

2002년 시멘트 심포지엄  
(납석 및 조합원료의 소성성 검토)

2002. 5. 23

발 표 자: 권대영  
공동연구: 심재경, 안광용

성신양회공업(주) 단양공장

## 1. 서 론

시멘트 제조의 중요한 공정인 소성공정에서 조합원료의 소성성은 원단위 및 품질변화에 큰 영향을 미친다. 당사의 경우 점토질 원료로 Fly ash와 납석을 사용하고 있으며 경험상 납석의 투입량이 늘 경우 소성성이 저하되는 현상이 자주 발견 되었으며 기존의 연구논문에서도 납석을 고온으로 소성할 때 융점이 매우 높은 Mullite가 생성되는 것으로 보고 되었다.

이에 당사에서 사용중인 납석을 포함한 부원료 및 조합원료를 고온으로 소성하여 Mullite의 생성 정도를 알아보고 키른내에서의 소성성과 비교검토 하여 보았다.

## 2. 실 험

### 2.1 출발재료 및 시료조제

당사에서 사용중인 부원료로 납석, 점토, 경석, Fly ash를 채취하였고 공정에서 납석의 투입비율에 따라 선별채취한 조합원료(Raw mix) 7개와 인위적으로 납석을 추가로 첨가한(∵ 공정채취의 어려움) 조합원료 3개를 준비하였다.

(표 1) 소성시험용 출발재료

구 분	시료명	납석 투입율 (%)	비 고
조합 원료	R-1	2.8	공정 생산분
	R-2	2.9	
	R-3	3.2	
	R-4	3.5	
	R-5	3.8	
	R-6	4.2	
	R-7	4.5	
	R-8	4.7	공정 생산분 + 납석 추가혼입
	R-9	4.7	
	R-10	5.2	
부원료	납석, 점토, 경석, Fly ash		

실험에 사용될 출발재료의 화학성분 분석결과는 (표 2)와 같으며 납석의 투입량이 높을 경우 조합원료의 LSF가 높게 나타났다. 이는 실제 원료조정시 과량의 납석투입으로 인한 소성성 저하를 막기 위해 의도적으로 LSF를 높게 조정한 결과임.

(표 2) 출발재료 화학분석표

(단위: wt.%)

시료명	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	납석을	LSF	S M	I M
R-1	14.20	3.34	2.30	41.36	2.8	91.5	2.52	1.45
R-2	14.09	3.27	2.24	41.50	2.9	92.7	2.56	1.46
R-3	13.94	3.36	2.23	41.59	3.2	93.6	2.49	1.51
R-4	13.75	3.48	2.10	41.56	3.5	94.5	2.46	1.66
R-5	13.47	3.27	2.27	41.79	3.8	97.1	2.43	1.44
R-6	13.70	3.42	2.15	41.82	4.2	95.5	2.46	1.59
R-7	13.62	3.32	2.15	41.87	4.5	96.4	2.49	1.54
R-8	14.07	3.62	2.18	41.44	4.7	91.9	2.43	1.66
R-9	14.04	3.58	2.19	41.59	4.7	92.5	2.43	1.63
R-10	14.03	3.47	2.23	41.73	5.2	93.1	2.46	1.56
납 석	61.22	21.23	8.32	0.60	-			
점 토	53.36	18.16	7.64	3.87				
경 석	51.30	23.64	3.21	0.40				
Fly ash	52.11	29.35	4.96	0.94				

## 2.2 실험 방법

준비된 시료를 1000℃에서 1시간 동안 탈탄산 시킨 후 1250℃, 1350℃, 1450℃에서 각각 30분간 소성한 뒤 냉각 분쇄후 Free lime 및 XRD 분석을 실시하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 소성에 따른 F/L 시험결과

(표 3) 조합원료 소성후 F/L 시험결과

시료명	조합원료 LSF	납석율 (%)	90 $\mu$ m잔사 (%)	Free lime (%)		
				1250 $^{\circ}$ C	1350 $^{\circ}$ C	1450 $^{\circ}$ C
R-1	91,5	2,8	11,3	14,7	3,1	1,4
R-2	92,7	2,9	11,0	15,1	3,3	2,2
R-3	93,6	3,2	11,7	15,4	5,4	2,3
R-4	94,5	3,5	11,8	16,8	5,6	3,0
R-5	97,1	3,8	11,2	17,2	7,2	3,9
R-6	95,5	4,2	11,0	16,3	5,9	3,0
R-7	96,4	4,5	12,5	17,2	7,0	4,0
R-8	91,9	4,7	10,6	14,9	4,7	2,3
R-9	92,5	4,7	10,9	15,7	5,0	2,4
R-10	93,1	5,2	12,5	16,7	5,3	2,8

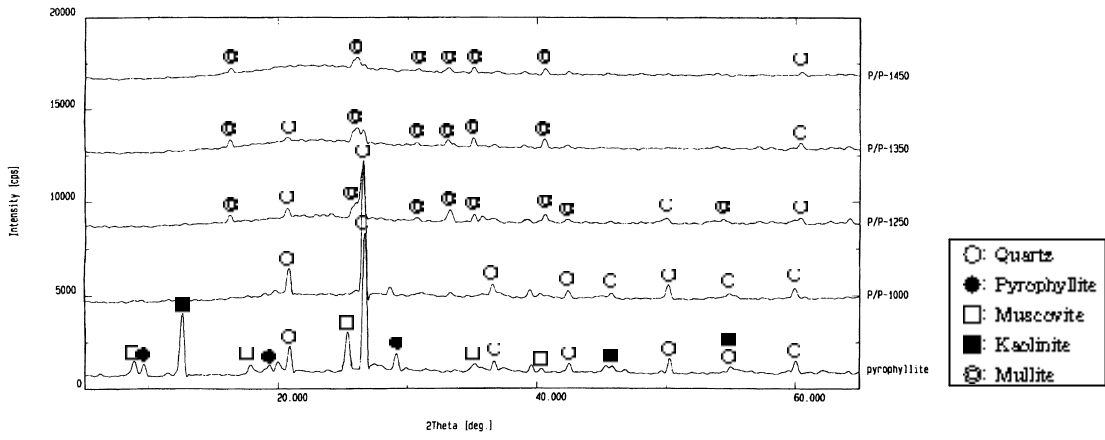
LSF가 비슷할 경우 납석율이 낮을수록 F/L이 낮게 나타났으나, 원료의 소성도는 납석의 투입을 보다는 LSF의 영향을 더 크게 받는 것으로 나타났다.

### 3.2 XRD 분석결과

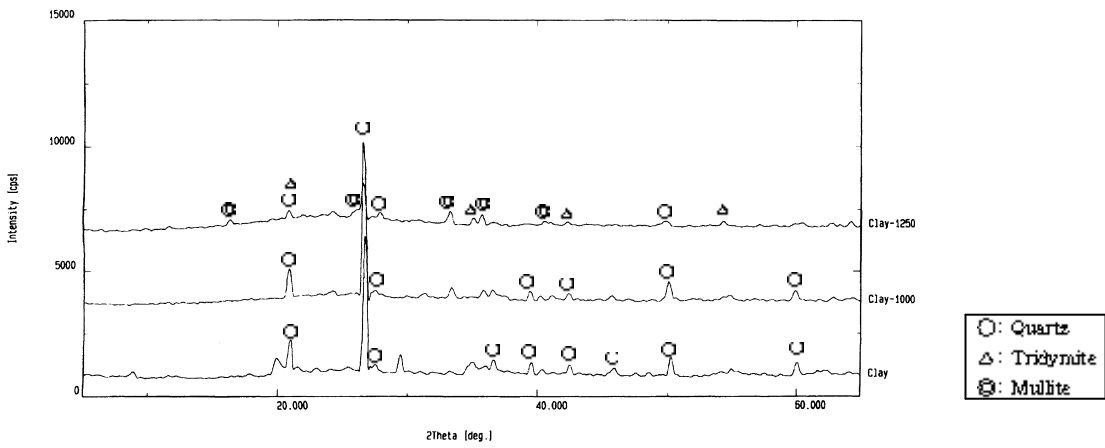
(표 4) XRD 분석 구성광물표

화합물 명	화학식	화합물 명	화학식
Quartz	SiO <sub>2</sub>	Calcite	CaCO <sub>3</sub>
Pyrophyllite	Al <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	Portlandite	Ca(OH) <sub>2</sub>
Muscovite	(K,Na)Al <sub>2</sub> (Si,Al) <sub>4</sub>	Larnite	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
Kaolinite	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	Free lime	CaO
Tridymite	SiO <sub>2</sub>	Calcium silicate	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
Mullite	3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 2SiO <sub>2</sub>		Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>
Chaoite	C	Alite	3CaO · SiO <sub>2</sub>
Moganite	SiO <sub>2</sub>	Belite	2CaO · SiO <sub>2</sub>
Anthralin	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	Aluminate	3CaO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Sillimanite	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · SiO <sub>2</sub>	Ferrite	4CaO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

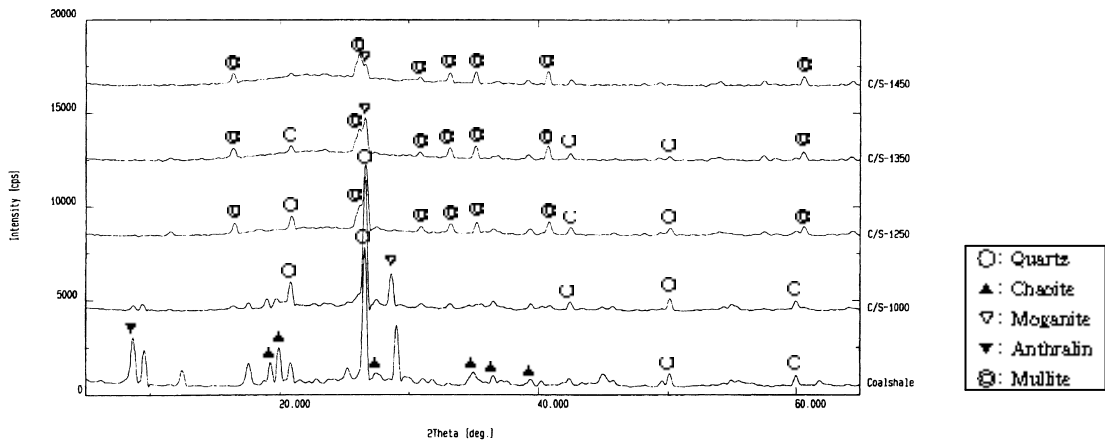
(그림 1) 남석의 온도별 XRD 그래프



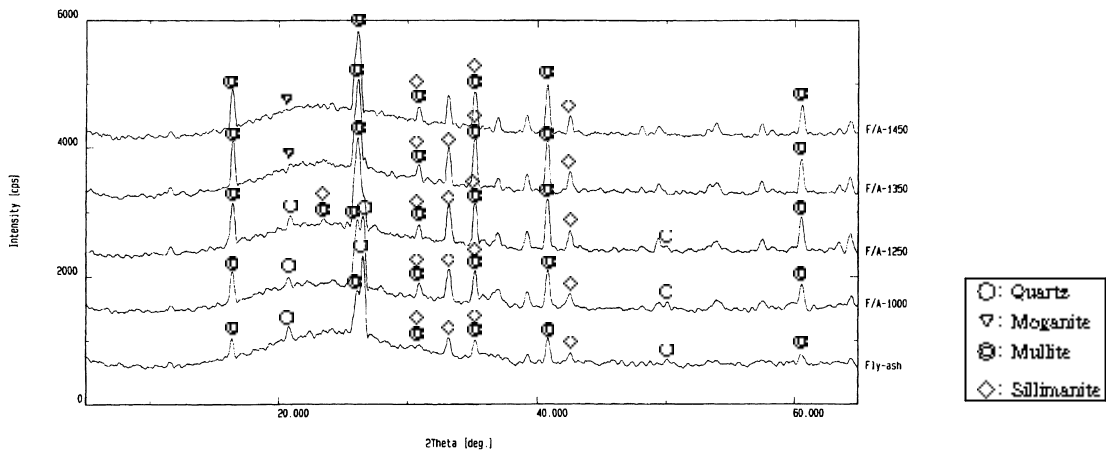
(그림 2) 점토의 온도별 XRD 그래프



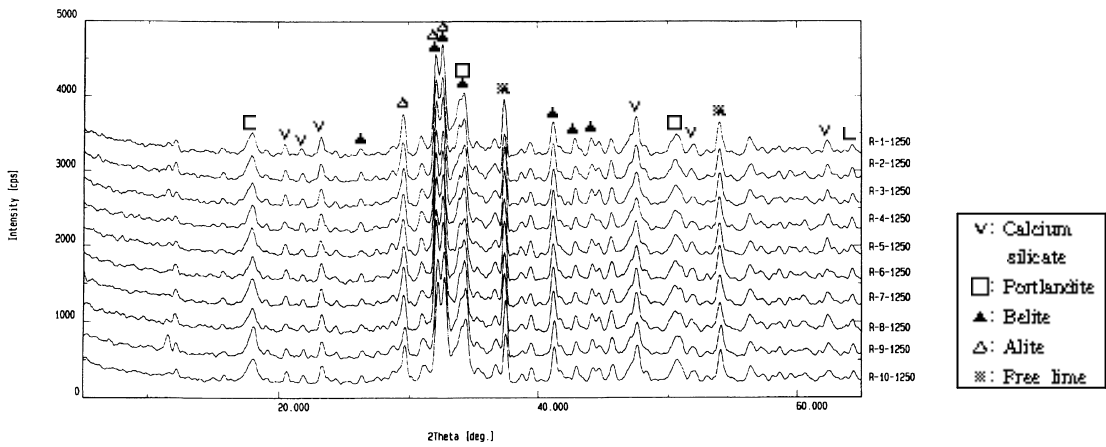
(그림 3) 경석의 온도별 XRD 그래프



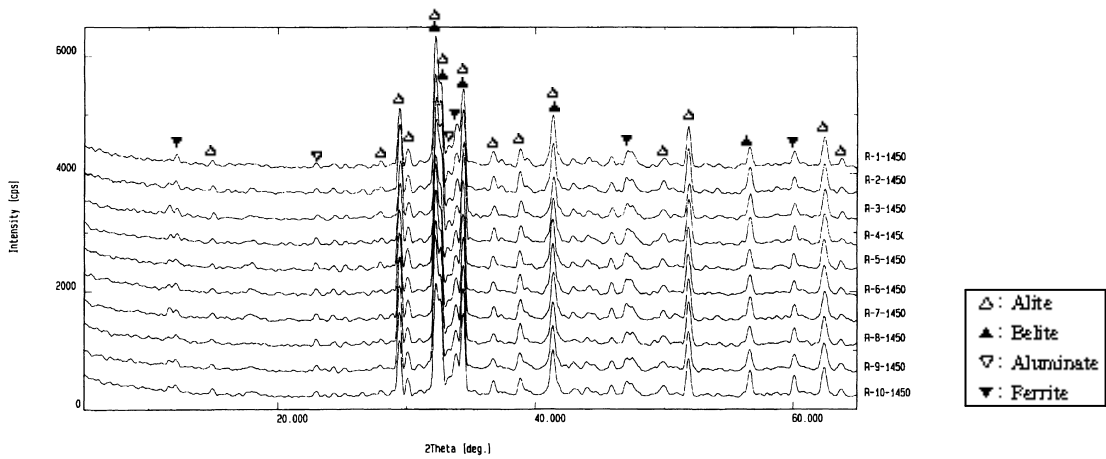
(그림 4) Fly ash의 온도별 XRD 그래프



(그림 5) 조합원료별 XRD 그래프 (1250℃)



(그림 6) 조합원료별 XRD 그래프 (1450℃)



(표 5) 조합원료 및 부원료의 XRD 분석요약표

시료명	주요 구성물질				
	원시료	1000℃	1250℃	1350℃	1450℃
납 석	Pyrophyllite Muscovite Quartz	Quartz	<b>Mullite</b> Quartz	<b>Mullite</b> Quartz	<b>Mullite</b> Quartz
점 토	Quartz	Quartz	<b>Mullite</b> Quartz	용융시 도가니와 붙어 시료 채취를 하지 못했음	
경 석	Chaoite Quartz	Moganite Quartz	<b>Mullite</b> Moganite Quartz	<b>Mullite</b> Moganite Quartz	<b>Mullite</b> Moganite Quartz
Fly ash	<b>Mullite</b> Quartz Sillimanite	<b>Mullite</b> Quartz Sillimanite	<b>Mullite</b> Quartz Sillimanite	<b>Mullite</b> Quartz Sillimanite	<b>Mullite</b> Quartz Sillimanite
조합원료	Calcite Quartz	Free lime Quartz Larnite Portlandite	Free lime Alite Belite Portlandite Calcium-silicate	Alite Belite Aluminate Ferrite	Alite Belite Aluminate Ferrite

소성성을 저하시키는 Mullite( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ )는  $Al_2O_3$ 와  $SiO_2$ 를 가진 모든 부원료에서 1250℃부터 생성되었으며 Fly ash의 경우 고온소성 후 집진된 물질인 관계로 원시료부터 Mullite가 발견되었다.

조합원료에서는 예상과는 달리 고온 소성시 Mullite가 전혀 생성되지 않았으며 이는 Mullite의 주요 성분인  $Al_2O_3$ 와  $SiO_2$ 가 다른 부원료와는 달리 조합원료중에서 다량 존재하는 CaO와 먼저 반응하여 Mullite를 생성하지 않고 Alite( $C_3S$ ), Belite( $C_2S$ ), Aluminate( $C_3A$ ), Ferrite( $C_4AF$ )의 결정화 반응에 대부분 참여한 것으로 분석된다.

이러한 결과를 고찰해 볼 때 납석 사용량 증가에 따른 조합원료의 소성성 저하는 **Mullite** 생성과는 상관이 없는 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

- 1) 비슷한 원료조정 계수에서 납석의 투입량이 높을수록 높은 F/L을 보이며 낮은 소성성을 나타냈음.
- 2) 원료의 소성성은 납석의 투입을 및 LSF 변화에 영향을 받으나 LSF의 영향이 더 큰 것으로 나타났음.
- 3)  $Al_2O_3$ 와  $SiO_2$ 를 함유한 모든 부원료가  $1250^\circ C$ 이상에서 Mullite를 생성하였으나 **조합원료에서는 Mullite가 생성되지 않았다**. 이는 조합원료가 많은 CaO를 함유하고 있어 대부분의  $Al_2O_3$ 와  $SiO_2$ 가 Mullite가 아닌 크링커 결정( $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$ ,  $C_4AF$ )화 반응에 참여한 것으로 분석된다.
- 4) 본 실험을 통해 납석의 과량 투입시 소성성이 저하되는 원인을 명확히 밝히지는 못했으나 **조합원료의 소성불량이 Mullite 생성과는 관계가 없음**을 확인할 수 있었으며 부원료 산지의 여건상 다른 광물질(석영 등)의 혼입에 의한 영향등도 검토해야 될 것으로 판단된다.