

혼합원료의 입도 조성이 시멘트 품질에 미치는 영향

이 의 학

〈현대시멘트(주) 단양공장〉

I. 서 론

일반적으로 혼합원료의 입도분포 상태와 구성성분이 Clinkerability에 미치는 영향성은 물리·화학적 특성이 복합적으로 작용하여 그 소결기구는 매우 복잡하나 궁극적인 목적은 원료를 소결함으로써 각종 성분들이 상호반응하여 반응성이 양호한 새로운 물질, 즉 시멘트 광물을 형성토록 하는데 있다.

이러한 성분들이 반응하기 위해서는 서로 밀집된 상태에 있고 쉽게 이동이 가능할수록 반응성이 양호하다. 따라서 혼합원료 성분의 비표면적이 크면 클수록 반응은 촉진되며 원료가 미분쇄되어 결정격자가 무질서한 상태로 있을수록 반응성이 강하다고 할 수 있다. 그러나 이러한 반응성은 입도에 의해서 뿐만 아니라 소성기술이나 소성분위기, 또는 각 원료성분의 화학적인 조성이나 반응성, 분쇄성 및 함유하고 있는 미량성분들의 종류나 함량 등에 의해서 크게 달라지게 된다.

따라서 본 시험은 반응성에 미치는 다른 요인의 효과는 일정토록 하여 소성성에 미치는 영향을 최소화하도록 하고 입도분포 및 잔사함유량에 따른 크링카의 이소성 및 품질에 미치는 영향성을 조사하였

다.

II. 시험 방법

1. 사용 주·부원료 및 배합비

본 시험에 사용된 주·부원료는 당공장 투입원료를 사용하였으며 배합비는 석회포화도 및 규산율, 철율을 일정하게 유지하여 배합하였다. (LSF=95.0, SM=2.60, IM=1.46) 사용된 주·부원료의 화학분석 결과 및 배합비는 〈표-1〉, 〈표-2〉와 같다.

2. 시험 방법

1) 시차 열분석

① 혼합원료의 입도에 따른 분석: 혼합원료의 입도분포에 따른 열특성 변화를 검토하기 위해 혼합원료를 44 μ m 이하, 74~88 μ m, 149 μ m 이상으로 체가름하여 10 $^{\circ}$ C/분으로 승온하여 분석하였다.

② 혼합원료의 잔사함량에 따른 분석: 혼합원료의 잔사함량에 따른 영향을 검토하기 위하여 88 μ m 잔사함량이 0~30%인 시료를 20 $^{\circ}$ C/분으로 승온하여 분석하였다.

사용 주·부원료 화학성분

〈표-1〉

구 분	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	lg. loss
석회석	11.51	1.97	0.84	45.04	2.50	-	0.05	0.48	37.93
경 석	50.90	19.60	3.75	1.60	1.44	0.55	0.76	0.06	21.17
철광석	19.55	8.56	57.49	9.41	4.61	0.79	0.29	0.34	0.36
슬래그	33.30	13.14	2.61	45.26	6.62	0.63	0.19	0.34	-1.36

혼합원료 배합비

<표-2>

석회석	경 석	철광석	슬래그	LSF	
90.63	4.50	2.07	2.80	95.0	
SM	IM	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO
2.60	1.46	14.06	3.21	2.19	42.35

2) 소성성 시험

혼합원료의 잔사함량이 소성성에 미치는 영향을 검토하기 위하여 혼합원료를 88 μ m 체잔분의 함량이 0%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%가 되도록 분쇄하여 소성온도, 승온속도 및 소성시간을 달리하여 크링카를 제조하여 F-CaO 함량을 측정하였다. 이때의 소성조건은 다음과 같다.

구 분	승온속도	최고온도	유지시간
소성온도별	20C/분	1350, 1400, 1450C	0분
승온속도별	5, 10, 20C/분	1450C	0분
소성시간별	20C/분	1450C	0, 5, 10분

3) X선 회절분석

88 μ m 잔사함량이 0~30%인 혼합원료를 1,450C에서 10분간 소성하여 생성된 크링카를 XRD를 이용하여 크링카광물의 변화를 측정하였다.

4) 소성 크링카의 조건별 분쇄시험

① 분쇄성 측정 : 혼합원료의 잔사함량에 따라 소성된 일정량의 크링카시료를 시제 볼밀을 사용하여 일정 회전수로 분쇄한 후 Blaine (cm²/g) 을 측정하

여 분쇄성 시험을 행하였다.

② 입도분포 측정 : 88 μ m 잔사함량이 0~30%인 혼합원료를 1,450C에서 10분간 유지하여 소성한 후 진동밀에 의하여 일정시간(13초) 분쇄한 시료를 Granulometer를 사용하여 입도분포를 측정하였다.

5) 물리성능 시험

혼합원료의 잔사함유량에 따른 시멘트의 물성시험을 위하여 혼합원료를 88 μ m 체잔분함량이 0%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%가 되도록 분쇄한 후 지름 약 1cm의 성구로 제조하여 110C Dry oven에서 2시간 건조, 900C 전기로에서 2시간 탈탄산하였다. 그리고 탈탄산한 성구를 800C에서 1,450C까지 13C/분으로 승온하여 1,450C에서 15분간 유지한 후 12C/분으로 800C까지 냉각하였으며 그 이후는 방냉하였다. 제조된 크링카를 석고와 일정량 혼합 미분쇄하여 물성시험을 행하였다.

III. 시험 결과

1. 혼합원료의 입도분포에 따른 화학성분 분석결과

혼합원료를 44 μ m이하 ~ 149 μ m이상으로 아래의 <표-3>과 같이 체가름하여 화학분석을 행하였다.

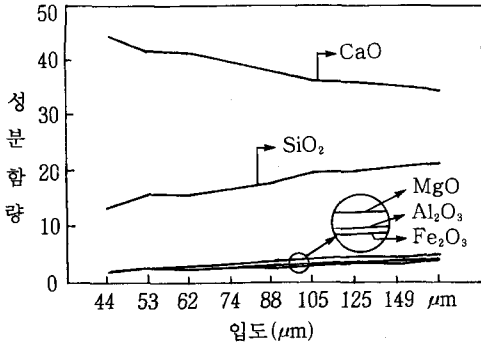
2. 시차 열분석 결과

혼합원료의 입도에 따른 화학성분 분석결과 입도가 커질수록 CaO 함량은 감소하는데 비해 SiO₂,

혼합원료 입도에 따른 화학성분 함량(%)

<표-3>

입 도 구 분	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	lg. loss	LSF	S M	I M
44 μ m >	13.14	2.34	1.92	44.43	1.52	36.19	113.40	2.31	1.74
44~53 μ m	15.66	2.61	2.25	41.65	2.63	34.52	86.07	3.22	1.16
53~62 μ m	15.74	2.68	2.33	41.10	2.83	34.25	84.31	3.14	1.15
62~74 μ m	16.85	3.25	2.68	39.63	3.08	33.93	75.12	2.84	1.21
74~88 μ m	18.00	3.65	2.76	37.99	3.99	33.12	67.24	2.81	1.32
88~105 μ m	19.73	3.90	3.20	36.12	4.27	32.11	58.33	2.78	1.22
105~125 μ m	20.12	4.30	3.28	35.80	4.77	31.33	56.34	2.65	1.31
125~149 μ m	20.99	4.40	3.44	35.08	4.66	30.72	52.99	2.68	1.28
149 μ m <	21.66	4.43	4.15	34.50	5.33	29.78	50.31	2.52	1.07



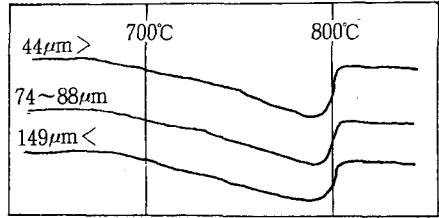
〈그림-1〉 혼합원료 입도에 따른 화학성분 함량

Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO 성분의 함량은 증가하며 특히 SiO₂ 성분은 급격히 증가하고 있다. 또한 시차 열분석 결과는 입도가 커짐에 따라 탈탄산반응 시작온도는 점차 높아지나 peak의 폭은 상대적으로 감소하고 있다. 이는 입도가 커짐에 따라서 반응성 하락에 의해 탈탄산반응이 늦어지는 것으로 보이며 상대적으로 peak 폭의 감소는 CaO 성분의 감소에 따른 탈탄산 필요 열소모량이 감소하기 때문인 것으로 보인다(그림-2).

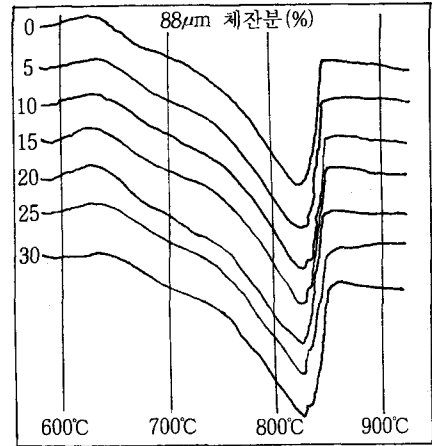
혼합원료의 잔사함량에 따른 DTA 측정결과 잔사함량이 10% 이상인 시료는 2단계의 탈탄산화 과정을 나타내고 있다. 즉 820°C 부근에서 1단계의 탈탄산반응이 이루어지고 830°C 부근에서 2단계의 탈탄산반응이 이루어지고 있으며 탈탄산 peak도 잔사함량이 증가함에 따라 상승하고 있다(그림-3).

3. 혼합원료의 잔사함량에 따른 소성시험

혼합원료의 88 μ m over size 함량에 따라 소성은



〈그림-2〉 혼합원료의 입도에 따른 DTA curve



〈그림-3〉 혼합원료 잔사함량에 따른 DTA curve

도별, 승온속도별, 소성시간별로 소성조건을 달리 하여 F-CaO를 측정한 결과는 〈표-4〉와 같다.

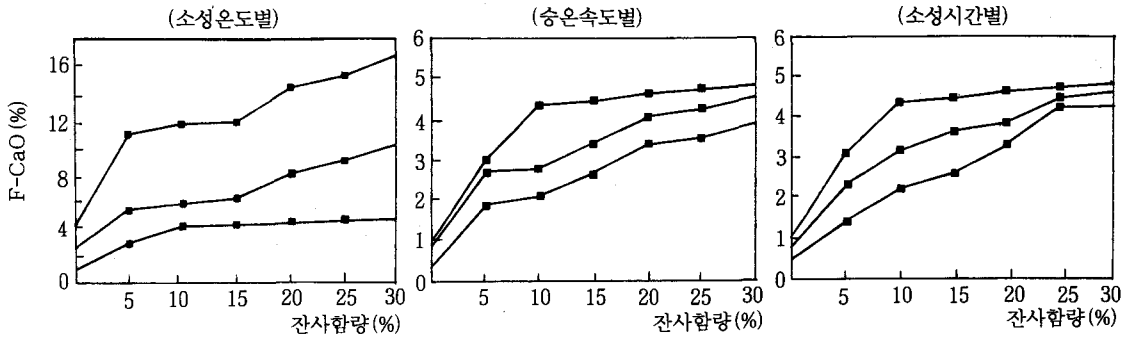
잔사함량이 증가함에 따라 F-CaO 함량은 지속적으로 증가하며 특히 잔사함량이 10% 이내에서는 F-CaO가 매우 크게 증가하고 있다(그림-4).

4. X선 회절분석 결과 〈그림-5〉

소성조건별 F-CaO 측정결과

〈표-4〉

조 건 잔 사	소성온도에 따른 F-CaO			승온속도에 따른 F-CaO			소성시간에 따른 F-CaO		
	1350°C	1400°C	1450°C	5°C/분	10°C/분	20°C/분	0 분	5 분	10 분
0 %	4.33	2.65	1.03	0.40	0.92	1.03	1.03	0.75	0.46
5 %	10.97	5.53	3.05	1.93	2.77	3.05	3.05	2.28	1.38
10 %	11.78	6.86	4.32	2.12	2.81	4.32	4.32	3.11	2.19
15 %	11.95	6.34	4.41	2.69	3.41	4.41	4.41	3.60	2.54
20 %	14.37	8.10	4.60	3.38	4.06	4.60	4.60	3.78	3.26
25 %	15.24	9.11	4.70	3.54	4.23	4.70	4.70	4.44	4.21
30 %	16.84	10.29	4.79	3.89	4.53	4.79	4.79	4.59	4.25



〈그림-4〉 혼합원료의 잔사함량에 따른 소성조건별 F-CaO 측정

혼합원료의 잔사함량에 따라 소성된 크링카의 XRD 분석결과 잔사함량이 0%인 시료는 F-CaO peak가 매우 미약하게 나타나나 5% 이상의 시료에서는 F-CaO peak가 크게 발달하고 있으며 잔사함량이 증가함에 따라 지속적으로 증가하고 있다.

5. 소성 크링카의 조건별 분쇄시험

1) 분쇄성 시험결과

혼합원료의 잔사함량에 따라 소성된 크링카의 분쇄성 시험결과는 〈표-5〉 및 〈그림-6〉과 같다.

일정한 회전수에 따른 분말도 측정결과 Blaine치가 급격히 낮아지고 있어 혼합원료의 잔사함량이 25%인 시료는 0%인 시료에 비하여 Blaine치가 약

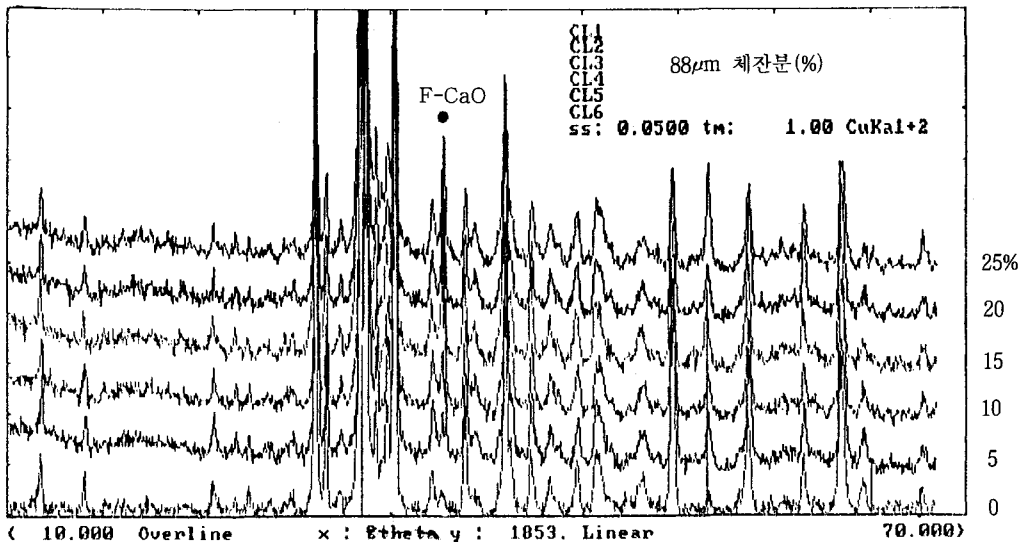
20% 정도 하락하고 있다.

2) 입도분포 측정결과

Granulometer에 의해 입도분포를 측정한 결과를 미립자군(6 μ m 이하), 중간입자군(6~32 μ m), 조립자군(32 μ m 이상)으로 나누어 〈표-6〉, 〈그림-7〉에 나타내었다.

잔사함량이 증가함에 따라 6 μ m 이하의 미립자군과 32 μ m 이상의 조립자군은 증가하는데 비하여 시멘트 수화반응에 가장 주된 역할을 하는 6~32 μ m 사이의 중간입자군은 매우 크게 감소하고 있다.

6. 물리성능 시험결과

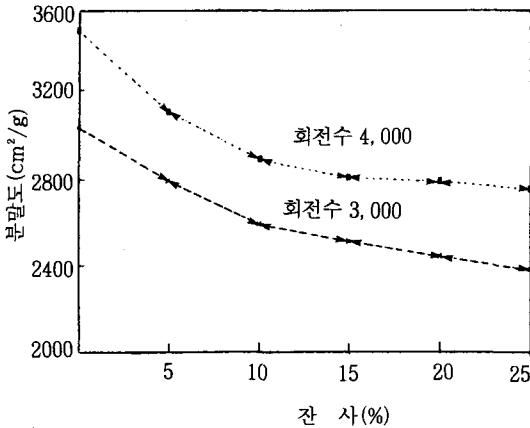


〈그림-5〉 혼합원료 잔사함량에 따른 크링카의 XRD 분석결과

시제 Ball mill 회전수에 따른 분말도 (cm²/g) 측정결과

<표-5>

구 분	0%	5%	10%	15%	20%	25%
3,000회전	3,028	2,786	2,587	2,507	2,436	2,375
4,000회전	3,475	3,101	2,884	2,804	2,785	2,749

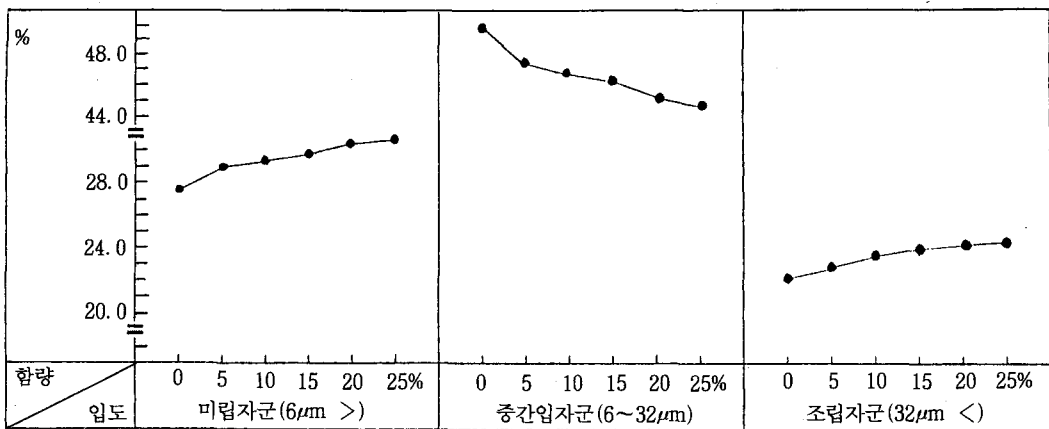


<그림-6> 시제 Ball mill 회전수에 따른 분말도 측정

물리성능 시험을 하기 위한 잔사함량별 혼합원료의 소성조건은 다음과 같다.

구 분	승온속도	최고온도	최고온도 유지시간	냉각속도
소성조건	13C/분	1,450C	15분	12C/분

<표-7>은 혼합원료의 잔사함량에 따라 소성된 시멘트의 안정도 및 압축강도 시험결과이다.



<그림-7> 혼합원료 잔사함량에 따른 입도분포 그래프

입도분포 측정결과

<표-6>

혼합원료 잔사함량 (88μm over size)	미립자균 (6μm >)	중간입자균 (6~32μm)	조립자균 (32μm <)
0%	27.5	49.7	22.2
5%	29.0	47.4	23.0
10%	29.3	46.9	23.1
15%	29.7	46.2	23.5
20%	30.3	45.1	24.0
25%	30.5	44.8	24.1

물리성능 시험결과

<표-7>

혼합원료잔사	물 성	안정도 (%)	압 축 강 도 (kg/cm ²)			
			1일	3일	7일	28일
0%		0.075	129	265	344	417
5%		0.146	129	238	319	399
10%		0.350	120	232	314	383
15%		측정불가능	116	225	294	381
20%		"	105	201	270	332
25%		"	94	183	230	308

1) 안정도 시험결과

Autoclave에 의한 안정도 시험결과 혼합원료 잔사함량이 10% 이상인 시료는 급격히 팽창하였으며 15% 이상인 시료는 측정이 불가능하였다.

이는 혼합원료의 잔사함량이 증가함에 따라 소성성이 불량해져 F-CaO 함량이 증가함에 기인하는

F-CaO 측정결과

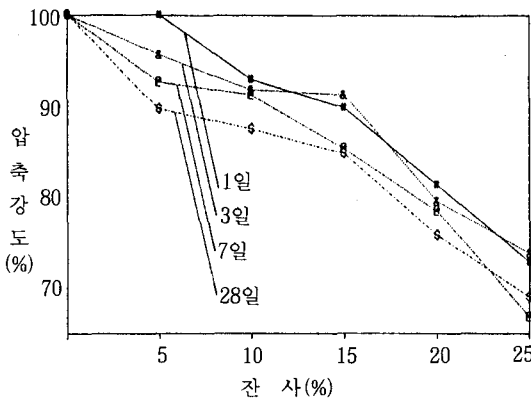
<표-8>

혼합원료 잔사(%)	0	5	10	15	20	25
F-CaO 함량(%)	0.50	1.32	1.89	2.10	3.12	3.20

것으로 X선 회절분석 결과와 일치하고 있으며 <표-8>에 F-CaO 측정결과를 나타내었다.

2) 압축강도 발현율

혼합원료 잔사함량이 0%인 시료의 압축강도 발현율을 100으로 가정했을 때의 압축강도 발현율을 그래프로 나타내면 <그림-8>과 같다.



<그림-8> 혼합원료의 잔사함량에 따른 압축강도 발현율

잔사함량에 따른 압축강도 발현율은 잔사함량이 15%까지는 완만한 하락율을 나타내나 15% 이상인 시료는 하락율이 급격하여 잔사함량이 25%인 시료는 0%인 시료에 비하여 약 30% 정도 하락하고 있다.

IV. 결 론

1. 시멘트 크링카의 소결과정이나 시멘트의 수화, 경화과정에 있어서 고상이 관여하는 많은 화학반응이 있다. 이들 반응을 일반적으로 고상반응이라 부르는데 고상-기상반응(침식), 고상-액상반응

(용해, 수화) 및 고상-고상반응(소결)의 3종류로 대별된다. 시멘트 제조시 석회석과 점토류의 원료는 먼저 Preheater zone에서 열분해하여 활성이 큰 CaO와 SiO₂ 성분으로 되고 다음에 Kiln zone에서 고상-고상반응에 의해 시멘트 화합물인 C₂S, C₃S를 생성한다. 이런 과정에서 공존하는 Na₂O, Fe₂O₃의 일부는 SiO₂와 결합하여 저융점의 glass상을 생성하고 고상-액상반응에 의하여 고상간의 반응을 촉진시킨다.

2. 고상-기상간, 고상-액상간의 반응속도는 상간의 계면반응속도에 율속되나 고상-고상간의 반응속도는 접촉부면에서 행하여지는 구성성분의 확산속도에 율속된다. 다시말해서 고체상태로 이어지는 반응에서는 접촉하는 장소, 점의 수나 면의 면적이 중요하기 때문에 기체로 이어지거나 액체로 이어지는 반응과 같이 농도와 같은 개념은 적용되지 않는다.

3. 따라서 본 시험에서와 같이 원료의 입도가 커짐에 따라서 고상간의 반응면적이 감소하고 성분의 편재로 인하여 반응속도가 저하하게 됨으로써 소성성이 불량해져 C₂S 결정의 균정현상이 나타나므로 C₃S로의 반응이 이어지지 못하여 F-CaO가 증가하게 된다. 이로 인하여 크링카광물이 충분히 발달하지 못함으로써 크링카의 분쇄성이 저하하게 되고 압축강도 또한 하락하게 되는 것으로 보인다.

4. 시멘트의 제조에서는 원료의 분체가 고온에서 고상반응에 의하여 시멘트 화합물로 변화한다. 그러므로 석회석이나 점토류의 원료를 가능한 미세하게 분쇄하고 균일하게 충분히 혼합하면 양자사이의 접촉면적은 커지게 되고 또한 생성물층도 두껍지 않기 때문에 반응 정도도 커지게 된다.

따라서 혼합원료의 입도조성에 따른 시멘트의 시험실적 품질특성 검토결과 혼합원료의 잔사함량(88μm over size %)을 10% 이내로 억제하는 것이 가장 바람직하며 15% 이상 초과시는 품질에 영향이 있을 것으로 판단되므로 분쇄가 용이한 원료의 선택, 적절한 분쇄 및 혼합효율의 향상방안 등이 검토되어야 할 것이다.