

# Clinker Nodule Size가 시멘트 물성에 미치는 영향

최 일 규\* · 민 경 소  
 <한라시멘트 기술연구소>

## 1. 서 론

시멘트 물성에 영향을 주는 주요 인자들은 클린커, 시멘트 입도, 석고, 혼합재 등 다양하나 그 중 클린커의 영향이 대부분을 차지한다고 해도 과언은 아닐 것이다. 따라서 클린커 생성 과정을 추적하기 위해 많은 연구자들이 오랜 시간에 걸쳐 연구하여 왔으며 그 주된 내용은 Chemical Reaction에 초점을 맞추었다.

그러나 현장의 소성공정은 Chemical Reaction 뿐만 아니고 Clinker Nodulization<sup>1)</sup> 또한 매우 중요한 인자로 작용할 것이다. Nodulization Process 는 Kiln, Preheater, Calciner, Burner의 Type 등에 따라 다양하게 변화될 것이다.

따라서 본조사는 Clinker Nodulization의 부산물인 연속입도를 갖는 Clinker Nodule을 입단 대역별로 특성을 파악함으로써 Clinker Nodulization에 대한 기초자료 수집 및 최종적으로 얻어지는 시멘트의 물성을 평가하고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 출발물질

출발물질로는 3,600Ton/일 규모인 Kiln의 Cooler에서 인출되는 클린커를 Sampling하여 Clinker Nodule Size별로 5mm 이하, 5-15mm, 15-30mm, 30-50mm, 50mm 이상으로 Sieve를 이용하여 체가름하였다. 소성공정에 대한 주요 Spec.은 Table 1과 같다.

### 2.2. Clinker분석

Clinker Nodule별로 광물학적 특성을 조사하기

위해 화학분석, 색상분석, XRD분석, 광학현미경 관찰, 분쇄성 시험, 기공율 측정을 행하였으며 SO<sub>3</sub> 2.4%, 분말도 3,400cm<sup>2</sup>/g 수준으로 시멘트를 제조하여 물리실험, 수화열 측정, XRD분석 등을 실시하여 물리적 특성을 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 광물학적 특성

Clinker Nodule별로 화학분석 결과를 Table 2에 나타내었다. 주요 구성성분인 CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등은 거의 변화가 없었으나 알카리, SO<sub>3</sub>, Cl, f-CaO, Ig-loss 등은 Nodule Size별로 큰 차이를 보였다. 알카리중 Na<sub>2</sub>O는 50mm이하에서는 비슷하였으나 50mm 이상에에서는 증가하였다. K<sub>2</sub>O의 경우는 Nodule Size가 커짐에 따라 직선적으로 증가하였는데 Na<sub>2</sub>O의 경우는 Raw Mix에 혼재되어 있는 양이 매우 작고 휘발도가 매우 낮지만 K<sub>2</sub>O의 경우는 Raw Mix에 혼재된

소성공정의 주요 Specification

Table 1

설비명	Dimension	Capacity
4단 P/H	1단 : 2Vessel, 5.0M Dia 2단 : 1Vessel, 7.4M Dia 3단 : 1Vessel, 8.2M Dia 4단 : 1Vessel, 8.2M Dia	3,800T/D
SF Calciner	8.2M Dia X 15.8M H	-
Kiln	4.58M X 4.88M X 73.17M	3,600T/D
3단 Grate Cooler	1단 : 3% Slope, 18.5rpm 2단 : 3% Slope, 18.5rpm 3단 : 수평, 18.5rpm	3,800T/D (1367°C→97°C)

Clinker Nodule Size별 화학분석

Table 2

입자Size \ 화학성분(%)	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	Cl	Ins.R	f-CaO	Ig.Loss
5mm under	64.69	21.56	6.29	3.38	2.66	0.23	0.70	0.21	54	0.03	0.78	0.35
5 ~ 15mm	64.28	21.70	6.19	3.35	2.90	0.22	0.97	0.43	120	0.05	1.03	0.37
15 ~ 30mm	64.01	21.39	5.97	3.31	2.53	0.21	1.05	0.52	136	0.07	1.37	0.47
30 ~ 50mm	64.28	21.41	6.08	3.20	2.63	0.21	1.20	0.62	327	0.04	2.12	0.59
50mm over	64.01	21.22	6.16	3.18	2.47	0.28	1.47	0.73	560	0.05	2.13	0.88

양이 크고 휘발도가 크기때문인 것 같다. 또한 저용점의 알카리는 Kiln inlet부위 등 저온영역에서 휘발되어 Kiln대기가 과포화됨에 따라 Kiln Coating을 유발할 뿐만아니라 Clinker Material의 표면에 응축되어 Clinkering Material들끼리 서로 Agglomeration을 일으키고 Nodule Nuclear로 작용하게 된다. Sulphur, Chloride등은 Nodule Size가 커짐에 따라 증가하는 경향을 보이고 있다.

SO<sub>3</sub>, Cl은 대부분 Coal에 의해 유입된 것으로서 Coal 연소와 함께 Kiln 내부로 유입되고 Alkali순환계를 따라 이동중 Clinkering Material의 표면에 응축되고 Nodule의 크기가 점차 커짐에 따라 표면으로의 확산 이동경로가 길어져 냉각과정중 휘발되지 못하고 클린커 내부에 포집되는 것 같다. Ig.Loss의 증가는 주로 Sulphur, Chloride 등의 영향이라고 판단되며 그 경향은 SO<sub>3</sub>, Cl의 증가와 같음을 알 수 있다.

f-CaO는 미반응 CaO, CaSO<sub>4</sub> 등의 분해<sup>2)</sup>, 환원분위기 영향, 냉각조건의 영향등 다양한 존재에 의해 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 여기서는 미반응 CaO, CaSO<sub>4</sub> 등의 분해의 영향은 확인할 수 없었으며 Fig. 1, 2, 3, 4, 5, 6 에서와 같이 환원 분위기 및 냉각조건의 영향때문이라고 추정된다.

Fig.1은 클린커 Nodule Size별로 색상을 관찰한 결과로서 Nodule Size가 커질수록 L, A, B모두 증가하는 것을 알 수 있다. 즉, 밝고 적황색계통으로 치우침을 말하며 이것은 흔히 말하는 갈색현상<sup>3,4)</sup>이 심화된다는 것을 표시한다. 특히 30mm 이상의 Nodule은 표면은 정상적인 검은색을 나타내나 내부는 황색을 띄고 Core부근에서는 노란색의 물질들이 흡착되어 있었다. 클린커 색상은 대부분 C<sub>4</sub>AF와 관련이 있으며 환원분위기 상

태에서는 Fe<sup>3+</sup>이온이 Fe<sup>2+</sup>로 전이되면서 격자 Vacancy가 생성되고 이때 갈색으로 발색된다고 한다.

시멘트 품질에 대한 클린커 Nodule Size 영향을 조사한 Goswami, Panda는<sup>5)</sup> 25mm 이상의 클린커 Nodule에서 Brownish Core를 갖는다고 하였다. 따라서 Kiln운전이 불안정한 경우 또는 Kiln운전이 정상적일 경우라도 화염이 닿는 일부분 또는 Nodule Size가 커짐에 따라 산소의 이동경로가 길어지기 때문에 Nodule내부는 환원분위기가 조성되고 Fe<sup>3+</sup>는 Fe<sup>2+</sup>로 전이되고 C<sub>4</sub>AF는 일

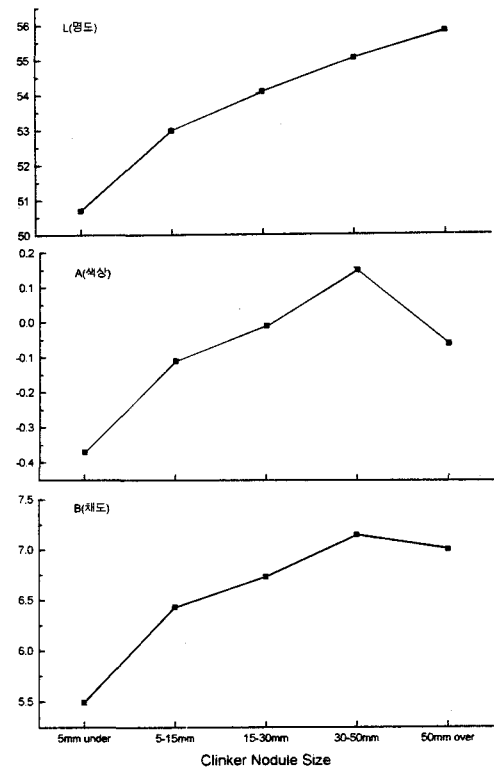


Fig. 1 Clinker Nodule Size별 색상

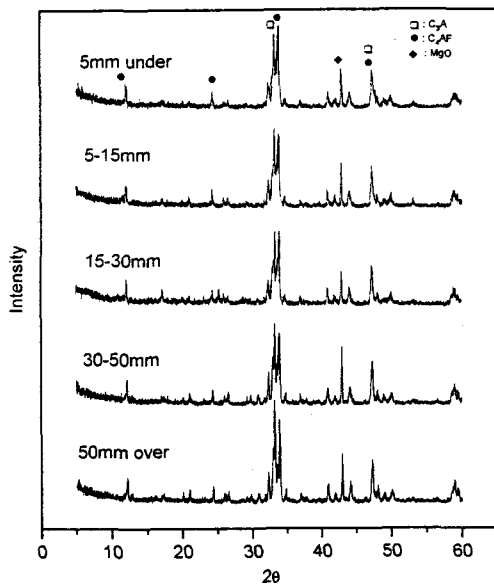


Fig. 2 Clinker Nodule Size별 XRD pattern(S.M 처리후)

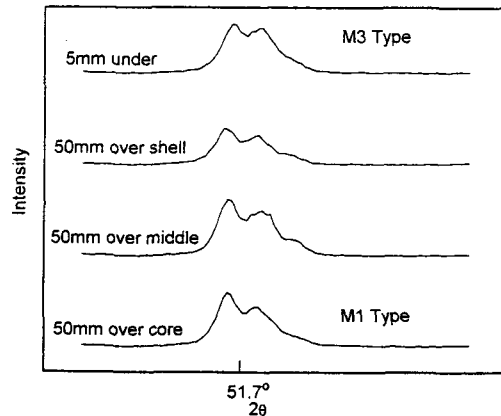


Fig. 3 Clinker Nodule Size별 XRD pattern(C<sub>3</sub>S Morphology)

부 분해되어 FeO로 존재하고 갈색을 나타내게 된다. 또한 이들 환원분위기는 C<sub>3</sub>S에 대한 Fe의 고용 때문에 C<sub>2</sub>S와 CaO로 분해를 촉진시킨다.

Fig.2는 클린커 Nodule은 S.M처리를 한후 XRD Pattern을 관찰한 결과로서 S.M처리는 클린커 광물상중 Silicate광물을 용해시키는 것으로 알려져 있다. Nodule Size가 작은 5mm 이하에서는 C<sub>3</sub>A보다 C<sub>4</sub>AF가 많은 것을 알 수 있다. 간극상중 C<sub>3</sub>A는 C<sub>4</sub>AF 보다 낮은 온도에서 결정화하기 때문에 급냉이 되었음을 알 수 있다. 이에 반해 Nodule Size가 커짐에 따라 C<sub>3</sub>A Peak가 점차 커지는 것을 보이며 이것은 Nodule Size가 커짐에 따라 소성대를 지난 시점 이후 냉각 과정에서

도 축적된 열량을 발산시키지 못하고 서냉되어 나타난 결과라고 판단된다. 또한, 환원분위기의 영향도 고려되는데 이것은 환원분위기중 냉각과정에서 C<sub>4</sub>AF는 감소하고 C<sub>3</sub>A는 증진된다고 보고하였던 Locher<sup>6)</sup> 등의 결과와도 일치한다.

서냉의 영향은 Fig.3과 같이 C<sub>3</sub>S Morphology를 XRD를 이용하여 측정함으로써도 관찰할 수 있다. 소성대에서 형성된 C<sub>3</sub>S는 냉각조건에 따라 M상, T상, R상등 7종의 변태가<sup>7)</sup> 알려져 있으나 보통 생산 현장에서는 M1, M3상이 대부분인 것으로 알려져 있다.<sup>8)</sup> M1상은 M3상보다 저온형의 반응성이 낮기 때문에 수화 활성도가 떨어지고 상대적으로 강도발현이 저조하다. Fig.3에서와 같이 5mm 이하에서는 M3형을 가짐을 알 수 있고 50mm이상의 Clinker Nodule 표면은 5mm에서와 같은 M3형이나 50mm Clinker Nodule 표면에서 내부로 XRD Pattern을 측정한 결과 저온형의 M1상을 갖고 있었다. 즉, 이것은 Nodule 표면은 Size에 상관없이 급냉 영향을 받으나 앞의 Fig.2에서처럼 Clinker Nodule의 크기가 커짐에 따라

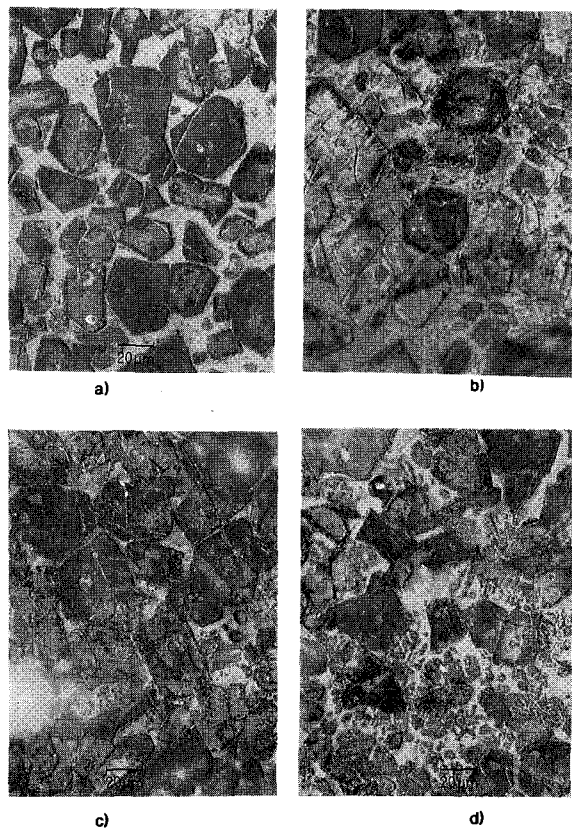


Fig. 4 Clinker Nodule Size별 광학현미경 사진(alite, ×160배)  
a) 5mm under b) 5~15mm c) 30~50mm d) 50mm over

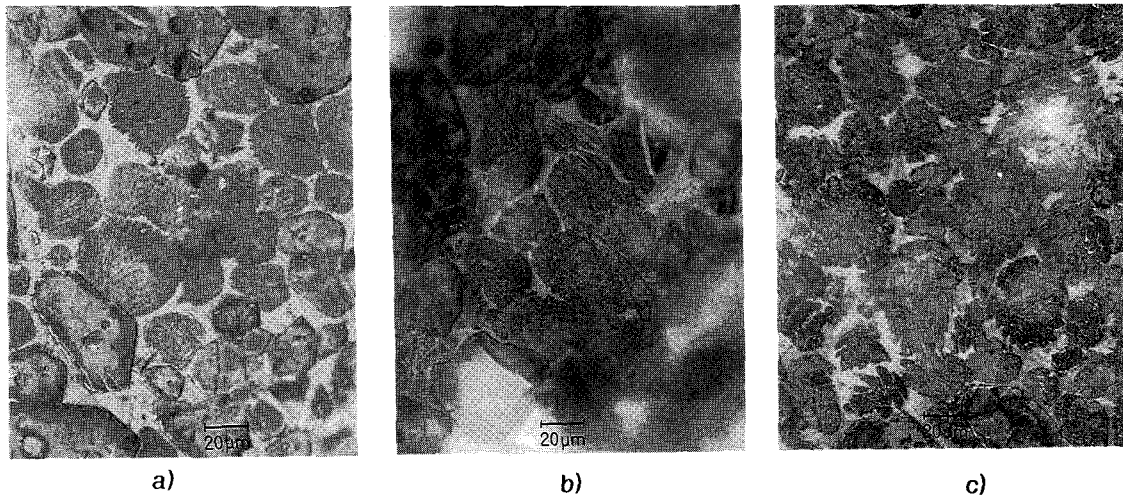


Fig. 5 Clinker Nodule Size별 광학현미경 사진 (blite, ×160배) a) 5mm under b) 30~50mm c) 50mm over

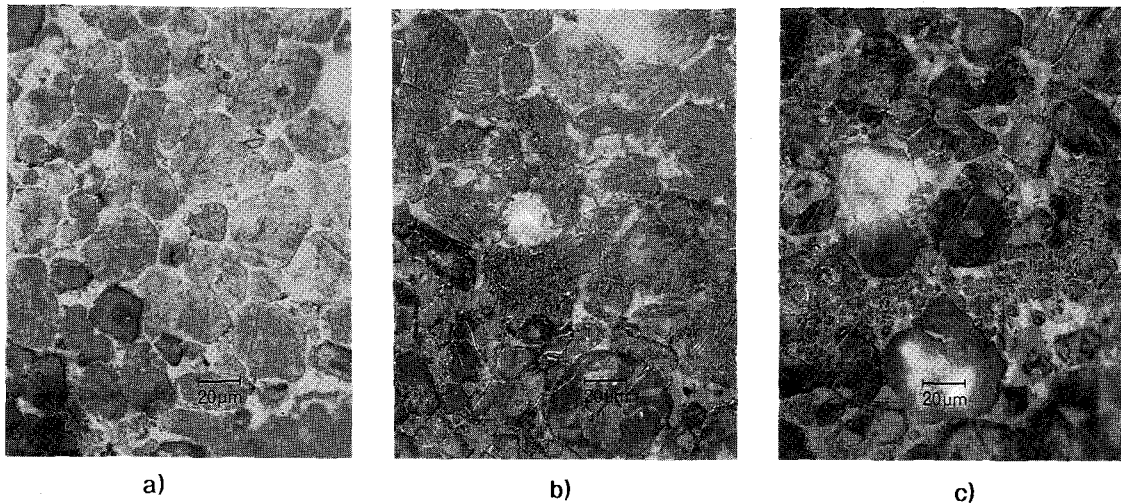


Fig. 6 Clinker Nodule Size별 광학현미경 사진 (alite+blite, ×160배) a) 50mm over표면 b) 30~50mm내부 c) 50mm over내부

내부공간은 냉각시 열발산이 어렵기 때문에 서냉되고 저온형의 수화활성이 낮은 C<sub>3</sub>S Morphology가 얻어져 강도발현이 저조하게 된다.

광학현미경을 이용하여 클린커 Nodule별 Alite의 형태를 관찰한 결과를 Fig.4에 나타내었다. 5mm이하의 클린커는 Alite의 면이 깨끗하게 나타났으나 Nodule Size가 점차 커져 30mm이상에서는 Alite의 면이 분해되어 2차 Belite들이 다량 형성되고 그 특징은 50mm이상에서 매우 심화되었다. Fig.5는 클린커 Nodule별로 Belite상태를 관찰한 것으로서 5mm이하의 클린커 Nodule은 α상과 β상의 혼재를 나타내는 Belite 특유의 줄

눈이 뚜렷하고 둥근형태를 유지하나 Nodule Size가 커짐에 따라 30~50mm에서는 Belite표면이 분해되기 시작하고 50mm이상에서는 Belite의 형상은 매우 심하게 분해되어 알아보기 힘들 정도이다. Fig.6은 30mm이상의 클린커 Nodule을 표면과 내부로 나누어 현미경 관찰한 결과로서 50mm이상의 클린커 Nodule 내부는 b), c)에서처럼 Alite, Belite가 분해되어 결정면을 알아보기 힘들다. 즉, 이것은 Fig.3의 XRD Pattern에서와 같이 클린커 Nodule의 표면은 Nodule Size에 상관없이 냉각시 급냉을 받지만 클린커 Nodule의 크기가 커짐에 따라 내부공간에서의 축적된 열량이

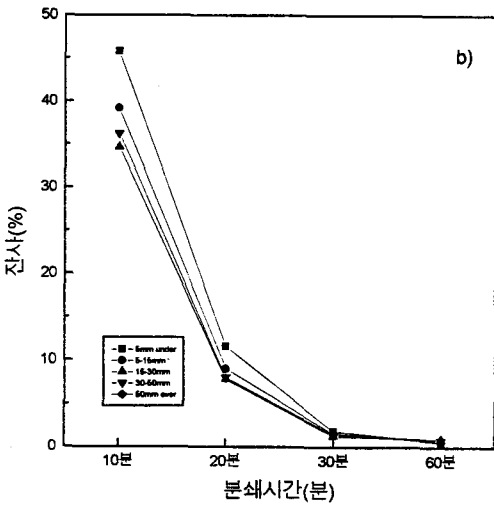
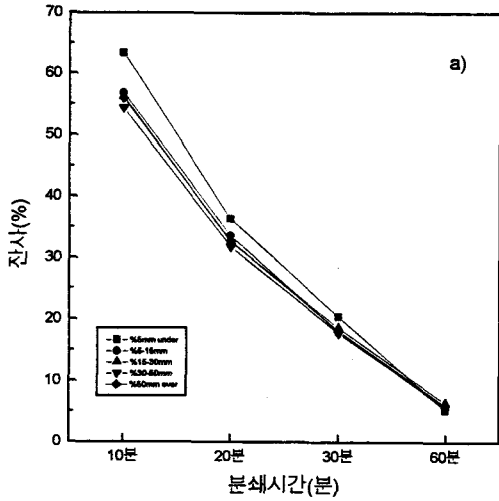


Fig. 7 Clinker Nodule Size와 분쇄성과의 관계  
a) 44µm 잔분 b) 88µm 잔분

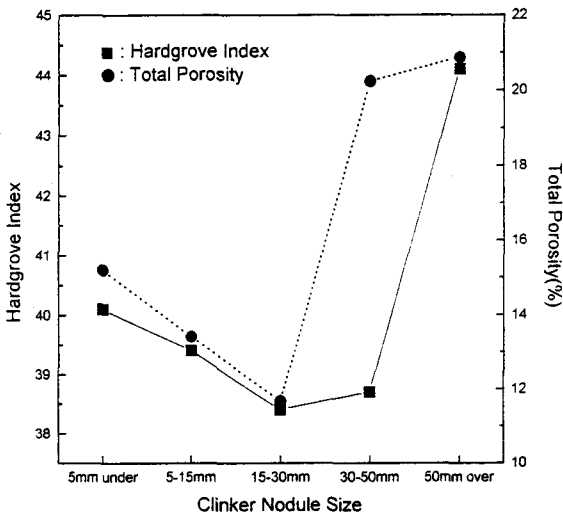


Fig. 8 Clinker Nodule Size와 분쇄성, Total porosity와의 관계

발산되는 경로가 길어져 상당히 서냉되고 강도 발현의 주요인자인 Alite, Belite가 반응성이 낮은 저온형으로 치우침을 알 수 있다.

클린커의 분쇄성을 확인하기 위해 Fig. 7, 8에서와 같이 Ball Mill에 의한 잔사측정, Hardgrove Index 측정, Total Porosity를 측정하였다. 클린커의 피분쇄성은  $C_3S$ ,  $C_2S$ , MgO, 액상량, Porosity, Dust함량 등에 의해 영향을 받는 것으로 알려져 있다.<sup>9),10)</sup> Ball Mill을 이용하여 분쇄시간을 60분까지 연차적으로 클린커를 분쇄함에 따라 44, 88 µm 잔사는 5mm 이상의 클린커 Nodule에서는 큰 차이는 없었으나 5mm 이하의 클린커 Nodule은 분쇄성이 다소 양호한 것을 볼 수 있다. 또한, Hardgrove에 의한 분쇄성의 경향은 다른 영향인자들 보다 Total Porosity에 매우 밀접한 것을 볼 수 있다.

Hardgrove Index 시험방법은 600µm 이하의 잔분을 제거하고 실험에 들어가므로 Fig. 7, 8에서의 5mm 이하의 분쇄성 차이는 600µm 이하 Clinker Dust에 의한 Ball Cushion작용 때문임을 알 수 있다.

### 3.2 물리적 특성 조사

클린커 Nodule Size별로  $SO_3$  2.4%, 분말도 3400cm<sup>2</sup>/g 수준으로 시멘트를 제조하여 물리실험한 결과를 Table 3에 나타내었다. KSL 5102, 5103 방법에 의한 표준 주도 몰량 및 응결은 Nodule Size별로 큰 차이가 없었다. 그러나 팽창

클린커 Size별 제조 시멘트 물리시험

Table 3

시험 항목 입자 Size	주도 (%)	응결 (분)	분말도 (cm <sup>2</sup> /g)	잔사(%)		팽창도 (%)	압축강도 (kg/cm <sup>2</sup> )		
				44µm	88µm		3일	7일	28일
5mm이하	24.0	220	3385	9.1	0.24	0.17	224	331	419
5~15mm	24.0	224	3360	11.4	0.33	0.23	215	327	400
15~30mm	23.7	238	3423	14.7	0.77	0.27	209	291	376
30~50mm	23.9	227	3358	14.1	0.73	0.55	208	269	337
50mm이상	23.8	271	3367	14.8	0.70	0.79	193	256	332

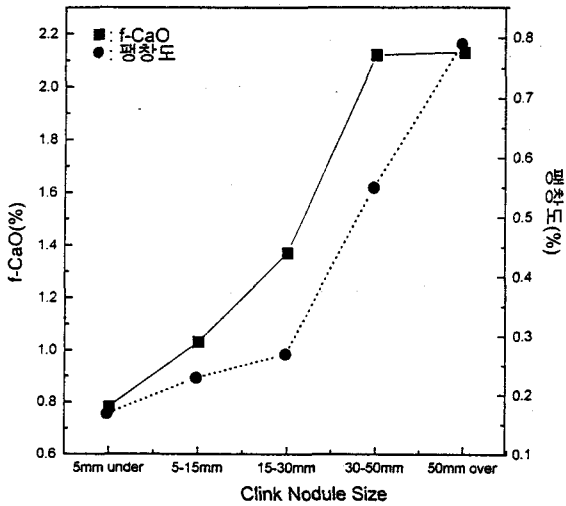


Fig. 9 Clinker Nodule Size와 f-CaO, 팽창도의와의 관계

도 및 압축강도는 Nodule Size별로 큰 차이를 보이고 있었다.

Fig.9는 Clinker Nodule Size별로 팽창도와 f-CaO의 관계를 나타내었다. 팽창도에 영향을 주는 인자로는 f-CaO, MgO함량을 들 수 있다.

Table 2에서 처럼 MgO함량은 클린커 Nodule Size가 커짐에 따라 다소 감소함에도 불구하고

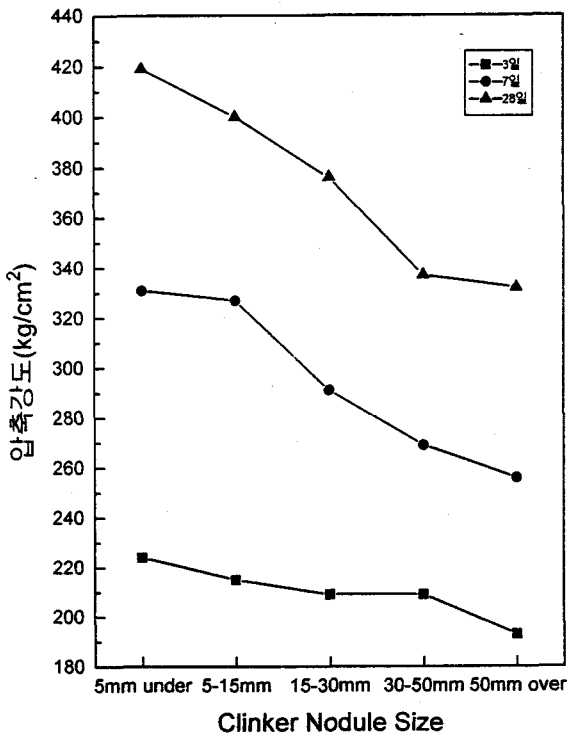


Fig. 10 Clinker Nodule Size와 압축강도의와의 관계

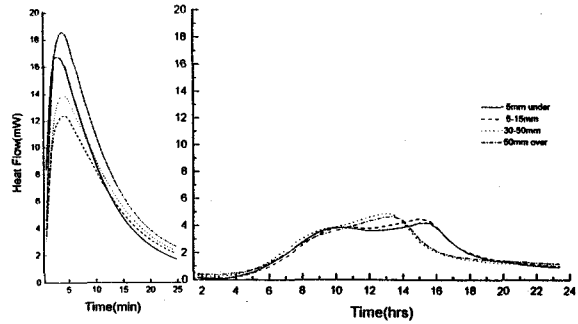


Fig. 11 제조시멘트의 Heat Liberation Curve

f-CaO 증가에 따라 직선적으로 상승함을 볼 수 있다. 또한, f-CaO함량이 1.5% 이상에서는 팽창도가 급격히 증가하므로 품질관리에 특별한 주의를 요한다.

Fig.10은 재령별 압축강도 특성을 나타내었다. 초기재령인 3일 강도에서는 50mm 이상을 제외하고는 큰 차이를 보이지 않았으나 7일, 28일로 양생재령이 증가함에 따라 30mm 이상의 큰 클린커 Nodule은 압축강도 발현율이 저조하여 낮은 강도값을 나타내었다. 이것은 앞의 화학분석, 광물학적 특성조사에서도 알 수 있는 것처럼 30mm 이상의 클린커는 높은 알카리 함량, 환원분위기 및 서냉에 의한 영향을 받기 때문에 Alite, Belite의 분해, 저온형의 수화활성이 낮은 광물로 전이되어 압축강도 발현율이 저하되기 때문으로 판단된다.

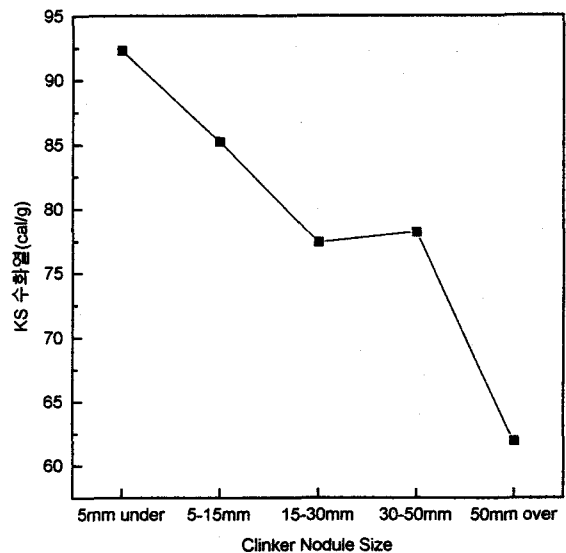


Fig. 12 제조시멘트의 KS 수화열 (28일)

Fig.11, 12는 제조시멘트의 초기수화열 및 장기 수화열을 측정한 결과이다. 30mm 이상의 클린커 Nodule은 수화활성도가 낮음에도 불구하고 높은 알카리 함량 때문에 1차 Peak가 높고 2차 Peak는 다소 앞으로 당겨지는 것을 볼 수 있다. 그러나, 28일 수화열은 Fig.10에서와 같은 이유로 낮은 값을 나타내었다.

#### 4. 결 론

당사에서 생산된 클린커를 이용하여 클린커 Nodule Size별로 광물학적, 물리적 특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

1) 클린커 Nodule Size가 커짐에 따라 알카리, f-CaO, Ig.Loss, SO<sub>3</sub>, Cl 등이 증가하는 것으로 나타났다. 또한 액상량은 큰 차이가 나타나지 않았다. 이것은 클린커 Nodule의 성장은 알카리 등의 액상의 점도를 증가시키는 물질들과 관련이 있는 것으로 판단된다.

30mm 이상의 클린커 Nodule에서 내부는 갈색 현상이 현저히 나타났으며 C<sub>3</sub>S와 C<sub>2</sub>S의 조직은 상당히 와해되었다. 또한, 저온형의 C<sub>3</sub>S가 형성되었으며 C<sub>3</sub>A가 증가하였다. 이것은 소성대에서 Frame에 의한 입자 표면에 국부적인 환원분위기가 조성되고 클린커 Nodule Size가 크기 때문에 입자 내부로 산소가 공급되지 못하기 때문이며 또한 냉각과정을 거치면서 클린커 표면은 급냉의 영향을 받지만 클린커 내부공간은 미처 냉각되지 못하고 천천히 서냉되기 때문이라고 판단된다.

이들은 물리적 특성 조사에서도 나타난 바와 같이 f-CaO의 증가에 의한 팽창도 증가, 알카리의 영향, 환원분위기 조성 및 조직의 서냉에 의한 강도 발현을 저하라는 악영향을 미친다. 따라서 Rotary Kiln에서의 클린커 물성을 좌우하는 것은 30mm 이상의 클린커 Nodule이라고 판단된다.

2) 시멘트 생산과 관련된 분쇄성 시험결과 5~50mm 사이에서는 커다란 차이는 없었으나 50mm 이상에서는 다소 분쇄성이 양호하였다. 이것은 클린커의 분쇄와 관련된 클린커 Porosity의 증가와 잘 일치하는 것을 나타내는 것이다. 또한 5mm 이하 클린커의 분쇄는 Hardgrove시험방법에서는 좋은 결과를 얻었으나 Ball mill에 의한

잔사측정에서는 매우 안좋은 결과를 얻었다. 이것은 미분의 클린커가 Ball충격을 완화하기 때문이라고 판단된다.

#### <참고 문헌>

1. I.F.Petersen, "A Model for the Size Distribution of Rotary Kiln Cement Clinker-Part 1", *World Cement Technology*, 11, 435-439 (1980)
2. F.P.Glasser and Gang-Soon Choi, "The Sulphur Cycle in Cement Kilns : Vapour Pressures and Solid Phase Stability of the Sulphate Phases", *Cement and Concrete Research*, Vol.18, 367-374(1988)
3. K.L.Scrivener and H.F.W.Talyor, "Clinker Nodules with Light-coloured Centres", *Zement Kalk Gips*, No.1, 34-39(1995)
4. V.Johansen and U.H.Jakobsen, "An Examination of Clinkers with Light Coloured Cores", *World Cement*, 8, 32-37(1993)
5. Goswami and G.Panda, "A Study of the Effect of Clinker Size on Cement Properties", *Proceedings of the 8th International Conference on Cement Microscopy*, 184-196 (1986)
6. F.W.Locher, "Influence of Burning Conditions on Clinker Characteristics", *World Cement Technology*, 67-73(1980)
7. H.F.Taylor, *Cement Chemistry*, 5-8(1990)
8. I.Maki and K.Goto, "Factors Influencing the Phase Constitution of Alite in Portland Cement Clinker", *Cement and Concrete Research*, Vol.12, 301-308(1982)
9. I.Maki, T.Tanioka, S.Ito, K.Maeda and K.Fukuda, "Texture and Grindability of the Dust Component in Portland Cement Clinker", *Cement and Concrete Research*, Vol. 24, 497- 502(1994)
10. I. Maki, S. Ito, T. Tanioka, Y. Ohno and K. Fukuda, "Clinker Grindability and Textures of Alite and Belite", *Cement and Concrete Research*, Vol.23, 1078-1084(1993)