

Ca(OH)₂ 및 CaSO₄ 刺戟에 의한 高爐水碎슬래그의 水和反應

宋 宗 澤

〈檀國大學校副教授·工博〉

1. 緒 論

철광석을 高爐에서 환원하여 銑鐵이 만들어질 때 그것의 약 30%에 상당하는 高爐슬래그가 副生하고, 다시 轉爐에서 熔融銑鐵의 불순물을 산화하여 제조할 때 그것의 약 15%에 상당하는 轉爐슬래그가 나온다. 또한 高爐슬래그는 徐冷하여 결정화시킨 岩石 모양의 徐冷슬래그와 熔融슬래그를 물로 急冷하여 粒狀化한 유리질의 水碎슬래그로 大別된다.

高爐水碎슬래그는 알칼리성물질 또는 황산염이 존재하면 이것들이 刺戟劑로서 作用하여 水和反應이 진행되면서 硬化하는 소위 潛在水硬性物質이다. 슬래그계 시멘트에 사용되는 刺戟劑로서는 Ca(OH)₂, CaSO₄ 등이 있다. Ca(OH)₂는 고로시멘트의 자극제에, CaSO₄는 高黃酸鹽 슬래그시멘트의 刺戟劑에 상당하므로 이들 자극제의 역할에 관해서 검토하는 것은 매우 중요하다.

본 연구에서는 高爐시멘트 및 高爐산염슬래그 시멘트의 水和機構를 밝히는 것을 목적으로 하여 슬래그-Ca(OH)₂, 슬래그-CaSO₄-NaOH 계에 관해서 물-고체비의 비교적 높은 조건에서 수화반응실험을 하였다. 주로 抽出液相의 分析和 固相變化를 解析했다.

2. 實驗方法

실험에 사용한 슬래그粉末은 Blaine 値가 3,700 cm²/g으로, 화학조성은 CaO 42.08, SiO₂ 33.85, MgO 7.27, Al₂O₃ 13.09, total Fe 0.45, TiO₂ 1.04, MnO 0.86, P₂O₅ 0.01, S 1.075 wt. %이다. 알칼리자극제로서의 NaOH, Ca(OH)₂는 시약 특급, CaSO₄·2H₂O는 시약 1급을 사용했다. 무수석고는 CaSO₄·2H₂O를 750°C에서 약 3시간 가열해서 얻은 것이다.

슬래그 또는 슬래그에 첨가물을 所定量 혼합하여 물 또는 NaOH 수용액을 물/고체비가 10이 되도록 폴리에틸렌시험관에 넣어 20°C의 恒溫槽中에서 시험관을 회전하면서 수화시켰다. 水和試料는 各所定の 時間에 도달한 후 신속히 여과했다. 여액은 바로 pH를 측정하고 다음과 같은 방법으로 化學分析을 하였다.

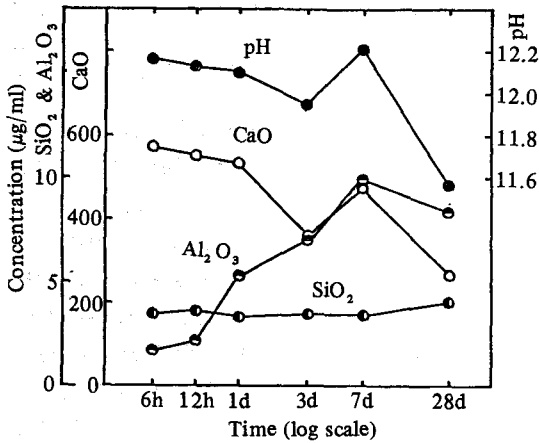
CaO는 NN지시약회색분말을 사용하는 EDTA 滴定¹⁾, SiO₂는 Silicomolybdic acid(황색)에 의한 比色法²⁾, 또는 Molybdenum blue에 의한 比色法³⁾, Al₂O₃는 Pyrocatechol violet에 의한 比色法⁴⁾, SO₄는 크롬酸바륨-酸懸濁法比色⁵⁾에 의해 分析을 하였다. 固相은 아세톤을 사용하여 수화를 중지시키고 60°C에서 1일간 건조하여 X線回折, DTA-TG 등에 의해서 水和生成物을 확인하였다.

3. 實驗結果

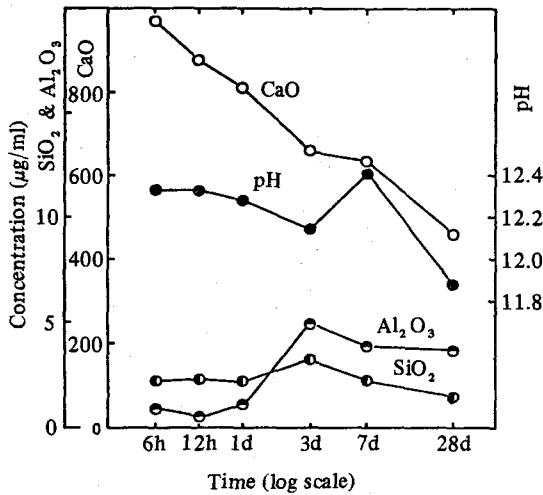
1) 슬래그-Ca(OH)₂ 계

슬래그와 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 혼합시료를 물 30ml 중
에서 반응시켜 그 액상성분을 화학분석한 결과를
<그림-1>과 <그림-2>에 나타낸다. <그림-1>
은 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 1% 첨가한 결과이며 $\text{Ca}(\text{OH})_2$
10% 첨가의 결과가 <그림-2>이다.

슬래그에 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 少量(1%) 넣으면 <그
림-1>에 나타난 것과 같이 液相組成은 첨가된
 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 때문에 CaO 농도가 높아져 pH는 12
이상으로 됨에도 불구하고 SiO_2 농도는 억제되
어 7일까지 거의 일정한 값을 나타내지만 Al_2



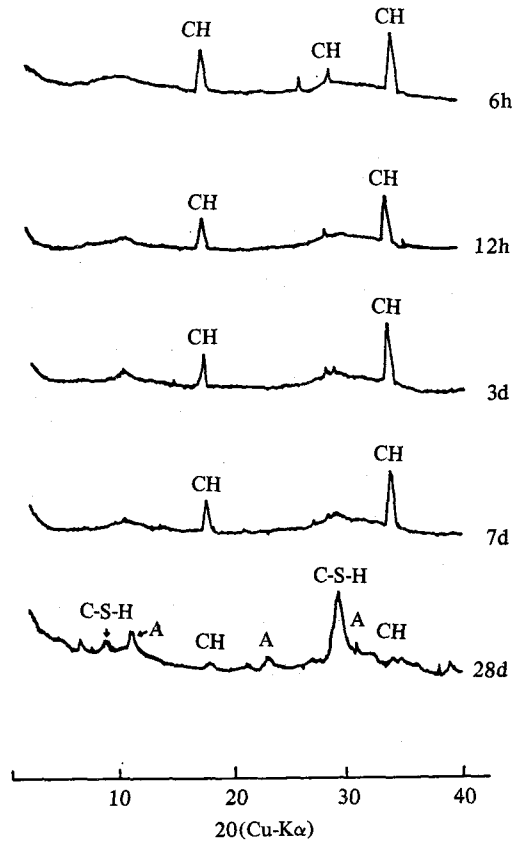
<그림-1> 슬래그 - 1% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Suspension 系
의 液相濃度變化



<그림-2> 슬래그 - 10% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Suspension 系
의 液相濃度變化

O_3 농도는 약간씩 증가하고 있다. 28일 후 액
상농도는 CaO 268 $\mu\text{g}/\text{ml}$, SiO_2 4.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$,
 Al_2O_3 8.4 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 로 무침가 28일간 수화의 경
우⁶⁾와 같으며 pH는 12 이하로 내려갔다. 固相
에서는 칼슘실리케이트수화물이 粉末 X線回折法
에 의해 확인되었다.

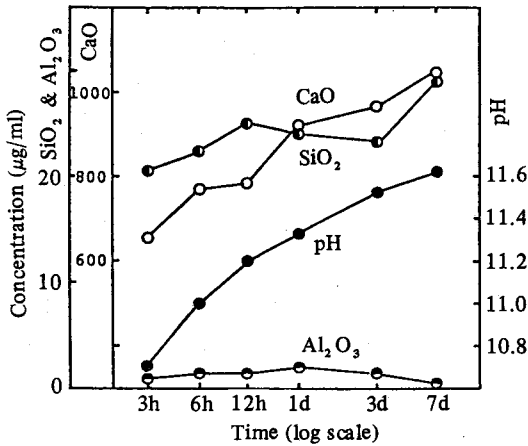
슬래그에 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 10% 첨가하면 액상의
 CaO 농도는 6시간 후에서도 970 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 로 포
화농도를 유지하고 있다. SiO_2 농도가 1일까지
거의 同濃度로, 1일 후 약간 증가하지만 3일
후 저하하며 이때 X線回折法에 의해 칼슘실리
케이트수화물의 생성이 확인되었다. Al_2O_3 농도



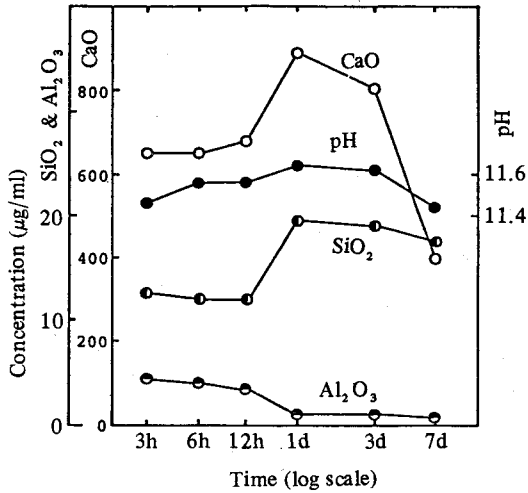
CH ; $\text{Ca}(\text{OH})_2$
C-S-H ; Calcium Silicate Hydrate (I)
A ; $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot\text{XH}_2\text{O}$

<그림-3> 슬래그 - 10% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 系의 水和生成
物の X線回折圖

도 같은 경향을 나타내고 있으며 28일의 固相에서는 칼슘실리케이트수화물 외에 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$ 의 존재가 X선회절법에 의해 밝혀졌고 미반응 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 도 상당히 적어졌다. <그림-3>. CaO 농도의 저하는 칼슘실리케이트수화물 생성과 더불어 칼슘알루미늄에이트수화물의 생성에 의한 것이라고 생각된다. 그러나 固相中에 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 남아 있음에도 불구하고 液相中의 CaO 농도가 저하하고 있는데 그 理由는 확인할 수 없었다.



<그림-4> 슬래그 - $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ Suspension 系의 液相濃度變化

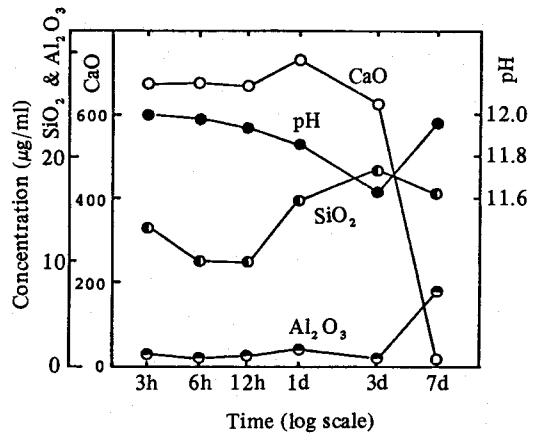


<그림-5> 슬래그 - $\text{CaSO}_4 - 0.006\text{ N NaOH}$ 溶液系의 液相濃度變化

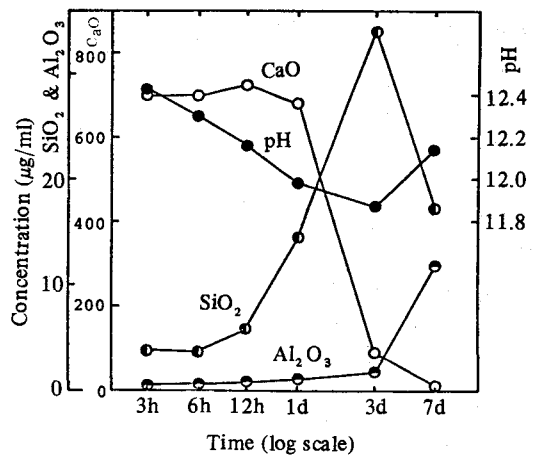
2) 슬래그 - $\text{CaSO}_4 - \text{NaOH}$ 계

슬래그와 CaSO_4 를 중량비 9:1로 혼합한 것 3g 씩을 물 또는 NaOH 의 0.006 N, 0.015 N, 0.03 N 용액 30 ml에 각각 투입해서 수화반응 중의 液相成分을 화학분석한 결과를 <그림-4~7>에 나타내었다.

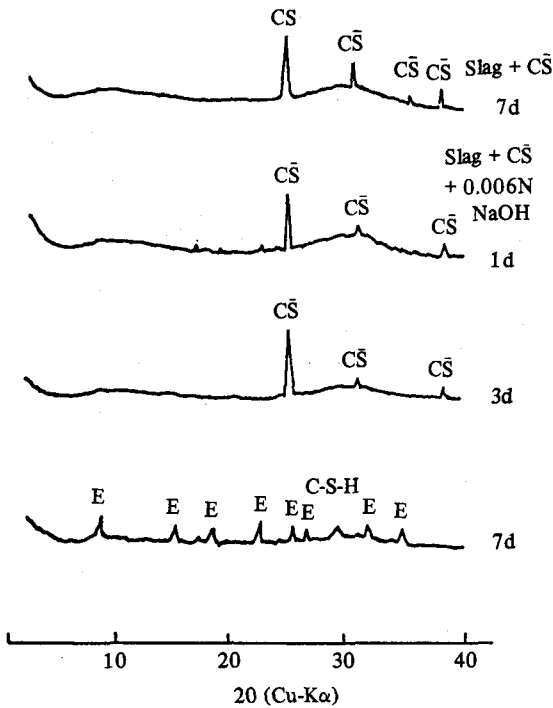
그림을 보면 CaO 농도가 높게 나타나 있으나 이것은 대부분이 CaSO_4 의 용해에 의한 것이고 일부가 슬래그로부터 용출한 것이라 생각된다. 液相組成은 높은 CaO 농도에 의해서 SiO_2 농도는 어느 정도 억제되어 서서히 증가하나 칼슘실리케이트수화물이 생성하기 시작하면서 저



<그림-6> 슬래그 - $\text{CaSO}_4 - 0.015\text{ N NaOH}$ 용액 계의 액상농도변화



<그림-7> 슬래그 - $\text{CaSO}_4 - 0.03\text{ N NaOH}$ 용액 계의 액상농도변화

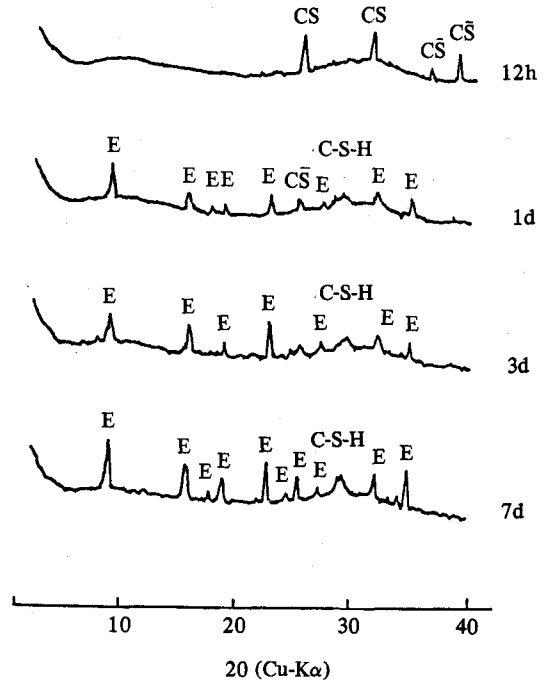


CS ; CaSO₄
 C-S-H ; Calcium Silicate Hydrate (I)
 A ; Ettringite

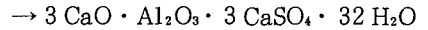
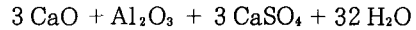
<그림-8-a> 슬래그 - CaSO₄ 및 슬래그 - CaSO₄ - 0.006 N NaOH 계의 수화생성물의 X 선회절도

하되었다. 이 칼슘실리케이트수화물의 생성은 분말 X선회절분석으로 확인하였다(<그림-8-a, b, c>).

NaOH 무첨가의 경우 7일까지는 명확한 수화생성물이 확인되지 않았지만 0.006 N NaOH 용액에서의 반응은 3일 후로부터 CaSO₄ 피크가 낮아지고 7일 후에는 에트링자이트가 명확히 나타났다(<그림-8-a>). NaOH 농도가 높아지면 에트링자이트의 생성이 빨라지고 0.015 N 용액에서는 1일부터, 0.03 N 용액에서는 12시간 후부터 각각 확인되었다(<그림-8-a, b, c>). CaO 농도가 급격히 낮아지는 것은 에트링자이트와 칼슘실리케이트수화물이 생성되기 때문이라 생각된다. 이 에트링자이트는 다음의 반응

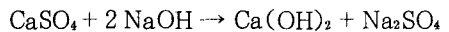


<그림-8-b> 슬래그 - CaSO₄ - 0.015 N NaOH 계의 수화생성물의 X 선회절도

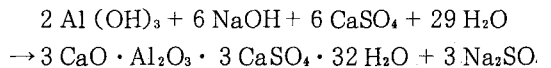


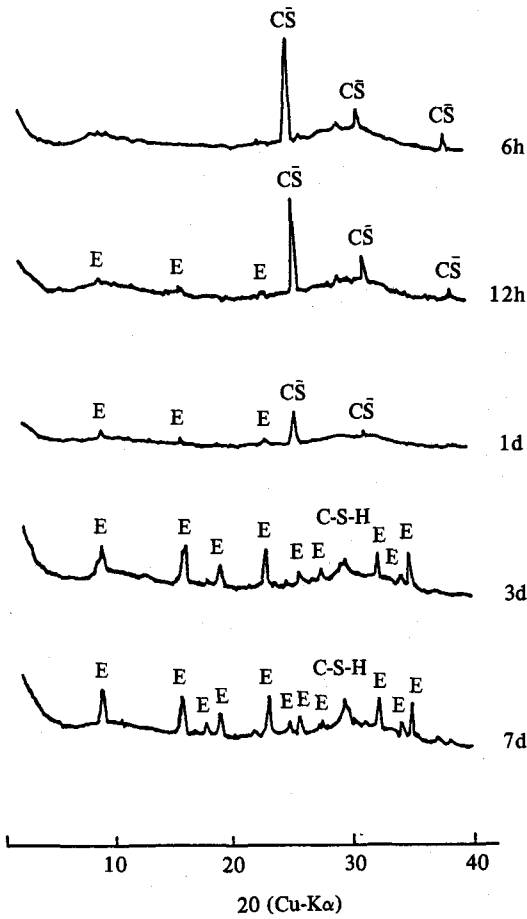
에 의한 것이다. Al₂O₃ 농도가 낮게 유지되고 있는 것은 슬래그로부터 용해되면 곧 에트링자이트 생성에 소비되기 때문이라고 생각된다. 이것은 CaSO₄ 농도가 낮게 되면 Al₂O₃ 농도가 증가하는 것으로도 추측할 수 있다.

<그림-9~12>는 Ca²⁺ 및 SO₄²⁻ 용해도를 m-mole로 나타낸 것이다. NaOH 무첨가의 Ca²⁺와 SO₄²⁻ 경우가 거의 동일한 mole로 용해하고 있지만 NaOH 농도가 높아짐에 따라서 Ca²⁺와 SO₄²⁻의 mole 농도의 차가 커졌다. 이것은 다음의 반응이 진행됨으로써 생성된 Ca(OH)₂가 에트링자이트의 생성반응에 의해서 소비되는 때문이라 생각된다. 즉

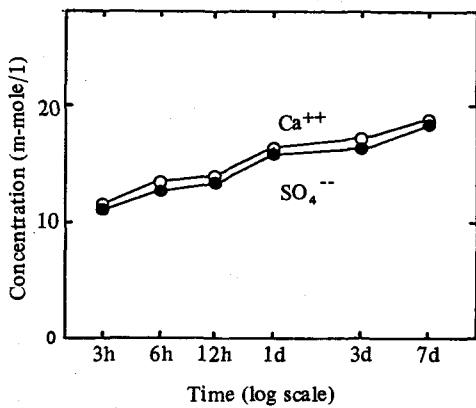


로 되며 다음과 같은 반응식을 생각할 수 있다.

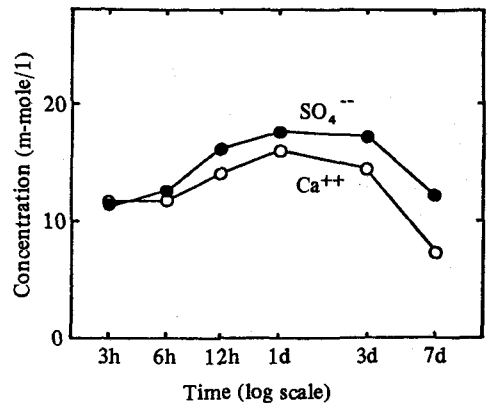




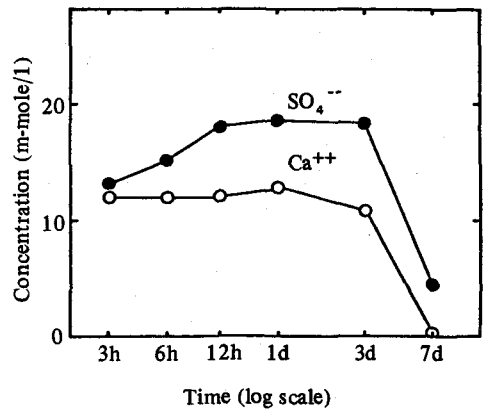
〈그림-8-c〉 슬래그-CaSO₄-0.03 N NaOH 계의 수화생성물의 X선회절도



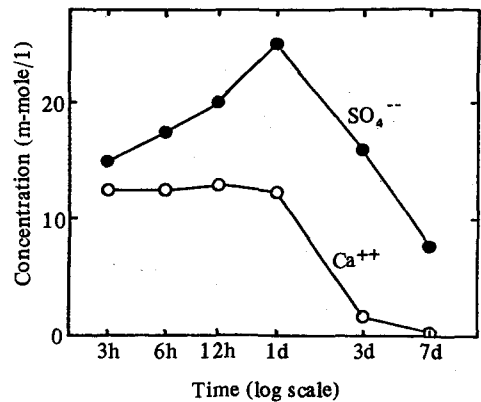
〈그림-9〉 슬래그-CaSO₄-H₂O Suspension 계의 액상중의 Ca²⁺ 및 SO₄²⁻의 농도변화



〈그림-10〉 슬래그-CaSO₄-0.006 N NaOH 용액 계의 Ca²⁺ 및 SO₄²⁻의 농도변화



〈그림-11〉 슬래그-CaSO₄-0.015 N NaOH 용액 계의 Ca²⁺ 및 SO₄²⁻의 농도변화



〈그림-12〉 슬래그-CaSO₄-0.03 N NaOH 용액 계의 Ca²⁺ 및 SO₄²⁻의 농도변화

4. 考 察

1) 슬래그 - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 계

슬래그 + H_2O 系⁶⁾에 있어서 슬래그는 Ca^{2+} 를 우선적으로 용출하여 물로부터 H^+ 를 취하여 SiO_2 , Al_2O_3 rich 한 酸性의 皮膜을 만드는 것을 알았다.

슬래그 + $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 계에서의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 이피막과 작용해서 반응이 진행되는 것으로 생각할 수 있다. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 량이 적으면 점차로 소비되어 버리기 때문에 1%의 경우 28일에서는 슬래그 + H_2O 系에서의 濃도와 거의 같아지고 있다. 즉 자극제로서 뿐만 아니라 반응제로서도 작용하고 있는 것을 알았다.

슬래그에 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 10% 첨가한 경우 液相은 높은 CaO 농도에 의해서 칼슘실리케이트수화물 및 칼슘알루미늄에이트수화물의 용해도를 저하하므로 이 용해도에 도달하는 곳에서 각각의 수화물을 석출하여 수화반응을 진행한다고 생각

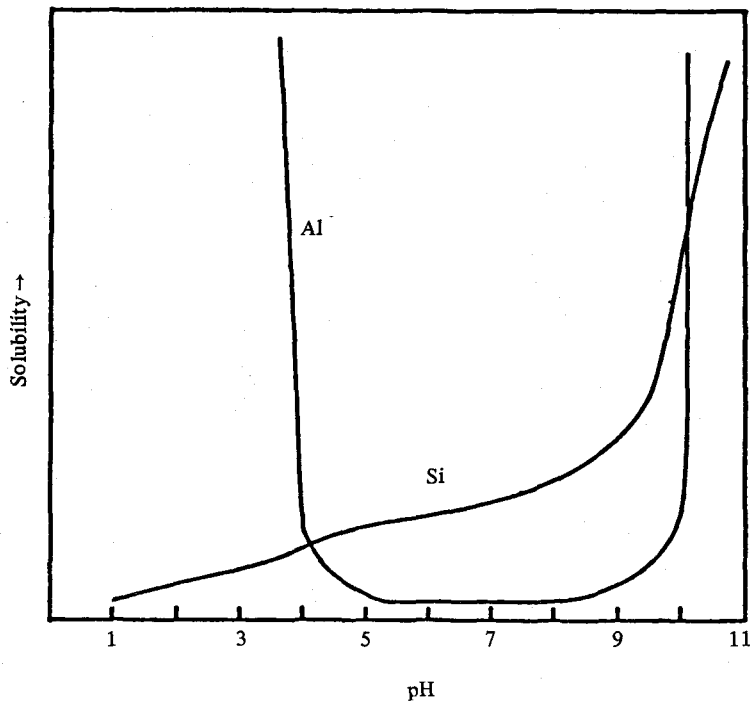
된다.

Al은 양성원소로 <그림-13>⁷⁾에 나타내는 것과 같이 산·알칼리의 양쪽에서 잘 녹으며 SiO_2 도 고알칼리측에서 잘 녹는다. 그러나 液相組成中에서 Al_2O_3 및 SiO_2 용해도가 낮아져 있으며 액상중에 존재하는 Ca^{2+} 에 의해서 칼슘실리케이트수화물 및 칼슘알루미늄에이트수화물 생성에 소비되는 것을 알 수 있다.

이상 기술한 것과 같이 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 슬래그의 수화에 대하여 刺戟劑로서만이 아니라 水和物의 生成反應에 있어서 反應劑로서도 作用하는 것으로부터 슬래그는 포졸란성 물질이라고도 말할 수 있다. 또한 슬래그에 대하여 석회의 결합효과는 Nurse와 Midgley⁸⁾에 의해서도 보고되고 있다.

2) 슬래그 - CaSO_4 - NaOH 계

슬래그 - CaSO_4 - NaOH 계에서는 pH가 높은 조건하에서 CaSO_4 성분이 슬래그의 酸性皮膜⁶⁾ 중에서 용출한 Al_2O_3 성분과 반응하여 에트링



<그림-13> pH 변화에 따른 SiO_2 , Al_2O_3 양성분의 용해도의 변화

자이트가 생성된다.

또 Al_2O_3 농도가 극히 낮은 것으로부터 에트링자이트 생성은 대개 빠른 시간내에 매우 결정성이 나쁜 것이 생겨 점점 결정성이 좋은 것으로 바뀐다고 생각된다.⁹⁾

한편 슬래그로부터의 CaO 성분 용출이 처음에는 NaOH 때문에 억압되어 있지만 서서히 증가하여 에트링자이트 및 칼슘실리케이트수화물 생성에 소비된다. 그후 pH가 높은 액상중에서 생성한 에트링자이트가 미반응슬래그입자의 주위에 치밀하게 생겨 물질이동을 방해하여 CaO 성분의 용출이 중지해 버린다고 생각된다.^{10),11)} 이것은 고험산염슬래그시멘트의 수화를 촉진하는 에트링자이트의 생성에는 pH 12 부근이 이상적이라고 하는 보고¹²⁾ 와도 일치한다.

수용액중에서 7일까지 명확한 수화생성물이 확인되지 않았지만 3일 후부터 SiO_2 농도가 서서히 증가하는 것으로 보아 칼슘실리케이트수화물 생성이 예상된다. 이것은 NaOH 용액중에서와 달리 칼슘실리케이트수화물의 석출과 함께 Al_2O_3 농도의 증가에 따라 에트링자이트가 생성되는 것으로 본다. Midgley와 Pettiffer¹³⁾가 보고하고 있는 것과 같이 이 슬래그-CaSO₄계 시멘트의 수화반응 생성물은 주로 에트링자이트 및 칼슘실리케이트수화물로 생각하는 것이 타당하다.

5. 結 論

高爐시멘트, 高黃酸鹽슬래그시멘트의 水和機構를 밝히는 것을 目的으로 하여 系를 단순화해서 슬래그-Ca(OH)₂ 및 슬래그-CaSO₄-NaOH 系에 관하여 물-고체비 10 배의 조건으로 수화반응실험을 하였다. 抽出液相의 화학분석을 했고 동시에 固相變化를 검토하였다.

① 슬래그-Ca(OH)₂ 계에서는 液相中の 높은 CaO 농도에 의해 表面生成層의 SiO_2 , Al_2O_3 성분 등이 용출하여 칼슘실리케이트수화물 및 칼슘알루미늄에이트수화물의 용해도에 도달하는 곳에서 각각의 수화물을 석출해 가면서 수화가 진행된다.

② 슬래그-CaSO₄-NaOH 계에서는, NaOH

를 첨가함으로써 pH가 높은 液相에 용출한 Al_2O_3 성분이 CaSO₄ 성분 등과 반응하여 에트링자이트를 생성한다.

③ CaSO₄는 슬래그로부터 용출한 Al_2O_3 성분과 반응하여 액상농도를 낮게 유지함으로써 슬래그의 加水分解를 빠르게 하고 수화를 촉진한다.

④ pH가 높은 액상에서는 에트링자이트가 슬래그입자표면을 완전히 덮어 버리기 때문에 반응이 억압되고 에트링자이트의 생성에 적절한 액상 pH는 12 부근이라고 본다.

⑤ 슬래그에 대하여 Ca(OH)₂ 및 CaSO₄는 剌戟作用뿐만 아니라 反應劑로서도 消費되는 것이 확인되었다.

〈 參 考 文 獻 〉

- 1) 上野景平, “キレート滴定法”, 南江堂(1967), p. 227.
- 2) 岩崎岩次, 樽谷俊和, 桂敬, 下島光, 分析化學, 2, 210(1953).
- 3) 青木文雄, 日本化學會誌, 72, 310(1951).
- 4) A. D. Wilson and G. A. Sergeant, Analyst, 88, 109(1963).
- 5) 岩崎岩次, 內海諭, 萩野堅, 樽谷俊和, 小澤竹二郎, 日本化學會誌, 79, 32(1958)樽.
- 6) 宋宗澤, 大門正機, 窯業學會誌, 17, 158(1980).
- 7) 小坂大豫, 地熱, No. 17, 65(1968).
- 8) R. W. Nurse, The Chemistry of Cements II, ed. by H. F. W. Taylor, Academic Press, London(1964), p. 52.
- 9) J. C. Yang, Proc. 5th Int'l Symp. Chem. Cem., Tokyo, Vol. IV, 296(1968).
- 10) M. Okushima, R. Kondo, H. Muguruma, Y. Ono, Proc. 5th Int'l Symp. Chem. Cem., Tokyo, Vol. IV, 419(1968).
- 11) P. K. Mehta, J. Amer. Ceram. Soc., 56, 315(1973).
- 12) 近藤連一, 坪井龍明, 山内俊吉, 窯業協會誌, 68, 58(1960).
- 13) H. G. Midgley and K. Pettifer, Cem. Concr. Res., 1, 101(1971).♣