

# 백 시멘트의 白色도에 미치는 冷却雰圍氣의 영향

한 기 성 · \*최 상 흘

인하대 요업과 · \*한양대 요업과  
(1978년 3월 30일 접수)

## Influences of Cooling Atmosphere on the Whiteness in White Portland Cement

Ki-Sung Han, \*Sang-Heul Choi  
(Inha Univ., \*Hanyang Univ.)  
(Received March 30, 1978)

### ABSTRACT

Influence of cooling atmosphere on the whiteness in white portland cement was studied.

The effective composition of gaseous medium of cooling atmosphere is desirable less than 0.5% of O<sub>2</sub> and 0.5~1.5% of CO. When the clinker is quenched in nitrogen atmosphere, the color of clinker becomes bright pink.

In a weakly reducing gaseous medium or vacuum, the absence of oxygen brings defects in crystal and transformation in the coordination of iron, and as a result, whiteness is raised.

### 1. 緒 論

白시멘트의 白色도에 미치는 각종 因子는 그가 含有하고 있는 微量成分과 製造技術등 여러가지가 있는데<sup>1,2)</sup>, 그中 鹽化物的 영향에 對하여는 著者들도 이미 報告한바 있다<sup>3)</sup>.

시멘트의 色相에 미치는 영향으로는 微量成分, 燒成雰圍氣, 冷却條件등에 對하여 檢討되었다<sup>4-7)</sup>.

本報에서는 白시멘트 클린커의 冷却工程에서 冷却雰圍氣의 영향을 檢討하기 위하여, 일산화탄소가스 분위기, 질소가스 분위기 및 진공 분위기에서 클린커를 冷却할때의 클린커의 白色도의 變化를 살펴보고, 實際 製造工程에 適用하기 위한 基礎資料를 얻고자 하였다.

### 2. 實 驗

#### 1) 클린커의 合成 및 冷却

白시멘트 製造用 原料調合物을 ϕ 1~2cm로 造粒 乾燥하여 1450°C에서 30分間 燒成하여 클린커를 合成하

고, 일산화탄소가스 분위기, 질소가스 분위기 및 진공 분위기에서 急冷하였다. 冷却 雰圍氣의 조절은 다음과 같이 하였다.

ㄱ) 燒成한 클린커를 爐內(Fig 1-A)에서 분위기 가스 導入口로부터 CO 분위기 가스를 보내면서 1000°C까지 冷却시킨다음 꺼내어 空氣急冷하는 方法.

ㄴ) 燒成한 클린커를 爐에서 꺼내어 卽時 질소 가스를 채운 容器(Fig 1-B)에 넣어 急冷하는 方法.

ㄷ) 燒成한 클린커를 爐에서 꺼내어 卽時 容器(Fig 1-B)에 넣고 진공펌프로 排氣하면서 急冷하는 方法

合成된 클린커의 化學組成은 Table 1과 같다.

Table 1 Chemical Composition of Clinker

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	lg. loss	f-CaO
22.8	6.16	0.32	68.42	0.90	1.06	0.70

#### 2) 物 性

合成한 클린커는 微粉碎(3800~4000cm<sup>2</sup>/g)하여 Kett C-1型 光電白色度計로 白色도를 測定하였으며, 粉末

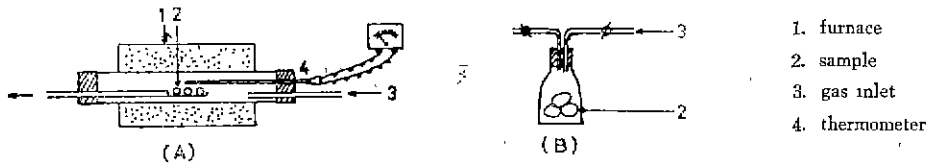


Fig. 1 Clinker treating apparatus

X線回折分析으로 鐵物組成을 檢討하였다.

한편 이 클린커로 만든 시멘트에 對하여 凝結時間과 壓縮強度를 測定하였다. 測定方法은 韓國 工業規格에 準하였다.

### 3. 實驗結果 및 考察

#### 1) 클린커의 鐵物組成

合成한 클린커를 各 雰圍氣에서 冷却한 試料의 粉末 X線回折圖는 Fig. 2와 같다.

일산화탄소가스 분위기, 질소가스 분위기 및 진공 분위기에서 처리한 클린커 모두가 포틀랜드 시멘트 클

린커의 成分鐵物로 이루어져 있으며, Fig. 3에서 보이는 바와같이 色相을 靑우하는 페라이트 組成이 低角度 쪽, 換言하면  $C_2F-C_6A_2F$  사이에서 연속 고용체를 이루고 있는 페라이트 組成이  $Ca_2(Fe_{1-p}Al_p)_2O_5$ 에서  $p$ 가 減少하는 방향 卽  $C_6AF_2$  쪽으로 移動하고 있다.

#### 2) 冷却 雰圍氣에 따른 白色度의 變化

##### 가. 일산화탄소가스 분위기

合成한 클린커를 일산화탄소가스를 含有하고 있는 분위기에서 冷却하였을때의  $CO$ 가스와  $O_2$ 가스의 含量에 따른 白色度의 變化를 보면 Fig. 4와 같다.  $CO$  및  $O_2$ 가스 이외의 가스 성분은  $CO_2$ 와  $N_2$ 가스이다.

卽  $CO$ 가스가 없을때  $O_2$ 가스의 增加에는 白色度의 減少를 보인다. 그러나  $CO$ 가스가 0.5~1.5% 存在할 경우에는  $O_2$ 가스가 若干(1%以下) 存在하여도 白色度는 87정도로 양호하다. 一般的으로  $CO$ 가스가 增加하면 白色度を 向上시키나  $CO$ 가스가 存在하더라도  $O_2$ 가스가 增加하면 白色度は 떨어지며  $O_2$ 가스가 3%를 넘으면 白色度は 좋아지지 않는다.  $O_2$ 가스가 없는 경우가 가장 바람직 스테우나 實際工程上  $O_2$ 가스의 潛入防止는 매우 어려운 일이며, 일산화탄소가스 분위기에서 白色도에 多少의 影響을 미치지 않는 범위의  $O_2$ 가스 含量은 0.5%内外이고 이때  $CO$ 가스는 0.5~1.5%이었다.

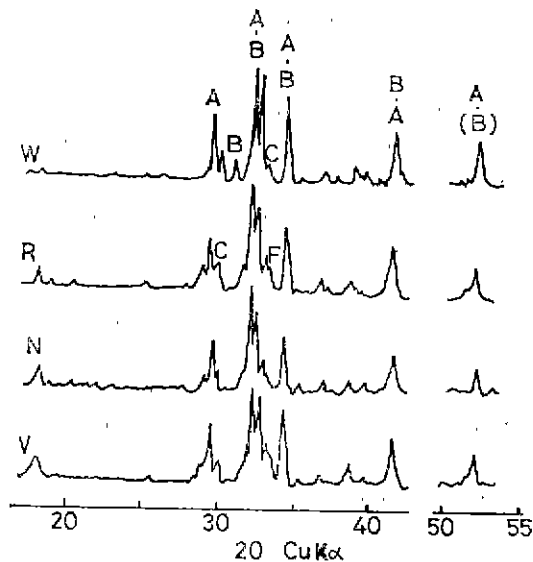
##### 나. 질소가스 분위기

질소가스 분위기에서 冷却된 클린커는 全般的으로 그 明도가 상당히 밝으나 분홍색을 띄고 있어 白色度を 比較할수 없었다. 보통 포틀랜드 시멘트의 경우 질소가스 분위기 凝成에서 色相이 밝아졌다는 報告도 있었다.<sup>6)</sup>

##### 다. 진공 분위기

合成한 클린커를 진공펌프로 排氣 하면서 急冷하였을때 얻어진 클린커는 白色도가 88内外로 良好하였다.

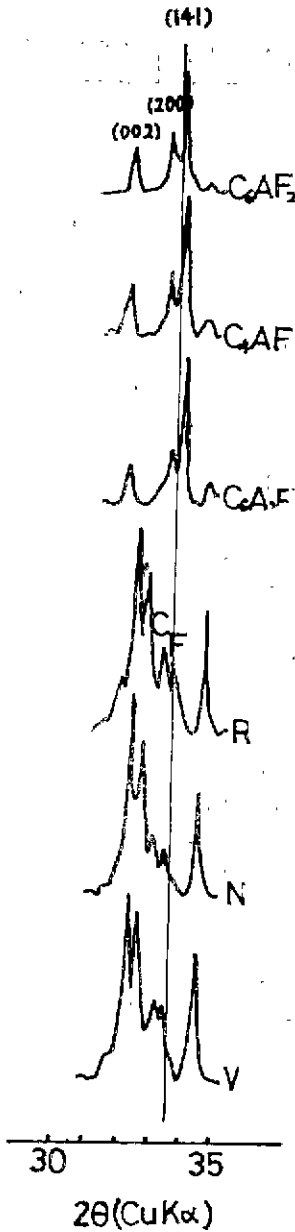
以上の 結果에서 다음과 같이 推定할수 있다.



A : alite                      B : belite  
C : calcium aluminate      F : ferrite

Fig. 2 X-ray diffraction pattern of clinkers by various treating methods.

W : water quenching method  
R : CO gas atmosphere cooling method  
N : N<sub>2</sub> gas atmosphere cooling method  
V : Vacuum atmosphere cooling method.



C : calcium aluminate  
F : ferrite

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of ferrite synthesized by chemical reagents and clinkers by various treating method.

還元 雰圍氣에서 燒成한 클린커는 클린커中の 發色 成分의 하나인 鐵分이  $Fe_2O_3 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$ 의 形態變化가

생기며, 이 變化에 따라 明間隙相의 減少와 缺陷이 생긴 酸化鐵의 一部는 완전히 還元되어 金屬 鐵로 되며, 酸化 雰圍氣에서 燒成한 클린커에 比하여 赤色~黃色 味를 띠게하고 alite의 分解 및 belite의 變態의 原因도 된다<sup>7)</sup>

還元 雰圍氣 冷却에서도 高溫의 클린커를 處理할 때 이와같은 反應이 일어나며 따라서 冷却을 還元 雰圍氣로 할 경우 金屬 鐵로 까지 完全 還元은 되지 않으나 還元反應은 일어나며, 酸素가스의 차단에 따른 酸素의 결점은 結晶内部에서의 缺陷을 가져온다. 또 클린커의 케라이트 組成의  $C_6AF_2$  쪽으로의 移動 즉  $Ca_2(Fe_{1-x}Al_x)_2O_5$ 에서  $x$ 의 減少에 따르는 Fe이온의 4 配位에서 6 配位로의 轉換도 이어난다<sup>8)</sup>. 클린커 冷却處理 분위기에 따른 白色度の 증진은 이들의 복합적인 機構에 따른 결과라고 생각된다.

3) 일산화탄소가스 분위기에서 冷却한 클린커의 物性. 일산화탄소가스 분위기의 파이롯트 플랜트 工程에서 處理하여 얻은 클린커에 石膏를 添加하여 만든 시멘트의 凝結時間 및 壓縮強度는 각기 Table 2 및 3과 같다.

赤津등<sup>7)</sup>은 還元 雰圍氣 燒成에서 強度發現의 劣化를 示唆하였으나, 本 工程의 冷却으로서는 安定된 燒結과 硬化를 期待할 수 있음을 알 수 있다.

Table 2. Setting Time of Cement.

Gypsum contents (%)	3	4	5
Initial setting (min.)	46	96	168
Final setting (hr.)	4.5	6.9	11.7

Table 3. Compressive Strength of Cement.

Cement	Specific Surface ( $cm^2/g$ )	Compressive Strength ( $kg/cm^2$ )	
		3days	7days
A	3990	203	294
B	3828	191	291

#### 4. 結 論

白시멘트 製造 工程中 冷却處理 工程에서 冷却 雰圍氣가 白色도에 미치는 영향을 檢討하였다.

1. 일산화탄소가스 분위기 處理時 實際 工程을 고려하여 白色度 增進에 가장 바람직스러운 範圍는  $O_2$ 가

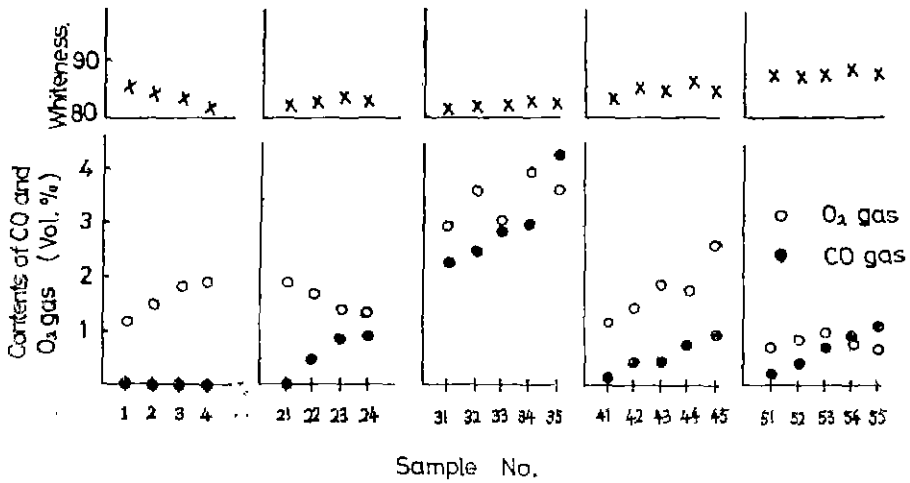


Fig. 4 Whiteness vs. contents of CO and O<sub>2</sub> gas in cooling atmosphere.

스가 0.5% 内外, CO가스가 0.5~1.5%이었다. 질소가스 분위기 處理時는 色相은 밝아지나 赤色味를 띠운다. 진공 분위기에서도 白色度는 良好하였다.

2. 클린커 冷却處理 분위기에 따른 白色度의 增進은 酸素차단에 따른 酸素결핍과 結晶内部에서의 缺陷의 發生 및 페라이트 組成이  $Ca(Fe_{1-x}Al_x)_2O_8$ 에서  $x$ 가 減少하는 方向 即 Fe이온이 4 配位에서 6 配位로의 轉換에 따른 機構가 고려된다.

References.

1) I. Teoreanu, "The Chemistry of White and Coloured Cements," 6th Int. Cong. Chem. Cement (1974).  
 2) S. Chromy, "Mechanisms of White Clinker Formation", 6th Int. Cong. Chem Cement (1974).

3) 韓基成, 崔相紇, 徐一榮, "백시멘트의 白色도에 미치는 鹽化物的 영향", 窯業學會誌, 13(2), 3 (1976).  
 4) 山本, "시멘트의 色에 미치는 微量成分 및 燒成分 위기의 영향" 시멘트 技術年報(日), XX, 42 (1966).  
 5) 宮澤, 富田, "冷却條件에 따르는 시멘트의 色 및 페라이트相의 變化에 對하여" 시멘트技術年報(日) XXII, 37, (1968).  
 6) K. Miyazawa and K. Tomita, "On the Color Change of Portland Cement", 5th Int. Symp. Chem. Cement, 1, 252 (1968).  
 7) 赤津, 樋口, "還元雰囲気下에서 燒成한 클린커의 強度와 色에 對하여" 시멘트技術年報(日), XXIV, 44 (1970).