

포틀랜드시멘트 - 석회석슬러지계에서의 슬러지 미분말첨가반응 효과에 대한 연구

안지환 · 김 환*

한국자원연구소 광물활용연구부
*서울대학교 무기재료공학과

A study on the effects of fine sludge powder addition on portland cement-limestone sludge system.

Jiwhan Ahn and Hwan Kim*

Mineral Utilization Div., Korea Institute of Geology, Mining and Materials (KIGAM)
*Dept. of Inorganic Materials Eng., Seoul National University

요 약

포항제철소에서 발생하는 석회석슬러지의 유효이용의 일환으로 포틀랜드 시멘트 혼합재로서 첨가반응효과에 대한 연구를 행하였다. 즉 포틀랜드 시멘트-석회석슬러지계 경화체에 관하여 수화반응속도, 비증발 수분량, 압축강도 등의 실험을 통해 포틀랜드 시멘트-석회석슬러지계에서의 슬러지 미분말 첨가반응효과에 대하여 실험을 하였다. 석회석슬러지를 10% 첨가한 계에서는 포틀랜드 시멘트 단독의 경우와 별차이가 없으나 5% 첨가계에서는 수화반응속도가 크게 나타났으며 이는 석회석슬러지의 미분말 효과의 영향으로 사료된다. 한편 경화 시멘트 페이스트의 압축강도는 석회석슬러지 5% 첨가한 계에서 약간 높게 나타났으며 물성도 좋게 나타났다. 수화반응물은 주로 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 칼슘실리케이트 수화물이며 석회석슬러지를 첨가한 계의 28일 시료에서는 calcium carbonate hydrate가 생성되었다.

ABSTRACT

We tested the limestone sludge produced in Pohang Iron & Steel Co., Ltd. as a filler powder for the effective use of portland cement. Hydration process was investigated by measuring the hydration rate, the amounts of non-evaporable water and compressive strength of cement-limestone sludge paste prepared by mixing limestone sludge with cement. The results obtained in this study can be summarized as follows: 1. There is no significant difference between the cases of adding up to 10% limestone sludge and those of unmixed cement system. However the reaction rate increases in the 5% limestone sludge system(due to the effects of fine). 2. The compressive strength increases proportionally with increasing the measured amount of non-evaporable water. Adding 5% limestone sludge also increases the strength a little higher, and the compressive strength of hardened paste is generally very high in this experiments. 3. The main hydrated paste products are $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and calcium silicate hydrates. In the case of the mixed limestone sludge, $2\theta=11.7^\circ$ peak appears in the samples of 28days hydration. This peak indicted the presence of calcium carboaluminate hydrate. Although limestone sludge is generally regarded as a inert materials, some kinds of cement can produce a calcium carboaluminate by reacting with aluminate in cement pastes.

1. 서 론

1974년에 시작한 유류 파동을 계기로 하여 시멘트 산업은 에너지 절약을 위해 여러가지의 노력을 해왔다.

그 하나로서 보통시멘트에 소량의 광물질 분말을 혼합하는 것이 검토되어 1983년 한국공업규격(KS)의 개정에 의해 고로슬래그, 포졸란 및 플라이애쉬 5% 이하 혼합하는 것이 허용되었으나, 1989년에는 기타 물질 첨가까지

그 폭이 넓어져 현재에 이르고 있다. 실제로는 강도 등 시멘트의 품질에 미치는 영향 때문에 슬래그가 많이 사용되고 있다. 포틀랜드 시멘트에 혼합되는 광물질 재료중, 슬래그, 플라이애쉬 및 포졸란 혼합재 등은 반응 성물질로서 포졸란 반응에 의해 콘크리트 조직을 치밀하게 하는 등 적극적인 의미가 있지만, 석회석 등은 시멘트와의 반응성이 거의 없으며, 일반적으로는 non-hydraulic filler에 속한다. 그러나 non-hydraulic filler인 미분말의 rutile,¹⁾ zirconia²⁾ 등이 시멘트의 수화반응 속도를 촉진시키는 것으로 알려져 있으며, Kosuge 등³⁾도 미분쇄한 탄산칼슘의 첨가로 시멘트의 수화반응이 촉진되고 있다고 발표하고 있다. 그것은 즉, 혼합재로 미분말물질을 첨가하는 것에 의해 수화반응이 촉진되는 미분말 효과인 것이다.

본 연구에서는 포항제철에서 발생하는 석회석 슬러지의 유효이용의 일환으로 시멘트 혼합재로서 기본연구를 수행하였다. 먼저 예비실험으로 이 석회석 슬러지와 화학조성이 비슷한 고품위의 석회석을 5%까지 혼합하더라도 시멘트 단독의 경우와 비교해서 수화의 과정은 별로 차이가 없는 것을 알았다.

상기 결과를 토대로 하여, 석회석 슬러지와 보통시멘트를 혼합하여서, 시멘트-석회석슬러지계 경화체에 관하여 수화반응 속도, 비증발 수분량, 압축강도 등을 측정해서 수화반응을 검토했다.

2. 시료 및 측정

2.1. 시료제조

실험에서 사용한 시멘트와 석회석슬러지 화학조성은 Table 1과 같으며, 시멘트는 다른 혼합재가 들어가 있지 않은 보통포틀랜드 시멘트를 사용했고, 석회석 슬러지는 평균입자크기(mean size)가 15.9 μm의 전형적인 calcite 형인 것을 확인했다.

시멘트와 60℃로 건조한 석회석 슬러지를 중량비로 100 : 0, 95 : 5, 90 : 10, 80 : 20로 하고, 물/고체 중량비 0.4로 하여 충분히 혼련한 후에 20×20×80 mm³의 mold에 채워 넣었다. 24시간 수증기 양생한 후 탈형시켜 23℃ 수증에서 양생시켰다.

수화기간은 1, 3, 7, 14, 28일로 하고, 압축강도를 측정한 후 경화체를 분쇄하여 아세톤으로 수화를 정지하고 60℃에서 24시간 건조하여 각종의 측정시료로 하였다.

2.2. 측정 및 분석

Thermister에 의한 수화발열 온도, 강열감량에 의한 비증발 수분량을 측정했다. 비증발수분량은 60℃와 1000℃ 사이의 중량감소를 나타낸 것이며, 석회석슬러지를 첨가한 계에서는 미리 CaCO₃량을 제외시켜 시멘트량으로 환산했다. 그리고 수화 생성물의 확인 및 관찰은 분말 X선 회절 및 SEM을 사용했다.

3. 결과 및 검토

3.1. 수화반응속도

각종 배합비로 혼합한 시멘트와 석회석 슬러지의 200g에다 물 80ml를 넣어서, 수화발열 온도의 시간적 변화를 측정한 것을 Fig. 1에 나타냈다.

석회석 슬러지를 첨가한 계에서도 최고온도 피크는 시멘트 단독의 경우와 거의 같은 시간에 나타나고 있으나, 5% 첨가량의 경우는 오히려 약간 더 높은 온도를 보이고 있다. 예비실험에서 행한 고품위의 석회석 (blaine 값 3000 cm²/g)을 사용했을 경우, conduction calorimeter에 의한 수화발열 피크의 출현시간은 별로 영향을 받지 않고 있는 것과 비슷한 경향으로 일치하고 있으나, 석회석슬러지의 첨가량이 많아질수록 반응량이 작아지고 있는 것과는 약간 다르게 나타나고 있다. 석회석 슬러지 10% 첨가까지는 시멘트 단독의 경우와 별로 차이가 없

Table 1. Chemical compositions of cement, limestone sludge and high lime (wt%)

Composite	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Ig. loss
Odinary portland cement	20.7	6.3	3.1	63.7	3.1	0.2	0.86	1.2	0.7
Limestone sludge	2.3	1.2	0.3	52.1	0.8	0.07	0.22	-	43.0
High grade limestone	2.5	0.8	0.4	52.3	2.1	0.03	0.17	-	41.0

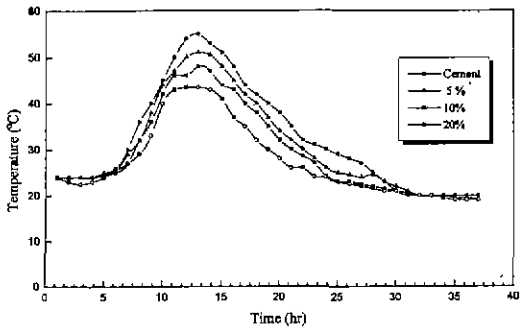


Fig. 1. Hydration rate of cement hydrated with various amount of limestone sludge.

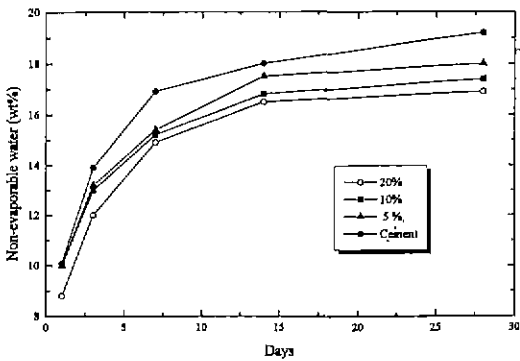


Fig. 2. Percentage of non-evaporable water as a function of time in cement hydrated with various amount of limestone sludge.

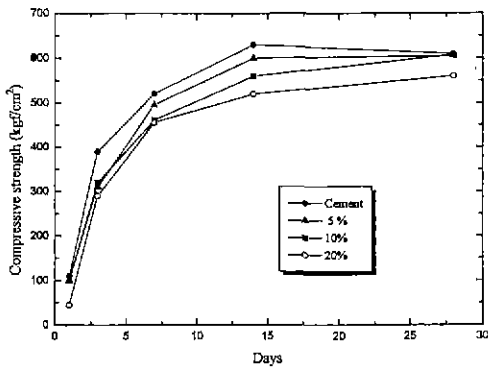


Fig. 3. Compressive strength of hardened cement paste.

으며, 5%에서는 반응속도가 더 크게 나타나고 있다. 이것은 석회석 슬러지가 예비실험에서 사용한 석회석보다 입자가 약간 더 미세하기 때문에, 미분말 효과가 기여한

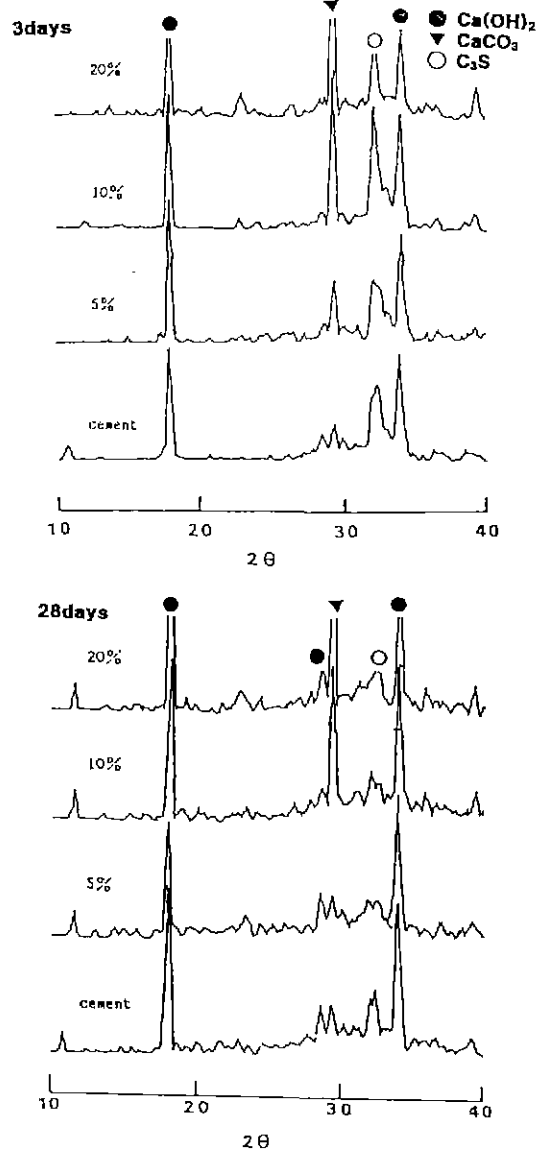


Fig. 4. XRD patterns of hydration products of cement in the presence of limestone sludge.

것으로 생각된다.

3.2. 비중발수분량

Fig. 2에 강열감량을 기준으로 하여 구한 비중발 수분량의 시간변화를 나타냈다. 비중발 수분량은 5% 첨가량에서는 시멘트 단독의 경우 보다 약간 크게 나타나고 있으며, 그 경향은 수화반응속도의 측정결과와 일치하고 있다. 수화 1일로 약 10%값을 보이고 있으며, 그후 서

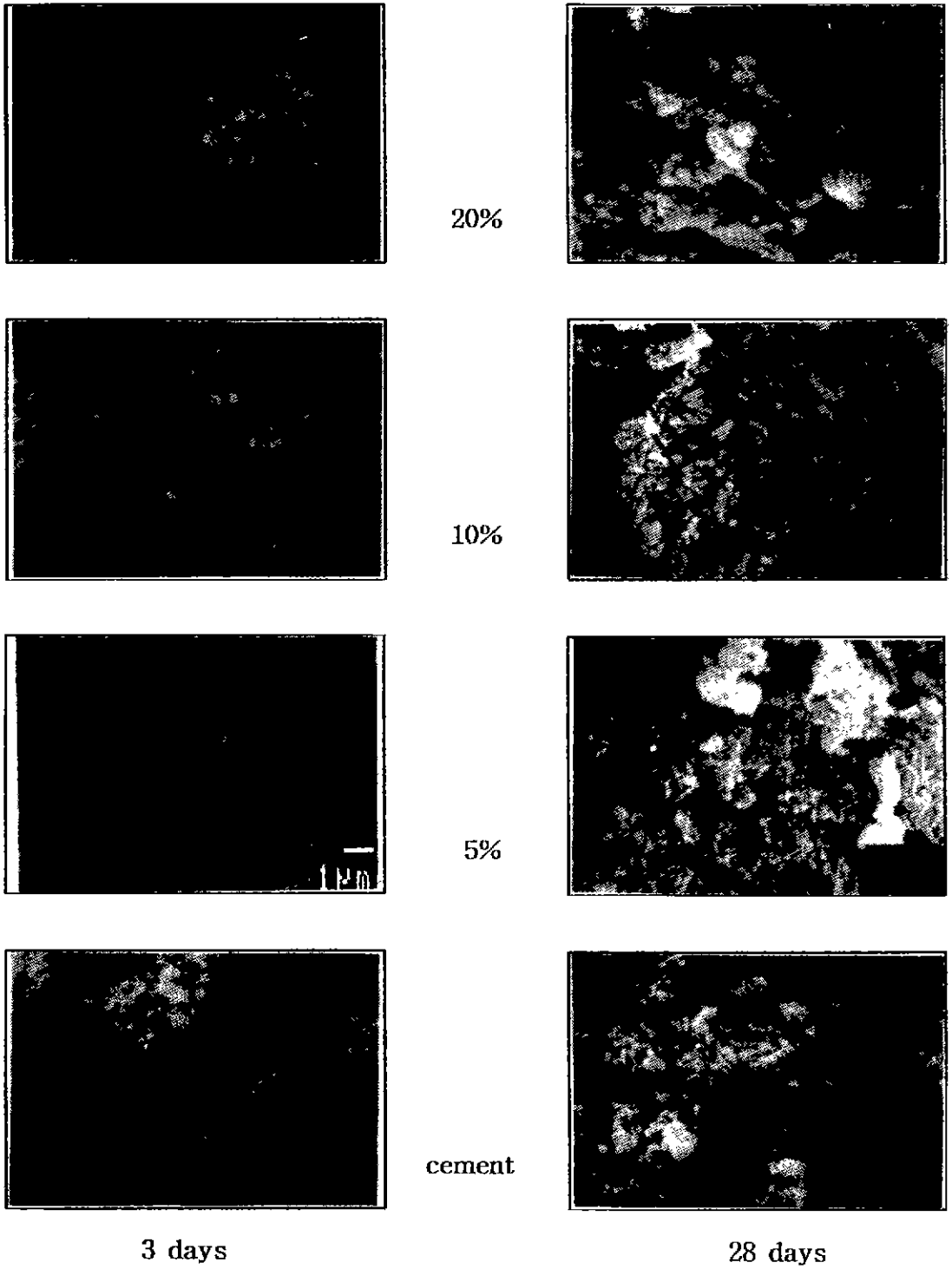


Fig. 5. Scanning Electro Micrographs of hydration products of cement in the presence of POSCO's limestone sludge.

서히 증가하여 7일 이후에는 반응이 상당히 늦어지고 있는 것을 알 수 있다.

3.3. 압축강도

경화 시멘트 페이스트의 압축강도를 Fig. 3에 나타냈다. 압축강도는 비중발 수분량의 측정결과와 잘 일치하고 있으며, 석회석 슬러지 5% 첨가의 경우가 약간 더 높게 나왔다. 경화체의 압축강도가 대체적으로 매우 높은 값을 나타내고 있는데, 이것은 mold에 채워 넣을 때 여러번 다짐효과 때문이라고 생각된다.

3.4. 수화 생성물의 확인 및 관찰

Fig. 4에 수화 3일과 28일의 경화체 시료의 X선 회절 pattern을 나타내었다. 수화생성물은 주로 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 칼슘실리케이트 수화물이었으며, 시멘트 단독의 경우와 석회석슬러지를 첨가한 계 모두 그 회절 피크 발현시간은 거의 차이가 없었다. 그러나 석회석슬러지를 첨가한 경우, 28일 시료에서는 $2\theta=11.7^\circ$ 의 피크가 나타나 있다. 5%첨가에는 수화 7일부터, 10%와 20%의 경우는 3일부터 나타나서 약간 커지고 있는 것을 알 수 있다. 이 peak는 calcium carboaluminate hydrate로 추정된다. 즉, 석회석은 일반적으로 불활성으로 간주되고 있지만, 시멘트 중에서는 aluminate와 반응해서 calcium carboaluminate hydrate을 생성하는 것으로 생각되고 있다.^{4,5)} 그러나 10%, 20% 첨가의 경우와 마찬가지로 5% 첨가의 경우에도 28일 경화체 시료에서 CaCO_3 피크가 그대로 남아 있었다. 이것은 이미 고품위의 석회석 실험에서도 재령 28일 범위내에서는 석회석 양의 변화를 인정할 수 없는 것과 같은 경향을 나타내었다.

Fig. 5에 상기시료의 파단면의 SEM 사진을 나타내었다. 석회석 슬러지를 배합한 경우에서도 시멘트 단독의 경우와 같이 생성물은 비슷한 양상을 나타내고 있으며, 조직의 차이는 거의 없었다. 즉, 수화가 진행함에 따라 calcium silicate hydrate이 주로 보였고, 판상의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 결정과 함께 치밀화가 진행되고 있는 양상으로 나타났다.

4. 결 론

포틀랜드시멘트-석회석 슬러지계 경화체에 관하여 수

화반응속도, 비중발수분량, 압축강도 등을 측정해서, 시멘트-석회석계 수화반응을 검토하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 석회석슬러지를 10% 첨가 한계에서는 포틀랜드 시멘트 단독의 경우와 별차이가 없으나 5% 첨가 계에서는 수화반응속도가 크게 나타났으며 이는 석회석슬러지의 미분말 효과의 영향으로 사료된다.
2. 경화 시멘트 페이스트의 압축강도는 석회석슬러지 5% 첨가한 계에서 약간 높게 나타났으며 물성도 좋게 나타났다.
3. 수화반응물은 주로 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 칼슘실리케이트 수화물이며 석회석슬러지를 첨가한 계의 28일 시료에서는 $2\theta=11.7^\circ$ 의 피크가 나타나 있다. 이것은 calcium carbonate hydrate이며 석회석슬러지는 불활성이나 시멘트중에서 aluminate와 반응해서 생긴 것으로 생각된다.

참 사

본 연구는 포항제철(주)의 연구용역사업의 일부이며 연구비 지원 및 시료채취 등 연구수행에 많은 도움을 주신 본사의 환경기획실 여러분들께 충심으로 사의를 표합니다.

참고문헌

1. Walter A. Gutteridge and John A. Dalziel : Cement and Concrete Research, **20**, 778 (1990).
2. Y. Totani, Y. Saito, M. Kageyama and H. Tanaka, Proc. : 7th internat. Congress on the Chemistry of Cement, Paris, III, 95 (1980).
3. K. Kosuge, S. Takagi, C. Murai and E. Sakai, Proc. : Annual Meeting of the Ceramic Society of Japan, 364 (1991).
4. Z. Y. Chen and J. G. Wang : Cement and Concrete Research, **17**, 544 (1987)
5. K. Yoshida and H. Igarashi : The 46th Annual Meeting of the Cement Association of Japan, 68 (1992).