

Silo 内の 시멘트 덩어리 形成 防止法

허 금 정

<쌍용양회 품질관리과>

Portland cement는 clinker에 약간의 석고(CaSO₄·2H₂O)를 첨가하여 제조한다. cement mill에서는 분쇄할 때 발생하는 기계 에너지(mechanical energy)가 熱에너지(thermal energy)로 전환될 정도로 高溫이 발생된다. 즉 mill 内部溫度가 180°C 정도까지 올라 간다. 분쇄된 cement는 silo에 운반되어 출하될 때까지 저장된다. 분쇄중이거나 저장중에 고온인 시멘트(hot cement)는 석고중의 결정수를 유지시켜 소석고(plaster of paris)가 되고 결국 용융성 부수 석고가 된다.

이것이 시멘트 위응결(false set)과 사이로 내에서 덩어리 형성을 촉진시키고 저장중에 현저히 강도 저하를 시킨다. 시멘트에 존재하는 calcium sulfate는 gypsum(CaSO₄·2H₂O), 소석고(CaSO₄·½H₂O), 무수석고(CaSO₄), anhydrate(CaSO₄) 등 여러 형태로 존재한다. 이런 성분의 존재는 보통 시멘트 밀에 첨가하는 석고에 의한다. 석고 첨가 목적은 cement 응결을 조절하고 콘크리트 적정 강도를 유지시켜 주는 역할

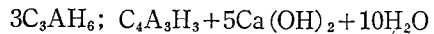
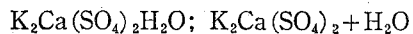
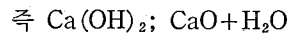
을 한다.

크링카중의 무수 석고는 유황분을 함유한 연료를 사용하여 소성할 경우에 생겨 크링카에 존재한다. 어떤 공장에서는 천연 용융성 무수 석고를 석고 첨가 대신 사용하기도 한다. 또 석고가 탈수되어 무수 석고로 존재할 수도 있다.

최근 10년 동안 포틀랜드 시멘트에 사용되는 석고량은 점진적으로 증가하였다. 그 이유는 시멘트 규격에 SO₃ 함량이 높게 규정되었기 때문이다. 석고(CaSO₄·2H₂O)는 온도와 수증기압에 의하여 반수 석고와 소석고로 된다.



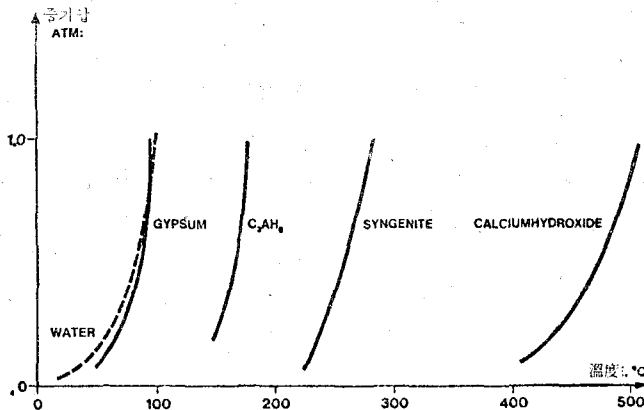
<그림-1>은 portland cement 성분에 따른 수증기압을 나타낸 것이다.



석고를 소결하면 탈수가 되어 무수 석고(용융성)가 된다. 여기서 보는 바와 같이 증기압 평형 곡선은 별문제이고 평량 속도가 무엇보다 중요하다. 이 반응 속도(0.5 mm particles)를 여러 차례 시험한 결과 110~150°C 범위내에서 1:t 비율에 좌우된다.

portland cement에 calcium sulfate가 어떻게 존재하느냐 하는 문제에 대해서 여러 가지 방법으로 조사하였다. 즉 chemical, differential, thermal, x-ray diffraction(XRD) 방법 등으로 실험했다.

화학적 방법으로 시멘트 300g을 xylene으로 증류하여 Dean & Sta-



<그림-1> 포틀랜드 시멘트의 여러 성분에 대한 수증기압

rk 장치에 유리된 물량을 측정한다. Differential Thermal Analysis(DTA)에서는 cement 試片을 aluminium oxide reference sample 과 비교키 위하여 一定比率로 熱을 가한다. 熱을 가하는 동안 reference sample 과 cement sample 사이에 溫度差가 생긴다. 兩 sample 간의 온도차를 측정 하고 열복사나 열소모에 의한 변형을 관찰할 수 있다. 이 방법은 석고나 반수 석고의 함량을 정량 방법으로 결정할 수 있으나 무수 석고 함량 결정에는 사용할 수 없다.

크링카와 석고를 분쇄하는 동안 대부분의 기계 에너지는 粒子의 불규칙 운동으로 熱로 변한다. 그래서 분쇄를 계속할수록 온도는 증가한다. 100°C 크링카를 사용하여 분쇄할 경우 밀 내부 온도는 180°C 까지 올라 간다. 석고는 소석고(반수 석고)로 변하고 결국 무수 석고로 변한다. 밀 분쇄시에 생기는 석고 수분은 통풍이나 냉각 공기에 의하여 쉽게 증발되므로 아무런 문제가 되지 않는다.

粒子表面에 약간의 水和物이 형성되지만 이것은 계속 분쇄로 즉시 제거된다. 반수 석고(특히 충분한 量이 존재할 경우)가 위응결 시멘트를 만든다. 석고가 반수 석고로 전이되는 것을 방지키 위하여 cement mill 을 여러 가지 방법으로 냉각시킨다. 종전에는 mill tube 外部에 water spray 를 하였으나 오늘날에는 mill 이나 separator 를 공기로 냉각시키는 방법이나 mill 內에 냉각수를 주입시키는 방법이 이용되고 있다.

특히 냉각수 주입(water injection) 방법의 최대 利點은 충분한 냉각 능력을 갖고 있다는 것이다. 上記 2방법이 모두 利用되고 있다. 냉각 공기를 이용하는 cement mill 은 열대성 기후하에서는 운전하기가 곤란하다. 결국 수증기는 grindability 에 좋은 효과를 준다.

분쇄한 시멘트는 여러 방법으로 silo 로 운반되고 출하될 때까지 저장된다. 저장 기간은 수요량과 출하 능력에 좌우된다. silo 內의 체류 기간은 몇시간에서 수개월까지 변화가 다양하다.

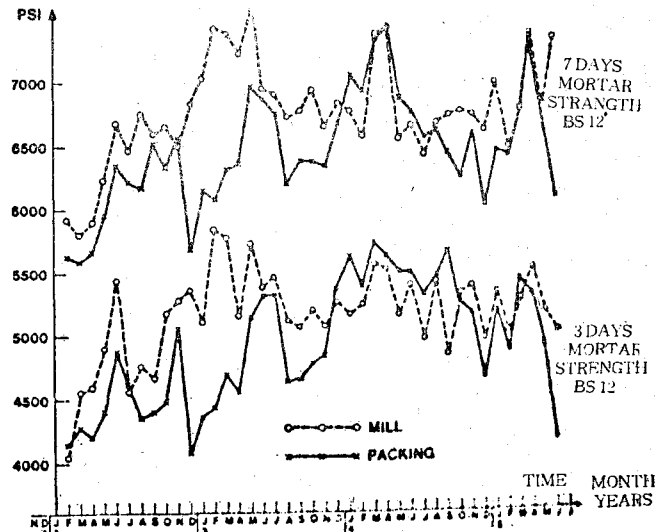
cement mill 에서 silo 에 운반되는 도중에 특별한 경우(특별한 기후, cooler 설치 등)를 제외하고는 보통 5~10°C 정도 냉각된다. 결과적으로 110°C 정도의 cement 가 mill 에서 인출되면 100~105°C 정도의 cement 가 silo 에 들어 간다. silo 에 저장된 cement 는 아주 서서히 냉각이 일어나 시멘트 밀 출구의 cement 온도보다 10~20°C 정도 냉각되어 silo 內의 cement 온도는 90~100°C 가 된다. 이 온도에서 석고에 탈수가 일어난다.

silo 內에 발생한 수증기를 제거할 환기 장치가 없으므로 수분은 냉각벽이나 문 또는 cement 표면에 부착된다. 환연하면 cement silo 內部에는 낮은 수증기압이 형성된다. cement 粒子는 수분을 흡수하여 여러 가지 화학 반응을 일으킨다. 즉 $CaO \rightarrow Ca(OH)_2$ 로 된다. 더우기 cement 粒子表面에 水和가 일어나 mimeral syngenite($CaK_2(SO_4)_2 \cdot H_2O$)가 형성된다. cement 강도에 미치는 영향은 다음과 같다.

cement 粒子의 表面水和는 cement 강도 발현을 저하시키는 원인이 되며 이것은 mill cement 와 출하 시멘트의 강도를 비교해 보면 증명된다.

<그림-2>는 남반구에 위치하고 있는 어느 공장 의 silo 에서 저장 기간에 따른 cement 강도 변화를 나타낸 것이다.

<그림-2>에서 보는 바와 같이 3년 동안에 많



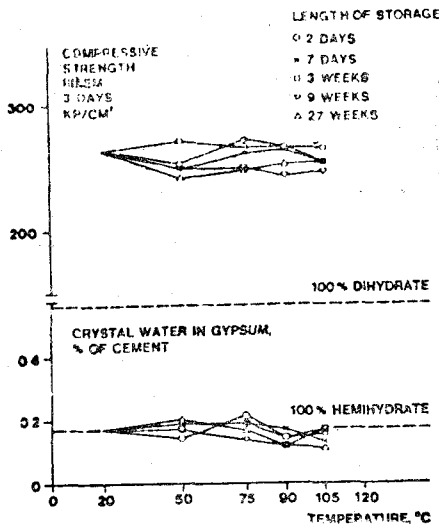
<그림-2> 장기 저장에 따른 시멘트 강도 저하

은 변화가 있었으며 저장에 따른 강도 저하가 심하다는 것을 알 수 있다. 동시에 silo 内部 벽에 coating 이 형성되었고 심지어는 bulk tanker unloading 用 chute 가 막혀 인출이 되지 않았으며 또 silo 内에서 덩어리가 인출되기도 하였다. 이런 현상은 DTA 로 규명할 수 있고 syngenite 의 아주 긴 결정은 시멘트 분말을 결합할 수 있는 효과를 갖고 있다.

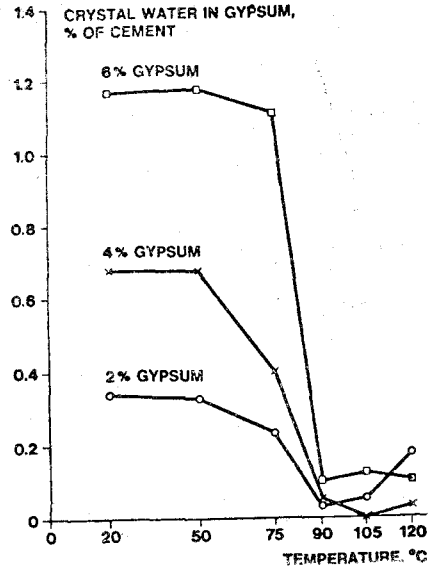
1960년대에 세계 여러 나라에서 cement 와 clinker 를 사용하여 많은 실험을 행하였다.

즉 cement mill 출구 sample 과 시험실에서 제조한 sample 을 can 에 넣고 밀봉한 후 50, 75, 90, 105°C 에서 1~27 주 동안 보관하면서 위용결 (ASTM C-451~64T), 석고의 탈수량, cement 강도 (IOS), 덩어리 형성 (+1~+3 mm) 등의 진행 상황을 조사하고 분석은 완전 분석, free lime 함량, 200, 600, 900°C 에서의 Ig loss, DTA 를 행하였다. 그 결과 대부분의 cement 는 석고가 거의 반수 석고로 존재하고 있다는 사실을 알 수 있었다.

이 조사에서는 또 고온에서 저장된 시멘트에 여러 가지 현상이 일어났다. 어떤 cement 는 특수하게 저장시 안정성을 나타낸 것도 있었는데 그 이유는 시멘트에 적당량의 석고가 첨가되었기 때문이기에 분쇄중에 석고가 반수 석고가 되었기 때



<그림-3> 적당량의 석고를 포함한 시멘트, 특히 분쇄중 hemihydrate 로 전환된 석고는 저장중 보다 안정한 경향이 있다.

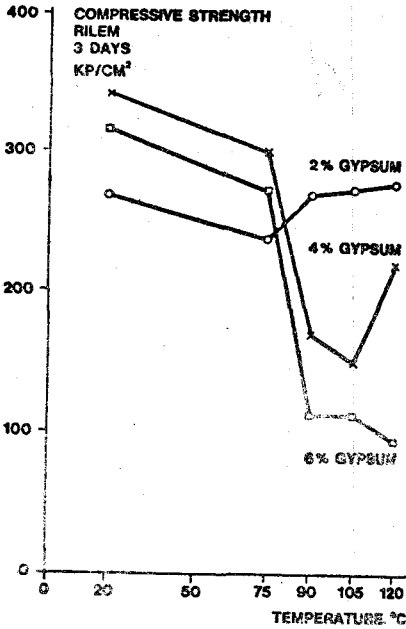


<그림-4> 저장중 온도에 의한 석고 결정수 감소 영향

문이다. 이런 시멘트는 <그림-3>에서 보는 바와 같이 아주 안정성을 갖고 있다는 것을 알 수 있다.

또 다른 cement 는 함량이 높은 raw gypsum 을 사용하여 제조한 것으로 분쇄중에 부분적으로 탈수되어 반수 석고가 되었다. 이런 시멘트는 저장중(고온)에 석고의 결정수가 상실된다. <그림-4>는 석고의 결정 수분량이 저장 온도 증가에 따라 어떻게 저하되는가를 나타내 준다 (1주일간 저장 sample). 이 시료는 시험실에서 시멘트에 2, 4, 6%의 석고를 점차적으로 가하여 실험한 것이다. <그림-4>에서 보면 90°C 에서 일주일 동안 저장하면 dihydrate 가 거의 semi-hydrate 로 되고 75°C 에서 1주일간 저장하면 석고의 결정 수분이 약간 감소할 뿐이다.

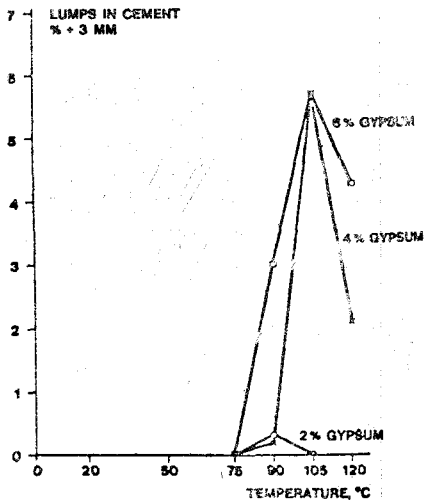
cement 압축 강도는 석고의 결정 수분 감소와 동시에 감소한다. <그림-5>는 일주일 동안 저장한 후 온도 변화에 따른 시멘트 강도 강하를 나타낸 것이다. 여기서 저장에 의해 강도가 저하되는 것을 알 수 있다. 결론적으로 석고의 탈수와 강도 저하에는 상관 관계가 있음이 명백하다.



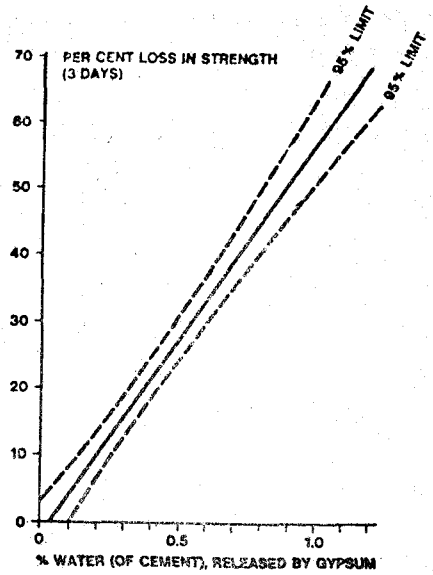
<그림-5> 온도 변화에 따른 1주일 저장한 시멘트의 압축 강도 변화

<그림-6>에서 보는 바와 같이 탈수 현상은 시멘트 덩어리 형성을 수반한다.

위에서 언급한 현상은 보통 회색 포틀랜드 시멘트인 경우에 해당되고 백색 포틀랜드 시멘트는 보통 free CaO 함량이 높아 Ca(OH)₂ 형태로 되지 않기 때문에 오히려 덩어리 형성이 쉽게 이루어지지 않는다. 이런 현상은 CaO가 포틀랜드 시멘트에서 건조제 역할을 할 수 있어 석고 탈수



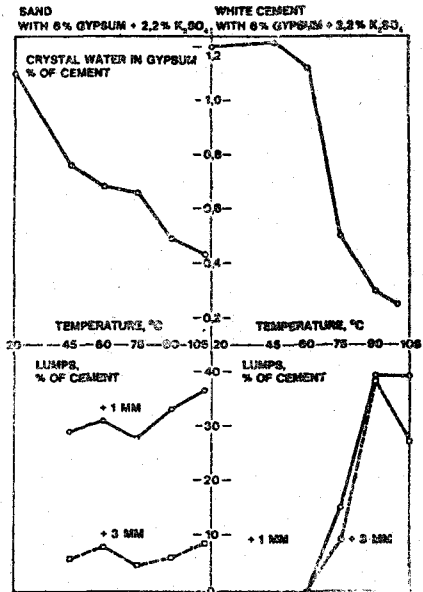
<그림-6> 석고의 유리 수량과 Lump 형성 관계



<그림-7> 석고 유리수와 강도 감소 관계도

에서 오는 수분을 흡수하기 때문이다. 시험실에서 조제한 시멘트로 석고의 유리수와 강도 저하 관계를 regression analysis로 알 수 있다.

<그림-7>에서 나타나는 바와 같이 강도 저하 원인은 시멘트중 석고의 탈수에 의한다. 물론 석고에서 유리된 수분이 시멘트 분말에 흡수되기 때문이다.

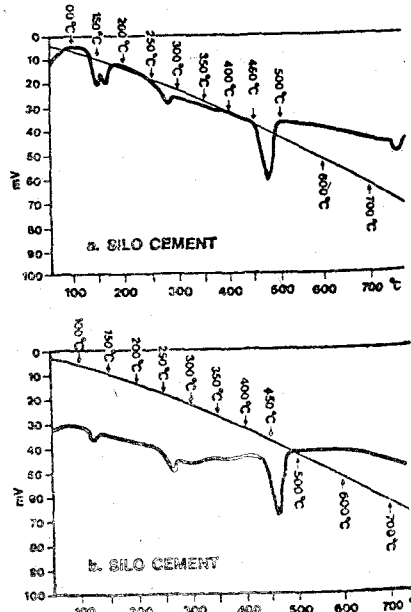


<그림-8> lump 형성과 석고와 potassium sulphate와의 관계

덩어리 형성의 주원인을 명백히 규명키 위하여 미세한 모래에 potassium sulphate를 혼합하여 저장하는 동안 어떤 변화가 생기게 하는가를 관찰해 보면 시멘트 덩어리 형성의 원인은 석고와 potassium sulphate인 것을 알 수 있다(<그림-8> 참조). 저장 동안에 덩어리 형성 원인을 조사해 보면 석고에서 오는 수분, potassium 량, free lime 量 등 3요인에 기인한다.

<그림-9>는 7일 동안 저장된 시멘트의 덩어리 형성에 관한 이들 요인의 효과를 나타낸 것이다. free-CaO를 함유한 시멘트는 hydrate로 전환되지 않아 덩어리 형성이 잘 되지 않는 경향이 있고 시멘트에 potassium 量이 증가하면 덩어리 형성을 더욱 조장시킨다. 먼저 말한 바와 같이 potassium sulphate가 cement 덩어리 형성의 원인이라는 것이 증명된다. 이것은 긴 침 모양의 결정 형태로 된 double sulphate syngenite가 형성되기 때문이다. 이 화합물의 형성은 실험실에 저장된 시멘트나 현장 사이로에 저장된 시멘트의 D. T. A 분석으로 증명된다.

syngenite는 250°C에서 수분을 유리시킨다. <그림-10>은 공장 silo 內에 덩어리 형성으로 심각한 문제를 갖고 있는 시멘트에 대한 DTA 곡선이다. 실제로 silo에서 더 이상 빼낼 수 없

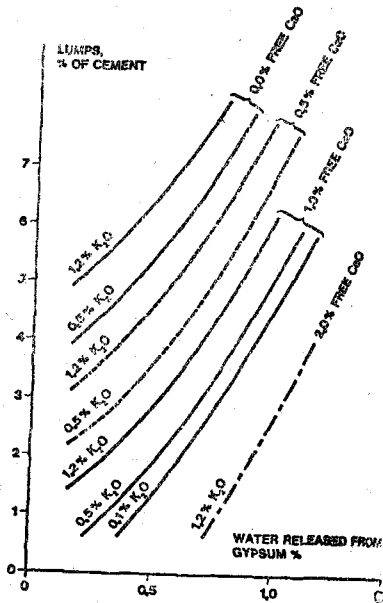


<그림-10> 다량의 syngenite를 포함한 시멘트에 대한 DTA 곡선

을 만큼 심각한 문제였다. 이 그림에서는 다량의 syngenite를 함유한 시멘트임을 알 수 있다.

어떤 공장에서는 silo에의 시멘트 저장에 많은 어려운 문제에 봉착되는가 하면 어떤 공장에서는 전혀 문제되지 않는 공장도 있다. 더우기 어떤 공장에서는 분쇄시에 시멘트중 석고에 포함된 수분을 완전 탈수시키기도 한다. 극소량의 석고를 사용할 경우 시멘트의 위응결 현상이 나타나지 않는다. 그 이유는 hemihydrate 량이 너무 적기 때문이다. 동시에 potassium을 다량 함유한 시멘트와 저온 시멘트는 저장에 어려운 점이 있으므로 제조에 많은 주의를 요하고 또 저장 불안정성과 위응결 문제에 대하여도 제조시 주의가 요구된다.

이런 문제점 해결은 pre-cooled 시멘트 저장으로 아주 쉽게 해결할 수 있다. 또 다른 방법은 분쇄중에 석고 탈수로 무수 석고를 만든다. 사이로에의 체류 시간에 대해서는 나중에 silo에 채워진 시멘트가 종종 먼저 인출된다는 사실을 알아야 한다. silo 밑바닥에는 아주 오래 된 시멘트가 채워져 있고 여기서 덩어리가 형성되며 위응결이 생기는 경향이 많다. 장기간 전연 문제가 되지 않다가도 가끔 여기서 생긴 덩어리가 인출되어 문제시되곤 한다.



<그림-9> 석고 유리수, free CaO, K₂O에 의한 lump 量 관계