

폐석고 및 폐석회를 자극제로 이용한 비소성 시멘트의 수화반응

Hydration Reaction of Non-Sintering Cement using Waste Gypsum and Waste Lime with Activators

문 경 주** 소 양 섭***
Mun, Kyoung Ju Soh, Yang Seob

ABSTRACT

This study aims to manufacture non-sintering cement(NSC) by adding phosphogypsum(PG) and waste lime(WL) to granulated blast furnace slag(GBFS) as sulfate and alkali activators. This study also investigates the basic physical properties and hydration reaction of NSC, and evaluates its reusing possibility as construction material.

Results obtained from this study have shown that GBFS was affected by SO_4^{2-} in waste PG and stimuli under wet condition, left slag components, created Ettringite and CSH gels, and eventually started being hydrated. These hydrated creations formed dense structures like CSH based on Ettringite and contributed in allowing the mortar to reveal high strength.

1. 서론

현재 한국에서는 약 2,500만톤의 폐인산석고 및 350만톤의 폐석회가 활용되지 못하고 폐기물로 분류되어 적치되어 있는 실정이며 이의 처리문제가 매우 심각한 실정이다. 또한 향후 온실가스 감축은 시멘트 업계의 가장 큰 현안이 될 것으로 예견되는데 세계의 시멘트 수요량은 21세기 초반까지 매년 2.5~5.8% 정도 증가가 예상되고 있어서 교토의정서의 준수와 시멘트 수요의 증가를 동시에 충족시키기 위해서는 이산화탄소의 배출이 적거나 전혀 없는 시멘트의 개발이 필요할 것으로 사료된다. 본 연구는 고로슬래그에 인산석고 및 폐석회를 황산염 및 알칼리 자극제로 이용하여 비소성 시멘트를 제조한 후 경화체의 XRD, DTA, pH, SEM 분석을 통해 수화물의 생성과정, 종류, 생성량 등을 파악하고자 하였다.

2. 실험계획 및 방법

2.1. 사용재료

비소성 시멘트(NSC)의 제조를 위해 고로슬래그 미분말(GBFS)과 수화반응 유도를 위한 황산염 자극제로는 N사의 인산제조시 폐기물로 배출되는 폐인산석고(PG)를, 알칼리 자극제로는 공업용 소석회(SL)와 그리고 D사에서 소다회(Na_2CO_3) 제조 공정중에 폐기물로 배출되는 폐석회(WL)를 사용하였다. PG는 0.5% 석회 수용액에 20℃에서 5분 동안 세척되었으며 이때 석회 수용액중 PG의 비율은 중량비로 14% 였다. 세척, 중화처리된 PG를 450℃에서 하소한 II형 무수석고(APG) 상태와 80℃에서 건조한 한 이수석고(DPG) 상태로 전이시켜 미분쇄하여 사용하였다. WL은 배출상태의 것을 90℃에서 1일 건조한 후 미분쇄하여 사용하였다. 사용재료의 물리·화학적 성질은 Table 1에 나타난 것과 같다.

* 정희원, 전북대학교 건축·도시공학부 강사, 공학박사
** 정희원, 전북대학교 건축·도시공학부 교수, 공학박사

Table 1 Chemical composition and physical properties of raw materials.

Item Type	Oxide composition(%)											Blaine (g/cm ³)	Specific gravity
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	SO ₃	LOI		
GBFS	34.76	14.50	41.71	0.48	6.87	0.14	0.44	0.03	0.62	0.13	0.23	4,600	2.91
APG	1.34	0.12	40.97	0.04	-	0.06	-	0.64	0.05	54.93	0.81	4,300	2.88
DPG	1.08	0.07	32.28	0.21	0.05	-	-	0.58	0.04	43.29	22.37	4,100	2.36
SL		0.19	65.88	0.12	1.03	-	-	-	0.03	1.13	31.51	5,400	2.27
WL	4.88	1.62	42.12	1.35	6.89	0.11	1.89	0.02	0.02	3.12	33.17	4,100	2.22
OPC	20.88	5.39	64.73	2.38	1.51	0.27	0.22	-	1.33	1.65	2.04	3,300	3.15

2.2 배합 및 시험체의 제작

Table 2는 NSC의 배합을 나타낸 것이다. 각각 APG, DPG 및 WL을 사용한 3가지의 기본 배합을 선정하였다. 배합에 따라 원재료가 충분히 혼합되도록 건비빔한 후, 물을 가해 모르타르 믹서로 1분 30초 동안 비빔하여 페이스트를 제조하였으며, 이를 5×5cm 물드에 타설하여 표준 양생실(20°C, 50%RH)에서 1일간 양생한 다음 20±2°C인 수중에서 양생하여 시험체를 제작하였다.

2.3 분석방법

재령에 따른 페이스트 경화체를 UTM으로 파쇄하여 내부의 파단면을 취하여 SEM 분석시료로 하였으며, 75µm이하로 미분쇄한 후 XRD 및 DTA 분석을 실시하여 생성된 수화물의 종류 및 양을 비교 분석하였다. XRD의 scan speed는 4°/min으로 하였고 회절각은 5~60으로 하였으며 DTA의 분석은 1,000°C까지로 하였다. pH는 NSC에 물을 1:10의 비율로 혼합한 후 polyethylene bottle에 넣어 20°C의 항온실에서 시험관을 회전시키면서 수화시킨 후 수화시료는 각각 소정 시간에 도달한 후 바로 여과하여 여액은 곧 pH를 측정하고 고상은 세공용액을 추출하여 pH를 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 XRD 분석 결과

Fig. 1은 NSC1 페이스트의 재령에 따른 XRD분석 결과이다. 3일 재령에서는 DPG 자체 결정이 많이 존재하는 것을 확인할 수 있으며 ettringite의 결정이 약하게 나타난다. 그러나 7일 재령에서는 주생성 광물이 ettringite로 나타나고 C-S-H(I)겔의 피크도 3일 재령에 비하여 증가하는 경향을 보이며 재령이 지남에 따라 DPG의 피크는 점차 감소하는 경향을 나타낸다. 28일 재령에서는 주생성광물이 C-S-H(I)겔로 나타나며 ettringite의 피크는 상대적으로 감소한다. 이는 초기 재령에서 수화반응을 개시하지 못한 PG가 그 자체 광물로 존재하다가 점차 GBFS와 반응하여 수화물을 생성하기 시작한다는 것을 의미하여 생성된 ettringite도 더욱 안정한 C-S-H(I)겔로 전이되고 있음을 확인할 수 있다. Fig. 2 및 3은 DPG 및 WL을 사용한 NSC2 및 NSC3 페이스트의 재령에 따른 XRD 분석 결과이다. DPG 및 WL을 사용한 경우 APG를 사용한 경우에 비하여 초기 3일 재령에

Table 2 Mix proportions of non sintered cement.

Type	Mix proportions of NSC(%)				
	GBFS	APG	DPG	SL	WL
NSC1	87	12	-	1	-
NSC2	82	-	17	1	-
NSC3	81	11	-	-	8

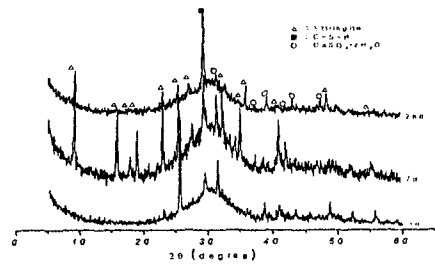


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of NSC1

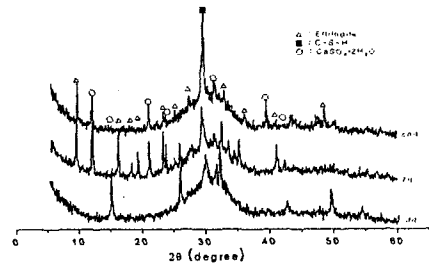


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of NSC2

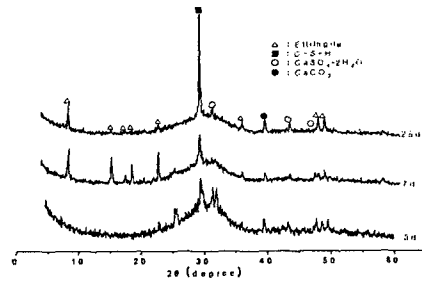


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of NSC3

서는 수화생성물의 피크 강도가 상대적으로 약하게 나타나나 7일 재령부터는 큰 차이를 보이지 않는다. 또한 모든 배합의 시멘트 페이스트에서 칼슘알루미네이트 수화물 C_4AH_{13} 이 생성되지 않은 것으로 미루어 보아 GBFS와의 반응에 필요한 PG의 부족 현상은 없었던 것으로 판단된다. NSC의 주요 생성광물은 GBFS의 유리질 피막이 알칼리 자극 및 황산염 자극을 받아 파괴되면서 GBFS 내부에서 용출된 이온이 PG와 반응하여 ettringite를 생성시키고 GBFS 중의 남은 성분은 서서히 C-S-H(I)계의 겔상의 수화물을 형성함으로써 강도를 발현하며 이때 PG는 단순 자극작용 뿐만 아니라 GBFS와 반응하는 결합재 역할도 동시에 수행하는 것으로 판단된다.

3.2 DTA 분석

Fig. 4는 NSC 페이스트 3종류의 양생재령에 따른 흡열곡선을 나타낸 것이다. NSC1의 경우 흡열피크는 125, 150, 175, 690~860°C에서 관찰되고 발열피크는 880~900°C에서 관찰되는데 이는 각각 겔수의 증발, ettringite 및 PG의 탈수, C-S-H(I)(tobermorite)의 분해, GBFS의 유리질 파괴 등에 기인한 것으로 판단된다. 125°C 부근에서의 ettringite의 흡열피크는 150°C 부근의 DPG가 반수석고 형태로 전이됨에 따른 흡열피크가 감소할수록 증가함을 알 수 있는데 이는 PG가 ettringite를 생성하는데 소모되었다는 것을 의미한다. Ettringite의 흡열피크는 7일에서 최대를 이루고 28일 재령에서는 감소하며, PG의 흡열피크는 재령이 경과함에 따라 점차 감소한다. 175°C에서 미소하게 나타나는 흡열피크는 반수석고 형태의 PG가 III형 무수석고로 전이되는 과정 중 탈수에 의한 것으로 판단된다. 한편, 450°C 부근에서는 피크가 전혀 나타나지 않는데 이는 NSC 경화체는 수화반응 시 수산화칼슘을 생성하지 않는다는 것을 의미한다. NSC2 및 NSC3의 경우 흡열피크는 NSC1과 유사하게 나타나나 초기 3일 재령에 있어서 125°C에서 ettringite의 흡열피크는 상대적으로 NSC1에 비하여 약하게 나타남을 알 수 있다. 이는 역시 초기 재령에서의 ettringite의 생성은 APG 및 SL을 사용한 NSC1이 가장 활발하였음을 시사한다. 그러나 7일 이후의 재령에서는 NSC1과 큰 차이를 보이지 않으며 7일 재령에서는 ettringite의 흡열피크가 강하게 나타나며 28일 재령에서는 C-S-H(I)겔의 피크가 NSC1과 유사하게 나타났다.

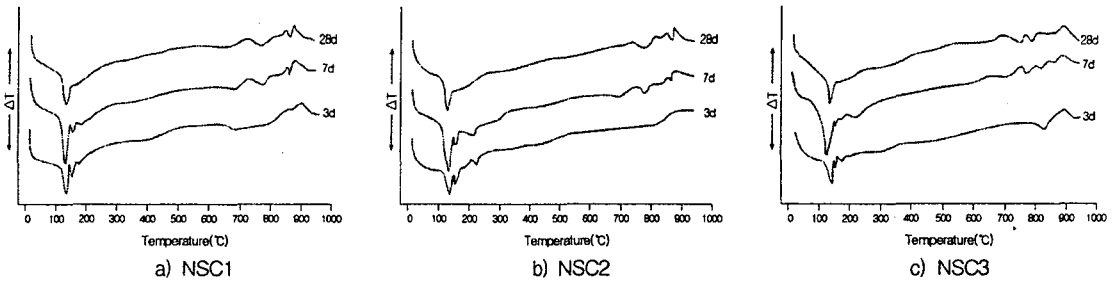


Fig. 4 DTA curves of cement pastes with different curing ages.

3.3 NSC의 수화과정 동안 pH의 변화

Fig. 5는 NSC의 시간의 경과에 따른 pH를 나타낸 것으로 수화 12시간까지는 증가하는 경향을 보이다가 그 이후는 서서히 감소하는 경향을 나타낸다. NSC의 초기 재령에 있어서 강알칼리에 의한 GBFS의 산성피막의 파괴는 급속히 일어나야 하기 때문에 알칼리 자극제의 사용은 필수조건이지만 이 알칼리 자극제가 너무나 강알칼리이거나 혹은 다량이 사용될 경우에는 GBFS의 산성피막의 파괴 후에도 pH 13 이상의 강알칼리 분위기를 조성하여 ettringite의 생성을 저하시킬 수 있다. NSC의 경우 3일 이후의 재령에서 pH가 11.8~12.2의 범위내에 존재하기 때문에 다른 강알칼리 자극제(NaOH, KOH 등)를 사용한 경우에 비하여 다량의 ettringite를 생성할 수 있는 것으로 판단된다.

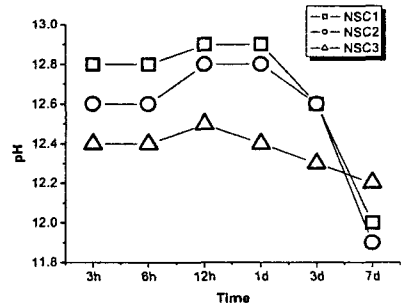


Fig. 5 pH of NSC with the passage of time.

3.4 SEM 분석

NSC의 SEM 사진 분석 결과를 Fig. 6에 나타내었다. NSC1의 경우 초기 3일 재령에서의 ettringite는 비록 얇고 긴 침상을 나타내나 매우 치밀한 형태로 다량 생성되어 있으며 지속적인 수화반응을 통해 7일 재령에서는 굵은 침상구조 형태로 발달한 것을 알 수 있다. 28일 및 90일 재령에서는 ettringite 외에 C-S-H 겔로 보이는 밀실한 형태의 수화물이 다량 관찰되었다. 따라서 초기 재령에서의 NSC의 수화반응은 치밀한 형태의 ettringite를 골격으로 강도를 형성하나 장기 재령이후에는 C-S-H 겔을 골격으로 ettringite가 치밀한 네트워크식 망상구조를 형성하면서 높은 강도발현을 하는 것으로 판단된다. NSC2의 경우 3일 재령에서는 미반응 GBFS와 PG가 존재하며 그 주위에 얇고 긴 침상의 ettringite가 존재함을 확인할 수 있다. 그러나 7일 재령에서는 NSC1과 마찬가지로 다량의 ettringite가 생성되며 굵은 침상 형태로 발달함을 알 수 있다. 28일 이후의 재령에서는 C-S-H 겔도 매우 잘 발달해있으며 그 사이의 공극을 ettringite가 매우고 있는 모습이 관찰된다. WL을 혼합한 NSC3의 경우 90일 재령에서 공극을 ettringite와 함께 WL 입자가 충전하고 있는 모습이 관찰되는데 이는 WL 성분 중 소석회 및 석고 성분은 GBFS와 반응을 하여 소비되나 탄산칼슘 성분은 반응하지 않고 안정한 형태로 공극사이를 충전하는 것으로 판단된다.

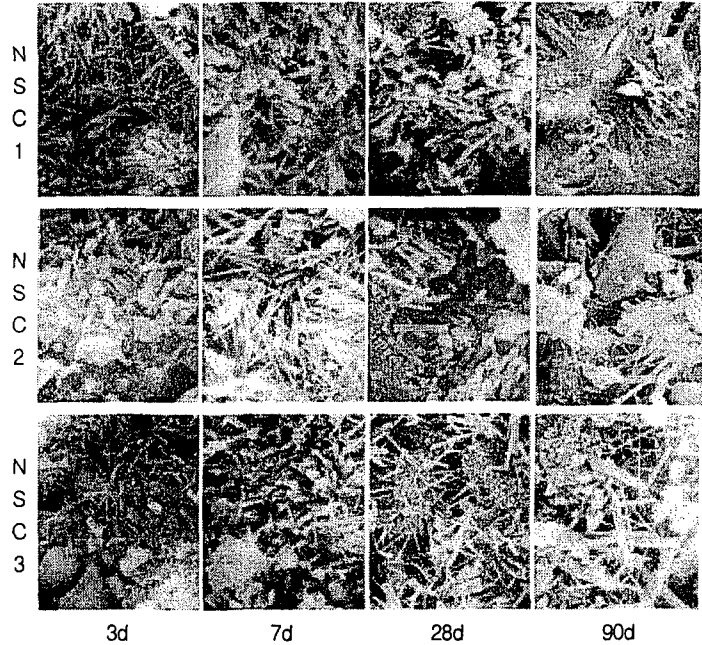


Fig. 6 SEM images of NSC with curing ages($\times 5,000$).

4. 결론

- 1) 석고량이 부족할 경우 고로슬래그에 함유되어 있는 칼슘알루미네이트계 성분을 완전히 ettringite로 전환시킬 수 없으며 석고량이 과대할 경우 미반응 석고가 다량 존재하여 슬래그 입자표면에 흡착하여 ettringite 및 C-S-H 겔의 생성도 일부 제약시킨다.
- 2) DPG 및 WL를 사용한 경우 APG를 사용한 경우에 비하여 초기 3일 재령에서는 ettringite의 생성량이 적으나 7일 재령부터는 큰 차이를 보이지 않고 ettringite 및 CSH 겔의 생성이 매우 활발하게 진행된다.
- 3) NSC의 주요 생성광물은 알칼리 자극 및 황산염 자극과 반아 슬래그의 유리질 피막이 파괴되면서 석고와 슬래그의 내부에서 용출되는 이온이 반응하여 ettringite를 생성시키고 슬래그 중의 남은 성분은 서서히 CSH(I)계의 겔상의 수화물을 형성함으로써 강도를 발현하며 석고는 단순 자극작용 뿐만 아니라 슬래그와 반응하는 결합재 역할도 동시에 수행한다.
- 4) 초기재령에서 ettringite의 생성은 pH의 영향을 받는데 알칼리 자극제가 너무나 강알칼리이거나 혹은 다량이 사용될 경우에는 슬래그의 산성피막의 파괴후에도 pH 13이상의 강알칼리 분위기를 조성할 경우 ettringite의 생성을 저하시킬 수 있다는 것을 의미한다.

참고문헌

1. 문경주, "산업폐기물을 이용한 비소성 시멘트 및 콘크리트의 특성", 전북대 박사학위논문, 2004. 2
2. 소양섭, 문경주, "산업부산물을 이용한 무클링커 시멘트의 기초적 특성", 한국콘크리트학회, 제14권, 제2호, 2002.