Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 40, No. 12, pp. 1235~1240, 2003.

패각-주조분진-전로슬래그 조합물의 시멘트 클링커 생성거동에 관한 연구

천성민 · 송태웅†
경남대학교 신소재공학부
(2003년 10월 17일 접수; 2003년 12월 17일 승인)

Study on Formation of Cement Clinker from the Mixture of Oyster Shell, Casting Dust and BOF Slag

Sung-Min Cheon and Tae-Woong Song†
Division of Advanced Materials Engineering, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea
(Received October 17, 2003; Accepted December 17, 2003)

초 록

포틀랜드 시멘트의 조성범위가 되도록 한 패각-주조분진-전로슬래그계 조합물의 클링커 소성성과 시멘트 광물 생성거동에 대하여 광물상과 미구조 관찰을 중심으로 연구하였다. 이 조합물은 원료의 특성상 융액 생성이 용이하여 시멘트 클링커는 일반 천연 원료를 사용한 경우에 비하여 100°C 정도 낮은 온도에서 생성된다. 조합물 내의 유리산화칼슘은 1350°C 이하에서 완전히 소멸되며 alite나 belite와 같은 시멘트 주광물의 합성은 1400°C 이하의 온도에서 과다한 유리상의 생성이 없이 완료된다.

ABSTRACT

The mixtures which are in the chemical composition of Portland cement were prepared from oyster shell, casting dust and BOF slag. The clinkerbility and the behaviour of formation of clinker minerals were studied using the mixtures mainly by the mineral and microstructural observation. By virtue of the characteristics of starting raw materials, the clinkering temperature was lower as much as 100°C than that of a mixture prepared from normal raw materials. Uncombined calcium oxide was vanished entirely below 1350°C, and the formation of major cement minerals such as alite and belite could be nearly accomplished without too much liquid phase within 1400°C.

Key words : Portland cement, Wastes, Oyster shell, Clinkerbility

1. 서 론

시멘트의 주성분은 CaO, SiO_2, Al_2O_3 및 Fe_2O_3 등으로서 생활이나 각종 산업에서 발생하는 다양한 폐기물을 원료나 연료로 활용하기에 매우 적합한 조성으로 되어 있으며 시멘트 소성로인 rotary kiln은 고온, 대용량이고 연소회가 그 자리에서 원료와 혼합되는 구조이므로 이를 위한 최적의 장치라 할 수 있다. 따라서 폐기물류의 무해화 처리와 동시에 원가절감을 목적으로 현재 우리나라의 시멘트 제조 공장에서는 이미 천연 원료 및 연료의 상당량을 다양한 폐기물로 대체하고 있으며, 폐기물의 대체가 시멘트의 제조 공정과 품질에 미치는 영향도 다각적으로 연구되고 있다. 그러나 최근의 산업 폐기물은 종류나 화학성분이 매우 다양하고 배출에 관한 정보도 손쉽게 얻을 수 있으므로 폐기물의 성상과 성분 검토를 통해 천연 원료를 전혀 사용하지 않고도 폐기물만으로 여러 가지 형태의 시멘트가 제조될 수 있을 것으로 보인다. 나아가 폐기물 중에는 고온에서 급냉된 것이거나 탈탄산 온도가 낮은 것, 또는 피분쇄성이 좋거나 이미 분말상으로 배출되는 것 등으로 시멘트 클링커 생성반응에 천연원료보다 더 유리한 것들이 있다.

패각은 양식 산업에서 다량 발생하여 연안환경을 크게 훼손하고 있지만 방해석 또는 선석 형태의 고순도 탄산칼슘을 주성분으로 하고 있고 분해 온도도 석회석보다 낮아 시멘트의 석회질 원료로 유용하며, 주물 산업에서 분말 상태로 다량 발생하는 주조분진은 그 성분상 시멘트의 SiO_2, Al_2O_3 및 Fe_2O_3원으로 사용될 수 있다. 한편 제강산업의 전로슬래그는 분쇄가 용이하고 다량의 산화철을 함유하고 있기 때문에 Fe_2O_3원의 보충원료로 적합할 것으로 보인다. 그러나 이러한 것들만 가지고 원료조합을 할 경우에는 클링커 생성 온도, 성분간의 반응성 및 C_3S, C_2S(C : CaO, S : SiO_2)와 같은 시멘트 주광물의 생성 거동

Corresponding author : Tae-Woong Song
E-mail : twsong@kyungnam.ac.kr
Tel : +82-55-249-2695 Fax : +82-55-248-5033

이나 최종 시멘트의 물성 등이 천연원료를 사용했을 때와는 다를 것이므로 이에 대한 구체적인 연구 검토가 필요하다. 본 연구는 천연 원료를 사용하지 않고 이들 폐기물만을 가지고 Portland cement clinker를 합성함에 있어 광물상과 미세구조의 관찰을 중심으로 하여 클링커 소성성 및 시멘트 광물의 합성 거동을 구명하고 이 클링커로 제조한 시멘트의 기본적인 물성을 확인하고자 한 것이다.

2. 실험방법

시멘트 클링커 제조용의 석회질 원료로는 우리나라 연안 양식 산업에서 배출되는 굴껍질(oyster shell)을 매립장에서 표본 채취하여 사용하였고, 규산질 원료로는 주물공장에서 발생하는 주조분진(casting dust)을 사용하였으며 성분 조정 및 산화철 성분의 보충원료로는 제강산업에서 배출되는 전로슬래그(BOF slag)를 사용하였다. 이들 원료는 성상과 분말도 및 피분쇄성이 다르므로 각각의 공정을 통하여 100 μm 이하의 분말이 되도록 분쇄한 후, 각 원료의 화학 분석치와 시멘트 생산 현장에서 사용되는 raw meal의 target modulus 범위를 고려하여 조성이 다른 몇 가지 클링커 제조용 조합물을 만드는데 사용하였다. 완전 건조된 pellet을 전기로에 넣어 1250~1400°C 범위의 여러 온도에서 소성하여 몇 가지의 클링커를 제조하였다. 클링커 중의 유리산화칼슘은 KSL 5120에 따라 측정하였고 X-선 회절분석기 및 주사전자현미경을 사용하여 광물상과 미세구조 특성 및 클링커 소성성을 평가하였다. 마지막으로 클링커에 4.3%의 이수석고($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)를 첨가하여 제조한 시멘트의 수화발열 특성과 강도 특성을 측정하여 일반 Portland cement와 비교 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

Tables 1과 2는 출발 원료의 화학조성과 시료의 조합비를 나타낸 것이다. 굴껍질은 탄산칼슘이 약 98%에 이르는 고순도 석회질 원료임을 알 수 있다. 주조분진은 Portland cement 제조에 일반적으로 사용되는 점토질 원료와 성분이 매우 유사하나 알루미나 함량이 다소 많아서 별도의 원료에 의한 성분조정이 필요하다. 한편 전로슬래그는 성분상으로 볼 때 성분 조정용 및 산화철 원료로 매우 적합함을 알 수 있다. 단 실험에 사용한 전로슬래그에는 6%나 되는 MgO가 함유되어 있으나 전로슬래그의 조합량이 3% 미만이므로 클링커 생성에 미치는 영향은 무시할 수 있을 것으로 보인다. 그 밖에 P_2O_5, Na_2O 및 Cl과 같은 성분은 클링커 생성 시에 다른 성분과 함께 유리상이나 클링커 광물 중에 고용될 수 있을 정도의 양이라고 판단된다. 굴껍질의 탄산칼슘은 방해석 결정인 것으로 확인되었으나 열분석 결과 천연 석회석의 분해 온도보다 훨씬 낮은 600~800°C 사이에서 CO_2의 분해가 완료됨으로써 클링커 생성 반응에 매우 유리하게 작용될 것이다. 이상과 같이 본 실험에서 원료로 사용한 폐기물들은 Portland cement clinker 제조용 원료로서 매우 타당성이 있는 것으로 판단된다.

Table 2. Batch Composition of Samples

Sample No.	Raw materials (wt%)		
	Oyster shell	Casting dust	BOF slag
1	70.05	27.64	2.31
2	71.17	26.60	2.23
3	71.14	26.01	2.85
4	71.19	26.90	1.92

Fig. 1은 클링커의 소성성 검토를 위하여 1250~1400°C의 온도 범위에서 50°C 간격으로 소성온도를 달리하여 얻은 클링커의 유리산화칼슘을 정량한 결과이다. 이 결과를 천연원료를 사용한 포틀랜드 시멘트 클링커 제조 시와 비

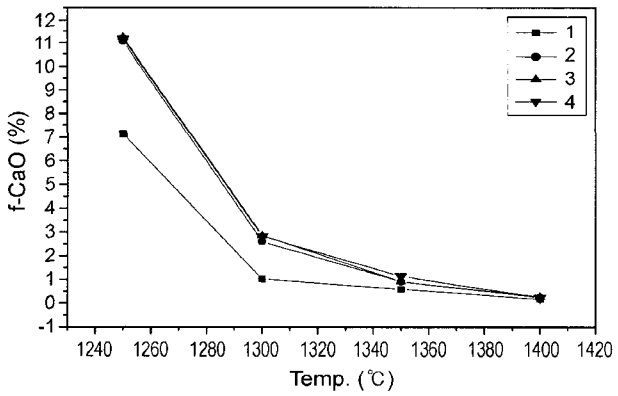


Fig. 1. Change of free-CaO content in clinkers prepared with different burning temperature.

Table 1. Chemical Composition of Raw Materials

Raw materials	Chemical composition (%)								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	P_2O_5	K_2O	SO_3	Cl
Oyster shell	0.22	–	–	97.89*	0.47	0.20	–	0.69	0.31
Casting dust	66.78	18.34	5.65	2.67	2.05	0.12	1.04	0.81	0.07
BOF slag	20.25	8.64	39.90	15.94	6.11	0.26	0.08	0.15	0.11

* : as $CaCO_3$

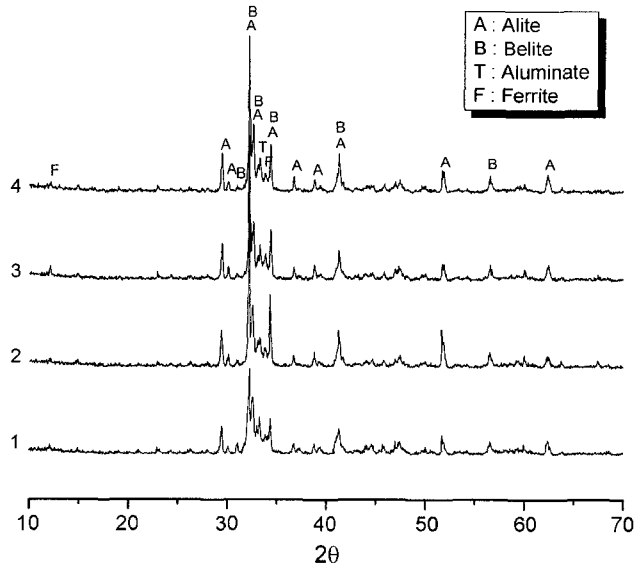


Fig. 2. XRD patterns of clinkers prepared at 1400°C.

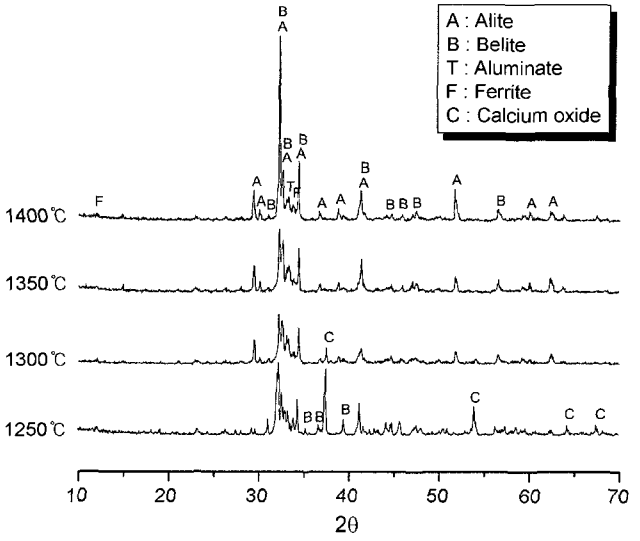
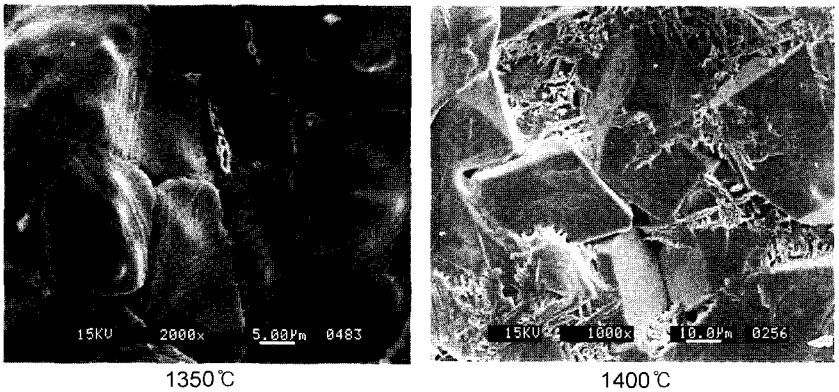


Fig. 3. XRD patterns of clinkers prepared at different burning temperature.

교해보면 50~100°C 정도 낮은 온도에서도 유리산화칼슘의 비율이 월등하게 낮음을 알 수 있다. 이러한 특징은 천연 원료와 달리 주원료인 굴껍질의 열분해 온도가 낮고 나머지 원료들도 저결정성이거나 불순물을 함유하므로 액상의 생성과 클린커 합성반응이 낮은 온도에서부터 일어나며 활성 성분인 CaO의 용해와 확산속도가 높아지기 때문이라고 판단된다.[1-4]

Fig. 2는 1400°C에서 소성한 조성별 클링커의 생성 광물상을 나타낸 것이다. 여기서는 조성 중에 CaO 함량이 증가함에 따라 alite 피크는 증가하는 반면 belite 피크는 감소하는 경향이 잘 나타나고 있다. 또한, aluminate상의 피크가 시판 Portland cement 클링커에 비해 높게 나타나는 경향을 보이는데 이는 본 실험의 냉각조건(로외 자연냉각)의 영향을 받은 것으로 보인다. Fig. 3은 No.2 시료를 써서 1250~1400°C의 온도 범위에서 50°C 간격의 온도로 소성한 클링커의 광물상을 나타낸 것이다. 1250°C에서는 유리산화칼슘의 피크가 존재하나 1300°C에서는 거의 소멸되고 1350°C에서는 완전히 소멸되는 것이 확인된다. 또한 1250°C에서는 이미 belite가 생성되기 시작하고 있으며, 소성 온도가 1400°C까지 상승함에 따라 belite는 점차 alite로 바뀜을 확인할 수 있다. 이로부터, 본 실험의 원료 조합물은 1350°C의 소성으로 유리산화칼슘은 완전 소멸되지만 클링커의 소성 온도로는 부족함을 알 수 있다. 한편 1250°C에서 2θ=33° 부근의 belite 피크는 1300°C에서는 다시 낮아지는 경향을 볼 수 있는데 이러한 현상은 본격적인 액상의 생성에 의해 belite에서 alite로의 전이가 진행되기 때문일 것이다. 1350°C 이상의 온도에서부터는 alite의 결정성장이 뚜렷이 확인되어 일반 Portland cement보다 매우 낮은 온도에서 클링커의 생성이 가능할 것으로 보인다.

이러한 클링커 광물의 생성과정은 미세구조 관찰 결과와 대략 일치한다. Figs. 4~8은 조합비와 소성 온도를 달



1350℃ 1400℃

Fig. 4. SEM microphotographs of No. 2 clinker sample prepared at different temperature.

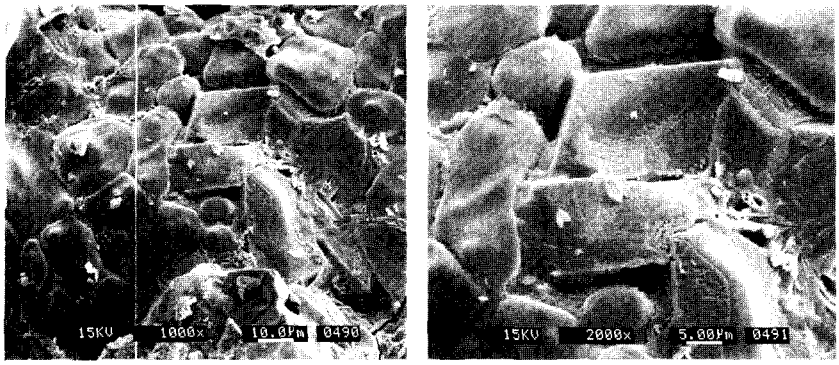


Fig. 5. SEM microphotographs of No. 3 clinker sample prepared at 1350°C.

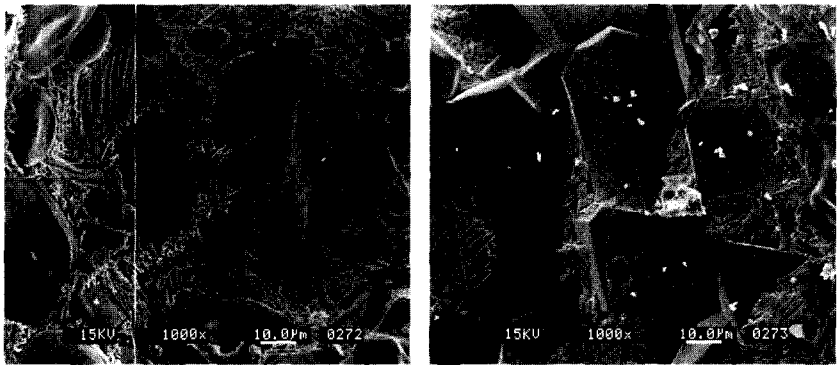


Fig. 6. SEM microphotographs of No. 3 clinker sample prepared at 1400°C.

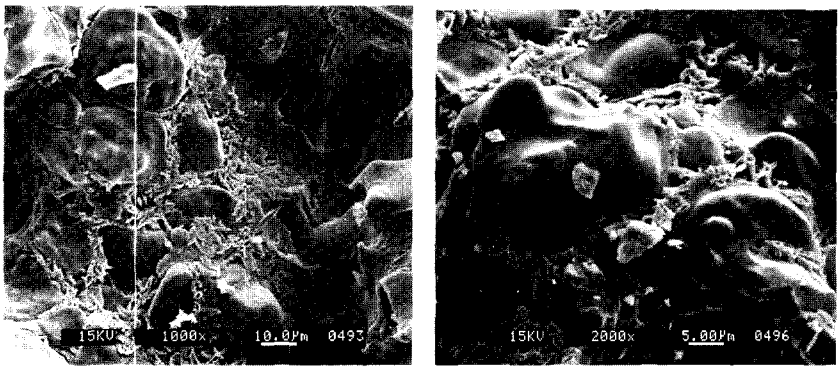


Fig. 7. SEM microphotographs of No. 4 clinker sample prepared at 1350°C.

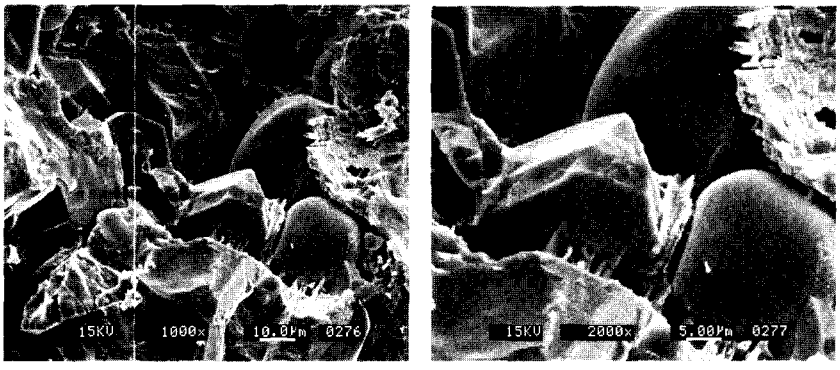


Fig. 8. SEM microphotographs of No. 4 clinker sample prepared at 1400°C.

리하는 몇 가지 클링커의 SEM 사진을 나타낸 것이다. Fig. 4의 1350°C 시료는 아직 결정의 발달이 덜 진행되었지만 불순물의 석출에 기인하는 빗살무늬를 잘 나타내는 belite 결정을 보여주는데 비해 1450°C의 시료에는 각이 진 alite결정이 잘 발달되어 있고 간극질의 양도 증가되어 있음을 볼 수 있다.[2,4] 이는 적정 소성 온도가 1350°C 이상이어야 함을 뜻하기도 하고 1400°C이면 충분한 온도임을 뜻하기도 한다. 한편 CaO의 함량을 다소 증가시킨 Fig. 5의 시료에서는 1350°C에서도 alite의 생성이 관찰되기는 하나 이의 발달 정도는 매우 미흡함을 알 수 있다. 확대된 사진에서 alite의 표면에 나타난 수지상(dendrite)은 alite 결정이 아직 step 상으로 성장 중임을 보여주는 것이라고 생각된다.[2,7] 그러나 Fig. 6에 나나낸 1400°C 소성 시료의 경우에는 충분히 발달한 alite와 belite 및 간극상을 볼 수 있다. 나아가 이 시료는 철분의 함량이 다소 많은 조성으로서, 1400°C로 소성한 시료에 액상이나 간극상의 양이 과다하므로 적정 소성 온도는 이보다 낮아야 할 것으로 사료된다. 마지막으로 Figs. 7과 8은 석회질 원료의 조합이 다소 많고 산화철 원료가 적게 조합된 혼합물을 1350°C 및 1400°C에서 각각 소성하여 만든 클링커의 파단면을 나타낸 것으로서 1350°C에서는 광물상이 뚜렷하지 않지만 클린커 소성온도는 역시 1400°C이면 충부하다는 것을 보여준다. 이상에서 살펴본 바와 같이 alite나 brlite의 생성역은 이론적인 온도와 매우 다르며, 본 실험의 조합물에서는 일반 천연원료를 사용한 경우보다 매우 낮은 온도에 있음을 일 수 있다.

Figs. 9와 10은 위와 같은 클링커에 이수석고를 4.3% 첨가하여 제조한 시멘트의 수화발열 곡선과 단기 압축강도를 나타낸 것이다. 이 결과 본 실험의 시료는 에트링자이트(ettringite) 생성에 의한 예리한 제 1 발열 피크와, alite의 수화에 의한 제 2 발열 피크가 나타나는 것은 Portland cement의 수화 발열 곡선과 대체적으로는 비슷하나 제 2 피크의 발열량이 낮고 monosulfoaluminate의 생성에 의한 제 3 발열 피크가 큰 특징을 나타내었으며, 전반적으로

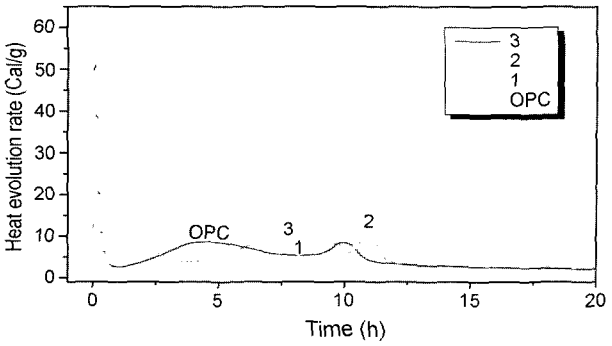


Fig. 9. Heat of hydration curve of cement samples prepared at 1400°C (W/C=0.5).

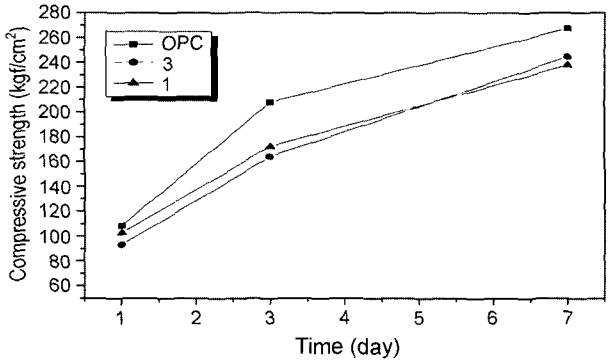


Fig. 10. Compressive strength of cement samples and commercial Portland cement (W/C=0.5).

주 수화 피크의 발열량은 낮음을 알 수 있다. 이러한 결과는 클링커 소성 중의 액상의 생성 온도가 낮고 생성량 또한 일반 Portland cement보다 많아서 클링커 소성성은 양호하나 액상으로부터 냉각 중에 생성되는 C_3A의 양 또한 많아지고 그 결과 수화 초기에 다량의 에트링자이트가 생성되었기 때문이라고 해석된다. 따라서 본 연구에서와 같이 비교적 저온에서 액상의 생성과 클링커 생성성이 좋은 폐기물을 원료로 사용할 경우에는 적정하고 정확한 온도에서의 확실한 급냉과 석고 첨가량의 정량적인

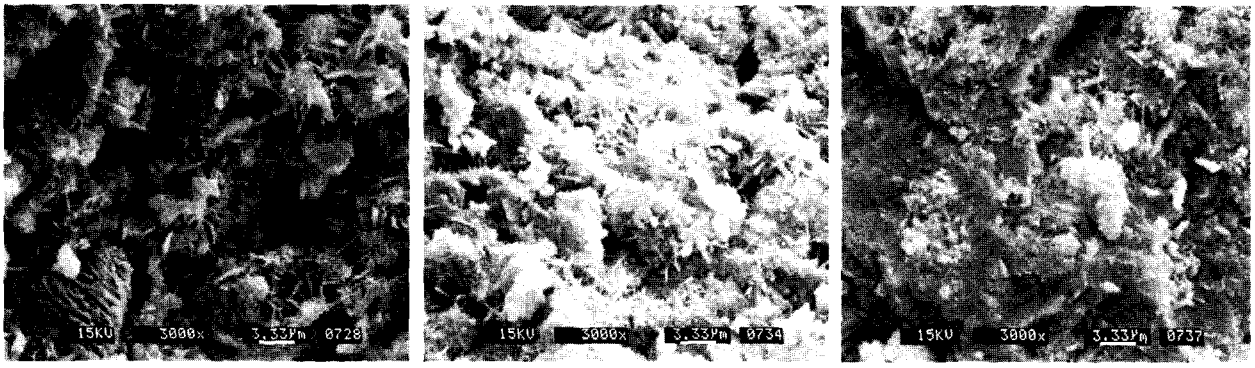


Fig. 11. SEM microphotographs of hardened paste of No.3 cement sample prepared for (a) 1 day, (b) 3 days, and (c) 7 days.

조절이 매우 중요한 인자로 작용함을 알 수 있다. 그러나 시멘트의 단기 압축강도는 일반 Portland cement에 비하여 큰 폭으로 낮지는 않으며 강도 발현 속도도 유사한 결과를 보이고 있다. 또한 압축강도를 측정한 시료의 파단면(Fig. 11)은 일반 Portland cement의 경화체와 같이 수화 초기에 에트링자이트와 $Ca(OH)_2$의 특징적인 상을 보여주고 있고 재령과 강도 발현의 진행에 따라 C-S-H 겔에 의한 치밀화가 진행되는 것을 보여 줌으로서 본 연구에서 원료로 사용한 폐기물의 조합은 시멘트로서의 개발 가능성이 충분할 것으로 사료된다.

4. 결 론

Portland cement의 조성범위가 되도록 한 패각-주조분진-전로슬래그계 조합물의 클링커 소성성과 시멘트 광물 생성거동에 대하여 광물상과 미구조 관찰을 중심으로 연구한 결과는 다음과 같다.

1. 원료의 특성상 융액 생성이 용이하여 시멘트 클링커는 일반 천연 원료를 사용한 경우에 비하여 100°C 정도 낮은 온도에서 생성된다.

2. 조합물 내의 유리산화칼슘은 1350°C 이하에서 완전히 소멸된다.

3. Alite나 belite와 같은 시멘트 주광물의 합성은 1400°C 이하의 온도에서 과다한 액상의 생성이 없이 거의 완료된다.

감사의 글

이 연구는 2003년 경남대학교 학술연구조성비에 의하여 연구된 것임을 밝히며, 연구비 지원에 감사드립니다.

REFERENCES

1. G. C. Bye, "Portland Cement : Composition, Production and Properties," *The Institute of Ceramics* (1983).
2. F. P. Glasser, "Reactions Occurring During Cement Making," *Appl. Sci. Publishers Ltd.*, 69-108 (1983).
3. R. Kondo and S. Choi, "Chemistry of Cement Clinker," Vol. **1**, *Proc. 5th Intl. Symp. Chem. of Cement*, Tokyo (1968).
4. Y. Arai, "Materials Chemistry of Cement(Second Edition)," *Dainippon Tosho Publishing Co., Ltd.* (1990).
5. K. E. Peray, "The Rotary Cement Kiln," *Chem. Publishing Co.*, Inc 146-65 (1972).
6. T. Heilmann, "Chemistry of Cement," Vol. **1**, *Proc. of the 4th Intl. Conf. on The Chemistry of Cement*, Washington D. C. (1960).
7. M. Regourd, "Crystal Chemistry of Portland Cement Phases," *App. Sci. Publishers Ltd.*, 109-38 (1983).
8. I. Jawed, J. Skalny, and J. F. Young, "Hydration of Portland Cement," *Appl. Sci. Publishers Ltd.*, 237-318 (1983).