

MgO가 소성 및 시멘트 품질에 미치는 영향

장봉규* · 하승수 · 장종태

〈동양시멘트(주) 품질관리실〉

1. 서론

시멘트중에 존재하는 미량성분이 시멘트 품질에 영향을 준다는 사실은 잘 알려져 있으나 시멘트 제조공정에서 원료중에 존재하는 미량성분을 관리한다는 것은 매우 어려운 현실이다. 그러므로 시멘트 제조공장에서 미량성분의 관리는 각국의 규격 한계내에서 미온적일 수 밖에 없다. 미량성분중 산화마그네슘은 각 나라마다 규격을 정하여 관리하고 있지만 시멘트 제조공정에서는 알카리물질과 산화마그네슘이 공존하는 상태에서 소성 및 시멘트품질에 미치는 영향이 크다는 것은 많은 연구보고서에서 알 수 있다. 품질경쟁의 시대에서 경제성까지 고려한다면 향후 품질의 승패는 어떤 방법이든 미량성분의 적극적인 관리에 있다고 생각한다.

본 연구의 목적은 MgO가 소성성과 품질에 미치는 영향을 검토하여 최적 함량을 도출함으로써 소성과 품질의 안정을 꾀하고자 한다.

2. 시험조건

- 1) 소성도 : MgO별 8수준, 온도별 4수준
- 2) 소성속도 : MgO별 4수준, 시간별 3수준, 온도 3수준
- 3) 압축강도 및 안정도 : MgO별 8수준(소성온도, 시간일정)
- 4) 사용시기

기기명	Model	제작사	제작국
전기로	LTD-1700	LENTON	영국
X-Ray 형광분석기	ARL 8680S	Fisions	스위스

3. 시험방법

1) 배합원료의 조제

당사에서 사용하고 있는 원료(석회석, 쉘, 규석 및 철광석)로 원료배합하여 기본원료(시료 No 1)를 만들고 기본원료를 8등분하여 순시약 MgO를 0.4%(크링커 base)씩 증가시켜 8개의 시료를 만들었다. 배합에 사용한 원료 및 배합된 원료의 화학성분은 <표 1>, <표 2>와 같다.

2) 소성도 시험

배합된 원료 2.5g을 칭량하여 ϕ 10mm×L 18mm tablet 시편을 만들어 전기로에서 1350, 1400, 1450, 1500°C의 각 온도별로 소성하고 공기중에서 급냉한 후 ammonium acetate 적정법으로 free-CaO를 측정하였다.

3) 소성속도

소성도 시험과 같은 방법으로 시편을 만들고 소성방법도 같은 조건으로 하여 소성시간을 10

사용원료 화학성분

<표 1>

원료명	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O
석회석	8.66	2.10	1.61	45.90	0.65	0.35
셸	61.82	18.92	7.81	0.62	1.31	2.90
규석	94.00	4.88	0.70	0.01	0.37	1.23
철광석	19.03	4.64	52.03	1.61	21.63	0.59

* 이후부터 MgO 함량표기는 크링커 base의 함량 %로 표시한다.

배합원료 화학성분

<표 2>

(Clinker base)

No	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	H. M	S. M	I. M
1	22.10	5.64	3.32	65.90	2.15	0.52	2.12	2.47	1.70
2	21.97	5.64	3.29	65.70	2.54	0.51	2.13	2.46	1.71
3	21.93	5.60	3.26	65.43	2.92	0.51	2.13	2.48	1.72
4	21.90	5.56	3.25	65.19	3.34	0.51	2.12	2.48	1.71
5	21.82	5.52	3.24	64.90	3.73	0.51	2.13	2.48	1.70
6	21.66	5.48	3.24	64.57	4.13	0.52	2.13	2.48	1.69
7	21.56	5.45	3.23	64.36	4.54	0.52	2.12	2.48	1.69
8	21.47	5.43	3.21	64.15	4.86	0.51	2.13	2.48	1.69

시멘트의 화학성분

<표 3>

No	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	f-CaO	H. M	S. M	I. M
1	20.78	5.50	3.24	64.00	2.22	2.37	1.42	2.17	2.38	1.70
2	20.70	5.49	3.24	63.96	2.45	2.46	1.40	2.17	2.37	1.70
3	20.60	5.44	3.23	63.55	2.78	2.54	1.46	2.17	2.38	1.68
4	20.54	5.40	3.22	63.29	3.16	2.46	1.43	2.17	2.38	1.68
5	20.40	5.37	3.21	63.09	3.53	2.46	1.32	2.18	2.38	1.67
6	20.31	5.36	3.19	62.81	3.90	2.47	1.41	2.18	2.37	1.68
7	20.27	5.34	3.19	62.49	4.26	2.49	1.40	2.17	2.37	1.67
8	20.20	5.32	3.18	62.37	4.63	2.48	1.34	2.17	2.38	1.67

규정 mould와 소형 mould의 비교시험결과

<표 4>

구 분	압축강도 재령	3 일	7 일	28 일
회 귀 식		1.027X+15.8	1.029X+12.7	0.901X+55.5
R 자 승		0.944	0.966	0.960
Y절편표준오차		5.69	5.83	6.97
계수표준오차		0.047	0.037	0.045
자 유 도		28	28	28

X : 규정 mould로 시험한 압축강도

분, 15분, 20분간 소성하여 f-CaO를 측정하고 소성시간에 따른 f-CaO를 관찰하였다.

4) 안정도 및 압축강도 시험

1450°C에서 30분간 소성하여 얻은 크링커에 석고를 첨가하여 test mill에서 각 시료가 동일한 blaine이 되도록 분쇄하고 특별히 제작한 소형물

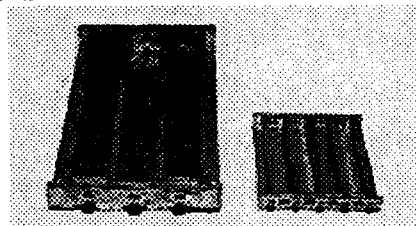
드를 이용하여 안정도 및 압축강도를 측정하였다. 분쇄된 시멘트의 화학성분은 <표 3>과 같다.

별도로 제작된 소형몰드에 의한 시험결과와 신뢰성을 확인하기 위하여 규정된 몰드와 비교시험을 하고 상관관계를 구한 결과는 <표 4>와 같다.

<시험에 사용한 소형몰드의 사양 : 규정된 mould의 1/2 축소형>

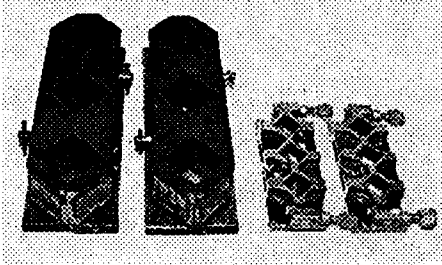
(1) Autoclave mould

구 분	규 격(mm)	축 소(mm)
길 이	254±2.54	127±0.2
폭	25.4±0.8	12.6±0.2
높 이	25.4±0.8	12.5±0.3



(2) 압축강도 mould

구 분	규 격(mm)	축 소(mm)
면 거 리	50±0.13	24.7±0.1
개 별	50±0.8	24.7±0.1
높 이	50±0.8	24.7±0.1



4. 고 찰

1) 소성도

MgO가 소성에 미치는 영향에 대한 연구와 문헌은 많이 있다. 이러한 문헌을 고찰한 결과 특이한 경향은 MgO가 증가하면 어느 범위까지는 f-CaO가 감소하고 그 이상이 되면 다시 증가하는 경향을 나타내고 있다는 것이다. 이러한 경향은 MgO가 CaO와 치환되어(각 구성광물에 MgO 고용) CaO가 유리되기 때문이라고 보고하였다(①Lercher, ②Schweite, ③山口五郎, ④加藤彰久, ⑤宮澤清).

각 문헌마다 시험조건, 원료조건 및 MgO 함량이 다르므로 적정 MgO 함량은 어느 범위인가를 분명히 구분할 수 없지만 본 연구에서는 당사에서 사용하고 있는 원료와 크링커 계수를 바탕

으로 MgO가 변할 수 있는 최대 범위까지 시험하였으므로 당사의 최적 MgO 함량을 도출하는데는 큰 무리가 없으리라고 판단한다.

〈표 5〉는 소성도 시험결과이고 그래프 1은 소성 온도별 MgO 함량에 따른 f-CaO 변화를 나타내었다. 낮은 온도(1300℃, 1400℃)에서는 MgO 0.35% 첨가에서도 f-CaO는 현저하게 감소하였고 높은 온도(1450℃, 1500℃)에서는 f-CaO 감소폭은 그다지 크지 않았으나 효과는 있었다. 낮은 온도에서는 MgO 4.13%(시료 6)까지 f-CaO는 계속 감소하였고 그 이후는 증가하는 경향을 나타내었으며 높은 온도에서는 MgO 3.34%(시료 4)에서 최저치를 나타내고 그 이후는 증가하였다.

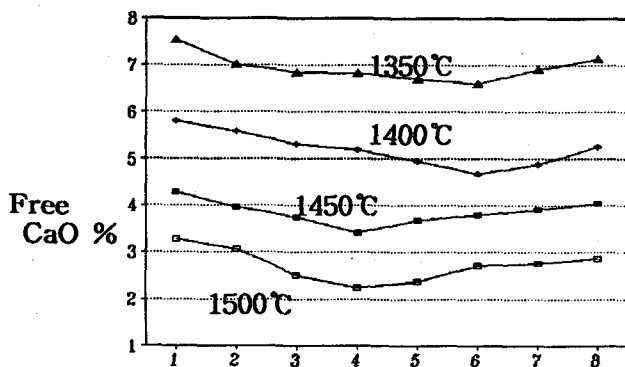
이러한 경향으로 볼 때 MgO 함량이 많아지면 저온에서는 소성성이 좋아지지만 이는 P/H 및 kiln 뒷편에서 융점이 낮아져서 coating trouble 및 kiln 내벽에 ring을 형성할 가능성이 높으며 고온에서는 MgO 함량이 어느정도 이상이 되면 f-CaO 및 burnability index가 증가하므로 크링

소성도 시험결과

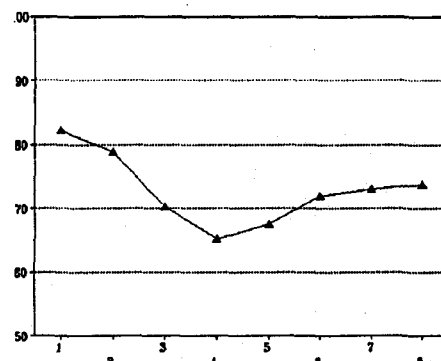
〈표 5〉

시료 No	1	2	3	4	5	6	7	8
MgO	2.15	2.54	2.92	3.34	3.73	4.13	4.54	4.86
온도 ℃	1350	7.54	7.01	6.83	6.81	6.70	6.60	6.90
	1400	5.80	5.59	5.31	5.20	4.94	4.67	4.88
	1450	4.29	3.97	3.75	3.42	3.67	3.81	3.93
	1500	3.27	3.07	2.50	2.23	2.37	2.72	2.76
B.I	82.3	78.8	70.2	65.4	67.5	71.9	73.0	75.4

그래프 1 : 소성온도별 MgO 함량과 f-CaO 관계



그래프 2 : Burnability Index



Sample No

커 소결성이 나빠질 수 있다고 판단된다. 그래프 1, 그래프2에서 보는 바와 같이 MgO가 증가하면 burnability index가 향상되고 있으므로 MgO가 이소성에 도움이 되는 것은 확실하다고 판단된다.

크링커 free-CaO 및 burnability index가 MgO 3.34%(시료 4)일 때 최저이며 소성성 및 burnability가 양호한 MgO 범위는 2.9~4.1%라고 판단된다. MgO가 증가할수록 크링커의 f-CaO 및 burnability index가 증가하고 있으며 MgO 3.73%(시료 5) 이상이 되면 크링커 소결성 및 품질에 악영향을 미친다고 판단된다.

Burnability index는 소성도 시험에서 얻은 f-CaO 결과를 다음 식으로 계산하였다.

<Burnability Index : Polysius, 1989>

$$B.I = 3.73 \times \frac{\%CaO_{f1350} + \%CaO_{f1400} + 2 \times \%CaO_{f1450} + 3 \times \%CaO_{f1500}}{(\%CaO_{f1350} - \%CaO_{f1500})^{0.25}}$$

2) 소성속도

(1) 소성시간에서 MgO가 증가할수록 낮은 온도에서 f-CaO가 급격히 감소하며 높은 온도에서 소성시간이 긴쪽이 f-CaO가 급격히 감소하고 있다.

(2) 소성온도에서는 MgO가 증가할수록 짧은 시간에서 f-CaO가 약간 감소하며 긴 시간에서 소성온도가 높은 쪽이 f-CaO가 급격히 감소하고 있다.

어느 경우에서나 MgO 함량이 일정범위 이상이면 f-CaO는 거의 같거나 약간 증가하는 현상을

소성시간과 f-CaO

<표 6>

시료No ℃ 분	시료No							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1350	7.83	7.80	7.46	7.30	7.54	6.83	6.70	6.90
1400	6.21	5.71	5.65	5.34	6.89	6.27	6.01	6.38
1450	5.34	4.76	4.68	4.70	4.29	3.75	3.67	3.93
	3.44	2.95	2.67	2.71				

보이고 있다.

3) 안정도 및 압축강도

(1) 안정도

안정도는 두가지 조건으로 시험하였다(<표 7>).

① 조건 1의 경우 f-CaO는 1.3% 수준이고 MgO가 증가할수록 안정도는 약간씩 증가하는 경향이지만 안정도는 0.35% 이하로 모두 양호하였다.

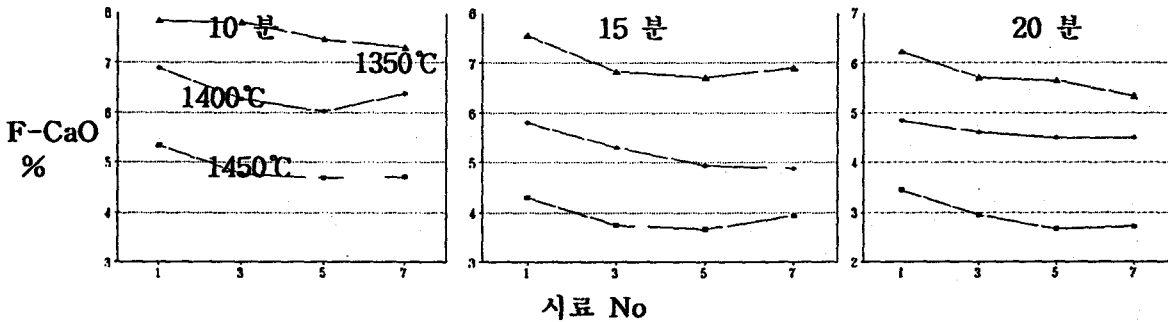
② 조건 2의 경우 f-CaO는 2.4% 수준이고 8개의 시료 모두 안정도가 불량하였으며 특히 시료 4~8은 심한 부피팽창과 안정도 붕괴현상이 나타났다. 시료 1,2는 약간의 부피팽창과 길이변화가 나타났으며 시료 3은 길이변화 뿐만 아니라 심한 부피팽창 현상도 나타났다. <표 7>에서 보는 바와 같이 시료 1,2는 시료 3,4,4,6보다 f-

안정도시험 결과

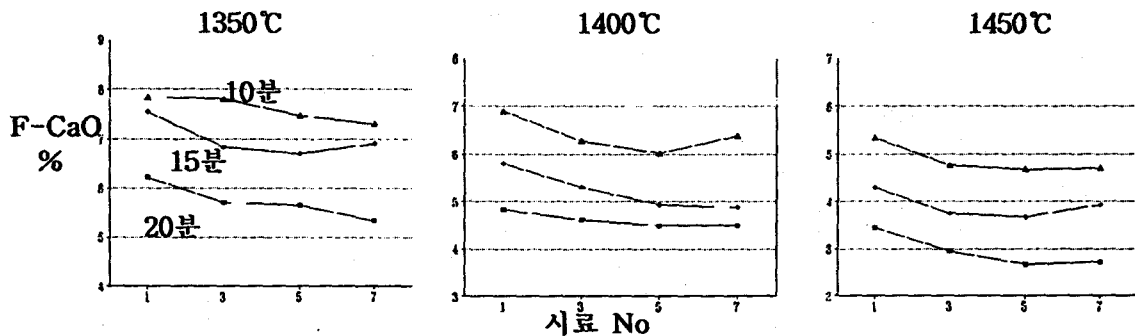
<표 7>

항 목	MgO	시료No							
		1	2	3	4	5	6	7	8
조 건 1	f-CaO (%)	1.42	1.40	1.46	1.43	1.32	1.41	1.40	1.34
	Autoclave (%)	0.18	0.15	0.18	0.24	0.22	0.26	0.48	0.52
	Blaine (cm ² /g)	3352	3326	3326	3326	3326	3353	3386	3353
조 건 2	f-CaO (%)	2.64	2.58	2.25	2.42	2.42	2.33	2.73	2.76
	Autoclave (%)	3.49	4.15	4.75	5.73	6.43	7.3	10.79	10.78
	Blaine (cm ² /g)	3469	3472	3486	3460	3472	3453	3460	3480

그래프 3 : 소성온도별 MgO와 f-CaO



그래프 4 : 소성시간별 MgO와 f-CaO



CaO가 높은데도 안정도는 오히려 양호한 상태를 나타내고 있다. 시료 3, 4, 5, 6은 f-CaO가 같은 수준이지만 MgO가 증가할수록 안정도가 불량해지고 있다. 결국 MgO가 증가할수록 안정도는 불량하여지고 MgO 함량별 f-CaO 수준이 있어 어느 수준 이상이 되면 안정도가 붕괴된다고 판단된다. <그림 2>는 f-CaO가 높을 경우 MgO 함량에 따른 안정도의 관계를 눈으로 설명해 주고 있다.

③ 조건 1, 2의 결과와 같이 f-CaO가 낮으면 MgO가 높아도 안정도는 양호하므로 f-CaO와 MgO량이 안정도에 미치는 영향을 검토하기 위하여 1450°C에서 소성시간을 조정하여 f-CaO를 변

화시키고 시멘트를 만든 다음 안정도 시험을 하였다. f-CaO 및 MgO가 증가할수록 안정도는 불량하며 MgO 함량을 세분화하지 못하였지만 경향성으로 판단할 때 안정도 0.6% 이하가 될 수 있는 MgO 함량에 따른 f-CaO의 한계치는 <표 8>과 같다.

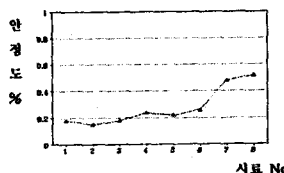
시멘트 안정도에 미치는 f-CaO와 MgO의 관계에 대해서 ①Lerch, ②Taylor, ③Bogue, ④Gille

MgO 함량과 f-CaO 한계치

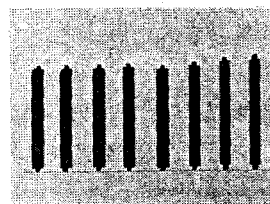
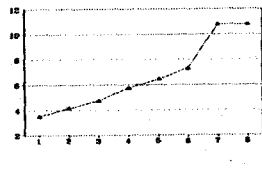
<표 8>

시료번호	MgO %	Autoclave 0.6% 이하	
		f-CaO 시험결과	f-CaO 추정치
1	2.15	2.11	2.2 이하
3	2.92	2.14	2.0 이하
5	3.73	1.38	1.6 이하
7	4.54	0.98	1.4 이하

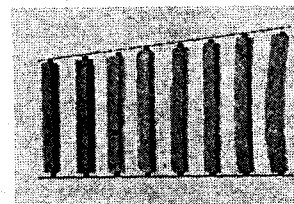
그래프 5 : 조건 1의 안정도



그래프 6 : 조건 2의 안정도



<그림 1> : 조건 1의 안정도



<그림 2> : 조건 2의 안정도

f-CaO/MgO별 안정도시험 결과

〈표 9〉

시료 (MgO)		f-CaO 수준					
		1	1.4	1.8	2.0	2.4	2.8
1 (2.15)	f-CaO (%)	1.08	1.45	1.78	2.11	2.51	2.76
	Autoclave (%)	0.04	0.17	0.28	0.34	0.83	2.62
3 (2.92)	f-CaO (%)	1.12	1.41	1.84	2.14	2.58	2.76
	Autoclave (%)	0.12	0.35	0.45	0.59	5.64	6.51
5 (3.73)	f-CaO (%)	1.06	1.38	1.75	2.08	2.46	2.72
	Autoclave (%)	0.28	0.47	0.74	4.82	6.64	8.94
7 (4.54)	f-CaO (%)	0.98	1.44	1.76	2.02	2.48	2.67
	Autoclave (%)	0.34	0.65	4.20	6.12	9.66	11.2

등의 보고서에서도 f-CaO가 증가하면 팽창율이 증가하며 MgO가 증가하면 팽창율이 커질 뿐만 아니라 증가비율도 커진다고 보고하고 있다. 즉 팽창율을 어느 수준에서 일정하게 억제하기 위해서는 MgO가 증가하면 f-CaO는 감소시켜야 한다고 보고하고 있다.

본 실험의 경우 〈표 9〉에서와 같이 f-CaO를 1% 이하로 하였을 때 시료 7과 같이 MgO 4.54%로 높아도 안정도는 0.34%에 지나지 않았다.

(2) 압축강도

MgO와 압축강도의 관계에 대하여 小柳, 竹本, 高橋, 牧野, 宮澤 등의 연구가 있으며 이들 보고서의 종합적인 결과는 MgO가 많아지면 압축강도가 낮아진다고 보고하고 있다. 竹本에 따르면 X선 회절분석결과 MgO의 증가에 따라

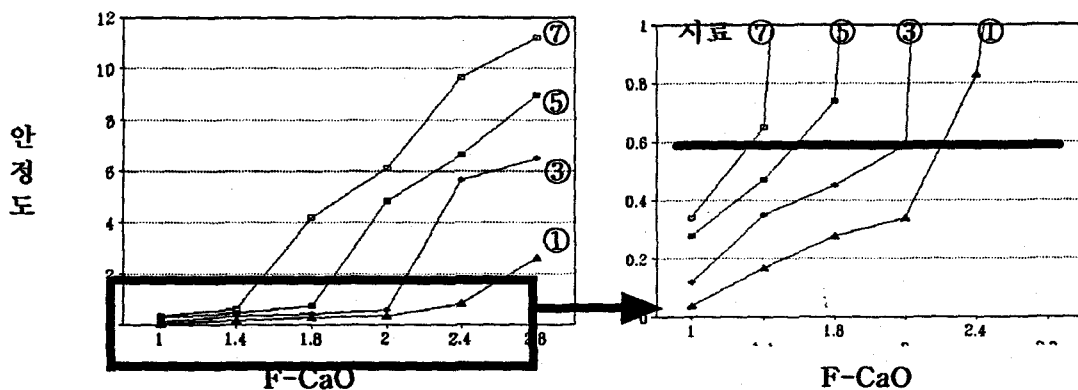
Alite 회절선의 강도가 증가하고 이것이 강도증가의 원인이 되지만 MgO가 고용한계를 뛰어넘어 증가하면 강도가 저하된다고 보고하고 있다.

안정도 시험에서와 같이 조건 1, 조건 2에 대하여 압축강도시험을 하였다. 조건 1에서는 압축강도는 3일, 7일에서는 큰 변화가 없으나 28일 강도는 MgO 2.92%(시료 3)에서 극대점이 있고 그 이후는 급격히 하락하고 있다.

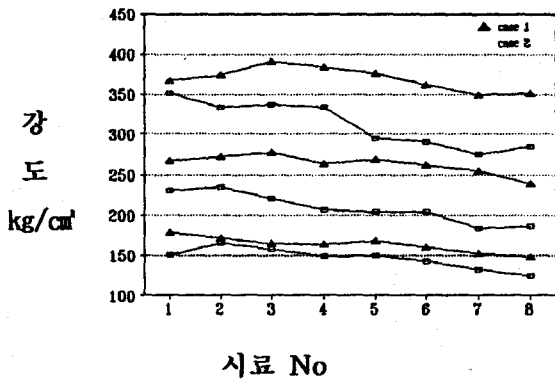
이와같이 MgO가 어느 한계 이상이 되면 압축강도에 큰 영향을 미친다는 사실을 알 수 있다. 특히 f-CaO가 높은 시멘트는 압축강도 발현이 매우 저조하고 MgO가 높을수록 더 심하였다.

그래프 9는 조건 1의 MgO, f-CaO와 압축강도시험을 나타낸 것으로 f-CaO는 일정하여도 MgO가 증가하면 압축강도가 저하하는 경향을 보이고 있다. 압축강도가 최대로 발현될 수 있는

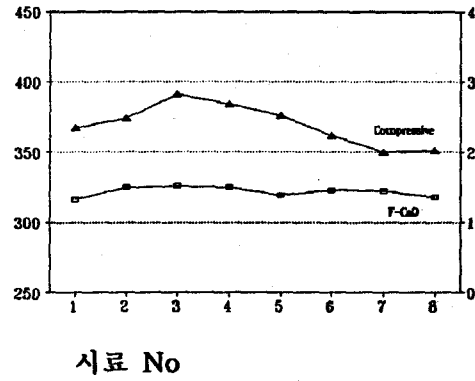
그래프 7 : f-CaO 변화에 따른 MgO 함량과 안정도



그래프 8 : MgO와 압축강도



그래프 9 : f-CaO와 압축강도



최적 MgO 범위는 2.9~3.3%(시료 3~4)가 압축강도, f-CaO 및 burnability 측면에서 최적 MgO 범위라고 생각된다.

6) 크링커에서 MgO가 최대 4.0(석회석=2.7%)일 경우 크링커의 f-CaO는 1.4% 이하가 되어야 시멘트 품질저하 요인을 최소로 줄일 수 있을 것이다.

5. 결론

<참고 문헌>

1) 소성도 시험결과 크링커 소성의 최적 MgO 함량은 3.3% 부근이며 f-CaO 및 burnability index를 고려하였을 경우 MgO 2.9~4.1%가 최적 범위이다.

2) 소성속도 시험결과 MgO 함량 3% 이하에서는 소성시간이 상당히 걸리지만 3% 이상에서는 소성속도를 대단히 촉진시키지만 MgO가 증가할수록 소성온도가 높거나 소성시간이 길어져야 한다.

3) 안정도 시험결과 MgO 함량이 증가하면 안정도가 증가하며 양호한 안정도를 얻기 위하여는 MgO가 증가할수록 f-CaO는 감소시켜야 한다 (<표 8> 참조).

4) 압축강도 시험결과 MgO 함량이 증가하면 28일 압축강도는 MgO 3.7% 이상에서 급격히 저하한다.

5) 소성성, 안정도 및 강도를 종합하여 고려한 크링커중의 최적 MgO 함량은 3.1% 부근이고 그 범위는 2.5~3.7%가 최적이다. 크링커에서 MgO 최적 범위를 석회석으로 환산하면 석회석에서 MgO 함량은 1.6~2.5%이고 석회석에서 MgO가 2.7%(크링커에서 약 4%)을 넘으면 소성성, 안정도, 크링커 및 시멘트 품질에 악영향을 초래한다.

1. H. F. Gonnermann, W. Lerch and T. M. Whiteside : Zement - Kalk - Gips, 3, 92 (1954)
2. H. Muller and H. E. Schwiete : Zement-Kalk-Gips, 9, 387 (1958)
3. 山口五郎, 池上裕夫 : 요업강연회, Apr, 25 ~26 (1957)
4. 加藤彰久 : 시멘트기술연보, XII, p. 17 (1958)
5. 宮澤清 : 시멘트기술연보, XIII, p. 33 (1959)
6. F. W. Lerch : Zement-Kalk-Gips, 49(13), 389~394 (1960)
7. W. Lerch and W. C Taylor : Concrete, 45, 199 (1937)
8. R. H. Bogue and W. Lerch : The chemistry of Portland Cement, p. 677~679 (1955)
9. F. Gille : Zement-Kalk-Gips 5, 142 (1952)
10. 小柳 : 화학기계협회지, 5, 124 (1941)
11. 12. 13. 竹本 · 高橋 · 牧野 : 시멘트기술연보 XVI, 57~63 (1962)
14. 眞田, 富田 : 시멘트기술연보 XIX, 42~47 (1960)