

조합원료의 소성성 검토

김 형 선
 <성신양회(주) 단양공장>

1. 서 언

시멘트 원료는 그 조성이 지역에 따라 다르며 원료 고유의 광물 화학적 특성을 갖고 있다. 이 원료에는 기본적으로 화학조성의 적합성, 제조공정(분쇄, 혼합 등)에 대한 물리적 적응성 및 열적 결합성(이소성성)이 요구된다.

특히 이들 각종 원료의 크링커 형성 능력은 비록 그들의 화학적 조성이 동일하더라도 같다고 볼 수 없다. 즉 그 반응이 킬른내에서 시간, 온도조건 등에 따라 다르며 여러 반응이 중복 진행하기도 하므로 이와 같은 여러 인자에 의해 크링커내의 유리석회 함량도 달라진다. 따라서 시멘트 제품의 품질에 악영향을 미치는 유리석회 함량을 감소시키기 위한 방법(소성성 향상)이 연구의 대상이 되어왔다.

본 소성성 실험에서는 이미 보고되어 널리 알려진 사항을 실험실적인 기초 실험을 통해 향후 품질관리에 있어 기초가 되코자 하였다.

2. 크링커 형성에 영향을 주는 요소

크링커 형성능력은 원료의 물성에 달려 있기 때문에 주로 다음과 같은 원료분체의 특성에 좌우된다.

- 1) 화학조성
- 2) 광물조성
- 3) 입도조성
- 4) 균질성
- 5) 연소상태(온도제어 방법)

앞의 요소들이 상호작용을 하게 되면 대단히 복잡한 구조를 이루게 되므로 원료분체의 크링커 형성능력을 정확히 표시하기란 매우 힘들다.

크링커 형성에 대한 온도별 주요 반응은 <표-1>과 같이 요약된다.¹⁾ 또한 시멘트 원료 중에는 상기 주요 산화물 외에 다른 미량성분도 포함되어 있으며 이와 같은 여러 원료성분이 크링커 형성과 성질에 미치는 영향에 관해서는 많은 연구^{2)~4)}가 이루어져 이에 관한 그 종합 결과는 <표-2>와 같으며 현재 당사에서 사용하고 있는 폐자원 원료의 미량성분 분석결과는 <표-3>과 같다.

킬른에서의 주요반응

<표-1>

온 도	반 응
100℃	유리수 증발
500℃ 및 그 이상	점토의 결합수 방출
750℃ 및 그 이상	탄산염의 이산화탄소 방출
800℃ 이하	CA, C ₂ F 및 C ₂ S 형성 시작
800 ~ 900℃	C ₁₂ A ₇ 형성시작
900 ~ 1,100℃	C ₂ AS 형성 및 재분해. C ₃ A와 C ₄ AF 형성시작
	모든 CaCO ₃ 분해 및 유리석회량이 최대에 도달
1,100 ~ 1,200℃	C ₃ A와 C ₄ AF의 주요부분이 형성. C ₂ S 함량이 최대
1,260℃	액상 형성 시작
1,200 ~ 1,450℃	유리석회 소멸 및 C ₃ S 형성

원료 혼합물 및 크린커내에 존재하는 미량성분의 광화제로서의 작용범위

<표-2>

Oxides	Concentration(%)	Remarks
Cr ₂ O ₃	0.1 - 0.5*	2%까지 무해
BaO	0.3 - 0.5**	3%까지 무해
SrO	0.2 - 0.3**	1%까지 무해
Li ₂ O	1.0*	
MoO ₃	0.25 - 0.50**	수경성 향상(비광화제)
V ₂ O ₅	0.5 - 1.5**	수경성 향상시키나 1% 시 Alite 형성 둔화
Co ₂ O ₃	0.25 - 1**	광화제 효과가 불분명
Ni ₂ O ₃	0.25 - 1**	3%까지 수경성 향상
CuO	1 ~ 3**	수경성 향상 소성시 액상형성 향상 효과 5% 이상시 해로움
ZnS	0.5g	소성성 개선
CdO	Up to 3.0**	액상 형성 광화제 효과 상한선 5%
B ₂ O ₃	Up to 1.0*	C ₂ S 중 B ₂ O ₃ 의 가용성은 4% C ₂ S 형성 억제효과
La ₂ O ₃	확정된 범위 없음	수경성 개선
CeO ₂	0.5*	액상 형성 개선 1%까지 수경성 향상 4%까지 해롭지 않음
Nb ₂ O ₃		불규칙함(0.25 ~ 1%)
F	Up to 1.0**	광화제 효과

주) *: Raw meal base, **: Clinker base.

원료의 미량성분 분석결과(%)

<표-3>

항 목	동 Slag	제강 Sludge	광 미
Zn	0.21	0.51	0.02
Cu	0.53	0.16	0.004
Ti	0.01	0.07	0.005
Pb	0.69	0.06	검출 안됨
S	0.63	0.07	0.63
Sb	0.12	검출 안됨	0.04
Mo	-	-	0.001

자료 : 한국화학분석시험검사소(원자흡광도 분석법)

3. 시료의 준비

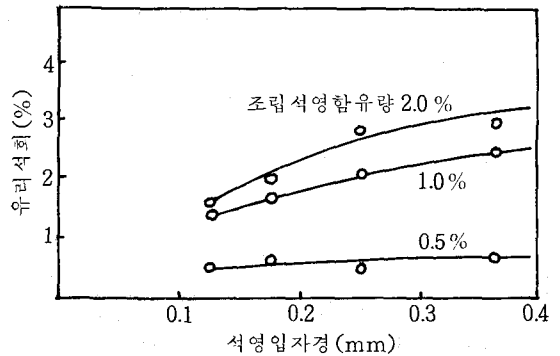
원료 혼합물의 산화비율을 맞추기 위하여 이용된 구성원료의 화학조성은 <표-4>와 같으며 석회석의 경우 시험조건에 맞추기 위해 원료 시료를 일정비율로 혼합, SiO₂ 품위를 조정하여 사용하였다.

4. 실험 및 고찰

1) 각 원료의 분쇄성 시험

키른에 투입할 조합원료의 이소성은 특정 원석의 분말도에 영향을 받으므로 각 원료의 분쇄 정도를 파악코자 분쇄성 실험을 행하였다. 각 원료를 실험실 Jaw crusher에서 1차 조쇄후 Grind mill에서 2차 분쇄하여 1.19mm 표준체를 전통시킨 각 시료를 자제 포트밀에서 60rpm의 회전속도로 분쇄하였으며 또한 시료조제용 실험실 Disk mill에서 상기에서와 같이 준비된 시료를 분쇄하였다.⁵⁾ 이와 같이 분쇄된 시료에 대해 88μ와 44μ 표준체로 그 잔사량을 측정하고 포트밀에서 분쇄한 44μ 잔사분에 대한 화학 분석을 행하여 각 원료의 분쇄성을 비교하였다.

88μ, 44μ 잔사분과 각 원료의 분쇄성 관계를 검토하여 보면 상기 <표-5>에서 보는 바와 같이 유리질화한 동 Slag와 석영질이 가장



<그림-1> 조합원료 중 조립석영이 이소성에 미치는 영향(소성온도 : 1,550℃)

분쇄가 어려운 것으로 나타나 그 잔사량이 많았으며 그 다음으로 철광석, 광미, 경석 및 Calcite 순으로 나타났다. 또한 <표-6>에서와 같이 잔사분에 대한 화학분석을 행한 결과 실리카 성분이 원시료 보다 높게 나타나고 있어 SiO₂

성분이 높은 점토, 경석, 석영, 철광석, 광미 등이 분쇄성이 좋지 않음을 보여주고 있다. 따라서 원료의 분쇄성 및 소성성 향상을 위해서 이들의 입도관리가 요구되며 특히 점토에 대한 유리석영 및 사질량의 관리가 필요할 것으로 사

구성원료의 화학조성(%)

<표-4>

시 료 명	lg Loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	
석회석 {	1	42.20	3.16	0.64	0.19	52.36	0.93
	2	39.25	8.41	1.35	0.48	48.30	1.51
	3	37.22	12.44	1.58	0.65	45.64	1.65
Dolomite	46.09	1.48	0.31	0.24	29.96	20.62	
Calcite	42.11	3.32	0.30	0.24	52.05	0.97	
철 광 석	0.76	46.71	8.21	37.62	2.26	0.80	
동 Slag	-5.98	28.59	5.64	63.47	1.57	0.78	
제강 Sludge	-1.25	1.88	3.81	84.29	6.65	2.39	
점 토	11.15	53.40	15.67	6.93	6.55	2.49	
광 미	2.52	45.42	9.36	14.36	23.96	2.41	
경 석	20.30	43.93	24.09	4.32	2.82	0.86	
석 영	7.54	80.96	0.64	0.78	9.92	Tr	

각 원료의 분쇄성 시험(잔사량 측정)결과

<표-5>

원 료	잔 사 분 쇠 시 간	88 μR (%)				44 μR (%)					
		Pot mill			Disk mill		Pot mill			Disk mill	
		10 분	20 분	30 분	1 회	2 회	10 분	20 분	30 분	1 회	2 회
석회석 {	1	26.7	4.6	0.7	5.7	5.5	45.7	26.5	19.3	20.8	20.9
	2	26.0	6.0	1.3	4.1	3.6	40.8	24.9	14.3	12.7	12.7
	3	-	-	-	3.9	-	-	-	-	13.2	-
Dolomite		50.5	35.4	15.6	3.0	3.2	61.5	53.6	43.1	12.5	15.2
Calcite		62.6	49.3	32.1	12.8	12.0	75.3	63.4	54.0	26.6	27.8
철 광 석		61.6	55.4	47.7	16.3	16.7	80.7	76.5	72.6	37.2	37.3
동 Slag		91.1	87.4	85.6	25.8	25.2	94.7	92.2	91.0	40.1	41.1
제강 Sludge		26.2	18.9	17.1	-	-	37.2	32.6	30.8	-	-
점 토		22.4	13.3	7.3	11.3	7.7	34.3	32.1	26.6	24.4	24.6
광 미		53.8	49.5	42.6	14.3	12.4	82.3	78.0	72.5	39.3	28.7
경 석		61.8	60.5	58.0	10.6	9.9	69.5	68.1	66.9	27.4	26.9
석 영		77.5	71.5	66.0	26.1	25.4	85.0	82.5	77.9	41.3	41.3

44 μ 잔사분에 대한 화학조성(%)

<표-6>

시 료 명	lg.Loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
1	41.47	4.30	0.56	0.35	51.52	0.95
석회석 {	2	35.22	17.46	1.41	43.18	1.53
	3	-	-	-	-	-
Dolomite	46.20	1.42	0.31	0.23	30.66	20.20
Calcite	41.82	4.59	0.62	0.21	50.96	0.85
철 광 석	0.63	46.80	7.97	38.03	1.95	0.88
동 Slag	-6.06	29.44	6.12	63.13	1.30	1.03
제강 Sludge	1.91	3.22	4.06	75.79	9.38	3.42
점 토	10.00	62.60	9.17	5.48	7.59	2.65
광 미	1.70	46.44	9.52	14.06	23.97	3.17
경 석	21.17	58.42	27.90	5.05	2.63	1.45
석 영	6.15	83.78	1.37	0.25	6.83	0.32

료된다. <그림-1>은 분말 조합원료 중의 조분 석영 함유량이 이소성에 미치는 영향에 대한 실험예를 보여주고 있다.⁶⁾

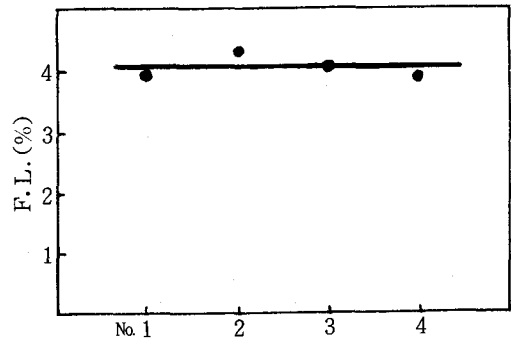
2) 원료의 소성성 시험

시험조건에 따른 R/M계수 조절을 위해 각 원료를 일정비율로 혼합하여 조제한 조합원료를 실험실 전기로에서 1,000°C, 1시간 탈탄산 시킨후 1,450°C에서 30분간 소성시킨 크링커의 유리석회량을 측정하여 소성성을 검토하였다.⁷⁾

(1) 원료 종류별 시험

조합원료 계수를 동일조건(LSF=95, SM=2.45-2.47, IM=1.40-1.48)으로 하고 원료 분말도는 88 μ 잔사기준 11%±0.5% 범위내

로 조정하여 점토와 광미, 제강 Sludge와 동 Slag, 철광석 사용시로 구분하여 시험하였으며



<그림-2> 원료 종류별 유리석회량

원료 종류별 배합비 및 계수

<표-7>

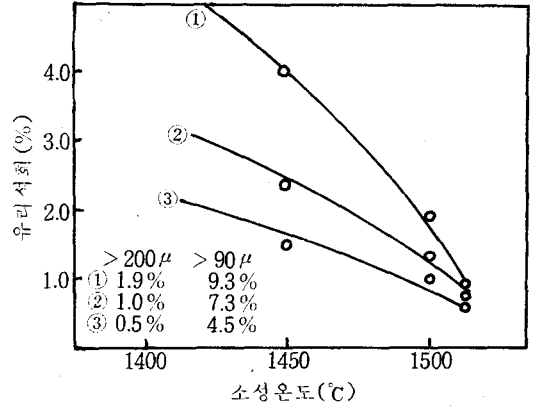
시료 No.	계 수			배 합 비 (%)						화 학 성 분 (%)				88 μ R (%)	유리 석회 (%)	
	LSF	SM	IM	석회석	점토	광미	철광석	Slag	Sludge	경석	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃			Fe ₂ O ₃
1	95	2.45	1.47	87.94	3.13	-	1.93	1.00	-	6.00	42.20	13.96	3.39	2.30	11.5	3.92
2	95	2.45	1.48	88.69	3.80	-	-	-	1.51	6.00	42.17	13.95	3.39	2.30	10.7	4.22
3	95	2.46	1.40	86.12	-	6.58	0.30	1.00	-	6.00	42.79	14.17	3.39	2.40	10.6	4.01
4	95	2.47	1.44	85.71	-	7.64	-	-	0.65	6.00	42.86	14.19	3.39	2.35	11.2	3.88

그 배합비 및 유리석회 측정 결과는 <표-7>, <그림-2>와 같다. 본 시험에 있어서 점토와 Sludge 사용시 유리석회가 가장 높은 것으로 나타났다. 그러나 어떤 특별한 관계를 얻지 못하였으며 제강 Sludge의 실제 현장 적용에 있어서 확실치는 않으나 다소 문제가 있는 것으로 나타나고 있는데 이는 제1철 상태의 산화철의 존재에 의해 산화 제2철로의 산화과정에서 원료의 반응성에 영향이 있는 것으로 생각되므로 이 부분에서는 좀더 연구 검토되어야 할 것으로 본다.

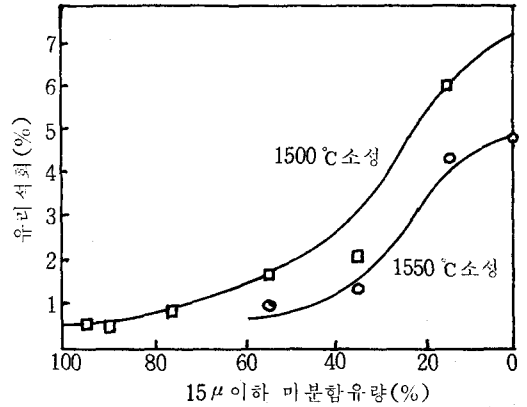
(2) 조합원료의 잔사변화에 따른 시험

원료계수 및 배합비를 상기 시료 No.1과 동일 조건으로 하고 원료 분말도 88 μ 잔사를 5, 10.2, 15.7, 19%까지 변화시켜 소성성을 시험하였으며 그 결과는 <그림-3>과 같다.

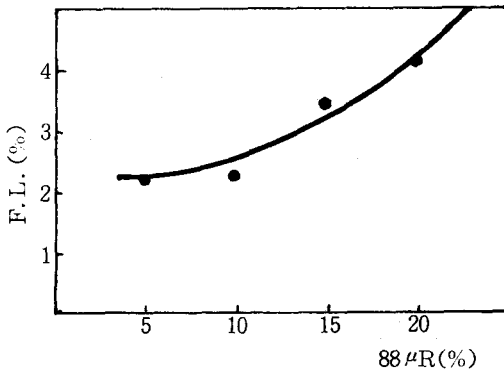
<그림-3>에서 보는 바와 같이 88 μ 잔사가 5%에서 10.2%까지는 소성성이 완만한 상태를 보여주고 있으나 그 이상 19% 수준에서는 유리석회량이 상당히 상승되고 있음을 보여주고 있어 원료 입자가 미세하게 되면 원료 입자 표면적이 커져서 고상 혹은 액상 반응면적, 또는 액상으로의 용해 표면적이 많게 되어 크링커 소성이 쉽게 됨을 알 수 있으며 원료 분말의 미분량과 크링커 이소성의 관계는 <그림-4, 5>와 같다.⁶⁾ 또한 조합원료의 분말도가 향상됨에 따라 크링커 광물에 비교적 활성이 큰 10~20 μ 크기의 C₃S가 많아지고 또 C₂S의 편재가 적고 균일한 광물분포를 가지기 때문에 28



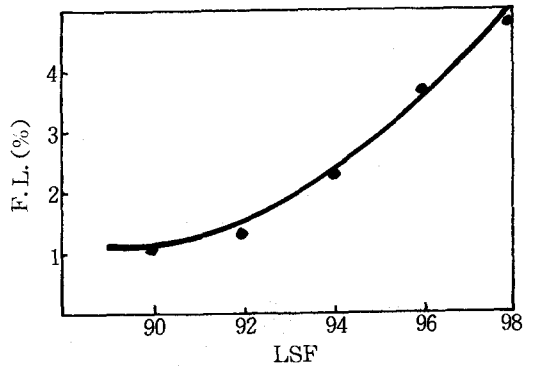
<그림-4> 원료 분말의 조분량과 크링커 이소성의 관계



<그림-5> 원료 분말의 미분량과 크링커 이소성의 관계



<그림-3> 조합원료 잔사변화에 따른 유리 석회량



<그림-6> LSF 변화에 따른 유리 석회량

원료의 분말도 변화에 따른 시멘트의 물리적 특성

〈표-8〉

R/M 88 μ R	구 분	Fineness			Setting Time		Comp. Str (kg/cm ²)		
		88 μ R(%)	44 μ R(%)	Blaine(cm ² /g)	Ini (Min)	Fin(h : min)	3 d	7 d	28 d
	19%	0.8	12.9	3,080	200	5 : 30	170	252	327
	14%	1.7	14.9	3,000	250	6 : 30	153	243	364
	9%	1.4	16.9	3,020	240	6 : 05	180	271	350
	4%	1.0	13.2	3,000	290	7 : 15	163	239	375

LSF 변화에 따른 배합비 및 계수

〈표-9〉

시료 No.	계 수			배 합 비 (%)					화 학 성 분 (%)				88 μ R (%)	유리석회 (%)
	LSF	SM	IM	석회석	점토	철광석	동 Slag	경석	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃		
5	90	2.47	1.57	86.64	4.76	1.60	1.0	6.0	41.68	14.55	3.60	2.29	10.7	1.08
6	92	2.47	1.55	87.17	4.16	1.67	1.0	6.0	41.90	14.31	3.52	2.27	10.5	1.29
7	94	2.48	1.55	87.69	3.67	1.64	1.0	6.0	42.11	14.09	3.45	2.23	11.0	2.30
8	96	2.49	1.54	88.19	3.20	1.61	1.0	6.0	42.32	13.87	3.38	2.19	11.4	3.76
9	98	2.50	1.54	88.68	2.74	1.58	1.0	6.0	42.52	13.66	3.31	2.15	11.5	4.88

SM 변화에 따른 배합비 및 계수

〈표-10〉

시료 No.	계 수			배 합 비 (%)					화 학 성 분 (%)				88 μ R (%)	유리석회 (%)
	LSF	SM	IM	석회석	점토	철광석	동 Slag	경석	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃		
10	95	2.3	1.53	85.94	5.20	1.86	1.0	6.0	42.07	13.80	3.63	2.37	10.5	2.57
11	95	2.4	1.50	87.26	3.74	2.00	1.0	6.0	42.15	13.90	3.48	2.32	10.5	2.74
12	95	2.5	1.52	88.27	3.04	1.69	1.0	6.0	42.23	14.00	3.38	2.22	10.7	2.73
13	95	2.6	1.51	89.34	1.99	1.67	1.0	6.0	42.31	14.09	3.26	2.16	11.0	3.59
14	95	2.7	1.49	90.42	0.97	1.61	1.0	6.0	42.39	14.17	3.14	2.10	10.5	4.01

일 강도는 상당히 증진되는 것으로 〈표-8〉에서 나타나 있다.

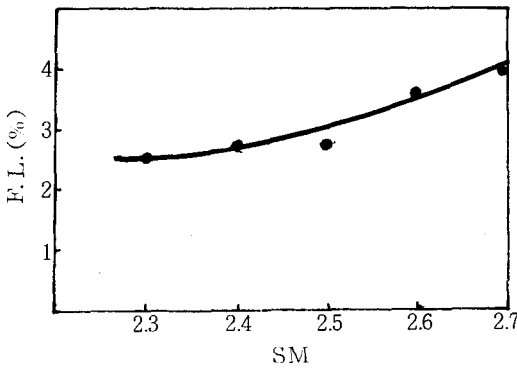
(3) LSF 변화에 따른 시험

조합원료계수 LSF를 90, 92, 94, 96, 98로 하여 SM 및 IM은 동일조건 (SM = 2.47 - 2.50, IM = 1.54 - 1.57)으로 하고, 원료분말도 88 μ 잔사도 11 ± 0.5% 수준이 되도록 각 원료를 배합, 소성성을 시험하였다. 그 배합비 및 유리석회 측정 결과는 〈표-9〉, 〈그림-6〉과 같다. 〈그림-6〉에서 보는 바와 같이 LSF와 유

리석회량의 관계는 LSF가 높을수록 유리석회량이 많아지므로 LSF가 높으면 소성온도가 높아지고 소성 완결시간이 길어져야 함을 알 수 있다.

(4) SM 변화에 따른 시험

조합원료계수 SM을 2.3 - 2.7로 하여 LSF 및 IM은 동일 조건 (LSF = 95, IM = 1.49 - 1.53)으로 하고 원료 분말도는 88 μ 잔사로 11 ± 0.5% 수준이 되도록 각 원료를 배합, 소성을 시험하였다. 배합비 및 유리석회 측정 결과는 〈표-10〉, 〈그림-7〉과 같다. 〈그림-7〉에서 보



<그림-7> SM 변화에 따른 유리 석회량

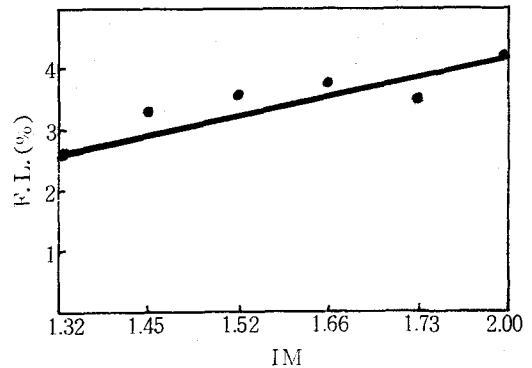
는 바와 같이 SM이 높으면 액상이 감소하기 때문에 소성이 어렵게 되어 소성온도가 높아지므로 실리카가 미세한 상태에 있지 않으면 유리석회의 함량이 높아짐을 알 수 있다. 그러나 이러한 원료 혼합물은 Kiln lining으로부터 Coating을 제거하는 성질을 갖고 있다.

(5) IM 변화에 따른 시험

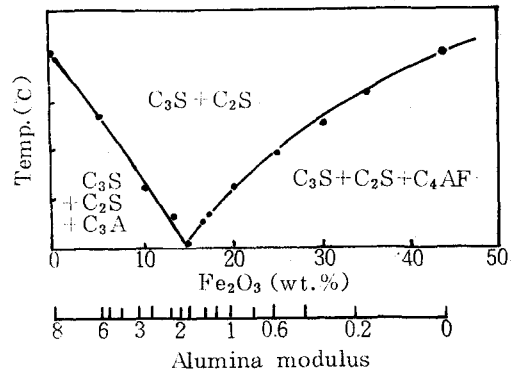
조합원료계수 IM을 1.3-2.0까지 하여 LSF 및 SM을 동일 조건(LSF=95, SM=2.5)으로 하고 원료 분말도는 88 μ 잔사 11 \pm 0.5% 수준이 되도록 각 원료를 배합, 소성성을 시험하였다.

배합비 및 유리석회 측정 결과는 <표-11>, <그림-8>과 같으며 IM이 너무 높으면 소성이 어려워짐을 알 수 있다. IM에 관해서는 Al₂O₃와 Fe₂O₃ 모두 용제 효과를 갖고 있으나 이

들의 효과는 온도와 알루미나율에 따라 다르다. 5%의 MgO를 함유하는 Al₂O₃, Fe₂O₃, SiO₂



<그림-8> IM 변화에 따른 유리 석회량

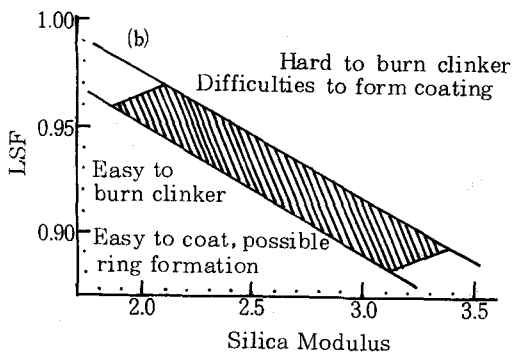
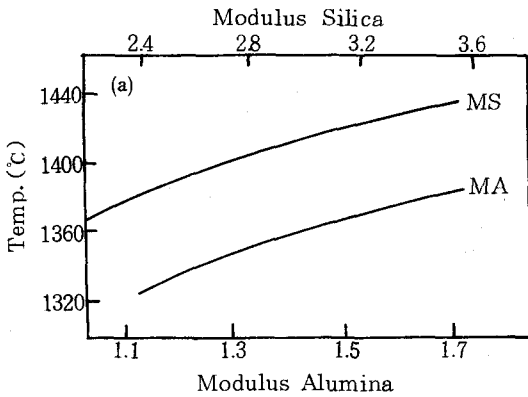


<그림-9> 5%의 MgO를 포함하는 CaO-Fe₂O₃-SiO₂계의 일부분

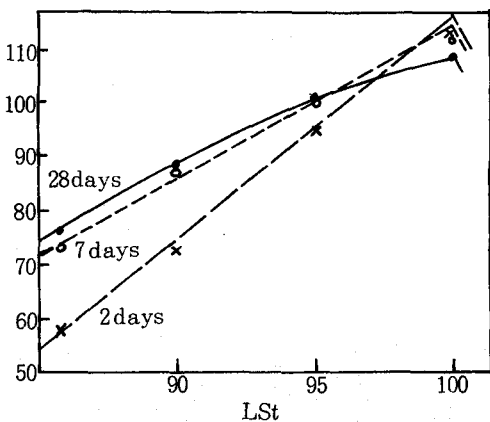
IM 변화에 따른 배합비 및 계수

<표-11>

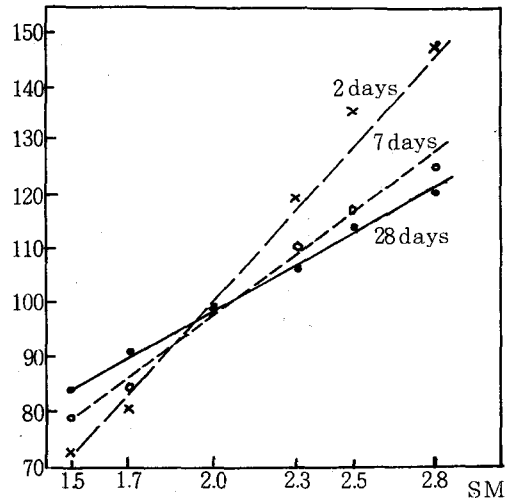
시료 No.	계 수			배 합 비 (%)					화 학 성 분 (%)				88 μ R (%)	유리석회 (%)
	LSF	SM	IM	석회석	점토	철광석	동Slag	경석	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃		
15	95	2.5	1.32	89.34	1.16	2.50	1.0	6.0	42.27	14.03	3.20	2.42	10.5	2.64
16	95	2.5	1.45	88.65	2.38	1.97	1.0	6.0	42.25	14.01	3.31	2.29	11.2	3.31
17	95	2.5	1.52	88.27	3.04	1.69	1.0	6.0	42.23	14.00	3.38	2.22	11.0	3.53
18	95	2.5	1.66	87.63	4.14	1.23	1.0	6.0	42.21	13.97	3.49	2.10	11.2	3.71
19	95	2.5	1.73	87.26	4.63	1.11	1.0	6.0	42.19	13.96	3.54	1.04	11.0	3.49
20	95	2.5	2.00	86.28	6.48	0.24	1.0	6.0	42.16	13.93	3.71	1.86	10.6	4.12



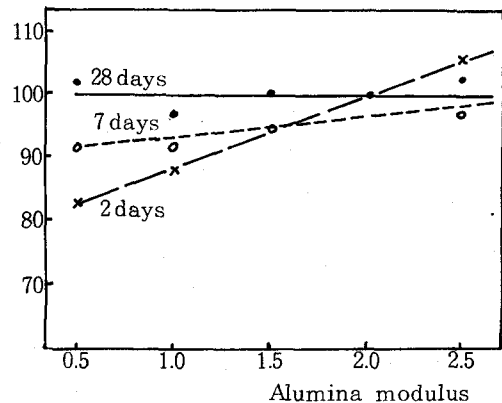
〈그림 -10〉 Effect of moduli values on clinkering temperature and burnability.



〈그림 -11〉 Relative compressive strengths associated with variation of the lime standard



〈그림 -12〉 Relative compressive strengths associated with variation of the silica modulus



〈그림 -13〉 Relative compressive strengths associated with variation of the alumina modulus

의 4 성분계에서 IM이 1.63 이상일 때는 산화철이 용제로 작용하고 그 이하일 때는 산화알루미늄이 용제로서 작용하는 것으로 〈그림 - 9〉의 상평형도에서 보여주고 있다. 또한 IM이 높으면 크linker 광물중 C_3A 가 증가하고 C_4AF, C_3S 가 감소, 시멘트 조기강도는 증가되나 IM이 너무 낮으면 용융물이 너무 많이 형성되어 서로 붙어서 공모양으로 뭉쳐져 Snow ball 및 Coating 형성 원인이 된다.

조합원료 제수와 소성성과의 일반적인 관계는 〈그림 - 10〉과 같다.³⁾

크링커 계수와 압축강도와의 관계는 <그림-11, 12, 13>과 같이 표시된다.

(6) 석회석 중의 석영 첨가에 따른 시험

SiO₂ 결정격자내에서 CaO의 확산속도는 CaO 결정격자 내에서 SiO₂의 확산속도보다 4~5배 높다. 따라서 실리카상은 원료 혼합물의 반응성을 결정하는 요인으로 이와 밀접한 관계를 가지고 있다. 실리카 형태와 CaO와의 반응순서는 다음과 같다.

Quartz → Chalcedony → Opal → α-Cristobalite → Tridymite → Silica from Feidspars → Silica from Amphiboles, Mica and Clay minerals → Silica from Granulated slags

다른 조건이 같다면 유리형태, 특히 반응성이 가장 약한 형태의 실리카 즉 석영, Chalcedony의 입자 크기와 비표면적은 키펀내에서의 부기물 형성 속도를 결정하므로 무정질 상태의 실리카 또는 규산염 형태의 실리카가 보다 유리하다.

본 실험에서는 석회석 광산에서 석영을 시료로 채취하여 석회석에 미리 석영을 2, 3, 5%를 첨가, 석회석의 SiO₂ 품위를 재조정하여 R/M 계수를 동일 조건으로 조정하고 원료 분말도 88 μ 잔사를 11 ± 0.5%가 되도록 하여 각 원료를 배합하였으며 또한 석영무첨가 시료(No. 21)에 미리 입도분리시킨 석영(44 μ 이하, 44~88 μ, 88~150 μ, 150~300 μ)을 입도별로 각 2% 혼합하여 소성성을 시험하였다. 배합비 및 유리석회 측정결과는 <표-12>, <그림-14, 15>와 같다.

<그림-14, 15>에서 보는 바와 같이 석영의 분쇄성 및 입자 크기와 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다. 또한 석영 등과 같이 저 반응성의 광물은 그 정도로 인해 부분적으로 분쇄되기 때문에 원료 혼합물 내에서 조립자가 많은 영역에 집중되어 분리현상이 일어나 그 균질도를 나쁘게 한다. 이러한 연구는 W. Richartz의 연구³⁾에 의해 <그림-16>에서 보여주고 있다.

(7) 석회석 중 Calcite 및 Dolomite 첨가에 따른 시험

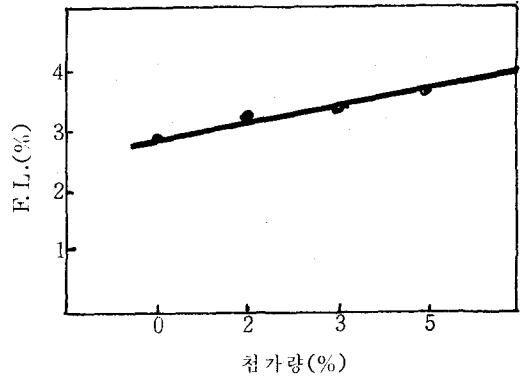
Calcite, Dolomite 등이 혼합물의 반응성에 미치는 영향은 고순도의 Calcite와 Dolomite를

원료 혼합물에 가하면 입계 크기보다 큰 조립자가 존재할 때 소성성이 나빠져 유리석회량이

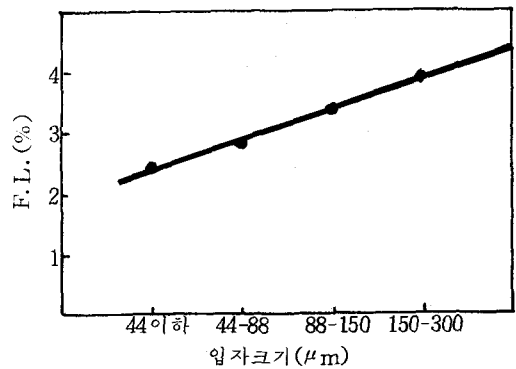
Calcite 및 Dolomite 첨가에 따른 유리 석회량

<표-13>

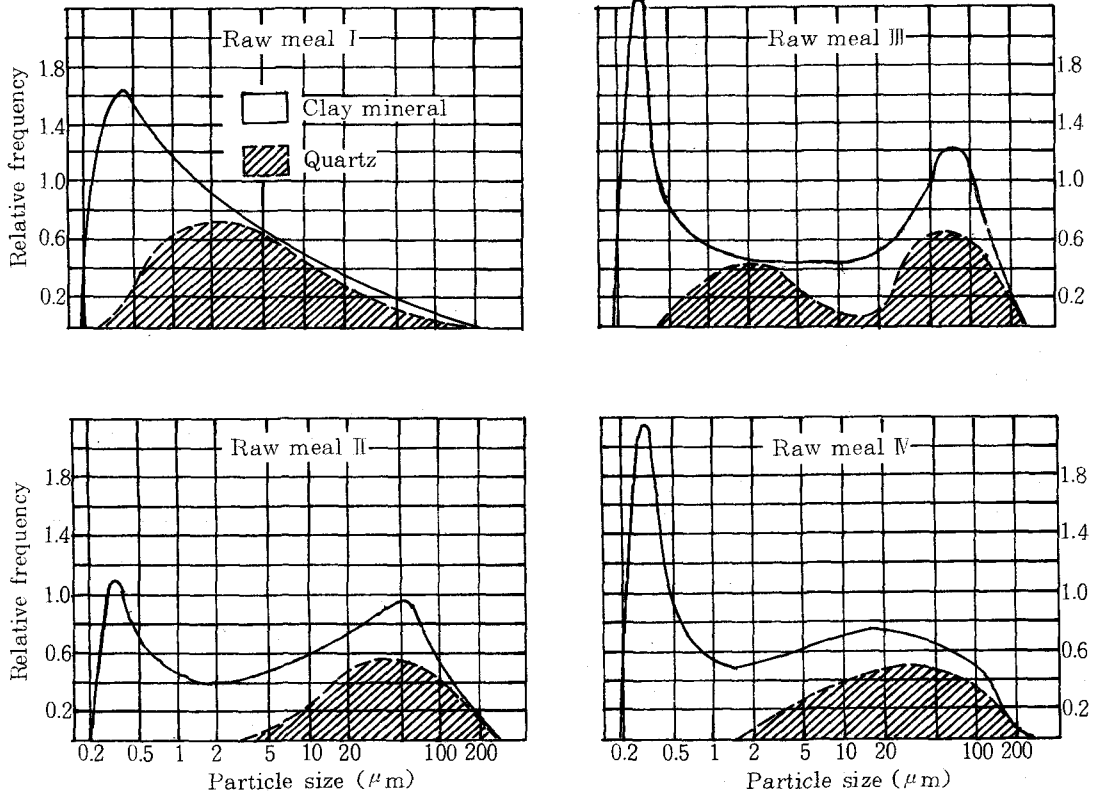
시료 No.	입자 크기	혼합비 (%)	유리 석회 (%)	
			Calcite	Dolomite
1	-	0	3.92	3.92
1-5	44 μ 이하	2	1.23	4.60
1-6	44~88 μ	2	1.09	4.90
1-7	88~150 μ	2	1.22	5.13
1-8	150~300 μ	2	1.62	5.51



<그림-14> 석영첨가에 따른 유리 석회량



<그림-15> 석영 입도별 혼합에 따른 유리 석회량



〈그림-16〉 원료 혼합물내 점토와 석영의 입자크기 분포

많아짐을 〈표-13〉, 〈그림-17〉에서와 같이 보여주고 있어 분해속도와 반응온도는 입자 크기와 관계가 있음을 알 수 있다.

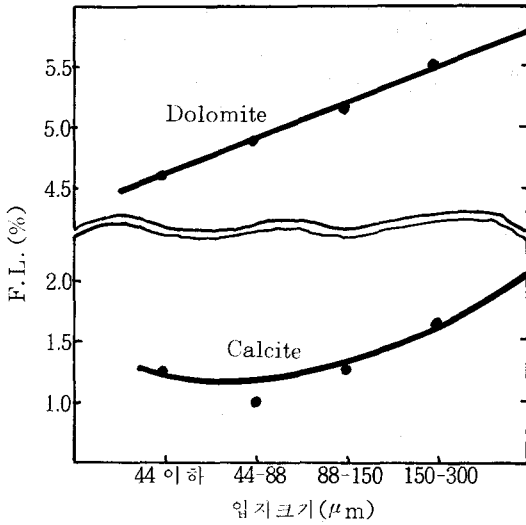
그러나 고순도의 Calcite를 조합원료에 첨가

할 때 무첨가시보다 유리석회량이 적게 나타났는데 이는 순수한 Calcite의 분해온도가 812~928°C 범위에 있으나 기타 산화물(SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ 등)에 의해 약 550°C에서 분해하기 시

석영첨가에 따른 배합비 및 계수

〈표-13〉

시료 No.	계 수			배 합 비 (%)					화 학 성 분 (%)				88μR (%)	유리석회 (%)
	LSF	SM	IM	석회석	점토	철광석	동Slag	경석	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃		
21	95	2.55	1.41	89.33	1.59	2.08	1.0	6.0	42.29	14.06	3.23	2.29	11.0	2.95
22	95	2.55	1.45	88.40	2.65	1.95	1.0	6.0	42.34	14.07	3.26	2.26	11.5	3.26
23	95	2.55	1.45	87.44	3.61	1.95	1.0	6.0	42.40	14.09	3.27	2.25	11.5	3.31
24	95	2.55	1.42	85.56	5.41	2.03	1.0	6.0	-	-	-	-	11.5	3.65



〈그림 - 17〉 이소성에 대한 Calcite 및 Dolomite 조립자의 영향

작하여 분해속도가 커지고 문해온도가 낮아지는 것에 기인하는 것으로 사료된다. 또한 Dolomite를 첨가할 때 〈표-13〉에서와 같이 무침가시보다 유리석회량이 많아지고 크링커내에 굵은 Periclase 결정(25~30 μm)이 존재하게 되어 품질에 나쁜 영향을 미치게 된다.

5. 맺음 말

지금까지의 원료 혼합물의 반응성에 대한 결과를 검토 종합하면,

1) 각 원료의 분쇄성 시험결과 SiO₂ 성분이 높은 원료가 분쇄성이 저하되고 있으므로 원료의 분쇄성 및 소성성 향상을 위하여 경석 및 철광석의 입도관리가 요구되며 점토의 경우 유리석영 및 사질량의 관리가 요구된다.

2) 원료 종류별(광미, Sludge) 시험에 있어서는 어떤 특별한 관계를 얻지 못하였으며 제강 Sludge를 실제 현장적용에 있어서 확실치는 않으나 제 1철이 제 2철로의 산화과정에 있어서 원료의 반응성에 다소 문제가 있는 것으로 나타나고 있어 이 부분에서는 좀더 연구, 검토되어

야 할 것으로 보인다.

3) 원료 혼합물의 분말도 향상에 따라 소성성은 증가되는 것으로 나타났다. 그러나 R/M에서의 생산성 및 시멘트 품질을 감안, 적정수준으로 유지해야 할 것으로 보인다. (88 μR 기준 10%)

4) 각 Modulus 변화에 따라 원료 소성성과는 밀접한 관계가 있는 것으로 나타나고 있으므로 각 공장에 적절한 Modulus의 책정이 필요할 것으로 생각되며 기술자료에 의하면 LSF = 94, SM = 2-2.5, IM = 1-1.5의 범위가 크링커 형성능력이 가장 큰 것으로 보고하고 있다. 현재 당 공장에서는 LSF = 94-95, SM = 2.45-2.55 (1, 2호), 2.40-2.50 (3호), IM = 1.45-1.65 수준범위로 관리하고 있다.

5) 원료 혼합물 성분내에 조립의 석영 및 Calcite 존재시 그 반응성이 낮아지므로 소성성을 향상시키기 위해서 입자 크기는 유리석영의 경우 30 μm, Calcite 경우는 100 μm로 제한되어야 한다.

이상의 실험에서 몇가지 사실들이 확인되었으나 실제 생산공정에서 이들을 적용 소성성을 최적화하는데는 상기 조건뿐만 아니라 여러가지 요인들이 상호 복합적으로 작용하여 원료의 소성성을 정확히 규명하기는 매우 어려우므로 이에 대하여 다각적이고 지속적인 연구가 필요한 것으로 본다.

〈참 고 문 헌〉

1. '시멘트 크링커 소성반응' 제 10회 시멘트 심포지움(1982).
2. Advances in Cement Tech. GHOSH, INDIA, 1981.
3. Pit & Quarry '72~'75, '79~'81.
4. ZKG 1976. No. 2.
5. 세멘트技術年報, No. 47, 48, 63, 69.
6. 세멘트技術總論, Onoda.
7. World Cement Tech. 1976. 6.
8. Cement Engineers' Handbook, Bauverlag GmbH. ♣