

# CEMENT 製造와

## Clinker 組成에 關하여

雙龍洋灰工業株式會社

寧越工場 張 鉦 鎬

시멘트를 제조하는 部門에 종사하는 사람이 그 자신 그것을 만드는데 참여하고 있으면서도 製造工程의 자세한 부분을 잘 알지 못하고 그 製品의 組成에 관하여서도 「수박 겉 핥기」식으로 지나가는 경우가 많다고 본다.

특히 나의 경우처럼 시멘트 工場을 建設하는데 참여하였고(雙龍에서 一次—Humboldt—, 二次—三菱 Plant— 및 東海大單位工場) 工場을 운영하는데도 한 부분을 담당하여 약 10年間 시멘트工場과 因緣을 맺어 왔지만 막상 확실한 것을 말하기엔 떨떨음한 기분이 없지가 않다.

더욱 지난 6月부터 工場長의 職責을 맡게되면서 과거와는 좀 더 다른 의식으로 이것 저것 부딪치며 現場에서도 直接 느낄 기회가 많아지고 책도 뒤져보게 되어 내 나름대로 시멘트를 專攻하지 않았던 시멘트 部門 從事者에게는 한 번 같이 알고 지나갈 餘地가 있지 않나 생각하여 Cement 製造의 概略의인 사항과 製造工程中的 문제점, Clinker의 組成에 관하여 이왕의 文獻을 참조하여 간단히 고찰하여 보기로 한다.

### 1) Cement 製造에 관하여

시멘트의 原料는 약 80~85%의 石灰石과 15~20% 정도의 粘土 및 鐵鑛石, 모래 등으로 되나 그 燒成反應은 固體間에 일어나는 熱化學變化이며 더욱이 1,400°C~1,500°C 정도의 온도에 도달하지 않으면 완전히 진행하기 어려운 反

應이므로 上記 兩固相이 가능한 한 微細한 粒子로서 존재하고 또 이 두 主原料가 均等한 配合比率을 유지하는 것이 필요한 要素이다. 특히 粘土쪽이 보다 더 微細하고 優秀한 Clinker를 얻을 수 있는 要因 中の 하나가 된다.

또 化學成分이 같더라도 粒子가 微細한 原料와 粒子가 粗大한 原料에서 生成되는 Clinker 中の 主要 鑛物의 結晶發達狀態에는 현저한 차이가 생긴다.

그 것처럼 燃料로서 炭을 사용할 때는 石炭 中の 灰分의 영향도 무시하지 못하고 또 kiln에서 煙道로 飛散하는 Dust의 回收分도 原料의 一種이긴 하나 生成하는 Clinker의 良否에 영향을 끼치기 때문에 이의 技術的인 處理問題도 외국에서 상당히 論題가 되고 있다고 들었다.

製造方式으로는 濕式·Lepol式(半乾式)·乾式 등이 주가 되고, 原料의 適否는 모래·鐵鑛石·石灰石·粘土의 품질의 良否, 成分의 均齊程度, grindibility의 難易, burnability의 難易에 의하여 선택이 되어야 한다.

濕式은 약 30~40%의 물을 注加해서 原料 mill에서 粉碎하기 때문에 被粉碎物에 미치는 鋼球의 衝擊摩耗가 충분히 행해지고 따라서 乾式에 비하여 한층 더 粉碎하기가 쉬우나 多量의 水分을 함유하고 있으므로 燒成에는 非經濟的이며 熱消耗量은 濕式이 대체로 1,400 Kcal/kg·Clinker, Lepol式은 仕様上으로는 850~900 Kcal/kg·Cl,

로 되어 있으나 國內 시멘트工場の 실적으로 보아 1,050~1,100 Kcal/kg·Cl, 乾式이 施設의 大小에 따라 差異는 있지만 평균 800~850 Kcal/kg·Cl 정도이고 製造工程에 관해서는 널리 알려져 있기 때문에 여기서는 제의한다.

## 2) Clinker 의 組成

포트랜드 시멘트(특히 普通·早強·中庸熱)에서는 Clinker 의 主要構成礦物의 各成分의 量的配合比를 均衡화시킴이 重要한 要件이다. 따라서 시멘트의 粉末度를 조정하고 強度·水和熱·收縮·容積安定性·耐久性 등 品質의 安定性을 維持한다는 것이 매우 중요한 일이다.

適正한 Clinker 의 化學組成을 算定하는데는 主要成分間에 있어서의 諸比率이나 石灰飽和度 등의 數値에 의하여 검토할 필요가 있으며 특히 粘土成分과 石灰成分의 配合比( $\frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3}$ ) 또 Silica 와 Alumina 酸化鐵의 含量比( $\frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$ ) 등은 水硬率(H.M), 硅酸率(S.M)로서 品質管理上 중요한 數値이다. 따라서 水硬率을 可能한 範圍에서 높이고 硅酸率을 높이면 즉 高

Silica·低 Alumina 形의 시멘트가 되며 이것은 耐海性이 크고 長期強度의 發見이 높으며 安定度도 좋다.

또 石灰飽和度(Kuehl 氏) 즉

$$L.S.F. = \frac{CaO \times 100}{2.8 SiO_2 + 1.2 Al_2O_3 + 0.65 Fe_2O_3}$$

또 粘土成分과 石灰成分의 가능한 結合狀態를 고려한 것으로서 실지 많이 이용되고 있다.

이상은 주요 四成分  $SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 \cdot CaO$  간에 있어서의 主要比率이나 그 이외에도  $MgO$  의 0.5~1.0% 정도는  $Fe_2O_3$  와 함께  $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$  의 灰綠色 색깔을 갖게 하기 때문에 필요하며 또 主要構成礦物 Alit 中 약 1%의  $MgO$ (단약 Alit 가 50%가 된다고 하면 0.5%에 相當한 量)가 共融成分이 되므로 Cement 中에 필요하고 充足한  $MgO$  의 量은 1.0~1.5%라고 본다.

규격에서는  $MgO$  含量이 5% 이하로 規定하고 있는 것은 原料 및 Clinker 中에  $MgO$  含量이 많으면 Clinker 燒成에도 難題가 많고 Cement 의 長期材上의 膨脹性의 原因으로 콘크리트에 Cracking 현상을 일으키기 때문이다.

또 아루카리, 즉  $K_2O$  나  $Na_2O$  도  $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot$

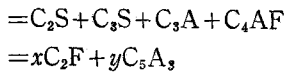
### 原料調合物의 燒成過程

溫度範圍(°C)	生成物	
100~110 450~800	水 蒸 氣 粘土의 分解物	原料 中의 水分蒸發 粘土의 結晶水分放出 $Al_2O_3$ 와 $SiO_2$ 의 結合弛緩 Kaoline 의 경우 $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O \xrightarrow{450^\circ C} Al_2O_3$ $2SiO_2 + 2H_2O - 213 \text{ cal/g}$
710~730	$MgO$	$MgO$ 中 $CO_2$ 放出 $MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2 - 275 \text{ cal/g}$
< 800	$CaO \cdot Al_2O_3$ , $CaO \cdot Fe_2O_3$ (C.A) (C.F)	C.A C.F 生成 $CaO + \gamma Al_2O_3 = CaO \cdot Al_2O_3 + 105.2 \text{ cal/g}$ $CaO + \alpha Al_2O_3 = CaO \cdot Al_2O_3 + 22.3 \text{ "}$ $CaO + amor. Al_2O_3 = CaO \cdot Al_2O_3 + 206.0 \text{ "}$
750°C~900°C	$CaO$	$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 - 420 \text{ cal/g}$
800°C~900°C	$C_2S$	$2CaO \cdot SiO_2$ 形成시작
900°C~1000°C(980°C)	$C_3A$	$5CaO \cdot 3Al_2O_3$ 및 $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 形成시작
980°C~1,200°C	$C_2S \cdot C_2F$	$CaO + 2SiO_2 = \beta 2CaO \cdot SiO_2 + 1930 \text{ cal/g}$
1,200°C~1300°C	$C_3A \cdot C_4AF$	$3CaO \cdot Al_2O_3$ 및 $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ 生成 $3CaO + Al_2O_3 = 3CaO \cdot Al_2O_3 + 77 \text{ cal/g}$
1,250°C~1,280°C	融 成 物	融成시작
1,260°C~1,450°C	$C_2S$	$3CaO + SiO_2 = 3CaO \cdot SiO_2 + 143.5 \text{ cal/g}$ Free $CaO$ 현저히 감소

SiO<sub>2</sub> 사이에 複雜한 化合物을 生成하고 製造工程中 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 등 硫酸鹽이 되기 쉬운 경향이 있으며 이 작용으로 Clinker의 構成鑛物生成에 微妙한 영향을 주고 더욱이 Cement의 風化時에 異狀凝結의 원인이 되기 쉬우므로 MgO와 똑같이 輕視할 수 없는 成分이다.

Cement의 調合原料가 Kiln內에서 加熱을 받으면 대체로 앞의 표와 같은 燒成過程의 化學變化를 일으키고 最終生成物은 1,450°C에서 네개의 主要構成鑛物이 된다. 이들 鑛物中 중요한 Alit는 종래에는 단순히 3CaO · SiO<sub>2</sub>라고 생각되어 왔으나 약 20년전부터 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · MgO가 共融狀態로 있다고 보고 있으며 1952년 London에서 개최된 第3회 시멘트化學會議에서는 54CaO · 16SiO<sub>2</sub> · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · MgO의 복잡한 組成이라고 연구 발표되고 있다.

Clinker內 最終生成物



또 2·CaO·SiO<sub>2</sub>에도 α, α' β, γ 등 여러 가지 相이 존재하고 Belit 중(β, 2CaO·SiO<sub>2</sub>)에도 燒成溫度나 生成溫度, 生成條件의 相違로 I形, II形, III形の 3種이 있으며, 잘 燒成된 Clinker中에는 I形 Belit가 현미경으로 포착된다. 이들 結晶組織의 生成에 관해서는 專門家들도 아직 解明하지 못하고 있는 많은 領域이 있고, Clinker 構造를 完全히 究明하는에는 앞으로 이 方面에 專攻하는 分들의 계속적인 노력의 傾注되어야 할 것으로 믿어진다.

### 3) 製造工程中 Kiln

#### 및 Cooler에서의 諸問題

이상 Clinker의 鑛物性 組成에 관하여 略述하

였으며, 製造工程中 특히 고려되어야 할 사항들을 참고로 要說한다.

Clinker 化合物의 生成速度는 當연 燒成溫度에 영향을 있다. 燒成溫度가 너무 높으면 原料 通過時間을 짧게 하지 않는 한 Cement의 品質은 저하한다. 이것에 대해서는 日本 小野田 시멘트에서 試驗한 결과도 다음 표와 같이 1,450°C와 1,550°C의 경우 28日 強度가 後者의 편이 낮은 경향으로 나타나며, 또한 같은 1,450°C 소성의 경우라 할지라도 소성 후 徐冷하면 強度가 저하하는 경향이 있다.

Clinker 燒成後의 冷却速度는 Cooler의 熱回收面에서나 品質面에서 매우 중요한 요인의 하나이다. 일반적으로 Clinker의 冷却速度는 急冷한 편이 徐冷보다 強度·安定性·被粉碎性의 點에서 더 좋다.

한편 최근에 1,700°C 이상의 高溫에서 短時間 燒成하여 品質의 點으로 우수한 시멘트를 얻었다는 보고도 있다.

粉碎粒도가 크면 燒成을 아무리 잘 하여도 遊離石灰가 殘存하여 시멘트의 品質이 저하되며, 특히 粒子가 큰 石英粒은 그 자체 反應性이 劣性인 것과 함께 2CaO · SiO<sub>2</sub>의 結晶이 커져서 3CaO · SiO<sub>2</sub>로 되는 것을 방해한다.

Clinker 製造中 큰 문제의 하나로 Kiln內에 다량의 原料가 附着하는 Ring 生成 문제가 있다. Ring이 生成하면 Kiln의 有効內容積이 축소됨과 동시에 Draft를 阻害하여 燒成이 不良하게 되고 原料移動速度를 阻亂, 燒成能率 및 시멘트 品質도 極히 나쁜 狀態를 招來한다.

Ring 및 Coating 生成의 원인은 原料成分의 不適 및 不均一, Clinker 燒出量 過多, 不完全 연소, 연소中の Sulphur ash分(石炭의 경우), 알

Clinker의 소성條件과 Cement 強度

燒 成 條 件	Clinker 中の Free CaO(%)	壓縮 強度(kg/cm <sup>2</sup> )			인 장 強度(kg/cm <sup>2</sup> )		
		3 日	7 日	28 日	3 日	7 日	28 日
1,450°C 30分 소성 後 急冷	0.01	62	112	286	22.1	36.6	63.2
1,450°C 180分 " "	0.00	60	115	250	22.6	34.6	61.0
1,550°C 30分 " "	0.00	62	108	253	19.8	32.1	56.1
1,450°C 30分 " 徐冷	0.00	65	117	262	19.6	33.5	60.2

카리나 硫酸根 등 雜多하며 또 發生狀態도 여러 가지이다.

Ring 除去 대책으로 현재 시행되고 있는 것은 原料成分의 일시적 변화에 의하여 Shock 를 주는 方法, 産業統에 이용, Ring이 형성되는 부분에 Carbolandam 煉瓦를 사용하는 방법 등이 있다.

이 이외에도 大型 Kiln 에서의 耐火煉瓦 壽命 및 軸力方法, Outlet 煉瓦의 材質, 原料의 精確

한 선택과 조정, Clinker 의 結晶發達過程 및 鑛物組成 등이 製品生産 및 品質에 미치는 영향 등은 계속 연구 검토되어야 할 과제라고 본다.

參照 文 獻

窯業工學 Hand book  
Cement 技術年報 The Chemistry of Bogue: Portland Cement  
Otto-Rabahn : 시멘트 技術者 Hand book (Cement Engineer)

《마케팅 리서치 용어》

Pictogram (픽토그램)

숫자를 그림 문자로 나타내는 것. 예컨대 우유의 생산량을 나타내는 경우 1,000 가론을 소의 그림 1 개로써 나타내고, 55,000 가론이라면 소 55 마리로 표현하는 식의 방법이며, 조사 보고서 작성할 때 흔히 사용한다.

Pantry-Check (팬트리 체크)

일반 가정의 부엌에서 저장하고 있는 식료품(食料品)에 대해서 정기적으로 체크하는 조사 방식. 식료품의 소비자 조사의 한 방식이며 보통 각 가정에 질문표를 송부하여 이것을 체크하도록 하는 방법이다.

Pilot-test (파일로트 테스트) 혹은

Pre-Test (프리 테스트)

표본조사(標本調査)에 있어서의 표본 및 질문표의 사전 테스트. 본격적인 표본 조사를 시작하기 전에 표본추출(標本抽出) 및 질문표 작성에 올바른가 어떤가를 테스트하여, 그 사전 테스트에 의하여 최종적인 조정을 행한다.

Premium (프리미엄 상품)

특정의 상품의 판매를 자극하기 위하여 사용되는 상품. 그 뜻은 광범하며 「자기청산식(自己清算式)프리미엄」에서부터, 간단한 「경품」에 이르기까지 각종의 프리미엄이 있다.

Probability sampling (確率抽出)

표본 추출(抽出) 방법의 하나이며, 모집단(母集團)의 모든 단위(單位)에 대해서 평등한 추출의 기회를 주도록 하여 표본을 추출하는 것. 유의추출(有意抽出)의 반대어

Pre-approach (프리 아프로오치)

실지로 면접조사(面接調査)를 시작하기 전에 면접선(面接先)이 실제의 수요선(需要先)이 될 수 있는가 하는 등의 예측을 하기 위해 행하는 간단한 조사 연구를 말한다. 일반적으로 일단 추출(抽出)한 표본에 대해서 전화 또는 우편으로 간단한 질문을 하여, 그 질문에 의하여, 유효한 면접선(面接先)을 판정하여 그후 본격적인 면접 조사를 실시한다.