SiO_2원이 소성성 및 시멘트 물성에 미치는 영향

유창진* · 이용성 · 김진욱 · 전준영 · 이의학
<현대시멘트>

1. 서 론

시멘트 원료로 사용되는 SiO_2원은 그의 결정 및 존재형태에 따라서 CaO와 반응시 C_2S 및 C_3S의 생성량 및 결정성에 영향을 주어서 최종적인 시멘트 물성에 크게 영향을 미치게 된다. 현재 시멘트 소성원료로 사용되는 SiO_2원은 주로 규석류와 석회석에 존재하고 있으며, 이들의 종류와 결정구조에 따라서 혼합원료 분쇄시의 입도 분포와 소성시 칼슘실리케이트 광물의 생성 등에 관계하여 궁극적으로는 품질적인 문제뿐만 아니라 전력, 연료 사용량 등의 생산원가에도 지대한 영향을 미치게 된다.

본 연구에서는 당 공장에서 사용중인 규석 2 종류와 최근 자원 리사이클링 차원에서 중요성이 부각되고 있는 주물고사 2 종류를 사용하였으며, 또한 저품위 석회석에 존재하는 SiO_2원이 소성성 및 시멘트 물성에 미치는 영향성을 다각적으로 검토하였다.

2. 폐주물사에 대한 고찰

국내 산업의 발전에 따라 주물제조업 역시 성장을 거듭하고 있으며, 이에 따라 폐기되는 주물고사의 양이 날로 증가하고 있는 추세이다. 주물고사는 주물제조업의 제품조형 공정 및 조형물 탈사과정에서 발생되는 것으로 발생량 추정치는 <표 1>과 같다. 따라서 이에 대한 활용방안으로 시멘트 원료와 콘크리트용 골재, 성토 재료 등이 제시되고 있는 실정이다.

주물고사는 원 주물사의 종류와 특성이 다르고, 각각의 주물사에 혼합되는 바인더나 혼합물의 종류에 따라서 품질변동이 아주 심하다. 그러나 주물고사는 주형의 종류에 따라서 크게 점토점결 주물고사와 화학점결 주물고사로 나눌 수 있다. 점토점결 주물고사는 총 주물고사 발생량의 약 76%를 차지하며, 모래+벤토나이트를 주로 사용하는 주철 주물고사이다. 화학점결 주물고사는 규산소다 점결제와 주물사를 혼합한 다음 CO_2 가스를 통과시켜 주형을 경화시키는 CO_2 주형법에서 배출되는 것으로 주철, 주강, 동 합금 주물공장에서 널리 사용되나 재생이 어렵고 재생시설이 미비하여 거의 폐기되는 실정이다. 매년 발생되는 주물고사의 처리실태를 보면 약 90% 정도가 주로 성토 혹은 매립에 의해 폐기되고 재활용되는 양은 겨우 10% 정도로 리사이클링에 대한 연구가 필요한 실정이다.

폐주물사의 화학성분은 주요성분으로는 대부분 SiO_2로 구성되어 있으며 pH는 약 9~10 이다. 또한 소량성분으로 시멘트 물성에 영향을 줄 수 있는 K_2O나 Na_2O 같은 알칼리와 TiO_2나 Mn_2O_3 등을 미량성분으로 함유하고 있다.

<표 1> 폐주물사의 발생량 추정치 [1)]

(단위 천톤/년)

구 분	1995	1996	1997	1998	1999	2000
발생량	681	688	663	649	690	721

<표 2> 석회석 및 부원료의 화학분석 결과

구 분	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Ig-loss	K_2O	Na_2O
고품위석회석	9.93	2.51	1.01	46.40	1.76	-	37.76	0.65	0.02
저품위석회석	11.90	2.85	1.68	44.57	1.79	-	36.44	0.74	0.03
납석	68.85	13.76	6.39	2.42	1.16	-	3.99	1.70	0.84
경석	48.70	13.68	6.22	2.02	1.74	1.00	20.62	1.56	0.06
철광석	13.80	9.33	58.28	16.39	7.22	0.12	3.17	0.30	0.13
자로사이트	7.40	7.42	28.73	8.07	1.16	30.81		0.31	0.18

2. 실 험

2.1 출발원료

2.1.1 석회석 및 부원료

석회석 중의 SiO_2원에 대한 영향성을 검토하기 위하여 당 공장에서 현재 사용되고 있는 석회석($CaCO_3$ 82.8%)과 저품위 석회석($CaCO_3$ 79.7%)의 2 종류를 사용하였으며, 석회석 및 부원료의 화학분석은 <표 2>에 나타내었다.

2.1.2 SiO_2 원

SiO_2원은 당 공장에서 현재 사용되고 있는 규석 2 종류(S사, K사), 경상남도 창원시 소재 P 금속 화학점결 주물고사와 창원시 소재 D 주물의 점토점결 주물고사를 사용하였다. SiO_2원에 대한 화학분석결과를 <표 3>에 나타내었으며, X선 회절분석 결과(D-MAX 2200, RIGAKU사)와 시차열분석결과 (TG-ADSC, SETARAM)를 <그림 1과 2>에 나타내었다.

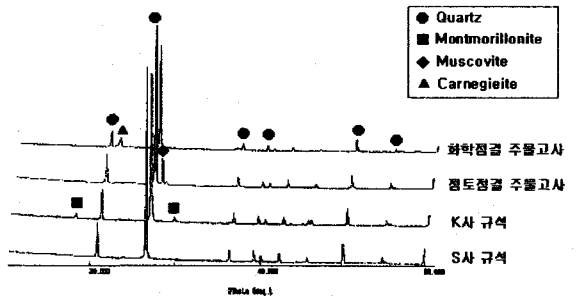
<표 3> SiO_2원의 화학분석 결과

(단위 : wt.%)

구 분	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Ig-loss	K_2O	Na_2O
S사 규석	92.35	1.20	3.42	2.02	0.28	-	0.23	0.38	0.03
K사 규석	86.50	4.33	2.97	2.46	0.34	-	2.15	0.99	0.05
점토점결주물고사	83.70	1.30	3.30	3.07	0.56	-	5.59	0.91	0.57
화학점결주물고사	78.65	6.27	6.23	3.07	0.56	-	3.57	0.32	4.20

<표 4> 혼합원료의 배합비

구분		혼합원료 배합비(%)					
		L/S		실리카원	납석	철광석	경석	자로사이트
No. 1	S사 규석	저품위	93.95	1.31	1.75	0.69	2.00	0.30
No. 2	K사 규석		93.92	1.76	1.29	0.73		
No. 3	S사 규석	고품위	90.10	1.82	4.21	1.57		
No. 4	K사 규석		90.06	2.45	3.57	1.62		
No. 5	점토점결주물고사		89.93	2.03	4.18	1.56		
No. 6	화학점결주물고사		90.02	3.25	2.96	1.46		



<그림 1> SiO_2원의 X선 회절분석 결과

2.2 소성 및 시료제조

클링커는 모듈러스 L.S.F 90.5, S.M 2.6, I.M 1.4 수준으로 조합하여 제조하였으며, 배합비는 <표 4>와 같다.

클링커 제조는 900℃에서 1시간 탈탄산 시킨 후, 10℃/분 속도로 승온시켜 1450℃에서 5분 유지한 후, 10℃/분 속도로 냉각시켜 1250℃에서 로 밖으로 꺼내어 공냉시켰다. 소성된 클링커를 SO_3 함량이 2.1wt.%가 되게 화학석고를 첨가하고 실험실용 밀에서 Blaine 3,400㎠/g이 되도록 혼합 분쇄하였다. 또한 클링커의 미세구조를 파악하기 위하여 클링커에 대한 광학현미경 (DMRXP, LEIKA) 관찰을 실시하였다.

2.3 시멘트 물성 시험

SiO_2원이 시멘트 물성에 미치는 영향을 검토하기 위하여, KS L 5103의 길모어 침에 의한 응결시험 및 KS L 5015에 준하여 재령 1일, 3일, 7일, 28일의 압축강도를 측정하였다. 또한 재령 경과에 따른 수화특성을 파악하기 위하여 재령 1일과 7일의 X선 회절분석을 측정하였다.

3. 결 과 및 고 찰

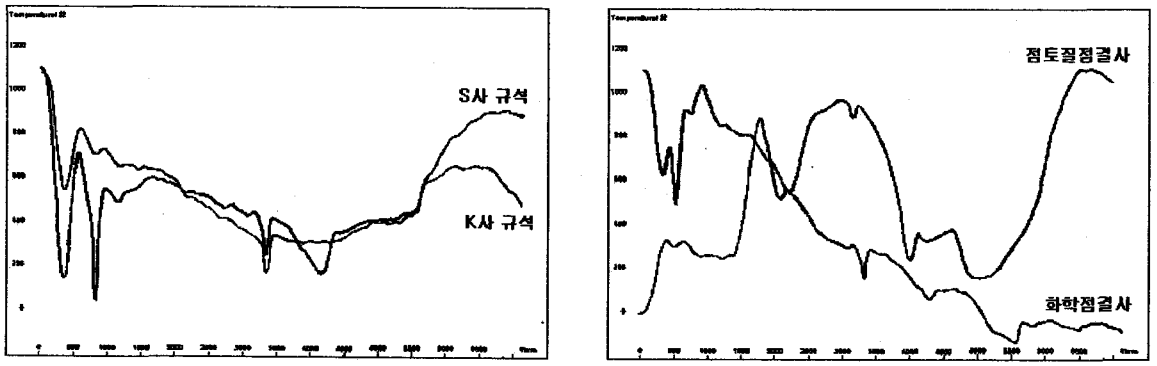
3.1 SiO_2원의 X선 회절분석 및 시차열분석

본 시험에서 SiO_2 원으로 사용된 규석 및 주물고사의 X선 회절분석결과를 <그림 1>에 나타내었다. X선 회절분석결과 S사 규석은 주로 Quartz 결정으로 이루어져 있으며, K사 규석의 경우 Quatrz 결정 이외에 montmorillonite 결정이 확인되었다. 또한 점토점결 및 화학점결 주물고사에서는 각각 muscovite 및 carnegieite 결정이 존재하는 것으로 나타났다.

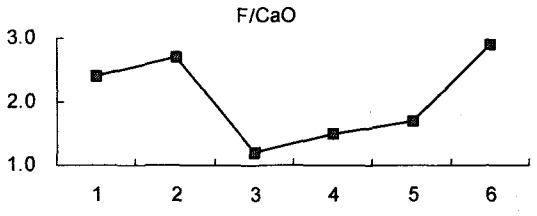
<그림 2>의 시차열분석 결과로 규석과 주물고사 모두 573℃ 부근에서 석영의 α-β 전이에 의한 흡열피크를 확인 할 수 있었다. K사 규석과 점토점결 주물고사는 573℃ 이후의 700℃ 부근에서 또 다른 흡열피크가 확인되었는데 이는 각각 montmorillonite 및 muscovite의 결정수 탈수에 의한 것으로 판단된다.[2)]

3.2 소성성

조합원료의 모듈러스 및 소성조건을 동일하게 하여 소성한 클링커의 F/CaO 측정결과를 <그림 3>에 나타내었다. 고품위 석회석에 화학점결 주



<그림 2> SiO_2원의 시차열분석 결과

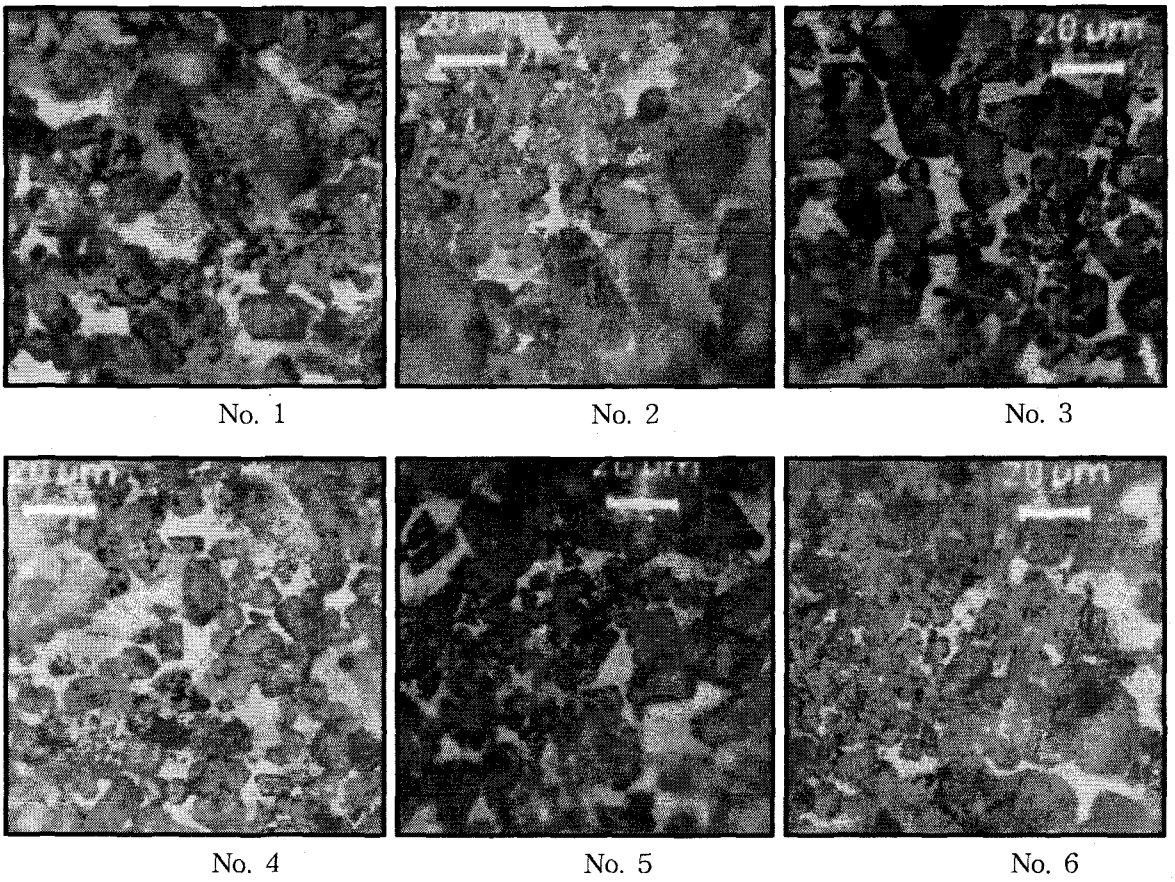


<그림 3> F/CaO 측정결과

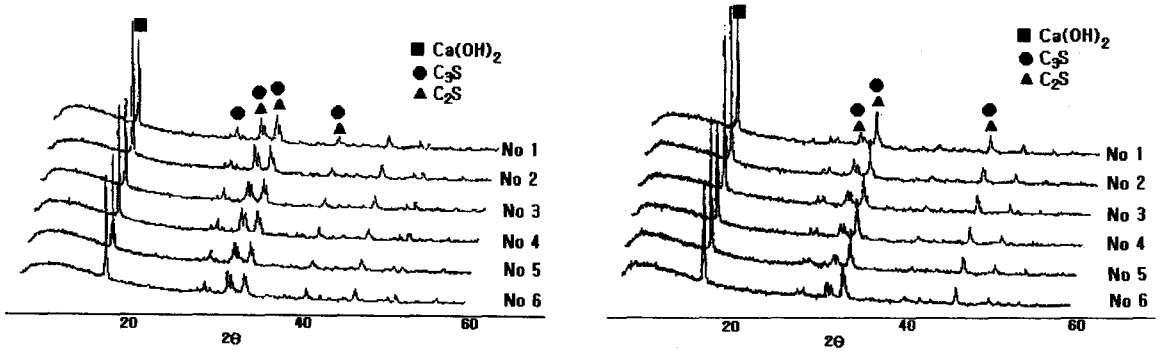
물고사 조합시료(No.6)를 제외하면, 고품위 석회석을 사용한 조합시료가 저품위 석회석을 사용한 조합시료에 비하여 F/CaO 함량이 낮게 나타났다. 이것은 저품위 석회석의 SiO_2는 Calcite 결정과 밀집된 모자이크 형태의 결정이 불균일한 분포를 이루고 있으며, 저품위 석회석의 비율이 높을수록 클링커의 C_2S 생성은 저온에서 보다 빨리 생성되나 C_3S 생성은 고온에서 늦게 생성된다. 반대로 품위가 높은 석회석은 클링커의 C_2S 생성이 늦으나 C_3S 생성은 빠른 것과 관련이 있는 것으로 판단된다.[3)]

또한, C_3S의 생성반응은 액상량과 관계되는데 저품위 석회석일수록 석회석 자체의 규산율($SiO_2/(Al_2O_3+Fe_2O_3)$)이 높기 때문에 동일한 성분을 가지는 조합원료의 액상량과 비교하여 실제적인 반응성이 감소되므로 C_3S의 생성이 저하되어 F/CaO가 증가되는 것으로 판단된다. 화학점결 주물고사의 경우 상대적으로 높은 알칼리 함량(T.A.=4.41%)으로 인하여 소성시 융액 생성온도를 저하시키고 융액의 점도를 상승시켜 융액에 대한 클링커 주성분인 CaO의 확산을 방해하기 때문에 상대적으로 소성성이 불량한 것으로 판단된다.

앞의 2.2절의 방법으로 소성한 클링커에 대한 광학현미경 관찰결과를 <그림 4>에 나타내었다.



<그림 4> 클링커의 미세구조 관찰결과



[재령 1일] [재령 7일]

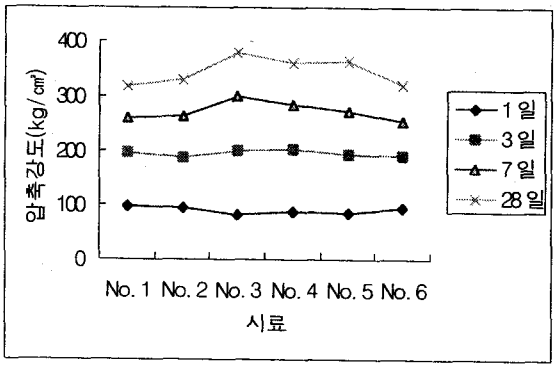
<그림 5> 수화물의 X선 회절분석 결과

광학현미경 관찰결과 고품위 석회석과 규석을 조합한 No.3과 No.4 시료의 경우 Alite가 뚜렷한 육각판상의 자형구조를 띄며 비교적 균일한 입도를 나타냈다. 반면 저품위 석회석과 규석을 조합한 No.1과 No.2의 경우 거친 Quartz 입자에 의한 대형 Alite 결정 및 Belite Ring이 발견되었다.[4] 화학점결 주물고사를 사용한 경우, 일부에서 F/CaO 군정이 관찰되었으며, 전반적으로 Belite 함량이 증가되었다.

3.4 수화물의 X선 회절분석 결과

각 시료의 수화특성을 파악하기 위하여 재령 1일 및 재령 7일 X선 회절분석을 측정한 결과를 <그림 5>에 나타내었다.

수화 재령 1일에서는 저품위 석회석과 규석조합(No.1, No.2) 및 화학점결 주물고사(No.6)의 $Ca(OH)_2$ intensity가 상대적으로 높은 것으로 나타났다. 그러나 수화 재령 7일에서는 고품위 석회석과 S사 규석 조합시 C_3S와 C_2S의 intensity가 감소되어 상대적으로 높은 $Ca(OH)_2$ intensity를 나타내었다.

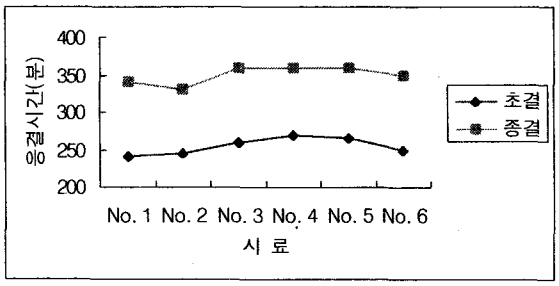


<그림 6> 재령별 압축강도 측정결과

3.5 압축강도

압축강도 시험결과를 <그림 6>에 나타내었다.

재령 1일 압축강도는 저품위 석회석과 규석을 조합한 시료(No.1, No.2)와 고품위석회석과 화학점결 주물고사를 조합한 시료(No.6)의 경우 다른 조합시료에 비하여 재령 1일 압축강도는 약 10 kg/㎠ 정도 높게 나타났으나, 재령 28일에서는 고품위 석회석과 규석 조합시료(No.3, No.4)가 가장 높은 압축강도를 나타내었다. 이는 화학점결 주물고사 조합시료(No.6)의 경우 자체의 높은 알칼리 함량과 소성과정에서 유입된 SO_3 성분으로 인한 알칼리설페이트 양이 다른 조합시료에 비하여 상대적으로 높기 때문에 강도발현율이 저하된 것으로 판단된다.[5] Mori 등에 의하면 액상중에 알칼리가 존재할 경우 규산칼슘 수화물이 수화경화체의 공극쪽으로 성장되는 것이 저해되며, 이에 따라 비교적 큰 공극이 존재하며, 입자간의 연접이 불충분하여 강도가 저하된다고 보고하고 있다. 또한 저품위 석회석은 강도에 큰 영향을 미치는 C_3S로의 결정성이 완전하지 않고



<그림 7> 응결시간 측정결과

임계입도 이상의 결정크기 및 미립질에 의한 불균일한 분포로 클링커내 기공율이 커져 치밀하지 못한 것도 한 요인으로 볼 수 있다.

3.6 응 결

응결시험 결과에서 저품위 석회석을 사용한 조합시료(No.1, No.2)와 화학점결 주물고사를 사용한 조합시료(No.6)가 상대적으로 응결시간이 짧게 나타났다. 이는 저품위 석회석 조합시료의 불안정한 C_3S에 의한 수화촉진과 화학점결 주물고사에 상대적으로 높게 함유된 알칼리 성분에 의한 결과로 판단된다.

5. 결 론

상기와 같이 저품위 석회석, 규석(K사, S사) 및 화학점결 주물고사와 점토질점결 주물고사중에 함유된 SiO_2원이 소성성 및 시멘트 물성에 미치는 영향을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) X선 회절분석결과 S사 규석은 주로 Quartz 결정으로 이루어져 있으며, K사 규석의 경우 Quatrz 결정 이외에 montmorillonite 결정이 확인되었으며 점토점결 및 화학점결 주물고사에서는 각각 muscovite 및 carnegieite 결정이 확인되었다.

2) 조합원료의 모듈러스 및 소성조건을 동일하게 하여 소성한 클링커의 F/CaO를 측정한 결과 화학점결 주물고사와 저품위 석회석을 사용한 경우 F/CaO가 높게 나타났다. 이러한 이유는 규석의 결정성 및 알칼리함량에 의한 영향으로 판단된다.

3) 광학현미경 관찰결과 고품위 석회석과 규석을 조합한 No.3과 No.4 시료의 경우 Alite가 뚜렷한 육각판상의 자형구조를 띄며 비교적 고른 입도를 나타냈다. 반면 저품위 석회석과 규석을 조합한 No.1과 No.2의 경우 거친 Quartz 입자에 의한 대형 Alite 결정 및 Belite Ring이 발견되었으며 화학점결 주물고사를 사용한 경우, 일부에서 F/CaO 군정이 관찰되었으며 전반적으로 Belite 함량이 증가되었다.

4) 압축강도 시험결과 재령 1일 압축강도는 저품위 석회석과 규석을 조합한 시료(No.1, No.2)와 고품위석회석과 화학점결 주물고사를 조합한 시료(No.6)의 경우 다른 조합시료에 비하여 재령 1일 압축강도는 약 10kg/㎠ 정도 높게 나타났으나, 재령 28일에서는 고품위 석회석과 규석조합 시료(No.3, No.4)가 가장 높은 압축강도를 나타내었다.

5) 응결시험 결과 저품위 석회석을 사용한 조합시료(No.1, No.2)와 화학점결 주물고사를 사용한 조합시료(No.6)가 상대적으로 응결시간이 짧게 나타났다.

6) 이상의 결과를 정리하면, 본 실험에서 저품위 석회석의 SiO_2원은 이미 밝혀진 대로 Calcite 결정과 밀집된 모자이크 형태의 결정이 불균일한 분포를 이루고 있어 분쇄성 및 소성성 측면에서 좋지 못한 영향을 미치며, 화학점결 주물고사의 경우 자체의 높은 알칼리 함량으로 인하여 소성성 및 시멘트 물성에 좋지 못한 영향을 미치는 것으로 나타났다. 또한 점토점결 주물고사는 기존의 규석조합 시료와 유사한 시멘트 물성을 나타내어 시멘트 원료로의 활용이 가능하다고 볼 수 있으나 이에 앞서 균일한 품질의 주물고사의 안정적인 확

보와 자체에 함유된 미량성분들에 대한 보다 폭넓은 영향성 검토가 이루어져야 할 것으로 판단된다.

< 참 고 문 헌 >

1) 최태선, "주물고사를 활용한 건축자재 생산에 관한 연구", 한국자원리싸이클링학회 춘계학술발표회, pp 412 ~ 418 , 2001

2) 박병철, "규산질 원료의 성상이 클링커 소결반응에 미치는 영향", 요업학회지, Vol 18, No 4, pp 219 ~ 228, 1981

3) 박해경, "저품위 석회석과 규석중의 SiO_2 성분이 소성성에 미치는 영향", 시멘트심포지움, No 21, pp 51~59, 1993

4) Donald H. Campbell, "Microscopical Examination and Interpretation of Portland Cement and Clinker" pp 51~62

5) Inam Jawed, "effect of alkalies on Hydration and Performance of Portland Cement", Cement and Concrete Reserch, Vol 8 pp 37~52, 1978