

# 클링커 SD (Sulphurization Degree) 변화에 따른 시멘트 물성변화

최종섭\* · 장종태 · 김은석 · 하승수 · 허홍기  
<동양메이저 삼척공장>

## I. 서 론

일반적으로 포틀랜드 시멘트 클링커의 원·부원료에 포함된 미량성분인 Alkali 와  $SO_3$ 는 시멘트 광물의 생성반응 및 kiln내의 coating 유발 등 kiln 운전조작 뿐만 아니라 시멘트 품질에도 많은 영향을 미치고 있다.

특히 클링커에 함유되어 있는 알칼리는 황산염 알칼리(Alkali Sulphate)로 존재하거나  $C_3A$ 의 결정격자에 결합(incorporated)될 수 있으며, 그 결과 물에 대한  $C_3A$ 의 반응성 뿐만 아니라 결정 구조까지 변화하게 한다.  $C_3A$ 에 흡수된 알칼리는 Cubic (입방체)에서 Orthorhombic (정방형체)으로 변형을 일으키게 된다. 알칼리가 결합함으로써 변형된 Orthorhombic 구조는 대체로 더 큰 반응력을 가지면서 안정화 된다. 이 때문에 안정 기간 이전에 용해된  $C_3A$ 의 양은 증가될 것이다.

L. D. Adams의  $KC_8A_3$ ,  $NC_8A_3$ ,  $C_3A$ 의 수화열에 대한 연구는 K를 함유하고 있는  $C_3A$ 는 최고의 반응성을 갖는다고 한다.

그러나, 클링커 반응시 원·연료로부터 유입된  $SO_3$ 가 존재한다면 이들은 우선적으로 알칼리와 반응하여 알칼리 황산염( $CaSO_4$ ,  $K_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$ )을 형성하고 나머지  $SO_3$ 는 kiln내에서 용융, 증발, 순환한다. 따라서, 황산염 존재하의 알칼리는 알칼리 황화물로서 결합되어지며 클링커화 하는 과정에서  $C_3A$ 와는 결합하지 않는다. 그러므로 어느 한도내에서는  $C_3A$ 의 반응도가 kiln 시스템으로 들어가는 황분의 증가에 의하여 떨어지며  $C_3A$ 의 결합에 이용할 수 있는 알칼리의 비율이 감소된다.

공업적으로 제조된 클링커로 만들어진 시멘트에 대한 초기의 조사는 황산염화(Sulphatization)의

결과로 감소된  $C_3A$ 의 알칼리 함량과 같은 양만큼  $C_3A$ 의 반응성이 감소함을 보여준다. 이 조사에서 클링커의 K 함량은 Na 함량보다 3~10배 많다고 인정되고 있으며 모든 연구는 결정격자에 알칼리가 결합된 결과에 의해  $C_3A$ 의 반응성이 변하고 있음을 보여준다.

따라서 본 실험의 경우 한정된 원·부원료의 알칼리 상승으로 인한 시멘트 품질저하를 최소화하기 위하여 일부 문헌에 소개된 자료를 근거로 SD 증가에 따른  $SO_3$  최적함량 도출 및 시멘트 물성을 살펴보고자 하였다.

$$SD (\text{Sulphurization Degree, \%}) = \frac{[(SO_3 \times 0.774) / (0.658K_2O \times Na_2O)] \times 100}$$

## II. 실험 방법

### 1. 실험 계획

출발클링커로는 공정생산클링커를 SD별로 7수준 확보하여 이를 테스트밀에서 분쇄하여  $SO_3$ 별로 2.0%, 2.25%, 2.5% 3수준으로 blaine 3,350  $cm^2/g \pm 10$  기준으로 시멘트를 제조하였다. 시멘트 제조시 사용된 석고는 태국산 천연석고로서 하절기 조건을 고려하여 140°C에서 12시간 열처리 하여 테스트밀에 투입하였다.

- 1) 클링커 SD별 7수준  
(SD% : 25, 30, 35, 45, 55, 65, 80)
- 2) 시멘트  $SO_3$ 별 3수준  
( $SO_3$ % : 2.0, 2.25, 2.5)

### 2. 분석항목

- 1) 화학적 특성 분석 : 화학성분 분석(XRF), 석고구별 분석, 수용성 알칼리 분석
- 2) 분체특성 : Blaine, 분말도, 입도분석
- 3) 물리/수화특성 분석 : 압축강도, 주도, Flow, 응결시간(Gillmore test), 미소수화열 분석

클링커에 비해 상대적으로 높은 값을 보여주고 있어 알칼리 측면에서만 고려되어진다면 시멘트 물성에 좋지 않은 영향을 줄것로 판단되어 진다.

제조시멘트의 수용성 알칼리 분석 결과 <표 2>에서 보여지는 바와 같이 SO<sub>3</sub> 첨가에 따른 조건 I, II, III 모두 수용성 알칼리 함량이 증가되고 있다. 이는 앞서 기술한 바와 같이 황산염의 증가에 따라 알칼리는 우선적으로 SO<sub>3</sub>와 반응하여 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 같은 수용성 alkali sulphate를 형성한다는 사실과 일치하였다.

### Ⅲ. 실험 결과 고찰

#### 1. 화학적 특성결과 분석

<표 1>에 출발클링커의 화학성분 분석값을 나타내었다. 7개의 클링커는 각 수준별로 SD 약 10%의 차이를 보이고 있으며, 화학성적은 거의 비슷하나 3, 6, 7번 클링커의 경우 alkali 함량이 타

#### 2. 물리적 특성 결과 분석

##### 1) 입도 분석

제조시멘트의 입도분석 결과 <표 3>에서 보여지

<표 1> Clinker 화학 성적

	HM	SM	IM	f-CaO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MgO	SD
1	2.10	2.49	1.71	1.29	0.30	1.12	0.11	4.96	27.4
2	2.08	2.45	1.69	0.98	0.35	1.13	0.11	4.48	31.7
3	2.10	2.40	1.68	1.94	0.42	1.19	0.10	3.99	36.8
4	2.09	2.44	1.78	0.82	0.50	1.16	0.10	3.69	44.8
5	2.09	2.45	1.69	0.83	0.60	1.14	0.11	4.45	54.0
6	2.07	2.38	1.67	1.21	0.80	1.28	0.11	4.31	65.0
7	2.07	2.39	1.62	0.98	1.02	1.35	0.11	4.08	79.1

<표 2> 제조시멘트 중의 soluble K<sub>2</sub>O 비율

SD		27	32	37	45	54	65	79
조 건 I	K <sub>2</sub> O <sub>soluble</sub>	48.1	50.5	54.8	60.2	65.4	73.4	85.9
조 건 II	K <sub>2</sub> O <sub>soluble</sub>	47.7	49.5	54.4	59.6	66.3	75.4	84.3
조 건 III	K <sub>2</sub> O <sub>soluble</sub>	47.6	50.0	54.9	61.1	67.3	74.6	86.4

<표 3> 제조시멘트의 분말도 & N-Value

SD	조 건 I (SO <sub>3</sub> : 2.0)			조 건 II (SO <sub>3</sub> : 2.25)				조 건 III (SO <sub>3</sub> : 2.5)		
	Blaine	45μmR	N-값	Blaine	45μmR	N-값	분쇄시간	Blaine	45μmR	N-값
27	3,349	13.9	0.946	3,304	20.1	0.858	66 분	3,311	16.0	0.866
32	3,359	12.3	0.948	3,331	19.7	0.882	63 분	3,311	17.0	0.899
37	3,510	16.3	0.946	3,304	18.5	0.839	61 분	3,311	18.3	0.914
45	3,387	13.5	0.920	3,304	15.0	0.908	57 분	3,304	13.3	0.951
54	3,387	13.3	0.954	3,304	13.5	0.916	55 분	3,304	15.2	0.924
65	3,467	11.8	0.984	3,304	13.0	0.915	54 분	3,304	12.5	0.959
79	3,359	3.3	1.017	3,304	12.0	0.973	48 분	3,331	12.6	0.980

<표 4> 제조시멘트의 T.A & 주도/flow

SD	Clinker T. A (%)	조건 I (SO <sub>3</sub> : 2.0)		조건 II (SO <sub>3</sub> : 2.25)		조건 III (SO <sub>3</sub> : 2.5)	
		주도(%)	Flow (%)	주도(%)	Flow (%)	주도(%)	Flow (%)
27	0.85	23.8	95	22.2	96	23.7	100
32	0.85	23.2	100	22.3	97	23.7	96
37	0.88	23.2	98	23.4	122	23.7	99
45	0.86	23.1	103	23.7	96	23.7	93
54	0.86	23.1	108	23.5	102	23.7	96
65	0.95	23.1	103	24.3	119	24.5	92
79	1.00	26.5	130	23.4	107	26.9	120

는 바와 같이 I, II, III 조건 모두 SD 증가함에 따라 45 $\mu$ mR, 중간입도 및 N-Value 모두 향상되는 경향을 보여주고 있는데 특히 SD 45% 를 기준으로 뚜렷한 경향을 보여주고 있다.

또한, 테스트밀에서의 분쇄성이 SD가 증가함에 따라 향상되고 있는데 이에 대한 원인으로서는 첫째로 SD 증대를 위해 투입된 SO<sub>3</sub>가 광화제로 작용하여 클링커 반응을 촉진시켜 C<sub>3</sub>S의 양을 증대시켜 분쇄성을 향상시켰다고 판단되며, 둘째로는 SD가 증가함에 따라 첨가된 석고의 양이 줄므로써 테스트밀내의 탈수된 석고와 steel ball과의 잦은 접촉영향이 줄어들어 분쇄성이 향상되었다고 판단된다.

2) 주도/Flow

전체적으로 주도는 SD 증가에 따라 알칼리 상승에도 불구하고 주도는 상승되지 않는 모습을 보여주고 있다. 이를 석고첨가 수준별로 살펴보면 조건 I의 경우 SD 증가에 따라 알칼리 상승에도 불구하고 주도는 상승하지 않고 평균주도 23.2%의 양호한 결과를 보여주고 있다. 그러나, 조건 II의 경우 평균주도 23.5% 수준으로 알칼리 상승에 따라 주도가 다소 상승되었으며, 조건 III의 경우엔 평균주도 23.7%로서 석고투입 증가에 따라 SD의 영향을 받지 않는 걸로 판단된다. 조건 III의 경우 석고투입 증가에 따라 ettringite [C<sub>3</sub>A · 3CaSO<sub>4</sub> · 32H<sub>2</sub>O]의 생성량을 빠르게 증가시켜 첨가된 혼련수의 상당량이 ettringite의 결정수로 소모되어 주도상승에 영향을 주었다고 판단된다.

Flow의 경우에도 주도와 마찬가지로, 조건 I에서는 SD 증가에 따라 flow가 향상되는 모습을

보여주고 있으며 조건 II에서는 SD 증가에 따라 flow 값이 크게 영향을 받고 있지 않고 오히려, 조건 III에서는 SD 증가에 따라 flow 값이 저하되는 반대의 경향을 보여주고 있다.

따라서, SD가 증가하면서 시멘트 N-Value의 증가, 중간입도와 44 $\mu$ m 잔사의 감소 등으로 인

<표 5> 시간별 적산수화열 DATA

(단위 : cal/g)

	1시간	3시간	6시간	24시간	48시간	72시간
I-1	4.90	6.56	11.57	36.82	48.99	58.07
I-2	5.27	6.74	11.31	24.57	48.94	58.21
I-3	5.01	6.70	12.20	38.61	49.98	58.63
I-4	4.59	6.12	11.55	44.66	58.13	67.65
I-5	4.28	5.73	11.45	46.17	58.86	67.51
I-6	4.19	5.69	11.72	43.08	55.98	64.87
I-7	4.33	5.41	9.22	43.63	58.27	67.46
II-1	5.40	7.27	12.25	41.59	52.48	60.56
II-2	5.53	7.12	11.56	40.59	51.88	60.02
II-3	5.32	7.05	12.25	41.28	51.99	59.33
II-4	4.83	6.32	11.78	47.05	60.61	69.68
II-5	4.61	6.00	11.65	48.60	62.11	69.95
II-6	4.11	5.57	11.38	46.18	59.85	67.57
II-7	3.43	4.58	9.89	46.60	60.21	66.95
III-1	4.67	6.34	11.39	42.26	53.03	60.82
III-2	5.09	6.75	11.66	41.93	52.90	61.06
III-3	4.58	6.29	11.67	44.53	56.21	63.95
III-4	4.27	5.71	11.18	48.51	62.36	70.96
III-5	3.88	5.55	12.06	50.68	64.98	72.60
III-6	4.14	5.71	11.80	48.62	63.09	70.19
III-7	4.05	5.21	9.27	44.36	58.78	66.20

〈표 6〉 1, 2차 peak의 intensity와 2차 peak 출현시간

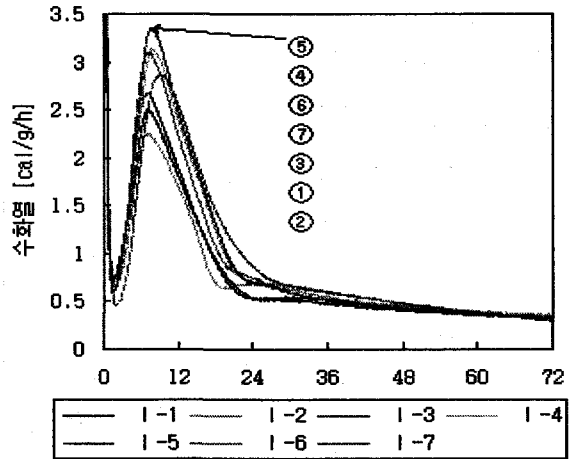
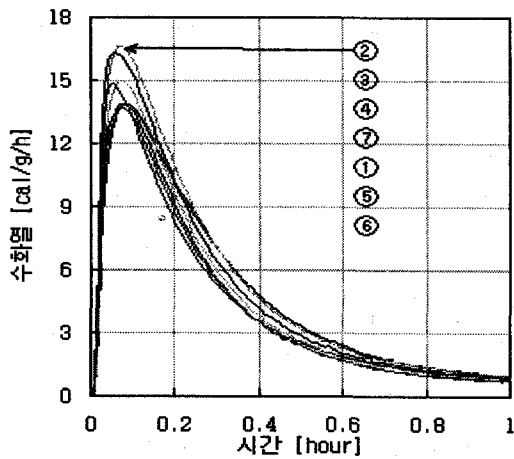
SD	조 건 I (SO <sub>3</sub> : 2.0)			조 건 II (SO <sub>3</sub> : 2.25)			조 건 III (SO <sub>3</sub> : 2.5)		
	1' Peak	2' Peak		1' Peak	2' Peak		1' Peak	2' Peak	
	Cal/g/h	시 간	시 간	Cal/g/h	시 간	시 간	Cal/g/h	시 간	시 간
27	13.9	2.5	7.1	16.6	2.6	8.5	12.1	2.5	9.2
32	16.6	2.3	7.0	16.7	2.5	8.3	14.7	2.5	9.0
37	16.3	2.7	7.2	17.0	2.7	7.7	13.3	2.6	10.1
45	15.0	3.1	7.8	15.5	3.0	8.8	12.5	2.9	10.2
54	13.9	3.4	7.6	14.4	3.1	9.0	11.5	3.1	7.2
65	13.7	3.1	7.2	12.9	3.2	7.8	12.8	3.2	8.5
79	14.9	2.9	9.1	11.2	3.4	8.0	11.8	2.7	9.3

한 시멘트 주도의 영향을 고려할 경우 조건 I 에서의 SD 45~65% 범위 또는 조건 II 에서의 SD 27~32% 범위가 가장 양호한 주도/flow 범위로

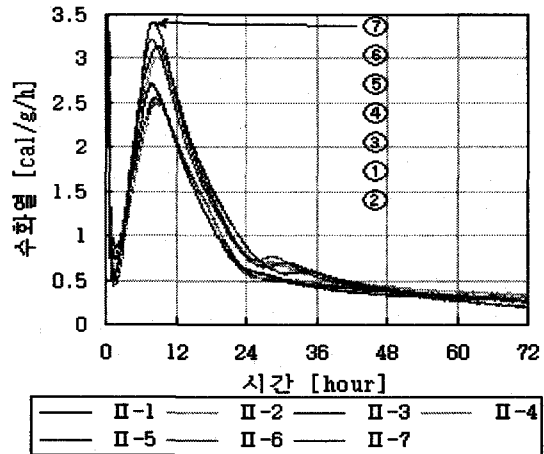
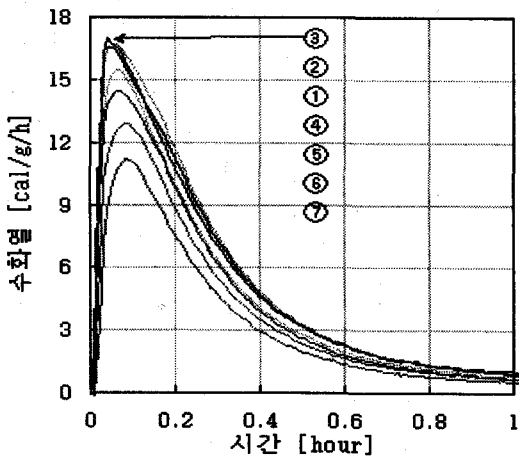
판단된다.

3) 미소수화열 분석

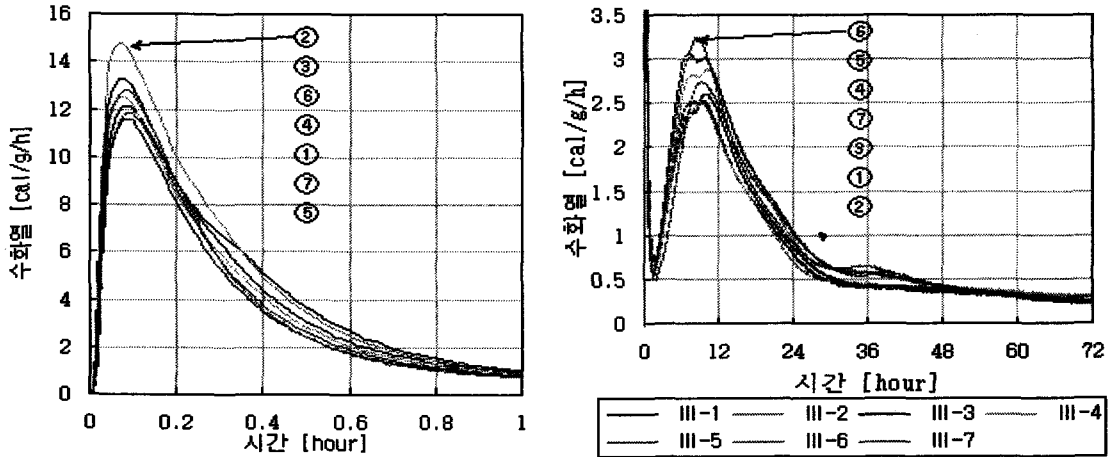
〈그림 1~3〉과 〈표 6〉에서 보여지는 바와 같이



〈그림 1〉 조건 I 의 미소수화열 그래프



〈그림 2〉 조건 II 의 미소수화열 그래프



〈그림 3〉 조건 III의 미소수화열 그래프

조건 I, II, III 모두 공통적으로 SD가 증가함에 따라 1차 peak가 감소하고 유사한 유도기를 거친 후 2차 peak는 오히려 SD가 증가함에 따라서 증가되고 있다.

일반적으로 제1peak로부터 제2peak에 이르는 2~4시간은 이른바 유도기로서 액상 중의 Na<sup>+</sup>와 K<sup>+</sup>의 농도가 높아지면 제2peak의 출현은 촉진되고 유도기는 짧아지는 것으로 알려져 있으나, 6, 7번 시멘트의 경우 SD가 증가함에 따라 수용성 알칼리가 상승되어 유도기가 길어진 것으로 판단된다.

또한 〈표 5〉의 시간에 따른 적산수화열 data를 살펴보면 초기 수화 직후 3시간까지는 SD가 높은 시멘트가 수화열이 낮으나 6시간 이후엔 정반대의 경향을 보여주고 있다.

이들 시멘트 SO<sub>3</sub> 조건별로 살펴보면, 〈표 6〉에서와 같이 각 조건별로 SD가 증가함에 따라 2차 peak 출현시간이 늘어나는 경향을 보여주고 있다.

특히, SD 54% 이상에서는 오히려 짧아지는 반대의 경향을 보여주고 있어 지나친 SD의 상승은 오히려 응결시간을 단축할 것으로 판단된다. 이는 syngenite 결정 생성량이 너무 많고 결정성장이 너무 커져서 시멘트 입자를 구속하기 때문인 것으로 판단된다.

또한 동일 SD별로는 석고투입 증가에 따라 2차 peak의 출현시간이 늦어지고 있다.

4) 응결시간

응결시간의 경우 앞에서의 미소수화열 분석과

일치하는 결과로 SD가 증가함에 따라 1차 peak가 낮고 유도기가 연장됨에 따라 지연되고 있으며, 또한 동일 SD 조건에서도 시멘트 SO<sub>3</sub>가 증가함에 따라 유도기가 증가하여 응결 또한 지연되고 있다.

5) 압축강도

강도 발현성은 SD 증가에 따라 저하되고 있으며, 이는 여러가지 원인이 있겠지만 근본적으로 투입된 클링커의 반응성에 따른 것이라고 생각된다.

본 실험 결과에서 살펴보면 1, 2, 4, 5번 클링커로 제조된 시멘트의 경우 SD에 크게 영향을 받지 않고 있으나, 3, 6, 7번 클링커로 제조된 시멘트는 일부 조건에서 심하게 강도 저하가 나타나고 있다.

전체적으로 28일 강도 저하폭에 비해 3일 강도 저하폭은 크지 않게 나타나고 있다.

〈표 7〉 SD변화 및 석고첨가에 따른 응결시간

SD	조건 I (SO <sub>3</sub> : 2.0)		조건 II (SO <sub>3</sub> : 2.25)		조건 III (SO <sub>3</sub> : 2.5)	
	초 결	종 결	초 결	종 결	초 결	종 결
27	2 : 50	5 : 02	3 : 15	5 : 28	3 : 10	5 : 27
32	2 : 57	5 : 08	3 : 15	5 : 31	3 : 08	5 : 23
37	2 : 48	5 : 02	3 : 17	5 : 32	3 : 01	5 : 20
45	3 : 01	5 : 20	3 : 21	5 : 36	3 : 06	5 : 26
54	3 : 10	5 : 22	3 : 25	5 : 42	3 : 14	5 : 36
65	3 : 00	5 : 15	3 : 22	5 : 34	3 : 00	5 : 14
79	2 : 55	5 : 14	3 : 20	5 : 36	4 : 41	6 : 49

〈표 8〉 제조 시멘트의 3, 7, 28일 압축강도

SD	Clinker			조건 I (SO <sub>3</sub> : 2.0)			조건 II (SO <sub>3</sub> : 2.25)			조건 III (SO <sub>3</sub> : 2.5)		
	C <sub>3</sub> S	f-CaO	T. A	3d	7d	28d	3d	7d	28d	3d	7d	28d
27	52.8	1.29	0.85	186	293	405	197	306	390	196	285	386
32	50.8	0.98	0.85	167	274	373	188	284	381	174	281	391
37	52.9	1.94	0.88	186	275	366	158	219	283	178	269	353
45	50.8	0.82	0.86	180	276	362	200	289	381	215	291	384
54	50.3	0.83	0.86	178	253	363	184	261	361	191	264	366
65	47.7	1.21	0.95	173	246	343	141	196	258	181	255	341
79	46.7	0.98	1.00	108	140	208	172	231	304	105	131	177

#### IV. 결 론

지금까지 당사의 SD별로 공정에서 생산된 클링커를 사용하여 석고첨가 3수준으로 시멘트를 제조하여 물성변화를 알아보았으며 그 결과를 축약하면 다음과 같다.

- 1) 제조시멘트의 수용성 알칼리 분석 결과 조건 I, II, III 모두 수용성 알칼리 함량이 SD에 비례하여 증가하였으며, 이는 황산염의 증가에 따라 알칼리가 우선적으로 SO<sub>3</sub>와 반응하여 수용성 alkali sulphate를 형성한다는 사실과 일치하였다.
- 2) 동일 Blaine에서 SD 증대에 따라 시멘트 분말도와 입도분포가 향상되었으며 주도가 낮아지고 flow가 상승되는 경향을 보여주었다. 이는 SD 증가에 따른 수용성 알칼리의 증가로

인해 C<sub>3</sub>A 반응성이 감소하는데서 기인하는 것으로 실험 결과를 토대로 당사에 적합한 SD값을 제시한다면 SO<sub>3</sub> 2.1%인 조건 I에서 45~54%의 SD값이 바람직하다고 판단된다.

#### 〈참 고 문 헌〉

1. 최상훈, 한기성, 정재동, "시멘트 중의 SO<sub>3</sub>의 존재상태와 물성", 한양대학교 산업과학연구소 (1991년).
2. ZKG No. 12/82, 4/83.
3. 정해문, 최상훈, "시멘트 클링커에 있어서 alkali와 SO<sub>3</sub>의 상호작용", 시멘트심포지엄 21회(1993년).
4. 임영수, 정현일, "석고형태별 시멘트 특성에 미치는 영향", 시멘트심포지엄 21회(1993년).