

시멘트 製造原料로서 石膏의 利用

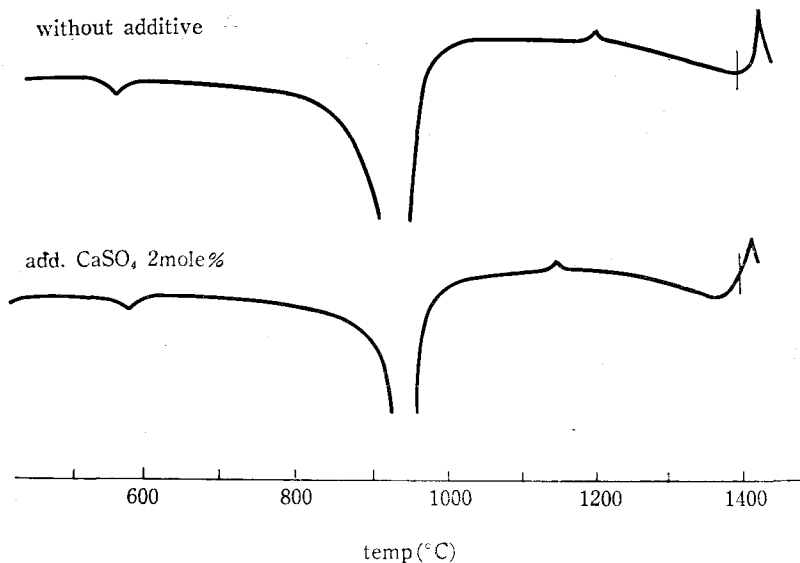
崔 相 紇
〈漢陽大學校 工科大學 教授〉

I. 序 論

시멘트産業에서 石膏를 使用한 것은 오래前부터 이다. 시멘트用 石膏로서는 天然의 二水石膏가 一般的으로 使用되었으며 때로는 無水石膏가 使用되기도 하였으나 天然石膏의 產出, 純度 등의 天惠의 條件을 갖추지 못한 곳에서는 副産石膏의 利用이 試圖되었고 不純物에 대한 研究 등이 進展되어 最近에는 全面的인 使用에까지 이르렀다.

시멘트에 石膏를 添加함으로써 凝結遲延效果를 發見한 發見者는 確實치 않으나 하나의 秘傳처럼 傳來되어 急速히 普及되었다. 또 石膏의 添加는 凝結遲延外에도 粉碎助劑로서, 初期強度 增進, 乾燥收縮 減少, 化學抵抗性 改善 등 다른 것으로 代替하기 힘든 技術로서 정착하였다.

한편 石膏를 시멘트原料에 配合 燒成함으로써 鑛化劑로서의 구실도 하며 石膏가 豊富한 곳에서는 石灰石代신의 原料로서 使用되기도 한다.

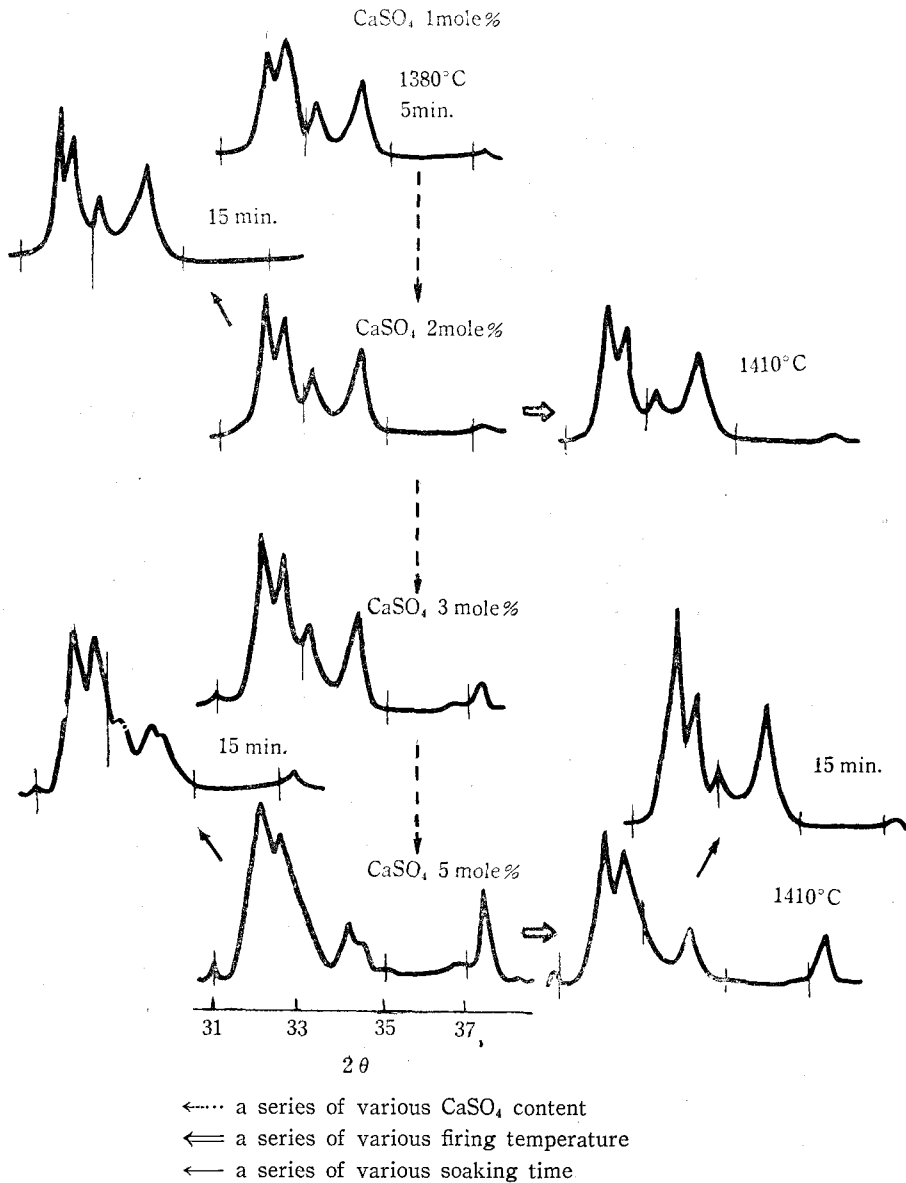


<Fig.-1> DTA diagrams of $3\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2$ mixture²⁾

本稿에서는 後者の 石膏를 原料에 配合 燒成할 때의 鑛化作用, 또 시멘트物性에 미치는 영향 등을 檢討하고 石膏含量이 많은 시멘트에 대하여 付言하였다.

II. 시멘트 크링카 燒成에서 石膏의 鑛化 作用

포틀랜드 시멘트 크링카 生成反應은 比較的 低溫에서는 固相反應, 溫度上昇과 함께 融液이 生



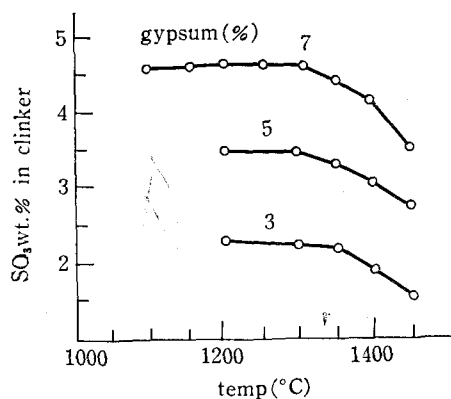
<Fig.-2> X-ray diffraction patterns of clinkers containing CaSO₄.²³⁾

成되면 融液을 隨伴하는 固相反應으로, 融液相의 存在는 反應을 促進하는 效果가 있음을 이미 報告하였다.¹⁾ 이때 添加劑는 시멘트 鑛物 構成體에 固溶되어 그들의 結晶構造에 影響을 미칠뿐 아니라 融液相의 粘度에도 影響을 미쳐 反應成分의 擴散速度를 달라지게 하며 따라서 反應速度를 左右한다.

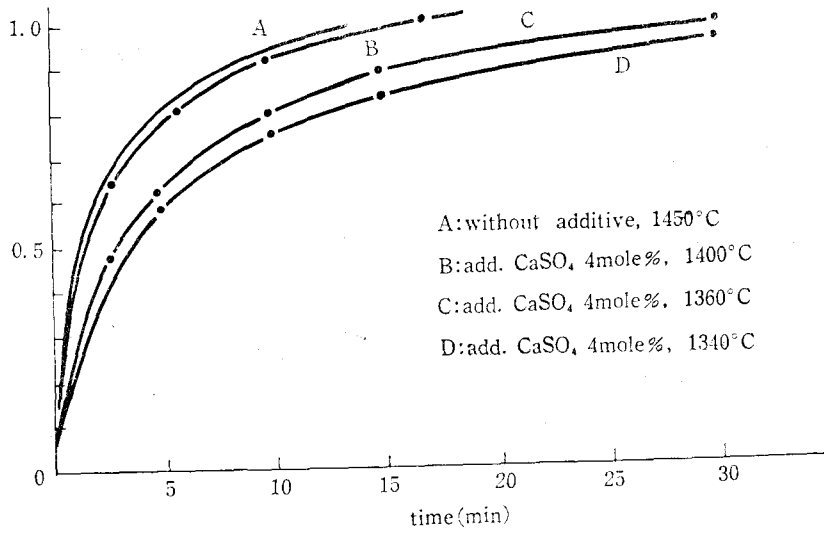
시멘트 原料에 石膏를 少量 配合하여 燒成하면 低溫에서 液相을 生成시키고 融液의 粘性을 나추어 alite의 結晶生成을 促進하는 鑛化劑 效果가 있다.²⁾ 石膏의 鑛化劑 效果에 대하여 Budnikov 등³⁾은 原料에 2~4%의 石膏를 加함으로써 크링카의 遊離石灰가 현저히 減少함을 보였고, 近藤⁴⁾은 SO_3 가 少量이고 低溫燒成에서는 C_3S 의 生成을 促進하나 多量으로 高溫燒成에서는 alite의 燒成이 妨害된다고 하였다. 또 1,300~1,450°C에서는 C_3S 의 生成을 促進하고 1,500°C에서는 沮害된다는 報告도 있다.⁵⁾ Gutt 등⁶⁾은 포틀랜드 시멘트크링카 製造에서 $CaSO_4$ 의 役割을 檢討하였다.

著者 등은 포틀랜드 시멘트 크링카 生成反應의 主反應인 C_3S 와 CaO 에서 C_3S 의 生成反應에 대하여 融液存在下에서 $CaSO_4$ 添加의 影響을 檢討하였다.⁷⁾ <Fig.-1>의 DTA, <Fig.-2>의 X-ray 回折圖에서 보이듯이 $CaSO_4$ 의 添加는 C_3S 生成溫度를 低下시켜 주고 있으며, 添加量을 달리했을 경우 어느 限界까지는 C_3S 의 生成을 增加시키고 있으나 그 限界가 지나면 C_3S 의 生成이 低下되며 f- CaO 가 增加한다. 한편 燒成時間에 따라 그 限界도 달라진다. 예를 들면 1,380°C에서 5分燒成에서는 2 mole %까지, 15分燒成에서는 3 mole %까지이다. 또 燒成溫度의 影響도 크며 添加量에 따라 適正溫度가 있다. 이는 添加되는 石膏의 高溫에서의 SO_3 揮散에 따른 結果로 보여지는데, 石膏의 SO_3 揮散은 <Fig.-3>에서 보이듯이 1,300°C까지는 거의 없으나 1,400°C以上에서는 多量揮散하고 있다.⁷⁾ <Fig.-4>는 f- CaO 測定으로 反應率을 檢討한 것으로 4 mole %配合는 無配合物에 비하여 燒成溫度가 50°C 낮음에도 不拘하고 反應速度는 같음을 보여주고 있다. $CaSO_4$ 適正 配合量의 決定은 燒成溫度 및 時間에 따라 달라지며 本 實驗結果에서의 一例를 들면 3 mole %, 1,380°C 15分 燒成이다.

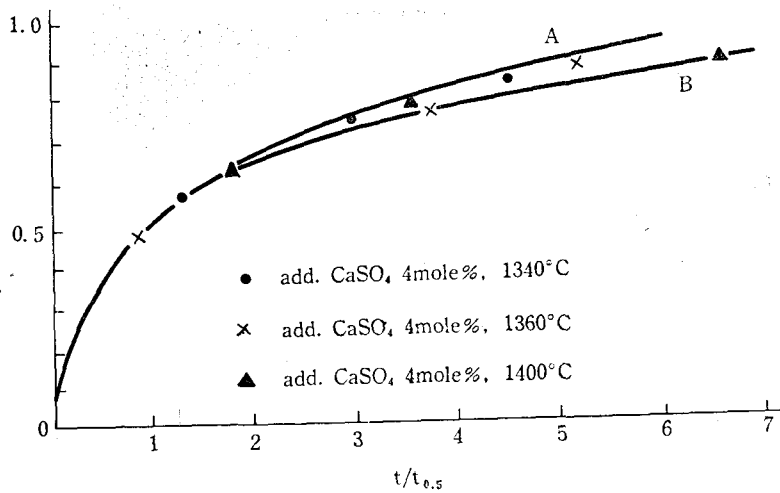
시멘트 크링카의 生成反應機構 및 速度에 대하여는 여러 model과 速度式이 提案되어 있다. <Fig.-5>는 reduced time法에 의하여 石膏配合時의 反應速度를 圖示한 것으로 이 경우 反應速度가 溶解粒子를 둘러싸고 있는 擴散層의 濃度勾配에 比例한다고 보고誘



<Fig.-3> SO_3 content of clinker⁷⁾



<Fig.-4> Fraction reacted (α) vs. firing time²⁾



$$A: \frac{1}{2}[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}]^2 - \frac{1}{3}[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}]^3 = kt$$

$$B: [1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}]^2 = kt$$

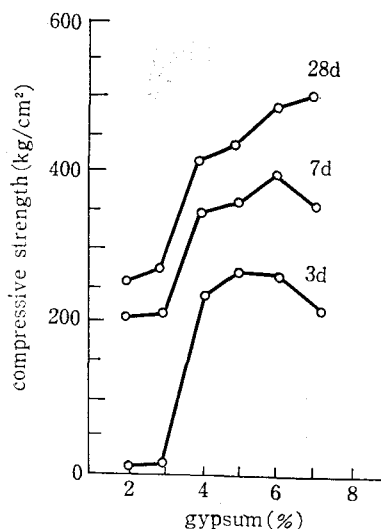
<Fig.-5> Fraction reacted (α) vs. reduced time.²⁾

導된 Jander type 으로 잘 表現되었다. 이 式으로부터 計算된 反應速度常數와 擴散係數 및 Arrhenius 式에 의하여 구한 活性化 energy 는 <Table-1> 과 같다.

<Table-1> Reaction rate constants(K), diffusion coefficients (D si) and activation energies (E) of clinker containing CaSO_4 4mole % ²⁾

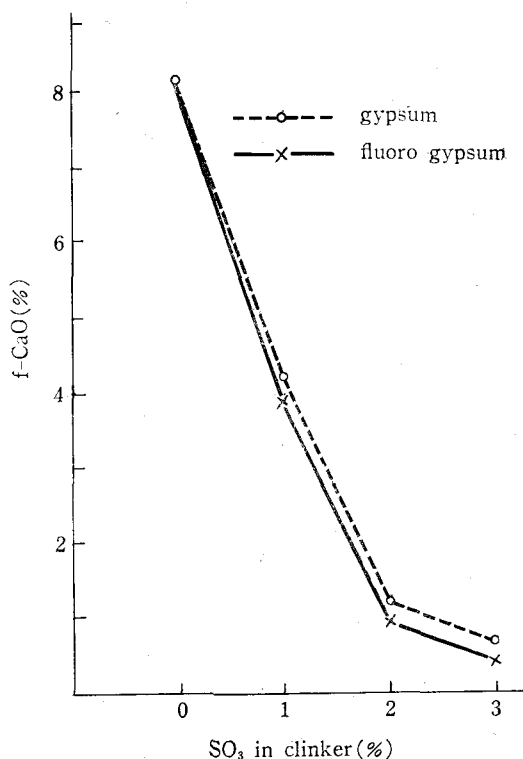
temp. (°C)	K	Dsi ($\times 10^{-6}$) (cm ² /sec)	E (kcal/mole)
1,340	0.014	3.9	65
1,360	0.016	4.5	
1,400	0.028	7.8	

한편 副生石膏의 利用도 檢討되었다. 副生石膏를 시멘트原料에 添加하였을 때도 크링카의 燒成이 容易하며 C_3S 量을 높일 수 있고 kiln 能力도 增大시킬 수 있다.⁸⁾ 弗素副生의



burning temp 1,300°C
burning time 4 hrs
cement fineness 3,300 cm²/g

<Fig.-7> Compressive strength vs. gypsum contents.⁷⁾



<Fig.-6> Free lime in clinker.⁹⁾

CaF_2 4% 含有 石膏는 燒成溫度를 1,300°C 로 低下시켰다⁹⁾ (<Fig.-6> 參照).

Gutt 등¹⁰⁾은 磷酸石膏의 使用을 檢討하였으며, 石膏와 함께 螢石의 添加도 易燒成을 促進한다고 하였다.

III. 物性に 미치는 影響

시멘트原料에 石膏를 配合하여 燒成할 때 物性에도 影響을 미친다. 포틀랜드 시멘트 크링카에 SO_3 를 3~6% 加하여 1,450°C 에서 30 分間 燒成하였을 때 시멘트의 強度는 높은 값을 보이고 있으며¹¹⁾, Keen¹²⁾도 같은 結果를 얻었다. <Fig.-7>은 赤津⁷⁾등에 의하여 얻어진 結果로, 強度發現性的 觀點에서 SO_3 含量은

2.5~3 % 最適燒成溫度는 1,350°C 前後로 粉末度를 5,000 cm²/g 로 하였을 때 超早強性を 나타내었으며, 石膏添加量이 많아짐에 따라 크링카 容重도 增大하고 있다(<Table-2>).

<Table-2> Liter weight of clinker (kg/l)⁷⁾

temp. °C	time (hr)	added amount of gypsum (%)				
		0	3	4	5	6
1,350	1	0.914	1.036	1.118	1.135	1.259
	3	0.994	1.071	1.210	1.222	1.254

또 弗素副生의 CaF₂를 含有하는 石膏使用時도 燒成溫度 低下뿐 아니라 凝結遲延, 強度增加의 效果도 있으며(<Table-3>)⁹⁾, 石膏中에 含有된 磷酸鹽은 시멘트에 대하여 有害하나 弗素分이 有害作用을 相殺하는 作用을 가진다.¹⁰⁾

<Table-3> Setting time, expansion and compressive strength of clinker⁹⁾

type of additives	quantity of additives by wt % of clinker	setting time(min)		expansion (mm)	compressive strength(psi)			
		initial	final		1 day	3 days	7 days	28 days
gypsum	2 % SO ₃	73	100	1.50	1365	2555	3575	5975
gypsum	3 % SO ₃	85	115	2.25	1725	2650	3750	6050
fluorogypsum	2 % SO ₃	85	120	1.75	1075	2325	3400	5550
fluorogypsum	3 % SO ₃	130	142	2.25	1450	2500	3625	5600
fluorspar	3 % CaF ₂	20	900	1.00	0	75	2700	5500

한편 石灰石, 알루미늄質 原料 및 石膏混合物을 燒成하면 C₄A₃, \bar{S} , C \bar{S} 를 主要 相으로 하는 sulfoaluminate 크링카가 얻어지며 이를 混合材로 한 경우 水利 膨脹性を 보인다¹³⁾.

IV. 石膏含有量이 많은 시멘트

포틀랜드 시멘트 以外로 石膏含有量이 많은 시멘트는 다음과 같은 것을 들수있다.

ㄱ) 超速硬시멘트¹⁴⁾

最近 開發된 超速硬시멘트는 alite, C₁₁A₇·CaF₂ 固溶體를 主體로 하는 시멘트로 多量의 石膏가 配合되어 있다. 無水石膏는 calciumsulfoaluminate 水和物이 最終적으로 low sulfate type 로 되겠금 添加하여 強度發現에, 半水石膏는 凝結時間 調節에 寄與하고 있으며 一般的으로 CaSO₄/Al₂O₃의 mole比가 1程度로 石膏를 添加하고 있다.

ㄴ) 膨脹시멘트¹³⁾

石灰石, bauxite 및 石膏 등을 混合 燒成하여 얻는 sulfoaluminate 크링카를 混合材로서 포틀랜드 시멘트에 약 10 % 配合하여 使用하는 경우와 포틀랜드 시멘트, 알루미늄 시멘트 및 石膏 등을 配合하여 使用하는 경우 등이 있으며 水和 ettringite 生成에 의한 膨脹을 利用하고있다.

시멘트 硬化體의 乾燥收縮과 crack의 防止, 化學的 stress의 導入 등에 利用되고 있다.

ㄷ) 高黃酸鹽 slag 시멘트

高爐水碎 slag와 石膏가 反應하여 硬化하는 性質을 利用한 것으로, slag : 無水石膏 : 포틀랜드 시멘트의 比는 83 : 15 : 2로 포틀랜드 시멘트는 石灰 등으로 置換할 수도 있으나 slag의 潛在水 硬性에 대한 刺戟劑로서 내놓을 수 없는 成分이다.

V. 結 言

시멘트成分으로서 石膏는 重要な 位置를 차지하고 있다. 特히 工業副產物로서 多量生産되고 있는 化學石膏를 活用할 경우, 最近의 energy 節減策과 廢副產資源利用 등 資源節減을 생각할 때 一石二鳥의 效果가 期待된다.

또한 새로 開發되고 있는 시멘트에는 石膏 含量이 많은 것이 많다. 한편 重油燒成時 排가스 에 S分이 含有되어 있을 때 suspension preheater 등 豫熱器內에서의 熱交換中 原料의 石灰石과 反應, 또는 酸化되어 無水石膏로 되어 kiln에 되돌아오는 등 製造工程에서 많은 부분이 크링카에 되돌아올 可能性도 있어 크링카中の SO_3 量은 增加하는 傾向에 있다.

그러나 石膏에 含有된 成分~不純物이 시멘트의 物性과 시멘트 製造工程에 미치는 影響 등을 생각하지 않을수 없다. 물론 先行 研究者들에 의하여 이들 問題에 대한 研究가 行하여 지고 있으나 우리 시멘트界에서도 實際的인 面에서 檢討가 이루어지기를 바라는 마음 간절하다.

參 考 文 獻

1. R. Kondo and S. Choi, 5th Int. Symp. Chem. Cement, Tokyo(1968), 1, 163(1968).
崔相紇, 第1回 시멘트 심포지움, 丹陽, 23(1973).
2. 徐一榮・崔相紇, 窯業學會誌, 11 (1), 29(1974).
3. P.P. Budnikov and I.P. Kuznetsova, Zhur. Priklad. Khim., 35, 939(1962).
4. 近藤連一, 日本시멘트技術年報, 17, 42(1963).
5. W. Gutt, 5th Int. Symp. Chem. Cement, Tokyo(1968), 1, 93(1968)
6. W. Gutt and M.A. Smith, Trans. Brit. Ceram. Soc., 67, 487(1968).
7. 赤津, 池田, 日本 시멘트技術年報, 26, 85(1972).
8. L. Lejsek : TIZ 91(1) 12(1967).
9. R.P. Tewari and P.K. Mehta, Ceram. Bull., 51, 461(1972).
10. W. Gutt and M.A. Smith, Cement Technology, 2, 41(1971).
11. 村上, 田中, 佐佐木, 石膏와 石灰(日), No. 109, 241(1970).
12. R. Keen, Cement Technology, 2 198(1971).
13. 崔相紇, 第2回 시멘트 심포지움, 서울, 51(1974).
14. 韓基成, 崔相紇, 徐一榮, 窯業學會誌, 13(2), (1976).