

二水石膏—高爐슬래그系의 水和反應

宋 宗 澤

〈檀國大學校 教授〉

I. 서 론

자경성이 없는 2수석고(이하 석고라 함)는 시멘트의 응결 지연제나 적당한 온도로 소성하여 반수석고화해서 석고플라스터나 보드용 또는 판넬용 등 건축재료로 사용하고 있다. 한편, 고로슬래그는 도로용 골재나 용융슬래그를 고압수로 급냉시켜 수쇄화하여 시멘트 혼합재 등에 이용되고 있다.

우리나라 석고 자원의 현황은 화학석고가 그 대부분으로 인산비료 3개사에서 년 180만톤 부산되고 있으며, 고로슬래그는 포항제철(주)에서 년 300만톤 부산되고 있는 실정이다.

석고와 고로슬래그는 자원, 에너지의 대부분을 수입에 의존하고 있는 우리나라에서는 국가 기간산업 부산물로서 그 양이 매년 누적되고 있어서, 폐자원의 재활용이란 측면에서 그 유효이용이 크게 요구되고 있는 바이다.

이와 같은 석고와 고로슬래그의 자원화 필요성이 자원보존 및 에너지절약의 관점에서 인식되어, 최근에 와서는 이 방면의 연구가 활발히 진행되어 왔다.¹⁻³⁾

고로슬래그, 석고를 주원료로 하는 시멘트에 관해서는 벌써 고허산염슬래그시멘트가 연구되어 잘 알려지고 있지만^{4,5)} 고허산염슬래그시멘트의 경우, 그 석고량은 많아야 15% 정도인 것에 비하여 본 연구에서는 석고량이 50% 이상의 높은 배합에 목표를 두었다.

일반적으로 석고-고로슬래그-소석회계 시멘트에서 자경성이 없는 석고의 첨가량이 증가하

면, 그 응결시간이 현저하게 지연하거나 경화불량을 일으킴으로 반응촉진제로서 K_2SO_4 , Na_2SO_4 , $MgSO_4$, $FeSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$ 및 이들의 복합이 사용되고 있다.⁶⁾

본 연구에서는 석고-고로슬래그계 수화반응을 밝히기 위하여, $Ca(OH)_2$ 와 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ 를 자극제 및 반응촉진제로서 실험·검토를 하였다.

II. 실험

1. 시 료

실험에 사용한 슬래그 분말은 blaine 값이 $3,260cm^2/g$ 이고, 화학조성은 SiO_2 33.06%, CaO 42.80%, Al_2O_3 16.82%, FeO 0.83%, MgO 6.33%이다.

$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 와 $Ca(OH)_2$ 및 반응촉진제로서의 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ 는 시약 1급을 사용했다.

2. 실험 방법

석고와 고로슬래그를 100%로 해서 여기에다 $Ca(OH)_2$ 를 2%로 하여 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ 0, 1, 2, 4%를 각각 Table 1과 같이 혼합하여 물/고체비는 0.4로 해서 실온에서 반응시켰다.

그리고 측정은 강열 감량에 의한 결합수량, 미반응슬래그의 정량, 분말X선회절 및 DTA (Differential Thermal Analysis)에 의한 수화생성물의 확인, 주사형 전자현미경(SEM, scanning electron microscopy)에 의한 수화생성물의 관찰을 했다.

(1) 결합수량의 측정⁷⁾

〈표-1〉 시료의 혼합비율(wt.%)

No.	Gypsum	Slag	Ca(OH) ₂	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·16H ₂ O
1	30	70	2	0
2	30	70	2	1
3	30	70	2	2
4	30	70	2	4
5	50	50	2	0
6	50	50	2	1
7	50	50	2	2
8	50	50	2	4
9	70	30	2	0
10	70	30	2	1
11	70	30	2	2
12	70	30	2	4

수화정지를 위하여 아세톤 처리를 하여 수화된 시료를 50 °C에서 24시간 건조후⁸⁾ 750 °C에서 30분간 가열해서 그 감량으로부터 슬래그량에 대한 결합수량을 구하여 슬래그의 수화정도를 조사했다. 계산에 즈음하여 CaSO₄·2H₂O와 Ca(OH)₂ 등의 결합수로서 처음부터 고상중에 존재하고 있던 결합수량을 빼주어야 하나, Ca(OH)₂는 2%의 소량으로 동일하게 첨가했기 때문에 CaSO₄·2H₂O만에 대하여 다음과 같은 식으로 보정했다.

$$H = \frac{x - b \times \frac{2(\text{H}_2\text{O의 분자량})}{\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O의 분자량}}}{(100 - x) \times \frac{100 - b}{100 - b \times \frac{2(\text{H}_2\text{O의 분자량})}{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O의 분자량}}}$$

상기 식중에서 H%는 슬래그의 수화반응에 의한 반응수량, x%는 강열감량의 측정치(첨가물의 결합수도 포함), b%는 CaSO₄·2H₂O의 첨가량 %이다.

CaSO₄·2H₂O 중에 결합수로서 포함하고 있던 양을 뺀 것은 반응에 의한 결합수량의 증가분이 수화경화체와 관계가 있는 것으로 생각되기 때문이다.

(2) 미반응 슬래그의 정량

슬래그의 정량에는 salicylic acid-acetone-methanol 용액에 의한 방법⁹⁾으로 했다.

이 방법은 2.5g의 salicylic acid, 33cc의 acetone, 15cc의 methanol로 된 용액에 시료 0.5g을 넣어 magnetic stirrer로 1시간 교반하여 1일 방치후 여과한다. 이것을 methanol로 세척, 건조후 전기로 중에서 750 °C 30분 가열해서 평량한다.

이 방법에 의하면 슬래그의 불용량이 97%였다. 수화된 시료의 슬래그 입자표면에는 수화생성물이 있고, 그것이 용출한 뒤, 미반응 슬래그가 용출한다고 생각되어져 전 계의 미반응 슬래그가 3% 용출되는 셈은 아니지만, 여기에서는 다음과 같은 보정을 했다.

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

여기에서, x : 슬래그 반응률(wt.%)

r : 슬래그의 추출잔량의 측정치 (wt.%)

석고-슬래그계의 주요한 수화생성물은 에트리징자이트와 칼슘실리케이트수화물이다.

에트리징자이트는 salicylic acid-acetone-methanol 용액에 의한 방법을 적용하면 에트리징자이트 중의 칼슘알루미네이트 성분은 거의 완전히 용출하고, CaSO₄ 성분만이 남는 것으로 알려졌다.⁹⁾ 또한 칼슘실리케이트수화물은 KONDO⁹⁾ 등의 보고에 의하면 상기의 방법으로 대부분이 용출해 버린다.

따라서, 석고-슬래그계의 경화시료 중의 슬래그반응률은 다음 식으로 구할 수 있다.

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

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

여기에서, x : 슬래그 반응률(wt.%)

y : 미보정 슬래그 반응률(wt.%)

(CaSO₄·2H₂O에 대해서만 보정함).

R : 전 추출량의 측정치(g)

C : 시료의 양(g, 강열감량 기준)

S : 석고-슬래그계 중의 슬래그량 (wt.%)

G : 석고-슬래그계 중의 CaSO₄·

2H₂O 량(wt.%)

(3) 수화생성물의 확인 및 관찰

수화생성물의 확인에는 분말X선회절 장치 및 고온형 마이크로 DTA 장치를 사용했다. 또, 경화체중의 미세조직의 관찰에는 주사형 전자현미경(SEM)을 사용했다.

수화정지를 위하여 아세톤으로 처리한 50°C에서 24시간 건조후의 시료를 이용했다.

III. 실험 결과

1. 결합수량

Al₂(SO₄)₃·16H₂O 첨가량을 변화시켰을 때의 결합수량의 변화를 Fig. 1, 2, 3에 나타냈다. 이 경우, 2수석고(30~70)-슬래그(70~30)의 비 사이에는 비교적 낮은 Al₂(SO₄)₃·16H₂O 첨가량으로 큰 결합수량을 나타냈다. 또, 첨가량에는 최적치가 존재한다는 것을 알 수 있다.

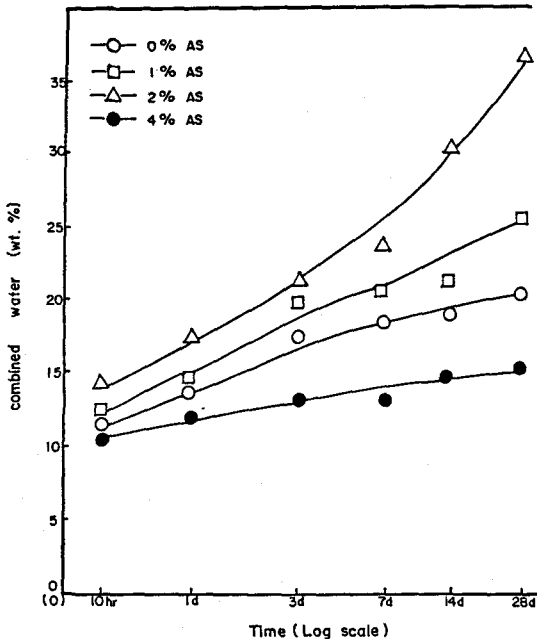


Fig. 1. Percentage combined water in 30wt.% CaSO₄ 2H₂O + 70wt.% slag + 2% Ca(OH)₂ + various amounts of Al₂(SO₄)₃·16H₂O.
AS : Al₂(SO₄)₃·16H₂O

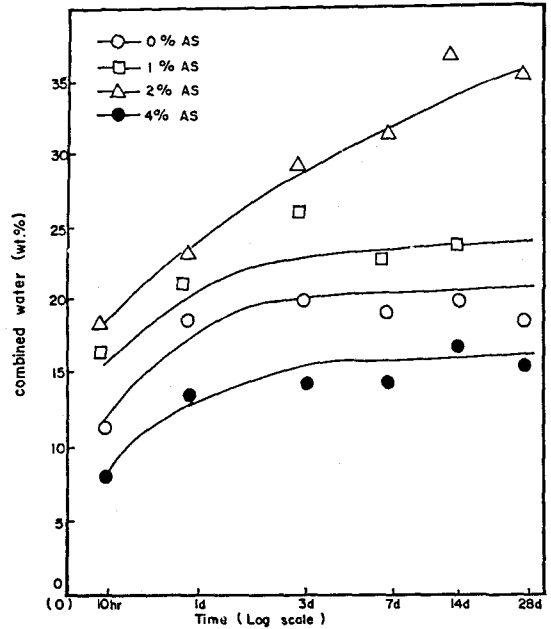


Fig. 2. Percentage combined water in 50wt.% CaSO₄ 2H₂O + 50wt.% slag + 2% Ca(OH)₂ + various amounts of Al₂(SO₄)₃·16H₂O.
AS : Al₂(SO₄)₃·16H₂O

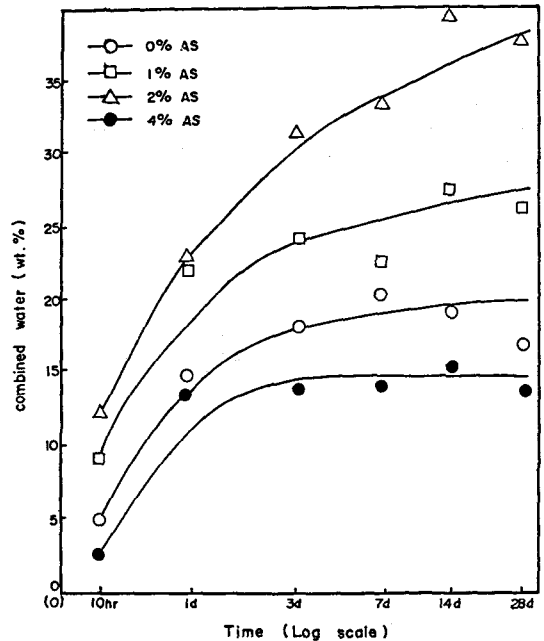


Fig. 3. Percentage combined water in 70wt.% CaSO₄ 2H₂O + 30wt.% slag + 2% Ca(OH)₂ + various amounts of Al₂(SO₄)₃·16H₂O.
AS : Al₂(SO₄)₃·16H₂O

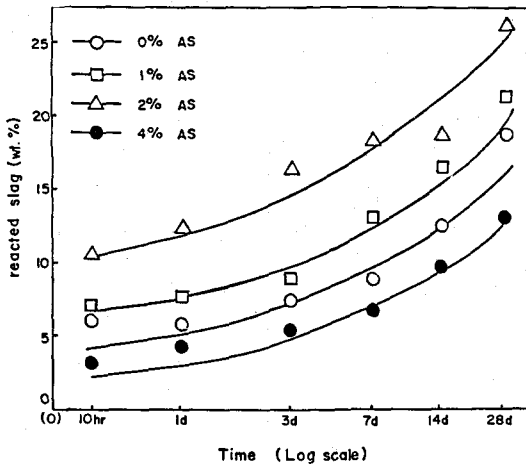


Fig. 4. Percentage reacted slag in 30wt.% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 70\text{wt.}\%$ slag + 2% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + various amounts of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$. AS: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$

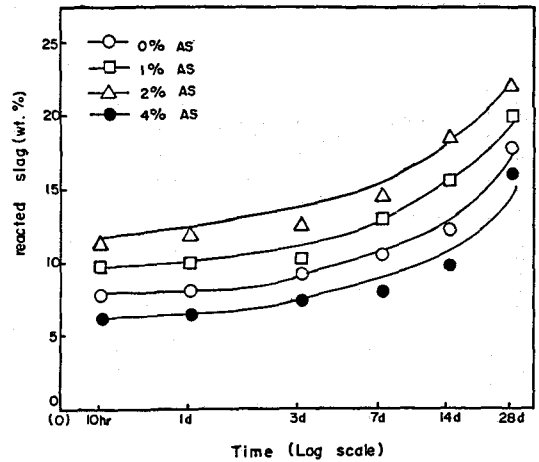


Fig. 6. Percentage reacted slag in 70wt.% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 30\text{wt.}\%$ slag + 2% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + various amounts of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$. AS: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$

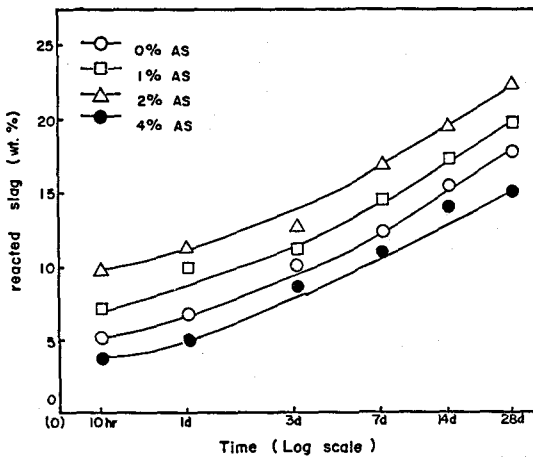


Fig. 5. Percentage reacted slag in 50wt.% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 50\text{wt.}\%$ slag + 2% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + various amounts of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$. AS: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$

2. 슬래그의 정량

미반응 슬래그의 정량으로부터 석고-슬래그계 경화시료 중의 슬래그반응물을 Fig. 4, 5, 6에 나타냈다. 이 슬래그의 수화반응물은 결합수량의 결과와 같은 경향을 나타내고 있다.

3. 수화생성물의 확인 및 관찰

결합수량의 측정과 미반응슬래그의 정량으로

부터 석고가 30~70% 사이의 배합비에는 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 첨가량의 영향이 동일한 경향을 보여, 여기에서는 석고 70% 배합비에 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 2% 첨가를 주로 하여 수화생성물의 확인 및 관찰을 했다.

Fig. 7, 8에 분말 X선회절 결과와 DTA 결과를 나타냈다. X선분석 데이터는 d 값(Å)을 사용했다; 2수석고(7.56, 4.72, 3.06), 에트링자이트(9.23, 5.61, 3.88).

석고-슬래그계의 주요한 수화생성물의 하나인 에트링자이트의 피크는 수화시간과 더불어 커지며, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 는 에트링자이트의 생성에 소비되므로 점점 작아지고 있다.

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 의 첨가량을 다르게 한 경우의 7일 수화시료에서는 결합수량과 수화반응물의 결과와 같은 경향을 나타내고 있다. 즉, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 2% 첨가가 가장 수화가 많이 진행되어 있다.

Fig. 9는 SEM 사진이다. Fig. 9(a)는 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 2%의 수화시간 변화를 나타낸 것인데, 반응초기에는 주로 주상의 에트링자이트가 생성하여, 침상으로 되고, 7일 후에는 칼슘실리케이트수화물이 함께 생성하여, 미반응 슬래그와 석고등 표면을 덮고 있는 것이 보인다. Fig. 9(b)는 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 의 첨가량을 변화시킨 7

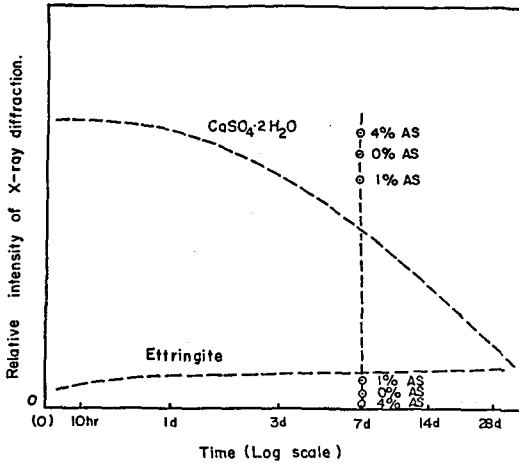


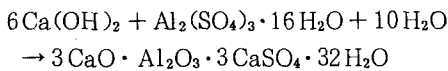
Fig. 7. X-ray analytical data of the hydration in 70wt.% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 30wt.% slag with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ at the room temperature, $w/s = 0.4$. AS: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$

일 후의 수화시료인데, 수화생성물은 4%, 0%, 1%, 2%의 순서로 수화의 정도를 나타내었다.

IV. 고찰

渡部¹⁰⁾ 등이 보고하고 있는 것과 같이, 석고-슬래그계의 수화반응생성물은 주로 에트링자이트와 칼슘실리케이트수화물로 생각하는 것이 타당하다.

또한, 이 혼합시료에 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 를 첨가한 계에서는 다음 식에 의해 에트링자이트가 생성한다.



물론, 이 반응에 의한 에트링자이트 생성량은 극히 작은 양에 지나지 않으며, 계전체가 슬래그의 수화반응에 미치는 영향을 밝히는 것이 본 연구의 목적이다.

알칼리성 자극제로서 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 단독으로 사용하는 경우와 비교해서, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 를 병용하면 슬래그 수화반응의 촉진 효과가 증대하나 어느 한계량을 지나면, 도리어 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 단독의 경우보다도 반응속도가 작아지는 것을 알았다.

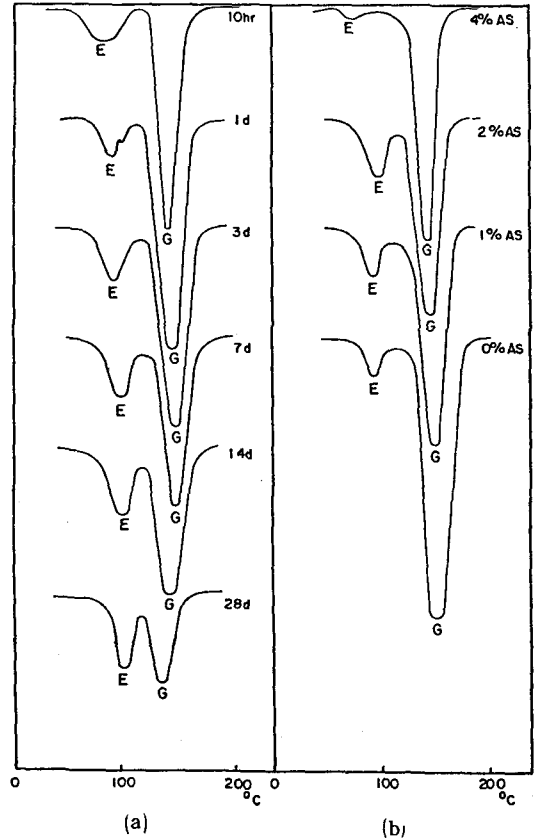


Fig. 8(a) Thermograms of 70wt.% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and 30wt.% slag with 2% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + 2% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$.

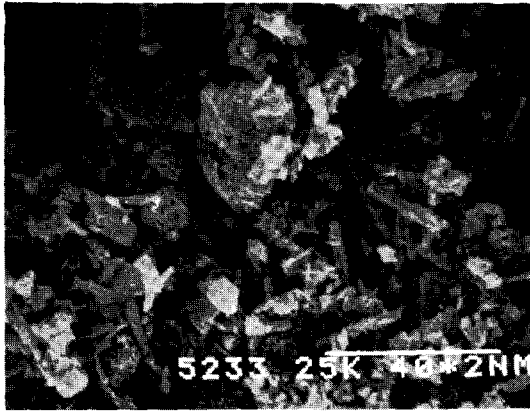
Fig. 8(b) Thermograms of 70wt.% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and 30wt.% slag with 2% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + various $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ after 7 days hydrated.

E: Ettringite, G: Gypsum, AS: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$

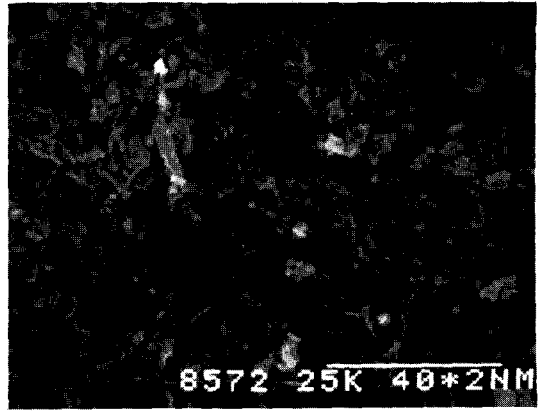
이것은 저자^{11), 12)} 등이 이미 보고한 것과 같이 슬래그의 수화에 대한 자극작용은, 알칼리성 자극에서는 높은 pH에 의한 슬래그로부터의 Al_2O_3 성분의 용출촉진, 황산염 자극에서는 에트링자이트생성에 따른 액상중의 Al_2O_3 농도 저하가 주요인이라고 생각할 수 있다.

또, 그때의 액상 pH가 너무 낮으면, Al_2O_3 용출 촉진작용이 충분하지 않게 되는 것이다.

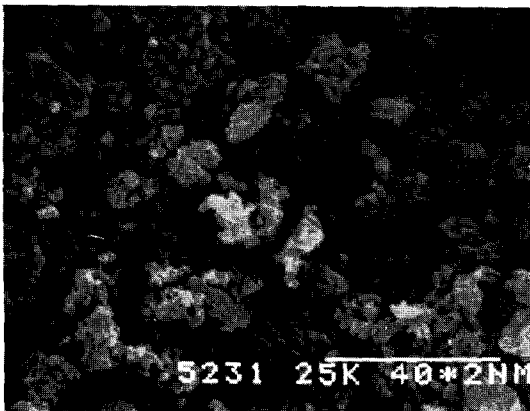
이번 계에서도 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 의 2% 병용까지는 최적의 pH조건이 유지되어 에트링자이트생성에 의한 pH완충작용¹³⁾과 Al_2



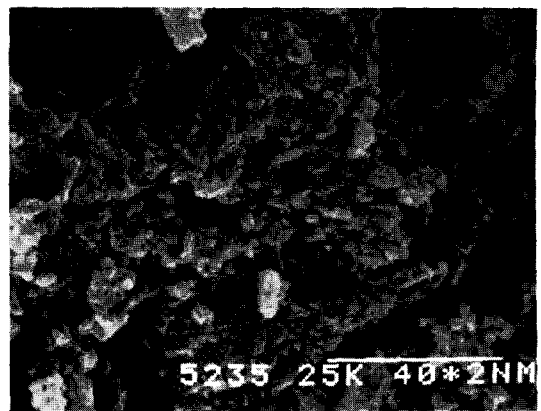
10 hr 2%



3 d 2%



7 d 2%



28 d 2%

Fig. 9(a) SEM of 70wt.% CaSO₄·2H₂O and 30wt.% slag with 2% Ca(OH)₂ + 2% Al₂(SO₄)₃·16H₂O .

O₃ 농도의 저하작용¹²⁾과의 상승작용에 의해, 슬래그 수화반응을 크게 촉진하고 있는 것으로 생각된다.

한편, Al₂(SO₄)₃·16H₂O 첨가량이 너무 많으면, 金¹³⁾ 등이 보고하고 있는 것과 같이 Ca(OH)₂의 염기도를 저하시키기 때문에 슬래그의 Al₂O₃ 용출작용이 원만하게 되지 않는 것으로 생각된다. 또한, 이것은 X선회절분석, DTA, SEM의 결과와도 일치한다.

V. 결 론

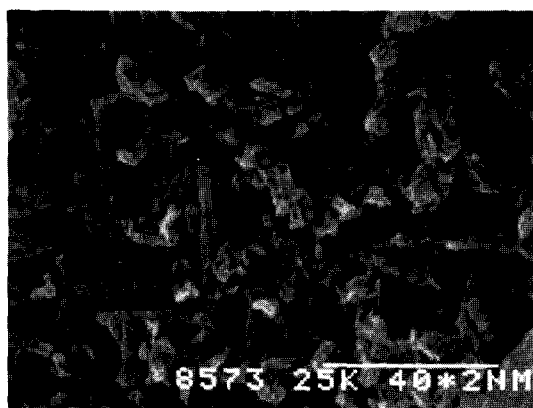
석고-슬래그계의 수화반응속도 및 기구를 밝히는 것을 목적으로 하여, 결합수량, 미반응 슬래그의 정량 및 수화생성물의 확인 및 관찰을

한 결과 Al₂(SO₄)₃·16H₂O 첨가량의 최적치가 있는 것을 확인했다.

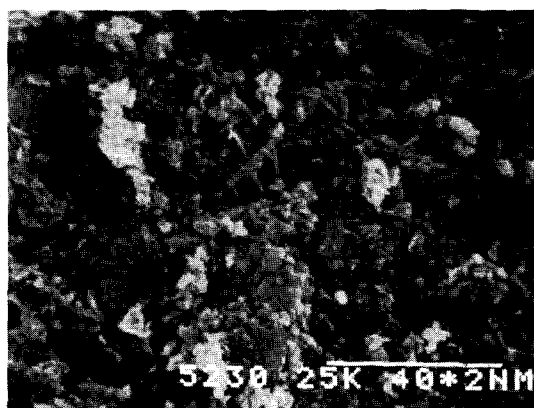
즉, 무첨가에서 최적첨가량(≈ 2%)까지는 점점 반응량이 많아지나 첨가량이 너무 많으면 반응속도가 무첨가보다도 작아지는 것을 알았다.

<參 考 文 獻>

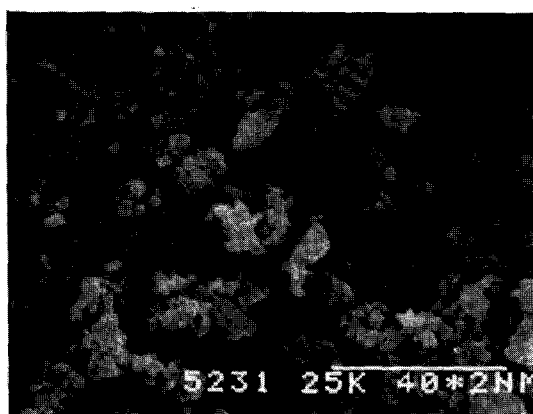
- 1) 宋宗澤, "CaSO₄ 자극에 의한 고로수쇄슬래그의 수화반응", 요업학회지, 17 (4), 208 (1980).
- 2) 崔相 外 3人, "슬래그-석고계 시멘트 개발연구" 요업학회지, 17 (4), 217 (1980).
- 3) 宋宗澤, 大門正機, "선택추출법에 의한 고허산염 슬래그시멘트의 수화반응속도의 측정", 요업학회지, 19 (1), 19 (1982).
- 4) 宋宗澤外 3人, "高硫酸鹽スラグセメントの水和反



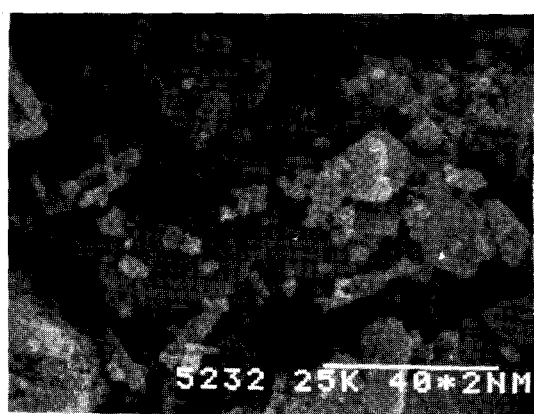
7d 0%



7d 1%



7d 2%



7d 4%

Fig. 9 (b) SEM of 70wt.% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and 30wt.% slag with 2% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + various $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ after 7days hydrated.

應”, 石膏と石灰(日), No.163, 222 (1979).

- 5) H. G. Midgley and K. Pettifer, "The Microstructure of Hydrated Superfulphated Cement", *Cement and Concrete Research*, 1, 101 (1971).
- 6) 日本石膏石灰學會編, "石膏石灰ハンドブック", 116 (1976), 技報堂(日).
- 7) 近藤連一外 3人, "種々の刺激剤による高爐水砕スラグの潜在水硬性", *鐵と鋼(日)*, 65 (13), 1825 (1979).
- 8) 安武義人外 3人, "二水一水法りん酸製造時の副生 α 型半水セシユウの特性", 石膏と石灰(日), No.180, 234 (1982).
- 9) R. Kondo and S. Ohsawa, "Studies on a Method to Determine the Amount of Granulated Blastfurance

Slag and the Rate of Hydration of Slag in Cements", *Proc. 5th Int'l Symp. Chem. Cem. Tokyo*, Vol. IV, 255 (1969).

- 10) 渡部武外 2人, "二水石膏一高爐スラグ系建材の開発研究", 石膏と石灰(日), No.166, 109 (1980).
- 11) 宋宗澤外 4人, "高爐水砕スラグ水和反應の液相分析による検討", 石膏と石灰(日), No.176, 3 (1982).
- 12) 宋宗澤外 4人, "高爐水砕スラグ一硫酸カルシウム系水和反應の液相分析による検討", 石膏と石灰(日), No.178, 136 (1982).
- 13) 金昌殷, 大門正機, "アルカリ性刺激剤として水酸化カルシウムおよび硫酸アルミニウムを用いた高硫酸鹽スラグセメントの水和反應", 石膏と石灰(日), No.180, 224 (1982).