

시멘트 클린커 생성과정에 미치는 Potassium의 영향

II. 불안정 알칼리 생성 인자

서 일영*·최상호

한양대학교 무기재료공학과

(1985년 3월 12일 접수)

Influence of Potassium on the Cement Clinker Formation:

II. Factors of Unstable Alkali Formation

Il-Young Seo* and Sang-Heul Choi

Dept. of Inorganic Material Eng., Han Yang Univ.

(Received 12 March, 1985)

ABSTRACT

Effect of alkali, SO_3 and C_2S content and cooling condition of clinker on the formation of unstable alkali was investigated. As a result, alkali and SO_3 content of clinker were the main factors of unstable alkali formation, and equation (7) in which the two factors were the variables, showed a good agreement with the observed results. Water soluble alkali content of sulphate was decreased with increase of C_2S content of clinker, resulted by the increase of solid solution rate of alkali to clinker minerals. But change of unstable alkali content according to the increase of C_2S content was slight. A increasing tendency of ignition loss of clinker with increase of unstable alkali content was found.

1. 서 론

클린커내 알칼리의 존재상태를 검토한 결과 불안정 알칼리라는 새로운 상태가 존재할 수 있음을 진보¹⁾에서 보고한 바 있다. 이 상태의 알칼리는 KOH 또는 K_2CO_3 등과 같이 알칼리가 클린커내에서 염기성 상태로 되는 조건으로 침가된 경우에 생기며, 그 생성량은 클린커의 알칼리 함량 증가에 따라 직선적으로 증가되는 것으로 나타났었다. 그러나 실제 공업적으로 시멘트 클린커가 제조될 경우는 이와 같이 극단적 염기성 상태의 알칼리만으로의 존재는 어렵고 SO_3 성분 등과 공존하고 있으므로 $\text{SO}_3/\text{알칼리}$ 비에 따른 불안정 알칼리 생성량의 변화를 파악할 필요가 있다.

클린커 중 알칼리는 그 존재상태 면에서 고용성 알칼리와 수용성 알칼리로 구분되며, 후자는 클린커 광물과는 유리되어 존재하는 상태로서, 안정된 중성염(주로 알칼리 황산염) 상태와 염기성 상태 즉 불안정 알칼리가 있다고 생각된다. 또 클린커의 SO_3 함량이 줄어들 경우 고용성 알칼리와 불안정 알칼리 생성량이 증가될 것이 예상되므로, 이 양자간의 배분 비율이 K_2O 고용량이 많은 C_2S^{**} 함량의 변화에 따라 얼마나 영향을 받을 것인가를 검토하고자 하였다.

따라서 본 보고에서는 불안정 알칼리 생성에 대한 검토대상 인자로서 (1) 알칼리 함량, (2) $\text{SO}_3/\text{알칼리}$ 비, (3) C_2S 함량(LSF를 변화시키 조절)을 선택하였으며, 결보에서 클린커시료의 냉각이 소성온도(1450°C)

*쌍용중공업연구소 Ssangyong Research Center

** $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$

에서 급냉할 조건으로 행한 것이므로 실제 관심 범위의 냉각조건에서 변화를 검토하고자 (4) 클린키 급냉 개시 온도의 영향도 병행하여 검토하였다.

2. 실험방법

불안정 알칼리 생성에 대한 클린커의 알칼리, SO_3 및 C_2S 함량과 클린커 냉각조건의 영향을 검토하기 위해 C_2S 함량이 다른 전보¹³의 No. 1, No. 2 기준조합원료(No. 1: LSF 90.4, C_2S 28%: 이하 L90이라 함, No. 2: LSF 86.1, C_2S 38%: 이하 L86이라 함)에 K_2SO_4 및 KOH 수용액으로 $\text{SO}_3/\text{알칼리}$ 몰비가 0~1 범위에서 순차적으로 변화도록 소정비율로 혼합하여 조합원료의 성구 시 첨가하였으며 그 첨가량은 클린커중 K_2O 2% 정도가 되도록 하였다. 이와 같이 K_2O 와 SO_3 를 첨가하여 전조된 원료는 첨가성분의 균일혼합을 위하여 다시 분말상태로 잘 혼합한 다음 tablet(3.8cm ϕ , 약 0.5 cmH², 성형압 1300kg/cm²)로 성형하여 900°C에서 1시간 펄탄산시켰다. 이를 1450°C에서 소정시간 가열하고 토내에서 4°C/분으로 서냉시킨 다음 소정온도가 되면 토 밖으로 꺼내어 공기급냉한 것을 클린커 시료(L90 및 L86 series)로 하였다. 금냉 개시온도는 1450°, 1300°, 1250° 및 1200°C의 4 수준으로 하고 1450°C에서 가열시간은 냉각조건별로 달리하여 각각 25, 8, 5, 및 5분으로 하였다. 이 가열시간은 냉각 증 진행되는 소성반응을 감안하여, L90 기준조합원료를 각 냉각 조건 별로 소성하여 클린커의 free-CaO가 1% 되는 조건으로 정한 것이다.

또 알칼리 함량 범위를 확대하여 불안정 알칼리의 생성 특성을 검토하고자 L90 기준 조합원료에 상기 방법으로 알칼리, SO_3 를 첨가하여 클린커중 K_2O 함량이 1.0, 1.5 및 2.0% 수준(각각 K1.0, K1.5 및 K2.0으로 표시함)에서 SO_3 함량이 순차적으로 멘하드록 휘발되는 것을 감안하여 조정하였다. 상기 방법과 동일하게 전조성형한 다음 900°C에서 1시간 탤탄산시키고 1450°C에서 30분 가열한 다음 즉시 빠르게 냉각하여 공기급냉식くん 클린커를 시료(K1.0, K1.5 및 K2.0 series)로 하였다.

수용성 알칼리의 경량은 진보¹⁾에서와 동일한 방법으로 행하였으나, 수용성 SO₃의 경량은 미량에서도 정밀도가 높은 크롬산바륨—산 혼탁액법^{3,4)}에 의해 372 m μ 에서 흡광도를 측정하여 정량하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Table 1은 불완전 일률리 성성량 변화율이 쿨 고약

칼리 함량(K_2O 1.7~2.2% 범위) 클린카에서 LSF 네일(L90, L86의 2 수준), 클린카 냉각조건 네일 SO_3 /알칼리 비를 변화시키면서 불안정 알칼리 생성량(S- $\bar{K}\%$)을 측정한 결과이다. 클린카중 알칼리, SO_3 함량은 변화가 매우 복잡한 휘발도가 관여되므로, 일정 수준 유지가 쉽지 않다. 도 불안정 알칼리 생성에 대한 이들 두 인자와의 기여도가 크게 나타나기 때문에 다른 인자의 효과를 단순한 단상관계로 알아보기 어려우므로 다중선형회귀분석 및 반응표면분석을 이용한 통계적 해석방법을 사용하였다.

식 (1) 및 Table 2는 Table 1의 결과를 다중선행 회귀분석한 결과이다. 이 결과에서 보면 불안정 알칼리 생성량에 대한 클린커 냉각조건의 영향은 거의 없고, LSF (C_2S 함량)의 영향은 T 값으로 보아 신뢰한계 90%에서 유의수준 정도로시 다소의 상관성은 있는 것으로 보여진다. 그러나 회귀계수가 적어 LSF 4 정도의 변화는 알칼리함량 약 0.06% 또는 SO_3 약 0.07% 변화에 해당되며, 불안정 알칼리 0.04% 변화에도 의 것으로서, 그 기여도는 매우 낮은 것이라 생각된다. 반면, 클린커의 알칼리 함량($T-K_2O\%$)과 SO_3 함량의 불안정 알칼리 생성량에 대한 상관성은 단상관계수(r), T 값 및 다중회귀계수가 큰 값을 취하는 것으로 보아 매우 높고, 그 기여도도 큰 것으로 나타나고 있다.

(시료수 n=40, 다중상관계수 R=0.98, 예측오차 0.075, F-value: 182.08**, F(4,30; 0.01): 4.02)

식 (2) 및 Table 3은 L90 series에서 상관성이 큰 알칼리 함량 및 SO_3 함량의 두 인자만을 취해 회귀분석한 결과로서, 각 인자 회귀계수의 신뢰도를 나타내는 T 값이 크고, 회귀식의 다중상관계수(R) 및 F 값이 매우 높은 값으로서, 불안정 알칼리의 생성은 주로 이 두 인자의 작용에 의한 것으로 나타나고 있다.

$$S-\bar{K}\% = 0.67T-K_2O\% - 0.61SO_3\% - 0.44 \dots\dots (2)$$

(시료수 $n=20$, 다중상관계수 $R=0.98$, 예측오차 0.070, F-value: 180.98**, F(2, 15; 0.01) = 6.36)

알칼리 함량 범위를 확대하여 앞의 결과를 확장하기 위해 K1.0, K1.5 및 K2.0 series에서 불안정 알칼리 생성량을 측정한 결과는 Table 4와 같으며, 이 결과에 대한 다중선행회귀분석 및 반응표면분석 결과를 각각식 (3), (4)와 Table 5, 6에 나타내었다.

$$S-\bar{K} \% = 0.51T-K_2O \% - 0.50SO_3 \% - 0.24 \dots \dots \dots (3)$$

(시료수 n=10, 다중상관계수 R=0.99, 예측오차 0.026, F-value: 139.64**, F(2,7; 0.01): 9.55)

시멘트 클린커 생성 과정에 미치는 Potassium의 영향

Table 1. Alkali-SO₃ Balances in Clinkers of L90 and L86 Series.

No. of clinker	Content in clinker (%)			Water soluble content (%)			S- \bar{K} (%)
	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	
L90-1	0.17	2.05	0.13	0.06	0.93	tr	1.02
2	0.22	1.97	0.46	0.10	0.89	0.21	0.80
3	0.17	1.88	0.70	0.07	1.08	0.60	0.48
4	0.20	1.76	1.02	0.08	1.15	0.82	0.31
5	0.18	1.77	1.38	0.11	1.42	1.21	0.16
6	0.17	1.88	0.13	0.07	0.91	0.08	0.92
7	0.18	1.77	0.45	0.07	0.97	0.40	0.61
8	0.17	1.81	0.70	0.07	1.10	0.61	0.49
9	0.17	1.76	1.02	0.06	1.26	0.95	0.23
10	0.17	1.95	1.49	0.10	1.61	1.32	0.21
11	0.17	1.88	0.18	0.07	1.00	0.09	0.99
12	0.25	1.79	0.44	0.11	0.94	0.38	0.66
13	0.18	1.81	0.77	0.08	1.15	0.71	0.44
14	0.17	1.80	1.15	0.09	1.32	1.07	0.20
15	0.17	1.99	1.53	0.10	1.67	1.43	0.14
16	0.16	1.88	0.05	0.06	0.99	tr	1.03
17	0.19	1.79	0.41	0.08	0.97	0.28	0.76
18	0.18	1.79	0.70	0.08	1.11	0.62	0.50
19	0.18	1.77	1.07	0.07	1.28	0.89	0.34
20	0.18	1.95	1.42	0.11	1.59	1.31	0.21
L86-1	0.25	2.17	0.24	0.04	1.13	tr	1.19
2	0.21	2.09	0.69	0.03	1.15	0.43	0.69
3	0.19	1.98	0.98	0.03	1.19	0.69	0.42
4	0.16	1.91	1.30	0.04	1.31	1.01	0.18
5	0.17	1.77	1.57	0.07	1.42	1.25	0.05
6	0.19	2.10	0.21	0.04	0.89	tr	0.95
7	0.17	1.95	0.59	0.03	0.92	0.31	0.60
8	0.17	1.98	0.97	0.03	1.20	0.70	0.42
9	0.17	2.04	1.18	0.04	1.28	0.89	0.29
10	0.15	1.84	1.61	0.07	1.43	1.30	0.01
11	0.20	2.11	0.24	0.04	0.58	tr	1.04
12	0.18	1.98	0.65	0.03	0.97	0.41	0.53
13	0.20	1.93	0.89	0.04	1.11	0.69	0.36
14	0.18	1.88	1.20	0.04	1.34	1.03	0.19
15	0.18	1.90	1.61	0.07	1.56	1.40	0.02
16	0.19	2.08	0.26	0.05	0.89	tr	0.97
17	0.19	1.99	0.60	0.03	0.85	0.32	0.52
18	0.18	1.91	0.92	0.04	1.06	0.60	0.41
19	0.17	1.82	1.20	0.06	1.36	0.98	0.30
20	0.18	1.84	1.57	0.05	1.59	1.35	0.08

*Quenching Temp.; No. 1-5: 1450°C, No. 6-10:

1300°C, No. 11-15: 1250°C, No. 16-20: 1200°C

*LSF: L90: 90.4, L86: 86.1

Table 2. Result of Multiple Regression (L90, L86 Series).

Variable No.	Correlation Coef. (r); XvsY	Regression coefficient	Std. error of Reg. Coef.	Computed T-value
X ₁	0.5406	0.6290	0.1309	4.80
X ₂	-0.9581	-0.5860	0.0302	-19.38
X ₃	0.0374	0.0000	0.0001	0.02
X ₄	0.1046	0.0111	0.0075	1.49

X₁: T-K₂O%, X₂: SO₃%, X₃: quenching Temp.
°C, X₄: LSF

T-K₂O% = K₂O% + 1.52Na₂O% in clinker.

Table 3. Result of Multiple Regression (L90 Series).

Variable No.	Correlation Coef. (r); XvsY	Regression coefficient	Std. error of Reg. Coef.	Computed T-value
X ₁	0.2800	0.6744	0.1804	3.74
X ₂	-0.9583	-0.6076	0.0333	-18.23

X₁: T-K₂O%, X₂: SO₃%

Table 4. Alkali-SO₃ Balances in Clinkers of K1.0, K1.5 and K2.0 Series.

No. of clinker	Content in clinker (%)			Water soluble content (%)			S- \bar{K} (%)
	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	
K1.0 -1	0.22	1.06	0.18	0.10	0.42	0.16	0.38
	2	0.22	1.01	0.39	0.10	0.49	0.34
	3	0.21	0.99	0.60	0.11	0.57	0.53
K1.5 -1	0.20	1.52	0.51	0.10	0.83	0.45	0.45
	2	0.20	1.45	0.74	0.10	0.93	0.68
	3	0.20	1.46	0.93	0.11	0.97	0.80
	4	0.19	1.43	1.07	0.11	1.08	0.94
K2.0 -1	0.19	2.00	0.78	0.11	1.19	0.68	0.56
	2	0.18	1.88	0.99	0.12	1.22	0.92
	3	0.15	1.79	1.18	0.10	1.28	1.05

Table 5. Result of Multiple Regression (K1.0, K1.5, K2.0 Series).

Variable No.	Correlation Coef. (r); XvsY	Regression coefficient	Std. error of Reg. Coef.	Computed T-value
X ₁	0.4888	0.5104	0.0326	15.67
X ₂	-0.3429	-0.4998	0.0544	-14.52

X₁: T-K₂O%, X₂: SO₃ %

Table 6. Result of Response Surface Analysis
(K1.0, K1.5, K2.0 Series).

Variable No.	Regression coefficient	Std. error of Reg. Coef.	Computed T-value
Constant	-0.3741	0.0092	40.46
X ₁	0.4309	0.0066	31.96
X ₂	0.0634	0.0012	-25.66
X ₁ ²	0.1545	0.0238	2.43
X ₁ X ₂	-0.6445	0.0613	-4.92
X ₂ ²	0.3784	0.0316	4.38

X₁ : T-K₂O%, X₂ : SO₃%

$$\begin{aligned} S-\bar{K}\% &= -0.37 + 0.43T-K_2O\% + 0.06SO_3\% + 0.15 \\ &\quad (T-K_2O\%)^2 - 0.64(T-K_2O\%)(SO_3\%) \\ &\quad + 0.38(SO_3\%)^2 \end{aligned} \quad (4)$$

(F-value: 256.89**, F(5, 4; 0.01): 15.5)

식 (3)의 결과는 식 (2)에 의해 두 변수의 회귀계수가 다소 낮은 값을 취하고 있으나 ±항의 계수가 같은 비율로 낮아져 두 식 간의 차이는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 적다. 또 반응표면분석에 의한 회귀식 (식 (4))은 2차식으로서, T값, F값이 식 (3)에 비해 증가되고 있으나, 2차항 계수에 대한 신뢰도는 낮은 것으로 나타나고 있다.

전보¹⁾의 1KH 경우에서 불안정 알칼리 생성량(S- \bar{K} %)과 클린커중 알칼리함량(T-K₂O%)과의 관계를 회귀분석하여 보면 식 (5)와 같은 결과를 얻을 수 있다.

$$S-\bar{K}\% = 0.655Kh\% - 0.329 \quad (5)$$

($r^2=0.999$)

단, Kh: T-K₂O% by KOH addition

또 클린커중 황산염 상태의 알칼리를 Pollitt²⁾ 결과 (Fig. 2)로부터 구하여 보면 식 (6)과 같다.

MSO₃ ≤ 0.5 인 경우

$$Ks\% = (MSO_3)(T-K_2O\%) \quad (6-1)$$

0.5 < MSO₃ ≤ 1 인 경우

$$Ks\% = (0.2 + 0.6MSO_3)(T-K_2O\%) \quad (6-2)$$

(단, MSO₃는 SO₃/알칼리 블럭률, Ks는 황산염 상태의 알칼리를 나타냄)

클린커중 황산염 상태의 알칼리를 제외한 알칼리가 전보의 1KH 클린커중 알칼리와 동일한 상태로 가정하면 식 (5)와 (6)으로부터 다음 식을 유도할 수 있다.

MSO₃ ≤ 0.5 인 경우

$$S-\bar{K}\% = 0.66T-K_2O\% - 0.77SO_3\% - 0.33 \quad (7-1)$$

0.5 < MSO₃ ≤ 1 인 경우

$$S-\bar{K}\% = 0.52T-K_2O\% - 0.46SO_3\% - 0.33 \quad (7-2)$$

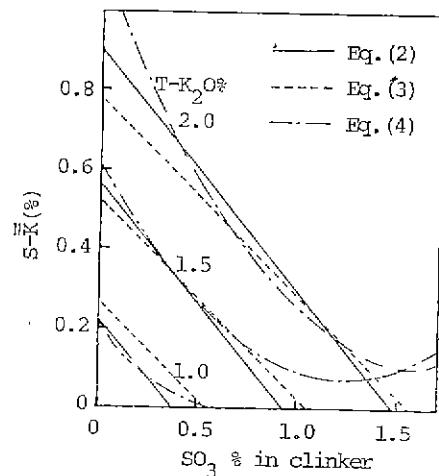


Fig. 1. Alkali and SO₃ content of clinker as function of unstable alkali formation according to Eq. (2), (3) and (4).

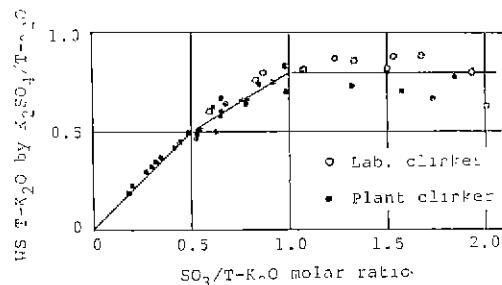


Fig. 2. Fraction of soluble (sulphatebound) alkalis as function of the sulphate module²⁾.

또는 MSO₃ ≤ 0.5 인 경우

$$\begin{aligned} S-\bar{K}\% &= 0.66T-K_2O\% - 0.66(T-K_2O\%)(MSO_3) \\ &\quad - 0.33 \end{aligned} \quad (8-1)$$

0.5 < MSO₃ ≤ 1 인 경우

$$\begin{aligned} S-\bar{K}\% &= 0.52T-K_2O\% - 0.39(T-K_2O\%)(MSO_3) \\ &\quad - 0.33 \end{aligned} \quad (8-2)$$

이상에서 회귀식 (2), (3), (4)와 전보의 결과로 부터 유도된 식 (7)의 적합성을 검토하기 위해 Table 1 및 Table 4의 클린커 조성으로부터 각 식을 사용하여 계산된 불안정 알칼리 양과 측정된 양과를 비교한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 식 (2)에 의한 결과는 측정치와 비교적 잘 일치되고 있으나 불안정 알칼리 0.3~0.7% 범위에서 계산치가 실측치에 비해 다소 많게 나타나는 경향으로서, 이는 하나의 직선에 대한 회귀의

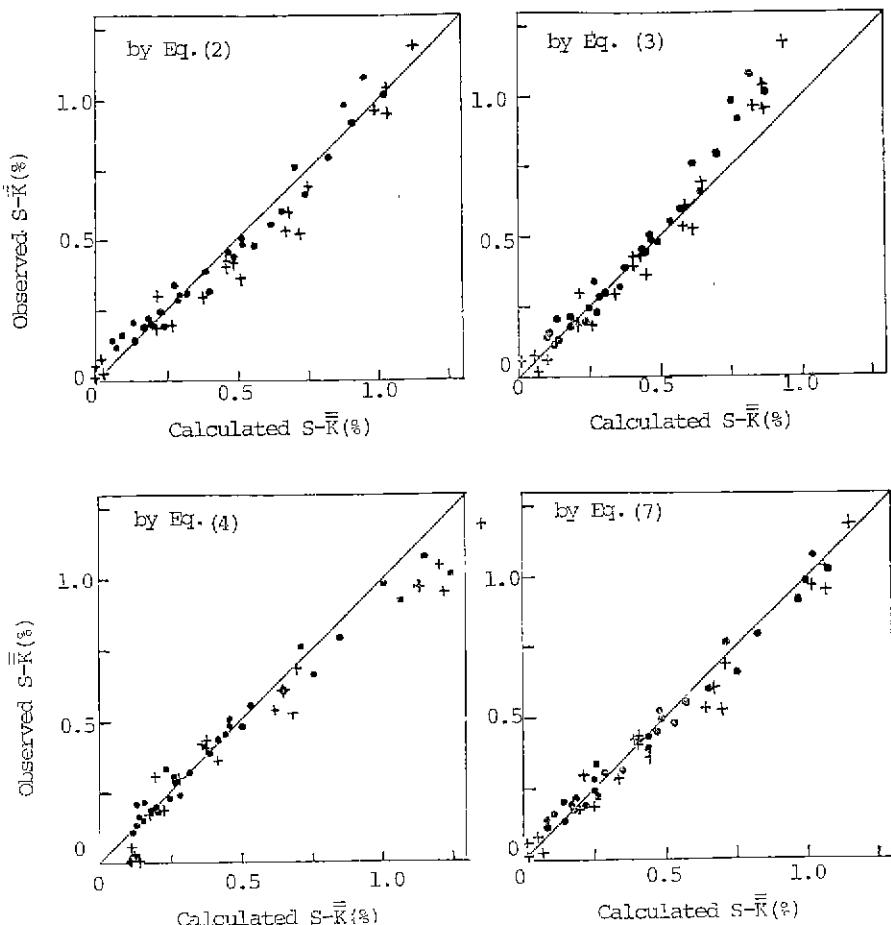


Fig. 3. Calculated content vs observed content of unstable alkali. (· L 90, + L 86)

결과에 기인될 것으로 생각된다. 식 (3)에 의한 계산치는 불안정 알칼리 함량이 많은 부분에서 실측치에 비해 적게 나타나고 있으며, 식 (4)에 의한 계산치는 그 반대적 경향이 있다. 이는 Fig. 1의 낮은 SO₃ 함량의 graph에서 기울기가 식 (3)은 작고, 식 (4)는 크기 때문이다. 이들 식의 결과에 비해 유도식 (7)의 결과는 비교적 측정치와 잘 일치되는 경향으로 나타나고 있다. Fig. 4는 식 (7), (8)에 의해 클린커의 알칼리 및 SO₃ 함량에 따른 불안정 알칼리 생성량의 변화 경향을 도식화한 것이다.

식 (1) 및 Table 2의 통계분석 결과에서는 불안정 알칼리 생성에 대한 LSF(C₂S 함량)의 영향이 매우 적어, LSF 4% 정도의 변화(L90과 L86의 차)는 불안정

알칼리 0.04% 정도의 변화를 나타내는 것이었다. Fig. 3의 결과에서 보면 L86 series의 측정치가 L90 series에 비해 알칼리와 SO₃ 함량만을 감안하여 계산된 불안정 알칼리 향보다 측정된 향이 다소 적은 경향을 나타내고 있으나 충분한 결과 파악은 곤란하다. Fig. 5의 (A)는 Table 1 및 Table 4의 실험값으로 부터 SO₃/알칼리비미에 대한 알칼리의 수용성화 비율의 관계를 나타낸 것이다. 이 결과는 전반적으로 Pollitt의 결과²⁾(Fig. 2)와 차가 있으며, 특히 낮은 SO₃ 함량에서 큰 차이를 보이고 있다. Fig. 5의 (B)는 수용성 알칼리 성분중 불안정 알칼리를 제외한 황산염 상태의 수용성 알칼리 향의 변화를 SO₃/알칼리 둘비에 대해 표시한 결과로서, Pollitt의 결과와 근사한 값을 나타내고 있다. 이

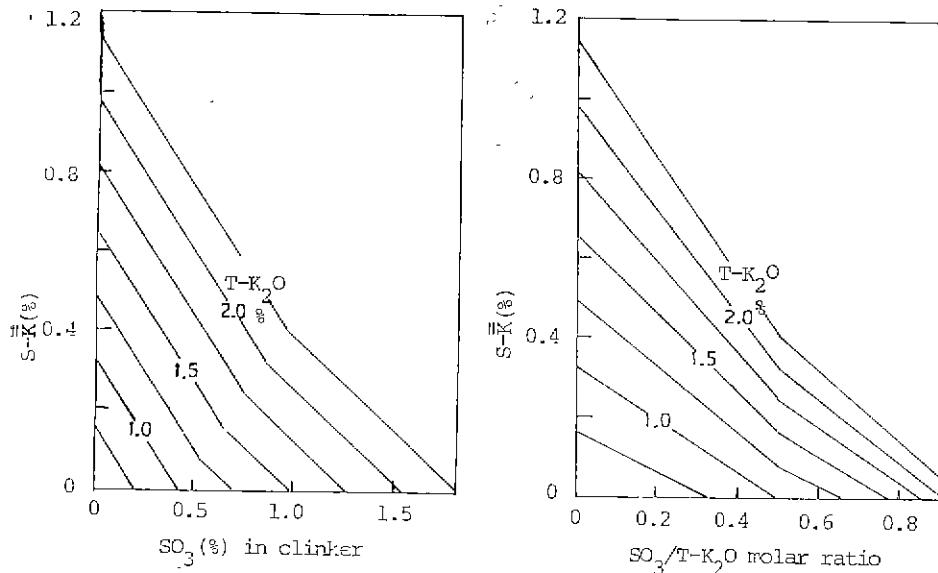


Fig. 4. Effect of alkali and SO_3 content on the formation of unstable alkali in clinker (by Eq. (7) and (8)).

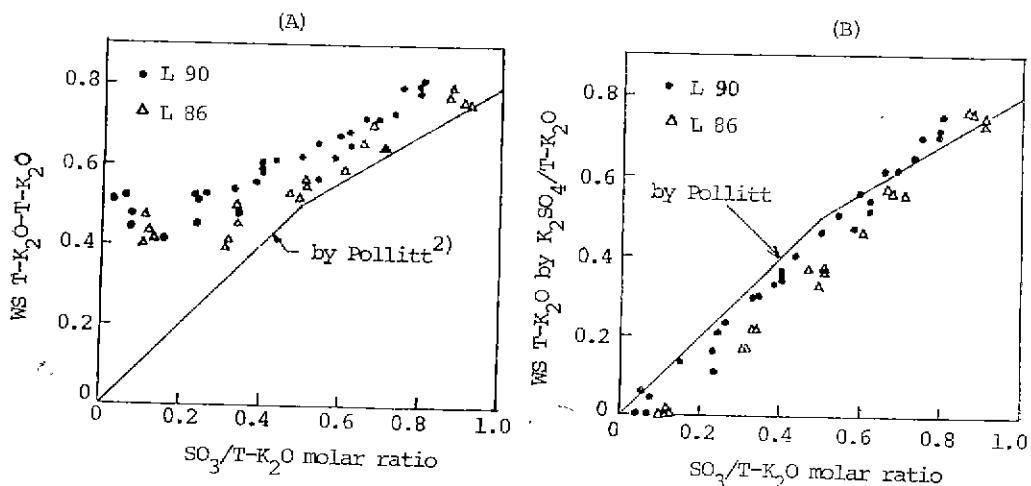


Fig. 5. Water soluble content ratio of alkali according to $\text{SO}_3/\text{alkali}$ molar ratio of clinker.

결과로 보아 Fig. 5 (A)에서 본 실험의 결과와 Pollitt의 결과가 큰 차이를 보이는 것은 주로 불안정 알칼리 함량 차에 기인된 것으로, Pollitt의 측정치로 부터는 불안정 알칼리 생성을 거의 찾아볼 수 없었다. 이들 결과에서 L90과 L86 series 측정치간의 차이를 살펴보면 후자가 전반적으로 수용성 알칼리 함량이 적게 나타나고 있다. 이는 Fig. 5 (B)의 결과로 보아 주로 L86의

경우가 황산염 상태의 수용성 알칼리 함량이 적기 때문으로 보여지나, Fig. 6에서 고용성 알칼리 함량의 증가가 황산염 상태의 수용성 알칼리 함량 감소에 비해 큰 것으로 보아 다소 불안정 알칼리 함량도 감소되고 있음을 알 수 있다. 즉 Fig. 5 (B)에서 L86이 L90에 비해 황산염 상태의 수용성 알칼리 생성률이 약 0.065 감소하고 있으며, Fig. 6에서 고용성 알칼리 생

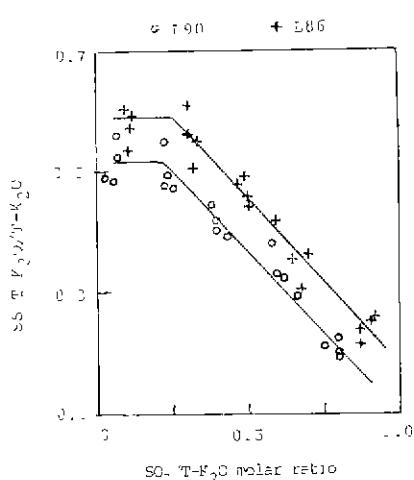


Fig. 6. $\text{SO}_3/\text{T}-\text{K}_2\text{O}$ molar ratio vs SS $\text{T}-\text{K}_2\text{O}/\text{T}-\text{K}_2\text{O}$. ("SS" means solid solution state.)

성률은 약 0.085 증가되고 있어 그 차이를 알칼리 함량의 평균(2.18%)으로부터 계산하면 불안정 알칼리가 약 0.04% L86 이 L90에 비해 감소된 것으로 보여진다. 이는 전술의 통계분석 결과와 잘 일치되는 값으로서, 불안정 알칼리 생성에 대한 LSF (C_2S 함량)의 영향은 기여도는 낮으나 상관성이 있는 것으로, 알칼리의 클린커 광물에의 고용특성에 연관되는 인자들에 대해서 추가 검토가 필요하다고 생각된다.

Fig. 7 은 Fig. 3에서 식 (7)에 의한 결과를 클린커 생작조전별로 달리하여 표시한 결과로서, 이 결과를

보아서도 전술한 바와 같이 클린커 생작조전이 불안정 알칼리 생성에 영향을 미치지는 않는 것으로 생각된다. 이상의 결과를 종합하면 불안정 알칼리의 생성은 클린커중 황산염 상태의 알칼리 함량에는 무관하며, 알칼리의 클린커 광물에의 고용특성에 연관되는 인자의 영향은 어느정도 받고 있으나, 주로 거의 SO_3 과 결합하지 않은 염기성 알칼리에 의해서만 생겨지는 현상이라 생각된다.

Fig. 8 은 불안정 알칼리 생성량과 클린커의 강열감량 및 free-CaO 함량의 변화와의 관계를 나타낸 결과로서, 불안정 알칼리 생성량 증가에 따라 클린커의 강열감량이 증가되는 경향이며, free-CaO의 결과는 전보¹⁰의 결과와 같으나, 불안정 알칼리 약 0.6% 이상이면 클린커의 소성성이 급격히 저하되는 것으로 나타나고 있다, 클린커 강열감량 변화와 불안정 알칼리 상태의 관계에 대하여는 별도로 다루기로 한다.

4. 결 론

불안정 알칼리 생성에 대한 점토 대상인자로서 (1) 알칼리 함량, (2) SO_3 /알칼리 비, (3) LSF (C_2S 함량), (4) 클린커 생작조전의 영향에 대해 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 불안정 알칼리의 생성은 클린커중 황산염 상태의 알칼리 함량에는 무관하며, 알칼리의 클린커 광물에의 고용특성에 연관되는 인자의 영향은 어느정도 받고 있으나 거의 SO_3 과 결합하지 않은 염기성 상태의 알칼리 함량에 의해서 생겨지는 현상으로, 클린커의 알칼리 함량과 SO_3 함량이 주 인자이다.

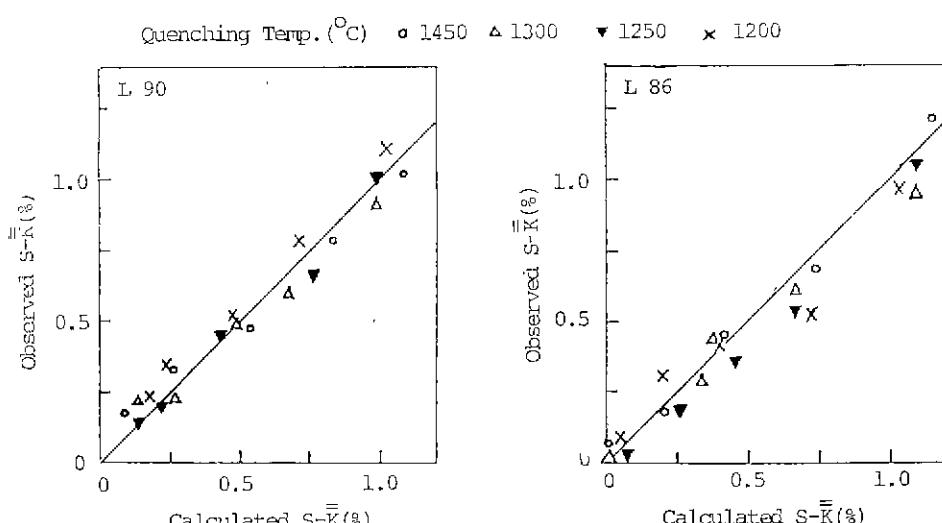


Fig. 7. Calculated content by Eq. (7) vs observed content of unstable alkali.

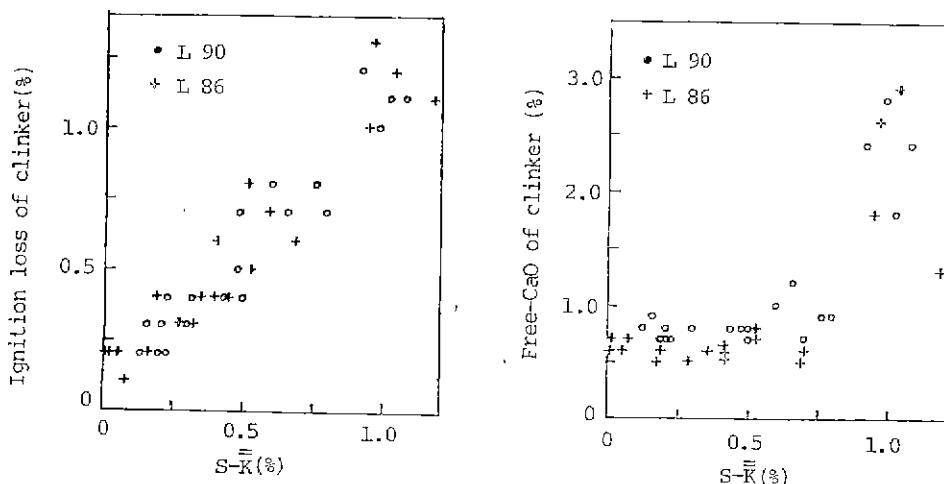


Fig. 8. Unstable alkali content vs ignition loss and free-CaO content of clinker.

2) 주 인자인 클린커의 알칼리 및 SO_3 함량을 반수로 하여 불안정 알칼리 생성량을 수식화한 식 (7), (8)은 선축한 값과 잘 일치되는 경향을 보이고 있다.

3) C_2S 함량의 증가는 고용성 알칼리 량을 증가시켜 수용성 알칼리량이 감소하나, 주로 황산염 상태의 수용성 알칼리 함량이 감소되며 불안정 상태의 수용성 알칼리에 대한 영향은 적다. 그러나 불안정 알칼리 생성에 대한 알칼리의 클린커 광물에의 고용특성에 관계되는 인자들의 영향에 대해서는 추가 검토가 요구된다.

4) 불안정 알칼리 생성량이 증가되면 비례하여 클린커 강열감량이 증가되며, 약 0.6% 이상의 불안정 알칼리가 생성되면 클린커 소성성은 급격히 저하되는 경향이 있다.

Reference

- Il-Young Seo and Sang-Heul Choi, "Influence of Potassium on the Cement Clinker Formation; I. Unstable Free Alkali in Clinker", *J. Korean Ceram. Soc.*, 22 (1) 62-71 (1985)
- H. W. W. Pollitt and A. W. Brown, "The Distribution of Alkalies in Portland Cement Clinker", Proc. 5th Int. Symp. Chem. Cement, Tokyo, 1968, Suppl. Paper I-126. by B. Osbaeck, *Zement-Kalk-Gips*, No. 4, 72-77 (1979)
- 川垣恭三, 栗本和彦, "吸光光度法によるセメント中の無水硫酸の迅速定量", 日本化学雑誌, 68 (3) 467-469(1965).
- 岩崎岩次, 内海嶺, 萩野堅, 横谷俊利, 小澤竹二郎, "微量硫酸イオンの光度定量法(その1~3)", *ibid.* 79 (1) 32-51(1958).