

X-Ray 활용에 따른 均一原料 생산

최 창 열
<亞細亞 堤川工場 品質管理課>

1. 서 론

당공장에서는 76년 12월에 diffraction camera가 부착된 형광 X-Ray 분석 장치인 독일의 Siemens社 제품인 MRS-1 type X-Ray Spectrometer를 도입하여 가동중에 있습니다. 여기서 當工場에서 현재 활용중인 X-Ray 분석 장치의 특징에 대하여 말씀드리고 당공장에서 활용한 운전실적과 그 제반 문제점에 대하여 말씀 드리고자 합니다.

또한 당공장보다 훨씬 먼저 利用하신 분이거나 장차 사용하시려고 계획을 가지신 분들과 함께 앞으로 이 기계의 활용방안에 대하여 의논코자 합니다.

2. 當工場 X-Ray 分析機의 특징

지금까지 他시멘트 공장에 도입되어 사용되고 있는 SRS type 과는 달리 MRS(Multi Channel Spectrometer) 1 type으로 SRS 분석기보다 7 components(Si, Al, Fe, Ca, Mg, K,S)를 동시에 分析할 수 있는 관계로 기계의 무리가 없는 점이 장점이고 단점으로는 Scintillation Counter가 부착되지 않은 관계로 원자 번호가 큰 중금속 즉 Fe 分析이 정확치 못한 점을 들수가 있습니다.

3. 당공장 X-Ray Spectrometer의 운전실적

장기간 사용해온 他社에 비하면 짧은 기간이기 때문에 실적으로 간주하기는 어렵지만 운전기간 동안에 raw material의 산지 및 결정의 변화에 따른 문제점과 지금까지 한국의 시멘트 공장에서 행할 수 없는 시멘트의 分析에 대하여 論할까 합니다.

3-1. 활용방법

반입 예정인 raw material(limestone, clay, ironore, slag)을 sampling하여 投入比(%)에 따른 raw mix의 standard 시료를 제조하여 여러회 分析을 행한뒤 그에 따른 calibration curve에 따라 分析을 실시해 왔으나 화학分析치와 X-Ray 分析 결과와의 差異가 점점 커지는 현상이 발생되었습니다.

分析時 예비처리는 standard 시료나 보통 분석 시료나 同一하게 Blaine을 12,000cm²/g 정도

2 시멘트 심포지움

tablet 제조시 가압을 30t/5sec 로 처리하였습니다. 當工場에서 1차 제조한 standard 시료는 다음 <表 3-1> 과 같습니다.

<表 3-1> 표준 raw mixture 의 성분

Comp No	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	LSF	SM	IM
1	15.50	3.96	2.06	41.88	1.29	0.58	84.76	2.57	1.92
2	15.27	3.89	2.10	42.12	1.30	0.56	86.47	2.55	1.78
3	14.97	3.68	2.24	42.37	1.29	0.56	88.80	2.53	1.64
4	14.81	3.70	2.24	42.50	1.28	0.54	89.87	2.49	1.65
5	14.56	3.64	2.29	42.73	1.27	0.53	91.79	2.46	1.59
6	14.30	3.54	2.40	42.99	1.29	0.52	93.91	2.41	1.48
7	14.17	3.40	2.44	43.12	1.27	0.51	95.24	2.43	1.39

上記 分析値에 따른 calibration equation 은 다음과 같음.

- A) SiO₂(%) : $x=y-128.43/30.88$
- B) Al₂O₃(%) : $x=y+82/55.88$
- C) Fe₂O₃(%) : $x=y+24.85/157.14$
- D) CaO(%) : $x=y+133.56/61.11$
- E) MgO(%) : $x=y-52-35/29.41$
- F) K₂O(%) : $x=y-7/300$

<表 3-2>

Comp No	SiO ₂		Al ₂ O ₃		Fe ₂ O ₃		CaO		MgO		LSF		SM		IM				
	C-A	X-R	C-A	X-R	C-A	X-R	C-A	X-R	C-A	X-R	C-A	X-R	diff	C-A	X-R	diff			
1	14.98	15.04	3.30	3.33	2.17	2.14	42.98	43.08	1.59	1.62	90.97	90.82	0.15	2.74	2.75	0.01	1.52	1.56	0.04
2	15.10	14.99	3.41	3.50	2.06	2.14	43.20	43.22	1.69	1.74	90.67	91.00	0.73	2.76	2.66	0.10	1.66	1.64	0.02
3	14.80	14.93	3.58	3.60	2.29	2.15	43.16	43.22	1.56	1.69	91.53	91.09	0.44	2.52	2.60	0.08	1.56	1.67	0.11
4	14.96	15.08	3.44	3.48	2.12	2.09	43.13	43.24	1.70	1.84	91.14	90.67	0.47	2.69	2.71	0.02	1.62	1.67	0.05
5	15.22	15.23	3.57	3.50	2.21	2.14	42.98	43.11	1.82	1.88	89.05	89.50	0.45	2.63	2.70	0.07	1.62	1.64	0.02
6	15.10	15.15	3.37	3.52	2.09	1.87	43.01	43.26	1.60	1.72	90.33	90.52	0.19	2.77	2.81	0.04	1.61	1.88	0.27
7	14.84	15.17	3.26	3.46	2.25	2.03	43.04	43.41	1.70	1.84	91.85	90.67	1.18	2.69	2.76	0.07	1.45	1.70	0.25
8	14.90	15.19	3.47	3.60	1.99	1.87	43.10	43.29	1.60	1.86	91.49	90.20	1.29	2.73	2.78	0.05	1.74	1.93	0.19
9	14.84	15.01	3.31	3.54	2.29	2.15	43.16	43.35	1.70	1.68	91.93	91.07	0.86	2.65	2.64	0.01	1.45	1.65	0.20
10	14.60	15.00	3.37	3.44	2.23	2.03	42.87	43.10	1.77	1.68	92.58	90.97	1.61	2.61	2.74	0.13	1.51	1.69	0.18

where x =detection 하려는 시료의 성분 %

y =각 시료의 X-Ray intensity

상기 표준 시료의 검량선을 적용하여 原料를 행한 결과 chemical analysis 와 대비하여 보면 <表 3-2> 와 같이 편차가 발생합니다.

where

CA : chemical analysis

X-R : X-Ray analysis

diff : C.A 와 X-R 와의 差異

上記 data 에서 보는 바와 같이 점점 편차가 크게 발생되기 때문에 다음과 같이 원인 분석과 대책방안을 수립하여 실시하였습니다.

3-2. 原因 分析과 대책

A) 원인

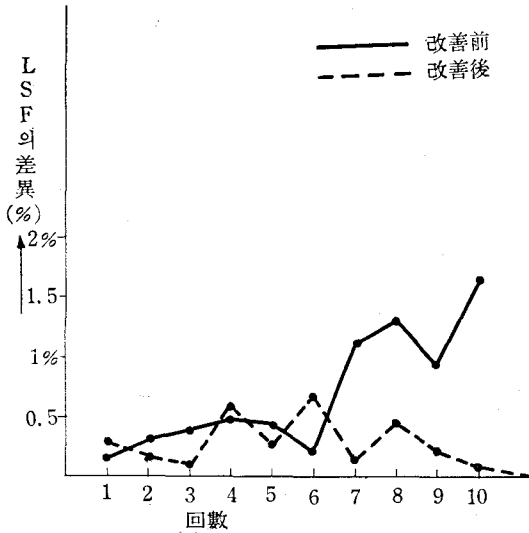
석회석의 산지 변화가 너무 심하기 때문에 當工場의 石灰石의 사정으로 보아 결정 유형에 따라 채석할 수 없는 관계로 인해 standard calibration curve 에 의하여 分析할 수 없는 점이 있습니다.

B) 대책

당공장과 같이 변화가 잦은 원료로서는 전일 raw mix 分析한 시료를 가지고 금일의 표준 시료로 하여 검량선법을 적용치 않고 silo 에 入庫되는 것을 누적으로서 分析하며 계산 방법은 표준과 실제 시료를 동시에 X-Ray 分析하여 비례법으로 풀어서 silo 별로 raw mix 를 control 하

<表 3-3>

Comp 방법 횟수	SiO ₂		Al ₂ O ₃		Fe ₂ O ₃		CaO		MgO		LSF			SM			LM		
	C-A	X-R	C-A	C-R	C-A	X-R	C-A	X-R	C-A	X-R	C-A	X-R	diff	C-A	X-R	diff	C-A	X-R	diff
1	15.10	15.12	2.93	2.97	2.21	2.20	43.58	43.58	1.58	1.63	92.38	92.15	0.23	2.94	2.92	0.02	1.33	1.35	0.02
2	14.94	15.02	3.18	3.16	2.12	2.12	43.31	43.40	1.46	1.51	92.17	92.02	0.15	2.80	2.84	0.04	1.47	1.49	0.02
3	14.74	14.74	2.77	2.80	2.19	2.24	43.20	43.26	1.54	1.48	93.99	93.98	0.01	2.97	2.92	0.05	1.26	1.25	0.01
4	15.06	14.99	2.70	2.66	2.28	2.30	42.87	42.90	1.86	1.79	91.53	92.05	0.52	3.02	3.02	—	1.18	1.16	0.02
5	15.54	15.58	3.19	3.20	2.07	2.10	43.14	43.09	1.59	1.58	88.73	88.36	0.37	2.95	2.94	0.01	1.54	1.52	0.02
6	15.26	15.20	3.39	3.33	1.89	1.87	43.16	43.21	1.68	1.70	90.00	90.58	0.58	2.89	2.92	0.03	1.79	1.78	0.01
7	16.00	16.06	3.02	3.00	2.44	2.41	42.35	42.44	1.27	1.11	84.79	84.75	0.04	2.93	2.97	0.04	1.24	1.24	—
8	15.84	15.78	3.10	3.12	2.58	2.60	42.25	42.31	1.40	1.52	85.03	85.38	0.35	2.79	2.76	0.03	1.20	1.20	—
9	14.98	14.96	3.34	3.38	2.18	2.18	43.02	42.96	1.50	1.54	90.95	90.84	0.11	2.71	2.69	0.02	1.53	1.55	0.02
10	15.00	15.03	3.40	3.42	2.11	2.13	43.18	43.12	1.54	1.54	90.81	90.77	0.04	2.73	2.72	0.01	1.61	1.61	—



<그림-1> 改善前後의 比較

면 raw material의 변화가 심한 것에서 발생되는 誤差를 없앨 수가 있음. 실시 결과는 <表 3-3>과 같습니다.

C) 개선전과 개선후의 비교를 간단하게 L.S.F의 화학 분석과 X-Ray 분석의 差異로 비교해볼까 합니다.

4. 結 論

1) 3항에서 보는 바와 같이 석회석 및 점토, 철광석, slag 등 원료의 변화가 심한 原料를 가지고 調合原料를 생산해야만 되는 當工場과 같은 경우는 當工場에서 개선하여 실시하고 있는 방법으로 적용하여야만 광물결정에서 발

생하는 matrix exciation을 cover하여 原料조정을 행할 수 있는 것으로 사료됩니다.

2) 各 cement工場에서 clinker 및 cement의 分析을 X-Ray分析機로 시험을 할 수 없는 理由는 변화가 순간적으로 심하게 발생하며 광물구조를 형성하면서 조성이 되기 때문에 X-Ray分析으로는 正確히 할 수 없으나 이런 matrix effect를 제거키 위하여 무수 Lib₂O₇을 사용하여 시료 Lib₂O₇=1:5로 혼합해서 pt 95%+Au 5%의 재질로 된 도가에 넣어 1150°C의 furnace에서 용융하여 시편을 만들면 glass phase가 형성되기 때문에 matrix effect를 줄여줄 수 있으므로 당공장에서는 앞으로 이런 방법을 채택하여 均一한 原料 생산을 하여 보다 품질향상을 기하고자 하며, 시멘트 및 clinker의 分析도 X-Ray 활용으로 分析할 계획입니다.