

# 산지별 석회석의 특성이 시멘트 물성에 미치는 영향

이우용\* · 이광식 · 민경소 · 윤호현

<라파즈한라시멘트 R&D팀>

## 1. 서 론

일반적으로 시멘트 클린커의 화학조성은 CaO (63~67%), SiO<sub>2</sub>(21~22%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(4~7%), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2~4%)등 4가지 주성분으로 대표되며 그 외 알칼리, MgO등 소량의 성분들이 약 5% 정도 차지하고 있다. 이들 4가지 주성분 관리는 조합비를 결정하는 Modulus에 따라 결정되며, 이때 사용되는 원료로는 주로 석회석, 규석질 원료, 철질 원료, 점토질 원료 등이 이용된다. 조합원료의 약 80% 이상을 차지하는 석회석의 광물학적 특징은 클린커의 품질에 매우 중요한 역할을 한다.

시멘트 산업에서 주로 사용되는 석회석 자원은 크게 삼태산층과 풍천층 석회석으로 구분할 수 있는데 본 연구에서는 일반적으로 풍천층에 해당하는 지역의 석회석 9종을 실험대상으로 하였다. 즉 ㉠지역 3종 (㉠,㉡,㉢), ㉣지역 2종 (㉣,㉤), ㉥지역 4종 (㉥,㉦,㉧,㉨)을 채취하여 석회석 성인에 따른 일반적 특성이 클린커 소성 반응에 미치는 영향에 대하여 연구/조사를 실시하였다.

본 연구는 3단계로 구분하여 진행을 하였으며, 1단계로 산지별 석회석 자체의 일반적 특성, 즉 광물학적/물리화학적 특성을 조사하였고, 2단계로 클린커를 제조하는 과정에서 각 암상별 석회석의 소성 특성을 검토 하였으며, 3단계에서는 당사가 관리하고 있는 Modulus를 기준으로 실험실에서 시멘트를 제조하여 석회석의 소성 특성이 이들 제품의 물리적 특성에 미치는 영향을 조사 하였다

## 2. 산지별 석회석의 일반적 특성

### 2.1 실험방법

산지별 석회석의 광물학적 특성을 관찰하기 위해 약선대가 없는 신선한 면을 절단하고 시편의 두께가 0.03mm가 되도록 연마한 후, 육안으로 색상, 조직 등의 차이가 나는 시편을 각 광구별로 2개씩 선정하여 편광현미경(LEICA DMRX)을 통해 구성광물, 조직, 구조 등을 관찰하였다. 석회석의 피분쇄 특성은 H.G.I 와 실험실 Ball mill 을 이용하여 측정 하였다. 또한 화학분석을 통하여 석회석의 품위 및 미량성분 등을 분석하였다.

### 2.2 실험결과 및 고찰

#### 2.2.1 화학성분

광구별로 채취한 석회석의 화학분석 결과를 <표 1>에 나타내었다. 채취한 석회석을 편의상 CaO % 기준으로 50% 이상을 고품위, 45%~50%를 중품위, 45%이하를 저품위로 구분하였다. 고품위에 해당하는 석회석은 4종(㉥,㉦,㉧,㉨)이 있으며, 석회석내 Na<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub>는 거의 없었다. 다만, ㉨ 석회석의 경우 SiO<sub>2</sub> 함량이 3.48% 를 함유하고 있었다. 중품위 석회석도 4종(㉠,㉡,㉢,㉣)이 해당되었으며, 고품위에 비해 Raw Mix의 소성성 및 분쇄성에 큰 영향을 미치는 SiO<sub>2</sub> 함량이 4.14%~6.99% 로 다양하게 분포하였다. 반면에 저품위에 해당하는 ㉤석회석의 경우 (CaO: 44.74%) SiO<sub>2</sub>의 함량이 8.92%로 9종의 석회석

<표 1> 광구별 석회석 화학분석 결과

-		Ig.loss	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	Total
고품위	㉑	42.69	-	0.19	0.22	55.69	0.66	-	0.14	99.59
	㉒	43.08	-	0.07	0.16	55.13	0.31	-	0.10	98.85
	㉓	42.32	0.85	0.41	0.28	54.78	0.98	-	0.23	99.85
	㉔	40.70	3.48	1.00	0.53	51.91	1.71	-	0.52	99.85
중품위	㉕	40.18	4.14	1.67	1.17	49.20	3.25	0.01	0.23	99.85
	㉖	39.93	5.46	1.49	0.39	48.97	2.59	0.06	0.63	99.52
	㉗	39.53	6.99	1.97	0.96	47.87	1.85	0.06	0.62	99.85
	㉘	39.92	6.90	1.64	1.07	47.20	2.46	0.10	0.56	99.90
저품위	㉙	38.99	8.92	2.27	0.63	44.74	3.02	0.20	1.08	99.85

주) <표 1>의 분류는 CaO 함량이 높은 순서에 따름

중 가장 높은 함량을 나타냈으며, 알칼리 함량 또한 매우 높게 나타났다.

2.2.2 광물학적 특성

석회석광은 생성시 그 환경에 따라서 매우 다른 특성을 갖는다. 예컨대, 열적/압력에 의한 변성작용시 매우 치밀하고 단단한 석회석이 생성되며, 단층 작용을 받았을 경우 점토질 광물 등의 불순물 혼입이 현저하게 나타나는 등 생성요

인에 따라 나타나는 광물학적인 특성은 매우 다양하다. 이와 같은 생성요인 및 광물학적 특성을 관찰하기 위하여 편광현미경을 이용 각 광구별 석회석을 관찰한 결과 <표 2>와 같이 광물학적 특성을 정리할 수 있었다.

좀 더 세부적으로 지역별 석회석 특성을 살펴보면, ㉑지역 석회석(㉓,㉔,㉙)의 경우 결정형성이 모자이크형의 치밀한 조직 생성이 현저하며, 결정도도 높아 열적/압력 변성작용을 현저하게 받은 것으로 판단된다.

<표 2> 석회석 광구별 광물학적 특성

		본질적 특성		주요미량 성분			결정크기(μm)	
		색상	조직	Quartz	Biotite	기타	Quartz	Calcite
고품위	㉑	회백색 유백색	치밀화, 괴상	-	-	opq	-	50~3350
	㉒	담회색 회백색	치밀화, 괴상	Tr	-	opq	110~300	70~2150
	㉓	회백색 유백색	결정질, 맥상	<1	-	am, mu, opq	90~580	<10~3010
	㉔	회백색 암회색	치밀화, 괴상	<3	-	li, opq, cl	20~520	20~270
중품위	㉕	담회색 적갈색	치밀화, 괴상	<1	-	li, opq	20~520	20~2870
	㉖	담회색 유백색	괴상	<2	-	li	20~110	30~700
	㉗	담회색 회록색	결정질, 괴상	Tr	<8	ep	20~70	50~800
	㉘	절갈색	결정질, 거대결정	<2	<5	am, fd, li, opq	20~450	100~2900
저품위	㉙	담회색 회백색	결정질, 거대결정	<6	<3	-	20~450	100~2200

Note) fd : feldspar, am : amphibole, mu : muscovite, ep : epidote, cl : clay minerals, li : limonite, opq : opaque minerals, tr : trace amount (<0.5%)

<표 3> ㉞지역 석회석 주요 결정입자 Size

-	Calcite (최소~최대, $\mu\text{m}$ )	Quartz (최소~최대, $\mu\text{m}$ )
㉞	<10~3,010	90~580
㉟	100~2,900	20~450
㊱	100~2,200	20~250



a) ㉞ 석회석



b) ㉟ 석회석



c) ㊱ 석회석

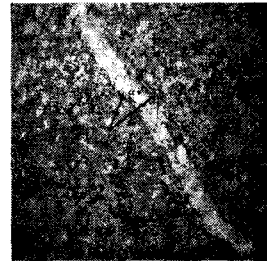
note) cc : calcite, bt : biotite, qz : quartz.,  
am : amphibole

<그림 1> ㉞지역 석회석 광구별 편광현미경 사진

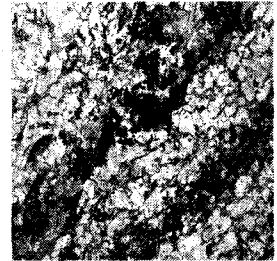
통계적인 방법에 의한 결정입자의 평균 size는 정확히 측정할 수가 없었으나, ㉞ 및 ㉟의 경우 대략 Calcite 입자는 100 $\mu\text{m}$  이상의 크기를 갖으며, 육안으로 관찰이 가능한 2.0mm 이상의 입자들도 다수 관찰 되었다. 또한 혼입된 Quartz 입자도 타 지역에 비해 큰 20 $\mu\text{m}$ ~450 $\mu\text{m}$  범위의 크기를 나타내었으며, 전반적으로 각 결정입자의 size는 ㉞ 석회석이 다소 크다. 그러나 ㉞ 석회석의 경우 조립질과 세립질이 혼재 되어 있으며, 각 관찰시료에 따라 편차가 매우 커 단적으로 Calcite 및 Quartz의 결정입자 size를 거론하기에는 곤란하며, 각 결정입자의 최대 size는 매우 크게 나타났다. ㉞지역 석회석 주요 결정입자 size 비교를 <표 3>에, 편광현미경 사진을 <그림 1>에 나타내었다.

<표 4> ㉞지역 석회석 주요 결정입자 Size 비교

-	Calcite (최소~최대, $\mu\text{m}$ )	Quartz (최소~최대, $\mu\text{m}$ )
㉞	30~700	20~110
㉟	50~800	20~70



a) ㉞ 석회석



b) ㉟ 석회석

note) cc : calcite, bt : biotite, opq : opaque,  
ep : epidote

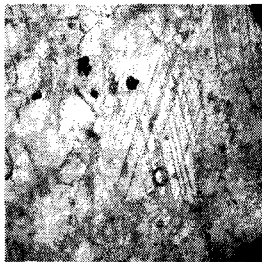
<그림 2> ㉞지역 석회석 광구별 편광현미경 사진

㉞지역 석회석(㉞,㉟)의 경우 세립질의 결정입도를 나타내며, 모자이크 결정조직 보다는 괴상의 형태를 나타낸다. 갈철석, 휘석, 실리카질의 불순광물들의 혼입 또한 현저하며, 특히 ㉟ 석회석의 경우 철질이 다량 혼입되어 있다. 이와 같은 현상으로 판단할 때, ㉞지역 석회석광은 생성시 변성작용 및 단층작용이 동시에 영향을 미친 것으로 판단되며, 결정입자 size도 Calcite 30 $\mu\text{m}$ ~800 $\mu\text{m}$ , Quartz 20 $\mu\text{m}$ ~110 $\mu\text{m}$  정도로 ㉞지역의 석회석 광구 보다는 작은 수준이다. ㉞지역 석회석 주요 결정입자 size 비교를 <표 4>에, 편광현미경 사진을 <그림 2>에 나타내었다.

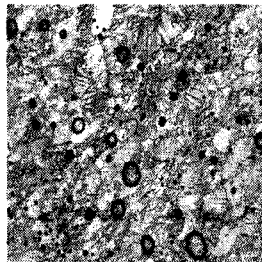
㉞지역의 경우도 세립질의 결정입도를 나타내며, 조직도 괴상을 이루고 있다. 또한 점토질 및 철질의 불순광물의 혼입이 나타나며, 석회석광 생성시 Stress에 의한 Micro-crack현상이 관찰되어 변성작용 보다는 단층작용에 의한 영향이 현저한 것으로 판단된다. 이 지역은 광구에 따라 편차는 있으나, 전반적으로 조사한 세개 지역 중 중간정도의 결정입자 size를 나타내었다. ㉞지역 석회석 주요 결정입자 size 비교를 <표 5>에, 편광현미경 사진을 <그림 3>에 나타내었다.

<표 5> ㉔지역 석회석 주요 결정입자 Size

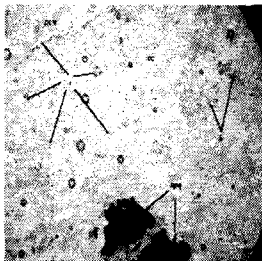
-	Calcite (최소~최대, $\mu\text{m}$ )	Quartz (최소~최대, $\mu\text{m}$ )
㉔	50~3,350	-
㉕	70~2,150	110~300
㉖	20~270	20~520
㉗	20~2,870	20~520



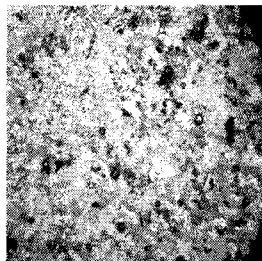
a) ㉔ 석회석



b) ㉕ 석회석



c) ㉖ 석회석



d) ㉗ 석회석

<그림 2> ㉔지역 석회석 광구별 편광현미경 사진

2.2.3 분쇄특성

앞서 설명한 바와 같이 광물생성 요인에 따라 광물학적 특성 즉, 결정입자의 size 및 조직이 다양하였다. 본 연구에서는 이러한 광물학적 특성이 분쇄특성에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 H.G.I 분쇄능과보다 실 공정에 유사한 분쇄매체를 이용하기 위하여 실험실 Ball mill을 이용하여 잔사를 측정함으로써 H.G.I 분쇄특성과 Mill 분쇄특성을 상호 비교 분석하였다.

먼저, 당사에서 사용하는 분쇄성 지수인 H.G.I를 측정 한 결과를 <표 6> 에 나타내었다. 일반적으로, 결정입도가 조립질이며 조직이 모자이크화 한 석회석의 경우 즉, 압력/열적 변성작용을 주로 받은 경우 피분쇄성이 낮은 경향을 보이며 그 대표적인 지역이 ㉔지역 이었다. 이에 반해 단층작용을 주로 받은 ㉕ 지역의 경우 미세립질이며 결정조직도 괴상을 형성하였으며, Micro-crack 발생 등으로 인하여 매우 높은 피분쇄성을 나타냈다.

그러나, ㉔ 석회석의 경우 ㉔지역에 속하는데도 불구하고 비교적 낮은 분쇄성을 나타내었다. 이는 편광 현미경 관찰결과에서도 조립의 결정입도를 갖으며, 일부 모자이크화 된 조직을 관찰할 수가 있어, ㉔지역의 일반적인 광구와는 석회석 생성시 환경조건이 다른 것으로 추측된다.

Mill 분쇄특성의 경우 실험실 Ball mill 을 이용하여 5분, 10분, 15분 분쇄후 90 $\mu\text{m}$  잔분량을 비교함으로써 분쇄특성 정도를 판단 하였다. 그 결과를 <표 7> 에 나타내었다.

일반적으로 H.G.I 분쇄특성과 Mill 분쇄특성은 동일한 경향을 보이고 있으나, ㉕ 석회석의 경우 Mill 분쇄특성은 상대적으로 낮은 수준으로 나타

<표 7> 산지별 채취석회석 mill 분쇄특성 결과 (90 $\mu\text{m}$  잔사, %)

		5분	10분	15분
고품위	㉔	14.17	8.05	5.87
	㉕	10.97	7.91	6.14
	㉖	11.57	7.11	6.59
	㉗	5.82	4.98	4.41
중품위	㉔	8.54	2.89	2.00
	㉕	10.50	5.37	4.63
	㉖	10.75	8.64	7.26
	㉗	18.62	10.03	6.77
저품위	㉔	15.86	8.69	7.09

<표 6> 산지별 석회석 H. G. I 측정결과

	고 품 위				중 품 위				저품위
	㉔	㉕	㉖	㉗	㉔	㉕	㉖	㉗	㉔
H. G. I	83	96	82	91	91	87	84	63	73

났다. 이러한 이유는 분쇄성이 우수하여 Milling 초기부터 Ball coating 현상이 나타났으며, 이로 인해 Ball cushion 현상이 발생 분쇄가 더디게 진행된 것으로 판단된다.

결론적으로, ㉗지역 석회석(㉗,㉘,㉙)이 H.G.I 및 Mill 분쇄특성이 낮은 수준이었으며, 그 외의 지역은 비교적 양호한 분쇄특성을 나타냈다.

### 3. 산지별 석회석 이용 클린커의 소성특성

#### 3.1 실험방법

산지별 석회석의 소성 특성을 분석하기 위해 본 연구에서는 두 가지의 서로 다른 분석법이 적용되었다. 첫째 산지별 석회석에 3종의 부원료를 배합하여 동일한 소성 Schedule에 의한 f-CaO함량을 단순 비교하였고, 둘째 보다 현장에 가까운 클린커를 만들기 위해 산지별 석회석에 4종 (Coal ash추가)의 부원료를 배합, 당사의 f-CaO함량 관리기준(1.1±0.3%)을 만족하기 위하여 소성 Schedule의 Holding-time을 조절, 광학현미경을 통한 클린커의 결정상을 비교분석 함으로써 소성 특성을 판단하였다.

배합비에 따라 준비된 조합원료는 당사 소성법에 의거한 소성 Schedule하에서 실험실용 전기로에서 소성후 f-CaO를 측정,상호간의 단순 비교에 의해 판단하였다.

다음으로 보다 현장과 동일한 조건적용을 위해 산지별 석회석과 앞의 부원료 3종(<표 8> 참조)에 Coal ash를 추가하여 배합 및 소성과정을 거쳤다. 배합과 소성과정에서의 모든 조건들은, 당사 f-CaO 관리 기준인 1.1 ±0.3% 적용을

<표 9> 산지별 석회석 소성 후 f-CaO 함량비교 (단위 : %)

		f-CaO	비 고
고품위	㉗	2.13	
	㉘	2.95	
	㉗	1.77	
	㉘	2.20	
중품위	㉗	1.15	
	㉗	2.12	
	㉗	3.67	
	㉗	1.59	
저품위	㉗	5.38	

위한 소성Schedule에서의 최고 소성온도 Holding-time조절을 제외하고는 모두 앞의 실험방법과 동일하게 가져갔다. 단 ㉗석회석의 경우 1450℃에서 얻고자 하는 결과를 얻을 수 없어 1550℃에서 Holding-time을 가져가는 예외적인 방법을 택하였다.

#### 3.2 실험결과 및 고찰

##### 3.2.1 동일 소성 schedule에 의한 소성 특성

소성 schedule에 따라 실험실용 전기로에서 소성한 후 측정된 산지별 석회석의 f-CaO 비교를 <표 9>에 나타내었다.

부원료 및 기타 소성성에 미치는 영향인자가 적은 고품위 석회석군에서는 석회석 결정입도 및 미세구조등의 차이로 인하여 ㉗>㉘>㉘>㉗ 순으로 소성성이 우수하게 나타났다.

중품위 석회석군의 경우 원료배합시 석회석의 품위가 높을수록 석회석 혼합비율이 낮은 경향

<표 8> 부원료 화학분석 결과

-	LOI	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	Total
규 석	1.05	88.78	5.22	1.43	0.42	0.30	0.05	1.03	98.28
혈 암	4.31	64.76	17.01	7.89	1.19	0.79	0.20	1.99	98.14
Cu-slag	-2.85	34.82	5.14	53.91	4.33	1.09	0.62	0.77	97.83

주) 석회석 화학분석 결과는 <표 1> 참조

을 나타내며, 석회석내 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 낮을수록 비교적 이소성성인 혈암의 혼합비율이 증가하는 경향을 나타낸다.

이러한 원료배합 특성 때문에 석회석 결정입도에 크게 영향을 받은 고품위군과는 다르게 중품위군에서는 소성성 영향인자 중 난소성성 물질인 SiO<sub>2</sub>의 상과 량에 크게 의존하는 것으로 판단이 된다. 즉, 각각의 원료로부터 Raw Mix에 유입되는 SiO<sub>2</sub>의 특성에 따라 소성성에 영향을 미친다.

반면에 저품위 석회석인 ㉔석회석의 경우 석회석의 결정입도도 크며, 혼입된 불순물의 영향으로(SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 원료배합시 이소성성 물질인 혈암의 혼합비율이 타 석회석군에 비해 매우 적으며, 대부분의 SiO<sub>2</sub>를 석회석(58.4% 유입)에서 공급을 받아 소성성이 가장 열악한 수준으로 나타나고 있다.

석회석의 물리화학적 특성은 최종적으로 클린커의 특성을 좌우한다. 결론적으로, 각 석회석의 소성특성 시험결과 조합원료의 소성성에 크게 영향을 미치는 인자는 석회석의 결정입도 및 SiO<sub>2</sub>의 Source가 난소성성 또는 이소성성인 것에 크게 영향을 받고 있음을 알 수 있다. 특히 석회석의 품위가 낮아 질수록 SiO<sub>2</sub> 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 불순물의 함량이 증가되어 혈암 등 이소성성 물질의 혼합비율이 낮아지게 되고, 결과적으로는 소성성 저하 현상이 나타나게 된다.

3.2.2 동일 f-CaO에 의한 소성 특성

각 Raw-Mix별 소성 최고온도에서의 Holding-time과 그에 따른 f-CaO함량을 아래와 같이 <표 10>에 나타내었다.

위의 소성성 실험에서 나타난 ㉔, ㉕, ㉖ 석회석의 낮은 소성성은 산지별 석회석의 순수한 소성

특성에서도 동일한 결과를 나타내었다. 각 산지별 석회석을 이용 소성이 완료된 클린커를 광학현미경을 통하여 분석하였다. 먼저 공통적인 특성은 관찰 시료의 대부분이 시멘트의 물리적 특성중 초기·장기강도 특성을 지배하는 Alite/Belite의 결정량 비율에서 Belite의 결정량이 많이 형성되었으며, 단 ㉔석회석의 경우는 Belite의 결정량이 극히 소량이었는데 앞에서 언급했듯이 1450℃에서는 f-CaO의 함량을 맞추기 힘든 관계로, 예외적으로 1550℃에서 소성한 것에 기인한다고 판단된다. 또한 석회석의 결정입도와 Alite의 결정Size가 비례하는 경향이였다. 그리고 많은 기공이 관찰되었으며, 모든 클린커의 Belite 분해현상은 전반적으로 양호한 수준이였다.

각 클린커의 비교 분석 결과 석회석의산지에 따라 결정학적 특징이 유사한 3종으로 나눌 수 있었다. ㉑, ㉒, ㉓, ㉔ 석회석이 1종으로서 시멘트의 수화반응시 반응성에 영향을 미치는 Alite 및 Belite의 결정 Size에서 20~30μm가 대부분을 이루어 상당히 양호하였으며, 시멘트의 물리적특성에 영향을 미치는 분해현상 및 Size 편차 또한 상당히 양호한 수준이였다. 다음으로 ㉕와 ㉖ 석회석이 2종으로서 Alite 및 Belite의 결정 Size는 양호한 수준이나 1종에 비해서 다소 큰 편이며, 분해현상은 Belite의 경우는 1종과 비슷하나Alite의 경우 다소 불량하였다. 마지막으로 ㉗, ㉘, ㉙ 석회석이 3종으로서 타군에 비해서 Alite 및 Belite의 결정 Size가 다소 큰 편이였으며, 분해현상 또한 Alite의 경우 2종과 비슷하거나 다소 심하였고 Belite의 경우는 타군과 대동소이하게 양호한 수준이였으나, 특히 ㉘의 경우 Belite의 분해현상 또한 타군에 비해 많이 열악한 수준이였으며 ㉙의 경우는 그 결정량이 극히 소량인 관계로 Belite의 분해현상에 대해서 언급하기 위해서는 좀 더 자세한 분석이 요구된다.

<표 10> Raw Mix별 소성후 f-CaO 함량 (단위 : %, min)

	고 품 위				중 품 위				저품위
	㉑	㉒	㉓	㉔	㉕	㉖	㉗	㉘	㉙
f-CaO	1.06	1.00	1.06	1.13	1.00	1.15	1.28	1.13	1.35
Holding-time	30	60	30	25	15	25	55	20	90

<표 11> 클린커 결정학적 비교 분석

	고 품 위				중 품 위				저품위
	㉑	㉒	㉓	㉔	㉕	㉖	㉗	㉘	㉙
결정량(A/B)	小/多	약小/ 약多	小/多	약小/ 약多	小/多	약小/ 약多	약小/ 약多	약小/ 약多	극小/ 극多
결정Size(A/B)	양호/ 양호	양호/ 양호	양大/ 양호	양호/ 양호	양호/ 양호	약大/ 양호	약大/ 약大	양大/ 양호	大/大
Size편차(A/B)	中/中	大/大	中/中	小/中	大/大	中/中	中/中	大/小	大/大
분해현상(A/B)	양호/ 양호	약분해/ 양호	약분해/ 양호	양호/ 양호	양호/ 양호	약분해/ 양호	약분해/ 양호	약분해/ 양호	약분해/ 양호

Note) A : Alite, B : Belite

결론적으로 클린커의 결정상을 지배하는 요소는 석회석의 품위 보다는 석회석의 광물학적 특성이 더 많이 좌우한다고 판단이 되며, 현미경 분석 결과를 간략하게 <표 11> 및 <그림 4, 5, 6>에 나타내었다.

#### 4. 산지별 석회석 이용 시멘트의 물리적 특성

"제3장 산지별 석회석 이용 클린커의 소성 특

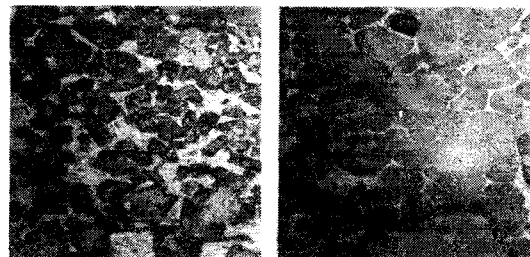
성"분석을 위해 현장조건을 적용시켜 만든 클린커를 이용하여 제조한 시멘트를 본 연구의 대상 시료로 하였다.

#### 4.1 실험방법

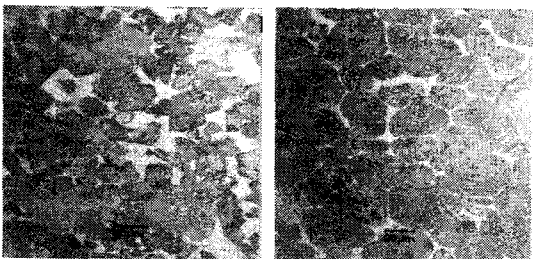
산지별 석회석을 이용 소성한 클린커를 Jaw-Crushing 및 Pulverizing을 통하여 어느 정도 미분쇄 시킨 후 시멘트 내의 SO<sub>3</sub> 함량을 당사관리 기준인 2.3%에 맞게 준비된 화학석고와 혼합



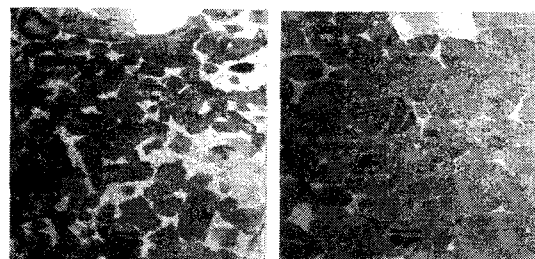
a) ㉑석회석을 이용한 현미경 사진



b) ㉕석회석을 이용한 현미경 사진

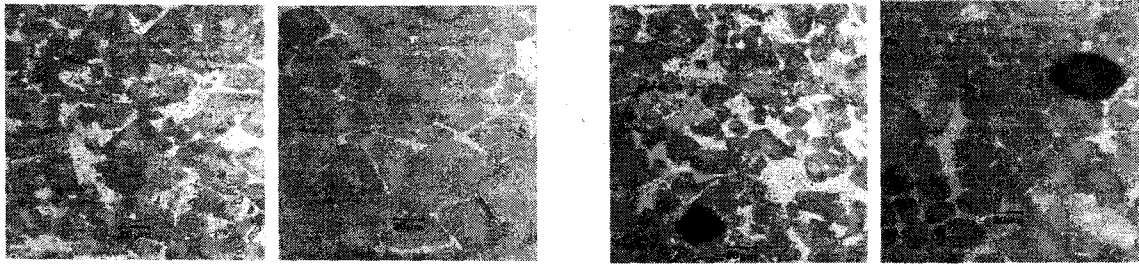


c) ㉓석회석을 이용한 현미경 사진



d) ㉗석회석을 이용한 현미경 사진

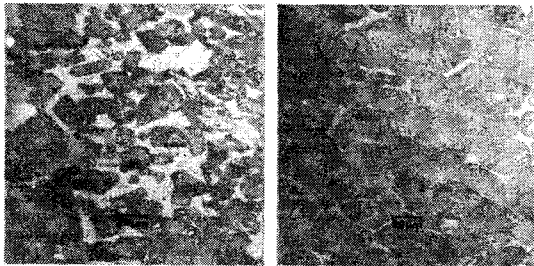
<그림 4> 시멘트 제조용 클린커 현미경 관찰 사진 (1종)



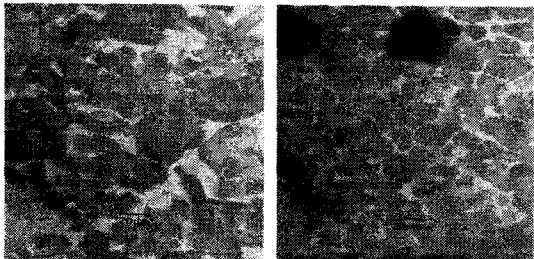
a) ②석회석을 이용한 현미경 사진

b) ④석회석을 이용한 현미경 사진

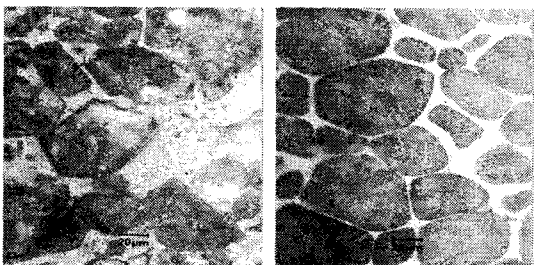
<그림 5> 시멘트 제조용 클린커 현미경 관찰 사진 (2종)



a) ②석회석을 이용한 현미경 사진



b) ⑥석회석을 이용한 현미경 사진



c) ③석회석을 이용한 현미경 사진

<그림 6> 시멘트 제조용 클린커 현미경 관찰 사진 (3종)

하여 실험실 Ball mill을 이용 Blaine 3350 ±100 cm<sup>2</sup>/g이 되도록 하여 각 산지별로 3kg씩의 시멘트를 제조하였다.

위와 같이 제조된 시멘트는 Blaine, 잔사 45, 90 $\mu$ m, 주도, 응결, 안정도, Flow, 압축강도 등 KS규격에 따라 물리적 특성에 대한 분석을 실시하였다.

#### 4.2 실험결과 및 고찰

각 산지별 석회석을 이용하여 소성한 클린커를 시멘트로 제조하여 클린커의 물리적 특성을 분석한 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다. (<표 12> 참조)

우선 시멘트의 여러 물리적 특성에서 가장 중요하게 여겨지는 압축강도에 대해서 먼저 살펴보면, 산지별 석회석에 따른 공통된 경향은 찾을 수 없었지만, 3일 강도에서 클린커의 결정형성이 우수한 ①과 ①석회석이 가장 낮은 수준이었으며 결정형성이 다소 불량한 수준이었던 ②과 ③석회석의 경우가 3일 강도 발현이 우수하게 분석되었다. 7일 강도 또한 3일 강도와 비슷한 양상을 보였다.

그러나 28일 강도를 볼 때 3,7일 강도에서 보이던 패턴에 변화가 나타났다. 우수한 수준의 3,7일 강도를 가지던 ②과 ③석회석이 28일 강도를 측정할 결과 상대적으로 많이 떨어진 것을 볼 수 있다. 반면에 3,7일 강도에서 그다지 두각을 나타내지 않던 ①, ④ 및 ⑥석회석의 경우 28일 강도에 급격한 상승을 가져왔다.

그 외에 ⑤석회석은 3, 7, 28일 강도 모두에서 계속 우수한 수준을 유지하였으며, ①과 ④석회석은 28일 강도에서도 3,7일 강도와 비슷한 양상을 가져왔다. 반면 ⑥석회석의 경우 시간이 지날



&lt;표 12&gt; 산지별 석회석으로 제조한 시멘트의 물리 특성

		Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	잔사(%)		주도 (%)	응결		안정도 (%)	Flow (mm)	압축강도(kg/cm <sup>2</sup> )		
			45 $\mu$ m	90 $\mu$ m		초결 (min)	종결 (Hr)			3일	7일	28일
고품위	㉑	3370	20.44	0.74	23.08	390	10:30	0.05	190	152	251	471
	㉒	3432	19.24	0.64	23.00	365	9:45	0.05	193	196	300	513
	㉓	3372	24.34	0.94	22.77	420	11:00	0.04	188	153	251	462
	㉔	3436	23.28	0.94	22.86	330	9:40	0.07	190	156	279	485
중품위	㉕	3279	24.46	1.04	22.77	430	11:10	0.24	188	131	225	419
	㉖	3451	19.38	0.78	23.15	350	9:50	0.14	188	193	299	458
	㉗	3578	21.58	0.78	22.60	345	9:35	0.10	190	211	328	450
	㉘	3490	23.05	1.26	22.90	420	10:30	0.11	185	180	265	433
저품위	㉙	3528	20.07	1.41	23.07	310	8:20	0.57	180	201	340	452

수록 상대적으로 큰 차이는 아니었지만 강도하락을 가져왔다.

잔사의 경우 대체로 45 $\mu$ m와 90 $\mu$ m 잔사 사이에 높은 상관성을 나타냈으나 ㉑ 및 ㉙ 석회석의 경우에는 45 $\mu$ m 대비 90 $\mu$ m 잔사 비율이 월등히 높았다.

주도는 이번 실험결과를 볼 때 각 산지별 석회석을 이용하여 제조한 각 시멘트의 주도값은 22.60~23.15%내에 분포하며 뚜렷한 차이를 보이지 않았다.

응결은 전반적으로 초결이 310분~420분 사이에 분포하고 종결은 8시간~11시간 사이에서 분포하는 것을 볼 수 있다. ㉕, ㉑, ㉓, ㉔ 석회석의 경우 초결 및 종결이 모두 늦었으며, ㉙ 석회석의 경우 상대적으로 빠르게 나타났다.

## 5. 종합결론

각 산지별 석회석 9종, 즉, ㉑지역 3종 (㉓, ㉔, ㉙), ㉒지역 2종 (㉖, ㉗), ㉒지역 4종 (㉑, ㉒, ㉔, ㉕)으로 석회석의 일반적인 특성 및 클린커의 소성 특성과 시멘트의 물리적 특성을 비교·분석하였다. 그 결과 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

### 5.1 산지별 석회석의 일반적 특성

1) 산지별 석회석의 광물학적 특성을 조사한 결과, ㉑지역 석회석은 타 지역에 비해 Calcite 입도가 크며, 치밀한 모자이크 조직이었으며, 혼입된 광물 중 특히, Quartz의 결정크기가 매우 컸다. 특히, ㉔ 석회석의 경우 조립질의 경향이 뚜렷하였다. 반면에 ㉒, ㉒지역의 석회석의 경우 괴상의 미세립질의 Calcite 입도를 나타내었다.

2) H.G.I 및 Ball mill을 이용하여 분쇄특성을 조사한 결과 전반적으로 Calcite 및 Quartz의 결정입도가 큰 ㉑지역의 석회석이 피분쇄성이 낮은 수준이었으며, 특히 ㉔ 및 ㉙의 피분쇄성이 매우 낮은 수준을 나타내었다. 반면에 미세립질인 ㉒지역 석회석의 경우 매우 높은 피분쇄성을 나타내었다.

### 5.2 산지별 석회석 이용 클린커의 소성 특성

1) 소성성 시험결과, 석회석의 결정 입도가 크고, 석회석 및 규석에서의 SiO<sub>2</sub> 유입량이 많을수록 소성성 저하현상이 나타났다. 특히 ㉑지역

⑥, ⑦ 석회석의 경우 타 지역에 비해 석회석 내  $\text{SiO}_2$ 의 함량이 높고, 비교적 결정입도도 큰 것으로 나타나 소성성 저하 현상을 관찰할 수 있었다.

- 2) 현미경을 통해서 본 클린커의 결정학적인 관점에서 ⑦지역 석회석을 이용하여 소성한 클린커는 결정이 비교적 조대하였으며, Alite 및 Belite의 분해현상 또한 다소 불량한 수준이었다.

### 5.3 산지별 석회석 이용 시멘트의 물리적 특성

- 1) 압축강도에서는 ⑥과 ⑦석회석이 3,7일강도가

높았으며, ①과 ①석회석의 경우 상대적으로 낮은 수준이었다. 28일강도에서는 ①,②,③,④ 석회석이 급격한 증가를 보였으나, ⑤과 ⑦석회석의 경우 28일강도 발현율이 현저히 떨어지는 것으로 나타났다.

- 2) 시료별  $45\mu\text{m}$ 와  $90\mu\text{m}$ 잔사율 사이에서 높은 상관관계를 나타냈으나, ⑥과 ⑦석회석의 경우  $45\mu\text{m}$ 잔사율 대비  $90\mu\text{m}$ 잔사율이 월등히 높았다. 따라서 ⑦지역 석회석을 사용한 경우 타 석회석에 비해 클린커의 분쇄 특성이 양호하지 않은 것으로 나타났다.

- 3) 응결의 경우 ①,②,①,④석회석의 경우 초결점 및 종결점이 늦게 나타났으며, 상대적으로 ⑦석회석의 경우 빠른 초결을 나타내었다.