

The study on the burnability of domestic fly ash and Japanese fly ash as a cement raw material

Yoon-Cheol Lee, Se-Yong Lee, Kyung-So Min[†], Seok-Je Lee^{*}, Tae-Gyun Park^{**} and Dong-Woo Yoo^{***}

ACMTECH Inc, Yeongwol 26240, Korea

^{*}SamPyo Cement Co. Ltd, Samcheok 25930, Korea

^{**}Yeongwol Industrial Promotion Agency (YIPA), Yeongwol 26240, Korea

^{***}Kunsan National University, Gunsan 54150, Korea

(Received December 1, 2023)

(Revised December 5, 2023)

(Accepted December 18, 2023)

Abstract Raw mix burnability is an especially crucial factor in cement manufacturing technology, and it depends on the physical, chemical and mineralogical properties of each raw material. In this article, we compared the difference of burnability between the domestic and Japanese fly ash as cement raw materials by using Lafarge and Polysius evaluation method. Regardless of the type or amount of fly ash used, it was found to be more combustible when using fly ash. In both case, burnability improves as the amount of fly ash increases, especially the improvement in burnability is remarkable up to 3%. In conclusion, as the amount of fly ash increases within the range allowed by cement quality, burnability of raw materials improves, and thus the fuel cost required for the firing of clinker can also be expected to be reduced.

Key words Clinker, Fly ash, Burnability, Alternative raw material

시멘트 원료로서 국내산 석탄재와 일본산 석탄재의 소성성 비교 연구

이윤철, 이세용, 민경소[†], 이석제^{*}, 박태균^{**}, 유동우^{***}

(주)에이씨엠텍, 영월, 26240

^{*}삼표시멘트, 삼척, 25930

^{**}(재)영월산업진흥원, 영월, 26240

^{***}군산대학교, 군산, 54150

(2023년 12월 1일 접수)

(2023년 12월 5일 심사완료)

(2023년 12월 18일 게재확정)

요약 조합 원료의 소성성은 시멘트 제조 기술에서 매우 중요한 요소이며, 각 원료들의 물리적, 화학적 및 광물학적 특성에 의해 좌우된다. 본 연구에서는 국내산 석탄재와 일본산 석탄재를 시멘트 원료로 사용했을 경우, Lafarge 평가 방법과 Polysius 평가 방법을 이용하여 소성성을 비교하였다. 석탄재의 종류와 투입량에 관계없이 석탄재를 사용하였을 경우 석탄재를 사용하지 않았을 때 보다 소성성이 향상됨을 알 수 있었다. 모든 종류의 석탄재에서 투입량이 증가할수록 소성성이 향상되었으나, 3%까지 소성성의 향상이 뚜렷하였고 4% 첨가 시에는 향상 폭이 상대적으로 크지 않았다. 결론적으로 시멘트의 품질이 허용하는 범위 내에서 석탄재의 투입량이 증가할수록 소성성이 향상되며, 따라서 클링커의 소성에 필요한 연료비의 절감도 기대할 수 있다.

1. 서론

시멘트는 가장 오래 사용되어 온 대표적인 건축재료의 하나로, 석회석, 점토질 원료, 규석질 원료, 철질 원료

등을 원료 조정계수에 맞게 배합한 후 고온에서 소성하여 제조된다. 시멘트 산업에서는 고온 소성 장치인 킬른을 이용하여 환경보호와 고갈되어가는 천연자원 및 에너지 절감 차원에서 타 산업에서 발생 되는 폐기물, 부산물들을 시멘트 원료로서 안전하게 재활용 함으로써 지속 가능한 산업으로의 발전을 추구하여 왔다.

그중 점토질 원료의 대체재로서 시멘트 제조사들은 원

[†]Corresponding author

E-mail: ksmin@acmtech.co.kr

료의 약 2~3 % 정도를 주로 일본에서 수입되는 석탄재(fly ash)를 사용하여 왔다. 2021년 기준 시멘트 산업에서 원료로 재활용한 폐기물은 약 680만 톤이고 이 중에서 석탄재는 286만 톤으로 42 %에 이른다[1]. 그러나 최근 정부는 2023년부터 일본으로부터의 석탄재 수입을 중단한다고 발표하였다. 따라서 점토질 원료의 대체용으로 국내산 석탄재의 사용 가능 여부를 판단해야 할 필요성이 대두되었다.

또한 조합 원료의 소성성은 시멘트 제조기술에서 매우 중요한 요소이다. 소성 공정 중 조합 원료의 거동은 그 화학성분, 광물학적 구조 및 입자 조성 등에 의해 큰 영향을 받으며, 또한 킬른의 가동, 내화물의 수명, 연료 소비 및 클링커 품질 등에 영향을 미치는 중요한 인자이다[2-6].

일반적으로 소성성은 조합 원료를 일정한 시간 동안 일정한 온도에서 열처리한 후 남아있는 유리 석회(free-CaO)의 측정값으로 정의되는데 다음과 같이 두 가지 방법으로 나타내기도 한다. 먼저 일정한 시간 동안 주어진 온도에서 열처리 후 측정된 free-CaO의 양으로 표현하며 free-CaO의 양이 많으면 소성성의 저하를 의미한다. 두 번째 방법은 일정 온도에서 free-CaO의 값이 2 % 이하로 되는 시간으로 표현하며, 시간이 길어질수록 소성성의 저하를 의미한다[7].

본 연구에서는 기존의 원료에 국내산 석탄재 및 일본산 석탄재를 일부 치환하여 클링커를 제조하고, 이때 각 조합 원료의 소성성을 글로벌 시멘트 회사들에서 사용하는 Lafarge 평가방법과 Polysius 평가방법을 사용하여 비교 연구하였다.

2. 실험 방법

국내산 및 일본산 석탄재 사용에 따른 조합 원료의 소성성 변화를 판단하기 위한 클링커의 제조는 기존 시멘트사에서 사용하는 석회석, 규석, 혈암 및 동슬래그 등

을 사용하고, 국내산 및 일본산 석탄재를 각각 2종씩 입수하여 총 4종의 석탄재의 혼합비를 2 %, 3 %, 4 % 등으로 하여 제조하였다. 사용된 원료 및 석탄재에 대한 화학성분 분석 결과는 Table 1과 같다. 국내산 석탄재를 사용한 경우를 K-1, K-2로 표기하고 일본산 석탄재를 사용한 경우를 J-1, J-2로 표기하였다.

LSF(Lime Saturation Factor):93.0, SM(Silica Modulus):2.50, IM(Iron Modulus):1.50으로 클링커를 제조하기 위한 원료 배합을 실시하였고, 각각 계수의 정의는 아래와 같다[8,9].

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

$$SM = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

$$IM = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$$

클링커 제조를 위해 준비한 원료는 건조 후 실험실 불 밑에서 Blaine 약 3,200 cm²/g으로 분쇄하고 배합비율에 따라 혼합 후 소성을 위한 성구를 제조하였다. 성구 후 110°C의 온도에서 2시간 동안 건조를 실시하고 아래의 두 가지 방법에 따라 소성하였다.

2.1. Lafarge 방법

실험실 전기로에서 Fig. 1과 같이 1,000°C/hr의 승온 속도로 1,450°C까지 승온 후 30분간 유지 및 대기 분위기에서 1시간 냉각 후 free-CaO 함량을 측정하였다.

2.2. Polysius 방법

실험실 전기로에서 Fig. 2와 같이 600°C에서 30분 예열 후 1,350°C, 1,400°C, 1,450°C, 1,500°C까지 각각 승온 및 15분간 유지 후 각 온도별로 free-CaO 함량을 측정하였다.

Table 1
Chemical composition of raw materials and fly ash

		LOI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
Limestone		38.72	9.65	2.27	0.72	44.46	2.80	0.07	0.29	0.77
Quartz		1.27	87.73	7.04	1.54	0.07	0.06	0.02	0.05	1.92
Shale		5.27	64.55	17.66	6.35	1.50	1.01	0.05	0.26	2.32
Cu-slag		-5.25	31.30	4.91	61.05	1.99	1.26	0.92	0.90	1.07
Fly ash (Domestic)	K-1	4.28	55.93	21.26	8.49	4.43	1.62	0.07	0.80	1.28
	K-2	1.93	57.18	20.92	6.91	3.43	0.98	0.49	0.64	1.11
Fly ash (Japanese)	J-1	4.84	55.08	23.24	6.69	4.40	1.58	0.35	0.81	1.25
	J-2	2.37	53.85	20.59	6.20	6.58	1.54	0.99	1.07	0.99

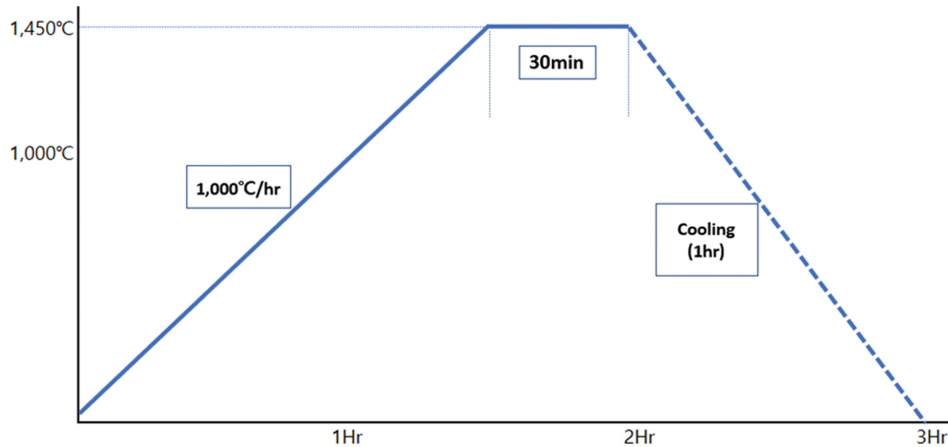


Fig. 1. Heating up schedule for Lafarge burnability test method.

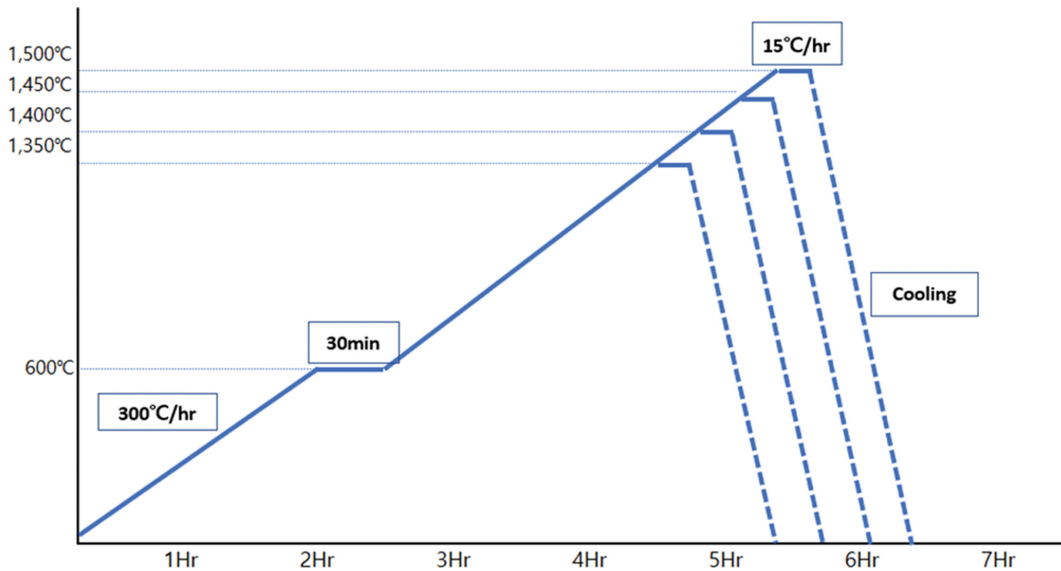


Fig. 2. Heating up schedule for Polysius burnability test method.

3. 결과 및 고찰

석탄재가 소성성에 미치는 영향을 살펴보면 석탄재의 주요 성분 및 함량은 SiO_2 (35~60%), Al_2O_3 (15~35%), Fe_2O_3 (5~20%), CaO (0~10%) 등이며, 미량의 MgO 및 SO_3 를 함유하고 있다[10]. 성분별 함량에서 볼 수 있듯이 일반적으로 SiO_2/CaO 비율이 매우 높고, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 비율은 낮기 때문에, 석탄재의 첨가는 LSF를 감소시키고, SM을 증가시키는 효과를 나타내며 silicate 상이 조성이 변하여 점성이 낮은 액상을 증가시키기도 한다. 또한 용융된 애쉬 성분이 클링커 광물의 균열 부위 및 open 부위로 빠르게 침투하여 부분적으로 C_2S 가 많은 영역이 발생하며, 강도가 다소 하락할 수도 있다[11].

조합 원료의 소성성을 평가하는 방법은 규격화되어 있지는 않으나, 일반적으로 아래의 2가지 방법을 사용하고

있다.

- 실험실 전기로를 이용하여 클링커를 제조한 후 free-CaO를 측정하는 방법
- Raw mix의 화학성분, 분말도를 측정하여 소성성을 추정하는 방법

본 연구에서는 실험실 전기로를 이용하여 클링커를 제조한 후 free-CaO를 측정하는 방법을 선택하였으며 이 방법은 글로벌 시멘트 회사 등에서 자체적으로 시험 및 연구를 거쳐 클링커 제조 방법 및 공식을 정립하였으며, “Lafarge사에 의한 시험방법” 및 “Polysius사에 의한 시험방법”을 적용하였다[12]. 위의 두 방법 모두 클링커의 free-CaO 값으로부터 소성성을 평가하기 때문에 클링커의 free-CaO를 측정하였으며, 그 결과는 Table 2 및 3과 같다.

Table 2
Free-CaO contents of clinker manufactured by domestic fly ash

Method	Temperature	K-1			K-2		
		2 %	3 %	4 %	2 %	3 %	4 %
Lafarge	1450°C	1.01	0.42	0.38	0.93	0.39	0.34
Polysius	1350°C	8.23	4.17	3.93	14.70	6.02	4.28
	1400°C	3.84	2.03	1.64	3.92	2.27	1.48
	1450°C	2.02	0.77	0.85	1.63	0.87	1.62
	1500°C	1.43	0.71	0.76	1.24	0.74	1.28

Table 3
Free-CaO contents of clinker manufactured by Japanese fly ash

Method	Temperature	J-1			J-2		
		2 %	3 %	4 %	2 %	3 %	4 %
Lafarge	1450°C	0.81	0.42	0.31	0.39	0.34	0.35
Polysius	1350°C	5.49	3.50	2.35	3.56	3.05	2.73
	1400°C	2.18	1.48	0.70	1.09	1.20	0.75
	1450°C	1.43	1.68	0.22	0.50	0.36	0.36
	1500°C	1.11	1.36	0.20	0.48	0.29	0.23

3.1. Lafarge 시험방법에 따른 소성성 평가

먼저 Lafarge 시험방법은 C₂S가 C₃S로 변환되는 과정 (C₂S + CaO → C₃S)에 소요되는 시간을 K1450 지수로 표현하며, 측정된 free-CaO 값을 이용하여 아래 수식에 의해 K1450 지수로 계산하고 그 값에 따라 소성성을 평가한다. 평가 기준을 Table 4에 나타내었다.

$$K1450 = \frac{2300}{3.07 \times \Delta bc} \times \text{Log}_{10} \left(\frac{[C] + \Delta bc^*}{[Co] + \Delta bc^*} \times \frac{[Co]}{[C]} \right)$$

$$\Delta bc = \frac{2.8S + 1.65A + 0.35F - C}{S + A + F + C} \times 100$$

Table 4
Valuation level of burnability by Lafarge method

K1450 value	Level of valuation
< 30	Very Bad
30~45	Bad
45~70	Medium
70~100	Good
100~140	Very Good
> 140	Excellent

$$\Delta bc^* = \Delta bc \times \frac{S + A + F + C}{100 - LoI}$$

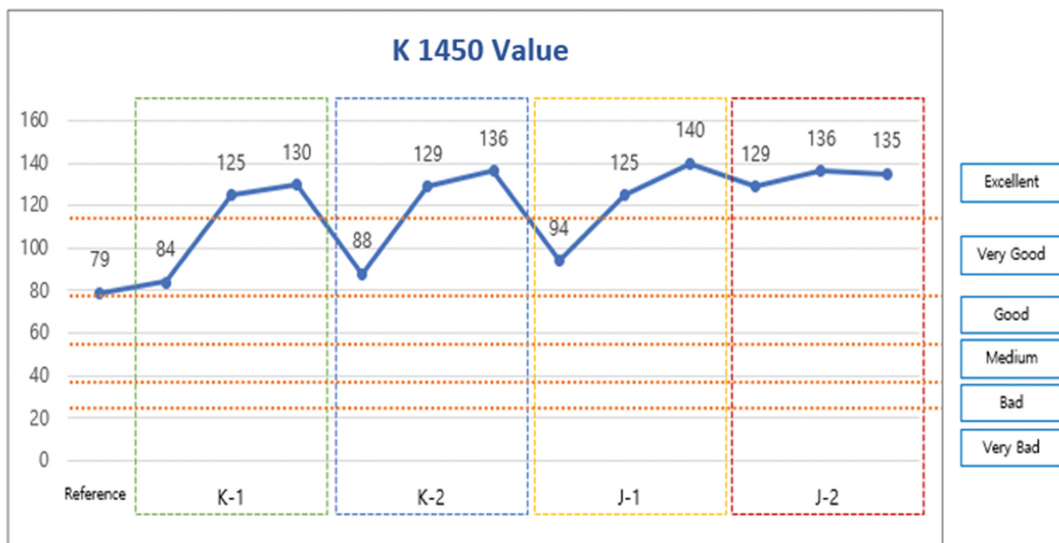


Fig. 3. Valuation result of burnability by Lafarge method.

$$[Co] = \frac{C - 1.87S - 1.65A - 1.35F}{100 - LoI} \times 100$$

$$[C] = F - CaO$$

Free-CaO 측정값을 위 공식에 적용하여 계산한 각 시료들의 K1450 값 및 그에 따라 평가한 시료별 소성성은 Fig. 3과 같다. 석탄재를 혼합하지 않은 Reference를 포함한 모든 시료는 “Good Level” 이상의 소성성을 나타내고 있었고 석탄재 종류 및 투입비에 상관없이 Reference 대비 소성성이 향상됨을 알 수 있으며, 국내산 대비 일본산 석탄재에서 소성성 향상 폭이 다소 높지만 그 차이는 크지 않았다. 또한 모든 석탄재 종류에서 투입비가 증가할수록 소성성이 좋아지며, 특히 2%에서 3%로 투입비를 변화할 때 소성성 향상이 더 커짐을 알 수 있었다.

3.2. Polysius 시험방법에 따른 소성성 평가

Polysius 시험방법은 1,350°C, 1,400°C, 1,450°C, 1,500°C 까지 온도를 올리고 15분간 유지 후 각 온도별 Free CaO 함량을 측정하여 아래 수식에 의해 B.I(Burnability Index)를 계산하고 그 값에 따라 소성성을 평가한다. 평가 기준을 Table 5에 나타내었다.

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

Lafarge 방법에서의 K1450 지수는 그 값이 클수록 소성성이 좋은 것으로 되어 있지만, Polysius 방법에 적용되는 B.I 값은 반대로 그 값이 낮을수록 소성성이 좋은 것으로 규정되어 있다. 석탄재의 종류별, 투입비 별 그리고 각 온도대 별로 제조한 시료들의 B.I 값 및 그에 따라 평가한 시료별 소성성은 Fig. 4와 같다.

Table 5
Valuation level of burnability by Polysius method

B.I value	Level of valuation
< 60	Very Easy
60~80	Easy
80~100	Normal
100~120	Slightly Difficult
120~140	Ditticult
140~160	Very Difficult
> 160	Extremely Difficult

Lafarge 방법에 의한 평가 결과와 유사하게, Polysius 방법에 의한 소성성 평가에서도 석탄재를 혼합하지 않은 Reference를 포함한 모든 시료는 “Very Good Level” 이상의 소성성을 나타내고 있었다. 석탄재 종류 및 투입비에 상관없이 Reference 대비 소성성이 향상됨을 알 수 있으며, 국내산 대비 일본산, 특히 J-2 석탄재를 혼합한 시료의 소성성이 가장 좋은 결과를 나타냄을 알 수 있었다. 모든 석탄재 종류에서 투입비가 증가할수록 소성성이 좋아지며, 특히 국내산의 경우 2%에서 3%로 투입비를 변화할 때 소성성 향상이 더 커지는 반면 3%와 4%의 두 조건에는 차이가 거의 없음을 나타내고 있었다.

결론적으로, 석탄재의 혼합은 조합 원료의 소성성 향상에 기여한다고 할 수 있으며, 여타 원료들의 화학성분을 감안하여 가능한 범위 내에서 석탄재 투입비를 높일수록 클링커의 소성은 쉬워지며, 이는 곧 클링커의 소성에 따르는 연료비의 절감을 의미하기도 한다.

4. 결 론

국내산 및 일본산 석탄재 종류 및 투입비 변화에 따른 조합 원료의 소성성을 비교 분석한 결과 다음과 같은 결

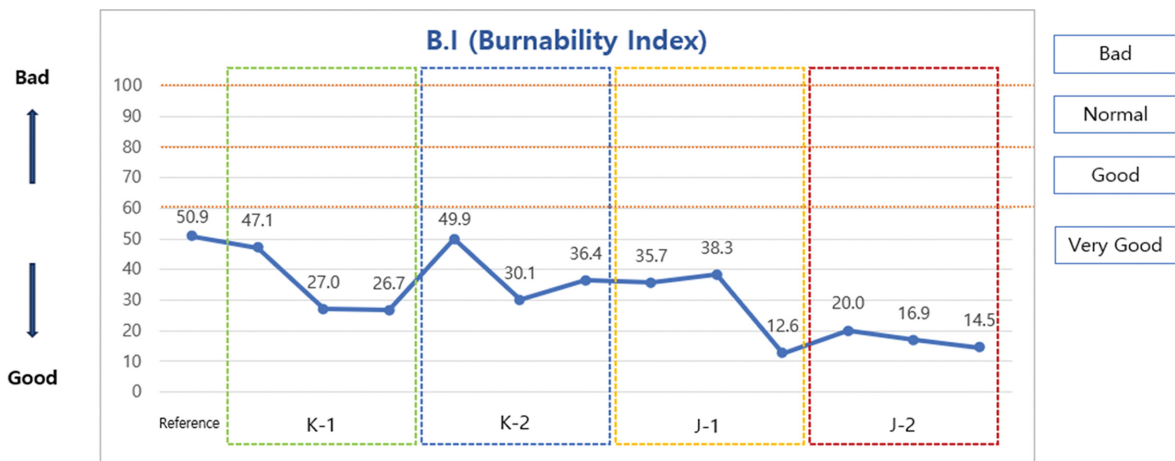


Fig. 4. Valuation result of burnability by Polysius method.

과를 얻을 수 있었다.

석탄재의 종류에 상관없이, 또한 석탄재의 투입량에 상관없이 석탄재를 사용한 경우가 석탄재를 투입하지 않은 경우 대비 소성성이 양호하게 나타났다. 국내산 대비 일본산 석탄재의 경우가 소성성이 다소 양호하게 나타났으며, 이는 일본산 석탄재 특히 J-2 석탄재의 SiO_2 함량이 국내산에 비해 다소 낮은 이유인 것으로 추정할 수 있다. 일반적으로 원료의 소성성에 가장 영향을 미치는 것이 SiO_2 성분 특히 coarse한 SiO_2 함량이며, $45\ \mu\text{m}$ 이상의 SiO_2 함량 1% 증가는 클링커의 free-CaO를 0.93% 증가시킨다고 알려져 있다.

모든 종류의 석탄재에서 투입비가 증가할수록 소성성은 더 좋아지지만, 특히 3% 투입까지에서 소성성 개선이 뚜렷하고, 3%에서 4% 증가 시 개선 폭은 상대적으로 크지 않았다.

결론적으로 클링커 및 시멘트 품질이 허용하는 범위 내에서 석탄재의 투입량이 증가할수록 원료의 소성성은 좋아지며, 따라서 클링커의 소성에 필요한 연료비 절감도 기대할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부 및 한국산업기술평가관리원 (KEIT) 연구비 지원에 의한 연구입니다(20010140).

References

- [1] Resources recycling center, Korea Cement Association On the Web. Retrieved Nov. 5, 2021 from <http://recycling.cement.or.kr>.
- [2] S.N. Ghosh, "Advanced in cement technology", (Pergamon Press, Oxford, 1983) p. 69.
- [3] H.F.W. Taylor, "Cement chemistry", (Academic Press, London, 1990) p. 92.
- [4] F.P. Glasser, "Reactions occurring during cement making", (Applied Science Publishers Ltd., New York, 1983) p. 69.
- [5] C. Takashi, N Hiroshi, N. Akinori and K. Hiroyoshi, "Reduction of burning temperature of cement clinker by adjusting of mineral composition", *Cement Sci. Concrete Technol.* 66 (2012) 217.
- [6] Y. Arai, "Material chemistry of cement", 2nd Ed., (Dainippon Tosho Publishing Co. Ltd., Tokyo, 1990) p. 82.
- [7] FLSmidth, "Raw material characteristics", (FLSmidth Institute, Copenhagen, 2020) p. 7.
- [8] J.M. Lea, "The Chemistry of Cement and Concrete", 3rd Ed. (Chemical Publishing Company Inc, New York, 1971) p. 163.
- [9] D. Radu and Z. Ghizdavet, "Relationship between burnability indices of the raw mix for clinker production", *Romanian J. Mater.* 46 (2016) 303.
- [10] Japan Cement Association, "Use of waste and by-products in cement production", *Cement & Concrete* 896 (2021) 2.
- [11] I. Maki and K. Goto, "Factors influencing the phase constitution of alite on portland cement clinker", *Cement and Concrete Research* 12 (1979) 301.
- [12] Lafarge, "Cement process engineering Vade-Mecum : Section 3. Quality", (Lafarge Canada Inc., Montreal, 2002) p. 2.