염소 함유 클링커의 소성성 및 광물특성에 관한 연구

김태연 · 김남일 · §추용식

한국세라믹기술원 에너지환경본부

Burnability and Mineral Properties of Clinker Added Chlorine

Tae-Yeon Kim, Nam-Il Kim and §Yong-Sik Chu

Energy & Environmental Division, Korea Institute of Ceramic Eng. & Tech., Jinju 52851, Korea

요 약

본 연구에서는 염소 함유 클링커 특성을 분석하기 위해 raw mix 제조 시 CaCl_2 를 첨가하였으며, 이때 염소 함량을 고농도 조건인 2,000ppm까지 제어하였다. 염소 첨가 raw mix의 소성온도는 1250°C에서 1350°C까지 조정하였으며, 각각의 최대온도에서 10분간 유지하였다. 모듈러스는 LSF-92.0, SM-2.5 및 IM-1.6으로 고정하였으며, 염소 함유 클링커의 소성성은 free-CaO 분석을 통해 확인하였다. 염소 함량 증가에 따라 free-CaO는 감소하였으며, 1350°C-2000ppm의 free-CaO 함량은 1.5%까지 낮아졌다. 염소 함량 증가에 따른 광물 특성 확인을 위해 광학현미경 및 XRD를 활용하였다. 1250°C 소성 시에는 클링커 광물을 관찰할 수 없었으며, 1350°C 소성 시에는 염소 함량 증가에 따라 alite 크기가 소폭 증가하였다. 또한 염소 함량 증가에 따라 우수한 광물결정성을 발현되어 클링커 내 염소함량이 증가할수록 우수한 소성성 및 광물특성을 보였다.

주제어 : 염소, 클링커, 소성성, 염화칼슘, 알라이트

Abstract

In this study, raw mix was mixed with CaCl_2 for analyzing characteristics of clinker added chlorine and chlorine was added by 2,000ppm at high concentration condition. The raw mix added chlorine was burned at 1250°C~1350°C and maintained during 10minutes at each maximum temperature. Clinker target modulus was LSF 92, SM 2.5 and IM 1.6 in this study. The burnability of clinker added chlorine was identified by free-CaO content. Free-CaO content decreased as chlorine content increased and free-CaO content of 1350°C-2000ppm clinker decreased by 1.5%. Optical microscope and XRD Analyses were used for identify mineral properties of clinker added chlorine. The mineral of clinker could not be observed at 1250°C and the size of alite grew larger as chlorine content increased at 1350°C. It showed a good crystallizability as chlorine content increased. As chlorine content of clinker increased, clinker showed a good burnability and mineral property.

Key words : Chlorine, Clinker, burnability, Calcium Chloride, Alite

· Received : October 26, 2020 · Revised : November 19, 2020 · Accepted : November 26, 2020

§ Corresponding Author : Yong-Sik Chu (E-mail : yschu@kicet.re.kr)

Energy & Environmental Division, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, 101, Soho-ro, Jinju-si, Gyeongsangnam-do 52851, Korea

©The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

국내 경제규모 확대, 산업구조 고도화 및 소비자 욕구 증대 등으로 폐기물 발생량은 2013년 1.38억톤에서 2018년 1.57억톤으로 매년 증가하고 있다¹⁾. 특히 편리함을 추구하여 한번 사용 후 버리는 일회용 상품 등이 다양해지고 있으며, 이에 따라 관련 폐기물 발생량도 증가하고 있다²⁾. 하지만 이들 폐기물은 대부분 난분해성이고 처리가 곤란하여 사회적 문제로 이슈화되고 있으며, 악취 및 질병 발생의 원인이 되기도 한다³⁾. 또한 폐기물로부터 기인하는 수질, 토양 및 대기오염 등의 2차 환경오염을 발생시킬 수도 있다. 따라서 상기 문제점들을 해결할 수 있는 최적의 폐기물 처리방안이 시급히 도출되어야 하는 실정이다^{4,5)}.

국내 시멘트 공장에서는 다양한 폐기물들을 사용하고 있으며, 크게 연료 대체용 폐기물과 원료 대체용 폐기물 등으로 구분할 수 있다. 시멘트 제조과정 중 클링커 소성 공정에서 유연탄을 사용하고 있으며, 유연탄 사용량 감축을 위해 대체연료가 사용되고 있다. 유연탄 대체연료로는 폐타이어, 폐합성수지 및 재생유 등을 들 수 있다. 국내 시멘트 공장의 대체연료 사용량은 2015년 1,031천톤에서 2018년 1,368천톤으로 증가하였다⁶⁾. 하지만 아직까지 대체연료 사용량은 유럽 등 선진국과 비교하여 매우 낮은 수준이다. 예를 들어 독일은 대체연료 사용비율이 68%, 오스트리아 58%, EU 평균 46% 수준이나, 한국은 EU 평균의 절반 수준인 23%에 불과한 실정이다⁷⁾. 따라서 향후에는 국내 시멘트 공장에서도 대체연료 사용량이 더욱 증가할 것으로 추정되고 있다. 시멘트 클링커 제조를 위해 석회석, 규석, 혈암, 철광석 등의 천연원료가 사용되고 있으며, 이들 천연원료를 대체하기 위한 다양한 폐기물들이 사용되고 있다. 예를 들어 규석 대체용 폐주물사, 혈암 대체용 석탄재 및 하수슬러지, 철광석 대체용 제철·제강 슬래그 및 슬러지 등이 사용되고 있다⁸⁾. 이들 대체연료 사용량도 매년 증가하고 있으며, 향후 천연자원 사용량 저감 및 온실가스 발생량 감축을 위해 더욱 많은 폐기물이 사용되어야 한다.

시멘트 제조 공정에서 사용되는 원·연료용 폐기물의 대부분은 염소성분이 함유되어 있으며, 이는 클링커 물성에 다양한 영향을 주고 있다. 일반적으로 염소 함량 300ppm 이하에서는 클링커 소성성에 긍정적 영향을 준다고 알려져 있으나, 염소 함량이 500ppm 이상의 고염소 클링커에

대한 연구는 미미한 상황이다⁹⁾. 특히 고염소가 함유된 보통 포틀랜드 시멘트용 클링커에 대한 연구는 거의 이루어지지 않고 있다. 따라서 본 연구에서는 보통 포틀랜드 시멘트용 클링커 제조 시 염소 화합물을 고농도로 혼합하여 클링커 광물 특성 변화 등을 분석하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 실험 방법

고염소 함유 클링커 제조 및 물성 분석을 위해 Fig. 1과 같이 시험하였다. 출발원료는 CaCO₃(SAMCHUN-99.5%), SiO₂(SAMCHUN-99.0%), Al₂O₃(SAMCHUN-99.0%), Fe₂O₃(SAMCHUN-95.0%) 시약을 사용하였으며, 특히 염소 공급원료로는 CaCl₂(SAMCHUN-96.0%) 시약을 사용하였다. 클링커 제조를 위해 클링커 모듈러스인 LSF (Lime Saturation Factor), SM (Silica Modulus) 및 IM (Iron Modulus)을 각각 제어하였으며, 이때 LSF는 92, SM 2.5, IM 1.6으로 조절하였다. 각각의 원료들을 혼합하기 위해 볼밀(HT-1000, HAN TECH社, 한국)에서 30분간 혼합하였으며, 이후 혼합 Raw Mix에 혼합수를 40% 첨가하여 성구(25g)를 제조하였다. 제조된 성구는 24시간 동안 100°C 조건에서 완전 건조 한 후 소성하였다. 상온에서 로(HT-1630FL, HAN TECH社, 한국)에 장입된 성구는 승온속도 분당 5°C로 1250~1450°C까지 승온시켰으며, 이후 최대 소성 온도에서 10분간 유지한 후 냉각하였다. 이와 같이 제조

Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure.

된 클링커는 소성성 분석을 위해 free-CaO(ASTM C 114) 함량을 측정하였으며, XRD(D8-ADVANCE Bruker社, 독일) 측정을 통해서 free-CaO 피크 강도를 비교하였다. 또한 클링커의 광물학적 특성분석을 위해 광학현미경(DSX510, OLYMPUS社, 일본) 관찰도 실시하였다.

2.2. 클링커 원료배합 및 소성조건

식 (1), (2), (3)을 활용해 클링커 모듈러스를 계산하였으며, LSF 92.0, SM 2.5, IM 1.6으로 제어하였다. 이때 염소 함량을 0ppm, 300ppm, 600ppm, 1000ppm 및 2000ppm으로 변화시켜 클링커의 소성성과 광물 변화를 관찰하였다¹⁰⁾.

$$LSF = \frac{CaO}{2.8 \times SiO_2 + 1.18 \times Al_2O_3 + 0.65 \times Fe_2O_3} \times 100 \quad (1)$$

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

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

소성성 및 클링커 광물 변화를 관찰하기 위한 소성조건은 Fig. 2와 같이 분당 5°C씩 승온하여 각각 1250°C, 1275°C, 1300°C, 1325°C, 1350°C에서 10분간 소성하였다. 10분간 소성이 종료된 클링커는 전기로 내부에서 방치한 후 1200°C에서 로출하였으며, 이후 클링커는 대기 중에서 상온까지 자연 냉각하였다. 냉각된 클링커를 분쇄

Fig. 2. Sintering program(Heating rate & retention time) of clinker.

기(Analysette, FRITSCH社, 독일)를 활용하여 미분쇄 후 샘플링을 완료하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 소성성 분석

클링커 모듈러스를 LSF 92, SM 2.5, IM 1.6으로 제조된 클링커의 free-CaO 함량을 분석한 후 Fig. 3에 나타내었다.

1250°C에서 소성한 클링커의 free-CaO 함량은 염소 0ppm에서 14.0%, 300ppm에서 13.5%, 600ppm에서 13.3%, 1000ppm에서 12.9%, 2000ppm에서 9.5%이었다. 소성 온도 1300°C에서는 염소 0ppm에서 9.2%, 300ppm에서 8.8%, 600ppm에서 8.5%, 1000ppm에서 8.1%, 2000ppm에서 7.2%이었으며, 1350°C에서는 염소 0ppm에서 2.0%, 300ppm에서 1.9%, 600ppm에서 1.9%, 1000ppm에서 1.7%, 2000ppm에서 1.5%이었다. 상기와 같이 free-CaO 함량은 소성온도 상승에 따라 점차 낮아졌으며, 염소 함량 증대에 따라라도 동일한 결과가 도출되었다. 특히 염소 함량이 2000ppm 첨가된 클링커의 free-CaO 함량은 크게 낮아지는 특성이 발현되었다. 즉 염소 성분은 클링커 소성성 향상에 충분히 기여한다는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 염소가 광화제로 작용할 수 있다는 일반적 결과와도 일치하는 것이다. Lee 등은 염소 성분이 광화제로 작용하여 free-CaO 함량이 줄어든 것으로 판단된다고 발표하였으며, 이는 염소화합물이 보다 낮은 온도에서 액상으로 변화하면서 클링커 반응에서 고상-액상 반응을 가속화시킨다고 발표하기도 하였다¹¹⁾.

Theodore Hanein 등은 염소와 황 성분이 alite ($3CaO \cdot SiO_2$) 생성에 기여할 수 있는 chlorellstadite ($Ca_{10}(SiO_4)_3(SO_4)_3Cl_2$) 형성에 일조하는 것으로 발표하였다¹²⁾.

Fig. 4는 각각의 소성온도에서 염소 성분이 첨가되지 않은 클링커와 2000ppm을 첨가한 클링커의 free-CaO 함량 비율(식 (4) 참조)을 나타낸 것이다. 1250°C에서는 free-CaO 함량 비율이 67.9%이었으며, 이후 소성온도 상승에 따라 이 값은 점차 높아져 1350°C에서는 85.0%로 증가하였다. 즉 염소 성분의 소성성 증대 효과는 상대적으로 저온에서 좀 더 컸으며, 이는 염소 성분으로 인해 클링커 합성온도가 저하되어 alite ($3CaO \cdot SiO_2$) 및 belite ($2CaO \cdot SiO_2$) 생성에 긍정적인 영향을 미친 것으로 판단된다.

Fig. 3. Raw mix burnability as burning temperature and Chlorine content.

Fig. 4. Free-CaO ratio of 2000ppm/0ppm at each burning temperature.

$$\text{Free CaO Ratio} = \frac{2000\text{ppm Clinker Free CaO}(\%)}{0\text{ppm Clinker Free CaO}(\%)} \times 100 \quad (4)$$

Glasser 등은 클링커 형성과정에서의 광물 함유량의 변화를 Fig. 5와 같이 나타내었으며, 클링커 형성과정을

Fig. 5. Variations in phases during the formation of OPC clinker¹⁴⁾.

다음과 같이 설명하였다. 석회석은 약 700~900°C에서 탈탄산 과정을 거친 후 미반응 생석회(CaO)로 변화되며, CaO는 SiO₂와 반응하여 900°C 전후에서 belite로 변환되기 시작한다. CaO 양이 충분할 경우, SiO₂는 1200°C 부근에서 대부분 belite로 변화된다. Alite는 1300~1400°C에서 belite와 CaO가 고상 반응하여 생성되며, 이때 반응속도는 대단히 느리게 일어난다. CaO-SiO₂계에 Al₂O₃나 Fe₂O₃가 공존하면 약 1260°C 이후 액상이 생성되며, 이들 액상은 belite와 alite의 생성을 촉진한다. 또한 CaO와

Table 1. BI (Burnability Index) as chlorine content

No.	0ppm	300ppm	600ppm	1000ppm	2000ppm
BI	83.13	79.27	78.20	75.60	70.24

Al_2O_3 가 반응하여 mayenite ($12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$)가 생성되며, 이후 mayenite는 aluminate ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)로 변환된다. 클링커에 염소 성분이 함유될 경우, mayenite가 아닌 chlormayenite ($11\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2$)가 약 700°C 에 서부터 생성되는 것으로 알려져 있다. 이때 CaO와 CaCl_2 는 공용계 혼합물을 구성하여 클링커링 온도를 대폭 낮출 수 있다고도 하였다¹³⁾. 본 연구에서도 Fig. 4와 같이, 염소 성분과 칼슘알루미네이트가 반응하여 chlormayenite가 형성되며, 이는 융점이 낮아 free-CaO가 감소되는 현상이 발생한 것으로 판단되었다.

Polysius社에서는 raw mix의 소성성을 평가하기 위해 식 (5)의 소성도(BI, Burnability Index) 계산식을 사용하고 있으며, 1종 보통포틀랜드시멘트용 raw mix의 소성도는 60~80 수준으로 알려져 있다¹⁵⁾.

$$BI = \frac{3.731 \times (F^- - \text{CaO}_{1350^\circ\text{C}} + F^- - \text{CaO}_{1400^\circ\text{C}} + 2 \times F^- - \text{CaO}_{1450^\circ\text{C}} + 3 \times F^- - \text{CaO}_{1500^\circ\text{C}})}{(F^- - \text{CaO}_{1350^\circ\text{C}} - F^- - \text{CaO}_{1500^\circ\text{C}})} \times 100 \quad (5)$$

본 연구에서는 시약급 원료를 사용하여 천연·재생원료 사용 클링커 대비 free-CaO 함량이 더욱 낮게 측정되었다. 따라서 본 연구에서 얻어진 free-CaO 함량을 일반적으로 시멘트 소성도를 확인할 때 사용되는 Polysius社 소성도 계산식에 적용하기 위해, 천연·재생원료 사용 클링커와 유사한 free-CaO 함량을 갖도록 소성온도 구간을 변경하여 계산하였다. 즉 기존 $1350\sim 1500^\circ\text{C}$ 구간을 $1250\sim 1350^\circ\text{C}$ 범위로 변경하여 계산하였으며, 이에 따라 계산된 소성도를 Table 1에 나타내었다. Polysius社 소성도는 60 이하가 매우 양호, 60~80 양호, 80~100 보통, 100~120 다소 불량, 120~140 불량, 140~160 매우 불량으로 구분하고 있다^{15,16)}. 본 연구에서 얻어진 소성도 값은 Table 1과 같이 0ppm에서 83.13, 600ppm 78.20, 1000ppm 75.60, 2000ppm은 70.24로 계산되었다. 이를 Polysius社 판정기준에 적용할 경우, CaCl_2 를 첨가하지 않았을 때 raw mix의 소성도는 보통, CaCl_2 를 첨가하였을 때 raw mix가 모

두 양호로 판정될 수 있었다. 상기와 같이 소성도 값은 염소 함량 증가에 따라 감소하는 경향을 보였는데, 이는 염소 함량 증가에 따라 소성성이 좀 더 향상된다는 것을 의미한다.

3.2. 클링커 광물 특성 분석

염소함량별 클링커 광물 생성과정을 분석하기 위해 소성온도에 따른 XRD 패턴을 분석하였으며, 이를 Fig. 6에 나타내었다. 염소함량 0ppm- 1250°C 소성 클링커의 주요 광물은 CaO, SiO_2 , belite, mayenite 및 ferrite가 검출되었다. 이때 CaO는 CaCO_3 의 탈탄산에 의해, SiO_2 는 belite 생성 후 잔존하는 미반응 원료로 추정되었다. Table 2와 같이 염소함량이 증가할수록 20값이 37.4° 에 위치한 CaO 피크와 26.6° 의 SiO_2 피크 강도가 낮아지는 결과가 도출되었다. 이는 염소함량이 증가할수록 CaO가 SiO_2 와 빠르게 반응하여 belite 및 alite 광물 생성에 기여했기 때문으로 추정되었다. 이와 같은 현상은 1250°C 및 1300°C -1000ppm, 2000ppm 클링커에서 검출된 chlormayenite 광물(약 46.6°)의 광화제 역할에 기인한 현상으로 판단되었다. 이는 ‘3.1 소성성 분석’에서 언급한 바와 같이 chlormayenite가 이소소성성에 기여하여 free-CaO를 감소한 결과와 일치한다. 그러나 chlormayenite의 회절피크는 1350°C 에서는 검출되지 않았는데, 이는 소성온도 상승에 따라 염소 성분이 휘발하여 chlormayenite 광물 생성·유지가 상대적으로 어려워지기 때문으로 사료되었다.

Aluminate의 회절피크는 약 33.4° 에 위치해 있으며, 이 피크는 chlormayenite 피크와 중첩되어 존재한다. 이에 따라 본 연구에서 도출된 염소 함유 클링커의 aluminate 피크는 좀 더 높은 강도 값을 나타낸 것으로 추정되었다. 하지만 1350°C 소성 시에는 33.4° 에 위치한 aluminate 피크도 모두 유사한 피크 강도 값이 검출되었다. 따라서 본 연구에서도 1350°C 이하 조건에서는 염소 성분이 클링커 광물의 광화제로 작용한 것으로 추정되었으며, 향후 좀 더 상세한 연구가 추가 수행되어야 할 것으로 판단된다.

더불어 소성이 일정부분 완료된 1350°C 클링커의 alite 주피크(약 32.1°) 강도가 염소함량 0ppm에서 5,281CPS

Fig. 6. XRD patterns of clinker as chlorine content and burning temperature.

Table 2. XRD peak Intensity as burning temp. and chlorine content (Unit : Counts Per Second)

Burning Temp.	Chlorine (ppm)	SiO ₂ ($\approx 26.6^\circ$)	CaO ($\approx 37.4^\circ$)
1250°C	0	3,906	9,864
	1000	2,682	7,874
	2000	1,959	5,609
1300°C	0	2,598	6,041
	1000	1,583	5,792
	2000	1,411	5,578
1350°C	0	333	473
	1000	229	645
	2000	213	693

(Counts per second), 1000ppm에서 6,874CPS, 2000ppm에서 7,078CPS가 검출되었다. 즉 염소 함량 증가는 alite

광물 생성량 증가 또는 alite 광물의 결정성 증가에 기여하는 것으로 판단되었다.

소성온도-염소 함량별 CaO 및 SiO₂ 피크 강도와 free-CaO 함량과의 상관성을 Fig. 7에 나타내었다. 이때 상관관계방정식과 상관관계계수는 Origin 프로그램(Originlab社, Origin[®] 2017, 미국)을 사용하여 도출하였다. 일반적으로 상관관계 계수가 $0.3 < R \leq 0.7$ 이면 강한 상관관계를, $0.7 < R \leq 1.0$ 일 경우에는 매우 강한 상관관계를 갖는다고 발표되고 있다¹⁷⁾. CaO 피크 강도와 free-CaO 함량과의 상관관계 계수(R)는 0.98로, SiO₂ 피크 강도와 free-CaO 함량과의 상관관계 계수(R)는 0.97로 계산되었다. 즉 free-CaO 함량 감소는 CaO 및 SiO₂ 피크 강도 감소로 이어지며, 이는 클링커 광물 생성에 기여한다는 것을 의미하는 것이다. 이들 결과는 상기에서 언급된 alite 광물 생성량 증가 또는 결정성 증가와도 일치하는 것이다.

Fig. 7. Relationships between XRD peak intensities and free-CaO.

Fig. 8. Optical microscope images of clinkers as burning temperature and Chlorine content.

소성온도 및 염소 함량별 클링커 미세구조 사진을 Fig. 8에 나타내었다. 일반 시멘트 공정에서 제조된 클링커의 alite 광물은 주로 육각 형태로, belite 광물은 원형으로 관찰된다. 본 연구에서는 1250°C 소성 시 클링커 광물을 관찰할 수 없었으며, 이는 소성온도가 낮아 클링커 광물이 제대로 형성되지 않았기 때문이다. 염소 함유 클링커는 0ppm 클링커와 비교 시 alite 및 belite의 분해현상이 관찰되지 않았으며, 간극상의 결정화 현상도 발생하지 않았다. Alite 및 belite의 평균입경을 확인하기 위해 OLYMPUS社の DSX-BSW 프로그램을 활용하였다. 1350°C-0ppm 클링커의 광물평균크기는 alite-13.8 μ m, belite-13.1 μ m이었으며, 1350°C-1000ppm 클링커는 alite-14.1 μ m, belite-13.5 μ m로, 1350°C-2000ppm의 클링커는 alite-15.8 μ m, belite-13.0 μ m로 확인되었다. 상기와 같이, 염소 함량 증가에 따라 alite 크기가 소폭 증가하는 경향을 나타내었으며, belite는 유사 수준을 나타내었다. 1450°C-0ppm 클링커는 alite-15.1 μ m 및 belite-16.0 μ m이었으며, 이는 소성온도가 낮은 1350°C-2000ppm 클링커의 alite 크기와 유사한 수준이었다. 따라서 클링커 내에 존재하는 염소 성분은 alite 생성·성장에 기여하는 것으로 판단되었으며, 이는 의 XRD 분석과도 일치하는 결과이다.

4. 결 론

본 연구에서는 시멘트 제조공정에서의 폐기물 사용량 증대 및 이에 따른 염소 함유량 증가에 따른 클링커의 특성 변화에 관한 기초연구를 수행하였다. 이를 위해 raw mix 제조 시 CaCl₂를 혼합하였으며, 염소 함량은 고농도 조건인 2,000ppm까지 변화시켰다. 또한 소성온도는 1250°C에서 1350°C까지 제어하여 소성성 및 광물특성을 분석하였으며, 이를 통해 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 소성온도 상승에 따라 free-CaO는 감소하였으며, 염소 함량 증가에 따라 감소되었다. 이때 free-CaO 함량은 1250°C-0ppm에서 14.0%였으며, 2000ppm은 9.5% 수준으로 약 32% 감소하였다. 또한 1350°C-2000ppm (1.5%)은 0ppm(2.0%) 대비 약 25% 낮아졌다. 따라서 염소 성분은 클링커 소성성 향상에 기여한다는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 기존에 알려진 바와 같이 염소가 광화제로 작용할 수 있다는 결과와도 일치하였다.
2. 염소함량에 증가에 따라 CaO 및 SiO₂ XRD 피크 강도가 낮아졌는데, 이는 염소함량이 증가할수록 CaO와 SiO₂가 좀 더 빠르게 반응하여 belite 및 alite 광물 생성에 기여하기 때문이다. 또한 1350°C 클링커의 alite 주 피크(약 32.1°) 강도가 0ppm에서 5,281CPS, 2000ppm에서 7,078CPS로 검출되어 염소 함량 증가는 alite 광물 생성량 증가 또는 alite 광물의 결정성 향상에 기여하였다.
3. 1350°C 소성 시 염소함량 증가에 따라 alite 크기는 소폭 증대되었으며, belite 크기는 유사하였다. 또한 1450°C-0ppm 클링커의 alite 크기는 15.0 μ m이었으며, 소성온도가 낮은 1350°C-2000ppm 조건에서도 alite 크기는 유사 수준(15.8 μ m)이었다. 즉 염소 성분은 클링커 제조과정에서 광화제로 작용하며, 이에 따라 클링커 소성성 및 광물생성에 기여할 수 있다는 것을 확인하였다.

References

1. Korea Waste Association, Waste statistics, http://www.kwaste.or.kr/bbs/content.php?co_id=sub0401, October 21, 2020.
2. Ministry of Environment, Information, <https://me.go.kr/ysg/web/index.do?menuId=4507>, October 21, 2020.
3. National Environmental Industry Technology Information System, Environmental archive, https://www.konetic.or.kr/dataroom/dataroom_view.asp?1=1&gotopage=421&unique_num=63&tblcode=EUN_EDU_MORGUE, October 21, 2020.
4. Korea Cement Association, Current status of circulating resources, <http://recycling.cement.or.kr/>, October 21, 2020.
5. Jae young kim, Chung Hyun Park, 2015 : Solid Waste Treatment and Management, The National Academy of Sciences, 54(2), pp.45-90.
6. Council Chungbuk, 2019 : The effect of waste recycling in the cement industry.
7. Tae Beom Min, Hyun Kuk Choi, Hyeong Cheol Kim, et al., 2019 : Use of Alternative fuels in Cement Manufacturing, 14(1), pp.17-21.
8. Korea Cement Association, 2014 : Cement industry process characteristics and recycling of recycled resources, Korea Cement Association.
9. Ja-Hyung Choi, Sea Cheon Oh, 2019 : Removal of Chlorine from Municipal Solid Waste Fly Ash by using Acid and Alkaline Solution, J. Korea Soc. Waste Manag., 36(5), pp. 471-479.

10. Seung-Heun Lee, Se-jin Lee, Yang-Yee Woo, et al., 2014 : Properties of Portland Cement Clinker Using Polysilicon Sludge, J Rec Const Resources, 2(4), pp.328-334.
11. Woo-Teck Kwon, Young-Hee Kim, Yong-Sik Chu, et al., 2005 : Effect of P_2O_5 and chloride on clinkering reaction, Advances in Technology of Materials and Materials Processing Journal, 7(1), pp.63-66.
12. Theodore Hanein, Yuki Hayashi, Claire Utton, et al., 2020 : Pyro processing cement kiln bypass dust: Enhancing clinker phase formation, Construction and Building Materials, 259, pp.1-12.
13. Theodore Hanein, Fredrick P. Glasser, Marcus N. Bannerman, 2020 : Thermodynamic data for cement clinkering, CCR, 132, pp.1-9.
14. Peter C. Hewlett, 2020 : Lea's Chemistry of Cement and Concrete, pp.436-437, 4th Edition, Elsevier.
15. Sung Ho Son, 2011. KR. 10-2011-0132530.
16. Ji Whan Ahn, Kwang-Suk You, Sung Min Cheon, et al., 2004 : Clinkering of sewage sludge ash as cement raw material, J. Korean Ceram. Soc., 41(4), pp.323-327.
17. Bruce Ratner, 2009 : The correlation coefficient: Its values range between +1/-1, or do they?, Journal of Targeting, Measurement and Analysis for Marketing, 17, pp.139-142.

김 태 연

- 부산대학교 재료공학과 석사과정 수료
- 현재 한국세라믹기술원 학생연구원
- 당 학회지 제29권 2호 참조

김 남 일

- 국립경상대학교 건축공학과 졸업
- 한양대학교 건축공학과 석사과정
- 현재 한국세라믹기술원 학생연구원

추 용 식

- 한양대학교 신소재공학과 박사
- 라파즈한라시멘트 기술연구소 주임 연구원
- 현재 한국세라믹기술원 수석연구원
- 당 학회지 제29권 2호 참조