

## 국산 인산석고에 함유된 불순물들이 Portland Cement 의 수경성에 미치는 영향

인 신 환 · 정 형 진  
한국과학기술원 · 건축재료연구소  
(1981년 10월 17일 접수)

### Effects of Impurities Included in the Domestic Waste Phosphogypsum on Hydration of Portland Cement

Shin-Hwan Ihn and Hyung-Jin Jung  
Building Materials Lab., KAIST  
(Received October 17, 1981)

#### ABSTRACT

The effects of impurities, included in the by-produced phosphogypsum from the dihydrate process, on the hydration of portland cement were studied.

Six gypsums were adopted in this study; four different raw phosphogypsums from domestic fertilizer plants, a reprocessed phosphogypsum and a reagent grade pure gypsum.

Cements with differing  $SO_3$  content, were synthesized by grinding two different commercial clinkers and the above six gypsums together. The effects of the impurities were investigated by measuring the setting time, the non-evaporable water content, X-ray phase analysis of cement pastes and the compressive strength of cement mortar specimens.

It was found that the soluble  $P_2O_5$  known as one of injurious impurities on the hydration of portland cement, included in the domestic raw phosphogypsum exceeded by far the specified amounts of the Korean Industrial Standards (L9005), and retarded the setting time severely, thus the strength development of cement was delayed at the earlier stage of hydration.

#### 1. 서 론

오래전부터 석고는 시멘트의 응결조절제로서 유용하게 사용되어져 왔을뿐 아니라 적정량의 석고를 첨가함으로써 부수적으로 시멘트의 초기강도향상, 응결수축 및 팽창억제, 안정성 향상, 내화학성등의 특성을 얻을 수 있어<sup>(1)</sup> 시멘트제조에 필수 부원료로 사용되어지고

있다.

현재에는 화학공업의 부산물로 각종 화학석고가 배출됨에 따라 천연석고 자원이 없는 국가에서는 종래 시멘트용 첨가제로 수입에 의존하여 첨가하였던 천연 석고를 화학석고로 대체케 되었다.

우리나라도 1960년대 말부터 복합비료공장(Y 화학, J 화학)이 가동되면서 부산되는 인산석고자원을 보유하기 시작하였고, 1970년대 중반이후 N 화학이 가동됨에 따라 부산량이 배가 되었으며 또한 이의 정제기술

\*1981년 춘계총회 발표

이 도입되어 일부는 시멘트용으로 활용도 되어지고 있다. 그러나 부산되는 인산석고를 경제처리 없이 그대로 시멘트에 사용할 경우에는 시멘트의 응결시간을 과도하게 지연시키고, 초기강도 발현이 저조하다고 이미 보고된 바가 있다<sup>(2), (3), (4)</sup>.

특히, 재래식방식인 이수석고법에 의해 부산되는 인산석고중에는 인산석고의 재활용을 염두에 두고 최근 개발된 반수—이수석고법, 이수—반수석고법 등에 의해 부산되는 인산석고에 비해 불순물함량이 높기 때문에 적절한 경제처리를 거쳐야만 시멘트 응결조절제로 무리없이 사용할 수 있다고 알려져 있다.

본 연구에서는 모두 재래식방식인 이수석고법에 의해 부산되는 국내의 인산석고중에 시멘트의 수화에 나쁜 영향을 준다고 알려진 불순물의 함량상태 및 이를 경제처리 없이 그대로 사용하였을 경우, 시멘트의 수화에 미치는 영향을 관찰코져 하였다.

2. 실험방법

2-1. 시료의 종류 및 채취

실험에 사용된 클링커는 국내 H사와 S사의 제품으로 서울지역의 해당분쇄공장에서 각각 임의 채취하였으며, KSL 5120(포틀랜드시멘트의 화학분석방법)에 의해 화학성분을 분석하였다.

석고는 국내의 3개 비료공장에서 부산되는 폐인산석고 4종과 시약급석고 1종, 그리고 시멘트 첨가제용으로 국내 T사에서 인산석고를 경제한 경제석고 1종 등 모두 6종을 채취하였으며 각각의 출처는 Table 1과 같다.

2-2. 석고의 화학분석

Table 1. Origin of gypsums.

기 호	출 처
R (시약급석고)	일본 Wako 사, 1급 시약
TW (경제석고)	국내 T사 제품(Y 화학 폐인산석고 경제품)
YN	Y 화학 폐인산석고(배출직후 상태에서 채취)
NH	N 화학 폐인산석고(석고 야적장에서 장기간 야적되어 있던 것 채취)
JH-A	J 화학 폐인산석고(석고 야적장에서 장기간 야적되어 있던 것 채취)
JH-B	J 화학 폐인산석고(배출직후 상태에서 채취)

석고의 주성분은 KSL 9003(석고의 화학분석방법)에 의하였고, 시멘트의 수화에 영향을 준다고 알려진 불순물의 함량은 K. Murakami 가 제시한 방법에<sup>(3), (5)</sup> 의거. Molybdovanado phosphoric acid 법 및 Th-alizaline 법에 의해 비색법으로 정량하였다.

2-3. 시멘트의 제조

우선 클링커를 조크라셔에서 직경 약 2 mm 정도로 조분쇄하고, 각종 석고를 첨가하여 실험실용 스테인리스 스틸 블틸에서 Blain 치 3,200±50 을 목표로 미분쇄하여 시멘트를 제조하였다. 석고의 첨가량은 알루미나 함량이 적은 클링커 1의 경우는, 클링커자체의 SO<sub>3</sub> 함량과 석고 첨가에 의한 SO<sub>3</sub> 량을 합한 시멘트중의 SO<sub>3</sub> 함량이 3.0%이하(3.0%, 2.2%, 1.5%)가 되도록 첨가하였고, 클링커 2의 경우에는 3.5%이하 (3.5%, 3.0%, 2.5%)가 되도록 첨가하였으며, 첨가한 석고는 50°C 미만에서 함량이 필때까지 건조하여 부착수분을 제거한 이수석고(CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) 상태로 첨가하였다.

2-4. 일반물성 측정방법

- 가. 분말도 : KSL-5106(공기투과장치에 의한 시멘트의 분말도 시험방법)
- 나. 응결시간 : KSL-5103(시멘트의 응결시간 측정방법, 길도 아침에 의한 방법)
- 다. 압축강도 : KSL-5105(시멘트 모르타의 압축강도 시험방법)
- 라. 오오토클레이브 팽창도 : KSL-5107(시멘트, 오오토클레이브 팽창도 시험방법)

2-5. 비증발 수분량의 측정

각 시멘트 별로 w/c=0.35 로 시멘트 반죽을 준비하고 이를 23±1°C 및 RH 90%이상으로 조절된 항온습습 기속에서 24 시간 경치후 실온의 수조에서 수화시켰고, 각 수화기간별 수화경지는 아세톤 : 에틸알콜=1 : 1 혼합용액중에서 수화물을 약 5분간 침적시켜 그 용액중에서 미분쇄하고, 여과해서 용액을 분리시킨 후 건조하였다. 건조한 분말상태의 시료를 700°C 로 1 시간 가열후 무게감량을 측정하여<sup>(6)</sup> 비증발 수분량을 측정하였다.

2-6. X선 회절분석

전항의 방법과 동일하게 수화를 정지시킨 건조한 분말상태의 시료를 Philips 사의 X-ray diffractometer 에서 Cu target 와 Ni filter 에 의한 Cu Kα 선으로 회절 pattern 을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 클링커의 화학성분

분석결과에서 보면 시멘트를 제조할 때 클링커에 혼

Table 2. Chemical and mineral compositions of clinker

		clinker-1	clinker-2
Chemical analysis (wt. %)	Ig. loss	1.35	1.17
	Insol.	0.09	0.26
	SiO <sub>2</sub>	22.3	21.8
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.57	5.78
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.26	3.56
	CaO	63.1	62.2
	MgO	2.90	3.91
	SO <sub>3</sub>	0.83	1.25
	Na <sub>2</sub> O	0.12	0.15
	K <sub>2</sub> O	0.98	1.44
f-CaO	0.14	0.66	
Calculated comp- ound compositions (wt. %)	C <sub>3</sub> S	48.17	39.98
	C <sub>2</sub> S	27.68	32.43
	C <sub>3</sub> A	4.91	9.30
	C <sub>4</sub> AF	12.95	10.82

합하는 석고의 첨가량을 결정하는 주요인자중의 하나인 알루미늄 성분이 클링커 1의 경우는 비교적 낮은 편이었고, 클링커 2의 경우는 보통 포틀랜드 시멘트 type I에 해당하는 것이었다.

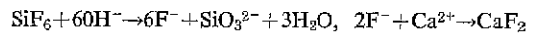
3-2. 석고의 화학성분

석고의 화학성분 분석은 석고의 주성분 함량과 인산 석고중에 포함된 불순물로서 시멘트의 수화에 영향을 끼친다고 알려진 미량성분에 대하여 주로 수행하였고 그 결과는 Table 2과 같다.

인산석고중에는 불순물로서 미량의 인산분, 불소분 및 유기물이 존재하는데<sup>(7)</sup> 유기물은 대부분이 인광석과 황산을 반응시켜 인산을 제조하는 과정에서 인광석을 부유시키는 화공약품(oleic acid와 diethylene triamine)으로, M. Sekiya의 실험결과 시멘트의 응결시간과 강도 발현에는 영향을 끼치지 않는다고 보고한 바가 있다<sup>(8)</sup>.

또한 인산석고중에 포함되어 있으며 시멘트의 수화에 영향을 미친다고 알려진 인산 및 불소분은 다음과 같은 형태로 인산석고중에 존재한다고 한다<sup>(9)</sup>.

이중에서 시멘트의 수화에 영향을 주는 것은 수용성이면서 석회와 화합하는 성질을 가진 것으로서 그중에서 수용성 불산염에 의한 영향은 다음과 같은 반응에 의하여 불용성의 CaF<sub>2</sub>가 클링커광물의 입자표면에 형성되어 시멘트의 수화를 일시적으로 억제하기 때문인 것으로 알려져 있다<sup>(10)</sup>.



또한 K. Murakami는 sodium silicofluoride에서 기인되는 수용성 F의 응결지연작용에 대해 다음과 같은 반응식을 제기하였다<sup>(10)</sup>.

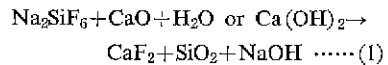


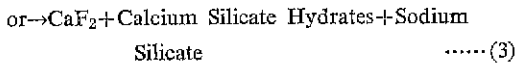
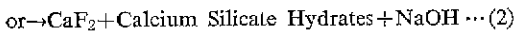
Table 3. Chemical analysis of various gypsums

	main components			impurities*				
	CaO	SO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	Aw-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ss-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	T-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ai-F	T-F
reagent grade gyp.	32.6	46.5	20.9	—	—	—	—	—
TW gyp.	30.1	43.5	18.6	0.0008	0.066	0.76	0.67	0.75
YN gyp.	30.2	43.7	19.2	0.56	0.43	1.13	0.95	1.22
NH gyp.	30.7	42.4	19.0	0.15	0.48	1.57	1.21	1.31
JH-A gyp.	30.7	41.2	19.6	0.077	0.47	0.81	0.51	0.58
JH-B gyp.	30.6	41.1	19.4	0.61	0.39	1.06	0.67	0.74

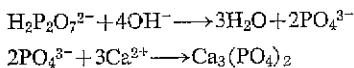
\* Aw-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ; the water-soluble P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> adhered to the surface of phoshogypsum.  
 Ss-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ; the water-soluble P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> substituted in the crystal lattice of phosfogypsum.  
 T-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ; total P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  
 Ai-F ; the water-insoluble F adhered to the surface of phosfogypsum.  
 T-F ; total F.

Table 4. Impurities included in the phosphogypsum

○ Insoluble Fluorides	
calcium fluoride, CaF <sub>2</sub>	
cuspidine, CaF <sub>2</sub> · 2SiO <sub>2</sub> · 3CaO	
○ Simple Soluble Fluorides	
sodium fluoride, NaF	
○ Complex Fluoroanions	
sodium fluosilicate, Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	
sodium fluoraluminate, Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	
sodium fluoroferrite, Na <sub>3</sub> FeF <sub>6</sub>	
○ Insoluble Monophosphates	
tricalcium phosphate, Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	
dicalcium phosphate hydrate, Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	
○ Soluble Monophosphates	
monocalcium phosphate hydrate, Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	
○ Polyphosphates	
calcium pyrophosphate, Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	
calcium acid pyrophosphate, CaH <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	
calcium acid tetraphosphate, Ca <sub>2</sub> H <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>13</sub>	



즉, 시멘트 반죽내의 높은 농도의 석회성분에 수용성 F가 반응하여 silica gel이나 규산칼슘수화물로 구성된 보호피막이 시멘트입자의 표면에 생성되어 일시적인 수화지연을 초래하는 요인이 되나, 이러한 생성물들은 포틀랜드시멘트의 수화생성물들과 동질적인 관계에 있으므로 시멘트의 다른 특성에는 해로운 작용은 없다고 설명하고 있다. 그러나 Kaji와 Tsuda의 실험결과<sup>(11)</sup>에서는 수용성 F에 의해 생성되는 CaF<sub>2</sub>가 시멘트의 인장강도를 현저하게 저하시키며 또한 수용성 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 함께 존재할때 그 현상이 더 뚜렷하였음을 보고하였다. 또한 수용성 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 인산석고중에 함유된 불순물중에서 시멘트의 수화에 가장 큰 영향을 끼친다고<sup>(7)</sup> 알려져 있는데, 시멘트 반죽내에서의 반응은 다음과 같다<sup>(9)</sup>.



즉, 높은 알칼리성의 시멘트 반죽내에 인산석고중에 포함된 수용성인산염이 혼입되면 이는 즉시 반죽내의 Ca<sup>2+</sup> 이온과 반응하여 불용성인 tricalcium phosphate를 형성하며, 이것이 크렁커광물의 표면에 불용성 피막을 형성하여 순수한 석고만 첨가하였을 때의 응결 지연작용보다도 훨씬 더 응결을 지연시키게 된다.

인산석고중에 포함된 수용성 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 석고결정의 표면이나 응집경들의 간극에 부착되어 있어 단순한 수세척이나 석회수 세정에 의해 제거시키거나 중화시킬 수 있는 것과, 석고 결정내부에 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>가 서로 치환되어 석고와 solid solution을 형성하여 존재하는 것이 있는데 이는 단순한 수세척이나 석회수 세정에 의해 제거가 힘들고, 이수석고를 하소하여 석고결정을 일단 와해시켜 석회로 중화시켜서 시멘트의 수화에 무해한 불용성 인산염으로 만드는 방법이 있는데, 대부분의 시멘트용 정제석고의 제조방법으로 채택되고 있다.

본 실험에서 수집 채택한 여러 석고의 성분분석 결과, 다량의 점토 광물을 함유한 일반적인 철원석고와는 달리 인산석고는 SO<sub>3</sub> 함량이 높은 화학석고의 특징을 나타내고 있으며, 각 석고들간에 그 함량차이는 크지 않았다. 또한 불순물의 함량은 동일공장에서 부산된 인산석고인 JH-A와 JH-B의 경우를 예를들어 비교해보면, 채취 방법에 따라 Aw. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 함량차이가 현저하였는데 이는 JH-A의 경우는 부산된 후 장기간 야외야적장에 방치되어 있는 동안 빗물등에 의해 상당한량의 Aw. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 제거되었음을 의미한다. 그러나 석고 결정내부에 고용되어 있는 수용성 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(Ss. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)의 함량차이는 슬식인산 제조과정중의 인광석의 분해 정도, 제조공정중의 문제등으로 차이가 있을 수 있으나 장기간 야적되어 있던것이나 부산된 직후의 것이나 그 함량에는 큰 차이가 없는 것으로 나타나고 있어 Ss. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 수세척에 의해 거의 제거가 안되고 있음을 알 수 있다. 또한 Table 3중에서 정제처리하지 않은 국산 폐인산석고중에 함유된 전체수용성 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(Aw. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+Ss. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)의 함량은 0.55~1.0% 정도로 KSL 90 05(시멘트용 인산정제석고)의 규정치(0.1%이하) 보다는 월등히 많았다.

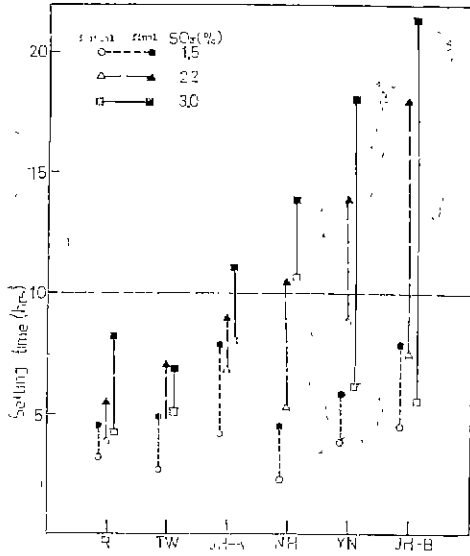
또한, Table 3중의 T.F-Ai. F는 각 석고중의 수용성 F에 해당하는 양으로 T.W 0.08%, YN 0.27%, NH 0.1%, JH-A 0.07%, JH-B 0.07% 정도로 YN 석고가 가장 많았으며 기타 석고들은 0.1%미만으로 비교적 적은양이었다.

### 3-3. 일반물성측정결과 및 토의

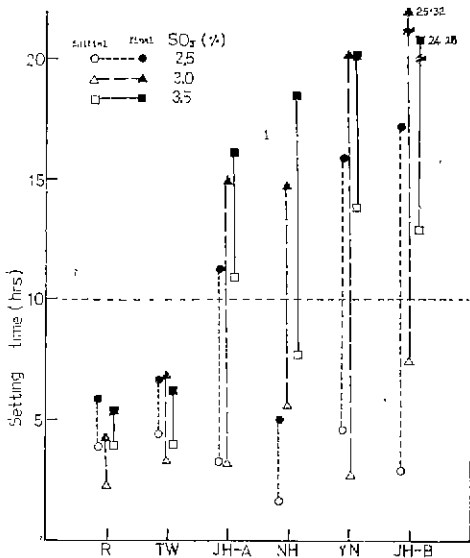
#### 3-3-1. 응결시간

사용한 클링커, 첨가한 석고의 종류 및 첨가량별로 제조한 시멘트의 응결시간을 길모아침에 의해 측정하였으며, 그 결과는 Fig. 1과 같다.

그림들에서 x축은 시멘트에 첨가된 석고중의 불순물로서 수용성 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 함량이 적은것부터 순서대로 나열하였는데 일반적으로 첨가된 석고중의 수용성 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 함



(a)



(b)

Fig. 1. Effect of added gypsums and SO<sub>3</sub> content on setting time of CL-1 cement (a) and CL-2 cement (b)

량이 큰 것일수록 응결이 과도하게 지연되고 있음을 나타내었고, 또한 정제처리하지 않은 인산석고의 경우, 그 첨가량이 많아질수록 응결지연이 심한 경향을 나타내었으며 SO<sub>3</sub> 함량에 따라 다르지만 응결시간이 10시

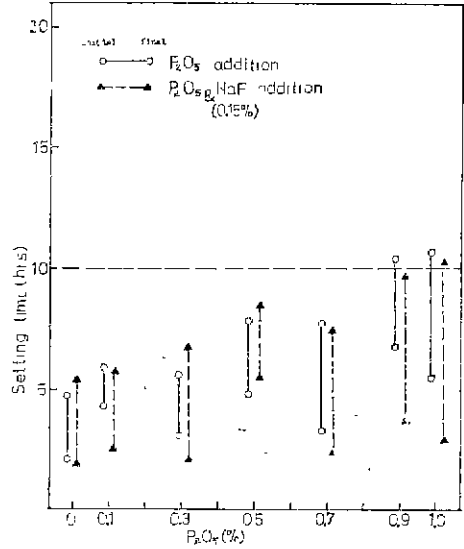


Fig. 2. Effect of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> & NaF addition on setting time of CL-2 cement containing reagent grade gypsum

간을 초과하는 것도 많았다.

Fig. 2는 불순물로서 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및 NaF가 cement의 응결에 미치는 영향을 알아보기 위한 실험으로, 클링커 2를 사용하여 클링커중의 SO<sub>3</sub>량을 포함한 시멘트 중의 SO<sub>3</sub> 함량이 3.0%가 되도록 시약급석고를 첨가해서 제조한 시멘트에 시약급 수용성 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(Phosphorus pentoxide; Wako사시약 1급)를, 0.1~1.0%(첨가한 석고 중량기준)가 되게 투입한 것과, 또한 앞서와 같은 방법으로 시약급 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가한 것에 다시 첨가할 석고의 0.15%가 되게 NaF(Sodium fluoride; Wako사시약 1급)를 첨가하였을 경우의 응결시간을 나타내고 있는데 첨가된 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 양이 증가할수록 응결이 지연되는 추세를 나타내고 있으며 또한 일정량(0.15%)의 NaF를 함께 첨가하였을 경우, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 단독첨가시 보다 특히 초결이 지연되는 현상을 나타내었다. 여기에서 첨가된 시약급 수용성 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 앞서 인산석고의 불순물 성분 중 Aw. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>에 해당되는 역할을 한다고 볼 수 있는데 전체수용성 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 함량은 실제의 인산석고의 경우와 거의 유사하나, 응결지연현상은 인산석고를 첨가하였을 때 처럼 과도한 응결지연현상은 나타나지 않았다. 이는 첨가된 수용성 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 시멘트 반죽물중의 알칼리성분과 즉시 반응하여 시멘트의 응결지연에 무해한 물질로 되기 때문이다. 이 결과를, 인산석고를 첨가하

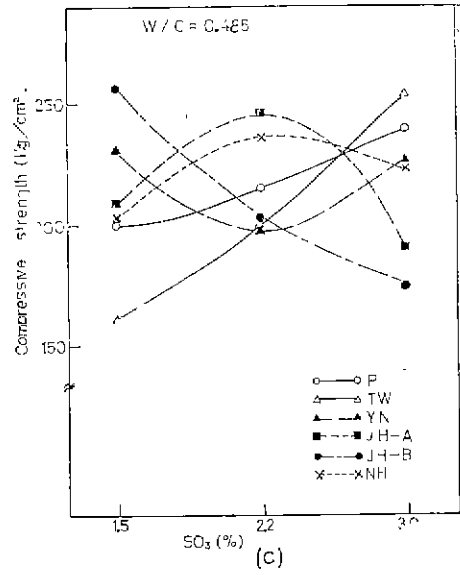
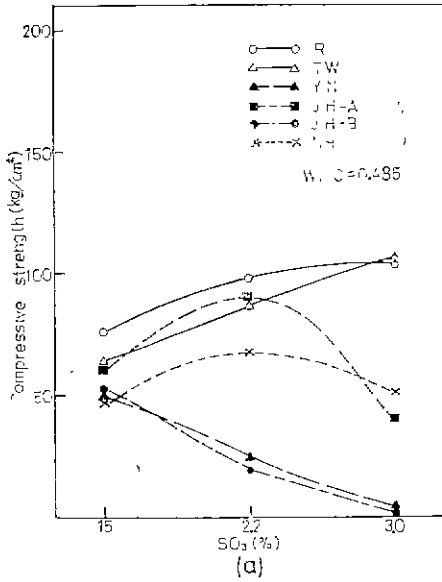
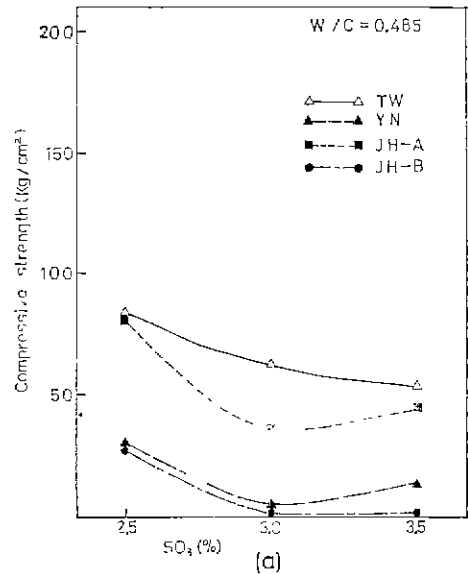
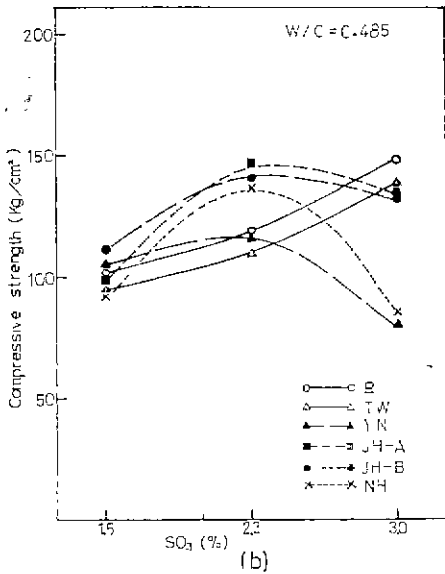


Fig. 3. Effect of added gypsums and SO<sub>3</sub> content on compressive strength of CL-1 cement mortars after 1 day (a), 3 days (b) and 7 days (c) hydration.



였을 경우와 비교해보면 인산석고를 첨가하였을 경우의 과도한 응결지연 현상은 석고결정표면에 부착되어 있는 Aw. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>에 의한 영향도 있지만 석고결정 내부에 고용되어 시멘트 반죽물내의 수분에 의해 인산석고가 용해되면서 방출되는 Ss. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>에 의한 영향이 추가되어 과도한 응결지연 현상이 일어나고 있다고 추정할 수가 있었다.

3-3-2. 압축강도

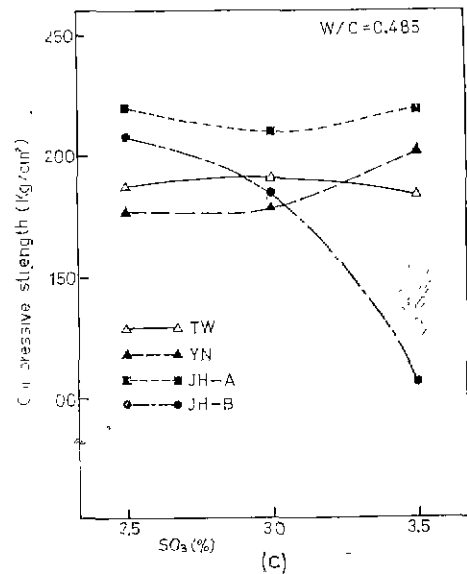
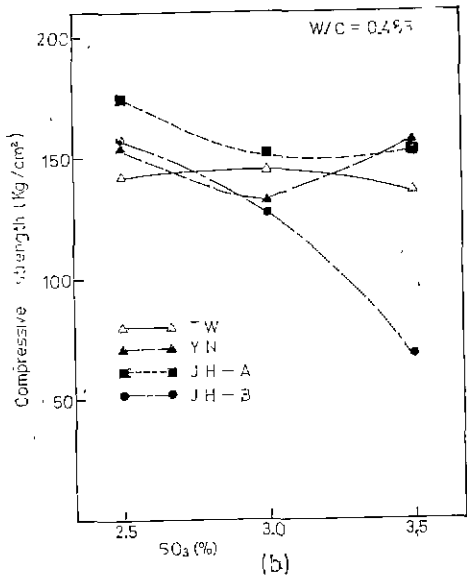


Fig. 4. Effect of added gypsums and SO<sub>3</sub> content on compressive strength of CL-2 cement mortars after 1 day (a), 3 days (b) and 7 days (c) hydration.

하였다. Fig. 3-(b)의 3일 강도에서는 시약석고나 경제석고를 첨가한 경우는 SO<sub>3</sub> 함량에 비례적으로 강도 특성이 상승되었으나, 인산석고를 첨가한 경우는 SO<sub>3</sub> 함량 2.2% 근처에서 최대강도를 나타내었고 이 부근

에서는 시약석고나 경제석고를 첨가하였을 때보다 강도가 더 높았다.

Fig. 3-(c)에서도 시약석고나 경제석고를 첨가한 경우는 앞서와 같은 경향이였으며, 인산석고의 경우는 그 경향이 일정치는 않으나 대체로 인산석고중의 불순물 함량이 많을 경우 SO<sub>3</sub> 함량이 2.2%를 초과하던 강도가 저하되는 경향을 나타내었다.

Fig. 4는 클링커 2를 사용한 경우로, Fig. 4-(a)에서 1일 강도는 대체로 불순물 함량이 많을수록, 또한 첨가한 석고의 양이 증가할수록 저하되는 경향을 보이고 있다. Fig. 4(b)의 3일 강도는 대체로 첨가한 석고의 종류 및 첨가량에 관계없이 거의 일정한 강도특성을 나타내고 있으나 첨가한 인산석고중에 불순물 함량이 비교적 많고, 또 그 첨가량이 컸을 경우(JH-B, SO<sub>3</sub> 3.5%)에는 초기 강도발현이 매우 부진한편이었고, 이 경향은 7일 강도에까지 그 영향을 미치고 있었다. 즉 첨가한 인산석고중에 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 양이 과다하고 또 첨가량이 높을 경우 응결지연에 의한 초기강도 저하후에는 3일, 7일의 강도까지 영향을 끼치고 있음을 알 수 있다.

이 결과는 앞서의 여러 연구자들의 실험결과에서도 지적된 바가 있었다(7, 13, 14).

그러나, W. Kobayashi 에 의하면 장기재형 (28일)에서는 시멘트의 강도가 석고중의 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 함량에는 거의 영향을 받지 않는 것으로 보고하고 있는데 (15), 실험결과에서 과도한량의 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 포함하지 않는 한 1일 강도를 제외한 3일, 7일 강도에서는 인산석고를 첨가한 경우도 순수 시약석고나 경제석고를 첨가하였을 경우와 동등하거나 또는 그 이상의 강도특성을 보이는 것도 있어, 인산석고의 첨가에 의한 1일강도의 부진은 인산석고에 의한 응결시간의 지연에 반비례한 경화시간의 부족에 기인된다고 볼 수 있으며 3일, 7일에 대해서는 어느정도 회복이 되고 있음을 알 수 있었다.

### 3-3-3. 오오토클레이브 팽창도

Fig. 5는 클링커 2에 각종 석고를 첨가하여 제조한 시멘트의 오오토클레이브 팽창도를 나타내고 있는데, 대체적으로 SO<sub>3</sub> 함량이 3.0~3.5%정도일때 가장 낮은 팽창율을 나타내었다.

일반적으로 포틀랜드시멘트의 응결지연에 필요한 석고의 첨가량은 SO<sub>3</sub>로서 1.1~1.3%정도이면 충분한 경우가 많으나 포틀랜드 시멘트에 첨가하는 석고는 응결을 조절하는 역할 이외에 초기강도를 높이고 팽창수축을 감소시키며 안정성, 화학저항성등을 개선시키는 특성이 확인되어 이러한 점에서 석고는 응결을 조절하는데 필요한 양 이상을 첨가하고 있다(1, 16).

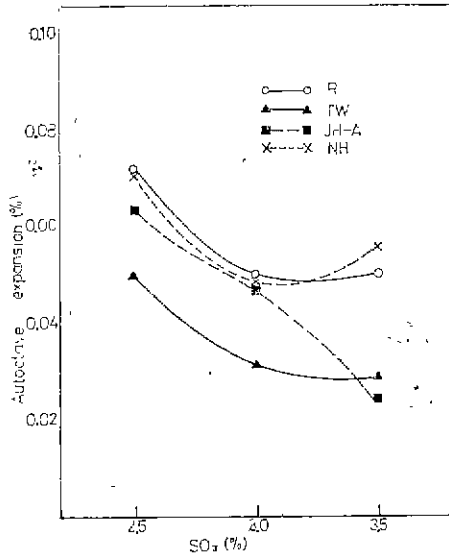


Fig. 5. Autoclave expansion of CL-2 cement mortars.

오오토 클레이브 팽창도 실험결과에서도  $SO_3$  함량이 3.0~3.5%일 경우에 가장 낮은 팽창을 보이고 있으나  $SO_3$  원으로서 인산석고를 첨가할 경우 불순물을 다량 포함한 인산석고의 경우에는 혼입되어 있는 불순물의 영향으로 과도한 응결지연과 그에 수반되는 초기강도의 저하가 현저하였다. 따라서 인산석고를 첨가할 경우 시멘트의 모든 특성에 적합하도록  $SO_3$  양을 조절하는 것이 어렵다는 것을 알 수 있었다.

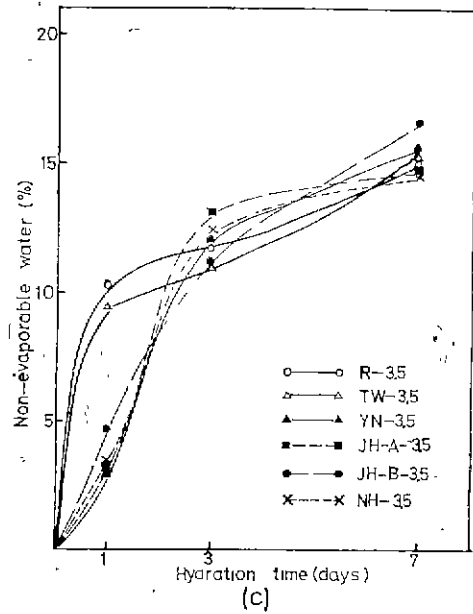
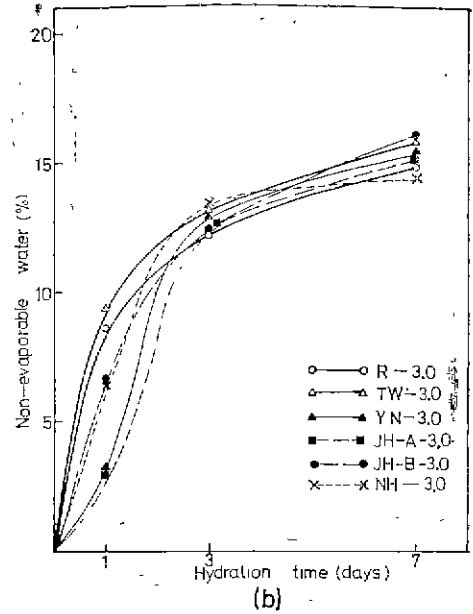
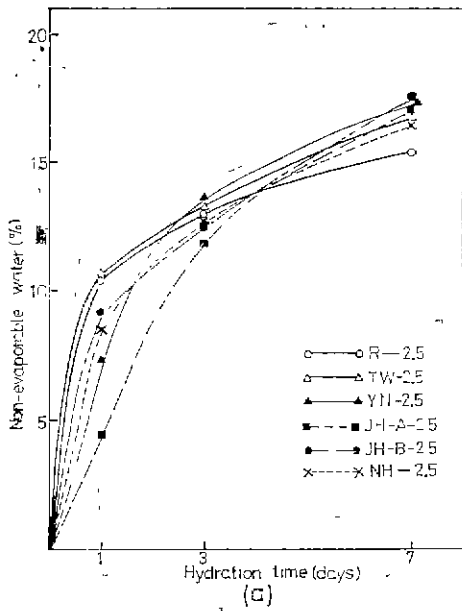


Fig. 6. Non-evaporable water content of CL-2 cement vs. hydration time.

- (a)  $SO_3$  content ; 2.5%
- (b)  $SO_3$  content ; 3.0%
- (c)  $SO_3$  content ; 3.5%

3-3-4, 비증발 수분량

Fig. 6에서 비증발 수분량은 대체적으로 수화 3일후에서는 첨가한 석고의 종류에 따라 그리 큰 차이는 없



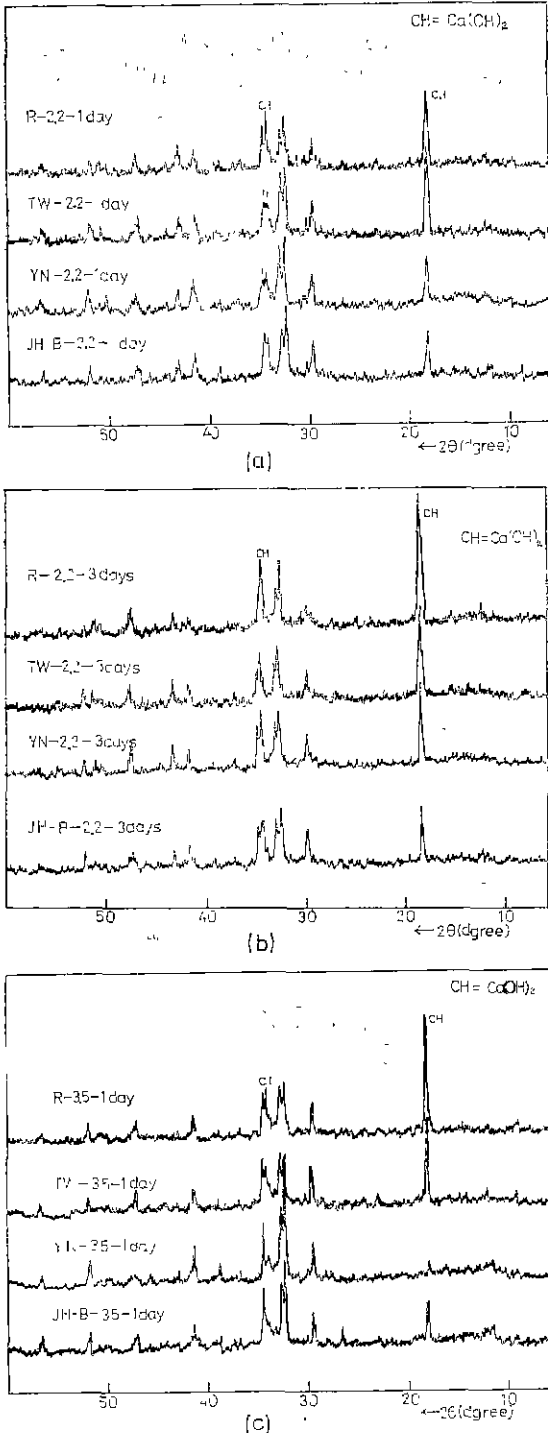


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of CL-1 cements after 1 day (a) 3days (b) and CL-2 cements after 1day (c) hydration

다고 볼 수 있으나 수화 1일의 경우는 첨가한 석고종에 불순물 함량에 따라 차이를 나타내고 있으며, 석고의 첨가량(SO<sub>3</sub> 함량)이 커질수록 차이가 심하였다. 즉 수화 1일의 경우, 첨가한 석고종에 포함된 불순물들의 작용에 의해 수화가 상당히 지연되고 있음을 확인할 수 있었다.

3-3-5. X선 회절분석

전항의 비증발 수분량 측정에 사용한 것과 동일한 방법으로 수화를 정지시킨 시료의 X선 회절분석도는 Fig. 7과 같다.

포틀랜드 시멘트가 상온에서 수화하게 되면 CSH로 표시되는 비정질 물질과 Ca(OH)<sub>2</sub> 및 ettringite 등의 수화물이 생성되는데<sup>(17)</sup>, X선 회절분석결과 가장 판별이 용이한 수화생성물 Ca(OH)<sub>2</sub>의 주 peak (d=4.90 Å, 2θ=18.1)의 intensity를 기준으로 하여 수화정도를 비교코져 하였다.

Fig. 7의 (a) (b)의 경우는 표준물질로서 MgO(d=2.10Å, 2θ=43.1)를 건조시멘트 중량비로 5% 첨가하여<sup>(8)</sup> 상대적인 peak intensity를 측정하여 수화정도를 비교하였는데 Fig. 7-(a)에서 수화 1일의 경우, Ca(OH)<sub>2</sub>/MgO peak intensity ratio는 R=3.1, T.W=3.9, JH-A=2.5, NH=2.0, YN=1.8, JH-B=2.4정도로, 인산석고를 첨가한 시멘트에서는 시약석고나 경제석고(T.W)를 첨가한 시멘트보다 수화 1일의 경우, 수화반응의 진전이 부진함을 나타내고 있었다.

Fig. 7-(b)에서 수화 3일후에는 인산석고를 첨가한 시멘트의 수화가 어느정도 진전되어 있음을 알 수 있으나 순수시약석고나 경제석고를 사용한 시멘트에서 나타내는 Ca(OH)<sub>2</sub>의 peak intensity에는 미치지 못하고 있어 인산석고를 첨가할 경우 수화 3일까지도 초기 수화반응의 부진이 어느정도 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. Fig. 7-(c)의 경우는 클링커 2를 사용한 시멘트의 수화 1일후의 X선 회절분석도로서 역시 인산석고를 첨가한 시멘트들과 시약석고나 경제석고를 사용한 시멘트들간에는 대표적인 수화생성물인 Ca(OH)<sub>2</sub> peak intensity에서 큰 차이를 나타내고 있어 인산석고를 첨가하였을 경우 수화 1일에서 수화반응의 부진을 다시 한번 확인할 수가 있었다.

4. 결론

- 1) 국내에서 부산되는 인산석고종에 함유된 불순물들은 같은 공장에서 부산되는 석고라도 배출상태 및 시기, 야적부위등에 따라 함량이 불균일하며 시멘트의 수화에 가장 영향이 큰 수용성 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 성분(Aw. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+Ss. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)은 부산후의 야적상태에 따라 0.55

- ~1.0%정도로 KLS 9005(시멘트용 인산정제석고)에 규정된 규정치(0.1%이하) 보다 월등히 많았다.
- 2) 인산석고중에 함유된 수용성  $P_2O_5$  성분중 석고결경 외부에 부착되어 있는 Aw.  $P_2O_5$  성분은 야적기간중의 빗물등에 의한 세척작용 또는 수세척에 의해 어느정도 제거가 가능하나, 석고 결정내부에 고용되어 있는 Ss.  $P_2O_5$  성분은 수세척에 의해 제거가 어려웠고, 국내에서 부산되는 인산석고중에는 이 Ss.  $P_2O_5$  성분량도 0.39~0.48%정도로 KS 규정치보다 3.9~4.8배나 초과하였다.
  - 3) 인산석고중의 수용성  $P_2O_5$ 의 양이 증가할수록 또한 인산석고의 첨가량이 증가할수록 응결지연현상이 과도했으며 그에 따라 초기강도(특히 1일 강도) 발현이 저조하였다.
  - 4) 시멘트용 첨가제로서 인산석고를 첨가할 경우, 인산석고중의 불순물 함유상태가 불균일하기때문에 시멘트중의  $SO_3$  함량을 시멘트의 제반특성치에 최적인 상태로 조절하는 것이 용이하지 못하므로 시멘트 품질의 균일성 및 안전성이 천연석고나 경제석고를 첨가할 때보다 열등한 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

- 1) 村上惠一, “新しい資源セッコウとその利用”. P.3 29, ソフトサイエンス社(1976).
- 2) K. Takemoto, M. Takaoka and S. Suzuki, “Utilization of Byproduct Gypsum for Portland Cement,” *Gypsum & Lime*, 33, 1631(1958).
- 3) K. Murakami, Report in meeting for study on “Utilization of Chemical Gypsum for Portland Cement,” (1968).
- 4) M. Nakahara, “The Problems of Byproduct Gypsum from Phosphoric Acid Process,” *Gypsum & Lime*, 99, (1969).
- 5) K. Murakami et. al., “Procedure for the Chemical Analysis of Impurities of Phosphogypsum,” *Gypsum & Lime*, 91, 249(1967).
- 6) R. Kondo and S. Ohsawa, “Studies on a Method to Determine the Amount of Granulated

Blastfurnace Slag and the Rate of Hydration of Slag in Cements,” 樂業協會誌 77(2), 42(1969).

- 7) D. Yamaguchi, “On the Making the Gypsum Byproduct in the Phosphoric Acid Process to be Suitable for a Regulator of the Setting Time of the Portland Cement,” *Gypsum & Lime*, 58, 152 (1962).
- 8) M. Sekiya, Report in meeting for study on “Utilization of Chemical Gypsum for Portland Cement” (1967).
- 9) Unpublished “Research Report” Salzgitter Industriebau Gesellschaft m. b. H., West Germany.
- 10) K. Murakami, Report in meeting for study on “Utilization of Chemical Gypsum for Portland Cement” (1967).
- 11) K. Kaji and T. Tsuda, “Fluoride and Phosphate Present in the the By-produced Gypsum of Phosphoric Acid Process,” *Gypsum & Lime*, 48, 164 ~165. (1960).
- 12) “Cement Additives,” Phosphorous & Potassium, (96), 36~37(1978).
- 13) K. Kobayashi, “Influence of the Impurities of Phosphogypsum on the Development of Strength and the Setting Time of Portland Cement,” *Semento Gijutsu Nenpo*, XVIII, 79~85(1963).
- 14) H. Mori and G. Sudo, “Influence of Phosphates on the Hardening of Portland Cement and Blastfurnace Slag Cement,” *Semento Gijutsu Nenpo*, X IV, 67(1960).
- 15) W. Kobayashi, “On the Improvement of Quality of Phosphogypsum,” *Gypsum & Lime*, 101, 199 (1969).
- 16) 宮澤 清, “セメントの  $SO_3$  量引き上げについて,” *Gypsum & Lime*, 97, 267 (1968).
- 17) 崔相紘, “시멘트의 수화반응”, 제 8 회 시멘트심포지움, P61, 한국요업학회, 한국양회공업협회(1980).