

CaO 함유 철강 부산물을 활용한 시멘트 원료 석회석 대체 시뮬레이션

Simulation on the Alternation of Limestone for Portland Cement Raw Material by Steel By-products Containing CaO

최재원¹ · 유병노² · 한민철^{3*}Jae-Won Choi¹ · Byoung-Know You² · Min-Cheol Han^{3*}

(Received October 3, 2022 / Revised October 14, 2022 / Accepted October 17, 2022)

In this study, to reduce CO₂ emission in the cement manufacturing process, we evaluated the limestone that is used as a raw material for cement, substituted with steel slag by the various substituted levels. Based on the chemical composition of each raw materials including limestone, and blast furnace slow cooling slag, converter slag, and KR slag as an alternative raw material, we simulated the optimal cement raw mixture by the substitution levels of limestone. Test results indicated that the steel slags contain a certain level of CaO that can be used as alternative decarbonated raw materials, and it has enough to partially reduce the amount of limestone. And we estimated the maximum usable levels of each raw material. In particular, it was confirmed that by using a mixture of these raw materials rather than using them one by one, the effect of reducing limestone was increased and CO₂ emission from the cement manufacturing process could be reduced.

키워드 : 석회석, 슬래그, 비탄산염, 탈탄산 반응, 시멘트 원료**Keywords :** Limestone, Slag, De-carbonate, Calcination, Cement raw material

1. 서론

포틀랜드 시멘트(이하 시멘트)는 CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃의 4대 성분이 90 % 이상을 차지하며, 이들 성분을 적절하게 배합하고 결합시키는 것이 품질관리의 핵심이라 할 수 있다. 이들 성분 중 가장 큰 비중을 차지하는 것은 CaO로, 시멘트의 60 % 이상을 차지하며, CaO의 공급원으로는 천연자원인 석회석(CaCO₃)이 사용되어 왔다. 석회석을 규석, 점토질, 철질 원료 등과 적절한 비율로 혼합한 것을 조합원료(Raw mix)라 하며, 이것을 1,450 °C 이상의 고온에서 소성하여 시멘트 반제품인 클링커를 제조하는 공정을 소성 공정이라 칭한다.

한편, 최근 지구온난화에 대응하기 위한 전세계적 관심이 고조된 가운데 시멘트 제조공정에서 발생하는 CO₂를 저감하기 위한 다양한 기술이 제안되고 있다. 시멘트 제조공정 전체에서 발생되

는 CO₂의 약 90 %는 소성 공정에서 발생하며, 소성 공정에서의 CO₂ 배출은 석회석 등 조합원료를 시멘트 광물로 합성하는데 필요한 고온의 가스를 만들기 위해 사용되는 유연탄의 연소(C+O₂→CO₂)로 인한 배출과 석회석의 탈탄산 반응(CaCO₃→CaO+CO₂)으로 인한 배출의 두 가지 요인으로부터 기인한다. 이중 석회석의 탈탄산 반응으로 인한 배출은 전체 시멘트 제조공정에서 배출되는 CO₂의 약 60 %를 차지해 시멘트 제조공정 CO₂ 배출의 가장 주요한 원인으로 지목된다.

석회석의 탈탄산 반응으로 인한 배출을 저감하기 위해서는 결국 천연자원인 석회석을 대체할 수 있는 원료를 발굴해야 한다. 또한 이런 재료는 탄산염 형태가 아닌 CaO의 함량이 충분히 높아야 하며, 지구 환경 및 자원 보존 차원에서 가급적 천연자원보다는 산업부산물을 활용하는 것이 바람직하다. 이런 배경하에 UN 환경국(UN environment 2017), 유럽 시멘트협회(CEMBUREAU 2020),

* Corresponding author E-mail: twhan@cu.ac.kr¹아세아시멘트 기술연구소 선임연구원 (R&D Center, Asiacement Co., Chungbook, 27125, Korea)²아세아시멘트 기술연구소 책임연구원 (R&D Center, Asiacement Co., Chungbook, 27125, Korea)³청주대학교 건축공학과 교수 (Department of Architectural Engineering, Cheongju University, Chungbook, 23456, Korea)

미국(PCA 2021) 시멘트협회는 철강산업부산물, 폐 콘크리트 등으로 석회석을 대체하는 계획을 수립하였으며, 특히 유럽 시멘트협회는 이러한 기술을 활용해 2030년까지 3.5 %, 2050년까지 8 %의 CO₂를 저감하겠다는 목표를 수립하였다.

이에 본 연구에서는 석회석 대체 CaO 공급원으로 철강산업부산물인 슬래그를 활용하기 위한 일련의 실험중, 이들 슬래그의 화학성분을 기초로 시멘트 원료 사용에 따르는 제한요인을 확인하고, 시뮬레이션 기법을 이용하여 대체 가능한 상한 수준을 예측하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1 평가 재료

시멘트를 구성하는 원료의 화학성분은 실제 국내 시멘트 제조사인 A사에 1년간 반입된 원료의 평균 화학성분을 조사하여 적용하였다. 배합 시뮬레이션에 사용될 원료로서 CaO 공급원으로는 석회석을 선정하였다. 또한 실제 시멘트 산업에서는 Al₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃ 공급원으로 석탄재, 마사토, 슬러지류, 산화철 등 다양한 산업부산물을 활용하고 있으나, 본 연구에서는 계산의 편의성을 위해 성분별로 1개씩의 대표 원료를 선정하였다. Al₂O₃ 공급원으로는 주로 바닥재(Bottom ash)로 구성된 석탄재(Coal ash)의 평균 화학성분을, SiO₂ 공급원으로는 유리 산업에서 발생한 부산물인 규석분말(Sand)의 평균 화학성분을 적용하였고, Fe₂O₃ 공급원으로는 동 슬래그(Cu Slag)의 것을 적용하였다.

석회석을 대체하는 대체원료(CaO alternative)로서 철강산업부산물인 고로 서냉 슬래그(Air-Cooled Blast-Furnace Slag, 이하 AB Slag), 전로 슬래그(Converter Slag, 이하 Con. Slag), KR 슬래그(Kanvara Reactor Slag, 이하 KR Slag)를 검토하였다. 이들 슬래그는 국내 P사와 H사에서 제공된 샘플의 화학성분을 적용하였다.

Table 1에 본 시뮬레이션 검토에 사용한 각 재료의 화학성분을

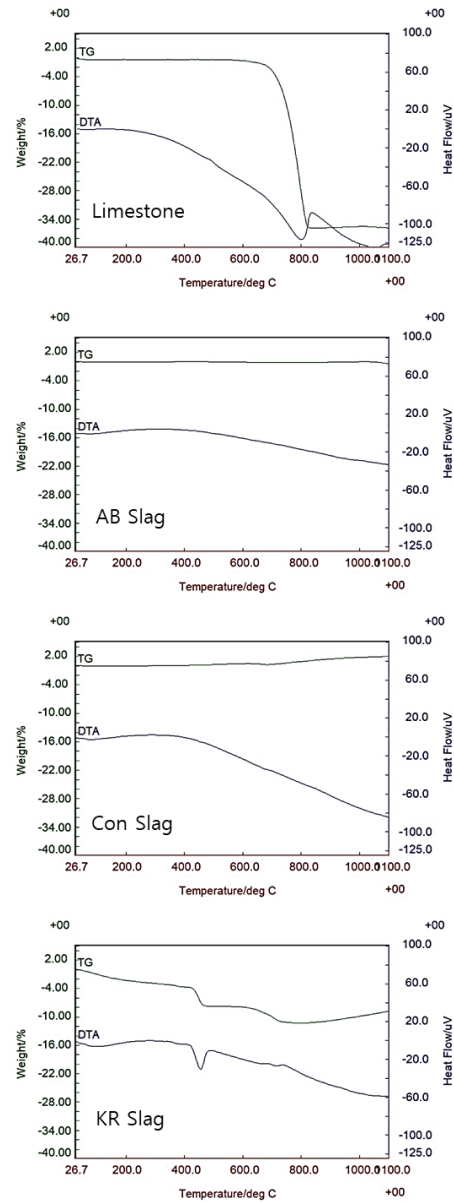


Fig. 1. TG-DTA curves of limestone and each steel by-products

Table 1. Chemical composition of used raw materials

Raw Mat.	Functions	LOI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	etc.
Limestone	CaO source	37.20	10.25	2.30	1.10	46.80	1.40	0.10	0.80	0.05	
Coal ash	Al ₂ O ₃ source	7.10	47.40	17.80	5.20	15.60	2.50	3.00	1.40	0.00	
Cu slag	Fe ₂ O ₃ source	-5.80	33.80	4.90	60.40	2.60	1.75	1.30	1.05	0.02	
Sand	SiO ₂ source	1.10	89.50	5.90	1.60	0.10	0.00	0.00	1.80	0.00	
AB slag	CaO alternative	0.06	32.84	13.33	1.93	43.03	3.62	3.03	0.52	0.28	
Con. slag	CaO alternative	-1.58	17.23	4.67	27.69	37.09	3.13	0.90	0.09	0.09	MnO 5.08, P ₂ O ₅ 1.98 TiO ₂ 1.13
KR slag	CaO alternative	10.72	9.72	2.55	16.19	49.41	2.94	5.26	0.11	0.08	

정리하였다. 검토된 슬래그는 35~60 %의 CaO 성분을 함유해 석회석을 일부 대체할 수 있을 것으로 판단된다. 다만, 전로 슬래그의 경우 일정수준의 MnO, P₂O₅ 를 함유하고 있어 이들 성분이 클링커 광물 합성 반응 및 시멘트 품질에 미치는 영향에 대해 별도로 고려할 필요가 있다.

Fig. 1은 석회석과 각 대체원료의 열중량 분석(TG-DTA)결과를 나타내는데, 700~800 °C에서 탈탄산 반응에 의해 CO₂를 배출하며 중량이 감소하는 석회석과 달리 고로 서냉 슬래그와 전로 슬래그는 중량 감소를 확인할 수 없어 CO₂를 배출하지 않는 비탄산염 원료(De-carbonated raw materials)로 분류할 수 있음을 확인하였다. KR 슬래그의 경우 석회석의 탈탄산 반응이 일어나는 온도와 동일한 영역대(700~800 °C)에서 3.47 %의 중량 감소가 관찰되어 일정량의 CaCO₃를 함유하고 있으나, 석회석에 비해서는 CO₂ 배출량이 적어 CO₂ 배출 저감 효과를 기대할 수 있을 것으로 판단된다.

2.2 시뮬레이션 항목

시멘트 조합원료(Raw Mix)의 배합 선정에는 다양한 요소가 고려되지만, 그중에서도 LSF(Lime Saturation Factor), SM(Silica Modulus), IM(iron Modulus)의 3개 요소는 시멘트의 품질 및 제조 공정에 지대한 영향을 미치는 가장 중요한 지표로 취급되며, 다음 식을 이용해 구한다(Lea 1998).

$$LSF = \frac{100CaO}{2.80SiO_2 + 1.18Al_2O_3 + 0.65Fe_2O_3} \quad (1)$$

$$SM = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad (2)$$

$$IM = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} \quad (3)$$

실제 시멘트 산업에서는 원료 및 연료로부터 유입된 SO₃ 성분이 CaO와 결합해 CaSO₄를 생성한다고 가정해 SO₃ 함량을 고려하는 경우가 있어 본 연구에서는 아래의 수정식을 적용하였다.

$$LSF = \frac{100(CaO - 0.7SO_3)}{2.80SiO_2 + 1.18Al_2O_3 + 0.65Fe_2O_3} \quad (4)$$

다른 조건이 동일하다면, LSF와 SM이 증가할수록 소성은 어려워지지만 시멘트 품질은 향상되어, 일반적으로 사용되는 수준은 LSF 92~98, SM 2~3.7 수준이다(ASTM C 150 2012). IM은 C₃A와 C₄F 광물의 비에 관련된 지표로 시멘트 공장마다 차이가 있으며

1.0~4.0에서 관리된다.

시멘트의 화학성분 중 Al₂O₃와 Fe₂O₃는 고온에서 액상(Liquid phase)으로 용융되어 시멘트 주요광물인 Alite와 Belite가 생성되도록 돕는다. 그러므로 액상량이 많을수록 소성이 용이해진다. 시멘트 소성 온도인 1,450 °C에서의 액상량은 다음 식을 통해 추정할 수 있다(Lea 1998).

$$\begin{aligned} & \text{Liquid Phase (at 1,450}^\circ\text{C)} \\ & = 3.00Al_2O_3 + 2.25Fe_2O_3 + MgO + K_2O + Na_2O \end{aligned} \quad (5)$$

또한, 화학성분을 토대로 Alite와 Belite 등 시멘트 주요 광물의 양을 예측해 시멘트의 품질을 평가하기 위한 수단으로 Bogue calculation이 사용된다(Ghosh 2002).

$$\begin{aligned} \text{Alite} = & 4.071CaO - 7.600SiO_2 - 6.718Al_2O_3 \\ & - 1.430Fe_2O_3 \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \text{Belite} = & -3.071CaO + 8.602SiO_2 + 5.068Al_2O_3 \\ & + 1.078Fe_2O_3 \end{aligned} \quad (7)$$

$$\text{Aluminate} = 2.650Al_2O_3 + 1.692Fe_2O_3 \quad (8)$$

$$\text{Ferrite} = 3.043Fe_2O_3 \quad (9)$$

2.3 시뮬레이션 방법

본 연구에서는 각 원료를 실제로 배합해 화학성분을 측정하지 않고, 아래 식에 의거하여 각 원료를 배합해 소성하였을 때 예상되는 클링커의 화학성분을 계산하였다. 예를 들어, 클링커의 CaO는

$$CaO_{Clinker} = \frac{LOI_{Clinker}}{LOI_{Raw Mix}} \sum (x_{Component} CaO_{Component}) \quad (10)$$

여기서 x_{component}는 각 원료의 배합률(%), CaO_{component}는 각 재료의 CaO 함량(%)을 나타낸다. 또한, 조합원료는 소성 공정에서 고온으로 가열되면서 H₂O, CO₂ 등의 성분이 휘발되며, 이후 냉각 과정에서 다시 대기중의 일부 H₂O 등을 흡수해 소성 공정을 거친 LOI_{Clinker}는 통상의 경우 0~0.5의 값을 나타낸다. 본 연구에서는 LOI_{Clinker} = 0.25를 적용하였다.

이렇게 구한 클링커의 화학성분을 기반으로, 석회석 함량을 2~14 %까지 2 % 간격으로 저감하면서 식 (2)~(4)를 활용해 상용 시멘트에 적용되고 있는 원료배합 계수(Modulus)인 LSF 92.0~

93.0, SM 2.35~2.45, IM 1.45~1.53을 만족할 수 있는 원료 배합을 도출하였다. 적절한 수준의 LSF, SM, IM을 얻기 위해 4개의 기존 원료와 3개의 대체원료를 배합하는 방법은 무수히 많은 답이 존재할 수도 있고, 반대로 답이 존재하지 않을 수도 있다.

이에 본 연구에서는 복수의 입력값(여기서는 배합)의 변화에 따른 목적 함수의 기울기 변화를 살펴 복수의 조건을 동시에 만족하는 값을 도출하기 위한 대수적 기법으로 비선형 GRG(Non-linear Generalized Reduced Gradient) (Brown 2001)를 이용해 조건을 만족하는 배합을 도출하였으며, 동시에 일부 배합의 경우 만족하는 배합을 도출할 수 없음을 확인하였다. 비선형 GRG는 Microsoft Excel 2019 해찾기(Solver) 기능을 활용하였다.

세 Modulus를 모두 만족할 수 없는 경우, 시멘트 성능에 가장 절대적인 영향을 미치는 LSF를 최우선으로 만족하는 배합을 도출하였고, 이어서 SM, IM 순으로 조건을 만족하도록 하였다. 또한 식 (5)~(9)를 활용해 도출된 각 배합 클링커의 액상량, Bogue 식에 의한 Alite 등 광물량을 구하였다.

Fig. 2에 시뮬레이션의 간략한 흐름도를 나타내었다.

3. 시뮬레이션 결과

Table 2는 대체원료별로 석회석 치환률을 2~14 %까지 2 %씩 증가시키면서 LSF, SM, IM 조건을 만족하는 배합을 도출하고, 배합별 화학성분 및 Modulus, 액상량 및 광물량을 정리한 것이다.

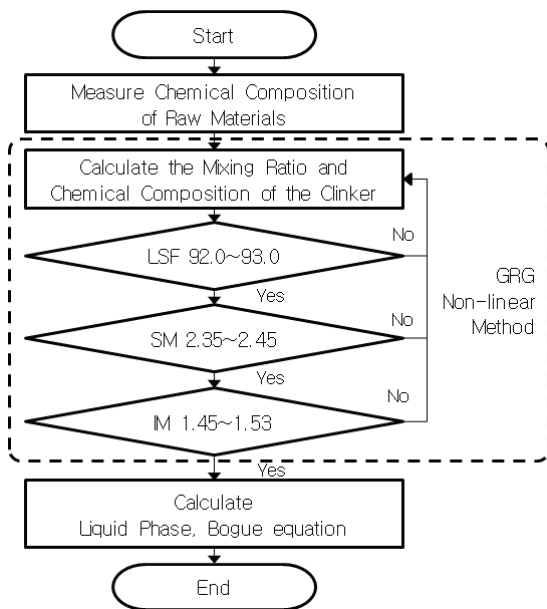


Fig. 2. Flowchart of mixture simulation

Table 2 데이터를 바탕으로 대체원료별로 석회석 치환률을 증가 시킴에 따른 원료 조성 변화를 Fig. 10에 누적 영역 그래프로 나타내었다.

주어진 조건인 LSF 92.0~93.0, SM 2.35~2.45, IM 1.45~1.53을 만족하지 못하는 경우 해당 수치와 석회석 대체율에 밑줄 표시를 하였다. 세 대체원료 모두 석회석을 2 % 치환하는 수준에서는 문제가 없었지만 전로 슬래그의 경우 4 % 이상 치환시 SM과 IM을 만족할 수 없었고, 고로 서빙 슬래그와 KR 슬래그는 6 % 이상 치환시 IM을 만족할 수 없었다.

전로 슬래그와 KR 슬래그의 경우 Fe₂O₃ 함량(각각 27.69 %, 16.19 %)이 높은 것이 가장 주요한 한계요인으로 나타났다. 대체원료를 사용하지 않은 클링커의 Fe₂O₃ 함량은 3.66 % 수준이며, 각 원료의 Fe₂O₃ 함량과 첨가율을 고려하면, 석회석으로부터 41 %, Fe₂O₃ 공급원으로 사용된 동슬래그로부터 42 %가 유래하는 것으로 분석된다. 그러므로 전로 슬래그와 KR 슬래그의 첨가율이 증가하면, 석회석을 비롯한 다른 원료보다도 Fe₂O₃ 공급원인 동슬래그의 첨가율이 빠르게 감소해 전로 슬래그의 경우 4 % 첨가시 동 슬래그의 첨가율이 0으로, KR 슬래그의 경우 6 % 동 슬래그의 첨가율이 0으로 감소한다. 즉, 이 이상의 전로 슬래그나 KR 슬래그를 첨가할 경우 클링커에 필요한 수준보다 과잉의 Fe₂O₃가 함유되며, 식 (2)와 (3)의 관계식에 따라 SM과 IM이 크게 하락한다.

한편, SM의 하락은 Alite 및 Belite 광물량의 감소, IM의 감소는 Aluminate 상의 감소 및 Ferrite 상의 증가를 야기한다. Fig. 4는 Bogue 식을 이용해 대체원료별 치환률에 따른 클링커 광물의 함량 변화를 예측한 값을 누적 영역 그래프로 나타낸 것이다. 전로 슬래그의 경우 치환률 4 % 이상에서 Ferrite 양이 크게 증가하며, KR 슬래그의 경우에도 치환률 6 % 이상에서 Ferrite 양의 증가가 예측되었다. 특히, 전로 슬래그의 경우 과잉 Fe₂O₃ 함량에 의해 액상량을 증가시키기 때문에 클링커의 소성성(Burnability)을 향상시키는데 기여할 수 있다고도 보여진다. 전 세계적으로 에너지 저감형 시멘트로서 Ferrite-rich 시멘트(Elakneswaran et al, 2019; Isteri et al, 2020; Zhang et al, 2021; Peys et al, 2022) 기술에 대한 다양한 연구가 실시되고 있으나 아직까지 실제적인 제조 및 활용 기술이 정립되어 있지 않다. 그러므로 전로 슬래그나 KR 슬래그의 경우처럼 Fe₂O₃ 함량이 높은 대체원료를 이용한 석회석 대체 기술은 액상량 및 Ferrite 상의 증가에 대한 영향 파악 및 대응 방안이 함께 고려되어야 할 것으로 판단된다.

Table 2. Results of simulation on mixture design

Material	Plain	AB slag				Con. slag				KR slag				Slag mix		
Replace ratio of limestone	-	2	4	<u>6</u>	<u>8</u>	2	<u>4</u>	<u>6</u>	<u>8</u>	2	4	<u>6</u>	<u>8</u>	10	12	<u>14</u>
Proportion design of raw mixture (wt.%)																
Limestone	90.0	88.0	86.0	84.0	82.0	88.0	86.0	84.0	82.0	88.0	86.0	84.0	82.0	80.0	78.0	76.0
Coal ash	7.4	5.0	1.9	0.0	0.0	7.3	5.5	4.0	3.0	7.6	6.7	7.0	4.1	0.0	0.0	0.0
Cu slag	1.7	1.9	2.1	2.0	1.0	0.4	0.0	0.0	0.0	1.1	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Sand	0.9	1.1	1.4	1.3	0.6	1.2	1.8	2.0	2.0	1.1	2.0	1.9	3.5	2.6	2.3	1.7
AB slag	-	4.0	8.6	12.7	16.4	-	-	-	-	-	-	-	-	10.5	12.0	13.8
Con. slag	-	-	-	-	-	3.1	6.7	10.0	13.0	-	-	-	-	1.0	-	-
KR slag	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.2	5.0	7.1	10.4	5.9	7.7	8.5
Chemical composition of clinker (wt.%)																
LOI	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
SiO ₂	21.67	21.69	21.64	21.54	21.40	21.62	21.30	20.80	20.33	21.60	21.67	21.42	21.44	21.38	21.22	20.91
Al ₂ O ₃	5.50	5.54	5.53	5.68	6.13	5.50	5.16	4.89	4.72	5.49	5.27	5.29	4.69	5.31	5.45	5.64
Fe ₂ O ₃	3.66	3.69	3.69	3.49	2.66	3.70	4.61	5.73	6.74	3.67	3.58	3.82	4.42	3.53	3.56	3.73
CaO	64.80	64.52	64.42	64.36	64.62	64.39	63.75	63.04	62.33	64.57	64.52	64.23	63.99	64.20	63.99	63.71
MgO	2.23	2.29	2.35	2.42	2.52	2.27	2.29	2.32	2.35	2.26	2.28	2.32	2.30	2.45	2.50	2.56
SO ₃	0.53	0.59	0.65	0.74	0.87	0.53	0.48	0.45	0.44	0.71	0.89	1.06	1.20	1.09	1.27	1.40
K ₂ O	1.30	1.25	1.19	1.14	1.10	1.25	1.19	1.13	1.08	1.26	1.22	1.19	1.14	1.07	1.04	1.01
Na ₂ O	0.07	0.08	0.10	0.11	0.12	0.07	0.07	0.07	0.08	0.07	0.07	0.07	0.07	0.11	0.11	0.12
Clinker modulus																
LSF	92.67	92.00	92.00	92.13	92.92	92.23	92.26	92.59	92.74	92.38	92.29	92.42	92.29	92.44	92.24	92.36
SM	2.37	2.35	2.35	2.35	2.44	2.35	<u>2.18</u>	<u>1.96</u>	<u>1.77</u>	2.36	2.45	2.35	2.36	2.42	2.35	<u>2.23</u>
IM	1.50	1.50	1.50	<u>1.63</u>	<u>2.31</u>	1.48	<u>1.12</u>	<u>0.85</u>	<u>0.70</u>	1.50	1.47	<u>1.38</u>	<u>1.06</u>	1.50	1.53	1.51
Amount of liquid phase (at 1,450 °C, wt.%)																
Liquid phase	28.3	28.6	28.5	28.6	28.1	28.4	29.4	31.1	32.8	28.3	27.4	28.0	27.5	27.5	28.0	29.0
Amount of minerals by bogue calculation (wt.%)																
Alite	55.4	53.5	53.4	53.0	52.9	54.1	54.9	56.2	56.6	54.5	54.8	54.7	56.3	55.0	53.9	53.1
Belite	20.3	21.8	21.8	21.8	21.5	21.2	19.6	17.3	15.6	20.9	20.8	20.2	19.0	19.8	20.2	19.9
Aluminate	8.4	8.4	8.4	9.1	11.8	8.3	5.9	3.3	1.1	8.3	7.9	7.5	4.9	8.1	8.4	8.6
Ferrite	11.2	11.2	11.2	10.6	8.1	11.3	14.0	17.4	20.5	11.2	10.9	11.6	13.4	10.7	10.8	11.4

반면, 고로 서냉 슬래그의 경우에는 반대로 IM의 증가에 따라 6 % 이상에서 Ferrite 상이 감소하는 것으로 예측되었다. 이는 고로 서냉 슬래그는 전로 슬래그나 KR 슬래그와 달리 Fe₂O₃ 함량이 작고, 반대로, SiO₃와 Al₂O₃ 함량이 높아 이들 성분의 공급원인 Coal Ash를 대체하는 효과가 크게 작용하기 때문에 나타난 현상으로 판단된다. Fig. 3에서 고로 서냉 슬래그가 사용된 경우의 원료 조성을 살펴보면, 치환률이 증가할수록 Coal Ash의 함량이 점차 감소하다가, 6 % 이상에서 Coal Ash 배합률이 0이 된다. 즉,

이 이상 수준에서는 고로 서냉 슬래그 함량 증가에 따라 Al₂O₃의 함량 증가를 야기하고, 결과적으로 Aluminate 상의 양이 증가한다. Aluminate-rich 시멘트 역시 활발히 연구되어 일본의 경우 '에코시멘트'라는 명칭으로 산업규격화(JIS R 5214)되어 있으나, 유동성 저하 등의 문제로 시멘트와 구분해 특수규격으로 분류되고 있고, 활용처도 제한되고 있는 것으로 알려져 세심한 접근이 필요하다.

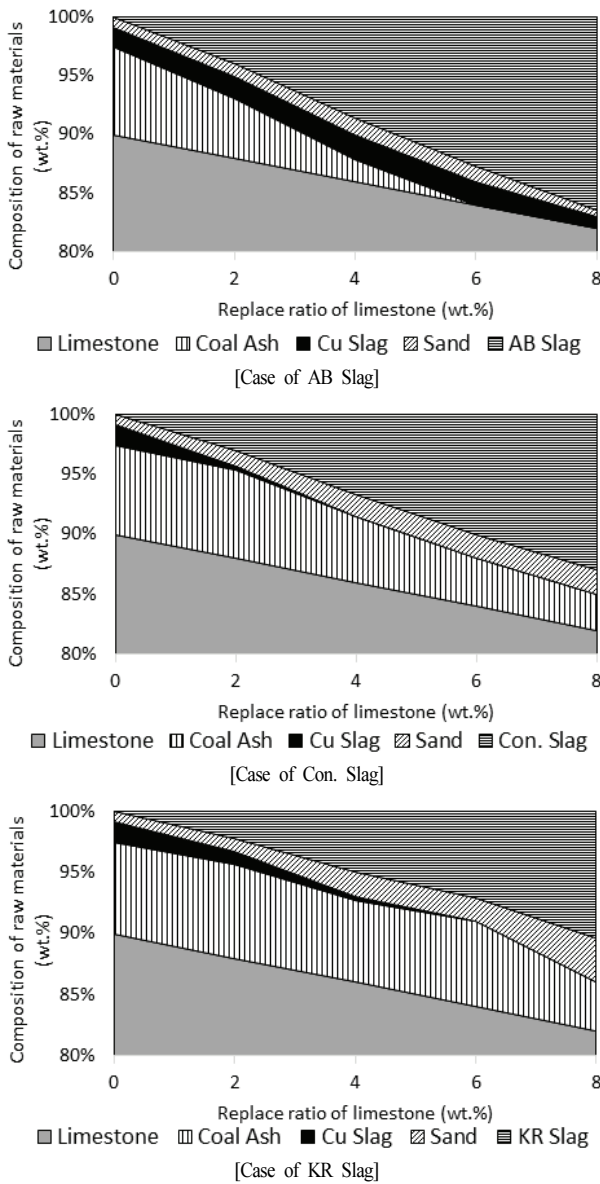


Fig. 3. Most appropriate mixture design to substitute limestone by each steel by-products

한편, 이들 슬래그를 혼합해서 사용한 경우에는 이러한 제한점이 상당히 상쇄된다. 특히 Al_2O_3 함량이 제한요인으로 작용하지만, Fe_2O_3 함량이 낮은 고로 서빙 슬래그와, 반대로 Fe_2O_3 함량이 높지만 Al_2O_3 함량은 낮은 KR 슬래그를 동시에 사용하면 석회석을 최대 12%까지 대체하여도 OPC 수준의 LSF, SM, IM을 만족할 수 있다. 14% 이상 치환한 경우에는 Bogue 식에 의한 평가에서는 Alite 및 Belite 광물 감소 효과가 크지 않은 것으로 평가되었지만 (Fig. 5), SM이 감소하기 시작해 시멘트 성능(강도 측면) 하락을 야기할 가능성이 있어 주의가 필요하다고 판단된다.

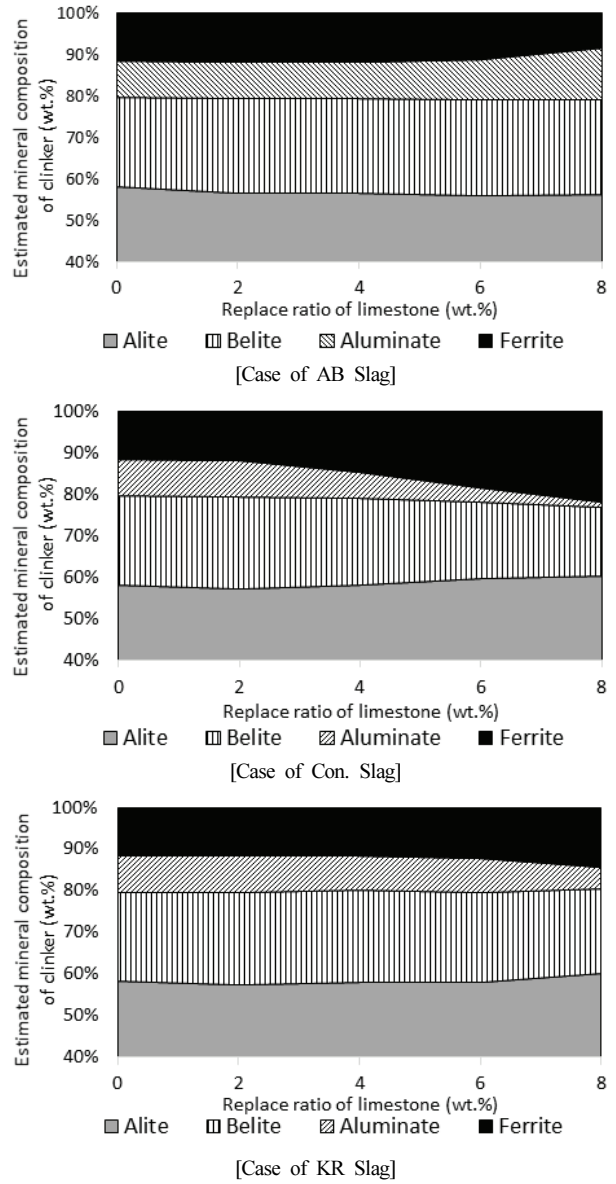


Fig. 4. Supposed clinker mineral compositions by limestone substitution by each steel by-products

Fig. 6은 본 연구에서 검토한 0~14% 수준에서 석회석을 고로 서빙 슬래그와 KR 슬래그로 대체할 경우의 탈탄산 반응에 의한 공정 배출(Process emission) CO_2 의 변화를 산정한 것이다. 화학 성분으로부터 유추할 수 있는 것과 같이 석회석의 저감율에 비해 CO_2 배출량도 저감하는 것을 쉽게 확인할 수 있으며, 석회석의 12%를 대체원료로 대체할 경우의 저감효과는 85.49 kg/t-clinker로, 공정 배출의 17%, 시멘트 제조공정 전체 배출의 약 10%에 해당하는 것으로 예측된다.

다만, 이 경우 1.7%의 Sand를 제외하면 Coal Ash 등이 전혀

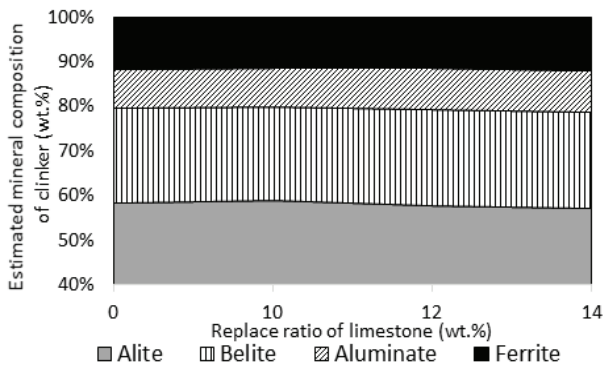


Fig. 5. Supposed clinker mineral compositions by limestone substitution by multiple steel by-products

첨가되지 않는데, 현대 사회에서 시멘트 산업은 석탄재, 슬러지류 등 다른 산업에서 재활용하기 어려운 폐기물을 원료로 재활용함으로써 매립을 최소화하고, 자원화하는 기능도 수행(Lim et al, 2019) 하고 있다는 점에 대해서도 고려가 필요하다. 즉, 이러한 방식으로 석회석의 함량을 저감한다면 지구온난화 방지를 위한 탄소 배출 저감 측면에서는 도움이 되겠지만 폐기물의 매립량 증가에 따른 국토 효율 이용 및 자원순환 측면에서는 오히려 부정적인 영향을 미칠 우려도 있다.

향후 폐기물 매립 저감 효과와 탄소 배출 저감 효과, 경제성 등을 정량적으로 비교 평가할 수 있는 기술 수단이 제안되면, 본 연구에서 사용한 것과 같은 방식의 시뮬레이션을 통해 사회적, 기술적 비용을 최소화할 수 있는 최적 수준의 석회석 대체원료 사용량을 도출하는 것도 가능할 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 시멘트 제조 공정 탄소 배출 저감을 위해 화학성분을 기반으로 철강 슬래그로 석회석을 대체할 수 있는 최대 배합을 도출하는 시뮬레이션을 수행하였다. 이를 요약하면 다음과 같다.

1. 고로 서냉 슬래그, 전로 슬래그, KR 슬래그는 일정 수준 이상의 CaO를 함유해 석회석 사용량을 일부 대체하는 비탄산염 대체 원료로 사용할 수 있음을 확인할 수 있었다. 즉, 이들 원료로 석회석을 대체함으로써 시멘트 제조과정 중 탈탄산 반응에 의한 CO₂ 배출을 저감할 수 있을 것으로 판단된다.
2. 고로 서냉 슬래그의 경우 석회석을 최대 8 % 대체할 수 있을 것으로 평가되며, 그 이상에서는 Al₂O₃ 성분의 증가에 의해 일

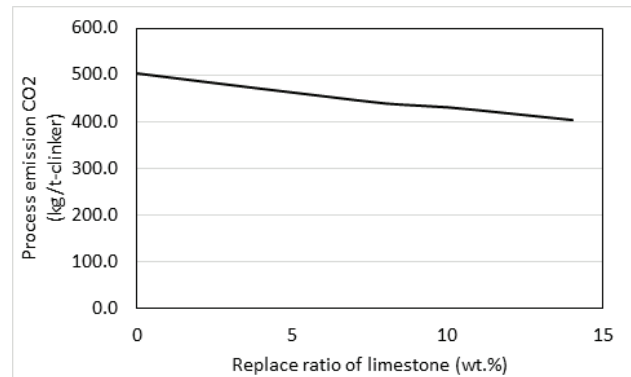


Fig. 6. Expected reduction amount of process emission CO₂ by limestone substitution

반적인 범주의 시멘트 클링커를 구성하기 어려운 것으로 판단된다. 또한, 전로 슬래그는 석회석을 최대 4 %, KR 슬래그는 최대 6 % 대체할 수 있으나, 그 이상에서는 Fe₂O₃ 성분을 증가시켜 일반적인 범주의 시멘트 클링커를 구성하기 어려울 것으로 사료된다.

3. 본 연구 범위에서 고로 서냉 슬래그와 전로슬래그, KR 슬래그를 동시에 사용할 경우 시멘트 제조 과정에서 소요되는 석회석을 최대 12 %까지 대체할 수 있다고 판단된다. 이 경우 CO₂ 배출 저감효과는 85.49 kg/t-clinker로, 시멘트 제조과정 전체 CO₂ 배출의 약 10 %에 해당한다.

본 연구에서는 화학성분만을 고려한 배합 시뮬레이션으로, 실제 시멘트 제조공정에 적용하기 위해서는 원료의 전처리 기술, 미량성분의 영향, 열 반응 특성 등에 대한 종합적인 검토가 이루어져야 한다. 현대 시멘트 산업은 석탄재, 슬러지 등 다른 산업에서 재활용하기 어려운 폐기물을 재활용하는 역할도 수행하고 있으므로, 비탄산염 원료 사용을 극대화하면, 이들 원료의 사용량이 크게 감소한다. 그러므로 향후 연구에서는 탄소 배출 뿐 아니라, 폐기물 처리에 대한 사회적 가치, 기술적 비용 등을 종합적으로 고려하여 검토할 필요가 있다.

Conflicts of interest

None.

감사의 글

2022년도 산업통상부의 재원으로 한국산업기술평가관리원-

시멘트원료(석회석)대체순환자원기술개발사업의 지원을 받아 수행된 연구임(No. RS-2022-00154993).

References

- ASTM C 150 (2012). Standard Specification for Portland Cement; ASTM International.
- Brown, A.M. (2001). A step-by-step guide to non-linear regression analysis of experimental data using a Microsoft Excel spreadsheet, *Computer Methods and Programs in Biomedicine*, **65(3)**, 191–200.
- CEMBUREAU (2020). Cementing the European Green Deal.
- Elakneswaran, Y., Noguchi, N., Matumoto, K., Morinaga, Y., Chabayashi, T., Kato, H., Nawa, T. (2019). Characteristics of ferrite-rich Portland cement: comparison with ordinary Portland cement, *Frontiers in Materials*.
- Ghosh, S.N. (2002). *Advances in Cement Technology*, 2nd, Tech Books International.
- Isteri, V., Ohenoja, K., Hanein, T., Kinoshita, H., Tanskanen, P., Illikainen, M., Fabritius, T. (2020). Production and properties of ferrite-rich CSAB cement from metallurgical industry residues, *Science of the Total Environment*, **712**, 136208.
- JIS R 5214 (2019). Ecocement, Japanese Standards Association (JSA).
- Lea, F.M. (1998). *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, Arnold.
- Lim, C.Y., Chung, Y.S., Kim, K.S. (2019). Beneficial use of alternative materials in the cement industry, *Journal of the Korean Recycled Construction Resources Institute*, **14(1)**, 10–16 [in Korean].
- PCA(Portland Cement Association) (2021). Roadmap to Carbon Neutrality.
- Peys, A., Ylioniemi, J., Yorkshire, A.S., Lemougna, P.N., Utton, C., Provis, J.L., Snellings, R., Hanein, T. (2022). Sustainable iron-rich cements: raw material sources and binder types, *Cement and Concrete Research*, **157**, 106834.
- UN environment (2017). *Eco-Efficient Cements: Potential Economically Viable Solutions for a Low-CO₂ Cement-Based Materials Industry*.
- Zhang, K., She, P., Yang, L., Rao, M., Nie, S., Wang, F. (2021). Development of high-ferrite cement: toward green cement production, *Journal of Cleaner Production*, **327(10)**, 129487.

CaO 함유 철강 부산물을 활용한 시멘트 원료 석회석 대체 시뮬레이션

본 연구에서는 시멘트 제조 공정 CO₂ 배출을 저감하기 위해 철강 슬래그로 시멘트 원료로 사용되는 석회석 사용량을 대체할 수 있는 수준을 시뮬레이션 방법을 이용하여 평가하였다. 이를 위해 석회석을 비롯한 시멘트 각 원료와 석회석 대체원료로서 고로 서냉 슬래그, 전로 슬래그, KR 슬래그의 화학성분을 바탕으로 최적 시멘트 원료 배합을 도출하는 시뮬레이션 분석을 수행하였다. 분석 결과, 슬래그 대체원료는 일정 수준의 CaO를 함유해 석회석 사용량을 일부 저감하는 비탄산염 대체원료로 사용할 수 있음을 확인하였다. 동시에 각 원료의 최대 사용 가능 수준을 도출하였는데, 특히 이들 원료를 각기 사용하는 경우보다 혼합해서 사용하면 석회석 저감 효과를 증대해 탈탄산 반응에 의한 CO₂ 배출을 저감하는데 기여할 수 있는 것으로 평가되었다.