

# 各種 珪石質 原料의 燒成度 試驗

김 중 락  
 (東洋시멘트(株) 三陟工場)

## 1. 서 론

시멘트 제조용 원료를 석회석, 점토질, 補正 원료 등으로 대별한다면 동양시멘트 삼척공장에서 사용하는 점토질 원료로서는 頁岩(Shale), 補正원료로서는 철광석 및 규석질 원료가 사용되고 있다.

그러나 근년에 이르러 Shale 광산의 신규 개발로 인한  $Al_2O_3$  성분의 증가 및 소성 공정에서 열원단위의 절감을 위한 Coal Shale의 사용으로 인하여 규석질 원료의 사용량이 급격히 늘어나게 되었다.

규석 사용량의 증가는 시멘트 제조원가의 상승, 원료 분쇄과정에서의 분쇄성의 저하 등의 표면상 드러나는 문제점 이외에도 원료의 자동 조정 공정의 정확도 저하, 크링카 품질 저하 등의 몇가지 문제점을 야기시켰다.

<表-1>에 나타난 바와 같이  $90\mu m$  이상 원료의 Coarse particle에서 Quartz의 함량이 6.5% 증가하는 것은 규석의 피분쇄성이 나쁘다는 것을 단적으로 나타내는 증거이다.

위에서 기술한 바와 같은 관점에서 당 공장에서 사용가능한 규석질 원료 6종에 대하여 물리적·열적 특성을 조사하여 분쇄성 및 소성도가 양호한 규석질 원료를 공정에 투입함으로써 에너지 절감 및 생산성 향상에 기여하고자 함이 본 실험의 목적이다.

## 2. 실험

### 2-1 사용 원료

본 실험에 사용된 주요 원료의 화학성분 분석결과는 다음 <表-2>와 같다.

### 2-2 원료 분쇄 및 입도 조정

소성도 시험에 사용되는 조합 원료의 분쇄는 Jaw crusher에서 5 mm 이하로 crushing한 후 각 원료를 시험용 Ball mill을 사용하여 미분쇄하고 V-Mixer에서 혼합하였다. 조합원료의 입도 조정 기준은 실제 원료 Mill 공정에서는 170 mesh 표준체를 이용하여 잔사시험을 실시하고 있지만 본 실험에서는 CILAS 715 Laser 입도분석 시험기를 사용하여 입경 16 points를 측정하고 Rosin-Rammler식의 N값 및  $15\mu m$ ,  $30\mu m$ ,  $44\mu m$ ,  $88\mu m$  통과 누계분을 기준으로 하였다.

<그림-1>은 Laser 입도 분석기를 이용한 배합원료의 입도분석 시험을 나타낸 것이다. 각 배합원료의 입도분포는 N의 값이 0.6500-0.6900

### 입도에 따른 XRD 결과

<表-1>

구 분	원료 전체	$90\mu m$ 이상
$CaCO_3 + MgCO_3$	76.6	72.5
Quartz	10.0	16.5
Feldspar	tr.	tr.
Illite + Mica	6.5	8.0
Kaolinite	2.0	tr.
Montmorillonite	tr.	tr.
Hematite	tr.	tr.
Dolomite	4.5	3.5
Calcite	75.0	70.0

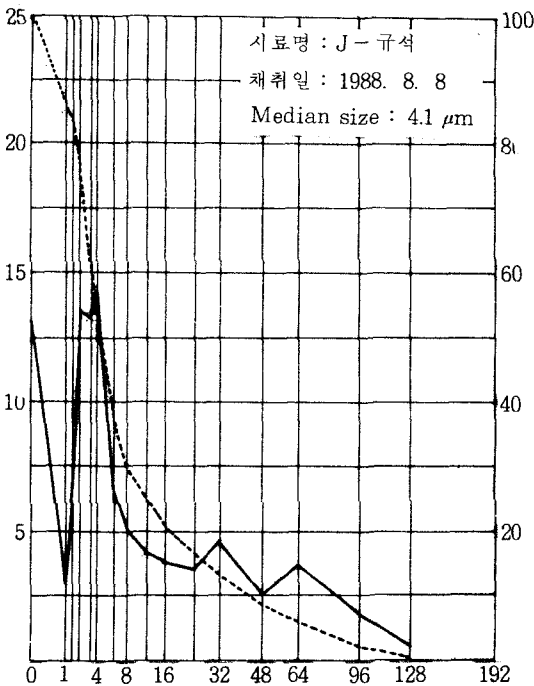
사용원료의 화학성분

<表-2>

	LOI	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
석 회 석	39.66	7.16	1.98	1.01	47.98	1.32	0.50	-
Shale	5.77	62.18	22.00	6.80	1.00	0.50	1.30	0.15
철 광 석	1.22	9.86	3.05	81.00	3.50	2.23	0.30	0.15
S - 규 석	0.18	98.00	0.85	0.60	-	-	0.20	0.05
N - 규 석	0.70	95.06	2.90	0.50	-	-	0.40	0.10
U - 규 석	0.65	95.36	1.40	0.10	1.25	0.70	0.35	0.05
D - 규 석	0.40	95.88	2.50	0.60	-	-	0.40	0.05
J - 규 석	0.60	92.88	4.50	0.70	0.25	0.18	0.65	-
C - 규 석	1.29	87.14	3.15	7.00	0.50	0.55	0.30	-

Blaine	N. value	15 μm	30 μm	44 μm	88 μm
0	0.6864	28.04	12.92	6.98	1.38

사이이며, Median size 는 4.0~4.3 μm 사이였다.



입도(μm)	1	1.5	2	3	4	6	8	12
Residue (wt.%)	86.6	83.8	77.2	63.6	50.4	36.2	29.5	24.6
	2.8	6.6	13.6	13.2	14.2	6.7	4.9	4.1
입도(μm)	16	24	32	48	64	96	128	192
Residue (wt.%)	20.5	16.7	13.2	8.6	6.1	2.4	0.6	0.0
	3.8	3.5	4.6	2.5	3.7	1.8	0.6	0.0

<그림-1> 배합 원료의 입도분석 시험 결과

### 2-3 원료의 배합

원료의 배합은 실제 공정에서 관리되는 계수치와 같은 HM=2.20, SM=2.50, IM=1.65를 기준으로 원료 배합을 하고 화학분석을 하여 확정된 원료를 3인이 3회씩 분석하여 <表-3>과 같은 배합 원료를 만들었다.

### 2-4 소 성

원료 2.5g를 평량하여 유압 press를 이용하여 직경 10mm, 높이 15mm의 원주형 tablet을 만들고 1,000℃에서 1시간 예비하소한 다음 chamber furnace의 1,400℃, 1,450℃, 1,500℃에서 20분씩 각 시료를 소성하였다.

### 2-5 실 험

#### 2-5-1 규석의 분쇄성

(1) Work index 시험  
KS E 3600에 준하여 각 규석질 원료의 Work index를 시험하였다.

#### (2) Grindability 시험

Work index 시험용 mill을 사용하여 시료 1.5kg을 넣고 분쇄하여 170 mesh 및 325 mesh의 분말도 시험을 하였다.

#### 2-5-2 규석질 원료의 XRD 시험

JEOL JDX 8030 모델의 XRD를 사용하여

## 배합 원료의 성분

〈表-3〉

구 분	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	HM	SM	IM	T. A
S - 규 석	21.66	5.42	3.22	66.52	2.15	2.20	2.50	1.68	0.65
N - 규 석	21.64	5.39	3.28	66.72	2.07	2.20	2.50	1.63	0.65
U - 규 석	21.62	5.39	3.28	66.62	2.15	2.20	2.49	1.64	0.65
D - 규 석	21.72	5.39	3.22	66.62	2.07	2.20	2.52	1.67	0.64
J - 규 석	21.62	5.41	3.24	66.67	2.15	2.20	2.50	1.67	0.64
C - 규 석	21.63	5.43	3.24	66.49	2.19	2.19	2.50	1.68	0.65

규석질 원료에 대한 X-Ray 회절 시험을 실시하였다.

## 2-5-3 반사 및 편광현미경 시험

LEITZ 모델의 반사 및 편광현미경을 사용하여 규석질 원료를 관찰하고 소성된 크링카에 대해서도 반사현미경으로 관찰하였다. 단, 크링카의 현미경 관찰은 1,500°C에서 소성된 시료를 기준으로 하였다.

## 2-5-4 규석질 원료의 DTA 시험

규석질 원료의 열적 특성을 관찰하기 위하여 PERKIN ELMER TADS로 DTA 시험을 하였다.

규석의 Work index [kwh/t(P1=149 $\mu$ m)] 및 grindability 시험 결과

〈表-4〉

구 분	S- 규석	N- 규석	U- 규석	D- 규석	J- 규석	C- 규석	Grindability (분말도, %)							
							Work index	13.6	13.2	12.0	9.0	7.6	13.5	mesh 170
Grindability (분말도, %)	mesh 170	20분	3.0	2.6	2.9	2.8	3.0	3.1						
		30분	0.8	0.7	0.9	0.7	0.8	0.7						
		40분	0.7	0.3	0.5	0.1	0.2	0.4						
		50분	0.5	0.2	0.2	-	0.1	0.2						
		60분	0.3	0.1	0.1	-	-	0.1						
		mesh 325	20분	28.4	27.4	24.8	18.5	27.4	24.6					
30분	12.4		11.4	12.1	5.5	12.6	11.2							
40분	4.0		4.7	6.6	1.6	4.6	4.2							
50분	1.6		1.9	1.8	0.8	1.9	1.3							
60분	0.9		1.0	0.8	-	1.1	0.8							

## 2-5-5 Free Lime 시험

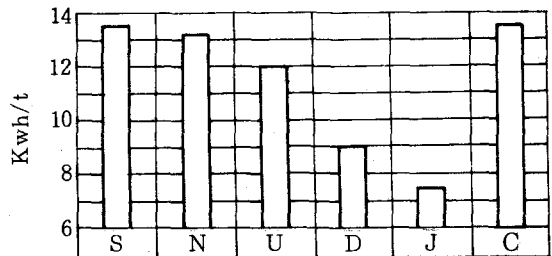
각 배합 원료의 소성도를 조사하기 위하여 1,400°C, 1,450°C, 1,500°C에서 소성된 크링카 시료를 KS L 5120 (시멘트 화학분석 방법) 중 유리산화칼슘 시험을 실시하였다.

## 3. 결과 및 고찰

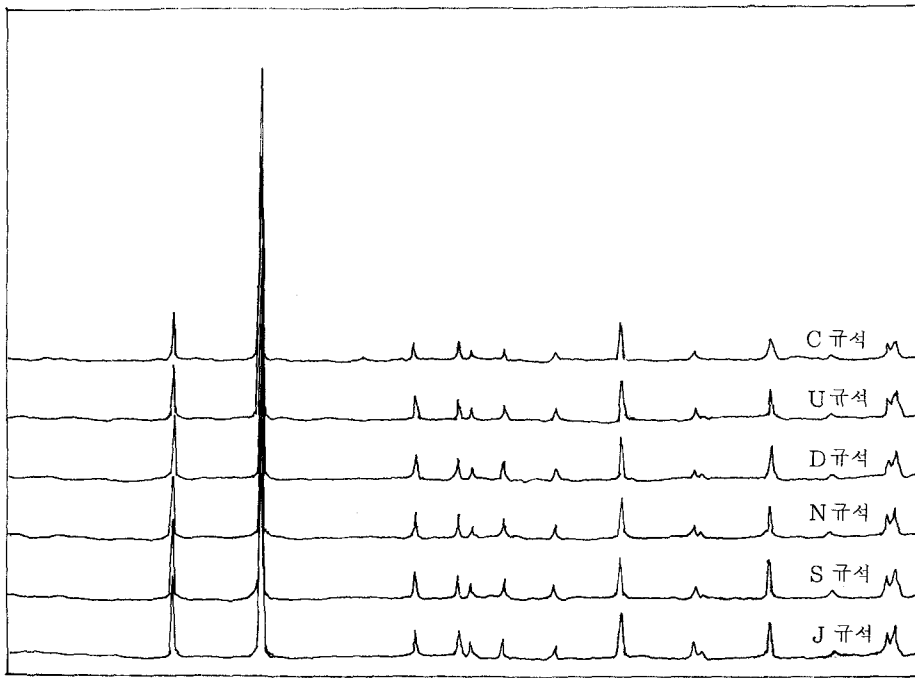
## 3-1 원료의 분쇄성

〈表-4〉 및 〈그림-2〉에서와 같이 Work index는 S, N, U, C-규석 등이 12.0 - 13.6 kwh/t (P1=149 $\mu$ m)로 비슷하며, D 및 J-규석은 9.0, 7.6으로 매우 양호한 결과를 보여 주고 있다.

Grindability의 시험결과는 〈表-4〉에서 보는 바와 같이 170 mesh 분말도에서는 큰 차이를 보이지 않으나 D, J, U-규석이 다른 규석질 원료에 비하여 양호하게 나타났다. 위와 같은 규석질 원료의 분쇄성 시험 결과는 규석의



〈그림-2〉 Work index 시험 결과



〈그림-3〉 각종 규석질 원료의 XRD 시험 결과

박편 시료에 대한 light microscopy 시험결과에서도 확인할 수 있다.

D-규석의 quartz는 재결정되지 않고 봉합선으로 결합되어 있으며 결정자체가 압력을 받아 미세한 균열이 이루어졌기 때문이며 J-규석은 분쇄되기 쉬운 백운모가 방향성을 가지고 quartz 결정 사이에 편암으로 존재하기 때문에 분쇄성이 양호한 것으로 보인다.

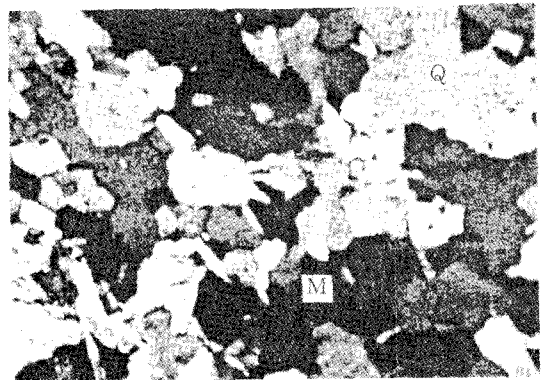
### 3-2 규석질 원료의 XRD 시험

〈그림-3〉의 규석질 원료에 대한 XRD 분석 결과에서 알 수 있듯이 6종의 규석질 원료 모두가  $\alpha$ -quartz로 이루어져 있으며 J-규석과 C-규석에 소량의 mica가 섞여 있다. 화학분석 결과 J-규석은  $K_2O=0.65\%$ ,  $Al_2O_3=4.5\%$ 로서 타 규석질 원료보다 높게 나타나는데 Light microscopy 결과를 종합하여 보면 백운모  $[KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH, F)_2]$ 의 편암이 존재하기 때문이다.

〈그림-3〉은 규석질 원료의 XRD 시험 데이터이다.

### 3-3 규석질 원료의 현미경 시험

XRD시험에서 확인된 바와 같이  $\alpha$ -quartz의 peak에 비하여 백운모의 peak는 J-규석



〈사진-1〉 J-규석의 Light microscopy 시험 결과

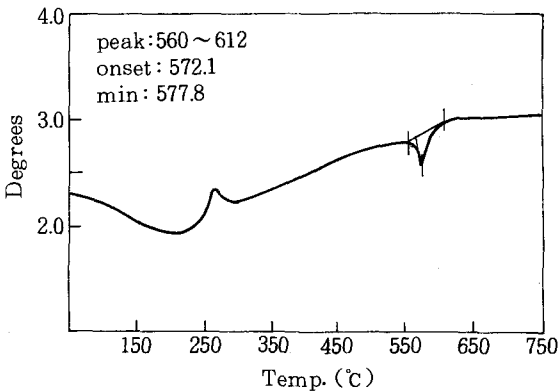
및 C-규석에서 나타나고 있으나 quartz의 peak에 비해 상대적으로 매우 낮은 peak를 보여주고 있다.

<사진-1>은 J-규석의 Light microscopy 시험의 결과를 나타낸 것으로 방향성을 가진 mica의 결정을 쉽게 확인할 수 있다. C-규석은 화학성분 및 Light microscopy 결과를 종합하여 보면 석영사암임이 확인되었다.

**3-4 규석질 원료의 DTA 시험**

규석질 원료 6종류에 대하여 DTA시험을 실시한 결과는  $\alpha$ -quartz에서  $\beta$ -quartz의 전이에 따른 흡열 peak가 550°C에서 시작되어 620°C 부근에서 끝나고 있다. 특징적인 것은 J-규석 및 D-규석 peak의 sharpness와 height가 다른 4종류의 규석에 비하여 broad하고 peak height도 낮다.

Peak의 sharpness는 시료의 입도에 의하여



<그림-4> D-규석의 DTA 시험 결과

조금씩 차이가 생기지만 전체적인 경향은 규석질 원료의  $\alpha$ -quartz 결정의 구조적 안정도와 활성화 에너지에 기인하는 바가 크다.

Peak가 broad하고 height가 낮을수록 결정의 구조적 안정도가 낮고 활성화 에너지도 적으므로 고온에서의 반응성도 구조적 안정도가 높은  $\alpha$ -quartz로 구성된 규석에 비해 뛰어나다.

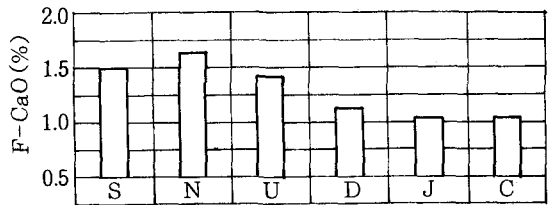
J-규석 및 C-규석을 제외한 4종의 규석에서는 260°C 부근에서 발열곡선이 나타나는데 이는 규산질염의 공동이나 결정사이에 성분물질로 존재하는 cristobalite의 저온형에서 고온형으로의 전이곡선으로 생각된다.

<그림-4>는 D-규석의 DTA시험 결과이며 <표-5>에 6종의 규석질 원료의 DTA시험 결과를 나타내었다.

**3-5 Free-lime 시험**

각 규석질 원료를 사용한 배합원료의 소성도를 조사하기 위하여 chamber furnace에서 소성한 크링카에 대하여 free-lime 시험을 하였다.

소성시 간혹 발생하는 dusting 현상 등은 나



<그림-5> 1,500°C에서 소성한 시료의 free-lime

**규석질 원료의 DTA 시험 결과**

<표-5>

구분	S-규석	N-규석	U-규석	D-규석	J-규석	C-규석
발열peak 온도(°C)	from	550	550	560	560	550
	to	620	620	612	612	612
Peak height	-0.55	-0.58	-0.42	-0.29	-0.30	-0.60

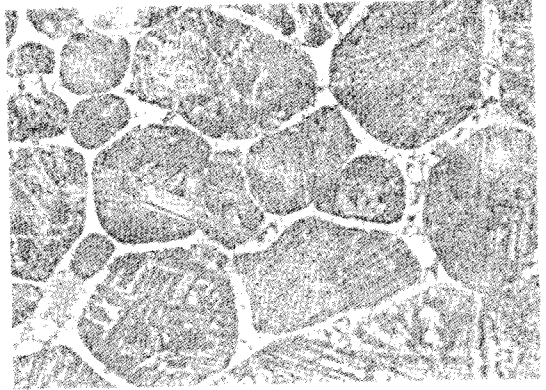
**크링카의 Free-lime 시험 결과**

<표-6>

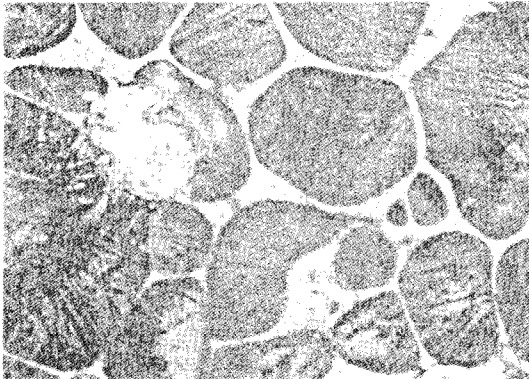
구분	S-규석	N-규석	U-규석	D-규석	J-규석	C-규석
소성도(°C)	1,400	2.86	2.68	2.83	2.73	2.68
	1,450	1.95	1.94	1.98	1.91	1.90
	1,500	1.50	1.63	1.42	1.13	1.06



S 규석



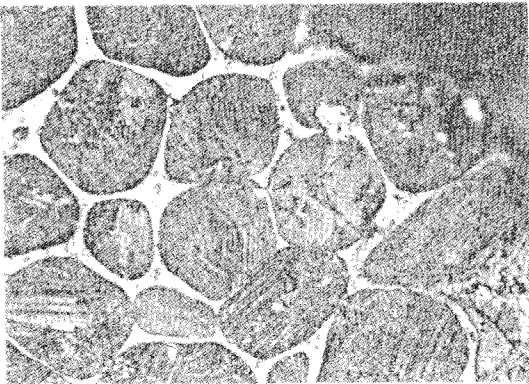
D 규석



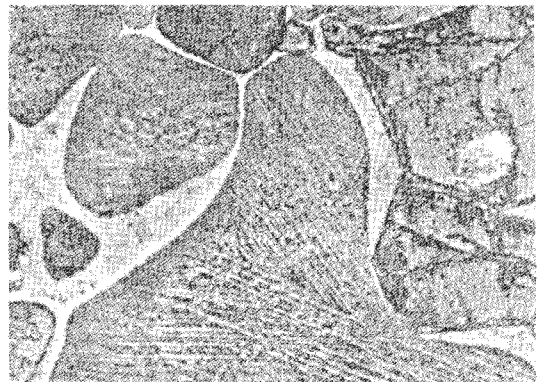
N 규석



J 규석



U 규석



C 규석

〈사진-2〉 크링카의 반사현미경 시험(1,500°C, 배율: 500 배)

타나지 않았으며 free-lime 시험 결과를 <表-6>에 나타내었다.

<表-6>에서 알 수 있듯이 free-lime 시험 결과는 대별하여 S, N, U-규석 및 D, J, C-

규석질 원료의 2개 group으로 나눌 수 있다. 이들 두 group은 1,400 및 1,450°C에서의 차이는 상대적으로 적으나 1,500°C에서는 약 20% 정도의 차이를 나타내었다. 이와 같은 소성도의 차이는 각 규석질 원료의 분쇄성, DTA 시험 결과와 거의 일치함을 알 수 있다.

### 3-6 크링카의 현미경 시험

시료의 갯수가 적고 크기 또한 작으므로 배합원료를 소성한 크링카에 대한 반사현미경의 관찰에 큰 의미를 부여하는 것은 어려우나 6종에 대한 크링카의 반사현미경 관찰 결과를 <사진-2>에 첨부하였다. 첨부한 사진은 1,500°C에서 소성한 시료이며 500배의 배율로 찍은 것이다.

사진을 통해서도 알 수 있듯이 S, N, U시료와 D, J, C시료의 두 group으로 결과를 나눌 수 있다. S, N, U 사진에서 공통적으로 볼 수 있는 것은 전체적으로 소성 상태는 양호하나 belite의 성장이 완전히 이루어지지 않았으며 D, J, C 사진에서는 과소된 크링카에서 볼 수 있는 alite 결정의 crack, alite 분해 및 secondary belite formation의 현상이 관찰되며 이러한 사항으로 평가할 때 S, N, U의 배합원료(S, N, U-규석 사용)보다 D, J, C 배합(D, J, C-규석 사용)의 편이 훨씬 이소성임을 알 수 있다.

## 4. 결 론

시멘트 제조에 사용되는 규석질 원료에 대한 분쇄성 및 소성도 시험의 결과는 다음과 같다.

1) 규석질 원료의 Work index와 Grindability는 정확히 일치하지는 않으나 S 및 U-규석은 분쇄성이 매우 나쁘며 D 및 J-규석은 분쇄성이 매우 양호한 것으로 나타났다. 규석질 원료의 분쇄성은 raw mill에서의 생산성이나 kiln내의 소성도에만 영향을 주는 것이 아니라 원료 자동조정 및 system의 원료 분석장치(XRF)에도 영향을 미친다. 특히 분말시료를 사용하는 XRF에서는 quartz의 coarse particle

이 원인이 되는 surface effect 때문에 측정치의 정확도가 저하되는 문제점이 발생한다.

2) 6 종류의 규석질 원료의 DTA, XRD, Light microscopy 시험결과를 종합하여 보면 주성분이  $\alpha$ -quartz로 이루어져 있으며 정상에는 큰 차이가 없으나 J-규석에서는 소량의 백운모가 방향성을 가지고 편암으로 존재하며 C-규석은  $\alpha$ -quartz, Geothite, Shale 등이 혼합되어 있는 규질 사암이라는 것이 밝혀졌다.

3) 시멘트 크링카의 소성도 시험 결과는 크게 2개의 group으로 나눌 수 있는데 1,400°C에서는 그 차이가 적으나 1,500°C에서는 D, J, C-규석 group이 약 20% 정도 우수하게 나타났다.

4) 본 시험 결과 규석의 분쇄성과 DTA시험 결과는 규석을 사용한 배합원료의 소성도와 밀접한 관계가 있다는 것이 입증되었다. 특히 분쇄성이 뛰어난 규석은 소성도에 양호한 영향을 주므로 규석을 공정에 사용할 때는 Work index 및 DTA시험을 계속적으로 실시하여 규석질 원료의 관리에 이용하는 것이 바람직한 것으로 판단된다.

### <참 고 문 헌>

1. T. Heilman, "The influence of the fineness of cement raw mix on their burnability"; London (1952).
2. H. Guntlin, "Application of microscopy in the cement industry", Holderbank (1987).
3. 赤津健 外, "원료 입도가 크링카의 광물 조성, 결정 입도 및 이소성에 미치는 영향", 일본 시멘트 기술연보(1965).
4. 河村繁雄 外, "석영 및 장석이 크링카의 소성 반응에 미치는 영향", 일본 시멘트 기술연보(1968).
5. 池田五十六, "시멘트 원료 규석의 반응성과 편이적 판정법", 일본 시멘트 기술연보(1970).
6. 木下龜城, "原色 鑛石 圖鑑".
7. 孫致武, "鑛物學 概論", 박영사.
8. 淺野五郎, "광산 지질 HANDBOOK".