

# Calcium Silicate의 生成反應에 미치는 SO<sub>3</sub>의 影響

朴 炳 哲

〈(株) 又信컴퓨터社長 · 工博〉

◇..... 編輯者 註 : 이 論文은 筆者의 工學博士 學位(1983. 8. 27 서울大) 論文 .....◇  
◇..... 을 간추린 것입니다. ....◇

要約 : Calcium Silicate의 生成 및 分解에 미치는 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub>와 MgSO<sub>4</sub>의 影響을 比較 검토하였으며 Calcium Silicate의 生成을 최대로 하는 SO<sub>3</sub>, MgO와 K<sub>2</sub>O의 최적비를 반응표면분석기법으로 조사하였다.

K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 혼합비 증감에 따라 C<sub>3</sub>S의 생성속도에 미치는 影響은 없었다. C<sub>3</sub>S의 조함원료에 CaSO<sub>4</sub>를 4.0 wt % 이상 첨가시 CaSO<sub>4</sub>는 C<sub>2</sub>S 주위에 Sulphate reaction rim을 형성함으로써 C<sub>2</sub>S와 CaO의 反應을 방해해 C<sub>3</sub>S의 生成을 억제하였으나 적당량의 MgO가 첨가되면 CaSO<sub>4</sub>가 4.0 wt % 이상이라도 C<sub>3</sub>S의 生成은 억제되지 않았다.

C<sub>3</sub>S의 生成을 最大로 하기 위한 SO<sub>3</sub>, MgO와 K<sub>2</sub>O의 최적비를 反應표면분석기법을 이용하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>는 K<sub>2</sub>O에 비해 소결에 미치는 影響이 적으므로 크링카에 고용되고 남은 K<sub>2</sub>O는 전량 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 전환시켜야 한다.
2. SO<sub>3</sub>와 K<sub>2</sub>O의 최적비율은 1.5이다.
3. CaSO<sub>4</sub>와 MgO의 최적비율을 유지하기 위해서는 CaSO<sub>4</sub>중의 wt % SO<sub>3</sub> = 0.7 (wt % MgO - 2)의 수준으로 Sulphate의 함량을 조절하여야 한다.
4. SO<sub>3</sub>와 결합하고 남은 K<sub>2</sub>O가 0wt %인 경우는 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 2.3 wt %, MgO = 1.5 wt %일때 C<sub>3</sub>S의 生成이 最大로 된다.
5. SO<sub>3</sub>와 결합하고 남은 K<sub>2</sub>O가 2.0 wt %인 경우는 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 4.5 wt %, MgO = 3.0 wt %일때 C<sub>3</sub>S의 生成이 最大로 된다.

## I. 서 론

포틀랜드 시멘트의 소성공정중 크링카 링반응을 좌우하는 요인은 원료의 반응성 및 소성성이 가장 크지만 이외에 SO<sub>3</sub>, alkali, MgO 등의 영향도 상당히 큰 요인으로 작용하고 있다.

SO<sub>3</sub>는 kiln의 운전 및 크링카광물 생성에 중요한 역할을 하고 있다. 특히 알카리계 광물

을 비교적 다량 함유하고 있는 원료를 사용하고 있는 cyclone형 전식 kiln에 있어서는 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·2CaSO<sub>4</sub>, 3CA·CaSO<sub>4</sub>와 같은 중간생성물이 형성, 이들이 분해, 증발, 순환, 응축과정을 거치면서 순환되기 때문에 예열실에 coating을 유발하거나 cyclone 적분 등의 문제를 야기시키기도 한다.

C<sub>3</sub>S의 생성속도는 C<sub>2</sub>S가 용액에 용해되는 속도에 의해 좌우되게 되고, 이 용액의 점도 및

표면장력은 alkali, SO<sub>3</sub>, MgO 등에 의해 영향을 받는다.

특히 SO<sub>3</sub>는 크링카링 반응도중 생성되는 액상의 점도와 표면장력을 감소시키는 것으로 알려져 있다.<sup>1)</sup> 즉 크링카링 반응을 지배할 수 있는 요인중에서 SO<sub>3</sub>는 비록 소량이 첨가되지만 초기의 중간생성물 생성단계에서부터 이들의 분해, 순환거동, 심지어 C<sub>3</sub>S 생성의 최종단계까지 복합적으로 작용하고 있다는 것을 알 수 있다.

크링카링 반응에서 SO<sub>3</sub>/K<sub>2</sub>O 비에 따라서 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 3K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub>, 2CaSO<sub>4</sub>·K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2C<sub>2</sub>S·CaSO<sub>4</sub>, 3Ca·CaSO<sub>4</sub> 등의 중간생성물이 존재하게 되므로 C<sub>3</sub>S 생성에 미치는 영향에 대하여 주로 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 및 CaSO<sub>4</sub>를 대상으로 연구 관찰하였다.

이들 Sulphate 액상과 크링카용액의 영향 때문에 Sulphate가 함유된 계의 크링카링 반응은 복잡하여 한마디로 정리하기 어렵다. 더구나 CaSO<sub>4</sub>는 광화제로 작용하지만, 특수한 경우에는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 복합적으로 작용하여 C<sub>3</sub>S의 생성을 억제하고 C<sub>2</sub>S를 안정화시키는 역할도 하는데 이러한 현상은 MgO에 의해 억제된다고 알려져 있는 반면 C<sub>2</sub>S주위에 CaSO<sub>4</sub>가 reaction rim을 형성하여 C<sub>3</sub>S의 생성을 억제한다는 주장도 보고되고 있다.<sup>2)</sup>

Sulphate를 함유한 화합물은 Sulphate와 결합하는 양이온이 1족원소, 혹은 2족원소인가에 따라 반응특성이 상이하여 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 R<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> group과 CaSO<sub>4</sub> 사이에는 상당히 큰 차이가 있다.

본 연구는 크게 2부분으로 나누어서 실시하였다.

첫째, C<sub>3</sub>S의 생성에 미치는 Sulphate의 역할을 연구하기 위하여 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 CaSO<sub>4</sub>의 비교에 역점을 두어, free CaO, SO<sub>3</sub> 함량분석 및 XRD분석을 하였고, 반사현미경, 고온현미경, SEM 등을 통하여 C<sub>3</sub>S의 생성을 관찰하였으며 C<sub>3</sub>S생성에 대한 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 영향을 보기 위하여 Si의 확산계수 및 활성화에너지를 계산하였으며, CaSO<sub>4</sub>의 영향을 조사하기 위하여 CaSO<sub>4</sub>첨가시 생성되는 alite량을 XRD 분석으로 정량

하였다.

둘째, 최적의 크링카링반응 조건을 기대할 수 있는 SO<sub>3</sub>, MgO, K<sub>2</sub>O의 상호관계 즉 소성성이 가장 좋아지는 조건인 free CaO 함량이 최소가 되는 이들 SO<sub>3</sub>, MgO, K<sub>2</sub>O의 함량비를 규명코자 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-CaSO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>O, CaSO<sub>4</sub>-MgO, CaSO<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-CaSO<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>O, -MgO 첨가시, 첨가되는 Sulphate 함량변화에 따른 free CaO의 변화를 측정하고 이를 통계적 기법인 반응표면분석 및 Computer를 이용하여 SO<sub>3</sub>가 크링카링 반응에 미치는 영향을 종합적으로 고찰하였다.

## II. C<sub>3</sub>S의 생성반응

### 1. 실험방법

#### 1) C<sub>3</sub>S의 출발물질 제조

C<sub>3</sub>S는 C<sub>2</sub>S와 CaO가 액상을 통하여 확산된 뒤 서로 반응하여 생성되기 때문에 C<sub>3</sub>S의 생성량을 측정하기 위하여 먼저 출발물질로 C<sub>2</sub>S와 크링카용액을 제조하였다.

#### 2) K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 wetting

밀부분에  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S를 molding하여 깔아놓고 그 위에 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 올려놓고 10°C/min의 속도로 승온하면서 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 용융시 C<sub>2</sub>S와의 wetting을 고온현미경으로 관찰하였다.

#### 3) K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 CaSO<sub>4</sub>의 비교

K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 CaSO<sub>4</sub>가 C<sub>3</sub>S의 생성에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 CaSO<sub>4</sub>를 SO<sub>3</sub>기준 0, 2.0, 4.0, 6.0 wt% 첨가시켜 1,250°C에서 1,450°C까지 50°C 간격으로 30분씩 소성하였으며 시료는 <表-1>과 같이 조제하였다. CaSO<sub>4</sub>를 4.0 wt% 첨가한 경우에는 C<sub>2</sub>S주위에 reaction rim이 생성되었던 점을 중시하여 이를 확인하기 위해 SEM과 EDAX를 이용하여 원소분석을 하였다.

Composition of Samples

<表-1> (unit: wt %)

C <sub>2</sub> S	CaO	melt	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CaSO <sub>4</sub>	Remark
56.58	18.42	25.00	0		SO <sub>3</sub> 0%
54.12	17.62	23.91	4.35		2.0%
51.66	16.82	22.82	8.70		4.0%
49.20	16.02	21.74	13.05		6.0%
56.58	18.42	25.00		0	SO <sub>3</sub> 0%
55.45	16.65	24.50		3.40	2.0%
54.32	14.88	24.00		6.80	4.0%
53.18	13.12	23.50		10.20	6.0%

4) 연속적인 온도상승시 영향비교

(1) K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 CaSO<sub>4</sub>의 비교

II. 1. 3)의 시료를 현실에 보다 더 부합시키기 위하여 900°C에서 1시간 탈탄산 시킨 후 전기로에서 1,250°C로 30분 동안 유지시킨 다음 즉시 4°C/min의 비율로 승온하면서 온도가 1,300, 1,400, 1,450°C에 도달하는 순간에 시료를 각각 꺼내어 분석하였다. 시료조합은 <表-2>와 같이 조합하였다.

(2) K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-CaSO<sub>4</sub> 및 CaSO<sub>4</sub>-MgO의 영향

한편 SO<sub>3</sub>/K<sub>2</sub>O의 균형 및 CaSO<sub>4</sub>, MgO사이의 상관관계를 측정하기 위해 <表-3>과 같이

5 종류의 시료를 조합하여 실험(1)과 같은 방법으로 소성하였다.

5) Si의 확산계수 및 활성화에너지

C<sub>2</sub>S의 출발물질에 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 SO<sub>3</sub>기준으로 0, 2.0, 4.0, 6.0 wt % 첨가한 시료에 대해 입자평균 반경을 15 μm로 조절한 후 1,350°C, 1,400°C, 1,450°C에서 각각 30분간 소성하고 free CaO를 분석하여 depth of dissolved layer<sup>3)</sup>에 의한 방법으로 Si의 확산계수 변화율로부터 Arrhenius 식을 적용하여 SO<sub>3</sub>함량변화에 따른 활성화에너지를 계산하였다.

2. 실험결과

1) C<sub>2</sub>S의 출발물질 제조

II. 1. 1)의 방법으로 조합하여 소성된 γ-C<sub>2</sub>S의 free CaO 함량은 0.4 wt %였다.

2) K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 wetting

<그림-1>은 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 C<sub>2</sub>S 사이 wetting 거동을 관찰한 것으로 C<sub>2</sub>S 위에 올려놓은 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Composition of Samples

<表-2> (unit: wt %)

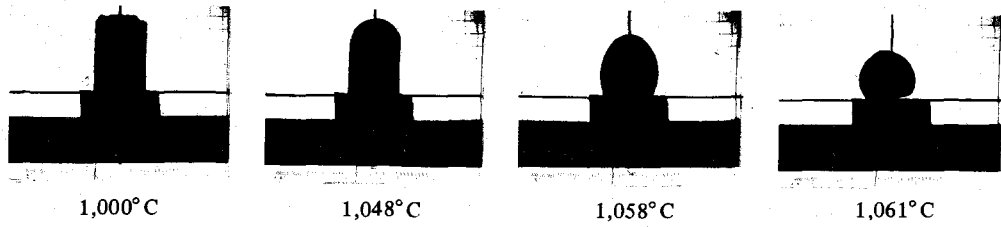
Sample	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CaSO <sub>4</sub>	Remark
A	68.96	21.24	5.68	4.13			SO <sub>3</sub> 0%
B	65.96	20.32	5.43	3.95	4.35		2.0%
C	62.96	19.39	5.19	3.77	8.70		4.0%
D	66.18	20.82	5.57	4.05		3.40	2.0%
E	63.40	20.39	5.45	3.96		6.80	4.0%

Composition of Samples with K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub>, and MgO

<表-3> (unit: wt %)

Sample	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CaSO <sub>4</sub>	MgO	Remark
F*1	68.96	21.24	5.68	4.13				
G	64.48	19.86	5.31	3.86	6.5			SO <sub>3</sub> 3.0%
H	65.44	20.16	5.39	3.92		5.1		"
I	64.89	19.99	5.34	3.89	3.9	2.0		eutectic
J	64.06	19.73	5.28	3.84		5.1	2.0	SO <sub>3</sub> 3.0%

\* 1 : A와 F는 같은 조성물이지만 각 batch 별로 비교의 기준을 삼기 위해 반복 실험하였다.



〈 그림 - 1 〉 Photograph of heating microscope with  $C_2S + K_2SO_4$

는 1,000°C가 지나면서 수축이 시작 되었고 1,050°C에서 용융이 시작되었다. 용융된  $K_2SO_4$ 는 즉시 휘발해 버렸는데 이때  $C_2S$ 와  $K_2SO_4$ 는 서로 wetting이 되지 않고 있다. 따라서  $K_2SO_4$ 는 크링카용액과 섞이지 않고  $C_2S$ 에도 wetting이 되지 않은 상태로 존재하므로 용액을 통한  $C_2S$ 와 CaO의 확산으로  $C_3S$ 가 생성되는 반응을 억제한다고 볼 수 없다.

### 3) $K_2SO_4$ 와 $CaSO_4$ 비교

$C_3S$ 의 출발물질에  $K_2SO_4$ 와  $CaSO_4$ 를  $SO_3$  기준 0, 2.0, 4.0, 6.0 wt %씩 각각 첨가하여 1,450°C에서 30분 소성한 시료의 XRD 분석결과는 〈그림-2, 3〉과 같다.

$C_2S$ 와 CaO에 크링카 용액을 25.0wt % 배합하고  $K_2SO_4$ 와  $CaSO_4$ 를 각각 첨가하여 1,450°C에서 30분 소성한 크링카의 반사현미경 사진은 〈그림-4〉와 같다.

이때 크링카 4 (c) 주위에서는  $C_2S$  주위에 rim이 발견되었으며,  $C_3S$ 의 생성이 억제되었다. 이 rim을 명확히 규명하기 위해  $CaSO_4$ 를  $SO_3$  기준으로 4.0, 6.0 wt % 첨가한 시료를 1,450°C에서 30분 소성한 크링카에 대해서 생성한  $C_2S$ 를 위치별로 원소 분석함으로써  $SO_3$ 의 분포상황을 추적하였다. 이때 생성된 크링카의 SEM 사진과 EDAX 원소 분석 결과는 〈그림-5〉와 같다.

### 4) 연속적인 온도상승시 영향비교

#### (1) $K_2SO_4$ 와 $CaSO_4$ 의 비교

II. 1. 4)의 〈表-2〉와 같이 시료를 조합하여 각 온도에서 소성한 시료의 free CaO 및  $SO_3$  함량 분석치는 〈表-4〉와 같다.

#### (2) $K_2SO_4$ 와 $CaSO_4$ 및 $CaSO_4$ 와 $MgO$ 의 영향

II. 1. 4)의 〈表-3〉과 같이 시료를 조합하여

Percentage of free CaO and  $SO_3$  of clinker

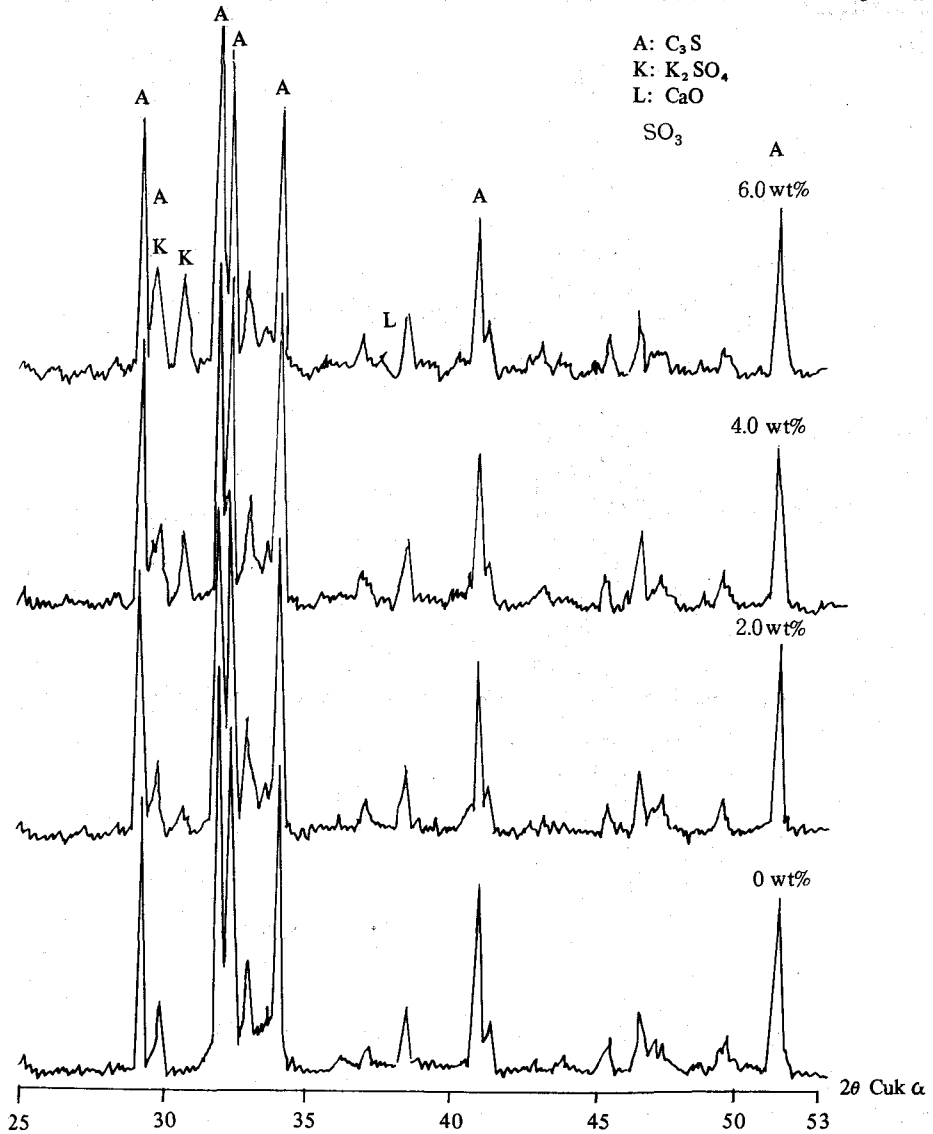
〈 表 - 4 〉

(unit: wt %)

Temp(°C) Sample	free - CaO				$SO_3$				Remark
	1,300	1,350	1,400	1,450	1,300	1,350	1,400	1,450	
A	-	30.4	7.4	3.9	-	0.1	Tr.	0.1	$SO_3$ free $K_2SO_4$
B	22.3	17.7	6.9	4.2	2.0	2.0	1.9	1.8	$SO_3$ 2.0% $K_2SO_4$
C	18.7	15.5	6.8	4.0	3.8	3.9	3.7	3.9	$SO_3$ 4.0% $CaSO_4$
D	27.0	23.3	11.7	6.8	1.9	1.8	1.7	1.5	$SO_3$ 2.0% $CaSO_4$
E	19.2	15.7	13.5	13.7	4.0	3.8	3.6	2.9	$SO_3$ 4.0%

Calcium Silicate의 生成反應에 미치는 SO<sub>3</sub>의 影響

K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



< 그림-2 > XRD patterns of clinker with K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

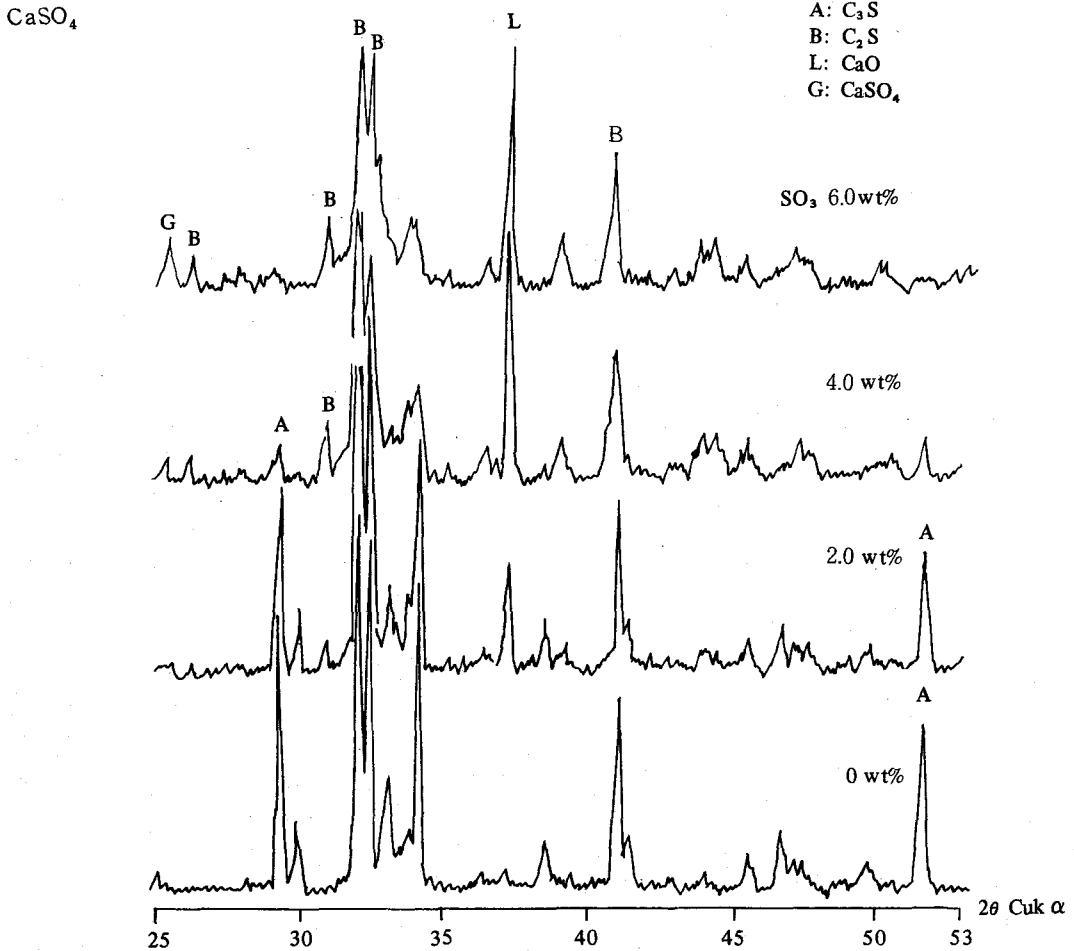
각온도에서 소성된 시료의 free CaO 및 SO<sub>3</sub> 함량 분석치는 <表-5>와 같다. 6)과 같다.

3. 고 찰

5) 확산계수 및 활성화에너지

II. 1.5)의 시험조건으로 Si의 확산계수 및 활성화 에너지로 Arrhenius식에 적용시켜 SO<sub>3</sub> 함량별로 활성화에너지를 계산한 결과는 <表-

본 실험은 C<sub>3</sub>S의 생성에 미치는 Sulphate의 역할에 대해 관찰하였다. Glasser<sup>4)</sup>는 1,350°C에서 크링카와 Sulphate액상의 상이 서로 섞이지 않고 분리된다는 사실을 현미경 관찰과 액상



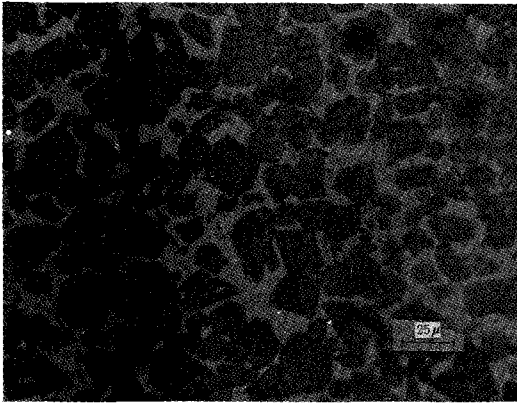
< 그림 - 3 > XRD patterns of clinker with CaSO<sub>4</sub>

의 화학분석을 통해 밝혔다. 이와같이 크링카 용액과 Sulphate 액상이 서로 섞이지 않는다는 사실로부터 C<sub>3</sub>S의 생성반응에 참여하는 Sulphate의 역할을 <그림-6>과 같이 두가지 model을 설정하여 설명하려 한다. model A, B 어느 경우에도 SO<sub>3</sub>와 크링카 용액은 서로 섞이지 않고 있다. Sulphate 액상과 C<sub>2</sub>S 사이의 wetting을 고찰해보면 model A는 C<sub>2</sub>S에 Sulphate 액상이 wetting 되지 않아 C<sub>2</sub>S와 CaO는 용액을 통한 확산이 가능하므로 C<sub>3</sub>S의 생성에 영향이 없는 반면, model B는 Sulphate 액상과 용액이 서로 섞이지는 않으면서도 C<sub>2</sub>S

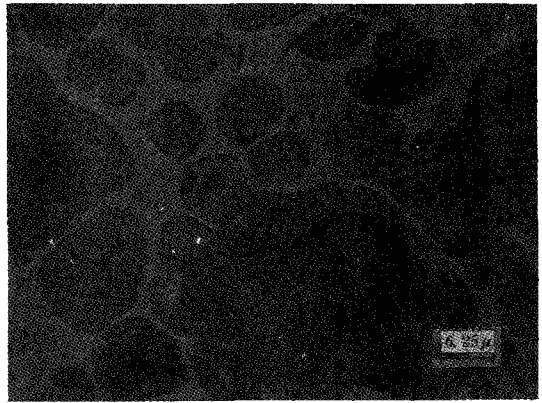
와 CaO의 반응을 SO<sub>3</sub>가 방해하므로 C<sub>3</sub>S의 생성이 억제된다.

즉 model B는 C<sub>2</sub>S 주위를 SO<sub>3</sub> 또는 Sulphate 복합물이 둘러싸고 있는 것으로 CaSO<sub>4</sub>가 첨가되면 C<sub>2</sub>S 주위에 (C<sub>2</sub>S)<sub>n</sub>·CaSO<sub>4</sub>의 복합물로 이루어진 reaction rim이 형성되어 C<sub>2</sub>S 생성을 억제한다는 Akhmedov<sup>5)</sup> 이론과도 일치되는 model이다.

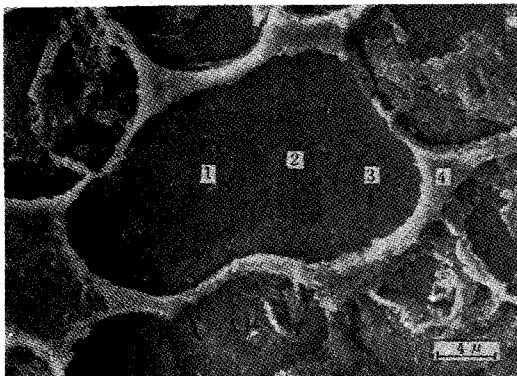
고온현미경을 사용한 C<sub>2</sub>S와 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 wetting 측정결과는 <그림-2>와 같이 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>는 용융되어도 C<sub>2</sub>S와 wetting이 되지 않고 있다. 즉 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>는 Glasser<sup>4)</sup>가 확인한것 처럼 크링



〈그림-4〉 (a) Photographs of clinker with K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (SO<sub>3</sub> 4.0 wt%)



(b) Photographs of clinker with CaSO<sub>4</sub> (SO<sub>3</sub> 4.0 wt%)



EDAX Data

	Point 1	Point 2	Point 3	Point 4
CaO	64.42	60.57	58.20	52.05
SiO <sub>2</sub>	25.59	26.79	26.72	3.49
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.56	4.39	4.90	11.47
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.05	2.06	2.72	10.75
SO <sub>3</sub>	4.39	6.19	7.46	22.24

〈그림-5〉 Photographs and EDAX analysis of C<sub>2</sub>S with CaSO<sub>4</sub> (SO<sub>3</sub> 6.0 wt%) by SEM.

카용액과 섞이지 않으며, C<sub>2</sub>S와도 wetting이 안된 점을 고려해보면 크링카내부에서 크링카광물에 고용되지 않고, 또한 액상과도 섞이지 않는 독립적인 상태로 존재하게 되는 것이다. 이것은 〈그림-6〉에서 제시한 두가지 model 중 A에 해당하며, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>는 C<sub>3</sub>S의 생성을 억제하지 않는 것으로 판단된다.

〈그림-2, 3〉의 XRD 분석결과를 보면 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 첨가량이 증가하여도 alite의 peak (51.7°)는 변화가 없으며, free CaO peak (37.4°)도 나타나지 않았다. belite peak (31.0°) 역시 나타나지 않고, 단지 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 peak (30.8°)만이 조금씩 증가하고 있는 것으로 보아 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 첨가량 증가는 C<sub>3</sub>S 생성에 영향이 없음을 말하고 있다. 그러나 CaSO<sub>4</sub> 첨가량이 0wt%인 경우는 C<sub>3</sub>S의 결정이 잘 발달하였으나 첨가량이 SO<sub>3</sub> 기준 4.0wt%가 되면 alite의 peak (51.7°)는 점차 감소하는 반면, free CaO의 peak (37.4°)와 belite의 peak (31.0°)가 점차 발달하고, CaSO<sub>4</sub>의 peak가 약간씩 증가하는 경향을 볼 때 CaSO<sub>4</sub>는 C<sub>3</sub>S의 생성을 억제한다고 할 수 있다.

〈그림-4〉(a)는 C<sub>2</sub>S, CaO의 용액만의 조성에 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 SO<sub>3</sub> 기준 4.0wt% 첨가한 경우로 대부분이 20~87μm 정도의 크기로 발달한 C<sub>3</sub>S 결정이며, C<sub>2</sub>S는 19~34μm 정도로 다량 산재해 있다. 〈그림-4〉(b)는 C<sub>2</sub>S, CaO의 용액만의 조성에 CaSO<sub>4</sub>를 SO<sub>3</sub> 기준 4.0wt% 첨가하여 1,450°C에서 30분 소성한 뒤 반사현미경 사진으로 C<sub>2</sub>S 주위에 rim이 형성되었으며 C<sub>3</sub>S는 생성되지 않았다.

〈그림-5〉는 CaSO<sub>4</sub>를 SO<sub>3</sub> 기준 6.0wt% 첨가한 조성물을 소성 즉시 SEM으로 관찰하였더니 reaction rim을 더욱 선명하게 관찰할 수 있었으며 반사현미경의 사진 결과를 재확인 시

Percentage of free CaO

(unit: wt %)

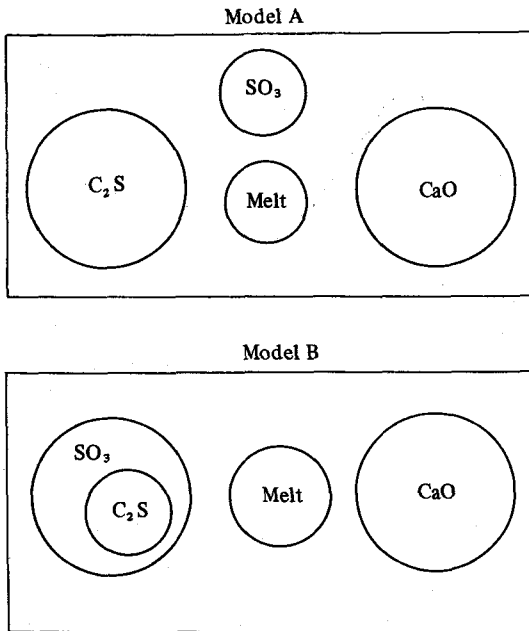
<表-5>

Temp (°C) Sample	1,300	1,350	1,400	1,450	Remark
F	41.5	29.1	7.0	4.2	SO <sub>3</sub> free
G	22.8	18.0	5.1	4.1	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> : 3.0%
H	33.2	18.2	12.8	12.3	CaSO <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> : 3.0%
I	33.6	17.4	7.8	3.8	eutectic SO <sub>3</sub> : 3.0%
J	28.3	13.5	10.0	6.7	CaSO <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> : 3.0% MgO 2.0%

Activation energy of C<sub>3</sub>S formaton in the clinker K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

<表-6>

wt % SO <sub>3</sub>	0	2.0	4.0	6.0
$-\frac{Q}{2.303 R}$	-8205	-9316	-9777	-9825
Q (kcal/mol)	38	43	45	45



<그림-6> Imaginary immiscible reaction model between clinker melt and sulphate liquid

켜주고 있다. 원소분석결과 SO<sub>3</sub>는 내부인 point 1에서 4.39 wt%, point 2의 중간에서 6.19 wt%, 가장자리 point 3에서는 7.46 wt%로 분석되었고 액상성분인 point 4에서는 22.34 wt

%로 상당히 높게 나타났다.

따라서 SO<sub>3</sub>는 C<sub>3</sub>S보다 C<sub>2</sub>S에 농축되며, C<sub>2</sub>S에서도 내부보다 가장자리에서 (C<sub>2</sub>S)<sub>n</sub>·CaSO<sub>4</sub>의 reaction rim을 형성하고 있는 사실을 확인할 수 있으며, 이 reaction rim은 C<sub>2</sub>S와 CaO 사이의 반응을 억제하는 장애요소로 작용하여 C<sub>3</sub>S의 생성을 억제하고 있다.

SO<sub>3</sub>와 알카리의 균형유지 여하에 따른 크링카 반응의 변화와 CaSO<sub>4</sub>의 C<sub>3</sub>S 생성 억제효과가 MgO에 의해 상쇄되는지를 확인하기 위하여 <表-3>과 같이 5종류의 시료를 조합하여 실험하였다. 1,450°C의 C<sub>3</sub>S 생성 영역에서 시료 I가 오히려 free CaO 함량이 제일 낮게 나타난 점을 감안해 볼때, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 CaSO<sub>4</sub>가 혼합되어 SO<sub>3</sub>/K<sub>2</sub>O의 비율이 최적 균형을 이루면, 소성성이 향상됨을 알 수 있다. 또한 시료 I에서 CaSO<sub>4</sub> 단독 첨가시보다 MgO를 함께 첨가할 때 free CaO 함량이 저하되고 있다. 이는 MgO가 CaSO<sub>4</sub>의 C<sub>3</sub>S 생성억제를 상쇄시키고 있으며 SO<sub>3</sub>, MgO 사이에도 적정 비율이 존재함을 시사하고 있다.

Kondo와 Choi가 제안한 depth of dissolved layer 방법에 의하여 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 첨가시 SO<sub>3</sub> 함량 및 온도에 따른 Si의 확산계수와 활성화에너지를 계산하였더니 Si의 확산계수는 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 함량과는 무관하게 거의 일정하게 나타나고 있다. 본 실험에서 구한 Si의 확산계수 및 활성화에너지를 다른 여러 학자들이 구한 결과와 비교한 것을 <그림-7>에 도시하였다.

SO<sub>3</sub> 함량변화에 따른 Si의 확산계수가 거의 일정하고 활성화에너지도 약 40 kcal/mol로 거의 일정한 것으로 보아, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 첨가량 증감



Calcium Silicate의 生成反應에 미치는 SO<sub>3</sub>의 影響

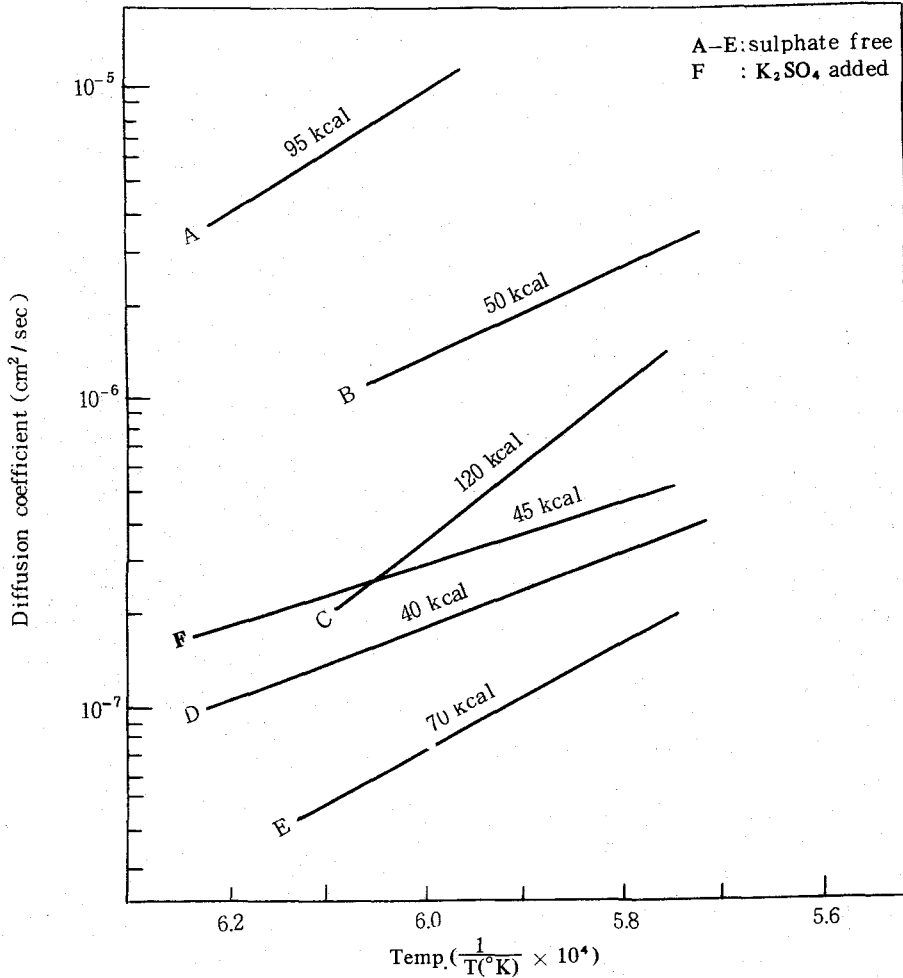
은 C<sub>3</sub>S의 생성억제 역할을 하지 않는다는 사실을 재확인 할 수 있다.

이상의 결론을 종합해 볼때 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 CaSO<sub>4</sub>의 Sulphate는 C<sub>3</sub>S 생성반응에서 크링카용액과 Sulphate liquid는 서로 섞이지 않는다는 가정하에서 설정한 <그림-6>의 두가지 model중에서 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>는 A model, CaSO<sub>4</sub>는 B model에

해당하게 되며 이는 고온현미경, 반사현미경, SEM, EDAX 등으로 확인하였다.

Ⅲ. SO<sub>3</sub>, MgO, K<sub>2</sub>O의 영향 및 상관관계

Ⅱ의 실험에 의하면 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub>가 C<sub>3</sub>S생



- A : 95 Kcal : Souquer, Deportes Bessen in 2SiO<sub>2</sub>·Na<sub>2</sub>O
- B : 50 Kcal : Kondo, Choi in 23Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·16Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·55CaO·6SiO<sub>2</sub>
- C : 120 Kcal : Kondo, Choi in 23Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·16Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·55CaO·6SiO<sub>2</sub>
- D : 40 Kcal : Myesin, Esin in 20Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·40CaO·40SiO<sub>2</sub>
- E : 70 Kcal : Towers, Chipman in 20Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·40CaO·40SiO<sub>2</sub>
- F : 45 Kcal : Byung Chul, Park in 63.0CaO·19.4SiO<sub>2</sub>·5.2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3.8Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·8.7K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

< 그림 - 7 > Diffusion coefficient of Si vs. temp. and activation energy for various case

特別掲載

성을 촉진 또는 억제하는 반면 MgO가 C<sub>3</sub>S 생성 억제를 방지하고 있다는 사실이 확인되었다. 한편 SO<sub>3</sub>는 alkali 산화물이 존재하면 우선적으로 alkali sulphate를 형성하고 잔여 SO<sub>3</sub>가 Calcium Sulphate를 형성하며 이들은 용융온도가 낮으므로 쉽게 용융되며, 증발, 순환 등의 복잡한 거동을 하고 있다. 또한 alkali는 SO<sub>3</sub>가 존재하면 우선적으로 alkali sulphate를 형성하고 잔여 alkali는 R<sub>2</sub>O로 존재하게 된다. 따라서 SO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, MgO의 상관관계는 C<sub>3</sub>S 생성에 중요한 영향을 미치게 됨에 주목해야 한다고 본다.

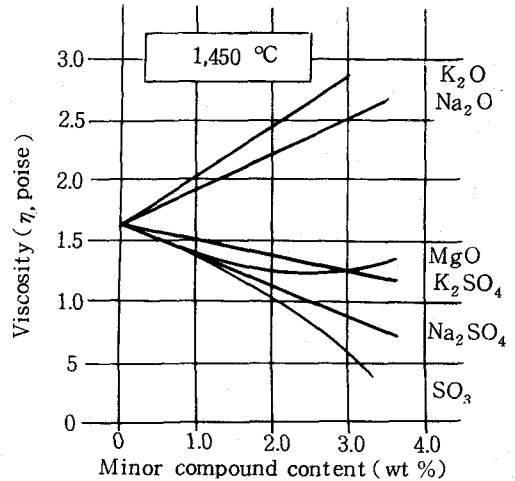
〈그림-8〉에서 보는바와같이 alkali 산화물은 용액의 점도를 상승시켜 확산을 저해하지만 MgO와 SO<sub>3</sub>는 이들의 점도를 낮춰주는 역할을 하고 있다.<sup>1)</sup>

본 실험은 최적의 소성조건, 즉 최대의 C<sub>3</sub>S가 생성되고 free CaO 함량이 최소가 될 수 있는 SO<sub>3</sub>, MgO, alkali의 함량 및 함량비와 이들의 상관관계를 추적하기 위하여 SO<sub>3</sub>의 공급원을 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 CaSO<sub>4</sub>로, C<sub>3</sub>S 생성반응 측면에서 시멘트 조합원료 조성물 대신에 C<sub>2</sub>S·CaO와 용액의 조성물을 사용하고 여기에서 SO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, MgO의 영향을 측정하기 위해 CaSO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>O와 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub>와 MgO, CaSO<sub>4</sub>와 K<sub>2</sub>O 및 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub>, MgO, K<sub>2</sub>O를 첨가하여 실험한 결과를 컴퓨터를 이용하여 분석, 그 결과를 도시함으로써 이들 함량의 최적조건을 정량적인 방법으로 해석하고자 하는데 주안점을 두었다. 참고로 컴퓨터를 이용한 반응표면분석기법을 Ⅲ.2.5) 실험예로 설명하고자 한다.<sup>6)</sup>

C<sub>3</sub>S의 출발물질에 MgO와 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 첨가량별 free CaO 함량이 〈表-7〉과 같이 나타났다. 독

Contents of free CaO of the clinker with K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and MgO

% MgO	Free CaO		
	0	2.0	4.0
0	1.02	2.28	2.30
2.0	0.99	1.90	1.97
4.0	1.29	2.48	2.14



〈그림-8〉 Isotherm (1,450°C) of Viscosity for increasing contents in different minor compounds

립변수를 2개 즉 MgO와 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 함량으로 생각할때, free CaO 함량은 이들 2개의 변수의 종속변수가 된다. x<sub>1</sub>을 MgO 함량, x<sub>2</sub>를 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 함량으로 free CaO 함량을  $\hat{y}$ 라 할때 다음과 같은 2차식을 가정할 수 있다.

$$\hat{y} = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_1^2 + a_4x_2^2 + a_5x_1x_2 \dots \dots \dots (1)$$

이 2차식을 최소자승법에 의해 계산하면 계수 a<sub>0</sub>, a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub>, a<sub>3</sub>, a<sub>4</sub>, a<sub>5</sub>가 구해진다.

이때의 회귀식을 상관계수 R<sup>2</sup>으로 검정하여 의미가 있다고 판정되면, 이 식으로부터 MgO와 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 함량이 변화할때 free CaO 함량의 추정치를 계산하여 그 결과로 반응표면도를 plotting 한다.

Percentage of free CaO in clinker containing K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and CaSO<sub>4</sub>

〈表-8〉 (unit: wt%)

% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	free CaO			
	0	2.0	4.0	6.0
0	0.93	1.26	1.18	1.10
2.0	1.03	0.89	1.13	1.14
4.0	6.82	1.37	1.18	1.08
6.0	10.03	6.32	4.92	1.38

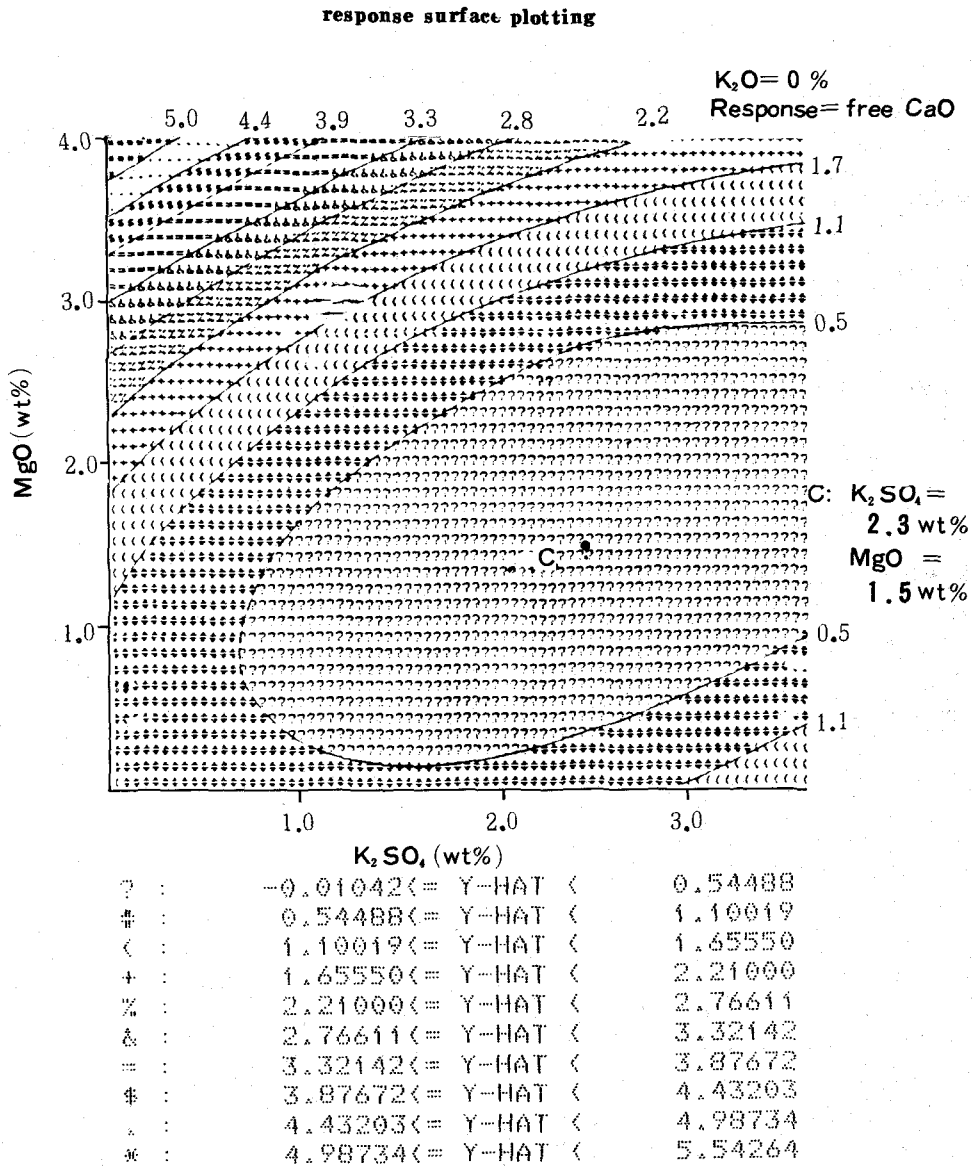
〈그림-9〉하단에 있는 data 중 하나를 예로 들어보면

“ ? : -0.01042 <= Y - HAT < 0.54488 ”라고 명기된 것은 도면중 ?표로 표기된 부분의 y값의 추정치, 즉 free CaO값이 -0.01042부터 0.54488의 범위로 추정되는 부분이라는 뜻

1. 실험방법

1) K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 CaSO<sub>4</sub> 첨가시의 영향

C<sub>3</sub>S 출발물질에 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 CaSO<sub>4</sub>를 〈表-8〉



〈그림-9〉 Response surface plotting of free CaO contents of the clinker with K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgO and K<sub>2</sub>O 0wt% (K<sub>2</sub>O fixed)

**特別掲載**

과 같이 조합후, 1,400°C에서 30분간 소성하여 급냉후 free CaO, SO<sub>3</sub> 및 alkali 함량을 분석하고 free CaO 함량을 SO<sub>3</sub>와 alkali 함량의 함수로 보아 컴퓨터를 이용, 반응표면분석을 하여 free CaO 함량의 추정치를 도출하였다.

**2) K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 와 K<sub>2</sub>O 첨가시의 영향**

C<sub>3</sub>S 출발물질에 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 K<sub>2</sub>O를 첨가 시료를 조합한후 Ⅲ.1.1과 동일한 소성조건과 분석방법을 사용하였다.

**3) CaSO<sub>4</sub> 와 MgO 첨가시의 영향**

Ⅲ.1.1)과 동일한 조건으로 CaSO<sub>4</sub>와 MgO를 첨가시켜 시험하였다.

**4) CaSO<sub>4</sub> 와 K<sub>2</sub>O 첨가시의 영향**

Ⅲ.1.1)과 동일한 조건으로 CaSO<sub>4</sub>와 K<sub>2</sub>O를 첨가하여 시험하였다.

**5) K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub>, MgO 와 K<sub>2</sub>O 첨가시의 영향**

Ⅲ.1.1)과 동일한 조건으로 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>O와 MgO를 0, 2.0, 4.0 wt %씩 첨가하여 시험하였다.

**2. 실험 결과**

**1) K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 와 CaSO<sub>4</sub> 첨가시의 영향**

Ⅲ의 반응표면분석기법을 컴퓨터로 설명한 사례와 같다.

**2) K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 와 K<sub>2</sub>O 첨가시의 영향**

K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 K<sub>2</sub>O의 첨가량에 따른 free CaO, SO<sub>3</sub> 분석치는 <表-9>와 같다.

**3) CaSO<sub>4</sub> 와 MgO 첨가시의 영향**

CaSO<sub>4</sub>와 MgO의 첨가량에 따른 free CaO 및 SO<sub>3</sub> 분석치는 <表-10>과 같다.

**4) CaSO<sub>4</sub> 와 K<sub>2</sub>O 첨가시의 영향**

CaSO<sub>4</sub>와 K<sub>2</sub>O의 첨가량에 따른 free CaO 및

Contents of free CaO, SO<sub>3</sub> and K<sub>2</sub>O

<表-9> (unit: wt %)

% K <sub>2</sub> O \ % K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	free CaO				SO <sub>3</sub>				K <sub>2</sub> O			
	0	2.0	4.0	6.0	0	2.0	4.0	6.0	0	2.0	4.0	6.0
0	0.78	0.86	0.93	1.87	tr	0.8	1.4	2.6	tr	1.01	1.68	2.93
2.0	6.89	5.56	6.88	9.29	tr	0.8	1.3	2.3	1.64	2.37	3.20	3.91
4.0	9.46	9.63	18.12	17.36	tr	0.7	1.3	2.6	3.04	3.77	4.63	5.87
6.0	11.10	10.79	21.51	21.24	tr	0.8	1.8	2.5	4.58	4.54	6.63	7.19

Contents of free CaO and SO<sub>3</sub> of the clinker with CaSO<sub>4</sub>

<表-10> (unit: wt %)

% MgO \ % CaSO <sub>4</sub>	free CaO				SO <sub>3</sub>			
	0	2.0	4.0	6.0	0	2.0	4.0	6.0
0	0.93	1.46	5.64	10.71	tr	0.9	2.0	3.0
2.0	1.76	1.18	1.83	1.20	tr	0.9	1.8	2.9
4.0	2.29	1.21	0.97	1.16	tr	0.9	1.7	2.7
6.0	2.08	1.50	0.93	1.21	tr	0.9	1.7	2.7

Contents of free CaO, SO<sub>3</sub> and K<sub>2</sub>O of the clinker with CaSO<sub>4</sub> and K<sub>2</sub>O

< 表 - 11 > (unit: wt %)

% K <sub>2</sub> O \ % CaSO <sub>4</sub>	free CaO				SO <sub>3</sub>				K <sub>2</sub> O			
	0	2.0	4.0	6.0	0	2.0	4.0	6.0	0	2.0	4.0	6.0
0	1.06	1.56	2.90	9.41	tr	0.9	1.5	2.8	tr	tr	tr	tr
2.0	5.96	3.12	1.58	1.32	tr	0.9	2.0	3.1	1.40	1.42	1.83	1.78
4.0	16.38	14.80	3.16	1.79	tr	1.0	2.0	3.3	2.92	3.09	3.30	3.56
6.0	18.72	18.02	16.47	4.23	tr	0.9	2.0	3.4	4.75	4.40	4.54	5.06

SO<sub>3</sub> 분석치는 < 表 - 11 > 과 같다.

### 5) K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub>, MgO와 K<sub>2</sub>O 첨가시의 영향

사례로 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 MgO의 관계를 < 그림 - 9 > 에서 살펴보면 free CaO 함량이 최소가 되는 최적함량이 존재하고 있었으며 과량의 K<sub>2</sub>O가 O wt %인 수준에서는 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 2.3 wt % 일때, MgO = 1.5 wt % 일때 free CaO 함량이 최소가 되지만 전체적인 free CaO 함량수준은 K<sub>2</sub>O 함량에 비례하여 증가한다.

### 3. 고찰

최적수준을 찾기 위한 실험의 결과는 다음과 같이 요약할 수 있다.

첫째 SO<sub>3</sub>와 alkali의 평형수준보다 K<sub>2</sub>O가 과량인 경우 K<sub>2</sub>O는 SO<sub>3</sub>와 결합하여 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>가 되고, 남은 과량의 K<sub>2</sub>O는 크링카의 소성성을 현저히 저하시킨다.

SO<sub>3</sub>와 K<sub>2</sub>O를 크링카링반응측면에서 고찰할 때 최적 함량비는 SO<sub>3</sub>/K<sub>2</sub>O = 1.5로 확인되었다. 이 수준은 공정측면 예를들면 예열실 coating 문제를 야기시킬 우려가 있으므로 SO<sub>3</sub>/K<sub>2</sub>O의 균형을 이루는 적정비는 현장 실험으로 보다 면밀한 연구가 요구된다. 그러나 alkali때문에 야기되는 문제를 해결하기 위해서는 적어도 크링카내부에 고용되거나, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 결합하고 남은 과량의 K<sub>2</sub>O가 존재하지 않도록 SO<sub>3</sub>의 함량을

조절하는 것이 바람직하다.

둘째 반대로 K<sub>2</sub>O가 소량인 경우는 SO<sub>3</sub>가 K<sub>2</sub>O와 결합하고 남은 SO<sub>3</sub>는 CaSO<sub>4</sub>로 존재하게 된다. 이때 CaSO<sub>4</sub>가 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에 비해 월등히 많이 존재하거나, 혹은 Sulphatization으로 SO<sub>3</sub>의 함량을 높이는 경우에는 CaSO<sub>4</sub>와 MgO 사이에 "CaSO<sub>4</sub> 중의 wt % SO<sub>3</sub> = 0.7(wt % MgO - 2)"가 되도록 MgO의 함량을 조절하는 것이 소성성의 향상을 기대할 수 있는 방안이다.

셋째 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgO 및 K<sub>2</sub>O 첨가시 K<sub>2</sub>O 함량이 증가할수록 free CaO가 전체적으로 상승되지만, K<sub>2</sub>O가 O wt %인 경우에는 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 2.3 wt %, MgO = 1.5 wt % 일때 free CaO 함량이 최소가 되며, K<sub>2</sub>O 함량이 2.0 wt %인 경우는 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 4.5 wt %, MgO = 3.0 wt % 일 때 free CaO가 최소가 된다.

### IV. 종합 결론

지금까지의 실험결과를 종합정리하면 다음과 같다.

첫째 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>는 free CaO 함량분석, alite 정량, 활성화에너지 측정, XRD 분석, wetting 실험 및 반응표면 분석결과 공히 C<sub>3</sub>S 생성에 어느 정도 촉진효과가 있는것이 확인되었다. 이는 본 연구에서 설정한 model A로 해석이 가능하다. (< 그림 - 6 > 參照).

둘째 크링카링반응에서 많은 학자들이 Si의 확산계수를 측정하였으나, SO<sub>3</sub> 함량에

두어 온도별로 Si의 확산계수를 측정된 보고는 거의 없다.

1,450°C에서 Si의 확산계수는  $K_2SO_4$ 의 함량에 거의 관계없이  $3.7 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{sec}$ 로 나타났으며, 이때  $63.0 \text{CaO} \cdot 19.4 \text{SiO}_2 \cdot 5.2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.8 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 8.7 \text{K}_2\text{SO}_4$ 의 활성화 에너지는 약 40 kcal/mol이었다.

셋째  $\text{CaSO}_4$ 는 2.0wt%까지는 소성성을 저하시키지 않으나, 4.0wt% 이상으로 되면 MgO가 존재하지 않는 경우에는  $\text{C}_3\text{S}$ 의 생성을 억제하였다. 이는 SEM 및 EDAX에 의하여,  $\text{C}_2\text{S}$  주위에  $\text{SO}_3$ 의 함량이 높은 reaction rim의 생성때문으로 밝혀졌으며, 이 reaction rim은  $\text{C}_2\text{S}$ 와 CaO의 반응을 억제하였다.

본 실험결과 reaction rim 즉  $(\text{C}_2\text{S})_n \cdot \text{CaSO}_4$ 에서 n 값은  $\text{SO}_3$  4.0wt% 첨가시  $n = 6 \sim 7$ 이었고,  $\text{SO}_3$  6.0wt% 첨가시  $n = 4 \sim 5$ 이었다.

또한 이 rim은 일정한 조성을 갖는 화합물이라기보다는  $\text{C}_2\text{S}$ 와  $\text{CaSO}_4$ 의 혼합물의 형태로 이루어져 있으며 매우 불안정한 상태로 존재하고 있다. 이는 본 연구에서 설정한 model B로 해석이 가능하다(〈그림-6〉參照).

넷째  $\text{C}_3\text{S}$ 가 최대 생성되고 free CaO 함량이 최소화되는  $\text{SO}_3$ , MgO와  $\text{K}_2\text{O}$  함량비의 최적조건을 반응표면 분석법으로 해석 규명하면,  $\text{K}_2\text{O}$ 가 과량인 경우는 Sulphate와 결합한 후 남은  $\text{K}_2\text{O}$ 는 소성성을 현저히 저하시키므로 가능한한  $\text{SO}_3$ 와 결합시켜  $\text{K}_2\text{SO}_4$ 로 전환시켜야 소성성이 향상된다. 즉  $\text{SO}_3/\text{K}_2\text{O} = 1.5$ 로 균형을 이룰때 최적의 소성이 이루어지는 것으로 판명되었는바, 실제 공정면에서의  $\text{SO}_3/\text{K}_2\text{O}$ 의 균형에 대한 연구에 참고할 수 있을 것이다.

다섯째  $\text{K}_2\text{O}$ 가 소량인 경우  $\text{SO}_3$ 가 CaO와 결합하여 생성된  $\text{CaSO}_4$ 가  $\text{C}_3\text{S}$  생성을 억제하게 되는바  $\text{CaSO}_4$ 와 MgO사이에 “wt%  $\text{SO}_3 = 0.7(\text{wt}\% \text{MgO} - 2)$ 의 수준으로 MgO 및  $\text{CaSO}_4$ 를 조절하여야 소성성이 향상된다.

여섯째  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , MgO와  $\text{K}_2\text{O}$  첨가 실험에서

얻은 최적조건은  $\text{K}_2\text{O}$  함량이 증가되면 전체적으로 소성성이 저하되나, 과량의  $\text{K}_2\text{O}$ 가 0wt%인 경우  $\text{K}_2\text{SO}_4 = 2.3 \text{wt}\%$ ,  $\text{MgO} = 1.5 \text{wt}\%$  일때가 최적조건이며 과량의  $\text{K}_2\text{O}$ 가 증가하면 이들 함량도 거의 같은 비율로 증가하여 과량의  $\text{K}_2\text{O}$ 가 2.0wt%인 경우는  $\text{K}_2\text{SO}_4 = 4.5 \text{wt}\%$ ,  $\text{MgO} = 3.0 \text{wt}\%$  일때가 최적수준이다.

이는 곧 생산공정에 alkali 때문에 야기되는 문제를 MgO와  $\text{K}_2\text{SO}_4$ 를 관련지어 연구검토하면 해결방안이 모색될 수 있을 것으로 본다.

### 參 考 文 獻

- 1) Butt, Y.M., Timashev, V. V., et Osokin, A.P., "The Mechanism of Clinker Formation Process and the Modification of its Structure", 6th. Int. Congr. Chem. Cement, Moscow, Section 1-4 (1974)
- 2) Budnikov, P.P., and Kroichuk, L.A., Zh. Vses. Khim. Obshchestva im. D.I. Mendeleeva, 10. (5) 545, (1965)
- 3) Kondo, R., Choi, S.H., "Mechanisms and Kinetics of Portland Cement Clinker Formation for a Example of the Solid State Reaction in the Presence of a Liquid Phase", 5th. Inter. Symp. Chem. Cem. Vol. 1 pp. 163-171, (1968)
- 4) Glasser, F.P., Marr J., "Sulphates in Cement Clinkering; Immiscibility between Sulphate and Oxide melts at 1,350°C," Cem Conc. Res. Vol. 10, pp. 753-58, (1980)
- 5) Akhmedov, M.A., Ragozina, T.A., Surovkin, V.M., Kel'ganov, B.A. Uzbeksk Khim. Zh., 10, (5), 8 (1967)
- 6) 박성현 "현대실험제회법" 대영사 pp. 575-625 (1982) ♣