

폐석고를 혼입한 모르타르의 염화물 이온 및 중성화에 대한 저항성

Chloride ion and Carbonation Resistance of the Cement Mortar admixed with Waste Phosphogypsum

안양진*

문경주**

소양섭***

An, Yang Jin Mun, Kyoung Ju Soh, Yang Seob

ABSTRACT

The purpose of this study evaluates possibilities of waste phosphogypsum into concerts by steam curing admixture. The waste phosphogypsum is made use of 4 forms(Dehydrate, β -Hemihydrate, III-Anhydrite and II-Anhydrite) which were changed to in low temperature of calcination. The penetration depth and compressive strength of cement mortar are investigated to evaluate the chloride ion and carbonation resistance.

As a result, chloride ion and carbonation resistance of cement mortar admixed with waste phosphogypsum are more excellent than cement mortar contained OPC alone. The internal pores of cement mortar are decreased by using waste phosphogypsum, because the hydrates of ettringite which is densified in structure is much formed in early ages at steam curing. These densified effect is concluded with improving the resistance to attack of cement mortar including waste phosphogypsum.

1. 서론

국내의 폐인산석고는 연간 약 235만 톤 정도가 배출되고 있는데 이 중 50% 정도가 미 활용 단계에 있으며 대부분의 폐석고가 적치장에 적치되는 실정으로, 현재 약 2,000만 톤 이상의 폐인산석고가 방치되어 이로 인한 침출수 유출 등의 환경문제가 심각하다.

따라서 폐인산석고의 재활용 및 적절한 처리 방안의 제시는 현실적으로 큰 의미를 갖는 것으로써 본 연구에서는 인산제조 시 발생하는 폐인산석고를 건설재료로 이용하기 위한 일환으로 적절한 건식 정제 처리 과정을 거친 폐인산석고를 낮은 온도에서 전이가 가능한 β 형 반수석고, III형 및 II형 무수석고의 형태로 하소하여, 이를 증기양생용 콘크리트 혼화제로 사용한 경화체의 내구성을 평가하고자 염화물 침투 저항성 실험 및 촉진 중성화 실험을 실행하여 콘크리트 2차 제품으로의 활용에 관한 기초적 자료를 제시하는 데 목적을 두었다.

2. 실험

2.1 경화체의 제작

2.1.1 사용재료

본 실험에 사용한 폐인산석고(Waste Phosphogypsum: PG)는 국내 N사의 석고 적치장에서 채취한 것으로, 적절한 대량 건식 정제처리 과정을 거친 석고를 사용하였다. 또한 각각의 하소조건에 따라 결정형태가 다른 석고로 제조하여 실험을 실시하였다. 이 때 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Dehydrate, 이하 D라고 함) 상태에서 각각 140°C , 170°C , 450°C 에서 하소하여 β 형 $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (Hemihydrate, 이하 H), III형

*정회원, 전북대학교 건축·도시공학부 박사과정

**정회원, 전북대학교 건축·도시공학부 강사, 전북대학교 공·박

***정회원, 전북대학교 건축·도시공학부 교수, 공·박, 공업기술연구센터

CaSO₄(III-Anhydrite, 이하 A3), II형 CaSO₄(II-Anhydrite, 이하 A2)의 형태로 전이시켰다.¹⁾ 또한 물성을 비교하기 위한 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.

표 1. 사용재료의 화학 구성 성분 및 물리적 특성

종류	화학 성분 (%)							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
페인산석고	1.53	0.08	0.08	32.50	0.01	44.19	21.12	2.91

2.1.2 배합 및 공시체의 제작

본 실험의 배합은 페인산석고를 시멘트 중량에 대해 7.5% 치환하였으며, 물/시멘트 비는 45%로 고정하였다. 제작된 공시체는 최고온도 65°C에서 6시간 동안 상압증기양생을 실시하였으며, 증기양생 후 자연 냉각시켜 상온과 평형이 되는 시점에서 각 재령 기간동안 20±3°C, RH65%의 조건의 양생실에서 소정의 재령까지 양생하였으며, 페인산석고의 혼입이 경화체의 수화반응에 미치는 영향을 살펴보기 위해 재령 28일의 시편을 채취하여 X-ray 회절분석을 실시하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 염화물 이온 침투 저항성 실험

제작 후 14일 재령까지 양생한(압축강도 500 kgf/cm² 이상 발현, OPC 제외) 5cm×5cm×5cm 공시체를 5% NaCl 용액에 재령 14, 28, 56일 까지 침지시켰다. 염소이온 침투에 따른 강도변화를 살펴보기 위해 압축강도를 측정하였으며, 동일 공시체를 이용하여 염화물 침투깊이를 측정하였다. 이 때 염화물 침투 깊이의 측정은 0.1% fluorescein sodium 용액을 분무하고 건조시킨 후 0.1N 질산은 수용액을 분무해 형광을 발하는 부분을 염화물이 침투한 영역으로, 진한 갈색 부분을 미 침투 영역으로 구분하여 침투깊이를 측정하였다.

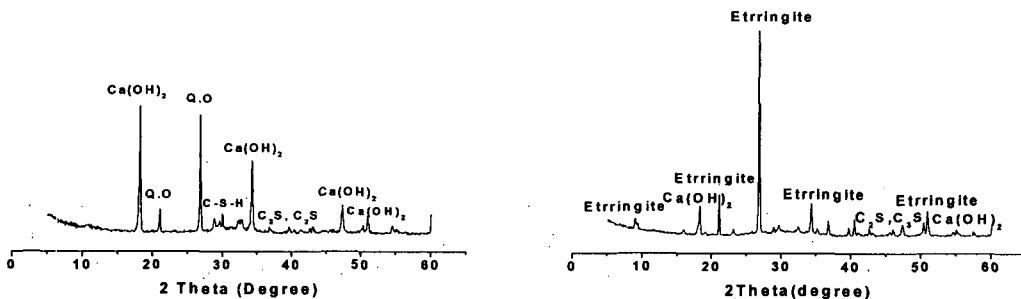
2.2.2 촉진 중성화 실험

제작 후 14일 재령까지 양생한 4cm×4cm×16cm 크기 공시체의 측면 한 면을 제외한 나머지 세 면을 에폭시 페인트로 핀 홀이 없도록 도포하였으며, 탄산화 조건을 온도 20±2°C, 상대습도 60±5%, CO₂ 농도 5%로 설정하여 촉진 중성화 시험기에서 수행하였다.

중성화 깊이 측정은 촉진 중성화 기간 4주, 6주, 8주 공시체를 할열하고, 할열 면에 무수페놀프탈레인 1% 용액을 분무하여, 적색반응에 의해 버니어 캘리퍼스를 이용하여 6개소를 측정하였으며, 그 평균값을 중성화 깊이라 하였다. 또한 경화체의 압축강도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 페인산석고를 혼입한 경화체의 수화생성물 분석



a) OPC

b) 페인산석고를 혼입한 경화체

그림 1. 페인산석고를 혼입한 경화체의 XRD 분석 결과

그림 1은 28일 재령의 페인산석고를 혼입한 경화체를 XRD로 분석한 결과로 65°C에서 증기 양생한 경우 다량의 에트링가이트가 28일 재령에서도 존재하는 것으로 확인할 수 있었으며, 페인산석고를 혼입한 경화체의 경우 산에 침식이 매우 용이한 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 생성이 OPC에 비해 상대적으로 감소됨을 알 수 있었다. 이러한 결과로부터 페인산석고를 혼합하여 상압증기양생 시킨 경우 시멘트의 수화반응에서 CSH질의 생성을 촉진시키고, 침상의 에트링가이트 결정을 형성시킴으로써 치밀한 내부구조를 가지는 것으로 사료된다.^{2,3)}

3.2 염화물 이온 침투 저항성 평가

그림 2는 5% NaCl 용액에 침지한 시편의 염화물 침투 깊이를 재령별로 측정된 결과를 나타낸 것이다. 결과를 살펴보면 폐석고를 혼입하지 않은 OPC의 경우 재령이 경과함에 따라 침투깊이가 지속적으로 증가하여 침지재령 56일에는 경화체의 표면으로부터 약 10mm까지 침투하였다. 이에 비해 폐석고를 혼입한 경화체의 염화물 침투 깊이는 반수석고(H)를 제외한 모든 경우 OPC에 비해 작게 측정되었으나, 재령이 증가함에 따라 침투 깊이가 점점 증가하여 56일 침지 재령에서는 OPC와 거의 비슷한 염화물의 침투를 나타내었다.

그림 3은 침지양생 조건을 달리한 공시체의 압축강도 결과이다. 염화물 용액에 침지한 모든 경화체의 압축강도가 감소하였으며, 폐석고를 혼입하지 않은 OPC의 경우 염화물 이온에 침지되었을 때 전 재령에 걸쳐 10% 정도의 압축강도의 저하를 나타내었다. 압축강도 감소 또한 염화물의 침투 깊이와 같이 반수석고, 이수석고, III형 무수석고 그리고 II형 무수석고 순으로 높게 나타났다. 폐석고를 혼입한 경우 혼입하지 않은 경우에 비해 동등 이상의 염화물 침투저항성을 보였는데, 이는 폐석고를 혼입한 경우 경화체 내의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 생성량이 상대적으로 감소하여, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 염화물 용액 중의 Cl^- 가 반응하여 생성되는 팽창성 물질인 Calcium Oxychloride($3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$)의 생성량이 감소되어 구조체 내부의 팽창압이 증대하여 모르타의 조직을 열화시키는 현상이 OPC에 비해 감소되었으며, 석고의 혼입이 시멘트 경화체의 내부구조를 보다 치밀하게 하여 염화물 이온의 침투를 어렵게 하기 때문으로 판단된다.

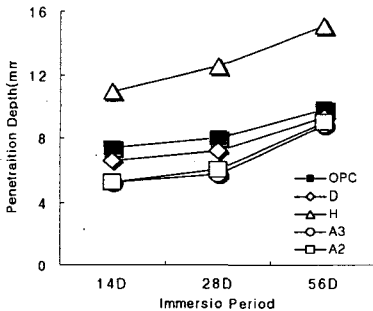
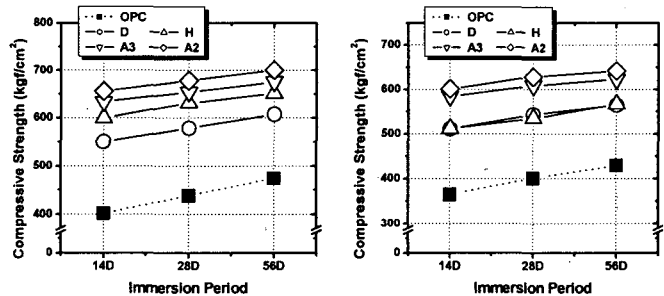


그림 2. 염화물 이온 침투깊이



a) 표준양생

b) 5% NaCl

그림 3. 재령에 따른 경화체의 압축강도

3.3 중성화 특성

보통포틀랜드 시멘트(OPC)가 완전히 수화되면 25~30% 수산화칼슘이 생성되므로 세공 중 용액은 강알칼리성(pH > 13.2)을 나타낸다. 따라서 철근 표면에 치밀한 부동태 피막이 형성되어 중성화에 의한 부식을 방지할 수 있지만 폐석고를 혼입한 경우에는 OPC에 비해 수산화칼슘의 생성량이 감소하고, 폐석고 원시료가 pH 3 정도로 강산성이기 때문에 중성화가 빠른 속도로 진행될 가능성을 배제할 수 없다.

그림 4는 폐석고를 혼입한 경화체의 중성화 기간에 따른 중성화 깊이를 나타낸 것으로, 우려와는 달리 폐석고를 혼입한 경우 OPC에 비해 작게 나타났으며, 중성화 기간이 길어짐에 따라 중성화 깊이 증가율이 높아짐을 알 수 있었으며, 촉진 중성화 재령 8주에서는 모두 1cm에 가까운 중성화 깊이를

