

## 열처리한 CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O계의 수열반응과 이의 응용에 관한 연구

윤철현 · 송태웅

경남대학교 무기재료공학과  
(1994년 8월 13일 접수)

### Re-hydration of Heat-treated CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O System and Their Application under Hydrothermal Condition

Cheul-Hyun Yun and Tae-Woong Song

Dept. of Inorganic Materials Engineering, Kyungnam University

(Received August 13, 1994)

#### 요 약

수열처리로 합성한 CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O계 수화물을 분쇄한 후 다시 수열처리할 때의 수화여부 및 거동을 알아보고 이를 토대로 하여 ALC 제조원료로서의 ALC 폐기물(수화물)의 재활용 가능성을 알아보았다. 열처리하지 않은 규산 칼슘 수화물과 ALC 폐기물 분말은 autoclave 내에서 재수화성을 나타내지 않았으나 적절한 온도로 열처리한 분말은 재수화성을 나타내었다. 최초로 합성된 tobermorite의 lath상 형태는 가열에 의해 점차 부서지고, 이 분말이 재수화할 때에는 plate상 tobermorite가 생성되었다. 그러나 800°C 이상으로 열처리한 경우엔 비수화성 광물인 β-wollastonite의 생성으로 재수화가 일어나지 않았다. 천연원료로 제조한 일반 ALC의 경우도 이와 같이 열처리에 의해 재수화 현상을 나타내었다. ALC 제조용 원료조합물에 단순히 열처리한 ALC 폐기물을 첨가할 때는 500°C의 열처리가 가장 적절하였고 이때 10~20%의 첨가는 강도를 더 증진시켰으며, 최대 첨가량은 약 30%까지 가능할 것으로 보였다.

#### ABSTRACT

Re-hydration properties of heated and ground CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system were studied under hydrothermal condition in order to examine the possibility of recycling ALC waste as raw materials of ALC. Powder of calcium silicate hydrates and ALC waste without heat treatment did not show further hydration while those of heat-treated at proper temperature showed re-hydration properties under hydrothermal condition. The lath-like shape of initially synthesized tobermorite was gradually turned into small debris during heating and plate-like tobermorite was crystallized during re-hydration of the heated powders. Heated and ground ALC waste could be added to natural raw mix for ALC at the amount up to 20% with increased compressive strength and up to 30% with slightly decreased compressive strength. The optimum heating temperature of ALC for recycling was about 500°C.

#### 1. 서 론

CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O계 수열처리 재료로서는 화학조성이 5CaO·6SiO<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O인 tobermorite와 6CaO·6SiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O인 xonotlite가 주로 이용되고 있다. 이중 tobermorite를 주 수화상으로 하고, 여기에 C-S-H계 수화물과 미반응 silica가 혼재되어 있는 ALC (Autoclave Light-weight Concrete)는 경량성(비중 0.5~0.8), 단열성(열전도율 0.08

~0.12 cal/mh°C), 차음성 및 시공의 용이성 등이 뛰어난 건축재료용 규산 칼슘계 수열처리 재료이다<sup>1-3)</sup>.

ALC에 대한 지금까지의 연구들은 규산 칼슘 수화물의 합성조건, 결정학적 구멍 또는 제반 조건이 수화물의 물성에 미치는 영향 등에 관한 것이<sup>4-10)</sup> 주류이었고, 그밖에 열적거동에 관한 것도 있으나 대개는 가열에 의한 미구조와 물성의 변화 등에 관한 연구가 포함되어 있다<sup>11)</sup>.

그러나 다양한 산업 폐기물이 사회 문제화되고 이들의

재활용이 절실히 요구되는 지금은 ALC 생산과정에서 부산물 나오거나 건축자재로 사용되어 수명이 지난 시설물에서 나오는 다량의 ALC 폐기물의 처리 또는 재활용에 실질적인 도움을 주는 연구가 필요하다고 본다. 지금까지 ALC 폐기물의 활용에 관한 연구로서는 이를 미분쇄하여 토양개량재로서 활용코자한 연구와<sup>10)</sup> 그밖에 소량을 소모하는 몇가지 보고가 있으나, 이를 ALC 제조 원료로 재활용하고자 한 연구는 보고된 것이 없다. 이것은 ALC 폐기물들이 이미 수열처리된 것으로서 대부분이 저비중의 수화상들로 이루어져 안정한 상태로 되어 있기 때문에 이러한 비수화성 물질을 원료로 투입하는데에는 양적인 제한이 있기 때문일 것이다.

따라서 본 연구에서는 기초 실험으로서 ALC 생산시의 조합비와 같은 C/S(C : CaO, S : SiO<sub>2</sub>) 몰비를 0.5가 되도록 조합한 시약급 원료를 ALC 생산시와 같은 조건으로 수열처리한 후 이를 분쇄하여 재차 수열처리할 때 다시 수화반응할 수 있게 하는 방법을 모색하였다. 재수화성을 부여하기 위한 처리는 주로 적절한 온도의 열처리에 의해 수화에 의한 결합수를 분해시킨 후 활성이 큰 비정질 상태로 만들어주는 방법을 시도하였으며, 열처리 및 재수화 후의 광물조성 변화와 미구조 관찰을 통하여 재수화 여부와 그 거동을 관찰하였다. C/S 몰비를 0.5로 하기에 앞서서 tobermorte의 이론적 몰비인 C/S 0.8 조성의 출발물질로 일련의 실험을 하였다. 그 결과 과잉 silica의 잔존 여부를 제외하고는 모든결과가 동일하였으므로, 본 보고에서는 실제 ALC 생산에서와 같이 다량의 silica가 잔존하게 되는 C/S 몰비 0.5의 결과만 검토하였다. 이러한 기초 실험의 결과를 통하여 실제 ALC 생산과정에서 폐기된 ALC를 가지고 동일한 실험을 실시하는 한편, 이를 천연원료에 여러가지 비율로 혼합하여 제조한 ALC의 물성을 측정하여 ALC 폐기물을 ALC 원료로서 재활용하기 위한 기초 자료를 얻고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 출발원료

기초 실험용 석회질 원료로는 일급시약 CaCO<sub>3</sub>를 1100℃의 전기로에서 2시간 열처리하여 얻은 CaO를 사용하였고, 규산질 원료로는 일급시약 silicon dioxide를 12시간 습식 분쇄한 후 건조하여 사용하였다. 이때 얻은 silica의 입경은 10 μm 이하이다. 또한 본 실험에서 사용한 천연 석회석과 규석 및 시판 ALC의 화학분석 결과는 Table 1과 같다.

### 2.2. 성형체의 제조 및 열처리

**Table 1.** Chemical Composition of Raw Materials (wt%)

Raw materials Composition	Silica	Limestone	ALC Powder
SiO <sub>2</sub>	91.7	1.89	47.7
CaO	0.28	53.25	25.17
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.68	0.29	6.59
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.80	0.12	2.16
R <sub>2</sub> O	0.04	0.31	9.16
Ig.loss	1.42	42.88	8.87

C/S mole비가 0.5가 되도록 하여 균일 혼합한 원료 조합물에 70℃의 증류수를 90 wt% 가해 교반한 후 직경 30 mm×50 mm의 크기의 플라스틱 용기에 담아 건조기 내에서 12시간 방치시켜 수열 처리용 성형체를 만들었다. 이렇게 만든 성형체를 내용적 1.8 l의 autoclave(Parr 4842, USA)내에서 185℃, 11 kg/cm<sup>2</sup>의 온도와 압력으로 24시간 수열처리하여 수열경화체를 얻었다. 이때 autoclave의 승온속도는 5℃/min으로 하였다.

1차 수열처리하여 얻은 경화체를 300, 500, 700, 800℃ 및 900℃로 각각 30분간 전기로에서 열처리한 후 광물상과 미구조의 변화를 관찰하였으며, 미구조 변화에 따른 비표면적의 변화를 관찰하기 위하여 BET(Quantasorb QS9105091, USA) 측정을 하였고, 이를 200 mesh에 통과하도록 분쇄하여 재수화 시험용 시료로 사용하였다. 기 경화체인 ALC 폐기물도 이와 동일한 방법으로 열처리하였다.

### 2.3. 재수열 처리

열처리를 하지 않은 수열경화체 및 ALC 분말과 이들을 여러가지 온도에서 열처리한 후 분쇄하여 얻은 분말 등을 가지고 앞서서와 같은 방법으로 성형체를 제조한 후 185℃, 11 kg/cm<sup>2</sup>의 온도와 압력으로 12시간 재수열처리하여 경화체 형성여부와 광물상 및 미세구조를 관찰하였다.

### 2.4. ALC 분말을 이용한 ALC의 제조

적절 온도로 열처리한 ALC 분쇄물을 ALC 제조용 천연원료 조합물에 각각 10, 20 및 30%씩 첨가하여 ALC를 제조한 후 압축강도의 변화를 시험하였다. 이때 기포 발생용 Al분말(0.008 wt%) 및 초기 성형에 필요한 cement(10.5 wt%)는 전체 분말에 대한 비율이 낮아지지 않도록 계산된 양을 추가하였다. 이들 조합물을 직경 100 mm×250 mm의 크기의 몰드에 담아 24시간 방치시켜

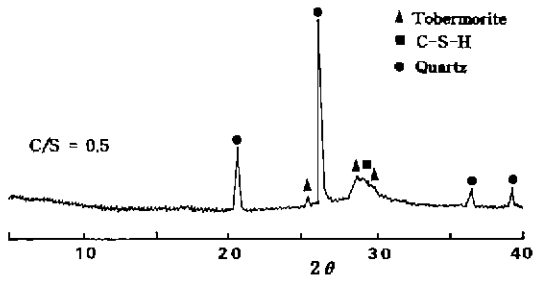


Fig. 1. XRD pattern of hydrate after autoclaving.

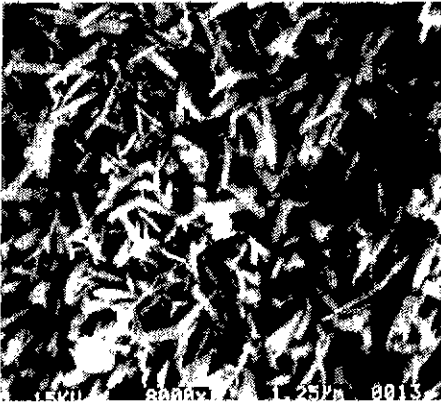


Fig. 2. SEM photographs of hydrate after autoclaving (C/S=0.5).

수열처리용 성형체를 만들었으며 이를 실제 ALC 생산 현장에서 사용되는 autoclave(180°C, 13 kg/cm<sup>2</sup>)에서 12 시간 수열처리하여 ALC를 합성하였다. 이들의 압축강도는 한 변의 길이가 7 cm인 입방체로 절단한 시료를 가지고 측정하였다.

2.5. 측정 및 관찰

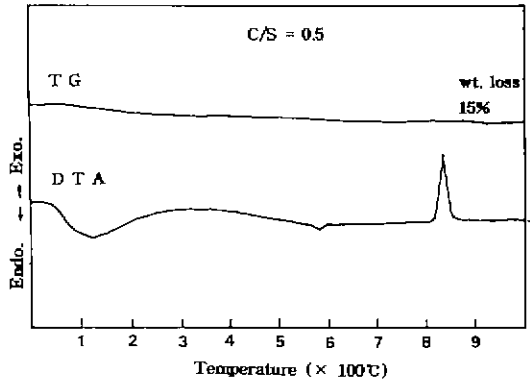


Fig. 3. Thermal analysis of hydrate after autoclaving.

1차 수열경화체와 각 온도별 가열시료 및 재수열 처리 후의 시료들의 광물조성은 X선 회절분석기(Shimadzu XD-60, CuKα, 30 Kv)를 가지고 분석하였으며, 이들 시료의 미세구조는 파단면을 취하여 SEM(Topcon ABT32, Japan)으로 관찰하였다.

한편 각 시료중의 수화물의 확인과 열적변화의 관찰은 DTA/TG(Shimadzu, DH-30, Japan, 15°C/min)를 이용하여 실시하였고, ALC 폐기물을 천연원료와 혼합하여 합성한 ALC의 압축강도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O계 수화물의 생성

3.1.1. 광물상 분석

Fig. 1은 시약으로 C/S mole비 0.5 조성으로 성형한 후 수열처리하여 얻은 규산 칼슘 수화물의 X-선 회절분석 결과이다. 결정성 tobermorite에 의한 3.08 Å, 2.98 Å, 2.82 Å 등의 회절선과 준결정성 tobermorite인 calcium silicate hydrate(C-S-H)에 의한 3.07 Å의 회절선이 비슷한 각도에서 겹쳐져 나타나 이들 수화물이 생성되어 있음을 볼 수 있고, 반응에 필요한 CaO의 부족으로 많은 양의 α-quartz가 미반응 상태로 잔존해 있음을 확인할 수 있다.

3.1.2. 미구조 특성

Fig. 2는 1차 수열처리한 규산 칼슘 수화물 파단면의 SEM 사진이다. 합성된 tobermorite의 형태가 lath상임을 볼 수 있으며, 미반응의 silica가 다량 잔존함을 확인할 수 있어 Fig. 1의 XRD 결과와 일치하였다.

3.2. 수화물의 가열에 의한 변화

3.2.1. 열분석

Fig. 3은 C/S mole비 0.5 조성의 조합물을 185°C, 11

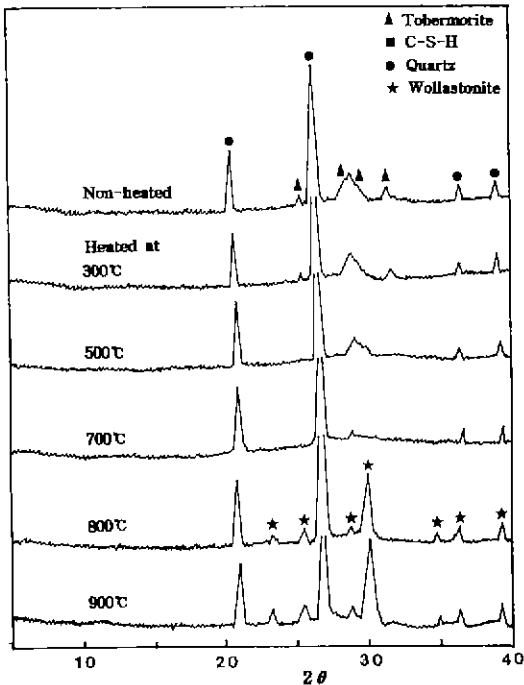


Fig. 4. XRD patterns of autoclaved hydrates after heating to various temperatures for 30 minutes (C/S=0.5).

kg/cm<sup>2</sup>의 온도와 압력으로 24시간 수열처리한 시편의 열분해 특성을 알아보기 위하여 행한 열분석 결과를 나타낸 것이다. 40°C부터 중량 감소가 일어나기 시작하여 명확한 절점없이 700°C까지 계속되는데, 이것은 Kalousek<sup>13)</sup>의 보고와 같이 tobermorite의 분해특성이 그러하기 때문이다. 여기서 150°C 부근의 넓은 흡열 피크는 C-S-H (I), tobermorite gel 등의 수화물의 탈수로 인한 것으로 여겨지며, 840°C 부근에서 나타난 발열 피크는  $\beta$ -wollastonite로의 전이에 의한 것으로 여겨진다. 또한 580°C 부근에서 미약한 흡열 피크를 나타내었는데, 이것은 Coldrey<sup>14)</sup>에 의하면 hillebrandite 등이 존재하면 이 온도에서  $\beta$ -wollastonite로 전이하면서 흡열 피크를 나타낸다고 하였으나, Fig. 4의 X-선 회절분석 결과 그 온도 부근에서 hillebrandite나  $\beta$ -wollastonite의 생성이 확인되지 않았으므로 이 피크는 미반응  $\alpha$ -quartz의  $\beta$ -quartz로의 전이(흡열반응)에 따라 생기는 피크일 것으로 생각된다.

### 3.2.2. 광물상의 변화

Fig. 4는 C/S mole비 0.5 조점으로 혼합하여 수열처리한 것을 각각 300, 500, 700, 800°C 및 900°C로 30분간 열처리한 시편들의 X-선 회절분석 결과이다. 여기에서 볼

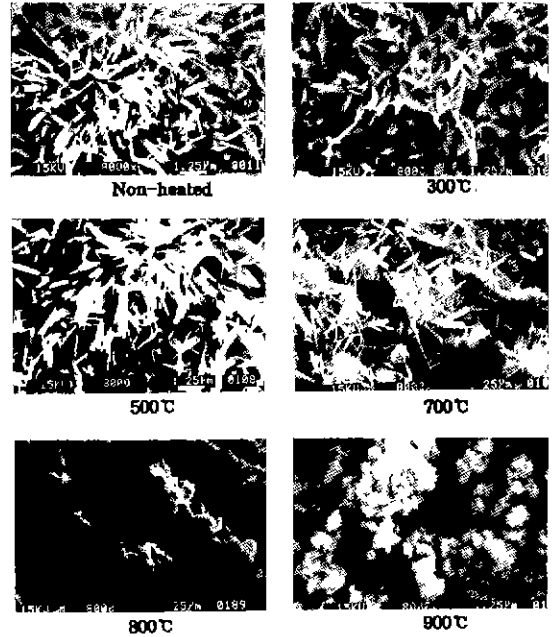


Fig. 5. SEM photographs of autoclaved hydrates after heating to various temperatures for 30 minutes (C/S=0.5).

수 있듯이 700°C까지 열처리한 경우 미반응  $\alpha$ -quartz의 회절 피크는 변화가 없었으나, 결정성 tobermorite에 의한 3.08 Å, 2.98 Å 회절선과 준결정성 tobermorite에 의한 3.07 Å의 회절선이 열처리 온도가 증가함에 따라 점점 소멸되어 700°C의 경우엔 거의 남지않게 되는 것을 알 수 있다. 이로부터 열처리에 의한 물분자와 OH기의 탈수는 Fig. 3의 TG 곡선에서와 같이 특정한 온도 구간 없이 점진적으로 진행되어 간다는 것과, 열분해 직후는 다른 광물의 생성이 없이 비정질 상태로 존재한다는 것을 알 수 있다.

그러나 800°C 이상으로 열처리한 경우에는 이 온도에서 갑자기 tobermorite의 분해산물로부터  $\beta$ -wollastonite가 생성되었으며, 이로부터 앞의 DTA 곡선중 840°C 부근의 피크가 wollastonite 생성 때문이었음을 알 수 있다.

### 3.2.3. 미세구조의 변화

Fig. 5는 1차 수열처리한 시편들을 여러 온도에서 30분간 열처리한 시편들의 SEM 사진이다. 여기에서 볼 수 있듯이 우선 1차 수열처리로 합성된 lath상 tobermorite 결정은 열처리 온도가 증가함에 따라 점차 끝부분부터 분열되어 가늘고 불규칙한 형태로 바뀌는 변화를 볼 수 있다. 따라서 700°C로 열처리한 시료에서는 짧고 불규칙

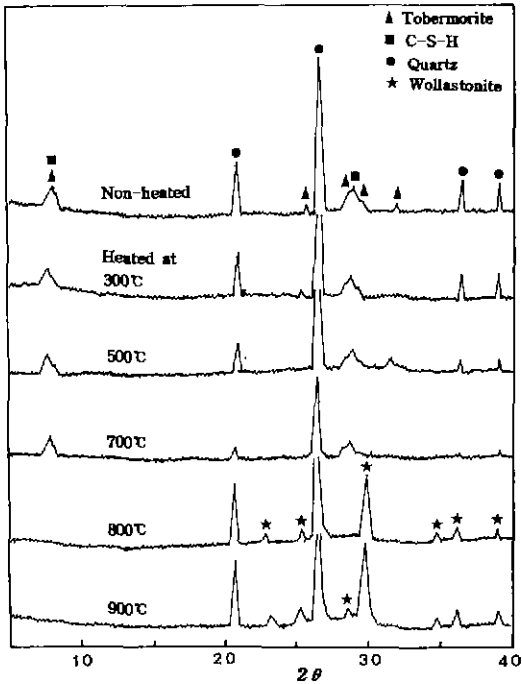


Fig. 6. XRD patterns of re-autoclaved samples prepared from heated hydrates of different heating temperatures (C/S=0.5).

하게 부스러진 형태를 보이며, 800°C 이상으로 열처리한 것에서는 tobermorite의 lath상은 전혀 찾아 볼 수 없게 되었음을 알 수 있다. 대신 사진에서 볼 수 있는 바와 같이 동글게 응집된 상들이 나타나 증가하기 시작하였는데, 이것은 앞의 Fig. 4의 XRD 결과로 볼 때 800°C부터 생성한 wollastonite임을 알 수 있다.

### 3.3. 열분해물의 재수화 거동

#### 3.3.1. 광물상의 변화

Fig. 6은 1차 수열처리 후 각 온도별로 30분간 열처리한 시편을 분쇄한 뒤 앞에서와 같은 방법으로 성형체를 만들어 다시 수열처리한 시편들의 X-선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 열처리하지 않고 다시 수열처리한 시료의 XRD 회절곡선은 Fig. 4의 1차 수열처리 시료와 비교하여 거의 변화를 보이지 않고 있다. 다만 3.08 Å, 2.98 Å의 tobermorite의 회절 피크의 intensity가 조금 증가하였고 24시간 처리체에서는 나타나지 않았던 11.3 Å의 회절피크가 36시간 처리체에서는 나타남을 볼 수 있는데, 이것은 일차 수열처리에 반응이 완전히 종료되지 않았던 tobermorite gel, C-S-H(I) 등의

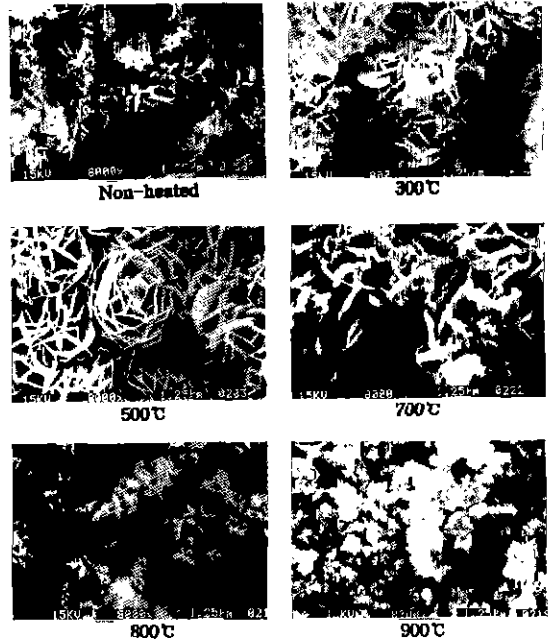


Fig. 7. SEM photographs of re-autoclaved samples prepared from heated hydrates of different heating temperatures (C/S=0.5).

준결정성 수화물의 결정화가 재수열 처리중에 좀더 진행되었기 때문인 것으로 생각된다.

그러나 열처리를 한 분말을 다시 수열처리할 경우에는 열처리 후에 실시한 XRD pattern에서 미약하게 나타나거나 거의 소멸되었던 결정성 tobermorite의 회절선들이 재수열 처리에 의해 다시 나타남으로서 재수화 현상을 보여주고 있으며, 이러한 현상은 열처리 온도가 높을수록 증가하여 700°C까지 계속되었다.

재수화의 증거는 최초 수열처리 후나 이를 열처리한 후에 잔존하는 미반응 α-quartz peak의 크기가 재수열처리 후에 감소하는가의 여부로도 추정할 수 있다. 이를 살펴보면 열처리하지 않은 분말과 800°C 이상 처리하여 wollastonite가 생성된 분말은 재수열 처리후에 α-quartz peak의 크기에 변화가 없으나 300~700°C로 열처리한 분말의 재수열 처리물에서는 가열온도에 비례하여 점차로 α-quartz peak가 감소함으로써 재수화는 상당량의 잔존 silica의 소모를 동반하면서 일어남을 알 수 있다. 800°C 이상으로 열처리하여 wollastonite가 생성된 시료는 재수열 처리한 후의 X-선 회절분석 결과 수화물이 전혀 생성되지 않고 여전히 wollastonite로 존재하였다. 이것은 열처리에 이미 생성된 wollastonite가 이 계에서 가장

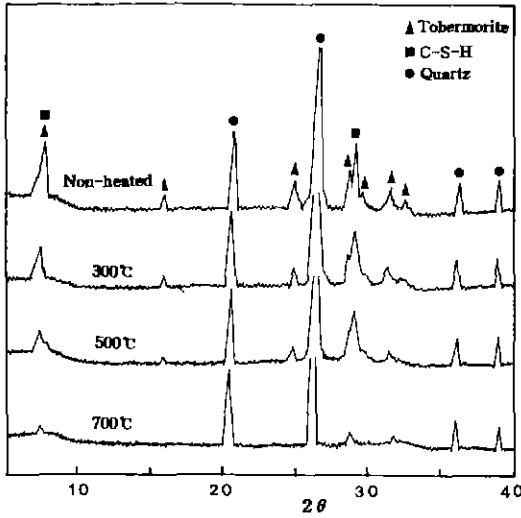


Fig. 8. XRD patterns of ALC powder after heating to various temperatures.

안정된 광물로서 수화성이 전혀없는 광물이기 때문일 것이며, 한편 wollastonite외의 물질들은 미구조적인 견지에서 볼 때 분해물 입자의 표면활성이 이미 많이 둔화되었기 때문이기도 할 것이다. 따라서 재수화성을 얻기 위한 가열온도는 이 온도 이하이어야 함을 알 수 있다.

### 3.3.2. 미세구조의 변화

Fig. 7은 Fig. 6의 X-선 회절분석 결과를 나타낸 시료와 동일한 시료의 파단면의 전자현미경 사진이다. 그림에서 볼 수 있듯이 1차 수열처리한 시편에서의 수화상은 lath상을 나타내고 있는 반면 이들을 열처리하여 재수열 처리한 것은 plate형태를 나타냄을 볼 수 있다. 또한 열처리를 하지 않고 재수열 처리한 경우, 분쇄된 입자들의 주위에 일부의 plate상들이 존재하는 하였으나, 이들은 장범위에 걸쳐 interlocking되지 못한채 어느 정도의 크기로 서로 분리되어 있는 덩어리의 형태를 나타내어 재수화가 거의 일어나지 않았음을 보여주고 있으며, 이는 X-선 회절분석 결과 tobermorite peak에 변화가 없었던 점이나 재수열 처리후 경화체의 강도가 매우 미약하였다는 점과 일치하였다.

그러나 열처리에 의해, 그 처리온도가 높은 시료일수록 결정의 성장이 활발하여 이러한 양상은 없어지고 있으며, 결정의 크기도 커지는 것을 볼 수 있다. 한편 800℃ 이상으로 열처리하여 wollastonite가 생성된 시료를 재수열 처리한 경우에는 Fig. 6의 XRD 결과와 같이 SEM 관찰 결과에서도 수화상이 전혀 나타나지 않고 열처리 직후에 보인 미구조가 그대로 잔존함으로써 재수화가 전

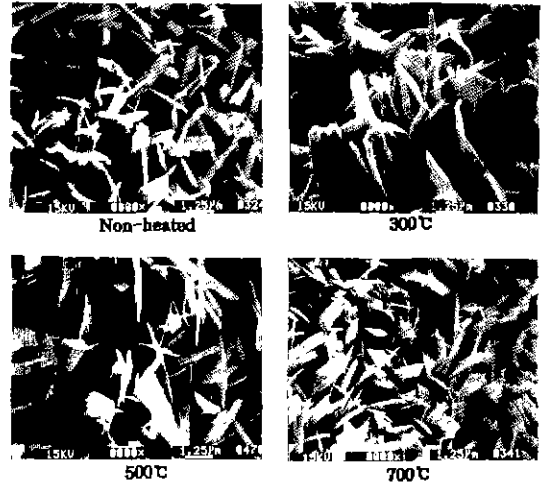


Fig. 9. SEM photographs fractured surfaced of ALC after heating to various temperatures for 30 minutes.

혀 일어나지 않았음을 알 수 있다. 이러한 현상은 XRD 결과의 고찰에서 설명한 바와 같이 비수화성의 안정상 wollastonite의 생성 때문인 것으로 해석된다.

## 3.4. ALC 폐기물의 가열변화와 재수화 거동

### 3.4.1. 가열 변화

Fig. 8 및 Fig. 9는 천연 원료를 사용하여 합성한 ALC를 앞의 실험결과를 기초로하여 300℃, 500℃ 및 700℃로 각각 열처리한 시편의 X-선 회절분석 결과와 파단면의 SEM 사진이다. Fig. 8에서 볼 수 있듯이 앞에서 요약으로 합성한 수화물의 열처리시와 같이 열처리 온도가 증가함에 따라 결정성 tobermorite에 의한 3.07 Å, 11.3 Å의 회절선들이 점차 작아져서 700℃ 열처리 시에는 대부분 소멸 되어 다른 광물의 생성없이 비정질로 존재함을 알 수 있다. Fig. 9의 미세구조 사진에서도 수열처리로 합성된 lath상의 tobermorite 결정들은 열처리 온도가 증가함에 따라 결정의 끝부분이 분열되어 가늘고 불규칙한 형태로 바뀌는 변화를 볼 수 있다. 이러한 양상은 700℃로 열처리한 시료에서 짧고 불규칙하게 부스러진 형태를 나타내는 것으로 가장 뚜렷하게 나타남을 볼 수 있었다. 한편 열처리에 따른 비표면적의 변화를 측정 한 결과 열처리하지 않은 ALC는 27.66 m<sup>2</sup>/g, 500℃로 열처리한 ALC는 27.49m<sup>2</sup>/g, 900℃로 열처리한 ALC는 8.7 m<sup>2</sup>/g의 값을 나타내었다. 일반 합수광물의 BET값이 가열 탈수에 의하여 급증하는 것과 달리 ALC에서는 위와 같이 500℃로 가열한 후에도 비슷한 비표면적을 보였다.

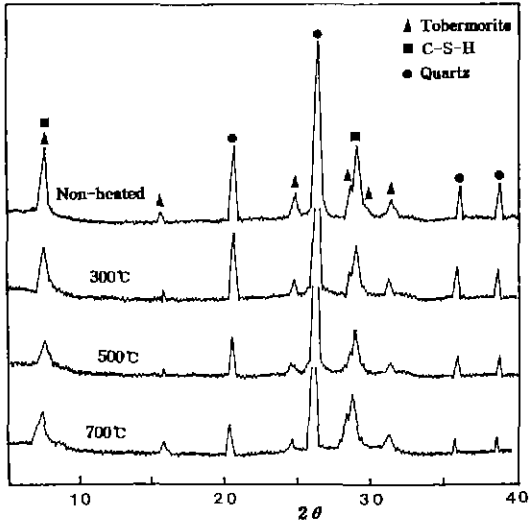


Fig. 10. XRD patterns of re-autoclaved samples prepared from ALC powder heated at different temperatures.

그러나 900°C로 열처리했을 때에는 급격히 낮은 값을 나타내었는데 이것은 Fig. 4의 XRD 결과로 볼 때 β-wollastonite의 생성에 동반되는 결과라고 생각된다.

3.4.2 재수화 거동

Fig. 10 및 Fig. 11은 천연원료를 사용하여 합성한 ALC를 열처리하지 않은 것과 300°C, 500°C 및 700°C로 각각 열처리한 것을 분쇄하여 앞에서와 같은 방법으로 성형체를 만들고 그것을 재수열 처리한 시편의 X-선 회절분석 결과와 전자현미경 사진이다.

Fig. 10에서 볼 수 있듯이 열처리하지 않고 재수열 처리한 시료의 XRD 회절곡선은 1차 수열처리한 시료와 거의 차이를 보이지 않고 있다. 그러나 열처리 후 재수열 처리한 시료의 XRD 회절곡선은 열처리 후에 소멸되었거나 감소한 tobermorite의 회절 피크들이 다시 나타남을 보여주고 있으며, 또한 α-quartz의 피크도 열처리 온도가 증가함에 따라 점차 감소함을 보여준다. 이러한 재수화의 경향성은 시약급 원료로 행한 실험에서와 같이 열처리 온도가 증가함에 따라서 증가하였다.

Fig. 11의 전자현미경 사진에서는 열처리를 하지 않고 재수열 처리한 시편에서는 분쇄된 입자들의 형태를 띄고 있었으며 장범위에 걸쳐 interlocking된 형태는 거의 찾아 볼 수 없는 반면 열처리를 거친 시료의 수화물에서는 열처리 온도가 증가할수록 새로운 수화상이 생성되고 있음을 보여주고 있으며, 700°C 열처리 후 재수열 처리한 경우엔 대부분의 조직이 새로 석출된 plate상 tobermo-

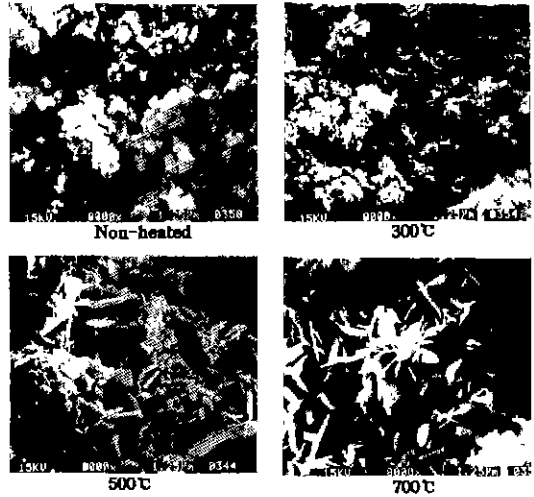


Fig. 11. SEM photographs of re-autoclaved samples prepared from ALC powder heated at different temperatures.

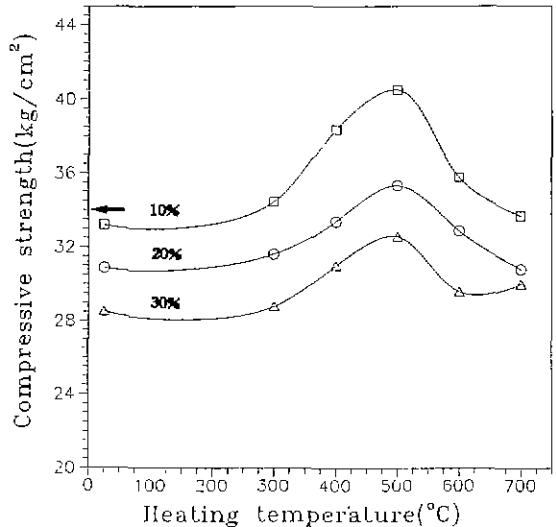


Fig. 12. Compressive strength of ALC prepared from natural raw materials and different amount (%) of non-heated or heated ALC powder of different heating temperature (← indicates the compressive strength of ALC prepared from natural raw materials mix only).

rite 결정들로 이루어져 재수화가 잘 진행되었음을 보여 주고 있다.

한편 500°C로 열처리한 ALC 폐기물을 분쇄한 후 재수열 처리한 시편의 비표면적 값을 측정된 결과 34.39 m<sup>2</sup>/g로 측정되어 출발물질로 사용한 ALC(27.66 m<sup>2</sup>/g)보

다 매우 큰 값을 나타내었다. 이것은 Fig. 9와 Fig. 11에서 보는 바와 같이 출발물질의 ALC는 주로 lath상으로 형성되어 있는데 비하여, 2차 수열처리로 합성된 상은 주로 plate상으로 결정화하기 때문에 BET값이 증가한 것으로 해석된다.

#### 3.4.3. ALC 분말을 혼합하여 제조한 ALC의 물성

열처리하지 않은 ALC 분말과 열처리한 ALC 분말을 단미로만 재수열 처리하였을 경우 전자의 수열경화체의 강도는 매우 약하게 나타났으며, 후자의 수열경화체는 약간의 강도가 나타남을 볼 수 있었으나, 측정할 정도의 강도는 발현되지 않았다.

ALC 폐기물을 열처리하지 않고 분쇄한 것과 300°C에서 700°C까지 100°C 간격으로 열처리하여 분쇄한 것을 ALC 제조용 천연원료에 10, 20 wt% 및 30 wt%씩 각각 첨가하여 제조한 ALC의 압축강도를 열처리 온도와 함께 Fig.12에 나타내었다. ALC 원료 조합물에 열처리하지 않은 ALC 분말을 첨가할 경우에는 천연원료로만 합성한 ALC의 강도(그림의 화살표)보다 낮은 강도를 나타내었으며 강도 하락은 첨가량에 비례하였다. 그러나 ALC 폐기물을 열처리한 후에 ALC 제조용 원료에 첨가할 경우에는 이의 재수화로 인하여 이의는 다른 현상을 나타내었다. 즉 10%까지는 혼합하여도 강도가 하락되지 않았으며 열처리 온도가 400~600°C인 경우에는 오히려 강도가 크게 증가하였다. 열처리한 ALC의 첨가량을 20%, 30%로 증가시킬 경우, 첨가량에 비례하여 강도는 감소하였지만 열처리온도 500°C를 중심으로 강도의 극대점을 나타내는 것은 동일함으로서 열처리의 효과는 500°C가 가장 좋다는 것을 알 수 있었다. 따라서 500°C로 열처리한 ALC 분말을 첨가한 경우에는 20 wt%까지는 천연원료로만 합성한 ALC보다 오히려 높은 강도를 나타내었으며, ALC의 강도를 떨어뜨리지 않고 첨가할 수 있는 양은 30 wt%까지도 가능할 것으로 여겨진다. 한편 시약을 사용한 실험에서는 700°C의 가열물이 좋은 재수화 반응성을 보인 바 있으나, ALC 분말을 사용한 실험에서는 600°C 이상으로 열처리한 것을 첨가하였을 때 ALC의 강도가 다시 감소함을 보였는데 이것은 이 온도에서 열분해된 ALC의 재수화 특성이 다성분계인 천연원료 조합물의 수열반응의 진행에 어떠한 영향을 미쳤기 때문인 것으로 사료된다. ALC 분말의 첨가량이 증가할수록 전체적으로 강도가 감소하는 현상에 대해서는 ALC 분말의 첨가량이 증가함에 따라 천연원료중 CaO의 양이 상대적으로 감소하여 물과의 혼합 후 발열량이 적어지므로 성형체의 초기 양생에 영향을 줄 수 있다는 점과, ALC 분말의 첨가량이 많을수록 소정의 workability를 얻기 위

해서 더 많은 양의 물을 혼합해야 했던점등이 원인이 되었을 것으로 사료된다.

따라서 열처리한 ALC 폐기물 분말을 상당량 원료로 재활용하여 물성이 떨어지지 않는 ALC를 제조하기 위해서는 천연원료의 조합비를 기존의 조합비에서 적절히 변화시키는 한편, 적절한 혼화재의 사용이나 또는 다른 방법으로 물/분말 비를 줄여줄 수 있는 보다 현상적이고 구체적인 연구가 계속되어야 할 것이다.

## 4. 결 론

시약 및 천연원료를 사용하여 합성한 규산 칼슘 수화물의 열분해-재수화 거동에 관하여 연구한 결과 다음과 같은 결론과 함께 ALC 폐기물이 열처리 과정을 거쳐 ALC의 원료로 재활용될 수 있음을 알았다.

- 1) 규산 칼슘 수화물의 분쇄물을 다시 수열처리할 때에는 수화반응이 거의 없으나 700°C 이하로 열처리한 후에는 재수화 거동을 나타내었다.
- 2) 재수화시의 반응성은 열처리 온도에 따라 증가하였으나, 그 온도가 800°C 이상에서는 wollastonite의 생성과 함께 재수화가 일어나지 않았다.
- 3) 1차 수열처리 후의 tobermorite는 주로 lath상 형태를 나타내고 있으나, 2차 수화시에는 plate상이 주를 이루었다.
- 4) 천연원료로 제조한 ALC의 경우에도 시약에 의한 실험결과와 비슷한 경향으로 열처리에 의한 재수화 거동을 보였다.
- 5) ALC 원료 조합물에 열처리하지 않은 ALC 분말을 첨가할 경우에는 천연원료로만 합성한 ALC보다 낮은 강도를 나타내었으며 강도하락은 첨가량에 비례하였다.
- 6) 그러나 ALC 분말을 열처리한 후에 ALC 제조용 원료에 첨가할 경우에는 이의 재수화로 인하여 위와 같은 현상을 보이지 않았고 이 경우 열처리의 효과는 500°C가 가장 좋았다.
- 7) 500°C로 열처리한 ALC 분말을 첨가한 경우에는 20 wt%까지는 천연원료로만 합성한 ALC보다 오히려 높은 강도를 나타내었으며, ALC의 강도를 떨어뜨리지 않고 첨가할 수 있는 양은 30 wt%까지도 가능할 것으로 여겨진다.

## REFERENCES

1. 御代健次郎, 長山貌一, “輕量氣泡 콘크리트”; 세라믹스, 13(2), 96-102 (1978).



2. 光田 武, "オートクレーブ處理ケイ酸カルシウム材料," 세라믹스, **23**(8), 748-752 (1988).
3. P.S. Lead, "Calcium Silicate as High Temperature Insulation Material," *Chemical Engineering World*, **7**(1), 6-5-66 (1971).
4. Heddle, M.F., *Miner. Mag.*, **4**, 119 (1880); *Trans. Geol. Soc. Glasgow* **9**, 254 (1893).
5. McConnell, J.D.C., *Miner. Mag.*, **30**, 293 (1954).
6. M.D. Megaw and C.H. Kelsey, *Nature*, **177**, 390 (1956), *Proc. 3rd Int. Symp. Reactivity of Solids, Maride*, 1956, 3, 355 (1959).
7. G.L. Kalousek, "Crystal Chemistry of Hydrous Calcium Silicate I," *J. Am. Cer. Soc.*, **40**, 74 (1957).
8. N. Hara, C.F. Chan and T. Mitsuda, "Formation of 14 Å Tobermorite," *Cement and Concrete Research*, **8**, 11-3-116 (1978).
9. 啓 前鋒, 光田 武, "Tobermorite의生成におよぼすシリカの影響," *セ技年報* **XXX**, 41-44 (1984).
10. N. Hara and N. Inoue, "Thermal Behaviour of 11 Å Tobermorite and Its Lattice Parameters," *Cement and Concrete Research*, **10**, 53-60 (1980).
11. 鈴木一孝, 浦川忠彦, 伊藤祐敏, "水熱處理體の強度におよぼすトバモライト生成相と加熱の影響," *窯業協會誌(日)*, **82**(11), 574-582 (1974).
12. 한국토양비료학회, "ALC 부산물의 비료시험," 1992
13. George kalousek and Rustum Roy, *J Am Ceram. Soc.*, **40**(6), 236 (1957).
14. Coldrey, J.M. and M.J. Purton, "Application of Thermal Analysis in Investigation on Calcium Silicate Bricks," *J Appl. Chem.*, **18**(12), 353-360 (1968).