

»研究論文«

폐기물의 용융처리에 의한 시멘트원료의 합성

황연 · 손용운 · 정현생 · 이흥기* · 박현서*

한국자원연구소

* 삼성중공업(주) 중앙연구소

Synthesis of Cement Raw Materials by Melting of Industrial Wastes

Yeon Hwang, Yong-Un Sohn, Hun-Saeng Chung,

Hong-Ki Lee* and Hyun-Suh Park*

Korea Institute of Geology, Mining and Materials

*Samsung Heavy Industries Co., LTD. Daeduk R&D Center

요 약

석회석슬러지, 폐주물사, 석탄회 및 폐유리병 등의 산업폐기물을 용융처리하여 시멘트 클링커 상의 일부인 $C_2S(2CaO \cdot SiO_2)$ 를 얻고, 폐기물 원료의 배합비율을 변화시킬 때 각 폐기물이 최종 생성물에 미치는 영향을 조사하였다. 일정한 염기도를 갖도록 혼합된 폐기물을 $1370^\circ C$ 에서 용융 처리한 결과 $\beta - C_2S$ 및 $C_2AS(2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2)$ 상으로 이루어진 용융물을 얻을 수 있었고, 2가지 상의 비율은 폐기물 원료의 조합방법에 따라 변하였다. 직교배열표를 이용하여 각 폐기물의 함량이 최종 용융물의 상에 미치는 영향을 조사한 결과, $\beta - C_2S$ 상의 비율을 증가시키기 위해서는 석탄회의 함량을 감소시키고 폐유리병의 함량을 증가시켜야 함이 밝혀졌다. 분산분석을 행한 결과 석탄회의 함량조절이 최종 용융물의 상을 조절하는데 있어서 가장 중요한 인자임을 알 수 있었다.

ABSTRACT

$C_2S(2CaO \cdot SiO_2)$ phase of cement clinker was obtained by melting mixed four industrial wastes of limestone sludge, waste foundry sand, coal fly ash from power plants and chemicas glasses. The effect of mixing ratio of four waste materials on the composing phases in melted slag was investigated. The mixed wastes were melted to slag by heat under a constant basicity at $1370^\circ C$. The slag consisted of $\beta - C_2S$ and $C_2AS(2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2)$. The ratio of two phases was varied with mixing ratio of the waste materials. In order to increase the amount of $\beta - C_2S$ phase, the coal fly ash content should be reduced, while amount of the chemical glass be increased. The coal fly ash content was the most important factor in controlling phases of the melted-slag.

1. 서론

국내 산업의 고도성장 및 기술발달과 더불어 부수적으로 발생하는 각종 산업 폐기물의 증가 추세에 있어 환경보호의 문제가 확산되고 있다. 이러한 폐기물은 지금까지 매립에 의

존해 왔으나 유해성분의 침출에 의해 토양 및 지하수의 오염문제가 심각해지고 있다. 지금까지 폐기물을 무해화 처리하여 단순 매립시 오염을 방지한다는 측면에서 많은 연구와 실용화가 진전되었고 건축골자재, 노반재 등과 같은 간단한 저부가가치의 제품을 재생산하게 되었으나, 현재는 더욱 적

극적으로 폐기물을 이용한다는 측면에서 연구가 수행되어야 할 필요성이 높아지고 있는 실정이다.¹⁾

본 연구에서는 석회석슬러지(CaO 주성분), 폐주물사(SiO₂), 석탄회(SiO₂, Al₂O₃), 폐유리병(SiO₂) 등을 용융슬래그화하여 시멘트 원료 또는 시멘트 첨가물로서의 응용 가능성을 연구하는데 목적을 두었다. 폐기물의 고온용융처리는 소각 처리에 비하여 유해 화학물질의 고정화를 기할 수 있다는 장점을 갖고 있기 때문에 선진국에서는 이 기술과 관련하여 pilot 설비를 설치하여 연구개발을 하고 있고 일부 고온용융 설비가 실용화 되고 있다.

본고에서 사용한 폐기물의 주성분은 CaO, SiO₂, Al₂O₃ 등이다. 포틀랜드 시멘트의 주성분이기도 한데, 이는 폐기물의 용융 처리시 적당한 조건하에서 시멘트 클링커를 이루는 Phase와 유사한 용융 슬래그를 얻을 수 있음을 의미한다. 포틀랜드 시멘트의 원료를 대체함으로써 석회석의 사용량이 줄어들어 이산화탄소의 발생량이 감소하고, 클링커 소성에 필요한 에너지가 절감되며, 처리후의 부가가치가 향상된다는 효과를 얻을 수 있다. 고로슬래그를 사용한 고로시멘트의 실용화 사례는 본 논문에서 사용한 폐기물의 시멘트 원료로서의 사용 가능성이 높음을 의미한다.

고로슬래그 포틀랜드 시멘트에 첨가되거나 클링커 제조시 혼합되어 중용열 시멘트의 제조에 이용되고 있다.²⁾ 중용열 시멘트 또는 저발열용 시멘트의 주성분은 2CaO·SiO₂(이하 C₂S라고 약칭)이고, 이는 클링커에 40% 이상 함유되어 있어야 한다. 그러나 C₂S 광물은 고온안정형 화합물이므로 실제로 현장 킬른에서 C₂S가 주성분인 클링커를 제조하기 어렵다는 문제점이 있다.

본 연구에서는 폐기물을 처리하는 과정에서 클링커상의 일부인 C₂S를 얻음으로써 시멘트 첨가물로서 이용가능성을 알아보려 한다. 폐기물 혼합원료의 기본특성을 조사하였고, 각 폐기물 원료를 혼합한 후 용융 슬래그화하여 시멘트 클링커 상의 하나인 C₂S를 제조하고자 하였다. 또한 혼합원료의 염기도를 고정시킨 채 폐기물원료의 배합비율을 변화시켜 각 폐기물이 최종 생성물에 미치는 영향을 조사 함으로써 최적의 폐기물 원료 배합방법을 알아내고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용한 폐기물인 석회석슬러지, 폐주물사, 석탄회 등은 전기건조기에서 완전히 건조시킨 후 원료로 사용하였다. 폐유리병은 jaw crusher 및 hammer crusher로 분쇄시킨 후 70 mesh의 체에 통과된 분말을 사용하였다.

각 조성에 대하여 원료를 칭량한 후 2시간 동안 건식혼합

을 행하였다. 용융슬래그 제조 및 DTA 분석에는 혼합된 분말을 그대로 사용하였으며, 고온현미경 관찰시에는 혼합된 분말을 알루미늄이나 유발에서 30분간 분쇄 및 제혼합을 행한 후 사용하였다.

용융슬래그 제조에는 슈퍼칸탈 발열체를 사용하는 수직형 튜브 전기로를 사용하였다. 혼합분말을 순도 99.8%의 알루미늄이나 도가니에 충전시킨 후, 이를 다시 보호용 알루미늄이나 도가니에 넣고 전기로에 장입하였다. 승온속도는 250°C/hr 이었으며, 137°C에서 20분간 유지시킨 후 로냉시켰다. 냉각된 슬래그를 연마한 후 SEM 관찰, EDS 분석 등을 행하였고, 용융슬래그를 분쇄하여 분말 X선 회절기로 상분석을 하였다.

고온현미경 관찰은 Lentz사의 고온현미경을 사용하였는데 혼합분말을 3 x 3 x 3mm의 크기로 가압한 후 1400°C 까지 승온시켜 영상을 촬영하였다. DTA 분석은 DuPont사의 열분석기를 사용하여 상온부터 10°C/min의 속도로 1420°C 까지 올린 후 500°C 까지 냉각시키면서 분석을 행하였다. X선 분석은 Rigaku사의 분말회절기를 사용하여 전압이 30kV, 시편전류는 40mA, 주사속도는 8°/min, step은 0.05°인 조건에서 회절도를 얻었다. SEM 및 EDS 분석에는 JEOL사의 전자현미경을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 폐기물 원료의 특성

본 논문에서 사용한 4가지 폐기물인 석회석슬러지, 폐주물사, 폐유리병, 석탄회를 ICP-AES로 분석한 결과를 Table 1에 나타내었다. CaCO₃가 주성분인 석회석슬러지는 포항제철소에서 발생된 것으로 석회석의 수세공정에서 발생되는 폐수와 습식집진기에서 발생되는 슬러지의 혼합물로 이루어져 있다. 석탄회는 삼천포 화력발전소로부터 발생된 것이며, 폐유리병은 농약제조업체에서 폐기된 병이다. SiO₂는 석탄회로부터 첨가된다. 폐유리병은 알칼리 이온을 함유하고 있다.

Fig. 1은 CaO-SiO₂-Al₂O₃의 상평형도로서³⁾ 본 논문에서 실험한 조성범위를 점 X로서 표시하였다. 영역 P는 포틀랜드 시멘트의 통상적인 조성범위를 나타낸다. 분자이론에 따른 염기도의 정의에는 여러가지 방법이 있으나 Table 1에 제시한 폐기물의 조성분석표에서 알 수 있듯이 CaO, SiO₂, Al₂O₃가 주성분이므로 다음과 같은 식으로 염기도를 정하였다.⁴⁾

$$\text{염기도} = \frac{\%(CaO)}{\%(SiO_2) + \%(Al_2O_3)}$$

Table 1. Compositions of Waste Materials

(wt %)

	Limestone Sludge	Foundry Sand	Glass Bottle	Coal Ash
CaO	51.38	0.10	10.45	3.35
MgO	0.71	0.033	1.41	0.78
SiO ₂	3.30	90.36	63.04	51.11
Al ₂ O ₃	1.26	2.73	4.20	27.20
Fe ₂ O ₃	0.83	0.36	0.17	5.51
Na ₂ O	0.018	1.17	14.42	0.43
K ₂ O	0.20	1.31	1.27	1.35
TiO ₂	0.047	0.14	0.14	1.29
MnO	0.029	0.006	0.01	0.045
B ₂ O ₃	-	-	4.28	-
LOI	42.28	-	-	-

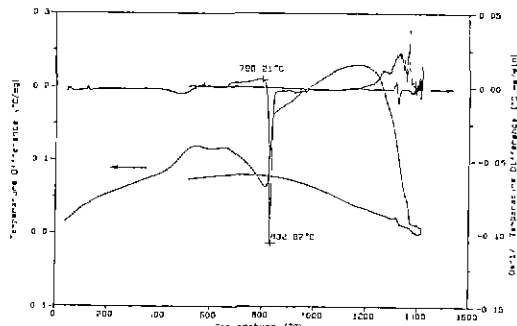


Fig 2. Differential thermal analysis of mixture No 1

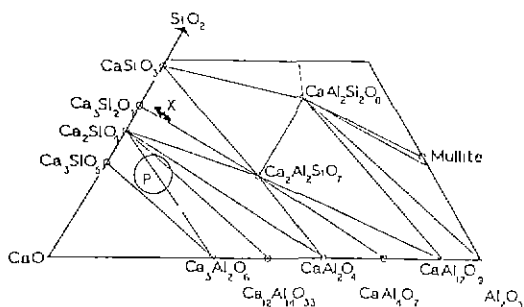


Fig. 1. Phase diagram of CaO-SiO₂-Al₂O₃ system.³¹ The point(X) designate the compositions examined in this experiment and the cudeep represents the typical Portland cement composition.

일반적으로 제철공정에서 사용되는 슬래그의 염기도는 1.2 정도이므로 본 실험에서도 전 조성의 염기도를 1.2로 고정 시켰다.

석회석슬러지를 66.4 wt% 혼합하고 폐주물사, 폐유리병 및 석탄회를 각각 11.2 wt%씩 혼합한 분말(Table 2의 No. 1 조성)의 시차열분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 833°C에서 나타나는 흡열 peak는 석회석슬러지의 calcite 분해를 나타내며, ~1200°C부터 용융이 시작됨을 알 수 있다. 냉각시 상 전이에 의한 peak는 관찰되지 않았다.

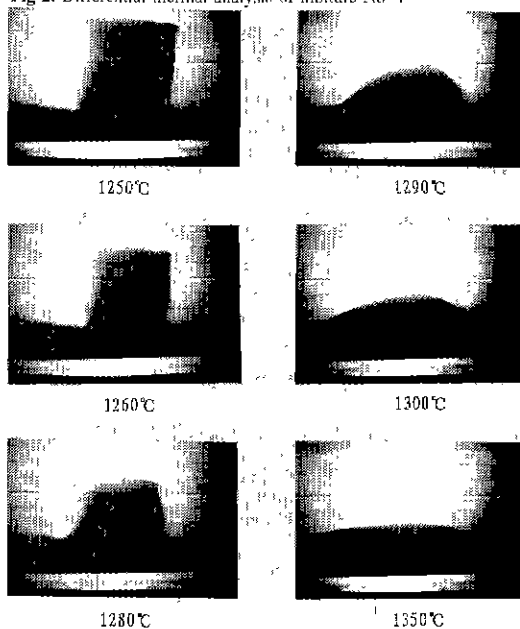


Fig 3. Micro photographs of mixture No 1 by a high temperature microscopy. (C/S=1.2)

Fig. 3은 위의 시료를 고온현미경을 사용하여 용융되는 과정을 촬영한 사진으로, 연화점(softening point)이 ~1260°C, 용융점(melting point)이 ~1280°C, 유동점(fluid point)이 ~1350°C임을 알 수 있다. 이로부터 모든 조성의 용융을 위한 온도는 1370°C로 고정시키고 20분간 유지시켜 용융물을 얻었다.

3.2 원료의 배합에 의한 상변화

염기도를 1.2로 고정시킬 때, 각 폐기물의 함량이 최종 용융물의 상변화에 미치는 영향을 동시에 조사할 경우 상당한 양의 실험회수가 필요하다. 예를 들어 4개의 변수를 각각 3수준씩 변화시키고자 할 때 통상의 실험방법으로는 이들 모두의 조합, 즉 $3^4=81$ 가지의 조성이 요구된다. 본 연구에서는 이러한 많은 실험회수를 줄이고자 $L_9(3^4)$ 직교배열표를 이용하였는데 이 경우 9회의 실험만으로 각 변수의 3수준에 대한 영향을 파악할 수 있는 것으로 알려져 있다.^{5,6)}

본 실험에서는 염기도를 1.2로 고정시켜야 하므로 폐주물사, 석탄회 및 폐유리병의 함량을 인자로 하였으며 석회석슬러지의 함량은 염기도에 맞추어 결정되었다. Table 2는 $L_9(3^4)$ 직교배열표로서 폐주물사(A), 석탄회(B), 폐유리병(C)을 각각 3수준 변화시켰을 때의 무게분율이 나타나 있다 이 경우 각 인자 사이에는 교호작용이 없다고 가정하였다.

Table 2. Experimental layout of variables and levels in $L_9(3^4)$ array (C/S ratio=1.2).

No	L	A	B	C	Combination
	Limestone Sludge	Foundry Sand	Coal Ash	Glass Bottle	
1	41(66.4)	7(11.2)	7(11.2)	7(11.2)	$A_0B_0C_0$
2	76(65.1)	7(5.9)	17(14.5)	17(14.5)	$A_0B_1C_1$
3	111(64.6)	7(4.0)	27(15.7)	27(15.7)	$A_0B_2C_2$
4	96(65.4)	17(11.5)	7(4.7)	27(18.4)	$A_1B_0C_0$
5	85(67.7)	17(13.4)	17(13.4)	7(5.5)	$A_1B_1C_0$
6	120(66.3)	17(9.4)	27(14.9)	17(9.4)	$A_1B_2C_1$
7	105(67.4)	27(17.3)	7(4.4)	17(10.9)	$A_2B_0C_1$
8	142(66.9)	27(12.6)	17(7.9)	27(12.6)	$A_2B_1C_2$
9	129(68.0)	27(14.2)	27(14.2)	7(3.6)	$A_2B_2C_0$

Table 2에서 정한 무게분율에 따라 칭량한 9가지 혼합시료의 조성 (강열감량은 제외)을 Table 3에 표시하였다 각 시료를 용융 처리한 후 XRD 분석을 한 결과는 Fig. 4와 같다. 그림으로부터 혼합물의 용융물은 2가지 상으로 이루어짐을 알 수 있는데 하나는 β - C_2S 상 (●로 표시)이며 다른 하나는 $C_2AS(2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2)$ 상 (▲로 표시)이다. 각 폐기물 원료의 혼합비가 배합에 따라 2가지 상의 비율이 변함을 알 수 있는데, 일반적인 경향을 알아보기 위하여 각 상의 주 peak인 β - C_2S 의 (121) 면 C_2AS 의 (211) 면의 peak 강도를 상대비교한 결과는 Table 4와 같고, 이로부터 3가지

인자 (폐주물사, 석탄회 및 폐유리병의 함량)가 peak 강도비율에 미치는 평균효과를 나타내면 Fig. 5와 같다. 그림에서 A0, A1, ..., C1, C2 등은 각각 3가지 폐기물 원료의 수준을 의미한다. 각 수준에 대한 peak 강도비율은 다음과 같은 방법으로 구했다. 예를 들어 A0 일때의 peak 강도비율은 Table 5에서 A0 수준의 배합비율인 실험번호 1, 2 및 3의 평균값이며, 마찬가지로 B1 수준일 경우는 실험번호 2, 5 및 8의 평균값이다 이때 나타나는 peak 강도비율은 다른 변수의 조건을 변화시키면서 구한 평균값이다.

Table 3. Chemical compositions of mixtures given in table 1

(wt %)

No	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	B ₂ O ₃
1	50.65	35.58	6.61	1.02	1.74	2.57	0.81	0.30	0.04	0.68
2	50.00	33.90	7.80	1.10	2.00	3.14	0.83	0.35	0.04	0.84
3	49.80	33.29	7.23	1.13	2.03	3.36	0.83	0.37	0.04	0.82
4	50.00	37.19	4.47	1.06	1.22	3.95	0.81	0.18	0.03	1.09
5	51.40	35.44	7.31	0.96	1.94	1.44	0.79	0.33	0.04	0.35
6	50.64	34.45	7.88	1.02	2.02	2.19	0.83	0.36	0.04	0.57
7	51.02	38.31	4.23	0.95	1.25	2.57	0.80	0.19	0.03	0.65
8	51.00	36.30	5.48	1.02	1.50	2.85	0.81	0.24	0.03	0.77
9	51.55	35.42	7.57	0.94	2.02	1.09	0.81	0.35	0.04	0.21

Table 4. Intensity ratios of (121) and (211) in XRD data.

No	$I_{\beta-C_2S(121)}$	$I_{C_2AS(211)}$	$I(121)/I(211)$
1	432.2	552.8	0.78
2	542.9	693.5	0.78
3	377.1	561.9	0.67
4	395.3	125.6	3.13
5	361.3	456.3	0.79
6	333.2	768.2	0.43
7	234.1	202.5	1.15
8	381.6	376.4	1.01
9	241.6	551.9	0.44

Fig. 5를 보면 석탄회와 폐유리의 첨가효과가 서로 반대됨을 알 수 있다. 석탄회의 함량이 증가하면 C_2AS 상의 양이

증가하는데 이는 C_2AS 를 이루는 성분인 Al_2O_3 의 첨가원이 석탄회인데 기인한다. 그 반면에 폐유리의 함량이 증가하면 $\beta-C_2S$ 의 양이 증가하며, 폐주물사는 특별한 경향을 보이지 않는다.

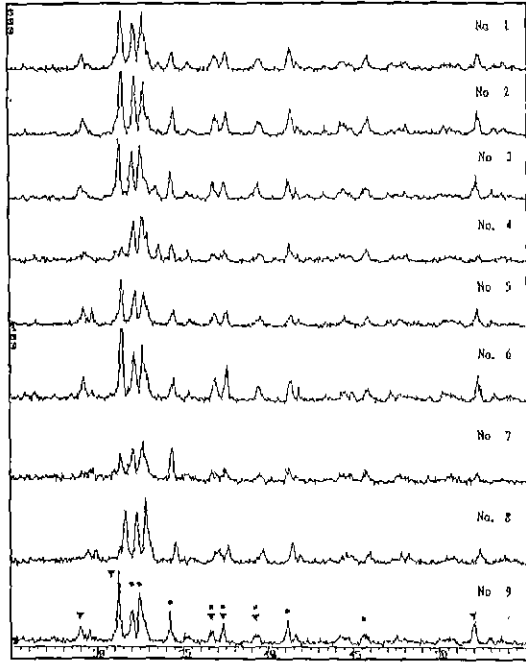


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of mixtures. ● $\beta-C_2S$ Phase and ▼ C_2AS Phase

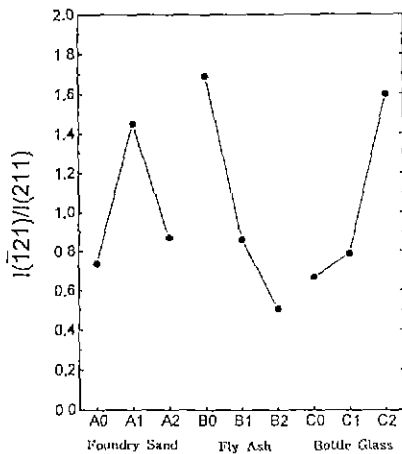


Fig. 5. Change of X-ray intensity ratio with waste compositions.

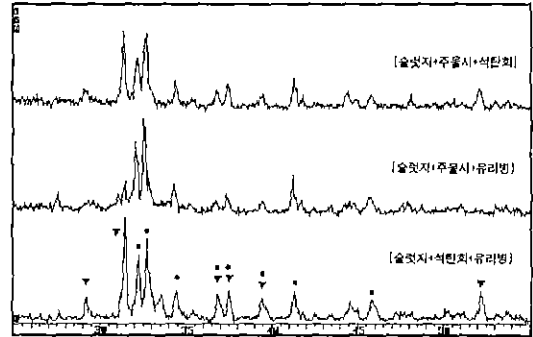
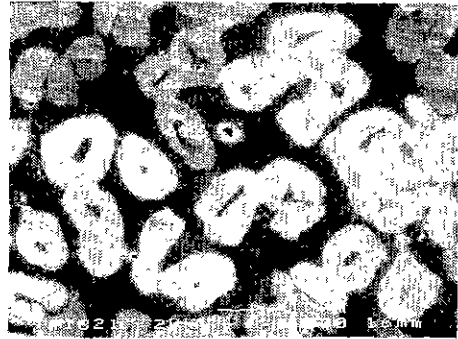
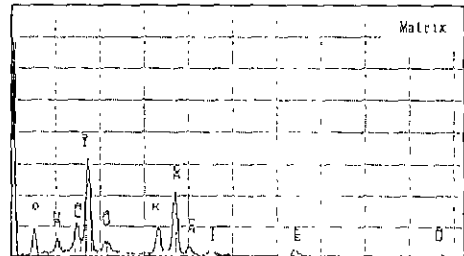
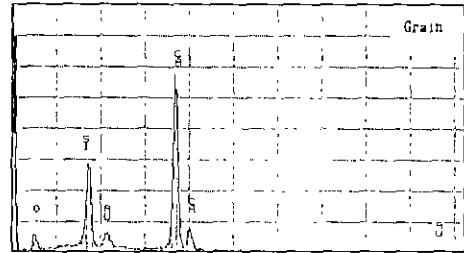


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of mixtures made of three waste materials. ● $\beta-C_2S$ Phase and ▼ C_2AS Phase



(a)



(b)

Fig. 7. SEM photograph (a) and EDS analysis (b) of mixture No. 1 after heat treatment at 1370°C for 20 minutes

시멘트 클링커의 성분중의 하나인 C_2S 는 수화반응열이 62kcal/g 으로서²⁾ C_3S , C_4A 또는 C_2AF 의 반응열보다 훨씬 작으며 장기강도 발현에 기여하기 때문에 저발열용(ASTM Type IV) 또는 내황산염용 시멘트 (ASTM Type V)의 주성분으로 사용된다.⁷⁾ C_2S 는 $\sim 2130^\circ\text{C}$ 에서 녹으며, α^- , α'^- , β^- , γ - Ca_2SiO_4 의 4가지 상을 갖는다. C_2S 에 고용되는데 α , α' 상에 0.5mole% 이상 고용되는 산화물로는 Na_2O , K_2O , MgO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MnO_2 , Cr_2O_3 , CrO_4^{3-} , VO_4^{3-} , PO_4^{3-} 등이 있다. 그 중에서 B_2O_3 와 같은 산화물은 0.2~0.5 mole% 정도의 양이더라도 C_2S 에 고용되었을 때, 냉각속도에 관계 없이 상온에서 안정한 γ - C_2S 상을 형성하는 것이 아니라 준안정상인 β - C_2S 를 형성시키는 것으로 알려져 있다.⁸⁾ 페유리병에 함유된 B_2O_3 는 최종 혼합물에 0.2~0.9 wt% 정도 포함되는데, 이 때문에 페유리의 함량이 증가함에 따라서 β - C_2S 상의 생성이 촉진되는 것으로 판단된다. 따라서 β - C_2S 상을 제조하기 위해서는 페유리병의 함량을 높이고 석탄회의 함량을 줄여야 함을 알 수 있다. 4가지 폐기물 중에서 3가지 만을 사용하여 용융시킨 경우의 XRD 결과를 Fig. 6에 나타내었는데 석탄회가 첨가되지 않은 경우 C_2AS 상의 감소가 현저히 일어남을 알 수 있다.

조성 No. 1의 용융물에 대하여 SEM 관찰 및 EDS 조성분석한 결과를 Fig 7에 나타내었다. Fig. 7(a)를 보면 미세조직이 matrix와 grain으로 이루어져 있는데, EDS 분석결과(Fig. 7(b)) matrix에서 Al이 검출되는 반면 grain에서는 Al이 나타나지 않으므로 matrix는 C_2AS 상, grain은 β - C_2S 상임을 알 수 있다.

4. 결론

위와 같은 실험으로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다

석회석슬러지, 폐주물사, 석탄회 및 페유리병 등의 폐기물을 염기도 1:2로 혼합하여 1370°C 에서 용융 처리한 결과 β - C_2S 및 C_2AS 상으로 이루어진 용융물을 얻을 수 있었다. 용융물의 matrix는 C_2AS 상이고 grain은 β - C_2S 상으로 이루어져 있으며, 각 상의 분율은 폐기물 원료의 조합방법에 따라 변하였다. 직교매열표를 이용하여 각 폐기물의 함량이 최종 용융물의 상에 미치는 영향을 조사한 결과 석탄회의 함량이 증가하면 C_2AS 상의 양이 증가하고, 페유리병의 함량이 증가하면 β - C_2S 상의 양이 증가함을 알 수 있다. 분산분석 결과 석탄회의 함량조절이 최종 용융물의 상을 조절하는데 있어서 가장 중요한 인자임이 판명되었다.

참고문헌

- 1 한국자원리싸이클링학회 편저 '자원리싸이클링의 실제', 동화기술(1994)
- 2.セラックス資料技術集成編輯委員會: 'セラックス資料技術集成', 産業技術 センター(1981)
3. National Bureau of Standard: "Phase Diagrams for Ceramists", Vol. 1, The American Ceramic Society (1964).
4. 심제동, 반봉찬: "금속공학에서의 슬래그", 대광문화사 (1991).
5. 박성현: "현대실험계획법", 대영사(1989)
6. M. S. Phadke. "Quality Engineering Using Robust Design", Prentice Hall, New Jersey (1987)
7. Ed. by M. B. Bever: "Encyclopedia of Materials Science and Engineering", Vol. V, Pergamon Press (1986).
8. Ed. by A. M. Alper: "Phase Diagrams: Materials Science and Technology", Vol. II, Academic Press, London (1970).