

석회석의 SiO₂/CaO 비율이 크링카 소성성 및 물성에 미치는 영향

임종우* · 임지욱 · 이의학

〈현대시멘트(주) 단양공장〉

I. 서론

최근 시멘트 품질에 관한 관심이 고조됨에 따라 각 부분별 품질향상 노력이 가속화 되어 가고 있으며, 이에 따른 품질변동인자를 확인하여 파악하고 품질의 안정화 및 개선을 위한 적절한 방법이 요구 되어지고 있다. 특히 시멘트의 품질에 영향을 미치는 많은 품질 변동인자 중에서 석회석의 특성은 원료의 분쇄성, 소성성 및 크링카의 각종 물성 등 시멘트의 전반적인 특성에 결정적인 영향을 미친다고 할 수 있다. 본 실험은 당공장 평균 품위의 석회석 중 SiO₂/CaO 비율이 다른 4종류의 석회석을 대상으로 입도분포 및 분쇄성을 측정하였으며, 동일 Modulus로 배합한 혼합원료에 대해 TG-DTA 분석과 제조 크링카에 대한 화학 분석 및 XRD 분석 등을 통하여 크링카 특성에 미치는 영향에 대하여 분석 하였으며, 시험실적 시멘트로 제작하여 각종 물리성능시험을 행하였다.

따라서 본 연구는 품질의 안정화 및 향상 방안의 일환으로 당사 단양공장의 평균 품위 석회석을 대상으로 석회석에서 SiO₂/CaO 비의 변동이 크링카의 특성에 미치는 영향성에 관하여 검토함으로써 석회석 특성에 따른 시멘트 영향성에 관한 이해 증진과 시멘트 품질안정에 기여하고자 한다.

II. 실험방법

1. 사용 주 · 부원료

본 실험은 당공장 평균 품위의 석회석중 SiO₂/CaO 비율이 다른 4종류의 석회석과 당공장 입고본 스라그, 경석, 철광석, 규석을 사용하였으며, 이들의 화학성분은 〈표-1〉에 나타내었다.

2. 시료 조제

동일조건인 혼합원료를 제조하기 위하여 각 주 · 부원료를 Jaw Crusher로 조쇄한 후 ϕ 25mm체 통과 분에 대하여 Modulus를 일정하게 유지하여 배합하였다. 배합한 혼합원료에 대해 시료조제 Ball Mill을 사용하여 일정시간(15분간) 분쇄하여 분쇄성 시험 및 시차열분석을 행하였다. 또한 일정한 Modulus의 각 혼합원료를 분말도가 일정하도록(88 μ m over size 12%선) 분쇄한후 소성조건에 따른 소성성시험을 실시하고 동일조건으로 소성한 시험실적 시멘트를 제조하여 물성시험을 행하였다. 배합비는 〈표-2〉에 나타내었으며, 여기에 유연탄 Ash 1%를 첨가하였다.

〈표-1〉 사용 주 · 부원료 화학성분

구 분	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Ig.loss	Na ₂ O	K ₂ O	tot.alkali	CaCO ₃	MgCO ₃	SiO ₂ /CaO
석회석 A	10.69	1.85	0.84	45.71	2.05	37.92	0.02	0.72	0.49	81.59	4.28	0.23
석회석 B	11.15	2.13	0.99	45.77	2.04	38.10	0.01	0.76	0.51	81.70	4.26	0.24
석회석 C	11.41	2.12	0.98	45.37	2.07	35.57	0.01	0.84	0.55	80.99	4.33	0.25
석회석 D	11.97	2.30	1.03	45.27	2.08	37.44	0.01	0.98	0.65	80.81	4.35	0.26
스라그	34.60	14.55	1.65	44.06	5.76	+1.03	0.18	0.42	0.46			
경 석	48.30	18.21	6.69	1.60	1.98	16.27	0.07	1.08	0.78			
철 광 석	4.95	14.04	53.01	8.01	2.03	5.36	0.15	0.07	0.20			
규 석	92.00	2.85	2.44	2.22	1.70	1.55	0.01	0.16	0.25			

〈표-2〉 원료 배합비 및 혼합원료의 화학성분 분석결과

	배 합 비 (%)					화 학 성 분 (%)				계 수		
	석회석	스라그	철광석	경석	규석	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	LSF	SM	IM
A	86.43	7.15	2.05	3.63	0.75	14.26	3.61	2.19	42.89	94.06	2.46	1.65
B	87.94	5.95	1.82	3.63	0.66	14.31	3.67	2.19	43.09	94.00	2.44	1.67
C	88.55	5.60	1.86	3.63	0.36	14.22	3.62	2.20	42.86	94.16	2.44	1.65
D	90.04	4.46	1.74	3.63	0.13	14.28	3.63	2.17	42.93	93.98	2.46	1.67

3. 분쇄성 시험

KS E-3600 분쇄성일지수 시험방법에 의하여 4종의 석회석에 대해 분쇄성일지수(Work Index)를 측정하였으며, 시료조제 Ball Mill에서 12분간 분쇄한 석회석과 혼합원료에 대하여 Granulomter(프랑스 CILAS ALCATEL사, model : 715)를 이용하여 입도분포측정을 측정하였다. 또한 Sieve Test를 통한 88 μ m over size 잔사함량 측정과 잔사에 대한 화학분석을 실시하였다.

4. 시차 열분석 시험

동일 분말도로 제작한 4종의 석회석과 혼합원료에 대한 열특성 변화를 검토하기 위하여 동일시간으로 분쇄한 시료를 TG-DTA(일본 RIGAKU사, model : 8076F2)를 이용하여 20 $^{\circ}$ C/분으로 승온하여 열적 특성을 분석하였다.

5. 소성성 시험

석회석 종류에 따른 혼합원료 소성성을 파악하기 위해 동일 분말도로 분쇄한 시료를 고속승온전기로(일본 MOTOYAMA사, model : SBH-2025, max. temp : 1,700 $^{\circ}$ C)를 사용하여 소성온도, 승온속도 및 소성시간을 달리하여 크링카를 제조한 후, F/CaO의 함량을 측정하였다. 소성조건은 〈표-3〉과 같으며, 크링카에 대하여 XRD(독일 SIMENS사, model : D500) 측정을 행하였다.

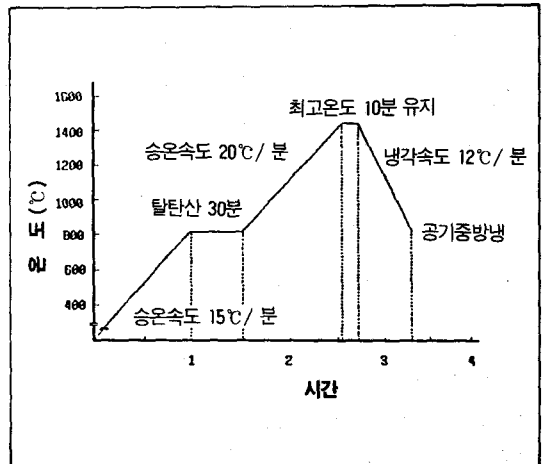
6. 물리성능시험

석회석 종류에 따른 시멘트의 물리성능 변화를 검토하기 위하여 동일 분말도로 분쇄한 혼합원료에 대하여 〈그림-1〉과 같은 조건으로 크링카를 제작하여 크링카와 이수석고(당공장 입고분)를 95.5 : 4.5의 비율로 혼합, 시료조제 Ball Mill을 사용하여 일정 회

〈표-3〉 소성성 시험 소성 조건

구 분	승 온 온 도	최 고 온 도	유 지 시 간
소성온도별	20 $^{\circ}$ C / 분	1350, 1400, 1450 $^{\circ}$ C	0분
승온속도별	5, 10, 20 $^{\circ}$ C / 분	1450 $^{\circ}$ C	0분
소성시간별	20 $^{\circ}$ C / 분	1450 $^{\circ}$ C	0분, 5분, 10분

〈그림-1〉 소성 CYCLE



전수로 분쇄한 후 Blaine(cm²/g)을 측정하여 분쇄성 측정하였으며, 동일 Blaine으로 제조후 입도분포, 압축강도, 안정도, 응결시험을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

1. 분쇄성

1) 석회석 종류에 따른 분쇄성

SiO₂/CaO 비율이 다른 4종의 석회석에 대한 분쇄성일지수 시험결과는 〈표-4〉에 나타내었다. 일반적으로 석회석의 피분쇄성은 결정입자 및 결정구조에 따라 차이가 있으나 4종의 석회석에 대한 분쇄성일지수는 〈표-4〉에 나타난 바와같이 큰 차이를 보이지 않는다. 이는 4종의 석회석이 결정입자 및 구조가 거의 유사하기 때문이라 사료된다.

〈표-4〉 석회석 분쇄성일지수 시험결과

	석회석 A	석회석 B	석회석 C	석회석 D
FEED SIZE : F(μm)	2502	2171	2181	2111
PRODUCT SIZE : P(μm)	76	87	104	90
GRINDABILITY : G(g/r)	2.7541	3.1204	3.6654	3.2617
WORK INDEX : W(kw/t)	7.1387	7.1178	6.9784	7.0366

〈표-5〉 석회석 잔사(88μm over size) 함량 및 화학성분

	88μR	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
석회석 A	11.12	14.90	2.28	1.08	43.21	2.25
석회석 B	12.18	14.97	2.30	1.08	43.17	2.24
석회석 C	12.77	14.96	2.27	1.09	43.16	2.24
석회석 D	13.09	15.14	2.29	1.12	43.16	2.26

〈표-6〉 석회석의 입도분포 측정결과

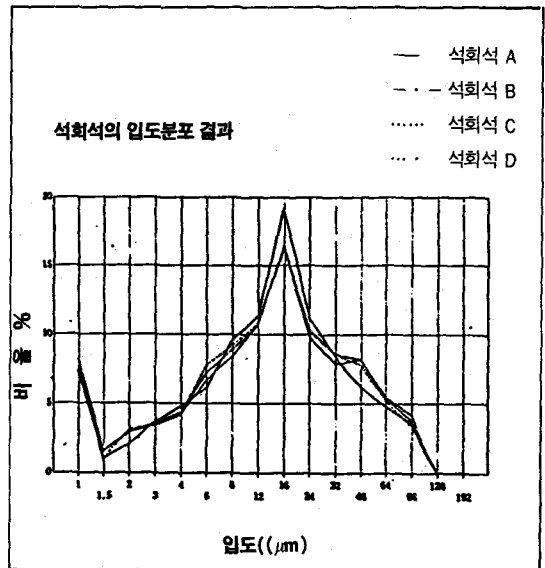
	석 회 석 A		석 회 석 B		석 회 석 C		석 회 석 D	
1 μm	7.4	7.4	8.2	8.2	8.4	8.4	8.2	8.2
1.5μm	1.0	8.4	1.0	9.2	1.5	9.9	1.6	9.8
2 μm	2.1	10.5	3.2	12.4	3.0	12.9	3.0	12.8
3 μm	3.7	14.2	3.4	15.8	3.6	16.5	3.4	16.2
4 μm	4.8	19.0	4.2	20.0	4.4	20.9	4.2	20.4
6 μm	6.1	25.1	7.8	27.8	7.2	28.1	6.7	27.1
8 μm	9.6	34.7	9.2	37.0	8.9	37.0	8.4	35.5
12 μm	11.3	46.0	10.8	47.8	10.6	47.6	10.8	46.3
16 μm	19.2	65.2	16.4	64.2	16.5	64.1	16.2	62.5
24 μm	11.2	76.4	10.2	74.4	9.8	73.9	10.4	72.9
32 μm	8.4	84.8	8.6	83.0	7.9	81.8	8.6	81.5
48 μm	6.2	91.0	7.8	90.8	8.2	90.0	8.2	89.7
64 μm	4.8	95.8	5.2	96.0	5.4	95.4	5.5	95.2
96 μm	3.6	99.4	3.4	99.4	3.9	99.3	4.2	99.4

동일조건으로 분쇄후 88μm over size에 대한 잔사함량 및 화학성분 측정결과는 〈표-5〉에 나타난 것과 같이 동일 품위의 석회석에서 SiO₂ 함량이 많을수록 잔사함량이 증가하며, 입도분포 측정결과도 석회석 SiO₂/CaO 비율이 증가할수록 〈표-6〉과 〈그림-2〉에서와 같이 조립의 입자가 증가하는 경향을 나타냈는데, 이는 석회석 중 SiO₂ 함량이 높을수록 quartz 입자는 많고, 밀집된 모자이크 구조로 이루어져 있으며, calcite 입자는 미립질과 결정질로 불균일한 분포를 보이기 때문이라 사료된다.

2) 혼합원료의 분쇄성

석회석 종류에 따른 혼합원료 입도분포 측정결과를 〈표-7〉과 〈그림-3〉에 나타내었으며, 각 혼합원료를 88μm over size 잔사함량 및 화학성분 측정결과를 〈표-8〉에 나타내었다. 석회석에서 SiO₂ 함량이 증가함에 따라 혼합원료의 잔사 함량이 증가되며, 잔사중 SiO₂ 성분은 증가하는 경향을 나타내고 있다.

〈그림-2〉 석회석의 입도분포 시험결과



2. 시차열분석 결과

4종의 석회석에 대한 DTA 측정결과는 〈그림-4〉

〈표-7〉 혼합원료의 입도분포

입도 (μm)	A		B		C		D	
	1	2	1	2	1	2	1	2
1 μm	8.2	8.2	8.3	8.3	7.0	7.0	7.8	7.8
1.5μm	1.9	10.1	1.9	10.2	1.4	8.4	1.6	9.4
2 μm	4.3	14.4	4.5	14.7	3.4	11.8	3.5	12.9
3 μm	5.0	19.4	5.0	19.7	4.8	16.6	4.8	17.7
4 μm	5.5	24.9	5.5	25.2	5.6	22.2	5.4	23.1
6 μm	7.4	32.3	7.0	32.2	7.2	29.4	7.1	30.2
8 μm	6.8	39.1	7.0	39.2	6.5	35.9	6.2	36.4
12 μm	8.6	47.7	8.4	47.6	8.3	44.2	8.7	45.1
16 μm	8.5	56.2	8.7	56.3	8.2	52.4	8.5	53.6
24 μm	11.7	67.9	11.4	67.7	11.7	64.1	11.5	65.1
32 μm	10.5	78.4	10.9	78.6	10.6	74.7	10.8	75.9
48 μm	13.0	91.4	12.7	91.3	13.7	88.4	13.3	89.2
64 μm	6.1	97.5	6.5	97.8	7.0	95.4	6.7	95.9
96 μm	1.7	99.2	1.5	99.3	3.7	99.1	3.4	99.3

와 같다. 분석결과 약 650℃ 부근부터 흡열반응을 활발히 진행하다가 800~820℃ 사이에서 반응의 정점을 이루나, 석회석 종류에 따른 차이는 나타나지 않으며, 〈그림-5〉의 혼합원료에서도 비슷한 경향이다.

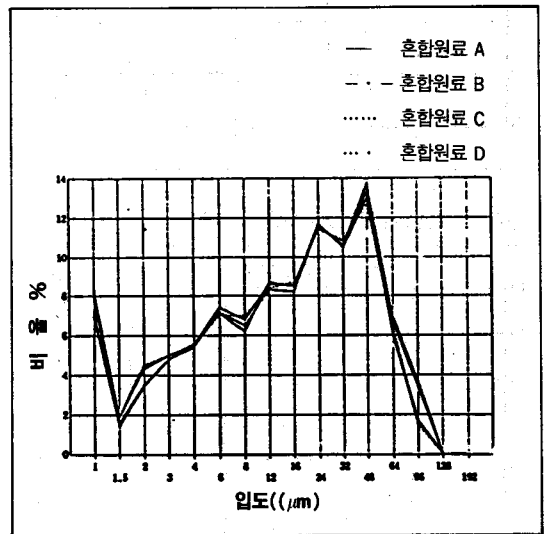
3. 소성성 시험결과

잔사함량에 의한 영향성을 배제하기 위하여 일정한 분말도로 분쇄한 혼합원료를 〈표-3〉의 조건으로 소성시험을 행한 결과를 〈표-9〉, 〈그림-6〉, 〈그림-7〉, 〈그림-8〉에 나타내었으며 〈표-10〉에 크링카의 화학분석치를 나타내었다.

분말도로 분쇄한 혼합원료를 〈표-3〉 〈표-10〉에 크링카의 화학분석치를 나타내었다.

거의 모든 조건에서 F/CaO는 석회석에 SiO₂ 함량이 높을수록 증가되는 것으로 나타났다. 이는 원료 입도에 의한 것과 SiO₂ 성분의 광물구조의 차이에 의해 발생하는 것으로 사료된다. 〈표-8〉에 나타나 있는 바와같이 석회석의 SiO₂ 함량이 증가되면 조립(88μm over size)의 SiO₂ 성분의 잔사가 증가되며, 또한 〈표-2〉의 배합비에 따라 스라그 성분이 감소하므로 유리질 성분의 SiO₂가 감소된다. 이는 Si-O-Si 망상체 구조의 실리카 성분이 감소되고 SiO₄ 사면체의 Quartz 성분의 증가로 반응성이 저하되기 때문에 석회석의 SiO₂ 성분 증대는 소성성 감소를 유발하는 것으로 사료된다. 또한 크링카 광물의 형성에 있어서도 석회석의 SiO₂ 함량이 증가됨에 따라

〈그림-3〉 혼합원료의 입도분포

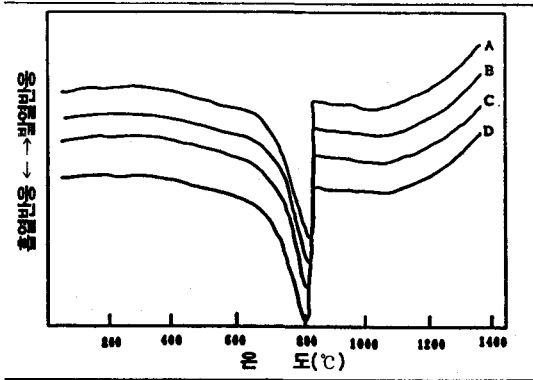


〈표-8〉 혼합원료의 잔사함량 및 화학성분

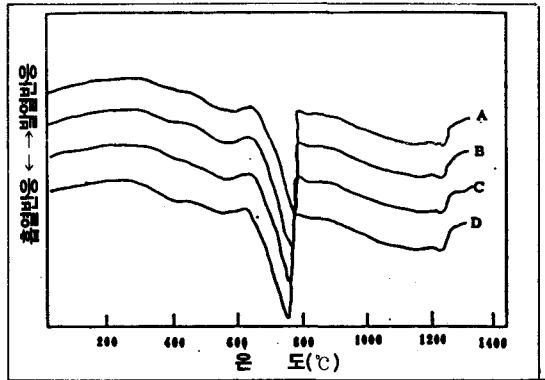
	잔사함량 (%)	화 학 성 분 (%)					
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Ig.loss
A	8.9%	14.58	3.91	2.51	42.33	3.11	32.41
B	9.2%	14.78	3.95	2.85	42.21	3.12	32.56
C	10.3%	14.95	4.05	2.90	41.82	3.12	32.76
D	10.4%	15.34	4.06	2.95	41.42	3.12	33.31

C₂S의 형성은 저하되며, C₃S 형성은 증가될 것으로

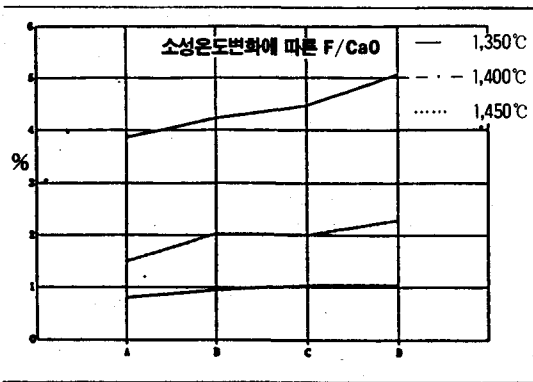
〈그림-4〉 석회석의 시차열분석결과



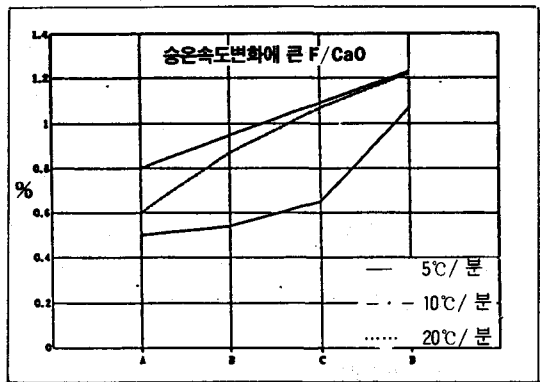
〈그림-5〉 혼합원료의 시차열분석결과



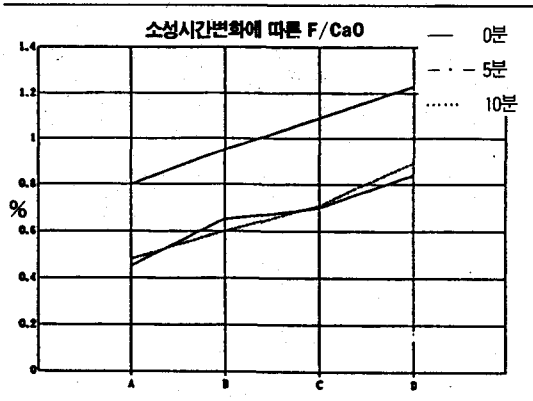
〈그림-6〉 소성온도 변화에 따른 F/CaO



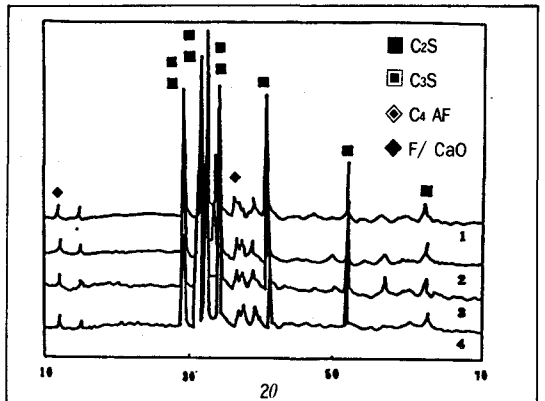
〈그림-7〉 승온속도 변화에 따른 F/CaO



〈그림-8〉 소성시간 변화에 따른 F/CaO



〈그림-9〉 크링카 XRD 분석결과



〈표-9〉 소성시험결과

구 분	소성온도 변화에 따른 F/CaO(%)			승온속도 변화에 따른 F/CaO(%)			소성시간 변화에 따른 F/CaO(%)		
	1,350℃	1,400℃	1,450℃	5℃/분	10℃/분	20℃/분	0분	5분	10분
A	3.87	1.49	0.80	0.50	0.60	0.80	0.80	0.48	0.45
B	4.23	2.02	0.95	0.54	0.87	0.95	0.95	0.60	0.65
C	4.47	2.01	1.09	0.65	1.07	1.09	1.09	0.71	0.70
D	5.06	2.29	1.23	1.07	1.22	1.23	1.23	0.89	0.84

〈표-10〉 크링카의 화학분석치

	화 학 성 분 (%)						MODULUS		
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	F/CaO	LSF	SM	IM
A	21.80	5.52	3.44	64.81	3.11	0.70	92.86	2.43	1.60
B	21.82	5.58	3.34	64.81	3.11	0.92	92.78	2.45	1.67
C	21.80	5.59	3.37	64.81	3.11	1.01	92.82	2.43	1.66
D	21.81	5.54	3.40	64.92	3.04	1.07	92.98	2.44	1.63

〈표-11〉 크링카의 분쇄성 시험결과

구 분	MILL 회 전 수						비 고
	2,000회전	2,500회전	3,000회전	3,500회전	4,000회전	최 종	
A	1,938	2,227	2,477	2,671	2,978	3,415	4,800
B	1,930	2,215	2,413	2,625	2,816	3,398	4,900
C	1,919	2,211	2,410	2,609	2,793	3,403	5,100
D	1,898	2,198	2,401	2,590	2,788	3,451	5,200

〈표-12〉 물리성능 시험결과

	잔 사		응 결		안정도 (%)	압 축 강 도(kg/cm ²)			
	Blaine(cm ² /g)	Sieve(%)	초 결(min)	종 결(min)		1일 강도	3일 강도	7일 강도	28일 강도
A	3,415	13.60	250	340	0.125	127	261	316	408
B	3,398	14.12	245	345	0.145	124	258	315	402
C	3,403	14.09	250	355	0.120	122	239	307	392
D	3,451	13.98	245	350	0.130	116	244	305	389

사료되는데, 〈그림-9〉의 크링카 XRD 분석결과도 이러한 경향을 나타내고 있다. 이는 조합원료의 SiO₂ 함량이 같더라도 광물의 구조에 따라 소성성의 차이가 크고, 유리질 실리카는 Alite와 간극질의 발달이 양호하며, Quartz계 실리카는 Belite의 생성량이 많다는 보고와 일치하고 있다. 또한 Petrosyan에 의하면 석회석의 분해 활성화 에너지는 크링카 광물 생성 활성화에너지와 밀접한 관계가 있으며, 불순물이 많이 함유 할수록 분해활성화 에너지는 낮아진다고 보고하였다. 따라서 이러한 요인들은 석회석에서 SiO₂ 함량 증가(불순물의 증가)는 C₃S 생성량을 감소시키며 C₂S의 생성량을 증가시키는 것으로 추론된다.

4. 물리성능 시험결과

1) 분쇄성 시험결과

동일조건으로 소성한 크링카에 이수석고 4.5% 첨가한 분쇄성 시험결과를 〈표-11〉에 나타내었다. 〈표-11〉에 나타난 바와 같이 석회석에서 SiO₂ 함량

이 증가하면 할수록 동일 회전수에서 분말도가 낮게 나타났다. 이는 혼합원료에서 Quartz 성분 증가에 따른 크링카에서 소성성 감소 및 C₃S/C₂S 비율의 감소와 C₃S 및 C₂S의 균정현상에 기인하는 것으로 사료된다.

2) 물리성능 시험결과

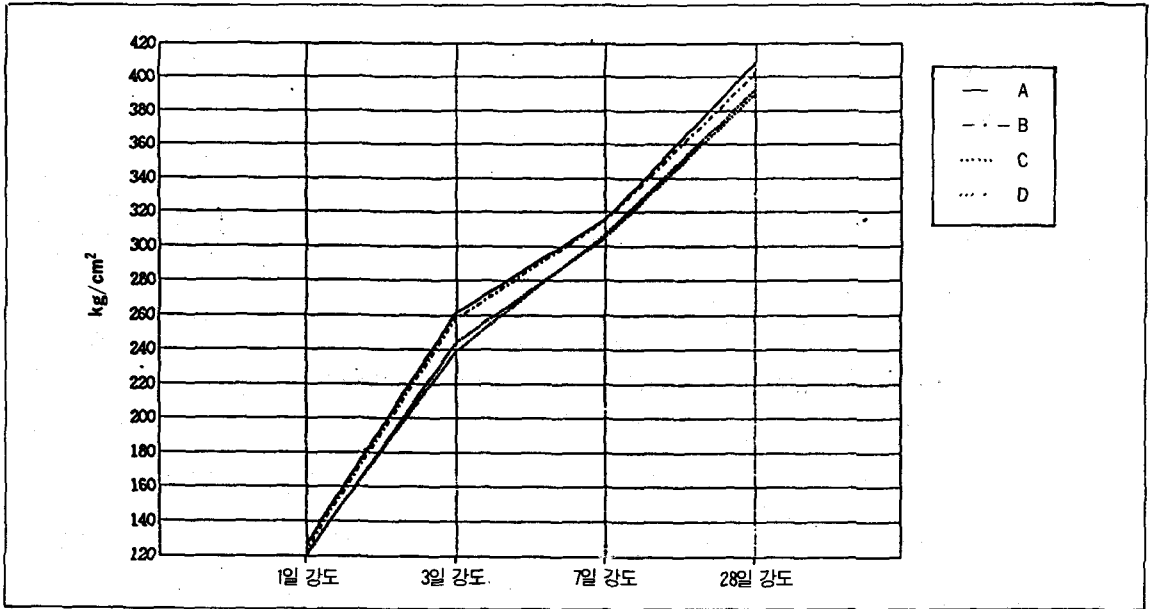
동일조건으로 제조한 시험실적 시멘트의 물리성능 시험결과를 〈표-12〉에 나타내었다. 응결, 안정도는 거의 차이를 나타내지 않았으며, 압축강도는 〈그림-10〉에 나타난 바와같이 석회석에서 SiO₂ 성분이 증가 할수록 압축강도는 10~20kg/cm² 정도 하락하는 경향을 나타내었다.

4. 결론

석회석에서 SiO₂/CaO 비율이 크링카의 소성성 및 물성에 미치는 영향성의 결과는 다음과 같다.

1) 석회석의 SiO₂/CaO 비율이 증가함에 따라

〈그림-10〉 압축강도 시험결과



Quartz 성분이 증가함으로 분쇄성이 저하되고 잔사가 증가하는데, 이는 Quartz 입자가 많아지고 밀집된 모자이크 구조를 이룬데 기인하는 것으로 사료된다.

- 2) 석회석과 혼합원료에 대한 시차열분석결과 석회석의 SiO_2/CaO 비율이 증가함에 따라 큰 차이는 나타내지 않았다.
- 3) 혼합원료에 대한 소성성 측정결과 거의 모든 조건에서 석회석의 SiO_2/CaO 비율이 높은 혼합원료의 F/CaO 는 높아지며, 이는 실리카 성분 중의 Quartz 성분의 증대와 유리질 실리카의 감소에 기인되는 것으로 사료된다.
- 4) 석회석에서 SiO_2/CaO 가 높을수록 크링카의 분쇄성은 하락하며, 압축강도는 $10\sim 20\text{kg}/\text{cm}^2$ 의 저하되는 경향을 나타냈는데, 이는 혼합원료 잔사증가와 Quartz 성분의 증대에 따른 소성성 하락 및 $\text{C}_3\text{S}/\text{C}_2\text{S}$ 비의 감소에 기인되는 것으로 사료된다.

따라서 석회석에서 SiO_2/CaO 의 비율이 증가함에 따라 분쇄성 하락을 나타내고, 동일분말도로 분쇄한 혼합원료는 결정질의 Quartz 함량의 증가로 소성성이 저하되어 F/CaO 증가, 크링카에서 $\text{C}_3\text{S}/\text{C}_2\text{S}$ 비의 감소로 인한 분쇄성 하락 및 압축강도의 하락을 유발한다. 그러므로 석회석에서 결정질 SiO_2 함량의 규제는 물론 이소성 SiO_2 부원료 사용 및 혼합원료에서 분말도 관리가 요구되어진다.

〈참고문헌〉

1. S.N.Ghosh, Advances in Cement Technology, Pergamon Press., 1983
2. Walter H.Duda, Cement Databook
3. 최룡, 안영필 “삼태산층 석회석의 품위별 특성에 관한 연구” 한국요업학회지 Vol.18, No.4, 1981
4. 김형선, “조합원료의 소성성 검토”, 제16회 시멘트 심포지엄(1988), p41~51
5. 최상훈, “시멘트 클링카 소성반응”, 제10회 시멘트 심포지엄(1982), p41~47
6. 内川 浩 “시멘트 초기물성에 미치는 원료조합물의 원료종 및 소성조건의 영향”, セメント技術年報, No.38
7. 水上國男, “석영 및 장석이 크링카의 소성반응에 미치는 영향”, セメント技術年報, No.40
8. 田代忠一, “시멘트 원료가 크링카 광물의 생성 및 몰탈 강도에 미치는 영향에 관하여”, セメント技術年報, No.22
9. 内川 浩 “화학적 계수가 크링카의 소성에 따른 특성과 수화특성에 미치는 영향”, セメント技術年報, No.42