

By-pass Dust를 첨가한 혼합 시멘트의 수화 및 기계적 특성

Hydration and mechanical properties of Blended Cement added Bypass dust

성진욱* 나종윤** 김창은*** 이승현**** 이봉한*****
김수룡***** 류한웅*****
Seong, Jin Wook Rha, Chong yoon Kim, Chang-Eun Lee, Seung Heun
Lee, Bong Han Kim, Soo Ryong Ryu, Han Eung

ABSTRACT

This study was conducted to confirm the effect of bypass dust on the hydration and mechanical properties of the cement pastes and mortar obtained from ordinary Portland cement (OPC), OPC-slag and OPC-fly ash system.

The rate of heat evolution is accelerated with the content of By-pass Dust(BD). total heat evolution increased because alkali-chlorides activated the hydration of blended cement.

Compressive strength and bound water content show maximum value at 5wt% By-pass Dust(BD) on each curing time in ordinary Portland cement and slag blended cement. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ content of Ordinary Portland Cement increased as the content of BD and curing time. In blended cement, the formation of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is active at early hydration stage. By pozzolanic reaction, the content of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is decreased as curing time goes by. According to the BD content stable chlorides complex of Friedel's salt ($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) is created. Due to the hydration activation effect of chlorides and alkali we observed Type II C-S-H, which developed into densest microstructure.

1. 서론

종래의 시멘트 분야에 관한 연구는 주로 시멘트의 성능 향상을 위한 고 기능화, 고성능화에 초점을 맞추어 왔었다. 반면 본 연구는 재활용 측면에서의 시멘트의 활용 방안을 찾고자 한다.

- *연세대학교 세라믹공학과 대학원 석사과정
- **연세대학교 세라믹공학과 대학원 박사과정
- ***정회원, 연세대학교 세라믹공학과 교수
- ****정회원, 군산대학교 재료공학과 부교수
- *****쌍용양회 중앙연구소 환경자원 연구실 실장
- *****쌍용양회 중앙연구소 환경자원 연구실 부장
- *****쌍용양회 중앙연구소 환경자원 연구실 연구원

즉 환경 공해의 주 요인이었던 시멘트 킬른을 없애고 소각로와 환경 폐기물을 이용하여 새로운 시멘트 킬른을 만들고자 하는 것이다. 그러나 문제가 되는 것은 원료인 환경 폐기물에는 다량의 알칼리와 염화물이 함유되어 있어 시멘트 킬른과 제조 공정 상에 농축되어 시멘트 품질에 영향을 미칠 수 있게 된다. 따라서 시멘트 재활용 시스템에서 이와 같은 휘발성 물질을 제거하기 위한 보조 장치인 bypass precipitator가 필요하게 되는데 이로부터 발생하는 kiln dust가 또 다른 환경 문제를 야기 시키는 것이다. 그러므로 집진 장치로부터 발생하는 kiln dust를 재활용하는 방안이 선결 과제라 할 수 있다.

시멘트 제조 공정 상에 발생하는 kiln dust는 bypass dust, filter dust, exhaust dust로 나눌 수 있다. 이 가운데 bypass dust는 시멘트 킬른의 inlet 부위에 설치되어 시멘트 킬른으로부터 발생하는 휘발성 물질을 주로 포집하는 bypass precipitator로부터 발생하는 dust를 말한다. 한편 bypass dust는 다량의 염화물과 알칼리를 함유하고 있어서 시멘트 킬른에 coating되어 설비를 부식시키고 저융점 반응 생성물의 형성, 소성 온도의 불균일성 등과 같은 공정상 문제를 일으키게 된다. 본 연구에서는 시멘트 킬른에서 발생하는 BD를 세 가지 시멘트 시스템(OPC, OPC+SLAG, OPC+FLY ASH)에 첨가하여 혼합 시멘트의 수화 특성 및 기계적 특성에 미치는 영향을 검토한 후 그 사용 가능성 여부를 알아보려고 하였다.

2. 실험

2.1 사용 재료

시멘트는 1종 보통 포틀랜드 시멘트(1종 OPC, ASTM TYPE I)을 사용하였고 슬래그는 고로 수쇄 슬래그(Blast Furnace Granulated Slag : BFGS)를 사용하였고 플라이 애쉬는 정제 플라이 애쉬(class F)를 사용하였다.

BD는 kiln의 inlet 부위에서 뽑아낸 kiln dust에 KCl을 첨가하여 Cl 함량을 5wt%로 제조하여 사용하였다. 그림 1과 2에 각 원료의 입도 분포와 XRD 결과를 나타내었다. BD 평균 입경은 1종 OPC보다 약간 컸으며 입도는 넓게 분포하였다. 시멘트 구성 광물외에 α -SiO₂, Ca(OH)₂, CaCO₃ 등으로 구성되어 있었다.

2.2 배합 설계

1종 OPC, 1종 OPC + SLAG, 1종 OPC + FLY ASH 의 세가지 시스템에 BD의 첨가량에 따라 15개의 조성을 기본조성으로 하였다. 그 조성을 표2에 나타내었다.

표2 원료 조성 표

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
Cement	100	99	97	95	93	70	69	67	65	63	90	89	87	85	83
Slag						30	30	30	30	30					
Fly-Ash											10	10	10	10	10
BD	0	1	3	5	7	0	1	3	5	7	0	1	3	5	7
Cl content	0	0.05	0.15	0.25	0.35	0	0.05	0.15	0.25	0.35	0	0.05	0.15	0.25	0.35

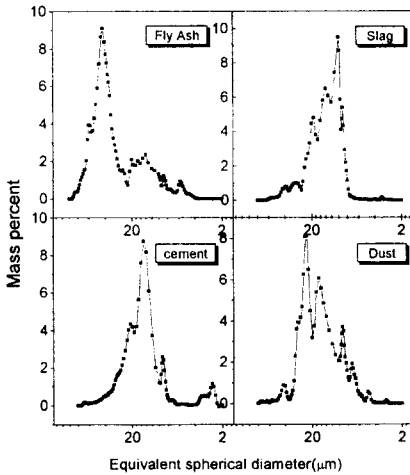


Fig.1 Particle size distribution of starting materials

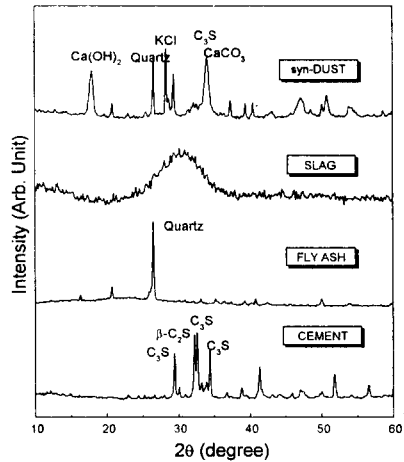


Fig.2 XRD patterns of starting materials

2.3 시편 제조

paste 시편은 먼저 원료를 적량한 후 24시간 건식 혼합한 후 증류수를 시멘트 물 비(w/s)가 0.5가 되도록 첨가한 후 2분간 습식 혼합하였다. 지름이 30mm 높이가 45mm의 cylindrical P.E bottle 에 50g 씩 주입하여 밀봉한 후 20℃로 유지된 incubator에서 양생 일까지 보관하였다. 각 재령 일에서 탈형하여 수화정지를 시키기 위하여 acetone-alcohol에 48시간 침적시킨 후 꺼내어 60℃건조기에서 항량이 될 때까지 건조시킨다. 압축 강도 측정을 위한 모르타르 시편은 KSL5109 에 따라 5×5 mold로 제조하여 24시간 후 탈형하여 강도 측정일 까지 상대 습도 100%, 20℃ incubator에서 습윤 양생하였다.

2.4 분석

2.4.1 Conductive Calorimetry, Thermal Analysis

측정 조건은 온도 23℃, 습도60%이었고 Tokyo Rico Co. Ltd의 6점식 Calorimeter를 사용하였다. 시간에 따른 수화에 미치는 염소의 영향을 알아보기 위해 각 1시간과 72시간인 경우의 수화 발열량을 비교 검토하였다. 물과 시멘트 입자의 충분한 접촉을 위하여 시멘트와 물 비는 1:1로 하였다. 각 재령 일의 시편을 분쇄 후 110℃에서 24시간 건조한 후 3g을 정량한후 1000℃에서 열처리 한 후 정량 하여 강열 감량을 구하였다. 3회의 평균값으로부터 조성 및 재령에 따른 결합 수량을 계산하였다.

2.4.2 XRD(X-ray Diffraction), Micro structure

1,3,7,28일 재령 시편을 Scanning Electron Microscope(JSM-5400, JEOL Co)를 사용하여 각 시편의 염화물 함량에 따른 시멘트의 미세 구조와 수화물에 미치는 영향을 파피 단면으로 살펴보았다. X선 회절 분석은 Rigaku사 X-ray Diffractometer D-Max/IIIcX를 이용하여 1,3,7,28일 시편에 대하여 측정하였고 측정 조건은 30kV-15mA Cu target ($\lambda=1.5415$). Ni filter를 사용하였고 scanning speed 2°/min, 1000cps로 측정하였고 각 재령 일에 따른 수화물의 변화를 관찰하였다.

2.4.3 압축 강도

각 재령일 별로 UTM으로 압축 강도를 측정 한 후 시편은 acetone-alcohol에 수화 정지를 위해 24시간 침적시킨 후 60℃로 48시간 건조한 후 밀봉하여 건조하였다. 압축 강도 값은 인가된 하중에 각 시편의 단면적을 나누어 계산하였고 총5개의 값 중에 최대값과 최소값을 제외한 나머지 값을 평균하여 압축 강도 값을 구하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 Conductive Calorimetry, 열 분석

1종 OPC에 BD를 첨가한 경우의 수화발열곡선을 그림3에 나타내었다. BD첨가로 제2피크의 발열시간

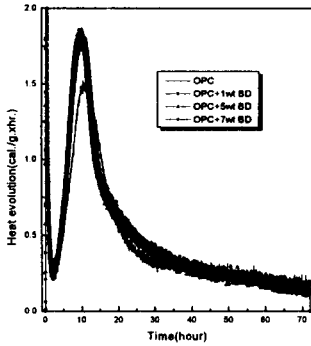


Fig.3 Heat evolution curves of ordinary Portland cement added Bypass Dust

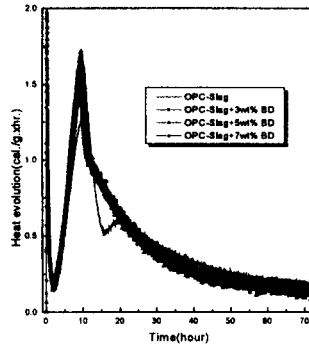


Fig.4 Heat evolution curves of Slag blended cement added Bypass Dust

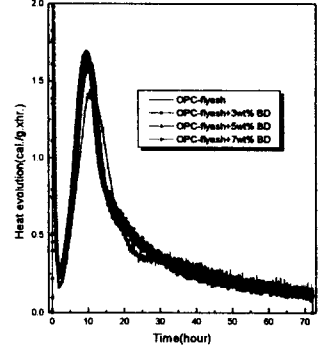


Fig.5 Heat evolution curves of Fly ash blended cement added Bypass Dust

이 앞당겨졌고 그 크기와 총 발열량도 증가하였다. 이는 BD내의 염화물 이온이 Alite 수화를 촉진시켰기 때문이라고 여겨진다. 즉 Alite의 수화 촉진 작용은 초기에 형성된 수화물의 생성 피막을 통해 OH⁻와 Cl⁻의 상호 확산에 의해 Alite의 수화가 촉진된다는 것으로 알려져 있다. 그림4와5에서 혼합 시멘트(OPC+SLAG, OPC+FLY ASH)의 수화 발열 속도는 BD의 첨가량이 증가할수록 수화 발열 곡선의 유도기가 감소하고 제2피크가 앞당겨지기 시작했다. 즉, 1종OPC와 혼합 시멘트의 경우 둘 다 수화 발열 속도에 있어서 유사한 경향을 나타내었다. 이로써 혼합 시멘트의 혼합체에 의한 수화 지연 현상을 방지하는데 BD의 역할을 기대할 수 있게 되었다.

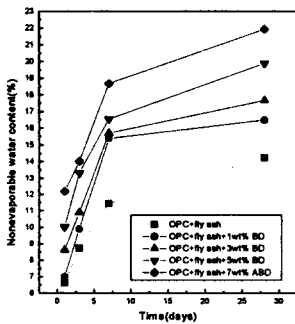


Fig.6 Nonevaporable water content of OPC-fly ash system

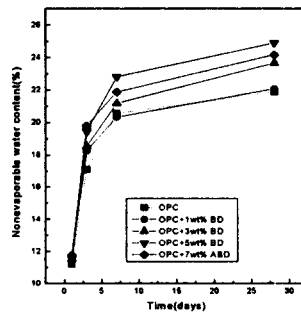


Fig.7 Nonevaporable water content of OPC system

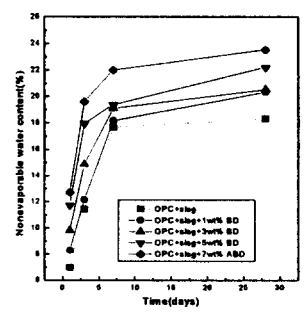


Fig.8 Nonevaporable water content of OPC-slag system

강열 감량에 따른 결합 수량의 결과를 그림6-그림8에 나타내었다 1종OPC의 경우 5wt% BD에서 증가하다가 7wt% BD에서 감소하였고 혼합시멘트(OPC+SLAG, OPC+FLY ASH)의 경우 BD첨가량이 증가함에 따라 결합 수량은 증가하였다.

3.2 XRD(X-ray Diffraction), 미세 구조

BD의 첨가에 따른 수화물의 생성 변화와 첨가하지 않은 경우의 변화를 그림9와 그림10에 각각 나타내었다.

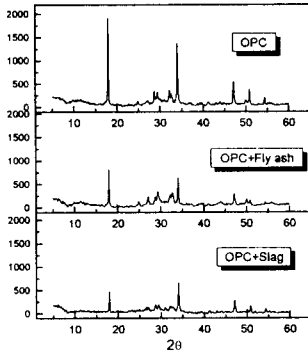


Fig. 9 XRD patterns of 28 days hydrated specimens

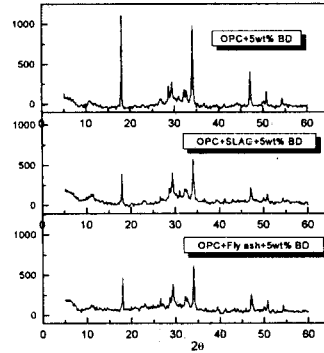


Fig. 10 XRD patterns of 28 days hydrated specimens

전체적으로는 수화물 생성 변화에 큰 차이가 없었지만 혼합 시멘트(OPC+SLAG, OPC+FLY ASH)에 BD를 첨가한 경우에는 $Ca(OH)_2$ 수화물 생성량이 감소하는 경향을 나타내었다.

사진1은 재령 7일에서의 시멘트 경화체의 미세구조를 나타낸 것이다, BD 5wt% 첨가 시 미세구조는 벌집 모양의 TYPE-II형의 C-S-H가 나타난다. TYPE-II형의 C-S-H는 염화칼슘 첨가 시나 고온 양생 시 나타나는 미세구조로 이러한 수화물이 공극을 채워 치밀한 미세 구조를 형성한다.

혼합 시멘트(OPC+SLAG, OPC+FLY ASH)의 경우 BD무 첨가시 혼합재의 수화 지연으로 인해 미세 구조가 잘 발달하지 못하였고 사진2에서는 BD 5wt% 첨가 시는 BD가 슬래그의 자극제로 작용하여 슬래그 표면에 TYPE I과 TYPE II C-S-H 수화물이 발달된 치밀한 미세 구조가 관찰되었다. OPC+FLY ASH 시스템에서는 BD가 첨가되지 않은 경우에는 TYPE I C-S-H가 관찰되었다. 그러나 BD 5wt% 첨가 시는 TYPE I과 TYPE II C-S-H 가 형성되어 치밀한 미세 구조가 형성되었다.



사진1 OPC+5wt%Bypass Dust Type II C-S-H predominate

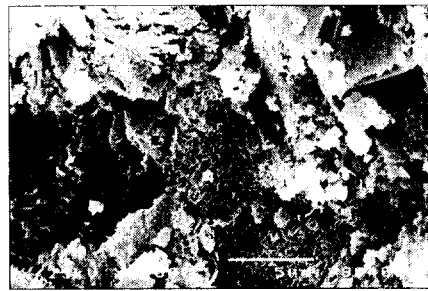


사진2 OPC+Slag+5wt%Dust Type II C-S-H predominate

3.5 압축 강도(기계적 특성)

1종 시멘트와 혼합 시멘트를 비교 시 초기 강도에 있어서는 1종 시멘트가 더 높게 나타났으나 장기 재령 후의 강도는 혼합시멘트가 장기간에 걸쳐 수화 반응이 서서히 진행하여 반응을 지속하게 되어 1종 시멘트 보다 더 높은 값을 나타내게 된다. 1종 OPC와 혼합 시멘트(OPC+SLAG)에서는 재령 일에 따라 BD 5wt% 첨가 시 압축 강도 값이 최대였고 플라이 애쉬 혼합 시멘트는 3~5wt%에서 최대 값을 얻을 수 있었다. BD 무 첨가 시와 비교해 보면 1종 OPC의 경우에는 1.4배 슬래그 혼합 시멘트는 1.6배 그리고 플라이 애쉬 시멘트는 1.2배 증가하였다. 위와 같은 강도 증가 원인은 KCl에 의한 Alite수화 촉진 효과라고 볼 수 있다.

한편 BD 7wt% 첨가시 강도 저하는 Alite 표면으로부터 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 용해되므로 칼슘 규산염 수화물의 핵 형성이 억제되어 지연 효과가 나타나는 것으로 생각되어진다. 혼합 시멘트(OPC+SLAG)에서는 BD 5wt%첨가 시 보통 28일 이후에는 1종 OPC보다 강도가 증진되는 현상이 나타나는데 이는 슬래그의 잠재 수경성이 BD에 의해 촉진되어 기공이 C-S-H와 같은 수화물로 채워지면서 강도가 증진되었기 때문이다. 고로 수쇄 슬래그에 물을 첨가하면 칼슘 이온이 용출하여 슬래그 표면에 투수성이 안좋은 ASH6의 막을 형성한다. 이 막이 슬래그 입자 표면의 물의 침투와 이온의 용출을 억제하기 때문에 수화는 더 이상 진행되지 않는다. 그러나 BD내의 알칼리와 KCl은 수화초기부터 OH이온이 슬래그에 흡착하여 유리 구조를 파괴시켜 SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO 의 용출을 촉진시킨다. 따라서 액상 중의 각 이온의 농도를 증가시켜 수화물을 석출시키는 작용을 하므로 강도가 증진된 것으로 생각되어진다. 그림 11에서 28일 강도는 그림12에서 7일 강도와 유사한 경향을 나타내었고 또한 BD를 첨가한 시멘트는 혼합재와 상관없이 1종 OPC보다 강도 증진 효과가 있었다.

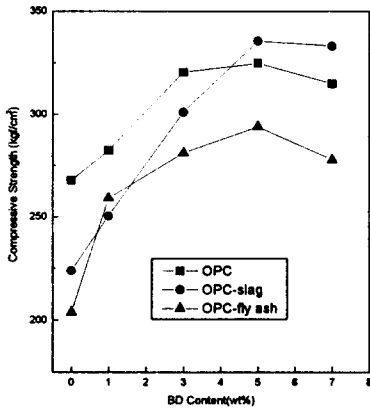


Fig. 11 Compressive Strength of 28 days hydrated specimens

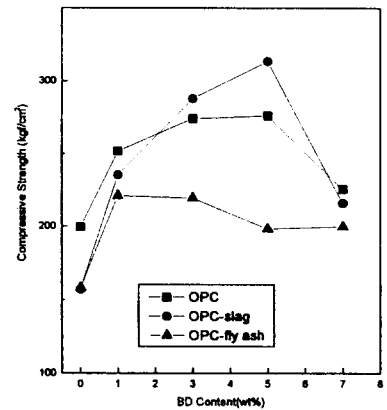


Fig. 12 Compressive Strength of 7 days hydrated specimens

4. 결론

kiln precipitator에서 나오는 부산물인 kiln dust를 이용하여 1종 OPC와 혼합 시멘트 (SLAG, FLY ASH)의 수화반응특성과 기계적 물성 변화를 알아보았다.

그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) BD 첨가로 인한 수화 발열 피크가 1종 OPC와 거의 유사하게 나타나 BD가 혼합재의 수화 지연 현상을 억제 할 수 있다는 가능성을 기대할 수 있었다.
- 2) BD를 첨가 시 혼합 시멘트의 미세 구조는 첨가하지 않은 경우와 비교하였을 때 치밀한 미세구조를 가진 벌집 모양의 TYPE II C-S-H 수화물이 관찰됨으로써 미세 구조 개선을 통한 강도 증진 효과를 예측하게 하였다.
- 3) 압축 강도는 위에서 살펴본 미세 구조와 수화 발열 곡선에서 예측한대로 BD 첨가 시 혼합시멘트의 28일 강도가 1종 OPC 보다 우수하게 나타났으며 혼합 시멘트에서 BD 최적 사용량은 5wt 이었다.

참고 문헌

1. Andrea Croft, "Concrete for the Next Millenium", Concrete, July/August, pp18-19, 1997.
2. N. L. Thomas, "Corrosion Problems in Reinforced Concrete : why accelerators of cement hydration usually promote corrosion of steel", J. Mater. Sci. Vol.22, pp3328-3334, 1987.
3. W. Jiang, M. R. Silsbee and D. M. Roy "Similarities and differences of microstructure and macro properties between Portland and blended cement." Cem. and Con. Res., Vol.27, No.10, pp1508-1509, 1997.
4. N.B. Singh, K.N. Bhattacharjee and A.K. Shukla " Effect of Alkali By-pass dust on the Hydration of granulated Blast furnace slag Blended Cement ", Cem. and Con. Res., Vol.25, No.4, pp1508-1509, 1996.
5. M.A. Sanjuan, "Formation of Chloroaluminates in calcium aluminate cements cured at high temperatures and exposed to chloride solution", J. of Mate. Sci., Vol.32, pp 6209-6210, 1997.
6. A.K. Suryavanshi and R. Narayan Swamy, "Stability of Friedel's salt in Carbonated Concrete Structural elements", Cem. and Con. Res., Vol.26, No.5, pp733-738, 1996.
7. Claus K. Larsen and Josef Tritthart, "Effect of Temperature on Chloride Ingress and Chloride Binding in Hardened Cement Paste", Proc. of the 10th Inter. Cong. on the Chem. of Cem. Gothenburg Sweden, Vol.4, pp4 iv069, June 1997.
8. N. Tsuyuki, S. Suzuki and J. Kasai "Effect of sea water on calcium monosulfate hydrate containig amino acid", Proc. of the 9th Inter. Cong. on the Chem. of Cem., Vol.4, pp322-328, 1995.
9. M. Kawamura, O. A. Kayyali and M. N. Haque "Effect of Flyash on pore solution composition in calcium and sodium chloride-bearing mortars", Cem. and Con. Res., Vol.18, pp770-773, 1988.
10. 中村明則, 坂井悦郎, 熊田哲也, 大場陽子, 矢野豊彦, 大門正機, " エーライトの水和に及ぼす塩化カリウムの影響", 日本化学會誌, No.6, pp434-435, 1998.
11. 坂井悦郎, 中村明則, 二戸信和, 大場陽子, 矢野豊彦, 大門正機, " 鹽素を含有したカルシウムケイ酸塩の水和", 日本化学會誌, No.5, pp373-377, 1997.