

클링커의 피분쇄성에 미치는 공극구조의 영향

정현일 · 천종대* · 황도원

<아세아시멘트 기술연구소>

1. 서 론

클링커의 피분쇄성은 시멘트 분쇄공정의 생산성 및 전력 원단위 등 분쇄효율과 밀접한 관계에 있다. 클링커의 피분쇄성에 영향을 주는 인자는 크게 분쇄설비(공정), 클링커 입도, 클링커의 물성적인 면(분쇄성) 등으로 나누어 볼 수가 있다.

이러한 여러 조건들 중 클링커의 물성과 피분쇄성이 어떠한 관련성이 있는지를 밝혀 낸다면 피분쇄성의 예측에 커다란 도움이 되리라고 생각된다.

따라서, 시멘트밀의 분쇄기술 개선과 더불어 클링커 자체의 분쇄를 용이하게 하는, 즉 피분쇄성의 향상 등에 많은 노력을 기울여 왔다.

클링커의 피분쇄성에 미치는 인자로는 조합원료의 분말도, 미량성분, 화학조성 및 Modulus, 클링커 소성조건, 클링커 광물의 조성 함량, 크기, 형태, 클링커 입도 분포, 온도, 냉각속도, 공극량과 공극분포 등 많은 요인들이 있다.

그러나, 기존의 연구 결과는 클링커 자체의 피분쇄성에 미치는 영향으로 화학성분, 클링커 조성 광물의 양, 형태, 크기와 액상량 등에 관한 연구가 대부분이며, 클링커의 공극구조와 피분쇄성에 관한 연구는 미미한 실정이다.

본 고에서는 실제 공정에서 일정기간 동안 생산된 클링커들에 대하여 Mercury Intrusion Porosi meter에 의해 공극구조를 측정, 생산 클링커의 공극구조 특징을 파악하고, 그 결과로부터 클링커의 피분쇄성과의 상관성을 분석하여 보았다.

2. 이론적 배경

2.1 클링커 피분쇄성에 미치는 인자

클링커의 피분쇄성과 상호 관련성이 높은 다양한 매개 변수들이 있으며, 여러 문헌에서 연구 검토 되어졌다.

조합원료에 있어서는 분말도, 균일성 및 규석질 원료 함량과 밀접한 관계에 있으며, 클링커 중 Alite 및 Belite의 함량, 크기, 균정, 응집성, 클링커 입도, 강열감량, 액상물질량, Fe_2O_3 , F-CaO, Periclase 함량과도 상호 관련성이 있고, 킬른내 소성조건 특히, 소성분위기(산화 또는 환원분위기), 승온속도, 최고 소성온도, 소성시간, 냉각속도, 급냉개시 온도 등과도 관련성을 지니고 있다.

한편, 클링커의 공극과 피분쇄성의 관계에 있어서는 일반적으로, 소수의 큰 공극을 가진 클링커에 비하여 다수의 작은 크기의 공극을 가진 클링커 및 개공극에서 폐공극으로의 전환에 의해 피분쇄성이 향상되지만, 클링커내에 존재하는 공극의 량, 크기, 형상에 따라 미치는 영향이 다르게 나타난다.

Table 1에 클링커의 피분쇄성에 영향을 주는 인자들을 요약하여 나타내었다.^{1,2,3)}

2.2. 클링커 공극의 생성과 종류

2.2.1 클링커 공극의 생성

소성이 행하여지기전 원료에 존재하는 공극은 전부 개공극으로, 약 1,100℃까지는 서서히 증

Table 1. 피분쇄성에 영향을 주는 주요 인자

영향인자		피분쇄성	영향인자		피분쇄성		
조합원료	분말도 높음	↑	소성조건	산화분위기	↑		
	균일성 높음	↑		환원분위기	↓		
	규석질 많음	↓		용중증가	산화분위기	↑	
Alite	함량 많음	↑			환원분위기	↓	
	크기 큼	↓		소성온도 높임	산화분위기	↑	
Belite	함량 많음	↓			환원분위기	영향없음	
	크기 큼	↓		소성시간 증대	산화분위기	↑	
	균정 많음	↓			환원분위기	영향없음	
Dusty 클링커 많음		↓		냉각속도	최고온도 ~1250℃	급냉 < 서냉	
강열감량 많음		↑			1250℃ 이하	급냉 > 서냉	
액상물질 많음		↓		급냉개시 온도 상승		↓	
Fe ₂ O ₃ 많음		↓		승온속도 상승		↑	
F-CaO 많음		↓		공극율	전공극량 증가	↓(미미)	
Periclase	2% 이하	↑			다수의 작은 공극 많음		↑(조쇄시)
	2% 초과	↓			개공극 → 폐공극		↑

가하지만 그 이상의 온도에서는 급속히 감소한다.

한편, 폐공극은 1,000℃ 부근에서 처음으로 생

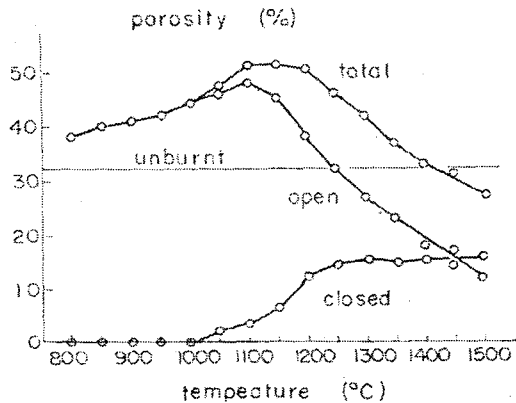


Fig. 1 소성온도에 따른 클링커 공극의 변화

성되기 시작하여, 1,050℃에서 1,250℃까지 급격히 증가하며, 그 이후에는 거의 변화되지 않는다.

따라서, 전체 공극량은 서서히 증가후 1,100℃를 정점으로 급속히 감소한다.⁴⁾

2.2.2 클링커 공극의 종류

클링커내에 존재하는 공극은 일반적으로, Table 2에 나타낸바와 같이 직경 1μm 이하, 1~20μm, 20μm 이상의 크기로 나눌 수가 있다.⁵⁾

2.3 클링커 공극구조에 미치는 주요 인자

클링커내의 공극구조는 Table 3에 나타낸바와 같이 화학성분 조성과 소성조건에 크게 영향을 받는다.⁶⁾

Table 2. 클링커내 공극의 종류

구 분	내 용
1 μ m 이하	Alite 및 Belite와 그 결정 사이를 채워주는 액상이 냉각시에 간극질로 정출될때 수축에 의해 생기는 공극
1~20 μ m	액상점성의 저하에 따른 액상 이동에 의해 큰 입경의 공극이 매워져 생기는 공극과 큰 간극질의 정출에 의한 공극
20 μ m 이상	원료의 입경, 입도분포 및 반응성에 관계하는 공극으로, 클링커 광물군 사이에 존재하는 공극

3. 실험

3.1 클링커 시료의 채취

실제 공정에서 생산된 클링커의 공극과 피분쇄성을 실험하기 위하여 A, B, C 3개 킬른을 대

상으로 하여 일정기간 동안 1일 간격으로 각각 n수가 15개가 되도록 채취한 후, 그 중 10mm 전후의 클링커를 사용하였다.

Table 4에 각 킬른별로 채취하여 사용한 클링커의 Modulus, 광물 및 화학조성 범위를 나타내었다. 사용 클링커는 각 호기별 다소 차이가 있

Table 3. 클링커 공극구조에 미치는 주요 인자

구 분	내 용	
화 학 성 분 조 성	LSF	LSF가 증가함에 따라 전공극량 및 20 μ m 이상 크기의 공극량은 증가하고, 1 μ m 이하 크기의 공극량은 감소한다.
	SM	SM이 증가함에 따라 전공극량 및 20 μ m 이상 크기의 공극량은 증가하고, 1 μ m 이하 크기의 공극량은 감소한다.
	IM	IM이 증가함에 따라 전공극량 및 20 μ m 이상 크기의 공극량은 증가하고, 1 μ m 이하 크기의 공극량은 감소한다.
	MgO	조합원료 중 MgO 함량이 증가할수록 전공극량 및 20 μ m 이상 크기의 공극량은 감소하고, 1 μ m 이하 크기의 공극량은 증가한다.
	SO ₃	조합원료 중 SO ₃ 함량이 증가할수록 전공극량 및 20 μ m 이상 크기의 공극량은 감소하고, 1 μ m 이하 크기의 공극량은 증가한다.
소 성 조 건	승온 속도	승온 속도가 빠를수록 전공극량 및 20 μ m 이상 크기의 공극량은 감소하고, 1 μ m 이하 크기의 공극량은 증가한다.
	최고 온도	최고 온도가 높을수록 액상의 점성이 현저히 저하하여 전공극량은 감소하고, 1 μ m 이하 크기의 공극량은 증가한다.
	유지 시간	유지 시간이 길수록 전공극량 및 20 μ m 이상 크기의 공극량은 감소하고, 1 μ m 이하 크기의 공극량은 증가한다.
	냉각 속도	냉각속도가 빠를수록 1 μ m 이하 크기의 공극량이 증가한다.

Table 4. 생산 클링커 시료의 Modulus 및 조성 범위

킬른 구분	Modulus			Topas 광물 조성(%)				기타 화학조성(%)		
	LSF	SM	IM	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	MgO	SO ₃	f-CaO
A	86.5~91.5	2.4~2.6	1.3~1.6	55.6~64.8	12.3~20.8	3.5~5.0	13.9~16.2	1.9~2.2	0.3~0.8	0.8~1.6
B	86.8~92.1	2.3~2.6	1.2~1.6	55.5~65.6	13.3~19.2	2.3~7.3	13.5~19.3	1.9~2.3	0.3~0.8	0.7~1.4
C	87.0~92.3	2.4~2.7	1.3~1.6	54.0~63.5	13.5~22.9	3.2~ 5.7	14.1~17.1	1.9~2.3	0.3~0.7	0.7~1.1

지만, LSF 86~92, SM 2.3~2.7, IM 1.2~1.6, MgO 함량 1.9~2.3%, SO₃ 함량 0.3~0.8% 범위로 나타났다.

3.2. 실험 방법

클링커의 공극량과 공극분포는 Micromeritics사의 수은압입식 Mercury Intrusion Porosimeter (AutoPoreIV 9510)를 이용하여 측정하였다. 측정 범위는 0.003~360 μ m이다.

한편, 클링커의 피분쇄성은 각 시료 50g에 일정량의 분쇄조제를 첨가한 후, 40sec간 Vibrating Mill(ϕ 125mm)에서 분쇄하여 44 μ m 잔분량과 Blaine을 측정하여 평가하였다.

4. 실험결과 및 분석

4.1 생산 클링커의 공극구조 특징

생산 클링커의 공극율 분포는 13~24%로 다소 넓게 분포하고, 평균 공극율은 17.4%로 나타났다. 평균 공극 크기별 공극량은 1~20 μ m 공극이 0.031ml/g(46.5%), 20 μ m 이상 0.020ml/g(29.7%), 1

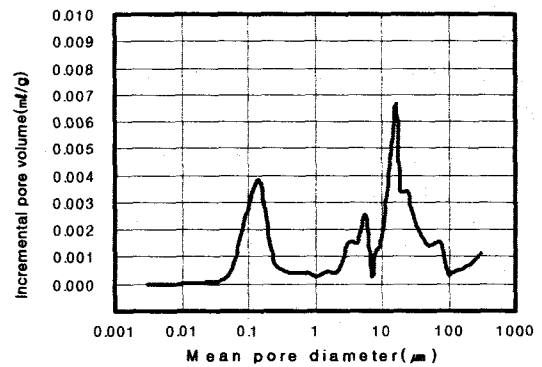


Fig. 2 클링커의 공극크기 분포

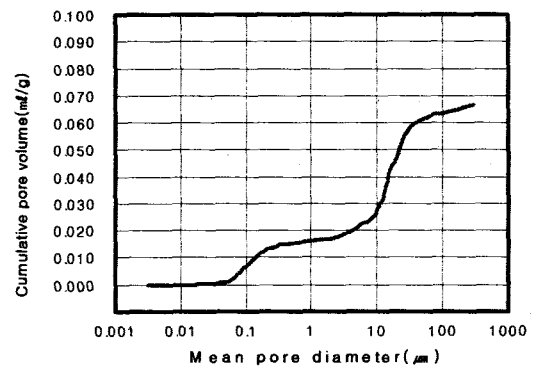


Fig. 3 클링커의 공극크기 누적 분포

Table 5. 생산 클링커 시료의 공극율 및 공극크기별 공극량

구분	공극율 (%)	Median Pore Diameter(μ m)		공극 크기별 공극량(ml/g)			
		Volume	Area	1 μ m 이하	1~20 μ m	20 μ m 이상	계
분포	13.3~24.2	0.9~20.6	0.02~0.16	0.005~0.026	0.014~0.064	0.009~0.042	0.048~0.101
평균	17.4	11.1	0.10	0.016(23.8%)	0.031(46.5%)	0.020(29.7%)	0.067(100%)

μm 이하 0.016ml/g(23.8%) 순으로 전공극량은 0.067ml/g로 나타났다.

4.2 화학성분 조성에 따른 공극구조

공정에서 채취한 클링커 시료들의 LSF, SM, IM 및 미량(소량)성분인 MgO, SO₃ 함량별 공극구조의 변화를 Table 6 및 Fig. 4에 나타내었다.

LSF의 변화가 공극구조에 미치는 영향은 일반적으로, 소성이 동일한 조건하에서는 LSF가 높은 쪽이 소성도가 낮아지기 때문에 1 μm 이하 크기의 공극량은 감소하고 전공극량은 증가하게 된다.

그러나 본 실험에서는 LSF 변화에 따른 공극 크기별 공극량이 일정한 경향을 나타내지 않았는데, 이는 소성조건에 크게 의존되어진 것으로 보여진다.

즉, 다시 말해서 광물 조성면에서는 LSF가 증

가함에 따라 Alite 함량은 증가하고 Belite 함량은 감소하지만, 실 생산 공정에서의 1 μm 이하 크기 공극량 및 전공극량의 변화는 최고온도 및 유지시간 등 소성조건에 크게 지배되어진 것으로 관찰되었다.

SM의 변화에 따른 클링커 광물에 미치는 주요 영향은 간극질량의 변화로, SM 증가시 간극질량은 줄어들게 된다.

따라서, SM 변화에 따른 공극구조에의 영향은 간극질량에 의한 영향으로 볼수가 있다.

SM 2.47에서 2.53, 2.59로 증가시에는 1 μm 이하 크기의 공극량은 감소하고, 20 μm 이상 크기의 공극량과 전공극량은 증가하는 것으로 나타났다.

이는 SM이 증가함에 따라 액상 생성량의 감소에 의한 큰 공극의 증가와 Alite 및 Belite의 결정 입자간에 존재하여 미세조직을 형성하는 간극질량의 감소에 의한 것으로 사료된다.

Table 6. 화학성분 조성 변화에 따른 클링커의 공극율 및 공극크기별 공극량

구분	공극율 (%)	Median Pore Diameter(μm)		공극 크기별 공극량(ml/g)				
		Volume	Area	1 μm 이하	1~20 μm	20 μm 이상	계	
LSF	87	16.9	10.4	0.10	0.015(23.0%)	0.030(46.2%)	0.020(30.8%)	0.065(100%)
	89	17.1	10.5	0.10	0.017(26.1%)	0.030(46.2%)	0.018(27.7%)	0.065(100%)
	91	18.1	12.3	0.10	0.015(21.4%)	0.033(47.2%)	0.022(31.4%)	0.070(100%)
SM	2.47	15.9	8.8	0.09	0.019(31.7%)	0.024(40.0%)	0.017(28.3%)	0.060(100%)
	2.53	18.2	12.3	0.10	0.015(21.1%)	0.036(50.7%)	0.020(28.2%)	0.071(100%)
	2.59	18.0	12.1	0.11	0.014(20.0%)	0.034(48.6%)	0.022(31.4%)	0.070(100%)
IM	1.33	17.8	12.6	0.11	0.013(18.8%)	0.032(46.4%)	0.024(34.8%)	0.069(100%)
	1.43	16.9	9.7	0.08	0.018(27.7%)	0.029(44.6%)	0.018(27.7%)	0.065(100%)
	1.53	17.3	10.9	0.11	0.017(25.7%)	0.032(48.5%)	0.017(25.8%)	0.066(100%)
MgO (%)	1.95	18.7	13.5	0.11	0.012(16.2%)	0.036(48.6%)	0.026(35.1%)	0.074(100%)
	2.05	17.0	10.3	0.09	0.017(26.2%)	0.029(44.6%)	0.019(29.2%)	0.065(100%)
	2.15	16.4	9.5	0.10	0.018(29.0%)	0.029(46.8%)	0.015(24.2%)	0.062(100%)
SO ₃ (%)	0.40	17.7	12.9	0.10	0.014(20.3%)	0.031(44.9%)	0.024(34.8%)	0.069(100%)
	0.53	18.5	11.8	0.10	0.015(20.8%)	0.037(51.4%)	0.020(27.8%)	0.072(100%)
	0.66	15.8	8.5	0.10	0.019(32.2%)	0.025(42.4%)	0.015(25.4%)	0.059(100%)

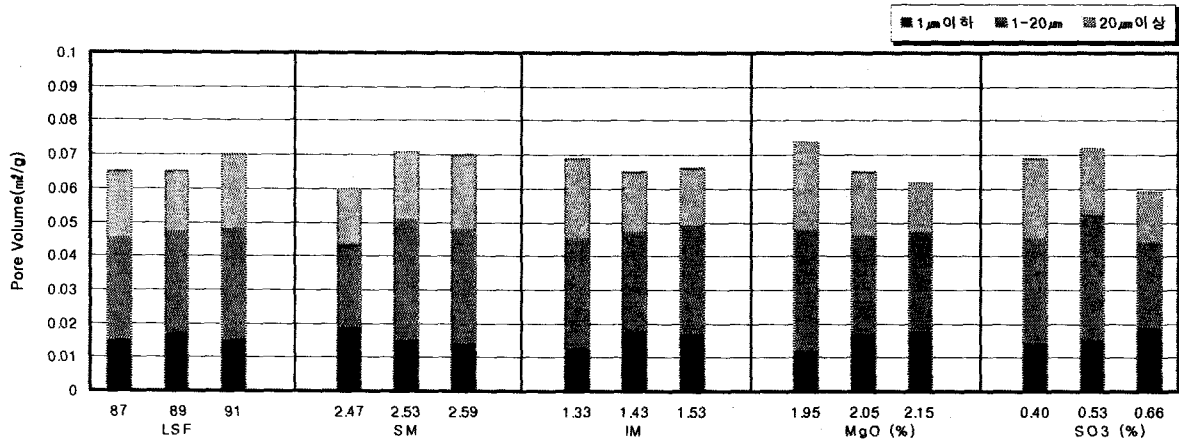


Fig. 4 화학성분 조성별 클링커의 공극구조

IM의 변화에 따른 생산 클링커의 공극구조는 IM 1.33에서 1.53까지 증가함에 따라 클링커의 소성과정에서는 Fe₂O₃가 감소함에 따라 액상의 점성 증가에 의해 전공극량은 증가할 것으로 예상 되었으나 큰 차이를 나타내지 않았으며, 오히려 1μm 이하 크기의 공극량은 증가하고, 20μm 이상 크기의 공극량은 감소하는 것으로 나타났다.

이는 소결의 측면에서 白坂 德彦⁶⁾이 나타낸바와 같이 액상의 점성 보다 오히려 액상 생성량의 증가에 의한 소결의 촉진에 의해 영향을 받은 것으로 여겨진다.

한편, 클링커 중에 함유된 미량(소량)성분인 MgO 및 SO₃ 함량에 의해서도 공극구조는 달라지게 된다.

MgO 함량이 증가하게 되면 클링커 소성에 있어서 액상의 점성을 저하시키는 효과를 지니기 때문에 소성성이 향상된다.

그 결과로서 MgO 함량이 최적으로 존재하면 최고온도가 높고, 유지시간이 길게되는 효과가 나타난다.

MgO 함량이 1.95%에서 2.15%까지 증가함에 따라 공극구조는 1μm 이하 크기의 공극량은 증가하고, 20μm 이상 크기의 공극량과 전공극량은 감소하는 것으로 나타났다.

SO₃ 함량이 증가하게 되면 MgO 함량 증가와 마찬가지로 액상의 점성을 저하시키는 효과를 지닌다.

SO₃ 함량이 0.40%에서 0.66%까지 증가함에

따라 액상의 점성저하에 의해 1μm 이하 크기의 공극량은 증가하고, 20μm 이상 크기의 공극량은 감소되는 것으로 나타났다.

4.3 공극구조와 피분쇄성의 관계

클링커의 피분쇄성은 광물조성비, 광물의 정출상태, 공극구조 등에 의해 크게 영향을 받는 것으로 생각되어지는데, 실제 공정에서 생산된 클링커의 LSF 89~90, SM 2.5~2.6, IM 1.4~1.5, MgO 함량 2.0~2.1%, SO₃ 함량 0.4~0.6%의 범위(n=10EA)에서 공극구조와 피분쇄성과의 관계를 44μm 잔분량 및 Blaine으로 평가한 결과이다.

4.3.1 44μm 잔분량과의 상관분석 결과

Fig. 5에 클링커의 피분쇄성을 실험실 Vibrating Mill에서 실시하여 44μm 잔분량으로 평가시 공극 구조와의 관계를 나타내었다.

44μm 잔분량을 피분쇄성으로 평가시 단순회귀 분석에서는 1μm 이하 크기의 공극량 증가시 44μm 잔분량은 낮아져 피분쇄성이 양호한 것으로 나타난 반면, 1~20μm 크기, 20μm 이상 크기, 전공극량 증가시에는 44μm 잔분량이 높아져 피분쇄성이 불량한 것으로 나타났다.

또한, 통계프로그램(MINITAB)을 이용한 다중회귀 분석에 의해서도 평가가 가능하였으며, 관계식은 다음과 같다.

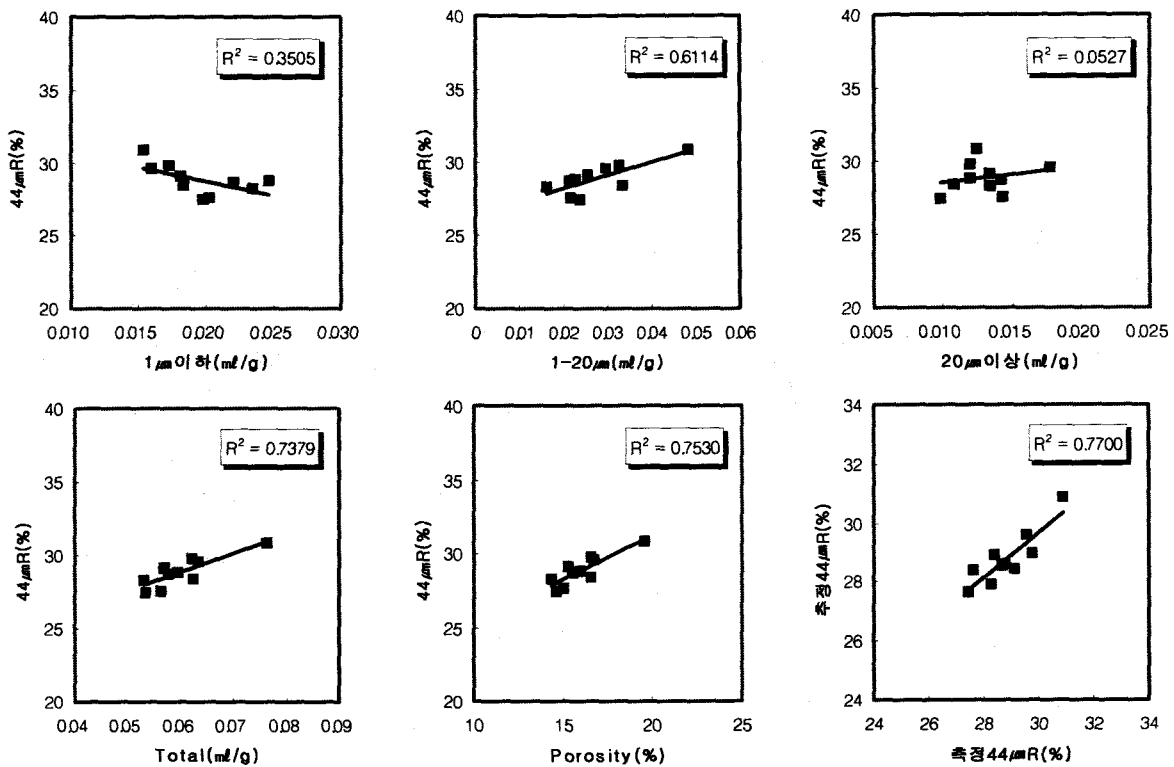


Fig. 5 44 μ m 잔분량과 공극구조와의 관계

$$\begin{aligned} \text{『}44\mu\text{mR}(\%) &= -6.3 \times (1\mu\text{m 이하 크기의 공극량}) \\ &+ 82.4 \times (20\mu\text{m 이상 크기의 공극량}) \\ &+ 129 \times (\text{전공극량}) + 20.1 \quad (r = 0.878)\text{』} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{『Blaine}(\text{cm}^2/\text{g}) &= 8,418 \times (1\mu\text{m 이하 크기의 공극량}) \\ &- 5,114 \times (20\mu\text{m 이상 크기의 공극량}) \\ &- 805 \times (\text{전공극량}) + 3,211 \quad (r = 0.514)\text{』} \end{aligned}$$

4.3.2 Blaine과의 상관분석 결과

Fig. 6에 클링커의 피분쇄성을 실험실 Vibrating Mill에서 실시하여 Blaine값으로 평가 시 공극 구조와의 관계를 나타내었다.

44 μ m 잔분량을 피분쇄성으로 평가시와 마찬가지로 단순회귀 분석에서는 1 μ m 이하 크기의 공극량 증가시 Blaine은 높아져 피분쇄성이 양호한 것으로 나타난 반면, 1~20 μ m 크기, 20 μ m 이상 크기, 전공극량 증가시에는 Blaine이 낮아져 피분쇄성이 불량한 것으로 나타났다.

또한, 통계프로그램(MINITAB)을 이용한 다중회귀 분석에 의해서도 평가가 가능하였으나, 상관성은 낮게 나타났다.

클링커의 피분쇄성을 Blaine값으로 표시하면 관계식은 다음과 같다.

한편, 44 μ m 잔분량으로 평가시보다 상관성이 매우 낮게 나타나, 실험실 Vibrating Mill에서의 피분쇄성 평가는 Blaine값보다 잔분량으로 분석하는 것이 유효한 것으로 고찰되었다.

5. 결 론

이상과 같이 공정 생산 클링커를 사용하여 공극구조를 측정하고, 공극구조와 피분쇄성과의 관계를 검토한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 공정 생산 클링커의 공극을 분포는 13~24%로 다소 넓게 분포하고, 평균 공극율은 17.4%이며, 공극 크기별 공극량은 1~20 μ m > 20 μ m 이상 > 1 μ m 이하 순인 것으로 나타났다.

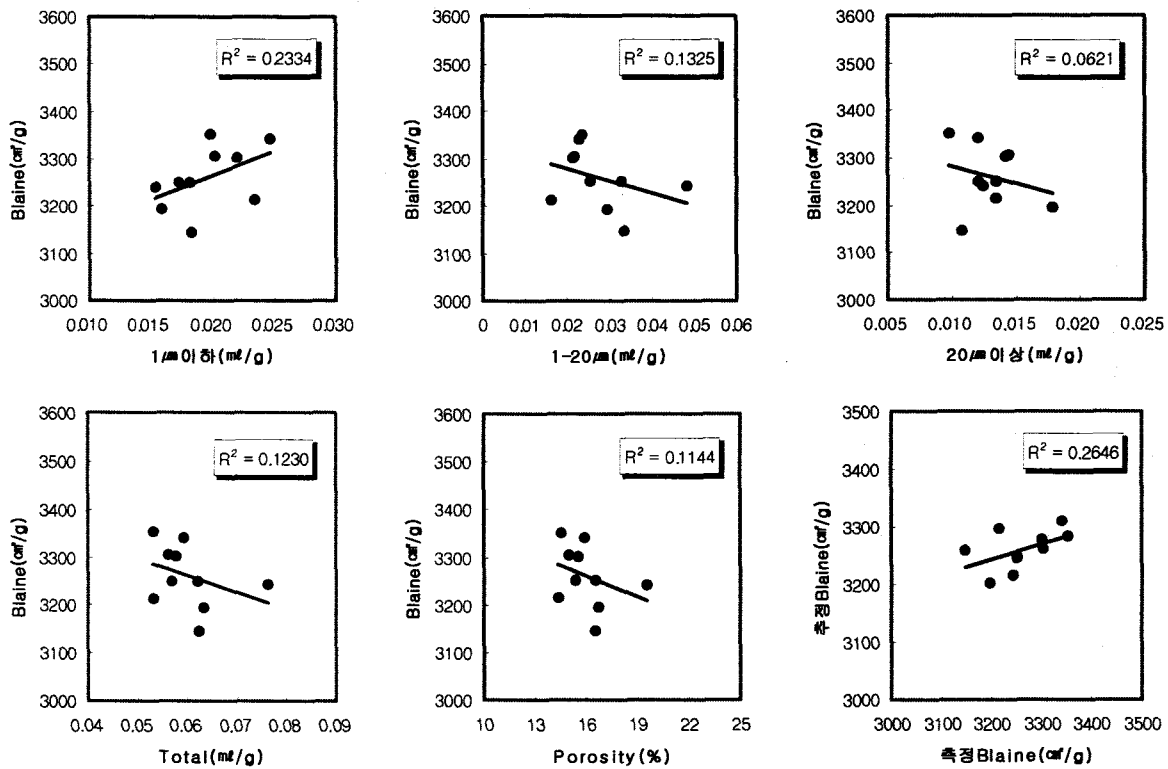


Fig. 6 Blaine과 공극구조와의 관계

2. 주요 화학성분 조성 변화에 따른 공극구조에의 영향은 LSF 증가시에는 일정한 경향을 나타내지 않았지만, SM이 증가함에 따라 1 μ m 이하 크기의 공극량은 감소하고, 20 μ m 이상 크기의 공극량은 증가하는 것으로 나타났다.

IM 증가시에는 1 μ m 이하 크기의 공극량은 감소하고, 20 μ m 이상 크기의 공극량 및 전공극량이 증가할 것으로 예상되었으나, 본 실험에서는 1 μ m 이하 크기의 공극량은 증가하고, 20 μ m 이상 크기의 공극량은 감소하는 것으로 나타났는데, 이는 액상의 점성 증가보다 액상 생성량의 많았음에 영향을 받은 것으로 판단된다.

한편, MgO 및 SO₃ 함량 증가시에는 1 μ m 이하 크기의 공극량은 증가하고, 20 μ m 이상 크기의 공극량은 감소하여 나타났다.

3. 피분쇄성은 LSF 89~90, SM 2.5~2.6, IM 1.4~1.5, MgO 함량 2.0~2.1%, SO₃ 함량 0.4~

0.6%의 범위에서 공극구조에 의해 평가가 가능하였으며, 관계식은 다음과 같이 나타났다.

$$\begin{aligned} \text{『}44\mu\text{mR(\%)} &= -6.3 \times (\text{1}\mu\text{m 이하 크기의 공극량}) \\ &+ 82.4 \times (\text{20}\mu\text{m 이상 크기의 공극량}) \\ &+ 129 \times (\text{전공극량}) + 20.1 \quad (r = 0.878)\text{』} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{『Blaine(cm}^2\text{/g)} &= 8,418 \times (\text{1}\mu\text{m 이하 크기의 공극량}) \\ &- 5,114 \times (\text{20}\mu\text{m 이상 크기의 공극량}) \\ &- 805 \times (\text{전공극량}) + 3,211 \quad (r = 0.514)\text{』} \end{aligned}$$

4. 이상과 같이 실험결과에 의해 당공장 생산 클링커의 공극구조의 특징을 알수 있었으며, 클링커의 공극구조와 피분쇄성간의 상관식을 유추할 수 있었다.

그러나, 클링커의 공극구조는 소성 및 냉각조건 등에 의해서도 크게 달라질 것으로 사료되며, 장기간에 걸쳐 시료수를 충분히 확보하여 추가적인 연구 검토가 필요할 것으로 여겨진다.

〈 참고 문헌 〉

1. Linda M. Hills, "The Influence of Clinker Microstructure on Grindability : Result of an Extensive Literature Review", 17th ICMA, P344(1995)
2. 徳山曹達株式會社 立畑 節郎外, "クリンカーの被粉碎性について", セメント技術年報 No.35, P34 (1981)
3. 八幡化學工業(株) 赤津 健外, "焼成條件がクリンカーの被粉碎性におよぼす影響", セメント技術年報 No.23, P152(1969)
4. 小野田セメント(株) 小野吉雄外, "セメントクリンカーの 焼結機構に関する一考察", 小野田研究報告 第19卷 第3冊 第72号, P1(1967)
5. 小野田セメント(株) 白坂 徳彦外, "クリンカーの空隙構造に及ぼす原料種及び 焼成條件の影響", セメント・コンクリート論文集 No.44, P30(1990)
6. 小野田セメント(株) 白坂 徳彦外, "クリンカーの空隙構造に及ぼす主要化學成分及び微量成分の影響", セメント・コンクリート論文集 No. 45, P46(1991)