

## CaSO<sub>4</sub> 刺戟에 의한 高爐水碎 슬래그의 水和反應

宋 宗 澤

金剛 中央研究所

(1980年 9月 25日 接受)

### Hydration of Granulated Blast Furnace Slag in the Presence of CaSO<sub>4</sub>

Chong-Tak Song

Central Research Institute, Keum Kang Limited

(Received Sept. 25, 1980)

#### ABSTRACT

In order to clarify the mechanism of the hydration of supersulphated slag cement, the experiments of suspension hydration were performed in the mixtures of slag+CaSO<sub>4</sub>+water or NaOH solutions with a liquid/solid ratio of 10. The liquid and solid phase of the suspension was chemically analysed and discussed.

In the slag-CaSO<sub>4</sub>-NaOH system, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was dissolved under high pH condition, and the ettringite was formed by a reaction of CaSO<sub>4</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> released in the solution. As hydration progressed, ettringite coated the surface of unhydrated slag grains and inhibited the hydration reaction of slag.

CaSO<sub>4</sub> was not only an activator for slag hydration, but a reactant in the hydration.

#### 1. 緒 論

前報<sup>1)</sup>에서는 슬래그-NaOH 계에 관해서 수화반응 실험을 행하여, 주로 抽出液相의 組成을 分析하고 解析함으로써 슬래그의 水和機構를 說明할 수 있었다. 그러나 실용적인 관점에서는, 슬래그계 시멘트에 利用되는 Ca(OH)<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub> 등의 刺戟劑의 役割에 관해서도 檢討하는 것이 매우 중요하다. 특히 CaSO<sub>4</sub>는 슬래그가 가장 많이 사용되어지고 있는 '高黃酸鹽슬래그시멘트'의 刺戟劑에 상당한다.

본 실험에서는 高黃酸鹽슬래그시멘트의 수화기구를 밝히는 것을 목적으로, 슬래그-CaSO<sub>4</sub>-NaOH 계에 대하여 물/고체의 비가 비교적 높은 조건으로 수화반응을 행하였다. 주로 抽出液相의 분석을 행함과 동시에, 고상변화를 解析하였다.

#### 2. 實驗 方法

실험에 사용된 슬래그분말은 전브<sup>1)</sup>와 동일한 것으로 Blaine 値가 3,700cm<sup>2</sup>/g 이며, 화학조성은 CaO 12.08%, SiO<sub>2</sub> 33.85%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 13.09%, MgO 7.27%, T. Fe. 0.45%, TiO<sub>2</sub> 1.04%, MnO 0.86%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.01%, S 1.075%이다.

NaOH는 試藥特級, CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O는 試藥一級을 사용했다. 무수석고는 CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O를 750°C에서 약 3시간 가열해서 얻었다.

슬래그에 CaSO<sub>4</sub>를 소정량 혼합하여, 물 또는 NaOH 수용액을 물/고체비가 10이 되도록 분리에틸렌시험관에 넣어, 20°C의 항온조중에서 시험관을 회전하면서 수화시켰다. 수화시로는 각각 소정 시간에 도달한 후 바로 더파하여 여액은 곧 pH를 측정하고, CaO는 NN 지시약회색분말을 이용하는 EDTA 적정<sup>2)</sup>, SiO<sub>2</sub>는 silicomolybdic acid(黃色)에 의한 미색법<sup>3)</sup>, 또는 molybd-

enum blue 에 의한 비색법<sup>4)</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 pyrocatechol violet 에 의한 비색법<sup>5)</sup>, SO<sub>4</sub>는 크롬酸바륨-酸懸濁法比色<sup>6)</sup>에 의해 분석을 하였다. 고상은 아세톤을 사용하여 수화를 중지시키고, 60°C에서 1일간 건조하여, X線回折分析, DTA-TG 등에 의해서 수화생성물을 확인하였다.

### 3. 實驗 結果

슬래그와 CaSO<sub>4</sub>를 중량비 9 : 1로 혼합한 것 3g씩을 물 또는 NaOH의 0.006N, 0.015N, 0.03N 용액 30 ml에 각각 투입해서, 수화반응중의 液相成分을 화학

분석한 결과를 Fig. 1~4에 나타내었다.

그림을 보면 CaO 농도가 높게 나타나 있으나, 이것은 대부분이 CaSO<sub>4</sub>의 용해에 의한 것이고, 일부가 슬래그로부터 용출한 것이라 생각된다. 液相組成은 높은 CaO 농도에 의해서 SiO<sub>2</sub> 농도는 어느 정도 억제되므로 서서히 증가하나, 칼슘실리케이트水和物이 생성하기 시작하면서 저하되었다. 이 칼슘실리케이트水和物の 생성은 분말X선 회절분석으로 확인하였다. (Fig. 5-a, b, c).

NaOH 무첨가의 경우, 7일까지는 명확한 수화생성물이 확인되지 않았지만, 0.006N NaOH 용액에서의 반

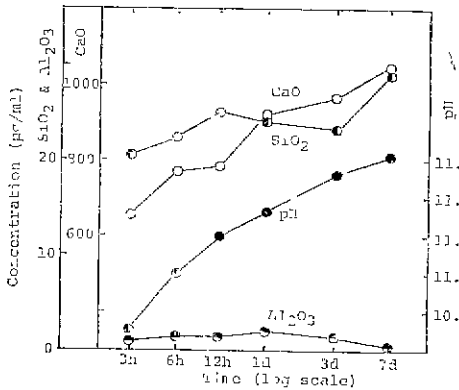


Fig. 1 Concentrations of CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and pH values in the hydration of slag (90wt.%) - CaSO<sub>4</sub> (10wt.%) - H<sub>2</sub>O system at 20°C (W/S=10)

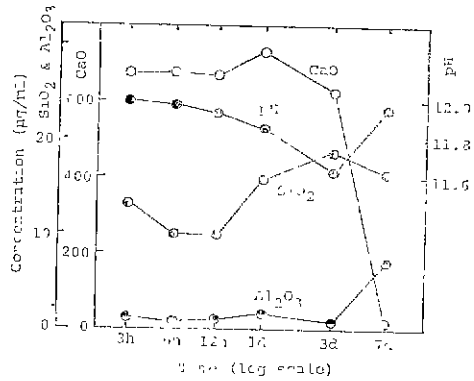


Fig. 3 Concentrations of CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and pH values in the hydration of slag (90wt.%) - CaSO<sub>4</sub> (10wt.%) - 0.015N NaOH system at 20°C (Soln./S=10)

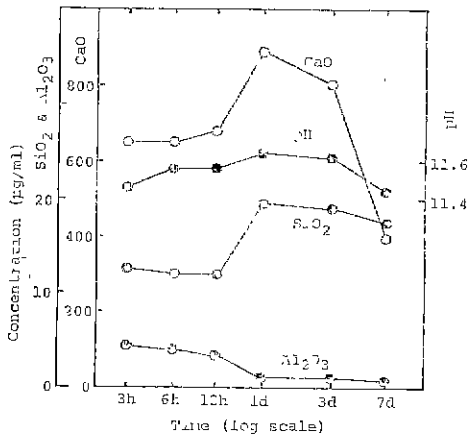


Fig. 2 Concentrations of CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and pH values in the hydration of slag (90wt.%) - CaSO<sub>4</sub> (10wt.%) - 0.006N NaOH system at 20°C (Soln./S=10)

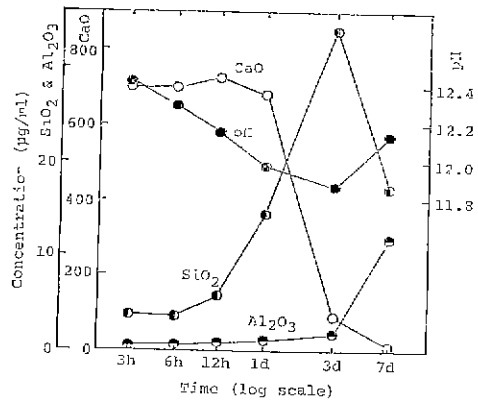


Fig. 4 Concentrations of CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and pH values in the hydration of slag (90wt.%) - CaSO<sub>4</sub> (10wt.%) - 0.03N NaOH system at 20°C (Soln./S=10)

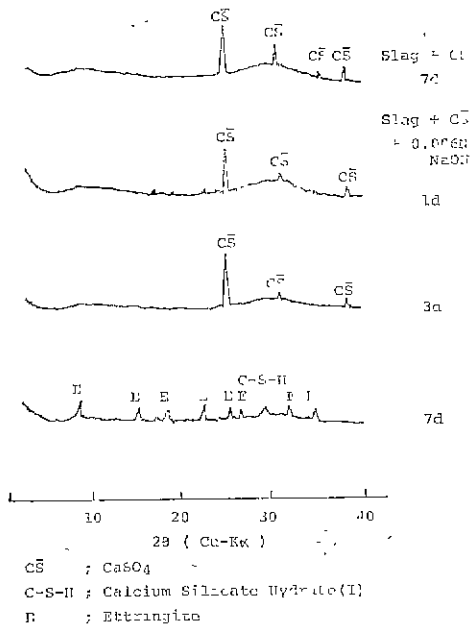


Fig. 5-a X-ray diffraction patterns of hydrated products in slag-CaSO<sub>4</sub> and slag-CaSO<sub>4</sub>-0.006 N NaOH systems.

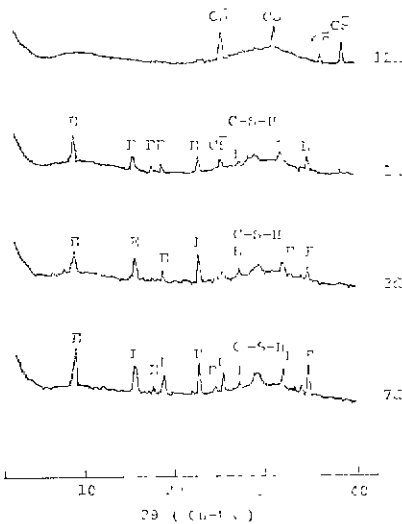


Fig. 5-b X-ray diffraction patterns of hydrated products in slag-CaSO<sub>4</sub>-0.015N NaOH system.

응은 3일후로부터 CaSO<sub>4</sub> peak가 낮아지고, 7일후에는 ettringite peak가 명확히 나타났다(Fig. 5-a). Na-

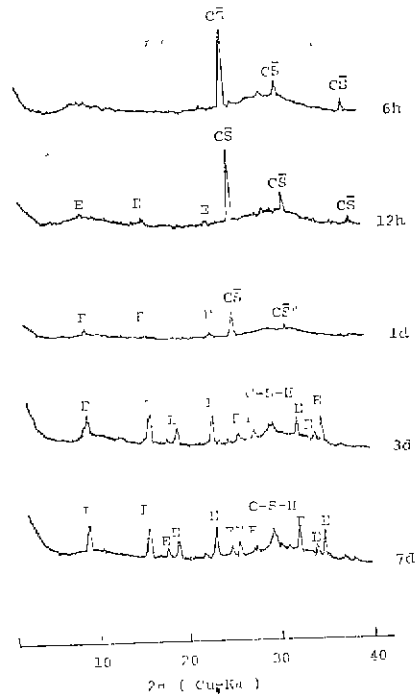
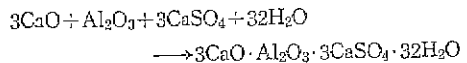


Fig. 5-c X-ray diffraction patterns of hydrated products in slag-CaSO<sub>4</sub>-0.03 N NaOH system.

OH 농도가 높아지면 ettringite의 생성이 빨라지고, 0.015N 용액에서는 1일부터, 0.03N 용액에서는 12시간 후부터 각각 확인되었다(Fig. 5-a, b, c). CaO 농도가 급격히 낮아지는 것은 ettringite와 칼슘실리케이트水和物이 생성되기 때문이라 생각된다. 이 ettringite는 다음의 반응



에 의한 것이다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 농도가 낮게 유지되고 있는 것은 슬래그로부터 용해되면 곧 ettringite 생성에 소비되기 때문이라고 생각된다. 이것은 CaSO<sub>4</sub> 농도가 낮게 되면 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 농도가 증가하는 것으로도 추측할수 있다.

Fig. 6~9는 Ca<sup>2+</sup> 및 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 용해도를 m-mole로 나타낸 것이다. NaOH 무질가의 Ca<sup>+</sup>와 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 경우가 거의 동일한 mole로 용해하고 있지만, NaOH 농도가 높아짐에 따라서 Ca<sup>2+</sup>와 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 mole 농도의 차가 커졌다. 이것은 다음의 반응이 진행됨으로써, 생성된 Ca(OH)<sub>2</sub>가 ettringite의 생성반응에 의해서 소비되는 때문이라 생각된다. 즉

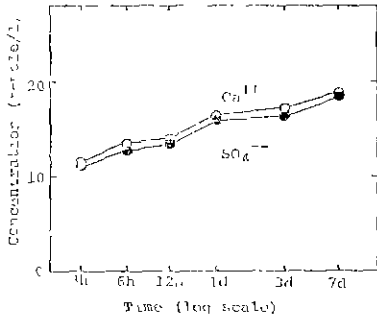


Fig. 6 Concentrations of Ca<sup>2+</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in the hydration of slag-CaSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system.

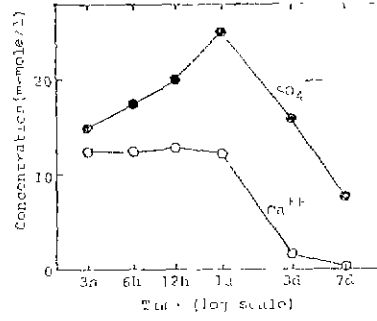


Fig. 9 Concentrations of Ca<sup>2+</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in the hydration of slag-CaSO<sub>4</sub>-0.03N NaOH system.

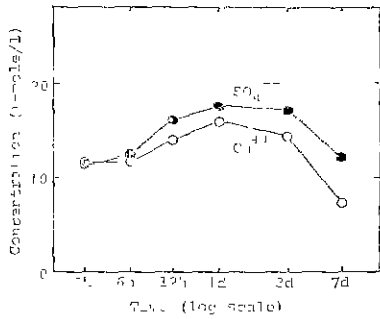


Fig. 7 Concentrations of Ca<sup>2+</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in the hydration of slag-CaSO<sub>4</sub>-0.006 N NaOH system.

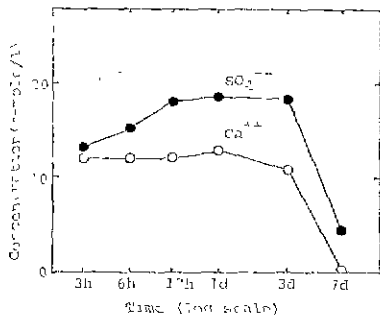
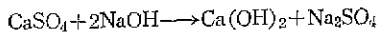
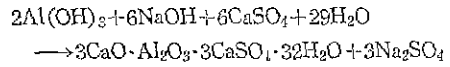


Fig. 8 Concentrations of Ca<sup>2+</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in the hydration of slag-CaSO<sub>4</sub>-0.015 N NaOH system.



로 되며 다유과 같은 반응식을 생각할 수 있다.



#### 4. 考 察

슬래그-CaSO<sub>4</sub>-NaOH 系에서는, pH가 높은 조건 하에서 CaSO<sub>4</sub> 성분이 슬래그의 酸性被膜<sup>1)</sup> 中에서 용출한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 성분과 반응하여 ettringite가 생성된다.

프 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 농도가 극히 낮은 것으로부터 ettringite 생성은 대개 빠른 시간내에 매우 결정성이 나쁜 것이 생겨, 점점 결정성이 좋은 것으로 바뀐다고 생각된다<sup>2)</sup>. 한편, 슬래그로부터의 CaO 성분 용출이 처음에는 NaOH 때문에 억압되어 있지만, 서서히 증가하여 ettringite 및 칼슘실리케이트수화물생성에 소비된다. 그 후, pH가 높은 액상중에서 생성한 ettringite가 미립용 슬래그 입자의 주위에 치밀하게 생겨, 물결이동을 방해하여 CaO 성분의 용출이 중지해 버린다고 생각된다<sup>3,4)</sup>. 이것은 고풍산염슬래그시멘트의 수화를 촉진하는 ettringite의 생성에는 pH 12부근이 이상적이라고 하는 보고<sup>10)</sup> 와도 일치한다.

수용액 중에서, 7일까지 명확한 수화생성물이 확인되지 않았지만, 3일후부터 SiO<sub>2</sub> 농도가 서서히 증가하는 것으로 보아, 칼슘실리케이트수화물 생성이 예상된다. 이것은 NaOH 용액 중에서의 칼리 칼슘실리케이트수화물의 석출과 함께 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 농도의 증가에 따라 ettringite가 생성되는 것으로 본다. Midgley와 Pettifer<sup>11)</sup>가 보고하고 있는 것과 같이, 이 슬래그-CaSO<sub>4</sub>계 시멘트의 수화반응 생성물은 주로 ettringite 및 칼슘실리케이트수화물로 생각하는 것이 타당하다.

## 5. 結 論

高硫酸鹽슬래그시멘트의 水和機構를 밝히는 것을 목적으로 하여, 系를 단순화해서 슬래그-CaSO<sub>4</sub>-NaOH 系에 대하여 물-고체비를 10배의 조건으로 수화반응 실험을 하였다. 抽出液相의 化學分析을 하였고 동시에 固相變化를 실험하여 결과를 검토하였다.

(1) 슬래그-CaSO<sub>4</sub>-NaOH 系에서는, NaOH를 첨가함으로써 pH가 높은 액상에 용출한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 성분과 CaSO<sub>4</sub> 성분등과 반응하여 ettringite를 생성한다.

(2) CaSO<sub>4</sub>는 슬래그로 부터 용출한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 성분과 반응하여 액상농도를 낮게 유지함으로써, 슬래그의 加水分解를 빠르게 하고 수화를 촉진한다.

(3) pH가 높은 액상에서는 ettringite가 슬래그입자 표면을 완전히 덮어 버리기 때문에 반응이 억압되고, ettringite의 생성에 적절할 액상 pH는 12부근이라고 본다.

(4) 슬래그에 대하여 CaSO<sub>4</sub>는 刺戟作用 뿐만 아니라, 反應劑로서도 소비되어지는 것이 확인되었다.

### (5) 引用文獻

- 1) 宋宗澤, 大門正棧, "NaOH 刺戟에 의한 高爐水碎 슬래그의 水和反應", 本誌 17(3), 158 (1980)
- 2) 上野景平, "キレート滴定法", p.227, 南江堂(1967)
- 3) 岩崎岩次, 樽谷俊和, 桂敬, 下島光, "硫酸의 比色定量法について", 分析化學, 2, 210 (1953)
- 4) 青木文雄, "血液中の珪素の比色定量法", 日本化學會誌, 72, 310 (1951)
- 5) A. D. Wilson and G. A. Sergeant, "The Colorimetric Determination of Aluminum in Minerals by Pyrocatechol Violet", *Analyst*, 88, 109 (1963)
- 6) 岩崎岩次, 內海嶽, 萩野堅, 樽谷俊和, 小澤竹二郎 "微量硫酸イオンの光度定量法", 日本化學會誌, 79, 32 (1958)
- 7) Julice C. Yang, "Chemistry of Slag-rich Cements," *Proc. 5th Int'l Symp. Chem. Cem., Tokyo, Vol. IV*, 296 (1968)
- 8) M. Okushima, R. Kondo, H. Muguruma and Y. Ono, "Development of Expansive Cement with Calcium Sulphoaluminous Cement Clinker", *Proc. 5th Int'l Symp. Chem. Cem., Tokyo, Vol. IV*, 419 (1968)
- 9) P. K. Mehta, "Effect of Lime on Hydration of Pastes Containing Gypsum and Calcium Aluminates or Calcium Sulphoaluminate", *J. Amer. Ceram. Soc.*, 56, 315 (1973)
- 10) 近藤遠一, 坪井龍明, 山内俊吉, "ポルトランド, 高爐および高硫酸鹽スラグセメントの硬化に関する比較研究", 窯業協會誌 68, 58 (1960)
- 11) H. G. Midgley and K. Pettifer, "The Microstructure of Hydrated Supersulphated Cement", *Cem. Concr. Res.*, 1, 101 (1971)