO, S:SiO₂, A:Al₂O₃, F:Fe₂O₃

료에 0, 0.2, 0.4, 0.6, 1.0, 2.0%를 첨가하여 혼합기로 균일하게 혼합하여 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 클링커 소성

예비소성으로 준비된 조합 원료를 성구기를 이용하여 성구를 만들고 100°C에서 24시간 건조 하였다. 건조된 성구를 super kanthal furnace에서 900°C로 탈탄산 하고, 1350°C에서 1500°C까지 50°C 간격으로 15분씩 소성하고, 분쇄하여 free-CaO를 측정하였다. 이 예비소성을 통해 본 소성시의 소성온도 및 소성시간을 결정하였다. 본 소성은 예비소성과 같이 건조된 성구를 이용하여 900°C에서 1시간 탈탄산하고 예비소성에서 결정한 소성 조건인 1450°C, 40분간 전기로에서 소성하여 클링커를 제조하였다.

2.2.2. 클링커 특성평가

(1) 클링커 화학조성 및 광물특성

클링커 화학조성 및 광물특성을 확인하기 위해 XRF (X-ray fluorescence spectrometer, PANalytical사 model Axios-cement, Netherlands)로 분석하여 modulus와 클링커 광물량을 Bogue식으로 계산하였다. 또한 클링커를 수지로 고정하고 grinding과 polishing후 5% 질산용액으로 etching하여 클링커 결정의 미세조직을 광학 현미경으로 관찰하였다. 또한 광학현미경 관찰용 시편의 etching표면은 은으로 코팅하여 EPMA(electron probe micro analyzer, Philips사 model MDX4, Netherlands)로 광물 중에 고용된 P₂O₅를 정량하였다.

(2) 시멘트 물리 및 수화특성

전기로에서 제조된 클링커에 SO₃함량이 2%가 되도록

탈황석고를 첨가하여 ball mill에서 분말도 3,200 g/cm²가 되도록 분쇄하였다. 제조한 시멘트의 물리특성은 KS 규격에 의거 시멘트 압축강도(KS L 5105), 응결 시험(KS L 5103)을 실시하였다. 또한 수화특성을 살펴보기 위해 Tokyo Riko사의 micro conduction calorimeter(TCC-26, 일본)로 미소 수화열을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 조합원료 소성특성

조합원료를 1350°C, 1400°C, 1450°C, 1500°C에서 소성한 클링커의 free-CaO를 측정하여 아래 식과 같이 소성성 지수(BI; burnability index)를 계산하였다.

소성성지수 = $\frac{3.73(F1+F2+2 \times F3+3 \times F4)}{\sqrt{F1-F4}}$

- 여기서, F1: 1350°C에서의 free-CaO (wt%)
- F2: 1400°C에서의 free-CaO (wt%)
- F3: 1450°C에서의 free-CaO (wt%)
- F4: 1500°C에서의 free-CaO (wt%)

위의 식으로 계산된 소성성 지수의 계산 결과를 Table 2에 나타내었다. 어느 실험 수준에서 소성성 지수가 기준에 비해 높다는 것은 기준보다 소성성이 나쁘다는 것을 의미한다. Fig. 1에 나타낸 바와 같이 P₂O₅의 함량이 증가하면 기준에 비해 소성성 지수가 높아 지는 것으로 보아 소성성이 나빠지는 것을 알 수 있었으며, LSF(lime saturation factor)가 높은 D 조합원료의 소성성이 나쁜 것으로 보아 LSF의 차이에 따라 소성성이 영향을 받는 것을 알 수 있었다. 이는 P₂O₅의 함량 증가에 따라 이동성이 낮은 [P-O-Si-O-P] 착체가 형성되어 액상의 점성이 증

Table 2. Burnability Index of Raw Mix

Sample	P ₂ O ₅ (wt%)	free-CaO (wt%)				BI
		1350°C	1400°C	1450°C	1500°C	
D	0.0	5.57	4.11	2.71	1.60	52.6
	0.2	5.50	4.25	2.71	1.60	53.0
	0.4	5.93	4.53	2.96	1.68	55.7
	0.6	6.04	4.69	3.31	1.68	57.8
	1.0	5.63	4.73	3.21	1.65	57.4
	2.0	5.30	4.75	3.50	1.97	63.4
Y	0.0	3.13	2.42	1.16	0.46	27.0
	0.2	3.40	2.52	1.36	0.72	31.5
	0.4	3.68	2.58	1.50	0.72	32.5
	0.6	3.63	2.85	1.57	0.80	34.6
	1.0	3.75	2.93	1.91	0.84	37.2
	2.0	4.02	3.59	2.66	1.20	47.6

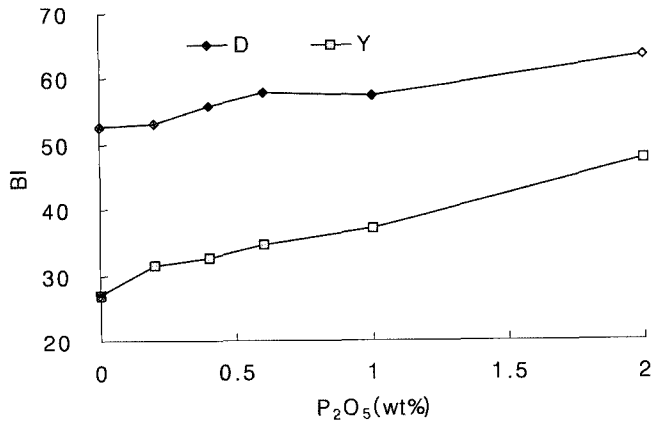


Fig. 1. Burnability index of D and Y raw mix with P₂O₅ addition.

Table 3. The Modulus and Mineral Composition of Clinker

Sample	Modulus (wt%)			Mineral composition (wt%)				
	P ₂ O ₅ (wt%)	LSF	SM	IM	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
D	0.0	94.44	2.39	1.64	59.35	14.97	8.93	10.20
	0.2	94.15	2.40	1.68	58.63	15.66	9.04	9.95
	0.4	93.89	2.39	1.67	58.19	16.20	8.98	10.01
	0.6	93.77	2.42	1.69	57.76	16.45	9.06	9.63
	1.0	92.65	2.38	1.70	55.16	19.15	9.36	9.62
	2.0	90.79	2.47	1.68	52.48	22.91	8.38	9.57
	Y	0.0	92.47	2.74	1.50	57.40	18.42	7.27
0.2		91.94	2.74	1.49	56.96	17.66	8.01	9.76
0.4		91.31	2.74	1.49	54.80	21.03	7.22	9.69
0.6		90.88	2.73	1.50	53.84	22.06	7.28	9.70
1.0		89.49	2.72	1.51	50.66	25.45	7.38	9.74
2.0		87.68	2.73	1.53	45.96	29.48	7.31	9.39

Table 4. The Relationship Between P₂O₅ and Clinker Minerals

D	Alite (wt%) = -3.42 × P ₂ O ₅ (%) + 59.52	r ² = 0.992
	Belite (wt%) = 4.10 × P ₂ O ₅ (%) + 14.69	r ² = 0.984
Y	Alite (wt%) = -5.84 × P ₂ O ₅ (%) + 57.28	r ² = 0.990
	Belite (wt%) = 5.60 × P ₂ O ₅ (%) + 18.58	r ² = 0.993

가되고, CaO의 용해와 확산 속도가 낮아져 alite(tri-calcium silicate C₃S:3CaO·SiO₂)의 생성이 감소되기 때문으로 보고 되고 있다.

3.2. 소성 클링커 광물특성

클링커의 XRF 화학분석 결과를 토대로 한 클링커의 modulus 및 광물조성을 계산한 결과를 Table 3에 나타내었다.

일반적인 습식분석방법에서는 P₂O₅가 R₂O₃ 그룹에 속하기 때문에 정량시 별도로 P₂O₅를 측정하지 않고 Al₂O₃에 포함시켜 Bogue식으로 클링커 광물 조성을 계산한다.

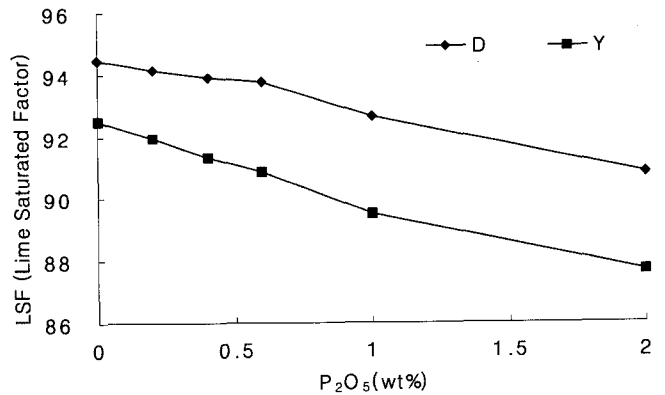


Fig. 2. Effect of P₂O₅ on the clinkerization of raw mix (LSF).

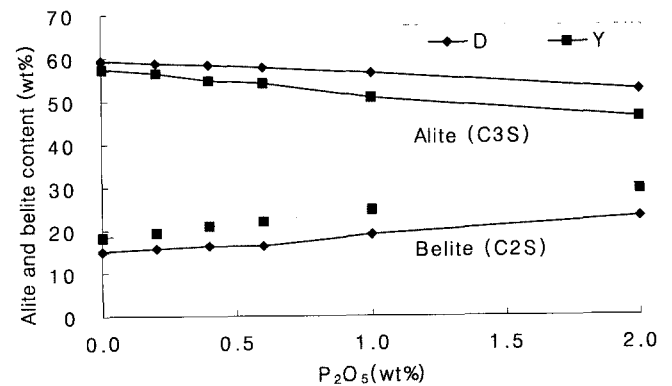


Fig. 3. Influence of P₂O₅ on alite and belite content.

그러나, 클링커 중에 P₂O₅함량이 높은 경우 P₂O₅의 고용 경향을 고려하여 SiO₂에 포함시켜 Bogue식에 따른 클링커 광물 계산을 하는 것이 더 정확하다. 따라서, 본 연구에서는 P₂O₅ 함량을 측정하고 SiO₂에 포함 (SiO₂=SiO₂+0.846×P₂O₅) 하여 클링커 modulus 및 modified Bogue식에 의한 클링커 광물조성을 계산하여 그 결과를 Table 4에 나타내었다.

클링커의 modulus를 계산한 결과 P₂O₅의 첨가에 따라 SM(Silica modulus)과 IM(iron modulus)은 큰 변화는 없으나, Fig. 2와 같이 LSF 따라 감소하는 경향을 나타냈다. 이는 규산염의 SiO₂ 위치를 P₂O₅가 치환하여 고용하기 때문에 결과적으로 P₂O₅의 증가에 따라 SiO₂가 증가하여 원료중의 SM이 증가되는 것과 같은 효과로 나타나기 때문이다. 또한, Fig. 3에서 나타낸 바와 같이 alite 함량이 감소하고, belite 함량이 증가되는데 이는 alite에 고용된 P₂O₅에 의한 LSF 감소에 따른 belite 증가효과와 P₂O₅가 alite에 고용하며 belite와 free-CaO로 분해되기 때문이다. P₂O₅의 증가에 따른 alite의 감소, belite의 증가는 Table 4에 나타낸 바와 같이 직선성이 양호한 일차 회귀식의 관계를 갖는 것으로 나타났다.

P₂O₅가 클링커 광물 중 어떤 광물에 어느 정도 고용되는지 확인하기 위해 EPMA로 각 결정상에 대하여 고용

Table 5. Substituted P₂O₅ Content in the Clinker Minerals
(Unit : wt%)

P ₂ O ₅	D			H		
	Alite	Belite	Interstitial	Alite	Belite	Interstitial
0.0	0.062	0.148	0.00	0.174	0.260	0.00
0.2	0.300	0.590	0.11	0.341	0.470	0.04
0.4	0.451	1.030	0.12	0.472	0.670	0.04
0.6	0.660	1.366	0.10	0.653	0.855	0.04
1.0	0.864	1.760	0.13	1.010	1.200	0.07
2.0	0.780	1.352	0.22	1.824	2.070	0.19

주) Interstitial (간극질): C₃A (Aluminate), C₄AF (Ferrite)

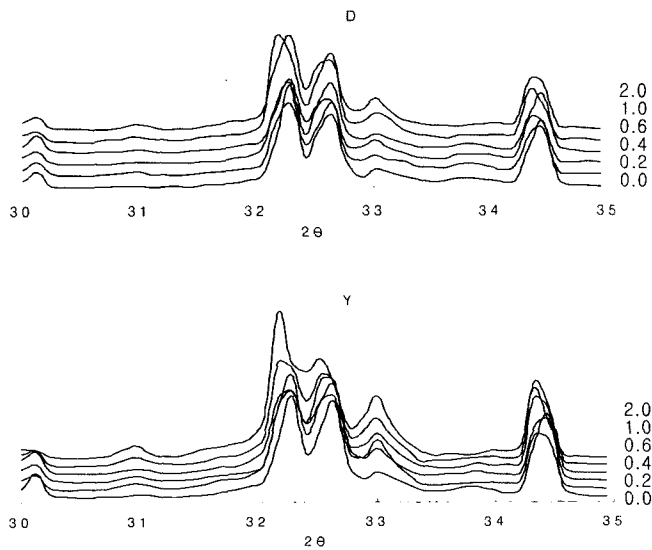


Fig. 4. Influence of P₂O₅ on XRD peaks.

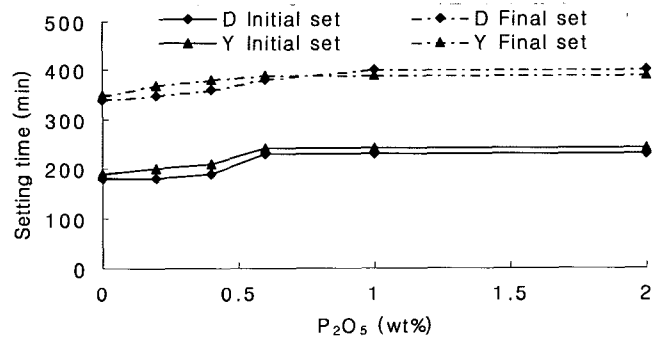


Fig. 5. The influence of P₂O₅ on setting time.

된 P₂O₅ 함량을 분석한 결과를 Table 5에 나타내었다. D 조합원료와 Y 조합원료 모두 P₂O₅의 클링커 광물에 대한 고용 순서는 belite>alite>interstitial 인 것으로 나타났다.

P₂O₅의 첨가에 따른 클링커의 XRD 분석결과를 Fig. 4에 나타내었다. 분석결과 alite peak가 저각도 쪽으로 약간 이동하는 것으로 확인되며, P₂O₅의 첨가량이 증가할수록 이동 각도가 커진다. 이는 belite가 α-belite로의 전이에

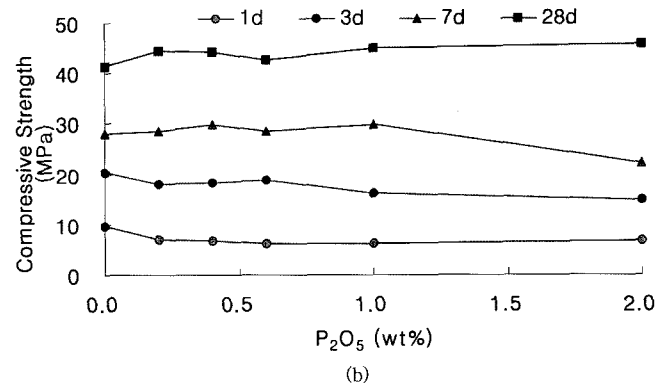
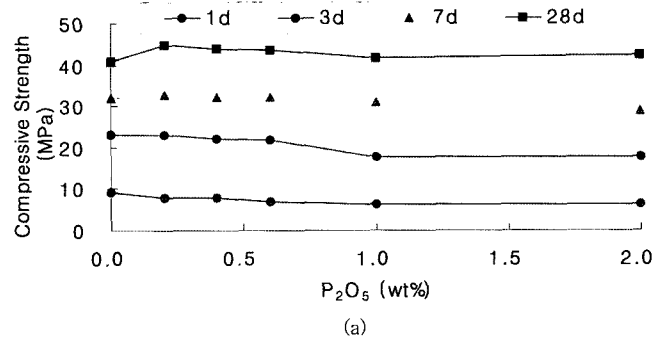


Fig. 6. Influence of P₂O₅ on compressive strength.
(a) D clinker and (b) Y clinker

의한 것이며, F.Goetz 등의 결과^{9,10)}와 유사하다.

3.3. 시멘트 물성에 미치는 영향

3.3.1. 시멘트 응결 특성

길모어 침을 이용하여 시멘트 모르타르의 응결특성을 측정한 결과 P₂O₅의 첨가량을 2 wt%까지 증가할 때 Fig. 5에 나타난 바와 같이 D 조합원료를 사용한 경우 초결이 180분에서 230분으로, Y 조합원료를 사용한 경우 190분에서 240분으로 증가하였다. 또한 종결은 D 조합원료 사용한 경우 5시간 40분에서 6시간 40분으로, Y 조합원료를 사용한 경우도 마찬가지로 종결이 5시간 50분에서 6시간 30분까지 증가하는 것으로 나타났다. 응결지연현상은 0.6 wt% 이상에서 크게 나타나며, P₂O₅ 첨가량 0.5 wt%까지는 응결에 대한 영향은 크지 않은 것으로 나타났다.

3.3.2. 시멘트 모르타르 압축강도

Fig. 6에 나타난 바와 같이 두 시료 모두 P₂O₅를 첨가하지 않은 경우와 비교하여 1일 강도와 3일 강도가 P₂O₅의 함량증가에 따라 감소하는 경향을 나타내었으나 7일 강도는 회복되며, 28일 강도는 다소 증가한다. 이는 소성 클링커 광물특성 결과에서 나타난 것처럼 P₂O₅첨가에 따라 alite의 SiO₂자리에 P₂O₅가 치환되어 장기강도를 지배하는 belite 함량이 증가하기 때문으로 판단된다.

3.3.3. 미소 수화열

P₂O₅ 함량별로 제조된 시멘트를 micro conduction

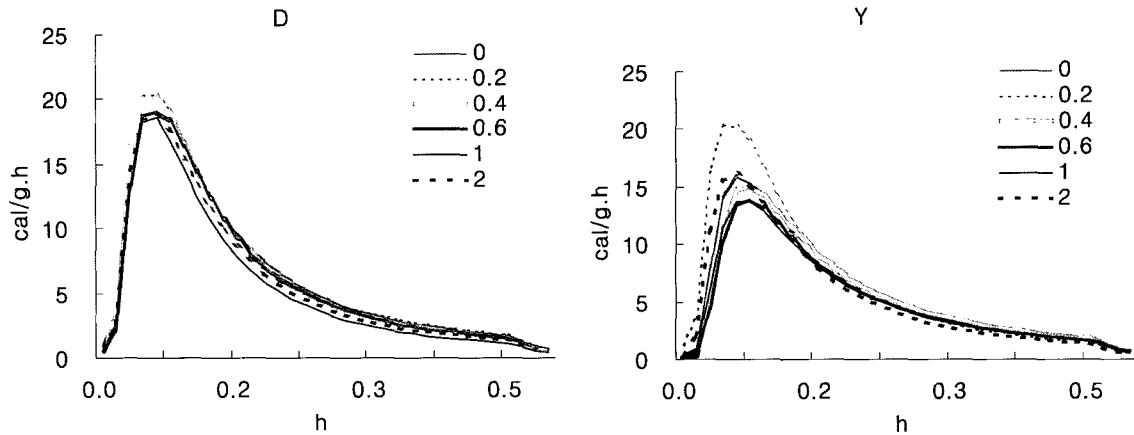


Fig. 7. Influence of P₂O₅ on initial heat of hydration (1st exothermic peak).

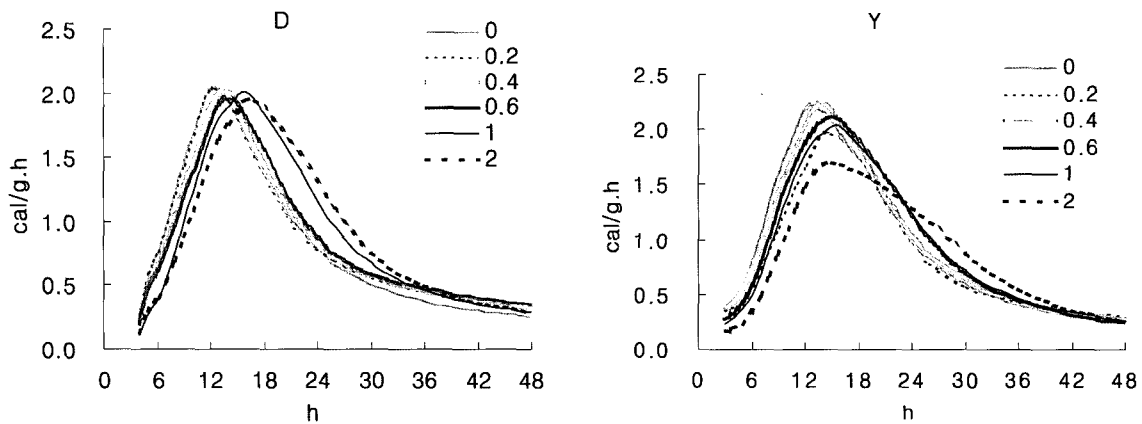


Fig. 8. Influence of P₂O₅ on heat of hydration (2nd exothermic peak).

calorimeter를 이용하여 미소 수화열을 측정하였다. 1차 발열 peak를 Fig. 7에, 2차 발열 peak를 Fig. 8에 나타내었다. D 조합원료를 사용한 경우 최대 1차 발열 peak는 P₂O₅의 첨가량에 따라 큰 변화는 없는 것으로 나타났으나 0.2 wt%와 0.4 wt% 첨가시 약간 증가하는 것으로 확인되었다. 반면, Y조합원료를 사용한 경우 대부분 시료에서 최대 발열 peak가 D조합원료를 사용한 시료 보다는 낮은 것으로 확인되어 초기 수화활성이 D에 비해 떨어지는 것을 알 수 있다.

2차 발열 peak에서 D조합원료를 사용한 시료의 경우 P₂O₅의 첨가량이 증가할수록 발열시기가 약간씩 지연되는 것으로 확인되었다. Y조합원료를 사용한 시료 또한 비슷한 경향을 나타낸다. 2차 발열 peak의 발열시간은 응결 지연 결과와 잘 일치하고 있다.

4. 결 론

P₂O₅를 첨가하여 소성한 클링커의 품질특성을 평가하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. P₂O₅를 첨가한 원료의 소성성 지수를 계산한 결과, P₂O₅의 함량이 증가할수록 소성성이 나빠지며, 특히 LSF가 높은 조합원료 일수록 소성성이 더 나빠진다.
2. P₂O₅의 첨가에 따른 SM과 IM의 변화는 없었으나 LSF는 감소하였다. 이는 P₂O₅가 SiO₂ 자리에 치환하여 SiO₂ 함량이 증가하기 때문으로 판단된다.
3. Bogue식에 의한 클링커 광물 계산결과 alite는 감소하고 belite는 증가하였는데 이는 calcium silicate에 고용된 P₂O₅가 alite의 분해반응을 촉진시키기 때문이다.
4. EPMA로 각 결정상에 대한 P₂O₅의 함량을 분석한 결과 광물에 대한 고용 순서는 belite>alite>interstitial인 것으로 나타났다.
5. P₂O₅의 첨가량이 0.6 wt% 이상에서 응결지연 현상이 나타나며, 초기 압축강도는 하락하나 7일에 회복하여 28일에는 오히려 증가하는 경향을 나타낸다. 장기강도 증진 원인은 P₂O₅에 의한 belite의 증가에 기인한다.
6. 미소수화열 측정결과 P₂O₅의 첨가량 증가에 따라 2차 peak 발열시간이 지연되는 것으로 나타났는데 이는 응결지연 결과와 잘 일치함을 알 수 있다.

REFERENCES

1. L. Halicz and Y. Nathan, "The Influence of P_2O_5 on Clinker Reactions," *Cement and Concrete Research*, **14** [1] 11-7 (1983).
2. Y. M. Butt, V. V. Timashev, and A.P.Osokin, "The Mechanism of Clinker Formation Processes and Modification of its Structure," *6th I.C.C.C* (1974).
3. K. popovic and A. Bezjak, "Influence of MgO on Phase Composition of PC-clinker and Cement Properties," *7th I.C.C.C*, **4** 14-9 (1980).
4. V. V. Timashev, "The Kinetic of Clinker Formation Process and the Modification of its Structure," *7th I.C.C.C. Paris*, **1** I-3/1-20 (1980).
5. R. W. Nurse, "The Effect of Phosphate on the Constitution and Hardening of Portland Cement," *J. App.Chem*, **2** [2] 708-16 (1952).
6. AKATSU, Ken, K. Maeda, and I. Ikeda, "The Effect of Cr_2O_3 and P_2O_5 on the Strength and Color of Portland Cement Clinker(in Jpn.)," *CAJ Review of the 24th General Meeting*, **24** 39-43 (1970).
7. T. Shiraska and D. Sawaki, "Influence of Phosphorus on Clinker Constituent Phase and Hydration of Cement(in Jpn.)," *JCA proceeding cement and concrete*, **50** 8-13 (1996).
8. F. Goetz-Neunheffer, and J. Neubauer, "Effect of Meal Substitution by Sewage Sludge on OPC Clinker Studied by Rietvelt Analysis," *20th Int. Conf. of Cem. Microscopy*, Guadalajara, Mexico (1998).
9. I. Maki and K.Goto, "Factors Influencing the Phase Constitution of Alite in Portland Cement Clinker," *Cement Concrete Research*, **12** [3] 301-08 (1982).
10. KANAYA, Muneki, "Influence of Phosphorus on the Quality of Clinker(in Jpn.)," *Cement Science and Concrete Technology*, **53** 10-14 (1999).