

갈색 크링카의 초기수화, 응결 및 유동 특성 변화

박찬훈* · 이형우 · 전용희

<한일시멘트 단양공장>

1. 서 론

소성공정에서 크링카의 내외부가 심하게 갈색화 될 경우, 제조 시멘트의 색상이 열어지고 갈색을 띄며, 시멘트의 품질 특성중 초기 및 경시 유동성 하락 및 응결시간 단축 현상이 두드러지게 발생됨을 확인할 수 있었음.

이에 제품의 유동성 향상 및 품질 균일화를 목적으로, 갈색 크링카 생성 원인을 분석하고, 갈색 크링카 특성 및 시멘트의 초기수화, 응결 및 유동 특성을 검토하였음.

2. 갈색 크링카 생성 원인

일반적으로 크링카의 색상은 산화 또는 중성 분위기에서 Cooling zone 이전의 크링카 온도가 1250°C 이상으로 높은 상태에서 C₄AF의 결정인 FeO(Fe²⁺)가 Fe₂O₃(Fe³⁺)로 산화되면서 결정질 C₄AF의 양적 증가와 MgO의 결정내 고용으로

인해 흑회색을 띄게 됨.

이와 반대로, 갈색 크링카는 크링카의 과도한 급냉 또는 환원 분위기 소성에 기인하여 생성됨.

2.1 크링카의 급냉

(C₄AF내 MgO 고용량 감소)

크링카 광물중 C₄AF의 고용 광물인 Ca-Ferrite 중 CaO 대신 치환 고용되는 MgO의 함량이 적을수록 크링카 색상은 열어지고 갈색화되며, MgO 고용량 감소 및 고용 억제 효과는 Cooler 냉각 속도 증가에 의한 크링카의 급냉에 기인함. (표 1, 2)

결국, 크링카의 급냉에 의해, Fe를 함유하여 흑회색을 띠는 결정질 C₄AF를 대체하여 유리질 C₄AF의 함량이 증가하게 되고, C₄AF내 고용되어 있는 MgO가 액상으로 방출 및 용해되어, 결정질 C₄AF내의 MgO 감소로 인해 색상이 열어지는 것임.

<표 1> C₄AF-MgO계 결정의 MgO 고용량별 색상 (L값) 변화¹⁾

구 분	화학 조성 (%)				색상 (L값)
	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	
C 0	46.16	20.98	32.86	0.00	35.4
C0.5	45.56	21.02	32.92	0.50	28.8
C1.0	44.95	21.06	32.99	1.00	28.5
C1.5	44.34	21.11	33.05	1.50	28.2
C2.0	43.73	21.14	33.12	2.01	28.0
C3.0	42.50	21.23	33.25	3.02	28.2

* L값 : 100=백색, 0=흑색을 의미함.

<표 2> 크링카 냉각속도 (냉각 방식) 차이에 따른 시멘트 색상 변화¹⁾

구 분	A공장 시멘트			B공장 시멘트		
	L	a	b	L	a	b
서 냉	52.8	-0.6	+6.2	53.0	-0.6	+7.0
공기중 급냉	47.0	-0.1	+6.6	48.4	-0.3	+7.1
수중 급냉	67.4	+0.6	+16.1	67.3	+0.3	+15.9

* L값 : 100=백색, 0=흑색, a값 : -a=녹색, +a=적색, b값 : -b=청색, +b=황색을 의미함.

2.2 킬른 내 환원 분위기 조성 (C₄AF내 Fe₂O₃의 FeO 및 Fe로의 환원)

크링카가 Fresh한 Cooling air의 부족 및 Coal 투입량 증가 등에 의해 킬른 내 O₂의 부족 상태 (환원 분위기)에서 소성이 될 경우, 철이 +3가인 Fe₂O₃로 존재하지 못하고 +2가인 FeO로 다량 존재하게 됨.(표 3, 4)

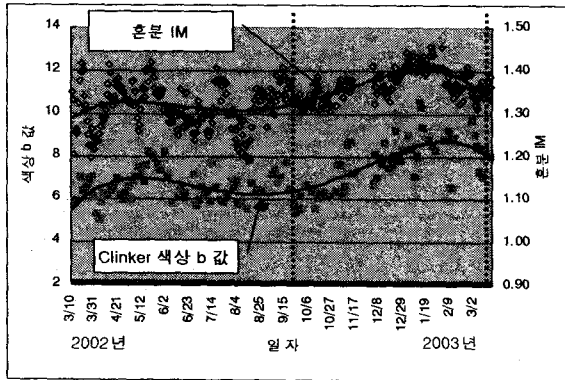
킬른내의 환원 분위기는 특히 간극질에 크게 영향을 미치며 C₄AF 광물내의 Fe₂O₃가 상당량 FeO로 환원되어 철의 고용분배 및 결합 상태 차이에 의한 색상변화로 크링카는 갈색 화됨. 간극질의 Fe₂O₃ 함량으로 비교할 때, 갈색 크링카는 약환원분위기에서 소성된 크링카라 할 수 있다.

<표 3> 킬른 소성 분위기에 따른 크링카 광물의 화학조성 차이

구 분	소성 분위기	화 학 조 성 (%)			
		Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃
Alite (C ₃ S)	산화	1.07	0.64	1.15	0.12
	약환원	1.27	1.38	1.19	0.03
	환원	0.76	0.02	1.47	0.04
Belite (C ₂ S)	산화	0.39	0.48	0.30	0.08
	약환원	1.48	0.64	0.40	0.02
	환원	1.91	0.04	0.54	0.15
간극질 (C ₃ A+C ₄ AF)	산화	21.88	21.00	3.45	0.10
	약환원	39.10	5.68	4.73	0.12
	환원	35.27	0.05	1.90	3.04

<표 4> 정상 크링카 및 갈색 크링카의 화학조성 차이

구 분	크링카 색상	화 학 조 성 (%)			
		Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃
Alite (C ₃ S)	정상	0.83	0.53	1.04	0.08
	갈색	0.97	0.72	1.08	0.15
Belite (C ₂ S)	정상	1.71	0.92	0.47	0.89
	갈색	2.14	1.25	1.57	1.24
간극질 (C ₃ A+C ₄ AF)	정상	24.81	15.45	4.94	0.07
	갈색	31.82	5.07	0.54	0.00



<그림 1> 혼분 IM과 크링카 색상 b값 비교

3. 갈색 크링카의 발생 원인 및 광물 특성

3.1 혼분 IM과 크링카 갈색화 정도

<그림 1>은 당사 1개 킬른 라인의 데이터를 도식화 한 것으로서 2002년 9월 중순부터 색상 b값이 상승하기 시작하였으며, 최고 10이상을 나타내기도 하였으며, (b값이 약 7.5이상일 경우, 시멘트 색상은 밝아지고 갈색이 육안으로 확인되며, 통상 b값은 7.5 이하임.) 2003년 2월 중순 이후 b값이 다시 감소하였음.

크링카 색상 b값의 변동은 혼분 IM과 정비례 관계이며, 혼분 IM이 1.35이상으로 증가될 경우, 크링카 색상 b값은 약 7.5 이상으로 증가되어 갈색화됨.

혼분 IM과 관련하여, 갈색 크링카는 혼분 IM을 1.45까지 과도하게 상승시킴으로 킬른 내의 난소성이 유도되어 킬른 Coal 투입량이 증가되고, Fresh한 Cooler Cooling air량 부족 및 조정 미비로, 킬른 내 CO 증가와 함께 국부적으로 약 환원 분위기에서 소성되었기 때문으로 생성된

것으로 판단됨.

3.2 흑회색 및 갈색 부위 크링카 광물 차이

갈색 부위 크링카는 Alite 및 Belite의 광물 경계부위가 명확하지 않을 정도로 침식되어 있고 (Alite의 분해는 아님), C₃A는 결정입자가 큰 Prismatic Aluminate로 관찰됨 (화살표 표시). 환원 분위기는 알카리 거동 형태를 바꾸며, Prismatic Aluminate는 환원 분위기에서 알카리 (당공장 특성상 K₂O)가 K₂SO₄로 존재하지 않고 K₂O형태로 C₃A에 다량 고용되면서 형성되는 광물로서, 알카리 함량이 높아서 Alkali Aluminate (C₃A-K₂O)라고도 하며²⁻⁴⁾<그림 2>, <표 5>의 미량성분 함량 비교에서도 갈색 크링카의 알카리 함량이 전체적으로 높음을 알 수 있음.

갈색 크링카의 Prismatic Aluminate는 킬른이 난소성으로 유지될 경우, Coal 투입량이 증가되고 일부 미연소 Coal은 크링카층에 떨어져 연소됨으로 인해 크링카층 온도 상승으로 K₂SO₄의 SO₃가 쉽게 휘발되고 잔존하는 K₂O가 C₃A에 고용되어 형성되는 것으로 판단되며, 혼분 IM 상승과 국부적인 약환원 분위기에 의해 기인함.

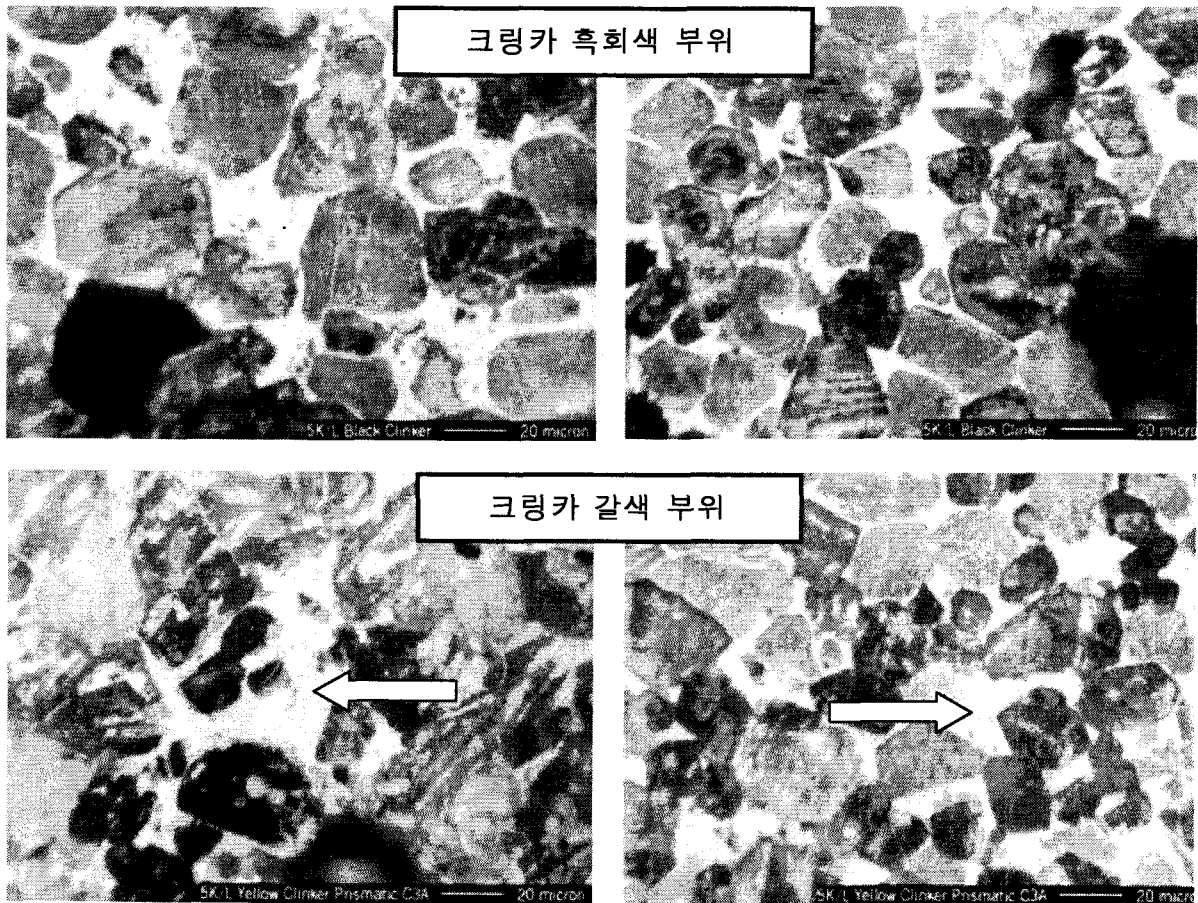
4. 갈색 크링카의 초기 수화 거동

4.1 갈색 크링카 사용 시멘트의 응결 및 유동성 특성

크링카의 갈색화 정도와 시멘트의 초기 거동 특성은 정비례 관계를 나타내고 있음. (그림 3.)

<표 5> 흑회색 및 갈색 크링카의 미량성분 함량 비교

구 분	알카리 함량 (%)			SO ₃ (%)
	Na ₂ O	K ₂ O	Total Alkali	
흑회색 크링카	0.14	1.01	0.80	0.84
갈 색 크링카	0.15	1.68	1.26	0.90



<그림 2> 크링카 흑회색 및 갈색 부위의 광학 현미경 사진

크링카가 갈색화되어 색상 b 값이 7.5 이상으로 증가됨에 따라 출하 시멘트 초결 및 종결시간 모두 단축되며, 혼화제를 혼합하여 측정하는 시멘트 페이스트 플로우 초기 및 경시도 모두 저하되므로, 초기 수화가 빨라지는 것으로 나타남.

갈색 크링카 발생 시점에서의 혼분 IM 상승(그림 1.)을 감안하였을 경우, 초기수화 거동이 빨라지는 현상은 ① C₃A 함량 증가에 의한 수화물 Ettringite 생성량 증가, 또는 ② 갈색 크링카 내 C₃A의 수화 촉진에 의한 수화물 Ettringite 생성량 증가로 발생 가능함.

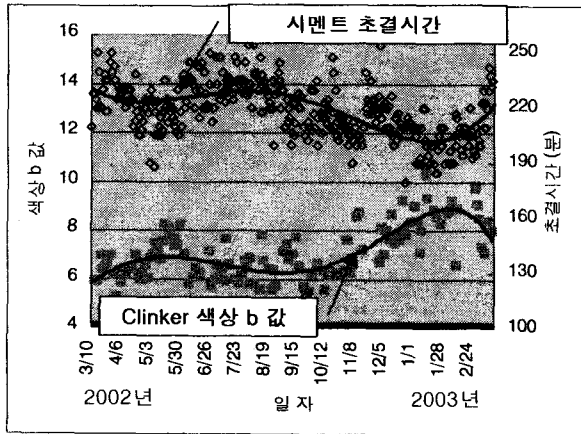
4.2 갈색 크링카의 수화 실험

갈색 크링카화된 크링카 1 Batch를 채취하여

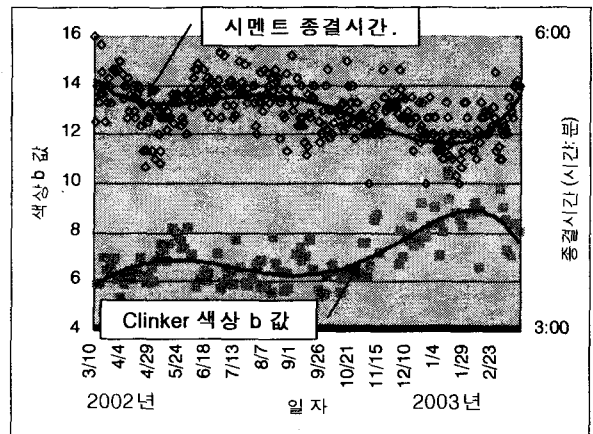
1차 파쇄후, 흑회색(크링카 외부)과 갈색(크링카 내부) 부위를 구분하여 샘플링하였으며, 정상 크링카(크링카 내외부 모두 흑회색)와 비교하면서 크링카 색상별 수화 실험을 진행하였음.

1) 크링카 색상별 화학조성 특성

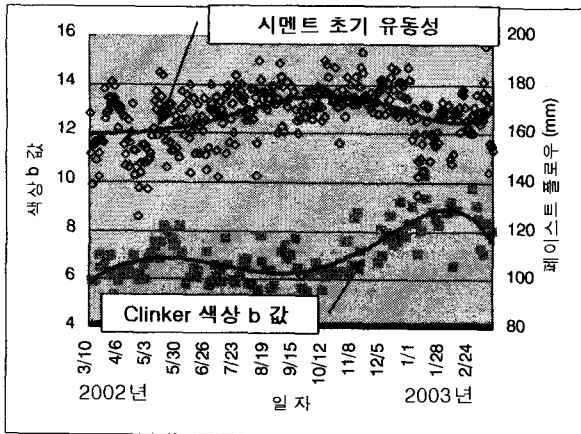
동일한 Batch에서 구분된 흑회색 및 갈색 크링카의 화학분석 결과, 당시의 혼분 IM이 약 1.40~1.45로 유지됨에 따라, 크링카 IM이 약 1.47~1.50 정도로 높게 나타났으며, 색상 차이에 따른 전체적인 화학조성 차이는 크지 않으나, XRD 정량 프로그램에 의한 크링카 광물 정량 결과, 크링카 내외부에서의 산소 분압 차이에 의해 생성되는 크링카 광물 함량에는 다소 차이가 있음. 정상 크링카는 크링카 IM이 약 1.37로 갈색 크링카 보다는 비교적 낮음.



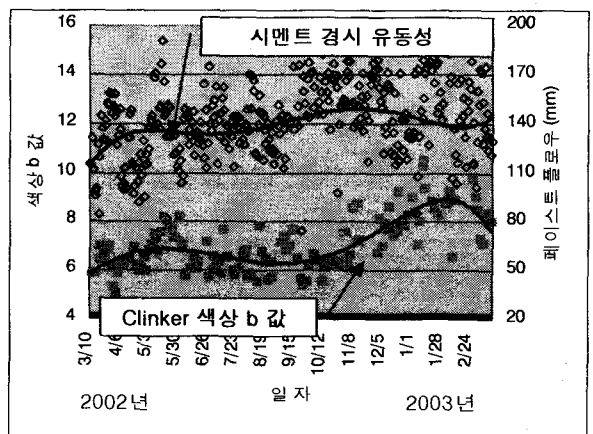
< 페이스트 초결 시간 >



< 페이스트 종결 시간 >



< 페이스트 유동성 초기 >



< 페이스트 유동성 경시 >

<그림 3> 크링카 색상 b 값과 시멘트 응결시간 및 유동성 비교

2) 크링카 색상별 응결 특성

각 크링카의 응결시간 차이로 보면, 색상 차이와 응결시간과의 연관성은 없음.

공정 크링카의 경우, 갈색 부위 크링카의 응결시간이 오히려 흑회색 부위에 비해 지연되

는 것으로 나타났으며, 크링카 IM 및 C₃A 함량 차이에 의해 나타나는 현상임. (표 7.)

<그림 4>의 수화열 측정 결과에서 보듯이, 크링카 IM이 높고 C₃A 함량이 가장 많은 흑회색 크링카의 초기 1차 수화 발열 Peak가 가

<표 6> 크링카 색상별 화학분석치

구 분	화 학 조 성 (%)							크링카 IM	XRD 광물 정량 (%)			
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Sum.		C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
정상크링카	22.29	5.20	3.80	63.33	2.72	0.62	98.14	1.37	52.67	27.48	4.90	11.77
흑회색크링카	22.88	5.22	3.48	63.19	2.78	0.84	98.62	1.50	53.38	26.10	6.42	10.91
갈색크링카	23.01	4.79	3.26	62.76	2.82	0.90	97.81	1.47	57.24	25.30	6.00	8.25

<표 7> 각 크링카별 응결 시간 측정 결과

구 분	응 결 시 간		크링카 IM	C ₃ A 함량 (%)
	초 결 (분)	중 결 (시간:분)		
정 상 크링카	180	5:00	1.37	4.90
흑회색 크링카	120	3:10	1.50	6.42
갈 색 크링카	150	4:00	1.47	6.00

* 각 측정용 시멘트는 Lab.에서 제조된 것으로서 응결시간값은 상대치임.

장 높게 나타나며, 수화물 Ettringite의 생성량이 많음을 의미함.

기타 크링카도 크링카 IM 및 C₃A 함량에 비례한 초기 수화 Peak를 나타내고 있음.

결국, 시멘트의 응결시간은 크링카 광물(특히, C₃A) 특성 차이보다는 C₃A의 함량 차이에 의해 변동됨.

따라서, <그림 3>의 크링카 갈색화 시점의 수화 초기 응결 시간 단축은 환원 소성 분위기에 의한 갈색 크링카 생성시 혼분 IM 상승에 의한 C₃A 함량 증가로 인해 수화물인 Ettringite이 생성량이 증가하여 나타나는 현상으로 판단되며, 정상적인 응결특성 유지를 위해서는 혼분 IM을 적정수준 이하로 유지하여야 함.

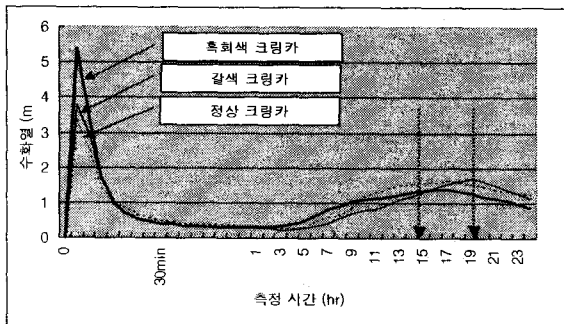
한편, 일반적으로 환원 분위기에서 소성된 갈색 크링카에 존재하는 알카리가 많이 고용되어 있는 Prismatic Aluminate (C₃A-K₂O)는 정상 크링카에 존재하는 Aluminate (C₃A)보다 수화

활성이 뛰어나, 초기 수화를 촉진하므로, 응결시간 단축에 기여하였으리라 판단되며,³⁾ 반면에 일반 정상 크링카내의 C₃S는 고온안정형인 M3형의 결정구조를 이루는 데 반해, 갈색 크링카의 C₃S는 저온 안정형인 M1형 결정구조를 하고 있어 수화 활성이 다소 저하되므로, 표 6.의 갈색 크링카의 C₃S 함량이 57%로 가장 많음에도 불구하고 그림 4.의 미소 수화 열량 곡선에서 흑회색 크링카에 비해 약 4시간 정도 수화 속도가 지연되는 것으로 볼 때 응결시간 지연 쪽으로 기여하였으리라 판단됨.

3) 크링카 색상별 유동성 특성

응결시간과 달리 혼화제 (나프탈렌계 혼화제)를 사용하여 측정하는 시멘트 페이스트 플로우는 크링카 색상별로 큰 차이를 나타냄. (표 8.)

갈색 크링카의 유동성이 흑회색 및 정상 크링카에 비해 초기 및 1시간 경시에서 가장 저조한 것으로 나타나며, 경시율도 매우 낮게 나타났다.



<그림 4> 각 크링카의 미소 수화 열량 측정 곡선

갈색 크링카의 유동성이 저조하다는 것은 초기 수화가 빠르게 진행된다는 것을 의미하며, 이는 2)번 항의 흑회색 보다 혼분 IM이 낮은 (Ettringite 생성량이 적은) 갈색 크링카의 응결시간이 다소 지연된다는 것과는 서로 상이한 결과이고, 유동성과 응결시간 측정의 차이는 혼화제 사용 유, 무 차이 뿐이므로, 크링카 색상 차이에 따라 혼화제로부터 받는 영향이 상이함을 의미함.

<표 8> 크링카 색상별 페이스트 플로우 측정 결과

구분	1차 실험			2차 실험			평균		
	초기 (mm)	경시 (mm)	경시율 (%)	초기 (mm)	경시 (mm)	경시율 (%)	초기 (mm)	경시 (mm)	경시율 (%)
정상 크링카	33	30	-9.1	74	74	0	54	52	-2.8
흑회색 크링카	53	71	34	73	73	0	63	72	14.3
갈색 크링카	43	33	-33	44	35	-20.5	44	34	-21.8

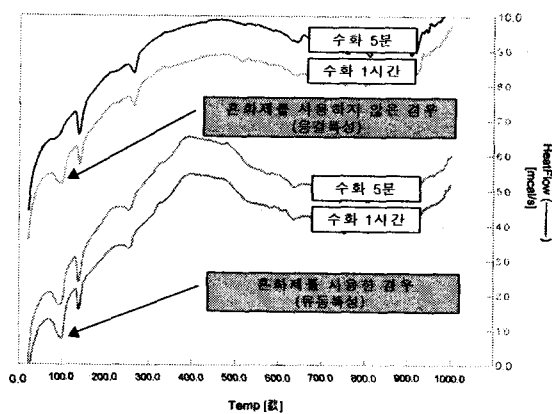
* 페이스트 플로우값은 미니몰드를 이용한 값으로 상대치이며, 경시율의 “-값”이 클수록 유동성 저하를 의미함.

크링카 색상별로 혼화제 유, 무에 따른 수화 정지 시료(수화 5분, 1시간)에 대한 열분석 측정 결과 (그림 5), 혼화제를 사용하지 않은 경우, 흑회색 크링카에서는 수화 5분안에 약 130°C 부근의 Ettringite 탈수 Peak가 확인되었으나, 갈색 크링카에서는 나타나지 않고, 수화 1시간 후 시료에서도 갈색 크링카에 비해 흑회색 크링카의 Peak 깊이가 깊게 나며, 이는 흑회색 크링카의 Ettringite 생성량이 많음을 의미하며, 2)항의 혼분 IM이 높은 흑회색 크링카의 응결이 지연된다는 것과 동일한 결과임.

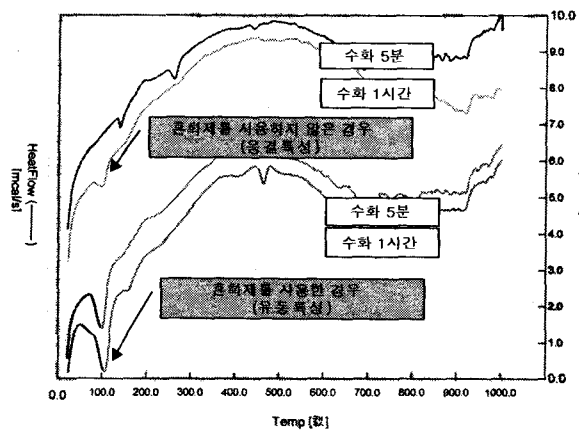
그러나, 혼화제를 사용할 경우, 흑회색 및 갈색 크링카 모두 수화 5분만에 많은량의 Ettringite

가 생성되고, 특히 혼화제를 사용하지 않은 경우와 달리 수화 5분 및 1시간 시료 모두에서 갈색 크링카의 Ettringite 생성량이 월등히 많음을 알 수 있음.

시멘트 페이스트에 유기 혼화제를 첨가하여 혼련할 경우, 물리적으로 시멘트 입자 표면에 전기적인 이중층이 형성되어, 정전기적 반발력이 증가하여 입자 상호 분산시키고, 화학적으로 혼련 직후 및 수화 20분까지는 우선적으로 C₃A 와 C₄AF 에 흡착되어 Ettringite 생성을 지연하게 되고, 수화 20분후에는 C₃S에 흡착이 되기 시작하여, 통상 약 4시간 전후에서 개시되는 C₃S의 수화를 크게 지연하므로써, 초기 및 경시 유동성을 향상시킴.

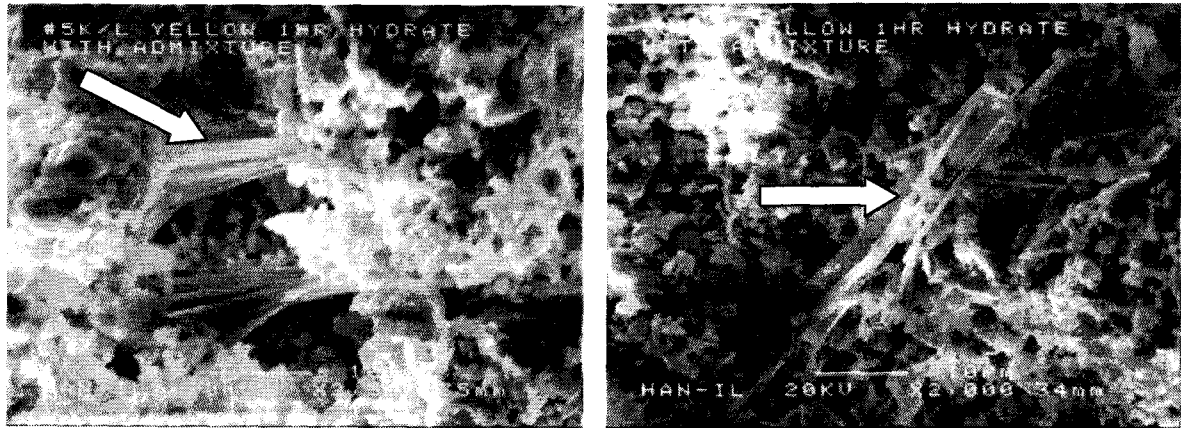


<흑회색 크링카>



<갈색 크링카>

<그림 5> 혼화제 사용 유, 무에 따른 크링카 색상별 초기 수화 열분석 곡선



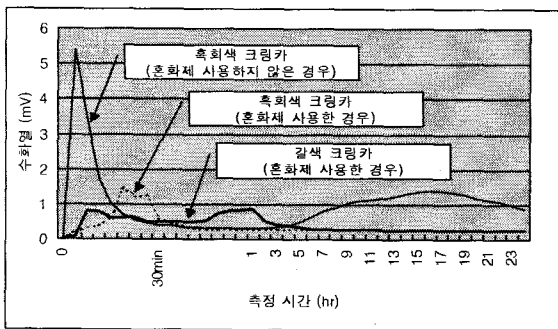
<그림 6> 혼화제를 사용한 갈색 크링카 수화물의 대형 Ettringite

이때 C₃A 및 C₄AF의 혼화제 흡착량이 클 경우 유동성이 저하하게 됨. 이는 표면 제타전위를 낮게 하고, 시멘트 각 광물의 수화 억제로 인해 수중에 Ca(OH)₂ 포화 농도가 낮아진 상태에서, 수화 20분 전후로 하여 억제되었던 C₃A 및 C₄AF의 수화는 촉진되어 Ettringite 생성량이 증가하고, 입자가 크게 성장된 침상을 형성하게 되어 초기 및 경시 유동성을 저하시키게 됨.⁵⁾

따라서, 혼화제 사용시, 모든 크링카의 수화 5분 후의 Ettringite 생성량은 크게 증가하게 되나, 흑회색 크링카의 C₃A에 비해 갈색 크링카 내에 존재하는 Prismatic Aluminate (Alkali Aluminate C₃A-K₂O)의 혼화제 흡착량이 크고 또한 Prismatic Aluminate의 수화 반응성이 보

다 크기 때문에 갈색 크링카 수화물의 Ettringite 생성량이 보다 많고, 생성된 입자 크기는 10 μ m 이상의 aspect ratio가 큰 침상의 Ettringite로서 <그림 6>과 같이 시멘트 입자간의 가교 역할을 하여 갈색 크링카 시멘트의 초기 유동성을 저하시키는 것으로 사료됨.

또한, 미소 수화열량 측정 결과의 1차 Peak (C₃A의 수화에 의한 발열)에서도 갈색 크링카가 흑회색에 비해 보다 빠른 시간에 C₃A 수화가 시작되는 것이 증명되며, 비정상적으로 약 3시간 후까지도 지속적으로 Ettringite를 생성시키므로, 비록 혼화제에 의해 수화 4시간 이후에 시작되는 C₃S 수화를 지연시키더라도 초기 및 1시간 경시 유동성을 모두 저하시키게 됨. (그림 7.) 따라서 정상적인 유동 특성 확보를 위해서는 갈색 크링카의 생성을 억제하여야 하며 혼분 IM 1.35 이하 유지로 가능함.



<그림 7> 각 크링카의 미소 수화 열량 측정 곡선

5. 갈색 크링카 방지 대책

갈색 크링카 발생 킬른의 경우 우선적으로 혼분 IM을 설비 특성에 맞는 적정수준 이하로 유지 관리하여야 하며, 갈색 크링카 생성 여부 및 혼분 IM을 비교 관찰하여 갈색 크링카 생성시 혼분 IM 상승을 억제하여야 함.

또한, 각 킬른의 기본 사항으로서,

- 환원 분위기 소성 억제 (적절한 2차 공기 활용 요)
- 화염의 원료 직접 접촉 방지 (K_2SO_4 의 휘발에 의한 Prismatic C_3A 생성 방지)
- 최단염 소성 억제(과도한 크링카 급냉 방지)의 소성 공정 관리가 요망됨.

6. 결 론

갈색 크링카는 시멘트의 28일 압축강도 및 기타 물성에는 크게 영향을 미치지 않으나, 초기수화 특성 중 응결 단축 및 유동성 저하를 나타냄. 따라서, 정상 응결 및 유동성 확보를 위해 과도한 혼분 IM 상승을 억제토록 하여 갈색 크링카 생성을 방지하여야 함.

< 참 고 문 헌 >

1. Kiyoshi Miyazawa and Kinzo Tomita, "On the Color Change of Portland Cement", 5th ISCC, Vol. I, 252-261 (1968)
2. Basma Samet and Shondeep L. Sarkar, "Influence of Kiln Atmosphere on Development of Clinker Phases and Distribution of Alkalis", WORLD CEMENT RESEARCH AND DEVELOPMENT, Feb.,77-82 (1997)
3. LEA, "Chemistry of Cement and Concrete 4th", BUTTERWORTH HEINEMANN, 65, 133,150,151,268, (1998)
4. Donald H. Campbell, "Microscopical Examination and Interpretation of Portland Cement and Clinker", CONSTRUCTION TECHNOLOGY LABORATORIES, 76-80, (1986)
5. 宇智田 俊一郎, "有機混和劑共存下におけるフレッシュセメントペースト 及びモルタルの流動性に及ぼすセメントのキャラクターの影響", セメント。コンクリート論文集. No.4,86-91 (1990)