

클링커 물성이 분쇄성에 미치는 영향

김 백 송
 <아세아시멘트(주) 체천공장>

1. 序 論

시멘트 製造工程에 있어 粉碎操作은 클링커 소성공정과 함께 중요한 공정으로 되어 있다. 특히 最終 工程段階인 시멘트 밀에서의 粉碎效率는 시멘트의 生産性 및 電力原單位와 밀접한 관계가 있고 이 공정에서 필요한 電力費는 製造費의 상당 부분을 차지하고 있기 때문에 粉碎技術의 改良 等に 많은 努力이 있었다. 또한 이것과 동시에 클링커 自體의 分쇄를 容易하게 하는 것, 즉 被粉碎性을 향상시키는 것에 의해 分쇄 에너지의 低減을 達成하고자 하는 연구가 이루어져 왔다.

Butt¹⁾, 田中²⁾ 등은 공장에서 생산된 클링커의 物性과 被粉碎性과의 關係를 調査·報告하였다. Gouda³⁾는 主要 4成分 CaO₂, Al₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃ 含量이 다른 클링커의 被粉碎性 差異에 대해 檢討하여 Belite 量과 液相量이 被粉碎性을 나쁘게 하는 要因으로 들었다. Miller⁴⁾는 結晶形態와 被粉碎性間的 關係를 研究하여 氣孔이 均一하게 분포한 클링커가 易粉碎性이고, Alite 및 Belite의 結晶 粒徑이 크면 難粉碎性이라고 했다. 河村⁵⁾ 등은 클링커의 皮분쇄성과 클링커 鑛物形態, 各 鑛物 自身の 被粉碎성과 강한 相

關關係가 있고 이 결과를 小野法⁶⁾에 適用시켜 새로운 手法의 해석방법을 보고하였다.

當社에서는 '90년 5월부터 시멘트 밀로서 Roller Mill을 새로이 설치하여 사용하고 있으며 이 Roller Mill은 既存의 Tube Mill에 비하여 被粉碎物의 粉碎抵抗에 따라 生産量의 변화가 크게 나타나고 있는 바 클링커의 물성이 粉碎性에 미치는 영향을 파악하고자 實際 工程에서 分쇄가 良好한 試料과 不良한 試料로 구분하여 試驗하였다.

2. 시험 시료의 구분 및 시험 방법

1) 시험 시료의 구분

시험 시료는 當工場 6호 시멘트 밀인 Roller Mill에서 다른 工程 條件은 거의 類似하나 生産성이 크게 차이날 때, 즉 130 t/h 以上일 때의 클링커를 粉碎性 良好, 110 t/h 以下일 때를 粉碎性 不良으로 정하고 <표-1>과 같은 조건으로 시험 시료를 채취하였다.

2) 시험 방법

<被粉碎性 指數 決定을 위한 시험>

• Vibrating Mill 分쇄성 시험 : 各 시료를

시험 시료의 구분

<표-1>

| | 채 취 일 | 생산성 (t/h) | Separator RPM | 밀 차 압 (mm Aq) | 밀 출구 온도 (°C) | I. D. F 풍량 (m ³ /min) | 슬래그 |
|--------|------------|-----------|---------------|---------------|--------------|----------------------------------|-----|
| 분쇄성 양호 | '91. 1. 17 | 130 | 750 | 230 | 126 | 5,352 | 미사용 |
| 분쇄성 불량 | '91. 1. 16 | 100 | 760 | 230 | 124 | 5,352 | 미사용 |

| | | | |
|--------------|------------|----------------|------------|
| Target | Voltage | Current | Step speed |
| CuK α | 40 KV | 40 mA | 0.05° |
| Step time | Divergency | Receiving slit | |
| 1 sec | 1° | 0.3° | |

Jaw Crusher에서 5mm 全通이 되게 粗碎하고 이중 50g을 分取하여 Vibrating Mill(ϕ 125 mm)에서 20초간 분쇄한 후 Blaine과 44 μ m 殘砂를 측정하였다.

- Test Mill 분쇄성 시험 : 各 시료를 Jaw Crusher에서 5mm 全通이 되게 粗碎하고 이중 3kg을 취하여 석고 120g을 混合하고 Test Mill($\phi \times L = 450 \times 450$ mm, 강구무게=110kg)에서 一定時間(Blaine 값이 3,200 cm²/g에 가깝게 되는 시간) 粉碎한 후 Blaine과 44 μ m 殘砂를 측정하였다.

- 분쇄성 일 지수 시험 : KS E 3600의 “분쇄성 일 지수의 시험방법”에 따라 시험하였다.

〈被粉碎성에 影響을 미치는 要因 調査試驗〉

- 체가름 시험 : 클링커의 粒度 분포를 알아보기 위해 5.66mm와 25.4mm 표준체를 이용하여 5.66mm 이하, 5.66~25.4mm, 25.4mm 이상에 존재하는 클링커의 무게 백분율을 구하였다.

- 화학성분 분석 : X-선 형광 분석기를 이용하여 各 시료의 화학성분을 구하였다.

- 62 μ m Sieve 通過分 試料分析 : 各 시료 50g을 Vibrating Mill에서 3초간 분쇄한 후 62 μ m Sieve로 체가름하고 殘分은 다시 粉碎하고 체가름한다. 殘分量이 너무 적어(0.1~0.2g 이하) 再粉碎가 不可能할 때까지 이 조작을 반복한다. 各 회수별 시료에 대하여 화학성분 분석 및 분말 현미경 관찰을 하였다.

- 顯微鏡 觀察 : 粉末試料는 그대로 분말로 관찰하고 Nodule은 에폭시로 함침시켜 研磨한 후 NH₄Cl로 Etching하여 偏光顯微鏡으로 광물의 크기 및 분포상태 등을 관찰하였다.

- XRD 측정 : 粉碎性 良·不 試料를 분말X선 회절 분석기로 측정하였고 측정조건은 다음과 같다.

3. 시험 결과 및 고찰

〈분쇄성 지수 결정시험〉

〈표-2〉에 Vibrating Mill에서 시험한 결과를 나타내었다. 분쇄성 양호 시료가 불량한 시료보다 Blaine은 높고 44 μ m 잔사는 적은 것으로 나타났으며 이러한 경향은 〈표-3〉의 Test Mill 시험결과에서도 같게 나타났다. 그러나 분쇄성 일 지수 시험 〈표-4〉에서는 분쇄성 양호 시료가 분쇄성 불량 시료보다 분쇄에 필요한 전력 소비량이 첫번째 시험에서는 더 큰 것으로, 두번째 시험에서는 유사하게 나타나 일정한 경향성을 보이지 않았다. 이것은 클링커 분쇄에 있어서 “분쇄성 일 지수 시험”은 분쇄범위가 너무 크고(149 μ m Sieve 사용) Roller Mill은 Tube Mill과 분쇄 메커니즘을 달리 하기 때문에 Bond의 분쇄성 일 지수 시험으로 Roller Mill에서의 분쇄 경향을 예측하기는 어려울 것으로

Vibrating Mill 시험 결과

〈표-2〉

| | 분쇄성 양호 | | 분쇄성 불량 | |
|-----------|-----------------------------|-----------------|-----------------------------|-----------------|
| | Blaine (cm ² /g) | 44 μ mR (%) | Blaine (cm ² /g) | 44 μ mR (%) |
| 1 회 | 3,293 | 18.22 | 2,778 | 20.67 |
| 2 회 | 3,311 | 17.73 | 3,083 | 19.93 |
| 3 회 | 3,242 | 17.71 | 3,028 | 22.79 |
| \bar{X} | 3,282 | 17.89 | 2,963 | 21.15 |

Test Mill 분쇄성 시험 결과

〈표-3〉

| | 분쇄성 양호 | | 분쇄성 불량 | |
|-----|-----------------------------|-----------------|-----------------------------|-----------------|
| | Blaine (cm ² /g) | 44 μ mR (%) | Blaine (cm ² /g) | 44 μ mR (%) |
| 1 회 | 3,293 | 18.22 | 2,778 | 20.67 |
| 2 회 | 3,311 | 17.73 | 3,083 | 19.93 |

분쇄성 일 지수 시험 결과

〈표-4〉

| | 분쇄성 양호 | 분쇄성 불량 |
|-----|-------------|-------------|
| 1 회 | 11.75 Kwh/t | 11.10 Kwh/t |
| 2 회 | 11.85 Kwh/t | 11.80 Kwh/t |

생각된다.

<체가름 시험>

<표-5>에서와 같이 분쇄가 양호한 시료는

체가름 시험 결과

<표-5> (단위 : %)

| Sieve 구분 | 시료구분 | 분쇄성 양호 | 분쇄성 불량 | 差 (양호-불량) |
|----------------|------|--------|--------|-----------|
| 5.66 mm 이하 | | 3.93 | 22.70 | -18.77 |
| 5.66 ~ 25.4 mm | | 78.46 | 69.19 | 9.27 |
| 25.4 mm 이상 | | 17.60 | 8.11 | 9.49 |

현미경으로 측정한 Alite 및 Belite의 결정 크기 분포

<표-6>

| 결정 크기 (μm) | 시료구분 | 분쇄성 양호 (%) | 분쇄성 불량 (%) |
|------------|----------|------------|------------|
| Alite | 10 ~ 20 | 25.8 | 15.4 |
| | 20 ~ 30 | 20.2 | 23.1 |
| | 30 ~ 40 | 18.9 | 19.7 |
| | 40 ~ 50 | 19.4 | 23.9 |
| | 50 ~ 60 | 8.0 | 13.7 |
| | 60 ~ 70 | 1.6 | |
| | 70 ~ 80 | 5.5 | 3.4 |
| | 80 ~ 90 | 0.5 | 0.9 |
| | 90 ~ 100 | 0.2 | |
| | 평균크기 | | 34.5 μm |
| Belite | 5 ~ 10 | 38.9 | 14.7 |
| | 10 ~ 20 | 51.9 | 42.6 |
| | 20 ~ 40 | 9.0 | 42.1 |
| | 40 이상 | 0.3 | 0.5 |
| | 평균크기 | | 13.6 μm |

분쇄 불량 시료에 비해 5.66mm 이하의 작은 입도가 적고 5.66mm 이상의 큰 입도가 많은 것으로 나타났다. 현미경으로 측정한 Alite 및 Belite의 크기 분포를 <표-6>에 나타내었다. 분쇄성이 불량한 클링커는 양호한 클링커보다 Alite와 Belite의 결정크기가 크게 나타났으며 일반적으로 결정크기가 크면 Dusty 클링커를 형성하기 쉽고 Dusty 클링커의 분포가 많은 클링커는 분쇄가 어려운 것으로 보고되어 있다.⁴⁾

<화학성분 분석 및 XRD 측정 결과>

분쇄 양호·불량 시료의 화학성분 측정 결과와 Bogue 식으로 계산한 광물조성량을 <표-7>에 나타내었다. 분쇄성이 양호한 시료는 분쇄 불량 시료보다 LSF가 높아 F-CaO 함량이 높게 나타났고 F-CaO는 광물 자체의 분쇄성도 나쁘고 주고 균정으로 존재하기 때문에 클링커의 피분쇄성을 나쁘게 하지만 클링커에서의 점유율이 적기 때문에 다른 인자들에 가려 F-CaO에 의한 영향은 잘 나타나지 않은 것으로 생각된다. 액상량은 분쇄성이 불량한 시료가 양호한 시료보다 많은 것으로 나타났는데 액상은 일반적으로 Glass 상태로 존재하는 것이 많아 분쇄가 어렵고 특히 Alite나 Belite의 間隙을 충분히 메우고 있을 때는 분쇄가 더욱 어려운 것으로 알려져 있다.

<그림-1>의 XRD 측정 결과에서도 Bogue 식으로 계산한 광물조성 비와 유사한 결과를 얻을 수 있었다. 분쇄성이 양호한 시료는 불량한 시료보다 Alite Peak ($2\theta = 32.2^\circ$)가 강하게 나

화학성분 분석 결과 및 Bogue 식으로 계산한 광물조성량
(Liquid (%) = $2.95 Al_2O_3 + 2.2 Fe_2O_3$)⁷⁾

<표-7>

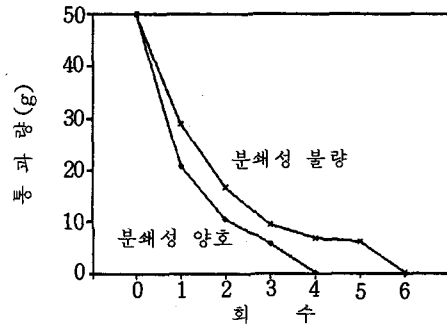
(%)

| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ | Ig-L | f-CaO | Insol | K ₂ O | Na ₂ O |
|-----|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------------------|------------------|------------------|-------------------|------------|------------------|-------------------|
| 양 호 | 20.85 | 5.87 | 2.92 | 65.60 | 2.34 | 0.77 | 0.29 | 2.33 | 0.06 | 1.40 | 0.06 |
| 불 량 | 21.59 | 5.89 | 3.30 | 64.71 | 2.39 | 0.66 | 0.12 | 0.95 | 0.09 | 1.30 | 0.04 |
| | Modulus | | | | 광 물 조 성 (%) | | | | Liquid (%) | 비 고 | |
| | LSF | SM | IM | HM | C ₃ S | C ₂ S | C ₃ A | C ₄ AF | | | |
| 양 호 | 96.83 | 2.37 | 2.01 | 2.20 | 62.75 | 12.52 | 10.62 | 8.88 | 23.74 | | |
| 불 량 | 92.37 | 2.35 | 1.79 | 2.09 | 53.08 | 21.95 | 10.03 | 10.02 | 24.64 | | |

62 μm 잔분 시험의 각 회수별 잔사량 및 그래프

<표-8>

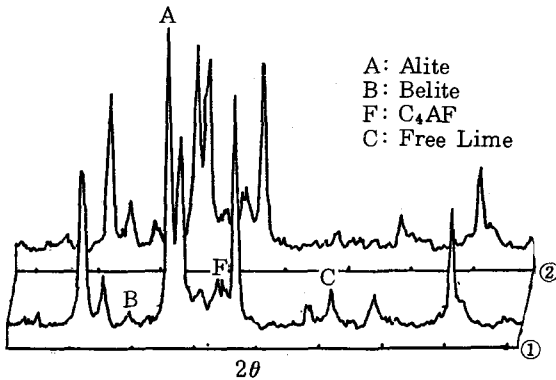
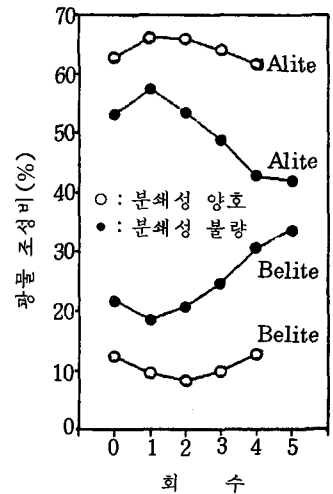
| | 분쇄성 양호 | 분쇄성 불량 |
|-----|--------|--------|
| 0 회 | 50.0 | 50.0 |
| 1 회 | 20.7 | 29.0 |
| 2 회 | 10.5 | 16.7 |
| 3 회 | 5.7 | 9.5 |
| 4 회 | 0.1 | 6.8 |
| 5 회 | - | 6.2 |
| 6 회 | - | 0.1 |



62 μm 통과분 시험의 각 회수별 Modulus와 Bogue식으로 계산한 광물조성 및 변화 그래프

<표-9>

| | | Modulus | | | 광물 조성(%) | | | | Liquid (%) |
|----|-------|---------|------|------|------------------|------------------|------------------|-------------------|------------|
| | | LSF | SM | IM | C ₃ S | C ₂ S | C ₃ A | C ₄ AF | |
| 양호 | 0 회 | 96.83 | 2.37 | 2.01 | 62.75 | 12.52 | 10.62 | 8.88 | 23.74 |
| | 1 회 | 98.16 | 2.52 | 2.11 | 66.31 | 9.58 | 10.30 | 8.06 | 22.35 |
| | 2 회 | 98.87 | 2.25 | 2.01 | 66.06 | 8.39 | 10.90 | 9.09 | 24.34 |
| | 3 회 | 98.17 | 2.18 | 1.97 | 64.10 | 9.90 | 11.03 | 9.52 | 25.06 |
| | 4 회 | 97.73 | 2.08 | 1.81 | 60.62 | 12.75 | 10.80 | 10.61 | 26.26 |
| 불량 | 0 회 | 92.37 | 2.35 | 1.79 | 53.08 | 21.95 | 10.03 | 10.02 | 24.64 |
| | 1 회 | 93.81 | 2.51 | 1.85 | 57.47 | 18.54 | 9.67 | 6.05 | 23.05 |
| | 2 회 | 92.86 | 2.26 | 1.76 | 53.49 | 20.86 | 10.16 | 10.37 | 25.23 |
| | 3 회 | 91.19 | 2.17 | 1.72 | 48.80 | 24.74 | 10.41 | 11.07 | 26.45 |
| | 4 회 | 88.64 | 2.18 | 1.69 | 42.71 | 30.71 | 10.42 | 11.34 | 26.82 |
| | 5,6 회 | 88.54 | 2.07 | 1.59 | 41.90 | 33.77 | 10.22 | 12.31 | 27.91 |



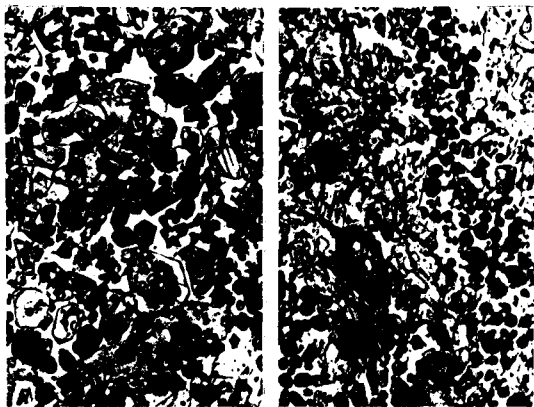
<그림-1> XRD 측정 결과

(① 분쇄성 양호, ② 분쇄성 불량)

타났고, Belite($2\theta = 31^\circ$) 및 Calcium Alumino-Ferrite 相의 Peak($2\theta = 33.9^\circ$)는 상대적으로 약하게 나타났으며 F-CaO Peak($2\theta = 37.3^\circ$)의 intensity도 화학성분 측정 결과와 마찬가지로 양호한 시료에서 높게 나타났다. Belite는 양호·불량 시료 모두 대부분 고온형(α' -)으로 존재하는 것으로 미루어 보아 冷却履歷은 양호한 것으로 추정된다.

<62 μm 통과분 시료 분석 결과>

<표-8>에서와 같이 분쇄가 양호한 시료는 불량한 시료보다 분쇄 횟수가 적었으며 분쇄가 양호한 시료에서는 62 μm 잔분과 통과분간의 광물조성 차이가 적고 불량한 시료에서는 크게 나



㉔ 분쇄성 양호

㉕ 분쇄성 불량

〈그림-2〉 반사 편광 현미경 사진(배율: 200×)

타났다. 이는 클링커가 분쇄될 때 각 클링커 광물들이 모두 동일하게 분쇄되지 않기 때문이다. 클링커 광물 중 처음에는 단독의 Alite 결정들이 분쇄되고 2, 3 회에서는 주로 단독의 Belite 결정들이, 2, 3 회 이상에서는 군정들이 분쇄되며, 흑색 간극질이 부착된 입경이 작은 Belite 들로 이루어진 군정들은 최종회까지도 분쇄되지 않고 남아 있음을 현미경 관찰에 의해 알 수 있었으며 〈표-9〉의 각 회수별 클링커 광물조성비에 의해서도 확인할 수 있었다.

〈그림-2〉는 분쇄성이 양호한 클링커와 불량한 클링커의 광물 조적을 반사 편광 현미경으로 관찰한 사진이다. 양호한 시료에서는 ㉔와 같이 Alite 결정과 Belite 결정들이 고루 잘 분포되어 있었고 불량한 시료는 ㉕와 같이 군정을 이루고 있었다. 따라서 사진 ㉕와 같이 분쇄저항이 강한 Belite 군정들이 많이 존재하는 클링커는 피분쇄성이 불량할 것으로 생각된다.

4. 결 론

① 被粉碎性指數를 결정하기 위한 실험으로서 “분쇄성 일 지수 시험”은 粉碎範圍가 크기 때문에 적당하지 않은 것으로 나타났다. Vibrating Mill과 Test Mill에서 一定時間 분쇄한 시료의 粉末度を 측정하거나 Vibrating Mill에

서 분쇄後 62 μm Sieve 通過 畝수 시험이 피분쇄성을 결정하는데 적당한 것으로 보여졌다.

② 분쇄성이 良好한 시료는 不良한 시료보다 액상량· SiO_2 · Fe_2O_3 畝량이 적었으며 C_3S 畝량은 많고 C_2S 畝량은 적은 것으로 나타났다.

화학성분 각각의 畝량과 피분쇄성 間의 關係를 斷定的으로 說明하기는 어려운 것으로 생각된다.

③ 피분쇄성이 良好한 시료는 62 μm 殘分과 通過分間에 鑛物組成 差가 적고 피분쇄성이 不良한 시료에서는 크게 나타났다. 이는 클링커가 분쇄될 때 각 클링커 광물들이 모두 동일하게 분쇄되지 않기 때문이며 破碎에 의하여 생겨나는 Alite 및 Belite 破片의 數와 形이 아주 다 달랐다.

④ Belite 群晶은 粉碎抵抗이 강하기 때문에 이것들이 많이 존재하는 클링커는 분쇄성이 나 빠진다.

〈참 고 문 헌〉

1. Butt et. al., “The interrelation between pore structure and grindability of clinkers from various burning and cooling processes”, ZEMENT KALK GIPS, pp. 27~32, 1974.
2. 田中光男等, “セメントクリンカーの被粉碎性に關する2,3の檢討”, セメント製造技術シンポジウム, pp. 18~25, 1975.
3. G. R. Gouda, “Effect of clinker composition on grindability”, CEMENT and CONCRETE RESEARCH, Vol. 9, pp. 209~218, 1979.
4. F. M. Miller, “Dusty clinker and grindability problems”, ROCK PRODUCTS, pp. 152~154, 1980.
5. 河村緊雄, “粉末檢鏡法によるクリンカーの被粉碎性の推定法”, セメント技術年報, pp. 89~92, 1982.
6. 小野吉雄, “クリンカー檢鏡による燒成條件および水和強さの推定”, セメント製造技術シンポジウム, 35, pp. 74~83, 1978.
7. E. Fundal, “Microscopy of cement raw mix and clinker”, FLS-review 25.