

시멘트 원료로서 하수슬러지 소각재의 클링커링 반응 특성

안지환[†] · 유광석 · 천성민 · 한기석 · 김 환*

한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

*서울대학교 재료공학부

(2004년 1월 19일 접수; 2004년 2월 12일 승인)

Clinkering of Sewage Sludge Ash as Cement Raw Material

Ji Whan Ahn,[†] Kwang Suk You, Sung Min Cheon, Ki Suk Han, and Hwan Kim*

Minerals and Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea

*Department of Material Science and Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

(Received January 19, 2004; Accepted February 12, 2004)

초 록

본 연구는 석회석, 세일, 전로슬래그, 플라이 애쉬를 사용한 혼합원료에 대해 보통 포틀랜드 시멘트 원료로서 하수슬러지 소각재의 사용에 대해 조사하였다. 이와 관련하여 원료 중 세일에 대한 하수슬러지의 적정 치환 비율을 확인하였으며, 1,300, 1,350, 1,400, 1,450, 1,500°C에서 1시간 혼합원료를 소성하였다. 이후 공기중 급냉을 시행하였으며, XRD, SEM을 통하여 합성된 클링커의 특성을 평가하였다. 또한, 클링커의 미반응 산화칼슘을 측정하여 소성성에 대한 결과를 얻었다.

ABSTRACT

This study has been carried out to use the municipal solid waste sewage sludge ash generated at sewage disposal field as the raw materials of Ordinary Portland Cement (OPC). Limestone, shale, converter slag, and fly ash were used as the main raw materials. After the raw materials were mixed, these were fired at 1,300, 1,350, 1,400, 1,450, and 1,500°C for 1 h and cooled rapidly in air. The properties of clinker synthesized were examined with XRD, SEM, and burnability index by polysius method.

Key words : Ordinary portland cement, Clinker, Sewage sludge ash, Raw material

1. 서 론

산업활동이 급속히 발전함에 따라 발생하는 도시폐기물, 상·하수 및 오수 슬러지, 산업폐기물 등은 환경오염의 주요 요인으로서 그 처리 방법과 비용 등이 사회문제로 크게 부각되고 있으며, 이들 폐기물의 안정적 처리기술 및 재활용 기술 개발에 많은 노력을 기울이고 있다. 이러한 문제의 해결을 위한 방법으로 시멘트 산업에서 폐기물을 처리하는 기술이 대두되고 있다. 시멘트 산업은 원료의 화학성분이나 제조 공정의 특성상 각종 폐기물을 원료로 폭넓게 사용할 수 있어 환경문제 해결을 위한 중요한 환경정화산업으로 부각되고 있으며, 적지 않은 양의 천연원료 및 연료를 폐기물로 대체하는 효과도 얻을 수 있다. 폐기물 중의 가연성 유기물질들은 고온의

시멘트 킬른 내에서 분해되어 무해화되며, 폐기물에 함유되어 있는 중금속 등의 유해물질은 클링커 내에 고용되거나 시멘트의 수화반응으로 생성되는 수화물 내에 고용되기 때문에 유해물질의 용출에 의한 환경오염을 방지할 수 있다.¹⁾

본 연구에서는 보통 포틀랜드 시멘트(OPC) 제조시 원료로서 도시형 폐기물인 하수슬러지 소각재의 활용 가능성에 대해 조사하였다. 이를 위해 원료 중 세일(shale)에 대한 하수슬러지 소각재의 대체 비율을 조정하여 소성에 따른 변화 특성을 측정하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발원료

S시멘트 업체에서 사용하고 있는 석회석, 세일, 전로슬래그, 플라이 애쉬와 C지역 하수종말처리장 배출된 하수슬러지 소각재를 사용하여, 88 µm 잔사 12% 수준으로 분쇄하였다. 이에 대한 원료의 화학조성 분석결과

[†]Corresponding author : Ji Whan Ahn

E-mail : ahnjw@kigam.re.kr

Tel : +82-42-868-3487 Fax : +82-42-861-3990

Table 1. Chemical Compositions of Raw Materials

Raw materials	Chemical components (wt%)										Ig. loss
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Cl (ppm)	SO ₃	P ₂ O ₅	
Limestone	10.50	1.93	0.92	45.64	2.20	1.05	0.06	—	—	—	37.93
Shale	79.81	11.22	3.70	0.34	0.41	1.89	0.02	—	—	—	2.55
Converter slag	13.59	10.53	31.45	36.67	7.55	0.08	0.04	—	—	—	0.09
Fly ash	51.35	27.43	6.90	6.44	1.02	0.80	0.40	—	—	—	3.34
Sewage sludge ash	41.30	21.20	7.80	4.80	1.90	3.39	1.09	179	0.66	14.70	1.60

Table 2. Mixing Ratio of Raw Materials

Sample	Mixing ratio (wt%)				
	Limestone	Shale	Converter slag	Fly ash	Sewage sludge ash
Plain	89.57	3.72	3.04	3.67	None
SW 10	89.52	3.70	3.00	3.37	0.41
SW 20	89.46	3.67	2.95	2.99	0.92
SW 30	89.38	3.64	2.89	2.52	1.56
SW 40	89.28	3.60	2.82	1.91	2.39
SW 50	89.14	3.54	2.71	1.07	3.54

를 Table 1에 나타내었다. 그리고 하수슬러지는 세일에 대한 대체원료로의 영향성을 검토하기 위한 원료로 사용하였다.

2.2. 원료조합

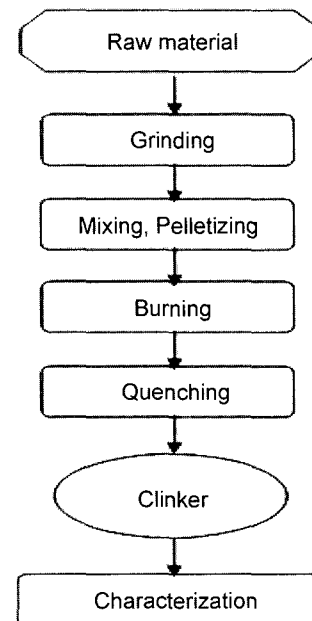
원료는 모듈러스(Modulus)를 LSF=91.00, SM=2.60, IM=1.60으로 고정하여 혼합하였으며, 실 공정에서 석탄연료에 의해 발생하는 애쉬를 감안하여 사용된 원료 중 플라이 애쉬를 전체원료 대비 0.7 wt%로 고정하였다. 이와 같이 고정된 조건에서 원료 중 세일에 대하여 하수슬러지 소각재의 치환 비율에 따른 영향성을 알아보고자 하였다. 치환 비율은 10~50 wt%로 변화를 주었으며, 이에 대한 조합원료의 조성변화를 Table 2에 나타내었다.

2.3. 클링커의 합성

원료는 88 µm 잔사 12 wt% 수준으로 분쇄하여 혼합한 후 지름 10 mm 크기의 성구체로 제작하여, 900°C에서 1 시간 하소하였다. 이후 1,300, 1,350, 1,400, 1,450, 1,500°C의 각 온도구간에서 1시간 소성하고 공기중 급냉을 하여 클링커를 합성하였다. 이러한 실험 공정을 Fig. 1에 나타내었다.

2.4. 분석 및 측정

출발 원료는 화학 성분 분석(Induced coupled plasma, Perkin Elmer)과 X-선 회절 분석기(Rigaku, D/Max-RB)를 사용하여 원료의 결정성과 광물상을 측정하였으며, 클링커는 생성 광물상과 미세구조를 각각 X-선 회절 분석기

**Fig. 1.** Experimental procedure.

와 주사전자현미경(Topcon, ABT 32, Japan)을 사용하여 관찰하였다. 또한, 클링커의 소성성을 평가하기 위한 방법으로 KS L 5120의 포틀랜드 시멘트 화학분석 방법에 의한 미반응 산화칼슘(Free-CaO) 측정을 시행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 하수슬러지 소각재의 특성

C지역 하수종말처리장에서 배출된 하수슬러지를 소각한 재는 화학 및 광물 조성상 시멘트의 주성분인 SiO₂ 41.30%, Al₂O₃ 21.20%, Fe₂O₃ 7.80% 및 CaO 4.80%를 함유하고 있으며, 시멘트의 주원료인 점토성분과 유사하다. 또한, Cl 함유량은 179 ppm으로 낮은 값을 나타냈으며, 일반적으로 조합원료의 소성성을 저하시키고, 클링커 광물 생성에 영향을 주어 시멘트 압축강도를 저하시키는 성질이 있는 것으로 알려진 P₂O₅ 성분은 하수슬러지 소각재에 14.7% 함유되어있다.^{2,3)} 그러나 본 실험에서 시멘트 원료로서 사용된 하수슬러지 소각재는 전체 조합원료에 대해 5% 이내로 소성성 및 광물 생성에 미치는 영향

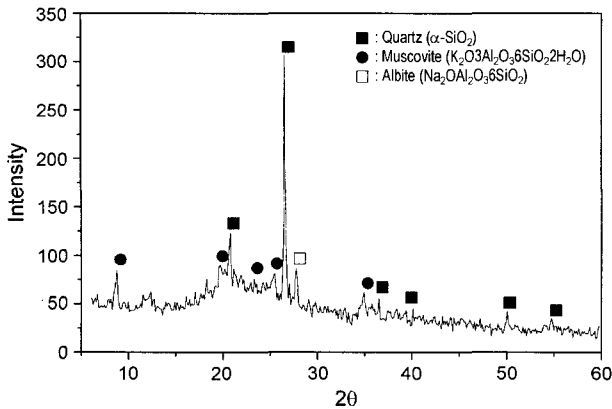


Fig. 2. XRD pattern of sewage sludge ash.

이 크지 않기 때문에 시멘트 원료의 점토와 일부 대체 사용하는 것이 가능할 것으로 판단된다.

이러한 하수슬러지 소각재의 특성을 분석한 결과 평균 입경 44.6 μm, 수분 함량 32.1%로 나타났으며, 광물상 분석 결과는 Fig. 2에 나타난 바와 같이 주광물상은 α-Quartz 상이며, Albite와 Muscovite로 이루어졌다.⁴⁾

3.2. 조합원료의 배합설계

Table 2에 나타난 조합원료의 혼합비율은 고정된 모델러스에 따라 세일과 하수슬러지 소각재의 화학조성을 합산한 값을 하나의 원료로 간주하여, 세일과 하수슬러지 소각재 각각의 대체 비율을 적용하여 전체 조합원료의 배합비를 계산하였다. 따라서 하수슬러지 소각재의 대체 비율이 증가함에 따라 화학조성 중 세일보다 높은 값을 나타내는 Al₂O₃와 Fe₂O₃의 함량이 증가하여 석회석, 전로슬래그, 플라이 애쉬의 혼합 비율이 감소하는 경향을 나타내었다.

Table 3. Free-CaO Content and Burnability Index of Clinkers Produced by Several Raw Mixtures

Sample	Free-CaO (wt%)				B · I*
	1350°C	1400°C	1450°C	1500°C	
Plain	5.17	3.05	2.44	1.51	47.5
SW 10	5.12	2.96	2.47	1.60	48.5
SW 20	5.17	3.05	2.48	1.45	47.1
SW 30	5.26	3.21	2.61	1.64	50.3
SW 40	4.96	2.87	2.46	1.58	48.1
SW 50	5.28	3.22	2.63	1.62	50.2

*B · I(Burnability Index)

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

a : F-CaO(%) at 1350°C, b : F-CaO(%) at 1400°C,
c : F-CaO(%) at 1450°C, and d : F-CaO(%) at 1500°C

B · I(↑)=Hard burning(80), B · I(↓)=Easy burning(50)

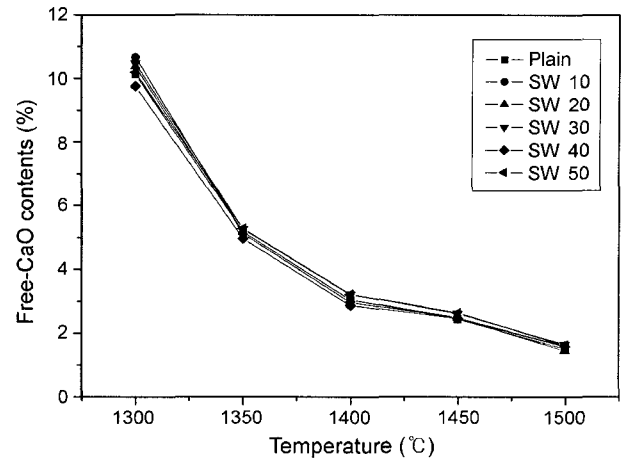


Fig. 3. Changes of free-CaO contents on burning temperature of several raw mixtures.

3.3. 클링커의 소성성 및 생성

미반응 산화칼슘의 측정 결과를 Table 3 및 Fig. 3에 나타내었다. 하수슬러지의 첨가 비율에 관계없이 각 소성온도별로 비슷한 값을 나타내고 있었으며, 1,350°C에서 미반응 산화칼슘의 함량이 급격히 감소하는 것을 볼 수 있었다. 이는 클링커 생성 반응시 액상 생성이 활발해져, 시멘트 광물상 중 Alite(C₃S)와 Belite(β-C₂S)의 생성이 본격적으로 진행되는 단계로서 산화칼슘(CaO)의 활성화가 증가하기 때문으로 판단된다. 이와 같은 미반응 산화칼슘의 측정값을 바탕으로 클링커의 소성성을 검토한 결과, 세일에 대한 하수슬러지 소각재의 치환 비율에 따라 소성성 지수가 47~50의 거의 유사한 수준으로 이소성성을 나타내었다.

이와 관련된 생성 클링커의 광물상 분석 결과를 Figs. 4 및 5에 나타내었다. Fig. 4는 하수슬러지 소각재를 첨가하지 않은 시료에 대해 온도별로 생성 광물상의 변화를 측정한 결과이다. 소성온도가 증가함에 따라 반응성이 활발해져, 산화칼슘이 감소하는 것을 확인할 수 있었으며, 1,400°C의 소성온도에서 거의 반응하여 나타나지 않았다. 또한, 소성온도의 증가에 따라 시멘트 광물상인 Alite와 Belite의 생성이 뚜렷이 나타났다. Fig. 5는 각각의 소성온도별로 하수슬러지 소각재의 첨가량에 따른 생성 광물상 변화를 측정한 결과이다. 소정의 소성온도별 하수슬러지 소각재의 첨가량 변화는 전체 원료 대비 4% 범위까지 각 소성온도별로 생성 광물상에는 큰 변화를 보이지 않았다.⁵⁾

3.4. 클링커의 미세구조

일반적인 소성온도인 1,450°C에서 생성된 클링커 파단면의 미세구조를 관찰하여 Fig. 6에 나타내었다. 전체적으로 육각판상의 각진 모양을 하고 있는 Alite가 대부분이었으며, 그 사이를 간극상이 채우고 있는 형태를 관찰

할 수 있었다. 또한, 광물이 뚜렷한 형태를 취하고 있었으며, 잘 발달된 것을 확인할 수 있었다. Fig. 5의 XRD

분석결과와 마찬가지로 하수슬러지 소각재의 함량이 증가함에 따른 큰 차이점은 관찰되지 않았다.⁶⁾

4. 결 론

보통 포틀랜드 시멘트 원료로서 세일을 50%까지 대체한 하수슬러지 소각재의 활용 가능성에 대한 클링커의 반응 특성을 연구한 결과는 다음과 같다.

1. 하수 슬러지 소각재는 SiO_2 41.30%, Al_2O_3 21.20%, Fe_2O_3 7.80% 및 CaO 4.80% 함유하고 있으며, 시멘트의 주원료인 점토성분과 유사하다. 또한, Cl 함유량은 179 ppm으로 낮은 값을 나타내었다. 주광물상은 α -Quartz 상이며, Albite와 Muscovite로 이루어졌다.
2. 하수슬러지 소각재의 혼합 비율 증가에 따른 소성성지수의 변화는 47~50 수준으로 큰 차이점을 보이지 않았다.
3. 하수슬러지 소각재를 비율에 따라 혼합하여 합성한 클링커는 XRD와 SEM 분석 결과, Alite와 Belite 등 생성

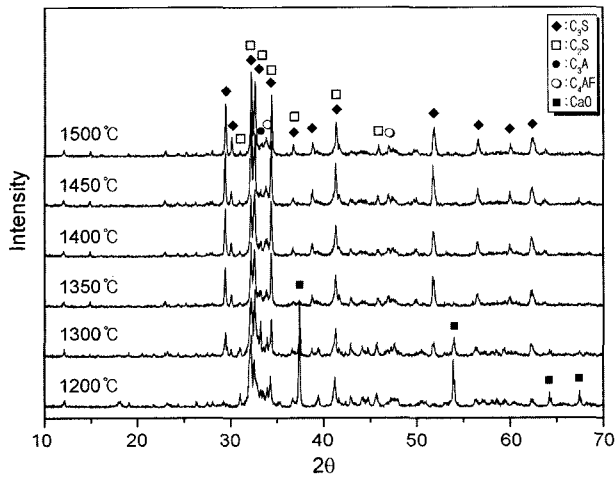


Fig. 4. XRD patterns of plain sample by burning temperatures.

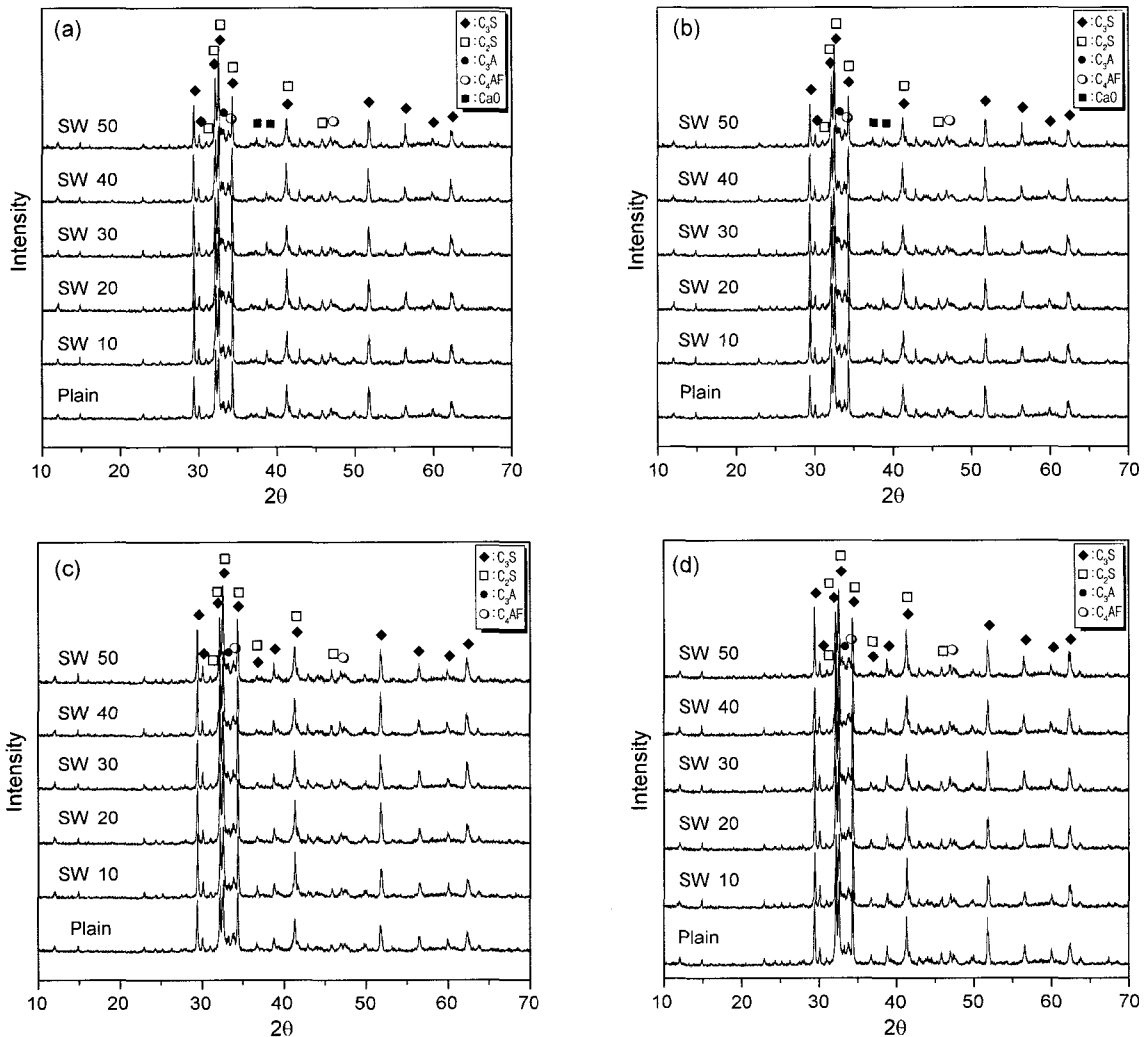


Fig. 5. XRD patterns of samples by replacement ratio of sewage sludge ash (a) 1,300°C, (b) 1,350°C, (c) 1,400°C, and (d) 1,450°C.

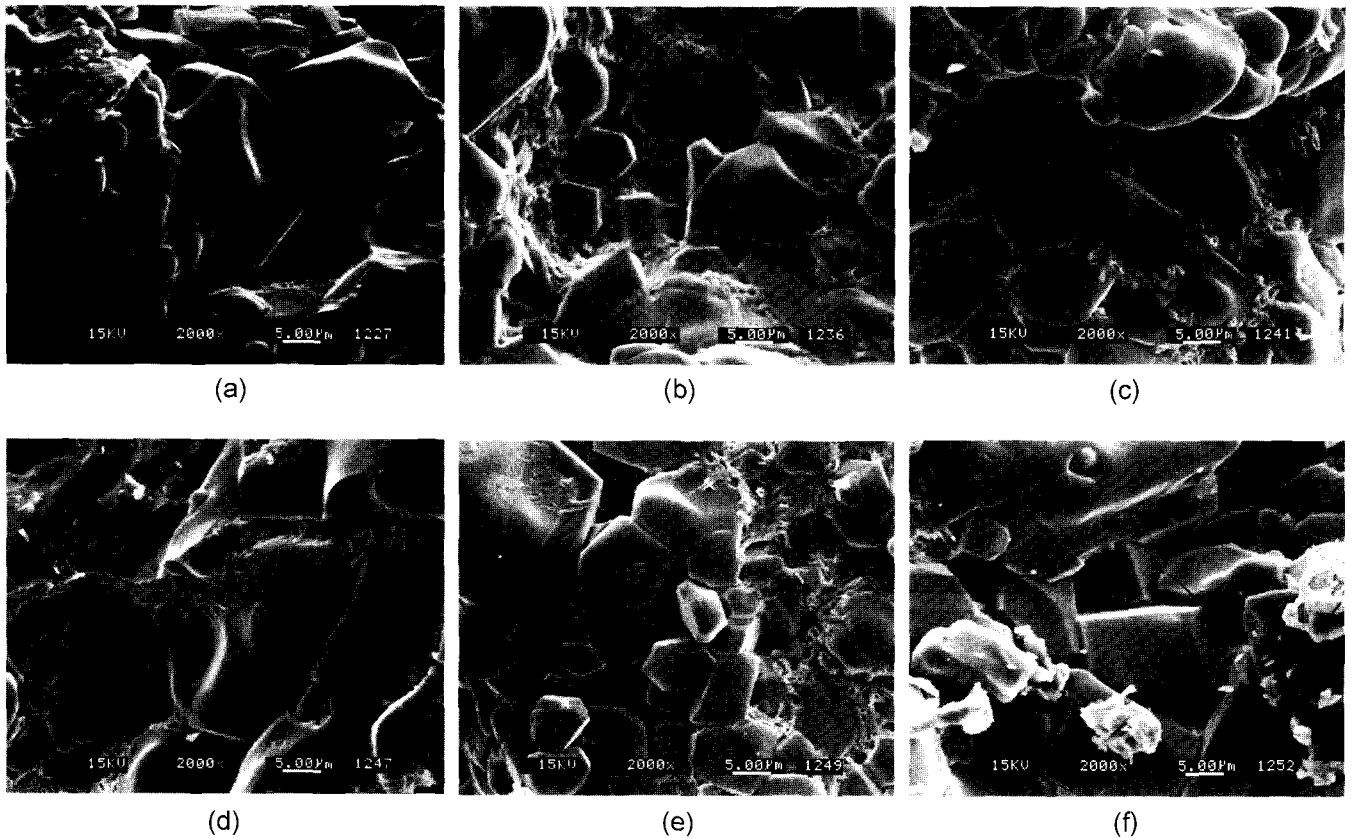


Fig. 6. SEM microphotographs of clinkers synthesized at 1,450°C (a) Plain, (b) SW 10, (c) SW 20, (d) SW 30, (e) SW 40, and (f) SW 50.

광물상에 큰 변화는 없으며, 광물상 발달 상태도 육각판상의 거의 동일한 형태를 나타내었다.

4. OPC 원료로서 하수슬러지 소각재는 세일에 대해 50% 수준까지 대체가 가능하였으며, 전체 조합원료를 기준으로 하수슬러지 소각재의 혼합량은 5% 수준으로, CI 및 P_2O_5 성분에 의한 영향을 최소화하였다. 이는 XRD, SEM 분석 결과에 나타난 바와 같이 하수슬러지 소각재의 미혼합 시료와 비슷한 경향을 나타내고 있는 것에서 확인이 가능하다. 따라서 본 실험에서 시멘트 원료로서 하수슬러지 소각재의 사용 가능성을 확인할 수 있었다.

REFERENCES

1. J. R. Conner, "Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes," pp. 335-424, *Van Nostrand Reinhold*, New York, 1989.
2. L. Halicz, "The Influence of P_2O_5 on Clinker Reactions," *Cement and Conc. Res.*, **14** 11-20 (1983).
3. M. Y. Benarchid, A. Diouri, and A. Boukhari, "Thermal Study of Chromium Phosphorus-Doped Tricalcium Aluminate," *Cement and Conc. Res.*, **31** 449-54 (2001).
4. P. Barnes, "Structure and Performance of Cements," pp. 109-237 *Applied Science Publishers Ltd.*, London and New York, 1983.
5. J.-W. Ahn, H.-S. Kim, and J.-S. Cho, "Manufacture of Ordinary Portland Cement Clinker Using Cement Paste of the Waste Concrete," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [8] 804-10 (2003).
6. G.-Y. Shin and K.-S. Han, "The Early Hydration Characteristics of the System C_3S - C_3A - $C_4AF(I)$: Effect of Clinker Composition Variations," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **27** [8] 1055-63 (1990).
7. I. Jawed, J. Skalny, and J. F. Young, "Hydration of Portland Cement," pp. 237-318 *Applied Science Publishers Ltd.*, London and New York, 1983.
8. M. J. Buerger, "Phase Transformations in Solids," *Symposium Held at Cornell University*, John Wiley and Sons Inc., New York, 1951.