

리트벨트법에 의한 석탄재를 적용한 시멘트 클링커의 소성 온도별 광물 정량분석

Quantitative Analysis of Rietveld Method Minerals by Sintering Temperature of Cement Clinkers with Fly Ash

유동우^{1*} · 임영진² · 박태균³ · 이창현⁴Dong-Woo Yoo^{1*} · Young-Jin Im² · Tae-Gyun Park³ · Chang-Hyun Lee⁴

(Received October 30, 2020 / Revised November 11, 2020 / Accepted November 13, 2020)

In this study, cement clinkers were sintered at each temperature by replacing some of the clay components of cement clinkers with coal materials. The mineral phase change of sintered cement clinker was quantitatively analyzed by XRD-Rietveld method. As the sintering temperature of cement clinker increased, the amount of belite decreased, the amount of alite increased, and the amount of free-CaO decreased. The form of alite and belite could be distinguished at sintering temperature of 1450°C or higher. The crystal size was greatly increased at 1500°C sintering. It was confirmed that the excessive sintering was progressed. Free-CaO decreased with the increase of sintering temperature. At 1450 °C or higher, it was less than 0.5%. In 1450°C or greater, it is determined that enough sintering is included. Therefore, the application of fly ash as a raw material of cement clinker was judged to be usable as a source of chemical components of alumina and iron raw materials.

키워드 : 시멘트 클링커, 석탄재, 소성, Rietveld법**Keywords** : Cement clinker, Fly ash, Sintering, Rietveld method

1. 서론

시멘트 산업은 산업 고도화에 따른 건설 산업의 발전에 중요한 역할을 수행하였음에도 불구하고 자연과 환경오염에 대해 부정적으로 인식되는 경향이 있다. 이러한 환경문제와 결부하여 산업부산물물의 활용 측면에서 결합재에 대한 시멘트 대체재의 적극적인 검토와 더불어 산업 부산물을 시멘트 원료로 사용하는 것에 대한 관심이 높아지고 있는 실정이다. Kwak(1995)는 재료의 균질성, 수송의 편리, 천연자원의 보존등의 장점을 확보하기 위하여, 시멘트 클링커의 부원료로서 사용되는 천연 자원인 점토질 원료의 대체재로서 석탄재의 사용을 고찰하였다. 석탄재는 화력발전소에서 발생되는 부산물로서 시멘트 원료 중 알루미늄과 철질 원료로서 대체 사용이 가능하다. 시멘트 클링커의 원료로서 석탄재의 활용을 높

이기 위하여 석탄재를 적용한 시멘트 클링커의 소성온도 변화에 따른 클링커 구성광물의 변화를 파악하고자 하였다.

시멘트의 주원료인 클링커의 특성은 출발물질인 원료의 구성 성분과 이들의 함량, 소성조건 등의 영향을 받는다(Alsop and Smith 1998a). 특히 소성조건은 시멘트 클링커의 물리 화학적 특성을 좌우하는 중요한 요소중의 하나이다(Japan Cement Association 1999).

시멘트 클링커의 특성을 판단하기 위하여서는 여러 가지 분석 방법이 있으며, 주로 XRD, XRF, SEM, TG-DTA, 광학현미경, 습식 분석 등이 이용되고 있다. 이들 분석 방법 중 시멘트 클링커의 광물 상을 정량분석하는 방법으로는 XRF 또는 습식분석에 의하여 시멘트 클링커의 화학성분을 측정하고, 이를 Bogue 식에 의하여 계산하는 방법이 있으며, 분석장비를 이용하는 경우는 XRD-Reitveld

* Corresponding author E-mail: rdw0112@naver.com

¹군산대학교 신소재공학과 연구원 (Department of Materials Science & Engineering, Kunsan National University, Kunsan, 54150, Korea)²건설소재 알앤디(주) 대표이사 (Construction Materials R&D Corporation, Kunsan, 54156, Korea)³재단법인 영월산업진흥원 본부장 (Yeongwol Industial Promotion Agency, Yeongwol, 26240, Korea)⁴(주)삼표시멘트 생산기술 고문 (Manufacturing Technology, Sampyo Cement, Gangwon-do, 25930, Korea)

Copyright © 2020 by Korean Recycled Construction Resources Institute

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited

법을 활용하여 시멘트 클링커의 구성 광물을 정량하는 방법이 있다.

시멘트 클링커는 로터리 킬른내에서 1450°C 이상의 고온으로 승온하여 소성하는 제품으로 화학성분에 의한 계산법으로는 각 온도별 광물의 형성을 확인하기에 어려움이 있다. 따라서 본 연구에서는 각 소성 온도에서 생성되는 광물상의 변화를 측정하기 위하여 XRD-Reitveld법을 적용하여 측정하여, 소성온도의 변화에 따른 시멘트 클링커의 광물상의 변화를 측정하고자 하였다.

$$SM = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad (2)$$

$$IM = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} \quad (3)$$

$$HM = \frac{CaO - 0.7 \times SO_3}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad (4)$$

2. 원재료 및 실험방법

2.1 실험재료

시멘트 클링커를 제조하기 위하여, 석회석, 규석질, 철질원료와 알카리 제어를 위한 석고를 소량 사용하였으며, 점토질원료의 대체재로서 석탄재를 사용하였다. 석회석의 경우 CaO 함량이 43.8%의 것을 사용하였으며, 규석질 원료로서는 규사를 적용하였고, 철질원료로서는 철광석을 적용하였다. 석탄재의 경우는 시판되는 Fly Ash(영홍화력)를 사용하였다. 이들 재료의 화학성분을 Table 1에 나타내었으며, 시멘트 클링커 원료의 배합표와 시멘트 클링커의 계수를 Table 2에 나타내었다. Table 2의 클링커 계수 중 LSF는 Lime Saturation Factor(Lea 1970) (1), SM은 Silica Modulus (2), IM은 Iron Modulus (3), HM은 Hydraulic Modulus (4)를 의미한다 (Jang et al, 1998b).

$$LSF = \frac{100 \times CaO}{2.8 \times SiO_2 + 1.18 \times Al_2O_3 + 0.65 \times Fe_2O_3} \quad (1)$$

2.2 실험 과정

배합비에 따라 준비된 원료를 분쇄하여 90µm 잔사를 12%가 되도록 준비하였다. 준비된 원재료를 혼합수와 25%의 비율로 혼합하여 일정 무게의 성구로 제조하였다. 제조된 성구는 100°C 조건으로 항량 건조하였다. 이를 각 온도 별로 소성 후, 급냉하여 시멘트 클링커를 제조하였다. 실험 흐름도를 Fig. 1에 나타내었다.

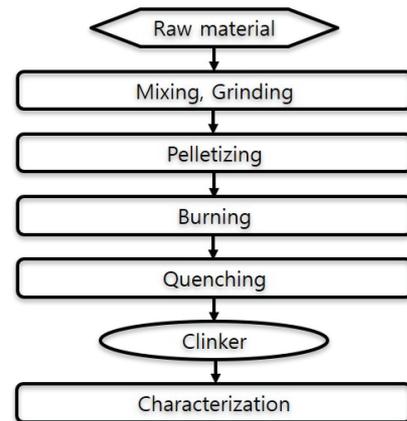


Fig. 1. Experimental procedure

Table 1. Chemical composition of raw materials

Raw materials	Chemical composition(wt.%)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Sum
Limestone	10.28	2.69	1.48	43.84	2.27	0.44	0.91	0.01	61.92
Quartzite	93.90	1.50	0.94	3.00	0.00	0.12	0.20	0.11	99.77
Iron ore	5.84	5.40	49.50	12.25	0.00	0.18	2.30	0.27	75.74
Plaster	1.55	1.08	0.38	36.02	0.00	42.50	0.00	0.51	82.04
Fly ash	54.50	23.80	6.80	9.50	1.95	0.68	0.56	1.06	98.85

Table 2. Mixing ratio and modulus of raw materials

	Mixing ratio(wt.%)					Modulus			
	Limestone	Quartzite	Iron ore	Plaster	Ash	LSF	SM	IM	HM
Raw material	94.45	3.45	1.00	0.10	1.00	95.08	2.50	1.38	2.16

2.3 소성 방법

시멘트 클링커의 소성은 승온속도를 10°C/min으로 하였으며, 사용 원재료 중 석회석의 탈탄을 위하여 600°C에서 30분간 유지하였다. 소성의 최고온도 1350°C에서 1500°C 까지 50°C 씩 나누어 4개의 온도로 소성하였으며, 최고온도 유지시간은 15분으로 하였다. 소성된 시료는 공기중에 급냉하여 시멘트 클링커를 제조하였다. 소성 스케줄은 Fig. 2에 나타내었다.

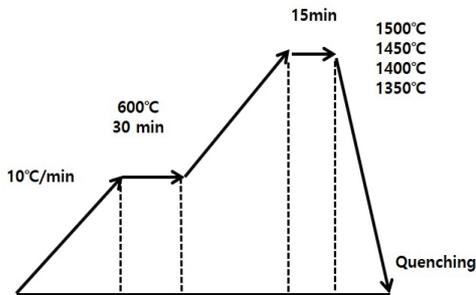


Fig. 2. Sintering schedule of cement clinker

2.4 XRD-Rietveld 분석

시멘트 클링커의 정량은 XRD-Rietveld법을 사용하여 구했다. Rietveld법은 대상 시료의 구조모형을 가정하여 회절 profile 강도를 계산하여 실제 pattern 전체와 비교하여 결정의 양을 구하는 방법이다. 즉, Rietveld법을 활용한 광물정량은 측정된 X선회절강도가 대상 광물의 체적에 비례한다는 원리를 이용한 것으로 다성분 시료에 있어서 식 (5)에 의해 p번째 성분의 질량분율을 구할 수 있다.

$$W_p = s_p (Z_p M_p V_p) / \sum s_i (Z_i M_i V_i) \quad (5)$$

여기서 s_p , s_i = p, i 성분의 스케일 팩터, Z_p , Z_i = p, i 성분의 단위격자의 화학식수, M_p , M_i = p, i 성분의 화학식량, V_p , V_i = p, i 성분의 단위격자의 부피이다. Rietveld 분석을 위한 XRD(PANALYTICAL Co. EMPYREAN)의 측정조건은 40kV, 30mA에 측정각도 5-75°이며, step size는 0.026°, step scan speed는 2°/min로 Table 3에 나타냈다. Rietveld 해석은 HighScore Plus(PANALYTICAL Co.)소프트웨어를 사용하여 해석하였다. Goodness of fit은 35 이하 기준으로 하였고, 신뢰도 기준인 Rwp는 6 이하로 설정하여 분석하였다. Rietveld 해석 과정을 Fig. 3에 나타냈다(Izumi 1987; Le Saoût et al. 2011).

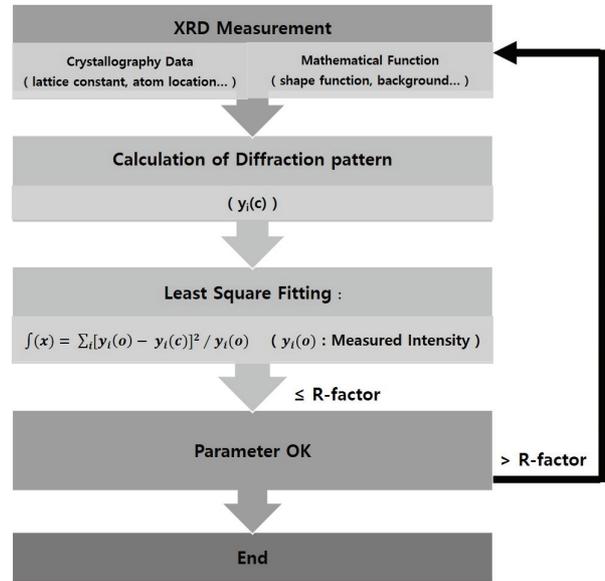


Fig. 3. Flow chart of the rietveld analysis

2.5 광학현미경 관찰

시멘트 클링커의 광물상의 형상을 관찰하기 위하여 광학 현미경을 사용하였으며, 에폭시 레진과 경화액을 2 : 1로 혼합하여 시멘트 클링커를 마운팅하고, 24시간 동안 상온에서 건조하여 탈형하였다.

Table 3. XRD- Rietveld instrument setting

Instrument Settings	
Diffractometer	PANalytical empyrean
Goniometer	θ-θ, radius 240mm
Source	Cu-Kα (λ=1.54 Å), line focus
Generator	30mA, 40kV
Sample	
Surface diameter (mm)	26
Spinning rate (Hz)	1
Preparation	Auto loading
Incident optics	
Monochromator	None
Programmable divergence slit	0.5° (fixed)
Incident anti-scatter slit	1°
Receiving optics	
Programmable anti-scatter slit	1° (fixed)
Solar slit	0.04 radians
Detector	Fixcell 3D
Scan info	
Angular range (2θ)	5-75°
Step (2θ)	0.026
Length linear detector (2θ)	3.3473
Time per step (s)	310
Measurement time (min)	60

마운팅 된 클링커를 240, 600, 1000, 2000의 연마지를 사용하여 단계별로 연삭하였다. 이때의 윤활제는 에탄올을 사용하였다. 연삭이 완료된 시료는 scratch 제거를 위하여, 연마포를 사용하여 연마하였다. 연마제로는 6, 3, 0.25µm의 diamond suspension을 사용하고, 각 연마제 교체시에는 초음파 세척을 실시하였다. 연마가 완료된 시료는 0.5%의 NH₄Cl 용액으로 5초간 etching을 실시하여, 광학현미경 관찰용 시편을 준비하였다.

3. 결과 및 고찰

1350, 1400, 1450, 1500°C에서 각각 소성하여 냉각한 시멘트 클링커를 XRF를 사용하여 화학성분을 분석하고, 이를 토대로 Bogue식을 적용하여 시멘트 클링커의 광물량을 계산 하였다. 또한 XRD-Rietveld법을 적용하여 시멘트 클링커의 광물량을 정량 하였다. 소성된 시멘트 클링커의 소성 온도별 광물의 형상 변화를 파악하기 위하여 광학현미경으로 관찰을 하였다.

3.1 화학성분 분석

각 온도에서 소성된 시멘트 클링커를 XRF를 사용하여 화학성분을 분석 결과와 이것을 Bogue 식을 이용하여 시멘트 클링커 광물량을 계산한 결과를 Table 4에 나타내었다. 각 온도별도 시멘트 클링커의 화학성분이 거의 일정하게 나타나고 있으며, 이에 따라 Bogue식을 사용하여 시멘트 클링커의 광물량을 계산하는 경우 온도에 따른 광물의 변화를 파악하기는 어렵다. 이는 Bogue 식을 적용하는 경우 습식분석에 의한 결과를 바탕으로 제시된 식이며, Bogue 식을 적용하기 위하여 몇 가지 사항을 전제로 한다. 따라서

낮은 소성 온도에서 소성이 부족하거나, 높은 소성온도에서 과소성이 되었을 경우 광물량을 해석하기는 어려운 점이 있다(Jang et al. 1998b).

3.2 XRD-Rietveld 분석

온도별로 소성된 시멘트 클링커를 XRD-Rietveld법에 의하여 광물량을 정량분석한 결과를 Table 5와 Fig. 4에 나타내었다. 시멘트 클링커의 4대 광물인 Alite(C₃S, 3CaO · SiO₂), Belite(C₂S, 2CaO · SiO₂), Aluminate(C₃A, 3CaO · Al₂O₃), Ferrite(C₄AF, 4CaO · Al₂O₃ · Fe₂O₃)가 온도별로 변화되는 것을 확인 할 수 있었다.

시멘트 소성에서 1100~1200°C 온도에서 간극상인 Aluminate와 Ferrite는 생성이 종료되고, Belite는 최대량이 생성된다. 1250°C에서 간극상에 의한 액상이 생성되고, 1300°C이상에서 Alite상이 생성되며, 유리 CaO(f-CaO, Lime)가 감소하기 시작한다(Lee and Kim 2018). 또한 Imlach(1976)는 소성온도 1000°C~1250°C 사이에서는 고상반응이 이루어지고, 1325~1450°C에서는 고상-액상 반응으로 소성이 진행된다고 하였다.

본 시험 결과에서도 소성온도의 증가에 따라 고상-액상 반응에 의하여 Alite량이 증가하며, Belite의 량이 감소하는 것이 나타났다. Alite는 크게 M형(Monclinic 구조)과 R형(hexagonal 구조)으로 구분 할 수 있다. 시멘트 클링커에 포함되어 있는 Alite는 대부분 M형의 형태를 나타낸다. 본 실험의 결과에서도 소성 온도가 증가함에 따라 R형의 Alite가 감소하고, M형의 비율이 증가하는 것이 확인되었다. 소성 온도의 증가에 따라 Alite의 총량이 증가로 Belite의 감소가 나타나고 있으며, 이는 1250°C 부근에서 부터 고상-액상 반

Table 4. Chemical composition and mineral quantity calculation of cement clinker

Temp(°C)	Chemical composition(wt.%)								Bogue equation			
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
1350	21.46	4.79	3.42	65.33	3.25	0.04	0.35	0.18	65.60	12.13	6.91	10.40
1400	21.70	4.71	3.42	65.44	3.24	0.00	0.23	0.17	64.88	13.36	6.70	10.40
1450	22.01	4.56	3.42	65.48	3.20	0.00	0.17	0.16	63.69	15.14	6.30	10.40
1500	22.28	4.40	3.42	65.50	3.13	0.00	0.14	0.14	62.80	16.59	5.88	10.40

Table 5. Rietveld analysis of cement clinker

(Unit : %)

Temp(°C)	C ₃ S(R)	C ₃ S(M)	C ₂ S(M)	C ₃ A(Cubic)	C ₃ A(Ortho)	C ₄ AF(Ortho)	Lime
1350	9.30	47.90	26.40	1.10	2.00	11.30	2.00
1400	9.00	54.10	21.30	1.10	0.80	12.50	1.20
1450	7.20	64.10	14.00	0.80	0.70	12.70	0.50
1500	6.20	71.40	7.10	1.00	0.90	13.00	0.40

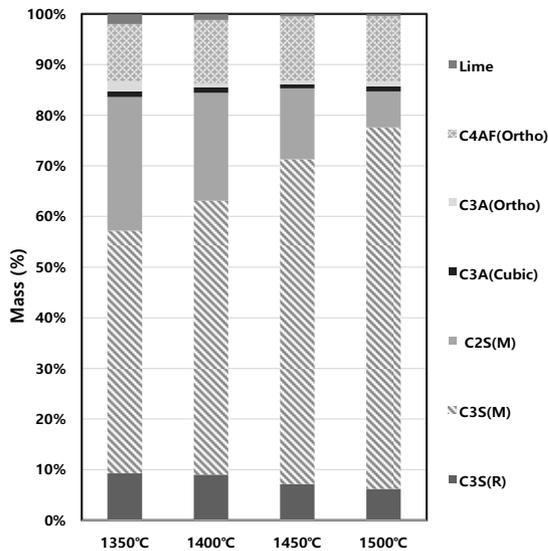


Fig. 4. Rietveld analysis of cement clinker

응이 시작되면, Belite의 유리 CaO와의 반응이 촉진되어 Alite양이 증가하게 되고, 1450°C에서 유리 CaO가 없어질 때 반응이 끝나게 된다.

시멘트 클링커의 소성성 판단의 한 방법으로 유리 CaO의 함량을 척도로하는 경우도 있다(Lee et al. 2014). 본 실험에서 소성된 시멘트 클링커는 유리 CaO 함량이 1400°C에서 부터 1.2%이하로 나타나 1450°C 소성 시료의 경우 양호하게 소성된 시멘트 클링커로 판단된다.

통상 시멘트 제조에서는 최고온도를 1450°C 부근까지 소성하여 시멘트 클링커를 제조한다. 1500°C 소성의 광물상은 Alite가 77.6%로서 매우 높게 나타나고 있으며, Belite는 7.10%, 유리 CaO 0.4%로 매우 낮게 나타나 과소성이 일부 진행된 것으로 판단된다.

시멘트 클링커 간극상의 경우 소성온도의 증가에 따라 Aluminate의 함량이 일부 감소하고, Ferrite가 소량 증가하는 경향을 나타내었다. 간극상은 1300°C 이상에서 액상으로 존재하여, 고상-액상 반응으로 소성되는 시멘트 클링커의 소성에 매우 중요한 성분이다. 본 실험에서 원료로서 사용한 석탄재의 경우 알루미늄과 철질의 공급원으로 간극상의 생성에 필요한 화학성분을 공급하는 역할을 하게 된다. 시멘트 클링커의 통상적인 소성 온도인 1450°C에서 시멘트 클링커 광물상이 생성되는 것으로 보아 석탄재에서 공급된 알루미늄과 철질의 성분이 소성에 필요한 용액형성에 긍정적인 요소로 작용한 것으로 판단된다.

간극상은 1450°C로 소성 후, 냉각 과정에서 고상으로 결정화한

다. 시멘트 클링커를 급냉하는 경우 간극상의 일부가 비정질화하는 경우도 있다. 따라서 정확한 간극상의 함량을 분석하기 위해서는 시멘트 클링커의 유리질 분석도 병행되어야 할 것으로 생각된다.

3.3 광학현미경 관찰

각 온도에서 소성된 시멘트 클링커의 시료를 200배의 배율로 광학현미경 관찰한 사진을 Fig. 5에 나타내었으며, 1400°C까지는 Alite와 Belite의 형태를 구분하기 어려우나, 1450°C 부터 Alite와 Belite의 형태가 나타나고 있다. Alite는 1450°C에서 50µm 이하의 결정 크기로 부정형의 형상을 나타내고 있고, 1500°C에서는 Alite의 결정이 50µm 이상으로 조대하게 성장 되는 것이 관찰된다. Belite의 경우 1450°C에서 부정형의 군집으로 관찰되며, 1500°C에서는 원형 입자형태를 가지는 군집 형태로 나타났다. Belite 또한 1500°C에서 40µm 까지 조대한 결정 크기를 나타내어, 1500°C의 소성은 과소성인 것으로 판단된다.

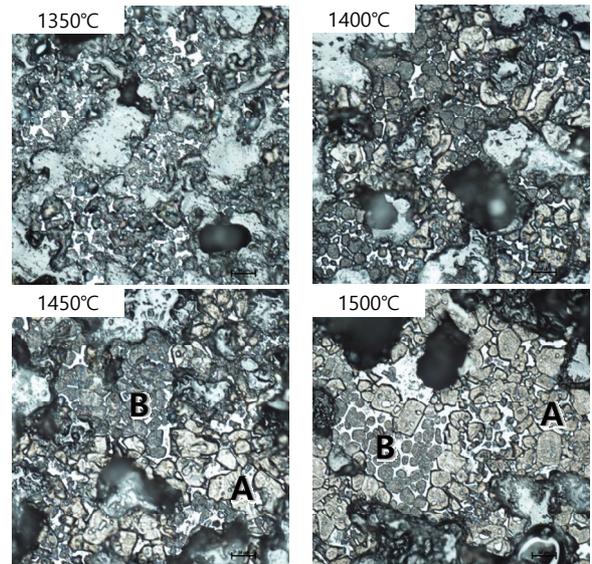


Fig. 5. Photographs of light microscope on clinker

4. 결론

본 연구에서는 시멘트 클링커의 원료 중 점토성분의 일부를 석탄재로 대체하여 시멘트 클링커를 각 온도별로 소성하고, 시멘트 클링커의 광물상의 변화를 XRD-Rietveld법을 이용하여 정량분석 관찰하여 아래와 같은 결과를 얻었다.

1. 시멘트 클링커의 원료 중 알루미늄산화물과 철질 원료의 화학성분 공급원으로서 석탄재의 활용이 가능한 것으로 판단되었다.
2. 시멘트 클링커의 소성온도가 1350~1500°C 범위에서 증가할수록 Belite의 양은 감소하고 Alite의 양은 증가하였으며, 유리 CaO의 양도 감소되었다.
3. Alite는 소성온도가 상승할수록 R형 구조의 양은 감소하고, M형 구조의 함량이 증가하는 것으로 나타났다.
4. Alite와 Belite의 형태는 1450°C 이상에서부터 형태를 구분할 수 있었으며, 1500°C 소성에서는 결정의 크기가 조대하게 성장하여, 과소성이 진행된 것으로 판단된다.
5. 유리 CaO의 경우 소성온도의 상승에 따라 감소하였고, 1450°C 이상에서 0.5% 이하로 나타나, 1450°C 이상에서는 충분한 소성이 이루어진 것으로 판단된다.

Conflicts of interest

None.

감사의 글

본 연구는 2020년도 산업통상자원부 및 산업기술평가원(KEIT)의 연구비 지원으로 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

References

- Alsop, P.A., Smith, F.L. (1998a). The Cement Plant Operations Handbook, 2nd Edition, Denmark.
- Imlach, J.A. (1976). Non-isothermal investigation of the kinetics of reactions occurring during clinker formation, *Cement and Concrete Research*, **6(6)**, 747–755.
- Izumi, F. (1987). Rietan, a software package for the rietveld analysis and simulation of X-ray and neutron diffraction patterns, *Europhys. Lett*, **3(12)**, 1301–1307.
- Jang, B.G., Jeong, C.J., Lee, J.H., Im, Y.M. (1998b). Cement Material Chemistry, 2nd Edition, Chonnam National University Press, 145–149 [in Korean].
- Japan Cement Association (1999). C&C Encyclopedia 60–61, Japan.
- Kwak, B.H. (1995). A Study on the Use of Fly Ash as a Sub-Material of Clinker, Korea Cement Association [in Korean].
- Le Saoût, G., Kocaba, V., Scrivener, K. (2011). Application of the rietveld method to the analysis of anhydrous cement, *Cement and Concrete Research*, **41(2)**, 133–148.
- Lea, F.M. (1970). The Chemistry of Cem & Concr, Third edition, Chemical Publishing Company, Inc., 158–76.
- Lee, S.H., Kim, W.K. (2018). Portland cement manufacturing process and clinker formation mechanism, *Magazine of Korea Concrete Institute*, **30(3)**, 22–26 [in Korean].
- Lee, S.H., Lee, S.J., Woo, Y.Y., Park, J.S. (2014). Properties of portland cement clinker using polysilicon sludge, *Journal of the Korean Recycled Construction Resources Institute*, **2(4)**, 328–334 [in Korean].

리트벨트법에 의한 석탄재를 적용한 시멘트 클링커의 소성 온도별 광물 정량분석

본 연구에서는 시멘트 클링커의 원료 중 점토성분의 일부를 석탄재로 대체하여 시멘트 클링커를 각 온도별로 소성하여 시멘트 클링커의 광물상의 변화를 XRD-Rietveld법을 이용하여 정량분석하였다. 시멘트 클링커의 소성온도가 증가할수록 Belite의 양은 감소하고 Alite의 양은 증가하였으며, 유리 CaO의 양도 감소되었다. Alite와 Belite의 형태는 1450°C 이상에서부터 형태를 구분할 수 있었으며, 1500°C 소성에서는 결정의 크기가 조대하게 성장하여, 과소성이 진행된 것으로 판단된다. 유리 CaO의 경우 소성온도의 상승에 따라 감소하였고, 1450°C 이상에서 0.5% 이하로 나타나, 1450°C 이상에서는 충분한 소성이 이루어진 것으로 판단된다. 따라서 시멘트 클링커의 원료 중 알루미늄산화물과 철질 원료의 화학성분 공급원으로서 석탄재의 활용이 가능한 것이 판단되었다.