

煨燒 明礬石에 의한 高爐水碎슬래그의 活性化 特性†

金亨錫 · 曹永道 · 安芝煥 · 木村邦夫 · 韓椿**

韓國地質資源研究院 資源活用素材研究部, *日本産業技術總合研究所, **光云大學校

Activation Property of Blast Furnace Slag by Calcined Alunite†

Hyung-Seok Kim, Young-Do Jo, Ji-Whan Ahn, Kunio Kimura and Choon Han**

Minerals and Materials Processing Division,

Korea Institute Geoscience, Mineral Resources(KIGAM), Daejeon, 305-350, Korea

**National Institute of Advanced Industrial Science and Technology(AIST), Saga, 841-0052, Japan*

***Kwangwoon University, Department of Chemical Engineering, Professor*

요 약

본 연구에서는 명반석 $[K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3]$ 을 고로수쇄슬래그의 활성화제로서 활용하기 위하여 하소 명반석과 고로수쇄슬래그의 수화반응 특성을 연구하였다. $650^\circ C$ 에서 하소시킨 명반석은 $KAl(SO_4)_2$ 와 Al_2O_3 로 구성되어 있으며 하소 명반석-소석회-석고 계에서 하소 명반석은 소석회 및 석고와 $2KAl(SO_4)_2 + 2Al_2O_3 + 13Ca(OH)_2 + 5CaSO_4 \cdot 2H_2O + 73H_2O \rightarrow 3(3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O) + 2KOH$ 와 같이 반응하여 ettringite($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$)를 형성한다. 하소 명반석-고로수쇄슬래그 계에서는 하소 명반석에서 용해된 황산이온(SO_4^{2-})이 소석회와 반응하여 석고를 형성시키고, 석고는 다시 고로수쇄슬래그와 반응하여 ettringite를 형성시키면서 슬래그의 수화반응을 촉진시키기 때문에 하소 명반석을 고로수쇄슬래그의 활성화제로 사용할 수 있다.

주제어 : 명반석, 하소 명반석, 고로수쇄슬래그, 활성화제

Abstract

In order to use alunite as an activator of blast furnace slag, we studied the hydration characteristics of the calcined alunite and the ground blast furnace slag. The alunite calcined at $650^\circ C$ consists of $KAl(SO_4)_2$ and Al_2O_3 . The calcined alunite reacts with $Ca(OH)_2$ and gypsum to form ettringite ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$) as follows: $2KAl(SO_4)_2 + 2Al_2O_3 + 13Ca(OH)_2 + 5CaSO_4 \cdot 2H_2O + 73H_2O \rightarrow 3(3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O) + 2KOH$. The SO_4^{2-} ions from calcined alunite reacts with CaO in blast furnace slag to form gypsum, which reacts with CaO and Al_2O_3 to form ettringite in calcined alunite-blast furnace slag system. Therefore, blast furnace slag can be activated by calcined alunite.

Key words : alunite, calcined alunite, blast furnace slag, activator

1. 서 론

철강 산업에서 부산물로 발생하는 고로수쇄슬래그(BFS: Blast Furnace Slag)는 콘크리트내에 수화열을 저감하는 효과가 크며, 동결융해저항성, 화학저항성 및 내해수성을 크기 때문에¹⁾ 각종 해양 콘크리트 구조물을 비롯하여 고내구성이 요구되는 각종 콘크리트 구조

물에 크게 활용하도록 권장되고 있다. 또한 포틀랜드시멘트에 치환되어 사용되는 고로수쇄슬래그의 양만큼 포틀랜드시멘트의 사용량이 감소되어 포틀랜드시멘트 클링커의 생산량을 저감시킬 수 있기 때문에 시멘트의 제조 원료인 석회석의 열분해로 발생하는 $CO_2(g)$ 의 발생을 감소시킬 수 있는 환경친화적인 재료이다. 그러나 고로수쇄슬래그를 시멘트 혼화재료로 사용하게 되면 콘크리트의 응결 지연으로 거푸집의 존치 시간을 연장시켜 공사 기간을 길어지게 하며, 저온 환경에서 초기 동해

† 2006년 3월 13일 접수, 2006년 5월 22일 수리

* E-mail: hskim@kigam.re.kr

에 약하고, 고로슬래그가 수산화칼슘을 소비시켜 콘크리트의 중성화 속도를 빠르게 하는 등의 부정적인 효과도 있다. 그러므로 고로수쇄슬래그를 시멘트 혼화재료로 활용하기 위해서는 고로수쇄슬래그의 분말도, 활성도 지수(SAI: Slag Activity Index), 치환을 및 적용 콘크리트 구조물의 여러 가지 여건 등에 대해 사전에 충분한 검토할 필요가 있다.

슬래그의 단점 중 콘트리트의 응결 지연(조기 강도 저하)을 보완하기 위해 슬래그의 분말도를 크게(비표면적 증대)하여 슬래그의 수화반응성을 촉진시키는 방법이 있다. 그러나 슬래그의 비표면적을 향상시키려면 그에 따른 분쇄비가 상승되기 때문에 경제적이지 않을 수도 있다. 따라서 슬래그를 과도하게 분쇄하지 않고 슬래그의 수화반응을 향상시킬 수 있는 알칼리성 물질이나 황산염과 같은 활성화제를 사용하여 보통포틀랜드시멘트와 동등한 물성을 확보하는 것도 바람직한 방법이라고 생각된다.

본 연구에서는 고로수쇄슬래그의 수화반응을 향상시켜 고로수쇄슬래그 시멘트의 초기 강도를 증진시킬 목적으로 국내에 3,800만톤²⁾ 정도 매장된 것으로 알려져 있으나, 거의 이용되고 있지 않은 명반석을 하소시켜 활성화제로 사용하였을 때의 고로수쇄슬래그의 수화반응 특성을 연구하였다.

2. 시료 및 실험 방법

2.1. 시료

본 연구에서 사용된 고로수쇄슬래그 (이하 고로슬래그라 함)는 포항제철(주)에서 부산된 것으로, Fig. 1과 같이 비정질 상태로 존재하고, 분말도가 blaine 값으로 4,060cm²/g인 것을 사용하였다.

Table 1은 고로슬래그의 화학성분을 XRF (Philips, PW-1480 X-ray Fluorescence Spectrometer)로 분석한 결과를 보인 것으로, CaO, SiO₂, Al₂O₃, MgO의 함유량은 각각 43.15%, 34.30%, 14.50%, 5.61%이며, MgO의 함유량은 KS에 규정된 10.0% 이하이며, 이들 각 성분의 함유량으로 구한 염기도 $[b=(CaO+MgO+Al_2O_3)/SiO_2]$ 는 1.85인 것으로 계산되어 KS F 2563에 제시된 “콘크리트용 고로슬래그 미분말” 규격에 적합한 성상을 갖는 것으로 나타났다. 한편 Fig. 1에 나타낸 슬래그의

XRD 분석결과에서 회절선의 피크가 비정질 형태의 모양을 보여 고로슬래그는 비정질상으로 존재함을 알 수 있다. 따라서 Table 1의 화학조성으로부터 고로슬래그가 gehlenite, akermanite, wollastonite의 3종의 광물로만 구성되었다고 가정하고 각 구성광물의 함유량을 계산하면 gehlenite(2CaO·Al₂O₃·SiO₂) 39.0%, akermanite(2CaO·MgO·2SiO₂) 37.9%, wollastonite(CaO·SiO₂) 20.6%가 된다.

한편, gehlenite와 akermanite의 화합물 조성을 변화시켜 고주파 유도 가열로 제조한 비정질인 고로수쇄슬래그를 보통포틀랜드시멘트에 30%에서 60%까지 치환하여 제조한 혼합 시멘트의 응결 시간, 압축 강도, 휨 강도, 용해열 등에 대한 연구결과³⁾에 따르면 3일 재령에서 최고 압축강도의 발현 범위는 gehlenite 70~60%: akermanite 30~40%에 있고, akermanite의 혼합량이 다소 증가됨에 따라 압축강도가 증가되어 28일 재령에서는 gehlenite 50%: akermanite 50%의 혼합비에서 최고의 강도를 보인다고 하였다. 그러나 gehlenite 100~90%: akermanite 0~10%에서는 강도 발현성은 현저히 나쁘고, 28일 강도가 100kg/cm²에도 도달하지 못하며, 응결시간의 경우는 akermanite의 양이 증가됨에 따라 응결이 지연되는 현상이 뚜렷하며, 고로슬래그의 용해열은 gehlenite의 양이 최대일 때 최고가 되고 akermanite의 양이 증가됨에 따라 직선적으로 저하되는 현상을 보인다고 하였다.

따라서 고로슬래그에는 gehlenite와 akermanite 이외에 wollastonite, 티탄, 망간, 철, 황 등의 화합물들이

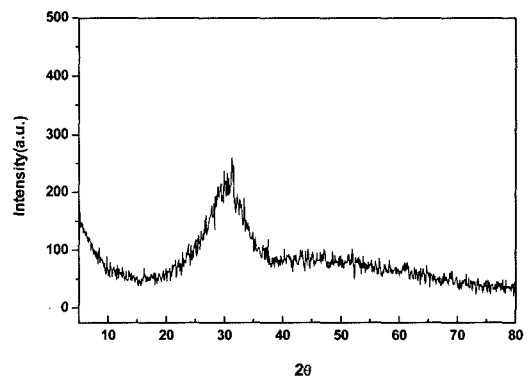


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of blast furnace slag sample.

Table 1. The chemical composition of blast furnace slag sample

| Composition | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | K ₂ O | Na ₂ O | TiO ₂ | CaO | MgO | P ₂ O ₃ | SO ₃ |
|-------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-------------------|------------------|-------|------|-------------------------------|-----------------|
| Wt.% | 34.30 | 14.50 | 0.11 | 0.24 | 0.26 | 0.53 | 43.15 | 5.61 | 0.02 | 0.04 |

존재할 수 있기 때문에 gehlenite와 akermanite의 성분만으로 슬래그의 품질에 대해서 단정하기는 어렵지만, 전술한 바와 같이 본 연구에 사용된 슬래그 시료가 gehlenite 39.0%, akermanite 37.9%로 존재하는 것으로 계산되어져 gehlenite 및 akermanite 광물의 상대적인 증량비가 50.1%: 49.9%로 존재하는 것으로 판단되므로 시료로 사용된 고로슬래그 시료는 시멘트의 혼화 재료로 사용할 경우, 응결 시간, 압축 강도, 휨 강도, 용해열 면에서 양호한 물성을 발현할 수 있는 조성을 갖는다고 볼 수 있겠다.

명반석을 가열하게 되면 500~600°C의 온도 범위에서 명반석이 $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3 \rightarrow 2KAl(SO_4)_2 + 2Al_2O_3$ 의 반응으로 탈수되고, 700~800°C의 온도 범위에서 $2KAl(SO_4)_2 + 2Al_2O_3 \rightarrow K_2SO_4 + 3Al_2O_3$ 와 같이 열분해된다.⁴⁾ Fig. 2는 명반석을 여러 온도에서 하소한 명반석을 100°C의 물속에서 1시간동안 교반 침출시켰을 때 각 하소 온도에서 물에 용해된 Al 및 K의 용출율을 나타낸 것으로⁵⁾, 하소 온도가 증가함에 따라 수침출된 Al은 400°C부터 서서히 증가하여 700°C에서 최대 32%정도의 침출율을 보이고, 그 이상의 온도에서는 점차로 감소되어 900°C이상에서는 전혀 침출되지 않으나, K는 400°C에서 침출되기 시작하여 800°C이상의 온도에서는 100%가 침출됨을 보이고 있다. 이와 같이 800°C 이상의 온도에서 전량 물로 침출되는 것은 $KAl(SO_4)_2$

의 생성 온도 및 하소 시간에 따라 이들의 용해도가 다소 차이를 보이겠지만, $KAl(SO_4)_2$ 가 용해되기 전에 중간물질로 산출될 수 있는 $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 의 용해도(7.8 g/100 g)가 높기 때문에 $KAl(SO_4)_2$ 로 존재하는 Al은 쉽게 용해되는 것으로 보여 지며, Al의 침출율이 약 32%정도로 낮게 나타내는 것은 명반석의 탈수 반응과 $KAl(SO_4)_2$ 의 탈황 반응⁴⁾으로 Al 성분이 Al_2O_3 상태로 존재하기 때문에 700°C이상에서는 Al의 침출율이 낮아져 900°C이상에서는 용해되지 않는 것으로 생각된다.

명반석의 탈수 반응으로 형성된 $KAl(SO_4)_2$ 는 일반적으로 슬래그의 활성화제로 사용되고 있는 석고의 용해도(0.21 g/100 g)보다 훨씬 높기 때문에 하소 명반석으로부터 SO_4^{2-} 이온의 용출 속도가 빨라 슬래그에 대한 활성화 효과가 석고보다 높을 것으로 판단된다.

따라서 본 연구에서는 국내 해남지역의 가사도에서 산출된 potassium-alunite 및 $\alpha-SiO_2$ 결정상으로 존재하고, K_2O , Al_2O_3 , SO_3 의 함유량이 각각 9.3%, 33.9%, 35.5%(alunite의 함유량: 약 91.4%)이며, SiO_2 가 약 6.7% 함유된 명반석을 대상으로 명반석에 함유된 SO_3 성분이 휘발되지 않는 650°C에서 1시간동안 가열하여 탈수시킨 명반석 (이하 하소 명반석으로 칭함)을 고로 수쇄슬래그의 활성화제로 사용하였다.

Table 2와 같이 하소 명반석의 K_2O , Al_2O_3 , SO_3 함유량은 각각 10.64%, 38.60%, 40.42%이고, 불순물로

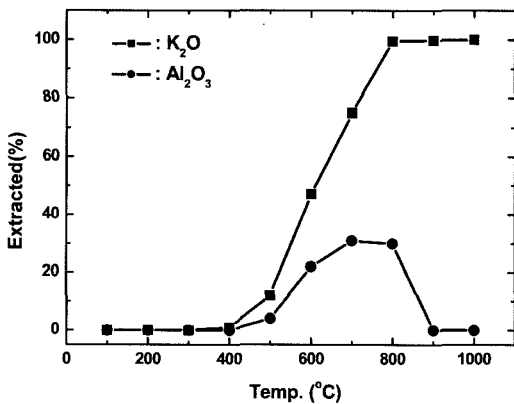


Fig. 2. The extraction of aluminum and potassium by hot water after thermal decomposition of alunite.⁴⁾

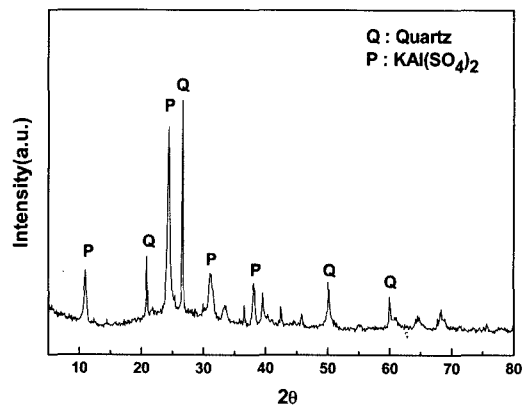


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of calcined alunite.

Table 2. The chemical composition of calcined alunite

| Composition | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | K ₂ O | Na ₂ O | TiO ₂ | CaO | MgO | P ₂ O ₃ | SO ₃ |
|-------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-------------------|------------------|------|------|-------------------------------|-----------------|
| Wt.% | 7.60 | 38.60 | 1.32 | 10.64 | 0.82 | 0.10 | 0.12 | 0.10 | 0.27 | 40.42 |

SiO₂가 약 7.60% 함유된 것으로 분석되었으며, Fig. 3과 같이 하소 명반석에 함유된 결정상 물질은 KAl(SO₄)₂와 a-quartz이고 탈수반응에 의해 생성될 것으로 예상되는 Al₂O₃의 회절선의 피크가 나타나지 않아 이들은 비정질 상태로 존재하는 것으로 보인다.

2.2. 실험방법

슬래그의 수화실험은 슬래그, 하소 명반석, 보통포틀랜드시멘트, 시약(1급 시약급인 K₂SO₄, Al₂(SO₄)₃ 무수물, Al(OH)₃, Ca(OH)₂, CaSO₄·2H₂O)을 소정의 배합비로 혼합하여 3분 정도 교반한 후, 물/시멘트(w/c)비를 0.5로 하여 페이스트를 만들 후 플라스틱 용기에 넣어 습도가 95% 이상인 23±2°C의 습기함에 보관하여 3, 7, 28일 동안 양생하였다. 수화반응 생성물의 결정상은 각 수화시간에 제조된 시멘트 페이스트를 분쇄하여 아세톤으로 수화반응을 정지시킨 후, 45°C의 건조기에서 24시간 동안 건조시켜 진공 데시케이터에 보관한 후 꺼내어 X선 회절분석기(Philips, PW-1700 X-ray Diffractometer)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

고로슬래그와 포틀랜드시멘트를 혼합하여 사용할 때 슬래그의 수화반응에 영향을 끼칠 수 있는 포틀랜드시멘트의 수화반응 생성물은 소석회(Ca(OH)₂)로 예상되고 포틀랜드시멘트를 제조할 때 시멘트의 응결 지연 목적으로 석고(CaSO₄·2H₂O)가 첨가되거나 슬래그의 활성화제로 일반적으로 석고가 사용되고 있다. 따라서 석고와 소석회가 슬래그의 활성화에 영향을 미칠 수 있으며 이를 알아보기 위해 슬래그에 소석회 및 석고를 각각 혼합하여 시멘트 페이스트를 만든 후 28일 동안 수화반응시켰을 때 생성된 수화물을 X선회절분석기로 분석하였으며 그 결과를 각각 Fig. 4와 5에 나타내었다.

고로슬래그와 물만을 반응시켰을 때 수화물은 거의 생성되지 않는데 이것은 소량의 Ca⁺⁺ 이온이 슬래그에서 용해되어 슬래그의 표면에서 산성의 표면 막을 형성하여 물과의 반응을 차단하기 때문이다. 그러나 Ca(OH)₂ 용액에서는 이들 산성 표면을 제거하는 반응이 계속해서 일어나서 수화반응이 지속된다. 그 이유는 Ca²⁺ 이온이 슬래그의 실리카 망상조직을 침투하여 반응하기 때문이다⁶⁾. 또한, Ca(OH)₂는 슬래그와의 반응으로 ettringite는 형성하지 않지만, gehlenite hydrates(2CaO·Al₂O₃·SiO₂·8H₂O), 3CaO·Al₂O₃·8H₂O, tobermorite와 같은 수화물을 형성

한다고 알려져 있다⁷⁾. 그러나 실험결과, Fig. 4와 같이 소석회를 슬래그에 첨가하여 반응시킨 경우 ettringite는 형성되지 않고, 미 반응한 소석회 및 소석회의 탄산화반응에 의한 탄산칼슘(CaCO₃)이 형성되어, 슬래그-소석회계 시멘트⁸⁾는 저장시 풍화에 대한 저항성이 낮고 강도가 낮다고 하기 때문에 소석회만으로 슬래그를 활성화시켜 조기 강도를 발현하기는 곤란할 것으로 생각된다.

그러나 석고는 Fig. 5에서 알 수 있는 바와 같이 고로슬래그와 반응하여 ettringite(3CaO·Al₂O₃·3CaSO₄·32H₂O)를 생성하므로 자국화 효과를 보이는 것으로 나타났다는데 이는 주로 gehlenite에 함유된 Al₂O₃ 성분의 용출에 의한 영향으로 생각된다. 이러한 이유에서 석고를 활성화제로 사용하여 고로슬래그시멘트를 제조하여 시판

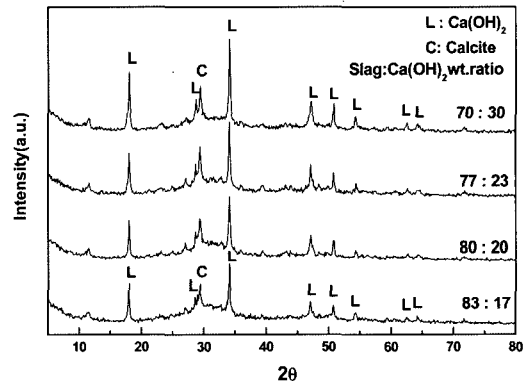


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of hydrates formed at various mixing ratio of blast furnace slag and Ca(OH)₂.

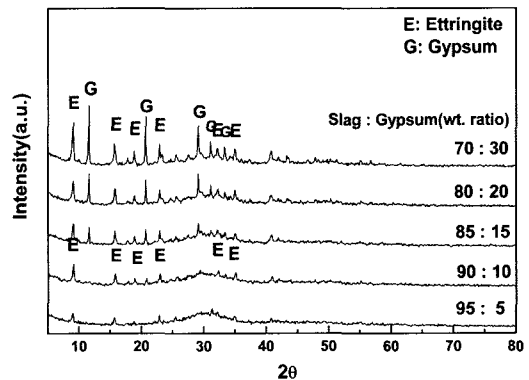


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of hydrates formed at various mixing ratio of blast furnace slag and gypsum.

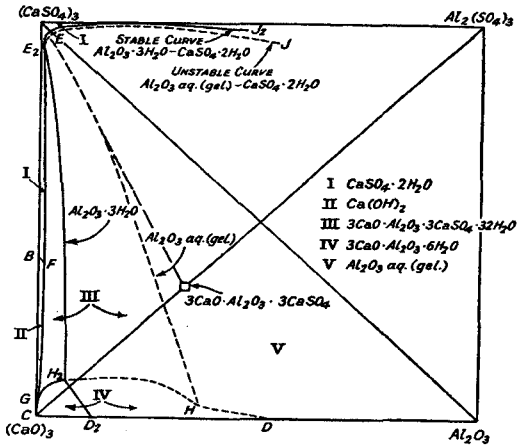


Fig. 6. The ettringite formation field in system CaO-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O⁹⁾.

하고 있는데 고로슬래그 시멘트의 경우 수밀성, 장기강도 발현성, 수화열 저감, 화학적 저항성 등에서 보통포틀랜드시멘트보다 좋은 특성을 보이지만, 이들 시멘트 경화체의 안정성을 고려한 석고의 혼합량 (약 5%) 조절만으로는 고로슬래그 시멘트의 초기 강도를 보통포틀랜드 시멘트와 같은 수준으로 발현시키기가 곤란하기 때문에 이에 따른 공사기간의 지연이 단점으로 대두되고 있는 실정이다.

한편, Fig. 6에 보인 CaO-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O의 상태도⁹⁾에서 볼 수 있듯이 각 구성물질의 혼합비의 적절한 조절을 통해 ettringite가 형성되는 것으로 나타나며 특히, 반응물질로 사용한 Al₂(SO₄)₃ 및 Al₂O₃가 하소 명반석의 구성물질인 KAl(SO₄)₂와 Al₂O₃와 유사하고 전술한 것처럼 하소 명반석의 주 구성물질인 KAl(SO₄)₂의 반응으로 형성되는 KAl(SO₄)₂·12H₂O의 용해도가 일반적으로 슬래그의 활성화제로 사용되고 있는 석고의 용해도보다 37배 정도 높기 때문에 하소 명반석이 석고보다 슬래그의 수화반응을 촉진시켜 슬래그의 조강 강도를 향상시키는데 효과가 있을 것으로 예상된다. 따라서 이후의 연구에서는 하소 명반석, 슬래그, CaO, CaSO₄ 등으로 구성된 반응물질계에서 하소 명반석이 슬래그에 미치는 수화반응 특성을 연구하였다.

Fig. 7은 하소 명반석과 소석회의 몰 비율을 1:4에서 1:14까지 변화시켜 제조한 혼합물을 28일 동안 수화 반응시켰을 때 형성된 수화물의 XRD 분석결과이다. 왜냐하면 하소 명반석은 주로 KAl(SO₄)₂과 Al₂O₃ 성분으로 구성되어 있으며, 전술한 바와 같이(Fig. 2) KAl(SO₄)₂

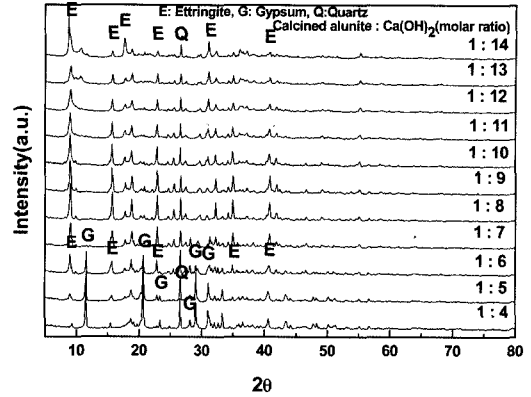


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of hydrates formed at various mixing ratio of calcined alunite and Ca(OH)₂.

는 물에서 쉽게 용해되는 물질로 알려져 있기 때문에 우선적으로 이들 성분이 시멘트나 슬래그에 함유된 CaO 성분과 반응할 것으로 예상되기 때문이다. 이때 하소 명반석을 1 몰로 표현한 것은 1 몰의 명반석을 탈수시켜 제조된 하소 명반석에는 2 몰의 KAl(SO₄)₂와 2 몰의 Al₂O₃로 존재하기 때문에 하소 명반석을 정량적으로 표현하기 곤란하여 편의상 하소하기 전의 명반석 분자량을 기준으로 혼합비를 표현하였다.

실험결과, 소석회의 양을 하소 명반석에 함유된 SO₃ 성분과 당량으로 반응하도록 1:4의 몰비로 혼합했을 때 이수석고의 회절 피크만 주로 관찰되지만, 소석회의 비율이 증가함에 따라 ettringite의 회절 피크가 커져 이들의 생성량이 증가되는 것으로 나타났다. 이때 첨가된 소석회의 회절 피크는 하소 명반석과의 반응으로 석고 및 ettringite의 형성에 소모되므로 관찰되지 않았다. 따라서 1 몰의 명반석을 소성하여 제조된 하소 명반석은 2 몰의 KAl(SO₄)₂와 2 몰의 Al₂O₃로 존재하기 때문에 하소 명반석에 함유된 SO₃ 성분을 석고로 형성시키고 또한 Al₂O₃ 성분을 모두 ettringite로 형성시키려면 이론적으로 13 몰의 소석회와 이들 반응으로 형성된 석고 이외의 별도의 석고 성분이 필요함을 알 수 있다.

Fig. 8은 하소 명반석에 함유된 Al₂O₃ 및 SO₃ 성분이 모두 ettringite가 형성하도록 하소 명반석과 소석회 및 석고의 몰비를 1:13:1에서 1:13:5까지 변화시켜 혼합한 후 이들 혼합물을 28일 동안 수화시켜 생성된 수화물의 X선회절분석기로 분석한 결과이다. 이때 하소 명반석의 혼합량은 Fig. 7에서 설명한 것과 같이 하소하기 전의 명반석의 분자량을 기준으로 표현하였다.

실험결과, 석고의 혼합량이 증가됨에 따라 ettringite

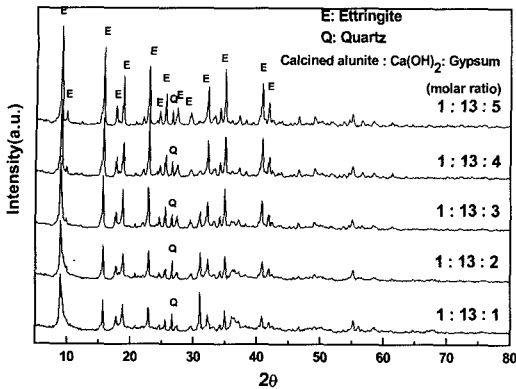


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of hydrates formed at various mixing ratio of calcined alunite, Ca(OH)₂, and gypsum.

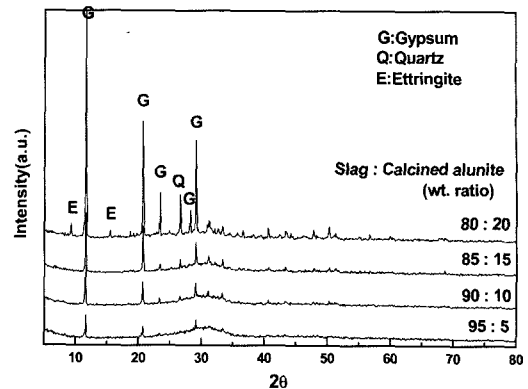
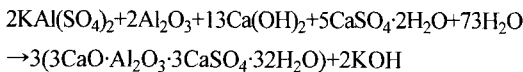


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of hydrates formed at various mixing ratio of blast furnace slag and calcined alunite.

의 회절피크가 커져 1:13:5의 비율에서는 ettringite 만으로 존재하는 것으로 나타나 하소 명반석과 소석회 및 석고는 다음과 같은 반응식으로 수화반응이 일어나는 것으로 생각된다.



따라서 하소 명반석에 함유된 알루미늄 성분과 황산염 성분을 모두 ettringite를 형성하도록 하려면 상기 반응식과 같이 하소 명반석에 함유된 모든 SO₃ 성분을 석고로 만들기 위한 소석회 이외에 별도의 석고 성분이 필요함을 알 수 있었다.

Fig. 9는 고로슬래그에 하소 명반석을 5%에서 20%까지 혼합하여 28일 동안 수화시켰을 때의 수화물을 X선 회절분석기로 분석한 결과이다. 하소 명반석의 함유량이 증가됨에 따라 석고의 회절피크가 커져 석고의 생성량이 증가되어 하소 명반석의 혼합량이 5%일 때에는 석고만 형성되지만, 20%정도 첨가될 경우에는 석고이외에 ettringite도 형성되는 것으로 나타났다. Fig. 5와 같이 슬래그에 석고를 혼합할 경우에는 우선적으로 ettringite를 형성하지만, 슬래그에 하소 명반석을 혼합한 경우에는 하소 명반석에 함유된 KAl(SO₄)₂의 용해도가 석고보다 크기 때문에 하소 명반석의 용해로 생성된 SO₄²⁻이온이 슬래그의 CaO 성분과 직접 반응하여 CaSO₄·2H₂O를 형성시키는 것으로 나타나 석고보다는 하소 명반석이 슬래그를 자극화시키는데 효과적인 것으로 생각된다.

Fig. 10은 하소 명반석의 개별적인 구성 물질의 슬래

그에 대한 활성화 효과를 알아보기 위해, 각각 K₂SO₄, Al₂(SO₄)₃, Al(OH)₃ 등의 시약을 슬래그와 28일 동안 수화 반응시켰을 때 생성된 수화물을 X선 회절분석기로 분석한 결과이다.

Fig. 10(a)에서 볼 수 있는 바와 같이 Al(OH)₃는 슬래그의 수화반응에 거의 영향을 주지 않고, K₂SO₄는 Fig. 10(b)와 같이 슬래그와 반응하여 소량의 ettringite를 생성하는 것으로 나타났다. 그러나 Al₂(SO₄)₃는 Fig. 10(c)와 같이 슬래그와 반응하여 석고를 형성하여 Fig. 9와 유사한 수화반응 특성을 보였다.

따라서 슬래그에 하소 명반석을 혼합하여 물과 반응시키면 먼저 하소 명반석의 용해로 발생된 SO₄²⁻ 성분이 슬래그의 CaO 성분과 반응하여 석고를 형성하고, 형성된 석고 성분이 다시 슬래그 및 하소 명반석의 Al₂O₃ 성분과 반응하여 ettringite를 형성하면서 하소 명반석이 슬래그의 수화반응을 활성화시키는 것으로 생각된다. 그러나 Fig. 9와 Fig. 10(c)에서 알 수 있는 것처럼 슬래그에 과량의 하소 명반석과 Al₂(SO₄)₃ 성분이 가해지면 슬래그내의 모든 CaO 성분이 석고로 형성하는데 소모되므로 슬래그의 시멘트로서의 물성은 기대할 수 없을 것으로 판단된다. 그러므로 하소 명반석으로 슬래그의 반응성을 촉진시키기 위해서는 CaO 성분의 공급물질인 포틀랜드시멘트와 별도의 석고를 사용할 것과 시멘트 경화체의 안정성과 물성이 고려한 적절한 슬래그, 포틀랜드시멘트, 하소명반석, 석고의 혼합비를 결정하는 연구가 필요할 것이다.

Fig. 11은 슬래그와 소석회 및 하소 명반석을 10:4:2의 중량비로 배합한 혼합물의 수화시간에 따른 수화반

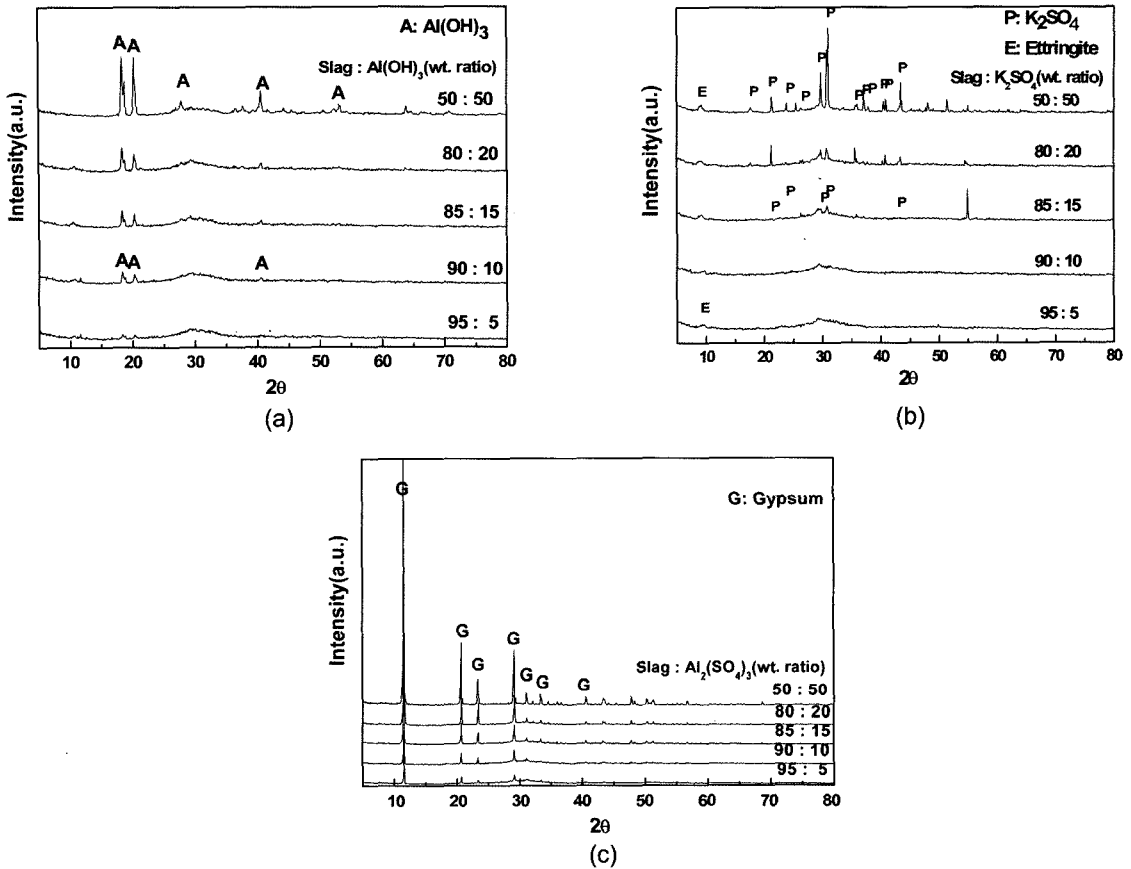


Fig. 10. X-ray diffraction patterns of hydrates formed at various mixing ratio of BFS and (a) $\text{Al}(\text{OH})_3$, (b) K_2SO_4 , (c) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, respectively.

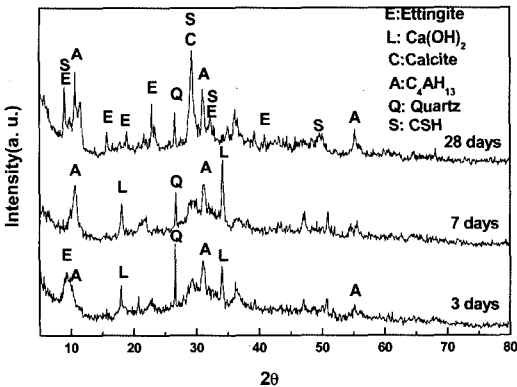


Fig. 11. X-ray diffraction patterns of hydrates formed in blast furnace slag- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -calcined alunitic system.

응생성물을 XRD 분석한 결과이다.

3일의 재령에서는 미반응한 소석회와 C_4AH_{13} ($4\text{CaO} \cdot$

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$), ettringite의 수화물이 관찰되지만, 미반응한 소석회는 수화반응이 진행됨에 따라 석고 및 ettringite의 형성에 소모되어 28일 재령에서는 거의 존재하지 않았으며, ettringite, C_4AH_{13} 및 CSH(Calcium Silicate Hydrate)수화물 등과 같이 시멘트 경화체의 강도를 발현하는 수화물로만 존재하는 것으로 나타났다.

결과적으로 하소 명반석 및 포틀랜드 시멘트를 슬래그의 자극제로 사용하게 되면 슬래그의 CaO 성분과 시멘트의 수화반응으로 생성되는 소석회 성분이 하소 명반석과 반응하여 석고를 형성하고 또한 형성된 석고가 하소 명반석과 슬래그에 함유된 알루미늄 성분과 복합적으로 반응하여 ettringite를 생성시키기 때문에 하소 명반석이 슬래그의 활성화에 큰 영향을 줄 것으로 예상된다.

따라서 향후에는 보통포틀랜드시멘트가 첨가된 고로 슬래그-보통포틀랜드시멘트-하소 명반석-석고 물질계에서 시멘트 경화체의 안정성 및 초기 재령에서 압축강도

가 보통포틀랜드시멘트의 품질에 부합되는 경제적인 배합조건을 도출하고 또한 Fig. 11의 실험결과를 보고 예상되는 바와 같이 포틀랜드시멘트의 수화반응으로 생성되는 소석회가 소모되는 특성까지 활용하게 되면 조기 강도가 향상되고 내황산염 특성까지 갖춘 고로슬래그시멘트의 개발이 가능할 것으로 판단된다.

4. 결 론

하소 명반석을 고로슬래그의 활성화제로 활용 가능성을 알아보기 위해 하소 명반석과 고로수쇄슬래그의 기초적인 수화특성을 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 명반석을 탈수하여 제조한 하소 명반석의 구성광물은 $KAl(SO_4)_2$ 와 Al_2O_3 이었다.
2. 하소 명반석은 소석회 및 석고와 $2KAl(SO_4)_2 + 2Al_2O_3 + 13Ca(OH)_2 + 5CaSO_4 \cdot 2H_2O + 73H_2O \rightarrow 3(3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O) + 2KOH$ 와 같은 반응하여 ettringite를 형성하는 것으로 나타났다.
3. 슬래그에 하소 명반석 및 소석회를 혼합하여 수화 반응시키면 먼저 하소 명반석에 함유된 황 산염 성분이 CaO 성분과 반응하고 석고를 형성하고 이들 석고 성분이 다시 슬래그의 CaO 및 Al_2O_3 성분과 반응하여 ettringite, C_4AH_13 및 CSH 수화물 등을 형성하므로 하소 명반석이 슬래그의 수화반응을 활성화시키는 효과를 보였다.

사 사

“이 논문은 2004년도 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임”(KRF-2004-214-D00118) 또한 본 논문은 21세기 프론티어연구개발사업중 자원재활용기술개발사업의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.



曹永道

- 1982년 인하대학교 자원공학과 석사
- 현재 한국지질자원연구원 지반안전 연구부 연구원

참고문헌

1. 笠田芳夫, 1986: “セメント・コン크리트用混和材料”, 技術書院, pp. 53-59.
2. 조한익, 문희수, 1978: “한국의 명반석광상”, 자원개발연구소, p. 27.
3. 赤津 健, 1978: Gehlenite-Akermanite系水碎 スラッグが高爐セメントの強度發現性と凝結現象におよぼす影響, セメント技術年報XXXII, pp. 97-99.
4. 김형식, 조동성, 1998: 명반석의 열분해, 한국자원리사이클링학회지, 7(5), pp. 33-40.
5. 손용운, 조명승, 오재현, 1980: 명반석의 열분해가 침출에 미치는 영향, 대한광산학회지, 19, pp. 215-221.
6. Lea, F. M. 1970: “The Chemistry of Cement and Concrete”, Third edition, Chemical Publishing Co, INC. pp. 479-480.
7. 花田光雄, 伊藤貞敏, 1969: メリライトガラス質の水和反應, セメント技術年報XXIII, p.72.
8. Lea, F. M. 1970: “The Chemistry of Cement and Concrete”, Third edition, Chemical Publishing Co, INC. p. 468.
9. Ibid., p. 227.



金亨錫

- 1999년 인하대학교 자원공학과 공학박사
- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재 연구부 선임연구원
- 본 학회지 제13권 3호 참조

安芝煥

- 1997년 인하대학교 자원공학과 공학박사
- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 책임연구원
- 본 학회지 제11권 3호 참조

木村邦夫

- 1984년 동경공업대학교 공학박사
- 현재 일본산업기술총합연구소(AIST)- Kyushu 주임연구원



韓 楮

- 1983년 Iowa State University 화학공학 박사
- 현재 광운대학교 교수

〈광 고〉 본學會에서 發刊한 자료를 판매하오니 學會사무실로 문의 바랍니다.

- * EARTH '93 Proceeding(1993) 457쪽, 價格 : 20,000원
(The 2th International Symposium on East Asian Recycling Technology)
- * 자원리사이클링의 실제(1994) 400쪽, 價格 : 15,000원
- * 학회지 합본집 I, II, III, IV, V, VI 價格 : 40,000원, 50,000원(비회원)
(I: 통권 제1호~제10호, II: 통권 제11호~제20호, III: 통권 제21호~제30호, IV: 통권 제31~제40호, V: 통권 제41호~제50호, VI: 통권 제51호~제60호)
- * 한·일자원리사이클링공동워크샵 논문집(1996) 483쪽, 價格 : 30,000원
- * 한·미자원리사이클링공동워크샵 논문집(1996) 174쪽, 價格 : 15,000원
- * 자원리사이클링 총서I(1997년 1월) 311쪽, 價格 : 18,000원
- * '97 미주 자원재활용기술실태조사(1997년) 107쪽, 價格 : 15,000원
- * 日本의 리사이클링 産業(1998년 1월)395쪽, 價格 : 22,000원, 발행처-文知社
- * EARTH 2001 Proceeding (2001) 788쪽, 價格 : 100,000원
(The 6th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology)
- * 오재현의 자동차 리사이클링기행(2003년 2월) 312쪽, 價格 : 20,000원, 발행처-MJ미디어
- * 리사이클링백서(자원재활용백서, 1999년) 440쪽, 價格 : 15,000원, 발행처-文知社
- * 리사이클링백서(자원재활용백서, 2004년), 578쪽, 價格 : 27,000원, 발행처-淸文閣