

CEMENT 부원료로서 GOETHITE의 이용에 관한 고찰

곽 복 환

<성신양회공업(주) 단양공장>

1. 서론

고려아연 제련소에서 부산물로 산출되는 GOETHITE를 시멘트 부원료인 철원료로 사용시 그 가능성 여부를 판단하고자 실험실 적시험을 거쳐 현장시험을 실시하였다.

2. GOETHITE 성분

아연(Zn)의 습식 제련 공정에서 침출액중에 포함되어 있는 불용성 철분으로 $2Fe(OH)_3$ 형태로 존재하며, 44μ 이하의 적색 분말로 수분은 28%로 다량함유하고 있다.

(%)

시료명 \ 성분	Ig.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
GOETHITE	22.50	4.60	12.50	46.00	1.50	0.50	0.50	0.70
Cu-Slag	+5.80	26.30	6.70	64.00	2.10	1.00	1.00	1.20
	S	Zn	Pb	Cu	수 분	입 도	비 고	
GOETHITE	4.70	13.60	2.50	1.50	28.00	44 μ 이하		
Cu-Slag	0.70	2.10	0.70	0.80	3.00	-		

3. 사용량 및 기간

1) Cu-Slag 전량 사용

1차-10일(5.21-5.30)

2차-20일(10.1-10.20)

2) GOETHITE + Cu-Slag(1 : 1)

1차-10일(6.1-6.10)

2차-20일(10.21-11.10)

3) GOETHITE 전량 사용

1차-10일(6.11-6.20)

4. 사용 설비

1) 분쇄 : 원료 밀 4호

2) 소성 : 키른 1호

5. 원료 배합 및 분쇄

1) 주부원료 화학성분

시료 \ 성분	Ig.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃
석회석	38.80	9.80	1.40	0.60	46.80	1.80	0.05	0.50	0.20
점토	6.70	61.60	18.30	7.20	1.00	1.60	0.20	3.00	0.10
Cu-Slag	+5.80	26.30	6.70	64.00	2.10	1.00	1.00	1.20	1.75
GOETHITE	22.50	4.60	12.50	46.00	1.50	0.50	0.50	0.70	11.75
경석	20.00	46.90	23.90	4.60	1.00	0.50	0.20	2.90	1.75

2) 원료 배합비

구분	성분	계 수			배 합 비 율 (Wet Base) %				
		LSF	S.M	LM	석회석	점 토	Cu-Slag	Goe thite	경 석
	Cu-Slag 전량	93.0	2.50	1.52	87.93	4.23	1.84	-	6.00
	Go+Cu-Slag(1:1)	93.0	2.45	1.60	87.14	4.40	0.96	1.50	6.00
	GOETHITE 전량	93.0	2.40	1.76	86.47	4.68	-	2.85	6.00

3) 원료배합 조정

구분	항목	계 수 조 정						Sieve(%)		생산량 (T/H)
		LSF	σ	S.M	σ	LM	σ	88 μ	44 μ	
Cu-Slag	1차	92.9	1.56	2.48	0.037	1.55	0.054	13.4	32.2	285.8
	2차	91.8	1.58	2.45	0.040	1.62	0.064	13.2	31.3	287.0
Go+Cu+Slag (1:1)	1차	93.1	1.55	2.49	0.040	1.63	0.049	13.1	31.4	289.1
	2차	92.2	1.70	2.44	0.052	1.72	0.082	13.5	31.4	289.7
GOETHITE	1차	93.0	2.02	2.47	0.049	1.63	0.075	13.7	32.3	294.9

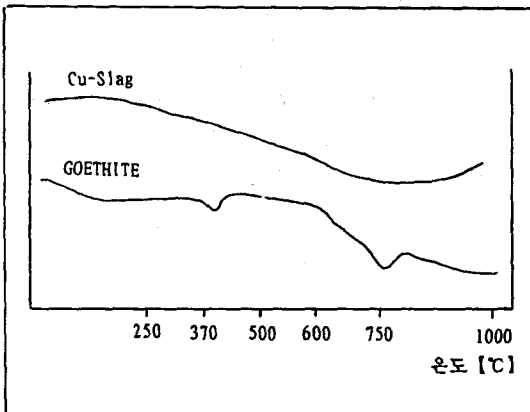
4) Raw mix 성분(사용기간 평균)

(%)

성분	Ig.Ioss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	S	Na ₂ O	K ₂ O	Zn	Pb	Cu
Cu-Slag	35.52	14.13	3.57	2.12	41.54	1.94	0.16	0.15	0.77	0.002	0.06	0.026
Go+Cu-Slag	35.52	13.99	3.54	2.11	41.51	1.77	0.21	0.16	0.78	0.140	0.09	0.030
GOETHITE	35.48	13.87	3.43	2.27	41.20	1.83	0.28	0.16	0.77	0.300	0.12	0.037

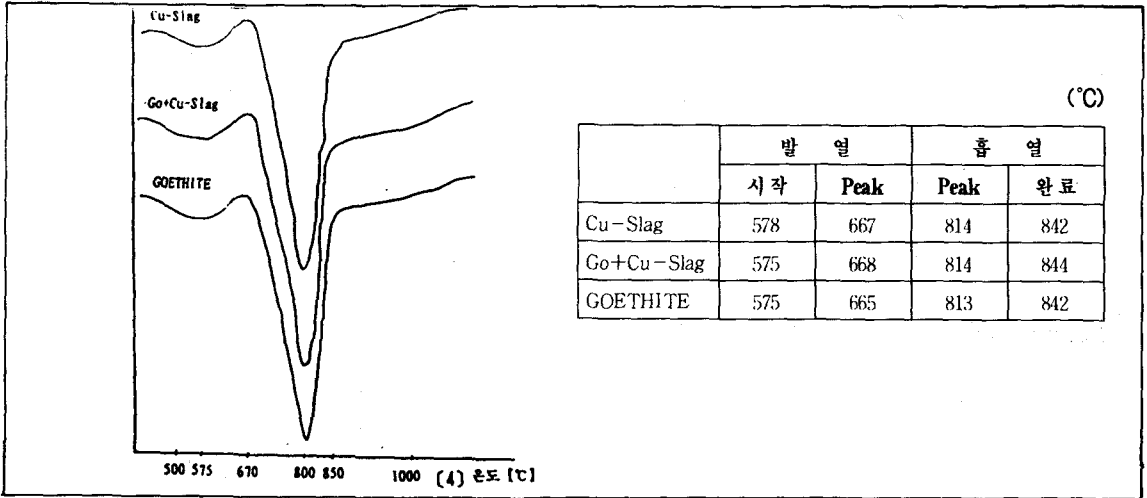
5) 시차열 분석(DTA)

① Cu-Slag 및 GOETHITE



TG DTA 시험기(Rigaku製) 측정조건
 Heating Rate : 20°C /min
 DTA Range : 50uv
 Chart Speed : 5mm /min
 Sample Weight : 20mg

② Raw mix



6) 투입 공정의 문제점

- ① 수분이 28% 선이고, 분말이 44 μ 이하로 미세하기 때문에 응집 현상으로 Hopper 중앙에 Hole이 생기고, 중간 Hopper에 Arch, Tunnel 형상으로 투입 불균일
- ② Hopper 벽체 및 Chute에 시료 부착 현상.
- ③ 우천시 비를 맞은 상태는 투입 불가.

7) 검토

- ① 원료 배합시 LSF, IM이 일정할 때 SM이 0.05~0.10 하락한다.

- ② 원료조정계수의 표준편차비교결과 GOETHITE의 투입 불균일로 인하여 LSF, SM, IM이 편차가 상승되었고 투입 관계에 있어서는 Hopper에 Binblower와 Chute에 Lining이 설치 된다면 조정 편차를 줄일 수 있다고 본다.

- ③ 미량성분으로는 (1:1) 사용시
S가 0.05% 전량사용시 0.12%
Zn은 0.14% 전량사용시 0.30%
Pb는 0.03% 전량사용시 0.06%로 상승

- ④ R/M 생산량에 있어서는 GOETHITE 사용시 3t/h 증가되는 것으로 나타났다. 이는 GOETHITE가 44 μ 이하의 미세한 분말로 형성되어 있기 때문이다.

6. 소성

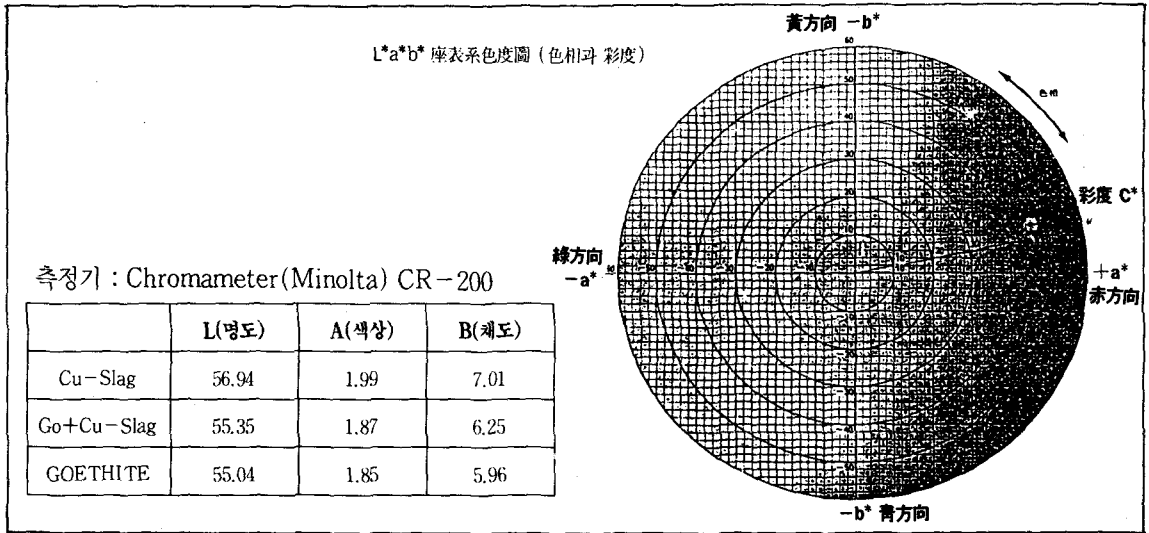
1) Clinker 화학 성분

시료명 \ 성분	Ig.Joss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	LSF	광물 조성 (%)			
											C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
Cu-Slag	0.42	22.22	5.65	3.23	63.62	2.80	0.58	0.11	1.15	89.6				
Go+Cu-S(1:1)	0.43	22.23	5.93	3.10	63.46	2.67	0.71	0.11	1.11	89.1				
GOETHITE	0.40	21.94	5.89	3.17	63.30	2.84	0.95	0.11	1.09	89.9				
	S.M	I.M	Zn	Pb	Cu	Ti	Cl							
Cu-Slag	2.50	1.75	0.04	0.08	0.03	0.23	0.006	45.8	29.2	9.5	9.8			
Go+Cu-S(1:1)	2.46	1.91	0.19	0.09	0.04	0.20	0.006	43.0	31.4	10.5	9.4			
GOETHITE	2.42	1.86	0.44	0.13	0.06	0.19	0.006	44.1	29.7	10.3	9.6			

2) K/L 상태 및 생산량

구분	항목	기 간	Clinker 생산량 (Ton/Hr)	F.L (%)	용 중 g/L	K/L 상태
Cu-Slag	1차	5.21~5.30	164.99	0.90	1454	Cooler H/C Coating 2회
	2차	10.1~10.20	165.02	1.02	1448	
Go+Cu-Slag (1:1)	1차	6.1~6.10	166.47	1.06	1487	Cooler H/C Coating 1회
	2차	10.21~11.10	166.48	0.90	1477	
GOETHITE	1차	6.11~6.20	165.87	1.06	1428	3단 Cyclone 적분 1회

3) Clinker 색상



4) 검토

- ① GOETHITE가 증가할수록 SM 하락, IM 상승 경향.
- ② 미량성분으로 SO₃는 1:1 사용시 0.13, 전량 사용시 0.37% 증가
Zn는 1:1 사용시 0.15, 전량 사용시 0.40% 증가
Pb, Cu도 증가 경향이고 Ti는 감소
- ③ Clinker 색상은 GOETHITE가 증가 될 수록

질게 나타남.

④ Clinker 생산량은 1t/h 정도 증가 하며 F.L은 비슷한 수준이었음.

⑤ Clinker 광물 조성에서 C₃A가 증가.

* 시멘트 조제시험

1) 시멘트 조제 방법

Clinker를 10mm 정도로 분쇄한 후 Grind Mill을 이용하여 1.0mm 이하로 조쇄, Steel Ball Mill에 석고를 첨가하여 미분 Cement 시험 시료로 하였다.

2) 시멘트 화학 성분 (평균 Data)

(%)

성분	ig.Ioss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	F.L	Zn	Pb	Cu
시료													
Cu-Slag	1.00	21.57	5.60	3.21	62.58	2.79	2.02	0.12	1.07	0.90	0.04	0.08	0.03
Go+Cu-Slag	1.11	21.52	5.72	3.23	62.38	2.57	2.07	0.11	1.09	0.82	0.18	0.09	0.04
GOETHITE	1.01	21.32	5.77	3.13	62.06	2.75	2.19	0.12	1.07	0.88	0.42	0.12	0.06

3) 물리 성능

① Cu-Slag 사용시

No	분 말 도		안 정 도 (%)	응 결 시 간		압축강도(kgf/cm ²)		
	Blaine(cm ² /gr)	44 μ 잔사 %		초결(분)	종결(시간)	3일	7일	28일
1	3139	18.8	0.08	310	7 : 24	190	270	364
2	3198	17.1	0.06	304	7 : 19	208	288	382
3	3085	19.3	0.07	298	7 : 10	192	272	376
4	3256	19.4	0.07	297	7 : 08	194	258	348
5	3230	16.3	0.06	290	7 : 18	196	276	380
6	3200	16.9	0.10	294	7 : 10	184	288	366
7	3495	16.1	0.10	295	7 : 14	220	306	394
8	3246	19.0	0.02	289	7 : 05	198	278	368
9	3249	19.2	0.13	290	7 : 25	188	294	388
10	3318	20.8	0.10	302	7 : 20	174	262	355
11	3105	19.0	0.08	298	7 : 06	194	274	361
12	3223	19.9	0.09	294	7 : 30	190	274	365
13	3210	19.0	0.08	306	7 : 12	196	268	349
14	3223	19.7	0.11	302	7 : 05	178	266	355
15	3306	18.8	0.08	304	6 : 58	188	278	357
16	3180	20.0	0.07	298	7 : 06	194	256	355
17	3213	18.2	0.10	287	6 : 50	190	270	343
18	3109	21.1	0.07	265	7 : 15	178	266	371
19	3136	20.5	0.09	285	7 : 10	198	278	371
20	3340	22.2	0.09	296	7 : 04	206	280	357
21	3201	21.0	0.10	304	6 : 48	182	272	369
22	3162	18.0	0.10	302	6 : 52	210	274	355
23	3156	19.4	0.10	295	7 : 12	194	282	375
24	3166	20.4	0.09	275	6 : 54	210	282	385
AVE	3214	19.2	0.09	295	7 : 09	193.8	275.9	366.2

② GOETHITE+Cu-Slag(1 : 1)

No	분 말 도		안 정 도 (%)	응 결 시 간		압축강도(kgf/cm ²)		
	Blaine(cm ² /gr)	44 μ 잔사 %		초결(분)	종결(시간)	3일	7일	28일
1	3300	16.6	0.10	301	7 : 08	190	262	350
2	3236	19.2	0.08	275	6 : 54	186	256	360
3	3262	19.1	0.17	266	6 : 46	176	254	376
4	3447	15.8	0.09	268	6 : 50	210	290	346
5	3300	17.0	0.07	308	7 : 02	212	280	376

6	3249	18.3	0.18	304	6 : 58	194	264	368
7	3204	18.1	0.09	297	6 : 51	194	260	358
8	3368	17.9	0.09	292	6 : 49	214	288	374
9	3281	17.2	0.10	269	6 : 47	204	284	372
10	3262	18.8	0.08	295	7 : 02	198	286	388
11	3374	16.3	0.09	290	6 : 58	222	290	360
12	3368	18.2	0.08	285	6 : 42	212	278	362
13	3252	22.3	0.10	280	6 : 50	198	268	352
14	3094	17.7	0.08	292	7 : 05	194	266	354
15	2980	18.5	0.08	302	7 : 03	202	268	350
16	3252	16.7	0.10	276	6 : 40	210	276	366
17	3237	15.6	0.09	294	6 : 56	194	274	362
18	3247	18.2	0.07	302	7 : 02	206	268	342
19	3198	18.7	0.08	285	6 : 58	194	256	368
20	3212	20.3	0.12	295	7 : 02	200	282	368
21	3122	19.7	0.08	292	6 : 50	210	270	354
22	3102	20.4	0.10	284	6 : 55	198	264	370
23	3227	22.0	0.10	301	7 : 06	206	274	362
24	2973	23.5	0.10	304	6 : 55	204	266	358
AVE	3231	18.6	0.10	290	6 : 55	201.2	271.8	362.3

③ GOETHITE 사용시

No	분 말 도		안 정 도 (%)	응 결 시 간		압축강도(kgf/cm ²)		
	Blaine(cm ² /gr)	44 μ 잔사 %		초결(분)	종결(시간)	3일	7일	28일
1	3223	18.8	0.07	267	6 : 35	206	266	348
2	3256	18.4	0.09	262	6 : 36	208	264	350
3	3230	17.3	0.04	264	6 : 45	210	256	348
4	3256	19.8	0.09	260	6 : 36	208	272	370
5	3078	20.1	0.06	267	6 : 50	192	252	340
6	3158	19.3	0.06	270	6 : 52	200	262	360
AVE	3200	19.0	0.07	265	6 : 42	204.0	262.0	352.7

4) 검토

① 화학성분 중 미량성분 Zn는 1 : 1 사용시 0.14%, 전량사용시 0.38%

No	분 말 도		안 정 도 (%)	응 결 시 간		압축강도(kgf/cm ²)		
	Blaine(cm ² /gr)	44 μ 잔사 %		초결(분)	종결(시간)	3일	7일	28일
Cu-Slag	3214	19.2	0.09	295	7 : 09	193.8	275.9	366.2
Go+Cu-S(1 : 1)	3231	18.2	0.10	290	6 : 55	201.2	271.8	362.3
GOETHITE	3200	19.0	0.07	265	6 : 42	204.0	262.0	352.7

- ② 물리성능 비교
- ③ 응결시간 에서 GOETHITE의 사용으로 C₃A가 증가되어 수화반응을 촉진시키므로 초·종결에서 10~30분 빨라짐.
- ④ 압축강도

GOETHITE+Cu-Slag(1:1) 사용시

- 3일 +3.8%
- 7일 -1.5%
- 28일 -1.1%

GOETHITE 전량 사용시

- 3일 +5.2%
- 7일 -5.1%
- 28일 -3.7%

로 3일 강도는 상승되고 7일, 28일 강도는 하락됨을 알 수 있다. 이는 Zn, Pb의 함량에 따른 영향으로 생각된다.

8. 경제성 검토

1) 조건(화차 수송시)

구 분	Fe ₂ O ₃ (%)	수 분(%)	물 품 대	철도운임	하화비(2차)	총금액(원/T)
Cu-Slag	64	3	10,000	5,856	464	16,320
GOETHITE	46	28	1,000		464	1,464

9. 결론

- 1) Raw mill W/F의 투입 불균일을 해소하기 위하여 Hopper에 Bin Blower 설치가 요망되며 Chute 및 Hopper 내벽에 Poly Propylene 또는 Xylethon으로 Lining 설치가 필요함.
- 2) 원료 배합시 GOETHITE 사용으로 SM을 0.05~0.10 하향 조정 가능.
- 3) GOETHITE 분말이 44 μ 이하이므로 R/M 생산량이 3t/h 가량 증가되었으며 전력 원단위도 하락 예상됨.
- 4) 키른 소성에 있어서는 GOETHITE 사용시 생산량이 1t/h 정도 증가되었으며 F/L은 비슷한 수준을 유지하였다.
- 5) 미량성분(Clinker 기준)
SO₃ 1:1 사용시 0.13 전량사용시 0.37% 증가
Zn는 1:1 사용시 0.15 전량사용시 0.40% 증가
Pb, Cu는 증가 경향, Ti는 감소를 나타내었다.

2) Cu-Slag와 GOETHITE의 Fe₂O₃ 함량비교

	1Ton에 함유된 Fe ₂ O ₃ (Wet Base)
Cu-Slag	64÷1.03=62.13%
GOETHITE	46÷1.28=35.93%

Cu-Slag 1Ton=GOETHITE 1.73 Ton
(62.13÷35.93)

3) GOETHITE 1톤 사용시 절감액

GOETHITE 1Ton=Cu-Slag 0.58 Ton
(35.93÷62.13)

[16,320 원 /Ton(Cu-Slag)] × [1,464 원 /Ton (GOETHITE)]=8,001원

4) 원가 절감액 (3,000Ton/월 4호 R/M에 Cu-Slag와 1:1 사용)

8,000원 /Ton×3,000Ton/월=24,000,000원/월
약 2억 8천 8백만원/년

- 6) 시멘트 색상은 GOETHITE 사용량이 증가할수록 짙어짐을 알 수 있었다.
- 7) 응결시간은 C₃A량의 증가로 초·종결에서 10~30분 빨라짐을 알 수 있었다.
- 8) 압축강도의 경우
 - ① 전량사용시 7일, 28일에서 4~5% 강도 하락으로 사용불가하며,
 - ② Cu-Slag와 1:1비율로 사용시 3일강도 3.8% 증가되며, 7일 1.5%, 28일 1.1% 하락되었다. 이는 Zn, Pb에 의한 영향으로 보여지며, Zn이 광화제 역할을 하므로 LSF, SM을 상승시켜 원료를 조정함으로써 보완될 것으로 생각한다.
- 9) 경제적 측면에서는 월 3,000ton 사용시 2억 8천만원/년의 원가절감을 가져오므로 GOETHITE의 투입량을 1:1 이하로 조절 사용하는 것이 바람직하며 투입문제만 해결된다면 더 큰 효과를 가져올 것으로 생각한다.
- 10) 시멘트 산업에서 적극활용시 아연제련 공장의 생산량증대 및 환경개선에 큰 역할을 할 것으로 생각한다.