

시멘트산업에서 무기질 산업 폐·부산물의 재활용

강승규, 남기웅, 서형남, 김남중, 민경소, 정호수, 오희갑*

라파르한라시멘트(주) 기술연구소, 호서대학교*

The Recycling of Inorganic Industrial Waste in Cement Industry

S.K.Kang, K.U.Nam, H.N.Seo, N.J.Kim, K.S.Min, H.S.Chung, H.K.Oh*
Lafarge Halla Cement Co. R&D Cement, Hoseo University*

요 약

본 연구에서는 시멘트 산업에서 이용 가능한 무기질 산업폐기물의 발생현황 및 물성을 조사하여 시멘트원료, mineralizer/flux, 시멘트 혼합재, 특수시멘트 제조원료 등 용도별 재활용 방안을 결정하고 적용 실험을 하였다. 산업폐기물의 시멘트 원료로의 이용에 있어, 철질원료 대체용으로는 Cu-slag, Zn-slag, 전기로 슬래그 및 전로 슬래그등이, 규석질 원료의 대체용으로 폐주물사가 사용되었다. 제당회사에서 발생하는 CaF_2 가 주성분인 폐소석회와 아연제련 공정에서 부산되는 폐기물인 jarosite를 mineralizer/flux로 사용하여 클린커의 소성온도를 약 $100\sim 150^\circ\text{C}$ 낮출 수 있었다. 혼합재료의 이용에 있어, Cu-slag와 STS sludge를 혼합 첨가한 경우 시멘트 혼합재로서의 충분한 물성을 얻을 수 있었고, fly ash 및 석회석도 시멘트의 혼합재로 적당량 첨가함으로써 시멘트의 성능을 향상시킬 수 있었다. 특수 시멘트의 원료로의 이용에 있어서는, 알루미늄 폐슬러지를 원료로 속경성 클린커를 제조하고 이를 이용하여 2시간내에 $300\text{kg}/\text{cm}^2$ 강도를 발현하는 초속경 시멘트를 제조하였고, 두 종류의 도시쓰레기 소각회를 원료로 이용하여 $\text{C}_3\text{S}(3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)$ 와 $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaCl}_2(11\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2)$ 가 주요 광물인 시멘트를 제조할 수 있었다.

Abstract : In this study, generation process and properties of inorganic industrial waste which can be used in cement industry were investigated. The scheme of recycling to use the selected waste as raw materials, mineralizer and flux, admixture and raw materials for special cement was decided and then various experiments were carried out. The experimental results were as follows ; In the use of industrial waste as raw materials, ferrous materials could be substituted by Cu-slag, Zn-slag, electric arc furnace or convertor furnace slag etc., and a siliceous material could be substituted by sand from cast-iron industry. By-products from sugar or fertilizer industry, which has CaF_2 as the main component, and jarosite from Zn refinery enabled clinker phases to be formed at lower temperature by $100\sim 150^\circ\text{C}$. Adding Cu slag and STS sludge in proper proportion to cement improved properties of cement. Fly ash and limestone powder as admixture had the same effect on cement. As a raw material for special cement, aluminium waste sludge could be used in making ultra early strength cement, which had the compressive strength of $300\text{kg}/\text{cm}^2$ within 2hours. And two different ashes from municipal incinerator could be raw materials of the cement which was mainly composed of C_3S and $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaCl}_2$ as clinker phases.

1. 서론

산업사회의 급속한 발달에 따라 대량으로 발생하는 산업부산물 및 폐기물의 처리는 이미 국가적인 차원을 넘어 지구환경 문제가 되고 있으며 폐기물의 처리 및 재활용기술 등의 환경관련 기술은 국가 경쟁력의 중요한 요소로 대두되고 있다. 국내 폐기물 정책의 경우 발생억제, 재활용, 에너지회수, 소각, 매립을 기본원칙으로 하고 있으나 기존 매립장의 포화 및 매립장 임지선정 등이 사회적 문제가 되고 있다.^{1~3)}

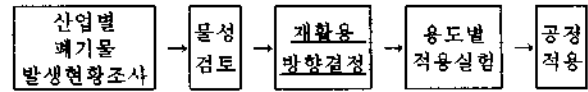
시멘트를 구성하는 주요 화학성분은 CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ 등으로 석회석, 점토질원료, 규석질원료, 칠광석등 3~4가지 이상의 광물들을 조합하여 원료를 제조하며 이 원료에는 MgO, SO₃, Na₂O, K₂O, Cl 등이 소량 포함되어 있다. 원료조합시 원료의 화학성분비 및 배합비에 일정폭의 탄력성을 지니고 있어 이들 원소를 포함하고 있는 산업부산물 및 폐기물의 이용이 가능하다. 또한 이들 원료조합물이 1,450℃이상의 고온에서 소성하여 clinker가 제조되며 이때 투입된 폐기물은 고온에서의 화학반응을 통하여 시멘트 광물화하거나 clinker광물에 고용되므로 소각 등의 처리방법에서 문제가 될 수 있는 대기오염 및 소각재등의 2차 처리가 필요 없다. 또한 시멘트 산업의 경우 대량생산 및 대량소비의 형태로 타 산업에서 발생하는 산업부산물의 대량 처리가 가능하다.⁴⁾

따라서 본 연구에서는 시멘트 산업에서 이용 가능한 무기질 산업폐기물의 발생현황 및 물성을 조사하여 재활용 방향을 결정하고 시멘트 원료, mineralizer/flux, 시멘트 혼합재, 특수 시멘트 제조원료 등의 용도별 적용실험을 거친 후 생산공정에 적용을 최종 목표로 하였다.

2. 실험방법

업종별 발생하는 산업폐기물을 조사한 후 여러 업체로부터 샘플을 입수하여 각각의 폐기물에 대한 특성조사를 하여 시멘트 산업에서의 사용 가능성 여부를 검토하였다. 특성조사 항목은 화학조성 및 수분 함유 정도, 구성광물의 구조 등이며 이들이 시멘트 산업에서 요구하는 화학조성을 가지고 있다고 판단되면 시멘트산업에서 재활용 방안 즉 시멘트 원료, mineralizer/flux, 시멘트 혼합재, 특수 시멘트 원료등으로 분류하고 실험실에서 lab scale로 실험한 후 실

공정에 적용하였다. 전체적인 실험과정을 도식화하면 아래와 같다.



- 시멘트원료로의 이용
- Mineralizer/flux로의 이용
- 시멘트 혼합재료의 이용
- 특수시멘트 원료로의 이용

3. 결과 및 고찰

3.1 시멘트 원료로의 이용

산업폐기물을 시멘트 원료로 대체할 경우 폐기물 중에 배합이 가능하도록 4대성분(CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃)이 적당량 함유되어 있는지의 여부를 판단해야 하며, 기존에 사용하던 원료보다 경제성이 뒤떨어지지 말아야 한다. 또한 폐기물의 공급이 안정적이어서 공정상의 변동요인이 없어야 하며, 컨베이어와 슈트등에 부착될 정도로 수분을 함유하지 말아야 하고, 소성시 킬른에 과량의 코팅을 일으켜서는 않된다. 마지막으로 시멘트의 품질에 악영향을 미칠 수 있는 성분이 존재하는지 검토되어야 한다.

위의 조건들을 만족하여 공정상에서 사용가능한 산업폐기물로는 철질 원료로 사용가능한 전기로 슬래그, Cu-slag, Zn-slag 및 전로 슬래그등이 있으며, 규석질 원료로 사용 가능한폐주물사가 있고, 점토질 원료로 사용 가능한 fly ash등이 있다.

Table 1은 시멘트의 원료로 사용 가능한 폐기물의 화학성분 결과이고, Table 2는 실제 공정상에서 폐기물을 원료로 사용하여 제조된 시멘트의 물리특성을 나타낸 것이다.

3.1.1 Cu-slag

Cu-slag의 주광물상은 Fe₃O₄이었으며, 화학분석 결과 주성분은 Fe₂O₃와 SiO₂이었다. 소성성에서 약간의 차이를 보였는데 Cu-slag의 투입에 따른 영향보다는 modulus의 변화에 따른 영향으로 생각된다. 공정상에서는 Cu-slag의 투입 후 raw mill의 전력원단위와 생산성은 증가하였고 kiln의 생산성 및 열원

Table 1. Chemical composition of each material

Material		LOI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
ferrous	Iron ore	9.80	4.50	2.50	81.90	0.70	0.08	0.05	0.04	0.02
	Cu-slag	-4.20	32.30	6.00	56.30	5.00	1.00	1.34	0.42	1.12
	Zn-slag	-3.20	25.20	11.30	43.10	16.30	2.40	0.10	0.27	0.62
	Electric arc furnace slag	-4.30	8.80	10.10	50.50	27.00	5.90	0.07	0.10	0.05
	Convertor furnace slag	-0.67	12.00	8.20	39.50	32.60	7.57	0.30	0.20	0.18
siliceous	Quartz	0.69	92.56	2.27	1.28	0.68	0.12	0.14	0.11	0.84
	waste sand	3.46	80.70	7.71	2.17	1.69	0.49	0.04	1.15	1.75

단위는 차이가 없었다.

Cu-slag로 철질 원료를 대체하여 투입했을 경우, 제조된 시멘트의 압축강도는 3일, 7일 그리고 28일 모두 50%투입시와 전량투입시, 투입전보다 좀 낮은 값을 나타내었고, 주도 및 응결에서는 거의 차이가 없었으나, 안정도는 50%투입시 가장 낮은 값을 나타내었다. 50%투입시 안정도가 가장 낮은 이유는 clinker의 f-CaO값(0.79%)과 MgO(3.36%)의 함량이 낮았기 때문이었다.

3.1.2 전기로 슬래그

전기로 슬래그의 주광물은 FeO와 C₂S이었으며 주성분은 Fe₂O₃로 함량은 약 50%이었다. 공정상에서는 전기로 슬래그 전량투입 후 kiln의 생산성 및 열원단위는 차이가 없었으나 raw mill의 생산성은 약 10T/H 감소하였는데, 이것은 전기로 슬래그가 철 광석에 비해 분쇄성이 나쁘기 때문이다.

전기로 슬래그를 철질 원료를 대체하여 투입했을 경우, 응결특성은 투입전에 비해 초결 및 종결 모두

길어 졌는데 이는 전기로 슬래그에 함유되어 있는 MnO의 영향으로 판단된다.

일반적으로 MnO는 소량 함유되어 있을 경우, 소성성을 양호하게 할 뿐 아니라 최종 시멘트의 압축 강도도 향상시키는 것으로 보고되고 있다.⁵⁾

3.1.3 Zn-slag

Zn-slag의 주광물은 Fe₃O₄이었으며 분쇄성은 철 광석에 비하여 불량하였다. 소성성은 Zn-slag 투입 전후에 큰 차이가 없었으며 Zn-slag 투입 후 raw mill에서의 전력원단위 뿐만 아니라 kiln에서의 열원 단위도 약 2.5 cal/g · clinker정도 감소하였다.

Zn-slag를 철질 원료를 대체하여 투입했을 경우, 3일, 7일 압축강도뿐만 아니라 28일 압축강도도 약 10 kg/cm²감소하였으나, 안정도는 Zn-slag 투입전후 0.13%로 모두 동일한 값을 가졌다.

3.1.4 폐주물사

Table 2. Physical properties of cement produced in real process

Properties		Cu-slag			EAF slag			Zn-slag		Waste sand	
		Ref	50%	100%	Ref	50%	100%	Ref	100%	Ref	100%
Comp. strength (kg/cm ²)	3day	260	253	249	268	255	249	249	246	259	255
	7day	344	332	330	338	333	331	326	310	324	322
	28day	420	412	401	408	409	424	395	385	397	401
Consistency(%)		24.5	24.7	24.5	25.0	25.1	24.5	-	-	23.9	23.6
Setting	Initial(m)	218	218	215	186	194	202	-	-	191	189
	Final(h:m)	6:17	6:14	6:14	5:42	5:51	6:07	-	-	5:43	5:40
Soundness(%)		0.30	0.23	0.31	0.28	0.36	0.23	0.13	0.13	0.38	0.36

폐주물사의 SiO₂함량은 81.78%, Cl은 117ppm이었으며, SiO₂의 광물상은 quartz상태로 존재하였다. 소성성은 폐주물사 투입전후 비슷한 수준이었으며, raw mill의 생산성 및 전력원단위도 크게 변하지 않았다. Kiln의 열원단위는 0.2 cal/g·clinker정도 낮아졌으며 생산성의 변화는 없었다.

폐주물사 투입전후 제조 시멘트의 모든 물리특성은 거의 동일한 수준이었다. 즉, 폐주물사의 사용으로 최종 제품인 시멘트에 미치는 영향은 거의 없는 것으로 판단된다.

3.2 Mineralizer/Flux로의 이용

시멘트산업은 에너지 다소비 산업으로 전체 사용 에너지 중 clinker 제조에 사용되는 열 소비는 약 70~80%에 이르고 있으며, 제조기술 및 시멘트과학 전반에 걸쳐 소성에너지를 감소시키기 위한 연구가 이루어지고 있다. 소성에너지의 감소를 위해서는 소성이 잘되는 원료를 사용하거나 또는 mineralizer/flux를 사용하는 방법이 일반적인데, 특히 mineralizer/flux는 소량의 사용으로도 clinker의 소성온도를 낮추고 clinker광물의 생성속도를 증가시키는 효과적인 방법으로 알려져 있다.⁶⁾

널리 사용되어온 mineralizer/flux로서는 소성온도를 낮추는 CaF₂와 같은 불소계 화합물, alkali순환 조절제와 alite 결정을 조대하게 하는 SO₃, 액상의 점성을 낮추어 alite의 생성을 용이하게 하는 MgO 그리고 철질 원료로부터 유입되는 ZnO등이 있으며 이들 mineralizer/flux는 단독으로 사용할 때 보다 혼용으로 사용할 때 효과가 크다고 알려져 있다.^{6,7)}

3.2.1 출발원료

CaF₂ 공급원으로는 제당공장과 화학공장에서부터 부산된 2종류의 폐소석회를 사용하였고, SO₃ 공급원으로는 jarosite를 사용하였다.

표 3.에 이들의 화학분석결과를 나타내었다. 2종류의 폐소석회는 화학성분에 있어서는 CaO와 SO₃ 함량의 차이가 나고, 미량성분을 포함한 다른 성분들은 큰 차이가 없었다. 또한 폐소석회-1의 경우, F의 함량이 많지만 Cl함량이 높아 원료로 사용하기에는 다소 문제가 있었다.

SO₃공급원인 jarosite는 제2철 이온이 포함된 황산용액과 NH₄OH가 첨가되어 이루어진 결정으로 jarosite (NH₄Fe₃(SO₄)(OH)₆)와 carphosiderite (H₃OFe₃(SO₄)(OH)₆)가 주 광물이고 그 외에 Zn, Pb, P, Ti, Cu등을 포함한 결정질 화합물로 알려져 있다.

3.2.2 첨가량에 따른 제조시멘트의 특성

일정한 범위내에서 modulus를 변화시켜 raw meal을 제조하고 여기에 mineralizer/flux의 첨가량을 달리하고 소성하여 제조된 시멘트의 물리특성을 비교하였다.

SO₃만 첨가하여 SO₃ 및 CaF₂를 첨가하지 않은 클린커와 같은 온도에서 소성한 시멘트의 경우 주도가 감소하고 종결에 있어서는 SO₃양이 증가할수록 짧아지는 경향을 보인다. 이것은 mineralizer로 원료에 SO₃를 첨가한 경우 clinker에 일정량의 SO₃가 있으므로 시멘트 제조를 위해 첨가된 석고가 적고 이로 인해 응결을 지연시키는 효과가 적었던 것으로 판단된다.

압축강도에 있어서는 초기에는 SO₃가 0.5% 첨가된 경우가 재령 3, 7일 강도가 높으나 장기 강도에 있어서는 SO₃를 1.5%첨가한 시멘트의 압축강도가 높게 나타난다. 강도발현에 있어서의 변화는 첨가된

Table 3. Chemical composition of mineralizer/flux and main raw material

Description	LOI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
TS Corp.	6.19	0.50	3.41	1.08	62.30	0.24	3.53	1.69	0.13
DY Chemicals	10.22	0.46	0.74	0.91	57.04	0.73	7.07	1.66	0.14
Jarosite	38.41	4.10	6.62	27.13	8.33	0.54	28.13	0.33	0.22
Description	MnO	ZnO	TiO ₂	PbO	CuO	Cr ₂ O ₃	Cl	수분	F
TS Crop.	0.01	0.07	0.50	0.02	0.004	0.02	1.41	18.50	35.7
DY Chemicals	0.01	0.11	0.44	-	0.003	0.02	0.32	24.75	28.2
Jarosite	-	5.66	-	6.28	-	-	-	-	-

SO₃가 clinker내의 belite의 생성량을 증가시키고 alite의 생성을 억제하여 그 양적인 차이에 기인한 것으로 판단된다.

CaF₂가 0.5% 첨가되고 1350°C에서 소성된 시멘트의 경우 SO₃가 1.0%까지 첨가될 경우는 초결 및 종결이 모두 증가하지만 1.5%이상 첨가된 경우부터는 초결 및 종결시간이 감소된다. 압축강도의 발현에 있어서는 큰 차이를 보이지 않고 모두 유사한 값을 가지는데 다만 CaF₂가 0.5% 첨가된 경우에는 SO₃가 첨가되지 않거나 첨가량이 1%이상되는 것이 초기강도에는 유리한 것으로 나타났다.

CaF₂가 2% 첨가된 경우에는 시멘트의 용결이 매우 지연되고 초기 및 장기강도 발현성이 좋지 않은 것으로 나타났다.

실험결과 clinker의 소성온도를 낮추기 위해 mineralizer를 사용하는 경우 첨가되는 양에 따라 특성이 달라지는 적정 첨가량이 존재하는데, CaF₂의 경우에는 1%이내가 적절하며 CaF₂가 0.5%첨가될 때에는 SO₃가 첨가되지 않거나 1.5~2.0%정도 첨가하는 것이 바람직하고, CaF₂가 1%첨가되는 경우에는 SO₃를 0.5~1.0% 첨가하는 것이 우수한 clinker를 얻는데 필요한 mineralizer/flux양으로 판단되었다.

Clinker의 소성온도를 낮추기 위해 사용되는 mineralizer/flux로는 SO₃보다는 CaF₂가 바람직하고 CaF₂ 1%수준으로 단독 또는 SO₃와 함께 첨가되었을 때 소성온도는 100~150°C정도 낮출 수 있다.

3.3 시멘트 혼합제로의 이용

산업 폐·부산물을 시멘트 산업에서 이용하는 적극적인 방법중 한가지가 혼합제로써의 이용이다. 시

멘트 혼합제로 이용할 경우, 동일한 clinker생산량을 기준으로 혼합재를 사용한 만큼의 clinker제조에 소요되는 원부재료 및 에너지 절감의 효과와 함께 clinker 소성에 수반되는 CO₂ 및 NO_x 발생등의 환경오염을 줄일 수 있는 효과가 있으며, 공극 충전효과

나 포졸란 반응에 의한 강도증진, 입자형상에 의한 작업성 증대등도 기대할 수가 있고, 생산량증대 및 원가절감에 의한 경제적 이익도 창출할 수가 있다.⁸⁾

일반적으로 사용되는 혼합재는 시멘트의 중량에만 중점을 두고 있어 혼합재를 첨가할수록 압축강도의 감소를 동반한다. 그러나 시멘트와의 화학반응성이 우수하고 입자가 미세해 시멘트 공극 사이를 충전시킬 수 있는 재료라면 중량의 효과외에도 압축강도의 증진도 이룰 수가 있다.⁹⁾

본 실험에서는 여러 가지 산업 부산물이 시멘트 품질에 미치는 전반적인 영향 및 각종 미량성분의 영향을 고려하여 시멘트의 물성에 나쁜 영향을 미치지 않고 어느 정도의 성능향상을 이룰 수 있는 새로운 혼합재의 개발을 목표로 하였다.

3.3.1 출발원료

실험에 사용하기 위해 입수한 각종 산업 폐·부산물에 대한 광물상을 다음의 Table 4.에 나타내었다.

3.3.2 혼합재를 첨가한 시멘트 특성

각종 산업 폐·부산물을 시멘트 혼합재 및 석고 대체재로 활용기 위해 행한 실험 결과 다음과 같은

Table 4. Main phases in each waste by XRD analysis

Waste	Main phases
Sludges	From cold rolled process : Ca ₄ Fe ₁₄ O ₂₅ , MgO, CaCO ₃ etc
	From steel making process : Fe, FeO, CaCO ₃ etc.
	From blast furnace : Fe ₂ O ₃ , SiO ₂ etc.
	From STS process : C ₂ S(2CaO · SiO ₂), Ca(OH) ₂ , MgO, SiO ₂ etc.
Ashes	From Pusan power plant : CaCO ₃ , SiO ₂ , Mullite etc.
	From Hansol paper co.: KCl, (Na,K,Ca)(Si,Al) ₉ O ₁₈ · 7H ₂ O etc.
	Form Halla peper co.: KCl, (Na,K,Ca)(Si,Al) ₉ O ₁₈ · 7H ₂ O, CaSO ₄ · 2H ₂ O etc.
Gypsums	Titan : CaSO ₄
	Jarosite : (NH ₄)Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ , PbSO ₄ etc.
Others	Processed dust : ZnFe ₂ O ₄ , ZnO etc.
	Cu Slag : Fe ₃ O ₄ , 2CaO · Fe ₂ O ₃ etc.

결론을 얻었다.

제지 애쉬, 폐주물사, 폐주물사 dust, Cu slag+폐주물사 dust의 경우에는, 시멘트의 압축강도나 작업성 관련 물성에 상당히 좋지 않은 영향을 주었으며, Cu slag의 경우¹⁰⁾에는, 초기 압축강도를 저하시키지만 후기 압축강도 발현율이 커서 10% 첨가시 무첨가에 비한 강도 발현율이 3일 강도는 약 88% 정도이지만, 28일에는 약 95% 정도로 상승하고 주도, flow, 침입도 등의 작업성 측면에도 오히려 좋은 영향을 미치기 때문에 적정량을 시멘트 혼합재로 사용하는 것을 검토해 볼만한 재료라 생각된다.

STS 슬러지의 경우에는, 강도 저하율이 상당히 작고, 응결이 지연되며 기타 침입도, 안정도, flow 등 제반 물성에 나쁜 영향을 미치지 않기 때문에 수분함량을 줄일 수 있는 건조설비만 갖추어 진다면, blaine 상승을 고려하면서 적당한 범위 내에서 시멘트 혼합재로 사용해도 좋은 재료라 판단되며, Cu slag와 STS 슬러지를 혼합 첨가하는 경우, Cu slag의 초기강도 저하 및 blaine 감소 그리고 STS 슬러지의 blaine 상승을 어느정도 상쇄하여, Cu slag와 STS 슬러지를 5:5로 혼합하여 10% 첨가하였을 때, 7일 압축강도는 무첨가의 약 92%를 발현하며 blaine, 잔사, 주도, 응결, 안정도, 침입도 등의 제반 물성도 무첨가 수준이거나 오히려 약간 나아지는 물리 특성 결과를 얻을 수가 있었기 때문에 시멘트 혼합재로서의 사용 가능성이 충분하다고 생각된다.

Fly ash의 경우에는, 초기 재령의 경우 fly ash 첨가량 증가에 따라 압축강도가 저하하였으나 장기 재령으로 갈수록 포졸란 반응에 의해 압축강도가 상승하였고, 사용 fly ash의 입도, 화학적 특성에 따라 최적 첨가량은 변했지만 본 실험에서는 15%까지는 fly ash를 치환하지 않은 조성보다 우수한 물성을 나타내었으므로 시멘트 혼합재로서의 가치가 충분하다고 판단되며, 시멘트 비중의 감소에 따른 체적 상승과 미연탄소에 의한 콘크리트의 물성 저하를 고려하여 그 첨가량을 결정한다면 혼합재로서의 역할을 다 할 것으로 판단된다.

석회석 첨가 실험 결과, 슬래그에 비한 석회석의 투입 비율이 높아질수록 3일 및 7일 압축강도 값은 점차 증가하였고, 석회석 2.4% 이상 첨가시 전체적으로 28일 압축강도 값은 reference보다 높은 값을 나타내므로, 시멘트의 강열감량을 고려하여 그 절대 사용량만 적절히 조정하여 준다면 초기 및 장기 강도 모두 reference에 동등 이상의 물성을 나타낼 수가

있는 우수한 시멘트 혼합재로서 사용될수 있는 재료라 할 수가 있다.

3.4 특수 시멘트 원료로의 이용

속경성 시멘트는 시멘트광물중 급경성 또는 팽창성을 갖는 수화광물인 ettringite 및 chloroettringite의 수화활성을 이용하는 것으로 석고등 혼합재의 첨가량에 따라 목적하는 다양한 특성을 얻을 수 있다.

Ecocement란 ecology(생태환경)와 cement의 합성어로서 최근 사회문제화 되어 있는 도시쓰레기나 하수슬러지등을 원료로 하여 일본에서 만들어진 수경성 시멘트인데, 이는 공해성 폐기물을 최종 처분하는데 그치지 않고 환경적으로 안전하고 새로운 토목·건축자재로 재자원화한 것이기 때문에 환경과 자원의 양면에서 의의가 크다.^{8, 11)}

본 실험에서는 알루미늄 폐슬러지를 이용하여 속경성 및 팽창성을 갖는 haunyne clinker를 소성하여 이를 이용한 초속경 시멘트를 제조하였고, 도시 쓰레기 소각회를 이용하여 환경 친화적 시멘트인 ecocement를 제조하였다.

3.4.1 초속경 시멘트제조

① 사용원료

CaO 공급원으로 당사 석회석, Al₂O₃ 공급원으로 알루미늄 슬러지 및 혈암을, SiO₂ 및 SO₃ 공급원으로 각각 혈암과 화학석고를 사용하였다. 알루미늄 슬러지의 경우 80~90%의 수분이 포함되어 있으며 200℃에서 24시간 건조한 것을 원료로 하였다. 건조된 알루미늄 슬러지는 약 30%의 결합수를 포함하고 있고 calcite, CaSO₄, Al(OH)₃, 결정성이 낮은 Al(OH)₃, quartz등으로 이루어져 있으며 용집제로 사용되는 고분자 물질이 포함되어 있다.

Table 5.에 속경성 clinker제조에 사용된 원료의 화학성분을 나타내었다.

Table 5. Chemical composition of Al-sludge

Sludge	Ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
Al-	32.27	6.56	33.71	1.39	18.75	0.59	6.22

② 속경성 clinker의 제조

Raw mix에 대한 소성온도별 생성광물에 대한 XRD 분석결과는 Fig. 1에 나와 있다.

1000℃ 이하의 온도에서부터 중간생성물인 상당량의 $C_{12}A_7$ 이 생성되었으며 $C_3A_3 \cdot CaSO_4$ 및 C_2S 는 1150℃경부터 나타나기 시작했다. 저온에서 생성된 $C_{12}A_7$ 은 1300℃이상의 온도에서도 안정된 상으로 존재하였는데 $C_{12}A_7$ 은 비교적 저온에서 생성되며 수증기 또는 Cl, F등의 분위기에서 $C_{11}A_7Ca(OH)_2$ 또는 $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 등의 화합물을 형성 안정화되는 것으로 알려져 있다. 본 실험에서도 알루미늄 슬러지에 상당량의 결정수가 포함되어 있으므로 다량의 CaO 및 결정성이 낮은 $Al(OH)_3$ 등의 반응으로 1000℃근처의 비교적 저온에서 $C_{12}A_7$ 이 생성되어 안정화하는 것으로 판단되고, 제조된 clinker는 목표광물의외에 $C_{12}A_7$ 이 안정화되어 $C_{12}A_7$, $C_3A_3 \cdot CaSO_4$, C_2S , $CaSO_4$ 등으로 이루어 졌다.

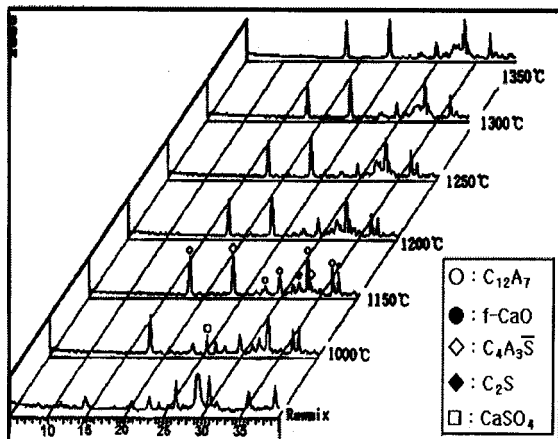


Fig 1. XRD patterns of clinker with burning temperature

③ 시멘트 제조 및 물리특성 시험결과

Clinker의 blaine을 $4500 \text{ cm}^2/\text{g}$ 으로 분쇄하고 무수석고 혼합비를 시멘트의 SO_3/Al_2O_3 물비를 기준으로 0.7에서 1.6까지 변경시켰으며, clinker 및 무수석고 혼합물에 대하여 소석회량을 0~15%로 변경시키면서 물성변화를 측정하였다. 또한 반수석고의 첨가량을 0~1.5wt%까지 변화시켜 초기작업성 및 강도특성을 관찰하였다. 작업시간의 확보를 위해 시멘트에 대하여 citric acid 0.45wt%, 유동화제 0.5wt%를 첨가하였다. SO_3/Al_2O_3 물비가 적을수록 2시간 강도는 우수하지만 4시간 이후의 강도발현율이 떨어졌으며 소석회 첨가량이 증가함에 따라 2시간 강도는 증가

하는 경향을 나타내나 28일강도는 저하하고, 반수석고의 첨가량은 0.5wt% 수준이 작업성 유지시간이 가장 길고 2시간 강도도 증가했으나 첨가량이 증가함에 따라 flow 및 2시간 압축강도는 현저히 저하하였다. 다양한 배합조성중 결과가 양호한 조성의 물리특성을 Table 6.에 나타내었다.

Table 6. Physical properties of cement

Cement	Flow (mm)	Comp. strength(kg/cm ²)					
		2hrs	4hrs	1day	3day	7day	28day
A	≥230	224	390	523	693	801	841
B	225	188	374	489	651	753	776
C	225	258	382	467	605	776	837

3.4.2 소각회를 이용한 ecocement의 제조

① 사용원료

원료의 화학성분을 Table 7.에 나타내었다. 두 종류의 ash중 ash 1은 Cl⁻함량이 낮았고 ash 2는 14.84%로 매우 높은 함량을 나타냈으며 ash 1은 ash 2에 비해 SiO₂함량이 27.14% 그리고 Al₂O₃함량이 44.30%로 높았으나 CaO함량이 낮았고 ash 2는 강열감량이 18.74%로 ash 1에 비해 유기물함량이 많은 것으로 나타났다.

Table 7. Chemical composition

Sample	Lo.I	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
Ash-1	0.61	27.14	44.30	1.70	23.56	2.68	0.61
Ash-2	18.74	7.28	6.19	1.20	36.61	2.80	3.75
Sample	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	ZnO	Total	Cl ⁻	
Ash-1	0.47	0.44	0.10	0.09	101.7	0.44	
Ash-2	2.56	4.06	0.11	0.48	83.78	14.85	

② Ecocement의 제조

두 종류의 도시 쓰레기 소각회를 석회석과 혼합하여 주요광물이 C_3S 와 $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$ 인 clinker를 소성시간 및 소성온도에 따라 제조하였다. 소성시간을 30분으로 하고 소성온도에 따른 clinker의 광물의 XRD결과를 fig. 2에 나타냈다. XRD분석결과 1350℃에서 30분 소성함으로써 목적하는 ecocement를

얻을 수 있음을 발견하였고 제조된 clinker의 Cl⁻함량은 소성시 Cl⁻의 휘발에 의해 대부분 0.2~0.4%이내의 범위에 있었다. 소성된 clinker를 이용하여 시멘트를 제조한 후, 24시간 수화열을 측정한 결과 1차 및 2차 발열 peak를 관찰할 수 있었으며 이로부터 제조된 시멘트가 수화활성이 있음이 확인되었으며 fig. 3에 나타내었다.

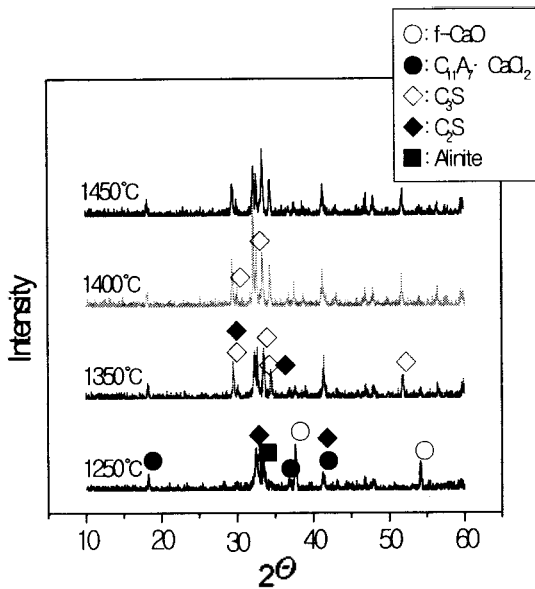


Fig 2. XRD patterns of clinker with burning temperature

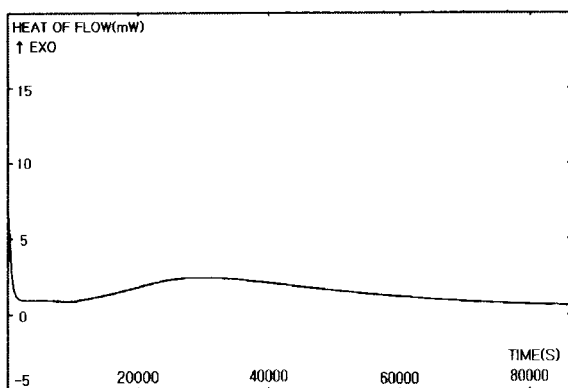


Fig 3. Hydration heat evolution curve

4. 결론

무기질 산업부산물을 시멘트 산업에서 재활용하기 위해 시멘트 원료, mineralizer/flux, 시멘트 혼합재 및 특수시멘트의 원료로의 이용을 검토하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 무기질 산업폐기물을 시멘트 원료로 활용하기 위해 철질 원료로 Cu-slag, Zn-slag, 전기로 슬래그, 규석질 원료로는 폐주물사를 사용하여 만족할 만한 결과를 얻었으며, 공정적용에서도 시멘트 품질 및 제조 공정상에 큰 문제점은 발견되지 않았다.

2. Clinker의 소성온도를 낮추기 위해 폐소석회와 jarosite를 mineralizer/flux로 이용하여 실험을 실시한 결과, SO₃보다는 CaF₂의 효과가 크고 CaF₂ 1% 수준으로 단독 또는 SO₃와 함께 첨가되었을 때 clinker의 소성온도를 약 100~150°C 낮출 수 있음을 발견하였다.

3. 시멘트 혼합재료의 활용실험 결과, 제지 ash, 폐주물사, 폐주물사 dust, Cu-slag+폐주물사 dust의 경우에는 시멘트 압축강도나 작업성관련 물성에 좋지 않은 영향을 주기 때문에 혼합재료로서 사용하기에 다소 문제가 있었으나, fly ash, 석회석, Cu-slag, STS sludge 및 Cu-slag +STS sludge를 적당량 첨가한 경우에는 시멘트의 혼합재료로서의 사용가능성이 충분히 있다고 판단된다.

4. 특수시멘트 원료로의 이용가능성 검토에서는 알루미늄 폐슬러지를 이용하여 초속경성을 갖는 고강도 시멘트를 제조할 수 있었고, 도시쓰레기 소각회를 이용하여 ecocement의 제조가능성을 확인하였다.

5. 상기의 연구결과와 같이 시멘트 산업에서 산업폐기물을 이용할 경우 대량처리가 가능하며 2차적인 오염의 문제가 없고 또한 천연광물의 사용량이 줄어들어 광산개발에 따른 추가비용 절감 및 환경보전 효과가 있으며 시멘트 제조원가의 절감 및 수입대체 효과도 기대된다.

하지만 기존의 원료와의 경제성 비교 및 공정의 변동요인을 줄이기 위한 안정적인 공급여부 그리고 무엇보다도 발생업체 및 당국의 적극적인 협조가 필요하며 시멘트 산업이 폐기물처리를 환경 사업화 할 수 있도록 적극적인 참여유도를 위해 폐기물 관리 및 재활용관련 법규에 대한 면밀한 검토가 있어야겠다.

후 기

본 연구는 1997년도 산업자원부 청정생산기술 사업

바 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. 환경백서, 환경부 (1998)
2. 전국폐기물 발생 및 처리현황, 환경부 (1998)
3. 폐기물 관리 업무 편람, 환경부 (1998)
4. 丙川 浩, "Cement and Concrete Industry Orienting toward Environmental Load Reduction and Waste Recycling", 秩父小野田株式會社 中央研究所, p1-31 (1997)
5. Ono, "Microscopical Observation of Clinker for the Estimation of Burning Condition, Grindability and Hydraulic Activity", International Cement Microscopy Association, March 16-19, p198-210 (1981)
6. V. Valkov, M. M. Sitchiov, "Common Influence of BaO and Mn₂O₃ on the obtaining and the Properties of the Portland Cement", 7th ICC, Vol. II, p95-98 (1980)
7. G. K. Moir, F. P. Glassee, "Mineralizers, Modifiers and Activators in the clinkering process", 9th International Congress on the Chemistry of Cement, Vol. 1, p125-152(1992)
8. 최상훈, 박용완, 지정식, 오희갑, "시멘트 원료로서 폐·부산자원의 활용", 요업학회지, 15(3), p149 (1979)
9. 최광선, 이준구, 윤상대, 최광선, 김명원 "콘크리트용 혼화제의 특성에 관한 실험적 연구", 한국콘크리트학회 가을학술발표회 논문집, p140~147 (1996)
10. J. R. Baragano, "The study of a non traditional Pozzolan : Copper Slag", 7th ICC, Vol. 2, pIII-37-42 (1980)
11. P. K. Metha, "Investigations on Energy-Saving Cements", World Cement Technology, 11(4), p166 (1980).