클링커 용중이 클링커 광물특성 및 시멘트 품질에 미치는 영향

김철민* · 차완호 · 정현일
<아세아시멘트 기술연구소>

Ⅰ. 서 론

클링커 용중은 단위용적당 클링커의 무게로서, 소성공정에서의 Kiln 내부 열이력과 밀접한 관련이 있기 때문에, F-CaO와 함께 소성공정 조정 및 품질 척도로 사용되는 대표적인 관리인자 중 하나이다.

클링커 용중이 하락되는 원인은 Kiln내 火焰의 長炎化와 Burning Zone 온도하락이 주된 원인인 것으로 요약되고 있다.[1)]

동일한 원료 및 연료 조건이라면 長炎인 火焰에서는 Kiln Inlet부 온도상승으로, 液相형성과 Nodulization이 빨라지고 Belite 및 CaO 군정이 조기에 형성된다. 이 상황에서 Burning Zone의 온도가 충분히 높지 못한 경우, 액상의 온도하락 및 점도증가로 액상의 확산 및 유동특성이 저하됨으로서 클링커 내부 기공부분이 액상으로 원활하게 채워지지 못하게 되며, 이로 인해 대형 氣孔이 증가되고 氣孔性 클링커를 형성하게 되어 용중도 감소된다.

이와 같이, 용중이 하락하는 경우 클링커의 충분한 소성과 광물형성에 저해가 되기 때문에 클링커 및 시멘트의 품질이 하락될 우려가 있다.

본 시험에서는 용중이 다른 數種의 클링커를 실제 공정 Kiln으로부터 준비하여, 클링커 광물크기, 광물조성 및 기공분포 등 다양한 분석방법으로 클링커의 품질변화를 검토하였다.

또한, 이들 클링커로 시멘트를 제조하고 물리성능 시험을 실시하여, 시멘트 품질에 미치는 영향을 연구하였다.

Ⅱ. 사용재료 및 시험방법

2.1 사용재료

당사 Kiln 3호기에서 생산된 클링커를 반복 Sampling하여, 용중별로 7EA의 대표 클링커를 선정하였다. 클링커 Sampling 時의 공정조건을 <표-1>에 나타내었다.

<표-1> 클링커 Sampling시 Kiln 공정 현황

No	용중(g/ℓ)	클링커(t/d)	부산물연료사용량(Kg/t-cl')	3호 Kiln Spec'
1	1,120	4,345	20.1	-. 日生産 4260t/d -. SLC Calciner Kiln -. IKN Cooler -. 主연료 : 유연탄 -. 부산물연료 투입 : Kiln Inlet, Calciner
2	1,150	4,418	26.6	
3	1,200	4,333	16.5	
4	1,250	4,397	24.6	
5	1,300	4,353	21.2	
6	1,350-1	4,318	19.8	
7	1,350-2	4,305	15.5	

<표-2> 클링커 화학성분 분석결과

No	용중 (g/ℓ)	화 학 성 분(%)									Moudulus			액상량 (%)
		LOI	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O	fCaO	LSF	SM	IM	
1	1,120	0.15	22.49	5.23	3.84	65.02	1.93	0.43	0.79	1.31	90.34	2.48	1.36	26.3
2	1,150	0.13	22.29	5.31	3.62	64.91	2.16	0.55	0.91	1.26	90.84	2.50	1.47	26.2
3	1,200	0.13	22.57	5.27	3.69	64.55	2.15	0.61	0.91	0.87	89.29	2.52	1.43	26.3
4	1,250	0.12	22.45	5.36	3.77	64.82	2.16	0.41	0.80	0.70	90.08	2.46	1.42	26.7
5	1,300	0.15	22.37	5.15	3.50	65.41	1.93	0.40	0.97	0.64	91.76	2.59	1.47	25.3
6	1,350-1	0.09	22.50	5.57	3.91	64.64	1.95	0.38	0.85	0.98	89.27	2.37	1.42	27.5
7	1,350-2	0.23	21.95	5.26	3.85	65.16	2.10	0.40	0.94	0.87	92.47	2.41	1.37	26.5

(주) Liquid Phase(%) = $3.0Al_2O_3 + 2.25Fe_2O_3 + MgO$(Lea & Parker式)

2.2 시험방법

2.2.1 클링커 광물 정량분석

XRD 정량분석 소프트웨어인 TOPAS(Bruker 社 Ver2.1)를 이용하여 정량분석을 실시하였다.

측정조건은 40KV · 40mA 에서 2Theta 10~65°범위를 0.02。/sec로 하였다.

2.2.2 Alite M_3/M_1相 비율 및 Ferrite 냉각지수 측정

XRD TOPAS의 Single Peak Fitting 방법을 적용하여 2Theta 51~52.5°부근에 존재하는 Alite M_3 및 M_1相의 피크 적분강도를 구해 相비율을 측정하였다.

또한, Ferrite 냉각지수는 클링커를 SM법으로 산처리 하여 간극질 부분을 분리한 후, 동일한 방법으로 2Theta 11.1~12.5°에 존재하는 Ferrite 단독피크를 동일한 방법으로 Fitting하여 냉각지수와 半價値幅(FWHM)을 구하였다.

2.2.3 공극량 및 공극분포 검토

Porosimeter(Micromeritics社 9510)를 이용하여 水銀壓入法으로 공극량과 공극분포를 측정하였다.

2.2.4 시멘트 제조 및 물리성능시험

실험실 Test Mill에서 석고를 SO_3 2.0±0.1% 기준으로 첨가하고, Blaine 3500±100㎠/g 수준으로 분쇄하여 시멘트를 제조하였다.

시멘트 압축강도 및 응결시험은 관련 KS 규격에 준하여 실시하였다.

페이스트 Flow는 W/C 30%, 고성능AE감수제

<표-3> 클링커 광물조성 분석결과 [TOPAS법 및 Bogue式 계산값 비교]

No	용중 (g/ℓ)	광물조성(TOPAS, %)									광물조성 (Bogue,%)				C_3S	
		C_3S	C_2S	C_3A_{cu}	C_3A_{or}	C_3A계	C_4AF	fCaO	fMgO	K_2SO_4	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	차이*1	비율*2
1	1,120	59.78	16.15	0.03	5.52	5.55	14.59	0.98	0.76	2.23	53.15	24.38	7.36	11.69	6.63	1.125
2	1,150	61.38	15.12	0.18	3.74	3.92	15.07	1.35	0.92	2.24	54.00	23.17	7.95	11.02	7.38	1.137
3	1,200	61.32	14.21	0.33	4.17	4.50	15.12	1.18	1.12	2.55	50.57	26.56	7.72	11.23	10.75	1.213
4	1,250	59.64	16.44	0.61	3.65	4.26	15.02	1.05	1.29	2.30	51.86	25.24	7.83	11.47	7.78	1.150
5	1,300	66.32	11.48	0.12	4.33	4.45	14.30	0.74	0.80	1.92	56.67	21.38	7.73	10.65	9.65	1.170
6	1,350-1	61.42	12.30	0.00	6.09	6.09	15.81	0.81	0.75	2.82	49.14	27.44	8.14	11.90	12.28	1.250
7	1,350-2	68.57	8.87	0.42	2.75	3.17	15.46	0.68	0.90	2.36	57.60	19.48	7.42	11.72	10.97	1.191

(주) *1. 차이(%) = $C_3S_{TOPAS} - C_3S_{Bogue}$, *2. 비율 = $C_3S_{TOPAS}/C_3S_{Bogue}$

1.5% 조건에서 페이스트를 제조하고, 100㎖ 원통형 용기에 채운 후 조용히 들어올려 퍼진 원의 직경으로서 Flow로 하였다.

III. 시험결과 및 고찰

3.1 용중별 클링커의 품질특성 검토

3.1.1 화학성분

클링커의 화학성분 분석결과를 <표-2>에 나타내었다. 클링커 LSF는 No.7을 제외하고 시료별 차이가 크지 않았다. 클링커 용중이 높아질수록 F-CaO가 감소하는 경향을 나타내었으며, 그 외 화학성분 분석결과에서는 용중과 관련된 특별한 경향은 나타나지 않았다. 클링커 Nodule 형성과 관련 있는 액상량은 No.5에서 낮고, No.6에서 다소 높았으며, 전체시료 공히 MgO, SO_3, K_2O 함량이 대체로 낮은 값을 나타내었다.

3.1.2 광물조성

XRD TOPAS를 이용한 광물조성 분석결과 (<표-3> 참조) 용중이 높아질수록 Free Lime 생성량이 감소하는 경향을 나타내어 광물의 생성 및 고용반응이 양호하였던 것으로 추정된다.

또한, 용중이 높아짐에 따라서 ($Alite_{TOPAS}$ - $Alite_{Bogue}$)(%) 차이값과 ($Alite_{TOPAS}/Alite_{Bogue}$)비율이 증가하는 경향을 나타내었으며, 특히 용중이 높은 No.6의 경우 TOPAS 측정값이 Bogue 式 계산값보다 크게 증가하였는바, 용중이 높아질수록 화학조성과는 별개로 Alite 생성량이 증가하는 공정조건(소성조건)이 작용된 것으로 추정 할 수 있다.

전체적으로 Bogue式으로 계산된 Alite량에 비하여 TOPAS로 측정된 실제 Alite 함량이 높은 값을 나타내었다.

3.1.3 광물 Size 및 분포 (현미경 분석)

용중별 클링커 10~15mm 크기 Nodule로 硏磨面 시편을 제작하여 현미경 분석을 실시한 결과를 <표-4>에 대표사진을 <그림-1>에 나타내었다.

시험결과, 용중이 높아질수록 Belite 군정수가 감소하고 F-CaO량 역시 감소하는 경향을 나타내었으며, Alite 및 Belite 결정 Size는 증가하는 경향을 나타내었다.

이와 같이 용중 상승에 따라 Belite 군정과 F-CaO량이 감소하는 이유는 소성대의 최고온도가 높고 유지시간이 충분함에 기인하는 것으로 생각되며, 결정 Size의 증가는 부산물 연료 특히 Kiln Inlet에서 부산물 연료 사용의 영향에 의한 것으로 생각된다.

高용중 클링커의 경우, 클링커 球의 외곽은 흑색이나 내부에는 갈색 또는 황색 Core가 형성되어 있었는데, 이는 Burning Zone을 지난후 Cooling Zone에서의 재산화(Reoxidation) 영향으로 판단된다[2].

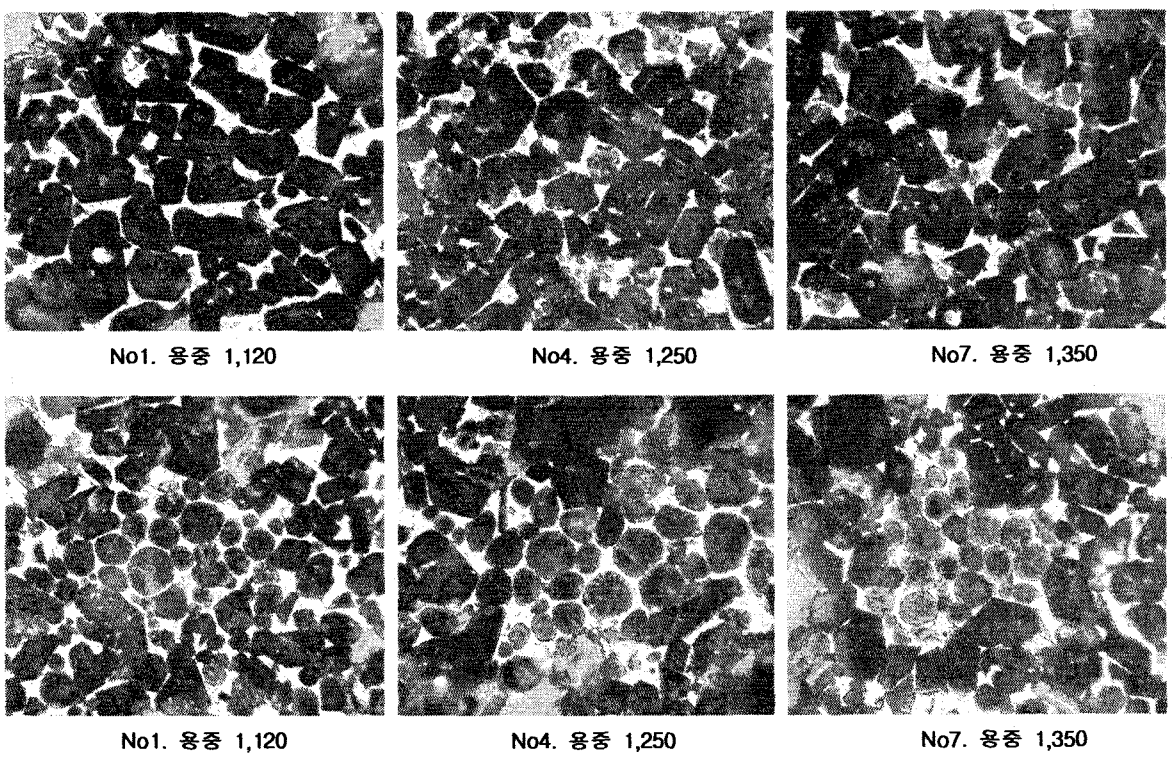
그 외 Alite 결정의 분해, 2차 Belite 등에서는 클링커 용중차이에 따라 특별한 차이를 나타내지 않았다.

3.1.4 공극량 및 공극분포

Porosimeter(水銀壓入法)에 의한 클링커중 공

<표-4> 클링커 현미경 분석결과 (硏磨面 분석)

항 목 \ No. 및 용중 (g/ℓ)	1	2	3	4	5	6	7	Index
	1120	1150	1200	1250	1300	1350-1	1350-2	
Nodule Color	무색	무색	갈색	황색	황색	갈색	황색	Nodule 단면 색상(무색,갈색,황색)
Free Lime(f-CaO)	2	3	2	2	1	1	1	0.없음 1.극소 2.약간 3.다량
Belite Cluster	78	95	75	83	18	63	25	클링커 단면내 군정수
Alite Size	26	26	27	28	31	32	31	평균 Alite 결정 Size (㎛)
Belite Size	15	15	17	17	17	17	16	평균 Belite 결정 Size (㎛)



<그림-1> 용중별 클링커 현미경 사진(×500)

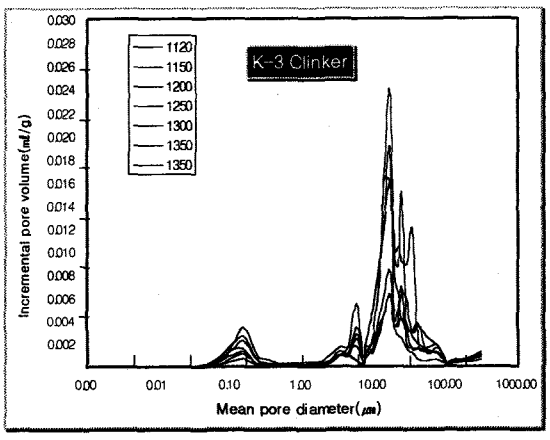
극율 및 공극분포 측정결과(<표-5> 및 <그림-2> 참조), 용중이 높은 클링커 일수록 공극율(량)이 감소하는 경향을 나타내어 보다 密室한 클링커를 형성하는 것으로 나타났다.

또한, 공극 크기별 분포는 용중이 높을수록 1㎛이하의 미세공극이 증가하고 1㎛이상 공극이 감소하였으며, 특히 10㎛ 이상 대형 공극이 감소하는 경향을 나타내었다.

이것은, 1㎛이하의 공극이 주로 Alite, Belite, 액상 등의 냉각시 수축에 의해 생기는 공극인데 비하여, 대형 공극은 액상의 이동, 원료의 입경과 분포, 반응성과 관련된 것으로서, 대형 공극의 증가로 인해 용중이 감소된 것으로 생각된다.[3)]

<표-5> 클링커 공극율 및 공극분포 시험결과

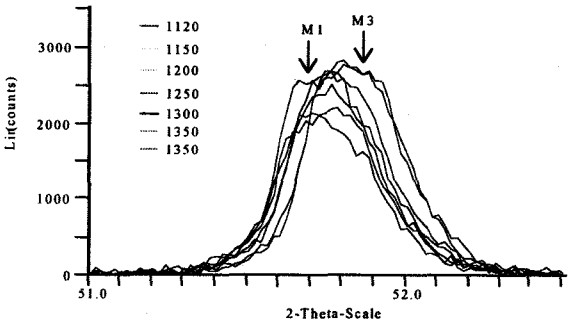
No	용중 (g/ℓ)	공극율 (%)	Median Pore Diameter(㎛)		공극 크기별 분포 (%)	
			Volume	Area	1㎛이하	1㎛이상
1	1,120	28.3	17.49	0.12	3.1	96.9
2	1,150	21.8	13.40	0.09	7.5	92.5
3	1,200	26.2	16.05	0.10	5.2	94.8
4	1,250	18.1	15.66	0.09	14.3	85.7
5	1,300	21.9	15.68	0.14	12.2	87.8
6	1,350-1	19.2	16.18	0.12	14.1	85.9
7	1,350-2	16.3	16.03	0.09	12.9	87.1



<그림-2> 기공 크기별 공극분포

<표-6> Alite M_3상 비율 검토결과

No	용중 (g/ℓ)	M_3비율(%) [$M_3/(M_3+M_1)$]	Alite량 (%)	전체M_3 비율(%)
1	1,120	24	59.8	14.4
2	1,150	24	61.4	14.7
3	1,200	29	61.3	17.8
4	1,250	55	59.6	32.8
5	1,300	68	66.3	45.1
6	1,350-1	58	61.4	35.6
7	1,350-2	57	68.6	39.1



<그림-3> Alite 부분의 XRD 회절패턴 비교

3.1.5 Alite M_3/M_1相 비율

<표-6> 및 <그림-3>에 XRD TOPAS의 Single Peak Fitting 법으로 구한 Alite M_3상 비율을 나타내었다. Alite 광물상은 2θ 51~52.5°범위의 Alite 단독피크를 Fitting하여 적분강도를 구함으로서, Alite M_1相/M_3相의 상대적인 비율을 측정하였으며, Alite 함량으로서 전체 M_3비율을 구하였다.

Alite상은 『$T_{(1,2,3)}$ - (750°C) → $M_{(1,2,3)}$ - (1050°C) → $R_{(h,1)}$』의 고온변태형이 있는데, 공정 클링커에서는 주로 M_1, M_3相이 존재하며, 품질측면에서 고온상인 M_3相이 많을수록 유리한 것으로 알려져 있다.[4),5)]

시험결과 다소간에 오차가 있지만, 용중이 높은 클링커에서는 전체적인 경향으로서 고온상인 M_3相의 비율이 높은 것으로 나타나 고온형 Alite가 생성되고 있는 것으로 나타났다. 이것은 용중이 높은 클링커 일수록 Kiln내 소성대의 최고온도가 높은 것을 나타내는 것이라 할 수 있다.

3.1.6 Ferrite 냉각지수

XRD TOPAS로 구한 Ferrite 상의 냉각지수, 半價値幅(FWHM) 측정결과와 XRD 회절패턴을 <표-7> 및 <그림-4>에 나타내었다.

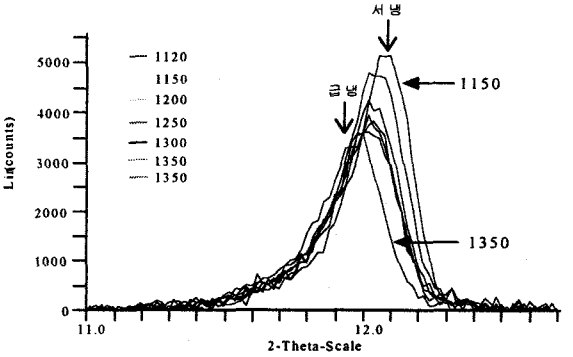
클링커는 산처리하여 간극질을 분리하고, 2θ 11.1~12.5°범위의 Ferrite 단독피크를 Fitting하였다.

일반적으로 냉각속도에 따른 XRD 패턴의 특징은, 서냉클링커 일수록 2Theta 축의 高角度側으로 이동하고, 半價値幅(FWHM)이 감소하는 경향을 나타낸다.

<표-7>에서 용중이 높을수록 Ferrite 냉각지수의 차이는 잘 나타내지 않았으나, 半價値幅은

<표-7> Ferrite 냉각지수 검토결과

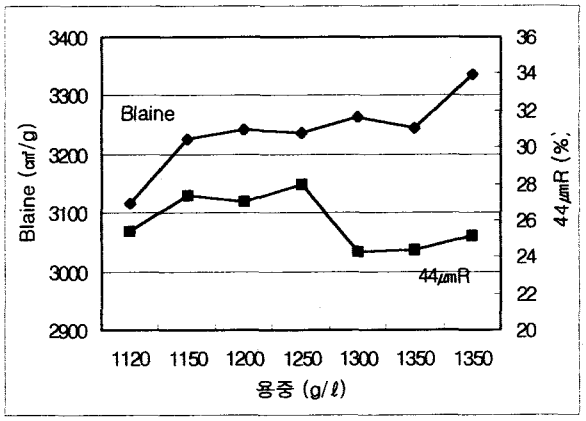
No	용중 (g/ℓ)	Ferrite냉각지수(%) [급냉 / 합계]	半價値幅 (FWHM)
1	1,120	75	0.12
2	1,150	76	0.13
3	1,200	74	0.16
4	1,250	75	0.16
5	1,300	74	0.17
6	1,350-1	74	0.13
7	1,350-2	74	0.16



<그림-4> Ferrite 부분의 XRD 회절패턴 비교

<표-8> 클링커 분쇄성 시험 결과

No	용중 (g/ℓ)	Blaine (㎠/g)	44㎛R (%)
1	1,120	3,117	25.4
2	1,150	3,225	27.4
3	1,200	3,241	27.0
4	1,250	3,238	28.0
5	1,300	3,264	24.3
6	1,350-1	3,246	24.4
7	1,350-2	3,336	25.1



<그림-5> 클링커 분쇄성 시험결과

소폭의 증가경향을 나타내었다. 또한, <그림-4>에서 용중이 높은 클링커 일수록 2θ가 저각도 측으로 이동하는 경향을 나타내어, 상대적으로 急冷조건에서 생성된 클링커의 비율이 높은 것으로 검토되었다.

따라서, 용중이 높은 클링커 일수록 냉각상태 역시 양호한 것으로 검토되었는바, Kiln 내부 화염의 高溫 短炎化로 냉각속도 역시 急冷된 영향으로 생각된다.

3.1.7 클링커 분쇄성

실험실 소형 Vibrating Mill을 이용하여 분쇄성 시험한 결과를 <표-8> 및 <그림-5>에 나타내었다.

시험결과, 44㎛잔사는 용중 1,120~1,250g/ℓ 범위에서는 큰 차이가 없었지만, 1,250g/ℓ 이상에서는 분쇄성이 양호하였으며, Blaine은 용중이 높을수록 증가하는 경향을 나타내어, 전반적인 경향으로서 용중이 높은 클링커 일수록 분쇄성이 양호한 것으로 검토되었다. 용중이 높은 클링커의 분쇄성이 향상되는 것은 C_3S의 증가와 Belite 군정감소에 의한 것으로 추정된다.

3.1.8 클링커 色度 변화

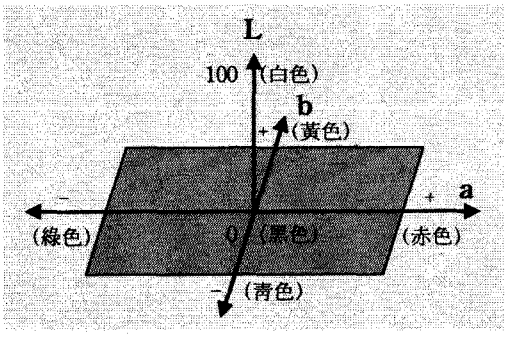
용중별 클링커의 色度 시험결과를 <표-9>에 나타내었다.

전체적인 경향으로서, 용중이 높은 클링커 일수록 차이가 미세하기는 하지만 a, b 값이 증가하는 경향을 나타내어, 적색-황색의 경향을 나타내었다.

이것은 현미경 분석결과에서와 같이 Nodule 내부에 갈색 Core 생성에 기인하는 것으로, 소성이력의 차이에 의한 것으로 생각된다.

<표-9> 클링커 色度 시험결과

No	용중(g/ℓ)	L	a	b
1	1,120	57.32	− 2.34	+ 4.49
2	1,150	58.40	− 2.33	+ 5.00
3	1,200	57.88	− 2.26	+ 4.98
4	1,250	58.42	− 2.25	+ 5.47
5	1,300	56.95	− 2.23	+ 4.74
6	1,350-1	58.17	− 2.21	+ 5.03
7	1,350-2	58.33	− 2.20	+ 5.08



<표-10> 시멘트 물리성능 시험결과 종합

No	용중 (g/ℓ)	Paste Flow(㎜)	모르타르 Flow(㎜)	주도	Vicat 응결(분)		압축강도(kg/㎠)			
					초결	종결	1일	3일	7일	28일
1	1,120	202	162	23.2	170	270	102	215	325	391
2	1,150	190	161	23.8	180	260	127	240	313	385
3	1,200	198	161	24.0	200	290	103	244	328	414
4	1,250	202	161	23.6	210	290	101	233	335	422
5	1,300	206	162	23.6	200	280	124	263	372	441
6	1,350-1	204	161	23.6	200	280	103	242	326	422
7	1,350-2	205	161	23.2	210	300	110	258	328	434

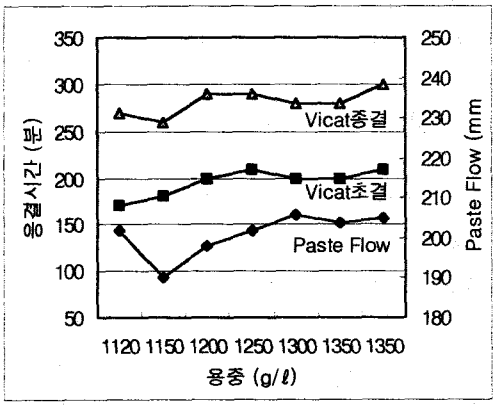
3.2 시멘트 물리성능에의 영향 검토

3.2.1 시멘트 제조

용중별 클링커에 석고를 SO_3 2.0±0.1% 기준으로 첨가하고 실험실 Test Mill에서 Blaine 3,500±100㎠/g 수준으로 분쇄하여 시멘트를 제조하고, 물리성능 시험을 실시한 결과를 <표-10>에 종합하여 나타내었다.

3.2.2 유동성 및 응결시간

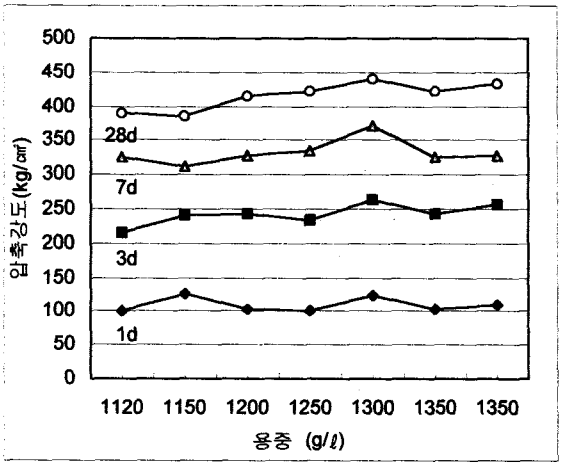
클링커 용중이 높아질수록 Paste Flow는 전반적으로 양호해졌으나 1,300g/ℓ 이상에서는 큰 차이가 없었다. 또한, 응결시간도 용중 증가에 따라 지연되는 경향이지만 그 차이는 크지 않았다 (<그림-6> 참조).



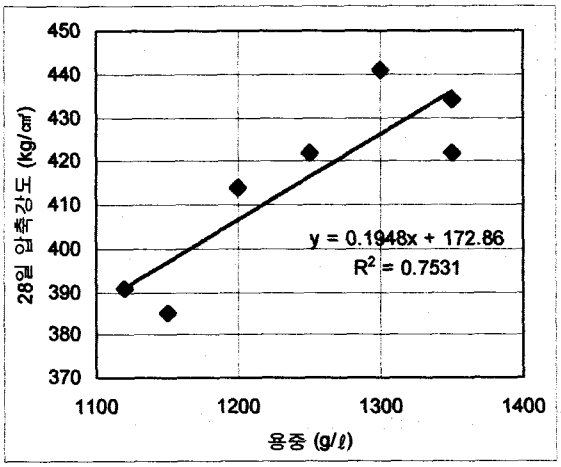
<그림-6> 유동성 및 응결시험 결과

3.2.3 압축강도 시험

용중별 클링커의 압축강도 시험결과를 <그림-7>에 나타내었다. 그림에서 용중이 높은 클링



<그림-7> 압축강도 시험결과 (재령별)



<그림-8> 용중과 28일 압축강도의 관계 그래프

커일수록 3일 이후 재령의 강도가 증가하는 경향을 분명히 나타내었으며, 특히 28일 재령에서 용중 1,120g/ℓ 대비 1,350g/ℓ에서는 강도가 30~40kgf/㎠ 상승되는 것으로 나타나, 용중이 높을수록 클링커 압축강도가 증가함을 알 수 있다.

참고로, 용중과 압축강도의 관계와 관계식을 <그림-8>에 나타내었는데, 금번시험결과에서는 용중 100g/ℓ 하락시, 압축강도가 약 20kgf/㎠ 감소되는 것으로 나타났다.

Ⅳ. 결 론

이상과 같이, 용중별 클링커의 시험결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

4.1 클링커의 품질특성 검토

- 광물정량 결과 용중이 높은 클링커일수록, ($Alite_{TOPAS}$ - $Alite_{Bogue}$) 차이값 및 ($Alite_{TOPAS}$/$Alite_{Bogue}$)비율이 증가하는 경향을 나타내어, 화학조성과는 별개로 Alite 생성량이 증가되는 공정조건이 작용된 것으로 판단된다.
- 현미경 분석결과, Belite 군정 및 F-CaO 함량이 감소하고 Alite, Belite Size가 증가하였으며, Nodule 내부에 황색 Core가 관찰되었는바, 고온소성 및 재산화의 영향으로 검토되었다.
- 공극량, 공극분포 측정결과, 전체 공극량이 감소하여 密室한 클링커를 형성하였으며, 1㎛ 이하의 미세공극이 증가하고 대형 공극이 감소하였다.
- Alite의 M_3/M_1相 비율 및 Ferrite 냉각지수 분석 결과, Alite 고온상인 M_3相의 비율이 높고, 급냉인 클링커 비율이 증가된 것으로 나타났다.
- 분쇄성 및 色度시험 결과, Blaine이 증가하여 분쇄성이 양호한 것으로 나타났으며, 色度는 적색-황색의 경향이나 그 차이는 크지 않았다.

4.2 시멘트 물리성능에의 영향 검토

- 클링커 용중이 높아질수록 Paste Flow는 전반적으로 양호해졌으나, 1300g/ℓ 이상에서는 큰 차이가 없었으며, 응결시간도 용중 증가에 따라 지연되는 경향이지만 그 차이는 크지 않았다.
- 압축강도 시험결과, 용중이 높은 클링커 일수록 3일 이후 재령에서 강도가 증가하는 것으로 나타났으며, 특히 28일 재령 압축강도는 용중이 1,120g/ℓ에서 1,350g/ℓ로 증가하는 경우 30~40kgf/㎠이 상승되어, 용중이 시멘트 압축강도에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다.
  금번 시험에서는 용중 100g/ℓ 하락시 28일강도 약 20kgf/㎠ 하락하는 것으로 검토되었다.

4.3 결 론

이상과 같이 용중 차이별 클링커 시험결과, 용중하락의 주된 요인은 소성공정의 변화, 특히, 低溫長炎과 이에 따른 소성대 최고온도의 하락에 기인하는 것으로 검토되었으며, 용중이 낮은 경우 시멘트 압축강도가 하락될 수 있기 때문에 공정관리시 용중의 철저한 관리가 필요한 것으로 판단된다.

< 참 고 문 헌 >

1. Ricardo A. Mosci, "Understanding Clinker Liquid Phase", Cement Americas, Apr 01, 2000
2. ICR Researcher, "Brown Clinker", International Cement Review, Dec. p29, 2000
3. 宇智田 俊一郎 外, "クリンカーの 空隙構造に 及ぼす 原料種及び 燒成條件の 影響", セメント・コンクリート論文集, No44, p30, 1990
4. 吉野亮悅外, "Rietveld法によるセメント鑛物の 定量", セメント・コンクリート論文集, No53, p84, (1999)
5. 市川 牧彦 外, "エーライトの M3, M1相比率の測定手法と强度發現性に及ぼす影響", セメント・コンクリート論文集, No48, p76, (1994)