

시멘트 밀 운전의 적정 온도 (석고 탈수의 관점에서)

이강만* · 송석규

(한라시멘트(주) 기술연구소)

1. 서론

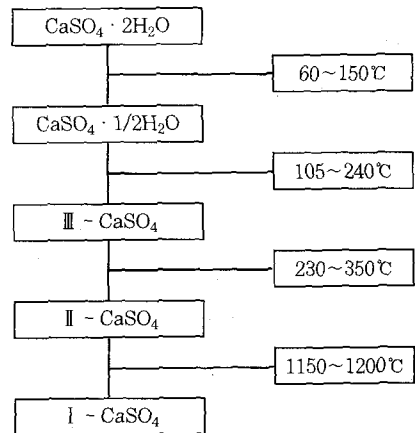
시멘트의 凝結 조절용으로 添加되는 石膏는 시멘트 밀에서 發生된 熱에 의한 脫水 상태"에 따라 凝結과 강도발현^{2), 3)} 粉碎性등에 影響을 미치는 것으로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 當社의 既存 工場 시멘트 밀(이하 "시멘트 밀 A, B"라 함)의 극심한 夏節期 溫度 上昇, 그리고 增設工場 시멘트 밀(이하 "시멘트 밀 C, D"라 함)의 지나친 동절期 溫度 하락으로 인한 品質 管理의 문제점을 해결하기 위해 實驗室에서 제조한 시멘트를 여러수준의 溫度에서 열처리시켜, 石膏 脫水程度를 確認하고, 이때의 시멘트 物理性能을 근거로 當社 現場 시멘트 밀에서의 石膏 脫水 狀態를 비교하여 우수한 品質의 시멘트 生産을 위한 시멘트 밀의 適正 運轉 溫度를 찾고자 하였다.

2. 현상 把握

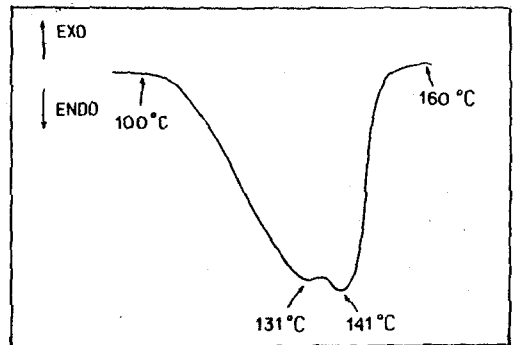
當社 시멘트 밀의 出口 溫度를 Digital 溫度計를 이용하여 測定한 結果, 시멘트 밀 A:133℃, B:131℃, C:88℃, D:93℃ 였고 試料 採取時의 外氣溫度는 25℃였다. <그림 1>은 일반적인 石膏의 變態溫度를 나타내며, <그림 2>는 當社에서 使用중인 二水石膏(태원물산, SO₃ 40.81%)에 대한 示差 熱分析 曲線으로, 이 두 그림으로 부터 시멘트 밀 A, B에서는 石膏의 脫水를 예상할 수 있었다.

3. 시험 방법

1) 출발원료



<그림 1> 온도에 따른 석고의 變態⁴⁾



<그림 2> 석고의 시차 熱分析 曲線

出發原料의 化學組成

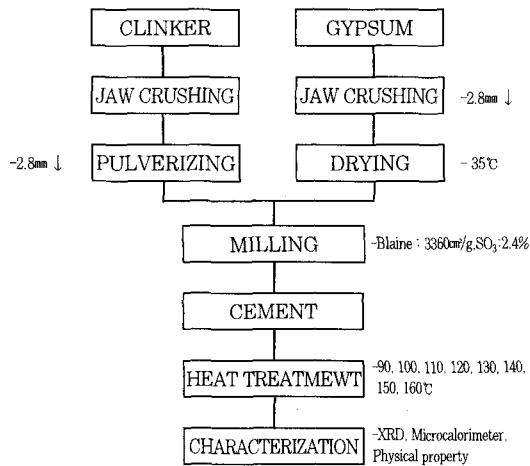
<표 1>

	Ig. Loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	F-CaO
석 고	20.75	4.26	0.82	0.14	31.66	-	-	-	40.81	-
클 린 커	0.13	21.56	5.61	3.23	63.92	3.49	0.19	1.08	0.55	1.04

본 실험에서는 당 공장에서 사용되고 있는 이수석 고를 Jaw crusher 粉碎後 8mesh(2.38mm) under size만을 취하여 35℃ Dry Oven 에서 乾燥 하여 사용하였고, 클린커는 Jaw crusher, Pulverizer 粉碎後 역시 8 mesh(2.38mm) under size만을 4분법에 의해 분취하여 사용하였다. 石膏와 클린커의 化學組成을 <표 1>에 나타내었다.

2) 實驗 方法

本 實驗의 概要圖는 <그림 3>과 같다. 石膏와 시멘트를 Lab. mill로 동시분쇄하여 시멘트를 製造하였다. 이때 시멘트의 비표면적은 3,360cm²/g이었고 SO₃ 含量은 2.32%였다. 調製 시멘트는 當社 시멘트 밀 (Sturtevant Type Separator, 2室 mill⁵⁾)에서의 滯留時間(30分) 및 시멘트 입자간의 열전달 관계를 고려하여 90℃, 100℃, 110℃, 120℃, 130℃, 140℃, 150℃, 160℃에서 40분간 열처리 시켰다. 열처리된 각각의 試料에 대해 XRD를 이용하여 石膏 脫수를 確認하였고, 二水石膏, 半水石膏, 無水石膏의 定量을 위



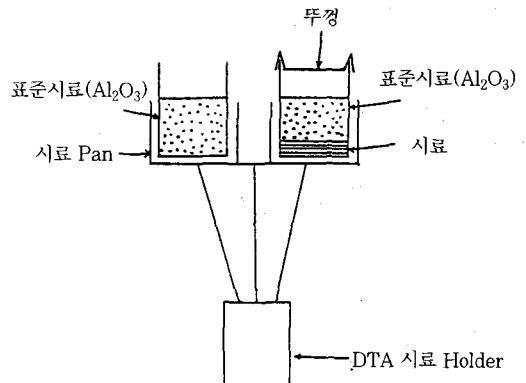
<그림 3> 실험 개요도

하여 증기압에 의해 半水石膏와 無水石膏의 生成 Peak를 분리시켜 Peak 면적과 石膏 含量과의 관계로 부터 回歸式을 작성해 定量을 行하였다. 이때 사용된 DTA 試料 Holder unit 및 試料 處理는 <그림 4>와 같다. 또한 나머지 試料를 이용하여 水和熱 測定, 物理試驗등을 行하였고 工場 시멘트 밀 出口에서 溫度를 측정하고 시멘트를 採取(이하 "工程 시멘트"라 함)하여 이미 작성된 回歸式에 의거, 石膏 定量과 物理試驗을 하여 조제시멘트와 비교하였다.

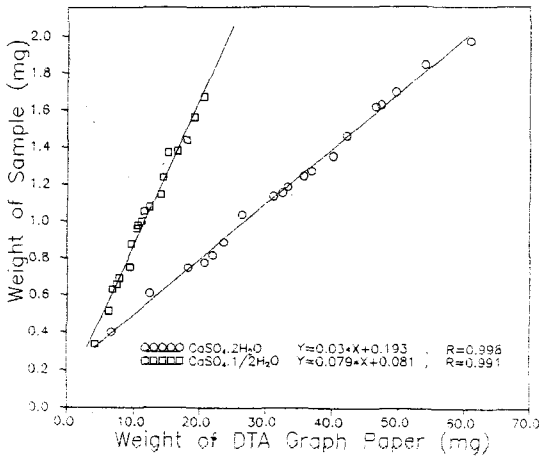
4. 結果 및 考察

1) 石膏의 定量方法

<그림 5>는 調製 시멘트의 定量分析에 이용된 試藥 石膏에 의한 回歸曲線이다. 증기압에 의해 半水와 無水石膏의 生成 peak를 분리시켜 Peak 면적과 石膏 含量과의 관계로 부터 回歸式을 작성하였으며 각 回歸式의 상관계수 r은 CaSO₄ · 2H₂O = 0.998, CaSO₄ · ½ H₂O = 0.991로 상관성이 매우 높은것으



<그림 4> DTA 분석용 試料 Holder unit



〈그림 5〉 DTA graph 면적과 석고 함량

로 나타났다. 각각의 석고 함량 계산은 다음 계산식에 의해 실시하였다.

* 二水石膏 含量

$$A = 0.03 \times (\text{二水石膏 Peak의 重量}) + 0.193$$

* 半水石膏 含量

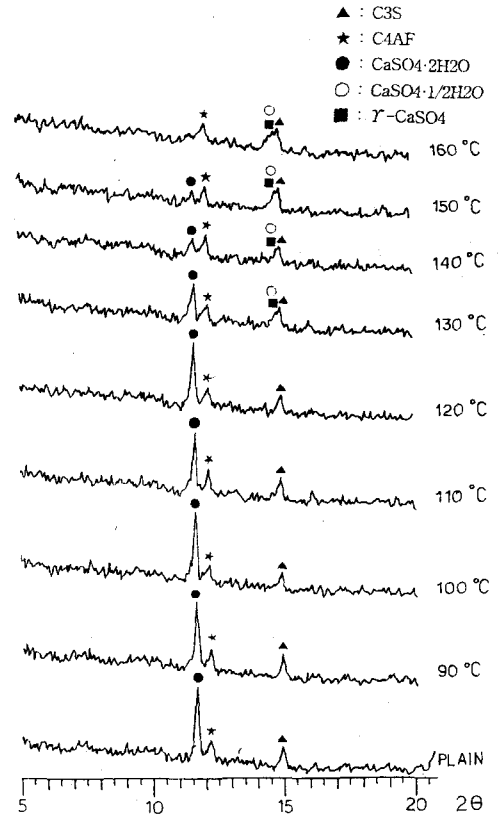
$$B = [0.079 \times (\text{無水石膏 생성 Peak의 重量}) + 0.081] - (A \times 0.843)$$

* 無水石膏 含量

$$C = (\text{調製 시멘트의 SO}_3 \text{ 含量에 相當하는 二水石膏의 量}) - (A + B)$$

2) 調製 시멘트와 工程 시멘트의 石膏定量

工程 시멘트와 調製 시멘트의 化學 組成은 〈표 2〉와 같다. 工程 시멘트 A, B에 비해 C, D의 Ig-loss 값이 큰 이유는 상대적으로 많은 二水和 半水石膏의 脫



〈그림 6〉 Plain 및 열처리된 시멘트의 XRD 분석결과

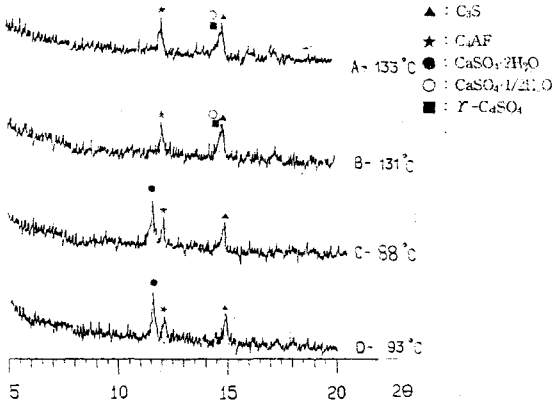
수에 起因 하는 것으로 示되되며, 調製 시멘트는 工程 시멘트 D와 비슷한 Ig-loss 값을 나타내었다. 그러나 f-CaO는 工程 시멘트에 비해 상당히 낮았다. 〈그림 6〉은 Plain 및 각각의 온도에서 열처리한 조제 시멘트의 XRD 분석 결과이다.

열처리 溫度의 上昇과 함께 二水石膏 Peak의 Intensity는 점차 減少하는 반면 半水石膏와 無水石

調製시멘트와 工程시멘트의 化學組成

〈표 2〉

		Ig. Loss	I.R.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	SO ₃	F-CaO
공 정 시 멘 트	A	0.77	0.35	20.77	6.20	3.16	62.77	2.82	1.30	2.14	0.86
	B	0.76	0.32	20.79	6.29	3.11	63.15	2.72	1.25	2.08	0.79
	C	1.02	0.22	21.16	5.11	3.20	62.77	3.28	1.24	2.20	0.95
	D	1.10	0.18	21.05	5.31	3.30	61.90	3.30	1.24	2.18	0.97
조제 시멘트		1.11	0.29	20.69	5.40	3.11	62.91	3.28	-	2.32	0.56



〈그림 7〉 공정 시멘트의 XRD 분석결과

石膏 Peak의 Intensity가 增加하는 것으로 보아 二水石膏가 脫水되어 半水和 無水石膏로 轉移 함을 確認할 수 있었다.

또한 〈그림 7〉은 工程 시멘트의 XRD 分析結果로서 工程 시멘트 A, B는 二水石膏 Peak를 찾아볼 수 없는 반면 半水, 無水石膏 Peak는 發達되어 있는 것을 確認할 수 있는데 이는 시멘트 밀 A와 B에서 運轉時 二水石膏가 상당량 脫水되어 半水 또는 無水石膏가 되었음을 나타내는 것이라고 판단되며 150℃에서 열처리된 調製 시멘트의 石膏 peak와 그 모양이 유사하였다. 그리고 工程 시멘트 C와 D는 二水石膏 Peak가 아직 상당히 크게 자리하고 있고 半水和 無水石膏 Peak는 거의 알아 보기가 힘든 상태로서 工程 시멘트 A와 B 보다는 C와 D가 시멘트 밀의 運轉 溫度가 낮아 石膏가 작게 脫水된것이라 사료된다. 工程 시멘트 C, D의 石膏 peak 상태는 調製 시멘트의 열처리 溫度 120℃ 이하와 비슷하였으나 XRD peak 만으로 유사한 溫度 대역을 찾아내기는 어려웠다.

〈표 3〉은 여러 수준의 溫度에서 열처리된 調製 시멘트의 石膏定量 結果로 열처리 溫度가 上昇할수록 二水石膏의 含量은 減少하였다. 半水石膏는 열처리 溫度 140℃에서 그 含量이 45% 정도였다가 열처리 溫度 150℃ 이상에서는 그 量이 減少하며, 無水石膏 含量은 열처리 溫度 上昇과 함께 增加하였다. 이러한 사실은 〈그림 6〉의 XRD分析 結果와도 일치 하였으며 半水石膏의 量이 溫度와 직선적인 관계가 되지 않는 것은 각각의 石膏 脫水溫度 範圍가 넓어 石膏 脫水

조제시멘트 열처리 온도와 석고 분석결과

〈표 3〉

열처리온도(℃)	이수석고(%)	반수석고(%)	무수석고(%)
Plain	50.4	45.9	3.8
90	45.6	46.4	8.0
100	40.6	46.4	13.0
110	36.7	43.2	20.1
120	31.6	44.9	23.4
130	25.9	44.8	29.4
140	17.8	45.2	36.9
150	17.7	27.7	54.6
160	16.4	20.5	63.1

工程 시멘트 石膏 定量

〈표 4〉

공정시멘트	이수석고(%)	반수석고(%)	무수석고(%)
A	22.5	21.6	55.9
B	24.3	27.2	48.5
C	52.7	43.9	3.4
D	46.4	50.0	3.6

溫度의 증침에 起因 된다고 생각된다.

〈표 4〉는 工程 시멘트의 石膏 定量結果이다. 〈표 4〉의 結果를 〈표 3〉과 비교하면 工程 시멘트 A와 B에서 石膏의 比率는 150℃ 에서 열처리된 調製 시멘트와 유사하였다. 그러나 工程 시멘트 C와 D는 調製 시멘트의 plain이나 열처리 溫度 90℃와 각각의 石膏 存在 狀態가 비슷 하였다.

3) 物性 評價

工程시멘트와 열처리된 調製 시멘트의 物理試驗 結果를 〈표 5〉에, 調製 시멘트의 열처리 溫度와 強度와의 關係를 〈그림 8〉에 나타내었다.

〈표 5〉와 〈그림 8〉에 의하면 열처리 溫度 120℃, 130℃ 영역에서 주도는 낮아지고 초결은 길어지며 強度는 상승하는 등 가장 우수한 物性を 나타내었다. 그때의 石膏 存在 狀態는 〈표 3〉에 나타난 바와 같이 二水石膏 25.9~31.6%, 半水石膏 44.8~44.9%, 無水石膏 23.4~29.4%였다. 따라서 工程시멘트 A와 B는

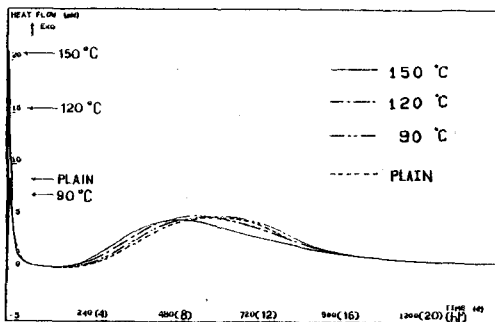
시멘트 物理性能 結果

〈표 5〉

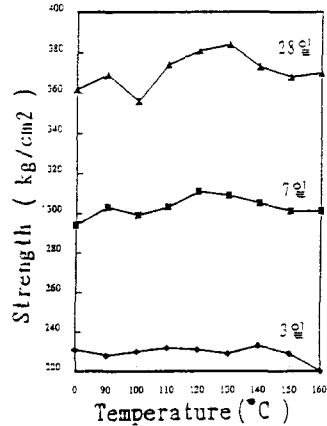
	온도 (°C)	추도 (%)	초결 (분)	강도 (kg/cm ²)		
				3일	7일	28일
A	133	24.7	217	199	277	337
B	131	24.7	218	200	280	350
C	88	26.4	252	212	303	360
D	93	25.6	251	213	292	364
조 제 시 멘 트	-	24.3	252	231	294	362
	90	24.3	261	228	303	369
	100	24.3	278	230	299	356
	110	24.2	290	232	303	374
	120	24.1	300	231	311	381
	130	24.3	315	229	309	384
	140	24.5	305	233	305	373
	150	24.8	311	229	301	368
160	25.0	298	220	301	370	

가장 우수한 物性を 나타내는 調製시멘트 열처리 溫度 120°C ~ 130°C에 비해 石膏가 지나치게 過脫水되었음을 알 수 있었으며 工程시멘트 C와 D는 石膏 脫水정도가 微弱했음을 알 수 있었다.

〈그림 9〉는 90°C, 120°C, 150°C에서 열처리된 調製시멘트의 水和熱 關係를 나타낸 것이다. Plain과 열처리 溫度 90°C와는 1차 Peak의 크기가 차이가 없으나 120°C와 150°C에서 열처리된 調製시멘트는 열처리 溫度가 높아짐에 따라 1차 Peak가 크게 發達하는데 이는 二水石膏에 비해 半水, 無水石膏의 溶出速度가 빠름에 의해 初期 ettringite 生成能力^{6), 7)}이 큼



〈그림 9〉 調製시멘트 열처리 溫度와 水和熱



〈그림 8〉 調製시멘트 열처리 溫度와 強度

과 關係가 있다고 판단된다.

4) 工程시멘트에 대한 열처리 效果

앞에서의 結果를 종합 비교해 볼때 工程시멘트 C, D는 調製시멘트의 가장 우수한 物理性能을 나타내는 열처리 溫度 120°C, 130°C에 비해 시멘트내의 石膏脫水 程度가 微微했으므로 좀더 많은 石膏 脫水を 통해 物性が 增進됨을 確認하기 위하여 工程시멘트 C와 D를 120°C와 150°C에서 각각 40분씩 열처리하였다. 이때 XRD 分析圖, 石膏 定量 및 物理性能 試驗 結果를 각각 〈그림 10〉, 〈표 6〉, 〈표 7〉에 나타내었다.

〈그림 10〉과 〈표 6〉으로부터 알수있듯이 工程시멘트 C, D를 120°C에서 40분 열처리한 結果 調製시멘트의 130°C보다 좀더 脫水가 많이된 것으로 나타났는데 이는 工程시멘트 밑에서 粉碎時 一定量의 石膏가 이미 脫水되었기 때문이라 사료된다. 또한 150°C에서

工程시멘트 및 열처리된 工程시멘트의 石膏 定量 結果 〈표 6〉

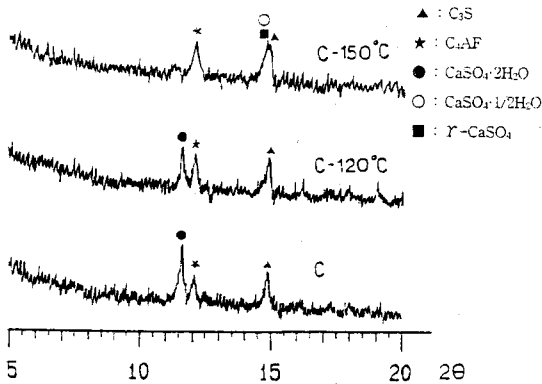
열처리온도(°C)		이수석고(%)	반수석고(%)	무수석고(%)
밀출구	C	52.7	43.9	3.4
	D	46.4	50.0	3.6
120°C	C	20.3	49.6	30.1
	D	16.2	52.7	31.1
150°C	C	19.0	28.1	52.9
	D	18.2	25.7	56.1

工程시멘트 및 열처리된 工程시멘트의 物理性能結果

(표 7)

종류	항 목	석고 탈수		주도 (%)	초결 (分)	석고 탈수		
		시간(분)	온도(℃)			3일	7일	28일
공 정 시멘트	C	-	88	26.4	252	212	303	360
	D	-	93	25.6	251	213	292	364
	C	40	120	26.4	258	216	303	378
	D			25.6	253	205	290	369
	C	40	150	26.3	305	213	299	366
	D			26.0	276	212	302	363

40분 열처리한 工程 시멘트는 調製 시멘트의 150℃ 脫水和 유사한 石膏 상태를 나타냈는데 이는 高溫에서의 石膏 脫水는 열처리 時間보다는 열처리 溫度에 더욱 依存됨을 보여주는것이라 사료되었다. 또한 시멘트 밀 出口에서 바로 採取한 공정 시멘트에 비해 120℃에서 40分 열처리 시킨 工程 시멘트의 28日 壓縮強度가 약간 증가하였다.



(그림 10) 工程시멘트 C의 열처리후의 XRD 분석결과

5. 結 論

1. 調製 시멘트의 物理性能 試驗結果, 熱處理 溫度 120℃-130℃ 領域에서 가장 우수한 強度값을 나타냈으며 그때의 石膏 存在狀態는 二水石膏 26-32%, 半水石膏 45%, 無水石膏 23-29%였다.

2. 既存工場 시멘트의 石膏 存在狀態는 150℃에서 열처리된 調製 시멘트와 유사하였고 增設工場 시멘트의 石膏 存在狀態는 Plain 또는 90℃ 열처리된 調製

시멘트와 유사하였다. 따라서 既存 시멘트 밀의 運轉 溫度는 조금 낮추어야 할 것으로 사료되며 增設 시멘트 밀은 運轉溫度를 올려야 할 것으로 사료되었다.

3. 시멘트내의 石膏 存在狀態를 定量하기위한 DTA peak 面積과 石膏 含量과의 관계로부터 작성된 回歸式은

$$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ Y} = 0.035 * \text{X} + 0.193(r=0.998)$$

$$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \text{ Y} = 0.079 * \text{X} + 0.081(r=0.991)$$

로 상관성이 매우 높은것으로 나타났다.

4. 시멘트 物性은 시멘트 밀 溫度 뿐만이 아니라 粒度 分布, silo에서의 貯藏溫度, 貯藏期間등에 따라서도 變化되므로 이에 대한 追加 試驗을 進行할 計劃이다.

(참고 문헌)

1. 石膏石灰バンドブック, 86(1980)
2. S. Sprung, "Einfluß der Mühlenatmosphäre auf das Erstarren und die Festigkeit von Zement," ZKG No. 5, 259~269(1974)
3. Theisen, K., and Johansen, V. : Prehydration and Strength Development of Portland Cement, Amer. Cer. Soc., Bull. 54, 787(1975)
4. 李鍾根, 無機材料原料工學, pp.133~141(1990)
5. Holderbank社, Cement Seminar Process Technology, Vol.3
6. S. N. Ghosh, Advances in Cement Technology, pp.316~331(1983)
7. P. Barnes, Structure and Performance of Cements, pp.237~286(1983)