

석고의 종류 및 분쇄, 저장온도가 시멘트 특성에 미치는 영향

강승규* · 남기웅 · 김남중 · 민경소 · 정호수

(라파즈한라시멘트(주) 기술연구소)

1. 서 론

시멘트 클린커 분말을 물과 혼합하면 급격히 반응하므로 응결 조절을 위해 일정량의 석고를 첨가한다. 석고의 첨가량은 클린커의 광물조성과 시멘트 분말도에 따라 최적치가 있으며 C_3A 및 alkali가 많은 시멘트의 경우 응결이 빨라지므로 석고의 첨가량을 증가시켜야 한다.

그러나 석고는 시멘트 분쇄 및 저장 중 탈수가 일어나 반수석고 또는 가용성 무수석고로 전이하며, 전이량이 일정량 이상일 경우 시멘트를 물과 혼련시 단시간내에 이수석고로 석출하여 일시적으로 약한 구조체를 형성하는 위응결의 주원인이 되기도 한다. 또한 시멘트는 silo 저장시 석고 탈수에 의해 방출된 수분이 미세한 시멘트 입자와 반응하여 초기강도의 저하 및 위응결을 촉진할 뿐만 아니라 silo내의 coating 및 lump 형성의 원인이 된다. 따라서 시멘트의 분쇄 및 저장시 적절한 온도관리가 요구된다.

본 연구에서는 시멘트 온도관리 및 석고 배합비 조정 등을 위한 기초연구로서 당사에서 사용

하는 화학석고, 천연석고, 배연탈황석고에 대한 온도 및 유지시간에 따른 석고의 특성변화에 대해 검토하고 석고의 종류 및 탈수정도, 첨가량 등의 변화가 시멘트의 물리적 특성에 미치는 영향에 대해서 검토하였다.

2. 실험

2.1 출발원료

〈표 1〉에 클린커 및 당사에서 사용하는 천연석고, 화학석고(인산석고), 배연탈황석고의 화학성분을 나타내었다. 석고의 화학성분은 화학석고 및 배연탈황석고가 천연석고에 비해 CaO가 약간 높고 SO_3 가 약간 낮은 특성을 보이고 있으며 수분 함유량은 각각 10%, 12.5%로 천연석고에 비해 높은 값을 보이고 있다.

2.2 실험방법

〈표 2〉에 실험의 각 항목별 개략적인 내용을 나타내었다.

〈표 1〉 클린커 및 석고의 화학성분

구 분		화 학 조 성 (wt.%)								비 고	
		Ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	(f-CaO)	형 태	수 분
클린커	#1 Kiln	0.44	22.11	5.63	3.11	63.92	3.42	0.28	0.70	-	-
	#2, 3Kiln 혼합	0.46	21.67	5.57	3.19	63.51	3.91	0.32	0.65	-	-
석 고	화학석고	21.10	2.42	0.60	0.20	33.49	0.37	42.57	-	pellet	10.0%
	천연석고	21.21	1.06	0.15	0.30	32.98	0.12	43.73	-	괴상	4.2%
	배연탈황석고	22.55	0.66	0.30	0.30	33.49	0.49	42.65	-	분상	12.5%
	천연무수석고	1.04	1.08	0.10	0.15	40.81	0.12	55.41	-	괴상	-

<표 2> 실험 방법

구 분	원 료	실 험 조 건
실 험 1	- 석고(화학석고, 배연탈황석고, 천연석고)	- 온도 및 유지시간
실 험 2	- 석고(화학, 천연, 배연탈황) - #2, #3 클린커 혼합분	시멘트 제조후 열처리 - 저장조건(open, close)/저장온도/저장시간
실 험 3	- 석고(화학석고) - #2, #3 클린커 혼합분	- 열처리 여부/석고첨가량/분말도
실 험 4	- 화학석고, Ⅲ형무수석고, 천연무수석고 - #1 kiln, #2, #3 kiln 혼합분	- 석고 종류(탈수여부)/석고첨가량/클린커 종류

1) 석고의 종류, 온도 및 유지시간에 따른 석고의 특성변화

치장에서 샘플링한 석고를 5mm 이하의 크기로 분쇄한 후 Dry Oven에서 45°C, 24시간 예비건조 중량을 측정 한 시료 10g을 IR Lamp에서 45°C에서 항량이 될 때까지 가열하여 free water를 결정하고 Mortar Grinder에서 150µm 이하로 분쇄하여 250°C에서 항량이 될 때까지 가열하여 결합수량을 결정하였다. 석고의 특성변화 실험은 45°C에서 건조된 석고를 75µm 이하로 분쇄하여 약 10g의 석고를 분취 후 IR lamp로 50°C~130°C로 유지시키며 시간에 따른 중량감소율을 측정하였다.

2) 시멘트의 열처리 조건변화에 따른 시멘트의 물리적 특성변화 실험

각 석고 종류별로 SO₃ 2.3%가 되도록 #2, #3 kiln 클린커 혼합분에 첨가하여, 3,300±100cm/g의 분말도로 시멘트를 제조한 후, 각각 dry oven에 open된 상태(2시간, 4시간, 8시간)에서 가열한 경우와 steel can내에 밀봉(8시간, 24시간, 48시간)하여 가열한 경우에 따른 시멘트의 물리적 특성 변화를 조사하였다.

3) 시멘트의 분말도, 열처리 여부, 석고첨가량 변화에 따른 시멘트의 물리특성 변화

시멘트 분말도를 2,900~3,900cm/g으로 변화시켰으며, 열처리 여부 및 석고첨가량 변화에 따라 시멘트의 물성 변화를 관찰하였다. 석고는 화학석고를 이용하였으며 SO₃ 기준 2.1, 2.3, 2.5 wt. %로 변화시켰으며 열처리는 제조된 시멘트를 dry oven에서 200°C, 24시간 실시하였다.

4) 석고의 종류별, 첨가량 변화에 따른 시멘트의 물리특성 변화(석고 열처리 후 혼합분쇄)

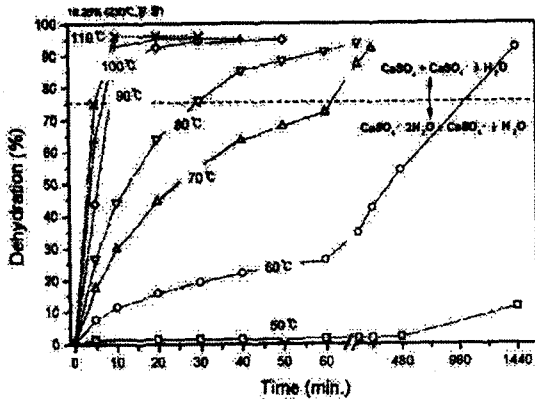
화학석고를 dry oven에서 200°C, 24시간 열처리하여 Ⅲ형 무수석고를 제조하고, SO₃를 1.9~2.5wt. % 수준이 되도록 클린커와 혼합하여 분말도 3,350±50cm/g의 수준으로 분쇄한 시멘트의 물리적 특성 변화를 관찰하였다. 클린커는 #1 kiln 클린커와 #2, #3 kiln 클린커 혼합분을 2수준으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

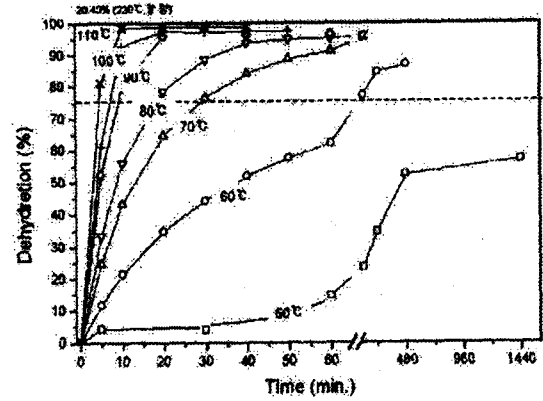
3.1 석고의 종류, 온도 및 유지시간에 따른 석고의 특성변화

석고의 종류별 온도 및 유지시간의 변화에 따른 탈수실험 결과를 <그림 1~3>에 각각 나타내었으며 <그림 4>에 석고 종류별 70°C 및 90°C에서의 탈수실험 결과를 함께 비교하였다.

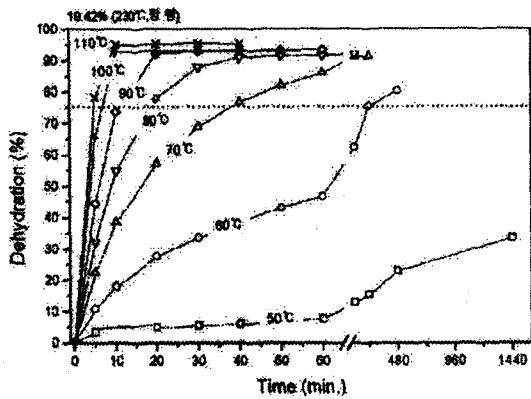
화학석고(<그림 1>)의 경우 80°C 이상의 온도에서는 1시간이내 90% 이상의 결정수가 탈수되었으며, 이수석고에서 반수석고로 완전히 탈수되었을 때의 탈수율 75%에 이르는 시간은 90°C, 80°C, 70°C, 60°C에서 각각 10분, 30분, 60분, 16시간으로 60°C 이후 탈수속도가 급격히 증가하고 있음을 알 수 있다. 또한 50°C의 경우 탈수가 서서히 진행되어 24시간에 약 10% 정도의 탈수율을 보였다. 천연석고(<그림 2>)의 경우 90°C 이상의 경우 화학석고와 비슷한 탈수속도를 보이고 있으나 80°C 이하의 온도에서는 탈수율 75%에 이르는 시간이 빨라져 80°C, 70°C, 60°C에서 각각 20분, 30분, 2시간으로 동일온도에서 화학석고에 비해 2배 이상 탈수가 빠르게 진행되었다. 50°C의 경우에도 1일에 약 60% 정도의 탈수율을 보였다.



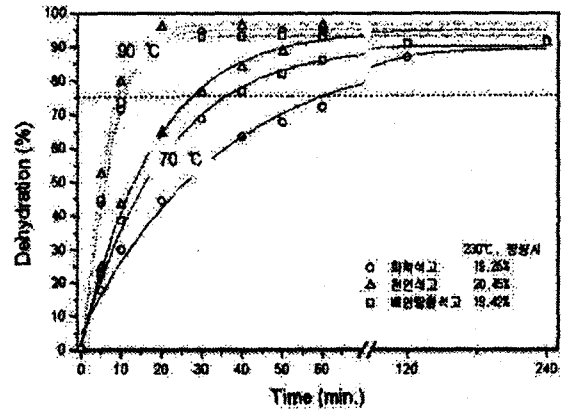
〈그림 1〉 화학석고의 온도 및 유지시간에 따른 탈수율



〈그림 3〉 배연탈황석고의 온도 및 유지시간에 따른 탈수율



〈그림 2〉 천연석고의 온도 및 유지시간에 따른 탈수율



〈그림 4〉 석고종류별 탈수율 비교(70°C, 90°C)

배연탈황석고(〈그림 3〉)의 경우 각 온도별로 천연 석고와 화학석고의 중간정도의 탈수속도를 보이는 것으로 나타났다. 〈그림 4〉에 70°C 및 90°C에서 각 석고별 탈수율을 비교한 경우 90°C의 경우 거의 비슷한 수준의 탈수속도를 보이고 있으나 70°C에서는 천연, 배연탈황, 화학석고순으로 탈수속도가 빨라지는 것을 알 수 있었다.

석고종류별로 일정 승온속도(0.5°C/min.)로 가열할 때 탈수에 따른 DTA 곡선을 관찰한 결과, IR Lamp로 탈수시킨 경우와 달리 이수석고에서 반수석고로의 탈수에 의한 전이 온도대역은 화학석고 110°C~125°C, 천연석고 80°C~150°C, 배연탈황석고 100°C~155°C로 나타났다. 이와 같이 석고의 종류에 따라 다른 열적 특성을 보이는 것은 각각 생성과정의 차이에서 오는 결정구조에서 오는 것으로 판단된다.

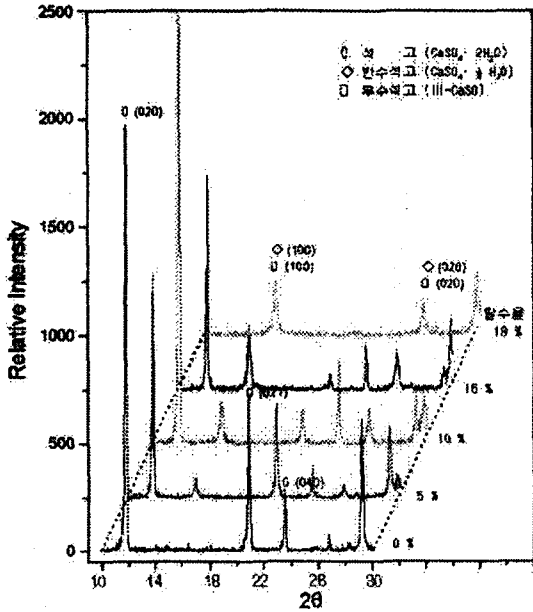
〈표 3〉에 석고종류 및 탈수율별로 상온에서 물 100ml에 석고 0.5g을 넣은 경우 용출된 SO₃량을

%로 나타내었다. 물에 용해직후 화학석고, 천연석고, 배연탈황석고의 용출량은 거의 비슷한 수준이나 그중 천연석고가 가장 작았으며, 탈수율에 따라서는 탈수율이 증가할수록 용출량이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

〈그림 5〉는 화학석고의 탈수율에 따른 XRD

〈표 3〉 석고의 용해속도의 상대적 비교

석고종류	탈수율	용출된 SO ₃ (wt.%)			비고
		혼합직후	20분	40분	
화학석고	0%	26.57	40.72	40.49	
	30%	32.85	41.59	41.66	
	60%	33.80	43.12	45.82	
	80%	35.78	40.99	41.65	
	96%	44.68	45.08	45.97	
천연석고	0%	26.07	41.17	40.15	
배연탈황석고	0%	27.57	41.74	41.33	



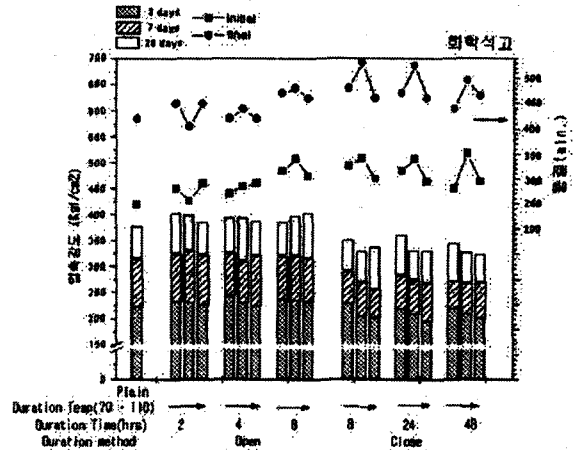
〈그림 5〉 석고 탈수율에 따른 XRD 회절패턴의 변화

pattern이다. 탈수율이 증가함에 따라 14.7°C에서 나타나는 피크가 상대적으로 증가하고 있으나 반수석고와 Ⅲ형 무수석고의 회절선을 구분할 수 없었다. 荒井康夫에 의하면 $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 와 Ⅲ-CaSO₄의 경우 결정구조가 거의 같아 X선 회절 분석으로는 구별이 불가능하며, Ⅲ형 무수석고의 경우 구조내에 많은 공간이 남아있어 강한 흡수성을 가지며 대기중에 방치할 경우 바로 물분자를 구조내에 흡수하여 쉽게 반수석고가 되는 경향이 있다고 하였다.

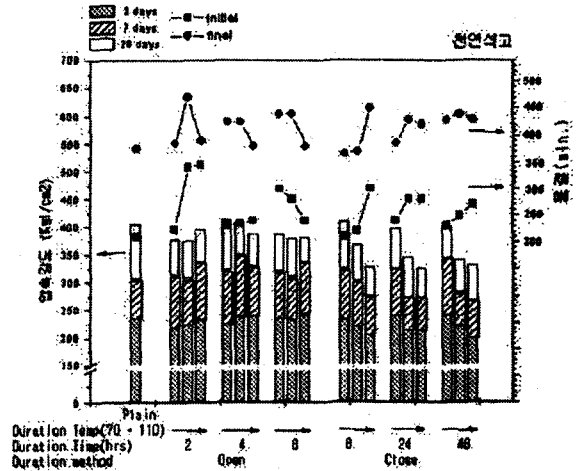
3.2 시멘트의 열처리 온도 및 열처리 방법에 따른 시멘트의 물리적 특성변화 실험

〈그림 6, 7, 8〉에 당사에서 사용하는 석고 종류별로 첨가한 제조시멘트의 열처리 조건변화에 따른 시멘트의 물성변화를 나타내었다. 시멘트 강도 특성의 경우 열처리를 하지 않은 Ref. 시멘트의 경우 천연석고 > 배연탈황석고 ≒ 화학석고의 순으로 나타났다. Open된 상태에서 열처리한 경우 석고의 종류에 관계없이 강도가 상승하는 경향을 보이고 있으나, 밀봉된 상태에서 열처리한 경우 하락하는 경향을 보이고 있다.

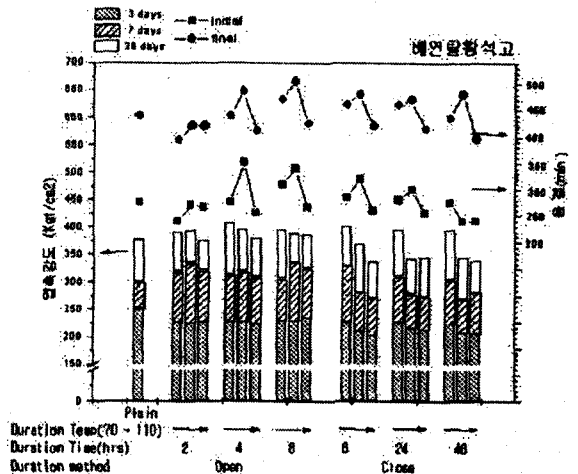
화학석고가 첨가된 시멘트의 경우, 회귀분석 결과 강도특성은 저장조건과 가장 상관성이 높은



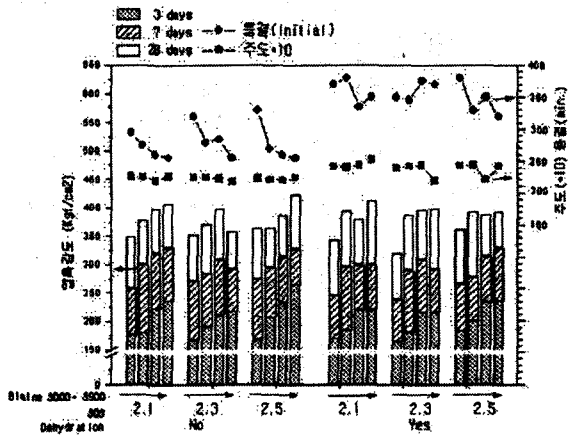
〈그림 6〉 화학석고를 첨가하여 제조한 시멘트의 열처리 조건변화에 따른 시멘트 물성



〈그림 7〉 천연석고를 첨가 후 제조한 시멘트의 열처리 조건변화에 따른 시멘트 물성



〈그림 8〉 배연탈황석고를 첨가 후 제조한 시멘트의 열처리 조건변화에 따른 시멘트 물성



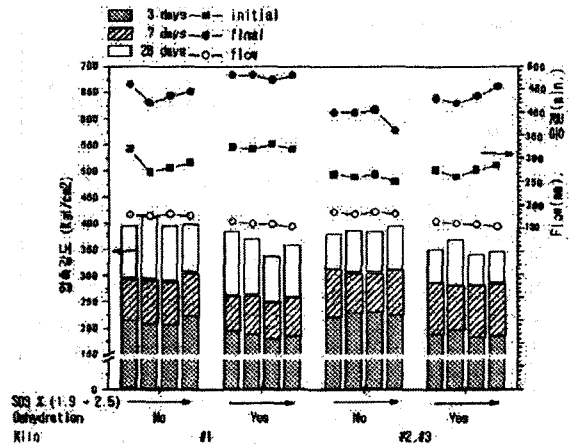
〈그림 9〉 시멘트 열처리 여부, 석고첨가량과 분말도의 변화에 따른 시멘트의 물성변화

것으로 나타났으며 저장조건을 밀봉된 상태로 가 열처리 할 경우 3일 강도는 23kgf/cm, 28일 강도는 52kgf/cm 정도 낮아지는 것으로 나타났다. 또한 저장온도 보다는 저장시간의 영향이 더 큰 것으로 나타났으나 그 영향은 매우 미미한 정도임을 알 수 있다. 초결의 경우 열처리 조건변화에 큰 영향을 받지 않으며 종결의 경우 저장방법과 상관성이 있는 것으로 보이지만, 이외의 조건에는 큰 영향을 받지 않았으며, 밀봉된 상태에서 저장할 경우 종결이 37분 정도 길어지는 것으로 나타났다.

천연석고가 첨가된 시멘트의 경우, 강도에 특성에 대한 열처리 조건과의 상관성 및 영향력이 화학석고 보다는 낮았으며 화학석고와 달리 저장시간 보다는 저장온도의 영향을 많이 받는 것으로 나타났다.

밀봉상태에서 열처리 할 경우 3일 강도는 약 12kgf/cm, 28일 강도는 약 28kgf/cm 정도 낮아지는 것으로 나타났으며, 저장온도 10°C 증가함에 따라 10kgf/cm 정도 강도가 낮아지는 것으로 나타났다. 응결특성의 경우 열처리 조건의 영향을 거의 받지 않았다.

배연탈황석고가 첨가된 시멘트의 강도특성은 3일 강도의 경우 저장조건과의 상관성이 크나 28일 강도는 저장온도의 영향을 많이 받아 10°C 상승함에 따라 9kgf/cm의 강도가 낮아지는 것으로 나타났다. 응결특성은 열처리 조건에 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났다.



〈그림 10〉 킬른별, 석고첨가량별 이수석고 및 Ⅲ형무수석고 첨가시 시멘트의 물성변화

3.3 시멘트의 열처리 여부 및 석고 첨가량, 분말도 변화에 따른 시멘트 물성변화

강도의 경우 분말도의 영향을 가장 크게 받아 분말도 100cm/g 상승시 3일에 8kgf/cm 28일의 경우 6kgf/cm 정도 상승하는 것으로 나타났으며 열처리 여부 및 석고 첨가량은 상관성이 거의 없는 것으로 나타났다.

응결의 경우 석고의 열처리 여부에 가장 큰 영향을 받으며 석고의 탈수시 1시간 이상 응결이 길어지는 것으로 나타났다. 주도의 경우도 시멘트의 열처리시 1.6% 정도 증가하는 것으로 나타났으며 석고 첨가량 및 분말도는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

3.4 킬른별, 석고 첨가량별 이수석고 및 Ⅲ형무수석고 첨가시 시멘트의 물성변화

1호 킬른 클린커와 2,3호 킬른 클린커에 석고 첨가량 및 석고의 종류를 변화시켜 물성변화를 측정된 결과 킬른에 관계없이 Ⅲ형 무수석고를 첨가한 경우 강도가 낮아지는 것으로 나타났다.

응결의 경우 석고의 종류 및 첨가량 보다는 클린커 고유의 특성에 영향을 많이 받아 2호 킬른 클린커가 초결이 약 40분 짧은 것 나타났다. 석고 종류의 영향도 받아 Ⅲ형 무수석고를 첨가할 경우 종결이 길어지는 경향을 보이고 있다. Flow의 경우 Ⅲ형 무수석고의 첨가량이 증가할수록 감소하는 것으로 나타나 응결과 다른 경향을 보이고 있다.

4. 결 론

Dry 조건에서 석고의 탈수는 50°C 이상에서 일어났으며 80°C 이상인 경우 30분 이내에 이수석고의 반수석고로의 완전 전이시 탈수율인 75%에 이르는 것으로 나타났다. 또한 80°C 이하의 온도에서는 천연석고 > 배연탈황석고 > 화학석고의 순으로 탈수가 빨리 일어남을 확인할 수 있었다.

DTA 측정(밀봉된 상태에서 승온) 결과 반수석고로의 전이 온도대역은 화학석고 110°C~135°C, 천연석고 80°C~150°C, 배연탈황석고 100°C~155°C로 탈수 개시온도는 dry 조건과 동일하지만 탈수완료 온도는 화학석고가 가장 낮았다.

따라서 수증기압이 존재하는 경우 약 120°C 이상의 온도에서는 화학석고의 탈수가 가장 빨리 일어날 것으로 판단된다. 이것은 석고 결정의 입자 크기 및 석고의 결정형태에 따른 것으로 추정된다.

석고 탈수의 경우 온도 이외에 수증기압의 영향을 많이 받는 것으로 알려져 있으며 온도가 일정할 경우 dew point가 높을수록 동일 온도에서의 석고의 탈수속도는 낮아지는 것을 알 수 있다. 실제로 시멘트 밀의 경우 dry 조건에, 시멘트 silo의 경우 밀봉조건에 가까울 것으로 추정할 경우 시멘트 밀에서는 천연석고가, 시멘트 silo에서는 화학석고의 탈수가 빨리 일어날 것으로 판단된다.

석고의 용해속도는 이수석고의 종류에 따라서는 거의 차이가 없으며, 탈수율이 증가함에 따라 용해속도는 증가하였다. 시멘트 분쇄 및 저장시 시멘트 품질과 관련된 인자들과 시멘트의 물성과의 관계에 대한 실험에서는 시멘트의 압축강도의 경우 열처리 조건 및 시멘트 분말도와의 상관성이 가장 높은 것으로 나타났다.

열처리 조건과 28일 강도와와의 상관관계에서는 저장온도 70°C~110°C의 온도범위에서 화학석고의 경우 저장방법 및 저장시간의 영향을 많이 받으며 밀봉된 상태에서 열처리 될 경우 약 50kgf/cm의 강도저하가, 10시간 저장시 13kgf/cm의 강도저하가 일어나는 것으로 나타났다.

천연석고 및 배연탈황석고의 경우 저장온도와와의 상관성이 저장방법보다 크게 나타나고 있으며 밀봉상태의 열처리인 경우, 저장시간 및 저장온도가 증가함에 따라 강도가 감소하고 있다.

또한 제조시멘트 및 석고를 200°C에서 24시간 열처리한 경우 28일 강도가 낮아지는 경향을 보이고 있으며, 석고 첨가량 1.9~2.5 범위내에서는 석고 첨가량의 강도에 미치는 영향은 거의 없는 것으로 나타났다.

따라서 저장방법에 따라 시멘트의 강도가 차이가 나는 것은 석고의 탈수 자체에 의한 것이 아니라 그로 인해 방출된 수분에 의한 시멘트의 prehydration 때문인 것으로 판단된다.

응결특성의 경우 클린커 자체 특성 및 석고의 자체의 탈수여부가 높은 상관성을 보이고 있으며 석고탈수가 일어날 경우 응결이 지연되는 경향을 보이고 있다. 열처리 조건, 석고 첨가량, 분말도 등은 본 실험조건 내에서는 상관관계가 거의 없는 것으로 나타났다.

<참 고 문 헌>

1. S. N. Ghosh, "Advances in Cement Technology", pp. 323~331.
2. S. N. Ghosh, "Advances in Cement Technology", pp. 485~535.
3. 石膏石灰學會, "石膏石灰ハンドブック", pp. 12~26 (1991).