

# 크링카色相에 關한 文獻檢討

金 松 虎

〈東洋세멘트(株) 三陟工場製造部〉

- ◇…… 〈要約〉: 化學的인 面에서 黃色 clinker 를 生成하는 根本原因은  $Fe^{3+}$  이……◇
- ◇…… 온이  $Fe^{2+}$  이온으로 되거나,  $Mg^{2+}$  이온이  $Fe^{3+}$  에 作用할 수 없는 境遇다. ……◇
- ◇…… 이러한 原因이 생기는 工程上의 要因으로는 全體的 또는 部分的인 還元霧圍……◇
- ◇…… 氣, 火焰接觸 및 過燒, 原料에 酸化物이 含有된 境遇, 徐冷 또는  $1,250^{\circ}C$  以下……◇
- ◇…… 에서 冷却, 其他  $MgO$ ,  $MnO_2$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $TiO_2$  등 微量成分의 影響을 들 수……◇
- ◇…… 있다. ……◇
- ◇…… 還元霧圍氣의 境遇에는 free CaO의 增加,  $C_3S$ 의 減少로 因한 強度低下……◇
- ◇…… 와  $C_3A$  增加,  $C_4AF$  減少에 依한 早期 硬化를 招來하게 되어 品質이 低下된다……◇

## I. 序 論

clinker의 明度, 色相, 彩陶 등 자세한 色을 決定하는 데는 clinker의 化學組成燒成時 加熱 經路, 霧圍氣, 冷却條件 등 많은 要因이 作用을 하지만<sup>5)</sup>, 가장 問題가 되는 黃色 clinker는 主로 鐵分,  $MgO$ , 燒成霧圍氣, 冷却條件 등에 主로 關係된다고 알려져있다.

여기서는 發色의 化學的인 考察, 一般的인 要因, 品質에 미치는 影響 등에 對하여 살펴보았다.

## II. 發色의 化學的 考察

$C_4AF$ 는 純粹한 狀態에서는 黃色을 나타내지만  $Mg^{2+}$  이온이 作用을 하게되면 黑色을 나타내게 된다. 即  $Mg^{2+}$  이온이  $C_4AF$ 의 結晶構造에 들어가서  $Fe^{3+}$ 의 電磁角에 極性を 주므로써

黑色이 나타나게 된다.<sup>5)</sup>

即  $Fe^{3+}$  이온과  $Mg^{2+}$  이온이 置換되면서 positive hole이 생겨 可視光線을 모두 吸收하여 黑色을 나타낸다.<sup>6)</sup>

따라서 clinker가 黃色을 띠는 根本要因은  $Fe^{3+}$  이온이  $Fe^{2+}$  이온으로 되거나,  $Mg^{2+}$  이온이  $Fe^{3+}$  에 直接 作用할 수 없는 境遇다.

即 還元霧圍氣 등에 依해  $Fe_2O_3$ 가  $FeO$ 로 되거나 冷却條件 등에 依해  $Mg^{2+}$  이온이  $Fe^{3+}$  와 作用이 圓滑하지 못한 境遇가 생기면 黃色 clinker가 生成되게 된다.

## III. 工程上의 要因

### 1. 酸素의 不足

全體的으로 볼 때 空氣比의 不足으로 還元霧圍氣가 되는 境遇도 있으나, 燃料燃燒效率上 kiln

燃燒空氣의 過剩酸素는 1~2%로 相當히 낮으므로 窯口에서는 CO가 없더라도 燒成帶에서는 部分的으로 CO가 發生하여 還元霧圍氣를 만들 境遇가 있다.<sup>5)</sup>

이 境遇 kiln 出口 및 冷却機에서 表面만 再酸化가 일어나면 表面은 검고, 속은 黃色인 clinker가 生成되게 된다.

또한 酸化霧圍氣라도 燒成溫度에서는 어느程度  $Fe_2O_3$ 가 FeO로 되고, 冷却時 還元이 되나 完全히 되기는 힘들고, 0.45%程度의 微量은 남아 있게 된다.<sup>4)</sup> 따라서 clinker 粒子가 큰 境遇나 酸素供給이 圓滑하지 못한 境遇에는 clinker속의 再酸化가 힘들게 된다.

## 2. 火焰接觸 및 過燒

火焰은 繼續燃燒되고 있는 狀態이므로 還元霧圍氣가 되어 火焰에 接觸되는 clinker는  $Fe_2O_3$ 가 FeO로 轉換되게 된다.

또한 過燒의 境遇에도 FeO가 增加하여 黃色 clinker가 生成된다.<sup>4)</sup>

이런 條件을 막기 爲해서는 原料狀態에 따른 適切한 燃料量 調節이 必要하고, 長期的으로 볼 때는 原料品質均一化에 依한 火焰溫度安定 등 工程安定으로 過燒를 막고, 過流를 너무 過多하게 높여 火焰接觸이 되는 일을 없도록 하여야 한다.

## 3. 酸化物含有原料

原料가 炭素分이나 黃分같은 酸化可能物質含有時는 酸化霧圍氣에서도 粒子內에서는 還元霧圍氣가 될 可能性이 있어 黃色 clinker가 生成되게 된다.<sup>5)</sup>

따라서 酸化可能物質이 含有되지 않은 原料를 使用하여야 한다.

## 4. 冷却條件

...지금은 정치·경제·군사적으로 전세계가 인내의 한계점에 달하는 등 매우 위험한 시기입니다. 이런 상황에서 생존하려면 온 국민이 화합으로 뭉쳐야 하는데, 이러한 화합은 부정, 부패와 불신 풍조가 없이 서로 믿을 수 있는 분위기에서만 가능합니다. ...국민화합을 위해서는 주인의식을 갖고 황금만능과 기회·요령주의의 부패정신을 치유하는 의식개혁을 이뤄야 합니다.

全斗煥 大統領 한국정신문화연구원 (82. 4. 15)에서

...공직자는 지위고하를 막론하고 의식개혁 운동에 솔선수범하여 스스로 모범적인 정신세계를 갖추어야 하며, 투철한 주인의식을 갖고 능동적으로 일을 찾아서 하는 적극적인 자세가 필요합니다.

全斗煥 大統領 충북·경기도청 보고회의(82. 4. 22)에서

---

호국정신 이어받아

정의사회 이룩하자

---

水冷時에는 一般的으로 clinker가 黃色을 나타낸다고 報告되어 있다.<sup>2)3)4)5)6)</sup> 그 理由는 水冷時  $Fe_2O_3$ 가 結晶狀態보다 遊離質狀態로 되고, 이렇게 遊離質로 固體화된 液相에서는  $Mg^{2+}$ 가  $Fe^{3+}$ 에 直接 作用을 못하기 때문에 黃色을 나타내게 된다.<sup>4)5)</sup>

그러나 最近의 SYLLA의 研究 結果는 clinker를 1,250°C 以上에서부터 空氣로 急冷시키면 黑色이 나타난다고 發表하였다.<sup>5)6)</sup>

또 酸化霧圍氣에서 燒成時에는  $Fe^{2+}$ 가 조금만 形成되어도 黃色을 나타내게 된다. 왜냐하면  $C_4AF$  結晶構造中の  $Mg^{2+}$  代身에  $Fe^{2+}$ 가 들어가게 됨으로  $Fe^{3+}$ 가 極性화되지 못하기 때문이다.<sup>5)</sup>

LAMOUR의 研究<sup>4)</sup>나 SYLLA의 研究<sup>5)</sup> 結果에 依하면 還元霧圍氣에서 燒成이 되더라도 1,250°C 以上에서부터 還元霧圍氣에서 冷却시키면 黑色 clinker가 된다. 그러나 이 還元霧圍氣 冷却은 實際工程에서는 어려운 問題이므로 別價値가 없다.

## 5. 原料成分

이미 言及된 바와 같이 黃色 clinker生成에 가장 큰 影響을 미치는 成分은  $Fe_2O_3$  및  $MgO$  다.  $MgO$  含量은 2~3%일때 黑色이 最大가 된다고 알려져 있다.<sup>8)</sup>

그밖에 微量 成分中  $MnO_2$ <sup>4)</sup>,  $Cr_2O_3$ ,  $TiO_2$ <sup>8)</sup> 등이 增加하면 黃色이 된다고 알려져 있다.

## IV. 還元霧圍氣와 品質

還元霧圍氣에서는 free CaO가 增加하고  $C_3S$ 가 減少하여 強度가 떨어지고  $C_3A$ 가 增加하여 硬化가 빨리된다.<sup>2)5)6)7)</sup>

WOERMANN의 研究에 依하면 還元霧圍氣에서는  $C_3S$  中の  $Ca^{2+}$ 가 部分的으로  $Fe^{2+}$ 와 置換이 되어 冷却時  $Fe^{2+}$ 가  $Fe^{3+}$ 로 酸化되면서 抽出이 되어  $C_4AF$ 가 되고,  $C_3S$ 는  $\beta C_2S$ 와 CaO로 分解된다.  $\beta C_2S$ 는 冷却이 進行되면서  $r-C_2S$ 로 된다. 이것은  $\beta-C_2S$ 에서보다  $r-C_2S$ 에서  $Fe^{2+}$ 가  $Ca^{2+}$ 와 置換이 쉬운데서 起因되는 것 같다.<sup>7)</sup>

이러한  $C_3S$ 의 分解를 막기 爲해서는 1,250°C 以下까지 急冷이 必要하다.<sup>5)</sup> 또 還元霧圍氣에서 生成되는  $FeO$ 는  $C_4AF$ 를 形成하지 못하므로 그만큼  $C_3A$ 가 增加하게 된다. 量論的으로 보아  $FeO$  1%가 增加하면  $C_4AF$ 는 3.5%가 減少하고,  $C_3A$ 는 2%가 增加하게 된다. SYLLA의 實驗에 依하면  $C_3A$ 가 酸化霧圍氣보다 還元霧圍氣때 6%까지 增加하는 데 이 境遇에는  $Al_2O_3$ 는  $C_4AF$  生成에는 전혀 利用되지 못하고 모두  $C_3A$  生成에만 利用되었었다고 밖에 說明할 수 없다.

그러나 모든  $Fe_2O_3$ 가  $FeO$ 로 되기는 不可能하므로,  $Fe_2O_3$ 가 다른 化合物 即  $2CaO, Fe_2O_3, FeS$  등이 形成되기 爲해서로 생각된다.

結果的으로 還元霧圍氣에서 燒成後에 冷却시키면  $C_3A$ 가 增加되어 硬化가 빨라진다.<sup>5)</sup> 또한 強한 還元霧圍氣에서는 鐵분이 金屬으로 抽出되어 clinker가 白色이 되며,  $C_3S$ 의 分解가 일어나지 않는다.<sup>7)</sup>

## 〈參考文獻〉

- 1) Bogue, R.H., "The Chemistry of Portland Cement" 2nd ed., Reinhold Pub Co., New York, 1955
- 2) Chatterjee, A.K., "Phase Composition, Micro Structure, Quality and Burning of Portland Cement Clinkers - A Review of Phenomenological Interrelations - Part II," World Cement Tech., 165-173, June 1979.
- 3) Chatterjee, T.K. and S.N. Ghosh, "The Effect of Cooling Rate on Cement Properties-A Review," World Cement Technology, 252-257, June 1980.
- 4) Lea, F.M., "The Chemistry of Cement and Concrete," 3rd ed., Chem. Pub. Co., Inc., New York, 152-153 (1971).
- 5) Locher, F.W., "Influence of Burning Conditions on Clinker Charatenstics," World Cement Technology, 67-73, March 1980.
- 6) Miyazawa Etal., "On the Color Change of Portland cement," Int. Symp. on the Chemistry of Cement, Supp. Paper I-64 252-261.
- 7) Taylor, H.F.W., "The Chemistry of Cements," Vol. I, Academic Press, New York, 102-103 (1964).
- 8) 宋能秀, "시멘트成分이 色相에 미치는 影響檢討", 第4回 시멘트심포지움, 韓國洋灰工業協會, 42~44 (1976).
- 9) "시멘트 色相管理를 爲한 設計特性", 세멘트 技術年報, 33, 47~50 (1979). ♣♣