

인산부산석고의 미량성분이 시멘트 물성에 미치는 영향

유창달* · 김훈상 · 김홍주 · 황해정 · 전준영 · 류득현

<유진기업 기술연구소>

1. 서 론

천연석고의 부족으로 1950년대부터 인산 제조 시 발생하는 산업부산물을 정제한 인산부산석고를 시멘트 산업에 적용하기 시작하였고, 현재까지 시멘트 응결조절, 경화촉진, 건조수축 저감 등의 목적으로 널리 사용되어 지고 있다.

인산부산석고 중 불순물(P_2O_5 , F^- 유기물 등)이 많이 존재할 경우 시멘트 응결시간이 길어지며 재령 1일 강도를 저하시키는 문제가 발생하게 된다. 이는 인산 제조시 인광석 및 황산의 순도 등과 석고 정제시 소성, 세척 등의 이상에 따라서 그 양이 증가 될 수 있다.¹⁾

Murakami 등은 수용성 인산분과 불소분을 포함한 석고를 혼합한 시멘트는 물과 반응하여 $C_3A-CaSO_4-P_2O_5$ 계 화합물로 시멘트 입자 표면에 침전하여 시멘트 수화를 지연 시킨다고 하였으며 Lieber 등은 인산이온이 클링커 광물 표면에 흡착된 후 막을 형성하여, 수화를 지연 시킨다고 하였다. 불소분에 있어서도 Taneja 등은 시멘트 입자 표면의 석회가 수용성 불소에 접촉되면, 실리카겔이나 규산칼슘 수화물로 된 막이 시멘트 입자 표면에 형성되어 지연시

김을 증명하였다.²⁾⁶⁾

따라서 본 연구에서는 시멘트 제조시 적용되고 있는 인산부산석고의 미량성분이 시멘트 및 콘크리트 물성에 미치는 영향에 대하여 검토하였다.

2. 실 험

1) 실험재료

본 실험에 사용된 클링커는 당공장에서 생산된 클링커를 사용하였으며, 인산부산석고는 서로 다른 제조업체에서 생산된 제품을 사용하였다. 석고는 내할 3.9 wt% 치환 첨가하여 실험실 블 밀로 Blaine 비표면적 $3,400 \pm 50 \text{cm}^2/\text{g}$ 이 되도록 분쇄 하였으며 원재료 및 제조된 시멘트의 화학 성분 결과는 <표 1, 2>에 나타내었다.

2) 실험방법

(1) 기초물성 특성평가

페이스트 응결시간은 KS L 5103, 모르타르 압

<표 1> 원재료 화학성분

구분	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	F	SUM
클링커	21.75	5.03	3.43	63.83	3.26	0.69	1.41	0.19	-	-	99.59
석고A	2.77	0.45	0.10	48.15	0.69	43.53	0.10	0.21	1.03	2.87	99.90
석고B	3.24	0.46	0.12	49.61	0.11	44.31	0.12	0.27	0.61	1.04	99.89
석고C	2.63	0.53	0.10	49.56	0.15	44.89	0.09	0.33	0.42	1.05	99.75

<표 2> 제조된 시멘트 화학성분

구분	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	SUM	분말도 (cm ² /g)
A	21.53	4.82	3.44	61.59	3.12	2.01	1.19	0.19	97.89	3,390
B	21.59	4.78	3.40	61.57	3.12	2.06	1.22	0.19	97.93	3,420
C	21.51	4.75	3.37	61.56	3.12	2.09	1.24	0.18	97.82	3,405

축강도는 KS L ISO 679에 준하여 재령 1, 3, 28일 압축강도를 측정하였다. 원재료 및 제조된 시멘트는 XRF(Thermo社 : ARL 9800)분석, Total 및 Soluble P₂O₅량은 KS L 9003(석고의 화학분석 방법) 준하여 분석을 행하였다.

(2) 기기분석

제조된 시멘트(A, C)의 수화진행 정도를 확인하기 위하여 W/C 0.5로 상온에서 수화시켰으며, 수화직후부터 24시간까지 3시간 간격으로 아세트산 반복 처리하여 진공데시케이터에서 건조하여 수화정지 시켰다. 이후 건조기에서 60℃로 24시간 건조 후 열분석(TA instrument社 : SDT-Q600 (TG-DTA ; 상온~900℃, 승온속도 10℃/min, 질소분위기))을 수행하였다. 또한 미소수화열(Tokyo Ricco社 : TCC-26)는 W/C 0.5로 72시간 수화열을 측정하였다.

(3) 미니슬럼프 측정

미니슬럼프 시험은 간이적으로 유동성을 확인하기 위하여 표준형 AE감수제(W/C 0.50 첨가량 0.5%), PC계 고성능AE감수제 (W/C 0.30 첨가량 0.9%)로 각각 0, 30, 60분 경과시 유동특성을 관찰하였다.

(4) 콘크리트 특성평가

굳지 않은 콘크리트 물성 측정은 KS F 2402,

2421에 준하여 특성평가를 하였으며 60분 이후의 경시변화도 관찰하였다. 경화된 콘크리트 KS F 2403, 2405에 따라 재령 1, 3, 7, 28일 압축강도를 측정하였고 열적특성을 평가하고자 간이수화열 시험을 실시하였다. 본 시험에 사용한 콘크리트 배합을 <표 3>에 나타내었다.

3. 시험결과

1) 기초물성 결과

<표 1>의 XRF 분석결과 석고 A가 석고 B, C보다 P₂O₅ 1.7, 2.5배, F⁻ 2.7배 높으며 화학분석 결과(표 4)에서도 Total P₂O₅ 1.8, 2.5배, Soluble P₂O₅ 1.6, 4배 높게 측정되었다.

A의 경우 응결시간이 초결 15분, 종결 35분 지연되었으며 모르타르 압축강도 결과 재령 3, 28일 강도는 유사한 값을 나타낸 것에 비해 1일 강도에서는 각각 2.2, 3.6MPa 감소되었다.

2) 열분석 결과

수화 정지하여 열분석을 수행한 DTA 결과를 <그림 1, 2>에 나타내었다. 수화 3시간 이후부터 430~465℃ 부근에서 Ca(OH)₂ 탈수에 의한 흡열피크가 관찰되었으며 시간경과에 따라 그 양은 증가하며 피크온도도 증가하는 경향을 나타내었다. 80~180℃ 부근 수화물들의 정량이 어려움으로 Ca(OH)₂ 탈수에 인한 질량 감소율로 Ca(OH)₂을 정량하였고 그 결과를 <그림 3, 4>

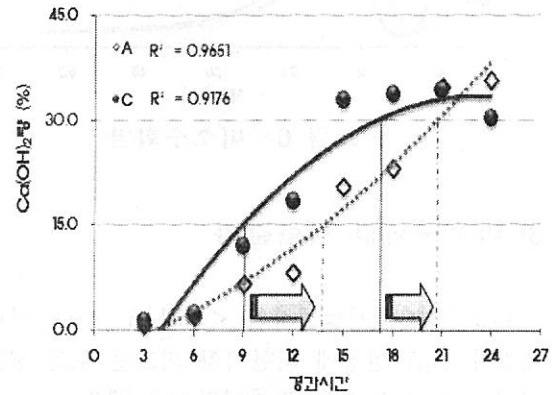
<표 3> 콘크리트 배합표

W/C (%)	S/a (%)	Unit Weight (kg/m ³)				
		W	C	S	G	AD제
52.3	50.6	173	331	855	922	1.66

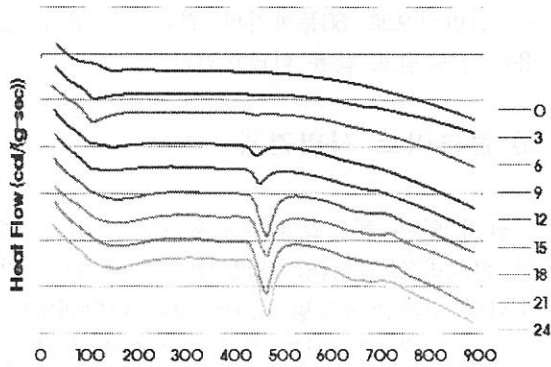
<표 4> 기초물성 및 Total, Soluble P₂O₅

구분	모르타르 압축강도 (MPa)			초결 (Min)	종결 (Min)	Total P ₂ O ₅ (%)	Soluble P ₂ O ₅ (%)
	1일	3일	28일				
A	10.2	33.5	59.1	265	395	0.8414	0.0567
B	12.4	33.1	58.5	250	360	0.4784	0.0365
C	13.8	34.2	60.1	250	360	0.3434	0.0142

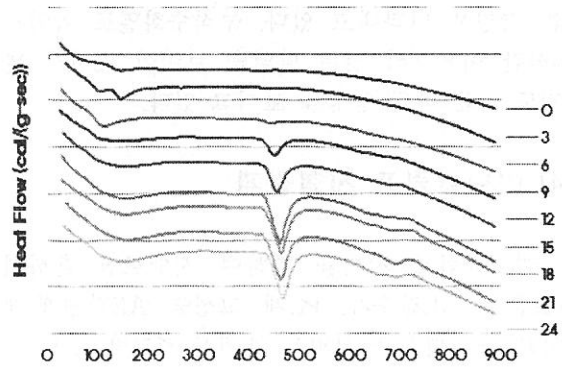
에 표시하였다. 수화 초기부터 18시간까지 샘플 A의 Ca(OH)₂량이 상대적으로 적게 생성되어 크게는 샘플 C 대비 44.7%로 낮은 값을 나타내었다. 선형회귀 분석한 결과(그림 5) 결정계수(R²)가 각각 0.9176(A), 0.9651(C)로 만약 Ca(OH)₂량이 15%, 30% 도달시간을 추정하면 15%는 약 5시간, 30%는 약 3시간 정도 샘플 A가 지연되는 경향을 확인하였다.



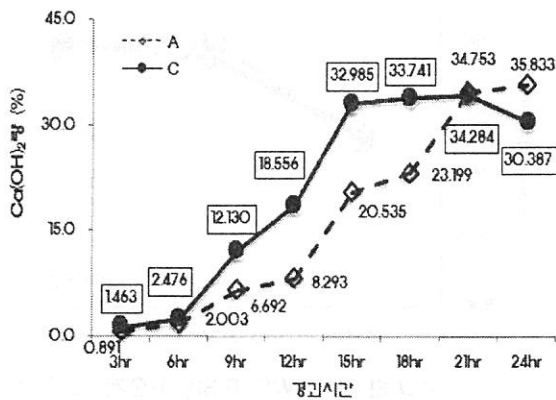
<그림 5> 선형회귀분석 결과



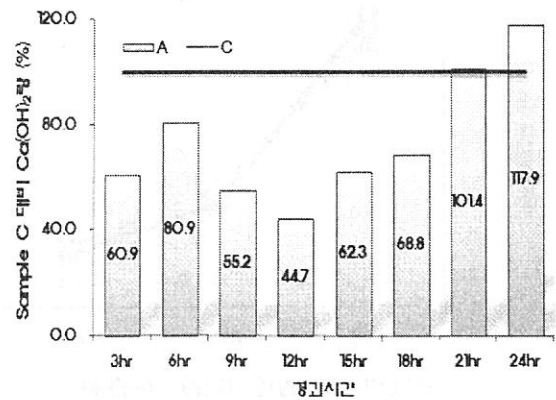
<그림 1> DTA 결과 (샘플 A)



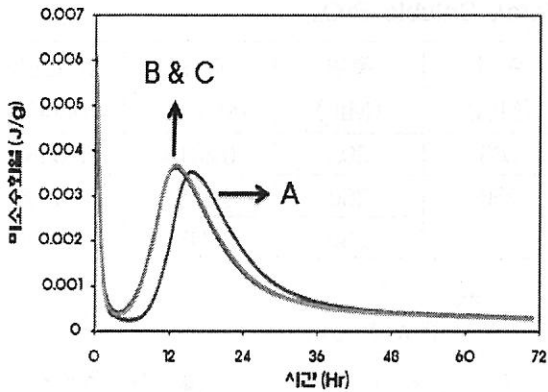
<그림 2> DTA 결과 (샘플 C)



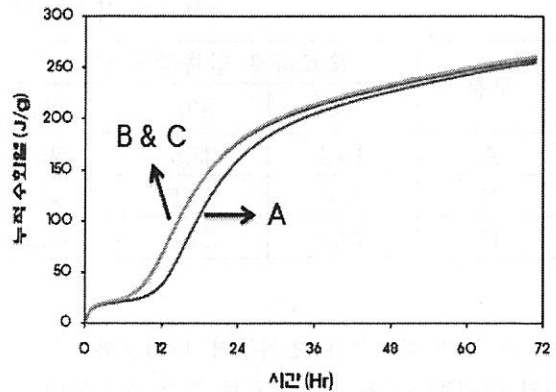
<그림 3> Ca(OH)₂ 정량결과



<그림 4> 샘플 C 대비 A의 Ca(OH)₂량



<그림 6> 미소수화열



<그림 7> 누적수화열

3) 미소수화열 시험결과

미소수화열 시험결과를 <그림 6, 7>에 나타내었다. C₃A 반응에 의한 1차 피크는 모든 샘플에서 유사한 발열을 관찰되었으나 샘플 A는 유도기가 길어지면서 2차 피크 시작시점이 지연되는 경향을 나타내고 있다. 누적수화열로 확인시 4시간 이후부터 낮은 발열을 보이며 72시간 까지도 낮은 패턴 양상을 보이고 있다.

4) 미니슬럼프 시험결과

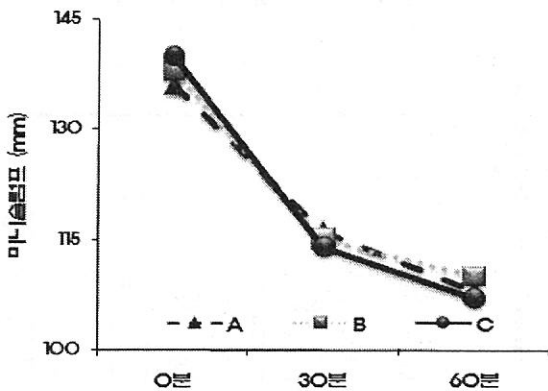
미니슬럼프 시험을 통하여 시멘트별 혼화제 (표준형 AE감수제, PC계 고성능 AE감수제)에 따른 경시변화를 살펴본 결과를 <그림 8, 9>에

나타내었다. Murakami 등의 연구에서 C₃S의 수화지연에 의한 간접효과로 인하여 C₃A의 수화가 촉진된다고 한 견해와 Locher 등은 시멘트 입자 표면에 얇은 피막을 형성하나 시멘트 입자의 초기 유동성을 저해 시키지 않는다는 연구가 보고된바 있다.²⁷⁾ 본 페이스트 미니슬럼프 시험에서는 전반적으로 60분까지의 결과 큰 변화 없이 유사한 슬럼프 값을 나타내었다.

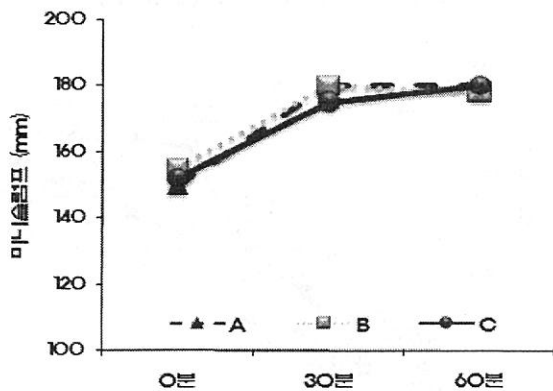
5) 콘크리트 시험결과

균지 않은 콘크리트 물성은 <그림 10>, 경화한 콘크리트 물성(압축강도)은 <그림 11>, 간이수화열 결과는 <그림 12>에 각각 나타내었다.

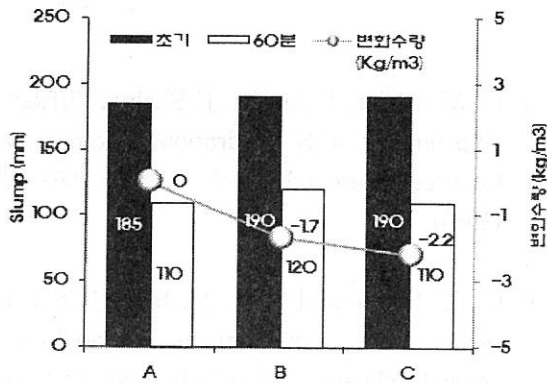
균지 않은 콘크리트 물성 측정결과 초기 동일



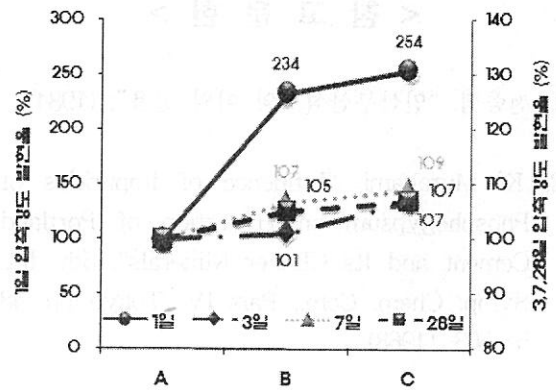
<그림 8> W/C 0.50, 표준형 AE감수제 0.5%



<그림 9> W/C 0.30, PC계 고성능 AE감수제 0.9%



<그림 10> 굳지 않은 콘크리트 물성



<그림 11> 경화된 콘크리트 압축강도 발현율

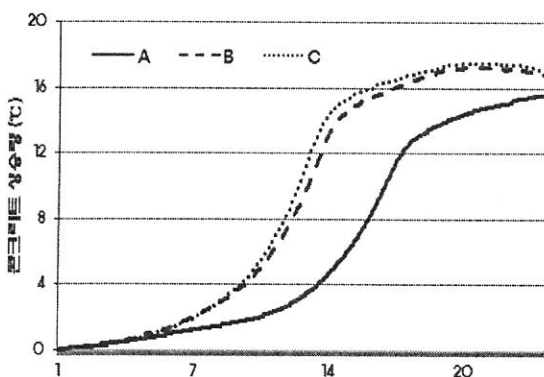
슬럼프를 확보하기 위한 변화수량은 A>B>C(0, -1.7, -2.2kg/m³) 순으로 평가되었고 60분 이후 경시변화는 유사한 수준으로 확인되었다.

경화된 콘크리트 물성 측정결과(압축강도) 재령 3, 7, 28일은 동등한 값을 나타낸 반면 재령 1일 강도에서는 지연됨에 따라 A(1.01 MPa)의 강도 값은 B(2.36 MPa), C(2.57 MPa)에 비해 상대적으로 낮은 값을 나타내었다.

간이수화열 시험 결과 샘플 A의 발열곡선이 약 4시간 지연되는 경향을 나타냈으며 상승량(A:15.6°C, B:17.3°C, C:17.5°C)에서도 낮은 값을 관찰 할 수 있었다.

4. 결 론

인산부산석고에 존재하는 미량성분(P₂O₅, F⁻)의



<그림 12> 간이수화열

차이에 의해서 시멘트의 제반특성에 미치는 영향을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 시멘트 페이스트 및 콘크리트의 유동성은 본 시험에서 사용된 석고의 미량성분 범위에서는 영향이 적은 것으로 확인되었다.
2. Ca(OH)₂량, 미소수화열, 콘크리트 시험결과 인산부산석고의 미량성분이 일정수준 이상일 경우 경화체 응결지연과 재령 1일 강도 하락에 영향을 미치고 있다. 따라서 KS L 9005 (시멘트 인산 정제 석고(Total P₂O₅ 1.5%이하, Soluble P₂O₅ 0.1%이하 등))에 인산부산석고에 대해 규정되어 있으나 본 시험 결과 자체적인 미량성분에 대한 관리기준을 마련하여야 할 것으로 판단된다.
3. 위와 같은 지연현상은 여러 학자의 견해와 같이 미량성분이 물과 반응시 불용성 칼슘염을 생성, 클링커 광물상 표면에 불투과성 막을 형성하여 수화를 지연시키는 것으로 판단된다. 따라서 미량성분이 일정수준 이상 함유된 인산부산석고는 시멘트 물성을 조절하기 위한 최적 석고량 첨가가 어려울 것으로 예상되며 초기 수화 및 경화에 영향을 미칠 것 이라 판단된다.

< 참고 문헌 >

1. 전중협, "인산부산석고와 이의 활용", (1984)
2. K. Murakami, "Influence of Impurities of Phosphogypsum on Hydration of Portland Cement and Its Clinker Minerals", 5th, Int. Symp. Chem. Cem., Part IV, Tokyo pp. 485~503, (1968)
3. W. Lieber, "The Influence of Phosphates on The Hydration of Portland Cement", 6th Int. Symp. Chem. Cem., Moscow, (1974)
4. A. A. Tabikh and F. M. Miller, "The Nature of Phosphogypsum Impurities and Their Influence on Cement Hydration", Cement and Concrete Research, Vol. 1, pp. 663~678, (1971)
5. D. Menetrier, I. Jawed, J. Skalny, "Effect of Gypsum on C₃S Hydration", Cement and Concrete Research, Vol. 10, pp. 697~701, (1980)
6. C. A. Taneja and S. K. Malhotra "Utilization of by-product gypsum as an additive to cement clinker", Research and Industrial, (1973)
7. F. W. Locher and W. Richartz and S. Sprung, "Setting of Cement-Part 1 ; Reaction and Development of Structure", Zement-kalk-Gips, Nr. 10, pp. 435~452, (1976)