

西獨시멘트工業規格DIN1164와石炭의

灰分이 Kalk Standard 에 미치는 영향

朴 南 基

編輯者註

筆者는 現在 国立映画 製作所에 勤務中인바
 1964. 4月부터 1966. 2月까지 2年間 西獨
 Neubeckum에 位置한 시멘트工場 (Elsa
 Zement und kalkwerke)에서 시멘트工業
 에 關한 研究經驗을 土臺로 記述한 것임.

<內 容>

- 一、總 說
- 一、西獨시멘트 工業規格 (DIN)
- 三、石炭의 石灰分이 Zement의 Kalk Standard에 미치는影響

一、總 說

西獨의 發展狀은 Rhein (라인)江邊을 따라 우뚝솟아있는 골짜기
 로부터의 검은煙氣로서도 알수있지만 어느산길을가도 Beton Strasse
 (콘크리트도로)라는점이 더욱 異色的이다。 過去 軍用路의 目的으
 로 完成된 소위 말하는 Autobahn인 오늘의 産業路를 비롯 어느
 산골의小路에 이르기까지 "Beton Strasse"가 아니면 "아스팔트"
 道路이다。 이와같이 産業發展의 基幹이 되는 Cement를 年 30萬
 ~ 50萬 Ton生産規模인 百餘個의 工場에서 工場自體의 嚴格한 品質
 管理와 Düsseldorf 의 Forschungsinstitut der Zement-Indu-
 strie 및 地域別 Zement-laboratorium, 例로 Westfalen의 Lab-
 oratorium der Westfälischen Zement Industrie 의 校正한 品

質管理에 의해 生産되는 Cement는 後進國經濟援助 (Entwicklungshilfe)라는 名目아래 極微量이 海外 (특히 Afrika)에 輸出될 뿐 90%以上이 國內所要라는 點을 미루어볼때 그들의 生活水準을 可히 짐작하고도 남음이 있다.

參考로 世界主要國의 1964年度現在 Cement 生産量과 年間1人當 Cement 使用량을 浬으로써 不過 6개의 Cement工場을 갖고 需要에 隨하는 우리나라의 實情을 再考해 볼 餘地가 있을것 같다.

<表 1>

年間 Cement 生産量 및 1人當 使用量

國 名	生 産 量 (百萬屯)	年間1人當 使用量 / Kg.
수 위 스	4.2	699
西 独	33.0	549
오스트라히	3.8	500
이 타 리 야	22.9	469
벨기룩셈부르크	5.8	443
볼 란 서	21.4	427
홀 랜 드	2.9	365
英 國	17.0	313
美 國	60.3	340
소 련	64.8	320
韓 國	1.8	60

資料: Zement Taschen Buch

또한 西獨의 年度別 生産量 및 Cement 種類를 보면 다음과 같다.

<表 II>

西獨 Cement 生産量 (單位: 百萬噸)

年 度	1958	1960	1962	1964
生 産 量	19.3	24.9	28.4	33.0

<表 III>

1964年 Cement 生産種別 %

	Z 275	Z 375	Z 475	總計 %
Portland Zement	55.4	13.3	1.9	70.6
Eisen "	13.5	1.8		15.3
Hochofen "	9.3	2.3		11.6
其 他	2.5			2.5
計	80.7	17.4	1.9	100%

以上으로서 西獨 Zement의 品質을 管理하고있는 Deutsche Industrie Norm (DIN) 問題를 略述하고 本稿는 우선 石炭의 石灰分이 Cement의 Kalkstandard에 어떠한 影響을 미치는가를 考察코자 한다.

二、西獨 시멘트工業規格 (DIN)

DIN은 Deutsche Industrie Norm으로 아무리 작은 商品 甚至於 例로 白紙한장에까지 嚴格한 DIN의 統制를 받고있으며 시멘트의境遇에 있어서도 每月 定期的으로 地域 Zement Laboratorium 과 Düsseldorf Forschungs Institut der Zement Industrie 에 Cement와 Klinker의 試料를 보내서 嚴密한 試驗分析으로 Cement의 發展을 爲한 研究는 勿論 工業規格 (DIN)의 違反與否를 檢査 받는다. 이곳의 室驗室職員들은 何時何處에서고 Cement 積載車에서

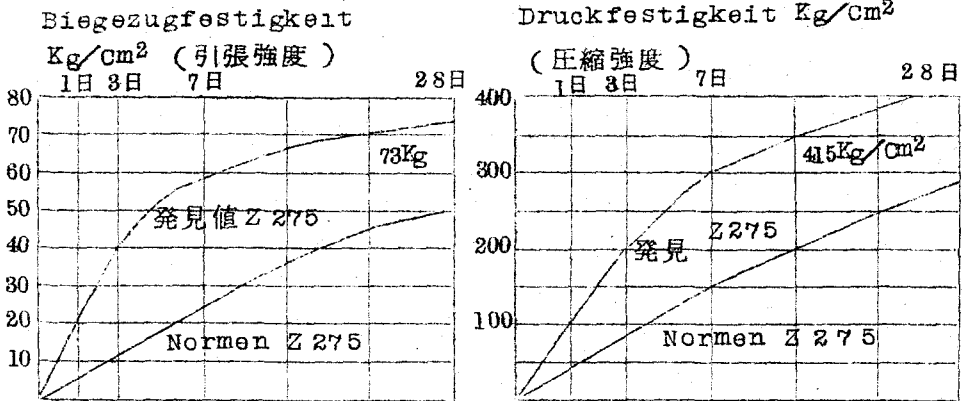
取縮하고 試料를 採取 分析하고 DIN規格에 맞지않았을 境遇 嚴重 問責할수 있는 權限이 附與되어 있다한다. 이와같은 Zement DIN은 如何한것인가를 이곳에 紹介해보자 但 DIN 1164 만을 紹介한다.

DIN	表 示	工業規格化된年度
1164	Portland Zement	1878
"	Eisen "	1909
"	Hochofen "	1917
1167	Trass "	1941
4210	Sulfa thü tten Zement	1935

이곳 西獨에 있어서의 DIN의 새로운 課題란 Cement의 質的 向上 即 Biegezugfestigkeit (引張強度)와 Druckfestigkeit (壓縮強度)의 增進 및 시멘트를 原料로 하고 있는 工場인 建築 地의 輸送 또는 貯藏에 있어서의 便宜를 爲한 表示에있었다. 우리나라의 Cement는 單純히 一般建設用 Portland Zement 한種類 만 生産하고 있는 實情이나 西獨에서는 Portland Zement도 低質에서 高級에 이르는 PZ 275 PZ 375 PZ 475 등을 生産하는데 이에는 Drehofen 과 Schachtofen Klinker 및 原料粉砕 소성 시멘트粉砕에 이르기까지 特殊한 方法 및 技術을 要하고 있다. 다른 Eisen Portland Zement, Hochofen Zement도 275, 375, 475는 Portland Zement의 境遇와 같다.

이들 시멘트의 275, 375, 475의 數値는 28日以後의 Biegezugfestigkeit 및 Druckfestigkeit에 依해서 決定된다. 即 Zement 275는 最小限 壓縮強度 275를 375는 375를 475는 475를 超過해야 한다. 하지만 이들의 壓縮強度는 Zement 275

가 400Kg/Cm²를 突破하고 있다.



하지만 오늘의 独逸 Zement DIN은 또한 變更一路에 있다. 이미 英国 Holand에서 実施하고 있는 工業規格이다. 위에 말한 바와같이 Zement 275의 圧縮強度가 400을 突破하고 있으나 이는 275에서 475範圍의 区区한 시멘트를 意味하고 决코 均一한 시멘트가 아니므로 Zement 275의 28日以後의 圧縮強度를 300~350Kg/Cm²까지를 基準으로 이以上도 特히 Zement 275以下도 工業規格인 DIN에 違背된다는 새로운 工業規格이 이미 實現段階에 있으리라고 믿는다.

(가) 시멘트包袋의 表示

시멘트包袋에는 分明한 글자로 Portland Zement, EISEN PORTLAND Zement, Hochofen Zement라 明示하고 包袋를 包含한 重量과 純 시멘트重量을 明示하고 生産会社名 商表等이 表示되어 있어야 하며 Z 275는 밝은 "부라운"色包袋에 Zement 375는 綠色包袋에 Zement 475는 붉은 包袋에 넣도록 되어있다.

(나) Portland Zement

Portland Zement는 Portland Zement klinker를 細粉한

粉末를 含有하여야 한다. Portland Zement Klinker는 $2CaOSiO_2$ 및 CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 의 高塩基性 化合物로 이루어 있어야 하고 근소한 量의 MgO 를 包含하고 있으며 이 Portland Zement Klinker는 充分히 混合된 原材料를 잘細粉한것을 $1,400\sim 1,500^\circ C$ 에서 소성된것이라야 한다.

MgO 의 含量은 重量百分率로 5%를 So_3 는 3%를 超過하지 않아야 한다.

(나) Eisen Portland Zement와 Hochofen Zement

Eisen Portland Zement는 重量%로 70%의 Portland Zement Klinker와 最高 30%의 短時間内に 冷却한 製鉄工場의 高炉塊를 잘混合 粉碎한것이며 Hochofen Zement는 15~69重量%의 冷却高炉塊를 잘混合 粉碎한것이다. 高炉塊는 下記條件을 갖추어야 한다.

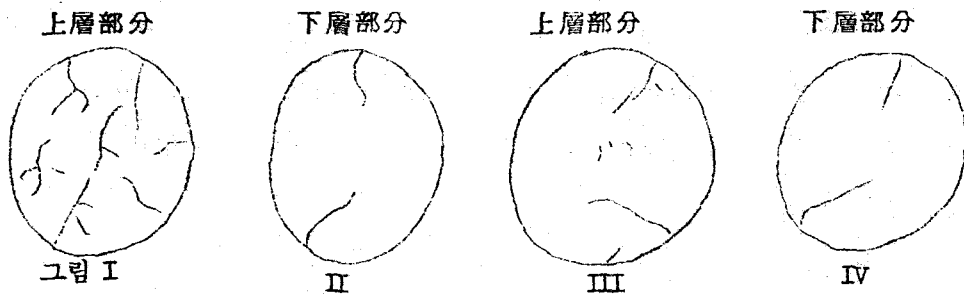
$$\frac{CaO + MgO + Al_2O_3}{SiO_2} \geq 1$$

Eisen Portland Zement는 So_3 3%以下여야 하고 Hochofen Zement는 最小限 重量 55%의 CaO 를 含有해야한다.

(라) 粉碎度 室内安定度 硬化度 炉熱減量은 시멘트를 工場으로부터 輸送되기 即前 5%未滿이어야 한다.

Zement는 室内에서 攪拌試驗이나 比容試驗에서 安定해야 한다. 200gr 시멘트에 約 46~60gr (23~30%)의 물을 加해(大体的으로 54gr 27%가 充分하다) 3分間 잘 이개서 죽상태로 만든다. 물의 %는 유리板위에 잘 퍼지도록 適切히 調節되어야 한다. 이 Gel狀의 시멘트를 유리板위에 두개로 나누어 直徑 約8~10cm로 둥근 땅같은 꼴을 만든後 하나는 冷水試驗에 또다른 하나는

비등試驗에 使用한다. 上記 두개의 試料을 湿氣가있는 밀폐된室內에 約24時間 放置해서 硬化되게한다. 이試料을 주의깊게 유리板으로부터 떼어내어 18~21°C의 冷水에 約27日間 넣어두어 龜裂現狀을 觀察한다. 이龜裂現狀은 大略 3日後부터 始作된다. (그림 1.2 參考) 또한 이 試料을 30分以內에 고잡어내어 실같이 가는 龜裂現狀을 觀察한다. (그림 3.4 參照)



沸騰試驗은 冷水試驗과 같이 完全히 硬化된 試料을 유리板으로부터 잘떼어내어 沸騰狀態에서 約15分間 끓여서 龜裂等을 調査한다. 시멘트의 粉碎度와 測定은 各各 Mesh가 相異한체를 使用하는데 機械的方法과 手動的方法이 있다. 이곳에서는 手動的인 方法을 紹介한다. 이체도 DIN의 規格에 依한다. 100gr의 시멘트를 105°C로 乾燥後 0.09 DIN 1171 체위에넣고 (4,900 Mesh/1Cm²) 分當 約 25回程度로 흔들어 (振動) 125回程度로 흔들어 25分間 繼續後 殘砂를平量하고 다시같은 체에넣고 約2分間 쳐서 0.1 gr 보다 적게 變化할때까지 체를 한다. 똑같은 方法으로 같은 試料을 檢査後 兩者 사이에 約0.1%程度의 差를 남겼을 境遇 이것이 粉碎度가 되는것이다. 이粉碎度는 4,900 Mesh 체에서 20%를 超過치않아야한다.

Cement 硬化方法의 測定은 上記 冷水試料과 沸騰試驗試料과 同一

試料을 만들어서 濕氣있는 密閉된室內에 두고 直徑 3mm 程度의 罅이 날카로운 못같은 것으로 이동근 菓子模樣의 試料의 가장자리로부터 1 1/2 Cm 안쪽을 절러 硬化의 始作을 判別한다. 이試驗은 試料을 만든後 5 5 分後에 始作해서 每 5 分마다 못끝으로 절러본다. 한 時間以後 까지 若干의 縮狀態를 維持하면 이는 龜裂이있을 念慮가 없다. 또다른 方法은 소위말하는 Nadelgerät (바늘 기구)를 使用하는 方法이 있다. 이곳에서는 省略하고 硬化始作時間과 終了時間만을 알아보자. Nadelgerät 試驗으로 試料을 만든後 最小限 1 時間後에 硬化되어야 하고 늦어도 12 時間 以內에 硬化되어야 한다.

(가) 壓縮強度와 引張強度

여기에 必要한 器機等의 說明은 省略키로하고 大體의 方法만을 紹介한다.

(a) 壓縮強度와 引張強度로 試料을 爲한 모래의規格

모래 (砂)規格(I)은 모래를 잘씻고 乾燥後 잘 粉碎되어져야한다. 모래(I)은 다음條件을 가주어야한다.

SiO₂ 99 %

0.2 DIN 1171 체에서 8 % 잔사

0.09 DIN 체에서 7 % 잔사

모래 (II)

SiO₂ 99 %

없어질 수 있는 진흙成分 0.05 %

1.39mm 체에서 2 % 잔사

0.74 mm 구멍체에서 5 % 잔사

(b) 試料의크기

4 Cm × 4 Cm × 1.6 Cm

(c) Mortar

重量으로 1部 Cement
 1部 모래(I)
 2部 모래(II)
 0.6部 물

(d) 試料의製造

4 Cm×4 Cm×16 Cm 試料 3個를 만들기 爲해서는

Cement 450 gr
 모래 I 450 gr
 모래 II 900 gr
 물 270 gr

Cement 와 모래(I)을 色같이 均一히 될때까지 한숫갈씩수저로 잘 섞는다. 그리고 모래(II)를 여기에 加해서 約1分間 섞는다. 끝으로 여기에 물을 加해 수저로 約1分間 잘 저은後 Mortar 기에 넣어 잘 混合시킨다. 이 試料 3個를 만들기 爲해서 以上 잘 混合된 Mortar 310 gr를 採取 틀에 넣고 規定된 圧縮메로 20번程度 다진다.

(e) 試料의処置

이틀에넣어 다져진 試料는 틀째 濕氣가 있는 密閉室內에 잘 貯藏했다가 24時間後 물을 풀어서 18~21°C의 물속에 넣어두고 1日 3日 7日 28日의 圧縮強度 引張強度 試料로서 使用된다.

以上 簡單히 獨逸 DIN의 說明을 終結짓고 本人이 在職當時 試驗했던 Cement 別 結果를 이곳에 紹介하여 國內值와의比較로 參考되길 바란다.

試料強度	Kg/Cm ²			
	1日後	3日後	7日後	28日後
引張強度	Zement 275	275	275	275
	-	-	30	50
壓縮強度	-	-	110	275
	Zement 375	375	375	375
引張強度	-	30	40	60
	-	150	225	375
引張強度	Zement 475	475	475	475
	25	50	60	70
壓縮強度	100	300	360	475

[Zement 275 及 375]

種別	900 Mesh	4900 Mesh	Blain (Cm ² /gr)	硬化始作	完了	沸騰試験	So3%
Zement 275	0.3	4.8	2,900	3時間45分	4.40	亀裂發音	2.21
375	0.2	2.5	3,390	3時間25分	4.20	"	2.30

Zement	引張強度 Kg/Cm ²			壓縮強度 Kg/Cm ²		
	3日	7日	28日	3日	7日	28日
275	50	63	78	247	343	454
375	55	65	80	291	389	529

[Klinker]

炉의種類	Mesh		Blain	引張強度 Kg/Cm ²			壓縮強度 Kg/Cm ²			1ℓ當 무게
	900	4900	Cm ² /gr	3日	7日	28日	3日	7日	28日	gr
Schaft Kiln	1.5	10.6	3100	46	58	72	229	324	420	
Lepol Kiln	1.1	6.1	2990	48	61	77	234	344	485	1249
Humboldt Kiln	1.3	6.0	3010	54	66	80	277	381	499	1291
Wetkiln (Mijag)	1.3	7.9	3020	45	57	72	205	321	474	1385

三、石灰의 石灰分이 Zement의 Kalkstandard에 미치는 影響

Zement의 Kalkstandard에 石灰의 灰分이 미치는 影響을 述하기前에 Zement 製造過程을 略述해보자. Zement 製造에 있어서 重要한 原材料는 自然으로 産出되는 石灰石이고 僅少量의 SiO₂와 Al₂O₃ Fe₂O₃를 含有한다. 이 石灰石을 高温 1400~1500°C에서 소성함으로써 CaCO₃ 中에서 CO₂가 날어가고 CaO가 되는것이다. 이와같이 Zement 原材料인 石灰石을 独逸에서는 高含有量의 CaCO₃ 石灰石을 Warstein (純石灰石)이라하고 底 CaCO₃ 含有 石灰石을 Steinbruchstein (채광소 石灰石)이라한다. 이兩石灰石을 石灰의 灰分中의 SiO₂의 含量을 考慮해서 CaCO₃의 含量%를 76~80%로 調節한다. 이原材料 소성時의 化学結合들은 아래와 같다. 3CaO SiO₂ (略 C₃S)이 成分은 빨리 cement를 硬化시키고 水化熱을 많이 내게한다.

2CaO SiO₂ (C₂S)는 僅少한 硬化와 낮은 水化熱을 내고 3CaO Al₂O₃ (C₃A)는 빠른 硬化의始作과 硫酸性水에 弱하다.

5 CaO, 3 Al₂O₃ 는 收縮을 增加하고 12 CaO 7 Al₂O₃ 는 빠른 硬化를 한다. 4CaO Fe₂O₃ Al₂O₃ (C₄AF) 는 서서히 硬化를 始作하고 礫酸性 水溶液에 強하다. 遊離 CaO 는 빠른 硬化와 龜裂等의 惡影響을 招來한다. MgO 는 CaO 와 같이 惡影響을 招來한다. cement 製造에 原材料인 石灰石을 本人이 製成했던 工場使用分의 分析値를 紹介한다.

[Warstein 分析値]

灼熱減量	不溶解分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	So ₃	Alkali
42.68	(3.00)	(0.80)	(0.52)	(0.29)	(95.44)	(0.38)		(0.07)
	1.70	0.18	0.32	0.17	54.68	0.22	僅少	0.88

Steinbruch Material 分析値

		(25.57)	(7.96)	(2.40)	(61.32)	(1.07)	(11.3)	
32.60	僅少	17.20	5.35	1.68	41.24	0.72	0.76	0.81

()는 灼熱減量包含値

그外는 灼熱減量을 包含치않는値

以上의 原材料를 조잡粉碎 (0~30mm)하여 Kiln의 排열을 利用하여 乾燥粉碎한다. 이때의 Rohmaterial(原料)의 粉碎度는 소성에 至大한 影響을 미치고 CaO의 含量 및 Cement의 粉碎度와같이 Cement의 質 即 引張強度와 壓縮強度에 重要한 役割을 하므로 充分히 考慮해야 한다. 本人이있던 工場의 Lepol Kiln의 境遇를 紹介해 보자.

日平均 CaCO₃의 78.4%로 Rohmaterial을 混合하고 粉碎度 900 Mesh에서 2.3 4900 Mesh에서 12.7%이다. 이 Rohmaterial이 乾燥된後 適當量의 물을 받아 작은 球狀이 만들어진後 Kiln에 들어갈때 이 Kiln에서의 소성은 너무도 重要한 過程이므로 若干 소성時의 重要한 化學反應을 紹介하자.

1) $MgCO_3$ 와 $CaCO_3$ 의 脫酸

이미 900°C 程度의 溫度에서 $CaCO_3$ 나 $MgCO_3$ 의 CO_2 는 날러간다. 勿論 Rohmaterial 의 粒子가 조잡했을때는 더 높은 溫度를 要함은 當然하다.

2) 소성反應

1000~1200°C 에서 이미 소성이 始作된다.

맨처음 CA ($CaOAl_2O_3$) 는 700°C 에서 始作되고 900~1000°C 에서는 C_3A ($3CaOAl_2O_3$) 는 이미 같은 溫度에서 C_2F ($2CaOFe_2O_3$) 가 맨처음生成되고 다음에 C_4AF ($4CaOAl_2O_3Fe_2O_3$) 가生成된다. 700°C 以上에서는 이미 Kalls 와 SiO_2 가 作用하기 始作하고 처음 C_2S ($2CaOSiO_2$) C_3S ($3CaOSiO_2$) 를 生成한다. Klinker 形成에 있어서 가장 重要的 溫度는 1200~1450°C 사이이다.

Klinker 의 重要的 成分인 C_3S ($3CaOSiO_2$) 는 1250°C 以上에서 이루어진다.

$CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3-MgO$ 의 계열은 1300°C 의 範圍內이다. 이와같이 Klinker 소성에 重要的 燃料를 西獨에서는 無煙炭을 主로 使用했으나 近来 石炭에서 重油로 完全 代置되고 있다. 이는 石炭을 乾燥 粉碎할 必要가 없고 石炭의 灰分이 Kalkstandard 에 미치는 影響이 至大하여 引張強度 壓縮強度에 미치는 影響이 크고 石油系使用이 長期使用으로 코스트 저렴에도 큰 役割을 하고 있으므로 우리나라도 石炭과 팜카C油의 混合을 脫皮 重油로의 代置가 時急하다. 그럼 以下 簡單히 本人이 實驗했던 結果를 들어 Kalkstandard 에 미치는 影響을 數値로서 表示해보자.

「Kalkstandard 計算法」

$$K'st = \frac{CaO \times 100}{2.8 SiO_2 + 1.18 Al_2O_3 + 0.65 Fe_2O_3}$$

西獨의 一般的인 Zement - Kalkstandard 는 아래와 같다.

Zement 種 別	Kalkstandard
PZ 275	85~92
PZ 375	92~94
PZ 475	95~97
Kalk 풍부 Zement	100以上

一般的으로 適切한 原料配合과 좋은 소성의 Klinker 는 업체나 大體적으로 95線을 維持하고 있는 實情이다.

石 炭 分 析 值

水 分	% Gas	% 灰 分	K Cal
6.9	20.9	20.5	6420

上記石炭灰分 分析值

灼熱減量	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	S	其他	%
0.72	47.32	32.12	11.44	3.54	1.29	1.54	-	2.03	100

78.4% CaCO₃를 含有한 Kiln 에 들어가기 即前의 Rohmate-rial 의 分析值

灼熱減量	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	S	其他	%
	20.27	6.15	2.15	68.34	1.80	1.04	-	0.15	100

$$K'SG = 104.5$$

Kiln의 条件

温度 °C

폐 기 (Abgas)

환 기 (Vent)	左	右	층 III	층 II左	층 II右	Kiln에 들어 가기 直前	原 料	
							左	右
380 °C	400	400	560	800	800	800	780	800

電力 mmwS

폐 기	층 I	층 IV 의 앞	分當 Klin回轉	Rohmat- erial	Kiln Tp	石 炭 使用量	石 炭 粉 碎 度	
							4900	900 Mesh
620	30	17	1.6	39.5T/h	1420 °C	4.3	15%	4%

〃 Kiln으로부터의 폐 기 分析 〃

CO ₂	O ₂	CO	N ₂
29.0	3.0	0	68.0

CO가 %로 完全 燃소

以上과같은 条件에서 測定한 Kalkstandard를 表로서 檢討한다.

	Kiln Material O.M	石炭灰分	O.M ×0.7912	灰分 ×0.0288	Klinker
灼熱減量	-	0.72	-	+ 0.02	0.02
SiO ₂	20.27	47.32	19.69	+ 1.36	21.05
Al ₂ O ₃	6.15	32.12	5.97	+ 0.93	6.90
Fe ₂ O ₃	2.15	11.44	2.09	+ 0.33	2.42
CaO	68.34	3.54	66.37	+ 0.10	66.47
MgO	1.80	1.29	1.75	+ 0.04	1.79
SO ₃	1.04	1.54	1.01	+ 0.04	1.05
S	-	0.00	-	-	-
其他	0.15	2.03	0.24	+ 0.06	0.30
%	100	100	97.12	+ 2.88	1000
K.SG	104.5				96.8

石炭灰分 : 20.3%
 灰分 Klinker 含量 : 2.88%
 Klinker Ton당 石炭量 : 14.2%

以上の表로서 나타나 있는바와같이 7.7의 Kalkstandard의
 差를 내고 있으므로 石炭灰分分析을 정밀히 하고 原料混合時 CaCO₃
 의 %를 增減함으로써 Kalkstandard가 높은 高級 시멘트를 生
 産할 수 있다.