Cement 原料中 螢石利用에 관한 檢討

金　　允　　基
金　　元　　鍾
<星信化學(株) 丹陽工場>

1. 序　論

連續的으로 kiln에 feeding되는 raw mix는 kiln內를 通過하면서 $3CaO \cdot SiO_2$, $2CaO \cdot SiO_2$, $3CaO \cdot Al_2O_3$, $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ 등의 복잡한 clinker 鑛物이 完結되며 固相 反應에 의한 液相에서 冷却時 結晶化되어 clinker를 生産하게 된다. cement 工業도 근간에 와서는 熱效率이 좋은 suspension preheater type인 Dopol system이 주종을 이루면서 大量生産을 實證하게 되고 또한 增産에 크게 寄與하고 있다.

이와같이 cement 製造過程에서 볼때 施設面에 못지않게 人爲的으로 配合되는 raw mix의 重要性에 直面하게 되며 原料의 選擇 및 調合의 效率化를 기하므로 原價를 節減시키며 增産을 기할 수 있을 것으로 생각한다. portland cement의 主原料는 石灰石, 粘土, 鐵鑛石 및 珪石質原料로서 適合한 比率로 配合하여 raw mix를 만든다. 이와같이 配合된 原料는 1450°C의 高溫燒成에서만 이루어진다고 通念으로 여겨 왔다.

故로 本 實驗은 調合된 原料에 어떤 添加物(flux agent)을 混合하여 燒成함으로써 燒成溫度를 낮추므로 燃料를 節減시킴과 同時에 kiln의 燃燒效率을 增大시키므로 增産을 기하고자 함에 本 實驗의 目的을 두었다.

지금까지 發表된 論文은 순수한 CaF_2 試藥 添加에 따른 raw mix로서 製造된 clinker mineralizer 效果에 대한 理論的인 硏究가 있었으나 本 實驗은 當工場 인근에서 産出되는 丹陽産 螢石을 媒熔劑(flux agent)로서 配合하여 raw mix를 만들어 燒成하였으며 添加熔劑가 clinker 鑛物形成을 촉진시켜 현재의 原料로 사용되는 raw mix의 88μ sieve 12.5% 程度에서 燒成溫度가 100°C 낮은 1350°C에서 燒成 可能함을 實驗 data로 立證할 수 있었다.

특히 오늘날과 같이 cement 製造原價에 큰 比重을 차지하는 燃料인 B.C.oil은 raw mix의 새로운 開發이 要求되므로, flux agent로서 螢石 使用 可能性을 實驗室的으로 檢討하였다.

2. 實　驗(I)

2-1 試料의 調製

試　料(A)

현재 當工場 原料置場에 積置되어 있는 石灰石, 粘土, 鐵鑛石을 一定量 採取하여 試驗室의 jaw crusher 에서 一次로 粗碎한 後, 小型 ball mill 에서 微粉碎하여 試料로 調製했다.

1) 原料의 化學成分

<表-1>과 같다.

<表-1>

	Ig. loss	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	total
石 灰 石	39.36	8.62	1.13	0.53	48.12	1.57	99.33
粘 土	7.92	59.50	19.76	7.12	1.82	1.41	97.53
鐵 鑛 石	2.58	32.96	5.94	53.46	3.15	0.55	98.64

2) 原料配合比率 및 raw mix 化學成分

<表-2> 및 <表-3>과 같다.

<表-2>

原 料	配合率(%)	Ig.loss	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	total
石 灰 石	87.12	34.29	7.51	0.98	0.46	41.92	1.37	—	—	—
粘 土	11.20	0.89	6.66	2.21	0.80	0.02	0.02	—	—	—
鐵 鑛 石	1.68	0.04	0.55	0.10	0.90	0.05	0.01	—	—	—
理論値 raw mix (1)		35.22	14.72	3.29	2.16	41.99	1.40	—	—	98.78
實際値 raw mix (2)		35.28	14.78	3.28	2.22	42.02	1.44	0.09	0.77	99.88

<表-3>

	L.S.F	H.M	S.M	I.M	A.I	sieve (88μ)	remarks
理 論 値 raw mix (1)	90.3	2.07	2.69	1.48	4.47		
實 際 値 raw mix (2)	90.2	2.07	2.67	1.48	4.51	1.2	

3) 螢石 化學成分(忠北 丹陽産)

<表-4>와 같다.

<表-4>

	Ig.loss	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	CaF_2	remarks
Fluorite	7.92	19.12	6.66	1.91	3.41	60.00	

上記 2)의 (2) raw mix에 3)의 螢石을 0%, 0.5%, 1.0%, 1.5 %, 2% 의 順으로 添加 混合하였다.

4) 螢石 添加比率에 의한 raw mix 化學成分

<表-5>와 같다.

<表-5>

螢石添加率(%) \ 化學成分	Ig. loss	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	total	L.S.F	H.M	S M	I. M
raw mix+fluorite無添加(1)	35.28	14.78	3.28	2.22	42.02	1.44	99.02	90.3	2.07	2.69	1.48
〃 0.5 (2)	35.28	14.77	3.28	2.22	42.03	1.42	99.00	90.4	2.07	2.69	1.48
〃 1.0 (3)	35.30	14.75	3.30	2.23	41.95	1.44	93.97	90.2	2.07	2.67	1.48
〃 1.5 (4)	35.27	14.73	3.28	2.22	42.00	1.44	93.94	90.5	2.08	2.68	1.48
〃 2.0 (5)	35.28	14.74	3.27	2.22	42.11	1.42	99.04	90.7	2.08	2.68	1.47

2-2 free lime의 測定

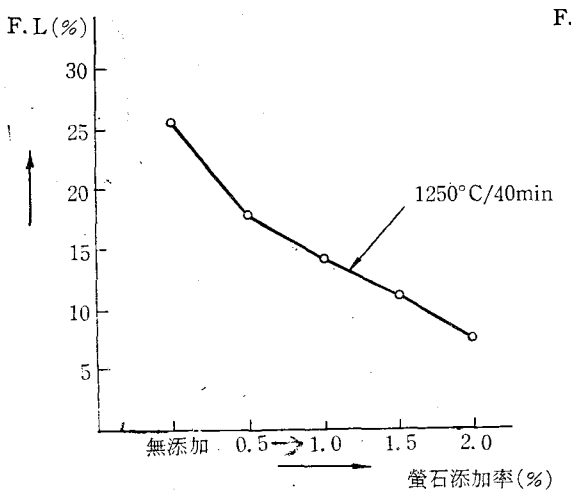
1) 本實驗에서는 當會社 試驗室에서 保有하고 있는 1600°C siliconite 電氣爐를 使用했으며 實驗用 耐火熱板上에 試料 3gr을 白金도가니에 秤量하여 넣고 各溫度別로 3回 反復試驗하였다.

2) 螢石添加率에 따른 free lime 測定

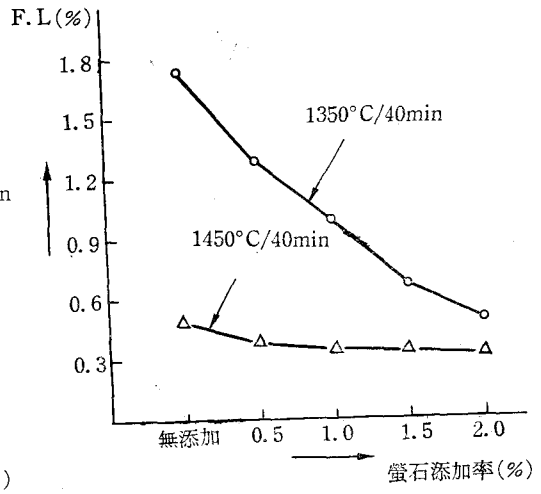
<表-6> 및 <그림-1> <그림-2>와 같다.

<表-6>

燒成溫度/時間(分) \ 螢石添加率	無 添 加	0.5%	1.0%	1.5%	2.0%	remarks
1250°C/40min (1)	25.27	18.20	14.74	11.63	8.05	
1350°C/40min (2)	1.79	1.32	1.18	0.66	0.52	
1450°C/40min (3)	0.50	0.42	0.38	0.37	0.32	



<그림-1>



<그림-2>

3. 實 驗(Ⅱ)

3-1. 試料의 調製

試 料(B)

현재 當工場의 storage silo에서 引出되어 kiln에 feeding되는 raw mix를 一定量 採取하여

Labo 磁製 mill 에서 充分히 混合하여 raw mix의 88μ sieve 殘査를 10~13% 中 12.5% 粉末度를 選定 試料로 하였다.

1) raw mix의 化學成分

<表-7>과 같다.

<表-7>

原料 \ 化學成分	Ig.loss	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	total	L.S.F	H.M	S.M	I.M
raw mix	35.43	14.44	3.33	2.22	41.64	1.71	98.77	91.2	2.08	2.60	1.50

2) 螢石添加比率에 의한 raw mix의 化學成分

<表-8>과 같다.

<表-8>

螢石添加率(%) \ 化學成分(%)		Ig. loss	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	total	L.S.F	H.M	S.M	I.M
raw mix+fluorite無添加	(1)	35.43	14.44	3.33	2.22	41.64	1.71	98.77	91.2	2.08	2.60	1.50
〃 0.5	(2)	35.28	14.45	3.35	2.19	41.58	1.76	98.61	91.0	2.08	2.61	1.53
〃 1.0	(3)	35.32	14.40	3.35	2.21	41.58	1.76	98.62	91.3	2.08	2.59	1.52
〃 1.5	(4)	35.24	14.45	3.33	2.19	41.56	1.80	98.57	91.0	2.08	2.62	1.52
〃 2.0	(5)	35.26	14.46	3.36	2.17	41.51	1.87	98.64	90.8	2.08	2.61	1.55

3) 試料調製 및 燒成

raw mix에 60% 螢石 2%까지 0.5% 比率로 添加하고 각각의 試料에 대하여 蒸溜水로 약간 濕하게 한후 試料 1.8gr을 秤量, 成型器인 steel mold 에서 一定壓力으로 $\phi 12\times 8^{m/m}$ 되게 成型하여 乾燥한 후 1600°C siliconite 電氣爐에서 1250°C, 1350°C, 1450°C 溫度別로 40分간 燒成, 自然 冷却시켰다. 燒成時 電氣爐 內部 溫度變化를 最少한 줄이기 위하여 電氣爐를 일단 1450°C까지 올린후 實驗하였으며 試料를 電氣爐에 넣은후 떨어진 溫度를 빨리 回復하기 위하여 voltage를 올려 調節하였으나 高溫일수록 지연됨은 現 電氣爐 實情으로 불가피한 問題點이 있었음을 添言한다.

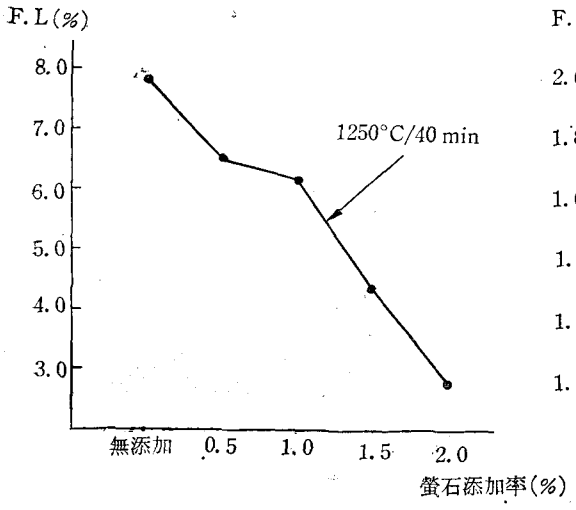
3-2 free lime 測定

1) 螢石添加率에 따른 溫度別 free lime 測定

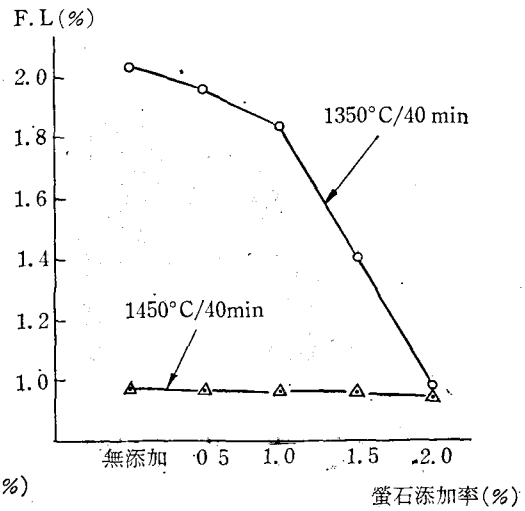
<表-9> 및 <그림-3><그림-4>와 같다.

<表-9>

燒成溫度 \ 螢石添加率(%)		無添加	0.5	1.0	1.5	2.0	備考
1250°C/40 min	(1)	7.94	6.63	6.39	4.47	2.90	
1350°C/40 min	(2)	2.02	1.99	1.83	1.40	0.93	
1450°C/40 min	(3)	0.96	0.96	0.95	0.92	0.81	



<그림-3>



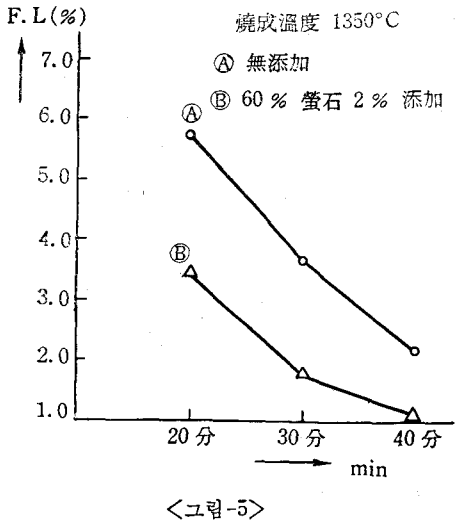
<그림-4>

2) 螢石添加 比率에 따른 燒成時間(分)別 free lime 測定

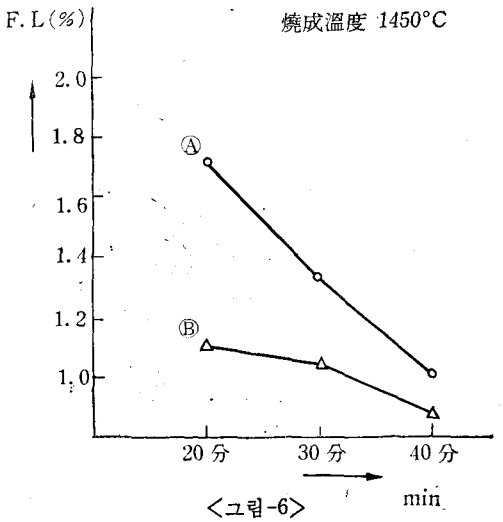
<表-10> 및 <그림-5> <그림-6>과 같다.

<表-10>

溫度 \ 原料	無 添 加	2 % 混 合	remarks
1350°C/20 min	5.81	3.54	
1350°C/30 min	3.79	1.98	
1350°C/40 min	2.44	1.15	
1450°C/20 min	1.71	1.13	
1450°C/30 min	1.36	1.09	
1450°C/40 min	1.06	0.89	



<그림-5>



<그림-6>

4. 實 驗(Ⅲ)

上記 實驗 (Ⅰ),(Ⅱ)의 free lime 試驗結果中 60% 螢石 添加 比率이 增加함에 따라 free lime 이 減少하는 現象을 알 수 있으며 螢石 無添加 1450°C 와 螢石 2% 添加 1350°C 와 free lime 이 비슷하므로 實驗(Ⅱ)의 3-1, 2)의 試料 (1),(5) 를 각각 6 kg 調製 燒成後 全般的인 試驗을 比較 檢討하였다.

1) 成球調製

raw mix (1),(5)에 水添加 반죽을 한후 $\phi 8 \sim 10^{m/m}$ 程度의 成球를 손으로 만들어 105°C 로 調節된 乾燥器內에서 24時間 乾燥하였다.

2) 燒成

乾燥한 成球 800 gr 을 耐火容器(240×160×22)에 넣고 siliconite 電氣爐 內에서 螢石無添加 試料(1)은 1450°C/40min, 60% 螢石 2% 添加 試料(5)는 1350°C/40min 각각 燒成하였다.

3) cement 調製

燒成한 clinker 全量은 steel ball mill 에 넣고 clinker 를 微粉한 後 化學石膏를 同一 比率로 넣어 磁製 ball mill 에서 30 分間 混合하여 cement 試料로 하였다.

4) cement 의 化學成分

다음 <表-11> 과 같다.

<表-11>

試料 \ 化學成分	Ig.loss	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Insol Res.	total
螢石 無添加 cement(1)	0.17	22.06	5.10	3.35	64.02	2.14	2.00	0.09	98.93
60% 螢石 2% 混合 cement (5)	0.15	22.11	5.08	3.28	64.06	2.20	1.97	0.08	98.93

試料 \ 化學成分	F.L	L.S.F	H.M	S.M	I.M	A.I
螢石 無添加 cement (1)	0.90	89.0	2.10	2.61	1.52	4.33
60% 螢石 2% 混合 cement(5)	1.01	89.0	2.10	2.64	1.55	4.35

5) 物理性能(3回試驗 平均値임)

다음 <表-12> 와 같다.

<表-12>

試料 \ 物理性能	Blaine	500gr /水量	稠度	安定度	凝結		tensile str.(kg/cm²)			comp. str.(kg/cm²)			remarks
					initial	final	3d	7d	28d	3d	7d	28d	
螢石 無添加 cement(1)	3.253	110	11	0.15	3.31	5.45	27.3	29.8	32.5	234	346	552	
60% 螢石 2% 混合 cement(5)	3.204	110	9	0.21	4.05	6.07	25.0	30.4	34.3	231	338	540	

5. 實驗結果 考察

1) 88μ sieve 12.5% 의 raw mix 에 丹陽産 螢石 CaF_2 2% 添加하여 燒成하면 無添加 raw mix 1450°C/40分과, 60% 螢石 2% 添加 1350°C/40分의 free lime 1% 線으로 나타냄을 보아 100°C 낮은 溫度에서 燒成해도 cement 의 物理性能에는 별 差異가 없다.

2) 螢石 添加時 CaF_2 의 mineralizer 效果는 現實驗에서 단적으로 確定지을 수는 없으나 CaF_2 의 添加量에 따라 alite 相의 生成反應이 無添加時보다 活發히 일어나며 燒成反應이 完結된다.

3) 60% CaF_2 螢石을 raw mix 에 添加時 1.0% 以下에서는 free lime 減少率이 완만하나 그 以上에서는 급격히 低下됨을 보아 flux 作用外에 燒成反應促進效果도 있다고 볼 수 있다.

4) 螢石添加 raw mix 가 實際 kiln 에서 clinker 燒成에 미치는 影響에 대하여서는 本實驗에서 속단할 수 없지만 CaF_2 가 flux 作用을 하는 것으로 보아 현재보다 낮은 溫度에서 燒成可能함을 實驗結果로서 얻을 수 있으며 clinker 의 燒成과 cement 의 物性에도 影響을 미치리라 여겨진다.

5) raw mix 粉末度가 下記 實驗結果로 보아 燒成에 상당한 影響을 미치고 있음을 알 수 있다. 즉 1400°C 에서 raw mix sieve(88μ) 7% 는 1450°C 에서 13.2% 와 相當하며 粉末度가 좋을수록 free lime 이 減少함을 알 수 있다. 故로 螢石 添加와 粉末度의 관계를 檢討하여야 할줄 믿는다.

<表-13> **粉末度에 따른 free lime 比較 data**

試料 No \ 溫度	88μ sieve raw mix	1350°C	1400°C	1450°C	remarks
1	15%	3.58	2.80	1.54	錠製 40分 燒成(3 實驗(Ⅱ)의 3 試料調製)
2	13.2%	3.35	2.33	1.26	
3	11.1%	2.90	2.00	1.01	
4	9.1%	2.39	1.68	0.86	
5	7.0%	1.92	1.33	0.57	
6	8.0%	1.12	1.18	0.56	

6) 本實驗은 clinker 冷却時 自然冷却에 依存했으므로 clinker glass 相의 發達은 급격한 cooling 時와는 相異하리라 判斷되며 化學反應의 速度 및 結晶成長 등은 보다 精密한 實驗이 요구된다.

7) raw mix 中에 CaF_2 를 添加하여 燒成하면 clinker 中에 $11CaO \cdot 7Al_2O_3 \cdot CaF_2$ 가 生成하여 setting time 등의 어떤 變化가 誘發되리라 여겨졌으나 本實驗에서는 다소 늦어지는 現象이 나타났다.

8) 本實驗時 生成된 clinker 의 mineralizer 效果에 대해서는 實驗裝備 未備로 省略하였다.

6. 結 論

上述한 바와 같이 현재 使用하고 있는 raw mix에 丹陽産 60% CaF_2 螢石 2% 程度를 混合使用하면 현재의 燒成溫度보다 낮은 溫度에서 燒成可能함을 本實驗結果로서 얻을 수 있었다. 그러나 그 結果에 대한 諸問題點中 clinker 鑛物形成의 合理的인 理論定立은 clinker 鑛物의 復雜性으로 보아 앞으로도 많은 硏究가 있어야 될줄 믿으며 보다 낮은 溫度에서 燒成時 油類節約費가 螢石添加로 因한 經濟性을 檢討하여 品質面과 原價面에 兩者 共히 滿足시키는 點을 찾았을 때 實效함은 周知의 事實이다. 한편 實務에 從事하는 우리는 오늘날 cement plant process의 현저한 發達 못지않게 raw mix의 혁신적인 開發이 要求되며 어떤 鑛物이 添加劑로 選擇되든 硏究해 볼만한 命題인 것만은 事實이다.