

Diethanol Isopropanolamine을 활용한 바텀애시 치환 시멘트 개발

Development of Bottom Ash Replacement Cement Using Diethanol Isopropanolamine

강현욱¹ · 임아현² · 문주혁^{3*}

Hyunuk Kang¹ · Ahyeon Lim² · Juhyuk Moon^{3*}

(Received January 24, 2024 / Revised February 12, 2024 / Accepted February 13, 2024)

In this study, DEIPA was used for enhancing cementitious performance of bottom ash replaced cement. By applying the partial or no-known crystal structure method to X-ray diffraction data, the amounts of amorphous bottom ash and calcium silicate hydrate(C-S-H) could be separated and quantified. In the sample without DEIPA, the bottom ash hardly reacted, resulting in low compressive strength. However, the addition of DEIPA not only altered the hydration behavior of the cement but also enhanced the pozzolanic reaction between bottom ash and calcium hydroxide, leading to the generation of additional C-S-H. This resulted in high compressive strength not only in the early stages but also in the later stages. Therefore, with the addition of DEIPA during the pulverization of the bottom ash, the reactivity of the bottom ash was significantly improved. Hence, there is potential in the development of bottom ash replacement cement.

키워드 : 바텀애시, 디에탄올 아이소프로페놀아민, X-선 회절, 수화 특성, 분쇄

Keywords : Bottom ash, Diethanol isopropanolamine, X-ray diffraction, Hydration properties, Grinding

1. 서론

전세계적으로 전력 사용량이 증가함에 따라 화력 발전이 꾸준히 운행되고 있다(Janicka et al. 2023). 특히, 국내에서 사용되는 대부분의 전기는 화력발전소에서 생산된다. 이러한 화력발전은 부산물로 플라이애시와 바텀애시를 배출하게 된다(Xiang et al. 2022). 대부분의 플라이애시는 시멘트 대체재로 사용되고 있으나, 바텀애시의 경우, 반응성이 매우 낮아 재활용되고 있지 않고 매립이나 방치되고 있는 실정이다(Cho et al. 2019; Carsana et al. 2016). 따라서 바텀애시를 친환경적이게 활용할 수 있는 방안을 찾는 것은 필수불가결 하다.

바텀애시를 활용하기 위해 여러 방안들이 제안되어 왔다(Andrade et al. 2007; Lynn et al. 2017). 그 중 하나가 전처리를 통해 바텀애시를 시멘트 대체재로 사용하는 것이다(Kurama and

Kaya 2008; Bajare et al. 2013). 기존 연구는 바텀애시를 포졸란 반응 재료로 활용하기 위해 유기산을 첨가한 습식 분쇄를 채택하고 있다(Aydin 2016; Singh and Bhardwaj 2020). 그러나 해당 방법은 상당량의 유기산과 바텀애시의 양과 비슷한 양의 담수가 필요하기에 현실 가능성이 매우 낮다. 따라서 보다 경제적이면서 친환경적인 바텀애시 전처리 기술에 대한 연구가 필요하다.

바텀애시는 미분말부터 자갈 크기의 입자들로 이루어져 있다. 바텀애시를 시멘트 대체재로 사용하기 위해서는 플라이애시와 유사한 입도 분포를 가져야 한다. 이를 해결할 수 있는 방안으로 분쇄 조제를 활용하여 건식 분쇄법을 적용할 수 있다. 분쇄조제는 주로 알카놀아민 계열의 유기용매가 사용된다(Xu et al. 2017). 알카놀아민 계열의 분쇄조제는 적절한 양이 첨가될 경우, C₃S 및 C₂S 뿐만 아니라 C₃A 및 C₄AF 광물들의 반응성을 향상시킨다고 잘 알려져 있다(여기서, C=CaO, S=SiO₂, A=Al₂O₃, 및 F=Fe₂O₃)

* Corresponding author E-mail: juhyukmoon@snu.ac.kr

¹서울대학교 건설환경공학부 박사과정 (Department of Civil and Environmental Engineering, Seoul National University, Seoul, 08826, Korea)

²서울대학교 건설환경공학부 석사과정 (Department of Civil and Environmental Engineering, Seoul National University, Seoul, 08826, Korea)

³서울대학교 건설환경공학부 교수 (Department of Civil and Environmental Engineering, Seoul National University, Seoul, 08826, Korea)

(Wang et al, 2022; Li et al, 2015), 바텀애시의 경우, 이러한 미반응 광물들이 상당량 포함되어 있기 때문에 알카놀아민 계열 시멘트 분쇄조제를 사용할 경우, 분말도 증진과 동시에 바텀애시의 반응성도 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구에서는 활용성이 매우 낮은 바텀애시에 대표적인 알카놀아민 계열인 diethanol isopropanolamine(DEIPA)를 사용하여 바텀애시 치환 시멘트를 개발하였다. X-선 회절기법과 열중량분석을 통해 바텀애시 치환 시멘트의 수화거동을 탐구하였다. 특히, partial or no-known crystal structure(PONKCS) 방법을 활용하여 비결정질인 calcium silicate hydrate(C-S-H)와 바텀애시의 양을 정량적으로 분석할 수 있었다. 연구를 통해 정량화된 수화 특성을 기반으로 바텀애시 치환 시멘트의 강도 발현 특성을 분석하였고, 그 결과를 제시한다.

2. 사용재료 및 실험방법

2.1 사용재료

연구에서는 J사의 USC급 미분탄 보일러 바텀애시와 H사의 1종 시멘트를 이용하였다. 바텀애시의 경우, 잔존 수분을 제거하기 위해 40 °C인 환경에서 24시간 동안 건조시켰다. X-선 회절분석기는 D2 Phaser(Bruker Co, Ltd., US)를 이용하였다. 시멘트와 바텀애시의 구성 광물은 Table 1에 나타내었다. 시멘트의 경우, C₃S, C₂S, C₃A, 및 C₄AF 광물들이 포함되어 있었다. 바텀애시의 경우, 물라이트 그리고 석영이 각각 6.1 및 3.2 % 함유되어 있었으며, 나머지는 비결정질로 존재했다. X-선 형광분석기(S4 PIONEER, Bruker, US)를 활용하여 시멘트와 바텀애시를 구성하는 산화물 성분을 정량적으로 분석하였으며, 그 결과를 Table 2에 나타냈다. 바텀애시를 분쇄하기 전에 특정량의 DEIPA(0 및 0.1 %)를 첨가하였으며, 25 %의 시멘트가 분쇄된 바텀애시 미분으로 치환되었다. 물-바인더 비는 0.5로 설정하였다(Table 3).

2.2 시편 제작 및 양생조건

본 연구에서 사용된 배합비는 Table 3에 나타내었다. 구체적인 양생 조건은 다음과 같다. 샘플을 제작한 이후 24시간 동안 23 °C의 환경에서 밀봉 양생을 수행하였다. 다음으로 압축 강도 측정일까지 23 °C이면서 상대습도가 95 % 이상인 환경에서 샘플들을 양생시켰다. X-선 회절 측정 및 열중량 측정에 사용되는 샘플도 위와 동일한 양생 조건을 도입하였다.

압축강도 측정을 위한 시험체의 규격은 10×10×10 mm³ 로 제

Table 1. Quantitative XRD results of OPC and bottom ash

Phase	QXRD results	
	OPC (ordinary portland cement) (weight%)	Bottom ash (weight%)
C ₃ S	42.4	-
C ₂ S	26.0	-
C ₃ A	4.2	-
C ₄ A _{1.015} F _{0.985} (via selective dissolution method)	11.4	-
Calcite	7.9	-
Gypsum	4.1	-
Periclase	2.9	-
Dolomite	1.1	-
Mullite	-	6.1
Quartz	-	3.2
Amorphous	-	90.7

Table 2. Oxide composition of OPC and bottom ash

Oxide	XRF results	
	OPC (weight%)	Bottom ash (weight%)
CaO	62.6	4.5
SiO ₂	19.7	56.5
Al ₂ O ₃	5.0	18.0
Fe ₂ O ₃	3.6	11.8
MgO	2.8	1.2
SO ₃	2.8	0.1
K ₂ O	0.9	2.0
P ₂ O ₅	0.3	0.7
TiO ₂	0.3	1.3
ZnO	0.1	-
MnO	0.1	0.2
SrO	0.1	0.2
Na ₂ O	-	0.9
BaO	-	0.2
Pd	0.1	-
L.O.I	1.8	2.7

Table 3. Mix design

Label	Binder composition (g)		Water (g)	DEIPA (g)
	OPC	Bottom ash		
BAOPC_0 %	75	25	50	0
BAOPC_0.1 %	75	25		0.025

작되었다. 압축강도 시험은 유압식 만능재료시험기(KBU-200H80)를 사용하였으며, 0.05 mm/min 의 가력속도로 측정을 수행하였다. 재령 3일, 7일 및 28일 시험체들의 5개의 평균값으로 산출되었다.

X-선 회절분석기를 사용하여 바텀애시 치환 시멘트의 수화거동을 분석하기 위해 재령 3일, 7일 및 28일 페이스트를 5분간 분쇄하였으며, 분말화된 샘플들을 이소프로필알코올과 에틸에테르로 각각 30분 동안 침지하여 수화를 정지시켰다. 다음으로 40 °C로 맞춰진 건조기를 이용하여 남아있는 에틸에테르를 40분 동안 증발시켰다(Snellings et al. 2018; Zhang and Scherer 2011). X-선 회절 패턴의 경우, 일반적으로 측정되는 범위인 2θ 가 5°에서 60° 사이로 측정을 수행하였다.

열중량분석의 경우에도 재령 3일, 7일 및 28일 페이스트를 수화 정지 시킨 후, DSC/TG system(SDT Q600, TA Instruments Ltd., US)을 이용하여 측정을 수행하였다. 20 에서 40 mg의 시료를 백금 홀더에 담은 후 충분히 안정화가 진행된 이후에 측정을 수행하였다. 질소가스 10 mL/min로 유입조건에서 승온 속도는 10 °C/min, 온도 범위는 상온에서 1,000 °C까지로 설정하여 실험을 수행하였다.

3. 실험결과

3.1 입도분포 측정 결과

Fig. 1에 나타난 것처럼 분쇄된 바텀애시의 입자들은 주로 1 에서 100 μm 사이의 입자들로 이루어져 있다. 흥미로운 점은 분말도가 DEIPA를 첨가하지 않은 BA_0 % 샘플에서 더 높게 측정되었다

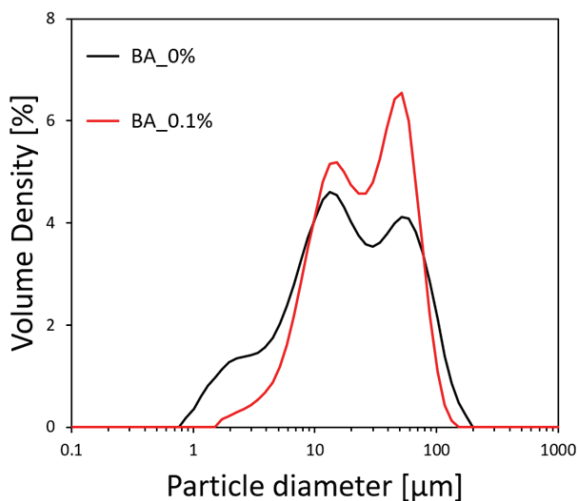


Fig. 1. Particle size distribution of bottom ash induced by the addition of DEIPA

는 것이다. 일반적으로 DEIPA와 같은 알카놀아민 분쇄조제가 첨가되면 분쇄도가 향상되는 것이 일반적이지만(Wang et al. 2022; Li et al. 2015), 본 연구에서는 오히려 반대의 경향성이 확인되었다. 이러한 결과를 고려할 때, DEIPA를 첨가하지 않고 분쇄한 바텀애시가 포졸란 반응성 측면에서 더 이점이 있을 수 있다. 그러나 추후 설명할 것이지만, BA_0.1 % 샘플에서 더 뛰어난 화학적 반응성이 확인되었으며, 이는 바텀애시 치환 시멘트의 반응성이 물리적인 분말도 증진이 아닌 DEIPA의 촉매 작용이 주된 향상 요인임을 제시한다.

3.2 강도발현 특성

신뢰성을 확보하기 위해 각 샘플 당 5개에 대해서 압축 강도 측정을 수행하였으며, 압축 강도의 평균과 표준 편차를 Fig. 2에 나타냈다. BAOPC_0 % 샘플의 경우, 재령 3일, 7일 및 28일의 압축 강도가 각각 11.3 MPa, 16.0 MPa 및 22.7 MPa로 나타났다. 반면에 DEIPA가 첨가된 BAOPC_0.1 % 샘플의 경우, 상당한 압축 강도 증진이 확인되었다. 즉, 재령 3일, 7일 및 28일 샘플의 압축 강도는 BAOPC_0 % 샘플 대비 26.5 %, 50.0 %, 및 23.3 % 높게 측정되었다.

3.3 열중량분석결과

열중량분석의 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 400 과 500 °C 사이에서 나타나는 중량 감소는 수산화칼슘이 분해됨에 따른 것이며, 600 과 800 °C 사이에서 나타나는 중량 감소는 탄산칼슘이 분해됨에 따른 것이다(Deboucha et al. 2017; Kang and Moon 2021).

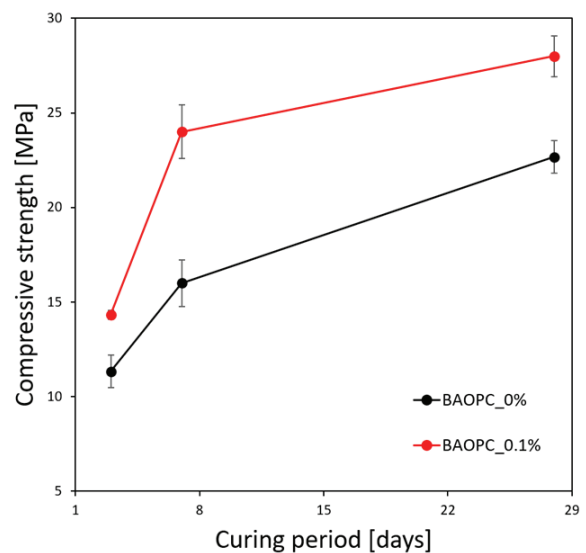


Fig. 2. Compressive strength results of BAOPC composite

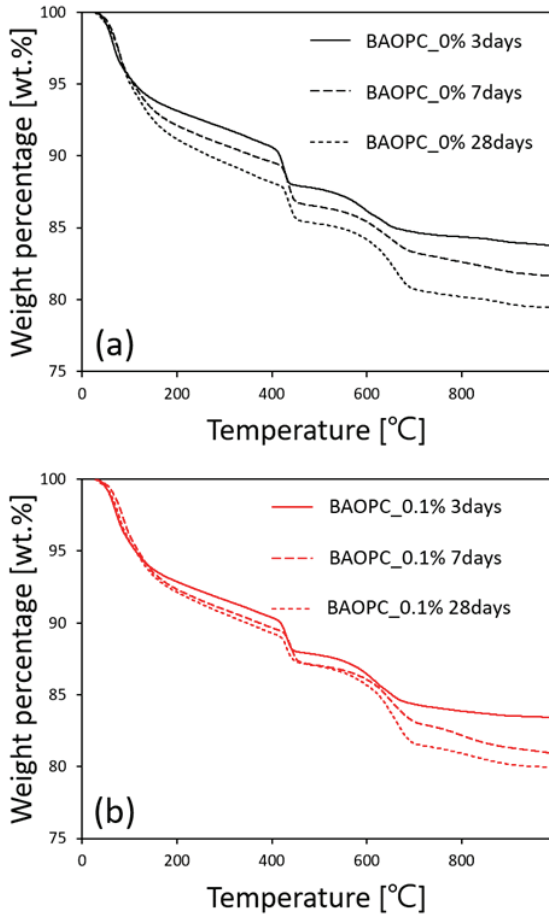


Fig. 3. TGA measurement results of BAOPC composite: (a) BAOPC_0 % and (b) BAOPC_0.1 %

바텀애시 치환 시멘트의 수화거동을 파악하기 위해 식 (1)과 같이 400 과 500 °C 사이에서 발생하는 중량 감소율과 수산화칼슘의 분자량을 이용하여 수산화칼슘을 정량화하였다. 다음으로, 실제로 샘플에 포함되어 있는 수산화칼슘의 양을 계산하기 위해 열중량분석결과 중 600 °C에서의 무게 감소율인 화학구조결합수 (chemically bound water, CBW)를 이용하여(식 (2)) 계산되었다. 탄산칼슘의 양도 위와 동일하게 600~800 °C 사이에서 발생하는 중량 감소율과 식 (3) 과 (4)를 이용하였다(Scrivener et al, 2018).

$$WL_{Ca(OH)_2} \times m_{Ca(OH)_2} / m_{H_2O} = WL_{Ca(OH)_2} \times \frac{74}{18}$$

$$= Ca(OH)_2, measured \quad (1)$$

$$Ca(OH)_2, dry = Ca(OH)_2, measured / (1 - H_2O, bound)$$

$$= \frac{Ca(OH)_2, measured}{Weight at 600^\circ C} \quad (2)$$

$$WL_{CaCO_3} \times m_{CaCO_3} / m_{CO_2} = WL_{CaCO_3} \times \frac{100}{44}$$

$$= CaCO_3, measured \quad (3)$$

$$CaCO_3, dry = CaCO_3, measured / (1 - CO_2, bound)$$

$$= \frac{CaCO_3, measured}{Weight at 600^\circ C} \quad (4)$$

WL_X : Weight loss of X's decomposition
 m_X : Molecular mass of X

BAOPC_0 % 샘플은 600 °C까지 중량 감소가 3일, 7일 및 28일에서 각각 13.8 %, 14.6 %, 및 15.8 %로 시간이 지남에 따라 점진적으로 증가했다. 반면, BAOPC_0.1 % 샘플의 경우, 600 °C까지 중량 감소가 3일, 7일 및 28일에서 각각 13.6 %, 13.9 %, 및 14.3 %로 상대적으로 낮았다. 이와 같은 일반적인지 않은 결과는 수산화칼슘의 감소에 의한 것으로 여겨진다.

BAOPC_0 % 샘플의 수산화칼슘의 양은 8.4 % (3일), 8.99 % (7일) 및 8.3 % (28일)이며, BAOPC_0.1 % 샘플은 7.6 % (3일), 7.6 % (7일) 및 6.7 % (28일)으로 DEIPA의 첨가에 따라 수산화칼슘의 양이 감소했다. 공통적으로 재령 7일과 28일 사이에 수산화칼슘이 감소하였으며, 이는 바텀애시와 수산화칼슘의 포졸란 반응으로 인한 감소로 판단된다. 게다가, DEIPA를 첨가한 샘플에서 수산화칼슘의 양이 적게 정량화되었는데, 이 또한 바텀애시와 수산화칼슘의 포졸란 반응에 의해서 발생했을 가능성도 있다.

하지만, 탄산칼슘의 경우 샘플의 종류와 상관없이 시간이 지남에 따라 증가하였고, 특히, DEIPA가 첨가된 BAOPC_0.1 % 샘플에서 더 많은 양이 정량화되었다. 따라서, BAOPC_0.1 % 샘플에서 정량화된 수산화칼슘의 양이 더 적은 것은 수산화칼슘과 바텀애시의 포졸란 반응의 항상 때문인지 수산화칼슘의 탄산화에 따른 현상인지 정확하게 판단하기 어렵다. 그러나, DEIPA가 첨가된 배합에서 더 뛰어난 압축강도가 확인되었기에 바텀애시와 수산화칼슘의 포졸란반응의 촉진으로 인한 추가적인 C-S-H 형성에 의한 것으로 추정할 수 있다.

3.4 X-선 회절 분석

X-선 회절 패턴은 Crystallography Open Database(COD) 및 TOPAS version 6 소프트웨어를 사용하여 분석되었다. 샘플 내 결정질의 상대 중량비를 분석하기 위해, 광물들의 스케일 팩터, 단위 격자 매개변수, 피크 프로파일 비대칭도, 제로 에러, 흡수 팩

터 등의 다양한 요소를 고려하여 리트베티트 방법으로 분석되었다 (Rietveld 1969).

본 연구에서는 비결정질인 C-S-H와 바텀애시를 분리하여 정량하기 위해 PONKCS 방법을 활용하였고, 그 절차는 다음과 같다. 우선, 결정성이 매우 높은 Al₂O₃ (NIST)와 바텀애시를 중량비 5:5로 혼합한 시료를 식 (5)을 이용하여 가상의 PONKCS 모델을 생성하였다(Ferg and Simpson 2013). 상세히 설명하자면, 바텀애시의 스케일 팩터를 구한 후, 바텀애시의 결정 정보 중 Miller constant와 그에 해당하는 세기(intensity)를 확률적으로 계산하여 바텀애시의 X-선 회절 패턴을 모사하였다. 해당 PONKCS 모델의 신뢰성을 확보하기 위해, Al₂O₃:바텀애시를 3:7 및 1:9로 혼합한 시료로 정밀도를 확인하였다. C-S-H의 PONKCS 모델의 경우, 7년 동안 시멘트와 물이 수화반응을 한 시료의 X-선 회절 패턴을 활용하여 위와 동일한 방법으로 C-S-H의 PONKCS 모델을 모사할 수 있었다(Kang et al. 2024b; Kang and Moon 2021; Kang et al. 2020). 이러한 방법으로 모사된 바텀애시와 C-S-H의 PONKCS 모델들을 Fig. 4에 나타냈다.

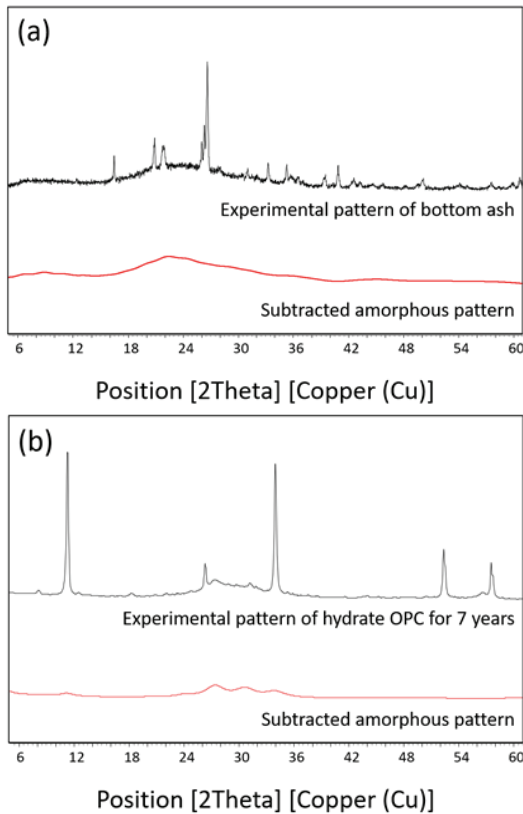


Fig. 4. Experimental and simulated amorphous diffraction patterns of bottom ash (a) and C-S-H (b)

$$(ZMV)_{Unknown} = \frac{W_{Unknown}}{W_{Known}} \times \frac{S_{Known}}{S_{Unknown}} \times (ZMV)_{Known} \quad (5)$$

W_X : Weight percentage of X

S_X : Scale factor of X

ZM : Cell mass

V : Unit cell volume

X-선 회절 패턴 측정 결과를 Fig. 5에 나타냈다. 모든 샘플에서 석고와 C₃A가 3일 이내에 모두 소모되는 것을 확인하였다. 이에 따라 에트린자이트 헤미카르보알루미네이트 및 모노카르보알루미네이트가 관찰되었다. 헤미카르보알루미네이트 및 모노카르보알루미네이트의 경우, C₃A 혹은 C₄AF가 탄산칼슘과의 수화반응으로 생성되고, 에트린자이트가 안정하게 유지될 수 있도록 한다 (Antoni et al. 2012; Moon et al. 2012). 게다가, 시간이 지남에 따라 규산염 상들의 소모량이 증가하였다. 이와 같이 바텀애시 치

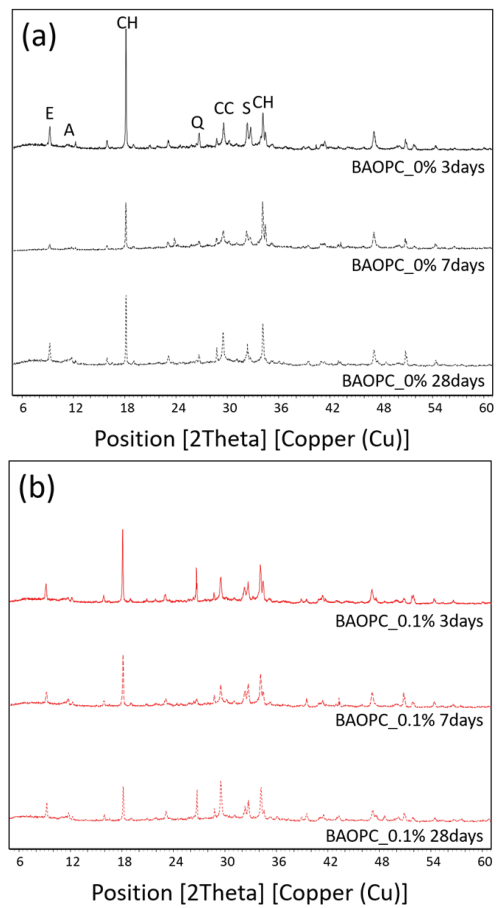


Fig. 5. Measured X-ray diffraction patterns of BAOPC_0 % (a) and BAOPC_0.1 % (b) composite cured for 3, 7, and 28days and symbols of E, A, CH, Q, CC, and S indicate ettringite, AFm phases, calcium hydroxide, quartz, calcium carbonate, and silicate phases, respectively

환 시멘트는 매우 복잡한 수화반응이 발생한다. 보다 자세하게 바텀애시 치환 시멘트의 수화특성을 분석하기 위해 X-선 회절 패턴에 대해 정량적으로 분석을 수행하였다.

4. 실험결과 분석

4.1 DEIPA에 의해 유도된 바텀애시 치환 시멘트의 반응성 증진

X-선 회절 패턴에 대해 정량적으로 분석한 결과를 Fig. 6에 나타냈다. 앞서 언급한대로, 수산화칼슘의 감소는 탄산화 혹은 바텀애시와 수산화칼슘의 포졸란 반응과 밀접한 관련이 있다. X-선 회절 패턴의 정량 분석 결과에서 확인할 수 있듯이, BAOPC_0.1 % 샘플의 경우, 탄산칼슘의 양은 소폭 증가했지만, 바텀애시의 소모량이 더 확연한 것을 확인할 수 있다. 따라서, 수산화칼슘의 감소는 바텀애시와 수산화칼슘의 포졸란 반응으로 인해 감소하는 것을 직접적으로 확인하였다. 이에 대해서는 뒤에서 더 자세히 논의될 것이다.

C₃S와 C₂S의 수화반응은 DEIPA의 첨가로 초기 재령 3일 동안에 향상되었지만, 재령 28일에서는 해당 광물의 소모된 양은 DEIPA가 첨가되지 않은 샘플과 거의 유사했다(Fig. 7). 이는

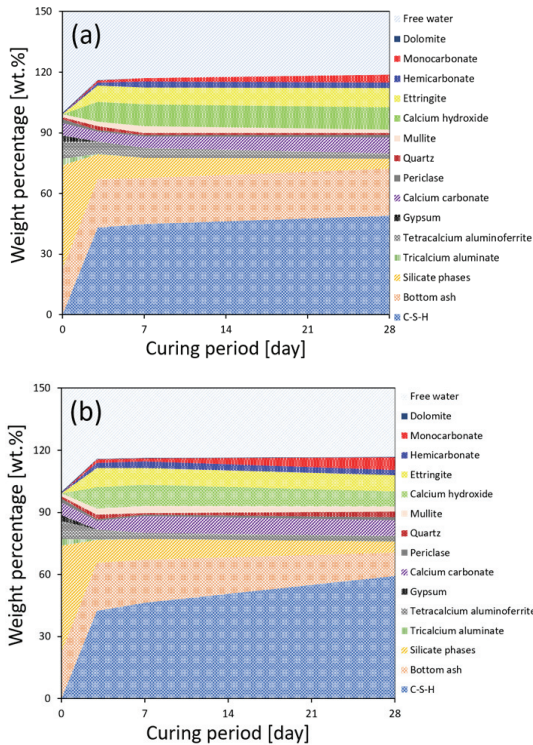


Fig. 6. Quantitative XRD analysis results of BAOPC_0 % (a) and BAOPC_0.1 % (b)

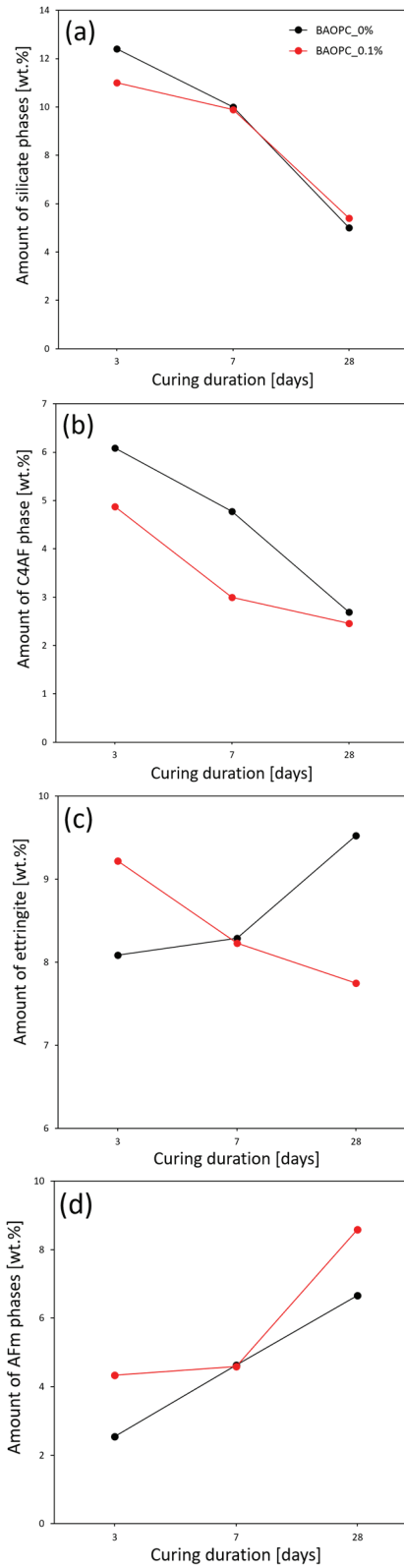


Fig. 7. Quantitative XRD results of silicate (a), C₄AF (b), ettringite (c), and AFm phases (d)

DEIPA가 규산염 광물의 반응성을 극초기에 촉진시킨다는 것을 의미한다. 반응성이 매우 낮은 C_4AF 광물의 경우에도 초기에는 DEIPA의 첨가에 의해 반응성이 향상되었으나(Kang et al, 2024a), 재령 28일에는 남아있는 양이 거의 동일했다. Fig. 7에서 확인할 수 있듯이, C_4AF 의 수화반응에 의해서 에트린자이트, 헤미카르보알루미네이트 및 모노카르보알루미네이트가 생성되었다. 하지만, 생성된 총량은 거의 유사함을 확인할 수 있다. 따라서, DEIPA는 바텀애시 치환 시멘트 중 클링커의 수화반응을 가속화시키지만, 결국 후기에는 수화도가 거의 동일하다는 것을 의미한다.

4.2 DEIPA의 첨가에 의해서 향상된 바텀애시의 포졸란 반응

DEIPA가 시멘트와 바텀애시의 반응성에 미치는 영향에 대한 결과를 Fig. 8에 나타냈다. DEIPA의 첨가로 시멘트의 수화반응이

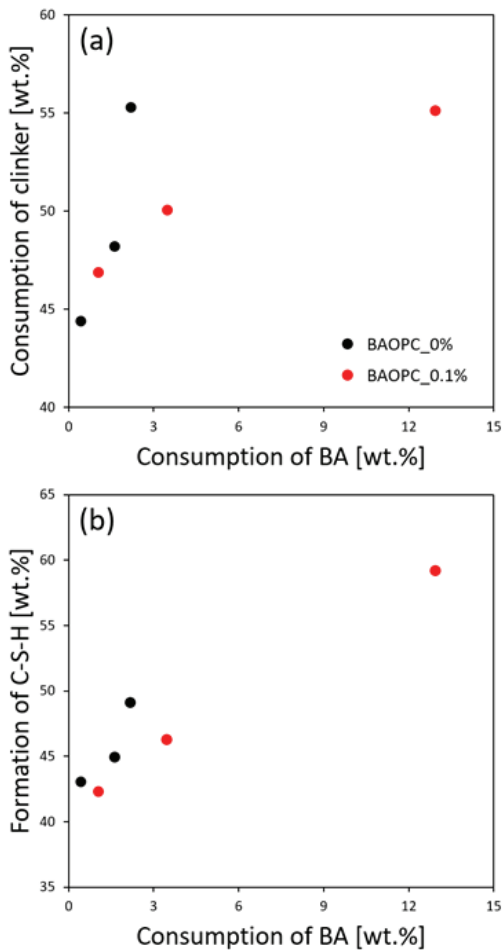


Fig. 8. Effect of DEIPA on clinker (a) and bottom ash (b) hydration

7일 동안 향상되었으나, 재령 28일에는 거의 동일한 수화반응이 발생하였다. 여기서 주목할 점은 DEIPA가 첨가된 샘플이 7일과 28일 동안 바텀애시의 반응성이 크게 향상되었다는 것이다. Fig. 8에서 확인할 수 있듯이, 이는 바텀애시와 수산화 칼슘의 포졸란 반응으로 더 많은 C-S-H가 형성된 것으로 확인된다. 요약하자면, DEIPA는 시멘트의 반응성을 수화 초기에 향상시키지만, 후기 단계에서는 수화반응이 낮게 발현되어 결국 시멘트 수화도는 큰 차이가 없었다. 그러나 바텀애시의 경우, DEIPA의 촉매효과에 의해 수산화 칼슘과 반응하여 추가적인 C-S-H가 생성되었다.

4.3 DEIPA의 첨가에 의해서 향상된 바텀애시의 포졸란 반응

Fig. 9에서 확인할 수 있듯이, 전반적으로 시멘트의 수화 정도와 압축강도 사이에 양의 상관관계가 있음을 확인할 수 있다. 특히 BAOPC_0 % 샘플의 경우, 클링커의 소모량과 압축강도가 거의 비례하는 경향이 확인되었다. 반면, BAOPC_0.1 % 샘플은 재령 7일과 28일에 클링커 소모량에 비해 높은 압축강도를 얻을 수 있었다. 이러한 결과는 뒤에서 설명하겠지만, DEIPA에 의해서 바텀애시와 수산화 칼슘의 추가적인 포졸란 반응으로 더 많은 양의 C-S-H가 생성되었기 때문이다.

또한, 바텀애시의 소모량과 압축강도 사이의 상관관계에 대해서 다루어 보았다. 초기 3일 동안에는 샘플의 종류와 상관없이 바텀애시의 소모량이 매우 적었다. BAOPC_0 % 샘플의 경우, 이러한 경향이 재령 28일까지 계속해서 이어졌다. 그러나, BAOPC_0.1 % 샘플의 경우, 재령 3일 이후부터 바텀애시의 소모량이 증가했고 특히 7일과 28일 사이에 상당량의 바텀애시가 소모되어 압축강도도 더 높게 발현되었다. 생성된 C-S-H의 양과 압축강도 사이의 상관관계에 대해서 나타냈다. C-S-H의 경우에도 바텀애시와 유사하게 3일 이후에 상대적으로 많은 양의 C-S-H가 생성되었고 특히, 7일과 28일 사이에 더 많은 양의 C-S-H가 생성되었다.

여기서 주목할 점은, BAOPC_0.1 % 샘플의 경우, 생성된 C-S-H의 양에 비해 압축강도 발현률이 상대적으로 낮다는 점이다. 이는 재령 7일과 28일 사이에 생성된 C-S-H의 결정학적 특성과 밀접한 관련이 있을 수 있다. C-S-H의 Ca/Si 비율에 따라 C-S-H의 열역학적 및 공간적 안정성이 변한다고 알려져 있다 (Cuesta et al, 2021; Papatzani et al, 2015). 따라서, 바텀애시와 수산화 칼슘 사이의 포졸란 반응으로 생성된 C-S-H의 공간적 안정성이 일반적인 시멘트 수화에 의한 C-S-H보다 낮을 수 있다. 이뿐만 아니라, 바텀애시의 경우 상당량의 알루미늄과 철 이온을

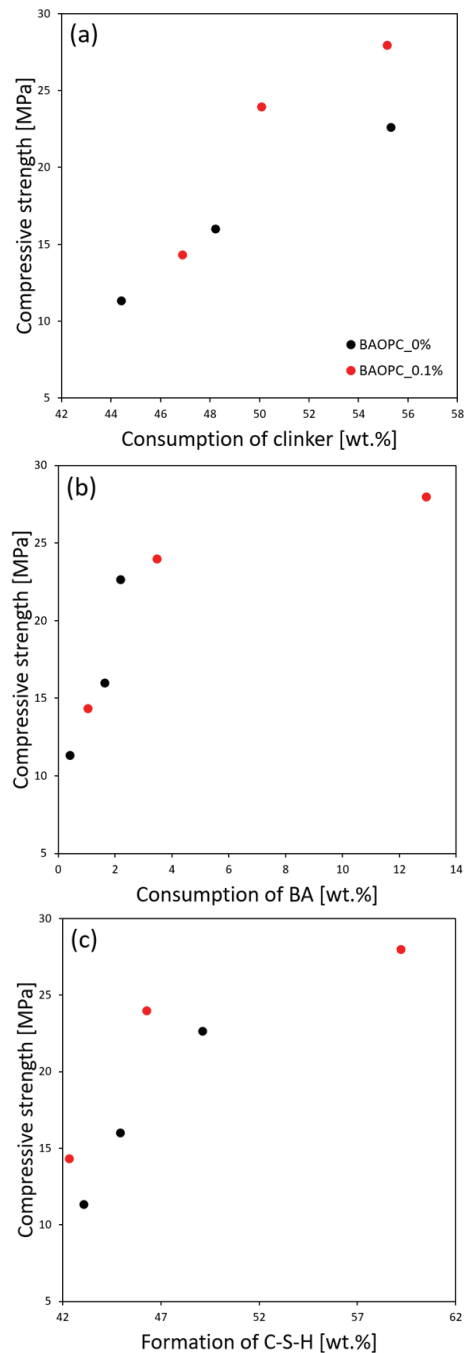


Fig. 9. Relationship between strength and of DEIPA on clinker hydration (a), bottom ash hydration (b), and quantified amount of C-S-H (c)

함유하고 있기 때문에 해당 이온들이 C-S-H에 부분적으로 침전되어 상대적으로 불안정한 C-S-H를 생성할 수도 있다(Kang et al. 2024b; Ma et al. 2015; Famy et al. 2003; Hong and Glasser 2002). 그럼에도 불구하고, 소량의 DEIPA의 첨가에도 바텀애시가 치환된 시멘트의 압축강도가 유의미하게 향상되었기에 DEIPA가

바텀애시의 반응성을 향상시키는 촉매제로 사용될 수 있음을 제안할 수 있다.

5. 결론

본 연구는 DEIPA를 바텀애시 분쇄조제로 사용하여 시멘트 대체체로서의 성능에 대해 탐구하였다. DEIPA에 의해 유도된 바텀애시 치환 시멘트의 수화 특성 변화는 PONKCS 방법을 활용한 X-선 회절 정량 분석법과 열중량 분석법을 토대로 분석되었으며, 본 연구의 결론은 다음과 같다.

1. PONKCS 방법을 이용하여 비결정질인 C-S-H와 바텀애시의 정량화를 수행하였다. BAOPC_0 % 배합의 경우, 활발한 시멘트 수화반응이 확인되었으나, 매우 낮은 바텀애시의 반응성이 확인되었으며, 이는 재령 28일까지 관찰되었다. 따라서, 바텀애시는 바텀애시 치환 시멘트 내에서 채움재로서의 역할을 확인하였다.
2. 반면에, 바텀애시 대비 0.1%의 DEIPA를 첨가했을 때, 분쇄도가 낮았음에도 불구하고 바텀애시 치환 시멘트의 수화 거동에 상당한 영향을 주었다. 재령 7일까지 시멘트의 수화반응을 촉진시켰지만, 재령 28일에는 DEIPA가 첨가되지 않은 샘플과 거의 유사한 수화도가 확인되었다. 바텀애시의 반응성은 전반적으로 향상되었다. 특히, 재령 7일과 28일 사이에 상당량의 바텀애시가 수산화 칼슘과 포졸란 반응을 함을 확인하였다. 이를 토대로 DEIPA는 바텀애시의 포졸란 반응을 촉진시키는 촉매라는 것을 의미한다.
3. DEIPA의 첨가로 인해 재령 7일과 28일 사이에 상당량의 C-S-H가 생성되었음에도 불구하고 압축강도의 발현률은 상대적으로 낮았다. 이는 바텀애시에 포함된 상당량의 알루미늄과 철 이온이 C-S-H에 침전되었기 때문으로 판단된다. 그럼에도 불구하고 DEIPA를 첨가한 바텀애시 치환 시멘트의 압축강도가 상당히 향상된 점으로 보아 본 연구는 바텀애시를 친환경적이면서 경제적으로 효과적으로 활용할 수 있는 방향성을 제시할 것으로 사료된다.

Conflict of interest

None.

감사의 글

본 연구는 한국중부발전 현장기술개발 사업(과제명: 바텀애시 분쇄촉매화를 통한 기존 플라이애시 동등 성능 이상의 SCM 개발 실증)의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

- Andrade, L., Rocha, J. C., Cheriaf, M. (2007). Evaluation of concrete incorporating bottom ash as a natural aggregates replacement, *Waste Management*, **27(9)**, 1190–1199.
- Antoni, M., Rossen, J., Martirena, F., Scrivener, K. (2012). Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone, *Cement and Concrete Research*, **42(12)**, 1579–1589.
- Aydin, E. (2016). Novel coal bottom ash waste composites for sustainable construction, *Construction and Building Materials*, **124**, 582–588.
- Bajare, D., Bumanis, G., Upeniece, L. (2013). Coal combustion bottom ash as microfiller with pozzolanic properties for traditional concrete, *Procedia Engineering*, **57**, 149–158.
- Carsana, M., Gastaldi, M., Lollini, F., Redaelli, E., Bertolini, L. (2016). Improving durability of reinforced concrete structures by recycling wet-ground MSW bottom ash, *Materials and Corrosion*, **67(6)**, 573–582.
- Cho, Y.K., Jung, S.H., Choi, Y.C. (2019). Effects of chemical composition of fly ash on compressive strength of fly ash cement mortar, *Construction and Building Materials*, **204**, 255–264.
- Cuesta, A., Santacruz, I., Angeles, G., Dapiaggi, M., Zea-García, J.D., Aranda, M.A. (2021). Local structure and Ca/Si ratio in CSH gels from hydration of blends of tricalcium silicate and silica fume, *Cement and Concrete Research*, **143**, 106405.
- Deboucha, W., Leklou, N., Khelidj, A., Oudjit, M.N. (2017). Hydration development of mineral additives blended cement using thermogravimetric analysis (TGA): methodology of calculating the degree of hydration, *Construction and Building Materials*, **146**, 687–701.
- Famy, C., Brough, A.R., Taylor, H.F.W. (2003). The CSH gel of Portland cement mortars: Part I. The interpretation of energy-dispersive X-ray microanalyses from scanning electron microscopy, with some observations on CSH, AFm and AFt phase compositions, *Cement and Concrete Research*, **33(9)**, 1389–1398.
- Ferg, E.E., Simpson, B. (2013). Using PXRD and PONKCS to determine the kinetics of crystallisation of highly concentrated NH_4NO_3 emulsions, *Journal of Chemical Crystallography*, **43(4)**, 197–206.
- Hong, S.Y., Glasser, F.P. (2002). Alkali sorption by CSH and CASH gels: Part II. Role of alumina, *Cement and Concrete Research*, **32(7)**, 1101–1111.
- Janicka, J., Debiagi, P., Scholtissek, A., Dreizler, A., Epple, B., Pawellek, R., Maltsev, A., Hasse, C. (2023). The potential of retrofitting existing coal power plants: a case study for operation with green iron, *Applied Energy*, **339**, 120950.
- Kang, H., Lee, N., Moon, J. (2020). Elucidation of the hydration reaction of UHPC using the PONKCS method, *Materials*, **13(20)**, 4661.
- Kang, H., Moon, J. (2021). Secondary curing effect on the hydration of ultra-high performance concrete, *Construction and Building Materials*, **298**, 123874.
- Kang, H., Kim, S., Lee, Y., Jung, S., Moon, J. (2024a). Mechanochemical effect of alkanolamines on the C_4AF : crystal structure, hydration behavior, and strength enhancement, *Cement and Concrete Composites*, **145**, 105326.
- Kang, H., Yang, J., Kim, S., Lim, A., Moon, J. (2024b). Mechanochemical activation for transforming bottom ash to reactive supplementary cementitious material, *Construction and Building Materials*, **411**, 134523.
- Kurama, H., Kaya, M. (2008). Usage of coal combustion bottom ash in concrete mixture, *Construction and Building Materials*, **22(9)**, 1922–1928.
- Li, W., Ma, S., Hu, Y., Shen, X. (2015). The mechanochemical process and properties of Portland cement with the addition of new alkanolamines, *Powder Technology*, **286**, 750–756.
- Lynn, C.J., Ghataora, G.S., Obe, R.K.D. (2017). Municipal incinerated bottom ash (MIBA) characteristics and potential for use in road pavements, *International Journal of Pavement Research and Technology*, **10(2)**, 185–201.
- Ma, S., Li, W., Zhang, S., Hu, Y., Shen, X. (2015). Study on the hydration and microstructure of Portland cement containing diethanol-isopropanolamine, *Cement and Concrete Research*, **67**, 122–130.
- Moon, J., Oh, J.E., Balonis, M., Glasser, F.P., Clark, S.M. (2012). High pressure study of low compressibility tetracalcium aluminum carbonate hydrates $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, *Cement and Concrete Research*, **42(1)**, 105–110.
- Papatzani, S., Paine, K., Calabria-Holley, J. (2015). A comprehensive review of the models on the nanostructure of

- calcium silicate hydrates, *Construction and Building Materials*, **74**, 219–234.
- Rietveld, H.M. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *Journal of applied Crystallography*, **2(2)**, 65–71.
- Scrivener, K., Snellings, R., Lothenbach, B. (2018). *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*, Crc Press.
- Singh, N., Bhardwaj, A. (2020). Reviewing the role of coal bottom ash as an alternative of cement, *Construction and Building Materials*, **233**, 117276.
- Snellings, R., Chwast, J., Cizer, Ö., De Belie, N., Dhandapani, Y., Durdzinski, P., Elsen, J., Haufe, J., Hooton, D., Patapy, C. (2018). Report of TC 238–SCM: hydration stoppage methods for phase assemblage studies of blended cements—results of a round robin test, *Materials and Structures*, **51(4)**, 111.
- Wang, Y., Lei, L., Hu, X., Liu, Y., Shi, C. (2022). Effect of diethanolisopropanolamine and ethyldiisopropylamine on hydration and strength development of Portland cement, *Cement and Concrete Research*, **162**, 106999.
- Xiang, J., Qiu, J., Li, Z., Chen, J., Song, Y. (2022). Eco-friendly treatment for MSW bottom ash applied to supplementary cementing: mechanical properties and heavy metal leaching concentration evaluation, *Construction and Building Materials*, **327**, 127012.
- Xu, Z., Li, W., Sun, J., Hu, Y., Xu, K., Ma, S., Shen, X. (2017). Research on cement hydration and hardening with different alkanolamines, *Construction and Building Materials*, **141**, 296–306.
- Zhang, J., Scherer, G.W. (2011). Comparison of methods for arresting hydration of cement, *Cement and Concrete Research*, **41(10)**, 1024–1036.

Diethanol Isopropanolamine을 활용한 바텀애시 치환 시멘트 개발

이 연구에서는 DEIPA를 사용하여 바텀애시를 미분말화하고, 이를 활용하여 바텀애시 치환 시멘트를 개발했다. partial or no-known crystal structure 방법을 X-선 회절 정량 분석에 적용하여 비결정질인 바텀애시와 C-S-H의 양을 분리하여 정량화할 수 있었다. DEIPA를 첨가하지 않은 배합에서는 바텀애시가 거의 반응하지 않았으며, 이에 따라 압축강도도 낮게 발현되었다. 그러나 DEIPA를 첨가한 배합에서는 시멘트의 수화 거동을 변화시켰을 뿐만 아니라 바텀애시와 수산화칼슘 사이의 포졸란 반응도 향상시켜서 추가적인 C-S-H를 생성하였고, 재령 초기 뿐만 아니라 후기에도 높은 압축강도를 얻을 수 있었다. 따라서 바텀애시를 분쇄할 때 극소량의 DEIPA를 첨가하더라도 바텀애시의 반응성을 충분히 증진시킬 수 있었기에 바텀애시 치환 시멘트 개발에 도움이 될 것으로 사료된다.