

## 폐콘크리트로부터 회수된 시멘트 페이스트 미분말의 시멘트 원료화 연구

안지환<sup>†</sup> · 김형석 · 조진상 · 한기천 · 한기석 · 김 환\*

한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

\*서울대학교 재료공학부

(2003년 5월 27일 접수; 2003년 7월 7일 승인)

### Manufacture of Ordinary Portland Cement Clinker Using Cement Paste of the Waste Concrete

Ji-Whan Ahn,<sup>†</sup> Hyung-Seok Kim, Jin-Sang Cho, Gi-Chun Han, Ki-Suk Han, and Hwan Kim\*

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

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

(Received May 27, 2003; Accepted July 7, 2003)

#### 초 록

건설폐기물 중 폐콘크리트를 400°C로 가열한 후 ball mill로 분쇄하여 재생골재를 생산할 때 발생된 미분말을 보통 포틀랜드 시멘트의 SiO<sub>2</sub>, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 원에 대한 대체원료물질로서 활용하고자 하였다. 클링커를 제조하기 위한 주원료는 석회석, shale, 전로슬래그, fly ash를 이용하였고, modulus는 LSF: 91.0, SM: 2.60, IM: 1.60로 고정한 후 shale에 대해 미분말을 25, 50, 75, 100%까지 치환하여 클링커를 제조하였다. 클링커의 주요생성광물은 1,450°C에서 OPC와 같은 광물상인 C<sub>3</sub>S, β-C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>AF 상으로 나타났다. 조합원료의 반응성을 비교하기 위해 시차열분석을 실시하고, 소성성지수를 구한 결과, 클링커의 광물상 생성온도는 plain과 유사했으며, 소성성지수는 48.6~51.4 정도로 나타났다.

#### ABSTRACT

The fine powder produced by heating and grinding of the waste concrete in the waste construction was investigated whether utilize as substitution raw material of SiO<sub>2</sub>, CaO, and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> source for OPC clinker manufacture is possible or not. In order to synthesize OPC clinker, limestone, shale, converter slag and fly ash were used as main raw materials, and modulus was fixed LSF 91.0, SM 2.60, IM 1.60. The synthesized clinkers were characterized. The Main products of synthesized clinker were C<sub>3</sub>S, β-C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>AF as OPC clinker at 1,450°C. As a result of TG-DTA and burnability index(B.I) analysis of each raw mixtures, the formation temperature of clinker phases was similar and B.I was showed easy burning as 48.6~51.4.

**Key words :** Ordinary Portland Cement (OPC), Waste concrete, Clinker, Paste

#### 1. 서 론

우리나라는 선진국에 비하여 건축물의 유지관리를 통하여 수명을 연장시키려는 의식이 높지 않고 노후 구조물을 일단 해체한 후 재건축 하려는 경향이 높기 때문에 1990년대 들어 건설폐기물의 발생량이 급증하여 2001년도에는 3,960만톤이 발생되었다. 그리고 건설폐기물 가운데 약 70%를 차지하는 폐콘크리트는 시멘트 페이스트와 골재로서 주로 구성되어 있기 때문에 특히, 국내의 부족한 골재 수급 현황을 고려할 때 폐콘크리트의 재활용을 위한 연구가 다양하게 이루어지고 있다.<sup>1-4)</sup>

폐콘크리트로부터 재생골재를 생산하는 공정은 여러 가지의 공정으로 이루어지고 있으며, 현재 국내에서 생산되고 있는 재생골재는 거의 단순파쇄에 의해 생산되고 있다. 그러나, 이런 단순파쇄에 의해 생산된 재생골재에는 시멘트 페이스트가 부착되어 있어 천연골재보다 흡수율이 높고, 강도가 낮으며, 마모감량이 큰 단점이 있다. 이러한 재생골재의 품질을 천연골재의 품질과 동등한 수준으로 향상시키기 위한 연구가 계속 이루어지고 있으며, 그 중 하나가 폐콘크리트를 가열한 후 분쇄하여 재생골재를 생산하는 방법이다.<sup>5)</sup> 이 방법은 골재를 손상시키지 않을 정도로 수화물인 시멘트 페이스트를 가열하여 열화시킨 후 분쇄공정에서 시멘트 페이스트를 제거함으로써 제조된 골재의 품질이 천연골재와 동등하게 향상되는 것으로 알려져 있다. 한편, 폐콘크리트로부터 골재를 분리하는 공정중에 발생하는 미분말을 이용한 연구가 여러 방

<sup>†</sup>Corresponding author : Ji-Whan Ahn  
E-mail : ahnjw@kigam.re.kr  
Tel : +82-42-868-3578 Fax : +82-42-861-3990

면에서 이루어지고 있으나, 대부분은 미분말을 콘크리트 혼합재나,<sup>6)</sup> 도질안정제, 고화용 시멘트<sup>7)</sup> 등으로 이용하거나 미분말 자체에 석회석 등을 첨가하여 성분 조절 후 소성을 통한 시멘트제조 등 여러 측면에서 연구가 진행되고 있다.<sup>8)</sup> 그러나, 발생하는 미분말 자체를 시멘트 원료로 적용하는 것에 대한 연구는 거의 이루어지지 않고 있다.

따라서, 본 연구에서는 건설폐기물 중 폐콘크리트를 가열분쇄하여 재생골재를 생산할 때 발생한 미분말을 보통 포틀랜드시멘트(Ordinary Portland Cement : OPC)의 원료 물질로서 활용하기 위해 실질적으로 시멘트 공정 플랜트에서 사용하는 원료물질과 배합조건으로 OPC 클링커를 제조한 후 그 특성에 대하여 연구하였다.

## 2. 원료 및 실험방법

### 2.1. 사용원료

본 실험에 사용된 폐콘크리트 미분말은 Fig. 1과 같이 실험실적으로 폐콘크리트를 가열분쇄하여 천연골재와 동등한 품질의 골재를 제조할 때 발생한 것을 사용하였다. 즉, 사용된 재생골재는 A사에서 1차 jaw crusher, 2차 jaw

crusher, 3차 cone crusher로 분쇄된 5~25 mm 크기의 골재를 시료로 하였다. 재생골재에 부착된 시멘트 페이스트를 용이하게 제거하기 위해 시멘트 수화물이 열분해 되고, 골재가 손상되지 않는 온도인 400°C에서 30분동안 재생골재를 가열(super-kanthal 전기로)하였다. 그리고 가열된 골재를 로스엔젤레스 마모시험기에서 골재와 ball의 양을 1:1 중량비로 혼합해서 30분 동안 분쇄한 후 잔골재의 입도보다 작은 100 mesh 이하의 것을 시멘트 제조용 원료로 사용하였다.<sup>5)</sup>

Table 1 및 Fig. 2는 100 mesh 이하의 미분말의 화학분석 및 X-선 회절분석의 결과를 그리고 Table 2는 본 실험에 사용된 주·부원료(현재 S 시멘트사의 시멘트 주·부원료)의 화학조성을 나타낸 것이다.

Table 1에서 알 수 있는 바와 같이 미분말에는 SiO<sub>2</sub>, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 순으로 성분들이 함유되어 있는 것으로 나타났다. 주요 구성물질은 Fig. 2와 같이 α-quartz, feldspar, calcite인 것으로 나타났다. 이때 미분말에 함유된 α-quartz와 feldspar는 분쇄시 폐콘크리트속에 함유된 굵은 골재와 잔골재에 함유된 성분으로 calcite는 시멘트의 수

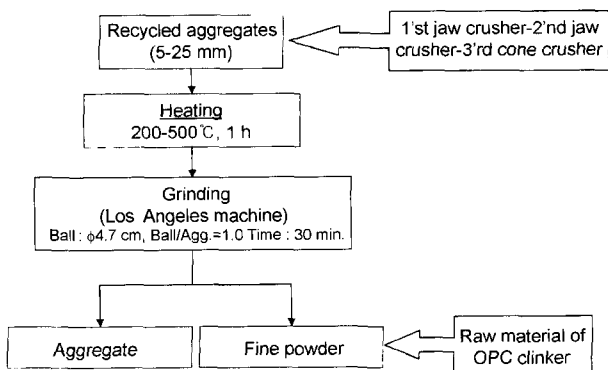


Fig. 1. Flow chart of the manufacture of recycling aggregate and fine powder.

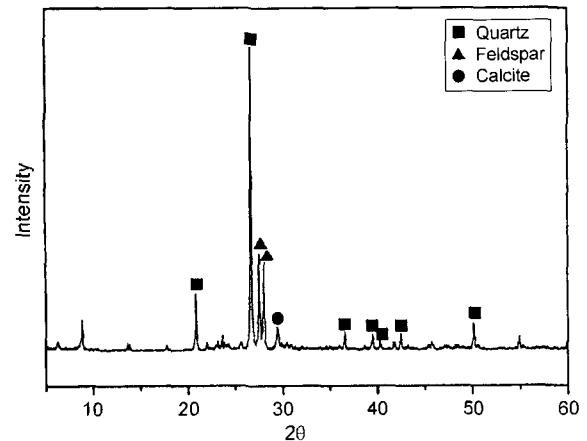


Fig. 2. XRD pattern of fine powder of waste concrete (condition : 1 h at 400°C).

Table 1. Chemical Composition of Fine Powder from Waste Concrete

Item	Chemical compositions(wt%)							
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Ig-loss
Fine powder	62.80	7.40	2.03	14.23	1.17	1.17	2.70	8.04

Table 2. Chemical Composition of Raw Materials of OPC

Item	Chemical compositions(wt%)							
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Ig.loss
Limestone	9.78	1.94	0.81	46.14	1.91	0.06	1.10	38.32
Shale	72.34	10.66	3.77	0.41	0.36	0.02	1.71	10.26
Conv. slag	16.59	10.53	31.45	36.67	7.55	0.04	0.08	0.09
Fly ash	51.35	27.43	6.90	6.44	1.02	0.00	0.80	3.34

화반응으로 생성된 Ca(OH)<sub>2</sub>의 탄산화 반응으로 형성된 것으로 보인다. 그리고 CaO 성분이 약 14.2%로 다소 낮은 것은 골재를 분쇄할 때 굵은 골재 및 잔골재의 일부 분리가 혼입되었기 때문으로 미분말내에 CaO 성분의 함유량을 높이기 위해서는 골재로부터 시멘트 페이스트만을 효율적으로 분리하기 위한 분쇄기술의 개발이 필요하다.

2.2. 원료의 배합

조합원료의 배합은 Table 1에서 알 수 있는 바와 같이 미분말의 화학조성이 CaO 성분만을 제외한다면 Table 2에 나타낸 주원료 중 shale의 화학조성과 유사한 성분의 비율을 갖는 것으로 나타났다. 따라서 본 연구에서는 미분말을 OPC 원료 중 shale을 대체하여 사용하는 것으로 기준을 설정한 후 미분말의 shale 대체율을 각각 0, 25, 50, 75, 100%로 5수준(F0, F25, F50, F75, F100)을 선정하였다. 그리고 Table 3과 같이 modulus를 LSF(석회포화도 : Lime Saturation Factor) 91.0, SM(규산율 : Silica Modulus) 2.60, IM(철율 : Iron Modulus) 1.60으로 고정한 후 조합원료들을 배합하였다. 원료물질 중 shale에 대한 미분말의 대체율을 0%에서 100%로 증가시킴에 따라 fly ash의 첨가량은 2.25%에서 1.45%로 감소되는 반면, 전로슬래그의 양은 3.29%에서 4.17%로 0.88%정도 증가되었다. 이는 shale과 미분말의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 각각 2.83, 3.65이기 때문에 상대적으로 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 많이 함유되어 있는 전로슬래그의 양은 증가하고 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 양이 많이 포함되어 있는 fly ash의 양은 감소된 것이다.

2.3. 실험방법

Fig. 3은 본 실험의 실험 공정도를 나타낸 것으로 Table 3과 같이 조합원료를 배합한 후 볼밀을 이용하여 88 μm 체 잔사의 양이 10±1%가 되도록 분쇄·혼합하였다. 분쇄된 조합원료는 지름이 약 1 cm 정도인 성구로 제작한 후 약 105±5°C의 온도로 24시간 건조하였다. 건조된 물질을 다시 900°C에서 1시간 동안 탈탄산시킨 후, 1,000~1,450°C의 온도범위에서 1시간동안 소성을 한 후, 공냉시켜 클링커를 제조하였다. 제조된 클링커의 구성광물과 광물의 상태는 각각 XRD와 SEM으로 분석하였다. 조합원료의 반

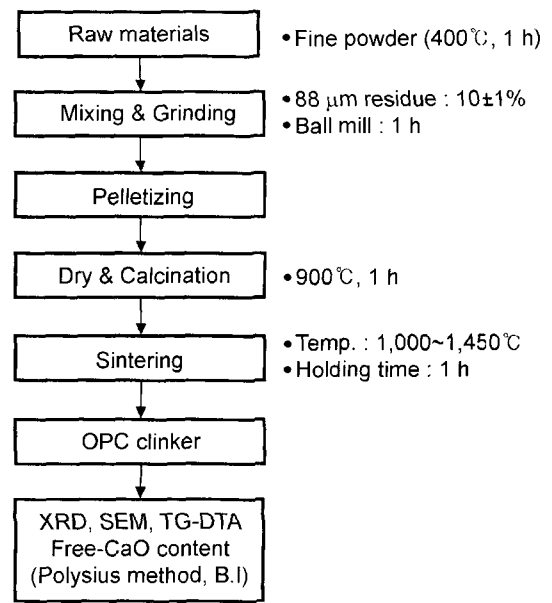


Fig. 3. Experimental procedures.

응성은 TG-DTA에 의한 반응열량 변화로 비교하였으며, 소성성은 Polysius 방법<sup>9)</sup>으로 1,350, 1,400, 1,450, 1,500°C에서 각각 15분 동안 조합원료를 소성한 후, 제조된 소성물의 free CaO의 양을 정량하였다. 그리고, 다음 식에 free CaO양을 대입하여 Burnability Index (B.I) 값을 계산하였다. 이때, LSF 95를 기준으로 LSF의 값이 ±1 변화시에 free CaO의 함량은 ±0.4로 변화시켜 계산하였다.

$$B.I. = \frac{F-CaO\% [(1,350^\circ C) + (1,400^\circ C) + 2 \times (1,450^\circ C) + 3 \times (1,500^\circ C)] \times 3.73}{[(1,350^\circ C \text{ 소성클링커 } F-CaO\%) - (1,500^\circ C \text{ 소성클링커 } F-CaO\%)]^{1/4}}$$

3. 결과 및 고찰

각각의 조합원료에 대한 소성온도별로 합성된 클링커의 XRD 패턴을 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서와 같이 1,000°C에서는 미반응 CaO와 SiO<sub>2</sub> 성분이 다량 존재하고, 일부 클링커 광물상인 β-C<sub>2</sub>S상이 주로 나타나, 주요 성분은 아직 반응하지 않는 것으로 보인다. 그러나, 소성온도가 높아짐에 따라 미반응한 CaO와 SiO<sub>2</sub>의 회절피크

Table 3. Mixing Ratio of Raw Materials

Item	Mixing ratio (wt%)				
	Limestone	Shale	Fine powder	Conv. slag	Fly ash
F0	88.18	5.58	None	3.29	2.25
F25	87.74	4.50	1.50	3.46	2.09
F50	87.24	3.24	3.24	3.66	1.91
F75	86.65	1.77	5.29	3.89	1.70
F100	85.94	None	7.74	4.17	1.45

Note) Modulus : LSF 91.0, SM 2.60, IM 1.60

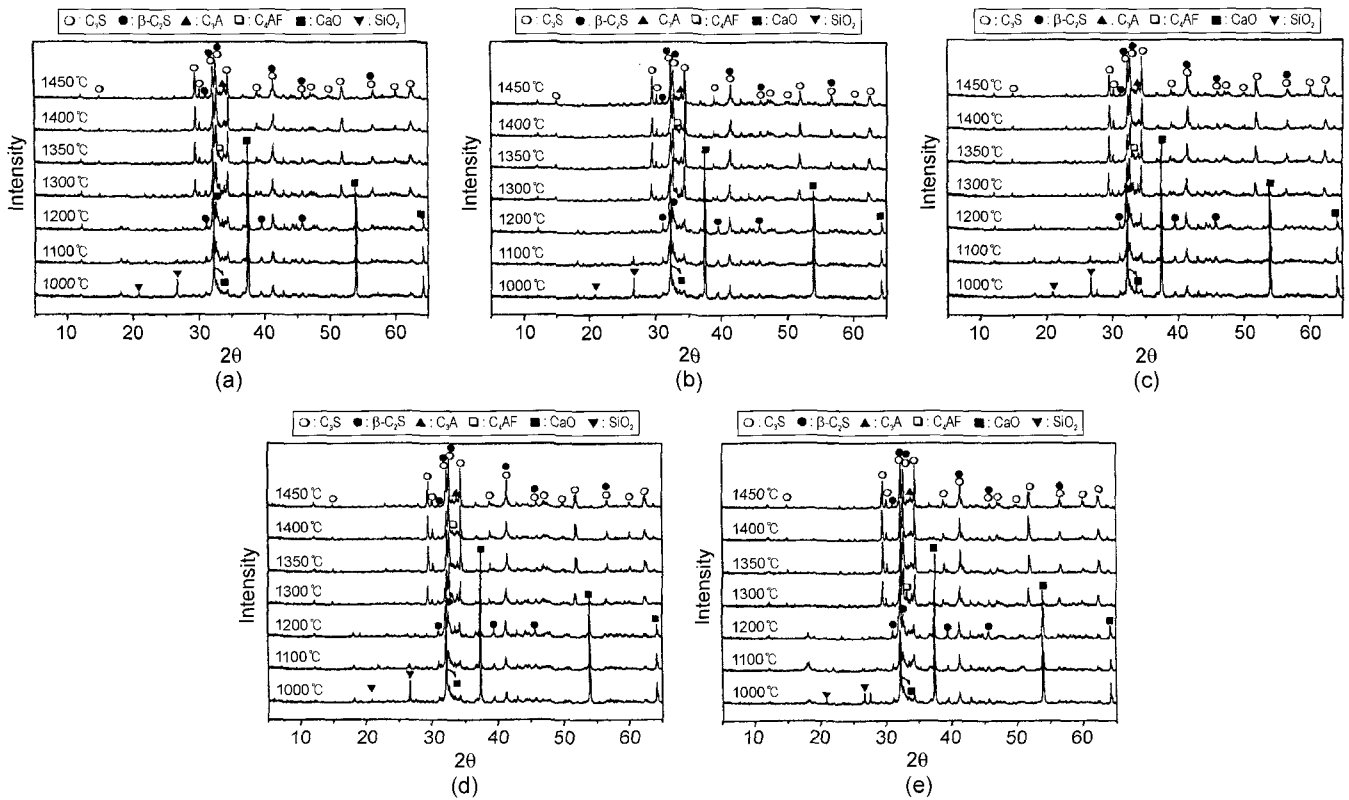


Fig. 4. XRD patterns of clinker synthesized at various temperature. (a) F0, (b) F25, (c) F50, (d) F75, and (e) F100.

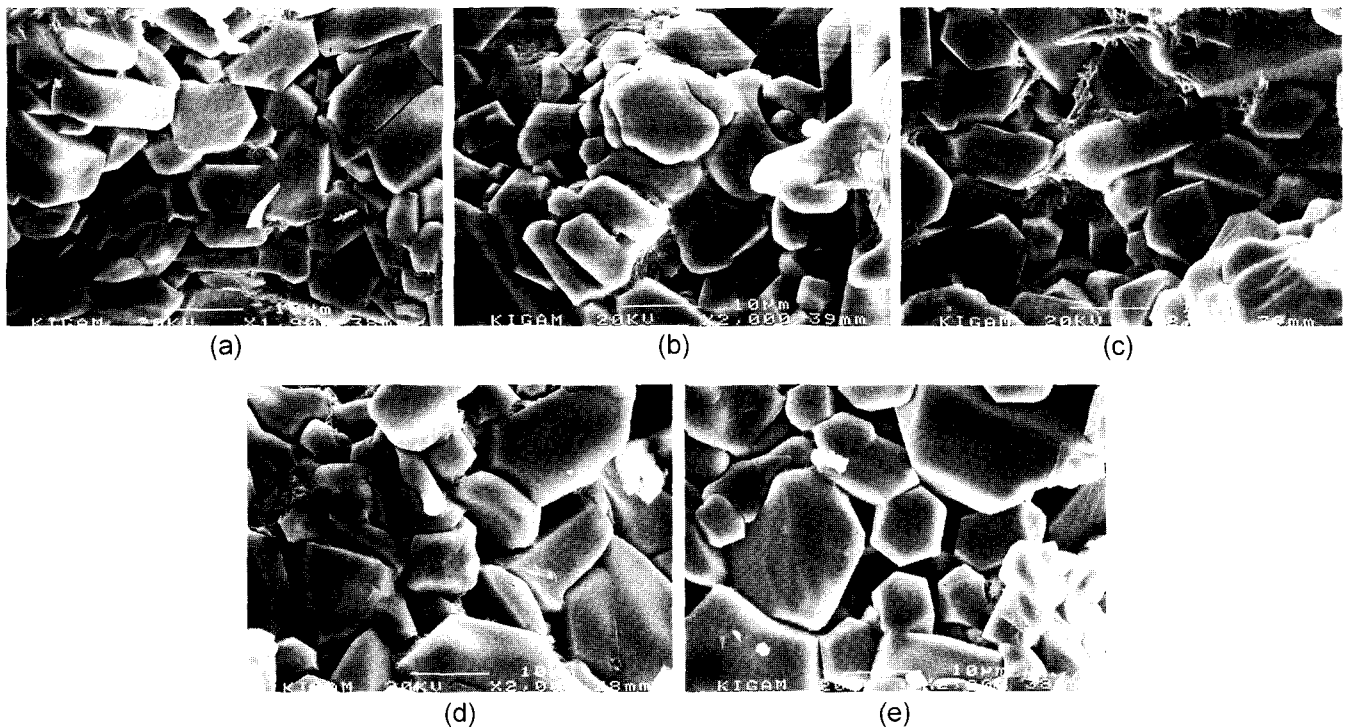


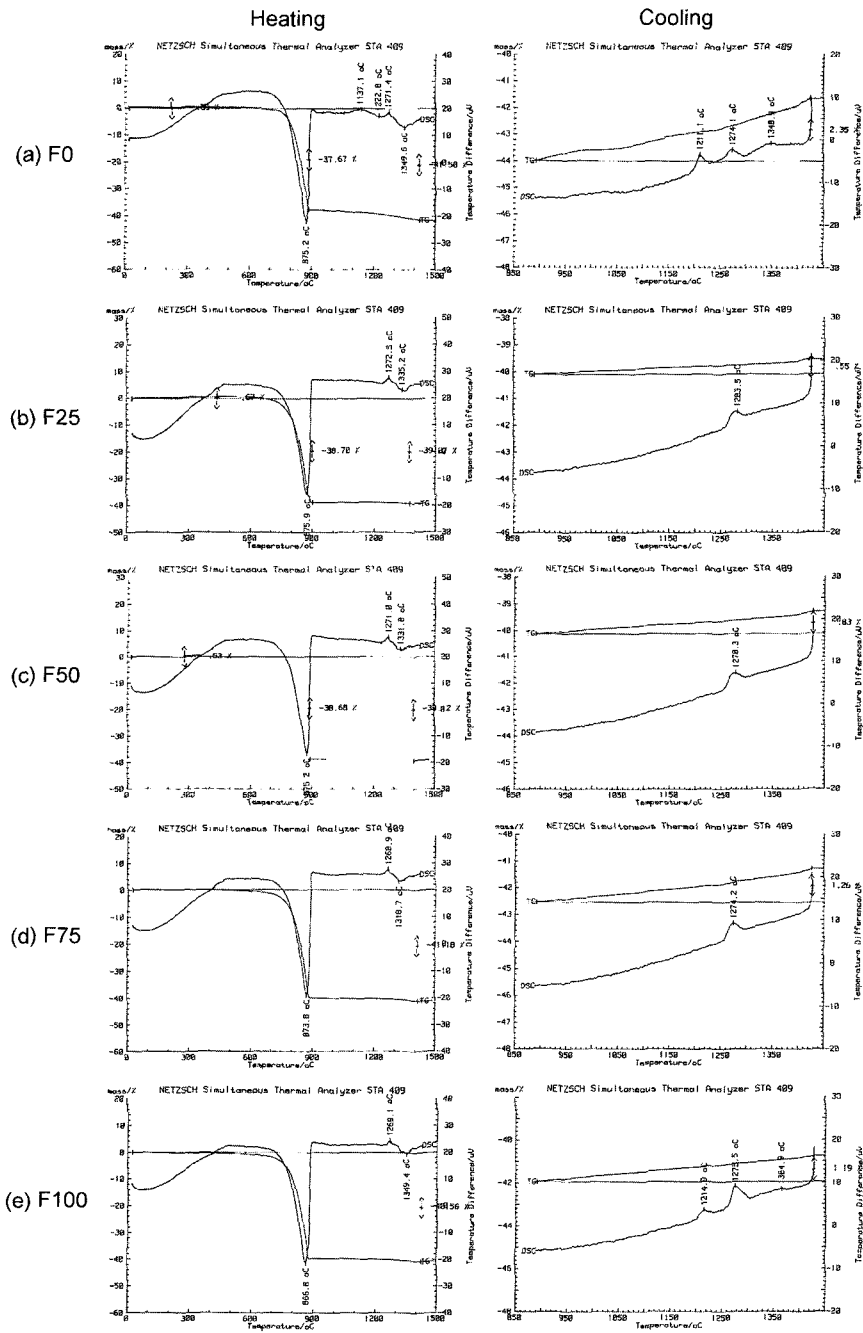
Fig. 5. SEM photographs of clinker synthesized at 1,450°C. (a) F0, (b) F25, (c) F50, (d) F75, and (e) F100.

가 소멸되면서 1,300°C부터는 C<sub>3</sub>S가 생성되고 1,450°C에서는 모든 배합수준에서 보통 포틀랜드 시멘트 클링커 광물

상인 C<sub>3</sub>S, β-C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>AF가 생성됨을 알 수 있었다. 이때, 1,450°C에서 합성된 클링커 중 C<sub>3</sub>S의 광물상은 Fig. 5

**Table 4.** Temperatures of the Main Reaction that Occur during Heating and Cooling the Raw-materials

Item	Temperature (°C)				
	Heating			Cooling	
	CaCO <sub>3</sub> decomposition	C <sub>2</sub> S formation	Liquid phase	C <sub>3</sub> A recrystallization	C <sub>4</sub> AF recrystallization
F0	875	1,271	1,350	1,274	1,211
F25	876	1,273	1,335	1,284	—
F50	875	1,271	1,332	1,278	—
F75	874	1,269	1,319	1,274	—
F100	869	1,269	1,349	1,276	1,215



**Fig. 6.** TG-DTA curves of each raw mixture.

의 SEM 사진에서 알 수 있는 바와 같이 모두 결정성이 잘 발달된 것을 확인할 수 있었다.

조합원료의 반응성을 알아보기 위해 Fig. 6에 조합원료의 시차열분석 결과를 Table 4에 주요반응이 일어난 온도를 나타내었다. 석회석은 875~866°C 사이의 온도에서 열분해에 의한 흡열피크를 확인할 수 있었으며, 1,268~1,272°C 사이에서는 모든 배합수준에서 C<sub>2</sub>S 형성에 의한 발열피크가 나타났다. 또한, C<sub>3</sub>A와 C<sub>4</sub>AF의 액상형성에 의한 흡열피크는 1,318~1,349°C에 발생되었다. 액상형성 온도에 있어 J. A. Imlach 등의 연구 결과<sup>10-13)</sup>와 비교하여 보았을 때, 다소 높은 온도에서 액상이 생성되었는데 이는 본 실험에서 원료물질의 S.M을 약간 높은 수준인 2.60으로 배합하였기 때문에 SiO<sub>2</sub>의 함량이 증가하여 액상 형성온도가 다소 높아지기 때문으로 생각된다. 냉각하면서 시차열분석한 결과를 보면, Table 4에서와 같이 C<sub>3</sub>A의 정출온도는 1,274~1,284°C에서 나타났고, C<sub>4</sub>AF의 생성에 의한 발열피크는 각각 1,211~1,215°C에 나타났다. 이와 같은 결과에서 미분말로 대체한 조합원료의 클링커링 반응특성은 모두 유사한 경향을 보임을 알 수 있었다.

Fig. 7은 포틀랜드 시멘트 클링커의 고상-액상반응 온도<sup>15)</sup>인 1,350°C, 1,400°C, 1,450°C, 1,500°C에서 free CaO의 양을 측정된 결과이다. 그림에서 알 수 있는바와 같이 1,400°C까지는 미분말의 첨가량이 증가될수록 free CaO의 양도 증가하는 것으로 나타났다. 이는 CaO 성분이 SiO<sub>2</sub> 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 반응온도가 미분말을 사용하였을 때 보다 높지만, shale의 경우는 낮은 온도에서 반응하기 때문인 것으로 생각된다. 그러나 소성온도가 증가하면서 1,450°C 이상에서는 free CaO 함유량이 감소되어 모든 배합수준에서 0.2~0.5% 수준으로 유사한 경향을 나타내었다. 또한, Table 5와 같이 조합원료의 소성성(B.I)을 각 소성온도에서의 free CaO의 함유량으로 계산한 결과, 보통 포틀랜드 시멘트의 조합원료인 shale에 미분말을 100%까지 대체한 모든 배합수준에서 48.6~51.4 정도로 소성성이 양호하게

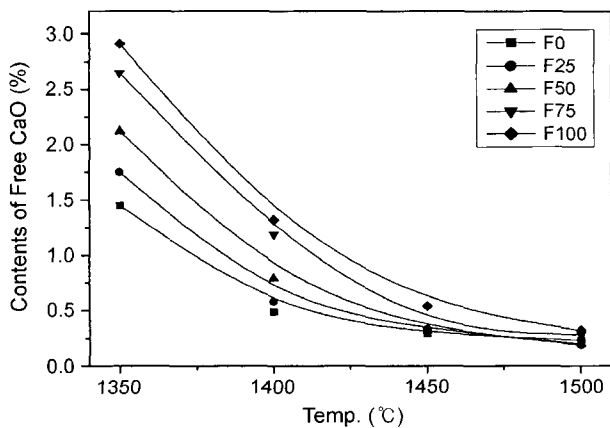


Fig. 7. Free CaO contents of synthesized clinker.

Table 5. Burnability Index of Clinker Synthesized at Various Temperature

Item	Free CaO (wt%)				B.I
	1,350°C	1,400°C	1,450°C	1,500°C	
F0	1.45	0.49	0.29	0.23	51.1
F25	1.75	0.58	0.33	0.19	49.3
F50	2.12	0.79	0.32	0.20	48.6
F75	2.65	1.19	0.32	0.28	49.7
F100	2.91	1.32	0.54	0.32	51.4

나타나는 것으로 보아 페콘크리트로부터 가열분쇄로 발생된 미분말을 보통 포틀랜드 시멘트 클링커의 SiO<sub>2</sub> 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 원료로 충분히 사용할 수 있을 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

건설폐기물 중 페콘크리트를 가열분쇄하여 고품질의 골재를 회수할 때 발생된 미분말을 OPC의 원료로 사용할 목적으로 미분말을 OPC 원료 중 shale에 각각 0%, 25%, 50%, 75%, 100%까지 대체하여 클링커를 제조하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 페콘크리트를 가열분쇄 후 발생 미분말의 주요 성분은 SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 있었고, 주로 α-quartz, feldspar, calcite인 것으로 나타났다.
2. 1,450°C에서의 주요 클링커의 생성물질은 일반 포틀랜드 시멘트 클링커와 같은 C<sub>3</sub>S, β-C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>AF상이었다.
3. 각각의 조합물질을 시차열분석 결과, 모든 수준에서 C<sub>2</sub>S 형성에 의한 발열피크는 1,268~1,272°C 사이에서 액상형성에 의한 흡열 피크는 1,318~1,340°C에서 나타났고, 냉각시 C<sub>3</sub>A와 C<sub>4</sub>AF상의 정출에 의한 발열 피크는 각각 1,274~1,284°C, 1,211~1,215°C에서 나타났다.
4. 각 조합물질을 소성한 후 free CaO를 측정된 결과, 미분말 대체율이 증가함에 따라 1,400°C까지는 다소 많아지는 것으로 나타났으나, 1,450°C 이상에서는 0.2~0.5%의 수준으로 유사한 경향을 나타냈으며, free CaO 함유량으로 측정이 아닌 계산한 결과 51.4~48.6 값을 나타내어 모두 소성성이 양호한 것으로 나타났다.
5. 따라서 페콘크리트를 가열분쇄시 발생된 미분말을 보통 포틀랜드시멘트의 SiO<sub>2</sub> 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 원료물질인 shale에 대해 100%까지 대체하여 사용할 수 있다.

#### REFERENCES

1. I. B. Topcu and N. F. Guncan, "Using Waste Concrete as Aggregate," *Cem. Concr. Res.*, **25** [7] 1385-90 (1995).
2. M. Paolini and R. Khurana, "Admixtures for Recycling of

- Waste Concrete," *Cem. Concr. Comp.*, **20** 221-29 (1998).
3. C. Thormark, "Conservation of Energy and Natural Resources by Recycling Building Waste," *Resources, Conservation and Recycling*, **33** 113-30 (2001).
  4. A. Katz, "Properties of Concrete Made with Recycled Aggregate from Partially Hydrated Old Concrete," *Cem. Concr. Res.*, **33** [5] 703-11 (2003).
  5. J. Ahn, H. S. Kim, and G. C. Han, "Recovery of Aggregates from Waste Concrete by Heating and Grinding," *Geosystem Eng.*, **4** [4] 123-29 (2001).
  6. T. Kemi, Y. Nakata, M. Arai, and T. Furukawa, "A Study of Recrushed Concrete Powder," *48th Annual Meeting of Japan Cement Association*, **94** 544-51 (1994).
  7. I. S. Kim, J. H. Won, K. H. Choi, S. H. Choi, J. G. Lee, J. G. Sohn, and K. B. Shim, "Fabrication of the Cement for the Solidification of the Toxic Waste Using Waste Concrete Powder," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [12] 1133-37 (2002).
  8. Y. Kojima, T. Tasue, and Y. Arai, "Preparation of Reclaimed Cement from Waste Concrete," *Gypsum & Lime*, **244** 153-64 (1993).
  9. B. Helming, "Die Zement Herstellung," *Polysius Review*.
  10. J. A. Imlach and F. Hofmanner, "Investigation of Clinker Formation by DTA & Optical Microscopy," *Proc. 7th Int. Symp. Chem. Cem.*, Moscow, Part I-C (1974).
  11. F. F. Hofmanner, "Microstructure of Clinker," *Symp. Chem. Cem.*, Paris, I-108-113 (1980).
  12. G. Yamaguchi and S. Takagi, "Analysis of Portland Cement Clinker," *Proc. 5th Int. Symp. Chem. Cem.*, Tokyc, 181-225 (1968).
  13. B. C. Park, E. K. Lim, S. J. Chung, and N. I. Suh, "The Effect of Silicious Raw Materials on Mineralogical Properties in Clinkering Process," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **18** [4] 219-28 (1981).
  14. Y. M. Butt, V. V. Timashev, and A. D. Osokin, "Mechanism of Clinker Formation Process and the Modification of its Structure," *Proc. 6th Int. Symp. Chem. Cem.*, Moscow, 132-54 (1974).
  15. J. A. Indach, "Non-isothermal Investigation of the Kinetics of Reactions Occurring During the Clinker Formation," *Cem. Concr. Res.*, **6** [6] 747-56 (1976).