

CaSO₄-CaF₂계 광화제를 첨가하여 소성한 클링커의 발색특성

박주현* · 서형석 · 김창범 · 이종열

서병현

<쌍용양회 기술연구소>

<쌍용양회 생산관리팀>

1. 서 론

에너지 다소비 업종인 시멘트 산업은 1,2차 oil shock를 계기로 하여 에너지 소비량 절감을 위해 클링커 소성설비, 원료 및 시멘트 분쇄설비의 혁신적인 진보를 거듭하여 왔다. 제조설비의 진보와는 다른 관점에서 에너지 소비량을 절감하는 시도가 있었는데, 그 대표적인 예로는 광화제를 사용한 저온소성 방법이 있다.

포틀랜드 시멘트 제조에서 CaSO₄-CaF₂계 광화제를 적절히 사용하면 소성온도를 약 100℃ 정도 낮출 수 있어, 열소모량 3~5% 절감과 내화연와 수명연장 및 킬른 생산성 증대가 가능하고, 또한 클링커 피분쇄성도 우수하여 시멘트 분쇄공정의 전력 소모량을 크게 감소시킬 수 있어^{1,2,3)} 향후에는 크게 주목 받을 분야로 기대된다. 이의 광화제를 사용할 경우, 위와 같은 긍정적인 측면 이외에 소성공정의 순환물질 부하가 높아짐으로 안정적인 조업을 위해서는 순환물질의 휘발율 제어기술이 필요로 하고, 시멘트의 색도가

가 일반소성에 비해 약간 reddish하다는 등의 극복해야 할 과제도 있다.

본 연구는 CaSO₄-CaF₂계 광화제를 활용하여 시멘트를 제조하는데 있어서 필요로 하는 여러가지 요소기술 중에서 시멘트 색도와 관련된 것에 한정하였고, 시멘트 색도지수 중에서도 a값을 중심으로 하여 기술하였다.

2. 불소 첨가량 변경 실험

2.1 실험배경 및 실험수준

CaSO₄-CaF₂ 광화제를 사용하여 소성한 시멘트는 일반소성 시멘트에 비해 약간 reddish한 색도를 띄는 특징이 있었다. 시멘트의 색도 차이는 광화제 성분에 기인된 것으로 추측되며, 이의 원인을 확인하기 위해 SO₃ 함량은 고정하고, F 함량은 0~0.6% 범위로 변화시켜 클링커 F 함량이 색도에 미치는 영향을 검토하고자 한다.

<표 1> 불소 첨가량 변경 실험수준

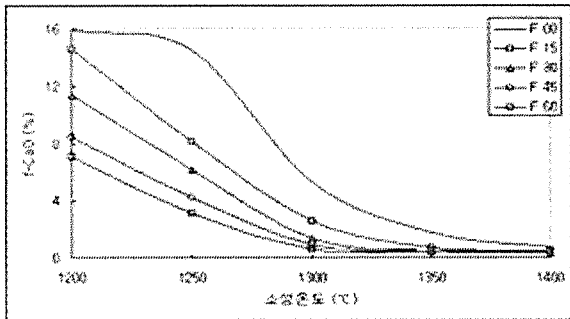
구분	목표 Modulus			광화제 성분(%)		조합원료 88uR
	LSF	SM	IM	F	SO ₃	
F00	91.0	2.5	1.25	0.00	2.5	14%
F15				0.15		
F30				0.30		
F45				0.45		
F60				0.60		

2.2 조합원료 조제

당사 영월공장의 석회석, 규석, shale 및 전로슬래그와 coal ash 대용으로 fly ash를 사용하였고, 광화제로는 H사 폐석고와 D사 폐형석을 사용하였다. 실험 수준별로 계산된 배합비에 따라 주부원료와 광화제 원료를 조합한 후, 실험실 ball mill에서 혼합·분쇄하여 조합원료를 조제하였다.

<표 2> 주부원료 화학성분

구분	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	F	LOI
석회석	11.41	2.17	0.84	45.09	1.82	0.04	0.82	-	-	37.61
규석	94.11	2.9	1.31	0.28	0.09	0.05	0.63	-	-	0.63
Shale	59.68	23.17	8.03	0.18	0.33	0.53	2.2	-	-	5.81
전로	13.58	10.53	31.45	36.67	7.55	0.04	0.08	-	-	0.09
Fly Ash	47.32	23.65	7.05	8.11	0.97	0.5	0.84	0.76	-	10.81
페석고	2.16	1.76	19.66	22.7	1.45	0.04	0.1	29.19	-	21.44
페형석	1.78	2.61	0.59	57.54	0.53	0.84	0.15	2.77	37.72	11.01



산한 다음, 1350°C에서 소성하여 클링커를 제조하였다. 이때 클링커 F-CaO 함량을 동등 수준으로하기 위해, 조합원료의 소성성을 참조하여 소성시간을 조정하였다. 실험실적으로 소성한 클링커의 화학성분과 실험수준별 소성시간은 <표 3>과 같다.

2.3 원료 소성성 및 클링커 소성

실험실적으로 조제한 조합원료는 super kantal furnace를 사용하여 900°C 및 30분간 탈탄산 한 다음, 소정의 온도에서 20분간 소성한 후 클링커 f-CaO 함량을 측정하여 소성성을 평가하였다. F 첨가량이 증가함에 따라 조합원료의 소성성은 크게 향상되었으며, 1200~1350°C의 저온 영역에서 f-CaO 함량이 크게 감소되는 효과가 있었다.

상기 조합원료에 적당량의 물을 첨가하여 직경 0.5~1cm 크기로 성구하고 dry oven에서 건조한 후, siliconit 전기로에서 900°C 및 1시간 탈탄

2.4 시멘트 색도

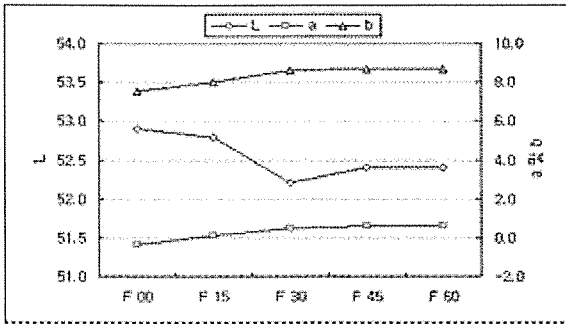
Siliconit 전기로에서 소성한 클링커를 단독으로 실험실 ball mill에서 분쇄하여 시멘트를 조제하였고, 이때 시멘트 blaine은 3200cm²/g 수준으로 조정하였다. 조제된 시멘트의 색도를 측정한 결과는 <표 4>와 같으며, 광화제 성분인 F 함

<표 4> 시멘트 색도 측정결과

구분	F00	F15	F30	F45	F60
L	52.9	52.8	52.2	52.4	52.4
a	-0.4	0.1	0.5	0.6	0.6
b	7.5	8.0	8.6	8.7	8.7

<표 3> 클링커 화학성분 및 소성시간

구분	Modulus			화학성분(%)					f-CaO (%)	소성 시간
	LSF	SM	IM	MgO	K ₂ O	SO ₃	F	LOI		
F00	90.8	2.46	1.27	2.39	1.16	2.48	0.05	0.29	0.85	55분
F15	91.5	2.44	1.26	2.50	1.16	2.46	0.17	0.29	0.81	45분
F30	91.5	2.49	1.25	2.46	1.13	2.52	0.27	0.29	0.66	35분
F45	91.3	2.48	1.26	2.50	1.12	2.49	0.41	0.27	0.72	30분
F60	91.3	2.48	1.24	2.45	1.11	2.56	0.54	0.32	0.73	30분



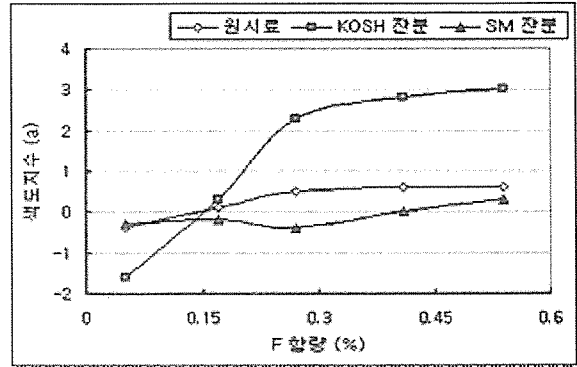
<그림 2> 시멘트 색도 비교

량이 증가함에 따라 L값은 별 차이가 없는 반면, a값과 b값은 뚜렷하게 증가하는 경향이다.

클링커 F 함량과 색도의 관계를 보면, F 함량 0.3% 이하에서는 색도지수 a 및 b값의 변화가 매우 크고, 0.3% 이상에서는 이의 변화가 완만하였다

2.5 클링커 광물상의 색도변화

클링커 F 함량의 변화에 따라 시멘트 색도지수의 a값 및 b값이 변화되었는데, 색도변화의 원인을 확인하기 위해 선택적 용해법을 사



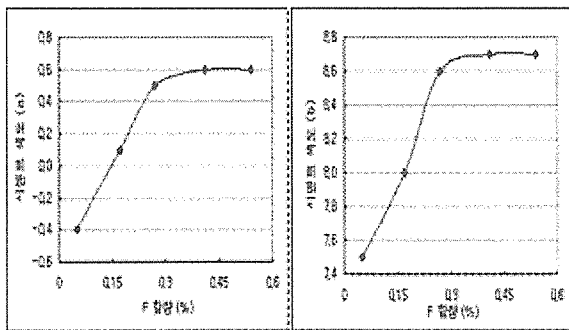
<그림 4> F 함량과 광물상의 a값 변화

용하여 광물상을 분리하였다. 즉 원시료인 시멘트를 KOSH 처리⁴⁾하여 calcium silicate 광물을 분리하고, 또한 SM 처리⁵⁾하여 간극질을 분리하였다. 이의 calcium silicate 광물과 간극질의 색도를 측정된 결과는 <표 5>와 같다.

클링커의 F 함량이 증가함에 따라 KOSH 잔분의 a값은 매우 크게 증가하였고, 반면에 SM 잔분 a값의 변화는 원시료 a값 변화보다 작았다

또한 원시료와 KOSH 잔분 및 SM 잔분의 a값에 대한 상관성을 분석한 결과, 원시료의 a값은 KOSH 잔분의 a값에 지배되는 것으로 나타났다. 따라서 CaSO₄-CaF₂계 착광화제를 사용하여 소성한 시멘트에서 reddish한 색상을 띄는 원인은 간극질이 아니고 calcium silicate 광물로 확인되었다.

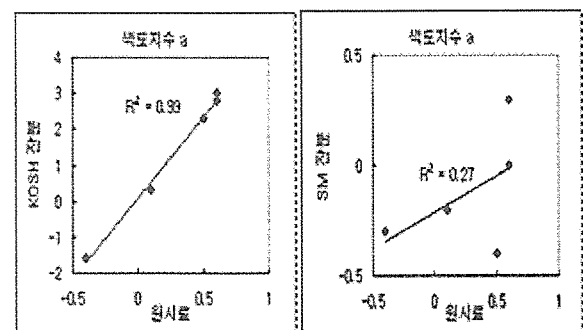
클링커의 F 함량이 증가함에 따라 KOSH 잔분과 SM 잔분의 b값은 증가하는 경향이다. 원시료와 KOSH 잔분 및 SM 잔분의 b값에 대한 상관성을 분석한 결과, 원시료의 b값 증가는 KOSH 잔분과 SM 잔분 모두의 영향으로 보인다.



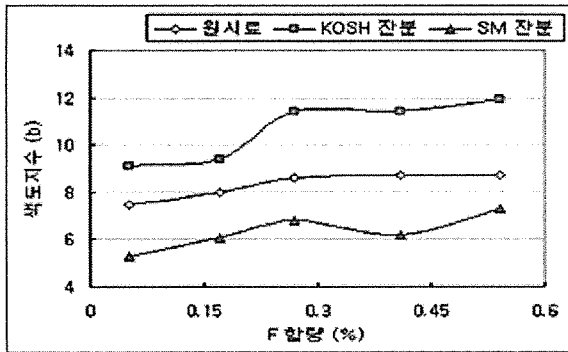
<그림 3> F 함량과 색도지수 a, b값의 관계

<표 5> silicate 광물과 간극질의 색도

구분		F00	F15	F30	F45	F60
KOSH 잔분	L	66.4	68.6	62.7	63.8	61.6
	a	-1.6	0.3	2.3	2.8	3
	b	9.1	9.4	11.4	11.4	11.9
SM 잔분	L	36.6	36.8	37.3	37.7	40.2
	a	-0.3	-0.2	-0.4	0	0.3
	b	5.3	6.1	6.8	6.2	7.3



<그림 5> 색도지수 a값의 상관성



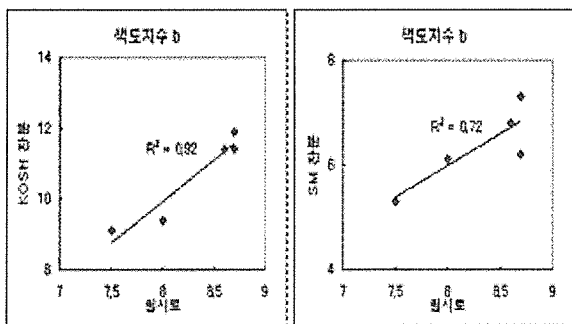
<그림 6> F 함량과 광물상의 b값 변화

클링커 F 함량의 증가에 따른 SM 잔분의 b값의 증가는 aluminat 상보다는 ferrite 상의 색도 변화에 기인된 것으로 보이는데, $C_{11}A_7CaF_2$ 계의 초속경 시멘트에서 F 함량이 증가함에 따라 b값이 증가되는 것과 동일한 현상으로 추정된다⁶.

3. 클링커 냉각 영향 실험

3.1 실험배경

2항의 불소 첨가량 변경 실험 결과로부터 적광화제를 첨가하여 소성한 시멘트가 reddish하게 착색되는 원인은 calcium silicate 광물로 확인되었고, calcium silicate 광물에 F



<그림 7> 색도지수 b값의 상관성

<표 6> 클링커 modulus 및 광화제 성분조건

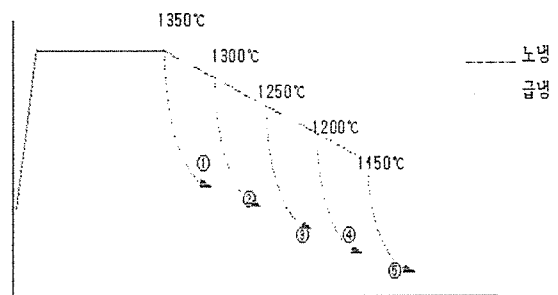
목표 Modulus			광화제 성분 (%)		조합원료 88uR
LSF	SM	IM	F	SO ₃	
91	2.5	1.35	0.30	2.5	14%

성분이 고용되는 것과 관계있는 것으로 추정된다. silicate 광물의 F 고용량은 CaF_2 첨가량 뿐만 아니라 클링커 냉각조건에도 영향을 받는 것으로 알려져 있다⁷⁾. 따라서 클링커 냉각조건에 따른 F 분포의 변화와 시멘트 색도의 영향을 검토하고자 한다

3.2 실험수준

실험에 사용한 주부원료 및 광화제 원료는 앞의 실험과 동일하며, 클링커 modulus와 광화제 성분의 조건은 <표 6>과 같다.

2항의 불소 첨가량 변경 실험과 동일한 방법으로 원료성구 및 건조한 후 siliconit 전기로에서 소성한 다음, 소정의 온도까지 노냉한 후 냉각실로 옮겨 cooling fan으로 급냉시켜 클링커 냉각조건을 조절하였다. 이때 클링커 소성조건과 냉각수준은 <표 7>와 같고, 클링커 냉각조건에 대한 도식은 <그림 8>과 같다.



<그림 8> 클링커 냉각조건 도식

<표 7> 클링커 소성조건 및 냉각수준

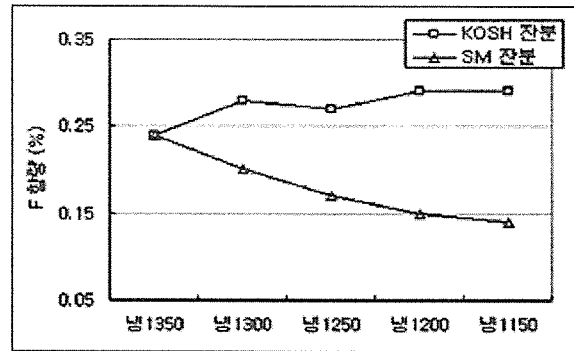
탈탄산		본소성		급냉 개시 온도(°C)				
온도	시간	온도	시간	1수준	2수준	3수준	4수준	5수준
900°C	60분	1350°C	35분	1350	1300	1250	1200	1150

<표 8> 클링커 화학성분 분석 결과

구분	Modulus			화학성분(%)						f-CaO (%)
	LSF	SM	IM	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	F	LOI	
냉1350	91.4	2.45	1.35	2.51	0.10	1.18	2.44	0.29	0.23	2.58
냉1300	90.9	2.44	1.32	2.63	0.10	1.17	2.48	0.29	0.21	1.16
냉1250	91.3	2.44	1.32	2.63	0.10	1.17	2.53	0.29	0.25	1.06
냉1200	90.7	2.45	1.33	2.61	0.10	1.17	2.54	0.29	0.22	0.78
냉1150	91.6	2.43	1.32	2.59	0.10	1.17	2.51	0.29	0.28	0.67

3.3 클링커 화학성분

실험실적으로 소성한 클링커의 화학성분을 분석한 결과는 <표 8>과 같고, 냉각조건에 따라 f-CaO 함량에 차이가 있었다. 이는 클링커 급냉 개시 온도에 따라 노내 유지시간이 상이하하여, 클링커 열이력에 영향을 주는 것으로 보인다. 또한 광화제를 사용함에 따라 클링커의 액상생성 영역이 넓기 때문에, 일반소성 클링커에 비해 이의 영향이 크게 나타난 것으로 추정된다.



<그림 9> KOSH 및 SM 잔분의 F 함량 비교

3.4 F 성분의 분포

클링커 냉각조건에 따른 calcium silicate 광물과 간극질의 F 성분의 분포를 확인하기 위해 앞의 실험과 동일한 방법으로 KOSH 및 SM 처리하여 광물상을 분리하였다. 원시료, KOSH 잔분 및 SM 잔분의 F 함량을 전위차 분석법으로 분석한 결과는 <표 9>와 같다. KOSH 처리는 증류수가 첨가되기 때문에 F 성분의 손실이 발생할 가능성이 있으므로, F 분포 계산에서는 SM 잔분을 기준으로 하였다.

클링커 급냉온도가 낮을수록 간극상의 F 함량은 감소하면서, silicate상의 F 함량은 증가되는 경향이다. 이는 클링커 냉각전에는 silicate상과 간극상 간에 F 성분이 평형을 유지하다가, 냉각 과정에서 간극질에 존재하던 F 성분이 silicate상으로 고용된 결과로 추정된다.

3.5 시멘트 색도

클링커 단독으로 실험실 ball mill에서 blaine 3200cm²/g 수준으로 분쇄하여 시멘트를 제조하

<표 9> F 함량의 측정결과 및 분포

구분		냉1350	냉1300	냉1250	냉1200	냉1150
F 함량 (%)	클링커	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29
	KOSH 잔분	0.24	0.28	0.27	0.29	0.29
	SM 잔분	0.24	0.2	0.17	0.15	0.14
F 분포 (%)	KOSH 잔분	83.4	86.2	88.3	89.7	90.3
	SM 잔분	16.6	13.8	11.7	10.3	9.7

<표 10> 시멘트 색도측정 결과

구분	냉1350	냉1300	냉1250	냉1200	냉1150
L	53.2	53.6	53.8	55.0	54.8
a	0.6	0.7	0.8	0.9	0.8
b	8.7	8.4	8.5	8.1	8.0

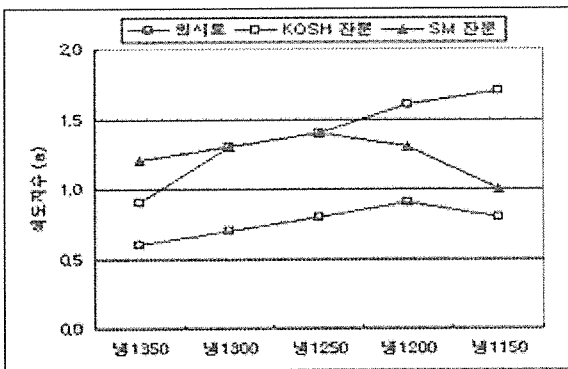
있고, 시멘트의 색도를 측정한 결과는 <표 10>과 같다. 클링커 급냉개시 온도가 낮을수록 색도 지수 a값은 증가하는 경향이고, b값은 반대로 감소하는 경향을 나타내었다.

클링커 냉각조건에 따라 시멘트 색도가 변화되는 원인을 확인하기 위해 KOSH 및 SM 잔분의 색도를 측정한 결과는 <표 11>과 같다.

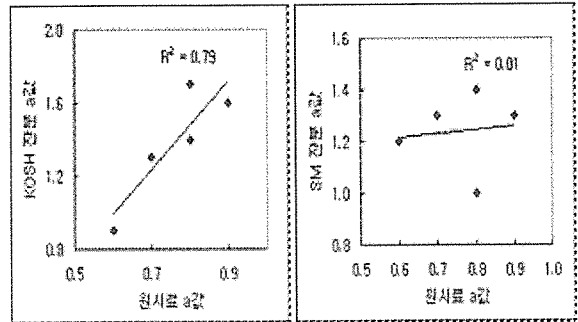
<표 11> KOSH 및 SM 잔분의 색도

구분	냉1350	냉1300	냉1250	냉1200	냉1150	
KOSH 잔분	L	73.7	72.6	72.1	72.4	72.1
	a	0.9	1.3	1.4	1.6	1.7
	b	9.1	9.9	10.1	10.0	10.2
SM 잔분	L	40.9	40.0	39.9	39.2	40.0
	a	1.2	1.3	1.4	1.3	1.0
	b	9.5	8.4	8.1	7.7	8.0

클링커 급냉개시 온도가 낮아짐에 따라 KOSH 잔분의 a값은 크게 증가하였고, SM 잔분의 a값은 곡선적인 변화를 나타내었다. 시멘트와 KOSH 잔분 및 SM 잔분의 a값에 대한 상관성



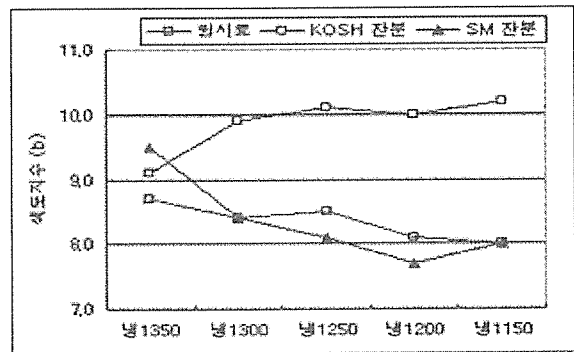
<그림 10> 냉각조건과 광물상 a값의 변화



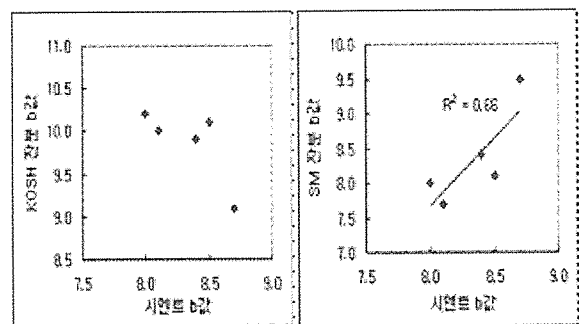
<그림 11> 색도지수 a값의 상관성

을 분석한 결과, 시멘트 a값은 KOSH 잔분 a값에 크게 영향을 받고 있으며, SM 잔분의 a값 영향은 미미하였다.

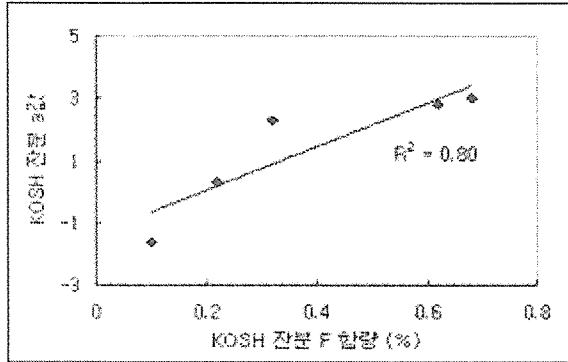
한편 클링커의 급냉개시 온도가 낮아짐에 따라 KOSH 잔분의 b값은 증가되었고, SM 잔분의 b값은 감소되었다. 시멘트, KOSH 잔분 및 SM 잔분의 b값에 대하여 상관성을 분석한 결과, 클링커 냉각상태에 따라 시멘트 색도지수 b값이 변화된 것은 간극상의 색도 변화에 기인하였다.



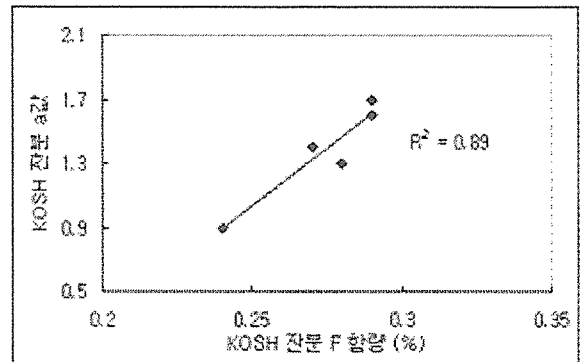
<그림 12> 냉각조건과 광물상 b값의 변화



<그림 13> 색도지수 b값의 상관성



<그림 14> KOSH 잔분 F함량과 a값 관계 (불소 첨가량 변경 실험)



<그림 15> KOSH 잔분 F함량과 a값 관계 (클링커 냉각 영향 실험)

4. 시멘트 발색인자와 색도 회복성

4.1 시멘트 발색인자

CaSO₄-CaF₂계 짝광화제를 첨가하여 소성한 시멘트는 일반소성 시멘트에 비해 약간 reddish 특징이 있다. 이의 reddish한 색상을 유발한 광물은 불소 첨가량 변경 실험과 클링커 냉각 영향 실험으로부터 calcium silicate 광물로 확인되었다.

일반소성 클링커의 calcium silicate 광물은 옅은 푸른색이 가미된 백색의 색상을 갖는데 반해, 짝광화제를 사용하여 소성한 클링커의 calcium silicate 광물은 옅은 분홍색이 가미된 백색의 색상을 갖고 있다. 이의 차이를 유발한 인자를 해석하기 위해 KOSH 잔분 a값과 KOSH 잔분 F함량의 상관성을 분석한 결과는 <그림 14,15>와 같다.

앞선 2항과 3항의 실험에서 KOSH 잔분의 F함량이 증가함에 따라 KOSH 잔분의 a값이 직

선적으로 증가되었다. 이때 KOSH 잔분의 대부분은 alite 광물이기 때문에 alite 광물의 F 고용량이 증가됨에 따라 reddish한 색상을 띄는 것으로 보인다. 이는 CaF₂와 Fe₂O₃를 첨가하여 합성한 alite은 reddish한 색상을 갖는다고 실험결과⁸⁾와 일치하였다.

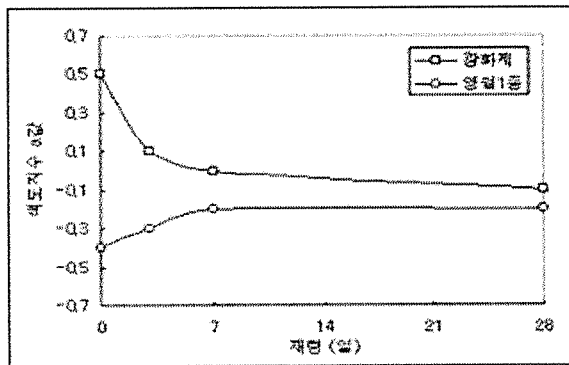
4.2 시멘트 색도 회복성

CaSO₄-CaF₂계 짝광화제를 사용하여 소성한 시멘트에서 reddish한 색상을 띄고 있는데, 이의 원인은 alite 광물의 발색특성으로 확인되었다. 시멘트가 수화됨에 따라 alite 광물의 결정구조가 파괴되기 때문에 시멘트 경화체의 색상은 회복될 것으로 예상되어 이를 확인하고자 한다.

실험실적으로 소성한 광화제 시멘트와 당사 영월공장 1종 시멘트를 실험재료로 선택하였다. W/C 40% 조건으로 paste를 혼련한 후, 필름 통에 밀봉·보관하여 시멘트를 수화시켰다. 시멘트의 색도는 분말상태로 측정하였고, paste 경화체

<표 12> 시멘트 및 paste 경화체의 색도

	광화제 시멘트				영월 시멘트			
	시멘트	3일	7일	28일	시멘트	3일	7일	28일
L	51.5	54.2	55.3	55.2	54.0	57.5	57.3	57.5
a	0.5	0.1	0.0	-0.1	-0.4	-0.3	-0.2	-0.2
b	8.4	4.5	3.7	3.7	8.2	4.2	3.7	3.7



<그림 16> paste 경화체의 색도 경시변화

는 소정의 크기로 cutting한 다음, 아세톤으로 수화정지 및 건조하여 색도를 측정하였다.

짜광화제를 첨가하여 소성한 시멘트의 특유한 reddish한 색상은 시멘트가 수화됨에 따라 일반 시멘트와 유사한 정도로 색도는 회복되었다.

5. 결 론

CaSO₄-CaF₂계 짜광화제를 사용하여 소성한 시멘트는 일반 시멘트에 비해 다소 reddish한 색상을 띄는 특징이 있다. 이의 원인을 규명하기 위해 불소 첨가량 및 냉각조건을 실험인자로 한 실험에서 선택적 용해법을 이용하여 광물상을 분리하고, 분리된 광물상의 색도와 F 함량을 측정하여 해석하고자 하였다.

이의 일련의 실험결과, 광화제 소성 시멘트가 reddish한 색상을 발색하는 것은 alite 광물의 색상변화에 기인한다는 것과 이의 색상변화는 alite 광물의 F 고용량에 관계된다는 것을 확인하였다. 또한 시멘트 paste 경화체의 색도 경시변화를 측정된 결과, 광화제 소성 시멘트는 수화반응이 진행됨에 따라 색도가 회복된다는 것도 확인되었다.

따라서 CaSO₄-CaF₂계 짜광화제를 사용하여 시멘트를 제조함에 있어서 극복하여야 할 과제 중에서 시멘트 색도문제는 해소되었다고 판단된다.

< 참고 문헌 >

1. G.K.Moir, "Improvements in the early strength properties of Portland cement", Phil.Trans.R.Soc.Lond. A 310, pp 127~138, 1983
2. HANS ERICK BORGHOLM, "A new blended cement based on mineralised clinker" World Cement, pp 27~33, 1995.08
3. I.Odler, "Possible ways of producing portland cement clinker which is particularly Easy to grind", ZKG, pp 36~43, 1997.01
4. Gutteridge, W.A., "On the dissolution of the interstitial phase in Portland cement" CCR, Vol. 9(3) pp 319~324, 1979.05
5. Takashima. S, "Systematic dissolution of calcium silicate in the commercial portand cement by organic acid solution", Review of the 12th General Meeting, pp 12~13, Cement Association of Japan, 1958
6. 富田欽三 外3, "超速硬セメントの色に関する-考察", 'セ技年報 No.28, pp73~76, 1974
7. J.A.Imlach, "The influence of heating conditions on the production of fluorine-containing portland cement clinker", World Cement, Vol.5, No.4, pp 403~409, 1974
8. Ye Qing, "A Study on the Hydration Activity of Alite Containing F and S", 10th ICCS, Vol. 2, pp 2ii042, 1997