

냉각개시온도 및 IM 변화에 따른 클링커 특성검토

이의학 · 전준영 · 김진욱* · 유창진 이용성 · 권경준

<현대시멘트 연구개발실>

<영월공장 생산부>

1. 서 론

최근 에너지 비용 증가와 NO_x 배출 허용기준 강화에 따라 기존 Burner에 비하여 1차 공기비가 낮고 1차 공기압력이 높으며 화염조절이 용이한 새로운 개념의 저 NO_x Burner의 보급이 급속히 이루어지고 있다. 그러나 Kiln Main burner의 교체는 Kiln 내부 분위기, 초점온도, 냉각개시온도 및 냉각구간 등의 변화를 일으킬 수 있으며 이러한 변화는 주로 화염의 강도 및 형태에 의존한다.¹⁾ 또한 Kiln 내에서의 화염변화는 C₂S 결정 및 용액 생성, C₃S 결정석출, 간극질의 결정화 등 열적·화학적 반응 전반에 걸쳐 영향을 미치게 된다.

클링커의 냉각은 기술적인 관점에서 Kiln 내부와 Cooler의 두 단계로 나뉘질 수 있으며, 특히 Kiln 내부에서의 냉각이 클링커 특성에 영향을 미친다.²⁾ Kiln의 냉각대 영역은 화염형태와 Burner 위치에 의존하며, 클링커의 냉각속도는 냉각대에서의 체류시간 즉, Kiln 회전수와 2차 공기온도에 영향을 받는다. 또한 Kiln 출구부분의 냉각대에서 클링커 온도가 간극질 결정화 온도 이하로 하락되며 alite의 흡수, belite의 결정 성장을 동반한 재결정화, aluminat와 ferrite의 조대화 등의 복잡한 반응이 일어나게 된다³⁾. 따라서 화염의 강도 및 형태 변화는 냉각개시 온도의 변화와 이에 따른 C₃A/C₄AF의 광물조성비 및 결정형태를 변화시킬 것으로 예상되며, 이러한 광물특성 변화는 시멘트의 수화반응 및 제반 물성에 커다란 영향을 미칠 것으로 판단된다.

본 연구에서는 Kiln Main burner 교체시 변동

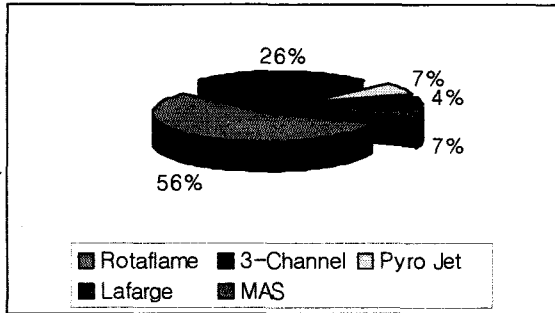
될 수 있는 소성 변수들 중 클링커의 Kiln 출구 온도와 관련이 있는 냉각개시온도와 IM 변동에 따른 C₃A와 C₄AF의 변화를 파악하고 이에 따른 클링커 및 시멘트 특성을 고찰하고자 한다.

2. 국내 Kiln Main Burner 현황

Kiln Main Burner는 연료소모, 운전상태의 안정성 등 직접적인 영향뿐만 아니라 클링커 광물 조성 및 전이, 미량성분의 고용, 피분쇄성 등 품질전반에 걸쳐 절대적인 영향을 미치며 burner의 선택과 운영은 시멘트 품질전반에 영향을 주게 된다.

국내에는 46기의 시멘트 소성용 Rotary Kiln이 설치되어 있으며, 전통적인 3-Channel Burner부터 가장 최근에 설치된 MAS Burner까지 다양한 Kiln Main burner들이 설치되어 있다. <그림 1>에 국내에 설치되어 있는 시멘트 소성용 Kiln Main burner 현황을 나타내었다. 이중 3-Channel Burner는 화염의 divergence 현상으로 소성온도저하 현상이 발생하고, 1차 공기비가 높아 NO_x 발생량이 많으며, 복잡한 구조로 인하여 화염형상 제어가 어려운 단점이 있었으며, 대부분 계획운휴 중인 Kiln에 설치되어 있어 현재 운영중인 설비는 사실상 없는 것으로 조사되었다.

현재 국내에 가장 많이 보급되어 있는 Kiln Main burner는 PILLARD사의 Rotaflame Burner로서 26기가 운영 중이며, 일부 공장들은 Burner 구조가 보다 간단하고 화염형상 제어가 용이한 Burner로의 교체를 고려하고 있는 것으로 나타났다.



<그림 1> 국내에 시멘트 소성용 Kiln Main Burner 현황

3. 실험방법

3.1 사용재료

본 실험에 사용된 출발물질은 당사에서 사용하고 있는 석회석, 규석, 경석, 납석, 철광석을 사용하였으며, 소성된 클링커의 알칼리 및 황 성분은 공정 클링커와 유사한 수준으로 조절하기 위해 분말상태의 시약급 K_2CO_3 와 탈황석고를 첨가하였다. 사용원료의 화학분석결과를 <표 1>에 나타내었다.

소성 클링커의 모듈러스는 IM 변동에 따른 C_3A , C_4AF 의 영향성을 검토하기 위하여 LSF 90.50, SM 2.60를 기본으로 IM을 1.60과 1.35의 두 가지 종류로 구분하여 배합하였다.

3.2 실험방법

3.2.1 소성 및 시멘트 제조

혼합원료는 지름 10 mm 내외의 성구를 제조

하여 24 시간동안 실온에서 건조시킨 후 900°C 에서 1시간 동안 탈탄산시켰다. 소성조건은 승온속도 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 최고온도 1450°C , 최고온도유지시간 20분, 냉각속도 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 유지하였으며, 냉각개시온도의 영향성을 검토하기 위해 시료별로 1250°C , 900°C , 600°C 에서 방출시켜 실온에서 냉각시켰다. 소성된 클링커의 화학분석 결과를 <표 2>에 나타내었다.

소성된 클링커에 SO_3 함량이 2.0 wt.%가 되도록 국내 J사의 인산부산 이수석고를 첨가하여 실험용 Bond Mil에서 분말도가 $3,300\text{ cm}^2/\text{g}$ 이 되도록 시멘트를 제조하였다.

3.2.2 기기분석 및 물성시험

클링커의 C_3A 와 C_4AF 의 변화를 파악하기 위해 간극질 부분에 대한 X선 회절분석을 실시하였으며 광학현미경과 SEM을 통하여 미세조직을 관찰하였다.

시멘트의 초기 유동성과 혼화제와의 적합성에 미치는 영향성을 파악하기 위하여 국내 D사의 PNS 계 고성능 AE감수제를 사용하여 미니 슬럼프 시험을 실시하였으며, 응결시간 (KS L 5103)과 모르타 압축강도(KS L 5105) 시험을 실시하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 XRD 분석

냉각개시온도 및 IM 변동에 따른 C_3A 와 C_4AF 의 조성변화를 파악하기 위하여, 클링커를 살리실산으로 처리하여 칼슘실리케이트상

<표 1> 주부원료의 화학성분

구분	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O	L.O.I
석회석	11.30	2.80	1.05	45.65	1.55	0.10	0.80	0.06	36.40
납석	69.77	10.47	7.19	1.44	0.50	0.60	1.68	0.34	3.43
규석	93.10	1.01	2.64	1.19	0.39	0.12	1.01	0.15	0.54
경석	54.70	17.71	4.43	1.58	0.59	1.34	1.74	0.44	17.92
철광석	7.10	12.05	63.65	20.67	4.57	0.23	2.10	0.26	0.12

<표 2> 클링커의 화학분석결과

구분	냉각개시온도	모듈러스			클링커 광물조성 및 화학성분 (%)										
		LSF	SM	IM	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
IM 1.60	1250℃	90.30	2.59	1.61	22.12	5.26	3.27	63.45	2.40	0.81	1.47	47.89	27.56	8.46	9.85
	900℃	90.04	2.59	1.61	22.22	5.29	3.28	63.56	2.43	0.75	1.48	47.49	28.15	8.48	9.57
	600℃	89.67	2.60	1.63	22.22	5.30	3.26	63.30	2.41	0.74	1.56	46.43	28.95	8.54	9.91
IM 1.35	1250℃	91.16	2.54	1.35	22.22	4.98	3.69	63.70	2.44	0.70	1.52	51.37	24.61	6.96	11.22
	900℃	91.05	2.52	1.35	21.94	4.99	3.71	63.49	2.45	0.72	1.53	50.82	24.85	6.95	11.28
	600℃	89.64	2.56	1.35	22.23	4.99	3.70	63.23	2.46	0.71	1.45	47.66	28.10	6.97	11.25

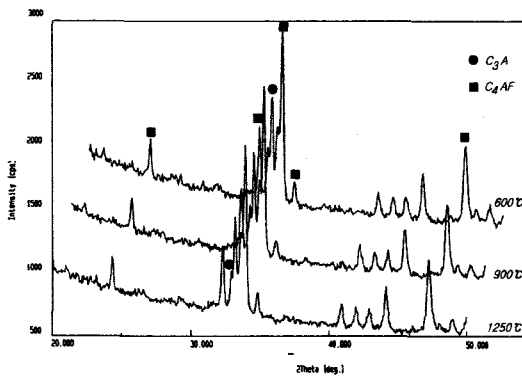
과 간극질상을 분리하였다. 분리방법은 분쇄된 클링커를 살리실산과 메탄올 혼합용액(클링커 1g, 살리실산 50g, 메탄올 500 ml)에 용해시켜 1시간동안 교반 후 불용해 잔류물을 추출하였다. 칼슘실리케이트 광물은 살리실산에 용해되고 잔류물만을 메탄올로 세척시킨 후 24시간 건조시켰다⁴⁾. XRD 분석결과는 <그림 2>에 나타내었다.

XRD 분석결과 IM이 하락함에 따라 화학분석결과와 동일하게 33.15°의 C₃A 주 peak intensity가 감소하고 33.9°의 C₄AF peak intensity가 상승하였다. 또한 냉각개시온도가 1250℃에서 600℃로 하락함에 따라 33.15°의 C₃A의 주 peak intensity가 증가하였으며 C₃A 함량이 상대적으로 큰 IM 1.65 시료군들에서 경향성이 보다 뚜렷하게 나타났다. 이러한 현상은 냉각되는 동안

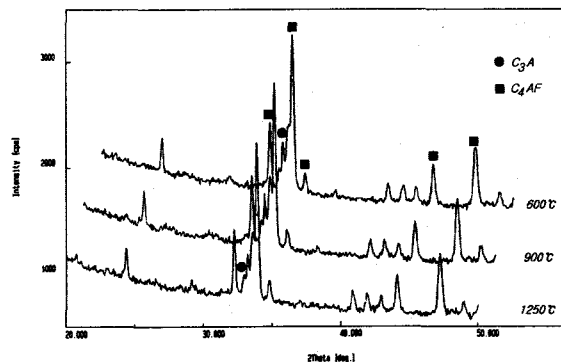
칼슘실리케이트상과 간극질 상간의 물질이동이 발생되는데 냉각속도가 하락할수록 칼슘실리케이트상에서 분해된 CaO 성분이 간극질로의 이동이 증가하여 C₃A 결정화에 소모되기 때문으로 판단된다. 이러한 경향은 C₃A 함량의 영향을 받으며 C₃A 함량이 증가할수록 물질이동이 커지게 된다.³⁾

4.2 미세조직 관찰

소성된 클링커의 미세조직은 광학현미경과 SEM으로 관찰하였으며, <그림 3, 4>에 나타내었다. 광학현미경 관찰결과 냉각개시온도가 하락함에 따라 alite 결정 외곽의 분해정도가 증가되는 것으로 나타났다. 간극질의 경우, 1250℃에서는 대부분 에칭성이 약한 C₄AF가

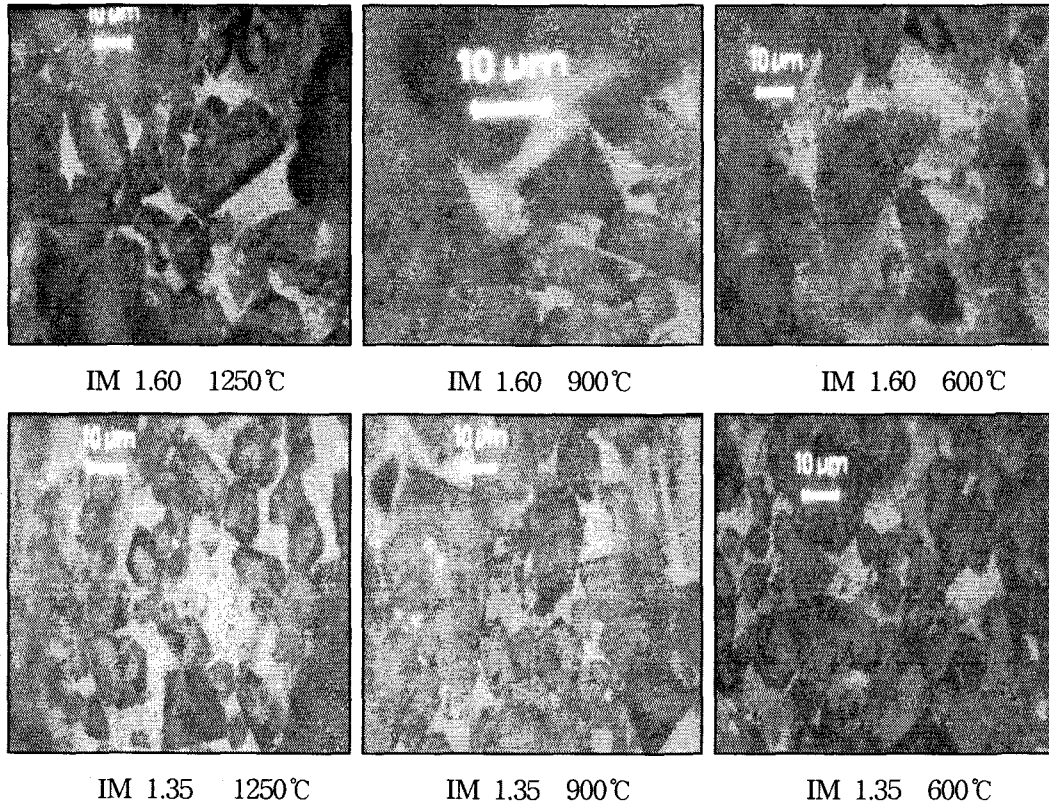


IM = 1.60



IM = 1.35

<그림 2> 냉각개시온도와 IM 변동에 따른 클링커의 XRD 분석결과



<그림 3> 냉각개시온도와 IM 변동에 따른 클링커의 광학현미경 관찰결과

관찰되며, C_3A 는 현미경 분해능 이하의 미세 결정으로 존재하는 것으로 보인다. 그러나 냉각개시 온도가 하락함에 따라 예칭성이 높은 넓은 판상의 C_3A 가 증가하는 것으로 나타났다.

이러한 클링커 미세조직의 변화는 냉각이 개시됨에 따라 C_3S 와 액상간의 열역학적 평형이 진행되며 C_3S 로부터 유리된 CaO 는 C_3A 와 C_4AF 의 결정생성에 소모되며 결정크기는 결정화가 발생하기 전까지 물질상의 냉각속도에 의존한다⁴⁾는 것에서 원인을 찾을 수 있다. C_3A 와 C_4AF 같은 간극상은 용액상태에서 1250°C 부근부터 결정화되기 시작하며, 냉각개시 온도가 낮아짐에 따라 물질이동이 증가하고 C_3A 의 결정성이 커진다. 이러한 경향은 C_3A 함량보다는 냉각개시 온도의 영향을 크게 받는 것으로 보이며, 1250°C에서 방출된 시료의 경우 IM 변동에 따른 영향성은 크지 않았다.

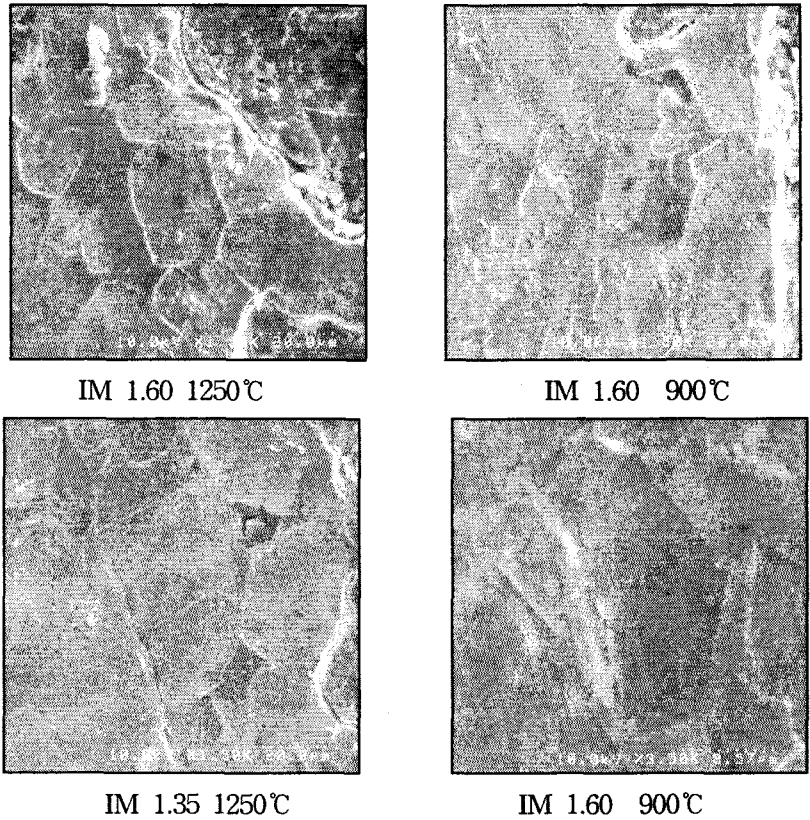
IM 수준별로 1250°C와 900°C에서 방출된 클링

커에 대한 SEM 관찰결과, 냉각개시 온도가 하락함에 따라 alite 주변에 CaO 의 유리로 인한 secondary belite의 생성이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

4.3 시멘트 물성

4.3.1 응결시험

응결시험결과 C_3A 함량이 높은 IM 1.65 시료군이 응결시간이 짧게 나타났으며, 냉각개시 온도가 하락함에 따라 더욱 짧아지는 경향을 나타내었다. 이는 동일한 SO_3 함량에서 C_3A 함량이 증가할수록 시멘트의 초기수화반응을 촉진시키기 때문이다. 또한 냉각개시온도가 높은 경우(1250°C), 미세하게 생성된 유리질의 C_3A 함량이 증가되나, 냉각개시온도가 저하될 경우(600°C), 불규칙한 C_3A 의 결정질 함량이 증가된다. 이러한 차이는 결정 격자면에서 공간들의 비틀림뿐만 아니라 분쇄시 활성표면의 변화로 인

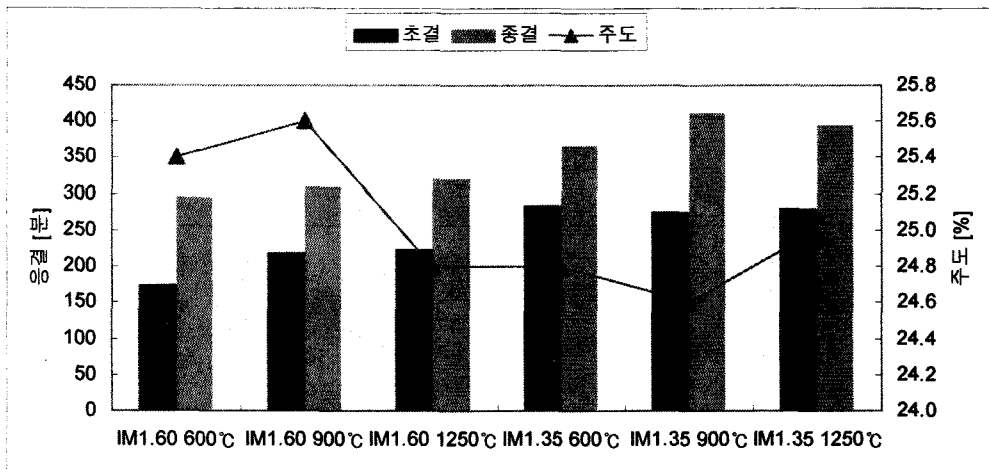


<그림 4> 냉각개시온도와 IM 변동에 따른 SEM 관찰결과

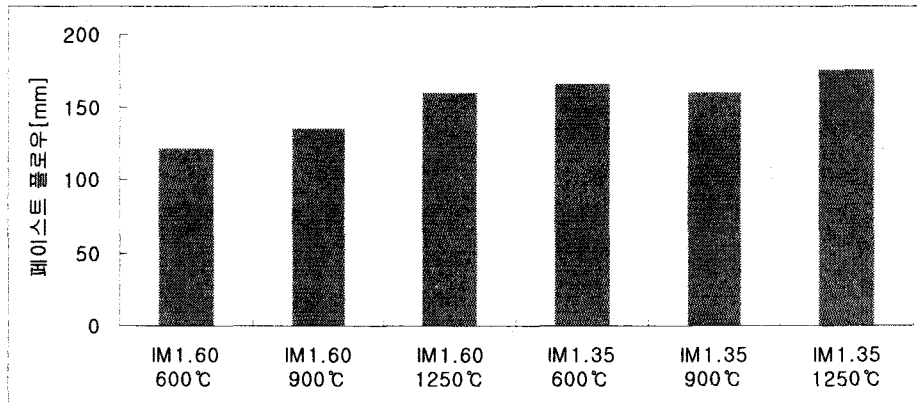
하여 물과 접촉시 C₃A의 반응성이 변하기 때문이다.⁵⁾

주도 시험결과 IM 1.60 시료군 중 1250°C에서 방출된 시료는 IM 1.35 시료군과 동일한 수준의

주도값을 나타내었다. 따라서 클링커의 냉각개시온도가 충분히 높은 경우(1250°C), C₃A 함량 및 기타 유해인자의 영향을 적게 받는 것을 본 실험을 통하여 알 수 있었다.



<그림 5> 응결시험결과



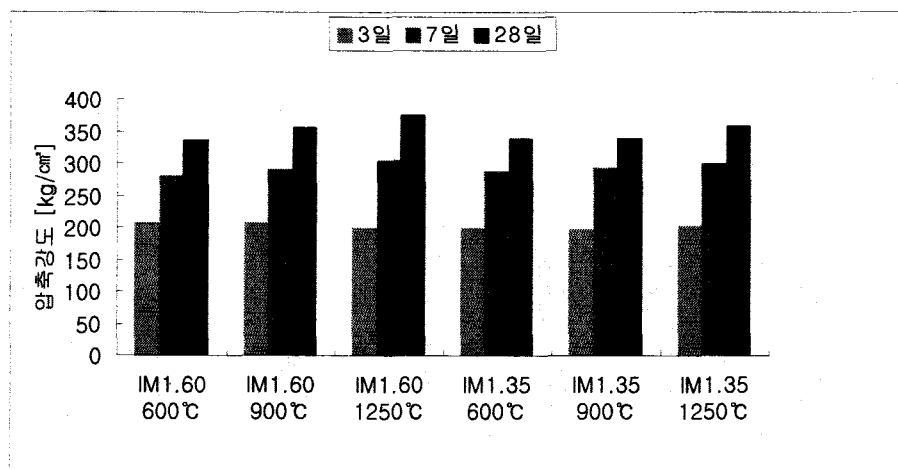
<그림 6> 간이페이스트 플로우 시험결과

4.3.2 미니슬럼프 측정

최근 들어 국내 건설·토목현장에서 각종 고성능 AE감수제의 사용이 보편화되고 있다. 따라서 본 실험에서는 시멘트의 초기물성과 고성능 AE감수제와의 적합성을 평가하기 위하여 w/c=0.33, 국내 D사의 PNS계 고성능AE감수제를 c×1.0 wt.% 첨가하여 미니 슬럼프를 측정하였으며 시험결과를 그림. 6에 나타내었다. 미니슬럼프 시험방법은 각각 정해진 양의 시멘트, 고성능 AE감수제, 증류수를 실험실용 혼합기로 5분간 혼합한 후 미니 슬럼프 콘(밀지름 7cm, 윗지름 6cm, 높이 5cm)에 페이스트를 부어 뽑은 다음 유리판에 원형으로 퍼진 페이스트의 지름을 mm 단위로 측정하였다.⁶⁾

미니 슬럼프 측정결과 IM이 하락함에 따라 유동성이 상승하는 것으로 나타났다. 이는 앞의 화학성분분석과 XRD 분석에서 나타났듯이 물과 접촉시 초기 수화활성이 높고 화학혼화제 함량이 큰 C₃A 함량 감소에 기인한 것으로 판단된다.⁷⁾

냉각개시온도 변동에 대해서는 C₃A 함량이 상대적으로 적은 IM 1.35 시료군에서는 뚜렷한 경향성이 나타나지 않았다. 그러나 C₃A 함량이 큰 IM 1.60 시료군에서는 600°C와 1250°C를 비교 할 경우 큰 차이를 나타냈으며, IM 1.60 시료군 중 1250°C에서 방출시킨 시료는 IM이 낮은 시료군과 유사한 결과치를 보였다.



<그림 7> 모르타 압축강도 시험결과

4.3.3 모르터 압축강도

모르터 압축강도 측정결과 IM이 높은 시료가 우수한 압축강도 특성을 나타내었다. 이는 Fe_2O_3 의 함량 증가와 관련이 있는 것으로 보인다. Fe 이온은 Ca 이온과 Al 이온과 결합하여 C_4AF 를 생성해야 하나 냉각개시온도 및 환원분위기 등의 영향으로 Fe의 일부가 C_3S 의 격자 속에 우선적으로 결합하여 C_3S 의 분해를 촉진시키는 경향이 있다. 또한 Fe는 고용체 안에서 분해속도를 좌우하는 경향이 강하고 $1275^{\circ}C$ 이하에서는 C_3S 고용체의 뚜렷한 불안정성을 나타내게 된다.

$1250^{\circ}C$ 에서 냉각된 시료군이 $600^{\circ}C$ 에서 냉각된 시료군보다 재령 28일 압축강도에서 각각 19 kgf/cm^2 (IM 1.35), 38 kgf/cm^2 (IM 1.60) 높게 나타났다. 이러한 경향은 C_3A 함량이 증가함에 따라 크게 나타났다. 이와 같은 결과는 냉각과정동안 실리케이트상들과 간극질상들 사이의 물질전달에 의한 것이며, 특히 냉각개시온도가 낮은 경우 ($600^{\circ}C$), 실리케이트상으로의 Al, Fe 이온 침입이 증가되어 alite 결정의 표면을 부분적으로 침식시켜 재령 28일 압축강도를 더욱 하락시킨 것으로 판단된다.

5. 결 론

냉각개시온도와 IM 변동에 따른 클링커 미세조직 변화와 클링커 및 시멘트 물성에 미치는 영향을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- 1) 클링커에서 추출한 간극질상의 XRD 분석결과 IM이 하락함에 따라 33.15° 의 C_3A 주 peak intensity가 감소하고 33.9° 의 C_4AF 의 peak intensity가 상승하였다. 또한 32.85° 에 나타나는 C_3A 의 소형 peak는 냉각개시온도가 하락함에 peak intensity가 증가되었다.
- 2) 미세조직 관찰결과 냉각개시온도가 하락함에 따라 alite 결정 외곽의 분해정도가 심해지는 것으로 나타났다. 또한 간극질의 경우, $1250^{\circ}C$ 에서는 대부분 에칭성이 약한 C_4AF 가 관찰되지만, $600^{\circ}C$ 에서는 에칭성이 큰 넓은 판상의 C_3A 가 증가하는 것으로 나타났다.

- 3) 미니 슬럼프 시험을 실시한 결과 IM이 하락함에 따라 유동성이 상승하는 것으로 나타났다. 또한 냉각개시온도 변동에 대해서는 IM 1.35 시료군에서는 뚜렷한 경향성이 나타나지 않았으나, C_3A 함량이 큰 IM 1.60 시료군에서는 $600^{\circ}C$ 와 $1250^{\circ}C$ 를 비교 할 경우 큰 차이를 나타내었다.
- 4) 모르터 압축강도 측정결과 IM이 높은 시료가 우수한 압축강도 특성을 나타내었다. 또한 $1250^{\circ}C$ 에서 냉각된 시료군이 $600^{\circ}C$ 에서 냉각된 시료군보다 우수한 압축강도를 나타냈다.

냉각개시온도와 IM 변동에 따른 영향성을 다각적으로 판단하면, 동일한 화학조성에서도 냉각개시온도가 하락함에 따라 클링커의 미세조직과 C_3A 와 C_4AF 의 광물조성을 변화시키며, 이러한 변화는 시멘트의 응결, 초기 유동성 및 압축강도 특성에 영향을 미치며, 냉각개시온도의 영향은 C_3A 의 함량이 클수록(IM이 높을수록) 크게 나타났다. 그러나 C_3A 함량이 상대적으로 높은 경우에도 냉각개시온도가 간극질상 결정화 온도인 $1250^{\circ}C$ 이상에서 시작된다면 부정적인 영향성을 상당부분 저감시킬 수 있을 것으로 사료된다.

따라서 향후 Kiln Main Burner 교체 및 운영시, 유동성 및 압축강도 특성이 우수한 시멘트를 제조하기 위해서는 최고 초점온도, 최고 온도 유지시간 등의 일반적으로 강조되는 소성변수에 비해 간과되기 쉬운 Kiln 내부 냉각대 및 냉각개시온도(클링커 출구온도)의 영향성을 고려해야 할 것으로 판단된다.

< 참고 문헌 >

- 1) C.Greco, "Combution Optimization", World Cement, 4, 2000, pp 92~96
- 2) R.A.Mosci, "The power of clinker chemistry and microscopy", World Cement, 8, 1999 pp 55~61
- 3) H.M. Sylla, "Influence of clinker composition and clinker cooling on cement properties", ZKG

- 4) H.M. Sylla, "industrial clinker cooling with due regard to the cement properties", ZKG 6, 1998, pp 318~333
- 5) F.W Locher, "Influence of burning condition on clinker characteristics" World Cement Technology, 3, 1980
- 6) M.M.Moulin "Effect of superplasticizer type on the fluidity retention of portland cement mortar as a function of C_3A level and nature of added calcium sulphate" 11th ICCI, Vol 2, pp550~559
- 7) David Bone " The superplasticizer adsorption capacity of cement paste, pore solution composition and parameters affecting flow loss", Cement & Concrete Research, Vol 25, No.7, 1995, pp 1423~1434