

규산질 원료의 성상이 클링커 소결 반응에 미치는 영향

박병철, 임응극, 정수진, 서능일*
서울대학교 요업공학과, 쌍용중앙연구소*
(1981년 8월 20일 접수)

The Effect of Silicious Raw Materials on Mineralogical Properties in Clinkering Process.

Byung-Chul Park, Eung-Keuk Lim, Su-Jin Chung and Nung-Il Suh*
Dept. of Ceramic Eng. Seoul Univ., Ssangyong Central Research Center*
(Received August 20, 1981)

ABSTRACT

To clarify influences of silicious raw materials on mineralogical and petrological properties in clinkering process, clay, shale, quartzite, sand and coal ash have been used as silicious raw materials.

The tests on thermal properties, reactivity and burnability of raw mixtures which have different silicious raw materials respectively have been made by means of X-ray diffractometry, differential thermal analysis, optical microscopy and transmission electron microscopy.

Limestone contains coarse crystalline grains which show 0.1-1.0mm and its decarbonation temperature is 860°C. Reaction temperatures among raw mixtures have been determined by X-ray diffractometry and their results are as follows; clay minerals under 1,000°C, mica group 1,000°C-1,100°C, feldspar group 1,100°C-1,200°C and quartz 1,200°C-1,300°C.

Burnabilities of raw mixtures of different temperatures have been found that they mainly depend upon their mineral contents in silicious raw materials and their order is as follows; clay ≥ shale >> quartzite ≥ sand.

I. 서론

일반적으로 포틀랜드 시멘트의 원료로는 석회석, 규산질 원료 및 철광석이 사용되며 이들 원료성상에 따라 제조과정에서 생산성 및 제조원가는 물론 품질 수준에 결정적인 영향을 미치게 된다. 따라서 이들 원료의 열적성질, 반응성 등을 파악 하므로써 원료의 개량, 적절한 판리 및 원료특성에 맞는 공정개선 등이 가능하며 경제적으로 양질의 제품을 생산할 수 있게 된다.

지금까지 연구결과에 의하면 이들 원료의 열적특성, 반응성은 주로 구성 광물의 종류, 함량, 정립의 크기,

결정화도, 미량성분 등에 따라 결정된다고 알려졌다. 본 연구에서는 클링커 생성반응에서 규산질 원료의 영향을 검토하기 위하여 시멘트 제조공정에서 주로 사용하는 규산질 원료를 선택하여 이들의 암석학적 광물학적 특성 등을 조사하고 클링커 광물의 생성반응 과정을 규명하기 위하여 원료원별 조합원료의 반응성에 미치는 영향과 클링커의 광물조성, 미세조직 등을 조사하였다.

II. 실험방법

2. 1. 사용원료

본 실험에서 사용한 원료로는 강원도 동해안 일대에 산재해 있는 규산질 원료로 점토, shale, quartzite,

Table 1. Chemical composition of raw materials

Chemical comp (%) Raw materials	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Ig. loss
limestone	3.7	1.2	0.6	50.2	3.2	0.03	0.32	39.8
clay	63.7	14.4	4.5	5.0	1.6	0.17	3.17	7.1
shale	60.5	22.3	7.6	1.4	0.9	0.15	1.80	5.1
quartzite	96.2	2.6	0.2			0.02	0.12	0.3
sand	74.8	10.1	1.8	5.0	0.2	1.1	2.6	3.9
iron ore	19.8	4.4	77.9	0.7		0.14	0.28	-5.3
coal ash	57.5	31.2	4.3	0.6		0.12	2.8	59.3

Table 2. Proximate analysis of coal

Item	coal
Calorific value (kcal/kg)	2920
Moisture content (%)	1.1
Volatile matter (%)	5.9
Fixed carbon (%)	32.9
Sulfur content (%)	0.5
Ash content (%)	59.8

sand (sea sand)를 선경하였다. 또 coal을 연료로 사용하는 경우를 대비하여 900°C에서 1시간 가열하여 ash로 만들었으며 철광석은 일정한 품위로 고정하였다. 사용한 원료의 화학조성은 Table 1과 같으며 coal의 조성은 Table 2와 같다.

2. 2. 원료의 배합

조합원료의 배합비는 module을 LSF: 93, SM:2.3, IM: 1.6으로 배합하였으며, 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 그러나 배합과정에서 약간의 차를 보였고

Table 3. Proportions of raw materials and chemical composition of raw mixtures.

raw mix No.	proportions of raw materials	Chemical composition									modulus		
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Ig. loss	Sum	LSF	SM	IM
1	81.7LS+17.0Cl+1.3IO	14.0	3.6	2.3	42.0	3.0	0.10	0.81	33.4	99.1	93.8	2.40	1.56
2	81.8LS+12.7Cl+4.0CA+1.0IO	13.9	3.8	2.6	41.7	1.7	0.07	0.74	33.6	99.2	92.6	2.17	1.49
3	81.9LS+11.4Cl+1.2Sh+4.0CA+1.5IO	14.0	3.8	2.5	41.9	2.8	0.06	0.63	32.9	98.6	92.8	2.22	1.52
4	81.9LS+12.1Cl+0.5QU+4.0CA+1.5IO	14.0	3.6	2.6	41.7	2.8	0.07	0.74	33.5	99.1	92.5	2.25	1.41
5	82.6LS+10.0Sh+6.2Sa+1.2IO	14.3	3.8	2.3	41.9	2.8	0.13	0.58	33.3	99.1	91.4	2.34	1.65
6	82.7LS+4.3Sh+7.5Sa+4.0CA+1.5IO	14.2	3.6	2.2	41.9	2.8	0.13	0.60	33.5	98.9	92.6	2.45	1.64
7	83.4LS+7.5Sh+3.7Qu+4.0CA+1.1IO	14.2	3.7	2.3	42.1	2.8	0.08	0.44	33.5	99.1	92.7	2.37	1.61
8	83.2LS+11.2Sa+4.0CA+1.6IO	14.5	3.2	2.1	42.3	2.7	0.19	0.85	33.2	99.0	92.8	2.74	1.52
9	85.3LS+9.7Sa+4.0CA+1.0IO	15.4	2.3	1.5	43.0	2.8	0.06	0.39	33.9	99.4	92.1	4.05	1.53

note) LS; limestone, Cl; clay, Sh; shale, Qu; quartzite, Sa; sand, Ca; coal ash, IO; Iron ore.

조합원료 No. 8, No. 9 시료는 원료조성 관계로 SM이 2.7, 4.0으로 각각 상승하였다. 입도에서 오는 영향을 배제하기 위하여 88 μ 체 관사를 16%로 고정하였다.

조합원료의 반응성은 시차열분석에 의한 반응열량변화로 비교하였으며 각 조합원료의 온도별 클링커 광물

생성반응 과정을 조사하기 위하여 900°C에서 30분간 예열된 조합원료를 각 온도별(1,000°C, 1,100°C, 1,200°C, 1,300°C, 1,400°C, 1,500°C)로 20분간 소성후 급냉한 시료의 f-CaO 함량을 측정하였고 X선회절분석을 하였다.

일반적으로 조합원료의 소성성 (Burnability)을 측정 하는데는 Sulikowski³⁾, Blaise⁴⁾, Ludwig 과 Ruckenst-einer⁵⁾, Kock⁶⁾, Christensen⁷⁾, Polysius⁸⁾ 등의 방법이 있는데 본 실험에서는 Polysius 방법으로 소성성을 계 산하였으며 측정조건은 다음과 같다. 조합된 조합원료 를 88 μ 체 잔사 16%, 200 μ 체 잔사 1% 이하로 하고 15%의 물을 가하여 5g 크기로 성구한후 105°C에서 1시간 건조, 600°C에서 30분간 예열한후 1,350°C, 1,400°C, 1,450°C, 1,500°C에서 각각 15분간 소성한 시료의 f-CaO를 측정후 다음 식에 의하여 Burnability Value(B. V)와 Burnability Index (B. I)를 구하였다.

$$B. V = \frac{(\% \text{ free CaO of } 1,350^{\circ}\text{C} + 1,400^{\circ}\text{C} + 2)}{\sqrt{\sqrt{\% \text{ free CaO } (1,350^{\circ}\text{C} - 1,500^{\circ}\text{C})}}}$$

$$\times 1,450^{\circ}\text{C} + 3 \times 1,500^{\circ}\text{C}$$

$$B. I = B. V \times 3.73$$

단 이들의 계산은 LSF: 95를 기준으로 f-CaO 함량을 환산하였으며 환산기준은 Kock, Rey 와 Becker 식⁴⁾에 의해 LSF ± 1 변화시 f-CaO는 0.4 변화하는 것으로 하였다.

2, 3. 시험방법

원료의 화학조성은 습식화학분석으로 구하였고 X선 회절분석은 Rigaku 사제 model 2028 을 사용하였으며 측정조건은 Cuk (Ni filter), 35KV, 15mA, scanning speed 2°/min full scale 1,000 CPS 로 하였다. 결정입 경은 박편을 제조하여 Nikon 사제 편광현미경으로 관찰하였고 원료중 석회석의 미량함유광물을 조사하기 위하여 묽은염산처리를 하였고 점토광물은 ethylene glycol, 500°C 가열 등의 처리를 하여 X선회절분석을 하였다. 또한 점토는 JEOL 사제 JEM 100C 투과 전자현미경으로 형상 및 회절도를 관찰하였다. 원료의 피분쇄성은 Bond method 에 의해 측정하고 원토 및 조합원료의 열적반응성시험은 미국 Columbia Sci, Instru. 사제 시차열분석기를 사용하였는데, 사용시료의 량은 85mg, 표준시료는 α -Al₂O₃, 승온 및 냉각속도는 10°C/min 로 하였다.

III. 시험결과 및 고찰

3. 1. 원료의 성상

석회석은 고생대에 형성된 동촌 석회 암층인 결정질 석회암으로 편광현미경 관찰에 의하면 결정입경이 1~0.1mm 인 조정질 석회암⁹⁾이다 (Fig. 1).

Chatterjee 등은 일반적으로 석회석 결정입경이 작을 수록 피분쇄성이 불량하며 입경이 크고 석영함량이 적은 석회석이 양호한 것으로 보고 하였는데 실험에 사용한 석회석 결정의 입경은 상호 비교하는 의미에서



Fig. 1 Typical microstructure of limestone under polarized microscopic observation (×40)

Table 4. Grain size distribution of limestone

grain size of limestone		distribution
very coarse grain	1mm	—
coarse grain	1-0.50mm	≡
medium grain	0.50-0.25mm	≡≡
fine grain	0.25-0.10mm	+
very fine grain	0.10-0.01mm	+
micro crystalline	0.01mm	+

박편을 10개 만들어 입경분포를 관찰하였으며 그 결과는 Table 4 와 같다.

석회석중 주광물인 calcite (CaCO₃) 이외에 미량 함유되어있는 광물을 조사하기 위하여 묽은 염산으로 처리한 잔여물을 X선회절분석한 결과 부수광물의 조성을 Fig. 2에 나타내었다. 그 결과 석회석중 미량광물은 biotite 류중 phlogopite {K (Mg, Fe)₃(Al, Al, Si₂)O₁₀(OH)₂}와 pyroxene 류중 diopside {(Ca, Mg)SiO₃}가 존재하고 미량의 dolomite {(Ca·Mg)CO₃}, feldspar, chlorite, amphibole 등이 존재하고있다.

편광현미경하에서 phlogopite 의 존재상태는 Fig. 3-a 에 나타난 바와같이 부분적으로 편재된 형태로 나타나 더 Fig 3-b 는 이를 확대한 것으로 phlogopite 가 굴절액 1.57 RI, second order red plate 하에서 갈색, 노랑색, 녹색으로 color transition 이 나타난다. 또한 시차열분석에 의한 석회석의 탈탄산 반응 Fig. 4에서와 같이 탈탄산이 시작되는 온도는 558°C 이고 탈탄산 온도는 860°C 로 비교적 열분해 반응성이 양호하다.

점토의 함유광물로는 석영과 점토광물인 montmorillonite, halloysite, kaolinite 가 있고 muscovite 와 chlorite 광물이 존재한다.

d(001)이 14Å~15Å인 montmorillonite chlorite와 회절선이 겹치는데 이를 구분하기 위하여 ethylene

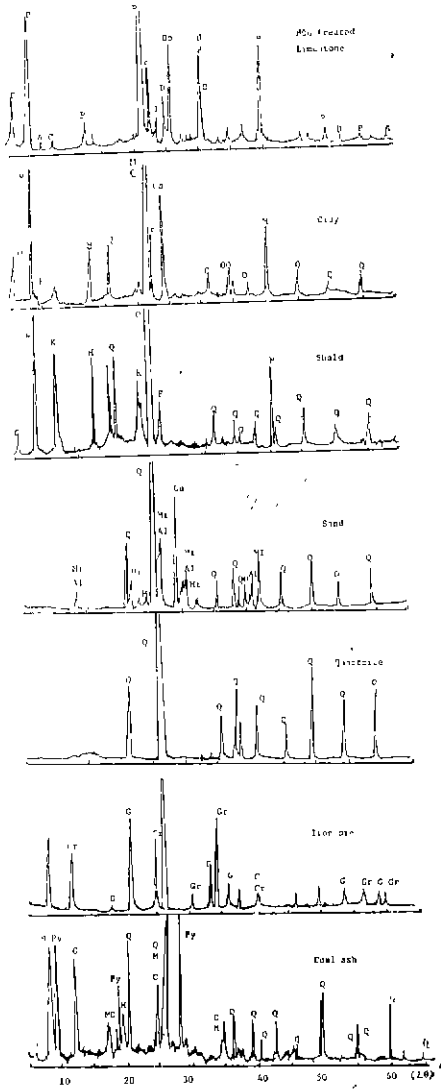


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of raw materials.
 note) A: amphibole, Al: albite, C: chlorite, Ca: calcite, D: diopside, Do: dolomite, F: feldspar, G: goethite, Gr: greenalite, M: microcline.

glycol 처리한 결과 점토에서는 14Å peak가 17.5Å으로 이동되었으나 shale 경우는 이동현상이 없었다. 또한 500°C 가열처리 결과 점토 계층은 14Å에서 9.8Å으로 이동했으나 shale 경우는 전혀 이동현상이 없음을 Fig. 5에서 볼 수 있었다. 이로 보아 점토층에는 montmorillonite 광물이 존재하나 shale에는 존재하지 않음을 알 수 있었다.

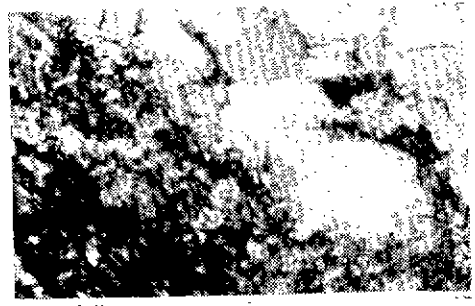


Fig. 3-a Morphology of minor minerals in limestone (×40)

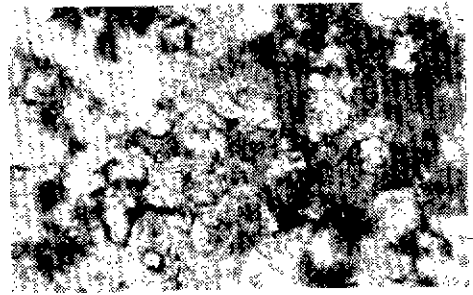


Fig. 3-b Identification of phlogopite with second order red plate, 1.57 RI in limestone (×100)

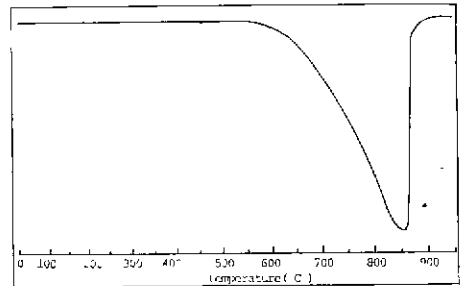


Fig. 4 Differential thermal analysis of limestone.

Fig. 6에 나타난 시차열분석 결과에서는 573°C 부근에서 석영의 α-β전이현상을 나타낸다. 또한 500°C 부근의 흡열 peak는 점토광물의 탈수반응에 기인하는 것으로 이것에 의한 흡열반응 면적은 점토가 Shale 보다 크다. 이는 shale 보다는 점토중에 점토광물이 많음을 의미하며 따라서 포틀랜드 시멘트 원료로서의 열적반응성은 점토가 shale 보다 양호하며 750°C 부근에서 나타나는 흡열 peak는 미량의 calcite가 혼입된 것

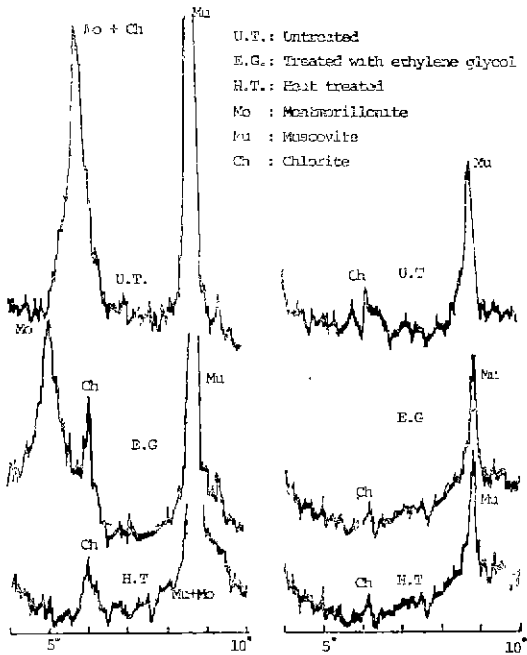


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of clay and shale before and after ethylene glycol and heat treatment

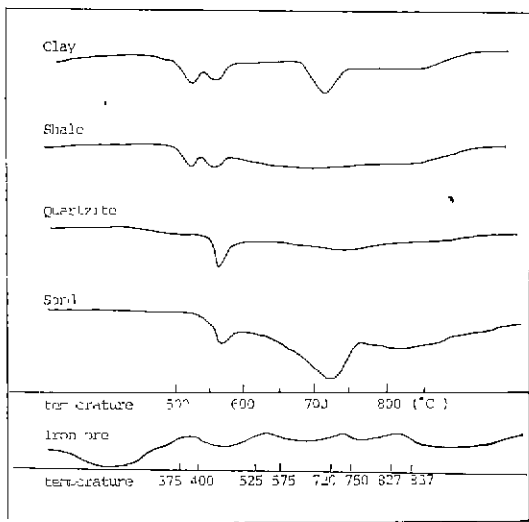


Fig. 6 ATA curves of silicious raw materials and iron ore

으로 보인다. 또한 Fig. 7은 점토의 투과전자현미경 사진으로 관찰한 kaolinite와 관찰한 halloysite가 공존함

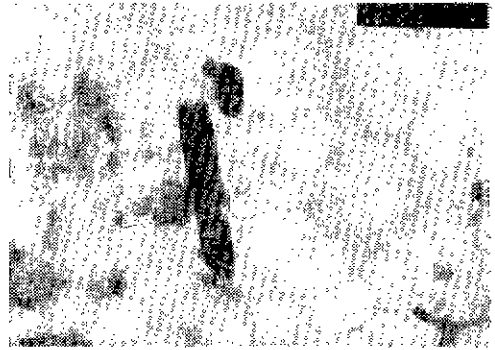


Fig. 7 Transmission electron micrograph of kaolinite and halloysite in clay.



Fig. 8 Microstructure of quartzite under polarized microscopic observation (x100).

을 볼 수 있다.

Shale은 일차점토가 풍화작용을 받아 입자가 작은 점토광물이 퇴적되어 형성된 이차점토가 지하에 의해 암석화된 것이다. 그러므로 화성암이 지표에서 풍화작용을 받아 생성되는 점토광물은 원광의 종류와 분해 및 변성 등의 과정에 따라 여러가지의 다른 광물상들이 존재하게 된다. X선회절분석 결과인 Fig. 2에 나타난 바와 같이 주광물상은 kaolinite류 이외에 부수광물로서 상당량의 석영과 muscovite, feldspar, chlorite류가 존재한다. 시차열분석 결과 573°C에서 석영의 α 전이에 의한 흡열 peak와 500°C 부근에서 점토광물의 탈수반응을 보여준다.

SiO₂ 함량이 96%인 quartzite는 주광물상인 석영 이외의 미량 함유 광물들은 X선회절분석으로는 인지하기 어려웠다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 규석의 편광현미경 관찰결과 결정입경 분포는 10 μ 이하가 40%, 10~60 μ 사이가 49%, 60 μ 이상이 20% 정도로 평균 30 정도의 비교적 작은 크기로 존재한다. 한편 분쇄일지

수(Grinding work index)를 Bond 방법으로 측정된 결과 12.4kwh/t 으로 sand의 21.1 kwh/t 보다 훨씬 양호한 것으로 나타났으며 이는 규석중 석영의 결정입경이 작고 풍화작용을 많이 받은 것으로 판단된다. 시차열분석 결과 573°C 부근에서 석영의 α-β 전이 이외에 다른 열량변화는 거의 없음을 Fig. 6에서 볼 수 있다.

Sand의 주광물상으로는 둥근 입자 형태를 갖는 석영외에 부수광물로는 장석류중 microcline(KAlSi₃O₈)과 albite(NaAlSi₃O₈)가 상당량 존재하며 조개껍질 상태로 존재하는 calcite와 muscovite가 미량 존재하고 있다. 시차열분석 결과 573°C 부근에서 석영의 α-β 전이를 보이고 730°C 부근의 흡열 peak는 장석류와 calcite의 분해반응에 기인한다.

철광석은 goethite greenalite [Fe₃Si₂O₄(OH)₄]가 주성분 광물이며 부수광물로 소량의 석영과 운모가 존재하고 있고 시차열분석 결과 goethite가 100~300°C 사이에 탈수현상에 의한 흡열 peak를 보이는 것을 Fig. 6에서 볼 수 있고, 그 이상 온도에서는 αFe₂O₃로 존재한다²⁾.

Coal ash는 석영이 주성분 광물이며 muscovite, pyrophyllite [Al₂Si₄O₁₀(OH)₂]와 함께 chlorite가 미량 존재함을 Fig. 2에서 볼 수 있다.

3. 2. 규산질 원료별 조합원료의 반응성 및 소성성

조합원료에서 규산질 원료가 열적 반응성에 미치는 영향을 조사하기 위해 측정된 시차열분석 결과를 Fig. 9에 도시 하였다.

Hofmann¹⁰⁾의 실험결과에 의하면 1,160°C~1,295°C 사이에서 나타나는 발열 peak는 대부분 belite 형성에 의한 것이며 이 peak의 범위가 넓으면 belite 형성 범위가 넓다. 또한 1,299°C~1,320°C 부근에서는 액상을 형성하기 위한 흡열 peak가 형성된다. 한편 고온 클링커의 냉각시에는 발열 peak가 형성되며 이는 액상의 결정화에 따른 것으로 높은 온도에서 나타나는 두번째 peak는 aluminat의 결정화에 기인된다. 즉 첫번째 peak가 두번째 것보다 크면 ferrite가 aluminat보다 많고 반대로 두번째 peak가 더 크면 aluminat가 더 많은 것으로 볼 수 있다^{11,12)}.

본 실험에서는 점토나 shale이 들어간 조합원료의 주 belite 발열 peak는 1,250°C~1,260°C에서 형성되었으나 SM이 2.7, 4.0인 No. 8, 9 조합원료는 1,270°C, 1,280°C에서 형성되었다. 액상 생성에 의한 흡열 peak는 1,310°C 부근에서 모두 형성되었으나 No. 8, 9 조합원료는 흡열반응이 분명하지 못하고 1,320°C 부근에 와서야 약간 형성되었다. 실험에 사용된 조합원료

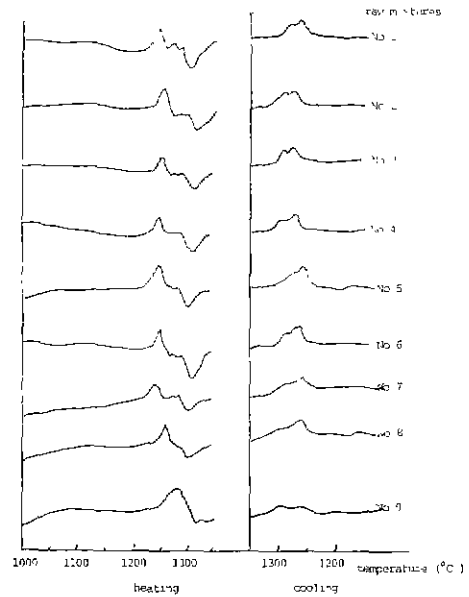


Fig. 9 DTA curves of each raw mixtures

는 No. 9 시료만 제외하고는 모두 1,260°C~1,270°C 사이에서 aluminat이 형성되었다. 반응성이 좋은 시료는 belite peak도 크고 낮은 온도에서 생성되던 액상량도 낮은 온도에서 생성되었는데, 이는 문헌과도 잘 일치한다^{10,13,14)}.

실험에 사용된 조합원료들 1,000°C~1,450°C 사이의 각 온도에서 20분 유지한후 급냉한 시료를 X선회절분석을 이용하여 온도변화에 따른 광물상 변화를 추적한 결과 이중 시차열분석 시험결과에서 반응성이 양호한 No. 1시료, 약간 나쁜 No. 5시료, 아주 나쁜 No. 8 시료를 Fig. 10에 도시하였다. 1,000°C에서 이미 입자가 미세한 절트광물과 석회석이 반응하여 클링커 중간 생성물인 melilite 류의 광물이 생겼지만 난소성성인 No. 8 시료는 1,100°C에서 생성하였다. Montmorillonite, halloysite, kaolinite 같은 점토광물은 1,000°C 이하에서 반응하였음을 Fig. 10에서 볼 수 있고 mica는 1,000°C~1,100°C, feldspar는 1,100°C~1,200°C, 석영은 1,200°C~1,300°C 사이에서 반응하였다. 그리고 1,300°C에서는 C₂S, C₃A, C₄AF와 C₃S의 존재를 확인할 수 있었다. 그러므로 CaCO₃와의 반응성은 점토광물>운모류>장석류>석영 순임을 알았으며 이는 Christensen⁷⁾ 실험결과와 잘 일치된다. 시차열분석 결과 C₂S 생성영역인 1,250°C 부근을 고려할때 석영은 난소성의 원인임을 알 수 있다. 상기 시료의 f-caO

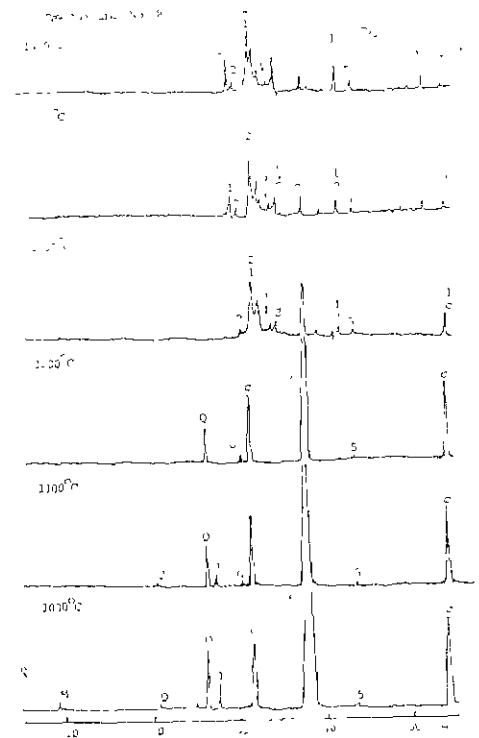
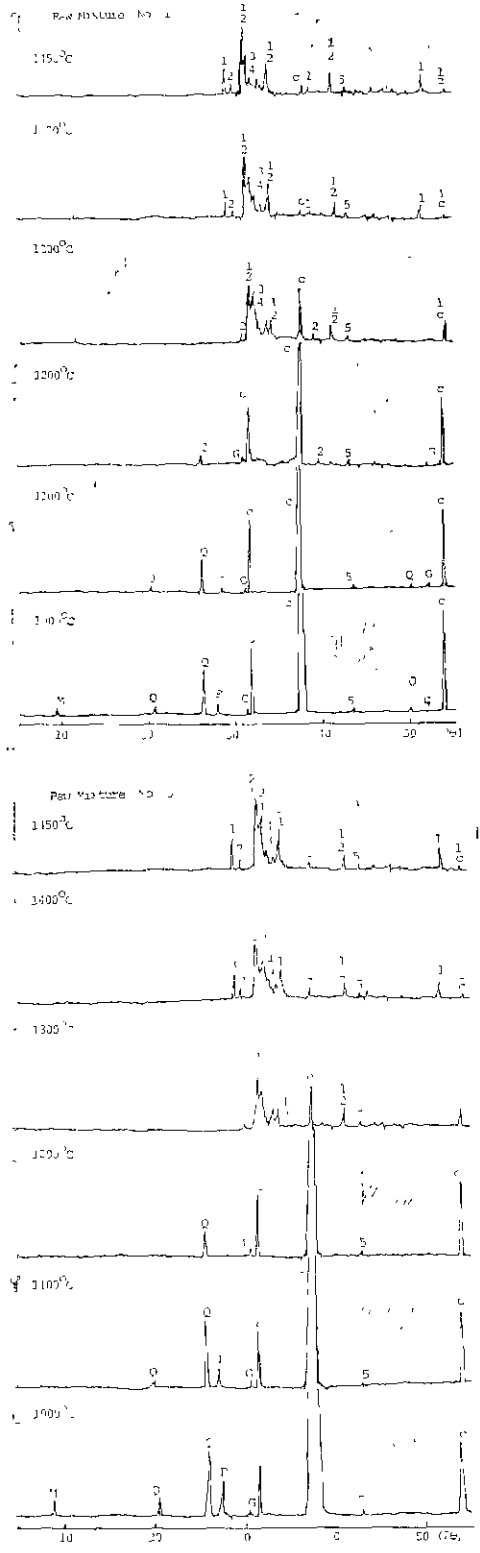


Fig. 10 Mineral phases occurring in raw mixtures at various temperatures by x-ray diffraction analysis

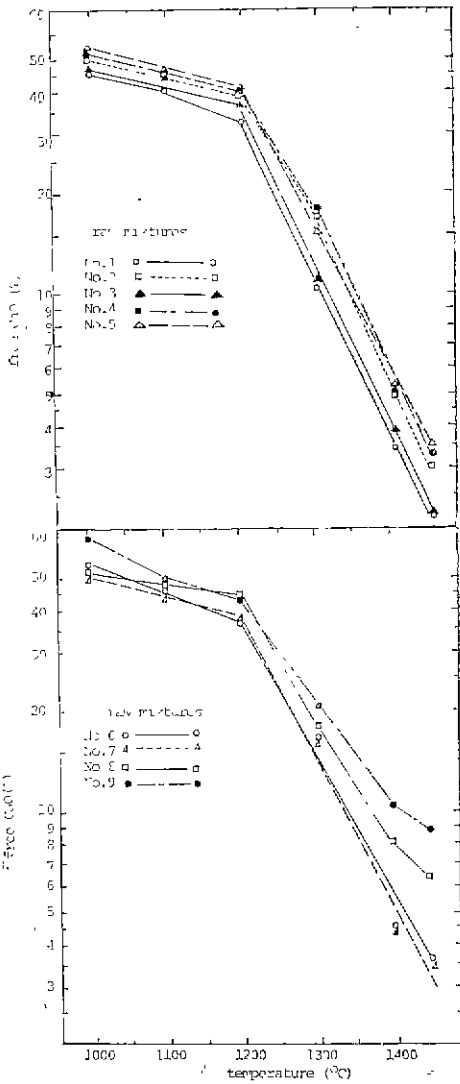
note) 1:Alite, 2:C2S, 3:C3A, 4:C4AF, 5:MgO, C:calcite, Q:quartz, M: muscovite, F: feldspar, G: mellilit

(CaO)를 측정하여 semilogarithmic co-ordinates에 나타내면 Fig. 11과 같다. 소성유지시간(θ)이 일정할때 CaO는 소성온도(t)와 함수관계 즉 $CaO = f(t, \theta)$ 이다. 1,000°C~1,450°C 사이에서 CaO는 exponential하게 변하며 다음식으로 표시된다⁸⁾.

$$CaO = e^{a-bt} (\theta, \approx const)$$

1,000°C~1,200°C와 1,200°C~1,450°C 사이에서 기울기(반응속도)가 다르므로 서로 다른 상수 a, b를 갖게 된다. 이것은 액상과 고상이 공존할 경우 확산속도에 따라 결정되는데 Imlach¹⁵⁾에 의하면 1,000°C~1,250°C 사이는 고상반응이고 1,325°C~1,450°C는 고상-액상반응이다.

시험결과 1,000°C~1,200°C 사이에서 반응성이 좋은 시료가 1,300°C~1450°C 사이에서도 반응성이 좋



다고 할 수 없으므로 고상에서의 반응성과 고상-액상-하에서의 반응성으로 나누어 소성상태를 측정하여야 한다¹⁰⁾. 또한 각 조합원료를 시멘트로 사용 가능한 클링커로 소성하기 위하여 1,500°C에서 소성하여 f-CaO 함량을 측정할 결과 No 1~7시료는 유지시간 20분 이내에 1%이하로 되었으나 SM이 2.7, 4.0인 No. 8, 9 시료는 30분 이내에 1%이하로 되었다. 이들을 종합한 결과를 Table 5에 표시하였다. 1,300°C~1,450°C에서 반응성이 좋은 조합원료가 Table 5에 나타난것처럼 시멘트로 사용 가능한 f-CaO 함량이 1% 이하로 되는 시간도 짧은 경향을 나타내었으므로 C₃S 형성이 주반응인 1,300°C 이상에서의 반응성을 비교하기 위해 Burnability Value 와 Burnability Index 를 구한 결과를

Table 5. Free CaO content of raw mixtures burned at 1,500°C

Sample No.	Soaking time (min)		
	10	20	30
1	2.6	0.7	0.4
2	2.7	0.8	0.5
3	2.8	0.8	0.5
4	2.8	0.8	0.5
5	2.7	0.9	0.4
6	3.0	0.9	0.5
7	2.9	0.8	0.5
8	4.1	1.3	0.8
9	5.0	2.4	0.9

← Fig. 11 Functions $\text{CaO}_f = e^{a-bt}$ in semilogarithmic co-ordinates

Table 6. Burnability of raw mix at various temperature

Sample	Free-CaO (%)				B. V	B. I	Consideration
	°C	°C	°C	°C			
1	5.8	5.2	4.2	2.2	21.2	79	Easy
2	6.8	5.3	4.3	2.4	24.1	90	Normal
3	6.5	5.3	4.4	2.5	24.3	91	Normal
4	9.0	7.0	4.5	2.5	24.7	92	Normal
5	8.6	7.3	4.9	2.5	25.6	102	Little difficult
6	10.4	8.1	5.0	3.4	27.7	103	Little difficult
7	10.2	7.4	4.5	2.7	24.8	93	Normal
8	9.2	8.9	6.7	4.6	34.8	130	Difficult
9	13.4	10.8	7.6	5.5	38.4	143	Very difficult

Table 6에 나타내었다.

상기 결과에 의하면 규산질 원료로서 점토를 사용할 경우 B. I 값이 79로 가장 소성성이 양호하였으며 shale을 사용한 경우에는 정상상태이나 sand나 quartzite를 사용한 경우는 난소성성 원료임을 알 수 있다. 이는 점토에는 반응성이 좋은 montmorillonite, halloysite 등이 존재하나 sand와 quartzite는 난소성성인 석영광물이 주광물이기 때문이다. 또한 coal ash를 사용할 경

우에는 Al_2O_3 함량 증가로 시멘트 조합원료 매합상 sand, quartzite 등의 규산질 원료 사용량이 증가하기 때문에 coal ash 자체는 비교적 소성성이 양호하지만 석영광물 증가로 인한 난소성성을 나타냈다. 그러므로 규산질 원료의 이소성성은

점토 \geq shale \gg 규석 \geq sand
순이며 이들을 종합하면 Table 7과 같다.

Table 7. Classification of silicious raw materials

Raw mix	silicious raw materials	classification
No. 1	clay	easy burning
No. 2	clay+coal ash	normal
No. 3	clay+shale+coal ash	normal
No. 4	clay+quartzite+coal ash	normal
No. 5	shale+sand	a little hard burning
No. 6	shale+sand+coal ash	a little hard burning
No. 7	shale+quartzite+coal ash	normal
No. 8	sand+coal ash	hard burning
No. 9	quartzite+coal ash	hard burning

IV. 결 론

클링커 생성반응에서 규산질 원료원벌에 따른 영향을 검토하기 위하여 동해안 일대에 산재해있는 규산질 원료를 선정하여 이들의 암석학적, 광물학적 특성을 조사하였으며 최적의 강도를 만드는 시멘트 조합원료 (LSF: 93, SM:2.3, IM:1.6)을 만들어 클링커 광물의 생성반응 과정과 규산질 원료가 반응성에 미치는 영향을 규명하기 위하여 소성성을 측정 한 결과는 다음과 같다.

1) 석회석은 결정입径의 0.1~1mm인 조정질 석회암이고 탈탄산 온도는 860°C이다.

2) 석회석의 미량광물은 diopside와 phlogopite이고 점토에는 montmorillonite, kaolinite, halloysite, shale에는 kaolinite 류, sand에는 microcline, albite 등의 미량광물이 존재한다.

3) 각 silica 광물의 lime 과의 반응온도 범위는 다음과 같다. 점토광물 1,000°C 이하, 운모류 1,000°C~1,100°C, 장석류 1,100°C~1,200°C, 석영은 1,200°C~1,300°C 사이이다. 그러므로 조합원료중에서의 반응성은 점토광물 > 운모류 > 장석류 > 석영과 같은 순서이다.

4) 포틀랜드 시멘트 1종인 조합원료의 LSF93, SM: 2.3, IM: 1.6 일때 규산질 원료의 변화에 따른 C_2S 형성온도는 1250°C~1260°C 사이이나 액상 형성온도는

1,310°C이다.

5) 조합원료중 규산질 원료의 반응성은 다음과 같은 순서이다.

Clay \geq shale \gg quartzite \geq sand

참 고 문 헌

- 1) 田代忠一, “セメント原料がクリンカー鑛物の生成およびモタル強度におよぼす影響について”, *セメント技術年報* 22, 57-61 (1968)
- 2) A. K. Chatterjee, cement raw materials & raw mixes”, *Pit & Quarry*, 9, 103-111 (1979)
- 3) J. P. Sulikowski, “Burnability of raw mixes”, *Proc. 5th Int. Symp. Chem. Cement, Tokyo*, 106-110 (1968).
- 4) R. Blaise, N. Musikas, et Tiedrez, “Nouvelle methode de determination cinetique de l'aptitude a la cuisson d'un cru de cimenterie”, *Rev. Mater. Constr.* 287, 674-675 (1971)
- 5) U. Ludwig, G. Ruckensteiner, “Über die brennbarkeit von zementrohmehlen”, *Cem. Concr. Res.*, 4, 239 (1974)
- 6) H. Kock, G. Rey, F. Becker, “A statistical model for determining the burnability of cement raw

- mixes", Proc. 6th Int. Symp. Chem. Cement, Moscow (1974).
- 7) N. H. Christemen, "Burnability of cement raw mixes at 1,400°C. I-The effect of chemical composition.", *Cem. Concr. Res.*, **9**, 219 (1979)
 - 8) B. Helming, "Die zement herstellung", Polysius Review.
 - 9) 庄可力偉, "石灰石および苦灰岩の分類", 石膏と石灰, **108**, 219-229 (1970)
 - 10) F. F. Hofmanner "Microstructure of clinker", Holder bank (1973). Symp. Chem. Cement, Paris, I-108-113 (1980)
 - 11) J. A. Imlach, F. Hofmanner, "Investigation of clinker formation by DTA & Optical microscopy", Proc. 6th Int. Symp. Chem. Cement, Moscow, Part I-C (1974)
 - 12) G. Yamaguchi, S. Takagi, "Analysis of portland cement clinker", Proc. 5th Int. Symp. Chem. Cement, Tokyo, 181-225 (1968)
 - 13) Y. M. Butt, V. V. Timashev & A. D. Osokin, "Mechanism of clinker formation process and the modification of its structure", Proc. 6th Int. Symp. Chem. Cement, Moscow, 132-154 (1974)
 - 14) Y. M. Butt, V. V. Timashev, "Catalysis of physicochemical process of making portland cement clinker", *Tsement*, **9**, 7-11 (1964)
 - 15) J. A. Indach, "Non-isothermal investigation of the kinetics of reactions occurring during the clinker formation", *Cem. Concr.* **6**, 747-756 (1976)