

석고의 산지에 따른 시멘트 물리적 특성

박동수* · 이민석 · 안광용
<성신양회 단양공장>

1. 서 론

시멘트를 제조 하는 데는 석회석 이외에도 많은 주부원료를 사용 하고 있다. 특히 시멘트의 응결 지연제로 석고는 C3A의 급결을 방지하고 시멘트의 응결시간을 확보해주고 있다. 그 외에도 초기강도 상승, 건조수축 감소, 화학적 저항성 향상, 분쇄성 향상 등 시멘트의 품질에 중요한 역할을 하고 이에 대한 많은 연구가 이루어 졌다. 본 연구에서는 시멘트 산업에 응결조절제로 사용하는 석고에 대하여 산지 별 특성에 따른 시멘트 물리적 특성을 파악하고자 하였다. 그리고 공정 적용 시 발생할 수 있는 문제점등을 실험실적으로 추론하여 석고의 효율적인 관리 및 사용에 대해서 비교 검토하였다.

2. 실험

2.1 실험 재료

본 시험에서 사용된 주, 부 원료로서는 당사의 1, 2공장에서 생성되는 크링커를 사용하였으며, 시멘트 분쇄 시 첨가되는 석고는 정제석고, 탈황석고, 분말석고, 중화석고등 총 7군데의 산지 별 석고를 사용하였다. 석고의 화학분석 결과 SO₃는 40.43~44.86으로 근사치를 보이고 있으며, T/P₂O₅는 0.01~1.68로 나왔다. 또한 pH는 7.3~10.2가 나왔으며, 이를 Table 1, 2에 나타내었다.

Table 1. 석고 산지 별 화학 분석 결과

(단위 : wt%)

구 분	Igloss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	Total	결합수	유리산	S/P ₂ O ₅	T/P ₂ O ₅	pH
TG	20.47	2.32	0.96	0.15	31.96	42.29	98.64	18.51	Tr	0.02	0.59	9.2
SG	19.56	4.09	1.03	0.20	32.41	40.43	98.61	17.16	Tr	0.02	0.67	8.9
PG	21.01	1.42	0.17	0.04	32.24	44.86	99.74	20.28	0.01	0.01	0.01	8.2
WG	21.61	1.44	0.04	0.16	31.62	44.61	99.68	20.14	0.01	0.01	0.50	7.3
HG	22.63	1.81	0.53	0.35	31.90	41.48	99.72	18.67	0.01	0.01	0.07	7.4
NG	19.92	3.10	3.70	0.02	30.49	41.20	98.43	18.94	tr	0.02	1.68	10.2
LG	21.43	1.45	0.14	0.04	32.75	42.68	98.49	19.76	0.02	0.01	0.05	7.6

※ TG : T 정제석고, SG : S 정제석고, PG : P 탈황석고, WG : W 탈황석고, HG : H 탈황석고, NG : N 중화석고, LG : L 분말석고

Table 2. 크링커 화학 분석 결과

(단위 : wt%)

구 분	Igloss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Total	LSF	SM	IM
1CK	0.10	22.54	5.84	3.55	63.64	2.89	0.58	99.14	87.4	2.40	1.65
2CK	0.12	22.40	5.98	3.44	63.92	2.85	0.52	99.23	88.3	2.38	1.74

※ 1CK : 1공장 Clinker, 2CK : 2공장 Clinker

2.2 석고의 기기 분석 결과

시멘트를 제조하기 위하여 사용된 크링커는 당사에서 생산되는 1종 포틀랜드 시멘트 제조용 1, 2공장 크링커를 사용하였으며, 석고는 국내의 T사를 비롯한 7군데의 산지의 정제석고, 탈황석고, 분말석고, 중화석고를 사용하였다. XRD 분석결과 Fig. 1처럼 모두 이수석고 형태로 존재 하는 것을 확인 할 수 있었다.

2.3 실험방법

석고는 45℃에서 24시간 건조 후 실험실 소형 Disk Mill을 이용하여 분쇄 및 성분 분석 하였으며 시멘트 제조는 당사에서 생산되는 1종 포틀랜드 시멘트 제조용 1, 2공장 크링커에 SO₃ 기준 2.2 ± 0.1의 배합비에 배합하였다. 시료 조

제는 실험실용 소형 Ball Mill을 사용하여 7개의 석고를 산지 별로 혼합하여 시멘트의 Blaine을 3300 ± 100 cm²/g으로 제조된 시멘트를 화학분석, 물리분석, 기기분석을 통하여 시멘트의 물성을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 석고 산지 별 시멘트 화학 분석 결과

석고 산지 별로 실험실용 Ball Mill을 이용하여 시멘트를 제조하여 화학 분석한 결과는 Table 3과 같이 나타내었다. SO₃는 2.15~2.29까지 균일하게 나타났으며, 계수변화도 LSF가 86.3~87.3, SM이 2.34~2.37, IM이 1.75~1.85로 균일하게 나타났다.

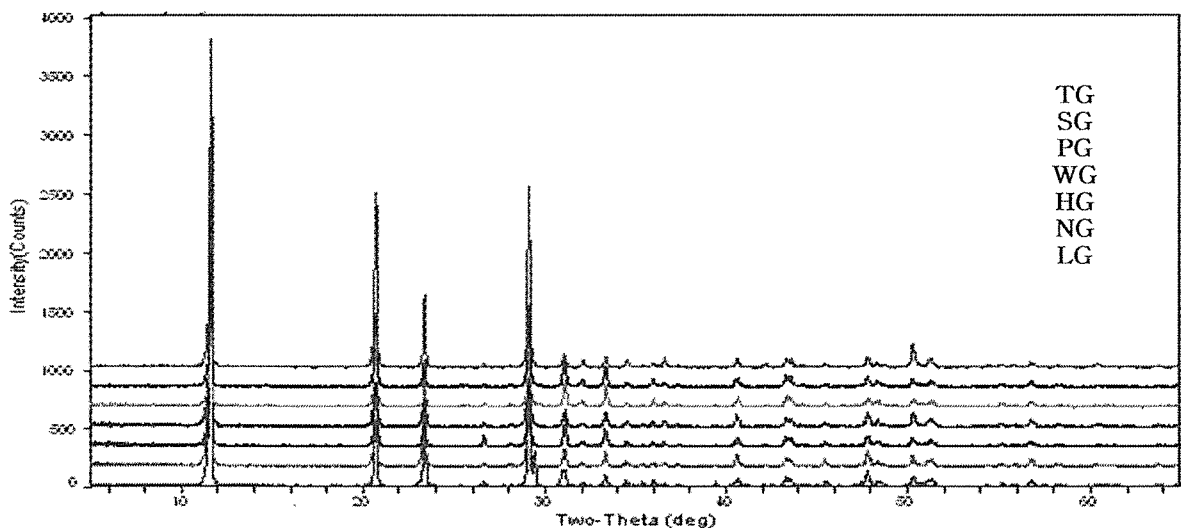


Fig. 1 석고의 XRD 분석 결과

Table 3. 석고 산지 별 시멘트 화학 성분 결과

※ 1공장 Clinker 사용 시

(단위 : wt%)

구분	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Total	LSF	F/L
1TG	21.83	5.94	3.35	62.44	2.54	2.26	0.95	99.31	86.3	0.56
1SG	21.91	5.92	3.35	62.55	2.59	2.15	0.95	99.43	86.5	0.55
1PG	21.77	5.91	3.37	62.51	2.59	2.19	0.95	99.30	86.9	0.56
1WG	21.70	5.87	3.35	62.34	2.51	2.18	0.95	98.90	86.9	0.57
1HG	21.82	5.95	3.35	62.57	2.52	2.26	0.96	99.42	86.6	0.57
1NG	21.85	5.91	3.35	62.39	2.52	2.17	0.95	99.15	86.5	0.53
1LG	21.79	5.93	3.35	62.60	2.52	2.22	0.95	99.38	86.8	0.56

※ 2공장 Clinker 사용 시

(단위 : wt%)

구분	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Total	LSF	F/L
2TG	21.73	5.99	3.25	62.40	2.53	2.26	1.02	99.19	86.7	0.79
2SG	21.82	5.96	3.23	62.45	2.55	2.18	1.02	99.22	86.6	0.73
2PG	21.67	5.95	3.23	62.39	2.50	2.28	1.02	99.05	86.8	0.84
2WG	21.70	5.94	3.22	62.39	2.50	2.23	1.02	99.11	86.8	0.76
2HG	21.67	5.95	3.24	62.43	2.55	2.21	1.02	99.08	87.1	0.87
2NG	21.79	5.97	3.24	62.31	2.52	2.21	1.02	99.05	86.4	0.73
2LG	21.57	5.93	3.22	62.38	2.51	2.29	1.02	98.94	87.3	0.86

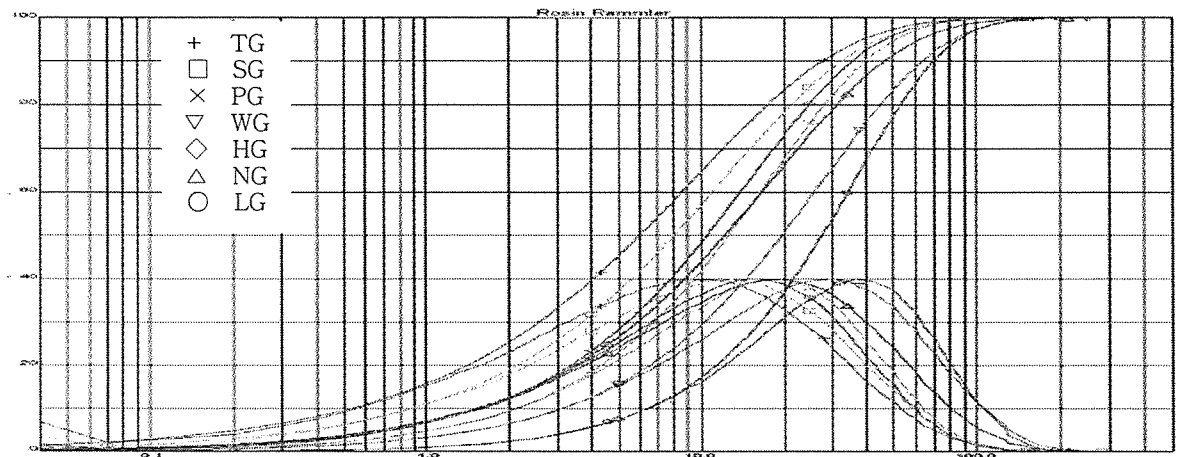


Fig. 2 석고 산지 별 Particle size 분포도 분석 결과

Table 4. 석고 산지 별 Particle size 분석 결과

구 분	비 중	Cumulative Frequency (%)				Mean (μm)
		3 μm	10 μm	45 μm	90 μm	
1TG	1.83	33.31	64.56	96.52	99.81	11.01
1SG	1.85	32.25	64.05	96.82	99.83	10.89
1PG	1.91	20.20	45.85	93.86	99.65	17.93
1WG	1.92	17.75	43.89	89.35	98.99	19.35
1HG	1.90	25.96	56.84	95.19	99.75	13.32
1NG	1.68	18.21	48.25	94.50	99.83	15.38
1LG	2.07	14.16	41.81	92.81	99.77	17.58

3.2 석고 산지 별 분쇄성 분석 결과

석고를 산지별로 채취하여 45°C로 건조 후 Micro Syringe를 이용하여 DEG를 0.02%투입 후 실험실용 Disk Mill을 이용하여 분쇄하였다. 분쇄된 석고의 입도를 입도분포 측정기(CILAS 1064)로 Particle size 분석하여 그 결과를 Fig. 2와 Table 4에 나타내었다. 분쇄성 효율은 SG > TG > HG > NG > PG > LG 순으로 나타났다. 이는 SEM 사진을 보듯이 석고 별 결

정구조의 차이에 의하여 분쇄성의 차이가 있는 것으로 판단된다.

3.3 석고 산지 별 전자현미경(SEM) 분석 결과

석고 산지 별 SEM 분석결과 결정형이 Fig. 3과 같이TG, SG, NG, LG의 경우 단사정 결정으로 나타나고 있다. 그리고 PG, WG, HG의 경우는 단사정 결정과 각진 원형의 형태로

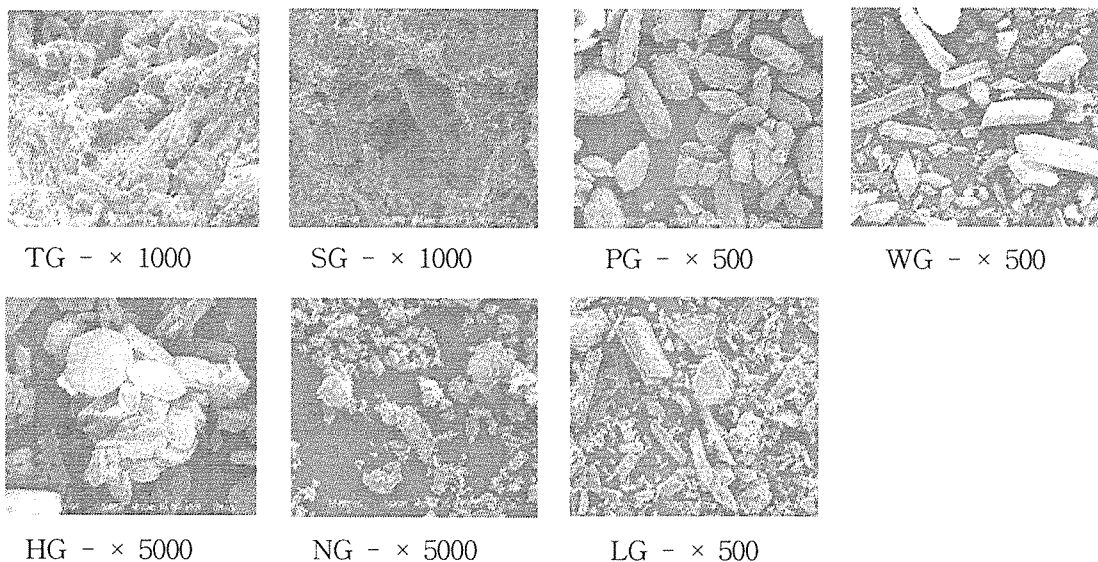


Fig. 3 석고 산지 별 SEM 사진

Table 5. 석고 산지 별 시멘트 물리 성분 결과

※ 1공장 Clinker 사용 시

(단위 : wt%)

구분	Blaine (cm ² /g)	Sieve (45 μ m)	Mini Slump Flow		초 결 (분)	종 결 (시간)	안정도 (%)	압 축 강 도 (kgf/cm ²)		
			초 기	1h 후				3일	7일	28일
1TG	3288	10.10	236	242	230	6:55	0.07	219	289	400
1SG	3372	10.73	230	231	235	6:55	0.07	216	288	402
1PG	3244	8.53	234	238	215	6:35	0.07	214	290	379
1WG	3244	10.00	235	238	230	6:40	0.06	196	275	354
1HG	3252	8.07	227	237	220	6:30	0.06	215	278	373
1NG	3281	9.48	218	220	235	7:00	0.06	208	282	361
1LG	3281	9.15	235	232	205	6:30	0.06	215	298	386

※ 2공장 Clinker 사용 시

(단위 : wt%)

구분	Blaine (cm ² /g)	Sieve (45 μ m)	Mini Slump Flow		초 결 (분)	종 결 (시간)	안정도 (%)	압 축 강 도 (kgf/cm ²)		
			초 기	1h 후				3일	7일	28일
2TG	3300	10.18	251	261	220	6:50	0.06	222	316	401
2SG	3335	9.04	244	246	240	6:55	0.08	208	304	391
2PG	3264	8.52	259	253	195	5:55	0.07	231	315	399
2WG	3264	9.52	251	254	215	6:20	0.10	212	302	366
2HG	3300	8.61	252	263	210	6:05	0.07	231	307	399
2NG	3293	9.12	236	238	230	7:00	0.08	217	312	394
2LG	3307	8.68	254	243	195	6:00	0.06	240	327	407

결정구조를 나타내며 시료의 표면적이 크게 보여지고 있다.

3.4 석고 산지 별 시멘트 물리 성능 분석 결과

실험실용 소형 Ball Mill을 사용하여 7개의 석고를 산지 별로 혼합하여 KS L 5106에 의한 Blaine 시험방법에 의하여 측정하였고, Blaine을 3300 ± 100 cm²/g으로 제조하였다. 또한 KS L 5105에 의한 압축강도와 KS L 5103에 의한 응결시험을 하였고, KS L 5107에 의한 팽창도 시험을 하였다. 유동성은 Mini

Slump Flow 시험을 채택하였고 실험방법은 W/C 30%에 나프탈렌계 혼화제 1.5%를 혼합한 페이스트를 100ml 용기에 채운 후 용기를 들어올려 퍼진 원의 직경을 Flow로 한 물성 시험 결과 Table 5와 같이 나타났다.

3.4.1 Mini Slump Flow 시험결과

Mini Slump Flow 시험결과 1공장 크링커의 차이는 있지만 초기는 PG > LG > TG > WG > HG > SG > NG 순으로 Fig. 4와 같이 약간의 차이가 나타났다. 이는 석고 산지 별에 따라 결정구조에 의한 용해속도에 차이가 있는 것으로 판단된다.

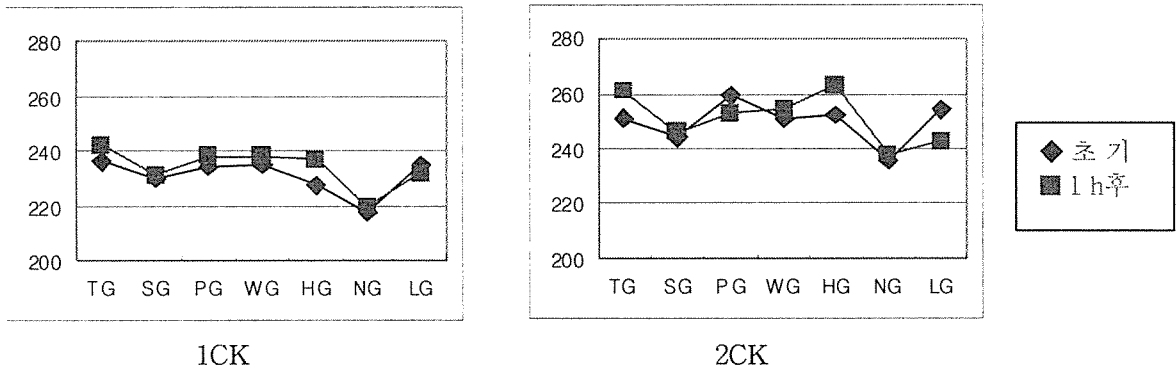


Fig. 4 Mini Slump Flow

3.4.2 석고 산지 별 응결 시험결과

Blaine 및 Sieve를 동일조건에서 맞춘 후 석고 산지 별 응결시험을 하였을 때 초결과 종결은 LG > PG > HG > WG > TG > SG > NG 순으로 Fig. 5와 같이 차이가 나타났다. 이는 석고에 포함되어 있는 P₂O₅로 인하여 C3A-CaSO₄-P₂O₅계의 불용성 칼슘염을 생성하여 시멘트 입자의 수화를 방해하기 때문에 응결을 지연하는 것으로 나타났으며, 또한 P₂O₅의 함량이 적을수록 응결이 빠르게 나타난 것으로 판단되며, NG의 경우 P₂O₅+(Ca(OH)₂)가 밖으로 용출되어 백화현상도 일부 일어난다.

로 나타났고, 7일 강도에서는 LG > PG > TG > NG > SG > HG > WG 순으로 나타났으며, 28일 강도에서는 TG > SG > LG > PG > HG > NG > WG 순으로 Fig. 6와 같이 차이가 나타났다. 이는 P₂O₅의 함량이 많을수록 강도가 하락하는 것으로 판단되며, 초기강도의 경우 pH가 낮은 석고가 C3A와 안정된 수화물을 생성하여 초기강도 저하를 방지하는 것으로 판단된다. 석고의 낮은 pH의 경우 알칼리성에 의해 γ-F₂O₃.nH₂O라는 피막이 형성되어 철근의 부식을 방지하는데 pH가 낮은 경우 피막을 파괴되어 철근의 부식(2.5배까지 팽창)을 초래하여 콘크리트의 균열의 원인이 되는 것으로 연구 보고 되어 있다. 그리고 장기강도의 경우 결정구조 및 용해속도에 따라서 장기강도가 증가하는 것으로 판단된다.

3.4.3 석고 산지 별 압축 강도 시험 결과

시멘트의 압축강도 시험결과 3일 강도는 LG > PG > HG > TG > SG > NG > WG

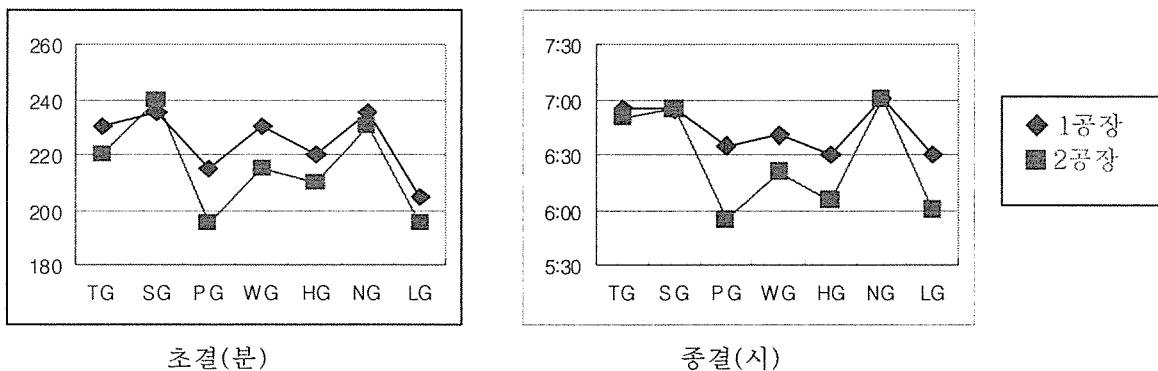


Fig. 5 석고 산지 별 응결시험

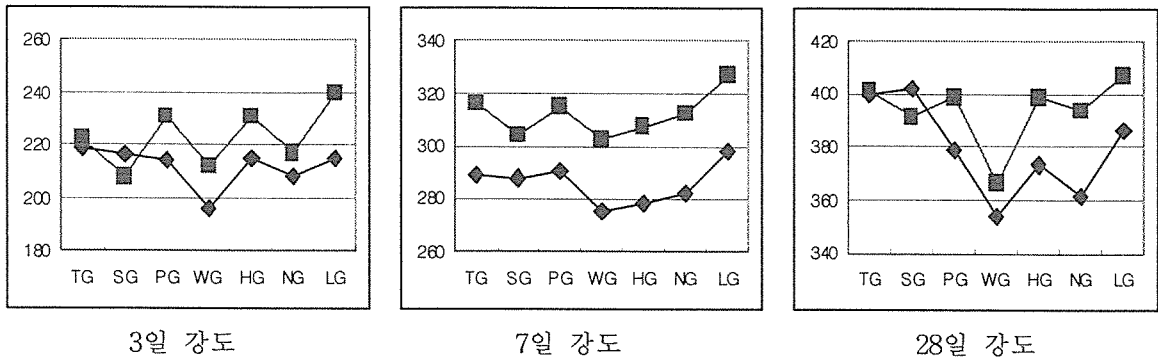


Fig. 6 석고 산지 별 압축강도 시험

4. 결론

1. 석고 분쇄성 분석결과 분쇄성은 SG > TG > HG > NG > PG > LG > NG 순으로 나타났다. 이는 SEM 사진을 보듯이 석고 별 결정구조의 차이에 의하여 분쇄성의 차이가 있는 것으로 나타났다.
2. Mini Slump Flow 시험결과 1공장 크링커의 차이는 있지만 초기는 PG > LG > TG > WG > HG > SG > NG 순으로 나타났으며, 이는 석고 산지 별에 따라 결정구조에 따라 차이가 있는 것으로 판단된다.
3. 석고 산지 별 응결 시험결과 초결과 중결은 LG > PG > HG > WG > TG > SG > NG 순으로 차이가 나타났으며, 이는 석고에 포함되어 있는 P₂O₅로 인하여 C3A-CaSO₄-P₂O₅ 계의 불용성 칼슘염을 생성하여 시멘트 입자의 수화를 방해하기 때문에 응결을 지연하는 것으로 나타났다. P₂O₅의 함량이 적을수록 응결이 빠르게 나타난 것으로 판단되며, NG의 경우 P₂O₅+(Ca(OH)₂)가 밖으로 용출되어 백화현상도 일부 일어난다.
4. 시멘트의 압축강도 시험결과 3일 강도는 LG > PG > HG > TG > SG > NG > WG로 나타났으며, 7일 강도에서는 LG > PG > TG > NG > SG > HG > WG 순으로 나타났다. 또한 28일 강도에서는 TG > SG > LG > PG

> HG > NG > WG 순으로 나타났다. 이는 P₂O₅의 함량이 많을수록 강도가 하락하는 것으로 판단되고, 초기강도의 경우 pH가 낮은 석고가 C3A와 안정된 수화물을 생성하여 초기강도 저하를 방지하는 것으로 판단된다. 또한 장기강도의 경우 결정구조 및 용해속도에 따라서 장기강도가 증가하는 것으로 판단된다.

5. 참고 논문

- 1) 석고의 종류 및 SO₃량에 따른 제조시멘트의 물리특성 변화. 이광식, 남기웅, 이우용, 민경소, 정호수, 시멘트 심포지엄, 28호, pp.67-76, 2001
- 2) 석고 형태 및 함량이 몰탈 유동성에 미치는 영향. 길준호, 김창범, 노갑수, 편우식, 김남일, 윤희동, 시멘트 심포지엄, 32호, pp.68-79, 2005
- 3) 석고 형태 및 첨가량이 시멘트 경화체의 품질에 미치는 영향성 검토. 이의학, 전준영, 김진욱, 유창진, 시멘트 심포지엄, 27호, pp.42-47, 2000
- 4) 석고형태별 시멘트특성에 미치는 영향. 임영수, 정현일, 시멘트 심포지엄, 21호, pp.116-125, 1993
- 5) 시멘트의 응결 및 초기수화에 미치는 석고의 영향. 원구연, 윤현보, 시멘트 심포지엄, 20호, pp.45-48, 1992