

# C<sub>3</sub>S 생성 반응에서 SO<sub>3</sub>의 거동

정 해 문\* · 최 상 흘

〈한양대학교 공과대학 무기재료공학과〉

## 1. 시멘트와 SO<sub>3</sub>

포틀랜드 시멘트 클링커는 석회석, 점토, 규석, 산화철 원료 등을 적당한 비율로 배합, 미분쇄하여 preheater 를 거쳐 rotary kiln 으로 보내져 약 1,450°C 의 고온에서 소성한 후, cooler 로 급냉하는 방법으로 제조한다. 이 클링커에 3~5%의 석고를 첨가해 미분쇄하면 포틀랜드 시멘트로 된다. 따라서 포틀랜드 시멘트를 구성하고 있는 주요 화학 성분은 CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이며, 그밖에 MgO, SO<sub>3</sub> 및 alkali 등이 약간 함유되어 있고 기타 미량 성분들이 포함되어 있다. 이 중 SO<sub>3</sub>는 클링커 분쇄시 첨가되는 석고로부터 들어가는 것과 클링커 내에 들어 있는 것으로 구분할 수 있다. 클링커 분쇄시 석고의 첨가는 응결 지연 효과 뿐만 아니라 오늘날에는 초기 강도의 증진, 화학 저항성 개선, 건조 수축 감소, 분쇄 조제로서의 역할 등 시멘트 제조에 있어 빼놓을 수 없는 기술로 정착하였다.

클링커 중에 포함되어 있는 SO<sub>3</sub>는 원료 광물과 연료로 사용되고 있는 석탄에서의 S의 유입 등으로 혼입된다. SO<sub>3</sub>는 시멘트 광물의 생성 반응은 물론 kiln 내의 coating 유발 등 시멘트 kiln 운전 조작에도 큰 영향을 미치고 있다. SO<sub>3</sub>는 단독으로 존재하기 보다는 alkali 혹은 CaO와 결합하고 시멘트 kiln 내의 클링커링 과정도중 분해, 증발, 응축의 재순환 과정 등으로 복잡한 반응을 일으키고 있다. 시멘트 클링커링 과정 중의 SO<sub>3</sub>에 관해서는 70년대 이후 광화

제 측면과 특수 시멘트 개발의 측면에서 많은 연구가 진행되어 왔다.

## 2. SO<sub>3</sub>에 의한 소성 온도 저하

C<sub>3</sub>S는 1,300°C 이상의 온도에서 C<sub>2</sub>S와 CaO의 고상 반응으로도 생성이 되긴 하지만 그 반응속도는 매우 느리다. 실제 시멘트 클링커 제조시에는 1,250°C 이상의 온도에서 생성되는 액상의 존재로 인해 C<sub>3</sub>S 생성 반응을 촉진시키고 있다. 즉, C<sub>3</sub>S는 비교적 저온에서 생성된 C<sub>2</sub>S와 CaO가 클링커 액상으로 용해되어 확산하여 과포화되어 석출한다고 알려져 있다.<sup>1)</sup>

클링커 액상에 MgO, SO<sub>3</sub>, alkali 등과 같은 minor 성분이 존재하면 클링커 액상의 물성을 변화시키므로 이러한 minor 성분의 존재는 C<sub>3</sub>S

Table 1. Effect of SO<sub>3</sub><sup>8)</sup>

Firing temp. (°C)	SO <sub>3</sub> (%)	Number of atoms in the cell				Alite phase
		Mg	Al	Fe	S	
1450	0.4	0.87 (0.05)	1.41 (0.09)	0.77 (0.07)	--	M <sub>3</sub>
	1.6	0.99 (0.05)	2.06 (0.18)	0.94 (0.07)	0.17	M <sub>1</sub>
1600	0.4	0.79 (0.04)	1.28 (0.07)	0.55 (0.06)	0.00	M <sub>3</sub>
	1.6	0.81 (0.06)	1.48 (0.25)	0.58 (0.07)	0.12	M <sub>1</sub> (core)
		0.84 (0.03)	1.23 (0.15)	0.56 (0.04)	0.05	M <sub>3</sub> (perihery)

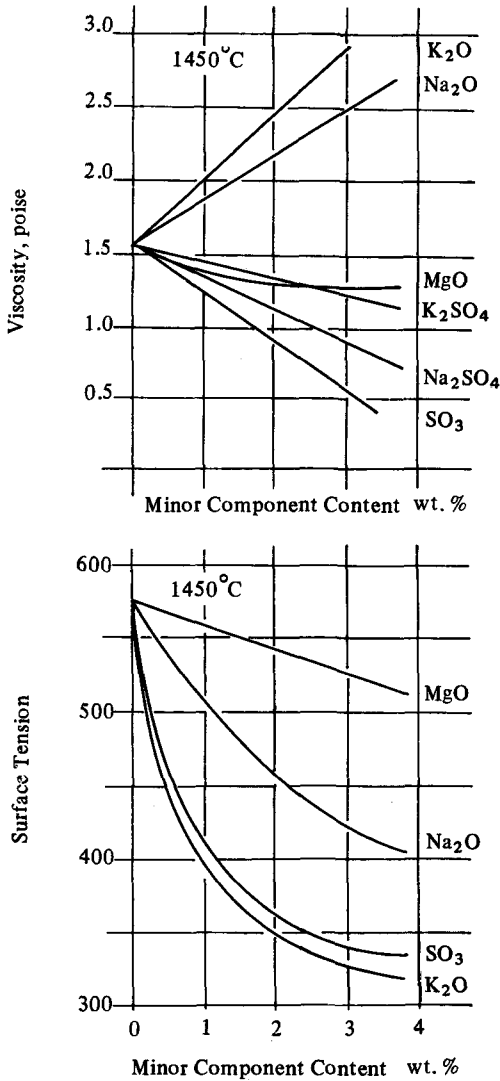


Fig. 1. Isotherm of viscosity & surface pressure in clinker melt in presence of various minor components<sup>2)</sup>

생성 반응에 중요한 역할을 하게 된다. Butt와 Timashev 등은 클링커 액상에 minor 성분이 존재할 때의 물리적 성질의 변화에 대해서 연구했는데<sup>2)</sup> Fig.1에서 보이는 것과 같이 여러 minor 성분을 첨가함에 따라 표면 장력과 점도가 변화하는 것을 관찰하였다. 즉 K<sup>+</sup>와 Na<sup>+</sup>와 같이 이온 반경이 크고 전하가 작은 이온은 점도를 증가시키고 작은 반경과 높은 electric char-

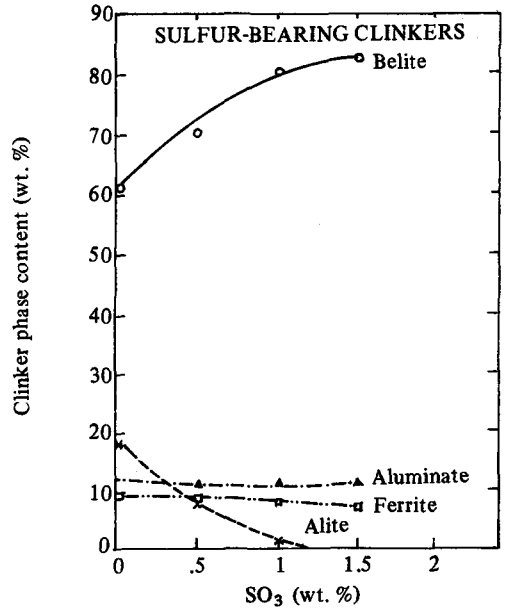


Fig. 2. Actual quantitative phase contents (mean value) of beliterich cement clinkers as a function of sulfate<sup>6)</sup>

ge를 갖는 이온은 점도를 감소시킨다. 클링커 용액의 점도값이 작게될 때 광화 효과가 커지게 되는데, 이는 용액의 점도가 감소하게 되면 CaO와 C<sub>2</sub>S의 용해 속도가 커지게 되므로 C<sub>3</sub>S생성을 촉진시키기 때문이다. 또한 표면 장력은 반응하는 입자와 액상간의 wetting력과 분산성의 척도이다. 따라서 SO<sub>3</sub>가 첨가됨에 따른 광화 효과는 클링커 용액의 생성 온도를 낮추주고 표면 장력과 점도가 SO<sub>3</sub>가 첨가되지 않았을 때보다 더 낮아지기 때문이다. 원료에 CaSO<sub>4</sub>의 첨가에 따른 광화제 효과<sup>3)</sup>에 대해서는 소련 학자들이 많이 발표했다. 석고는 액상 출현 온도를 100°C 정도 낮추어 주고 액상의 점도와 표면 장력을 낮추어 주며 대개 클링커의 질은 SO<sub>3</sub> > K<sub>2</sub>O + Na<sub>2</sub>O의 조건, 즉 적어도 SO<sub>3</sub>가 알칼리보다 과잉일 때 더 좋아진다. 그러나 석고를 광화제로 사용할 때 sulfatic된 alite는 수화성이 낮아지고 게다가 MgO없이 Al<sup>3+</sup>와 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>가 존재하면 클링커의 질이 떨어지며 적당량의 MgO가 있어도 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>가 존재하거나 SO<sub>3</sub>가 과잉일 때면 C<sub>3</sub>S의 생성을 저해시킨다.<sup>3)</sup> 이러한 현

상은 Gutt와 Smith<sup>4)</sup>도 보고한 바 있고 본 연구실에서도 같은 연구 결과<sup>5)</sup>를 얻은 바 있다.

### 3. C<sub>3</sub>S 생성에 미치는 SO<sub>3</sub>의 영향

시멘트 클링커 화합물 생성 반응에 미치는 SO<sub>3</sub>의 영향에 대해서 연구된 결과들을 보면, Gies와 Knöfel 등은<sup>6)</sup> Fig. 2에 나타난 것 같이 SO<sub>3</sub>가 많아지면 alite의 양은 줄어들고 Belite의 양이 늘어남, belite가 alite보다 더 많은 sulphur를 고용한다고 하였고 Maki<sup>7-8)</sup>는 Fig. 3에서 보이는 바와 같이 MgO는 alite를 M<sub>3</sub> 상으로, SO<sub>3</sub>는 M<sub>1</sub> 상으로 안정화시키고 SO<sub>3</sub>는 alite의 불안정 성장을 촉진한다고 하였다. 즉, SO<sub>3</sub>의 함량이 증가하면 alite의 결정은 불안정 성장하여 포유물을 대량으로 취해 거대해지고 형태가 불규칙한 M<sub>1</sub> 상으로 된다고 하였고 또한 SO<sub>3</sub> 함량의 증가에 따라 alite내의 불순물 농

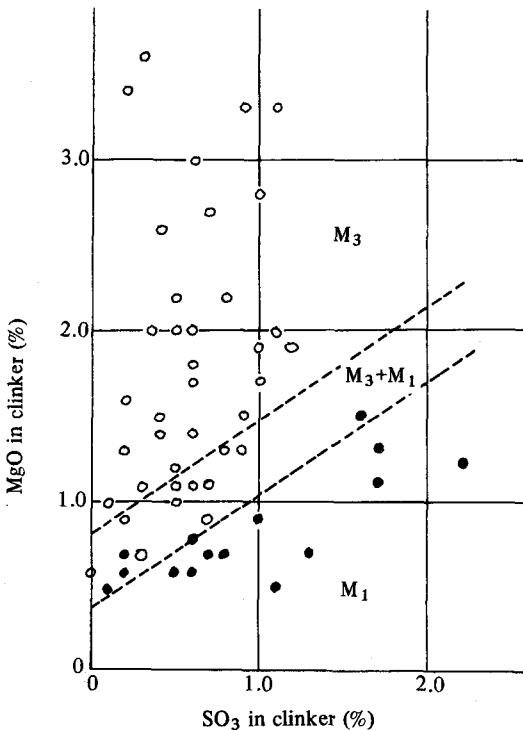


Fig. 3. Phase constitution of alite against MgO and SO<sub>3</sub> contents in works portland clinker<sup>7)</sup>

도도 증가하는 경향을 관찰하였는데 Table 1에서와 같이 특히 Al의 경우 현저하였다고 하였다.

각 클링커 화합물에 대한 SO<sub>3</sub>의 고용량을 보면 Ghose<sup>9)</sup> 등은 Fig. 4에 보이는데로 alite에 분해를 일으키지 않는 S의 고용 한계는 0.05~0.10%라고 하였고 interstitial에는 0.1~0.2% 정도로 belite보다 적은 함량이 고용되는 데 이는 alkali sulfate의 형태로 존재하기 때문이라고 하였다.

클링커에서 SO<sub>3</sub> 함유 광물은 alkali가 존재할 경우 (K, Na)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 형태로 우선적으로 결합하는데 SO<sub>3</sub> ≥ K<sub>2</sub>O + Na<sub>2</sub>O로 된다면 같은 비의 산화물로 두 sulfate를 포함하고, 반대의 경우 3K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 된다.<sup>10)</sup> CaSO<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>계에서의 2CaSO<sub>4</sub> · K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>는 1,011°C까지 안정한데 K와 SO<sub>3</sub>가 많은 클링커의 냉각 과정 중에 생성될 수 있다.<sup>4)</sup> 또한 3CA · CaSO<sub>4</sub>는 약 1,400°C까지 안정하지만 알칼리가 존재하거나 낮은 A/F비에서는 생성이 방해된다. 그리고 2C<sub>2</sub>S · CaSO<sub>4</sub>는 900°C부터 생성되기 시작하고 1,298°C 이상에서는 α-CaSO<sub>4</sub>와 α'-C<sub>2</sub>S로 분해된다.<sup>1)</sup>

본 연구실에서는 C<sub>3</sub>S 광물의 생성 반응에 미치는 SO<sub>3</sub>의 영향을 보기 위해 SO<sub>3</sub> 원을 바꾸어 첨가량, 소성 온도 및 소성 시간 등의 변화에 따른 거동을 검토하였다.<sup>12)</sup>

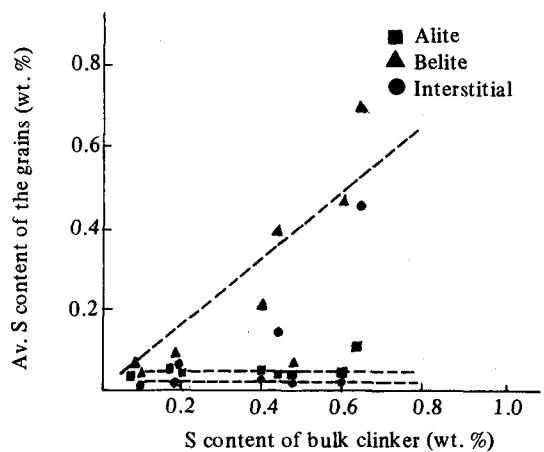


Fig. 4. Variations in average S-content within each clinker phase versus the bulk clinker S-content<sup>9)</sup>

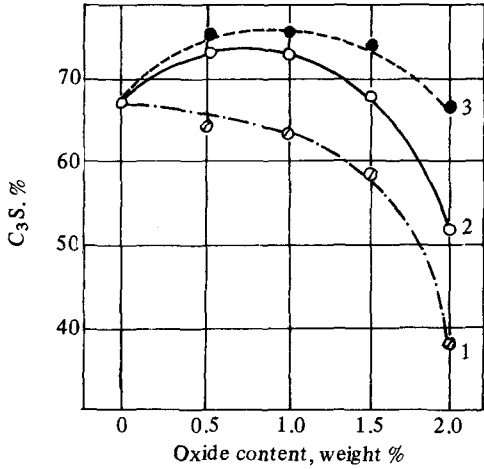
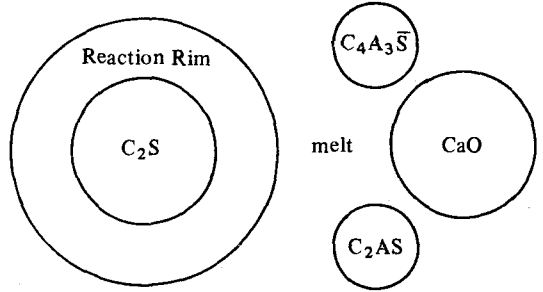


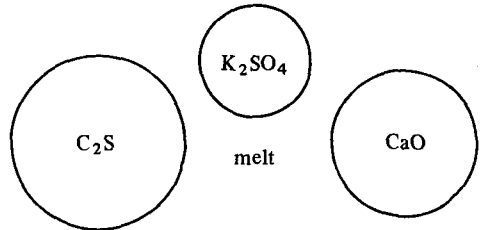
Fig. 5. The C<sub>3</sub>S content in clinker, depending on the amount; 1-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 3-SO<sub>3</sub><sup>2)</sup>

K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 첨가하였을 경우 C<sub>3</sub>S 생성을 촉진하고 6 wt%까지 첨가하여도 C<sub>3</sub>S의 생성을 방해하지 않았다. 또한 K<sub>2</sub>O와 SO<sub>3</sub>로 첨가했을 경우 K<sub>2</sub>O가 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 결합하고도 남아 있을 경우 C<sub>3</sub>S의 생성을 저해시켰다. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 CaSO<sub>4</sub>로 첨가할 경우 어느 한계까지는 C<sub>3</sub>S 생성 반응을 촉진하지만 그 이상이 되면 C<sub>3</sub>S 생성을 방해하였다. C<sub>3</sub>S의 생성을 방해하지 않는 SO<sub>3</sub>의 한계는 클링커내의 잔존량으로 약 1.7% 정도였고 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 CaSO<sub>4</sub>를 2wt%와 3 wt% 첨가시 C<sub>3</sub>S의 결정이 크게 비대 성장하였으며 이는 SO<sub>3</sub> 첨가로 인한 표면 장력과 점도의 감소로 인해 1,400℃ 이하의 온도에서 C<sub>3</sub>S가 생성하고 온도가 올라가면서 큰 C<sub>3</sub>S의 입자가 작은 C<sub>3</sub>S의 입자를 포획하기 때문인 것으로 보인다.

SO<sub>3</sub> 첨가량이 많아짐에 따라 클링커 용액의 점도값과 표면 장력값이 계속 낮아지므로<sup>2)</sup> C<sub>3</sub>S의 생성을 더욱 촉진시킬 것으로 생각되나 Fig. 5에서 보이듯이 어느 한계량까지는 C<sub>3</sub>S생성이 많아지나 그 한계가 넘어서면 C<sub>3</sub>S생성이 줄어든다. 이러한 양상은 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>에서도 볼 수 있다. 소성성을 저하시키지 않는 한도내에서 SO<sub>3</sub>는 광화제 작용을 해 C<sub>3</sub>S 생성을 촉진시키지만 SO<sub>3</sub>량이 과잉일 경우 C<sub>3</sub>S의 생성이 저하되는 것에



[(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 경우 : reaction rim의 생성  
CaSO<sub>4</sub>의 경우 : C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S-bar와 C<sub>2</sub>AS 등의 중간상 생성으로 CaO포획 → C<sub>3</sub>S 생성 방해



K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액은 clinker melt와 immiscible → C<sub>3</sub>S 생성 방해 안함

Fig. 6. Burnability deteriorating model in presence of SO<sub>3</sub>

대해서는 확실한 설명이 부족한 상태이다. 이에 대한 해석으로서 Akhmedov<sup>13)</sup>와 Park 등<sup>14)</sup>은 C<sub>2</sub>S 표면층에 n(C<sub>2</sub>S)·CaSO<sub>4</sub>라는 reaction rim의 생성 때문이라고 하였으며 Gutt와 Smith 등<sup>4)</sup>은 SO<sub>3</sub>가 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 복합적으로 작용하여 C<sub>3</sub>S의 생성을 억제한다고 보고하고 있다.

본 연구실의 결과에서 어느 한계 이상, 즉 C<sub>3</sub>S가 전혀 생성되지 않은 과량으로 첨가되었을 때 다음과 같은 기구를 생각할 수 있다 (Fig.6 참조). CaSO<sub>4</sub>와 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 첨가의 경우 출발 물질의 화학 조성은 같았지만 다른 양상을 보이는데 CaSO<sub>4</sub>로 첨가했을 때는 Calcium aluminate와 CaSO<sub>4</sub>의 안정한 고용체인 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S-bar가 1,000℃ 이하에서부터 생성되어 1,450℃까지 많은 양 잔존하고 있고 또한 중간상인 C<sub>2</sub>AS도 1,450℃까지 잔존하다 1,450℃에서 30분 소성 시간을 주었을 때 분해하였다. 일반적으로 C<sub>2</sub>AS는

900~1,100°C 사이에서 생성되어 분해된다고 알려져 있으나 많은 양이 분해되지 않고 남아있는 것으로 보아  $\text{SO}_3$ 가  $\text{C}_2\text{AS}$ 의 안정한 온도 영역을 넓혀 주는 것이라 생각된다. 따라서  $\text{CaSO}_4$ 로 첨가되었을 경우 이러한 중간상이 생성되어 1,450°C까지 분해되지 않고 남아 있어  $\text{C}_3\text{S}$  생성 반응에 참여할  $\text{CaO}$ 가 포획되어  $\text{C}_3\text{S}$  생성에 참여하지 못하기 때문이라 생각된다. 또한  $\text{SO}_3$ 의 단독 영향을 관찰하기 위해 선택한  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 경우,  $\text{CaSO}_4$ 와는 달리  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 와  $\text{C}_2\text{AS}$ 가 저온에서 생성되긴 하였지만 1,300°C이상의 온도에서 분해되었다. 이는 중간상의 생성이  $\text{CaSO}_4$ 로 첨가했을 경우보다 적기 때문으로 보이는데  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 와 같은 중간상은  $\text{CaSO}_4$ 와의 고용체로  $\text{SO}_3$ 와  $\text{CaO}$ 를 각각 첨가하였을 때가  $\text{CaSO}_4$ 를 단미로 첨가했을 때보다  $\text{CaSO}_4$ 의 생성이 적기 때문인 것 같다. 이렇게  $\text{CaO}$ 와  $\text{SO}_3$ 의 반응으로 생성된  $\text{CaSO}_4$ 가 1,300°C 이상의 온도에서부터 보여 1,450°C까지 남아 있었다. 그러므로 이 경우에는 중간상의 생성으로 인한  $\text{CaO}$ 의 포획보다는 reaction rim으로 인한  $\text{C}_2\text{S}$ 의 용해 방해현상 때문으로 보인다. 즉 이는  $\text{CaO}$ 와  $\text{SO}_3$ 의 반응으로 생성된  $\text{CaSO}_4$ 가  $\text{C}_2\text{S}$ 에 농축되어 reaction rim을 형성하여  $\text{C}_2\text{S}$ 의 클링커 용액으로의 용해를 방해하기 때문으로 보인다.

이에 반해  $\text{K}_2\text{SO}_4$ 는 다른 상들과 반응하지 않고 클링커 용액 생성 이전 온도에서 녹아서 클링커 용액과는 immiscible하게 존재하므로<sup>15)</sup>  $\text{C}_2\text{S}$ 와  $\text{CaO}$ 가 클링커 용액으로의 용해를 방해하지 않기 때문으로 보인다.

#### 〈참 고 문 헌〉

1. R. Kondo, S. H. Choi, "Mechanisms and Kinetics of Portland Cement Clinker Formation for a Example of the Solid State Reaction in the Presence of Liquid Phase", 5th I.C.C.C., Vol. 1, pp. 163, (1968).
2. Y. M. Butt, V. V. Timashev, "The Mechanism of Clinker Formation Process and Ways of Modification" 6th I.C.C.C., pp. 3 (1974).
3. R. Bucchi, "Influence of the Nature and Preparation of Raw Materials on the Reactivity of Raw Mix" 7th I.C.C.C., Vol. I, Sub-Theme 1-1, (1980).
4. W. Gutt, M. A. Smith, "Studies of Sulphates in Portland Cement Clinker", Cem. Tech., Vol. 2, pp. 143 (1971).
5. K. S. Han, S. H. Choi, "Effect of MgO and  $\text{SO}_3$  on the Formation of Cement Clinker", Proc. 2nd NCB Inter. Seminar. Cem. Build. Mater., Vol. 4, IX-54 (1989).
6. A. Gies, D. Knofel, "Influence of Sulfur on the Composition of Belite-Rich Cement Clinkers & the Technological Properties of the Resuting Cements", C.C.R., Vol. 17, pp. 317 (1987).
7. I. Maki, "Relationship of Processing Parameters to Clinker Properties; Influence of Minor Components" 8th I.C.C.C., Vol. 1, Sub-Theme 1-2 (1986).
8. I. Maki, "Effect of MaO &  $\text{SO}_3$  on the Fine Textures of Alite", 第 45 回 セメント技術大會講演集, pp. 8, (1991).
9. A. Ghose, "Distribution of Minor Elements in Cement Clinkers-Macroscopic and Microscopic Variations", Wor. Cem. Tech., pp. 441 (1980).
10. T. F. Newkirk, "Effect of  $\text{SO}_3$  on the Alkali Compounds of Portland Cement Clinker", RP 2261, J. Res. N.B.S., Vol. 47, pp. 349, (1951).
11. W. Gutt, M. A. Smith, "A New Calcium Silicosulphate", Nature, Vol. 210, pp. 408, (1966).
12. 정해문, 최상훈, 한기성, 정재동, "시멘트 클링커 생성 반응에 미치는  $\text{SO}_3$ 의 영향" 한국요업학회 춘계 학술발표회 발표 (1991).
13. M. A. Akhmedov, "Influence of Sulphates on the Formation of Tricalcium Silicate in Liquid Phase", Uzbeksk Khim. Zh., Vol. 10, pp. 8, (1967).
14. E. K. Lim, B. C. Park, "Effect of  $\text{SO}_3$  on Calciumsilicate Formation (II)" J. Kor. Ceram. Soc., Vol. 20, pp. 297 (1983).
15. F. P. Glasser, J. Marr, "Sulphates in Cement Clinkering; Immiscibility between Sulphate and Oxide Melts at 1350°C", C.C.R., Vol. 10, pp. 753 (1980).