

시멘트 클링커 소성공정 대체연료 사용량과 시멘트 품질간 상관관계 연구

Study on the Correlation between Quality of Cement and Amount of Alternative Fuels used in Clinker Sintering Process

최재원¹ · 구경모² · 유병노³ · 차완호^{4*} · 강봉희⁵

Jaewon Choi¹ · Kyung-Mo Koo² · Byeong-Know You³ · Wan-Ho Cha^{4*} · Bong-Hee Kang⁵

(Received February 18, 2021 / Revised March 25, 2021 / Accepted March 25, 2021)

In this study, the correlation between cement quality(chemical composition, mineral composition, and compressive strength) and amount of waste alternative fuels used in the cement manufacturing process and was investigated. Cement manufacturing facility using coal, soft plastics(plastics that are easily scattered by wind power, such as vinyls), hard plastics(plastics that do not contain foreign substances, waste rubber, PP, etc.) and reclaimed oil was analysed. Data was collected for 3 years from 2017 to 2019 and let the amount of fuels used as an independent variable and cement quality data as a dependent variable. As a result, depending on the type and quality of the alternative fuel has not a significant effect on the chemical composition(CI and LSF) and mineral composition(f-CaO, C₃S contents). Contrary to the concern that the compressive strength of cement would decrease, there was a significant positive correlation between amount of alternative fuel used and cement compressive strength.

키워드 : 시멘트 제조, 시멘트 클링커, 폐기물 재활용, 대체연료

Keywords : Manufacturing cement clinker, Compressive strength of cement, Recycling of wastes, Alternative fuel

1. 서론

시멘트 산업은 다양한 산업부산물 및 생활폐기물을 화석연료인 유연탄을 대체하는 대체연료로 사용함으로써 자원순환에 기여하고 있으나, 폐기물을 대체연료로 사용하는 것에 대해 일반 대중은 폐기물이 NOx, 다이옥신과 같은 유해물질을 배출하거나, 시멘트에 함유되어 품질 혹은 안전상 문제를 유발할 수 있다는 불안감을 가지고 있는 것이 사실이다.

본고에서는 국내 A시멘트 제조사 소성설비의 2017~2019년 3년간 연료로 사용된 가연성 산업부산물 및 생활폐기물의 사용량과 동기간 생산된 시멘트의 품질(화학조성 및 염소함량, 광물조성 및 압축강도) 시험결과를 비교함으로써 이들간의 상관관계를 확인하고자 하였다.

시멘트 소성공정은 원료를 약 800°C까지 예열하는 예열공정(preheater), 900~1,100°C에서 석회석(CaCO₃)을 CO₂와 CaO로 분해하는 탈탄산 공정(Calciner), 탈탄산을 마친 원료를 1450°C로 가열해 시멘트의 주성분인 alite(3CaO.SiO₂), belite(2CaO.SiO₂) 등으로 합성하는 소성 공정(kiln), 소성이 완료된 반제품인 클링커를 급냉각하는 냉각 공정(cooler)으로 구성된다(Choi et al. 2020). 탈탄산공정과 소성공정에서는 반응에 충분한 수준으로 온도를 상승시키기 위해 연료가 공급되어야 하며, 과거에는 주로 유연탄이 사용되었으나, 최근에는 페플라스틱류, 폐고무류, 폐타이어류 등의 폐기물 대체연료의 중요성이 부각되고 있다(Chatziaras et al. 2014).

특히 최근에는 간접적인 CO₂ 배출을 저감하는, 이른바 탄소중립을 위한 중요한 기술 중 하나로 대체연료의 중요성이 더욱 부각

* Corresponding author E-mail: chawh@asiacement.co.kr

¹아세아시멘트 기술연구소 선임연구원 (R&D Center, Asiacement Co., Jecheon, 27125, Korea)

²아세아시멘트 기술연구소 주임연구원 (R&D Center, Asiacement Co., Jecheon, 27125, Korea)

³아세아시멘트 기술연구소 책임연구원 (R&D Center, Asiacement Co., Jecheon, 27125, Korea)

⁴아세아시멘트 기술연구소 연구실장 (R&D Center, Asiacement Co., Jecheon, 27125, Korea)

⁵아세아시멘트 이사 (Asiacement Co., Jecheon, 27125, Korea)

Copyright © 2021 by Korean Recycled Construction Resources Institute

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited

되고 있다, 이러한 기대하에 최근 유럽 시멘트협회(CEMBREAU 2020)와 세계 시멘트 콘크리트협회(GCCA 2020)에서는 한발 더 나아가 2050년까지 폐기물 대체연료로 유연탄을 100% 대체하겠다는 로드맵을 발표하기에 이르렀다. 이렇듯 전세계적으로 폐기물 대체연료 사용이 시멘트 산업의 탄소중립 달성에 중요한 수단으로 인식되고 있어 앞으로 시멘트 산업에서는 보다 많은 대체연료를 사용해 유연탄의 사용을 저감하기 위한 기술이 계속해서 개발될 것으로 전망된다.

세계적으로는 각 국가마다 대체연료로 사용할 수 있는 폐기물의 종류 양이 다르며, 발열량과 같은 연료로서의 가치, 또한 대체연료를 적절하게 연소시킬 수 있는 시멘트 제조 기술 등에 현저한 차이가 있다. 2016년 전세계 시멘트 산업의 열량 기준 연료대체율(=대체연료 열량 / 필요한 총 열량)은 평균 19%로 조사되었는데, 유럽의 경우 평균 41%, 특히 독일의 경우에는 평균 68%, 최대 100%를 달성한 공장도 있는 것으로 조사되었고(GCCA 2016), 비슷한 시기 국내의 연료대체율은 23%로 전세계 평균을 약간 상회하는 수준으로 조사된 바 있다(Korea Cement Association 2019).

국내에서 주로 사용되는 대체연료로는 고체류로서 폐비닐류, 폐플라스틱류, 폐고무류, 폐타이어류 등과, 액체류로서 자동차 폐윤활유 등의 폐유를 정제해 생산된 재생유 등이 있는데, 폐기물관리법에 따라 시멘트 공장에서의 사용이 허가된 물질만 대체연료로 사용되도록 규제되고 있다. 대체연료 중에서도 폐플라스틱류 및 폐고무류와 같은 고체성 대체연료는 연소속도가 느려 미연소된 연료가 시멘트에 잔존되는 것을 방지하기 위해 Calciner에 사용되는 경우가 많으며, 재생유와 같은 액체성 대체연료는 빠르게 연소되므로 Kiln에 사용되는 경우가 많다.

대체연료 사용시 시멘트 품질, 환경과 안전에 관해 어떠한 부정적인 영향도 없어야 하며, 정부 정책과도 부합해야 한다는 점은 매우 중요한 전제조건이다(Murray and Price 2008; Rahmal et al. 2013; Kwon et al. 2011; Min et al. 2019). 시멘트 품질에 있어서는 대체연료에 함유된 염소(Saint-Jean et al. 2005) 등 미량성분이 영향을 미칠 수 있다는 우려가 있으며, Schindler et al.(2012)는 실험실에서의 시험을 통해 대체연료가 시멘트 모르타르 및 콘크리트의 압축강도, 응결, 작업성과 같은 품질에 미치는 영향이 크지않았다(minimalize)고 평가하였다. 하지만 실제 시멘트 제조공정에서 대체연료의 사용이 시멘트 품질에 미치는 영향에 대해 연구한 사례는 찾아보기 어렵다.

2. 시험방법

본 연구는 실제 시멘트 제조설비에서의 대체연료 사용량과 해당설비에서 생산된 시멘트의 품질간의 상관관계를 분석하기 위한 것으로, 국내 A사 소성설비를 대상으로 2017~2019년 3년간의 유연탄 및 대체연료 사용량과 동기간 생산된 시멘트의 품질(압축강도 및 염소 함량)을 비교하였다. Fig. 1과 Table 1에 본 연구에서 사용한 kiln의 주요 공정도 및 제원을 정리하였다.

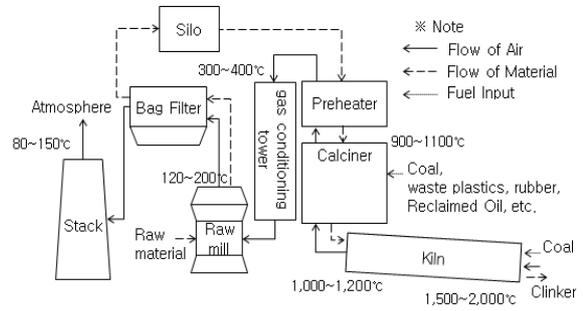


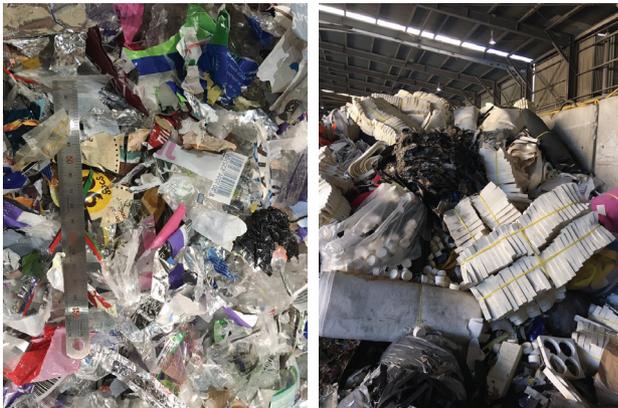
Fig. 1. Flow of Air, Materials, Fuels in sintering process

Table 1. Specification of Kiln referred in this paper

Facilities	Specification
Preheater	2string 5state cyclones Gas flow capacity : 744,000m ³ /h, 695mmAq CBS(Chloride Bypass System) capacity : 480m ³ /min
Calciner	Size : 7.85mD×26.5mL Fuel : Coal, Soft waste plastics, Hard waste plastics, Reclaimed oil SNCR(for NOx reduction) agent : urea(30%)
Kiln	Capacity : 4,500t-clinker/day Size : 4.572mD×70.0mL Rotation spd : Max. 3.89rpm Burner capacity : 59.4Gcal/h(69.1MW) Fuel : Coal

2.1 연료 종류 및 사용량 조사

독립변수로서 연료 사용량은 시멘트 반제품인 클링커당 유연탄(coal) 및 각 대체연료 투입량(kg-연료/t-클링커)을 사용하였다. 유연탄은 휘발분 30~45%, SO₃ 함량 0.9~2.4%, 고위발열량 5,650~7,340kcal/kg의 것(러시아산)이 사용되었으며, 무연탄, petcoke 등은 사용되지 않았다. 대체연료는 비닐류와 같은 풍력에 의해 비산되기 쉬운 경량 연질 플라스틱류(soft plastics)와 PP, PE, 고무류 등 풍력에 비산되지 않는 성질을 가진 경질 플라스틱류



Plastics	Main compositions
Soft plastics	Vinyl, gravure, packing materials
Hard plastics	PP, PE, rubber, resin, interior materials, etc.

Fig. 2. Soft plastics(left) and Hard plastics(right)

(hard plastics)(Fig. 2), 또한 액체 성상의 재생유(reclaimed oil)로 구분하여 사용량을 정리하였다(분석기간중 페타이어류는 사용되지 않았다). 이들 대체연료는 kiln에는 사용되지 않고, 오직 calciner에서 원료의 예열과 탈탄산 반응을 위한 연료로만 사용되었다(Fig. 1).

2.2 시멘트 품질 시험

종속변수로서 시멘트의 품질 요인은 화학성분, 광물조성, 압축강도를 사용하였다. 해당 kiln에서 생산된 클링커를 분말도 3,400±100cm²/g 수준으로 분쇄하고, KS L 5222에 의거 형광 X선 분석(XRF, Rigaku사 Simultix14 이용)으로 클링커의 화학성분을 확인하였다. 단, 클링커중 염소 함량은 KS F 2717 이온 크로마토그래피(IC, Thermo사 AQF-2100H 이용)법으로 측정하였다. 광물조성 분석을 위해 free CaO(f-CaO)는 KS L 5405 부속서 C 에틸렌글리콜법(ASTM C 25)으로 측정하였으며, alite(C₃S) 및 belite(C₂S) 광물 함량은 XRD(Rigaku사 DMAX 2500)를 이용해 40kV, 250mA 조건, 5~65°범위에서 측정후, PDXL 소프트웨어(Rigaku사)로 Rietveld 법 WPPF(Whole Powder Pattern Fitting)을 적용하여 정량분석하였다. 시멘트 압축강도 측정을 위해 분쇄된 클링커에 이수석고분말을 혼합하여 SO₃ 함량이 2.4±1%가 되도록 시멘트를 제조하고, 고로슬래그, 석회석미분말, 플라이애쉬와 같은 혼합재는 사용하지 않았다. 준비된 시멘트를 KS L ISO 679에 따라 모르타르 압축강도 시험용 공시체를 제작하여 1, 3, 7, 28일 압축강도를 측정하였다.

2.3 데이터 분석방법

각 대체연료의 종류 및 사용량이 클링커 화학성분 및 염소 함량(LSF, SM, Cl), 광물조성(C₃S, C₂S, f-CaO), 시멘트의 품질(1~28일 압축강도)에 미치는 영향에 대한 분석은 Minitab(ver. 18) 프로그램을 사용하여 완전 요인 설계 분석(Analyze Full Factorial Design)법으로 분석하였다. 완전 요인 설계 분석은 여러개의 독립변수(x)가 종속변수(y)에 미치는 영향을 분석할 필요가 있는 경우 사용되는 회귀 분석방법의 일종이다. 각 독립변수의 2차항 및 교차항을 회귀분석에 포함하면 보다 완성도높은 예측모델을 만들 수 있으나, 본 분석은 각 독립변수(연료 사용량)가 종속변수(품질)에 미치는 영향의 상관관계, 즉, 방향성(긍정적 혹은 부정적) 및 수준을 파악하는 것이 목표이기에 각 독립변수의 1차항만을 고려하였다.

3. 시험결과

3.1 연료 및 시멘트 품질의 주요 통계량

2017~2019년 3년간의 데이터 중 비정상치, 이상값 등을 제외한 유효 데이터의 수는 총 340개였다. 이렇듯 데이터의 분량이 방대하여 본문에서는 각 데이터의 주요 통계적 분석결과(평균값(mean), 표준편차(StDev), 변동계수(CoefVar), 최소/최대값(min/Max), 중위수(med) 및 사분위수(Q1,Q3))를 Table 2와 3에 정리하였다.

Table 2는 각 연료의 발열량, 염소 함량과 같은 품질에 대한 분석 결과를 나타내며, Table 3은 각 연료의 사용량 분석 결과를 나타낸다. 또한 Fig. 3~5는 각 연료의 발열량 및 염소함량, 사용량을 상자 그림으로 정리한 것이다.

각 연료 사용량 측면에서 평균적인 사용량은 kiln 유연탄(8.59) > calciner 유연탄(6.22) > 경질 플라스틱(6.89) > 재생유(2.54) > 연질 플라스틱(1.57) 순으로 나타났고, 변동계수(CV, coefficient of variation)는 kiln 유연탄(13.56) < calciner 유연탄(21.36) < 경질 플라스틱(25.02) < 연질 플라스틱(59.30) < 재생유(63.53) 순으로 나타났다. 유연탄은 대체연료에 비해 사용량도 많고, 비교적 일정한 사용량이 유지된 반면, 대체연료 중에서도 연질 플라스틱과 재생유는 사용량도 많지 않고, 상대적으로 편차도 큰 것으로 분석되었다.

유연탄과 대체연료가 함께 사용되는 calciner에 비해 kiln에는 유연탄만을 연료로 사용했기에 kiln 유연탄의 변동계수가 타 연료에 비해 작고, calciner에는 유연탄과 대체연료가 함께 사용되어 상대적으로 변동계수가 큰 것으로 판단된다. 대체연료 중에서는 연질 플라스틱에 비해 경질 플라스틱과 재생유 사용량의 변동계수

Table 2. Descriptive statistics of quality of each fuels

Items	Variables	Unit	N	Mean	StDev	CoefVar	min	Q1	med	Q3	Max
Coal	calorie	kcal/kg	330	6772.2	236	3.5	5973	6653	6760	6952.8	7305
	ash	%	330	11.63	2.181	18.7	7.52	10.04	10.83	13.16	20
	Cl contents	ppm	330	-							
Reclaimed oil	calorie	kcal/kg	129	2924	2449	83.76	2	39	3818	4864	7213
	ash	%	81	-							
	Cl contents	ppm	131	4613	4636	100.49	909	2836	3916	5050	37500
Soft plastics	calorie	kcal/kg	25	6431	993	15.4	4630	5651	6218	7127	8912
	ash	%	25	-							
	Cl contents	ppm	25	2822	1993	70.6	200	1450	2231	4159	12548
Hard plastics	calorie	kcal/kg	201	5722	923	16.1	3281	5216	5725	6286	8636
	ash	%	201	-							
	Cl contents	ppm	202	6428	8856	137.7	213	2467	3403	6649	63135
	Moisture	%	87	12.11	5.828	48.1	0.30	8.42	12.03	16.15	26.21

※ - : not detected, or too small to measure

Table 3. Descriptive statistics of amount of fuel uses, clinker chemistry, mineralogy, and cement quality

Items	Variables	Unit	N	Mean	StDev	CoefVar	min	Q1	med	Q3	Max
Amount of fuel uses	Coal(Kiln)	kg/t-clinker	340	8.59	1.17	13.56	5.76	7.82	8.38	9.35	12.73
	Coal(Cal)	kg/t-clinker	340	6.22	1.33	21.36	2.36	5.47	6.27	7.04	9.87
	R.Oil	kg/t-clinker	340	2.54	1.61	63.53	0.00	1.46	2.19	3.62	7.41
	Soft Pls.	kg/t-clinker	340	1.57	0.93	59.30	0.00	0.77	1.74	2.21	3.63
	Hard Pls.	kg/t-clinker	340	6.89	1.73	25.02	3.56	5.68	6.56	7.86	12.40
Clinker chemistry	Cl	ppm	336	225	64	29.00	70	180	221	267	416
	LSF	-	340	92.51	0.94	1.02	90.14	91.82	92.57	93.21	94.67
	SM	-	340	2.48	0.04	1.74	2.33	2.46	2.48	2.51	2.61
Clinker mineralogy	f-CaO	wt.%	337	0.90	0.10	11.04	0.69	0.83	0.89	0.98	1.18
	C ₃ S	vol.%	336	67.79	2.96	4.36	57.65	65.66	67.73	69.94	76.35
	C ₂ S	vol.%	336	13.82	2.89	20.92	5.35	11.75	13.75	15.99	23.30
Cement quality	1D Str.	MPa	337	13.30	1.36	10.25	9.40	12.40	13.20	14.20	17.30
	3D Str.	MPa	336	29.72	2.54	8.53	24.00	27.80	29.55	31.70	36.50
	7D Str.	MPa	337	39.35	3.06	7.79	33.70	36.80	38.90	41.70	47.20
	28D Str.	MPa	340	52.14	3.78	7.25	44.20	49.10	51.70	54.78	62.20

※ LSF(Lime Saturation Factor) = $100CaO / (2.8SiO_2 + 1.18Al_2O_3 + 0.65Fe_2O_3)$

SM(Silica Modulus) = $SiO_2 / (Al_2O_3 + Fe_2O_3)$

f-CaO : free CaO

※ Coal(Kiln) : amount of Coal used in Kiln

Coal(Cal) : amount of Coal used in Calciner

R.Oil : amount of Reclaimed Oil used in Calciner

Soft Pls. : amount of Soft Plastics used in Calciner

Hard Pls. : amount of Hard Plastics used in Calciner

※ Str. = Compressive strength at given age(days)

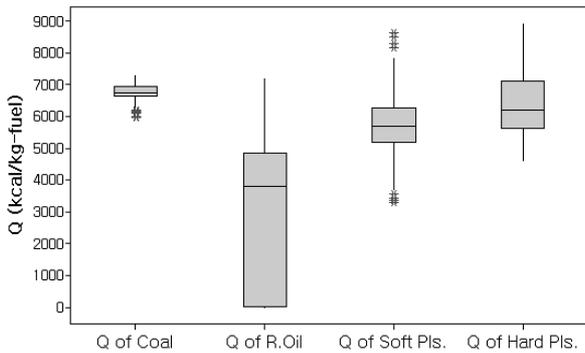


Fig. 3. Q(calorific value) of each fuels used

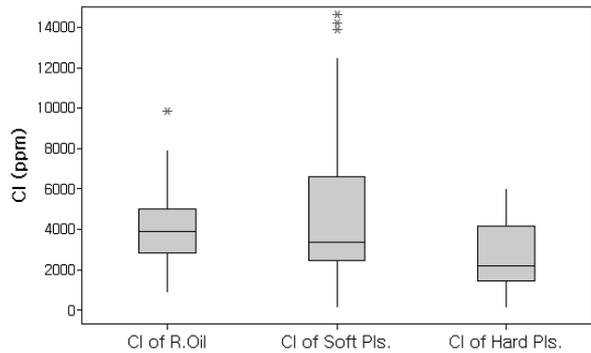


Fig. 4. Cl contents of each fuels used

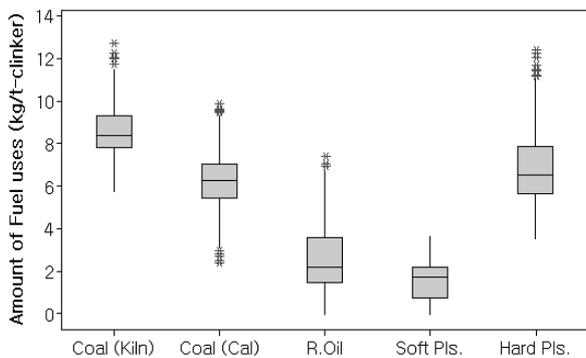


Fig. 5. Amount of each fuels used

가 큰 것으로 분석되었다. Fig. 3은 각 연료의 발열량을 box plot으로 나타낸 것으로, 유연탄은 발열량의 변동계수가 3.50에 불과해 매우 일관된 품질을 기대할 수 있는 데 반해 대체연료는 발열량의 편차가 상대적으로 크다. 또한 Fig. 4는 각 대체연료의 염소 함량을 box plot으로 나타낸 것으로 경질 플라스틱은 재생유 및 경질 플라스틱에 비해 염소함량이 적고, 연질 플라스틱에 비해 편차도 작다. 또한 연질 플라스틱은 충분한 수준의 건조, 이물질 제거 작업이 선행되어야 해 수급이 일정하지 않은 단점이 있다. 이를 바탕으로 볼 때 경질 플라스틱은 비교적 높은 발열량을 기대할 수 있는 동시에 염소함량도 낮아 연료로서의 가치가 보다 높아 사용량의 변동계수가 재생유 및 연질 플라스틱에 비해 작은 것으로 판단된다. 특히 대체연료에 함유된 염소 성분은 시멘트 품질 뿐 아니라 제조 설비의 막힘, 부식과 같은 영향을 유발할 가능성이 있다(Kwon et al. 2011; Min et al. 2019). 또한 충분히 건조되어 풍력을 이용한 취급이 가능한 연질 플라스틱과 달리 경질 플라스틱은 평균 12.1%의 수분을 함유하고, 수분함량의 변동계수도 48.1로 비교적 크다 (Table 2). 이런 상황이 복합적으로 작용함에 따라 결과적으로는 발열량, 염소 함량과 같은 대체연료의 품질의 수준 및 일관성이

시멘트 제조공정에서의 대체연료 사용량에 영향을 미쳐 Fig. 5와 같은 차이가 발생하였다고 판단된다.

3.2 대체연료가 시멘트 품질에 미치는 영향

Fig. 6은 각 연료의 사용량과 클링커 염소함량, 시멘트 압축강도간의 상관관계를 산점도로 나타낸 것으로, 각 인자간 상관관계를 파악하기가 어렵다. 이런 경우 완전 요인 설계 분석과 같은 회귀 분석은 유용한 분석 기법으로 활용된다.

Table 4는 요인 회귀분석에 의한 종속변수(y)에 미치는 독립변수(x)의 p-값 및 1차항의 계수(coefficient), 분석된 모형(model)의 결정계수(r^2)를 정리한 것으로, 결정계수 r^2 이 1에 가까울수록 모형이 데이터를 더 잘 적합시킨다고 판단한다. 결정계수 r^2 은 2차항을 분석에 포함시키거나, 반응표면분석법(RSM, Resonible Surface Methodology)과 같은 방법을 활용해 더욱 완성도 높은 모형을 만들면 향상시킬 수 있으나 본 연구는 각 연료가 시멘트 품질에 미치는 영향의 수준을 파악하는 것이 목적이므로 이런 방법을 사용하지 않았다. 유의 확률 p-값은 0에 가까울수록(일반적으로 유의수준 0.05 이하) 독립변수와 종속변수간에 유의한 연관성이 있다고 판단하며, 1차항의 계수값의 부호에 따라 양과 음의 상관관계를 가지고 있다고 판단할 수 있다.

Fig. 7~14는 각 계수를 바탕으로 독립변수(각 연료 사용량)가 각 종속변수(분석항목)에 미치는 영향을 나타낸 주효과도로 기울기가 양의 방향으로 클수록 해당 연료 사용량 증가가 분석항목의 증가를 유발하며, 기울기가 음의 방향으로 작을수록 분석항목의 감소를 유발한다고 볼 수 있다. 단, 선술한 바와 같이 Table 4에 나타낸 유의 확률 p-값이 0.10 이상으로 큰 경우 유의한 영향을 미친다고 보기 어렵다고 판단하며, 참고를 위해 Fig. 7~14에 p-값을 표시하였다.

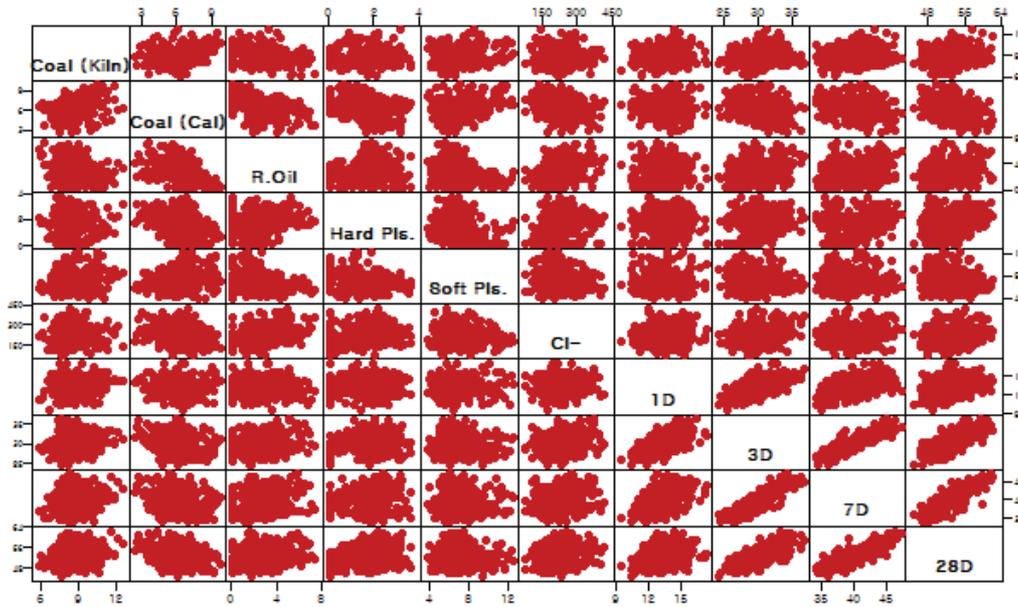


Fig. 6. Correlation between amount of each used fuels, and CI contents of clinker, compressive strength of cement

3.2.1 화학성분

시멘트의 화학성분은 시멘트의 성능 전반에 영향을 미치는 중요한 요인이며, 그중에서도 중요한 성분인 CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃의 함량을 기반으로 한 LSF(Lime Saturation Factor), SM (Silica Modulus)은 시멘트 품질을 대변하는 지표로 널리 사용되고 있다. 또한, 염소 함량은 철근 부식을 촉진해 내구성을 악화시킬 우려가 있어 콘크리트 표준 시방서에서는 콘크리트 중 최대 염소 이온량을 정하는 등 중요하게 취급된다. 산업규격이나 시방서에서 시멘트 중 최대 염소 이온량에 대해서는 정하고 있지는 않지만 시멘트중 염소 함량 증가는 콘크리트 염소 이온량 증가의 원인으로 작용할 수 있으며, 특히 대체연료 사용으로 인해 시멘트 염소 함량이 증가할 수 있다는 우려도 제기되고 있다.

Table 4 및 Fig. 7과 8에서 대체연료의 종류별 사용량이 화학성분 및 염소 함량에 미치는 영향에 대해 살펴보면 재생유는 염소함량(p=0.000)과 LSF(p=0.034)에 유의한 영향을 미치며, 플라스틱류 폐기물은 염소 및 화학성분에 유의한 영향을 미치지 않는 것으로 분석되었다.

시멘트 공장에서 연료로 사용하고 있는 재생유는 수분, 슬러지와 같은 발열량에 부정적인 역할을 하는 이물질들을 함유하고 있으며 이에 따라 재생유의 발열량의 변동계수(83.76)는 유연탄뿐 아니라 기타 대체연료에 비교해도 매우 큰 편이다. 한편, 재생유의 염소함량의 변동계수는 플라스틱류에 비해서는 작은 것으로 분석되었다. 그러므로 재생유의 염소 함량은 플라스틱 대체연료에 비해 비교적 일정하지만(변동계수가 작지만), 균일하지 못한 재생유

Table 4. Descriptive statistics of quality of each fuels

Items	Variables	r ² (%)	Coal(Kiln)		Coal(Cal)		R.Oil		Soft Pls.		Hard Pls.	
			p-value	Coefficient	p-value	Coefficient	p-value	Coefficient	p-value	Coefficient	p-value	Coefficient
Clinker chemistry	Cl	17.83	0.092	4.93	0.016	-6.76	0.000	12.46	0.197	6.62	0.936	0.17
	LSF	13.99	0.010	0.112	0.000	-0.158	0.034	0.071	0.108	0.095	0.167	-0.044
	SM	4.48	0.987	0.000	0.324	0.002	0.541	0.001	0.948	0.000	0.201	-0.005
Clinker mineralogy	f-CaO	13.61	0.756	0.001	0.008	0.012	0.298	0.004	0.001	-0.021	0.003	0.010
	C ₃ S	14.47	0.000	0.518	0.010	-0.539	0.219	-0.136	0.487	-0.137	0.642	-0.049
	C ₂ S	3.22	0.002	-0.439	0.059	0.258	0.564	0.063	0.753	0.061	0.847	-0.020
Cement quality	1D Str.	4.70	0.002	0.208	0.001	-0.208	0.183	-0.069	0.719	-0.033	0.873	0.008
	3D Str.	19.79	0.000	0.485	0.000	-0.430	0.000	0.368	0.011	0.399	0.166	0.116
	7D Str.	23.09	0.000	0.755	0.000	-0.547	0.000	0.528	0.038	0.379	0.002	0.308
	28D Str.	29.00	0.000	0.951	0.000	-0.795	0.000	0.655	0.001	0.716	0.007	0.317

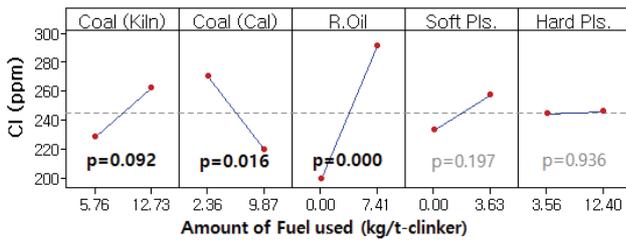


Fig. 7. Effect of amount of each fuels on Cl contents

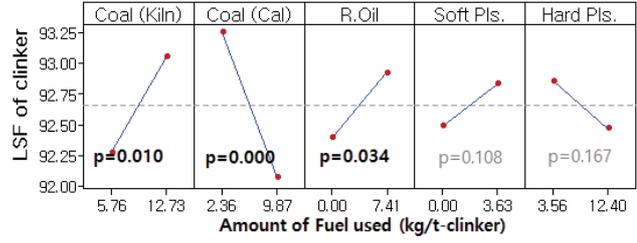


Fig. 8. Effect of amount of each fuels on LSF

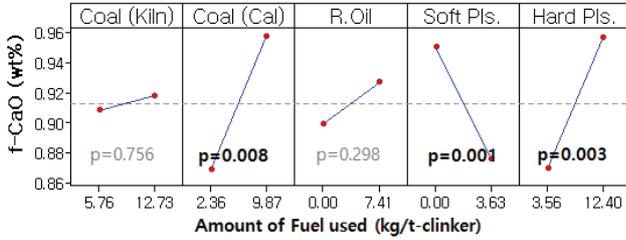


Fig. 9. Effect of amount of each fuels on f-CaO

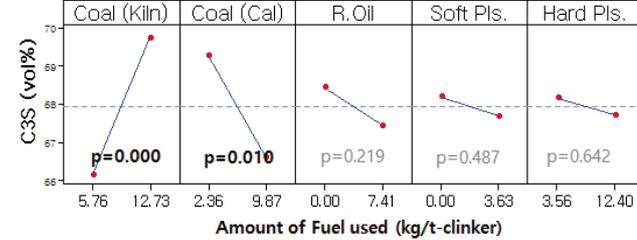


Fig. 10. Effect of amount of each fuels on C₃S

의 발열량에 의해 재생유 사용량에도 큰 차이가 발생하면서 클링커 염소 함량을 증가시킨 요인으로 작용한 것으로 판단된다.

한편 플라스틱류 폐기물 사용량은 클링커 화학성분에 유의한 영향을 미치지 못하는 것으로 분석되었다. 이런 현상은 연질 플라스틱의 경우 염소 함량의 편차가 재생유에 비해 크지만, 재생유보다 사용량 및 사용량의 편차가 작아서 클링커 염소 함량에 미치는 영향이 적게 나타나고, 반대로 경질 플라스틱의 경우 재생유보다 사용량이 2.5배 많지만, 염소 함량 및 염소 함량의 편차가 작아서 클링커 염소 함량에 유의한 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다. 즉, 항상 일정한 양의 염소가 공급된다면, 비교적 쉽게 염소 제거 설비(CBS)를 이용해 염소 함량을 관리할 수 있다.

결국 대체연료의 염소 함량이나 절대적인 사용량의 많고 적음보다는 발열량이 일정한 대체연료를 일정하게 사용해 사용량의 편차를 적게 함으로써 클링커 염소 함량, 화학성분에 미치는 영향을 최소화할 수 있을 것으로 판단된다.

다만 이들 대체연료 사용량이 클링커 염소 함량에 미치는 영향은 비교적 작아 분석 기간에 염소 함량은 평균 225ppm, 변동계수 29.0%로 변동이 크지 않은 것으로 분석되었으며, 화학성분의 변화는 LSF 1.02, SM 1.74로 매우 작았을 뿐 아니라, 재생유를 제외하면 각 대체연료의 p-값이 0.05 이상으로 클링커 화학성분에 유의한 영향을 미치지 않았던 것으로 분석되었다.

3.2.2 광물조성

시멘트의 품질에서 가장 중요한 요소는 광물조성, 특히 C₃S의

양이라 할 수 있다. 시멘트 광물조성에서 C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF는 4대광물로 불리며 시멘트의 성능을 좌우하는 중요한 광물로 치부되며, 그중에서도 C₃S는 1~28일 압축강도에 가장 지대한 영향을 미쳐, 다른 조건이 동일하다면 C₃S 광물의 양이 많을수록 시멘트의 압축강도가 뛰어나다고 여겨진다. 또한 f-CaO는 CaO가 4대광물로 결합하지 못한 것으로, f-CaO가 작을수록 우수한 시멘트로 평가된다(Winter 2009). 일반적으로 더 많은 연료를 사용해 더 높은 온도에서 제조한 클링커일수록 C₃S 함량은 높고 f-CaO와 C₂S량은 감소한다. Table 4에서 유연탄 사용량과 f-CaO 및 C₂S량간에는 음의 상관관계, C₃S량간에는 양의 상관관계가 있는 것으로 분석되어 이러한 관계를 비교적 잘 확인할 수 있다.

Table 4에서 대체연료의 종류별 사용량이 f-CaO 및 C₃S량이 미치는 영향에 대해 살펴보면, 경질 및 연질 플라스틱류 사용량 증가는 f-CaO 감소에 유의한 영향을 미치며, C₃S량은 유연탄 사용량에 강한 영향을 받지만 대체연료 사용량과는 유의한 상관관계가 없는 것으로 분석되었다(Fig. 9, 10).

선술한 바와 같이 시멘트 소성공정에서 연료가 투입되는 지점은 Calciner와 Kiln의 2개소로 대체연료가 사용되는 Calciner는 석회석의 탈탄산 반응(CaCO₃ → CaO + CO₂)을 위한 열을 공급하는 설비다. Calciner에서의 연료 사용량이 증가할수록 석회석의 탈탄산 반응 진행률이 증가하고, 이는 f-CaO 감소로 이어지는데, 연료의 완전연소가 일어나지 않더라도 후속공정인 kiln에서 연료의 완전연소가 완료될 수 있기 때문에 calciner 내 연료의 체류시간(일반적으로 5초 이상) 내에 연소할 수만 있다면 연료의 품질에 의한

영향이 크지 않다. 반면, Kiln은 탈탄산이 완료된 CaO와 다른 성분들이 결합해 C₃S를 생성하는 공정으로 1,450°C 이상의 고온을 안정적으로 유지할 필요가 있기 때문에 적합한 품질의 연료 선정이 매우 중요하다. 염선된 폐기물을 10mm 이하 크기로 충분히 파쇄해 사용하는 유립과 달리, 국내에서 사용되고 있는 플라스틱류를 비롯한 폐기물 대체연료는 일반적으로 30~50mm 이상의 것으로 불완전 연소를 유발하기 때문에 kiln에 대체연료를 사용하는 경우가 매우 드물다. 본 분석대상 kiln 역시 대체연료를 calciner에만 사용하고 있었으며, 그 결과 대체연료 사용이 C₃S의 생성량에는 유의한 영향을 미치지 않은 것으로 판단된다.

3.2.3 시멘트 압축강도

시멘트의 압축강도는 시멘트의 품질에서 가장 중요하게 취급되는 성능으로 KS에서는 모르타르 공시체를 제작해 시멘트의 압축강도를 측정한다. 시멘트의 압축강도는 시멘트의 분말도, C₃S 광물의 양, 투입된 석고의 종류 및 양 등에 의해 주요한 영향을 받고, C₃S 광물뿐 아니라 f-CaO, 알칼리와 같은 미량성분도 영향을 발휘한다(Hewlett and Liska 2019).

Table 4 및 Fig. 11~14에서 대체연료의 종류별 사용량이 압축강도에 미치는 영향에 대해 살펴보면, 1일 강도에는 대체연료 사용량이 유의한 영향을 미치지 않지만, 양생기간이 증가할수록 대체연료 사용량이 미치는 영향이 커지며, 모든 연료 사용량이 28일 강도에 유의한 영향을 미치는 것으로 분석되었다. 특히 Cacliner

에 사용된 유연탄 사용량 증가는 모든 재령 압축강도에 부정적인 영향을 미친 반면, 대체연료 사용량 증가는 3일 이후 재령 압축강도에 긍정적인 영향을 미쳤다(Table 4). Kiln에 사용된 유연탄량이 모든 재령 압축강도에 긍정적인 영향을 미치는 것은 3.2.2절에서 선술한 바와 같이 kiln 유연탄량과 C₃S량간에 양의 상관관계가 있기 때문으로 판단된다. 즉, kiln에 사용된 유연탄량이 많을수록 보다 많은 C₃S가 생성되고, 이로 인해 모든 재령 압축강도가 증가하는 결과를 유발한다.

한편, calciner에 대체연료 사용량이 증가함에 따라 후기재령 압축강도가 증가하고, 유연탄 사용량이 증가하면 압축강도가 오히려 감소하는 것으로 분석된 것은 대체연료가 유연탄보다 f-CaO의 감소에 상대적으로 강한 영향을 미치기 때문에 나타난 현상으로 판단된다. 3.2.2절에서 분석한 것처럼 대체연료는 C₃S량에는 유의한 영향을 미치지 않았지만, 특히 플라스틱류는 f-CaO량과 유의한 음의 상관관계를 나타내었다. f-CaO는 수화반응의 결과로 Ca(OH)₂를 생성하며, 이 과정에서 밀도가 감소(3.345→2.251 g/cm³)해 부피가 팽창하기 때문에 시멘트 안정도를 저하하며, 그 결과 압축강도에 부정적인 영향을 미친다(Mtarfi 2017). 이러한 일련의 결과로 대체연료시 시멘트 압축강도가 저하될 것이라는 일반적인 우려와 달리 대체연료 사용은 f-CaO 저감에 기여하고, C₃S 생성량에는 영향을 미치지 않으며, 이에 따라 시멘트의 3일 이후 압축강도 향상에 유의한 영향을 유발하였다고 판단된다.

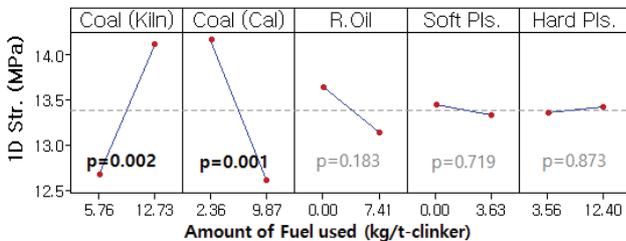


Fig. 11. Effect of amount of each fuels on 1D Str.

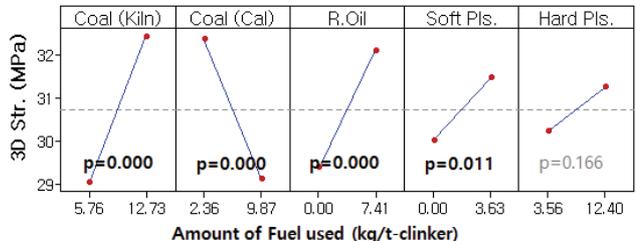


Fig. 12. Effect of amount of each fuels on 3D Str.

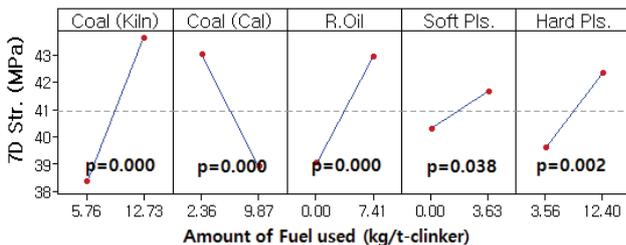


Fig. 13. Effect of amount of each fuels on 7D Str.

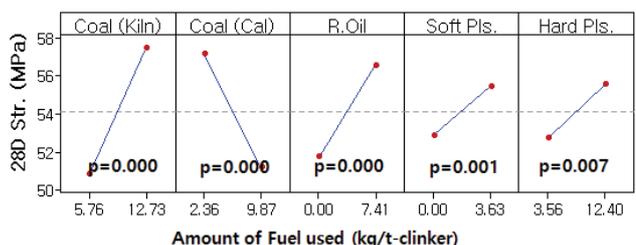


Fig. 14. Effect of amount of each fuels on 28D Str.

4. 결론

본 연구는 실제 시멘트 제조공정에서 대체연료 사용량이 시멘트 품질에 미치는 영향을 분석하기 위해 2017~2019년 3년간의 유연탄 및 대체연료(재생유, 플라스틱류) 사용량과 동기간 생산된 시멘트의 품질을 요인 회귀분석을 이용해 상관관계를 분석한 것으로 주요 결론을 요약하면 다음과 같다.

1. 클링커의 화학성분 측면에서 재생유는 클링커 염소 함량 및 LSF에 유의한 영향을 미치지만 플라스틱류 폐기물은 클링커의 염소 등 화학성분에 유의한 영향을 미치지 않았다. 재생유의 염소 함량이 상대적으로 높지는 않지만, 재생유의 발열량 등 품질이 균일하지 않아 재생유 사용량에 큰 편차가 발생하면서 염소 함량에도 큰 차이를 발생시키는 것으로 판단된다. 반면, 플라스틱류는 사용량의 편차가 작아 비교적 일정한 양이 사용됨에 따라 염소 제거 설비(CBS)에 의해 용이하게 관리된 것으로 판단된다.
2. 클링커의 광물조성 측면에서 플라스틱류는 f-CaO 량과 유의한 양의 상관관계를 나타내며, C₃S량과 대체연료 사용량간에는 유의한 상관관계를 확인할 수 없었다. 대체연료는 탈탄산 반응로인 calciner에서 연료로 사용되었기 때문에 f-CaO 함량을 감소하는데 기여한 반면, C₃S 결정이 생성되는 kiln에서는 대체연료가 사용되지 않음에 따라 나타난 결과로 판단된다.
3. 시멘트 압축강도 측면에서는 1일 강도는 대체연료 사용량이 유의한 영향을 미치지 않았지만, 재령이 증가할수록 대체연료 사용량의 영향이 커졌으며, 28일 강도와는 유의한 양의 상관관계를 나타내었다. 대체연료 사용량 증가는 C₃S량에는 영향을 미치지 않았지만, f-CaO를 저감하는데 기여하였으며, 이에 따라 시멘트의 안정도 향상을 통해 압축강도에 긍정적인 영향을 유발한 것으로 판단된다.

Conflicts of interest

None.

감사의 글

본 연구는 한국환경산업기술원 생활폐기물 재활용 기술개발사업의 연구비 지원(과제번호 2020002740001)으로 수행되었습니다.

References

- CEMBUREAU (2020), Cement the European Green Deal - Reaching Climate Neutrality along the Cement and Concrete Value Chain by 2050.
- Chatziaras, N., Psomopoulos, C., Themelis, N. (2014). Use of alternative fuels in cement industry, 12th International Conference on Protection and Restoration of the Environment, At: Skiathos island, Greece, **1**, 521-529.
- Choi, J., Baek, J.I., Kwon, S.J., Won, P.S., Kang, B.H. (2020). Study on the correlation between air emission gas and alternative fuels used in cement sintering process, Journal of the Korean Recycled Construction Resources Institute, **8(3)**, 286-293 [in Korean].
- GCCA (2016). CSI Global Cement Database on CO₂ and Energy Information, GNR, Getting the Numbers Right Database, Alternative fossil fuels and mixed fuels consumption World-weighted Average all Plants 2016 Coverage 19%.
- GCCA (2020). GCCA Climate Ambition Statement - Towards Carbon Neutral Concrete.
- Hewlett, P., Liska, M. (2019). Lea's Chemistry of Cement and Concrete, 5th Ed., Butterworth-Heinemann.
- Korea Cement Association (2019). Recycling of recycled resources in the cement industry, Available at: http://recycling.cement.or.kr/contents/sub3_01.asp?sm=3_1_0 [in Korean].
- Kwon, W.T., Kim, Y.H., Kim, S.R. (2011). Green technology in cement industry, Ceramist, **14(2)**, 41-57 [in Korean].
- Min, T.B., Choi, H.K., Kim, H.C., Kim, H.Y., (2019). Use of alternative fuels in cement manufacturing, Journal of the Korean Recycled Construction Resources Institute, **14(1)**, 14-21 [in Korean].
- Mtarfi, N.H., Rais, Z., Taleb, M. (2017). Effect of clinker free lime and cement fineness on the cement physicochemical properties, Journal of Materials and Environmental Sciences, **8(7)**, 2541-2548.
- Murray, A., Price, L. (2008). Use of Alternative Fuels in Cement Manufacture: Analysis of Fuel Characteristics and Feasibility for Use in the Chinese Cement Sector, Ernest Orlando Lawrence Berkeley National Laboratory, 10, March.
- Rahman, A., Rasul, M.G., Khan, M.M.K., Sharma, S. (2013). Impact of alternative fuels on the cement manufacturing plant performance: an overview, Procedia Engineering, **56**, 393-400.
- Saint-Jean, S.J., Jøns, E., Lundgaard, N., Hansen, S. (2005). Chlorellestadite in the preheater system of cement kilns as an

indicator of HCl formation, Cement and concrete research, **35(3)**, 431-437.

Schindler, A.K., Duke, S.R., Burch, T.E., Davis, E.W., Zee, R.H., Bransby, D.I., Hopkins, C., Thompson, R.L., Duan, J., Venkatasubramanian, V., Giles, S. (2012). Alternative Fuel for

Portland Cement Processing, Final Research Report, United States Department of Energy.

Winter, N. (2009). Understanding Cement, WHD Microanalysis Consultants Ltd., Suffolk.

시멘트 클링커 소성공정 대체연료 사용량과 시멘트 품질간 상관관계 연구

본 연구에서는 시멘트 제조공정에서 연료로 사용된 가연성 산업부산물 및 생활폐기물 대체연료 사용량과 시멘트 품질 중에서도 화학성분, 광물조성, 압축강도간의 상관관계를 확인하고자 하였다. 이를 위해 천연연료로서 유연탄, 대체연료로서 연질 플라스틱류(비닐류 등 풍력에 의해 비산되기 쉬운 성질의 플라스틱류), 경질 플라스틱류(이물질이 혼입되거나, 폐고무, PP 등 풍력에 비산되지 않는 성질의 플라스틱류), 재생유를 사용하는 국내 A시멘트 제조사 소성설비의 2017~2019년 3년간의 연료투입량을 독립변수로 하고, 시멘트 품질 데이터를 종속변수로 하여 요인 회귀분석을 이용한 분석을 실시하였다. 분석 결과 대체연료의 종류 및 품질에 따라서는 화학성분(염소 및 LSF) 및 광물조성($f\text{-CaO}$, C_3S 량)에 유의한 영향을 미치지 않았으며, 시멘트 압축강도를 저하할 것이라는 우려와는 달리 대체연료 사용량과 시멘트 압축강도간에 유의한 양의 상관관계가 성립하는 것으로 분석되었다.