

시멘트 클링커 (Clinker)

1. 서론

여기에서 클링커라고 부르는 것은 포틀랜드 시멘트 클링커로서 포틀랜드 시멘트는 “시멘트”, 포틀랜드 시멘트 클링커는 “클링커”로 명기한다.

시멘트, 콘크리트와 관계가 밀접한 클링커로서 Hauyne계 팽창재 클링커와 알루미나 시멘트 클링커 등이 있지만 여기서는 다루지 않는다.

“KS L 5201 포틀랜드 시멘트”에서는 클링커는 “주성분이 석회, 실리카, 알루미나, 산화철을 함유하는 원료를 적당한 비율로 충분히 혼합하여 그 일부가 용융하여 소결된 것”이고 포틀랜드 시멘트는 “클링커에 적당량의 석고를 가하여 분말로 한 것이다.”라고 쓰여 있다. 이 문장에서 다음과 같은 것을 알 수 있다.

- 1) 클링커는 주로 석회석, 규석, 점토 및 산화철 원료를 혼합, 고온에서 소성된 것이다.
- 2) 클링커는 소성시에는 반응용상태로 되어 있다.
- 3) 클링커에 석고를 첨가하여 분쇄하면 시멘트가 된다.



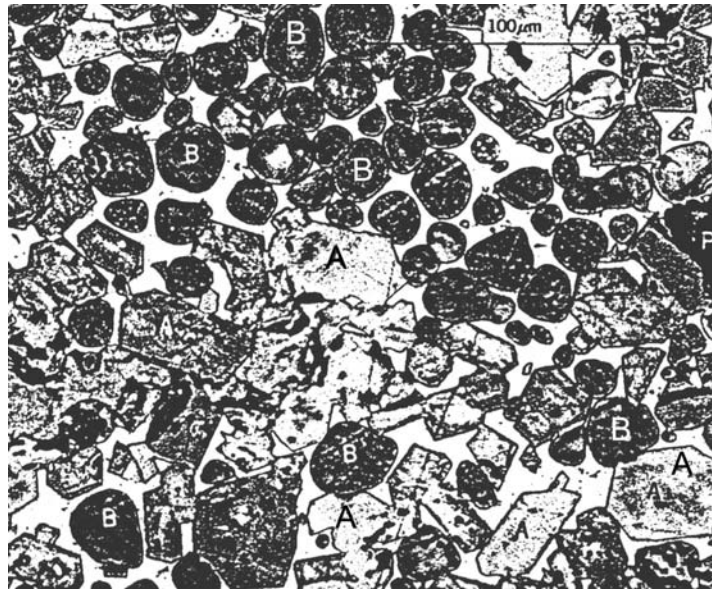
그림 1. 보통 포틀랜드시멘트의 클링커

2. 클링커 구성 광물

클링커의 주원료는 탄산칼슘 (CaCO_3)을 주성분으로 하는 석회질 원료(보통 석회석)와 이산화규소 (SiO_2)를 다량 함유하고 있는 규석 및 점토질 원료이며, 클링커의 주요 구성 광물은 산화칼슘 (CaO)과 이산화규소 (SiO_2)가 결합되어 생성된 규산칼슘 (calcium silicate) 화합물이다. 이것은 일반적으로 알라이트 (alite, C_3S) 라고 불리우는 규산삼칼슘(Ca_3SiO_5 , $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$)과 벨라이트(belite, C_2S)라고 불리우는 규산이칼슘(Ca_2SiO_4 , $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$)이다. 포틀랜드시멘트의 종류에 따라서 이들의 양은 차이가 있으며, 보통 포틀랜드 시멘트에서는 통상 알라이트가 45~60%, 벨라이트가 15~30%로서 그 합계는

70~80% 정도이다.

이들은 킬른중에서 소성될 때에 석회석의 주성분인 산화칼슘 (CaO)와 점토나 규석의 주성분인 규소 (Si)가 결합되어 있는 것으로 현미경으로 관찰하면 (그림 2) 명확히 구별 가능한 결정으로 되어있다. 알라이트 (C₃S)는 20~50μm 크기의 각진 평판상 (육각판상) 이고, 벨라이트 (C₂S)는 15~ 20μm 크기의 둥그스름한 모양을 하고 있다.



A : 알라이트 (alite), B : 벨라이트 (belite), P : 공극

그림 2. 포틀랜드 시멘트 클링커의 현미경 사진

클링커를 구성하고 있는 광물은 알라이트와 벨라이트 외에 이들 결정의 간극을 채워주면서 존재하고 있는 간극상 (interstitial phase)으로 불리우는 화합물이 있다. 간극상을 구성하고 있는 것은 알루미늄에이트상 (aluminate phase)이라 불리우는 알루미늄산삼칼슘 (Ca₃Al₂O₆, 3CaO·Al₂O₃, C₃A) 과 페라이트상 (ferrite phase)이라 불리우는 철알루미늄산사칼슘 (Ca₄Al₂Fe₂O₁₀, 4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃, C₄AF)이다. 이들은 각각 10% 전후로 포함되어 있는데, 알루미늄에이트상은 산화칼슘 (CaO)과 산화알루미늄 (Al₂O₃)이 결합되어 있으며, 페라이트상은 산화칼슘과 산화알루미늄 및 산화철 (Fe₂O₃)이 결합되어 있다. 이처럼 클링커를 구성하고 있는 주요한 광물은 크게 4종류로 나눌 수 있으며, 이들 4종류의 구성광물을 정리하여 표 1에 나타내었다.

클링커의 제조에 사용되는 원료는 위의 것 이외에 철 원료 및 각종 슬래그 등이 있다. 이들 원료는 천연물 또는 부산물이기 때문에 소량 또는 미량성분을 함유하고 있으며, 또한 원료에서 유황성분이 유입되기 때문에 클링커중의 CaO, SiO₂, Al₂O₃ 및 Fe₂O₃의 합계량은 96~96% 정도이다. 나머지 화학성분은 산화마그네슘 (MgO), 삼산화유황 (SO₃), 산화나트륨 Na₂O) 및 산화칼륨 (K₂O) 등으로서, 뒤의 두가지를 알카리 (alkali)라고 부른다.

표 1. 클링커를 구성하고 있는 광물

클링커 구성 광물		화학조성	비고
규산칼슘 화합물	알라이트 (alite)	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_3S)	미량의 알루미늄, 철, 마그네슘, 나트륨, 칼륨, 티탄, 망간 등을 함유하고 있다.
	벨라이트 (belite)	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_2S)	
간극상 물질	알루미네이트상 (aluminate)	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A)	소량의 실리카, 마그네슘, 나트 륨, 칼륨 등을 함유하고 있다
	페라이트상 (ferrite)	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF)	

3. 클링커 생성반응

시멘트 원료의 배합물에 대한 고온에 있어서의 열적 거동을 조사해 보면 우선 100°C 이하에서 부착수분이 증발하고, 500°C 정도에서 점토중 결정수의 탈수가 시작된다. 대표적인 점토광물인 카올린 (kaoline)의 주성분 카올리나이트 (kaolinite)의 열분해 기구는 그림 3.과 같다.

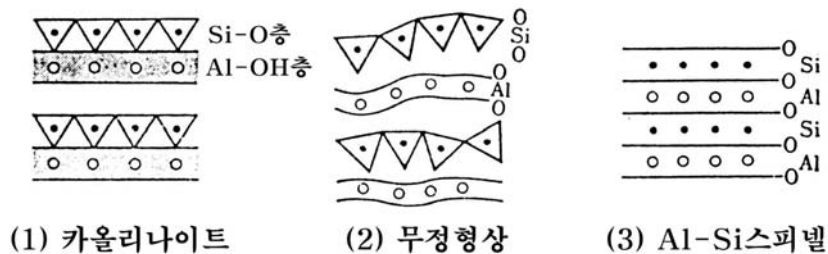


그림 3. 카올리나이트의 열분해 기구

점토광물의 열분해 기구는 광물의 종류에 따라 결정수의 탈수온도도 다르며, Al_2O_3 의 일부가 Fe_2O_3 로 치환됨에 따라서 열적 성질은 다르게 나타난다. 그러나 어느 경우에 있어서도 탈수될 때에는 결정배열의 질서성이 소실되어 X선 적으로 무정형이 되며, 함유하는 Al_2O_3 , SiO_2 성분은 대단히 반응성이 큰 형태로 된다. 그리고 이들 활성 성분은 Al-Si 스피넬로 재결정하기 전에 CaCO_3 및 890°C 정도에서 시작되는 CaCO_3 의 열분해에 의해 생성되는 활성 CaO와 접촉하여 고상반응이 시작하게 된다.

석회석으로부터의 CaO와 점토로부터의 SiO_2 와의 고상반응은 1100°C 정도부터 활발히 진행되어 우선 α' - C_2S 가 생성된다. CaO의 양이 충분하게 되면 1200°C 부근에서

SiO₂는 모두 C₂S로 된다. C₃S는 1300~1400°C에서 C₂S와 CaO와의 고상반응에 의해 생성되게 되며, 그 반응속도는 대단히 느리게 일어난다. CaO-SiO₂계에 Al₂O₃나 Fe₂O₃가 첨가되면 액상의 생성온도는 1260°C 정도까지 떨어지며, C₃S의 생성을 촉진시키게 된다. 1100~1400°C에서 생성된 α'-C₂S는 냉각되면 신속히 γ-C₂S로 전이되어 더스팅(dusting) 현상을 일으키는 원인이 된다. 그러나 1400°C 이상, 액상 공존하에서 소성된 α-C₂S는 냉각되어도 더스팅(dusting) 현상이 발생되지 않는다. 이것은 고온에서 안정한 α-C₂S가 일부의 불순성분을 고용하여 저온에서 준안정상인 β-C₂S로 변화되기 때문이다.

CaO-Al₂O₃계 고상반응에 의한 C₃A의 생성은 1100°C 부근에서 시작된다. 즉 석회석으로부터의 CaO와 점토로부터의 Al₂O₃는 900~1100°C에서 습분의 영향 등으로 일단 C₁₂A₇의 준안정상을 형성하고 1100°C 이상에서 점차 C₃A로 변화된다.

CaO-Al₂O₃계에 Fe₂O₃가 첨가되어 CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ 3성분계가 되면 우선 800°C 부근에서 C₂F가 생성되고 1100~1250°C에서 여기에 Al₂O₃가 결합되어 C₄AF가 생성된다. 그러나 C₄AF라고 해도 C₂A-C₂F계 고용체로 그 조성이 반드시 일정하지는 않다. CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃의 혼합계에 SiO₂가 첨가되면 1000~1200°C에서 C₂AS (gehlenite)가 일단 생성되고 다시 Fe₂O₃ 성분과 반응함에 따라서 1250°C 정도에서 C₃A, C₄AF 및 액상으로 분해된다.

1250°C 부근에서 액상이 생성되기 시작하면 C₂S는 유리 CaO(遊離 CaO, free CaO)와의 반응이 촉진되어 C₃S량을 증대시키고 1450°C에서 유리 CaO가 없게 될 때 반응이 종결된다. 이 때의 생성물은 고상에는 C₃S와 C₂S, 그리고 액상에는 CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃, SiO₂ 등이 용융되어 있으며, 냉각됨에 따라 액상으로부터 C₃A와 C₄AF가 정출되어 C₃S와 C₂S와의 간극을 채우게 된다. 또한 C₃A, C₄AF가 정출된 후의 액상은 SiO₂가 농축되어 고점성으로 되기 때문에 급냉시킴으로서 유리화될 가능성이 더욱 농후해진다.

석회석과 점토와의 혼합물을 가열하여 양자의 반응과정을 유리 CaO의 양적변화로 부터 추적해 보면 그림 4와 같이 된다

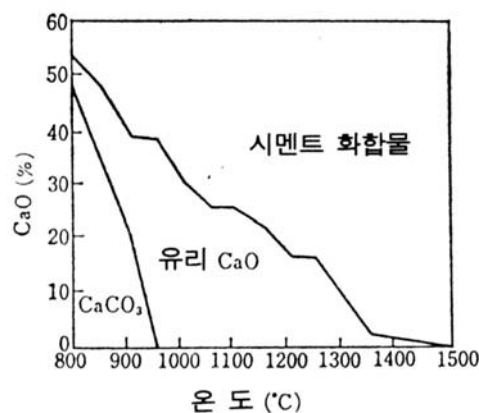


그림 4. 석회석과 점토로부터 시멘트 화합물의 생성 (H. Kuhl et.al.)

CaCO₃중의 CO₂ 증기압이 1기압에 도달하는 온도는 약 890°C 이지만 점토의 탈수온도에 따른 무정형화는 550°C 부근에서 발생된다. 따라서 점토로부터의 활성 SiO₂, Al₂O₃는 곧 열분해 전의 CaCO₃와 반응을 개시하기 때문에 클링커 광물의 생성은 상당히 낮은 온도에서부터 시작된다. 온도가 상승함에 따라서 CaCO₃의 열분해에 의해 생성되는 유리 CaO는 점토의 Al₂O₃, Fe₂O₃, SiO₂ 등의 성분과의 반응량을 증대시키게 되고 킬른의 최고온도에 상당하는 1450~1500°C에서 유리 CaO는 완전히 소멸되어 모두 클링커 광물로 된다. 클링커 광물의 양적관계는 원료의 분말도, 혼합상태의 균일성, 결정성의 좋고 나쁨, 불순물의 함유량, 가열조건 등에 따라 상당히 다르게 나타난다. 그림 4의 결과도 그의 일례에 불과하다.

대표적인 클링커 광물의 생성과정은 다음과 같이 요약된다.

800°C 이하	CA, C ₂ F, C ₂ S의 생성
800~900°C 이하	C ₁₂ A ₇ 의 생성개시
900~1000°C	C ₂ AS의 생성과 분해, C ₃ A, C ₄ AF의 생성개시 CaCO ₃ 의 열분해 종료 (유리 CaO는 최대량으로 된다)
1100~1200°C	C ₃ A, C ₄ A의 생성 종료 (C ₂ S는 최대량으로 된다)
1250°C	액상의 생성 개시, C ₃ A, C ₄ AF의 액상으로의 용해
1300~1450°C	C ₃ S의 생성, 유리 CaO의 소멸
냉각 1200°C	C ₃ S, C ₂ S의 결정사이에 C ₃ A, C ₄ AF의 정출, 액상의 유리화

표 2. 클링커 생성반응의 열분해 수치

흡 열	원료의 가열	20 => 450°C	179(kcal/kg클링커)
	점토의 탈수	450°C	40
	원료의 가열	450°C ~ 900°C	195
	CaCO ₃ 의 열분해	900°C	475
	분해생성물의 가열	900°C ~ 1400°C	125
	용해열		25
	계		1030
발 열	탈수점토의 결정화열		10
	클링커광물의 생성열		100
	클링커의 냉각	1400 =>20°C	360
	CO ₂ 가스의 냉각	900 => 20°C	120
	수증기의 냉각	450 =>20°C	20
	계		610
차 이			420

일반적으로 클링커 1kg을 생성하기 위해 필요한 석회석과 점토의 양은 1.55kg이며 생성과정에 있어서 이론적인 열량은 표 2과 같다. 그러나 실제 시멘트 제조에 있어서는 배출가스중의 열손실, 킬른으로 부터의 방열도 있기 때문에 이 420kcal 보다는 상당히 높은 값을 갖는다.