



저품위 석회석을 활용한 시멘트 제조

엄태호* · 유동우 · 이승헌 · 전관석 · 권종원

군산대학교, 고려시멘트

1. 서 론

시멘트의 품질에 영향을 미치는 변동인자 중 석회석은 원료의 분쇄성, 소성성 및 클링커의 각종 물성 등 시멘트 특성에 주요 인자로 작용한다. 특히, 석회석 내 석영의 함량과 결정크기, 분포상태 등은 원료의 분쇄성 및 소성성에 많은 영향을 미친다. 석영의 광물 형태 및 결정크기 등은 C_2S 생성의 결정 크기에 영향을 주며, 석영의 결정이 미립일수록 분쇄성과 반응성도 좋고, 결정의 분포가 분산된 상태라면 더욱 양호한 것으로 알려져 있다. 이에 따라 품질의 안정화 및 개선을 위한 적절한 방법이 요구되어지고 있는 실정이다. 최근까지 국내 석회석은 고품위 석회석 위주로 채광되어 고품위 석회석의 매장량이 상당량 감소되어 지고 있어, 향후 국내 석회석은 불용 광물이 수반 되는 저품위 석회석을 사용하는 경우까지 초래하게 될 것으로 예상된다. 이에 따라 일부 시멘트 제조회사에서는 저품위 석회석만으로 시멘트 원료의 성분비를 맞추기 어렵기 때문에 고품위 석회석을 별도로 채굴하거나 이러한 방법이 여의치 않는 경우 고품위 석회석을 구매하여 저품위 석회석과 혼합 사용함으로써 시멘트 클링커의 품질을 확보하고 있다.

이에 본 연구에서는 CaO 품위가 낮은 석회석을 사용

하고자 석회석 품위가 낮아지면서 발생 할 예상문제점을 찾고 그에 해결방안을 찾고자 하였다.

2. 사용 석회석 및 조합원료

2.1 사용 석회석

석회석의 품위에 따라 시멘트에 미치는 영향을 검토하기 위하여 K사의 석회석을 사용하였으며, 그 화학성분 분석 결과는 Table 1에 나타내었다.

사용된 석회석의 CaO함량은 44.8%, 44.4%, 44.1% 이며, 기존에 사용하고 있던 석회석의 CaO함량은 44.8%이다. 석회석의 품질을 결정하는 성분인 CaO함량이 44.4%, 44.1%로 기존 석회석보다 품위가 낮은 경우에는 SiO_2 및 Al_2O_3 , Fe_2O_3 의 함량이 44.8%일 때 보다 상대적으로 높게 나타났으나, MgO, K_2O , Na_2O 는 동등 수준이었다. 석회석의 화학성분은 XRF로 측정하였다.

2.2 조합원료

조합원료로는 석회석 품위 CaO 44.8%, 44.4%, 44.1% 를 사용하였으며, 철광석, 애시, 규석, 석고를 사용하였

Table 1 석회석 품위별 화학 성분

CaO% / 성분	화학성분 (%)							
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O
44.8	8.35	2.35	1.53	44.81	2.10	0.18	0.72	0.00
44.4	8.52	2.71	1.64	44.40	2.28	0.21	0.72	0.00
44.1	9.30	2.88	1.79	44.13	2.26	0.20	0.70	0.01

Table 2 석회석 품위별 조합원료 화학 성분

CaO% / 성분	화학성분 (%)							
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O
44.8	13.82	3.15	2.25	42.25	2.54	0.44	0.85	0.06
44.4	13.94	3.16	2.30	42.20	2.60	0.54	0.89	0.01
44.1	13.71	3.11	2.22	42.21	2.30	0.61	1.07	0.07

Table 3 원료 배합표

CaO%	배합	원료 배합 (%)				Modulus				
		석회석	철광석	에시	탈황석고	규석	LSF	SM	IM	HM
44.8		89.5	3.7	2.5	0.4	3.9	96.30	2.56	1.40	2.2
44.4		90.2	2.0	1.5	0.9	5.4	95.32	2.55	1.38	2.17
44.1		91.9	1.6	0.8	1.0	4.7	97.05	2.57	1.40	2.22

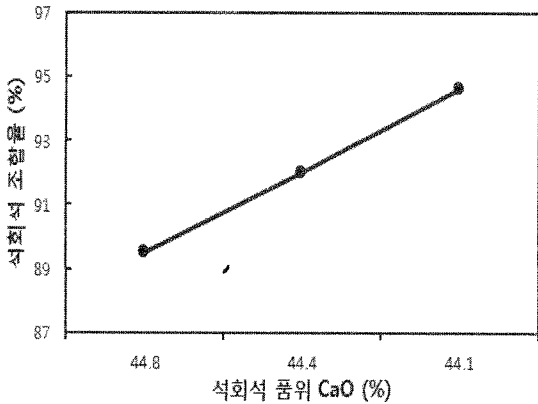


Fig. 1 석회석 품위별 석회석 조합비율

다. 총 부원료 사용량은 약 3~20%정도 이다.

본 연구에서 사용되는 석회석 품위저하에 따른 부원료 함량을 조정하여 그에 따른 화학 성분 및 원료 배합, Modulus를 Table 2와 Table 3에 나타내었다. 조합원료의 화학성분은 XRF로 측정하였다. 석회석 품위저하 및 일정 수준의 Modulus를 유지하기 위하여 석회석 조합율이 증가하였으며, 그에 따른 석회석 조합을 변화는 Fig. 1과 같다.

2.3 클링커

본 연구에서 실시되는 석회석 품위저하에 따라 부원료 함량을 조정하였으며, 이를 소성공정을 거쳐 나온 클링커의 화학성분 XRF를 통해 측정하였다. 화학 성분은 Table 3에 나타내었다.

조합원료에서 Modulus 조정으로 클링커의 Modulus의

큰 변화는 없었으며, 알칼리의 함량 증가에 따라 SO₃의 양을 증가시켜 SD값을 조정하였다.

3. 석회석 품위 저하에 따른 고찰

3.1 석회석 품위 저하에 따른 예상 문제점 및 해결방안

본 연구에서는 석회석 품위에 따라 예상되는 문제점을 파악하고 그에 따른 해결방안을 제시하여 문제점을 해결하고자 한다. 이때 석회석 품위저하에 따른 예상 문제점과 해결방안을 Table 4에 나타내었다. 석회석 품위가 저하 되었을 때, 나타나는 현상은 석회석의 CaO 함량은 낮아지고 기타성분의 함량은 높아지게 된다. 이때 높아진 기타성분에 따라 부원료의 함량이 줄어들게 되며, 그에 따른 문제점이 나타난다. 이때 나타나는 문제점을 크게 3가지로 분류 할 수 있으며, 분쇄성 저하, 알칼리함량 증가, 압축강도 저하로 나타날 것으로 예상되었다.

석회석에 함유되어있는 석영의 함량과 결정크기, 분포상태 등에 의해 원료의 분쇄성 및 소성성에 많은 영향을 미친다. 본 연구에서 사용되는 석회석의 품위가 CaO 44.8%에서 44.4%, 44.1%로 저하됨에 따라 SiO₂의 함량이 늘어나는 것을 확인 하였다.

저품위 석회석을 사용함으로써 SiO₂의 함량 증가로 인해 분쇄성 저하와, 소성성에 악영향을 미치는 것을 방지하고자 Crusher gap의 개선으로 투입되는 석회석의 크기를 작게 하였다. 이를 통해 Raw meal에서 조립 석영 및 입계 크기의 석회석이 감소되었으며, 또한 Raw mill의 생

Table 3 석회석 품위별 클링커 화학 성분

CaO%	성분	화 학 성 분 (%)							Modulus				SD	
		CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	LSF	SM	IM		HM
44.8		63.72	21.36	5.23	3.42	3.32	0.57	1.37	0.22	93.42	2.47	1.53	2.12	39.52
44.4		63.65	21.44	5.26	3.43	3.32	0.68	1.40	0.17	92.98	2.47	1.53	2.11	48.48
44.1		63.68	21.50	5.22	3.41	3.27	0.73	1.47	0.27	92.85	2.49	1.53	2.11	47.63

*SD = {(SO₃*0.774)/[0.658*(K₂O+Na₂O)]}*100

Table 4 석회석 품위 저하 따른 예상 문제점 및 해결방안

석회석 품위	예상 문제점	실험방법 (해결방안)
CaO 44.8%	-	-
CaO 44.4%	1) 분쇄성 저하 및 소성성 저하	1) 석회석 분쇄 (석회석 원료투입 입자 크기 감소)
CaO 44.1%	2) 알칼리 증가	2) SD 상향 (K ₂ SO ₄ 형성)
	3) 시멘트 품질 저하	3) 공기 흐름 제어 (비표면적, 잔사 향상)

산성도 증가하였다. Crusher의 개선과 Raw mill의 생산성 증가를 Table 5와 Fig 2에 나타내었다.

품위저하로 인해 석회석의 사용량이 증가하는데, 이때 석회석 사용량 증가에 따라 클링커내의 K₂O함량이 같이 증가한다. 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

K₂O 함량의 증가는 kiln내의 축적, 클링커내의 C₃A의 구조변화, 시멘트의 초기 유동성 저하²⁾ 등을 일으키는 원인이 된다. 문제 해결방안으로 SO₃ 함량을 늘려 K₂O를 적정량 K₂SO₄로 생성시킨다. 이로 인해 kiln 내에서 Sulphate 순환량과 Free alkali 양을 감소시켜 kiln내의 코

팅방지와 시멘트 초기 유동성의 문제를 해결하고자 하였다.³⁾ SO₃/알칼리 비를 SD값으로 나타내는데 이 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

3.2 클링커의 품질 편차

석회석 품위가 낮아지면서 석회석 내에 들어가는 K₂O,

Table 5 Crusher 개선사항

구분	개선내용
개선 전	보수 전
1단계	Gap 조정 (Jaw: 190 → 180 mm, 2100Cone : 55 → 53 mm)
2단계	Gap 조정 (1690Cone 2대 : 17 → 15 mm)
3단계	Gap 조정 (Jaw: 180 → 170 mm, 2100Cone : 53 → 52 mm)

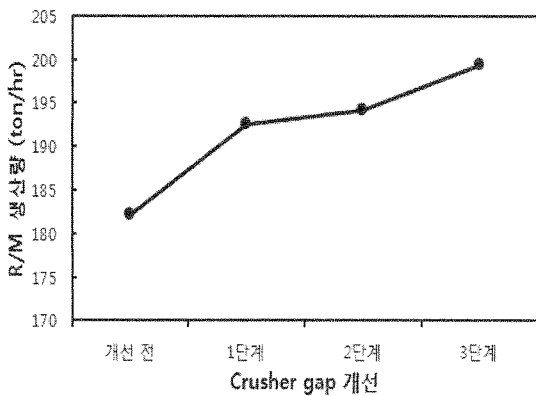


Fig. 2 Crusher gap에 따른 R/M 생산성 증가효과

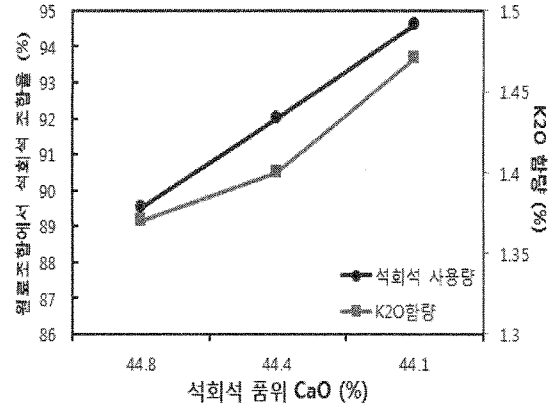


Fig. 3 석회석 조합율에 따른 K₂O 함량

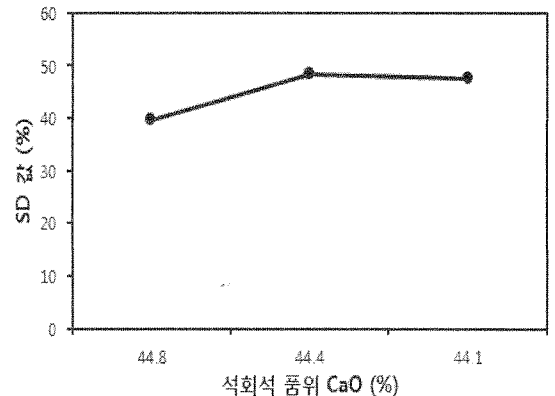


Fig. 4 석회석 품위별 SD값

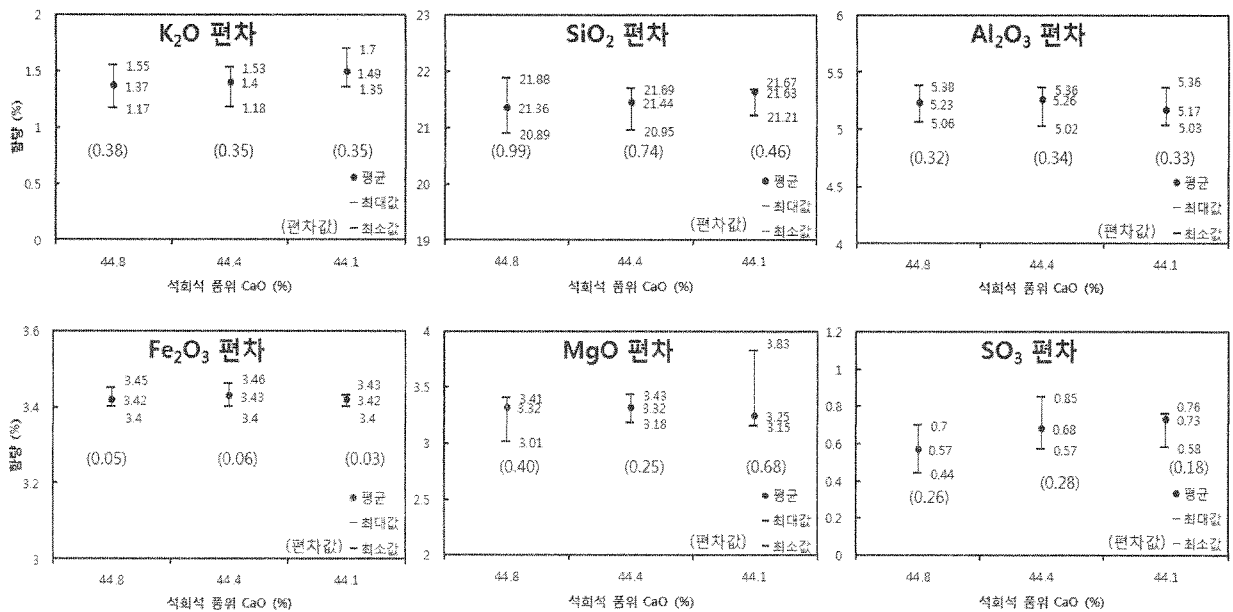


Fig. 5 석회석 품위별 클링커의 성분 편차

SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, SO₃의 함량의 차이가 생기지만, 석회석 품위가 낮아짐에 따라 상기와 같은 조정으로 클링커 내의 기타성분의 편차가 줄어들었다. MgO의 경우에는 석회석 품위 44.8%에서 44.1%으로 내리면서 편차가 생겼다. 그에 따른 클링커의 기타성분의 편차를 Fig 5에 나타냈다.

3.3 시멘트 분체특성

석회석의 품위가 낮아짐에 따라 압축강도의 저하로 인한 문제점을 해결하기 위하여 집진기 쪽 흡입라인을 개선을 하여 조분이 bag filter로 빠져나가지 않게 공정 내 공기흐름을 바꾸어주어 시멘트의 입도를 조정하였으며, 비표면적, 잔사 조정을 하였다. 그 결과는 Fig. 6과 Table 5에 나타내었다. 석회석의 품위가 44.8%일 때 20 μm이하의 입자가 80.5%를 나타냈으며, 44.4%에서는 83.9%, 44.1%에서는 87.3%로 입도가 미분 쪽으로 이동한 것을 확인할 수 있었다. 또한 입도분포의 이동으로 비표면적이 3,600 cm²/g에서 3,800 cm²/g으로 향상되었으며, 잔사도 8.5%에서 5.8%로 낮아진 것을 확인할 수 있었다. 시멘트의 입도, 비표면적, 잔사제어로 품위 저하에 의한 압축강도저하에 대한 문제점을 해결 될 것으로 판단된다.

3.4 모르타르 압축강도

석회석 품위에 따라 모르타르 압축강도 발현특성에 미치는 영향성을 평가하기 위하여, 재령별로 측정된 모르

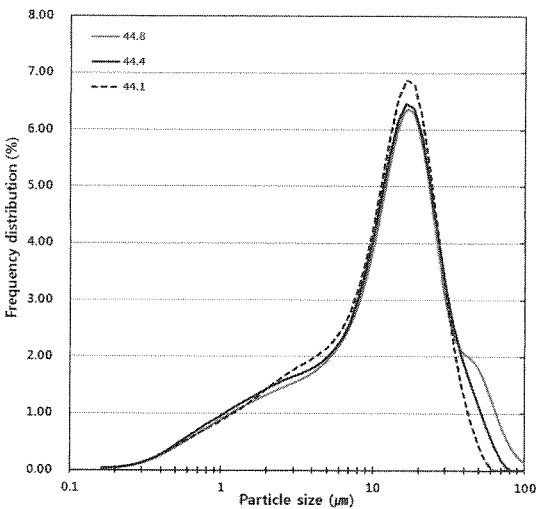


Fig. 6 석회석 품위별로 제조한 시멘트의 입도분포

Table 5 석회석 품위별 시멘트의 입도분포, 잔사 및 비표면적

	10 μm 이하	20 μm 이하	30 μm 이하	40 μm 이하	50 μm 이하	60 μm 이하	70 μm 이하	80 μm 이하	80 μm 이상	평균 (μm)	잔사45 μm (%)	비표면적 (cm ² /g)
44.8	41.2	80.5	87.3	91.8	95.6	97.1	99	99.5	0.5	17.5	8.5	3,600
44.4	43.5	83.9	91.3	95.8	98.6	99.4	100	0	0	17.7	6.9	3,800
44.1	44.7	87.3	94.7	98.4	100	0	0	0	0	16.8	5.8	3,800

타르 압축강도 측정결과를 Fig. 7에 나타내었다.

석회석 품위별 모르타르 압축강도의 시험 결과 품위가 낮아지기 전과 동등 이상의 결과를 나타내었다. 석회석 품위가 낮은 44.1% 사용하여 시멘트 제조하는데 있어 압축강도 저하가 없었다.

3.5 콘크리트 압축강도

석회석 품위별 콘크리트 압축강도 시험을 실시하였다. 압축강도용 시험체 성형용 원주형 몰드는 100 × 200 mm를 사용하여 제작하였으며, 재령 1일, 3일, 7일, 28일의 압축강도를 측정하였다.

시험에 사용된 콘크리트 기준 배합은 최대 골재 크기 25 mm, 설계배합 강도 24 MPa, 슬럼프 150 mm, 공기량은 4.5%를 기준으로 하였으며, 혼화제 사용량은 리그닌계 0.5% 사용하였다. 석회석 품위에 따라 콘크리트 압축강도 발현 특성은 석회석 품위가 44.8%에서 44.4%,

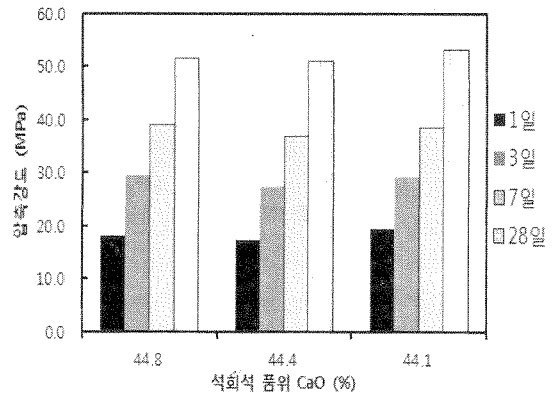


Fig. 7 석회석 품위별 모르타르 압축강도

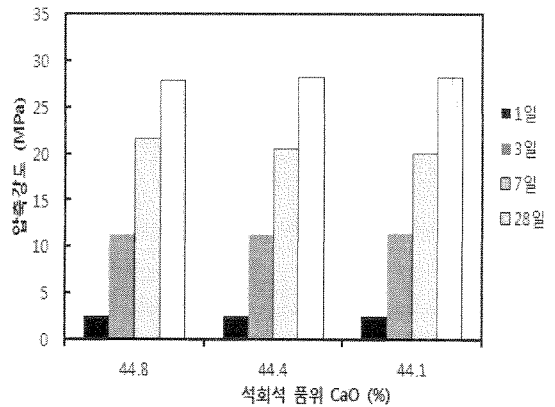


Fig. 8 석회석 품위별 콘크리트 압축강도

44.1%로 낮아짐에도 동등 수준의 결과를 나타내는 것으로 확인 되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 낮은 품위의 석회석을 사용하여 시멘트 제조하는데 있어 적용 가능성을 검토하고자 얻은 연구결과를 정리하면 다음과 같다.

- (1) Raw mill 투입 석회석의 크기를 미립화 하여 석회석 품위저하에 따른 분쇄성 저하, 소성성 저하, 성분편차 증가를 어느 정도 억제할 수 있었다.
- (2) 석회석 품위 저하 따라 Raw mill의 배합량이 증가하여 이에 조합원료 중의 알칼리 함량도 늘어나 이에 대한 대응으로 SD값을 10정도 증가시켜 kiln내의 알칼리에 의한 코팅방지 및 시멘트의 유동성 저하를 제어하였다.
- (3) 석회석 품위저하에 따라 시멘트의 품질저하를 방

지하기 위해 Cement mill의 공기흐름을 개선으로 시멘트 제품의 비표면적 증대, 평균입경 감소, 44 μm 잔사 감소를 시킴으로서 시멘트 품질 수준을 제어하였다.

<참고문헌>

1. 박해경, 정현일, 임영수 “저품위 석회석과 규석중의 SiO_2 성분이 소성성에 미치는 영향”, 제 23회 시멘트 심포지엄(1995), pp.51-59
2. 윤지현, 김우영, 민승의, 정세호 “클링커의 Soluble Alkali 및 냉각조건에 따른 유동 특성에 관한 연구”, 제 35회 시멘트심포지엄(2008), pp.127-134
3. 최중섭, 장종태, 김은석, 하승수, 허홍기 “클링커 SD(Sulphurization Degree) 변화에 따른 시멘트 물성변화” 제 28회 시멘트 심포지엄(2001), pp.27-32
4. 유동우, “혼합시멘트 페이스트의 유동특성”, 박사학위논문, 군산대학교, 2011, pp.32-33