

# Clinker 色相에 관한 考察

趙 容 煥

〈星信洋灰(株) 丹陽工場〉

## 1. 서 론

當社は 69 年 12 月 操業을 始作한 以來 끊임없는 發展을 계속해오는 동안 生産性 向上과 原單位 節減等 많은 效果를 가져 왔으나 Clinker 의 色相, Free Lime 의 不安定, Cement 長期強度의 向上等 品質改善點들이 課題로 남아 있었다.

따라서 Cement 品質向上 및 新製品開發을 爲한 實驗의 일환으로 88. 4 月~88. 9 月까지 約 6 個月間에 걸쳐 當社 2 號 Kiln 을 對象으로 하여 여러가지 實驗을 하였다.

그간 Cement 強度向上方案 및 新製品開發, Free-CaO 安定化에 關한 事項은 既報告한 바 있어 本章에서는 主로 Clinker 色相 改善에 關한 事項에만 局限하여 工場 實驗結果를 報告하 고자 하며 本工場 實驗結果를 토대로 向後 操業管理에 적용하여 보다 나은 品質을 生産하 는 데 도움이 되길 바라고 특히 本實驗은 製品生産 과 並行한 關係로 여러가지 제약이 있어 確實 한 結果를 얻었다고 할 수 없기 때문에 向後에 도 이 分野에 關하여 깊은 研究가 持續的으로 行하여져야 할 것으로 사료된다.

## 2. 現 況

1) 當社は 인근 粘土資源의 고갈로 粘土資源 代替를 爲해 1981 年度부터 그 一部를 Coal Shale 로 代替 使用하여 粘土資源 代替는 물론 Coal Shale 에 함유된 에너지를 利用함으로써

刮目할 만한 熟原單位 節減效果를 가져 왔으나 石灰石 혹은 Coal Shale 및 粘土中에 함유된 結晶質  $SiO_2$ 에 의해 간혹 Free-CaO 의 不安定 現象이 나타나고 있으며

2) 黃色 Clinker 의 發生이 빈번하여 간혹 消費者의 不滿 要素가 되고 있다.

## 3. 黃色 Clinker 의 發生 原因

黃色(담갈색) Clinker 의 發生原因을 여러가 지 文獻調查를 통해 살펴본 結果를 나열해 보 면

- ① 原料의 化學組成
- ② Kiln Sintering Zone 의 部分的인 환원 分 위기
- ③ Clinker 의 Clinker Cooler 에서의 급냉상 태
- ④ Kiln 또는 Preclaciner 에서 분출되는 Pulverized coal 의 粒度
- ⑤ Rew meal 中 combustible matter 의 영 향 등으로 大別되지만 黃色 Clinker 發生 防止를 爲해 뚜렷한 解決方案이 提示된 바 없 고 그 中 比較的 소상하게 제시되었다고 하는 것이 <그림-1>과 같은 Theory and Experi- ence for Brown Clinker (Polysius 提共 Data) 로서 여기에서 제시한 바에 의하면
  - ① Kiln 內의 환원분위기
  - ② 과립상  $Fe_2O_3$  의 早期 多量 發生
  - ③ 表面을 침투치 못한 再酸化에 依해 수반 되는 鐵化合物의 部分的인 환원
  - ④ 과립상 物質의 早期生成 및 過密로 인한

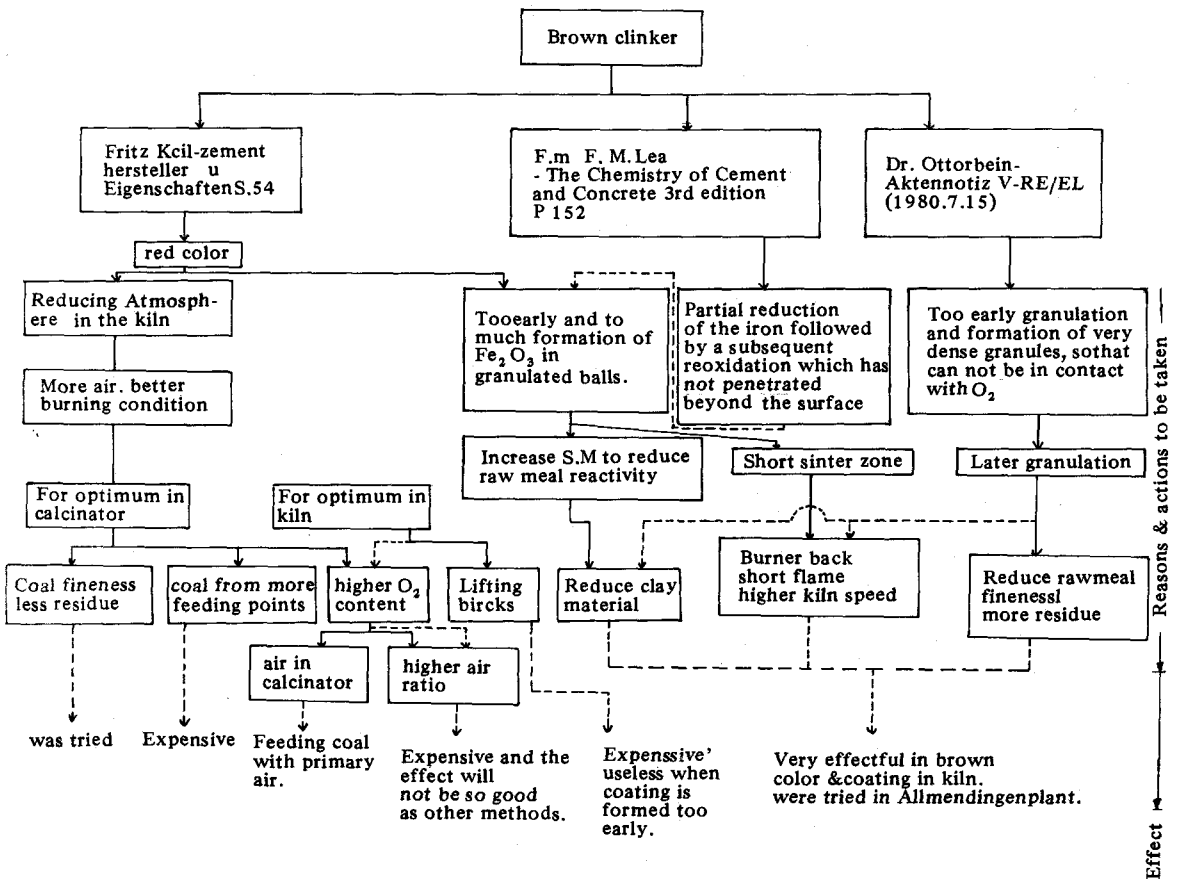
酸素의 接觸不可  
 등이 있다.

〈表-1〉은 當社製品の Clinker를 色度別로 分離하여 化學分析 實驗을 한 것으로서 黑色 Clinker가 黃色 Clinker 보다  $Al_2O_3$  含量이 대체로 낮으며 LSF와 SM, HM이 높고 IM이 낮다. 특히 FeO 含量은 黑色 Clinker 보다 黃色 Clinker가 높으며 Total sulfur는 같으나  $SO_3$  함량은 黑色 Clinker가 黃色 Clinker보다 높다는 것을 알 수 있으며 또 黃色 Clinker를 實驗室 電氣爐에서 再燒成해 본 結果 黑色으로 變色되는 것으로 미루어 보아 當社 Clinker는 어떤 原因에 연유된 것인지 알 수가 없으나 환원분위

기 狀態에서 燒成된 것만은 確實하다고 推定된다.

#### 4. 實驗 方法

- 1) 硬石使用量의 단계적 감소
- 2) SM 上向調整(시멘트 長期強度 向上 實驗과 並行)
- 3) 2種 Cement 製造와 並行한 Clinker 色相觀察
- 4) 調合原料係數 調整에 依한 Clinker 色相觀察(H社와 同一하게 原料係數 變更)
- 5) Kiln Exhaust gas의  $O_2$  含量變化에 따른 Clinker 色相觀察



〈그림-1〉 Theory and Experience for Brown Clinker

〈表-1〉 黑色, 黄色 Clinker 분석 Data

시료	정분 Ig. Loss	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Total	F·L	LSF	H·M	S·M	I·M	A·I	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	FeO	S
		6/27 21:00	0.22	22.81	4.70	3.99	63.74	2.65	0.73	98.11	1.20	88.7	2.02	2.62	1.18	4.85	49	29	6	12
6/29 19:00	0.14	23.19	4.54	4.03	63.52	2.65	0.77	98.07	1.03	87.3	2.00	2.71	1.13	5.11	46	32	5	12	0.07	0.35
7/ 4 11:00	0.12	22.69	4.78	3.94	63.46	2.85	0.80	97.81	1.02	88.7	2.02	2.60	1.21	4.75	48	29	6	12	0.05	0.35
7/ 7 23:00	0.09	22.48	5.41	3.44	63.63	3.14	0.74	98.19	0.96	89.2	2.03	2.54	1.57	4.16	47	29	8	10	0.04	0.20
7/12 21:00	0.05	22.26	5.73	3.13	64.45	3.52	0.49	99.24	0.94	91.0	2.00	2.51	1.83	3.88	50	26	10	10	0.03	0.24
Ave.	0.14	22.69	5.03	3.71	63.76	2.95	0.71	99.00	1.03	89.0	2.03	2.60	1.36	4.51	48	29	7	11	0.05	0.31
7/ 4 13:00	0.19	23.32	5.29	3.90	62.78	2.97	0.62	98.45	0.80	85.0	1.93	2.54	1.36	4.41	37	39	7	12	0.10	0.28
7/ 5 13:00	0.08	23.18	5.29	3.87	62.84	2.89	0.58	98.15	0.89	85.6	1.94	2.53	1.37	4.38	39	37	7	12	0.09	0.29
7/ 7 07:00	0.04	23.28	5.24	3.91	62.84	2.89	0.58	98.20	0.79	85.3	1.94	2.54	1.34	4.44	38	38	7	12	0.14	0.25
7/ 9 05:00	0.06	22.38	5.72	3.36	63.23	3.58	0.70	98.33	0.91	88.7	2.01	2.46	1.70	3.91	44	31	10	10	0.06	0.33
7/12 07:00	0.06	22.55	5.60	3.17	63.01	3.89	0.81	98.28	0.85	88.1	2.01	2.57	1.77	4.03	43	32	10	10	0.04	0.37
Ave.	0.09	22.94	5.43	3.64	62.94	3.24	0.66	98.91	0.85	86.5	1.97	2.53	1.49	4.22	40	36	8	11	0.09	0.35

6) Burner 의 position 및 centering 變化에 의한 色相觀察

7) Lifter brick 使用에 의한 Clinker 色相觀察(1號 kiln 대상)

等 前項에 걸쳐 實驗하였으며 色度比較는 比色計를 보유하고 있지 않아 5個의 표本을 만들어 <表-2>와 같이 分類하였다.

**Clinker 色度比較**

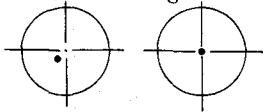
<表-2>

色度	clinker 色相	備 考
1	黃 色	Light ↑
2	거의 황색	
3	황색·흑색	전형적인 potland 1種 시멘트 색갈이며 타사제품과 비교해 볼 때 色度面에서 짙은 편이거나 대동소이함
4	거의 흑색	Dark ↓
5	흑 色	

**5. 實驗結果 및 色相觀察**

實驗期間	實 驗 項 目	結 果	色 度
88. 4. 2	Raw Material에 粘土 代用으로 水滓 slag 投入 (目的) ① Free-CaO 安定化 ② 熱量절감	1) Clinker 色相은 變化없음 2) Free-CaO 安定됨 3) Dopol inlet housing 內 coating 부착이 심함 4) 水滓 slag 3% 使用時 열량감소는 理論上 15 kcal/kg·cli 정도이나 原料變化等 變化要因이 많아 실제로 측정키 어려운 상태로 장기간에 걸친 관찰이 요구됨 5) Slag 使用에 따라 R/M 분쇄량 감소 134 t → 128 t (6% 이상 투입시)	1~2度
88. 5. 11 ~5. 24	S M 2.7 線으로 上向 조정 1) 目的: 시멘트 장기 강도 향상 2) 原料條件 變更 a) 銅 slag 使用中止 (철광석 사용증가 1.4~1.9%에서 2.6~3.5%로) b) 원료계수조정을 위해 경석 사용량 조정(5/17) (6% → 5%)	1) Clinker 色相은 여전히 黃色으로 燒出됨 2) 硬石 使用量 감소로 熟原單位 상승 (硬石 1%當 12 kcal/kg·cli) 3) Dopol 코팅부착상태 양호 (SM 2.6 이상시) 4) 25~35m部 ring 형성 빈번 5) SM 상승에 따른 시멘트 장기 강도는 약간 향상되었으나 sieve control 등 여러가지 방법이 병행되어 확정짓기 어려움	2 度
88. 5. 25 ~5. 31	2種 Cement 生産 準備 1) 경석 使用量 단계적 감소 5/25 (5%) 5/30 (4%) 5/31 (3.5%) 2) LSF (Raw Mix) 89 線으로 下向	硬石 使用量을 단계적으로 감소시켜 운전해 보았으나 clinker 色相은 거의 變化가 없었음	1~2度

實驗期間	實 驗 項 目	結 果	色 度
88.6. 2 ~6.17	2種 시멘트 製造 1) 채광 저질 粘土 使用 (水滓 slag 使用中止) 2) 原料係數 變更 LSF 90±1 SM 2.7~2.8 IM 1.2~1.4 3) 原料調整을 爲해 경석량 감소 6/3 (3.5%→3%) 6/8 (3%→2%)	1) 2種 clinker 生産時 黃色 clinker 完全 消滅됨 2) 熱消費量이 870 kcal/kg·cli 線까지 上 昇(平均 熱消費量: 790~820 kcal/kg·cli) 3) 28일 강도 10~15 kg/cm <sup>2</sup> 정도 하락 4) Free-CaO(0.7% 이하) 안정됨 5) Coating 부착상태는 Dopol 部에 약하 게 부착되며 20m 전후 kiln 內에 용착 탈락 반복됨 6) 공기비: 1.13~1.17 O <sub>2</sub> content: 2.0~3.0 % 7) Clinker IM: 1.15~1.28	4~5度
88.6.25 ~6.30	1種 시멘트 製造로 轉換 1) 銅 slag 0.9% 投入 2) 粘土投入을 中止하고 水滓 slag 投入	1) 1種 cement 로  환원되면서 clinker 의 色相이 黃色으로 급격히  변화함 2) 공기비: 1.08→1.10 O <sub>2</sub> content: 1.43→1.73 % 3) Clinker 의 IM 1.6~1.7	1~2度
88.7. 1 ~7.12	Coal shale 投入比 調整에 따른 色相 實驗 1) 硬石投入比 7/1 ~ 7/9 : 2 % 7/10 ~ 7/11 : 1 % 2) 原料係數調整을 爲해 high lime 5% 使用(7/3 부터) 3) O <sub>2</sub> content 및 공기비 조정 O <sub>2</sub> % : 2.0~2.5 % 공기비: 1.1~1.15 %	1) 硬石 投入費 變更에 따른 色相觀察 結 果 clinker 色相과는 거의 무관함 2) clinker IM: 1.35~1.83	1~2度
88.7.12 ~7.30	原料係數 變更에 의한 色相實驗 1) H社와 同一하게 Raw Mix 係數變更(7/12) LSF 94±0.5 SM 2.5±0.05 IM 1.2±0.1 2) coal shale 投入中止(7/12) 3) O <sub>2</sub> content 및 공기비 조정 O <sub>2</sub> % : 2.5~3.0 % 공기비: 1.15~1.18 %	1) 7/16 부터 clinker 色相이 호전되기 시 작함 2) 7/21 부터 黃色 clinker 消滅되고 kiln 상태 매우 양호해짐 3) 硬石使用 中止後 熱消費量 80 kcal/kg· cli 상승 • 硬石 6% 使用時: 710~720 kcal/kg·cli • 硬石投入 中止後: 790~800 kcal/kg· cli 4) clinker IM 7/12~7/18: 1.46~1.69 7/19 : 1.25 이하	3~4度 (간헐적으로 2度 發生)

實驗期間	實驗項目	結果	色度
88.8.4 ~9.6	Burner centering 및 硬石投入 比 증가에 따른 色度觀察 1) Burner centering  2) 硬石投入比 증가 8/6 : 2%, 8/7 : 3% 8/12 : 4%, 8/16 : 6% 3) 銅 slag 全量使用(鐵鑛石 使用 中止) 4) 8/20 : SM 上昇을 막기 위 해 High-Lime 使用 5) O <sub>2</sub> content 및 공기비 조정 O <sub>2</sub> % : 2.5 ~ 3.0 공기비 : 1.15 ~ 1.18	1) 硬石을 2%에서 6%까지 上向 調整해 본 결과 clinker 色相은 대체로 양호함 2) clinker IM 變動이 期間中 1.17에서 1.56 까지 상당한 振幅으로 變化하였으나 色相은 安定됨	3度 이상 97% 차지 하여 色相이 우수함 2度: 3% 3度: 54.6% 4度: 33.3% 5度: 9.1%
88.9.7 9.14	2種 시멘트 생산	1) O <sub>2</sub> content 및 공기비 O <sub>2</sub> % : 2.6~2.8 공기비 : 1.16~1.18 유지 2) clinker IM 0.86~1.29 3) 2種 cement 生産時 우수함 4) 열 원단위 790 kcal/kg·clinker 5) Burner 는 正中央에 setting	3度 이상 100% 3度: 25% 4度: 37.5% 5度: 37.5%
88.9.15 ~9.18	3種 시멘트 생산	1) O <sub>2</sub> content 및 공기비 O <sub>2</sub> % : 2.6~2.8% 공기비 : 1.16~1.18% 2) clinker IM (1.46~1.58) 3) 3種 시멘트 생산시에도 色相 양호함 4) Burner 는 正中央에 setting	3度 이상 100% 3度: 50% 4度: 50%
88.9.19 ~9.23	1種 시멘트로 轉換	1) O <sub>2</sub> content 및 공기비 O <sub>2</sub> % : 2.7~2.8 공기비 : 1.16~1.17 2) clinker IM: 1.41~1.59 3) 2種 및 3種에는 미치지 못하나 色度 는 비교적 양호함 4) Burner 正中央	3度 이상 100% 3度: 100%
88.9.24 ~9.28	5種 시멘트로 生産 1) Raw Mix 계수	1) O <sub>2</sub> content 및 공기비 O <sub>2</sub> % : 2.5~2.9	4度 이상 100%

實驗期間	實驗項目	結果	色度
	LSF : 90~92 SM : 2.7~2.8 IM : 0.5~0.7 2) 규석사용(SM 상승을 위해)	2) clinker IM(0.62~1.20) 3) 5種 生産時 clinker 色相 우수함	4度 : 80 % 5度 : 20 %
88.9.12 ~9.28	Lifter Brick 설치후 clinker 色 相觀察 1) 對象 : 1號 kiln 2) Lifter brick 설치위치 : 52 ~62 m 3) Kiln inlet O <sub>2</sub> 함량 조정 a) 9/12~9/15 O <sub>2</sub> 함량 : 1.5~2.0 유지 b) 9/16~9/17 O <sub>2</sub> 함량 : 2.0~2.5 유지 c) 9/18~9/28 O <sub>2</sub> 함량 : 2.5~3.0 유지	1) O <sub>2</sub> 함량 1.5~2.0 유지시 2度 수시 발생 2) O <sub>2</sub> 함량 2.0~2.5 유지시 clinker 色度 3~4度 유지 3) O <sub>2</sub> 함량 2.5~3.0 유지시 clinker 色度 3度 이상 100 % 4)當初 기대했던 색상개선 효과에는 미치 지 못하나 설치전 실험에 비하면 O <sub>2</sub> 함량 變化에 따른 색상개선이 현저함 5) Lifter brick 설치후 kiln inlet 溫度하 락(1150→1070 °C) 6) 증전에 비해 kiln amp 상승요인 해결됨	

## 5. 綜 合

1) 2種 및 5種 cement 製造와 H社 調査 原料 基準으로 clinker 製造時 clinker 色도가 현저하게 向上되는 것으로 미루어 볼 때 IM변동에 의한 色相變化가 가장 민감한 것으로 추정된다.

2) 경석 投入比 증감에 對해서는 clinker 色相變化와 거의 무관한 것으로 나타났다.

3) Furnace slag 를 原料로 使用時 Free CaO 는 安定되었고 易燒成 效果는 얻을 수 있었으나 clinker 色相 改善에는 기여치 못하였다. 특히 slag의 使用比가 6% 增加時 Raw Mill 粉碎能이 현저히 저하되었다.

4) 調査原料의 SM 上昇은 clinker 色相改善에 하등의 도움이 되지 않는 것으로 보인다.

5) cement 燒成爐의 kiln exit gas 中 O<sub>2</sub> 함량은 통상 1.8~2.0% (공기비 1.10)으로 관리

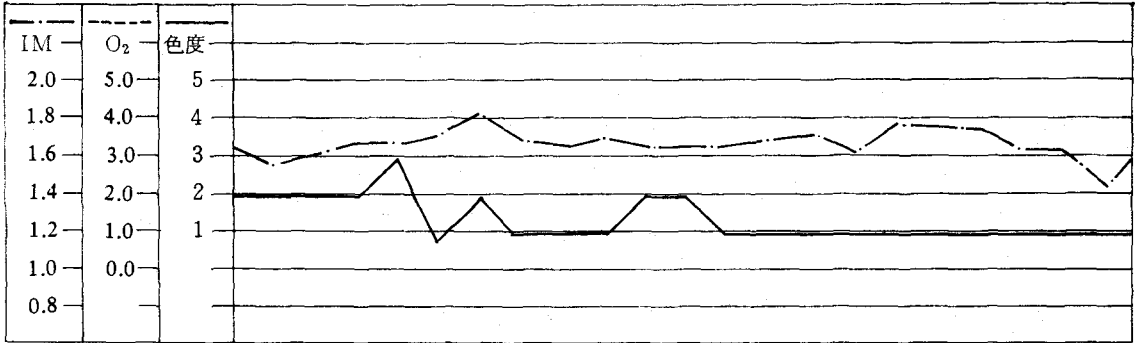
되고 있지만 本實驗에서 O<sub>2</sub> 함량을 2.0% 이하, 2.0~2.5%, 2.5~3.0% 등 3단계로 구분하여 단계적으로 조정하여 실험해 본결과 clinker IM이 1.6 이상일 경우는 O<sub>2</sub> 함량이 色相改善에 도움이 되지 못하였으나 IM이 낮고 O<sub>2</sub> 함량이 높을수록 clinker의 色相이 양호한 것으로 나타났고, clinker IM이 1.4 이하로 다시 저하시 clinker 色度는 현저하게 양호해지나 cement 강도는 10~15 kg/cm<sup>2</sup> 정도 저하되는 것으로 나타났으며 IM變動前後의 cement 強度變化는 다음 <表-3>과 같다.

6) Burner의 position (位置)은 clinker 色相改善에 기여한 바 없으나 burner의 centering 은 下向調整되어 있는 것보다 正中央에 setting 하는 것이 色相改善에 도움이 되는 것으로 推定된다. 이는 flame이 下向調整되어 있을 경우 flame 中 환원염이 clinker와 接觸 환원 분위기를 形成하는 것으로 推定된다

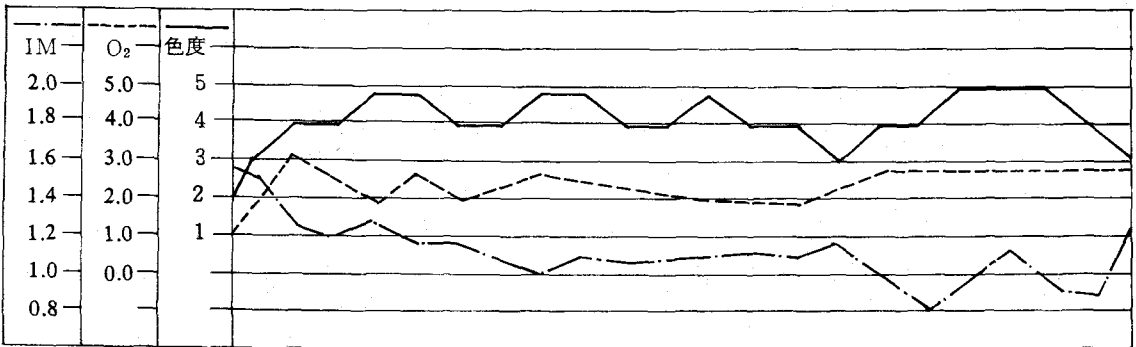
<表-3>

IM 變動前後 cement 強度

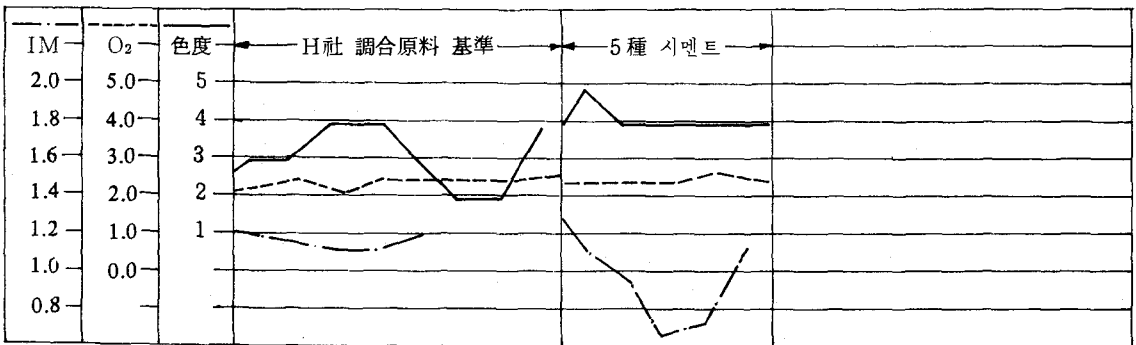
구분 \ 항목	LSF	SM	IM	Blaine	44# 잔사	3일 강도	7일 강도	28일 강도
IM 상향전	87.5	2.49	1.61	3095	12.7	184	260	355
IM 상향후	86.6	2.49	1.38	3087	12.9	174	250	340



<그림-2> 개선전 clinker 色相觀察(1種 cement)

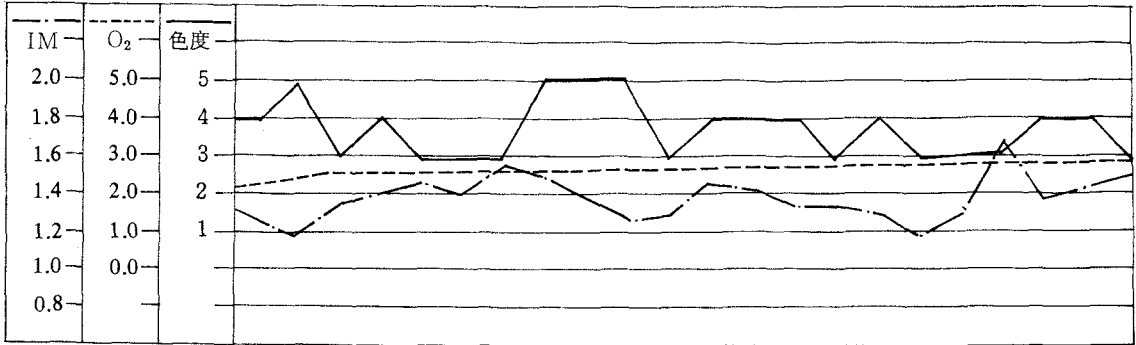


<그림-3> 2種 cement 製造時 clinker 色相

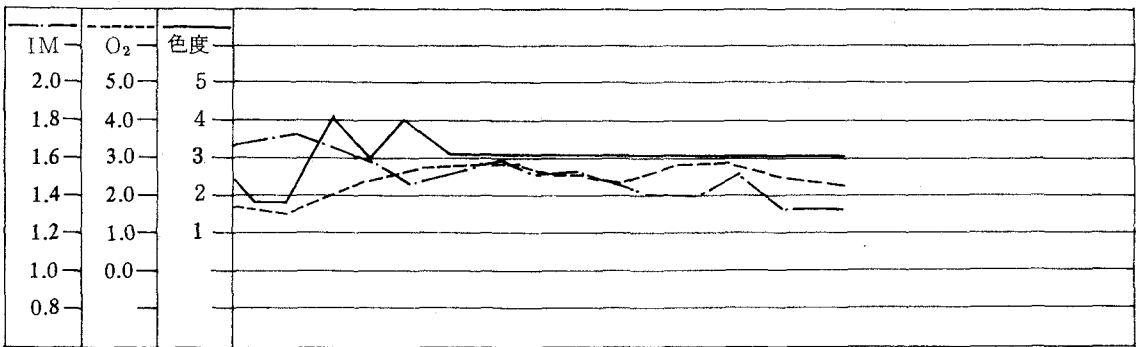


<그림-4> H社 調合原料基準 및 5種 cement 製造時 clinker 色相





〈그림-5〉 1種 cement 製造時 clinker 色도와 IM, O<sub>2</sub> 함량과의 관계



〈그림-6〉 Lifter Brick 설치 후 clinker 色相變化

7) Kiln 内部條件 變化에 따른 clinker 色相變化를 調査해 보기 위하여 inlet 壓力과 clinker 色相變化를 조사해본 결과 상관관계가 없는 것으로 나타났다.

8) Lifter brick 설치에 따른 clinker 色相改善效果는 당초 기대했던 것에는 미치지 못하였으나 설치전 실험에 比하면 O<sub>2</sub> 함량 變化에 따른 色相改善이 뚜렷하였다. 특히 kiln inlet 溫度가 1150℃에서 1070℃로 하락되어 inlet coating 부착 상태가 양호해지고 종전에 비해 kiln amp 상승요인이 해결되었다.

### 6. 結 論

本 實驗을 통해 볼 때 clinker 色相改善을 기하기 위해서는

- 1) IM을 1.4 이하로 유지 (clinker base)
  - 2) Kiln exit gas 中 O<sub>2</sub> 함량 : 2.0~2.5 %
  - 3) Burner nozzle 設定位置 : 正中央
- 상태에서 操業을 하는 것이 clinker 色相改善에 크게 도움을 주리라 생각된다.

특히 當社에서 發生되는 黃色 clinker는 그간의 實驗을 통해 볼 때 燃燒空氣比의 不足에서 還元 분위기를 形成, 發生하는 것은 아닌 것으로 推定되며 특별히 文獻에서 밝혀진 바는 없으나 調査原料中 鐵化合物 및 顆粗狀物質의 早期 및 過密 生成에 의한 것이 아닌가 推定되기도 한다.

따라서 이 분야에 관한 실험도 지속적으로 研究檢討 되어야 할 것으로 생각되며 本 實驗을 實施하는 동안 제품생산과 並行한 관계로 여러 가지 제약이 있었고 실험기자재를 갖추지 못해 深度있는 연구를 행하지 못한 점이 유감이다.