

고형 폐기물 소각재를 이용한 alinite 시멘트의 합성

강현주* · 홍성수** · 임계규** · 오희갑** · 김정석*** · 민경소****

*명지대학교 무기재료공학과, **호서대학교 제3공학부 화학공학전공

** 호서대학교 제4공학부 재료공학전공, ****RH 시멘트 연구소

(2000년 3월 15일 접수)

Synthesis of Alinite Cement Using Combustion Ash of Solid Wastes

Hyun-Ju Kang,* Seong-Su Hong,** Kye-Kyu Lim,** Hee-Kap Oh,**
Jeong Sik Kim*** and Kyung-So Min****

*Dept. of Inorganic Materials Engineering, Yongin 449-728, Korea

**Dept. of Chemical Engineering, Hoseo University, Assan 336-795, Korea

***Dept. of Materials Engineering, Hoseo University, Assan 336-795, Korea

****RH Cement Research Center, Okke 210-830, Korea

(Received March 15, 2000)

초 록

염소성분을 함유한 폐기물을 재활용하여 CaO-SiO₂-CaCl₂계 alinite 시멘트를 제조하고 수화특성을 관찰하였다. 폐기물을 이용한 alinite 시멘트 제조는 두가지 배합으로 1350~1450°C에서 각각 10~30 min 소성하였다. Clinker의 구조는 XRD, 광학현미경, SEM에 의해 연구되었으며, 소성된 clinker를 이용하여 24시간 수화열을 측정하였다. 두가지 배합 모두에서 f-CaO가 존재하였으나 belite가 alite로 상전이 되면서 현저히 감소하는 것을 X-ray 회절분석결과에서 알 수 있었다. 광학현미경 및 주사현미경 관찰결과 합성된 alite의 결정은 보통 포틀랜드 시멘트의 광물보다 그 결정이 크고 우수하였다.

ABSTRACT

Alinite clinker, which is based on CaO-SiO₂-CaCl₂ system, was synthesized by recycling Cl-containing waste, and its hydraulic properties were investigated. Alinite clinkers with two different chemical compositions were burned for 10~30 minutes in the range of temperature, 1350~1450°C. The microstructures of those clinkers were characterized by powder X-ray diffraction analysis, optical microscope, and scanning electronic microscope and heat of hydration of alinite cements which was measured in order to investigate hydraulic properties. X-ray analysis showed that f-CaO in both clinkers with different compositions significantly was decreased with transforming C₂S(belite) to C₃S(alite). From the results of microscopy and scanning electron microscopy(SEM), crystal of synthesized alite(C₃S) was larger and better crystallinity than that of ordinary portland cement.

Key words : Recycling, Cl-containing waste, Alinite

1. 서 론

산업이 발전하고 생활의 수준이 높아지게 됨에 따라 쓰레기의 배출량은 증가하게 되었으며 이러한 쓰레기의 처리와 매립은 빠르게 사회적 문제로 대두되고 있고 시멘트 산업은 산업폐기물 뿐 만이 아니라 이러한 도시의 생활쓰레기도 시멘트제조 공정시 사용되는 원료와 연료로 대체 사용함으로써 환경보호의 역할을 수행할 수 있다. 도시쓰레기는 인구가 도시로 집중함에 따라서 매년 증가하는 추세에 있으며 주로 물가나 매립장에 매립을 하여 왔으나 최근 들어 매립장의 확보가 어려움으로 해서 점차 소각하여 처리하는 양이 많아지고 있다.

도시쓰레기 소각회의 주요 화학성분을 Table 1에 나타내

었다. 소각회는 chlorine을 제외한 phosphorous, zinc등 허용기준치 안에 드는 모든 유해물질과 중금속을 함유한 도시쓰레기를 소각하여 얻어진 것이고 chlorine이 10%가 넘는 경우도 있다. Cement의 제조에서 비용의 급격한 상승으로 인해 에너지 소비를 줄이는데 많은 노력을 기울여왔으며 그 개선 방안으로 시멘트를 만드는데 있어 최소한의 에너지가 가해지는 것으로 low energy cement의 재료 구성이 국제적으로 새롭게 생겨났다.¹⁾ Calcium chloride를 사용하여 낮은 온도에서 새로운 종류의 시멘트가 만드는 것이 그것인데, 이들 시멘트의 주성분이 alinite라고 하는 새로운 시멘트 클링커 상이다.

그것은 재료 혼합물에 calcium chloride를 사용하여 낮은 온도에서 새로운 종류의 시멘트를 만드는 것이다. 그러나 염

Table 1. Chemical Compositions of Municipal Solid Wastes

	Chemical Compositions (wt. %)												
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	ZnO	CuO	Cl ⁻
Average*	22.9	19.7	5.6	30.4	4.8	2.1	3.34	2.55	0.93	1.80	0.60	0.64	8.47
Range	13.7 ~ 29.1	16.4 ~ 24.9	4.0 ~ 6.8	24.3 ~ 39.8	2.2 ~ 12.1	1.4 ~ 2.4	2.4 ~ 3.90	2.0 ~ 2.93	0.87 ~ 1.0	0.88 ~ 2.3	0.54 ~ 0.65	0.12 ~ 1.29	5.01 ~ 10.6

* 정수장 슬러지, 알루미늄 사시공장 슬러지, 전기로 dust, 도시고형폐기물 소각재

화물은 잔류 염소가 콘크리트 철근강화제에 부식효과를 나타내기 때문에 사용이 규제되어 왔으나 clinker 생성시의 소결온도를 저하시키는 mineralizer로 인식¹⁾되어 왔다. 그러나 최근에 염소에 대한 관심이 강조되면서 염화칼슘을 이용하여 새로운 시멘트¹⁾를 제조하게 되었다.

Alinite는 다양한 화학식이 있지만 대표적인 구조식은 3 (0.875CaO · 0.07MgO · 0.05CaCl₂)(0.885SiO₂ · 0.115Al₂O₃)이며, Alinite clinker를 만들기 위한 재료 혼합물은 CaCl₂를 무게비로 6~23% 사이로 첨가한다고 보고²⁾되었으며 반응 엔탈피는 포틀랜드 시멘트 보다 약 545 kJ/kg 정도 낮다. Alinite는 낮은 연소온도, 높은 수화 반응성, 그리고 포틀랜드 시멘트를 구성하는 일반요소들 보다 좋은 분쇄 능력을 가지고 있으며³⁾ 수화 반응성은 alite 보다 우수하고, 그 특성은 Portland cement에 필적하거나 우수하다.^{4,5)}

본 연구에서 재활용하고자 하는 각종 무기계 산업부산물은 CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ 등을 주성분으로 갖고 부산물 중에서 일부를 선택하여 alinite 결정을 주로 하는 에코시멘트를 개발하여 환경문제도 근본적으로 해결할 뿐만 아니라 폐자원을 재활용할 수 있는 기초 기술을 개발하고자 하였다.

2. 실험방법

실험재료로는 Alinite phase를 주로 하는 시멘트 제조를 위해 석회석과 도시 고형폐기물의 소각회(ash 1), 페플라스

틱의 소각회(ash 2)를 이용하였다. 이 두 ash중 ash 1은 Cl 함량이 낮았고 ash 2는 17.72%로 매우 높은 함량을 나타냈으며 ash 1은 ash 2에 비해 SiO₂ 함량이 26.63% 그리고 Al₂O₃ 함량이 43.53%로 높았으나, CaO 함량이 낮았고 ash 2는 강열감량이 22.37%로 ash 1에 비해 유기물 함량이 많은 것으로 나타났다. 석회석과 도시고형 폐기물은 소각 후 90 μm체에 통과된 것을 사용하였으며 페플라스틱은 800°C에서 1시간 소성한 것을 24시간 불 밀 후 90 μm체에 통과된 것을 사용하였다. 원료의 화학조성을 Table 2에 나타내었다. 두 종류의 도시 쓰레기 소각회를 석회석과 혼합하여 LSF가 92(raw mix 1)와 95(raw mix 2)를 갖도록 raw mix를 design 하였다.

위와 같이 두 가지 배합으로 이루어진 시료를 지름 1.5 cm의 성구체로 제작하여 100~105°C 사이에서 충분히 건조시킨 후 800°C에서 1시간 탈탄산 시켰으며 시료는 각각 1350, 1400, 1450°C에서 10, 30, 50분 동안 소성하였고, 이때 사용한 raw mix의 화학조성은 Table 3과 같다.

소성된 clinker의 분석방법은 XRD, 광학현미경, SEM으로 특성을 관찰 하였고 소성후 clinker의 Cl 함량을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

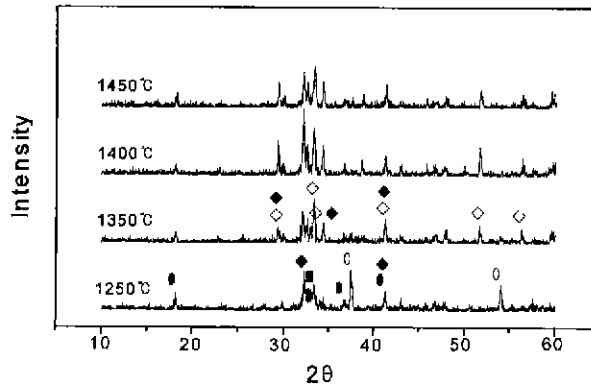
제조된 clinker의 f-CaO 분석결과 raw mix 2의 f-CaO 함량이 raw mix 1에 비해 높게 나타났는데 이는 raw mixture에서 modulus 차이에 의한 것으로 사료되며, Cl 함

Table 2. Chemical Compositions of Raw Materials

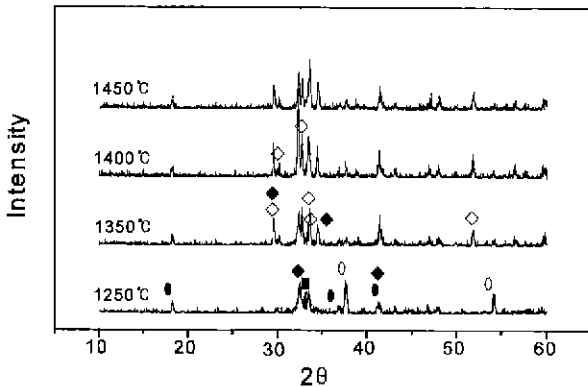
Items	Chemical Compositions (wt. %)												
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	ZnO	LOI	Sum	Cl ⁻
Limestone	9.54	2.23	0.81	46.66	1.94	0.12	0.10	0.54	-	-	38.06	100.0	-
Ash-1	26.69	43.56	1.67	23.17	2.6	0.6	0.46	0.43	0.10	0.09	0.60	100.0	0.43
Ash-2	8.69	7.39	1.43	43.70	3.34	4.48	3.06	4.85	0.13	0.57	22.37	100.0	17.72

Table 3. Chemical Composition of Raw Mixes 1 and 2

Items	Chemical Compositions (wt. %)											
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	LOI	Sum	Cl ⁻	
Raw mix-1	12.34	9.34	0.98	42.50	2.11	0.39	0.29	0.71	31.03	99.69	0.85	
Raw mix-2	12.14	8.84	0.96	42.79	2.10	0.38	0.28	0.70	31.51	99.7	0.81	

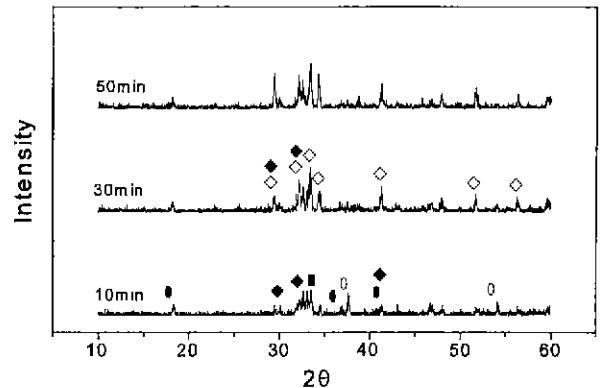


(a) Raw mix 1

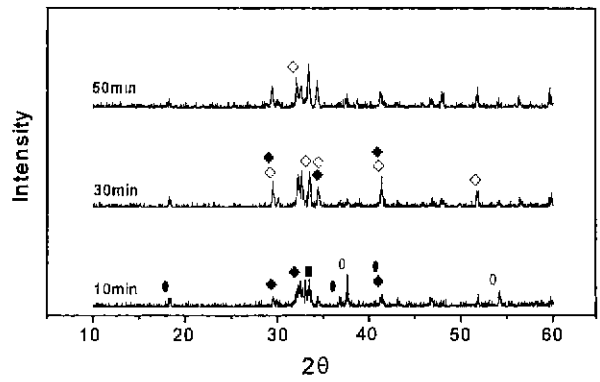


(b) Raw mix 2

○ : f-CaO, ◆ : C₂S
 ● : C₁₁A₇·CaCl₂, ■ : Alinite
 ◇ : C₃S



(a) Raw mix 1



(b) Raw mix 1

○ : f-CaO, ◆ : C₂S
 ● : C₁₁A₇·CaCl₂, ■ : Alinite
 ◇ : C₃S

Fig. 1. XRD patterns of clinker burnt at 1250, 1350, 1400 and 1450°C for 30 min.

Fig. 2. XRD patterns of clinker burnt at 1350°C with calcination time.

량은 raw mix 1이 0.85%였고, raw mix 2가 0.81%였으나, 소성 후 clinker의 Cl 함량은 소성시 Cl 휘발에 의해 대부분 0.2~0.4% 이내의 범위에 있었다.

소성온도와 시간에 따른 clinker의 XRD분석을 실시한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다. Fig. 1은 1250°C에서 50분간 소성하였고 1350, 1400, 1450°C에서 30분간 소성한 clinker의 XRD 분석결과를 나타내었다.

1250°C에서는 C₁₁A₇·CaCl₂, alinite와 belite가 주를 이루었으며 다량의 f-CaO가 존재하는 것으로 나타났으나 1350°C부터는 raw mix 1, 2 모두가 alinite의 분해와 함께 alite 광물의 peak가 나타났다. Raw mix 1은 1250°C에서는 f-CaO가 다량 존재하였으나 1350°C에서는 f-CaO peak가 상당히 줄어들었으며 1400°C부터는 거의 소멸하는 것을 볼 수 있었다. Raw mix 2에서는 다른 경향은 raw mix 1과 거의 같게 나타났으나, f-CaO peak가 1450°C까지 존재하였고 화학성분 분석결과와도 잘 일치하였다.

Fig. 2는 1350°C에서 소성시간(10분, 30분, 50분)에 따른 clinker의 XRD 분석결과이다. 두 가지 배합 모두 소성시간

이 10분으로 짧으면 f-CaO의 peak가 존재하였으나 소성시간이 30분 이상에서는 belite가 alite로 전이됨에 따라 f-CaO peak의 감소가 뚜렷하였다. 또한 30분 이상 될수록 belite가 alite로 전이가 뚜렷이 나타났으며 따라서 1350°C의 온도에서도 소성시간이 충분하면 적은 f-CaO와 alite, C₁₁A₇·CaCl₂의 합성이 가능함을 확인할 수 있었다.

Clinker의 광학현미경 관찰 결과 1250, 1350°C에서 소성시간이 10분에서는 alite의 형성이 거의 보이지 않고 대부분이 belite와 f-CaO로 이루어져 있으며 belite의 size가 매우 작게 형성되어 있다. 1350°C 30분 이상에서와 1400, 1450°C에서는 belite와 f-CaO가 현저히 감소하면서 alite의 형성이 이루어졌으며, alite의 결정성은 우수했고 size는 큰 편이었다.

1350°C에서 소성시간에 따른 경향은 raw mix 1, 2가 거의 유사했으나 50분간 소성한 clinker 사진에서의 alite 크기는 raw mix 2에 비해 raw mix 1이 약간 작아지는 경향을 나타냈다.

Fig. 3은 소성온도 1300°C, 소성시간 30분에서의 raw mix 1과 2의 온도에 따른 광학 현미경사진이다. Raw mix 1, 2

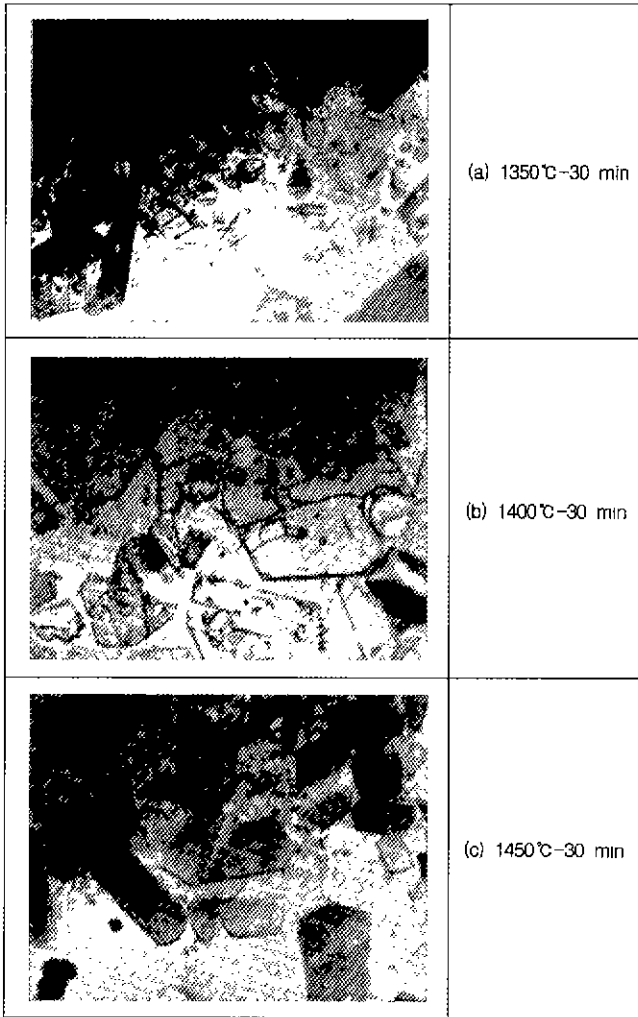


Fig. 3. Optical micrographs of S-1 clinkers as a function of temp (30 min).

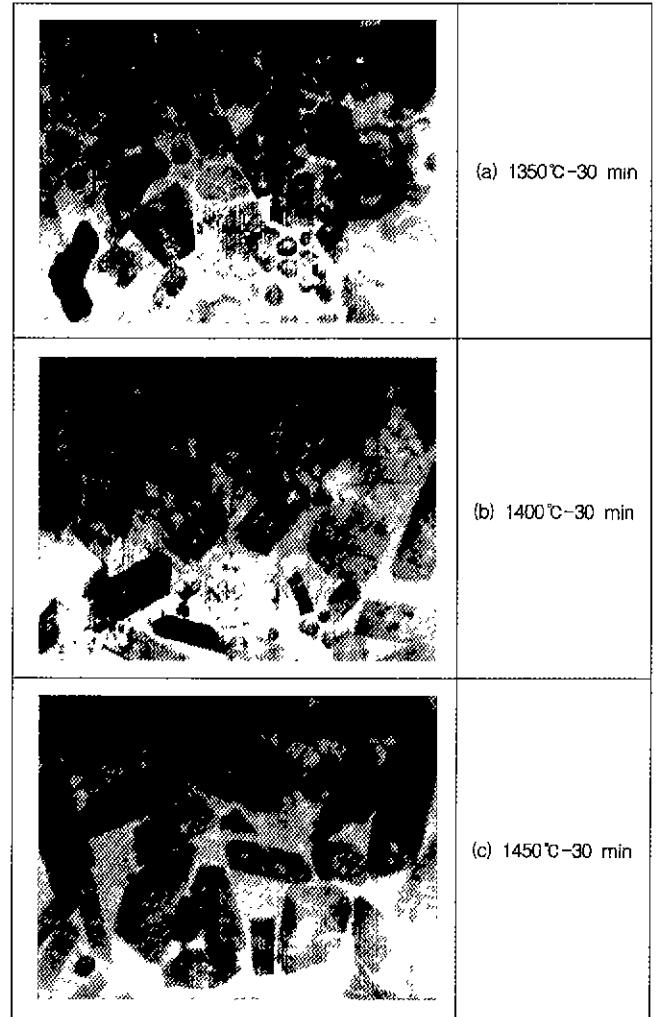


Fig. 4. Optical micrographs of S-2 clinkers as a function of temp (30 min).

모두 belite에서 alite로의 전이가 상당량 이루어 졌으며 raw mix 2가 raw mix 1보다 상전이가 잘 나타난 것을 볼 수 있었다. 1400°C 이상에서는 belite광물이 거의 관찰되지 않았으며 alite의 결정성은 우수하였다.

주사현미경 관찰결과는 광학현미경 관찰결과와 같은 경향을 나타냈으며 1200°C, 1350°C 10분에서는 alite의 형성이 거의 보이지 않고 $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$, alinite와 belite가 주를 이루었으며 다량의 f-CaO가 존재하였으나 1350°C 30분 이상 그리고 1400, 1450°C에서는 alite광물이 주를 이루었다.

Fig. 4는 1350, 1400, 1450°C에서 소성시간 30분에 따른 raw mix 1-clinker의 주사전자 현미경 사진이다. 사진상에서 보면 온도가 증가할수록 belite의 alite로의 상전이가 빠른 경향을 나타내었고 결정도 우수하였다. Fig. 5는 1350, 1400, 1450°C에서 소성시간 30분에 따른 raw mix 1-clinker의 주사전자 현미경 사진으로 결과는 raw mix 1과 같은 경향을 나타냈다. Raw mix 1 보다 raw mix 2가 결정성장속도와

size가 우수하게 나타났는데 이는 raw mix 2의 높은 LSF로 인하여 belite 주위에 alite로 전이하기 위해 필요한 f-CaO가 많기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 6와 Fig. 7은 1400°C에서 소성한 clinker 간극상의 주사전자 현미경 사진과 EDAX 분석결과이다. EDAX 분석 결과 간극상에서 상당량의 Cl이 검출되었으며 이로부터 소성된 clinker의 간극상은 보통 포틀랜드 시멘트의 간극상 광물인 C_3A 가 이 clinker에서는 $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$ 로 소성된 것으로 판단된다.

시멘트 산업에서 산업폐기물을 이용할 경우 대량처리가 가능하며 1450°C 이상의 고온에서 처리되어 폐기물이 시멘트 성분으로 전환되므로 2차 오염 등의 우려가 없는 완전 처리가 가능하다. 또한 천연광물의 사용량이 줄어들어 광산개발에 따른 추가비용절감 및 환경보전의 효과가 있으며, 시멘트 제조원가의 절감 및 수입대체 효과도 기대된다.

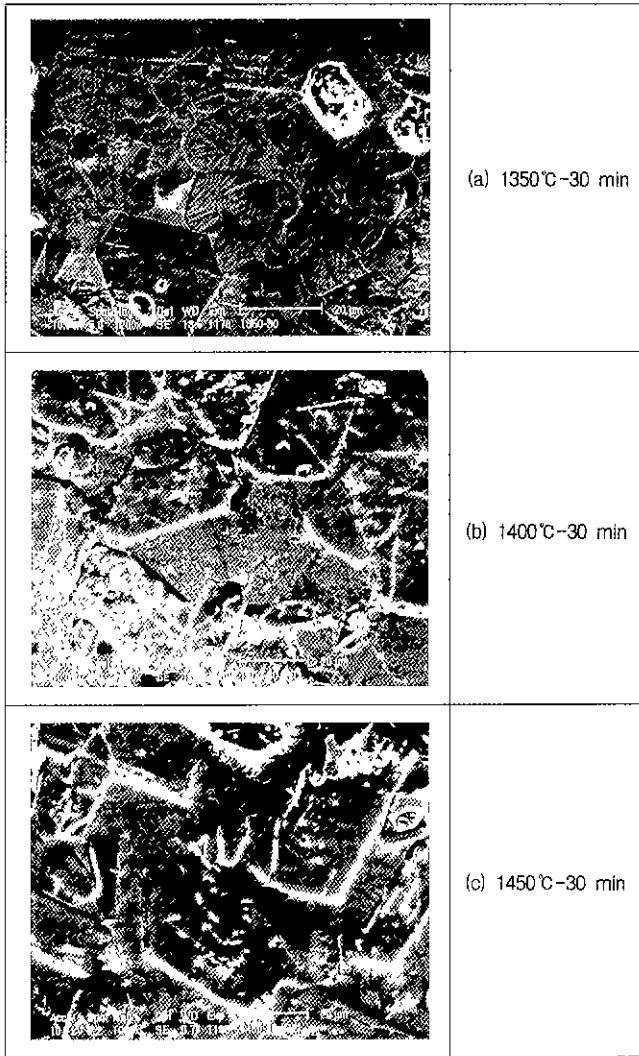


Fig. 5. SEM micrographs of raw mix-1 clinkers as a function of temp (30 min).

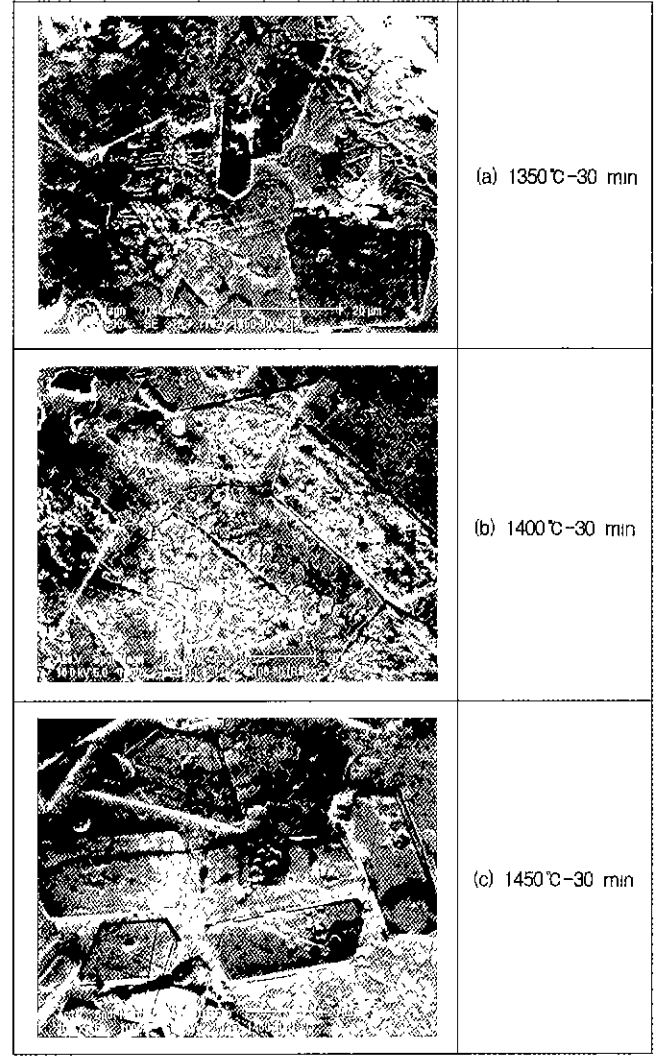
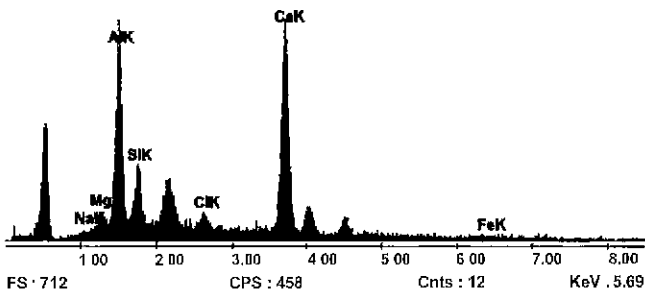


Fig. 6. SEM micrograph of raw mix-2 clinkers as a function of temp (30 min).



Standardless, Elements
PEI Default Set : 1

Element	K Ratio	Weight %	Atomic %
NaK	0.0016	0.161	0.248
MgK	0.0177	1.768	2.575
AlK	0.1963	19.632	25.761
SiK	0.0542	5.418	6.930
CaK	0.0304	3.044	3.040
FeK	0.6889	68.892	60.858
Total	0.0109	100.000	100.000

Fig. 7. EDAX analysis of interstitial phase (1400°C).

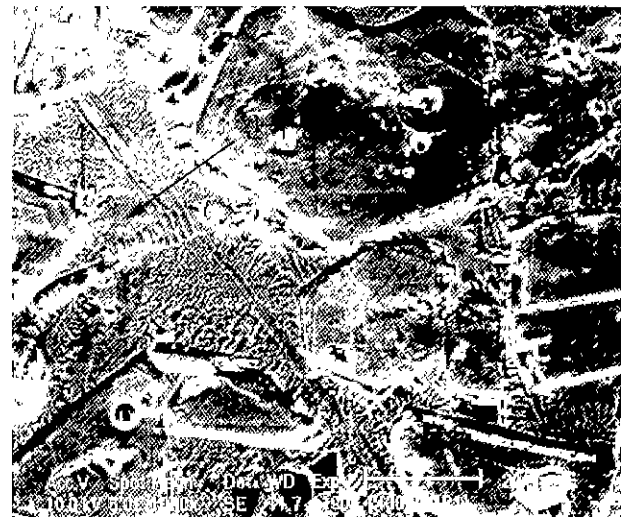


Fig. 8. SEM micrograph of interstitial phase (1400°C).

Table 4. Conditions of Clinker Calcination and their Cl and f-CaO Contents

	Calcination		Cl(%)	f-CaO (%)
	Temp.(°C)	Holding time(min)		
R1A	1250	50	0.24	16.35
R1B	1350	10	0.30	9.62
R1C	1350	30	0.25	2.78
R1D	1350	50	0.27	1.76
R1E	1400	10	0.22	1.76
R1F	1400	30	0.30	1.14
R1G	1400	50	0.28	0.94
R1H	1450	10	0.31	1.82
R1I	1450	30	0.32	1.79
R1J	1450	50	0.22	1.45
R2A	1250	50	0.30	17.66
R2B	1350	10	0.33	11.64
R2C	1350	30	0.21	3.32
R2D	1350	50	0.20	3.12
R2E	1400	10	0.26	3.52
R2F	1400	30	0.28	3.18
R2G	1400	50	0.21	3.07
R2H	1450	10	0.31	3.66
R2I	1450	30	0.30	3.49
R2J	1450	50	0.24	3.18

4. 결 론

도시쓰레기 소각회와 석회석을 혼합하여 alinite와 calcium chloroaluminate를 주요 광물로 하는 alinite계 cement를 제조하였으며 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Raw mix 1,2의 Cl 함량은 각각 0.85, 0.81%였으나 소성후 clinker의 Cl 함량은 소성시 휘발에 의해 대부분 0.2~0.4%내의 범위에 있었다.

2. X-ray 회절분석결과 1350°C에서 10분 소성한 clinker에서는 두가지 배합이 모두 다량의 f-CaO가 존재하였으며 belite의 alite로의 상전이가 충분하지 않았다. 1350°C 30, 50분 그리고 1400°C에서 30분간 소성한 clinker는 belite의 alite로의 상전이가 충분히 진행되었으며 이에따라 f-CaO의 peak도 거의 소멸하였다.

3. Clinker의 광학 현미경 관찰결과 1350°C에서 30분 이상 소성 하였을 때, belite의 alite로의 전이가 raw mix 1에서 보다 raw mix 2에서 더 빠르게 나타났으며 이때 합성된 alite 결정은 보통 포틀랜드 시멘트의 광물보다 다소 컸

으며 결정성은 우수하였다.

4. 주사현미경 관찰 결과 높은 Cl 함량을 확인 할 수 있었고 이 결과 alinite계 cement의 간극상은 $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$ 임을 판단 할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1997년 청정생산기술개발사업의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. C. Ftikos and A. Georgiades. "Preparation and Hydration Study of Alinite Cement," *Cement and Concrete research*, **21**, 1129-1136 (1991).
2. F. V. Lampe, K. H. Jost, B. Wallis and P. Leibnitz. "Synthesis, Crystal Structure and Properties of A New Calcium-Magnesium-Monosilicate-Chloride. $Ca_8Mg[(SiO_4)_4-C_{12}]$," *Cement and Concrete Research*, **16**, 624-632 (1986).
3. J. Neubauer and H. Pollmann, "Alinite-Chemical Composition, Solid Solution and Hydration Behaviour," *Cement and Concrete Research*, **24**, 1413-1442 (1994).
4. F. Massazza and C. Gilioli "Il cemento," **80**(2), 101-106 (1982).
5. F. W. Locher, Proceedings of the 8th International Congress on the Chemistry of Cement, **I**, 57-67 (1986).
6. F. Massazza and D. Gilioli Il cemento, **80**, 101 (1983).
7. W. Kurdowski, Bromide Alinite, *Cement and Concrete Research*, **17**, 361-364 (1987).
8. C. Ftikos and D. Kiatos, "The Effect of Chlorides on the Formation of Belite and Alinite Phase," *Cement and Concrete Research*, **24**, 49-54 (1994).
9. J. Neubauer and H. Pollmann. "Alinite-Chemical Composition. Solid Solution and Hydration Behaviour," *Cement and Concrete Research*, **24**, 1413-1442 (1994).
10. A. Boikova, "Remarks on Alinite (Contribution to the Discussion)," *7. Intern. Congr. Chem. Cem.*, **IV**, 44-45 (1980).
11. C. Ftikos, T. Philippou and J. Marnos, "A Study of the Effect of Some Reactors Influencing Alinite Clinker Formation," *Cement and Concrete Research*, **23**, 1268-1272 (1993).
12. F. V. Lampe, W. Hilmer and K. H. Jost, "Synthesis Structure and Thermal Decomposition of Alinite," *Cement and Concrete Research*, **16**, 505-510 (1986).
13. K. Miskiewicz and M. Pyzalski. "Polymorphism of Ca_3SiO_4Cl -DTA Studies," *Cement and Concrete Research*, **18**, 819-822 (1998).
14. D. V. Pradip, P. C. Kapur and B. N. Singh. "Production and Properties of Alinite Cements from Steel Plant Wastes," *Cement and Concrete Research*, **20**, 15-24 (1990)