

시멘트 생산 시 발생하는 Chlorine Bypass System-dust의 물리 및 화학적 특성 Physical and Chemical Properties of Chlorine Bypass System-Dust from Cement Manufacturing

한민철¹ · 이동주^{2*}Min-Cheol Han¹ · Dong-Joo Lee^{2*}

(Received September 19, 2019 / Revised December 2, 2019 / Accepted December 9, 2019)

This study conducted a series of studies to find alternative ways to use Chlorine Bypass System-dust(CBS-dust) in cement production. The results of engineering characteristics of CBS-dust are summarized as follows. First of all, the density of CBS-dust is 2.40, lighter than cement and the pH was 12.50 which was strong alkaline. In terms of particle size, it was 11.70 μm which was finer than cement. With chemical properties, calcium oxide(CaO) was the highest as 35.10%, potassium oxide(K_2O) was 32.43%, potassium chloride(KCl) was 19.46%, sulfur oxide(SO_3) was 6.81%, and the remaining chemical components are SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MgO, and the like. Therefore, if CBS-dust is used as early-strength chemical admixtures in the concrete secondary products that use a large amount of mineral admixtures without rebar, it can be an effective method for increasing the strength of concrete as an alkali activator and preventing early-frost damage of Cold Weather Concrete.

키워드 : CBS dust, 물리적 특성, 화학적 특성, KCl함유량

Keywords : Chlorine bypass system dust, Physical properties, Chemical properties, Potassium chloride content

1. 서론

산업활동의 급속한 진전에 따라 발생하는 천연자원고갈 및 CO_2 다량배출에 의한 지구온난화 등은 자원 및 환경문제와 관련하여 중요한 화두로 되고 있다. 시멘트 생산의 경우도 이와 같은 환경문제와 연관하여 기존의 시멘트 원료인 석회석과 점토 등 천연원료 이외에 다양한 산업폐기물 및 부산물을 이용하고 있고 시멘트 소성 연료 또한 석탄 이외에 각종 폐기물 및 부산물을 이용하고 있는 실정이다(Kang and Nam 2006).

그런데, 이렇게 시멘트산업에서 원료와 연료로 재활용되는 폐기물 및 부산물은 고농도의 염화물과 알칼리를 함유하고 있을 경우, 염화물과 알칼리가 시멘트 킬른내에서 휘발·농축하는 성질에 의해 시멘트 제조공정과 시멘트제품에 문제가 생길 수 있다.

따라서, 시멘트 설비는 이와 같은 염화물과 알칼리 성분을 제

거하기 위한 집진 장치인 Chlorine Bypass System(이하 CBS)을 도입하여 폐기물(Dust)로 배출하고 있다(Rha and Seong 1999).

그러나 시멘트 제조공정 중에 발생하는 CBS-dust는 폐기물로서 이를 적법한 절차에 따라 매립 등 처분하고는 있다. 그렇지만 최근의 상황으로는 매립지 부족 및 처리비용 인상으로 인하여, 이에 대한 문제해결로 CBS-dust를 별도 용도로의 활용대책 마련이 요구되고 있다(Lee and Rha 1999).

그러므로 본 연구에서는 시멘트 제조시 발생하는 CBS-dust의 기초적 특성 규명을 통하여 CBS-dust의 새로운 활용방법을 모색하고자 일련의 연구를 진행하고자 한다. 이에 우선적으로 본 논문에서는 CBS-dust의 물리 및 화학적 성질에 대하여 기초적으로 분석하여 그 특성을 규명하고자 한다.

* Corresponding author E-mail: gksehxhf@naver.com

¹청주대학교 건축공학과 교수 (Department of Architectural Engineering, Cheongju University, Professor, Cheongju, 28503, Korea)

²청주대학교 건축공학과 박사과정 (Department of Architectural Engineering, Cheongju University, Doctor's Course, Cheongju, 28503, Korea)

2. 폐자원 활용과 CBS-dust의 발생

2.1 시멘트 제조시 폐자원 활용

국내 시멘트 제조공정에서 활용하는 폐기물 및 부산물은 무기물인 경우는 원료와 연료, 유기물인 경우는 연료의 일부로 활용되고 있다. 이와 같이 원료 또는 연료를 투입하는 위치를 시멘트 생산 공정도에 나타내면 Fig. 1과 같다.

원료로서의 활용으로는 천연 시멘트 원료인 석회석, 점토, 규석, 철원료와 더불어 천연원료인 석회석 대용으로 폐기물인 조개껍질(폐각), 페콘크리트 분쇄시 미분말 등이 있고, 또한, 점토대용으로는 석탄회 혹은 리젝트애시가 있으며, 규석대용으로는 폐주물사가 있고, 철원료 대용으로는 동슬래그, 연슬래그, 제강슬래그 등을 들 수 있다.

또한, 연료로서의 활용으로 시멘트 제조공정중 연료 투입구는 Fig. 1과 같이 하소로 하부 킬른인렛(Kiln inlet: 로타리킬른 뒤쪽의 투입구) 및 주버너에서 이루어진다. 먼저, 수분이 많은 오니류(하수 오니) 등의 순환자원은 하소로 하부 또는 인렛(Inlet)에 투입되어 처리된다. 페타이어인 경우도 하소로 하부 또는 인렛(Inlet)부분에서 투입되는데, 고무 등 유기물은 연료로, 와이어 등 철물은 철원료의 일부로 이용된다. 폐플라스틱, 우드스크랩, 폐유 등은 전처리하여 하소로 하부 혹은 주버너에서 열에너지로 이용된다.

유기물을 다량 함유한 동물 사체등은 시간이 경과하면 부패·발효가 진행되어 악취문제가 제기될 수 있으므로 이런 경우는 반입되면 즉시 하소로 하부 또는 인렛 부분에 투입하여 처리한다(Han 2019).

2.2 CBS-dust의 발생

폐자원중에는 염화물과 알칼리를 다량 포함하고 있는 경우도 있다. Fig. 1과 같이 로타리 킬른 내의 석회석과 점토 성분 등의 원료는 용융상태로 화합이 이루어져 클링커가 만들어지지만, 폐플라스틱 등에서 발생하는 염화물이라든가, 페타이어 등에서 발생하는 황산화물(SO₃), 애시류 등에서 발생하는 알칼리(K₂O, Na₂O) 등은 킬른내 에서 휘발되어 기화한다. 따라서, 이 기체는 열류의 흐름에 따라 예열기(Pre-heater) 쪽으로 이동하여 냉각되면서 다시 고체로 변하게 되는데, 냉각과정에서는 예열기의 사이클론(Cyclone)에 빌드업(Build-up)을 형성하거나 다시 원료와 함께 킬른(Kiln)내로 반입되어 재차 휘발되는 사이클을 반복하는 등 시멘트 제조공정에 문제를 일으킨다.

위와 같이 시멘트제품의 염소이온의 농도 관리가 더욱 중요하게 요구됨에 따라 시멘트 생산과정에서는 염소이온의 농도를 낮추기 위해 Fig. 2와 같은 Chlorine Bypass System을 제조 설비에 이용하게 된다.

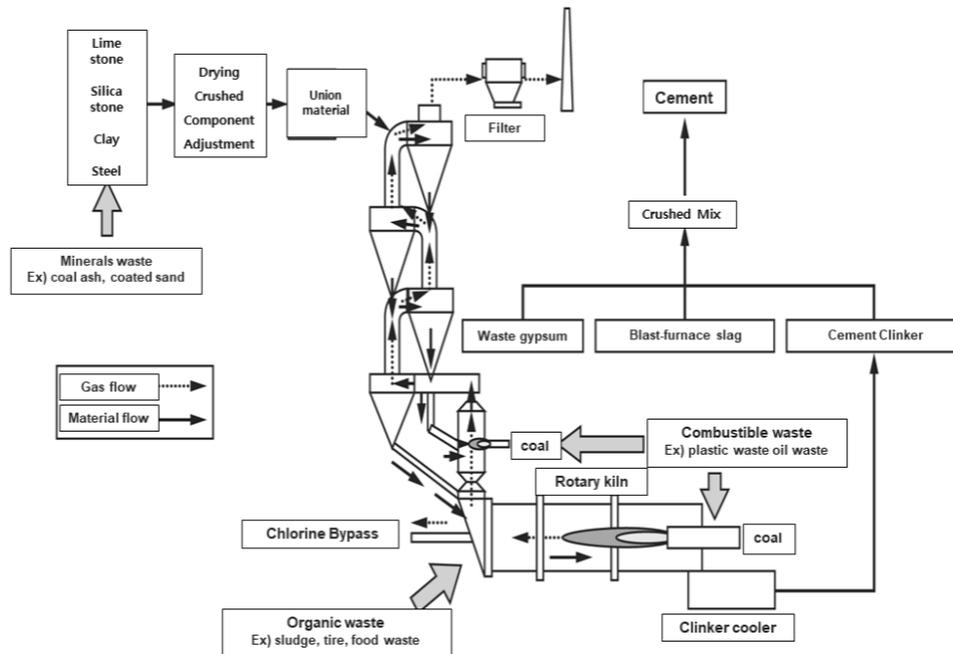


Fig. 1. Cement manufacturing process

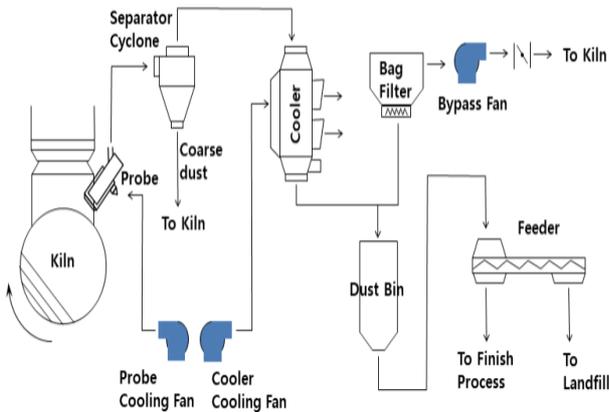


Fig. 2. Chlorine bypass system flow chart

즉, 우리나라 시멘트 사에서는 킬른 인렛에서 프로브(Probe)를 통해 추출한 가스를 사이클론(Cyclone)으로 분급하여 굵은입자(조함원료)는 킬른으로 다시 보내고 냉각된 가는 입자는 사일로에 저장하여 배출하는데, 이것을 CBS-dust라고 한다(Han 2019).

3. 실험계획 및 방법

3.1 실험계획

본 연구의 실험계획은 Table 1과 같다. 먼저, CBS-dust 시료의 경우는 국내 A 시멘트회사에서 1주일 단위로 CBS-dust 시료 39회분에 대하여 물리적 성질 및 화학적 성분을 검토하였다. 실험사항으로 물리적 성질은 밀도, pH 및 입도를 측정하고, 화학성분은 산화 칼슘(CaO), 산화 칼륨(K₂O), 염화 칼륨(KCl), 삼산화 황(SO₃), 이산화 규소(SiO₂), 산화 철(Fe₂O₃), 산화 알루미늄(Al₂O₃) 및 산화 마그네슘(MgO) 등을 분석하도록 한다.

Table 1. Experimental plan

Factors		Levels	
CBS-dust		39	• Production for week
Experiment	Physical properties	3	• Density • pH • Grain size distribution
	Chemical properties	8	• CaO · K ₂ O · KCl · SO ₃ · SiO ₂ • Fe ₂ O ₃ · Al ₂ O ₃ · MgO

3.2 실험방법

본 연구의 실험방법 중 먼저, 물리적 성질로 밀도의 경우는 전자



Fig. 3. Measurement

비중계(CAS사 CD-V2)를 이용, 액체로 Isopropyl alcohol을 사용해 측정하였으며, pH의 경우는 Portable pH meter(Hanna사 HI98111)을 이용하여 측정하였다. 입도분포 및 크기는 입도분석기(Malvern Panalytical, MASTERSIZER 3000)를 이용하였으며, 화학성분은 X선 회절 분석기(X-Ray diffractometer)를 이용하여 측정하였다. Fig. 3은 각 측정기구의 모습을 나타낸 것이다.

4. 실험결과 및 분석

4.1 CBS-dust의 물리적 특성

4.1.1 밀도

Fig. 4는 CBS-dust 39개 시료에서 분석된 밀도 값을 도수분포로 나타낸 것이다. CBS-dust의 밀도 평균값은 2.4g/cm³, 표준편차는 0.050이고, 최댓값은 2.56g/cm³ 최솟값은 2.27g/cm³이며, 대부분 2.3~2.5g/cm³ 범위에 분포하였으며, 시멘트 밀도 3.15g/cm³보다 낮은 값을 나타내었다.

4.1.2 pH

Fig. 5는 39개 시료에서 분석된 pH를 도수분포로 나타낸 것이다. 이때, pH의 평균값은 12.50 표준편차는 0.100이고, 최댓값은 12.76 최솟값은 12.27로 나타났다. 이는 CBS-dust에 알칼리가 다량 함유됨에 기인한 것으로 판단된다.

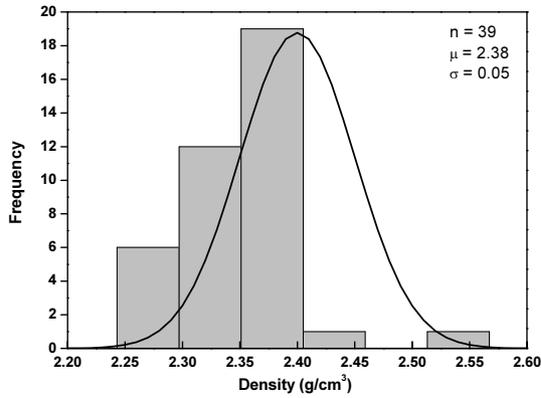


Fig. 4. Histogram of density for 39 CBS-dust samples

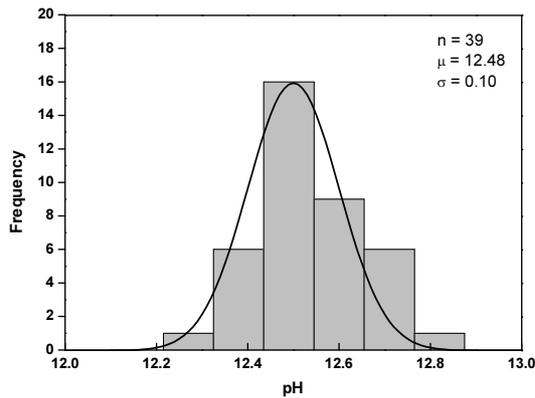


Fig. 5. Histogram of pH for 39 CBS-dust samples

4.1.3 입도

Fig. 6은 CBS-dust 39개 시료에서 분석된 0.1~1000μm 크기까지의 입도 분포를 나타낸 것이다. 이때 Table 2와 같이 입자크기의 평균값은 11.70μm, 표준편차는 3.28이고, 최댓값은 21.46μm, 최솟값은 2.10μm이다. CBS-dust의 입도의 크기는 20~30μm인 시멘트보다 작은 범위에 분포되고 있음을 알 수 있다.

4.2 CBS-dust의 화학적 특성

4.2.1 화학성분

(1) 산화칼슘(CaO)

Fig. 7은 CBS-dust의 가장 많은 부분을 차지하는 산화 칼슘(CaO)의 함유량을 도수분포로 나타낸 것이다. 이때 CaO의 평균값은 35.1, 표준편차는 11.59이고, Table 3과 같이 최댓값은 73.36, 최솟값은 11.24%로 나타났는데, 대부분은 30~40% 범위에 분포하였다.

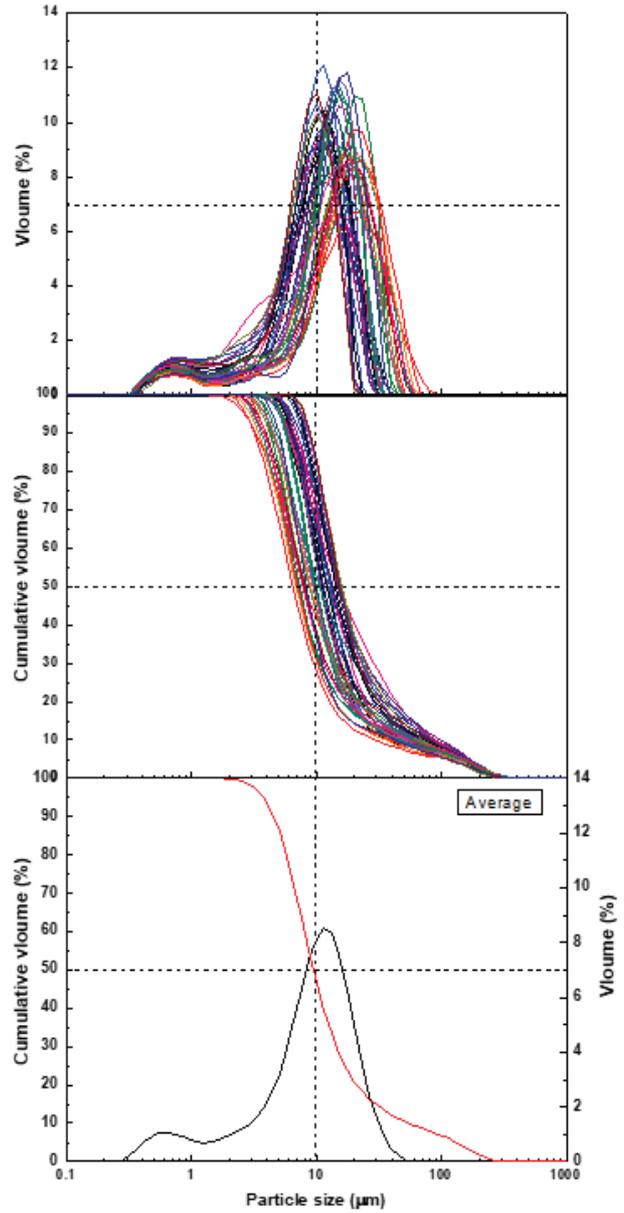


Fig. 6. Histogram of particle size for 39 CBS-dust samples

Table 2. Physical properties of CBS-dust

Type	Average	Maximum	Minimum	Standard deviation
Density(g/cm ³)	2.40	2.56	2.27	0.05
pH	12.50	12.76	12.27	0.10
Grain-size(μm)	11.70	21.46	2.10	3.28

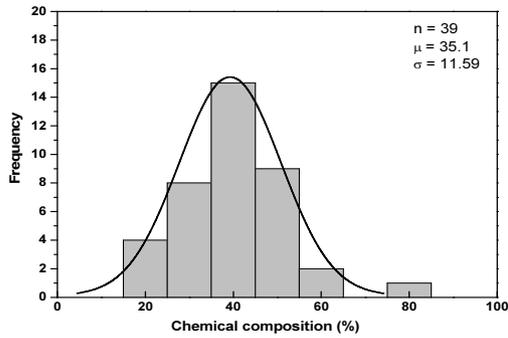


Fig. 7. CaO composition of CBS-dust

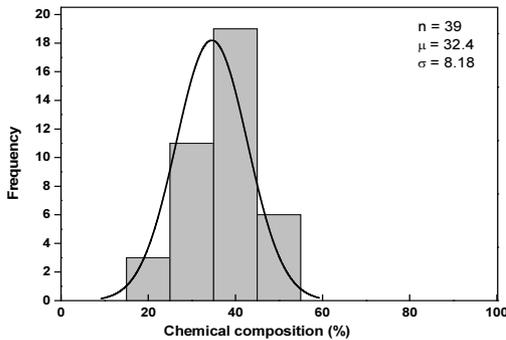


Fig. 8. K₂O composition of CBS-dust

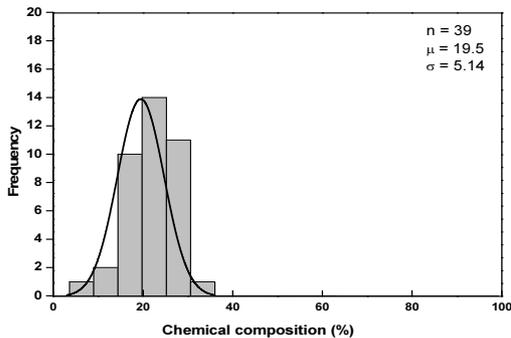


Fig. 9. KCl composition of CBS-dust

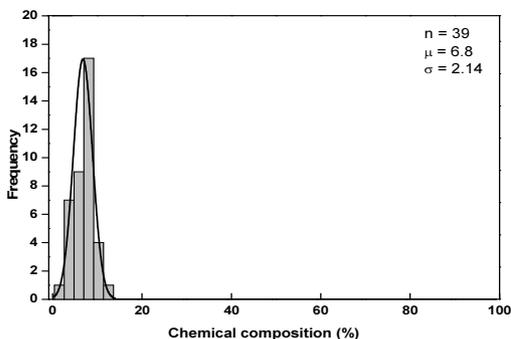


Fig. 10. SO₃ composition of CBS-dust

Table 3. Chemical properties of CBS-dust

Type	Average(%)	Maximum(%)	Minimum(%)	Standard deviation
CaO	35.10	73.36	11.24	11.59
K ₂ O	32.43	49.32	10.32	8.18
KCl	19.46	29.17	6.35	65.14
SO ₃	6.81	11.29	2.38	2.14
SiO ₂	2.71	5.90	0.96	0.89
Fe ₂ O ₃	1.33	2.53	0.42	0.46
Al ₂ O ₃	0.90	2.17	0.31	0.36
MgO	0.38	1.13	0.10	0.19

(2) 산화칼륨(K₂O)

Fig. 8은 산화칼륨(K₂O)의 함유량으로 도수분포 평균값은 32.43, 표준편차는 8.18이며, 최댓값은 49.32 최솟값은 10.32%로 나타났다. K₂O 함유량은 CaO와 비슷한 30~40% 범위에 분포하고 있다. 즉, CBS-dust의 주성분은 CaO와 K₂O인 알칼리염을 확인하였다. 그러므로 CBS-dust가 혼화재를 사용하는 콘크리트에 알칼리 활성 작용의 자극제로 사용한다면 강도증진에 효과적일 것으로 분석된다.

(3) 염화물(KCl)

Fig. 9는 39개의 CBS-dust 시료에서 분석된 염화 칼륨(KCl)의 함유량을 도수분포로 나타낸 것이다. 이때 평균값은 19.46, 표준편차는 5.14이고, 최댓값은 29.17 최솟값은 6.35%로 나타났으며, 대부분이 15~25% 범위에 분포하였다. 따라서 CBS-dust는 철근을 사용하지 않는 콘크리트에 사용할 필요가 있는 것으로 분석된다.

(4) 삼산화황(SO₃)

Fig. 10은 삼산화황(SO₃)의 함유량을 도수분포로 나타낸 것이다. 이때, 평균값은 6.81, 표준편차는 2.14이고, 최댓값은 11.29 최솟값은 2.38%로 나타났으며, 대부분 10% 이하로 분석되었다. 한편, CBS dust의 평균 SO₃ 함유량이 보통포틀랜드 시멘트의 KS 규격인 3.5%를 초과하고 있다. 따라서 CBS-dust의 활용할 때에는 팽창반응에도 유의해야 할 것으로 분석된다.

(5) 기타 화학성분

CBS-dust 39개 시료의 화학성분 중 평균 함유량 3% 이하를 나타내는 화학성분으로는 Table 3과 같다. 이중 이산화 규소(SiO₂)의 경우 평균값은 2.71, 표준편차는 0.89이고, 최댓값은 5.90 최솟값은 0.96%로 나타났으며, 산화 철(Fe₂O₃)은 평균 1.33, 표준편차 0.46이고, 최댓값 2.53 최솟값 0.42%로 나타났다. 또한, 평균 함유량 1% 이하로 산화 알루미늄(Al₂O₃)의 경우 평균값은 0.90, 표준편차는 0.36이고, 최댓값은 2.17 최솟값은 0.31%로 나타났으며, 산화 마그네슘(MgO)의 경우 평균값은 0.38, 표준편차는 0.19이고, 최댓

값 1.13 최솟값 0.10%로 나타났다.

4.3 종합분석

Fig. 11은 CBS-dust 생산일자별 39개 시료의 화학적 특성을 종합한 결과를 나타낸 것이다. 분석결과 화학적 특성은 산화 칼슘(CaO) 성분이 35.10%로 가장 많은 범위를 나타내고, 산화 칼륨(K₂O)이 32.43%, 염화 칼륨(KCl)이 19.46% 삼산화 황(SO₃)이 6.81%이며, 그 이외의 화학성분의 경우 SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, MgO, 기타 등의 순으로 종합분석 된다.

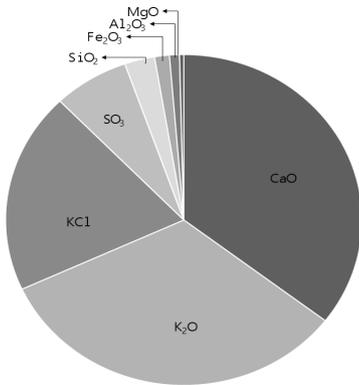


Fig. 11. Chemical composition of CBS-dust(%)

5. 결론

본 연구는 시멘트 생산시 발생하는 CBS dust의 새로운 활용방법을 모색하고자 CBS-dust의 물리·화학적 성질을 분석하였고, 활용방안을 모색하고자 하였는데, 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. CBS-dust의 물리적 성질로 밀도는 2.40g/cm³으로 시멘트보다 가볍고, pH는 12.50으로 강알칼리성이며, 입도의 경우 시

멘트보다 미세한 11.70μm로 나타났다.

2. 화학성분의 경우는 산화칼슘(CaO)이 35.10%로 가장 많은 양을 나타내고, 산화칼륨(K₂O)이 32.43%, 염화 칼륨(KCl)이 19.46% 삼산화황(SO₃)이 6.81%이며, 그 이외의 화학성분의 경우 SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, MgO, 기타 등의 순으로 나타났다.
3. CBS-dust는 염화물 이외에 다량의 알칼리(CaO, K₂O)를 포함한 것으로 나타났다. 따라서 CBS-dust를 철근이 없는 혼화재를 다량 사용하는 콘크리트 2차 제품에 알칼리 활성화재로 사용한다면, 콘크리트의 강도증진 및 한중시공 시 초기동해 방지 등에 효과적인 활용법이 될 수 있을 것으로 사료된다.

Conflict of interest

None.

References

Han, C.G. (2019). Application of recycled resources in cement production, *Journal of Remicon · Ascon · Aggergate*, 258 [in Korean].

Han, C.G. (2019). Chlorine and alkaline emission and its utilization, *Journal of Remicon · Ascon · Aggergate*, 257 [in Korean].

Kang, S.K., Nam, K.U. (2006). The recycling of inorganic industrial waste in cement industry, *The Korean Society Of Clean Technology*, **6(1)**, 61–69.

Lee, S.H., Rha, C.Y. (1999). By-products and utilization measures for waste use in the cement In dust, *Journal of the Korean Ceramic Society*, **2(2)**, 22–28.

Rha, C.Y., Seong, J.W. (1999). The preparation and characterization of blended cement used by-pass dust, *Journal of the Korean Ceramic Society*, **36(6)**, 618–624.

시멘트 생산 시 발생하는 Chlorine Bypass System-dust의 물리 및 화학적 특성

본 연구는 시멘트 제조 시 발생하는 CBS-dust의 새로운 활용방법을 모색하고자 일련의 연구를 진행하는데, CBS-dust의 물리 및 화학적 특성 결과를 요약하면 다음과 같다. 먼저, 물리적 성질로 밀도는 2.40g/cm³으로 시멘트보다 가볍고, pH는 12.50으로 강알칼리성이며, 입도의 경우는 시멘트보다 미세한 11.70μm로 나타났다. 화학적 특성으로는 산화칼슘(CaO) 성분이 35.10%로 가장 많은 양을 나타내고, 산화칼륨(K₂O)이 32.43%, 염화칼륨(KCl)이 19.46% 삼산화황(SO₃)이 6.81%이며, 그 이외의 화학성분으로 SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, MgO, 기타 등이었다. 따라서, CBS-dust를 철근이 없는 혼화재를 다량 사용하는 콘크리트 2차 제품에 알칼리 활성화재로 사용한다면, 알칼리 지극제로 콘크리트의 강도증진 및 한중시공 시 초기동해 방지 등에 효과적인 활용법이 될 수 있을 것으로 사료된다.