

Adsorption and Fluidity Properties of Recycled Cement Powder

Jong-Kyu Lee,[†] Yong-Sik Chu, and Suk-Jo Jung

Ceramics and Building Materials Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea

(Received August 14, 2006; Accepted November 16, 2006)

재생미분말의 흡착특성과 유동특성

이종규[†] · 추용식 · 정석조

요업기술원 세라믹 · 건재본부

(2006년 8월 14일 접수; 2006년 11월 16일 승인)

ABSTRACT

This paper discuss the adsorption and fluidity properties of recycled cement powder with different hydration hysteresis and particle size. Reactivity of hydrated fine powder was negligible low. Therefore, the adsorption and fluidity properties with super-plasticizer for hydrated recycled cement powder was very important for using additive material. Adsorption amount of super-plasticizer was increased by the finer hydrated recycled cement powder addition. And the fluidity of hydrated recycled cement powder was very poor than un-hydrated cement powder. To improve the fluidity of hydrated recycled cement powder, PC super-plasticizer is the more effective than NS super-plasticizer.

Key words : Recycled powder, Super-plasticizer, Adsorption, Fluidity, Zeta-potential

1. 서 론

시멘트/콘크리트 산업은 국내 건축·토목 산업 발달 및 이에 따른 국가발전에도 큰 기여를 하였다. 그러나 시멘트/콘크리트 산업의 다른 한편으로는 환경오염과 파괴 요인들을 가지고 있으며, 특히 이들 요인 중 문제시되는 것은 천연원료의 대량사용에 따른 자연 환경파괴와 콘크리트 폐기물의 다량 발생으로 인한 환경오염을 들 수 있다.^{1,2)} 이와 같이 지구환경보전이나 자원의 유효이용이라는 관점에서 폐콘크리트로 부터 다시 콘크리트용 재료를 재생한다는 자원절약형의 리사이클 기술의 확립이 필요하다. 폐콘크리트의 리사이클에 관한 연구는 양질의 골재를 재생하기 위한 연구를 주축으로 많이 행해지고 있다. 양질의 골재를 재생하기 위해서는 다단계 분쇄나, 고속회전 분쇄 그리고 300~400°C 강열하여 부착 물질의 제거를 쉽게 하는 가열분쇄등을 채택하고 있다.³⁻⁵⁾ 이와 같이 양질의 조골재를 재생하면 할수록 부수적으로 발생하는 미분부분의 양이 증가하게 되어 전 골재의 50% 이상을 차지하게 된다. 그러나 현재까지는 재생 조골재에 대한 연구는 많이 진행되고 있지만 재생골재의 상당부분을 차지하고 있는 미분말에 대한 연구는 거의 이루어지고 있지

않는 것이 현실이다. 따라서 건설 폐기물의 완전 리사이클이란 관점에서 재생미분말의 유효이용이 앞으로 중요하게 될 것이다.^{6,7)}

따라서 본 연구에서는 폐콘크리트의 리사이클에서 다량으로 발생하는 미분말을 시멘트 혼화재로서 재이용하기 위한 기초적인 데이터의 제공을 목적으로 폐콘크리트의 이력을 고려하기 위하여 반응율 및 비표면적이 다른 수화한 시멘트 페이스트에 대한 재수화성과 고성능 감수제와 재생미분말과의 흡착특성 및 유동특성에 대해서 검토하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시료

반응율 및 비표면적이 다른 재생미분말을 준비하기 위해 일반 포틀랜드시멘트를 사용하여 w/c가 다른 세가지 종류(35%, 45%, 62.5%)의 시멘트 페이스트를 혼합하여 성형 후 소정의 재령시간까지 20°C에서 양생을 하였다. 소정의 시간까지 수화한 시료를 아세톤을 사용하여 수화정지 후 aspirator를 이용하여 감압건조를 하였다. 건조한 시료를 진동분쇄기로 2분간 분쇄하여 측정시료로 하였다. 또한 재수화성을 검토하기 위하여 각조건의 시료를 물시멘트비 50%에서 재수화를 행하였다.

2.2. 반응율 측정

재생미분말의 특성을 파악하기 위하여 시멘트 구성광

[†]Corresponding author : Jong-Kyu Lee
E-mail : ljk25@kicet.re.kr
Tel : +82-2-3282-2422 Fax : +82-2-3282-2430

물 중 가장 많은 부분을 차지하고 있는 C_3S 와 장기간 까지 반응이 진행되는 C_2S 의 반응율을 X-선 화질분석(내부 표준법)을 사용하여 정량분석 하였다. 내부표준물질로는 Al_2O_3 (20:50-53°)(특급시약)을 사용하였다. 측정시료에 표준물질을 10% 혼합하였다. XRD로 얻어진 회적피크의 면적을 최소 이승법을 이용하여 profile을 fitting하여 구하였다. XRD 정량분석은 Cu 타깃을 사용하여 step 폭 0.02°, 적산시간 20초의 조건에서 행하였다. C_3S 및 C_2S 의 측정 각도는 각각 51-52.5° 및 45-46.5°에서 측정하였다.

2.3. Zeta-potential 측정

Zeta-전위는 시멘트(재생미분말) 0.2 g을 고성능분산제를 소정의 농도로 한 100 ml의 휘석용액을 넣어 1분간 초음파에 의하여 분산 시킨후 PEN KEN사의 LAZER ZEE MODEL 501을 사용하여 측정하였다. 고성능 감수제의 주 성분에 따라 β -나프탈렌슬픈산계(이하 NS로 표기함)와 폴리칼본산계(이하 PC로 표기함)을 사용하였다.

2.4. 흡착량 측정

w/c=50%의 시멘트 페이스트(재생미분말 페이스트)에 소정의 고성능 감수제를 첨가하여 10분간 혼련하여 흡착시켰다. 혼합용액을 원심분리기로 고상과 액상으로 분리시켜, 최초 분산제의 농도와 액상중의 분산제 농도를 T.O.C (전유기탄소분석계, ANATOC Organic Carbon Analyzer; SGE International Pty. Ltd.사)를 사용하여 두 용액의 농도 차이를 구하여 분체 1 g당의 흡착량을 산출하였다.

2.5. 점도 측정

일정량의 고성능 감수제를 첨가하고, 물시멘트비를 50%로 한 재생미분말 페이스트를 10분간 혼합 후 점도를 측정하였다. 점도계는 회전수 제어식 점도계(HAAKE 사)를 사용하여 회전속도 $0\text{ s}^{-1} \rightarrow 1000\text{ s}^{-1} \rightarrow 0\text{ s}^{-1}$ (1 cycle:6 min)의 측정을 하여 1000 s^{-1} 에서의 겉보기 점도로 평가하였다. 측정 온도는 20°C에서 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 재생미분말의 특성

폐콘크리트에서 분쇄 과정에서 발생하는 재생 미분말은 수화반응의 정도 및 해체 이력에 따라 비표면적 등 그 특성이 변화한다. 즉 오래된 콘크리트 일수록 수화 또는 풍화가 오래 진행되어 수화물이 많아지고 분쇄가 용이해져서 재생 미분말이 더욱 미세하여 질 것이다. 특히 수화 정도에 따라 재생미분말의 비표면적이 변화하여 고성능 분산제와의 흡착특성에 큰 영향을 미쳐 유동성의 변화를 줄 것이다.^{8,9)} 따라서 재생미분말의 시멘트 혼화재료의 이용에 있어서 미분말의 기초적인 특성을 파악하는 것은 중

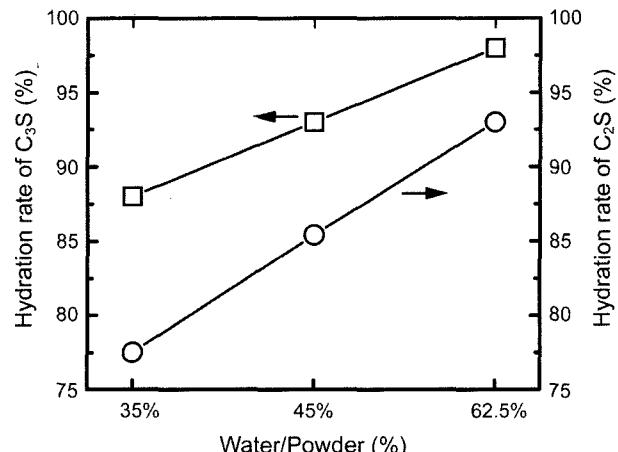


Fig. 1. Hydration rate of C_3S and C_2S for different w/c ratio at 6 month.

요할 것이다. 본 실험에서 사용한 미분말의 반응성을 알아보기 위하여 물시멘트비를 변화 시켜서 6개월간 수화시킨 시료의 본 실험에 사용한 미분말의 반응성을 알아보기 위하여 시멘트 광물중 가장 많은 부분을 차지하는 C_3S 의 수화시간에 따른 반응율을 XRD로 정량 분석한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 물시멘트비 62.5%일 경우 수화 28일의 C_3S 의 반응율은 88% 정도를 나타내고 있으며, 재령 6개월에서는 97%의 반응율을 나타내고 있다. 이것에 비해 물시멘트비 35%의 경우에는 재령 28일에서의 반응율은 81%, 재령 6개월후에는 약 87%의 반응율을 나타내고 있다. 물-시멘트 비가 높을수록 수화반응이 빠르게 진행되고 있음을 알 수 있다. C_2S 의 반응율은 물시멘트비 62.5%일 경우 수화 6개월후에 약 93% 정도로 나타나고 있으며, 물시멘트비 35%의 경우에는 약 78%정도의 반응율을 보이고 있다. C_2S 의 경우에도 물시멘트비가 클수록 반응율이 높게 나타나고 있으나, C_3S 보다는 장기적인 반응을 하고 있다. 실제 구조물의 리사이클에서는 적어도 20년 이상 지난 콘크리트를 재사용하기 때문에 재생미분말은 불활성 분체로 생각하여도 무방하다고 판단된다. 따라서 재생미분말을 시멘트 혼합재로 사용할 경우 반응성 보다는 재생미분말은 수화물로 구성되어 있기 때문에 고성능 감수제와의 흡착특성등 유동성에 큰 영향을 미치리라 예상된다.

Fig. 2에 수화전의 OPC분말과 각 w/c 비에서 6개월간 수화시킨 시료의 입도 분포를 나타내었다. 수화전의 시멘트 분말보다, 수화 반응후의 재생 미분말이 더욱더 미세함을 알 수 있다. 그리고 w/c 비가 높을수록 더욱 미세해지고 있음을 알 수 있다. 이는 수화반응이 진행된 재생미분말 일수록 수화물이 더욱 많아졌고 또 w/c 비가 높을수록 수화물이 더 많이 생성되었기 때문에 생각된다.

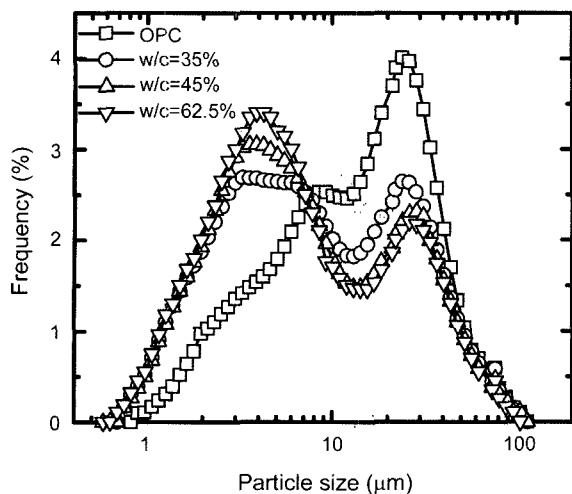


Fig. 2. Particle size distribution of recycled powder hydrated at 6 month.

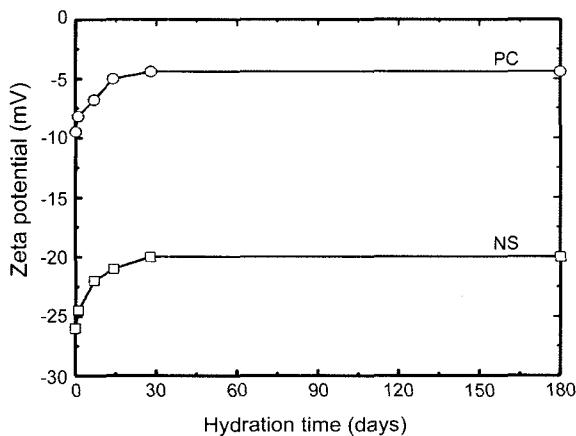


Fig. 3. Relationship between hydration time and zeta-potential (0.5 mass%).

3.2. Zeta-potential

재생미분말의 고성능 분산제와의 흡착거동을 알아보기 위하여, 시멘트의 분산제로 일반적으로 사용되는 두종류의 고성능 분산제, 폴리칼본산염계(이하 PC로 표시)과 β -나프탈렌슬론산계(이하 NS로 표기)를 첨가하였다. Fig. 3에 물시멘트비 35%의 시료를 일정 기간동안 수화를 시킨 후 분쇄한 재생미분말의 제타전위를 나타내었다. 고성능 분산제의 첨가량은 재생미분말 분체당 0.5 mass%로 하였다. 일반적인 시멘트의 분산기구로는 NS계에 대해서는 정전반발력을 이용한 DLVO 이론으로 설명할 수 있다.¹⁰⁾ 재생 미분말의 경우에도 높은 음의 제타 전위 값을 보여주고 있어 같은 효과를 기대 할 수 있다. 이에 비해, PC계의 제타전위는 NS계에 비해 낮은 값을 보여주고 있어 정전반발력에 의한 분산 보다는 PC계 고분자 분산제의 흡착에 의한 입체방해효과에 기인한다고 생각 할 수 있다.¹¹⁾ 어느 고성능 분산제를 첨가하여도 수화전의 시멘트 분말

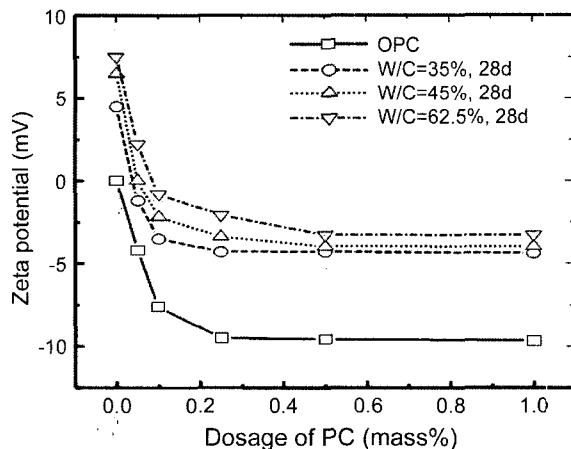


Fig. 4. Relationship between dosage of PC and zeta-potential.

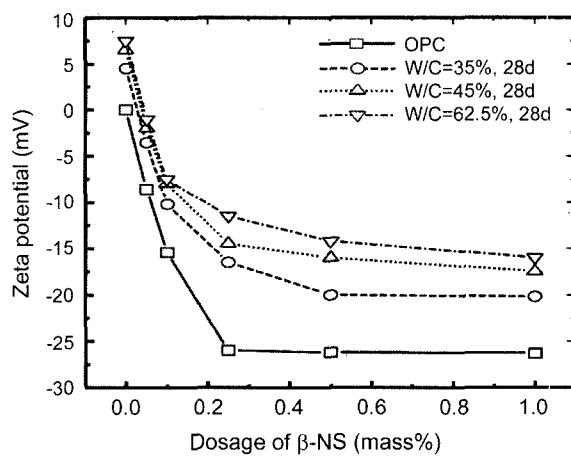


Fig. 5. Relationship between dosage of NS and zeta-potential.

보다는 수화를 시킨 재생 분말 일수록 제타전위의 절대치가 감소함을 보여주고 있어, 분산성이 나빠지고 있음을 알 수 있다. 수화 28일 후의 재생미분말의 제타전위 값은 거의 일정한 값을 보여주고 있다. 따라서 수화 28일 후 재분쇄한 시료를 재생미분말로 사용하여 특성 분석을 하였다.

Figs. 4, 5에 28일 반응시킨 재생 미분말의 PC계 및 NS 계의 고성능 분산제의 첨가량과 제타전위의 관계를 나타내었다. 어느 분산제를 첨가하여도 첨가량의 증가에 따라 제타전위의 절대치는 높아지고 있지만, 물시멘트비가 높을수록, 즉 반응율이 높은 재생미분말 일수록 제타전위의 절대치는 낮은 값을 나타내고 있으며, 제타전위가 일정한 값을 나타내는 첨가량도 증가하고 있다. 또한, PC 보다는 NS계의 분산제를 첨가하였을 때 제타전위의 값이 일정이 되는 첨가량이 증가하고 있음을 알 수 있다.

3.3. 흡착특성

재생미분말의 성질을 파악하기 위해서 고성능분산제와의 흡착특성을 파악하는 것이 중요할 것이다. Figs. 6과 7

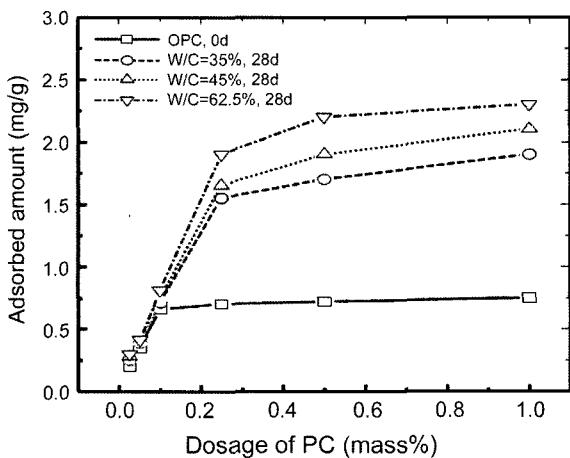


Fig. 6. Relationship between the dosage of adsorbed amount of PC.

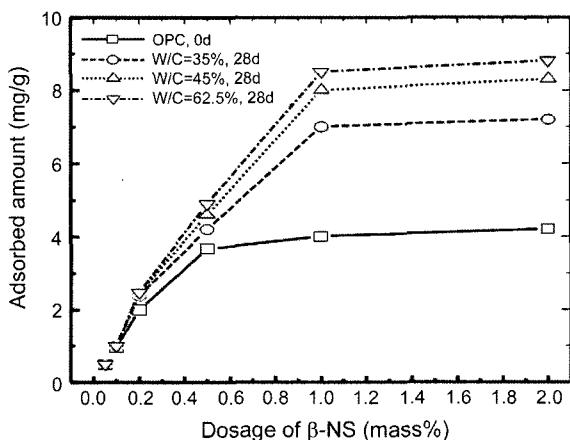


Fig. 7. Relationship between the dosage and adsorbed amount of NS.

에 폴리칼본산계(PC)과 β-나프탈렌슬론산계(NS)분산제의 첨가량에 따른 흡착량을 나타내었다. PC와 NS 어느 것에도 첨가량이 증가함에 따라 흡착량도 증가를 하고 있으며, 어느 농도 이상에서는 포화 상태를 보여주고 있다. 또한 미수화 시멘트 분말보다는 수화시킨 재생미분말의 고성능 분산제의 흡착량이 2배정도 많았다. 또한 물시멘트비가 높을수록, 즉 반응율이 높을수록 흡착량이 많아지고 있는 경향을 보이고 있고, 고성능 분산제의 포화 흡착량도 증가하고 있음을 알 수 있다. NS계의 분산제를 첨가하였을 때의 포화 흡착량은 PC계 분산제 보다 4배정도 더 높은 값을 나타내고 있다.

Fig. 8에는 물시멘트비에 따라 28일 동안 반응시킨 시료를 분쇄하였을 때의 비표면적 값에 대한 고성능 분산제의 포화 흡착량을 나타내었다. 비표면적이 클수록 고성능 분산제의 흡착량이 많이 가지고 있음을 알 수 있다. 수화가 많이 진행될수록 재생 미분말의 비표면적은 커지고 고성능 분산제의 흡착량은 증가하고 있다. 재생미분말에

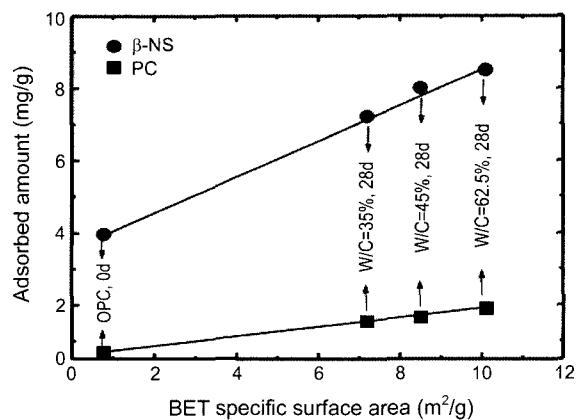


Fig. 8. Relationship between the specific surface area and adsorbed amount of SP.

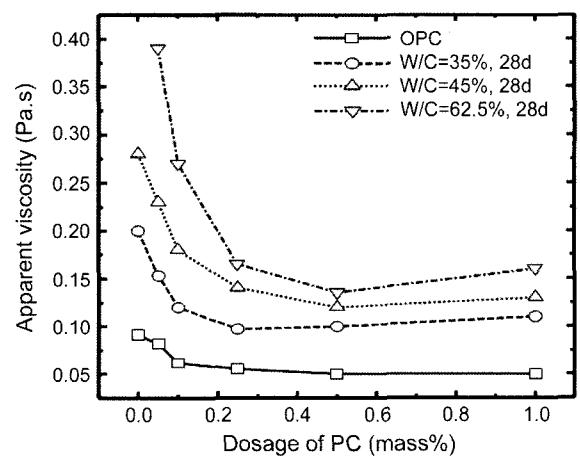


Fig. 9. Relationship between the dosage of PC apparent viscosity.

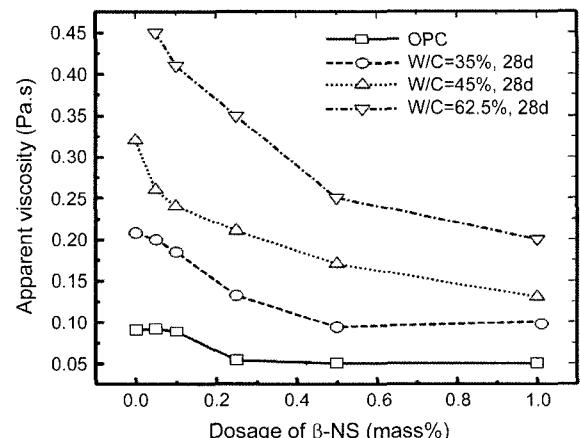


Fig. 10. Relationship between the dosage of NS and apparent viscosity.

의 포화 흡착량은 NS계가 PC계 분산제 보다 4배 정도 많음을 알 수 있다.

3.4. 유동특성

Figs. 9와 10에 폴리갈본산계(PC)와 β -나프탈렌슬론산계(NS) 고성능 분산제 첨가량에 따른 재생 미분말의 겉보기 점도의 변화를 나타내었다. 고성능 분산제의 첨가량의 증가에 따라 점도가 감소하고 있으며, 반응율이 높을수록, 즉 물시멘트비가 높을수록 높은 점도를 보여주고 있으며 점도가 최저가 되는 고성능분산제의 첨가량도 증가를하게 된다. NS를 첨가한 경우 고성능 분산제의 효과는 PC 계보다 적으며 유동성 개선이 많이 일어나지 않고 있다. 특히 재생미분말의 수화율이 높을수록 유동특성이 현저히 저하되고 있다. 이와 같이 비표면적이 큰 분체인 재생 미분말을 사용할 경우 유동성에 기여하지 못하고 수화물에 포획되는 분산제의 양이 PC계 보다는 NS계가 더욱 많은 것으로 생각된다. 따라서 재생미분말과 같은 수화물이 다량 존재하는 분체의 경우 정전반발 효과를 가지는 NS 계 분산제 보다는 입체방해효과를 가지는 PC계 분산제가 더욱 효과적이라고 판단된다.

3.5. 재생미분말을 첨가한 시멘트 페이스트의 성질

재생미분말의 재활용을 검토를 위한 혼화재 및 혼합재 등으로의 새로운 이용방법을 알아보기 위하여 재생미분말을 실제 시멘트에 첨가하여 각종 특성을 알아보는 것은 중요할 것이다. Figs. 11, 12에 보통포틀랜드 시멘트 분말에 w/c=35%에서 6개월간 수화시킨 재생미분말을 0%, 5%, 10%, 20% 첨가하였을 때의 PC계와 NS계 등의 고성능 분산제와의 흡착량의 변화를 나타내었다. PC 및 NS계 모두 재생미분말의 첨가량이 증가함에 따라 흡착량도 증가함을 보여주고 있으며, 또한 포화 흡착량도 증가하고 있음을 알 수 있다. Fig. 10에 나타낸 것과 같이 재생미분말 무첨가의 경우에는 분체 1g당 PC계 분산제 0.1 mass% 첨가할 시 포화 흡착량에 도달하고 있으나, 재생미분말을

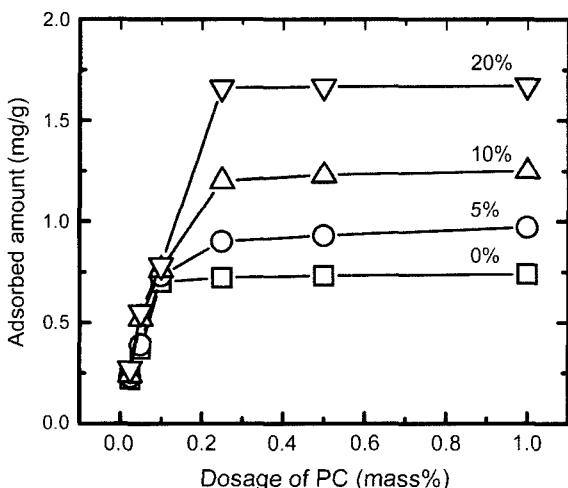


Fig. 11. Relationship between the dosage and adsorbed amount of PC.

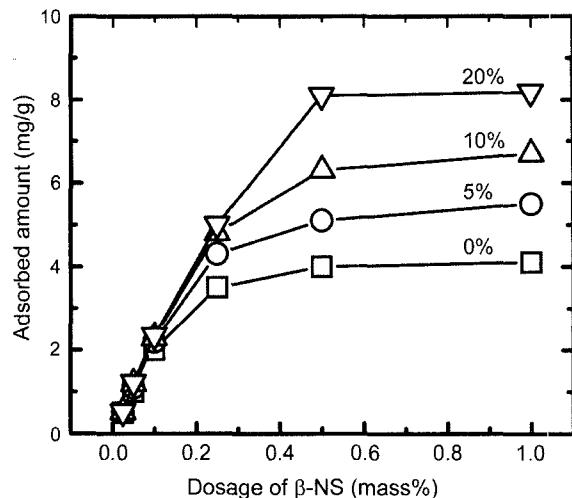


Fig. 12. Relationship between the dosage and adsorbed amount of NS.

5%, 10%, 20% 첨가할 경우에는 포화에 도달하는 고성능 분산제의 첨가량은 0.2 msaa%로 약간 증가를 하게 된다. 또한 포화 흡착량은 재생미분말 무첨가의 경우 약 0.7 mg/g이었지만, 재생미분말을 5%, 10%, 20% 첨가하였을 경우의 포화 흡착량은 각각 0.95 mg/g, 1.15 mg/g, 1.6 mg/g 정도로 나타나 재생미분말의 첨가량이 증가함에 따라 고성능분산제의 포화 흡착량도 증가를 할 수 있다.

Fig. 12에 나타낸것과 같은 NS계 분산제를 첨가한 경우에도 마찬가지로 재생미분말의 첨가에 의해 흡착량이 포화에 달하는 첨가량은 약간 증가를 하고 있음을 알 수 있다. 또한 재생미분말의 첨가량이 증가함에 따라 포화 흡착량도 증가를 하게 되어 재생미분말 무첨가의 경우 포화 흡착량이 3.6 mg/g이었지만, 재생미분말을 5%, 10%, 20% 첨가한 경우에는 각각 5.2 mg/g, 6.4 mg/g, 8.0 mg/g으로 증가를 하고 있다. NS계 분산제를 첨가한 경우 포화에 달하는 분산제의 첨가량은 PC계와 비교해서 큰 값을 나타내고 있음을 알 수 있다.

Figs. 13, 14에 보통포틀랜드 시멘트에 재생미분말을 0%, 5%, 10%, 20% 혼화하고, PC 및 NS계 고성능 분산제를 일정량 첨가하였을 경우의 겉보기 점도의 변화를 나타내었다. 고성능 분산제의 첨가량이 증가함에 따라 페이스트의 겉보기 점도는 감소를 하고 있음을 보여주고 있다. PC 계의 고성능 분산제의 경우, 0.25 mass% 첨가부터 페이스트의 겉보기 점도가 최저점을 보여주고 있다. 또한 최저가 되는 겉보기 점도는 재생미분말의 첨가량이 많아질수록 약간 증가를 하고 있음을 알 수 있어, 재생미분말의 첨가량이 증가할수록 유동성은 약간 떨어짐을 보여주고 있다.

NS계의 분산제를 첨가한 경우에는 페이스트의 겉보기 점도는 마찬가지로 첨가량이 증가함에 따라 감소하고 있

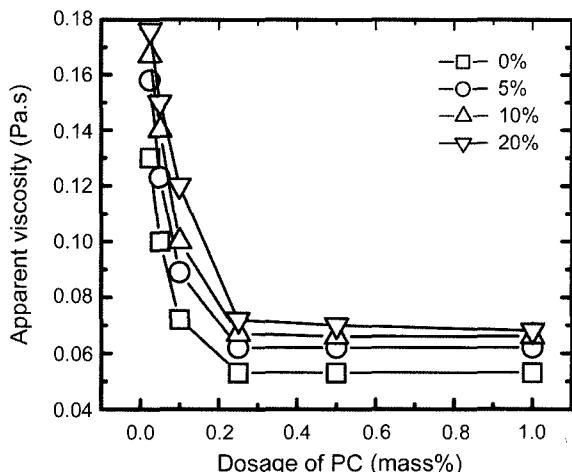


Fig. 13. Relationship between the dosage of PC and apparent viscosity.

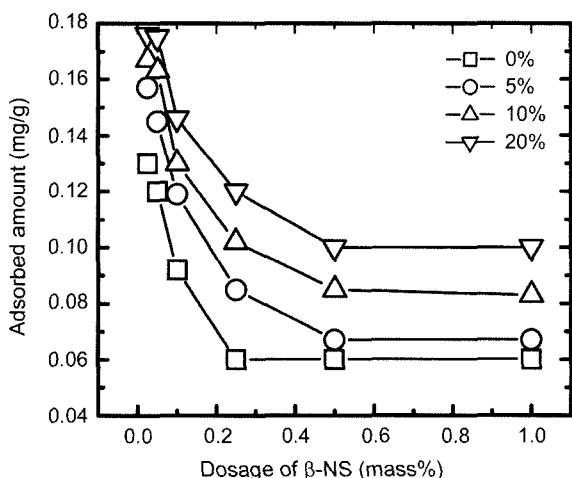


Fig. 14. Relationship between the dosage of NS and apparent viscosity.

지만, 점도가 최저가 되는 분산제의 첨가량은 PC계보다 많이 첨가를 하여야 함을 알 수 있으며, 또한 재생미분말의 첨가량이 많아질수록 점도가 높게 나타나고 있음을 알 수 있다. 따라서 재생미분말의 일부를 시멘트에 혼화하여 사용할 경우 재생미분말의 영향으로 분체의 비표면적이 증가하기 때문에 유동성을 확보하기 위해서는 분자점유 단면적이 큰 PC계 분산제가 NS계 분산제 보다 효과적임을 알 수 있다.

4. 결 론

재생미분말의 유효이용을 위한 기초적인 데이터 확보를 위한 본 연구에서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 재생미분말의 수화성을 거의 없기 때문에 불활성 물질로 간주하여 사용 할 수 있다.

- 반응율이 높을수록 재생미분말에서 수화물이 차지하는 비중이 높기 때문에 더욱 미분화 된다. 따라서 재생미분말은 분산제의 흡착량이 많아지고 페이스트의 점도가 최저가 되는 분산제의 첨가량도 증가를 하게 된다.

- 재생미분말을 이용하면 유동성은 저하를 하지만, 유동성을 개선하기위해서는 정전반발효과가 있는 NS계 분산제 보다는 입체방해효과가 있는 PC계 분산제를 사용하는 것이 더욱 효과적이다.

REFERENCES

- Y. Kitazume, H. Akita, and M. Tomon, "Recycle of Hardened of Concrete to be Disposed for Taking Aim at Zero Emission," *Proceedings of the Japan Concrete Institute*, 21 [1] 145-50 (1999).
- T. Yamaji, H. Hamada, E. Sueoka, and K. Sano, "Field Test of Concrete with Aggregate Recycled," *Proceedings of the Japan Concrete Institute*, 21 [1] 151-56 (1999).
- K. Imamoto, J. Oohashi, A. Nishio, and H. Tamura, "Quality Improvement of Recycled Aggregates Concrete by Reduced-Pressure Procuction Method," *Proceedings of the Japan Concrete Institute*, 21 [1] 175-80 (1999).
- K. Yanagibashi, T. Yonezawa, Y. Kamiyama, and T. Inoue, "Study on High Quality Recycled Aggregates," *Proceedings of the Japan Concrete Institute*, 21 [1] 205-10 (1999).
- H. Shima, K. Kounosu, K. Hashimoto, and Y. Koga, "Development of Recovering Technology of High Quality Aggregate from Demolished Concrete with Heat and Rubbing Method," *Proceedings of the Japan Concrete Institute*, 22 [2] 1093-98 (2000).
- Takayuki Fumoto et al., "Influence of Quality of Recycle Fine Aggregate on Properties of Mortar," *Proceedings of the Japan Concrete Institute*, 22 [2] 1111-16 (2000).
- E. Sakai et al., "Cascade Recycle System for High Strength Cement Concrete," pp. 266, 11th Fall Meeting of the Ceramic Society of Japan, 1998.
- J.-K. Lee et al., "A Study on Cascade Recycle for Cement Materials," pp. 267, 11th Fall Meeting of the Ceramic Society of Japan, 1998.
- J.-K. Lee et al., "Properties of Cement-Mortar Containing Recycled Powder," *Proceedings of the Japan Concrete Institute*, 22 [2] 1117-22 (2000).
- Akira Ohta, "Polymer Dispersants Currently Used in Civil Engineering and Architectural Field," *J. Soc. Inorganic Mater. Jpn.*, 12 448-54 (2005).
- S. Matsuo, M. Yaguchi, T. Sugiyama, and H. Nagamine, "Slump Retention of a Polycarboxylate Based AE High Range Water-Reducing Agent," *Cem. Sci. and Concr. Tech.*, 52 242-47 (1998).