

P₂O₅가 클링커 광물생성 및 시멘트 품질에 미치는 영향

김철민 · 차완호* · 김성수 · 이문형

<아세아시멘트 기술연구소>

I. 서 론

최근 시멘트 공장을 중심으로 활발하게 추진되고 있는 산업 폐부산물의 재활용은 원가절감뿐 아니라 자원순환형 사회기반 구축 등 환경적 기여 측면에서 그 관심이 고조되고 있다. 이와 함께 이들 산업 폐부산물에 함유되어 시멘트 품질 및 공정에 악영향을 줄 수 있는 미량 유해성분의 영향을 사전에 파악하는 것도 중요한 과제가 되고 있다.

시멘트 제조공정에서 대표적인 유해성분중 하나로 꼽히는 P₂O₅ 성분은 하수오니, 폐수오니와 같은 각종 汚泥類나 소각재 등에 비교적 다량으로 함유되어, 알루미나質 대체원료로서 시멘트 제조공정에 유입되고 있으며, 이후로도 폐기물 사용의 증가에 따라 원료중 P₂O₅ 함량이 계속 증가될 것으로 예상된다.

일반적으로 P₂O₅ 성분에 대한 영향을 요약하면 조합원료의 소성성을 저하시키고, 클링커 광물생성에 영향을 주어 생성량과 광물형태를 변화시키며, 시멘트 압축강도 특히 초기재령의 강도를 저하시키는 성질이 있는 것으로 알려져 있다.^{1)~4)}

본 시험에서는 시멘트 공장에서 폐부산물을 다량으로 사용하는 경우, 실제 제조 클링커에서의 P₂O₅ 함량범위를 1% 이하로 상정하고 그 영역에서 P₂O₅가 조합원료의 소성성과 클링커 광물 생성, 시멘트 품질에 미치는 영향을 종합적으로 검토함으로써, 향후 폐기물 사용량 증대에 따른 품질 및 공정문제에 대응하기 위한 기초자료로 삼고자 하였다.

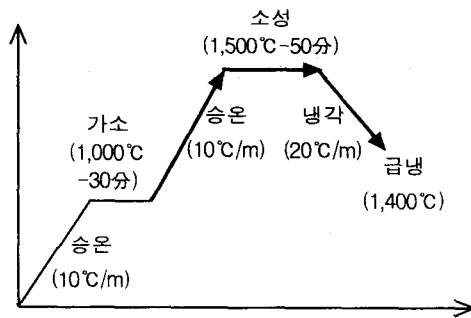
II. 실험 방법

1. 출발원료 준비

출발원료로는 당사 생산공정의 조합원료(Kiln Feed)를 채취하였으며, Mixer로 충분히 혼합하여 사용하였다. LSF 기준으로 93±1, 96±1인 2수준(원료1, 원료2)으로 준비하였다. 아래 <표-1>에 화학성분 분석결과를 나타내었다. 표에서 보는 바와 같이 조합원료중 P₂O₅의 함량은 LSF 차이에 관계없이 0.08% (클링커 기준 0.13%)를 나타내었다. 당사에서는 점토질 원료를 일부 대체해서 하수슬러지나 연소재 종류를 사용하고 있으나, 관련문헌

<표-1> 조합원료 화학성분

시료 구분	화 학 성 분 (%)										Modulus			
	LOI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	LSF	SM	IM	HM
원료1	34.80	14.62	3.07	2.13	43.14	1.21	0.27	0.69	0.07	0.08	93.89	2.81	1.44	2.18
원료2	35.27	14.11	3.21	2.01	42.93	1.38	0.27	0.76	0.07	0.08	96.25	2.70	1.60	2.22



<그림-1> 전기로 소성 Cycle

이나 본 시험수준을 고려할 때 공정원료중 P_2O_5 함량은 비교적 낮은 수준이라 할 수 있다.

2. 클링커 소성 및 시험

위와 같이 준비한 두 종류의 출발원료에 특급 P_2O_5 시약($Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$)을 혼입하여 클링커 소성을 위한 조합원료를 제조하였다. 원료1에 대하여는 클링커중 P_2O_5 함량이 0.3%, 0.5%, 1.0%가 되도록 배합하였고, 高LSF인 원료2에 대하여도 P_2O_5 0.5%, 1.0%로 제조하여 LSF 차이에 따른 변화를 파악할 수 있도록 하였다. 제조한 조합원료에 대하여는 $\phi 15mm \times 20g$ 의 Pellet을 만들고 실험실 전기로에서 소성하여 클링커를 제조하였다. 편의상 원료1로 제조한 클링커를 P배합으로 표시하고 P_2O_5 함량에 따라서 P0~P10으로 각각 명명하였으며, 원료2로 제조한 클링커는 H배합인 H0~H10으로 정하였다.

제조한 클링커에 대하여 전기전도도법에 의하여 F-CaO를 측정하고, 현미경과 XRD 분석을 실시하여 광물정량과 P_2O_5 의 고용특성을 조사 하였다. 시멘트는 석고를 SO_3 기준으로 $2.3 \pm 1\%$ 로 첨가하여 소형 Ball Mill에서 Blaine $3,200 \pm 100$ cm^2/g 으로 분쇄하여 제조하였다. 제조한 시멘트의 물리적 특성을 파악하기 위해 KS에서 정하는 방법에 따라 압축강도와 응결시간을 측정하고, 수화패턴 조사를 위해 Conduction Calorimeter에 의한 미소수화열을 측정하였다.

III. 실험결과 및 고찰

1. P_2O_5 함량에 따른 조합원료 소성성 및 클링커 광물특성

1. 1 클링커 화학성분

전기로 소성 클링커에 대한 화학성분 분석결과를 <표-2>에 나타내었다. 클링커중 P_2O_5 함량은 목표값(0.3%, 0.5%, 1.0%)에 근사치를 나타내었으며, 高LSF인 H배합에서 시료간 약간의 LSF 차이가 존재하였다.

클링커 화학성분상의 특징으로서, K_2O 및 SO_3 함량이 낮았는데, 공정조건과 달리 실험실 조건에서는 미분탄 Ash의 유입이나 휘발성분 순환 등이 생략됨에 기인하는 것으로 판단된다.

1. 2 조합원료 소성성

각각의 조합원료에 대하여 1,300°C, 1,400°C, 1,500°C에서 소성성 시험을 실시하고 그 결과를

<표-2> 클링커 화학성분 및 광물조성

시료 구분	화 학 성 분(%)									Modulus		
	LOI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	P ₂ O ₅	LSF	SM	IM
P0	0.09	22.25	5.03	3.28	66.69	2.12	0.14	0.29	0.13	94.63	2.68	1.53
P03	0.12	22.26	5.02	3.26	66.70	2.12	0.14	0.27	0.27	94.64	2.69	1.54
P05	0.11	22.33	5.06	3.29	66.61	2.08	0.18	0.22	0.51	94.13	2.68	1.54
P10	0.09	22.26	5.04	3.28	66.77	2.10	0.08	0.27	1.10	94.75	2.68	1.54
H0	0.14	21.49	5.46	3.10	67.13	2.17	0.13	0.30	0.15	97.68	2.51	1.76
H05	0.09	21.57	5.52	3.09	66.89	2.18	0.17	0.39	0.52	96.90	2.50	1.79
H10	0.12	21.55	5.48	3.10	66.98	2.14	0.15	0.38	1.07	97.18	2.51	1.76

<표-3> 클링커 소성성 시험 및 현미경에 의한 광물정량 결과

시료 구분	F-CaO(%)			광물조성(Point Counting法-1,500℃소성클링커)(%)		
	1,500℃	1,400℃	1,300℃	C ₃ S	C ₂ S	간극질(C ₃ A+C ₄ AF)
P0	1.1	2.5	8.8	70.7	9.3	19.0
P03	1.0	2.5	9.3	66.9	16.9	15.1
P05	1.0	2.6	9.5	61.0	27.6	10.5
P10	1.1	2.7	10.0	49.4	37.8	11.7
H0	2.4	3.6	11.5	75.1	8.6	14.0
H05	2.1	3.6	11.3	64.7	20.0	13.2
H10	2.3	4.3	11.3	52.7	34.6	10.4

<표-3> 및 <그림-2>에 나타내었다. <그림-2>에서 H0 시료에서 다소 벗어나기는 하였지만, 전반적으로 원료중 P₂O₅ 함량이 증가함에 따라 F-CaO 함량이 증가하는 경향을 나타내어, P₂O₅ 함량 증가에 따라 소성성이 저하하는 것으로 나타났다.

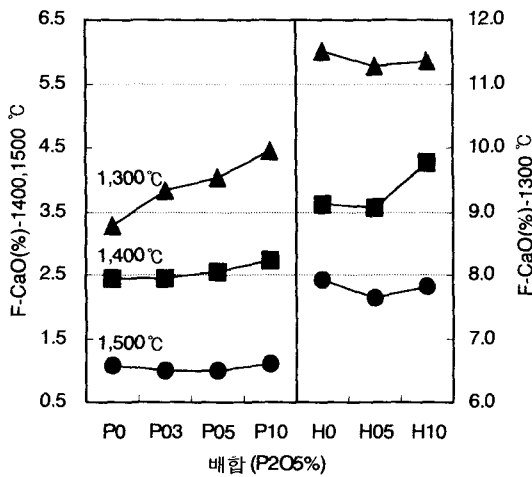
이와 같이 P₂O₅ 증가에 따라 소성성이 저하하는 이유는 P₂O₅가 증가하는 경우 이동성이 낮은 [-P-O-Si-O-P-] 착체(錯體)가 형성되어 액상의 점성이 증가되고, CaO의 용해와 확산속도가 낮아져 Alite의 생성이 감속되기 때문으로 보고되고 있다.¹⁾ 그러나, 본 시험범위인 1,500℃, 50분 소성에서 P₂O₅ 1%(조합원료 기준 0.65%) 이내인 경우에는 소성성에 미치는 영향이 크지 않았다.

1. 3 클링커 광물특성

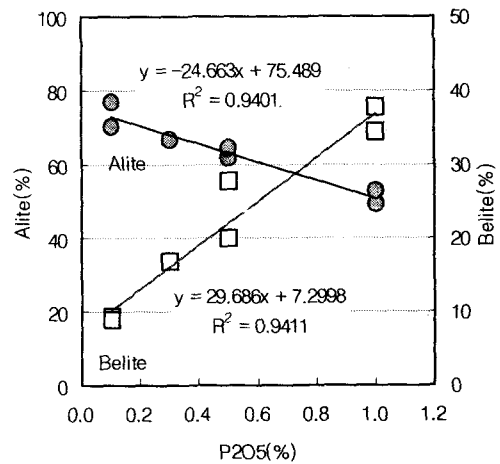
1. 3. 1 현미경 광물정량

1,500℃, 50분 소성한 클링커에 대하여 연마면 시편을 제작하고 Point Counting法에 의해 광물정량과 결정 Size 측정을 실시하였다. 計數 수준은 약 1,000Point 이다(<표-3> 참조).

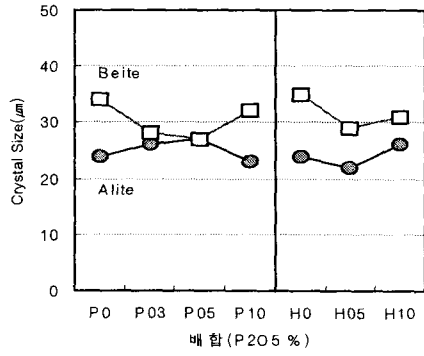
정량분석 결과 <그림-3>에서와 같이 P₂O₅ 함량이 증가함에 따라서 P배합 및 H배합 공히 Alite양이 감소하고 Belite양이 증가하였으며 직선성의 양호한 상관관계를 나타내었다. P₂O₅ 함량과 클링커 광물량과의 관계는 P₂O₅ 0.1% 증가에 따라 Alite는 약 2.5%가 감소하고 Belite는 약 3.0% 증가하여 기존 연구결과⁴⁾와 동일한 경향을 나타내었다.



<그림-2> P₂O₅와 F-CaO의 관계



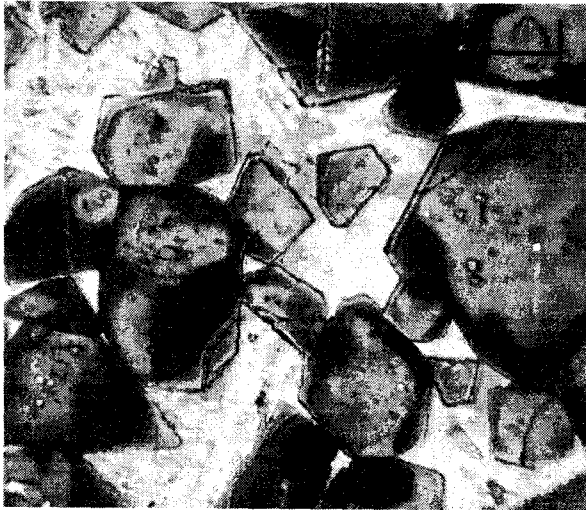
<그림-3> P₂O₅와 Alite, Belite 생성량의 관계



<그림-4> 결정 Size 측정결과

이와 같은 광물생성의 변화는 클링커중 P₂O₅ 대부분이 규산염의 SiO₂ 위치를 치환해서 고용하기 때문에 P₂O₅ 증가가 곧 SiO₂ 증가와 동일한 효과를 나타내어 SM이 증가하는 결과가 되기 때문이다.

한편 P₂O₅ 함량이 증가하는 경우 Alite 결정의 테두리 부분에 분해가 다소 증가되는 현상을 나타냈는데(<사진-1>참조) 이는 냉각조건에 의한 영향보다 Alite에 고용된 P₂O₅가 분해반응을 촉진하기 때문으로서 Alite의 감소, Belite의 증가

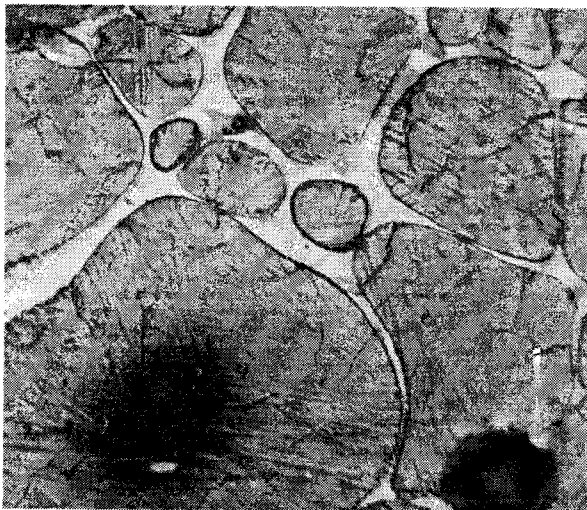


P0 (이하 '×500, Nital 15초')

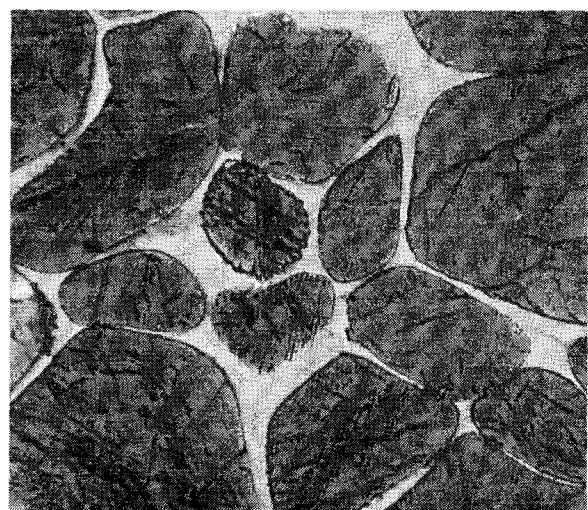


P10

<사진-1> 반사광현미경 사진(Alite 부분)

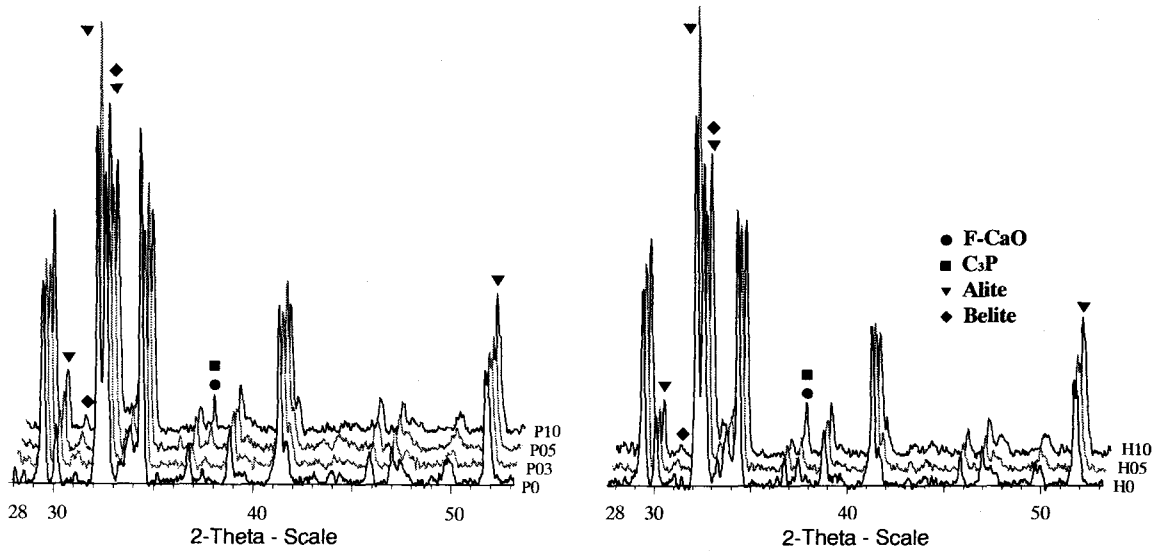


P0



P10

<사진-2> 반사광현미경 사진(Belite 부분)



<그림-5> 클링커 XRD 분석결과

현상과도 관련 있는 것으로 판단된다.

Alite 및 Belite 결정 Size는 공히 P₂O₅ 함량에 따라 일정한 경향을 나타내지 않았다(<그림-4> 참조). 한편 Alite에 비하여 Belite의 평균 결정 Size가 크게 나타나 일반적인 공정클링커 결정 Size 분포와는 다른 현상을 나타냈는데, 이는 전기로 소성조건에서 충분한 고온유지시간으로 Belite가 대형결정으로 성장할 수 있는 조건이 충족됨에 기인하는 것으로 추정되며, Belite의 활성 측면에서 유리한 조건이라 할 수 있다.

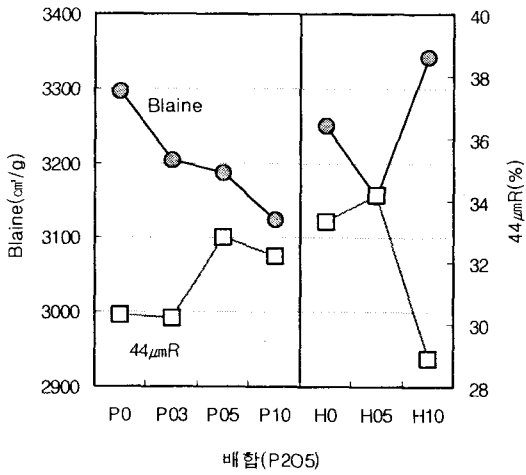
1. 3. 2 XRD 분석

1,500°C, 50분 소성 클링커에 대한 X선 회절분석 결과를 <그림-5>에 나타내었다.

그림중 2θ=37.5° 부근은 F-CaO와 Calcium Phosphate(C₃P)의 중첩피크로서 P₂O₅의 함량에 따라 그 피크강도가 뚜렷이 증가하는 경향을 나타내었다. 특히 P₂O₅ 함량이 비교적 높았던 P10 및 H10 클링커에서 높은 회절피크를 나타내었는데 이는 앞의 소성성 시험결과에서의 F-CaO 증가치 이외에도 Calcium Phosphate(C₃P)의 생성

<표-4> 시멘트 제조 및 물리성능 시험결과

시료 구분	시멘트 제조결과			물리성능 시험결과									
	SO ₃ (%)	분말도		주도 (%)	Flow (mm)	Vicat 초결(분)	Gillmore(분)		압축강도(kgf/cm ²)				
		Bl'(cm ³ /g)	44μmR(%)				초결	종결	1일	3일	7일	28일	
P0	2.34	3,296	30.3	20.8	159.0	265	295	350	83	169	243	362	
P03	2.41	3,204	30.2	20.6	156.4	270	300	355	79	170	248	363	
P05	2.40	3,187	32.8	20.2	159.7	270	310	365	70	168	245	373	
P10	2.34	3,123	32.2	20.0	158.5	290	325	380	59	152	228	373	
H0	2.41	3,249	33.3	20.8	157.5	220	260	325	91	179	256	368	
H05	2.39	3,156	34.2	20.4	159.0	220	265	325	86	178	255	375	
H10	2.29	3,341	28.9	20.2	160.9	215	270	335	78	180	263	390	

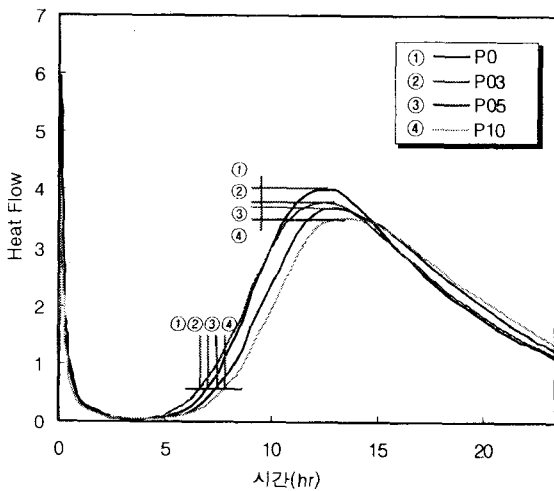


<그림-6> P₂O₅ 함량에 따른 클링커 분쇄성 변화

에 기인함을 알 수 있다.

일반적으로 조합원료중 P₂O₅ 함량이 증가하는 경우 Alite는 MI 상이 형성되고, Belite는 고온형인 α상이 형성되는 것으로 보고되고 있지만^{1)~4)} 본 시험에서는 MI 상 Alite나 α Belite의 구분이 어려웠다. 이는 클링커중 다른 광물과의 회절피크 중첩과 더불어 P₂O₅ 함량이 비교적 소량임에 기인하는 것으로 판단된다.

2. P₂O₅ 함량에 따른 시멘트 수화특성 및 물리성능



2. 1 시멘트 제조 및 클링커 피분쇄성 시험

위에서 제조한 클링커에 대하여 석고를 SO₃ 2.3±1% 기준으로 혼입하고 소형 Ball Mill에서 분쇄하여 시멘트를 제조하였다. 분쇄조건은 예비 시험을 통해 Blaine 3,200±100cm³/g이 되는 기준 조건을 설정하고 전체 클링커에 대하여 동일조건에서 분쇄하였다 (<표-4> 참조).

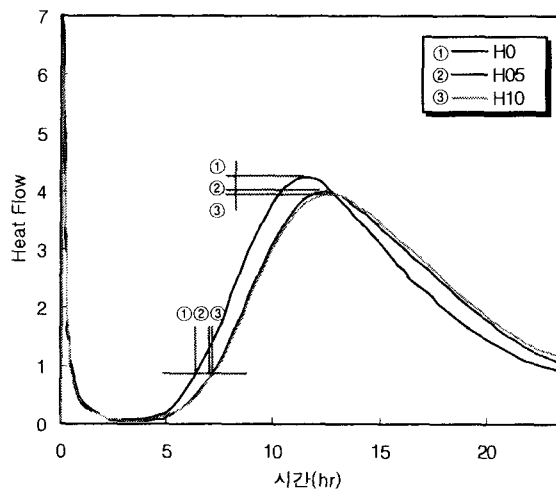
시멘트 제조결과, 클링커중 P₂O₅ 증가에 따라 H10 시료를 제외하고 Blaine이 감소하고, 44µmR이 증가하여 일반적으로 피분쇄성이 악화되는 것으로 나타났다(<그림-6> 참조).

이는 앞의 현미경 분석결과에서 처럼 결정 Size가 크게 증가된 C₂S가 P₂O₅ 함량 증가에 따라 증가됨으로서 분쇄성에 영향을 준 것으로 판단되며, 이와 같이 P₂O₅가 증가하는 경우에는 피분쇄성 저하도 예상된다.

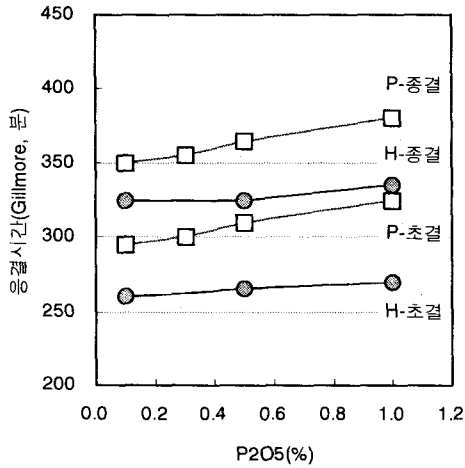
2. 2 시멘트 미소수화열 분석

P₂O₅ 함량별로 제조된 각각의 시멘트에 대하여 Conduction Calorimeter를 이용하여 수화발열속도를 측정하고 그 결과를 <그림-7>에 나타내었다. 그림에서 P배합, H배합 공히 P₂O₅ 함량이 증가함에 따라 2차 발열Peak의 높이가 감소되었다.

보통 2차 발열Peak는 Alite의 수화반응에 대응하는 것이므로 P₂O₅ 함량 증가에 따른



<그림-7> 미소수화열 분석



<그림-8> P₂O₅와 응결시간의 관계

Alite 광물량 감소와 수화활성이 저하함에 기인하는 것으로 판단된다. 이와 같은 Alite 광물의 생성량과 수화활성은 초기의 압축강도 발현에도 영향을 미치기 때문에 초기강도의 하락이 예상된다. 한편 응결시간과 관련된 2차 발열 Peak의 출현시기는 P₂O₅가 증가함에 따라서 지연되는 경향을 나타내었다. 통상 2차 발열Peak의 출현시간은 응결시간과 밀접한 관련이 있음을 고려할 때 뒤의 응결시험 결과와 일치하는 결과를 나타내었다. P배합과 H배합을 비교하면 H배합에서 보다 높은 2차 발열 Peak를 나타내어 상대적으로 LSF 증가에 따

른 Alite 생성량 증가에 기인하는 것으로 판단된다.

2. 3 응결시간

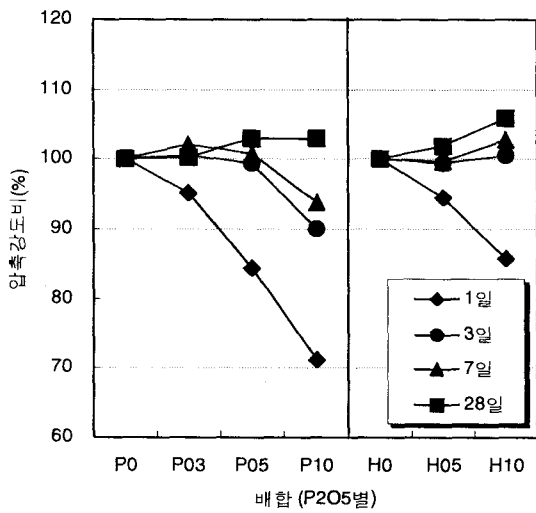
<그림-8>에 P₂O₅ 함량에 따른 응결시간 시험 결과를 나타내었다. P배합 및 H배합 공히 P₂O₅ 증가에 따라 소폭이기는 하지만 응결이 지연되는 현상을 나타내어 선행 보고와 일치하는 경향을 나타내었다.³⁾ 이와 같이 P₂O₅ 증가에 따라 응결이 지연되는 현상은 앞의 미소수화열 분석결과에서와 같이 Alite의 양 및 활성에 기인하는 것으로 판단된다.

2. 4 압축강도

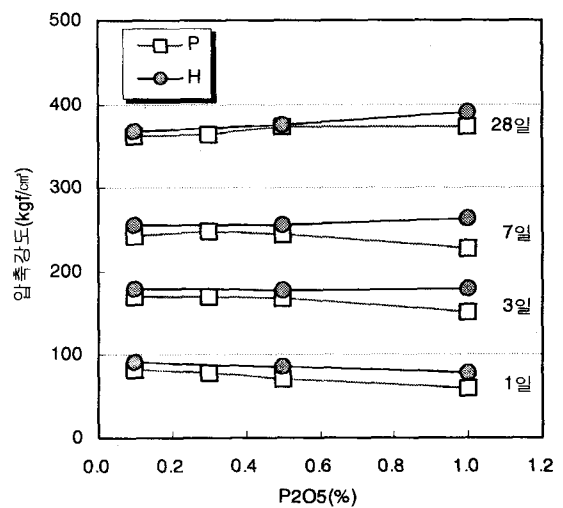
P₂O₅ 함량별 압축강도 시험결과를 <표-4> 및 <그림-9, 10>에 나타내었다.

<그림-9>에서 P, H배합 공히 초기 1일강도에서 P₂O₅ 함량 증가에 따라 미첨가 대비 강도가 크게 감소하였으며, 특히 초기재령인 1일 이하의 강도에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다.

한편 3, 7, 28일 강도는 빠르게 회복되었으며 오히려 28일 강도에서는 표준대비 증가하였는데, 이는 클링커중 P₂O₅ 함량이 증가하는 경우 클링커 광물중 C₃S 함량이 감소하고 C₂S 함량이 증가하는 특징과 실험실 소성조건상 고온 유지시간 및 급냉조건 등에 의하여 양호한 Belite가 생성됨으로서 후기강도 발현에 유리하게 작용한



<그림-9> P₂O₅ 함량별 압축강도비



<그림-10> P₂O₅ 함량과 압축강도의 관계

것으로 판단된다.

한편 <그림-10>에서 알 수 있는 바와 같이 P 배합에 비하여 高LSF인 H배합의 경우 초기강도 (1일)의 하락정도가 낮게 나타나 CaO함량을 높여 LSF를 상향시키는 것도 초기강도 하락을 보상할 수 있는 유용한 수단으로 생각된다.

일반적으로 P_2O_5 의 관리한계치로 0.5%가 제시되고 있지만⁵⁾ 본 시험조건에서는 0.5%에서도 초기 1일강도가 매우 낮은 수준을 나타냈다. 이러한 차이는 주로 원료나 소성조건의 차이에 기인한 것으로서 공정 및 품질시험을 병행하여 실제 사용조건에서의 적정 관리한계치를 도출할 필요가 있다

IV. 결 론

이상과 같이 조합원료에서 P_2O_5 의 함량을 다르게 하여 소성한 클링커의 광물특성과 시멘트의 품질변화에 대한 검토결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 일부 슬러지류를 점토질원으로 활용하고 있는 당사 조합원료 중의 P_2O_5 함량은 0.08%(클링커중 0.13%)로서, 관련문헌이나 금번 시험에서의 영향정도를 고려할 때 비교적 낮은 수준으로 나타났다.
2. P_2O_5 증가에 따라 저온에서의 소성성이 낮아지는 것으로 나타났으며, 상대적으로 고온소성 조건에서는 그 영향이 크지 않았다.
또한 P_2O_5 증가에 따라 Alite량이 감소되고 Belite량이 직선적으로 증가되어 P_2O_5 0.1% 증가에 따라 Alite는 약 2.5% 감소하고 Belite는 약 3.0% 증가하였다.
3. 시멘트의 미소수화열 분석결과, P_2O_5 증가에 따라 Alite의 수화반응에 대응하는 2차 발열 Peak의 높이가 낮아지고 출현시기가 다소간 지연되었다. 응결시간 역시 P_2O_5 증가에 따라 다소간 지연되는 것으로 나타났다.
4. 압축강도는 P_2O_5 함량 증가에 따라 초기재령 특히 1일강도가 크게 하락되었으며, 한편 3, 7, 28일 강도는 빠르게 회복되었으며, 28일 강도에서는 오히려 증가하는 현상을 나타내기도

하였다.

이상으로 P_2O_5 증가에 따른 클링커 생성 및 품질에의 영향은 크게 Alite 감소 및 Belite 증가에 의한 초기강도 하락과 분쇄성 저하로 예측해 볼 수 있으며, 이에 대한 보완수단으로서는 화학 조성 변화(LSF 상향) 외에 소성조건 개선(급냉 유도), 분말도 상향조정 등이 유용한 수단으로 판단된다.

또한 실험실 조건과 달리 실제 제조공정에서는 Belite 품질 확보를 위한 수단과 P_2O_5 함량의 적정 관리한계치의 도출이 필요할 것으로 생각된다.

< 참고 문 헌 >

1. 横山滋 外, “都市ゴミ焼却灰としたセメントクリンカーの生成に及ぼす P_2O_5 の影響”, Cement Science and Concrete Technology, No.53 P146 1999
2. 白坂徳彦 外, “クリンカー構成相とセメントの水和に及ぼすリンの影響”, セメント・コンクリート論文集 No50, P8 1996
3. 浅海 外, “下水汚泥を原料としたセメントの特性”, 無機マテリアル, Vol6, P275, 1999.
4. 金谷宗輝 外, “クリンカーの品質に及ぼすリンの影響”, Cement Science and Concrete Technology, No.53 P10 1999
5. 内川浩, “セメント製造における今日の課題”, セメント・コンクリート No555, 5月 P40, 6月 P49 1993
6. 山崎之典, “下水汚泥のセメント原料への有効利用”, セメント・コンクリート論文集 No48, P94 1994
7. 今村易弘 外, “下水汚泥焼却灰からのリン酸イオンの溶出特性”, 無機マテリアル, Vol8, P289, 2001
8. L. Halicz 外, “The Influence of P_2O_5 on Clinker Reactions”, C&C Research, Vol.14, P11, 1983