

불산석고-고로슬래그계의 수화반응

송종택 · 고상열 · 노재성*

단국대학교 재료공학과

*충남대학교 화학공학부

(1998년 7월 8일 접수)

Hydration in the System of Fluorogypsum-Blast Furnace 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 8, 1998)

요 약

불산석고-고로슬래그계의 수화반응을 조사하기 위하여, 불산석고에 20 wt.% 슬래그를 첨가한 양을 100%로 해서 촉진제로는 K_2SO_4 , $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16\sim 18H_2O$, $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 를 사용하여 물/고체비율 0.45로 수화반응을 시킨후 재령 1, 3, 7일의 경화체에 대하여 압축강도와 결합수량의 측정, XRD, DTA 및 SEM에 의해서 수화생성물의 확인과 관찰을 하였다. 그 결과 $K_2SO_4 < Al_2(SO_4)_3 < AlK(SO_4)_2$ 순으로 촉진효과가 컸으며, 특히 $AlK(SO_4)_2$ 계에서는 재령 3일에서 석고의 반응률이 약 85%로 이때 압축강도는 약 200 kgf/cm^2 의 강도를 보였다. 그리고 $AlK(SO_4)_2$ 계에서만 ettringite의 생성이 확인 및 관찰되었다.

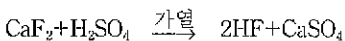
ABSTRACT

The hydration for the system of fluorogypsum and 20 wt.% blast furnace slag was investigated at liquid/solid ratio of 0.45 for 1, 3 and 7 days by using 3 kinds of accelerators such as K_2SO_4 , $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16\sim 18H_2O$ and $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. After curing the hardened specimen was characterized by the compressive strength, the content of combined water, XRD, DTA and SEM. It was found that the activating effect was increased in the order of $K_2SO_4 < Al_2(SO_4)_3 < AlK(SO_4)_2$. The combined water was determined to be 85% and the compressive strength of 200 kgf/cm^2 was obtained after 3 days of curing for the $AlK(SO_4)_2$ accelerator. And also it was found that the ettringite was observed only in the $AlK(SO_4)_2$ system.

Key words : Fluorogypsum, Hydration, Blastfurnace slag, Compressive strength, Combined water

1. 서 론

형광석을 부유선풀어서 얻어지는 고순도의 정선된 형광석에 진한 황산을 작용시키면,



의 반응이 일어나서 불산과 석고가 생성된다. 이 석고는 불용성의 II형 무수석고이다.¹⁾ 현재, 국내에서 부생되는 불산무수석고는 주로 고로 슬래그 시멘트의 응결 지연제로만 사용되고 있다. 따라서 좀 더 부가가치가 높은 유효이용의 일환으로서 무수석고 플라스터 등의 개발이

요구되고 있다. 왜냐하면 이러한 플라스터는 self-leveling 바닥재²⁾로 사용될 수 있기 때문이다.

이러한 관점에서부터 필자들은 무수석고-고로슬래그계의 수화반응에서 초기에는 K_2SO_4 의 경우 수화가 가장 빨랐으며, 반응 3일후 부터는 $Al_2(SO_4)_3$ 의 촉진효과가 가장 크게 나타난 결과를 얻었다.³⁾

따라서, 본 연구에서는 상기 결과를 토대로 하여 불산석고에 염기성반응제인 고로슬래그를 사용한 계에다 촉진제인 K_2SO_4 (이하 KS), $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16\sim 18H_2O$ (이하 AS), $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (이하 AKS) 및 $Ca(OH)_2$ 를 첨가해서 불산석고의 수화반응에 대해 압축강도를 중심으

로 검토하였다.

2. 실험

2.1. 원료

본 실험에서 사용한 불산석고는 울산화학에서 불산 생산시 나오는 부산물이며, 고로슬래그(이하 슬래그라고 함)는 제철 생산시 부산되는 슬래그를 물로 급냉하여 얻은 것이다. 이들 원료의 화학조성을 Table 1에 나타내었다.

분말X선 회절분석(Fig. 1)으로부터 불산석고는 II-CaSO₄인 것을 알 수 있었으며, 슬래그는 비정질인 것을 확인하였다. 또한, 불산석고는 평균입경이 10.61 μm로 작은 입자들이 응집된 형태로 나타났으며, 슬래그의 평균입경은 8.27 μm인 것을 사용하였다. 반응촉진제로 KS, AS, AKS 및 Ca(OH)₂는 1급시약을 사용하였고, 수화반응을 정지시키기 위하여 사용한 아세톤도 1급시약을 사용하였다. Table 2는 본 실험에서 조제한 시편의 배합비를 나타낸 것이다.

2.2. 실험방법

105°C에서 2시간 건조시킨 불산석고에 슬래그 20 wt.%를 첨가하여 100으로 한 시료에다 물 또는 촉진제 수용액을 45%로 하여 10분간 혼련한 후, 2×2×2 cm 몰드에 Table 2 배합비의 페이스트를 넣어 시편을 만들었다. 제조된 시편은 25°C, 50%의 상대습도를 유지하고 있는 항온항습기에서 1일 경과후에 탈형을 하였다. 각

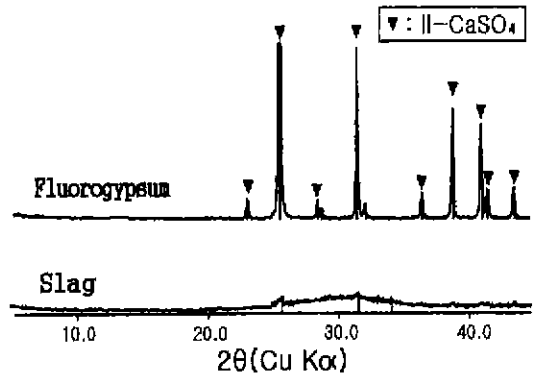


Fig. 1. XRD patterns of fluorogypsum and blast furnace slag.

시편은 1, 3, 7일간 재령별로 수화 경화시킨 다음 압축강도를 측정하였다. 시편의 일부는 아세톤으로 수화정지시킨 후, 45°C로 건조시켜 항량으로 한 다음 결합수량의 측정과 수화생성물의 확인 및 관찰의 시료로 사용하였다. 그 실험 과정을 Fig. 2에 나타내었다.

2.2.1. 압축강도의 측정

25°C, 50% 상대습도를 유지하고 있는 항온 항습기에 1, 3, 7일간 양생시킨 시편을 load cell이 부착된 프레스(CARVER, INC. Model C)를 이용하여 강도시험을 행하였다.

2.2.2. 결합수량의 측정

전보³⁾와 같은 방법으로, 아래와 같이 계산하여 경화체의 결합수량을 계산하였다.

Table 1. Chemical Compositions of Fluorogypsum and Blast Furnace Slag (wt.%)

| Materials | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ | K ₂ O | Na ₂ O | Ig-loss |
|--------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----------------|------------------|-------------------|---------|
| Fluorogypsum | 0.26 | 0.08 | 0.10 | 41.78 | 0.67 | 56.35 | - | - | 0.24 |
| Blast furnace slag | 33.4 | 15.6 | 0.8 | 42.9 | 6.3 | | 0.45 | 0.22 | -0.8 |

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

| Sample No. | Fluorogypsum | Blast furnace slag | Activators | | | Ca(OH) ₂ |
|------------|--------------|--------------------|------------|-----|-----|---------------------|
| | | | KS | AS | AKS | |
| 1 | 100 | - | 1.4 | - | - | - |
| 2 | 100 | - | - | 2.5 | - | - |
| 3 | 100 | - | - | - | 3 | - |
| 4 | 80 | 20 | 1.4 | - | - | - |
| 5 | 80 | 20 | - | 2.5 | - | - |
| 6 | 80 | 20 | - | - | 3 | - |
| 7 | 80 | 20 | 1.4 | - | - | 3 |
| 8 | 80 | 20 | - | 2.5 | - | 3 |
| 9 | 80 | 20 | - | - | 3 | 3 |

(KS; K₂SO₄, AS; Al₂(SO₄)₃, AKS; AlK(SO₄)₂)

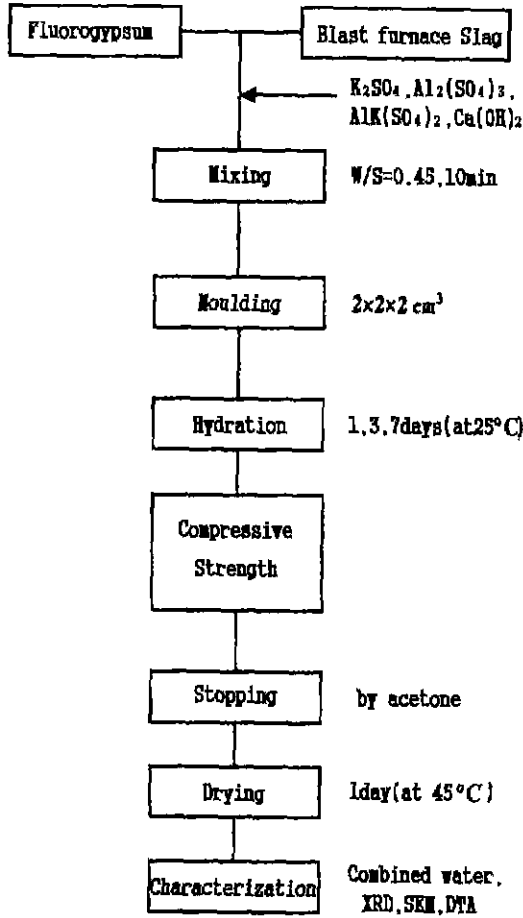


Fig. 2. Flow chart for experimental process.

$$\text{결합수량(wt.\%)} = \frac{a-b}{b \times \frac{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O의 분자량}}{\text{CaSO}_4의 분자량}}$$

- a: 45°C에서 건조시킨 시료의 무게(g)
- b: 시료를 350°C에서 30분간 가열한 후의 무게(g)

윗식은 어디까지나 무수석고의 결합수량을 나타내는 식으로, 무수석고가 완전히 수화했을 경우의 이론결합수량은 20.9%로 된다. 무수석고-고로슬래그계의 경화계에서는 이수석고이외의 수화물도 생성될 것으로 예상되나, 이계의 결합수량은 상기 계산치보다 작은 것으로 생각할 수 있다.

2.2.3. 수화생성물의 확인 및 관찰

XRD 분석 및 열분석에 의해 수화생성물을 확인하였으며, 수화경화체의 미세구조 및 수화생성물의 관찰은 SEM으로 하였다.

3. 실험 결과

3.1. 압축강도

불산석고에 촉진제를 사용하여 수화반응 시킨 경우, Fig. 3에서 보여지는 것과 같이 KS나 AS를 사용했을 때는 수화반응 7일까지 거의 강도발현을 못하고 있다. 그러나 AKS를 사용한 하였을 경우는 KS나 AS와는 달리 1일에는 40 kgf/cm²의 강도를 나타내다가 그후 서서히 증가하여 재령 7일에는 약 95 kgf/cm²까지 이르렀다.

한편, 열기성반응제인 슬래그를 첨가한 계에서는 전반적으로 슬래그가 첨가되어지지 않은 경우보다 압축강도

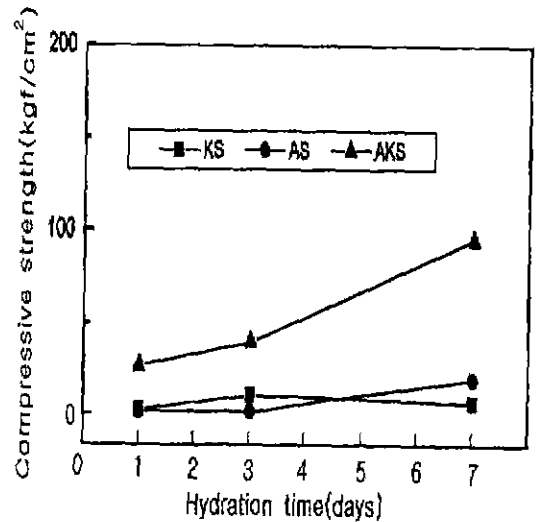


Fig. 3. Compressive strength of hardened paste in the system of Fluorogypsum-Activators.

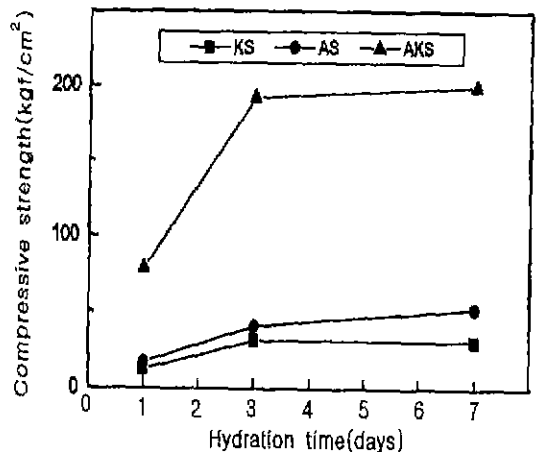


Fig. 4. Compressive strength of hardened paste in the system of Fluorogypsum-Slag (20 wt.%)-Activators.

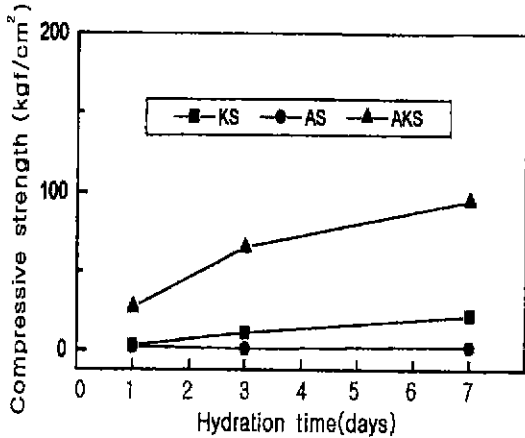


Fig. 5. Compressive strength of hardened paste in the system of Fluorogypsum-Slag (20 wt.%)-Activators- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (3 wt.%).

가 높아지는 것으로 나타나고 있다(Fig. 4). 특히 AKS의 경우에는 다른 계들에 비해 재령 1일에 74 kgf/cm^2 , 재령 3일에 198 kgf/cm^2 로 급격한 강도의 증가를 나타내었다.

반면에 불산석고-슬래그-촉진제계에다 슬래그의 수화를 좀더 촉진시키기 위하여 알칼리분위기를 만드는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 첨가한 경우(Fig. 5)에서는 오히려 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 첨가하지 않은 계보다 훨씬 강도 발현이 낮았으며, 불산석고+촉진제의 경우와 비슷한 경향을 보였다.

이상의 불산석고+촉진제계, 불산석고-슬래그-촉진제계 및 불산석고-슬래그-촉진제- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 계의 압축강도의 결과로부터 앞으로는 가장 높은 강도를 발현하는 불산석고-슬래그-촉진제계를 선정하여 결합수량과 수화생

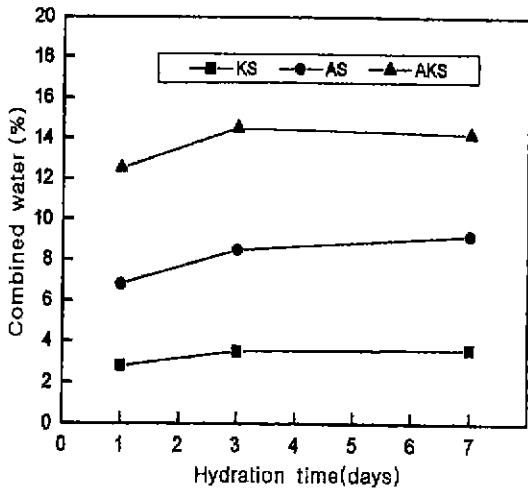


Fig. 6. Amounts of combined water in the system of Fluorogypsum-Slag (20 wt.%)-Activators.

성물의 특성을 검토하였다.

3.2. 결합수량

Fig. 6은 불산석고+슬래그+촉진제계의 결합수량을 나타낸 것이다. 결합수량에 있어서도 강도의 경우와 마찬가지로 KS계에서는 수화가 서서히 진행되고 있었으

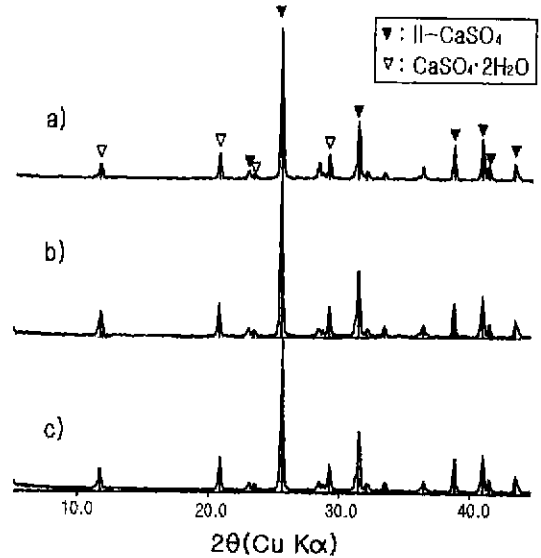


Fig. 7. XRD patterns of hydrated specimens in the system of Fluorogypsum-Slag (20 wt.%)-Activator (K_2SO_4 1.4 wt.%). (a) 1 day, (b) 3 days and (c) 7 days.

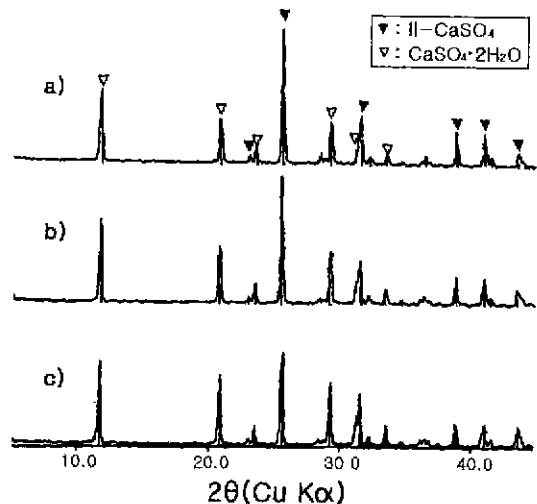


Fig. 8. XRD patterns of hydrated specimens in the system of Fluorogypsum-Slag (20 wt.%)-Activator ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 2.5 wt.%). (a) 1 day (b) 3 days and (c) 7 days.

며, AS계의 경우는 KS계보다 절대적인 결합수량은 높으나 경향은 유사하게 나타나고 있고 재령 7일에서 약 10% 정도의 결합수량값을 나타내고 있다.

그러나, AKS계에서는 재령 3일에 결합수량은 14.3%를 보이고 있다. 이 때, 슬래그의 수화가 거의 진행되지 못하였다고 가정하였을 경우, 무수석고의 수화는 이론 결합수량의 약 85%에 이르고 있다.

따라서 각 촉진제의 활성화효과는 $KS < AS < AKS$ 순으로 나타낼 수 있으며, 강도의 결과와 동일한 경향을

보여 주고 있다.

3.3. 수화생성물

불산석고+슬래그+촉진제계의 수화생성물을 확인하기 위하여 XRD 분석을 한 것을 Fig. 7, 8 및 9에 나타내었다. 모든 계에서 이수석고의 생성피크는 커지고 있으며,

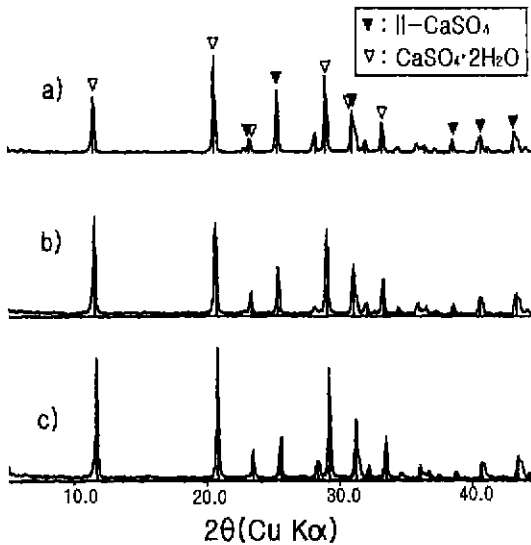


Fig. 9. XRD patterns of hydrated specimens in the system of Fluorogypsum-Slag (20 wt.%) - Activator ($\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$ 3 wt.%). (a) 1 day, (b) 3 days and (c) 7 days.

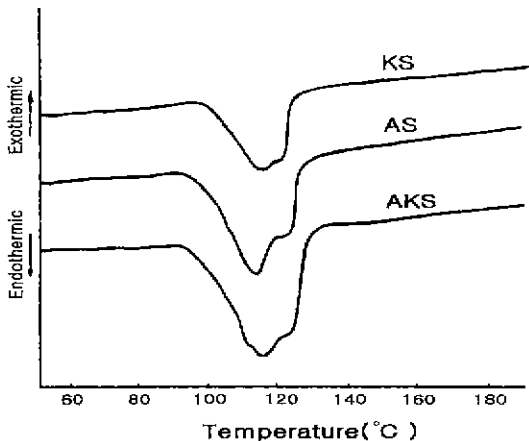


Fig. 10. DTA curves of hydrated specimens in the system of Fluorogypsum-Slag (20 wt.%) - Activators for 7 days.

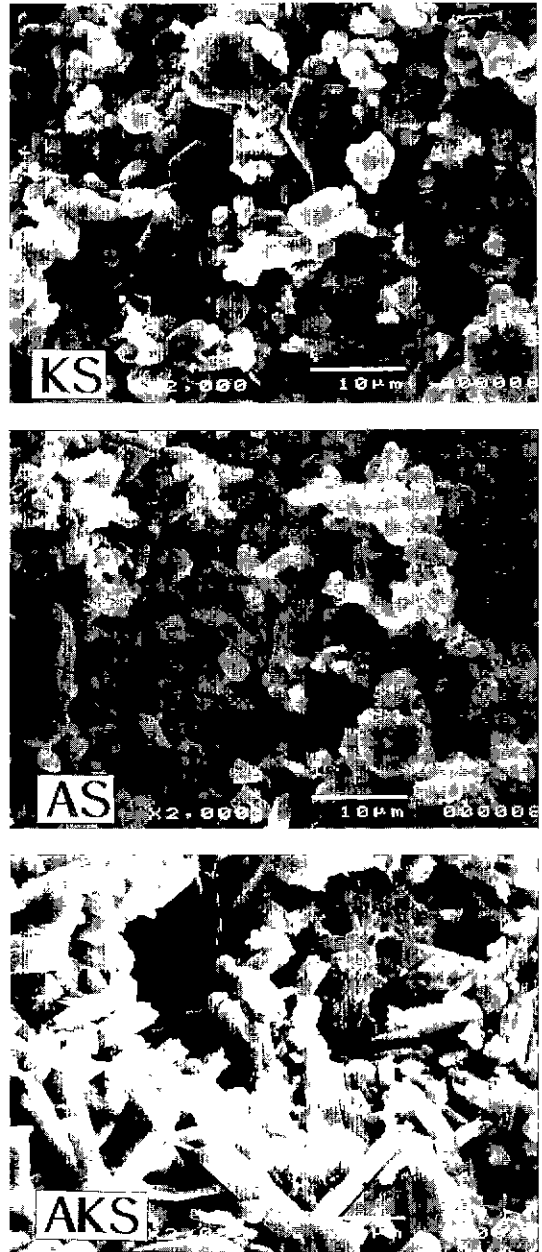


Fig. 11. SEM photographs of hydrated specimens in the system of Fluorogypsum-Slag (20 wt.%) - Activators for 7 days.

상대적으로 무수석고의 피크는 작아지고 있다. AKS를 사용한 경우(Fig. 9), 초기의 재령 3일까지 이수석고의 생성량은 큰 폭으로 증가하고 있으며, 재령 3일 이후에는 무수석고의 감소폭이 작은 것으로 보아 초기의 수화반응이 빠르게 진행되고 있는 것을 알 수 있다. 이것은 압축강도 및 결합수량의 결과와 같은 경향을 나타내고 있다.

불산석고-슬래그-촉진제계에 대해 재령 7일의 열분석 결과를 Fig. 10에, SEM 관찰한 것을 Fig. 11에 나타내었다. DTA 열분석에서도 AKS를 사용한 계에서 가장 많은 이수석고의 생성에 의한 흡열피크로 보아 수화반응이 가장 크게 진행되었던 것을 확인할 수가 있었다.

특히, XRD 분석에서는 나타나지 않았으나, AKS계의 약 110°C의 흡열피크 왼쪽부분에 ettringite로 생각되는 피크가 나타나고 있으며, Fig. 11의 SEM 사진에서도 주상의 이수석고 결정기운데 약간의 침상의 ettringite가 보여지고 있다.

4. 고 찰

불산석고+촉진제계보다도 불산석고+슬래그(20 wt.%)+촉진제계가 압축강도가 더 높게 나타나고 있는 것은 슬래그가 염기성 반응체로서의 역할을 하고 있는 것으로 생각되고 있다. 그러나 본 실험에서도 전보³⁾의 무수석고(천연석고를 하소해서 얻어진 것)-고로슬래그의 수화실험결과와 마찬가지로 슬래그의 수화가 거의 진행되지 못한 것으로 나타나고 있다.

이와 같이 슬래그의 수화가 거의 진행되지 못하여, 첨가한 슬래그의 반응량이 아주 적다고 가정하고 무수석고가 100% 수화했을 때를 기준으로 해서 결합수량을 계산하여 보면, 재령 3일에서 석고의 반응률이 AKS 약 85%로, KS 약 20%, AS 약 50%에 비교해서 가장 크게 나타났다. 또한, 이때 AKS계는 198 kgf/cm²의 높은 강도를 보였다.

일반적으로 II-CaSO₄의 수화경화메카니즘은 무수석고가 액상중으로 용해하여 이수석고의 결정이 석출하여 수화경화가 진행되는 것으로 되어 있다.⁴⁾ 여기에서 슬래그가 초기에 Ca²⁺ 이온을 용출하여 이수석고의 생성을 도와주고, 또한 골재로서의 역할을 하여 높은 강도를 나타낸 것으로 생각된다.

불산석고-슬래그-촉진제계에 Ca(OH)₂가 3 wt.% 첨가된 경우에는 ettringite가 활발히 생성하는 영역인 pH 12 이상⁵⁾이 되지 못하고, Keene's cement에 Ca(OH)₂를 혼합할 경우 응결시간은 지연되고 강도는 저하한다는 결과와 일치하고 있다.⁶⁾

불산석고-슬래그-AKS계에서 가장 높은 압축강도와 결합수량을 나타내었는데, XRD 분석에서는 이수석고와

무수석고 피크만이 보였으나, DTA 분석 및 SEM 관찰에서는 재령 1일부터 극히 소량의 침상의 ettringite의 생성을 확인할 수 있었다.

이러한 결과는 무수석고 플라스터에서 응결촉진제 가운데 칼륨염반이 가장 유효하다⁶⁾는 것과 일치하고 있다. 그러나, 전보³⁾에서 초기에는 KS계의 수화가 가장 빠른 것과 반응 3일 후 부터는 AS가 촉진효과가 가장 높게 나타난 것과 비교해서 본 실험에서 AKS가 촉진효과가 높았던 결과가 나타난 것은 출발원료가 틀려 상이한 결과가 나타난 것으로 생각된다.

5. 결 론

이상의 불산석고-슬래그계에 3종류의 촉진제 {K₂SO₄, Al₂(SO₄)₃, AlK(SO₄)₂}를 첨가한 수화경화체의 실험에서 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 불산석고계, 불산석고+슬래그계 및 불산석고-슬래그-Ca(OH)₂계 중에서 불산석고+슬래그계가 가장 높은 강도를 나타냈다.
2. K₂SO₄ < Al₂(SO₄)₃ < AlK(SO₄)₂순으로 촉진효과가 컸으며, 특히 AlK(SO₄)₂계에서는 재령3일에서 석고의 반응률이 약 85%로 이 때 압축강도는 약 200 kgf/cm²의 강도를 보였다.
3. AlK(SO₄)₂계에서만 ettringite의 생성이 확인 및 관찰되었다.

감사의 글

본 연구는 1999년도 단국대학교 대학 연구비 지원에 의하여 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. 日本石膏石灰學會編, 石膏石灰 핸드북, pp. 93, 技報堂 (1980)
2. 이종열, 오희갑, 손형호, "Self-levelling제에서 무수석고의 기능과 역할," 제5회 석고석회심포지움, 57 (1996).
3. 송종택, 고상열, 노재성, "무수석고-고로슬래그계의 수화반응," 요업학회지, 34(8), 861-869 (1997)
4. 笠井順一, 花田光雄, 田所考夫, 中原萬次郎, "可溶性無水석고의 수화構造," 石膏와 石灰, No. 51, 71 (1961).
5. M. Daimon, J. T. Song, A. Nishita, O. Yamaguchi and C. E. Kim, "Change in Liquid Composition During the Hydration of Granulated Blastfurnace Slag in the Presence of Calcium Sulfate," Gypsum & Lime, No. 178, 24 (1982).
6. 日本石膏石灰學會編, 石膏石灰 핸드북, pp. 114-116, 技報堂 (1980).