

규석의 피분쇄성이 Raw mix의 균질도에 미치는 영향

박 영 수* · 천 종 덕 · 이 대 호 · 김 중 욱
 <한라시멘트기술연구소 품질관리실>

I. 서 론

시멘트 Raw mix의 균질도(Homogeneity)는 시멘트 품질과 에너지절약적인 측면에서 중요한 역할을 한다.¹⁾ 압축강도, 응결 등과 같은 중요한 시멘트물성을 최적화하기 위해서는 Raw mix가 가능한 한 균질해야 한다.²⁾ 반면 시멘트 원료의 불균질도(Heterogeneity)는 생산량저하, 품질저하, Kiln 공정불안정의 원인이 된다.^{3,4)}

시멘트 원료중 균질도에 영향을 미치는 것은 f-SiO₂인데 이것은 Silicate보다 미분쇄가 용이치 않고 조합원료의 반응성에 악영향을 주기 때문이다.⁵⁾ 특히 44 μ m이상의 석영입자는 석회석보다 반응성이 느릴뿐만 아니라 SiO₂ 편재에 의해서 Be-lite cluster를 형성하고 거대성장하여 Alite로의 반응을 저해시켜 소성성에 큰영향을 준다.^{6,7)} 이러한 f-SiO₂는 주로 규석질 원료에서 공급되므로 규석의 피분쇄성이 Raw mix의 균질도와 Clinker생성반응에 영향을 미치게 된다.^{8,9)}

본 실험에서는 산지가 다른 규석의 분쇄성, 소성성, 편광현미경 관찰, XRD분석을 하고 이것을 현장 Ball mill로 분쇄하여 Raw mix의 Homogeneity factor를 구하고 소성된 Clinker를 분쇄성 시험을 실시하고 반사현미경으로 관찰하여 규석의 피분쇄성이 Raw mix의 균질도와 Clinker생성반응에 미치는 영향을 고찰하였다.

II. 실험

1. 규석의 분쇄성, 소성성 시험

1-1 분쇄성 시험

각 규석의 분쇄성 시험은 Hardgrove method¹⁰⁾에 의해 행하였고 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

각 규석의 분쇄성 시험 결과

Table 1

규 석 종 류	Hardgrove Index
J 규석	92
D 규석	60
K 규석	63
M 규석	70
S 규석	69

시험결과 J규석 > M규석 \approx S규석 > K규석 \approx D규석의 순으로 분쇄성이 양호하게 나타났다. 그리고 규석별 편광현미경 사진을 Fig.1, XRD분석 결과를 Fig. 2에 나타내었고 편광현미경 사진에서 측정된 각 규석의 Grain size를 Table 2에 나타내었다.

XRD 분석결과 시험에 사용된 모든 규석이 Quartz와 Muscovite [$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$]로 구성되어 있으며 K규석의 Muscovite peak가 다소 발달되어 있었다. 편광현미경으로 측정된 각 규석의 Grain size와 피분쇄성과는 반비례하는데 이것은 Grain boundary를 분쇄하는데 소요되는 에

각 규석의 Grain size

Table 2

규 석 종 류	Grain size (μ m)
J 규석	40 - 130
D 규석	250 - 500
K 규석	400 - 600
M 규석	130 - 220
S 규석	130 - 200

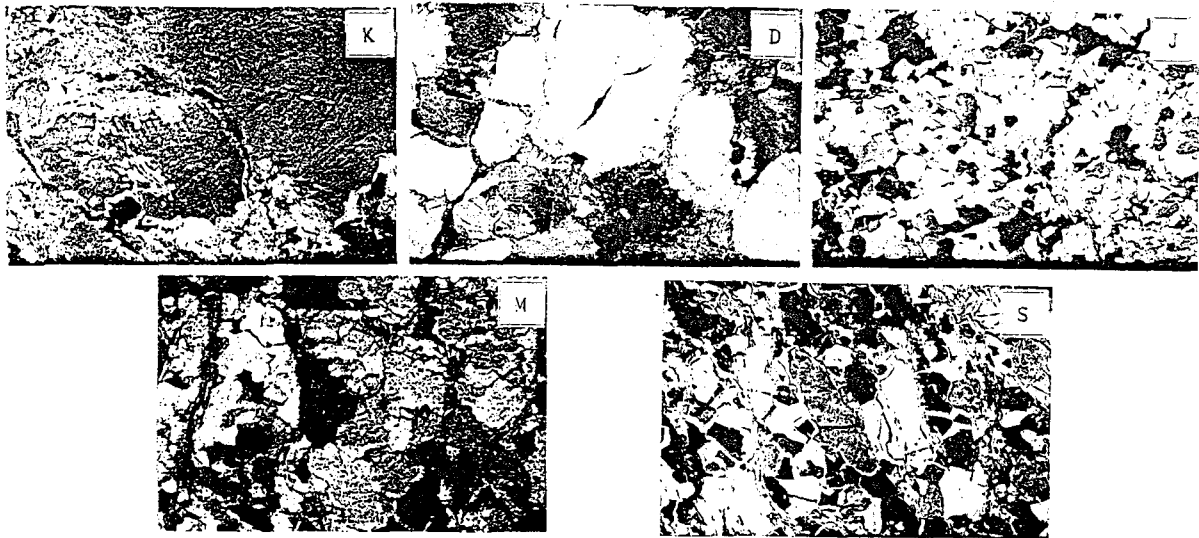


Fig. 1 규석별 편광현미경 사진 (Closed-Nicole: 128X)

너지가 Grain 자체를 분쇄하는 것보다 적기때문 이라 사료된다.

배합된 주·부원료를 실험실 Ball mill로 700회,

1-2 소성성 시험

사용원료의 화학분석 결과

각 규석을 Modulus가 일정하도록 (LSF : 96, SM : 2.45, IM : 1.5) 배합하였고 사용원료의 화학 분석 결과를 Table 3에, 배합비를 Table 4에 나타내었다.

Table 3

성분	Ig-loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	IM (Al ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃)	Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃
J규석	0.57	91.86	3.70	1.10	1.33	0.19	3.36	4.80
D규석	1.35	86.50	5.41	3.99	0.56	0.08	1.36	9.40
K규석	1.30	87.30	8.41	0.29	0.49	0.19	29.00	8.70
M규석	0.53	92.26	3.28	1.47	0.22	0.23	2.23	4.75
S규석	0.61	90.86	4.98	0.42	0.93	0.66	11.86	5.40
석회석	40.23	5.48	1.86	0.65	48.84	2.17		
혈 암	5.40	67.06	18.26	6.17	1.97	0.40		
철광석 (호주)	9.78	4.50	5.00	81.41	1.21	0.29		

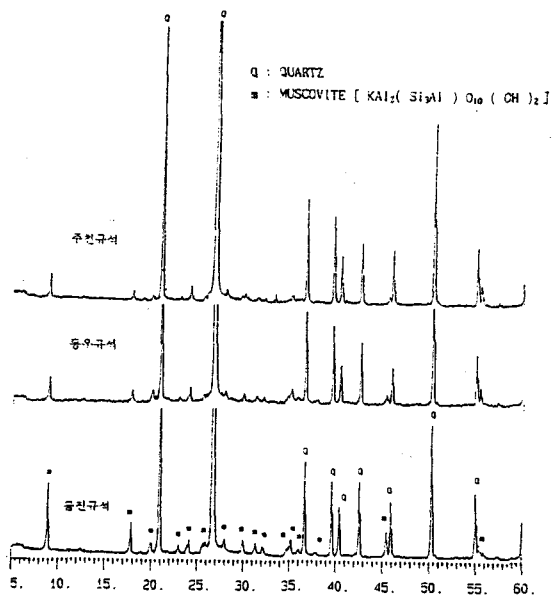


Fig. 2 각 규석의 XRD분석 결과

소성성시험시 주·부원료의 배합비

Table 4

규석 배합	J규석	D규석	K규석	M규석	S규석
석회석	86.38	86.37	86.41	86.38	86.36
혈 암	9.06	8.62	7.60	9.14	8.74
규 석	3.18	3.71	4.45	3.10	3.44
철광석 (호주)	1.40	1.30	1.54	1.38	1.45

각 규석의 소성성시험 결과

Table 5

구분 규석	700 회전		830 회전		1020 회전	
	90 μ m 잔사 (%)	PBI	90 μ m 잔사 (%)	PBI	90 μ m 잔사 (%)	PBI
J 규석	22.0	74.02	15.7	68.43	10.2	54.20
D 규석	24.4	76.44	17.8	68.18	12.3	52.22
K 규석	23.5	84.90	17.6	70.01	11.4	59.37
M 규석	22.8	73.81	17.3	64.45	10.9	54.27
S 규석	23.7	82.82	17.4	68.61	11.5	55.78

* PBI : Poly Burnability Index

830회, 1020회 분쇄하여 90 μ m 잔사를 3수준이 되도록 하여 소성성시험을 하였다.

소성성시험은 Poly방법¹²⁾에 의해 실시하였고 그 결과를 Table 5와 Fig. 3에 나타내었다.

규석별 소성성시험 결과 D 규석 > M 규석 > J 규석 > S 규석 > K 규석순으로 소성성이 양호하게 나타났다. 일반적으로 분쇄성이 양호한 규석질 원료가 반응성이 우수하여 소성성이 양호한 것으로 알려져 있으나⁵⁾ 시험결과 뚜렷한 경향을 볼 수 없었으며 화학성분의 영향도 큰 것으로 나타났다. Table 3에 나타난 바와 같이 D규석은 소성시 Flux역할을 하는 Al₂O₃ + Fe₂O₃가 9.4로 가장 높고 IM도 낮은 수준이어서 소성성이 가장 양호하고, M규석과 J규석은 고품위 규석이므로 상대적으로 Al₂O₃+Fe₂O₃가 낮으나 IM이 매우 낮은 수준이고 분쇄성이 양호하여 소성성도 양호하게 나타났으며, S규석은 Al₂O₃ + Fe₂O₃가 낮고 IM도 높으므로, K규석은 Al₂O₃ + Fe₂O₃가 높은 반면 IM이 매우 높으므로 소성성이 불량한 것으로 사료된다.

2. 공정시험

Raw mix의 화학분석 결과

Table 6

성분	Ig-loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Total	LSF	SM	IM
J 규석	35.85	13.80	3.42	2.18	42.86	1.94	100.05	97.2	2.46	1.57
D 규석	35.79	13.88	3.62	2.10	42.65	1.81	99.85	95.8	2.43	1.72
K 규석	35.69	13.80	3.44	2.05	42.62	1.96	99.56	96.8	2.51	1.68

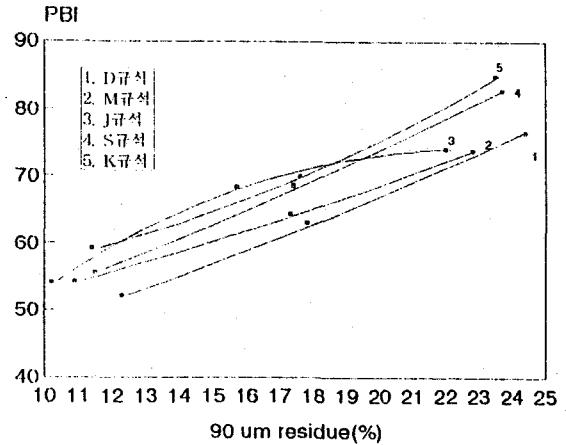


Fig. 3 각 규석의 소성성시험 결과

2-1 Raw mix의 Homogeneity Factor조사

진술한 규석중에 분쇄성이 매우 양호한 J규석과 당사와 지리적으로 근접한 D규석, K규석을 조업 중인 현장 Ball mill로 분쇄하여 Raw mix에 미치는 영향을 조사하였다. 시험기간은 '95. 2. 15 ~ 5. 18 까지 각 규석별로 30일간 시험을 행하였으며 시험기간중 Silo의 혼재기간을 제외한 15일간 시료를 채취하여 혼합, 분취하였다.

채취한 Raw mix의 화학분석 결과를 Table 6에 입도분석 결과를 Table 7에 나타냈고, 공정시험시 채취한 Raw mix를 각 입도구간별로 건식 체가름하여 Homogeneity factor를 조사한 결과를 Table 8에 나타내었다.

시험결과 분쇄성이 매우 좋은 J규석의 Homogeneity factor가 가장 양호하게 나타났는데 이것은 규석의 분쇄가 잘 이루어져 Raw mix의 각 Fraction에 고루 분포한다는 의미로 Clinker 생성 반응에 좋은 영향을 미칠것으로 사료되었으나 D 규석과 K규석은 분쇄가 잘 이루어 지지않아 125 μ m Over size에 SiO₂가 편재되어 있음을 나타내

Raw mix의 입도분석 결과

Table 7

구 분	Particle size distribution(μm)											
	1	3	4	6	12	16	24	32	48	64	96	150
J 규석	6.5	20.1	24.0	28.9	41.8	48.3	55.9	62.9	71.7	78.0	86.8	95.8
D 규석	6.6	20.8	24.8	29.8	42.7	49.3	56.7	63.8	72.7	79.0	87.3	95.2
K 규석	6.7	20.9	24.9	29.9	42.7	49.1	56.7	63.9	72.9	79.3	87.5	96.2

Raw mix의 Homogeneity factor (SiO₂ base)

Table 8

Raw mix 종류	Particle size			
	125μm Over	90-125μm	45-90μm	45μm Under
J규석 사용	1.07	1.13	1.03	0.92
D규석 사용	1.15	1.12	1.02	0.91
K규석 사용	1.20	1.20	1.04	0.87

는데 이로인해 Clinker반응에서 Alite size가 커지고 Alite결정내에 Belite inclusion이 다량 발생하는 등의 악영향을 미칠것으로 사료되어 공정시험중 채취한 Clinker의 반사현미경 관찰을 실시하였다.

2-2 Clinker의 분쇄성 시험

공정시험시 정상운전 상태의 Clinker를 각 규석별로 5회 Sampling을 하고 Mixing하여 분쇄성 시험을 실시하였다. 분쇄성 시험은 Bond의 Work Index시험방법¹²⁾에 의해 실시하였고 그 결과를 Table 9에 나타내었는데 D규석을 사용한 Clinker의 피분쇄성이 가장 불량하였다.

2-3 Clinker의 반사현미경 분석

공정시험시 정상 운전상태의 Clinker를 각 규석별로 5회 Sampling하여 반사현미경 관찰을 하였다.

현미경 관찰 결과 분쇄성이 매우 양호한 J규석 사용 Clinker는 규석원료의 분쇄성이 양호하여 Alite 결정과 Belite 결정들이 잘 혼재되어 있고 Alite 결정에 존재하는 Belite Inclusion과 Belite Cluster가 소량 관찰되었다. 그러나 D규석사용 Clinker는 Belite Cluster결정들이 다량 관찰되었고 K규석사용 Clinker는 Alite내 Belite Inclusion들이 다량관찰되었다. 이러한 현상으로 보아

Clinker의 Work Index 시험 결과

Table 9

구 분	J규석 사용 Clinker	D규석 사용 Clinker	K규석 사용 Clinker
F ₈₀ (μm)	1816.4	1918.4	1926.7
P ₈₀ (μm)	107.9	109.0	109.5
Gbp (g)	1.493	1.314	1.515
Work Index	15.3	17.0	15.1

(주) Homogeneity Factor

: Raw mix의 균질도를 나타내는 계수

ex) SiO₂ base

o Raw mix sample : SiO₂% : 13.8

o Material taken for examination : 125μm Over fraction ----- (1)

o Material in (1) as% of the whole mix : 7.2

o SiO₂ % in (1) : 14.2

o SiO₂ in (1) as% of the total raw mix

(Distribution %)

$$= (46.4 \times 7.2) / 13.8 = 7.4 \%$$

∴ Homogeneity factor (SiO₂ base)

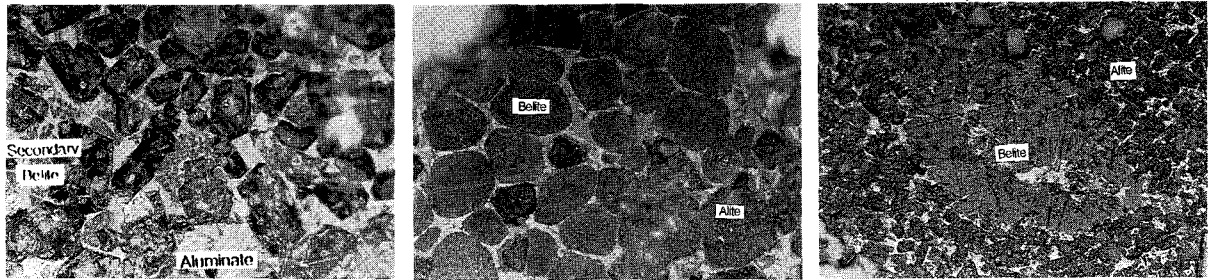
$$= \text{Distribution \%} / \text{Sample \%} = 7.4 / 7.2 = 1.03$$

분쇄성이 불량한 규석 원료중 결정의 크기가 큰 SiO₂ 성분의 혼입으로 인한 편재현상이 일어나 원료의 배합 및 혼합이 균일하게 이루어지지 않은 것으로 나타났다. 또한 이러한 원인이 Clinker의 분쇄성을 저하시킨 것으로 사료된다.

III. 결 론

상기 시험결과 아래와 같은 결론을 얻었다.

① 산지가 다른 규석의 분쇄성 시험결과 각 규석의 피분쇄성은 편광현미경으로 측정된 Grain size와 반비례하는것으로 나타났다. 이것은 Grain boundary를 분쇄하는데 소요되는 에너지가 Grain



(J규석 사용)

(D규석 사용)

(K규석 사용)

Fig.4 Clinker의 반사현미경 사진

자체를 분쇄하는 에너지보다 적기 때문이라 사료 된다.

② 규석별 소성성 시험 결과 일반적으로 분쇄성이 양호한 규석질 원료가 반응성이 우수하여 소성성이 양호한것으로 알려져 있으나 시험 결과 뚜렷한 경향을 볼수 없었으며 화학성분의 영향도 큰것으로 나타났다.

③ 규석중 피분쇄성이 매우 양호한 J규석과 당사와 지리적으로 근접한 D규석, K규석을 조업중인 현장 Ball mill로 분쇄하여 Raw mix의 Homogeneity factor를 구하고 소성된 Clinker를 반사현미경으로 관찰하여 규석의 피분쇄성이 Raw mix의 균질도와 Clinker반응에 미치는 영향을 고찰하였는데 그 결과 피분쇄성이 용이한 규석을 사용한 Raw mix의 균질도(Homogeneity)가 가장 양호하였으며 현미경 관찰 결과 분쇄성이 매우 양호한 J규석사용 Clinker는 규석원료의 분쇄성이 양호하여 Alite 결정과 Belite 결정들이 잘 혼재되어 있고 Alite 결정에 존재하는 Belite Inclusion과 Belite Cluster가 소량 관찰되었다. 그러나 D규석사용 Clinker는 Belite Cluster결정들이 다량 관찰되었고 K규석사용 Clinker는 Alite내 Belite Inclusion들이 다량 관찰되었다. 이러한 현상으로 보아 분쇄성이 불량한 규석 원료중 결정의 크기가 큰 SiO₂ 성분의 혼입으로 인한 편재현상이 일어나 원료의 배합 및 혼합이 균일하게 이루어지지 않은 것으로 나타났다. 또한 이러한 원인이 Clinker의 분쇄성을 저하시킨 것으로 사료 된다.

< 참고 문헌 >

1. G.Goswami, J D Panda and S Chatterjee, " A study of homogeneity of cement raw mixes processed in two types of mills ",

World cement, PP 489-492 (1990)
 2. Humpola H, " Practical control of the reactivity of cement raw meal", ZKG,42(7) PP 360 - 364 (1989)
 3. Sprungs, "Influence of process technology on cement properties", ZKG,38(10), PP 577-585 (1985)
 4. Grigel W Oberhenser, Gand Wolter, "An investigation on the heterogeneity of raw materials and raw meals and what they tell about the burning behaviour", ZKG, 38(10) PP 589- 590 (1985)
 5. G.Gauda, "Cement raw materials : Their effect on fuel consumption ",Rock products, 80(10), PP 60-64 (1977)
 6. N. H. Christensen, " Burnability of cement raw mixes at 1400°C -II The effect of the fineness", Cem.Conc.Res.,Vol. 9, PP 285 - 294 (1979)
 7. 坪井井龍明, 池田元孝, " 현장 Kiln 에서의 이소성에 대한 고찰 ", 일본 시멘트 기술연보, XXVI, PP 131-133 (1972)
 8. 赤津健外, " 원료입도가 Clinker의 광물조성, 결정 입도 및 이소성에 미치는 영향 ", 일본 시멘트 기술연보 (1965)
 9. 河村敏雄外, " 석영 및 장석이 Clinker의 소성반응에 미치는 영향 ", 일본 시멘트 기술연보 (1968)
 10. ASTM D 409, " Standard test method for grindability of coal by the Hardgrove-machine method , Annualbook of ASTM standards ", Vol.05 (1986)
 11. KRUPP POLYSIUS, "FORSCHUNG UND ENTWICKLUNG ", GERMAN
 12. KSE 3600, 분쇄성 일지수 시험방법, 한국 공업규격 (1975)