

결합제의 종류에 따른 인산석고를 다량 함유한 경화체의 강도 특성

The Strength Properties of Cement Matrix containing High-Volume Wasted Phosphogypsum with Binder Types

문 경 주* 형원길** 박원춘*** 소승영**** 소 양 섭****
Mun Kyoung-Ju Hyoung Won-Kil Park Won-Chun So Seung-Young Soh Yang-Seob

ABSTRACT

Wasted phosphogypsum is a by-product from the phosphoric acid process of manufacturing fertilizers. It consists mainly of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and contains some impurities. The purpose of this study is to utilize wasted phosphogypsum into an admixture for concrete products cured by steam. This paper is to investigate the strength properties of cement composites containing high volume phosphogypsum. The cement composites were composed of OPC, phosphogypsum, fly-ash and granulated blast-furnace slag with activators. As a result, the strength of cement composites containing high volume wasted phosphogypsum were shown high level when granulated blast-furnace slag was mixed. Therefore, PG could be used as a steam curing admixture for concrete 2th production with reduction of OPC.

1. 서론

국내 산업의 발달과 함께 폐기물로 발생되어 방치되고 있는 폐석고의 양이 약 3,000여만톤에 이르는 것으로 조사되었다¹⁾. 특히, 비료공장에서 인산제조 시 발생하는 폐인산석고는 pH 2~3의 매우 강산성 물질이며, 일부 중금속(Cr, Cd) 및 방사능 물질(radon)을 함유하고 있어 현재 우리나라에서는 일반폐기물로 분류되어 있다¹⁻³⁾. 국내의 인산석고는 연간 약 235만톤씩 배출되고 있는데 약 50%가 미활용되고 있는 실정에 있으며 대부분을 석고장에 적치하고 있다³⁾. 그간 여러 각도로 처리방법이 모색되어 왔으나 아직까지는 이의 적절한 대량 처리방안이 제시되지 못하고 있는 실정이다¹⁻³⁾. 따라서 폐인산석고의 재활용 및 적절한 처리 방안의 제시는 현실적으로 큰 의미를 갖는 것으로써 본 연구에서는 대량으로 적치되어 있는 폐인산석고의 대량 활용 방안을 제시하고자 하였으며, 건설재료로 활용도를 높이기 위해 인산석고의 물리·화학적 특성을 분석하고 폐석고를 혼입한 경화체를 제조하여 이의 강도발현을 위한 다양한 실험을 실시하였다.

2. 실험계획 및 방법

2.1 사용재료

본 실험에 사용된 인산석고는 N사의 적치장에서 채취하였으며 40℃에서 충분히 건조하여 사용하였다. 인산석고 경화체를 제조하기 위한 결합재료는 D사의 보통포틀랜드 시멘트(Ordinary Portland Cement; OPC), K제철의 고로슬래그 미분말(Granukated Blast-Furnacxe slag; GBFS), Y화력의 플라이애시(Fly Ash; FA)와 자

* 정회원, (주)한일 부설연구소 소장, 공학박사

** 정회원, 영남대학교 건축학부 전임강사, 공학박사

*** 정회원, 지오콘머테리얼(주) 상무이사

**** 정회원, 전북대학교 건축·도시공학부 교수, 공업기술연구센터, 공학박사

Table 1. Properties of phosphogypsum.

Sample	1	2	3	4	5	Average
Moisture content(%)	23.5	9.7	7.1	13.2	13.6	13.4
pH	1.9	2.6	2.1	2.3	2.2	2.2
Density (g/cm ³)	2.38	2.34	2.35	2.35	2.34	2.35

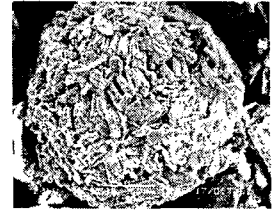
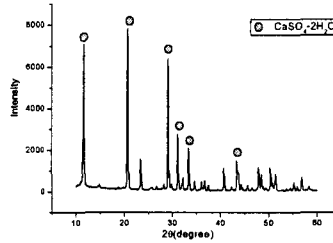


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of phosphogypsum.

Fig. 2. SEM analysis of phosphogypsum.

Table 2. Mixing proportion of cement matrix.

No	PG	OPC	FA	GBFS	SL	CC	AKS
Type 1	P1	50	50				
	P2	40	10	30		20	
	P3	40	10	40		10	
	P4	40	20	30		10	
	P5	50	20	20		10	
Type 2	P6	50	5		45		
	P7	60	5		35		
	P8	70	5		25		
	P9	80	5		15		
	P10	90	5		5		
Type 3	P11	70	5		25	1	
	P12	70	5		25		1
	P13	70	5		25		1
	P14	70	5		25	2	
	P15	70	5		25		2
	P16	70	5		25		2
	P17	70	5		25	3	
	P18	70	5		25		3
	P19	70	5		25		3
Type 4	P20	70	5	15	10		
	P21	75	5	10	10		
	P22	80	5	5	10		
	P23	82.5	5	12.5	10		
	P24	80	3	10	7		
	P25	85	3	5	7		

극제로서 공업용 소석회(Slaked Lime; SL), CaCl₂(CC) 및 AIK(SO₄)₂(AKS)를 사용하였다.

2.2 시험방법

경화체 제조를 위한 배합은 Table 2에 나타난바와 같다. 폐인산석고를 혼입한 경화체의 강도특성을 평가하기 위해 소정의 비례로 원재료들이 충분히 혼합되도록 건비법한 후 물을 가하여 모르타르 믹서로 1분 30초 동안 습식혼합하여 KS L 5105(수경성 시멘트 모르타르의 압축강도 시험방법)에 의거하여 압축강도 측정용 경화체를 제조하였으며, 이때 물결합재비는 목표 플로우 170±5mm를 기준으로 하였다. 제작된 시험체는 60℃의 온도에서 증기양생을 실시한 후 KS L 5105에 의거하여 3일, 7일, 28일 강도를 측정하였고 28일 재령 경화체의 SEM 분석을 실시하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 경화체 강도특성

Fig. 3은 결합재 종류별 4Type 경화체의 압축강도를 나타낸 것이다. Type 1은 시멘트, 플라이애시, 소석회를 주결합재로 이용한 경화체이다. P1의 경우 시멘트의 혼입량이 50%임에도 불구하고 전체적으로 낮은 강도를 보이고 있다. 이는 인산석고가 시멘트와 반응하지 못하고 경화체 내부에 석고 자체 그대로 존재하며 시멘트의

수화반응을 방해하기 때문이다. 따라서 시멘트만을 바인더로 사용한 경화체에는 많은 양의 인산석고 혼입이 불가능함을 확인할 수 있다. 시멘트의 사용량을 상대적으로 줄이고 플라이애시 및 소석회를 혼입한 P2~P5의 경우 28일 재령의 압축강도가 10MPa 이하로 비교적 낮은 강도를 보여 첨가된 플라이애시 및 소석회는 인산석고와 반응을 일으키지 못하기 때문이다⁵⁾.

Type 2는 고로슬래그 미분말을 주결합재로 이용한 경화체이다. 50%에서부터 출발하여 슬래그와의 반응성을 조사하였다. 본 배합에서 사용한 시멘트는 5%로서 시멘트량을 최소한도로 줄여 경제성을 확보하고자 하였는데 소량이지만 시멘트가 슬래그-석고의 수화 촉진 작용을 초기에 충분히 발휘할 수 있기 때문이다. 폐석고와 슬래그의 수화반응을 통해서 높은 강도를 발현시킬 수 있는데 이는 석고와 슬래그가 반응하여 Calcium

Sulphur Aluminate($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$, ettingite)를 생성시키고 슬래그 중의 남은 성분은 서서히 Calcium Silicate Hydrate (CSH)와 Calcium Aluminate계의 겔상의 수화물을 형성함으로써 강도를 발현하기 때문으로 사료된다⁵⁻⁷⁾.

Type 3은 인산석고의 혼입율이 70%인 PG3에 무기계 자극제를 혼입한 경화체이다. 소석회를 알카리 자극제로서 1~3% 혼입한 경화체의 압축강도에서 1% 사용한 경우에는(PG11) 자극제를 첨가하지 않은 PG8의 3일, 7일강도에 비하여 약 10%, 9% 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 28일 압축강도에서는 무첨가시(PG8)와 거의 동일하게 나타났다. $CaCl_2$ 변화물에 따른 압축강도는 2% 첨가하였을 경우 가장 우수한 강도를 보이고는 있으나 1% 첨가시와 큰 차이가 없으므로 적정 첨가량은 1%라 판단된다. $AlK(SO_4)_3$ 는 시멘트, 슬래그, 인산석고를 동시에 자극할 수 있는 물질로서 첨가량을 1~3%로 변화시킨 압축강도는 전체적으로 기본 배합비인 PG8(인산석고 : 슬래그 : 시멘트 = 70 : 25 : 5)의 경우보다 초기재령에서는 큰 효과를 보이지 않으나 장기재령에서는 매우 우수한 강도특성을 보이고 있으며 특히 1%를 첨가한 PG13에서 가장 우수한 압축강도 결과를 나타내었다. 7일, 28일 강도는 PG8에 비하여 각각 13%, 33% 높게 나타났다.

Type 4는 슬래그 미분말의 혼입량을 감소시키며 상대적으로 N화학에서 가깝고 무상으로 제공받을 수 있는 Y화학 플라이애시를 대체하여 제조한 경화체이다. 인산석고의 혼입율을 85%까지 증진시키면서 강도 특성을 검토하였다. 슬래그의 양이 줄어들면 강도는 현저히 감소하였으며 플라이애시는 크게 수화물을 형성하지는 못하는 것으로 판단되었다. 역시 인산석고와 반응하여 수화물을 생성할 수 있는 물질은 슬래그라는 것을 확인할 수 있었으며 PG20~23까지는 28일 압축강도가 10MPa를 상회하여 벽돌 등의 저강도 콘크리트 2차제품의 제조는 가능하리라 사료되었으나 PG24 및 PG25는 증기양생을 하였음에도 불구하고 초기경화가 거의 불가능하여 향후 이 배합으로는 건설재료의 제조는 불가능하리라 판단된다. 초기에 자극제 및 수화물을 형성시켜 소정의 강도를 발현시킬 수 있는 시멘트 및 슬래그의 최소한도의 양이 존재하는 것으로 나타났다. 이는 최소한도의 소요되는 시멘트와 슬래그양은 각각 5%, 10%이상 존재하여야 한다는 것을 시사하고 있다.

3.2 미세구조관찰

Fig. 4는 폐인산석고를 70% 혼입한 경화체(P8)의 전자현미경 사진으로 생성된 수화물을 관찰하였다. 전자현미경 사진의 분석결과 재령이 지남에 따라 미반응 석고가 점차 작은 결정으로 분리되어 가는 것을 볼 수 있다. 초기 3일 재령에서는 대부분이 인산석고 결정 그대로 존재하는 것을 확인할 수 있었으나 재령 7일의 전자현미경 사진에서 약간의 CSH겔로 보이는 미세한 세공구조가 일부 확인되었다. 재령 28일에서는 석고의 결정이 미세하게 분산되면서 수화물이 더욱 발달함을 발견할 수 있는데 이는 인산석고가 슬래그와 반응하여 수화물을 생성하기 때문이다.

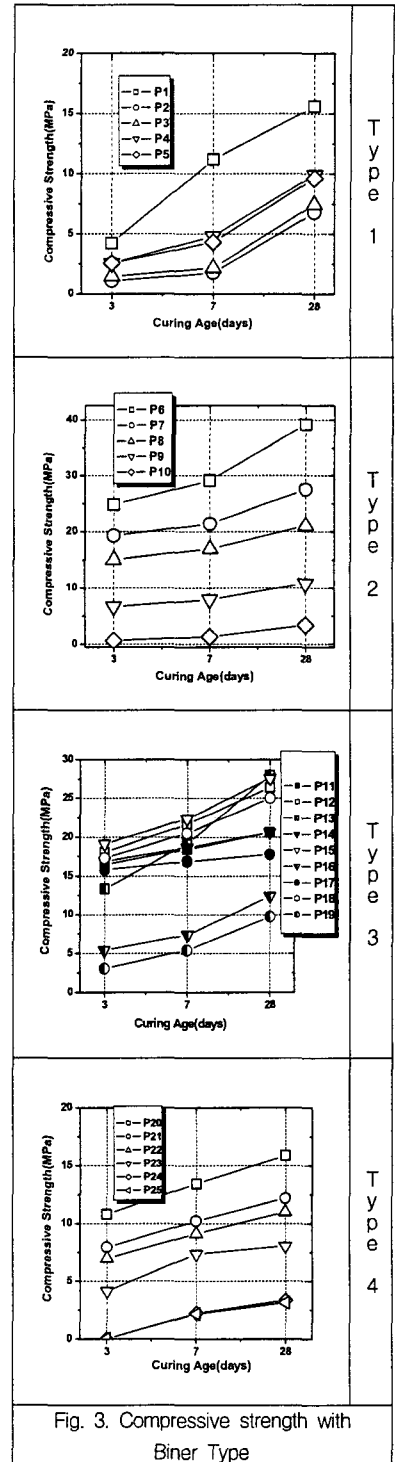
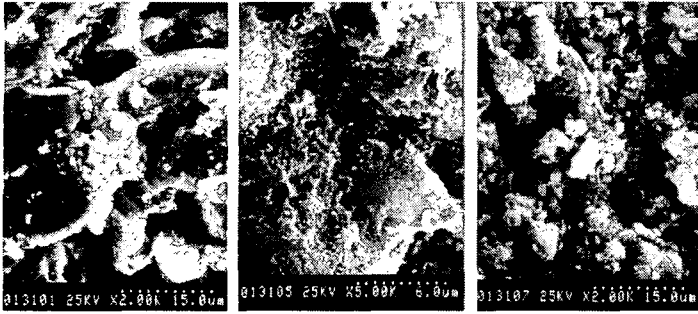


Fig. 3. Compressive strength with Biner Type



(a) 3d (b) 7d (c) 28d

Fig. 4. SEM analysis of P8

3.3. 경화체의 중금속 용출 실험

제조된 경화체의 환경 안정성을 평가하기 위해 한국의 용출시험(KSLT)와 미국의 용출시험(EP test)을 실시하였다. Table 3은 제조된 경화체의 중금속 용출 실험 결과로 Cr, Cu, Zn, Cd, Pb는 KSLT와 EPT의 거의 불검출되고 기준치에 비해 매우 낮은 용출량을 나타내고 있다. 따라서 폐인산석고를 이용하여 제조된 경화체가 환경에 미치는 영향은 매우 미비할 것으로 판단

되었다.

Table 3. Leaching concentration of heavy metals from cement matrix containing phosphogypsum. (unit:mg/l)

Method of analysis	Sample	Cr	Cu	Zn	Cd	Pb
KSLT	Permissible concentration	1.5	3.0	-	0.3	3.0
	P6 (PG 50%)	N·D	N·D	N·D	0.067	0.024
	P8 (PG 70%)	N·D	N·D	N·D	0.024	0.031
EPT	Permissible concentration	5.0	5.0	-	1.0	5.0
	P6 (PG 50%)	0.050	N·D	N·D	N·D	0.042
	P8 (PG 70%)	0.012	N·D	0.056	0.103	0.065

4. 결 론

1) 불순물이 많고 정제되지 않은 인산석고의 경우에도 고로슬래그와 반응하여 높은 강도를 발현할 수 있는데 이는 인산석고는 SO_4^{2-} 이온을 방출하여 슬래그의 불투수성 산화피막을 파괴하고 석고와 슬래그가 수화반응하여 강도를 발현하기 때문이다.

2) 인산석고는 콘크리트 2차제품(벽돌, 블록)의 재료로서 매우 합당하며 인산석고의 사용은 시멘트

사용량을 줄일 수 있기 때문에 천연자원의 절약 및 콘크리트 2차제품의 원재료 비용 감소에 상당한 도움이 된다.1) NSC 경화체에서 추출된 염화물량을 살펴보면 염화물 혼입량에 관계없이 BSC와는 거의 동일하며 OPC에 비해 낮음을 통해 염화물 고정화 효과가 뛰어난을 확인 할 수 있다.

참고문헌

- 1) 한국지질자원연구원, "폐석고중 중금속 및 유해오염원 안정화 처리 기술 연구", 차세대핵심기술개발사업 최종보고서, pp. 31-32 (2005)
- 2) 문경주, "산업폐기물을 이용한 비소성 시멘트 및 콘크리트의 특성", 전북대 박사학위논문, pp. 64-71 (2004)
- 3) 여수대학교, "인산석고를 이용한 환경친화적 인공골재 등 건자재의 개발에 관한 연구", 남해화학(주), pp. 16-45, (2001)
- 4) A. Carbonell-Barrachina, R. D. DeLaune and A. Jugsujinda, "Phosphogypsum chemistry under highly anoxic conditions", Waste Management, Volume 22, Issue 6, pp. 657-665, (2002)
- 5) Mohammad M. Smadi, Rami H. Haddad and Ahmad M. Akour, "Potential use of phosphogypsum in concrete", Cement and Concrete Research, Volume 29, Issue 9, pp. 1419-1425, (1999)
- 6) Manjit Singh and Mridul Garg, "Phosphogypsum - Fly ash cementitious binder - Its hydration and strength development", Cement and Concrete Research, Volume 25, Issue 4, pp. 752-758, (1995)