

# CaSO<sub>4</sub>와 CaF<sub>2</sub>의 첨가가 클링커 소성온도 저하에 미치는 영향

김운호·김인태\*·이창봉

〈한국과학기술원 정밀요업재료실〉

## 1. 연구의 목적 및 필요성

우리나라 시멘트 산업은 풍부한 석회석과 점토 등의 부존자원을 기반으로 빠른 성장을 거듭하여 시멘트 생산능력과 품질 양면에서 세계적인 수준에 도달하였다. 그러나 부존 에너지 자원이 거의 전무한 우리나라에서 에너지 다소비업종인 시멘트 산업은 그 국제경쟁력에 근본적인 취약점을 안고 있으며 이의 개선을 위해서는 에너지 절감방안 마련이 급선무라 하겠다. 시멘트 생산 공정별로 에너지 소비율을 보면, 원료 분쇄 및 혼합 공정이 전체 에너지 소비의 약 10%, 클링커 소성공정이 약 83%, 클링커 분쇄 공정이 약 7%를 차지하고 있으므로<sup>1)</sup> 에너지 절감을 위해서는 클링커 소성공정의 개선이 가장 효과적임을 알 수 있다.

클링커 소성공정의 소비열량은 사용킬른의 종류 등에 따라서 많은 차이를 보이나 NSP 킬른을 기준으로 하였을 경우 시멘트 1kg당 약 800 Kcal 가 소요되는 것으로 알려져 있는데 이것은 이론적인 열 소요량보다 약 2배 정도 많은 것이다. 이로 미루어 볼 때 클링커 소성공정의 소비열량을 줄일 수 있는 가능성은 높다고 하겠다.

클링커 소성온도의 저하는 다음과 같은 방법들에 의하여 이루어질 수 있다.

- 1) 원료의 입도 (particle size)를 작게 함.
- 2) 클링커 광물과 비슷한 화학적 조성과 높은 균질성 (homogeneity)을 가진 원료를 사용.
- 3) 클링커 광물형성에 필수적인 액상 생성은

도를 낮추기 위하여 용제 (flux)나 광화제 (mineralizer)를 사용.

이러한 방법들은 모두 반응속도를 증가시키는 방법들이며 이 중에서도 세번째 방법이 클링커 소성온도를 낮추는 기술로서 가장 유용한 것으로 평가되고 있다.

본 연구에서는 광화제 CaSO<sub>4</sub>와 CaF<sub>2</sub>가 1350 °C에서 1450 °C까지의 소성온도에서 클링커 광물 생성에 미치는 영향에 대하여 연구함으로써 클링커 소성온도 저하에 대한 기초자료를 얻고자 한다.

## 2. 국내외의 연구 사례

클링커 공정을 촉진하기 위해 CaF<sub>2</sub>를 사용한 것은 1880년대까지 거슬러 올라가나 에너지 절감을 위해 원료에 광화제를 첨가하여 소성함으로써 보다 낮은 온도에서 클링커를 얻으려는 노력은 1970년대에 들어와서야 본격화되었다.

### 2-1 Fluoride Salts

• 1924년에 Kūhi<sup>2)</sup>은 5%, 10%의 CaF<sub>2</sub> 첨가가 클링커링에 미치는 영향에 대해 연구한 결과 이러한 다량의 CaF<sub>2</sub> 첨가는 클링커링 온도를 저하시키고 setting 시간을 지연시킨다고 하였다.

• 1936년에는 Nagai와 Takahara<sup>3)</sup>는 0.5%에서 1%의 CaF<sub>2</sub>, NaF, MgF<sub>2</sub>의 광화제 효과에 대해 연구하였으며 이들 중 NaF가 가장

효과적인 광화제라고 하였다.

- 1964년에 Budnikov<sup>4)</sup>는  $C_2S$ 와  $CaO$ 의 반응에 미치는  $CaF_2$ 의 영향을 조사한 결과  $CaF_2$ 를 첨가했을 경우  $1200^\circ C$ 에서도  $C_3S$ 가 생성된다고 하였다.

- 1979년에 Ghosh<sup>5)</sup>는 DTA를 사용하여  $LiF$ ,  $NaF$ ,  $CaF_2$ ,  $SrF_2$ ,  $BaF_2$ 의 첨가가  $CaCO_3$ 의 분해에 미치는 영향을 조사한 결과 이들의 첨가는 모두  $CaCO_3$ 의 decomposition 온도를 상당히 저하시킨다고 하였다.

## 2-2 불소를 포함하지 않은 광화제들

- 1964년에 Budnikov<sup>4)</sup>는 천연석고가 클링커링에 미치는 영향을 조사한 결과  $1300^\circ C$  부근에서 액상이 형성되며 이 액상은  $C_3A$  생성을 촉진한다고 하였다.

- 1983년에 박병철<sup>6)</sup>은  $K_2SO_4 - CaSO_4$ ,  $K_2SO_4 - K_2O$ ,  $CaSO_4 - MgO$ ,  $CaSO_4 - K_2O$  첨가시  $SO_3$ 가 클링커링 반응에 미치는 영향을 종합적으로 고찰하였다. 그 결과  $K_2SO_4$ 와  $CaSO_4$ 의 첨가는 sulphate 화합물 형성, 액상량의 증가 등을 통해 클링커의 소성능을 향상시키나  $K_2SO_4$ 와  $CaSO_4$ 에서 분해되어 생성된  $SO_3$ 의 영향으로  $C_3S$ 의 생성은 억제된다고 하였다. 이러한  $C_3S$  생성 억제효과는  $MgO$ 의 첨가로 상쇄된다고 하였다. 또한 다량의  $CaSO_4$  첨가는 클링커의 소성능을 저하시켜 free-CaO양을 증가시킨다고 하였다.

- 1976년에 최상훈<sup>7)</sup>은 철강산업의 부산물인 슬래그를 첨가제로 사용하려고 하였다. 그에 의하면 슬래그는 화학조성이 시멘트와 유사할 뿐 아니라 이미 고온처리를 받고 있으며  $CaO$ 와  $SiO_2$  등이 결합한 형태로 이루어져 있고 반응성이 양호하므로 첨가제로 사용시 클링커 광물 합성도 용이하고 클링커 생성 이론 열량을 감소시킬 수 있다고 하였다.

## 2-3 짝 광화제

- 1972년에 Tewari<sup>8)</sup>는 fluorogypsum의 사용이 시멘트 클링커 소성에 미치는 영향에 관해 연구하였다. 그는 2~3% 정도의  $SO_3$ 에 해

당하는 fluorogypsum을 첨가하여  $1300^\circ C$ 에서 소성된 클링커의 free-CaO 함량은 1% 이하였으므로 약  $150^\circ C$  정도의 소성온도 저하가 가능한 것으로 판단하였다.

- 1976년에 Klemm<sup>9)</sup>은  $CaF_2$ ,  $CaF_2 + MgO$ ,  $CaF_2 + K_2SO_4$ ,  $CaF_2 + MgO + K_2SO_4$ 의 첨가가  $CaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3 - SiO_2$ 계에 미치는 영향에 관해 연구하였다. 그에 의하면  $MgO$ 의 첨가는 free-CaO 양을 줄이는 효과를 가져오나  $C_3S$  생성량에는 별다른 영향을 끼치지 않는다고 하였다.  $K_2SO_4$ 의 첨가는 free-CaO양의 증가를 가져올 뿐 아니라  $C_3S$  생성량 또한 저하시킨다고 하였다.  $CaF_2$ 를 첨가한 시험은  $1300^\circ C$ 에서도 50% 정도의  $C_3S$  생성량을 보인다고 하였다.

- 1981년에 Kumar<sup>10)</sup>는  $CaF_2$ ,  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $Ca_3(PO_4)_2$ , 0.5 wt. %  $CaF_2 + 0.5$  wt. %  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 의 첨가가 클링커링 반응에 미치는 영향 및 이들의 첨가에 의한 에너지 절감에 대해 연구하였다. 그 결과 이들 중 짝 광화제 0.5%  $CaF_2 + 0.5$  %  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 가 가장 효과적이라고 하였다. 그에 의하면 짝 광화제를 첨가하여  $1300 \sim 1350^\circ C$ 에서 소성된 클링커는 광화제를 첨가하지 않고  $1400 \sim 1450^\circ C$ 에서 소성한 클링커보다 품질과 setting behavior에서 더 우수하므로 짝 광화제 0.5%  $CaF_2 + 0.5$  %  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 의 사용은  $100^\circ C$  이상의 소성온도 저하에 따르는 에너지 절약을 가능케 할 것이라 하였다. 이때 기대되는 에너지 절약 정도는 건식공정의 경우  $100^\circ C$  저하시 약 7%,  $150^\circ C$  저하시 약 11% 정도라고 하였다.

- 1982년에 Moir<sup>11)</sup>는 짝 광화제  $CaSO_4 + CaF_2$ 의 첨가가 클링커 소성 및 최종 시멘트 물성에 미치는 영향에 대해 연구하였다. Free-CaO 함량 2%를 소성능에 대한 판단 기준으로 하여 실험한 결과 소성온도  $1400^\circ C$  이하에서 free-CaO 함량이 2% 이하인 제품을 얻기 위해서는 0.5 wt. %  $CaF_2$ 에 5 wt. % 이상의  $CaSO_4$ 를 더하여 사용하여야 한다고 했다. 그에 의하면 0.5%  $CaF_2 + 6$  %  $CaSO_4$ 가 가장 효과적인 광화제 조합이며 이의 첨가에 의해 1360

Table 1. Designations and compositions of batches

Designations of Batches	Batch Compositons (wt. % in clinker base)						
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaSO <sub>4</sub>	CaF <sub>2</sub>
R	68.21	22.80	5.39	3.60	—	—	—
RG 2	66.59	22.53	5.32	3.56	—	2.00	—
RG 4	64.95	22.27	5.26	3.52	—	4.00	—
RG 6	63.31	22.01	5.21	3.47	—	6.00	—
RG 2 F 0.8	66.04	22.35	5.28	3.53	—	2.00	0.80
RG 4 F 0.8	64.40	22.09	5.22	3.49	—	4.00	0.80
RG 6 F 0.8	62.76	21.83	5.16	3.45	—	6.00	0.80
M	66.85	22.34	5.28	3.53	2.00	—	—
MG 2	65.23	22.07	5.22	3.49	2.00	2.00	—
MG 4	63.61	21.80	5.15	3.44	2.00	4.00	—
MG 6	62.00	21.51	5.08	3.40	2.00	6.00	—
MG 2 F 0.8	64.68	21.88	5.17	3.46	2.00	2.00	0.80
MG 4 F 0.8	63.07	21.61	5.11	3.41	2.00	4.00	0.80
MG 6 F 0.8	61.46	21.33	5.04	3.37	2.00	6.00	0.80

℃ 정도의 소성온도에서도 약 60% 이상의 C<sub>3</sub>S 함량을 가진 high-alite cement를 생산할 수 있다고 하였다. 이렇게 제조된 high-alite cement는 일반 시멘트보다 1일 강도가 3배 이상 높으며 28일 강도 또한 현저하게 높다고 하였다.

### 3. 실험 방법

#### 3-1 시료조합들의 준비

일반 포틀랜드 시멘트는 주로 CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 함유한 광물들을 원료로 하여 만들어지나 본 실험에서는 천연광물 사용시 발생할 수 있는 불순물의 혼입, 광물성분의 불균일, 입도의 불균일 등에 의한 영향을 배제하기 위하여 CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub>, CaF<sub>2</sub> 원료로서 모두 GR급 시약을 사용하였다.

LSF, SM, IM 등의 시멘트 계수들에 의한 영향을 배제하기 위하여 LSF=94, SM=2.5, IM=1.5로 고정하고 이들로부터 광화제를 첨

가지지 않은 batch에 필요한 CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 양을 계산하여 이들을 ball mill에서 12시간 동안 혼합하였다. (광화제를 첨가한 batch도 계산과정만 조금더 복잡할 뿐 동일한 방법으로 얻어졌다) 본 실험에서 사용된 batch들의 명칭과 이들의 화학 성분을 <Table 1>에 나타내었다.

#### 3-2 시편의 준비 및 소성

실험에 사용된 시편들은 ball mill에서 혼합된 분말들을 950℃에서 2시간 동안 하소한 후 이들을 유발에서 다시 분쇄하였다. 분쇄된 분말 1g 정도를 취하여 1 ton/cm<sup>2</sup>의 압력을 가하여 지름 1 cm, 두께 0.8 cm 정도의 pellet으로 성형한 후 이들을 1350℃, 1400℃, 1450℃에서 각각 20분 동안 소성한 뒤 공기 중에서 급냉하였다.

#### 3-3 소성된 시편의 특성 조사

##### 3-3-1 X-선 회절 분석

소성된 시편들의 클링커 광물 생성을 알아보

기 위하여 소성된 시편들을 유발에서 다시 분쇄하여 X-선 회절 분석을 행하였다.

### 3-3-2 Free-CaO 량 분석

소성된 시편들의 free-CaO 함량을 ethylene glycol 법에 의하여 측정하였다.

### 3-3-3 SO<sub>3</sub> 량 정량 분석

소성된 시편들의 SO<sub>3</sub> 함량은 KSL 5120에 의하여 정량 분석되었다.

### 3-3-4 클링커 광물상의 정량 분석

소성된 클링커의 광물상 정량 분석에 앞서 E-DAX를 사용하여 C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S를 확인하였다. 각 광물상은 polishing된 시편의 표면을 1% HNO<sub>3</sub> 용액으로 etching하여 현미경 사진을 얻은 후 point method를 사용하여 정량 분석하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4-1 X-선 회절 분석

소성된 시편들에 대한 X-ray diffraction pattern을 <Fig. 1>에 나타내었다. <Fig. 1>은 1350°C에서 소성된 시편들도 모두 주요한 클링커 광물상인 C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>AF 등을 함유하고 있음을 보여 주고 있다. 여기서 주목할만한 사실은 MgO, CaSO<sub>4</sub>, CaF<sub>2</sub> 간의 상호 작용이다. 즉 MgO와 CaF<sub>2</sub>가 첨가되지 않은 RG batch의 경우 1400°C 및 1350°C에서 소성시 CaSO<sub>4</sub> 첨가량이 증가할수록 free-CaO peak의 intensity가 증가하는 동시에 C<sub>3</sub>S peak의 intensity는 감소하는 경향을 보였다. 그러나 MgO 혹은 CaF<sub>2</sub>가 첨가된 RGF, MG, MGF batch들에서는 이러한 경향이 발견되지 않았다.

### 4-2 Free-CaO 함량 분석

소성된 시편들의 free-CaO 함량 분석 결과를 <Fig. 2>에 나타내었다. 광화제의 종류 및 첨가량과 free-CaO 함량간의 상관관계를 살펴보면 다음과 같다.

• RG batch : MgO, CaF<sub>2</sub>가 존재하지 않는 상태에서 CaSO<sub>4</sub>의 첨가는 1350~1450°C의 소

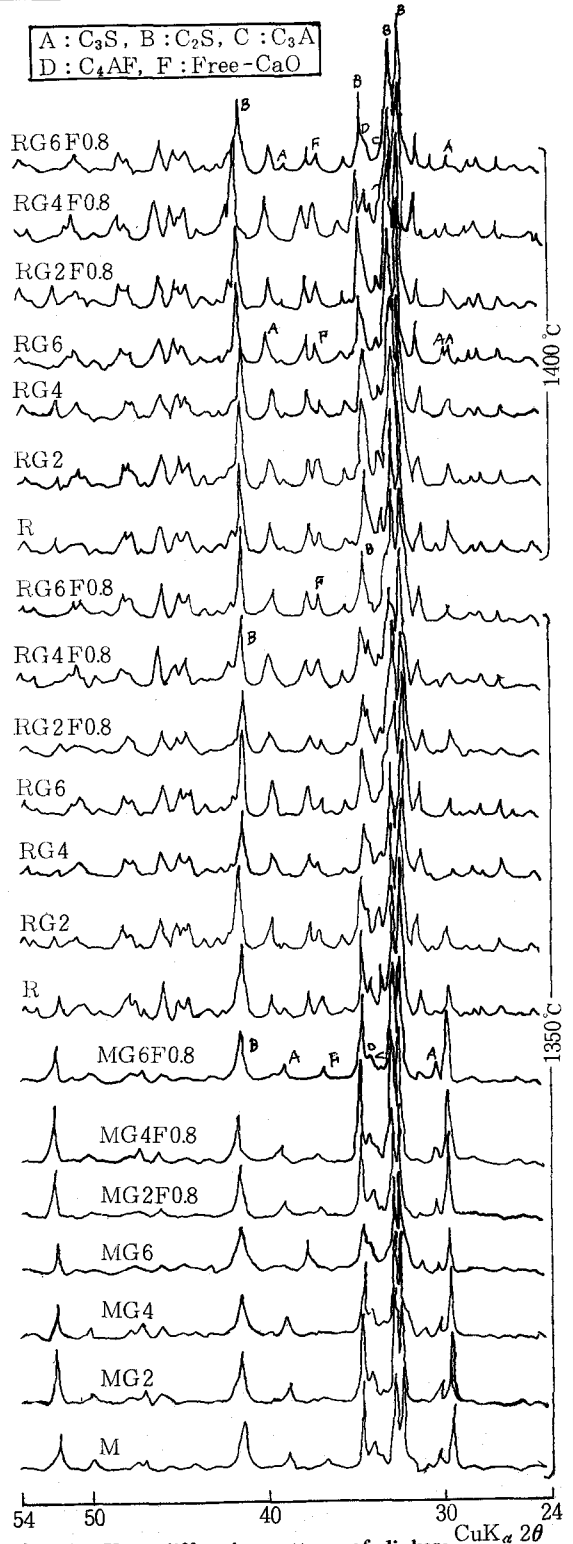


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of clinkers

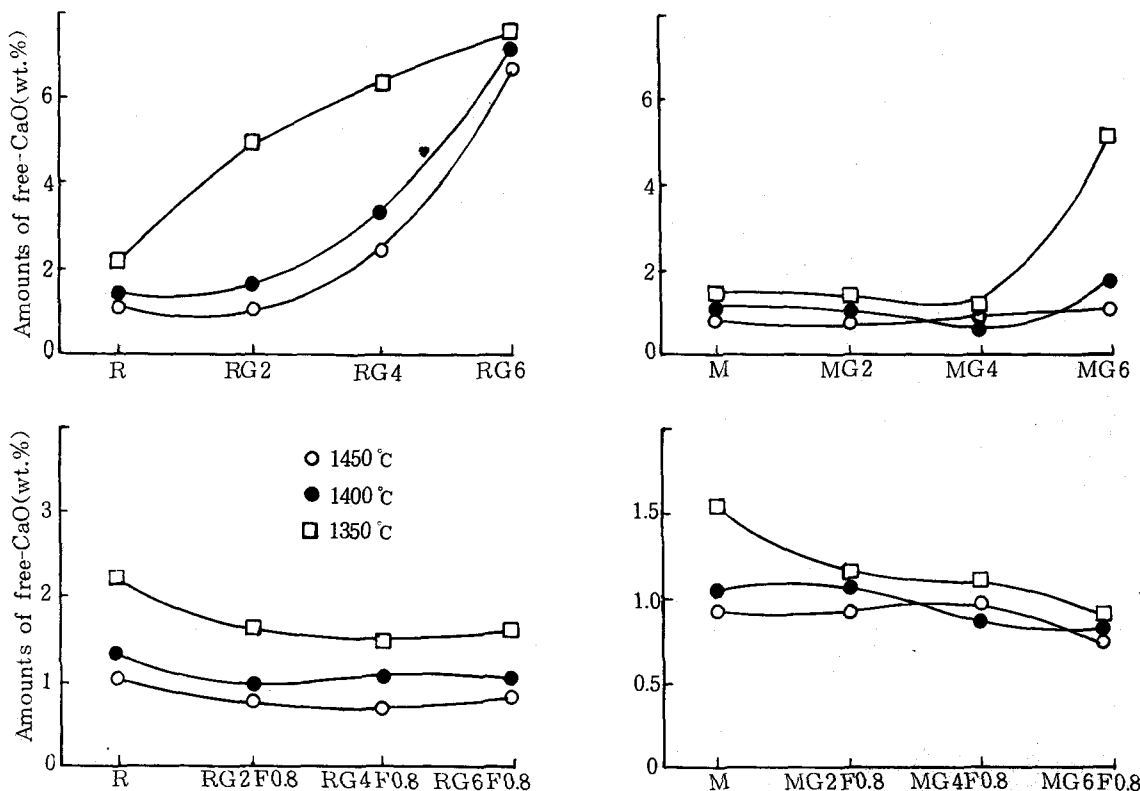


Fig. 2. Amounts of free-CaO present in fired clinkers

성온도에서 클링커의 free-CaO 함량을 급격히 증가시킨다.

• RGF batch : CaSO<sub>4</sub> + 0.8 wt. % CaF<sub>2</sub>의 첨가는 R batch에 비해 free-CaO 량을 줄이는 효과가 있으나 첨가량을 증가시켜도 free-CaO 함량에는 큰 변화가 없었다.

• MG batch : 2 wt. % MgO가 존재할 때 2~4 wt. %의 CaSO<sub>4</sub> 첨가는 free-CaO를 약간 줄이는 효과를 가져 왔다. 그러나 1350°C에서 소성시, 6 wt. % CaSO<sub>4</sub> 첨가는 free-CaO 함량을 급격히 증가시킨다.

• MGF batch : 전체적인 경향은 RGF batch의 경우와 비슷하나 1350°C에서 소성된 시편들의 경우 CaSO<sub>4</sub> 첨가량이 증가할수록 free-CaO 함량이 감소하며 특히 MG 6 F 0.8 batch의 경우 1350°C 소성시에도 free-CaO 함량이 1% 이하였다.

### 4-3 SO<sub>3</sub> 함량 분석

시편에 첨가된 CaSO<sub>4</sub> 중 일부는 소성 중에 CaO와 SO<sub>3</sub>로 분해되어 이들 중 SO<sub>3</sub>의 일부는 휘발하는 것으로 알려져 있다. <Table 2>는 첨가된 SO<sub>3</sub>들의 휘발량을 백분율로 나타낸 것이다.

Table 2. Amounts of SO<sub>3</sub> vaporized during sintering

Batches	SO <sub>3</sub> 의 휘발량(%)		
	1450°C	1400°C	1350°C
MG 2	68.0	57.8	56.0
MG 4	48.6	52.5	56.0
MG 6	38.3	28.7	22.6
MG 2 F 0.8	72.8	57.7	51.7
MG 4 F 0.8	82.0	34.3	31.8
MG 6 F 0.8	73.6	41.4	37.9

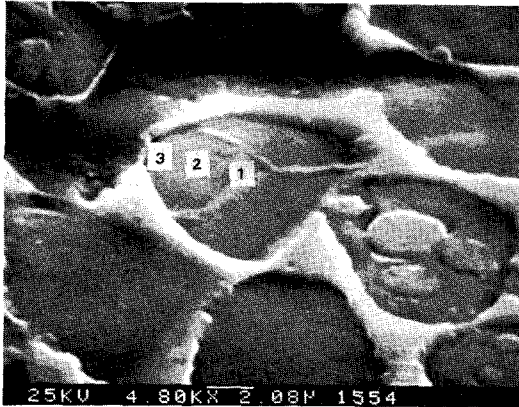
< Table 2 >에서 첨가된  $SO_3$ 의 휘발량(%)은 소성온도가 높을수록, 첨가량이 적을수록 높음을 알 수 있다. 그러나 휘발된  $SO_3$ 의 절대량은  $SO_3$ 의 첨가량이 많을수록 증가한다.

#### 4-4 클링커 광물상의 정량 분석

##### 4-4-1 EDAX에 의한 $C_3S$ , $C_2S$ 의 확인

EDAX에 의한 Ca, Si, Mg, S 원소에 대한 정량분석 결과를 < Fig. 3 >에 나타내었다. 이들에 대한 분석결과는 다음과 같다.

• 1%  $HNO_3$  용액으로 etching 되었을 때  $C_3S$  phase와  $C_2S$  phase는 뚜렷이 구분되는 특징을 보였다. 즉  $C_2S$  phase는 빗살무늬와 같은 texture를 지녔으며  $C_3S$  phase는 이와는 달리 매우 매끄러운 texture를 나타내었다. 이러한 texture의 차이에 의한  $C_3S$ 와  $C_2S$ 의 구별법은 배율이 높아야 한다는 단점이 있으나 종래의 모양( $C_3S$ -hexagonal,  $C_2S$ -round)에 의한 구별법보다 정확한 장점이 있을 것이다.



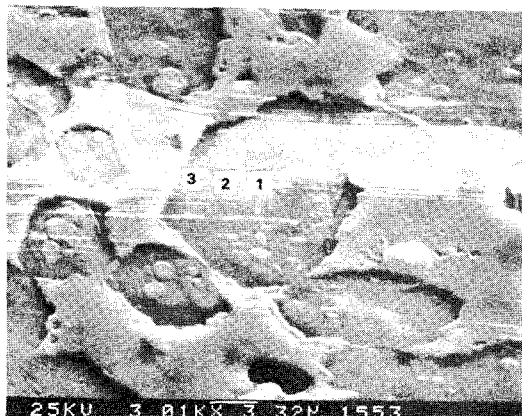
M 1450°C

Conc.	Point 1	Point 2	Point 3
Ca	70.8	70.5	68.3
Si	25.3	25.4	24.9
Mg	1.2	1.4	2.2
S	0.3	0.3	0.4
Ca/Si	2.8	2.8	2.7

Fig. 3. Micrographs of clinkers (계속)

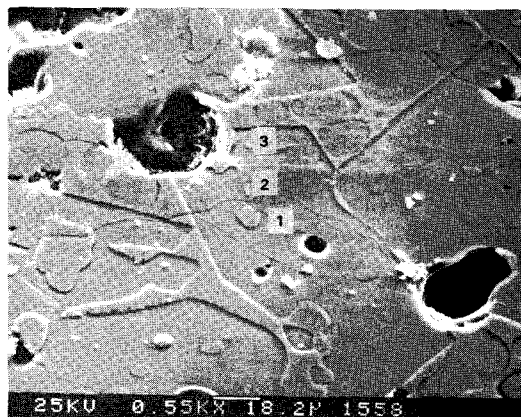
Table 3. Amounts of clinker mineral phases determined by optical microscopy

Batch	Sintering Temp. (°C)	Amounts of phases (wt. %)		
		$C_3S$	$C_2S$	Inter.
R	1450	30.8	51.3	18.0
	1400	20.0	69.4	10.6
	1350	18.3	70.5	11.2
RG 2	1450	36.2	45.4	18.6
	1400	27.0	61.7	11.3
	1350	24.3	65.8	10.0
RG 4	1450	25.7	62.8	11.5
	1400	20.9	64.4	14.8
	1350	17.3	70.1	12.6
RG 6	1450	21.4	65.4	13.2
	1400	16.7	68.0	15.3
	1350	6.8	82.3	11.0
RG2F 0.8	1450	39.1	50.1	10.8
	1400	26.1	60.9	13.0
	1350	28.9	62.0	9.1
RG4F 0.8	1450	34.5	56.9	8.6
	1400	22.8	69.8	7.4
	1350	20.7	69.4	9.9
RG6F 0.8	1450	33.2	55.2	11.6
	1400	26.7	61.3	11.9
	1350	26.2	63.0	10.8
M	1450	42.8	43.5	13.8
	1400	39.4	46.4	14.1
	1350	37.2	51.8	11.0
MG 2	1450	39.3	46.8	13.9
	1400	38.9	44.2	16.8
	1350	38.3	51.2	10.6
MG 4	1450	42.2	47.8	10.0
	1400	35.0	48.0	17.1
	1350	40.8	47.2	12.0
MG 6	1450	48.3	38.9	12.9
	1400	39.9	49.7	10.4
	1350	39.5	51.5	8.9
MG2 F 0.8	1450	45.7	40.8	13.5
	1400	42.1	38.9	19.0
	1350	42.5	47.1	10.4
MG4 F 0.8	1450	46.8	41.7	11.5
	1400	45.9	45.7	8.4
	1350	44.6	42.8	12.6
MG6 F 0.8	1450	53.9	31.9	14.2
	1400	49.5	36.7	13.8
	1350	50.3	36.8	12.9



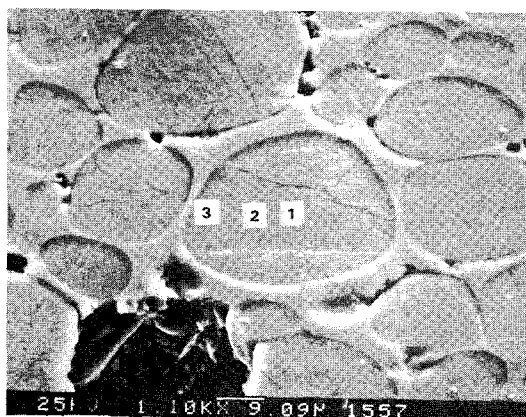
M 1450°C

Conc.	Point 1	Point 2	Point 3
Ca	71.7	72.1	69.9
Si	25.9	26.0	22.1
Mg	1.2	1.1	1.7
S	0.2	0.1	0.1
Ca/Si	2.6	2.8	3.2



MG 2 1450°C

Conc.	Point 1	Point 2	Point 3
Ca	70.1	71.3	71.7
Si	24.5	24.8	25.2
Mg	1.9	1.1	1.3
S	0.7	0.6	0.4
Ca/Si	2.9	2.9	2.9



MG 2 1450°C

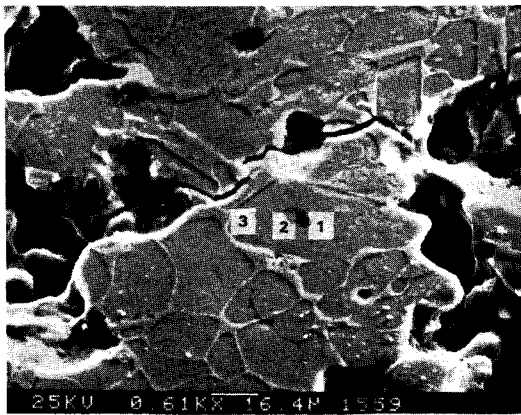
Conc.	Point 1	Point 2	Point 3
Ca	64.0	64.8	65.0
Si	30.0	29.4	29.7
Mg	0.8	0.7	0.0
S	2.1	2.0	2.2
Ca/Si	2.1	2.2	2.2



MG 4 1450°C

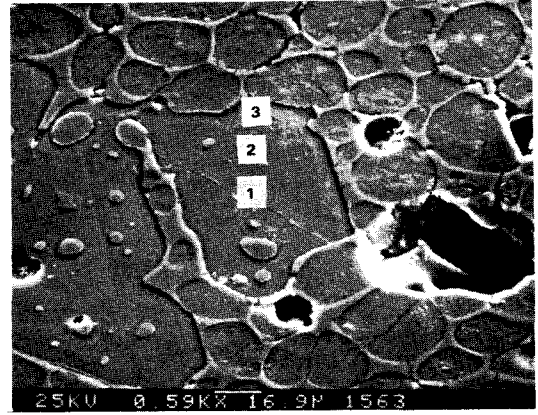
Conc.	Point 1	Point 2	Point 3
Ca	65.3	64.6	64.1
Si	31.8	32.3	31.0
Mg	0.0	0.0	0.8
S	0.8	0.9	0.8
Ca/Si	2.1	2.0	2.1

Fig. 3. Micrographs of clinkers (계속)



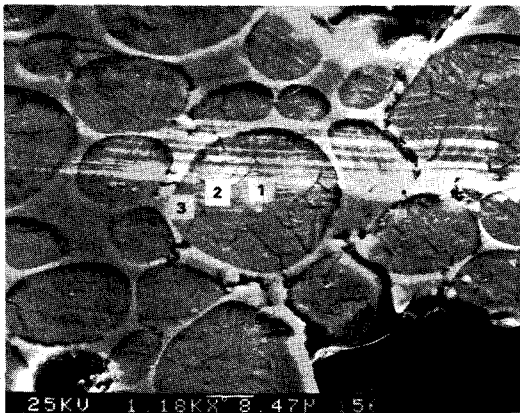
MG 4 1450°C

Conc.	Point 1	Point 2	Point 3
Ca	64.5	64.6	64.3
Si	29.1	29.6	28.9
Mg	0.5	0.0	0.5
S	2.3	2.5	2.2
Ca/Si	2.2	2.2	2.2



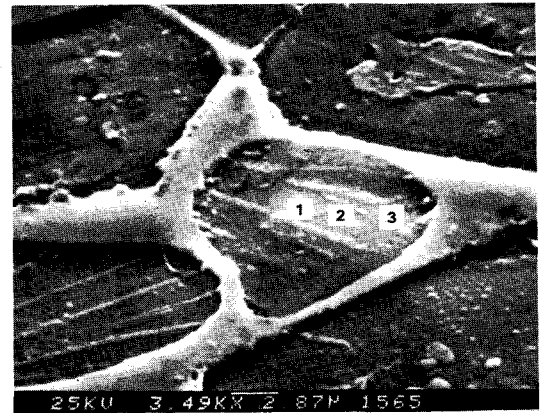
MG 6 1450°C

Conc.	Point 1	Point 2	Point 3
Ca	71.4	70.9	70.4
Si	25.0	25.5	25.5
Mg	1.0	1.0	1.3
S	0.7	0.4	0.7
Ca/Si	2.9	2.8	2.8



MG 6 1450°C

Conc.	Point 1	Point 2	Point 3
Ca	73.1	73.2	73.0
Si	25.1	25.0	25.0
Mg	0.5	0.8	1.0
S	0.2	0.2	0.1
Ca/Si	2.9	2.9	2.9

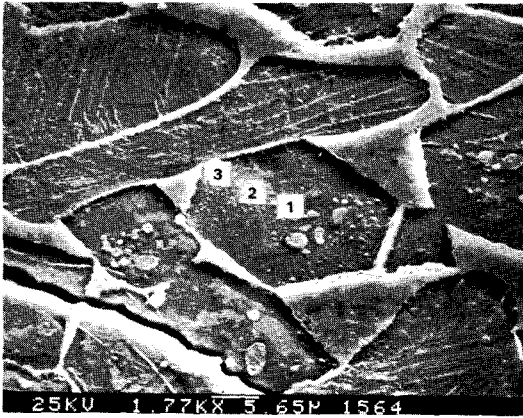


MG 2 F 0.8 1450°C

Conc.	Point 1	Point 2	Point 3
Ca	65.2	64.8	63.3
Si	31.7	31.8	30.4
Mg	0.0	0.0	0.9
S	0.9	0.8	0.7
Ca/Si	2.1	2.0	2.1

Fig. 3. Micrographs of clinkers (계속)





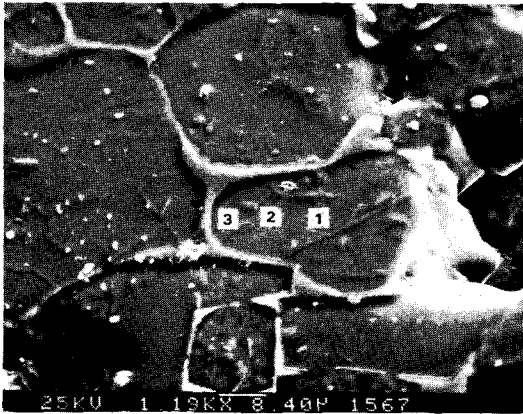
MG2 F 0.8 1450°C

Conc.	Point 1	Point 2	Point 3
Ca	72.2	71.5	70.8
Si	25.2	25.4	26.3
Mg	0.8	1.1	1.0
S	0.3	0.3	0.3
Ca/Si	2.9	2.8	2.7



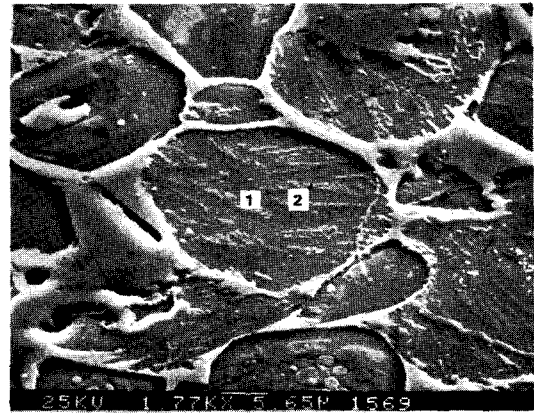
MG 4 F 0.8 1450°C

Conc.	Point 1	Point 2	Point 3
Ca	71.9	71.7	69.8
Si	24.3	24.5	24.5
Mg	1.1	1.2	1.6
S	0.4	0.2	0.7
Ca/Si	3.0	2.9	2.8



MG 4 F 0.8 1450°C

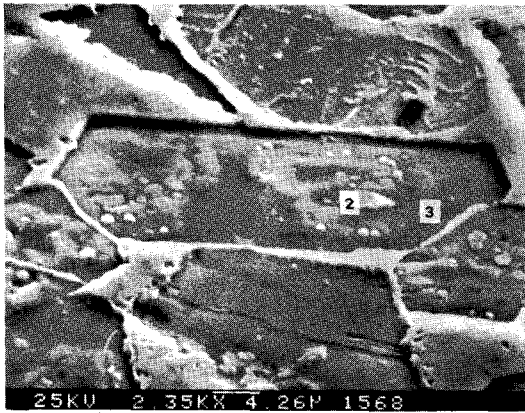
Conc.	Point 1	Point 2	Point 3
Ca	64.4	64.5	64.5
Si	30.4	30.2	30.4
Mg	0.0	0.0	0.2
S	2.3	2.3	2.0
Ca/Si	2.1	2.1	2.1



MG 6 F 0.8 1450°C

Conc.	Point 1	Point 2	Point 3
Ca	65.3	65.9	65.5
Si	32.1	31.8	31.1
Mg	0.0	0.0	0.2
S	0.4	0.4	0.2
Ca/Si	2.0	2.1	2.1

Fig. 3. Micrographs of clinkers



MG 6 F 0.8 1450°C

• C<sub>3</sub>S phase에는 Mg의 농도가 C<sub>2</sub>S phase에 비해 높으며 Sulfur의 농도는 C<sub>3</sub>S에서 보다 C<sub>2</sub>S에서 높았다. 이것은 SO<sub>3</sub>가 C<sub>2</sub>S + CaO - C<sub>3</sub>S 반응을 저해하며 이때 MgO의 존재는

Conc.	Point 1	Point 2	Point 3
Ca	72.1	72.4	71.1
Si	24.2	24.5	24.5
Mg	1.0	1.1	1.6
S	0.2	0.2	0.3
Ca/Si	3.0	3.0	2.9

SO<sub>3</sub>의 C<sub>3</sub>S 생성반응 억제효과를 상쇄한다는 이론과 일치하는 결과라 하겠다.

4-4-2 현미경에 의한 광물상 정량 분석

광학 현미경에 의한 각 광물상의 정량 분석 결과를 <Table 3>에 나타내었다. 이들 중 C<sub>3</sub>S의 생성량과 각 광화제의 첨가량간의 상관관계를 <Fig. 4>에 나타내었다. <Fig. 4>에 대한 분석 결과는 다음과 같다.

- RG batch : C<sub>3</sub>S 생성량은 2 wt.% CaSO<sub>4</sub>

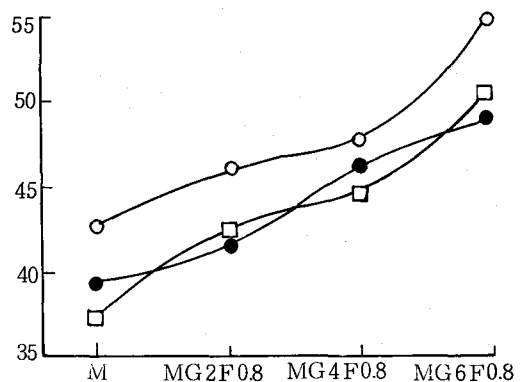
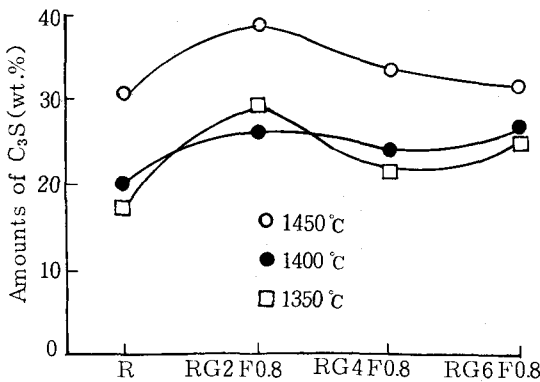
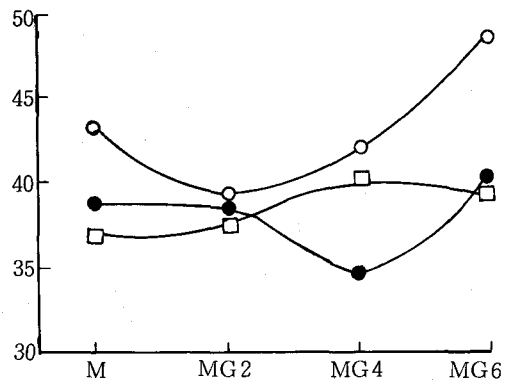
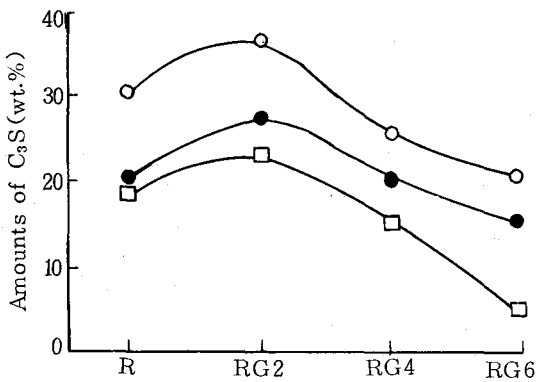


Fig. 4. Amounts of C<sub>3</sub>S present in clinkers

첨가시 상당히 증가하나 4, 6 wt. % CaSO<sub>4</sub> 첨가시에는 현저히 감소한다. 즉 2 wt. % 이상에서는 CaSO<sub>4</sub> 첨가량이 증가할수록 C<sub>3</sub>S 생성량은 감소한다.

• RGF batch : 짝 광화제 CaSO<sub>4</sub> + 0.8 wt. % CaF<sub>2</sub>가 첨가된 batch는 광화제를 사용하지 않은 batch에 비해 높은 C<sub>3</sub>S 생성량을 보인다. 이때 가장 효과적인 CaSO<sub>4</sub> 첨가량은 2 wt. %인 것으로 나타났다.

• MG batch : 2 wt. % MgO 존재시 CaSO<sub>4</sub>의 첨가량과 C<sub>3</sub>S 생성량 사이에 일정한 상관관계는 없는 것으로 보인다. 그러나 6 wt. % CaSO<sub>4</sub>를 첨가한 시편들이 대체적으로 높은 C<sub>3</sub>S 생성량을 가지므로, RG batch와는 달리 CaSO<sub>4</sub> 첨가는 C<sub>3</sub>S 생성을 약간 촉진하는 것으로 보인다.

• MGF batch : 2 wt. % MgO 존재시 짝 광화제 CaSO<sub>4</sub> + 0.8 wt. % CaF<sub>2</sub> 첨가는 C<sub>3</sub>S 생성을 상당히 촉진하며 CaSO<sub>4</sub> 첨가량이 증가할수록 C<sub>3</sub>S 생성량이 증가했다. 이때 MG 6 F 0.8 batch의 경우 1350°C 소성시에도 50%의 C<sub>3</sub>S 함량을 보였다.

## 5. 결 론

소성된 시편들에 대한 X-선 회절분석, free-CaO 함량분석, EDAX 광물상 정량 분석 결과들로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. CaSO<sub>4</sub>의 광화제로서의 역할은 MgO 존재 여하에 따라 크게 달라진다. 즉 MgO가 없을 때 2 wt. % 이상의 CaSO<sub>4</sub> 첨가는 free-CaO 양을 급격히 증가시키는 동시에 C<sub>3</sub>S 생성을 저해하나 2 wt. %의 MgO가 있을 때 CaSO<sub>4</sub>의 첨가는 약간의 광화제 효과를 나타낸다.

2. 짝 광화제 CaSO<sub>4</sub> + 0.8 wt. % CaF<sub>2</sub>의 경우에도 MgO의 존재 여부는 소성된 시편의 free-CaO 함량과 C<sub>3</sub>S 생성량에 중요하다. 즉 MGF batch 들이 RGF batch에 비해 전반적으로 낮은 free-CaO 함량과 높은 C<sub>3</sub>S 생성량을 보이므로 MgO는 짝 광화제의 광화제로서의 효과를 증진시킨다.

3. 클링커 광물 생성만을 고려할 때 짝 광화제의 첨가는 소성온도 저하에 매우 효과적이다. 특히 MG 6 F 0.8 batch의 경우 1350°C 소성시에도 1% 미만의 free-CaO, 50% 이상의 C<sub>3</sub>S를 함유하고 있으므로 100°C 정도의 소성온도 저하가 기대된다.

## 〈참 고 문 헌〉

1. W. A. Klemm, "Mineralizers and Fluxes in the Clinkering Process," *Cement Research Progress*, 259-291 (1976).
2. H. Kuhl, "Addition of Fluorspar to Cement-Mix," *Zement*, (13) 3-5, 9-10, 18-20 (1924).
3. S. Nagai and M. Takahara, "The Effects of Various Fluorides on the Thermal Combination of Portland Cement Raw Mixtures," *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 39, 183-184 (1936).
4. P. P. Budnikov, S. M. Royak and L. A. Kroichuk, "Influence of the Mineralizer on the Production of Highly Active Clinker from Nepheline Rock Industry Waste," *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 157(5), 1206-1209 (1964); *Chem. Abstr.*, 61, 12974 (1964).
5. S. N. Ghosh, "Decomposition of CaCO<sub>3</sub> and Formation of Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>," *J. Mat. Sci.*, 14(4), 1011-1013 (1979).
6. 박 병철, "Calcium Silicate의 생성반응에 미치는 SO<sub>3</sub>의 영향", 서울대학교 박사학위 논문(1983)
7. 최 상훈, "시멘트 원료로서의 폐부산 자원", 시멘트 심포지엄, 제 4회(1976).
8. R. P. Tewari and P. K. Metha, "Fluorogypsum as a Mineralizer in Portland Cement Clinker Manufacture," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 51(5), 461-463 (1972).
9. W. A. Klemm, I. Jawed and K. J. Holub, "Effect of Calcium Fluoride Mineralization on Silicates and Melt Formation in Portland Cement Clinker," *Cem. Conc. Res.*, 9(4) 489-496 (1976).
10. S. S. Kumar and S. S. Kataria, "Optimization of Burning Characteristics of Raw Meal for Fuel Economy by Special Mineralizer," *World Cem. Tech.*, 12(4), 279-285 (1981).
11. G. K. Moir, "Mineralized High Alite Cements," *World Cem. Tech.* 13(10), 374 (1982). ♣