

## 珪酸石灰水和物の 溶解度에 關한 研究

李 卿 喜

明知大 化工科

(1978년 1월 23일 접수)

## The Solubility of Calcium Silicate Hydrates

Kyung-Hee Lee

Dept. of Chem. Engin. Myong-ji Univ.

(Received Jan. 23, 1978)

### ABSTRACT

The solubility of tobermorite was measured, and it was compared with the results which calculated by thermodynamic data. As the result,

- 1) The type of silicic acid species in liquid phase were the both type of  $H_3SiO_4^-$ ,  $H_4SiO_4$
- 2) The solubility product of tobermorite represented the maximum value at  $180^\circ C$

### 1. 緒 論

珪酸石灰水和物の 溶解度는  $CaO-SiO_2-H_2O$  系 反應을 取級하는 모든 工業材料 및 建築材料의 製造 및 研究에 있어서 대단히 重要한 資料이다. 그러나 常溫常壓에 있어서의 이를 珪酸石灰水和物の 溶解度에 關한 研究가 比較的 많은 것에<sup>1)</sup> 比하여 실제 製造工程上에 있어서 重要한 高溫高壓域에 있어서의 溶解度의 實測은 實驗上에 있어서 어려운점을 同伴하므로 珪酸石灰水和物에 대한 溶解度 關係의 研究는 Pepler<sup>2)</sup>에 의한  $180^\circ C$  10壓下에 있어서의 xonotlite의 平衡에 關한 研究가 唯一한 實蹟이라 할수 있다.

本研究의 目的은 珪酸石灰水和物の 常溫常壓下와 高溫高壓下에 있어서의 溶解에 關한 實驗結果 및 熱力學的 數値를 利用한 計算値와 比較檢討 함으로써 珪酸石灰水和物の 結晶成長 研究의 基礎를 삼으려 한다.

### 2. 實驗方法 및 結果

a. 常溫常壓下에 있어서의 tobermorite의 溶解度  
試藥特級을 使用하여  $Ca(OH)_2$ 와 珪石粉을 c/s mole

比 0.8로 하여  $140^\circ C$ 에서 3日間의 合成反應에 依하여 生成된 tobermorite는 11A<sup>o</sup>-tobermorite로서 未反應 CaO는 물론  $SiO_2$ 는 검출되지 않았다. 이 合成試料 2g을 300ml의 폴리비닐병에 200ml의 純水에 分散시켜 內部에 테프론 被覆스타라를 投入후 밀폐시켜 常溫常壓下에서 2日間, 4日間, 6日間, 8日間, 10日間으로 各各反應시킨 다음 固液分離하여 溶液中の CaO 濃度を 原子吸光分析法에 依하여 그리고  $SiO_2$ 의 濃度は 比色分析法에 依하여 모르브덴酸 암모니움에 依한 黃褐色後 1-아미노-2-나프톨-4-술폰酸에 依하여 환원시켜 靑色發色시킨후 820 $\mu m$ 의 濾다로 分析한 結果 6日間 反應物以後의 濃도에 變化가 없어 10日間 反應物을 平衡으로 設定, 濃度分析의 試料로 하였다. 그 結果에 依하면  $CaO=0.021g/l$   $SiO_2=0.017g/l$   $pH=9.96$ 이였으며 5回實驗에 依한 再現性은  $CaO$ ,  $SiO_2$  모두  $\pm 0.02g/l$ 로서 대단히 좋은 結果를 나타 내었다.

b. 高溫高壓下에 있어서의 tobermorite의 溶解度

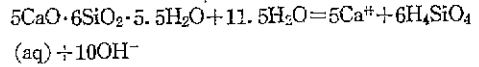
그림 1에 實驗에 使用된 오토클레이브를 표시한다. 오토클레이브의 內容積은 1,500ml로서 反應後 內部 溶液을 밸브 6를 利用하여 自壓에 依하여 外部로 噴出시켜 短時間內에 恒溫에서 固液分離한후 分析시료로 하였다. 合成 11A<sup>o</sup>-tobermorite를 1,000ml의 純水에

分散시켜 内部攪拌을 계속하며 180°C에서 每 6時間마다 分析한 結果 反應 12時間이후에는 平衡에 달하므로 反應 24時間의 溶液을 濃度測定 試料로 하였다. 分析方法是 常溫常壓때와 同一하게 CaO는 原子吸光法에 依하여, SiO<sub>2</sub>는 比色分析法에 依하여 測定하였다. 그 結果는 다음과 같다. CaO=0.0084g/l, SiO<sub>2</sub>=±0.0446g/l pH=10.0, 5回實驗에 依한 再現性은 常溫常壓때와 比較하여 CaO의 再現性은 나쁜편으로 CaO=±0.001g/l SiO<sub>2</sub>=±0.005g/l를 나타 내었다. 이와같은 結果는 역시 오토크레브에서 外部로 噴出し킨후 恒溫 狀態의 維持가 어려운 點과 空氣와의 接觸을 完全히 除去하기 어려운 點에서 기인된 結果로 생각된다. 또한 CaO의 濃도가 SiO<sub>2</sub>의 濃도에 比하여 오차가 적은것은 탄산화를 막기 위하여 셀프링 단계에 있어서 오토크레브내 부압에 依하여 容액의 일부를 외부로 코크를 이용 導出하게 할때 外部로 일단 導出된 溶液은 恒溫을 히다에 依하여 유지시켜가며 셀프링容器的 주위는 P.V.C 봉지를 씌워 그안에는 窒素 gas를 계속흘려보내 그 效果가 있으며 또한 CaO의 溶解도가 常溫에 있어 高溫에 比하여 대단히 크다는 것도 그理由의 하나라 할 수 있다. 한편 SiO<sub>2</sub>의 경우는 高溫의 溶解도가 低溫에 比하여 대단히 크므로 오토크레브 안에서의 溫度와 恒溫槽속에서의 溫度의 차이에서 起因된 結果로서 보다 큰 오차의 原因을 생각할수 있다 .

3. 考 察

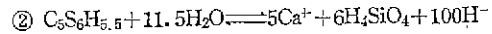
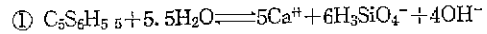
硅酸石灰水和物の 溶解反應에 있어서 溶解化學種의 形態에 對해서는 一般의으로 칼시움의 경우 Ca<sup>2+</sup>로 되어 있으나 pH가 높아지면 Ca(OH)<sup>+</sup>의 比率이 增加되는 것으로 알려져 있으며 한편 硅酸은 中性혹은 pH 8以下에 있어서는 H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 혹은 H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>(aq)의 形態를 취하나, 알카리성 수용액에 對해서는 pH 8~13있어서는 SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 혹은 H<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub><sup>-</sup>가 되며 pH 13以上에 있어서는 SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>가 그主構成單位로 된다고 알려져 있으며<sup>9</sup> 또한 Ca<sup>2+</sup>가 多量 存在하면 SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>는 重合하여 鎖狀의 (Si<sub>6</sub>O<sub>7</sub>)<sup>10-</sup>, 層狀의 (Si<sub>12</sub>O<sub>31</sub>)<sup>14-</sup> 그리고 網狀의 (Si<sub>6</sub>O<sub>15</sub>)<sup>6-</sup>를 形成한다. 硅酸의 이와같은 多樣한 形態의 存在 可能性은 硅酸石灰水和物の 溶解度積(Ksp)을 Gibbs의 free energy ΔG로부터 熱力學的 테라를 利用하여 求하는데 있어 여러가지 어려움을 준다. 硅酸의 알카리성 水溶液에 있어서의 形態를 Earley<sup>9</sup>는 라만스펙트라에 依한 測定結果 H<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub><sup>-</sup>라고 하고 있으며 한편 Lier는 H<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub><sup>-</sup>만이 存在 한다고 하고 있으며 Mchedlov<sup>10</sup>는 tobermorite의 溶解反應을 다음과 같이 나타내고 있다.

tobermorite의 溶解反應을 다음과 같이 나타내고 있다.



a. 常溫常壓下에 있어서의 tobermorite의 溶解

硅酸이 모노마르서만 存在하고 또한 H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub><sup>-</sup>라 假定하면 tobermorite의 溶解反應은 다음 과같이 쓸 수 있다.



여기서 ΔG = -RTlnk에 依하여 反應式①과 式②로부터 Ksp를 Table 3의 테라를 利用하여 求하면 ①式 = 49.35 ②式 = 7.45가 된다.

한편 CaO濃도를 C라表示하면 各濃도와 Ksp 사이에 다음과 같이 表示할수 있다.

$$①' C^5 \times \left(\frac{6}{5}C\right)^6 \times \left(\frac{4}{5}C\right)^4 = -\log 49.35$$

$$②' C^5 \times \left(\frac{6}{5}C\right)^6 \times \left(\frac{10}{5}C\right)^{10} = -\log 74.50$$

式①'의 結果에 依하면 CaO=0.0284g/l SiO<sub>2</sub>=0.0364g/l pH=10.607, 式②'의 結果에 依하면 CaO=0.0108g/l, SiO<sub>2</sub>=0.0139g/l, pH=10.587이 된다. 이와같은 計算結果를 實測치와 比較하면 표-1과 같다.

Table 1. Solubility of Tobermorite under the Room Condition

	Experiment	Equation①	Equation②
CaO Concentration (g/l)	0.021	0.0284	0.0108
SiO <sub>2</sub> Concentration (g/l)	0.017	0.0364	0.0139
pH	9.96	10.607	10.587

表-1에 依하면 實驗値는 反應式 ①과②의 中間値를 나타낸다.

b) 高溫高壓下에서의 tobermorite의 溶解

一般의으로 高溫에 있어서의 物質의 溶解度積은 熱力學的으로 다음과 같이 表示된다<sup>9</sup>.

$$\ln K_{sp} = T \left( \sum_P S^{\circ}(T) - \sum_R S^{\circ}(T) \right) \frac{\sum_P \Delta H^{\circ}(T) + \sum_R \Delta H^{\circ}(T)}{2,303RT} \quad ③$$

P=生成物 R=反應物

$$\text{여기서 } S^{\circ}(T) = S^{\circ}(298) + \int_{298}^T C_p d \ln T$$

$$C_p(T) = a + bT + C/T^2 \text{ 이므로}$$

$$S^{\circ}(T) = S^{\circ}(298) + a \ln T / T(298) + b \cdot (T - T(298)) \quad ④$$

한편

$$H^{\circ}_{(T)} = \Delta H^{\circ}_{(298)} + \int_{298}^T Cp dT$$

積分하면

$$\Delta H^{\circ}_{(T)} = \Delta H^{\circ}_{(298)} + a(T - T_{(298)}) + \frac{b}{2}(T^2 - T_{(298)}^2) - C\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{(298)}}\right) \quad (5)$$

그리고  $Cp_{(T)} = a + bT + \frac{C}{T^2}$ 에서  $a, b, c$ 의 데타가 부족한 경우에는 다음식에 의하여 구해지는 平均熱容量( $Cp$ )를 使用 하였다.

$$Cp_{298}^T = \frac{S^{\circ}_{abs(T)} - S^{\circ}_{abs(298)}}{\ln T / T_{(298)}} \quad (6)$$

※  $T_{(298)} = 298^{\circ}K$ 를 나타냄.

各種 · 硅酸石灰 水和物의 溶解度積을 常溫에서  $300^{\circ}C$ 까지式③에 의하여 計算하였으며 그 結果를 表-2에 표시하였다. 表-2에 의하면 tobermorite의 용해도積은  $180^{\circ}C$ 에서 最高치를 보여준다. 그리고 計算에 使用한 各種데타를 表 3에 표시하였다. 그림-2와 그림-3에는 計算된  $K_{sp}$ 를 利用하여 算出한  $CaO$  濃度和  $SiO_2$  濃度變化를 표시하였다.  $180^{\circ}C$ 에 있어서의 tobermorite의 溶解度를 計算結果를 實測値와 比較하여 表에 나타내었다. 이때 計算基準은 反應式②를 利用하였다.

**Table 4.** Solubility of Tobermorite under the Autoclave Condition (at  $180^{\circ}C$ , 10 atm)

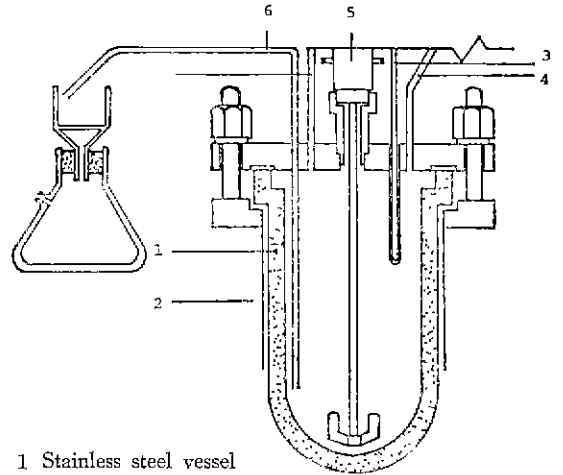
Concentration	Experiment	Calculation
CaO Concentration (g/l)	0.0084	0.0236
SiO <sub>2</sub> Concentration (g/l)	0.0446	0.0338

表-4의 값은 常溫常壓에 比較하여 실험치와 계산치 사이에 특히  $C_2O$ 의 경우 약간 차이가 크지만 실험상의 어려움을 考慮할때 충분히 理解되는 數值다 볼수있다.

4. 結 論

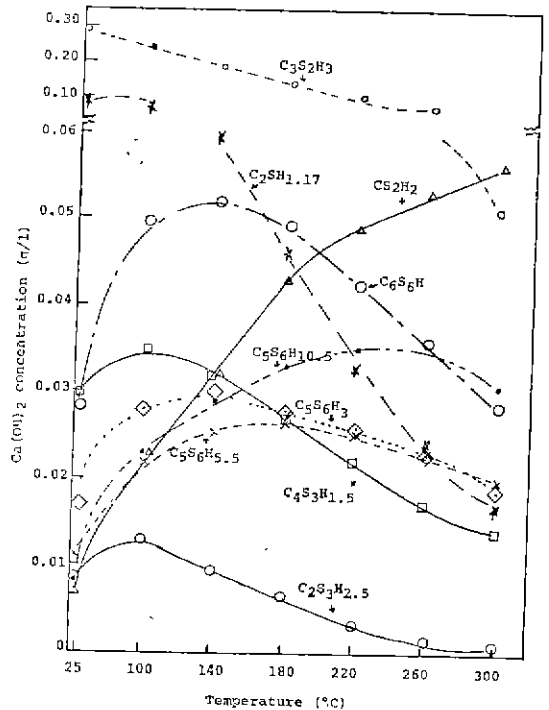
硅酸石灰水和物의 溶解度를 常溫常壓, 高溫高壓下에서 測定하고 그結果를 熱力學의 方法에 依하여 計算된 數值와 比較檢討하였다. 그結果는 다음과 같다.

- 1) tobermorite의 溶解에 있어서 平衡狀態의 液相에 存在하는 硅酸種은  $H_3SiO_4^-$ ,  $H_4SiO_4$ 이다.
- 2) tobermorite의 溶解度積은  $180^{\circ}C$ 에서 最高値를 나타낸다.



- 1 Stainless steel vessel
- Mantle heater
- Stainless steel tube for thermocouple
- Pressure gauge
- Magnetic stirrer
- Suspension sampling valve

**Fig. 1** Autoclave for the study of dissolution reaction at elevated temperatures.



**Fig. 2** Equilibrium concentration of calcium silicate hydrates vs temperature.

Table 2. The Solubility Product of Calcium Silicatehydrates vs Temperature

Compound	-logK <sub>p</sub>											
	Temperature °C											
	25	100	120	140	160	180	200	220	240	260	280	300
$C_4S_3H_{1.5} + 8.5H \rightleftharpoons 4Ca^{++} + 3H_4SiO_4 + 8OH^-$	47.2	46.1	46.3	46.7	47.2	47.8	48.4	49.1	50.0	50.7	51.6	52.4
$C_5S_6H_3 + 14H \rightleftharpoons 5Ca^{++} + 6H_4SiO_4 + 10OH^-$	70.5	65.8	65.4	65.3	65.3	65.9	66.0	66.5	67.5	67.7	68.5	69.3
$C_5S_6H_{10.5} + 6.5H \rightleftharpoons 5Ca^{++} + 6H_4SiO_4 + 10OH^-$	76.0	67.6	66.3	65.4	64.8	64.3	64.1	63.9	64.0	64.2	64.4	64.8
$CS_2H_2 + 3H \rightleftharpoons Ca^{++} + 2H_4SiO_4 + 2OH^-$	18.1	15.7	15.3	15.0	14.7	14.4	14.2	14.1	14.0	13.9	13.8	13.8
$C_2SH_{1.17} + 23.3H \rightleftharpoons 2Ca^{++} + H_4SiO_4 + 4OH^-$	18.9	19.3	19.6	19.9	20.3	20.7	21.2	21.7	22.2	22.7	23.2	23.8
$C_3S_2H_3 + 4H \rightleftharpoons 3Ca^{++} + 2H_4SiO_4 + 6OH^-$	23.8	24.7	25.3	25.8	26.5	27.2	27.9	28.7	29.5	30.3	31.1	32.0
$C_2S_3H_{2.5} + 5.5H \rightleftharpoons 2Ca^{++} + 3H_4SiO_4 + 4OH^-$	32.6	31.1	31.5	32.1	32.9	33.8	34.9	36.0	37.3	38.6	39.9	41.3
$C_5S_6H_{5.5} + 11.5H \rightleftharpoons 5Ca^{++} + 6H_4SiO_4 + 10OH^-$	74.2	67.9	67.2	66.7	66.4	66.4	66.5	66.7	67.1	67.6	68.1	68.8
$C_6S_6H + 17H \rightleftharpoons 6Ca^{++} + 6H_4SiO_4 + 12OH^-$	75.6	69.7	69.3	69.2	69.4	69.8	70.4	71.2	72.0	73.0	74.1	75.3

Table 3. Thermodynamic Data of Ion and Compound

	$\Delta H^\circ_{298}$ cal mole <sup>-1</sup>	$S^\circ_{298}$ cal mole <sup>-1</sup> deg <sup>-1</sup>	a	b×10 <sup>3</sup>	c×10 <sup>-5</sup>
αSiO <sub>2</sub>	-217,600	9.88	14.41	1.94	—
H <sub>2</sub> O	-68,317	16.716	7.93	16.95	2.67
H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> (aq)	-348,060*	45.84*		47.5*	
Ca <sup>++</sup>	-129,770	-13.2		55.5*	
OH <sup>-</sup>	-54,957	-2.52		-56*	
C <sub>5</sub> S <sub>6</sub> H <sub>10.5</sub>	-2,911,250	193.15	132.2	270	—
CS <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	-750,300	40.9	44.81	18.7	-10.35
C <sub>4</sub> S <sub>3</sub> H <sub>1.5</sub>	-1,439,990	78.95	87.95	3.95	-13.48
C <sub>5</sub> S <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	-2,375,000	122.65	143.55	74.7	-20.82
C <sub>2</sub> SH <sub>1.17</sub>	-637,150	38.4	41.4	22.4	-7.4
C <sub>3</sub> S <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	-1,143,200	74.6	81.54	45.1	-14.67
C <sub>2</sub> S <sub>3</sub> H <sub>2.5</sub>	-1,175,850	64.0	79.47	36.3	-17.55
C <sub>6</sub> S <sub>6</sub> H	-2,396,700	121.3	132.25	65.2	-18.35
C <sub>5</sub> S <sub>6</sub> H <sub>5.5</sub>	-2,556,300	146.15	110.6	189	—

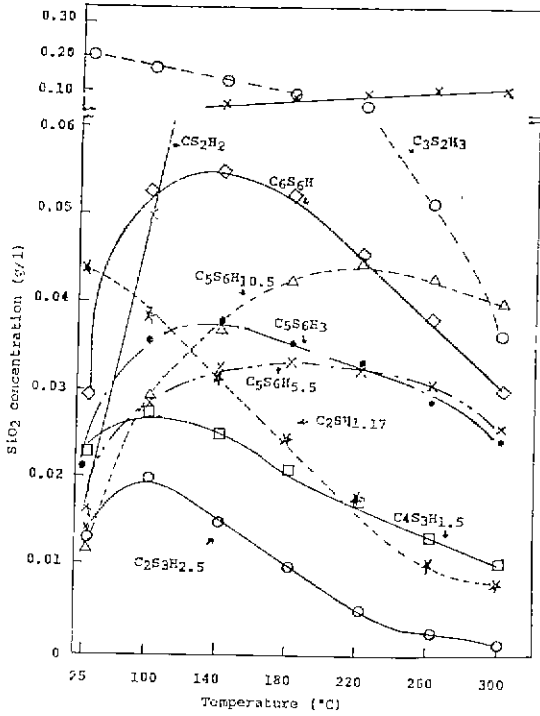


Fig. 3 Equilibrium concentration of calcium silicate hydrates vs temperature

Reference:

- 1) E.P. Flint and L.S. Wells "Study of the System CaO. SiO<sub>2</sub> -H<sub>2</sub>O at 30°C and of the Reaction of water on the Anhydrous calcium Silicates J. R. M. B. S., V. 12, 751-783(1934)
- 2) R. B. Pepler "The System of Lime, Silica, and water at 180°C. J. R. M. S., V. 54, No. 4, 205-211(1955)
- 3) J. E. Earlery, D. Fortum, A. Wojcicki and J. D. Edwards "Constitution of Aqueous Oxyanions: Perrhenate, Tellurate and Silicate Ions" J. Am. Chem. Soc., V. 81, 1295 (1959)
- 4) J. A. Van Lier, P. L. de Bruyn and J. Th. G. Overbeek "The Solubility of Quarts" J. phys. Chem., V. 64, 1675(1960)
- 5) O. P. Mchedlov-Petrosyan "Thermodynamics and Thermochemistry of Cement" Chem. of Cement Proc., 6 Inter. Conf., (Moscow) (1974)
- 6) O. P. Mechedlov-Petrosyan Thermodynamic of Silicates. 351 (Moscow) (1972)
- 7) H. C. Helgeson "Thermodynamics of Hydrothermal systems at Elevated Temperatures and pressures" Am. J. Sic., V. 267, 729-804 (1969)