

## CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 系 水熱反應에 미치는 NaOH 와 KOH 의 영향

이 경 희  
명지대학 요업공학과  
(1981년 7월 7일 접수)

### The Effect of NaOH, KOH on the Hydrothermal Reaction of CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O System

Kyung-Hee Lee  
Dept. of Ceramic Eng., Myongji Univ.  
(Received, July 7, 1981)

#### ABSTRACT

On the calcium silicate hydrothermal reaction, the effect of NaOH and KOH was studied. For increasing the yield of fibers and to promote crystal growth, Rotary autoclave has been used. By addition NaOH solution, approximately 150 $\mu$ m of pectolite was grown. By addition KOH solution, approximately 30 $\mu$ m of 11 $\text{\AA}$ -Tobermorite was grown under the condition of 210°C. 10 days reaction. These results indicate that 11 $\text{\AA}$ -Tobermorite was stabilized by KOH over a wide Temperature and composition range.

#### 1. 序 論

시멘트 수화생성물인 칼시움시리케이트의 수열반응 생성물인 칼시움시리케이트 수화물과 생성 반응속도, 반응조건 및 생성물의 평형과 결정 구조에 관한 연구는 많이 있다.

일반적으로 이 반응은 불속에 칼시움 및 규산의 응해와 더불어 수화물 결정의 생성에 미치는 자이온의 농도 및 이온의 종류에 따라 크게 좌우된다. 본 연구는 칼시움 시리케이트 수화물 중 섬유상 수화물의 결정정장을 검토하기 위한 일련의 기초실험으로써 회전 autoclave 를 사용하여 KOH 및 NaOH 수용액 중에서의 CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 系 反應을 연구 검토하였다.

#### 2. 實驗方法

#### 2-1. 實驗裝置

일반적으로 pellet 狀 試料를 사용한 反應에서 일어나는 칼시움 시리케이트 수화물은 그 纖維狀 結晶의 길이 가 5 $\mu$ m 정도 밖에는 成長하지 않고 또한 內部 교반 autoclave 에 依한 slurry 狀 試料의 反應에 있어서는 短纖維狀 生成物이 集合物을 이루어 棒束이와 같이 塊狀 塊 塊로 堆積된 樣子로 現 現된다.

本 實驗에 있어서는 纖維狀 生成物이 하나하나 分散된 樣子로 成長하고 또한 均一한 크기의 生成物을 얻기 위하여 새로 製作한 回轉 autoclave 를 使用하였다 Fig. 1 에 회전 autoclave 전체의 그림을, Fig. 2 에 autoclave 本體의 크기를 표시한다.

autoclave 의 加熱媒體로써는 矽리콘 오일을 使用하였으며 5 個의 autoclave 를 同時에 同一條件下에서 回

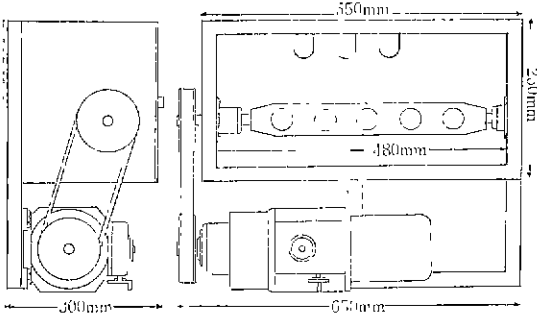


Fig. 1. Rotary autoclave heating bath.

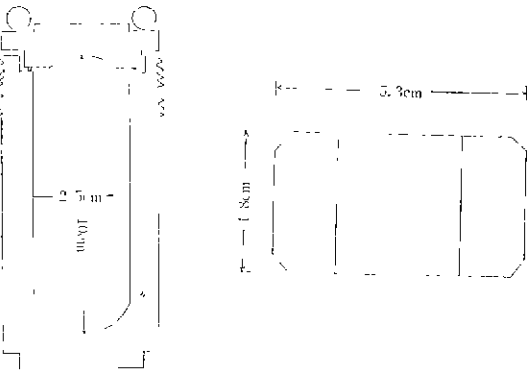


Fig. 2. Autoclave body.

를시켜 가며 反應시킬 수 있다는 것이 本體轉 autoclave 의 長點이다. 熱媒體의 加熱은 실리콘오일을 담은 油槽의 底面에 1KW 容量의 두개의 히터에 의하여 이루어 진다.

이 때 油槽의 溫度는  $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$  로 自動調節이 可能하도록 되어 있다.

그 안에서 회전되는 autoclave 本體의 內容積은 60 ml이며 스테인리스 스틸로 되어 있고, 回轉은 10~60 RPM 으로 變速이 可能하다.

2-2. 出發物質

石英砂는 日本 關東化學의 試藥用石英砂를 스테인리스 스틸 Ball mill 에 의하여 微粉碎한 후 鹽酸에 依한 酸處理를 거쳐 純水를 써서 充分히 세척하였다.

이 때 사용된 石英砂는 粒度別로 分별시켜 半徑 5~10 $\mu\text{m}$ 의 粒度를 가진 것만 試料로 하였다. 半徑 5~10 $\mu\text{m}$  石英砂의 比表面積은 Krypton(Kr) 흡수에 의한 B. E. T 法 測定 結果에 依하면 0.26m<sup>2</sup>/g 이었다.

Ca(OH)<sub>2</sub>는 日本關東化學製品的의 特設試藥을 使用하였다.

2-3. 實驗方法

내용적 60ml의 stainless stell 製 autoclave 에 組成比에 따른 原料를 투입하고 固相對 물의 比에 따라서 증

유 및 이온교환을 거친 물을 넣어 쉘 autoclave 容積에 60% 가량을 채우고 완전 팍킹시킨 다음 실리콘 오일이 담겨져 있는 Fig. 1의 일정은도로 유지되는 Rotary autoclave 가열조내의 회전 축에 autoclave를 固定시킨 후 회전축의 회전속도를 25RPM으로 회전시켰다.

이 때 autoclave 本體의 回轉은 silicon oil 열매체를 교반시켜 주는 역할을 동시에 행하게 된다. 또한 autoclave 本體의 回轉은 autoclave 內部의 內容物의 교반을 동반하게 된다.

일정시간 回轉水熱 反應이 끝난 후 autoclave 本體는 加熱조에서 분리시켜 자연 냉각시킨 후 뚜껑을 열고 내용물을 꺼내어 100°C로 유지되는 건조조 속에서 질소가스 분위기 중에서 약 24시간 건조 처리한후 현미경 관찰 및 X선 회절분석, 습식에 의한 성분 분석의 시료로 삼았다.

3. 實驗 結果 및 考察

3-1. NaOH 水溶液中의 칼시움 시리케이트 水熱反應 Ca(OH)<sub>2</sub>와 半徑 5~10 $\mu\text{m}$ 의 石英砂를 出發原料로 하여 각 NaOH 수용액 濃度下에서 水熱 反應시켰다.

이때 反應條件은 다음과 같다.

- ㉑ CaO/SiO<sub>2</sub>의 조성비(몰비) 1~1.5
- ㉒ NaOH의 농도(노랄농도) 0.05~4.0
- ㉓ H<sub>2</sub>O/CaO+SiO<sub>2</sub>(중량비) 10~40
- ㉔ autoclave 回轉數(RPM) 25
- ㉕ 反應溫度 210°C
- ㉖ 反應時間(日) 7~10

상기와 같은 각 條件下에서 反應시킨 결과를 Table 1에 실린다.

Table 1에 依하면 Na/Ca의 몰비가 pectolite [NaCa<sub>2</sub>(HSi<sub>3</sub>O<sub>9</sub>)]의 조성 몰비로 되거나 혹은 그 이상이 되었을 때 Tobramolite나 Xonotlite 結晶은 생성이 되지않고 오직 Pectolite의 결정만이 생성되었음을 알 수 있다.

한편 CaO/SiO<sub>2</sub>의 몰비가 Pectolite의 理論組成보다 [Na(0.328), Ca(2/3)Si(1)] 늘을 경우는 여분의 CaO가 미반응 상태로 남게 됨을 X선회절 및 습식 분석에 依하여 확인할 수 있었다.

한편 나트륨 농도가 pectolite의 理論 組成量보다 적을 경우는 pectolite의 생성은 없으며 단지 Xonotlite의 결정만이 생성되어 있음을 알 수 있다.

이때 생성된 Xonotlite 結晶의 크기는 약 10 $\mu\text{m}$  정도로써 일반 Slurry 反應(순수중의 수열 반응)에 비하여 別차이가 없었다.

출발조합물의 몰비가 pectolite 組成을 이룬 시료 2번

Table 1. The products of Hgrothmal reaction.

No.	Reaction time (d)	NaOH Concentration (N)	Composition ratio			Water/Soluto Weight ratio	Products	Length of Fiber.	
			Na	Ca	Si			Maximum	Mean
1	9	0.05	0.067	1	1	10	xonotlite		10
2	10	0.15	0.328	0.667	1	20	pectolite	80	50
3	9	0.5	0.667	1	1	10	"	50	20
4	10	0.3	0.667	0.667	1	20	"	20	15
5	9	1.0	1.34	1	1	10	"	50	15
6	9	2.0	2.68	1	1	10	"	50	25
7	8	1.65	3.61	0.667	1	20	"	40	15
8	8	0.74	3.97	1	1	40	"	50	30
9	9	3.0	4.02	1	1	10	"	50	25
10	8	1.5	4.20	1	1	20	"	50	30
11	9	4.0	5.36	1	1	10	"	150	60
12	8	1.0	5.36	1	1	40	"	70	30
13	8	2.02	5.40	1	1	20	"	50	15

부티는 모두 잘 발달된 pectolite의 결정 생성을 가져 오며 시료 11번의 경우 대단히 긴 섬유상 pectolite를 얻을 수 있었다. 즉 가장 잘 발달된 섬유들은 대체로 150 $\mu$ m 정도를 이루고 있으며 시료 평균을 보더라도 약 60 $\mu$ m로써 다른 섬유상 생성물에 비하여 대단히 잘 발달되어 있음을 알 수 있다.

이제 평균 결정길이란 생성된 결정을 임의로 100개를 선측하여(광학현미경) 그 평균치를 낸 것이다.

11번 시료의 X선회절 및 전자 현미경 사진을 Fig. 3과 4에 표시한다.

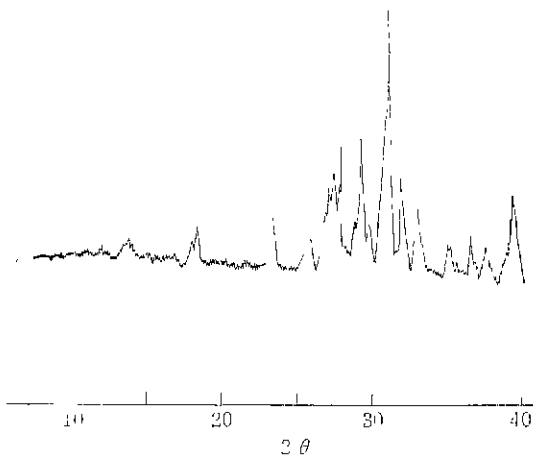


Fig. 3. X-RAY pattern of synthesized pectolite (Sample No. 11)

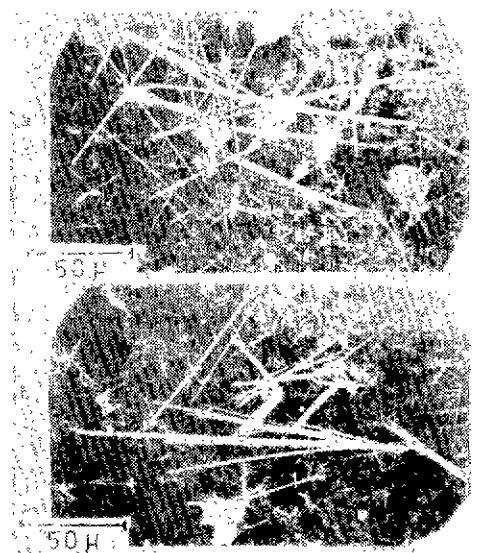


Fig. 4. Synthesized pectolite by sem. (Sample No 11)

3-2. KOH 水溶液中の 칼슘시디케이트 水熱反應 Ca(OH)<sub>2</sub>와 半徑 5~10 $\mu$ m 石英砂를 원료로 하여 各濃度의 KOH 水溶液에서 수열 반응하였다. 이때 반응조건은 다음과 같다.

- ㉑ CaO/SiO<sub>2</sub>의 조성비(몰비) 2/3~1.2
- ㉒ KOH의 농도(노말농도) 0.05~4.0
- ㉓ H<sub>2</sub>O/CaO+SiO<sub>2</sub>(중량비) 20
- ㉔ autoclave 회전수 (RPM) 25

- ㉞ 反應溫度 210°C
- ㉟ 反應時間(日) 10~11

실험 결과를 Table 2 에 실린다.

표 2에 의하면 KOH 수용액 농도가 0.15N 이상일 경우에는 출발 혼합물의 CaO/SiO 몰비가 2/3~1.2의 넓은 범위에 걸쳐 모두 Xonotlite의 생성은 일어나지 않고 잘 발달된 11Å-Tobermorite의 생성만이 있다. 한편 KOH의 농도가 0.3N 이상일 경우 11Å Tobermorite 외에 未反應 CaO가 반드시 존재하고 있다. 일반적으로 210°C에서 10일 이상의 반응조건하에서는 Tobermorite의 결정은 평형상 대단히 불안정한 것으로 존재하기 어려움에도 불구하고 KOH 농도에 따라서는 11Å Tobermorite가 대단히 安定하게 존재 가능성을 잘 보여 주고 있다.

Table 2. The products of Hydrothermal reaction.

No.	Reaction time (d)	KOH Concentration (N)	Composition ratio			Products
			K	Ca	i	
1	10	0.05	0.32	1	1	xonotlite
2	11	0.15	0.5	0.667	1	11Å-tobermorite
3	11	0.30	0.667	0.667	1	"
4	11	2.0	4.77	0.8	1	"
5	11	2.0	5.37	1	1	"
6	11	2.0	5.97	1.2	1	"
7	10	3.0	8.05	1	1	"
8	10	4.0	10.74	1	1	"

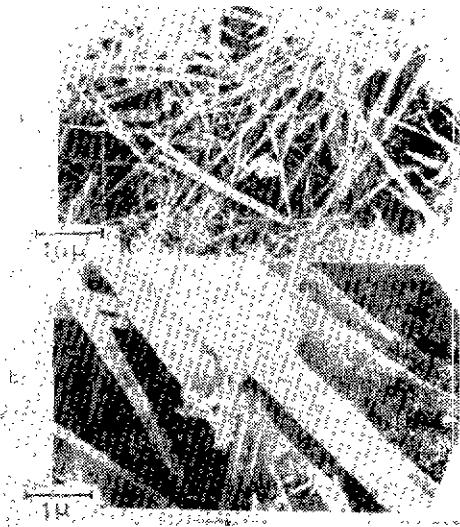


Fig. 5. Synthesized. 11Å-Tobermorite by SEM (Sample No. 2).

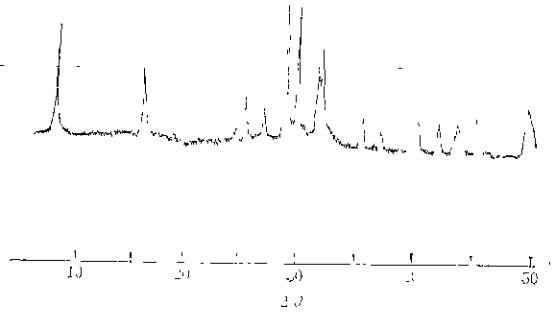


Fig. 6. X-Ray pattern of Synthesized 11Å-Tobermorite (Sample No. 2)

한편 11Å Tobermorite가 형성될 경우 즉 1번 試料만을 제외하고는 모두 反應生成物이 체적팽창을 보이고 있다는 점이다. 출발물질의 고상과 액상(수용액)의 중량비가 20배임에도 불구하고 반응이 끝난 후 auto-clave 内部는 예외없이 반응생성물로 가득차 있음을 알 수 있었다.

이들 생성물을 전자 현미경을 사용하여 관찰해 본결과 多氣孔性球로써 1mm 정도의 직경을 가지며 대체로 섬유상 결정의 길이가 약 30μm 정도의 11Å Tobermorite가 응집되어 있음을 알 수 있었다. 이때 얻어진 2번 시료의 주사형 전자 현미경 사진을 그림 5에, 그리고 X선 회절 결과를 Fig. 6에 실린다.

#### 4. 結 論

CaO-SiO-H<sub>2</sub>O系 水熱反應에 있어서 NaOH, KOH의 添加에 의한 반응생성물에 미치는 영향을 연구 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

① NaOH를 添加하면 그 농도가 낮을 경우에는 Xonotlite가 생성되나 pectolite 이온조성양 이상의 NaOH 농도가 되면 pectolite 結晶이 용이하게 생성되며 이때 생성된 pectolite 結晶은 반응시간 11일에 최대 섬유길이 150μm에 이른다.

② KOH를 添加하면 일정 농도까지는 Xonotlite가 생성되나 KOH 농도가 일정농도 이상이 되면 11Å Tobermorite가 210°C 11일 동안의 반응조건하에서도 안정하게 존재한다. 특히 이때의 11Å Tobermorite의 생성 결정은 일반적으로 알려지지 않았던 사실로써 매우 흥미있는 현상이라 할 수 있다.

문헌

1. H. F. W. Taylor. "Hydrothermal Reaction in the System CaO—SiO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O and the the steam curing of Cement and Cement-silica products". *proc. 4th Inter Symp. Chem. Cement*, (Washington) 167—190 (1960).
2. 近藤連一, 大澤榮也, 松丸 裕, 北村 勝, 加東高明, "石灰けい酸系水熱反應" *セメント技術年報*, **21**. 92—100 (1967).
3. George L. Kalousek. "Studies of portions of the Quaternary system Soda-Lime-silica-water at 25 °C" *Journal of Research of the national Bureau of standards* Research paper. RP. 1590 285—303 (1944).
4. L.M. Clark and C. W. Bunn. "The Scaling of Boilers, part III Indentification of phases in Calcium-silicate scales" *Journal of the Society of Chemical Industry Transactions and Communications* 155—158. (1940).
5. Erich Thilo und Herbert Funk. "Über einige Chemische Eigenschaften des pektoliths Ca<sub>2</sub>Na[HSi<sub>3</sub>O<sub>9</sub>] und Seine Synthese" *Zeitschrift für anorganische Chemie* Band 262, 185—191 (1950).