

High purity C₃A synthesis method and effect of CaCO₃ on C₃A initial hydration reaction

Hye-Jin Yu and Woo Sung Yum[†]

Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Carbon Neutral Materials Center, Jinju 52851, Korea

(Received November 17, 2023)

(Revised November 21, 2023)

(Accepted November 29, 2023)

Abstract In this study, various experimental parameters were investigated for high-purity C₃A synthesis. As a results of experiment, it was verified that the calcined temperature was the most important parameter for the synthesis of high-purity C₃A. In addition, more synthesis time was needed when large amount of C₃A synthesis to achieve high-purity. Meanwhile, the C₃A blended with CaCO₃ showed different reaction products compared to normal cement because C15 and C30 had monocarboaluminate as a reaction product at early stage of hydration. Furthermore, the production amount and formation rate of monocarboaluminate formation was different varying with the CaCO₃ amounts.

Key words Synthesis, C₃A, CaCO₃, Monocarboaluminate, Ettringite

고순도 C₃A 합성 방법 및 CaCO₃가 C₃A 초기 수화 반응에 미치는 영향

유혜진, 염우성[†]

한국세라믹기술원 탄소중립소재센터, 진주, 52851

(2023년 11월 17일 접수)

(2023년 11월 21일 심사완료)

(2023년 11월 29일 게재확정)

요약 본 연구에서는 고순도 C₃A 합성을 위해 다양한 실험 변수를 설정한 뒤 그에 따른 영향 인자를 확인하였다. 실험 결과 고순도 C₃A 합성을 위해서는 소성 온도가 가장 중요한 인자라고 판단되었으며, 합성량이 증가할 경우 소성 시간을 증가시켜야 한다고 판단되었다. 또한, 탄산칼슘이 C₃A의 초기 수화 반응에 미치는 영향을 확인한 결과 일반 시멘트와는 다르게 초기 반응 생성물로 모노카보알루미네이트가 생성되었으며, 수화 24시간 경과 후 모노카보알루미네이트가 헤미카보알루미네이트로 변환되는 것이 확인되었다. 또한, 탄산칼슘 함량에 따라 모노카보알루미네이트가 생성되는 양이나 속도가 상이한 것을 확인하였다.

1. 서론

최근 지구온난화가 가속화되면서 세계적으로 탄소중립 관련 기술개발이 다양한 산업 분야에서 활발하게 이루어지고 있다. 시멘트 산업은 이산화탄소 다배출 산업으로 간주 되는데 그 이유는 시멘트 1톤을 생산할 때 약 0.8톤의 이산화탄소가 발생하기 때문이다[1]. 국내 시멘트 산업의 경우 연간 약 4,000 만톤 이상의 이산화탄소가 발생하고 있으며 이는 국내 산업의 11%를 차지하고 있

다[2]. 따라서 국내외 시멘트 산업에서는 시멘트 산업에서 발생하는 이산화탄소 발생량 감축하기 위한 다양한 연구를 수행하고 있다.

한편 미국과 유럽을 중심으로 석회석 미분말 혼합 시멘트 개발 연구가 활발하게 수행 중이며[3], 국내에서도 클링커 사용량을 감축하기 위해 석회석 미분말을 시멘트에 적용하는 연구를 수행하고 있다. 문헌조사에 따르면 석회석 미분말이 시멘트에 치환될 경우 초기 강도 및 응결 특성이 변화하며, 특히 초기의 반응 생성물이 에트링자이트(Ettringite)나 모노 설페이트(Monosulfate)가 아닌 모노카보알루미네이트(Monocarboaluminate) 등과 같은 반응 생성물로 변화한다고 보고되고 있다[4,5]. 모노카보알루미

[†]Corresponding author
E-mail: wsyym@kicet.re.kr

네이트는 주로 시멘트의 C₃A 및 이수석고(CaSO₄·H₂O)와 석회석 미분말이 반응하여 초기 수화 특성이 변한다고 알려져 있으나, 그에 대한 명확한 메커니즘은 규명되지 않은 상태이다[6]. 따라서 석회석 미분말 혼합 시멘트의 초기 반응 메커니즘을 규명하기 위해서는 순수 C₃A를 합성한 뒤 석회석 미분말과 석고에 대한 영향을 확인하여야 한다.

시멘트의 조기강도, 수화열, 응결 특성 등을 결정하는 역할을 하는 C₃A는 시멘트의 주요 화합물 중 하나로 3개의 CaO와 한 개의 Al₂O₃가 반응하여 생산된다[6,7]. 이전 연구에서도 클링커의 주요 화합물인 C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF의 독립적인 화학적 반응을 위해 많은 연구자들이 시멘트 화합물의 합성 방법에 대한 연구를 수행하였으나 합성 방법에 따라 순도가 크게 달라지는 특징을 가지고 있다[8,9]. 또한, 연구자들마다 원재료의 순도 및 결정질의 형상, 소성온도, 합성량 등을 비롯하여 담금질(Quenching) 여부, 외부 이온 적용 여부 등 합성의 실험 조건이 매우 다양하기 때문에 실제 시멘트 화합물을 합성하기에는 어려움이 존재한다[10].

따라서 본 연구에서는 석회석 미분말 혼합 시멘트의 초기 반응 메커니즘을 결정하는 C₃A를 고순도로 합성할 수 있는 방법에 대해 연구하였으며, 합성된 고순도 C₃A에 탄산칼슘(CaCO₃)을 적용한 뒤 시간 경과에 따른 초기 수화 특성을 XRD 분석을 통해 확인하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 시멘트의 주요 화합물인 C₃A를 합성하

기 위해 순도 99% 이상인 시약용 등급의 탄산칼슘 및 알루미늄(Al₂O₃)을 사용하였다. C₃A를 합성하기 위해 CaO와 Al₂O₃의 몰비 기준으로 3:1로 설정하였으며, Table 1과 같이 배합비를 설계하였다. 원재료들은 3분간 건비빔을 수행한 후 백금 도가니에 담은 후 전기로를 이용하여 목표 온도에서 소성하였다.

선행 연구조사를 통해 C₃A 합성에 영향을 주는 인자들을 조사하였으며, 이에 따라 실험 변수를 Table 2와 같이 소성온도, 합성 시간, 1회 생산량으로 선정하였다[8,9].

이어 탄산칼슘이 C₃A의 초기 수화반응에 미치는 영향을 확인하기 위해 Table 3과 같이 배합비를 설계하였으며, 재료별 비율은 시멘트 화합물 시스템을 모사하기 위해 이수 석고를 C₃A의 몰 질량비 대비 1/3을 적용하였으며, 탄산칼슘은 C₃A와 이수 석고의 중량 대비 15% 및 30%를 치환하였다. 각 배합비에 w/c는 0.4를 적용하였으며, 초기 수화반응을 관측하기 위해 1시간, 3시간, 7시간, 24시간, 72시간의 샘플에 대하여 XRD 분석을 수행하였다. 각 샘플의 추가적인 수화반응을 방지하기 위해 특정 시간이 경과하면 샘플을 이소프로필 알콜에 침수하여 수화를 정지시켰다[11].

합성된 C₃A의 순도를 확인하기 위해 XRD 분석을 수행하였으며, XRD는 Rigaku社의 D/Max2500V 장비를 이용하여 측정하였다. 측정된 패턴을 상용 프로그램인 X'pert highscore 프로그램을 이용하여 구성 광물 및 정량분석을 수행하였으며, 정량분석은 Rietveld refinement 방법을 이용하여 분석하였다. 또한, C₃A에 탄산칼슘을 적용한 샘플에 대해서도 동일한 방법을 이용하여 광물의 변화를 확인하였다.

Table 1
Mixture proportion for C₃A synthesis

	CaCO ₃	Al ₂ O ₃	Sum
C ₃ A	74.650	23.350	100

Table 2
Experimental parameter for high purity C₃A synthesis

Experimental parameter	Calcined temperature	Synthesis time	Production amount
	1,350°C	3 hrs	25 grams
	1,450°C	6 hrs	100 grams

Table 3
C₃A mixture proportions varying with CaCO₃ content

	C ₃ A	CaSO ₄ ·H ₂ O	CaCO ₃	Sum
C15	78.36	16.64	5	100
C30	74.23	15.77	10	100

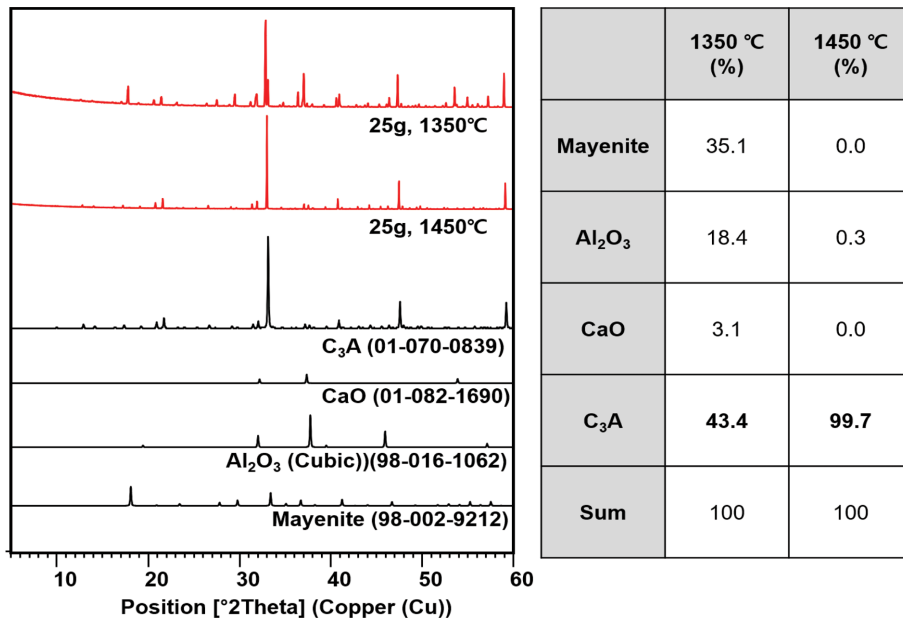


Fig. 1. C₃A synthesis results varying with calcined temperature.

3. 실험 결과

3.1. 소성온도에 따른 C₃A 합성결과

소성온도에 따른 C₃A의 순도를 확인하기 위해 원재료 25 g을 기준으로 1,350°C와 1,450°C의 온도에서 3시간 동안 소성을 수행하였으며 그 결과는 Fig. 1과 같다. 1,350°C에서 합성한 C₃A의 경우 Mayenite, Al₂O₃, CaO, C₃A가 구성 광물로 확인되었으며 1,450°C에서 합성한 C₃A의 경우 Al₂O₃와 C₃A가 확인되었다. Mayenite는 약 1,100°C 온도의 대기 환경에서 칼슘 이온과 알루미늄 이온이 존재 할 경우 주로 생성되는 광물로 알려져 있는데, 비록 소성온도가 1,100°C보다 높았지만 칼슘 이온과 알루미늄 이온이 풍부하였기 때문에 Mayenite가 생성되었다고 판단되었다[12,13]. 한편, 1,450°C에서는 Mayenite가 확인되지 않았는데, 이는 소성온도가 높아짐에 따라 Mayenite가 C₃A로 변환되었기 때문인 것 같다. 소성온도에 따른 C₃A의 순도를 Rietveld refinement를 통해 확인한 결과 1,350°C에서 소성할 경우 약 43.4%의 순도가 측정되었으나, 1,450°C에서 소성할 경우 순도 99% 이상의 C₃A가 합성되었다.

3.2. 1회 합성량에 따른 C₃A 합성결과

1회 합성량에 따른 C₃A 합성 결과는 Fig. 2와 같으며, 소성온도는 1,450°C에서 3시간 동안 합성하였다. 100 g을 기준으로 합성한 샘플의 경우 C₃A의 순도가 91%로 측정되었으며, 25 g으로 합성을 수행할 경우 순도 99%

이상의 C₃A가 생성되었다. 100 g으로 합성된 C₃A의 경우 1,350°C로 합성하였을 때와 동일하게 Mayenite가 확인되었는데 이는 비록 소성온도가 높더라도 원재료의 양이 상대적으로 많아 열의 전달이 부족한 것으로 판단되었다. 25 g으로 1,350°C에서 C₃A를 합성할 경우 약 43%의 순도가 확인되었으며, 100 g으로 1,450°C에서 합성한 C₃A의 순도가 약 91%인 점을 고려하였을 때 소성온도는 고순도 C₃A 합성에 큰 영향을 주는 인자라고 판단되었다[14]. 또한, 실제 시멘트 생산 시 C₃A의 생성온도는 약 1,100°C라고 알려져 있는데 순수 C₃A의 합성을 하기 위해서는 이보다 더 높은 1,450°C에서 소성해야 한다고 판단된다.

3.3. 합성 시간에 따른 C₃A 합성결과

앞서 소성온도 및 1회 소성량에 따른 C₃A 합성 결과를 바탕으로 100 g의 원료에 대해 1,450°C에서 3시간 및 6시간 동안 합성을 수행하였으며 그 결과는 Fig. 3과 같다. 100 g의 원료를 3시간 동안 소성한 경우 91% 순도의 C₃A가 합성되었으며, 6시간 동안 소성을 한 경우 98.3%의 순도를 갖는 C₃A가 합성되었다. 이를 통해 원재료의 양이 많아질 경우 소성온도를 높게 할 경우 순도가 높아지는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 시간 경과에 따라 열이 원재료에 더 잘 전달되기 때문이라고 판단되었다[14]. 또한, 일반적으로 시약용 등급의 화학재료가 97~98% 이상의 순도를 갖고 있기 때문에 100 g을 1,450°C에서 6시간 동안 소성한 C₃A도 고순도를 갖는다고 판단되었다. 따라서 위와 같은 조건에서 합성된 C₃A

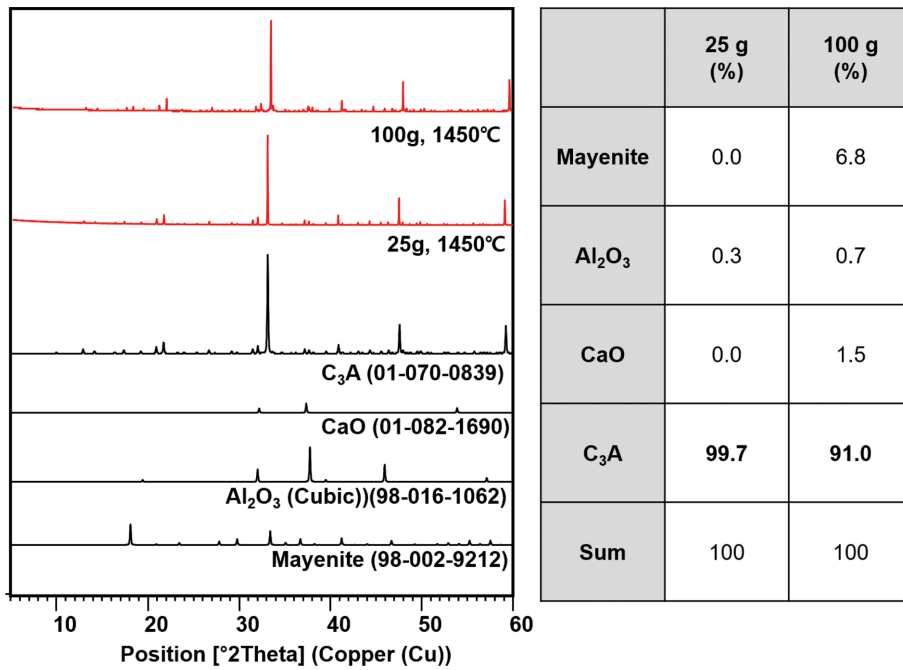


Fig. 2. C₃A synthesis results varying with production amount.

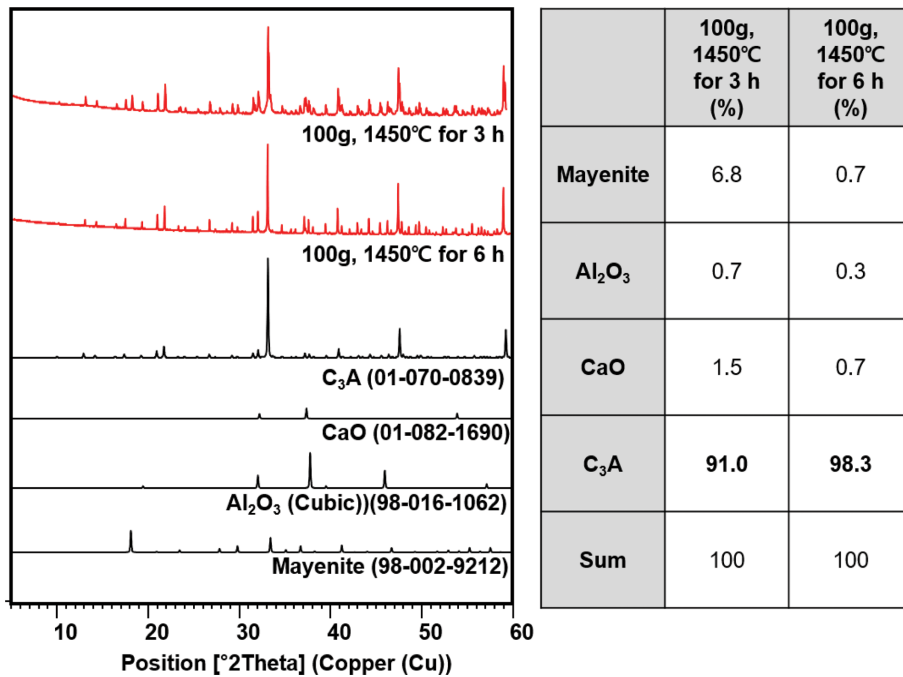


Fig. 3. C₃A synthesis results varying with synthesis time.

를 이용하여 추가 실험을 진행하였다.

3.4. CaCO₃가 C₃A의 수화반응에 미치는 영향

순도 98%의 C₃A 및 이수 석고에 탄산칼슘을 중량 대비 15% 및 30% 치환 후 시간 경과에 따른 초기 수화 반응 특성을 XRD를 통해 확인하였으며 그 결과는 Fig. 4

와 같다. 배합비에 관계 없이 시간 경과에 따라 C₃A 피크가 감소하는 것이 확인되었는데 이는 C₃A가 물과 반응하여 이온화 및 다른 반응 생성물로 생성되었기 때문이라고 판단된다[15]. 또한, 모든 샘플에서 C₃A, 모노카보알루미네이트(Monocarboaluminate), 헤미카보알루미네이트(Hemicarboaluminate)가 확인되었으나 시간 경과에 따른 광물의 함량은 상이하였다. 두 샘플 모두 수화 경과 1시

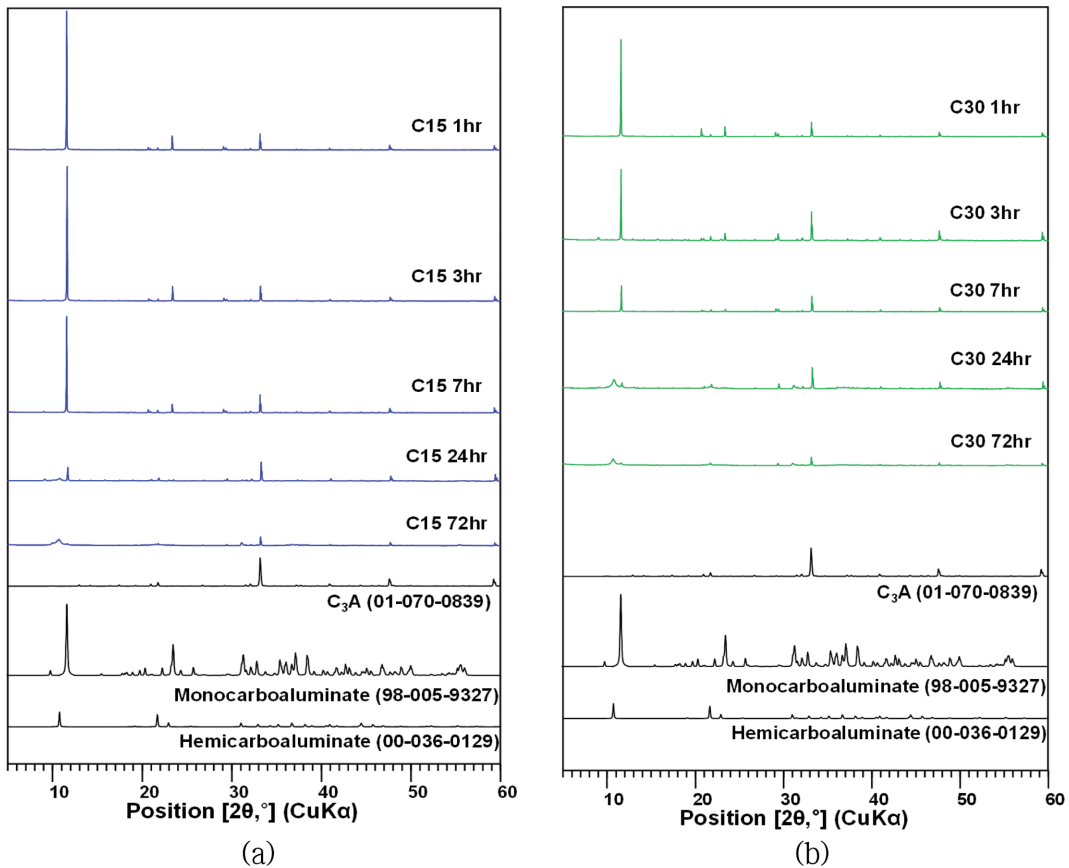


Fig. 4. XRD measurement results varying with hydration time: (a) C15 and (b) C30.

간부터 모노카보알루미네이트가 생성된 것이 확인되었으며, C30보다는 C15에서 더 많은 양의 모노카보알루미네이트가 생성되었다. 또한, C30의 경우 수화 경과 1시간 이후부터 모노카보알루미네이트의 양이 점진적으로 감소하였으나, C15의 경우 수화 경과 3시간 이후부터 모노카보알루미네이트의 양이 감소되는 것이 확인되었다. 이러한 관측을 통해 C15에서 모노카보알루미네이트가 더 많이 생성되었다고 판단할 수 있으나, 배합비를 고려하였을 때 C15와 C30의 모노카보알루미네이트 양이 비슷할 수 있어도 C30 샘플의 모노카보알루미네이트 양이 C15 샘플 보다 이론적으로 적을 수는 없다고 판단되었다[15]. 따라서 수화 1시간 이전 C30 샘플에서 C15 샘플 보다 더 많은 양의 모노카보알루미네이트가 생성되었다고 추측되었으며, 이에 따라 C30 샘플은 수화 경과 1시간 이후부터 모노카보알루미네이트의 양이 감소하기 시작했다고 판단되었다. 한편 두 샘플 모두 24시간 이후부터 모노카보알루미네이트가 거의 사라지고 점진적으로 헤미카보알루미네이트로 변환되는 것을 확인하였다. 또한, C_3A 에 탄산칼슘이 치환되지 않을 경우, 즉 C_3A 와 물만 혼합할 경우 C_3A 와 무수석고가 반응하여 에트린자이트 및 모노설페이트가 생성되는데, 탄산칼슘을 첨가할 경우 에트린자이트 및 모노설페이트가 아닌 모노카보알

루미네이트 및 헤미카보알루미네이트가 수화 초기에 생성되는 것을 확인할 수 있었으며, 치환된 탄산칼슘의 양에 따라 반응 속도 등도 상이한 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 시멘트 산업의 탄소중립 기술 중 하나인 석회석 미분말 시멘트의 수화반응을 확인하고자 다양한 실험 변수에 따른 고순도 C_3A 의 합성 방법에 대해 연구하다. 또한, 고순도 C_3A 에 탄산칼슘이 미치는 수화 특성을 확인하기 위해 시간 경과에 따른 XRD 분석을 수행하였으며 그에 따른 연구 결과는 다음과 같다.

고순도 C_3A 합성을 위해 소성온도, 1회 합성량, 소성 시간을 변수로 실험을 수행하였으며 C_3A 합성에 있어 가장 큰 영향을 미치는 인자는 소성온도라고 판단되었다.

실제 시멘트 생산과정 중에는 C_3A 가 약 $1,100^{\circ}C$ 에서 생성된다고 알려져 있으나, 고순도의 순수 C_3A 를 합성하기 위해서는 $1,450^{\circ}C$ 의 소성 온도가 필요하다고 판단되었으며 합성량에 따라 열이 전달되는 양이 달라져 순도에 영향을 준다고 판단되었다.

고순도 C_3A 를 합성하기 위해서는 25g의 원재료를

1,450°C의 소성온도에서 3시간 동안 소성하거나 100 g의 원재료를 1,450°C의 소성온도에서 6시간 이상 소성해야 한다고 판단되었으며, 대량의 C₃A 합성을 위해서는 소성 시간을 더 길게 하는 것이 유리하다고 판단되었다.

C₃A 및 이수석고에 탄산칼슘을 15 % 및 30 % 치환한 뒤 XRD 분석을 수행한 결과 일반 시멘트와는 다르게 초기 반응 생성물로 모노카보알루미네이트가 생성된 것으로 확인되었으며, 수화 24시간 경과 후에는 모노카보알루미네이트가 헤미카보알루미네이트로 변환되는 것을 확인하였다.

탄산칼슘 치환량에 따라 모노카보알루미네이트 생성량 및 감소하는 시간이 상이하게 판단되었으며, 본 연구에서는 C15 샘플에서 더 많은 양의 모노카보알루미네이트가 생성된 것처럼 보였으나, 원재료의 양과 수화 반응 이론을 고려하였을 때 C30 샘플에서는 1시간 이전에 더 많은 양의 모노카보알루미네이트가 생성되었다고 판단되었다.

감사의 글

이 연구는 2023년도 산업통산자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원에 의한 연구임(RS-2023-00263550).

References

- [1] E. Benhelal, G. Zahedi, E. Shamsaei and A. Bahadori, "Global strategies and potentials to curb CO₂ emissions in cement industry", *J. Clean. Prod.* 51 (2013) 142.
- [2] M. Taylor, C. Tam and D. Gielen, "Energy efficiency and CO₂ emissions from the global cement industry", IEA-WBCSD (2006) 61.
- [3] R. Jaagri, A. Aboulayt, S. Alam and Y. Roziere, "Natural hydraulic lime for blended cement mortars: Behavior from fresh to hardened states", *Cem. Concr. Res.* 120 (2019) 52.
- [4] P.K. Mehta and P.J.M. Monteiro, "Concrete: microstructure, properties, and materials", 3rd ed., (McGraw-Hill Education, New York, 2014) p. 191.
- [5] A.M. Neville, "Properties of concrete", Vol. 4. (Longman, London, 1995) p. 245.
- [6] H.F.W. Taylor, "Cement chemistry" Vol. 2. (Thomas Telford, London, 1997) p. 82.
- [7] J.W. Bullard, H.M. Jennings, R.A. Livingston, A. Nonat, G.W. Scherer, J.S. Schweitzer and J.J. Thomas, "Mechanisms of cement hydration", *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 1208.
- [8] A. Wesselsky and O.M. Jensen, "Synthesis of pure Portland cement phases", *Cem. Concr. Res.* 39 (2009) 39.
- [9] A.G. De la Torre and M.G. Aranda, "Accuracy in Rietveld quantitative phase analysis of Portland cements", *J. Appl. Cry.* 36 (2003) 1169.
- [10] M. Regourd, "Crystal chemistry of Portland cement phases Structure and Performance of Cements", *Appl. Science* 35 (1984) 109.
- [11] M.E. Saraya, "Stopping of cement hydration by various methos", *J. HBRC* 6 (2010) 46.
- [12] V.N. Phaneuf, "Synthesis, Characterization and Application of Mayenite", (Clemson University, Clemson, 2021) p. 121.
- [13] A.V. Kapishnikov, R.M. Kenzhin, A.P. Koskin, A.M. Volodin and P.V. Geydt, "Mayenite synthesis from hydroxide precursors: Structure formation and active sites on its surface", *Materials* 15 (2022) 778.
- [14] L. Scheinherrová, J. Krejsová, M. Beneš, M. Šteffek and R. Černý, "Laboratory synthesis of C3A on the kilogram scale: Preliminary results", *J. Phys.* 2628 (2023) 1.
- [15] J.D. Bapat, "Mineral admixture in cement and concrete", (CRC press, Boca Raton, 2012) p. 45.