

# 분쇄온도 및 저장조건이 시멘트 품질에 미치는 영향

신규연 · 김창범\*

(쌍용중앙연구소 기초연구실)

## 1. 서 론

시멘트를 사일로에 저장하는 동안 발생하는 시멘트 lump 및 코팅현상은 시멘트성분중 수화활성이 큰 성분이 주위의 수분과 반응해서 가수화물인 ettringite ( $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ), Syngenite ( $K_2S_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$ ), Calcium aluminate hydrate ( $C_3AH_6 \cdot C_4AH_x \cdot C_2AH_6$  등)에 의한 시멘트 입자들간의 응집현상에 의한 것으로서 lump 및 코팅의 생성량은 첫째, 반응에 참여한 수분의 양, 둘째 클링커 광물에 함유된 수화활성이 큰 광물의 반응성 및 함량에 따라 좌우된다.<sup>1)</sup> 즉 시멘트를 분쇄하는 동안 시멘트 밀에 공급된 대부분의 기계적 에너지는 열 에너지로 전환되어 이로인한 시멘트의 분쇄온도 및 저장온도 상승은 함유 석고의 탈수현상을 유발시키며, 이러한 석고의 탈수수분 외에 밀 내부의 분무수 및 시멘트 사일로로의 수송용 공기 및 인출시의 유입공기에 함유된 수분이 시멘트중의  $C_3A$ , alkali sulphate, calcium sulfate 등과 반응하여 위에 언급한 가수화물들을 형성한다.

이러한 시멘트의 가수화물은 사일로 내벽에 코팅현상을 초래하며 기간의 경과에 따라서 코팅은 수미터의 두께로까지 부분적으로 수화된 층이 시멘트 사일로내에 생겨 시멘트 사일로로부터 시멘트의 유출에 커다란 장애를 초래할 뿐 아니라 사일로의 저장용량을 감소시키며 시멘트의 품질에도 나쁜 영향을 미치고 있다.

본 실험에서는 시멘트의 제조 및 저장조건에 따

른 시멘트의 품질특성 변화 및 코팅 생성의 정도를 알아보기 위하여 시멘트 사일로의 모사 실험장치인 코팅형성촉진 장치<sup>3)</sup>를 제작하여 시멘트의 저장실험을 통한 제반물성 변화를 검토하였다.

## 2. 사일로 코팅형성의 원인

시멘트 사일로 내에서의 lump 및 코팅형성의 원인은 수분의 유입 경로에 따라 다음과 같이 대별된다.<sup>4)</sup>

첫째는 외부로부터 시멘트 사일로에 유입된 수분에 의한 현상으로써 수분의 유입 경로는 시멘트 사일로 벽을 통한 수분의 침투, 수분을 함유한 공기에 의한 시멘트의 수송 및 인출, 시멘트 밀 내부로의 부적절한 냉각수 살포, 클링커 야적시의 수분 흡착 등을 예로 들 수 있으며 이러한 형태의 유입수분에 의한 lump 및 코팅형성을 웨어하우스 응집현상(Warehouse set)이라 한다.

둘째는 사일로 저장중의 석고탈수 수분에 의한 현상으로써, 석고의 탈수반응은 상온에서 매우 낮은 속도로 진행되며 높은 온도에서는 더욱 가속화된다. 이러한 탈수수분은 사일로 내에서 차가운 벽쪽으로 확산 응축하여 클링커 광물과 반응함으로써 lump 및 코팅형성을 초래한다.

이러한 형태의 lump 및 코팅형성 현상을 사일로 응집현상(Silo set)이라 하며 이러한 현상은 시멘트중에 함유된 석고의 함량 및 탈수도, 클링커 광물중의  $C_3A$ 의 함량 및 반응성, 저장온도 및 저장기간 등에 따라서 크게 영향을 받는다.

### 3. 실험방법

#### 3.1 실험장치

시멘트 사일로는 밑에서 분쇄된 고온의 시멘트가 계속적으로 사일로의 천정 중앙부위를 통하여 입고 되므로 사일로내 중앙부위는 고온이며 벽쪽으로 갈수록 시멘트의 온도가 낮아지는 온도구배를 형성 (Fig.1 참조) 하게 된다. 따라서 고온부위에 있는 석고의 탈수수분 및 공기중의 유입수분은 저온부위로 확산, 응축하여 시멘트와 반응하게 된다.

본 실험은 이러한 현상을 모사하기 위하여 Fig.2 와 같은 코팅형성 촉진장치를 제작하였다. 저장용기를 전기로내 설치하고 용기의 중앙부위는 냉각수가 순환하는 냉각관을 설치함으로써 저장용기내에 실제 사일로와 유사한 형태의 온도구배가 형성되도록 고안하였다.

한편 냉각관 주위에는 와이어를 감아서 확산, 응축된 수분과 반응한 시멘트 코팅의 부착이 용이하도록 하였다.

#### 3.2 실험인자 및 수준선정



Fig. 1. Temperature distribution of cement in the silo.<sup>5)</sup>

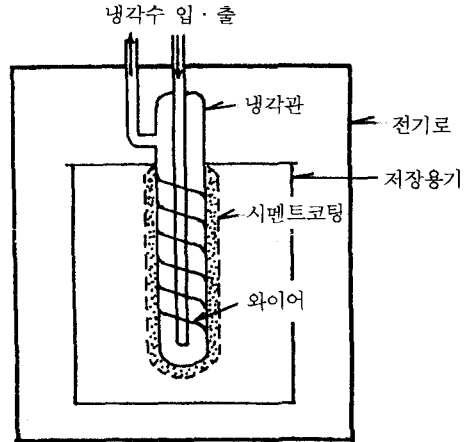


Fig. 2. Design of testing apparatus.

시멘트 제조 및 저장조건 변화에 따른 사일로 내에서 시멘트의 물성 및 코팅생성 변화를 고찰하기 위한 실험인자를 선정하기 위하여 석고함량, 석고탈수도, 저장온도 및 저장기간을 중요한 인자로 선정하였다. 석고함량은 보통 포틀랜드시멘트의 제조조건을 고려하여 SO<sub>3</sub> 함량기준으로 1.9~2.5wt% 범위로 수준 설정을 하였다. 석고탈수도는 밀의 종류 및 운전상태에 따른 탈수도의 변화폭이 큰점을 감안하여 모든 범위를 포함할 수 있는 10~90% 범위로 수준을 설정하였고 저장온도는 동·하절기 대기온도차에 의한 냉각효과 등을 고려하여 60~120℃의 온도범위로 수준을 설정하였다.

한편 중요 저장조건인 저장기간은 촉진실험을 행함으로써 각 수준을 24시간으로 조정하였으며 실험은 특성치를 통계적으로 고찰하기 위하여 3원배치 실험계획법<sup>6)</sup>을 사용 Table 1에 나타낸 바와 같이 3인자 3수준에 의한 27회의 저장실험을 실시하였다.

Table 1. Experimental design of various factor and levels.

Factor	Level
A:SO <sub>3</sub> content (%)	A <sub>1</sub> :1.9 A <sub>2</sub> :2.2 A <sub>3</sub> :2.5
B:Degree of dehydration (%)	B <sub>1</sub> : 10 B <sub>2</sub> : 50 B <sub>3</sub> : 90
C:Storage Temp. (°C)	C <sub>1</sub> : 60 C <sub>2</sub> : 90 C <sub>3</sub> : 120

#### 3.3 시료 조제

본 실험에 사용한 시멘트는 SO<sub>3</sub> 함량 변화를 위

하여 보통 포틀랜드시멘트 클링커에 석고를 SO<sub>3</sub> 함량 기준으로 1.9, 2.2, 2.5wt% 첨가하였다. 또한 석고탈수도를 조절하기 위하여 이수석고와 반수석고를 혼합하여 탈수도를 10%, 50%, 90% 하였으며 실험실용 볼밀을 사용하여 분말도(Blaine) 3200cm<sup>2</sup>/g의 시멘트를 제조하였다.

실험에 사용한 클링커 및 화학 이수석고의 화학 성분은 Table 2와 같으며 석고탈수도별 시멘트 조제를 위한 반수석고는 동일한 화학 이수석고를 전기로에서 가열한 후 사용하였다.

### 3.4 특성치 측정방법

조제한 시멘트를 각 수준별로 4kg씩 저장용기에 담아 각 저장온도인 60°C, 90°C, 120°C로 조절된 실험장치에 24시간동안 저장하였다. 시멘트를 일정한 온도로 조절된 전기로내 저장하는 동안 호스를 통하여 계속적으로 냉각수를 순환시킴으로써 저장용기 내에 온도구배가 형성이 되도록 하였다. 저장실험 후 Fig. 3과 같이 생성부착된 코팅량에 대하여는 1mm 크기의 체를 사용 체가름하여 잔사분을 생성 코팅량으로 간주하였다. 저장 시멘트의 물성변화는 저장시료를 혼합한 후 응결시간 및 압축강도를 각각 KSL 5103 및 KSL 5105에 준하여 측정하였다.

## 4. 실험결과 및 고찰

석고함량 및 탈수도를 변화시켜 조제한 시멘트를 각 저장온도에서 저장한 후 특성치 측정결과를 Table 3에 나타내었다.

각 특성치별 측정결과는 3원배치법<sup>6)</sup>에 의한 각 인자의 수준별 모평균 추정치에 대한 분석을 하였고 또한 반응표면분석법<sup>7)</sup>에 의한 2차 회귀모형을 적용하여 특성치별 추정치에 대한 회귀식을 구하였다.

### 4.1 응결특성

응결특성 변화에 대한 각 인자별 모평균의 추정

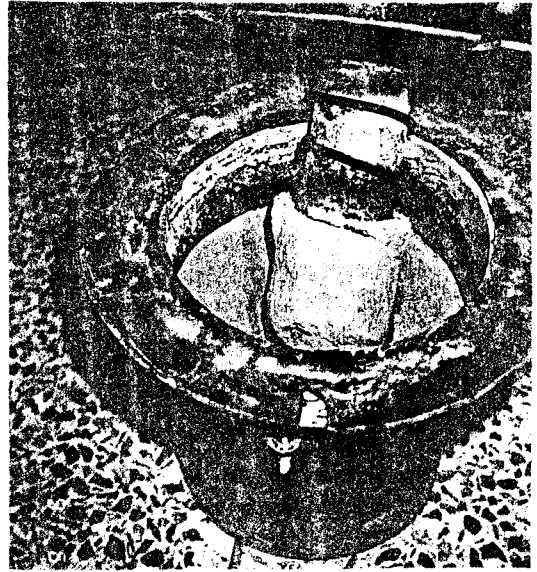


Fig. 3. Coating formation for storage cement.

치를 Fig. 4에 나타내었다. 응결시간은 초결과 종결이 모두 SO<sub>3</sub> 함량, 석고탈수도 및 저장온도가 증가함에 따라서 지연되는 것으로 나타났다.

이러한 이유는 석고의 형태 및 함량에 관계한 것

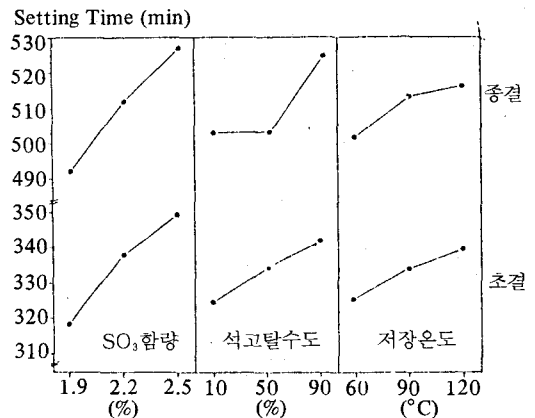


Fig. 4. The plotts of estimated of each factor for setting time.

The chemical composition of raw materials.

Table 2.

Item	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	Ig. loss
Clinker	21.0	6.2	3.2	64.6	3.6	0.12	0.86	0.3	0.2
Gypsum	4.3	0.8	0.1	32.7	-	0.09	0.03	41.9	20.1

Table 3. The quality of cement for each experimental level.

Factor			Coating		Setting time			Compressive strength (kg/cm <sup>2</sup> )				
SO <sub>3</sub> content (%)	Dehydration degree (%)	storage temp. (°C)	(g)	(%)	W/C (%)	Ini. (min)	Fin. (hr)	flow	1 d	3 ds	7 ds	28ds
1.9	10	60	4	0.1	25.8	300	7 : 30	73.5	92	201	261	361
		90	18	0.45	25.2	305	8 : 05	95.5	89	199	265	348
		120	63	1.58	25.5	315	8 : 40	94.5	86	193	262	347
	50	60	1	0.03	25.2	310	8 : 10	103.8	92	198	273	358
		90	8	0.2	25.8	310	8 : 00	79.9	79	202	266	364
		120	42	1.05	25.6	325	8 : 10	94.8	85	212	277	362
	90	60	nil	nil	25.2	340	8 : 40	100.6	80	200	270	345
		90	5	0.13	25.0	340	8 : 40	102.3	79	201	273	345
		120	34	0.85	25.6	320	8 : 00	81.2	75	195	247	345
2.2	10	60	15	0.38	25.2	310	8 : 20	97.7	88	212	284	360
		90	28	0.7	25.6	325	8 : 25	80.5	72	196	250	345
		120	103	2.58	25.4	330	8 : 25	97.3	84	208	260	348
	50	60	1	0.03	25.0	340	8 : 15	100.2	92	206	272	350
		90	22	0.55	25.1	340	8 : 34	101.2	84	206	264	340
		120	58	1.45	25.8	360	8 : 40	74.6	72	179	239	362
	90	60	nil	nil	25.4	340	8 : 40	73.8	76	187	253	371
		90	7	0.18	25.0	360	9 : 00	103.8	75	204	267	356
		120	37	0.93	25.1	340	8 : 35	99.3	75	198	267	361
2.5	10	60	15	0.38	25.0	330	8 : 35	102.6	78	206	283	369
		90	35	0.88	25.4	350	8 : 35	95.4	74	201	271	353
		120	126	3.15	25.5	365	9 : 00	81.0	71	190	251	359
	50	60	1	0.03	25.6	340	8 : 15	77.0	75	189	258	367
		90	25	0.63	25.4	340	8 : 30	97.9	72	198	277	360
		120	85	2.13	25.2	360	9 : 00	100.1	65	195	270	351
	90	60	nil	nil	25.0	340	9 : 00	101.7	76	208	283	379
		90	7	0.18	25.6	360	9 : 10	77.7	73	194	249	361
		120	38	0.95	25.4	360	9 : 00	82.0	78	209	278	377

으로, 일반적으로 반수석고는 이수석고에 비하여 용해도가 높기 때문에 시멘트의 탈수도 및 SO<sub>3</sub> 함량이 증가함에 따라서 수화반응시 용출된 다량의 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온이 모두 C<sub>3</sub>A 클링거 광물과 반응하여 ettringite를 생성하는데 소모될 때까지 계속적인 응결의 지연현상이 이루어졌기 때문으로 보인다.<sup>8)</sup> 또한 저장온도가 증가함에 따라서도 응결의 지연이 나타나고 있는데 저장온도가 높아짐에 따라서 시멘

트층의 석고탈수가 수월하게 이루어졌기 때문이다.

Fig. 5와 Fig. 6은 응결(초결) 시간의 변화가 SO<sub>3</sub> 함량과 석고탈수도, 석고탈수도와 저장온도의 교호 작용에 의해서 영향을 받고 있음을 나타낸다.

또한 반응표면분석을 이용하여 2차 회귀모델로 추정된 결과 식 (1)과 같은 응결(초결) 시간에 대한 추정 회귀식을 구하였다.

$$\text{응결(초결) 시간 (min.)} = 20.17X_1 + 1.66X_2$$

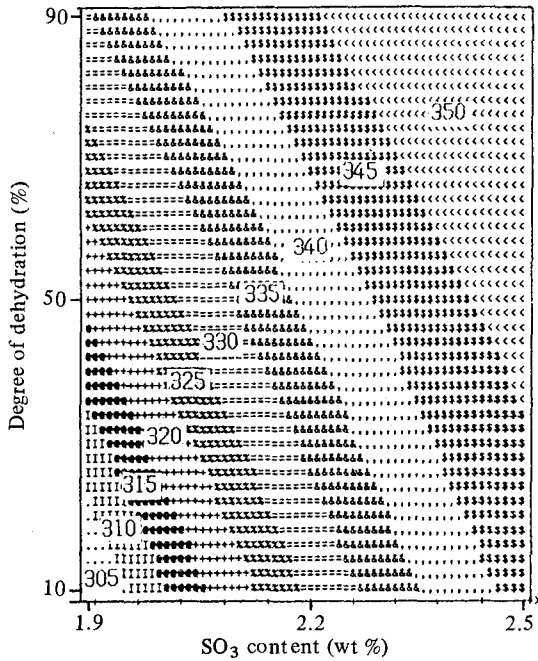


Fig. 5. Response surface of Initial setting time for SO<sub>3</sub> content, gypsum dehydration degree.

$$-0.85X_3 - 0.45X_1X_2 + 0.6X_1X_3 - 0.005X_2X_3 + 237 \dots (1) \quad \langle R^2 = 0.92 \rangle$$

(X<sub>1</sub> : SO<sub>3</sub> 함량, X<sub>2</sub> : 석고탈수도, X<sub>3</sub> : 저장온도)

식 (1)의 회귀식에 따라 독립변수의 수준변화에 의한 응결(초결) 시간의 변화결과는 Table 4와 같다.

Table 4. Variation of Ini. setting time with variations of experimental conditions.

Factor	Item	Variation of Initial setting time (min)	Base condition
SO <sub>3</sub> (0.1%) 상승시		5.1 min 지연	SO <sub>3</sub> 함량 : 2.2%
탈수도(10%) 상승시		2.3 min 지연	탈수도 : 50%
저장온도(10°C) 상승시		2.1 min 지연	저장온도 : 90°C

#### 4.2 압축강도 특성

압축강도 특성변화에 대한 각 인자별 모평균 추정치를 Fig. 7에 나타내었다. 1일강도의 경우 SO<sub>3</sub> 함량 증가에 따라서 강도가 감소하는 경향을 나타내고 있는데 이것은 SO<sub>3</sub> 함량 증가에 따른 탈수 수분량의 증가에 의한 시멘트의 부분수화 및 수화활성의

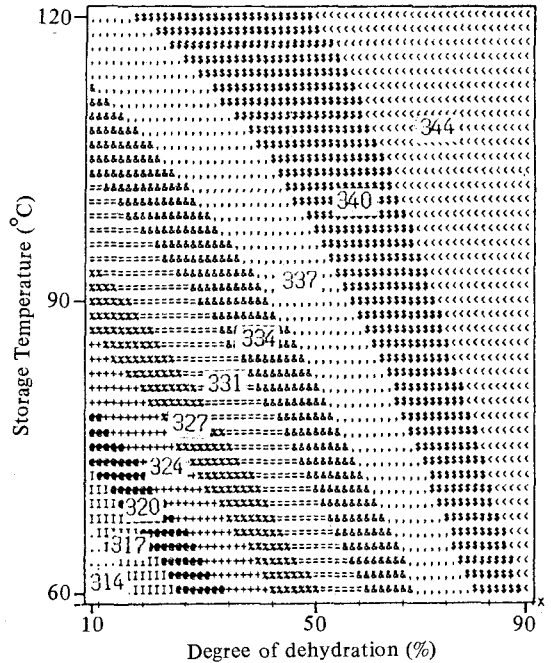


Fig. 6. Response surface of initial setting time for gypsum dehydration degree, storage temperature.

감소에 기인한 것으로 보이며 저장온도가 증가함에 따라서도 강도가 감소하는 것으로 나타났다. 그러나 이러한 경향성이 3.7, 28일 재령에서는 뚜렷하게 나타나지 않는 점으로 미루어 저장 시멘트의 수화활

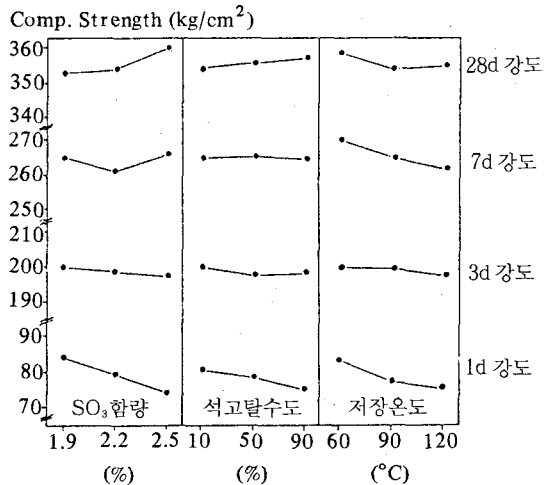


Fig. 7. The plots of estimated of each factor for compressive strength.

성 감소는 주로 초기강도 발현에 영향을 미치는 것으로 여겨진다. 한편 실제 사일로에 형성 부착된 코팅 시멘트에 대한 분석결과<sup>9)</sup>에서도 1일강도 발현율이 정상 시멘트 대비 20~30% 수준에서, 28일강도는 75~80% 수준으로 회복되는 것으로 보아 주로 초기강도의 발현에 커다란 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

반응표면 분석을 이용하여 2차 회귀모델로 추정된 결과 식 (2)와 같은 압축강도의 추정회귀식을 구하였다.

$$\text{압축강도 (1일)} (\text{kg/cm}^2) = -31.53X_1 - 0.63X_2 - 0.11X_3 + 0.26X_1X_2 + 161.3 \dots \dots \dots (2) \quad (R^2 = 0.82)$$

( $X_1$ : SO<sub>3</sub> 함량,  $X_2$ : 석고탈수도,  $X_3$ : 저장온도)

식 (2)의 회귀식에 따라 독립변수의 수준변화에 의한 1일 압축강도의 변화결과는 Table 5와 같다.

Table 5. Variation of compressive strength[1d] with variations of experimental conditions.

Factor	Item	Variation of compressive strength(kg/cm <sup>2</sup> )	Base condition
SO <sub>3</sub> (0.1%) 상승시		2kg/cm <sup>2</sup> 감소	SO <sub>3</sub> 함량 : 2.2%
탈수도(10%) 상승시		0.7kg/cm <sup>2</sup> 감소	탈수도 : 50%
저장온도(10°C)상승시		1.1kg/cm <sup>2</sup> 감소	저장온도 : 90°C

### 4.3 코팅생성 특성

코팅 생성변화에 대한 모평균의 추정치를 Fig. 8에 나타내었다. 코팅 생성량은 SO<sub>3</sub> 함량 및 저장온도의 증가에 따라서 증가하는 것으로 나타났다. 이것은 SO<sub>3</sub> 함량이 증가할수록 저장중에 방출되는 석고의 탈수 수분량이 증가하며 저장온도가 높아짐에 따라서 석고탈수가 촉진되었기 때문이다.

저장온도 변화에 따른 코팅 생성량 변화를 보면 90°C 이상의 온도에서 코팅의 생성량이 급격하게 많아지고 있음을 알 수 있다. 이러한 현상은 이론적인 석고의 탈수온도에 비하여 낮은 온도에서 석고의 탈수가 일어났음을 나타내는데 이것은 석고가 시멘트 내에 존재할 경우에는 시멘트 클링커 광물중의 수화활성이 큰 성분들의 영향에 의하여 탈수온도가 낮아지기 때문인<sup>1)</sup> 것으로 보인다.

Fig. 9와 10에서 코팅 생성량의 변화가 SO<sub>3</sub> 함량과 저장온도, 석고탈수도와 저장온도의 교호작용에

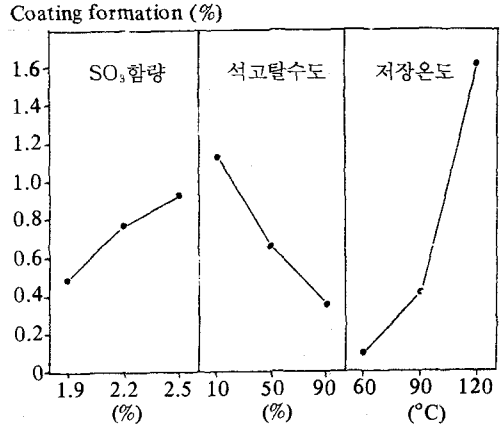


Fig. 8. The plots of estimated of each factor for coating formation.

의해서 영향을 받고 있음을 알 수 있으며 특히 저장온도에 의한 영향이 상대적으로 큰 것으로 보인다. 즉 저장온도가 70~80°C 수준으로 유지될 경우에는 SO<sub>3</sub> 함량 및 석고탈수도가 크게 변화하여도 코팅 생성량에는 거의 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

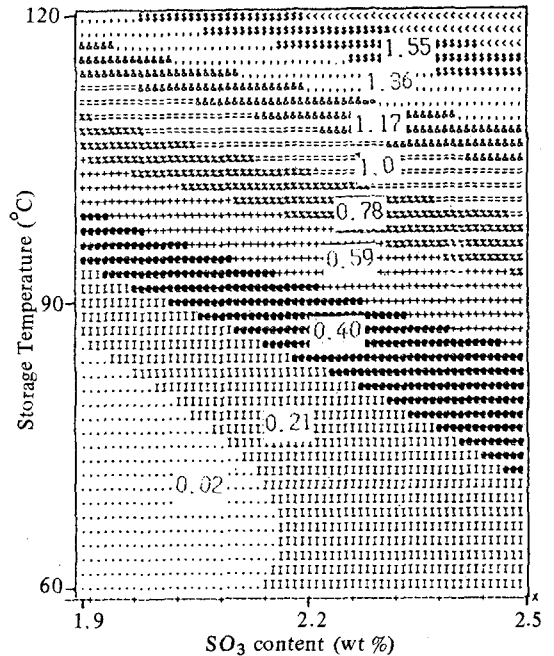


Fig. 9. Response surface of coating formation for SO<sub>3</sub> content, storage temperature.

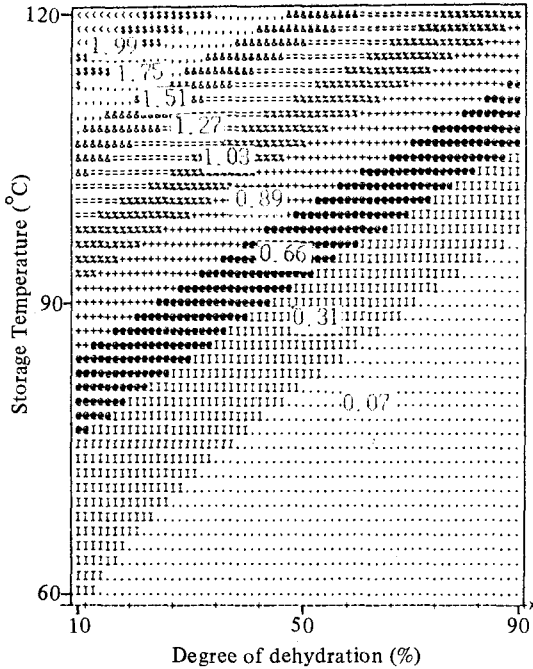


Fig. 10. Response surface of coating formation for gypsum dehydration degree, storage temperature.

반응표면 분석을 이용하여 2차 회귀모델로 추정 한 결과 식 (3)과 같은 코팅 생성량에 대한 추정회귀식을 구하였다.

$$\text{코팅 생성량}(\%) = 0.22X_1 - 0.39X_2 + 0.76X_3 - 0.18X_1X_2 + 0.21X_1X_3 - 0.31X_2X_3 + 0.43X_3^2 + 0.432 \dots \dots \dots (3) \langle R^2 = 0.98 \rangle$$

$$\left( X_1 : \frac{\text{SO}_3 \text{ 함량} - 2.2}{0.3} \quad X_2 : \frac{\text{석고탈수도} - 50}{40} \right)$$

$$X_3 : \frac{\text{저장온도} - 90}{30}$$

식 (3)의 회귀식에 따라 독립변수의 수준변화에 의한 코팅 생성량의 변화결과는 Table 6과 같다.

Table 6. Variation of coating formation with variations of experimental conditions.

Factor	Item	Variation of coating formation (%)	Base condition
SO <sub>3</sub> (0.1%) 상승시		0.07% 증가	SO <sub>3</sub> 함량 : 2.2%
탈수도 (10%) 상승시		0.09% 감소	탈수도 : 50%
저장온도 (10°C) 상승시		0.3 % 증가	저장온도 : 90°C

5. 결 론

SO<sub>3</sub> 함량과 석고탈수도를 변화시켜 제조한 시멘트를 각 저장온도로 저장한 후의 응결, 압축강도 및 코팅 생성량 측정결과는 다음과 같다.

1) 응결시간은 SO<sub>3</sub> 함량, 석고탈수도, 저장온도의 변화에 따라 민감하게 변화한다.

이러한 현상은 석고의 함량 및 형태에 관계된 것으로 SO<sub>3</sub> 함량, 석고탈수도의 증가 및 저장온도가 높아질수록 응결시간이 지연되는 것으로 나타났으며, 응결지연에 미치는 영향은 SO<sub>3</sub> 함량 > 석고탈수도 > 저장온도의 순으로 나타났다.

2) 1일 압축강도는 SO<sub>3</sub> 함량 및 저장온도가 증가함에 따라서 감소하는 것으로 나타나고 있는데 이는 SO<sub>3</sub> 함량 및 저장온도의 증가에 따른 석고탈수 수분이 시멘트의 초기수화 활성을 저하시켰기 때문으로 보이며 이러한 현상은 주로 초기강도 발현에 영향을 미치는 것으로 나타났다.

3) 코팅 생성량은 저장온도에 따라 가장 민감하게 변화한다. 특히 저장온도 90°C 이상에서는 코팅의 생성량이 급격하게 증가하는 것으로 보아 시멘트층의 함유 석고의 탈수가 급격히 이루어질 수 있는 것으로 나타났으며 저장온도 90°C 이하의 온도에서는 SO<sub>3</sub> 함량 및 탈수도에 따른 코팅 생성량의 변화가 매우 적었다.

<참 고 문 헌>

1. Von S. Sprung, "Effect of storage condition on the properties of cement" ZKG, No. 6, p. 305(1978)
2. H. C. Alslyed Nielsen "How to avoid lumping of cement in silos" Rock product No. 2, p. 72(1974)
3. K. Hallich, Lagerdorf, "Measurements of coating formation in cement silos" ZKG, No. 9, p. 443(1980)
4. "Problems with cement storage" Holder bank CEM. SEM. Process tech. Vol. 5(3), p. 1~12
5. Krupp polysius service manual, Vol. 2, "Problems in cement storage"
6. 박성현, "현대실험계획법" 대영사, p. 191(1987)
7. 박성현, "현대실험계획법" 대영사, p. 575(1987)
8. J. Skalny, I. Jawed, H. F. W. Taylor, Studies on hydration of cement, World cem Tech Sep. (1978)
9. Unpublished data