

## Alinite 계 클링커 製造 시 MgO의 影響<sup>†</sup>

柳光錫 · <sup>‡</sup>安芝煥 · 韓揀尹 · 趙桂弘 · 吳明煥\*

韓國地質資源研究院, \*MRT

## Effect of MgO in Synthesis of Alinite Clinker<sup>†</sup>

Kwang-Suk Yoo, <sup>‡</sup>Ji-Whan Ahn, Dong Yoon Han, Kye-Hong Cho and Myung-Hwan Oh\*

Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, \*MRT

### 요 약

Alinite계 클링커 합성 시 MgO의 영향에 대해 검토하였다. Alinite 조성비 및 Alinite 조성비에 MgO를 3.77% 대체하여 760°C 및 800°C에서 1,400°C까지 100°C간격으로 3시간 열처리하여 합성 상 및 수화열을 측정하였다. MgO를 첨가하지 않은 경우, 1,300°C에서 alinite, CCA와 함께  $\beta$ -C<sub>2</sub>S상과 f-CaO가 다량 존재하였으나, MgO를 첨가한 경우, 1,300°C이상에서 alinite 상만이 존재하였으며, 1,300°C에서 가장 높은 형성률을 보였다. 또한, MgO를 첨가한 경우, OPC에 비해 유도기를 거치지 않은 수화기동을 보였다.

주제어 : MgO, Alinite 클링커, 합성, 칼슘클로로알루미네이트(CCA)

### Abstract

The effect of MgO in synthesis of alinite clinker was investigated. Clinker of alinite composition ratio and alinitite clinker substituted for MgO of 3.77% were sintered at 760°C and between 800°C and 1,400°C at the interval of 100°C. Synthesized phases and hydration heat of alinite clinker with MgO and without MgO were then investigated. As a result, alinite, CCA,  $\beta$ -C<sub>2</sub>S and f-CaO phases are synthesized in alinite clinker without MgO sintered at 1,300°C, while only alinite phase is synthesized in alinite clinker with MgO sintered at 1,300°C with the highest synthesis rate. Heat evolution of alinite clinker with MgO has no induction period.

**Key words :** MgO, Alinite Clinker, Synthesis, CalciumChloroaluminate

### 1. 서 론

2006년 기준 전국 총 328개 하수처리장에서 발생된 하수슬러지의 발생량은 1일 평균 7,052톤으로, 향후 지속적으로 증가하여 2011년에는 1일 평균 10,071톤에 이를 것으로 전망되고 있다.<sup>1)</sup> 발생된 슬러지 중 약 11% 가량이 재활용되고 있으나, 런던협약에 의한 해양 투기가 전면 금지되는 2011년에는 재활용률을 약 64% 까지 올릴 예정이다.<sup>1)</sup> 이에 대량으로 발생하는 하수 슬러지를 재활용할 수 있는 방안으로 하수슬러지를 시멘트 원료로 사용하는 방안이 유력시되고 있다. 하수슬러

지는 에너지를 내는 유기물과 시멘트의 원료가 되는 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO 등의 무기물을 충분히 함유하고 있기 때문에 시멘트 원료로의 활용이 충분히 가능하다.<sup>2)</sup> 그러나 슬러지내 염류함유량이 높아 소성 중 이들 염류의 휘발에 의해 소성로내에서 문제점을 일으킬 있어 일반적인 시멘트를 제조하기에는 적용상 어려운 점이 많다. 이에 대한 해결책으로서 염류, 특히 염소를 포함한 alinite계 cement를 제조하는 것이 제시되었다.<sup>2)</sup> Alinite cement는 시멘트 소성 과정 중 염소 성분에 의해 생성되는 alinite phase(Ca<sub>10</sub>[(SiO<sub>4</sub>)<sub>3.4</sub>(AlO<sub>4</sub>)<sub>0.6</sub>OCl])를 함유하고 있는 환경친화형 시멘트를 말하며,<sup>3)</sup> 주 원료로 기존의 시멘트 생산공정에는 적용할 수 없는 산업 부산물, 즉 도시쓰레기 소각회나 하수슬러지 등을 이용하여

<sup>†</sup> 2009년 5월 3일 접수, 2009년 5월 26일 수리

\* E-mail: ahnjw@kigam.re.kr

**Table 1.** The main characteristics between Ordinary Portland Cement and Alinite Cement

	OPC	Alinite Cement
시멘트 광물	<ul style="list-style-type: none"> <li>● 주요 4 대 광물</li> <li>-Alite: <math>3CaO \cdot SiO_2</math></li> <li>-Belite: <math>2CaO \cdot SiO_2</math></li> <li>-Aluminate phase: <math>3CaO \cdot Al_2O_3</math></li> <li>-Ferrite phase: <math>4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● 주요 광물</li> <li>OPC 에 존재하는 광물 이외에</li> <li>-Alinite : <math>Ca_{10}Mg_{0.8} \cdot 0.2[(SiO_4)_{3.4}(AlO_4)_{0.6} O_2Cl]</math></li> <li>-Calcium Chloroaluminate: <math>C_{11}A_7 \cdot CaCl_2</math></li> </ul>
염소 성분량	200ppm 이하 (JIS 규격) KS 규격 : 없음	0.5% 정도의 염소를 함유함 (규격 외)
강도 발현	28 일 강도 : $380 \text{ kg/cm}^2$	28 일 강도 : $340 \text{ kg/cm}^2$
용도	일반건축, 토목구조물 등	무근콘크리트, 폐기물 고화용

**Table 2.** Compositions of raw material(unit: wt.%)

Sample No.	Composition	CaO	SiO <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
Raw (1)	$Ca_{10}Mg_{0.8} \cdot 0.2[(SiO_4)_{3.4}(AlO_4)_{0.6} O_2Cl]$	62.28	23.88	6.49	3.58	3.77
Raw (2)	$Ca_{10}[(SiO_4)_{3.4}(AlO_4)_{0.6} OCl]$	63.48	24.34	6.61	3.65	-
Raw (3)	$(CaO)_{11}(Al_2O_3)_7 \cdot CaCl_2$	42.79	-	7.70	49.51	-

제조한다.<sup>4)</sup> Alinite cement의 주 생성광물은 기존의 포틀랜드 시멘트에 포함되어 있는 alite(C<sub>3</sub>S), belite(C<sub>2</sub>S), aluminate(C<sub>3</sub>A), ferrite(C<sub>4</sub>AF) 상을 포함하여 alinite(Ca<sub>10</sub>[(SiO<sub>4</sub>)<sub>3.4</sub>(AlO<sub>4</sub>)<sub>0.6</sub>OCl]), calcium chloroaluminate(C<sub>11</sub>A<sub>7</sub>·CaCl<sub>2</sub>, 이하 CCA)으로 이루어져 있다.<sup>5,6)</sup> Table 1은 Alinite계 시멘트 내에서 Alinite 일반적으로 미량의 MgO는 일반 포틀랜드 시멘트에 첨가할 경우, alite와 ferrite의 생성을 촉진하고 belite와 aluminate의 생성을 감소시킬 뿐만 아니라, 클링커의 소성성(burnability)를 증가시키는 것으로 잘 알려져 있다. 본 연구에서는 염소성분을 대량 함유한 하수슬러지를 활용하여 alinite계 클링커를 제조특성에 대한 MgO 영향을 알아보기 위하여 MgO의 첨가를 통해 alinite계 클링커 합성시 소성성의 변화 및 그에 따른 상변화에 대한 특성을 알아보고자 하였다.

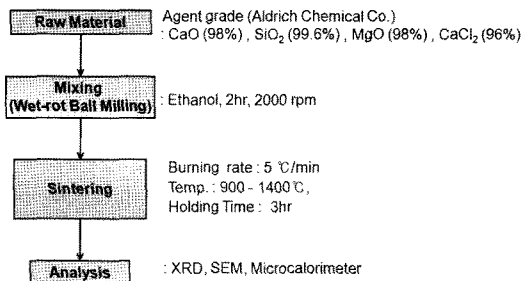
**2. 실험방법**

**2.1. 시약 및 조성비**

본 연구에 사용된 시약은 Aldrich Chemical Co.의 CaO(98%), SiO<sub>2</sub>(99.6%, -325mesh), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.8%, <10 μm), MgO(98%), CaCl<sub>2</sub>(96%, desiccant)를 사용하였다. alinite 및 calcium chloroaluminate 조성비 및 alinite에 MgO를 3.77%로 혼합하여 소성하였다. Table 1은 본 실험에 사용된 혼합비를 나타낸 것이다.

**2.2. 실험 방법**

실험은 Fig. 1에 나타난 바와 같이 진행되었다. Table 1에 나타난 혼합비로 시료를 혼합한 후 에탄올을 이용하여 2,000rpm, 2시간동안 습식볼밀링하여 열처리 시료를 제조하였다. alinite 조성비에 MgO를 첨가한 Raw (1)은 760°C 및 800°C에서 1,400°C까지 100간격으로 3시간 열처리하였고, MgO가 첨가되지 않은 alinite 조성비인 Raw (2)는 1,100°C에서 3시간 열처리하였으며, CCA 조성비인 Raw (3)은 1,100°C에서 1,300°C까지 100°C간격으로 3시간 열처리하였다. 모든 열처리의 승온속도는 분당 5로 하였으며 공기 중에 로 냉하였으며, 반응 후 냉각속도에 대한 영향을 제거하기 위하여 동일한 온도, 습도의 조건으로 냉각하였다. 합성된 clinker는 분쇄하여 X-ray diffraction Measurement(이하 XRD로 표기)를 이용 생성 상을 조사하였다. 또한



**Fig. 1.** Flowchart of this experiment.

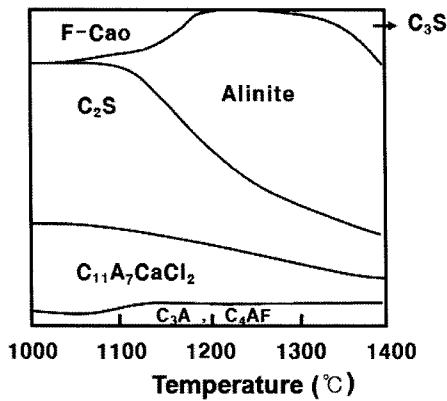


Fig. 2. Formation of Alinite Clinker According to Temperature.

Microcalorimeter를 이용, 물/시멘트비를 1(W/C=1)로 하여 72시간동안 수화발열을 측정하였다. Fig. 2는 Alinite 시멘트의 온도 별 상평형도를 나타내고 있다.

Alinite계 클링커는 C<sub>2</sub>S와 CCA, F-CaO와의 반응을 통해 생성되는 것을 알 수 있다.

### 3. 실험 결과 및 고찰

Fig. 3은 1,000°C 미만의 Raw (1)의 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다. Fig. 1에 나타난 바와 같이 760°C에서 CCA가 먼저 합성되는데 이것은 780°C부근에서 용융점을 갖는 CaCl<sub>2</sub>가 액상을 형성하여 Cl염의 생성을 촉진하기 때문이라고 생각된다. 또한, 800°C에서 1000 미만에서는 미반응의 CaO와 SiO<sub>2</sub>가 반응하여 β-C<sub>2</sub>S로의 저온 합성이 이루어지는 것을 관찰할 수 있다. 여기서 상온상 γ-C<sub>2</sub>S가 아닌 고온상 β-C<sub>2</sub>S가 안정화된 이유는 고온상의 안정화제로 이미 알려진 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 MgO 등의 미량성분의 안정화 효과 때문인 것으로 생각된다.

1,000이상의 경우에는 Fig. 4에 나타난 바와 같이,

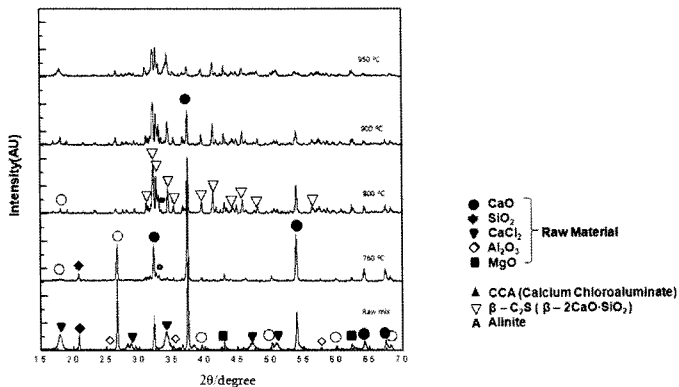


Fig. 3. XRD patterns of Raw (1) sintered for 3hrs below 1,000.

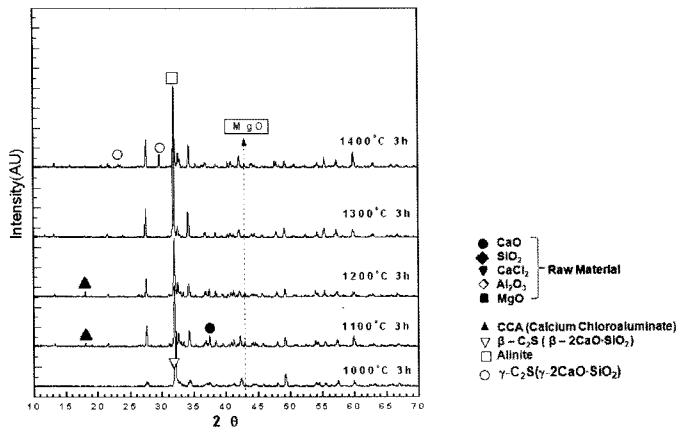


Fig. 4. XRD patterns of alinite sintered for 3hrs above 1,000.

CCA가 액상으로 되어  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 와  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ 등의 치환거동으로 인하여 alinite가 생성되는 것을 볼 수 있다. 그 후 1,400°C까지 alinite가 주요 성분으로 존재하고 있지만 가장 형성효율이 높았던 조건은 1,300°C라는 것을 확인 할 수 있었다. 이러한 결과는 Fig. 5에 나타난 바와 같이 온도에 따른 Raw (1)의 Alinite 주 X선 회절 피크 강도로부터 확인할 수 있다.

Fig. 6은 MgO를 첨가하지 않은 Raw(2)의 1300°C에서 3시간 소성한 XRD 측정결과인데, alinite, CCA와 함께  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  상과 F-CaO가 존재하고 있음을 보여준다. 이는 MgO를 첨가한 것에 비해 alinite의 상 형성이 잘 이루어지지 않는 것을 알 수 있으며 MgO가 alinite의 상 형성에 영향을 주고 있음을 나타낸다. 일반

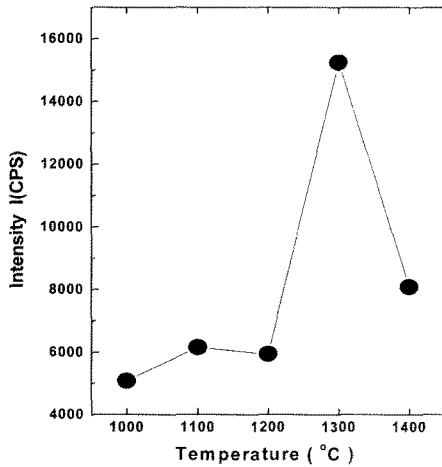


Fig. 5. Intensities of X-ray diffraction of Alinite for Raw (1) sintered at various temperatures.

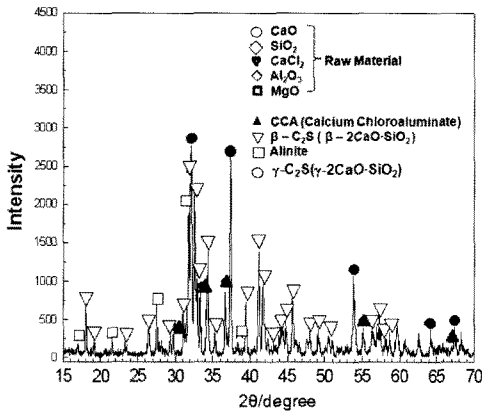


Fig. 6. XRD patterns of Raw (2) sintered at 1300.

적으로, alinite 클링커 제조 시 MgO는 구성광물의 구성 비율을 변화시키는 것으로 알려져 있다. 본 결과로부터 MgO를 첨가한 경우, 주요 생성광물상은  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ , CCA, alinite로 MgO가 존재하지 않은 경우보다 13000°C 소성온도에서 alinite의 생성이 증가하였으며, 그 이상의 온도에서는 감소하는 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다(Fig. 4, 5).

Fig. 7은 Raw (3)에 의해 합성된 CCA의 X선 회절 분석 결과이다. 분석 결과 900부터 CCA가 합성되어 1,300°C까지도 CCA상의 존재하고 있음을 알 수 있다. 이는 MgO가 존재하지 않은 경우 CCA에서 Alinite의 상변화가 일어나지 않으며, MgO가 CCA에서 Alinite 상변화에 중요한 역할을 하고 있다는 것을 알 수 있다. 이는 MgO가 존재하는 경우 800°C 부근에서 상이 관찰되며 900 이후부터 CCA 상이 감소하는 것을 볼 수 있는데(Fig. 4) 이는 MgO에 의한 CCA상의 분해가 일어나 alinite 생성을 증가시킨 것으로 판단된다. Fig. 8은 본 연구로부터 얻어진 결과를 통해 Alinite 클링커의 합성 거동을 도식한 결과이다.

Raw (1)과 (2)로 합성된 alinite의 초기 수화거동을 microcalorimeter를 이용하여 관찰한 결과를 Fig. 9에 나타내었는데 일반적인 시멘트 구성광물과는 달리 초기 급격한 수화진행 후 유도기(induction period)가 나타나지 않는 특징을 나타내었다. 1,300°C에서 3시간동안 열처리된 Raw (1)의 초기 수화발열 곡선을 보면 수분내의 빠른 수화발열 peak가 제 2발열 peak에 비해서

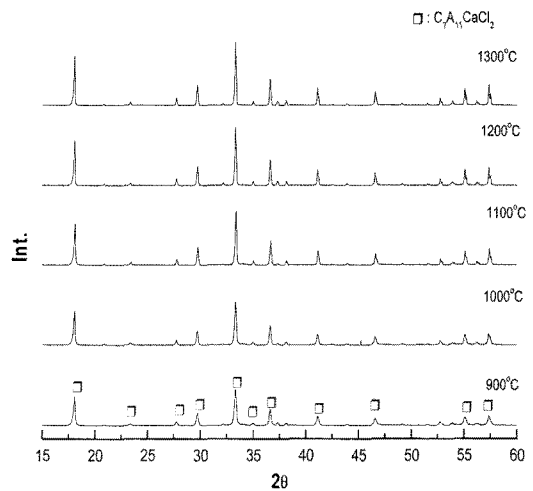


Fig. 7. XRD patterns of Raw (3) sintered at various temperatures.

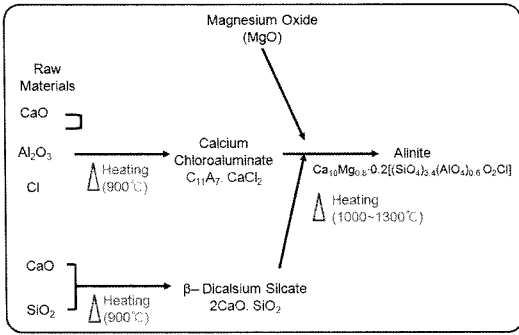


Fig. 8. Diagram of Formation of Alinite.

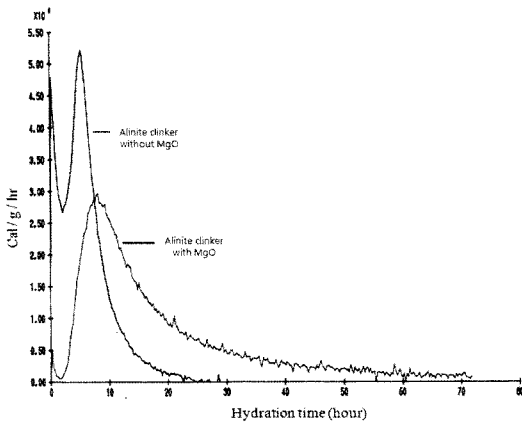


Fig. 9. Hydration heat curves of alinite clinker without MgO[Raw (1)] and alinite clinker with MgO[Raw (2)] sintered at 1300 for 3hrs.

낮은 것으로 보아 초기의 급격한 수화진행율이 크지 않으나 유도기를 거치지 않고 바로 뒤이어 나타나는 수화로 특징적인 빠른 수화거동을 나타내는데 이는 CaCl<sub>2</sub> 함량에 따라 초기 수화거동이 변화한다고 생각된다. 따라서 alinite cement의 수화거동은 전형적인 시멘트 광물의 것과는 다르다는 것을 알 수 있다. Raw (2)의 수화거동은 출발원료에서 MgO를 첨가하지 않은 경우로 비록 alinite의 형성효율은 좋지 않았으나 초기 수화발열속도가 더 빨랐으며 MgO가 첨가된 것보다 빠른 수화진행율을 나타내었다. 이것은 반응하지 않은 CaO상의 빠른 수화특성이 초기 수화를 가속한 것으로 생각된다. 이와같이 alinite cement의 수화거동을 결정하는 중요 요소로 알려진 chloride외에도<sup>7)</sup> magnesium에 의해서도 상분포가 달라지며 이에 따라 수화속도에 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

시약급 원료를 이용하여 Alinite 합성에 대한 MgO의 영향을 알아본 결과는 다음과 같다.

1. Alinite 합성 시 clinker 배합에 MgO를 첨가하지 않은 경우, 1,300°C에서 alinite, CCA와 함께 β-C<sub>2</sub>S상과 f-CaO가 다량 존재하였으며, MgO를 첨가한 clinker의 경우, 1,300°C에서 alinite 상만이 존재하였다. 이는 MgO의 첨가가 CCA와 β-C<sub>2</sub>S의 alinite 상으로의 전위를 촉진시키기 때문인 것으로 생각된다.

2. Calcium chloroaluminate를 정량적으로 합성한 결과 900에서 생성되어 온도가 증가함에 따라 결정 성장이 일어났으며, 1,300°C 상변화 없이 안정적으로 존재하였다. 또한, alinite가 생성되지 않으면, 안정적으로 CCA 상이 1,300에도 존재하였다. 이는 MgO가 Alinite 생성에 영향을 미치는 것을 의미한다.

3. MgO를 첨가한 alinite clinker의 수화는 OPC에 비해 유도기를 거치지 않은 수화거동을 보였으며, MgO를 첨가하지 않은 경우, 초기 수화발열속도가 더 빨랐으며 MgO가 첨가된 것보다 빠른 수화진행율을 나타내었다. 이것은 반응하지 않은 CaO상의 빠른 수화특성이 초기 수화를 가속한 것으로 생각된다.

#### 참고문헌

1. 환경부, 2006 : 유기성오니 처리 종합대책.
2. Pradip, D. Vaidyanathan and P. C. Kapur, 1990 : Production and Properties of Alinite Cement from Steel Plant Wastes, Cement and Concrete Research, **20**, pp. 15-24.
3. J. Neubauer and H. Pollmann, 1994 : Alinite - Chemical Composition, Solid Solution and Hydration Behaviour, Cement and Concrete Research, **24**, No. 8, pp. 1413-1422.
4. 강현주, 홍성수, 임계규 등, 2000 : 고형 폐기물 소각재를 이용한 Alinite 시멘트의 합성, Journal of the Korean Ceramic Society, **37**(8), pp. 768-773.
5. F. V. Lampe, B. Wallis and K. H. Jost, 1986 : Synthesis, Crystal Structure and Properties of a New Calcium-Magnesium -Mono silicate-Chloride, Ca<sub>8</sub>Mg[(SiO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>], Cement and Concrete Research. **16**, pp. 624-632.
6. D. MOWLA, A. JAHANMIRI and H. R. FALLAHI, 1999 : Preparation and Optimization of Alinite Cement in Various Temperatures and CaCl<sub>2</sub> Content, Chem. Eng. Comm., **171**, pp. 1-13.
7. Ch. Fikos and D. Kiatos, 1994 : The Effect of Chlorides on the Formation of Belite and Alinite Phase, Cement and Concrete Research. **24**, pp. 49-54.

---

**安 芝 煥**

- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 책임연구원
  - 당 학회지 제10권 4호 참조
- 

---

**柳 光 錫**

- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 선임연구원
  - 당 학회지 제16권 3호 참조
- 

---

**韓 揀 尹**

- 2004 명지대학교 무기재료공학과 학사
  - 2006 명지대학교 무기재료공학과 석사
  - 현재 일진다이아몬드(주) 연구원
- 

---

**趙 桂 弘**

- 1988 인하대학교 무기재료공학과 학사
  - 1990 인하대학교 무기재료공학과 석사
  - 당 학회지 제16권 6호 참조
- 

---

**吳 明 煥**

- 현재 MRT 대표이사
  - 당 학회지 제16권 6호 참조
-