

## The Influences of Additives and Curing Temperature on the Expansion Pressure of Calcium Oxide Hydration

Won-Ki Kim, Jeong-Soeb Soh, Hoon-Sang Kim,<sup>†</sup> Hong-Joo Kim, Won-Jun Lee, and Jin-ho Shin

R&D Center, Basic Materials Corp, Incheon 401-010, Korea

(Received August 14, 2007; Accepted September 19, 2007)

### 생석회의 팽창압 발현에 미치는 첨가제 및 양생온도의 영향

김원기 · 소정섭 · 김훈상<sup>†</sup> · 김홍주 · 이원준 · 신진호

기초소재 주식회사 기술연구소

(2007년 8월 14일 접수; 2007년 9월 19일 승인)

#### ABSTRACT

Calcium oxide has been used as a demolition agent in fracturing rocks and old concrete structures, etc. With the agent, demolition work can be done in safety without a noise, vibration and any other pollution, since high expansive pressure is obtained gradually by only mixing the agents with water and pouring the slurry into boreholes. But application of the non-explosive demolition agent is a time-consuming job, especially in winter. Essentially, this problem is related to the reaction rate of calcium oxide with water. This study examines the influence of additives such as cement and anhydrite on expansion pressure of calcium oxide at different curing temperatures.

The expansion pressure of calcium oxide began to increase steadily with the rise of the curing temperature. When mixing calcium oxide alone with water, blown-out shot occurred. But as additives were added to calcium oxide, the reaction of calcium oxide delayed and the expansion pressure showed gradual increment. Especially, anhydrite showed a superior delaying effect than cement on the reaction of calcium oxide.

**Key words :** Calcium oxide, Non-explosive demolition agent, Additives, Expansion pressure, Curing temperatures

#### 1. 서 론

최근에 도심지에서 구조물 신축을 위한 유효면적이 급격히 감소하여 대지당 건축면적이 종전에 비하여 상당히 증가하였다. 이로 인해 건축물의 고층화와 지하공간의 심층화가 진전되어 기초공사 시 지하굴착이 점점 깊어지고 암반에 대한 굴착빈도가 급속히 증가하여 암반 파쇄에 대한 안전이나 환경문제가 새로운 해결과제로 대두되고 있다. 더욱이 발파로 인한 안전상의 규제가 강화되고 있고, 실제로 건축물 근접 시공 시 암반 파쇄작업을 할 때 발생하는 진동은 기존 건물의 기초에 치명적인 영향을 미칠 수 있어 이에 대한 대책 방안이 절실히 요구되고 있다.<sup>1,2)</sup> 따라서 무발파, 무진동, 무소음의 암반파쇄 방법이 필수적으로 요구되며 실제로 도심지에서 기초공사를 시공할 때에는 이와 같은 암반 파쇄공법의 사용이 빠르게 증가하는 추세이다.

비폭성 정적파쇄제란 생석회의 수화반응시에 발현하는

팽창압을 이용하여 콘크리트 구조물, 암석 등의 취성물체를 안전하게 그리고 환경친화적으로 파쇄, 해체하는 공사에 사용되는 팽창성 재료로써 건물, 암반 등을 파쇄할 때 소음, 진동 및 암석의 비산 등이 없어 특히, 도심지에서 건축물, 교량 등을 해체하는 경우, 안전도가 높고, 환경오염이 적은 무공해 공법이다.<sup>1)</sup>

그러나, 파쇄제의 주원료인 생석회는 주변온도에 민감하여 고온에서는 수화반응이 지나치게 빠르기 때문에 파쇄제 제조 시, 초기의 수화반응에 의한 과다한 발열로 파쇄제의 분출 현상이 발생할 수 있으며, 저온에서는 반응성이 과도하게 지연되어 팽창압이 발현되지 않아 파쇄제의 역할을 하지 못할 수 있다.<sup>3)</sup>

따라서, 국내와 같이 사계절이 뚜렷한 환경하에서는 온도변화에 따른 생석회의 반응성을 조절함으로써, 사용온도 범위에서 적절한 시간 안에 요구팽창압을 발현시키는 것이 비폭성 정적파쇄제 제조 시 가장 큰 해결과제라 할 수 있다.

본 연구에서는 비폭성 정적파쇄제에 사용되는 생석회를 국내의 부존자원인 석회석을 실험실적으로 소성하여 제조하고 온도변화에 따른 생석회의 팽창압 발현특성을 관찰하고자 하였다. 이때 소성온도 및 유지시간 변화에

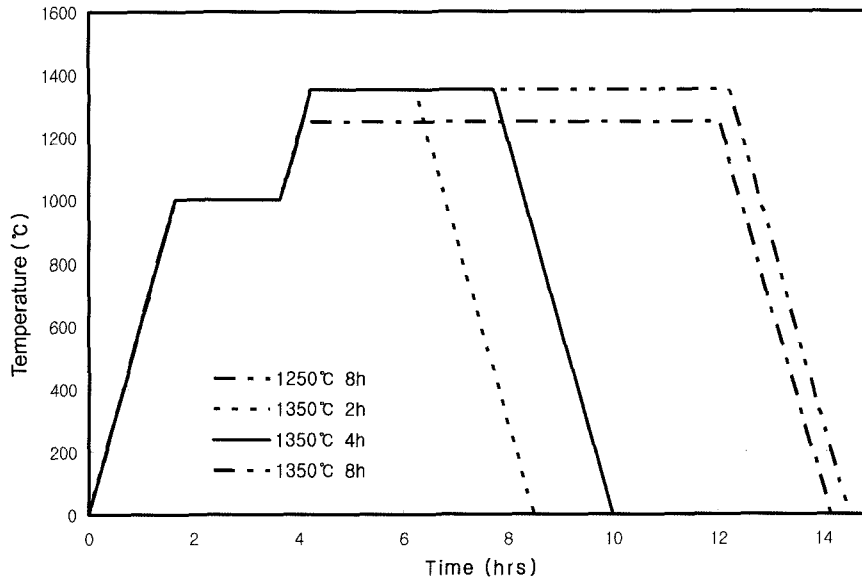
<sup>†</sup>Corresponding author : Hoon-Sang Kim

E-mail : sam4585@k-bmc.co.kr

Tel : +82-32-777-7872 Fax : +82-32-777-7841

**Table 1.** Chemical Compositions of Raw Materials

Raw Materials	Chemical Composition (wt%)									
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Total
CaO	97.5	1.3	0.4	0.1	0.4	0.2	-	-	-	99.9
Cement	58.9	21.7	6.8	2.0	3.5	2.3	0.3	0.1	1.0	96.6
CaSO <sub>4</sub>	42.7	-	-	55.8	-	0.1	-	-	-	98.6

**Fig. 1.** The sintering conditions.

다른 생석회의 반응성 변화를 평가하였으며, 소성된 생석회의 반응성을 조절하고자 분쇄조건 및 첨가제 종류를 달리하였을 경우, 온도변화에 따른 생석회의 팽창압 발현 특성변화를 비교검토하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 사용원료

생석회는 국내 T사의 석회석을 일정온도에서 소성하여 제조하였으며, 제조된 생석회의 반응성 제어를 위해서 보통 포틀랜드시멘트와 천연무수석고를 혼합첨가하였다. 각 원료의 화학성분은 Table 1과 같다.

### 2.2. 소성조건

국내 T사의 석회석을 불밀을 이용하여 300  $\mu\text{m}$  이하의 분말로 분쇄하였다. 분쇄된 분말은 에탄올과 반죽하여 직경 10 mm의 구형으로 성형한 후, 대기 중에서 24시간 동안 건조시켰다. 건조된 석회석을 전기로에서 소성하였고, 소성조건은 Fig. 1과 같다. 승온속도는 10°C/min이었으며, 1,000°C에서 2시간 동안 유지하여 탈탄산을 실시한 후, 소성온도 및 유지시간에 따라 소성도를 달리한 생석회를 제조하였다.

### 2.3. 생석회 특성 평가

소성조건 변화에 따른 생석회의 초기 수화 발열 특성을 비교검토하기 위해 소성한 시료를 300~850  $\mu\text{m}$ 로 분쇄한 후 W/C 200%로 하여 20°C 환경하에서 미소수화열량을 이용하여 24시간 동안 수화발열량을 측정하였다.<sup>4)</sup>

### 2.4. 팽창압 측정

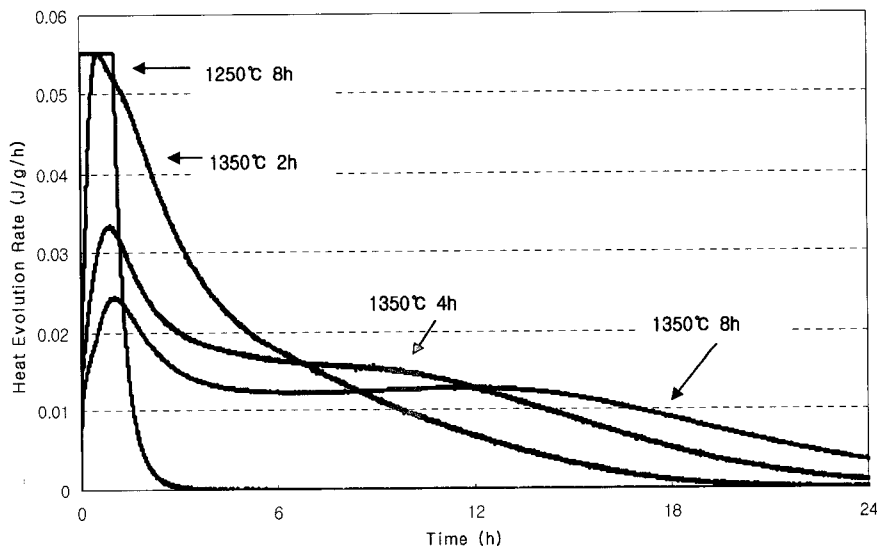
소성한 생석회는 입도분포를 달리하여 분쇄한 후, Table 2와 같이 첨가제로 시멘트 및 무수석고를 혼합하여 첨가제가 생석회의 팽창압 발현에 미치는 영향을 검토하였다. 물을 분체에 30 wt% 첨가하고, 유동성 확보를 위해 모든 배합에 유동화제를 동일하게 2 wt% 첨가하여 페이스트 상태로 반죽한 후, strain gauge가 부착된 강관에 주입하였다. 이후, 5, 20 및 35°C 환경에서 24시간 동안 양생하였으며, 이때 페이스트의 수화 진행에 따라 발생하는 팽창압을 strain gauge를 이용하여 측정하여 하였다.<sup>5,6)</sup> 이때 사용된 강관의 재질은 일반탄소강이며, 외경이 50 mm, 내경이 42 mm, 높이는 250 mm이었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 생석회 반응성 평가 결과

**Table 2.** Mixing Ratio of Raw Materials

Notation	Particle size distribution	CaO (wt%)	Additive(wt%)		Superplasticizer (wt%)
			Cement	CaSO <sub>4</sub>	
Q-A-1	A	95	-	5	2.0
Q-A-2		90	-	10	
Q-A-3		90	10	-	
Q-A-4		85	10	5	
Q-A-5		75	20	5	
Q-A-6		65	30	5	
Q-B-0	B	100	-	-	
Q-B-1		90	10	-	
Q-B-2		95	-	5	
Q-B-3		97	-	3	
Q-C-1	C	95	-	5	



**Fig. 2.** Heat evolution rate in CaO + H<sub>2</sub>O system.

일반적으로 생석회는 소성도에 따라 연소, 경소 및 사소 생석회로 나뉜다. 연소 생석회는 소성도가 낮아 초기에 급격한 발열반응이 나타나는 경향이 있고, 사소생석회는 과도한 소성으로 인해 초기에 반응성이 낮아 비폭성 파쇄제 제조에 적합하지 않으므로, 기존 파쇄제 제조업체의 경우 석회석을 1,200~1,500°C 범위에서 장시간 소성하여 생석회의 결정을 조대화시킴으로써, 비폭성 정적파쇄제 제조에 적합한 생석회를 제조사용하고 있다.<sup>2)</sup> 따라서 본 연구에서는 파쇄제 제조 시 소성온도 감소에 의한 에너지 절감효과를 고려하여 1,250°C 및 1,350°C에서 소성시간을 달리한 생석회를 제조하였으며, 이후 미소수화열량계를 이용하여 소성된 생석회의 초기 수화반응성을 평가하였다.

Fig. 2에 보이는 바와 같이 1,250°C에서 소성한 시료는 주수 직후 1시간 이내에 급격한 발열을 보인 이후 수시

간 이내에 모든 반응이 종료되는 경향을 보이고 있으나, 1,350°C에서 소성한 생석회는 소성시간이 증가할수록 초기에 수화반응이 지연되어 24시간 동안 지속적인 반응성을 보이는 것을 확인하였다. 따라서, 본 실험에서는 1,250°C로 소성된 생석회는 소성도가 낮아 초기에 급격한 반응을 일으킴으로 이를 이용한 정적파쇄제 제조 시 과도한 발열로 인한 페이스트의 분출현상이 우려됨으로 파쇄제의 제조원료로는 적합하지 않고, 1,350°C에서 4시간 동안 소성한 생석회가 파쇄제 제조에 적합할 것으로 판단되어, 이를 이용한 첨가제 및 양생온도 변화에 따른 생석회의 팽창압발현 특성변화를 관찰하였다.<sup>2,7)</sup>

**3.2. 팽창압 측정결과**

소성한 시료는 Fig. 3과 같이 3수준으로 입도분포를 달리하여 분쇄하였다. 기존 연구결과에 따르면 일정수준의

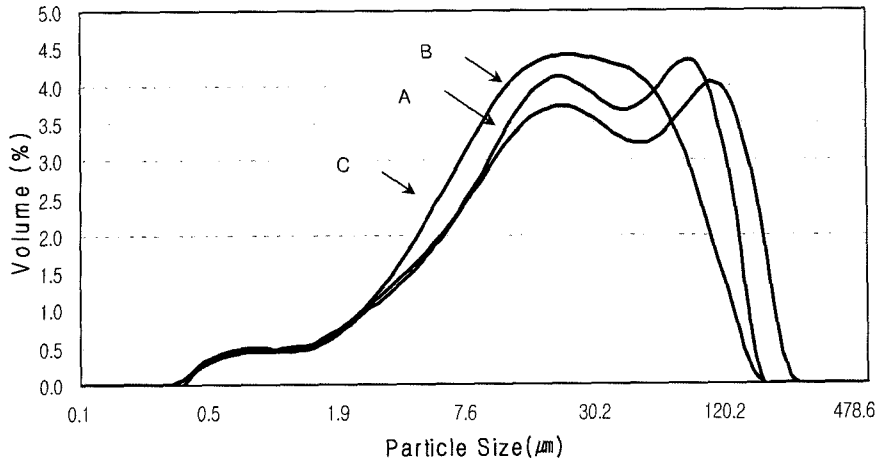


Fig. 3. Particle size distribution of sintered CaO.

Table 3. Physical Properties of Sintered CaO

Particle size distribution	Particle size (μm)	Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	45 μm residue (%)
A	24.84	2,530	48.50
B	22.51	2,607	30.04
C	18.27	3,030	15.69

반응성을 가진 생석회를 분쇄하여 수화시킬 경우, 5 μm 이하의 미분은 수화반응이 상대적으로 빨라 팽창압 발현에 기여하지 못하고 분출현상을 야기할 수 있으며, 100 μm 이상의 조분은 수화반응이 느려 24시간 이내에 팽창압 발현에 기여하지 못하는 것으로 알려져 있다.<sup>6,7)</sup> 따라서, 본 연구에서는 모든 시료에 대해 5 μm 이하의 미분과 100 μm 이상의 조분이 각각 15% 이하로 존재하도록 분쇄를 행하였다. 이때의 입도분포변화에 따른 물리적 특성은 Table

3과 같다.

3.2.1. 양생온도 20°C에서의 팽창압 발현 특성

입도분포에 상관없이 20°C에서 생석회 단독으로 수화시켜 팽창압을 측정하였을 경우, 페이스트의 분출현상이 발생하여 팽창압을 측정할 수 없었다. 따라서, 시멘트 및 무수석고 등의 첨가제를 혼합하여 팽창압 측정을 진행하였다.

Fig. 4에 나타난 바와 같이 입도분포 A로 분쇄한 후, 첨가제를 혼합한 Q-A 시리즈는 상대적으로 분말도가 낮아 초기에 반응성이 떨어져 팽창압 발현이 저조하게 나타났다. 이에 반해 분말도가 높은 Q-B와 Q-C시리즈는 상대적으로 수화 초기에 우수한 팽창압을 발현하는 것을 확인하였으며, 특히 무수석고 5 wt%을 동일하게 첨가하였을 경우, Q-C-1은 수화 8시간 이내에 20 MPa 이상의 팽창압을 발현하고 있다.

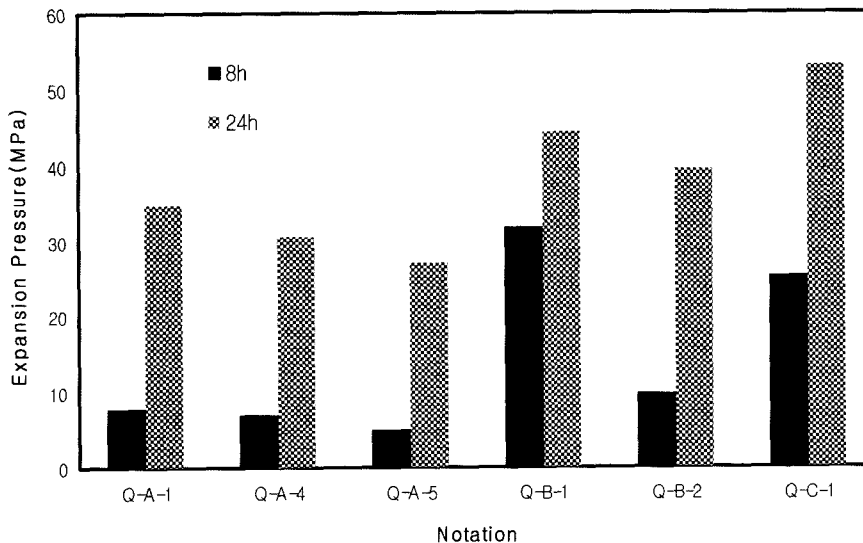


Fig. 4. Expansion pressure of mixtures at 20°C.

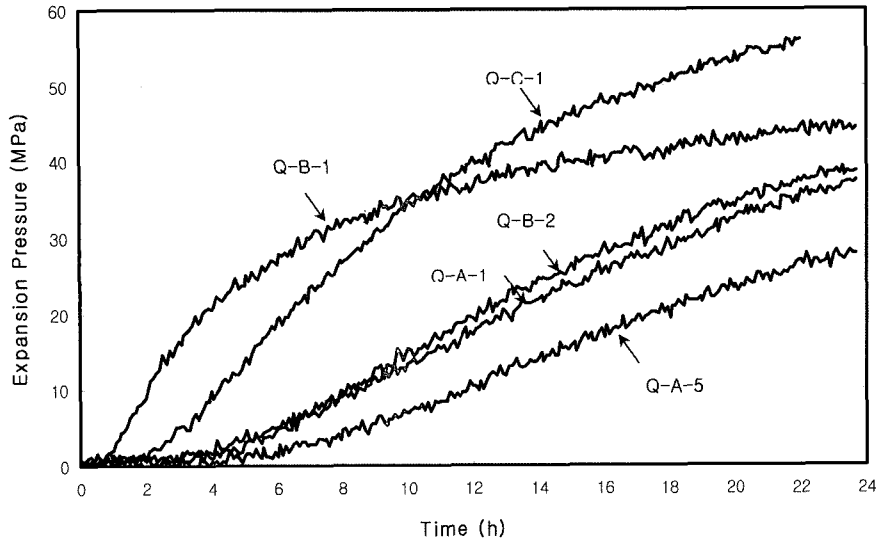


Fig. 5. Changes in expansion pressure of mixtures at 20°C.

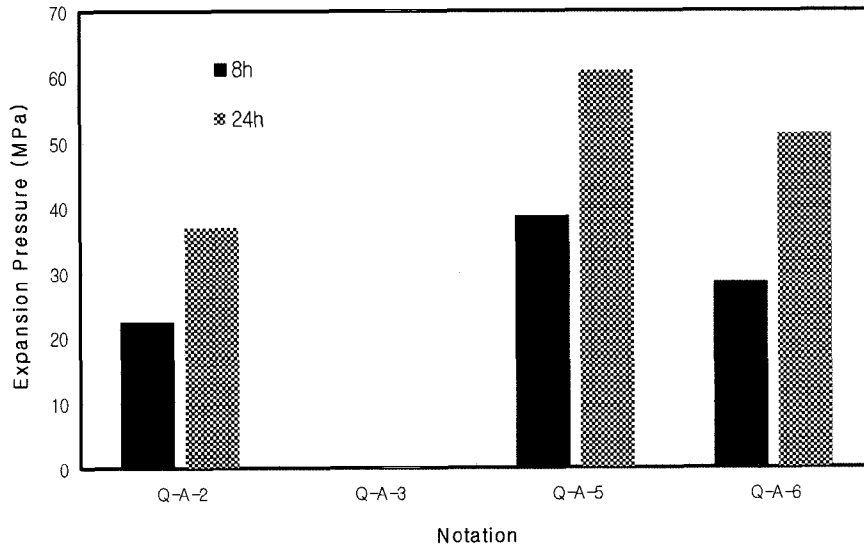


Fig. 6. Expansion pressure of mixtures at 35°C.

생석회의 초기 반응성을 제어하기 위해 첨가제로 시멘트를 10 wt% 첨가한 Q-B-1은 Fig. 5와 같이 초기에 급격한 반응을 일으켜 수화 8시간 이내에 30 MPa 이상의 팽창압을 발현하고 있는 반면, 무수석고를 5 wt% 첨가한 Q-B-2는 초기에 약 3시간 정도의 유도기 후, 팽창압 발현이 진행되는 것을 확인할 수 있었다. 무수석고는 생석회의 반응성을 제어하는 우수한 작용을 하는 반면, 시멘트의 경우, 치환량 증가에 따른 생석회의 함량 감소로 팽창압이 감소하는 경향을 보이나, 생석회의 반응성을 제어하는데에는 상대적으로 큰 작용을 하지 못하는데 것으로 보이는데, 기존 연구결과에 따르면 시멘트 광물 중 C<sub>3</sub>S는 생석회 입자를 고용하여 수화초기에 급격한 반응을 지연시키는 역할을 하지만, C<sub>3</sub>A는 초기에 급격한 수화반응에

의한 과도한 수화열을 발생시켜 생석회의 반응성을 촉진시키는 작용을 하기 때문인 것으로 보인다.<sup>7,8)</sup>

3.2.2. 양생온도 35°C에서의 팽창압 발현 특성

생석회는 양생온도에 민감하여 고온에서 초기에 생석회의 반응성을 제어하지 못할 경우, 분출현상이 발생할 우려가 크다.<sup>1)</sup> 따라서 35°C에서의 팽창압 측정시 상대적으로 분말도가 낮아 반응성이 낮은 입도분포 A로 분쇄한 시료를 이용하여 시험을 진행하였다.

반응성 제어를 위해 시멘트를 10 wt% 첨가한 Q-A-3는 초기에 급격한 반응에 의한 분출현상이 발생하여 팽창압 측정이 불가능하였다.<sup>7)</sup> 이에 반해, 무수석고를 10 wt% 혼합첨가한 Q-A-2의 경우, 무수석고가 생석회의 반응성 제어에 우수한 작용을 하여 수화 2시간까지 지연효과를 보

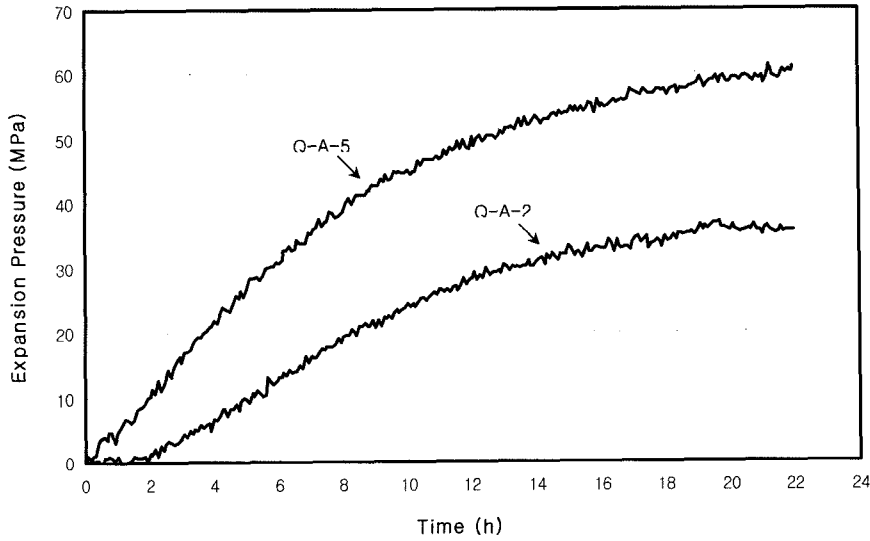


Fig. 7. Changes in expansion pressure of mixtures at 35°C.

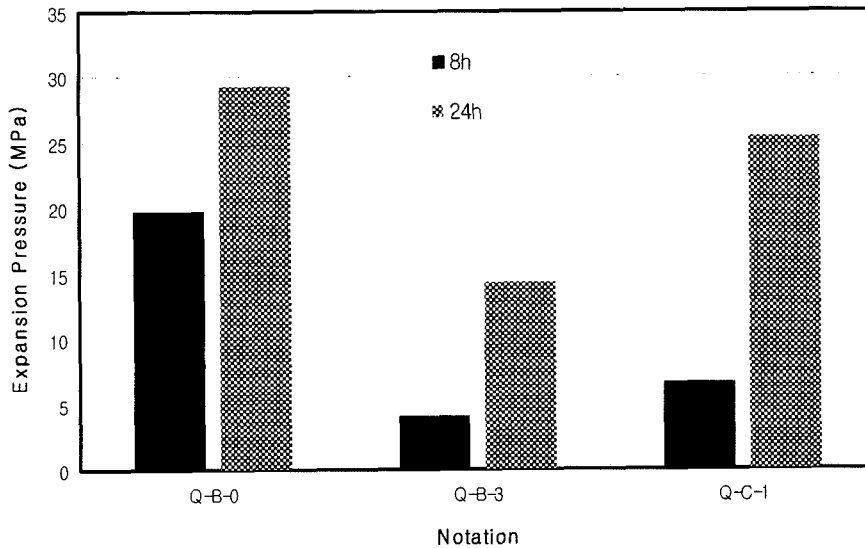


Fig. 8. Expansion pressure of mixtures at 5°C.

이고 있다(Fig. 7). 또한, Fig. 6에 보이는 바와 같이 무수석고를 5wt% 동일하게 첨가하고 시멘트 첨가량을 증가시킬 경우, 팽창압을 발현하는 생석회의 함량이 감소함에 따라, 팽창압이 저하하는 것을 확인할 수 있었다. 상대적으로 20°C에서 수화 시보다 35°C에서 수화할 경우 생석회의 반응성이 급격히 증가하여 반응성을 제어하기 위한 첨가제의 함량이 증가하는 경향을 보이고 있다.

### 3.2.3. 양생온도 5°C에서의 팽창압 발현 특성

고온에서는 생석회의 반응성이 급격하게 발생하여 반응성 제어에 어려움이 있는 반면, 저온에서는 생석회의 반응성이 급격히 하락하여 팽창압 발현이 저하하는 문제점이 있다.<sup>1,3)</sup> 따라서, 본 실험에서는 이러한 저온에서의 취약점을 극복하고자 상대적으로 높은 분말도의 입도분

포 B와 C로 분쇄한 시료를 사용하여 팽창압 시험을 진행하였다.

첨가제를 혼합하지 않은 Q-B-0의 경우 초기에 우수한 반응성으로 8시간 이내에 약 20 MPa 정도의 팽창압을 발현하였다(Fig. 8). 그러나, 반응성 제어를 위해 무수석고를 첨가하게 되면 양생온도가 낮아 Fig. 9와 같이 초기 팽창압 발현이 현저히 저하하는 것을 확인할 수 있었다.

## 4. 결 론

이상 1,350°C에서 4시간 동안 소성한 생석회에 첨가제로 시멘트와 무수석고를 혼합한 후 온도변화에 따른 팽창압 발현 특성을 검토한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

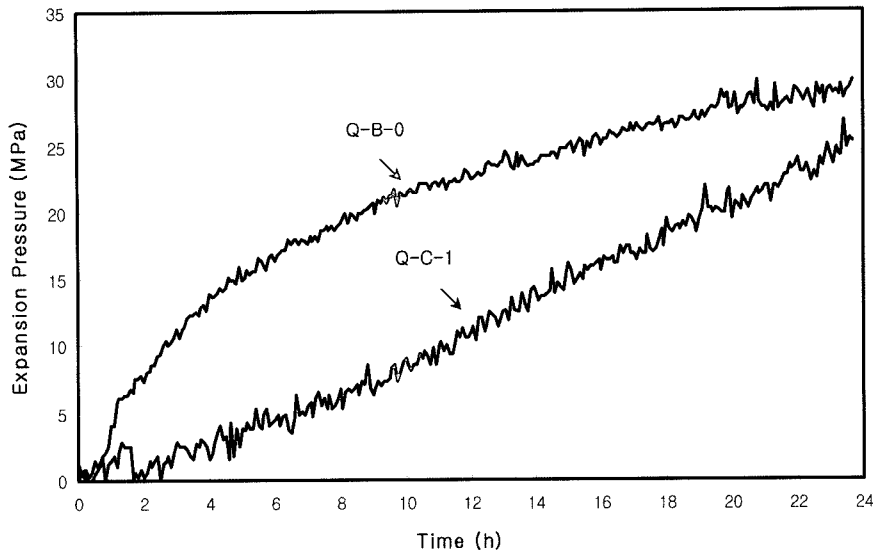


Fig. 9. Changes in expansion pressure of mixtures at 5°C.

1) 20°C 실온에서 생석회를 단독으로 수화시킬 경우, 모든 입도분포에서 초기에 급격한 반응에 의한 페이스트의 분출현상이 발생하였다.

2) 생석회의 분말도가 증가할수록 초기에 반응성이 증대되어 팽창압 발현이 우수하게 나타났다.

3) 생석회의 초기 반응성을 제어하기 위해 시멘트를 첨가하였을 경우, 시멘트 첨가에 따라 팽창압을 발현하는 생석회 함량이 감소하여 팽창압이 감소하는 경향을 보이고 있으나, 생석회의 반응성을 실질적으로 제어하는데에는 큰 역할을 하지 못한 것으로 보인다.

4) 무수석고 첨가 시, 생석회의 초기 반응성을 상당부분 제어하여, 비폭성 정적파쇄제 제조 시 지연제로 우수한 성능을 발휘할 것으로 보인다.

5) 생석회는 온도에 민감하여 35°C에서 상대적으로 활발한 반응성을 보여 초기에 급격한 팽창압을 발현하는 반면, 5°C에서는 생석회의 반응성이 과도하게 지연되어 팽창압 발현이 저하하는 것을 확인하였다.

7) 따라서, 단독으로 생석회만을 사용하여 비폭성 정적파쇄제를 제조하는데에는 무리가 있는 것으로 보이며, 사용온도에 따라 적정 입도분포로 생석회를 분쇄하고 적절한 첨가제 종류 및 혼합량을 산정하여 비폭성 정적파쇄제를 제조하여야 할 것으로 보인다.

Acknowledgement

본 연구는 에너지자원기술개발 중대형사업 “석회를 이용한 비폭성 정적파쇄제 제조기술개발(2002-R-NM11-P-

03)”과 관련한 연구를 진행함에 있어 얻어진 결과이며, 저자들은 이에 깊은 감사를 드립니다.

REFERENCE

1. I. J. Kim and K. C. Ki, “Explosives Engineering(in kor),” pp. 217-22, Dongwae press, Seoul, 2002.
2. Shiro. Ishii, Toshio Kawano, Koretoshi Hitotsuya, and Koichi Soeda, “Application of Non-explosive Demolition Agent “BRISTAR”(in jpn),” *Onoda Cement Research Lab. report*, **33** [106] 89-103 (1981).
3. S. J. Jung, Huipeng Ba, and Chang-Ha Ryu, “Study on Reaction Rate of the Non-Explosive Demolition Agent,” *KSRM*, **4** 87-91 (1994).
4. K. Soeda, T. Hida, H. Hayashi, and M. Kanbayashi, “The Influences of Burning Degree of Quick Lime and Retarding Agents on the Expansive Stress of Quick Lime Hydration(in jpn),” *Gypsum & Lime*, [235] 8-15 (1991).
5. T. Harada, T. Idemitsu, and A. Watanabe, “Demolition of Concrete with Expansive Demolition Agent(in jpn),” *CONCRETE LIBRARY OF JSCE*, [8] 63-81 (1985).
6. Zheng. Yi. Fu and S. L. Wei, “Mechanochemical Activation of Calcium Oxide Powder,” *POWDER TECHNOLOGY*, **87** 249-54 (1996).
7. K. Soeda and T. Harada, “The Mechanics of Expansive Pressure Generation with Expansive Demolition Agents(in jpn),” *CONCRETE LIBRARY OF JSCE*, [466] 119-35 (1993).
8. K. Soeda and T. Hida, H. Hayashi, and M. Kanbayashi, “The Influence of Additives on the Expansive Stress of Quick Lime(in jpn),” *Gypsum & Lime*, **237** 79-84 (1992).