

폐기물만을 원료 한 포틀랜드 시멘트 클링커의 합성과 특성에 관한 연구

천성민* · 송태웅

<경남대학교 신소재공학부>

I. 서론

산업이 발전함에 따라 각종 폐기물의 배출량은 증가하고 있으며, 이로 인한 환경파괴는 사회적으로 심각한 실정이다. 이러한 상황에서 각 산업에서는 환경친화적 산업으로 변화를 모색하고 있으며, 특히 시멘트 산업은 원료의 화학성분이나 제조 공정의 특성상 각종 폐기물을 원료로 폭넓게 사용할 수 있어 환경문제 해결을 위한 중요한 환경정화산업으로 부각되고 있으며, 적지 않은 양의 천연원료 및 연료를 폐기물로 대체하는 효과도 얻을 수 있다. 따라서 최근에는 폐기물의 화학성분과 종류도 매우 다양화되고 모든 폐기물의 배출에 관한 정보를 손쉽게 얻을 수 있으므로 원료의 선별 및 시멘트 제조공정에 대한 유해성분의 검토를 통해 천연원료를 전혀 사용하지 않고 폐기물만으로도 다양한 형태의 시멘트가 제조될 수 있을 것이라 생각한다.

본 연구에서는 주원료로서 양식 산업에서 대량으로 발생하여 심각한 연안 환경의 오염원이 되고 있는 굴껍질을 CaO원으로, 주물산업에서 분말 상태로 다량 발생하는 분진을 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 원으로 사용하며, 성분 조정을 위한 원료로서 제강산업에서 발생하는 전로슬래그를 사용하여 천연원료를 사용하지 않고 산업 폐기물만으로 포틀랜드 시멘트 클링커를 제조하기 위한 기초연구로서 이들 폐기물에 의한 원료 혼합비 및 소성조건에 따른 생성 클링커의 화학조성, 광물상과 미세구조 변화를 관찰하여 시멘트 클링커로서의 적합성을 판단하고자 하였다.

II. 실험 방법

2.1. 원료

석회질 원료로는 우리 나라 연안 양식 산업에서 다량 배출되어 심각한 연안 환경의 오염원이 되고 있는 굴껍질(Oyster shell)을 사용하였으며, 광물상과 성분이 고순도 석회석과 동일하면서도 미세구조 특성상 열분해와 분쇄가 용이하다는 장점을 가지고 있다. 규산질 원료로는 주물산업에서 발생하는 주조분진(Casting dust)을 사용하였고, 분말 상태로 발생하여 분쇄에 따른 에너지 소모가 적다는 장점을 가지고 있다. 또한, 원료 조성비를 조절하기 위한 보충원료로 제강산업에서 배출되는 전로슬래그(BOF slag)를 사용하였다. 이들 원료에 대하여 화학조성과 열분해 특성 및 광물조성과 같은 기본적인 특성 시험을 실시하여 원료로서의 적합성을 판단함과 동시에 그 결과를 클링커의 합성에 고려하였다.

2.2. 클링커 소성

출발 원료는 성상과 분말도 및 피분쇄성이 다르므로 각각의 공정을 통하여 $100\mu\text{m}$ 이하의 건조 분말이 되도록 하였다. 클링커는 이들 원료 분말을 일정 비율에 따라 혼합한 후 적당량의 증류수를 가하여 직경 약 3cm 가량의 펠렛(pellet)으로 만든 다음 60°C 건조기에서 24시간 건조하여 사용하였다.

완전 건조된 펠렛을 $1250\sim 1400^\circ\text{C}$ 의 범위에서 50°C 간격으로 전기로(LINDBERG 51663)에서 1시간 소성하였으며, 1250°C 를 제외한 모든 소성온도에서 로내 서냉이후 1300°C 공기

중 급병하여 합성하였다. 합성된 클링커는 화학성분과 광물상, 미세구조, 유리산화칼슘(이하 f-CaO 표기)를 측정하여 특성을 평가하였다. 클링커는 45 μ m 잔사 10~15%로 분쇄하고 이수석고(CaSO₄·2H₂O)를 기준으로 4.3% 첨가하여 시멘트의 수화특성 및 물성을 평가하였다. 또한, 현재 시판중인 시멘트와의 물성을 상호비교하기 위하여 동일한 방법으로 시편을 제작하여 측정하였으며, 이에 대한 공정도를 그림 1에 나타내었다.

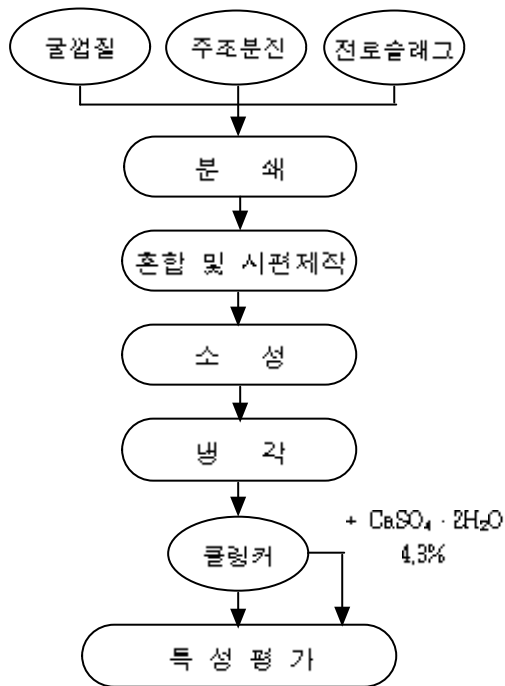


그림 1. 실험 공정도

2.3. 분석 및 측정

출발 원료는 혼합비율 조절을 위하여 화학성분의 정량분석을 X-선 형광분석기(Phillips, PW 2400, Holland)로 측정하였으며, X-선 회절 분석기(Phillips, PW 3710, Holland)와 TG-DTA(TA 4100, USA)를 사용하여 원료의

결정성과 광물상, 열분해 특성을 측정하였다.

클링커는 화학성분과 생성 광물상을 X-선 형광 분석기와 X-선 회절 분석기로, 미세구조는 주사전자현미경(Topcon, ABT 32, Japan)을 사용하여 관찰하였다. 또한 클링커의 소성성을 평가하기 위한 방법으로 KSL 5120의 포틀랜드 시멘트 화학분석 방법에 의한 f-CaO 측정을 시행하였다.

이후 시멘트 수화반응의 진행상황을 미소수화열 분석기(Conduction micro calorimeter)로 측정하였으며, 시멘트 경화체의 압축강도를 측정하기 위하여 만능시험기(Instron 4481, Italy)를 사용하였다.

III. 결과 및 고찰

3.1. 원료의 특성

출발 원료들의 화학조성은 표 1에 나타낸 바와 같다. 표에서 Na₂O, K₂O와 같은 알칼리 성분이 함유되어있으나, 그 함유량은 원료 소성시 다른 성분과 함께 유리상이나 클링커 광물중에 고용될 정도로 매우 적은 양이었다. 또한 클링커 광물 합성에 유해한 것으로 알려진 인(P₂O₅)과 염소(Cl) 성분도 소성성에 영향을 미칠 정도로 많은 양은 아니므로 클링커 합성시의 영향은 무시하여도 좋을 것으로 판단된다. 각각의 원료는 전기로 가열을 통한 무게감량을 측정한 결과 굴껍질 44%, 주조분진 20%의 감량을 확인할 수 있는 반면, 전로 슬래그는 3%의 무게증가가 관찰되었다.

산화칼슘(CaO)의 공급원으로 사용한 굴껍질의 광물상과 열분석 결과를 그림 2에 나타내었다. 굴껍질의 광물상은 석회석과 동일한 Calcite(CaCO₃)를 보이고 있으며, 열분석 결과 600 $^{\circ}$ C 이전에 유기물의 분해가, 600~800 $^{\circ}$ C 사이에서 CO₂의 분해가 관찰되었다. 이러한 굴

표 1. 원료의 화학조성

구 분	화 학 조 성 (%)									SUM	lg. loss
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	K ₂ O	SO ₃	Cl		
굴 껍 질	0.220	-	-	97.889	0.474	0.202	-	0.686	0.312	99.783	44
주 조 분진	66.775	18.357	5.650	2.665	2.052	0.123	1.043	0.813	0.072	97.55	20
전로슬래그	20.248	8.638	39.897	15.936	6.114	0.255	0.097	0.149	0.107	91.441	-0.4

겉질은 천연원료인 석회석과 성분 및 광물상이 동일하면서도 순도는 더욱 높아 석회질 원료로 사용하기에 매우 적합할 것으로 판단되며, 굴겉질의 탈탄산 온도는 천연원료인 석회석보다 훨씬 낮은 800℃ 이전에 완료됨으로써 클링커 생성 반응에 매우 유리하게 작용될 것이다.

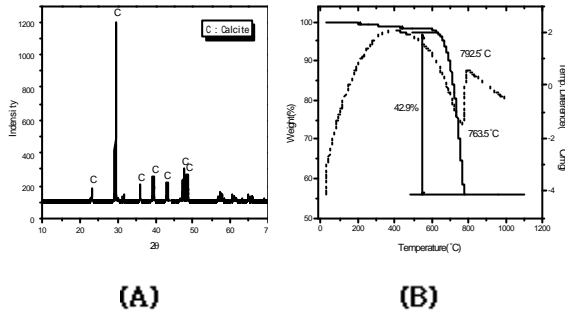


그림 2. 굴겉질의 (A) X-선 회절극선과 (B) 열분석 결과

주조분진과 전로슬래그의 광물상과 열분석 결과를 그림 3과 4에 나타내었다. 주조분진은 산화규소(SiO_2)를 주성분으로 하고 있으며, 열분석 결과 100℃까지 수분의 증발에 의한 감량과 470℃를 중심으로 미연탄의 연소에 의한 큰 발열반응이 일어남을 알 수 있었다. 이러한 발열반응은 클링커 소성시 열량으로 회수되므로 에너지 측면에서 유리한 원료임을 알 수 있다. 전로슬래그는 X-선 회절분석 결과 Ca, Mg, Al, Fe 성분이 결합된 화합물 형태로 나타나며, 열분석 결과 300℃보다 낮은 온도에서 수분증발 및 유기물 분해에 의한 감량이 관찰되며, 그 이상의 온도에서 Fe 성분의 Fe_2O_3 산화에 의한 것으로 판단되는 3% 가량의 무게증가를 관찰할 수 있었다. 이러한 전로슬래그의 무게증가는 그림 5에 나타난 X-선 회절곡선에서 확인되는 Fe_2O_3 의 회절피크를 볼 때 열처리에 의한 전로슬래그의 3% 가량 무게증가는 Fe성분의 Fe_2O_3 로의 산화에 의한 것임을 알 수 있었다.

따라서, 석회질과 규산질, 산화철 원료로 사용된 각각의 원료들은 자원 재활용 및 에너지 측면에서 환경, 경제적으로 매우 유리한 원료 들임을 알 수 있었다.

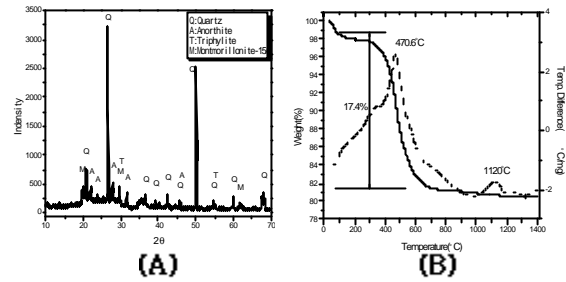


그림 3. 주조분진의 (A) X-선 회절극선과 (B) 열분석 결과

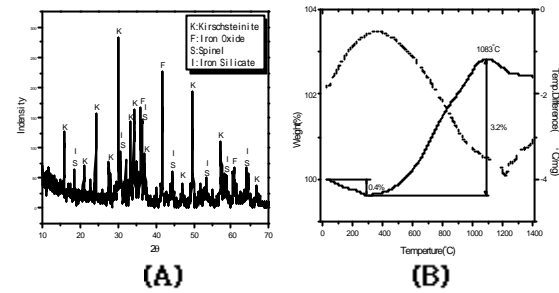


그림 4. 전로슬래그의 (A) X-선 회절극선과 (B) 열분석 결과

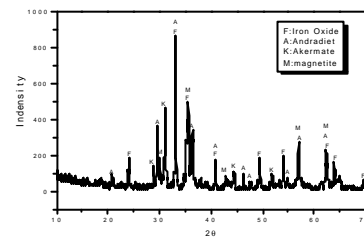


그림 5. 소성 전로슬래그의 X-선 회절극선

3.2. 클링커의 특성

출발 원료들의 혼합비율은 표 2에 나타낸 바와 같으며, 이들 혼합원료의 1400℃ 소성에 의한 클링커의 화학조성은 표 3과 같다.

표 2. 시료의 원료 혼합비율

구 분	출발원료(%)		
	굴겉질	주조분진	전로슬래그
1	70.05	27.64	2.31
2	71.17	26.60	2.23
3	71.14	26.01	2.85
4	71.19	26.90	1.92

표 3. 클링커의 화학조성 및 소성성 시험

구 분	화 학 조 성 (%)									SUM	f-CaO (%)			
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅		1400℃	1350℃	1300℃	1250℃
1	21.176	6.598	3.864	65.614	1.381	0.473	0.120	-	0.162	99.388	0.17	0.59	1.02	7.12
2	20.839	6.538	3.753	66.650	1.314	-	0.061	-	0.181	99.336	0.23	0.91	2.59	11.04
3	20.658	6.317	5.034	65.275	1.366	0.423	0.092	-	0.167	99.332	0.26	0.91	2.85	11.22
4	21.207	6.907	3.561	66.233	1.237	-	0.079	-	0.157	99.381	0.23	1.13	2.82	11.16

표 3에서 Al₂O₃와 Fe₂O₃ 성분의 함량은 시판되는 포틀랜드 시멘트 클링커에 비해 다소 높은 편이다. 그러나 알칼리 성분인 Na₂O, K₂O 및 P₂O₅의 함량은 소량 함유되어 있으며, 이러한 특징은 원료의 화학성분에 의한 영향 및 로터리 킬른에서 생성되는 클링커의 공정 조건과 달리 실험에서는 미분탄 애쉬(Ash)의 유입이나 휘발성분 순환 등이 생략된 것에 영향을 받는 것으로 판단된다.²⁾

클링커의 소성성을 검토하기 위하여 각각의 조성에 대하여 1250~1400℃의 온도에서 50℃ 간격으로 소성한 클링커의 f-CaO를 정량하였다. 이에 대한 값을 표 3에 나타내었으며, 그림 6에 그래프화 하였다. 천연원료를 사용한 포틀랜드 시멘트 클링커 생산온도와 비교하여 50~100℃ 낮은 온도에서도 f-CaO의 비율은 매우 낮게 나타났다. 이러한 특징은 천연원료를 사용한 공정과 달리 굴껍질과 주조분진, 전로슬래그를 사용한 실험에서는 낮은 온도에서의 열분해와 저결정성 및 불순물과 관련된 원료의 특성에 따라 낮은 활성화에너지와 액상의 생성이 낮은 온도에서 이루어지며, 따라서 활성화성분인 CaO의 용해와 확산속도가 높아짐에 따른 반응성의 증가로 인하여 시멘트 광물상인 알라이트(Alite)와 벨라이트(Belite)의 생성이 활발해지기 때문으로 판단된다.^{1)~4)}

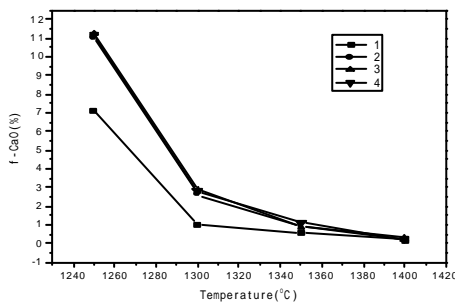


그림 6. 클링커 소성온도별 f-CaO 함량변화

1400℃ 소성에 의한 조성별 클링커의 생성 광물상을 그림 7에 나타내었다. 그림에서 조성 중 CaO의 함량이 증가함에 따라 알라이트의 피크는 증가하는 반면 벨라이트의 피크는 감소하는 경향을 나타내고 있었다. 또한, 알루미늄네이트(Aluminate)상의 피크가 시판되는 포틀랜드 시멘트 클링커에 비해 높게 나타나는 경향이 있었다. 이는 표1과 표3의 화학조성에서 확인된 바와 같이 Al₂O₃의 함량이 높은 것에 기인한다. 이와 관련하여 알루미늄네이트 상은 냉각조건에 영향을 받는 것으로 보고되고 있으며, 냉각조건이 낮은 온도와 서냉으로 갈수록 액상으로부터 결정이 많이 석출되는 것으로 알려져 있다.^{6)~8)}

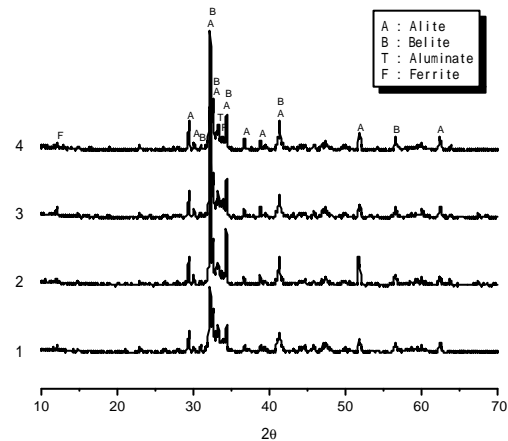


그림 7. 조성별 1400℃ 클링커의 광물상

소성 온도별 클링커의 생성 광물상은 그림 8에 나타내었으며, 이는 그림 7의 2번 시료를 측정된 것으로써 1250℃와 1300℃ 소성에 의해 유리산화칼슘(f-CaO)의 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있으며, 1300℃에서 피크는 감소하였으나 유리산화칼슘이 눈에 띄게 나타나고 있었다. 1250℃에서 소

성된 클링커는 주로 벨라이트를 광물상으로 하고 있으며, 소성 온도가 상승함에 따라 벨라이트의 광물상은 감소하고 알라이트의 광물상은 증가하는 경향을 관찰할 수 있었다.

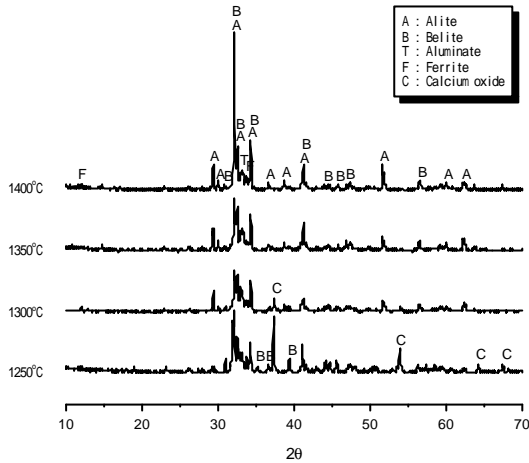


그림 8. 소성 온도별 클링커의 광물상

1250°C에서 $2\theta = 33^\circ$ 부근에서 벨라이트에 의한 피크가 높게 나타나고 1300°C에서는 낮아지는 경향을 나타내고 있었다. 이러한 현상은 본격적인 액상 생성에 의해 벨라이트에서 알라이트로의 전이가 진행됨에 의한 것으로 생각된다. 때문에 벨라이트 결정성의 감소와 동시에 알라이트 결정성의 증가에 의해 1300°C는 전체적으로 결정성이 낮은 것으로 판단된다. 이후 1350°C 이상의 온도에서는 알라이트의 결정성장이 뚜렷이 확인되었다.

이러한 클링커들의 미세구조 관찰결과를 그림 9와 10에 나타내었으며, 1400°C 소성 클링커는 각진 대형 결정인 알라이트와 둥근 모양에 줄무늬가 있는 벨라이트의 상이 매우 뚜렷이 관찰되었다. 또한 간극질 상의 생성도 많은 부분을 차지하고 있었다. 이러한 특징은 일반적인 로터리 킬른 공정에서 생성되는 클링커와는 다른 현상을 나타내고 있었는데, 이는 출발원료들의 성상 및 열분해 등 물리·화학적 특성들이 천연원료와 다름에 기인하여 액상의 생성이 활발히 진행되고 벨라이트에서 알라이트로의 전이가 활발히 진행됨에 따른 것으로 판단된다.⁵⁾

1350°C 소성 클링커는 1400°C일 때 보다 알라이트와 벨라이트의 구별이 쉽지 않았으며, 시멘트 광물상의 발달 정도도 상당히 저하되었다. 반면, 간극질 상으로 보이는 부분은 많은 양이 생성되어 있음을 확인할 수 있었으며, 이는 알라이트와 벨라이트 상의 발달과 함께 액상의 형성이 매우 활성화되는 시점으로 판단된다.

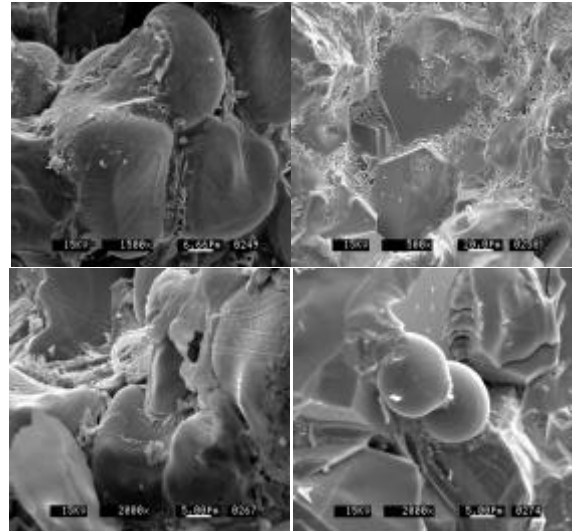


그림 9. 클링커의 미세구조 (1400°C)

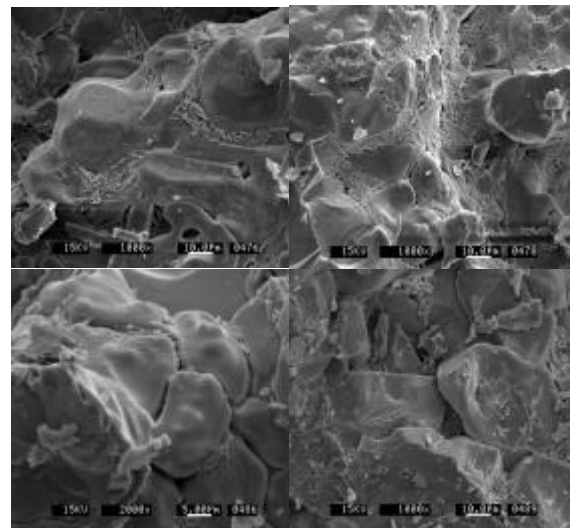


그림 10. 클링커의 미세구조 (1350°C)

3.3. 시멘트의 특성

조성별로 합성된 클링커에서 이수석고를 4.3% 첨가한 각각의 시멘트에 대하여 전도식 열량계(Conduction Calorimeter)를 이용하여 수화발열을 측정하였으며, 그 결과를 그림 11에 나타내었다. 그림에서 초기 에트링자이트(ettringite) 생성에 따른 예리한 발열피크가 높을수록 이후 진행되는 alite의 수화반응성이 낮아지는 경향을 나타내고 있었다. 이러한 현상은 시멘트와 물의 혼합에 의해 용해된 석고와 알루미늄이네이트의 반응이 빠르게 진행되어 시멘트 입자 주위를 둘러싸는 에트링자이트의 양이 일반 포틀랜드 시멘트에 비해 많은 부분을 차지하기 때문인 것으로 판단된다. 또한, 알루미늄이네이트 만큼 커다란 영향력은 없지만, 초기 수화반응시 alite의 수화에 의한 C-S-H 겔막이 일반 포틀랜드 시멘트보다 다소 두껍게 형성된 것에 기인하는 것으로 생각된다.⁴⁾

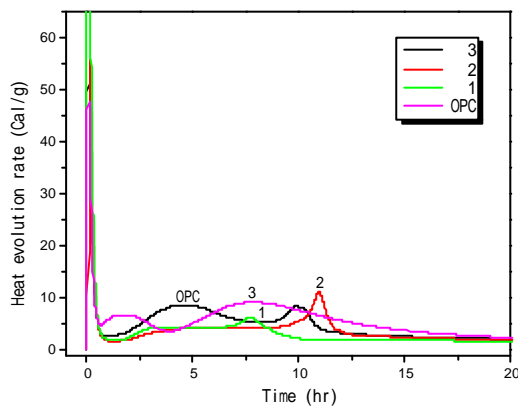


그림 11. 미소수화열 분석
[CaSO₄ · 2H₂O=4.3%, Water/Cement=0.5]

이후 수화반응에서 10시간을 전후로 하여 발생하는 완만한 피크는 시멘트 입자의 미수화 부분이, 다시 수화를 개시함에 따라 발생하는 발열피크로 입자 내부의 C₃A가 석고 부족으로 육각판상의 모노설피알루미늄이네이트(monosulfoaluminate)로 변화할 때 발생되고, 또한 알라이트 입자 내부의 C₃S의 수화에 의한 발열도 동시에

발생되는 것으로 판단되며, 수화반응 개시 후 15시간 이후에는 일반 포틀랜드 시멘트와 비슷한 발열곡선은 그리고 있었다.

이와 관련된 압축강도 시험결과를 그림 12에 나타내었으며, 28° ± 1° 온도에서 양생하였다. 양생기간은 1, 3, 7일로 단기강도를 측정하였으며, 동일한 방법으로 시판되는 포틀랜드 시멘트의 시편을 제작하였다. 시판 시멘트에 대하여 초기 1일 양생에서 3일로 갈수록 실험 시편의 압축강도 값은 차이를 보이고 있으나, 7일 양생에서는 그 차이 값이 감소하는 경향을 나타내고 있었다. 원료나 소성조건의 차이를 감안할 때 전체적으로 비슷한 경향을 나타내고 있었으며, 양생기간 3일의 압축강도 측정값이 차이를 보이는 이유는 실험실 제작 시편의 경우 원료중 알루미늄이네이트의 함량이 많음에 따라 초기 에트링자이트의 생성량이 증가하여 압축강도 값에 영향을 미치는 것으로 판단된다.³⁾⁻⁸⁾

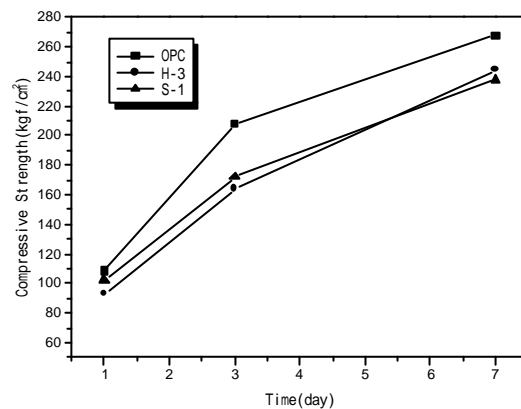


그림 12. 양생기간별 압축강도 변화
(W/C = 0.5, Temperature : 28° ± 1°)

압축강도 측정 이후 관찰된 미세구조를 그림 13에 나타내었다. 1일 양생에서 침상의 에트링자이트가 다량 생성된 것을 확인할 수 있었으며, 3일 양생은 1일보다 치밀화된 것을 관찰할 수 있었으나, 전반적으로 약간의 에트링자이트가 확인되었다. 또한, 7일 양생에서 국부적으로 에트링자이트가 관찰되었으나, 상당히 치밀한 구조

를 나타내고 있었으며, 미세구조에서 관찰되는 바와 같이 1일과 3일 양생에서는 수화반응에 따른 판상 형태의 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$)으로 보이는 상이 관찰되었다.

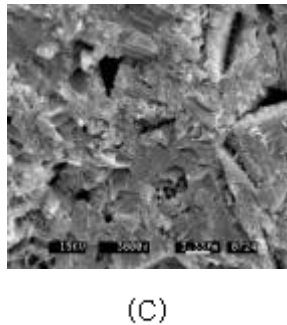
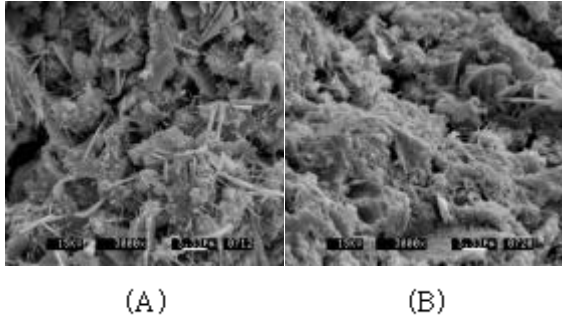


그림 13 양생기간별 미세구조 변화
[(A) 1day, (B) 3day, (C) 7day]

IV. 결 론

폐기물인 굴껍질과 주조분진 및 전로슬래그를 사용한 포틀랜드 시멘트 클링커의 합성에 관한 실험에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 원료로 사용된 굴껍질과 주조분진 및 전로슬래그는 화학성분 및 열적거동이 시멘트 클링커의 합성에 적합하다.
2. C_3S 와 C_2S 는 일반 포틀랜드 시멘트 제조시보다 훨씬 낮은 온도에서 생성이 가능하였으며, 광물상의 발달 정도도 뛰어나다.
3. 조성별 수화거동은 일반 포틀랜드 시멘트와 차이를 보였으나, 전체적으로 발열량은 낮았다.

4. 양생기간별 압축강도 변화 값은 3일 양생을 제외하고 일반 포틀랜드 시멘트와 비슷한 값을 나타내었다.

이로써 폐기물을 사용한 본 실험에서 일반적인 공정보다 낮은 소성온도에서도 물리적 성능이 비슷한 수준의 포틀랜드 시멘트 제조가 가능함을 확인할 수 있었다.

V. 참고문헌

1. G. C. BYE, "Portland Cement : Composition, Production and Properties", The Institute of Ceramics (1983).
2. F. P. Glasser, "Reactions Occurring during Cement making", Applied Science Publishers Ltd, 69-108 (1983).
3. Kondo, R. and Choi, S., "Chemistry of Cement Clinker", Vol. 1, Proc. 5th Intl. Symp. Chem. of Cement, Tokyo (1968).
4. Yasuo Arai, "セメントの 材料化學 (Second edition)", Dainippon Tosho Publishing Co., Ltd. (1990).
5. K. E. Peray, "The Rotary Cement Kiln", Chemical Publishing Co., Inc 146-165 (1972).
6. Heilmann, T., "Chemistry of Cement", Vol. 1, Proc. of the 4th Intl. Conf. on The Chemistry of Cement, Washington D. C. (1960).
7. M. Regourd, "Crystal Chemistry of Portland Cement Phases", Applied Science Publishers Ltd, 109-138 (1983).
8. I. Jawed, J. Skalny and J. F. Young, "Hydration of Portland Cement", Applied Science Publishers Ltd, 237-318 (1983).
9. C. M. George, "Industrial Aluminous Cements", Applied Science Publishers Ltd, 415-470 (1983).
10. Buerger, M. J., "Phase Transformations in Solids", Symposium held at Cornell University, John Wiley and Sons Inc., New York (1951).