

## 삼태산층 석회석을 사용한 시멘트 조합원료의 소성성과 클린커 성질에 관한 연구

최 룡, 안 영 필  
한양대학교 무기재료 공학과  
(1981년 11월 14일 접수)

### Burnability and Clinker Properties of Cement Raw Mixtures Used Limestones in Samtaesan Formation

Long Choi and Young-Pil Ahn

Dept. of Inorg. Mater. Eng. Hanyang Univ.

(Received Nov. 14, 1981)

#### ABSTRACT

It was found that the burnability of raw mix and characteristics of clinker was affected by the difference in grades of limestones.

The thermal decomposition temperature of raw mix which used low grade limestone was lower than that of high grade, and the fast formation of  $C_2S$  was due to the rich content of calcite and quartz over critical grain size, which caused the bad effects in the burnability, but  $C_3S$  was formed slowly.

The structure of clinker had many pores, and the growth of clinker minerals was inferior.

#### 1. 서 론

시멘트 원료나 조합원료의 제반 물리 화학적 특성과 클린커 광물생성 과정에 일어나는 여러 관계에 대한 많은 기초적인 연구가 보고되어 있다<sup>1-3)</sup>.

본 저자 등이<sup>4)</sup> 행한 연구 결과에 의하면 국내 시멘트 산업에서 널리 이용되고 있는 삼태산층 석회석은 비교적 분해온도가 낮은 미세 결정질 석회석으로  $CaCO_3$  함량이 낮아짐에 따라 분해온도가 낮아지고 alkali와  $SiO_2$  함량이 증가하며 본질적 반응성에서도  $CaCO_3$  함량이 낮은, 즉 품위가 낮은 석회석이 보다 저온에서  $C_2S$ 를 생성하나  $C_3S$  생성온도는 역으로 보다 고온에서 생성된다.

본 연구에서는 이와같은 삼태산층 석회석의 특성이 조합원료의 소성성 및 클린커의 성질에 어떤 영향을 주는가를 조사하기 위하여 주민 지역에서 산출되는 점토질 원료와 철광석으로 조합원료를 만들고 그 소성성과

클린커의 성질을 비교 검토 하였다.

#### 2. 실험방법

##### 2.1. 사용원료

석회석은 삼태산층 석회석으로 분류되는 제철지구산 석회석중에서  $CaCO_3$  함량 80%급의 것을 저품위로하고 85%급의 것을 고품위로 각각 선정하여 사용하였다. X-선회절분석 및 화학분석 결과, 고저품위 석회석 시료의 주 구성광물은 calcite이고 수반광물로 quartz, muscovite 및 dolomite 등이 함유되어 있다. 고, 저품위 간에 뚜렷한 차이를 나타낸 것은 화학성분 중  $SiO_2$  성분의 함량이며 저품위의 것에 상대적으로 많이 함유되어 있는데 X-선회절분석 결과와 상관해서 보면 주로 quartz가 많이 혼입된 결과로 생각된다.

점토는 주로 quartz, Kaolinite류 광물 및 muscovite와 같은 운모류 광물과 비교적 소량의 장석류 및 녹니석류 광물을 함유하고 있으며 철광석은 주로 magnetite

Table 1. Chemical composition of raw materials

Raw materials	Chemical analysis (%)								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	LOI	sum
Limestone-H	8.9	2.0	0.65	47.8	0.9	0.09	0.89	38.3	99.53
Limestone-L	12.2	2.7	0.87	45.0	1.1	0.10	1.09	36.8	99.86
Clay	61.7	18.5	6.6	1.3	0.8	0.14	2.13	8.2	99.37
Iron ore	16.5	9.8	66.2	0.8	3.5	0.24	0.57	1.7	99.31

Note: H; high grade, L; low grade

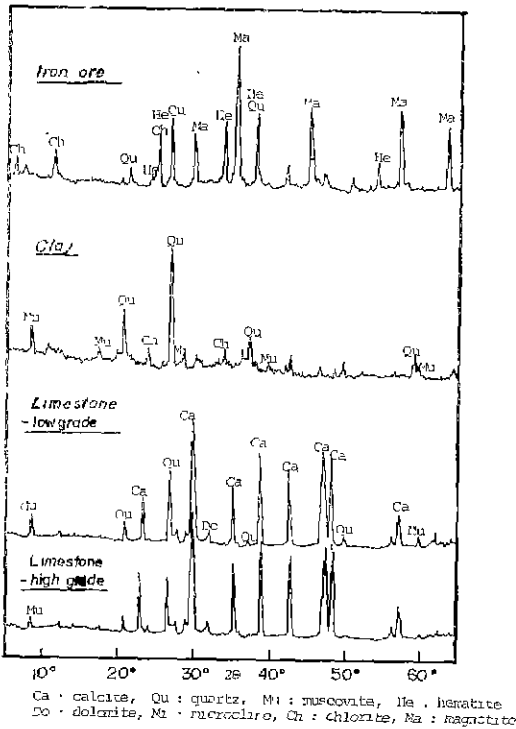


Fig.1 XRD patterns of raw materials.

와 hematite의 산화철 광물과 quartz 녹니석류 광물을 함유하고 있다. 점토와 철광석은 함유광물과 화학조성으로 보아 흔히 시멘트 제조에 범용되는 것에 속하는 원료이다.

이들 사용원료의 화학분석 결과는 Table 1에, X-선 회절분석 결과는 Fig.1에 표기하였다.

2.2. 시료의 분쇄 및 조합

석회석과 철광석은 각각 실험실용 jaw crusher로 파쇄한 다음 Steel제 입방형 ball mill에서 표준체 590 $\mu$ m 전량이 5 $\pm$ 1% 되도록 더러 분쇄하여 원료조합에 사용

Table 2 The objected proportioning of raw materials and cement moduli of raw mixtures.

Sample No.	Proportioning (%)			Cement moduli		
	Limestones	Clay	Iron ore	LSF	SM	IM
H-92	88.62	10.06	1.71	92.0	2.33	1.60
H-90	87.75	10.51	1.74	90.0	2.32	1.60
H-88	87.26	10.96	1.78	88.0	2.31	1.60
L-92	93.87	4.48	1.65	92.0	2.53	1.60
L-90	93.36	4.96	1.70	90.0	2.52	1.60
L-88	92.84	5.44	1.71	88.0	2.50	1.60

하였다. 시료의 조합은 분쇄한 원료를 IM=1.6, LSF=92, 90, 88되도록 배합한 후 각 롯트별로 Steel제 입방형 ball mill에 넣고 분쇄하여 조합원료의 입도가 90 $\mu$ m 체 잔량이 18 $\pm$ 0.5% 되도록 하였다. 각 조합원료의 원료 배합비와 목표 modulus는 Table 2와 같다.

2.3. 조합원료의 분말도 변화

조합원료의 분말도 변화가 소성성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 Table 2의 조합원료 시료중 고품위 석회석을 사용한 H-90과 저품위를 사용한 L-90의 일부를 전술한 ball mill에 다시 넣고 90 $\mu$ m 체 잔량이 각각 15 $\pm$ 0.5%, 12 $\pm$ 0.5%되도록 분쇄하였다.

2.4. 조합원료의 탈철과 균질화

위에서 작성한 모든 조합원료는 각각 탈철형 영구자석을 사용하여 파쇄, 분쇄과정에서 혼입한 철분을 제거하였으며 마지막으로 V자형 혼합기에서 균질화를 시행하였다.

2.5. 시료의 성형

조합원료는 각각 양분하여 한쪽은 수분이 22%되게 한 다음 손바닥으로 비벼 직경 1.5~2.0cm 되는 성구 시편을 만들고 다른 한쪽은 hand press를 사용하여 무게 8gr, 직경 25mm, 높이 10mm 되는 disc형 시편을

200kg/cm<sup>2</sup>의 압력을 가하여 성형하였다.

2.6. 시료의 소성

성구 시편은 각각 4~5계씩 백금도가 नी에 넣고 900°C에서 15분간 예열한 다음 SiC 발열체 시험로에서 1000°C, 1200°C, 1300°C, 1350°C, 1400°C 및 1450°C에서 각각 15분간 유지한 후 도가니 채 꺼내어 hand dryer로 급냉하였다. H-90 및 L-90 시료중에서 90μm 체 잔량을 15%, 12%로 낮은 시료는 1400°C에서 15분간 소성하는 그룹에 포함시켜 소성하였다.

가압성형한 disc형 시편은 각각 백금접시에 넣고 전기로에서 실온부터 900°C까지는 2°C/min으로 승온하고 15분간 유지하여 예열한 다음 SiC 발열체 시험로에서 1400°C로 15분간 유지된 후 위의 같이 급냉하였다.

2.7. +125μm calcite 량(%) 및 +44μm quartz 량(%) 측정

2.3.에서 분말도를 편화시킨 H-90 및 L-90 시료에 대하여 각각 전술한 air jet sieve로 125μm 체 잔량(%)과 45μm 체 잔분(%)을 구한 다음 125μm 체 잔량은 EDTA 법으로 CaO 함량을 구하고 CaO가 모두 CaCO<sub>3</sub>에서 온 것으로 간주하고 CaCO<sub>3</sub> 함량을 계산하여 +125μm calcite 량(%)으로 하였다.

위에서 구한 45μm 체 잔분은 1:1 HCl 용액중에서 10분간 가열하여 탄산염 및 기타 가용성분을 제거한 다음 불용잔분을 수세 건조하여 백금도가니에 넣고 1000°C에서 30분간 가열하여 함수 규산염 및 기타 잔존 열분해성 광물의 구조를 파괴시켜 규산염 광물의 산 용해도를 증가시켰다. 가열한 염산 불용잔분은 85% 농인산 용액중에서 약 150°C(끓지 않는 최고온도)로 10분간 가열한 다음 냉각시켜 인산 불용해잔분을 회수하고 그 함량(%)을 구하여 +45μm quartz 량(%)으로 하였다.

2.8. X-선 회절분석

Rigaku 사제 model 2028 X-선 회절분석기를 사용하여 원료와 소성시편의 함유광물을 정성분석하였다. 측정조건은 CuKa(Ni-filter) 35KV, 15mA로 하였다.

2.9. 고온현미경 관찰

Leitz 사제 고온현미경을 사용하여 Table 2의 조합원료 시료를 1000°C까지는 10°C/min으로, 1000°C부터 1550°C까지는 5°C/min의 속도로 가열하면서 시편의 수축과 용융상태를 관찰하였다. 시편의 수축율은 각 온도에서 관영한 확대사진에 나타난 시료 높이변기준으로 하여 계산하였다.

2.10. 소성 시편의 비중 및 기공률 측정

1400°C에서 15분간 소성한 disc형 시편의 공기중

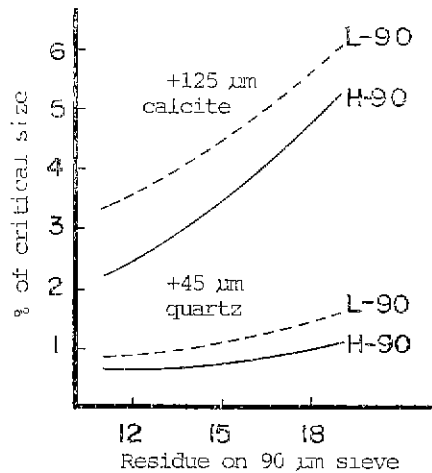


Fig. 2 Influence of raw mix fineness on the size distribution of +45μm quartz and +125μm calcite.

중량, 에틸알콜중 중량, 에틸알콜을 충분히 함침시킨 상태에서의 중량을 측정하고 KSL-3114 내화벽돌의 기공율, 흡수율 및 비중 측정방법에 준하여 기공율, 무피비중 및 겉보기비중을 구하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 조합원료의 입재임도 분포특성

조합원료의 입도를 90μm 체 잔량은 18%에서 12%로 감소시킬 때 f-CaO의 증가 요인으로 작용하는 입재임도 이상의 calcite 함량(125μm 이상)과 quartz 함량(44μm 이상)을<sup>5-7)</sup> H-90과 L-90에 대하여 2.7의 방법으로 측정할 결과는 Fig. 2와 같다.

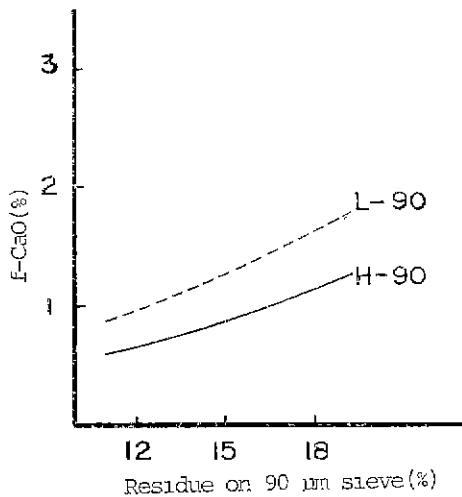
Fig. 2에서 보던 90μm 체 잔량이 감소됨에 따라 저품위 석회석을 사용한 L-90이 고순위의 H-90보다 calcite, quartz 모두 잔량이 많으며 +125μm calcite 량은 크게 감소하나 +45μm quartz 량은 약간 감소할 뿐이다. 이것은 전반적으로 저품위 석회석의 피분쇄도가 고품위에 비하여 열세함을 의미한다 또한 quartz의 감소량이 적은 것도 quartz의 임계 입도가 45μm이라는 상대적으로 미세한 입도임을 감안 하더라도 quartz의 피분쇄성이 calcite에 비하여 나쁘기 때문인 것으로 생각된다. 또한 L-90에서 calcite 잔량이 높게 나타난 것은 전술한 피분쇄성의 불균과 Table 2에서 석회석의 비함량이 H-90의 88% 정도에 비하여 L-90은 93% 정도로 보다 많다는 것으로도 해석이 되나 quartz

**Table 3.** The proportions of raw materials in the main oxides of clinkers based on different grade of limestones.

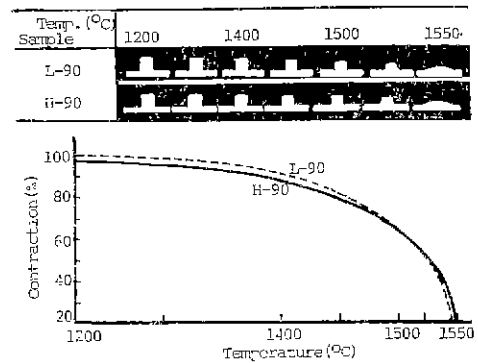
Raw materials	Sample No.	Main oxides of clinker							
		SiO <sub>2</sub> (%)		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)		CaO(%)	
		H-90	L-90	H-90	L-90	H-90	L-90	H-90	L-90
Limestone High grade		11.93 (53.6)		2.69 (45.5)		0.87 (23.6)		64.04 (99.6)	
Limestone Low grade			17.47 (77.3)		3.86 (69.9)		1.24 (35.7)		64.42 (99.8)
Clay		9.89 (44.4)	4.69 (20.8)	2.96 (50.1)	1.40 (25.4)	1.05 (28.5)	0.51 (14.7)	0.21 (0.3)	0.09 (0.1)
Iron Ore		0.44 (2.0)	0.43 (1.9)	0.26 (4.4)	0.26 (4.7)	1.77 (47.9)	1.72 (49.6)	0.02 (0.1)	0.02 (0.1)
Total		22.26	25.59	5.91	5.52	3.69	3.47	64.27	64.53

Note: ( ); Proportions supplied by each raw materials

잔량이 높게 나타난 것은 quartz의 공급원이 석회석에 불순물로 함유된 quartz 이외에도 점토중에도 상당량 함유되어 있고 또한 배합량에 있어서도 오히려 고품위 쪽이 많기 때문에 단적으로 calcite의 잔량의 경우와 같이 해석되기 어렵다고 생각된다. 따라서 Table 1과 Table 2에서 H-90과 L-90의 클inker 성분 공급원의 비율을 계산하여 Table 3에 표기하였다. Table 3의 SiO<sub>2</sub>성분의 공급원을 보면 L-90, H-90 모두 주 공급원이 석회석을 보여주고 있고 Fig. 1의 X-선 회절도



**Fig. 3** Influence of raw mix fineness on the f-CaO content of clinkers burned raw mix at 1400 °C for 15 min.



**Fig. 4** Heating microphotographs and contraction ratio of the L-90, H-90 raw mix.

에서 석회석의 주 부수광물이 quartz임을 고려할 때 L-90에서 quartz의 잔량이 H-90보다 높게 나타난 것은 저품위 석회석에 기인한 것으로 사료된다.

3.2. 분말도 증가에 따른 f-CaO 변화

조합원료의 분말도 증가에 따른 f-CaO 변화를 표기한 Fig. 3을 보면 저품위 석회석을 사용한 L-90이 고품위의 H-90에 비하여 f-CaO 잔존량이 많다. 이것은 Fig. 2에 나타난 바와 같이 f-CaO 잔존량을 증가시키는 요인으로 작용한 +125μm calcite와 +45μm quartz의 함량에 있어서 L-90이 H-90보다 많기 때문인 것으로 생각된다.

3.3. 가열에 따른 수축 및 용융상태

2.9.의 방법으로 측정된 대표적인 H-90과 L-90의 고온현미경 관찰 결과는 Fig. 4와 같다. Fig. 4을 보면

Table 4. Chemical composition, potential clinker composition and liquid phase of clinkers burned raw mixtures at 1450 °C for 15 min.

Sample No.	Chemical composition (%)								Mineral phase (%)				Liquid phase (%)
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	f-CaO	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	
H-92	21.8	5.8	3.63	64.7	1.4	0.13	1.32	0.7	51	24	9	11	33
H-90	22.3	5.9	3.70	64.3	1.4	0.12	1.33	0.4	46	29	9	11	34
H-88	22.6	6.0	3.76	63.8	1.5	0.14	1.29	0.3	41	34	10	11	34
L-92	22.3	5.4	3.38	65.0	1.7	0.12	1.45	1.2	49	27	9	10	32
L-90	22.6	5.5	3.47	64.5	1.7	0.12	1.43	0.9	45	31	9	11	32
L-88	22.9	5.5	3.53	64.0	1.7	0.13	1.43	0.9	41	35	9	11	32

L-90 이 클린커 광물의 생성이 대부분 완료되는 1450° C 까치에 있어서는 H-90 보다 적은 수축율을 보여주고 있다. 일반적으로 시멘트 조합원료에서 액상의 생성은 도와 생성량은 상태도와 flux 성분(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Alkalies)의 함량으로 정해지며 일단 액상이 생성되기 시작하면 클린커는 심한 수축 현상을 일으킨다. 따라서 L-90 이 H-90 보다 수축율이 적은 것은 보다 액상의 지은 생성이 어렵거나, 액상량이 적거나 또는 액상의 점도가 높은 것으로 볼 수 있다.

Table 4 에 표기한 바와 같이 1450 °C 에서 15 분 소성 한 시편의 화학분석과 이로부터 계산한 Lea and Parker 의 액상량을 보면 L-90 이 H-90 보다 약 2 % 정도 적다. Table 3 에서 주요 클린커 성분의 공급원 측면에서 보면 flux 성분인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 에 있어서 H-90 은 L-90 에 비하여 자연에서 풍화 퇴적된 비교적 미세한 점토로부터의 공급비율이 높을때 난하여 난용성이고 액상의 점도 증가 요인의 하나인<sup>8)</sup> SiO<sub>2</sub> 에 있어서 L-90 은 H-90 에 비하여 암석질인 석회석으로부터 공급되는 비율이 높다. 이 결과를 Table 1 의 석회석 SiO<sub>2</sub> 함량과 Fig. 2 의 quartz 의 상태강도를 함께 비교하여 보면 L-90 은 H-90 에 비하여 SiO<sub>2</sub> 성분이 보다 quartz 트서 공급된다고 생각된다. Fig. 2 의 +45 μm quartz 량에 있어서도 L-90 이 H-90 에 비하여 많다.

Rauschenfels<sup>9)</sup> 에 의하면 조합원료의 소성성은 동일한 화학조성을 가진 조합원료라 하더라도 원료광물로부터 공급되는 SiO<sub>2</sub> 성분의 광물상과 입도에 크게 영향을 받는다고 하였으며, Gouda<sup>8)</sup> 는 조합원료에 있어서 quartz 는 액상생성 온도를 높일 뿐 아니라 점도도 크게 증가시킨다고 하였다.

위의 결과로 비추어 볼 때 저품위 석회석을 사용한 조합원료(L-90)가 고품위의 것에 비하여 수축율이 적은 것은 액상량이 낮고 SiO<sub>2</sub> 성분이 보다 더 quartz 의 형태로 공급되는 비율이 높아 액상 생성이 늦고 점

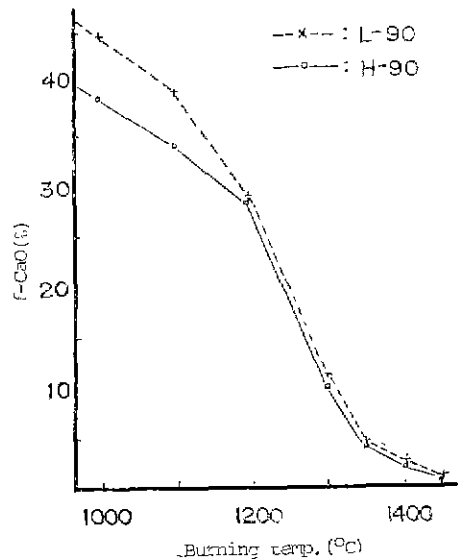


Fig. 5 Relation between free-lime in clinkers (burned L-90, H-90 raw mix.) and burning temperature.

도도 높게 되어 생긴 결과로 생각된다.

3.4. 소성온도에 따른 f-CaO 와 불용해 잔분의 변화 대표적인 석회석 함유될 조합인 H-90 과 L-90 의 소성온도의 변화에 따른 f-CaO 와 산 불용해 잔분의 변화는 각각 Fig. 5 및 Fig. 6 과 같다.

Fig. 5 에서 보면 f-CaO 의 변화를 전반적으로 소성온도가 상승됨에 따라 감소하는데 클린커 광물 생성의 초기 단계에 해당하는 1200 °C 이하와 최종 단계인 1350 °C 이상에서는 비교적 완만한 감소를 보이나 중간 단계인 1200~1350 °C 에서는 급격한 감소폭 보이고 있다.

f-CaO 의 감소는 석회석의, 고저품위 간에서도 차이를 보이는데 1100 °C 까지는 5~7%의 차이를 보이다가 1200 °C 에서는 약 1% 정도의 차로 줄어든 후에 1450

Table 5. X-ray diffractometric determination of minerals occurring in firing different raw mixtures.

Minerals		Raw materials			Intermediates				Clinker minerals			
Temp.	Sample No.	calc.	quar.	musc.	CaO	MgO	C <sub>2</sub> AS	CS	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>1</sub> AF
900	H-90	+	+	+	++++	+						
	L-90	+	+	+	++++	+						
1000	H-90		+	+	+++	+	+	+				
	L-90		+	-	++++	+	+	+	+			
1100	H-90		+		+++		+		+			
	L-90		+		+++		+		+			
1200	H-90				++				++	+	+	+
	L-90				++				+++		+	+
1300	H-90				+				+++	+	+	+
	L-90				+				+++	+	+	+
1350	H-90				+				+++	+	+	+
	L-90				+				+++	++	+	+
1400	H-90								++	+++	+	+
	L-90				+				+++	++	+	+
1450	H-90								+	+++	-	+
	L-90								++	+++	+	+

Note : calc. ; calcite, quar. : quartz, musc. ; muscovite  
 ++++ ; remarkably much, +++ ; much  
 ++ ; proper, + ; a little

°C에 이르기까지 그 차이가 조금씩 감소하는 경향이  
 며 Fig. 6의 불용해 잔분의 변화에 있어서도 같은 경  
 향을 나타내고 있다.

이 결과로 보던 석회석의 고, 저품위를 사용한 조합  
 원료간에 있어서 클린커 광물생성면에서 차이가 있다  
 는 것을 의미 하는데 이것은 저품위 석회석을 사용한  
 조합원료(L-90)가 3.3에서 전술한 수축율이 낮은 원  
 인 외에도 특히 액상량이 크게 증가하는 1250°C 이상  
 에서는 Fig. 2에 제시한 바와 같이 f-CaO 잔존에 기여  
 율이 높은 +125µm calcite와 +45µm quartz의 함량  
 이 높기 때문인 것으로 생각된다.

불용해 잔분도 반응정도를 나타내는 지표로서 f-CaO  
 와 같은 개념인데 다만 산 불용성인 quartz나 silicate  
 등 광물의 일장에서 lime combination 정도를 나타내는  
 것이므로 고 저품위간의 차는 위와 같은 원인에 의한  
 것으로 생각된다. Fig. 6에서 고, 저품위 석회석 사용  
 원료 모두가 1300°C에서 불용해잔분이 1% 이하로 나  
 타난 것은 이 온도 근처에서 액상 생성량이 크게 증가  
 되어<sup>10)</sup> 반응성이 낮은 quartz, feldspar 류 등이 반응하  
 여 급격히 소멸된 결과라고 생각된다.

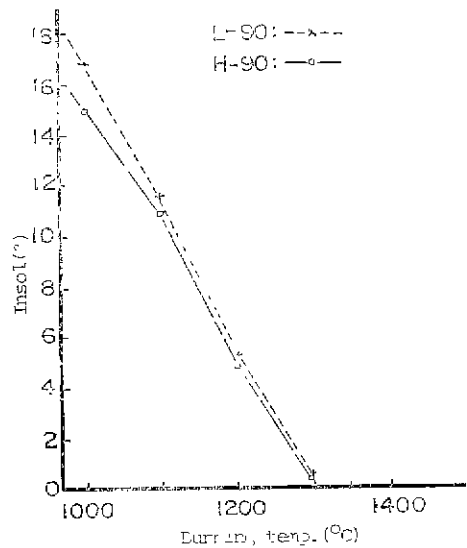


Fig. 6 Relation between insoluble residue in clinkers (burned L-90, H-90 raw mix) burning temperature.

### 3.5 소성온도에 따른 클린커 광물상의 변화

각 온도에서 소성한 H-90과 L-90의 X-선 회절도에 서 광물상을 동경하고, 각 광물간의 회절강도의 세기를 상대적으로 비교한 결과를 Table 5에 표기하였다.

가열온도에 따른 광물상 변화에 있어서 Ono<sup>10</sup> 등의 결과와 비교해 보면 사용원료 및 가열조건 등의 차에 기인된 것으로 보이는 광물상 및 생성 온도에 있어서 약간의 상이점을 보이고 있으나 전반적으로 일치된 결과를 나타내고 있다.

원료의 구성광물인 quartz는 1100°C 이후에서는 나타나지 않는데 Fig. 6의 불용해 잔분 결과로 보면 CaO와 아직 결합하지 못하여 acid soluble 형태로 되지 못한 광물이 약 10% 정도 됨을 나타내고 있다. 이것은 원료중에 함유된 겔트광물류가 탈수 분해반응 등으로 비정질화는 되었으나 아직 CaO와 충분히 결합하지 못한 상태임을 의미 한다고 볼 수 있다. 그러나 quartz는 적어도 1200°C에서는 검출될 것이 기대되었다.

이것은 Imlach 등이<sup>11</sup> 관찰 보고한 바와 같이 quartz 입자를 둘러싼 수 micron 정도의 얇은 반응물의 rim이 생성되어 quartz는 아직 상당한 미 반응 상태로 남아 있음에도 불구하고 X-선 회절도에 나타나지 않은 것으로 생각된다.

본 실험에서는 이와 같은 얇은 반응물의 생성을 직접 확인하지는 않았으나 이와 같은 결과로 판단하여 볼 때 충분히 생성된 것으로 사료된다. 왜냐하면 C<sub>2</sub>S의 생성이 확산속도에 의한 순수한<sup>12)</sup> 고상 반응이고 CaO의 확산속도가 SiO<sub>2</sub>에 비하여 4~5배나 크며<sup>13)</sup> calcite plate에 quartz를 embedding시켜 실험한 Gebauer 등의<sup>14)</sup> 결과와 Table 5에 표기한 바와 같이 1000~1100°C에서 C<sub>2</sub>S가 나타난 것으로 보아 Imlach가 관찰한 얇은 rim은 C<sub>2</sub>S로 추론된다.

저품위 석회석을 사용한 L-90은 1000°C에서 C<sub>2</sub>S생성을 보이나 고품위를 사용한 H-90은 1100°C에서 C<sub>2</sub>S가 나타나고 이와 반대로 L-90은 1300°C에서 C<sub>3</sub>S가 나타나나 H-90은 1200°C에서 C<sub>3</sub>S가 나타나 있다. 즉 L-90에 있어서 C<sub>2</sub>S는 먼저 생성되나 C<sub>3</sub>S는 오히려 늦고 H-90에 있어서는 반대로 C<sub>2</sub>S는 늦게 생성되나 C<sub>3</sub>S는 빨리 생성되었다는 것을 의미한다. 이것은 화학조성을 거의 동일하게 한 L-90과 H-90에 있어서도 3.2에서 전술한 바와 같이 주로 석회석의 품위차에 따라 SiO<sub>2</sub>성분을 공급하는 광물상의 비율과 입도차에 기인한 것으로 생각된다. 본 거자는<sup>15)</sup> 동일한 석회석에 대하여 석회석 단미탄을 소성한 경우에 있어서도 위와 같은 현상을 보고하고 그 원인을 추론하였는데 기본적으로 같은 원인에 의한 결과라고 생각된다.

Imlach<sup>11</sup>의 보고에 의하면 quartz 입자 주위의 반응물 생성온도와 C<sub>2</sub>S주 생성온도가 낮으면 낮을수록 액상생성이 본격화되는 1300°C까지의 고상반응 영역이 넓어지며 고상반응이 신속하게 일어나기 쉬운 조합원료의 특성이 항상 C<sub>3</sub>S생성에 유익한 것은 아니라고 하였으며 예로서 아직도 더 생성되어야 할 C<sub>2</sub>S가 남아 있거나 미반응의 quartz가 남아 있는 상태에서 1300°C에 이르게 되면 C<sub>2</sub>S의 주 생성은 액상영역의 온도까지 확장된다고 하였다.

다다서 L-90이 H-90에 비하여 SiO<sub>2</sub>성분이 보다 quartz로서 공급되는 비율이 높기 때문에 C<sub>2</sub>S생성은 빠르나 C<sub>3</sub>S생성은 늦은 것으로 생각된다.

### 3.5. 소성시편의 기공생성

소성한 disc형 시편의 겔보기비중, 부피비중 및 기공을 측정 결과는 Fig. 7과 같다.

개기공(open pore)을 분모로 하고 있는 겔보기 비중 측정 결과와 폐기공(closed pore)을 분모로 하고 있는 부피비중 측정결과를 연관시켜 보면 저품위 석회석을 사용한 시편들이 고품위 보다 개기공은 훨씬 많으나 폐기공은 오히려 적은 양을 내포하고 있다.

이 결과는 기공을 측정 결과에서도 상응하고 있다. LSF변화에 따라 폐기공은 매우 작은 감소율을 보이고 있으나 개기공은 상당히 감소하는 경향을 보이고 있다.

Ono 등<sup>10, 15-16)</sup>에 의하면 개기공은 시편의 가압 성형시 생성된 것과 원료의 불균질도 및 조립 석회석의 탈탄산에 의하여 생성된 것으로서 1000°C까지는 점차 증가하다가 1100°C를 경계로 점차 감소하는데 이에 반하여 폐기공은 1000°C 근처의 클린커 광물생성초기 단계에서 생성된 gehlenite, wollastonite, C<sub>2</sub>F 등과 같은 저석회(low lime) 저용점(low melting point) 광물상이 1050~1250°C 범위에 도달하면 이 중간생성물의 액상이 점차 f-CaO와 반응하여 폐기공을 생성 시키고 1250°C에서 경계에 이른다음 1500°C까지는 거의 증가하지 않는다고 한다.

따라서 Fig. 5에 나타난 바와 같이 이 온도 범위는 f-CaO의 감소가 급격히 일어나 클린커링 반응이 가장 활발히 진행되는 온도 범위인데<sup>10-11)</sup> 저품위 석회석을 사용한 조합 원료는 고품위에 비하여 이 온도범위에서 소결반응이 보다 활발하지 못하다는 것을 의미한다. 이 결과는 Fig. 3의 고온 현미경 관찰결과에서도 나타난 바와 같이 저품위 석회석의 액상 생성이 보다 어렵다는 결과와 좋은 일치를 보이고 있다.

또한 기공율은 석회석의 배합량, 조립 석염량 및 석회석 입도가 클수록 증가한다는 Akatsu 등<sup>16-17)</sup>의 시험 결과로 미루어 볼때 저품위 석회석이 고품위에 비하여

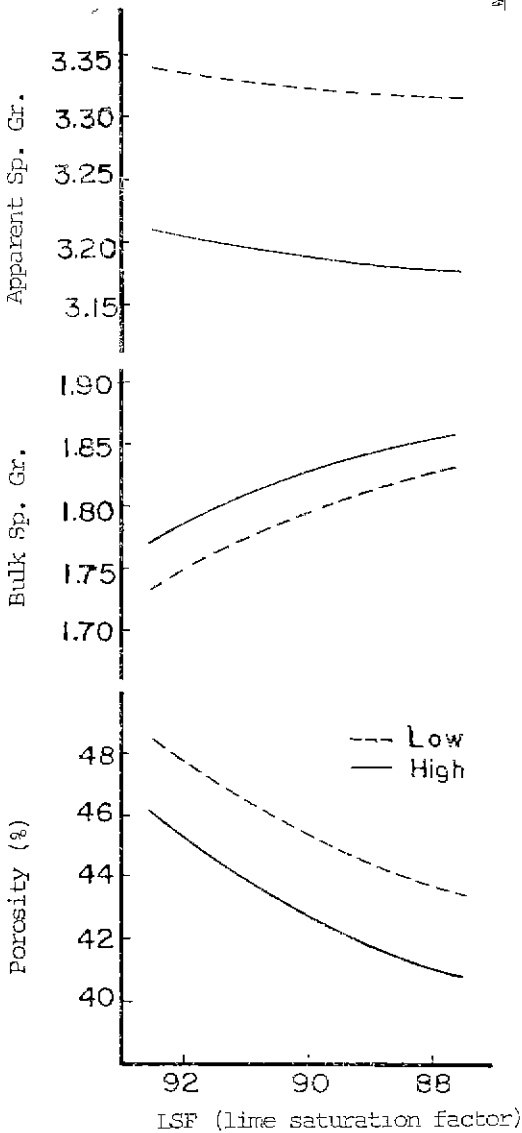


Fig. 7 Influence of lime saturation factor on specific gravities and porosity of the clinkers burned raw mixtures at 1400 °C for 15min.

석회석의 배합량이 많고(Table 2) 임체임도 이강크기의 quartz와 calcite가 많은(Fig.2) 결과로 인하여 저품위 석회석을 사용한 조합원료가 기공률이 높게 나타난 것이라고 판단된다.

#### 4. 결 론

삼태산층의 고, 저품위 석회석을 사용한 조합원료에 있어서 저품위 석회석을 사용한 조합원료는 고품위의

것에 비하여 소성성을 저해하는 임체임도 이상의 calcite와 quartz의 함량이 많다. 따라서 저품위 석회석을 사용하여 조합원료로 소성한 클린커는 고품위 석회석을 사용하여 얻은 클린커에 비하여 f-CaO가 많고 C<sub>2</sub>S는 빨리 생성되나 C<sub>3</sub>S 생성은 늦다. 또한 클린커의 조성에 있어서도 기공률이 크다.

#### 5. 참고문헌

1. R. Bucchi, "Influence of the nature and preparation of raw materials on the reactivity of raw mix." Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Vol. I, Sub-Theme 1-1, Paris (1980)
2. S. D. Makashev, "Effect of raw material physico-chemical properties on reactivity of raw mix and on clinker mineral genesis processes." The 6th International Congress on the Chemistry of Cement, Supplementary Paper 1-4, Moscow (1974)
3. W. A. Klemm, "Cement research progress on manufacture of structural cements." Cement Research Progress, 1978, PP. 2-16, American Ceramic Society, Columbus, Ohio (1979)
4. Choi Long and Young-pil Ahn, "Characteristics of various grades of limestone in samtaesan formation." Submitted to the Korean Ceramic Society (in Press)
5. T. Heilmann, "The influence of the fineness of cement raw mixes on their burnability." Proceedings of the 3rd international symposium on the Chemistry of Cement, pp. 711-49, Cement and Concrete Association, London (1952)
6. N. H. Christensen, "Burnability of Cement raw mixes at 1400 °C (1) the effect of the chemical composition." *Cement and Concrete Research*, 9 (2), pp. 219-28 (1979)
7. N. H. Christensen, "Burnability of cement raw mixes at 1400 °C (2) the effect of the fineness." *Cement and Concrete Research*, 9(3), pp. 285-94 (1979)
8. G. R. Gouda, "Raw mix: the key for a successful and profitable cement plant operation." *World Cement Technology*, 10(8), pp. 337-46 (1979).
9. E. Rauschenfels, "Clinkerability of cement raw meal." *Zement-Kalk-Gips*, 29(2), pp. 78-85 (1976)



10. Y. Ong and Y. Soda, "On the clinkering process of portland cement." *Onoda Kenkyu Hokoku*, **19** (70), pp.123-30 (1967)
11. J. A. Imlach and F. Hofmaenner, "Investigation of clinker formation by DTA and optical microscopy." The 6th International Congress on the Chemistry of Cement, Supplementary Paper section I-5, Moscow (1974)
12. V. A. P'yachev, M. F. Chebukov and V. N. Cherepanova. "Formation kinetics of dicalcium silicate." *Inorganic Materials*, **10** (7), PP. 1303-1306 (1974)
13. I. V. Kravchenko, "Rapid-hardening and high strength portland cement." The 6th International Congress on the Chemistry of Cement, Principal Paper section III, Moscow (1974)
14. J. Gebauer and E. Fitzer. "Reactions between lime and silica at high temperatures," *Zement-Kalk-Gips*, **22**(9) pp. 402-406 (1969).
15. T. Tsuboi and T. Ogawa, M. Mochizuki, "Behavior of pore in portland cement clinker during the burning." *Semento Gijutsu Nempo*, **25**, PP. 31-34 (1971)
16. K. Akatsu and I. Monna, "Effects of the coarseness of raw materials on the mineral formation and crystal size of portland cement clinker (Studies on cement clinker-III)" *Semento Gijutsu Nempo*, **20**, pp.20-25 (1966)
17. T. Tsuboi and M. Okada, S. Asao, "Sintering mechanism of portland cement clinker." *Semento Gijutsu Nempo*, **23**, pp.45-59 (1969).