

## NaOH 刺戟에 의한 高爐水碎 슬래그의 水和反應

宋宗澤\* 大門正稜\*\* 近藤連一\*\*  
(金剛中央研究所\*, 東京工業大學\*)  
(1980年 8月 30日 接受)

### Hydration of Granulated Blast Furnace Slag in the Presence of NaOH

Chong-Tak Song\*, Masaki Daimon\*\* Renichi Kondo\*\*  
Central Research Institute, Keum Kang LTD.\*  
Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology\*\*  
(Received August 30, 1980)

#### ABSTRACT

The experiments of suspension hydration were performed in the mixtures of slag and water or NaOH solutions which were made up with a liquid/solid ratio of 10. The liquid phase of the suspension was chemically analysed and discussed.

When slag was in contact with water, CaO component was released from slag grains into the solution. The amounts of SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> liberated in the solution were very low as compared with CaO, for the impermeable coating of SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-rich gel was formed on the surface of slag grains. The hydration was considered to be inhibited by this impermeable coating.

The weak hydraulic property of slag was based on slowly released CaO and dissolved Na, K components which increased pH in the solution.

#### 1. 緒 論

高爐 슬래그는 急冷되어 유리화되면 活性을 띠고, 물에서는 불충분하지만 알칼리성물질 또는 황산염이 존재하면, 이것들이 刺戟劑로서 作用하여 水和反應이 진행되면서 硬化한다. 이 성질이 소위 潛在水硬性 (Latent hydraulic property)이다. 高爐슬래그는 粉碎하여 물을 넣고 공기를 遮斷하여 放置해 두면 오랜 시일 동안에 잘 硬化하므로 自硬性을 가진다고도 말할 수 있다. 이와같은 약한 自硬性은 積極적으로 이용되는 일이 있으며, 예를 들면 踏盤用에 徐冷슬래그가 주로 사용되고 있다. 그러나 水碎슬래그가 堆積中에 固結해버리는 등

의 문제도 일어나고 있다.

슬래그-NaOH系는 슬래그의 水和反應速度가 큰 系들 중에서 가장 단순한 系이다<sup>1)</sup>. Ca(OH)<sub>2</sub> 및 CaSO<sub>4</sub>가 刺戟劑로서 뿐만 아니라 重要的 反應物임에 對하여, NaOH는 단순한 刺戟劑로서의 役割을 하고 있으며, 슬래그의 水和機構를 밝히기 위하여서는 가장 適合한 系로 생각된다.

본 연구에서는 슬래그-NaOH系에 着目하여 물-固體比가 비교적 높은 조건으로 水和反應의 실험을 行하였다. 슬래그의 水和機構를 밝히는 것을 目的으로 抽出液相의 分析과 固相變化를 解析하였다.

2. 實驗 方法

실험에 사용된 슬래그분말은 Blaine值가 3,700cm<sup>2</sup>/g으로, 化學組成은 CaO 42.08%, SiO<sub>2</sub> 33.85% MgO 7.27% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 13.09% 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 特級試藥을 사용했다.

슬래그와 물 또는 NaOH 수용액을 물/固體比가 10이 되도록 클리어틸렌시합관속에 넣어, 20°C의 恒溫槽에서 試驗管을 회전하면서 水和시켰다. 水和試料는 각각 所定 시간에 도달한 후 곧 여과하였다. 이액은 바로 pH를 측정하고 다음과 같은 方法으로 化學分析을 行하였다.

CaO는 NN지시약회색분말을 사용하는 EDTA 滴定<sup>3)</sup>, SiO<sub>2</sub>는 silicomolybdic acid(靑色)에 의한 比色法<sup>4)</sup>, 또는 molybdenum blue에 의한 比色法<sup>5)</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 pyrocatechol violet에 의한 比色法<sup>6)</sup>, Na<sub>2</sub>O는 熒光分光法을 이용했다. 固相은 아세톤을 사용하여 水和를 증지시키고, 60°C에서 1日間 건조하여 X線回折分析, DTA-TG 등에 의하여 水和生成物의 同定을 行하였다.

3. 實驗 結果

슬래그-H<sub>2</sub>O系에 따른 液相濃度의 測定結果를 Fig. 1에 나타내었다. 3일이내는 변화가 거의 없고, 그 後

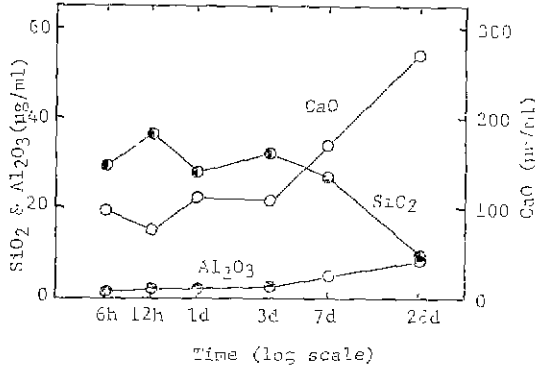


Fig. 1 Changes of CaO, SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> concentrations with processing time in the hydration of slag at 20°C, W/S=10

相濃度는 CaO가 107µg/ml, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.5µg/ml, SiO<sub>2</sub> 33 µg/ml 정도이다. CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 系狀體圖<sup>7)</sup>에서 칼슘 실리케이트水和物 (C-S-H)의 飽和溶解度는 CaO 107 µg/ml에서 SiO<sub>2</sub> 19µg/ml이다. 3일 이후, CaO 濃度가 서서히 높아짐에 따라 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度도 약간씩 올라가

Table 1. Changes of pH values in the hydration of slag at 20°C (W/S=10)

Time \ NaOH	0	0.03N	0.3N
1h		12.61	13.58
3h		12.60	13.57
5h(6h)	(11.12)	12.60	13.57
12h	11.0	12.50	13.51
1d	11.17	12.53	13.53
3d	11.17	12.37	13.46
7d	11.63	12.32	13.46
28d	11.47	12.56	13.53

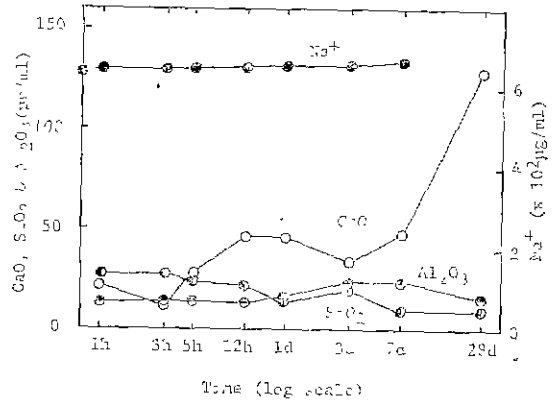


Fig. 2 Changes of CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Na<sup>+</sup> concentrations with processing time in the hydration of slag —0.03N NaOH system at 20°C, W/S=10

고 있다. 한편, SiO<sub>2</sub> 濃度는 내려가는 경향이 있다. X線回折法에서는 28日까지 水和反應生成物의 存在를 確認할 수 없었다. 또 水和3일후에 液相中의 Na이온 농도를 측정한 바 5.2ppm이었다. 液相의 pH는 Table 1에서 보는 바와 같이 슬래그-H<sub>2</sub>O系에서는 서서히 상승하는 경향이 있었다.

슬래그 3g을 0.03N 및 0.3N NaOH 30ml 中에서 水和反應시켰을 때의 液相濃度變化를 Fig. 2와 3에 표시하였다. NaOH 존재하에서는 CaO농도는 낮게 지배된다. 한편, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 SiO<sub>2</sub>의 농도는 슬래그-H<sub>2</sub>O系와 비교할 때 1시간부터 상당히 높은 값을 보여주고 있다. 또 NaOH 농도가 높은 경우 (0.3N)에는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 1日까

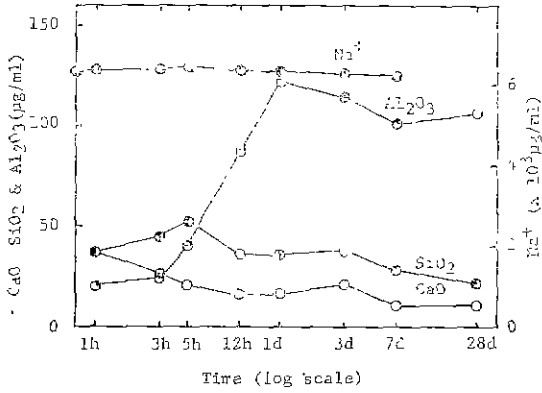


Fig. 3 Changes of CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Na<sup>+</sup> concentration with processing time in the hydration of slag - 0.3N NaOH system at 20°C W/S=10

지 매우 증가한다. Na이온농도의 변화는 거의 인정할 수 없었다. NaOH에 의한 刺戟의 경우에는, Na 이온이 슬래그를 공격해서 반응을 促進시키지만, 그 자신은 반응에 의해 消失되지 않는 것을 알 수 있다. 이것은 Voionovitch와 Dron<sup>2)</sup>의, NaOH는 슬래그를 刺戟할때 觸媒로서만 作用한다는 報告와 일치하고 있다. Table 1에서 보는바와 같이 液相의 pH도 거의 변화하지 않는다. X線回折分析에 의하면, NaOH 0.03N 용액중의 반응에서는 水和3일부터, 0.3N일때는 水和12時間부터 低結晶性矽酸鹽리케이트 水和物의 回折피크가 測定되었다.

마이크로熱天秤에 의한 측정결과 700°C까지의 重量減少 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 이 값은 水和反應에

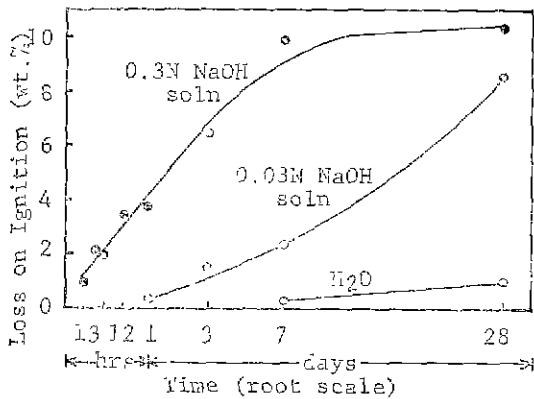


Fig. 4 Changes of ignited loss with processing time at 700°C

다른 結合水量 또는 反應量의 가늠이 될 것으로 생각된다. 高濃度의 NaOH 용액중에서는, 슬래그와 溶液이 접촉한 직후 부터 격렬한 반응이 시작되는 것을 알 수 있고 低濃度 용액중에서는 서서히 반응을 하지만, 28일후에는 상당히 반응이 진행되고 있다. NaOH가 첨가되지 않은 경우에는 반응이 매우 늦다.

CaO와 SiO<sub>2</sub>의 농도변화를 CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 系狀態圖<sup>7)</sup>에 CaO와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 농도변화를 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O 系狀態圖<sup>8)</sup>에 표시하면, Fig. 5와 같이 된다. 水溶液중에서

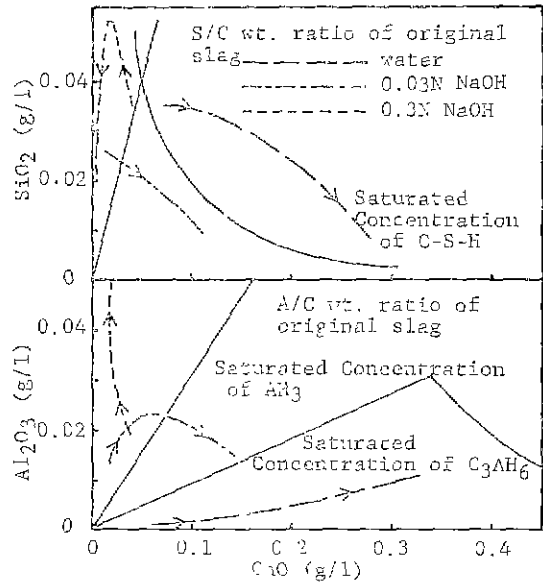


Fig. 5 Changes of CaO, SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> concentrations on the phase equilibrium diagram in CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O and CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O systems

의反應에서는 1일후 液相상의 CaO:SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>重量比는 거의 3.1:1.0:0.06이 된다. 원래의 슬래그중 이것들의 비가 1.2:1.0:0.4인 것에 비하면, CaO 성분이 다른 것보다 매우 빨리 溶出하고 있는 것을 알 수 있다. 즉 슬래그는 물과 접촉하면 처음에는 주로 Ca<sup>2+</sup>를 溶出하고, 물트 부터 H<sup>+</sup>를 받아 들어 準安定한 被膜(Acid hydrates)을 形成하고 溶解는 중지되지만, 알카리성 용액에서는 被膜中の 실리카, 알루미늄나 成分이 용해되어 나오므로 液相中の CaO 농도가 높아질에 따라 水和反應이 서서히 일어나기 시작한다고 생각된다. 즉 高爐水碎 슬래그가 Ca(OH)<sub>2</sub> 또는 황산염등의 刺戟에 의하지 않고서도, 수용액중에서 水和生成物이 生成될 수 있지만 그 반응은 매우 늦다.

NaOH 溶液의 低濃度 (0.03N)의 경우에는 슬래그

-H<sub>2</sub>O系와 비교할때 CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 狀態圖上에서 CaO 농도가 낮은 것 외에는 類似한 變化를 하고 있다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 水溶液中에서 거의 溶出하지 않았으나 이 溶液中에서는 상당한량이 溶出되어 있다. NaOH농도가 높아지면 (0.3N), 水溶液 혹은 저농도 (0.03N)용액의 결과와는 매우 다른 傾向을 보여주고 있다. 이 것은 液相濃度의 變化는 未反應슬래그로부터의 溶出速度와 反應生成物의 析出速度의 差에 의해 일어나는 것이고, NaOH 농도가 높으면 양자모두가 매우 빠르기 때문에 液相濃度가 다른 系들보다 복잡한 變化를 나타낸 것으로 생각된다.

#### 4. 考察

알카리를 첨가하지 않는 경우에는, CaO의 溶出이 우선적으로 일어나고, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成分으로 가득찬 層이 슬래그表面에 형성되어 진다고 생각되지만, Fig. 5에 의하면 SiO<sub>2</sub>에 비해서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 특히 溶出하기 어렵다는 것을 알 수 있다.

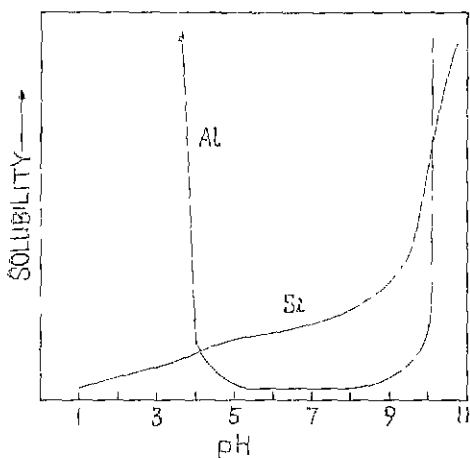


Fig. 6 Changes of solubilities of SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with pH

Al은 兩性元素이고 Fig. 6<sup>9)</sup>에 표시한 것과 같이 酸, 알카리 양쪽에서 잘 용해되며, SiO<sub>2</sub>도 高알카리쪽에서 높은 溶解度를 나타낸다. Fig. 6에 의하면 양성분은 pH 11부근에서는 상당히 높은 溶解度를 갖고 있다. 매우 미세한 콜로이드 粒子로 된 SiO<sub>2</sub> gel은 高 pH領域에서는 높은 溶解度를 나타내지만 이것을 Sodium aluminate 水溶液으로 處理해서 입자표면의 결합에 Al原子를 참가시키면, 重合의 結合력이 크게 되어 알카리에 의한 解重合에 대한 저항력을 발생한다고 알려져 있다<sup>10)</sup>. 슬래그표면의 生成層에 있어서도 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>양

성분이 공존하기 때문에 비교적 안정한 生成層으로 되어 있다고 생각된다. 이 점에 관해서는 원래의 슬래그의 유리 構造등과 관련시킨 상세한 연구를 진행해 나갈 필요가 있다.

高爐슬래그가 나타내는 약한 非硬質은 슬래그로부터 CaO 성분이 서서히 溶出하는 것에 의한 pH 상승이 주원인으로 생각된다. 그러나 슬래그중에 포함된 소량의 Na, K이온등이 溶出해서 약한 非硬質을 촉진하는 것도 충분히 있을 수 있는 것으로 생각된다. 본 실험에서는 NaOH를 첨가하지 않은 水溶液의 경우, 液相中の Na<sup>+</sup>농도는 약 5ppm이었다. 이 같은 저농도용액 (0.03N)중 Na<sup>+</sup>농도의 약 100분의 1에 상당하고 있다. 따라서 만약에 본 실험조건의 100분의 1량의 물 (W/S=0.1)을 사용할때 동량의 Na<sup>+</sup>가 溶出한다면, 저농도용액에서의 결과와 같은 속도로 슬래그의 水和反應이 진행될 것이다.

이와같은 현상은 보통의 상태에서는 일어나지 않을 것으로 생각되지만, 다음과 같은 경우에는 비교적 쉽게 일어날 수 있을 것이다.

- 1) 堆積中の 슬래그의 상부로 부터 물이 슬래그중의 可溶性成分을 녹여 씻어서 밑으로 흘러 내려가는 경우
- 2) 슬래그로부터 可溶性成分을 溶出した 물이 그 후 蒸發濃縮된 경우

3) 슬래그중에 냉각속도가 충분히 크지 않아서 可溶性成分이 溶出하기 쉬운 부분이 존재할 경우

만약에 본 실험조건의 1000분의 1량의 물 (W/S=0.01)을 사용할때 동량의 Na<sup>+</sup>가 溶出된다면 본 실험의 고농도 溶液에서의 경우와 같은 급속한 水和反應이 진행될 것으로 생각된다. 슬래그의 水和時, Na는 반응에 관여하지 않고, 따라서 소외되지 않으므로 슬래그로부터 한번 溶出하여 液相으로 방출한 Na<sup>+</sup>는 水和反應의 刺戟劑로서 계속 作用하는 것으로 생각된다.

#### 5. 結論

高爐水淬슬래그를 증량비로 10배량의 물 또는 NaOH 수용액중에서 水和反應實驗을 行하여, 抽出溶液을 주로 化學的方法으로 分析하여 解析한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 슬래그는 물과 접촉하던 CaO 성분이 우선적으로 溶出하고 슬래그表面이 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 성분으로 가득찬 非晶質生成層으로 덮혀, 그 후 反應의 進行을 阻害한다.

(2) 表面生成層은 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 양성분이 공존하기 때문에 pH 11 정도의 알카리성하에서도 안정화하고 있다고 생각되지만, 원래의 슬래그의 유리 構造와도 관련

서킨 상세한 연구를 진행할 필요가 있다.

(3) 슬래그가 나타내는 약한 自硬性은 서서히 溶出되는 CaO 성분에 의해서 液相의 pH가 상승하는 것에 起因한다.

(4) 슬래그로부터 溶出되는 Na, K 등의 알칼리성 분도 슬래그의 自硬性의 原因인 것으로 생각된다.

引 用 文 獻

1) 近藤連一, 宋宗澤, 後藤誠史, 大門正機, “種々の 刺激劑による高炉水砕スラグの溶在水硬性”, 鉄と鋼, 65(13), 1825 (1979)  
 2) I. A. Voinovitch and R. Drou. “Effect of various activators on the hydration of granulated slag (in French)”, *Silic. Ind.*, 41, 209 (1976)  
 3) 上野景平, “キレート滴定法”, p. 227, 南江堂(1967)  
 4) 岩崎岩次, 樽谷俊和, 桂敦, 下島光, “珪酸の比色

定量法について”, 分析化学, 2, 210 (1953)  
 5) 青木文雄, “血液中の珪素の比色定量法”, 日本化学会誌, 72, 310 (1951)  
 6) A. D. Wilson and G. A. Seargant, “The Colorimetric Determination of Aluminum in Minerals by Pyrocatechol Violet,” *Analyst*, 88, 109 (1963)  
 7) E. P. Flint and L. S. Wells, “Study of the System CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O at 30°C and of the Reaction of Water on the Anhydrous Calcium Silicates,” *J. Res. NBS*, 12, 751(1934)  
 8) A. Percival and H. F. W. Taylor, “Monocalcium Aluminate Hydrate in the System CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O at 21°”, *J. Chem. Soc.*, 2629 (1959)  
 9) 小坂文子, “火山温泉地域における岩石の変質現象について”, 地熱, No. 17, 65 (1968)  
 10) 井上勝也訳 (G. Alexander著), “シリカと珪”, p. 32, 102, 110, 東京化学同人 (1971)