

易燒成性原料에 관한 文獻檢討

金 松 浩

〈東洋세멘트三陟工場生産調整室〉

I. 序 論

原料가 易燒成에 영향을 미치는 要因들은 상당히 많으나 대충 정리하면

- ① 化學組成〈CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, 미량 성분 등〉
- ② 物理的 條件〈분말도, 입자 크기 분포 등〉
- ③ 品質의 均一化
- ④ 其他〈광물조성(mineral composition), 성분의 결정 구조(crystal structure), 加熱速度(heating rate), 소성온도(firing temperature), 광물의 치밀도(compaction degree) 등〉로 區分할 수 있다.

이와 같은 많은 原料 및 運轉條件과 이 밖의 여러 要因에 따라 같은 品位의 原料를 使用하는 工場사이에도 熱量原單位, 시멘트 品質 등에 差異를 가져오게 된다.

- 여기서 공통적으로 추구되어야 할 事項은
- ① 國家品質 규격에 맞고 구매자가 원하는 品質

〈組成, 強度, free CaO量 등〉

- ② 제조 비용의 최소화
〈原料 조쇄(crushing) 및 분쇄(grinding) 費用.
燒成費用(燃料費).
clinker 분쇄 비용〉

- ③ 工程運轉용이 등이라고 하겠다.

本稿에서는 이 공통과제중 易燒成性 原料에

관한 文獻을 중점적으로 檢討, 原料의 選擇과 粉碎·成分配合 등의 기본적인 모델을 定立해 보고자 한다.

II. 原料의 化學組成

1. 品 質

K·S 品質規格에는 主要成分(CaO, Al₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃)에 대한 특별한 제한 規定이 없으나 미량 성분에 대해서는 MgO 5% 이내, 불용해 잔분 0.75% 이내, Igloss 3% 이내로 規定되어 있다. 通常 보통 portland cement의 경우 CaO = 63~67%, SiO₂ = 21~24%, Al₂O₃ = 4~7%, Fe₂O₃ = 2~4%, MgO는 5% 이내의 組成을 갖는다.

한편 소비자는 品質이 좋은 cement 즉 분말도가 높고, 水和熱이 낮으며 壓縮強度가 높은 흑색의 cement를 찾지만 이러한 品質의 제조를 위해서는 高度의 제조 기술과 많은 제조 비용이 소모되게 된다. 따라서 품질과 제조 비용 사이에 최적점을 찾을 必要가 생기게 된다.

2. 계 수

- 1) LSF(Lime Saturation Factor)

$$= \frac{C}{2.8S + 1.18A + 0.65F}$$

$$= \frac{\text{실제 CaO量}}{\text{必要 CaO量}}$$

$$2) \text{ HM (水硬率)} = \frac{C}{S + A + F}$$

$$3) \text{ SM (珪酸率)} = \frac{S}{A + F}$$

$$4) \text{ AM} = \frac{A}{F}$$

3. 品質, 제조 비용 및 運轉에 미치는 영향

1) CaO

CaO가 증가할 수록 燒成이 힘들고 setting이 느리며 C₃S의 증가에 따라 初期強度가 높게 나타난다. 그러나 CaO가 너무 적으면 free SiO₂, Al₂O₃의 증가, CaO가 너무 많으면 free CaO의 증가로 品質이 低下된다.

따라서 CaO 함량은 LSF=0.92~0.96, SiO₂를 기준으로 CaO≅3SiO₂, clinker 성분을 기준으로 C₃S=58~64%, C₂S≅25%, C₃A≅10%, free CaO<1%가 되도록 하는게 바람직하다.

2) SiO₂

SM이 증가하면 燒成이 어렵고 액상의 形成이 過少, coating 形成이 적게되어 연와 수명이 단축된다. 品質上으로는 setting이 느리고 C₂S의 증가에 의해 強度가 천천히 나타나고 free-CaO량이 증가하게 되므로 이를 防止하기 위해서는 silica를 더욱 미분쇄하여야 한다.

반면에 SM이 감소하면 소성이 쉬우나 액상의 過多形成으로 clinker ring 形成 등의 문제가 發生하게 된다.

적합한 SM値는 原料의 광물학적 組成, 化學的 組成 등에 의해 決定이 되므로 실제 工程에 맞추어 결정하는게 가장 바람직하고 보통 SM=2.3~2.7로 조정한다.

3) Al₂O₃ 및 Fe₂O₃(R₂O₃)

R₂O₃는 소성에 있어서 용융제(fluxing agent)로 작용한다. 즉 고체-고체 반응에 대하

여 R₂O₃가 용융제로 작용을 하므로써 반응을 加速시키게 된다.

Al₂O₃ 및 Fe₂O₃의 比率에 대하여는 여러 연구 결과가 나와 있으나 SiO₂가 많고 Al₂O₃가 적은 경우에는 Al₂O₃를 더 넣는게 좋고, SiO₂가 적고 Al₂O₃가 많은 경우에는 Fe₂O₃를 더 넣는게 좋다. 보통 AM=A/F=1.38일 때가 가장 낮은 온도에서 가장 많은 量의 액상을 形成하게 된다고 알려져 있다.

SiO₂를 기준으로 할 경우 R₂O₃≅0.42 SiO₂가 가장 적당하다고 연구되어 있다.

4) clinker 액상

Hansen의 연구에 의하면 여러 成分이 섞이면 섞일수록 용융온도(melting point)는 낮아진다. 액상을 형성하는데 도움을 주는 용융제(flux)로는 Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, Alkali 등이 있으며 CaF₂ 등 별도의 용융제를 넣기도 한다. 액상이 증가하면 燒成溫度는 낮아지나 coating 形成의 過多로 運轉에 지장을 줄 뿐만 아니라 clinker가 치밀해져서 clinker 분쇄 動力이 많이 들게 된다. 따라서 액상이 많은 경우에는 급냉 등 별도의 대책이 요구된다. 액상의 量은 다음 式으로 表現되고 보통 25% 정도가 알맞다고 보고되어 있다.

$$\text{액상} = 3.0 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 2.25 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{MgO} \quad \text{단, AM} > 1.38 \text{인 경우}$$

$$\text{액상} = 8.5 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 5.22 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{MgO} \quad \text{단, AM} < 1.38 \text{인 경우}$$

5) 미량성분

MgO와 Alkali는 용융제로 作用하나, Al₂O₃와 Fe₂O₃에 비해 실제 燒成에는 별로 좋은 영향을 주지 못한다. MgO가 증가하면 1,400°C 이하에서는 free CaO가 줄어들지만, 1,400°C 이상에서는 오히려 free CaO가 늘어난다. 또한 Na₂O, K₂O 및 SO₃가 많은 경우에는 1,300°C 이하에서는 free CaO가 줄어들지만, 1,300°C 이상에서는 free CaO가 증가한다.

따라서 Alkali는 0.60% 이하(Na₂O로 환산)로 유지해야 하며 그 이상의 경우에는 by-pass를 시켜야 한다. 또한 cl도 0.015% 이상이

면 by-pass를 시켜야 하나 by-pass를 시키는 경우에는 장치비 및 燃料費가 많이 들게 되므로, 原料自體를 Alkali 등 미량 성분이 적은 것을 쓰는게 가장 바람직하다.

4. 理想的인 原料成分 配合例

앞에 記述된 여러 研究結果에 의해 액상 = 25%, AM = A/F = 1.38을 기준으로 하고 LSF = 0.92와 0.94 각 경우에 대하여 MgO 성분비에 따른 다른 성분(CaO, Al₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃)의 組成을 <그림-1>에 나타냈다. 여기서 유도된 식은

$$Fe_2O_3 = (25 - MgO) / 6.39$$

$$Al_2O_3 = 1.38 Fe_2O_3$$

$$SiO_2 = (100 - 2.109 Al_2O_3 - 1.611 Fe_2O_3 - MgO) / 3.63$$

단, LSF = 0.94일 때

$$= (100 - 2.086 Al_2O_3 - 1.598 Fe_2O_3 - MgO) / 3.57$$

단, LSF = 0.92일 때

$$CaO = 100 - Fe_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 - MgO$$

미량성분 = 0 (가정)과 같다.

예를 들어 MgO = 2.5%인 경우 각 성분비는

$$Al_2O_3 = 4.86$$

$$Fe_2O_3 = 3.52$$

$$SiO_2 = 22.86 \text{ (LSF = 0.92)}$$

$$22.46 \text{ (LSF = 0.94)}$$

$$CaO = 66.26 \text{ (LSF = 0.92)}$$

$$66.66 \text{ (LSF = 0.94)과 같다.}$$

Ⅲ. 物理的 條件

1. 분말도(Fineness)

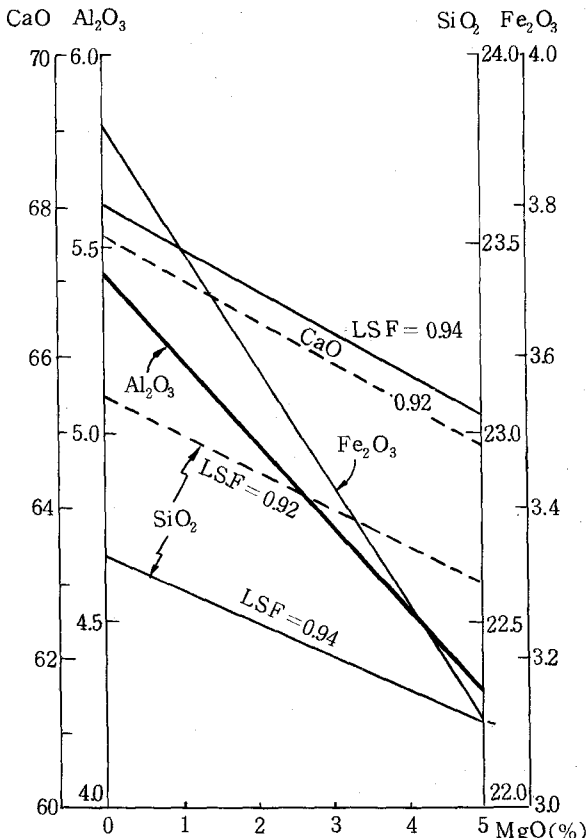
1) 燒成에 미치는 영향

모든 화학반응은 대개 반응 표면적에 비례한다. 따라서 소성속도(sintering rate)는 比表面積(cm²/g)에 비례, 즉 粒子 크기에 反比例하게 된다.

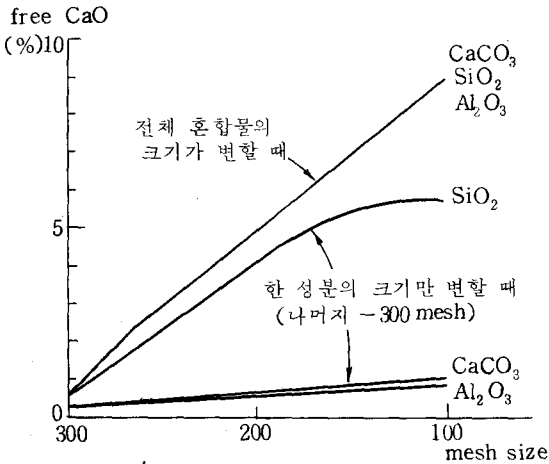
그 뿐만 아니라 굵게 분쇄된 原料의 경우에는 가스(decarbonation) 및 C₂S 形成 반응이 두 단계에 걸쳐 일어나므로 Belite(C₂S)의 結晶 크기가 커져 Alite(C₃S) 形成에 지장을 주게 된다.

특히 석영(SiO₂)은 분쇄도 어려울 뿐 아니라 입자가 굵으면 다른 成分에 비해 반응이 더욱 더 어렵게 된다. 그 理由는 석회석(CaCO₃)은 가스반응에 의해 CO₂가 빠져 나가므로 기공이 많아져 반응이 잘 일어나고, Al₂O₃, Fe₂O₃ 및 미량성분은 액상이 되므로 반응이 잘 되나 SiO₂는 고체상태가 그대로 유지되므로 반응하기 어렵게 된다. 그 정도를 보면 <그림-2>와 같다.

Fundal은 原料를 1,400°C에서 30分 동안 반응시키고 미반응된 粒子 크기를 조사한 결과 silica는 44μm, 석회석은 125μm 이상이면 반응이 되지 않음을 관찰하였다. 이러한 연구 결과를 토대로 1,400°C에서의 free CaO량을 다음과 같이 제시하였다.



<그림-1> 理想的인 成分配合例(미량성분=0)



〈그림-2〉 분말도와 free CaO

성분 : CaO=64, MgO=3, Al₂O₃=7,
Fe₂O₃=3, SiO₂=23
溫度 : 1350°C

free CaO 1,400°C = 0.33 (LSF-LSF(SM))
+ 0.93 SiO₂ + 44 μm + 0.56 CaCO₃ + 125
μm + 0.2 Aq

여기서 Aq = 불용해 잔분

LSF(SM) = 0.29 SM² - 7.4 SM + 110.3

단, 88% < LSF < 100%

2 < SM < 11인 경우

LSF(SM) ≅ -5.1 SM + 107

단, 2 < SM < 6인 경우

이렇게 반응하는 입자 크기의 限界에 대하여 많은 研究가 되었는데, Dorn 은 100 mesh 채 (150 μm) 잔사로 silica 는 1% 이내, 석회석은 6% 이내를 제시하였고 美國의 경우 석회석은 100 mesh 채 잔사 5% 이내, silica 는 200 mesh 잔사 0.5% 를 기준으로 하고 있으며 소련의 경우는 silica 는 30 μm 이내, 석회석 100 μm 이내를 기준으로 하고 있다.

2) 조쇄도(Crushability)

조쇄도를 나타내는 방법으로 연마도(Abrasive-ness)가 있는데, 이 연마도가 낮을수록 조쇄가 쉽다. 연마도는 수암(chert)이 9,400, 석영(quartz)이 7,000인데 비해 석회석은 400~6,500으로 그 결정 구조 및 기하학적 형태에 따라 조쇄도가 크게 다르게 된다. 따라서 조쇄가 쉬운 석회석을 사용하므로써 조쇄 비용을 줄일

수 있다.

그러나 대개의 경우 석회석 광산은 그 품위 및 수송 거리 등에 의해 선택이 되므로 조쇄도는 부수적인 문제로 간주되고 있다.

3) 분쇄도(Grindability)

자유석영(free quartz)이나 모래(silica sand)가 증가하면 분쇄도만 낮아진다. clinker 를 기준으로 한 경우 각 물질의 相對的인 분쇄도(relative grindability)는 다음과 같다.

clinker = 1, 석회석 = 1.2~1.8

석영 모래 = 0.6~0.7, 점토 = 1.9~3.2

이러한 제시에도 불구하고, 각 물질과 분쇄 비용과의 사이에 어떤 전형적인 상관 관계를 찾기는 곤란하다. U. Haese 는 clinker 분쇄에는 25~35 kwh/ton, 석영은 27 kwh/ton 정도가 소요된다고 報告하고 있으며 구체적인 각 物質에 따른 분쇄 費用은 BWI(Bond's Work Index)에 의해 대충 計算되어진다.

특히 原料 분쇄에 silica 분은 상당히 악영향을 끼쳐서 조합원료를 분쇄할 경우 석영질은 90 μm 채 잔사 15% 이상은 분말도 向上이 어렵고 石灰石 등의 분말도만 높아진다.

이 밖에 모래(sand)를 使用하므로써 free silica 가 많아지는 경우의 문제점으로는 다음과 같은 점들을 지적할 수 있다.

- ① crusher 및 mill의 마모가 심하고
- ② 분말도가 높아야 하므로 동력 소모가 많고
- ③ 용융제까지 적은 경우에는 coating 형성이 過少하여 연와 및 shell 수명이 단축될 우려가 있고
- ④ 燒成用 燃料가 많이 들어가므로 제조 原價가上昇된다.

따라서 free silica 는 silica 의 粒經 및 kiln 投入原料의 분말도에 따라 다르나 보통 3% 이내로 규제되어야 한다.

2. 粒子 크기 分布

반응을 위해서는 분말도가 높은 것도 重要하지만 될 수 있는대로 均一한 粒子면 더욱 바람직하다. 그 이유는 입자 크기 分布와 比重(sp,

gr.)의 差異에 의해 분리(segregation) 現象이 일어나 品質均一化에 악영향을 미치기 때문이다.

그러나 조쇄 및 분쇄 과정에서 粒子의 크기 分布는 必然的이므로, 수송 및 저장 장치 등에서 分離(segregation)를 막을 수 있는 방안이 강구되어야 한다.

IV. 品質의 均一化

原料品質의 均一化가 工程에 어떤 영향을 미치는가에 대해 定量的으로 말하기는 어려우나 좋은 영향을 준다는 것만은 明確하다. 특히 工程이 大規模化함에 따라 高品位 石灰石을 골라 채광하는 것은 비경제적이 되었고 조그만 原料品位 변동이 全體 工程에 미치는 영향이 커지므로 해서 品質均一化의 必要性은 더욱 증대되었다.

이러한 관점에서 品質均一化를 위해 이제까지 보통 使用되어 오던 혼합 silo (blending silo) 외에도 stacker & reclaimer, 原料成分 自動 제어 등에 많은 投資를 하고 있다.

CaCO₃의 경우 1%의 증가에 의해 clinker 중의 C₃S는 13% 증가하고, C₂S는 11.5% 감소하는 등 成分上으로도 많은 變化가 뒤따를 뿐만 아니라 이에 따라 燃料使用量 등 모든 運轉 상태가 변하게 된다. 이러한 관점에서 CaCO₃의 경우 그 변화폭이 ±0.2를 벗어나지 않도록 하여야 한다.

V. 기 타

이 밖에도 燒成에 영향을 미치는 要因은 상당히 많다. 예를 들어 CaCO₃ 分解 반응의 경우, 순수한 CaCO₃의 分解溫度는 898°C로 알려져 있으나 Y.M. Butt에 의하면 結晶 크기와 CaCO₃ 内の CaO의 고체 용해도(solid solubility)에 따라 812-928°C로 변한다고 報告되었다. 그러나 일반적으로 소성로 내에서 CaCO₃ 分解 반응은 550°C에서 시작되어 1,000-1,100°C에서 끝난다고 알려져 있다. 이와 같이 CaCO₃ 分解개시 온도가 낮은 것은 原料中에 SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ 등이 含有된 데서 起因된 것이고 이 溫度는 石灰石의 形態, 結合되어진 광물

및 산화물의 종류, 石灰石의 결정 크기, 결정 정도에 따라 달라진다.

이와 같이 原料 광물질의 구조 및 결정 등에 따라 燒成性이 달라지게 되고 특히 燒成溫度에 의해 free CaO量이 크게 달라진다. Abudul-Mula는 실험을 통해 free CaO를 25% 이내로 하여 복합 회귀(multiple regression)에 의해 燒成溫度를 다음과 같이 제시하였다.

$$T(^{\circ}\text{C}) = 1,300 + 4.51 C_3S - 3.74 C_3A - 12.64 C_4AF \text{ (성분: wt\%, 상관계수 } r = 0.924)$$

한편 보통 공장에서 基準으로 삼고 있는 燒成溫度 1,450°C에서의 free CaO量도 다음과 같이 제시하였다.

$$\text{free CaO(\%)} = 6.77 + 0.05 C_3S - 0.15 C_3A - 0.56 C_4AF \text{ at } 1,450^{\circ}\text{C} \text{ (상관계수 } r = 0.842)$$

* 생활의 지혜 *

◆ 머리에 비듬이 생겼을 때

피로하거나 편식이 심하면 비듬이 많이 생기는 데 양파를 이용하면 좋다.

먼저 양파를 잘라 즙을 내어 이것을 거즈에 싸 두피에 가볍게 두드리며 마사지 해주고 다음날 깨끗이 세발을 해준다.

◆ 벵타이 보관과 이용법

벵타이는 보관을 잘해야 수명이 오래간다. 매던 벵타이를 그대로 걸어두면 힘이 빠지고 후출근해지게 마련이다. 따라서 매던 벵타이는 끄르는 즉시 등그런 것에 감아두어야 늘 제 모양이 뾰뾰하게 유지된다.

또 벵타이가 유행이 지났거나 후출근하게 늘어져 쓸수 없게 되면 사선으로 잘라 아이들 옷의 테두리로 이용하면 좋다.

◆ 형광등은 전력소모가 적다

같은 전력량일때 형광등은 백열전등보다 3배가량 밝으므로 20W짜리 형광등 하나는 60W 백열구의 밝기와 같다.

예컨대 60W 백열구 5개짜리 조명등을 사용하면 거실이라면 40W 형광등 2개로 대체할 수 있다.

Fundal 은 같은 條件의 경우 溫度를 1,400°C에서 1,500°C로 올리면 free CaO가 少으로 줄어들었다고 報告하였다. 그러나 燒成溫度를 높이면 熟成부분에서의 열부하 과다에 의한 연와 및 shell 손상 우려가 있고, kiln inlet 및 preheater 등에서의 coating 過多形成으로 運輸에 지장을 주게 되므로 原料 상태에 맞게 燒成溫度를 조절하여야 한다.

그 밖에 燃料의 石炭 대체로 因해 石炭중에 5~15%에 이르는 회분이 clinker 광물에 섞이므로 原料의 재조정이 필요하다. 灰分은 原料에 비해 SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃가 높고 반면에 CaO가 낮으므로 더욱 高品位의 石灰石이 요구된다.

VI. 결 론

1. 原料의 選擇

石灰石 鑛山은 品位 및 輸送距離에 따라 大概 決定되지만 될 수 있는限 粉碎가 쉬운 結晶의 石灰石 選擇도 考慮하여야 한다.

특히 大部分의 工場이 SiO₂ 原으로 使用하고 있는 모래(sand)의 使用은 粉碎面에서 보나 燒成面에서 보나 惡影響을 끼치므로 shale 등으로 代替하는게 바람직하다.

2. 原料의 粉碎

原料는 微粉碎 할수록 反應이 잘 일어나지만 그만큼 動力消耗가 많게 되므로 適正水準에서 粉碎程度를 決定하여야 한다.

普通石灰石은 125 μm 以內 silica는 44 μm 以內로 粉碎하여야 하는데, 美國의 境遇 石灰石은 100 mesh(150 μm) 채 殘查가 5% 以內, silica는 200 mesh 채 殘查 0.5%를 基準으로 하고 있고 소련의 境遇 石灰石은 100 μm 以下이며 silica는 30 μm 以下를 基準으로 하고 있다.

3. 成分配合

成分配合은 鑛物組成 및 構造 등 여러 要因에 따라 달라지나 液相 = 25%, AM = 1.38, LSF

= 0.92~0.96 으로 맞추는게 理想的이라고 알려져 있다.

이 境遇 MgO = 2.5일 때 각 成分比는

$$Al_2O_3 = 4.86$$

$$Fe_2O_3 = 3.52$$

$$SiO_2 = 22.86 \text{ (LSF} = 0.92 \text{ 일 때)}$$

$$22.46 \text{ (LSF} = 0.94 \text{ 일 때)}$$

$$CaO = 66.26 \text{ (LSF} = 0.92 \text{ 일 때)}$$

$$66.66 \text{ (LSF} = 0.94 \text{ 일 때)}$$
이다.

原料는 微量成分이 될 수 있는대로 적게 함유되어 있는 것을 使用하는게 좋다. 또한 品質均一化가 燒成에 미치는 影響이 至大하므로 CaCO₃의 境遇 적어도 ±0.2% 以內로 維持되어야 한다.

4. 其他

急冷(rapid cooling) 및 原料狀態에 맞는 燒成溫度調節이 必要하다. 燒成溫度基準은 다음 式을 利用할 수 있다.

$$T(^{\circ}C) = 1,300 + 4.51 C_3S - 3.74 C_3A - 1264 C_4AF$$

[참 고 문 헌]

- 1) Abudul-Mula, A. and I. Odler, "Effect of oxidic Composition on Portland Cement Raw Meal Burnability," World Cement Technology, 11(7), 330-336 (1980)
- 2) Bogue, R.H., "The Chemistry of Portland Cement Reinhold Pub. Co., New York, 1955
- 3) Chatterjee, A.K., "Cement Raw Materials and Raw Mixes," Part I, Pit & Quarry, 72(3), 103-111 (1979); Part II, 72(6), 73-81 (1979)
- 4) Duda, W.H., "Cement Data Book", 2nd ed., Bauverlag GMBH, London, 1977
- 5) Fundal, E., "The Burnability of Cement Raw Mixes," World Cement Technology, 10(6), 195-204 (1979)
- 6) Gouda, G.R., "Raw Mix: the Key for a Successful and Profitable Cement Plant Operation," World Cement Tech., 10(9), 337-346 (1979)
- 7) Lea, F.M., "The Chemistry of Cement & Concrete," 3rd ed., Chem. Pub. Co., New York, 1971
- 8) Sulikowski, J.P., "Burnability of Raw Mixes," Int. Congress on the Chemistry of Cement, Supp. paper F18, 106-110
- 9) 박병철, 오희갑, "실험 계획법에 의한 clinker 품질의 최적, 소성에 관한 연구," 화학공학, 13(5) 281-285 (1975) ♣♣