

T0001952

GOVP1200508407

N344-3061-1

저온 소성 시멘트 제조 기술 개발

Development of Low-energy Cement

연구기관
한국과학기술원

과 학 기 술 처

제 출 문

과학기술처장관 귀하

본 보고서를 “저온 소성시멘트 제조기술 개발” 사업의 최종 보고서로 제출합니다.

1988. 4

주관연구기관명 : 한국과학기술원

총괄연구책임자 : 김윤호 (한국과학기술원 책임연구원)

연구 원 : 김인태 (한국과학기술원 연구원)

박재관 (한국과학기술원 연구원)

황 연 (한국과학기술원 연구원)

이창봉 (한국과학기술원 연구조원)

채청용 (한국과학기술원 연구조원)

여 백

요 약 문

I. 제 목

저온 소성 시멘트 제조기술 개발

II. 연구개발의 목적 및 중요성

우리나라의 시멘트 공업은 양질의 풍부한 자원을 바탕으로 하여 다른 공업보다 해외 경쟁력면에서 유리한 위치를 점하고 있다. 우리나라에서 산출되는 석회석, 점토 등의 시멘트 원료는 그 매장량이나 품질면에서 시멘트공업이 발달한 다른 나라의 그것에 뒤떨어지지 않는다.

우리나라의 시멘트 공업은 이와 같이 원자재의 해외 의존성이 없이 양질의 시멘트 원료가 다량 산출되는 잇점을 가지고 있으나 에너지 자원을 전량 수입에 의존해야 하는 근본적인 문제를 안고 있다. 특히 에너지 다소비 산업인 시멘트 공업의 경우 이러한 문제는 해외 경쟁력의 제고를 어렵게 할 뿐만 아니라 에너지 자원이 무기화되고 있는 세계적인 추세를 감안할 때 그 존립기반마저 위협하고 있다 하겠다.

최근 시멘트 업계의 세계적인 추세는 단위 중량당 제조원가를 절감하기 위해 저온 소성시멘트의 제조기술 개발에 주력하고 있다. 이러한 노력의 결과 belite cement 등의 저온에서 소성되는 특수 시멘트들이 상품화 되기도 하였으나 아직까지 전체 시멘트 생산량의 대부분을 차지하고 있는 포틀랜드 시멘트의 소성온도 저하

를 실용화했다는 보고는 없다. 따라서 만일 포틀랜드 시멘트의 소성온도 저하를 실용화한다면 국내 시멘트 공업의 경쟁력을 획기적으로 제고할 수 있을 것이다.

Ⅲ. 연구개발의 범위 및 내용

본 연구에서는 국내 시멘트 공장에서 실제로 사용되고 있는 원료들에 슬래그, 석고, 형석을 첨가하여 클링커 소성온도 저하 가능성을 검토하였다. 이들 광화제와 원료의 조합을 위해 먼저 원료와 광화제의 화학분석을 행하였다. 이 조합들로부터 성형된 시편들은 1300℃~1450℃까지 50℃ 간격으로 20분간 소성되었다. 소성된 시편들의 클링커 광물생성을 알아 보기 위하여 X-선 회절분석 및 광학현미경에 의한 광물량 정량 분석을 하였으며 또한 시편들의 free-CaO 함량을 ethylene glycol법으로 정량하였다.

Ⅳ. 연구결과

1. 슬래그의 첨가는 그 첨가량에 관계없이 소성온도 저하의 가능성이 없는 것으로 보인다.
2. 슬래그와 석고를 동시에 사용할 경우 50℃ 정도 소성온도를 저하시킬 수 있을 것으로 보이며 이는 주로 석고의 광화제 역할에 기인하는 것으로 판단된다.
3. 석고를 첨가하여 소성한 시편들은 상당한 정도의 소성온도 저하가 가능함을 보여주고 있으며 특히 10wt. %의 석고를 첨가한 시편들은 100℃ 정도의 소성온도 저하의 가능성을 보여주었다.

4. 짝광화제, $\text{CaSO}_4 + 0.5\% \text{CaF}_2$ 를 첨가하여 소성한 시편들 중 2 ~ 6 wt.%의 석고를 사용한 시편들이 100 ℃ 정도 소성온도 이하의 가능성을 보여주었다.

여 백

SUMMARY

I. Title

Development of low-energy portland cement

II. Purpose of Study

The cement industry in Korea has an advantage in the rate of net exchange from export compared with other domestic industries owing to abundant raw materials such as clay and limestone. But the cement industry in Korea has a serious problem since it has to import all the fuels it needs. This means that the unit price of fuel in Korea is higher than that of other countries such as U.S.A. and U.S.S.R. Therefore it is urgent to develop a low-energy portland cement so that the cement industry in Korea might cut down the fuel expenses.

III. Contents and Scope of Study

In this study on clinker burning, raw mixes from a cement company in Korea have been used in conjunction with a variety of additives and combinations from fluorite, gypsum and slag. The compositions of industrial raw mixes and mineralizers were chemically analyzed. The samples prepared from each batch were

fired in an electric furnace of high precision, in the temperature range 1350-1450^oC, being retained for about 20 minutes at the respective highest temperature. Fired samples were examined under X-ray diffractometer and optical microscope to get information on the formation of clinker minerals. The amounts of free-CaO present in fired samples were determined by ethylene-glycol method.

IV. Results

1. The mineralizer, slag is not effective in lowering the clinkering temperature of portland raw mixes.
2. The mineralizer pair of slag and gypsum is only effective in lowering the clinkering temperature of portland raw mixes from 1450^oC to 1400^oC.
3. The mineralizer gypsum is effective in lowering the clinkering temperature of portland raw mixes from 1450^oC to 1350^oC. The optimum gypsum level is likely to be 8-10 wt. %.
4. The mineralizer pair of $\text{CaSO}_4 + 0.5\% \text{CaF}_2$ is effective in lowering the clinkering temperature of portland raw mixes from 1450^oC to 1350^oC. The optimum gypsum level is likely to be 2-6 wt. %.

CONTENTS

Chapter 1. Introduction	15
Chapter 2. Literature Survey	17
Chapter 3. Experimental Procedures	43
Section 1. Raw Materials	43
Section 2. Chemical Analysis of Raw Materials	43
Section 3. Mineralizers	43
Section 4. Combinations of Mineralizers	44
Section 5. Forming and Firing of Samples	44
Section 6. Characterization of fired Samples	45
1. Determination of Amounts of Free-CaO	45
2. Quantitative Phase Analysis of Clinker Minerals	45
Chapter 4. Results and Discussion	48
Section 1. Compositions of Raw Materials and Mineralizers	48
1. Chemical Analysis and X-ray Diffraction Analysis of Raw Materials	48

2. Chemical Analysis and X-ray Diffraction	
Analysis of Mineralizers	49
3. Chemical Compositions and Modulli of Batches...	49
Section 2. Study on Mineralizers Slag, Gypsum and	
Slag plus Gypsum	68
1. X-ray Diffraction Analysis of Fired Samples....	68
2. Determination of Amounts of Free-CaO present	
in fired Samples	69
3. Quantatative Analysis of Clinker Minerals by	
Optical Microscopy	69
4. Discussion	69
Section 3. Study on the Effect of Mineralizers	
CaSO ₄ , CaF ₂ and CaSO ₄ + 0.5% CaF ₂ to	
the pure CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃ System	112
1. Firing of Samples	112
2. Determination of Amounts of Free-CaO present	
in the fired Samples	112
3. X-ray Diffraction Analysis of fired Samples ...	112
4. Discussion	113
Section 4. Study on the Effect of Mineralizers	
CaSO ₄ and CaSO ₄ + 0.5% CaF ₂ to the impure	
CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃ System	134

1. Firing of Samples	134
2. Determination of Amounts of Free-CaO present in the fired Samples	134
3. Quantatative Phase Analysis of Clinker Minerals by Optical Microscopy	134
4. Discussion	135
 Chapter 5. Conclusion	 160
 References	 162

여 백

목 차

제 1 장 서 론	15
제 2 장 문헌조사	17
제 3 장 실험방법	43
제 1 절 원 료	43
제 2 절 원료의 화학적 성분분석	43
제 3 절 광화제	43
제 4 절 광화제와 원료의 조합	44
제 5 절 시편의 성형 및 소성	44
제 6 절 소성된 시편의 특성조사	45
1. Free-CaO 함량 측정	45
2. 클링커 광물상의 정성 및 정량분석	45
제 4 장 결과 및 고찰	48
제 1 절 원료와 광화제의 성분 및 Batch 조합	48
1. 원료의 화학적 성분분석 및 X-선 회절분석	48
2. 광화제의 화학적 성분분석 및 X-선 회절분석	49
3. 각 Batch의 화학성분 및 제비율	49
제 2 절 RS, RG, RGS Batch들에 대한 소성실험	68
1. X-선 회절분석	68
2. Free-CaO 량 분석	69

3 . 광학현미경에 의한 광물량 정량분석	69
4 . 고 찰	69
제 3 절 RG, RF, RGF Batch들에 대한 기초실험	112
1 . 소 성	112
2 . Free-CaO 량 분석.....	112
3 . X-선 회절분석	112
4 . 고 찰	113
제 4 절 RG, RGF Batch들에 대한 소성실험	134
1 . 소 성	134
2 . Free-CaO 량 분석	134
3 . 광학현미경에 의한 광물량 정량분석	134
4 . 고 찰	135
제 5 장 결 론	160
참 고 문 헌	162

제 1 장 서 론

일반적으로 시멘트란 물 또는 염류용액으로 반죽했을 때 경화하는 무기질 재료를 총칭한다. 그러나 오늘날에는 시멘트라고하면 포틀랜드 시멘트(Portland Cement)가 그 주체를 차지하고 있으므로 이것을 협의로 풀이해서 포틀랜드 시멘트와 동의어로서 사용되고 있다.

포틀랜드 시멘트는 주성분으로서 실리카, 알루미나, 산화철 및 석회를 함유한 원료를 적당한 비율로 충분히 혼합하여 그 일부가 용융할때까지 소성해서 얻은 클링커(Clinker)에 적당한 석고를 가하여 분쇄해서 분말로 한 것이다.

우리나라 시멘트 산업은 풍부한 석회석과 점토등의 부존자원을 기반으로 빠른 성장을 거듭하여 시멘트 생산능력과 품질 양면에서 세계적인 수준에 도달하였다. 그러나 부존에너지 자원이 거의 전무한 우리나라에서 에너지 다소비 업종인 시멘트 산업은 그 국제경쟁력에 근본적인 취약점을 안고 있으며 이의 개선을 위해서는 에너지 절감방안 마련이 급선무라 하겠다. 시멘트 생산 공정별로 에너지 소비율을 보면, 원료 분쇄 및 혼합 공정이 전체 에너지 소비의 약 10%, 클링커 소성공정이 약 83%, 클링커 분쇄 공정이 약 7%를 차지하고 있으므로¹⁾ 에너지 절감을 위해서는 클링커 소성공정의 개선이 가장 효과적임을 알 수 있다.

클링커 소성공정의 소비 열량은 사용 킬른(Kiln)의 종류등에 따라서 많은 차이를 보이나 NSP(New Suspension Preheater)

킬른을 기준으로 하였을 경우 시멘트 1 kg 당 약 800 Kcal 가 소요 되는 것으로 알려져 있는데 이것은 이론적인 열 소요량 보다 약 2 배 정도 많은 것이다. 이로 미루어 볼때 클링커 소성공정의 소비열량을 줄일 수 있는 가능성은 높다고 하겠다. 만약 클링커 소성온도를 100 °C 정도 낮춘다면 시멘트 1 kg 당 약 150 Kcal, 즉 거의 10 % 에 가까운 에너지 절감효과가 기대된다.

클링커 소성온도의 저하는 다음과 같은 방법들에 의하여 이루어질 수 있다.

- 1) 원료의 입도 (particle size) 를 작게 함.
- 2) 클링커 광물과 비슷한 화학적 조성과 높은 균질성 (homogeneity) 를 가진 원료를 사용
- 3) 클링커 광물형성에 필수적인 액상 생성 온도를 낮추기 위하여 용제 (flux) 나 광화제 (mineralizer) 를 사용

이러한 방법들은 모두 반응속도를 증가시키는 방법들이며 이중에서도 세번째 방법이 클링커 소성온도를 낮추는 기술로서 가장 유용한 것으로 평가되고 있다.

본 연구에서는 클링커의 소성온도를 낮추는데 기여할 수 있는 광화제를 문헌조사를 통하여 선정하여 그 가능성을 실험을 통하여 검증하였다.

제 2 장 문 헌 조 사

제 1 절 포틀랜드 시멘트 일반

1. 포틀랜드 시멘트 클링커의 소성반응

포틀랜드 시멘트 원료의 소성에 있어서, 온도의 상승과 더불어 자유수의 증발, 점토의 결합수의 방출, 탄산칼슘의 분해, 석회와 점토의 반응이 일어난다. 1000 °C 이하에서 이미 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (이하 C_{12}A_7 으로 표기), $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (이하 CF로 표기), $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (이하 C_2S 로 표기)의 생성이 시작되며 $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ (이하 C_2AS 로 표기)도 생성된다. 1250 °C 부근까지 C_2S 의 양은 증가하고 C_2AS 는 분해하여 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (이하 C_3A 로 표기), $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (이하 C_4AF 로 표기)등을 생성한다. 클링커 소성 반응의 최종 단계는 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (이하 C_3S 로 표기)의 생성이라고 말할 수 있다. 그러나 C_3S 는 CaO 와 SiO_2 가 3 : 1의 비율로 고상으로 반응하여 생성되는 경우는 극히 드물며 C_2S 와 미반응 CaO (free-CaO 혹은 free lime으로 표기)가 1300 °C 부근에서 CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 등에 의해서 생성된 액상을 매체로 확산되어 생성된다고 알려져 있다. 이러한 C_3S 생성 반응이 시작되면 free-CaO는 급격히 감소하여 1450 °C 부근에서 클링커 소성반응은 거의 완결된다.

2. 포틀랜드 시멘트의 수화능과 강도 발현

킬른에서 소성된 클링커에는 여러 종류의 광물들이 포함될 수 있으나 CaO를 주축으로하는 일반 포틀랜드 시멘트는 주로 C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF 로 구성되어 있다. 이러한 광물들을 포함한 클링커를 미분쇄하여 물과 혼합하면 (Fig. 2-1(a)) 표면에서부터 물과 반응하여 tobermorite gel, $Ca(OH)_2$ 등의 수화물을 형성한다 (Fig. 2-1(b)). 이러한 수화반응이 계속 진행되면 표면에 형성된 수화물층이 성장하여 클링커 분말 사이를 연결하게 되며 (Fig. 2-1(c)) 이것을 setting이라고 한다. 이 후에도 수화반응은 계속 진행되어 클링커 분말사이의 공간이 점점 수화물로 채워지며 이 단계에서 강도발현 (hardening)이 이루어진다 (Fig. 2-1(d)).

클링커 광물들의 수화능 및 강도발현은 각 광물상에 따라 현저한 차이를 보인다. (예를들면 $\beta-C_2S$ 는 수화능을 가지나 $\gamma-C_2S$ 는 수화되지 않는다.) 또한 각 광물상마다 수화속도 또한 제각기 다르다. 앞에서 언급한 포틀랜드 시멘트의 주요 광물상들인 C_3S , $\beta-C_2S$, C_3A , C_4AF 의 수화시간에 따른 강도발현 곡선을 Fig. 2-2²⁾에 나타내었다.

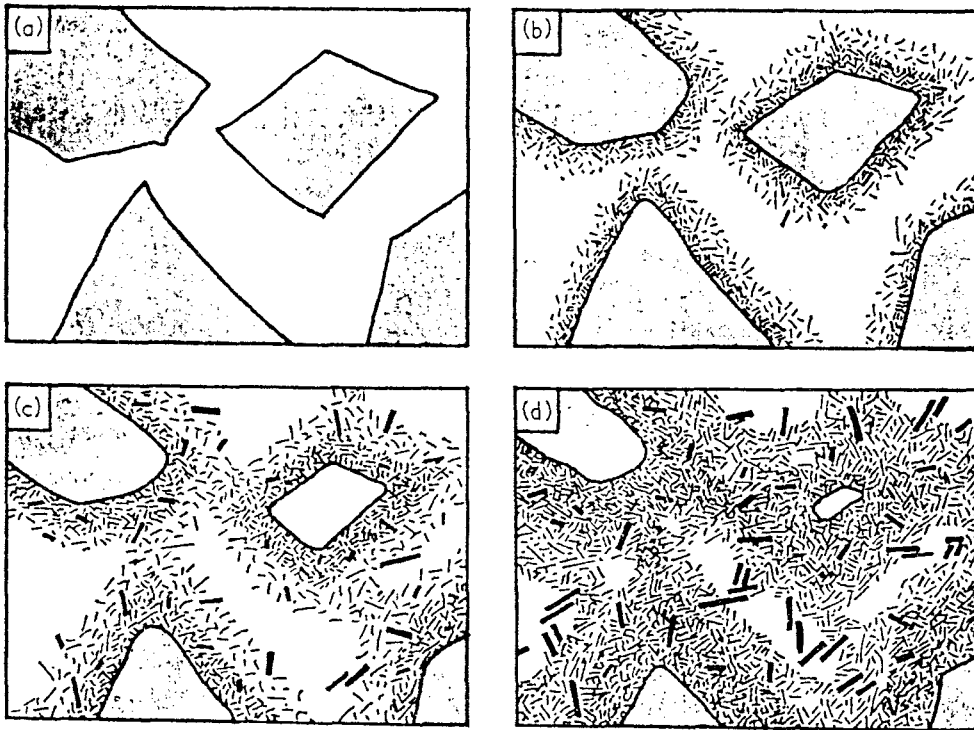


Fig. 2-1 Four stages in the setting and hardening of portland cement

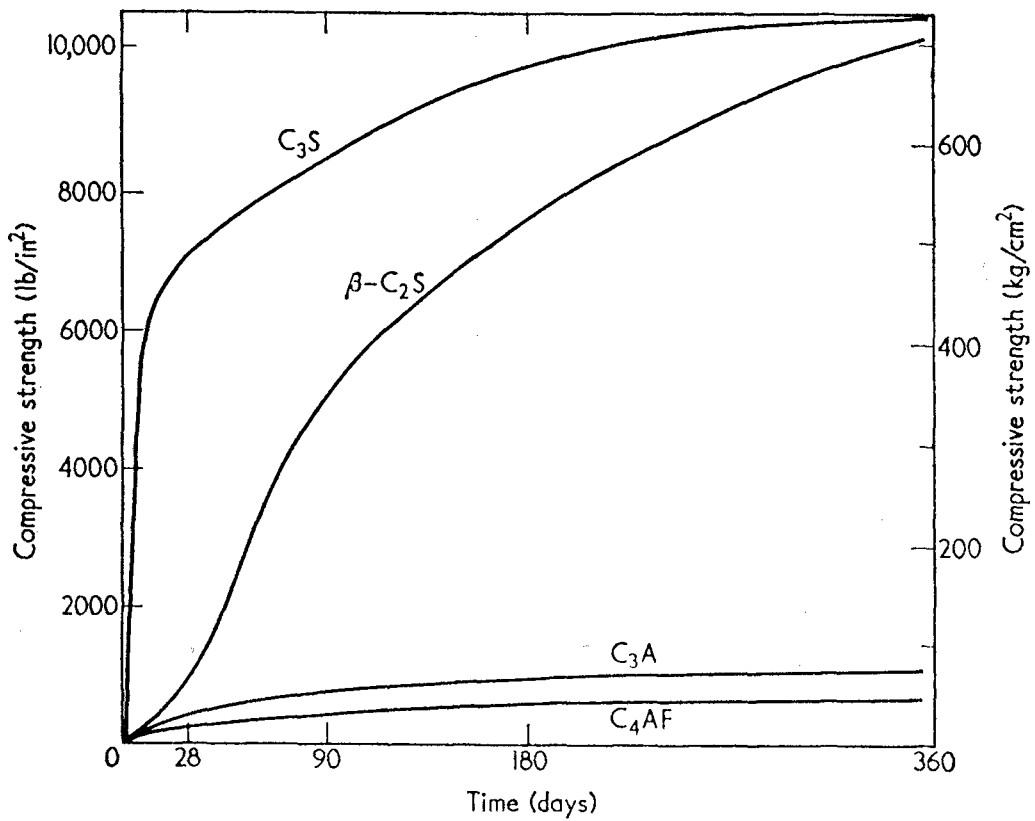


Fig. 2-2. Curves of compressive strengths against curing time for the pure phases C₃S, β-C₂S, C₃A and C₄AF

제 2 절 광화제와 용제의 클링커링 공정에 관한 영향

광화제와 용제의 사용은 원료의 반응성을 향상시키고 보다 낮은 온도에서 액상이 형성되도록 한다. 여기서 용제라함은 액상 생성온도를 낮추어 주는 물질을 의미하며, 광화제라함은 고상 물질들의 반응을 촉진시키는 물질을 가리킨다. CaF_2 (Fluorspar)는 액상이 형성되는 온도를 낮출 뿐 아니라 free-CaO와 다른 광물간의 반응을 촉진하는 효과를 가지고 있으므로 광화제와 용제의 역할을 동시에 수행한다.

클링커링 공정을 촉진하기 위해 CaF_2 를 사용한 것은 1880년대까지 거슬러 올라가나 에너지 절감을 위하여, 원료에 광화제와 용제를 혼합하여 소성함으로써 보다 낮은 온도에서 클링커를 얻으려는 노력은 1970년대에 들어와서야 본격화 되었다.

1. Fluoride Salts

광화제와 용제로서 가장 많이 사용되어진 물질들은 주로 불소계 화합물들이다. 1924년에 Kühl³⁾은 5%, 10%의 CaF_2 첨가가 시멘트 클링커링에 미치는 영향에 대해 연구하였다. 이러한 다량의 CaF_2 첨가는 클링커링 온도를 저하시키고 setting 시간을 지연시키는 효과를 보여주었다. Nagai와 Takahara⁴⁾는 0.5%에서 1%의 CaF_2 , NaF, MgF_2 의 첨가에 대하여 조사하였으며 이들 중 NaF가 가장 효과적인 광화제라고 주장하였다. Budnikov⁵⁾는 C_2S 와 CaO의 반응에 미치는 CaF_2 의 영향을 조사한 결과 CaF_2 를 첨가했을 경우 1200℃에서도 C_3S 가 생성됨을 발견하였다.

Ghosh⁶⁾는 DTA를 사용하여 LiF, NaF, CaF₂, SrF₂, BaF₂의 첨가가 CaCO₃의 분해에 미치는 영향을 조사한 결과 이들의 첨가는 모두 CaCO₃의 탈탄산 반응이 일어나는 온도를 상당히 저하시키며 특히 NaF와 LiF가 효과적임을 발견했다 (Fig.2-3).

2. Fluosilicate Salts

Lea⁷⁾는 그의 연구에서 CaF₂보다 alkali fluosilicate 화합물들이 더 효과적인 광화제라고 주장하였다. 즉 CaF₂의 경우 클링커 액상 생성온도를 100℃~200℃ 정도 낮추기 위해서는 1~3% 정도 첨가해야하나, Na₂SiF₆와 MgSiF₆의 경우는 0.2~0.3% 정도 첨가로 충분하다고 했다. Flint⁸⁾는 3% 정도의 R₂O₃을 함유한(액상량이 매우 적음) 합성원료에 1~2% 정도의 CaF₂, MgSiF₆, Na₃AlF₆, B₂O₃, P₂O₅를 첨가하여 1450℃에서 한시간 동안 소성한 후 free-CaO, C₃S, β-C₂S, γ-C₂S 양을 분석하였다. 그 결과 MgSiF₆가 가장 효과적인 광화제로 판명되었다.

3. 불소를 포함하지 않은 첨가제들

비록 불소화합물들이 가장 효과적인 광화제라고 알려져 있지만, 불소화합물이 아닌 물질들을 광화제로 이용하려는 연구들도 수행되어 왔다. Budnikov⁹⁾는 천연석고가 클링커링에 미치는 영향을 조사한 결과 1300℃ 부근에서 액상이 형성되며 이 액상은 C₃A 생성을 촉진한다고 하였다. 박병철¹⁰⁾은 K₂SO₄-CaSO₄, K₂SO₄-K₂O, CaSO₄-MgO, CaSO₄-K₂O, K₂SO₄-CaSO₄-K₂O-MgO 첨가시, 첨가되는 sulphate 함량 변화에 따른 free-CaO의 변화를 측정

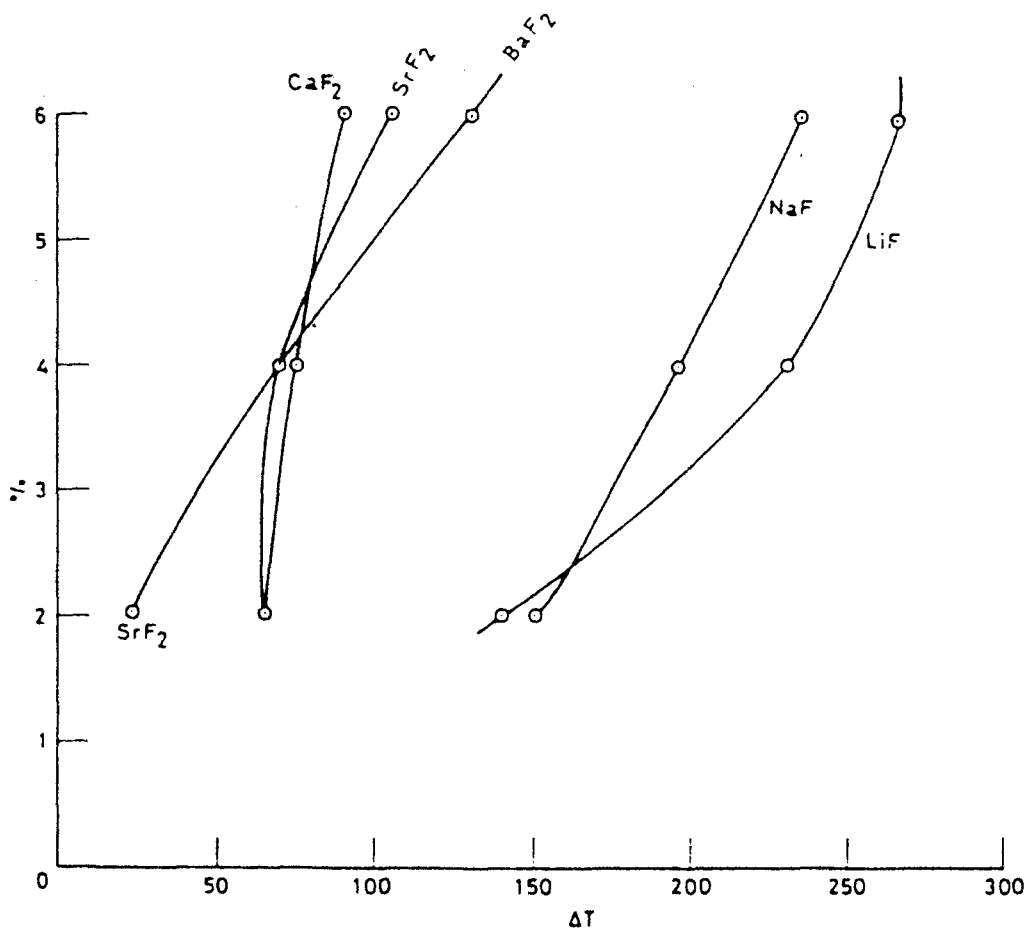


Fig.2-3 The variation in decomposition temperature ($\Delta T = T_{\text{CaCO}_3} - T(\text{CaCO}_3 + \text{mineralizer})$) of CaCO_3 with amount of mineralizer in the mixes containing silica gel and CaCO_3 (1:3)

하여 SO_3 가 클링커링 반응에 미치는 영향을 종합적으로 고찰하였다. 그 결과 CaSO_4 첨가는 sulphate 화합물형성, 액상량의 증가 등을 통해 클링커의 소결능을 향상시키나 CaSO_4 에서 분해되어 생성된 SO_3 의 영향으로 C_3S 의 생성은 억제된다고 하였다. (이러한 C_3S 생성억제 효과는 MgO 의 첨가로 상쇄될 수 있다고 함) 또한 다량의 CaSO_4 첨가는 클링커의 소성능을 저하시켜 free-CaO 양을 증가시킨다고 하였다.

석고 이외에도 철강산업의 부산물인 슬래그 (slag) 를 시멘트 제조에 이용하려는 연구도 활발하다. 그 대표적인 것으로는 이미 실용화된 슬래그 시멘트를 들 수 있으며 이는 60~70%의 슬래그를 사용한 것으로 수화시 발열량이 적고 장기강도가 크며 화학저항성이 큰 장점을 지닌 것으로 알려져 있다. 한편 슬래그를 첨가제로 사용하려는 연구도 행해졌다.^{11,12)} 즉 슬래그는 화학조성이 시멘트와 유사할 뿐 아니라 이미 고온처리를 받고 있으며 CaO와 SiO_2 등이 결합한 형태로 이루어져 있고 반응성이 양호하므로 첨가제로 사용시 클링커 광물합성도 용이하고 클링커 생성이론 열량을 감소시킬 수 있다고 하였다.

4. 짝광화제 및 광화제들의 조합

Tewari¹³⁾ 는 fluorogypsum의 사용이 시멘트 클링커 소성에 미치는 영향에 관해 연구하였다. 그는 SO_3 의 양이 국제 규정 한도를 초과치 않는 범위에서도 광화제의 첨가효과가 매우 좋음을 발견하였다. 즉 2~3% 정도의 SO_3 에 해당하는 fluorogypsum을 첨가하여 1300℃에서 소성된 클링커의 free-CaO 함량은 1%

이하였으므로 약 150 °C 정도의 소성온도 저하가 가능할 것으로 판단하였다. 또한 그는 fluorogypsum을 광화제로 사용할 경우 응결시간 조절을 위하여 따로 석고를 첨가할 필요가 없다고 하였다.

Klemm¹⁴⁾은 CaF_2 , $\text{CaF}_2 + \text{MgO}$, $\text{CaF}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$, $\text{CaF}_2 + \text{MgO} + \text{K}_2\text{SO}_4$ 의 첨가가 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 계에 미치는 영향에 관해 연구하였다. 실험에 사용된 시료들의 명칭과 성분은 Table 2-1과 같다.

Table 2-1. Designations and compositions of samples

Quaternary Composition	CaO/SiO ₂	Al ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃
A	3	0.67
B	3	1.50
C	3	4.00
D	2.6	0.67
E	2.6	1.50
F	2.6	4.00

Table 2-2는 MgO의 첨가가 free-CaO 양을 줄이는 효과를 가져오나 C₃S 생성량에 별다른 영향을 끼치지 않음을 보여준다. 그리고 Al₂O₃/Fe₂O₃ 비의 증가는 그에 따른 free-CaO 양의 증가에서 알 수 있듯이 클링커의 소성능을 저하시킨다.

Table 2-2. Analysis of compositions containing CaF_2 ($0.5\% \text{F}^-$) and MgO , burned 30 minutes at 1300°C

Composition	Clinker			Silicate Phase	
	Free CaO (%)	C_3S (%)	$\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaF}_2^*$	F^- (%)	F^- (%)
A + CaF_2	3.8	50	0	0.41	0.33
A + 1% MgO + CaF_2	5.2	57	0	0.40	0.35
A + 3% MgO + CaF_2	4.1	51	0	0.39	0.33
B + CaF_2	5.6	45	+	0.39	0.29
B + 1% MgO + CaF_2	4.0	51	0	0.40	0.34
B + 3% MgO + CaF_2	3.9	49	0	0.38	0.33
C + CaF_2	8.3	47	+++	0.38	0.24
C + 1% MgO + CaF_2	6.7	46	++	0.40	0.25
C + 3% MgO + CaF_2	5.9	50	++	0.39	0.29
D + CaF_2	2.6	36	0	0.40	0.29
D + 1% MgO + CaF_2	1.5	32	0	0.41	0.31
D + 3% MgO + CaF_2	1.5	35	0	0.39	0.34
E + CaF_2	3.4	33	+	0.37	0.24
E + 1% MgO + CaF_2	1.3	33	0	0.39	0.31
E + 3% MgO + CaF_2	2.0	33	0	0.38	0.29
F + CaF_2	4.1	38	++	0.38	0.20
F + 1% MgO + CaF_2	1.6	36	++	0.40	0.21
F + 3% MgO + CaF_2	4.5	32	++	0.39	0.19

*The $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaF}_2$ contents given in relative units
 0 = none, + = detectable, ++ = moderate, +++ = substantial

Table 2-3 은 K_2SO_4 의 첨가가 free- CaO 양의 증가를 가져올 뿐 아니라 C_3S 생성량 또한 저하시킴을 보여준다. CaF_2 를 첨가한 시료 B 를 1200°C 와 1300°C 에서 소성한 결과 각 온도에서 생성될 수 있는 대부분의 C_3S 는 15분 이내에 생성되었으며 이 때 1200°C 에서 얻어진 최대 C_3S 생성량은 40%, 1300°C 에서는 55% 정도였다.

Kumar¹⁵⁾ 는 CaF_2 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, 0.5% CaF_2 + 0.5% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 첨가가 클링커링 반응에 미치는 영향 및 이들의 첨가에 의한 에너지 절감에 대해 연구하였다. 이 실험에서

Table 2-3. Analysis of compositions B and C containing CaF_2 (0.5% F^-) and various minor oxides, burned 30 minutes at 1300 °C

Composition	Clinker				Silicate Phase
	Free CaO (%)	C_3S (%)	$\text{C}_{11}\text{A}_7\text{C}_2\text{F}_2^*$	F^- (%)	F^- (%)
B	28.2	2			
B + 1% MgO	19.0	15			
B + CaF_2	3.8	50	+	0.41	0.25
B + 1% MgO + CaF_2	2.1	51	+	0.40	0.31
B + 3% MgO + CaF_2	2.9	50	0	0.43	0.34
B + 1% SO_3 + CaF_2	4.2	30	+	0.38	0.21
B + 1% MgO + 1% SO_3 + CaF_2	4.0	30	0	0.57	0.24
B + 3% MgO + 1% SO_3 + CaF_2	2.0	37	0	0.37	0.25
C	36.0	1			
C + 1% MgO	22.6	9			
C + CaF_2	4.4	34	+++	0.42	0.16
C + 1% MgO + CaF_2	3.5	50	+++	0.42	0.25
C + 3% MgO + CaF_2	2.9	51	++	0.41	0.27
C + 1% SO_3 + CaF_2	5.9	26	+++	0.40	0.14
C + 1% MgO + 1% SO_3 + CaF_2	7.2	33	++	0.58	0.16
C + 3% MgO + 1% SO_3 + CaF_2	4.4	51	++	0.39	0.23

는 시약이 아닌 실제 시멘트 공장에서 사용하는 원료로 클링커를 소성하였다. 비교 기준으로 삼기 위해 광화제를 첨가치 않고 1450 °C에서 소성한 클링커의 광물량은 Table 2-4 와 같다.

Table 2-4. General average modulli and mineral composition of clinkers formed at 1450 °C

Average module values		Mineral content %	
		Free CaO	1.0
MS	2.8	C_3S	50.0
MA	1.8	C_2S	32.0
LSF	0.92	C_3A	9.0
		C_4AF	8.0

광화제를 첨가하여 소성한 클링커들의 광물량은 Table 2-5와 같다.

Table 2-5는 모든 조건(다양한 소성온도와 다양한 첨가량)에서 광화제를 첨가한 시료가 그렇지 않은 시료보다 월등한 소성능 즉 낮은 free-CaO 함량을 가짐을 보여주고 있다. 또한 광화제를 첨가한 시료들이 그렇지 않은 시료보다 높은 C₃S 함량을 가짐을 알 수 있다. 각 첨가제별로 적시하면 다음과 같다.

- CaF₂의 경우 1300 ℃에서는 1% 이상, 나머지 온도에서는 0.5% 이상 첨가시 free-CaO 양과 C₃S 생성량이 만족한 수준에 도달했다.
- Ca₃(PO₄)₂의 경우 1400 ℃를 제외한 모든 온도에서 1% 이상의 첨가가 유효함을 알 수 있다. 그러나 1% 이상의 Ca₃(PO₄)₂ 첨가는 setting을 지연시키고 초기강도를 저하시키는 문제점이 있다.
- CaSO₄·2H₂O의 경우 1350 ℃, 1% 이상 첨가시에만 효과적이다.
- 0.5% CaF₂ + 0.5% CaSO₄·2H₂O의 경우 모든 온도에서 만족스러우며 특히 1350 ℃ 이상에서는 매우 우수한 결과(free-CaO ≤ 0.2%)를 보여주고 있다.

광화제의 종류 및 첨가량과 소성능과의 관계를 좀 더 자세히 살펴보면 Fig. 2-4와 같다.

Fig. 2-4는 짝광화제 0.5% CaF₂ + 0.5% CaSO₄·2H₂O와 다른 광화제를 0.5% 첨가한 결과의 비교인데 모든 온도구간에서 짝광화제의 사용이 매우 효과적임을 보여주고 있다.

짝광화제에 대한 실험결과를 요약하면 다음과 같다.

Table 2-5. Burnability characteristics of a raw meal with various mineralizers I-CaF₂:II-Ca₃(PO₄)₂:III-CaSO₄·2H₂O, (a) free-CaO:(b) C₃S:(c) C₂S:(d) intermediate phase

% Mineralizer (Wt% of raw meal)	1300°C				1350°C				1400°C				1450°C				
	(a)	(b)	(c)	(d)	(a)	(b)	(c)	(d)	(a)	(b)	(c)	(d)	(a)	(b)	(c)	(d)	
0.0	10	27.6	48.0	14.3	10	30.7	45.4	13.8	7.0	40.5	37.4	15.1	1.0	50.2	34.0	14.8	
0.5	I	8.5	32.7	44.2	14.5	0.2	36.3	50.8	12.7	1.5	45.1	39.5	13.9	0.8	52.5	33.0	13.7
	II	7.5	34.4	42.9	15.0	2.5	34.1	51.5	11.8	2.0	45.1	37.2	15.7	1.0	49.7	35.3	13.9
	III	8.2	28.6	49.0	14.1	2.5	34.1	47.7	15.6	1.75	45.5	35.7	17.0	0.75	49.8	33.9	16.5
1.0	I	1.25	39.6	43.1	16.0	0.5	42.0	39.6	17.9	0.75	50.4	34.8	14.0	0.8	55.5	31.1	12.5
	II	1.8	40.0	42.3	15.8	1.0	39.1	42.0	17.8	0.8	47.7	36.5	14.9	0.8	54.6	27.0	14.9
	III	1.5	35.7	46.4	16.0	1.0	43.0	39.6	16.3	1.0	48.0	33.6	17.3	0.9	51.6	30.8	16.6
1.5	I	1.75	43.5	37.7	17.0	1.25	48.2	33.9	16.6	0.75	53.9	30.3	15.0	0.37	60.1	24.5	15.0
	II	1.8	45.2	35.1	18.2	1.0	44.5	38.4	16.0	0.8	55.2	28.0	15.9	0.6	57.7	25.0	16.6
	III	1.85	38.0	43.3	16.7	1.0	43.7	38.2	17.0	1.0	50.1	31.7	17.1	0.8	55.5	27.0	16.7
2.0	I	1.6	50.7	31.8	15.9	1.0	55.8	26.0	17.1	0.65	61.6	21.4	16.4	0.30	64.2	20.3	15.2
	II	1.8	48.2	34.1	14.8	1.0	54.4	28.5	16.0	0.8	57.5	22.8	16.8	0.5	60.5	24.0	15.9
	III	1.9	40.9	41.4	15.8	1.0	45.3	26.7	17.0	0.8	50.7	28.8	18.6	0.6	56.1	25.8	17.4
0.5% CaF ₂ + 0.5% CaSO ₄ ·2H ₂ O	1.25	38.2	44.1	16.5	0.2	39.0	48.8	12.0	0.2	48.8	39.0	12.0	0.2	60.3	27.8	11.7	

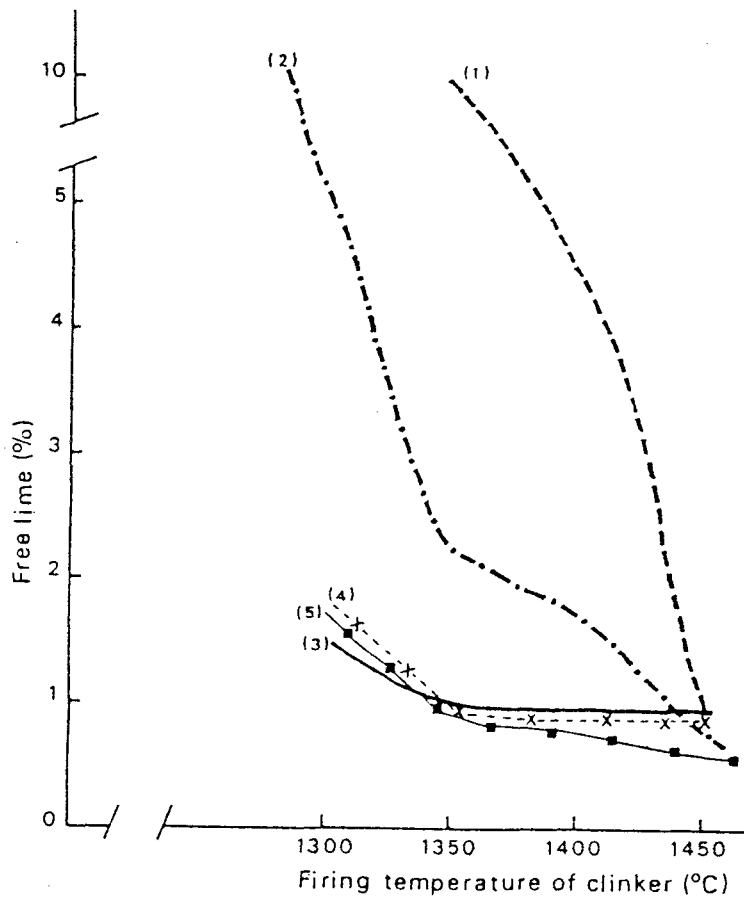


Fig. 2-4. Burnability characteristics of a raw meal with (1) 0%, (2) 0.5%, (4) 1.0%, (4) 1.5%, (5) 2.0% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

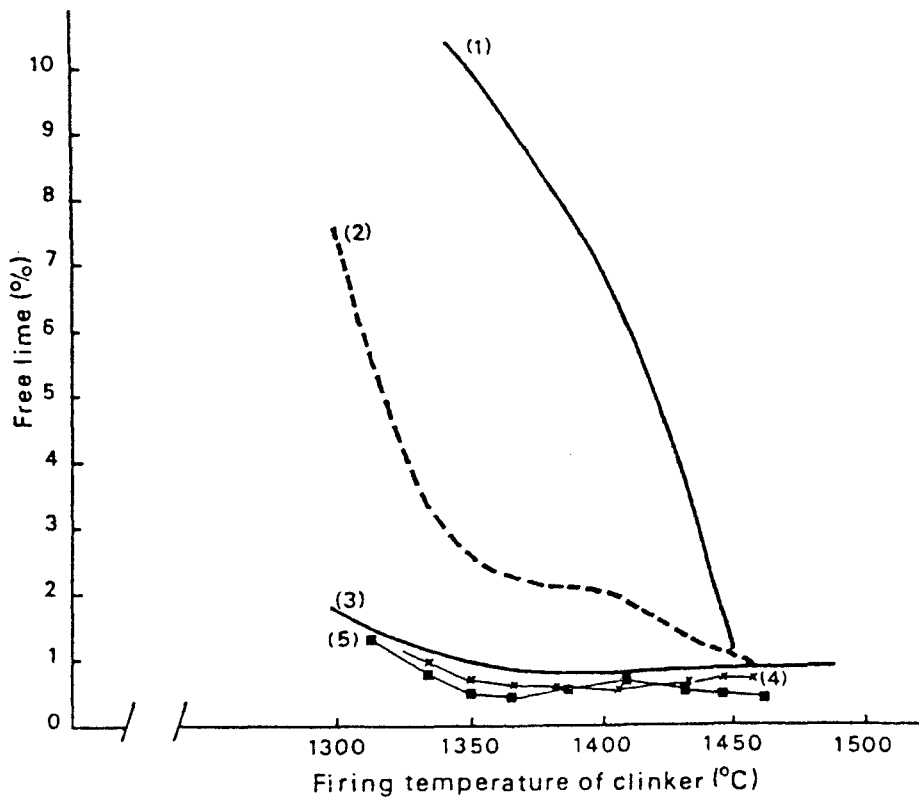


Fig. 2-5. Burnability characteristics of a raw meal with (1) 0 %, (2) 0.5 %, (3) 1.0 %, (4) 1.5 %, (5) 2.0 % $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

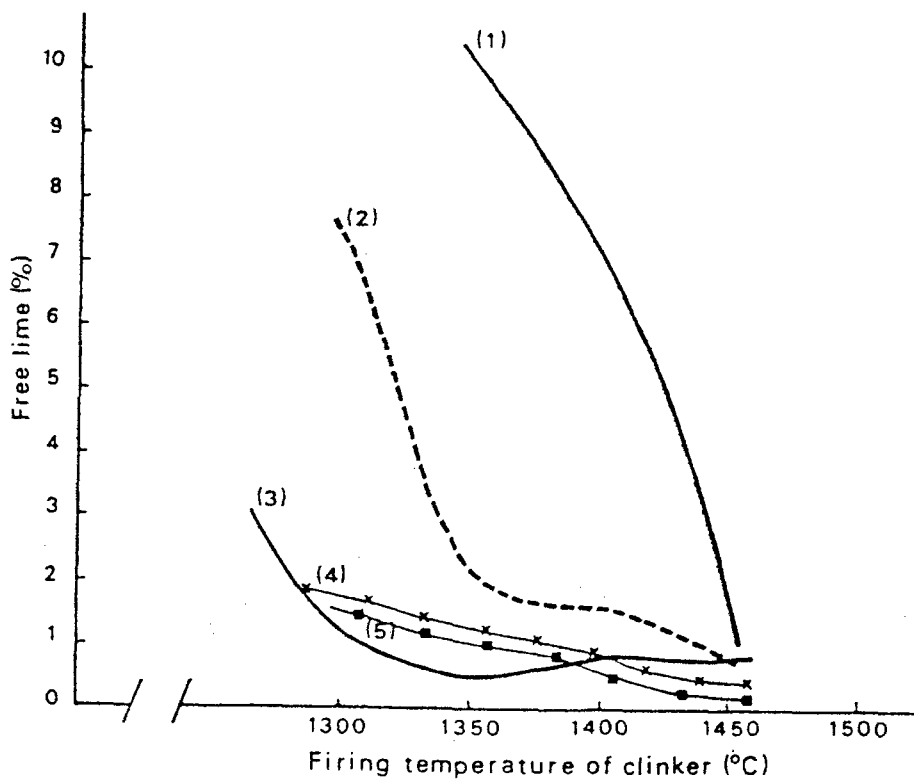


Fig. 2-6. Burnability characteristics of a raw meal with (1) 0 %, (2) 0.5 %, (3) 1.0 %, (4) 1.5 %, (5) 2.0 % CaF_2

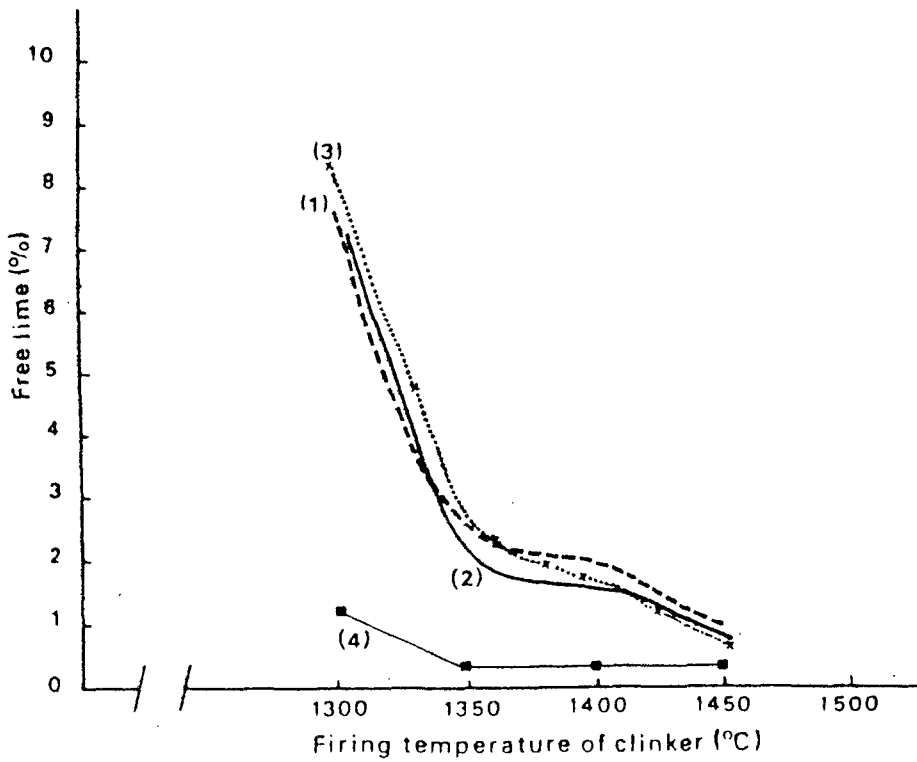


Fig. 2-7. Burnability characteristics of raw meal with (1) 0.5% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, (2) 0.5% CaF_2 (3) 0.5% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and (4) 0.5% CaF_2 + 0.5% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

- 짝광화제를 첨가하여 1300 ~ 1350 °C에서 소성된 클링커는 광화제를 첨가치 않고 1400 ~ 1450 °C에서 소성한 클링커 보다 품질과 setting behavior에서 우수
- 첨가량을 더이상 늘여도 그 효과는 크지 않음으로 위의 첨가량이 적절함
- 결론적으로 짝광화제의 사용은 생산된 클링커의 품질을 저하시키지 않고도 100 °C 이상의 온도저하에 따르는 에너지 절약을 가능케 할 것으로 기대됨.

소성온도 저하에 따르는 기대에너지 절감 효과를 추산한 결과는 다음과 같다.

Table 2-6 은 배출가스 절감에 대한 에너지 절감량을 제외하고도 건식공정의 경우 100 °C 저하에서 약 7 %, 150 °C 저하에서 약 11 % (건식공정의 경우 클링커 1 kg 당 필요열량은 850 Kcal 정도임) 의 에너지 절감이 기대됨을 보여준다.

Moir¹⁶⁾ 는 짝광화제 $\text{CaSO}_4 + \text{CaF}_2$ 의 첨가가 클링커 소성 및 최종 시멘트 물성에 미치는 영향에 대해 연구하였다. Free-CaO 함량이 2 % 이하인 경우를 소성능에 대한 판단 기준으로 하여 실험한 결과는 다음과 같다.

Fig. 2-8 은 소성온도 1400 °C 이하에서 free-CaO 함량이 2 % 이하인 제품을 얻기 위해서는 0.5 % CaF_2 에 5 % 이상의 CaSO_4 를 더하여 사용하여야 함을 보여준다.

각 광화제 조합별로 소성능에 대한 실험결과를 Table 2-7 에 나타내었다.

Table 2-7 은 0.5 % $\text{CaF}_2 + 6\%$ CaSO_4 가 가장 효과적인

Table 2--6. Fuel and power economy by use of mineralizer,
 0.5 % CaF_2 + 0.5 % $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Savings and processes	Lowering burning zone temperature by 100°C		Lowering burning zone temperature by 150°C	
	Wet process	Dry process	Wet process	Dry process
Savings in heat: (Kcal/kg clinker)				
From combustion of gases	80.0	49.2	120.0	73.80
From radiation losses	17.0	11.08	26.0	16.62
Total	97.0	60.28	146.0	90.42
Saving in coal: (kg/tonne clinker)				
At burner pipe	17.32	10.76	26.07	16.14
Extra due to 10% water	1.73	1.24	2.60	1.86
Extra due to 5% transit losses	0.95	0.40	1.43	0.60
Total	20.00	12.40	30.00	18.60
Power economy as viewed in terms of reduction of exit gases:				
Reduction in volume of exit gases to be handled	136.0	85.0	205	127
Reduction in air volume required for clinker cooling (Nm ³ /tonne clinker)	209.0	168.0	311	250
Reduction in air volume required after taking 25% extra to cope with the production fluctuations (Nm ³ /tonne clinker)	52.0	42.0	78.0	62.0

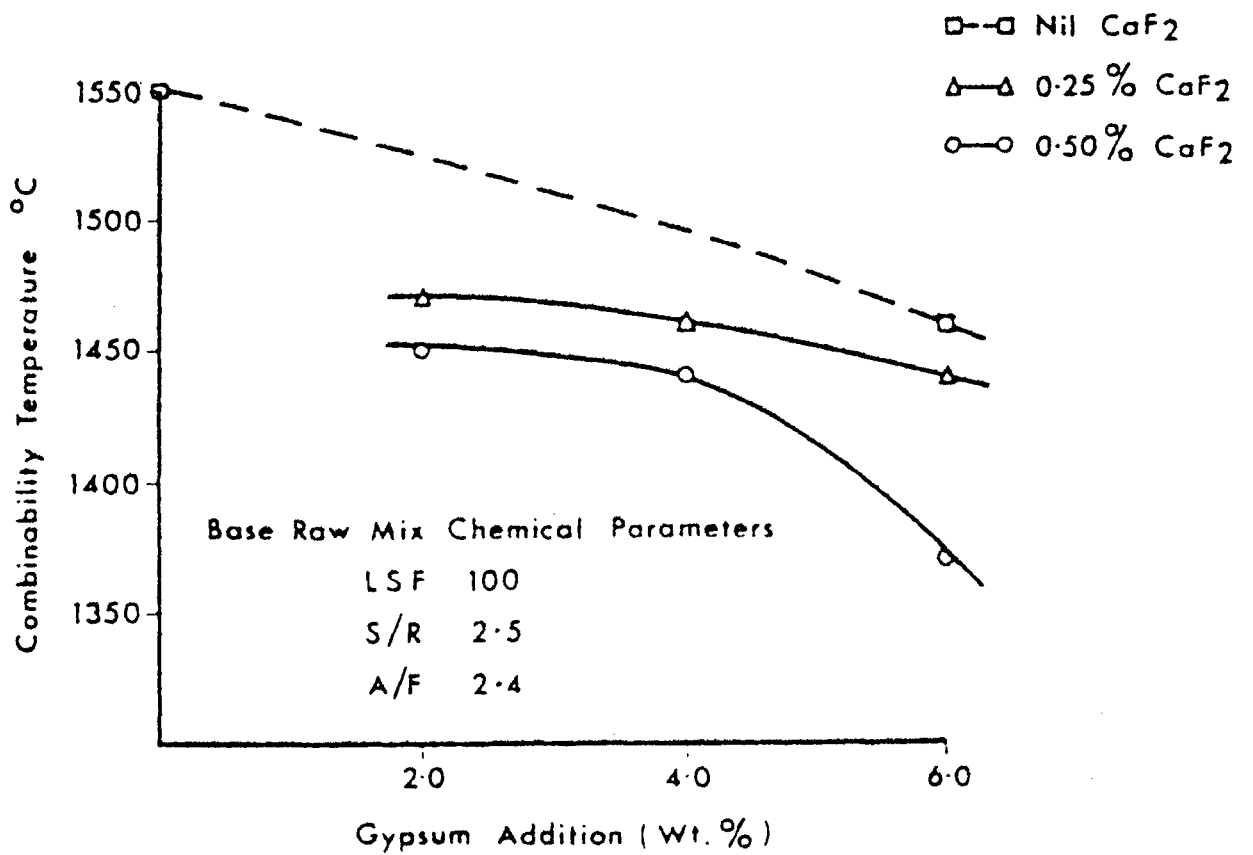


Fig.2-8. Influence of gypsum and CaF₂ additions on combinability temperature required for 2% free lime

Table 2-7. Influence of mineralizer proportions on combinability of work's raw mix

Sample code	Mineraliser addition to raw mix		Clinker chemical parameters						Calculated clinker C ₃ S %	Free lime content %				Combinability temperature for 2% free lime °C
	Gypsum %	CaF ₂ %	LSF(1) %	LSF(2) %	S/R	A/F	SO ₃ %	F ₂ %		1350°C	1400°C	1450°C	1500°C	
MIN/1	nil	nil	99.8	99.6	2.6	2.4	0.2	0.02	38.2	—	8.3	5.5	3.4	1550
MIN/2	2.0	0.25	101.5	100.7	2.6	2.4	0.8	0.12	57.6	6.3	4.0	2.4	—	1470
MIN/3	2.0	0.50	101.2	100.0	2.6	2.4	1.2	0.21	55.8	5.0	3.7	2.0	—	1450
MIN/4	4.0	0.25	102.4	100.0	2.6	2.4	2.2	0.10	53.4	5.4	4.1	2.1	—	1460
MIN/5	4.0	0.50	102.5	100.5	2.6	2.4	1.9	0.22	58.7	5.2	3.1	1.7	—	1440
MIN/6	6.0	nil	103.6	99.8	2.6	2.4	3.4	0.02	52.2	5.2	4.0	2.3	—	1460
MIN/7	6.0	0.25	103.6	99.9	2.6	2.4	3.2	0.12	55.3	3.9	3.0	1.8	—	1440
MIN/8	6.0	0.50	103.8	99.7	2.6	2.4	3.7	0.23	59.8	2.4	1.7	1.6	—	1370

Table 2--8. Combinability results illustrating potential for increased cement C₃S contents

Sample code	Mineraliser addition to raw mix		Raw mix residue plus 90 microns %	Clinker chemical parameters*						Calculated clinker C ₃ S* %	Free lime content† %				Combinability temperature for 2% free lime °C
	Gypsum %	CaF ₂ %		LSF(1) %	LSF(2) %	S/R	A/F	SO ₃ %	F ₂ %		1300°C	1350°C	1400°	1450°C	
MIN/9	6.0	0.50	8.5	101.4	98.0	2.5	2.3	3.1	0.22	57.9	4.1	2.1	1.3	0.7	1360
MIN/10	6.0	0.50	10.1	101.5	97.8	2.9	2.3	3.6	0.25	60.1	4.3	2.2	1.3	0.9	1360
MIN/11	6.0	0.50	10.0	102.3	98.4	4.0	2.3	3.7	0.25	64.7	6.1	2.6	1.6	1.0	1380
MIN/12	6.0	0.50	10.4	102.4	98.5	5.8	1.9	3.6	0.25	65.4	7.1	3.9	2.9	2.4	1470
MIN/13	6.0	0.50	4.9	102.4	98.5	5.8	1.9	3.6	0.25	68.6	5.2	2.9	2.1	1.8	1420
MIN/1	nil	nil	8.5	99.8	99.6	2.6	2.4	0.2	0.02	38.1	—	—	8.3	5.5	1550

Table 2-9. Quality of typical U.K. production cements and mineralized high alite cement

Cement	SSA $\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$	Compressive strengths MPa 1:2.5:3.5 mix				Workability	
		1 d	3 d	7 d	28 d	w/c	Slump mm
OPC	330	10	23	33	44	0.60	30
RHPC	450	15	28	35	46	0.60	40
Mineralised cement	450	25	40	50	57	0.60	60
"	450	30	45	54	62	0.55	25

광화제 조합임을 보여주고 있다.

Table 2-8은 Table 2-7의 결과를 토대로하여 0.5% CaF_2 + 6.0% CaSO_4 첨가에 의한 high-alite 시멘트의 제조 가능성을 실험한 결과이며, 그 결과는 90 μm 잔사량과 LSF, SM, IM을 조절함으로써 1360 $^\circ\text{C}$ 근처에서 약 60%의 C_3S 함량을 가진 시멘트를 생산할 수 있음을 보여주고 있다.

Table 2-8에서 생산된 시멘트와 영국에서 생산된 일반 포틀랜드 시멘트의 품질을 비교한 결과는 Table 2-9와 같다.

Table 2-9는 0.5% CaF_2 + 6% CaSO_4 를 첨가하여 제조된 시멘트는 일반 시멘트보다 1일 강도가 3배 이상 높으며 28일 강도 또한 현저하게 높음을 보여주고 있다.

광화제 사용에 의한 에너지 절감효과에 대해 Kumar는 소성온도를 200 $^\circ\text{C}$ 정도 낮추더라도 cooler로부터의 낮은 열회수를 감안하면 전체에너지 절감효과는 5% 이하일 것으로 추정했다. 즉 광화제의 사용은 에너지 절감효과 보다는 품질향상등의 측면으로 연구되어야 할 것으로 주장했다.

제 3 절 클링커 광물상에 대한 광화제의 영향

Fluoride나 fluosilicate의 첨가는 클링커 광물상들의 생성량을 변화시킨다. 가장 현저한 첨가효과는 액상 형성온도 저하 C_3S 형성반응의 활성화 및 free-CaO의 급격한 감소를 들 수 있겠다. 그러나 첨가 효과를 좀 더 자세히 살펴보면 광화제의 첨가는 근본적으로 반응이 진행되는 경로를 변경시키며 경우에 따라서는 새

로운 중간상이나 새로운 최종 광물상을 생성시킨다. 제 2 절에서 fluoride가 fluosilicate 보다 덜 효과적인 광화제임이 밝혀졌지만 광화제의 첨가에 따른 클링커 광물상의 변화는 비교적 간단한 화합물인 CaF_2 에 대해 주로 이루어져 왔다.

1. Calcium Silicate 형성에 대한 광화제의 영향

Welch¹⁷⁾ 는 다른 시멘트 광물이 없는 상태에서 실험해 본 결과 F-ion들이 C_3S 의 결정격자 속으로 들어가며 이로 말미암아 C_3S 의 구조가 triclinic에서 monoclinic으로 바뀐다고 하였다. Bereczky¹⁸⁾ 는 C_3S 생성반응에 CaF_2 가 첨가되면 두가지 새로운 silico fluoride가 생성됨을 발견하였으며 이들은 $(\text{C}_2\text{S})_2 \cdot \text{CaF}_2$ 와 $(\text{C}_3\text{S})_3 \cdot \text{CaF}_2$ 의 조성을 가진 것으로 알려졌다. 위의 화합물중 $(\text{C}_3\text{S})_3 \cdot \text{CaF}_2$ 는 1200℃에서 분해되어 F-ion을 포함한 monoclinic C_3S 를 생성한다. Tanaka¹⁹⁾ 는 C-S- CaF_2 삼상계를 연구한 결과 1113℃에서 $(\text{C}_{11}\text{S}_4) \cdot \text{CaF}_2$ 라는 새로운 중간상을 발견하였으며 이 중간상은 1185℃에서 trigonal C_3S 와 α' - C_2S 를 생성한다고 하였다. 그러나 이 새로운 중간상 $(\text{C}_{11}\text{S}_4) \cdot \text{CaF}_2$ 는 $(\text{C}_3\text{S})_3 \cdot (\text{C}_2\text{S}) \cdot \text{CaF}_2$ 의 조성에 해당하므로 앞에서 언급한 $(\text{C}_3\text{S})_3 \cdot \text{CaF}_2$ 의 변화된 형태라는 주장도 있다.

2. Calcium Silicate 수화에 대한 광화제의 영향

불소를 포함한 광화제가 최종 시멘트의 강도발현에 어떠한 영향을 미치느냐 하는 문제에 대해서는 아직 명확한 결론이 나와 있지 않은 상태이다. Welch¹⁷⁾ 는 CaF_2 와 CaSO_4 의 첨가가 시멘

트의 강도에 미치는 영향을 조사하였으며 그 결과는 대체적으로 비슷한 강도를 보여 준다고 하였다. 그러나 순수한 C_3S 에 0.5%의 F-ion이 들어갔을 때는 상당한 정도의 강도 저하를 보인다고 하였다.

제 3 장 실험 방법

제 1 절 원 료

포틀랜드 시멘트 제조에 있어 CaCO_3 원으로서 석회석을, SiO_2 및 Al_2O_3 원으로서 점토를, Fe_2O_3 원으로서 철 광석을 주로 사용하며 이밖에도 소량의 slag, 광미, sludge 등을 함께 사용한다. 본 실험에서 사용되는 대부분의 원료들은 국내 S시멘트사에서 사용하고 있는 원료들이며 특히 광화제가 첨가되지 않은 batch는 S사에서 혼합분쇄 공정을 거친 raw mix(R batch라고 명명함)를 그대로 사용하였다.

제 2 절 원료의 화학적 성분분석

각 원료의 화학적 성분을 습식분석법으로 분석하였으며 이들에 대한 X-선 회절분석도 행하였다.

제 3 절 광 화 제

본 실험에서는 slag, 석고, 형석을 광화제로 사용하였다. 이들의 화학적 성분도 습식 분석법으로 분석하였으며 X-선 회절분석도 행하였다.

제 4 절 광화제와 원료의 조합

조합에 앞서서 광화제의 분말도를 시멘트 raw mix 기준 ($105\ \mu\text{m}$ 잔사 약 6.7%)과 맞추기 위하여 ball mill을 사용하여 분쇄하였다. 이 분쇄된 광화제를 S사에서 혼합 분쇄된 raw mix에 먼저 더한 후 각 batch별로 L.S.F., S.M., I.M. 등의 계수를 조정하기 위하여 필요한 원료를 더하였다. 이렇게 만들어진 각 batch는 24시간 동안 습식혼합 과정을 거친 후 건조되었다.

본 실험에서 사용한 batch들의 원료 조합을 Table 3-1에 나타내었다.

제 5 절 시편의 성형 및 소성

각 batch들은 성형에 들어가기 전에 $1000\ \text{C}$, 1시간 동안 탈탄산 시킨후 유발에서 잠시 분쇄하였다. 각 시편은 탈탄산 된 분말 1g 정도를 취하여 지름 1cm의 mold에서 1ton의 압력으로 성형되었다. 이때 CaO의 수분과의 반응을 고려하여 binder는 쓰지 않았다. 성형된 시편은 $1350\ \text{C} \sim 1450\ \text{C}$ 까지 $50\ \text{C}$ 간격으로 소성되었으며 최고 온도 유지시간은 20분이었다. 이때 사용된 전기로는 아남산업사의 super kanthal 노이다. 최고 온도에서 20분 동안 소성된 시편은 공기중에서 급냉되어졌다.

제 6 절 소성된 시편의 특성조사

1. Free-CaO 함량 측정

소성된 시편의 free-CaO 양은 ethylene glycol법에 의해 측정되었다. 이를 위해 먼저 시편을 유발에서 충분히 분쇄한 뒤 ethylene glycol을 가하여 60 ~ 70℃의 water base에서 30분 동안 처리한다. 이렇게하여 ethylene glycol에 녹아 나온 free-CaO 양을 1/10 HCl 용액으로 적정하여 그 양을 알아낸다.

2. 클링커 광물상의 정성 및 정량분석

소성된 시편중 일부는 다시 분쇄되어 X선 회절 분석기로 그 생성 광물상의 X-ray pattern을 얻었다. 이 X-ray pattern으로부터 생성 광물상의 종류와 그 양의 대체적인 비교를 행하였다.

소성된 시편중 polishing이 가능한 것들은 SiC paper로 차례대로 polishing되었다. 이들을 0.3 μm alumina powder로 finishing하여 ultrasonic으로 세척한 뒤 1% HNO₃ 용액으로 7 ~ 8초간 etching하여 현미경 사진을 얻었다. 각 광물상의 양은 point method를 사용하여 얻어졌다.²⁰⁾

Table 3-1. Designations and compositions of each batches

Designations of Batches	Batch Composition(wt.%)							
	성 신 Raw Mix	저 품 위 석 회 석	금성광미	동슬래그	경 석	슬래그	석 고	형 석
R	100.00							
RS 2	82.00	14.12	0.72	0.34	0.04	2.00		
RS 4	65.00	27.37	1.40	0.66	0.02	4.00		
RS 6	47.00	41.49	2.12	1.00	0.07	6.00		
RS 8	30.00	54.03	2.76	1.31		8.00		
RS 10	13.00	67.98	3.47	1.65	0.03	10.00		
RG 2	90.00	7.27	0.61	0.11	0.60		2.00	
RG 4	88.00	7.50	0.88	0.10	0.71		4.00	
RG 6	86.00	7.73	1.16	0.09	0.82		6.00	
RG 8	84.00	7.96	1.43	0.07	0.94		8.00	
RG 10	84.00	6.43	1.62	0.03	0.93		10.00	

Table 3-1. (Continued)

Designations of Batches	Batch Composition(wt.%)							
	성 신 Raw Mix	저 품 위 석 회 석	금성 광미	동슬래그	경 석	슬래그	석 고	형 석
RGS 2	80.00	14.36	0.99	0.33	0.15	2.00	2.00	
RGS 4	63.00	26.07	1.86	0.61	0.13	4.00	4.00	
RGS 6	44.70	38.93	2.79	0.90	0.18	6.00	6.00	
RGS 8	26.20	51.96	3.72	1.21	0.24	8.00	8.00	
RGS 10	7.70	65.00	4.65	1.51	0.31	10.00	10.00	
RG 0.5	100.00						0.50	
RG 1.0	100.00						1.00	
RG 0.5 F 0.5	100.00						0.50	0.67
RG 1 F 0.5	100.00						1.00	0.67
RG 2 F 0.5	90.00	0.61	0.61	0.11	0.60		2.00	0.67
RG 4 F 0.5	88.00	0.88	0.88	0.10	0.71		4.00	0.67
RG 6 F 0.5	84.00	1.43	1.43	0.07	0.94		6.00	0.67
RG 8 F 0.5	84.00	7.96	1.43	0.07	0.94		8.00	0.67
RG 10 F 0.5	84.00	6.43	1.62	0.03	0.93		10.00	0.67

제 4 장 결과 및 고찰

제 1 절 원료와 광화제의 성분 및 batch 조합

1. 원료의 화학적 성분분석 및 X-선 회절분석

우리나라에는 양질의 석회석 광상이 풍부하게 존재하여 석회석 자원은 매우 충분하다. 시멘트 원료로서 CaCO_3 90% 이상의 양질의 경석회석이 널리 이용되고 있다. 시멘트용 석회석으로는 이론상 클링커 속에 함유되는 CaO 는 최고 약 67%이므로 석회석 속에 함유되는 이물질들이 소요 점토분의 일부로서 도움이 되는 것이라면 CaCO_3 의 순도는 85% 정도라도 될 것이다. 그러나 품질의 불균일, 원료 혼합의 불균일, 소성용탄의 회분혼입 등의 실질적인 문제를 고려한다면 순도 90% 이상인 것을 사용해야 한다.

시멘트 4대 성분, 즉 CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 중 CaO 성분은 앞서 언급한 석회석 (CaCO_3)에서 구하고 SiO_2 와 Al_2O_3 는 점토질 원료에서 구한다. 시멘트 제조에 사용되는 석회석의 순도에 따라 이것에 배합하는 점토의 성분은 자연히 정해지는데, 순도 95% 정도의 석회석을 사용할때 60~70%의 SiO_2 를 함유한 점토의 사용이 바람직하다. 그러나 실제 연규석, 산화철 등을 동시에 사용해서 부족함을 조정하면 SiO_2 의 함량이 이에 미달하는 점토도 사용할 수 있다. 시멘트의 소성 및 품질의 우열은 점토 원료의 화학성분과 물리적 성질에 따라 좌우되므로 점토의 성질에는 특히 주의해야 한다. 일반적으로 점토는 SiO_2 함량이 많고

Fe_2O_3 성분이 풍부하며 MgO , 알칼리 성분이 적고 입자는 매우 잘라서 분쇄하기 쉬운 것이 좋다.

포틀랜드 시멘트 속에는 약 3~4%의 산화철이 포함된다. 석회석 혹은 점토 원료중에서 다량의 철분을 함유하는 경우를 제외하고는 이것만으로 시멘트속의 철분을 충족시킬 수는 없으므로 이것을 보충하기 위해 산화철 원료가 사용된다. 철분의 작용으로서는 시멘트 원료의 소성시에 용매로서 작용하여 원료의 소성을 용이하게 하며, 석회, 점토와 화합해서 수경성 화합물인 셀리트(celit)를 생성하는데 이것은 C_3S 의 생성을 용이하게 하여 시멘트의 강도 증진에 기여한다. 또한 시멘트속의 철분은 MgO , Mn_2O_3 등과 더불어 시멘트 특유의 회색을 부여하는 요소중의 하나이므로 시멘트 색조 관리상에서도 중요한 성분이다.

실험에 사용된 원료들의 화학성분 분석결과를 Table 4-1에, X-선 회절분석 결과를 Fig. 4-1에 나타내었다. 이 분석 결과를 보면 각 원료들은 앞에서 언급한 원료로서의 요건들을 잘 갖추고 있음을 알 수 있다.

2. 광화재의 화학성분 분석 및 X-선 회절분석

슬래그, 석고, 형석에 대한 화학성분 분석결과를 Table 4-2에, X-선 회절분석 결과를 Fig. 4-2에 나타내었다.

3. 각 batch의 화학성분 및 제비율

각 원료의 화학분석 결과를 토대로하여 각 batch의 화학성분을 계산하여 Table 4-3에 나타내었다.

시멘트 공장에서는 시멘트 클링커의 화학조성에서 유도된 이론적 계수인 L.S.F.(Lime Saturation Factor) 및 종래의 경험상 H.M.(Hydraulic Modulus), S.M.(Silica Modulus), I.M.(Iron Modulus), A.I.(Activity Index) 등의 계수들이 사용되고 있다. L.S.F.는 모든 점토성분과 이론적으로 결합할 수 있는 석회의 최고 한도를 나타내며 다음 식으로 계산되어 진다.

$$L.S.F. = \frac{CaO}{2.8SiO_2 + 1.18Al_2O_3 + 0.65Fe_2O_3} \times 100$$

실제 L.S.F. 값이 100이 될때까지 석회를 가하면 소성시에 약간의 석회가 남아서 free-CaO가 생기므로 L.S.F.는 대개 100이하로 한다.

H.M.은 오래전부터 원료 조합물의 성분규정에 사용되어온 경험계수로서 시멘트의 염기성분에 대한 산기 성분의 비율을 나타내며 다음 식에 의하여 계산된다.

$$H.M. = \frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

H.M.의 한계는 보통 1.7에서 2.4 정도이다.

S.M.은 H.M.과 더불어 성분 조정상 중요한 역할을 행하며 이에 의해 고규산 저석회형의 안정하고도 장기 강도가 높은 시멘트가 제조된다. S.M.의 한계는 1.8에서 3.2 정도이며 다음 식에 의해 계산 된다.

$$S.M. = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

I.M. 은 소성시에 Al_2O_3 와 Fe_2O_3 가 동일한 작용을 하지 않는다는 사실에 근거하여 창안되었으며 일반적으로 I.M. 이 높은 (Al_2O_3 가 많은) 시멘트는 C_3A 함유량이 많아 시멘트의 품질이 그다지 좋지 않다. I.M. 의 한계는 0.7에서 2.0 정도이며 다음 식에 의해 계산된다.

$$I.M. = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$$

A.I. 의 한계는 2.5에서 6.0 정도이며 다음 식에 의해 계산된다.

$$A.I. = \frac{SiO_2}{Al_2O_3}$$

Table 4-4 에는 Table 4-3 의 성분함량을 근거로하여 계산된 각 batch 별 계수들을 나타내었다.

Table 4-1. Chemical compositions of raw materials

Raw Materials	Amounts(wt.%) of chemical compounds present in raw materials									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO ₂	Ig-loss	Total
석 회 석	7.71	1.48	0.65	48.40	1.79	0.02	0.59		38.42	99.06
고품위석회석	4.31	0.90	0.36	50.90	1.38	0.02	0.42		40.64	98.93
저품위석회석	10.40	1.66	0.74	45.30	2.25	0.02	0.65		37.67	98.69
청주석회석	1.91	0.47	0.10	53.50	0.62	0.03	0.08		43.01	99.72
점 토	57.00	16.50	7.02	2.72	2.35	0.24	2.78		11.15	99.76
철 광 석	59.70	4.80	28.70	2.26	0.84	0.98	1.66		1.19	100.13
제강슬라지	3.92	0.30	86.6	5.39	1.67	0.05	0.05		0.91	98.89
방 미	45.40	9.35	13.00	23.00	2.92	0.23	0.81	1.50	2.68	98.89
경 석	50.90	22.10	5.42	1.13	0.84	0.13	2.61		15.34	98.47
동 슬 래 그	30.20	3.66	68.00	0.90	1.09	0.51	0.83		-3.96	101.23

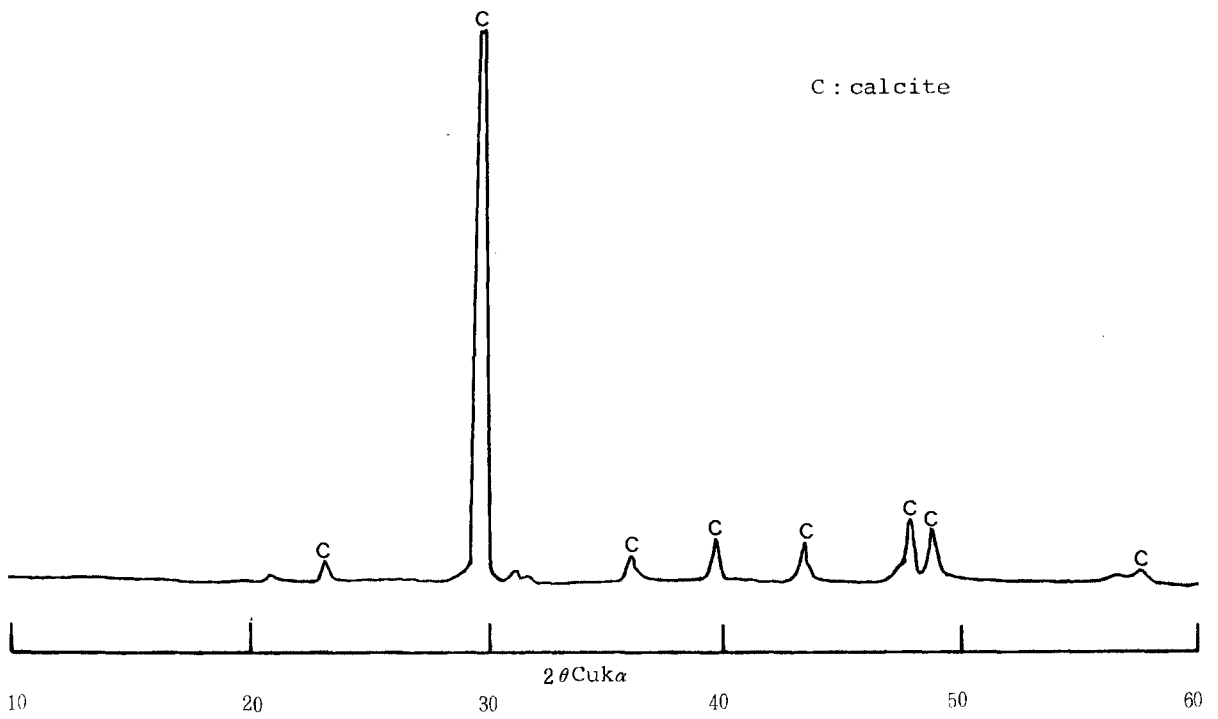


Fig. 4-1. X-ray diffraction pattern of raw material, high-quality lime stone.

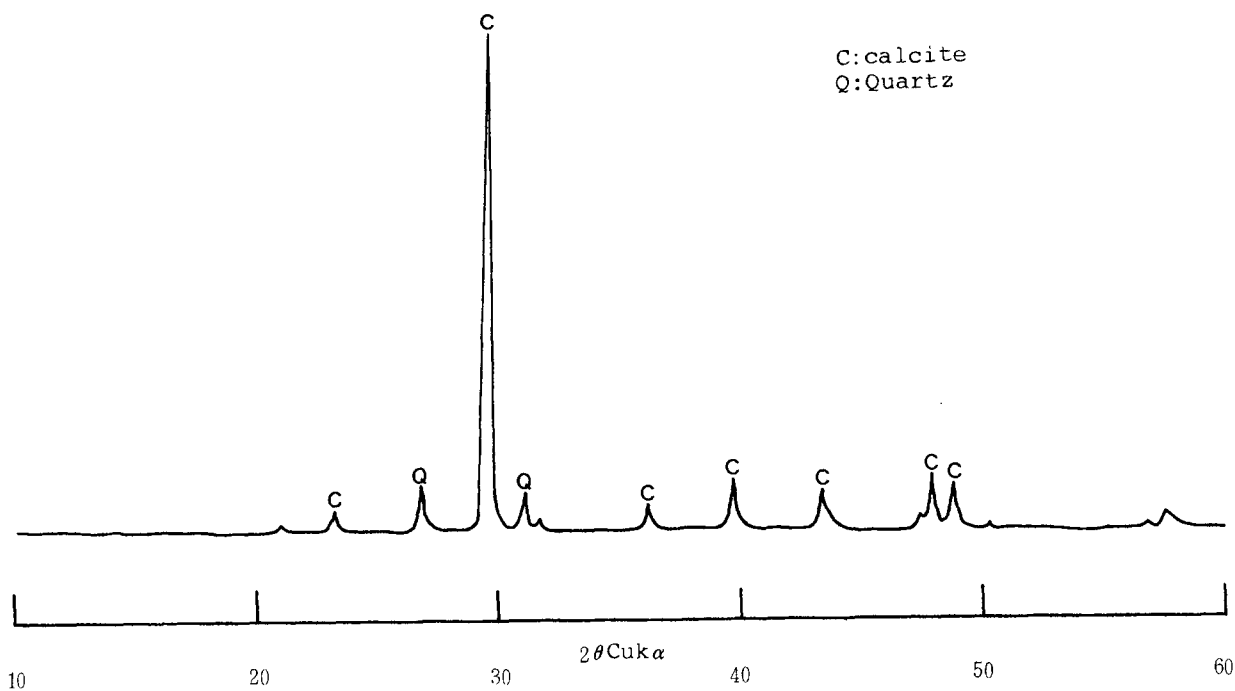


Fig. 4-1. (Continued) Raw material, lime stone

H:Hemitite
Q:Quartz

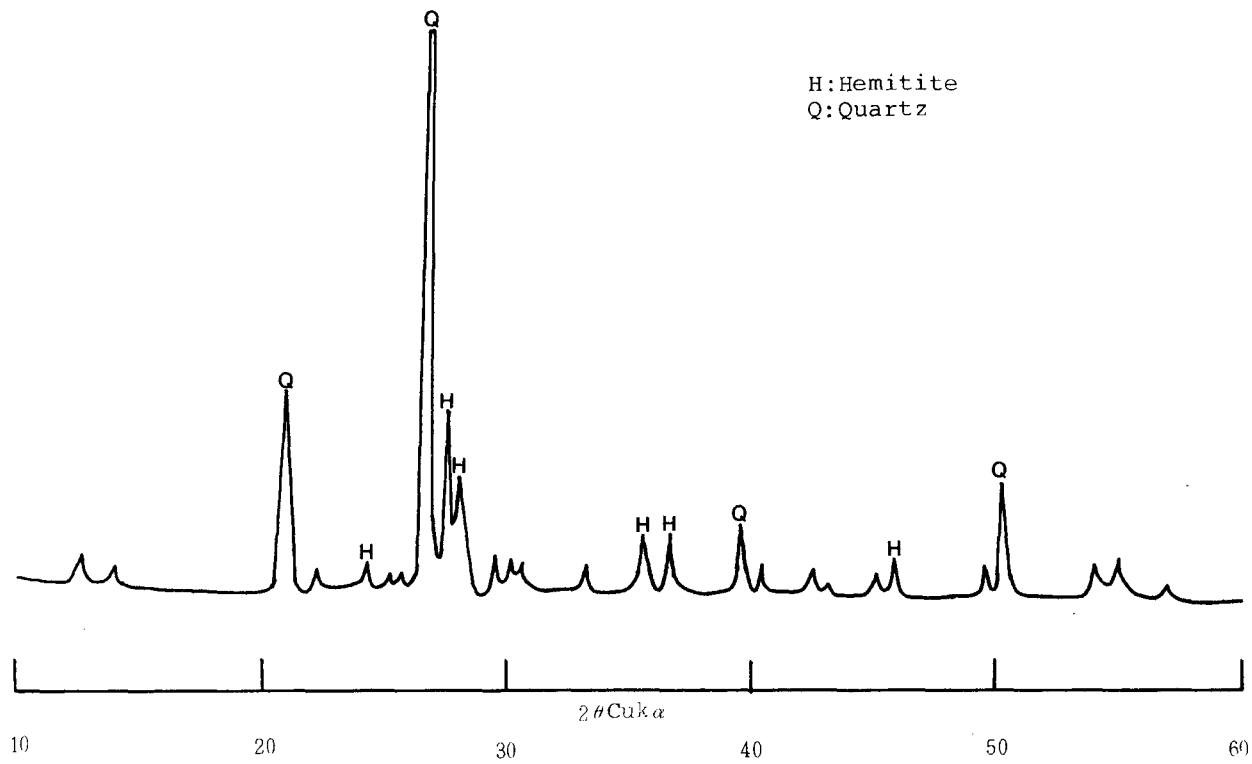


Fig. 4-1. (Continued) Raw material, iron ore

H:Hemitite
S:CaFeSiO₄

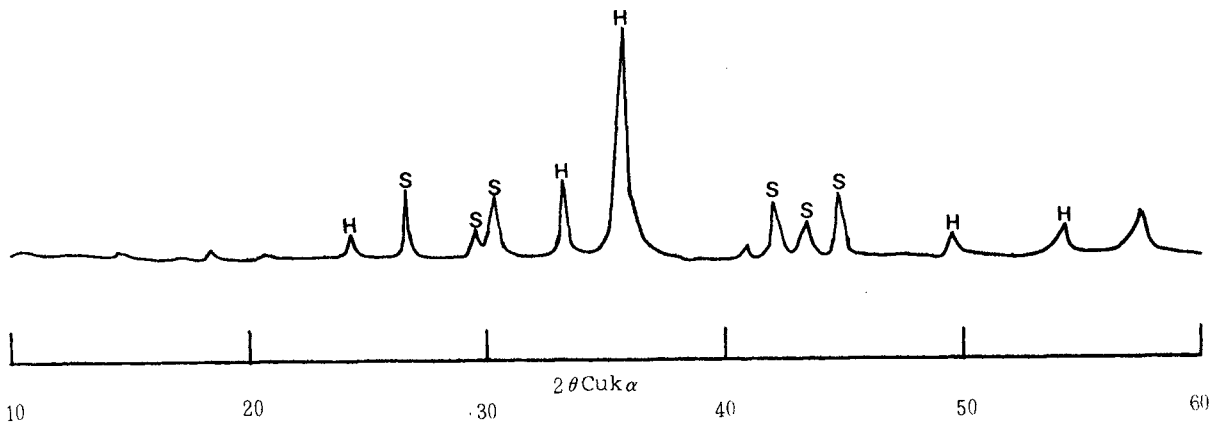


Fig. 4-1. (Continued) Raw material, sludge

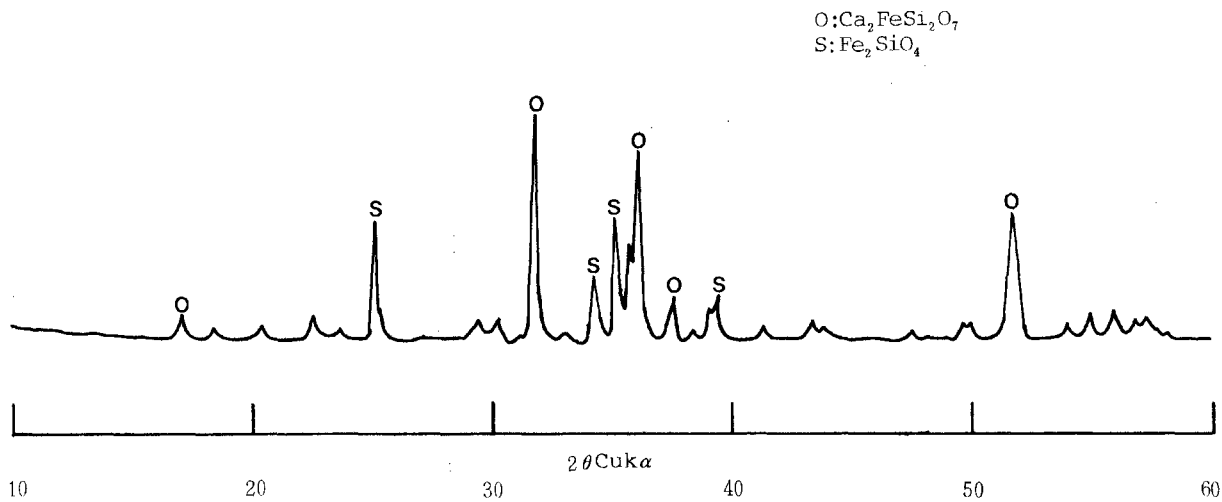


Fig. 4-1. (Continued) Raw material, copper slag

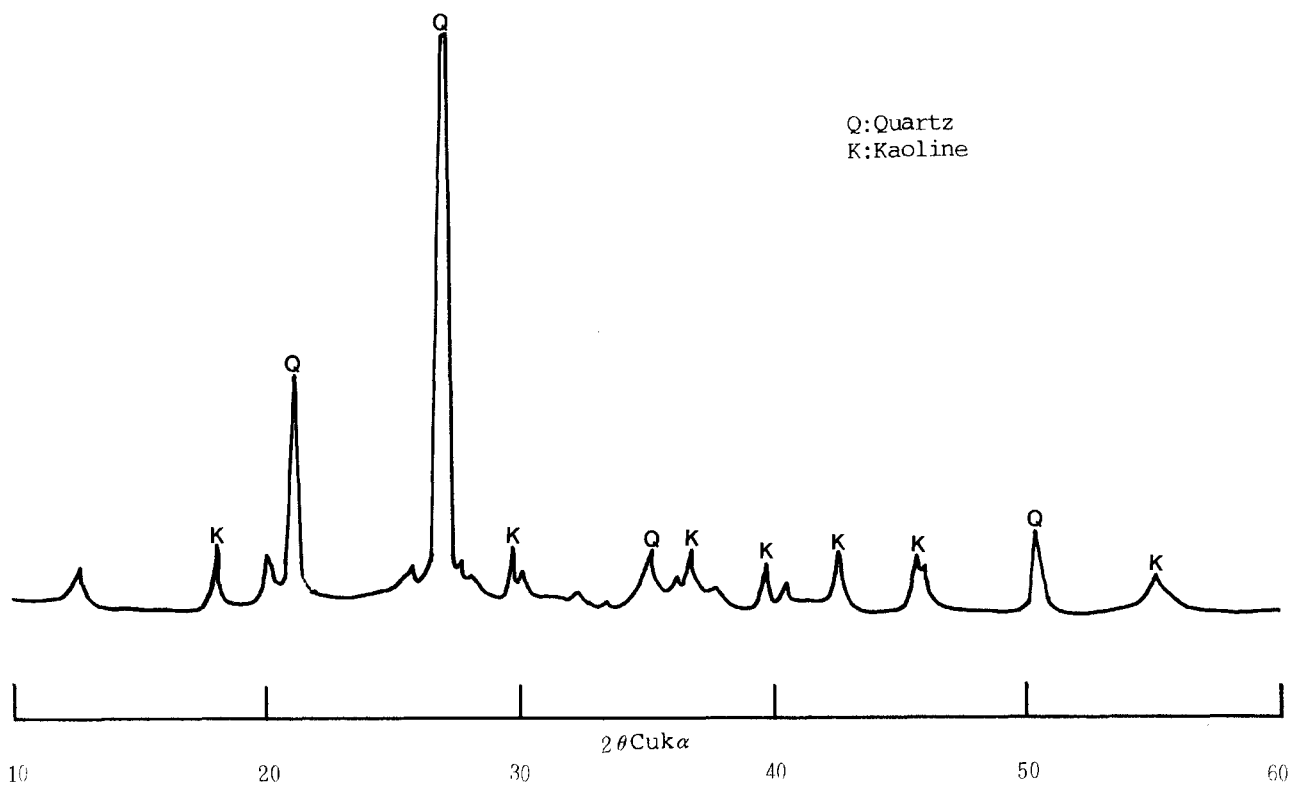


Fig. 4-1. (Continued) Raw material, clay

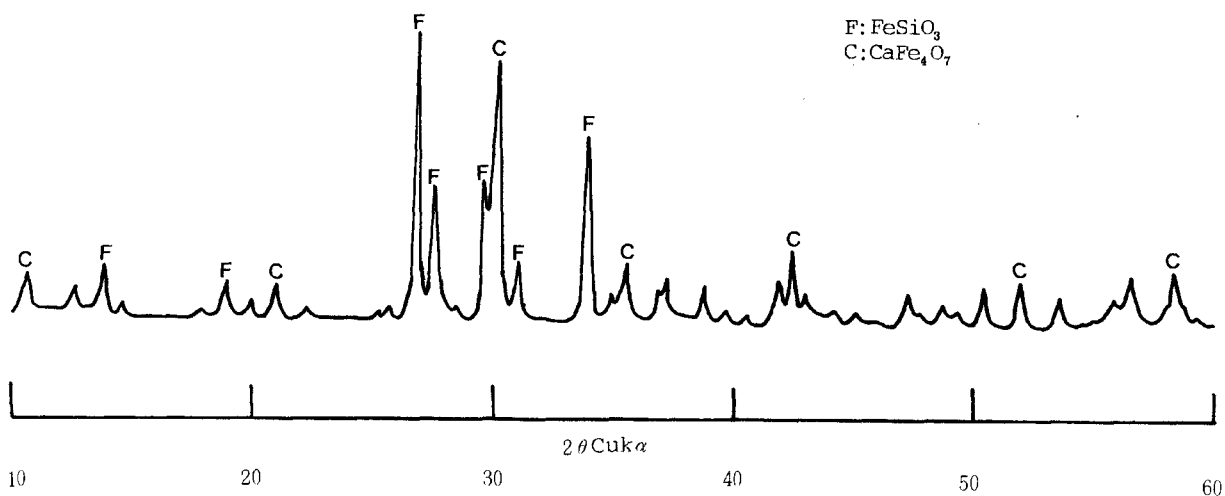


Fig. 4-1. (Continued) Raw material, mine exhausts

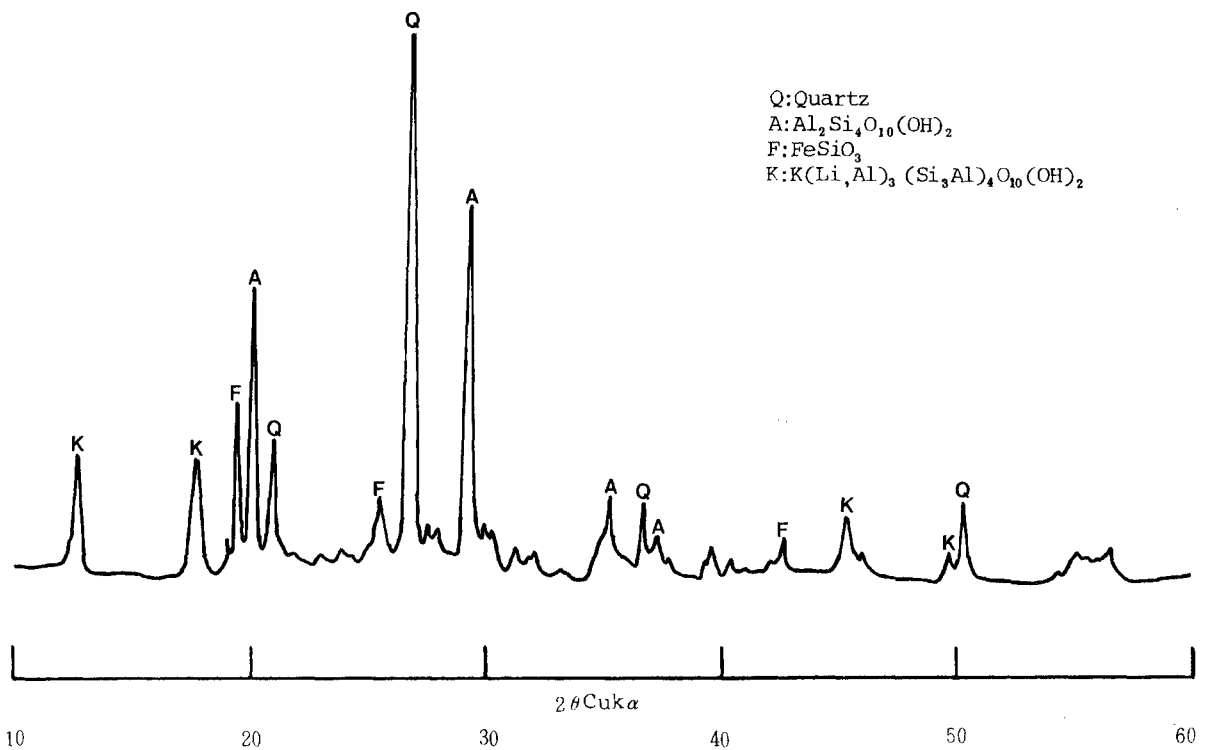


Fig. 4-1. (Continued) Raw material, coal exhausts

Table 4-2. Chemical compositions of mineralizers

첨가제 성분(wt.%)	수재슬래그	석고	형석
SiO ₂	32.90	4.00	14.80
Al ₂ O ₃	12.90	0.50	0.77
Fe ₂ O ₃	0.77	0.50	0.23
CaO	41.20	33.60	59.50
MgO	7.79		0.05
Na ₂ O	0.25		
K ₂ O	0.53		
MnO ₂	0.59		
F			39.20
SO ₃		41.4	
Ig-loss	3.02	17.4	1.95
Total	99.95	97.4	116.50

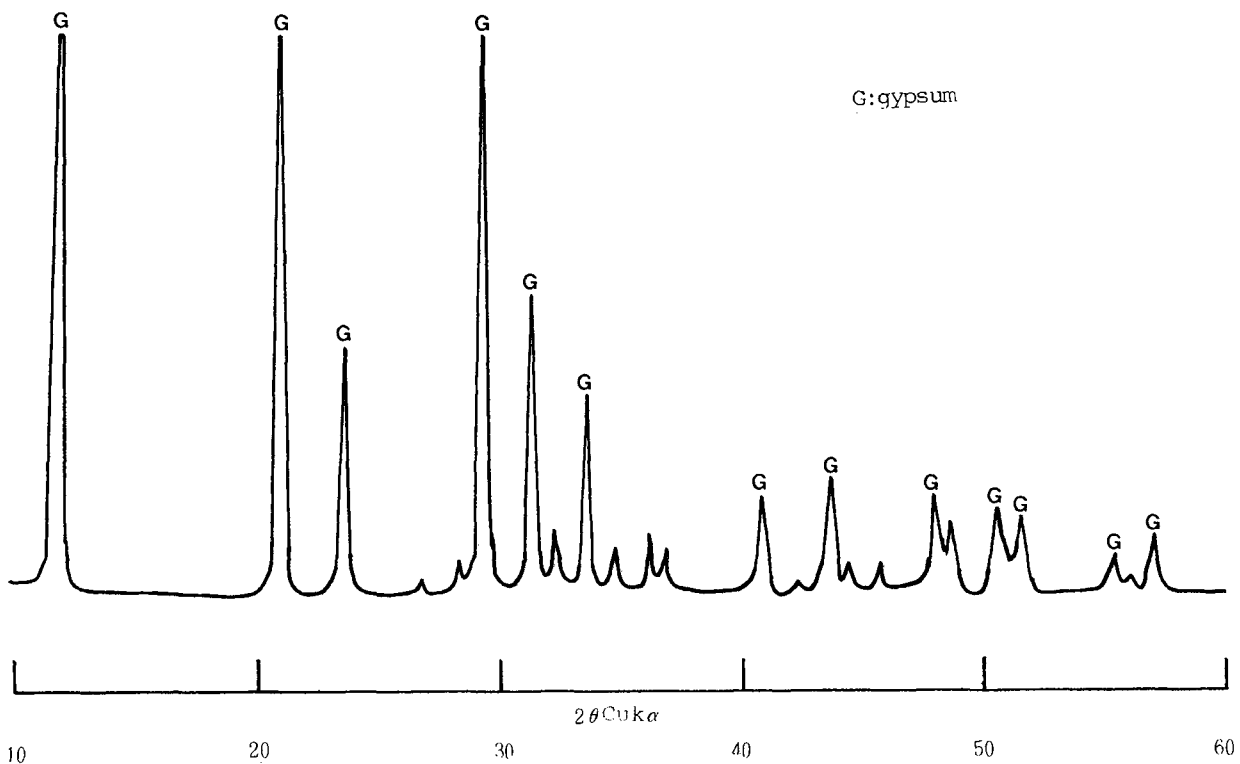


Fig. 4-2. X-ray diffraction pattern of mineralizer, gypsum

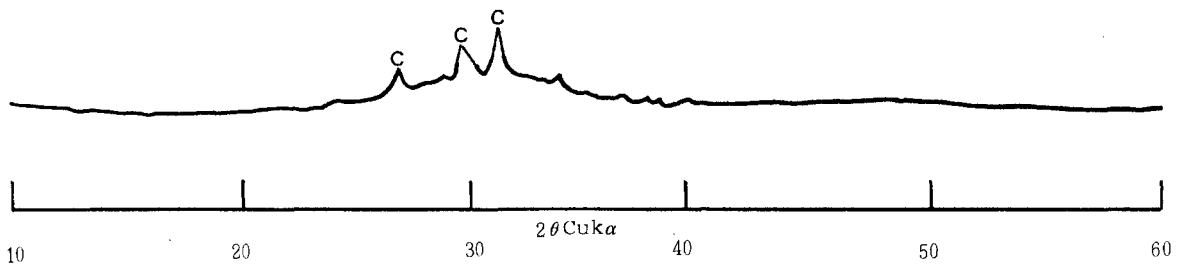
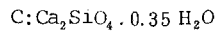


Fig. 4-2. (Continued) Mineralizer, slag

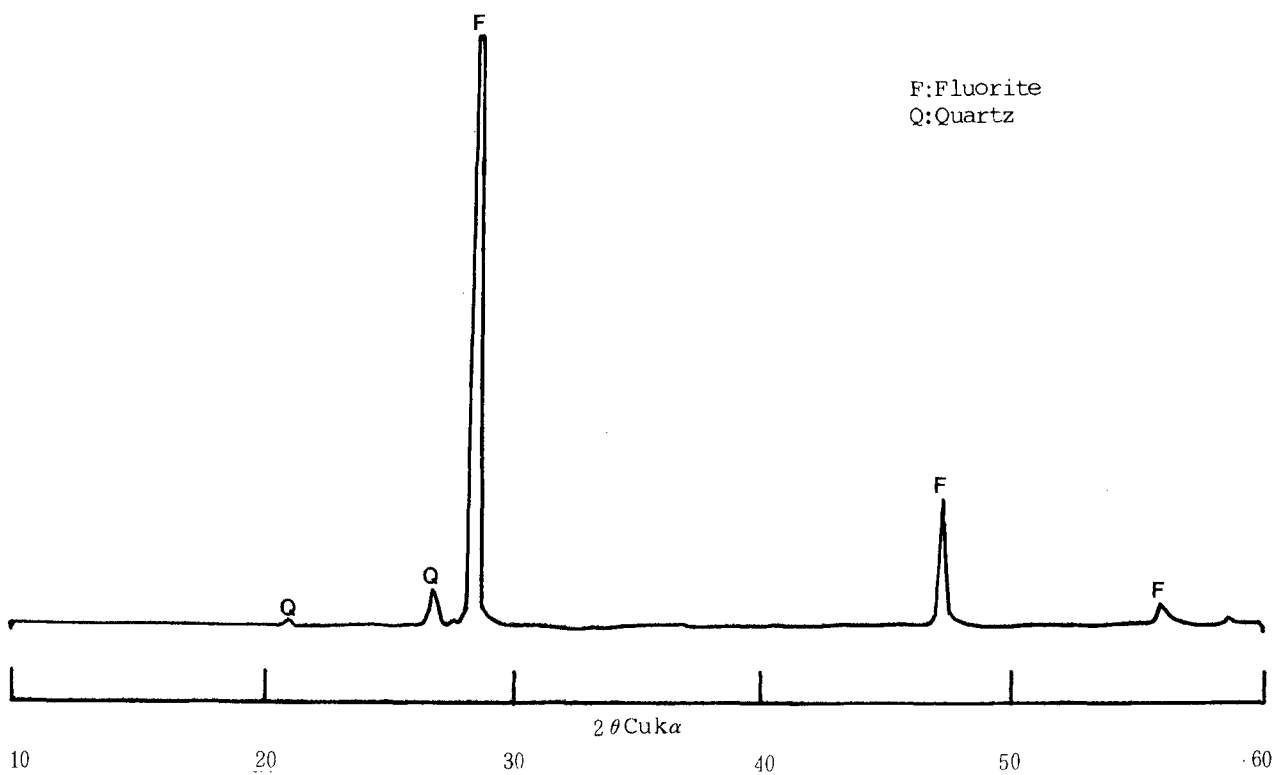


Fig. 4-2. (Continued) Mineralizer, fluorite

Table 4-3. Chemical compositions of batches

Batches	Amounts(wt.%) of chemical compounds present in each batch										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	F	Ig-loss	Total
R	13.80	3.17	2.20	42.40	1.80	0.04	0.75			34.14	98.30
RS 2	13.51	3.15	2.24	42.60	1.91	0.05	0.72			33.49	97.67
RS 4	13.24	3.14	2.27	42.78	2.02	0.05	0.69			32.84	97.03
RS 6	12.96	3.13	2.31	42.98	2.13	0.05	0.66			32.20	96.42
RS 8	12.70	3.11	2.34	43.15	2.24	0.06	0.63			31.54	95.77
RS 10	12.41	3.10	2.38	43.35	2.35	0.06	0.59			30.89	95.13
RG 0.5	13.75	3.15	2.19	42.36	1.79	0.04	0.75	0.21		34.06	98.30
RG 1	13.70	3.14	2.18	42.31	1.78	0.04	0.74	0.41		33.97	98.27
RG 2	13.68	3.16	2.22	42.50	1.77	0.04	0.74	0.82		33.62	98.55
RG 4	13.67	3.16	2.23	42.50	1.75	0.04	0.73	1.64		33.05	98.77
RG 6	13.68	3.16	2.23	42.50	1.73	0.04	0.72	2.44		32.48	98.98
RG 8	13.67	3.16	2.22	42.50	1.70	0.04	0.71	3.23		31.92	99.15
RG 10	13.71	3.17	2.22	42.47	1.68	0.04	0.71	4.02		31.33	99.35

Table 4-3. (Continued)

Batches	Amounts(wt.%) of chemical compounds present in each batch										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	F	Ig-loss	Total
RGS 2	13.51	3.15	2.24	42.60	1.89	0.05	0.71	0.83		32.93	97.91
RGS 4	13.27	3.14	2.27	42.76	1.97	0.05	0.67	1.66		31.69	97.48
RGS 6	13.01	3.13	2.30	42.93	2.06	0.05	0.63	2.50		30.47	97.08
RGS 8	12.75	3.12	2.34	43.11	2.15	0.06	0.59	3.33		29.24	96.69
RGS 10	12.49	3.10	2.37	43.29	2.24	0.06	0.55	4.14		28.02	96.26
RG 0.5 F0.5	13.75	3.14	2.18	42.45	1.78	0.04	0.74	0.20		33.83	98.37
RG 1 F0.5	13.72	3.13	2.17	42.44	1.77	0.04	0.74	0.41		33.78	98.46
RG 2 F0.5	13.68	3.14	2.21	42.60	1.76	0.04	0.73	0.81		33.40	98.63
RG 4 F0.5	13.67	3.14	2.22	42.59	1.74	0.04	0.72	4.64		33.83	98.85
RG 6 F0.5	13.68	3.14	2.22	42.60	1.72	0.04	0.71	2.42		32.27	99.06

Table 4-4. Cement modulli of batches

계 수 Batch	H.M	S.M	I.M	A.I	L.S.F
R	2.21	2.57	1.44	4.35	97.10
RS 2	2.25	2.51	1.41	4.28	99.32
RS 4	2.29	2.45	1.38	4.22	101.50
RS 6	2.34	2.38	1.35	4.14	103.84
RS 8	2.38	2.33	1.33	4.08	106.09
RS 10	2.42	2.27	1.30	4.01	108.61
RG 0.5	2.22	2.57	1.44	4.37	97.38
RG 1	2.22	2.58	1.44	4.36	97.62
RG 2	2.23	2.54	1.42	4.32	98.07
RG 4	2.23	2.54	1.42	4.32	98.08
RG 6	2.23	2.54	1.42	4.32	98.06
RG 8	2.23	2.54	1.42	4.32	98.07
RG 10	2.22	2.54	1.43	4.33	97.82
RGS 2	2.25	2.50	1.41	4.28	99.33
RGS 4	2.29	2.45	1.39	4.22	101.21
RGS 6	2.33	2.40	1.36	4.16	103.37
RGS 8	2.37	2.34	1.33	4.09	105.61
RGS 10	2.41	2.28	1.31	4.02	107.92
RG 0.5 F 0.5	2.23	2.58	1.44	4.38	97.63
RG 1 F 0.5	2.23	2.59	1.44	4.38	97.84
RG 2 F 0.5	2.24	2.56	1.42	4.36	98.37
RG 4 F 0.5	2.24	2.55	1.41	4.35	98.40
RG 6 F 0.5	2.24	2.55	1.41	4.36	98.36
RG 8 F 0.5	2.24	2.56	1.42	4.35	98.41
RG 10 F 0.5	2.23	2.55	1.43	4.34	98.07

제 2 절 RS, RG, RGS Batch 들에 대한 소성실험

Table 3-1에 따라 조합된 RS, RG, RGS batch들은 ball mill에서 24 시간 동안 혼합되었다. 혼합된 분말들을 1000 °C에서 1시간 동안 calcination한 후 1g 정도를 취하여 1ton/cm²의 압력으로 지름 1cm, 두께 0.8cm 정도의 pellet으로 성형한 후 1300 °C, 1400 °C, 1450 °C에서 20분간 소성하였다. 소성된 시편들에 행하여진 실험들은 다음과 같다. (1350 °C에서 소성한 RS 시편들은 공기중에서 냉각중에 자체 붕괴되었으므로 실험대상에서 제외하였다.)

1. X-선 회절분석

소성된 시편들은 유발에서 다시 분쇄되어 X-선 회절분석되었다. 이들의 X-선 회절 분석도는 Fig.4-3에 나타나 있다. 이 도표를 근거로 하여 각 광물상의 생성량을 대체적으로 비교한 결과는 Table 4-5에 나타나 있다. 이때 사용한 방법은 각 광물상의 diffraction line들중 가장 intensity가 높은 line을 선정하여 이들의 높이를 직접적으로 비교하였다. 즉 1450 °C에서 소성된 R batch의 diffraction line들중 C₃S의 2θ 29.5°의 diffraction line의 높이를 기준으로하여 이 보다 높으면 +, 같으면 ·, 낮으면 -로 표시하였다. (C₂S는 2θ 32.2°, free-CaO는 2θ 37.4°, C₃A는 2θ 33.4°, C₄AF는 2θ 34.2°의 diffraction line을 사용하였다.)

2. Free-CaO 량 분석

소성된 시편들의 free-CaO 함량은 3-6-1의 방법에 따라 분석되었으며 그 결과는 Table 4-6에 나타나 있다. Fig. 4-4는 Table 4-6의 결과를 바탕으로 하여 각 광화제별로 free-CaO 량의 변화를 나타낸 것이다.

3. 광학 현미경에 의한 광물량 정량분석

소성된 시편들중 일부는 3-6-2의 방법에 의하여 polishing, etching한 후 시편당 5장의 사진을 얻어 이를 point method로 정량하였다. 시편들의 사진은 Fig 4-5에 나타나 있으며 각 광물상의 정량결과는 Table 4-7에 나타나 있다. Fig. 4-6은 Table 4-7의 자료를 각 광화제별로 도시한 것이다.

4. 고찰

Table 4-5에서 R batch에 대한 결과를 보면 소성온도가 저하됨에 따라 C_3S 의 양은 감소하며 free-CaO 양은 증가하나 C_2S 양은 별변화가 없음을 알 수 있다. 이러한 결과는 클링커링 과정에 대한 일반적인 이론, 즉 C_2S 의 생성은 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 이하에서 완결되며 C_3S 의 생성은 보다 고온을 요구한다는 것과 잘 일치하고 있다. 시멘트의 강도발현에 끼치는 각 상들의 영향을 고려할때 C_3S , C_2S , free-CaO의 생성량이 C_3A , C_4AF 의 생성량 보다 중요한 의미를 가지고 있으므로 이들에 대하여 살펴보면,

- 슬래그의 사용은 $1450\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 소성시에는 C_2S 의 생성량을 증가시키는 효과가 있는 것으로 보이나 소성 온도 저하의 가능

성은 없는 것으로 판단된다.

- 석고의 사용은 대체적으로 모든 온도에서 C_3S , C_2S 의 생성을 촉진하는 것으로 보이나 free-CaO 양도 같이 증가시키는 문제점이 있는 것으로 판단된다. RG series 중 특히 RG 10은 1350℃에서도 C_3S , C_2S 생성량의 증가를 보여 저온 소성의 가능성이 있다고 하겠다.
- 슬래그와 석고의 동시 사용은 결론적으로 바람직하지 못하다. 왜냐하면 1350℃에서 소성시 free-CaO 양이 증가할 뿐 아니라 C_3S 생성량도 감소하기 때문이다.

Fig. 4-4에서 광화제의 첨가량에 따른 free-CaO량의 변화를 보면

- 슬래그의 경우는 첨가량과 free-CaO 량간에 뚜렷한 상관 관계가 발견되지 않았다.
- 석고의 경우는 첨가량이 증가할수록 free-CaO량이 감소하는 경향을 보였다.
- 슬래그와 석고를 동시에 사용할때는 각 소성온도별로 다른 경향을 보였다.

Fig. 4-6에서 광화제의 첨가에 따른 광물량의 변화를 보면,

- 슬래그의 경우 : 첨가량의 증가에 따라 C_3S 양도 약간 증가,

“ “ C_2S 양은 약간 감소,

Porosity와 첨가량 사이의 관계는 소성 온도에 따라 다름.

- 석고의 경우 : C_3S 양은 2%, 6%의 석고 첨가시에는 감소하나 10% 첨가시에는 다시 증가.

C_2S 양은 C_3S 와 반대되는 경향을 보임.

Porosity는 소성온도별로 다른 변화를 보이며, 6%, 10% 석고 첨가시 1450 °C에서 소성한 시편들이 낮은 온도에서 소성한 시편보다 더 높은 porosity를 보임.

- 슬래그와 석고의 동시 사용 : C_3S 양은 2% 첨가시 감소하나 6%, 10% 첨가시는 증가.

C_2S 양은 C_3S 와 반대되는 경향을 보임.

Porosity는 소성온도별로 다른 변화를 보임.

앞의 결과들을 종합적으로 살펴볼때 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

첫째, 슬래그의 단독 사용은 1450 °C 소성에는 적합하나 저온 소성의 가능성은 없다.

둘째, 석고의 사용은 슬래그에 비해서 저온소성의 가능성을 보여주고 있으며, 1350 °C 소성시에는 10%의 석고첨가가 가장 효과적이다.

셋째, 슬래그와 석고의 동시 사용은 1400 °C에서 상당히 좋은 결과를 보여주고 있으나 1350 °C에서는 석고의 단독 사용시 보다 오히려 열등한 결과를 보여주고 있다.

따라서 소성온도의 저하를 위해서는 RS, RG, RGS batch중 RG batch에 대해 집중적인 연구가 필요하다 하겠다.

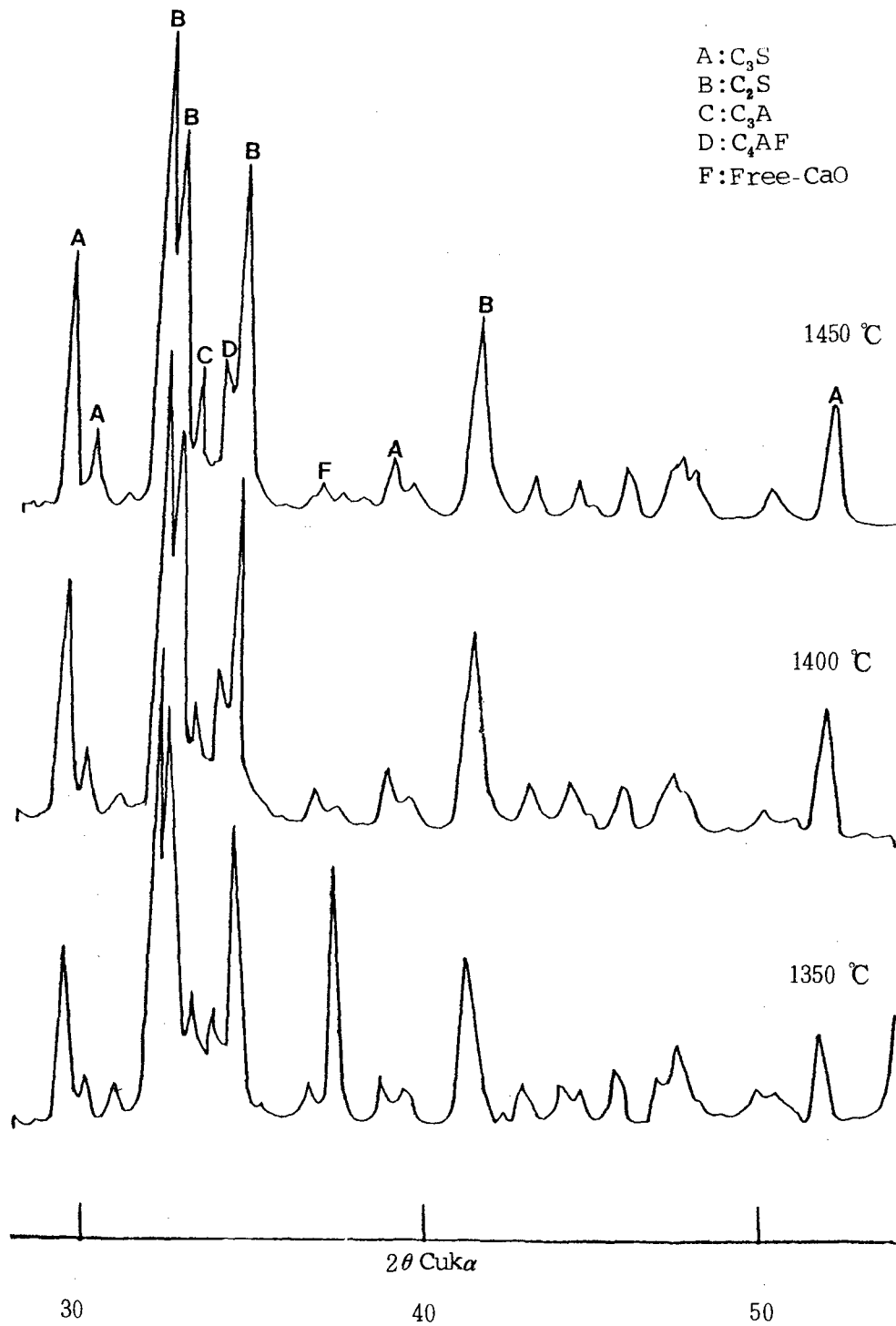


Fig. 4-3. X-ray Diffraction Patterns of Samples, R

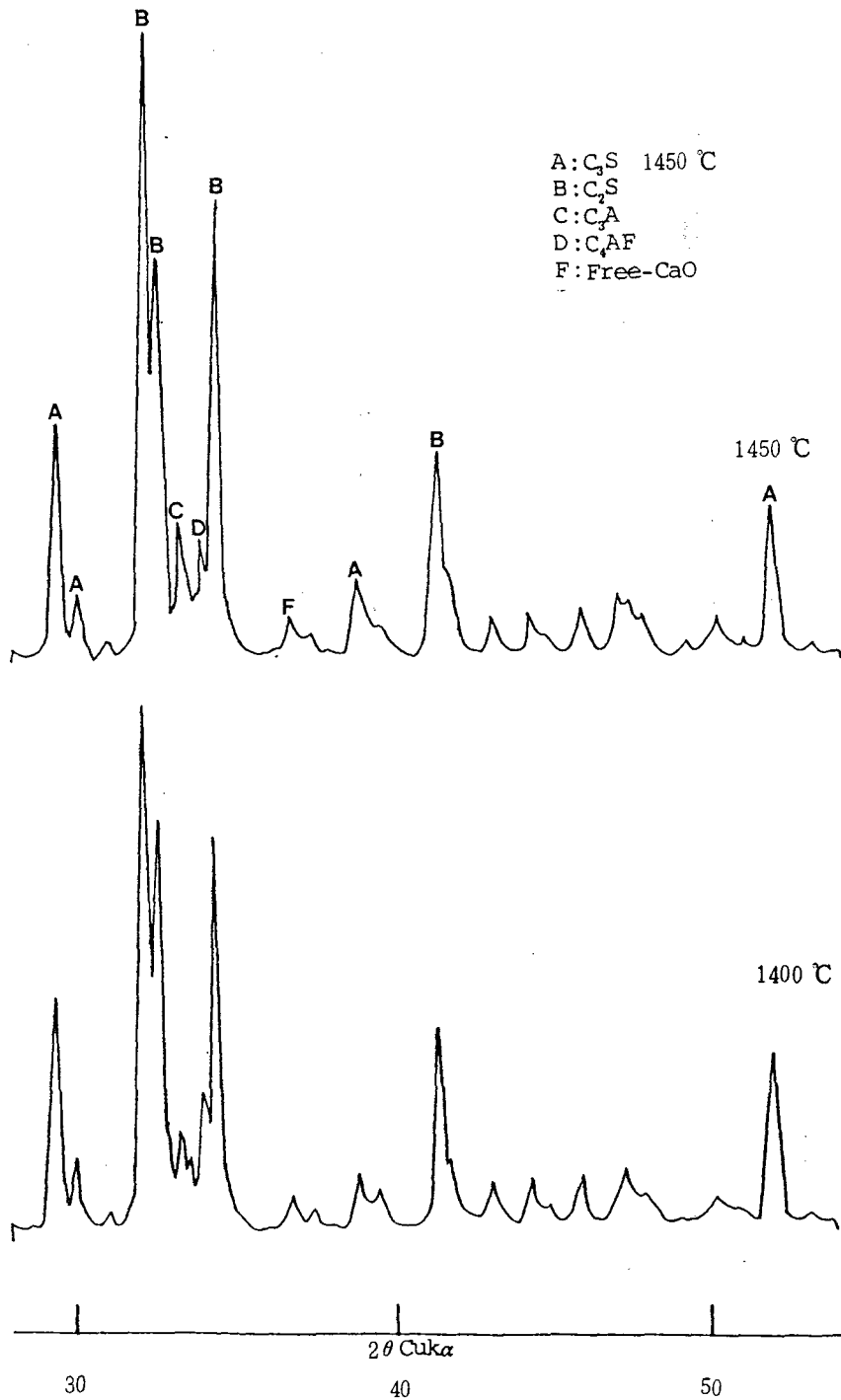


Fig. 4-3. (Continued) Samples, RS2.

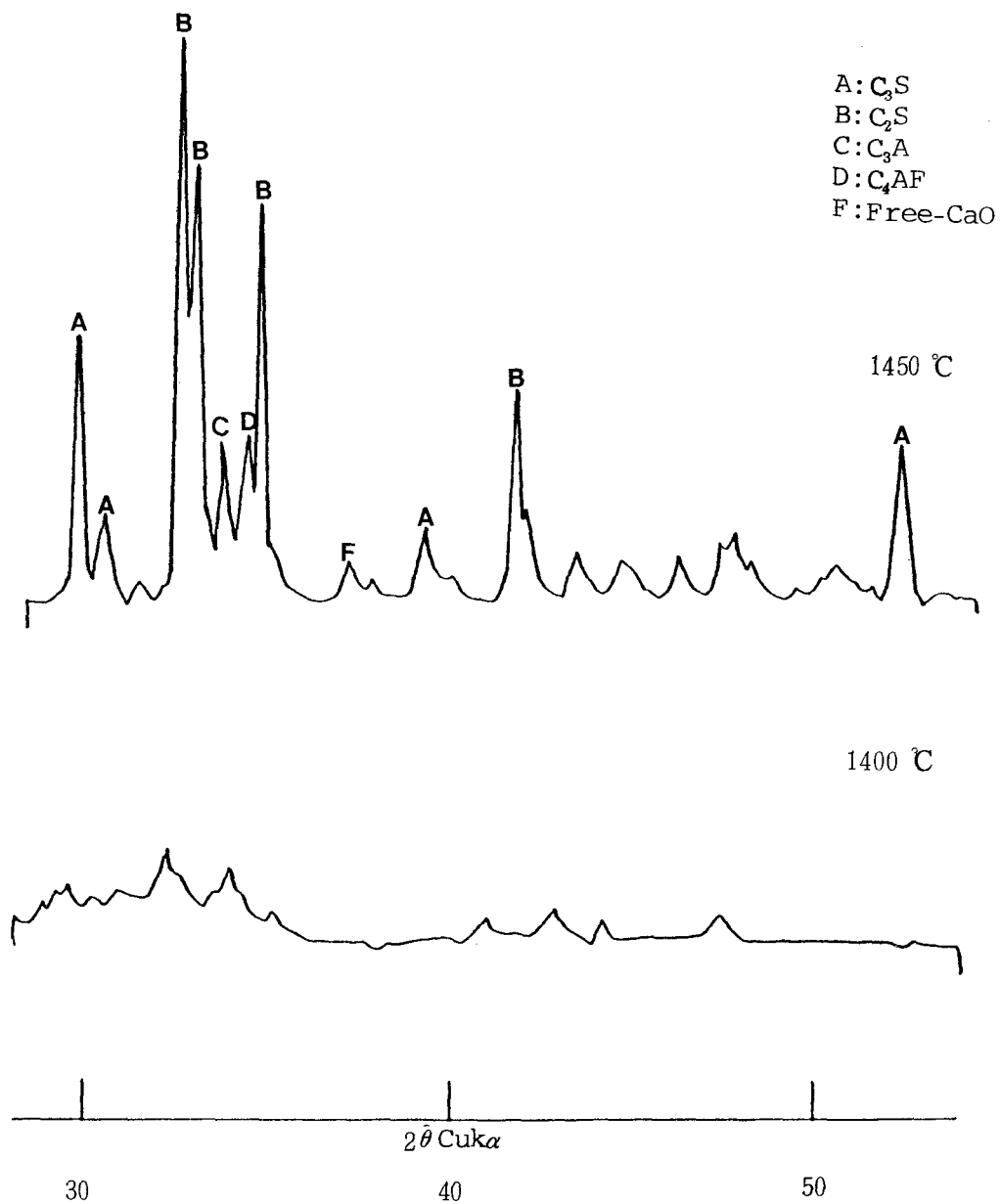


Fig. 4-3. (Continued) Samples, RS4.

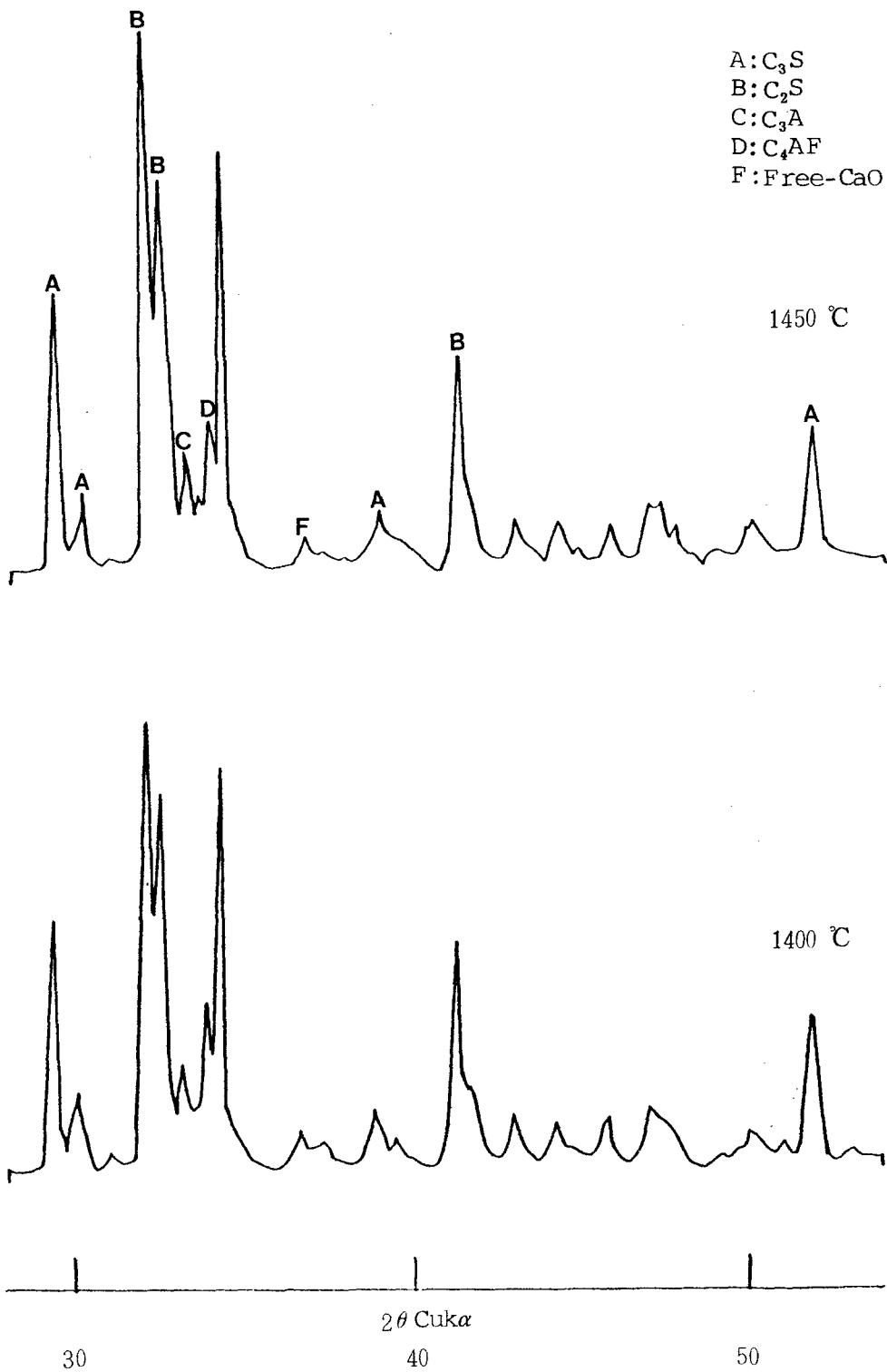


Fig. 4-3. (Continued) Samples, RS6.

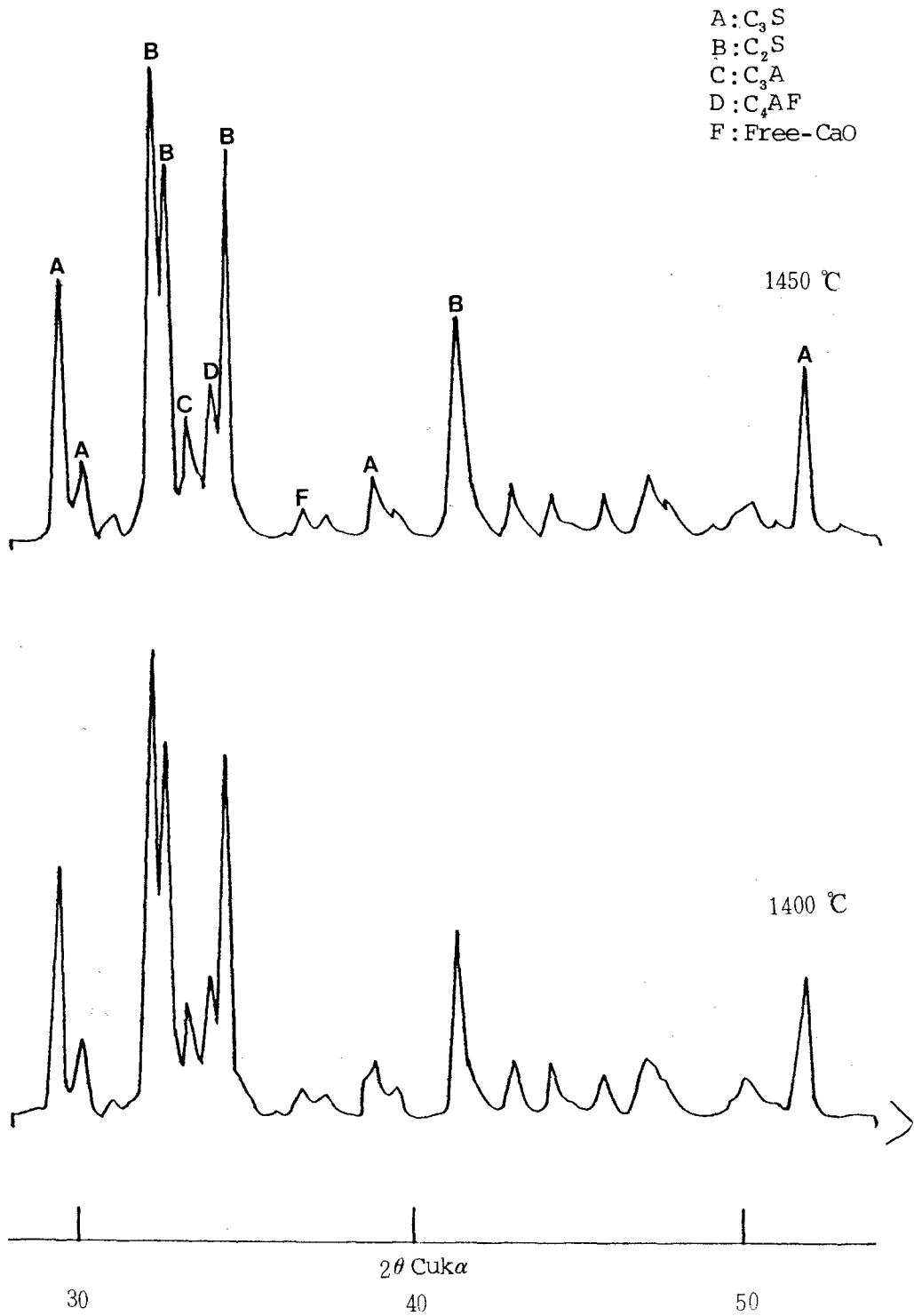


Fig. 4-3. (Continued) Samples, RS8.

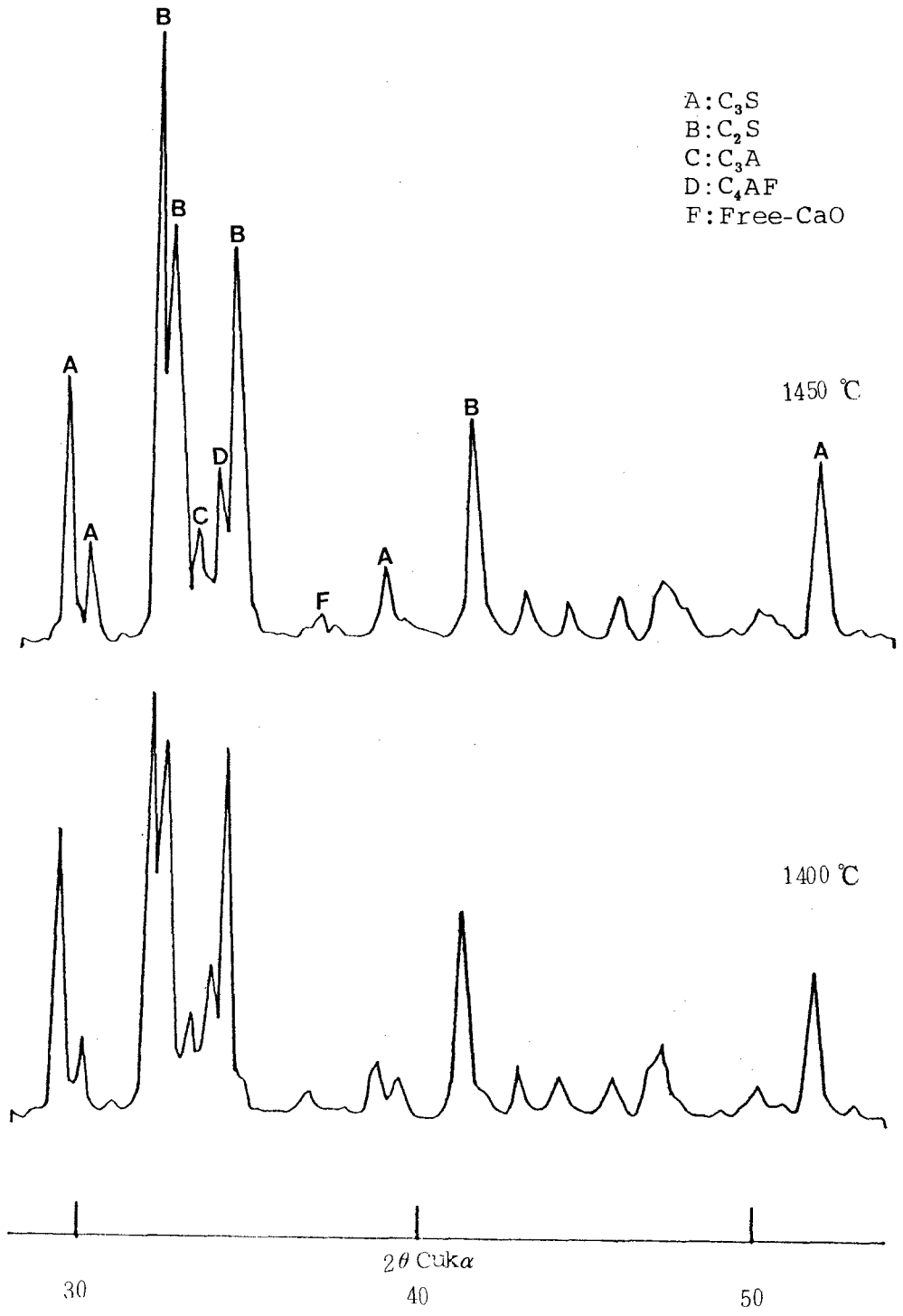


Fig. 4-3. (Continued) Samples, RS10.

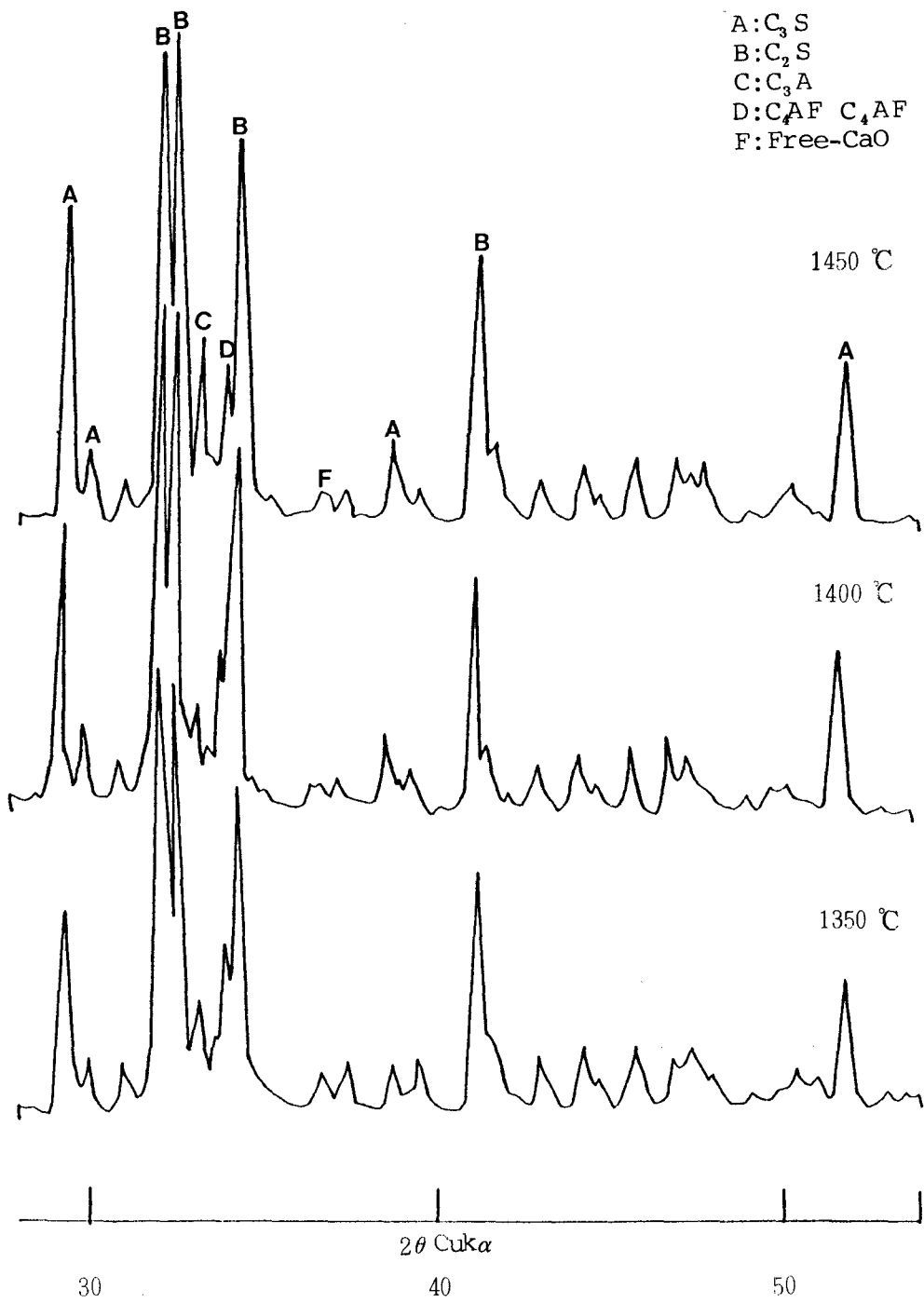


Fig. 4-3. (Continued) Samples, RG2.

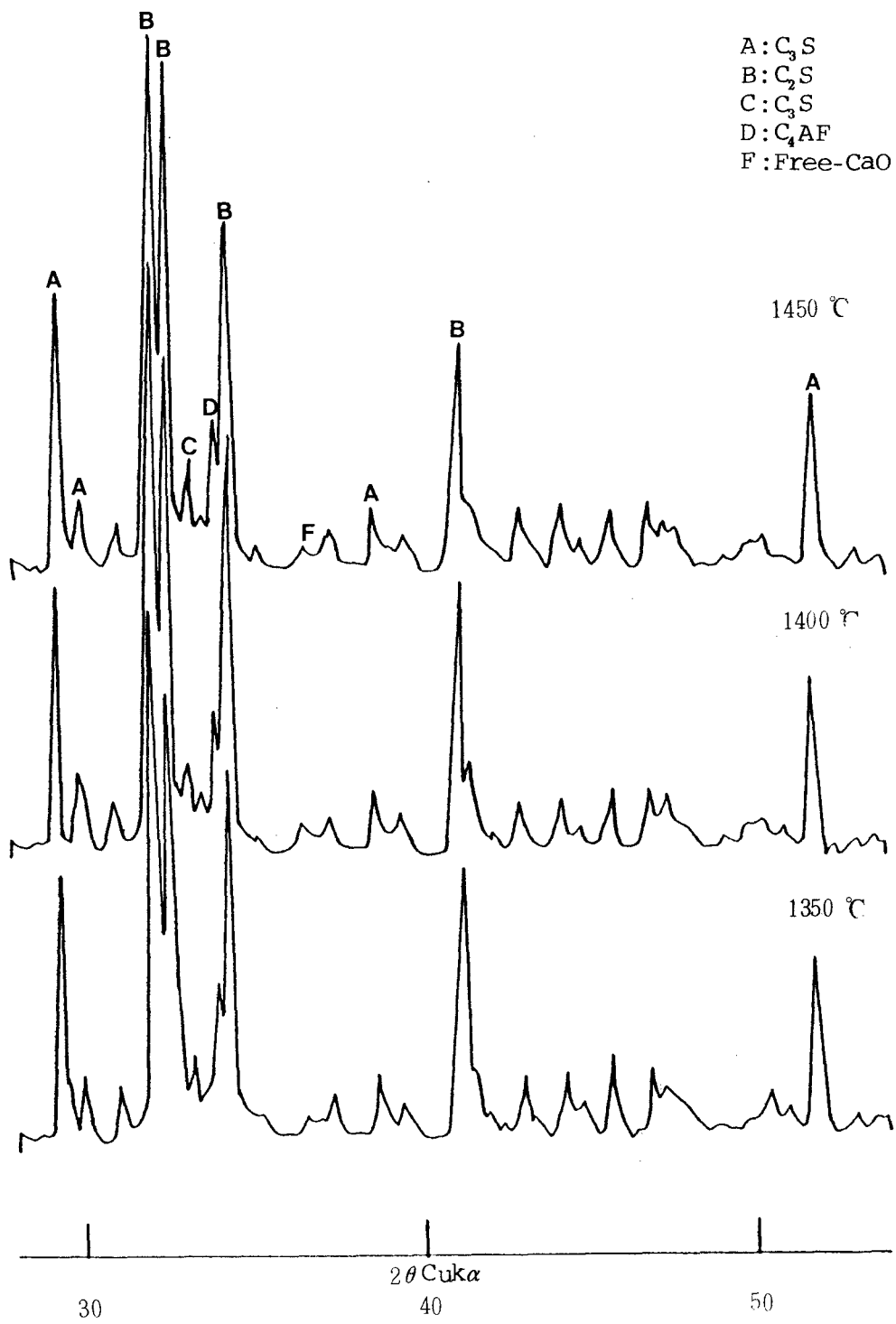


Fig. 4-3. (Continued) Samples, RG4

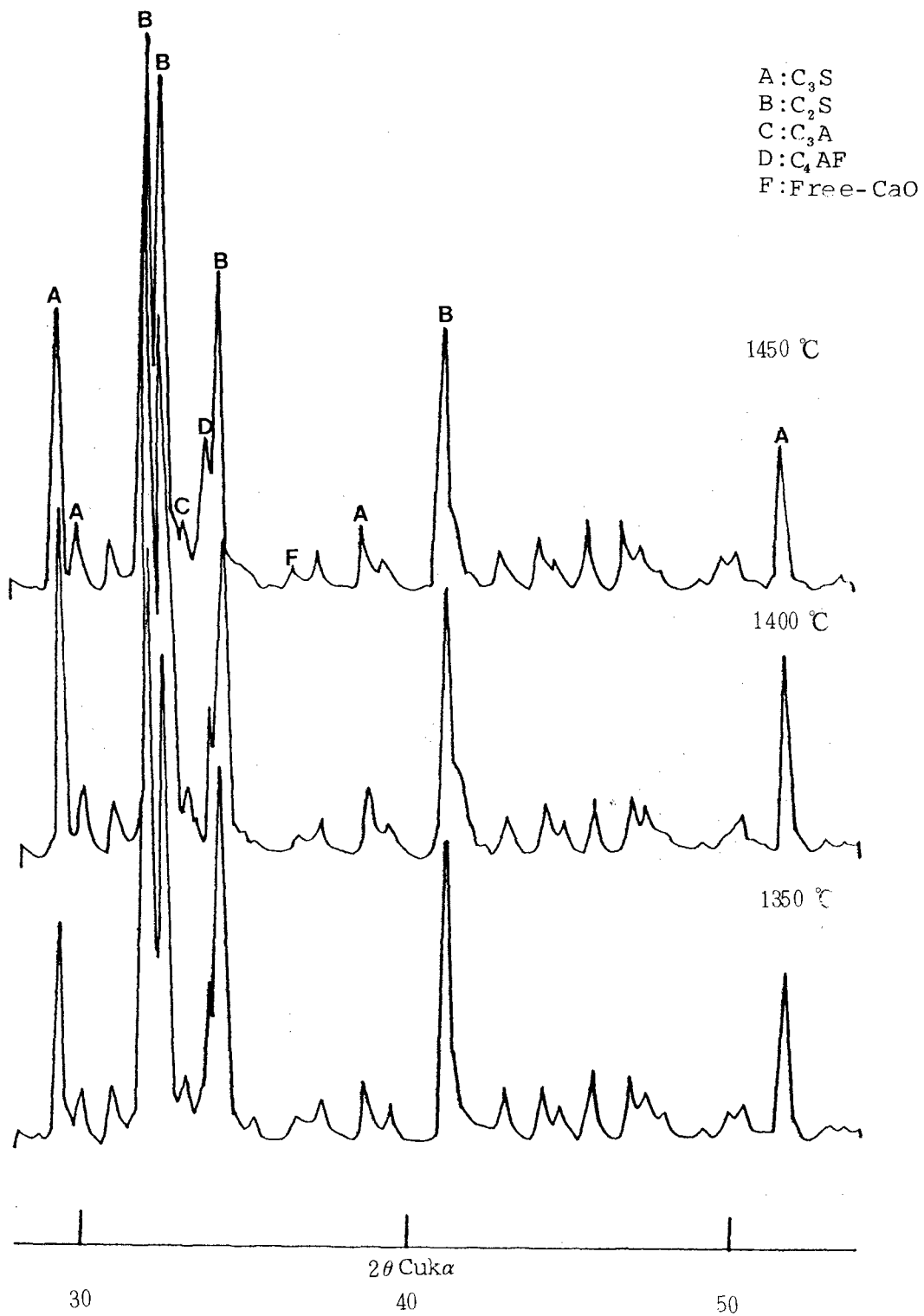


Fig. 4-3. (Continued) Samples, RG6.

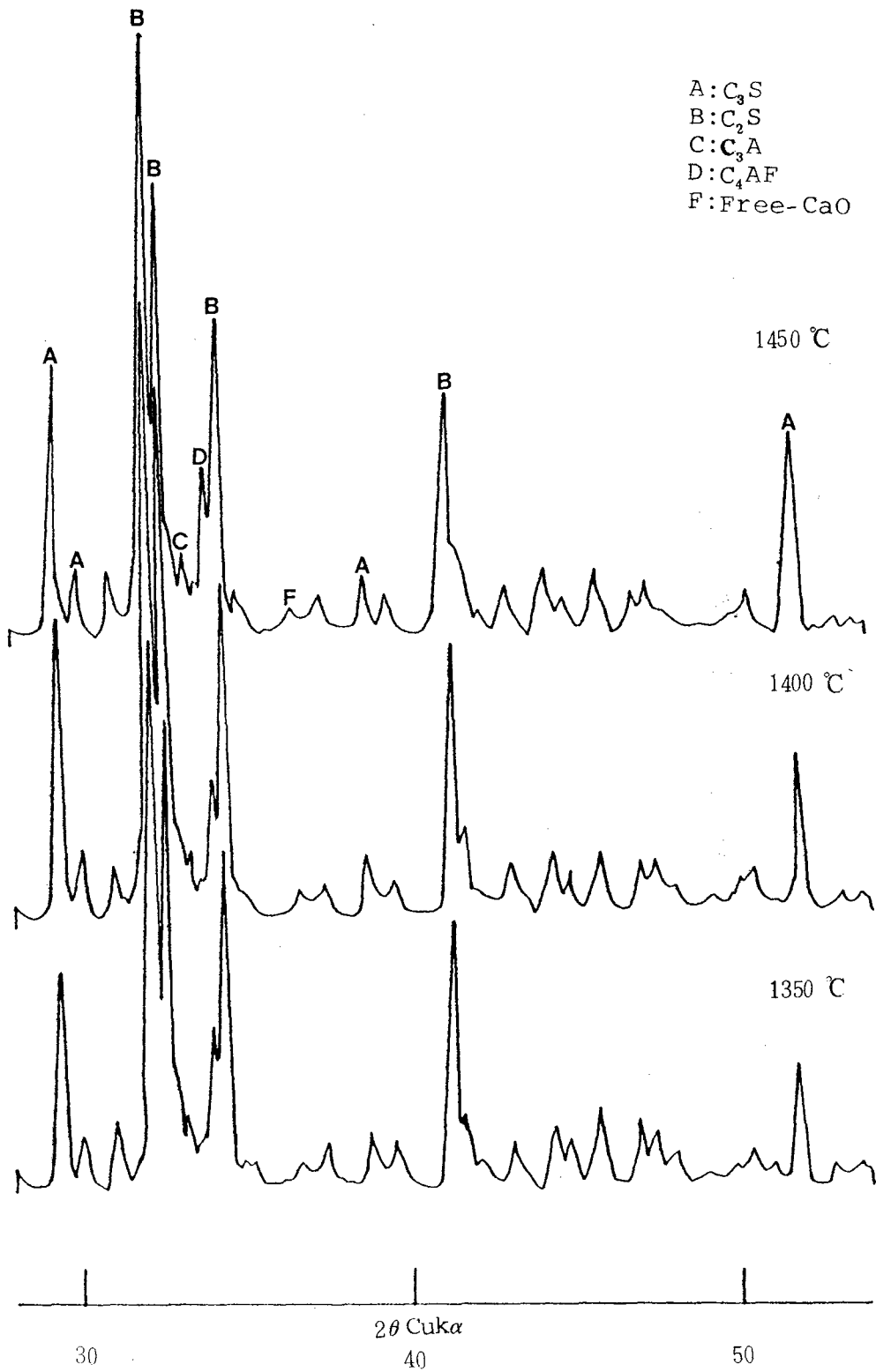


Fig. 4-3. (Continued) Samples, RG8.

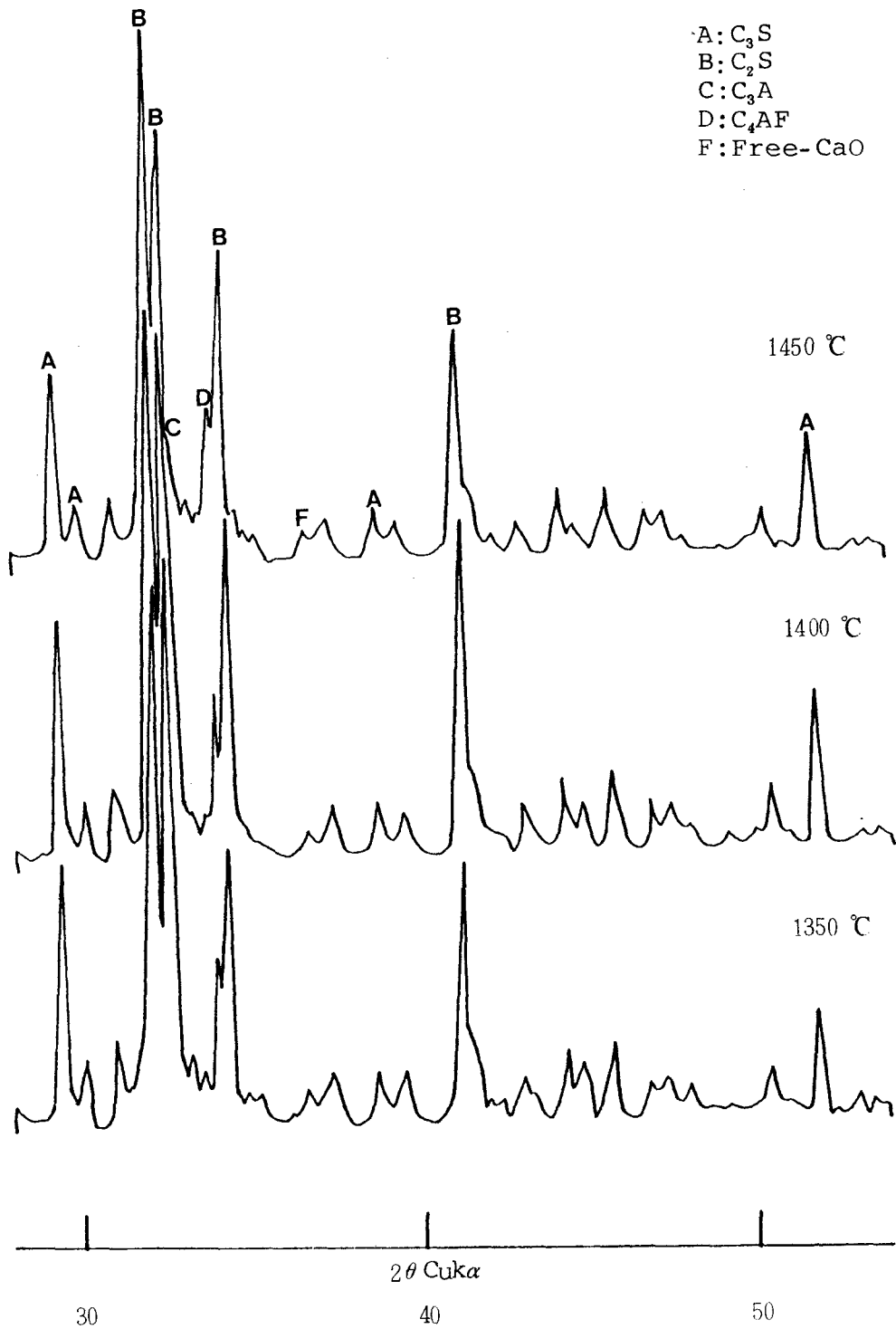


Fig. 4-3. (Continued) Samples, RG10

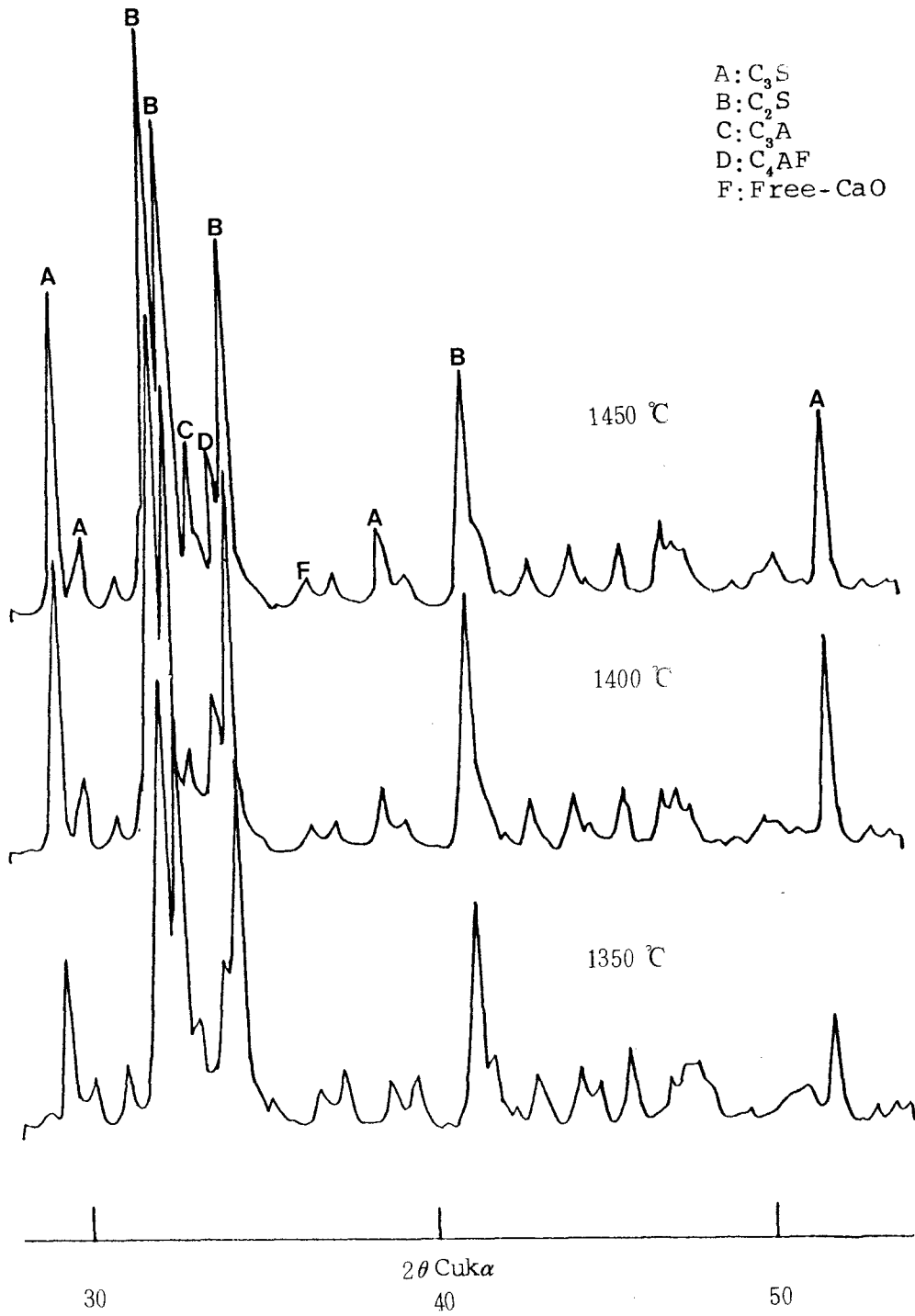


Fig. 4-3. (Continued) Samples, RGS2

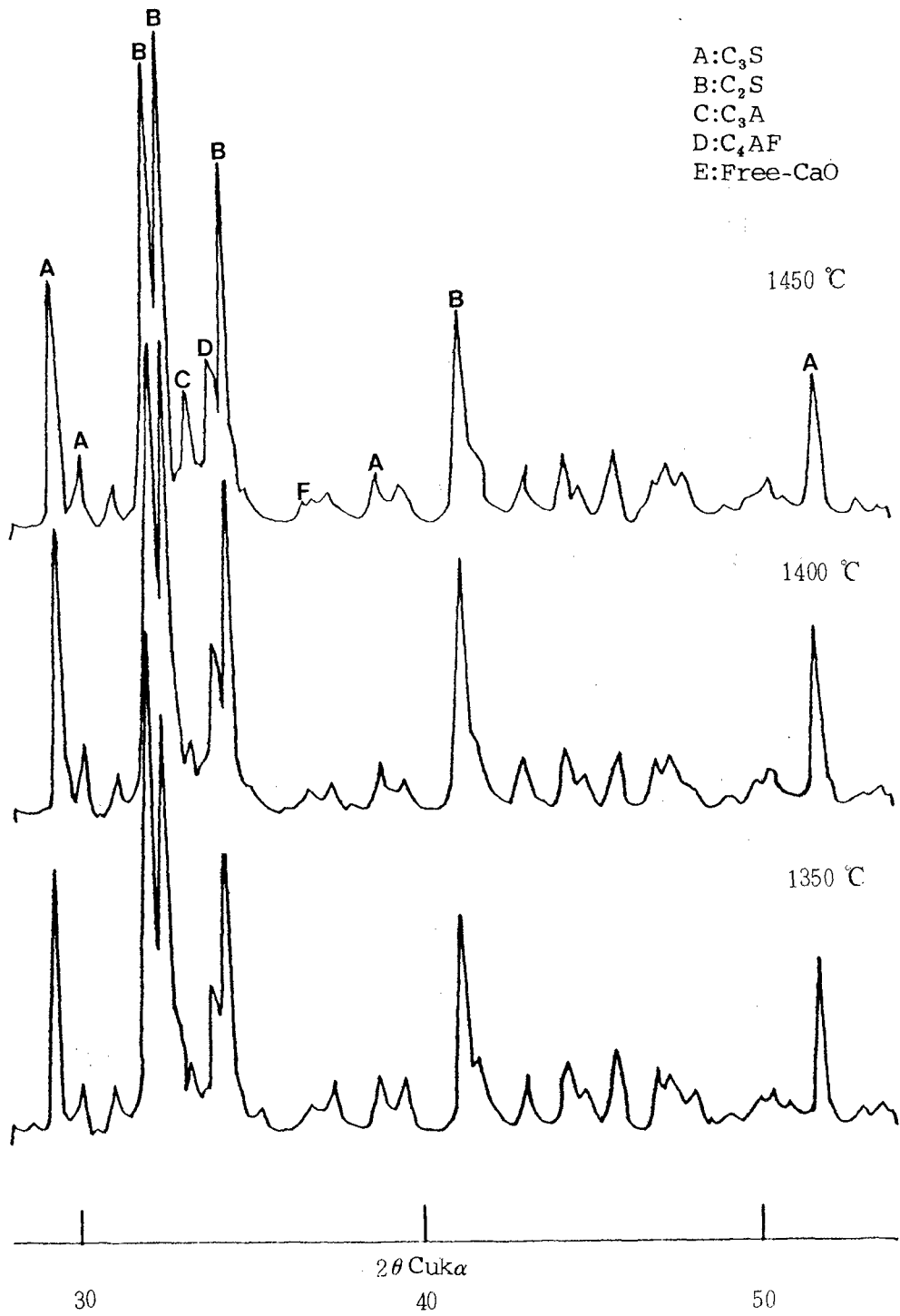


Fig. 4-3. (Continued) Samples, RGS4

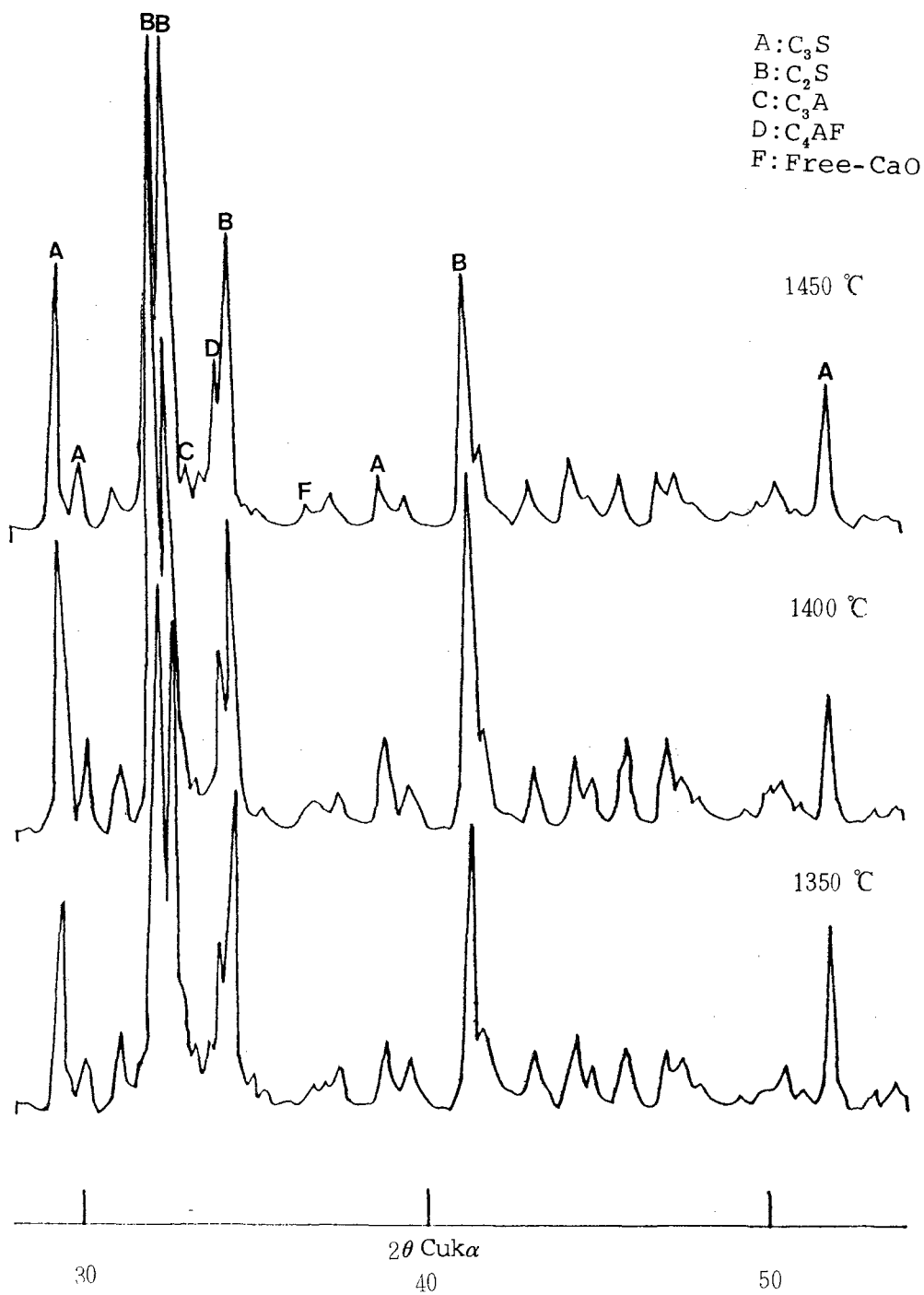


Fig. 4-3. (Continued) Samples, RGS6

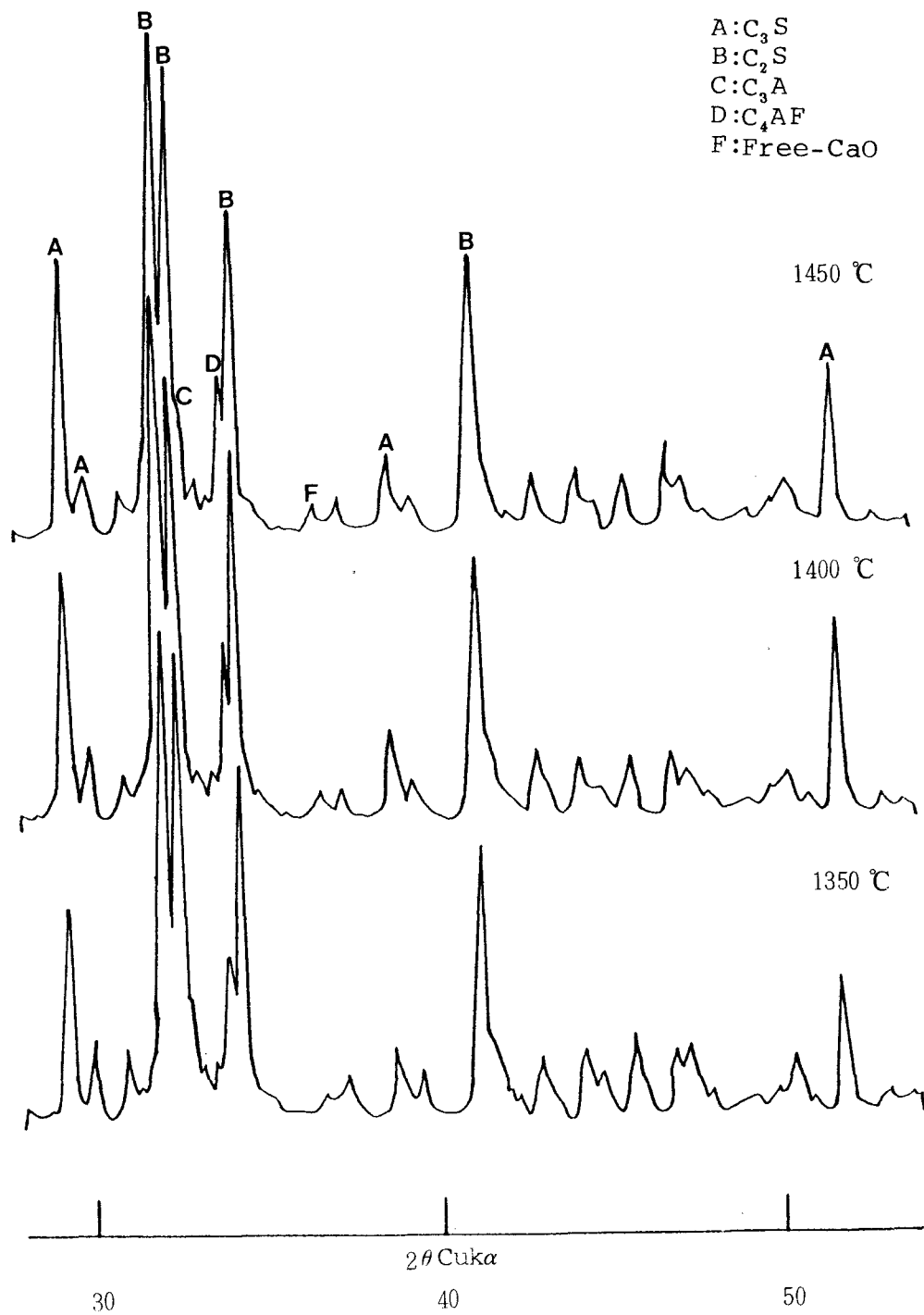


Fig. 4-3. (Continued) Samples, RGS8

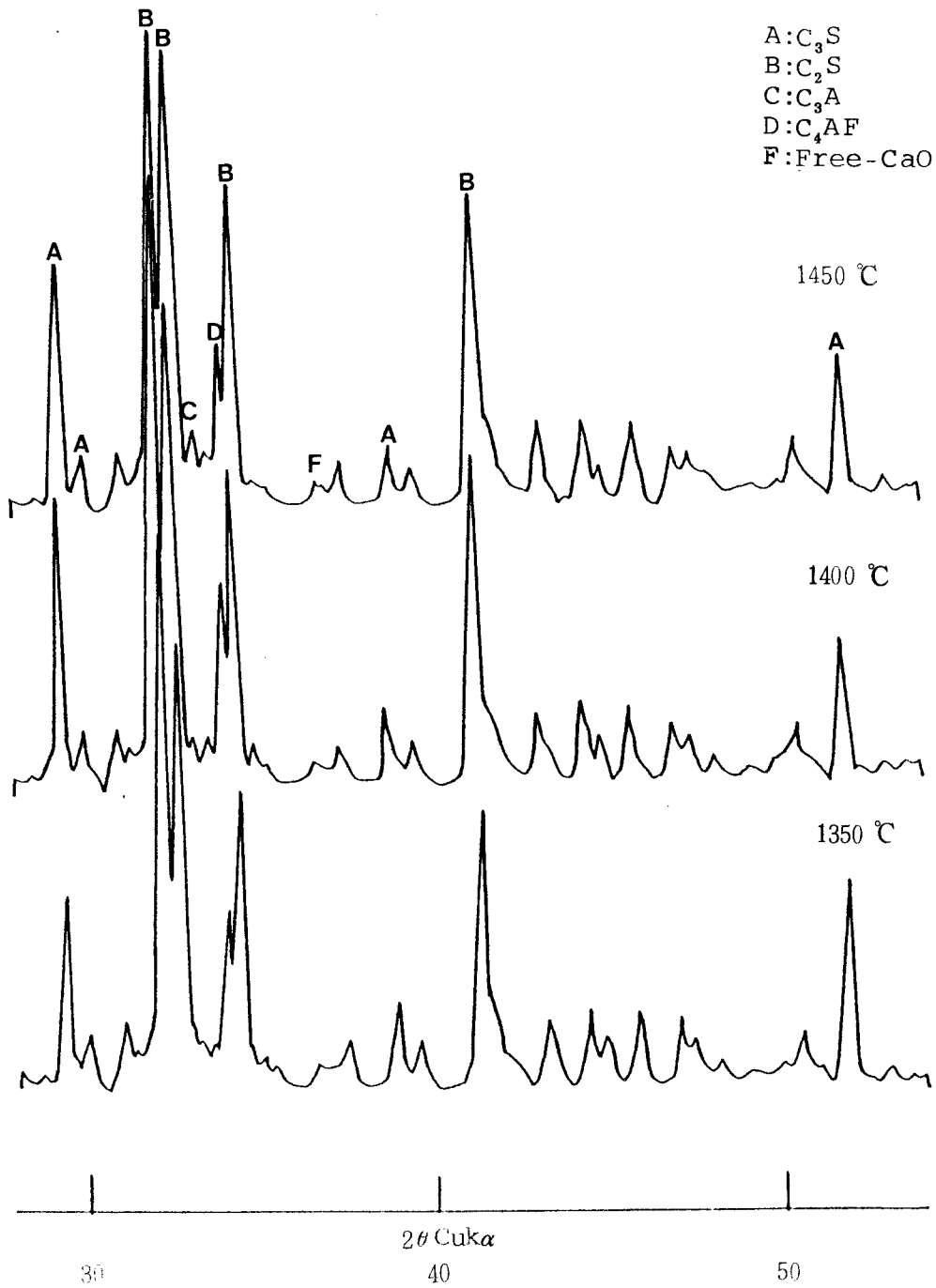


Fig. 4-3. (Continued) Samples, RGS10

Table 4-5. Crude comparison of amounts of each phase
by x-ray diffraction

Batch	소성온도 (°C)	광물량비교				
		C ₃ S	C ₂ S	free-CaO	C ₃ A	C ₄ AF
R	1,450
	1,400	-	.	.	-	.
	1,350	---	.	+++++	.	-
RS10	1,450	.	+++	.	-	+
	1,400	+	-	.	---	.
RS8	1,450	.	.	.	-	.
	1,400	.	.	.	-	.
RS6	1,450	.	+	.	.	.
	1,400					
RS4	1,450	+	++	.	-	.
	1,400	.	-	.	---	.
RS2	1,450	.	++++	.	.	--
	1,400	.	++	.	---	.
RG10	1,450	--	++	+	---	+
	1,400	.	++	+	---	+
	1,350	+	++	++	---	.
RG8	1,450	+	++++	+	---	+
	1,400	++	+++++	+	---	.
	1,350	-	++	++	---	+

Table 4-5. (Continued)

Batch	소성온도(°C)	광 물 량 비 교				
		C ₃ S	C ₂ S	free-CaO	C ₃ A	C ₄ AF
RG6	1,450	++	++	++	---	.
	1,400	++++	+++++	++	---	.
	1,350	.	+++++	++	---	+
RG4	1,450	+	+	+	--	.
	1,400	.	+++	+	--	.
	1,350	.	+	++	--	.
RG2	1,450	++	-	.	+	.
	1,400	+	.	.	--	.
	1,350	---	-	++	--	.
RGS10	1,450	.	.	++	---	.
	1,400	+	+++	+	----	++
	1,350	--	+	++	----	+
RGS8	1,450	+	.	+	----	.
	1,400	.	+	+	----	+
	1,350	--	.	++	----	.
RGS6	1,450	.	.	++	----	+
	1,400	+	+++++	+	----	+
	1,350	--	+	++	----	.
RGS4	1,450	.	.	+	-	+
	1,400	+	.	+	---	.
	1,350	.	.	++	----	.
RGS2	1,450	+++	++	+	+	.
	1,400	++	+	+	--	.
	1,450	---	-	+++	--	.

Table 4-6. Amounts of free-CaO present in each batch

Batch	소성 온도 별 free-CaO 량 (Wt.%)		
	1,450 °C	1,400 °C	1,350 °C
R	0.69	3.12	
RS10	2.38	3.43	
RS8	2.10	3.34	
RS6	1.83	2.56	
RS4	2.72	3.32	
RS2	1.76	2.79	
RG10	1.69	2.21	2.44
RG8	1.70	2.07	2.03
RG6	1.95	2.06	2.42
RG4	1.83	2.85	3.95
RG2	1.62	3.26	5.29
RG10	1.58	1.53	3.05
RG8	1.43	1.95	2.57
RG6	1.63	1.87	2.36
RG4	1.90	1.36	2.48
RG2	1.25	1.97	5.38

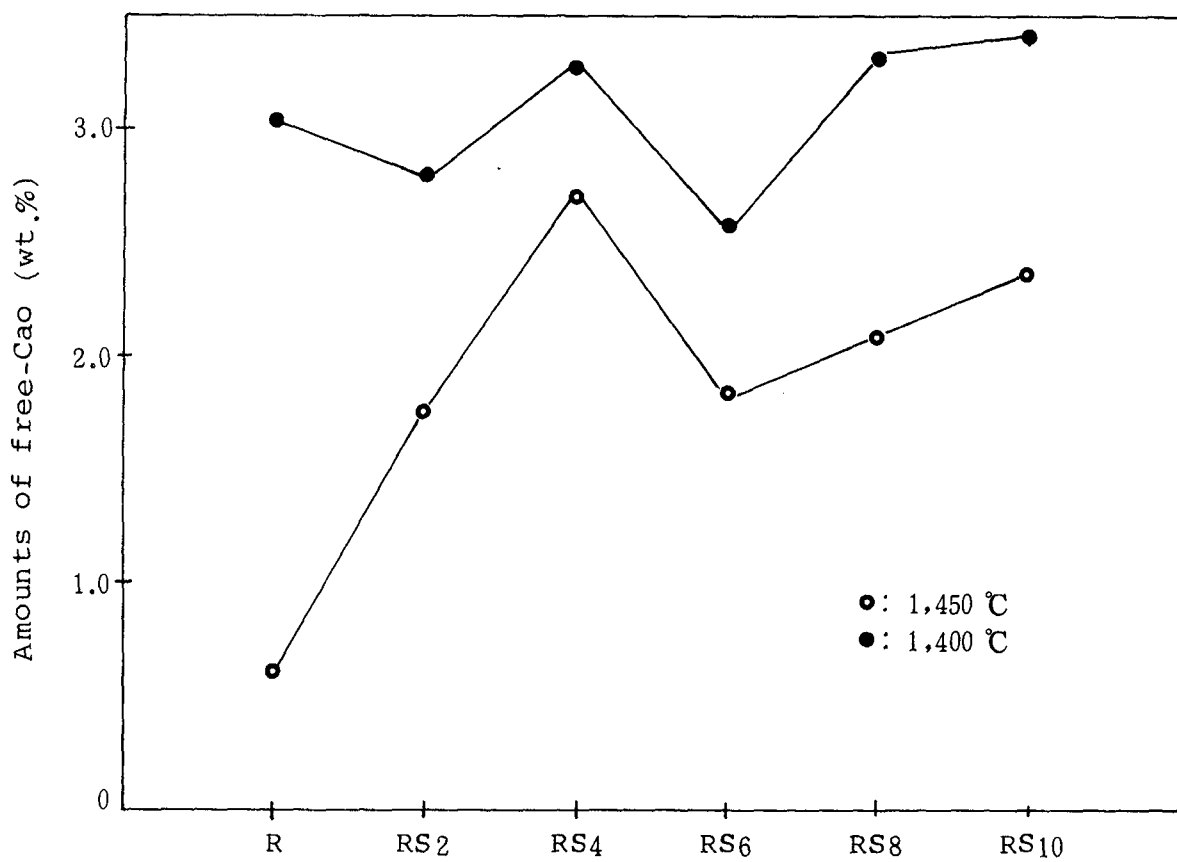


Fig.4-4. Correlation between amounts of free-CaO and amounts of mineralizer, slag.

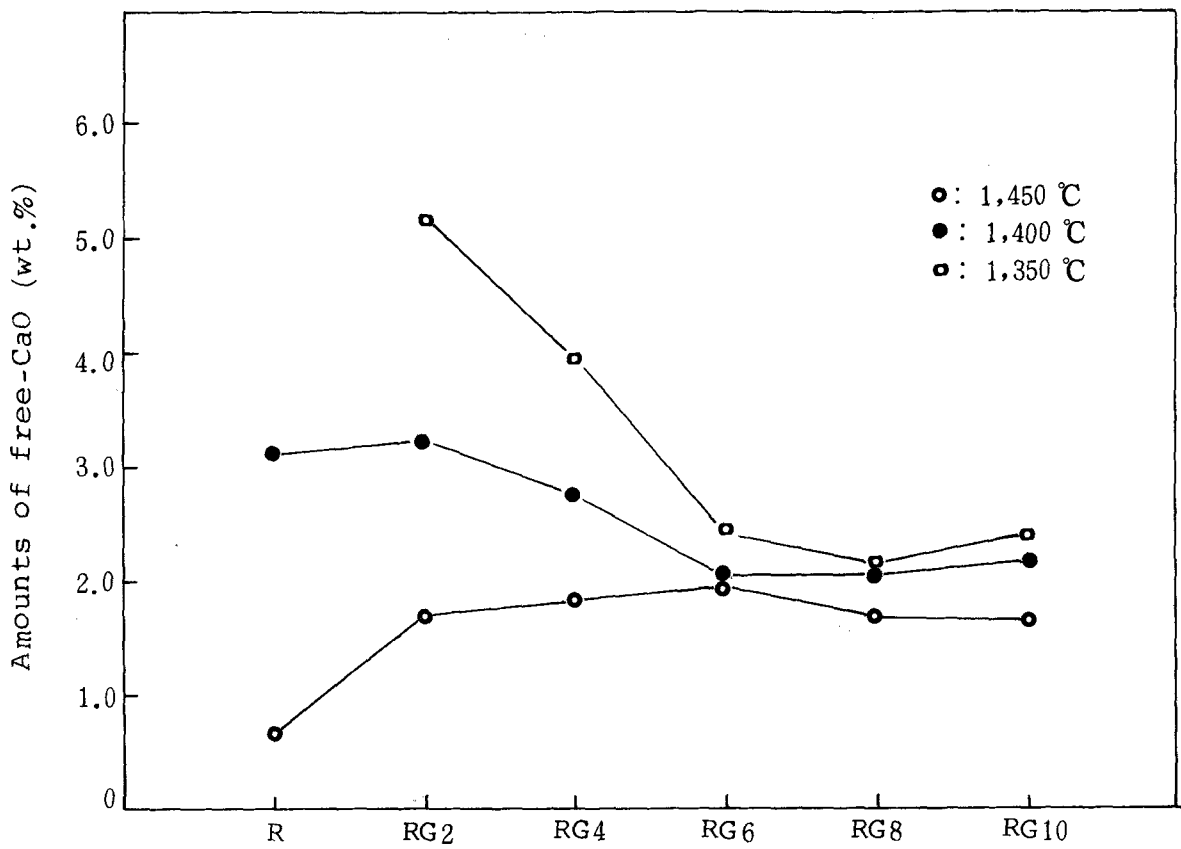


Fig.4-4. (Continued) mineralizer, CaSO_4

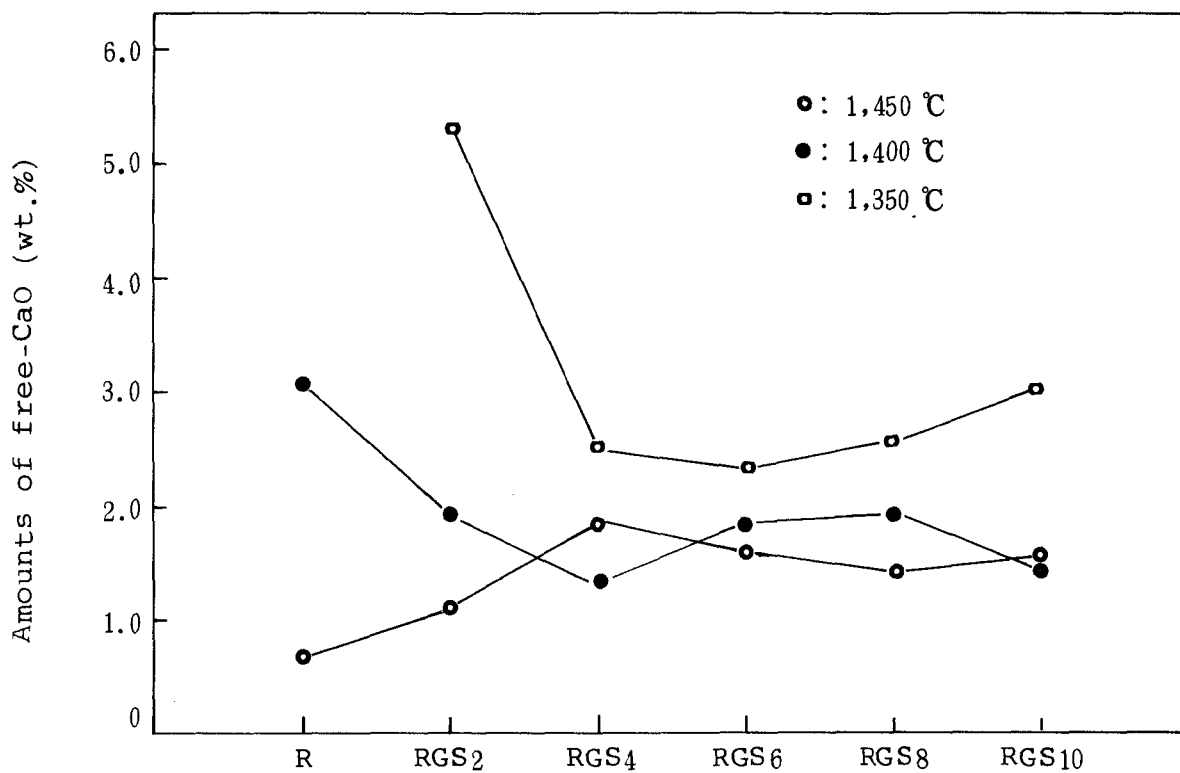
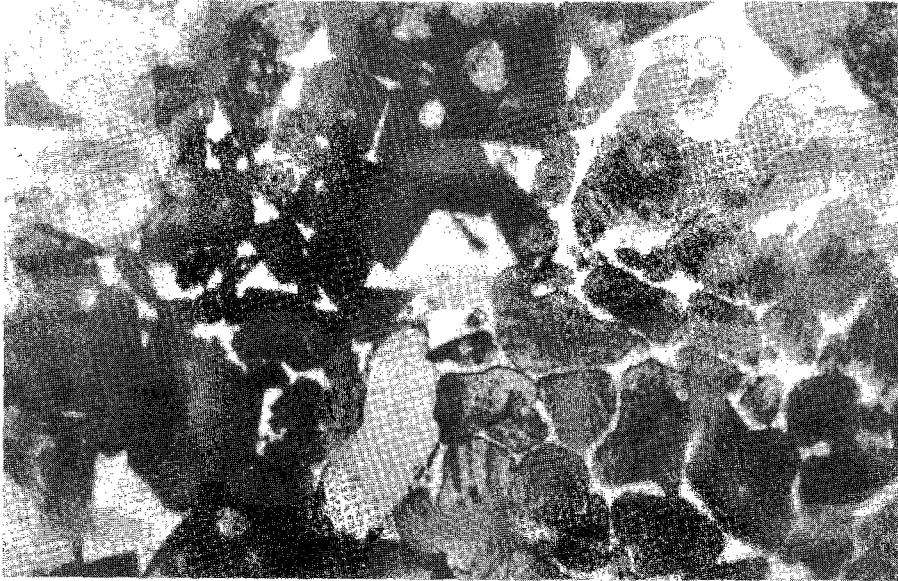


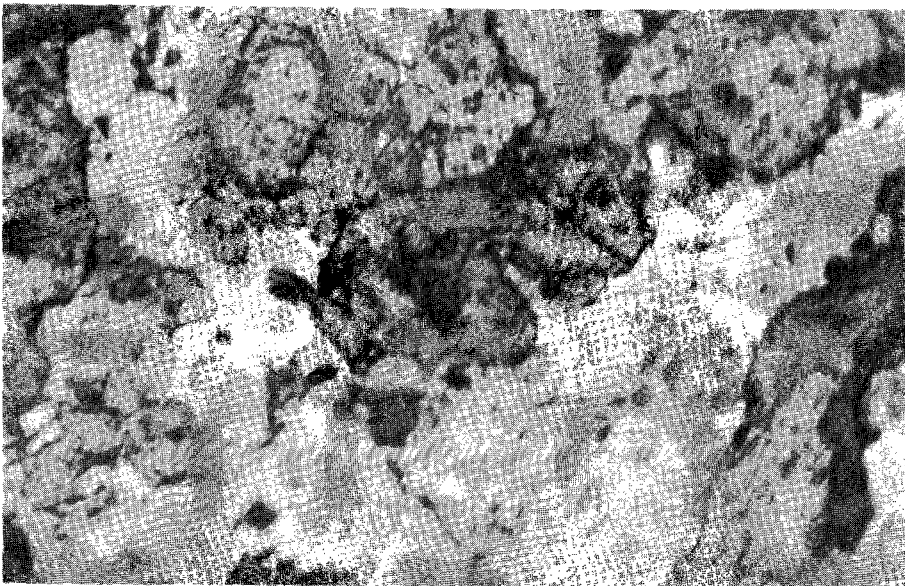
Fig.4-4. (Continued) mineralizer, gypsum plus slag



R1450 °C

360X

└─┘ 28µm

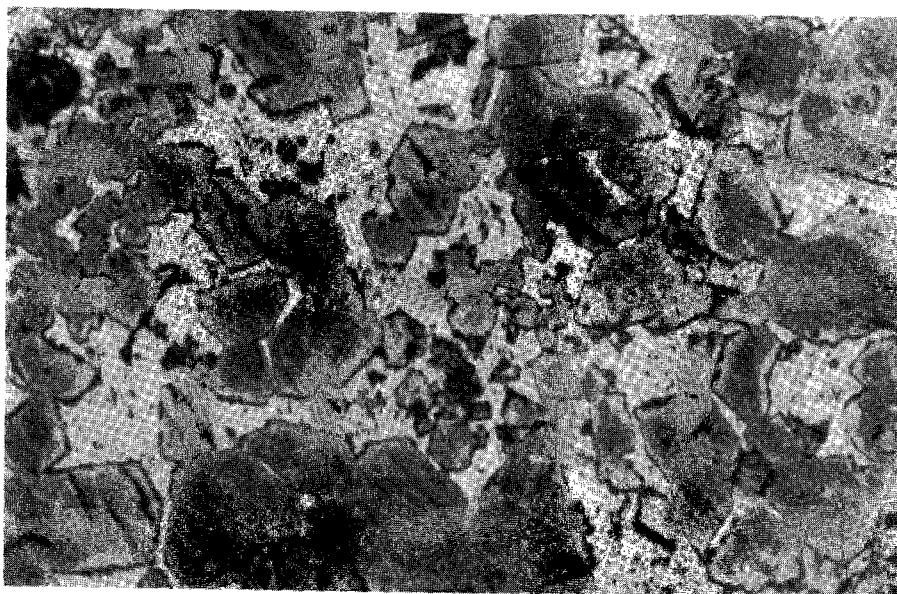


R1400 °C

360X

└─┘ 28µm

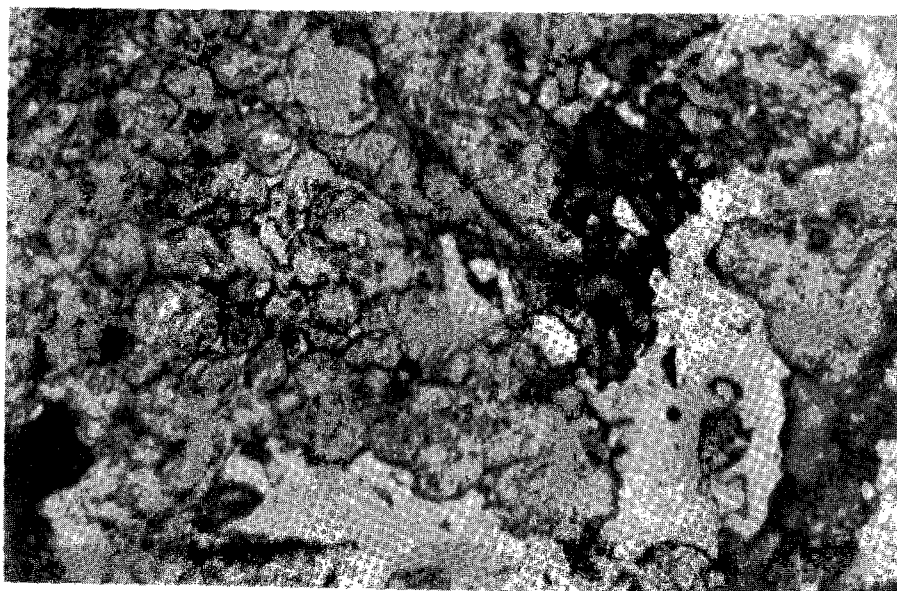
Fig. 4-5. Photographs of cement clinkers



RS2 1450 °C

360X

└─┬─┘ 28 μm

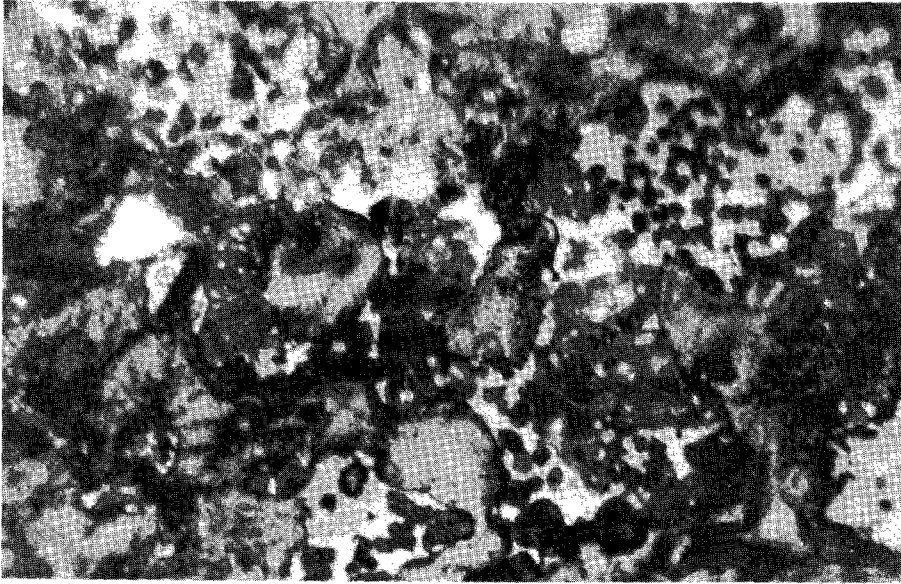


RS2 1400 °C


360X

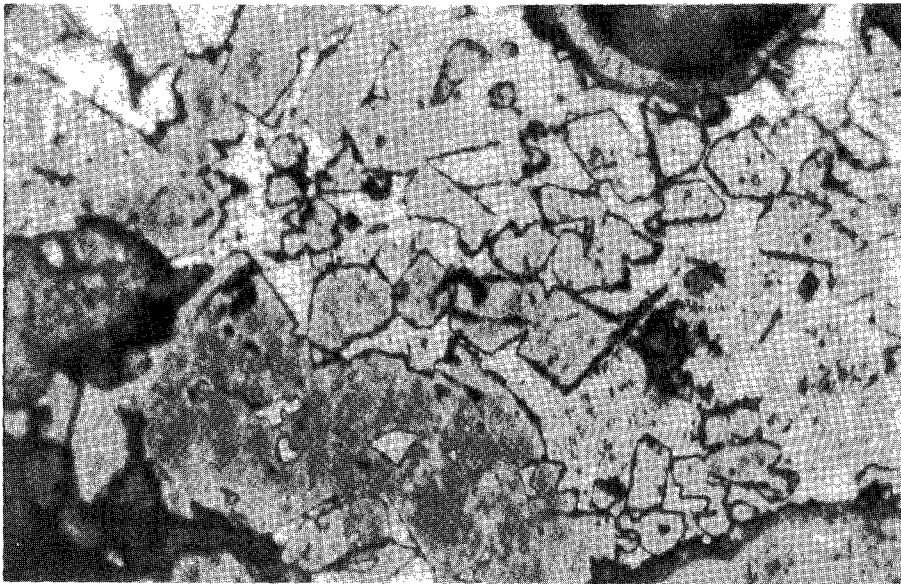
└─┬─┘ 28 μm

Fig. 4-5. (Continued)



RS2 1350 °C

360X  28 μm



RS6 1450 °C


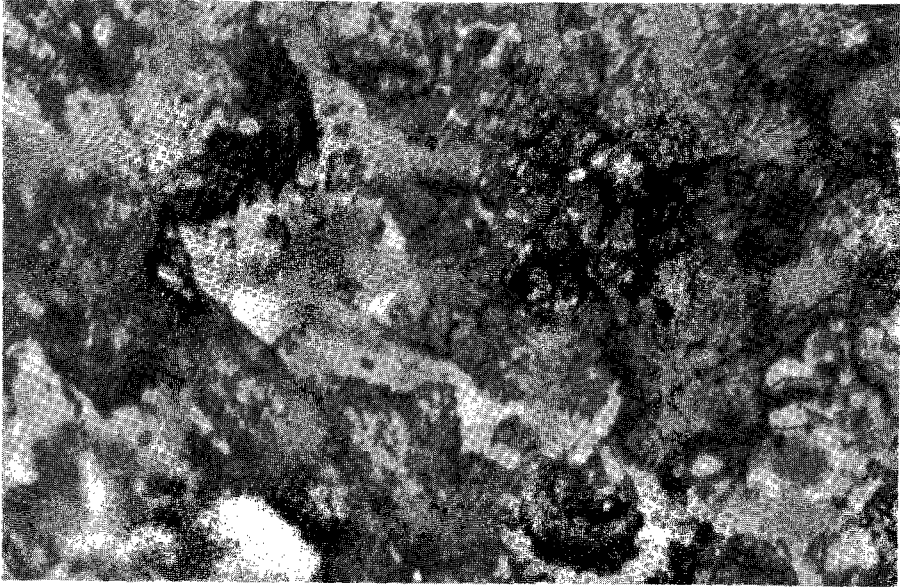

360X  28 μm

Fig. 4-5. (Continued)



RS6 1400 °C

360X  28µm



RS6 1350 °C


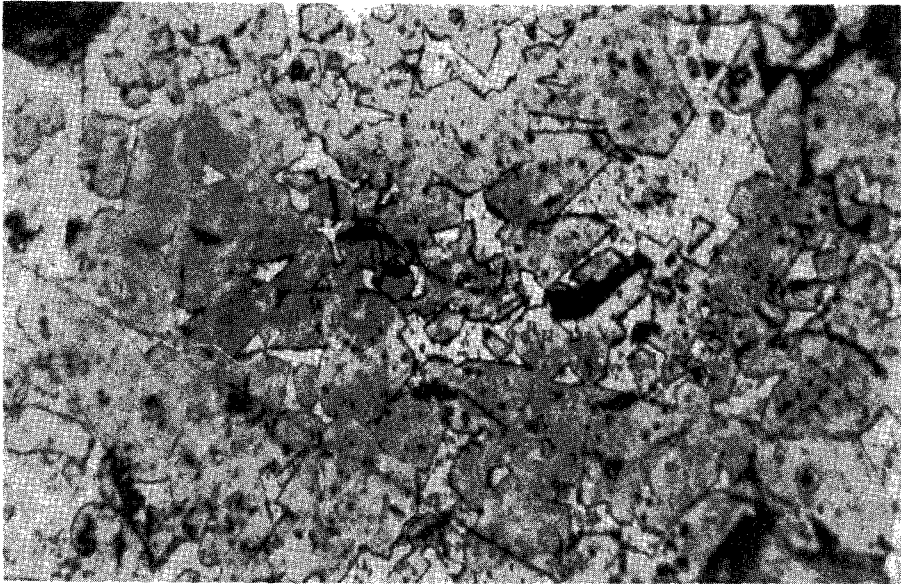
360X  28µm

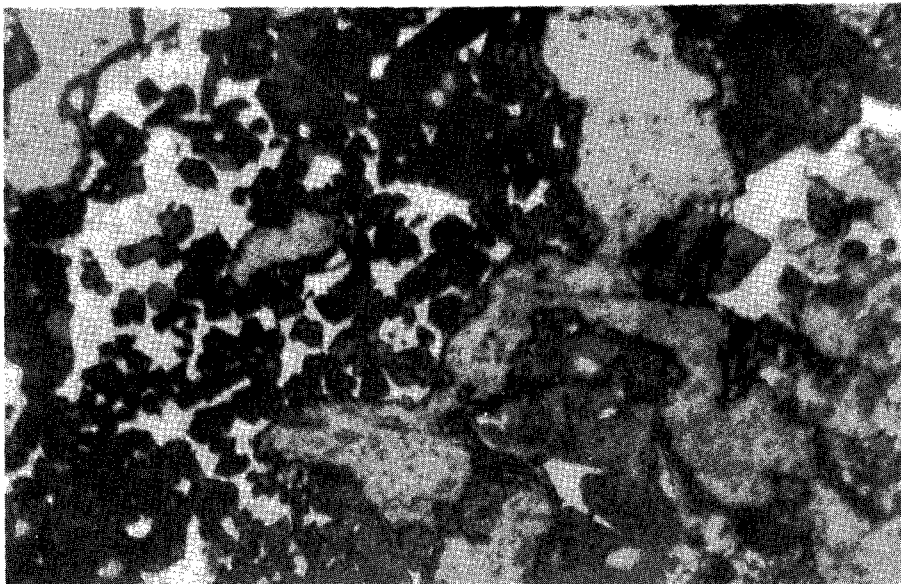
Fig. 4-5. (Continued)



RS10 1450 °C

360X

└─┘ 28 μm

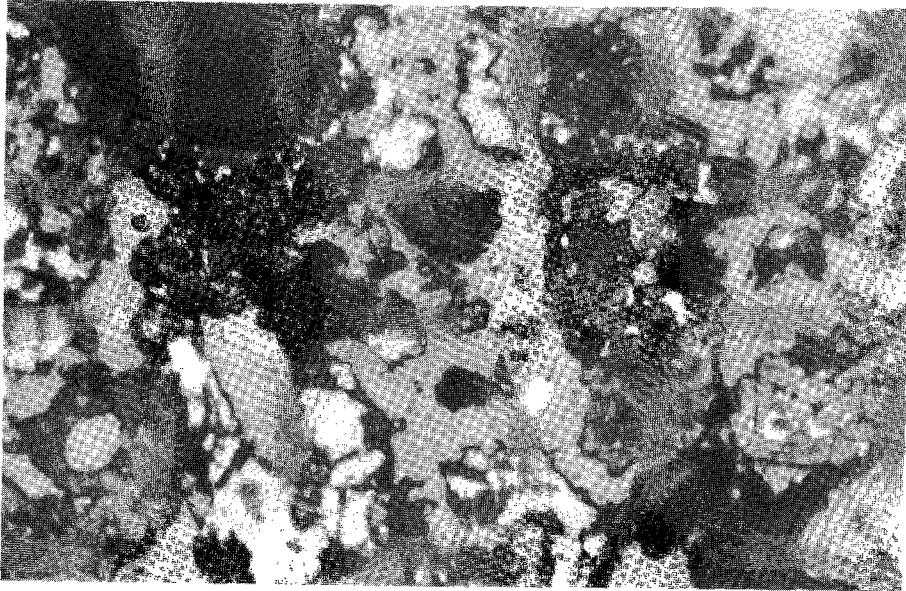


RS10 1400 °C


360X

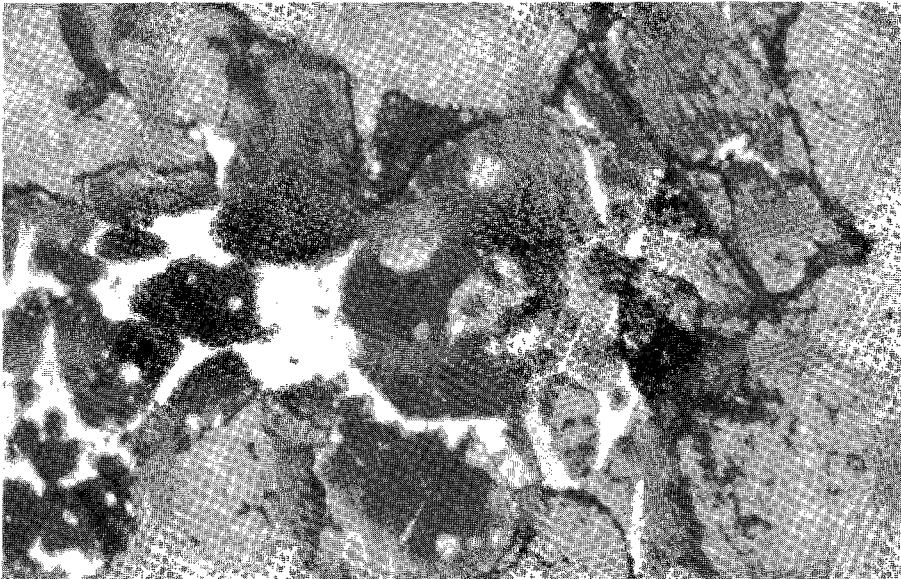
└─┘ 28 μm

Fig. 4-5. (Continued)



RS10 1350 °C

360X  28 μm



RG2 1450 °C


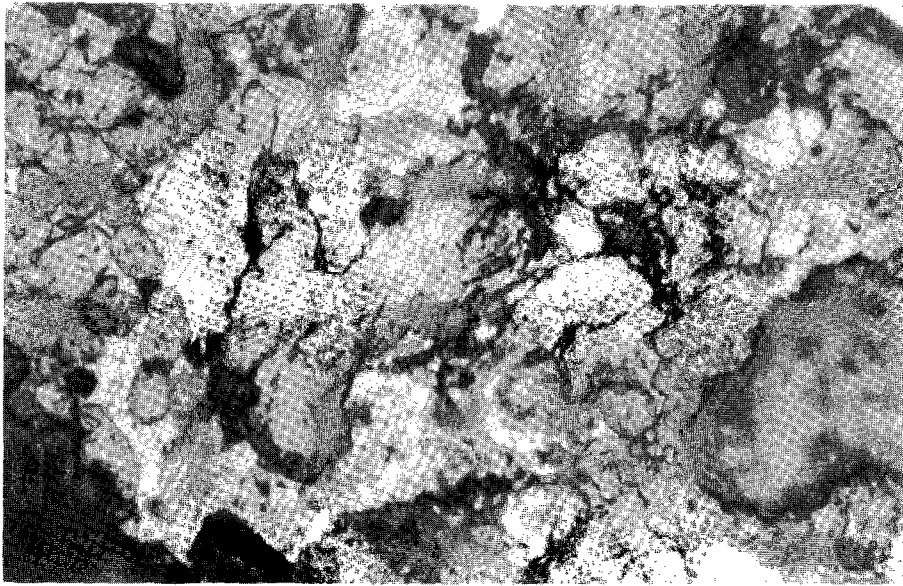
360X  28 μm

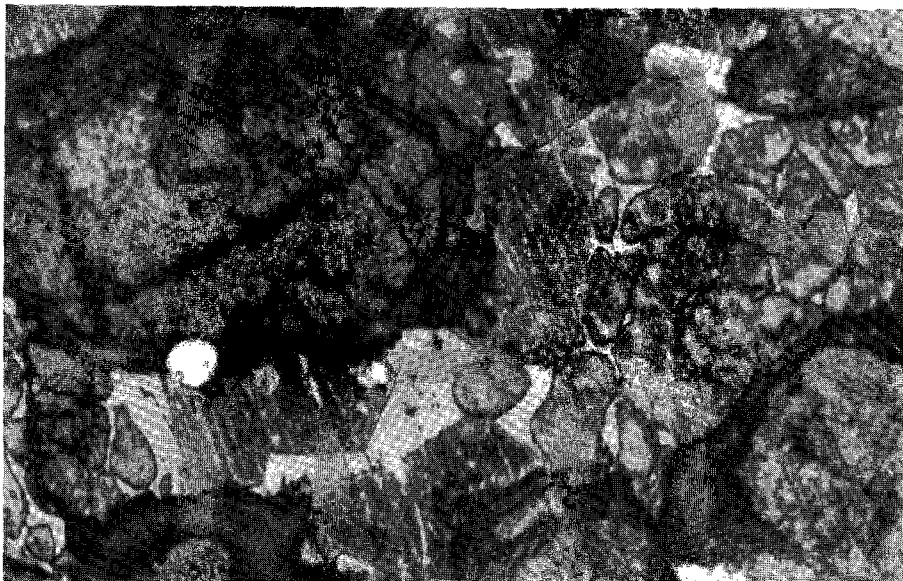
Fig. 4-5. (Continued)



RG2 1400 °C

360X

└─┬─┘ 28 μm

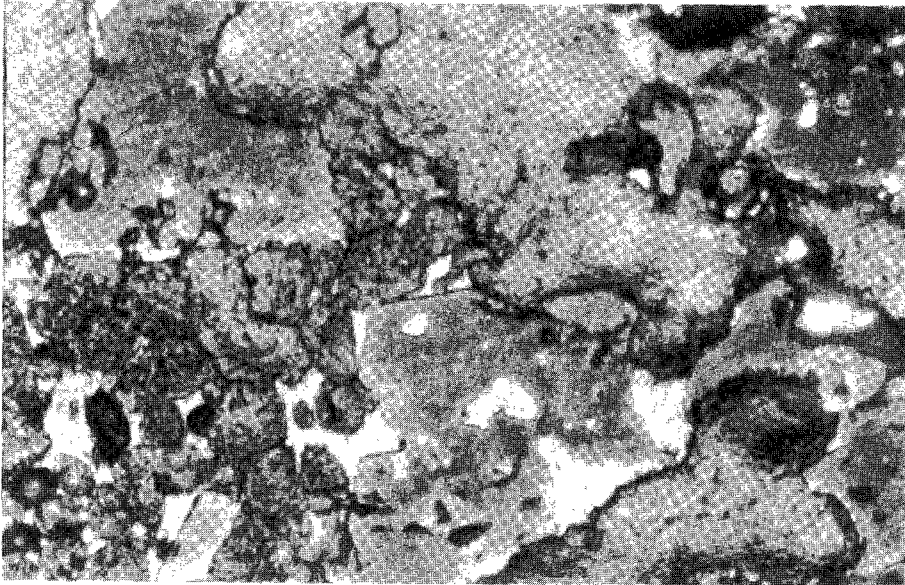


RG6 1450 °C


360X

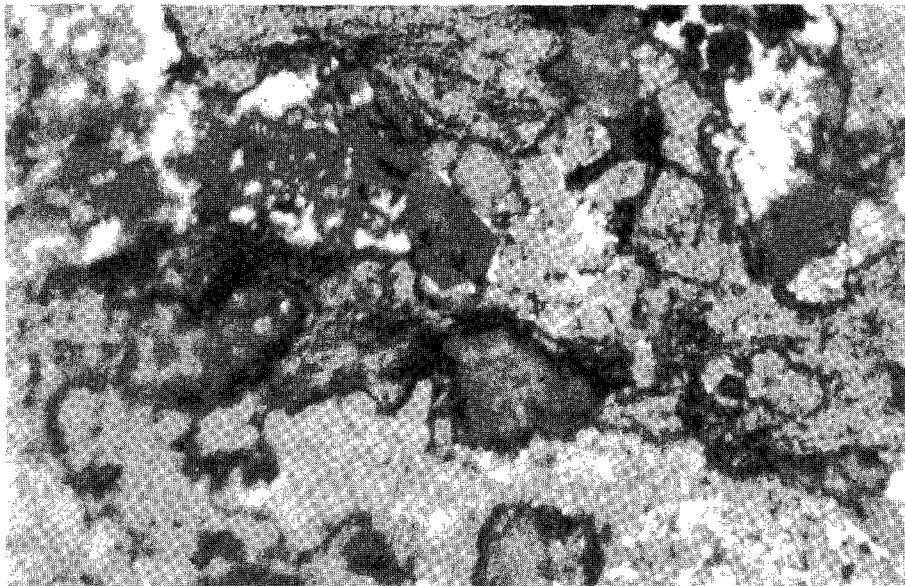
└─┬─┘ 28 μm

Fig. 4-5. (Continued)



RG6 1400 °C

360X  28 μm



RG6 1350 °C


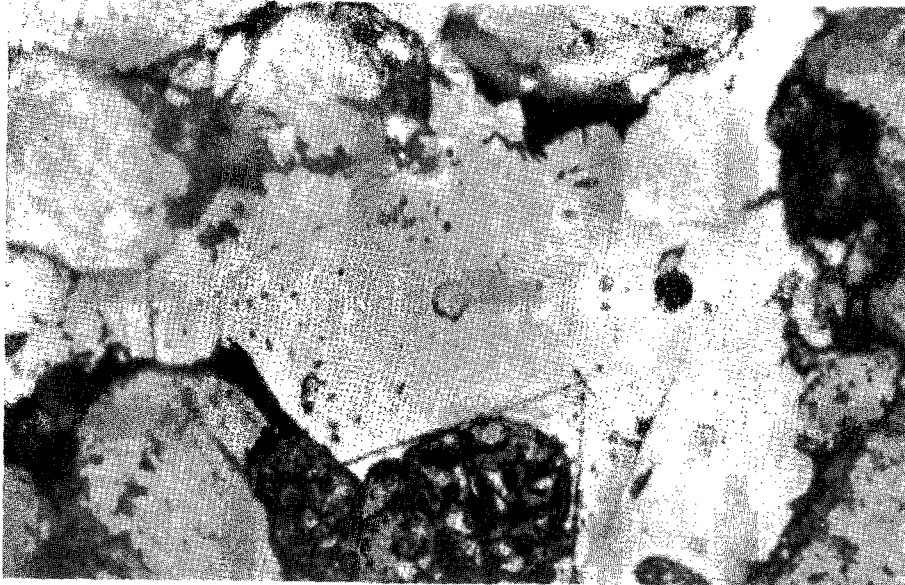

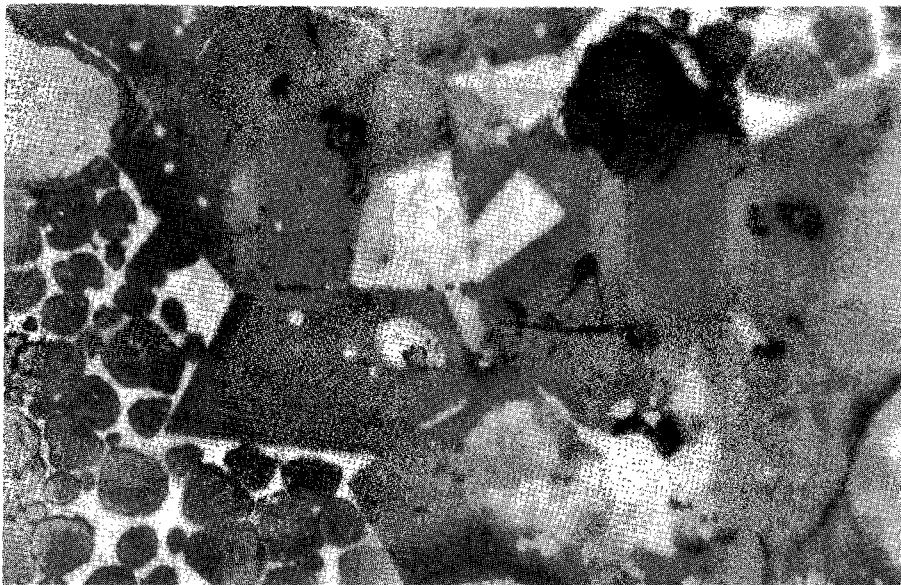
360X  28 μm

Fig. 4-5. (Continued)



RG10 1450 °C

360X  28µm



RG10 1400 °C


360X  28µm

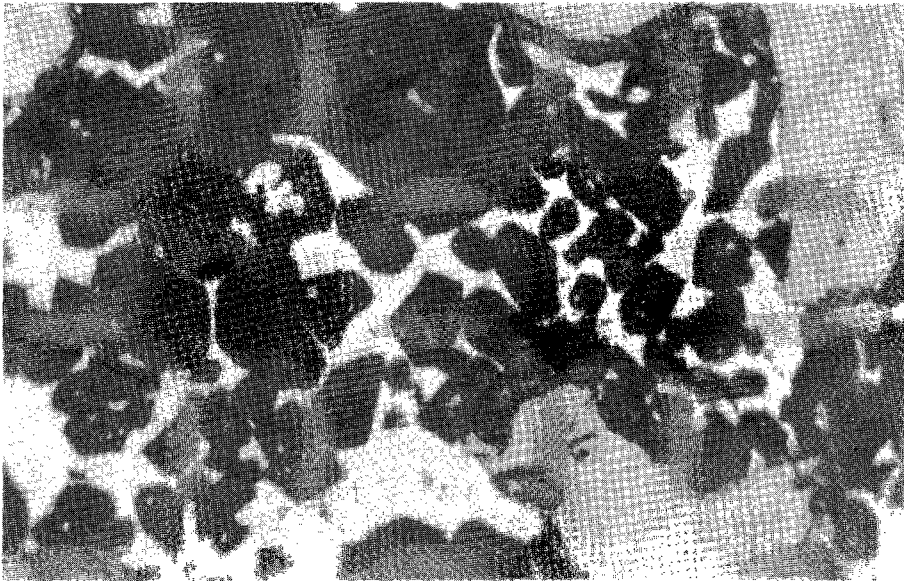
Fig. 4-5. (Continued)



RG10 1350 °C

360X

└─┘ 28 μm

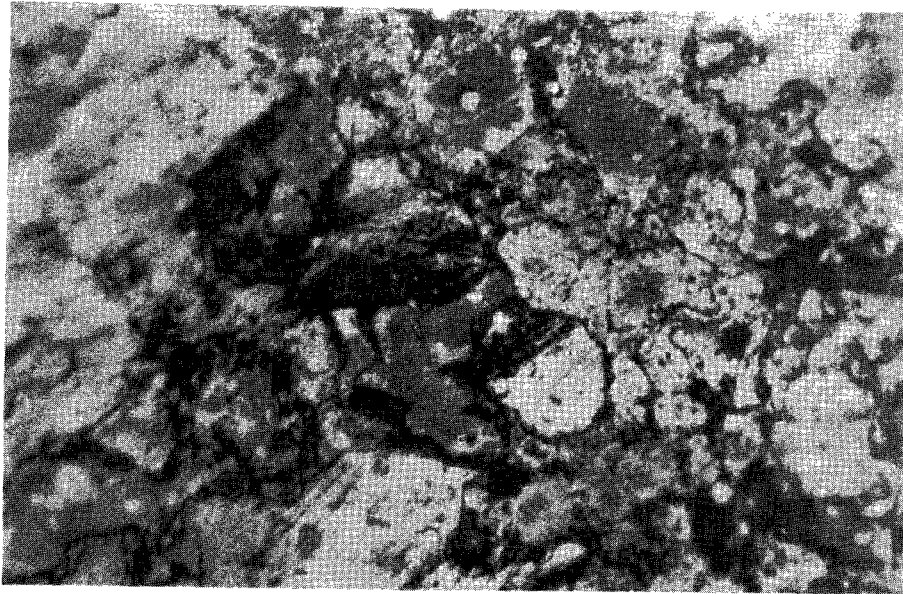


RGS2 1450 °C

360X

└─┘ 28 μm

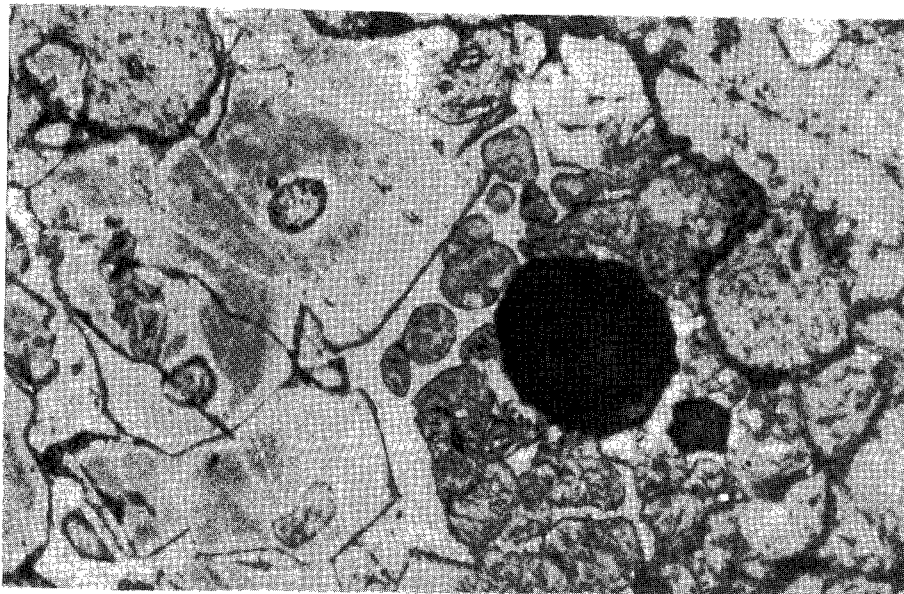
Fig. 4-5. (Continued)



RGS2 1400 °C

360X

└─┬─┘ 28 μm

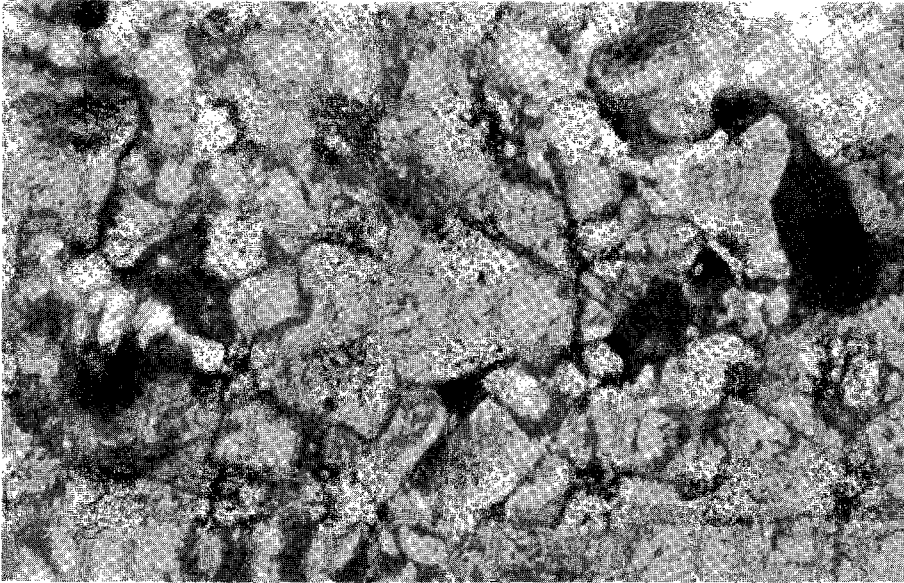


RGS6 1450 °C


360X

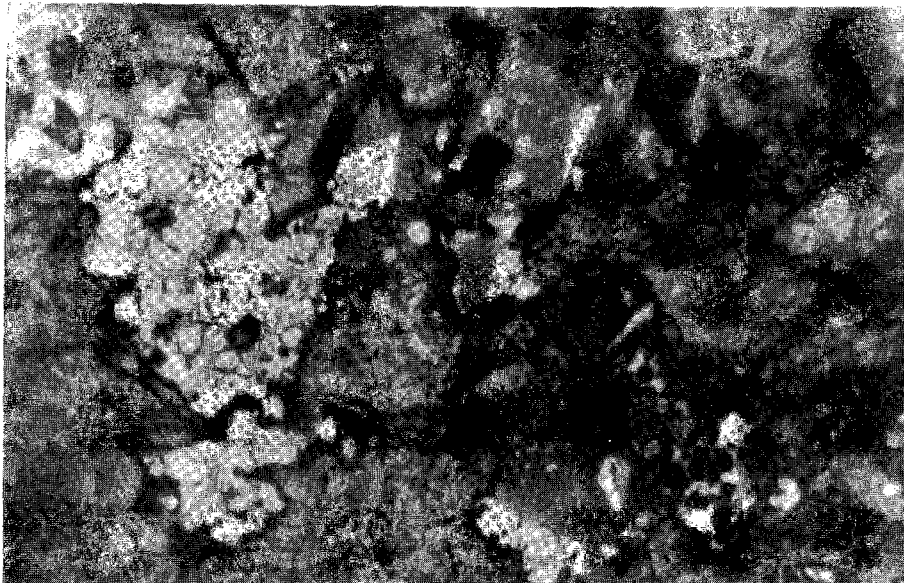
└─┬─┘ 28 μm

Fig. 4-5. (Continued)



RGS6 1400 °C

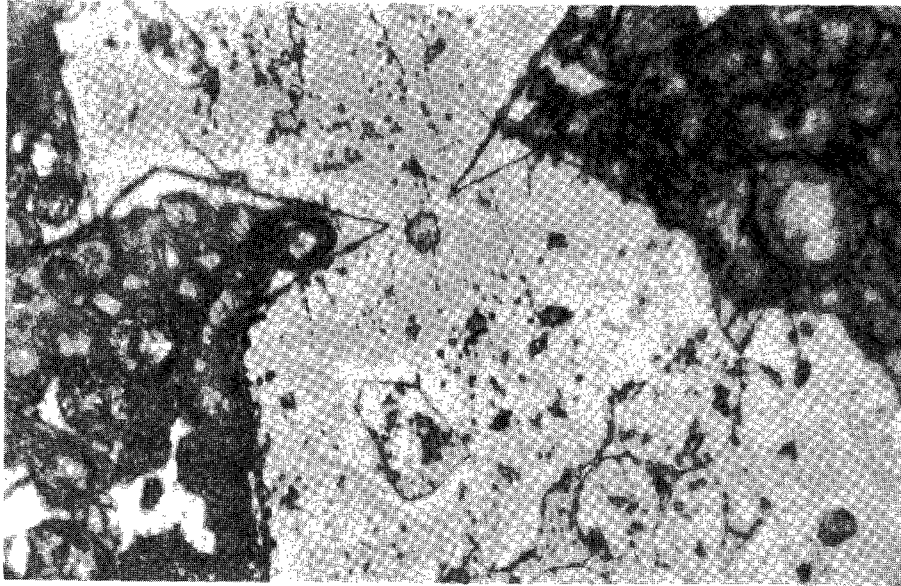
360X  28 μm




RGS6 1350 °C

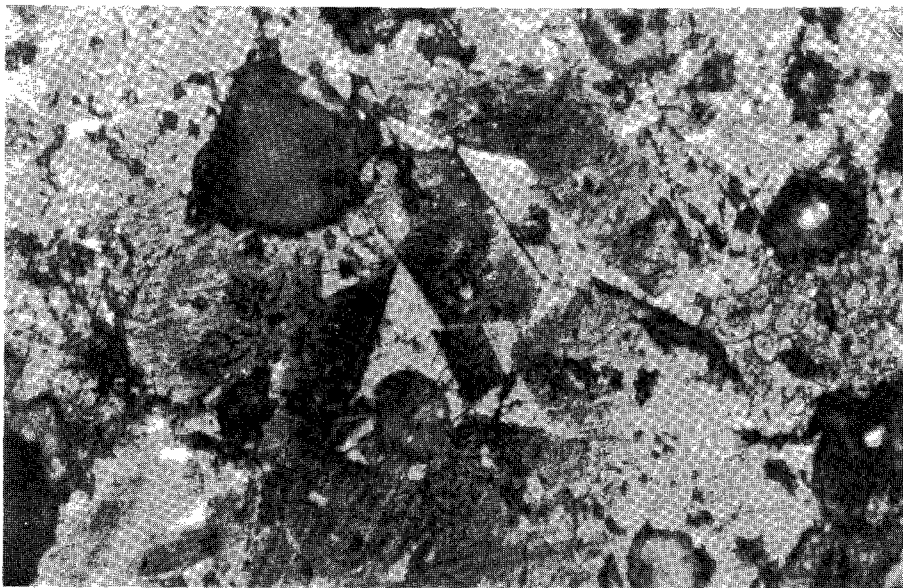
360X  28 μm

Fig. 4-5. (Continued)



RGS10 1450 °C

360X  28 μm



RGS10 1400 °C


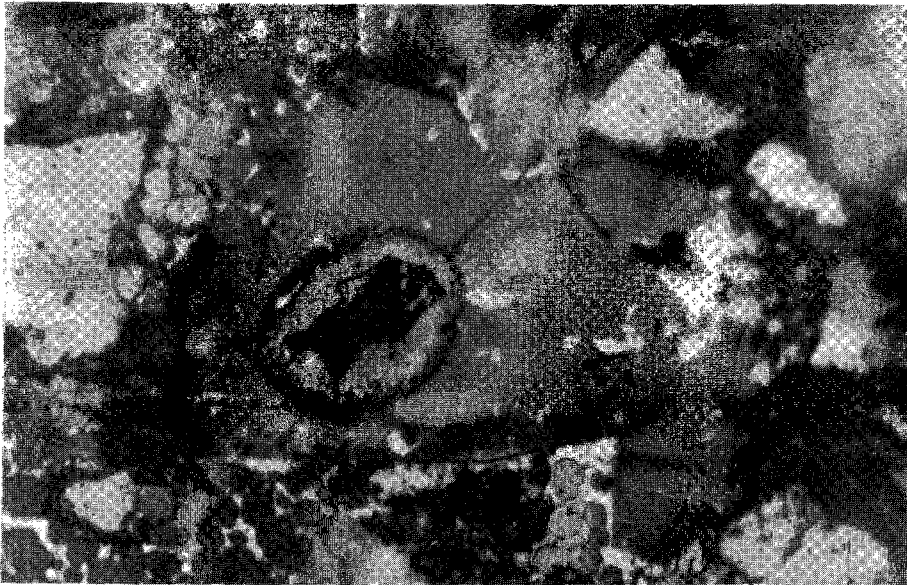
360X  28 μm

Fig. 4-5. (Continued)



RGS10 1350 °C

360X

┌──┐ 28µm

Fig. 4-5. (Continued)

Table 4-7. Amounts of each phase determined by optical microscopy

Batch	소성온도 (°C)	광물량 (wt.%)			Porosity
		C ₃ S	C ₂ S	Intermediate	
R	1,450	76.2	11.9	11.8	30.0
	1,400	56.3	41.6	2.1	56.6
RS2	1,450	78.7	5.4	16.0	24.8
	1,400	60.1	39.9		53.0
RS6	1,450	85.0	7.5	7.5	38.4
	1,400	65.8	34.2		48.4
RS10	1,450	79.4	9.5	11.1	50.0
	1,400	76.4	9.9	13.7	42.1
RG2	1,450	67.8	19.4	12.9	43.6
	1,400	45.2	53.3	1.4	53.9
RG6	1,450	61.0	31.1	7.9	60.1
	1,400	54.5	43.4	2.1	45.7
	1,350	37.9	62.1		55.0
RG10	1,450	72.4	19.5	8.1	35.2
	1,400	55.9	40.4	3.6	22.1
	1,350	56.9	41.3	1.9	27.8
RGS2	1,450	53.4	26.1	20.5	39.6
	1,400	54.2	45.8		49.3
RGS6	1,450	72.3	16.8	10.9	52.6
	1,400	65.3	34.7		59.8
	1,350	39.6	60.4		55.9
RGS10	1,450	71.43	20.2	8.3	28.8
	1,400	59.0	41.0		24.0
	1,350	64.5	31.7	3.7	32.9

(* Interemediate means intermediate phase, i.e. C₃A and C₄AF)

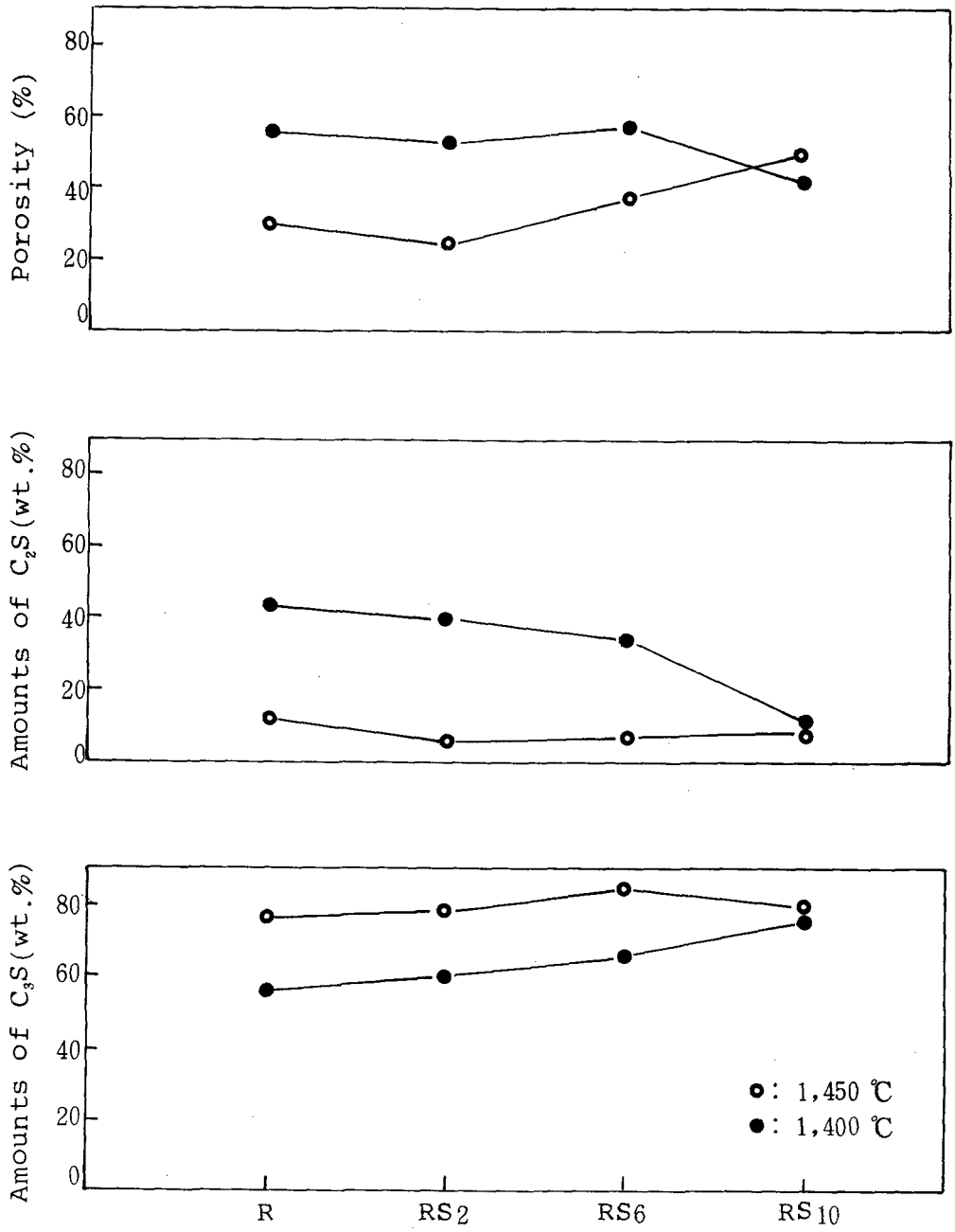


Fig.4-6. Correlation between amounts of each phase and amounts of mineralizer, slag.

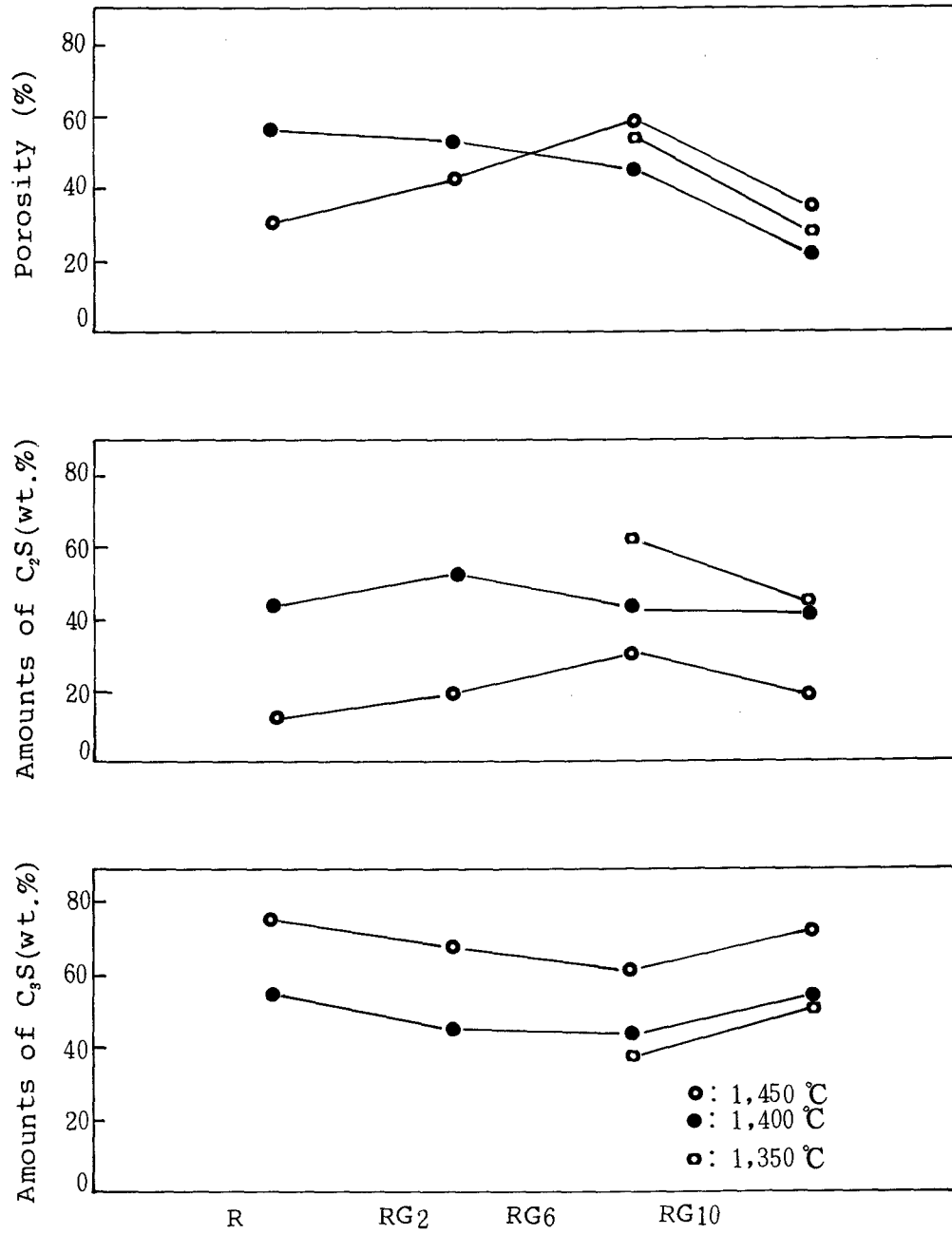


Fig.4-6. (Continued) mineralizer, CaSO₄

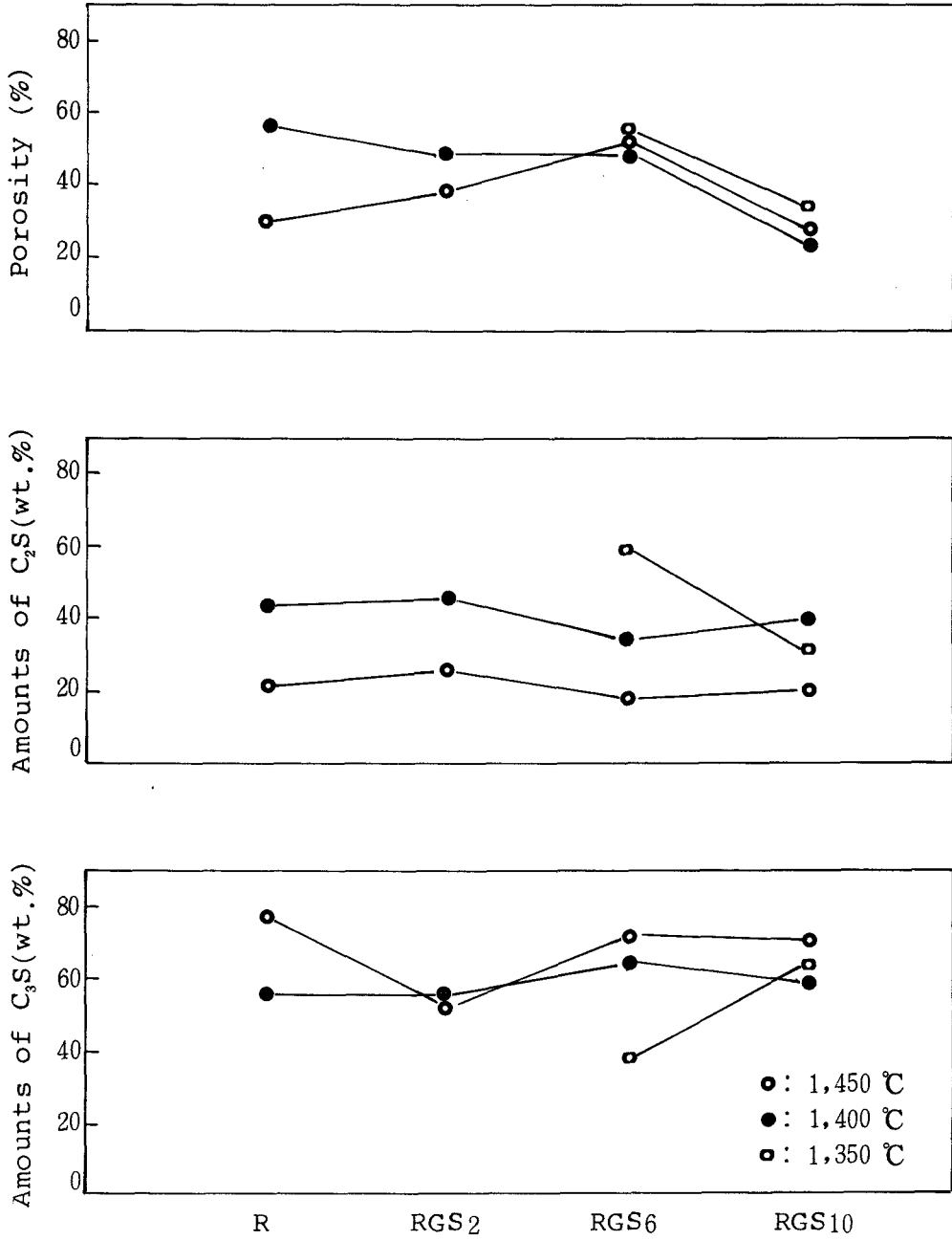


Fig.4-6. (Continued) mineralizer, gypsum plus slag

제 3 절 RG, RF, RGF Batch 들에 대한 기초설명

제 2 장에서 많은 연구결과들이 3, 4, 5, 6, 15, 16) CaF_2 , CaF_2 + CaSO_4 의 사용이 클링커 소성온도를 낮추는데 매우 효과적임을 보여 주고 있다. 따라서 본 실험에서는 CaSO_4 , CaF_2 , CaF_2 + CaSO_4 의 사용에 의한 소성온도 저하의 가능성을 확인하기 위하여 시약을 사용하여 소성실험을 행하였다.

1. 소 성

먼저 혼합비를 결정하기 위하여 시멘트 계수들, 즉 L.S.F., S.M., I.M. 을 각각 95, 2.5, 1.5 로 정하였다. 이에 따라 역산된 값에 따라 CaCO_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 및 광화제 (모두 GR 급 시약을 사용) 를 준비하여 이들을 ball mill 에서 24 시간 동안 혼합하였다. 혼합된 분말들을 950°C 에서 1 시간 동안 calcination 한 후 2 절과 같은 방법으로 성형, 소성하였다.

2. free-CaO 량 분석

소성된 시편들의 free-CaO 함량은 3-6-1 의 방법에 따라 분석되었으며 그 결과를 Table 4-8 에 나타내었다. Figure 4-7 은 Table 4-8 의 자료를 바탕으로 하여 각 광화제 별로 free-CaO 량의 변화를 나타낸 것이다.

3. X - 선 회절 분석

시편들중 1450°C 에 소성된 시편들과 나머지 온도에서 소성

된 일부 시편들에 대하여 X-선 회절분석을 행하였다. 이들의 X-선 회절분석도는 Figure 4-8에 나타나 있다. 이 X-선 회절분석도에 근거하여 4-2-1과 같은 방법으로 광물생성량을 상호 비교하여 그 결과를 Table 4-9에 나타내었다.

4. 고 찰

Figure 4-8에서 광화제의 첨가량에 따른 free-CaO 량의 변화를 보면

- 석고의 경우 첨가량 2% 까지 free-CaO 량은 크게 변화하지 않지만 4% 이상의 첨가시는 free-CaO 량이 급격히 증가하였다.
- CaF_2 의 경우 1% 이상 첨가시에는 1350 °C에서 소성한 시편들도 1% 이하의 free-CaO 량을 가진다.
- 짝 광화제, $\text{CaSO}_4 + 0.5\% \text{CaF}_2$ 의 경우 석고첨가량 1~4%가 free-CaO 량을 줄이는 데 매우 효과적이며 (1350 °C 소성시에도 free-CaO 량은 1% 이하) 6% 이상의 석고첨가량에서는 free-CaO 함량이 급격히 증가하였다.

Table 4-9에서 광화제의 첨가량이 광물생성에 미치는 영향을 살펴 보면,

- 석고의 경우 첨가량 2%까지는 광물생성에 큰 영향을 미치지 않으나 4% 이상 첨가시는 클링커 광물생성에 악영향을 미친다. 즉 free-CaO는 증가하고 다른 광물량은 감소한다.
- CaF_2 의 첨가는 첨가량에 관계없이 C_3A 생성을 억제하고 C_4AF 생성을 촉진하는 것으로 보이며 저온 소성시에도 free-CaO

량이 증가하지 않는 것으로 보아 클링커 광물생성을 촉진한다고 보여짐.

- 짝 광화제, $\text{CaSO}_4 + 0.5\% \text{CaF}_2$ 의 사용은 전반적으로 클링커 광물생성을 촉진한다고 보여진다. 즉 첨가량 4%까지는 저온 소성시에도 free-CaO량은 증가하지 않았으며 C_3S 의 생성량도 크게 감소하지 않았다. 또 첨가량 6% 이상에서도 free-CaO는 약간 증가하지만 석고 단독 사용시와는 달리 C_2S 생성량은 증가하였다.

앞의 결과들을 종합적으로 살펴볼 때 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

첫째, 4-2의 원료를 사용한 경우와는 달리 순수한 CaO-SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃ system에서 CaSO₄만의 첨가는 효과적이지 못하며 4%이상 첨가시에는 오히려 클링커 광물생성을 어렵게 하는 것으로 보인다.

둘째, 위 system에서 CaF₂는 매우 효과적인 광화제임을 확인하였다.

셋째, 위 system에서 짝 광화제, $\text{CaSO}_4 + 0.5\% \text{CaF}_2$ 의 첨가는 매우 효과적이며 저온소성의 가능성을 보여 주고 있다. 그러나 이때 석고의 첨가량과 광화제 효과간에는 non-linear한 관계가 있는 것으로 여겨진다. 즉 0.5% CaF₂ 존재시에는 2%~4% 정도의 석고 첨가가 효과적이며, 이 보다 적거나 많은 양의 첨가는 그 효과가 떨어지는 것으로 보여진다.

넷째, 결론적으로 클링커 소성온도 저하를 위해서는 RGF batch에 대한 실험이 필요할 것으로 보인다. 왜냐하면 CaF₂를

Table 4-8. Amounts of free-CaO present in each batch

Batch	소성 온도 별 free-CaO 량 (wt.%)		
	1450 °C	1400 °C	1350 °C
R	1.05	1.22	
RG0.5	1.42	1.23	
RG1	0.94	1.33	8.08
RG2	1.48	2.28	8.00
RG4	9.09	9.48	10.59
RG6	9.22	10.02	9.15
RG8	7.75	9.05	8.17
RG10	6.76	7.28	6.77
RF0.5	1.17	1.06	1.22
RF1	0.75	0.86	0.83
RF2	0.99	1.08	0.51
RG0.5 F0.5	0.89	1.18	0.80
RG1 F0.5	0.74	0.78	1.00
RG2 F0.5	0.93	0.84	0.90
RG4 F0.5	0.94	0.97	0.76
RG6 F0.5	2.01	2.13	1.97
RG8 F0.5	2.47	2.71	3.01
RG10 F0.5	3.84	5.56	6.79

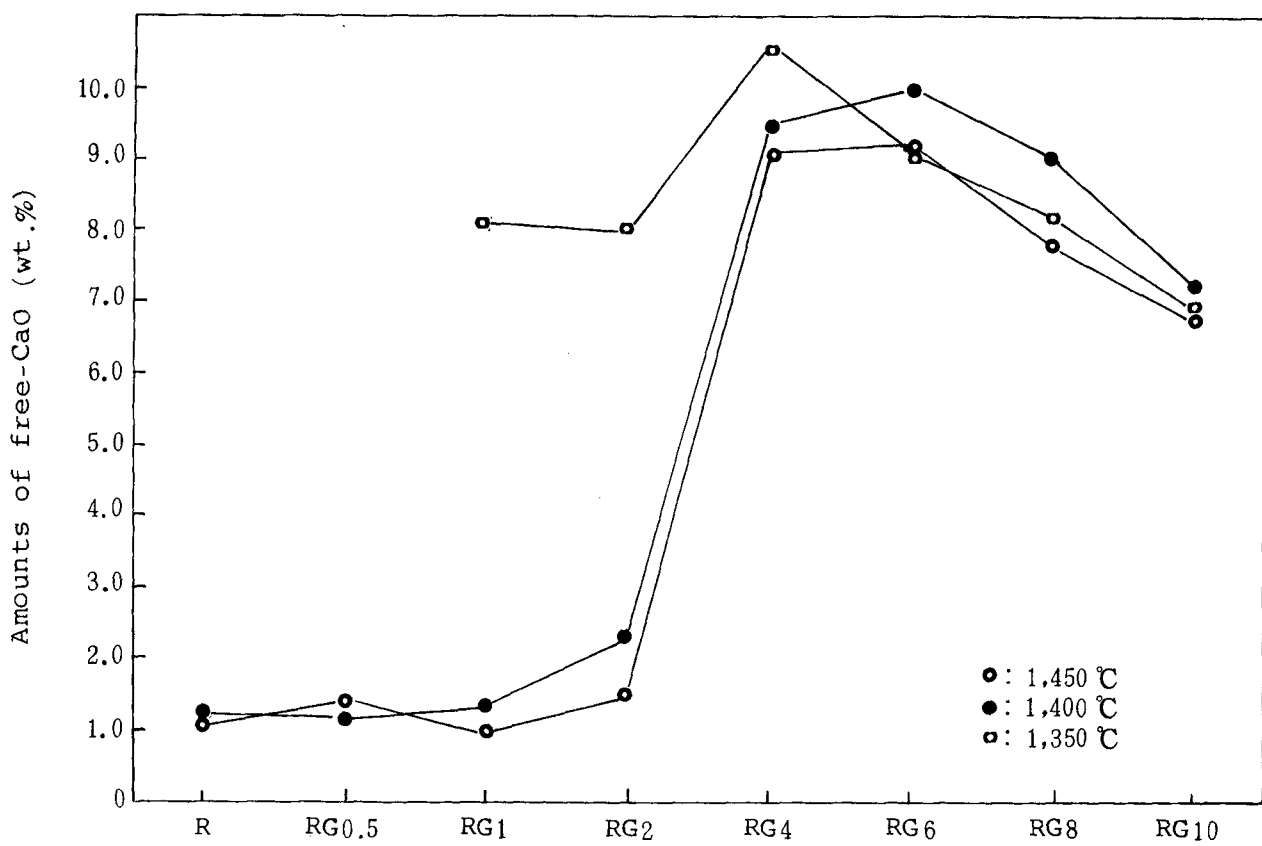


Fig.4-7. Correlation between amounts of free-CaO and amounts of mineralizer, CaSO_4

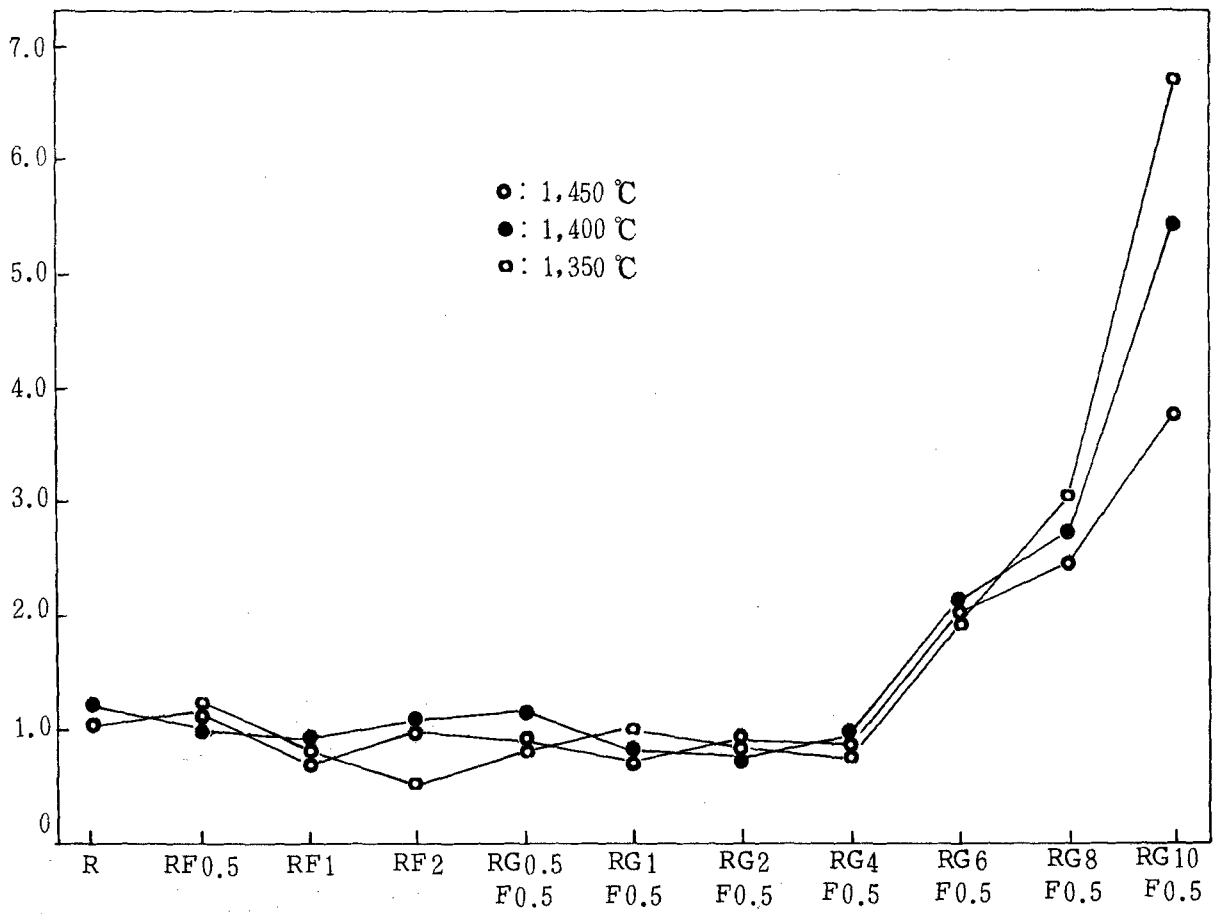


Fig.4-7. (Continued) mineralizer, CaF_2 and $\text{CaF}_2 + \text{CaSO}_4$

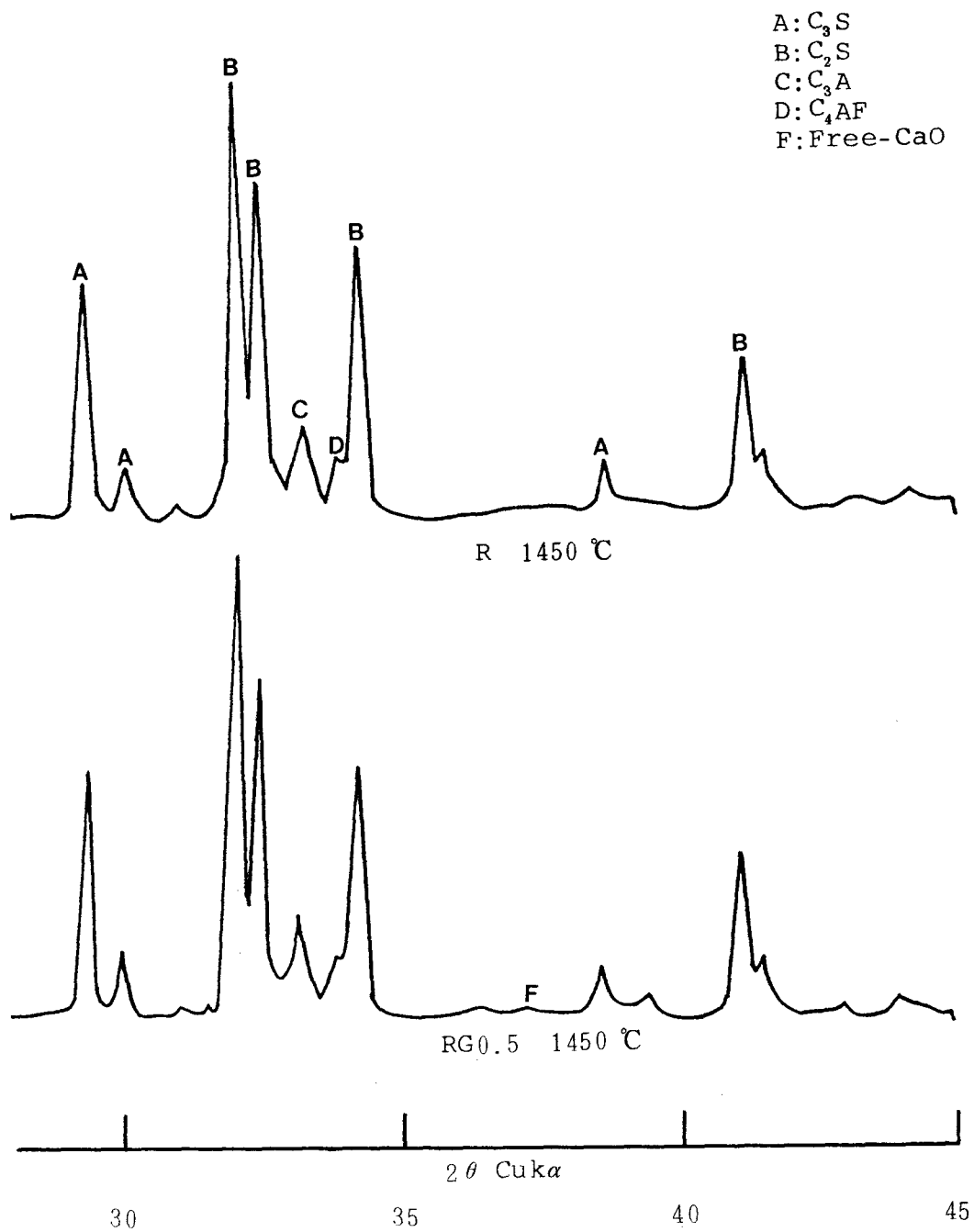


Fig. 4-8. X-ray diffraction patterns of samples

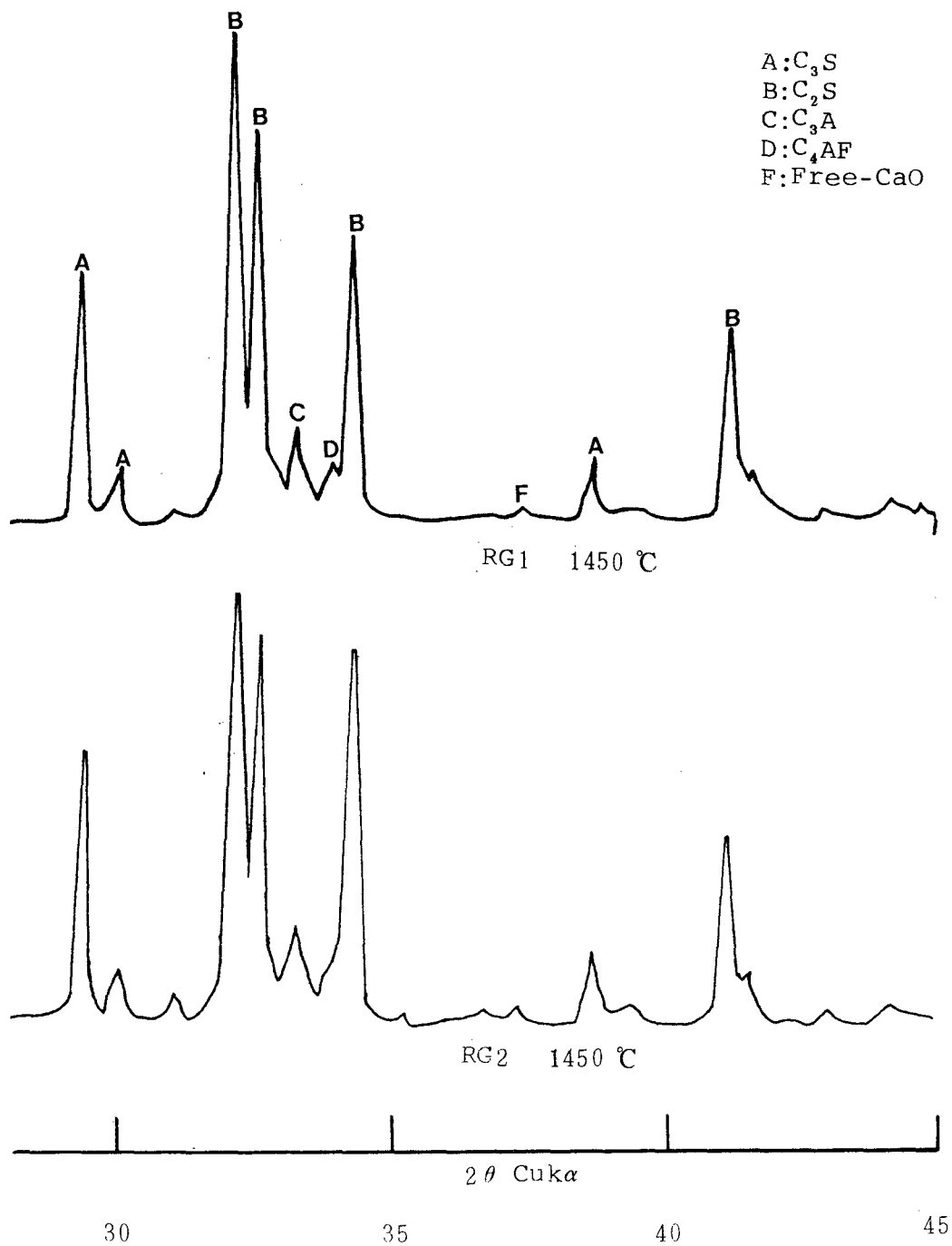


Fig. 4-8. (Continued)

A: C_3S
B: C_2S
C: C_3A
D: C_4AF
F: Free-CaO

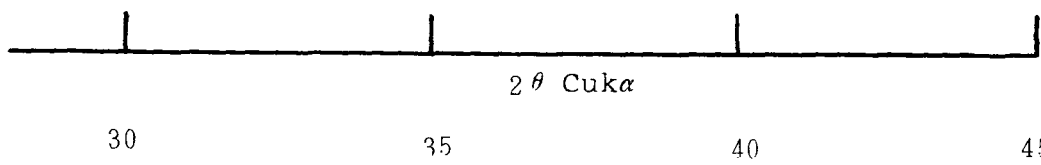
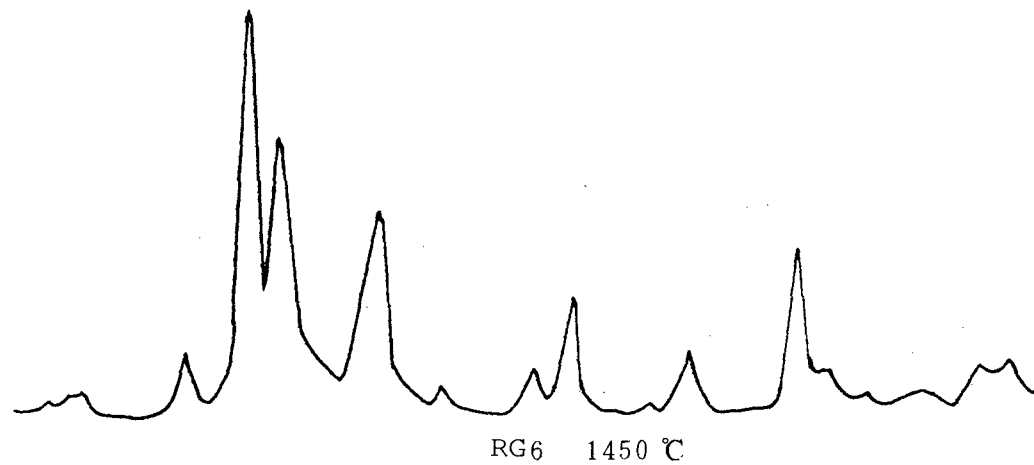
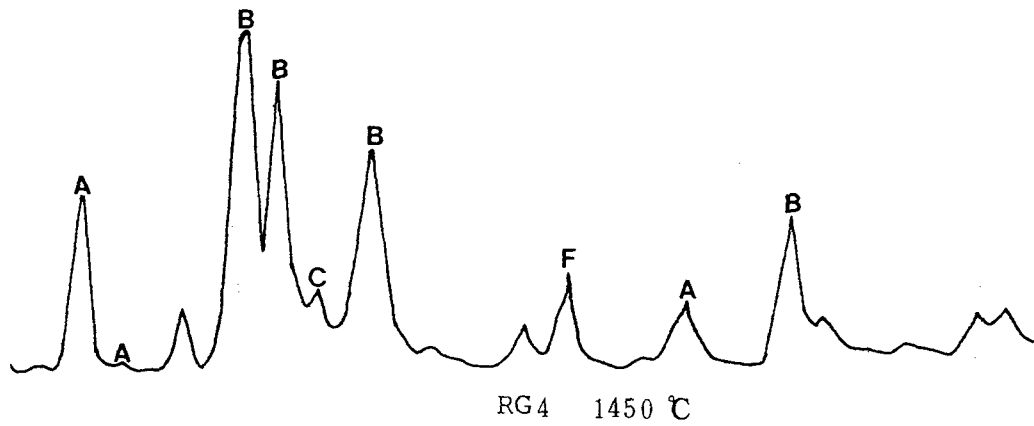
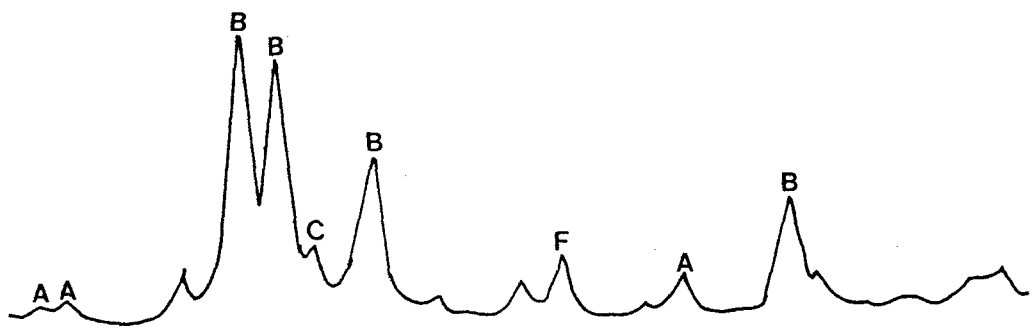


Fig. 4-8. (Continued)

A: C_3S
B: C_2S
C: C_3A
D: C_4AF
F: Free-CaO



RG8 1450 °C



RG10 1450 °C

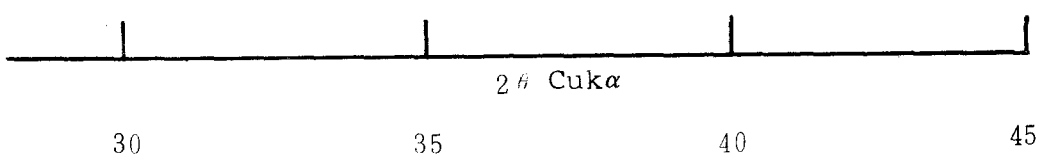


Fig. 4-8. (continued)

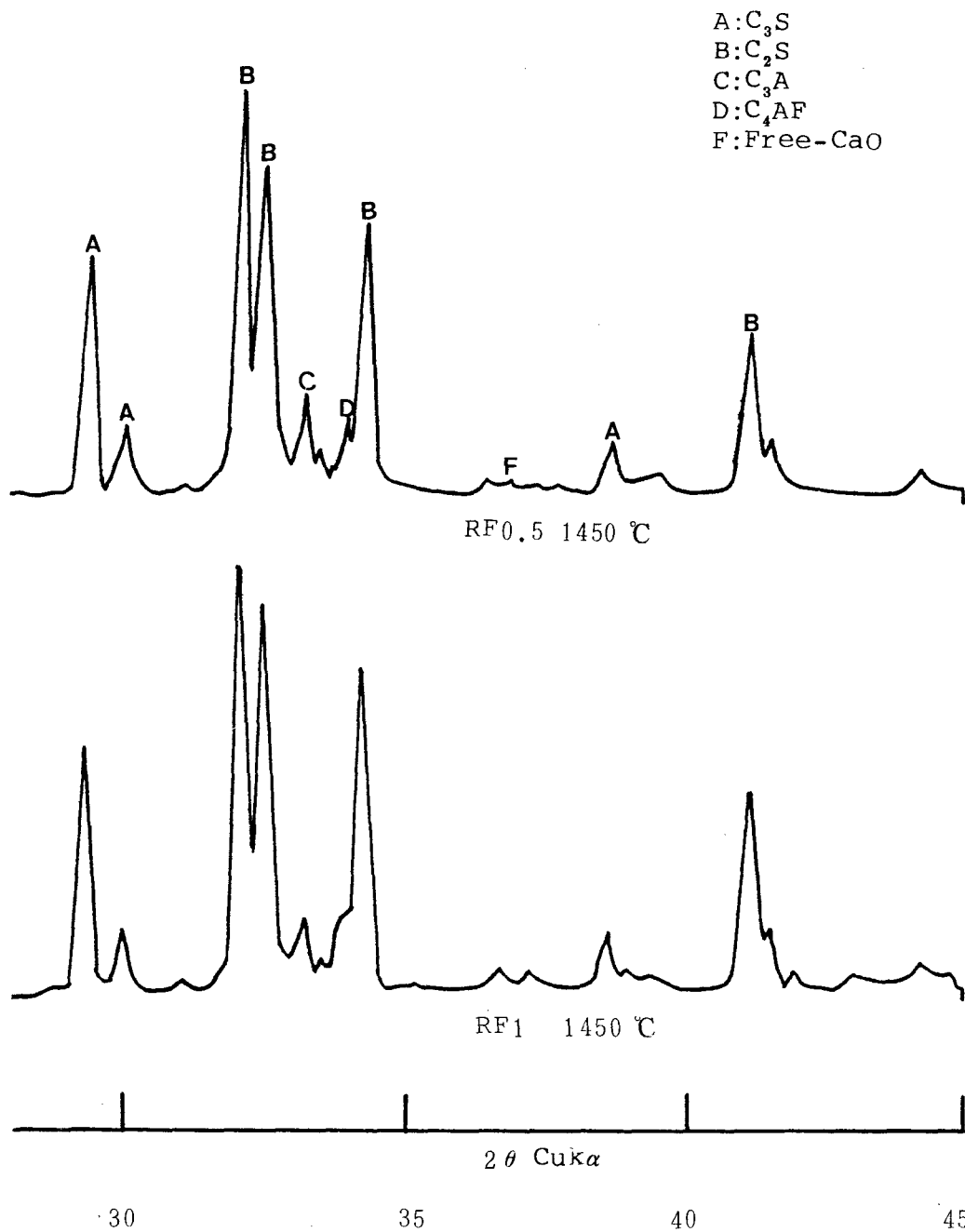


Fig. 4-8. (Continued)

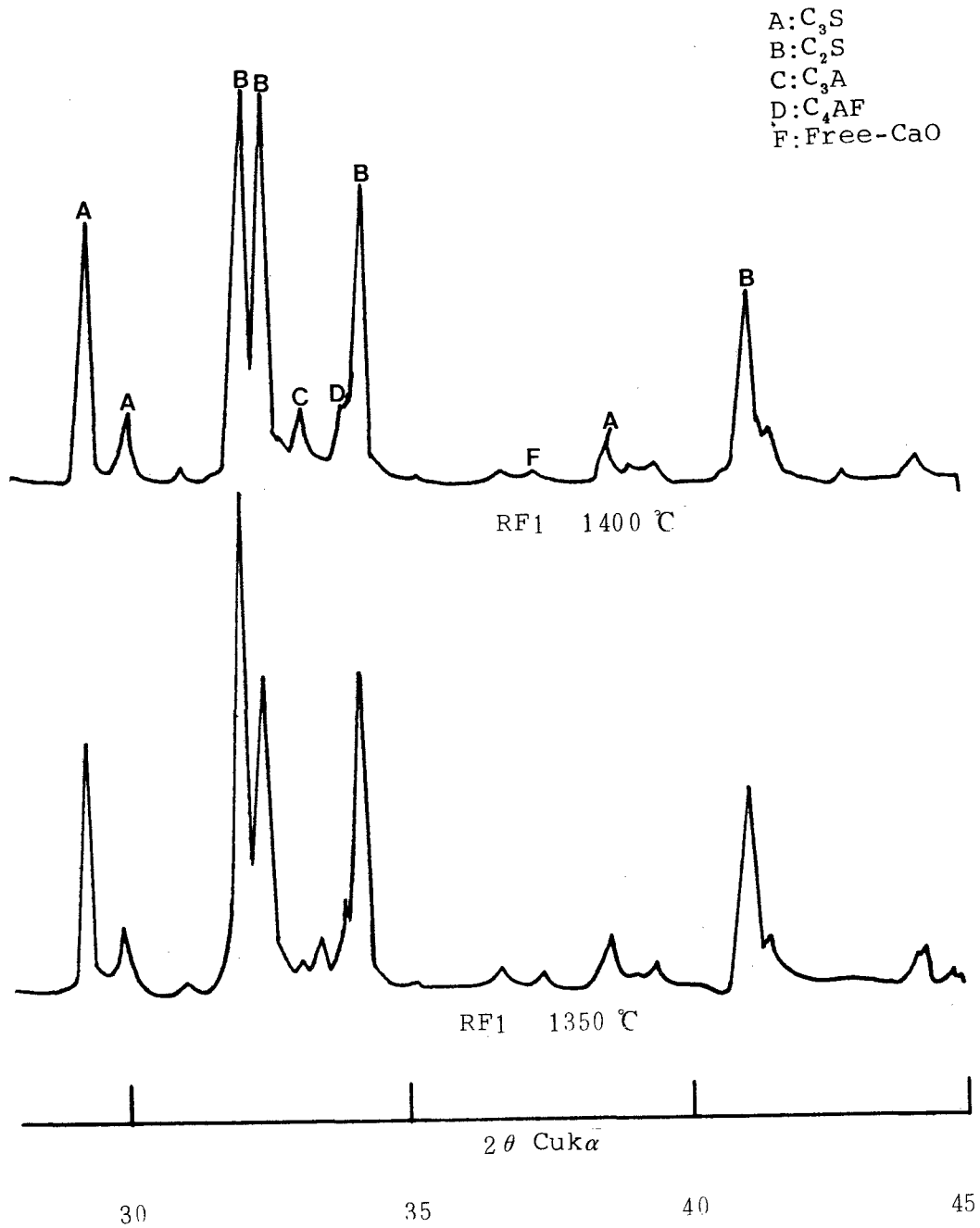


Fig. 4-8. (Continued)

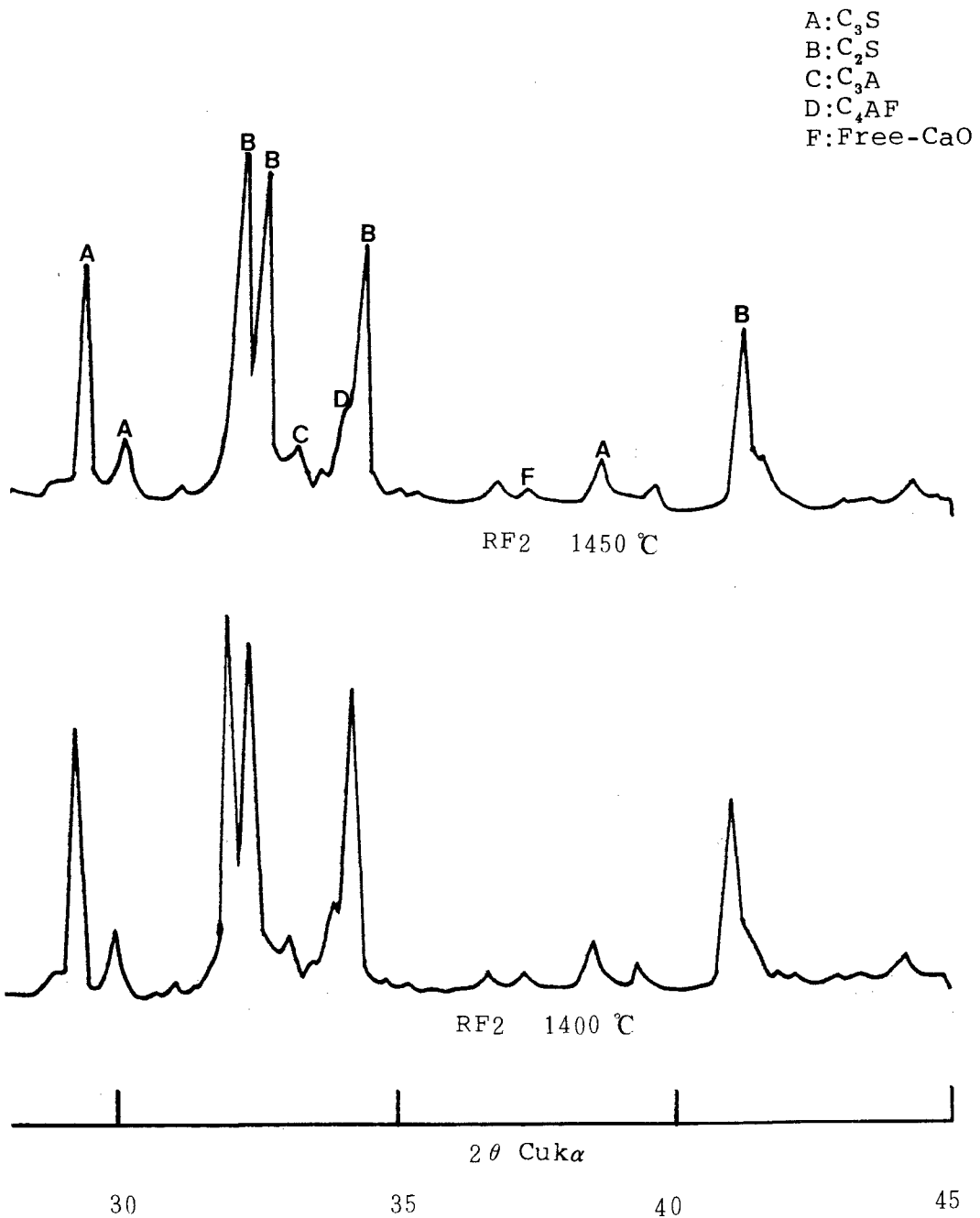


Fig. 4-8. (Continued)

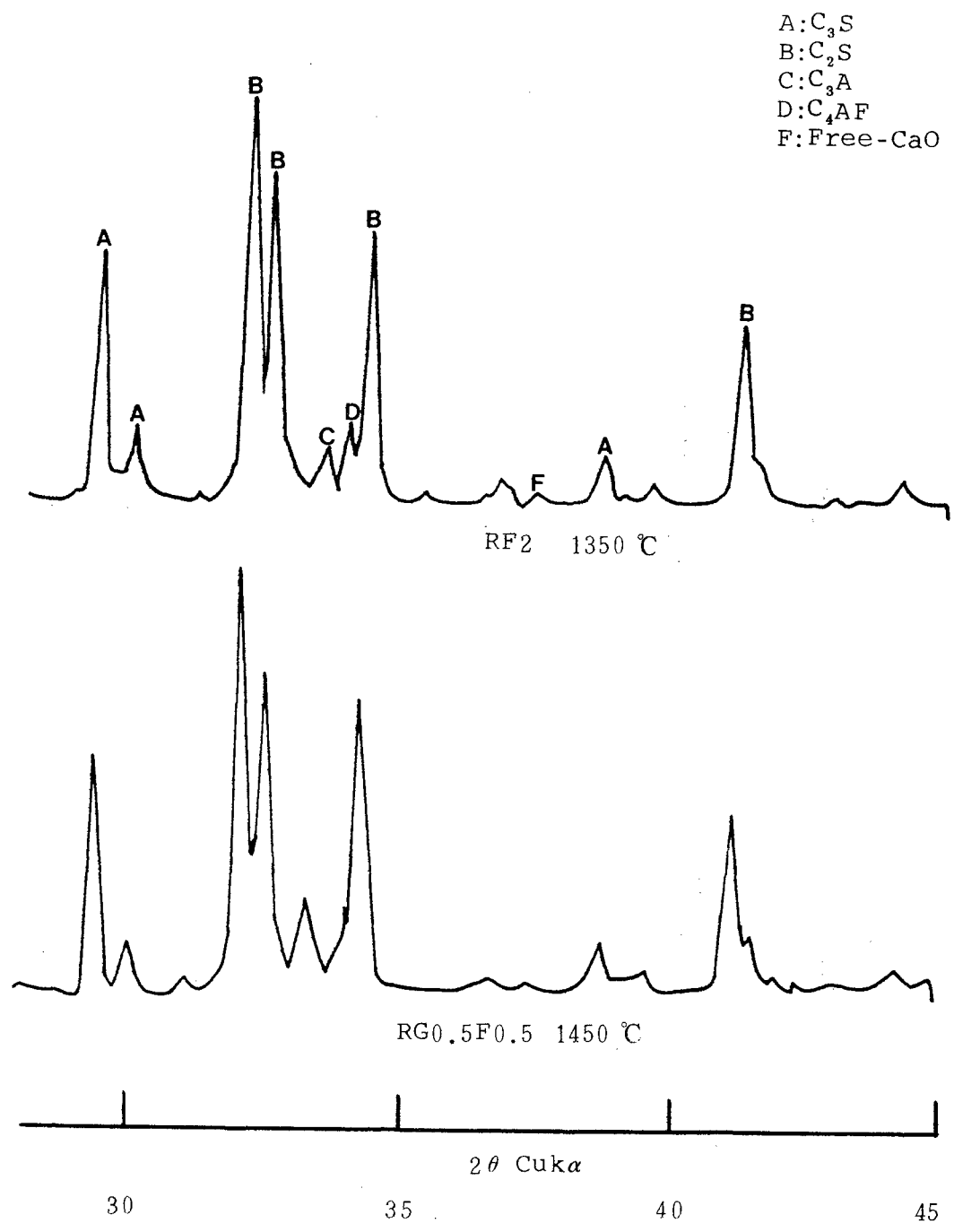
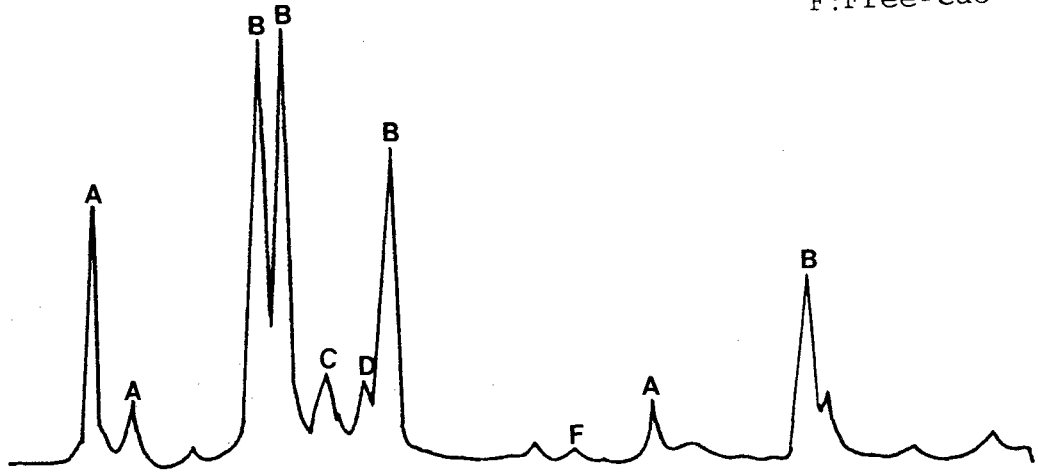
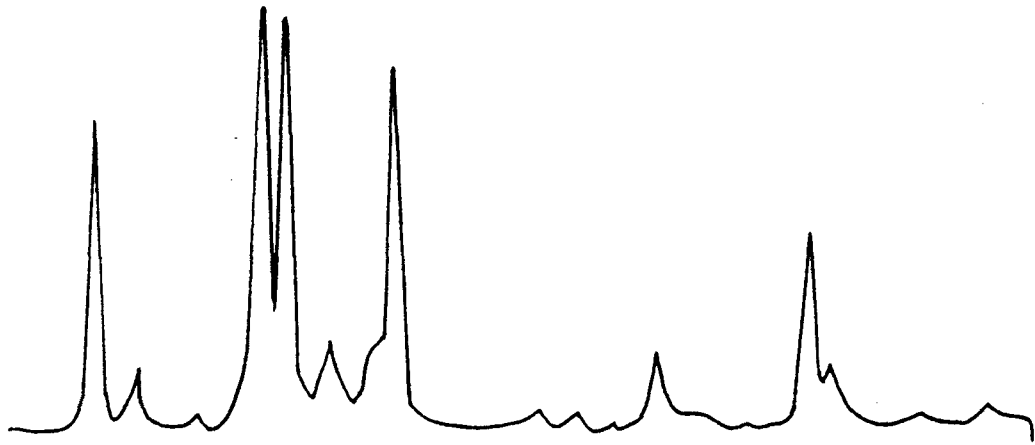


Fig. 4-8. (Continued)

A: C₃S
B: C₂S
C: C₃A
D: C₄AF
F: Free-CaO



RG1 F0.5 1450 °C



RG1 F0.5 1400 °C

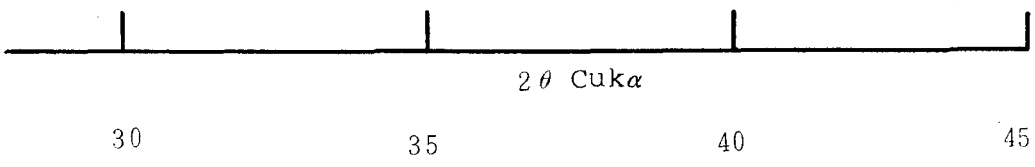


Fig. 4-8. (Continued)

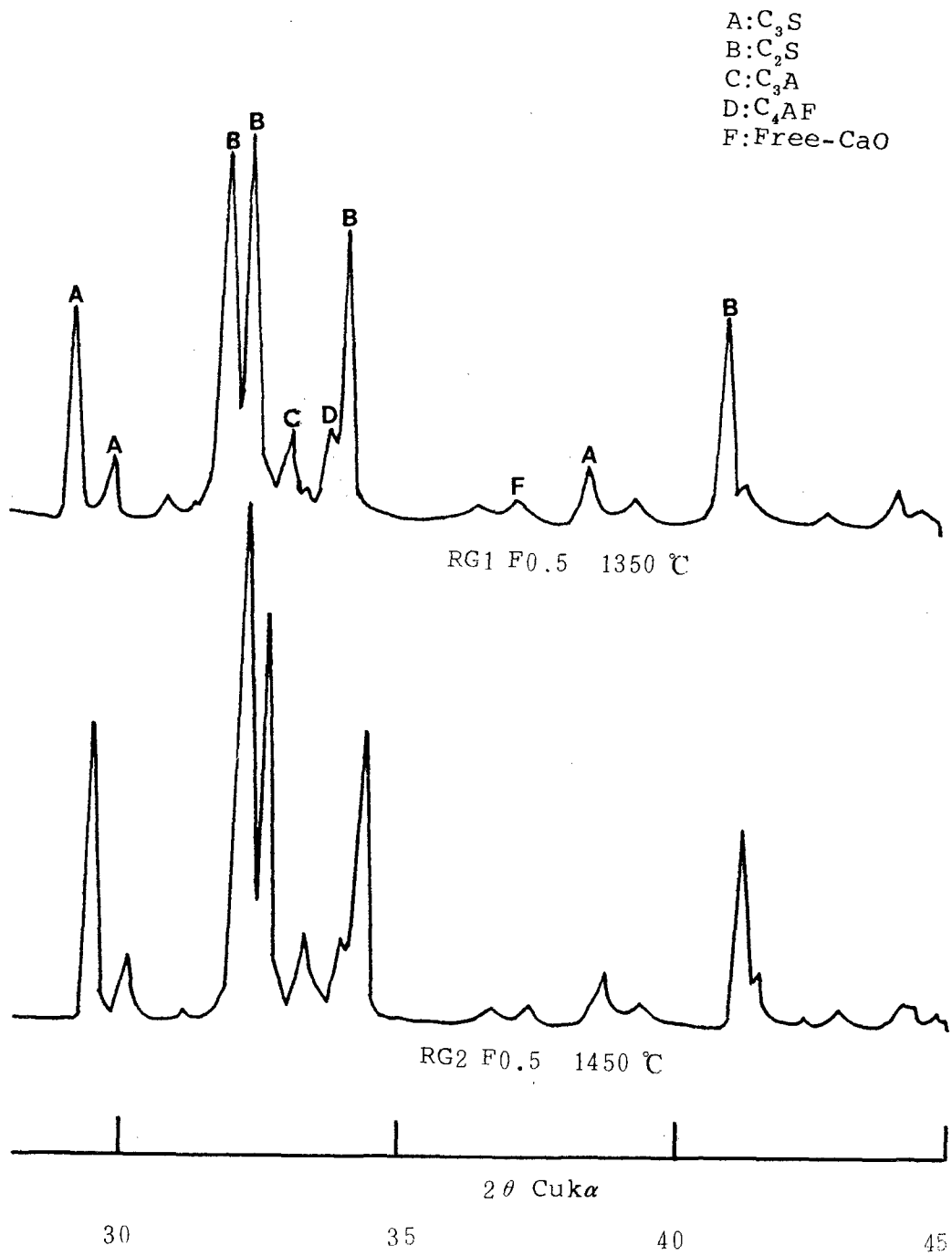


Fig. 4-8. (Continued)

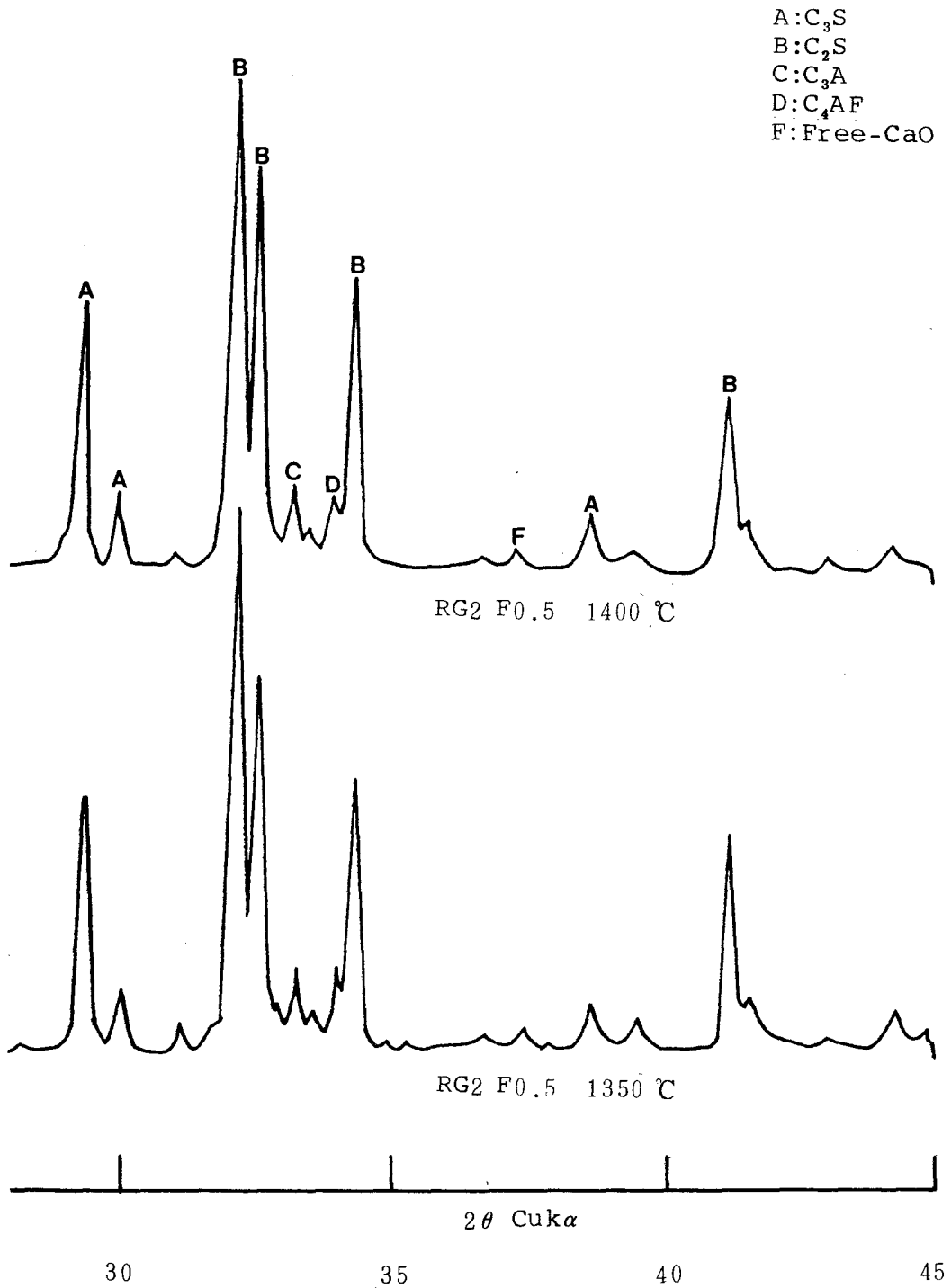


Fig. 4-8. (Continued)

A: C₃S
B: C₂S
C: C₃A
D: C₄AF
F: Free-CaO

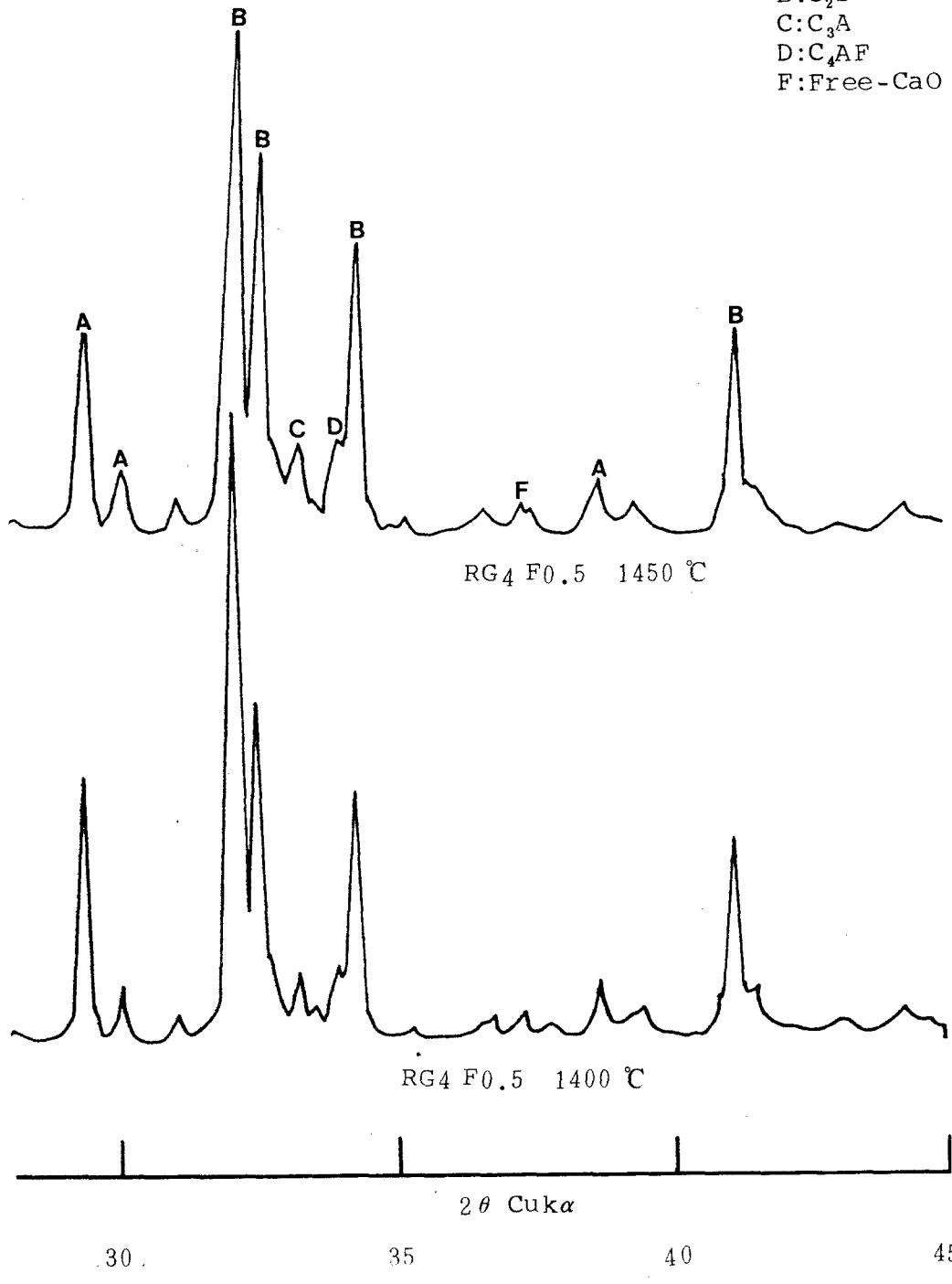


Fig. 4-8. (Continued)

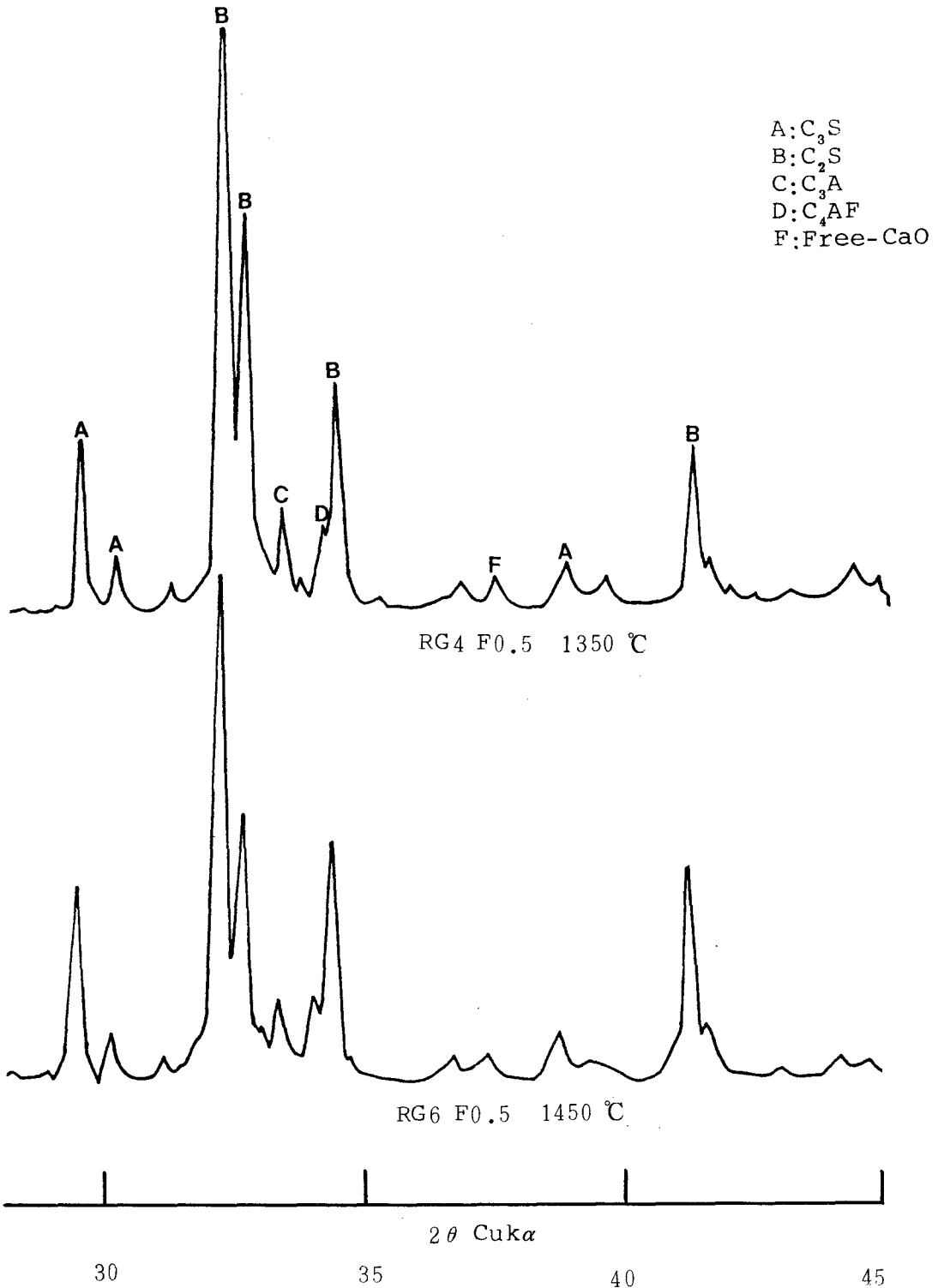


Fig. 4-8. (Continued)

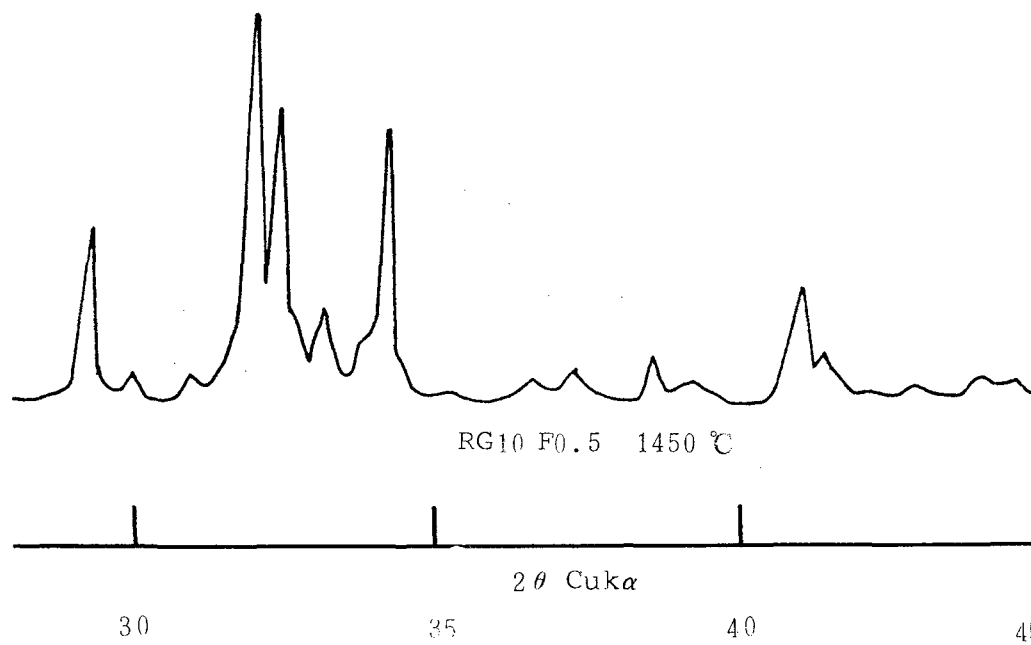
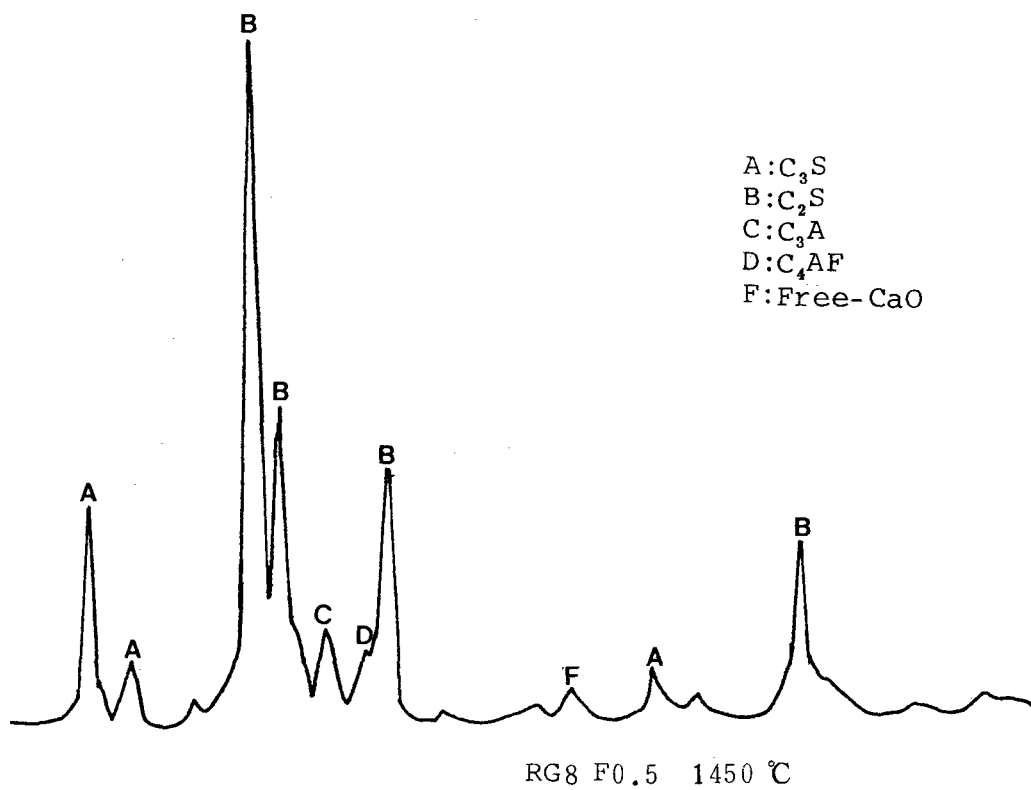


Fig. 4-8. (Continued)

Table 4-9. Crude comparison of amounts of each phase by x-ray diffraction

Batch	소성온도 (°C)	광물량비교				
		C ₃ S	C ₂ S	free-CaO	C ₃ A	C ₄ AF
R	1450 °C
RG 0.5	"	.	.	.	+	.
RG 1	"	.	++	.	.	.
RG 2	"	+
RG 4	"	--	---	++	-	.
RG 6	"	----	---	+++	--	-
RG 8	"	----	----	++++	--	-
RG 10	"	----	----	++	-	.
RF 0.5	"	.	-	.	.	+
RF 1	"	.	.	.	-	+
"	1400 °C	.	-	.	-	+
"	1350 °C	.	+	.	--	++
RF 2	1450 °C	.	--	.	--	++
"	1400 °C	+	--	.	--	++
"	1350 °C	.	-	.	--	++
RG 0.5 F 0.5	1450 °C	+
RG 1 F 0.5	"	.	-	.	.	+

Table 4.9 (continued)

Batch	소성온도(°C)	광물량비교				
		C ₃ S	C ₂ S	free-CaO	C ₃ A	C ₄ AF
RG1F0.5	1400 °C	+	-	.	.	+
"	1350 °C	-	--	.	.	++
RG2F0.5	1450 °C	++	+++	.	.	+
"	1400 °C	+	++	.	.	.
"	1350 °C	.	++++	.	.	+
RG4F0.5	1450 °C	-	++	.	.	++
"	1400 °C	.	++++	.	-	+
"	1350 °C	--	++++	+	.	+
RG6F0.5	1450 °C	-	+++	+	.	++
RG8F0.5	"	-	++++	+	.	+
RG10F0.5	"	--	--	+	.	+

1% 이상 첨가할 때는 내화물 수명단축, pre-heater의 용착등의 문제가 있는 것으로 보고^{1,15,16)} 되고 있기 때문이다.

제 4 절 RG, RGF Batch 들에 대한 소성실험

CaSO₄의 광화제 역할에 대한 4-2의 실험결과와 4-3의 실험결과가 일치하지 않는 것은 그 system이 각각 다르기 때문이라고 볼 수 있다. (4-2는 impure, 4-3은 pure CaO-SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃ system임.) 따라서 impure system에서 CaSO₄의 첨가효과에 대한 반복실험이 필요하며 짝 광화제, CaSO₄ + 0.5% CaF₂에 대한 실험도 필요하다 하겠다.

1. 소 성

각 batch는 Table 3-1에 의거하여 혼합되었으며 혼합된 batch들은 4-2와 같은 방법으로 성형, 소성되었다.

2. Free-CaO 량 분석

소성된 시편들의 free-CaO 함량은 3-6-1의 방법에 따라 분석되었으며 그 결과를 Table 4-10에 나타내었다. Figure 4-9는 Table 4-10의 결과를 근거로 하여 각 광화제 별로 free-CaO 량의 변화를 나타낸 것이다.

3. 광학현미경에 의한 광물량 정량 분석

소성된 시편들은 4-2-3의 방법에 따라 생성 광물량을 정

량하였다. 시편들의 사진은 Figure 4-10에 나타나 있으며 각 광물상의 정량결과는 Table 4-11에 나타나 있다. Figure 4-11은 Table 4-10의 자료를 각 광화제 별로 도시한 것이다.

4. 고찰

Figure 4-9에서 광화제의 첨가량에 따른 free-CaO 량의 변화를 보면,

- 석고의 경우 전반적으로 첨가량이 증가할 수록 free-CaO 량이 감소하는 경향을 보였으며 특히 1350 °C 소성시 이런 경향이 더욱 뚜렷했다.
- 짝 광화제 사용시는 free-CaO 량과 첨가량 사이에 뚜렷한 상관관계는 발견되지 않았으나 전반적으로 석고 단독 사용시보다 free-CaO 량이 약간 작았다.

Figure 4-11에서 광화제의 첨가량이 광물생성에 미치는 영향을 살펴보면,

- 석고의 첨가시 4-3의 결과와는 달리 석고의 첨가량이 증가할수록 C_3S 생성량이 약간 증가하는 경향을 보였으며 C_2S 는 이와 반대되는 경향을 보였다. porosity와 석고첨가량 간에는 뚜렷한 상관관계는 없는 것으로 보이며 단지 6% 석고 첨가시는 porosity가 좀 높은 것으로 보인다.
- 짝 광화제 사용시는 석고 0.5%의 첨가시를 제외하고는 C_3S 생성량은 비슷한 수준이었으며 전반적으로 R보다는 높은 경향을 보였다. C_2S 는 C_3S 와 반대되는 경향을 보였으며 porosity는 첨가제 양과 별 관계가 없는 것으로 보인다.

앞의 결과들을 종합적으로 살펴볼 때 다음과 같은 결론들을 얻을 수 있다.

첫째, 석고를 첨가한 결과들은 4-2의 결과와 거의 일치하고 있다. 따라서 4-3의 결과는 pure system에서만 적용될 수 있다고 하겠으며, 석고의 광화제 효과가 이렇게 system에 따라 큰 차이를 보이는 이유는 석고에 포함되어 있는 SO_3 가 C_3S 생성을 방해하기 때문으로¹⁰⁾ 생각되며 impure system에 존재하는 MgO 와의 상호작용이 이러한 차이를 낳은 것으로 보인다.

둘째, impure system에서 RG10 batch는 저온소성의 가능성을 보이고 있으나 SO_3 함량에 대한 KS 기준을 통과할 수 있는지에 대한 검토가 필요하다.

셋째, 짝 광화제 $CaSO_4 + 0.5\% CaF_2$ 를 사용한 시편들은 전반적으로 $100^\circ C$ 정도의 소성온도 저하가 가능함을 보여 주고 있으며 이때 $CaSO_4$ 의 첨가량은 2~6% 정도가 적합한 것으로 보인다.

Table 4-10. Amounts of free-CaO present in each batch

Batch	소성온도별 free-CaO 량 (wt.%)		
	1450 ℃	1400 ℃	1350 ℃
R	0.95	1.73	5.88
RG0.5	2.68	3.34	5.59
RG1	1.22	1.54	3.72
RG2	1.35	1.65	3.58
RG6	0.87	1.80	2.13
RG10	0.85	0.87	2.28
RG0.5F0.5	1.30	1.95	2.16
RG1F0.5	1.08	1.59	3.37
RG2F0.5	1.05	1.18	1.75
RG4F0.5	0.96	1.68	2.20
RG6F0.5	1.05	1.13	1.70

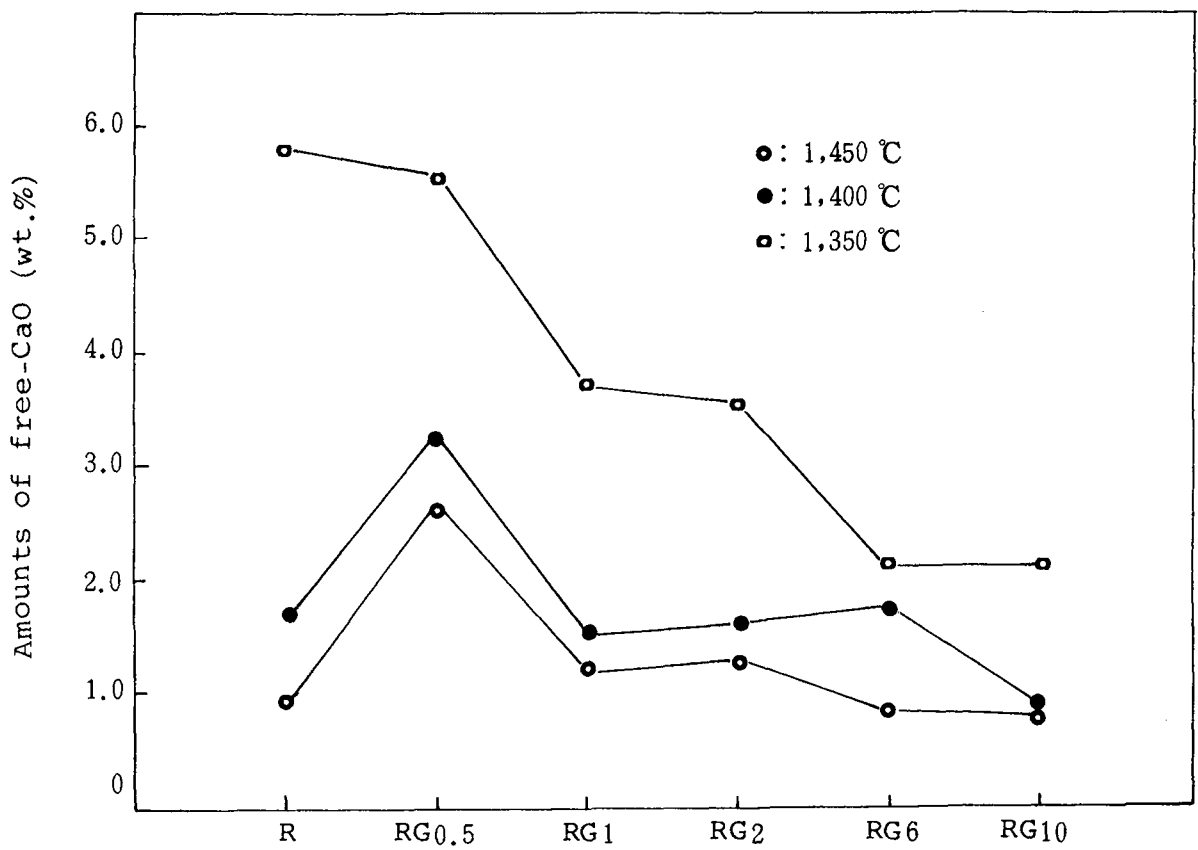


Fig.4-9. Correlation between amounts of free-CaO and amounts of mineralizer, CaSO_4

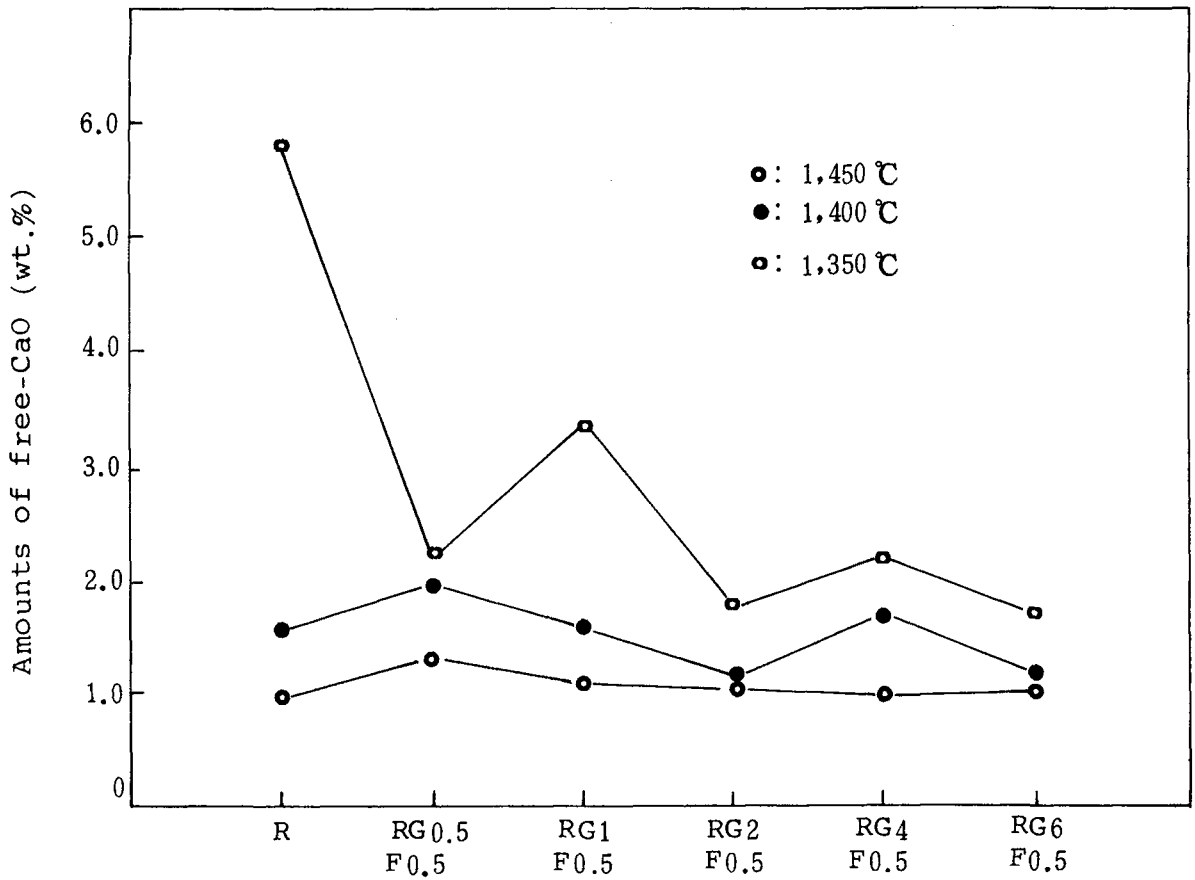
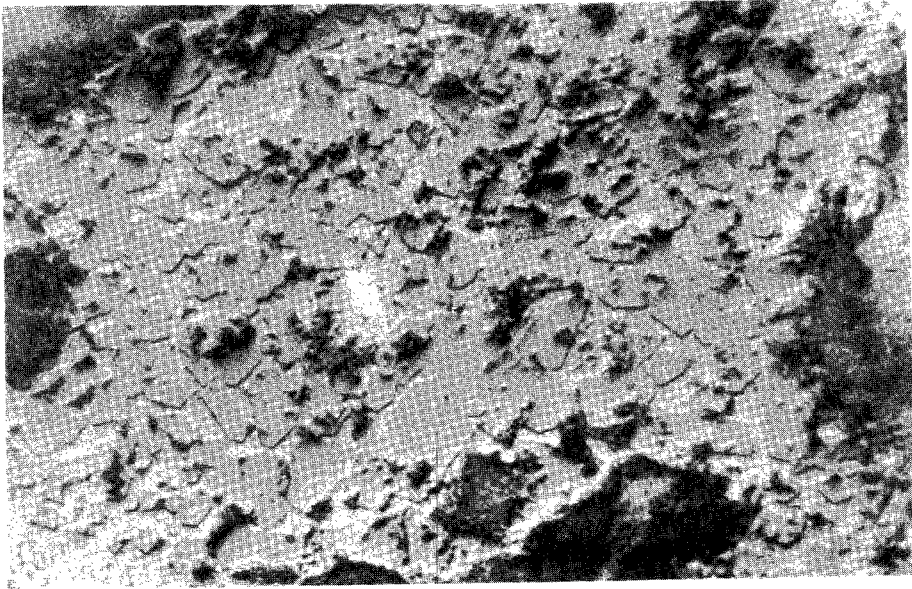


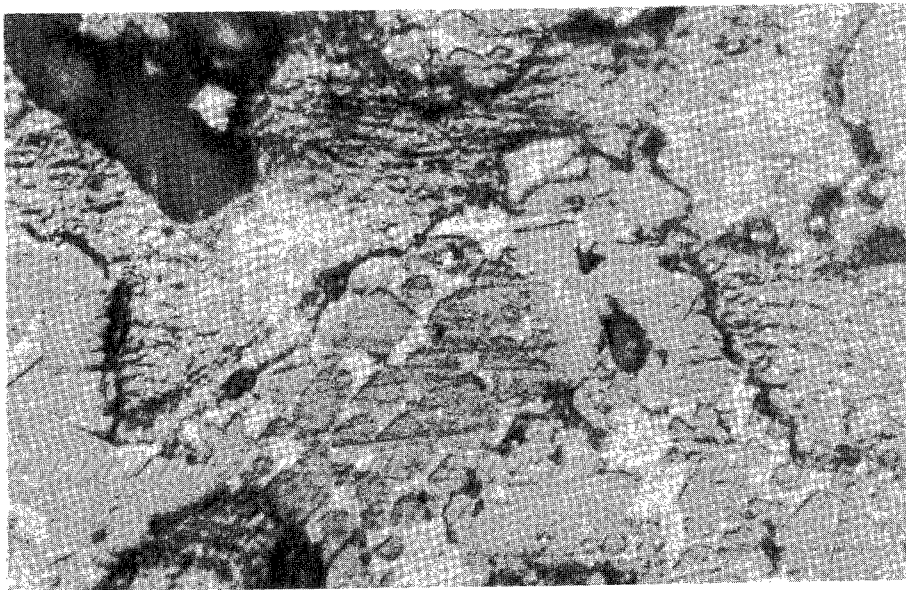
Fig.4-9. (Continued) Mineralizer, CaF_2 and $\text{CaSO}_4+0.5\% \text{CaF}_2$



R 1450 °C

360X

└─┘ 28 μm

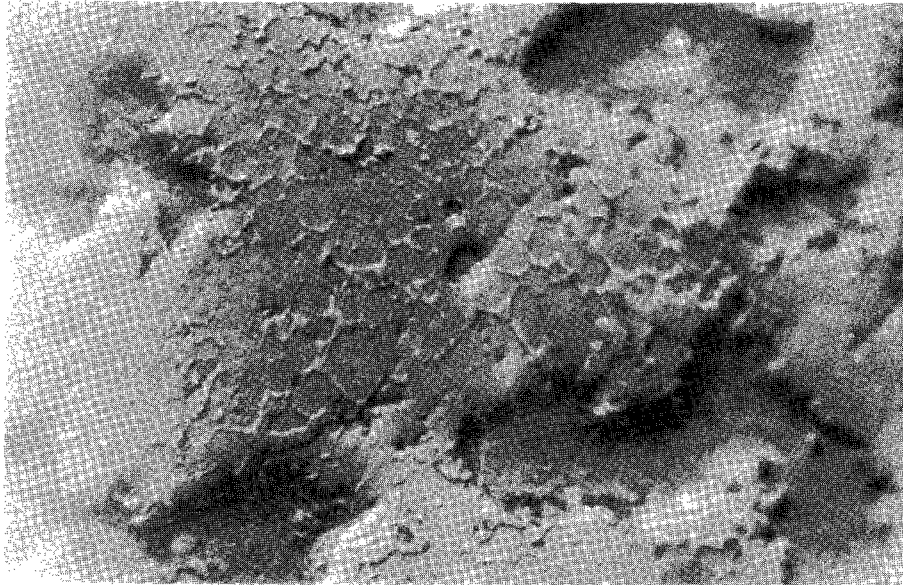


R 1400 °C

360X

└─┘ 28 μm

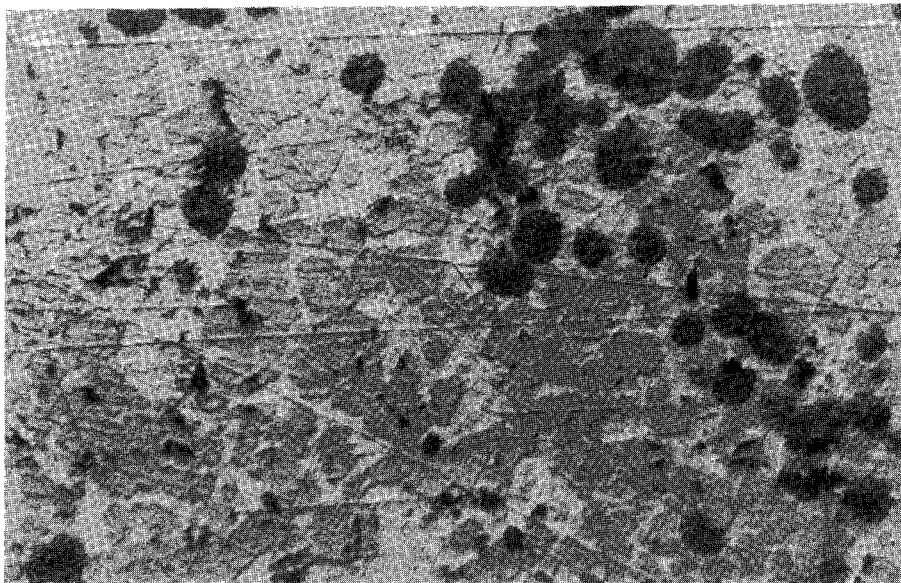
Fig. 4-10. Photographs of cement clinkers



R 1350 °C

360X

└─┘ 28 μm

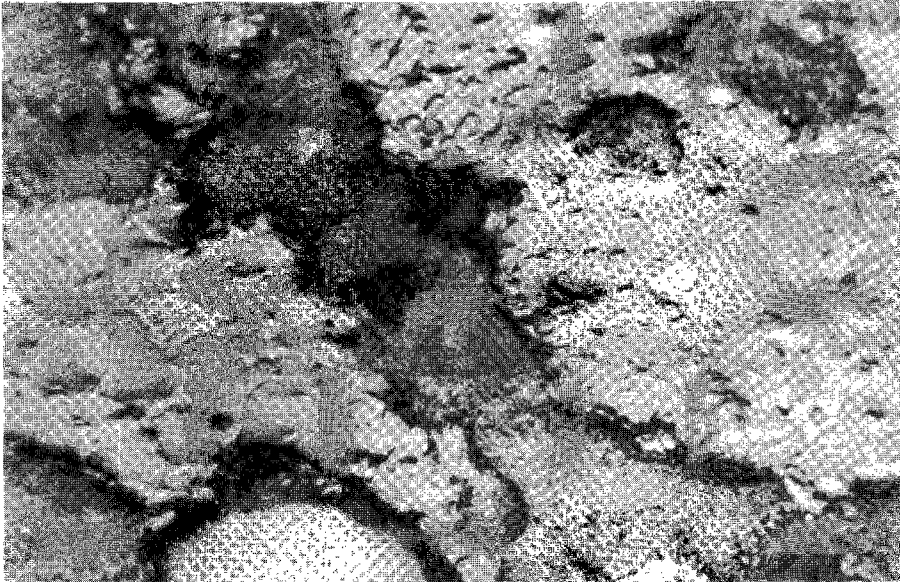


RG0.5 1450 °C

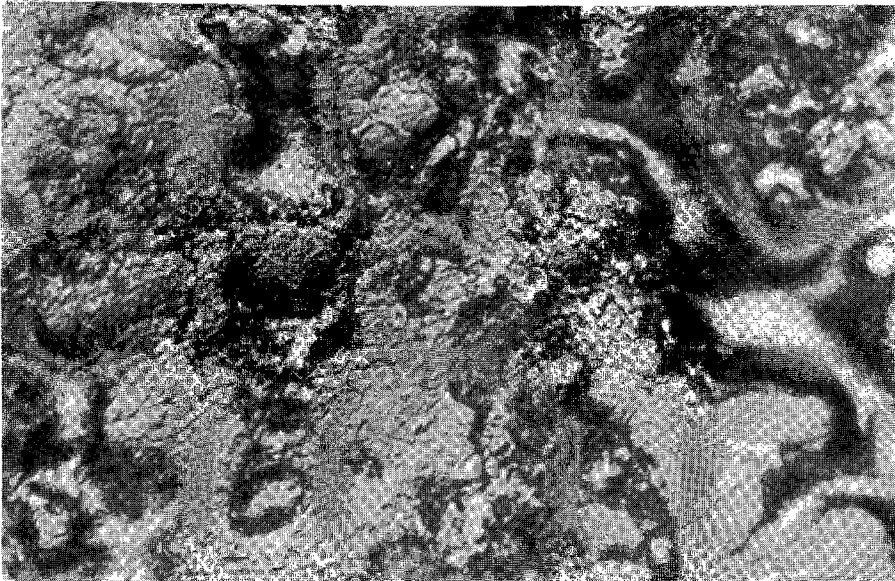
360X

└─┘ 28 μm

Fig. 4-10. (Continued)

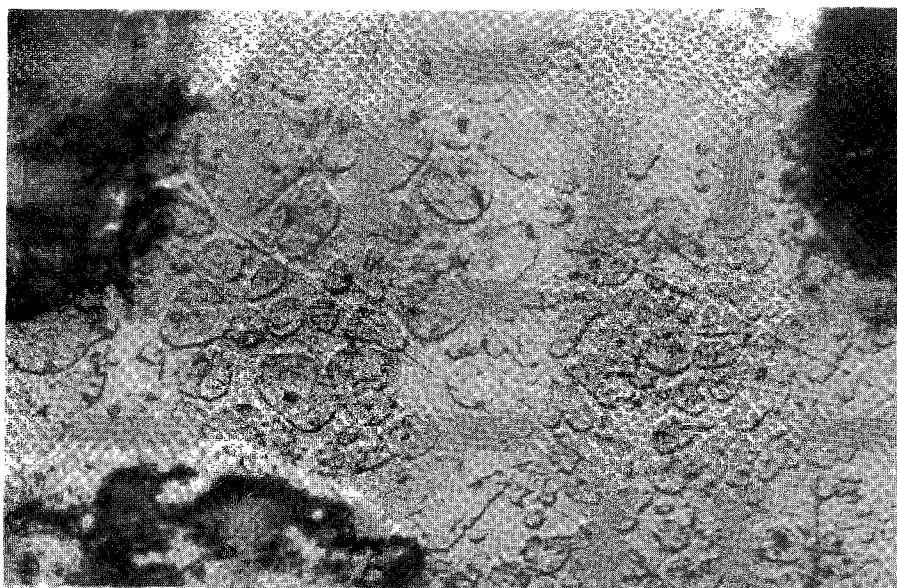


RG0.5 1400 °C 360X —|— 28 μm



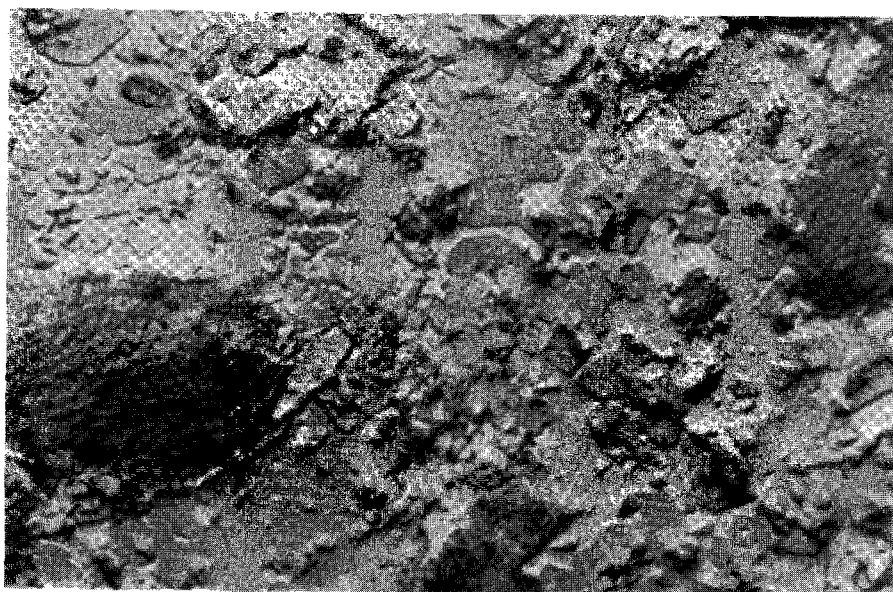
RG0.5 1350 °C 360X —|— 28 μm

Fig. 4-10. (Continued)



RG1 1450 °C

360X  28 μm



RG1 1400 °C


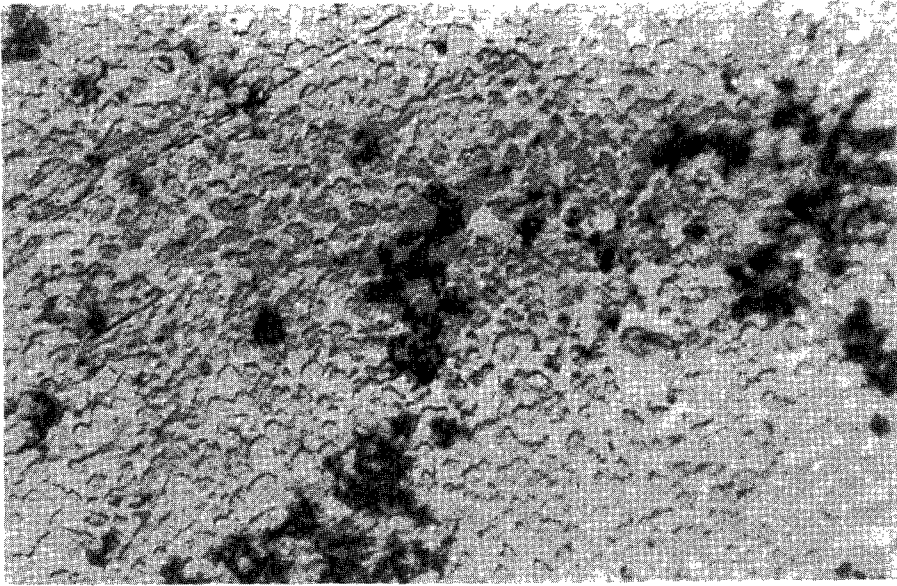
360X  28 μm

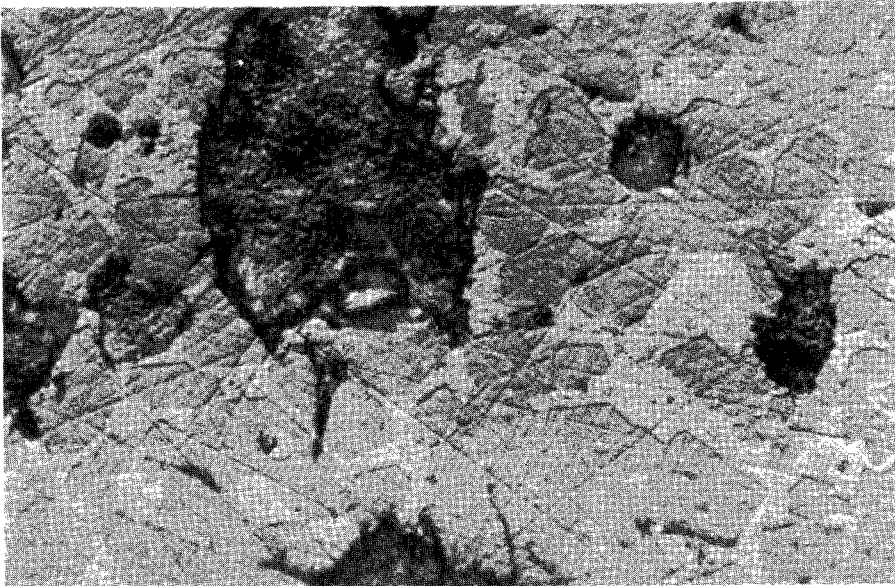
Fig. 4-10. (Continued)



RG1 1350 °C

360X

└─┘ 28 μm

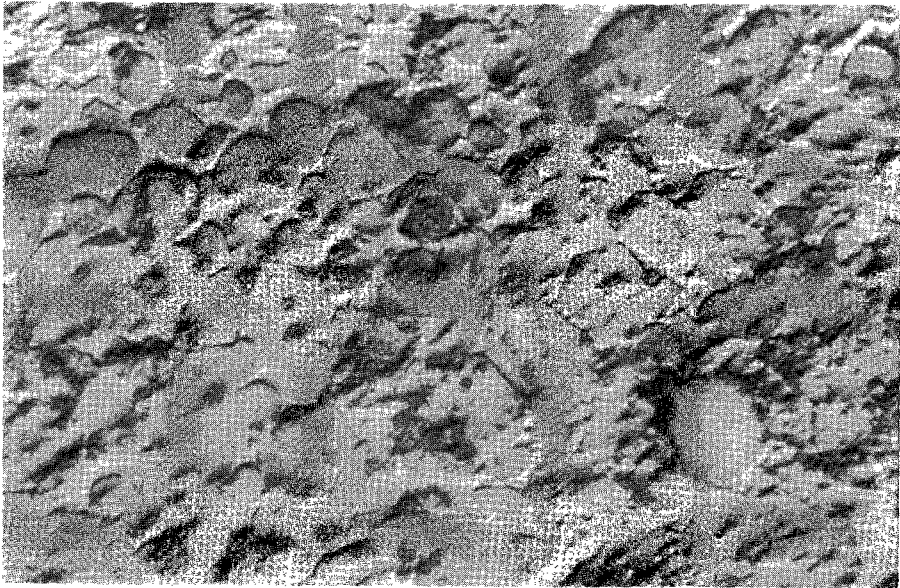


RG2 1450 °C


360X

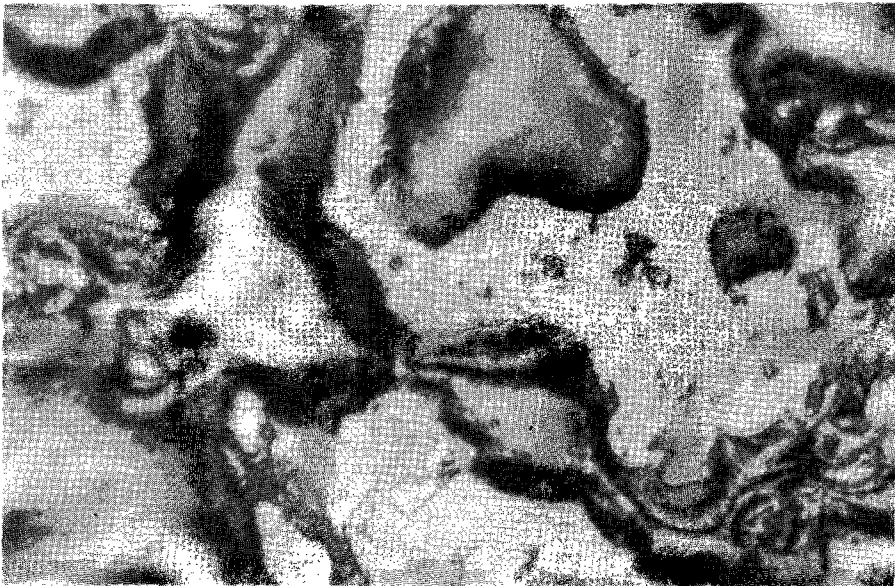
└─┘ 28 μm

Fig. 4-10. (Continued)



RG2 1400 °C

360X  28 μm



RG2 1350 °C


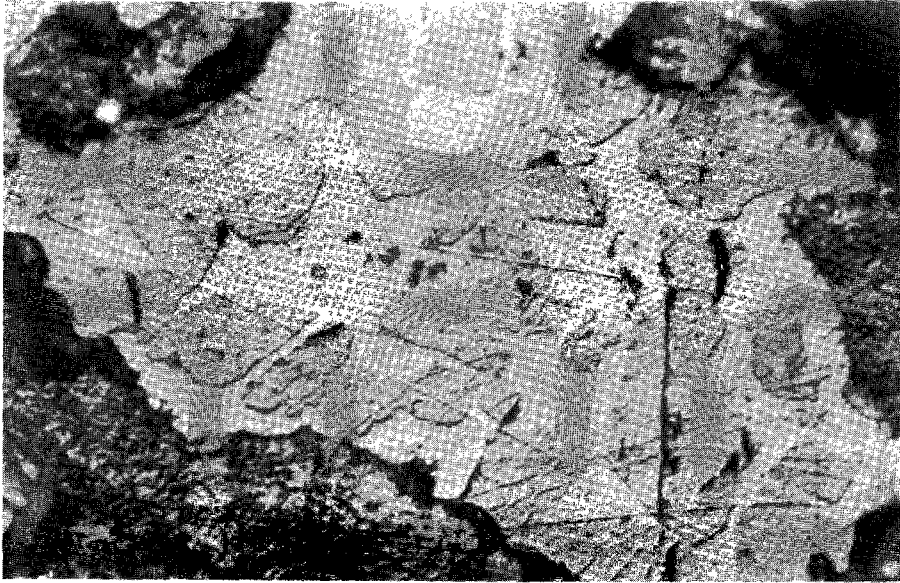
360X  28 μm

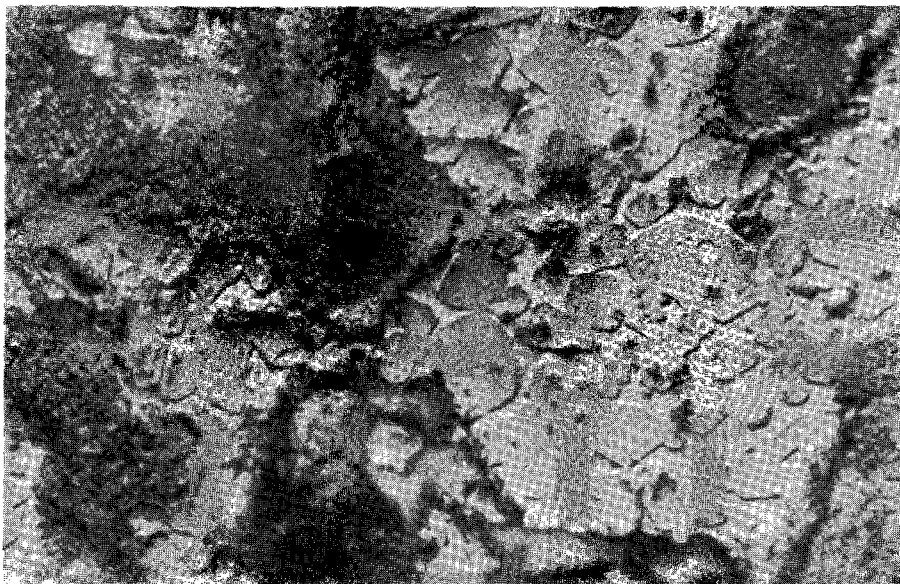
Fig. 4-10. (Continued)



RG6 1450 °C

360X

└─┘ 28 μm

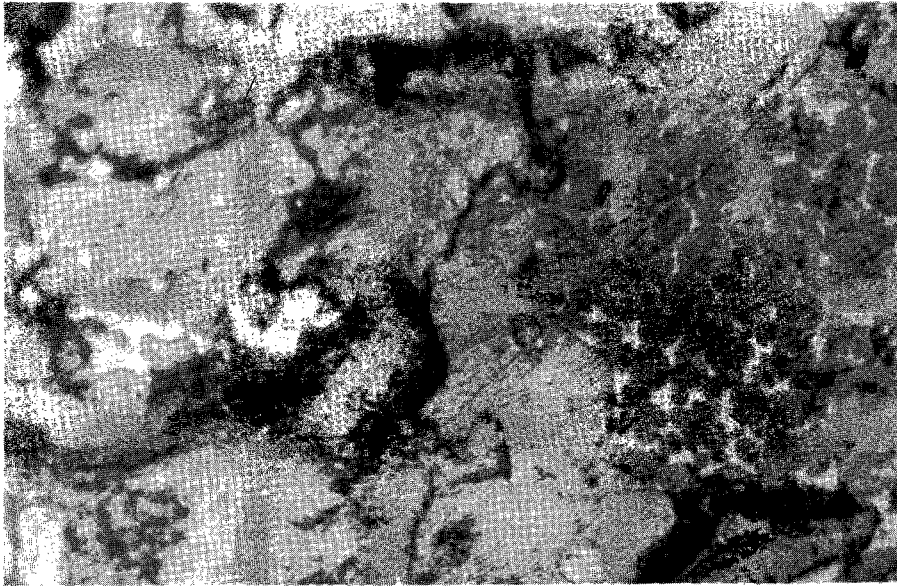


RG6 1400 °C

360X

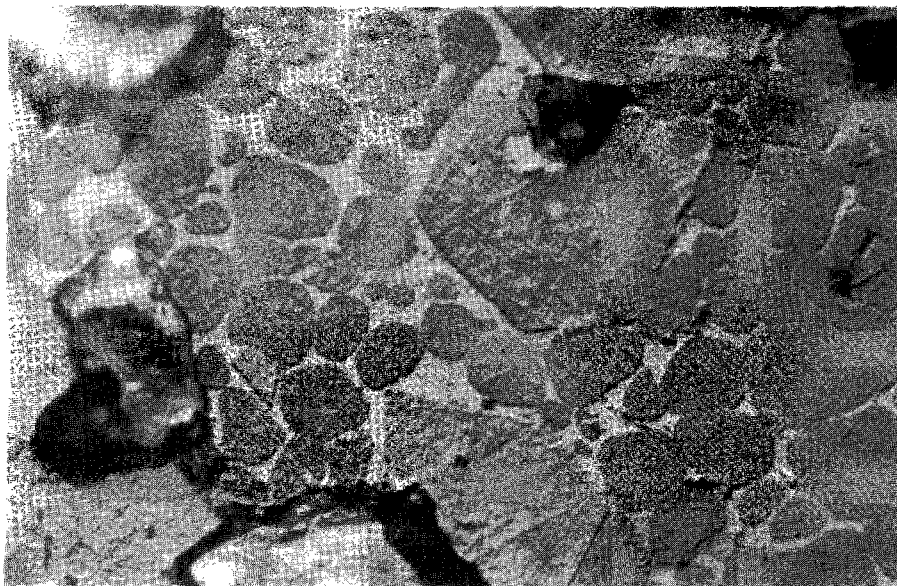
└─┘ 28 μm

Fig. 4-10. (Continued)



RG6 1350 °C

360X  28 μm



RG10 1450 °C


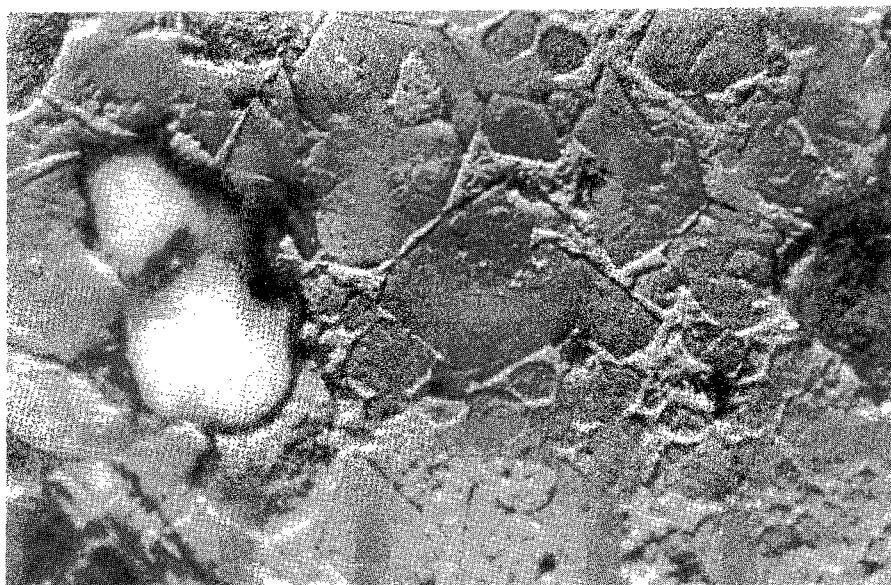

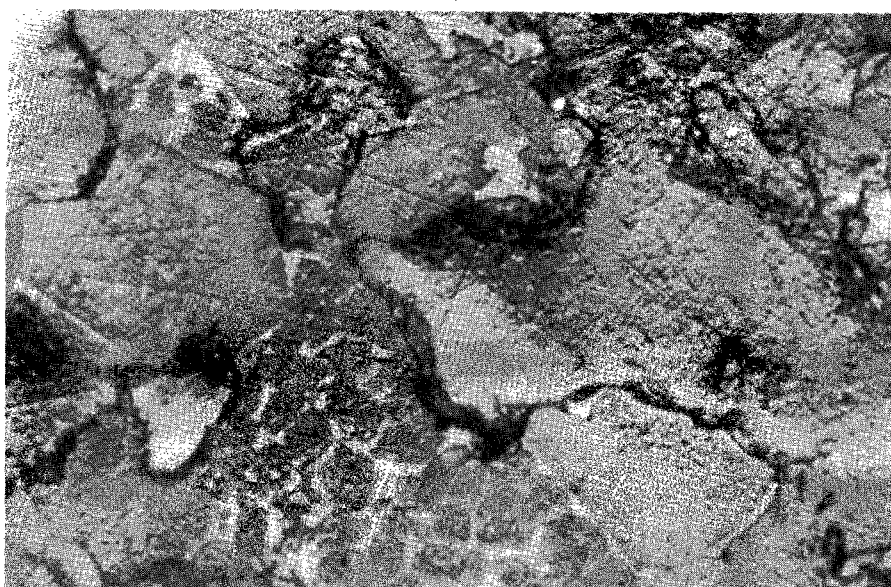
360X  28 μm

Fig. 4-10. (Continued)



RG10 1400 °C

360X  28 μm



RG10 1350 °C


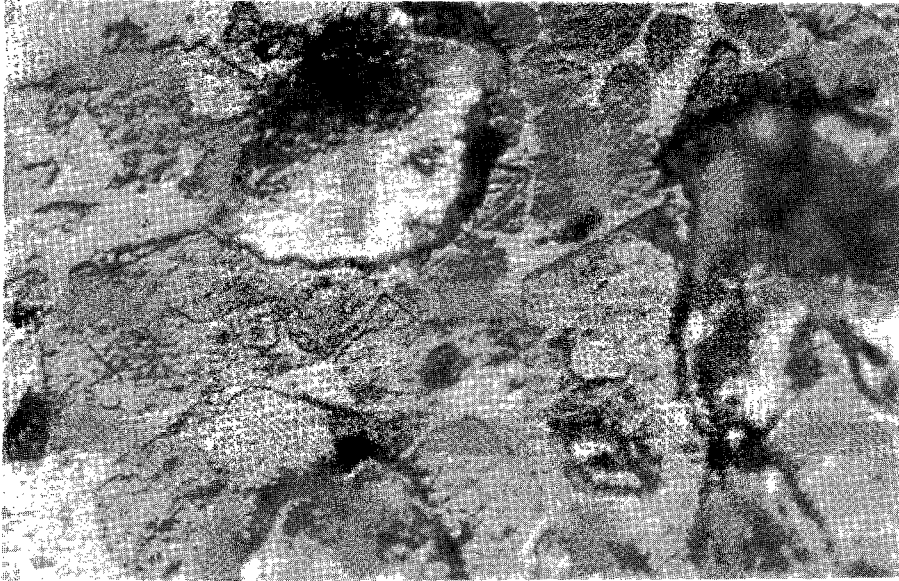
360X  28 μm

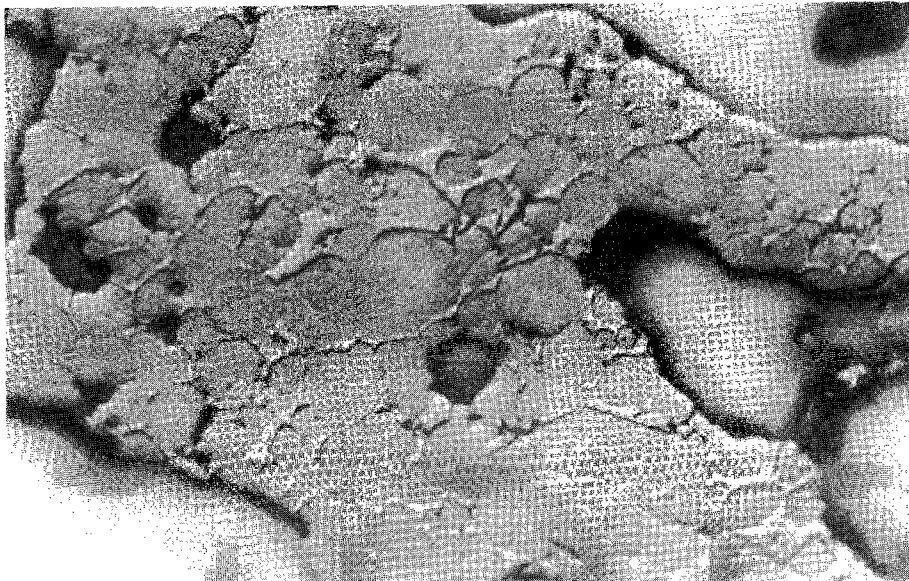
Fig. 4-10. (Continued)



RG0.5 F0.5 1450 °C

360X

└─┘ 28µm

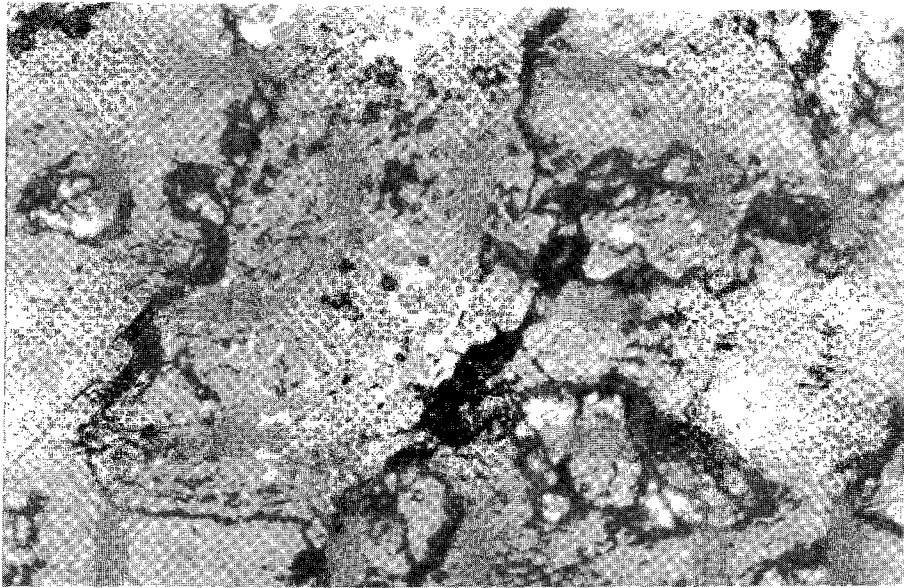


RG0.5 F0.5 1400 °C

360X

└─┘ 28µm

Fig. 4-10. (Continued)

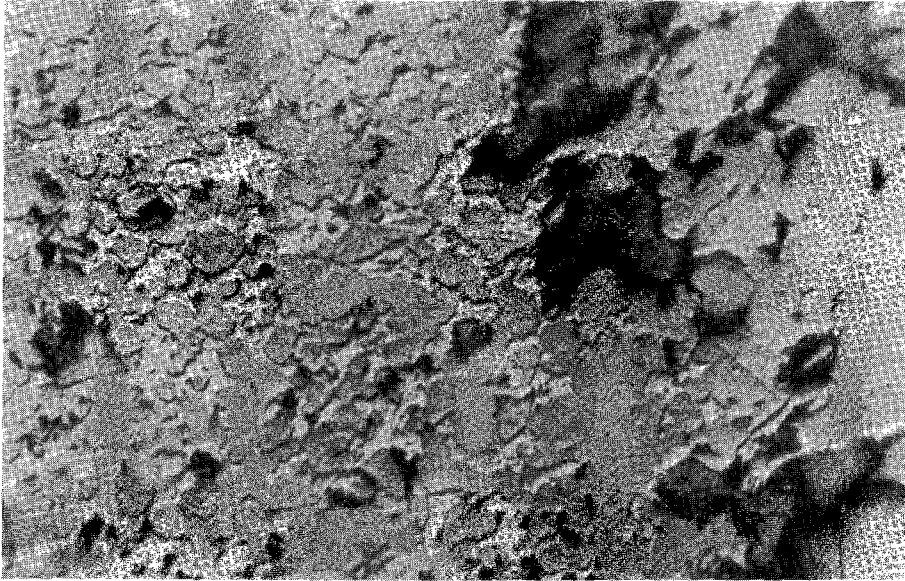


RG0.5 F0.5 1350 °C 360X ┌─┐ 28µm

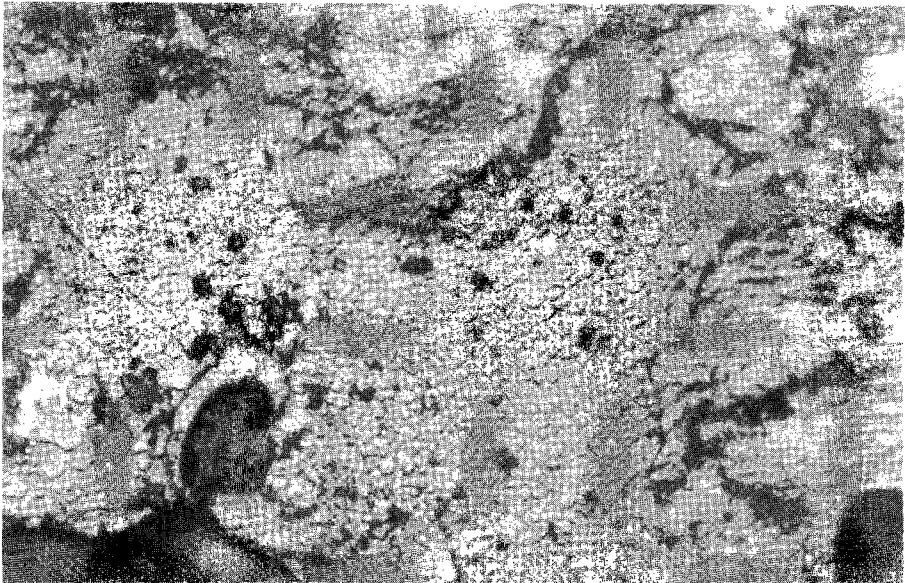


RG1 F0.5 1450 °C 360X ┌─┐ 28µm

Fig. 4-10. (Continued)

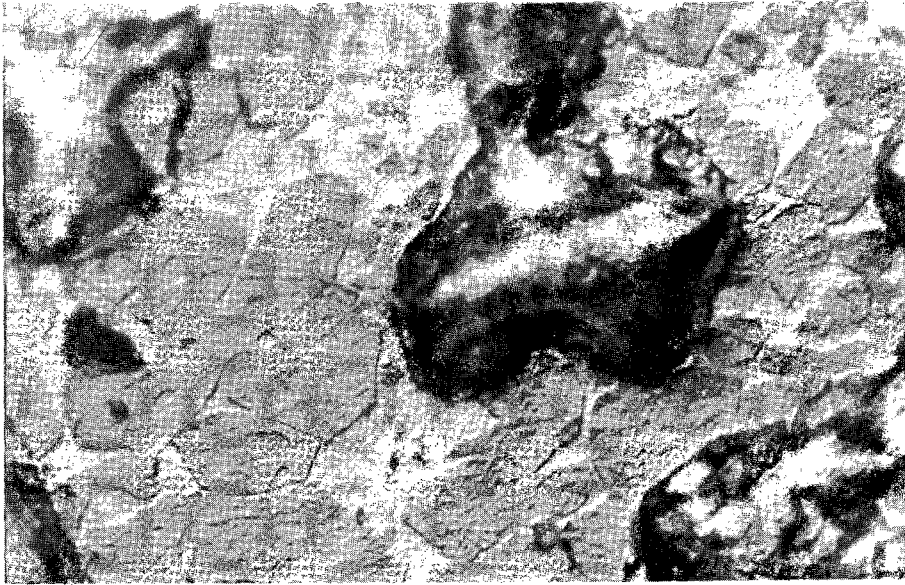


RG1 F0.5 1400 C 360X \perp 28 μ m

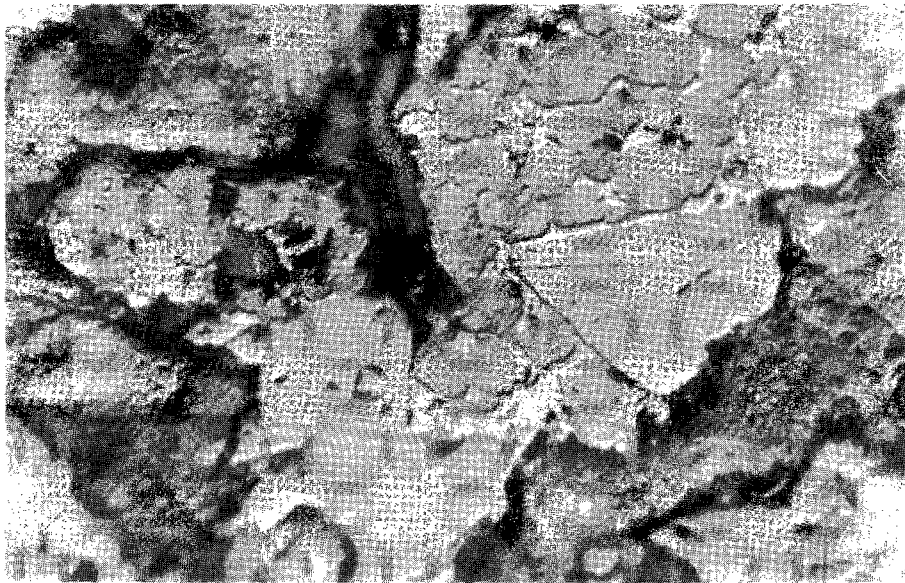


RG1 F0.5 1350 C 360X \perp 28 μ m

Fig. 4-10. (Continued)

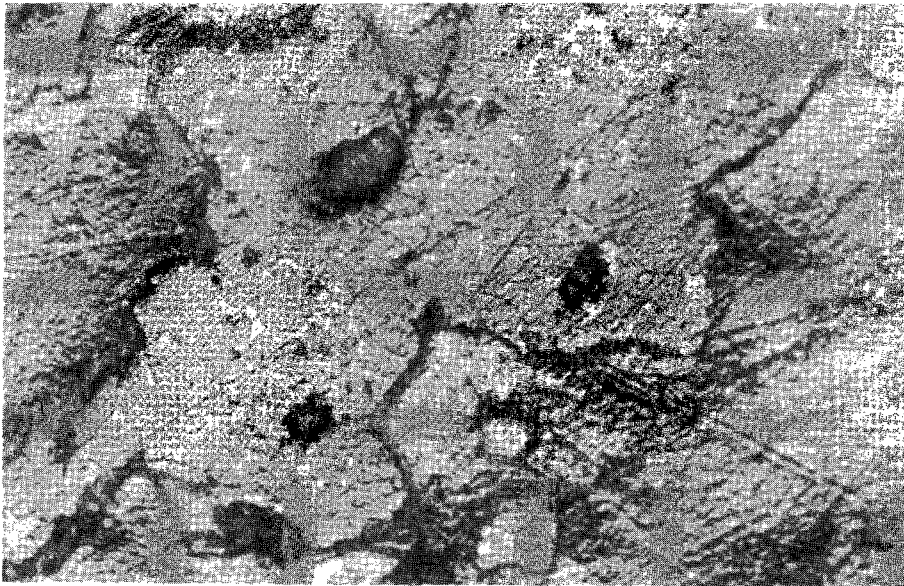



RG2 F0.5 1450 °C 360X  28µm

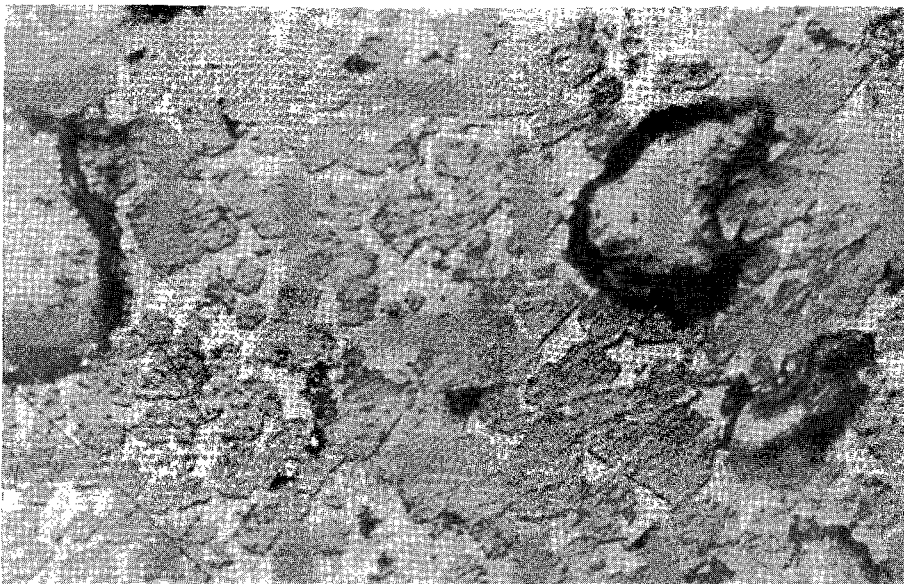


RG2 F0.5 1400 °C 360X  28µm

Fig. 4-10. (Continued)



RG2 F0.5 1350 °C 360X  28µm




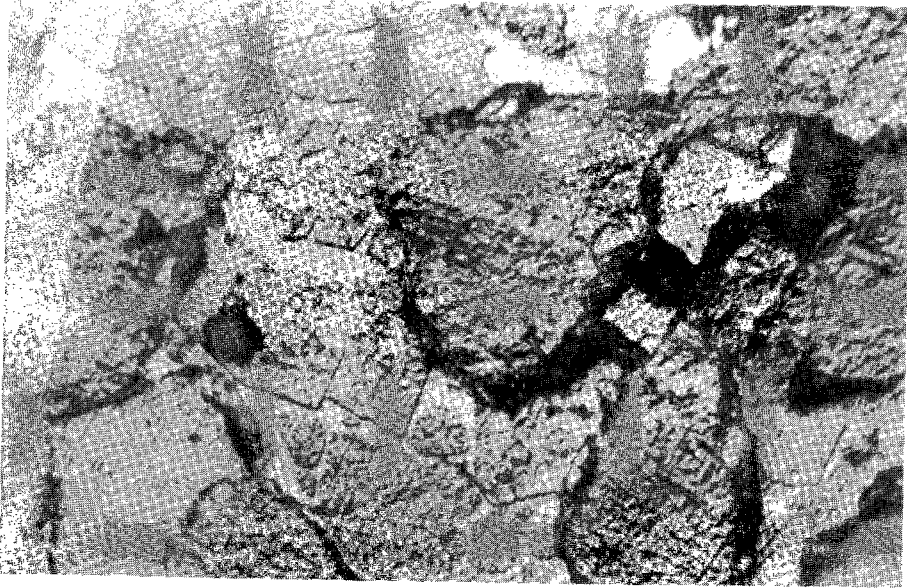
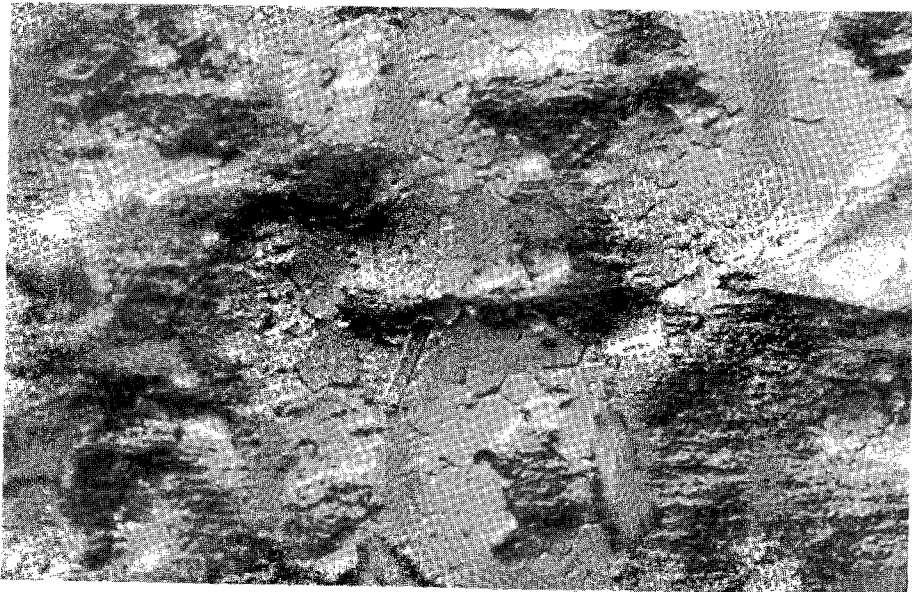
RG4 F0.5 1450 °C 360X  28µm

Fig. 4-10. (Continued)

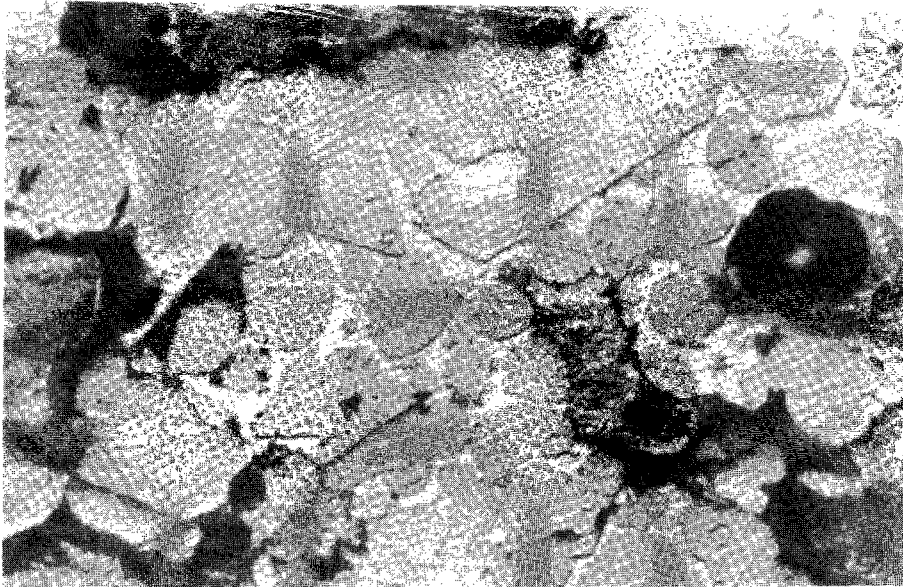


RG4 F0.5 1400 °C 360X ┌ 28µm

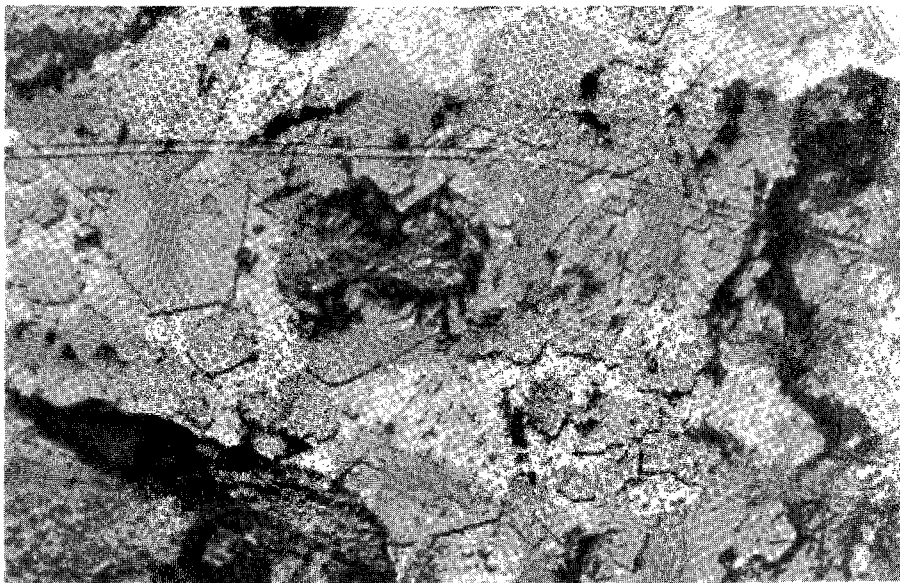


RG4 F0.5 1350 °C 360X ┌ 28µm

Fig. 4-10. (Continued)

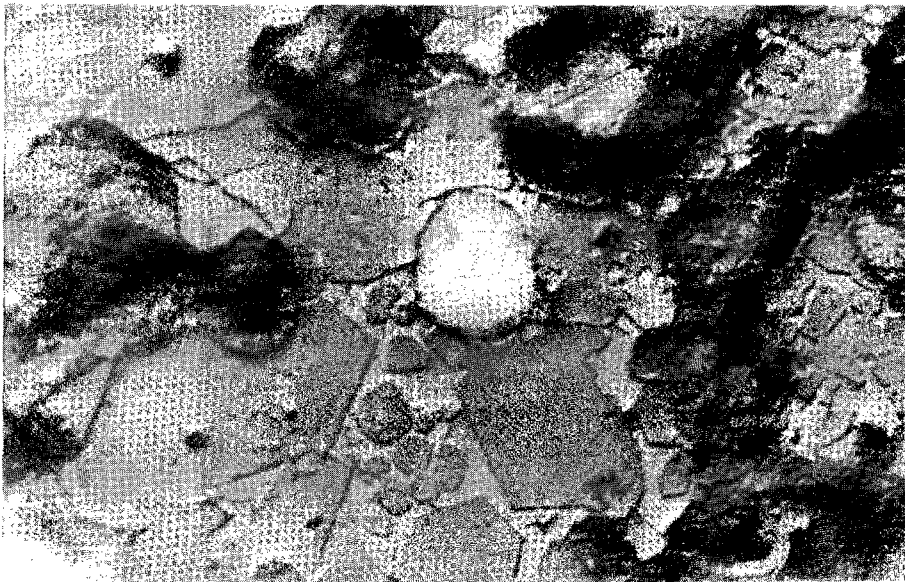


RG6 F0.5 1450 °C 360X ┌ 28µm



RG6 F0.5 1400 °C 360X ┌ 28µm

Fig. 4-10. (Continued)



RG6 F0.5 1350 °C 360X └─┘ 28µm

Fig. 4-10. (Continued)

Table 4-11. Amounts of each phase determined by optical microscopy

Batch	소성온도(°C)	광물량 (wt.%)			Porosity
		C ₃ S	C ₂ S	Intermediate	
R	1450	52.5	21.1	16.5	44.7
	1400	46.4	36.8	16.8	63.5
RG0.5	1450	43.4	34.3	22.4	48.5
	1400	36.7	42.5	20.8	56.9
	1350	28.0	59.5	12.5	63.5
RG1	1450	44.6	36.7	18.7	47.5
	1400	36.0	40.3	23.7	59.3
	1350	27.5	51.5	21.0	61.2
RG2	1450	58.6	30.0	11.4	64.5
	1400	54.6	33.7	11.7	64.2
	1350	42.2	43.5	14.3	65.9
RG6	1450	60.3	24.9	14.8	55.3
	1400	61.2	23.4	15.4	67.8
	1350	52.0	42.5	5.5	70.6
RG10	1450	53.2	27.3	19.5	50.0
	1400	54.1	35.0	10.9	53.2
	1350	51.0	42.0	7.0	50.6
RG0.5F0.5	1450	35.2	40.8	24.0	59.3
	1400	30.4	53.3	16.3	53.1
RG1F0.5	1450	50.0	26.0	19.4	53.7
	1400	65.8	21.4	12.8	59.1
	1350	52.6	29.7	17.8	67.8
RG2F0.5	1450	62.6	20.0	17.4	52.9
	1400	55.4	27.5	18.1	55.8
	1350	50.9	34.3	14.8	72.7
RG4F0.5	1450	58.0	25.0	17.0	50.6
	1400	47.6	37.2	15.2	60.0
	1350	46.2	41.1	12.7	67.3
RG6F0.5	1450	54.6	30.2	15.3	54.8
	1400	51.6	28.7	19.7	68.9
	1350	54.1	30.9	15.0	64.9

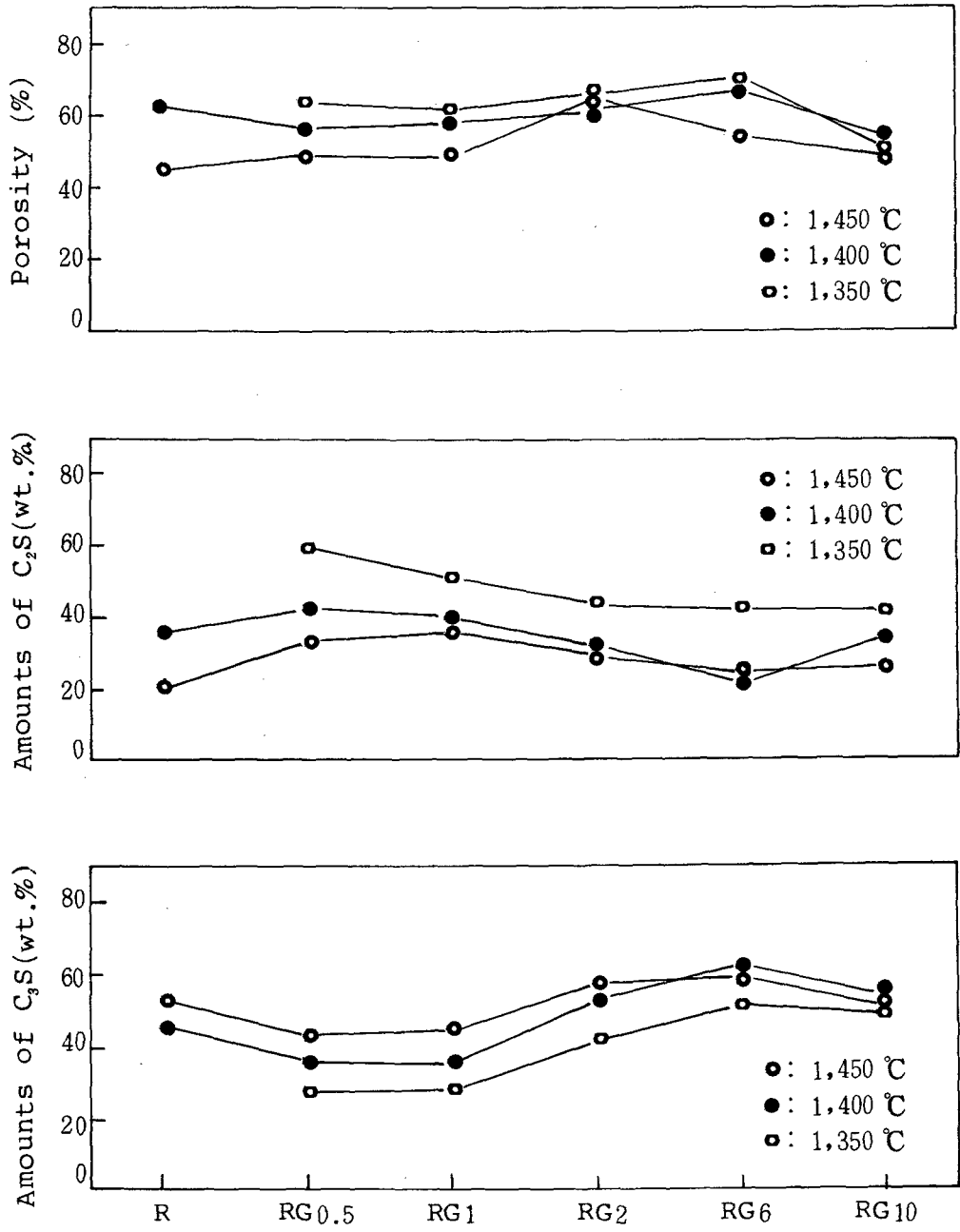


Fig.4-11. Correlation between amounts of each phase and amounts of mineralizer, CaSO₄,

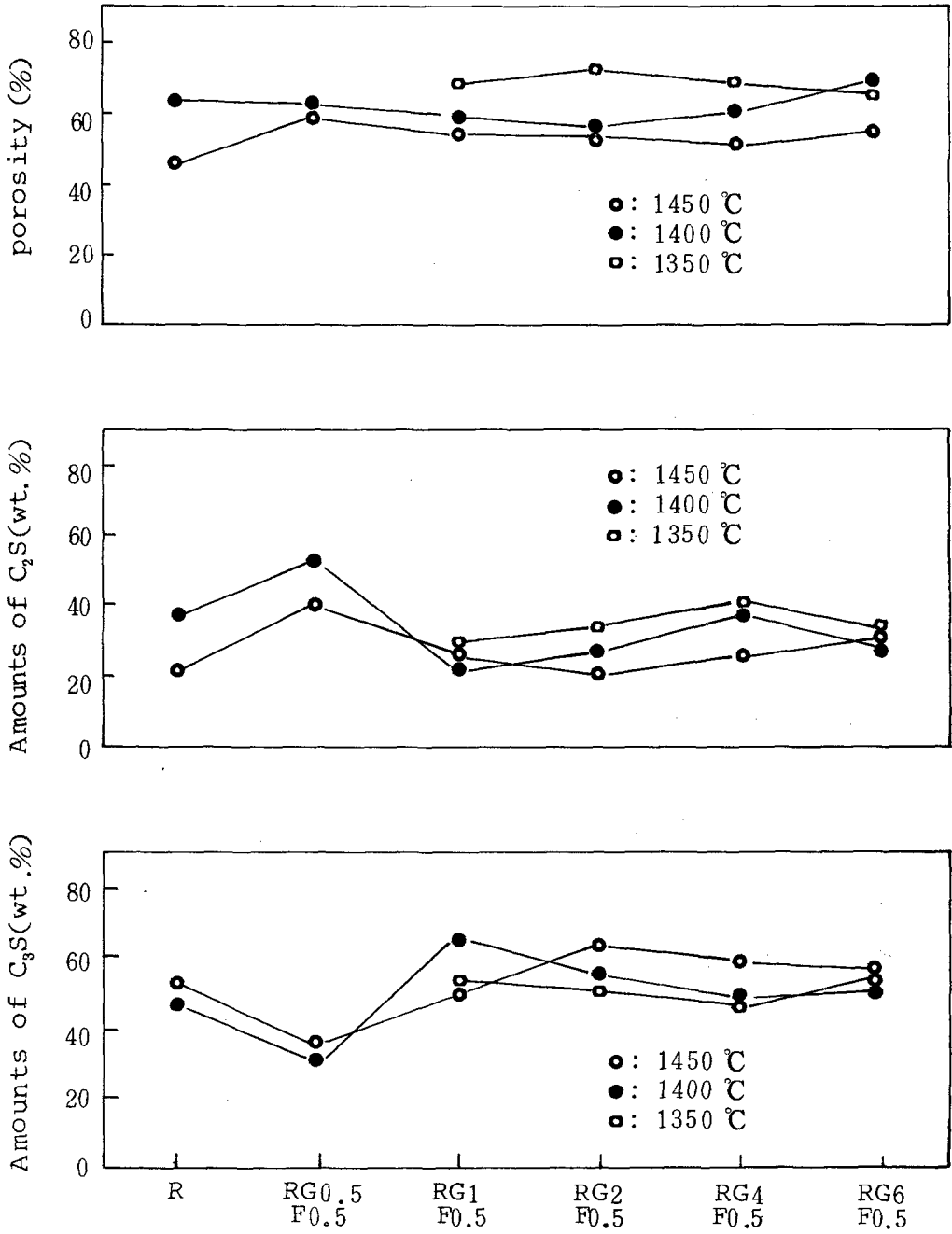


Fig.4-11 (Continued) Mineralizer, CaSO₄ + 0.5%CaF₂

제 5 장 결 론

1. 슬래그의 광화제로서의 사용은 1450 °C 소성시 C_2S 의 생성량을 약간 증가시키는 효과가 있는 것으로 보이나 소성온도 저하의 가능성은 없는 것으로 판단된다.
2. 슬래그와 석고를 첨가하여 1400 °C에서 소성한 시편들은 대체적으로 1450 °C에서 소성한 R batch와 비슷한 free-CaO량 및 광물생성량을 보여 주고 있으므로 50 °C 정도의 소성온도 저하가 가능할 것으로 보여진다.
3. 석고의 광화제로서의 사용은 그 적용대상이 impure system 이나 pure system이냐에 따라 소성온도 저하의 가능성이 다르다. 즉 pure $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3$ system에서 석고의 첨가는 오히려 클링커 광물생성을 어렵게 하는 것으로 보이나 약간량의 MgO, K_2O, Na_2O 등이 존재하는 $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3$ system에서는 클링커 광물생성을 촉진하는 것으로 여겨진다. 후자의 경우 100 °C 정도의 소성온도 저하를 위해서는 8 ~ 10 % 정도의 $CaSO_4$ 첨가가 가장 효과적인 것으로 나타났다.
4. 짝 광화제, $CaSO_4 + 0.5\% CaF_2$ 의 사용은 그 적용 system 이 pure 하나 impure 하나에 관계없이 100 °C 정도의 소성

온도 저하가 가능함을 보여 주고 있다. 이 경우 소성온도 저하에 가장 효과적인 CaSO_4 의 첨가량은 2 ~ 6% 정도인 것으로 나타났다.

5. 석고 사용시에는 소성된 클링커에 잔류하는 SO_3 양에 대하여, 짝 광화제의 경우 가장 효과적인 석고의 첨가량에 관해서 좀 더 많은 연구가 필요하다고 판단된다.

참 고 문 헌

- 1) W.A. Klemm, "Mineralizers and Fluxes in the Clinkering Process," Cement Research Progress, 259-291 (1976).
- 2) H.F.W. Taylor, The Chemistry of Cements, Vol. 1, p. 96, Academic Press Inc. LTD (1976).
- 3) H. Kuhl, "Addition of Fluorspar to Cement-Mix," Zement, (13) 3-5, 9-10, 18-20 (1924).
- 4) S. Nagai and M. Takahara, "The Effects of Various Fluorides on the Thermal Combination of Portland Cement Raw Mixtures," J. Soc. Chem. Ind. Japan, 39, 183-184 (1936).
- 5) P.P. Budnikov, S.M. Royak and L.A. Kroichuk, "Influence of the Mineralizer on the Production of Highly Active Clinker from Nepheline Rock Industry Waste," Dokl. Akad. Naul. SSSR, 157(5), 1206-1209 (1964); Chem. Abstr., 61, 12974 (1964).
- 6) S.N. Ghosh, "Decomposition of CaCO_3 and Formation of Ca_3SiO_5 ," J. Mat. Sci., 14(4), 1011-1013 (1979).
- 7) F.M. Lea, "The Chemistry of Cement and Concrete," 3rd Ed., Chemical Publ. Co., New York (1971).
- 8) E.P. Flint, "Mineralizers in Cement," Rock Products, 42(10), 40 (1939).
- 9) P.P. Budnikov and R.P. Azelitskaya, "Effect of Some Factors in the Preparation of Raw Materials on the Microstructure of

- Cement Clinker," Zh. Prikl. Khim., 37 (7), 1409-1414 (1964).
- 10) 박병철, "Calcium Silicate 의 생성 반응에 미치는 SO_3 의 영향," 서울대학교 박사 학위 논문(1983).
 - 11) 최상걸, "시멘트 원료로서의 폐부산 자원," 시멘트 심포지움IV(1976).
 - 12) 최상걸, "시멘트 원료로서의 폐부산 자원의 활용," 문교부보고서(1978).
 - 13) R.P. Tewari and P.K. Metha, "Fluorogypsum as a Mineralizer in Portland Cement Clinker Manufacture," Am. Ceram. Soc. Bull., 51(5), 461-463 (1972).
 - 14) W.A. Klemm, I. Jawed and K.J. Holub, "Effect of Calcium Fluoride Mineralization on Silicates and Melt Formation in Portland Cement Clinker," Cem. Conc. Res., 9(4) 489-496(1976).
 - 15) S.S. Kumar and S.S. Kataria, "Optimization of Burning Characteristics of Raw Meal for Fuel Economy by Special Mineralizer," World Cem. Tech., 12(4), 279-285 (1981).
 - 16) G.K. Moir, "Mineralized High Alite Cements," World Cem. Tech. 13(10), 374 (1982).
 - 17) J.H. Welch and W. Gutt, "The Effect of Minor Components on the Hydraulicity of the Calcium Silicates," Proc. Fourth Intern. Symp. Chemistry of Cement, Washington, Vol. 1, pp. 59-67 (1960).
 - 18) E. Bereczky, "Acceleration in the formation of Stabilization of Tri-calcium Silicate, II," Epitoanyag, 16, 441-448 (1964).
 - 19) S. Akaiwa, G. Sudoh and M. Tanaka, "Studies on Mineralizing

Effect of CaF_2 and a Ternary Compound in the System $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$," Rev. 20th Gen. Mtg. Cement Assoc. Japan, pp. 34-38 (1966).

- 20) F.A. DeLisle, "Microscopic Analysis of Clinker and Cement," Cem. Conc. Res., 7, 93-99 (1976).

주 의

1. 이 보고서는 과학기술처에서 시행한 특정연구개발사업의 연구보고서이다.
2. 이 연구개발내용을 대외적으로 발표할 때에는 반드시 과학기술처에서 시행한 특정연구개발사업의 연구결과임을 밝혀야 한다.