

풍화 클린커의 시멘트 원료로의 이용에 관한 연구

이광식* · 강승규 · 이우용 · 민경소

<라파즈한라시멘트 기술연구소>

1. 서 론

최근들어 환경오염에 대한 사회적인 요구사항이 증가됨에 따라 환경에 대한 각종 규제가 강화되고 있는 실정에 있다. 특히 과거 공해산업으로 인식이 되어 왔던 시멘트 산업은 이러한 사회적 요구사항에 부응하고, 환경친화산업으로의 변신을 위해 각종 산업폐기물, 도시 쓰레기의 재활용 및 환경부하 저감형 제품개발등에 전력을 함으로서 천연자원의 남용을 막고, 고부가가치 창출을 실현하고 있다.

아울러, 시멘트 산업에서는 보다 안정적인 재활용 원료 및 방법에 대하여 지속적으로 연구하고 있다.

특히, 장기간 방치등에따른 풍화된 클린커는 그 대부분이 분쇄공정에 증량제로 첨가하고 있으며, 그나마, 품질저하등을 고려하여 소량 사용하고 있는 실정 이다. 또한 이에 대한 연구결과도 매우 미비한 실정에 있다.

따라서 본 연구에서는 최종제품의 품질저하를

막고, 안정적인 재활용을 위해 풍화된 클린커를 시멘트 원료로 사용하여 제조된 클린커 및 시멘트의 물성에 대하여 검토 하였다.

2. 실 험

2.1 출발 원료

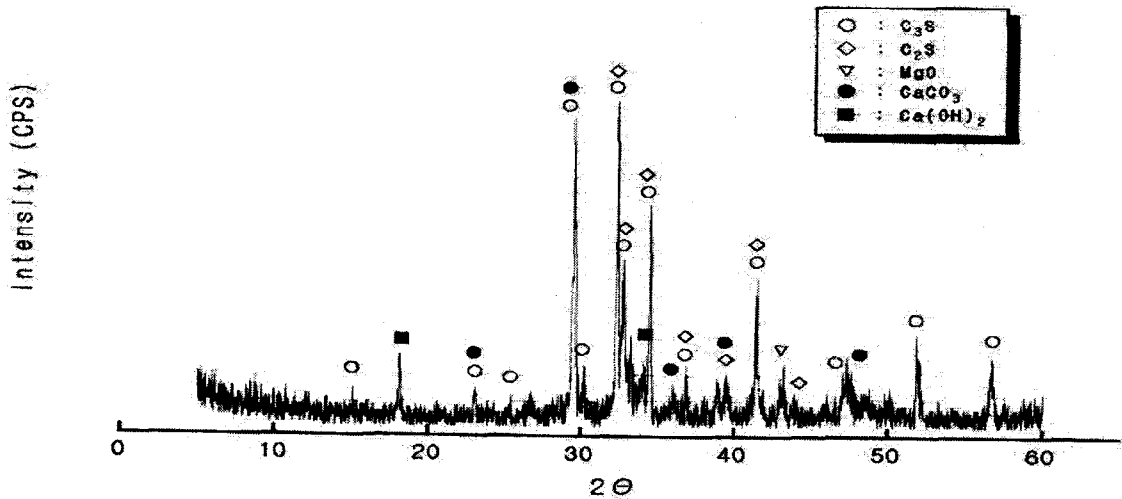
<표 1>에 실험에 사용된 석회석, 규석, 혈암, Cu-slag, 풍화 클린커의 화학분석 결과를 나타 내었으며, 풍화클린커의 경우 높은 Ig-loss를 보이고 있어 상당한 수준으로 풍화가 된 것을 알 수가 있다.

또한 풍화 클린커의 수화물 광물상을 확인하기 위하여XRD, DTA를 측정 하였으며, 그 결과를 <그림 1, 2>에 나타내었다.

XRD 측정결과에서 알수 있듯이 fresh 클린커와 광물상은 유사하나 장기간 외기에 방치함에 따른 탄산화의 영향으로 CaCO₃ 성분과 수화반응에 의한 Ca(OH)₂ 수화물이 관찰 되고 있음을

<표 1> 출발물질의 화학성분

	lg-loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
석회석	38.87	7.42	2.45	1.40	47.13	2.44	0.10
혈 암	3.94	62.36	20.28	8.12	2.38	0.24	0.05
규 석	0.63	92.50	3.60	1.80	0.85	0.12	0.08
Cu-slag		37.76	6.98	49.52	6.97	0.49	0.10
풍화클린커	8.9	19.7	4.6	3.0	58.4	3.32	0.05



<그림 1> 풍화 클린커의 XRD Pattern

알 수가 있다. 이는 DTA 분석결과 450°C 부근의 Ca(OH)₂ 분해 peak와 750°C에서의 CaCO₃ 분해 peak를 관찰 함으로서 확인을 할 수가 있었다

또한 풍화에 의한 분쇄성 변화여부를 파악 하기 위하여 HGI를 측정 한 결과 <표 2>에 나타난 것과 같이 당사 클린커 수준인 46~55에 비해 현저하게 저하 되었음을 알 수가 있었다

<표 2> HGI 측정 결과

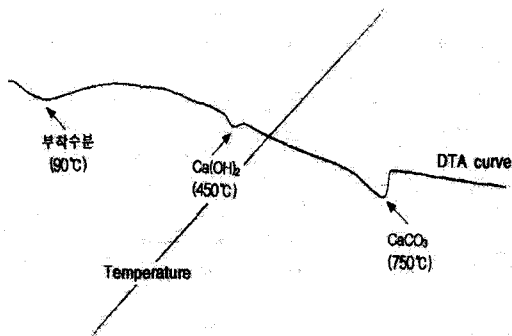
시료명	Fresh 클린커	풍화 클린커
HGI	46~55	38.74

2.2 시료제조 방법

시료제조는 풍화 클린커를 10%, 20%, 40%, 60% 혼합 하여 당사에서 사용중인 부원료와 혼합 실험용 ball mill을 이용하여 잔사 13% 수준으

로 분쇄하였으며, 이때 Target Modulus는 클린커 기준으로 LSF 91.0, SM 2.50, IM 1.60으로 하였다.

소성조건은 제조된 Raw Mix를 성구로 만들어 100°C에서 24시간 건조 시킨후, 1450°C에서 30분간 소성 하였다. 또한 소성성 실험용으로 제조한 성구는 1450°C에서 10분간 소성하여 f-CaO를 측정 소성성 정도를 판단 하였다.



<그림 2> 풍화 클린커의 DTA Curve

2.3 Raw Mix 특성분석

풍화클린커의 혼합비 변화에 따른 배합특성, 분쇄특성 및 소성성을 측정 하였다.

2.4 클린커 특성분석

실험실에서 제조한 클린커의 품질특성을 파악 하기위하여 XRD 및 광학현미경 관찰을 하였다.

2.5 시멘트 특성분석

<표 3> 풍화 클린커를 이용한 배합비

(단위 : %)

구 분	Ref.	풍 화 (10%)	풍 화 (20%)	풍 화 (40%)	풍 화 (60%)
석회석	91.22	82.21	73.21	55.20	37.19
혈 암	6.56	5.57	4.58	2.59	0.61
규 석	0.13	0.28	0.42	0.71	0.99
Cu-slag	2.09	1.94	1.79	1.50	1.21
Clinker*	0	10	20	40	60

주) * : 풍화 클린커

<표 4> Raw Mix의 90 μ m 잔사수준 및 소성성

(단위 : %)

구 분	Ref.	풍 화 (10%)	풍 화 (20%)	풍 화 (40%)	풍 화 (60%)
잔사*	13.2	13.3	17.5	20.2	23.0
f-CaO**	5.22	3.63	2.67	1.79	1.32

주) * : 동일회전수 분쇄(rpm : 50, 550회)

** : 동일잔사 수준 분쇄 (잔사 : 13%)

제조된 클린커에 중량비로 이수화석고 5%를 첨가하여 시멘트를 제조 하였으며, 시멘트 품질 특성 변화를 파악 하기 위하여 KS 물리시험 방법에 준 하여 시험을 수행 하였으며, 수화정도를 판단 하기 위하여 미소수화열 측정을 행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 Raw Mix 특성분석 결과

<표 3>에 나타난 것과 같이 풍화 클린커의 배합비가 증가 할수록 석회석, 혈암 및 Cu-slag의 배합량은 감소하는 경향을 보이고 있으며, 규석의 배합량은 증가하는 경향을 보이고 있다.

또한 <표 4>에 풍화클린커 혼합비별 Raw Mix의 잔사수준과 소성성을 측정된 결과를 나타내었다. <표 4>에서와 같이 동일 회전수로 분쇄하였을 때 풍화 클린커의 배합량이 증가 할수록 잔사 수준은 증가 하였으며, 잔사 수준을 13% 동일 수준으로 조정 제조한 경우에 풍화 클린커의 배합량이 증가 할수록 f-CaO는 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 풍화클린커가 이미 탈탄산이 이루어진 때문인 것으로 생각이 된다.

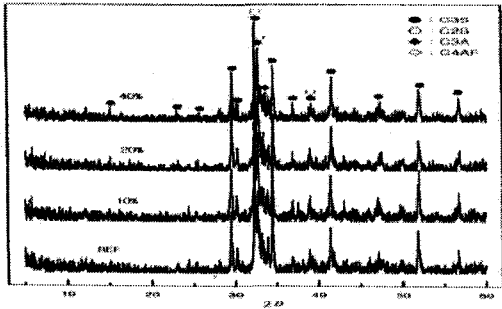
3.2 클린커 특성분석 결과

풍화 클린커의 배합비별 제조 클린커의 화학 분석 결과를 <표 5>에 나타 내었으며, 풍화 클린커의 배합비가 증가 할수록 MgO의 함량이 증가 하였다. 이는 풍화 클린커 자체의 MgO 함량이 높아 배합량에 비례하여 MgO가 늘어나기 때문이며, f-CaO는 소성성 실험에서와 같이 배합량이 증가 할수록 감소하는 경향을 보이고 있다.

또한 XRD 측정 결과 주성분 peak에서는 큰 차이를 발견 할수 없었다. 반면에 반사 현미경 관찰 결과 풍화 클린커 배합비가 10%, 20% 에서는 알라이트와 벨라이트 광물이 ref.와 비슷한 수준의 size를 나타내고 있으나, 60% 배합시에는 알라이트 광물이 조대 하였으며, 분해 현상또한 현저하게 나타났다. 또한 풍화 클린커 혼합비가 증가 할수록 알라이트 생성량이 많아짐을 관찰할 수가 있었다. 이는 탈탄산 반응이 이미 끝

<표 5> 제조 클린커의 화학분석 결과

구 분	LOI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Total	f-CaO
Ref.	0.60	22.13	5.54	3.37	64.00	2.84	0.04	98.52	1.15
풍화 10%	0.50	22.16	5.47	3.45	63.87	2.93	0.04	98.42	0.95
풍화20%	0.45	22.17	5.46	3.51	63.87	2.93	0.04	98.43	0.68
풍화 40%	0.53	22.16	5.52	3.41	63.33	3.12	0.05	98.12	0.44
풍화 60%	0.53	22.20	5.50	3.45	63.33	3.31	0.05	98.37	0.51



<그림 3> 제조 클린커 XRD Patterns

난 상태이며, 또한 기준에 생성된 알라이트와 벨라이트가 존재하며, 전술한 바와 같이 풍화 클린커의 배합량이 증가 할수록 소성성이 용이하여 벨라이트가 알라이트화 하기 쉬워 알라이트 생

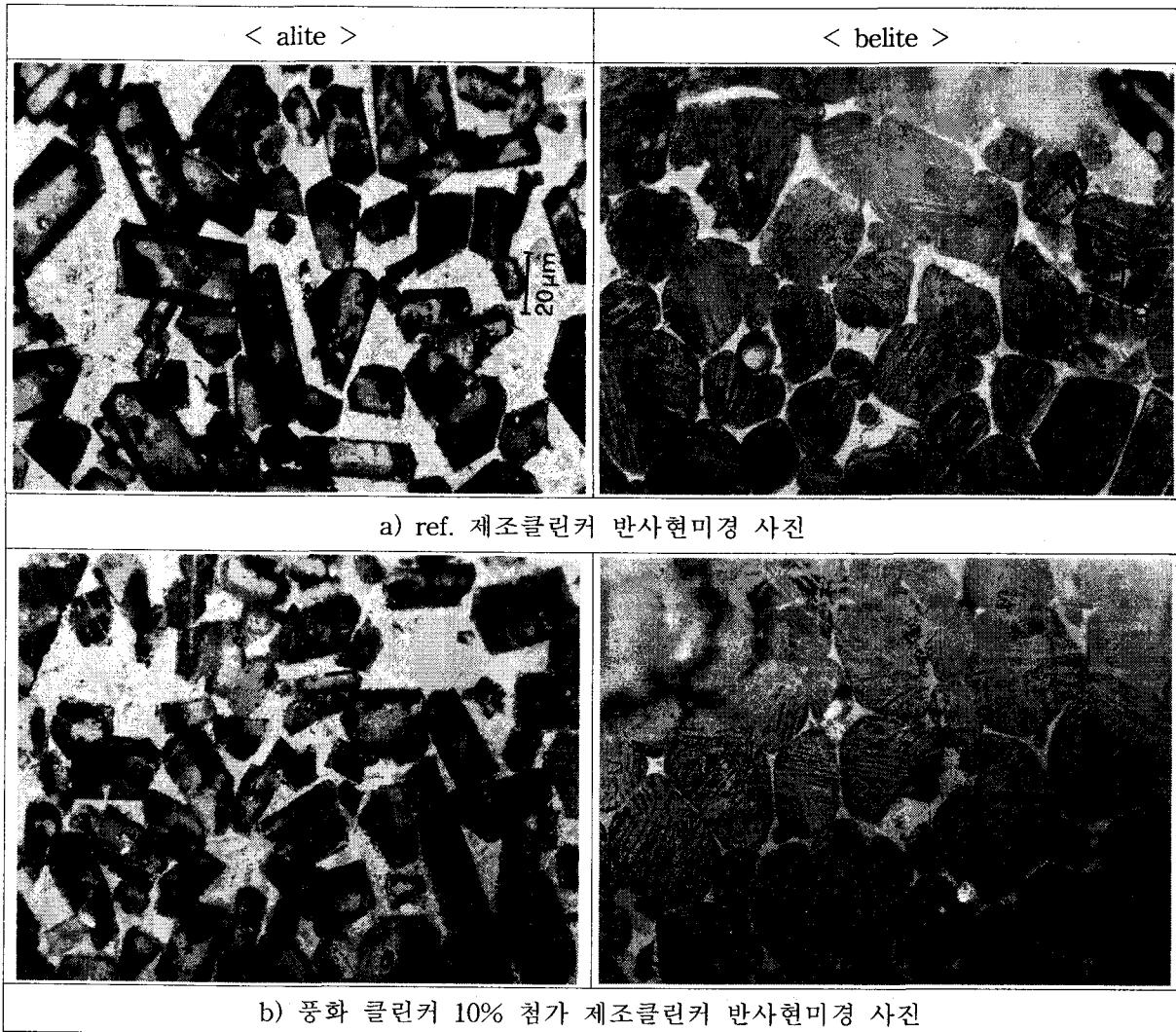
성 반응이 촉진되기 때문인 것으로 판단이 된다.

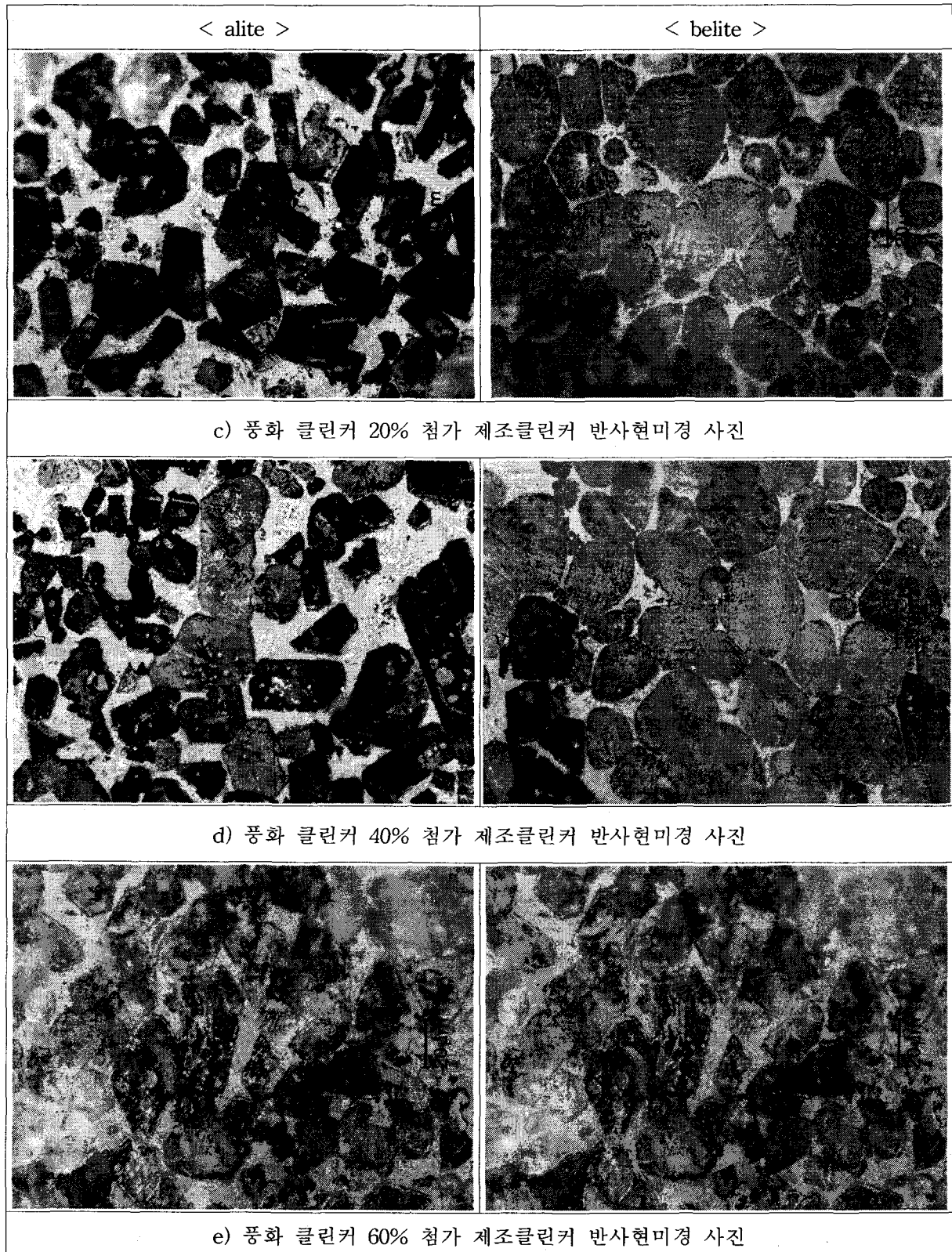
<그림 4>에 나타난 클린커 광물관찰 결과에서 알수 있듯이 풍화 클린커의 첨가량이 증가 할수록 알라이트의 양은 증가하고, 벨라이트의 양은 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 풍화 클린커에 이미 존재하던 벨라이트 상들이 주위의 CaO와 반응하여 알라이트로 전환하는 것이 ref.에 비해 용이함에 따른 것으로 판단이 된다.

<표 6>에 클린커 광물상 관찰 결과를 요약 정리 하였다.

3.3 시멘트 특성분석 결과

<표 7>, <표 8>에 시멘트 물리시험 결과를





<그림 4> 풍화 클린커 배합비별 제조클린커 현미경 사진

<표 6> 클린커 광물상 관찰

구 분	특 징
Ref.	- 알라이트 결정면 분해 적음 - 벨라이트 결정량 상대적으로 많음
10%	- 알라이트 결정면 분해, ref보다 size 적음
20%	- 알라이트 결정면 분해, size는 ref와 유사
40%	- 알라이트 결정면 분해, 결정량 증가
60%	- 알라이트 조대화 및 결정면 분해 - 알라이트 결정량 가장 많음

나타내었으며, 안정도는 풍화 클린커의 배합비가 증가 할수록 양호 하였다. 이는 풍화 클린커의 배합비가 증가 할수록 MgO는 증가 하지만, 이 보다는 f-CaO의 감소 영향이 큰 것에 따르는 것으로 판단이 된다. 반면에 주도는 큰 차이는 없으나 풍화 클린커 60% 배합시 증가 하였는데

이는 블레인의 증가에 따른 영향인 것으로 판단이 된다. 응결의 경우 풍화클린커 10, 20% 배합 시에는 ref.에 비해 약 10~20분 짧았으나, 60% 배합시에는 길어지는 특징을 보이고 있다. 압축 강도는 3일에서 풍화 클린커의 배합비가 증가 할수록 강도값도 증가 하였다. 이것은 반사현미경 관찰결과에서 보여진 바와같이 풍화 클린커 배합비 증가에 따라 알라이트의 생성량이 많아 지기 때문인 것으로 판단이 된다. 7일 및 28일에서는 미미한 증가를 보이고 있다

<표 9> 및 <그림 5>에 제조 시멘트의 미소 수화열 측정 결과를 나타 내었다. 6시간 수화열 측정결과 ref.가 풍화 클린커를 첨가 제조한 시멘트에 비해 높았으나, 24시간 수화열은 첨가량이 증가 할수록 약간 증가하는 경향을 나타냈다

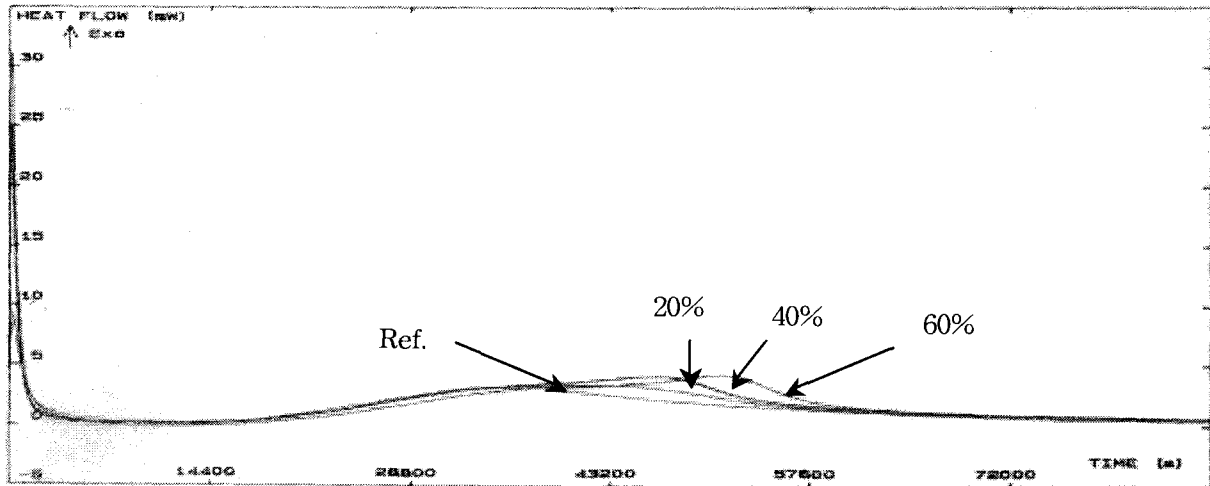
<그림 5> 수화열 curve에서도 알수 있듯이 대체적으로 C3A 및 f-CaO의 수화에 의해 나타나는 제 1 peak는 풍화 클린커 첨가량이 증가 할수록 낮은 경향을 보이고 있다. 이는 동일

<표 7> 제조시멘트의 물리특성

구분	Blaine (cm ² /g)	잔사(%)		주도 (%)	응 결		안정도 (%)	Flow (mm)	압축강도(kg/cm ²)		
		45 μ m	90 μ m		초결 (min)	종결 (h:m)			3일	7일	28일
Ref.	3268	16.4	2.2	23.1	265	7:00	0.13	183	196	349	443
10%	3184	20.0	2.2	22.9	245	6:45	0.12	184	197	350	464
20%	3309	19.7	2.0	22.6	255	6:55	0.12	184	207	344	456
40%	3232	18.4	2.0	22.8	270	7:40	0.09	183	215	354	479
60%	3364	16.8	1.8	24.0	300	8:30	0.05	180	225	352	471

<표 8> 제조시멘트의 작업성 실험결과

구 분	초 기	5 분	10 분	20 분	30 분	40 분
Ref.	34.0	33.2	30.1	23.0	18.8	15.5
10%	34.8	33.4	25.0	17.5	15.0	11.0
20%	36.0	35.0	33.0	27.0	20.0	16.0
40%	34.0	32.8	30.0	25.0	17.0	14.4
60%	33.5	30.2	25.0	15.0	8.0	8.0



<그림 5> 제조시멘트 수화열 측정 결과

<표 9> 제조시멘트 수화열 (단위 : cal/g)

구 분	Ref.	20%	40%	60%
6 시간	7.3	4.3	5.6	4.5
24시간	33.3	32.9	37.4	36.7

modulus에 의해 제조된 시멘트 이므로 C3A의 양적 차이 보다는 전술한 바와같이 소성성 차이에 의해 나타나는 f-CaO 양적 차이가 큰 영향을 미친 것으로 판단이 되며, 또한 C3S의 수화 반응에 의해 나타나는 제 2peak는 풍화 클린커의 첨가량이 증가 할수록 지연되는 경향을 보이고 있다. 이러한 현상은 광학현미경의 관찰에서도 살펴보았듯이 풍화클린커의 첨가량이 증가 할수록 알라이트 size는 조대해지고, 분해되는 현상을 나타내 수화정도가 정상 알라이트에 비해 상대적으로 떨어짐에 기인 하는 것으로 판단이 된다.

결론적으로 풍화 클린커의 첨가량이 증가 할수록 수화 반응성은 떨어지는 현상을 보이고 있다.

4. 결 론

- 1) 풍화 클린커의 첨가량 증가에 따라 석회석, 혈암 및 Cu-slag의 배합비는 감소 하고 규석의 배합비는 증가 하였다. 또한 분쇄성은 풍화 클린커가 fresh 클린커 보다 불량 하였다.
- 2) 소성성 시험결과 야적클린커의 첨가량이 증가 할수록 소성성이 양호해졌다.
- 3) 반사현미경 관찰결과 풍화 클린커 10%, 20% 첨가시에는 ref.와 비슷한 광물상이 관찰 되었으나, 60% 첨가시에는 알라이트의 분해현상이 심하며 광물의 크기가 커졌다.
- 4) 3일 압축강도는 풍화 클린커의 첨가량이 증가 할수록 증가 하였으나, 7일과 28일에서는 풍화 클린커의 첨가량에 따라 미미한 증가를 나타냈다.