

저품위 석회석과 규석중의 SiO₂ 성분이 소성성에 미치는 영향

박해경* · 정현일 · 임영수

〈아세아시멘트공업(주) 기술연구소〉

I. 서 론

시멘트 원료는 석회질, 규산질, 점토질, 산화철 원료로 대별되고 있으며, 이들은 고유의 광물화학적 특성을 갖고 있는데, 기본적으로 화학조성의 적합성, 제조공정(분쇄, 혼합 등)에 대한 물리적 적응성 및 열적 결합성(이소성성)이 요구되고 있다. ⁽¹⁻⁸⁾

일반적으로 최적 소성성을 갖는 시멘트 조합원료의 구성광물은 미세 결정질의 석회석과 비표면적이 크고 결정수를 갖고 있는 규산염계 광물에 의한 영향이 크며, 또한 석회석에 함유되어 있거나 조합원료에 혼합되는 규석중의 SiO₂ 성분은 그 함량과 결정크기, 분포상태 등에 의한 원료의 분쇄성 및 소성성에 많은 영향을 미친다. 특히 quartz의 광물형태 및 size 등은 C₂S의 결정 size에 영향을 주며, 이는 quartz 결정이 미립질이면 분쇄성과 반응성도 좋으며, 결정분포가 분산된 상태라면 더욱 양호한 것으로 알려져 있다. ⁽²⁻⁶⁾ 실제 품질관리상 SM 상황 관리의 경우, 규석을 사용하는 것보다 석회석에서 SM을 상승시키면 어떠한 문제점이 있는가에 직면하게 되어 그동안 경험에 의존해 오던 사항(석회석에서 SiO₂ 성분이 높으면 소성성이 불량)들을 이론적으로 정립할 필요성을 느끼게 되었다.

그러므로 본 연구에서는 저품위 석회석과 규석중에 함유된 SiO₂ 성분이 클링커 소성성에 미치는 영향을 고찰하기 위하여, 당공장에서 사용하는 석회석에 규석을 혼합한 조합원료와 SiO₂ 함량이 높은 저품위 석회석에 규석을 혼합하지 않은 각각의 조합

원료를 제조하여, 이들 quartz의 광물형태와 입자 size 등이 소성성에 미치는 영향을 검토함으로써 kiln 생산성 향상 및 품질관리에 기여하고자 한다.

II. 실험방법

1. 출발원료

당공장에 사용하는 석회석(이하 투입 L/S) 및 SiO₂ 성분이 높은 석회석(이하 저품위 L/S)과 규석, 철광석, 경석, 점토를 사용하였는데 그 화학 성분 분석결과는 <표-1>과 같다.

2. 시료의 제조

동일 분말도의 조합원료를 제조하기 위하여 jaw crusher에서 5m/m 전통시킨 후, 원료 50g을 vibrating mill(독일 Herzog사, model; HSM 100)을 이용하여 18초 동안 분쇄하고, 실제 당공장의 규석 혼합 조합원료(이하 투입 R/M)와 규석을 혼합하지 않고 저품위 석회석을 사용한 조합원료(이하 저품위 R/M)를 입도분포 측정기(프랑스 CILAS ALCATEL사, model; 715C)에 의한 입도분포 측정과 air jet sieve(독일 ALPINE사 model; 200-LS)를 이용한 88 μ m 잔사함량을 측정함으로써 분쇄성 시험을 행하였으며, 그 배합비와 화학성분은 <표-2>와 같다.

3. 석회석과 규석중 SiO₂ 성분

석회석과 규석중의 SiO₂ 성분이 소성성에 미치는 영향을 검토하기 위하여 실제 투입 L/S과 저품위

원료의 화학성분 분석결과

〈表-1〉

성분 원료	화 학 성 분 (%)							SM	CaCO ₃ (%)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	lg. loss		
투 입 L/S	9.88	2.13	0.91	46.60	1.44	0.34	38.35	3.25	83.16
저품위 L/S	11.70	2.19	0.91	44.56	1.24	0.42	35.87	3.77	79.52
규 석	92.06	4.29	2.52	-	-	0.07	1.10	-	-
철 광 석	12.55	4.70	62.70	2.90	18.17	-	2.87	-	-
경 석	68.55	15.86	8.67	0.08	1.63	1.03	-	2.78	-
점 토	66.10	21.19	4.76	1.26	0.94	-	4.37	2.55	-

원료배합비 및 조합원료의 화학성분 분석결과

〈表-2〉

항목 원료	배 합 비 (%)					화 학 성 분 (%)					MODULUS		
	석회석	철광석	점 토	경 석	규 석	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	LSF	SM	IM
투 입 R/M	90.80	1.50	1.50	5.00	1.20	14.32	3.13	2.25	42.76	1.65	94.49	2.66	1.39
저품위 R/M	94.65	1.61	0.75	2.99	-	15.08	2.83	2.09	42.84	1.42	91.30	3.07	1.35

주) 1. 저품위 R/M의 경우, SiO₂ 함량이 높고 CaO 함량이 낮아 LSF를 투입 R/M과 동일하게 조절할 수 없으므로 burnability factor를 고려하여 SM과 관련시켜 modulus를 조정하였다.

2. $F-CaO_{1450^{\circ}}^{30} = 0.343(LSF-93) + 2.74(SM-2.3)$ ① 투입 R/M=1.4975 ② 저품위 R/M=1.5267

L/S, 규석을 분쇄하여 88 μ m 잔사와 입도분포를 측정함으로써 분쇄성 시험을 행하고, TG-DTA(일본 RIGAKU사 model; 8076AI)에 의한 열적 특성을 분석하였으며, XRD(독일 SIEMENS사 model; D500) 및 편광현미경(독일 LEITZ사 model; OPTHOPLAN-POL)에 의한 구성광물과 결정상태 등을 관찰하였다.

또한 동일조건으로 분쇄된 두 종류의 석회석(투입, 저품위)과 규석은 각 20g씩 125 μ m sieve에 의한 wet sieving(수압; 11/10sec, 시간; 1분)과 acetic acid 20% 용액에 투입, 60 $^{\circ}$ C의 가열판 위에서 30분 동안 교반, 산처리한 후 44 μ m sieve에 의한 wet sieving 후 45 $^{\circ}$ C에서 건조하여 남은 잔량으로 중량백분율을 구하였다. 그리고 편광현미경(x63)에 의한 quartz와 calcite의 size와 그 함량을 정량하고, Kirsten Theisen식에 의한 F-CaO 함량을 구함으로써 소성성을 예측하고, XRD에 의한 구성광물의 분석과 편광현미경에 의한 결정상태 등을 검정하였다.

그리고, 각 시료에 대한 quartz 형태와 크기 등을 관찰하기 위하여 acetic acid 20% 용액을 이용

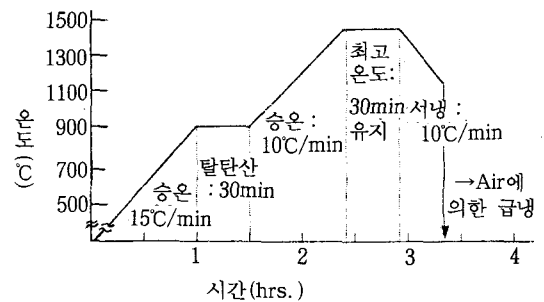
하여 30분 동안 3회씩 산처리하여 calcite를 완전히 용해시킨 후, 얻어진 quartz에 대하여 입도분포와 XRD 및 편광현미경에 의해 비교·관찰 하였다.

4. 조합원료의 소성성 시험

1) 클링커 제조

투입 R/M과 저품위 R/M을 고온전기(일본 MOTOYAMA사, model; SBH-2025, max. temp.; 1,700 $^{\circ}$ C)에서 각 클링커 광물 형성조건을 고려하여 〈그림 1〉과 같은 cycle로 소성하였다.

2) 편광현미경에 의한 클링커 검정



〈그림-1〉 소성성 시험 cycle

조합원료의 소성성을 파악하기 위하여 투입 R/M와 저품위 R/M를 소성하여 반사현미경 시료로 제조하여 반사편광법(x 200)으로 클링커 광물의 형태와 size, 분포상태 등을 관찰하였다.

3) XRD에 의한 클링커 광물의 분석

제조된 클링커는 X선 회절분석기에 의한 클링커 구성광물을 분석하였으며, 그 조건은 다음과 같다.

Item	Condition
Target	CuKα
Filter	Ni
Voltage	40KV
Ampere	25mV
Scanning Speed	0.05sec

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 분쇄성 시험 결과

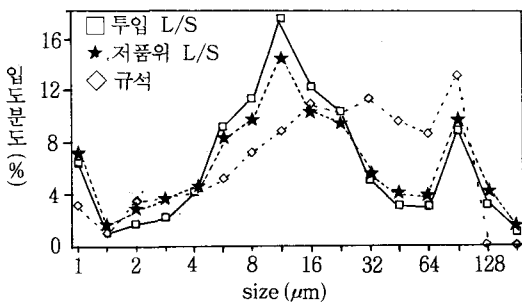
1) 석회석과 규석

투입 L/S와 저품위 L/S 및 규석을 vibrating mill에서 18초 동안 동일조건으로 분쇄하여 체잔분량과 입도분포를 측정 한 결과는 <표 3>, <표 4>, <그림 2>와 같다.

잔사 측정결과, 저품위 석회석보다 투입 석회석과 규석이 88μm 잔분이 적어 분쇄성이 양호한 것으로 나타났다.

석회석과 규석에 대한 입도분포 측정결과 규석의 경우 88μm 잔분이 적고, 석회석 간에는 투입 L/S이 44, 88μm 잔분이 적어 규석, 투입 L/S, 저품위 L/S 순으로 분쇄성이 양호한 것으로 나타났다.

이는 석회석중 SiO₂ 함량이 높을수록 quartz의



<그림-2> 석회석과 규석의 입도분포 곡선

석회석과 규석의 체잔분량 측정결과

<表-3> (단위 : %)

시료 잔사	투입 L/S	저품위 L/S	규 석
44μmR	26.9	31.2	45.3
88μmR	18.4	19.2	15.9
125μmR	8.4	10.8	4.2

석회석의 입도분포 측정결과

<表-4>

원 료 size (μm)	투 입 L/S		저품위 L/S		규 석	
1	6.4	6.4	6.7	6.7	3.1	3.1
1.5	1.0	7.4	1.3	8.1	0.8	4.0
2	1.7	9.2	2.9	11.0	3.4	7.4
3	2.2	11.4	3.5	14.6	3.6	11.1
4	4.0	15.5	4.3	19.1	4.0	15.2
6	9.1	24.6	8.3	27.4	5.1	20.4
8	11.3	35.9	9.7	37.2	7.1	27.5
12	17.5	53.4	14.4	51.7	8.8	36.4
16	12.2	65.6	10.5	62.3	10.8	47.2
24	10.3	76.0	9.5	71.9	10.1	57.4
32	5.0	81.0	5.2	77.1	11.3	68.7
48	3.0	84.1	3.9	81.1	9.5	78.2
64	2.9	87.0	3.5	84.6	8.5	86.8
96	8.7	95.7	9.6	94.3	13.1	100.0
128	3.1	98.9	4.2	98.5	0.0	100.0
192	1.0	100.0	1.4	100.0	0.0	100.0
median size (μm)	11.2		11.5		18.2	
44μm이하(%)	83.7		80.6		77.0	
88μm이하(%)	92.9		91.3		95.9	

size가 100~150μm 정도로 크고, quartz 입자가 밀집된 모자이크 구조로 이루어져 있으며, 또한 calcite 입자는 미립질과 결정질로 불균일한 분포를 보이기 때문에, ³⁹ SiO₂ 성분이 높은 저품위 L/S의 분쇄성이 불량하고, 규석 자체의 경우는 단독의 quartz 입자들의 균일한 분포로 인하여 분쇄성이 양호하게 나타난 것으로 생각된다.

2) 조합원료

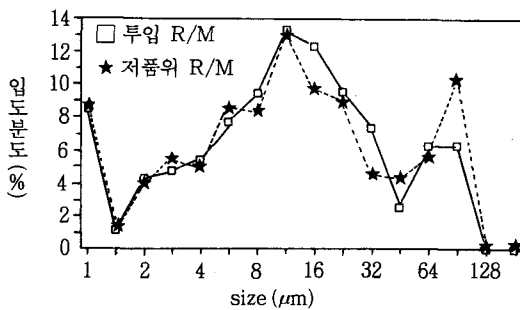
투입 R/M와 저품위 R/M의 입도분포 측정결과 는 <표 5>와 <그림 3>에 나타내었다.

각 원료를 <표 2>의 배합비와 같이 혼합한 투입

조합원료의 입도분포 측정결과

〈表-5〉

원료 size (μm)	투입 Raw Mix		저품위 Raw Mix	
	투입	Raw Mix	저품위	Raw Mix
1	8.4	8.4	8.7	8.7
1.5	1.2	9.7	1.6	10.4
2	4.4	14.1	4.2	14.6
3	4.8	19.0	5.5	20.2
4	5.5	24.5	5.1	25.3
6	7.7	32.2	8.6	33.9
8	9.4	41.7	8.4	42.4
12	13.4	55.1	13.4	55.9
16	12.3	67.5	9.7	65.6
24	9.5	77.1	9.0	74.6
32	7.4	84.6	4.6	79.3
48	2.6	87.2	4.4	83.8
64	6.3	93.6	5.8	89.6
96	6.3	100.0	10.3	100.0
128	0.0	100.0	0.0	100.0
192	0.0	100.0	0.0	100.0
median size (μm)	10.5		10.2	
44 μm 이하(%)	86.5		82.6	
88 μm 이하(%)	98.4		97.4	



〈그림-3〉 조합원료의 입도분포 곡선

R/M과 저품위 R/M를 88 μm sieve에 의한 잔사 측정결과, 투입 R/M가 15.2%, 저품위 R/M가 18.3%로 투입 R/M의 잔사함량이 낮게 나타났다.

그리고 입도분포 측정결과에서도 두 R/M간의 평균 입자크기는 유사하지만, 투입 R/M가 저품위 R/M에 비하여 미세한 입도의 함량이 많은 것으로 나타났는데, 이는 저품위 석회석과 규석의 분쇄성 시험결과와 그 경향성이 잘 일치함을 알 수 있다.

2. 석회석과 규석중의 SiO_2 성분의 관찰

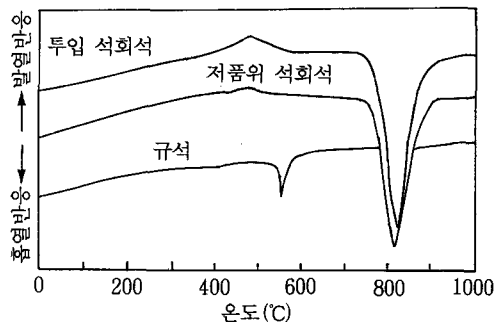
1) 시차열분석 결과

출발원료중 석회석과 규석에 대한 시차열분석 결과는 〈그림 4〉와 같다.

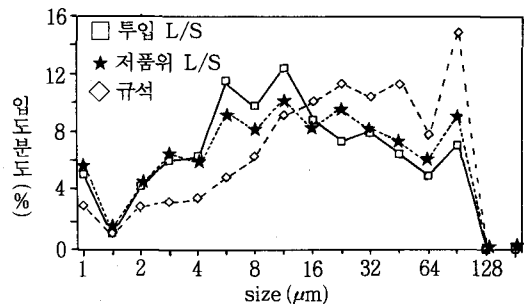
석회석과 규석의 TG/DTA에 의한 시차열분석 결과, 투입 L/S(820 $^{\circ}\text{C}$)보다 저품위 L/S(810 $^{\circ}\text{C}$)는 CaCO_3 탈탄산 온도가 낮았는데, 이는 석회석중에 SiO_2 나 Al_2O_3 성분이 많으면 이들 성분이 flux 역할을 하여 낮은 온도에서 석회석 분해가 일어나기 때문이다. 그리고 규석은 570 $^{\circ}\text{C}$ 부근에서 quartz의 변태(α 형 $\rightarrow\beta$ 형)에 의한 흡열 peak가 나타났다.

2) 입도분포 측정결과

석회석과 규석을 진동밀에서 18초동안 분쇄한 후, 이들 중의 SiO_2 성분에 대한 입도분포를 측정하기 위하여 두 석회석을 3회 반복하여 산처리한 후, 여과지(5A)를 사용하여 얻어진 quartz에 대한 입도분포를 측정된 결과는 〈표 6〉, 〈그림 5〉와 같다. 석회석과 규석을 산처리한 후 SiO_2 성분에 대한 입도분포 측정결과 석회석 간에는 투입 석회석중의 quartz가 분쇄성이 양호한 것으로 나타났으며, 규석의 경우 저품위 L/S보다 약간 rough하게 나타났다.



〈그림-4〉 석회석과 규석의 시차열분석 곡선



〈그림-5〉 산처리 후의 quartz 입도분포 곡선

〈表-6〉 산처리 후의 quartz 입도분포 곡선

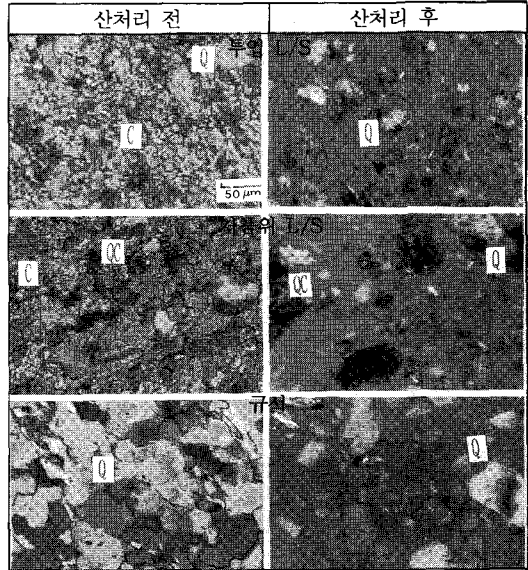
원료 size (μm)	투입 L/S		저품위 L/S		규석	
1	5.1	5.1	5.5	5.5	2.9	2.9
1.5	1.0	6.1	1.1	6.7	0.8	3.8
2	4.3	10.5	4.3	11.1	2.9	6.7
3	6.1	16.7	6.0	17.1	3.2	10.0
4	6.4	23.2	5.9	23.0	3.4	13.4
6	11.5	34.7	9.3	32.4	4.9	18.4
8	9.8	44.5	8.2	40.6	6.3	24.8
12	12.4	56.9	10.2	50.9	9.1	33.9
16	8.8	65.8	8.4	59.4	10.1	44.0
24	7.4	73.3	9.5	68.9	11.3	55.4
32	7.9	81.2	8.2	77.1	10.4	65.8
48	6.5	87.8	7.4	84.6	11.3	77.2
64	5.0	92.8	6.1	90.7	7.8	85.1
96	7.1	100.0	9.2	100.0	14.8	100.0
128	0.0	100.0	0.0	100.0	0.0	100.0
192	0.0	100.0	0.0	100.0	0.0	100.0
median size (μm)	9.8		11.6		20.2	
44μm이하(%)	86.0		82.6		74.4	
88μm이하(%)	98.3		97.8		96.3	

3) 편광현미경에 의한 관찰

quartz의 형태와 결정의 size를 관찰하기 위하여 석회석과 규석을 산처리하지 않은 시료는(〈그림 6〉 : A, C, E) 박편법으로, 산처리한 시료는(〈그림 6〉 : B, D, F) 분말법으로 검정하였다.

검정 결과, 저품위 L/S이 투입 L/S보다 quartz 결정의 함량과 결정의 size가 크게 나타났고(7~46 μm→29~72(77~100μm), 저품위 L/S은 quartz의 형태가 calcite 결정과 밀집된 모자이크 구조를 이루고 있었으며, 반면 규석은 순수한 quartz 결정과 결정의 size가 투입 L/S과 저품위 L/S에 비해 큼을 알 수 있었다. 이는 입도분포 측정결과 규석의 입도분포가 coarse size 분포가 많았던 점과 잘 일치되고 있다.

산처리 후 quartz 결정의 변화는 특히, 저품위 L/S의 경우 size가 큰 quartz의 결정과 큰 size의 calcite와 밀집된 모자이크 구조를 이루고 있는 결정이 많이 존재하고 있었다.



[C; Calcite, Q; Quartz(단독), QC; Quartz와 Calcite의 밀집된 모자이크 구조]

〈그림-6〉 석회석과 규석의 산처리 전·후 시료의 현미경 관찰사진

4) XRD에 의한 quartz 분석

석회석과 규석에 대한 산처리 전·후의 XRD 측정결과는 〈그림 7~9〉와 같다.

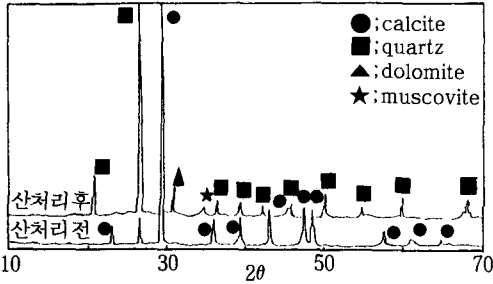
투입 및 저품위 L/S에 대한 산처리 전·후 quartz에 대한 XRD 분석결과, 산처리 후 공히 calcite peak는 나타나지 않았고, 저품위 L/S의 quartz peak intensity가 투입 L/S 경우보다 크게 나타났으며, quartz(2θ=26.5°) 외에도 dolomite(2θ=31.0°)와 muscovite(2θ=36.5°) 등의 peak가 나타나 이들 광물은 산처리의 영향을 적게 받을 수 있었다. 규석의 산처리 전·후 XRD 분석결과에서도 산처리 후의 quartz peak intensity가 높게 나타났다.

3. 조합원료중 SiO₂ 성분의 관찰

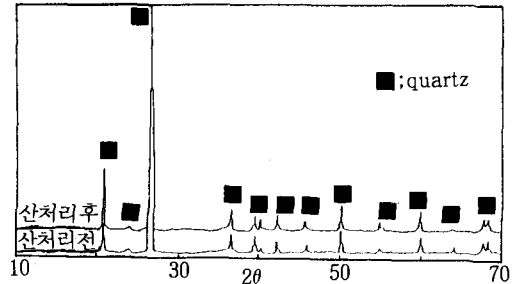
1) 편광현미경에 의한 quartz와 calcite 정량

편광현미경에 의한 조합원료중 산처리 전·후 quartz와 calcite 결정사진은 〈그림 10〉에, 그리고 정량결과는 〈표 7〉에 나타내었다.

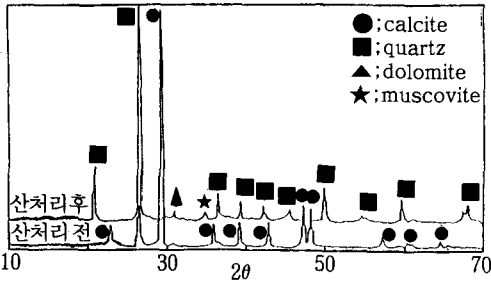
투입 R/M과 저품위 R/M에 대한 산처리 전·후 44μm wet sieving 후의 편광현미경 관찰결과 투입



〈그림-7〉 투입 L/S의 산처리 전·후 시료에 대한 X선 회절도



〈그림-9〉 규석의 산처리 전·후 X선 회절도



〈그림-8〉 저품위 L/S의 산처리 전·후 시료에 대한 X선 회절도

wet sieving에서는 두 결정 모두 투입 R/M의 경우가 함량이 많았고, size도 크게 관찰되었으며, 산처리 후 44 μ m wet sieving에서는, 저품위 L/S을 혼합한 R/M에서 함량이 많았고 size도 크게 관찰되었다.

이러한 사실로서 저품위 L/S중의 calcite는 미립질 결정의 불균일한 분포로 분쇄성 저하를 가져오며, quartz 경우는 저품위 R/M가 44 μ m 잔사중 quartz size가 큰 것으로 보아 밀집된 모자이크 구조에 의한 분쇄성 저하가 있었음을 현미경 관찰결과에서도 알 수 있었다.

2) XRD에 의한 측정

투입 및 저품위 R/M의 산처리 전·후 XRD 측정결과는 〈그림 11, 12〉와 같다.

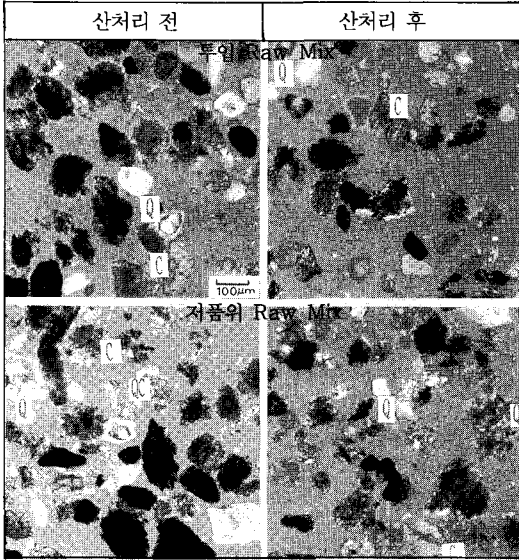
두 R/M에 대한 XRD 측정결과 125 μ m wet sieving 결과와 산처리 후 44 μ m wet sieving 결과, quartz peak intensity는 저품위 L/S 혼합 R/M 경우가 높게 나타났고, 특히 석회석중의 미량

R/M 경우는 단독의 calcite와 quartz 결정이 균일하게 분포되어 있으나, 저품위 R/M 경우는 calcite와 밀집된 모자이크 형태의 quartz 결정들이 관찰되었다. R/M에 대한 125 μ m wet sieving 결과와 산처리 후 44 μ m wet sieving 결과, 잔량에 대한 중량백분율은 저품위 R/M가 함량이 높게 나타나 투입 R/M가 분쇄성이 좋았음이 확인되었고, 편광현미경에 의한 quartz와 calcite 정량결과, 125 μ m

투입 R/M와 저품위 R/M중의 quartz와 calcite의 정량결과

〈表-7〉

시 료		항 목	중 량 백분율 (%)	정 량 결 과			추 정 F-CaO (%)
				quartz	calcite	기 타	
투 입 R/M	125 μ mR	함량 (%)	7.75	1.90	95.84	2.26	1.75
		size (μ m)		165~375	165~375	142~270	
	44 μ mR	함량 (%)	6.55	15.33	76.19	8.49	
		size (μ m)		52~188	60~210	90~120	
저 품 위 R/M	125 μ mR	함량 (%)	9.55	1.50	93.60	4.90	1.86
		size (μ m)		165~195	150~353	165~323	
	44 μ mR	함량 (%)	7.55	24.18	66.01	9.81	
		size (μ m)		53~240	75~360	60~315	



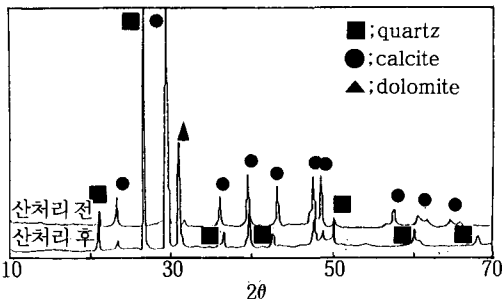
[C; Calcite, Q; Quartz, QC; Quartz와 Calcite의 밀집된 모자이크 구조]

<그림 10> 편광현미경에 의한 조합원료 관찰사진

성분인 dolomite peak ($2\theta = 31^\circ$)의 경우 산처리 후에는 peak intensity가 크게 증가되어 나타났으며, 저품위 R/M의 경우는 투입 R/M보다 peak intensity가 높게 나타났다.

이상의 석회석과 규석중의 SiO₂ 성분에 대한 관찰결과, 투입 R/M중의 SiO₂는 저품위 R/M보다는 quartz 단독 결정과 일정한 size, 균일한 분포상태 등에 의하여 분쇄성이 우수하지만, 저품위 경우는 calcite 결정과 밀집된 모자이크 형태의 결정이 불균일한 분포를 이루고 있어 분쇄성 및 소성성에 나쁜 영향을 줄 것으로 생각된다.

4. 조합원료 소성성 시험



<그림 11> 투입 R/M에 대한 산처리 전·후 X선 회절도

1) Kirsten Theisen식에 의한 소성성의 이론적인 고찰

편광현미경에 의한 quartz와 calcite 정량 결과로 Kirsten Theisen Equation에 의한 $F-CaO_{1450^\circ}^{30}$ 함량을 추정하였으며, Kirsten Theisen Equation¹⁾은 다음과 같다.

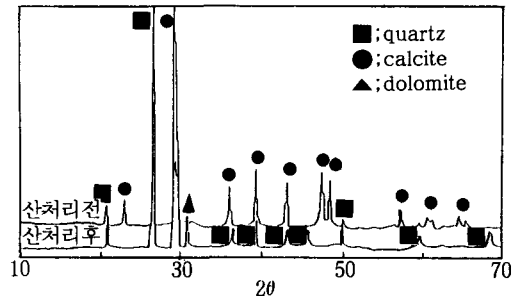
$$F-CaO_{1450^\circ}^{30} = 0.343(LSF-93) + 2.74(SM-2.3) + 0.10C_{125} + 0.83Q_{44} + 0.39A_k$$

where — LSF : Lime Saturation Factor
SM : Silica Modulus
C₁₂₅ : Content of Coarse Calcite
Q₄₄ : Content of Coarse Quartz
A_k : 100 - (C₁₂₅ + Q₄₄)

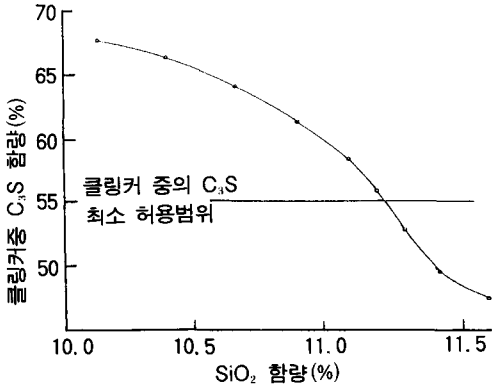
Kirsten Theisen Equation에 의한 F-CaO 추정결과 투입 R/M가 약간 높게 (0.11% ↑) 나타났는데, 이는 저품위 L/S중 quartz 결정이 calcite 결정과 모자이크 구조로 불균일하게 분포되어 있고, size가 크며, 그 함량이 많아 분쇄성을 저하시키기 때문으로 생각된다. 또한, 이로 인한 소성성에도 좋지 않은 영향을 주어 클링커광물형성이 원활하지 못한 것으로 판단된다.

2) 석회석중의 SiO₂ 함량과 C₃S 함량과의 관계⁹⁾

조합원료의 SiO₂ 함량이 같더라도 함유광물(quartz)의 양에 따라 소성성의 차이가 크게 나타나는데, <그림 13>에서와 같이 임계함량 이상이 되면 C₃S 함량이 급격히 감소하고 F-CaO 함량이 증가하여 클링커의 품질이 급격히 나빠지게 된다. [석회석중의 SiO₂ 함량이 1.1% 증가할 때 클링커의 C₃S 함량은 20% 이상 감소한다]



<그림 12> 저품위 R/M에 대한 산처리 전·후 X선 회절도



<그림 13> 석회석중의 SiO₂ 함량과 C₃S 함량과의 관계

3) 화학성분 분석

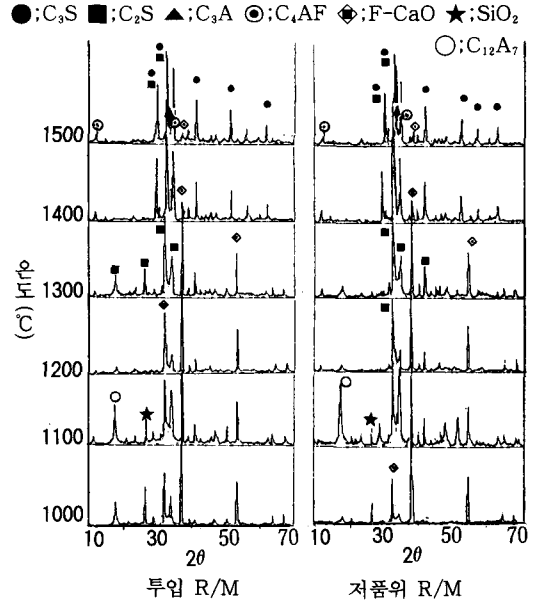
투입 R/M과 저품위 R/M를 소성하여 얻어진 클링커를 습식분석에 의한 화학성분을 분석한 결과 <표 8>과 같다.

소성성 시험결과, 이론적인 고찰에서와 같이 저품위 R/M의 클링커가 투입 R/M 대비 소성성이 불량하여 F-CaO 함량이 높게 나타났다.

4) XRD 측정결과

투입 및 저품위 R/M에 대하여 <그림 14>에 소성온도별 X선 회절도를 나타내었다.

투입 R/M과 저품위 R/M를 이용한 각 온도별 소성된 클링커의 X선 회절분석 결과, 투입 및 저품위 R/M 공히 1,300℃까지 F-CaO peak가 크게 나타났으나, 1,400℃ 이후에는 peak intensity가 크게 감소되었고, 1,300℃ 이후부터 클링커 광물이 생성됨을 알 수 있었다. 그리고 투입 R/M과 저품위 R/M를 비교시 1,500℃에서 F-CaO peak



<그림 14> 투입 R/M의 온도별 X선 회절도

intensity가 투입 R/M의 경우 낮게 나타나 투입 R/M의 경우 소성성이 양호한 것으로 나타났다.

5) 편광현미경에 의한 클링커 광물분석

투입 R/M과 저품위 R/M를 소성하여 제조한 클링커를 반사현미경 시료로 제조하여 반사편광법으로 관찰한 결과는 <그림 15>와 같다.

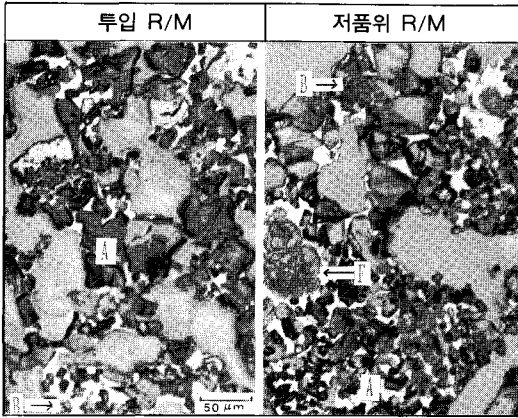
그림에서와 같이 alite 결정은 두 클링커 모두 자형으로 아주 양호하게 생성되었지만, belite 결정은 투입 R/M의 클링커 경우는 대부분 자형인 타원형으로 생성이 되었고, lamellar 구조의 belite 결정이 소량 관찰되었지만 저품위 R/M의 클링커 경우

클링커 화학성분 분석결과

<표-8>

항 목	화 학 성 분 (%)									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	F-CaO	Ig. loss
투 입 L/S	22.17	5.03	3.48	65.83	2.63	0.23	0.31	0.11	1.04	0.24
저품위 L/S	23.20	4.59	3.21	65.82	2.26	0.25	0.36	0.08	2.08	0.25

항 목	MODULUS			클링커 광물 조성			
	LSF	SM	IM	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
투 입 L/S	93.45	2.61	1.45	60.00	18.39	7.45	10.58
저품위 L/S	90.59	2.97	1.58	55.42	24.80	6.74	9.76



[A:Alite, B:Belite, F:F-CaO]

<그림 15> 편광현미경에 의한 클링커 광물 관찰사진

는 자형인 타원형으로 생성되었으나, lamellar 구조의 belite 결정의 균정과 F-CaO 균정이 관찰되었다.

IV. 결 론

석회석과 규석중의 SiO₂ 성분이 클링커 소성성에 미치는 영향에 대한 시험결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 저품위 석회석을 사용하여 조합원료 제조시 SiO₂ 함량이 높고, CaO 함량이 낮아 modulus 중 LSF와 SM의 조정이 곤란하였다.
2. 저품위 석회석과 규석에 대한 분쇄성 시험결과, 규석은 88 μ m 잔분이 적어 분쇄성이 양호하였으며, 저품위 석회석은 88 μ m 잔분이 많고, 입도분포 측정결과 96 μ m 이상의 입도 함량이 많아 분쇄성이 불량한 것으로 나타났다.
3. 저품위 석회석과 규석을 산처리한 결과, 저품위 석회석중 quartz는 coarse size의 입도 함량이 많고, 현미경 검경결과에서도 size가 크며 quartz 결정은 calcite 결정과 함께 밀집된 모자이크 구조로서 불균일하게 분포되어 있었다.
4. 저품위 석회석과 규석을 사용하여 제조한 조합원료는, 저품위 석회석을 사용한 조합원료의 경우, quartz size도 크고 함량이 많았으며, Kirsten

Theisen 식에 의한 소성성 예측에서 추정 F-CaO 함량도 규석을 사용한 조합원료보다 높게 나타났다.

5. 실제 전기로를 이용한 소성성 시험결과, 저품위 석회석을 사용한 조합원료가 F-CaO 함량이 높았고(1.04%↑), 소성된 클링커는 lamellar 구조의 belite 균정과 F-CaO 균정이 관찰되었다.

6. 결론적으로, 저품위 석회석은 석회석중 SiO₂ 함량이 높고 CaO 함량이 낮아 modulus 조정이 어렵고, quartz는 결정 size가 크며, calcite 결정과 함께 밀집된 모자이크 구조로 불균일하게 분포되어 있어, 조합원료 소성시 belite 입자를 크게 하고, belite와 F-CaO 균정이 다량 생성됨으로써, 클링커 소성성과 분쇄성 불량을 초래하게 되므로 저품위 석회석의 사용은 바람직하지 않은 것으로 사료된다.

<참 고 문 헌>

1. Kirsten Theisen, "The Influence of Raw Mix Burnability on Cement Clinker", World CEMENT AUGUST 1992, pp.17~23.
2. 李 卿喜, 大門正機, "各種 硅酸 Calcium을 出發物 質로 한 水熱反應에 關한 研究", 제12회 시멘트 심포지엄(1984), pp.48~50.
3. 노성호, 박복환, "석회석의 구성광물과 그 반응성에 대하여", 제19회 시멘트 심포지엄(1991), pp.70~77.
4. 김형선, "조합원료의 소성성 검토", 제16회 시멘트 심포지엄(1988), pp.41~51.
5. 김종락, "各種 硅石質 原料의 燒成度 試驗", 제17회 시멘트 심포지엄(1989), pp.22~28.
6. 崔 龍, "석회석 품위별 특성이 시멘트 클링커 광물생성에 미치는 영향", 한양대학교 박사학위 논문.
7. 崔相紘, "시멘트 클링커 소성반응", 제10회 시멘트 심포지엄(1982), pp.41~47.
8. 池正植, "클링커 鑛物中 Ferrite 격자상수 측정 및 현미경 관찰을 통한 냉각상태 추정", 시멘트 심포지엄.
9. S.N.Ghosh, Advances in Cement Technology, Pergamon Press Ltd., 1983.