

시멘트 原料로서의 廢·副産資源(I)

崔 相 紇

<漢陽大學校 教授·工學博士>

1. 序 言

포틀랜드 시멘트의 主原料인 石灰石 粘土 등은 몇年前까지만 하여도 거의 무진장이라고 하였으나 시멘트生産量의 急增에 따른 原料 消費量의 增大와 自然環境의 保存이란 問題點에 부딪쳐 漸次 貴重한 資源으로 바뀌고 있다. 한편 에너지 多消費産業인 시멘트産業은 에너지 節減策 또 한 絶실히 要望되고 있다.

따라서 從來까지 經濟的 및 技術的 側面에서 使用價値가 거의 없다고 버려 두고 있던 廢天然 資源, 産業發展과 함께 山積해 나가고 있는 工場副産物과 廢棄物, 人間生活活動의 結果 排出되고 있는 都市廢棄物등 廢·副産資源을 시멘트 原料資源으로 代替함으로써 資源保護와 廢棄物處理를 兼할 수 있고, 또 그들의 鑛化作用 또는 그들이 갖고 있는 可燃性 物質을 利用함으로써 에너지 節減을 期待할 수 있다면 이는 原料資源 및 自然環境保護, 廢·副産資源의 活用과 廢棄物公 害豫防 및 에너지 節減 등 一石三鳥의 效果라 할수 있겠다.

이와같은 研究는 이미 先行 研究者들에 의하여 行하여진 例를 찾아 볼수 있다. 副産石膏의 利用¹⁾, 슬래그의 利用^{2),3)}, 炭質頁岩의 利用^{4),5)}, 보일러 飛散灰의 利用⁶⁾, 왕겨를 活用한 耐酸性 시멘트 生産⁷⁾등 그 研究는 多様하며 都市쓰레기 壓縮物의 使用도 檢討되었다.

本稿에서는 우리나라의 경우 活用可能性 檢討를 目標로, 未活用天然資源으로 炭質頁岩, 低質炭, 工場副産物로서 슬래그 副産石膏, 都市廢棄物로서 煉炭灰 등에 대하여 化學的 鑛物學的 有效成分의 利用과 에너지 節減의 觀點에서 그 自體의 性質을 檢討하고자 한다.

2. 슬래그

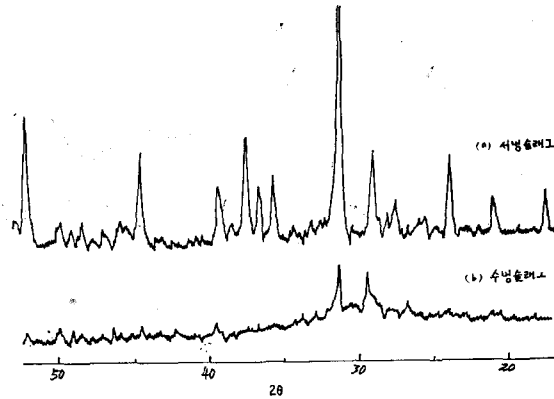
鐵鋼工業의 發達과 함께 大量으로 副産되어 그 處理가 漸次 問題視되고 있는 슬래그는 石灰含有量도 많고 其他 成分도 시멘트 成分과 類似하며, 熔融狀態에서 徐冷時에는 結晶化하고 急冷에 의하여 glass化 하는데, 化學組成과 相組成은 슬래그의 諸性質을 左右한다.

徐冷슬래그는 大部分 結晶으로 되어 있으며 熔融體에서 結晶이 晶出할 경우 結晶化하는 結晶의 順序가 정해져 있다. 主要 構成鑛物은 melilite (gehlenite C_2AS 와 akermanite C_2MS_2 의 固溶體)이고 이 이외에 dicalcium silicate, anorthite, pseudowollastonite, perovskite, calciumsul-

phide 등으로 存在한다. <表-1>은 化學組成의 例로서 그로부터 計算한²⁾ 鑛物組成을 併記하였고, <그림-1>의 (a)는 粉末X線回折圖이다.

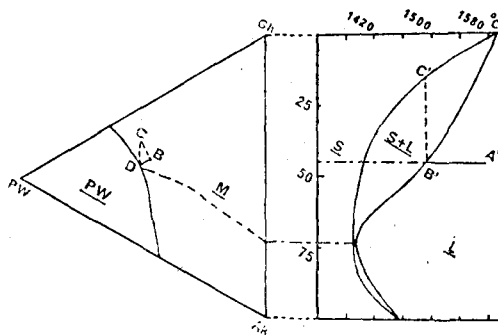
<表-1> 슬래그의 分析表 例

Sample No.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Ig. loss	C ₂ MS ₂	C ₂ AS	CS
1	34.4	16.2	0.4	41.1	6.3	0.2		30.8	43.5	23.8
2	32.5	19.8	0.7	40.5	5.5	1.2	0.2			



<그림-1> 슬래그의 粉末X線回折圖

보통 슬래그는 結晶의 中心部에서 外部側으로 감에 따라 gellenite가 많은 成分에서 漸次로 akermanite가 많은 成分으로 된다. 이는 <그림-2>의 狀態圖에서도 알 수 있다. 即普通高爐



L : 液相

Pw : pseudowollastonite 域

Gh : gehlenite (1590°C)

Pw : pseudowollastonite (1544°C)

S : 固相

M : melilite

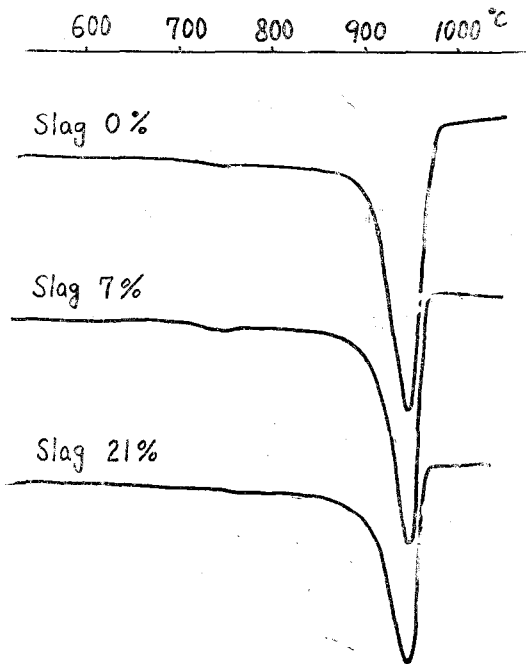
Ak : akermanite (1454°C)

<그림-2> Melilite와 Pseudowollastonite의 狀態圖

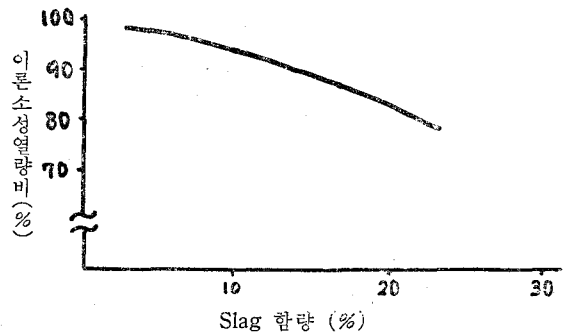
슬래그는 처음 晶出하는 melilite 結晶은 $Gh_{50}Ak_{50}$ 보다 gelenite 側에 있으므로 組成과 溫度를 A' 點으로 假定하면 溫度의 低下에 따라 B' 點에서 처음 melilite 結晶이 晶出하며 C' 點組成의 melilite 가 初晶이 된다. 그 뒤 殘液과 結晶은 各己 液相線과 固相線에 따라 akermanite 側으로 平衡을 유지하면서 變化한다.

石灰石과 粘土를 主原料로하여 시멘트를 燒成할 경우 石灰石의 熱分解에 많은 에너지를 要한다. 슬래그는 위에서 보는 바와 같이 CaO 와 SiO_2 를 結合한 형태로 이루어져 있으므로, 슬래그를 石灰石과 粘土의 一部로 置換하여 原料로 할 경우 反應性도 좋고 C_3S 合成도 쉽다. 다만 添加量이 많아지면 Al_2O_3 量이 增加하며, 色調가 變化할 수 있다.

<그림-3> 은 슬래그를 配合한 原料의 DTA 圖인데 슬래그量이 많아짐에 따라 $900^{\circ}\sim 1000^{\circ}C$ 의 $CaCO_3$ 分解에 의한 吸熱이 적어짐을 보여주고 있다. 또 크링카鑛物組成과 各 化合物의 標準生成엔탈피에 의하여 시멘트 크링카의 理論燒成熱량을 計算하여 <그림-4> 에 比較하였다. 역시 슬래그量이 많아짐에 따라 理論燒成熱량이 減少하고 있으며 슬래그 20% 添加時 所要熱량은



<그림-3> 슬래그 配合原料의 DTA



<그림-4> 슬래그 配合量에 따른 理論燒成熱량의 比較

약 20% 減少하고 있다. 이때 크링카 鑛物組成은 同一組成으로 하였다. 近藤 등²⁾은 시멘트工業에 最大限으로 利用하여 資源과 에너지의 節減可能性을 追求하였으며 여기서 얻어진 鐵시멘트의 物性を 檢討하였다. 즉 反應은 $1360^{\circ}C$, 30分 燒成으로 充分히 進行하

였으며 理論燒成熱량은 普通포틀랜드시멘트에 비하여 약 1/2이었다. 赤津 등³⁾은 高爐슬래그를 알루미나源으로 使用한 크링카에 대하여 크링카 鑛物學的으로 檢討하였다.

熔融狀態의 슬래그를 물로 急冷하면 glass 化한다. <그림-1> 의 (b)는 P社 水冷슬래그의 粉末X線回折圖로서, 이 水冷슬래그는 潛在水硬性을 가지며 $Ca(OH)_2$ 가 共存하면 發熱하면서 水和反應은 쉽게 進行하므로 슬래그 시멘트로의 活用은 시멘트工業에서 가장 간단한 資源 및 에너

지 節減의 한 方法이다.

시멘트用 水冷슬래그는 CaO , Al_2O_3 의 含量이 많고 MgO 가 적으며 glass化가 잘 된것이 要望되고 있다. 슬래그系 시멘트는 初期強度가 低下하기도 하나 ettringite를 生成시켜 改善할 수도 있다. 多量의 Ca(OH)_2 와 CaSO_4 가 存在할 때에는 早強性을 보이기도 하며¹⁰⁾, 水冷슬래그 85, 無水石膏 15에 Ca(OH)_2 나 크링카 등 1~2% 로된 高黃酸鹽슬래그시멘트는 水和初期에 ettringite를 生成하여 硬化하며 發熱量이 낮고 耐海水性으로 海洋시멘트로서 期待된다.¹¹⁾

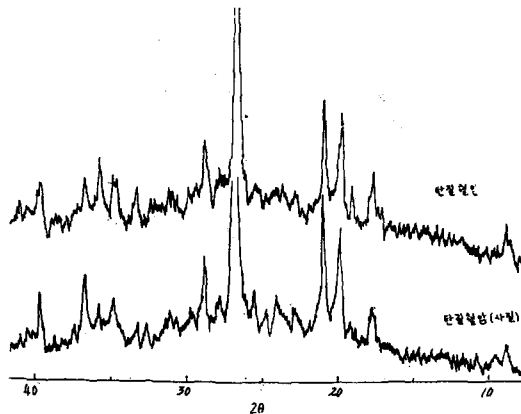
3. 副産石膏

시멘트産業에 凝結調節劑로서 石膏를 使用한 것은 오래前부터이며 시멘트 原料로서도 檢討되고 있고 最近 石膏含量이 많은 시멘트도 出現하고 있다. 시멘트 製造原料로서의 石膏의 利用에 대하여는 前回¹²⁾에 發表하였으므로 重複을 피하겠다. 극히 最近 磷酸石膏를 主體로한 高強度의 特殊시멘트가 論議되고 있는 것은 흥미로운 일이며, 副産石膏의 生産量이 계속 增加 추세에 있는 오늘날 副産石膏 活用對策의 一環으로 多角的인 檢討가 要望된다.

4. 炭質頁岩

炭質頁岩·砂岩類의 利用은 原料代用으로서 뿐만 아니라 적은 量이기는 하나 그가 갖는 可燃物의 利用도 可能하다. 이들의 鑛物組成은 montmorillonite, chlorite 등 粘土鑛物과 石英·長石 등으로 되어 있다. 시멘트工業用 粘土代用 頁岩類로서는 石灰石의 品質에 따라 差가 있겠으나 高珪酸質로서 微粒의 石英·長石 등이 含有된 것이 바람직스럽다.

<表-2>는 J地區 炭質頁岩과 砂岩의 分析表이고 <그림-5>는 이들의 灰分 粉末X線回折圖이다.



<그림-5> 炭質頁岩의 粉末X線回折圖

<表-2>

炭質頁岩의 分析表 例

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Moist	Ash	V. M.	F. C.
頁 岩	56.1	27.3	6.4	0.2	5.4	0.4	88.5	7.0	4.1
砂 岩	59.0	28.2	5.6	0.1	4.9	0.2	89.2	7.6	3.0

Smith 등⁴⁾은 anhydrite 와 頁岩을 使用하여 1400°C 燒成으로 크링카를 얻었으며, 日本 三菱시멘트의 경우⁵⁾ 石灰分을 약간 含有하는 炭質頁岩을 粘土原料의 一部로서 數% 配合 使用하였을 때 重油 原單位를 7~8% 減縮하였으며 原料밀에서 粉碎助劑로서의 구실도 하여 原料밀系 電力消費를 3~4% 節減하였으며 生成된 크링카의 粉碎性도 좋아져 약 6% 節減하였다.

5. 低質炭

發熱量이 낮아 價値가 거의 없는 低質炭도 시멘트 原料의 粘土源의 一部로서 代用 可能하며 特히 그가 갖고 있는 可燃分은 시멘트 크링카 燒成熱量의 一部를 充當할 것이므로 에너지 節減效果도 있을 것이다.

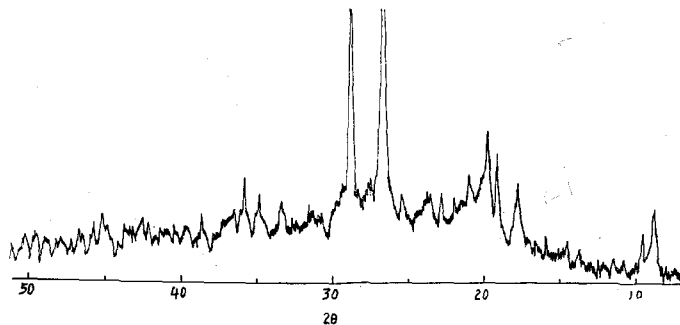
低質炭 灰分의 鑛物組成은 역시 粘土鑛物과 石英 등으로 되어 있으며 發熱量에 관한 <表-1>은 J地區 低質炭의 分析表이고 <그림-6>은 同灰分의 粉末 X線 回折圖이다.

低質炭의 利用은 原料에의 配合使用 또는 原料 煨燒用 燃料에 一部混用 등으로 그 利用이 可能할 것이다.

<表-3>

低質炭의 分析表 例

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	moist	ash	V. M.	F. C.
低 質 炭	49.3	39.3	4.9	0.5	3.0	1.8	65.3	7.0	25.9



<그림-6> 低質炭 灰分의 粉末 X線 回折圖

6. 煉炭灰

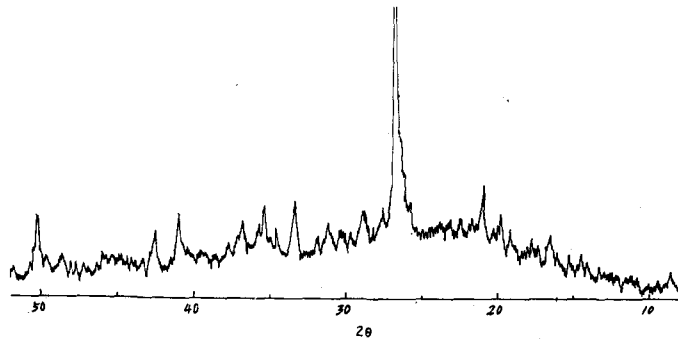
生活活動廢棄物인 종이, 통조림통, 유리瓶, 플라스틱類 및 煉炭灰 등에서 종이, 유리瓶 등 그

一部는 수거되어 再利用되고 있으나 煉炭灰를 主로한 廢棄物은 埋立 등에 의하여 處理되고 있다. 煉炭灰의 處理는 우리나라에서만 볼 수 있는 特殊事情으로 특히 都市의 경우 그의 埋立處理도 限界線에 肉迫하고 있으며 머지않아 그 處理에 相當한 費用이 들것이 豫想된다. 또 煉炭灰에 의한 下水處理施設 등의 청소 비용 등도 莫重한 것으로 보인다. 이와같은 都市公害物인 煉炭灰를 시멘트 原料用 粘土代用으로 利用할 경우 그 수집에 問題點이 있다고는 하겠으나 外國의 都市廢棄 處理事例(종이, 플라스틱類를 따로 高壓處理 固型化하여 시멘트燒成用 燃料의 一部로 使用)로 보아 쓰레기 處理費用의 一部를 煉炭灰수거에 轉用하면 그리 힘들다고만은 볼 수 없으며 輸送物도 시멘트, 石炭輸送車輛의 回送車를 利用하면 可할 것으로 본다.

煉炭灰의 鑛物組成 역시 粘土質과 石英質을 主로 하고 있으며 (<그림-7> 參照) 그 化學組成은 <表-4>와 같다. 또 煉炭灰를 配合할 경우 量은 많지 않으나 그가 갖고 있는 未燃燒 可燃分의 利用도 생각할 수 있으며 크링카 燒成能도 좋아질 것이 期待된다.

<表-4> 煉炭灰의 分析表 例

No.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
1	56.6	34.6	5.3	0.3	0.9	1.94	0.1
2	49.8	38.2	5.0	0.5	0.8		
3	51.7	37.5	4.1	0.6	0.8		



<그림-7> 煉炭灰의 粉末 X線 回折圖

7. 結 言

廢·副産資源으로서 몇몇 例를 들어 그 利用 可能性을 보기 위하여 우선 化學的 鑛物學的 成分의 有效利用과 에너지의 觀點에서 檢討하여 보았다. 이를 使用하였을 때의 시멘트 크링카 生成 反應, 이로부터 얻어진 시멘트의 水和反應 등은 第2報에서 다루겠다.

이들 廢·副産資源의 活用に 관하여는 그 一部는 이미 國內外에서 先行研究者에 의한 研究事例도 있으며 또 繼續 研究되고 있으나 아직도 問題點은 남아 있다. 물론 이 以外에도 廢·副産資源은 많이 있을 것이다.

廢·副産資源의 利用은 資源保護·公害豫防·에너지節減등 多角의인 面에서 또 새로운 시멘트 開發 등 시멘트産業 및 시멘트化學에 그 기여가 클 것으로 期待된다.

參 考 文 獻

1. 崔相紘, 第4회시멘트심포지움, 서울, 46(1976).
2. 近藤, 大門, 朝川, 伊藤, 시멘트技術年報(日), 28, 94(1974).
3. 赤津, 門奈, 前日, 시멘트技術年報(日), 19, 49(1965).
4. M.A. Smith and W. Gutt, *Cement Technology*, 4, 3(1973).
5. 森田, 시멘트 製造技術 심포지움 (日), 31, (1974).
6. 시멘트 市場情報, 173號(1976).
7. 시멘트 市場情報, 170號(1976).
8. E.F. Osborn and J.F. Schairer, *Amer. J. Sci.*, 239, 724(1941).
9. 赤津, 池田, 시멘트 技術年報(日), 26, 85(1972).
10. 山內, 近藤, 窯業協會誌(日), 57, 489(1951).
11. 近藤, *Ceramics data book*(日), 72年, 267(1972).