

포틀랜드 시멘트 크링카의 生成反應

崔 相 紇
〈漢陽大學校教授 · 工博〉

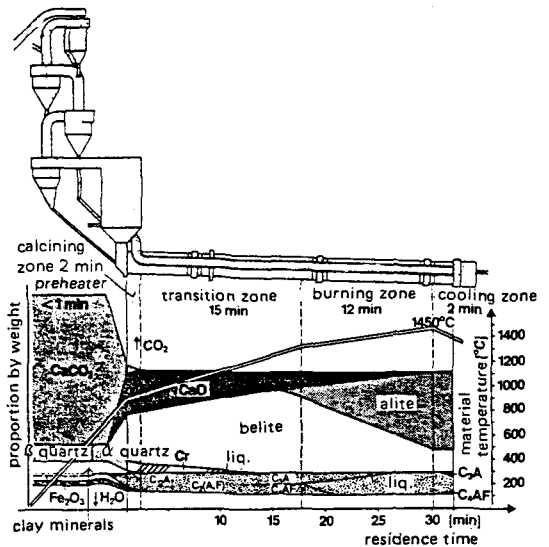
1. 포틀랜드 시멘트 크링카의 생성반응 개요

포틀랜드 시멘트 크링카는 석회질 원료, 점토질 원료, 규산질 원료 및 산화철 원료를 적당량씩 배합하여 약 1,450°C의 높은 온도에서 그 일부가 녹아 소결할 때까지 소성하여 얻어진 것으로 그 주성분은 CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃ 및 SiO₂로 된 화합물인 C₃S, C₂S, C₃A 및 C₄AF상이다. 포틀랜드 시멘트 크링카의 생성반응 기구와 속도에 대하여는 많은 연구가 행하여졌는데 그 반응은 액상이 일부 수반되는 고상반응이다.¹⁾

시멘트 원료 조합물은 가열됨에 따라 점토질 원료 성분과 석회질 원료의 분해 생성물인 CaO와의 반응, 원료 중의 일부 저융점 성분에 의한 크링카 용액의 생성, 용액 존재하에서의 lime과 belite와의 반응에 의한 alite의 생성반응이 일어나, 1,450°C에 이르면 크링카 생성반응은 종결된다. 크링카는 냉각과정에서 용액상으로부터 aluminate와 ferrite가 석출된다(〈그림-1〉).

이 시멘트 크링카 생성반응을 대별하면 다음 네 부분으로 나누어진다.

- ① 용액 생성 이전(약 1,300°C 이하)의 반응
점토질 광물의 분해, 석회질 원료의 분해 및 이 분해 생성물 사이의 고상반응
- ② 용액 생성 반응
- ③ 용액 존재하(약 1,300~1,450°C)에서의 반응



〈그림-1〉 Reaction process in a kiln mounted on three tyres, with complete precalcination¹⁾

- ④ 용액 (1,450°C에서 약 25% 내외) 존재하에서 lime와 belite가 반응하여 alite의 생성
- ④ 크링카 냉각시 (1,450~1,200°C)의 반응
용액상에서 aluminate와 ferrite를 석출하며 alite와 belite의 동질 다형 전이

2. 크링카 생성에서의 enthalpy 변화

포틀랜드 시멘트 크링카 생성반응에서, 공업적 원료 광물 조성의 불확실성과 믿을 만한 열역학적 data의 부족으로 enthalpy 변화의 정확한 계산은

힘들다. 그러나 순수 화합물의 data를 사용하여 추정
 정은 가능하다.

크링카 생성에서의 전체 enthalpy 변화는 calcite
 의 큰 흡열 분해 반응에 지배되는 바 크다. 점토 광물
 의 분해도 흡열이나 calcite에 비하면 적다. lime과
 quartz로부터 β -C₂S의 형성은 다소 발열 반응이
 다. <表-1>에 주요 반응의 열역학적 data를 나타
 낸다.²⁾ 이 모든 값은 25°C 0.1 MPa에서의 값으로

반응이 일어나는 온도에서의 enthalpy의 변화는 다
 소 다르다. 크링카링 온도에서 C₂S와 CaO가 반응
 하여 C₃S를 생성하는 반응은 흡열에서 발열로 바뀐
 다.³⁾ 크링카 1kg을 생성하기 위한 출발 물질과 생
 성물의 양을 <表-2>와 같이 가정하고 계산한 ent
 halpy 변화(이론값)는 약 1,760kj/kg cl'이다.^{4,5)}
 다른 방법으로도 크링카 생성 enthalpy 변화를 계
 산할 수 있는데^{6,7)} 역시 같은 값을 보이고 있다.

Standard enthalpies of reaction²⁾

<表-1>

Reaction	ΔH (kj)	For 1kg of
CaCO ₃ (calcite) → CaO + CO ₂ (g)	+ 1,782	CaCO ₃
AS ₄ H (pyrophyllite) → α-Al ₂ O ₃ + 4SiO ₂ (quartz) + H ₂ O (g)	+ 224	AS ₄ H
AS ₂ H ₂ (kaolinite) → α-Al ₂ O ₃ + 2SiO ₂ (quartz) + 2H ₂ O (g)	+ 538	AS ₂ H ₂
2FeO · OH (goethite) → α-Fe ₂ O ₃ + H ₂ O (g)	+ 254	FeO · OH
2CaO + SiO ₂ (quartz) → β-C ₂ S	- 734	C ₂ S
3CaO + SiO ₂ (quartz) → C ₃ S	- 495	C ₃ S
3CaO + α-Al ₂ O ₃ → C ₃ A	- 27	C ₃ A
6CaO + 2α-Al ₂ O ₃ + α-Fe ₂ O ₃ → C ₆ A ₂ F	- 157	C ₆ A ₂ F
4CaO + α-Al ₂ O ₃ + α-Fe ₂ O ₃ → C ₄ AF	- 105	C ₄ AF

Values for starting materials and products at 25°C and 0.101 MPa, The value for C₄AF is for 20°C

Enthalpy of formation of 1kg of a Portland cement clinker²⁾

<表-2>

Starting materials treated as		Products treated as	
Calcite	1.20kg	C ₃ S	0.673kg
Quartz	0.10kg	β-C ₂ S	0.133kg
Pyrophyllite	0.15kg	C ₃ A	0.118kg
Kaolinite	0.04kg	C ₆ A ₂ F	0.064kg
Goethite	0.03kg	CaO	0.010kg

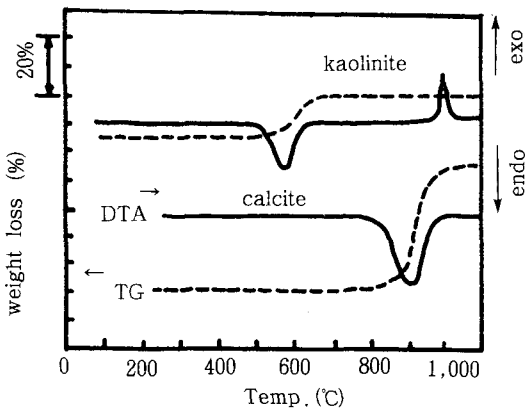
Component of reaction	ΔH (kj)
CaCO ₃ → CaO + CO ₂	+ 2,138
AS ₄ H (pyrophyllite) → α-Al ₂ O ₃ + 4SiO ₂ (quartz) + H ₂ O (g)	+ 34
AS ₂ H ₂ (kaolinite) → α-Al ₂ O ₃ + 2SiO ₂ (quartz) + 2H ₂ O (g)	+ 21
2FeO · OH (goethite) → α-Fe ₂ O ₃ + H ₂ O (g)	+ 9
3CaO + SiO ₂ (quartz) → C ₃ S	- 333
2CaO + SiO ₂ (quartz) → β-C ₂ S	- 98
3CaO + α-Al ₂ O ₃ → C ₃ A	- 3
6CaO + 2α-Al ₂ O ₃ + α-Fe ₂ O ₃ → C ₆ A ₂ F	- 7
Total	+ 1,761

Heat requirement in dry and wet process kilns(kj/kg of clinker)²⁾

<表-3>

	Dry*	Wet
Theoretical heat requirement for chemical reactions	1,807	1,741
Evaporation of water	13	2,364
Heat lost in exit gases and dust	623	753
Heat lost in clinker	88	59
Heat lost in air from cooler	427	100
Heat lost by radiation and convection	348	682
Total	3,306	5,699

* Dry kiln with suspension preheater.



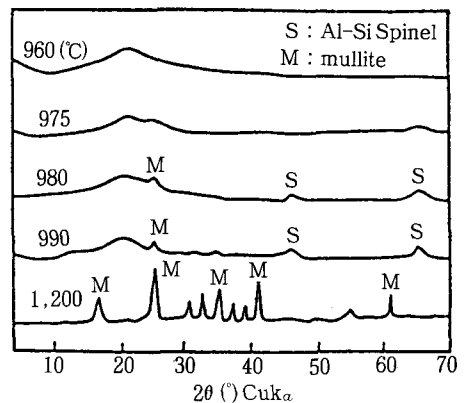
<그림-2> DTA and TG diagram of kaolinite and calcite

실제 크링카 제조 공정에서는 크링카, dust, 방출가스들이 갖고 나가는 열에 의한 열손실, 키른에서의 열손실 등으로 더 많은 열이 필요하다(습식의 경우는 물을 증발시키는데 요하는 부가적 열이 필요하므로 더욱 많은 열이 필요하다). <表-3>은 현대적 공정에서의 열 요구량을 비교한 것인데²⁾ 각각 전형적인 원료와 적절한 공정설계, 작동조건들을 가정된 경우이다.

3. 용액 생성 이전의 반응

1) 점토광물의 분해

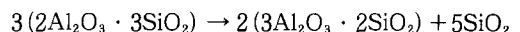
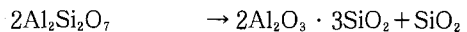
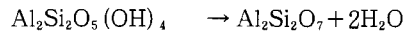
가열시 점토광물의 거동은 그 구조, 조성, 결정 크기 및 결정성에 의존한다. 일반적으로 층간수나 흡착수는 100~250°C에서 소실되고 500~600°C에서 탈 수산은 끝나며(<그림-2>), X선 회절도에서는



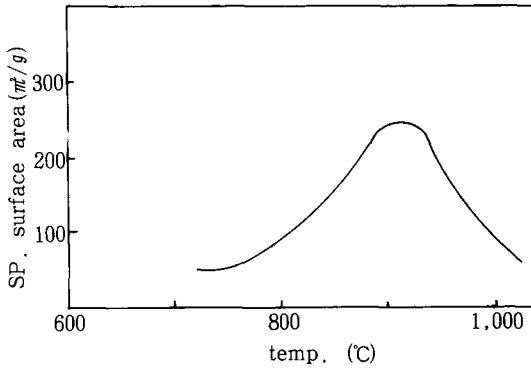
<그림-3> XRD patterns of kaolinite at various temperature

부정형 상태를 보인다. 약 800°C 이상에서 새로운 결정상 Al-Si spinel, cristobalite를 형성하기 시작하고 1,100°C 이상에서는 mullite를 형성한다. 이러한 변화는 다른 물질이 없을 때는 느리나, 첨가 물질은 반응을 가속화시킨다.

대표적 점토광물인 kaolinite의 경우 열분해는 다음과 같다.



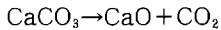
<그림-3>은 가열에 따르는 kaolinite의 변화를 보이고 있다. 550~600°C의 탈수에 의하여 생긴 무정형 상태는 DTA의 제2피크 직전까지 보이고 있으나 비정질 silica에 의한 halo가 보이고 있으며 제2 피크부터 Al-spinel이 나타나고 곧 mullite로 바뀌고 있다.



〈그림-4〉 Specific surface area of calcite on heating

2) 석회석 광물의 분해

석회석의 주성분인 calcite의 분해압은 894°C에서 1기압에 달하고 〈그림-2〉에서 보이는 바와 같이 분해는 흡열 반응이다.



calcite의 분해기구와 속도에 관하여도 많이 연구되었다. 반응은 계면의 표면으로부터 시작하여 점차 내부로 진행되고 반응물은 계면의 면적에 비례한다. 반응부는 CaO로 바뀌면서 기공이 많은 pseudomorph가 형성되며 큰 활성을 갖는다. 분해가 끝난 뒤에는 CaO 결정은 성장하면서 부피가 수축된다. 〈그림-4〉는 열분해 과정에서 비표면적 변화를 보인 것이다.

시멘트 크링카 소성시 분해가 큰 덩어리 형태로 일어나는 회전 가마에서는 분해가 완료되는데 상당한 시간(수분~수십분)이 요하나, 원료 미분말을 뜨거운 기류속에서 부유시켜 열분해시키는 부유하소 가마에서는 분해기구는 같으나 미분말이므로 분말 내부온도와 주위 가스온도가 사실상 같아지므로^{8,9)} 반응속도는 훨씬 빨라 분해는 수초내에 보통 90~95%가 완료된다.

3) 크링카 광물의 생성

석회석으로부터의 CaO와 점토 광물로부터의 SiO₂와의 고상반응은 1,100°C 정도로부터 활발해지며 먼저 C₂S가 생성된다. CaO의 양이 충분하면 1,200°C에서 SiO₂는 모두 C₂S로 되고 1,300~1,400°C에서 C₂S와 CaO와의 고상반응으로 C₃S가 생성하기는 하나 다른 성분들의 용해로 인한 액상이 다

소라도 생기지 않는 한 그 반응은 아주 느리다.

calcium aluminate상에 대하여는 좀 복잡하다. 순수한 시약으로부터는 초기 생성물로 CA, C₁₂A₇을 생성하며 1,100°C 이상에서 C₃A로 된다. CaO와 Al₂O₃에 Fe₂O₃가 존재하는 3성분계에서는 800°C 부근에서 C₂F를 생성하고 1,100~1,250°C에서는 C₄AF(실제로는 C₂A-C₂F 고용체로 그 조성은 일정하지 않다)로 되나 여기에 SiO₂가 가해지면 1,000~1,200°C에서 C₂AS가 일단 생성하나 다시 Fe₂O₃와의 반응으로 1,250°C부터 C₃A, C₄AF 및 액상으로 된다.

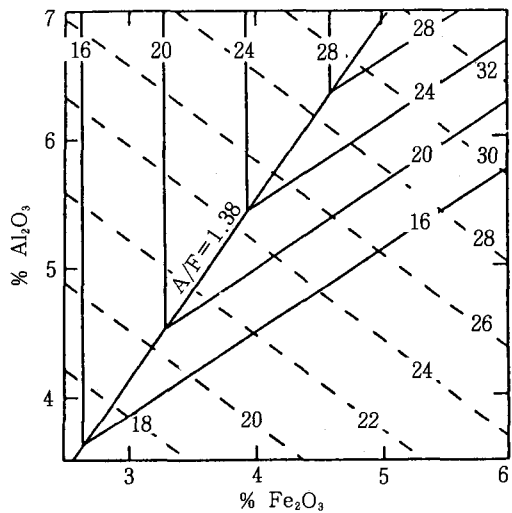
반응은 수증기에 의하여도 가속되므로¹⁰⁾ 시멘트 크링카나 precalciner에서는 영향을 미친다.

상당량의 액상이 생성되기 이하의 온도에서는 온도를 빠르게 올리는 것이 바람직하다.^{11~15)}

4. 용액 생성 이후의 반응

포틀랜드 시멘트 크링카의 생성반응이 본격적으로 진행되는 것은 15~25%의 CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃-SiO₂계 용액이 생성한 후부터이다. 용액성분은 CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃외에 소량의 SiO₂와 저융점 성분으로, 미량 성분의 존재는 용액 형성온도 및 용액의 점성 등에 영향을 미친다.

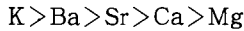
전형적인 액상은 1,340°C에서는 24%, 1,400°C에



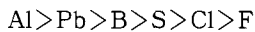
〈그림-5〉 Weight percentages of liquid at 1,338°C (full lines) and 1,400°C (broken lines) in the CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃-SiO₂ system.¹⁶⁾

서는 26%, 1,450°C에서는 27%의 액상을 갖는다. MgO와 알칼리의 기여를 생략하고 Fe₂O₃와 Al₂O₃에 대한 액상의 양은 <그림-5>¹⁶⁾와 같다. MgO는 액상의 생성온도를 약 50°C 정도 낮추고 alkali와 sulfate는 더욱 낮추나 액상의 immiscibility의 영향을 고려하여야 한다.

CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃-SiO₂ 4성분계 공정용액에 미치는 다른 성분의 영향을 보면 용액의 점성은 S 원소의 경우



순으로 첨가 성분의 염기성이 약할수록 점성이 낮아지며, P 원소의 경우는



순으로 산성도가 증가 할수록 점성이 낮아진다. 표면장력의 변화는 복잡하다.¹⁷⁾ 1,250°C 부근에서 액상이 생성하기 시작하면 C₂S와 CaO와의 반응은 빨라져 C₃S의 생성량은 증가하고 1,450°C에서 크링카링 반응은 끝난다. 크링카링 온도에서 평형상태로 존재하는 주요상은 고상의 alite, belite 그리고 액상에는 CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃, SiO₂ 등이 용융되어 있으며 냉각할 때 C₃A와 C₄AF를 석출하여 간극상을 이루고 나머지 액상은 SiO₂가 점성이 크므로 급냉으로 glass화 할 가능성이 크다.

시멘트 키른이나 precalciner에서의 표본 조사에 의하면 초기 생성물로 CA와 C₁₂A₇이 발견되었다. C₅S₂C̄ (spurrite), β-C₂S, C₁₂A₇ 및 ferrite는 대개 모든 calcite가 분해되기 전에 발견되었고 gehlenite는 중간 온도일 때 코팅에서 발견되었다. C₃A는 후기 생성물이었다. 키른의 냉각기 부분에서는 sulfate상이 우세하여 anhydrite, C₄A₃S̄, C₅S₂S̄ 등으로 이루어졌다.

시멘트 화합물의 생성과정을 요약하면 다음과 같다.

- 800°C 이하 : CA, C₂F, C₂S의 생성 시작
- 800~900°C : C₁₂A₇의 생성 시작
- 900~1,000°C : C₂AS의 생성과 분해, C₃A, C₄AF의 생성 시작
- 1,100~1,200°C : C₃A, C₄AF의 생성 끝남, C₂S 최대량으로 됨
- 1,250°C 부근 : 액상 생성 시작(C₃A, C₄AF의 용해)
- 1,300~1,450°C : C₃S의 생성

냉각~1,200°C : C₂S, C₃S의 간극에 C₃A, C₄AF 석출, 일부 액상의 glass화

크링카 중 시멘트 화합물의 양적 관계는 원료조성, 분말도, 결정성, 혼합상태, 기타 미량성분, 가열조건 등에 따라 달라진다. 특히 미량 성분은 크링카 생성반응과 또 물성에도 영향을 미치는데 이들의 영향은 반응속도의 가속화나 소성온도의 저하, 강도증진 등 이로운 수도 있으며, 가마 내부에 부착물 생성이나 휘발성분의 영향 또는 alite 양의 감소 등 해로울 수도 있고, 또 어떤 것은 소량일 때는 이로우나 많아지면 해로운 효과를 보이는 경우도 있다. 미량성분의 영향은 다양하여 많은 연구가 이루어졌으며 또 계속 연구되고 있다.

(REFERENCES)

- 1) R.Kondo, S.Choi, 5th Inter. Symp. Chem. Cement, sp 1-98, (1968)
- 2) H.F.W. Taylor, Cement Chemistry, p60, Academic Press, (1990)
- 3) E.C.Jøns, Cem. Conc. Res., 10, 103 (1980)
- 4) H.Zur, Strassen, Zem-Kalk-Gips, 10, 1 (1957)
- 5) R.Castanet, F.P.Sorrentino, 8th Inter. Cong. Chem. Cement, 2, 36 (1986)
- 6) F.M.Lea, The Chemistry of Cement and Concrete, p126, Chemical Pub. Co. Inc., (1971)
- 7) 近藤, 大門, 朝川, 伊藤, 시멘트 技術年報(日), 28, 94 (1974)
- 8) B.Vosteen, Zem-Kalk-Gips, 27, 443 (1974)
- 9) R. Bucchi, Cemento, 75, 411 (1978)
- 10) B.Cottin, A.Rouanet, M.Conjeaud, 8th Inter. Cong. Chem. Cement, Vol.2,36 (1986)
- 11) S.Chromy, 6th Inter. Cong. Chem. Cement, Vol.3,268 (1974)
- 12) R.Bucchi, 7th Inter. Cong. Chem. Cement, Vol.1, I-1 (1980)
- 13) S.Sprung, 7th Inter. Cong. Chem. Cement, Vol.1, I-2 (1980)
- 14) A.Wolter, Zem-Kalk-Gips, 38, 612 (1985)
- 15) F.P.Glasser, 8th Inter. Cong. Chem. Cement, Vol.6,15 (1986)
- 16) R.M.H.Banda, F.P.Glasser, Cem. Conc. Res., 8, 319 (1978)
- 17) V.V.Timashev, 7th Inter. Cong. Chem. Cement, Vol.1, I-3 (1980) 