

하소 온도가 다른 폐인산석고를 혼입한 시멘트 모르타르의 압축강도 특성

Compressive Strength of Cement mortar Admixed with Waste Phosphogypsum Calcination with various Temperature

안 양 진^{*} 윤 성 진^{**} 문 경 주^{***} 소 양 섭^{****}
An, Yang Jin Yoon, Seong Jin Mun, Kyoung Ju Soh, Yang Seob

Abstract

The purpose of this study evaluates possibilities of waste phosphogypsum into concrete by steam curing admixture. The waste phosphogypsums were classified into 4 forms(Dihydrate, β -Hemihydrate, III-Anhydrite and II-Anhydrite) which were changed to in low temperature of calcination. Also, various admixtures were made of waste phosphogypsum(PG) and pozzolanic fine powderers (Fly-ash, Blast Furnace Slag), and the basic properties of the cement mortars incorporating with these admixtures were examined and analyzed under a verity of experimental conditions.

As a result, III-Anhydrite, these is similar to II-Anhydrite from compressive strength and are great in the effect of strength improvement. also, it was proved that specimens made on type III-Anhydrite of waste phosphogypsum and blast furnace slag increased on the compressive strength of cement mortar. Therefore, III-Anhydrite phosphogypsum calcined at lower temperature could be used as steam curing admixture for concrete 2th production.

1. 서 론

일반적으로 고강도용 시멘트콘크리트 2차 제품들을 제조하기 위해서는 혼화재로서 포졸란활성 작용을 하는 초미립분말을 혼입하거나 오토클레이브 양생방법이 적용되어 왔으나, 제조 단가의 상승과 초기 설비투자 비용의 증가 등이 문제점으로 제기되어 왔다.

따라서 본 연구에서는 산업부산물의 적극적인 재활용을 통한 경제적인 콘크리트용 혼화재를 제조하고자 국내 N사 비료공장에서 인산 제조시 발생하는 폐인산석고를 낮은 하소온도에서 전이가 가능한 β 형 반수석고, III형 무수석고 그리고 II형 무수석고의 형태로 제조한 후, 폐인산석고를 주성분으로 하고 플라야에시, 고로슬래그 미분말을 혼합한 각 시료 혼화재들을 시멘트 중량에 대해 10% 치환 첨가한 경화체의 압축강도를 측정 검토함으로써 폐인산석고의 증기양생용 콘크리트 혼화재로서 이용 가능성을 평가 하고자 하였다.

2. 실 험

2.1 사용재료

-
- * 정회원, 전북대학교 건축·도시공학부 석사
 - ** 정회원, 전북대학교 건축·도시공학부 박사수료
 - *** 정회원, 전북대학교 건축·도시공학부 강사, 전북대학교 공·박
 - **** 정회원, 전북대학교 건축·도시공학부 교수, 공·박, 공업기술연구센터

본 실험에 사용한 폐인산석고(Waste Phosphogypsum: PG)는 국내 N사의 석고 적치장에서 채취한 원광물(PG1)과 이를 비중선별 및 원심분리과정에 의해 분급한 2 Type의 석고(PG2, PG3)를 사용하였다. 또한 각각의 하소조건에 따라 결정형태가 다른 석고로 제조하여 실험을 실시하였다. 이 때 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 상태에서 140°C , 170°C , 450°C 에서 하소하여 β 형 $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, III형 CaSO_4 , II형 CaSO_4 의 형태로 전이시켰다.¹⁾ 고로슬래그 분말은 광양제철에서 부생되는 것을 사용하였고 플라이애시는 보령 화력발전소에서 부생되는 플라이애시를 사용하였다. 또한 시멘트는 국내 D사에서 생산된 보통 포틀랜드 시멘트를, 잔골재로는 No.6(0.25~0.66mm)의 규사를 사용하였으며, 사용 재료들의 화학성분 및 물리적 특성은 표 1과 같다.

2.2 배합 및 공시체의 제작

본 실험의 배합은 표 2와 같으며, $5\text{cm} \times 5\text{cm} \times 5\text{cm}$ 의 압축강도 측정용 몰드 사용하여 공시체를 제작하였으며, 제작된 공시체는 최고온도 65°C 에서 6시간 동안 상압증기양생방법을 실시하였다. 증기양생후 자연 냉각시켜 상온과 평형이 되는 시점에서 각 재령 기간동안 $20 \pm 3^\circ\text{C}$, RH65%의 조건의 양생실에서 각 재령 1, 3, 7, 28일 까지 양생한 후, KS L 5105 (시멘트 모르타르의 압축강도 시험)규준에 의거하여 그 압축강도를 측정하였다. 또한 하소온도가 다른 폐인산석고의 혼입이 경화체의 수화 반응에 미치는 영향을 살펴보기 위해 재령 28일의 압축강도를 측정한 시편을 채취하여 X-ray 회절분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 II형 무수석고 형태의 폐인산석고를 주성분으로 한 경화체의 재령별 강도 발현 성상을 나타낸 것으로 모든 Type의 혼화재들이 28일까지의 전 재령에서 모두 10%이상의 지속적인 강도 증진 현상을 나타내며, 특히 1일 재령에서 300 kgf/cm^2 이상의 높은 강도 값을 발현하고, 3일 재령까지는 15~40%의 강도 증진을, 7일 재령까지는 10~20%의 강도 증진을 보여, 1일 재령에서부터 혼화재들의 포졸란 반응과 상압증기양생에 의해 수화가 촉진된 것을 확인 할 수 있다.

그림 2는 하소온도를 달리한 폐인산석고를 혼입한 경화체의 압축강도실험 결과이다. PG1의 네 가지 결정형태의 폐인산석고를 주성분으로 한 혼화재들의 압축강도는 PG1, PG1-1의 경우 폐인산석고를 7.5% 혼입한 M의 강도가 가장 크게 나타나 기대했던 포졸란계 미분말의 석고와의 반응에 의한 강도 증진 효과가 나타나지 않으나, PG2의 경우에서는 PG2-1을 제외한 모든 경우, PG3에서는 PG3의 하소에 의한 4 Type 모두에서 석고만을 혼입한 M Type보다 MB, MF의 강도가 더 크게 나타나며, 특히

표 1. 사용재료의 화학 구성 성분 및 물리적 특성

종류	화학 성분 (%)							분말도 (cm ² /g)	비중
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Ig. Loss		
시멘트	21.00	6.00	2.80	62.10	3.50	2.10	2.50	-	3.15
폐인산석고	1.53	0.08	0.08	32.50	0.01	44.19	21.12	-	2.91
고로슬래그	34.51	17.04	0.30	42.65	6.87	0.06	0.29	4000	2.92
플라이애시	77.80	7.20	2.50	5.10	0.30	0.70	4.72	4000	2.22

표 2. 배합표

종류	결합재 (%)				모래 (%)	물/결합재비 (%)
	OPC	폐인산석고	플라이애시	고로슬래그		
M	92.5	7.5	-	-	200	45
MB	90.0		-	2.5		
MF	90.0		2.5	-		
MFB	90.0		1.5	1		

NO. PG* : 페인산석고 *Type의 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 형태, PG*-1 : $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, PG*-2 : III형 CaSO_4 , PG*-3 : II형 CaSO_4
 PG2-3의 경우에는 MF가 712.8 kgf/cm^2 로 모든 혼화재를 혼입한 모르타르 중 가장 큰 강도 값을 보인다. III형 무수석고 형태의 페인산석고를 혼입한 경우 즉, PG2-2와 PG3-2는 MB Type의 압축강도가 가장 크게 나타나며, 그 압축강도는 II형 무수석고 형태의 페인산석고를 혼입한 경우보다 높진 않지만, 각각 $688, 690.4 \text{ kgf/cm}^2$ 로 비슷한 압축강도 값을 나타냄을 알 수 있다.

MF를 혼입한 경화체의 강도 증진 효과는 플라이애시의 포졸란 반응에 따른 효과 때문이며, MB를 혼입한 경우는 고로슬래그 미분말의 혼입에 의해 시멘트와의 포졸란 반응의 결과인 11Å 토버모라이트(tobermorite)의 생성에 기인한 조직의 치밀화²⁾와 석고의 혼입에 의한 에트링가이트의 생성으로 인한 시멘트 플라 골재간의 부착력 증진에 의한 결과라고 판단된다.

실험 결과 28일 재령에서 모든 시료 혼합재들이 494.8 kgf/cm^2 의 압축강도 값을 나타낸 OPC에 비해 최대 44%의 월등한 강도 증진 효과를 보이나, MFB를 혼합한 대부분의 경우 OPC 보다 작은 강도 값을 나타내는데, 이는 입자의 크기와 성질이 다른 3성분계 혼화재의 불균질한 혼합에 따른 미반응 입자들 때문이라고 사료된다.³⁾

그림 3은 28일 재령의 하소온도를 달리한 페인산석고만을 혼입한 경화체를 XRD로 분석한 결과로 65°C 에서 증기양생한 경우 페인산석고의 결정형태에 상관없이 모두 OPC와는 달리 다량의 에트링가이트가 28일 재령에서도 존재하는 것으로 확인할 수 있다. 일반적으로 상압 증기 양생을 통하여 생성된 에트링가이트는 경화체 내부의 잉여수 감소 및 공극을 충전함으로써 콘크리트 조직을 치밀하게 하여 단기간에 고강도를 발현하는 것으로 알려져 있다. 이러한 결과로부터 페인산석고를 혼합하여 상압증기양생 시킨 경우 시멘트의 수화 반응에서 CSH젤의 생성을 촉진시키고, 침상의 에트링가이트 결정을 형성시킴으로써 압축강도를 증가시키는 것으로 사료된다.^{4,5)}

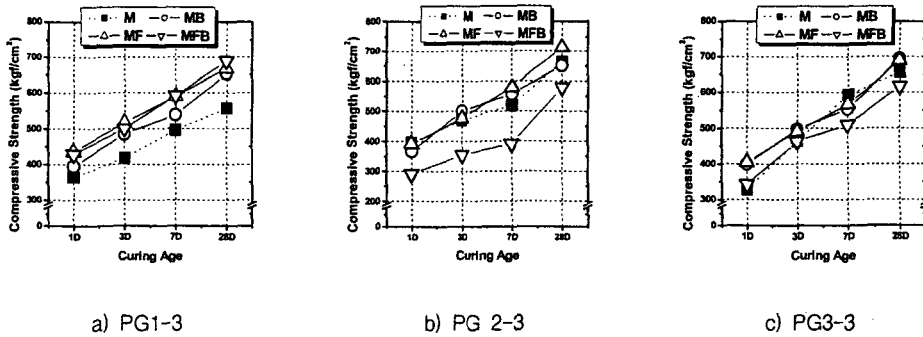


그림 1 각 시험체별 재령에 따른 압축강도 발현 성상

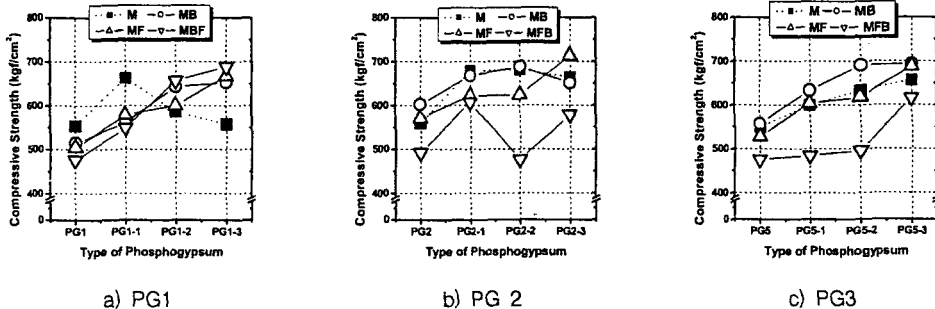


그림 2 혼화재 종류에 따른 압축강도 특성

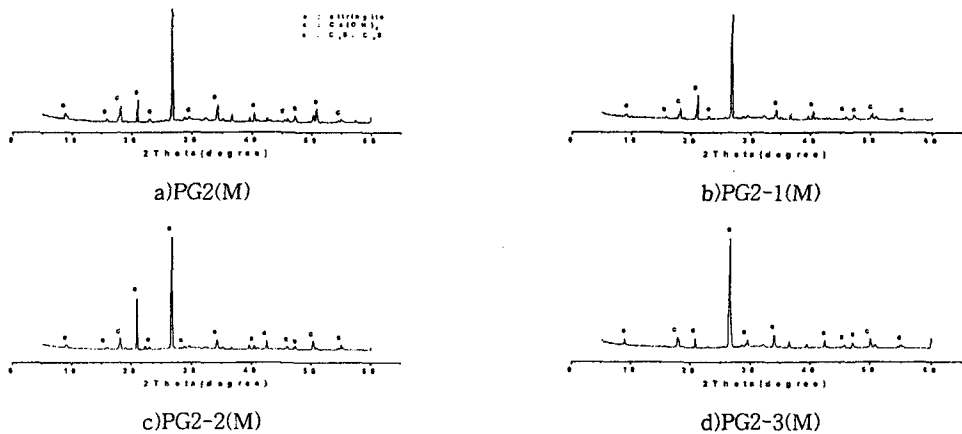


그림 3. 하소온도가 다른 폐인산석고를 혼입한 경화체의 XRD 분석 결과

4. 결론

폐인산석고의 증기양생용 고강도 콘크리트 혼화재로서 이용 가능성을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 분급에 의해 분류된 폐인산석고를 주성분으로 한 각종 혼화재의 경우 원광물인 PG1의 경우에는 기대했던 포졸란계 미분말의 석고와의 반응에 의한 강도증진 효과를 볼 수 없었으나, 분급된 PG2와 PG3의 경우에는 고로슬래그나 플라이애시를 혼입한 경우에는 폐인산석고를 단독으로 혼입한 경화체보다 약 10%정도의 강도 증진효과를 보였다.
- 2) 하소조건에 의해 분류된 폐인산석고의 경우 III형 무수석고가 II형 무수석고의 경우보다 크진 않지만 비슷한 강도 값을 보였다. 따라서 폐인산석고를 증기양생용 콘크리트 혼화재로 사용할 경우 경제성 면에서 유리한 III형 무수석고의 형태의 석고를 주성분으로 한 혼화재 PG2-2MB나 PG3-2MB로도 고강도 콘크리트 제조가 가능할 것으로 판단된다.
- 3) 폐인산석고를 혼입한 경화체의 수화생성물을 관찰한 결과 보통시멘트와는 달리 28일 재령에서도 다량의 에트리ಂಗ가이트가 존재하였다. 따라서 에트리ಂಗ가이트 광물이 다량 발생함으로써 수화반응 촉진과 팽극감소로 인한 내부구조의 밀실화로 고강도가 발현되는 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 환경부 “차세대 핵심 환경기술 개발사업”연구비 지원에 의해 수행된 결과이며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 石膏石灰學會編, “石膏石灰 루ソドブツグ, 技報堂, 1972
2. 渡部道, “シリカフェム高爐スラック微粉末お使用した高强度コソクリートの諸 特性”, 콘크리트工學年次論文集, 12-1, 1990
3. M. D. A. Thomas, P. B. Bam forth, “modelling chloride Diffusion in Concrete Effect of Fly ash and Slag”, Cement and Concrete Research, Vol 29, 1999
4. 소양섭 외 3인, “폐인산석고의 증기양생용 콘크리트 혼화재로서의 적용성 평가, 대한건축학회 춘계 학술발표논문집, 2003
5. 문경주, “산업폐기물을 이용한 비소성 시멘트 및 콘크리트의 특성, 전북대학교 박사학위 논문, 2004