

광화제의 첨가가 시멘트 품질 및 생산공정에 미치는 영향

김운호·김인태*·이창봉 양재균·오복진·노갑수
 <한국과학기술원> <쌍용 중앙연구소>

1. 실험의 목적

KIST의 선행 연구 결과를 토대로 하여 광화제를 선정하고 이를 시멘트 생산라인에서 사용되는 조합원료에 첨가하여 쌍용 중앙연구소가 보유하고 있는 pilot kiln을 이용하여 소성실험을 행하였다. 본 실험의 목적은 광화제의 첨가가 시멘트 품질에 미치는 영향 및 광화제 사용시 실제 생산 공정에서 발생할 수 있는 문제점들을 검토하여 저온 소성 시멘트 제조기술 개발의 기초자료로 삼고자 한다.

2. 실험방법

가. 원료배합

본 실험에서는 실제 시멘트 공장에서의 광화제 첨가영향을 파악하기 위하여 S사 D공장 생산라인의 조합원료를 근간으로 일부의 부원료 및 광화제를 첨가 조정하였다. 짝광화제의 첨가

수준은 선행연구 결과를 토대로 제조공정을 고려하여 Table I 과 같이 선정하였으며 광화제의 첨가수준은 석고와 형성량으로 조정하였다.

사용된 원료의 화학조성은 Table II 와 같으며 첨가된 부원료 및 광화제는 각기 조합원료(raw mix)와 같은 입도로 ball mill에서 분쇄한 후 혼합기로 균일하게 혼합하여 사용하였다.

나. 소 성

본 실험에서 소성장치로 사용한 pilot kiln은 직경 0.7 m ϕ , 길이 7.2m의 rotary kiln이며

Table I. The design of experiments.

Item Batch	Modulus			Constituents(%)	
	LSF	SM	IM	SO ₃	CaF ₂
I	93.0	2.25	2.00	-	-
II	93.0	2.25	2.00	1.50	0.40
III	93.0	2.25	2.00	1.50	0.80

Table II. Chemical compositions of raw materials

Raw material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	CaF ₂
Raw mix	14.15	4.03	1.76	43.39	2.59	0.09	0.57	-	-
Clay	46.00	35.70	3.70	0.20	0.40	0.19	0.30	-	-
Gypsum	5.00	0.70	0.10	40.00	tr.	0.10	0.03	52.70	-
Calcium fluoride	13.10	0.40	0.20	60.28	tr.	0.07	0.24	-	83.00
Iron ore	25.80	7.40	65.0	1.80	1.00	0.69	0.98	-	-
Quartzite	89.80	6.90	0.30	0.50	0.10	0.05	0.97	-	-

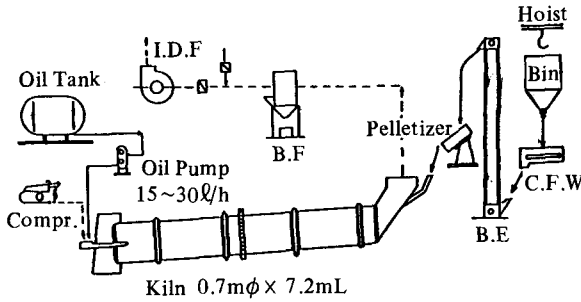


Fig. 1. Schematic diagram of pilot kiln

공정도는 Fig.1 과 같다. kiln에 투입되는 조합 원료는 정량공급장치(constant feed weigher)에서 계량된 후 성구기에서 5~10mm size로 성구되어 kiln inlet에 일정하게 공급되며 kiln내에서 건조, 예열, 하소 및 소결과정을 거쳐 소성되고, 소성된 고온의 클링커는 kiln outlet에서 대기중으로 낙출, 급냉된다. 소성에 사용되는 연료인 경유는 kiln내에 설치되어 있는 burner에 공급되며 연소공기와 함께 연소되어 적절한 고온의 flame을 형성한다. 한편 연소가스와 함께 kiln내에서 비산되는 소량의 dust는 집진장치인 bag filter에서 포집된다.

Kiln의 운전은 각 수준에서 클링커의 free-CaO 함량과 연소배기가스의 공기비를 일정한 범위가 되도록 하였으며 공정상태 분석을 위하여 원료투입량, 연료원단위, kiln 소성대 온도, kiln 회전수와 kiln내 coating 상태를 조사하였다.

다. 클링커 및 kiln coating 특성조사

각 시료의 화학조성을 XRF로 분석하였으며 K₂O, Na₂O 함량은 AAS (Atomic Absorption Spectrophotometer)로, fluoride 함량은 potentiograph로, Free-CaO는 ethylene glycol법으로 각각 정량분석하였다. 각 시료의 광물생성은 원시료와 maleic acid-methanol 용액으로 추출한 시료를 X-선 회절법으로 분석하였다. 소성된 클링커의 미세조직을 광학현미경으로 관찰하였으며 클링커의 피분쇄성을 ball mill에서의 분쇄시간에 따른 Blaine 비표면적을 측정하여 구하였다.

라. 시멘트 특성조사

시멘트는 각기 클링커의 SO₃ 함량을 고려하여 광화제를 첨가하지 않은 Batch I의 클링커는 3, 4, 5%, 광화제를 첨가한 Batch II 및 III의 클링커에는 2, 3, 4% 수준으로 화학석고를 첨가, 실험실 ball mill에서 Blaine 3,000 cm²/g 으로 분쇄하여 조제하였다.

시멘트의 응결시간, 압축강도, 분말도, 팽창도, 플로우치 및 수화열을 각각의 KS 규격으로 측정하였다. 시멘트의 수화반응 상태를 조사하기 위하여 twin type conduction microcalorimeter로 수화발열 속도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

가. Kiln 가동상태

Table III.에서 kiln 소성대의 온도는 광화제를 첨가하지 않은 Batch I에서 1,430~1,450℃ 이나 광화제가 첨가된 Batch II에서는 30℃, Batch III에서는 50℃가 저하되었으며 연료원단위

Table III. The operating conditions of pilot kiln

Batch	I	II	III
Feed rate of raw meal, (kg/h)	70	50	50
Specific fuel consumption,	100	93	91
Rotational speed of kiln, (rpm)	1.0	1.0	1.0
Temperature, burning zone, (°C)	1430~1450	1400~1420	1380~1400
Temperature, inlet zone, (°C)	780~790	765~77	760~770
O ₂ content in gas at inlet, (%)	1.4	1.6	1.6
Free-CaO in clinker, (%)	0.8	0.6	0.6

도 각각 7%, 9%가 저하되었음을 알 수 있다.

나. 클링커 특성

소성된 클링커의 화학조성은 Table IV 와 같다.

Table IV 에서 알 수 있듯이 광화제로 첨가된 SO_3 , CaF_2 및 alkali 함량 이외에는 각 Batch 간의 성분 및 시멘트 제수는 유사하나 Batch II 및 III에서는 SO_3 의 영향으로 Batch I에 비해 C_3S 함량이 적고 C_2S 함량이 많다.

클링커의 X-선 회절분석 결과는 Fig. 2와 같으며 C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF 및 Free-CaO 이외의 다른 광물상은 나타나지 않았다.

각 클링커를 maleic acid-methanol 용액으로 추출한 시료의 X-선 회절분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 광화제를 첨가한 Batch II, III에서 C_3A 상이 감소하고 C_4AF 상이 증가하며 이러한 경향은 CaF_2 가 상대적으로 많이 첨가된 Batch III에서 더욱 뚜렷하다.

반사현미경으로 각 클링커의 광물 발달 상태를 관찰한 결과를 Table IV에 요약하였으며 이 결과는 클링커 광물 생성 자체는 광화제의 첨가에 크게 좌우되지 않으나 광화제 첨가시 calcium silicate 광물의 결정 크기가 다소 작아짐을 보여주고 있다.

Table IV. Chemical compositions, modulus, and mineral compositions of clinkers

Batch		I	II	III
Chemical composition (%)	SiO_2	21.59	20.84	20.97
	Al_2O_3	6.43	6.31	6.26
	Fe_2O_3	3.25	3.15	3.20
	CaO^*	64.77	62.86	64.94
	MgO	3.65	3.47	3.33
	Na_2O	0.06	0.14	0.15
	K_2O	tr.	0.56	0.50
	SO_3	tr.	1.51	1.49
	CaF_2	tr.	0.4	0.8
	ig. loss	0.3	0.4	0.4
Free CaO	0.8	0.6	0.6	
Modulus	LSF	92.8	93.1	92.8
	SM	2.23	2.20	2.22
	IM	1.97	2.00	1.95
Mineral composition	C_3S	52.9	46.2	45.9
	C_2S	22.0	24.9	25.5
	C_3A	11.5	11.4	11.2
	C_4AF	9.9	9.6	9.8
Liquid phase at 1400°C (%)		28.1	27.5	27.5

주 : * CaO 함량은 SrO를 포함한 수치임.

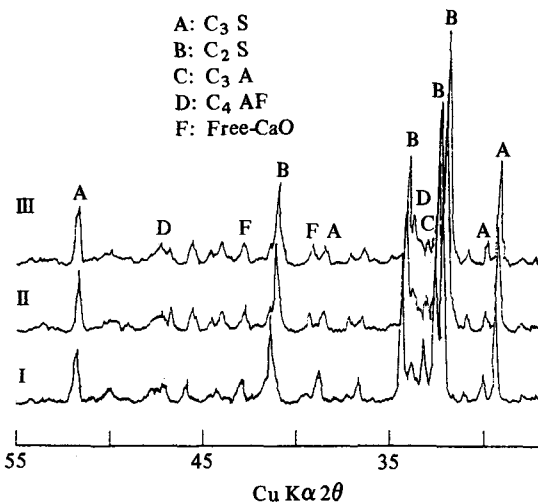


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of each clinker

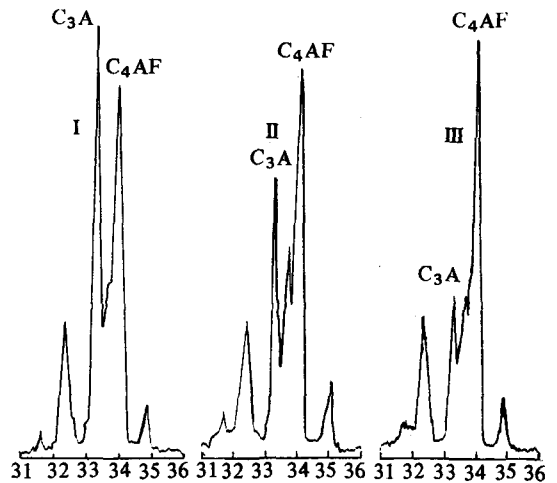


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of residues extracted with maleic acid-methanol solution.

Table V. The result of microscopy observation

Batch	Alite (C ₃ S)	Belite (C ₂ S)	Matrix
I	* 5~45 μ * 10~25 결정 다수	* 35 μ 이하 * cluster 상태로 존재 * 20 μ 이하 결정 다수 * 대부분 분해된 형상	* C ₃ A: 크고 작은 결정으로 존재 * free-CaO 소량
II	* 5~35 μ * I보다 작은 결정 다수 * 미세점이 많음	* 25 μ 이하 * cluster 형태로 다량 존재 * 대부분 분해된 형상	* C ₃ A: I보다 다소 작은 결정 * free-CaO 소량
III	* 5~40 μ * II보다 큰 결정이 다수 * 15 μ 이하 결정 다수	* 25 μ 이하 * cluster 형태로 존재 * 15 μ 이하 결정 다수 * 대부분 분해된 형상	* C ₃ A: II보다 다소 소량 * free-CaO 소량

Fig.4는 클링커 분쇄 시간에 따른 비표면적의 변화를 측정된 결과이며 Batch II와 III이 Batch I에 비해 분쇄성이 다소 떨어짐을 보여주고 있다. 이는 광화제 첨가시 클링커 중의 C₃S 생성량이 약간 감소하기 때문이라고 판단된다.

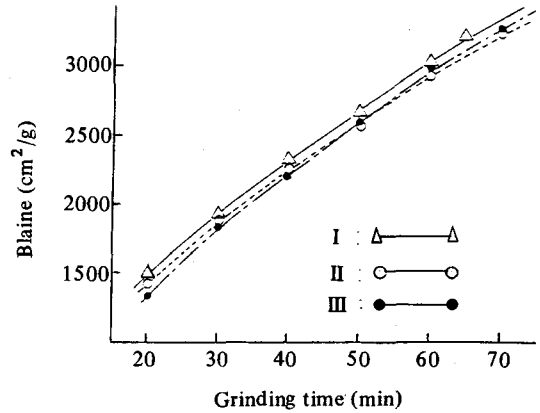


Fig. 4. Grindability of each clinker

Table VI. The physical properties of cements.

Batch	I			II			III		
	Gypsum added (%)	3.0	4.0	5.0	2.0	3.0	4.0	2.0	3.0
Total SO ₃ (%)	1.2	1.6	2.0	2.3	2.7	3.1	2.3	2.7	3.1
Fineness									
Blaine (cm ² / g)	3,040	3,030	3,030	3,000	3,020	3,040	3,000	2,990	3,010
44 μR (%)	17.3	16.9	16.1	19.8	21.2	21.7	22.2	22.8	21.9
Setting time									
W / C (%)	22.6	22.6	22.7	22.6	22.6	22.6	22.4	22.5	22.5
Initial (min)	250	275	295	280	295	310	305	310	315
Final (hr-min)	6:30	6:55	7:30	7:10	7:25	7:45	7:55	8:05	8:15
Soundness (%)	0.25	0.24	0.29	0.11	0.11	0.11	0.11	0.10	0.10
Compressive strength									
Flow (%)	86.7	93.5	95.7	94.5	96.3	96.5	92.0	92.8	93.2
1 d (kg / cm ²)	39	55	67	83	95	108	66	74	82
3 d (kg / cm ²)	156	162	171	178	182	183	137	149	161
7 d (kg / cm ²)	239	242	241	238	240	243	185	196	216
28 d (kg / cm ²)	388	377	389	396	378	382	352	363	372
Heat of hydration (KS)									
3 d (cal / gr)	58.0	47.6	35.6	67.2	63.7	61.0	61.6	52.3	46.4
7 d (cal / gr)	78.0	67.6	53.7	74.0	70.3	70.5	68.2	67.2	58.8
28 d (cal / gr)	94.5	85.7	72.5	86.1	79.8	79.1	83.6	77.4	72.7

다. 시멘트 특성

각 클링커에 석고를 첨가하여 분쇄한 후 측정 한 물리성능 결과는 Table VI 와 같다.

응결시간은 Fig. 5 와 같이 동일 석고량 첨가 시 광화제를 사용한 Batch II 및 III 가 Batch I 에 비해 길며, CaF_2 가 많이 첨가된 Batch III 가 더욱 길다. 이는 시멘트 중 total SO_3 가 많으며 CaF_2 첨가에 따라 응결시간에 영향이 큰 C_3A 함량이 상대적으로 감소하기 때문인 것으로 판단된다.

Flow치는 석고함량 증가에 따라 향상되며 시멘트 중 total SO_3 량이 동일할 경우 광화제를 사용한 Batch II 및 III 가 Batch I 에 비해 다소 저하되는 경향이 나타나고 있다.

압축강도 발현은 Fig. 6 과 같이 1, 3 일 강도인 초기강도는 각 batch 공히 석고첨가량 증가에 따라 증가하는 경향을 나타내며, Batch II 가 가장 높고 Batch I 이 가장 낮다. 장기강도는 Batch I 과 II 가 유사하며 batch III 는 이들에 비해 다소 낮은 경향을 보이나 각 batch 에서 석고 첨가량에 따른 강도특성은 뚜렷한 경향을 보이

지 않고 있으며 이러한 현상은 광화제 첨가에 따라 달라지는 클링커 성상이 석고 존재하의 수화특성을 지배하기 때문으로 생각된다.

각 클링커에 석고를 첨가하여 조제한 시멘트의 색도를 color difference meter 로 측정 한 결과 광화제가 첨가된 Batch II, III 이 Batch I 에 비해 약간 붉은 경향을 나타내었으나 시멘트 색도를 대표하는 L (Lightness) 값에는 거의 차이가 없었다.

각 클링커에 석고를 첨가하여 조제한 시멘트를 W/C (water/cement) 비 0.5, 수화온도 20 °C 에서 twin type conduction micro-calorimeter 로 측정 한 결과는 Fig. 7 과 같다. Batch II 및 III 에 비하여 Batch I 의 1 차 발열속도 (peak I) 가 높게 나타나는데 이는 광화제를 첨가하지 않은 Batch I 의 C_3A 함량이 Batch II 및 III 에 비하여 상대적으로 높은 것에 기인하는바 이는 일반적으로 C_3A 함량이 많을수록 수화개시 직후에 생성되는 ettringite ($\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) 의 생성율이 높기 때문이다.

주로 C_3S 수화에 기인되어서 나타나는 2 차

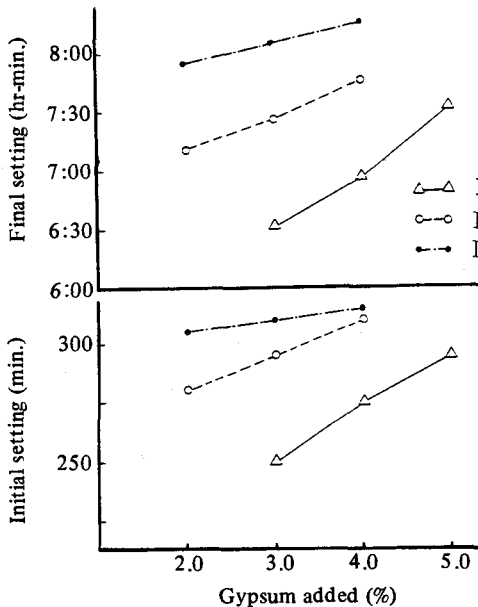


Fig. 5. Setting time of each cement.

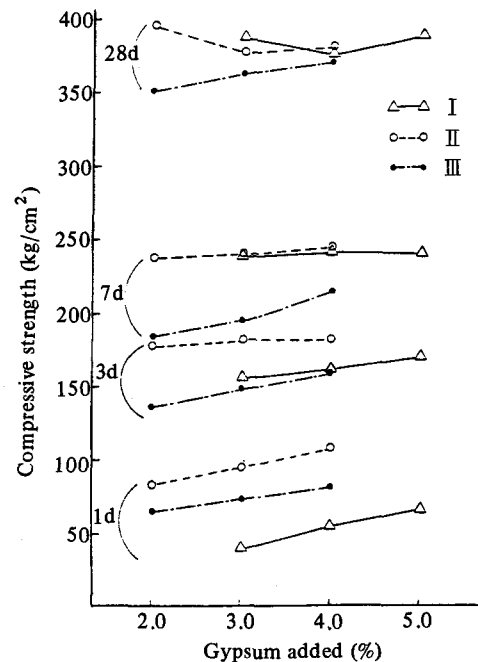


Fig. 6. Compressive strength of each cement

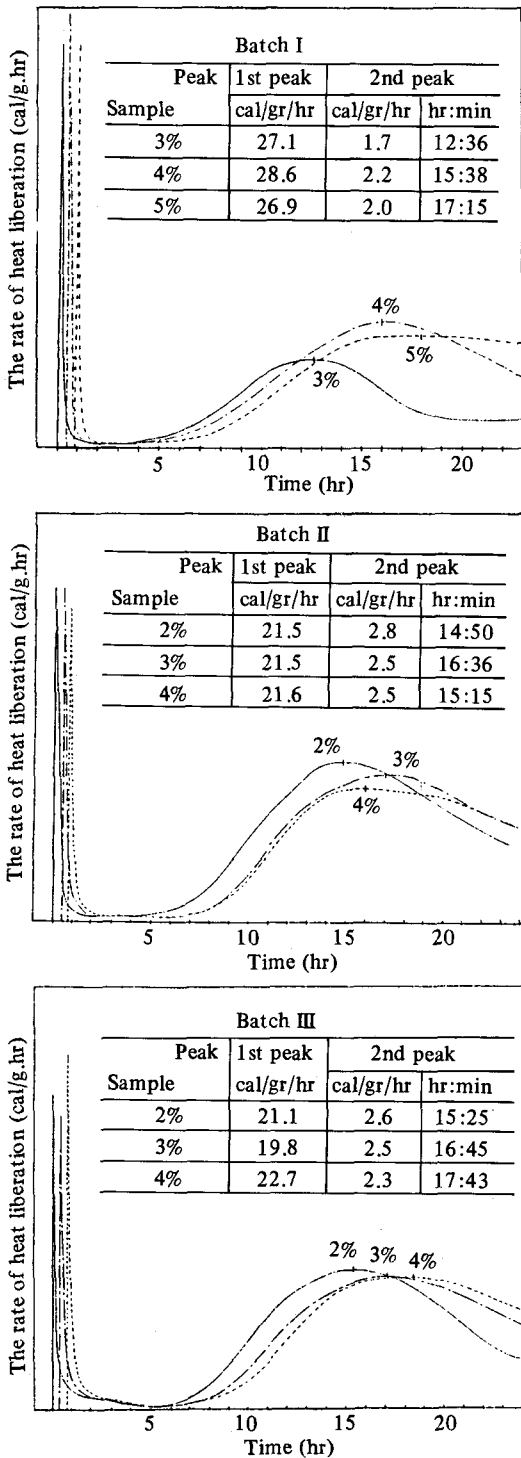


Fig. 7. Conduction calorimetry curves for the hydration of each cement.

발열속도 (peak II)는 첨가된 석고함량 수준에 따라 변화하는데 Batch I에서 석고 4% 수준의 peak II 모양이 광화제를 첨가한 Batch II 및 III에서의 석고 2% 수준과 유사하게 나타난다. 이는 Batch I에 비하여 Batch II 및 III에서는 광화제 첨가에 따라 클링커 중 SO₃ 함량과 광물성상의 차이로 수화특성이 달라지기 때문인 것으로 생각된다.

따라서 광화제가 첨가된 클링커를 대상으로 시멘트 제조시에는 클링커 중의 SO₃를 감안한 적정 석고 첨가량 수준을 선정하여야 한다.

라. Kiln내 coating

Pilot kiln내 coating 부착상태는 Fig.8과 같으며 Batch II, III의 경우 Batch I에 비하여 소성대 영역에서는 coating 길이가 다소 짧아진 반면 단단하고 두껍게 부착되었고 하소대의 예열대에서는 전반적으로 두껍게 부착되는 경향을 나타내었다.

Kiln 출구로부터 4.0 m에 위치한 manhole주위에서 채취된 조함원료와 coating, bag filter에서 포집된 집진 dust 및 클링커의 화학조성을 Table VII에 나타내었으며 coating에 대한 X-선 회절분석 결과를 Fig.9에 나타내었다.

광화제를 첨가한 Batch II, III의 경우, Table VII에서 알 수 있듯이 kiln내 coating, coating 부착지점의 원료, 집진 dust 및 클링커에서 순환물질인 alkali, sulphur 및 fluoride 함량이 높으며 특히 coating 및 집진 dust에서 이들의 함량이 매우 높다. Coating 중의 순환물질은 Fig.9의 X-선 회절분석 결과로 볼 때 주로 anhydrite (C₁₂A₇)와 고용체를 이루고 있는 C₁₂A₇ (F)상의 상태로서 존재하는 것으로 보여지며 이러한 광물은 일반적으로 클링커에서 alkali에 비해 상대적으로 sulphur 함량이 높거나 광화제로 CaF₂를 사용한 경우에 흔히 예열실과 kiln내 coating을 형성하게 하는 물질로 알려진 Spurrite (2C₂S · CaCO₃)상의 회절선이 Batch I에서는 거의 보이지 않으나 Batch II, III에서는 비교적 크게 나타나고 있다. 이는 Batch I에서의 경우가 Batch II와 III에 비하여 소성온도가

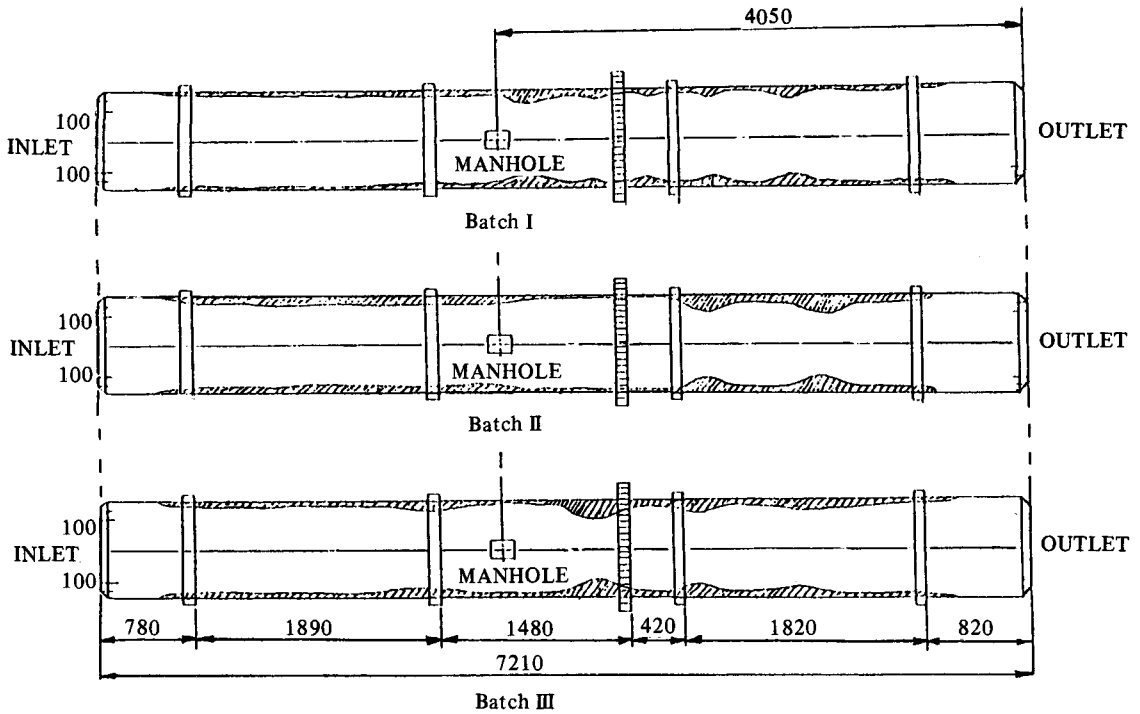


Fig. 8. The schematics of coating formation in pilot kiln.

Table VII. Chemical compositions of raw mix and coating in pilot kiln.

Batch	Sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	F ₂	Ig. loss
I	Raw mix	20.76	6.06	3.20	60.73	3.69	0.22	1.21	tr.	tr.	3.2
	Coating	19.72	6.39	4.82	60.45	5.53	0.18	0.87	0.70	tr.	4.7
	B. F.	20.29	6.19	3.09	63.93	3.90	0.34	1.76	0.25	tr.	23.1
	Clinker	21.59	6.43	3.25	64.73	3.65	3.65	0.06	tr.	tr.	0.3
II	Raw mix	20.79	6.01	3.29	59.02	3.53	0.17	1.25	3.82	0.45	17.8
	Coating	17.53	5.37	2.89	55.72	3.45	0.20	1.43	10.03	1.69	4.9
	B. F.	19.84	5.75	3.01	59.23	3.56	0.25	1.70	5.34	1.25	26.9
	Clinker	20.84	6.31	3.15	62.80	3.47	0.14	0.56	1.51	0.19	0.4
III	Raw mix	20.39	5.85	3.19	60.01	3.44	0.18	1.07	4.18	0.72	12.5
	Coating	17.77	5.40	3.00	56.43	3.39	0.18	1.14	9.28	2.03	6.8
	B. F.	19.65	5.79	2.96	59.43	3.63	0.24	1.60	5.38	1.51	25.7
	Clinker	20.97	6.26	3.20	62.90	3.33	0.15	0.50	1.49	0.39	0.4

- 주: 1) Kiln내 raw mix 및 coating 시료는 kiln stop 한 후 kiln 출구 4.0m지점 manhole 위치에서 채취.
 2) B. F. 시료는 kiln 가동시 kiln에서 gas와 함께 배출되어 bag filter에서 포집된 dust.

높고 광화제가 첨가되지 않았기 때문에 판단되며 Glasser 등⁶⁾이 광화제로서 CaF₂를 소량 첨가하면 Spurrite가 쉽게 생성될 수 있다는 결

과와도 일치한다.

이러한 결과로 미루어 볼 때, CaSO₄ 및 CaF₂의 첨가는 본 실험에서 사용한 pilot kiln 보다

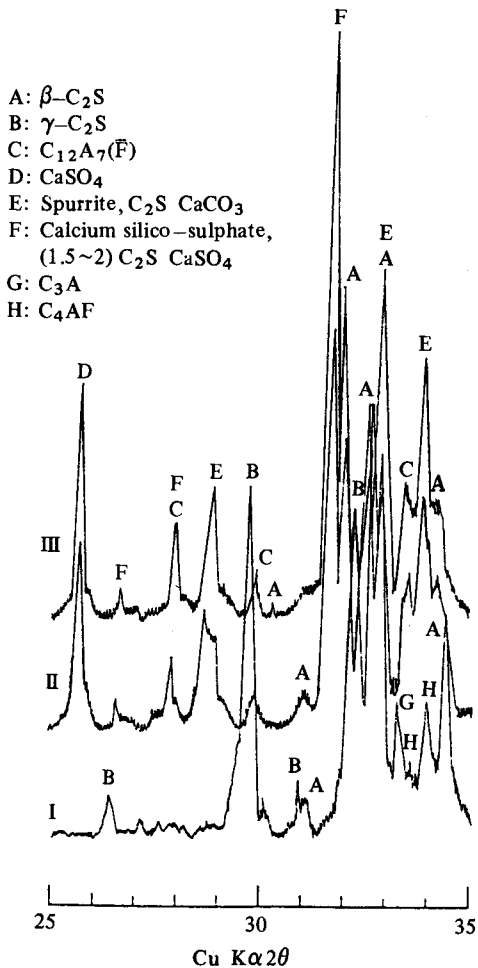


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of kiln coating.

회발물질의 순환이 많은 SP(Suspension Preheater) 또는 NSP(New Suspension Preheater)가 부착된 현장 kiln에서 coating 문제를 야기하여 조업상 어려움이 발생할 것으로 예상된다. 따라서 현장 kiln에서 광화제를 사용할 경우 클링커 중의 alkali 함량 등의 실제 조업조건에 따라 광화제의 적정한 첨가수준을 선정하는 등의 노력이 필요할 것으로 판단된다.

4. 결 론

1) Kiln 소성대의 온도는 광화제가 첨가된 Batch II, III에서 각각 30℃, 50℃가 저하되었으며

단위도 각각 7%, 9%가 저하되었다.

2) 클링커 구성 광물은 광화제 첨가에 관계 없이 일반 포틀랜드 시멘트 클링커의 주요 광물과 동일하나 광화제 첨가량이 증가하면 C₃A 함량은 감소하고 C₄AF 함량은 증가한다.

3) 광물 발달 상태는 모든 batch에서 양호하였으나 광화제 첨가시 calcium silicate 광물의 결정크기가 5~10 μm 정도 작아진다.

4) 응결시간은 광화제 첨가시 C₃A량이 상대적으로 감소되므로 지연된다.

5) 압축강도는 광화제가 가장 많이 첨가된 Batch III이 Batch I, II에 비해 후기 강도가 약간 낮으나 전반적으로 큰 차이를 보이지 않았다.

6) Kiln coating 부착 상태는 Batch II, III이 Batch I에 비하여 소성대 영역에서는 coating 길이가 다소 짧아진 반면 단단하고 두껍게 부착되고 하소대와 예열대에서는 전반적으로 두껍게 부착되었으며 이는 CaSO₄ 및 CaF₂ 첨가에 따른 sulphate 함량증가와 Spurrite 생성촉진 때문이라고 판단된다.

<참 고 문 헌>

1. A. E. Moore, "The Sequence of Compound Formation in Portland Cement Rotary Kilns - Part I," Cement Technology, 5, 85 (1976).
2. M. Amafuji and A. Tsumagari, "Formation of Double Salt in Cement Burning," Proceedings of the 5th International Symposium on the Chemistry of Cement, The Cement Association of Japan, Vol. 1, 136 (1968).
3. H. W. Pollitt and A. W. Brown, "The Distribution of Alkalies in Portland Cement Clinker," *ibid*, 322.
4. M. Tanaka, "New Compound C₁₂Si₁₄O₁₉F₂ in the System CaO-SiO₂-CaF₂ and the Role of CaF₂ in the Burning of Cement Clinker," *ibid*, 122.
5. F. P. Glasser, "The Formation and Thermal Stability of Spurrite," Cement and Concrete Research, Vol. 3, 23 (1973).
6. F. P. Glasser and H. Bolo-Acro, "Formation of Spurrite," Cement and Concrete Research, Vol. 20, 301 (1990).