

시멘트 크링카 燒成反應

崔 相 紇

〈漢陽大學校 教授〉

I. 序 言

시멘트 클링커의 燒成反應은 高溫에서 融液이 개재하고 있는 固相反應으로 많은 研究者들에 의하여 檢討 報告되고 있으며 筆者도 速度論的 檢討를 한 바 있다.¹⁾ 工業적으로 볼 때, 시멘트 原料는 그 組成이 地域에 따라 다르며 燒成反應은 이들 原料를 出發物質로 하여 이루어지고 또 그 反應도 圀內에서 局所的으로 時間, 溫度條件등에 따라 다르며 한편 여러 反應이 重複 進行하기도 하므로 한마디로 그 反應을 말하기는 힘들고 反應의 解析因子는 直接 反應에 關係하는 因子外에도 圀에서의 原料(反應物) 및 生成物의 움직임, 揮發分, dust, 液相의 性狀 등이 더해진다. 시멘트 圀은 反應裝置이며 또한 輸送裝置이기도 하다. 시멘트 製造工程도 많은 發展을 이룩하여 새로운 方式의 圀이 개발되고 있으며 한편 시멘트 品質의 改善과 새로운 시멘트 開發을 爲한 研究가 계속되고 있다. 本稿에서는 시멘트 클링커 生成反應의 機構 및 反應速度等 基礎理論을 土臺로 實際 圀內에서 일어나고 있는 反應을 다루어 보고자 한다.

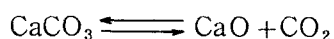


原料로부터 클링커가 나오기까지는, 原料中の 自由水分의 蒸發, 粘土 結合水의 分解, 炭酸鹽의 脫炭酸 및 이를 分解한 石灰와 粘土의 化合에 依한 클링커鑛物의 生成 등 反應이 일어난다. 溫度別 主要 反應은 <表-1>²⁾ 과 같이 要約된다.

II. 石灰石의 分解

石灰石의 分解反應은 直接 클링커의 生成反應은 아니나 시멘트를 製造할 때 빼 놓을 수 없는 것이며 또한 多量의 熱을 必要로 하므로 매우 重要하다.

이 反應은



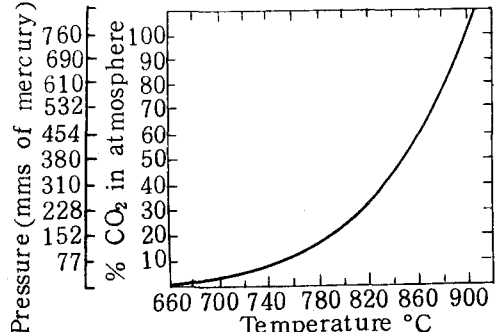
< 표-1 >

Main reactions in Cement Kiln

| Temperature | Reaction |
|----------------|---|
| 100° | Evaporation of free water |
| 500° and above | Evolution of combined water from clay |
| 750° and above | Evolution of carbon dioxide from carbonate |
| below 800° | Formation of CaO, Al ₂ O ₃ , 2CaO, Fe ₂ O ₃ and 2CaO, SiO ₂ begins. |
| 800 - 900° | Formation of 12 CaO, 7Al ₂ O ₃ begins. |
| 900 - 1100° | 2 CaO, Al ₂ O ₃ , SiO ₂ forms and decomposes again. Formation of 3 CaO, Al ₂ O ₃ and 4 CaO, Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ starts. All CaCO ₃ decomposed and free CaO reaches a maximum. |
| 1100 - 1200° | Formation of major part of 3CaO, Al ₂ O ₃ and 4CaO, Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ . Content of 2CaO, SiO ₂ reaches a maximum. |
| 1260° | First liquid formation starts. |
| 1200 - 1450° | Formation of 3 CaO, SiO ₂ with progressive disappearance of free lime. |

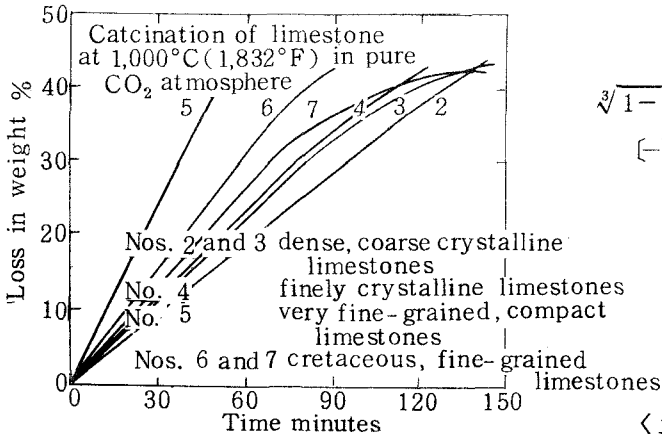
로서 시멘트 클링커 燒成시 클링커 1 kg 당 457 kg 의 熱量이 消費되고 있다. 따라서 이의 效率化를 爲한 努力이 繼續되고 있다. 石灰石 分解에 影響을 미치는 因子로는 溫度, CO₂ 의 分壓, 石灰石의 種類 및 粒子的 크기 등을 들 수 있다.

< 그림-1 >³⁾은 分解壓과 溫度와의 關係를 보이고 있다. 卽 1 氣壓下에서 分解溫度는 約 900°C 이나 分解壓에 따라서는 내려갈 수도 있다. 한편 石灰石에 含有되어 있는 粘土鑛物 등의 不純物에 依하여도 分解溫度는 低下한다.⁴⁾ < 그림-2 >³⁾은 100°C, CO₂ 분위기에서의 石灰石 種類에 따른 分解時間을 나타낸 것이고, < 그림-3 >⁵⁾은 分解速度를 보이고 있다.

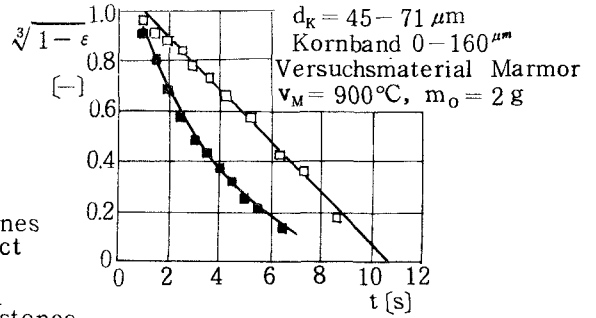


< 그림-1 > Influence of CO₂ concentration and pressure on dissociation temperature of CaCO₃

最近 시멘트 燒成가마의 主流를 이루고 있는 SP 및 NSP kiln 의 경우 이와 같은 石灰石의 分解反應은 preheater 에서 이루어 지고 있으며 煨燒率은 SP kiln 의 경우 40 ~ 50 %, NSP kiln 의 경우 100 % 가까이 까지 이루어 지고 있다고는 하나 키른에서의 循環 dust 의 存在를 고려하면 眞 煨燒率은 이 보다 떨어질 것이다.



< 그림-2 > Variable rates of dissociation for different species of limestone

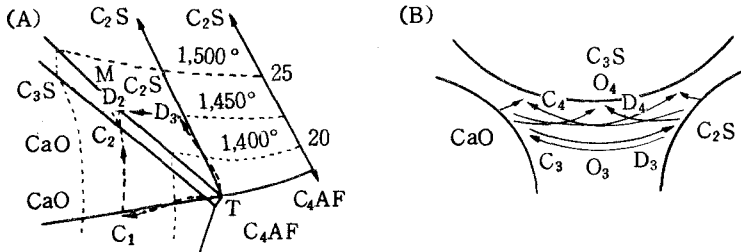


< 그림-3 > Functional relation between degree of dissociation and reaction time for monodisperse and polydisperse limestone powder

Ⅲ. 클링커 鑛物의 生成反應

클링커 鑛物의 生成反應은 石灰石의 分解로 生成된 CaO 와 粘土 기타 原料成分인 SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ 가 反應하여 直接 또는 中間生成物을 거쳐 클링커 鑛物을 生成하는 反應으로 매우 複雜하다. (<表-1> 참조) 卽 그 反應은 出發原料의 種類와 化學組成, 粉末度燒成條件등 많은 要因에 依하여 變하며 이를 系統的으로 整理하기는 힘들다.

belite 는 이들 成分中 CaO 와 SiO₂ 固相間 反應으로 生成된다. alite 는 融液相의 存在下에서 이 融液相을 매체로 하여 CaO 와 C₂S 등의 溶解, 擴散 및 反應에 依하여 C₃S 가 生成된다. (<그림-4> 참조)

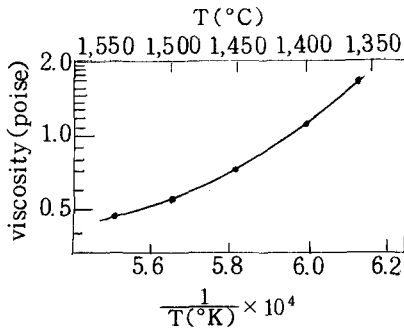


< 그림-4 > CaO - 2CaO · SiO₂ - 4CaO · Al₂O₃ · Fe₂O₃ system (A), and schematic illustration of the diffusionpaths in the melt (B).

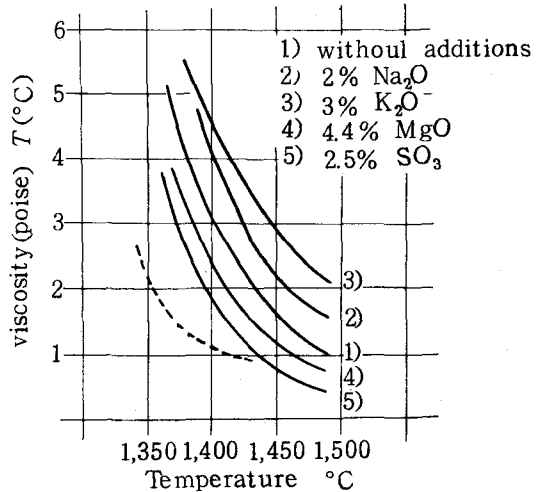
클링커를 構成하는 重要成分들의 液相生成溫度는 다음과 같다.

| | |
|---|---------|
| CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ | 1455 °C |
| CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -Na ₂ O | 1430 |
| CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃ | 1340 |
| CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO | 1375 |
| CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃ -MgO | 1300 |
| CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃ -MgO-Na ₂ O | 1280 |

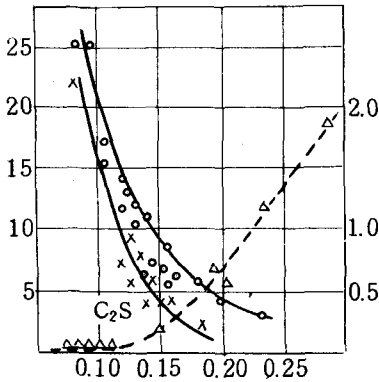
即 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 四成分系의 液相生成開始溫度는 1340°C 이나 시멘트 調合原料에는 MgO , Na_2O 등도 含有하고 있어 실제 시멘트 클링커 融液生成 溫度는 $1260^\circ\sim 1280^\circ\text{C}$ 이다. 이 融液이 適量일 때 클링커 燒成은 쉬우며 適量을 넘으면 燒成이 힘들뿐 아니라 시멘트 品質에도 영향을 미친다. <그림-5>¹⁻⁷⁾는 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 四成分系 共融 混合物 組成(CaO , 54.8%, Al_2O_3 , 22.7%, Fe_2O_3 , 16.5%, SiO_2 , 6.0, m.p. 1338°C)의 溫度에 따른 粘度를 보이고 있으며, <그림-6>⁶⁾은 粘度에 미치는 微量成分의 영향을 보이고 있다. 또 融液의 粘度變化에 따른 CaO 와 C_2S 의 容解率 變化는 <그림-7>¹⁻⁷⁾과 같다.



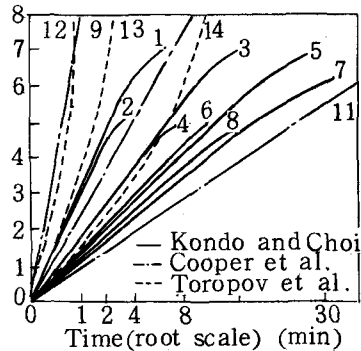
<그림-5> Temperature dependence of the viscosity of the liquid phase



<그림-6> Polytherms of viscosity of the liquid phase



<그림-7> The rate of dissolution of C_2S and CaO cakes versus the viscosity of the melt.



<그림-8> Reaction rate

<그림-8>¹⁻⁷⁾은 alite 의 生成率과 時間과의 관계를 보이고 있다. 클링커의 燒成反應은 燒成溫度가 上昇하면 현저하게 빨라진다. 따라서 燒成溫度를 높이면 클링커의 燒成時間은 단축될 것이다. 예를 들면 <그림-9>⁷⁾에 의하면 1450°C 에서는 10~15 분

정도의 時間을 要하는데, 1600°C로 되면 2~5分, 1700°C에서는 1分程度면 된다는 것을 보이고 있다. 그러나 燒成溫度를 올리는 경우 그에 따르는 實際 工程上的 여러 問題點, 制約條件등을 고려하여야 할 것은 물론이다.

한편 클링커 燒成零圍氣의 영향 또한 무시할 수 없으며 生成된 클링커의 冷却條件도 重要하다.

實際 시멘트 킨內에서는 이와같은 反應이 複雜하게 進行된다. 原料의 舉動이 複雜할 뿐 아니라 燒成條件, 킨內의 位置등에 따라 다른 것은 당연하며, 위에서 言及한 重要反應外에도 다른 反應도 많<그림-9> Reaction temp vs. time 이 일어난다. 클링커의 四大 主要成分外의 少量 또는 微量成分도 클링커의 易燒性 및 品質에 많은 영향을 미친다. CaF_2 ⁸⁾나 $Ca(OH)_2$ ⁹⁾ 등의 添加는 燒成溫度를 낮추며, alkali 는 킨內에서의 순환과도 관련되어 複雜한 反應을 보이고 適量을 넘으면 시멘트 品質에도 영향을 준다. 그 외에도 P, Cr, Mn, Ti 등 많은 添加物에 對하여 檢討되었는데 이들 特殊成分의 添加影響에 對하여는 한 特性의 改善이 다른 特性에 나쁜 영향을 미칠 경우 實用性이 問題視된다는 것을 留意하여야 한다.

킨內에서 原料는 紛末狀態로 부터 半溶融되어 粒狀化가 進行하면서 移動한다. 그 移動速度는 킨의 形狀, 回轉速度, 傾斜, 內部構造 및 原料의 狀態에 다르나 一般的으로 原料가 들어오는 쪽보다 클링커가 나가는 쪽이 늦어지고 있다.

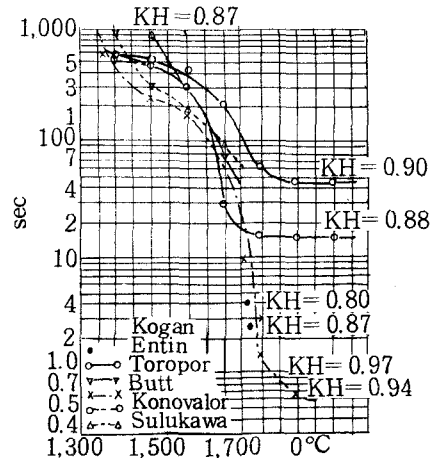
킨이 安定하게 運轉되고 있을 때는 여러가지 反應들이 일어나고 있는 位置는 일정하겠으나, 여러 因子中 하나라도 바뀌면 反應 또한 달라진다. 킨內에서의 位置에 따른 反應關係를 正確히 안다는 것은 킨 운전관리상 매우 重要하다.

IV. 시멘트 클링커 構成鑛物

1. alite

C_3S 는 <그림-10>의 狀態度에서 알 수 있는 바와 같이 1250°C 以下에서도 不安定하며 C_2S 와 CaO 로 分解하는 傾向이 있으나 分解速度가 느려서 그 不安定은 問題가 되지 않는다.

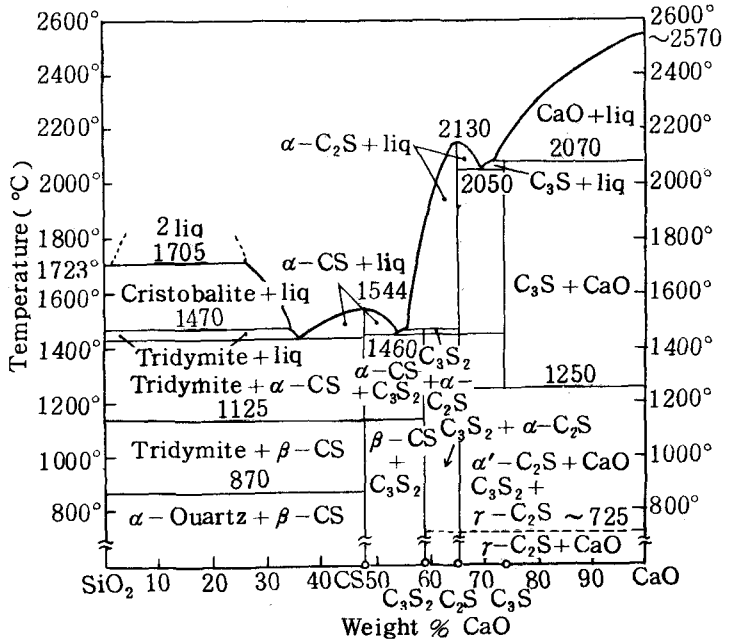
C_3S 의 溫度에 따른 變態는 三斜晶系(T_1, T_2, T_3), 單斜晶系(M_1, M_2, M_3) 및 菱面體晶系(R)로 알려져 있다.¹⁰⁾ C_3S 는 冷却하면 T_1 으로 轉移하나 Al_2O_3, Fe_2O_3, MgO 등의 成分이 固溶하면 T_2, M_1, M_3 로 冷却되며 또 Zn, F 등이 添加되면 R 로도 冷却



可能하다. 一般的으로 高温變態가 水硬性이 크며 強度發見能力도 크다. 還元零圍氣에서는 클링커中の alite 가 分解하여 強度가 떨어지는데 Fe 成分이 관여되어 있는 것으로 알려져 있다.

2. belite

C_2S 의 溫度에 따른 變態는 $r, \beta, \alpha'_i, \alpha'_f$ 및 α 가 있다. 純 C_2S 는 冷却으로 dusting 하여 r 로 轉移하는데 Al_2O_3, Fe_2O_3, Na_2O 등의 固溶에 依하여 α 및 β 로 冷却시킬 수 있다. α' 로 冷却시키기는 힘드나 K_2O, MgO 의 添加로 可能하며 Ba, B, P 등의 固溶으로 α'_f 로 冷却시켰다고도 한다. 一般的으로 클링커中에는 β, α 형으로 있으며 高温變態가 強度가 크다. 還元零圍氣에서는 r 로 轉移하여 強度가 떨어지는데 역시 Fe가 관여되어 있는 것으로 알려져 있다.



< 그림-10 > The system CaO - SiO₂

3. aluminate

C_3A 는 溫度에 따른 變態는 없으나 클링커成分을 固溶한 變態가 있다. 固溶成分으로는 $Fe_2O_3, SiO_2, alkali$ 등이다. aluminate 자체의 強度發見能力은 크지 않으나 시멘트中에서의 強度發見을 돕고 있다.

4. Ferrite

溫度에 따른 變態는 없으며, $C_2F_{1-p}A_p$ ($P=0 \sim 0.67$) 組成의 固溶體로서 固溶成分으로는 MgO 등이다. 이것은 自體의 強度發見能力은 크지 않으며 시멘트 色相에 영향을 미친다.

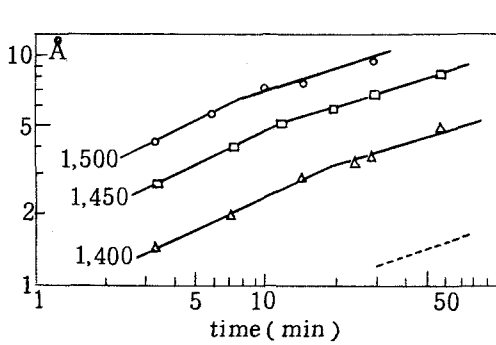
5. 其他

클링커에는 無定形狀態의 glass가 存在하는데 이것은 aluminate와 ferrite의 急冷으로 生成된다.

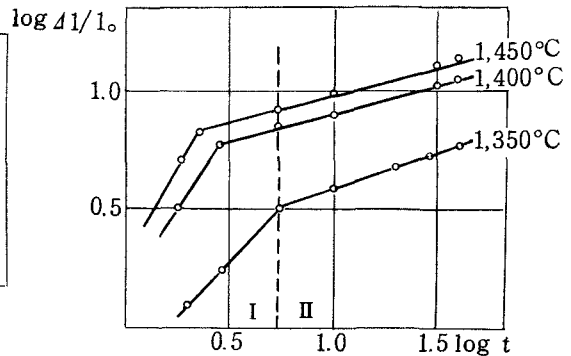
V. 클링커의 燒結

시멘트 클링커는 融液 存在下에서 燒結된다.^{1-7, 1-㉔} 液相이 存在하는 경우의 燒結은 固液相의 量比, 液相生成溫度, 液相의 反應性 및 液相에 對한 固相의 溶解度등이 影響을 미친다.

시멘트 클링커의 燒結過程은 原料調合物들이 加熱됨에 따라 粒子들의 再配列과 結合段階, 融液相의 生成에 따라 溶解·擴散·晶出등 클링커鑛物 生成과 燒結段階 및 生成된 클링커 鑛物의 燒結段階를 거친다. <그림-11>¹⁻⁷⁾ 과 <그림-12>^{1-㉔)} 는 클링커의 燒結 收縮을 보인 例이다.



<그림-11> Shrinkage vs. time of thermal treatment at various temperature



<그림-12> Shrinkage vs. time of thermal treatment at various temperature

1. 예를들면

7) R. Kondo and S. Choi, 5th Int. Symp. Chem. Cement, Vol. 1, 163, Tokyo (1968).
 ㄴ) Y.M. Butt and V.V. Timashev, 6th Int. Congress, Chem. Cement, Moscow (1974).
 ㉔) V.V. Timashev, 7th Int. Congress Chem. Cement, Vol. 1, 3, Paris (1980).
 ㉕) N.H. Christensen, World Cement Technology, 12 (5), 238 (1981).
 2. F.M. Lea, The Chemistry of Cement and Concrete, p. 118, Chem. Pub. Co. Inc. (1971).
 3. R.S. Boynton, Chemistry and Technology of Lime and Limestone, p. 159, John Wiley & Sons Inc. (1980)
 4. 최 룡, 안영필, 요업학회지, 18 (4), 262 (1981)
 5. A. Muller, B. Dahm and J. Stark, Z-K-G., No. 2, 78, (1979).
 6. R. Bucchi, 7th Int. Congress Chem. Cement Vol. 1, 4, Paris (1980).
 7. J.M. Butt et al, Silikattechnik, 23, 89 (1972).
 8. M. Tanaka, G. Sudoh, and S. Akaiwa, 5th Int. Symp. Chem. Cement Vol. 1, 122 (1968).
 9. 서일영, 최상훈, 요업학회지, 11 (1), 27 (1974)
 10. I. Maki and S. Chromy, Cement and Concrete Research, 8 (4), 407 (1978).