

選擇抽出法에 의한 高黃酸鹽슬래그 시멘트의 水和反應速度的 測定

宋宗澤 · 大門正機*

檀國大學校 化學科, 東京工業大學工學部*

(1981年 6月 18日 接受)

Measurement of the Hydration Reaction Rate of Supersulphated Slag Cement by Selective Extraction Methods

Chong-Tak Song and Masaki Daimon*

Dept. of Chemistry, Dankook Univ.

Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology*

(Received June 18, 1981)

ABSTRACT

The technique to determine the components in the supersulphated slag cement is discussed by several selective extraction analyses. Accordingly, the rate of hydration reaction of supersulphated slag cement could be quantitatively measured by the following 3 kinds of the selective extraction analyses.

- (1) Determination of unreacted slag - a salicylic acid, acetone - methanol solution
- (2) Determination of free CaSO_4 - a half saturated lime water
- (3) Determination of free $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - glycerine - alcohol solution

1. 緒 論

高爐시멘트, 高黃酸鹽슬래그시멘트등의 混合슬래그시멘트中的 슬래그의 含有量, 또는 그것의 水和反應速度라든가, 生成物의 組成을 일기 위해서는 슬래그의 定量分析이 必要하다. 高爐시멘트中的 슬래그의 定量은 오래전부터 시도되고 있으며, 報告도 많이 있지만^{1)~4)}, 高爐水碎슬래그가 유리質이기 때문에 X線回折法⁵⁾의 適用이 어렵고, DTA⁶⁾, 比重分離法⁷⁾ 혹은 IR에 의한 方法⁸⁾도 높은 精度를 파랄 수 없다.

高島⁹⁾¹⁰⁾는 포틀랜드시멘트를 적당한 酸性溶液에 침적시키면, 특정의 鹽基度以上の 鹽物만은 分解하여, 易溶性의 鹽을 形成하는 경우에는 다른 鹽物과 分離할 수 있는 選擇溶解가 可能하다고 생각하여 研究를 하였다. 近藤¹¹⁾은 高島가 기술한 方法⁹⁾¹⁰⁾을 檢討한 結果, 高爐水碎슬래그의 定量에는 salicylic acid-acetone-methanol 溶液에 의한 方法이 적당하다는 것을 알았다.

이 方法에 의하면 슬래그는 溶解하지 않지만, 水和한 슬래그, 未反應 鹽物 및 그 水和生成物의 대부분을 溶解시킬 수 있으므로, 필요하다면 X線回折 등의 補助手段으로 약간의 보정을 함으로써 未水和 혹은 水和한 슬래그시멘트中的 슬래그의 定量이 可能하게 된다.

그러나, 이 方法으로는 CaSO_3 및 CaSO_4 를 포함하는 化合物의 溶出이 不完全하며, 석고를 상당히 多量으로 配合하고 있는 高黃酸鹽슬래그시멘트中的 슬래그定량을 하는 때에는 약간의 어려운 점이 있는 것 같이 생각된다.

CaSO_4 혹은 未反應 CaSO_4 의 選擇抽出法으로서 Forsén¹²⁾에 의해 提煉된 石灰水溶液을 使用하는 方法이 있다. Forsén은 石灰水溶液에 대한 CaSO_4 와 Calcium sulphoaluminate의 溶解度의 差를 利用해서 포틀랜드시멘트 페이스트중에 生成하고 있는 Calcium sulphoaluminate의 量을 測定하고 있다.

遊離石灰의 定量에는 Glycerine-alcohol 混合溶液에 의한 方法¹³⁾ 등 많은 方法¹⁴⁾이 있다.

Uchikawa 와 Uchida¹⁵⁾는 ettringite 가 ethylene glycol-methanol 混合溶媒를 사용한 選擇抽法으로 定量分析이 可能하다는 것을 報告하였다. ettringite 는 高黃酸鹽슬래그시멘트의 중요한 水和生成物이므로, 이 方法이 利用可能하다면 매우 有用하리라 생각된다.

本 研究의 目的은 上記의 여러가지의 方法을 檢討해서, 특히 高黃酸鹽슬래그시멘트중의 슬래그를 精밀하게 定量하는 方法을 찾아냄으로써, 슬래그의 水和反應 速度 및 生成物組成을 解明을 可能하도록 하는데 있다.

2. 實驗 方法

2-1. 슬래그의 定量

未反應슬래그를 거의 溶解시키지 않고 水和한 슬래그, Clinker 質物 및 그것들의 水和物의 大部分을 溶解시키는에 適當한 條件을 찾아내기 위해서, 다음과 같은 實驗을 했다.

우선, 高島등¹⁶⁾이 포틀랜드시멘트중의 글래스相을 溶出定量하기 위해서 使用한 picric acid-methanol 溶液에 의한 溶出實驗을 하였다.

試料 0.4g 을 picric acid 5g, methanol 50cc 와 함께 비이커에 넣어 室溫에서 5時間 magnetic stirrer 로 攪拌해서, 1日 靜置後 濾過하여 methanol 로 세척, 乾燥後, 電氣爐중에서 750°C 로, 15分間 加熱하여 秤量하였다.

이 條件에 의하면 4%의 슬래그가 溶解되지 않았으며, 시멘트중의 글래스相과 같이 高爐水碎슬래그도 거의 溶出하여, 이 方法은 슬래그 定量에는 適用될 수 없는 것을 알았다. 그러나, 나중에 記述하는 것과 같이, 원래의 시멘트중 CaSO₄ 含有量의 測定에는 應用될 수 있을 것 같다.

그리고 高島¹⁰⁾ 및 近藤¹¹⁾ 등의 salicylic acid-acetone-methanol 溶液에 의한 方法으로 溶出實驗을 하였다. 즉 2.5g 의 salicylic acid, 35cc 의 acetone, 그기에다 15cc 의 methanol 溶液에, 試料 0.5g 을 넣어서 magnetic stirrer 로 1時間 攪拌하여, 1日 靜置後, 濾過해서 methanol 로 세척하여 乾燥後, 電氣爐에서 750°C, 15分間 加熱하였다.

이 條件에 의하면, 슬래그의 不溶量은 97%로, 定量法으로서 適用可能하다고 생각된다. 近藤와 大澤¹²⁾는 同一한 方法으로 99.3%라는 값을 報告하고 있다. 이 差는 試料의 反應性이 다르기 때문이라고 생각된다.

2-2. 遊離 CaSO₄ 및 遊離 Ca(OH)₂의 定量

Forsén¹²⁾에 의한 硬化 paste 中の 遊離 CaSO₄의 定量法에 따랐다. 우선 1g의 試料粉末을 300cc의 1/2 飽和石灰溶液에 넣어, magnetic stirrer 로 室溫에서 1時間 攪拌後, 濾過해서 殘分을 石灰水로 세척한다. 以上의 操作에 의해 未反應 CaSO₄는 液相中에 抽出된다. 이 濾液은 JIS R5210의 化學分析法에 의한 無水黃酸의 定量을 하여, 遊離 CaSO₄ 量을 算出한다.

遊離 Ca(OH)₂의 定量¹³⁾은 다음과 같이 하였다. 試料 1g을 glycerine 과 ethanol 을 容積比 1:5로 混合한 溶媒에 分散시킨다음, 溶出促進劑로서 BaCl₂ 0.5g 을 넣어 끓이면서 酢酸암모늄 標準溶液으로 滴定하여 구한다. 指示藥은 phenolphthalein 을 使用하였다.

2-3. ettringite의 定量

Uchikawa 와 Uchida¹⁵⁾에 의한 ettringite의 定量法에 따랐다.

約 0.2g의 ettringite 를 포함하는 試料를 1:3의 ethylene glycol-methanol 200cc 와 함께 共栓이 달린 conical beaker 에 넣어, 室溫에서 1~2時間 흔들어 움직이면서 混合하여, 減壓下에서 G-4 glass filter 를 使用하여 濾過해서, methanol 로 세척, 濾液을 加熱에 의해 蒸發시킨다. 그 殘分을 (1+1)HCl 10~20cc 로 溶解하여, 溶液中의 Al₂O₃ 成分을 定量해서 ettringite 의 量으로 얻을 수 있다.

2-4. 슬래그-CaSO₄·2H₂O 系의 水和反應에의 適用

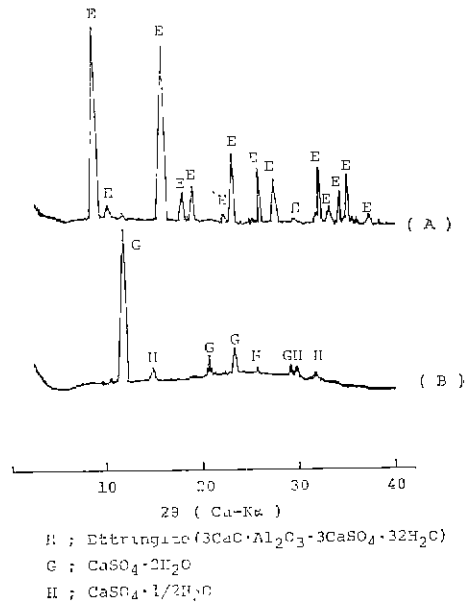


Fig.1 X-ray diffraction patterns of synthesized ettringite(A) and its residue(B) treated with salicylic acid-acetone-methanol solution

슬래그 90%, CaSO₄·2H₂O 10%의 混合試料에 對하여 Ca(OH)₂를 0, 0.2, 0.4, 0.7% 混合해서, 水/固體比들 0.5로 하여 20°C에서 1~7日間 反應시킨 것에 대하여 上記의 選擇抽出法에 의한 定량을 試圖했다.

3. 實驗 結果

3-1. 슬래그의 定量

高黃酸鹽슬래그시멘트의 主要한 水和生成物인 ettringite를 合成해서 salicylic acid-acetone-methanol 溶液에 의한 方法을 適用한 바, 不溶解量은 60.8%로 되어, 이것은 ettringite 式量中 CaSO₄ 式量에 相當하는 量이었다. Fig. 1은 合成한 ettringite 및 이 ettringite를 salicylic acid-acetone-methanol 溶液에 의해서 處理한後, 殘溜物의 粉末 X線回折을 한 것이다. Fig. 1에 나타난 것과 같이, salicylic acid-acetone-methanol 溶液處理後의 ettringite는 거의 CaSO₄·2H₂O로 變換한 것을 알 수 있으며 그 외에 少量의 半水石膏의 回折 peak를 볼 수 있다. 즉, ettringite 中の calcium aluminate 成分은 거의 完全히 溶出하여 CaSO₄ 成分만이 남는 것을 알 수 있다. 물론 未反應의 CaSO₄도 溶해하지 않으므로, 高黃酸鹽슬래그시멘트 硬化試料의 salicylic acid-acetone-methanol 溶液에 의한 處理殘溜量으로부터 CaSO₄ 全量을 빼낸 값이 未反應슬래그量으로 된다.

이 슬래그시멘트의 또 하나 水和生成物인 calcium silicate 水和物은, 近藤등¹²⁾의 報告에 의하면, 上記의 方法으로 大部分이 溶出한다. 알칼리 剩餘劑로서 添加된 2% 以下의 CaO, Ca(OH)₂ 또는 포틀랜드시멘트는 이 處理에 의해서 거의 溶解되어, 問題가 되지 않는다고 생각된다.

3-2. 遊離 CaSO₄의 定량

Ca(OH)₂의 添加量을 달리한 슬래그-CaSO₄·2H₂O-Ca(OH)₂ 系의 硬化試料中의 遊離 CaSO₄의 定량으로부터 구한 CaSO₄의 反應率을 Fig. 2에 나타낸다.

3-3. ettringite의 定량

이미 記述한 方法¹²⁾에 의해 슬래그-石膏시멘트 硬化體의 水和 7日試料를 分析한 結果, 구한 ettringite量으로부터 結合한 CaSO₄가 4.5%이었다. 또, Forsén¹²⁾의 方法에 의해서 遊離 CaSO₄의 定量을 해서 구한 結合 CaSO₄ 量은 8.8%이었다. 後者의 값은 反應한 部分의 CaSO₄가 ettringite를 生成한다고 假定한 것이지만, 그렇다 하더라도 꽤 差가 있다. 또 合成한 ettringite를 ethylene glycol-methanol 溶液에 넣어서 超音波세척기에 넣어 걸어 썼지만, 약간의 ettringite가 그대로 남았다. 以上の 實驗結果로부터 이 方法으로 高黃酸鹽슬래그시멘트 硬化體中의 ettringite의 定량에 適用하기 위해서는, 좀 더 檢討하는 것이 必要하다고 생각된다.

4. 考 察

高爐水碎슬래그定량에는 salicylic acid-acetone-methanol 溶液에 의한 方法이 가장 適當하다고 생각된다. 本 實驗에서는 同法에 의한 슬래그의 不溶量은 97%이었다. 水和한 試料의 슬래그粒子表面에는 水和生成물이 있고, 그것이 溶出한 뒤에 未反應슬래그가 溶出한다고 생각되어, 모든 系의 未反應슬래그가 3% 溶出하는 셈은 아니지만, 여기에서는 다음과 같은 補正을 하였다.

$$x = (97 - R) / 0.97$$

여기에서 x : 슬래그反應率(wt. %)

R : 슬래그의 抽出殘溜量의 測定值(wt. %)

實驗結果로부터, 高黃酸鹽슬래그시멘트 硬化試料中의 슬래그反應率은 다음의 式으로 구할 수 있는 것을 알았다.

$$x = (97 - y) / 0.97 \dots \dots \dots (1)$$

$$y = (R - C \cdot G) / C \cdot S \dots \dots \dots (2)$$

여기에서

x : 슬래그反應率(wt. %)

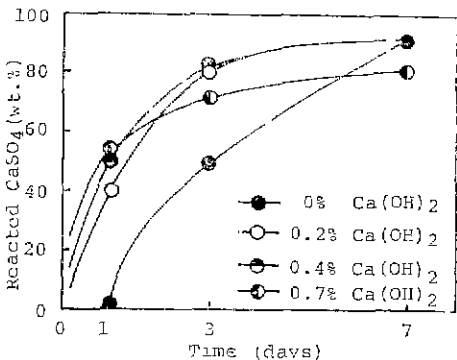
y : 未補正슬래그反應率(CaSO₄에 대해서만이 補正함) (wt. %)

C : 試料의 量(g, 強熱減量基準)

S : 高黃酸鹽슬래그시멘트中的 슬래그量(wt. %)

G : 高黃酸鹽슬래그시멘트中的 CaSO₄量(wt. %)

Fig. 2 Percentage reacted CaSO₄ as a function of time in slag+10wt. % CaSO₄·2H₂O+various amounts of Ca(OH)₂



本 研究에서는 CaSO₄ 量(G)을 經하여 實驗을 하였으므로, 이 값을 使用하여 (2)式의 計算을 할 수 있다. 시멘트中에 포함되어 있는 CaSO₄ 量이 不明의 경우에는

먼저記述한 picric acid-methanol 溶液을 使用해서 抽出하는 것에 의해 CaSO_4 量을 구할 수 있다. Salicylic acid-acetone-methanol 處理를 未水和시멘트에 適用하면 (S+G)의 값을 구할 수 있다.

슬래그- $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 系에 있어서 슬래그 水和反應率의 時間變化를 測定한 結果를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3의 슬래그反應率은 Fig. 2의 CaSO_4 의 反應率의 傾向과 좋은 一致를 보여주고 있으며, CaSO_4

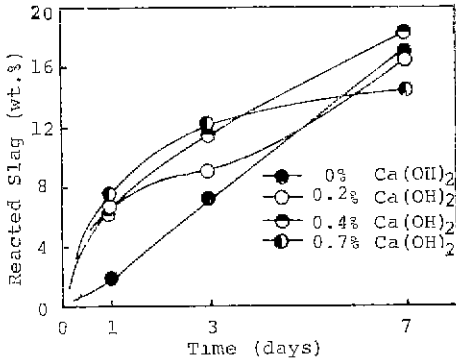


Fig. 3 Percentage reacted slag as a function of time in slag+10wt. % $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ +various amounts of $\text{Ca}(\text{OH})_2$

는 刺戟劑로 불리는 것보다는 反應物인 것을 알 수 있다.

5. 結 論

이러가지의 選擇抽出法에 의한 高黃酸鹽슬래그시멘트 構成成分의 定量分析方法을 檢討했다. 그 結果, 下記의 3種類의 選擇抽出法에 의해 高黃酸鹽슬래그시멘트의 水和反應을 化學적으로 追跡하는 것이 可能한 것을 알았다.

- 1) 未反應슬래그의 定量—salicylic acid-acetone-methanol 溶液
- 2) 遊離 CaSO_4 , 遊離 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 定量—1/2飽和石灰溶液
- 3) 遊離 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 定量—glycerine-alcohol 混合溶液

本實驗과 같이, 高黃酸鹽슬래그시멘트의 원래의 組成, 즉 슬래그, CaSO_4 및 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 含有量을 미리 알고 있는 경우에는 이 3種類의 分析法으로 水和反應의 經過를 追跡할 수 있다. 처음의 시멘트 組成이 不明確한 경우에는 picric acid-methanol 溶液을 使用하는 選擇抽出法에 의해, 원래의 CaSO_4 를 구할 수 있을 것이다.

引 用 文 獻

- 1) P. N. Grigorév and S. E. Chaikina, "Determination of the content of basic slag in portland cement" (in German), *Tonindustrie-Zeitung* 56, 1206 (1932)
- 2) R. Hayden, "Partial decomposition of cement, slag, and related materials by means of ammonium salts" (in German), *Zement-Kalk-Gips* 4, 329 (1951)
- 3) E. Vogel, "Rapid method for the approximate operational determination of the slag content in iron-portland and blastfurnace cements" (in German), *Silikattechnik* 3, 559 (1952)
- 4) P. Catharin, "On the quantitative determination of slag in powdered product made of portland cement and blastfurnace slag" (in German), *Zement und Beton* 8(2), 14 (1957)
- 5) R. Kondo, S. A. Abo-EL-Enein and M. Daimon, "Kinetics and mechanisms of hydrothermal reaction of granulated blastfurnace slag", *Bull. Chem. Soc. Japan*, 48, 222 (1975)
- 6) J. E. Krüger, "The use of D.T.A. for estimating the slag content of mixtures of unhydrated portland cement and ground granulated blastfurnace slag", *Cement and Lime Manufacture*, November, 105 (1962)
- 7) P. Catharin, "Quantitative determination of blastfurnace slag in cements", (in German), *Zem.-Kalk-Gips*, 29, 71 (1976)
- 8) I. I. Kurbatova, S. A. Bysotskii and M. A. Aberbukh, "IR spectroscopic determination of slag content of cements (in Russian) *Tsment*, No. 7, 14 (1978)
- 9) 高島三郎, 加藤正晴, "フリット標準体の作成", *セメント技術年報*, XV, 19(1961)
- 10) 高島三郎, "有機酸溶液によるフリット選擇溶解", *セメント技術年報*, XII, 49 (1958)
- 11) 近藤連一, 大沢榮也, "高爐水砕スラグの定量およびセメント中スラグの水和反應速度に関する研究", *窯業協會誌*, 77, 39 (1969)
- 12) L. Forsén, "The chemistry of retarders and accelerators", *Proc. 2nd Int'l Symp. on the Chem. of Cement*, Stockholm, 298 (1938)
- 13) *セメント協會標準試驗方法*, "遊離カルシウムの定

- 量方法”, 日本セメント協會編(1961)
- 14) 예를 들면, E. E. Pressler, Stephen Brunauer, D. L. Kantro, and C. H. Weise, “Determination of the free calcium hydroxide contents of hydrated portland cements and calcium silicates”, *Anal. Chem.*, **33**, 877 (1961)
- 15) H. Uchikawa and S. Uchida. “The analysis of ettringite in hardened cement paste”, *Cem. Concr. Res.*, **4**, 821 (1974)
- 16) 高島三郎, 檜垣一夫, “ピクリン酸メタノール溶液によるポルトランセメント中のガラス相溶出および定盤”, *セメント技術年報*, XXIII, 35 (1969).