

# 석회석 및 점토질 원료의 SiO<sub>2</sub>가 소성성에 미치는 영향

위동수\* · 허권희 · 전용희 · 윤용식

<한일시멘트 단양공장>

## I. 서론

크링카 제조에 사용되는 각 원부재료에는 기본적으로 화학조성의 균일한 분포와 혼분제조공정에서의 물리적 적응성(분쇄 & 혼합) 및 소성공정에서의 열적반응성이 요구된다<sup>1)</sup>.

특히, 소성공정에서의 열적반응성은 원료의 분말도, 균질도, 화학조성 및 광물형태등에 따라 상당한 영향을 받고 있다.

따라서, 본 연구에서는 이러한 소성공정에 영향을 미치는 원료의 반응성이, 당사에서 사용하고 있는 각 원부재료(석회석, 점토, 경석, F/A)의 SiO<sub>2</sub> 결정 특성에 따라, 소성성이 다를 수 있다고 예상되어, 이들 각 원부재료의 SiO<sub>2</sub>원에 따른 소성성에 미치는 영향을 실험실적으로 재검토 하였다.

## II. 이론적 고찰

일반적으로, 석회석 및 점토, 경석, F/A에는 Silica(SiO<sub>2</sub>)상을 포함하게 되며, 이러한 Silica(SiO<sub>2</sub>)상에는 다음과 같은 특성<sup>2)</sup>이 있다.

### ① 확산속도

SiO<sub>2</sub>의 결정격자내에서 CaO의 확산속도는 CaO 결정격자내에서 SiO<sub>2</sub>의 확산속도보다 4~5 배 높다. 따라서 SiO<sub>2</sub>의 결정차이가 원료혼합물의 열적반응성을 결정하는 주요 요인이 될 수 있다.

### ② CaO와의 반응성

SiO<sub>2</sub>의 광물형태와 이들 SiO<sub>2</sub>의 분산특성은 크링카 제조시 원부재료의 열적반응성과 밀접한 관계를 가지고 있으며, 이러한 여러형태의 SiO<sub>2</sub>는 다음과 같은 순서로 CaO와 반응성이 증가한다.

Quartz(석영) < Chalcedony(옥수) < Opal < α-Christobalite < Tridymite < Feldspar(장석)의 실리카 < Amphiboles(각섬석), Mica(운모), 점토광물의 실리카(함수규산염 실리카 : Muscovite, Illite) < Granulated slags의 실리카(비정질 실리카)

즉, SiO<sub>2</sub>원 광물 중 반응성이 가장 낮은 Quartz(석영)와 Chalcedony(玉髓)의 함량 및 이들의 결정크기, 분포상태, 비표면적, 잔사등이 Kiln 소성공정에서의 광물형성 속도를 결정하게 된다. 다 시말해서, 비정질상태의 실리카 또는 규산염 및 함수규산염으로서의 실리카는 기타 형태의 결정질 실리카보다 소성성에 유리하다 할 수 있다.

### III. 실험

본 실험에서는 검토배경 및 이론적 고찰을 바탕으로, 당 공장 각 원부재료의 물리·화학적 특성 중 기타 영향인자(분말도, Modulus)를 최소화하고, 이들에 함유된 SiO<sub>2</sub>원에 따른 영향만을 고찰하고자 다음과 같은 실험방법에 의해 소성성에 미치는 영향을 검토하였다.

#### 3.1. 실험방법

##### 3.1.1. 출발원료

당 공장에서 사용중인 원부재료를 채취하여 화학분석을 실시하였으며, 그 결과를 <표1>에 나타내었다.

석회석의 경우, SiO<sub>2</sub> 함량을 조정하기 위해, 고품위 석회석(CaCO<sub>3</sub> 89%)과 저품위 석회석(CaCO<sub>3</sub> 75%)을 소정의 비율로 혼합하여 품위를 조정하였다.

<표1> 출발원료의 화학분석 결과

(단위 : wt.%)

구 분		화 학 조 성							
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	LOI	SUM
석회석	CaCO <sub>3</sub> 83.5%	10.31	1.51	0.71	46.78	1.20	0.05	38.06	98.62
	CaCO <sub>3</sub> 82.5%	11.19	1.53	0.72	46.22	1.23	0.05	37.67	98.61
	CaCO <sub>3</sub> 81.5%	12.08	1.54	0.73	45.66	1.26	0.05	37.27	98.59
	CaCO <sub>3</sub> 80.5%	12.97	1.56	0.74	45.10	1.30	0.05	36.88	98.60
검토		55.98	17.28	7.08	5.10	2.22	0.03	9.33	97.02
경석		52.98	24.10	4.00	0.57	0.10	0.42	15.59	97.76
F/A		51.22	30.16	2.36	0.57	0.43	0.17	16.73	101.64
철광석원		3.35	5.64	56.29	3.71	1.05	4.81	23.36	98.21

##### 3.1.2. Lab. 소성을 위한 혼분 배합조건 및 배합비

Lab. 소성을 위한 혼분의 배합조건과 배합비는 <표2>와 <표3>이다.

<표2> 소성성에 미치는 SiO<sub>2</sub> 영향 검토를 위한 혼분 배합조건

구 분	고정 Factor	변화 Factor
석회석의 SiO <sub>2</sub> 영향	- LSF 고정 - 경석, F/A 투입량 고정	석회석 품위 및 첨가량 (88.5→92.5%)변화
검토의 SiO <sub>2</sub> 영향	- LSF, SM 고정 - 석회석, 철광석, F/A 투입량 고정	검토 4→7% 증가
경석의 SiO <sub>2</sub> 영향	- LSF, SM 고정 - 석회석, 철광석, F/A 투입량 고정	경석 0→5% 증가
F/A의 SiO <sub>2</sub> 영향	- LSF, SM 고정	F/A 0→3% 증가

##### ① 석회석의 SiO<sub>2</sub> 영향 검토를 위한 배합

혼분 Modulus 변화에 의한 소성성의 영향을 최소화 하고자, 소성성에 큰 영향을 미칠 수 있는 LSF를 고정시키고, 석회석의 품위 및 첨가량을 변화시켜, 혼분중 석회석의 SiO<sub>2</sub>함량

을 증가시킴과 동시에 점토의 SiO<sub>2</sub> 함량을 감소시킨 배합이다.

② 점토 및 경석의 SiO<sub>2</sub> 영향 검토를 위한 배합

혼분의 Modulus를 가능한 고정시킴과 동시에, 석회석 및 철광석의 투입비 역시 고정시킴으로써, 점토 및 경석의 SiO<sub>2</sub> 함량 변화에 의한 영향만을 살펴보고자 한 배합이다.

③ F/A의 SiO<sub>2</sub> 영향 검토를 위한 배합

혼분의 LSF 및 SM을 고정시키고, F/A 투입량을 증가시킨 배합으로, F/A 투입량 증가에 따라 IM 상승이 필연적으로 동반되며, 점토 및 철광석 배합비는 감소되는 배합이다.

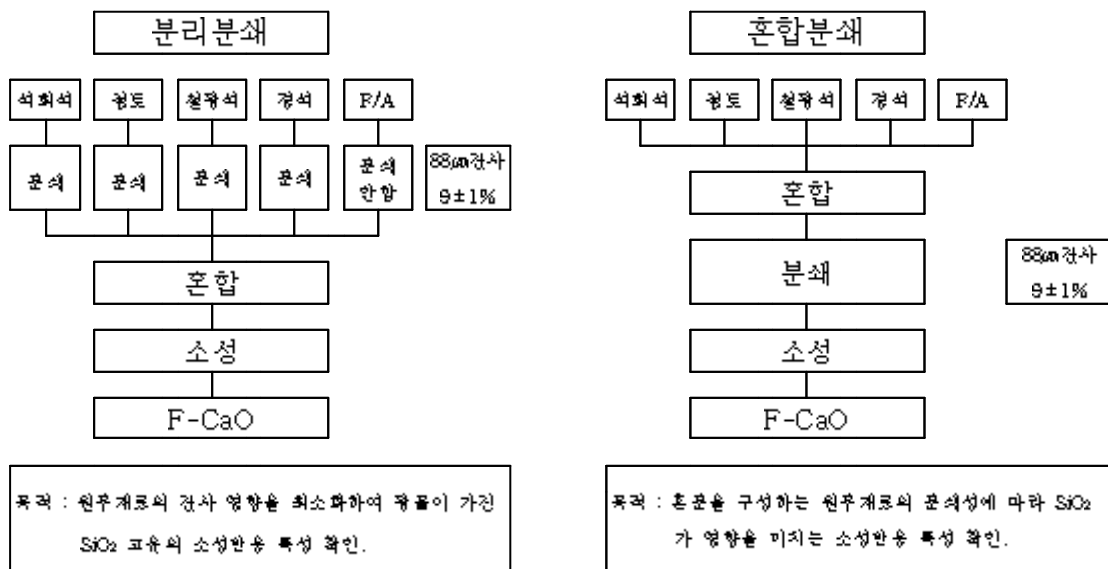
<표3> 분리분쇄 혼분의 배합비

(wt. %)

구분	LSF	SM	IM	석회석	철광석	점토질 원료			SUM	
						점토	경석	F/A		
석회석 SiO <sub>2</sub> 영향	A-1	91.0	2.50	1.55	88.45	1.97	5.58	2.00	2.00	100
	A-2		2.60	1.43	89.74	2.18	4.08			
	A-3		2.70	1.31	91.05	2.43	2.52			
	A-4		2.90	1.26	92.58	2.42	1.00			
점토/경석 SiO <sub>2</sub> 영향	B-1	93.35	2.55	1.42	89.00	2.00	7.00	0.00	2.00	
	B-2	93.32					6.00	2.00	1.00	
	B-3	93.29					5.00	4.00	0.00	
	B-4	93.24					4.00	5.00	0.00	
F/A SiO <sub>2</sub> 영향	C-1	91.00	2.50	1.22	88.13	2.38	8.49	1.00	0.00	
	C-2			1.34	88.26	2.21	7.53	1.00		
	C-3			1.47	88.38	2.05	6.57	1.00		
	C-4			1.54	88.44	1.97	6.59	0.00	3.00	

3.1.3. 분쇄 및 혼합 방법

각 원부재료의 SiO<sub>2</sub>원 결정형태에 따른 분쇄는 차이가 소성성에 영향을 미칠수 있으므로, 이에 따른 영향을 검토하고자 [그림1]과 같이 88잔사를 기준(9±1%)하여 각 원부재료를 분리분쇄와 혼합분쇄로 구별하여 혼분을 제조하였다.



[그림1] 혼분의 분쇄혼합 방법

### 3.1.4. 크링카 소성 및 F-CaO 분석

<표3>의 배합에 의거 각각의 혼분시편을 성형한 후, 고온 전기로에서 <표4>와 같은 조건으로 소성하였으며, 소성된 크링카는 미분쇄한 후 KS L 5120 포틀랜드 시멘트 화학분석 방법에 의거 F-CaO를 측정하여 소성성을 검토하였다.

<표4> 크링카 소성조건

Press Machine(Model : X-Press 3624B-115)에서 2ton으로 가압하여 시편 성형			
구분	최대 소성온도(°C)	소성조건	냉각조건
전기로 소성	1,450	900°C : 30분 하소 900°C→1450°C : 10°C/분 최대소성온도 유지시간 : 10분	공냉 (냉각개시온도 : 1350°C)

## IV. 결과 및 고찰

### 4.1. 각 원부재료의 결정 광물 분석

#### 4.1.1. 석회석

<표5>에서 보듯이 같이, 당 공장 광산에서 채취한 고품위, 저품위, 폐석회석을 XRD로 정량 분석한 결과, 석회석 품위가 낮을수록 주성분인 Calcite(CaCO<sub>3</sub>) 외에 Quartz(SiO<sub>2</sub>) 및 Dolomite(MgCO<sub>3</sub>·CaCO<sub>3</sub>) 함량이 증가되고 있음을 알 수 있다.

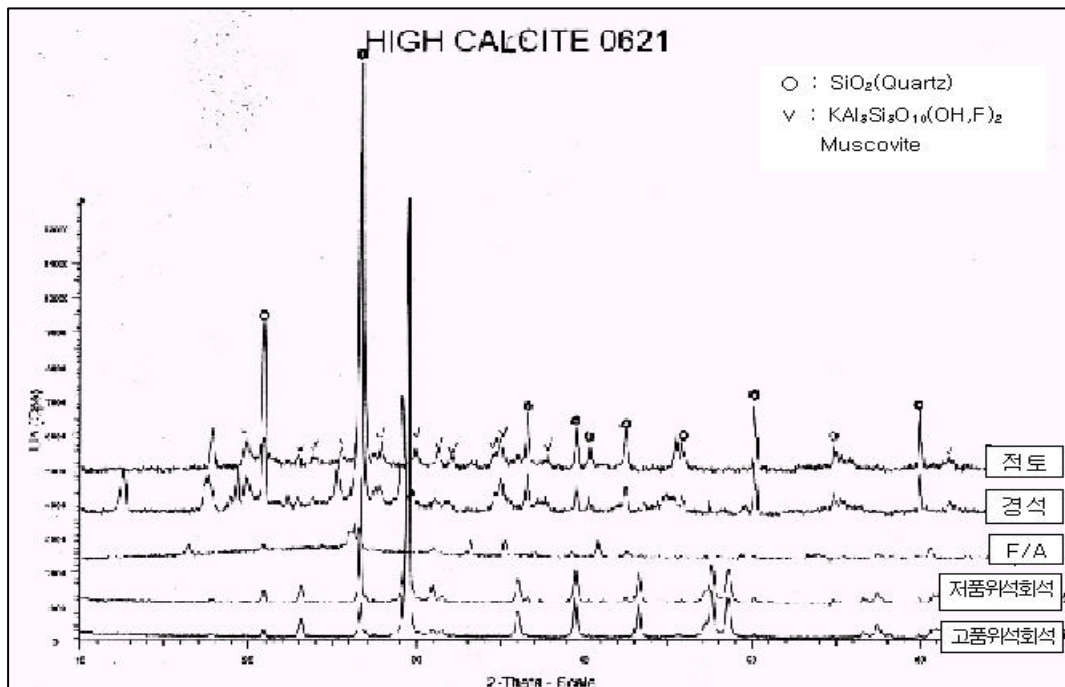
<표5> 석회석 품위별 XRD 정량 결과

(단위 wt.%)

구분	Calcite	Dolomite	Quartz
고품위 석회석	89.60	2.73	7.66
저품위 석회석	74.76	5.71	19.54
폐 석회석	64.13	9.96	25.91

#### 4.1.2. 기타 부재료

각 원부재료의 결정광물 형태를 살펴보기 위한 XRD 측정 결과를 [그림2]에 나타내었다. [그림2]의 XRD pattern에서 나타나듯이, 분쇄성 및 소성성에 악영향을 미칠수 있는 Quartz (SiO<sub>2</sub>) 성분 (2θ =26.7° 및 20.9° peak)의 함량을 간접적으로 비교해 본 결과, 재료 자체만으로 볼 때, 점토가 함유된 Muscovite[KAl<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>10</sub>(OH,F)<sub>2</sub>] 성분외에 가장 많은 Quartz(SiO<sub>2</sub>) 성분을 함유하고 있으며, F/A < 고품위석회석 < 저품위석회석 < 경석 < 점토 순으로 Quartz(SiO<sub>2</sub>) 함량이 증가하는 경향을 알 수 있다.



[그림 2] 각 원부재료의 XRD Pattern

## 4.2. 각 원부재료의 분쇄능 시험결과

### 4.2.1. 원부재료의 분쇄능 시험

<표6>의 각 원부재료의 분쇄능시험 결과, 점토 < 경석 < 저품위석회석 < 고품위석회석 순으로 분쇄성이 양호한 결과를 나타내었다. 이는 재료분석에서 언급한 Quartz(SiO<sub>2</sub>)의 함량 경향과 일치하는 결과로, Quartz 성분의 증가에 따라 분쇄성이 감소됨을 확인할 수 있었다.

<표6> 원부재료별 분쇄능(88 $\mu$ m 잔사 기준) 비교

(단위 wt. %)

Disk Mill 분쇄 (1차조쇄 후)	88 $\mu$ m 잔사			
	고품위석회석	저품위석회석	경석	점토
20초 분쇄(50g)	9.9	10.2	11.3	18.1

즉, 재료적 특성으로만 살펴볼 때, 점토 및 경석의 분쇄능이 석회석보다 상대적으로 낮은 것은, 점토의 SiO<sub>2</sub> 함량(56%) 및 경석의 SiO<sub>2</sub> 함량(53%)이 석회석의 SiO<sub>2</sub> 함량(10%)보다 절대적으로 많으며, 앞의 결정 형태분석에서도 밝힌 바와같이 분쇄성이 낮은 Quartz 성분 역시 상대적으로 많이 존재하기 때문으로 판단된다.

문헌에 의하면, 크링카의 미분쇄도를 1로 놓고, 여러가지 물질의 상대 미분쇄도(<표7> 참조)를 비교한 결과에서도 석회석에 비하여 석영모래(Quartz)의 미분쇄도가 상대적으로 많이 떨어지는 것으로 보고하고 있으며, 이는 본 분쇄능 시험 결과와도 일치하고 있다.

한편, 실 공정의 혼분제조시에는 이들 재료의 배합비율로 인해, 앞의 재료적 분쇄 특성과는 달리, 혼분의 분쇄성을 결정할 수 있는 주체가 점토에서 석회석으로 바뀔수 있다는 점이다. 즉, <표8>에서 나타난 바와같이 혼분중 석회석의 배합비율이 약 90%로 높기 때문에 혼분에 반영되는

SiO<sub>2</sub>함량은 대략 9%(대부분 Quartz)인데 비해, 재료 자체가 분쇄성이 낮은 점토 및 경석은 이들에 함유된 SiO<sub>2</sub> 성분이 모두 Quartz 결정형태로 존재한다 할지라도, 혼분에 투입되는 비율(점토 SiO<sub>2</sub> 2.7%, 경석 SiO<sub>2</sub> 1%)이 낮기때문에, 실제 혼분제조시 분쇄능을 지배하는 주체는 “석회석의 Quartz 성분”임을 간과해서는 안 될 것이다.

<표7> 물질의 미분쇄도<sup>2)</sup>

구 분	석회석	Clinker	수쇄슬래그	석영모래(Quartz)	Trass(응회암)
미분쇄도 <sup>2)</sup>	1.2~1.8	1.0	0.8~1.1	0.6~0.7	0.5~0.6

주1) 숫자가 클수록 분쇄능 양호.

<표8> 혼분에 반영되는 각 원부재료의 Quartz(SiO<sub>2</sub>) 함량 비교

(단위 wt. %)

구 분	석회석	철광석원	점토	경석	F/A
각 원료의 SiO <sub>2</sub> 함량	10.31	3.35	55.98	52.98	51.22
혼분 배합비 [LSF 94, SM 2.5]	89.17	2.02	4.81	2.0	2.0
혼분에 반영되는 SiO <sub>2</sub> 함량	9.19	0.07	2.69	1.06	1.02
혼분중 SiO <sub>2</sub> 비율	65.5	0.50	19.17	7.56	7.27

#### 4.2.2. 각 원부재료 88 $\mu$ m 잔사중의 SiO<sub>2</sub> 함량 비교

각 원부재료의 분쇄능에 따른, 크링카 소성성에 악영향을 미칠수 있는 88 $\mu$ m 잔사 중의 조립 SiO<sub>2</sub> 성분을 비교 검토하기 위해, 각 원부재료를 분리분쇄한 후, 잔사중의 SiO<sub>2</sub> 함량을 비교 분석한 결과를 <표9>에 나타내었으며, 잔사중의 SiO<sub>2</sub> 함량비를 비교한 결과, F/A < 경석 < 점토 < 고품위석회석 < 저품위석회석 순으로 잔사의 SiO<sub>2</sub> 함량비가 높게 나타났다.

<표9> 각 원부재료 잔사(88 $\mu$ m)의 SiO<sub>2</sub> 비교

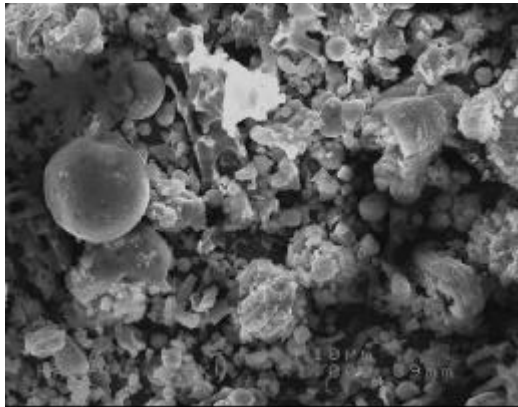
(wt. %)

구분	석회석		점토	경석	F/A
	고품위	저품위			
원료 중 SiO <sub>2</sub> 함량	7.85	16.15	55.98	52.98	51.22
잔사 중 SiO <sub>2</sub> 함량	9.93	20.77	59.40	54.34	26.10
SiO <sub>2</sub> 함량 차이	2.08	4.62	3.42	1.36	-25.12
SiO <sub>2</sub> 잔사비 <sup>2)</sup>	1.26	1.29	1.06	1.03	0.51

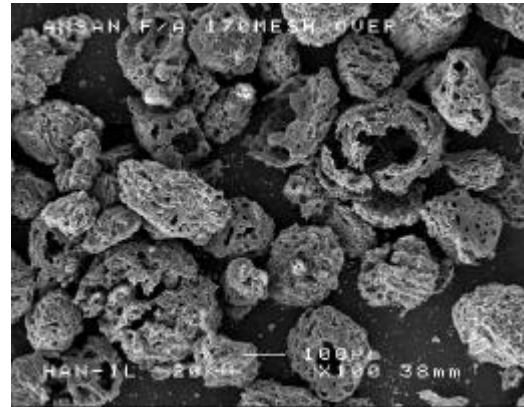
주2) SiO<sub>2</sub> 잔사비 = (88 $\mu$ m 잔사중의 SiO<sub>2</sub> 함량)/(원재료중의 SiO<sub>2</sub> 함량)

이는 XRD 분석 결과([그림2])에서도 나타난 바와같이, 점토의 Quartz 성분이 석회석보다 많음에도 불구하고, 석회석의 SiO<sub>2</sub> 잔사비가 점토에 비해 상대적으로 높게 나타난 것은, 점토에 함유된 Quartz(SiO<sub>2</sub>) 성분에 비해 석회석에 함유된 Quartz(SiO<sub>2</sub>) 성분이 상대적으로 강성(強性)으로 존재하기 때문으로 판단되며, 이는 두 재료중 석회석의 SiO<sub>2</sub> 증가가 점토의 SiO<sub>2</sub> 증가보다 분쇄성의 저하를 크게 가져올 수 있음을 간접적으로 유추할 수 있는 분석자료라 할 수 있다.

또한, F/A의 SiO<sub>2</sub> 잔사비가 0.51로 낮게 나타난 것은 F/A의 입자가 대부분 30~40 $\mu$ m로 미분이며, [그림2]의 XRD pattern 및 [그림3]의 SEM 사진에서 나타나듯이, 분쇄능이 낮은 Quartz가 미량으로 존재하고, 큰 입자(100 $\mu$ m이상)는 대부분 미연탄소분으로 존재하기 때문에 분쇄후의 잔사에 미연탄소분이 포함된 것으로 사료된다.



A) 체분리 전(×1000배)



B) 체분리 후-미연 탄소분(×100배)

[그림3] Fly ash의 SEM 사진

### 4.3. 소성실험 결과

크링카 소성실험은 분리분쇄한 혼분과 혼합분쇄한 혼분을 다음과 같이 구별하여 소성실험을 행하였다.

#### 4.3.1. 분리분쇄 혼분의 소성실험 결과

원부재료의 잔사(88 $\mu$ m) 함량이 9 $\pm$ 1%로 동일하게 분쇄되어진 각각의 원부재료를 <표3>의 배합에 의거 균일하게 혼합하여, 소성실험한 결과를 <표10>에 나타내었다.

<표10> 분리분쇄 혼분의 소성실험 결과

(wt. %)

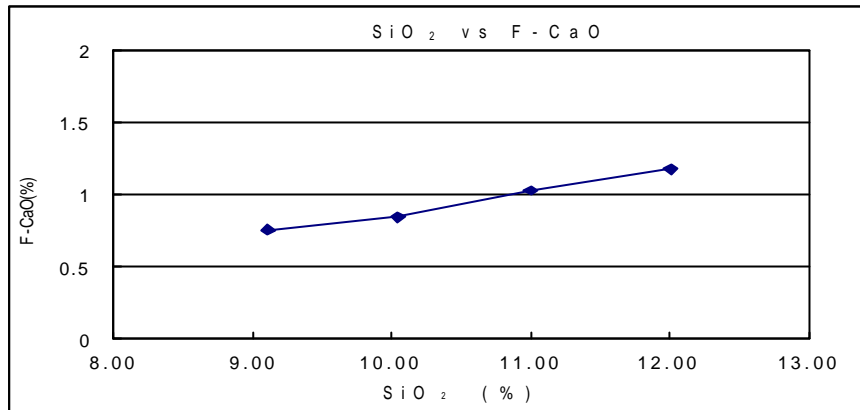
구분	LSF	SM	IM	석회석	철광석	겔토질 원료			SUM	f-CaO 10분 소성 1450°C	석회석 중의 CaCO <sub>3</sub> (%)	재료 SiO <sub>2</sub> 원 고유의 소성성 비교	
						겔토	경석	F/A					
A-1	91.00	2.50	1.55	88.45	1.97	5.58	2.00	2.00	100	0.75	83.5	석회석 SiO <sub>2</sub> 원 소성성 ∧ 겔토 SiO <sub>2</sub> 원 소성성	
A-2		2.60	1.43	89.74	2.18	4.08				0.84	82.5		
A-3		2.70	1.31	91.05	2.43	2.52				1.02	81.5		
A-4		2.90	1.26	92.58	2.42	1.00				1.17	80.5		
B-1	93.35	2.55	1.42	89.00	2.00	7.00	0.00	2.00	100	1.50	83.5	경석 SiO <sub>2</sub> 원 소성성 ∧ 겔토 SiO <sub>2</sub> 원 소성성	
B-2	93.32		6.00			2.00	1.00	1.59					
B-3	93.29		5.00			4.00	0.00	1.65					
B-4	93.24		4.00			5.00	1.71						
C-1	91.00	2.50	1.22	88.13	2.38	6.49	1.00	1.00	100	0.57	83.5	IM 상승에도 불구하고 동일 F-CaO 결과보임. F/A 재료 자체는 이소성을 보임 간접적으로 분류	
C-2			1.34	88.26	2.21	7.53				0.54			
C-3			1.47	88.38	2.05	6.57				2.00			0.54
C-4			1.54	88.44	1.97	6.59				0.00			3.00

A : 석회석의 SiO<sub>2</sub> 영향    B : 겔토/경석의 SiO<sub>2</sub> 영향    C : F/A의 SiO<sub>2</sub> 영향

#### 4.3.1.1. 석회석의 SiO<sub>2</sub> 영향

소성성에 미치는 석회석의 SiO<sub>2</sub> 영향을 확인하기 위하여, 경석과 F/A의 첨가량을 고정시키고, Modulus중 LSF를 고정시켜, 석회석에 포함된 SiO<sub>2</sub>의 함량을 조절(석회석 품위하향 및 첨가량 증

가)하였다. 따라서, 석회석  $\text{SiO}_2$  함량의 증가는 SM을 상승시키는 결과로 나타나며, 점토 투입량 감소 및 철광석 투입량 증가로 인한 IM 하락을 동반한다.



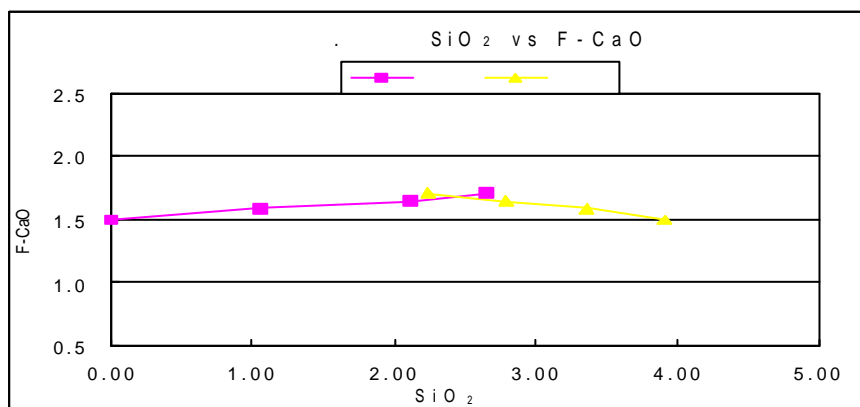
[그림4] 석회석  $\text{SiO}_2$  함량 증가에 따른 소성성

즉, 혼분  $\text{SiO}_2$ (14.5%) 중에는 석회석에서 투입되는  $\text{SiO}_2$ 가 9.2% 내외로 전체  $\text{SiO}_2$  비율의 65% 이상을 차지하기 때문에, 석회석의 품위하락에 따른  $\text{SiO}_2$  성분 및 SM의 증가의 영향으로, IM이 하락함에도 불구하고 소성성이 크게 감소(F-CaO 증가)하는 경향을 나타내었다(<표10> 및 [그림 4] 참조).

#### 4.3.1.2. 점토 및 경석의 $\text{SiO}_2$ 영향

점토 및 경석의  $\text{SiO}_2$  영향을 살펴보기 위하여, <표10>의 B-1 ~B-4의 시료와 같이 혼분 Modulus를 가능한 고정시킴과 동시에, 석회석 및 철광석 배합비를 고정시킨 조건으로, 점토 및 경석의 배합비를 변화시켜, 이에 대한 소성성의 영향을 살펴보고자 하였다.

<표10>에서 보는바와 같이 Modulus(LSF, SM)를 고정시킬 경우, 점토 및 경석의 배합비율은 서로 역의 배합관계를 가지고 있다. 즉, 실 공정에서와 같이 LSF 및 SM을 일정하게 관리할 경우, 경석 첨가량의 증가는 점토 및 F/A 첨가량 감소를 동반하며, 이에 따른 IM의 미소한 상승으로 이어진다.



[그림5] 점토 및 경석의  $\text{SiO}_2$  함량 증가에 따른 소성성

결과적으로, <표10> 및 [그림5]에서 보는바와 같이, 경석 첨가량의 증가는 점토 및 F/A배합의 감소를 동반하며, IM의 미소한 상승으로, 경석의 자체 연소발열량에도 불구하고 소성성이 다소 저하되는 결과를 나타내고 있다. 이와 반대로 점토의 첨가량이 증가할수록 소성성이 다소 향상된다



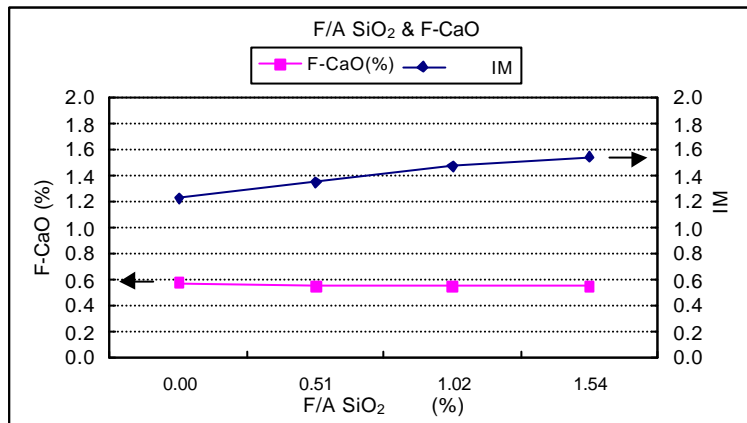
(소성성 : 점토 SiO<sub>2</sub>원 > 경석 SiO<sub>2</sub>원),

#### 4.3.1.3. F/A의 SiO<sub>2</sub> 영향

F/A의 SiO<sub>2</sub>가 소성성에 미치는 영향을 확인하기 위하여 Modulus(LSF, SM) 및 석회석과 경석의 함량을 고정시켜, F/A의 첨가량 변화(<표10>의 C-1~C-4)에 따른 영향을 살펴보고자 하였다.

<표10>에서 보는바와 같이 혼분 Modulus를 고정시킬 경우, F/A투입량의 증가는 철광석 및 점토의 투입량을 감소시키며, 이에따른 IM의 상승이 유도된다.

결과적으로, F/A 투입량 증가에 따라 혼분중 광화제로 작용하고 있는 철광석원의 감소(IM ↑)에도 불구하고, 동일 F-CaO를 보이는 점을 감안할 때([그림6] 참조), F/A 재료 자체는 이소성을 나타내고 있음을 간접적으로 유추할 수 있다.



[그림6] F/A의 SiO<sub>2</sub> 함량 증가에 따른 소성성

#### 4.3.1.4. 점토와 F/A의 SiO<sub>2</sub> 소성성 비교

<표11>은 점토와 F/A의 소성성 차이를 살펴보기 위한 세부적인 실험으로 점토 대신 F/A를 첨가할 경우, IM 상승에도 불구하고 점토 첨가의 경우와 유사한 소성성을 보이고 있음을 감안할 때, 재료 자체로는 점토보다 F/A의 소성성이 다소 양호함을 간접적으로 판단할 수 있다.

<표11> 점토 및 F/A의 소성시험 비교 결과

(wt. %)

구분	LSF	SM	IM	석회석	철광석	점토질 원료			SUM	f-CaO		
						점토	경석	F/A		1300°C	1400°C	1450°C
점토 첨가	91.00	2.50	1.13	88.96	3.38	2.66	5.00	0.00	100	7.80	1.86	0.80
F/A 첨가			1.46	89.04	2.94	0.02		3.00	100	7.32	1.86	0.78

#### 4.3.2. 혼합분쇄 혼분의 소성실험 결과

앞서 언급한 바와 같이, 재료자체의 소성성의 영향은 실공정 혼분제조시, 혼합분쇄로 인한 각 원부재료의 분쇄능 차이로 인해 다소 다른 경향을 나타낼 수 있을것으로 판단되어, 실공정과 유사하도록 <표12>의 원부재료를 이용, <표13>의 배합비에 의거하여 각 원부재료를 혼합한 후, 혼분 잔사(88 $\mu$ m) 9 $\pm$ 1%가 되도록 혼합분쇄함으로써, 각 원부재료의 분쇄능 영향 및 소성성의 영향을 보다 실공정에 가깝도록 하였다.

<표12> 혼합분쇄용 출발원료의 화학분석 결과

(단위 wt. %)

구 분		화 학 조 성 (wt. %)							
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	LOI	SUM
석회석	CaCO <sub>3</sub> 83.5%	11.65	1.48	0.53	46.78	1.04	0.05	37.77	99.30
	CaCO <sub>3</sub> 82.5%	12.70	1.49	0.54	46.22	1.02	0.05	37.32	99.34
	CaCO <sub>3</sub> * 83.5%	10.31	1.51	0.71	46.78	1.20	0.05	38.06	98.62
점토		60.26	20.18	7.36	1.15	1.21	0.03	7.04	97.23
경석		47.98	20.68	2.88	0.75	0.81	0.43	25.20	98.73
F/A		51.22	30.16	2.36	0.57	0.43	0.17	16.73	101.6
철광석원		3.35	5.64	56.29	3.71	1.05	4.81	23.36	98.72

CaCO<sub>3</sub>\* 83.5% : 경석 및 F/A의 소성성 비교 시료

<표13> 혼분 배합비, 분쇄성 및 소성실험 결과(혼합분쇄)

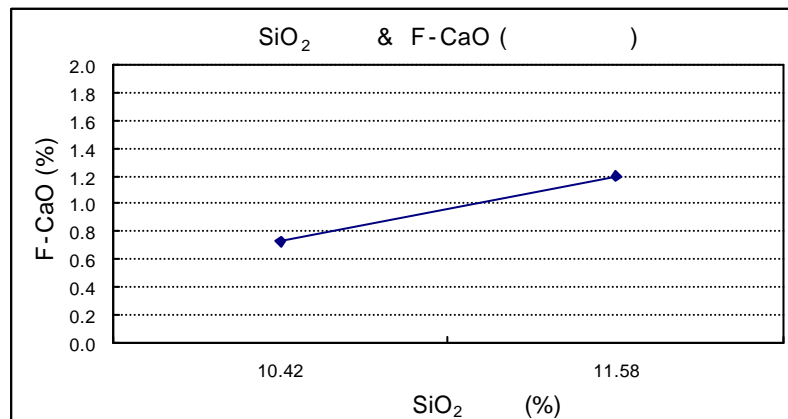
(단위 wt. %)

구 분	LSF	SM	IM	석회석	철광석	점토질 원료			SUM	석회석 품위 CaCO <sub>3</sub> (%)	분쇄성 (BB <sub>μm</sub> 잔사)	f-CaO 10분소성 1450℃		
						점토	경석	F/A						
D-1	91.00	2.50	1.22	89.46	3.18	3.36	2.00	2.00	100	83.5	9.2	0.73		
D-2		2.80		91.19	2.89	1.92			100				82.5	10.8
E-1	91.00	2.50	1.25	89.78	3.10	4.12	0.00	3.00	100	83.5	10.1	1.08		
E-2			1.29	89.63	3.06	3.31	1.00		100				9.5	1.08
E-3			1.33	89.48	3.03	2.49	2.00		100				9.2	0.78
E-4			1.37	89.33	3.00	1.67	3.00		100				8.2	0.63
E-5			1.42	89.19	2.96	0.85	4.00		100				8.8	0.69
F-1	91.00	2.50	1.22	89.46	3.18	3.36	2.00	2.00	100	83.5	9.2	0.73		
F-2			1.33	89.48	3.03	2.49		3.00	100				9.2	0.78
F-3			1.45	89.51	2.88	1.61		4.00	100				8.8	0.75

D : 석회석의 SiO<sub>2</sub> 영향    E : 점토/경석의 SiO<sub>2</sub> 영향    F : F/A의 SiO<sub>2</sub> 영향

#### 4.3.2.1. 석회석의 SiO<sub>2</sub> 영향

<표13>의 D-1, D-2에서 보는바와 같이, 석회석의 품위 하락(석회석 SiO<sub>2</sub> 증가)은 점토 투입량 감소에도 불구하고 SM을 상승시키며, 석회석의 Quartz(SiO<sub>2</sub>) 성분 증가에 따라, 재료 특성상 분쇄성이 가장 낮은 점토의 투입량 감소에도 불구하고 전체 혼분의 분쇄성은 다소 감소됨을 알 수 있다.



[그림7] 석회석의 SiO<sub>2</sub> 함량에 따른 소성성

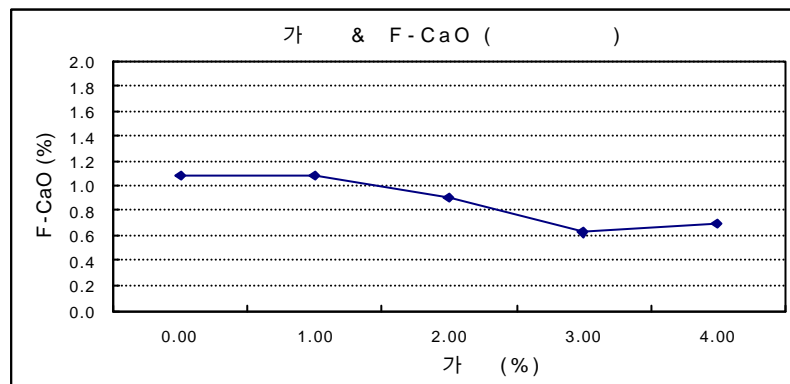
결국, 실공정과 같이 LSF를 고정시킬 경우, 석회석의 SiO<sub>2</sub> 증가는 혼분 SM의 증가 및 분쇄성을 하락시키는 결과로 나타나며, [그림7]에서 보는바와 같이, 소성성이 저하되는 원인이 된다.

#### 4.3.2.2. 점토 및 경석의 SiO<sub>2</sub> 영향

혼합분쇄시, 점토 및 경석의 SiO<sub>2</sub>에 따른 소성성의 영향을 살펴보기 위해, <표13>에서와 같이 Modulus(LSF, SM)를 고정시키고, E-1~E-5의 배합비로 점토 및 경석 투입비를 변화하여 분쇄성 및 소성성을 검토하였다.

앞서기술한 바와같이, LSF 및 SM을 고정시킬 경우, 경석투입의 증가는 IM을 상승시키고, 상대적으로 점토 투입비를 감소시키는 혼분배합 결과로 나타난다.

이에따른 혼분의 분쇄성 검토 결과, 경석 첨가량이 증가할수록(0→4%), 재료적 분쇄성이 낮은 점토의 감소로 인해, 혼분 분쇄성은 향상되는 경향을 보이며, 분리분쇄 결과와는 반대로 IM 상승에도 불구하고, 경석 투입량이 증가할수록 이소성성 경향을 보이고 있다(<표13> 및 [그림8]참조).



[그림8] 경석 첨가량 증가에 따른 소성성

이는 실공정에서와 같은 혼합분쇄시, 경석 투입량의 증가에 따라 분쇄성이 낮은 점토 투입의 상대적인 감소로 혼분 자체 분말도는 상승하며(<표13>참조), 이에따른 혼분의 열적반응성 증가와 더불어, 열적반응성이 낮은 Quartz 성분을 함유한 석회석 투입량의 감소(Quartz 감소)가 그 원인으로 판단되며, 경석 자체의 열량에 의한 효과도 일부 반영된 것으로 판단된다.

결국, 실공정에서의 경석투입비 증가는 IM 상승을 초래하지만, Quartz 성분을 다량 함유한 점토 투입비의 상대적 감소 및 석회석 투입비의 감소(혼분 Quartz 성분 감소 유도)로, 혼분 분말도는 상승되며, 혼분의 Quartz 성분 역시 감소함으로써 소성성이 향상된 것으로 판단된다.

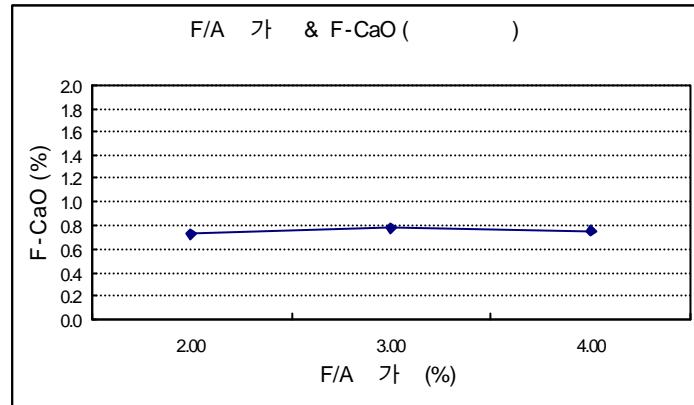
전항에 기술한 분리분쇄 결과에 있어서 점토 자체의 이소성성 영향은, 각 원부재료의 동일잔사 조정(9±1%)을 위해 분쇄성이 가장 낮은 점토를 타 재료보다 더 많이 분쇄한 결과로, 이에따른 점토의 Quartz 성분 역시 상당량 미분쇄되었고, 이와 더불어 점토에 함유된 반응성이 상대적으로 매우 높은 함수규산염 광물(Muscovite 및 Illite)의 미분쇄 영향이 상호 작용한 결과로 판단된다.

#### 4.3.2.3. F/A의 SiO<sub>2</sub> 영향

F/A의 첨가량에 따른 혼합분쇄시의 소성성 검토를 위해, <표13>의 F-1~F-3의 배합비에 의거 혼합분쇄한 후, 이에대한 분쇄성과 소성성(LSF 및 SM 고정)을 검토코자 하였다.

F/A 투입량 증가에 따라 IM 상승과 점토의 투입비가 감소되며, 분쇄성에 있어서도 경석과 유사한 경향을 나타내었다.

한편, 소성성에 있어서는 분리분쇄 결과와 동일하게, F/A 첨가량이 증가할수록, 혼분 IM 상승에도 불구하고 소성성에는 큰 변화가 없음을 알 수 있다([그림9] 참조).



[그림9] F/A 첨가량에 따른 소성성

결국, F/A 경우에는 재료자체는 이소성성을 나타낸다고 할 수 있으나, 실공정에서와 같이 Modulus(LSF 및 SM 고정)를 일정하게 관리할 경우, F/A 첨가에 의한 기타 부재료의 변동(철광석 및 점토 투입량 ↓)영향이 상대적으로 크게 작용함으로써, 보다 큰 IM 상승 효과에 의해 소성성에는 큰 영향을 미치지 않은 것으로 판단된다.

#### 4.3.2.4. 경석 및 F/A의 소성성 비교

혼합분쇄시, 경석 및 F/A의 SiO<sub>2</sub>에 따른 소성성의 영향을 살펴보기 위해, <표14>에서와 같이 Modulus(LSF, SM)를 고정시키고, 경석 및 F/A의 투입비를 변화시켜 소성성을 검토하였다.

본 실험에 사용된 경석 및 F/A의 화학성분을 기준한 첨가량에 따른 IM 변화 및 석회석 투입비의 변화를 살펴보면, 경석이 F/A에 비해 IM 상승효과가 적으며, 석회석 투입비는 감소하는 경향을 나타내었다.

<표14> 경석 & F/A 첨가량별 혼분 배합비 및 소성실험 결과(혼합분쇄)

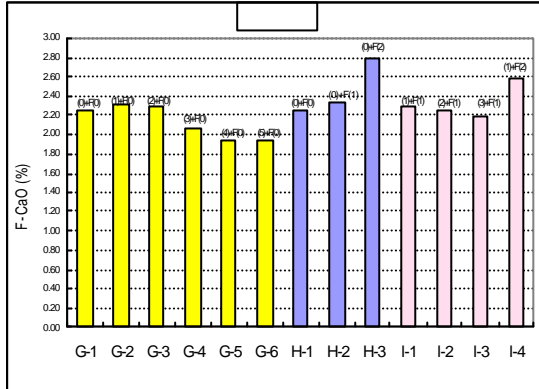
(wt. %)

구 분	LSF	SM	IM	석회석	철광석	점토질 원료			SUM	석회석 종위 CaCO <sub>2</sub> (%)	f-CaO 10분소성 1450°C		
						점토	경석	F/A					
G-1	94	2.5	1.21	89.69	2.36	7.95	0	0	100	83.5	2.26		
G-2			1.25	89.54	2.33	7.13	1				2.31		
G-3			1.29	89.39	2.30	6.30	2				2.28		
G-4			1.33	89.24	2.27	5.48	3				2.07		
G-5			1.38	89.09	2.24	4.66	4				1.95		
G-6			1.42	88.95	2.21	3.84	5				1.95		
H-1					1.21	89.69	2.36	7.95			0	0	2.26
H-2					1.32	89.71	2.22	7.07			0	1	2.33
H-3					1.44	89.74	2.07	6.19			0	2	2.79
I-1					1.36	89.57	2.19	6.25			1	1	2.29
I-2					1.41	89.42	2.16	5.43			2		2.26
I-3					1.46	89.27	2.13	4.60			3		2.19
I-4					1.49	89.59	2.04	5.37			1		2

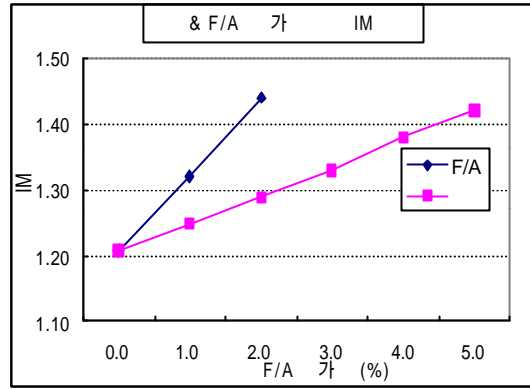
G : 경석의 SiO<sub>2</sub> 영향    H : F/A의 SiO<sub>2</sub> 영향    I : 혼합첨가(경석, F/A)의 SiO<sub>2</sub> 영향

또한 F/A 및 경석 자체 연소발열량(약 700~1,200 kcal/kg)에 의해, 두 시료 모두 재료적으로 이소성 효과를 기대할 수는 있으나, 본 실험결과(<표14> 및 [그림10])에서 보는바와 같이 이들 두 재료의 화학성분(높은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)에 의한 IM 상승효과([그림11]) 및 두 시료의 화학성분(SiO<sub>2</sub> &

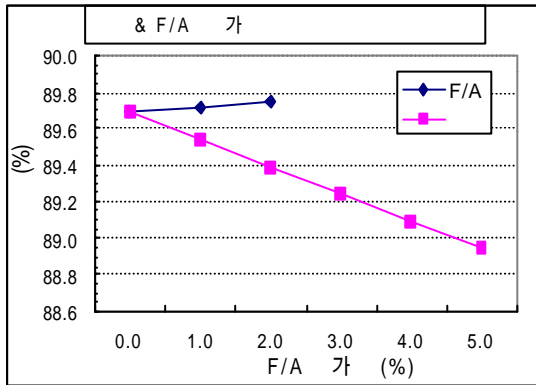
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량차이로 인한 석회석 투입비 변화(그림12)에 의해 두시료간 소성성에 차이를 보이고 있다(그림13).



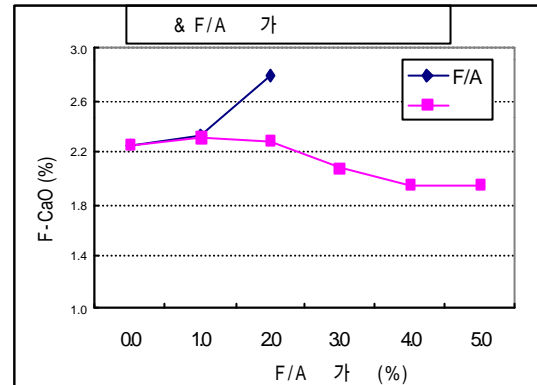
[그림10] 경석 & F/A 첨가량별 소성성



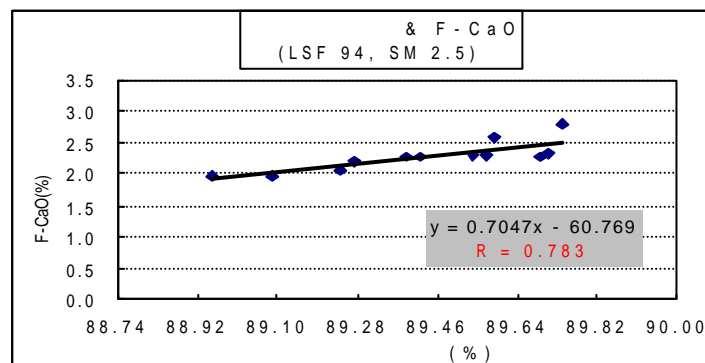
[그림11] 경석 & F/A 첨가에 따른 IM변화



[그림12] 경석 & F/A 첨가에 따른 석회석 투입비 변화



[그림13] 경석 & F/A 첨가에 따른 소성성 비교



[그림14] 석회석 배합비 변화가 소성성

즉, 화학성분을 기준으로 실험한 결과로 살펴볼 때, 경석의 경우가 F/A에 비해 IM 상승 효과가 상대적으로 적으며, 열소비 영향이 큰 석회석 투입비의 상대적인 감소 및 광화제로서 작용하는 철광석원의 배합비 감소폭이 상대적으로 적음으로 인해, [그림13]과 같이 경석이 F/A에 비해 양호한 소성특성을 나타내고 있다.

[그림14]는 실공정에서와 같이 LSF 94, SM 2.5로 고정된 상태에서, 경석 및 F/A 첨가에 따른 석회석의 배합비 변동이 소성성에 미치는 영향을 살펴본 결과, 두시료의 첨가에 따른 석회석 배합비 변동이 소성성에 매우 큰 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 다시말해, 경석 및 F/A의 재료자체에 의한 열량기여 효과보다는 이들 두재료의 화학성분에서 오는 타 원부재료(석회석 및 철광석 원)의 배합비 변동이 소성성에 크게 영향을 미치고 있음을 나타내고 있다.

## V. 결 론

이상의 Lab. 실험결과를 토대로, 소성성에 미치는 석회석 및 점토질(점토, F/A, 경석)의 SiO<sub>2</sub>에 대한 영향을 종합적으로 정리하면 다음과 같다.

### 1. 각 원부재료 분석결과

구 분		SiO <sub>2</sub> 결정형태	Quartz 함량	분쇄성	SiO <sub>2</sub> 잔사비
			적름(1)→많음(5)	양호(1)→불량(5)	
석회석	고품위	• Quartz	2	2	1.26
	저품위	• Quartz	3	3	1.29
점 토		• Quartz • Muscovite • Illite	5	5	1.06
경 석		• Quartz • Muscovite	4	4	1.03
F/A		• Quartz • Mullite	1	-	0.51

$$\text{SiO}_2 \text{ 잔사비} = (\text{BB}_{\text{pm}} \text{ 잔사중의 SiO}_2 \text{ 함량}) / (\text{원재료중의 SiO}_2 \text{ 함량})$$

- 1) 석회석 품위가 낮을수록, Quartz 함량이 증가하여 분쇄성이 저하한다.
- 2) Quartz 함량 비교 : 점토 > 경석 > 저품위석회석 > 고품위석회석 > F/A 순으로 점토가 가장 많은 Quartz 결정을 함유하고 있다.
- 3) 원부재료 분쇄성 검토결과, 고품위석회석 > 저품위석회석 > 경석 > 점토 순으로 분쇄성이 양호한 결과를 보임. 이는 각 원부재료의 Quartz 결정 함량과 일치하는 결과로, Quartz의 증가에 따라 분쇄성이 감소된다.
- 4) 혼분중 석회석의 배합비율은 약 90%로 혼분중 석회석에서 반영되는 SiO<sub>2</sub>함량은 약 9%(대부분 Quartz로 존재)인데 비해, 재료적으로 분쇄성이 낮은 점토 및 경석은 이들에 함유된 SiO<sub>2</sub> 성분이 모두 Quartz 형태로 존재한다 할지라도, 혼분에 투입되는 비율이 낮기때문에(점토 SiO<sub>2</sub> 2.7%, 경석 SiO<sub>2</sub> 1%), 실제 공정 혼분제조시 분쇄능을 지배하는 주체는 "석회석의 Quartz 성분"이다.
- 5) SiO<sub>2</sub> 잔사비 검토 결과, 점토의 Quartz 성분이 석회석보다 많음에도 불구하고, 석회석의 SiO<sub>2</sub> 잔사비가 상대적으로 점토에 비해 높게 나타난 것은, 점토에 함유된 Quartz성분에 비해 석회석에 함유된 Quartz 성분이 상대적으로 強性으로 존재하기 때문으로 판단되며, 이는 두 재료 중 석회석의 SiO<sub>2</sub>가 증가될 경우가 점토의 SiO<sub>2</sub>증가보다 분쇄성의 저하를 더욱 크게 가져올 수 있다.

### 2. 소성성에 미치는 SiO<sub>2</sub>의 영향

분쇄방법에 따라 소성성에 미치는 재료적 SiO<sub>2</sub> 소성 특성을 분리분쇄와 혼합분쇄로 구분하였으며, 실공정에 근접한 혼합분쇄에 있어서의 재료적 SiO<sub>2</sub> 소성특성을 중심으로 서술하였다.

### 1) 분리분쇄에 있어서의 재료적 소성 특성

각 원부재료 광물이 가지고 있는 SiO<sub>2</sub>원 고유의 소성반응 특성검토를 위해 각 원부재료를 각각 동일 분말도로 분리분쇄하여 재료자체에 의한 소성성 기여도를 비교 판단한 결과, F/A > 점토 > 경석 > 석회석의 순으로 양호한 소성 특성을 나타내었다.

### 2) 혼합분쇄에 있어서의 재료적 소성 특성

실 공정에 근접한 방법으로 각 원부재료를 혼합분쇄하여 이들 각각의 분쇄성에 의한 영향까지 동시에 고려해 본 결과, 각 원부재료의 SiO<sub>2</sub>에 따른 소성성에 미치는 영향은 경석 > F/A > 점토 > 석회석 순으로 양호한 소성성을 보임.

#### (1) 석회석의 SiO<sub>2</sub> 영향

석회석의 SiO<sub>2</sub> 함량이 증가(품위하락)될 경우, 혼분의 SM 증가를 동반하며, 이에 따른 석회석의 Quartz 성분 증가로, 혼분 분쇄성 하락 및 소성성 저하의 주요 원인이 된다.  
LSF를 현재 상태로 유지시킨 상태에서의 석회석 품위하락은 → 혼분 SM 증가 유발 → 석회석 투입량 증가 → 석회석 Quartz 성분 증가 → 분쇄성 하락 및 소성성 저하로 이어진다.

#### (2) 점토 및 경석의 SiO<sub>2</sub> 영향

Modulus(LSF, SM)를 고정시킬 경우, 점토 및 경석의 배합비율은 서로 역의 배합관계를 가지고 있음. 즉, 경석 투입비의 증가는 IM을 상승시키는 결과를 가져오며, 상대적으로 점토 투입비를 감소시키는 결과를 가져온다.

결론적으로, 경석 투입비의 증가는 IM 상승을 초래 하지만 Quartz 성분을 다량 함유한 점토 투입비의 상대적 감소 및 석회석 투입비의 감소로, 혼분 분말도는 상승되는 결과를 가져오며, 혼분의 Quartz 성분 역시 감소 함으로써 소성성이 향상되는 결과로 이어짐(자체 열탕효과도 일부 반영).

#### (3) F/A의 SiO<sub>2</sub> 영향

F/A 투입량 증가에 따라, 경석과 같이 IM이 상승하며, 점토의 투입비가 감소되지만, 소성성에는 큰 변화가 없음. 결국, F/A의 재료자체로는 이소성성을 나타낸다고 할 수 있으나, 실공정에서와 같이 Modulus(LSF 및 SM 고정)를 일정하게 관리할 경우에는 F/A 첨가에 의한 타부재료의 변동(철광석 및 점토투입량 ↓)영향이 상대적으로 크게 작용(IM 상승)함으로써, 소성성에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단됨.

#### (4) 경석 및 F/A의 소성 특성 비교

경석은 입고품위가 비교적 일정하여 투입비에 따른 IM 및 석회석 투입비의 증감 경향이 거의 일정하여, 실공정에서도 이소성성을 유도할 수 있는 재료적 특성 및 품질을 지니고 있는 반면, F/A는 공급처별 품위변동이 큰 관계로, F/A 화학조성 차이에 따른, 실공정에서의 부재료 배합비 변동을 유발하여, 이소성 혹은 난소성을 반복함으로써, 공정 불안요인을 야기시킬 소지가 큰 재료이다.

## <참고문헌>

- 1) 김형선, "조합원료의 소성성 검토", 제19회 시멘트 심포지엄, pp.41~51, (1988)
- 2) "시멘트원료의 물리화학적 특성과 원료혼합물의 반응성", 시멘트기술정보, Vol.7, NO.2, pp.1~38, (1976)