

점토질 원료가 클링커 소성에 미치는 영향

박동수* · 이승용 · 이민석

<성신양회 단양공장>

1. 서 론

시멘트를 제조하는데에는 석회석 이외에도 많은 주부원료를 필요로 하고 있으며, 또한 알루미나원이나 철질의 경우에는 자원의 고갈에 따른 대체 원료들이 사용되고 있는 실정이다. 클링커를 제조하기 위해서는 주부원료의 균일한 화학 성분과 물리성능이 요구된다. 그리고 kiln에서 raw meal을 고온소성하여 클링커 광물이 생성되기 위해서는 raw meal의 균일상뿐만 아니라 설비의 각 조건들이 최적의 조건이 이루어져 있어야만 양호한 클링커를 제조할 수가 있다.

본 실험에서는 당사에서 사용되고 있는 Al_2O_3 와 SiO_2 원으로써 납석과 마사를 각각 사용하여 클링커를 제조하였으며, Al_2O_3 와 SiO_2 원이 클링커 소성에 미치는 특성에 대해서 소성성과 시멘트 물성에 미치는 특성들에 대해서 비교 검토하였다.

주부원료로 사용된 석회석의 SiO_2 품위는 12.62%이었고, 납석은 산지가 옥동으로서 Al_2O_3 26.75%인 것을 사용하였으며, 마사토는 제천이 산지이며 Al_2O_3 18.34, SiO_2 64.74%인 것을 각

각 사용하였다. 또한 석영을 시험 결과 석회석 71.0%, 납석 77.99%, 마사토는 50.40%, 으로 나타났으며, Fly ash는 37.74%를 나타내고 있었다.

2. 실 험

2.1 실험 재료

본 실험에 사용된 주부원료는 석회석 이외에 납석, 마사토, F/A, 크린철을 사용하였으며, 이들의 화학분석 결과를 <표 1>에 나타내었으며, 광물분석을 XRD(RIGAKU DMAX-1000)을 사용하여 분석하였다.

2.2 원료 배합

클링커를 제조하기 위하여 <표 2>와 같은 배합으로 주부원료를 혼합하였다. 마사토의 raw meal 혼합 함량을 0.53~2.21%로 증가시켰으며, 납석의 함량도 2.77~3.0%로 증가시켜 각각 소성 실험하였다.

<표 1> 주부원료의 화학 분석 및 석영을 분석 결과

(단위 : wt%)

시료명	Igloss	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	SO_3	합 계	석영을
석회석	37.55	12.62	2.54	0.73	44.76	2.25	0.06	0.61	0.28	99.99	71.00
납 석	10.52	51.20	26.75	7.25	0.57	1.00	0.37	2.55	0.20	99.97	77.99
FlyAsh	11.05	47.98	29.05	3.50	4.42	0.54	0.20	1.30	1.15	99.19	34.74
마사토	5.02	64.74	18.34	4.66	1.28	0.92	1.75	3.18	0.01	99.89	50.40
크린철	5.54	15.87	9.05	44.70	7.62	2.26	0.50	0.73	5.80	92.07	0.15

<표 2> 주부원료의 배합비

시료명	원료 배합비 (%)					원료 계수		
	석회석	Fly Ash	크린철	마사토	납석	LSF	SM	IM
G053	93.24	3.21	3.02	0.53		93.0	2.42	1.70
G129	93.66	2.00	3.05	1.29		94.0	2.50	1.60
G221	94.14	0.62	3.03	2.21		95.0	2.60	1.50
A277	93.45	1.00	2.78		2.77	93.0	2.43	1.69
A300	94.50	0.00	2.50		3.00	96.3	2.55	1.69

2.3 소성 실험

원료 배합비에 따라 제조된 raw meal을 클링커로 제조하기 위하여 다음과 조건으로 실험하였다. 고온 전기로를 900℃에서 30분간 유지하여 석회석의 탈탄산 반응을 시킨 다음 20℃/min 승온속도로 1450℃에서 10분간 유지하였다. 그리고 노내에서 1300℃까지 냉각시킨 다음 대기중으로 급냉시켜서 클링커를 제조하였다. 이와 같이 제조된 클링커의 물성을 XRD와 정량 프로그램 (RIGAKU JADE)을 이용하여 광물을 비교 분석하였다. 또한 클링커에 대한 화학 분석을 하였으며, 편광현미경(Leitz)을 사용하여 500배의 배율로 광물상을 비교 분석하였다.

2.4 물리 성능 실험

제조된 클링커에 이수석고를 사용하여 시멘트 SO₃ 1.9%로 제조하여 화학분석하였다. 제조된 시멘트의 물리성능을 분석하기 위하여 압축강도, 응결시간 및 안정도등을 실험하였으며 또한 페

이스트 미니슬럼프를 실험하여 경시변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 주부원료의 배합에 의한 화학분석 결과 (표 3 및 그림 1 참조)

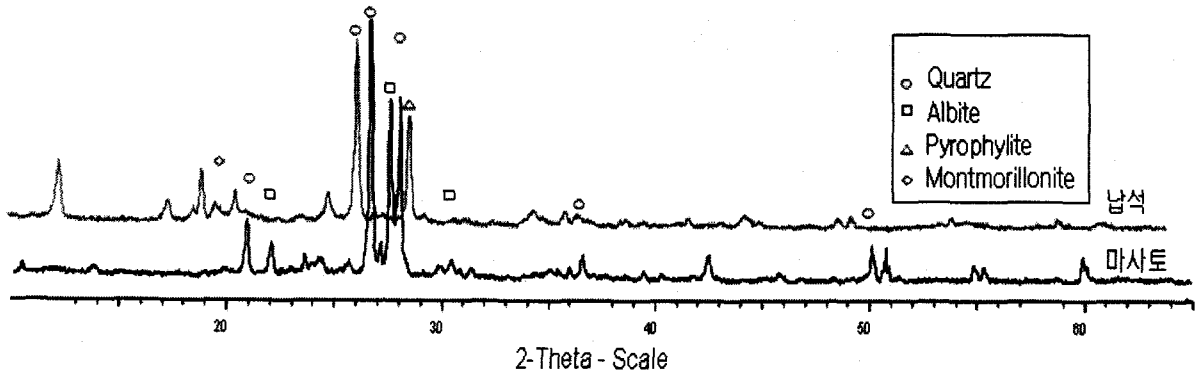
3.2 제조된 클링커의 분석 결과

제조된 클링커의 화학분석 결과를 <표 4>에 나타내었다

XRD 정량분석 결과 마사토의 함량이 증가됨에 따라 알라이트 함량이 56~52%로 감소하였고 벨라이트는 22~26%로 증가되는 경향을 보이고 있다. 그리고 납석의 경우에는 알라이트가 57~56% 감소하고 벨라이트는 23~20%로 감소하는 경향을 보이고 있다. 납석에 비하여 마사토가 상대적으로 클링커 소성성이 떨어지는 경향을 보이고 있다.

<표 3> 주부원료의 배합에 의한 혼합 원료의 화학 분석 결과 (단위 : wt%)

시료명	Igloss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	합계	LSF	SM	IM
G053	35.32	13.98	3.46	2.20	41.66	2.15	0.08	0.68	99.53	93.3	2.47	1.57
G129	35.41	13.92	3.37	2.25	41.69	2.16	0.09	0.67	99.56	93.9	2.48	1.50
G221	35.48	13.84	3.17	2.20	41.84	2.18	0.11	0.67	99.49	95.3	2.58	1.44
A277	35.51	14.01	3.50	2.08	41.92	2.13	0.07	0.67	99.89	93.8	2.51	1.68
A300	35.68	13.85	3.36	2.02	42.05	2.16	0.07	0.68	99.87	95.4	2.57	1.66



<그림 1> 주부원료의 XRD 분석 결과

<표 4> 제조된 클링커의 화학 분석 결과

(단위 : wt%)

시료명	Igloss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	합계	LSF	SM	IM
G053	0.15	21.82	5.85	3.40	63.98	2.93	0.19	0.80	0.57	99.69	90.3	2.36	1.72
G129	0.40	21.76	5.47	3.47	64.08	2.95	0.19	0.80	0.58	99.70	91.2	2.43	1.58
G221	0.18	21.63	5.19	3.43	64.38	2.99	0.20	0.82	0.57	99.39	92.6	2.51	1.51
A277	0.27	21.80	5.92	3.29	64.44	2.89	0.19	0.80	0.49	100.09	91.1	2.37	1.80
A300	0.30	21.66	5.43	3.21	64.51	2.91	0.20	0.82	0.44	99.48	92.7	2.51	1.69

<표 5> 제조된 클링커의 XRD 정량 분석
분석 결과

시료명	결정함량 (%)			
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
G053	56	22	6.3	11.1
G129	53	25	7.1	10.6
G221	52	26	6.8	9.3
A277	57	23	6.5	10.1
A300	56	20	7.5	10.5

G129 - 결정의 크기가 불규칙하고, C₂S의 함량이 상대적으로 많이 분포 되었다. 이는 소성시간이 부족함에 따라 소성성도 나빠지며 반면 결정화도는 괜찮은 것으로 나타났다.

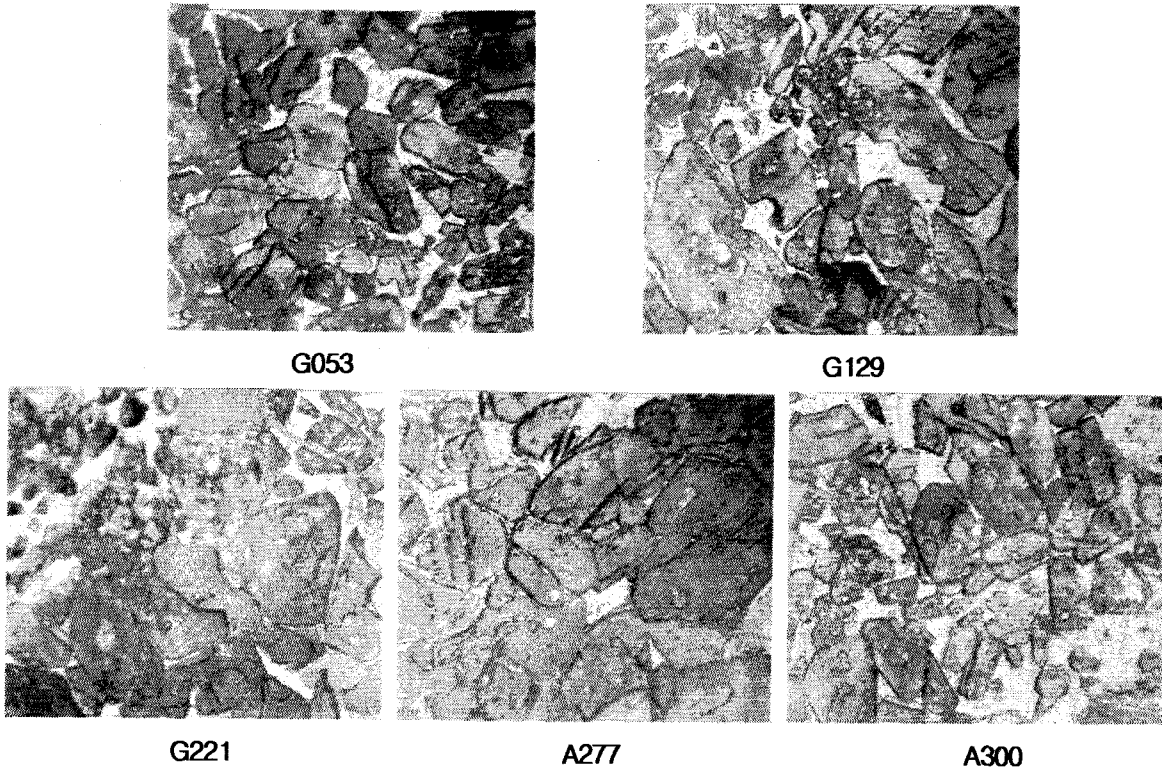
G221 - 결정의 크기가 불규칙하고, C₂S의 함량이 상대적으로 많이 분포 되었음. 이는 소성시간도 부족하였고 소성상태도 나빠지며 C₃S의 결정이 붙어있는 것들이 많이 보이고 있다.

A277 - 결정의 크기가 불규칙 하지만, C₃S의 함량이 상대적으로 많이 분포 되어있다. 광물 생성은 고르지 않지만 소성은 좋으며 결정화도도 양호한 것으로 사료된다.

A300 - 결정의 크기는 적당하지만 C₂S의 함량이 상대적으로 많이 분포 되었으며, 소성시간이 부족하다고 판단되며 결정화도는 양호한 것으로 사료된다.

3.2.1 제조된 클링커의 편광현미경 분석 결과

G053 - 결정의 크기가 작으며 많고, C₃S의 함량이 상대적으로 많이 분포 되어있으며, 이는 소성은 좋으나 소성시간이 짧은 것으로 판단되며, 결정화도도 양호한 것으로 사료된다1).



<그림 2> 제조된 클링커의 편광현미경 분석 결과(Etching 0.5% NH₄Cl 사용, 배율 X500)

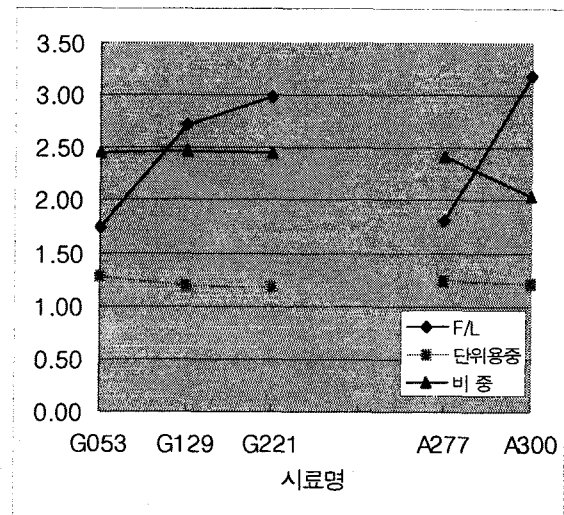
3.2.2 제조된 클링커의 물리성능 분석 결과

제조된 클링커의 물리성능 분석 결과 마사토의 함량이 증가됨에 따라 단위용중은 1.281에서 1.173으로 감소되면서 F/L은 1.75%에서 2.99%으로 높게 나타남으로써 클링커 소성시 1.0%를 초과하여 투입하지 않는 것이 유리하다고 사료된다. 납석의 함량이 증가됨에 따라

단위용중보다는 비중이 감소하면서 F/L이 급격하게 증가되는 경향을 나타냄으로써 투입량을 2.77% 이하로 관리하는 것이 클링커 소성에 유리하다고 사료된다

<표 6> 제조된 클링커의 물리 성능 분석 결과

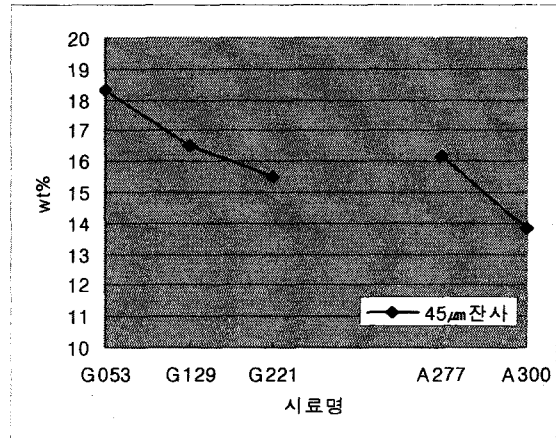
시료명	F/L (%)	단위용중 (kg/L)	비 중
G053	1.75	1.281	2.46
G129	2.72	1.188	2.47
G221	2.99	1.173	2.46
A277	1.80	1.250	2.43
A300	3.19	1.208	2.04



<그림 3> 제조된 클링커의 물리 성능 분석 결과

<표 7> 제조된 클링커 분쇄성 실험 결과

시료명	Blaine (cm ² /g)	45 μ m 잔사 (%)
G053	2814	18.3
G129	2977	16.5
G221	3065	15.5
A277	2999	16.2
A300	3130	13.8



<그림 4> 제조된 클링커 분쇄성 실험 결과

1) 통계적 검정 - 마사와 납석 차이에 의한 검정

- ① 검정방식 : t-검정
- ② 신뢰수준 : 100(1- α), α = 0.10
 - ㉠ F/L $t_0=0.0117 < t(\phi, \alpha)=2.35$ 차가 있다고 할 수 없다
 - ㉡ 단위용중 $t_0=0.3237 < t(\phi, \alpha)=2.35$ 차가 있다고 할 수 없다
 - ㉢ 비 중 $t_0=1.5695 < t(\phi, \alpha)=2.35$ 차가 있다고 할 수 없다

신뢰수준 90%에서 마사와 납석 차이에 따른 F/L, 단위 용중, 비중의 차이는 있다고 할 수 없다.

2) 통계적 검정 - LSF차이에 의한 검정

- ① 검정방식 : 상관분석(r-검정)
- ② 신뢰수준 : 100(1- α), α = 0.10
 - ㉠ F/L $|r|=0.93 > r(\phi, \alpha)=0.50$ 큰 양의 상관관계가 있다.
 - ㉡ 단위용중 $|r|=0.81 > r(\phi, \alpha)=0.50$ 큰 음의 상관관계가 있다.
 - ㉢ 비 중 $|r|=0.56 > r(\phi, \alpha)=0.50$ 아주 작은 음의 상관관계가 있다.

신뢰수준 90%에서 LSF 증가할수록 F/L은 증가하고 단위용중과 비중은 감소한다고 할 수 있다.

3) 통계적 검정 - 마사와 납석 차이에 의한 검정

- ① 검정방식 : t-검정
- ② 신뢰수준 : 100(1- α), α = 0.10
- ③ 검정통계량 : $t_0=0.7910 < t(\phi, \alpha)=2.35$

신뢰수준 90%에서 마사와 납석차이에 따른 분쇄성의 차이가 있다고 할 수 없다

4) 통계적 검정 - LSF 차이에 의한 검정

- ① 검정방식 : 상관분석(r-검정)
- ② 신뢰수준 : 100(1- α), α = 0.10
- ③ 검정통계량 : $|r|=0.93 > r(\phi, \alpha)=0.50$

신뢰수준 90%에서 LSF가 증가 할수록 분쇄성이 좋다고 할 수 있다.

5) 분쇄성은 기공과 f-CaO가 많을수록 분쇄성이 높다²⁾고 많은 과학자들에 의해 보고 되었으며, 본 시험결과에서도 LSF와 f-CaO의 의한 분쇄성이 좋은것으로 나타났다.

6) 분쇄성이 양호한것은 SiO₂, Fe₂O₃의 함량이 적을수록 양호하다고³⁾ 보고되어 있으며 이에 마사보다는 SiO₂, Fe₂O₃의 함량이 적은 납석이 분쇄성이 좋은것으로 판단됨.

제조된 시멘트의 입도분포 측정기를 사용하여 분석한 결과(표 8 참조) 3~45 μ m 함량이 51. 37

<표 8> 제조된 시멘트의 입도 분포 측정 결과

시료명	1 μ m이하	1~3 μ m	3~45 μ m	45 μ m 이상	90 μ m이상	평균 (μ m)	최대 (μ m)
G053	12.46	27.63	53.69	5.58	0.64	7.70	200
G129	13.54	29.71	51.91	4.41	0.43	6.94	180
G221	11.97	27.04	55.15	5.29	0.55	7.80	190
A277	12.73	28.44	53.73	4.65	0.45	7.30	180
A300	13.55	29.36	51.37	5.14	0.58	7.17	200

<표 9> 제조된 시멘트 화학 분석 결과

(단위 : wt%)

시료명	Igloss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	합계	LSF	SM	IM
G053	1.03	20.93	5.52	3.38	63.13	2.81	0.15	0.75	1.81	99.51	91.1	2.35	1.63
G129	1.03	20.91	5.24	3.43	63.26	2.85	0.15	0.75	1.78	99.40	91.8	2.41	1.53
G221	1.07	20.82	4.89	3.37	63.61	2.91	0.15	0.60	1.93	99.35	93.1	2.52	1.45
A277	1.00	20.93	5.64	3.24	63.68	2.73	0.15	0.60	1.87	99.84	91.8	2.36	1.74
A300	1.06	20.81	5.25	3.16	63.84	2.73	0.10	0.60	1.91	99.46	93.1	2.47	1.66

~55.15% 분포되어 있으며 평균 입경은 6.94~7.70 μ m 정도로 각 시료간에 입도분포는 균일한 것으로 나타났다.

7) 통계적 검정 - 마사와 납석 차이에 의한 검정

- ① 검정방식 : t-검정
- ② 신뢰수준 : 100(1-a), a= 0.10
- ③ 검정통계량 : $t_0 = 0.299 < t(\phi, a) = 2.35$

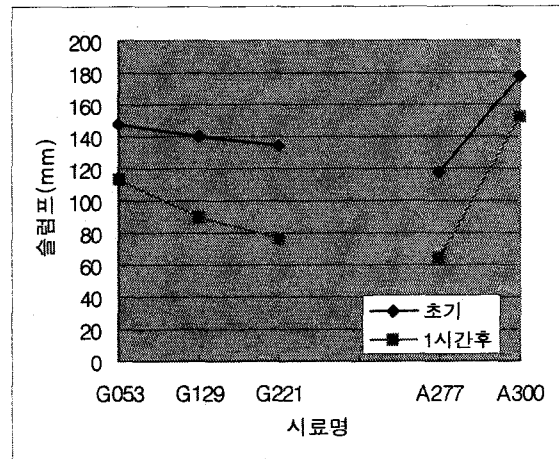
신뢰수준 90%에서 마사와 납석 차이에 따른 FLOW의 차이가 있다고 할 수 없다.

8) 통계적 검정 - LSF 차이에 의한 검정

- ① 검정방식 : 상관분석(r-검정)
- ② 신뢰수준 : 100(1-a), a= 0.10
- ③ 검정통계량 : $|r| = 0.45 < r(\phi, a) = 0.50$

<표 10> 제조된 시멘트의 미니슬럼프 실험결과

시료명	Flow(mm)		Flow loss율 (%)
	초기	60분 후	
G053	148	113	24
G129	140	90	36
G221	135	77	43
A277	118	65	45
A300	178	152	15

**<그림 5> 제조된 시멘트의 미니슬럼프 실험결과**

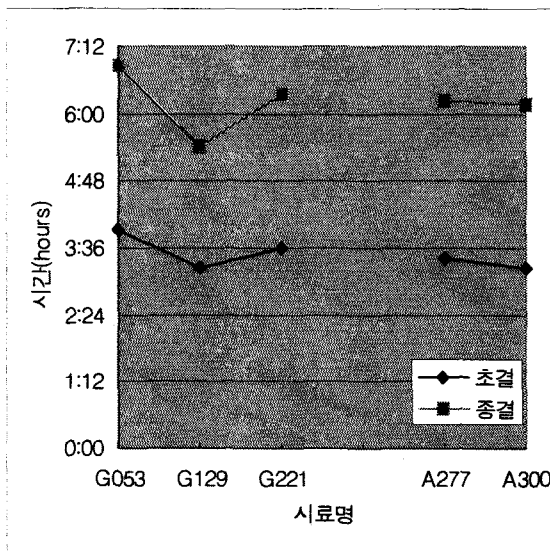
<표 11> 제조된 시멘트의 물리적 성능 분석 결과

시료명	Blaine (cm ² /g)	Sieve (45 μ m)	안정도 (%)	Flow	응결시험(시간)		압축강도 (kgf/cm ²)		
					초 결	종 결	3 일	7 일	28 일
G053	3437	5.5	0.13	69.8	3:55	6:50	224	323	440
G129	3378	4.5	-	71.7	3:15	5:25	241	340	457
G221	3338	4.0	-	69.3	3:35	6:20	246	336	437
A277	3358	3.4	0.15	69.4	3:25	6:15	232	343	451
A300	3338	5.3	-	69.7	3:15	6:10	240	343	452

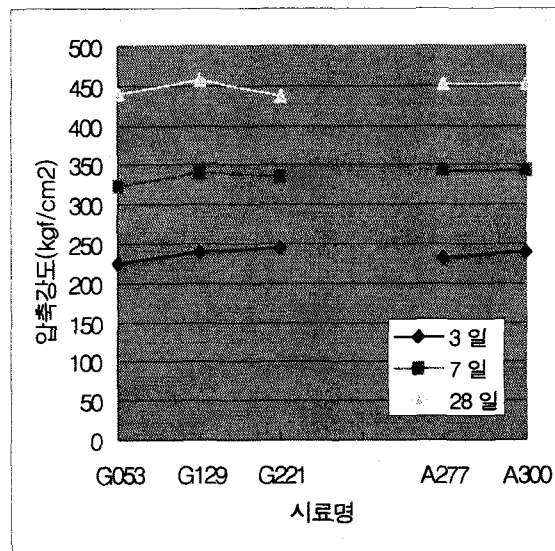
신뢰수준 90%에서 LSF 변화에 따른 flow 차이가 있다고 할 수 없다. 단, 마사 증가에 따른 LSF가 증가할수록 flow가 감소하고, flow loss는 증가한다.(r=0.98) 납석 증가에 따른 LSF가 증가할수록 flow가 크게 증가하고, flow loss는 감소한다

제조된 시멘트의 물리적 특성 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 응결시간 측정 결과 마사토와 납석의 경우 각각의 함량이 증대됨에 따라 초결과 종결 모두 빨라지는 경향을

보이고 있으며, 이러한 경향은 XRD 정량분석 결과에서 보듯이 광물중 알루미늄이 함량이 소폭 증가한 것에 기인한 것으로 사료된다. 그리고 압축강도 측정결과 마사토의 함량이 증대됨에 따라 G053에 비하여 3일 강도는 9.8% 증대하였고, 7일 강도는 5.3%, 28일 강도는 3.9% 증가하는 경향을 보이고 있다. 납석의 경우에는 3일 강도만 3.4%증가하고 7,28일 압축강도에서는 유사한 경향을 보여주고 있다. 안정도 시험 결과에서는 마사토 0.53%와 납석 2.77%만이 0.13~0.15%로 나온 반면 그 외의 함량에서는 제작된



<그림 6> 응결시험 결과



<그림 7> 압축강도 시험 결과

물드가 부러지거나 휨상태가 나타난것은 클링커의 F/L이 증가됨에 따라 팽창되었기 때문이라고 사료된다.

4. 결 론

1. 원료에 따라 제조된 클링커의 XRD 정량분석 결과 마사토의 함량이 증가됨에 따라 알라이트는 56%에서 52%로 감소되며 납석을 사용한 경우에도 소폭 감소하는 경향을 보이고 있다.
2. 클링커의 편광현미경 분석 결과 마사토 0.53%와 납석2.77%의 경우에만 각 광물의 생성상태가 양호한 반면 그 이상의 함량에서는 소성시간이 짧음에 따라 F/L이 증가되고 광물상이 제대로 발달되지 않은 것으로 나타났다.
2. 클링커의 물리 성능 분석 결과 LSF가 증가할수록 마사, 납석 모두 F/L과 단위용중이 감소됨을 나타내고 있으며, 반면 분쇄성은 증가하는 경향을 나타내고 있다.
3. 마사 증가에 따른 LSF가 증가할수록 flow가 감소하고, flow loss는 증가하였으며, 납석 증가에 따라서는 LSF 증가됨에 따라 flow가 크게 증가하고, flow loss는 감소한다.
4. 응결시간 측정결과 마사토와 납석의 경우 각각의 함량이 증대됨에 따라 초결과 종결 모두 빨라지는 경향을 보이고 있다
5. 압축강도 측정결과 마사토의 함량이 증대됨에 따라 G053에 비하여 압축강도는 3.9~9.8% 증대하는 것을 보였다.
6. 안정도 시험 결과에서는 마사토 0.53%와 납석 2.77%만이 0.13~0.15%로 나온 반면 그 외의 함량에서는 클링커의 F/L이 높아서 측정불가 하였다.

< Reference Paper >

- 1) “시멘트 원료의 물리화학적 특성과 원료 혼합물의 반응성이”, 시멘트 기술 정보 Vol. 7. No.2, pp.1~38(1976)
- 2) 김상철, “제19회시멘트심포지엄”, 양회협회, p69,(1991)
- 3) 김백송, “제19회 시멘트심포지엄”, 양회협회, p58,(1991)