

지구화학모델링을 이용한 시멘트 수화과정에 미치는 방해석 및 석고의 영향분석

류지훈, 김건영, 고용권, 정해룡*

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

*한국방사성폐기물관리공단, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

iryu@kaeri.re.kr

1. 서론

방사성폐기물처분의 다중방벽개념에서 콘크리트는 벤토나이트와 함께 중요한 공학적 방벽 구성 물질 중 하나이며 특히 중저준위폐기물 처분장에 있어서는 일반적으로 가장 중요한 공학적 방벽의 역할을 하고 있다. 콘크리트 수화과정 해석과 이와 관련되어 수행된 기존의 수많은 모델링들은 시멘트의 수화과정에 의한 다양한 생성광물들의 복잡한 화학과정에 그 초점을 맞추고 있다. 이는 시멘트의 수화과정이 콘크리트와 지하수 반응 체계를 개발하는데 핵심적인 내용이며 이 과정들을 이해하기 위해서는 무엇보다 시멘트 수화과정과 관련된 화학과정을 이해하는 것이 중요하기 때문이다. 따라서 시멘트의 수화과정을 열역학 및 화학적으로 정량화 하려는 노력이 기존 연구들에 의하여 시도 되어왔다. 하지만 시멘트의 수화과정은 다양한 화학 과정들이 매우 복잡하게 얽혀있기 때문에 이러한 과정들을 모델링하는 일은 그리 쉬운 일이 아니다. 또한 현재까지 실험연구에 의해 조사된 시멘트의 수화과정에 의해 생성된 광물들의 화학성분이 매우 방대하고 또한 아직까지 명확하게 정의되지 못한 광물성분들이 많이 존재하기 때문에 이에 따르는 방대한 열역학데이터 베이스를 가지고 있는 검증된 모델링이 필요하다.

2. 본론

2.1 모델링 수행 방법

본 연구에서는 지구화학 모델 프로그램인 GEM-PSI 2.3.1을 사용하여 시멘트 수화과정과 관련된 열역학 과정을 계산하였다. GEM-PSI는 다양한 용도로 쓰일 수 있는 지구화학 모델 프로그램으로써 복잡한 화학 체계에서 열역학적 평형에 도달한 상태의 고체생성물 및 반응용액의 화학성분을 계산하는데 주로 사용된다. 특히 이 모델 프로그램에서는 고체, solid solution, 액체상과

관련된 복잡한 화학과정을 동시에 계산한다 (Kulik, 2007). GEM-PSI 에서는 주어진 온도와 압력에서 각 화학성분의 total gibbs energy가 최소화되어 열역학계산이 이루어지는데 이때 각 성분들의 열역학데이터를 망라한 열역학데이터 베이스가 필요하다. 열역학 데이터베이스는 log K 형태로 설계되어있어서 온도에 맞는 mass action 알고리즘을 이용할 수 있다.

본 연구에서는 Table 1에서와 같이 시멘트 클링커의 화학조성을 바탕으로 물/시멘트(w/c) 비율을 0.4로 설정하여 시멘트 수화과정을 수행하였다. 반응은 대기와 접촉이 제한된 조건, 즉 대기 중 이산화탄소, 산소와의 반응이 제한된 상태에서 시멘트 광물들과 반응액사이의 열역학적 평형을 가정하여 계산하였다. 본 연구에서 수행한 모델링에서는 주어진 시멘트 클링커의 성분 외에 방해석과 석고를 전체 시멘트 클링커의 최대 5 wt%에 도달할 때 까지 첨가하고 시멘트 수화과정에 의하여 생성된 시멘트 수화생성물의 구성광물들의 화학적 성분, 농도, 부피 그리고 이에 따른 공극률을 계산하였다. 용해된 화학종의 activity coefficient 는 GEM-PSI에 내제된 Davies equation 으로 계산되었다.

Table 1. Composition of the cement.

	content % by weight
CaO	62.5
SiO ₂	21.4
Al ₂ O ₃	5.4
Fe ₂ O ₃	2.8
MgO	0.7
K ₂ O	0.2
Na ₂ O	0.1
SO ₃	2.1
C ₃ S	51.9
C ₂ S	22.3
C ₃ A	9.5
C ₄ AF	8.5

C=CaO, S=SiO₂, A=Al₂O₃, F=Fe₂O₃

2.2 모델링 결과

2.2.1 시멘트 수화과정

본 연구에서 수행한 모델링 결과를 보면 주어진 시멘트 클링커 성분에서 방해석과 석고를 첨가하지 않았을 경우 C-S-H, portlandite, monocarbonate 가 주 시멘트 수화생성물로 생성되고 상대적으로 미량의 AFm, goethite, hemicarbonate 광물들이 생성되었다 (Table 2). 방해석을 첨가시킨 경우 이들의 시멘트 수화과정에 미치는 영향을 모델링을 통하여 보면, 주요 시멘트 수화생성물인 C-S-H 와 portlandite의 생성에는 그다지 큰 영향을 미치지 않는다. 하지만 방해석의 첨가량의 증가는 calcium monocarbonate 의 생성에 영향을 미침으로써 그 광물의 생성을 촉진시키는 것으로 나타났다. 이는 결국 시멘트 수화과정에 의하여 방해석이 소모됨으로써 calcium monocarbonate 광물이 생성되는 것으로 유추될 수 있다. 방해석을 첨가하지 않았을 경우에는 시멘트 수화과정에 의하여 생성되는 ettringite가 상대적으로 미량으로 존재하였다가 방해석의 첨가량이 점차 증가함에 따라 ettringite의 생성 또한 촉진되는 것으로 예측 되었다.

Table 2. The assemblage of hydrated cement with different addition ratios of calcite and gypsum.

Solid phase (g)	calcite/gypsum addition (wt%/wt%)			
	0/0	5/0	0/5	2.5/2.5
C-S-H	65.4	65.4	65.4	65.4
ettringite	0.000173	10.9	18.8	16.9
hemicarbonate	5.49	0	0	0
monocarbonate	10.1	22.5	12.9	19.8
AFm	5.52	0	3.32	0
Portlandite	26.7	27.1	27.1	27.1
Goethite	3.11	3.11	3.111	3.11
Calcite	0	3.31	0	1.29

2.2.2 시멘트 열화에 의한 광물의 공극률 변화

본 연구에서는 지구화학 모델 프로그램을 이용하여 방해석 과 석고를 첨가할 경우 시멘트 수화과정에 따라 공극률이 어떻게 영향을 받을지 예측하였다. 본 모델링 결과에 따르면 방해석 혹은 석고를 추가로 첨가하지 않는 경우 시멘트 수화과정에 의하여 발생할 수 있는 공극률은 약 6.2%로 계산된다. 시멘트 수화과정에 의해 발생하는 공극률 생성에 미치는 방해석과 석고의 영향을 비교할 때 방해석 혹은 석고의 첨가량이 약 3% 미만일 경우 방해석 첨가에 의한 시멘트 수화생성물의 공극률이 석고가 첨가된 경우와 비교하여

상대적으로 낮다(Fig. 1). 하지만 방해석 혹은 석고의 첨가량이 3% 이상이 될 경우 석고 첨가에 의한 시멘트 수화생성물의 공극률이 상대적으로 낮은 것으로 밝혀졌다. 이러한 현상은 방해석이 적정량 이상 첨가되었을 경우, 첨가된 모든 방해석이 시멘트 수화과정에 의하여 소모되어 다른 시멘트 수화생성물로 전환되지 못하고 다시 수화생성물로 침전됨으로써 석고와 비교하여 상대적으로 시멘트 수화과정에 큰 영향을 미치지 못하게 됨을 의미한다. 하지만, 방해석이 미량 첨가되었을 경우 석고와 비교하여 수화과정에 의해 발생하는 광물의 생성을 촉진하는 것으로 나타났다. 반면에 석고의 경우 첨가된 석고가 시멘트 수화과정에 대부분 소모되며 따라서 석고의 첨가량과 시멘트 수화생성물 발생 사이에는 밀접한 관계가 있는 것으로 나타났다.

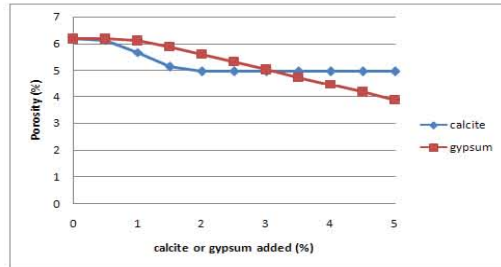


Fig. 1. Modelled changes in porosity as a function of calcite and gypsum added.

3. 감사의 글

본 연구는 2010년도 지식경제부의 지원으로 한국에너지 기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No.2009T100100523). 아울러 일부 교육과학기술부가 주관하는 원자력중장기 연구의 일환으로 수행되었습니다.

4. 참고문헌

[1] Kulik, D. (2007) GEM-PSI 2.1, available at <http://gems.web.psi.ch/>, PSI-Viligen, Switzerland.