

選擇抽出法에 의한 高黃酸鹽 슬래그 시멘트의 定量分析

宋 宗 澤

〈檀國大學校副教授·工博〉

1. 緒 論

高爐시멘트, 高黃酸鹽슬래그 시멘트 등의 混合슬래그 시멘트中的 슬래그의 含有量 또는 그것의 水和反應速度라든가 生成物의 組成을 알기 위해서는 슬래그의 定量分析이 必要하다. 高爐시멘트中的 슬래그의 定量은 오래전부터 시도되고 있으며 報告도 많이 있지만^{1)~4)} 高爐水碎슬래그가 유리質이기 때문에 粉末X線回折法⁵⁾의 適用이 어렵고 DTA⁶⁾, 比重分離法⁷⁾ 혹은 IR에 의한 方法⁸⁾도 높은 精密度를 바랄 수 없다.

高島^{9),10)}는 포틀랜드 시멘트를 적당한 酸性溶液에 침적시키면 특정의 鹽基度 以上の 鑛物만을 分解하여 易溶性의 鹽을 形成하는 경우에는 다른 광물과 分離할 수 있는 選擇溶解가 可能하다고 생각하여 연구를 하였다.

近藤 등¹¹⁾은 高島가 기술한 方法^{9),10)}을 檢討한 結果 高爐슬래그의 定量에는 salicylic acid-acetone·methanol 溶液에 의한 方法이 適當하다는 것을 알았다. 이 方法에 의하면 슬래그는 溶解하지 않지만 水和한 슬래그, 크링카鑛物 및 그 水和生成物의 대부분을 溶解시킬 수 있으므로 필요하다면 X線回折 등의 보조수단으로 약간의 보정을 함으로써 未水和 혹은 水和한 슬래그 시멘트中的 슬래그의 定量이 可能하게 된다.

그러나 이 方法으로는 CaSO_4 및 CaSO_4 를 포

함하는 化合物의 溶出이 不完全하며 석고를 상당히 多量으로 配合하고 있는 高黃酸鹽슬래그 시멘트中的 슬래그 定量을 하는데에는 약간의 어려운 點이 있는 것같이 생각된다.

CaSO_4 혹은 未反應 CaSO_4 의 選擇抽出法으로서는 Forsén¹²⁾에 의해 提案된 石灰水溶液을 使用하는 方法이 있다. Forsén은 石灰水溶液에 대한 CaSO_4 와 Calcium Sulphoaluminate의 溶解度의 差를 利用해서 포틀랜드 시멘트 페이스트 중에 生成하고 있는 Calcium Sulphoaluminate의 量을 測定하고 있다.

遊離石灰의 定量에는 Glycerine-alcohol 混合溶液에 의한 方法¹³⁾ 등 많은 方法¹⁴⁾이 있다.

Uchikawa와 Uchida¹⁵⁾는 ettringite가 ethyleneglycol-methanol 混合溶媒를 사용한 選擇抽出法으로 定量分析이 可能하다는 것을 報告하였다. ettringite는 高黃酸鹽슬래그 시멘트의 중요한 水和生成物이므로 이 方法이 利用可能하면 매우 有用하리라고 생각된다.

本 實驗의 目的은 上記의 여러가지의 方法을 檢討해서 특히 高黃酸鹽슬래그 시멘트中的 슬래그를 精밀하게 定量하는 方法을 찾아냄으로써 슬래그의 水和反應速度 및 生成物組成을 解明 可能하도록 하는데 있다.

2. 實驗方法

1) 슬래그의 定量

未反應슬래그를 거의 溶解시키지 않고 水和한 슬래그, 크링카鑛物 및 그들의 水和物의 大部分을 溶解시키는데 적당한 조건을 찾아내기 위해서 다음과 같은 실험을 했다.

우선 高島 등¹⁶⁾이 포틀랜드 시멘트 중의 글래스相을 溶出定量하기 위해서 使用한 picric acid - methanol 용액에 의한 용출실험을 하였다.

試料 0.4g을 picric acid 5g, methanol 50CC와 함께 비이커에 넣어 실온에서 5시간 magnetic stirrer로 교반해서 1日방치 후 여과하여 methanol로 세척·건조 후 전기로 중에서 750°C에서 15분간 가열하여 칭량하였다.

이 조건에 의하면 4%의 슬래그가 용해되지 않았으며 시멘트 중의 글래스相과 같이 高爐水碎슬래그도 거의 溶出하여 이 방법은 슬래그定量에는 適用될 수 없는 것을 알았다. 그러나 나중에 記述하는 것과 같이 원래의 시멘트 중 CaSO_4 含有量의 측정에는 응용될 수 있을 것이다.

그리고 高島 등⁹⁾은 포틀랜드 시멘트·크링카 중의 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 및 $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 남기고 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 나 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 와 같은 silicate相을 선택적으로 용해시키는 조건을 나타내고 있으며 그 조건은 다음과 같다.

시료 1g을 salicylic acid 6g, methanol 40CC와 함께 비이커에 넣어 실온에서 3시간 magnetic stirrer로 교반해서 1日방치 후 여과하여 methanol로 세척·건조 후 전기로 중에서 750°C에서 15분간 加熱하여 칭량했다.

이 條件에 의하면 82%의 슬래그가 不溶으로 슬래그의 용해량은 salicylic acid의 첨가량과 처리시간을 단축시켜도 그다지 변화가 없었다.

계속해서 高島가 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 만을 용출시키는 것을 目的으로 하여 행한 方法¹⁰⁾을 시도했다. 이 方法에서는 용매로서 다시 acetone을 넣어 용출실험을 한다.

즉 2.5g의 salicylic acid, 35CC의 acetone, 거기에다 15CC의 methanol로 이루어지는 용액에 시료 0.5g을 넣어서 magnetic stirrer로 1시간 교반하여 1日방치 후 여과한다. 그 후의 처리방법은 앞에서 기술한 것과 같다.

이 조건에 의하면 슬래그의 不溶量은 97%로 定量法으로서 適用可能하다고 생각된다. 近藤와

大澤¹¹⁾은 同一한 方法으로 99.3%라는 값을 報告하고 있다. 이 차는 시료의 反應性이 다르기 때문이라고 생각된다. 이번 실험에서는 최후의 시료의 가열을 750°C에서 15분간 하였지만 近藤 등은 850°C에서 10분간 가열하고 있다. 後者の 加熱條件下에서는 시료중의 S, Mn, Fe 등의 산화에 의한 重量增加가 무시할 수 없기 때문이라고도 생각된다.

2) 遊離 CaSO_4 및 遊離 Ca(OH)_2 의 定量

Forsén¹²⁾에 의한 硬化 paste中の 遊離 CaSO_4 의 定量法에 따랐다. 우선 1g의 시료 분말을 300CC의 1/2 포화석회용액에 넣어 magnetic stirrer로 실온에서 1시간 교반후 여과해서 잔분을 石灰水로 세척한다. 以上の 操作에 의해 未反應 CaSO_4 는 액상중에 抽出된다. 이 여액은 JISR 5210의 화학분석법에 의한 無水黃酸의 定量을 하여 遊離 CaSO_4 량을 算出한다. 遊離 Ca(OH)_2 의 定量¹³⁾은 다음과 같이 한다. 시료 1g을 glycerine과 ethanol을 용적비 1:5로 혼합한 溶媒에 分散시킨 다음 溶出促進劑로서 堿화바륨 0.5g을 넣어 끓이면서 酢酸암모늄 표준 용액으로 滴定하여 구한다. 지시약은 phenolphthalein을 使用하였다.

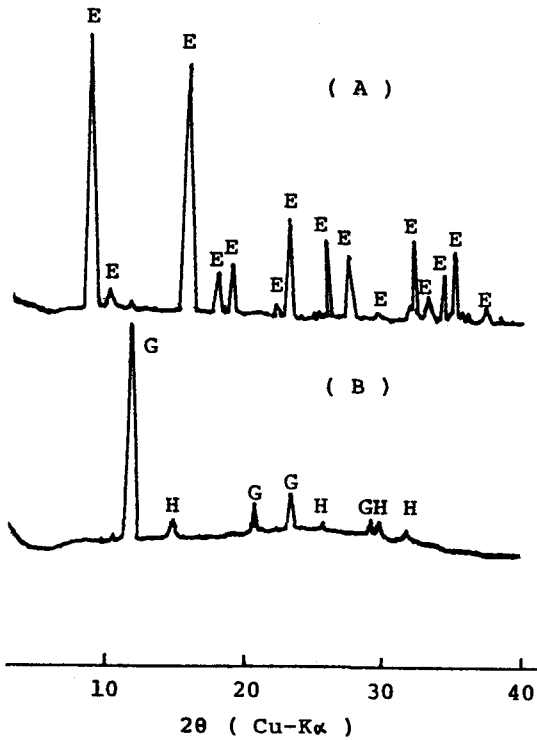
3) 生成 ettringite의 定量

Uchikawa와 Uchida¹⁵⁾에 의한 ettringite의 定量法에 따랐다.

約 0.2g의 ettringite를 포함하는 試料를 1:3의 ethylene glycol-methanol 200CC와 함께 共栓이 달린 conical beaker에 넣어 실온에서 1~2시간 혼들어 움직이면서 混合하여 攪拌하에서 G-4 glass filter를 사용하여 여과해서 methanol로 세척, 여액을 가열에 의해 증발시킨다. 그 殘分을 (1+1) Hcl 10~20CC로 용해하여 용액중의 Al_2O_3 成分을 定量해서 ettringite의 量으로 얻을 수 있다.

4) 슬래그 - $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 系의 水和反應에의 適用

슬래그 90%, $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 10%의 混合試料에 대하여 Ca(OH)_2 를 0, 0.2, 0.4, 0.7% 混合



E; Ettringite ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$)
 G; $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 H; $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$

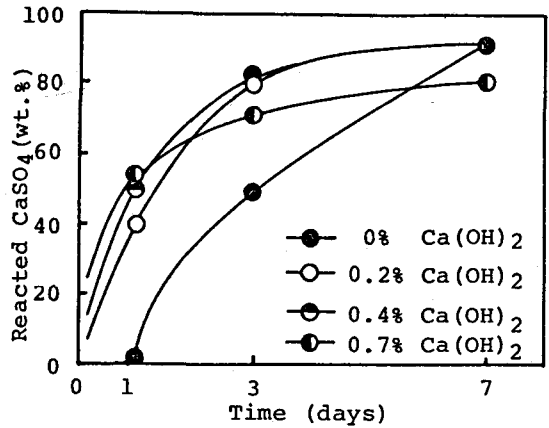
〈그림-1〉 合成 ettringite (A) 및 이 ettringite 를 salicylic acid-acetone-methanol 溶液에 의한 處理後의 殘留物 (B)의 X線回折圖

해서 물/고체비를 0.5로 하여 20°C에서 1~7日間 反應시킨 것에 관하여 上記의 選擇抽出法에 의한 定量을 試圖했다.

3. 實驗結果

1) 슬래그의 定量

高黃酸鹽슬래그 시멘트의 주요한 水和生成物인 ettringite를 合成해서 salicylic acid-acetone-methanol 용액에 의한 方法을 적용한 바 不溶解量은 60.8%로 되어 이것은 ettringite式量中 CaSO_4 式量에 相當하는 量이었다. 〈그림-1〉은 合成한 ettringite 및 이 ettringite를 salicy-



〈그림-2〉 CaSO_4 反應率의 變化

lic acid-acetone-methanol 용액에 의해서 처리한 후 殘留物의 粉末X線回折을 행한 것이다. 〈그림-1〉에 나타난 것과 같이 salicylic acid-acetone-methanol 용액처리 후의 ettringite는 거의 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 로 변한 것을 알 수 있으며 그 외에 소량의 반수석고의 회절피크를 볼 수 있다. 즉 ettringite中의 calcium aluminate 성분은 거의 완전히 溶出하여 CaSO_4 성분만이 남는 것을 알 수 있다. 물론 未反應의 CaSO_4 도 용해하지 않으므로 高黃酸鹽슬래그 시멘트 硬化試料의 salicylic acid-acetone-methanol 용액에 의한 處理殘留量으로부터 CaSO_4 전량을 빼낸 값이 未反應슬래그量으로 된다.

이 슬래그 시멘트의 또하나 水和生成物인 calcium silicate 水和物은 近藤 등¹¹⁾의 報告에 의하면 上記의 方法으로 大部分이 溶出한다. 알칼리刺戟劑로서 첨가되는 2% 이하의 CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 또는 포틀랜드 시멘트는 이 처리에 의해서 거의 용해되어 問題가 되지 않는다고 생각된다.

2) 遊離 CaSO_4 의 定量

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 첨가량을 달리한 슬래그- $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 系의 硬化試料中의 遊離 CaSO_4 의 定量으로부터 구한 CaSO_4 의 反應率을 〈그림-2〉에 나타낸다.

3) ettringite의 定量

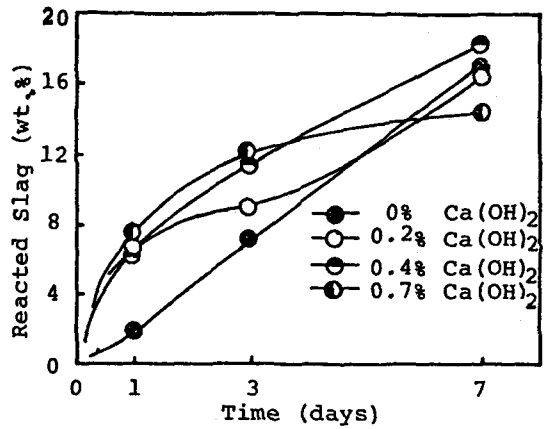
이미 記述한 方法¹⁵⁾에 의해 슬래그-석고시멘트 硬化體의 水和7日試料를 分析한 結果 구한 ettringite 量으로부터 結合한 CaSO_4 가 4.5% 이었다. 또 Forsen¹²⁾의 方法에 의해서 遊離 CaSO_4 의 定量을 해서 구한 結合 CaSO_4 量은 8.8% 이었다. 後者의 값은 反應한 전부 CaSO_4 가 ettringite를 生成한다고 假定한 것이지만 그렇다 하더라도 상당히 차가 있다. 또 合成한 ettringite를 ethylene glycol·methanol 용액에 넣어서 超音波세척기에 넣어 걸어 봤지만 약간의 ettringite가 그대로 남았다.

以上の 실험결과로부터 이 方法으로 高黃酸鹽 슬래그 시멘트 硬化體中の ettringite의 定量에 適用하기 위해서는 좀 더 檢討하는 것이 필요하다고 생각된다.

4. 考 察

高爐水碎슬래그 定量에는 salicylic acid - acetone·methanol 용액에 의한 方法이 가장 적당하다고 생각된다. 본 실험에서는 同法에 의한 슬래그의 不溶量은 97% 이었다.

水和한 시료의 슬래그 입자표면에는 水和生



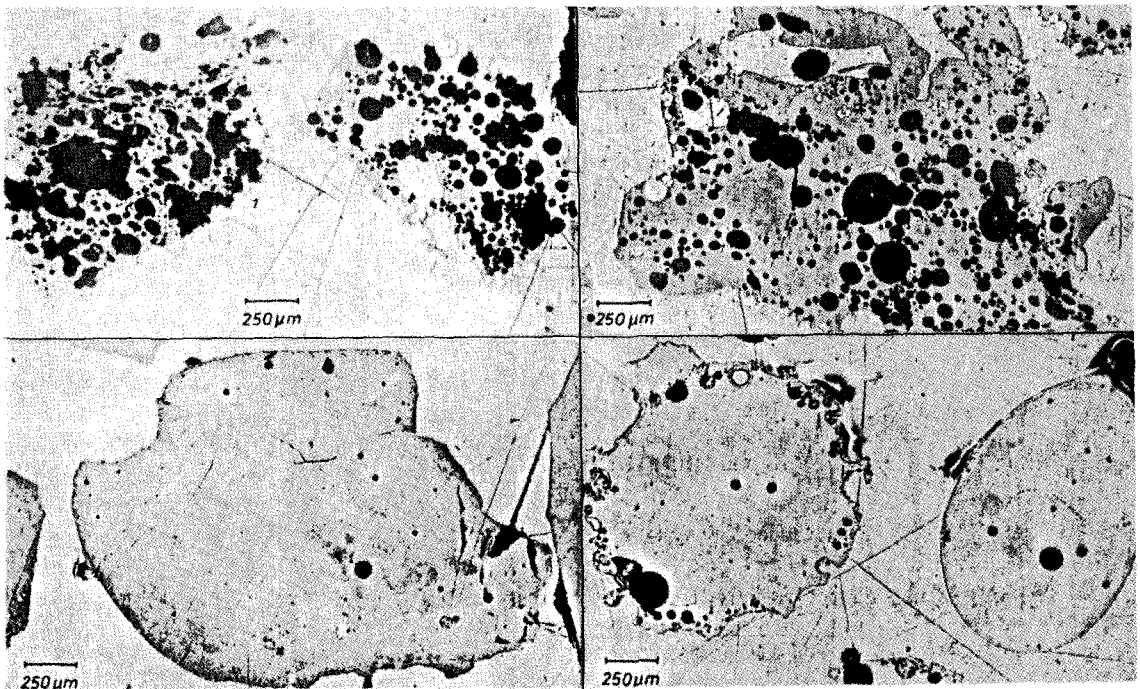
<그림-3> 슬래그 反應率의 變化

成物이 있고 그것이 溶出한 뒤에 未反應슬래그가 溶出한다고 생각되어 모든 系의 미반응슬래그가 3% 용출하는 셈은 아니지만 여기에서는 다음과 같은 補正을 하였다.

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

여기에서 x : 슬래그 反應률 (wt. %)

R : 슬래그의 추출잔류량의 측정치 (wt. %)



실험결과로부터 高黃酸鹽슬래그 시멘트 硬化 試料中の 슬래그 反應率은 다음의 式으로 구할 수 있는 것을 알았다.

$$x = (97 - y) / 0.97 \dots\dots\dots (1)$$

$$y = (R - C \cdot G) / C \cdot S \dots\dots\dots (2)$$

여기에서

x : 슬래그 반응률 (wt. %)

y : 미보정슬래그 반응률 (CaSO₄ 에 대해서만 이 보정함) (wt. %)

C : 시료의 양 (g, 강열감량기준)

S : 고허산염슬래그 시멘트中的 슬래그量 (wt. %)

G : 고허산염슬래그 시멘트中的 CaSO₄ 量 (wt. %)

본 실험에서는 CaSO₄ 量 (G) 을 정하여 실험을 하였으므로 이 값을 사용하여 (2) 식의 계산을 할 수 있다. 시멘트 중에 포함되어 있는 CaSO₄ 양이 不明의 경우에는 먼저 기술한 picric acid - methanol 용액을 사용해서 抽出하는 것에 의해 CaSO₄ 양을 구할 수 있다. salicylic acid - acetone · methanol 처리를 未水和시멘트에 적용하면 (S+G) 의 값을 구할 수 있다.

슬래그 - CaSO₄ · 2H₂O - Ca(OH)₂ 系에 있어서 슬래그 수화반응률의 시간변화를 측정한 결과를 <그림-3>에 나타내었다. <그림-3>의 슬래그 반응률은 <그림-2>의 CaSO₄ 의 반응률의 경향과 좋은 일치를 보여주고 있으며 CaSO₄ 는 刺戟劑로 불리는 것보다는 反應物¹⁷⁾인 것을 알 수 있다.

5. 結 論

여러가지의 選擇抽出法에 의한 高黃酸鹽슬래그 시멘트 構成成分의 定量分析方法을 檢討했다. 그 結果 下記의 3 種類의 선택추출법에 의해 高黃酸鹽슬래그 시멘트의 水和反應을 化學的으로 追跡하는 것이 可能한 것을 알았다.

① 未反應슬래그의 定量 - salicylic acid - acetone · methanol 溶液

② 遊離 CaSO₄, 遊離 CaSO₄ · 2H₂O 의 定量 - 1/2 飽和石灰溶液

③ 遊離 Ca(OH)₂ 의 定量 - glycerine · alcohol

混合溶液

本實驗과 같이 고허산염슬래그 시멘트의 원래의 組成 즉 슬래그, CaSO₄ 및 Ca(OH)₂ 의 含有量을 미리 알고 있는 경우에는 이 3 種類의 分析法만으로 水和反應의 經過를 추적할 수 있다. 처음의 시멘트 組成이 不明確한 경우에는 picric acid - methanol 용액을 사용하는 選擇抽出法에 의해 원래의 CaSO₄ 를 구할 수 있을 것이다.

<參 考 文 獻>

- 1) P. N. Grigrév and S. E. Chaikina, *Tonind. Zeit.*, 56 1206-7 (1932).
- 2) R. Hayden, *Zem.-Kalk-Gips*, 4, 329-32 (1951).
- 3) E. Vogel, *Silikattechnik*, 3, 559-60 (1952).
- 4) P. Catharin, *Zement und Beton*, 8, 14-19 (1957).
- 5) R. Kondo, S. A. Abo-El-Enein and M. Daimon, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 48, 222-6 (1975).
- 6) J. E. Krüger, *Cement and Lime Manufacture*, 105-8 (1962).
- 7) P. Catharin, *Zem.-Kalk-Gips*, 29, 71-7 (1976).
- 8) I. I. Kurbatova, S. A. Bysotskii and M. A. Aberbukh, *Tsement*, No. 7, 14-5 (1978).
- 9) 高島三郎, 加藤正晴, *セメント技術年報*, XV, 19 - 23 (1961)
- 10) 高島三郎, *セメント技術年報*, XII, 49 - 55 (1958)
- 11) 近藤連一, 大澤榮也, *窯業協會誌*, 77, 39 - 46 (1969)
- 12) L. Forsén, *Proc. 2nd Int'l Symp. on the Chemistry of Cement*, Stockholm, 298-381 (1938).
- 13) *セメント協會標準試驗方法*, 日本セメント協會編 (1961)
- 14) 예를 들면, E. E. Pressler, S. Brunauer, D. L. Kantro, and C. H. Weise, *Anal. Chem.*, 33, 877-82 (1961).
- 15) H. Uchikawa and S. Uchida, *Cem. Concr. Res.*, 4, 821-34 (1974).
- 16) 高島三郎, 檜垣一夫, *セメント技術年報*, 23, 35 - 8 (1969)
- 17) I. V. Voinovitch and R. Dron, *Silic. Ind.*, 41, 209-12 (1976). ♣