Resources Recycling
Vol. 32, No. 5, 2023, 35-43
https://doi.org/10.7844/kirr.2023.32.5.35
pISSN : 2765-3439 eISSN : 2765-3447

≫ 연구논문 ≪

비탄산염 원료를 사용한 시멘트 혼합원료 및 클링커 특성

이영준 · 염우성 · 서성관 · §추용식

한국세라믹기술원 탄소중립소재센터

Characteristics of Cement Raw Mix and Clinker used Non-Carbonated Materials

Young Jun Lee, Woo Sung Yum, Sung Kwan Seo and §Yong Sik Chu

Carbon Neutrality Materials Center, Korea Institute of Ceramic Eng. & Tech.

요 약

시멘트산업은 다량의 온실가스를 배출하고 있으며, 이중 석회석 기인 온실가스가 약 65%를 차지하고 있다. 따라서 본 연구에서는 석회석 대체를 위해 비탄산 CaO 원료를 검토하였다. 특히 제철·제강 부산물 중 CaO 함량이 많은 고로 괴재 슬래그, 전로 슬래그 및 KR 슬래그를 사용하였다. 클링커 제조를 위해 LSF, SM, IM은 각각 92, 2.5, 1.6으로 제어하였으며, $CaCO_3$ 대체율은 3%, 6%, 9% 및 12%로 고정하였다. 혼합원료 배합설계 시 고로 괴재 슬래그 사용 조건에서는 $CaCO_3$ 대체율이 12%까지 가능하였으나, 전로 슬래그는 3%, KR 슬래그는 9%까지 가능하였다. 클링커의 소성성은 고로 괴재 슬래그 및 KR 슬래그 사용 시 좀 더 양호하였다. 고로 괴재 슬래그 사용 클링커의 XRD 피크 강도는 슬래그 사용량 증가에 따라 점차 감소하였으나, KR 슬래그 사용 시에는 XRD 피크 강도가 오히려 증가하였다. 이는 KR 슬래그의 CaO가 비탄산 성분으로 고함량이며, 이미 C2S를 함유하여 클링커 광물 생성이 좀 더 용이해지기 때문으로 사료되었다.

주제어 : 비탄산염 원료, 슬래그, $CaCO_3$ 대체율, 소성성, 클링커

Abstract

The cement industry emits a large amount of GHGs (greenhouse gases) and about 65% of GHGs is originated from limestone. So non-carbonated CaO materials were examined to replace limestone in this study. It was attempt to replace limestone by used blast furnace slag, converter slag, and KR slag with high CaO content. For manufacture clinker, LSF, SM, and IM were controlled at 92, 2.5, and 1.6, respectively, and the $CaCO_3$ replacement rate was fixed at 3%, 6%, 9%, and 12%. As using blast furnace slag, the $CaCO_3$ replacement rate was possible up to 12%, but for converter slag and KR slag, up to 3% and 9% were possible. The burnability of clinker was better when blast furnace slag and KR slag were used. The XRD peak intensity of clinker used blast furnace slag gradually decreased as the amount of slag used increased, but when KR slag was used, the XRD peak intensity actually increased. It was presumed to be because KR slag has a high CaO content and already contains C2S, making it easier to produce clinker minerals.

Key words : Non-Carbonated material, Slag, $CaCO_3$ replacement, Burnability, Clinker

· Received : September 18, 2023 · Revised : October 12, 2023 · Accepted : October 16, 2023

§ Corresponding Author : Yong Sik Chu (E-mail : yschu@kicet.re.kr)
Carbon Neutrality Materials Center, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, 101, Soho-ro, Jinju-si, Gyeongsangnam-do 06716, Korea

ⓒThe Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. 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.

1. 서 론

국내 시멘트 산업은 철강산업(1억1,700만 톤/19년) 및 석유화학산업(7,100만 톤/19년)에 이어 3번째로 많은 온실가스를 배출(3,900만 톤/년)하고 있다. 따라서 향후 시멘트산업 생존을 위해서는 온실가스 감축이 필수적으로 수행되어야 한다[1,2]. 국내 시멘트 산업의 온실가스 배출량은 2019년 기준 약 3천9백만 톤으로, 클링커 1톤당 약 850kg의 온실가스가 발생한 것으로 추정되고 있다. 이때 클링커 주원료인 석회석(주성분 $CaCO_3$) 기인 온실가스 발생량은 시멘트 산업 총 발생량의 약 65%(2,340만 톤)를 차지하고 있다[3,4]. 따라서 시멘트 산업의 온실가스 감축을 위해서는 석회석 대체용 비탄산 CaO 원료들이 검토되어야 한다.

국내 제철·제강 부산물인 슬래그류는 비탄산 CaO 성분을 함유하여 석회석 대체가 가능하며, 온실가스 발생량 감축에도 기여할 수 있다. 특히 슬래그류 중에서 고로 슬래그, 제강 슬래그 등은 CaO 함량이 높아 석회석 대체 원료로 충분히 활용할 수 있다. 하지만 고로 수재 슬래그는 이미 콘크리트 혼합재로 사용되고 있어, 클링커 원료로의 활용 가능성이 낮다. 반면 저가의 로반재 등으로 사용되는 고로 괴재 슬래그 및 제강 슬래그 등은 석회석 대체재로 활용 가능성이 높은 상황이다[5,6]. 그러나 국내에서는 아직까지 고로 괴재 슬래그 및 제강 슬래그 등을 석회석 대체 원료로 사용하지 못하고 있으며, 이는 클링커 광물 생성 여부, 클링커 물성에 미치는 미량성분(중금속 등)의 영향 및 킬른 코팅 등의 문제점들이 체계적으로 연구되지 않았기 때문이다. 예를 들어 클링커 주요성분(CaO, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3) 이외의 성분들이 존재할 경우, 클링커 광물 생성과 클링커/시멘트 품질 등에 영향을 줄 수 있다. 더불어 시멘트 제조공정에서는 소성로 전 부위, 예열기 하단부 및 냉각기 상단부에 코팅 등이 발생하여 제조설비 운전에 치명적인 문제가 발생할 수도 있다[7,8].

그러므로 본 연구에서는 비탄산 CaO 원료들이 혼합원료 및 클링커 특성에 미치는 영향을 검토하고자 하였다. 이를 위해 시약을 사용하여 클링커를 제조하였으며, $CaCO_3$ 시약 대체를 위한 비탄산염 원료로는 고로 괴재 슬래그 등을 사용하였다. 비탄산염 원료 사용 클링커의 소성성(소성의 용이성)을 상대 비교하였으며, C_3S 등의 광물 생성 여부도 확인하였다. 특히 비탄산염 원료의 주요 화학성분 함량에 따른 이론적 4대 광물 생성량을 계산하여, 이론적 광물 생성량과 실험실 제조 클링커의 XRD 피크 강도를 연계·검토하였다.

2. 실험 방법

시멘트 클링커 제조를 위한 주요 원료로 순수 시약($CaCO_3$, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, SAMCHUN社)을 사용하였으며, 비탄산염 원료는 국내 P社의 고로 괴재 슬래그와 전로 슬래그, H社의 KR 슬래그를 사용하였다. 비탄산염 원료로 사용한 고로 괴재 슬래그, 전로 슬래그 및 KR 슬래그의 외관 사진을 Fig. 1에 나타내었다. 이들 비탄산염 원료는 1차 조크러셔, 2차 디스크 밀 및 3차 진동밀을 사용하여 평균 입경 약 90μm 수준으로 분쇄한 후 사용하였다.

LSF(Lime Saturation Factor), SM(Silica Modulus), IM(Iron Modulus)은 각각 92, 2.5, 1.6으로 고정하여 혼합원료를 제조하였으며, 이때 $CaCO_3$ 대체율은 3%, 6%, 9% 및 12%로 제어하였다. 이들 혼합원료는 볼밀(HT-1000, HAN TECH社)에서 30분 혼합한 후 증류수를 30% 첨가하여 성구로 제조하였다. 성구 무게는 약 25g으로 고정하

(a) BF Slag (b) Converter Slag (c) KR Slag

Fig. 1. Photos of non-carbonated materials.

Table 1. Chemical composition of reagents and by-products

(a) Reagents (Unit : %)

Reagent	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	MnO	P_2O_5	SO_3
$CaCO_3$	55.73	0.02	0.02	-	0.02	-	0.41	-
SiO_2	0.01	99.92	-	-	0.03	-	0.02	0.01
Al_2O_3	0.16	-	99.04	0.01	0.06	-	0.50	-
Fe_2O_3	0.10	0.11	-	95.05	0.07	0.30	0.95	0.05

(b) By-Product (Unit : %)

Material	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	MnO
BF Slag	43.0	32.8	13.3	1.9	3.6	3.0	0.5	0.5	0.4
Converter Slag	37.1	17.2	4.7	27.7	3.1	0.9	0.1	0.1	5.1
KR Slag	55.3	10.9	2.8	18.1	3.3	5.9	0.1	0.1	2.0

였으며, 제조된 성구는 100℃에서 항량 건조하였다. 건조된 성구는 Polysius社에서 제시한 소성성 시험을 위해 전기로(HT-1630FL, HAN TECH社)에서 1,300℃, 1,400℃, 1,450℃ 및 1,500℃ 조건으로 소성하였다. 이와 같이 제조된 클링커는 KS L 5405에서 제시한 에틸렌글리콜법으로 free-CaO 함량을 측정하였다[9].

1,450℃ 소성 클링커는 XRD(D8-ADVANCE Bruker社, 독일) 측정을 통해 클링커 광물(C_3S-3CaO·SiO_2, C_2S-2CaO·SiO_2, C_3A-3CaO·Al_2O_3, C_4AF-4CaO·Al_2O_3·Fe_2O_3) 생성 여부 및 XRD 피크 강도를 비교·분석하였다. 또한 광학현미경(DSX510, OLYMPUS社, 일본) 관찰을 위해 클링커를 마운팅하고, 연마 작업을 진행한 후 클링커 미세구조도 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 원료 특성 분석

본 연구에서 사용한 순수 시약과 산업부산물인 비탄산염 원료들의 화학성분을 Table 1에 나타내었다. 순수 시약은 Fe_2O_3를 제외한 모든 원료가 99% 이상의 순도를 가지며, 각각의 평균 입경은 $CaCO_3$ 18.2μm, SiO_2 8.3μm, Al_2O_3 6.4μm 및 Fe_2O_3 2.8μm이었다. 산업부산물인 비탄산염 원료의 CaO 함량은 고로 괴재 슬래그 43.0%, 전로 슬래그 37.1% 및 KR 슬래그 55.3%이었다. 특히 전로 슬래그와 KR 슬래그는 Fe_2O_3 함량이 높아, 각각 27.7% 및 18.1%이었다. Fig. 2는 고로 괴재 슬래그, 전로 슬래그 및 KR 슬래그의 XRD 패턴이며, 고로 괴재 슬래그의 주 결정은 2CaO·Al_2O_3·SiO_2와 CaO·SiO_2, 전로 슬래그는 FeO, Fe_2O_3·MgO, 2CaO·SiO_2, KR 슬래그는 2CaO·SiO_2, $Ca(OH)_2$ 등으로 구성되어 있었다. 즉 본 연구에서 사용한 슬래그류는 $CaCO_3$가 검출되지 않아 탄산염 상태가 아닌 비탄산염 상태로 존재한다는 것을 확인할 수 있었다. 특히 KR 슬래그와 전로 슬래그에는 클링커의 대표적 광물인 C_2S 결정이 존재하였다. 일반적으로 슬래그류 사용 시 클링커의 소성성은 양호해지며, 이는 슬래그류에 함유된 비탄산 CaO, 미량성분 및 C_2S 등의 영향으로 알려져 있다[10].

3.2. 혼합원료 배합설계

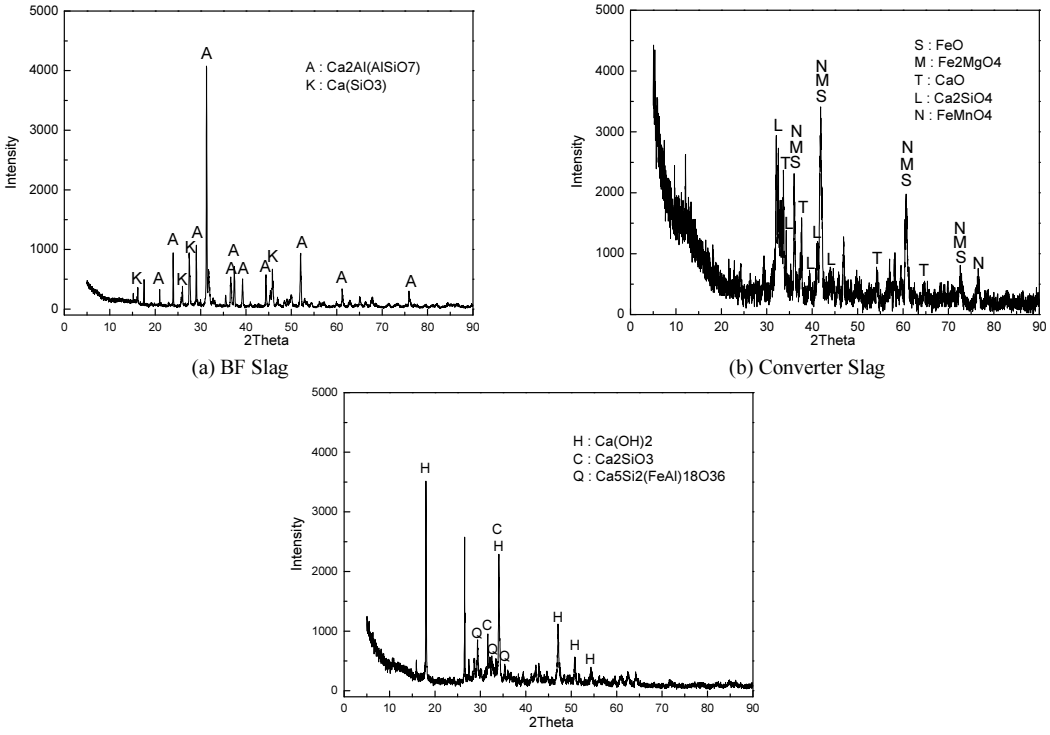
일반적으로 시멘트 클링커 제조를 위해서는 아래 식 1~3의 LSF, SM, IM이 제어되어야 하며, 본 연구에서는 국내 시멘트 공장에서 일반적으로 사용하는 LSF 92.0, SM 2.50, IM 1.60 조건을 적용하였다[11].

$$LSF = \frac{CaO}{2.8 \times SiO_2 + 1.18 \times Al_2O_3 + 0.65 \times Fe_2O_3} \times 100 \quad (1)$$

$$SM = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad (2)$$

$$IM = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} \quad (3)$$

순수 시약($CaCO_3$, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3)과 비탄산염 원료(고로 괴재 슬래그, 전로 슬래그, KR 슬래그)를 사용한 혼합원료의 배합설계 비율을 Table 2에 나타내었다.



(a) BF Slag (b) Converter Slag

(c) KR Slag

Fig. 2. XRD patterns of non-carbonated materials.

Table 2와 같이, 비탄산염 원료 사용량 증가에 따라 시약 원료들의 사용량이 점차 감소하였다. $CaCO_3$ 대체를 위해 고로 괴재 슬래그를 사용할 경우, $CaCO_3$ 대체율은 12%까지 가능하였으나, 전로 슬래그는 3%, KR 슬래그는 9%까지 가능하였다. 이는 전로 슬래그 및 KR 슬래그의 Fe_2O_3 함량이 높아 마이너스 배합(IM 충족이 불가능, Table 2 (b), (c) 참조)이 도출되기 때문이다. 따라서 $CaCO_3$ 대체가 용이한 비탄산염 원료는 ① 고로 괴재 슬래그, ② KR 슬래그, ③ 전로 슬래그 순으로 판단되었다. 만약 본 연구에서 제시한 IM 1.6 조건을 상향시킨다면 전로 슬래그 및 KR 슬래그의 배합 비율은 좀 더 상향될 수 있으나, 클링커/시멘트의 품질 하락 및 시멘트 제조공정에서 코팅 등이 발생될 수 있다[12].

출발원료(Table 1)와 배합설계 비율(Table 2)에 의한 최종 혼합원료의 화학성분을 기초하여 계산된 클링커 4대 광물 함량을 Table 3에 나타내었다. 이때 클링커 4대 광물 함량 계산을 위해 R. H. Bogue가 제시한 계산식 식 (4)~(7)을 적용하였다[13]. R. H. Bogue 계산식에 따라 도출된 4대 광물 함량은 비탄산염 원료를 사용하지 않은 Ref. 클링커에서 C_3S 57.12%, C_2S 23.04%, C_3A 9.02%, C_4AF 10.82%이었다. 하지만 비탄산염 원료 사용량 증가에 따라 클링커 4대 광물 함량이 모두 감소하였다.

$$C_4AF = 3.04 \times Fe_2O_3 \quad (4)$$

$$C_3A = 2.65 \times Al_2O_3 - 1.69 \times Fe_2O_3 \quad (5)$$

$$C_2S = 8.60 \times SiO_2 + 1.08 \times Fe_2O_3 + 5.07 \times Al_2O_3 - 3.07 \times CaO \quad (6)$$

$$C_3S = 4.07 \times CaO - 7.60 \times SiO_2 - 1.43 \times Fe_2O_3 - 6.72 \times Al_2O_3 \quad (7)$$

이에 따라 클링커 내에 존재하는 4대 광물 함량은 Ref. 클링커에서 100%이나, 고로 괴재 슬래그를 사용하여 $CaCO_3$ 3% 대체 시 99.39%, 6% 대체 시 98.82%, 9%

Table 2. Raw mix ratios of non-carbonated materials

(a) BF Slag (Unit : wt.%)

Replacement Ratios	$CaCO_3$	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	BF Slag
0.00 (Ref.)	78.86	3.72	14.99	2.43	0.00
3.00	75.86	3.07	13.47	2.35	5.25
6.00	72.86	2.41	11.95	2.28	10.50
9.00	69.86	1.76	10.42	2.21	15.75
12.00	66.86	1.10	8.89	2.13	21.01

(b) Converter Slag (Unit : wt.%)

Replacement Ratios	$CaCO_3$	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	Converter Slag
0.00 (Ref.)	78.86	3.72	14.99	2.43	0.00
3.00	75.86	3.49	14.16	0.79	5.70
6.00	72.86	3.26	13.33	-0.85	11.40
9.00	69.86	3.02	12.50	-2.49	17.10
12.00	66.86	2.79	11.67	-4.12	22.80

(c) KR Slag (Unit : wt.%)

Replacement Ratios	$CaCO_3$	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	KR Slag
0.00 (Ref.)	78.86	3.72	14.99	2.43	0.00
3.00	75.86	3.66	14.75	1.69	4.05
6.00	72.86	3.59	14.50	0.94	8.11
9.00	69.86	3.52	14.25	0.20	12.16
12.00	66.86	3.46	14.00	-0.54	16.22

Table 3. Contents of clinker minerals

(a) BF Slag (Unit : wt.%)

Replacement Ratios	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	Sum
0.00 (Ref.)	57.12	23.04	9.02	10.82	100.00
3.00	56.68	22.99	9.00	10.72	99.39
6.00	56.34	22.88	8.93	10.67	98.82
9.00	56.02	22.72	8.89	10.62	98.25
12.00	55.81	22.52	8.85	10.53	97.71

(b) Converter Slag (Unit : wt.%)

Replacement Ratios	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	Sum
0.00 (Ref.)	57.12	23.04	9.02	10.82	100.00
3.00	56.88	22.99	9.00	10.77	99.64
6.00	56.64	22.93	8.99	10.72	99.28
9.00	56.52	22.81	8.94	10.67	98.94
12.00	56.27	22.77	8.90	10.67	98.61

(c) KR Slag (Unit : wt.%)

Replacement Ratios	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	Sum
0.00 (Ref.)	57.12	23.04	9.02	10.82	100.00
3.00	56.61	23.06	8.99	10.76	99.42
6.00	56.39	22.87	8.94	10.66	98.86
9.00	56.14	22.70	8.88	10.61	98.33
12.00	55.80	22.60	8.86	10.56	97.82

대체 시 98.28% 및 12% 대체 시 97.71%로 점차 감소하였다. 이는 고로 괴재 슬래그의 주요성분인 CaO, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 이외의 성분들은 클링커 4대 광물 생성에 참여하지 못하기 때문이다. 그러므로 비탄산염 원료 사용 시 클링커 4대 광물량 감소에 따라 시멘트 물성(압축강도 하락, 응결지연 등) 하락이 발생될 것으로 추정되어[14], 이에 대한 체계적 연구가 선행되어야 할 것으로 사료된다. 더불어 상기 결과는 시약 원료 사용 조건에서 도출된 것으로, 향후 시멘트 공정 적용 원료에 대한 체계적 검토가 필요할 것으로 판단된다.

3.3. 클링커 특성 분석

비탄산염 원료 사용 클링커의 소성성을 분석하기 위해, Polysius社에서 제시한 소성성 지수(B.I, Burnability Index) 계산식(식 8)을 사용하였다[11]. 여기서 a는 1,350℃, b는 1400℃, c는 1,450℃, d는 1,500℃ 소성 클링커의 free-CaO 함량이다.

$$B.I = \frac{3.73 \times (a + b + (2 \times c) + (3 \times d))}{(a - d)^{1/4}} \quad (8)$$

비탄산염 원료의 종류, 최대 치환율, 소성온도에 따라 제조된 클링커의 free-CaO 측정량을 식 8에 대입하여 소성성 지수를 계산하였으며, 이를 Table 4에 나타내었다. 일반적으로 소성성 지수가 낮을수록 혼합원료의 소성성이 우수한 것으로, 소성성 지수가 높을수록 소성성이 불량하다고 판단하고 있다. Ref. 클링커의 소성성 지수는 16.13이었으며, 고로 괴재 슬래그 9.95, KR 슬래그 9.10 및 전로 슬래그 21.07이었다. 즉 소성성 지수에 따른 이소성성(易燒成性)은 KR 슬래그와 고로 괴재 슬래그 사용 클링커가 우수하여, 실공정 적용 시 소성에너지 저감에도 기여할 것으로 사료되었다. Li Jiang 등도 슬래그를 혼합

원료로 사용 시 소성온도를 낮추고, 연료 투입량을 감소시킬 수 있다고 하였다[15].

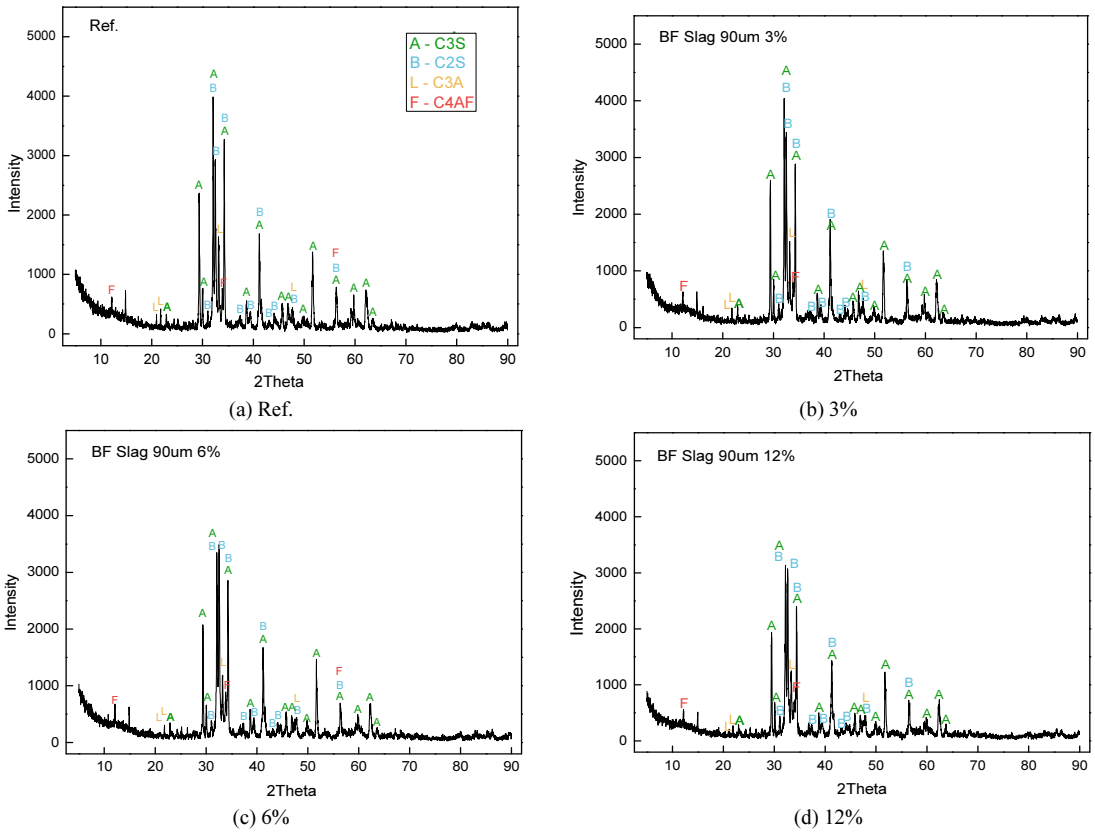
고로 괴재 슬래그를 사용하여 $CaCO_3$를 0%(Ref.), 3%, 6% 및 12% 대체 제조한 클링커의 XRD 패턴을 Fig. 3에 나타내었다. Ref. 클링커는 클링커 4대 광물이 충분히 생성되었으며, 또한 고로 괴재 슬래그 사용 시에도 4대 광물이 생성되었다. 하지만 고로 괴재 슬래그 함량이 증가한 경우, 특히 9% 및 12% 사용 조건에서는 XRD 피크 강도가 Fig. 3의 (c), (d)와 같이 감소하였다. 또한 Table 5와 같이 C_3S 주피크(약 32.1° 부근)의 강도 값도 감소하였다 (Ref. 3,989 → BF Slag 6% 3,349 → BF Slag 12% 3,135). 이는 고로 괴재 슬래그가 클링커 광물 생성에 기여할 수 있는 성분 이외에도 MgO 등의 불순물들이 함유되어, 이들 불순물이 클링커 광물 생성에 기여하지 못하기 때문으로 추정되었다. 또는 고로 괴재 슬래그 사용 클링커에서 생성된 광물 결정성이 상대적으로 불량하기 때문일 수도

Table 4. Free-CaO contents and burnability index of clinker used non-carbonated materials

Temp.	Free-CaO content (%)			
	Ref.	BF Slag (12%)	KR Slag (9%)	Converter Slag (3%)
1,350℃	5.3	0.3	2.1	8.2
1,400℃	0.2	0.2	0.1	0.1
1,450℃	0.2	0.2	0.2	0.3
1,500℃	0.2	0.2	0.1	0.2
B.I	16.13	9.95	9.10	21.07

Table 5. XRD peak intensity of C_3S mineral (≒32.1°)

Contents	0%	3%	6%	9%	12%
Ref.	3,989	-	-	-	-
BF Slag	-	4,041	3,349	-	3,135
KR Slag	-	4328	5,000	4,656	-



(a) Ref. (b) 3%

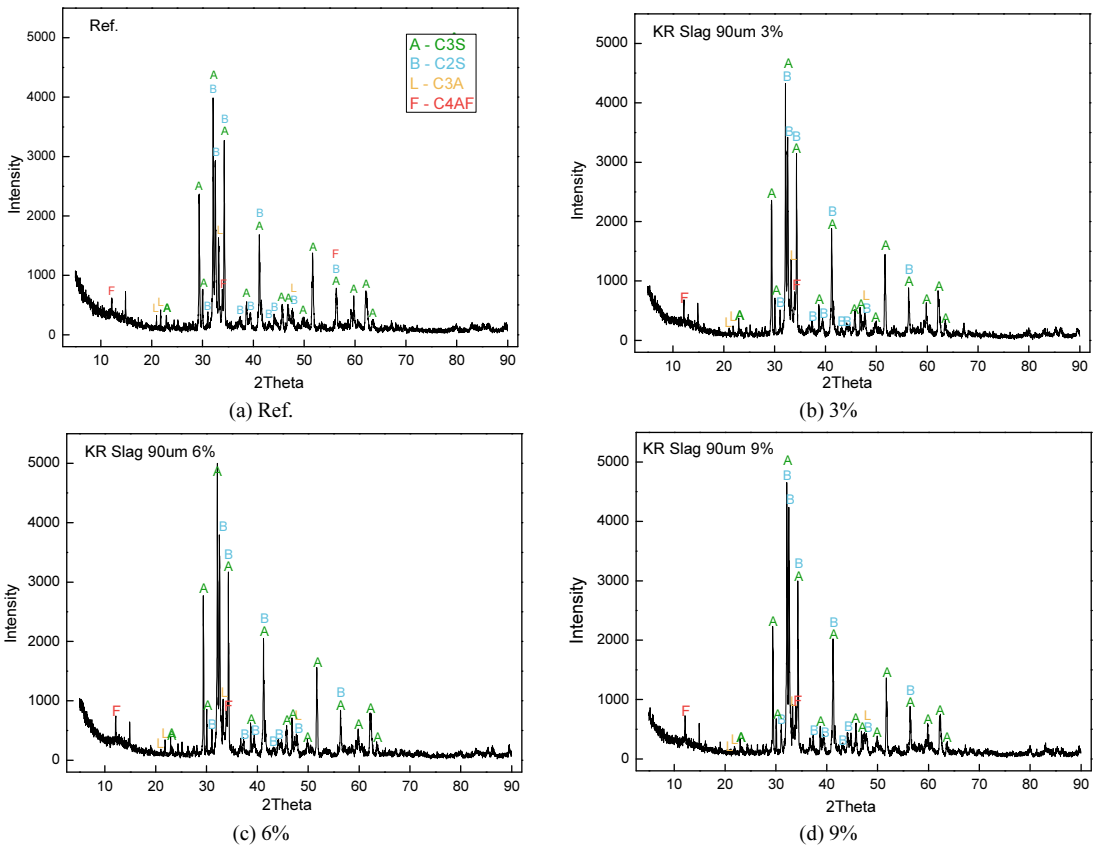
(c) 6% (d) 12%

Fig. 3. XRD patterns of clinkers used BF Slag.

있다. 이와 같은 C_3S 피크 강도 감소 결과는 '3.1 혼합원료 배합설계' 중 Table 3의 이론적 클링커 광물 함량 계산값과도 유사한 결과이다.

Fig. 4는 $CaCO_3$를 KR 슬래그로 0%(Ref.), 3%, 6% 및 9% 대체 제조한 클링커의 XRD 패턴이며, Table 5는 C_3S 주피크(약 32.1° 부근)의 XRD 강도를 나타낸 것이다. KR 슬래그 사용 시에도 클링커 4대 광물은 충분히 생성되었으며, KR 슬래그 함량 6%까지는 XRD 피크 강도가 증가하였으나, 9%에서는 소폭 감소하였다(Ref. 3,989 → KR Slag 3% 4,328 → KR Slag 6% 5,000 → KR Slag 9% 4,656). 이는 고로 괴재 슬래그와는 다른 경향으로, KR 슬래그는 CaO(55.3%) 함량이 높고, 클링커 광물 중의 하나인 C_2S 광물이 이미 함유되어 있기 때문으로 사료되었다. 즉 KR 슬래그 함유 C_2S가 클링커 광물 중의 C_2S와 C_3S 생성에 일정 부분 기여하기 때문으로 추정되었다[10]. 이에 따라 R. H. Bogue 식에서 계산되는 광물 생성량과는 다른 결과가 도출된 것으로 판단되며, 향후 추가적인 연구를 통해 좀 더 자세한 원인이 규명되어야 한다. 더불어 슬래그류에 포함되어 있는 미량성분(MnO, MgO 등)이 클링커 광물생성에 긍정적 영향을 줄 수 있다는 결과도 발표되고 있어, 미량성분에 대한 영향도 충분히 검토되어야 할 것이다[16].

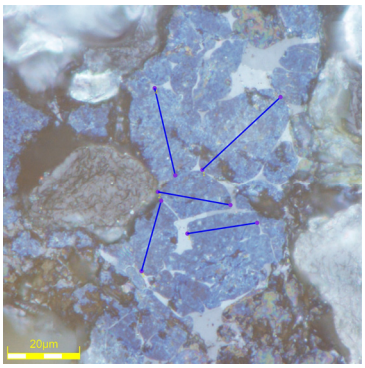
Fig. 5는 비탄산염 원료 사용 클링커의 광학현미경 사진 일례이며, 이들 광학현미경 사진을 기초하여 C_3S 및 C_2S 크기를 측정하였다. Table 6과 같이, 시약 원료만 사용한 Ref. 클링커의 C_3S 및 C_2S 크기는 각각 17.8μm 및 14.2μm이었다. 고로 괴재 슬래그 사용량에 따른 C_3S 크기는 17.7~19.5μm, C_2S 크기는 16.9~18.1μm 수준이었다. 즉 고로 괴재 슬래그 사용량 증가에 따라 C_3S와 C_2S 크기가 소폭 증가하였다. KR 슬래그 사용 시에는 Ref. 클링커와 비교하여 C_3S 크기는 유사하였고, C_2S 크기는 소폭 증가하였다. 즉 비탄산염 원료(고로 괴재 슬래그와 KR



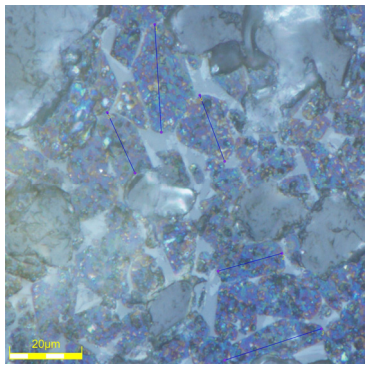
(a) Ref. (b) 3%

(c) 6% (d) 9%

Fig. 4. XRD patterns of clinkers used KR Slag.



(a) Ref.



(b) BF Slag

Fig. 5. Example of optical microscope's image.

Table 6. Clinker mineral size (Unit : μm)

Contents	Ref.	BF Slag			KR Slag		
		3%	6%	12%	3%	6%	9%
C_3S	17.8	17.7	19.0	19.5	17.9	16.7	16.8
C_2S	14.2	18.1	16.9	17.6	18.0	16.8	21.1

슬래그) 사용 클링커는 Ref. 대비 C_2S가 좀 더 성장한다는 결과가 도출되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 산업부산물 중 비탄산염 원료인 고로 괴재 슬래그, 전로 슬래그 및 KR 슬래그를 사용하여 석회석을 대체하고자 하였으며, 이를 통해 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) 고로 괴재, 전로 및 KR 슬래그의 CaO 함량은 35% 이상이었으며, KR 슬래그와 전로 슬래그는 C_2S 광물을 함유하고 있었다. 특히 이들 슬래그에서 $CaCO_3$ 피크가 검출되지 않아, 슬래그 함유 CaO는 비탄산 CaO로 구성되어 있다는 것을 확인할 수 있었다.
2) 클링커 제조를 위한 혼합원료 배합설계 비율을 통해 고로 괴재 슬래그 사용 시, $CaCO_3$ 대체율은 12%까지, 전로 슬래그는 3%, KR 슬래그는 9%까지 가능하다는 것을 확인하였다. 이는 전로 및 KR 슬래그에 Fe_2O_3 함량이 많아 일정 대체율 이상에서는 IM 조건을 충족시키지 못하기 때문이다.
3) 클링커 소성성은 고로 괴재 및 KR 슬래그 사용 시 좀 더 양호했으며, 이는 슬래그의 CaO가 비탄산염으로 구성되어 CO_2 분해열이 필요치 않고, KR 슬래그는 이미 클링커 주요 광물인 C_2S를 함유하고 있기 때문이다.
4) 슬래그류 사용량이 증가할수록 Bogue 식에 따른 4대 광물 계산량은 점차 감소하였으며, 또한 고로 괴재 슬래그 사용 클링커에서도 XRD 피크 강도가 감소하는 유사 결과가 도출되었다.
5) KR 슬래그 사용 클링커의 XRD 피크 강도는 슬래그 사용량 증가에 따라 점차 증가하였으며, 이는 KR 슬래그의 CaO 함량이 많고, 이미 C_2S를 함유하여 클링커 광물 생성이 좀 더 용이해지기 때문으로 추정되었다.

References

1. National Climate Technology Center, 2021 : Decarbonizing steel, Technologies and Costs, Climate Technology Brief, KIER, 44, pp.2-5.
2. S. H. Cho, C. Y. Lim, 2022 : Core Technology for 2050 Carbon Neutrality in the Cement Manufacturing Process, KCI, 34(1), pp.72-79.
3. S. H. Song, Y. S. Chu, 2022 : Core Technology for 2050 Carbon Neutrality in the Cement Material Industry, KCI, 34(1), pp.66-71.
4. J. H. Kim, S. H. Kang, 2021 : Green New Deal in the

Cement Industry, Spring Conference, KOSECC, pp.28.
5. S. H. Park, S. T. Lee, 2020 : Performance of Concrete Pavement Incorporating Air- and Water-Cooled Slag, KSCE, pp.1,045-1,046.
6. Jawad Ahmad, Karolos J. Kontoleon, Ali Majdi, et al., 2022 : A Comprehensive Review on the Ground Granulated Blast Furnace Slag (GGBS) in Concrete Production, Sustainability.
7. Ren Bo, Li Yawei, Jin Shengli, et al., 2017 : Correlation between chemical composition and alkali attack resistance of bauxite-SiC refractories in cement rotary kiln, Ceramics International, 43(16), pp.14161-14167.
8. J. H. Lee, D. K. Kim, 1996 : A Study on the Effects of Reclaiming - Fuel in Cement Kiln, KICT, Research Report.
9. Industrial Standards Deliberation Committee, 2018 : Fly ash, KS L 5405, 12th edition, pp.15-16, Korean Standards & Certification.
10. Tianming Gao, Tao Dai, Lei Shen, et al., 2021 : Benefits of using steel slag in cement clinker production for environmental conservation and economic revenue generation, Journal of Cleaner Production, 282(1), pp.1-11.
11. Tae-Yeon Kim, Nam-Il Kim, Yong-Sik Chu, 2020 : Burnability and Mineral Properties of Clinker Added Chlorine, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 29(6), pp.48-56.
12. Joseph O Odigure, 1999 : Grindability of cement clinker from raw mix containing metallic particles, Cement and Concrete Research, 29(3), pp.303-307.
13. Paul Stutzman, Alan Heckert, 2014 : Uncertainty in Bogue-calculated phase composition of hydraulic cements, Cement and Concrete Research, 61, pp.40-48.
14. Hao Zhou, Xia Yao, Huihua Min, et al., 2021 : Research on structure modulation of alite and its effect on the mechanical properties of cement clinker, Construction and Building Materials, 303, pp.1-13.
15. Lei Shen, Li Jiang, 2021 : Benefits of using steel slag in cement clinker production for environmental conservation and economic revenue generation, Journal of Cleaner Production, 282, pp.1-11.
16. F. M. Lea, 1971 : The chemistry of cement and concrete, pp.64-81, 3rd edtion, Chemical Publishing Company, New York.

이 영 준

- 경상대학교 건축공학과 학사
- 한양대학교 건축공학과 박사과정 재학
- 현재 한국세라믹기술원 학생연구원
- 당 학회지 제31권 3호 참조

염 우 성

- 인하대학교 토목공학 학사
- 인하대학교 토목공학 석사
- 울산과학기술원 도시환경공학 박사
- 현재 한국세라믹기술연 선임연구원

서 성 관

- 숭실대학교 화학과 학사
- 한양대학교 신소재공학과 박사
- 현재 한국세라믹기술원 선임연구원
- 당 학회지 제31권 3호 참조

추 용 식

- 한양대학교 신소재공학과 박사
- 라파즈한라시멘트 기술연구소 주임연구원
- 현재 한국세라믹기술원 수석연구원
- 당 학회지 제31권 3호 참조