

Raw Mix의 잔사가 클링커의 소성성에 미치는 영향

권인표* · 이형우

〈한일시멘트(주) 중앙연구소〉

1. 서 론

시멘트 제조시에 클링커 4대 구성광물인 C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF 의 생성에 영향을 미치는 인자는 많이 있다. 그 중에서 원부재료의 분쇄능에 따라 raw mix의 소성성이 변하게 되는데 이것은 시멘트의 물리적인 성질에 직접적인 영향을 미쳐 결국에는 시멘트의 품질을 결정하게 된다.

따라서 본 연구에서는 원부재료의 $90\mu m$ 잔사가 5~30%로 변화할 때 잔사가 클링커 소성성에 미치는 영향을 검토하였고, raw mix의 LSF와 SM이 일정했을 때 IM이 낮은 경우와 높은 경우의 잔사가 클링커 소성성에 미치는 영향을 검토하였다.

2. 실험방법

2-1. 원부재료의 분쇄, 혼합 및 분석

석회석과 점토, 철광석, 경석을 vibrating cup mill을 사용하여 170mesh ($90\mu m$) 잔사가 5, 10, 20, 30%가 되도록 분쇄, 혼합하였고, 각각에 대하여 화학분석 및 XRD 분석을 실시하였다.

2-2. IM별, 입도(잔사)별 클링커 소성 및 분석

분리분쇄한 원부재료를 raw mix 잔사가 5, 10, 20, 30%가 되도록 혼합한 후 850, 1000, 1150, 1300, 1450°C로 30분간 소성하여 기중 급냉으로 각각에 대한 XRD 분석과 free CaO를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 원부재료의 분쇄 및 분석

〈그림 1〉과 〈표 1〉의 실험에 사용한 원부재료의 XRD 분석 및 화학분석 결과를 나타내었다.

각 원료는 당사 단양공장에서 사용하고 있는 것으로서 〈표 1〉에서 보듯이 혼분의 LSF와 SM을 일정하게 고정시키고 IM의 변화를 주기 위해 혼분의 약 85% 이상을 차지하는 석회석의 품위에 차이를 두어 IM이 각각 0.68과 1.39인 석회석 A와 석회석 B를 사용하였다.

각 원부재료를 vibrating cup mill을 사용하여 170mesh ($90\mu m$) 잔사가 5, 10, 20, 30%가 되도록 분쇄, 동일한 잔사 함량끼리 혼합하였으며 IM이 낮은 각 잔사함량별 혼분의 입도분포와 당사에서 공정상에서 kiln으로 실제 투입되는 혼분의 입도분포 비교를 〈그림 2〉에 나타내었다.

본 실험에서는 각 원부재료를 분리분쇄, 혼합하여 공정제조 혼분과 입도상으로 다소 차이가 있으리라 생각되었지만 큰 차이는 나타나지 않았다.

3-2. 혼분 배합비

원료 혼분을 LSF=95%, SM=2.5로 일정하게 하고 IM을 1.0미만과 1.6이상으로 2가지 series로 구분되도록 각 원료를 혼합하였다.

이때의 배합비는 〈표 2〉와 같다.

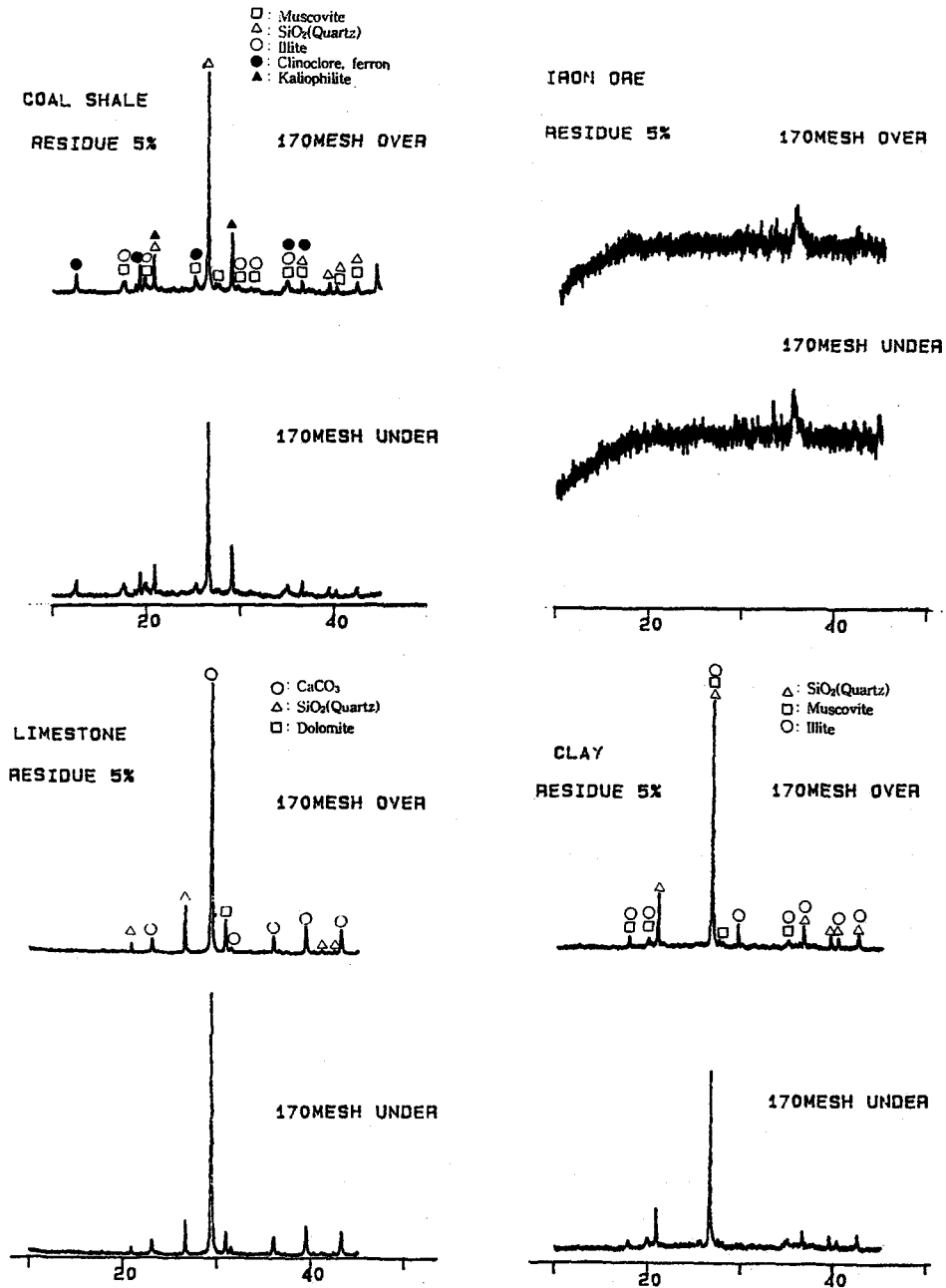
〈표 2〉에서 보듯이 A series는 혼분의 85% 이상 혼합되는 석회석의 IM이 〈표 1〉에 나타냈듯이

원부재료의 화학분석치

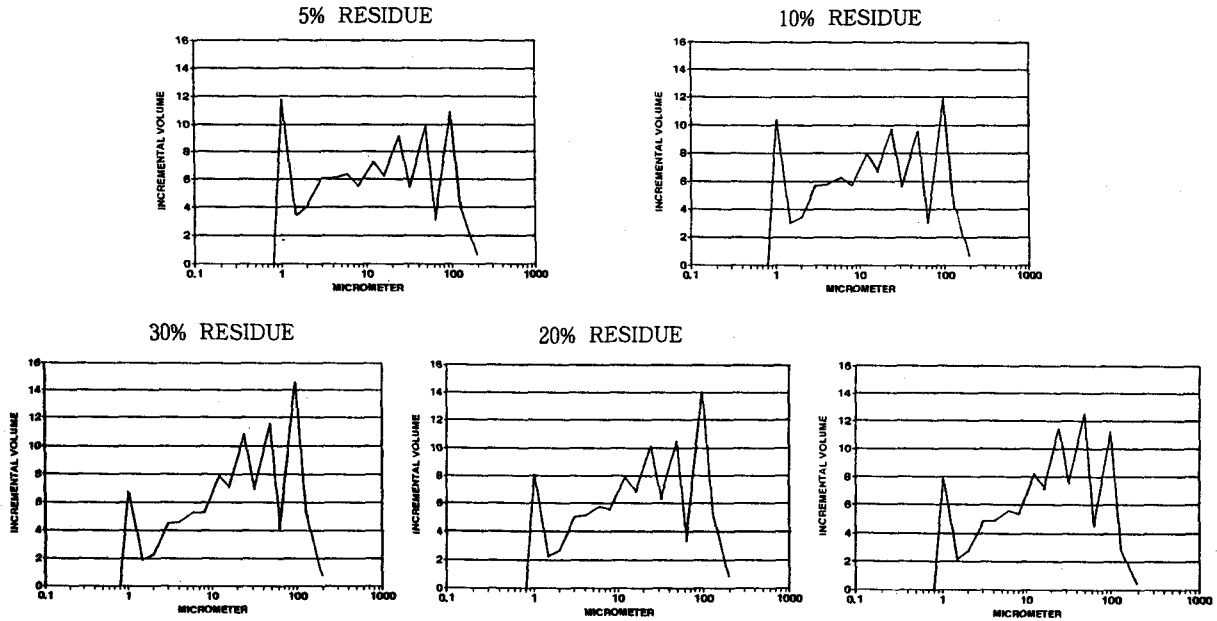
<표 1>

(wt%)

시료명	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Ig. loss	Sum.	IM	SM
석회석A	8.96	0.53	0.78	48.51	1.01	-	39.26	99.05	0.68	6.83
석회석B	7.87	1.58	1.13	48.51	0.60	-	38.60	98.29	1.39	2.90
점토	61.82	17.14	7.76	1.68	1.01	-	7.14	96.55		
철광석	6.20	4.24	65.00	5.05	0.81	4.46	12.20	97.96		
경석	5.39	20.67	3.97	0.84	0.60	0.23	18.12	98.33		



<그림 1> 각 원부재료의 잔사별 XRD pattern



〈그림 2〉 각 잔사함량별 혼합시료와 공정제조 혼분의 입도분포 곡선

매우 낮아 SM 2.5를 유지하기 위하여 철광석의 혼합량이 증가하여 결국 IM이 낮게 되고, B series는 혼합되는 석회석의 IM이 높아 SM 2.5를 유지하기 위하여 Al₂O₃원으로 점토의 혼합량이 증가하여 IM이 증가하게 된다.

3-3. 각 입도 및 IM별 혼분의 온도별 클링커 소성성 비교

3-3-1. 소성온도 : 850°C

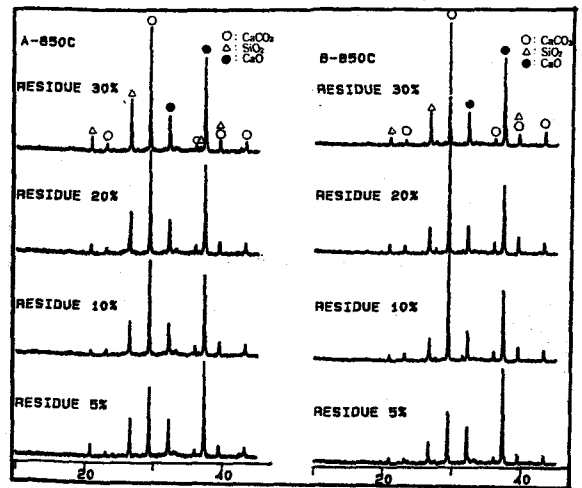
〈그림 3〉에 각 혼분을 850°C로 소성한 후 클링커의 XRD pattern을 나타내었다.

각 입도별 및 IM별 원부재료 배합비

〈표 2〉 (wt%)

구 분	석회석A	석회석B	점 토	철광석	경 석	IM
A-5	86.87		7.15	2.98	3.00	0.71
A-10	86.78		7.42	2.80		0.77
A-20	87.22		7.29	2.49		0.89
A-30	88.23		6.08	2.69		0.87
B-5		87.68	8.93	0.39	3.00	1.63
B-10		87.63	8.95	0.41		1.72
B-20		87.80	8.78	0.42		1.78
B-30		88.79	7.56	0.64		1.71

〈그림 3〉에서 IM이 낮은 경우와 높은 경우 모두 잔사의 함량이 증가할수록, 탈탄산 반응의 정도를 나타내는 CaO peak가 감소하고 SiO₂ quartz peak가 증가함을 알 수 있다. 각 혼분에는 잔사의 함량에 비례하여 큰 입자의 석회석이 혼합되어 있기 때문에 열분석시 탈탄산 peak의 최저점이 나타나는 약 850°C에서 각 혼분을 동일한 시간 소성할 경우, 잔사함량이 증가할수록 탈탄산 정도가 저하되는 현상은 결국 입도가 큰 석



〈그림 3〉 각 혼분의 850°C로 소성 후의 클링커 XRD pattern

IM별 및 잔사별 SiO₂원의 주혼합원료 및 주광물 비

<표 3>

(wt%)

구 분	SiO ₂ 원의 주혼합원료	SiO ₂ 원의 주 광 물	각혼분의 해당 원료종의 SiO ₂ 함량				비 교
			A (B) -5	A (B) -10	A (B) -20	A (B) -30	
A series	석 회 석	Quartz	7.97	7.78	7.88	8.71	낮은 IM
	점 토	Quartz, Illite, Muscovite	4.46	4.59	4.53	3.80	
B series	석 회 석	Quartz	6.77	6.90	6.91	7.69	높은 IM
	점 토	Quartz, Illite, Muscovite	5.57	5.53	5.46	4.72	

회석의 탈탄산 반응이 어렵다는 것을 의미한다. 또한, IM이 낮은 A series의 경우가 IM이 높은 B series보다 quartz peak가 높게 나타나는데 이는 각 IM별 혼분에 혼합되는 SiO₂원의 주원료가 다르기 때문이다. 이는 <표 3>의 IM별, 잔사별 SiO₂원의 주원료 혼합비에 잘 나타나 있다.

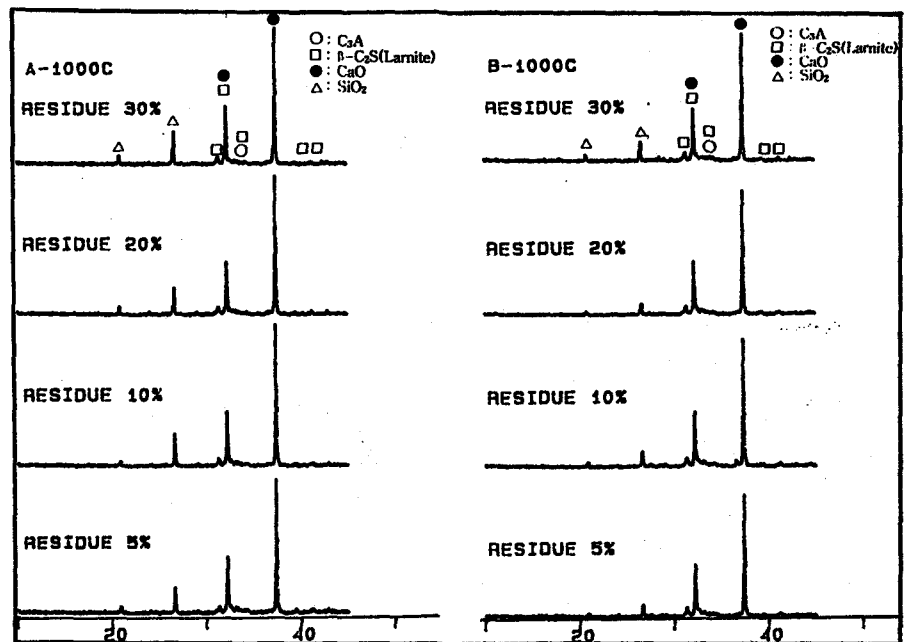
A와 B series의 원료로 혼합된 석회석이 서로 다른 원료이고 점토는 모두 동일한 원료이므로 A series의 경우는 SiO₂원으로서 석회석에 혼합된 quartz의 기여도가 상대적으로 크고 B series의 경우는 점토의 illite나 muscovite 등의 점토광물의 기여도가 상대적으로 큰 것으로 생각할 수 있다.

3-3-2. 소성온도 : 1000°C

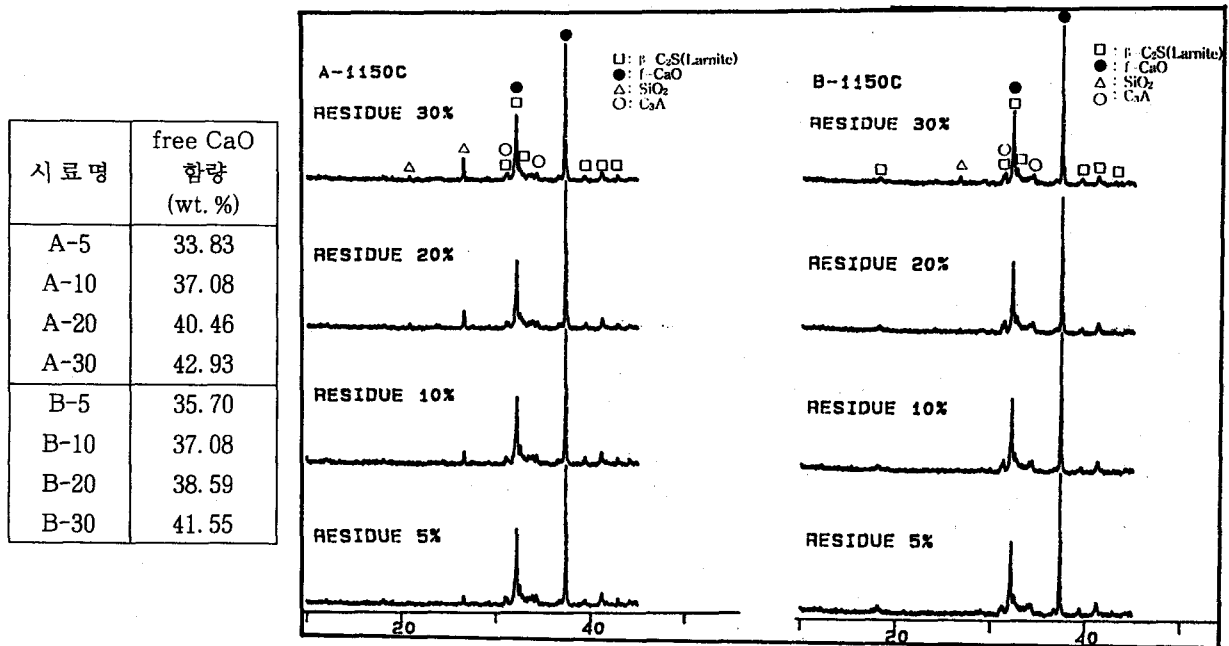
<그림 3>에 1000°C로 소성한 각 클링커의 CaO 함량 및 XRD pattern을 나타내었다.

1000°C로 소성한 경우, IM 변화와 상관없이 온도의 상승으로 일부 C₃A와 C₂S가 나타나고 있으며, 위 그림의 free CaO의 함량을 볼 때 잔사의 함량이 증가할수록 free CaO의 양이 증가하는데 이는 잔사의 함량이 증가할수록 큰 입자의 CaO 함량이 증가되어 C₃A나 C₂S 광물의 소성성이 저하되기 때문으로 생각된다. 또한 동일 잔사 함량에서 IM이 낮은 경우의 free CaO 함량이 높게 나타나 IM이 낮은 경우 소성성이 더욱 저하되는 것을 알 수 있다.

시료명	free CaO 함량 (wt. %)
A-5	48.69
A-10	51.10
A-20	53.58
A-30	55.36
B-5	47.00
B-10	49.14
B-20	49.75
B-30	51.74



<그림 4> 소성온도 1000°C로 소성한 각 클링커의 free-CaO 함량 및 XRD pattern



〈그림 5〉 소성온도 1150°C로 소성한 각 클링커의 free-CaO 함량 및 XRD pattern

이는 XRD pattern에서 보듯이 IM이 낮은 경우에는 SiO_2 의 주광물이 quartz 성분으로 CaO와의 반응성이 매우 낮은 반면, IM이 높은 경우에는 SiO_2 주광물이 quartz 성분보다는 반응성이 우수한 점토광물로 이루어져 있기 때문에 판단된다. 이와같은 판단은 IM이 낮은 경우의 quartz peak intensity가 더욱 높게 나타나는 현상과도 잘 일치한다.

3-3-3. 소성온도 : 1150°C

〈그림 5〉에 1150°C로 소성한 각 클링커의 CaO 함량 및 XRD pattern을 나타내었다.

소성온도 1150°C에서는 C_2S 의 형성이 두드러지게 나타나고^{1), 2)} 있으며 IM의 차이에 관계없이 잔사 함량이 증가할수록 quartz peak intensity가 높게 나타나는 현상이 1000°C보다 더 확실하게 나타나는데 결국, 입자가 큰 quartz로 인해 소성온도에 관계없이 소성성이 저하되어 C_2S 의 형성이 적은 것을 알 수 있다. 반면에 IM이 높은 경우에는 IM이 낮은 경우에 비해 quartz peak가 크게 감소하였으며 소성성이 뛰어난 것으로 판단된다.

그러나 IM이 낮은 A series에서 잔사의 함량이 낮은 5, 10%의 경우 온도의 상승으로 작은 크

기의 CaO와 quartz가 반응하여 IM이 높은 B series와 동일한 free CaO 함량을 타나내고 있다. 즉, 반응성이 낮은 quartz 성분이라도 소성온도가 상승하면 일정크기의 CaO와 quartz의 반응은 쉽게 이루어진다는 것을 알 수 있다.

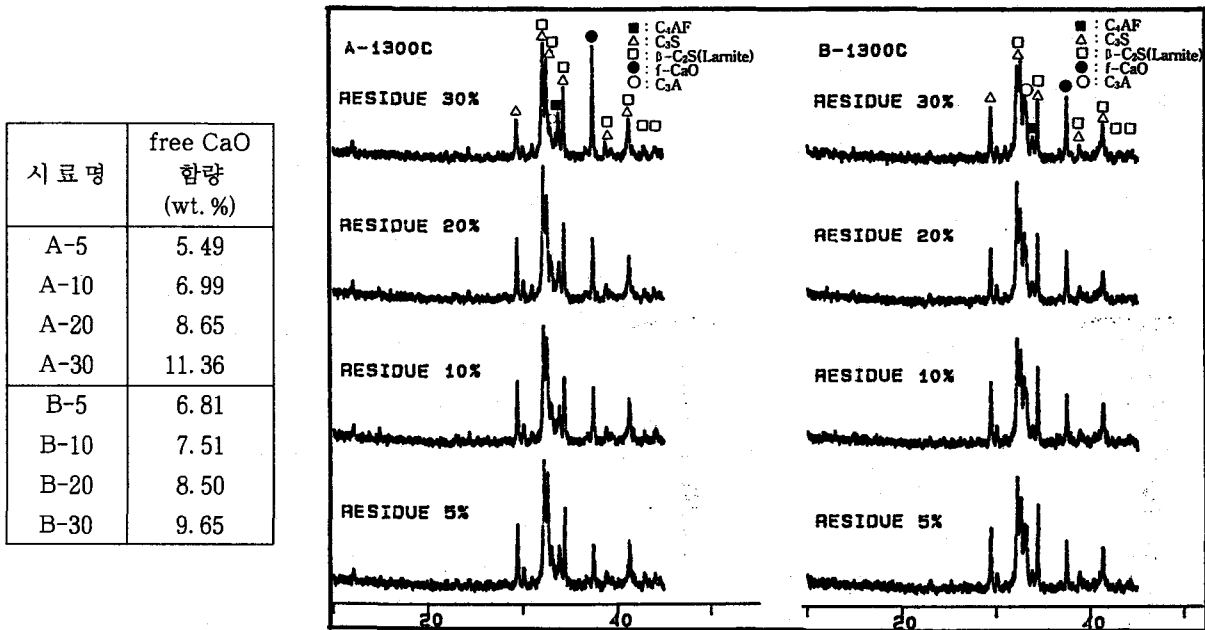
이상으로 낮은 온도에서 잔사의 함량이 증가할 경우 C_2S 의 생성부터 어려워지는 것을 알 수 있다.

또한 IM의 변화에 따른 혼합되는 원료의 주광물의 변화에 따라 소성성의 차이가 나타나므로, 높은 IM값을 가지고 있는 석회석을 사용하여 혼분의 IM을 높일 경우, SiO_2 원의 주광물이 소성성이 양호한 점토광물로 이루어져 잔사의 함량이 높더라도 C_2S 형성차이는 크게 나타나지 않는 것을 알 수 있다.

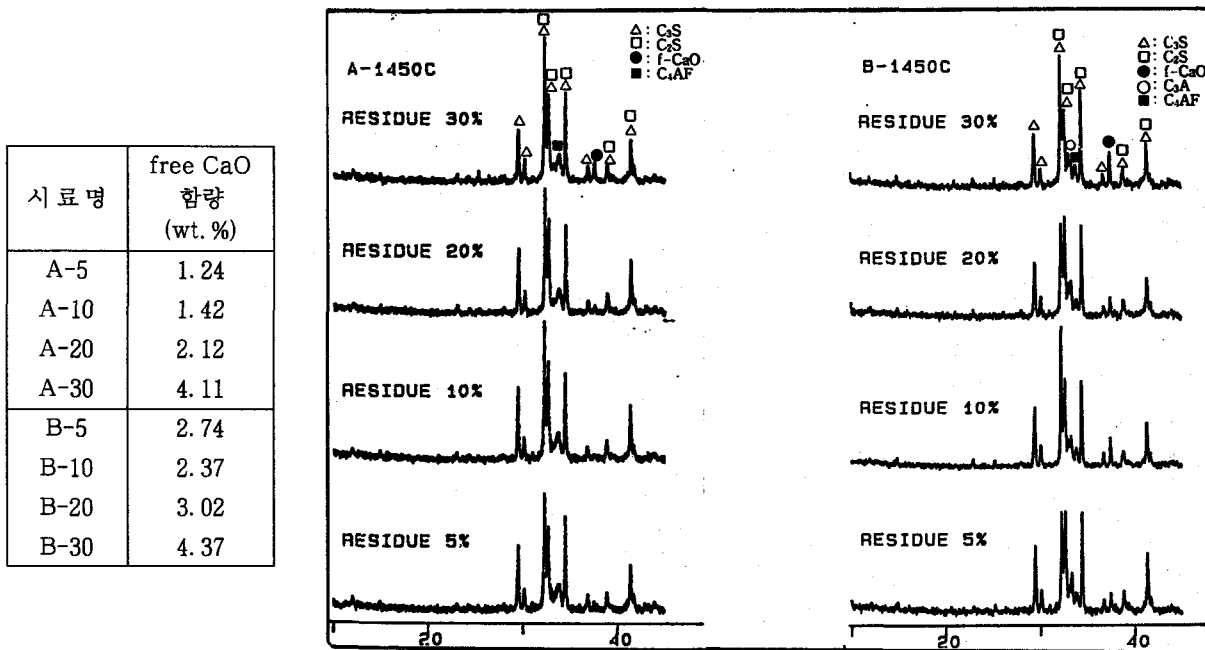
3-3-4. 소성온도 : 1300°C

〈그림 6〉에 1300°C로 소성한 각 클링커의 CaO 함량 및 XRD pattern을 나타내었다.

소성온도 1300°C의 소성상태는 1150°C에서 나타나는 현상이 가속되고 있다. 즉, A, B series 모두에서 잔사의 함량이 낮은 5, 10%인 경우가 잔사의 함량이 높은 경우보다 소성성이 양호하여 free CaO 함량이 낮게 나타나는 결과는 앞의 낮



<그림 6> 소성온도 1300°C로 소성한 각 클링커의 free-CaO 함량 및 XRD pattern



<그림 7> 소성온도 1450°C로 소성한 각 클링커의 free-CaO 함량 및 XRD pattern

은 온도와 동일하다.

그러나 소성온도 1300°C에서는 시멘트 4대 구성광물이 모두 형성이 되고 특히, C₂S와 CaO의 소결에 의한 C₃S의 형성이 가속되는 온도이다. 따라서 1300°C 이하에서 다량 존재하는 free

CaO가 주로 C₃S의 형성으로 감소하게 된다.¹⁾

<그림 6>의 표는 소성온도가 1300°C 이하인 앞의 결과와는 달리 IM이 낮은 A series의 잔사함량이 작은 5, 10%의 free CaO 함량이 IM이 높은 B series의 잔사함량이 5, 10%인 시료의

free CaO 함량보다 낮은 결과를 나타냈다.

이와같은 결과는 A-5, A-10의 경우, 혼분의 입도가 작으므로 인해 비교적 높은 소성온도에서 C_2S 와 C_3S 의 생성이 양호하게 나타나는데 반면, B-5, B-10의 경우는 혼분의 입도가 작고, CaO와 반응할 SiO_2 의 주광물이 반응성이 좋은 점토광물임으로 인해 C_2S 의 생성량은 낮은 온도에서는 증가하나, C_3S 의 생성이 가속되는 1300°C에서는 IM이 높은 관례로 난소성을 나타내며 C_2S 와 CaO의 반응이 어려워 C_3S 생성량이 적어짐으로 높은 free CaO 값을 나타낸다고 볼 수 있다. XRD pattern에서 IM이 낮은 경우는 C_4AF 가, IM은 높은 경우는 C_3A 가 액상의 주체로 생성되는 것이 확인된다.

3-3-5. 소성온도 : 1450°C

〈그림 7〉에 1450°C로 소성한 각 클링커의 CaO 함량 및 XRD pattern을 나타내었다.

일반적인 클링커 소성의 최고온도인 1450°C에서 각 혼분을 소성할 경우, 앞의 1300°C 소성시에 나타나는 현상에 대한 해석이 정확하게 일치하고 있다. IM이 낮은 경우는 혼분의 잔사 함량이 증가함에 따라 free CaO 함량이 증가되고, IM이 높은 경우는 잔사의 함량이 약 20%까지 증가하여도 free CaO 함량이 거의 유사하게 나타나고 있다. 즉, 소성온도 1300°C 이상에서는 IM이 낮은 경우는 소성성에 미치는 인자로, 혼분의 잔사가 큰 영향을 미치고, IM이 높은 경우는 난소성을 나타내어³⁾ 잔사의 함량에 크게 영향을 받지 않는다는 것을 알 수 있다.

XRD pattern에서 볼 수 있는 클링커 광물로는 IM이 낮은 경우 C_4AF 가 액상의 주체를 이루고 있다.

또한 IM이 낮은 A series가 높은 B series보다 free CaO 함량이 더 적으므로 C_3S 생성량은 A series가 많을 것이고, C_2S 생성량은 B series가 많을 것으로 판단된다.

4. 결 론

원료 혼분을 IM별, 잔사별로 소성한 경우

- 1) 잔사의 함량이 증가할수록 낮은 온도에서부터 C_2S 형성이 어려웠다.
- 2) IM의 변화에 따른 혼합원료의 주광물의 변화에 따라서 소성성의 차이가 크게 나타났다.
- 3) IM이 낮은 혼분을 소성할 경우에는 잔사의 증가가 소성성에 크게 영향을 미쳤다.
- 4) IM이 높은 혼분을 소성할 경우에는 free CaO가 많이 남아서 시멘트의 품질을 저하시키는 원인으로 작용한다.
- 5) 원료 혼분의 적절한 IM관리와 잔사관리를 병행하면 소성성을 향상시켜 free CaO를 줄일 수 있고, 시멘트 구성광물의 생성비율을 조절할 수 있을 것이라 생각된다.

〈참 고 문 헌〉

1. 최상훈, "시멘트 클링커 소성반응", 제10회 시멘트 심포지움, 한국요업학회 및 한국양회공업협회, 31~47, (1982)
2. V. S Ramachandran, "Applications of Differential Thermal Analysis in Cement Chemistry", Chemical Publishing Company, New York, 54~63, (1969)
3. Bongue, "The Chemistry of Portland Cement", 2nd Edition, 217~222