

제지 슬러지 애쉬 고로슬래그 미분말로 혼합치환한 시멘트가 모르타르에 미치는 영향

The Influences of Cement Mortar Replaced by Paper Sludge Ash and Blast Furnace Slag

소 병 현*
Byoung-Hyun So

이 주 나**
Ju-Na Lee

박 찬 수***
Chan-Su Park

ABSTRACT

Paper sludge ash was assured as material of a sort of pozzolan. For the reason of fluidity decrease caused by the strong absorption of paper sludge ash and the decrease of compressive strength in case of using over30% replacement by the weight of cement, paper sludge ash is not suitable for blending material. Therefore, it is necessary to find proper replacement ratios between paper sludge and blast furnace slag to insure compressive compensation and appropriate slump. Accordingly, as varied the blending ratios of paper sludge and blast furnace slag, testing mortar was made.

This study was aimed to investigate the possibility of using blending replacement of paper sludge ash and blast furnace slag throughout compressive test, flow test, SEM(Scanning Eletron Microscope), MIP(Mercury Intrusion Porosity test), and TG-DTA(Thermal analysis) .

1. 서론

근대에서 현대에 이르러 무분별한 자원의 채취와 오 남용, 이에 따른 산업폐기물의 급속한 증가로 인한 심각한 환경오염문제가 국가적인 처리과제로 대두되고 있다. 이중 폐이퍼 슬러지애쉬는 제지 공장에서 공정과정 중 발생하는 펄프 슬러지를 소각 처리한 폐기물로 그 원료가 되는 펄프는 94년도 228만 ton에서 99년도 298만 ton으로 계속적으로 증가하고 있다.

이에 배출되는 폐이퍼 슬러지애쉬의 처리는 현재에도 거의 90% 이상 소각 매립에 의존하고 있다. 이러한 폐기물의 경우에 2002년도 환경부 자료인 제2차 국가폐기물관리 종합계획에 따르면 2000년에 비

* 정회원 충북대학교 건축공학과 석사과정

** 정회원 충북대학교 건축공학과 박사수료

*** 정회원 충북대학교 건축공학과 교수, 공학박사

하여 20%감축하는 것을 목표로 하고 있다. 이에 페이퍼 슬러지애쉬의 건설재료로의 재활용 방안으로 인공 경량골재제조, 시멘트 혼화재료로의 재활용방안 등이 연구되고 있으나 강한 흡수성으로 인한 유동성의 저하와 다량 치환 시 나타나는 강도의 저하 등의 이유로 단일치환 재료로는 장점이 없다고 보고되고 있다. 따라서, 본 연구에서는 강도 보상과 슬럼프치를 확보하기 위하여 고로슬래그 미분말과의 혼합치환방안을 모색하고 적정 배합비를 도출하고자 한다.

2. 실험계획 및 방법

2.1 사용재료

본 실험에서 사용된 결합재는 보통포틀랜드시멘트이며, KS 5201 규격품인 국내 S사 시멘트를 사용하였고 혼화재로는 K 제철소에서 발생하는 것을 고로 슬래그 미분말과 국내 H 제지사에서 배출되는 정제된 페이퍼 슬러지애쉬를 사용하였으며 그 화학 물리적 성질은 표1에 표시되어있다.

표 1 사용재료의 물리화학적 성질

성분	명칭	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	SO ₃ (%)	Ig.loss (%)	Specific Gravity	Blaine (cm ² /g)
	Blast Furnace Slag	32.16	15.29	0.56	42.02	6.14	2.96	0.75	2.92	4400
	Paper sludge Ash	30.85	19.79	0.94	39.75	4.23	0.62	0.10	2.86	4300

2.2 배합

표 2 배합표

Symbol	W/(C+B) (%)	고로 슬래그(%)	제지 슬러지 애쉬(%)	시멘트 (%)	결합재: 골재 중량비
OPC	48.5%	0	0	100	1:2.45
S45		45	0	55	
S40		40	0	60	
S35		35	0	65	
S30		30	0	70	
SP45		45	5	50	
SP40		40	10	50	
SP35		35	15	50	
SP30		30	20	50	
P5		0	5	95	
P10		0	10	90	
P15		0	15	85	
P20		0	20	80	

S : 고로슬래그 미분말 P : 페이퍼 슬러지애쉬

모르타르의 표준 배합은 KS L 5105(수경성 시멘트 모르타르의 압축강도 시험방법)에 의하여 결합재와 골재의 비율은 1 : 2.45 가 되도록 중량비로 하고 골재는 표준사를 사용하였다. 기공구조가 변화할 가능성을 생각하여 KS L 5105에 의하여 물 결합재비를 48.5%로 고정하였고 따로 혼화제는 첨가하지 않았다.

본 연구는 시멘트에 고로슬래그 미분말(이하 S)과 페이퍼 슬러지애쉬(이하 P)를 혼합 치환한 모르타르의 특성을 알아보기 위하여 고로슬래그 미분말계열(이하 S계열)시험체는 단위 시멘트 중량의 30%에서 45%까지 5% 간격으로 증가 시켰고, 페이퍼 슬러지애쉬계열(이하 P계열) 시험체는 5%에서 20%까지 5%간격으로 증가 시켰다. 20%이상에서는 급격한 플로우의 손실 때문에 의미가 없다고 판단되어 더

이상 치환하지 않았다. 마지막으로 이 두 혼화재료를 혼합 치환한 시험체(이하 SP계열)는 전체 치환량을 단위 시멘트 중량의 50%로 유지하면서 각 혼화재료의 비율을 5%간격으로 달리하여 배합하였다.

2.3 플로우 및 압축강도 시험

플로우 시험은 KS L 5105에 의하여 실시하였으며 압축강도 시험은 5×5×5 cm 의 강도 시험용 몰드를 사용하여 성형 후 3일, 7일, 28일 표준양생한(20℃±2℃ 수중양생) 공시체에 대하여 50ton 용량의 U.T.M(만능 시험기)을 각각 예상강도에 맞춰 5ton, 10ton, 25ton으로 세팅하여 강도를 측정하였다.

2.4 수화 생성물의 관찰

각 시험체의 수화반응 및 수화 생성물의 관찰을 위하여 재령별(3일, 7일, 28일)로 파쇄한 시험체 파편을 하루이상 아세톤 침지(수화정지)시켜, SEM분석, 기공분석(MIP), 열분석(TG-DTA)을 실시하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 플로우(Flow)값

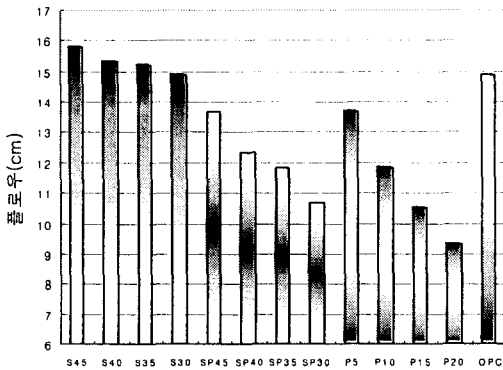


그림1 플로우값

시험체의 플로우 값은 그림 1과 같다. S(고로슬래그 미분말) 계열의 시험체는 치환율 30%에서 45%까지 OPC 시험체에 비해서 계속적으로 증가하는 추세를 보이고 있는데 이것은 고로슬래그 미분말의 불투수성 산화피막 형성에 의한 윤택작용의 효과로 사료된다. P(페이퍼 슬러지애쉬)계열 시험체의 플로우치는 5%에서 20%로 갈수록 급격히 떨어지고 있음을 볼 수 있는데 이는 강한 흡수성으로 인한 것으로 더 이상의 치환은 의미가 없다고 판단되었다. 이 두가지의 혼화재료를 혼합 치환한 SP(고로슬래그+페이퍼 슬러지애쉬) 계열은 P의 흡수성에도 불구하고 S에 의한 약간의 유동성의 증가효과가 플로우치를 보상한 것으로 사료된다.

3.2 압축강도

표 3 압축강도

시험체	고로슬래그(%)	페이퍼슬러지애쉬(%)	시멘트(%)	압축강도(kg/cm ²)		
				3일	7일	28일
OPC	0	0	100	198	271	365
S45	45	0	55	141	254	405
S40	40	0	60	170	253	403
S35	35	0	65	179	273	403
S30	30	0	70	171	262	394
SP45	45	5	50	157	259	390
SP40	40	10	50	157	272	406
SP35	35	15	50	163	284	412
SP30	30	20	50	178	296	421
P5	0	5	95	177	262	367
P10	0	10	90	183	238	335
P15	0	15	85	198	256	343
P20	0	20	80	207	263	359

초기재령에서 강도를 좌우하는 것은 역시 포틀랜드 시멘트의 양이라는 것이 나타났다. 시멘트량이 많은 OPC와 P계열의 시험체가 가장 압축강도가 높게 나타났는데 이것은 초기 수산화 칼슘의 생성량이 많다는 것으로도 말할 수 있다. P계열 시험체는 여기에 약간의 포졸란 반응과 페이퍼 슬러지의 흡수특성에 의해 다른 시험체들에 비해 물시멘트비가 적기 때문에 공극률이 줄어들어 P20 시험체의 경우 압축강도가 가장 높게 나타난 것으로 판단된다.

S계열의 경우 초기 3일 재령에서는 치환량이 많을수록 강도가 적게 나타나는데 7일, 28일로 갈 수록 생성되는 수산화칼슘에 의한 고로슬래그 미분말의 포졸란 반응에 힘입어

OPC 시험체의 강도를 상회하고 있다.

SP계열 시험체의 경우 가장 혼화제의 치환율이 높아 기타 다른 실험체에 비해서 초기 3일 재령시 강도가 낮을 것으로 예상했지만 이 역시 P의 흡수특성에 의해 상대적인 물시멘트비가 낮아짐에 힘입어 S 계열 시험체의 강도를 상회하고 있고 7일과 28일에서도 많은 치환량에 따른 포졸란 반응의 활성화가 주된 강도상승 요인으로 보인다.

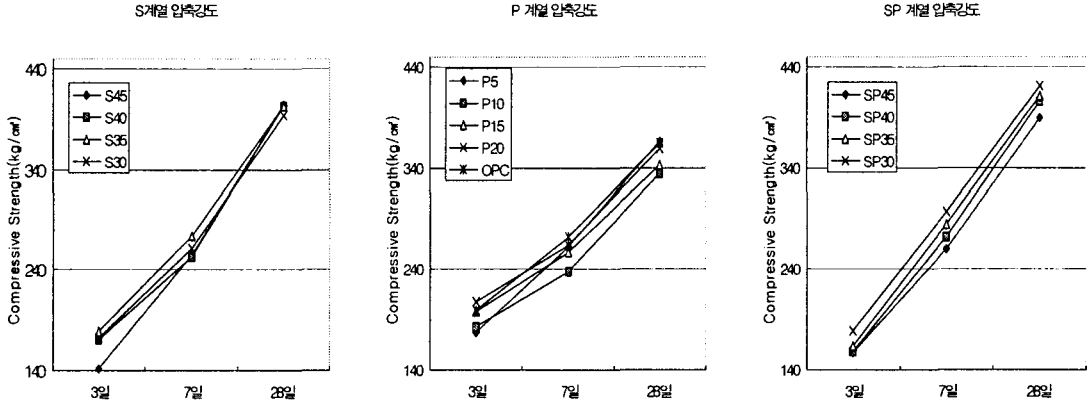


그림 2 시멘트 모르타르 압축강도 시험 결과

3.3 SEM(주사형 전자현미경사진)

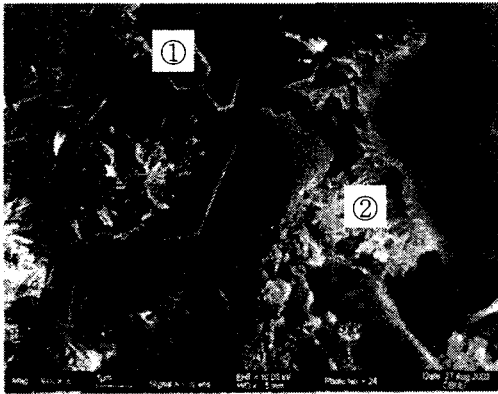


사진 1 7일재령 OPC

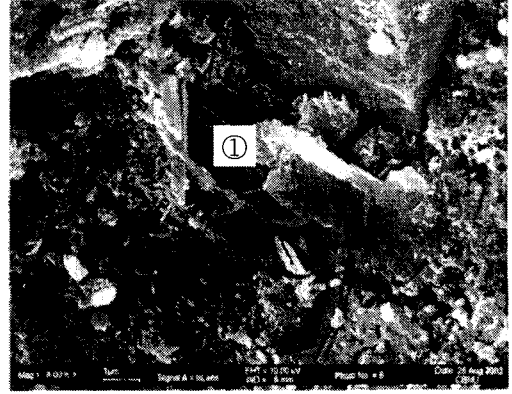


사진 2 7일재령 SP30

사진1은 7일 재령의 OPC시험체로 수산화칼슘 결정(①)이 다량으로 보이고 있고 각각 성상이 다른 모세관 공극 사이의 에트린자이트가(②) 상당량 생성된 것도 관찰된다. 주위의 C-S-H겔이 형성된 모습을 보이고 있지만 SP30 시험체에 비해 그 양이 많지 않은 것으로 보인다.

사진2는 7일 재령의 SP30 시험체로 수산화칼슘의 결정을 거의 찾아볼 수 없다. 국부적인 차이는 있겠지만 넓은 면적에 작은 결정형으로 조금씩 퍼져 있는 것으로 예상된다. OPC시험체와 비교되는 점은 C-S-H겔의 형성량이 눈에 뜨게 증가해 모세관 공극을 채우고 있는 것을 꼽을 수 있고 작은 공극사이

에서 에트린자이트가 모노설페이트로(①) 전이된 6각 카드모양을 관찰할 수 있다.

3.4 미세공극분석 - 사용기기 : AUTO PORE3 9420. MICRO MERITICS CO LTD. USA

시멘트 경화체의 공극은 주로 1nm이하의 젤공극과 10nm에서 100nm사이의 모세관공극으로 그 강도 특성을 말할 수 있다. 이중 전체적인 공극율이 낮은 것도 중요하겠지만 강도 발현과 CI와 같은 이온 침투의 주 통로가 되는 50nm에서 100nm사이의 모세관 공극이 전체의 어느 정도를 차지하고 있는가와 그 이하의 공극이 어느 정도인가가 바로 시멘트 경화체 공극분포의 양호성을 나타내는 지표가 된다.

그림2는 MIP(수은 압입법)로 분석한 28일 재령 시 각 시험체의 공극분포이다. OPC 시험체의 전체적인 공극분포는 대부분 70nm에서 100nm사이에 분포하며 약 85nm에서 최대 공극경을 가지고 있고 10nm이하의 공극도 상당량이 존재하고 있는 것으로 보인다.

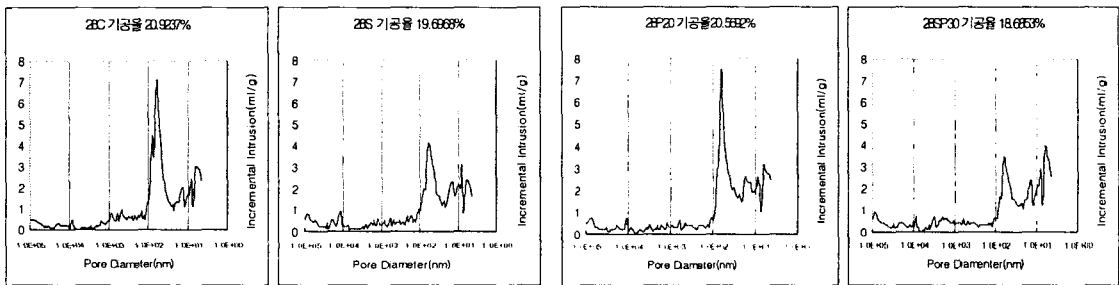


그림 2 미세공극분석 (MIP)

S30시험체는 슬래그 입자의 포졸란 반응으로 인한 C-S-H젤의 추가 형성과 미수화 슬래그 입자의 미세공극 충전 효과로 인하여 OPC 시험체에서 가장 많은 공극분포대인 70nm에서 100nm대의 큰 모세관 공극이 현저히 줄어들었음을 볼 수 있다.

P20시험체의 경우 OPC시험체와 거의 같은 공극분포를 보이고 있는데 이는 적은 치환량으로 인하여 C-S-H젤이 추가로 생성되지 않은 점과 페이퍼 슬러지애쉬의 낮은 포졸란 반응성에 기인한 것으로 판단된다.

SP 시험체는 모든 시험체중에서 가장 좋은 강도 특성과 공극특성을 가진다. S30 시험체와 마찬가지로 70nm에서 100nm사이의 공극이 줄어들고 동시에 10nm이하의 공극이 다량으로 나타났음을 볼 수 있다.

전체적인 공극율은 OPC 시험체가 20.9237% 로 가장 높고 P20 시험체가 20.5692% 로 거의 같은 비율을 보이고 있고 S30 시험체의 경우 19.6968% 로 1.2269%의 공극이 줄어들었고 SP30 시험체는 2.2384% 줄어든 18.6853% 로 상대적으로 적은 비율의 물시멘트비와 포졸란 반응성이 가장 많이 일어난 것으로 판단된다. 재령일수가 늘어날수록 OPC와 기타 S 계열 시험체, SP 계열 시험체의 공극율과 공극구조는 더욱더 현격한 차이를 보일 것으로 생각된다. 이는 OPC 자체의 수화기간은 포졸란 계열의 혼화체에 비해 상대적으로 짧기 때문이라 하겠다.

3.5 열분석(TG-DTA) - 사용기기 : SDT2960. TA INSTRUMENT. USA

시멘트 경화체의 열분석은 크게 세 구간으로 나눌 수 있다. 첫 번째 구간은 100℃에서 200℃ 사이로

이 구간에서는 f-water(자유수), C-S-H 결합수, 에트린 자이트의 결합수 등이 흡열 반응으로 날아간다. 두 번째 구간은 수화정도를 가장 명확히 확인할 수 있는 수산화칼슘의 결합수가 날아가는 구간인 400°C에서 600°C 사이이다. 세 번째 구간은 600°C에서 800°C 구간에서의 탈탄산에(CO₂) 의한

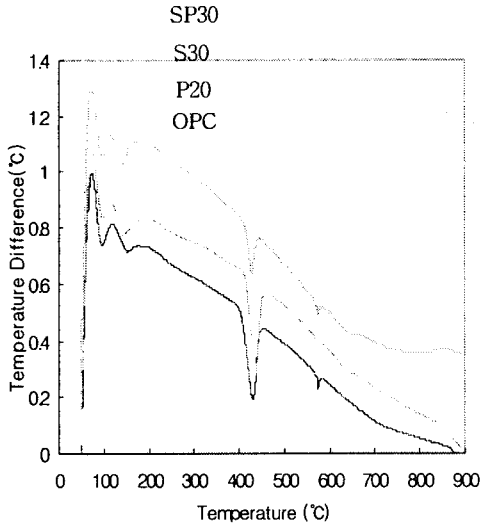


그림 4 7일재령 TGA

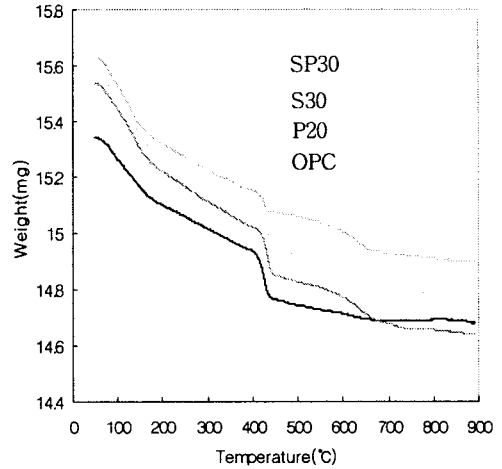


그림 5 7일재령 DTA

CaCO₃의 흡열 분해 피크이다.

그림3의 시차열분석 곡선에서 100°C에서 200°C 사이구간에 두개의 흡열피크가 나타났는데 첫 번째 흡열피크는 f-water와 공극 잔류수에 의한 것이고 두 번째 피크는 C-S-H 겔의 결합수와 에트린 자이트의 결합수의 분해에 의한 것으로 거의 동시에 분해되므로 각각 정량이 어려워 분석에서는 배제하였다.

다음은 450°C부근의 수산화칼슘에 의한 흡열 피크로 그림4의 열중량 분석(TGA)곡선에서 볼 수 있듯이 역시 OPC 시험체의 생성량이 가장 많았고 시멘트량이 많은 P20 시험체는 페이퍼 슬러지애쉬 20% 치환량에도 불구하고 OPC 시험체에 비하여 수산화칼슘량이 크게 줄어들지 않았다. S30 시험체는 OPC와 P20 시험체에 비해서 포졸란 반응성이 커 수산화칼슘의 양이 다량 소비되어 C-S-H겔을 형성함을 알 수 있었다.

SP30 시험체에서도 역시 수산화 칼슘이 다른 기타 시험체의 량보다 약 2배 이상 소비된 것을 두 그래프에서 볼 수 있었는데 이 SP30 시험체의 수산화 칼슘양을 S30 시험체와 P20 시험체의 양과 비교해 보면 고로슬래그 미분말은 초기 물이 투입되면 비정질 유리상태인 칼슘이온(Ca²⁺)이 용출되면서 입자표면에 치밀한 규산염 겔 피막을 형성하게 된다. 수산화칼슘의 강 알칼리(PH 12이상) OH⁻ 이온이 이 피막을 파괴하여 Ca²⁺, Mg²⁺, Al³⁺와 같은 이온을 용출시켜 2차 수화반응이 시작되는데 이때 걸리는 시간이 초기 강도지연의 이유이다. 그러나 페이퍼 슬러지애쉬의 포졸란 반응은 장기적으로 느리게 진행되지만 슬래그와 달리 먼저 반응을 일으키는 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 고로슬래그 미분말과 페이퍼 슬러지애쉬를 단독 또는 혼합 치환하는 방법으로 혼합치환 시멘트 모르타르 경화체를 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 압축강도 측정결과, SP계열(고로슬래그 미분말 + 페이퍼 슬러지애쉬) 시험체는 초기 3일 재령 시멘트량이 적어 P계열(페이퍼 슬러지애쉬)에 비해 강도발현이 적지만 S계열(고로슬래그 미분말)보다 강도 발현율이 높았다. 7일, 28일 재령에서는 P계열과 S계열 모든 시험체의 강도를 상회하여 강도발현이 탁월함을 알 수 있었다.

2) 플로우 수치는 SP계열의 경우 페이퍼 슬러지애쉬 단일치환 시험체 P계열과 비교하여 대략 5mm부터 15mm까지 늘어났다. 따라서 고로슬래그 미분말과 페이퍼 슬러지애쉬 혼합 치환 시 페이퍼 슬러지애쉬의 혼합비율은 단위 시멘트 중량의 10% 전후가 됨을 알 수 있었다.

3) 미세공극분석 결과, 초기에는 시멘트량이 큰 OPC나 S30, P5, P10 등의 시험체가 미세공극양이 적은 것으로 나타났으나 7일, 28일로 갈 수록 S(고로슬래그 미분말)계열과 SP(고로슬래그 미분말+페이퍼 슬러지애쉬)계열의 미세공극 충전효과가 발휘되어 기공의 비율이 상대적으로 감소하였음을 알 수 있었다. 이중 SP계열은 초기흡수에 의한 공극감소, 초기 페이퍼 슬러지애쉬의 포졸란 반응과 증장기 재령시 S의 충전효과와 포졸란 반응으로 S계열의 시험체 보다 더 밀실한 미세구조를 형성하는 것으로 나타났다.

4) 열분석에 의한 수산화칼슘의 정량결과 P(페이퍼 슬러지애쉬)는 S(고로슬래그 미분말)보다 포졸란 반응성이 초기에 더 빠르고 S는 7일 이후 미세공극 충전효과가 뛰어나 혼합 치환 시 이들의 복합효과가 치밀한 미세구조를 형성한다고 판단된다.

참고문헌

1. 환경부 "제2차 국가폐기물종합관리계획" 2002.
2. 이재한 "제지 애쉬를 사용한 고강도 혼화재 개발에 관한 연구" 1998년 콘크리트학회.
3. 최정호 "산업부산물의 재이용을 위한 슬래그, 플라이애쉬, 제지 슬러지애쉬 치환율에 따른 콘크리트의 강도특성" 1999년 2월 석사학위논문.
4. P.K. Metha and P. J. M Monterio, "Concrete; Structure, Properties, and Materials,"2nd Ed. Prentice Hall, 1993.
5. 이민석, 윤철현, 최현국, "슬래그 시멘트의 수화반응에 미치는 석회석 분말의 영향" 1999 콘크리트학회.
6. A. M. NEVILLE, "Properties Of Concrete, Fourth And Final Edition."
7. Arai, Yasuo, 장복기, 정창주, 이종호, 임용무공역, "시멘트 재료화학" 전남대학교 출판부, 1998.
8. 이종득, "콘크리트 구조물 조직진단," 일광 출판사, 2002.