

폐콘크리트 미분말을 사용한 저탄소형 시멘트의 조직 및 상분석

Image and Phase Analysis of Low Carbon Type Recycled Cement Using Waste Concrete Powder

송 훈^{1*} · 신현욱¹ · 이종규¹ · 추용식¹ · 박동찬²

Hun Song^{1*} · Hyeon-Uk Shin¹ · Jong-Kyu Lee¹ · Yong-Sik Chu¹ · Dong-Chan Park²

(Received November 24, 2014 / Revised December 12, 2014 / Accepted December 18, 2014)

Although the cement industry serves as the cornerstone of the construction industry by supplying one of its fundamental materials, it confronts new environmental challenges due to the problem of the CO₂ generated from raw materials and fuel used in the cement manufacturing process. Also, concrete structures can be decomposed and reused as construction materials. Simply in terms of the cyclic processing of CO₂, recycling waste concrete to manufacture recycled aggregate or recycling waste concrete powder, which is the material for cement can be considered optimally environment-friendly practices. This study contributes to the aim of manufacturing high value added materials that exploits the chemical properties of the waste concrete powder. From the research results, waste concrete powder is feasible to use to produce low carbon type recycled cement.

키워드 : 저탄소형 시멘트, 콘크리트 미분말, 콘크리트 리사이클

Keywords : Low carbon type cement, Waste concrete powder, Recycled concrete

1. 서론

1.1 연구의 목적 및 배경

시멘트산업은 건설산업에의 기초소재를 공급하는 중추이지만 시멘트 제조시 고온의 소성이 필요하고 소성시의 원료 및 연료로부터 발생하는 CO₂는 새로운 환경문제로 대두되고 있다. 특히 시멘트 제조시 발생하는 CO₂는 기후변화 협약의 채택과 더불어 이슈의 중심에서 논의되며 처리해야할 시급한 문제로 인식된다. 시멘트는 1kg 제조시 약 0.81kg-CO₂/kg의 CO₂가 발생하는 것으로 계산된다. 하지만 시멘트산업에서 CO₂ 수치 산정의 문제점은 시멘트 제조과정에서 발생하는 CO₂에만 국한되어 있다는 점이 공통된 인식이며 발생원만 산정되고 시멘트의 재활용 및 탄산화에 의한 재흡수 과정은 산정되지 못한다(IPCC, APP CTF). 또한 CO₂ 저감을 위한 기술 개발도 고로슬래그 및 플라이애시 등의 혼합시멘트의 사용에 따른 감소대책으로 일관하고 있다. 시멘트는 레미콘으로

제조되어 콘크리트 구조물을 형성하고 콘크리트 구조물은 다시 CO₂를 흡수하여 탄산화되고 또한 콘크리트 구조물은 해체되어 다시 건설재료로서 사용된다. Padu et al. (2007)는 CO₂의 단순한 순환과정만 살펴보면 폐콘크리트의 재활용을 통한 순환골재의 생산이나 순환골재 생산시 부산되는 폐콘크리트 미분말의 시멘트 원료로의 이용이야말로 가장 환경에 친화적인 조건이 된다. 이에 따라 폐콘크리트 내부의 20% 이상을 차지하고 있는 폐콘크리트 미분말에 대한 연구에 초점을 맞춰야 하는 것은 충분한 이유가 될 수 있다. 현재 대부분의 폐콘크리트는 도로공사용이나 시멘트 2차 제품 제조에 사용되는 것이 대부분이다. 또한 Ahn et al. (2005)은 콘크리트의 순환골재 재생 기술에 관한 많은 연구가 진행되고 있지만 폐콘크리트 미분말에 대한 연구는 아직 미비하며 폐기·매립되거나 도로공사용으로 사용되는 것이 전부이다.

본 연구는 폐콘크리트 미분말을 이용하여 저탄소형 시멘트의 원료로서 활용하기 위한 것이며 기존의 불활성 충전재료의 활용에

* Corresponding author E-mail: songhun@kicet.re.kr

¹한국세라믹기술원 에너지환경소재본부 (Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul, 153-801, Korea)

²한국해양대학교, 해양과학기술대학, 해양공간건축학과 (Korea Maritime and Ocean University, Busan, 606-791, Korea)

서 벗어나 미분말의 화학적 특성을 기반으로 배합 조건을 조절하여 클링커를 제조하고 제조된 클링커의 미세조직 및 상분석을 실시하여 저탄소형 시멘트의 개발 가능성을 확인하고자 한다.

1.2 폐콘크리트 미분말

Fig. 1은 폐콘크리트로부터 도로공사용과 콘크리트 제품제조용

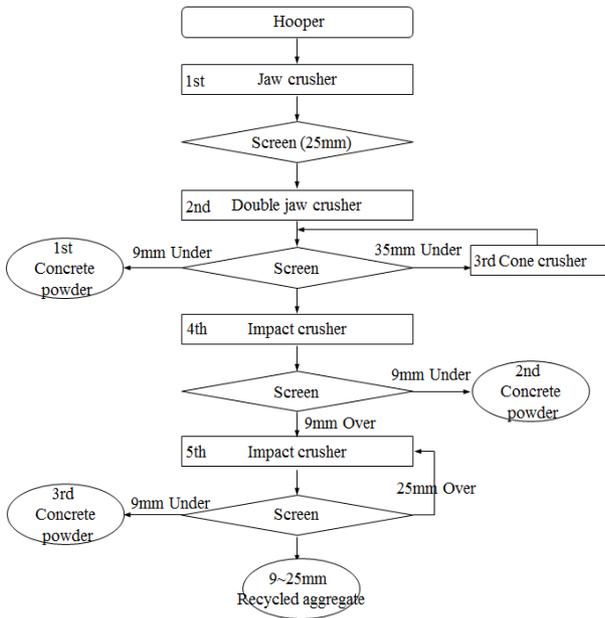


Fig. 1. Example of grinding process for recycled aggregate



Fig. 2. Sample collection sites in Korea

순환골재 생산의 5차 분쇄공정의 예이다. 생산되는 제품에 따라 공정의 차가 발생하지만 도로공사용으로 적용되는 경우 대부분 단순한 3차 분쇄공정으로 이루어지며 각 단계에서 폐콘크리트 미분말이 발생한다. Fig. 2는 폐콘크리트 미분말의 화학적 특성을 사전 분석하기 위해 미분말을 채집한 장소이다. 폐콘크리트 미분말은 투입되는 폐콘크리트에 따라 달라지므로 최종 생산단계의 미분말을 대상으로 특정 지역에 한정하지 않고 전국에 분산되어 있는 10개의 건설폐기물 처리시설에서 발생하는 미분말을 대상으로 분석하였다. 분석 결과 폐콘크리트 처리 중 발생하는 미분말의 경우 생산되는 지역에 따라 큰 차이를 보이지는 않았지만 폐콘크리트의 종류에 따라 화학성분이 약간 다르게 나타났다. 또한 폐콘크리트의 처리과정 중 고품질 골재 생산을 위해 파쇄공정이 많은 경우 굵은 골재에 부착되어 있는 시멘트 페이스트의 분리가 많아지므로 화학적 특성도 약간은 다르게 나타난다. 하지만 폐콘크리트로부터 분리되어 나온 미분말의 경우 굵은 골재와 모르타르를 완벽하게 분리하기 어렵고 다시 모르타르에서 잔골재와 시멘트를 분리하기에는 어려움이 따른다. Table 1과 같이 폐콘크리트 미분말에 포함된 CaO와 SiO₂ 함량만 보더라도 골재의 영향을 많이 받는다는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 미분말의 다량 치환은 어렵고 시멘트 제조시 일부 첨가원료로서 제한하여 사용이 가능한 범위이다. 한편, SiO₂는 47.8~60.2%, Al₂O₃는 8.7~10.5%, Fe₂O₃는 2.4~3.8%, CaO는 13.7~17.4% 범위로 지역별로 약간의 다르지만 예측되는 범위 내에 포함되므로 시멘트 제조를 위한 배합이 가능하다.

2. 사용재료 및 실험방법

2.1 사용재료

폐콘크리트 미분말은 화학성분 변동의 폭이 크고 다량 혼입하여 제조할 수 없기 때문에 배합용 폐콘크리트 미분말을 사용하였다. 조합된 배합용 폐콘크리트 미분말은 시멘트 페이스트와 모래를 조합하여 제조한 것으로 화학성분은 Table 2, 3과 같다. 배합용 폐콘크리트 미분말은 시멘트 페이스트로 제조하기 때문에 실제 처리시설에서 발생하는 미분말보다 CaO 함량이 높다. 일반적으로 시멘트 페이스트에 대한 모래의 비율이 약 65%인 경우 건설폐기물 처리시설에서 발생하는 폐콘크리트 미분말의 CaO 함량에 근접하다. 처리시설에서 발생하는 미분말의 CaO 함량은 13.7~17.4%의 범위이며, SiO₂가 현저하게 많아 보통 포틀랜드 시멘트를 제조하기에는 불리한 점이 많다. 또한 CaO 함량이 높으면 미분말의 사용량을 높일 수 있으므로 분쇄공정보다는 백필터나 집진시설에서 포집한 미분말을 적용하는 것이 유리하다.

Table 1. Chemical compositions of waste concrete powder

	Chemical compositions (%)											
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	ZrO ₂	SO ₃	LOI
Waste concrete powder	47.8~60.2	8.7~10.5	2.4~3.8	13.7~17.4	1.1~3.9	1.3~2.1	2.2~2.9	0.05~0.13	0.11~0.24	0.01~0.02	0.43~0.58	7.2~15.0

Table 2. Chemical compositions of paste powder and sand

	Chemical compositions (%)							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃
Paste powder	18.20	3.86	2.63	47.70	2.44	0.25	0.78	-
Sand	75.10	12.10	2.03	1.32	0.32	3.32	4.80	-

Table 3. Chemical compositions of model waste concrete powder

		Chemical compositions (%)							
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃
Waste concrete powder	WCP 0	18.20	3.86	2.63	47.70	2.44	0.25	0.78	-
	WCP 10	23.89	4.68	2.57	43.06	2.23	0.56	1.18	-
	WCP 20	29.58	5.51	2.51	38.42	2.02	0.86	1.58	-
	WCP 30	35.27	6.33	2.45	33.79	1.80	1.17	1.99	-

Table 4. Chemical compositions of raw materials

	Chemical compositions (%)							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃
Limestone (LS)	8.44	1.70	1.18	46.74	2.16	0.22	0.55	0.25
Converter slag (CS)	14.90	2.74	38.40	31.80	6.99	0.06	0.05	0.11

Table 5. Mix proportion of materials for recycled clinker

	Unit weight (wt.%)			Clinker mineral composition				Clinker modulus		
	WCP(0~30)	LS	CS	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	LSF	SM	IM
LCRC-0	83.85	16.15	0.00	53.72	23.09	7.01	9.73	91.0	2.81	1.46
LCRC-10	46.73	51.95	1.32	54.86	22.86	6.12	10.06	91.0	2.90	1.34
LCRC-20	32.03	65.70	2.26	55.34	22.31	5.31	10.85	91.0	2.85	1.20
LCRC-30	24.60	73.01	2.15	55.57	22.28	5.23	10.70	91.0	2.89	1.20

(Note) LCRC-0 is using WCP 0, LCRC-OO is using WCP OO

2.2 배합설계

시멘트 클링커 제조를 위해 원료로 사용되는 석회석 및 전로슬래그의 화학적 조성은 Table 4와 같다. 시멘트 클링커 제조는 석회석 및 전로슬래그와 페콘크리트 미분말을 혼합하여 제조하였다. 클링커의 제조는 페콘크리트 미분말 0~30%의 화학조성을 분석하여 선정하고 페콘크리트 미분말, 석회석 및 전로슬래그를 혼합하여 LSF(Lime Saturation Factor)가 약 91.0, SM(Silica Modulus)이 2.8~2.9, IM(Iron Modulus)이 1.2~1.5가 되도록 조정된 후 배합하였으며 Table 5와 같다. 페콘크리트 미분말은 혼입량이 증가할수록 석회석은 약 16.2%에서 73.0%로, 전로슬래그는 약 2.3%까지 증가하였다.

2.3 실험방법

클링커 제조는 진동밀을 이용하여 조합원료를 45 μ m 전후로 분쇄하였고 90 μ m 체를 이용하여 잔량없이 통과하는 것을 확인하였다. 분쇄된 조합원료는 10mm 정도의 성구로 제작한 후 건조로를 이용하여 105 $^{\circ}$ C에서 24시간 건조한 후 사용하였다. 또한 건조된 성구를 1,200~1,500 $^{\circ}$ C의 온도범위에서 약 30분간 소성을 한 후 클링커를 제조하였으며 소성을 위한 온도곡선은 Fig. 3과 같다. 소성된 클링커의 안정도는 Free CaO를 정량하여 확인하였다. Free CaO의 측정에는 ASTM C114(Standard test methods for chemical analysis of hydraulic cement)를 응용한 Free CaO 분석방법을 이용하였다. 또한 제조된 클링커의 구성광물과 광물의

상태는 각각 XRD, 편광현미경을 이용하여 분석하였다. 클링커 제조의 양부판정을 위해 수화특성과 미세구조를 확인하였고 수화특성은 미소수화열 분석기를, 미세구조는 SEM를 이용하여 상태를 확인하였다. 수화특성 분석은 제조된 클링커를 분쇄하여 시멘트를 제조하고 물시멘트비를 50%로 일정하게 하여 각각의 미소수화열을 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 Free CaO

폐콘크리트 미분말을 혼입하여 제조한 시멘트 클링커의 Free CaO 측정값을 분석한 결과는 Table 6과 같다. Free CaO는 소성온도가 낮을수록 높았으며 폐콘크리트 미분말의 혼입량이 증가할수록 높게 나타났으며 소성온도에 따른 Free CaO는 Fig. 4와 같다. 1450°C에서 소성한 모든 클링커의 경우 Free CaO는 0.5~1.57%의 값을 나타내 일반 보통 포틀랜드 시멘트의 클링커 품질 관리기준인 1±0.2%에 부합하는 결과이다. 폐콘크리트 미분말을 혼입하여 제조한 시멘트 클링커가 보통 포틀랜드 시멘트 클링커와 유사한 값을 보여 충분히 시멘트 클링커로의 사용이 가능하다. 또한 폐콘크리트 미분말의 혼입율이 증가함에 따라 Free CaO 값이 높

아지는 것을 확인할 수가 있었다. 이는 폐콘크리트 미분말 혼입율의 증가에 따라 C₃S의 생성이 잘 이루어지지 않았기 때문이며 소성성에 영향을 미쳤다. 또한, 이러한 결과는 모든 배합조건에서 동일하였으며 소성온도가 증가할수록 Free CaO 값이 낮았다. 이는 클링커의 소성시 최고온도에 해당하는 1450°C 이상의 구간에서는 Free CaO가 없어지지만 다소 낮은 온도구간에서는 완전하게 없어지지 않기 때문이다. 또한 폐콘크리트 미분말의 혼입량이 높은 배합일수록 Free CaO가 높게 나오는 것을 알 수 있다. 이는 폐콘크리트 미분말의 성분 중 SiO₂가 높은 비율로 존재하기 때문이며 Quartz 결정 형태로 다량 함유된 SiO₂가 CaO와의 반응성이 떨어지는 결과로부터 기인한다.

3.2 클링커의 XRD

폐콘크리트 미분말을 혼입하여 소성한 클링커의 구성광물의 상태는 Fig. 5와 같으며 각각의 조합 원료의 XRD 패턴을 분석한 결과는 Fig. 6과 같다. 제조된 클링커는 시멘트의 주요 화합물인 C₃S, C₂S의 클링커 광물상이 생성된 것을 확인할 수 있었으며 각 배합에서도 거의 유사한 결과를 보였다.

또한 이와 같은 결과는 XRD 패턴 분석을 통해서도 확인할 수 있었고 폐콘크리트 혼입율에 상관없는 결과를 보였다. 각각의 소

Table 6. Free CaO contents of recycled clinker in sintering temperature

Series	Temp.	1200°C	1300°C	1400°C	1450°C
LCRC-0		1.18	1.01	0.56	0.50
LCRC-10		1.40	1.18	0.73	0.70
LCRC-20		1.42	1.24	0.80	0.74
LCRC-30		1.43	1.29	0.87	n0.78

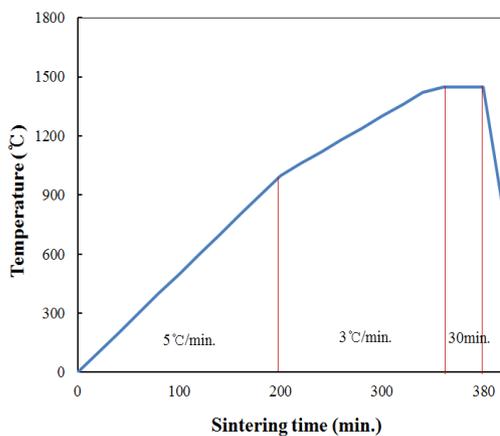


Fig. 3. Sintering time vs. temperature

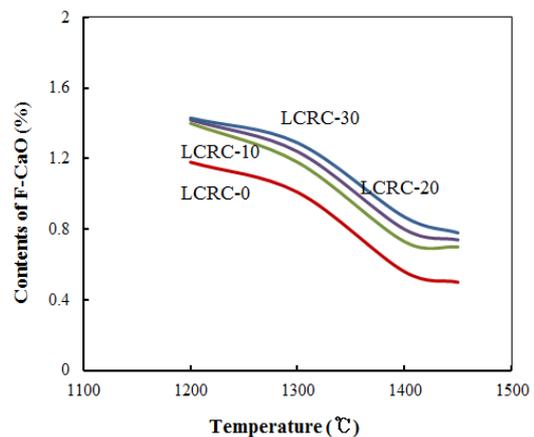


Fig. 4. Free CaO contents of recycled clinker

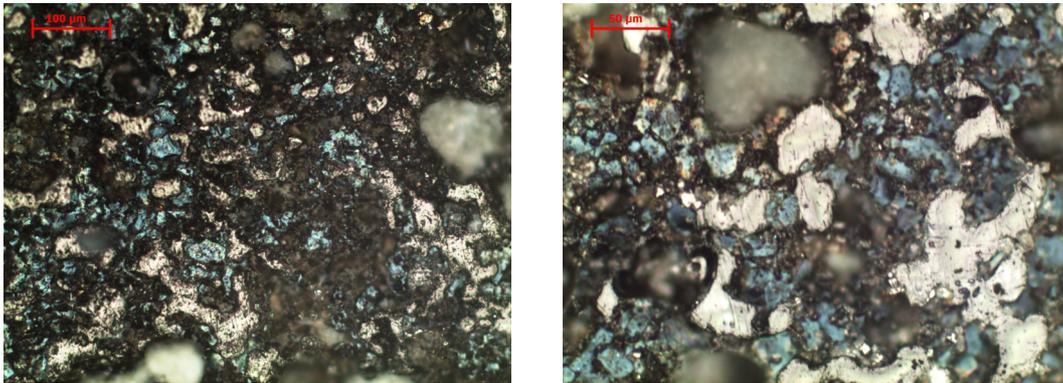


Fig. 5. Image analysis of recycled cement

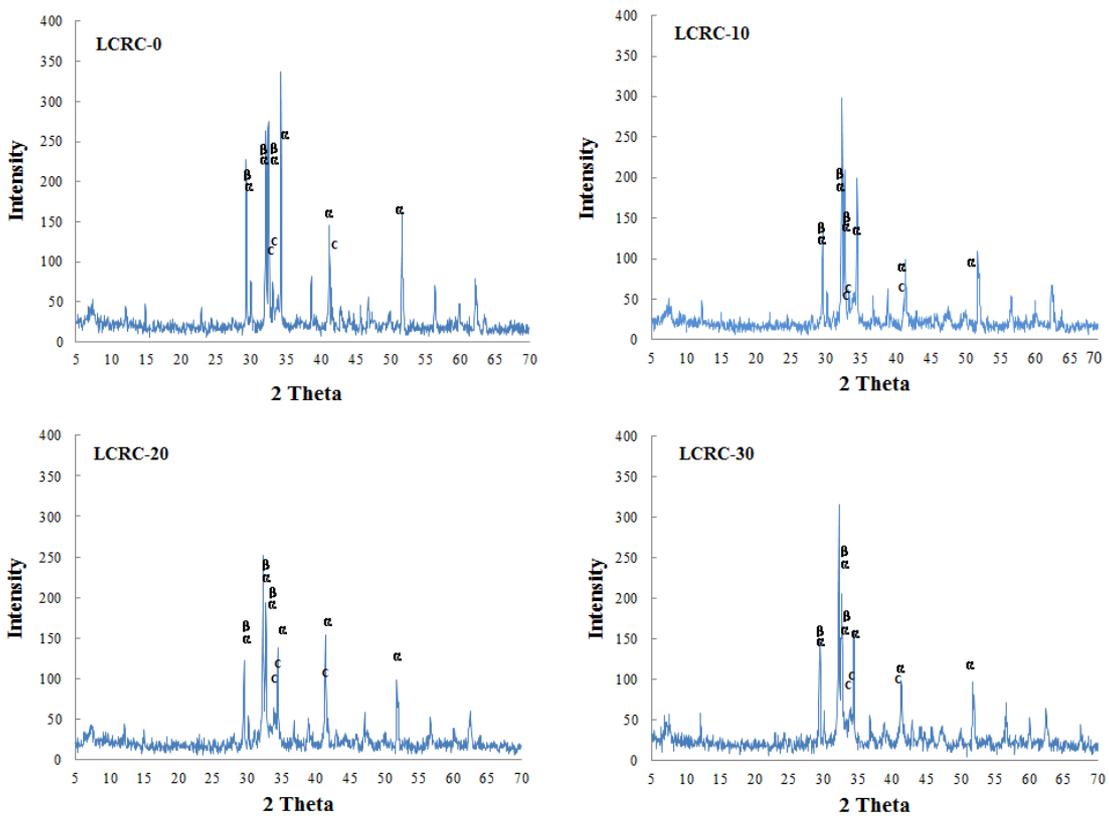


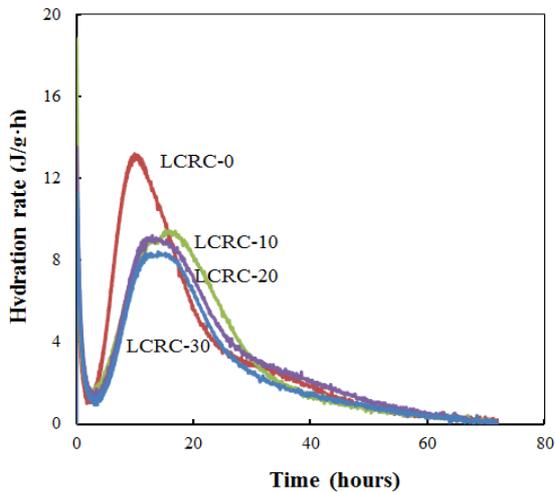
Fig. 6. XRD pattern of recycled cement

성된 클링커는 모든 배합에서 보통 포틀랜드 시멘트의 클링커 광물인 C_3S , C_2S , C_3A 를 확인 할 수 있었다.

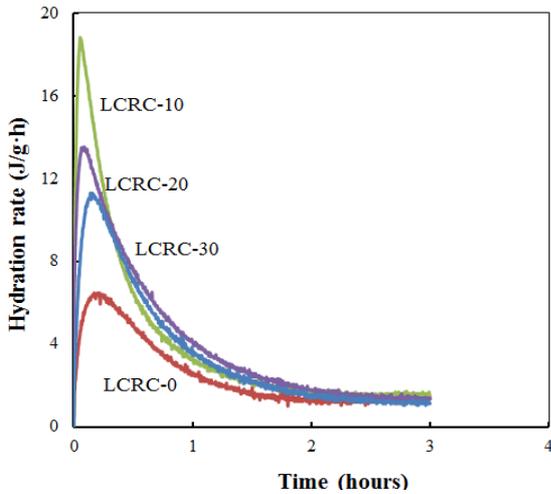
3.3 시멘트의 수화특성

폐콘크리트 미분말을 혼입하여 제조한 클링커의 수화속도 및 누적수화열은 Fig. 7과 같다. Fig. 7 (a), (b)는 72시간과 3시간 수화속도를 나타낸 그래프이다. 수화속도는 폐콘크리트 미분말을 혼입

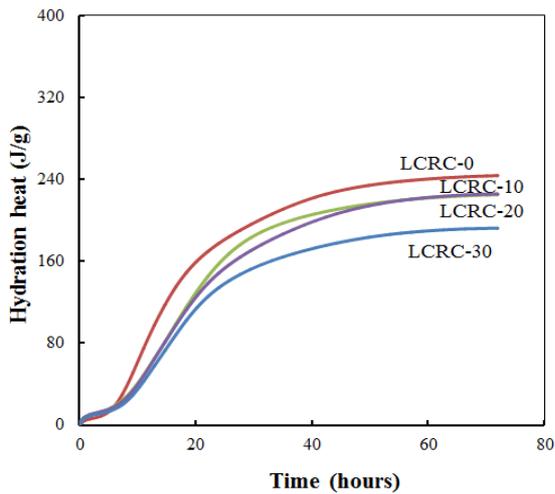
하지 않은 LCRC-0의 1차 피크가 가장 낮고, 2차 피크는 가장 높게 나타났으며 수화열도 가장 높은 결과를 보였다. 또한 각각의 시멘트는 1차 피크가 낮게 나오고 2차 피크도 1차 피크와 큰 차이를 보이지 않았다. 2차 피크는 약 13시간30분 전후이며 혼입율의 증가에 따라 약간은 길어지는 것을 확인 할 수 있었다. 이 시기는 낮은 밀도의 C-S-H가 생성되는 시기로 에트린자이트가 모노설페이트로 변화하는 과정이 느리게 진행됨을 알 수 있다(Taylor,



(a) 72 hours hydration rate of recycled cement



(b) 3 hours hydration rate of recycled cement



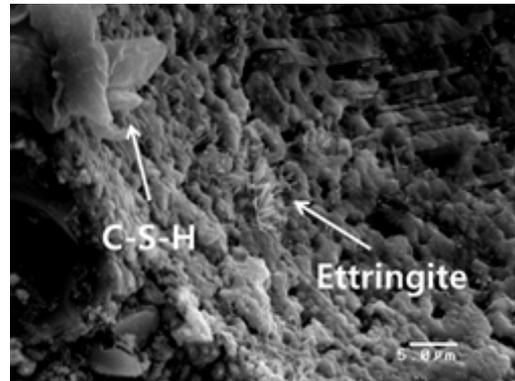
(c) Cumulative hydration heat

Fig. 7. Hydration rate of recycled cement using microconduction calorimeter

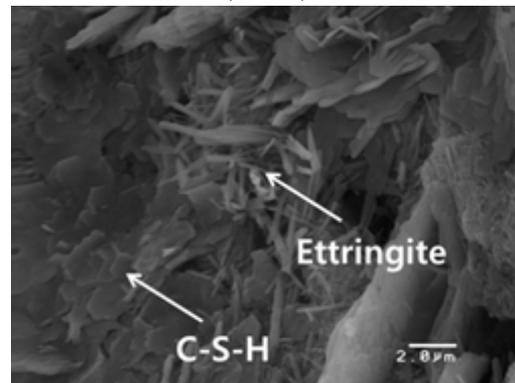
2003). Fig. 7 (c)는 누적 수화열량을 나타낸 것이다. 누적수화열량은 LCRC-0, 10, 20, 30이 243.7, 225.0, 225.9, 192.4 J/g을 나타냈다. 폐콘크리트 미분말을 혼입하지 않은 LCRC-0이 가장 높게 나타났으며 미분말 혼입에 따라 수화열량도 약간은 감소하는 것을 확인 할 수 있었다. 또한 미분말을 혼입하여 제조한 시멘트는 혼입률에 상관없이 거의 유사한 수화속도와 수화열량을 나타냈다.

3.4 SEM 및 조직관찰

Fig. 8의 (a), (b)는 폐콘크리트 미분말을 혼입하여 제조한 시멘트 모르타르의 SEM을 이용하여 촬영한 재령 3, 7일 미세조직 영상이다. 재령 3일에서 에트린자이트가 생성되는 것을 확인 할 수 있었고 재령 7일에서 에트린자이트가 다량으로 관찰되는 것을 확인 할 수 있었다. 보통 포틀랜드 시멘트는 재령 7일에서 에트린자이트보다는 모노설페이트로 변화되는 형태가 관찰되는 것이 일반적이므로 폐콘크리트 미분말을 혼입하여 제조한 시멘트는 보통 포틀랜드 시멘트와 유사하지만 저열시멘트의 특징도 가지는 것으로 판단 된다.



(a) 3 days of hydration



(b) 7 days of hydration

Fig. 8. Microstructure of recycled cement

4. 결 론

폐콘크리트 미분말을 사용한 저탄소형 시멘트의 활용가능성에 대해 분석한 결과는 다음과 같다.

1. 건설폐기물 처리시설에서 발생하는 폐콘크리트 미분말의 함량은 CaO가 13.7~17.4%이며, SiO₂는 47.8~60.2% 범위로 골재로부터 영향을 많이 받지만 예측 가능한 범위에 있어 저탄소형 시멘트 제조를 위한 배합이 가능하다.
2. 폐콘크리트 미분말의 혼입율이 증가할수록 클링커 모듈러스를 만족하기 위한 석회석 및 전로슬래그의 혼입율도 급격하게 증가하므로 혼입율을 제한하여 사용할 필요가 있다.
3. 폐콘크리트 미분말을 혼입하여 제조한 클링커는 저탄소형 시멘트로의 사용이 가능하고 미분말의 혼입율이 증가할수록 수화속도 및 수화열은 다소 낮아지는 특성을 보인다.

감사의 글

본 연구는 국토교통기술촉진연구사업 “폐콘크리트를 원료기반으로한 저탄소형 시멘트 개발”의 연구결과의 일부입니다.

References

- Ahn Jaecheol et al. (2005). Hydraulic Properties of the Recycled Cement made of By-product Cementitious Powder from Concrete Waste, *Journal of the Architectural Institute of Korea Structure & Construction*, **21(9)**, 121-128.
- Ahn Jiwhan et al. (2003). Manufacture of Ordinary Potland Cement Clinker Using Cement Paste of the Waste Concrete, *Journal of the Ceramic Society*, **40(8)**, 804-810.
- APP CTF. (2011). Asia-Pacific Partnership on Clean Development & Climate, Cement Task Force Final Report
- H.F.W. Taylor. (2003). 2nd Cement chemistry, Thomas Telford Service.
- IPCC. (1996). Guidelines for National Green House Gas Inventories.
- Pade, C., Guimaraes, M. (2007). The CO₂ uptake of concrete in a 100 year perspective, *Cement and Concrete Research*, **37(9)**, 1348-1356.

폐콘크리트 미분말을 사용한 저탄소형 시멘트의 조직 및 상분석

시멘트산업은 건설산업에의 기초소재를 공급하는 중추이지만 시멘트 제조시 고온의 소성이 필요하고 소성시의 원료 및 연료로부터 발생하는 CO₂와 구조물 해체시 발생하는 건설폐기물은 새로운 환경문제로 대두되고 있다. 본 연구는 폐콘크리트 미분말의 리사이클을 통해 시멘트로서 활용하기 위한 것이다. 기존의 불활성 충전재로서의 활용에서 벗어나 화학적 특성을 기반으로 배합조건을 조절하여 클링커 및 시멘트를 제조하고 미세조직 및 상분석을 실시하여 저탄소형 시멘트 개발 가능성을 타진하고자 한다. 연구결과 폐콘크리트 미분말을 활용한 저탄소형 시멘트 제조가 가능하며 유효활용을 위한 방안이 마련되어야 한다.