

Calciumsilicate 의 生成反應에 미치는 SO_3 의 影響 (III)

林 應 經·朴 炳 哲
서울대학교 大學院 無機材料工學科
(1984年 3月 23日 接受)

Effect of SO_3 on Calciumsilicate Formation (III)

Eung-Keek Lim and Byung-Chul Park
Dept. of Inorg. Mater. Eng., Seoul National Univ.
(Received March 23, 1984)

ABSTRACT

In this study, an investigation was made to determine optimum ratio between SO_3 , MgO and K_2O that maximizes C_3S formation in Clinkering reaction, Using response surface analysis method.

It was proved that 1) Residual K_2O in the Clinker should be converted to K_2SO_4 , because K_2SO_4 has less effect on the burnability than K_2O , 2) Optimum ratio of SO_3/K_2O is 1.5, 3) Optimum balance between $CaSO_4$ and MgO is to be adjusted to such a level that w/o $SO_3 = 0.7$ (w/o MgO=2). 4) In case of lack of K_2O , free CaO was minimized when $K_2SO_4 = 2.3$ w/o and MgO = 1.5 w/o, but if remaining K_2O was 2 w/o, free CaO was minimized in the level that $K_2SO_4 = 4.5$ w/o, and MgO = 3.0 w/o.

1. 서 론

포틀랜드 시멘트의 주요 화학성분으로는 CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 등이고, 이들은 소결된 클링커의 주요 광물인 C_3S , C_2S , C_3A , 및 C_4AF 를 구성하게 되는 기본 요소이다. 이들 광물중 C_3S 는 반응단계적으로 볼 때 가장 나중에 생성되는 광물이며, 또한 시멘트의 강도를 좌우하는 주요인자이다.

그런데 C_3S 의 생성은 CaO 와 SiO_2 가 3:1의 비율로 고상반응에 의해 생성된다고 보다는 $1000^\circ C$ 부근에서 생성되기 시작한 C_2S 와 CaO 가, $1300^\circ C$ 정도에서부터 생성되는 액상을 매체로 확산되어 생성된다고 알려져 있다. 따라서 C_3S 가 액상에 용해되고 CaO 와 반응하여 C_3S 가 생성되는 과정에서 액상의 표면장력과 점도는 C_3S 의 생성에 대해 중요한 인자인데 이들 표면장력과 점도는 SO_3 , MgO, 알칼리등에 의해 크게 영향을 받게 된다. 표면장력은 입자와 입자사이의 반응시의 반응 표면적을 좌우하는 인자이며, 또한 점도는 C_2S 와 CaO 의 액상을 통한 확산속도를 지배하는

인자이다.

Timashev¹⁾는 클링커 소결반응중에서 SO_3 -MgO- R_2O 3성분계 사이의 점도의 변화에 대해 Fig. 1과 같이 보고하였으며, 시멘트의 조함원료에 R_2O (0.5~1.5w/o) MgO(0.5~3.0 w/o), $CaSO_4$ (1.0~6.0w/o)를 조합 첨가하여, $1400^\circ C$ 에서 소성할 때 free CaO의 함량이 1.0 w/o 이하가 되는 $CaSO_4$ -MgO- R_2O 의 3성분계 상태를 Fig.2와 같이 제시하였다.

그러나 Timashev의 실험은 SO_3 의 공급원을 $CaSO_4$ 에 한정함으로써 SO_3 종류에 의한 영향을 무시하였으나, 알칼리성분을 $K_2O/Na_2O=3:1$ 로 하고 보통 시멘트 조함원료에 근사한 조성(LSF=88.0, SM=2.1, IM=1.2)의 free CaO를 측정함으로써 실용적인 의미를 부여하였다.

본 실험은 이런 점들을 감안하여 최적의 소성조건, 즉 C_3S 가 최대 생성되고 free CaO가 최소로 되는 SO_3 , MgO, 알칼리의 함량 및 함량비와 이들의 상관관계를 추적함으로써, 클링커링 반응시 소량성분으로 존재하는 SO_3 , MgO, 알칼리 등에 의한 영향을 연구하고

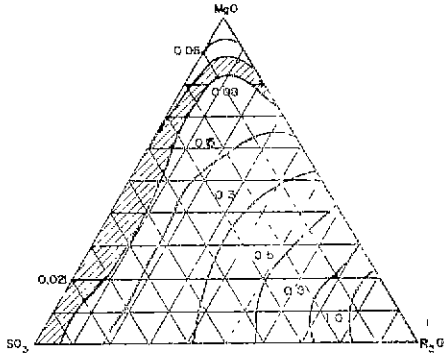


Fig. 1. The isocomns of the Viscosity of the melt in the presence of the complex $MgO-R_2O-SO_3^{1)}$

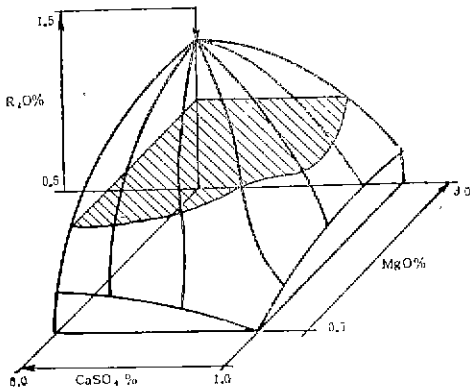


Fig. 2. The region of optimum ratios of the component of the complex $MgO-CaSO_4-R_2O$ for producing less than 1% f-CaO¹⁾

저 하였다. 특히 전원의 보고²⁾에서 SO_3 의 화합물중 K_2SO_4 는 클링커링에 대해 소성성에 별로 큰 영향이 없는 반면 $CaSO_4$ 는 MgO 가 존재하지 않을 때 C_3S 의 생성을 억제하였던 점들을 증시하여 SO_3 의 공급원을 K_2SO_4 와 $CaSO_4$ 의 2종류로 하고, C_3S 의 생성반응 측면에서 시멘트 원료로 조성물 대신 실험실적으로 합성한 C_2S , CaO 를 사용하였으며, 액상의 조성물로는 CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 계의 공용 조성비로 용융된 클링커 melt를 직접제조하였고, 여기에 SO_3 , MgO , 알칼리등을 일정량 첨가하였을 때의 클링커 소성반응을 free CaO의 함량을 측정함으로써 관찰하였다.

본 실험에서는 SO_3 에 초점을 맞추어서 실험하였으므로, 알칼리의 성분으로는 K_2O 이외에 Na_2O , Li_2O 등이 있을 수 있지만, 시멘트 원료로 대부분은 K_2O 가 존재하는 점을 고려하여 편의상 알칼리는 K_2O 에 대해서만 실험하였으나, Na_2O , Li_2O 등도 K_2O 와 큰 차이

는 없을 것으로 사료된다³⁾.

실험은 1) K_2SO_4 와 $CaSO_4$, 2) K_2O 와 K_2SO_4 , 3) $CaSO_4$ 와 MgO , 4) $CaSO_4$ 와 K_2O 및 5) K_2SO_4 , $CaSO_4$, MgO , K_2O 등을 동시에 첨가한 5가지의 경우에 대해서 소성된 클링커의 free CaO 함량을 컴퓨터를 이용하여 분석, 그결과를 도시함으로써 이들 함량의 최적조건을 정량적인 방법으로 해석하고자 하는데 주안점을 두었다.

이 때 1)~4)까지의 두 가지 화합물씩을 선정할 이유는 1)의 경우는 $K_2O < SO_3$ 일 때의 SO_3 의 영향을 관찰하기 위한 것이며 2)에서는 $K_2O > SO_3$ 인 때를, 3)의 경우는 전원의 보고²⁾에서 언급되었듯이 $CaCO_3$ 와 MgO 의 상관관계 측정을 위한 것이며 4)에서는 $CaSO_4$ 와 K_2O 사이의 반응으로 $CaSO_4$ 가 K_2SO_4 로 치환되는지를 확인하기 위한 목적에서 조합되었다.

2. 실험방법

2.1 2종 화합물 첨가시의 영향

K_2O , SO_3 , MgO 간의 상호관계를 단계적으로 추적하기 위하여, 서론에서 언급되었듯이 1) K_2SO_4 와 $CaSO_4$, 2) K_2O 와 K_2SO_4 , 3) $CaSO_4$ 와 MgO , 4) $CaSO_4$ 와 K_2O 의 4개 System에 대하여 원료조합을 하였다.

C_3S 의 합성을 위하여 C_2S 와 CaO , 클링커 용액을 사전에 준비하였고, SO_3 , K_2O , MgO 의 원료로는 K_2SO_4 , $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, K_2CO_3 , MgO 등이 사용되었다.

C_2S 는 $CaCO_3$ 와 SiO_2 를 2:1 mol 비율로 혼합후 $900^\circ C$ 에서 1시간 칼탄산시킨 후 $1400^\circ C$ 에서 2시간 소결하여 제조하였다. CaO 는 $CaCO_3$ 를 별도로 처리하지 않고 그대로 CaO 의 함량에 대응하는 $CaCO_3$ 를 원료조합시 첨가하였으며, 클링커 용액은 Lea & Parker⁴⁾가 제시한 $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3$ 계에서의 공용점 조성인 $CaO=54.8w/o$, $SiO_2=6.0w/o$, $Al_2O_3=22.7w/o$, $Fe_2O_3=16.5w/o$ 의 비율로 혼합한 시료를 백금접시에 넣고 $1450^\circ C$ 에서 3시간 용융시킨 후 전기가마 밖에서 꺼낸 즉시 빙수욕에서 내용물이 젖지 않도록 급냉시켜 생성된 유리질을 분쇄하여 사용하였다.

원료조합 원칙은 $C_2S : CaO = 1 : 1$ 의 비율로 하고, 이들에 클링커 용액을 중량비로 25w/o 되도록 조합하고, 다시 K_2SO_4 , $CaSO_4$, MgO , K_2O 등의 화합물을 2종 선택하여 각각 0, 2, 4, 6w/o씩 첨가하였다.

단, $CaSO_4$ 가 첨가되는 경우에는 $CaSO_4$ 로 부터 CaO 가 공급되므로, 이에 해당하는 양만큼의 CaO 를 감량하여, C_3S 의 원료조합을 하였으므로, 시료는 $CaO : SiO_2 = 3 : 1$ 의 mol 비율이 유지되도록 하였다.

Table 1. Composition of sample with two kinds of additives.

Sample No.	C ₂ S	CaO	melt	Additive 1*	Additive 2*
1	56.58(56.58)*	18.42(18.42)	25.00	0	0
2	55.91(55.45)	17.38(18.05)	24.71(24.50)	0	2.0
3	55.25(54.31)	16.34(17.68)	24.41(24.00)	0	4.0
4	54.58(53.18)	15.30(17.32)	24.12(23.50)	0	6.0
5	55.45(55.45)	18.05(18.05)	24.50(24.50)	2.0	0
6	54.78(54.31)	17.01(17.68)	24.21(24.00)	2.0	2.0
7	54.12(53.18)	15.97(17.32)	23.91(23.50)	2.0	4.0
8	53.45(52.05)	14.93(16.95)	23.62(23.00)	2.0	6.0
9	54.31(54.31)	17.68(17.68)	24.00(24.20)	4.0	0
10	53.65(53.18)	16.64(17.32)	23.71(23.50)	4.0	2.0
11	52.98(52.05)	15.61(16.95)	23.41(23.00)	4.0	4.0
12	52.32(50.92)	14.56(16.58)	23.12(22.50)	4.0	6.0
13	53.18(53.18)	17.32(17.32)	23.50(23.50)	6.0	0
14	52.52(52.05)	16.27(16.05)	23.21(23.00)	6.0	2.0
15	51.85(50.92)	15.24(16.58)	22.91(22.50)	6.0	4.0
16	51.19(49.79)	14.19(16.21)	22.62(22.00)	6.0	6.0

Remark) (): when CaSO₄ is not added in CASE 2. Shown below.

CASE	additive 1	additive 2
1.	K ₂ SO ₄	CaSO ₄
2.	K ₂ SO ₄	K ₂ O
3.	MgO	CaSO ₄
4.	K ₂ O	CaSO ₄

이들의 시료조합은 Table 1. 과 같다.

조합된 시료는 500kg/cm²의 압력으로 지름 1cm, 높이 0.5cm의 크기를 성형하고 1400°C에서 30분간 소결하여 급냉시킨 후 free CaO, SO₃ 및 알칼리 함량을 분석하고 free CaO 함량을 SO₃와 알칼리의 함수로 보고 컴퓨터를 이용하여 반응표면분석 방법 이용하여 free CaO의 함량의 추정치를 도출하였다.

Case 3의 CaSO₄와 MgO를 첨가한 경우에는 CaSO₄ 6.0w/o와 MgO 4.0w/o를 첨가하여진 시료를 1450°C에서 30분간 추가로 소성하여 현미경 관찰을 행함으로써 CaSO₄에 의한 C₃S의 생성 억제 현상에 대한 MgO의 역할을 관찰하였다.

2.2 K₂SO₄, CaSO₄, K₂O와 MgO 첨가시의 영향

2.1의 실험과 동일조건으로 C₃S의 출발물질에 K₂SO₄, CaSO₄, K₂O와 MgO를 0, 2.0, 4.0, 6.0wt%씩 첨가하여 Table 10과 같이 총 45개의 시편을 조제한 다음 동일한 소성조건과 분석방법을 사용하여 시험하였다. 소성전후의 각 성분의 함량을 쉽게 대비하기 위하여 소성한 시편의 SO₃, free CaO 및 K₂O 함량을 Table

10에 표기하였다.

이 실험은 K₂SO₄, K₂O, MgO 첨가시와 CaSO₄, K₂O, MgO 첨가시로 양분되며 시료조합은 K₂SO₄, MgO, K₂O를 각각 0, 2.0, 4.0wt% 첨가시킨 27개의 시료와 CaSO₄, MgO와 K₂O를 0, 2.0, 4.0wt%씩 첨가시켜서 54개의 시료가 되지만 이중 K₂SO₄와 CaSO₄가 0wt%인 9개의 경우는 원료조합이 같아지므로 중복실험을 피하여 총 45개의 시료에 대해서 실험하였다

3. 실험 결과

3.1 K₂SO₄와 CaSO₄첨가시의 영향

C₃S의 출발물질에 K₂SO₄와 CaSO₄를 각각 0, 2.0, 4.0, 6.0wt%씩 첨가하여 소결한 클링커의 free CaO 함량 분석치는 Table 2와 같다.

Table 2. Percentage of free CaO in clinker with K₂SO₄ and CaSO₄ (unit : wt %)

CaSO ₄ (%)	K ₂ SO ₄ (%)	free CaO			
		0	2.0	4.0	6.0
0	0	0.93	1.26	1.18	1.10
2.0	0	1.03	0.89	1.13	1.14
4.0	0	6.82	1.37	1.18	1.08
6.0	0	10.03	6.32	4.92	1.38

이때의 분산분석표 및 반응표면 도면은 Table 3. Fig. 3과 같다.

Table 3. Anova table of free CaO contents of the clinker with K₂SO₄ and CaSO₄

factor	S	φ	V	F
Regression	106.55	5	21.30	19.99
Error	0.66	10	1.07	
Total	117.21	15		

$$F_{10}^0(0.01) = 5.64 \quad R^2 = \frac{106.55}{117.21} = 0.9091$$

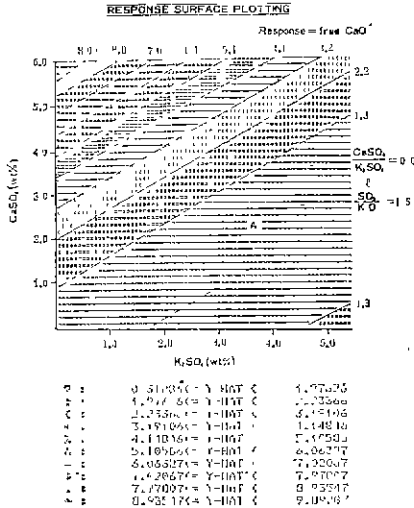


Fig. 3. Response surface plotting of free CaO contents of the clinker containing K₂SO₄ and CaSO₄

참고로 컴퓨터를 이용한 반응표면분석기법을 Fig. 3의 실험으로 설명하고자 한다.

C₃S의 출발물질에 K₂SO₄와 CaSO₄ 첨가량별 free CaO 함량이 Table 2와 같이 나타났다. 독립변수들 K₂SO₄와 CaSO₄의 함량으로 생각할 때 free CaO는 이들 2개의 독립변수에 대한 종속변수가 된다. x₁을 K₂SO₄ 함량, x₂를 CaSO₄ 함량으로 free CaO 함량을 \hat{y} 라 할 때 다음과 같은 2차식을 가정할 수 있다.

$$\hat{y} = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_1^2 + a_4x_2^2 + a_5x_1x_2 \quad (1)$$

이 2차식을 최소자승법에 의해 계산하면 계수 a₀, a₁, a₂, a₃, a₄, a₅가 구해진다. 이 때의 회귀식을 상관계수 R²으로 검정하여 의미가 있다고 판정되면 이식으로부터 K₂SO₄와 CaSO₄의 함량 변화에 따른 free CaO 함량의 추정치를 계산하여 그 결과로 반응표면도를 작성한다.

반응표면 분석방식은 주어진 독립변수들 상호간에서 나타나는 상관관계를 알수 있도록 독립변수들 2차식으로 하여주면 (1)식에서 나타난 것처럼 a₅x₁x₂의 항에서 두 개의 독립변수의 곱으로 나타나기 때문에 1차식으로 하는 경우보다도 정확히 두 독립변수의 역할을 판정할 수 있다. 예를들어, 본 실험에서의 독립변수가 K₂SO₄, CaSO₄ 라면, 이들간의 상관관계가 명백해지기 때문이다.

Fig.3 하단에 있는 데이터 하나를 예로 들어보면 “* : 8.93547 <= Y-HAT < 9.89287”라고 명기된 것은 도면 중 *표로 표기된 부분의 \hat{y} 값의 추정치, 즉 free CaO

Table 4. Contents of free CaO, SO₃ and K₂O

(unit: wt %)

% K ₂ O	% K ₂ SO ₄				free CaO				SO ₃				K ₂ O			
	0	2.0	4.0	6.0	0	2.0	4.0	6.0	0	2.0	4.0	6.0	0	2.0	4.0	6.0
0	0.78	0.86	0.93	1.87	tr	0.8	1.4	2.6	tr	1.01	1.68	2.93				
2.0	6.89	5.56	6.88	9.29	tr	0.8	1.3	2.3	1.64	2.37	3.20	3.91				
4.0	9.49	9.63	18.12	17.36	tr	0.7	1.3	2.6	3.04	3.77	4.63	5.87				
6.0	11.10	10.79	21.51	21.24	tr	0.8	1.8	2.5	4.58	4.54	6.63	7.19				

값이 8.93547로부터 9.89287의 범위로 추정되는 부분이라는 뜻이다.

3.2 K₂SO₄와 K₂O 첨가량의 영향

C₃S의 출발물질에 K₂SO₄와 K₂O를 각각 0, 2.0, 4.0, 6.0wt%씩 첨가하여 소성한 클링커의 free CaO, SO₃ 및 K₂O 함량분석치는 Table 4와 같다.

이때 free CaO 함량은 K₂SO₄, K₂O 함량에 대해 분산분석한 결과와 반응표면 도면은 Table 5, Fig. 4와 같다.

Table 5. Anova table of free CaO contents of the clinker with K₂SO₄ and K₂O

factor	S	φ	V	F
Regression	681.34	5	136.27	27.08
Error	50.31	10	5.03	
Total	730.65	15		

$$F_{10}^0(0.01) = 5.64 \quad R^2 = \frac{681.34}{730.65} = 0.9325$$

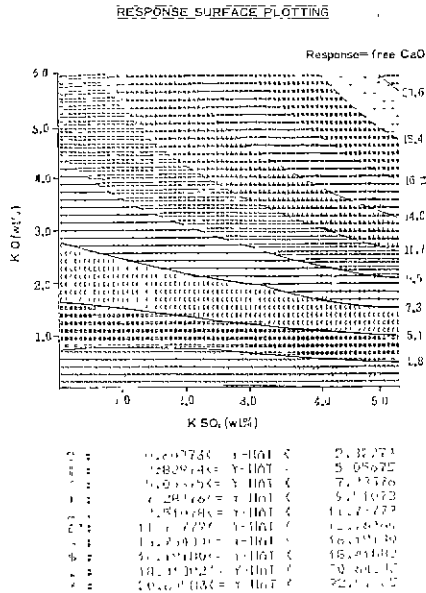


Fig. 4. Response surface plotting of free CaO contents of the clinker containing K₂SO₄ and K₂O

3.3 CaSO₄와 MgO 첨가시의 영향

C₃S의 출발물질에 CaSO₄와 MgO를 각각 0, 2.0, 4.0, 6.0wt%씩 첨가하여 소결된 클링커의 free CaO 및 SO₃ 함량은 Table 6 과 같다.

Table 6. Contents of free CaO and SO₃ of the clinker with CaSO₄ and MgO (unit : wt %)

% CaSO ₄	free CaO				SO ₃			
	0	2.0	4.0	6.0	0	2.0	4.0	6.0
0	0.93	1.46	5.64	10.71	tr	0.9	2.0	3.0
2.0	1.76	1.18	1.83	1.20	tr	0.9	1.8	2.9
4.0	2.29	1.21	0.97	1.16	tr	0.9	1.7	2.7
6.0	2.08	1.50	0.93	1.21	tr	0.9	1.7	2.7

이때 free CaO 함량을 CaSO₄, MgO 함량에 대해 분석한 결과와 반응표면 도면은 Table 7, Fig. 5와 같다.

한편 CaSO₄ 6.0wt%, MgO 4.0wt%를 첨가하여 1450°C에서 30분 소결한 시편의 반사현미경 사진은 Fig. 6과 같다.

3.4 CaSO₄와 K₂O 첨가시의 영향

C₃S의 출발물질에 CaSO₄와 K₂O를 각각 0, 2.0, 4.0, 6.0wt%씩 첨가하여 소결된 클링커의 free CaO, SO₃ 및

Table 7. Anova table of free CaO contents of the clinker with CaSO₄ and MgO

factor	S	φ	V	F
Regression	72.13	5	14.43	6.34
Error	22.77	10	2.28	
Total	94.90	15		

$F_{10}^5(0.01) = 5.64$ $R^2 = \frac{72.13}{94.90} = 0.7601$

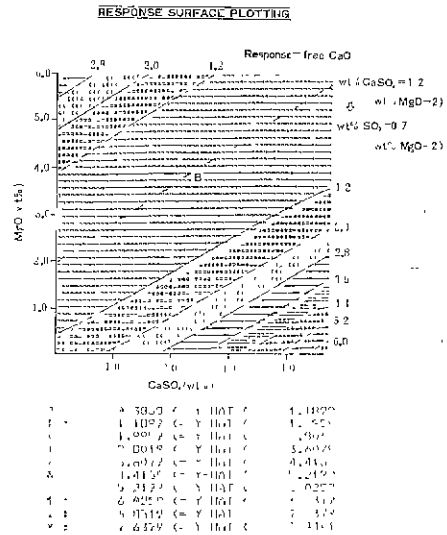


Fig. 5. Response surface plotting of free CaO contents of the clinker containing CaSO₄ and MgO



Fig. 6. Photographs of clinker with CaSO₄ and MgO. (C₃S, CaO, melt, CaSO₄ 6.0wt% and MgO 4.0 wt%)

K₂O의 함량은 Table 8과 같다.

이때 free CaO의 함량을 CaSO₄, K₂O 함량에 대해

Table 8. Contents of free CaO, SO₃ and K₂O of the clinker with CaSO₄ and K₂O (unit : wt %)

%CaSO ₄	free CaO				SO ₃				K ₂ O			
	0	2.0	4.0	6.0	0	2.0	4.0	6.0	0	2.0	4.0	6.0
0	1.06	1.56	2.90	9.41	tr	0.9	1.5	2.8	tr	tr	tr	tr
2.0	5.96	3.12	1.58	1.32	tr	0.9	2.0	3.1	1.40	1.42	1.83	1.78
4.0	16.38	14.80	3.16	1.79	tr	1.0	2.0	3.3	2.92	3.09	3.30	3.56
6.0	18.72	18.02	16.47	4.23	tr	0.9	2.0	3.4	4.75	4.40	4.54	5.06

분산분석한 결과와 반응표면 도면은 Table 9, Fig. 7 과 같다.

Table 9. Anova table of free CaO contents of the clinker with CaSO₄ and K₂O

Factor	S	φ	V	F
Regression	584.94	5	116.99	9.63
Error	121.50	10	12.15	
Total	706.44	15		

$F_{2,10}^{\alpha}(0.01) = 5.64$ $R^2 = \frac{584.94}{706.44} = 0.8280$

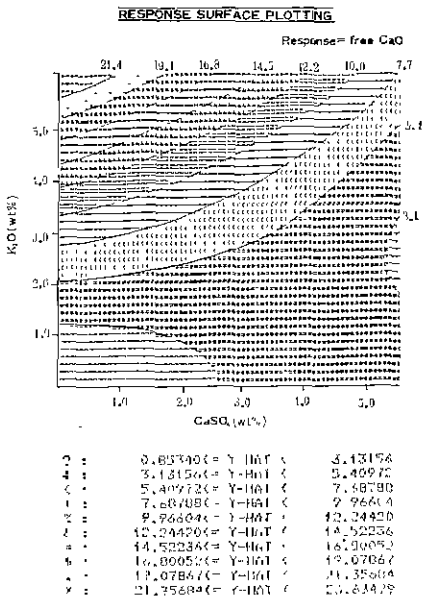


Fig. 7. Response surface plotting of free CaO contents of the clinker with CaSO₄ and K₂O

3.5 K₂SO₄, CaSO₄, K₂O 와 MgO 첨가시의 영향
 조성된 클링커의 free CaO, SO₃ 및 K₂O 함량은
 Table 10과 같다.

RESPONSE SURFACE PLOTTING

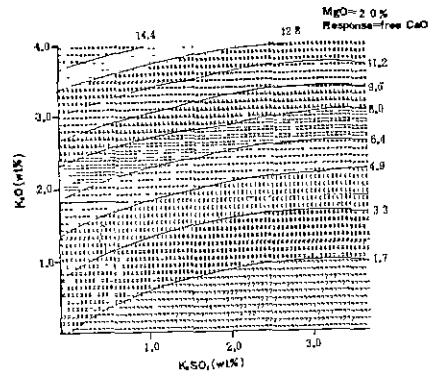


Fig. 8(a). Response surface plotting of free CaO contents of the clinker with K₂SO₄, K₂O and MgO 2.0wt% (MgO fixed)

RESPONSE SURFACE PLOTTING

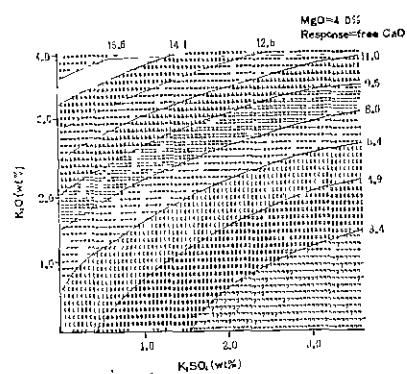


Fig. 8(b). Response surface plotting of free CaO contents of the clinker with K₂SO₄, K₂O and MgO 4.0wt% (MgO fixed)

Table 10. Contents of free CaO, SO₃ and K₂O of the clinker with K₂SO₄, CaSO₄ and MgO (unit: wt %)

K ₂ SO ₄	CaSO ₄	K ₂ O	MgO	SO ₃	f-CaO	K ₂ O
0	0	0	0	0.1	1.02	0.06
0	0	0	2.0	0.1	2.28	0.05
0	0	0	4.0	0.1	2.30	0.05
0	0	2.0	0	0.1	9.17	1.49
0	0	2.0	2.0	0.1	4.21	1.43
0	0	2.0	4.0	0.1	17.30	3.07
0	0	4.0	0	0.1	17.28	3.14
0	0	4.0	2.0	0.1	16.04	3.18
0	0	4.0	4.0	tr	13.82	3.25
2.0	0	0	0	0.8	0.99	1.05
2.0	0	0	2.0	0.7	1.90	0.91
2.0	0	0	4.0	0.7	1.97	0.89
2.0	0	2.0	0	0.8	4.11	2.16
2.0	0	2.0	2.0	0.8	4.09	2.36
2.0	0	2.0	4.0	0.7	4.29	2.29
2.0	0	4.0	0	0.6	18.21	3.88
2.0	0	4.0	2.0	0.8	13.64	4.05
2.0	0	4.0	4.0	0.8	14.52	4.26
4.0	0	0	0	1.8	1.29	2.13
4.0	0	0	2.0	1.6	2.48	1.87
4.0	0	0	4.0	1.4	2.14	1.64
4.0	0	2.0	0	1.5	7.06	3.14
4.0	0	2.0	2.0	1.7	3.02	3.15
4.0	0	2.0	4.0	1.8	3.68	3.42
4.0	0	4.0	0	1.6	16.71	4.89
4.0	0	4.0	2.0	1.6	12.04	4.91
4.0	0	4.0	4.0	1.6	11.26	4.84
0	2.0	0	0	0.5	0.91	0.07
0	2.0	0	2.0	0.6	0.89	0.04
0	2.0	0	4.0	0.7	0.97	0.03
0	2.0	2.0	0	0.9	1.58	1.42
0	2.0	2.0	2.0	0.9	2.62	1.65
0	2.0	2.0	4.0	1.1	2.53	1.55
0	2.0	4.0	0	0.9	14.04	2.86
0	2.0	4.0	2.0	1.0	3.47	2.82
0	2.0	4.0	4.0	0.9	4.68	2.93
0	4.0	0	0	1.6	3.62	0.06
0	4.0	0	2.0	1.3	0.69	0.05
0	4.0	0	4.0	1.4	1.30	0.06
0	4.0	2.0	0	2.0	0.91	1.82
0	4.0	2.0	2.0	2.0	1.60	1.89
0	4.0	2.0	4.0	1.9	1.52	1.87
0	4.0	4.0	0	2.0	2.09	3.28
0	4.0	4.0	2.0	2.2	2.91	3.19
0	4.0	4.0	4.0	2.1	3.21	1.22

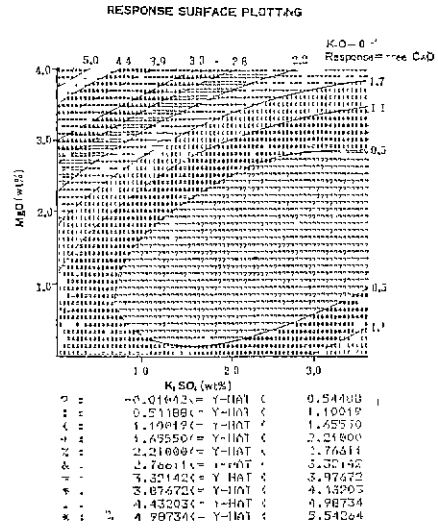


Fig. 8(c). Response surface plotting of free CaO contents of the clinker with K₂SO₄, MgO and K₂O 0wt % (K₂O fixed).

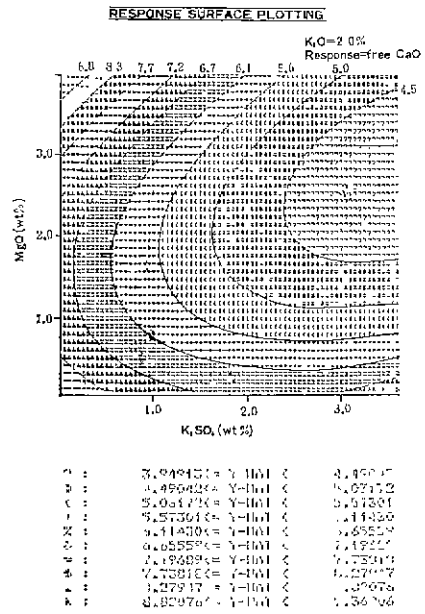


Fig. 8(d). Response surface plotting of free CaO contents of the clinker with K₂SO₄, MgO and K₂O 2.0wt % (K₂O fixed)

MgO 및 K₂O의 함량이 일정한 때, K₂SO₄와 K₂O, CaSO₄와 K₂O, K₂SO₄와 MgO 등을 첨가시 free CaO의 함량을 도식한 결과는 Fig. 8과 같다.

4. 고찰

이미 언급되었듯이 SO₃, MgO 및 알칼리는 시멘트 클링커 소성 반응을 저해하는 주요인자임은 두말할 나위도 없다.

이들 인자의 영향을 측정하기 위해 K₂SO₄, CaSO₄, MgO, K₂O의 4가지 화합물로 구분하여 이들중 2종류 혹은 3종류씩 첨가하여 단계적으로 최적반응비를 측정하였다.

첫째로 K₂SO₄와 CaSO₄를 첨가한 시료에 대해서 측정하였다. 실험결과 Fig. 3에 나타난 바와 같이 A의 영역에서 가장 free CaO 함량이 적으므로 소성성이 좋아진다고 볼 수 있다. 반응표면 도면중 계곡에 해당하는 점선으로 표시된 부분은 free CaO의 함량이 최소가 되는 부분이며, 이때 기온기는 K₂SO₄/CaSO₄=0.6이며, 이를 SO₃와 K₂O의 함량비로 환산하면 SO₃/K₂O=1.5의 비율로 계산된다.

그러나 이 수준은 공경 측면, 예를들면 예열기의 Coating 문제를 야기시킬 우려가 있으므로 SO₃/K₂O의 균형을 이루는 적정비를 현장설명으로 보다 면밀하게 검토할 필요가 있다. 그러나 알칼리 때문에 야기되는 문제를 해결하기 위해서는 적어도 알칼리가 클링커에 고용되거나 K₂SO₄와 결합하고도 남은 K₂O가 존재하지 않도록 SO₃의 함량을 조절하는 것이 바람직하다.

다음으로 K₂SO₄와 K₂O를 첨가한 시료들 분석하였다. Fig. 4에 나타난 바와 같이 K₂O의 함량이 0w/o 일 때는 free CaO의 함량이 K₂SO₄의 함량에 거의 무관하게 나타났으며 K₂O의 함량이 증가함에 따라 free CaO의 함량도 따라서 증가하고 있다. 앞의 실험에서는 SO₃/K₂O=1.5의 비율에서 최적함량이 나타났으나 이 경우는 K₂O의 함량이 작을수록 free CaO는 낮게 나타났다. 따라서 SO₃와 알칼리의 균형에서 SO₃가 알칼리보다 다량 존재하여 알칼리류 모두 SO₃화합물로 전환시켜야만 소성성의 향상이 기대되고, 알칼리 과량은 과량의 알칼리함량과 비례하여 소성성이 낮아진다.

한편 진권의 보고²⁾에서 언급되었듯이 MgO가 존재하지 않는 상태에서의 CaSO₄첨가시 C₂S주위에 reaction rim을 생성하여 C₃S의 생성을 억제하는데⁶⁾, 이때 MgO는 이런 현상을 방지하는 효과⁷⁾가 있다고 기술한바 있다. 본 실험에서 CaSO₄와 MgO 첨가시 반응표면 도면중 B의 영역에서 free CaO가 가장 적게 일어났으며 이 범위를 벗어나면 다시 free CaO가 증

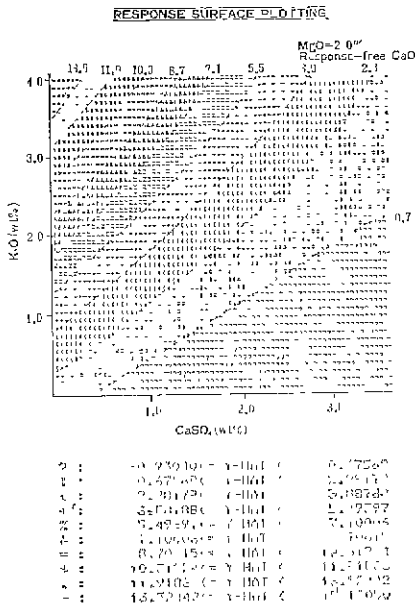


Fig. 8(e). Response surface plotting of free CaO contents of the clinker with CaSO₄, K₂O and MgO 2.0wt% (MgO fixed)

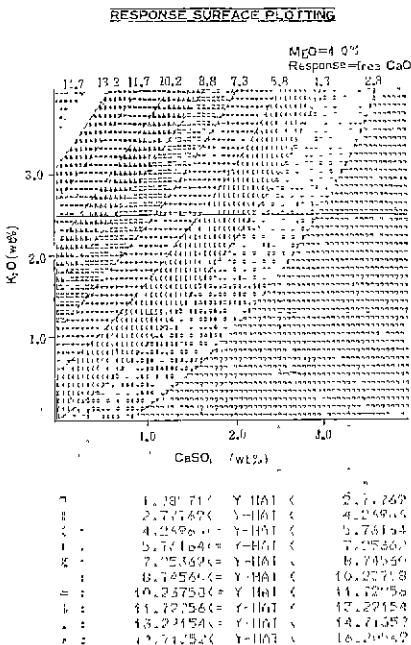


Fig. 8(f). Response surface plotting of free CaO contents of the clinker with CaSO₄, K₂O and MgO 4.0wt% (MgO fixed)

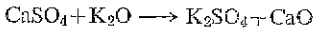
가하고 있었다. 이 때 free CaO가 최소로 얻어질 수 있는 영역을 Fig. 5에 점선으로 표시하였는데 이 점선은 대략 %SO₃ in CaSO₄=0.7(% MgO-2)와 같다.

한편, Schmitt-Henco⁸⁾는 MgO에 의한 안정도의 저하를 CaSO₄가 막아준다는 견지에서 CaSO₄와 MgO의 적정비를 다음과 같이 제시하였다.

$$\% \text{SO}_3 = 0.67 (\% \text{MgO} - 2)$$

본 실험에서 최적 소성조건이 기대되는 CaSO₄와 MgO 사이의 관계식이 Schmitt-Henco의 결과와는 비록 다른 방법으로 측정되었지만 아주 근사하게 일치하고 있다. MgO가 CaSO₄에 의한 C₃S 생성 억제효과를 상쇄하는 현상은 헐미정제 의해서도 확인되었다. 전편의 보고에서 CaSO₄가 4.0w/o와 6.0w/o 첨가될 때는 C₂S 주위에 reaction rim을 형성하면서 C₃S의 생성이 억제되었으나, Fig. 6에 시와 같이 MgO가 4.0w/o 첨가되면 C₃S는 견질이 잘 발달하고 있다.

또한 CaSO₄의 K₂O의 함량변화에 따른 영향도 검토하였다. 그러나 이와같은 현상은 실제로 시멘트 제조공정에서는 일어나기 어려운 것이다. 왜냐하면 CaSO₄와 K₂O가 존재할 때는 다음과 같은 반응이 예측되기 때문이다.



즉 K₂O가 단독으로 존재한다기 보다는 CaSO₄를 분해시키고 자신은 K₂SO₄로 전환될 것이다. 이렇게 된다면 K₂O < CaSO₄ 일 때는 K₂O 전량이 K₂SO₄로 된다고 볼 수 있으며, K₂O > CaSO₄인 경우는 K₂O 중 일부는 CaSO₄와 치환되어 K₂SO₄로 되고 과량의 K₂O는 그대로 존재하여 결국 K₂SO₄와 K₂O 첨가시의 실험과 같은 결과가 될 것으로 예측된다. CaSO₄와 K₂O의 함량비가 1:1(몰)이 되는 부분을 Fig. 9에 도식해보면 K₂O-CaSO₄의 관계는 K₂O-K₂SO₄와 K₂SO₄-CaSO₄의 관계로 나누어 생각할 수 있다.

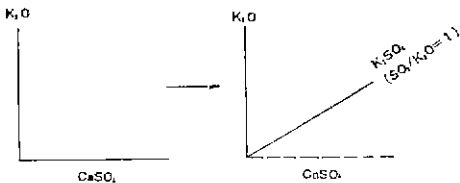


Fig. 9. Imaginary coordinates between CaSO₄ and K₂O

따라서 Fig. 7은 두 좌표축을 Fig. 9처럼 K₂SO₄와 K₂O로 하면 Fig. 4의 K₂SO₄와 K₂O 첨가실험에서 얻어진 free CaO 곡선과 거의 같은 곡선이 얻어진다. 즉

CaSO₄와 K₂O는 K₂SO₄-K₂O계로 전환되고, 이 때의 결과를 보면 역시 K₂SO₄는 free CaO 함량에 거의 영향을 주지 않는 반면, K₂O는 소성성은 현저히 저하시키는 사실이 다시금 명백해진다.

그러나 K₂SO₄와 MgO의 관계를 Fig. 8의 (c), (d)에서 살펴보면 free CaO의 함량이 최소가 되는 최적 함량이 존재하고 있었으며 과량의 K₂O가 0w/o인 수준에서는 K₂SO₄가 2.3 w/o 일때 MgO는 1.5w/o 이었고, K₂O의 함량 증가에 따라 이들도 약간씩 같은 비율로 증가되어 과량의 K₂O가 2.0 w/o인 경우는 K₂SO₄가 4.5w/o MgO가 3.0w/o 일 때 free CaO 함량이 최소가 되고 전체적인 free CaO 함량은 K₂O 함량에 비례하여 증가한다.

5. 결 론

- 1) SO₃와 알칼리의 평형수준보다 K₂O가 과량인 경우 K₂O는 SO₃와 결합하여 K₂SO₄가 되고 남은 과량의 K₂O는 클링커의 소결성을 현저히 저하시킨다.
- 2) SO₃가 소량인 경우 SO₃와 알칼리의 함량비는 SO₃/K₂O=1.5 일때가 최적이다.
- 3) SO₃가 다량이고 알칼리가 소량인 경우 SO₃가 CaSO₄로 존재하게 된다. 이 경우는 MgO의 함량 조절로 “% SO₃=0.7(% MgO-2)”의 수준으로 하는 것이 소성성이 향상된다.
- 4) K₂SO₄, MgO 및 K₂O 첨가시 K₂O 함량이 증가할 수록 free CaO가 전체적으로 상승되지만, K₂O가 0 w/o인 경우에는 K₂SO₄=2.3 w/o, MgO=1.5 w/o, 일때 free CaO가 최소로 되며, 과량의 K₂O 함량이 2.0 w/o인 경우에는 K₂SO₄=4.5 w/o MgO=3.0 w/o 일때가 free CaO가 최소로 된다.

References

- 1) Timashev V.V., “The kinetics of clinker and its Phases”, 7th Int. Congr. Chem. Cem., Vol 1 (1980).
- 2) 임응국, 박명철, “Effect of SO₃ on Calcium silicate Formation (I)”, *J. Korean. Ceram. Soc.*, **20**, (4), 297~304 (1983)
- 3) Newkirk, T.F., “Effect of SO₃ on the alkalis Compounds of Portland Cement Clinker”, *Rp* 2261, I, Res. N.B.S. Vol. 47, 349 (1951)
- 4) Lea F.M., “The Chemistry of cement and concrete,” 3rd. Ed. (1970)
- 5) 박성현, “현대실험계획법”, 대영사, 575—625 (1982)

- 6) Akhmedov M.A., Ragozima T.A., Surovkin V.M., Kel'ganov, B.A., *Uzbeksk Khim. Zh.*, **10** (5) 8 (1967) 487—509 (1968)
- 7) Gutt W. Smith M.A., "Studies of role of Calcium Sulphate in the manufacture of Portland Cement Clinkers", *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, **67** (10)
- 8) Schmitt-Henco, C., "Magnesium oxide content of Clinker, Autoclave test and soundness", 6th. Int. Congr. Chem. Cem. Moscow. Section I-3 (1974)