

# 시멘트의 多種化에 따른 SO<sub>3</sub> 含量 및 問題點

全 宗 協  
 <太原物産(株)蔚山工場試驗室長>

## 1. 序 言

시멘트에서의 SO<sub>3</sub> 添加는 凝結을 지연시키고  
 以外에 初期強度, 水中膨脹, 乾燥收縮, 安定度  
 등 化學抵抗性を 向上시키는데 있다. 71年 12  
 月 29日 포틀랜드 시멘트의 KS 規格은 시멘트中  
 SO<sub>3</sub> 含量의 許容上限을 增加시켰다. 規格改正의  
 目的과 動機는 産業의 開發과 병행하여 포틀랜드  
 시멘트의 用途도 多樣해 지므로 이에 對備키 위  
 해 改正된 것으로 생각된다. 이와같이 시멘트의  
 用途가 多樣해 짐에따라 자연 시멘트의 特性 또  
 한 다른 것을 要하게 된다. 여기에서는 이에 따  
 른 시멘트中 SO<sub>3</sub> 의 含量과 問題點에 대하여 檢  
 討해 보기로 한다.

## 2. KS 規格 改正動機 및 變動對比

### 2-1. 改正值

KS 規格 改正値는 <表-1> 과 같다.

<表-1> KS 規格改正值

		SO <sub>3</sub> (%)		改 正 日
		改正前	改 正	
C <sub>3</sub> A 8% 이하일때	1種	2.5이하	3.0이하	71. 12. 29
	2種	2.5 "	3.0 "	"
	3種	3.0 "	3.5 "	"
C <sub>3</sub> A 8% 이상일때	1種	3.0 "	3.5 "	"
	2種	—	—	"
	3種	4.0이하	4.5이하	"

### 2-2. 시멘트 中の So<sub>3</sub> 最適量

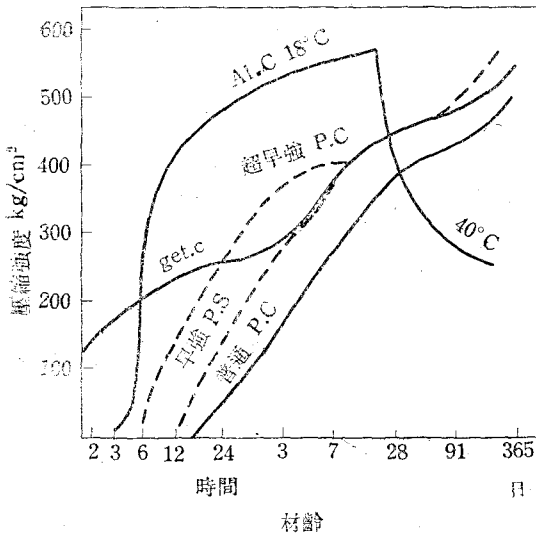
#### i) 보통 포틀랜드 시멘트

시멘트中の SO<sub>3</sub> 는 크게 二種類의 形態로 나눌  
 수 있는데 그 하나는 石膏形으로 침가된 것이고,  
 다른 하나는 크링카로 燒成時 重油 廢 Gas 中の  
 SO<sub>2</sub> Gas 가 黃酸鹽(CaSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 등)  
 의 形으로 크링카中에 固定된 것으로 볼 수 있  
 다(重油 廢 Gas 中の SO<sub>3</sub> 固定은 重油中 硫酸分  
 의 약 50% 程度가 固定되는 것으로 보면 큰 差  
 는 없을 것으로 생각된다). 시멘트의 品質特性  
 으로는 強度의 높음, 水和熱의 적음, 乾燥收縮의  
 적음, 水中膨脹의 적음, 耐黃酸鹽抵抗性の 큼 등  
 을 要求하는데 上記의 諸性質을 改善하는데는 시  
 멘트 中の SO<sub>3</sub> 量이 큰 役割을 하는 것이 判明되  
 어 그 最適 SO<sub>3</sub> 添加量을 求하기 위하여 많은 研  
 究가 行하여져 왔다.

그 結果 시멘트中の 品種이나 시멘트中の  
 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Alkali 量에 따라 若干의 差는 있으나 시  
 멘트中の SO<sub>3</sub> 適量은 대개 2.0~2.5% 範圍에 있  
 는 것이 確認되고 있다. 그러나 國內 시멘트의  
 SO<sub>3</sub> 量은 대개 1.8~2.0%로 되어있어 諸研究  
 로부터 나온 前記 適量 보다는 적다. 그 理由로  
 는 첫째 製品 管理上 특히 夏節에는 mill 溫度의  
 上昇 등으로 위응결의 可能性이 있다는 점과 둘째  
 原料石膏(精製되지 않은 磷酸副生石膏)의 混  
 用으로 응결시간의 지연 등이 그 主要因으로 생  
 각된다.

#### ii) 早強 시멘트 및 超早強 시멘트

早強 시멘트 및 超早強 시멘트의 경우는 보통  
 포틀랜드 시멘트의 경우보다 SO<sub>3</sub> 의 量이 많고  
 高粉末을 要求하게 되므로 위응결의 可能性이 더  
 크다고 하겠다.



<그림-1> 各種시멘트의 強度發見速度的 比較例

iii) 제트 시멘트(IIHr. 시멘트)

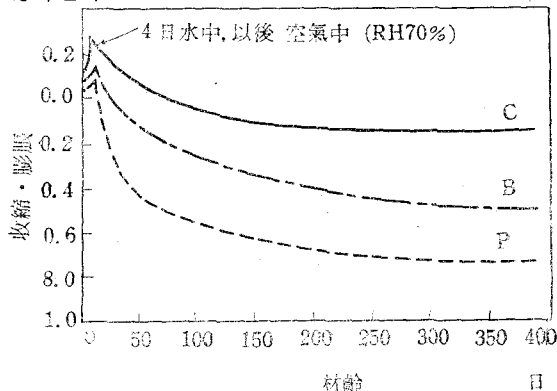
제트 시멘트의 경우 시멘트 中の  $SO_3$  量은 9.0~11.0%의  $SO_3$  量을 要하게 된다. 제트 시멘트의 特性인 急硬初期強度를 要하므로 근본적으로 二水石膏의 使用은 不可能하고 많은 量의 II型無水石膏의 첨가를 要求하게 된다. 제트 시멘트의 特性은 <그림-1> 과 같이 初期의 急硬強度를 나타낸다.

iv) 高硫酸鹽 스래그 시멘트

高硫酸鹽 스래그 시멘트의 標準配合은 高爐水滓 83, 포틀랜드 시멘트 2, II型無水石膏 15의 比이다.

v) 改良高爐 시멘트

高爐 시멘트에서 스래그의 含有量이 많은 경우 最淸石膏의 量은 포틀랜드 시멘트에 比하여 많아진다.



<그림-2> 高爐시멘트의 收縮膨脹

高爐시멘트의 特性은

① 高爐시멘트의 收縮 膨脹

	포틀랜드시멘트	스래그	石膏
C	30	61	9
B	50	42	8
P	100	—	—

② 高爐시멘트 콘크리트의 強度

高爐시멘트의 콘크리트 強度는 <表-2> 와 같다.

<表-2> 高爐시멘트의 콘크리트 強度

	4日	28日	비	고
C	80	126	콘크리트 調 合 1 : 3.21 : 3.29 W/C65%	
B	80	212		
P	79	230		

vi) 耐硫酸鹽 시멘트

耐硫酸鹽 시멘트에 있어서의  $SO_3$  control 方法은 高硫酸鹽型 시멘트 baccilus( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_3 \cdot 31H_2O$ ) 生成時 야기되는 심한 膨脹을 막기 위하여 充分한 量의  $SO_3$ 를 첨가하여 시멘트가 硬化하자 않은 初期의 단계에서 alumina 分을 安定한 型으로하여 化學抵抗性을 增大시키는 것이다.

이와 反對로 alumina 分을 安定型으로 하기 위하여 raw meal control 時 alumina 分을 減少시키면서 역시 耐硫酸에 對한 化學的 抵抗性을 增大시킬 수는 있겠지만 크링카 生成時 燒成熱量의 增加로 製造原價를 上昇시키는 結果가 되므로 前者의 方法 즉  $SO_3$  量을 보통 포틀랜드 시멘트에 比하여 높이는 方法이 올바른  $SO_3$  control 方法으로 알려져 있다

2-3. 改正의 動機 및 意義

71. 12. 29, KS 의 시멘트中  $SO_3$ 의 規格值가 0.5% 增加로 改正되었다. 시멘트中의  $SO_3$  量은 콘크리트의 品質에 密接한 關係가 있고, 産業開發의 推移로 보아 海洋開發에 對備한 耐海水性 콘크리트를 만들기 위해서는  $SO_3$ 의 增加가 重要な 意義를 가지고 있었다고 본다.

참고로 시멘트中의  $SO_3$ 의 役割을 살펴 보면 다음과 같다.

i) 시멘트 凝結의 調節

$SO_3$ 의 添加가 없는 시멘트에 물을 加하면 시

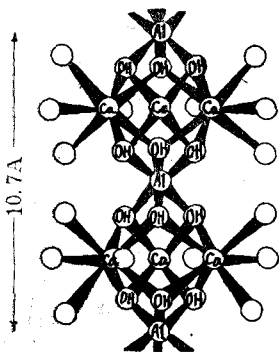
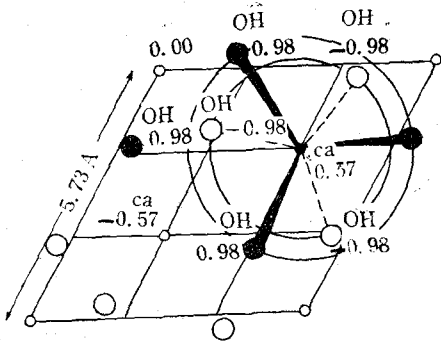
<表-3>

區分 及 年度	社別	A					B					C				
		크림카		시멘트		石膏로부터의 石膏 使用量 (%)	크림카		시멘트		石膏로부터의 石膏 使用量 (%)	크림카		시멘트		石膏로부터의 石膏 使用量 (%)
		C <sub>3</sub> A (%)	SO <sub>3</sub> (%)	SO <sub>3</sub> (%)	SO <sub>3</sub> (%)		C <sub>3</sub> A (%)	SO <sub>3</sub> (%)	SO <sub>3</sub> (%)	SO <sub>3</sub> (%)		C <sub>3</sub> A (%)	SO <sub>3</sub> (%)	SO <sub>3</sub> (%)	SO <sub>3</sub> (%)	
改 正 前	68		0.47	1.66			8		1.79			8.79	0.41	1.73		
	69		0.51	1.68			9		1.76			6.55	0.84	1.67		
	70		0.46	1.61			7		1.73			3.99	0.67	1.60		
	71		0.48	1.61			8		1.82			4.08	0.48	1.44		
	平均		0.48	1.64	1.16	2.94	8		1.78			5.08	0.60	1.61	1.01	2.56
改 正	72		0.56	1.64			8		1.74			7.67	0.73	1.70		
	73		0.63	1.73			6		2.05			7.47	0.82	1.57		
	74		0.62	1.77			7	0.97	1.94			5.18	0.65	1.51		
	75		0.61	1.95			7	1.03	1.95			7.15	0.90	1.75		
	平均		0.61	1.77	1.16	3.14	7	1.00	1.92	0.92	2.49	6.87	0.78	1.63	0.85	2.30
前一後差			0.13	0.13	0	0.20	-1		0.14			1.02	0.18	0.02	0.16	0.26

註① 70년을 前後하여 石炭, 重油, 混燒方式에서 重油燃燒方式으로의 轉換에 따라 크림카 및 시멘트의 SO<sub>3</sub>량이 多少增加하였고 石膏로부터의 SO<sub>3</sub>는 거의 변동이 없다.

멘트中的 C<sub>3</sub>A가 急激히 水和하여 急結現象을 나타낸다. SO<sub>3</sub>의 응결조절 작용은 시멘트의 주

要礦物인 Alit(C<sub>3</sub>S)와 添加한 石膏로부터 나오는 Ca(OH)<sub>2</sub>가 活性인 alumina 分の 水和를 조절하는 것으로 생각된다. 응결지연을 시키는 데에만 필요한 SO<sub>3</sub>의 量은 대개 1.3~1.5%면 充分한 것으로 알려져 있다.



<그림-3> 시멘트의 凝結調節

ii) 硬化促進作用

시멘트의 主成分礦物인 Alit(C<sub>3</sub>S)의 水和를 促進하는 것은 물론 Alumina 分과 安定된 水和物을 生成하여 Alumina 分만에 의한 強度의 低下를 防止한다.

iii) 耐硫酸鹽 抵抗性的의 增大

시멘트 콘크리트 構造物이 硬化後 硫酸鹽類에 침식당해 崩괴하는 경우가 있는데 이것은 시멘트 콘크리트中的 alumina 分과 外部로부터 侵入한 水溶性의 黃酸鹽과 硬化構造物의 內部에서 結合하여 高硫酸鹽型 시멘트 bacillus(3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3CaSO<sub>4</sub>·31H<sub>2</sub>O)를 生成함으로써 심한 膨脹을 야기하기 때문이다. 이 對策으로 시멘트 中の Alumina 分을 充分한 量의 SO<sub>3</sub>를 添加함으로써 硬化하지 않은 初期의 단계에서 硫酸鹽의 安定型으로 해 놓는 것이다. 즉 시멘트 自體를 抗體로 만들어 免疫을 얻는 것이다.

iv) 膨脹 收縮量의 低下

前後의 對比

D					E					計					備 考
크링카		시멘트	石膏로 부터의	石膏 사용량	크링카		시멘트	石膏로 부터의	石膏 사용량	크링카		시멘트	石膏로 부터의	石膏 사용량	
C <sub>3</sub> A (%)	SO <sub>3</sub> (%)	SO <sub>3</sub> (%)	SO <sub>3</sub> (%)	(%)	C <sub>3</sub> A (%)	SO <sub>3</sub> (%)	SO <sub>3</sub> (%)	SO <sub>3</sub> (%)	(%)	C <sub>3</sub> A (%)	SO <sub>3</sub> (%)	SO <sub>3</sub> (%)	SO <sub>3</sub> (%)	(%)	
9.57	0.56	1.95													天然石膏 (42.5% SO <sub>3</sub> wet base) 使用
8.34	0.50	1.61													
7.76	0.45	1.86													
7.17	0.40	1.86				0.82	1.80								
8.21	0.48	1.82	1.34	3.47		0.82	1.80	0.98	2.48	7.35	0.60	1.73	1.13	2.86	
7.22	0.55	2.00				0.89	1.87								化學石膏 (37% SO <sub>3</sub> wet base) 使用
6.59	0.61	1.96				0.97	1.86								
7.61	0.71	1.87				0.95	2.05								
9.64	0.63	1.85				0.92	2.14								
7.77	0.63	1.92	1.29	3.49		0.93	1.98	1.05	2.84	7.21	0.79	1.84	1.05	2.84	
-0.44	0.15	0.10	0.05	-0.02		0.11	0.18	0.07	0.36	-0.14	0.19	0.11	-0.08	-0.02	

註② 따라서 시멘트 中の SO<sub>3</sub>量은 약간 증가 현상을 나타내었다.

시멘트 中の Alumina 分이 그 硬化體中에서 不安定한 型으로 存在하는 것에 適量의 SO<sub>3</sub>를 첨가함으로써 安定化시켜 膨脹 收縮을 減少한다.

2-4. 改正前後的 變動對比

i) 國內 시멘트의 變動對比

國內 시멘트의 變動 前後를 對比해 보면 <表-3>과 같다.

ii) 日本 시멘트의 變動對比

<表-4>

JIS 規格改正 前後的 對比

區分 및 年度	項	시멘트 生産量(%)	石膏使用量(%)				備 考
			天然石膏	化學石膏	計	使用率(%)	
改 正 前	67	42,218,405	600,313	794,915	1,395,228	3.31	시멘트生産 操業率: 62% " : 65% " : 66%
	68	47,161,722	581,972	969,043	1,551,015	3.29	
	69	50,784,548	562,548	1,121,568	1,684,116	3.32	
	平均					3.31	
改 正	70	56,543,473	552,420	1,316,828	1,869,248	3.31	" : 68% " : 67% " : 76% " : 79%
	71	58,769,441	496,889	1,388,084	1,884,973	3.21	
	72	65,901,849	454,051	1,630,749	2,084,800	3.16	
	73	77,299,085	409,340	2,037,486	2,446,826	3.17	
	平均					3.21	
前-後	差					0.10	

註: 上記 資料는 日本 通産省 調査資料이다.

<表-5>

日本 시멘트 生産의 변화

年 度	會 社 數	工 場 數	kiln 數	生産能力(톤/年)	操業率(%)	生産量(톤/年)
64	24	54	218	53,352,000	63	32,668,457
65	24	53	225	58,788,000	56	32,230,409
66	22	54	218	64,140,000	58	32,273,390
67	22	54	217	67,344,000	62	42,218,405
68	22	54	212	70,644,000	65	47,161,722
69	22	55	221	77,160,000	66	50,784,548
70	22	55	226	83,520,000	68	56,543,473
71	22	55	232	88,584,000	67	58,769,441
72	22	55	237	96,249,600	76	65,901,849
73	21	54	240	105,060,000	79	77,299,085
74						69,955,714
75						65,191,155
76						73,870,000
77						79,355,000
78						85,354,000
79						91,742,000
80						98,612,000

資料 : 日本시멘트協會, 및 通産省 資料 (76年 以後는 日本化成肥料協會推定值임)

3. 早強시멘트, 超早強시멘트, 제트시멘트에서  
의 添加石膏의 問題點

國內의 경우 早強시멘트, 超早強시멘트, 제트시멘트의 生産이 아직 안되고 있지만 어느 시기에는 이런 Type의 시멘트를 必然的으로 要하게 될 것이다. 이들 시멘트의 化學成分 및 物理性能上的 特性은 石膏의 첨가량이 많고, 高粉末度를 要하게 되므로 특히 제트 시멘트의 경우는 二水石膏의 使用이 不可能하다는 것이다.

高粉末度の 製品을 얻기 위하여는 製造管理上の 問題點이 있을 것 같다. mill內 체류시간이 길어지므로 mill溫度의 上昇으로 二水石膏의 半水石膏化가 增加되어 위 응결 可能性이 커진다. 특히 제트 시멘트의 경우는 그 量的인 面에서 더욱 심각해 지므로 二水石膏의 使用은 거의 不可能해질 것이고, 이 問題를 解決하기 위하여는 다

<表-6> 特殊시멘트의 比較

種 項	SO <sub>3</sub> (%)	粉末度 (Blain cm <sup>2</sup> /g)	備 考
早強 시멘트	2.5~3.0	4,500	
超早強 시멘트	3.0~3.5	6,000	
제트 시멘트	9.0~11.0	5,500~6,000	

른 Type의 石膏를 要하게 된다. 앞으로 國內에도 이런 Type의 시멘트가 出現할 時를 對比하여 II型 無水石膏에 대한 充分한 檢討가 뒤따라야 할줄로 믿는다.

4. 結 言

① 시멘트中의 SO<sub>3</sub>量에 대한 規格改正前後를 比較한다면 별 差가 없으며 앞으로의 海洋開發 등에 따른 시멘트의 多種化가 된다면 시멘트中 SO<sub>3</sub>의 量에 變動을 줄 것으로 豫想된다.

② 現在 國內에서 市販되고 있는 시멘트의 SO<sub>3</sub>量은 1.8~2.0%로서 諸研究로부터 判명된 最適量 보다 적다. 그 理由는 前記한 바와 같이 製造管理面에서의 問題點과 다른 하나는 原料石膏(精製되지 않은 磷酸副生石膏)의 混用으로 지나친 응결지연 및 초기강도의 저하를 초래할 우려가 있기 때문으로 생각된다. 이 문제에 대하여는 今後 시멘트 크링카의 製造原價가 上昇할 경우 SO<sub>3</sub>量을 增加시켰을 때와 原料石膏의 使用으로 SO<sub>3</sub>%를 下落시켰을 時의 製造原價面, 製品의 管理面에서 면밀히 再檢討해 볼 필요가 있다고 생각한다.

③ 超早強 시멘트 및 제트 시멘트의 出現時必

然的으로 二水石膏 以外的 다른 Type 의 石膏를 要하게 되는데 製造原價가 높은 이런 Type 의 石膏가 企業採算面에서 可能할런지하는 것은 의문이다. 그 이유로 現在와 같은 시멘트 메이커의 立場에서 본다면 內需의 減少, 輸出面에서의 損失, 電力費, 燃料費 부담의 增加로 製造原價는 매우 上昇된 實情으로 생각된다. 그러므로 시멘트의 原資材인 石膏는 近年에 들어와 시멘트의 物理性能에 큰 영향을 주지 않는 범위, 즉 KS 規格 限界內에서의 原料石膏(精製되지 않은 磷酸副生石膏)의 使用이 實現되고 있다. 이런 實

情에서 超早強 시멘트 및 제트 시멘트(1 Hr 시멘트)를 위한 原價가 높은 II-型石膏, 또는 보통 포틀랜드 시멘트의 製造管理上의 問題點을 解決할 수 있는 수용성, 무수석고의 開發 및 供給은 企業採算面(供給社 또는 需要社 側)에서의 問題點이라 하겠다.

그러나 여기에서 分명한 事實은 需要보다 供給이 많은 buyers' market 에서는 체계적인 品質管理 및 統計의 sense 없이는, 특히 輸出業務에서 buyer 와의 商談에 부담이 생길 것으로 생각한다.

[ 引用 文 獻 ]

- i) Taylor, H.F.W., 6th Int'l congress of cement chemistry II-4, 46 Moscow (1974)
- ii) 近藤連一, 窯協 70 C308 (1962)
- iii) 近藤連一, 後藤誠史, Ceramic 8, 797 (1973)
- iv) 原田有, セメント技術年報 19, 385 (1965)

