

폐콘크리트 미분말을 이용한 유해 폐기물 고화용 시멘트의 제조

김인섭 · 원종한 · 최광휘 · 최상훈 · 이종규* · 손진군** · 심광보[†]

한양대학교 세라믹공학과

*요업기술원 세라믹·건재부

**포항산업과학연구원 자원활용연구팀

(2002년 8월 22일 접수; 2002년 11월 20일 승인)

Fabrication of the Cement for the Solidification of the Toxic Waste using Waste Concrete Powder

In Seob Kim, Jong Han Won, Kwang Hui Choi, Sang Hul Choi, Jong Gyu Lee*,
Jin Gun Sohn** and Kwang Bo Shim[†]

Department of Ceramic Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

*Ceramic · Building Materials Department, KICET, Seoul 153-023, Korea

**Environment Energy Research Division, Materials Utilization Research Team, RIST, Pohang 790-660, Korea

(Received August 22, 2002; Accepted November 20, 2002)

초 록

폐콘크리트 미분말과 고로 슬래그를 사용하여 유해 산업폐기물 고화용 시멘트를 제조한 후 수화성상과 압축강도를 평가하고 이 시멘트를 COREX 슬러지에 첨가하여 고화처리 하였다. 폐콘크리트 미분말과 슬래그 미분말을 1:1로 하고 여기에 포틀랜드 시멘트와 반수석고를 각각 10% 첨가하여 만든 고화용 시멘트는 수화시 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ettringite 및 C-S-H 수화물 등을 생성을 하였으며 모르타르 강도 시험결과와 고화용 시멘트로 사용 가능한 강도를 발현하고 있었다. 이 시멘트로 COREX 슬러지를 고화한 경우에 7일에서 140 kgf/cm^2 을 상회하는 강도를 보여 폐슬러지를 고화시켜 안정화하는데 응용할 수 있음을 확인하였다.

ABSTRACT

The cement for solidification of the toxic waste was fabricated using a mixture of the waste concrete powder and blast furnace slag in the ratio of 1 : 1 and its hydrate morphology and compressive strength of the sample were evaluated in order to apply to the solidification of the COREX sludge. The X-ray diffraction analysis of the sample which prepared by the addition of 10% Portland cement and hemihydrate showed the presence of $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ettringite, gel-phase and C-S-H hydrate. Compressive strength of the sample exhibited enough high to use as a solidification cement. The strength of the sample was over 140 kgf/m^2 in 7 days in case of solidification of the COREX sludge and the sample possess sufficient morphology for the solidification and stabilization of the waste sludge.

Key words : Solidification, Waste concrete, COREX sludge, Blast furnace slag, XRD

1. 서 론

최근 환경 문제에 대한 사회적 관심이 고조되면서 환경관련 법적 규제가 강화되고 있고, 이에 따라 건설공사 현장의 폐기물 처리는 업계의 주요 관심사로 대두되고 있다. 특히, 재건축, 재개발 사업의 활성화 등에 의한 시설물의 해체로 발생되는 콘크리트 폐재는 해를 거듭할수록 증가하고 있고, 이러한 폐기물은 주로 매립하여 처리되어

왔으나 그 매립지 확보자체가 또 다른 문제로 제기되고 있고, 환경보존 및 자원의 재활용 관점에서 폐콘크리트를 경제적으로 이용하는 방안^{1,2)}은 매우 중요한 과제중의 하나이다.

분쇄된 폐콘크리트를 시멘트·콘크리트 재료로 활용하는 방안으로는 조골재 및 세골재로 분리하여 콘크리트용 골재로 재활용하는 것이 적극적으로 검토되고 있으며,^{3,4)} 이에 따른 콘크리트의 강도나 물성에 미치는 영향 등이 연구되고 있다.⁵⁾ 이러한 골재를 분리하고 난 폐콘크리트 미분말(시멘트 수화물 및 미수화물 미분말)에 석회석 미분말 등을 가하여 성분을 조절하고 소성함으로써 재생 시멘트를 제조하려는 시도가 진행되고 있고,⁶⁾ 이 미분말을

[†]Corresponding author : Kwang Bo Shim
E-mail : kbshim@hanyang.ac.kr
Tel : +82-2-2290-0501 Fax : +82-2-2291-7395

그대로 콘크리트 혼합재로 활용하기 위한 연구^{7,8)}도 보고되고 있다. 물론, 콘크리트로의 활용은 아니지만 이 분말을 토질 안정제 및 토양개량재 등 석고 대응으로의 응용도 고려되고 있다. 한편 콘크리트 구조물 해체시 발생하는 폐기물을 완전히 재활용하고자 하는 연구⁹⁾도 진행되고 있다. 또한 폐콘크리트 덩어리로부터 재생 시멘트를 제조하여 재생·활용 가능성을 타진해 보는 연구가 진행되고 있다.¹⁰⁾ 한편 폐콘크리트 분쇄 미분말을 가열함으로써 결합 수분을 제거하여 수화성 회복과 품질을 개질하여 활성을 높인 후 시멘트 대체 재료로 이용 가능성도 검토되었다.¹¹⁾

본 연구는 시멘트 재료에 의한 유해산업폐기물 안정화 처리 연구^{12,13)}의 일환으로 수행된 것으로 폐콘크리트 미분말을 개질한 것에 고로 슬래그를 첨가하여 폐기물 고화용 시멘트 개발과 이 시멘트를 사용하여 슬러지 고화에 적용하였다.

2. 실험방법

2.1. 폐콘크리트 미분말의 활성화

우선 폐콘크리트 미분말의 수화성상을 검토하였다. 폐콘크리트는 재령이 수년 지난 폐콘크리트를 사용하였다. 폐콘크리트 미분말은 분쇄기를 이용하여 분쇄한 후 150 mesh의 체를 이용하여 모래와 이물질을 분리하여 사용하였다. Fig. 1의 폐콘크리트 미분말의 X-선 회절분석에서 보는 바와 같이 모래 성분이 아직 잔존해 있고 대기중에서 탄산화가 된 것으로 보이는 calcite의 피크도 보이고 있다. 이 폐콘크리트 미분말을 600-900°C로 3시간동안 가열 처리하여 일부 결합수와 탄산화물을 제거하고, 이 하소한 시료를 재수화하여 수화성상을 X-선 회절법으로 분석하였다. 또한, 하소한 폐콘크리트 미분말과 고로 슬래그 미분말을 1:1로 혼합한 후 수화한 시료를 평가하였다.

이어 폐콘크리트 미분말과 고로 슬래그 미분말 그리고 포틀랜드 시멘트(1종)와 반수석고를 사용하여 폐기물 고화용 시멘트를 제조하였다. 고화용 시멘트의 배합비는 Table 1에서와 같이 고로 슬래그 미분말(blaine 4800 cm²/g)과 폐콘크리트 미분말을 1:1로 혼합하고 여기에 포틀랜드 시멘트와 반수석고(1급시약, 순도 95%이상)를 각각 10%씩 배합하여 제조하였다.

Table 1. Composition of the Cement Sample

BF Slag (a)	Waste Concrete Powder (b)	Portland Cement	CaSO ₄ · ½ H ₂ O
50%	50%	10 wt% of [(a)+(b)]	10 wt% of [(a)+(b)]

우선, 제조된 시멘트의 수화 물성을 보기 위하여 페이스트상으로 3, 7, 28일 동안 양생한 수화물에 대하여 수화생성물을 분석하고, 수화발열속도를 측정하였다. 한편, 이 시멘트에 모래(주문진 표준사)를 혼합(시멘트 : 모래 = 40 : 60, W/C=0.35)한 후 모르타르 강도를 측정하였다.

상기 방법으로 제조된 고화용 시멘트를 제철산업폐기물의 하나인 COREX(coal & ore reduction process) 슬러지를 고화시키는 적용 시험을 행하였다. 사용한 슬러지의 화학성분은 Table 2와 같다. COREX 슬러지는 수분이 많고 카본과 기름찌꺼기가 함유된 괴상덩어리로 다른 제철산업폐기물 슬러지에 비해 고화가 힘든 폐기물이다.¹³⁾

시멘트와 COREX 슬러지를 40 : 60으로 혼합하고 W/C = 0.35로 혼련하였는데, 이때 슬러지의 함유수분을 고려하여 물을 가하였다. 혼합과정에서는 괴상의 COREX 슬러지를 부수어 다른 분말과 혼합이 용이하도록 하기 위하여 저속에서 30초 동안 혼합시켜주는 전처리 공정을 두었다. 혼합된 시료는 5×5×5 cm³ 몰드에서 성형하여 온도 25°C, 상대습도 100%의 항온 항습조에서 양생한 후 고화체의 압축강도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

폐콘크리트 미분말을 X-선 회절분석 한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 상당량의 모래성분을 포함하고 있고, Ca(OH)₂, ettringite 및 C-S-H 등과 같은 수화물과, 수화물이 대기 속에서 탄산화하여 생긴 탄산칼슘 등이 포함되어 있음을 알 수 있다.

이 폐콘크리트 미분말을 600-900°C로 가열 처리한 결과, Fig. 2에서 보는 바와 같이 750°C에서 결합수와 탄산화물의 대부분이 제거됨을 확인 할 수 있었으며, 750°C에서 하소시킨 폐콘크리트 미분말을 이용하여 재수화 시킨 시료(Fig. 3)에서는 Ca(OH)₂가 생성됨을 보여주고 있다. 이러한 결과는 하소시킨 폐콘크리트 미분말의 CaO 등이

Table 2. Chemical Composition of the COREX Sludge

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Ig-loss
6.40	2.52	39.39	4.73	0.70	0.40	0.88	1.33	0.25	0.13	0.19	42.60
(ppm)											
Cl	Cr	Cu	Zn	As	Cd	Pb					
1,475	600	204	525	62	2	59					

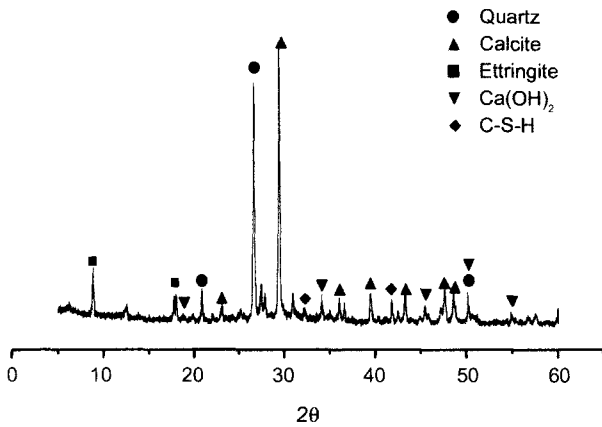


Fig. 1. XRD pattern of the powder of concrete waste.

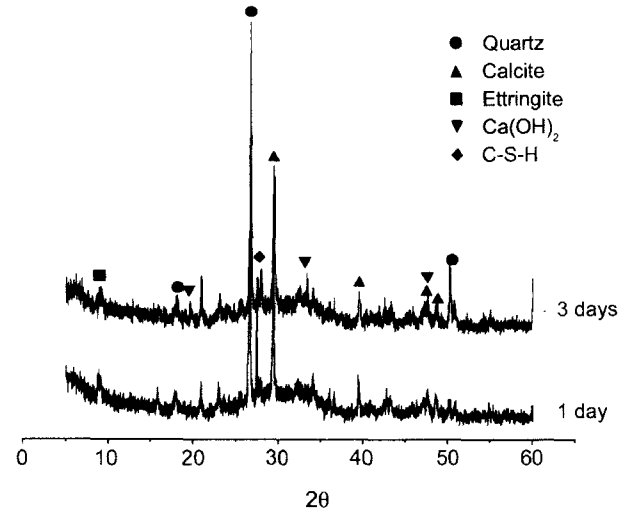


Fig. 4. XRD pattern of the hydrated waste concrete powder with slag (WC(750)+S).

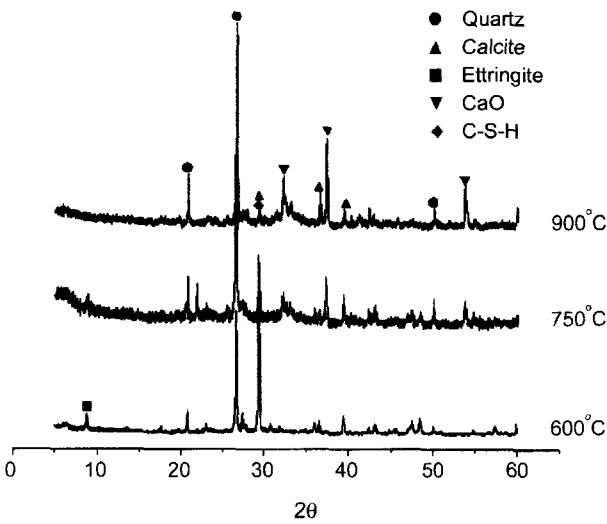


Fig. 2. XRD patterns of the waste concrete powder calcined at various temperature.

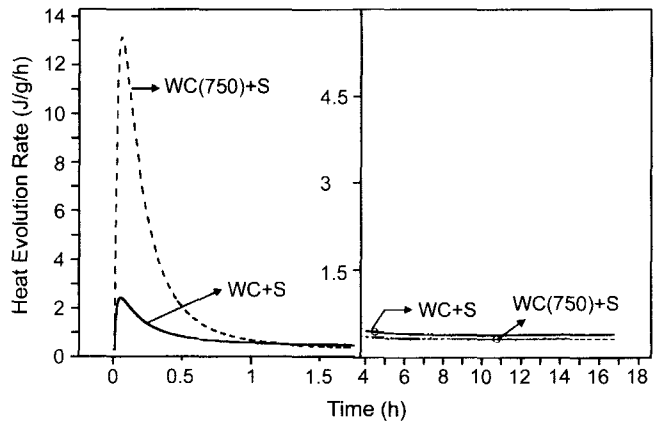


Fig. 5. Heat of hydration of the cement pastes. (WC : waste concrete powder, S: blast furnace slag).

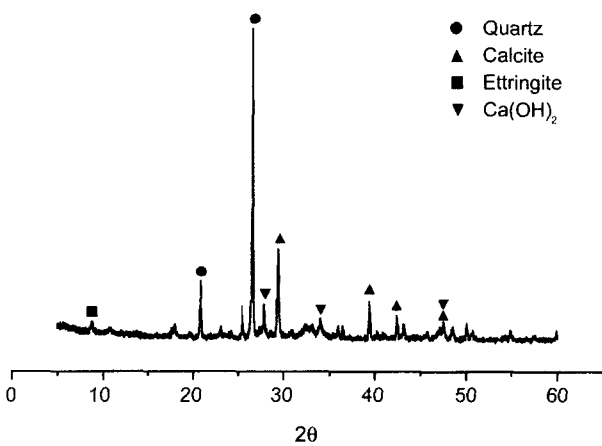


Fig. 3. XRD pattern of the hydrate prepared from waste concrete powder calcined at 750°C.

일부이기는 하나 수화하여 Ca(OH)_2 로 되어 수화성이 회복되었음을 보여주고 있으며, 이는 슬래그 미분말 등과 혼합 시 슬래그 잠재수경성 발현에도 기여할 것으로 판단되어, 이후 실험에서 750°C 하소 미분말을 사용하기로 하였다.

Fig. 4는 하소시킨 미분말과 고로 슬래그 미분말을 1:1로 혼합하여 수화한 시료의 X-선 회절분석 결과로 Ca(OH)_2 의 생성을 보이고 있으며, Fig. 5의 수화 발열곡선에서도 이를 뒷받침 해주고 있다. 이는 선행연구자들의 연구결과에서 보고 된¹¹⁾ 강도 발현 현상과 같은 경향을 보이고 있다. Tamura 등¹¹⁾은 시멘트 페이스트 경화체 미분말을 가열 처리하여 개질한 시료로 페이스트 경화체를 제조하여 물성을 검토한 결과 가열처리로 수화성은 회복되고 있으며 700°C 가열처리한 시료는 보통포틀랜드 시멘트를 사용한 경우에 비하여 20~40%의 압축강도를 보

이고 있고 1100°C 가열처리의 경우 수화시 많은 발열과 컨시스턴시의 저하 및 압축강도는 저하하였다고 보고 하고 있다.

이상에서 볼 때 본 연구에서 750°C로 하소처리 한 페콘크리트 미분말과 고로 슬래그 등 재료를 혼합한 시멘트 경화성 재료는 폐기물처리용 재료로의 활용이 가능할 것으로 판단되어, 이것을 기본으로 고회용 시멘트 재료로 시제하였다. 즉, 슬래그 미분말, 페콘크리트 미분말을 주 성분으로 여기에 각 10%의 포틀랜드 시멘트 및 석고를 첨가하여 만든 고회용 시멘트 재료는 페콘크리트에 있는 CaO 성분의 수화와 첨가한 시멘트의 수화로 생성한 Ca(OH)₂의 존재로 슬래그의 잠재수경성을 자극하여 수화가 진행되어 폐기물 고회기준에 상회하는 초기 강도를 발현 하고 나아가 장기적으로도 경화한 것으로 사료된다.

Fig. 6은 이 고회용 시멘트 재료의 수화시 수화생성물의 X-선 회절분석 결과를 보여주는데, 생성물은 Ca(OH)₂, ettringite 및 C-S-H 수화물이 생성되었음을 알 수 있다. 또 페콘크리트 미분말에서 오는 quartz의 피크와 대기중에서

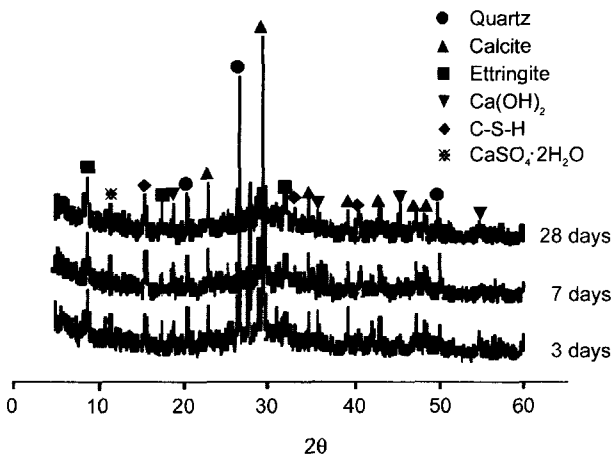


Fig. 6. XRD patterns of the hydrated cement sample.

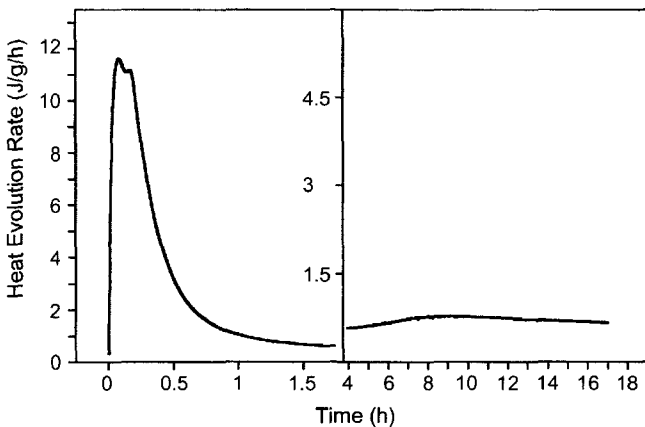


Fig. 7. Heat of hydration of the cement sample.

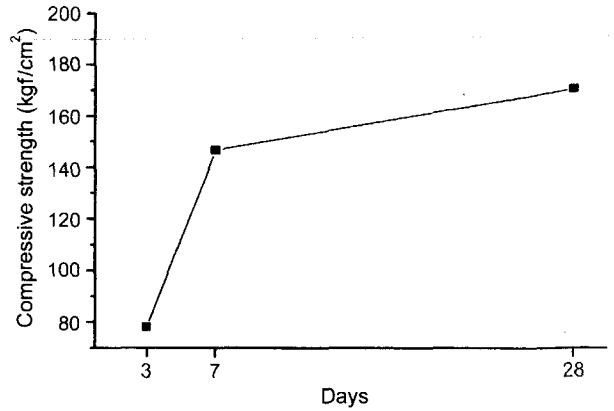


Fig. 8. Compressive strength of the solidified mortar sample.

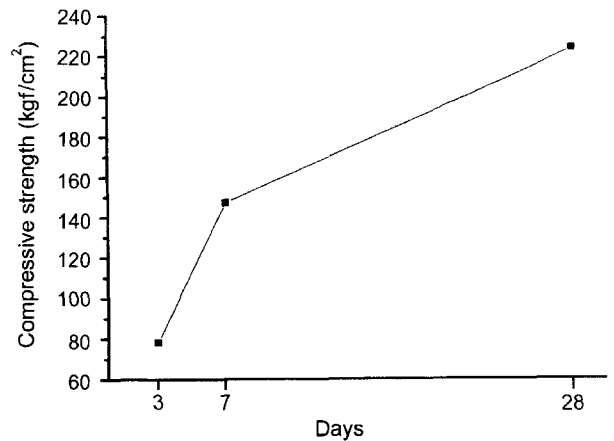


Fig. 9. Compressive strength of solidified sample.

탄산화에 의한 피크도 보이고 있었다. Fig. 7은 수화발열 속도곡선으로 수화초기 1차 발열곡선에서 2단계 어깨피크를 나타내고 있는데, 이는 석고과잉에서 온 현상으로 생각된다. 또한 수화 4시간부터 미약하나마 2차 발열을 보이고 있는데 첨가된 포틀랜드 시멘트의 수화와 수재슬래그의 잠재수경성에 의한 것으로 추정된다. Fig. 8의 몰탈 강도 시험결과는 7일강도가 140 kgf/cm² 이상으로 고회용 시멘트로 사용 가능한 강도를 발현하고 있었다.

Fig. 9는 제조된 고회용 시멘트를 사용하여 COREX 슬러지를 고회시켰을 때의 압축강도를 보이고 있다. 고회체의 강도는 COREX 슬러지의 고회에 충분한 값(3일 78 kgf/cm², 7일 147 kgf/cm²)을 보이고 있다. 이 수화·경화과정에서 하소 페콘크리트 미분말에 존재하는 CaO와 첨가한 반수석고의 수화등에서 생성하는 수화열은 슬러지의 초기 경화에 기여하고, 첨가 포틀랜드시멘트 및 슬래그의 잠재수경성발현으로 계속 강도가 발현되면서 경화체는 장기 강도를 갖게 된다. 한편, 페콘크리트에 잔존하고 있는 미세모래는 고회체의 경화에서 충전 및 잔골재 효과를 준다.

4. 결 론

고로 슬래그 미분말과 폐콘크리트 미분말을 사용하여 유해폐기물 고화용 시멘트를 제조하여, COREX 슬러지의 고화에 적용하였다.

폐콘크리트 미분말은 체가름을 하여 모래와 이물질을 제거하였으나 미세한 모래분이 아직 상당히 잔존하고 있었으며, 수화물도 일부 부분이 탄산화 된 상태로 존재함을 알 수 있었다.

슬래그와 폐콘크리트 미분말을 1:1로 하고 여기에 포틀랜드시멘트와 반수석고를 각각 10% 첨가하여 만든 시멘트는 폐기물 고화용 시멘트로 사용가능한 강도를 보이고 있었으며, 이 시멘트로 COREX 슬러지를 고화한 경우 7일에서 140 kgf/cm²을 상회하는 강도를 보여 이 폐콘크리트 미분말과 슬래그에 적당량의 포틀랜드 시멘트, 석고 등을 배합하여 만든 시멘트 재료는 산업폐기물 슬러지의 고화/안정화 처리에 이용 가능함을 보였다.

감사의 글

본 연구는 에너지관리공단(과제번호:1999-R-NM01-P-0)과 한양대학교 세라믹 공정연구센터의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. M. Yamada, "Reuse of Waste Concrete for New Concrete," *Cement & Concrete*, **544** 1 (1992).
2. H. Matsushita, H. Tsuruta and H. Ohkubo, "Study on Present State of Arts and Problems on Recycling Used Wastes as Constructional Materials," *Japan Cement Association Proceedings of Cement & Concrete*, **51** 518 (1997).
3. A. Yoda and T. Yokomuro, "Properties of Concrete Using Recycled Coarse Aggregate from Demolished Concrete Debris," *Japan Cement Association Proceedings of Cement & Concrete*, **48** 500 (1994).
4. Y. Ono, K. Sekino and H. Waki, "Fundamental Properties of Concretes with Rebirth Powders for Crushed Debris of Concrete," *49th Annual Meeting of Japan Cement Association*, **68** 400 (1995).
5. H. Matsushita, H. Tsuruta, Y. Sue and A. Kokubo, "A Study on Compressive Strength and Drying Shrinkage of Recycled Aggregate Concrete," *Cement Science and Concrete Technology*, **54** 476 (2000).
6. Y. Kojima, T. Tasue and Y. Arai, "Preparation of Reclaimed Cement from Waste Concrete," *Gypsum & Lime*, **244** 153 (1993).
7. T. Kemi, Y. Nakata, M. Arai and T. Furukawa, "A Study of Recrushed Concrete Powder," *48th Annual Meeting of Japan Cement Association*, **94** 544 (1994).
8. T. Kemi, Y. Nakata, N. Nishiyama, S. Hiraishi and T. Furukawa, "Characters of Concrete Including Recycled Powder," *49th Annual Meeting of Japan Cement Association*, **69** 406 (1995).
9. M. Tamura, F. Tomosawa and T. Noguchi, "Recycled Oriented Concrete with Easy-to-collect Aggregate," *Japan Cement Association Proceedings of Cement and Concrete*, **51** 494 (1997).
10. K. Yamamoto, M. Konishi, A. Matsuda and Y. Iwamoto, "Properties of Recycled Cement Reproduced from Waste Concrete," *Cement Sci. and Concrete Tech.*, **52** 186 (1998).
11. M. Tamura, Y. Kitutaka and K. Kobayashi, "Development of Recyclable Hydraulic Powders by Reforming Treatments for Recovered Cementitious Powders from Recycled Aggregate Manufacturing Processes," *Cement Sci. and Concrete Tech.*, **54** 757 (2000).
12. J. H. Won, T. H. Ahn, K. H. Choi, S. H. Choi, J. G. Shon and K. B. Shim, "Environmentally Adaptive Stabilization of Hazardous Heavy Metal Waste by Cementitious Materials (I)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [7] 680-85 (2002).
13. J. H. Won, K. H. Choi, S. H. Choi, H. H. Lee, J.-G. Shon and K. B. Shim, "Environmentally Adaptive Stabilization of Hazardous Heavy Metal Waste by Cementitious Materials (II)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [12] 1138-42 (2002).