

무수석고-고로슬래그계의 수화반응

송종택 · 고상열 · 노재성*

단국대학교 재료공학과, *충남대학교 화학공학부
(1997년 7월 4일 접수)

Hydration in the System of Anhydrite II-Blastfurnace Slag

J.T. Song, S.Y. Go and J.S. Rho*

Dept. of Mater. Sci. and Eng., Dankook Univ.

*School of Chem. Eng., Chungnam Univ.

(Received July 4, 1997)

요 약

무수석고-고로 슬래그계의 수화반응을 조사하기 위하여 각각 500, 700°C에서 1시간 하소한 천연석고에 10, 20, 30wt.% 슬래그를 첨가한 양을 100%로해서 촉진제로는 K_2SO_4 , $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16-18H_2O$, $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 를 사용하여 물/고체비를 0.45로 수화반응을 시킨 후 1, 3, 7, 14, 28일에 걸쳐 주로 수화 생성물을 결합수량의 측정, XRD, DTA, DSC 및 SEM에 의해서 확인 및 관찰하였다. 그 결과, 500°C로 하소한 무수석고의 경우 재령 1일에 수화반응이 거의 완료되어서 2수석고로 전이되었으며, 슬래그의 반응은 거의 일어나지 않은 것으로 보여졌다. 700°C의 경우, K_2SO_4 의 첨가계에서 수화가 반응초기에 가장 빨랐으며, 3일이 경과하면서 $Al_2(SO_4)_3$ 의 촉진효과가 가장 큰 것으로 나타났다. 또한 슬래그의 양이 증가할수록 수화반응이 늦어졌으며, K_2SO_4 를 첨가한 계에서는 ettringite의 생성이 관찰되었으나, $Al_2(SO_4)_3$ 와 $AlK(SO_4)_2$ 의 경우에는 2수석고 외의 다른 수화생성물을 관찰할 수 없었다.

ABSTRACT

In order to investigate the reaction in the system of anhydrite II- blast furnace slag, the paste hydration which made up with a liquid/solid ratio of 0.45 for 1, 3, 7, 14, 28days by the addition of accelerators to 10 ~ 30wt.% slag with natural gypsum calcined for 1hour at 500/700°C was studied by combined water determination, XRD, DTA, DSC and SEM. As a result of this experiment, it was found that hydration rate was faster in the system calcined at 500°C. Therefore the anhydrite was converted to calcium sulfate dihydrate in the hydration for 1day but the slag was not almost reacted. For the gypsum calcined at 700°C, the hydraton rate in the system of K_2SO_4 addition was faster than others in the earlier period, but the activated effect of the system of $Al_2(SO_4)_3$ addition was regarded as the highest over 3days. As the amount of slag was increased, the hydration rate was delayed and ettringite was observed in the case of K_2SO_4 system. However both $Al_2(SO_4)_3$ and $AlK(SO_4)_2$ systems showed calcium sulfate dihydrate only as hydrated products.

Key words : Anhydrite II, Blastfurnace slag, Paste hydration, Combined water, Ettringite

1. 서 론

2수석고($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)는 높은 온도에서 가열하면 탈수반응에 의해 II형무수석고(II- $CaSO_4$)로 되며, 무수석고는 액상중에서 수화반응에 의하여 2수석고로 전이된다. 이 때 반응촉진제가 존재하지 않을 경우에는 수화가 매우 느리므로, II- $CaSO_4$ 의 수화반응을 촉진시키기 위해서는 자극제가 필요하다. 반응촉진제로는 다음과 같은 물질이 알려져 있다.

- ① 중성, 약산성 황산염
 K_2SO_4 , $NaSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, $MgSO_4$, $CdSO_4$, $FeSO_4$, $CuSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$ 및 이들의 복합염
 - ② 수소산염
 $NaHSO_4$, $KHSO_4$
 - ③ 염기
 CaO , $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, 칼리명반, $Ca(OH)_2$ 및 시멘트, 염기성 슬래그 등
- 무수석고의 수화반응에 관해서는 무수석고가 잠재수

경성 물질이므로, 주로 응결촉진제와 경화성에 대하여 연구가 많이 진행되어 왔으며¹⁷⁾, II-CaSO₄의 수화반응과 경화성에 많은 결과들이 얻어지고 있다. 그러나 II-CaSO₄에 비교적 많은 양의 열기성 반응제인 고로슬래그를 사용하여 실험한 경우는 거의 없다. 따라서 본 연구에서는 무수석고와 고로슬래그에 촉진제인 K₂SO₄ (이하 KS), Al₂(SO₄)₃·16~18H₂O (이하 AS), AlK(SO₄)₂·12H₂O (이하 AKS) 및 Ca(OH)₂를 첨가해서 무수석고의 수화반응에 대하여 검토하였다.

2. 실험

2.1. 시료

본 실험에서 사용한 무수석고는 모록코산 천연 2수석고를 전기로에서 500°C 및 700°C에서 온도별로 1시간씩 소성하여 얻었다. 하소된 시료의 분말 X선 회절도는 Fig. 1과 같다. 500°C 및 700°C에서 소성된 시료로부터 II-CaSO₄의 (022)면 (2θ=25.7°)의 회절 피크를 비교하면 700°C의 것이 좁아졌다. 이 경우, 회절피크의 넓어짐의 차이는 결정입자의 크기와 표면의 형태에 주로 원인이 있다고 생각되어진다. 또한, 천연석고에서는 II-CaSO₄ 상이 공존하고 있는 것으로 나타났다.

Fig. 2는 소성된 시료의 SEM 사진이다. 일반적으로 2수석고를 소성하면 무수석고가 되는 과정에서 모결정의 외형을 남긴 채, 결정수가 빠진 각구조로 표면에 균열이 생기지만, 본 실험에서는 일부만 이와 같은 상태를 확인할 수 있었다. 700°C로 하소한 것이 500°C의 경우보다도 분쇄정도가 좀더 어려웠다.

고로슬래그(이하 슬래그라함)는 제철 생산시 부산되는 슬래그를 수냉시킨 것으로 200 mesh 체에 통과시킨 것을 사용하였다. 천연 2수석고 및 슬래그의 화학조성을

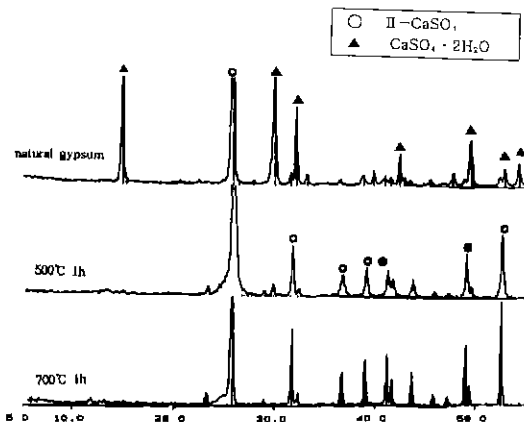


Fig. 1. XRD patterns of natural and calcined gypsums

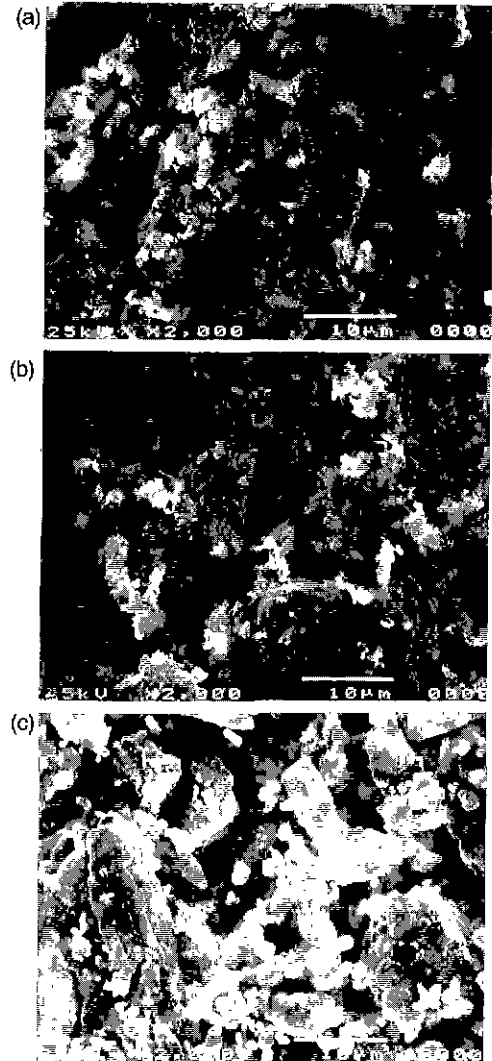


Fig. 2. SEM photographs of natural and calcined gypsums (a) Natural gypsum, (b) 500°C, 1hr and (c) 700°C, 1hr

Table 1에 나타내었다. 반응촉진제로는 KS, AS, AKS 및 Ca(OH)₂는 1급 시약을 사용하였으며, 수화반응을 정지시키기 위하여 사용한 아세톤도 1급시약이다. Table 2는 본 실험에서 제작한 시편의 배합비를 나타낸 것이다.

2.2. 실험방법

실험방법으로는 각 온도에서 소성한 무수석고 시료에 슬래그를 10~30wt.% 첨가하여 100으로한 시료에다 물 또는 촉진제 수용액을 45%로 하여 10분간 혼련한 후 폴리에틸렌병에 넣어 실온에서 일정기간 수화반응을 시켰으며, 그 과정을 Fig. 3에 나타내었다.

Table 1. Chemical Compositions of Natural Gypsum and Blastfurnace Slag

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Mn	Ig.-Loss
Natural gypsum	1.45	0.13	0.13	32.38	0.35	0.01	29.35	0.015	0.02	0.004	0.24
Blastfurnace slag	33.4	15.6	0.8	42.9	6.3	-	-	0.45	0.22	-	-

Table 2. Mixing Ratio of Specimen (wt.%)

Sample No.	Cal-cined temp. (°C)	Mixing ratio					Ca* (OH) ₂
		Anhy-drite	Blast-fur-nace	Accelerators			
				KS	AS	AKS	
1	500	90	10	1.4	-	-	-
2				-	2.5	-	-
3				-	-	3.0	-
4		80	20	1.4	-	-	-
5				-	2.5	-	-
6				-	-	-3.0	-
7		70	30	1.4	-	-	-
8				-	2.5	-	-
9				-	-	3.0	-
10	700	90	10	1.4	-	-	-
11				-	2.5	-	-
12				-	-	3.0	-
13		80	20	1.4	-	-	-
14				-	2.5	-	-
15				-	-	-	-
16				1.4	-	-	2
17				-	2.5	-	2
18				-	-	3.0	2
19				1.4	-	-	3
20				-	2.5	-	3
21				-	-	3.0	3
22		1.4	-	-	4		
23		-	2.5	-	4		
24		-	-	3.0	4		
25		70	30	1.4	-	-	-
26				-	2.5	-	-
27				-	-	3.0	-

2.2.1. X선 회절분석

Shimazu사의 XD-D1을 이용하여 원료 및 수화생성물의 분석을 행하였다. 측정 조건은 CuKα(Ni filter), 30 KV, 30 mA, scanning speed 4°/min, 2θ=5~45°로 하였다.

2.2.2. 열분석

열적 특성을 살펴보기 위하여 DTA(일본 RIGAKU사

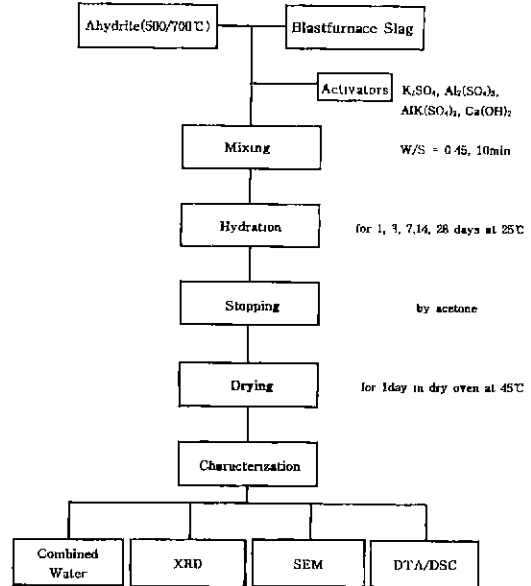


Fig. 3. Flow chart for experimental process

의 TAS100)와 DSC(독일 NETZSCH사의 STA409) 장치를 이용하여 250°C까지 5°C/min로 시차열분석을 실시하였다.

2.2.3. 주사 전자현미경

일본 JEOL사의 JSM 5200을 사용하여 가속전압 20KV, 측정배율×2000으로 수화 경화체의 미세구조 및 수화생성물을 관찰하였다.

2.2.4. 결합수량의 측정

45°C에서 건조된 시료를 0.5 g 평량을 하여 전기로에서 350°C로 30분간 가열한 후 강열감량된 시료로부터 결합수량을 아래와 같이 계산하여 수화반응의 정도를 계산하였다

$$\text{결합수량 (wt\%)} = \frac{a-b}{b \times \frac{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O의분자량}}{\text{CaSO}_4\text{의분자량}}}$$

a : 45°C에서 건조시킨 시료의 무게(g)

b : 시료를 350°C에서 30분간 가열한 후의 무게(g)

2.2.5. pH 측정

무수석고-슬래그계의 수화반응에서 ettringite 생성에 대한 pH 영역을 알아보고자 슬래그 20% 첨가한 계에다

각각의 반응촉진제를 넣은 것과 여기에 높은 pH영역을 만들기 위하여 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 2, 3, 4%를 첨가한 것을 수용액/고체비 10으로 하여 실온에서 1, 3, 7일간 수화시킨 슬러리의 pH를 측정하였다.

3. 실험결과

여러 가지 무수석고-슬래그제를 각종 촉진제 수용액 중에서 수화시켰을 때의 결합수량을 Fig. 4, 5, 6에 나타냈다. 이들 계의 수화속도는 전체적으로 500°C로 하소한 무수석고의 경우가 700°C로 하소한 것보다 빨랐으며, 이미 수화 1일에 무수석고가 2수석고로 바뀐 것을 알 수 있다. AS 수용액으로 촉진시켰을 경우, 슬래그 20%와 30% 첨가에서 결합수량이 약간씩 커지고 있는 것으로 보아 다른 수화반응이 일어나고 있는 것으로 생각되나,

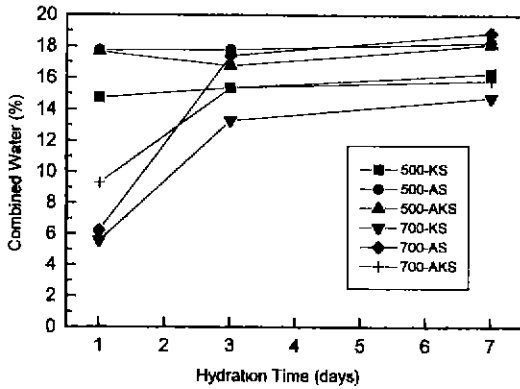


Fig. 4. Amount of combined water in the system of anhydrite (calcined at 500, 700°C) + 10wt% slag + various activators (KS : K_2SO_4 , AS : $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, AKS : $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$)

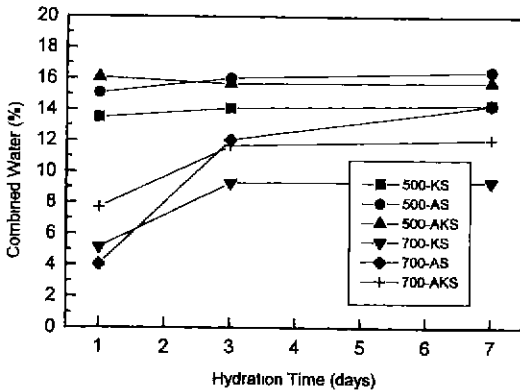


Fig. 5. Amount of combined water in the system of anhydrite (calcined at 500, 700°C) + 20wt% slag + various activators

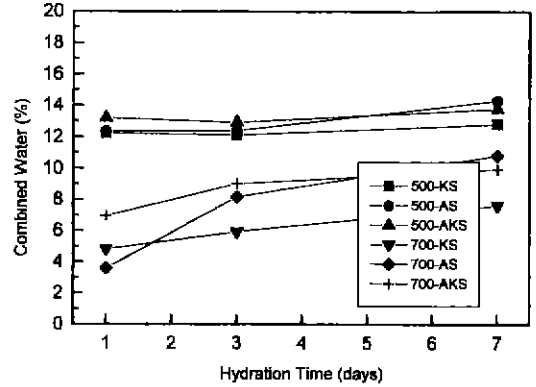


Fig. 6. Amount of combined water in the system of anhydrite (calcined at 500, 700°C) + 30wt% slag + various activators

X선 회절분석(Fig. 7, 8)에서는 수화 7일까지는 2수석고 외의 다른 수화생성물은 확인할 수 없었다.

700°C로 하소했을 때, 슬래그 10%와 20%첨가에서는

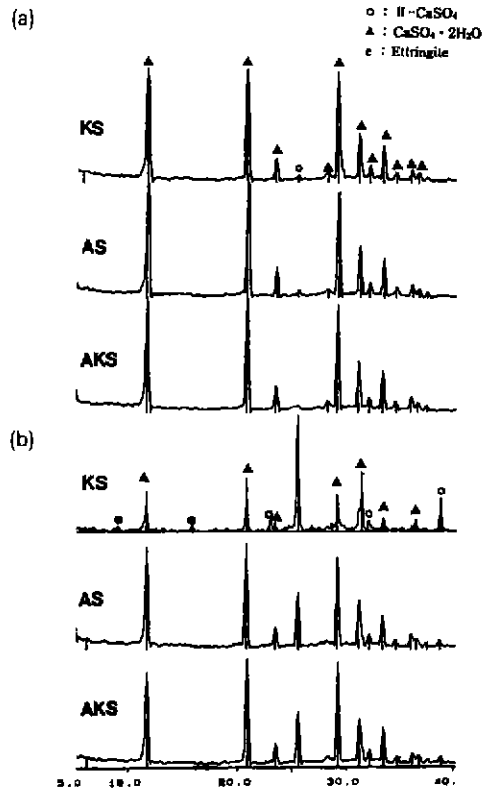


Fig. 7. XRD patterns of hydrated products in the system of anhydrite (calcined at 500, 700°C) + 20wt% slag + various activators for 7 days (a) 500°C 1hr and (b) 700°C 1hr

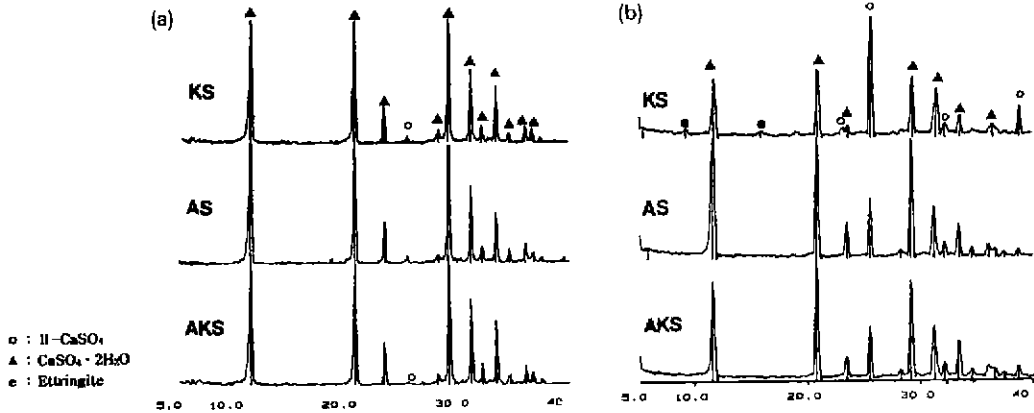


Fig. 8. XRD patterns of hydrated products in the system of anhydrite(calcined at 500, 700°C)+30wt% slag+various activators for 7days (a) 500°C 1hr and (b) 700°C 1hr

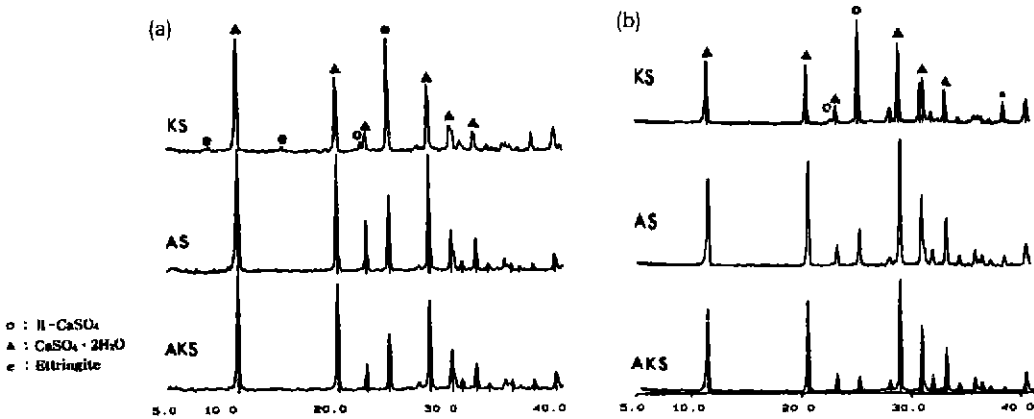


Fig. 9. XRD patterns of hydrated products in the system of anhydrite(calcined at 700°C)+20wt% slag+various activators for 14, 28days (a) 14 days and (b) 28 days

비슷한 결합수량 곡선을 나타내고 있으며, 10%첨가의 경우, 3일에서 무수석고가 2수석고로 거의 바뀐 것을 알 수 있다.

수화 촉진작용에서는 1일에서는 KS, AKS가 AS보다 촉진효과가 커지고 있다. 그러나 슬래그의 첨가량이 많아지면, 적을 경우(10, 20%)보다 수화의 다른 양상을 보이고 있다. 또한 700°C로 하소한 것도 500°C로 하소한 것과 비교하면 결합수량의 차이는 있으나, 비슷한 경향을 나타내고 있다. 특히 AS의 경우, 계속 결합수량이 조금씩 커지고 있으나, 7일까지는 다른 수화생성물을 확인할 수 없었으며, 오히려 KS첨가 7일에서 ettringite 피크가 나타났다(Fig. 7).

여기에서 수화 7일 이상 재령에 따른 ettringite의 생성을 좀 더 알아보기 위하여 28일까지 수화를 계속하여 보았다. KS의 경우, X선 회절분석(Fig. 9) 및 열분석(Fig. 10)에 의하면 ettringite가 14일까지 생성되었으나

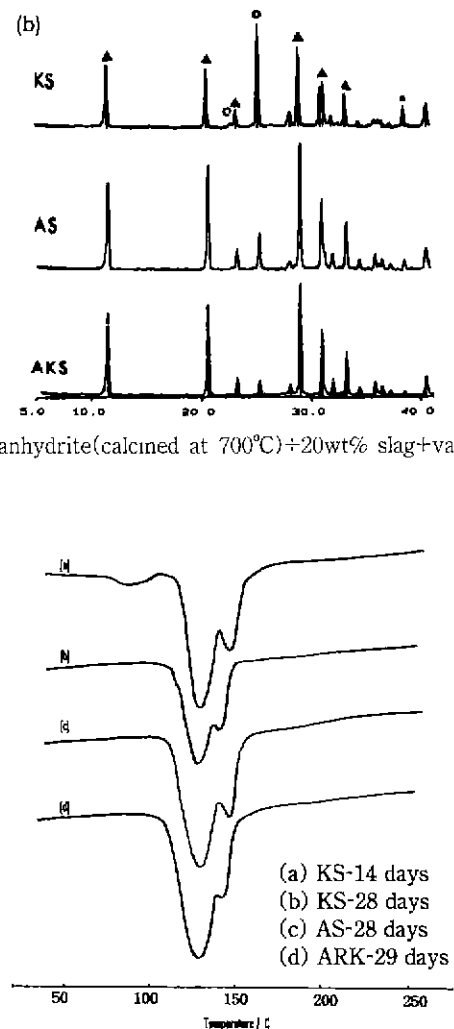


Fig. 10. DSC curves of hydrated products in the system of anhydrite+20wt% slag+various activators

28일에는 나타나지 않았다. SEM관찰(Fig. 11)에서도 7일 및 14일까지는 침상의 ettringite가 보였으나 28일에는 거의 2수석코만이 생성된 것을 알 수 있었다. 그러나 AS, AKS 첨가에서는 28일까지 ettringite의 생성을 확인할 수 없었다.

Fig. 12, 13, 14, 15는 무수석고-슬래그계에 각종의 촉진제를 넣은 다음, 다시 Ca(OH)₂ 무첨가와 첨가한 경우의 슬러리 pH를 측정한 결과이다. Ca(OH)₂의 무첨가계에서 KS의 경우 1일에서는 pH 11.3을 나타내다가 pH가 다소 감소하면서 7일에는 11까지 내려갔다. 반면, AKS 나 AS에서는 수화일수가 지남에 따라 pH가 증가하는 경

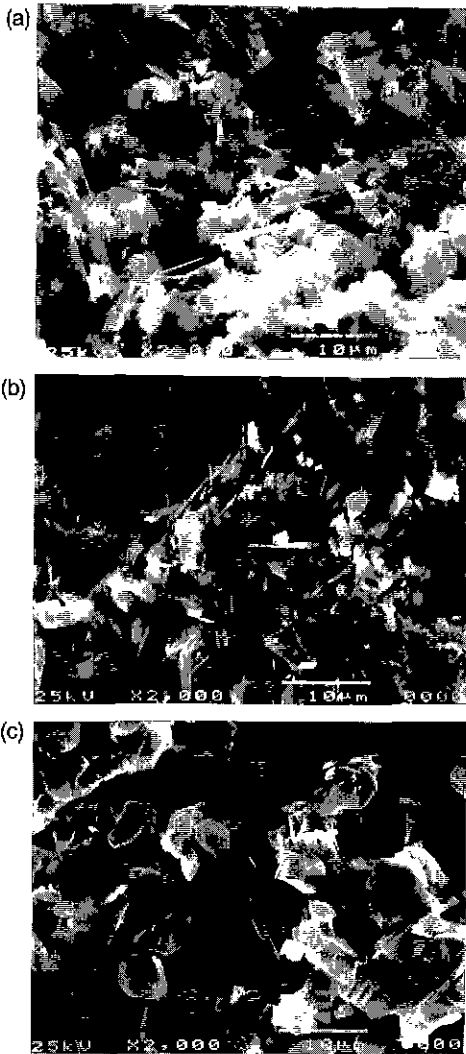


Fig. 11. SEM photographs of hydrated products in the system of anhydrite+20wt% slag+K₂SO₄ (a) 7 days. (b) 14 days and (c) 28 days

향을 나타내어 1일에 pH 6.3, 4.1이었다가 수화 7일에 가서 pH 7.4와 6.5를 나타내었다(Fig. 12). Ca(OH)₂의

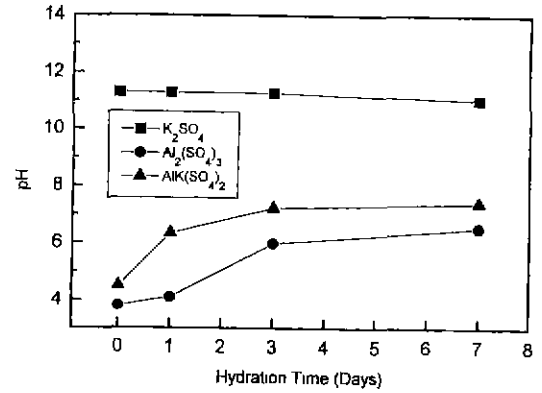


Fig. 12. Changes of pH in the system of anhydrite+20wt% slag+various activators (W/S=10)

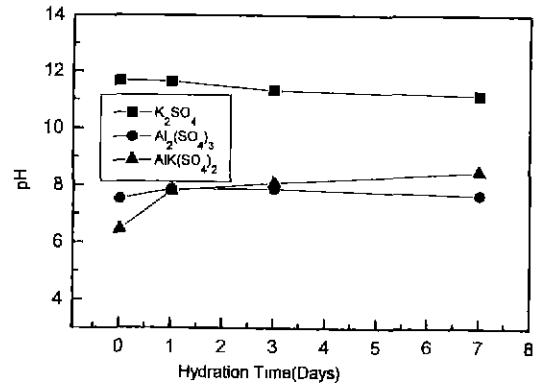


Fig. 13. Changes of pH in the system of anhydrite+20wt% slag+various activators+2wt% Ca(OH)₂ (W/S=10)

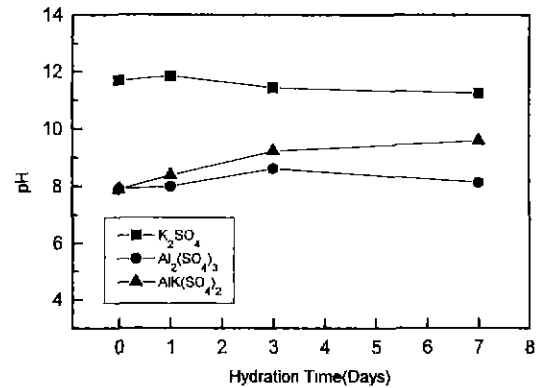


Fig. 14. Changes of pH in the system of anhydrite+20wt% slag+various activators+3wt% Ca(OH)₂ (W/S=10)

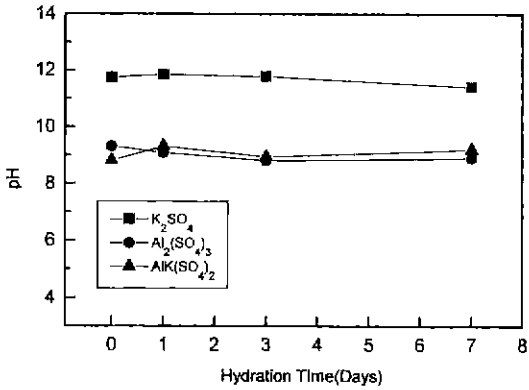


Fig. 15. Changes of pH in the system of anhydrite+20wt.% slag+various activators+4wt.% Ca(OH)₂ (W/S=10)

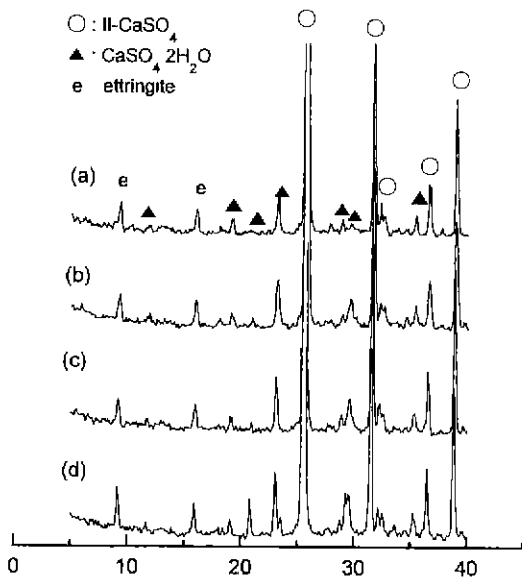


Fig. 16. XRD patterns of hydrated products in the system of anhydrite+20wt% slag+K₂(SO₄)+Ca(OH)₂ (a) without Ca(OH)₂, (b) 2wt% Ca(OH)₂, (c) 3wt% Ca(OH)₂ and (d) 4wt% Ca(OH)₂

첨가량이 증가함에 따라 각각 모든 계에서 pH가 높아지는 것을 볼 수 있었다. Ca(OH)₂ 4%를 첨가한 경우, KS에서는 1일에 pH 11.8인 것이 수화 7일에 11.4로 떨어졌으며, AKS와 AS에서는 수화 7일에 각각 9.2 및 8.9의 값을 보였다.

4. 고 찰

500°C와 700°C로 하소한 무수석고-슬래그계에 여러

가지 반응촉진제를 사용하여 수화실험을 한 결과 전체적으로 500°C에서 하소한 경우가 반응성이 훨씬 더 큰 것으로 나타났다. 이것은 분말 X선 회절분석(Fig. 1)과 SEM관찰(Fig. 2) 및 분쇄정도로부터 II-CaSO₄의 결정도 관계를 추정하여 볼 때, 고온축이 점점 결정성이 높아져서 반응성이 낮아진 것으로 생각된다.⁸⁾

또한 슬래그의 첨가량이 증가할수록 전체적인 결합수량이 감소하고 있는 것을 알수 있는데, 이것은 시료중 무수석고가 차지하는 비율이 상대적으로 감소하였으며, 슬래그의 수화가 거의 진행되지 못했기 때문으로 여겨진다. 첨가한 슬래그의 반응량이 아주 적다고 가정하고 무수석고가 100% 수화했을 때를 기준으로 하여 결합수량을 계산해 보면, 슬래그 첨가량 10%에서 AS로 7일 수화했을 때 석고의 반응률이 약 100%로 KS 78.6%, AKS 84.2%에 비교해서 가장크게 나타났다. 슬래그의 첨가량이 증가하면 이러한 차이는 줄어들고 있으며, 석고의 수화율도 상대적으로 감소하고 있다. 이는 슬래그가 반응제로서 거의 작용을 하지 못하였기 때문으로 생각된다. 그러나 슬래그 20%와 30%계에다 KS로 촉진시킨 수화 7일 시편에서 결합수량이 가장 작은데도 불구하고 X선 회절 분석결과(Fig. 7, 8)에서 2수석고 피크 외에 약한 ettringite의 피크를 확인할 수 있었다.

이러한 ettringite는 14일까지 생성이 지속되었으나, 28일에는 나타나지 않은 이유는 ettringite의 생성량이

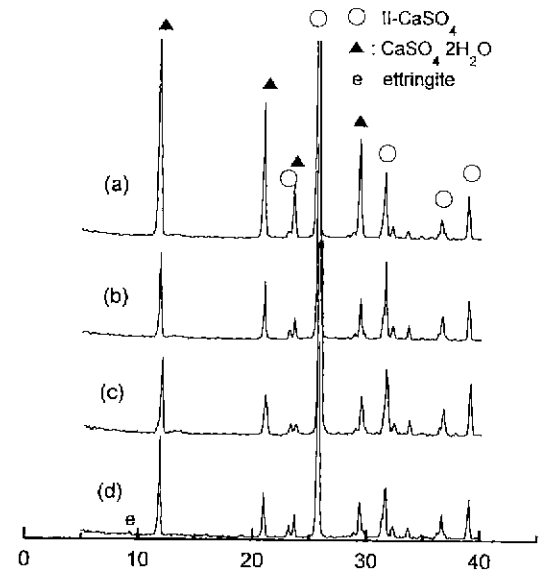


Fig. 17. XRD patterns of hydrated products in the system of anhydrite+20wt% slag+Al₂(SO₄)₃+Ca(OH)₂ (a) without Ca(OH)₂, (b) 2wt% Ca(OH)₂, (c) 3wt% Ca(OH)₂ and (d) 4wt% Ca(OH)₂

적은 데다가 적당치 않은 pH영역으로, 분해가 된 것으로 생각된다. 또한 AS, AKS 첨가에서는 pH측정의 경우, pH값이 약간씩 높아지고 있는 것은 슬래그로 부터 Ca^{2+} 이온의 용출이 되고 있는 것으로 생각되며, pH 측정의 범위(7.4와 6.5)에서는 Al^{3+} 이온의 용출이 어렵기 때문에 ettringite가 생성되지 않는 것으로 여겨진다.⁹⁾

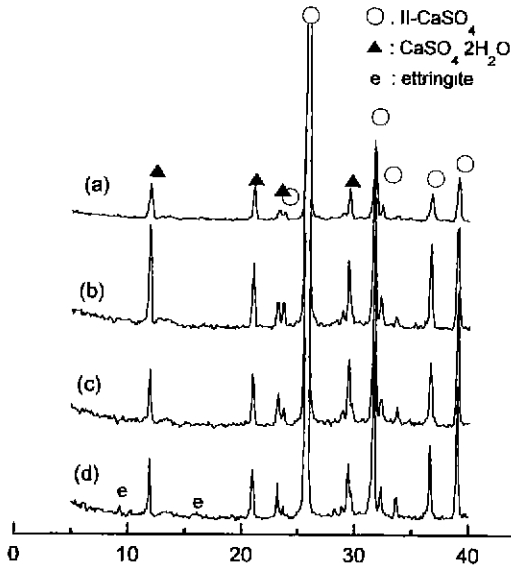


Fig. 18. XRD patterns of hydrated products in the system of anhydrite+20wt% slag+ $AlK(SO_4)_2$ + $Ca(OH)_2$ (a) without $Ca(OH)_2$, (b) 2wt% $Ca(OH)_2$, (c) 3wt% $Ca(OH)_2$ and (d) 4wt% $Ca(OH)_2$

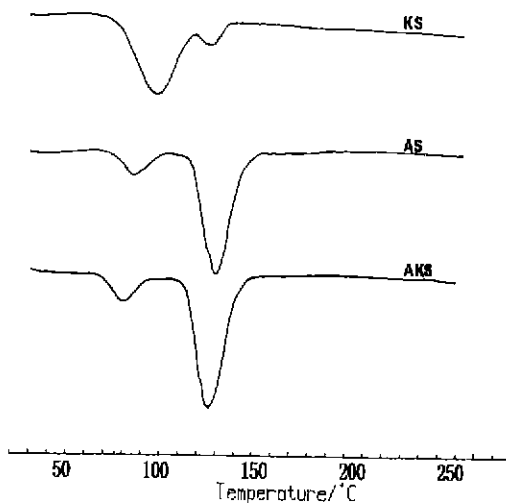


Fig. 19. DTA curves of hydrated products in system of anhydrite+20wt% slag+various activators with 4wt% $Ca(OH)_2$

$Ca(OH)_2$ 의 첨가량이 늘어남에 따라 KS의 경우에는 ettringite의 생성량이 조금씩 늘어나는 것으로 나타나 슬래그의 반응이 진행되고 있는 것을 볼 수 있었다(Fig. 16). 또한 AKS나 AS의 경우, 4%의 수화 7일에서는 9.2, 8.9로 비교적 낮은 값을 나타내고 있지만, X선 회절분석(Fig. 17, 18) 및 DTA 분석결과(Fig. 19)에서는 ettringite가 생성되었음이 확인되었다. 이러한 결과는 비록 AKS 및 AS를 사용한 계에서 수용액의 pH는 비교적 낮지만, $Ca(OH)_2$ 무침가 보다 첨가할 경우가 무수석고-슬래그계에서 pH 증가에 따른 슬래그의 반응이 다소 진행되는 것으로 보여진다. 그러나 슬래그-석고계에서 ettringite의 활발한 생성은 적어도 pH 12이상이어야 한다는 보고¹⁰⁾와는 pH가 상당히 차이가 있기 때문에 ettringite의 많은 양이 생성되지 못한 것으로 생각된다.

4. 결 론

위와 같은 무수석고-고로슬래그계의 수화실험에서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 500°C로 하소한 무수석고의 경우 1일이 경과하면서 이미 수화반응이 거의 완료되어진 것처럼 나타났고, 슬래그의 반응은 거의 일어나지 않은 것으로 보였다.
2. 700°C의 경우, 초기에는 K_2SO_4 의 수화가 가장 빨랐으며, 반응 3일이 경과하면서 부터는 $Al_2(SO_4)_3$ 의 촉진 효과가 가장 크게 나타났다.
3. Ettringite의 생성은 K_2SO_4 첨가의 경우 수화 7일 부터 약간 나타났으며, $Al_2(SO_4)_3$ 및 $AlK(SO_4)_2$ 계에서는 $Ca(OH)_2$ 4% 첨가시 확인되었다.

REFERENCES

- 1 日本石膏石灰學會編, 石膏石灰ハンドブック, pp.116, 技報堂(1980).
- 2 日本窯業協會編, 窯業工學ハンドブック, pp.1619, 技報堂(1976).
- 3 村上惠一, 花田光雄, "天然無水石膏의 수화に關する研究" 石膏と石灰, No. 8, 3 (1953).
- 4 永井彰一郎, 關谷道雄, "無水石膏系プラスチックの研究(第 3報)," 石膏と石灰, No. 16, 19(1955).
- 5 村上惠一, 田中弘文, "合成無水セッコウによるキーンセメントの製造," 石膏と石灰, No. 50, 22(1961).
- 6 M. Singh, S.S Rehsi und C.A. Taneja, "Entwicklung eines Phosphatgips-Anhydrits" Zement-Kalk-Gips, 34(11), 595(1981).
- 7 山田保, 渡邊誠, "無水セッコウ의 수화と吸濕に對する摩碎二水セッコウ의 促進作用" 石膏と石灰, No. 193, 21(1984).
- 8 Michel Murat, 飯田貴也譯 瀬戶山克己要約 "硫酸カルシウムの構造, 結晶化學と反應性(V)," 石膏と石灰,

- No. 162, 29(1979).
9. 宋宗澤, 大門正機, 近藤連一, "NaOH 자극에 의한 고로수쇄슬래그의 수화반응" 요업학회지, **17**(3), 158~162 (1980).
10. M. Daimon, J.T. Song, A. Nishita, O. Yamaguchi, C. E .Kim, "Change in Liquid Composition During the Hydration of Granulated Blastfurnace Slag in the Presense of Calcium Sulfate," Gypsum & Lime, No. 178. 24~29 (1982).