

低溫燒成시멘트의 研究動向

崔 相 紇

〈漢陽大學校 教授·工博〉

1. 시멘트산업에서의 에너지 절감

시멘트산업은 에너지 소비가 많은 산업의 하나로서 에너지 절감을 위한 노력은 시멘트 제조기술 및 시멘트 과학의 발전과 함께 여러 측면에서 이루어지고 있으며 또 연구되고 있다.^{1~4)}

시멘트 제조시 에너지 절감 방안으로는 제조공정에서 폐열의 회수와 활용 등 장치의 개선과 공정개발, 폐·부산 자원의 활용과 그가 갖고 있는 가연성분의 이용, 슬래그·포졸란 등 혼합재의 적극적 활용, 광화제나 용제의 활용으로 크링카 소성온도를 낮추려는 시도와 저온 소성 크링카의 개발 등을 들 수 있다.

시멘트 크링카를 생산하는데 요하는 열에너지는 건식공정에서 3,100 kJ/kg (740 kcal/kg), 습식공정에서 5,000 kJ/kg (1,200 kcal/kg) 정도가 소요되는데 그중 상당 부분이 원료 중의 CaCO₃를 분해하고 소성온도 1,450°C를 유지하는데 쓰인다. 따라서 연료 에너지의 절감을 위해서는 원료 중의 CaCO₃량을 줄이는 것⁵⁾과 크링카의 소성온도를 낮추는 것이 요구된다.

이 글에서는 크링카의 소성온도를 낮춘 low energy cement에 대하여 최근의 연구동향과 저자 등에 의한 연구결과를 다루고자 한다.

2. 저온 소성

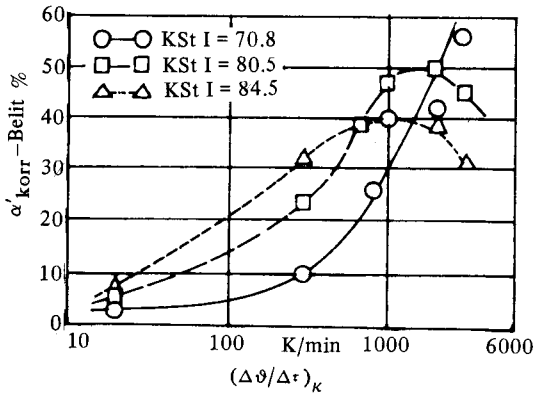
보통 포틀랜드 시멘트의 소성온도는 1,450°C이나 광화제나 용제를 사용하면 200 K 정도 떨어뜨릴 수 있다.

Klemm과 Skalny⁶⁾는 소성온도를 100~200 K정도 떨어뜨리면 소성에너지를 625 kJ/kg을 줄일 수 있다고 하였는데 Christensen과 Johansen⁷⁾은 소성온도를 150 K 정도 떨어뜨려도 소성에너지는 105 kJ/kg 이상 절감할 수 없다고 하였다.

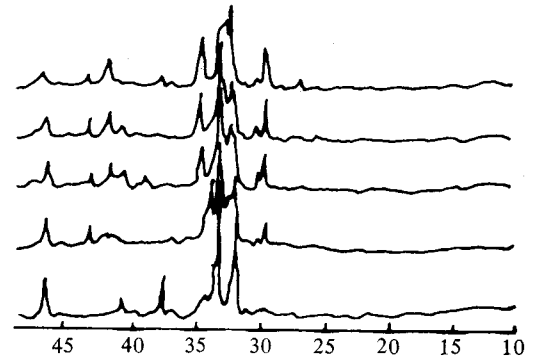
크링카 소성온도를 떨어뜨릴 경우 키른에서의 열 소비는 줄일 수 있으나 회수열도 적어진다. Gardeik⁸⁾는 싸이크론 프리히터 하소장치를 갖춘 현대식 키른에서 소성온도를 200 K 떨어뜨렸을 경우 5%의 연료 에너지를 절감하였다고 하였다.

3. Active Belite Cement

보통 포틀랜드 시멘트 크링카를 형성하는 반응에 필요한 이론 에너지는 약 1,750 kJ/kg (420 kcal/kg)로서 이 에너지의 상당부분이 CaCO₃의 분해에 쓰인다. 따라서 원료 중의 CaCO₃량을 줄이면 열 소비량도 줄일 수 있다. CaCO₃량을 줄이면 크링카에서 C₃S가 감소하고 C₂S가 증가하며 C₂S가 많은 시멘트 즉 belite cement가 되는데 이는 일반적으로 경화가 느려 시멘트 사용에 제한을 받는다. 이런 늦은 경화성을 개선하기 위한 수화촉진제나 크링카 급냉



〈그림-1〉 α' -belite content as a function of the cooling rate at various lime standards



〈그림-2〉 X-ray diffraction patterns of the reactive belite clinker.

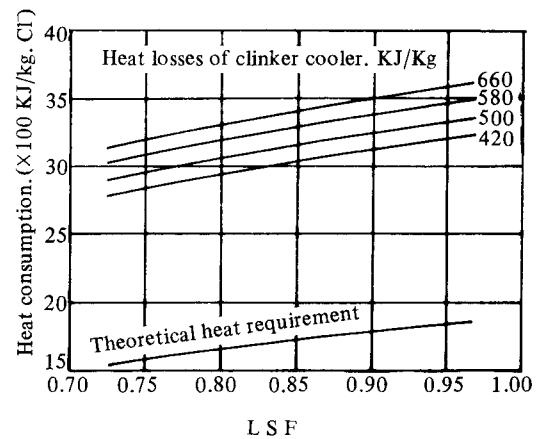
등의 방법이 연구되었다.

예를 들면 Stark^{9,10)} 등은 석회 포화도 0.80의 원료를 소성하여 크링카를 1,300~900 °C 사이에서 1,000K/min의 냉각속도로 급냉한 경우 belite(α' 또는 α C₂S가 주성분) 48%, alite 30%의 크링카를 얻었으며 이 시멘트의 압축강도는 3일에서 16~22 MPa, 28일에서 50~60 MPa 이었다. 〈그림-1〉은 냉각속도에 따른 α' -belite의 생성상태를 보이고 있다.

Soudakas¹¹⁾ 등은 석회포화도 0.8, 규산율 3.0의 원료를 소성하여 압축강도 3일 14~19 MPa, 28일 40~50 MPa를 얻었으며 Ghosh^{12,13)} 등은 석회포화도 0.76, 규산율 2.33의 원료를 1,350 °C 내외에서 소성하여 C₂S 60%, C₃S 12%의 크링카를 얻었는데 압축강도는 3일 320 kg/cm², 28일 548 kg/cm² 이었다. 〈그림-2〉는 active belite clinker의 X-선 회절도이다.

LSF와 크링카 냉각기의 열 효율이 연료 소비량에 미치는 영향은 〈그림-3〉과 같다.⁹⁾ LSF를 0.97에서 0.80으로 하였을 경우 이론 열량 소비는 1,850 kJ/kg에서 1,640 kJ/kg로 감소되며 크링카 냉각기의 열 손실이 일정할 경우 연료 에너지 소요량은 210 kJ/kg만큼 감소됨을 알 수 있다.

Belite cement에 대한 연구는 이외에도 Gies¹⁴⁾ 등의 연구가 있으며 일본¹⁵⁾에서는 3~5 mm 크기의 크링카를 유동화 베드에서 1,300 °C에서



〈그림-3〉 Influence of the lime saturation factor and the efficiency of the cooler on the fuel energy requirement of a cyclone preheater kiln.

900 °C까지 급냉하여 보통 포트랜드 시멘트와 비슷한 압축강도를 얻었다고 한다.

4. Modified Belite Cement

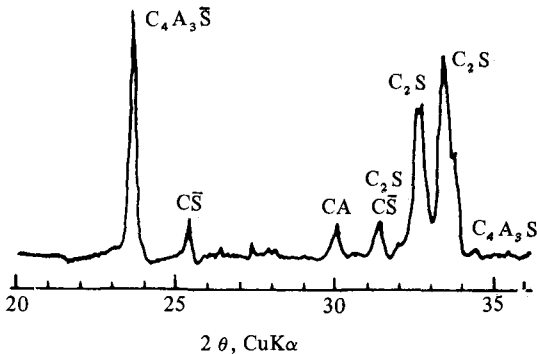
Belite와 수화를 촉진시킬 수 있는 다른 크링카 광물을 함께 생성시킨 크링카를 만드므로서 수화능력을 개선할 수 있다.¹⁶⁾ 이런 시멘트에는 Belite sulphoaluminate cement와 Belite sulphoferrite cement가 있다.

Belite sulphoaluminate cement는 처음 특수 시멘트의 하나로서 개발되었으나 최근에는 장기 강도가 좋은 β - C_2S 와 조강성이 있는 $C_4A_3\bar{S}$ 를 적절히 합친 low energy cement로서 각광을 받기 시작하였다.

Ikeda¹⁷⁾는 고로슬래그와 석고를 주원료로 하고 여기에 Al_2O_3 와 $CaCO_3$ 원료를 조합하여 1,200~1,300°C에서 소성하여 $C_4A_3\bar{S}$ 와 α' - C_2S 를 함유하는 크링카를 얻었다. <그림-4>는 이 시멘트 크링카의 X-선 회절도이고 <그림-5>에는 이 시멘트의 압축강도를 보이고 있다.

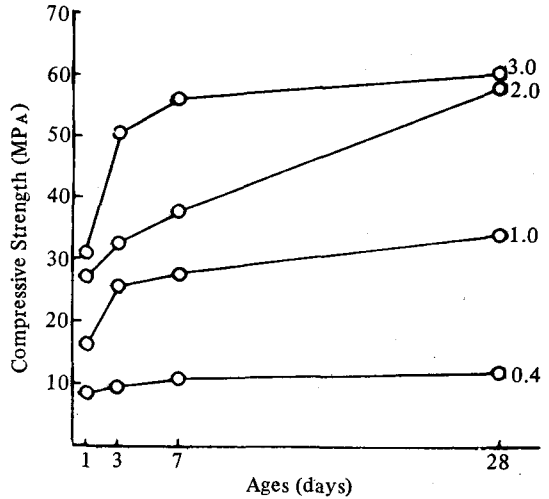
Sudoh¹⁸⁾는 $CaO-Al_2O_3-SiO_2-SO_3$ 계의 시멘트연구에서 $C_4A_3\bar{S}$, C_2S 및 f-CaO 등을 함유하고 있는 크링카를 1,250~1,300°C에서 소성하여 압축강도 1일 48 N/mm², 28일 59 N/mm²의 시멘트를 얻었다. <그림-6>은 이 크링카의 X-선 회절도이고 <그림-7>은 수화열 곡선을 보이고 있다.

Viswanathan 등¹⁹⁾은 C_2S , $C_4A_3\bar{S}$, CA 및 $C_{12}A_7$ 을 함유한 C_3S free cement(Porsal cement)를 1,250~1,300°C에서 소성하였다. <그림-8>은 전형적인 Porsal cement 원료의 열 분석도이고 <그림-9>는 크링카의 X-선회절도이다. $C_4A_3\bar{S}$ 20~40%, C_4AF 10~25%, C_2S 35~50% 및 $C\bar{S}$ 1~10%를 함유한 이 시멘트는 압축강도 1일 210 kg/cm², 28일 370 kg/cm²를 나타냈다.¹⁹⁾

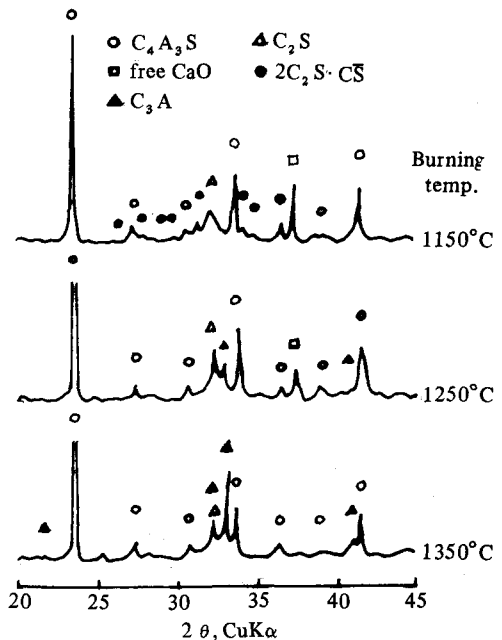


<그림-4> An example of powder X-ray diffraction pattern of the cement. Mix 1.0 burnt at 1200°C. The C_2S is in α' -form, bredigite.

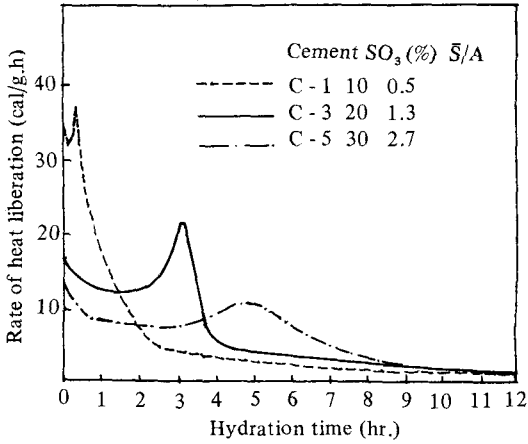
$C_2S-C_4A_3\bar{S}$ 계 시멘트의 초기강도는 주로 $C_4A_3\bar{S}$ 의 수화로 ettringite의 생성과 CA의 수화에 기인하며, 장기강도는 CSH에 의존한다.



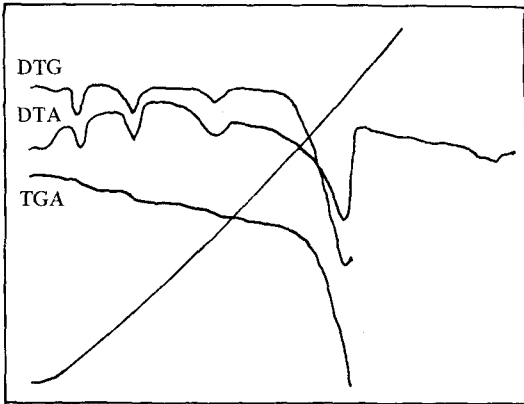
<그림-5> Compressive strength of the cements in hardened paste for 1200°C series. W/C 0.40.



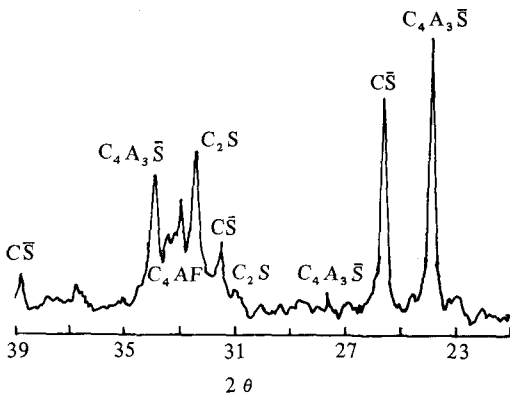
<그림-6> X-ray diffraction patterns of clinkers



〈그림-7〉 Heat liberation curves



〈그림-8〉 Thermogram of a typical Porsal cement raw mix.



〈그림-9〉 X-ray diffraction pattern of Porsal cement clinker

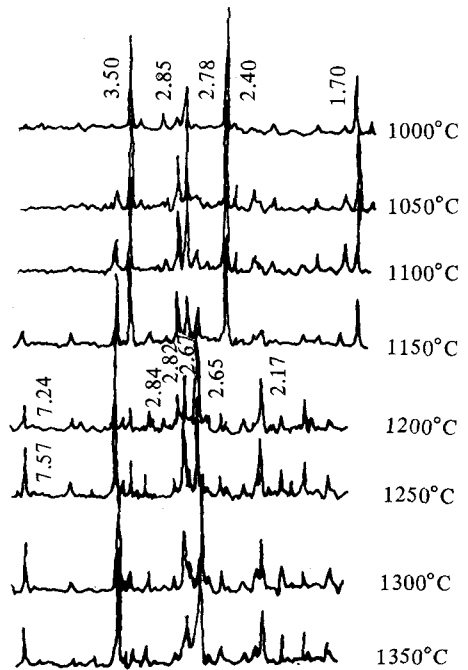
Belite sulphoferrite cement 는 iron-rich C_2S - $C_4A_3\bar{S}$ 계 시멘트로서 20~65% (35) βC_2S , 15~40% (30) C_4AF , 10~20% (20) $C_4A_3\bar{S}$ 및 10~20% (15) $C\bar{S}$ 의 조성을 갖는다.¹⁶⁾

Wang²⁰⁾ 등은 $C_4A_3\bar{S}$ 40~35%, C_4AF 26~41%, C_2S 28~16%의 크링카를 1,300°C 근처의 온도에서 합성하였는데 ferrite내에 SO_3 , SiO_2 , TiO_2 등이, $C_4A_3\bar{S}$ 내에 철이 함유되어 있었다. 수화물은 Af_t , Af_m , CSH 등이다.

〈그림-10〉은 이 크링카의 소성온도에 따른 생성상을 보이고 있다. 공장에서 만들어진 이 시멘트의 압축강도는 1일~50 MPa, 28일~90 MPa이다.

Feng²¹⁾ 등은 $C_4A_3\bar{S}$, C_4AF , C_2S 및 $C_{11}A_7CaF_2$ 를 함유하는 크링카를 1,360°C에서 소성하였다.

저자등^{22, 23)}은 $CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO-SO_3-Fe_2O_3$ 계에서 MgO , SO_3 , Fe_2O_3 의 양을

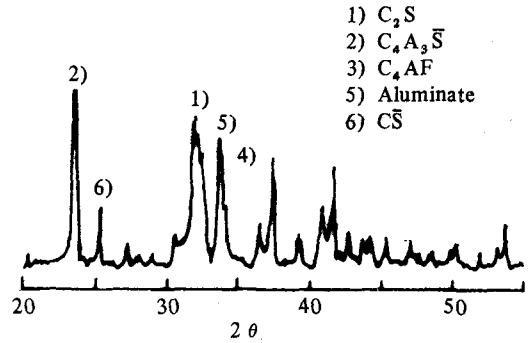


〈그림-10〉 X-ray diffraction patterns of clinkers burnt at different temperatures

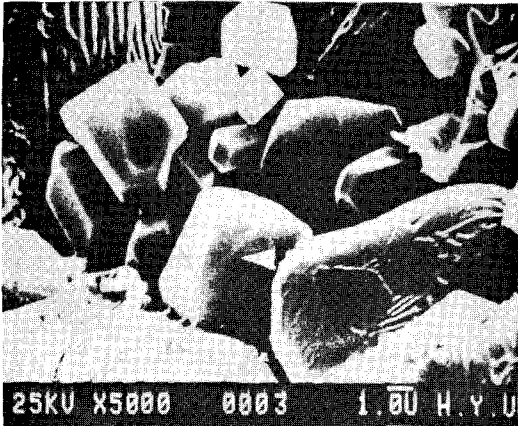
바꾸어가면서 크링카의 합성과 그 수화성상을 검토하고 있다. CaO 62.4%, SiO₂ 14.5%, Al₂O₃ 19.5%, Fe₂O₃ 3.56%의 기본 조성에 MgO를 1~7%, SO₃를 1~9%, Fe₂O₃를 1~3%의 범위에서 첨가하여 1,270~1,320°C에서 크링카를 소성하였다.

〈그림-11〉은 얻어진 크링카의 X-선 회절도로서 C₂S, C₄A₃S̄, C₄AF, C₃A 및 C₂S̄를 함유하고 있음을 보이고 있다. 〈그림-12〉는 이들 크링카를 SEM과 EDS 분석한 예로서 MgO가 많이 첨가된 경우 C₄A₃S̄ 결정(사진에서 <표시부분>에 Mg가 함유되어 있음을 보이고 있는데 X-선 회절 분석에서 C₄A₃S̄의 3.76 Å 피크(순수한 C₄A₃S̄)가 3.71~3.72 Å에서 나타나

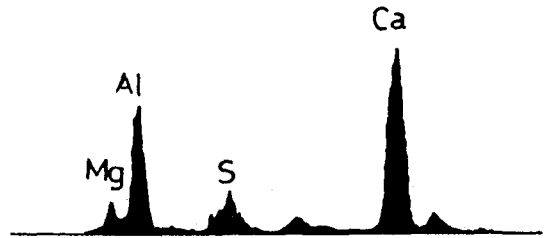
는 것으로 보아 이 크링카의 C₄A₃S̄에는 Mg가 고용되어 있음을 시사하고 있다.



〈그림-11〉 X-ray diffraction pattern of clinker. (M₂F₂S₂)



〈그림-12〉 SEM and EDS of Clinker (M, F, S₂)



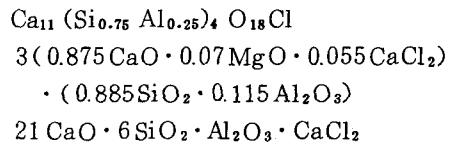
5. Alinite Cement²⁴⁾

소련에서 개발한 시멘트로 원료에 CaCl₂를 6~23% 함유하고 있으며 다른 성분은 포틀랜드 시멘트와 비슷한 비율이고 alinite를 안정화시키기 위하여 MgO 함량이 약간 많다.

CaCl₂는 772°C에서 용융하기 때문에 비교적 낮은 온도에서 CaCl₂-CaCO₃, CaCl₂-CaO의 용융염이 생기며 원료성분간의 반응을 촉진한다.

Alinite 크링카의 조성은 alinite 60~80%, belite 10~30%, calcium aluminochloride 5~10%, calcium aluminoferrite 2~10%이다. alinite는 highly-basic calcium chloride sili-

cate로서 그 화학식은



등으로 나타내며 alinite 크링카 중 Cl은 3~4%이다.

Alinite 크링카의 소성온도는 1,000~1,100°C로 소성열량이 보통포틀랜드 시멘트보다 545kJ/kg 정도 낮으며 분쇄하기도 쉽다고 한다.

이 시멘트는 Cl을 함유하고 있으므로 철근 콘크리트 등에는 부적합한 것으로 보인다.

〈참 고 문 헌〉

- 1) 최 상훈, “에너지 절약형 시멘트”, 제 9회 시멘트 심포지엄, 75 (1981).
- 2) 최 상훈, “클링커 생성과 물성”, 요업재료의 과학과 기술, 2 (3), 201 (1987).
- 3) F. W. Locher, “Low energy cement”, Proc. 8th Inter. Cong. Chem. Cement, Vol. 1, 57-67, (1986).
- 4) J. Stark, A. Müller, “International development trends in low energy cement”, Zem-Kalk-Gips, No. 4, 162-165, (1988).
- 5) U. Ludwig, R. Rohlmann, “Investigation on the production of low lime portland cement”, 8th Inter. Cong. Chem. Cement, Vol. 2, S. 363 (1986).
- 6) W. A. Klemm, J. Skalny, “Mineralizer and fluxes in the clinkering process”, Cement Research Progress 1976, 259 (1977).
- 7) N. H. Christensen, V. Johansen, “Role of liquid phase and mineralizers”, J. Skalny (editor): Cement Production and Use Engineering Foundation, U. S. Army Research Office, 55 (1979).
- 8) H. O. Gardeik, “Einflub der sinter temperature auf den spezificschen enrgiererbrauch beim brennen von zement-klinker”, Zem.-Kalk-Gips, 34(4), 169 (1981).
- 9) J. Startk, A. Müller, R. Schrader, K. Rumppler, “Existenz-bedingungen von hydraulish aktivem belit-zement”, Zem.-Kalk-Gips, 34 (9), 476 (1981).
- 10) J. Start, A. Müller, R. Seydel, K. Jost, “Conditions on the existence of hydraulically Active belite cement”, Proc. 8th Inter. Cong. Chem. Cement, Vol. 2, 306-309 (1986).
- 11) L. G. Soudakas, U. V. Nikiforov, M. V. Kougia, N. A. Sokolova, “Etude des clinker a basse basicite”, 8th Inter. Cong. Chem. Cement, Vol. 2, 338 (1986).
- 12) S. N. Ghosh, V. K. Mathur, “Microstructures and solid solutions of low temperature clinkers”, Proc. 8th Inter. Cong. Chem. Cement, Vol. 2, 322 (1986).
- 13) H. C. Visvesvaraya, S. J. Raina, S. N. Ghosh, “Synthesis, mineralogy and performance characteristics of low energy cement”, MRS Symposium, Tokyo. (1988).
- 14) A. Gies, D. Knöfel, “Influence of sulfur on the composition of belite-rich cement clinker and technological properties of the resulting cements”, Cem. Con. Res., 17, 317 (1987).
- 15) New Technology Japan, 9 (1986).
- 16) P. K. Mehta, “Investigation on energy saving cement”, World Cement Tech., 11(4), 166 (1980).
- 17) K. Ikeda, “Cements along the join $C_4A_3\bar{S}-C_2S$ ”, 7th Inter. Cong. Chem. Cement, Vol. 2, III-31 (1980).
- 18) G. Sudoh, T. Ohta, H. Harada, “High strength cement in the $CaO-Al_2O_3-SiO_2-SO_3$ system and its application”, 7th Inter. Cong. Chem. Cement, Vol. 3, V-152 (1980).
- 19) V. N. Viswanathan, S. J. Raina, A. K. Chattarjee, “An explantory investigation on porsol cement”, World Cement Tech., 9(4), 109 (1978).
- 20) Wang Yanmou, Deng Junan, “An investigation into cement $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3-SO_3$ system”, 8th ICCO, Vol. 2, S-300 (1986).
- 21) Feng Xiuji, Zhu Yufeng, “Research on an early strength cement containing high concrete of iron”, 8th Inter. Cong. Chem. Cement, Vol. 2, S-285 (1986).
- 22) 홍성윤, 최상훈, “저온 소성 클링커의 합성”, 요업학회 추계총회 발표 (1988)
- 23) K. Han, S. Choi, S. Cho, S. Hong, J. Kim, “Effect of MgO and SO_3 on the Formation of Cement Clinker”, (발표예정)
- 24) M. Bikbaon, “Processus de formation des mineraux et composition de phase du clinker d'alinite”, 7th Int. Cong. Chem. Cement, Vol. IV, 371 (1980). ♣