

# 시멘트 밀의 분쇄온도와 석고의 존재상태

김남호\* · 문성원 · 정재동

<동양시멘트(주) 기술연구소>

## 1. 서 론

일반적으로 석고는 시멘트의 응결특성을 조절하기 위하여 사용되어지나 이는 시멘트의 물성 즉 주도, 응결, 압축강도, 수축·팽창 및 분쇄성 등에도 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 이러한 석고는 첨가량 뿐만 아니라 석고의 형태를 좌우하는 탈수 정도 역시 중요 인자이다. 분쇄과정 중에서의 석고탈수는 시멘트 밀의 분쇄성을 떨어뜨릴 뿐만 아니라 시멘트 Silo에 저장시나 운반시 등에 시멘트의 예비수화를 가져와 시멘트의 응결특성과 강도발현에 변화를 초래한다.<sup>1)</sup> 보통 포틀랜드 시멘트내의 석고 형태를 보면 이수석고만 존재할 경우는 드물고 대개는 반수석고나 무수석고가 섞여 있으며 심지어는 이수석고가 전혀 보이지 않고 반수석고도 거의 없는 경우도 있다<sup>2)</sup>고 보고된 바도 있다. 이와 같이 시멘트 분쇄밀에서의 탈수방지는 시멘트의 물성향상에 직접적인 관련을 가지고 있으므로<sup>3)</sup> 본 실험에서는 시멘트 밀의 운전상태 파악, 석고의 성분분석 및 열적성질 평가를 온도변화에 따라 행하였다.

## 2. 시멘트 밀의 분쇄온도

시멘트 밀 내의 석고탈수는 분쇄시 시멘트 밀의 온도상승에 따라 일어나며 이는 계절에 따른 밀 주변온도, 밀투입 clinker의 온도 및 밀의 type에 따라 크게 좌우된다. 시멘트 밀의 온도

측정은 밀에 투입되는 원료인 크링카, 슬래그, 석고와 시멘트 밀의 출구온도에 대하여 Thermocouple이 붙은 Digital 온도계를 이용하였다. 또한 슬래그와 석고는 표면수를 함유하고 있으므로 수분의 측정도 동시에 행하였다. 먼저 투입 크링카의 온도를 살펴보면 30~80℃ 정도로 나타났으며 슬래그와 석고는 상온으로 나타났고 슬래그가 가지고 있는 표면수는 8.1~9.4%, 석고는 2.8~11.5%를 함유하고 있었다. 또한 시멘트 밀의 출구온도는 90~130℃로 나타나고 있어 이수석고의 탈수위험이 상당량 존재하는 것으로 판단되었다.

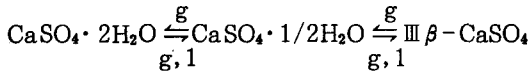
## 3. 실험 방법

### 1) 시료 준비

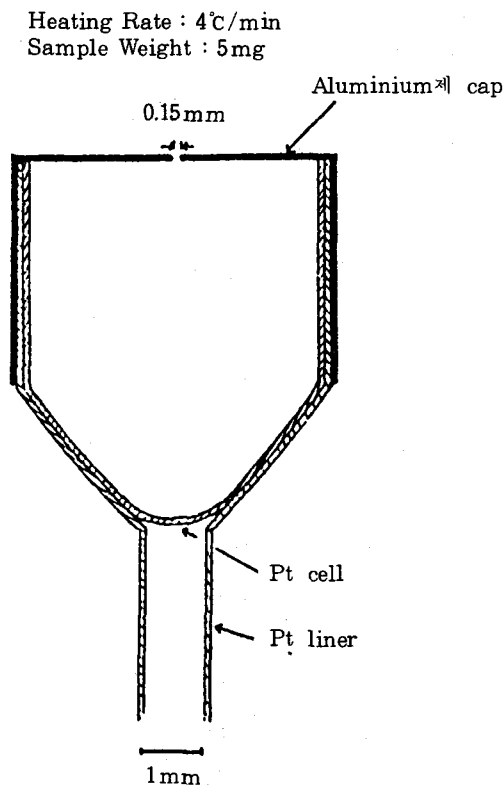
본 실험에 사용한 시료는 천연석고 1종과 화학석고 3종으로서 채취한 시료를 35℃ Oven에서 건조한 후 각각 Jaw crusher로 조분쇄하여 4분법에 의해 분취하였고 다시 Pot mill로 세분쇄하여 4분법에 의해 분취하였다. 이렇게 하여 얻은 시료는 유발로 미분쇄하였다.

### 2) 실험 방법

석고는 100℃ 이상의 고온에서 탈수되어 반수석고 내지는 가용성 무수석고로 되어진다. 대기압하 수증기 분위기 중에서 제조된 반수석고는 전부 β형 반수석고라는 Kuntze의 이론에 근거<sup>4),5)</sup>, 다음의 상관계가 성립된다.



$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 는  $95 \sim 100^\circ\text{C}$ 의 온도에서  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 로 탈수되어지며  $120^\circ\text{C}$ 를 넘으면  $\text{III } \beta\text{-CaSO}_4$ 로 탈수되어진다. 시멘트 밀 내부 온도가  $100^\circ\text{C}$  이상인 경우 이수석고는 탈수가 예상되는 바 시료 각각을 밀내의 온도에 상응하는  $110^\circ\text{C}$ ,  $130^\circ\text{C}$ ,  $150^\circ\text{C}$ 로 Oven에서 시멘트 밀 내에서의 석고체류시간을 30분으로 제한, 열처리를 행하여 XRD 분석을 하였고 각각의 온도에서 이수석고, 반수석고, 무수석고의 정량을 하기 위해 DTA용 Container를 <그림-1>과 같이 특수 제작하였다. 즉 Aluminium제의 cap을 제작, 직경 0.15mm의 구멍을 뚫어, Pt liner와 진공 grease를 사용해 밀착 밀봉시킨 후, 고수증기압을 이용, DTA의 반수석고 생성 peak



<그림-1> 정량에 사용한 DTA용 Container

와 무수석고 생성 peak를 분리시켜 정량을 행하였다. 여기서 사용한 열분석기는 Perkin-Elmer TADS System의 TG/DTA였다.

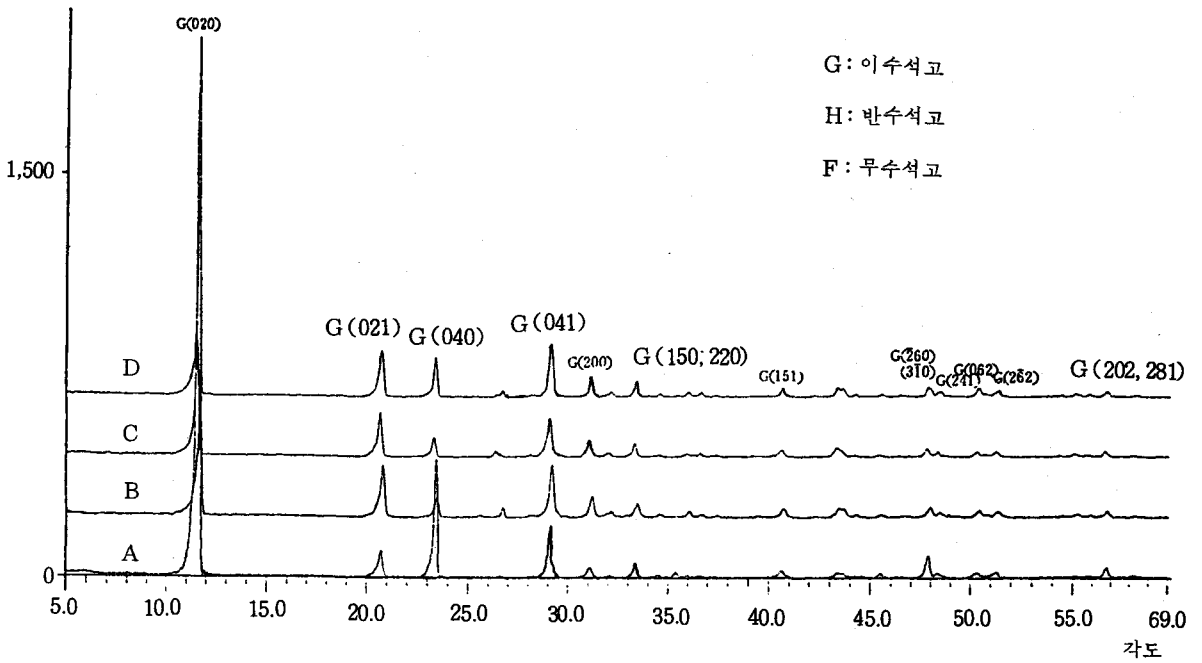
#### 4. 실험 결과

석고의 화학분석 결과는 <표-1>과 같다. A 석고는 천연석고로서 B, C, D의 화학석고에 비해 약 5wt.% 정도의  $\text{SO}_3$ 를 더 함유하고 있고 결정수의 함량이 약 2wt.% 많다는 것을 알 수 있었으며 기타 성분( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  등)은 1~2wt.% 적게 함유되어 있어 순도가 높음을 알 수 있었다. 또한 화학석고는  $\text{P}_2\text{O}_5$ 를 많이 함유하고 있어 포틀랜드 시멘트의 수화를 저해하고 응결작용을 지연시킬 가능성이 높았다. <그림-1>은 각 석고에 대한 XRD 분석 결과이다.  $11.7^\circ$ ,  $20.7^\circ$ ,  $23.4^\circ$ 의 위치에 이수석고 peak가 돌출되어 있으며 반수석고나 가용성 무수석고는 보이지 않는다. 그리고  $11.7^\circ$ ,  $23.4^\circ$ 의 돌출된 천연석고의 peak는 화학석고에 대한 특징을 나타내는 듯하다. 한편 SEM 분석결과  $\text{Ca}^{2+}$ 와  $\text{SO}_4^{2-}$ 가 이온 결합층과 물 결합층으로 구성되어 양 층이(020)면에 평행으로 배열된 판상구조를 형성하고 있었다. 상의 표면에 탈수로 인한 균열이 보이지 않는 것으로 보아 대부분 이수석고임을 알 수 있었다.

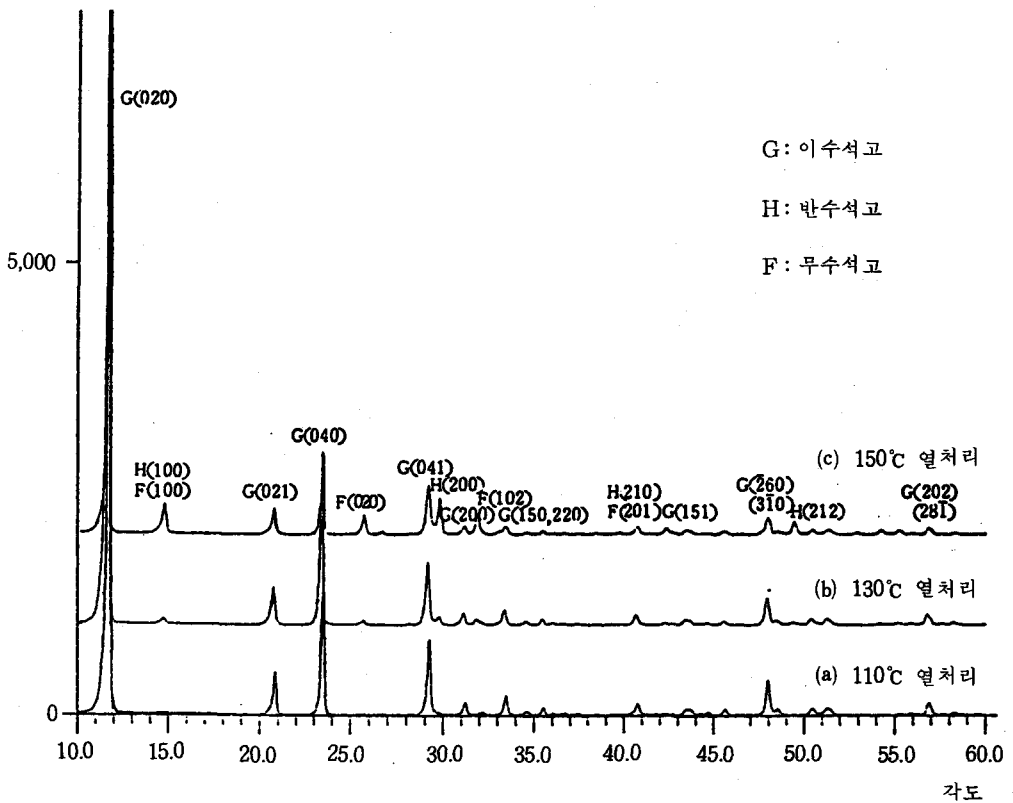
각종 석고의 화학성분

〈표-1〉		(wt. %)						
화학성분	수 분	결정수	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{SO}_3$	$\text{P}_2\text{O}_5$
A	2.05	20.01	1.25	0.13	0.13	31.95	46.04	-
B	11.05	18.20	3.88	1.18	0.11	31.99	40.91	1.69
C	10.75	18.19	3.60	1.13	0.09	31.90	41.20	2.73
D	11.72	18.39	3.50	1.30	0.09	31.91	41.10	1.49

<그림-3, 4, 5, 6>은  $110^\circ\text{C}$ ,  $130^\circ\text{C}$ ,  $150^\circ\text{C}$ 로 각각 열처리한 4종의 XRD 분석 결과이다. A 석고의 경우 XRD 분석 결과는 온도가  $110^\circ\text{C}$ ,  $130^\circ\text{C}$ ,  $150^\circ\text{C}$ 로 상승함에 따라 이수석고의 Peaks인  $11.6^\circ$ ,  $23.3^\circ$ 의 강도가 약해지고 있으며



<그림-2> 각종 석고의 XRD 분석 결과



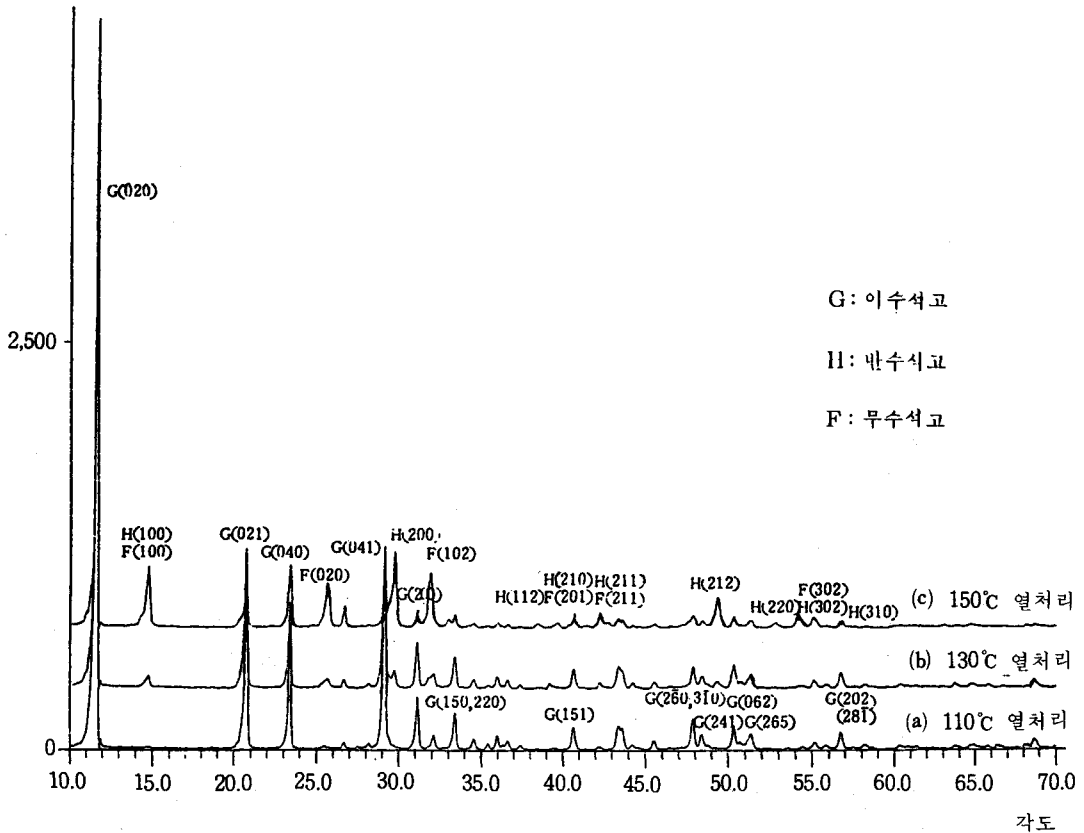
<그림-3> 열처리한 A 석고의 XRD 분석 결과

## 열처리한 석고의 정량 분석결과

(wt.%)

<표-2>

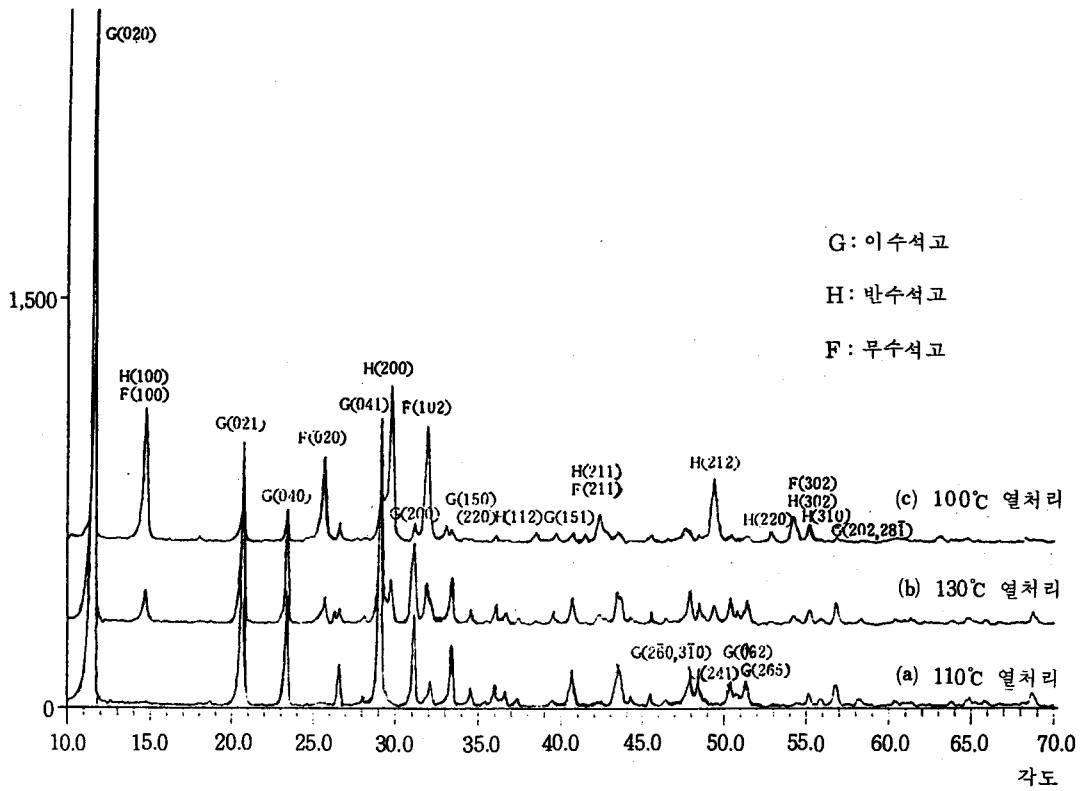
석고종류 열처리온도	A			B			C			D		
	이수	반수	무수	이수	반수	무수	이수	반수	무수	이수	반수	무수
110°C	93.6	5.6	0.8	83.3	14.4	2.3	82.7	12.9	4.4	83.3	12.1	4.6
130°C	91.2	4.3	4.5	74.4	22.6	3.0	66.0	29.6	4.4	70.5	24.6	4.9
150°C	69.0	26.0	5.0	35.3	59.6	5.1	20.5	74.1	5.4	19.2	75.3	5.5



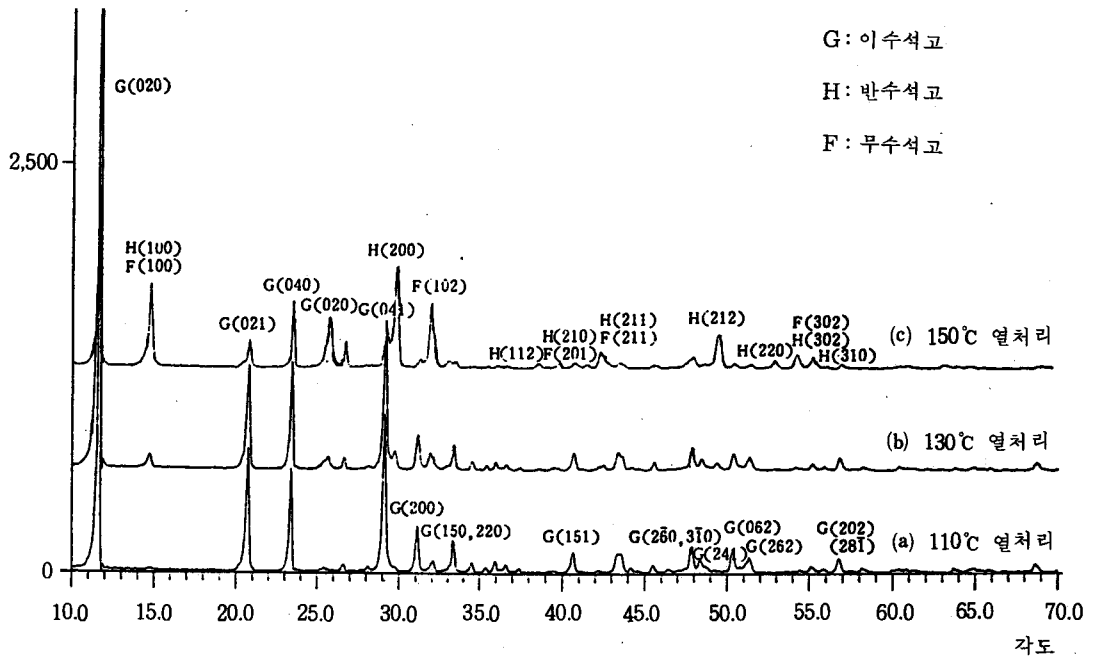
&lt;그림-4&gt; 열처리한 B 석고의 XRD 분석 결과

14.7°, 25.7°, 29.8°에선 각각 반수석고와 무수석고의 peaks의 강도가 커짐을 알 수 있어 탈수가 시작해 반수석고와 무수석고로 변화하기 시작함을 알 수 있다. B, C, D 석고의 경우도 A 석고와 비슷한 양상을 보이고 있으나 온도가 상승함에 따라 이수석고의 peaks가 보다 약해져 있으며 반수, 무수석고의 peaks는 보다 커져 있어 화학석고의 경우 천연석고에 비해 더욱 빠

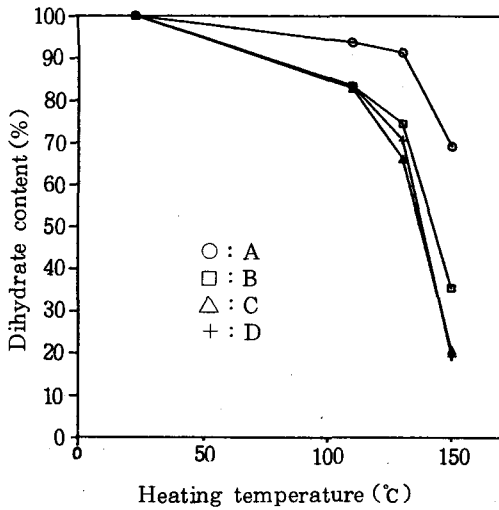
른 탈수를 나타내는 것으로 보여진다. Sukimoto et al<sup>6)</sup>에 의하면, 온도 110°C 이상에서 이수석고의 탈수는  $\alpha^2 = kt(\alpha$ ; 탈수율, k: 속도상수, t: 시간)의 확산율반응속도식에 따르면 고 결론을 내려 본 실험은 시멘트 밀내의 석고 체류시간을 30분으로 계산, 행하여졌으나 밀에서 Silo까지의 고온수송, Silo내의 고온저장<sup>7)</sup>, 등을 생각할 때보다 많은 탈수가 예상되어진다.



<그림-5> 열처리한 C 석고의 XRD 분석 결과



<그림-6> 열처리한 D 석고의 XRD 분석 결과



〈그림-7〉 열처리 온도에 따른 이수석고의 탈수량

〈표-2〉는 TG/DTA에 의한 석고의 정량분석 결과이고 〈그림-7〉은 열처리 온도에 따른 석고의 형태변화를 나타낸 것이다. 상온에서는 전량 이수석고로 구성되어 있으며 110°C에서는 이수석고가 A 석고의 경우 93.6wt.%, B, C, D의 화학석고가 82~83 wt.%.를 차지하며 130°C까지 온도가 상승하면 A 석고의 경우 91.2wt.%.를 차지하나 그외의 화학석고의 경우 60~70 wt.%.까지 하락함을 알 수 있으며 150°C에서 천연석고는 69wt.%.의 이수석고를 함유하나 B, C, D 석고의 경우, 각각 35.3wt.%, 20.5wt.%, 19.2 wt.%.를 나타내 더욱더 A 석고와의 차가 두드러지는 것을 알 수 있다. 즉 천연석고는 화학석고들에 비해 고온에서의 탈수정도가 덜하며 150°C 정도의 온도가 되면 화학석고는 거의 반수, 무수석고만으로 구성됨을 알 수 있었다.

## 5. 결 론

1) 석고의 화학성분 분석결과 천연석고가 3종의 화학석고에 비해 결합수의 함량이 2wt.%. 정도,  $SO_3$ 가 4wt.%. 정도 많으며 시멘트 물성에 악영향을 주는  $P_2O_5$ 도 함유하고 있지 않음을 알 수 있었다.

2) 시멘트 밀의 출구온도는 투입 크링카의 온도, 밀 주변의 온도 및 시멘트 밀 Type에 따라 차이가 있으나 130°C까지의 고온으로 운전되고 있는 경우도 있어 석고탈수의 위험이 높았다.

3) XRD 분석결과 상온에서 석고는 이수석고로 이루어져 있으며 110°C, 130°C, 150°C로 열처리해 줌으로써 반수석고와 무수석고의 peak가 커지고 있으며 이는 TG/DTA의 분석결과와 일치한다.

4) 100~130°C의 고온에서 운전되고 있는 시멘트 밀의 경우 탈수방지를 위해 시료 A의 천연석고가 유리하며 130°C 이상의 고온 시멘트 밀에서 화학석고의 사용은 위응결 등의 위험이 동반될 것으로 사료된다. 그러나 응결시간 등은  $P_2O_5$ 와 같은 미량성분에 의해서도 좌우되므로 향후 물성시험을 추가해 볼 예정이다.

## 〈참 고 문 헌〉

- S. Sprung, "Einfluß der Mühlenatmosphäre auf das Erstarren und die Festigkeit von Zement", ZKG, No. 5, 259~267, 1974.
- 佐藤長光, 鎔充博, "示差熱分析によるセメント中の各種形態の硫酸カルシウムの定量方法", セメント技術年報, 70~77, 1962.
- H. G. Ellerbrock, "Mill Temperature and Cement Properties", ZKG, No. 3, 54~61, 1988.
- S. Sukimoto, H. Mukaiyama, "TG, カロリメーターおよびXRDによる $\alpha$ 型 $\beta$ 型半水セッコウ混合物の成分定量法", Gypsum and Lime, No. 195, 61~68, 1985.
- S. Sukimoto, H. Mukaiyama, "常壓水蒸氣法による $\alpha$ 型半水セッコウの製造", Gypsum and Lime No. 198, 329~337, 1984.
- S. Sukimoto, H. Mukaiyama, "水蒸氣分壓下における二水セッコウの脱水過程", Gypsum and Lime, No. 190, 125~132, 1984.
- J. Gebauer, "Storage of Cement", Cement Seminar Process Technology 2, vol. 2, 16/47~16/51, 1986.