

# 염소함량에 따른 시멘트 수화특성

김은석\*, 허홍기, 구자솔\*\*, 장종태

<동양시멘트 삼척공장 품질관리팀>

<\*\*연구소 연구개발팀>

## 1. 서론

최근 시멘트 제조공정이 폐기물을 환경적으로 안전하게 리사이클링 하는데 적합한 설비로 각광 받고 있다. 시멘트 공정의 소성 과정에서 고온에 의해 폐기물 중의 가연성 유기물질은 분해가 일어나게 되고 기타 중금속들은 클링커 광물에 고용되어 시멘트 수화과정에서 수화물에 고용됨으로써 유해물질의 용출에 의한 환경오염을 방지할 수 있다.

또한 폐기물은 시멘트의 연/원료로 사용이 가능하여 고가의 연/원료들을 대체함으로써 폐기물 자원화를 통한 경제적 이익도 꾀할 수 있다. 이러한 이점 때문에 시멘트 제조공정에서 폐기물의 자원화가 점진적으로 증가하고 있는 추세이다. 그러나 일반적으로 폐기물들은 시멘트 제조공정 및 품질에 악영향을 미칠 수 있는 다량의 불순물들을 함유하고 있다.

본 연구에서는 이러한 불순물들 중-소성공정의 순환물질 by-pass 설비에서 배출된 dust를 이용 - 특히 염소가 시멘트 수화특성에 미치는 영향을 분석해 보고, by-pass dust의 재활용 가능성 및 적정 사용범위에 대한 기준을 설정해 보고자 한다.

## 2. 실험방법

### 2.1 사용재료

클링커는 1종 보통 클링커를 사용하였고, dust는 순환물질 by-pass 설비에서 배출된 dust로 화학조성은 (표 1)과 같다.

<표1> 클링커 및 by-pass dust의 화학조성

### 2.2 시멘트 제조

각각의 실험은 Lab에서 동일하게 82분 동안 분쇄하였다.

#### ① by-pass dust 혼합

시멘트의 염소 함량을 조정하기 위해 dust 혼합비율을 11수준(100~10,000ppm)으로 달리하였고 mill에서 분쇄되는 원료의 양을 일정하게 하기위해 dust가 증가되는 비율만큼 클링커의 사용비율을 감소시키고 석고의 사용비율은 동일하게 유지하였다. 석고는 천연이수석고와 인산중화석고를 5:5의 비율로 혼합 사용하였고, 실제공정과 유사한 조건에서 실험을 하기위해 건조석고(40℃에서 12시간 건조)와 탈수석고(140℃에서 4시간 탈수)로 구분하여 진행하였다.

#### ② 화학약품 혼합

by-pass dust 혼합비율이 증가되는 만큼 클링커 사용비율이 줄어들므로써 받게 되는 영향을 배제하고 알칼리 및 염소로 인한 영향을 구분하기 위해 화학약품 CaCl<sub>2</sub>와 KCl에 대해서도 각각 혼합비율 5수준에 대한 실험을 진행하였다.

화학조성	클링커	By-pass Dust
LOI	0,32	8,48
SiO <sub>2</sub>	21,47	9,29
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,18	4,04
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,62	1,69
CaO	63,69	40,96
MgO	3,52	2,47
SO <sub>3</sub>	0,78	8,22
K <sub>2</sub> O	1,34	17,08
Na <sub>2</sub> O	0,08	0,36
F-CaO	1,26	
C <sub>3</sub> S	53,79	
C <sub>2</sub> S	20,99	
C <sub>3</sub> A	7,62	
C <sub>4</sub> AF	11,01	
Chloride	0,0072	6,5886

### 2.3 수화특성 검토

각 시멘트의 수화생성물 관찰을 위해 W/C=0.5로 하여 재령별로 경화체를 채취하여 아세톤으로 수화 정지시킨 후, XRD를 이용하여 각각의 수화생성물을 관찰하였으며, 미소수화열 분석을 통해 초기 수화특성을 살펴보았다.

### 2.4 물성시험

#### ① 주도 및 응결시간

시멘트의 응결시간은 KS L 5102에 따라 표준주도 측정 후, KS L 5103 '길모어침에 의한 시멘트의 응결시간 시험방법'에 준하여 측정하였다.

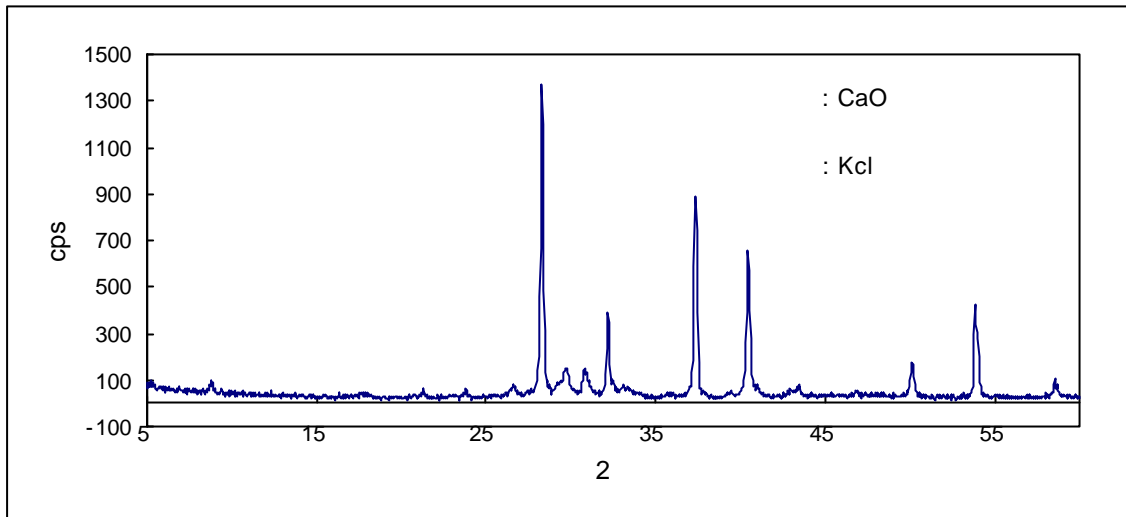
#### ② Flow 및 몰탈 압축강도

KS L 5105에 따라 W/C=0.485로 하여 시멘트 몰탈 Flow 및 재령별 압축강도를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### ① by-pass dust

XRD 분석결과(그림1) by-pass dust중의 염소는 대부분 KCl의 형태로 존재하는 것으로 나타났다.



### ② 분석특성

by-pass dust 첨가에 의한 염소함량별 시멘트 분말도를 (표2)에 나타내었다. 염소함량이 증가함에 따라 Blaine와 45 $\mu$ m 잔사가 모두 증가한 것으로 나타났다. 염소함량 1000ppm이하에서는 Blaine는 차이가 없으나, 45 $\mu$ m 잔사의 경우 상승 추세를 나타내고 있다. 염소함량별 시멘트의 분말도는 클링커와 by-pass dust의 분쇄성 차이에 기인한 것으로, 염소함량이 증가 할수록 분쇄성이 좋은 by-pass dust첨가량이 증가되어 상대적으로 Blaine이 상승한 것으로 보여 진다.

<표2>염소함량별 시멘트 분말도(by-pass dust 첨가)

염소 함량(ppm)	100	200	300	400	500	1000	3000	5000	7000	9000	10000
Blaine( $\text{cm}^2/\text{g}$ )	3481	3450	3450	3450	3450	3481	3717	4124	4679	4769	4923
R45 $\mu\text{m}$ (%)	6.8	6.7	7.3	7.8	7.8	8.2	11.7	15.1	18.2	22.5	23.6

### ③ 주도 및 응결시간

(표3)에 나타난 것처럼 염소함량이 증가되면서 요구수량이 증가하고 있다. 염소함량 500ppm까지는 주도의 변화가 나타나지 않았으나, 5000ppm이상부터 주도 상승이 뚜렷이 나타나고 있다.

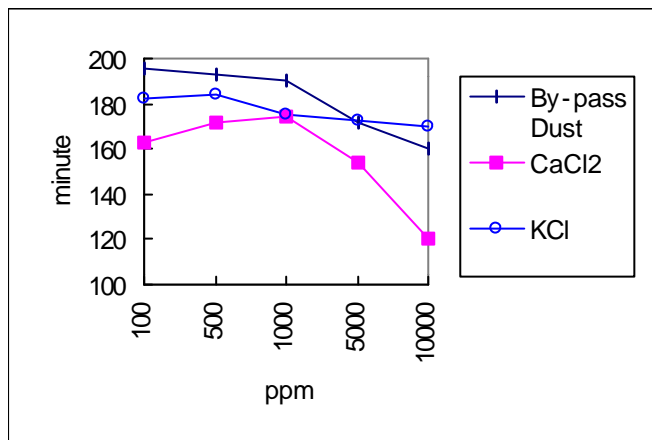
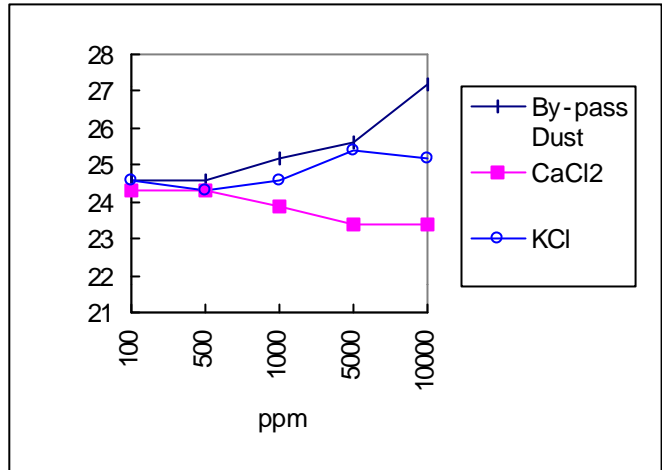
<표3>염소함량별 시멘트 주도 및 응결(by-pass dust 첨가)

염소 함량(ppm)	100	200	300	400	500	1000	3000	5000	7000	9000	10000
주도	24.6	25.1	24.6	24.9	24.6	25.2	25.2	25.6	26.6	27.2	27.2
응결	초결	196	197	190	193	193	190	172	163	164	160
	종결	5:38	5:41	5:29	5:32	5:29	5:27	5:23	5:12	5:08	5:02

그러나 (그림2)에 보여 지는 것처럼 첨가된 염소의 형태에 따라 상이한 결과가 나타나고 있다. KCl 첨가시 by-pass dust를 첨가한 것과 유사한 결과를 나타냈으나, CaCl<sub>2</sub> 첨가시 염소함량이

증가됨에 따라 주도가 감소하는 것으로 나타났다. 따라서 by-pass dust 첨가량 증가시 나타나는 주도의 상승은 단순히 염소함량 증가에 기인한 것이라기 보다는 알칼리 및 Blaine 상승에 따른 시멘트 반응성 향상 때문인 것으로 보여 진다.

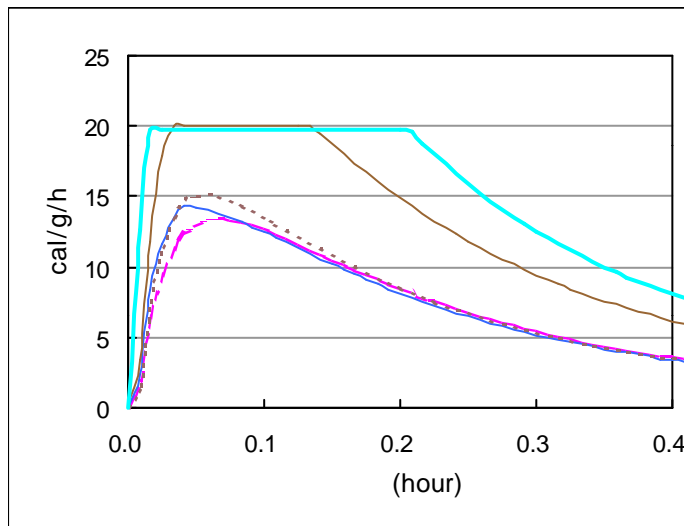
<그림2> 염소 형태별 시멘트 주도



<그림3> 염소 형태별 시멘트 응결(초결)

시멘트 응결시간은 by-pass dust 첨가량 증가에 따라 짧아지는 것으로 나타났고, CaCl2 첨가시 감소폭이 더 큰 것으로 보아 (그림3), 알칼리 보다 염소가 시멘트 응결에 미치는 영향이 더 클 것으로 판단된다. 그리고 CaCl2는 염소함량 1000ppm까지는 응결을 지연 시키는 것으로 나타났다.

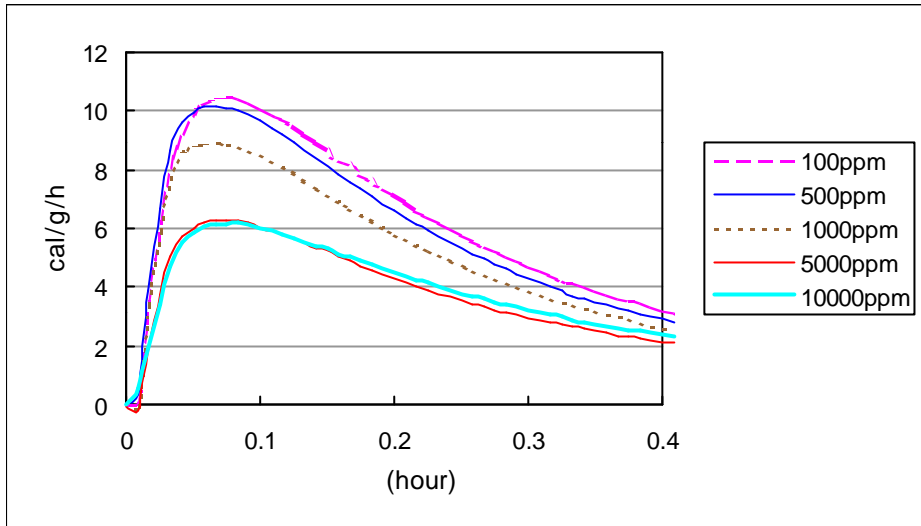
④ 미소 수화열



<그림4> 염소함량별 미소 수화열(by-pass dust 첨가)

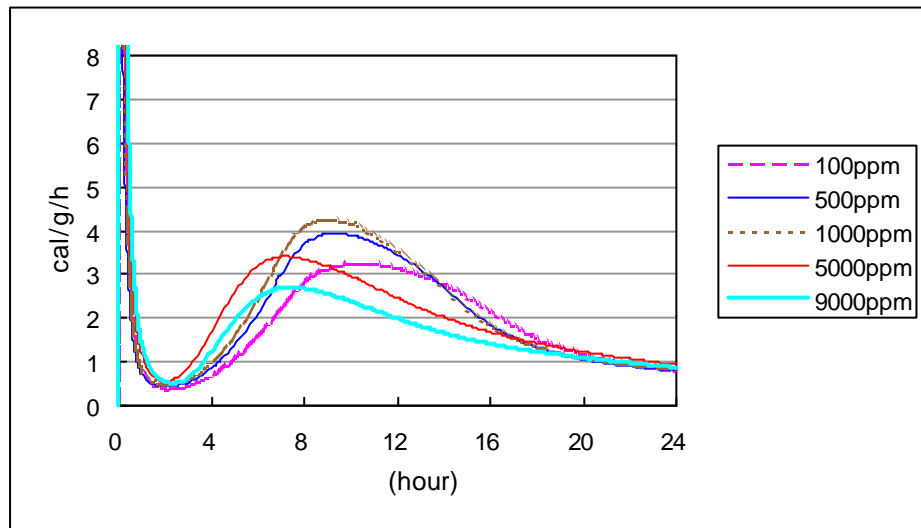
by-pass dust 첨가량이 증가됨에 따라 초기 1차 피크의 높이가 증가하고 출현시간 또한 빨라지는 것으로 나타나고 있다. 이는 앞서 살펴본 주도와 일치하는 결과로 by-pass dust 첨가량이 증가됨에 따라 알칼리 함량과 Blaine이 증가하게 되어 초기 수화반응이 활발하게 진행된 결과로 보여진다.

CaCl2 첨가에 의한 염소함량 증가의 경우(그림5)는 이와는 반대로 염소함량이 증가함에 따라 1차 피크의 출현이 늦어지고 높이 또한 낮아지는 것으로 나타나고 있으며, 이는 염소가 초기 수화반응에 직접적으로 관여하지 않는다는 것을 의미한다.



<그림5> 염소 함량별 미소 수화열 (CaCl2 첨가)

시멘트 응결시간과 관계가 있는 1차 피크 발생 이후 2차 피크에 이르는 유도기가 by-pass dust 첨가량이 증가함에 따라 짧게 나타나고 있다(그림6). CaCl2와 KCl을 첨가한 시료에서도 동일한 결



과를 나타내었다. 염소 함량 5000ppm이상의 경우 유도기는 짧아졌으나, Alite의 수화반응에 의해 발생되는 2차 피크 높이가 낮게 나타난 것은 클링커 사용비율이 감소함에 따라 상대적으로 Alite 함량이 줄어들었기 때문인 것으로 추정된다.

<그림6> 염소함량별 미소 수화열(by-pass dust 첨가)

초결 및 초기강도(1일,3일) 발현시점의 적산 수화열을 (표4)에 나타내었다. 초결 시점에서의 적산 수화열은 By-pass dust 첨가량이 증가함에 따라 증가하고 있으며, 초기 수화반응이 촉진되어 응결시간이 짧아지고 있는 점과 일치하는 결과이다.

재령 3일 몰탈 압축강도 발현시점(72시간)의 적산 수화열은 염소함량 1000ppm까지는 상승하다가 그 이상의 경우 수화열이 감소하고 있다. 재령 3일 몰탈 압축강도도 동일한 결과를 보여 주고 있다. 3일 강도가 염소함량 1000ppm까지 증가하다가 이후 5000ppm부터는 강도가 하락하는 결과를 나타낸다. 5000ppm이상에서 강도가 하락하는 것은 클링커 사용비율 감소에 따라 정상적인 수화반응이 진행되지 못했기 때문인 것으로 판단된다.

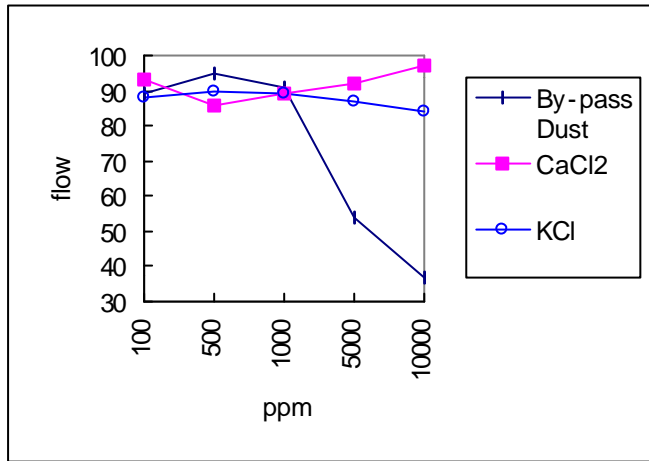
<표4> 염소함량별 적산 수화열(by-pass dust 첨가)

(단위 cal/g)

염소함량	3시간	24시간	72시간
100	5,15	46,05	67,16
500	5,17	49,58	70,15
1000	5,45	52,55	72,95
5000	8,50	51,47	65,58
10000	9,83	44,91	58,52

⑤ 유동성

<그림7>에서 보여 지는 것처럼 첨가된 염소의 형태에 따라 몰탈 flow가 다른 추이를 나타내고 있다. by-pass dust의 경우 염소함량 1000ppm까지는 몰탈 flow가 차이를 나타내지 않았으나, 5000ppm 이상에서 급격한 감소를 나타내고 있다. KCl의 경우 첨가량이 증가함에 따라 몰탈 flow가 약간 떨어지는 경향을 보이고, CaCl<sub>2</sub> 첨가량 증가시는 몰탈 flow가 상승하는 것으로 보아 by-pass dust 첨가시 5000ppm이상에서 몰탈 flow의 급격한 하락은 Blaine 상승에 따른 영향으로 생각된다.



<그림7> 염소형태별 몰탈 flow

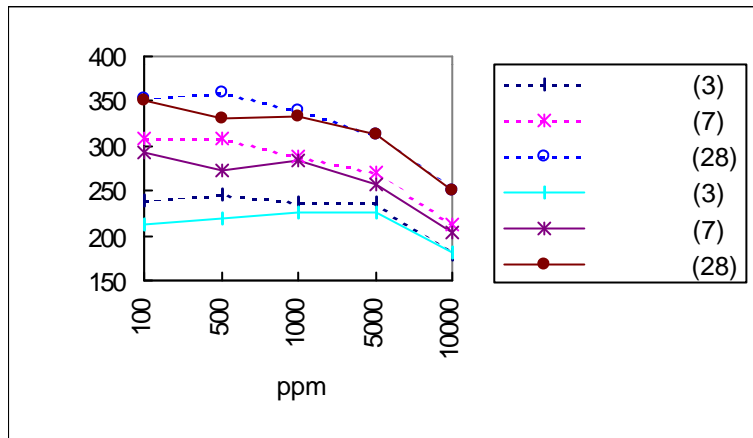
⑥ 몰탈 압축강도

<표5> 염소 형태별 시멘트 몰탈 압축강도에서 보여 지는 것처럼 by-pass dust의 경우 첨가량이 증가함에 따라 염소함량 500ppm을 변곡점으로 하여 그 이상에서는 모든 재령에서 몰탈 압축강도가 하락하는 것으로 나타났다. 염소함량 500ppm의 경우 재령 3일에서는 100ppm에 비해 강도가 높게 나타났으나, 강도 발현이 둔화되어 재령 28일에서는 100ppm 보다 낮게 나타났다. CaCl<sub>2</sub> 첨가의 경우 염소함량이 증가함에 따라 모든 재령에서 강도가 상승하는 것으로 나타났다. CaCl<sub>2</sub> 첨가량이 증가함에 따라 Blaine이 감소한 부분까지 고려하면 CaCl<sub>2</sub>는 시멘트 압축강도 증진에 크게 기여하는 것으로 판단된다. KCl 첨가시 재령 3일 강도는 5000ppm 까지 상승하였으나, 강도 발현율은 염소함량이 증가함에 따라 떨어지는 것으로 나타났다. KCl 첨가시 10000ppm에서 몰탈 강도가 떨어지는 것은 Blaine 감소에 따른 것으로 보여 진다. 따라서 by-pass dust 첨가량 증가시 나타나는 장기 강도 발현율의 저하는 알칼리와 Blaine 상승에 따라 초기 수화반응이 정상적으로 진행이 되었으나, by-pass dust 첨가량이 증가함에 따라 클링커 비율이 감소하게 되어 장기 재령에서 수화물 생성이 정상적으로 이루어지지 못했기 때문인 것으로 판단된다.

<표5> 염소 형태별 시멘트 몰탈 압축강도

염소함량	By-pass dust			CaCl <sub>2</sub>			KCl		
	3일	7일	28일	3일	7일	28일	3일	7일	28일
100	235	309	354	226	300	358	219	301	353
500	247	309	347	236	313	355	230	303	351
1000	237	288	339	239	314	366	243	314	360
5000	238	271	314	262	336	385	260	310	354
10000	180	212	251	280	346	395	248	283	324

실제 공정과 유사한 조건에서 실험을 위해 건조석고와 탈수석고에 대해 By-pass dust를 첨가한 결과를 <그림8>에 나타내었다. 탈수석고의 경우 모든 재령에서 건조석고에 비해 강도가 떨어지는 것으로 나타나고 있다. 재령 3일 몰탈 압축강도는 건조석고와 탈수석고가 다소 차이를 보이고 있



다. 건조석고의 경우 5000ppm까지 재령 3일 몰탈 압축강도가 비슷한 값을 나타내고, 탈수석고의 경우는 염소함량 증가에 따라 5000ppm까지 강도가 점진적으로 증가하다가 10000ppm에서 급격히 떨어지고 있다. 기타 재령 7일 및 28일에서는 동일하게 By-pass dust 첨가량이 증가함에 따라 몰탈 압축강도가 떨어지는 것으로 나타났다.

<그림8> 석고 형태별 몰탈 압축강도(By-pass dust 첨가)

#### 4. 결론

이상과 같이 킬른 순환 물질 by-pass dust를 이용하여 염소함량에 따른 시멘트 물성변화에 대한 실험결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 클링커에 비해 by-pass dust의 분쇄성이 좋아 동일한 시간동안 분쇄시 by-pass dust 첨가량이 증가함에 따라 Blaine이 상승하는 것으로 나타났다.
2. by-pass dust 첨가량이 증가함에 따라 주도가 상승하는 것으로 나타났고, 알칼리 함량 증가와 Blaine 상승에 따라 수화반응이 촉진된 결과로 염소에 따른 영향은 없는 것으로 나타났다.
3. 시멘트 응결시간은 by-pass dust 첨가량이 증가함에 따라 짧아지는 것으로 나타났고, 알칼리 및 염소 함량, 시멘트 분말도가 모두 응결시간에 영향을 미치는 것으로 나타났다.
4. by-pass dust 첨가량 증가시 500ppm까지는 시멘트 몰탈 압축강도에 변화가 나타나지 않았고, 그 이상에서는 모든 재령에서 몰탈 압축강도가 하락하는 것으로 나타났다. 특히 재령이 길어질수록 강도 하락이 크게 나타나 by-pass dust의 경우 초기에 수화반응이 급격하게 진행되는 것을 알 수 있다.

국내에서 염화물에 대한 규제는 콘크리트에만 적용(0.3kg/m<sup>3</sup>)하고 있으나, 외국에서는 시멘트중의 염소함량에 대한 규격화(염소함량에 따라 1000ppm이하의 보통시멘트, 5000~15000ppm 초속경 시멘트로 구분)를 통해 보다 적극적으로 도시 쓰레기 소각회등을 재활용 할 수 있도록 하고 있다. 국내에서도 시멘트 제조공정에서 폐기물 자원화가 점진적으로 확대되고 있는 점을 고려하여 시멘트 자체의 염소함량에 대한 기준치 설정이 필요하다.