

高爐水碎슬래그 혼합시멘트의 알칼리 刺戟劑로 副產消石灰의 活用[†]

[†]趙鎮相**** · 劉永煥* · 崔文寬* · 趙桂弘* · 金煥** · 延圭錫***

*韓國石灰石新素材研究所, **서울대학교 材料工學部, ***江原대학교 地域建設工學科

Use of By-product Hydrated Lime as Alkali Activator of Blast Furnace Slag Blended Cement[†]

[†]Jin-Sang Cho****, Young-Hwan Yu*, Moon-Kwan Choi*, Kye-Hong Cho*,
Hwan Kim** and Kyu-Seok Yeon***

*Korea Institute of Limestone & Advanced Materials

**Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University

***Department of Regional Infrastructure Engineering, Kangwon National University

요 약

본 연구에서는 아세틸렌가스 제조 공정에서 배출되어 나오는 부산소석회에 대한 고로수쇄슬래그의 알칼리 활성화제로서의 활용 가능성을 조사하고자 하였다. 부산소석회의 물리·화학적 분석을 실시하였으며, 알칼리 활성화제로서의 특성분석을 위하여 세 가지 형태로 부산소석회를 사용하였다. 부산소석회는 고로수쇄슬래그에 0, 10, 20, 30 wt.% 첨가하였으며, 소석회가 혼합된 고로수쇄슬래그를 보통포틀랜드시멘트에 0, 10, 30, 50 wt.%첨가하여 수화 및 물리적 특성을 조사하였다. 수화특성 분석결과 800°C에서 열처리 후 재수화 시킨 소석회를 사용한 경우 다른 시료들 보다 높은 수화율을 보였다. 압축강도실험결과 325 mesh 이하크기의 부산소석회와 열처리 후 재수화시킨 소석회를 사용한 경우 수화 7일부터 OPC 보다 높은 강도 값을 나타내었으며, 325 mesh 이하크기 부산소석회를 활성화제로 사용한 OPC50 wt.%-BFS 45 wt.%-AA5 wt.%계에서 가장 높은 압축강도를 보였다.

주요어 : 부산소석회, 고로수쇄슬래그, 압축강도, 알칼리 활성화, 아세틸렌가스, 칼슘카바이드

Abstract

In this study, the possibility of utilizing carbide lime waste, obtained from the generation of acetylene process, as an alkali activator of blast furnace slag cement was investigated. The physical and chemical analysis of the carbide lime waste was studied and three types lime waste in order to investigate behaviour as alkali activator were used. Lime wastes were added 0, 10, 20 and 30 wt.% in blast furnace slag and blast furnace slag containing lime waste were added 0, 10, 30 and 50 wt.% in OPC. As a result of analysis of hydration properties, in the case of calcium hydroxide rehydrated after heat treatment at 800°C, it was higher hydration rate than other specimens. For the results of compressive strength test, when lime waste passed 325 mesh sieve and rehydrated calcium hydroxide were used, it was higher compressive strength than OPC from hydration 7days. At OPC50 wt.%-BFS45 wt.%-AA5 wt.% system using lime waste of 325 mesh under, the highest compressive strength appeared.

Key words : Lime waste, Blast furnace slag, Compressive strength, Alkali activation, Acetylene Gas, Calcium Carbide

1. 서 론

현재 시멘트 콘크리트 산업에서는 시멘트 혼합재료로 플라이애쉬, 고로수쇄슬래그, 실리카 흙 등의 산업부산물을 사용하고 있다. 이러한 원료들은 물질 자체의 수

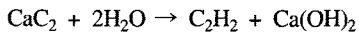
[†] 2010년 1월 8일 접수, 2010년 2월 24일 1차수정

2010년 5월 3일 2차수정, 2010년 6월 9일 수리

* E-mail: chsang@limestone.re.kr

화반응성을 가지지 못하며 외부로부터의 자극효과를 통해 시멘트와 같은 응결·경화특성을 가지게 되는데 이러한 특성을 잠재수경성 또는 포졸란 특성이라고 한다. 자극 효과를 가지는 재료로는 여러 가지가 있으며 대표적으로 CaSO_4 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH , Na_2SiO_3 등과 같은 물질이 사용된다.

본 연구에서 사용된 부산소석회는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 주광물상으로 가지는 아세틸렌(C_2H_2)가스 생산 공정에서 발생되는 산업부산물이다. 일반적으로 카바이드라이ม์(carbide lime)이라고 명명되어지고 있으며 다음 화학식에서와 같이 칼슘카바이드(calcium carbide)와 물과의 반응으로부터 얻어 진다^{1,2)}.



칼슘카바이드는 석회석의 소성을 통해 얻어지는 생석회를 코크스 또는 무연탄과 반응시켜 얻어지게 되며 부산물로 일산화탄소가 발생된다. 부산소석회 내에는 여러 가지 불순물이 함유되게 되는데 원료로 사용되는 석회석, 코크스, 무연탄에서 기인되는 것이다.¹⁻³⁾ 이러한 불순물로 인해 저부가가치용으로 사용되어 왔으며 처리에 어려움을 겪어왔다. 제한적인 양이 저급의 폐수 중 화학처리나 농작물의 비료용으로 이용되어 왔다. 만약 부산소석회가 시멘트의 첨가제나 잠재수경성 재료 또는 포졸란 재료의 알칼리 활성화제로서 잠재적인 성능을 가지고 있다면 시멘트 원료의 사용을 줄일 수 있을 것이며 이에 따라 천연자원의 보호, 시멘트 사용절감에 따른 온실가스 저감 그리고 공정부산물의 2차적인 환경문제를 해결할 수 있을 것이다.

많은 연구자들로부터 시멘트 대체재 또는 알칼리 자극제로서 부산소석회의 활용이 부적절하다는 조사결과가 있었다.⁴⁻⁷⁾ 예를 들어, Krammart⁴⁾와 Al-Khaja⁵⁾는 혼합제로서 부산소석회의 활용성을 연구하였는데, 그 결

과 시멘트 페이스트의 심각한 응결지연 현상을 초래하고 부산소석회로 대체한 모르타의 압축강도 또한 OPC 모르타와 비교하였을 때 상당히 감소된다고 보고하였다.

본 연구에서는 부산소석회를 체가름과 열처리 후 재수화하는 방법으로 전처리 실시하여 고로수쇄슬래그의 알칼리 자극제로서의 활용성을 검토하였다. XRD, DSC, SEM 및 미소수화열량분석을 통하여 알칼리 자극제를 혼합한 시멘트 페이스트의 수화특성을 조사하였으며, 응결측정, 플로우 그리고 압축강도 시험으로 물리적 특성을 검토하였다.

2. 실험개요

2.1. 사용원료

본 연구에서는 보통포틀랜드시멘트와 대체 결합재로서 고로수쇄슬래그 그리고 고로수쇄슬래그의 자극제로 아세틸렌가스 제조 공정에서 발생하는 부산소석회를 사용하였다. Table 1에 각각 사용원료에 대한 화학성분 및 물리적 성질을 나타내었다. 시멘트는 국내 H사에서 생산되는 1종 보통포틀랜드시멘트로 분말도 $3,350 \text{ cm}^2/\text{g}$ 인 것을 사용하였으며, 고로수쇄슬래그는 국내 Y사에서 KS F 2563에 준하여 생산되고 있는 분말도 $4,000 \text{ cm}^2/\text{g}$ 인 3종 고로수쇄슬래그 미분말을 사용하였다. 슬래그의 알칼리 자극제로서 활용된 부산소석회는 국내 아세틸렌가스 제조사인 K사에서 배출되어 나오는 부산소석회를 활용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 부산소석회 특성분석

부산소석회의 특성조사를 위하여 시료를 입단별(+35 mesh, -35 mesh~+80 mesh, -80 mesh~+120 mesh, -120 mesh~+170 mesh, -170 mesh~+325 mesh, -325 mesh)로 분리를 한 후 X선 회절분석(XRD, Rigaku, D/

Table 1. Chemical compositions of raw materials used in this study

Raw materials	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI
OPC ¹⁾	19.3	4.40	3.99	65.0	1.23	3.02	0.15	1.28	0.30	0.15	1.10
BFS ²⁾	33.1	12.87	0.33	44.3	4.8	1.3	0.68	0.52	n.d	n.d	0.70
LW ³⁾	1.68	0.91	0.44	69.5	0.04	0.35	n.d	n.d	0.06	n.d	27.0

1) OPC : Ordinary Portland Cement(OPC)

2) BFS : Blast Furnace Slag(BFS)

3) LW : Lime Waste

* n.d : non-detectable due to zero or small contents, LOI : Loss on ignition

MAX2500V/PC, Japan) 및 X선 형광분석(XRF, Rigaku, Primus2, Japan)을 실시하였다. 고로수쇄슬래그의 알칼리 자극효과를 조사하기 위하여 3가지 형태의 부산소석회를 활용하였다. 첫 번째 형태는 원상태의 부산소석회, 두 번째는 325 mesh 체를 통과한 시료, 세 번째는 원시료를 800°C에

서 2시간 열처리 후 재수화 시켜 시료를 사용하였다.

2.2.2. 고로수쇄슬래그 혼합시멘트 제조연구

부산소석회의 형태별 고로수쇄슬래그의 알칼리 자극효과를 검토하기 위하여 Table 2 및 3과 같이 고로슬

Table 2. Summary of experimental program

	Mixing Ratio (wt.%)		Curing time (day)	Curing temperature(°C)
	BFS contents in OPC	Activator contents in BFS		
Paste, w/s = 0.5	50	0, 10, 30	1, 3, 7, 28	Room
Mortar, w/s = 0.485 Cement : sand = 1:2.45	10, 30, 50	0, 10, 20, 30	1, 3, 7, 28	23±5
OPC paste, mortar	-	-	1, 3, 7, 28	Room, 23±5

Table 3. Mixing Ratio of raw materials

Mixes designation	Mass percent(%)					Type of specimen
	OPC	BFS	LW ¹⁾	SLW ²⁾	HLW ³⁾	
Plain	100					Paste & Mortar
OS1	90	10				Mortar
OS1C1	90	9	1			Mortar
OS1SC1	90	9		1		Mortar
OS1HC1	90	9			1	Mortar
OS1C3	90	7	3			Mortar
OS1SC3	90	7		3		Mortar
OS1HC3	90	7			3	Mortar
OS30	70	30				Mortar
OS3C1	70	27	3			Mortar
OS3SC1	70	27		3		Mortar
OS3HC1	70	27			3	Mortar
OS3C3	70	21	9			Mortar
OS3SC3	70	21		9		Mortar
OS3HC3	70	21			9	Mortar
OS50	50	50				Paste & Mortar
OS5C1	50	45	5			Paste & Mortar
OS5SC1	50	45		5		Paste & Mortar
OS5HC1	50	45			5	Paste & Mortar
OS5C3	50	35	15			Paste & Mortar
OS5SC3	50	35		15		Paste & Mortar
OS5HC3	50	35			15	Paste & Mortar

※ 1) LW : Raw lime waste
 2) SLW : lime waste passed 325mesh sieve
 3) HLW : lime waste hydrated after heat treatment at 800 for 2hours

래그시멘트 페이스트 및 모르타르를 제조하였다. 부산소석회는 고로수쇄슬래그 대비 0, 10, 20, 30 wt.% 첨가되었으며, 부산소석회가 혼합된 고로수쇄슬래그를 OPC 대비 50 wt.%를 혼합하여 페이스트 실험을 실시하였다. 수화물 생성분석을 위한 페이스트 시편은 물/시멘트 비를 0.5로 하여 3분 혼합 후 플라스틱용기에 담아 온도 23±5°C, 상대습도 95%이상의 항온습습기에서 수화 1, 3, 7, 28일에 알코올로 수화정지 후 XRD, 시차주사열 분석(DSC, Netzsch, STA 449C Jupiter, Germany) 전자현미경(FE-SEM, Hitachi, S-4300, Japan)분석을 실시하였다. 또한 초기수화시간에서의 반응성분석을 위하여 미소수화열량분석(Tokyo-Riko, MMC-511SV3, Japan)을 실시하였다. 물리적 특성분석을 위한 모르타르 제조의 경우, 혼합된 고로수쇄슬래그를 OPC 대비 0, 10, 30, 50 wt.% 첨가하여 시료를 준비하였다. 혼합시료를 이용하여 KS L 5103에 따라 플로우 시험을 실시하였으며, 50×50×50 mm 공시체를 제작하여 재령 1, 3, 7, 28일

에서의 압축강도를 측정하였다. 모르타르 응결측정은 KS L 5103에 준하여 시험을 시행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 부산소석회의 특성

Table 4 및 Fig. 1에 본 연구에서 사용된 부산소석회의 입단별 화학분석 및 원소함량 변화를 나타내었다. 입단별 CaO 함량의 경우 80 mesh 이하에서 70 wt.% 전후로 일정한 함량을 나타내었다. MgO와 SO₃ 성분은 입도변화에 상관없이 거의 유사한 경향을 나타내었으며, 상대적으로 함량이 많은 SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ 및 C는 입도분포가 작아지면서 그 함량도 감소하는 경향을 나타내었다. 그러나 SiO₂ 및 Al₂O₃의 경우 170 mesh 이하에서 함량이 약간 증가하는 경향을 보이고 있는데 이것은 불순성분이 큰 입도 및 작은 입도로 양분화 되어 존재하는 것으로 연관지어 생각할 수 있다.

Table 4. Chemical compositions of lime waste with particle size distributions

Particle size distribution(mesh)	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	C	LOI
Raw material	69.5	1.68	0.91	0.44	0.04	0.35	1.97	25.03
+35	48.9	3.92	1.32	7.47	0.04	0.70	12.19	24.81
-35 ~ +80	65.1	1.57	0.61	3.13	0.01	0.33	4.09	24.91
-80 ~ +120	70.9	0.83	0.41	0.51	0.01	0.26	1.81	25.19
-120 ~ +170	69.4	0.63	0.33	0.30	0.01	0.25	1.46	27.54
-170 ~ +325	71.7	1.08	0.62	0.22	0.02	0.29	1.43	24.57
-325	70.3	2.51	1.44	0.20	0.04	0.44	1.56	23.44

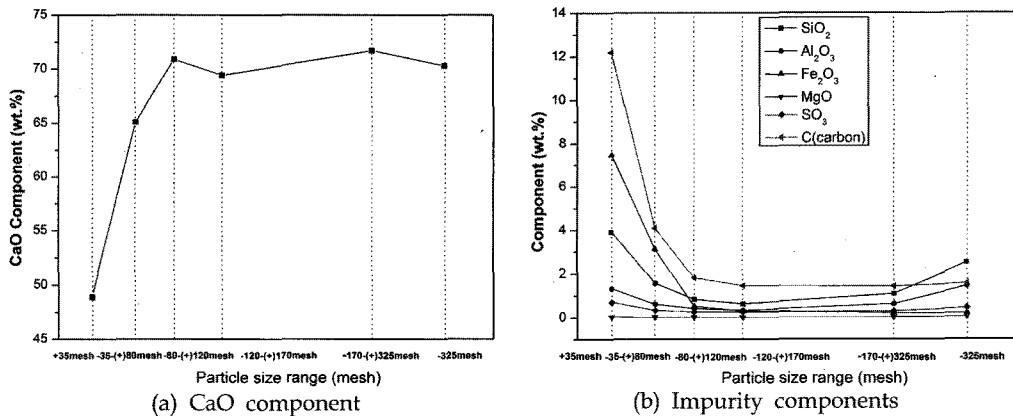


Fig. 1. Change of CaO and impurity components of lime waste with particle size distributions.

Fig. 2는 부산소석회의 입도분포에 따른 XRD패턴을 나타낸 것이다. 초기 원시료의 주요 광물상은 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$), 탄산칼슘(CaCO_3) 및 미반응 카바이드(C)임을 알 수 있다. 이들 중 미반응 카바이드(C)는 실제 콘크리트 적용시 사용되는 각종 유기질 혼화제의 성능을 저하시키는 성분중에 하나이다. 입도크기가 작아짐에 따라 미반응 카바이드에 의한 피크가 현저히 감소되고 있음을 확인 할 수 있다.

Fig. 3은 부산소석회의 미연탄소분을 제거하여 소석회로서는 순도를 높이기 위해 원시료를 800°C 에서 2시간 후 열처리 한 후 수화시킨 시료(평균입도 $7.4 \mu\text{m}$)와 부산소석회 원시료(평균입도 $30.7 \mu\text{m}$) 그리고 325 mesh 이하 크기의 부산소석회(평균입도 $15.4 \mu\text{m}$)의 X선 회절분석결과를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 미연탄소에 의한 피크는 거의 없는 것으로 보아 열처리과정에서 모두 산화되어 CO_2 형태로 휘발된 것으로 보인다. 본

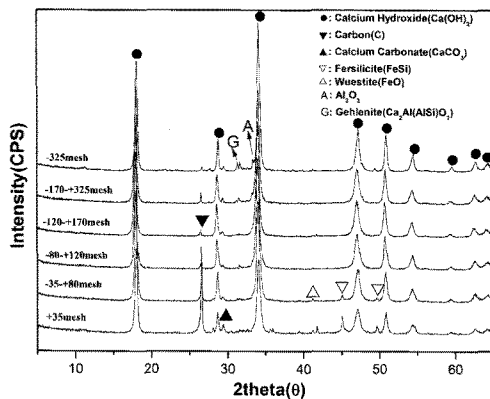


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of lime waste with particle size distributions.

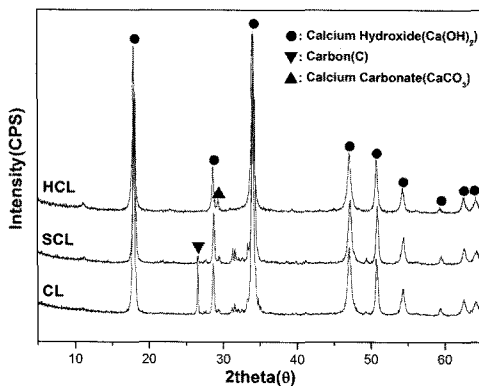


Fig. 3. XRD patterns of lime waste used as alkali activator of BFS.

연구에서는 고로수쇄슬래그의 알칼리 활성화제로서 효율적인 활용을 위한 조건을 알아보기 위해 앞서 설명한 바와 같이 3가지 형태로 처리한 부산소석회를 활용하여 혼합시멘트의 특성을 조사하였다.

3.2. 혼합시멘트 제조 특성

3.2.1 수화특성

Fig. 4는 OPC 50 wt.%-BFS 45 wt.%-AA(Alkali Activator)5 wt.% 계에서 수화일에 따른 X선 회절분석을 나타낸 것이다. Fig. 4(a)의 수화 1일에서는 9° 부근에서 초기에 빠른 에트링자이트 수화 생성물에 의한 피크를 확인할 수 있으며 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 수화물도 생성됨을 알 수 있다. 그리고 시멘트 클링커 중 상대적으로 낮은 수화속도의 칼슘실리케이트 광물상(C_3S , C_2S)이 잔존하는 것을 알 수 있다. 그러나 고로수쇄슬래그의 주 수화 생성물인 C-S-H 수화물은 아직 잘 나타나지 않고 있다. 수화 7일과 28일(Fig. 4(b),(c))에서는 에트링자이트 수화물이 고체내 SO_3 원의 부족으로 10° 부근의 모노설페이트 수화물로 전환됨을 알 수 있다. 그리고 수화1일에서는 나타나지 않았던 29° 부근의 칼슘실리케이트수화물에 의한 피크를 확인할 수 있다. C-S-H 수화물에 대한 좀 더 정확한 분석을 위하여 DSC분석을 실시하였다(Fig. 5). Fig. 5에서와 같이 수화 1일부터 100°C 전후에 C-S-H수화물의 분해에 의한 흡열피크를 확인할 수 있었으며, 수화 7일부터는 325 mesh 이하크기의 부산소석회 및 열처리 후 재수화시킨 부산소석회를 사용한 경우 큰 흡열피크를 보여 다른 시료보다 많은 양의 C-S-H 수화생성물을 생성시키는 것을 알 수 있었다. 또한, XRD분석에서와 같이 모노설페이트 수화물의 분해에 의한 흡열피크가 200°C , 300°C 및 380°C 에서 확인되었다.

Fig. 6은 OPC 50 wt.%-BFS 45 wt.%-AA5wt.% 계에서 SLW를 활성화제로 사용한 경우 수화 1일 및 7일에서의 SEM사진을 나타낸 것이다. 수화 1일의 경우 침상형의 에트링자이트와 망상형의 칼슘실리케이트 수화물 그리고 육각판상의 수산화칼슘수화물이 공존하고 있음을 알 수 있다. 수화 7일에서는 침상형의 에트링자이트 수화물이 판상의 모노설페이트 수화물로 변환된 것을 확인할 수 있으며 육각판상형의 수산화칼슘 수화물이 관찰되었다. C-S-H 수화물은 망상형의 C-S-H(II)와 구형의 C-S-H(III)상이 공존하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 고로수쇄슬래그를 활용한 혼합시멘트에서 전형적으로 생성되는 C-S-H 수화물로서 보

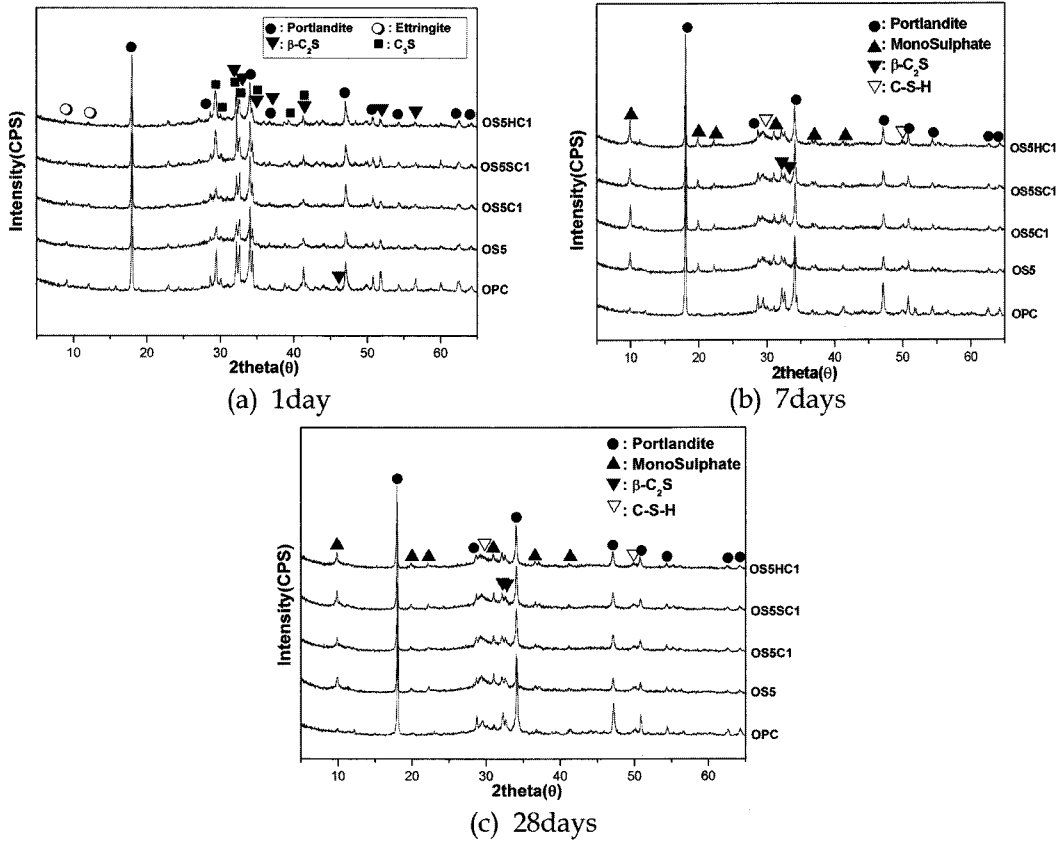


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of hardened cement paste in OPC50%-BFS45%-AA¹⁾5%.

1) AA : Alkali activator of BFS

통 일반 OPC에서는 C-S-H I형과 II형이 공존하지만 고로수쇄슬래그 혼합시멘트의 경우는 C-S-H III형까지 공존하게 된다.^{8,9)} 시멘트에서의 강도발현은 주로 Ca(OH)₂수화물이 아닌 C-S-H수화물에 의해 일어나게 된다. 시멘트에 슬래그를 첨가하는 것은 추가적인 C-S-H 겔을 생성시키기 위한 반응에 의해 Ca(OH)₂의 양이 감소하게 되고 경화체의 강도는 증가하게 된다. C-S-H 수화물은 수화물내의 열린 기공을 매워 더욱 견고한 경화체를 형성하는데 기여한다. 이러한 이유로 고로수쇄 슬래그 혼합시멘트는 황산염과 염해 등에 의한 침해에 저항성이 커지게 된다.¹⁰⁾

Fig. 7은 종류별 부산소석회를 10 wt.% 첨가한 경우 수화 48시간까지의 미소수화열량분석을 실시한 결과이다. 그림에서와 같이 Fig. 7(a)는 부산소석회가 10 wt.% 첨가된 고로수쇄슬래그를 OPC에 30 wt.% 첨가한 경우로서 슬래그를 첨가한 모든 시료에서 OPC보다 낮은 수화열을 보였다. 부산소석회를 첨가하지 않은 시료

(OS3)가 가장 낮은 수화열을 나타내고 있으며, 종류별 활성화제를 첨가한 경우를 비교하였을 때 열처리 후 재수화 시킨 소석회를 첨가한 경우 가장 높은 수화열을 나타내어 슬래그의 알칼리 활성화가 가장 높게 나타나는 것으로 조사되었다. Fig. 7(b)의 고로수쇄슬래그를 50 wt.% 첨가한 경우에는 전체적으로 수화열이 30 wt.% 첨가한 경우보다 낮게 나타났으며 알칼리 활성화정도 또한 열처리 후 재수화 시킨 소석회를 첨가한 경우 높은 수화열을 나타내어 48시간까지의 초기 수화열에서는 재수화 시킨 부산소석회를 사용한 경우 전반적으로 높게 나타났다. 고로수쇄슬래그의 알칼리 활성화를 위한 Ca(OH)₂의 조건은 높은 비표면적과 pH 그리고 SiO₂, Al₂O₃ 등과 같은 불순성분들이 적게 함유되어 있어야 한다. 본 연구결과에서와 같이 입도분포가 고르지 않고 많은 양의 불순성분을 포함하는 부산소석회 원시료를 혼합한 경우가 가장 낮은 알칼리 활성화를 나타내었다. 이러한 결과는 알칼리 자극제에 불순물이 많이 함유되

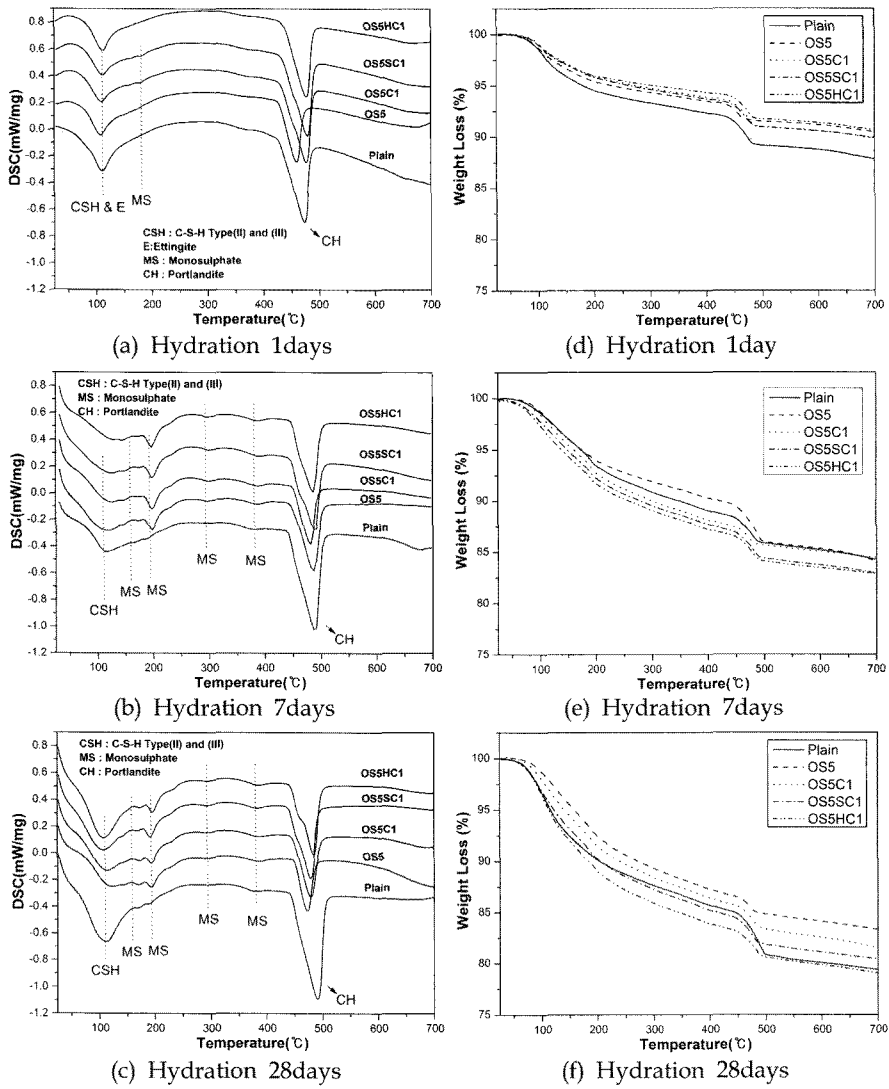


Fig. 5. TG-DSC curves of hardened cement paste in OPC50%-BFS45%-AA5%. ((a)~(c) : DSC curves, (d)~(f) : TG curves)

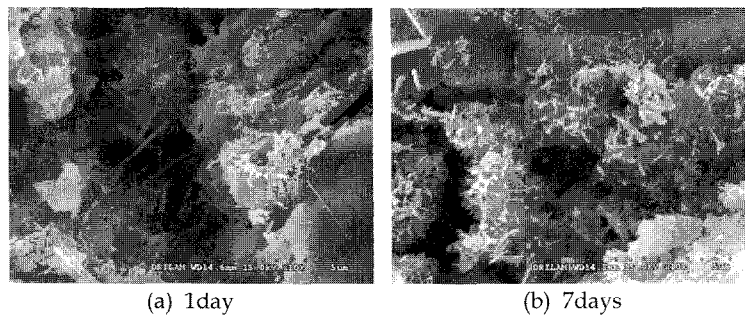


Fig. 6. SEM images of hardened cement paste in OPC50%-BFS45%-AA5%.

※ Activator type : lime waste passed 325 mesh sieve

어 있으면 상대적으로 낮은 pH를 가져 자극제로서의 활성도가 떨어지고 슬래그 입자 표면으로부터의 이온용출을 활발하게 일어나게 하는 자극효과가 그만큼 떨어진다. 이렇게 되면 강도발현에 영향을 미치는 C-S-H 수화물 생성이 지연될 것이며 따라서 압축강도와 같은 물리적 특성이 저하될 것이다. 그러므로 고로수쇄슬래그의 알칼리 자극제로서 부산소석회를 활용

하기 위해서는 소석회의 반응성을 향상시켜주기 위해 불순물을 최대한 줄여주고 입도분포를 작게 해주는 전처리를 통하여 알칼리 자극효과를 높여 주어야 할 것으로 판단된다.

3.2.2. 물리적 특성

Fig. 8은 고로수쇄슬래그 10, 30, 50 wt.%를 첨가하

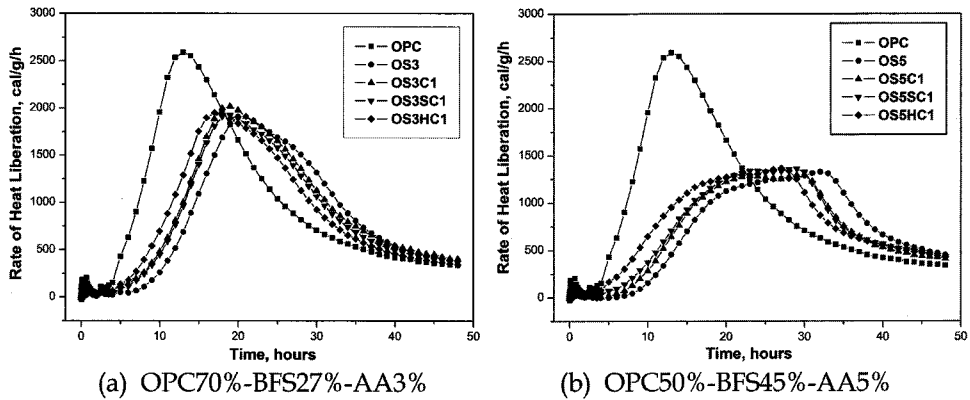


Fig. 7. Rate of heat liberation of various paste mixes containing AA10 wt.%.

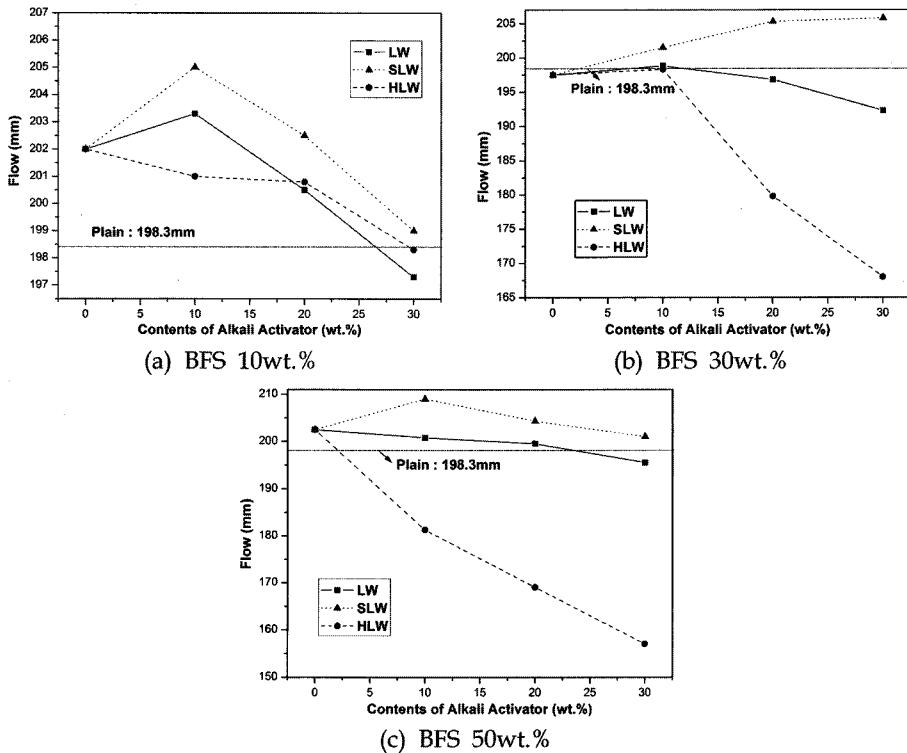


Fig. 8. Flow values of various mixes (water-solid ratio 0.485).

였을 때, 종류별 활성화제 함량에 따른 플로우 테스트 실험 결과를 나타낸 것이다. 대체적으로, HLW를 활성화제로 이용한 경우 함량이 증가함에 따라, 플로우 값이 상당히 많이 저하되는 것으로 나타났다. 이것은 부산소석회의 전처리를 통하여 알칼리 자극효과가 증가되었고 입자크기가 작게 되어 동일한 작업성을 나타내기 위해서는 더 많은 물이 소요되기 때문인 것으로 생각된다. LW와 SLW를 이용한 경우는 첨가량이 30 wt.%일 때를 제외하고 OPC보다 높거나 비슷한 플로우 값을 보였다. 플로우 실험결과로부터 일정한 작업성을 가지도록 물-시멘트 비를 조정하여 경화체를 제조하였을 경우 상대적으로 물-시멘트비가 큰 경화체의 경우 열린 기공의 증가로 인해 물리적인 특성저하가 우려되며 이에 따라 물-시멘트 비를 줄여 줄 수 있는 혼합체의 사용이 필요할 것으로 생각된다.

Fig. 9는 배합비에 따른 응결실험결과를 나타낸 것이다. 전반적으로 HLW를 활성화제로 사용한 경우를 제외하고 OPC 보다 느린 응결속도를 보이는 것으로 나타났다. Fig. 9(a)는 OPC에 대해 슬래그 30 wt.%를 첨가한 것으로서, 슬래그에 활성화제 10 wt.%, 30 wt.%를 첨가한 경우이다. 그림에서와 같이 활성화제를 첨가하지 않은 OS3보다 첨가한 시료 모두 빠른 응결 속도를 보이고 있다. HLW를 이용한 경우 OPC보다 초결, 종결 모두 빠른 속도를 나타내었다. Fig. 9(b)는 OPC에 대해 슬래그 50 wt.%를 첨가한 것으로서 HLW 30 wt.%를 첨가한 경우를 제외하고 모두 응결이 지연되는 경향을 나타내었으며, HLW 30 wt.%를 첨가한 경우는 그 응결 속도가 상당히 빠르게 나타났다.

Fig. 10은 활성화제를 10 wt.% 첨가하였을 때의 재령일에 따른 압축강도 시험결과를 나타낸 것이다. BFS를

10 wt.%, 30 wt.%첨가한 Fig. 10(a) 및 (b)는 유사한 경향성을 나타내었다. 재령 1일에서는 모두 OPC가 높은 강도 값을 나타내었으나 재령 7일부터는 고로수쇄슬래그를 혼합한 시료가 모두 OPC보다 높은 압축강도를 나타내었다. BFS 50 wt.%를 첨가한 Fig. 10(c)의 경우에는 재령 7일까지도 OPC가 높거나 비슷한 강도 값을 나타내어 상대적으로 고로수쇄슬래그 혼합시멘트의 전형적인 초기수화 지연현상이 나타났다. 그러나 SLW를 활성화제로 혼합한 경우 7일부터 OPC보다 높은 압축강도 값을 보여 재령 28일에서는 다른 시료보다 가장 높은 강도 값을 보여 경화체의 물리적 특성 향상에 가장 좋은 효과가 있는 것을 알 수 있었다.

Fig. 11은 재령 28일에서 알칼리 활성화제의 함량에 따른 압축강도 시험결과를 나타낸 것이다. LW를 활성화제로 사용한 경우 고로수쇄슬래그의 OPC 대체율에 상관없이 활성화제 함량이 증가함에 따라 강도 값이 감소하는 것으로 나타났으며, SLW 및 HLW를 사용한 경화체 보다 낮은 강도 값을 나타내어 활성화제로서의 역할을 하지 못하는 것으로 조사되었다. BFS 10 wt.%와 50 wt.%를 OPC에 혼합한 경우 SLW를 사용하였을 때 전반적으로 가장 높은 압축강도 값을 나타내었다. 그러나 BFS 30 wt.%를 혼합한 경우에는 HLW를 활성화제로 사용한 경우 높은 강도값을 보였으나 SLW를 사용한 경우와 그렇게 큰 차이를 보이지는 않았다. BFS 50 wt.%를 혼합시 SLW를 혼합한 경우가 더 높은 압축강도를 나타낸 이유로 앞서 플로우 시험결과에서와 같이 HLW를 혼합할 경우 물이 소석회 입자에 흡착되는 현상으로 작업성이 현저히 떨어짐에 따라 시멘트 수화물을 형성시키기 위한 물량이 감소하여 수화물 생성이 감소되고 따라서 경화체의 치밀성이 떨어지기 때문인

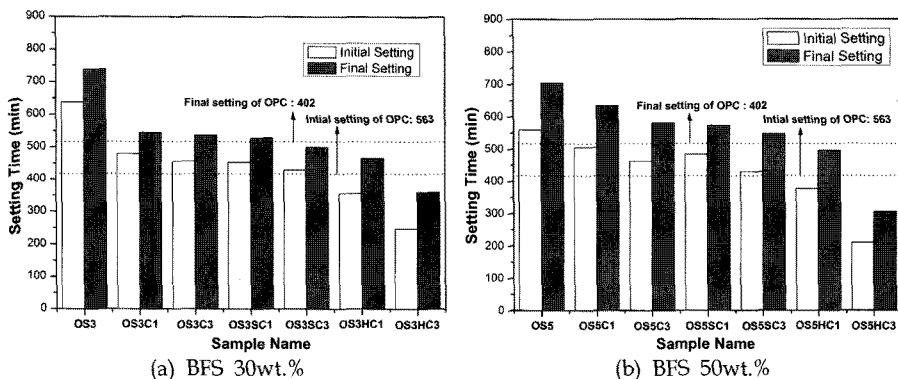


Fig. 9. Setting time results of various mixes containing AA10 and 30 wt.%.

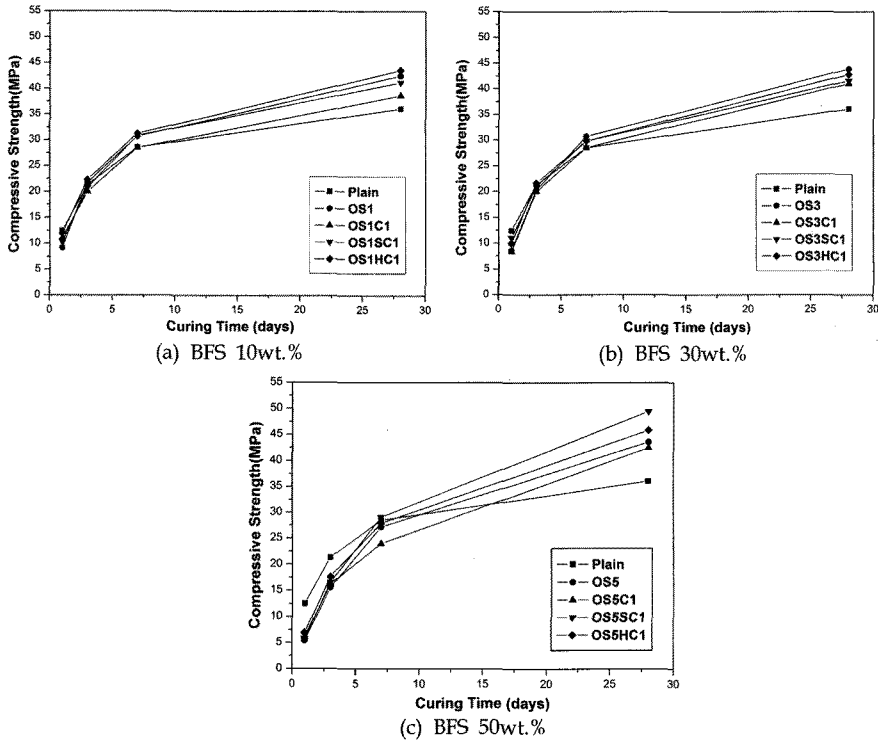


Fig. 10. Compressive strength curves of hardened cement mortar adding AA10 wt.%.

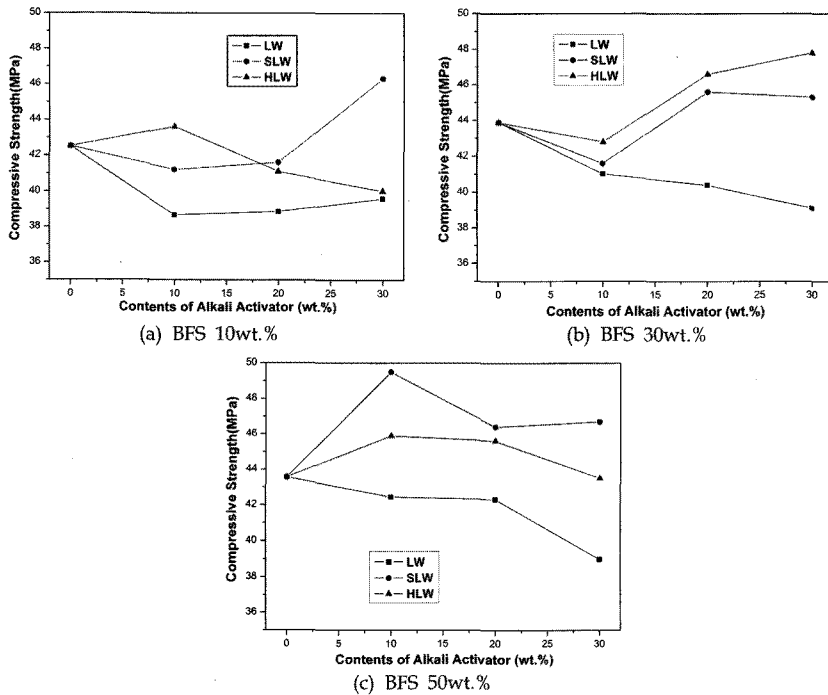


Fig. 11. Compressive strength curves of hardened cement mortar with AA contents at curing 28days.

것으로 생각된다.

참고문헌

4. 결 론

고로수쇄슬래그의 알칼리 자극제로서 아세틸렌 가스 제조 공정에서 배출되어 나오는 부산소석회의 활용가능성을 알아보기 위해 3가지 형태의 부산소석회를 활성화제로 첨가하여 혼합시멘트의 수화 및 물리적 특성 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 고로수쇄슬래그의 수화실험결과 주생성상은 수산화칼슘, 에트리징자이트, 모노설페이트 그리고 C-S-H 수화물이었다. 알칼리 활성화제를 혼합한 경우 그렇지 않은 경우보다 많은 C-S-H 수화생성물을 얻을 수 있었으며, 800°C에서 열처리 후 재수화 시킨 소석회를 사용한 경우 고로수쇄슬래그의 치환율에 상관없이 높은 수화율을 보이는 것으로 나타났다.

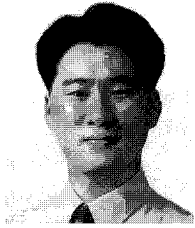
2. 플로우 시험결과 고로수쇄슬래그를 10 wt.% 첨가한 경우 활성화제 종류별 첨가량에 10 wt.%까지는 증가하거나 유사하였으나, 그 이상 첨가될 경우 급격히 감소하는 경향을 나타내었다. 고로수쇄슬래그 30 wt.% 및 50 wt.% 첨가시 LW 및 SLW를 사용한 경우 높은 작업성을 유지하였으나 HLW의 경우 현저하게 플로우 값이 감소하였다. 전체적으로 활성화제 10 wt.%까지 플로우는 증가하였으며 SLW를 사용한 경우 높은 플로우 값을 나타내었다.

3. 7일 이후의 압축강도 실험결과 SLW 및 HLW를 활성화제로 사용한 경우 OPC 보다 높은 강도 값을 나타내었다. 특히 SLW를 사용한 경우 고로수쇄슬래그 50 wt.%를 OPC에 대체하였을 경우 가장 높은 강도 값을 보였다. 활성화제의 대체율에 대해서는 사용 원료에 따라 다소 차이는 있지만 슬래그 대체율에 상관없이 10~20 wt.% 혼합하여 사용하면 될 것으로 판단된다. 또한, 여러 가지 측면에서 물리·화학적 특성 및 경제성 등을 고려하여 볼 때 325 mesh 체 통과분의 부산소석회를 사용하는 것이 가장 적절한 것으로 조사되었다.

감사의 글

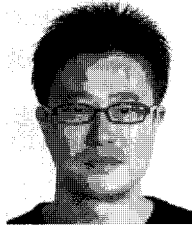
본 연구는 지식경제부에서 시행한 에너지·자원기술 개발사업에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

1. F. A. Cardoso, H. C. Fernandes, R. G. Pileggi, M. A. Cincotto and V. M. John, 2009: *Carbide lime and industrial hydrated lime characterization*, Powder Technology, **195**, pp. 143-149.
2. P. Ramasamy, A. Periatnamby, S. Ibrahim, 2002: *Carbide sludge management in acetylene plants by using vacuum filtration*, Waste Manag. Res. **20**, pp. 536.
3. M. J. Hologado, V. Rives. S. San Román, 1992: *Thermal decomposition of Ca(OH)₂ from acetylene manufacturing: a route to supports for methane oxidative coupling catalysts*, J. Mater. Sci. Lett. **11** (1992) 1708.
4. W. A. Al-khaja, I. M. Madany, M. H. Al-Dayed and A.A. Darwish, 1992: *The mechanical and drying shrinkage properties of cement mortars containing carbide lime waste*, Resour. Conserv. Recycl., **6**(3), pp. 179-190.
5. P. Krammart and S. Tangtermsirkul, 2004: *Properties of cement made by partially replacing cement raw materials with municipal solid waste ashes and calcium carbide waste*, Construct. Bulid. Mater., **18**, pp. 579-583.
6. W. A. Al-Khaja, M. H. Al-Sayed and I. M. Madany, 1993: *Effects of the incorporation of carbide lime waste on the properties of cement mortars, concrete and asphaltic paving mixes*, Advances in recovery and recycling: concepts and technology, pp.78-89, Hexagon.
7. N. C. Consoli, P. D. M. Prietto, J. A. H. Carraro and K. S. Heineck, 2001: *Behavior of compacted soil-fly ash-carbide lime mixtures*, Journal of geotechnical and geoenvironmental engineering, **127**(9), pp. 774-782.
8. H. Savastano Jr., P. G. Warden and R. S. P. Coutts, 2001: *Ground iron blast furnace slag as a matrix for cellulose-cement materials*, Cem. Concr. Compos., **23**, pp. 389-397.
9. Richardson I. G, Wiling C. R, Dickson M. J., 1989: *The hydration of blast furnace slag cements*, Adv. Cem. Res., **2**(8), pp. 147-157.
10. Douglas, E., Bilodeau, A., Malhotra, V. M., 1992: *Properties and Durability of Alkali-Activated Slag Concrete*, ACI Materials Journal, **89**(5), pp. 509-516.



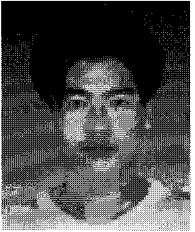
趙 鎭 相

- 1999년 단국대학교 재료공학과 공학사
- 2001년 단국대학교 재료공학과 무기재료공학 전공 석사
- 2010년 강원대학교 지역건설공학과 지역기반공학 전공 박사수료
- 현재 한국석회석신소재연구소 선임연구원



劉 永 煥

- 2001년 청주대학교 화학과 이학사
- 2004년 명지대학교 무기재료공학과 무기재료공학전공 공학석사
- 현재 한국석회석신소재연구소 연구원



崔 文 寬

- 2003년 충주대학교 재료공학과 공학사
- 2005년 충주대학교 신소재공학과 재료공학 전공 석사
- 현재 한국석회석신소재연구소 연구원



趙 桂 弘

- 1984년 인하대학교 무기재료공학과 공학사
- 1988년 인하대학교 요업공학과 석사
- 2010년 광운대학교 화학공학과 공학박사
- 현재 한국석회석신소재연구소 책임연구원

金 煥

- 1968년 한양대학교 요업공학 공학사
- 1972년 동경공업대학 무기재료공학 석사
- 1976년 동경공업대학 무기재료공학 박사
- 현재 서울대학교 재료공학부 교수



延 圭 錫

- 1975년 강원대학교 농공학과 공학사
- 1977년 강원대학교 농공학과 농업토목전공 석사
- 1984년 충남대학교 농공학과 구조재료전공 박사
- 현재 강원대학교 지역건설공학과 교수