

왕겨재 - 석회의 시멘테이션

李 承 燮 (譯)

〈韓國洋灰工業協會技術課〉

1. 序 論

왕겨재 (Rice husk ash : RHA)는 실리카의 귀중한 財源이다. 왕겨의 熱分解를 억제하면 活性 실리카를 함유한 재를 추출할 수가 있는데¹⁾ 이 재는 알칼리 등의 微量元素외에는 대부분이 실리카로 구성(약 95%)되어 있다. 이 재료부터 얻을 수 있는 실리카는 시멘트의 製造原價를 낮출 수 있는 要素가 된다. 아쉬운 것은 시멘트의 구성 재료로서 ash-lime 혼합물의 이용 가능성에 대해서는 오래 전부터 알려져 있으나 이의 反應에 관한 연구는 흔치 않다는 점이다. 本稿에서는 ash의 反應성에 따라 強度가 다양해질 수 있다는 점에 관해 논하고자 한다. 反應生成物의 本質을 충분히 파헤칠 수는 없었으나 물과 ash와 석회의 化學反應과 ash-lime 시멘트의 強度發現과의 관계를 정리하였다.

2. 實 驗

1) 實驗材料

Ash를 추출하기 위해 왕겨에 붙은 粘土 등을 물에 세척한 후 常溫에서 건조시킨 다음 未燃炭素가 없는 ash를 얻기 위해 머플가마에서 500℃로 12시간 동안 가열하였다. 석회는 試藥級 水酸化칼슘 분말을 사용하였다.

2) Ash-lime 混合物

Ash와 석회의 혼합비율을 1:3(석회의 과잉) 및 2:1(석회의 부족)의 두가지 mol比로 혼합 여기에 最少必要量의 물을 첨가하여 1.0cm³ 크기의 페이스트 立方體를 만든 후 공기중의 CO₂와 접촉이 되지 않도록 데시케이터 속에 저장하였다. 다음 1~28일의 여러가지 기간에서 水和시킨 후 분말로 하여 아세톤 속에 浸漬시키고 다시 에틸로 세척한 후 진공에서 건조시킨 생성물을 분석하였다.

3) 왕겨재 속의 실리카의 結晶化

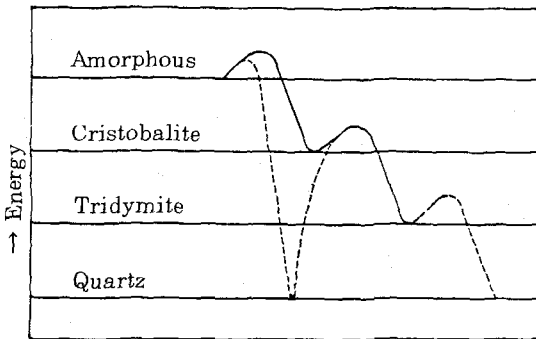
未燃炭素가 없는 재를 얻기 위한 최소한의 온도는 400℃에서 12시간 가열할 때였다. 왕겨의 XRD와 電子廻折데이터는 무질서한 Cristobalite의 형태를 가진 실리카의 존재를 가리키고 있다. 이 실리카의 結晶化는 그 成長過程에 따라 억제되기도 하며 結晶 Cristobalite는 800℃ 이하에서는 얻기가 불가능하다. 왕겨속의 陽이온性 不純物은 ash 중의 실리카 형태인 Cristobalite 相을 安定化시키고 또한 結晶化 과정을 促進시킨다.^{2,6)} 온도가 1,000℃ 이상 올라가면 Cristobalite는 Tridymite로 轉移되며 <그림-1>에서 보는 바와 같이 系統的인 轉移를 나타낸다. 그러나 다른 한편으로 Cook⁷⁾과 Chopra 등⁸⁾은 系統的인 轉移를 다음과 같이 提示한 바 있다.

Amorphous → Quartz → Cristobalite → Tridymite
(非晶質실리카) (石英)

이것은 <그림-1>의 점선과 같으며 Kapur⁹⁾ 또한 600 °C에서의 Quartz의 생성과 Quartz의 α-β 轉移를 DTA를 사용하여 밝힌바 있다. 그러나 Amorphous의 結晶化는 매우 느린 과정이므로 DTA로 파악할 수 없다. 또한 왕겨에 붙은 점토나 흙을 완전히 제거시키지 않았을 때에도 類似的한 데이터를 얻었다. 계속하여 깨끗한 왕겨를 사용한 500 가지 이상의 ash 샘플을 여러 가지 시간과 온도에서 얻은 결과 Quartz의 混入는 없었으며, 汚染으로 인한 Quartz의 介入에 대해 시험한 결과 왕겨속의 실리카의 轉移는 없었다. 실리카의 포출란 活性을 500 °C 부근에서 얻었다는 것은 最大限度을 나타내는 것이며 샘플은 이 온도에서 준비된 것이기 때문에 높은 比表面積과 氣孔率로서 結合된 것임을 알 수 있다.²⁾

4) C-S-H (I)

C-S-H(I) 샘플의 비교는 나트륨실리케이트와 수산화칼슘의 순서로 하였다.¹⁰⁾ X線廻折圖는 走査率 20/min에서 CuK_α 복사를 이용한 Philips PW 1050/70 diffractometer로서 기록하였으며 熱分析은 TG, DTG, DTA가 복합된 unit-ULVAC 1500으로 수행하였다. 赤外線스펙트럼은 200~4,000 cm⁻¹ 범위에서 Perkin Elmer 597 Spectrometer를 이용, 알칼리 할로젠化合物 펠레트로서 기록되었다. 전자현미경 사진은 Cam-



<그림-1> 왕겨 실리카의 結晶化系統

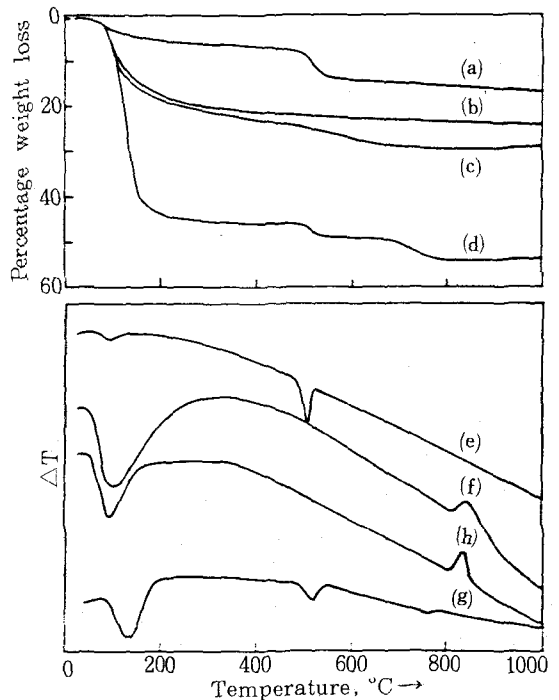
bridge Stereoscan 150 走査電子顯微鏡을 사용하였고 透過顯微鏡 사진은 Philips EM 301 현미경을 사용하였다.

3. 結果 및 考察

1) 응결후 free-lime의 變化

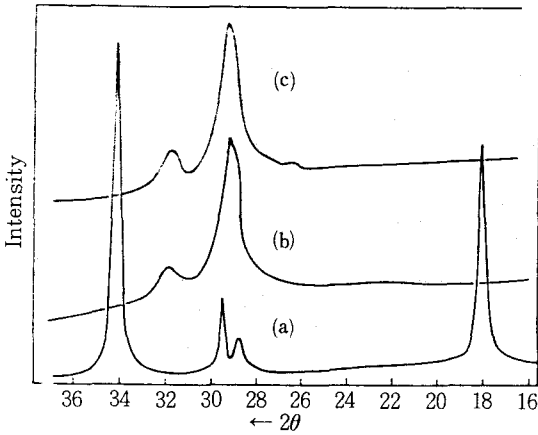
Ash의 성분은 다음과 같다. SiO₂; 95%, CaO; 0.441%, MgO; 0.425%, Fe₂O₃; 0.713%, K₂O; 1.048%, Na₂O; 0.415%, C; 1% 미만, 실리카 입자 평균직경; 25 Å 내외, 왕겨재의 比表面積; 150 m²/g.

응결전후 혼합물의 thermogram은 <그림-2>



<그림-2> Ash-lime 혼합물의 TG 및 DTA

- (a) 2:1 혼합물 : 응결전 TG
- (b) 2:1 혼합물 : 응결후 TG
- (c) 합성 C-S-H(I) TG
- (d) 1:3 혼합물 : 응결후 28일 경과 TG
- (e) 2:1 혼합물 : 응결전 DTA
- (f) 2:1 혼합물 : 응결후 DTA
- (g) 합성 C-S-H(I) DTA
- (h) 1:3 혼합물 : 응결후 28일 경과 DTA

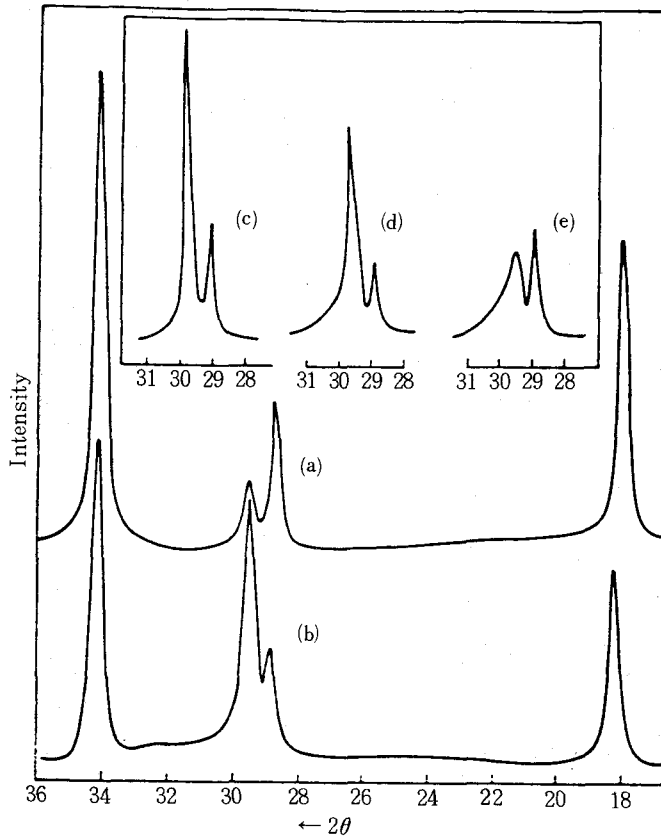


〈그림-3〉 2:1 Ash-lime 혼합물과 C-S-H의 XRD

- (a) 2:1 혼합물 : 응결 전 XRD
- (b) 2:1 혼합물 : 응결 후 XRD
- (c) 합성 C-S-H XRD

와 같다. 응결되기 전에 490~550 °C 부근에서의 重量減少(a)는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 CaO 로 分解된 것으로 보이며 이 단계가 응결 후 (b)에는 나타나지 않는데 이것은 최종 생성물에는 free-lime이 없음을 가리킨다. 석회 과잉의 혼합물 (d)에서도 최종 생성물 중의 free-lime 이나 CaCO_3 의 양은 최초의 석회량에 비해 대단히 적게 나타나고 있다.

한편 석회 부족 혼합물의 DTA 분석 결과 840 °C 부근에서 약간의 發熱피크가 보이고 있다. XRD에서는 처음엔 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 현저한 反射(reflection)가 나타나는 반면 최종 생성물은 단지 29.4°와 32°(2θ) 부근에서 넓은 폭의 reflection이 나타나 있다. free-lime에 대한 이러한 reflection은 석회 과잉 혼합물에서도 나타

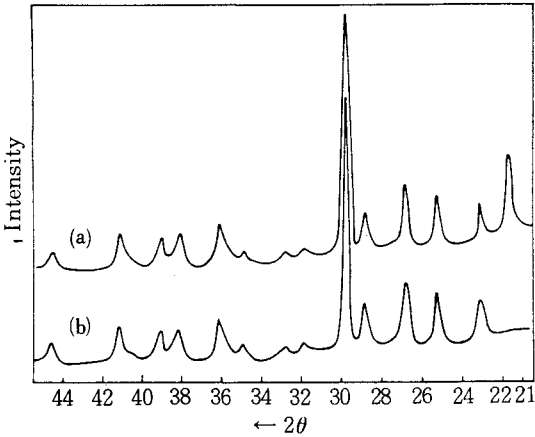


〈그림-4〉 1:3 Ash-lime 혼합물의 XRD

- (a) 응결 전 (b) 응결 후 28일간 공기중 노출 (c) 응결 후 공기중 노출
- (d) 응결 후 水沈 (e) 응결 후 CO_2 접촉방지(데시케이터에 저장)

나는데 단지 free-lime 이나 CaCO_3 (공기 중의 CO_2 를 흡수하여 생성)의 reflection은 C-S-H(I) 相의 主反射에 겹쳐져 나타난다 (<그림-3, 4, 5>).

이러한 석회 부족 혼합물에서 free-lime이 존재하지 않음은 샘플의 赤外線 스펙트럼에 의해 더욱 확실시되는데 $3,600\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 최종 생성물에 OH의 흡수가 없다는 것으로 증명된다 (<그림-6>).



<그림-5> 900°C , 12 시간 가열후의 XRD

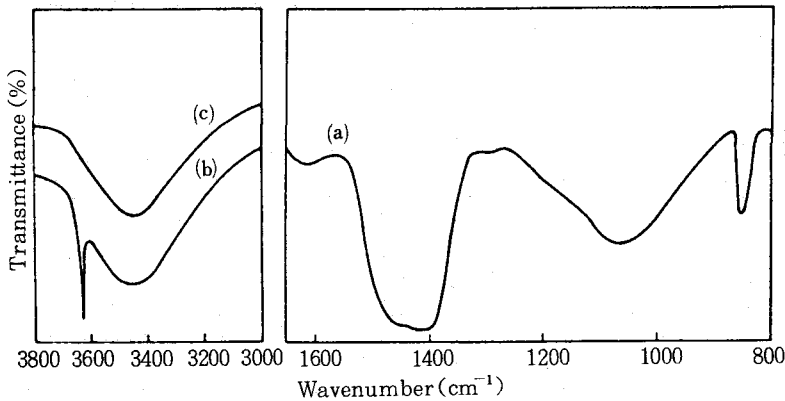
- (a) 응결된 시멘트
- (b) 합성 C-S-H

2) Ash-lime의 反應

凝結生成物과 殘餘物의 熱履歷과 XRD는 900°C 로 가열하여 얻은 것이며 이것은 C-S-H(I)의 合成試料와도 동일하였다. 따라서 ash-lime 페이스트의 응결에는 칼슘실리케이트가 關與되어 있다는 결론이다. 석회 부족 혼합물의 반응은 4일 이내에 완전히 나타나며 알칼리는 칼슘실리케이트 수화물의 형성에 대한 촉매로서 작용하게 되는데 이것은 C-S-H(I) 이외의 반응인 나트륨실리케이트의 생성에 의한 것으로 보인다. 대체로 이 반응에서 NaOH가 離脫하여 실리카와 再結合하며 2 Cycle은 계속하는 것으로 보인다.

Ash-lime의 반응속도가 빠른 것은 혼합물내에 석회가 충분치 못하기 때문이라는 것이 여러 學者^{11~15)}들의 見解이다. 그러나 반응속도는 온도나 상대습도 등과 달리 ① ash/lime比 ② ash의 反應性 ③ ash의 比表面積에 의존한다. 즉 석회 과잉 혼합물에서는 석회가 28일 이후에까지도 완전히 消滅되지 않으나 ash의 初期反應性和 관계없이 과잉의 석회가 모두 消盡된다면 일년 후까지도 반응은 계속하게 된다.

Ash-lime 시멘트가 응결하여 생성된 C-S-H(I)의 형태가 <그림-7>에 나타나 있다. (a)는



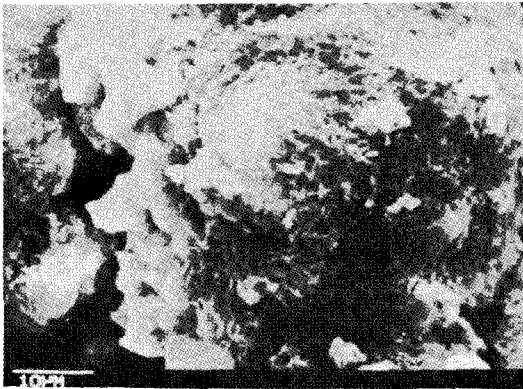
<그림-6> 赤外線 스펙트럼

- (a) 1:3 혼합물 : 응결후 공기중 노출
- (b) 2:1 혼합물 : 응결전
- (c) 2:1 혼합물 : 응결후

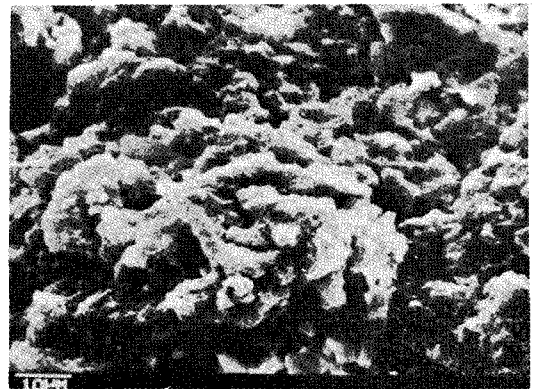
실리카 입자로부터 돌출된 치밀한 纖維組織을 보이는 반면 (b)는 실리카 침전물 주위의 gel-coating 을 보이며 그 위에 매끈한 표면의 돌기가 있다. (c)와 (d)는 透過電子顯微鏡 사진으로서 섬유끼리 서로 연결된 모습을 나타내고 있다. 섬유의 길이를 따라 교차되는 밝고 어두운 조각들은 텅빈 관의 斷面을 나타낸다. 이러한 형태는 응결된 포틀랜드시멘트의 電子顯微鏡 사진에서도 類似하게 나타남이 보고된 바 있다. 즉 水和生成物의 主體는 C-S-H(I)임을 알 수 있는 것이다. 물론 Cook 과 Suwanvitaya 는 初期의 ash/lime 比로서 반응 생성물의 형태가 多樣해질 수 있다는 것을^{15~16)} 제시한 바 있으나 본 실험에서는 확인되지 않았다. C-S-H의 양은 다양할 수 있을지 몰라도 형태에 있어서는

이와는 無關한 것이다. 그 相은 Kahn 등의 전자현미경 분석 데이터나 C-S-H(I)의 생성 확인뿐만 아니라 여기서 제시된 XRD, 熱分析, 사진 등 어느 것이든 900℃에서 반응생성물을 가열하여 얻은 것이다. Cook과 Suwanvitaya는 XRD와 석회 추출 데이터를 基礎로 하여 반응 초기생성물로서 C-S-H(II)의 생성을 提示하였으나 C-S-H(I)은 현미경으로 관찰한 것이다.

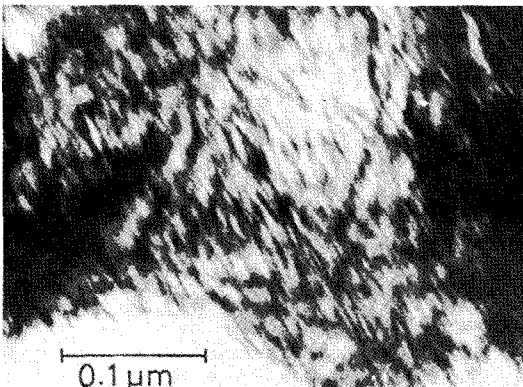
本質적으로 실리카만을 함유하는 포졸란과 석회의 반응으로 생성된 C-S-H의 Ca/Si 比는 0.75~0.87 사이에 존재한다는 것이 Hanna와 Afify¹⁷⁾에 의해 발견되었으며 C-S-H(II)는 이러한 포졸란 반응과는 무관하다. 이에 대해 Jennings에 의하면 C-S-H(II)는 단지 C₃S가 주어질 때만 존재한다는 결론이다. 즉 C-S-H



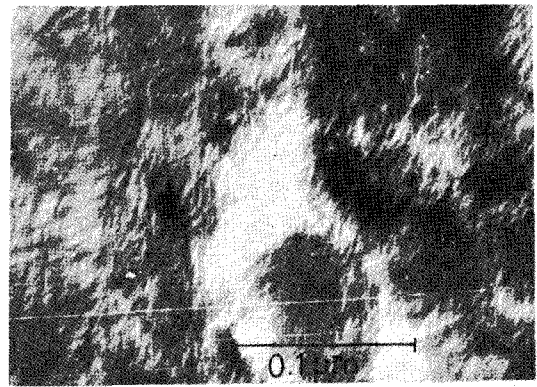
(a)



(b)



(c)



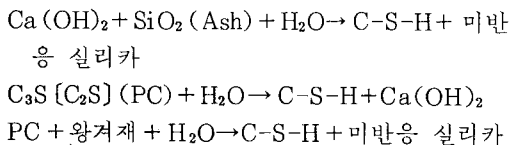
(d)

〈그림-7〉 응결된 Ash-lime 페이스트의 SEM (a, b) 및 TEM (c, d) 사진

(I)이 없는 생성물은 항상 이러한 방식과 관계 없이 만들어진다. 더우기 正常狀態下의 수화생성물은 매우 낮은 結晶性을 가지며 XRD 단독으로는 I型 또는 II型과 같이 분류할 수 없는 것이다.

3) 強度發見

포틀랜드시멘트에 왕겨재를 10~20% 혼합하면 강도가 증가하는 것으로 보고된 바 있다.¹⁸⁾ 포틀랜드시멘트 페이스트에 있어서 (C-S-H)_{gel}과 CH는 수화생성물의 75% 이상을 구성하고 있으며 이 중 CH는 (C-S-H)_{gel}보다 結合력이 약하므로 시멘트의 강도는 주로 C-S-H의 영향을 받는 것임을 알 수 있다. 그리고 free-lime의 전환 또한 C-S-H 내에서 이루어지므로 PC-ash 혼합물의 강도를 增進시키게 된다고 본다. 따라서 ash-lime 수화물 중 C-S-H(I)의 형성은 다음의 반응순서에 따라 영향을 주고 있음을 설명한다.



Ash-lime 시멘트의 長期強度는 C-S-H와 未反應 실리카의 形態學的 結晶性의 영향을 받는 것으로 보인다. 여러 學者들로부터 보고된 내용은 다양하다. 즉 일부에서는 28일 이후의 강도는 증가하지 않는 것으로 보고되어 있는 반면¹⁹⁾ Yogananda²⁰⁾, Cook^{21~22)} 등의 일부에서는 오히려 증가하는 것으로 주장한 바 있다. 그러나 이러한 차이는 각 실험자마다 ash/lime比를 달리 하는데서 온 결과라고 생각되며 강도의 증진은 최적의 ash/lime比의 決定에 있는 것으로 結論 지을 수 있다. ash-lime 시멘트의 開發은 向後 더욱 상세한 연구가 거듭될 것으로 보인다.

(원본: J. James, M. Subba Rao, "Reaction Product of Lime and Silica from Rice husk ash," Cement and Concrete Research Vol. 17-4, 1987)

〈參 考 文 獻〉

- 1) Jose James and M. Subba Rao, Thermochem. Acta (in press).
- 2) J. James and M. Subba Rao, Am. Ceram. Soc. Bull. 65 (8), 1177 (1986).
- 3) R. B. Sosman, Trans. J. Br. Ceram. Soc. 54, 655, (1955).
- 4) I. Austrheim, Trans. J. Br. Ceram. Soc. 79 (6), 134 (1976).
- 5) I. Patzak, Glastechn. Ber. 493 (1964).
- 6) A. S. Verduch, J. Am. Ceram. Soc. 41, 427 (1958).
- 7) D. J. Cook, R. P. Rama and S. A. Damer, Proc. Conf. Hydraulic Cement Pastes, Univ. Sheffield 268 (1976).
- 8) S. K. Chopra, S. C. Ahluwalia and S. Laxmi, Proc. ESCAP/RCTT 3rd workshop on Rice Husk Cement, New Delhi (1981).
- 9) P. C. Kapur, Proc. ESCAP/RCTT 3rd workshop on Rice Husk Ash Cement, New Delhi (1981).
- 10) H. Funk, Silikatechnik 11, 375 (1960).
- 11) D. J. Cook and P. Suwanvitaya, Proc. Inst. Conf. Fly Ash, Silica Fume and Other Mineral By-Products in Concrete, Montebello, 1983, (ACI-SP-79) 2, 831 (1983).
- 12) Idem., Proc. ESCAP/RCTT 3rd workshop on Rice Husk Ash Cement, New Delhi (1981).
- 13) D. J. Cook, Proc. 9th Australian Conference on the Mechanics of Structure and Materials, 355 (1984).
- 14) Rice Husk Ash Cement: Their Development and Application. UNIDO Report prepared by D. J. Cook.
- 15) P. Cook and P. Suwanvitaya, UNICIV Report R-208, Univ. New South Wales (1983).
- 16) J. James, Ph. D. Thesis, Indian Institute of Science, Bangalore, India (1986).
- 17) K. M. Hanna and A. Afify, J. Applied Chem. Biotechnol. 24, 751 (1974).
- 18) P. K. Mehta, Proc. Workshop on Rice Husk Ash Cement, UNIDO/ESCAP/RCTT, pp. 113-122, Peshawar, Pakistan (1979).
- 19) J. James and M. Subba Rao, unpublished data (1986).
- 20) M. R. Yogananda, K. S. Jagadish and R. Kumar, Alternative Building Series-9. Studies on Surki and Rice Husk Ash Pozzolana, 85 (1983).
- 21) D. J. Cook, Proc. Inst. Conf. Technology for Development, Inst. of Engineers, Australia, Canberra, 222 (1980).
- 22) D. J. Cook, Proc. UNIDO/RCTT Workshop on Rice Husk Ash Cement, Pakistan, 162 (1979). ♣

1) Jose James and M. Subba Rao, Thermochem.