

시멘트 原料로서의 廢·副産資源(II)

崔 相 紇

<漢陽大學校 工大 教授>

1. 緒 言

시멘트 原料로서의 廢·副産資源의 活用은 最近 資源 및 에너지問題와 함께 관심이 커져가고 있다. 著者는 前報^{1,2)}에서 國內에서 産出되는 廢·副産資源이 시멘트 原料로서의 活用 可能性 檢討를 目標로 未活用 天然資源으로서 頁岩類와 低質炭, 工場副産 廢棄物로 高爐슬래그, 都市廢棄物로 연탄재 등에 대하여 그 化學的 鑛物學的 有用成分의 利用과 에너지 節減의 觀點에서 檢討하였고 이들을 포틀랜드 시멘트 原料로 使用했을 경우의 클링커 燒成性, 合成된 클링커로부터 만들어진 시멘트에 대한 水和反應 등을 檢討한 바 있는데, 本報에서는 그 중 製鐵工業의 發達과 함께 날로 그 量이 增加一路에 있는 슬래그의 活用に 대하여 前述한 시멘트 클링커의 原料로서가 아닌, 슬래그系 시멘트 硬化體에 대하여 檢討코자 한다.

슬래그系 시멘트硬化體에 관한 研究는 오래前부터 研究되어 슬래그의 性質 및 슬래그 시멘트의 여러 特性이 밝혀지고 있는데,³⁻⁸⁾ 이들 研究는 슬래그 시멘트, 高黃酸質 시멘트에 대한 研究가 대부분이다.

최근 田代 등⁹⁾은 슬래그-石膏-消石灰系 시멘트硬化體의 強度 발현과 水和物의 相, 微構造를 검토하여, 슬래그를 50% 以上, 石膏를 50% 以下, 消石灰를 0.5% 配合한 硬化體의 28日 壓縮強度가 300 kg/cm² 이상, 32週 壓縮強度가 654 kg/cm² 까지 나감을 보였으며 이 強度 발현은 gel 質로 固化된 ettringite의 生成에 기인한다고 하였다. 또 出光 등¹⁰⁾은 슬래그 90%, 石膏를 10% 配合했을 때 28日 壓縮強度가 370 kg/cm² 인 硬化體를 얻었다. 한편 赤津¹¹⁾는 슬래그의 鑛物組成에 따른 強度 발현의 검토에서 gehlenite가 70~50%, akermanite가 30~50%範圍의 組成을 갖는 glass質이 좋음을 報告하고 있다.

本報에서는 슬래그-石膏系의 水和反應을 檢討하고, 한편 國産 슬래그를 改質하여 改質슬래그의 活用 可能性을 찾아보았다.

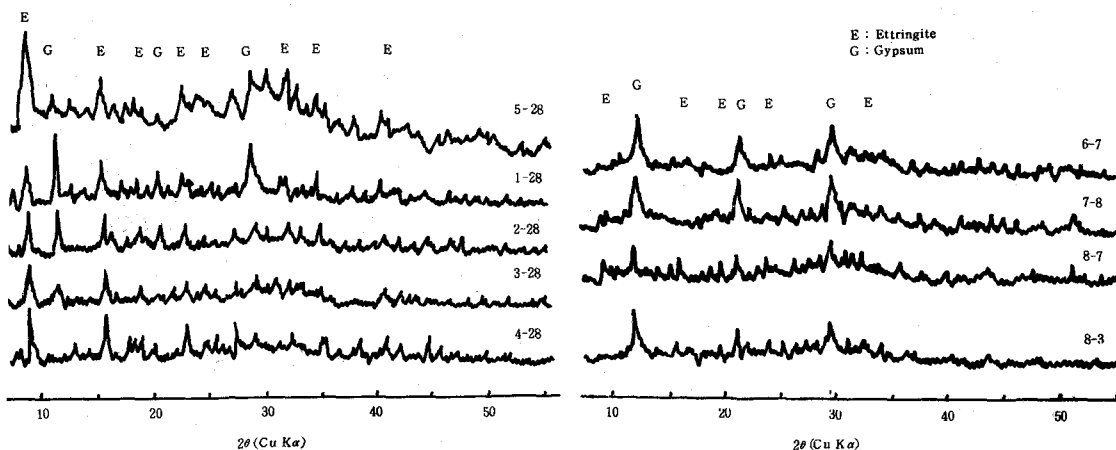
2. 高爐水滓 슬래그-石膏系 水和反應

國內에서 産出되고 있는 高爐水滓 슬래그(以下 slag A라 한다)와 이를 再溶融하여 5量的 水中에서 急冷한 슬래그(以下 slag B라 한다)를 出發物質로 하여 <표-1>과 같은 原料 調合물을 만들고 이를 W/C = 0.5로 20° ± 1°C에서 conduction calorimeter 로 <和熱을 測定하였으으며 3日, 7日, 28日 水和生成物을 X線廻折分析, 熱分析 및 顯微鏡 관찰 등으로 檢討하였다.

<표-1> mixing ratio of samples

Sample No.	Slag A	Slag B	Calcium sulfate	Hemihydrated gypsum	Cement	Ca(OH) ₂	Mg(OH) ₂	Calcined dolomite
1	70		3	17	10			
2	75		2	13	10			
3	75			15	10			
4	80			10	10			
5		75		15	10			
6		82.9		16.6		0.5		
7		80.9		16.2			2.9	
8		79.4		15.9				4.7

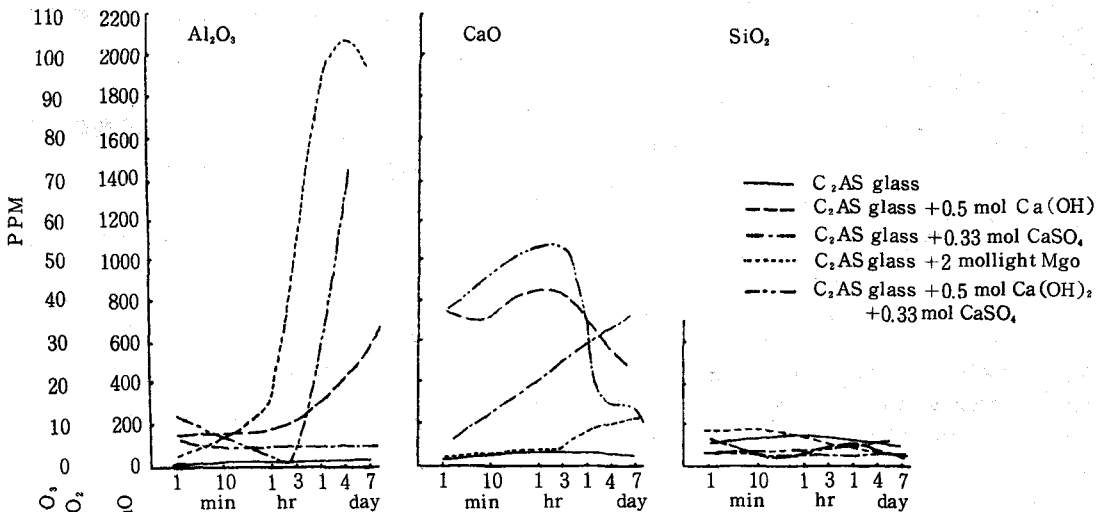
原料調合물은 물과 反應하여 ettringite 와 gel 狀의 CSH, AH₃ 등을 生成하면서 水和가 進行된다. 슬래그-石膏 配合物에 시멘트를 10% 加하여 水和시킨 경우 水和 1



<그림-1> X-ray diffrens of hardened pastes

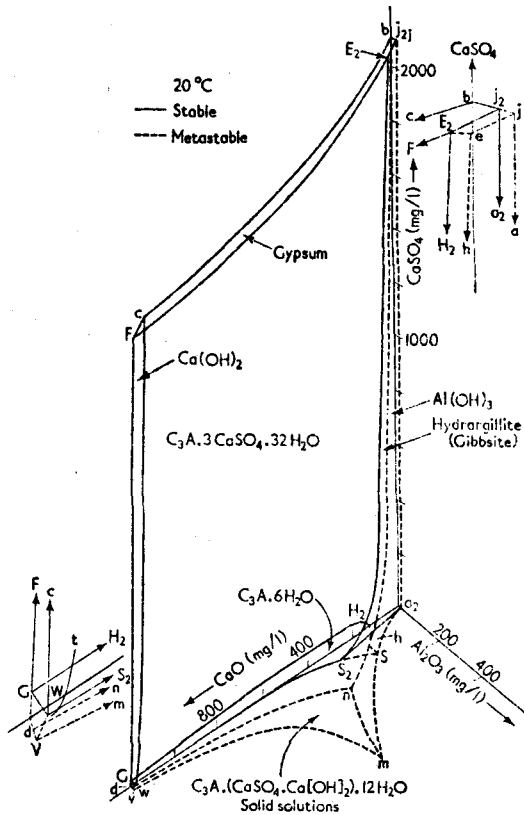
日에는 反應生成物은 거의 찾아볼 수 없었으나 3日에는 ettringite의 生成을 보였으며 7日에는 상당한 水和를 보였다. 또 水和反應은 slag A보다 slag B를 사용했을 경우가 빨랐다. slag B에 자극제로 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 添加에 비해 하소 dolomite 첨가시 ettringite의 生成이 빨랐다. <그림-1>은 水和生成物의 X線廻析圖 例이다.

슬래그-石膏系의 水和反應에서 자극제의 添加에 따라 그 生成速度에는 差가 있으나 ettringite가 生成되고 있다. 이제 高爐水滓 슬래그의 潛在水硬性에 미치는 자극제의 作用을 보기 爲하여 單純化한 모델로 C_2AS glass를 취하여 各種 자극제를 添加했을 경우 이 混合物의 水和時 派相組成變化를 보면(그림 2) 일반적으로 SiO_2 의 溶出은 아주 적으나 CaO 의 溶出은 상당히 많음을 알 수 있고, 또 Al_2O_3 의 溶出은 添加劑의 자극작용이 있음을 보여준다.



<그림-2> Solubility of C_2AS glass with various additive

첨가물이 주는 刺戟作用과 slag 成分의 溶解度を 관련지어 D'Ans와 Eick의 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 4成分系 平衡狀態圖를 利用하여 ettringite의 生成을 생각해 보면, <그림-3>에서 安定한 4成分系化合物은 ettringite로서 그 生成領域은 좁은 4개의 面으로 둘러싸인 長方形狀으로 CaO 와 CaSO_4 에는 거의 제한이 없으나 Al_2O_3 에 대해서는 아주 적은 範圍이다. 그런데 CaO 와 CaSO_4 의 溶出은 많으므로, 따라서 ettringite의 生成은 Al_2O_3 의 溶出에 관계됨을 알 수 있다. 즉 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 나 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 CaSO_4 를 동시에 첨가했을 경우 Al_2O_3 가 溶出되면서 ettringite의 生成에 적당한 조건으로 되었을 것으로 생각되며, 또 煨燒 dolomite의 첨가는 煨燒 MgO 와 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 刺戟作用이 함께 영향을 미쳐 ettringite의 生成을 용이하게 한 것으로 보인다. 다만 앞으



〈그림-3〉 Stable and metastable crystallization diagram for the system CaO-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O at 20°C

로 이 系의 시멘트에서는 MgO의 시멘트物性に 미치는 영향을 좀더 檢討할 필요는 있겠다.

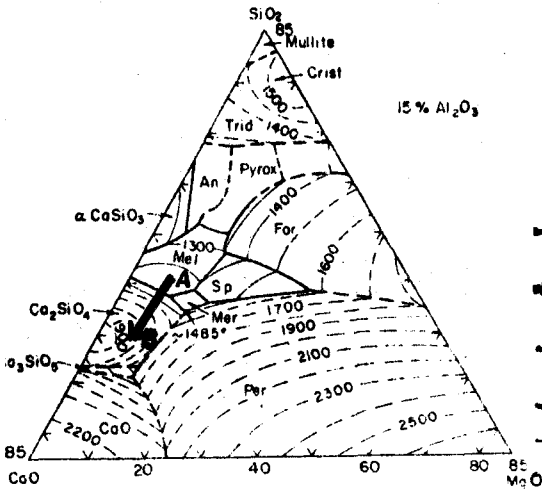
이와 같이 슬래그-石膏-刺戟劑-H₂O系에서 水和反應은 刺戟劑의 刺戟效果를 받아 슬래그 成分의 溶出과 이들의 反應에 의하여 ettringite와 gel狀의 CSH, AH₃ 등이 生成되면서 進行되며, 이들 水和生成物은 ettringite를 골격으로 치밀한 微構造를 形成하여 硬化體를 이루게 되어 強度를 발현하는 것으로 생각된다.¹³⁾

3. 高爐水滓 슬래그의 組成變化가 水和反應에 미치는 영향

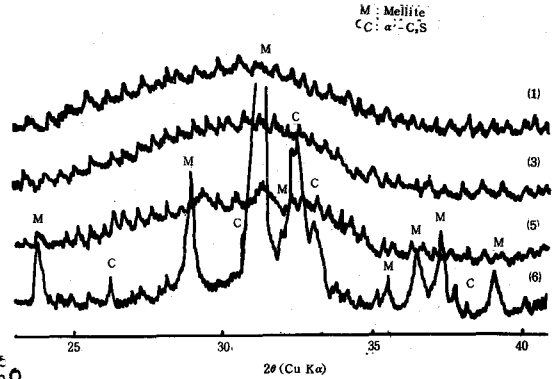
高爐水滓슬래그의 組成變化가 水和反應에 미치는 영향을 검토하기 爲하여 역시 國產 水滓 슬래그에 CaO를 添加하여 組成을 달리하면서 (표-2) 水和反應을 검토하였다.

〈표-2〉 chemical composition of samples

Sample No.	Chemical Composition				CaO/SiO ₂ Molar ratio
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	
1	35.8	16.1	41.9	4.5	0.97
2	35.1	15.8	43.1	4.4	1.15
3	34.4	15.5	44.2	4.3	1.31
4	33.7	15.9	45.4	4.2	1.50
5	32.9	14.8	46.6	4.1	1.70
6	32.2	14.5	47.7	4.0	1.89

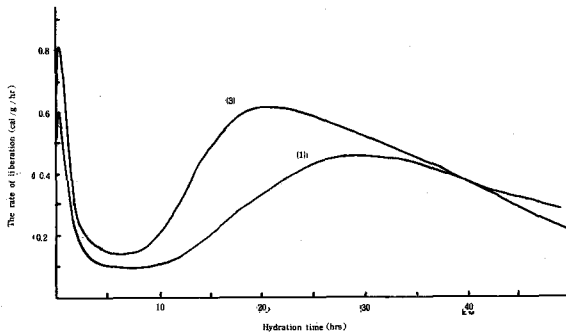


〈그림-4〉 Projection of the composition of slag by addition of CaO



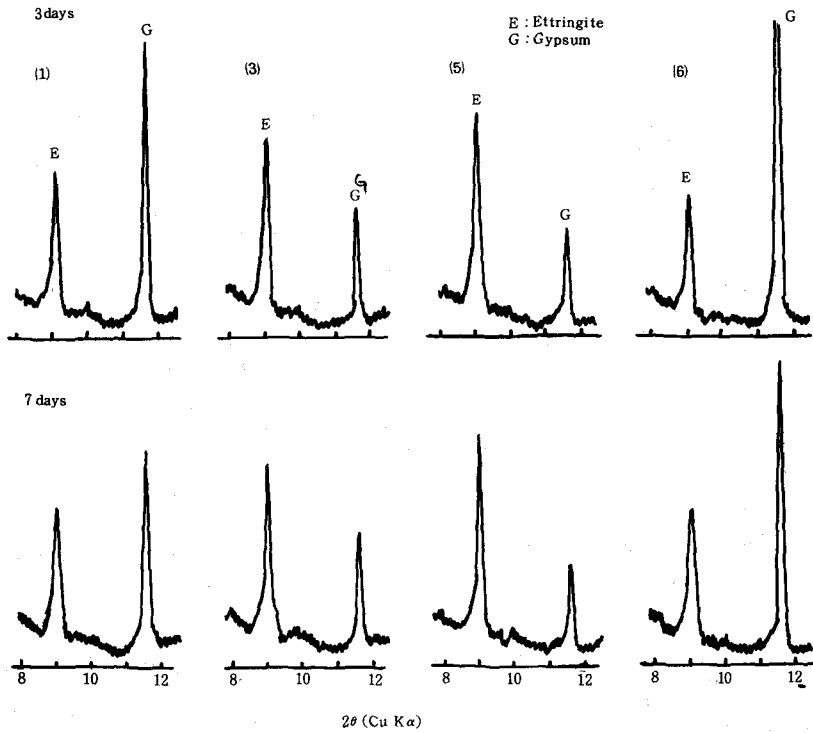
〈그림-5〉 X-ray diffraction patterns of the sample

CaO의 量이 많아짐에 따라 슬래그의 組成은 CaO-SiO₂-MgO (Al₂O₃ 15%)系成分圖 〈그림-4〉에서 A→B로 즉 C₂S 領域으로 바뀌어가고 있으며, 이를 溶融하여 1,400°C에서 水中 急冷할 경우 CaO 量이 적을 때는 glass 質이나 CaO 量이 많아짐에 따라 一部 mellilite 와 C₂S의 生成을 보이고 있다(그림-5). 이들 改質 슬래그에 석고 10%, Ca(OH)₂ 0.5%를 첨가하여 W/C = 0.5로 20° ± 1°C에서 水和熱을 測定한 結果, CaO 量이 많아짐에 따라 反應이 빠르고 發熱量도 큼을 보이고 있다. 〈그림-6〉은 그 一例이다. 水和生成物인 ettringite와 試料中 석고量의 變化는 〈그림-7〉과 같다. 즉 CaO 量에 어떤 限界值까지는 CaO 量이 증가함에 따라 ettringite는 漸次 增大하고 석고는 減少하고 있다.



〈그림-6〉 Heat liberation curves for sample

以上에서 보는바와 같이 슬래그 중 CaO 量을 적당히 加함으로써 슬래그의 水和反應性을 향상시킬 수 있는 可能性이 있음을 알 수 있다.¹⁴⁾

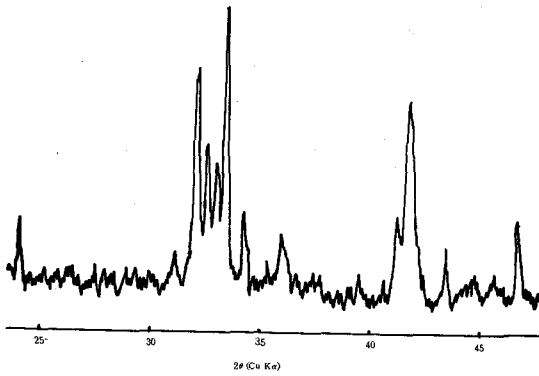


〈그림-7〉 X-ray diffraction patterns of hydrated slag cement pastes

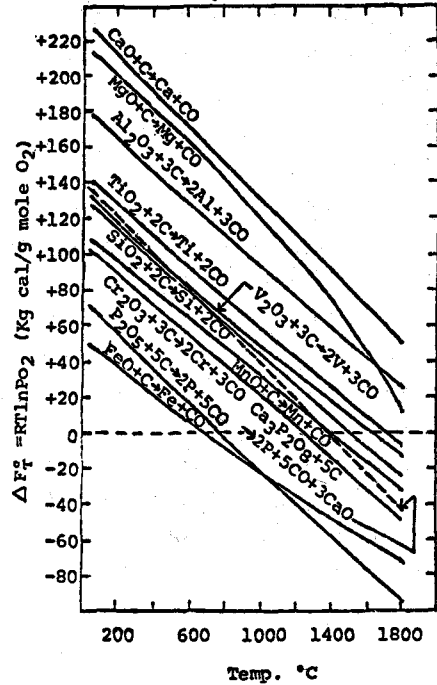
4. 轉爐 슬래그의 改質

轉爐 슬래그는 C_2S (인산칼슘) 固溶體, C_4AF-C_2F 固溶體, $FeO-MgO$ 固溶體, Fe_2O_3 , CT 등을 含有하고 있다. 이 슬래그를 C로 還元하면 〈그림-8〉의 炭素還元 自由에너지에서 보이는 바와 같이 含有되어 있는 Ti, V, Mn, Fe, P 등이 還元되어 分離되고 시멘트로서 理想的인 成分으로 된다. 近藤¹⁵⁾는 이렇게 하여 超早強 포틀랜드 시멘트보다 더 超速硬·高強度를 내는 거의 순수한 alite cement를 개발하였다.

〈그림-9〉는 국산 轉爐 슬래그의 X線廻析圖 例로서, 역시 C_2S 固溶體, C_4AF-C_2F 固溶體, FeO 固溶體 등을 보여주고 있다. 著者들은 이를 炭素還元하여 改質함으로써 시멘트로서의 活用 可能性을 檢討 중에 있다.



<그림-8> Reduction free energy of oxides



<그림-9> X-ray diffraction patten of L. D. slag

5. 結 言

최근 超速硬·超早強시멘트, 海洋開發用시멘트, 地熱 등 極限條件下에서 使用할 수 있는 시멘트 등 特殊시멘트에 對한 연구와 함께 資源 및 에너지 節約型 시멘트 開發에 對한 研究가 관심을 모으고 있으며, 시멘트界에도 需要의 필요에 應하는 시멘트의 開發에 많은 研究가 行하여지고 있다.

이런 추세에 비추어 슬래그의 活用과 이를 利用한 새로운 시멘트의 개발은 보다 바람직스럽고, 슬래그가 갖는 物性を 活用 또는 改質하여 活用함으로써 새로운 시멘트로의 可能性을 期待한다.

參 考 文 獻

- 1) 崔相紘, 第5回 시멘트 심포지움, 제천, 94(1977).
- 2) 崔相紘, 朴容浣, 池政植, 吳熙鉀, 水泥학회지, 35(3), 149(1978).

- 3) V. I. Satarin, 6th International congress on the Chemistry of Cement, (1974).
- 4) F. Schröder, 5th International symposium on the Chemistry of Cement, 4, 149 (1968).
- 5) W. Kramer, 4th International symposium on the Chemistry of Cement, 2, 957 (1960).
- 6) 原田, 近藤, 仕入, 시멘트技術年報(日), 19, 385 (1965).
- 7) 花田, 宮入, 시멘트技術年報(日), 20, 171 (1966).
- 8) V. P. Malko, Zhurnal Prikladnoi Khimii, 49,(3) 507 (1976).
- 9) 田代, 宇留島, 矢田, Gypsum & Lime (日), No 155, 7 (1978).
- 10) 出光, 高山, 高倉, 古賀, 시멘트技術年報(日), (1978).
- 11) 赤津, 池田, 定常, 시멘트技術年報(日), (1978).
- 12) 近藤, Slag cement 의 製造에 관한 基礎研究, P 57, 東京工大(1958).
- 13) 池政植, 崔相紇, 요업학회지, 15 (4) (1978).
- 14) 吳熙鉀, 崔相紇, 요업학회 추계총회 (1978).
- 15) 近藤, 요업학회지, 16 (1), 38 (1979)