

Free Lime의 신속정량방법 개선

박 중 필

〈성신양회(주) 단양공장〉

1. 서 론

시멘트를 구성하는 각종 수경성 화합물간에 유리 석회화 시멘트의 안정도와 밀접한 관계 혹은 클링커 소성도 및 시멘트의 수화, 응결시간, 압축강도에 매우 큰 영향을 주고 있다. 클링커중 Free Lime 함량이 높은 것은 대부분 조합원료가 불균일하거나 원료의 입자크기가 크거나 Quartz 함량이 많을 경우 또는 Kiln의 소성이나 냉각조건이 부적당할 때 나타나는 경우라 할 수 있다. 그러므로 Free Lime 을 정량하는 것은 시멘트의 품질을 평가할 수 있는 매우 중요한 시험으로 평가받고 있다.

현재 시험방법은 에틸렌글리콜을 용매로 사용하는 방법으로 분석에 소요되는 시간은 약 40분이다. 이에 분석시간이 너무 길게 나타나므로 현장 품질관리에 많은 어려움이 따르게 된다. 이와 같은 관점에서 볼 때 시험시간을 단축시키며 종전의 방법 Data와 유사한 결과를 얻기 위하여 좀더 구체적으로 시험분석을 통하여 연구하여 본 결과 Magnet Stirrer(교반자석)을 이용한 시험분석 방법을 고안하게 되었다. 이에 새로운 시험분석 방법을 소개하여 그 방법에 따라 분석한 결과를 살펴보면서 현장 적용 및 Data의 실현성을 소개하는 것이 본 연구의 목적이라 하겠다.

2. 시험분석에 사용되는 기기

- (1) 자동뷰렛(눈금 0.05ml까지 볼 수 있는 기기)
- (2) 삼각 Flask(100ml와 250ml)

(3) Magnet Srrer (Hot Plate, 교반속도, Timer 조절가능)

(4) 자석(테프론을 입힌 자석)

(5) 브흐나 깔때기(Buchner Funnel) 내부직경 9cm

(6) Filter Paper(NO. 5B)

(7) Glass Ball(직경 3mm)

(8) 고무마개 No. 7

3. 시료준비

분석에 사용되는 시료는 당공장에서 생산되는 클링커와 시멘트를 채취, 미분하여 Free Lime별 또는 Blaine과 Sieve별로 구분하여 KS방법으로 5회 분석하여 평균 Data로 선정하였다.

4. 시험방법 소개(교반자석방법)

시료 1g 평량→△ Flask→글리콜(65℃~110℃) 각 온도별 50ml 분취→△ Flask에 넣는다(Glass Ball 1개 추가)→Magnet Stirrer 이용 각 온도와 시간별 교반(Hot Plate 이용, 온도조절)→용해된 액, 브흐나 깔대기(Buchner Funnel) 이용(Filter Paper NO. 5B 2장)→진공 Pump 여과(15-30초 소요)→여액에 Brom Cresol Green 지시약 1drop→0.1N-HCl로 적정→청색에서→맑은 녹색으로 변색되는 점을 End Point로 하였다.

5. 각 온도별 Free Lime 결과<表-1>

각 온도별 교반자석사용 결과

<表-1>

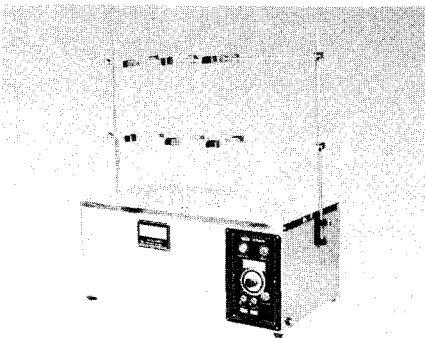
(단위 : %)

표준방법	65℃				80℃								90℃					100℃			110℃	
	10분	20분	30분	40분	2분	3분	4분	5분	6분	7분	8분	3분	4분	5분	6분	7분	2분	3분	4분	1분	2분	3분
0.63	0.44	0.57	0.69	0.70	0.22	0.30	0.36	0.42	0.50	0.65	0.71	0.37	0.40	0.48	0.59	0.76	0.54	0.63	0.70	0.52	0.66	0.83
	0.49	0.54	0.64	0.68	0.20	0.29	0.32	0.46	0.53	0.67	0.68	0.37	0.47	0.55	0.66	0.72	0.53	0.69	0.74	0.54	0.64	0.89
	0.47	0.55	0.69	0.77	0.24	0.30	0.37	0.43	0.57	0.69	0.69	0.36	0.43	0.50	0.68	0.71	0.50	0.66	0.81	0.49	0.68	0.87
	0.38	0.55	0.66	0.74	0.27	0.32	0.34	0.44	0.51	0.66	0.74	0.34	0.43	0.53	0.63	0.74	0.50	0.65	0.76	0.50	0.67	0.80
	0.42	0.55	0.63	0.72	0.25	0.34	0.39	0.44	0.52	0.70	0.70	0.33	0.43	0.54	0.69	0.70	0.55	0.64	0.79	0.55	0.65	0.84
평균	0.44	0.55	0.66	0.72	0.24	0.31	0.36	0.44	0.53	0.67	0.70	0.35	0.43	0.52	0.65	0.73	0.52	0.65	0.76	0.52	0.66	0.85
편차	0.04	0.01	0.03	0.03	0.03	0.02	0.03	0.01	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.04	0.02	0.02	0.02	0.04	0.03	0.02	0.04
1.08	0.84	0.89	0.99	1.12	0.53	0.62	0.70	0.81	0.85	1.04	1.13	0.75	0.83	0.87	1.00	1.14	0.83	1.04	1.15	0.84	1.08	1.16
	0.74	0.95	1.04	1.10	0.52	0.67	0.74	0.80	0.89	1.10	1.12	0.74	0.82	0.90	1.10	1.13	0.91	1.04	1.19	0.89	1.09	1.20
	0.89	0.86	1.10	1.08	0.55	0.66	0.70	0.83	0.87	1.09	1.12	0.73	0.79	0.95	1.05	1.13	0.90	1.09	1.20	0.86	1.10	1.16
	0.79	0.92	1.08	1.16	0.54	0.64	0.72	0.86	0.86	1.09	1.15	0.70	0.80	0.89	1.06	1.09	0.89	1.10	1.21	0.86	1.10	1.15
	0.84	0.94	1.08	1.09	0.51	0.64	0.76	0.82	0.88	1.07	1.13	0.72	0.81	0.92	1.09	1.12	0.94	1.06	1.17	0.90	1.13	1.14
평균	0.82	0.91	1.01	1.11	0.53	0.65	0.72	0.82	0.87	1.08	1.13	0.73	0.81	0.91	1.06	1.12	0.89	1.07	1.18	0.87	1.10	1.16
편차	0.06	0.04	0.04	0.03	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.03	0.04	0.02	0.04	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
1.68	1.28	1.43	1.62	1.74	1.13	1.23	1.34	1.47	1.51	1.69	1.78	1.30	1.44	1.57	1.60	1.73	1.59	1.72	1.89	1.57	1.74	1.77
	1.33	1.39	1.66	1.73	1.19	1.27	1.37	1.48	1.49	1.67	1.76	1.36	1.47	1.55	1.70	1.74	1.57	1.65	1.85	1.56	1.74	1.79
	1.34	1.45	1.67	1.70	1.14	1.28	1.40	1.56	1.56	1.28	1.77	1.36	1.48	1.56	1.69	1.70	1.56	1.70	1.87	1.59	1.69	1.84
	1.33	1.42	1.70	1.72	1.13	1.26	1.36	1.49	1.52	1.72	1.72	1.34	1.49	1.60	1.66	1.75	1.61	1.74	1.92	1.54	1.76	1.79
	1.30	1.38	1.69	1.69	1.12	1.29	1.38	1.45	1.45	1.67	1.78	1.34	1.47	1.58	1.67	1.76	1.55	1.69	1.86	1.56	1.76	1.80
평균	1.32	1.41	1.67	1.72	1.14	1.26	1.37	1.49	1.51	1.67	1.76	1.34	1.47	1.57	1.66	1.74	1.58	1.70	1.88	1.56	1.74	1.80
편차	0.03	0.03	0.03	0.02	0.03	0.02	0.02	0.04	0.04	0.05	0.02	0.02	0.02	0.04	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03
2.04	1.86	1.90	2.11	2.14	1.61	1.72	1.84	1.90	1.96	2.10	2.11	1.80	1.87	1.95	2.00	2.13	1.99	2.00	2.14	2.00	2.06	2.18
	1.84	1.92	2.00	2.12	1.60	1.76	1.82	1.91	1.99	2.08	2.10	1.87	1.92	1.97	2.03	2.09	1.90	2.06	2.19	1.94	2.09	2.10
	1.83	1.90	2.05	2.14	1.59	1.69	1.87	1.91	1.97	2.00	2.09	1.86	1.90	1.96	2.03	2.14	1.97	2.05	2.19	1.99	2.07	2.17
	1.85	1.94	2.07	2.17	1.62	1.74	1.80	1.90	1.97	2.07	2.14	1.86	1.91	1.96	2.09	2.13	1.92	2.00	2.10	1.96	2.12	2.10
	1.88	1.93	2.15	2.15	1.57	1.70	1.86	1.89	1.95	2.06	2.09	1.85	1.93	1.95	2.05	2.05	1.95	2.07	2.14	1.97	2.10	2.14
평균	1.85	1.92	2.08	2.14	1.60	1.72	1.84	1.90	1.97	2.06	2.11	1.85	1.91	1.96	2.04	2.10	1.95	2.04	2.15	1.97	2.09	2.14
편차	0.02	0.02	0.06	0.02	0.02	0.03	0.03	0.01	0.01	0.04	0.02	0.03	0.02	0.01	0.03	0.04	0.04	0.03	0.04	0.02	0.02	0.04
2.40	2.22	2.30	2.47	2.47	1.88	2.04	2.12	2.19	2.30	2.49	2.30	2.34	2.45	2.44	2.34	2.40	2.48	2.40	2.48	2.34	2.48	2.49
	2.23	2.27	2.46	2.49	1.84	1.96	2.15	2.19	2.27	2.41	2.47	2.39	2.27	2.29	2.29	2.41	2.49	2.27	2.39	2.51	2.37	2.47
	2.20	2.34	2.39	2.46	1.87	1.98	2.10	2.19	2.31	2.37	2.44	2.10	2.24	2.34	2.39	2.44	2.29	2.39	2.49	2.34	2.46	2.43
	2.17	2.28	2.40	2.45	1.89	2.00	2.14	2.21	2.34	2.40	2.50	2.15	2.24	2.33	2.38	2.43	2.30	2.40	2.45	2.38	2.43	2.48
	2.19	2.30	2.41	2.50	1.86	1.99	2.09	2.17	2.28	2.38	2.45	2.11	2.30	2.35	2.36	2.40	2.27	2.37	2.50	2.36	2.43	2.47
평균	2.20	2.30	2.43	2.47	1.87	1.99	2.12	2.19	2.30	2.41	2.43	2.16	2.30	2.35	2.38	2.43	2.32	2.39	2.49	2.36	2.45	2.47
편차	0.02	0.03	0.04	0.02	0.02	0.03	0.03	0.01	0.03	0.05	0.06	0.10	0.09	0.06	0.03	0.04	0.09	0.01	0.02	0.02	0.02	0.03

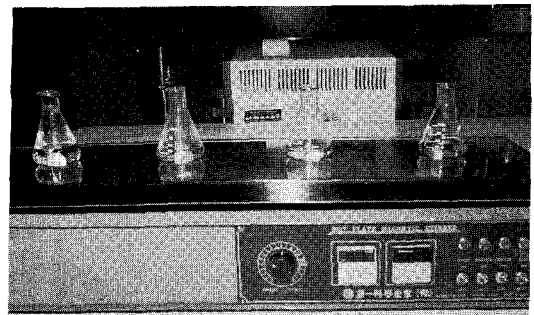
- (1) 65℃에서는 시간단축에 별의미가 없으나 교반 자석방법 30분에서 같은 Data가 나옴을 알 수 있음.
- (2) 80℃에서는 7분에서 표준 Data와 일치함.
- (3) 90℃에서는 6분 Data가 가장 이상적으로 표준 Data에 접근함.
- (4) 100℃에서 3분동안 교반시켜 주는 것이 가장

좋은 결과로 나타나고 있음.

- (5) 110℃ 경우 2분 이상에서는 Data 값이 조금씩 상승되며 시험치에 차이가 나타나므로 정확성을 기대하기는 어려움. 이는 시간이 경과함에 따라 광물중의 칼슘실리케이트와 칼슘알루미네이트 또는 시멘트에 포함된 석고에서도 미량성분이 용해되기 때문으로 생각됨.



K. S(Water Bath) 방법 개선



Magnet Stirrer방법

<그림 1> Free Line 정량방법

온도와 시간별 시험데이터

〈表-2〉

표 준	90℃					100℃			110℃		
	3분	4분	5분	6분	7분	2분	3분	4분	1분	2분	3분
0.63	0.35	0.43	0.52	0.65	0.73	0.52	0.65	0.76	0.52	0.66	0.85
1.08	0.73	0.81	0.91	1.06	1.12	0.89	1.07	1.18	0.87	1.10	1.16
1.68	1.34	1.47	1.57	1.67	1.74	1.58	1.70	1.88	1.58	1.74	1.80
2.04	1.85	1.91	1.96	2.04	2.10	1.95	2.04	2.15	1.97	2.09	2.14
2.40	2.12	2.03	2.35	2.38	2.43	2.32	2.39	2.49	2.36	2.45	2.47

데이터의 모평균

〈表-3〉

표 준	90℃					100℃			110℃		
	3분	4분	5분	6분	7분	2분	3분	4분	1분	2분	3분
0.63	0.28	0.20	0.11	-0.02	-0.10	0.11	-0.02	-0.13	0.11	-0.03	-0.22
1.08	0.35	0.27	0.17	0.02	-0.04	0.19	0.01	-0.10	0.21	-0.02	-0.10
1.68	0.34	0.34	0.11	0.01	-0.06	0.10	-0.02	-0.20	0.10	-0.06	-0.12
2.04	0.19	0.13	0.08	0	-0.06	0.09	0	-0.11	0.07	-0.05	-0.10
2.40	0.28	0.10	0.05	0.02	-0.03	0.08	0.01	-0.09	0.04	-0.05	-0.07
D	0.288	0.235	0.118	0.006	-0.058	0.114	-0.004	-0.126	0.106	-0.042	-0.122
SD	0.064	0.090	0.038	0.017	0.027	0.044	0.015	0.044	0.049	0.030	0.058
t	10.062	5.838	6.944	0.789	4.803	5.793	0.596	6.403	4.837	3.130	4.703
결 과	기 각	기 각	기 각	채 택	기 각	기 각	채 택	기 각	기 각	채 택	기 각

6. 표준데이터와 각 시험데이터의 모평균 비교검정〈表-2, 3〉

1) 대응있는 데이터의 모평균 검정

- ① H0 : 데이터 차가 없다.
 ② H1 : 데이터 차가 있다.
 ③ 유의수준 : 0.01

$$④ t = \frac{d_i}{\frac{Sd_i}{\sqrt{n_i}}}$$

d_i = 표준데이터 - 시험데이터

- ⑤ 기각역 : $|t| \geq t(4, 0.005) = 4.604$

2) 검정결과

90℃에서는 6분, 100℃에서는 3분, 110℃에서는 2분이 유의수준 0.01에서 표준데이터와 시험데이터 사이에 차가 없다고 할 수 있음. 그러나 시간단축

과 시험과정상 100℃ 3분 방법이 가장 적당한 방법으로 생각된다.

7. Blaine과 Sieve에 의한 결과

각 온도와 시간별로 시험한 결과 100℃ 3분 방법이 가장 적당한 방법이며 이 방법이 현장에서 생산되는 제품의 Blaine과 Sieve에 어떠한 영향을 미치는가 다시한번 시험하였다.

* Blaine과 Sieve 표준시료는 별도로 각 분말도와 입자별로 채취하여 각 시험별 10회 반복시험한 평균 Data임.

1) 〈표-4〉의 Data로 볼 때 Blaine 2,700~3,600cm²/g의 넓은 범위에서도 좋은 결과를 얻을 수 있으며, 이는 Blaine 2,700cm²/g 이하에서도 가능할 것으로 보여짐(이는 용매의 온도를 상승 교환시켜주므로 Free Lime이 모두 용출되기 때문으

Blaine별 Free Lime

〈表-4〉 (단위 : %)

Blaine (cm ² /g)	표준방법 분석치	교반자석 100°C-3분
2750	1.60	1.61
2846	1.74	1.75
2947	1.60	1.61
3064	0.72	0.72
3133	1.80	1.81
3259	1.97	1.99
3374	0.82	0.83
3492	1.24	1.25
3564	1.04	1.04
3616	0.97	0.98
3646	1.10	1.11

Sieve별 Free Lime

〈表-5〉 (단위 : %)

Sieve 44 μ m (%)	표준방법 분석치	교반자석 100°C-3분
8.6	0.67	0.68
9.4	1.84	1.83
11.7	1.12	1.10
12.5	1.63	1.63
13.3	1.98	2.00
14.3	1.28	1.27
15.4	1.03	1.03
17.8	1.76	1.74
19.1	1.86	1.87
20.4	1.46	1.45
24.3	1.21	1.20

양 방법간의 시험과정 비교

〈表-6〉

항 목 / 방 법	물중탕 이용(표준방법)	교반자석 이용(개선방법)
방치시간	물중탕에 30분 방치	교반자석 이용시 3분 교반
브흐나 깔때기 이용 여과시간	여과시간 3분 소요 여과지 2회 반복으로 교환하고 있음	15~20초 소요(용매의 온도상승) 여과지 5회이상까지 사용가능
방 치 중	5분 간격으로 Flask 흔들어 줌	계속적으로 교반되는 과정이므로 흔들어 줄 필요없음
총 분석시간	40분 소요	4~5분 소요
분석조작	번거러움	시험조작이 간편함

로 생각된다).

2) 〈表-5〉에서 볼 때 Sieve별 Data에서는 대부분 Sieve 25% 이하에서는 본 시험방법 사용이 가능할 것으로 보여짐.

8. Water Bath & Magnet Stirrer 방법 간의 성능비교〈表-6〉

9. 결 론

클링커의 부피비중이나 Free Lime 측정이 지금까지 소성상태를 판단하고, 소성공정을 조정하는 중요한 기준으로 되어 왔으며, 또한 시멘트 품질상으로도 매우 중요한 기준이므로, 이러한 점을 고려할 때 Free Lime 정량의 신속분석방법을 강구하기 위

하여 앞의 여러가지 시험방법으로 살펴본 결과, 온도는 100°C, 교반시간은 3분 방법이 가장 설명력이 높은 것으로 생각된다.

이에 교반자석을 이용한 분석방법은 시멘트공장에서 생산되는 클링커 또는 시멘트제품에 모두 이용할 수 있는 획기적인 시험방법이라 할 수 있겠다. 이제 Free Lime 검출에 기존의 번거롭고 복잡한 방법을 거치지 않고 새로운 시험방법을 현장 품질관리에 적용함으로써 정확하고 신속한 품질관리의 계기가 되었다고 본다.

〈참 고 문 헌〉

1. KSL 5120 포틀랜드시멘트의 F-CaO 정량방법 (1989).
2. Cement And Concrete Research Vo1. 12, (1982).