

# 시멘트 원료의 고온에서의 추가 강열감량 검토

허흥기\* · 지덕규 · 이근성

<동양시멘트 >

## 1. 서 론

최근 시멘트 공장에서 사용하고 있는 원료의 종류가 다양해짐에 따라 공급되는 원료량 대비 생산되는 클링커량의 비인 클링커 수율의 변화에 영향을 미칠 수 있는 다양한 인자들의 검토가 필요하다. 특히 본 보고에서는 원료가 예열탑에 투입된 후 고온의 가스와 열교환을 거치면서 발생하는 강열감량 (loss on ignition)을 고찰하면서 강열감량을 측정하는 일반적 온도인 950? 전후 조건에 대한 객관적 타당성의 검토와 함께, 고온에서의 추가적인 강열감량의 가능성을 조사하고 이에 대한 정확한 원인과 현상을 규명코자 하였다.

## 2. 시멘트 강열감량 정의 고찰

각국의 국가규격에서 규정하고 있는 시멘트에서의 강열감량 시험절차를 살펴보면 다음과 같다.

### 1) KS L 5120 15항

시료 1g을 백금도가니에 넣어 뚜껑을 덮은 후 도가니와 그 속에 들어 있는 내용물을 전기로에서 900~1000?로 15분간 강열하고 다시 5분간씩 항량이 될 때까지 강열을 되풀이한 다음 데시케이터에서 냉각하여 무게를 달아 강열감량을 계산한다.

### 2) ASTM C114 16항

Weigh 1g of sample in crucible and cover

and ignite the crucible and its contents to constant weight in a muffle furnace at a temperature 950±5?. Allow a minimum 15 min for the initial heating period and at least 5 min for all subsequent periods. Calculate the percentage of loss on ignition.

### 3) JIS R 5202 6항

시료 1g을 백금도가니 또는 자기도가니에 넣고 950±5?의 전기로에서 15분간 강열하고 약 15분간 항량이 될 때까지 강열을 반복한 후 데시케이터에서 냉각한 후 감량을 계산한다.

### 4) ISO 680 7항

Weigh 1±0.05 g of cement into a crucible. Place the covered crucible in the electric furnace controlled at 975±25?. After heating for 5 min, leave the crucible in the furnace for a further 10 min. Cool the crucible to room temperature in the desiccator. Weigh and determine constant mass by making successive 15 min ignitions followed each time by cooling and then weighing.

이와 같이 각국 규격에서 제시하고 있는 강열감량은 900~1,000? 부근에서 일정시간 가열하여 감량되는 무게로 정의하고 있다.

<표 1> 주요원료의 종류 및 화학성분

원료명	LOI	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>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	수분
석회석	41.82	4.46	1.45	0.77	48.41	2.62		0.46	0.01	2.15
삼척고령토	3.92	72.56	7.59	7.51	4.62	1.53		2.06	0.21	8.45
동해고령토	3.39	63.97	18.26	8.42	2.05	1.40		1.96	0.51	5.28
연소재	4.39	52.85	25.20	5.33	5.32	1.39	1.11	2.41	0.20	16.60
철광석	4.58	28.76	7.22	41.23	7.09	6.04	0.82	1.22	0.62	3.15
Cu-slag	-4.25	28.36	7.62	61.88	1.69	1.03	1.66	1.39	1.30	3.60
슬러지A	26.72	5.24	5.32	53.28	6.02	2.20	0.52	0.51	0.19	67.20
슬러지B	-11.35	6.91	5.38	81.09	15.54	3.18	0.56	0.35	0.22	17.74
슬러지C	12.70	77.88	4.30	0.88	0.03	0.56	1.66	0.19	1.39	60.10
슬러지D	33.36	25.91	27.37	5.85	2.74	1.12	0.37	1.22	0.31	82.82
슬러지E	3.37	56.84	16.12	15.33	2.43	1.94		2.20	2.22	36.10
슬러지F	36.45	15.22	36.60	5.03	4.34	1.67	0.20	0.39	0.58	83.93

### 3. 실험 및 결과 고찰

#### 3.1 주요 원료의 화학성분

본 실험에 사용된주요 원료의 종류 및 화학성분은 <표 1>과 같다.

#### 3.2 공정 조합원료 온도별 강열감량 고찰

<표 2> 조합원료의 강열감량 결과

온도 (°C)	강열감량 (%)				
	#4RM	#5RM	#6RM	#7RM	비고
950	35.99	36.05	36.31	35.79	
1050	36.00	36.07	36.34	35.79	
1150	36.02	36.08	36.35	35.79	
1250	36.59	36.67	36.61	36.10	
1350	37.55	37.61	37.28	36.76	
1450	38.64	38.50	37.59	37.02	
950°C 이상	2.65	2.45	1.28	1.23	

공정에서 사용되는 조합원료를 950°C에서 1450°C까지 온도를 상승시키면서 일정시간 가열 하였을 때 나타나는 강열감량의 결과를 표 2에 나타내고 있다.

#4.5 RM 원료의 고온(950°C 이상)에서의 추가 감량이 상대적으로 크게 나타났으며 #6.7 RM 원료도 평균 1.25% 추가 강열 감량이 관찰되었다.

#### 3.3 폐자원 영향 고찰

폐자원이 고온에서의 추가 강열감량에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 폐자원을 배제한 조합원료를 실험실에서 배합하여 강열감량 및 추가감량 분석을 실시한 결과를 <표 3>에 나타내었다.

<표 3> 폐자원을 배제한 조합원료 추가 감량 분석결과

온도 (°C)	950	1050	1150	1250	1350	1450	+950
강열 감량 (%)	35.55	35.59	35.62	35.88	36.44	36.98	1.43

**<표 4> 사용원료별 강열감량**

온도(°C)	강열감량(%)				
	석회석	삼척고령토	동해고령토	철광석	비고
950/3hr	41.08	2.64	3.47	1.54	
1450/1hr	2.14	0.77	0.57	2.17	
고온감량(%)	2.01	0.02	0.01	0.02	전체원료기준

- 배합비(%) : 석회석(84.73), 삼척고령토(6.40), 동해고령토(8.80), 일양철(0.07)

- 폐자원을 배제한 원료로만 배합을 하였음에도 고온에서 추가감량이 발생함으로써 폐자원 원료 이외에도, 종래에 사용되는 원료도 고온에서의 강열감량에 영향을 주는 인자임을 알 수 있다.

### 3.4 개별 원료별 강열감량 분석

조합원료 배합에 사용되는 원료별 강열감량 분석결과를 <표 4>에 나타내었다.

- 석회석의 경우 950°C 이상 고온에서 2.14% 추가감량이 관찰되었으며, 이로부터 조합원료에 사용되는 원료에서 고온 추가감량의 대부분을 석회석이 차지하고 있음을 알 수 있었다.

### 3.5 개별 원료의 온도별 휘발물질 변화 고찰

고온 추가감량의 주원인 분석을 위하여 원료에 포함되어 있는 휘발물질의 추가감량 분석 결과를 <표 5>에서 보여주고 있다.

- 석회석의 경우 1450°C에서 K<sub>2</sub>O의 휘발이 100% 이루어졌으나 나머지 원료의 경우 고온에서의 가열 후에도 K<sub>2</sub>O 및 Na<sub>2</sub>O가 그대로 잔존하는 현상을 보이고 있다.

- 이것은 온도가 증가하면서 원료에 포함되어 있는 알카리 성분과 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 성분이 반응

**<표 5> 원료에 포함된 휘발물질 추가감량 결과**

K <sub>2</sub> O(%)	석회석	삼척고령토	동해고령토	철광석
강열전	0.48	2.40	1.65	1.15
950°C	0.40	2.40	1.65	1.15
1450°C	0	2.40	1.65	1.15
총감량	0.48	0	0	0
Na <sub>2</sub> O(%)	석회석	삼척고령토	동해고령토	철광석
강열전	0.02	0.15	0.45	0.70
950°C	0	0.15	0.45	0.70
1450°C	0	0.15	0.45	0.70
총감량	0.02	0	0	0
SO <sub>3</sub> (%)	석회석	삼척고령토	동해고령토	철광석
강열전	0.06	0.03	0.03	1.51
950°C	0.05	0.02	0.01	0.15
1450°C	0.01	0.01	0.01	0.12
총감량	0.05	0.02	0.02	1.39

하여 새로운 반응생성물을 형성하였기 때문에 추가감량이 나타나지 않는 것으로 판단된다. (K<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>, kaliophite; K<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·4SiO<sub>2</sub>, lewcite; K<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·6SiO<sub>2</sub>, orthoclase 등)

### 3.6 공정 조합원료의 휘발물질 변화 고찰

시멘트 킬른 공정에서는 내부순환을 통해 클링커에 고용 또는 코팅에 부착되는 휘발물질이 실험실 조건에서는 고온가열시 완전 휘발되어 감량하므로 이에 대한 영향성을 검토한 결과를 <표 6>에 나타내었다.

<표 6> 휘발물질의 추가감량 결과

구 분	감량(A)	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	계(B)	차이(A-B)
		0.83	0.12	0.06	1.01	
950℃	35.75	0.19	-0.01	0.04	0.22	35.53
1250℃	0.63	-0.02	0.02	0.01	0.01	0.62
1350℃	1.04	0.44	0.03	0.01	0.48	0.56
1450℃	1.01	0.18	0.06	-	0.24	0.77
950℃ 이후	<b>2.68</b>	0.60	0.11	0.02	<b>0.73</b>	<b>1.95</b>

- 휘발물질의 감량을 제외한 약 1.95%의 고온 추가 강열감량이 확인되었다.

### 3.7 사용되는 폐자원 개별 강열감량 영향 고찰

시멘트 공정에 투입되는 다양한 폐자원들에 대해 고온에서의 추가 강열감량 결과를 <표 7>에 나타내었다.

- 폐자원중 연소재가 강열감량에 가장 큰 영향을 미치는 것으로 나타났으며(950℃ 1.08%, +950℃ 0.16%) 연소재를 제외한 폐자원 총량이 강열감량에 미친 영향은 각 0.1%(950℃)와 0.04%(+950℃)로 나타났다.

- 폐자원 사용이 950℃ 이상의 고온에서의 추가 감량에 미친 영향은 커지 않은 것으로 나타났다. (조합원료 전체 추가감량의 약 10%이내)

### 3.8 석회석 종류별 LOI 변화

배합원료에 사용되는 석회석의 품위별 강열감량 결과를 <표 8>에서 보여주고 있다.

- 950℃에서의 측정된 강열감량과 이론적으로 완전한 탈탄산을 가정한 계산치와 L-5를 제외한 모든 석회석에서 유사한 값을 보여주고 있음을 알 수 있다.

<표 7> 폐자원의 추가감량 결과

원료명	배합 비율	온도별 강열감량					전체 감량비율	
		950	1250	1350	1450	+950	950℃	+950℃
연소재	7.78	13.84	14.15	15.01	15.86	2.02	1.077	0.158
Cu-slag	0.19	-6.01	-5.28	-3.61	-0.82	5.19	0.011	0.010
슬러지A	0.08	23.19	23.93	24.2	24.65	1.46	0.019	0.001
슬러지B	0.47	10.3	11.29	12.79	14.04	3.74	0.048	0.018
슬러지C	0.05	19.24	20.15	20.72	26.74	7.5	0.010	0.004
슬러지D	0.05	37.01	37.46	37.88	38.95	1.94	0.019	0.001
슬러지E	0.05	19.17	20.52	21.93	23.01	3.84	0.010	0.002
슬러지F	0.05	24.94	26.28	28.05	28.97	4.03	0.012	0.002
계	8.72						1.182	0.195

&lt;표 8&gt; 석회석 품위별 강열감량 결과

구 분		L-1	L-2	L-3	L-4	L-5
화학 성분 (%)	CaO	49.85	49.75	47.23	46.88	45.58
	MgO	2.21	1.62	2.24	2.54	2.78
	K <sub>2</sub> O	0.35	0.42	0.60	0.66	0.67
강열 감량 (%)	950℃	42.02	41.58	40.58	40.49	40.44
	+950℃	0.76	1.60	1.90	1.71	1.37
이론강열 감량(계산)		42.23	41.57	40.45	40.57	39.82

- 따라서 1450℃에서의 추가감량은 탈탄산 반응 외의 화학/물리적 변화에 의한 감량 가능성을 추론할 수 있다.

### 3.9 TG-DTA를 이용한 강열감량 peak의 고찰

석회석과 조합원료에 대하여 TG-DTA를 이용하여 중량변화 및 열량변화 peak를 통하여 고온에서의 추가 강열감량을 다음 그래프와 같이 관찰할 수 있었다.

### 1) 석회석의 TG-DTA

- <그림 1>의 그래프상에서 추가 강열감량은 0.86%로 나타났으며(60.60-59.74), 석회석의 종류 및 품위 특성에 따라 추가강열감량은 0.8%~2.5%로 비교적 넓은 분포를 보이고 있음을 확인할 수 있었다.

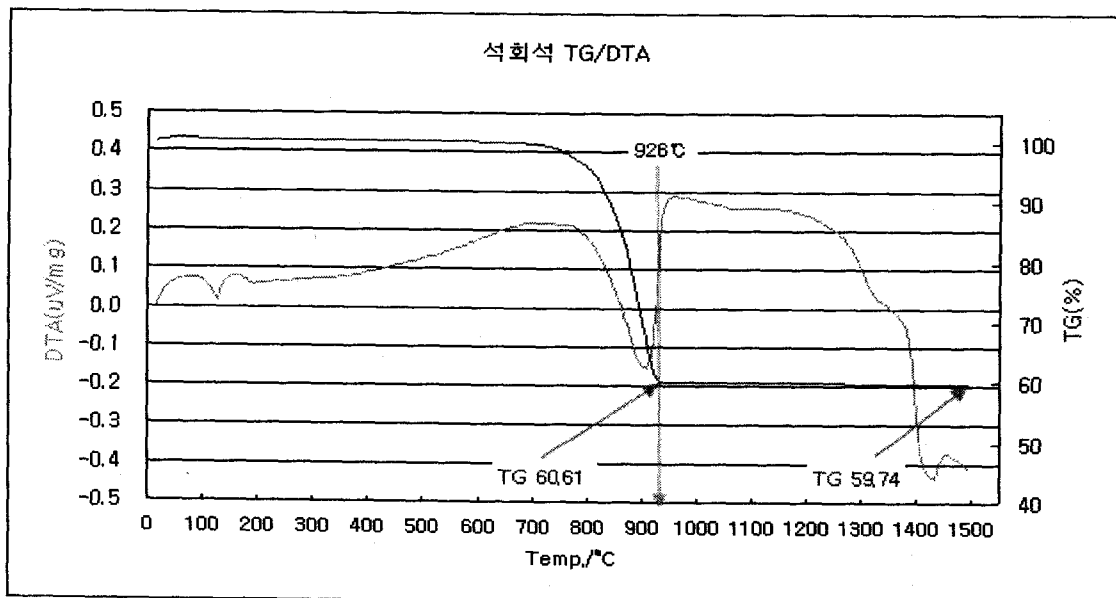
### 2) 조합원료의 TG-DTA

- <그림 2>의 그래프상에서 고온에서의 추가 강열감량은 1.07%로 나타났다. (65.11-64.04)

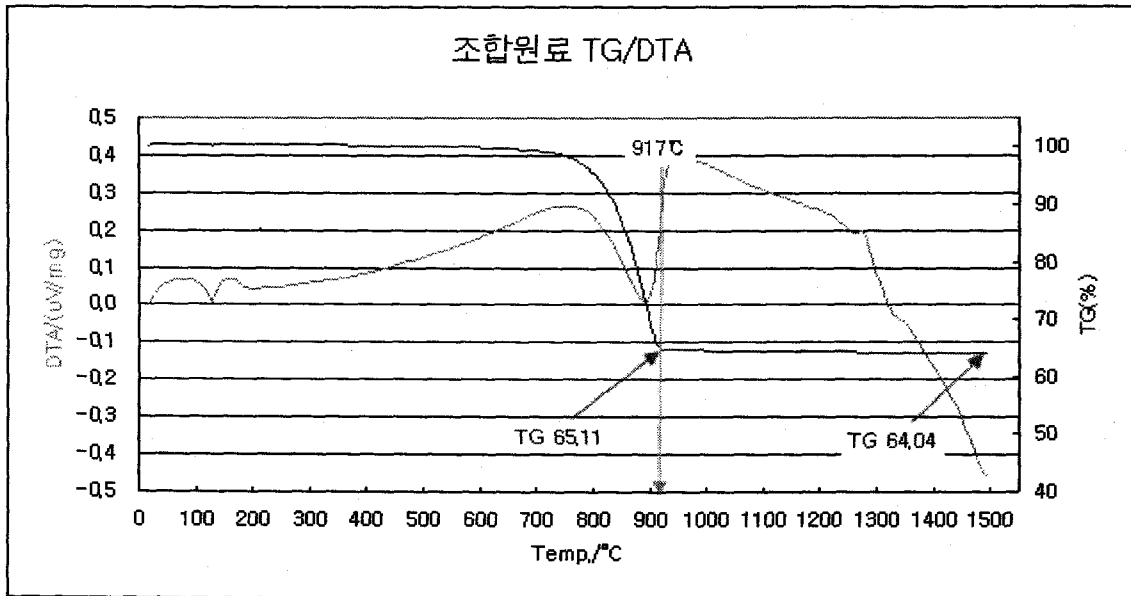
- 석회석 및 원료의 TG-DTA의 경우 950℃이상 온도조건에서 측정된 결과 고온에서의 2차 흡열 peak 를 확인할 수 있었다.

- 917℃이후의 2차 흡열 peak는 클링커 중간생성물(C<sub>2</sub>F, CA, CS등) 및 1250℃이후 용액생성과 함께 본격적인 C<sub>2</sub>S 및 C<sub>2</sub>S생성반응에 기인되는 것으로 사료된다.

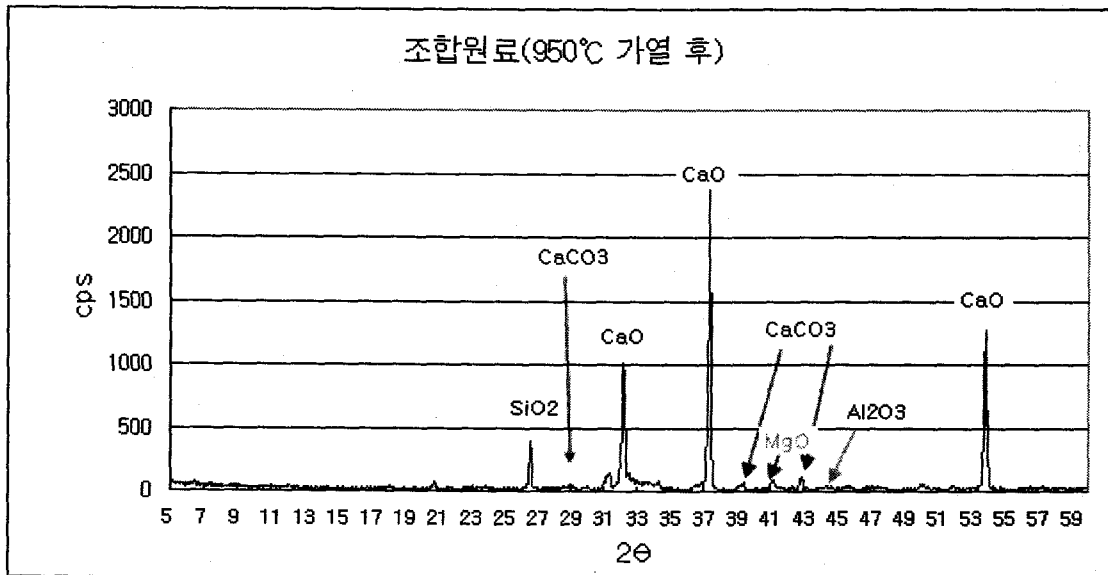
### 3.10 XRD를 이용한 가열온도별 생성광물 관찰



&lt;그림 1&gt; 석회석의 TG-DTA



<그림 2> 조합원료의 TG-DTA



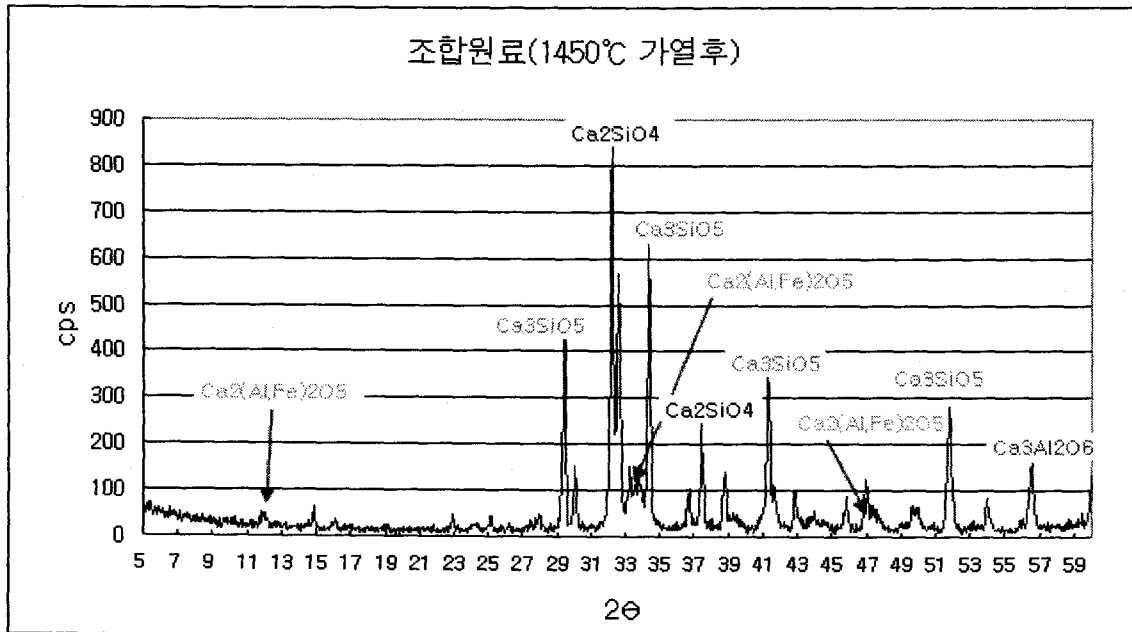
<그림 3> 950°C에서 가열한 조합원료의 XRD

1) 950°C에서 가열한 조합원료의 XRD

- 대부분의 calcite 광물은 탈탄산 반응으로 CaO 광물구조를 가지고 있으며 극히 일부는 탈탄산이 채 이루어지지 않은 CaCO<sub>3</sub>의 calcite 형태로 존재하고 있음을 알 수 있다.

2) 1450°C에서 가열한 조합원료의 XRD

- 대부분의 전형적인 클링커 광물구조 특성을 관찰할 수 있었다.
- 전기로에서의 원료가열로 휘발물질의 휘발로 인해 특히 K<sub>2</sub>O염 형태의 클링커 광물구조의 확인을 얻을 수 없었다.



<그림 4> 1450°C에서 가열한 조합원료의 XRD

#### 4. 결 론

- 1) 폐자원의 사용여부와 관계없이 규격에서 제시하고 있는 절차에 따라 측정하는 원료의 강열감량은 950°C 이후에도 추가감량은 1.5~2.5%의 넓은 분포를 보이며 관찰되었다.
- 2) 석회석의 경우 일반적으로 950°C 이전에 탈탄산 반응이 완료되는 것으로 알려졌으나 시험결과 950°C 이후 1450°C까지 지속적인 감량이 확인되었다.
- 3) 고령토 광물의 경우 950°C 이전에 대부분의 감량이 이루어 지는 것으로 나타났으며 미량 이긴 하나 고온에서의 추가감량이 약 0.5% 발생되는 것으로 나타났다.
- 4) 철광석의 경우 950°C 이전의 강열감량에 비해 고온에서의 추가감량이 철광석의 구성성분에 따라 다르게 나타나며, 특히 휘발물질의 구성성분 중  $SO_3$  의 추가감량이  $K_2O$  나  $Na_2O$  와 같은 성분보다 높게 나타났다.

- 5) 고령토의 강열감량 시험결과 비교적 낮은 온도에서 용해가 이루어지는 데 비해 고온에서는 원료의 성분과 반응하여 다양한 광물의 형태로 원료중에 잔존하고 있음을 알 수 있었다.
- 6) 석회석의 품위별 강열감량 분석결과 950°C에서의 감량은 CaO 품위가 낮아질수록 감소하는 경향을 보여주고 있으나 고온에서의 감량은 뚜렷한 경향을 보여주지 못하고 있음을 알 수 있었다.
- 7) 일반적으로 알려진 석회석 또는 조합원료의 강열감량을 측정하기 위해 적용되는 950~1000°C 온도는 특히 클리커 수율 등을 고려할 때 실제 조업조건에 적절하지 않음을 확인할 수 있었다.
- 8) 원료를 전기로에서 1450°C 온도에서 가열시킬 경우 분위기 차이에 따른 휘발물질의 감량차이를 고려하더라도 추가감량이 1.5~2.5% 범위에서 관찰되었다.

- 9) 보통 원료중 석회석 비율이 약 85% 수준을 차지하는 바 대부분의 고온 추가감량은 석회석의 영향이 큰 것으로 나타났다. (전체 원료 감량의 60%이상을 차지)
- 10) 석회석을 1450℃로 가열했을 경우 관찰한 XRD 분석 결과에 따르면 탈탄산 반응이 완료된 CaO 및 free-MgO peak 와 함께 석회석에 존재하는 미량성분 ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 과의 반응생성물인  $\text{Ca}_{54}\text{MgAl}_{12}\text{Si}_{16}\text{O}_{90}$  및  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  광물이 관찰되었다.
- 11) 나머지 고온 추가감량은 본격적인 클링커 광물생성을 위한 석회석과 기타 부원료간 고온에서의 발열반응에 따른 중량 변화로 사료되며 각 반응단계별 중량변화는 온도상승에 따라 완만한 1차 직선식을 나타내고 있다.
- 12) 클링커 수율을 산정하는데 필수항목이며 가장 중요한 인자인 원료의 강열감량은 위 조사에서 나타난 바와 같이 실제 킬른 조업조건인 1450~1500℃ 온도와 분위기 조건 등을 고려하여 적절한 강열감량의 시험 조건을 도출하여 적용하는 것이 바람직할 것으로 사료된다.