

## 實驗計劃法에 의한 Clinker 品質의 最適 燒成條件에 關한 研究

朴炳哲 · 吳熙鉾

雙龍洋灰工業株式會社

### Abstract

Cement 物理特性은 수많은 要因들의 複雜한 相互作用에 의해 決定되며 이들 要因의 特性檢討와 管理는 Cement 品質 上에 있어 先決問題라 하겠다.

本 實驗에서는 이들 要因中 1 次로 LSF, Limestone Cooling 條件등 3 因子를 各各 (2)수준으로 하여 직교배열법  $L^8(2^7)$ 에 의하여 전기로에서 실험하였으며 다음과 같은 結論을 얻었다.

- 1) Burnability는 LSF와 상관관계가 있다. (技術的인 面과 一致)
- 2) Clinker grindability: S:A=3:1 Limestone 混合使用 燒成한 Clinker에 비해 S-Limestone 單獨使用 Clinker의 粉砕度가 低下한다. 이는 A Lime 混用 Clinker의 경우 Alkali 增加(0.2%)로 인한 Crystal State (Porous)에 기인한 것으로 보이며 粉砕度는 粉砕時間費(G. T. R)로서 3%차가 있었다
- 3) Soundness (Autoclave): LSF와 유의차 있는 것으로 나타났다. 이는 LSF에 의한 Free CaO 增加로 해석할 수 있다.
- 4) Compressive Strength: 「強度測定誤差 分散에 關한 檢討와 對策實驗後(現在 進行中) 再檢討하기로 한다.
- 5) 本 最適 燒成條件實驗은 계속해서 Series로 進行할 계획이다.

### 1. 實驗目的

Cement 物理性能에 영향을 미치는 主因子를 찾아原料配合 및 製造工程에 適應함으로써 Cement 品質向上計劃의 첫단계 기초실험을 기도하고자 하였다.

### 2. 實驗方法

#### 2.1 Raw mix 試料準備

(1) Pulverizer에 通過한(2mm 이하) 名 原料(석회석 粘土, 모래, 철광석)을 配合比대로 혼합하여 4kg을 Ball Mill에서 Mill Blaine  $4100 \pm 50 \text{ cm}^2/\text{g}$ 되게 Grinding 하여 Test 시료로 했다.

(2) 現場條件과 一致하기 위하여 Raw mix 4kg 當  $\text{K}_2\text{SO}_4$  16g과  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  56g 을 첨가 Grinding 했다.

#### 2.2 成球 및 Burning

(1) 實驗順序는 粉砕, 配合, 成球, 燒成, 測定을 random 하게 했으며 (No. 6, 7, 5, 8, 4, 1, 3)

(2) Raw mix 成球는 23% 물을 加하여 mixing 한후 4gr씩 分취하여 成形했다.

(3) 성구한후  $110^\circ\text{C}$ 에서 3 시간동안 건조한후  $950^\circ\text{C}$ 에서 2 시간동안 가소하였다.

(4) Burning condition:  $1450^\circ\text{C}$ 에서 80분

(5) 1 회 燒成量: Clinker Base로 300g씩 燒成 2 회 分을 mixing하여 物理試驗用 시료로 했다.

(6) 燒成은 pt plate로 내벽을 입힌 fire brick box

에서 했다.

### (7) Cooling Condition

Rapid Cooling: 1450°C에서 80分 燒成 후引出하여 金  
 屬제 선풍기로 5分間 냉각

Slow Cooling: 1450°C에서 80分 燒成 후 스윗치를 끄고  
 1100°C 될때까지 爐內에서 냉각(40分)한후 인출 금성  
 계 선풍기로 5分間 냉각.

### 2.3 Cement 조제 및 物理시험

(1) Cement 조제는 天然석고 3% 첨가하여 600g을  
 자기 Mill에서 Blaine 3100±20으로 粉碎했다.

(2) 강도 Test는 Mini Mold 및 Mini Temper를 사  
 용하였으며 其他方法은 K. S와 같고 (Mold size×3cm³)

參考: Temper: 다짐面積 2.6cm², 무게 660g로서  
 다질때에는 Mold 1cm 상방에서 自然 낙하시켜 다  
 졌으며 다짐回數는 5回 반복했다.

(3) Ball Coating (Clinker)은 grinding後 Ball에 부  
 착된 linker를 별도로 털어 무게를 測定했다.

(4) Clinker Grindability: Clinker 600g을 자기 Mill  
 에서 Blaine 3100±20으로 粉碎할때 所要시간을 測定  
 했다.

### 3. Raw mix 調製

#### 3.1 原料成分

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO
Limestone A	7.9	2.6	1.0	48.0
S	4.4	1.6	0.6	50.8
Clay (이도리)	67.1	14.7	6.3	3.3
Sand	79.9	9.5	2.1	1.8
Iron ore	23.5	3.9	73.5	

#### 3.2 要因 및 수준 (3 인자 2 수준 실험배치)

요인	(A)	(B)	(C)
수준	Limestone	Cooling Condition	LSF
1	A <sub>1</sub> S-only	Rapid	B <sub>1</sub> C <sub>1</sub> 91
2	A <sub>2</sub> S+A=3:1	Slow	B <sub>2</sub> C <sub>2</sub> 94
※1) Cooling Condition	{ Rapid: 1450°C (80分) → room Temp Slow: 1450°C (80分) → 1100°C (40分) → room Temp		

2) SM: 2.5 }  
 IM: 1.7 } Const,

#### 3.3 原料의 配合比 및 成分

試料 No.	要因別	配 合 比 (%)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	LSF	SM	IM	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	비 고
1	A <sub>1</sub> B <sub>1</sub> C <sub>1</sub>	83.3L+11.5C+3.95S+1.3I	14.81	3.44	2.28	42.77	91.3	2.59	1.51	0.65	1.02	S-only
2	A <sub>1</sub> B <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	83.9L+11.1C+3.7S+1.3I	14.40	3.37	2.24	43.05	94.3	2.57	1.50	0.68	1.06	C:S=3:1수 입찰광석
3	A <sub>1</sub> B <sub>2</sub> C <sub>1</sub>	83.3L+11.5C+3.9S+1.3I	14.81	3.44	2.28	42.77	91.3	2.59	1.51	0.60	1.06	S-only
4	A <sub>1</sub> B <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	83.9L+11.1C+3.7S+1.3I	14.40	3.37	2.24	43.05	94.3	2.57	1.50	0.65	1.04	
5	A <sub>2</sub> B <sub>1</sub> C <sub>1</sub>	84.5L+10.7C+3.5S+1.3I	14.77	3.56	2.30	42.74	91.2	2.52	1.55	0.83	1.12	S:A=3:
6	A <sub>2</sub> B <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	85.1L+10.2C+3.4S+1.3I	14.37	3.49	2.29	43.03	94.1	2.49	1.52	0.72	1.10	
7	A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> C <sub>1</sub>	84.5L+10.7C+3.5S+1.3I	14.77	3.56	2.30	42.74	91.2	2.52	1.55	0.58	1.14	
8	A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	85.1L+10.2C+3.4S+1.3I	14.37	3.49	2.29	43.03	94.1	2.49	1.52	0.65	1.12	

例: A<sub>1</sub>B<sub>1</sub>C<sub>1</sub> { Limestone: S : A=3 : 1 Mixing  
                   { Cooling: 1450°C에서 rapid cooling  
                   { LSF: 91

A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C<sub>2</sub> { Limestone: S-only  
                   { Cooling: 1450°C → 1100°C → rapid Cooling  
                   { LSF: 94           slow Cooling

## 4. 試驗結果

## 4.1 化學成分 (Clinker)

	No. 1 (A <sub>1</sub> B <sub>1</sub> C <sub>1</sub> )	2 (A <sub>1</sub> B <sub>1</sub> C <sub>2</sub> )	3 (A <sub>1</sub> B <sub>2</sub> C <sub>1</sub> )	4 (A <sub>1</sub> B <sub>2</sub> C <sub>2</sub> )	5 (A <sub>2</sub> B <sub>1</sub> C <sub>1</sub> )	6 (A <sub>2</sub> B <sub>1</sub> C <sub>2</sub> )	7 (A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> C <sub>1</sub> )	8 (A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> C <sub>2</sub> )
F CaO	0.4	0.7	0.4	0.6	0.4	0.5	0.4	0.5
Na <sub>2</sub> O	0.61	0.58	0.59	0.58	0.59	0.58	0.61	0.58
K <sub>2</sub> O	1.14	1.10	1.16	1.10	1.31	1.26	1.24	1.28
I giloss	0.2	0.3	0.2	0.3	0.1	0.1	0.2	0.1
	L(Mixing) C(Rapid) L (91)	L(M) C (R) L(94)	L(M) C (S) C (91)	L(M) C (R) L (91)	L(S-only) C (R) L (91)	L(S-only) C (R) L (94)	L(S-only) C (S) L (91)	L(S-only) C (S) L (94)

## 4.2 物理性能

## (1) Grindability 및 Ball Cooling

性能別 시료別	Blaine	Grinding time (mm)	Time Ratio	88μ %	44μ %	Ball Coating
No. 1	3150	93	103.2	0.11	2.9	115g
2	3140	95	103.6	0.10	2.7	
3	3110	92	103.2	0.12	3.0	
4	3140	93	103.2	0.10	3.8	108g
5	3140	72	100.3	0.09	2.5	
6	3120	70	100.0	0.10	2.6	
7	3090	71	100.1	0.10	2.9	
8	3130	72	100.3	0.09	2.6	

## (2) Autoclave &amp; Compressive Strength

No.	Strength				비 고
	Auto- clave	Flow	3ds	7ds	
1	0.14	47/212	162	194	
2	0.06	47/210	168	216	
3	0.12	47/214	173	213	
4	0.06	46.5/210	200	230	
5	0.16	47/212	182	248	
6	0.04	47/216	188	229	
7	0.14	46.5/209	185	230	
8	0.06	47/213	187	225	

## 5. 實驗結果에 對한 考察

## 5.1 理論의 배경

LSF 상승의 영향

- 1) LSF 上昇은 C<sub>3</sub>S의 상승을 의미하며 조기강도 상승
- 2) Setting Time 단축(但, Alkali, C<sub>3</sub>A 일정)
- 3) 열소모율 상승 (FCaO)
- 4) Cement中 SO<sub>3</sub>上昇 (C<sub>3</sub>S가 C<sub>2</sub>S에 비해 수확數가 빠르기 때문, (Super Velo Cement에서는 SO<sub>3</sub> 3.6%까지 상승

Limestone

- 1) Burnability과 Grindability는 Limestone 결정상태 및 조성에 따라 달라짐
- 2) Alkali 및 MgO Content에 따라 burnability Crystal 이 달라짐.

Cooling(서냉에 의해)

- 1) C<sub>3</sub>S R相 (Rhombohedral Mono-Clinic Crystal→Trigonal Crystal)

M 相←T 相으로 강도 저하

- 2) C<sub>2</sub>S : α→β→γ 전이에 따라 강도가 變換.
- 3) C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>AF가 Crystal 상태로 존재 Setting Trouble 및 (False & Quick Setting) 후기 강도 저하
- 4) MgO : 급냉에 의해 C<sub>4</sub>AF 및 C<sub>3</sub>S에 Solid solution 으로 存在한다.

서냉 { 1250°C이하 서냉→C<sub>3</sub>S에 MgO가 용출  
→Periclase  
900°C이하 서냉→C<sub>4</sub>AF에 MgO가 용출  
→Periclase

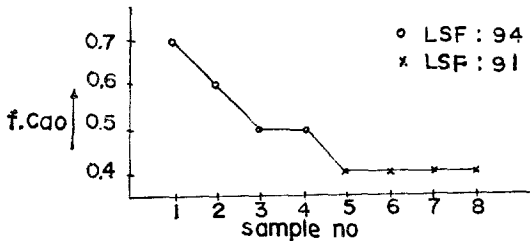
하여 팽창이 달라진다.

- 5)  $R_2SO_4$ : 급냉되면  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$ 에 Solid Solution으로 존재, 냉각되면 용출, 수용성  $R_2SO_4$ ,  $R_2O$ ,  $R_2CO_3$ 로 존재하여 Setting, Soundness 강도 불량

## 5.2 項目別 考察

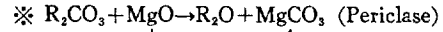
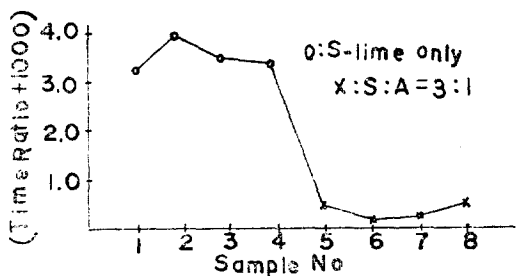
### (1) Burnability (F CaO)

No.	1	2	3	4	5	6	7	8
F CaO	0.4	0.7	0.4	0.6	0.4	0.5	0.4	0.5
實驗 條 件	L(M) C(R) L(91)	L(M) C(R) L(94)	L(M) C(Slow) L(91)	L(M) C(S) L(94)	L(S-only) C(R) L(91)	L(S) C(R) L(94)	L(S) C(S) L(91)	L(S) C(S) L(94)



### (2) Grindability (Clinker) (Blaine 3100±50 기준)

No.	1	2	3	4	5	6	7	8
Grinding Time Ratio	103.2	103.6	103.2	103.2	100.3	100.0	100.1	100.3
實驗 條 件	L(M) C(R) LSF(91)	L(M) C(R) L(94)	L(M) C(S) L(91)	L(M) C(S) L(94)	L(S) C(R) L(91)	L(S) C(R) L(94)	L(S) C(S) L(91)	L(S) C(S) L(94)



→ 부피 283배 증가

- 6) Grindability: 서빙의 경우 결정關係로 grindability는 저하된다.

分散分析表

要 因	SS	df	ms	Fo	
A	1.11	1	0.11	10	$\sigma_E^{12} + 4\sigma_A^2$
B	0.12	1	0.12	1.0	$'' + 4\sigma_B^2$
C	6.12	1	6.12	51*	$'' + 4\sigma_C^2$
A×B	0.12	1	0.12	1.0	$'' + 2\sigma_A \times B^2$
A×C	1.11	1	1.11	10	$'' + 2\sigma_A \times C^2$
E	0.24	2	0.12		

結果考察: F CaO는 要因 C (LSF)에 影響을 5%로 有의 有 統計的 考察에서 보면 要因中 LSF만이 burnability에 影響을 주는 因子로 되어 있는데 이는 이론적 배경에서 考察해본 LSF에 關한 이론과 一致함을 말하고있다.

分散分析表

要 因	SS	df	ms	Fo	E(ms)
A	1953	1	1953	380.7**	$\sigma_E^2 + 4\sigma_A^2$
B	1.12	1	1.12	—	$'' + 4\sigma_B^2$
C	1.12	1	1.12	—	$'' + 4\sigma_C^2$
A×B	3.13	1	3.13	—	$'' + 2\sigma_A \times B^2$
A×C	3.13	1	3.13	—	$'' + 2\sigma_A \times C^2$
E	10.24	2	5.12	—	

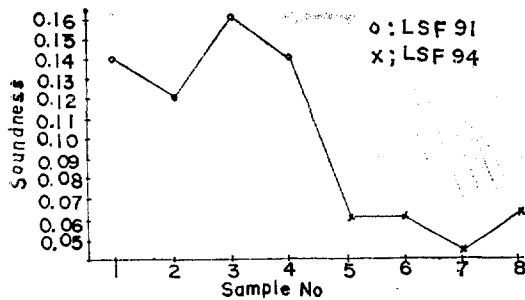
結果考察: 本實驗結果에 依하면 Grindability는 要因 A에 主효가 있다.

統計的으로 보아 Limestone의 種類만이 Clinker에 Grindability 영향이 있는 것으로 되어 있는데 이는 Limestone에 따라 Alkali含

量이 달라지고 이 Alkali가 Crystal에 영향을 주었고 것으로 해석할 수 있으나 再實驗 再檢討를 要한다. (本 實驗中 冷却效果는 Clinker 試料量과 처리 關係도 실질적으로 Rapid와 Slow가 區別되지 않다)

### (3) Soundness (Autoclave)

No	1	2	3	4	5	6	7	8
Autoclave	0.14	0.06	0.12	0.06	0.16	0.04	0.14	0.06
實驗 條件	L(M) C(R) LSF(91)	L(M) C(R) L(94)	L(M) C(S) L(91)	L(M) C(S) L(94)	L(S) C(R) L(91)	L(S) C(R) L(91)	L(S) C(S) L(91)	L(S) C(S) L(94)



分散分析表

要 因	SS	df	ms	Fo	E(me)
A	0.5	1	0.5	—	$\sigma_c^2 + 4\sigma_A^2$
B	0.5	1	0.5	—	$'' + 4\sigma_B^2$
C	144.5	1	144.5	57.8*	$'' + 4\sigma_C^2$
A×B	0.5	1	0.5	—	$'' + 2\sigma_{A×B}^2$
A×C	18	1	18	—	$'' + 2\sigma_{A×C}^2$
E	5.0	2	2.5	—	$''$

結果考察: Autoclave는 요인 C(LSF)와 위험율 5%로 유의한다.

結果的으로 LSF만이 영향을 주는 것으로 되어 있는데 理論的으로 보아 High LSF→High Free CaO→High Expansion으로 해석할 수 있으며 이론적으로 Cooling이 영향을 주게 되어 있으나 冷却實驗 실패로 검토되지 않았음. (Assignable Caus 가 인정됨)

### (4) 3ds 강도

No.	1	2	3	4	5	6	7	8
3 ds	162	168	173	200	182	188	185	187
7 ds	199	216	213	230	248	229	230	225

統計的 考察

分散分析表

要 因	SS	df	ms	Fo	E(ms)
A	190	1	190	3.34	$\sigma_E^2 + 4\sigma_A^2$
B	253	1	253	4.45	$'' + 4\sigma_B^2$
C	210	1	210	3.70	$'' + 4\sigma_C^2$
A×B	190	1	190	3.34	$'' + 2\sigma_{A×B}^2$
A×C	78	1	78	1.37	$'' + 2\sigma_{A×C}^2$
E	114	2	57	—	$''$
계	1,035	7			

結果考察: 3ds 강도는 요인별 유의차가 없다.

통계적으로 유의차 없다고 되어 있으나 技術的으로 보아 강도 測定의 測定 오차 關係와 상관 있을 것으로 본다. 따라서 현재 實施中인 「강도測定 오차 分散의 검토와 對策」이 강구된후 再검토를 요한다.

### 5.3 要因別 考察(但 강도 除外)

Limestone: Clinker 粉砕度에 있어서는 S-Lime 單獨 사용 Clinker 보다 S.A-Lime 混用이 좋은 것으로 나타났다. 其他 物理 特性은 Limestone 別로 別차이 없다.

理論的 해석: 技術的인 면에서 불매 Clinker Grindabil-

(추정) ity는 S.M.I.M 낮을수록 나쁘다 이 S.M, I.M.이 一定한 경우도 Cooling 條件에 依한 C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>AF, 의 존재상태 (Glass State→좋다, Crystal State→나쁘다)에 따라 달라지며 Raw Material의 物理特性이나, C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S와는 별 상관인 없는 것으로 되어있다.

이런 點에서 불매 上記 結果는 A-Limestone 混用시 Clinker 中 Alkali 含量증가(0.2%)

## 顯微鏡 觀察 結果

	1	2	3	4	5	6	7	8
C <sub>2</sub> S 윤각	선명	선명	불명	선명	선명	선명	선명	불명
복 굴 절	0.0054	0.0048	0.0052	0.0056	0.0054	0.0084	0.0056	0.0055
C <sub>2</sub> S 윤각	불명	선명	불명	선명	보통	선명	불명	선명
C <sub>2</sub> S 색도	황 황갈	담황 황	황갈 청탁	담황 황	황 황갈	담황 황	황 황갈	담황 황
	30 50	30 40	60 20	30 30	40 30	40 30	30 50	20 50
준 정	小	小	中	小	小	小	中	小
비 고	Cooling 不良	양 호	C <sub>2</sub> S Size 중립 이상이 50% 이상	양 호	양 호	C <sub>2</sub> S 미립 이 많다		

로 인한 Clinker 결정의 Porous에 기인(?)  
한 것으로 본다.

Cooling: Cooling條件과 物理特性은 상관인 없는 것으로 나타났다. 이론적인 면에서 불매 냉각 條件과 物理特性간에는 여러가지 상관 관계가 당연한 데도 본 실험에서는 冷却條件에 따른 상관인 없는 것으로 나타났다.

특히 顯微鏡 觀察 結果에 依하면 冷却條件別로 冷却程度의 차이가 없는 것으로 보아 이는 實驗 조작(냉각조건)에 原因이 있으며 再實驗이 要求 됨. (冷却量 용기등)

LSF: Burnability (F. CaO), Soundness에 유의차 있다. 이는 理論的인 點과 一致한다.

- (1) Burnability: LSF가 높을수록 나쁘다.
- (2) Autoclave: LSF의 上昇으로 F. CaO가 增加되며 이로 인하여 팽창도 증가
- (3) 강 도: 「강도測定오차 分散의 검토」完了後 결론 위계임

## 6. 結 論

- (1) Burnability는 LSF와 상관 關係가 있으며 이는 技術的인 面과 一致한다. 즉 LSF는 Burnability의 重要한 Factor이다.

(2) Grindability (Clinker): S-Limestone 사용 Clinker 가 A-Lime 혼합 사용. linker에 비해 粉碎度가 나쁜 결과로 나타났다. S. M, I. M에 測定條件에서도 이러한 現象은 A-Limestone 사용으로 인한 Alkali Content 증가로서 Clinker 결정의 Porosity 때문인 것으로 본다.

(3) Soundness: 本 實驗에서는 LSF와 유의차 있는 것으로 나타났다. Soundness의 Factor (MgO, 존재 상태 및 量 F. CaO 量)중 本 實驗에서는 MgO의 영향 즉 Cooling Condition에 따른 Periclase 狀態와 Soundness의 關係를 檢討하였으나 유의 없는 것으로 나타났다.

理由: 顯微鏡 觀察에 의하면 C<sub>2</sub>S의 色度로 판단하여 冷却條件에 따라 별 차이가 없으며 이는 實驗提作상의 問題로 再檢討를 要한다. 즉 1回 燒成量과 引出後의 再檢討가 要求된다.

- (4) 強度  
강도 測定 오차 分散의 검토 完了後 結論 爲計임.
- (5) 本實驗中 冷却問題  
강도測定 오차 問題等으로 滿足할만한 結果를 얻지 못했으나 Autoclave 膨脹關係, Clinker Grindability 등 더 깊이 시도해야 할 興味있는 研究課題로 던져주었다.