

SO₃ 및 alkali 含量이 clinker 中の soluble alkali 및 residual alkali ratio 에 미치는 영향에 대한 실험실적 연구

朴 炳 哲
 <雙龍洋灰東海工場品質管理室長>
 오 희 갑
 <雙龍洋灰東海工場品質管理室參事>

I. 序 論

cement 中の alkali 가 cement 의 品質特性에 미치는 영향과 工程上의 trouble 및 이와 相關한 反應의 mechanism 에 대해서 多角度로 연구 발표된 바 있다. 本實驗은 SO₃(原料 및 bunker C. oil)가 clinker 中の alkali 含量變化(residual ratio)에 미치는 영향을 규명함으로써 alkali 와 相關된 工程 개선의 한 approach 방향을 제시하고 나아가서 alkali 滑材反應에 영향을 미치고 있는 soluble alkali 關係를 규명하고자 SO₃ 와 alkali 含量變化에 따른 兩者의 變化 상태를 검토하였다.

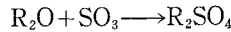
II. 理論的 배경

1. clinker 中の alkali 는 다음의 형태로 存在한다고 보고 있다.

<表-1> Alite 및 Belite 의 成分과 알카리 關係

成 分	Alite	Belite
SiO ₂	22.00	32.34
Al ₂ O ₃	5.24	1.47
Fe ₂ O ₃	2.91	1.47
CaO	67.85	62.27
MgO	1.50	0.49
Na ₂ O	0.5	—
K ₂ O	—	1.96

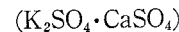
1) sulphate state(water soluble)



2) solid solution state(water insoluble)

Na₂O; C₃S, C₃A(NC₃A₃)에 고용된 상태
 K₂O; C₂S 에 고용된 상태(KC₂₃S₁₂)

3) double salt state



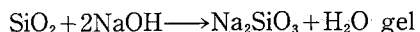
(wather soluble or insoluble)

2. alkali 滑材反應

alkali 滑材反應이라 함은 cement 中の alkali (주로 soluble state)와 滑材中の silica 化合物 또는 carbonate 成分과 反應하여 콘크리트에 팽창·균열을 유발하는 현상을 말한다. 즉 alkali 와 cement 가 反應하여 生成된 alkali-silica gel 이 滑材 주위를 둘러 싸게 된다. 이 gel 生成량이 많으면 팽창을 일으키나 반대로 少量이면 paste 와 滑材間의 bond 를 보강하기도 한다. 이 alkali-silica gel 막은 물, alkali 에 대하여 불투과성이다. 이 gel 의 生成량이 과다하면 cement paste 막 사이에 끼어 팽창을 일으킨다고 보고 있다.

즉 osmotic pressure 에 의하여 cement paste 가 파괴·균열된다(W.C. Hansen).

이러한 alkali 滑材反應에서 石英과 같은 結晶質滑材는 별로 문제되지 않으나 輕石, 炭灰蛋白石 같은 無晶質을 多量 含有하고 있는 滑材는 그 속도가 매우 빠르다고 보고 있다.



<alkali 溶材 反應을 하는 골재의 母岩 種類>

opal, chert, chalcedonle, crypto-crystalline quartz, rhyolite, volcanic rock, dolomitic lime stone.

3. 냉각과의 關係

solid solution 으로 存在하는 alkali 는 徐冷의 경우 C₂S 또는 C₃S로부터 一部 溶출되어 나온 다. 현미경 관찰의 경우 서냉한 clinker 의 C₂S 結晶의 色이 不良한 것은 주로 R₂O, P₂O₅, TiO₂, MnO₂ 등이 solid solution 으로부터 溶출된 것에 기인한다고 연구 발표된 바 있다.

III. 實 驗

1. SO₃ 含量 변화에 따른 soluble alkali 및 alkali residual ratio

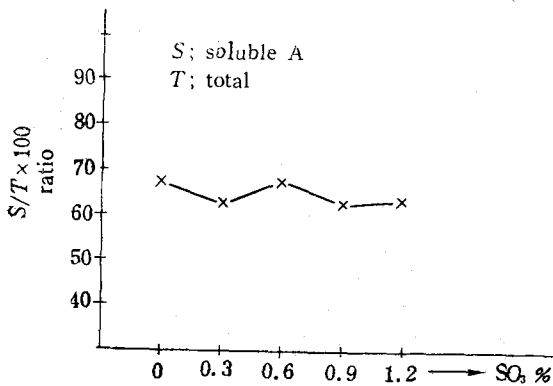
<表-2> 使用 raw mix 分析結果

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	ig·loss	LSF	SM	IM
14.5	3.9	2.4	43.1	1.7	32.9	92.0	2.32	1.63

<表-3> SO₃ 含量별 alkali 分析表

석고 첨가량 raw mix base	clinker 중 SO ₃	Na ₂ O			K ₂ O			residual ratio		remarks
		① total	② soluble	②/① × 100 ratio	total	soluble	ratio	Na ₂ O	K ₂ O	
0	0	0.20	0.14	70	0.27	0.11	41	19.6	22.7	raw mix 중 alkali Na ₂ O; 0.68 K ₂ O; 0.79
0.65	0.2	0.20	0.14	70	0.25	0.20	80	19.6	21.0	
1.30	0.5	0.19	0.14	74	0.52	0.47	90	18.6	43.6	
1.95	0.8	0.19	0.13	71	0.58	0.57	99	18.6	48.7	
2.60	1.0	0.19	0.14	74	0.68	0.63	93	18.6	52.9	

註: residual ratio = clinker 중 alkali × $\frac{100 - \text{ig loss\% in raw mix}}{\text{alkali\% in raw mix}}$



<그림-1> SO₃ 에 따른 soluble Na₂O 변화

1) 實驗方法

① raw mix 는 現場 feeding 原料를 사용하였다 (72.6.21).

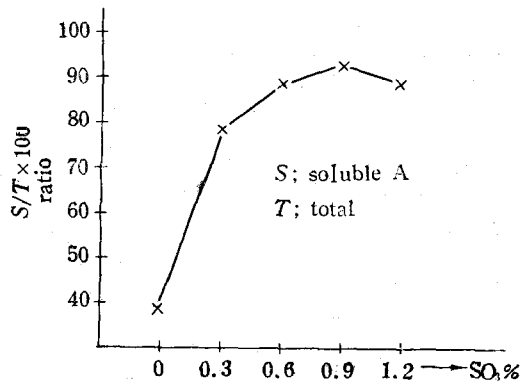
② 上記 raw mix 에 石膏 0, 0.65, 1.30, 1.95, 2.60% 를 첨가했다.

③ pt crucible 에 4g 을 粉取하여 1,450°C 에서 70 分間 燒成 후 상온으로 냉각했다.

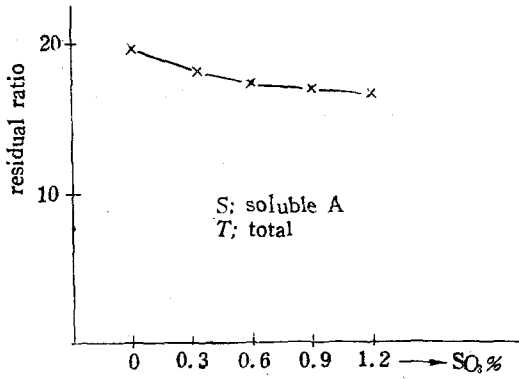
2) 實驗結果; <表-3> 과 같다.

3) 考 察

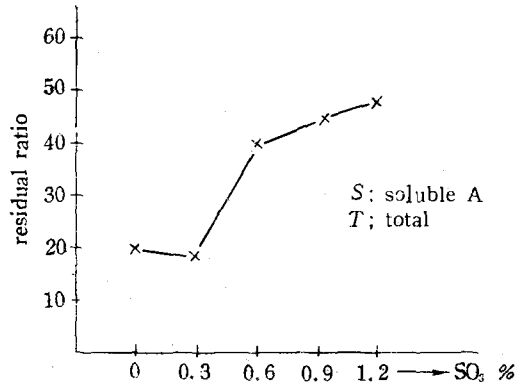
① <그림-1> 에서 보면 Na₂O 의 residual ratio 및 soluble alkali ratio 는 SO₃% 에 관계 없이 일정하다. 이는 Na₂O 가 Na₂SO₄ 상태보다는 거의 C₃A, C₃S 에 solid 로 存在하는 경향이 있음을 입증하고 있다.



<그림-2> SO₃ % 별 soluble K₂O ratio



<그림-3> SO₃ % 별 residual ratio (Na₂O)



<그림-4> SO₃ % 별 K₂O residual ratio

② <그림-2>, <그림-4>에서 K₂O는 soluble alkali, residual ratio 共히 SO₃ 증가에 따라 같이 증가하며 soluble alkali 0.6~0.9% 사이에 peak point가 存在하고 residual factor는 그렇지 않다. 이는 K₂O가 1차 SO₃와 反應하여 K₂SO₄를 먼저 生成하므로 soluble alkali ratio가 peak를 이루고 殘量 K₂O(SO₃當量 이상의 과잉)는 solid solution 등으로 存在하게 되므로 residual ratio는 계속 증가를 보이고 있다.

2. alkali 含量 변화와 residual ratio 및 soluble alkali 含量關係

1) 實驗方法

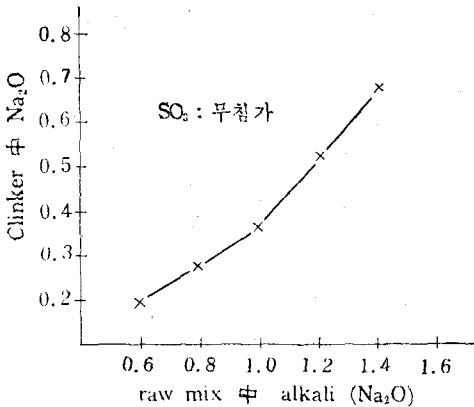
① 現場 raw mix(實驗과 同一)에 Na₂O, K₂O base로 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 되게 Na₂CO₃, K₂CO₃를 첨가하였다.

② pt crucible에 4g 粉取하여 1,450°C에서 30分間 소성, 상온에서 급냉하였다.

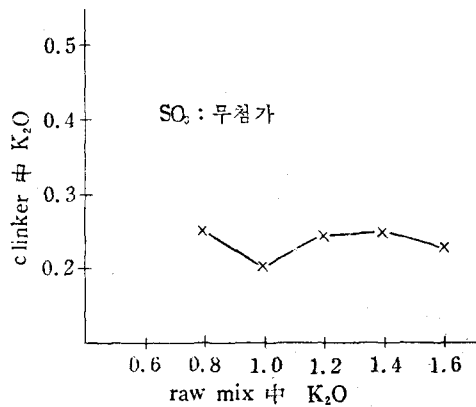
2) 實驗結果: <表-4>와 같다.

<表-4> alkali 含量별 alkali 존재 형태

알카리첨가량(%) raw mix base	raw mix 중 alkali		clinker 중 Na ₂ O			clinker 중 K ₂ O			residual ratio	
	Na ₂ O	K ₂ O	total	soluble	ratio	total	soluble	ratio	Na ₂ O	K ₂ O
0	0.68	0.79	0.20	0.14	70	0.27	0.11	41	19.6	22.7
0.2	0.88	0.99	0.29	0.13	45	0.25	0.13	52	21.9	16.8
0.4	1.08	1.19	0.45	0.18	40	0.28	0.13	47	27.7	15.6
0.6	1.28	1.39	0.65	0.22	34	0.30	0.14	47	33.8	14.5
0.8	1.48	1.59	0.79	0.25	32	0.46	0.18	39	33.3	18.1



<그림-5> raw mix Na₂O% 별 clinker 中 Na₂O 含量 변화



<그림-6> raw mix 中 K₂O 含量 변화에 따른 clinker 中 K₂O 含量 변화

3) 結果檢討

① <그림-5>에서 볼 수 있는 바와 같이 raw mix 중 Na_2O 함량이 증가하면 clinker 중 Na_2O 도 증가한다. Na_2O 는 앞에서 考察한 바와 같이 sulphate 와 反應하기 보다는 solid solution 으로 존재하는 경향이 더 크기 때문이며 따라서 크링카 중의 Na_2O 量은 原料 중 Na_2O 증가에 비례한다고 볼 수 있다.

② <그림-6>에서 볼 수 있는 바와 같이 clinker K_2O 는 原料 중 K_2O 含量 증가와는 무관하다. K_2O 는 주로 sulphate 와 反應하며 raw mix 중의 SO_3 content 가 trace(0%)이므로 原料 중의 alkali 가 증가해도 대부분 휘발하고 solid solution 으로 存在하는 量은 거의 일정하게 된다고 볼 수 있다.

IV. 結 論

1) alkali 중의 K_2O 는 SO_3 와 1차 反應하여 K_2SO_4 가 生成되고 殘量의 K_2O (SO_3 의 化學當量 이상 存在時)는 solid solution 또는 기타 複염 형태로 存在한다. 따라서 原料나 燃料 中에 游離分이 증가하면 clinker 中의 alkali 는 계속 증가 추세에 있고 soluble alkali (K_2SO_4 가 主임)는 pack (SO_3 當量) 値로 나타낸다.

2) 반대로 $\text{SO}_3\%$ 가 극소일 때는 原料 中 alkali 가 증가하더라도 一定量(solid solution 으로 존재하는 量)으로 거의 고정될 것이다.

3) Na_2O 는 SO_3 와 反應하기 보다 solid solution 으로 存在하는 경향이 있으므로 燃料 中의 游離分이 극소라 할지라도 原料 中의 알카리가 증가하면 크링카 中의 알카리는 계속 증가할 것 이나 soluble alkali 는 거의 일정하게 될 것이다.

V. 시험결과의 현장 simulation

1. clinker 中의 alkali 總대량을 감소시키고자 할 경우

K_2O ; 原料 및 燃料 中의 游離分 감소(原料 中의 alkali 감소)

Na_2O ; 原料 中의 alkali 감소

2. alkali 滑材反應 防止

(soluble alkali 감소)

1) 原料 및 燃料 中의 游離分 감소

2) 原料 中의 Na_2O 감소

따라서 알카리로 인한 工程 개선을 하자면 첫째 SO_3 와 관련해서 alkali 化合物의 순환, 휘발도, 흡수도 關係를 綜合적으로 究明해야 할 것이다.

> 近 着 外 國 圖 書 <

● INDUSTRIAL WORLD, August 1972

- * Features :
- * High-rise storage soars higher
- * Automated warehouses store more in less space in less time
- * More energy from coal
- * One solution to the energy crisis is coal gasification
- * The case of the jealous worker
- * A new worker causes mass resignations. Why?
- * Foundries : They are getting bigger
- * A special report on the Foundry Show in Philadelphia

● INDUSTRIAL WORLD, September 1972

- * Special report : Water Recycling
- * 100% water recycling : goal for industry
- * Taking the heat out of water
- * Dry cooling in South Africa
- * Feature Articles :
- * Which grinder for the Wankel
- * New units unveiled to shape its chamber
- * S. Kanoria : Opponent of monopolies
- * Indian industrialist dislikes undue controls
- * New 12-tool N/C Chucking lathe
- * Two-level turret carries 12 cutting tools
- * Case study : Should Roger be promoted?
- * Will he perform well as a supervisor?