

염화칼륨이 시멘트의 품질 특성에 미치는 영향

이의학* · 정찬일 박수경 · 이경희

<현대시멘트 단양공장> <명지대 무기재료공학과>

1. 서 론

현재 도시형 쓰레기, 각종 슬러지, 소각재 및 산업 폐부산물등 다양한 폐기물이 크게 증가하고 있는 추세이나 막대한 처리 비용뿐만 아니라 매립지의 부족, 유해가스의 발생, 침출수에 의한 유해 중금속등이 배출되고 있어 심각한 환경문제가 대두되고 있는 실정이다. 최근에 이러한 폐기물 처리방안의 하나로 시멘트 키른을 이용한 소각방법이 이미 외국에서만 아니라 국내에서도 점차 확산되고 있는 추세이다. 폐기물을 시멘트 키른을 이용하여 소각할 경우 다이옥신등의 유해물질이 배출되지 않을뿐더러 각종 유해 중금속도 크링카에 고용되어 배출되기 때문에 환경문제를 최소화할수 있고 자원의 리사이클링이라는 측면에서 폐기물을 재활용함으로써 자원의 효과적인 이용이라는 의미도 크다.

그러나 시멘트 키른에서 소각되는 폐기물의 종류 및 양이 증가함에 따라 여러 가지 미량성분들이 시멘트 제조공정이나 품질에 큰 영향을 줄수 있다. 폐기물 소각에 따라 발생하는 미량성분들은 대부분 Chlorine, Sulfur, Alkali 및 기타 중금속등인데 대부분 휘발성 물질들은 고온부에서의 휘발과 저온부에서의 응축을 되풀이 함에

따라 예열부등에서 Coating Trouble등의 공정불안의 원인이 될뿐아니라 중금속과 일부 휘발되고 남은 미량성분들은 크링카에 고용됨에 따라 의도되지 않던 크링카가 생성되어 심각한 품질변동을 야기시킬수 있다.

이러한 시멘트 제조공정과 품질에 영향을 주는 미량성분가운데 Sulfur, Alkali 및 각종 중금속에 대해서는 많은 연구가 행하여졌으나 Chlorine에 대해서는 연구가 미진한 것이 사실이다. 따라서 본 실험에서는 염소함유량에 따른 시멘트의 품질특성을 검토함으로써 폐기물의 소각에 따른 시멘트의 품질 변동을 최소화할수 있는 기초자료로 활용하고자 하였다.

2. 실험방법

2-1. 사용재료

시멘트는 당사 보통 포틀랜드 시멘트를 사용하였고 염화칼륨은 시약급을 사용하였다. 보통 포틀랜드 시멘트의 화학성분 및 물리성능은 Table 1과 Table 2에 나타내었다.

Table.1 Chmical Composition of OPC

구분	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	I/L	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	비 고
함량 (%)	21.98	5.59	3.29	61.85	2.29	2.24	1.48	36.03	36.06	9.25	10.00	

Table 2. Physical Property oh OPC

구분	Blaine	잔 사	응결시간(길모아)		압축강도 (kg/cm ²)				비 고
	(cm ² /g)	44μm(%)	초결(분)	종결(분)	1일	3일	7일	28일	
합량	3,447	9.57	245	340	88	226	320	410	

2-2 실험 방법

염화칼륨에 의한 OPC의 품질특성을 관찰하기 위하여 Fig.1과 같이 염화칼륨을 88μm로 미분하여 OPC에 0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 5.0, 10.0%를 투입하였다. 이렇게 제조된 시멘트의 수화발열속도는 전도열량계 및 Semi-conduction 열량계를 사용하여 측정하였다. Paste Flow는 "KSL 5111 시멘트 시험용 플로 테이블"에 의해 25회 타격함으로써 측정하였고 응결시간은 "KSL 5108 비커트 침에 의한 수경성 시멘트의 응결시간 시험방법"에 의해 측정하였다. 또한 길이 변화는 레이저 빔에 의한 길이측정장치에 의하여 측정하고 BET법에 의하여 수화 10시간의 수화물의 비표면적을 구하였으며 압축강도는 "KSL 5105 수경성 시멘트 모르타르의 압축강도 시험방법"에 의하여 1, 3, 7, 28일 강도를 측정하였다.

및 10.0% 첨가된 각각의 OPC에 주수후 수화과정에서 발생하는 발열을 24시간까지 측정된 수화발열곡선이다. 그림에서와 같이 염화칼륨이 첨가되면 무첨가에 비하여 peak의 출현시기도 빨라지고 크기도 커지는 것을 볼수 있다. 염화칼륨의 첨가에 따라 수화가 촉진되는 것은 Alite의 수화초기에 생성된 초기 수화물의 피막을 통하여 OH 이온과 Cl 이온의 상호확산작용에 의한 것으로 보인다. 또한 Aluminate와 Aluminorrite와 같은 간극상은 염화칼륨 무첨가의 경우 석고와 반응하여 Ettringite를 생성하여 C₃A를 피복함으로써 수화를 지연시키나 염화칼륨을 첨가하면 Ettringite (C₃A · 3CaSO₄ · 32H₂O) 생성뿐만 아니라 Fridel's salt(C₃A · CaCl₂ · 10H₂O)을 생성함으로써 Ettringite에 의한 C₃A의 피복현상이 감소된다. 이로인해 활발한 C₃A 수화반응에 의한 것으로 사료된다.¹⁾ 그러나 염화칼륨 첨가량에 따른 수화열은 염화칼륨 5.0%에서 최대가 되고 7.0와 10.0% 첨가시에는 오히려 저하되는 것으로 나타났다. 이는 Alkali

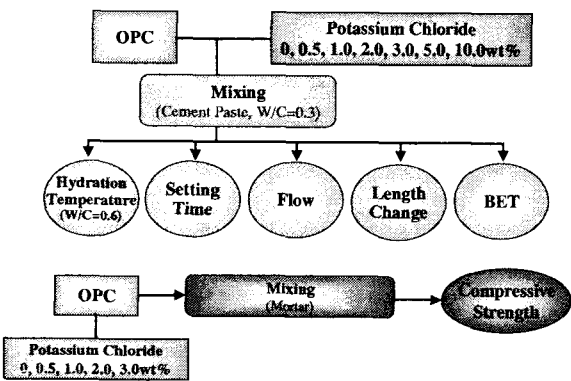


Fig.1 Experimental Procedures

3. 실험 결과

3-1 수화열

Fig.2은 OPC에 염화칼륨을 0, 0.5, 2.0, 5.0, 7.0

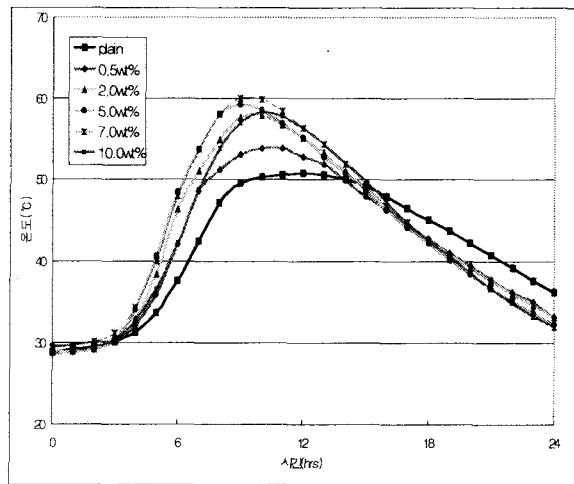


Fig.2 Hydration Temperature with potassium Chloride

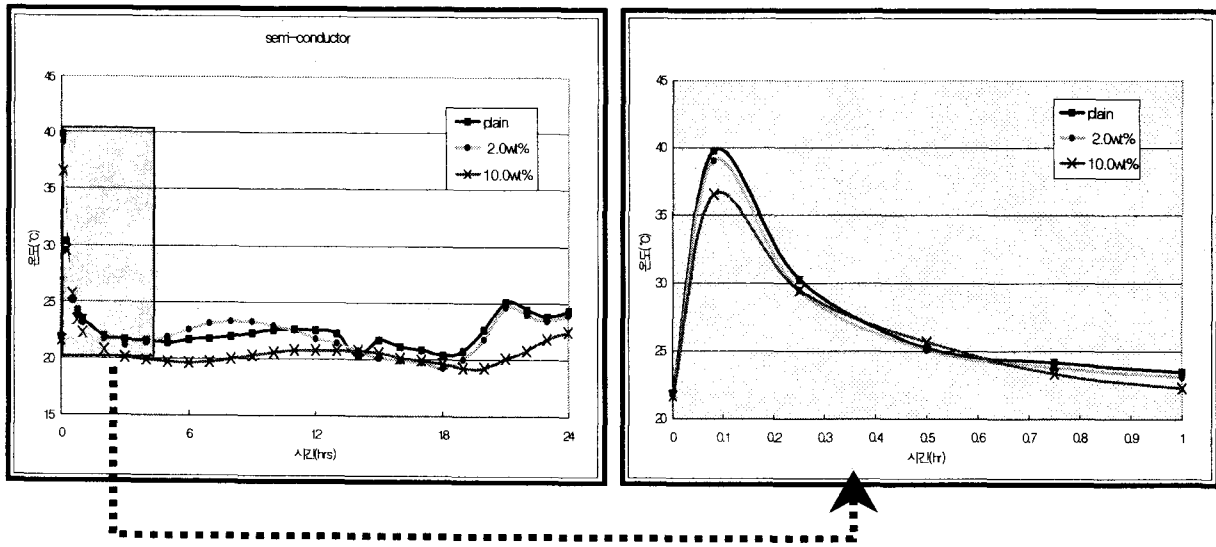


Fig.3 Hydration Temperature by Semi-conduction Calorimeter with Potassium Chloride

첨가량이 많아지면 Alite의 표면에서 CaO의 용해도가 높아져 조직이 치밀한 규산칼슘수화물 생성을 촉진하고 이로 인한 물질이동이 저하했을 것으로 사료된다.²⁾

Fig.3은 염화칼륨을 0, 2.0, 10.0% 첨가했을 때의 제1수화발열 peak를 Semi-conduction 열량계를 이용하여 측정한 결과이다. 그림에서와 같이 염화칼륨 첨가량이 증가함에 따라 무첨가에 비해 peak 크기가 감소함을 나타내고 있다. 이는 염화칼륨의 용해열이 17.2KJ/mol의 흡열을 나타내기 때문에 염화칼륨의 첨가량이 증가함에 따라 peak가 감소하는 것으로 보인다.

3-2 응결시간

Fig.4는 염화칼륨 첨가량에 따른 응결시간 측정 결과이다. 그림에서와 같이 초결은 무첨가의 경우 약 4시간에서 염화칼륨 3.0% 첨가까지는 3시간으로 짧아지고 첨가량 5.0%까지는 무첨가된 시료에 비하여 응결시간이 단축되어진 것을 알 수 있다. 그러나 염화칼륨이 10.0% 첨가시에는 약 8시간으로 크게 길어지는 것을 볼 수 있다. 종결의 경우에도 무첨가시에는 약 7시간정도에서 염화칼륨 3.0% 첨가시에는 약 5시간으로 짧아졌다가 5.0% 첨가시에는 약간 길어지고 10.0% 첨

가시에는 약 14시간으로 크게 길어지고 있다. 이는 앞의 수화열시험에서와 같이 염화칼륨 첨가량이 증가함에 따라 C₃S와 간극상의 수화가 촉진되어 5.0%까지는 유도기가 짧아지다가 10.0% 첨가시에는 전반적으로 칼슘실리케이트 수화반응이 지연되어 유도기가 다시 길어지는 것으로 사료된다. 시멘트 수화에서 유도기는 작업성의 확보라는 측면에서 매우 중요한 의미를 지니고 있기 때문에 염화칼륨에 의한 응결시간의 과도한 단축은 운반, 타설, 충전등이 불충분해질 우려가 있으므로 이러한 영향성을 줄일수 있는 수

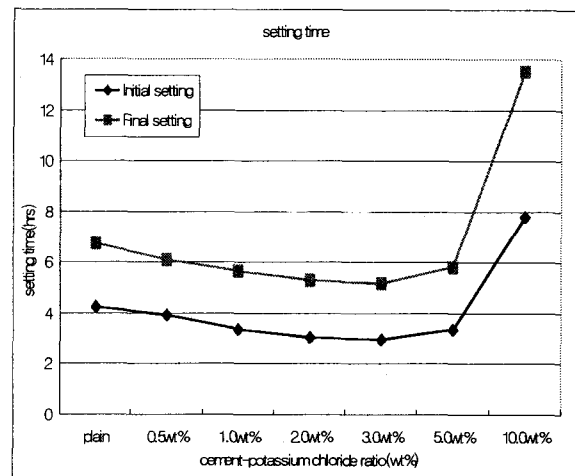


Fig. 4 Setting Time with Potassium Chloride

재슬래그나 플라이애쉬등과 같은 시멘트 혼합재의 검토와 혼화제의 종류등에 대한 영향성 검토가 필요하다고 사료된다.

3-3. Paste Flow

Fig.5는 염화칼륨 첨가량에 따른 Paste의 Flow 시험결과이다. 그림에서와 같이 염화칼륨 0.5% 첨가시에는 무첨가의 190mm에 비하여 큰 차이를 나타내지 않으나 이후 3.0% 첨가시에는 170mm로 크게 하락하고 5.0% 첨가시에는 3.0% 첨가시와 비슷하다가 10.0% 첨가시에는 160mm 이하로 다시 크게 하락하고 있다. 이는 앞위 수화열시험결과와 응결시간 시험결과와 마찬가지로 염화칼륨의 첨가량에 따라 초기에 수화가 촉진되어 Flow치가 감소하는 것으로 보인다. 그러나 수화열시험이나 응결시간 시험결과를 보면 10.0% 첨가시에는 Flow치가 상승하여야 하나 본 실험에서는 오히려 더욱 감소하는 경향을 나타내는데 이는 향후 규명해야 할 것으로 보인다.

3-4 길이변화

Fig.6은 염화칼륨을 0, 0.5, 1.0, 2.0% 첨가했을 때의 90시간까지의 길이변화 측정결과이다. 그림에서 초기에 염화칼륨무첨가 및 첨가 모두 급격한 수축을 한후에 시간의 경과와 함께 수화의

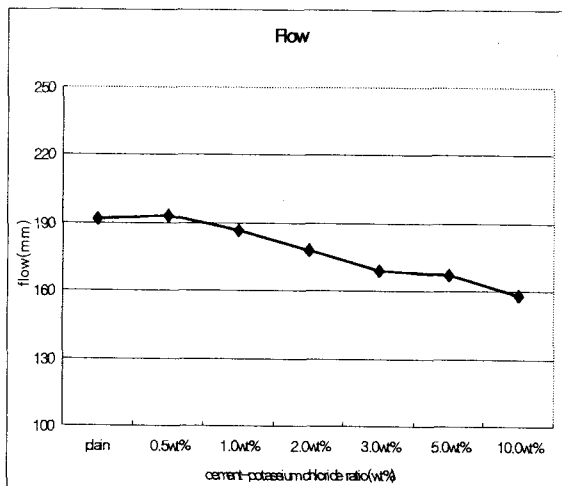


Fig.5 Paste Flow with potassium Chloride

진행에 따른 자기 수축이 완만하게 나타나고 있다. 그러나 이러한 초기의 급격한 수축은 염화칼륨을 첨가된 시료에서 무첨가된 시료에 비하여 매우 크게 나타나고 있다. 이러한 초기의 급격한 수축은 Bleeding에 의한 것으로 염화칼륨이 첨가되면 앞의 실험에서와 마찬가지로 수화가 촉진됨으로써 수화물의 증량이 크게되고 침강이 커짐으로써 일어나고 Fridel's salt($C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$)를 생성함으로써 Ettringite($C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$) 생성에 비하여 초기 수화에 필요한 물의 양이 작아지는 데서 기인하는 것으로 보인다. 그러나 염화칼륨에 의한 수축이 1.0% 첨가시가 2.0% 첨가시보다 커지는 것은 향후 규명할 과제이다.

따라서 염화칼륨의 첨가에 의해서 수축이 무첨가에 비하여 매우 크므로 수축보상을 위한 재료에 대한 연구검토가 필요하다고 사료된다.

3.5 수화물의 비표면적

Fig.7은 염화칼륨을 0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0% 첨가했을 때의 수화 10시간에서의 수화물의 비표면적 결과이다. 그림에서 보는것과 같이 염화칼륨 첨가량이 증가함에 따라 초기수화물의 비표면적도 커지고 있다. 이는 앞의 실험에서와 마찬가지로 염화칼륨 첨가량이 증대함에 따라 초기수화반응이 빨라져 초기수화물의 생성이 조밀해져 비표

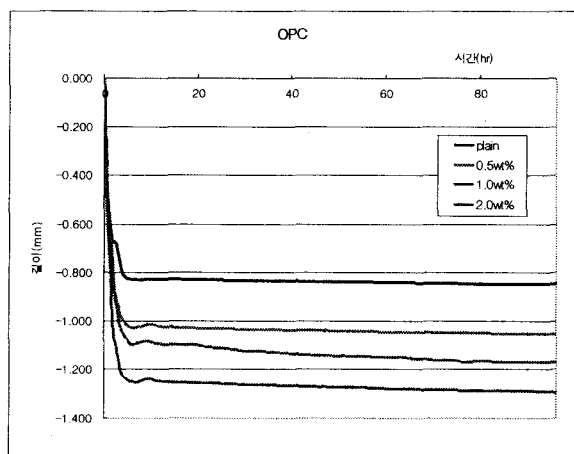


Fig. 6 Cement paste Length Change with Potassium Chloride

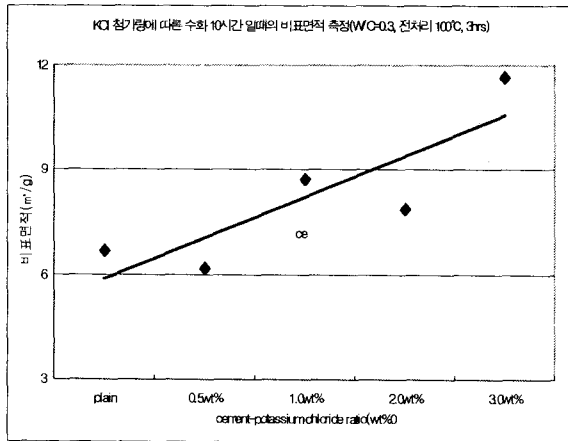


Fig.7 Surface Area of Cement Hydrate with Potassium Chloride

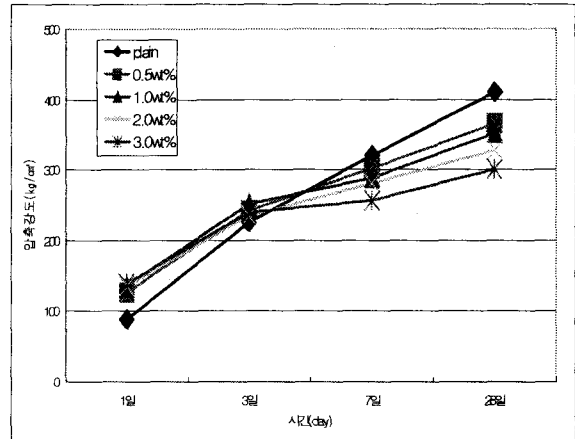


Fig.8 Compressive Strength with Potassium Chloride

면적이 증가하는 것으로 사료된다.

3.6 압축강도

Fig.8은 염화칼륨을 0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0% 첨가한 시멘트의 1일, 3일, 7일 및 28일 압축강도 측정결과이다. 그림에서와 같이 염화칼륨 첨가시는 무첨가에 비하여 1일, 3일 압축강도는 높은데 비하여 7일, 28일 압축강도는 오히려 무첨가 시멘트가 높다. 또한 염화칼륨 첨가량에 따른 압축강도에서도 1일에서는 염화칼륨 첨가량에 따라 0.5% 첨가시에는 126kg/cm²에서 3.0% 첨가시에는 139kg/cm²로 약간 상승하나 3일 압축강도에서는 242kg/cm²에서 239kg/cm²로 거의 비슷해지고 7일에서는 302kg/cm²에서 256kg/cm²로 28일 압축강도는 366kg/cm²에서 300kg/cm²로 첨가량이 증가함에 따라 크게 하락하고 있다. 이는 1일, 3일의 초기강도는 염화칼륨에 의한 수화촉진으로 압축강도가

상승하나 7일 이후의 후기강도의 하락은 초기에 급격한 수화물의 생성으로 수화물이 치밀하지 못하고 공극이 커지기 때문으로 사료된다. 또한 Imoto³⁾나 Nakamura²⁾등은 28일 수화물의 SEM 사진을 통해 무첨가의 경우 침상의 칼슘실리케이트상이 염화칼륨첨가시에는 단주상 또는 망목상의 구조로 변화면서 강도가 하락한다고 하였다.

4. 고찰

일반적으로 염소를 함유하는 수경성화합물은 Alinite와 Calcium Chloroaluminate를 들수 있다. Alinite는 보통 Alite의 산소위치에 염소가 치환되어 들어가고 MgO가 CaO의 위치에 Al₂O₃가 SiO₂ 위치에 치환된 화합물이다. Alinite는 연구자에 따라서 그 화학조성이 조금씩 다른데 Table 3에 화학조성을 나타내었다. 한편 Calcium

Table 3 Chemical composition of Alinite

Researcher	Chemical Composition
Ilyukhin et al ⁴⁾	Ca ₂₂ [(Si _{0.75} Al _{0.25})O ₄] ₈ O ₄ Cl ₂
M. Bikbaou ⁵⁾	Ca ₂₁ Mg[(Si _{0.75} Al _{0.25})O ₄] ₈ O ₄ Cl ₂
F.V. Lampe et al ⁶⁾	Ca _{19.8} Mg _{1.6} X _{0.6} [(Si _{0.85} Al _{0.15})O ₄] ₈ O _{3.8} Cl ₂
Tsuchida et al ⁷⁾	Ca ₂₀ MgFe _{0.6} [(Si _{0.75} Al _{0.18})O ₄] ₈ O ₃ Cl ₂

본 실험에서는 OPC에 염소를 첨가함으로써 에코시멘트에서 생성되는 Alinite나 Calcium Chloroaluminate와는 다른 Mechanism을 나타내었다. 즉 염화칼륨을 첨가함으로써 초기수화가 촉진되는데 이는 Alite의 초기수화물의 피막을 통하여 수산화물 이온과 염화물 이온의 상호확산작용뿐만 아니라 Aluminate의 수화에 의해 Frid다's salt의 생성에 의한 것으로 사료된다. 수화가 촉진됨에 따라 유도기가 짧아짐으로써 응결시간이 짧아지고 Flow가 하락하며 Bleeding에 의한 초기 수축이 커진다. 이러한 초기의 수화 촉진은 초기강도를 상승시키나 후기강도는 초기수화물의 급격한 생성으로 인해 초기 수화물층을 통한 물질이동이 방해되어 후기의 수화반응이 억제된 결과라고 사료된다.

5. 결 론

폐기물의 사용에 따른 시멘트의 품질 변동을 최소화하기 위하여 염화칼륨 첨가량에 따른 시멘트의 품질 특성을 검토한 결과는 다음과 같다.

- 1) 염화칼륨 5.0% 첨가까지는 수화가 촉진되어 유도기가 짧아짐으로써 수화발열 peak, 응결시간이 빨라지고 Flow가 낮아지나 10% 첨가 시에는 오히려 수화가 늦어지는 것으로 나타났다. 따라서 작업성 확보라는 측면에서 이에 대한 해결방안이 검토되어야 할 것이다.
- 2) 염화칼륨을 첨가하면 초기수화물의 증가에 따른 침강으로 Bleeding에 의한 초기 수축이

커지므로 수축 보상에 대한 검토가 필요할 것으로 보인다.

- 3) 염화칼륨 첨가량이 증가함에 따라 1일, 3일 압축강도는 상승하나 그 이후는 첨가량에 따라 크게 하락하므로 압축강도 하락을 최소화시키는 방안이 검토되어야 할 것으로 사료된다.

< 참 고 문 헌 >

1. S.Miyahara, A.nakamura, E.Sakai, M.Daimon, Cement Science and Concrete Technology, No.53, p58 - 62. 1999
2. A.Nakamura, E.Sakai, T.Kumata, Y.Ohba, The Chemical Society of Japan, p433 - 437. 1998
3. H.Imoto, E.sakai, A.Nakamura, M.Daimon, J. Soc. Mat. Sci., Japan, vol 50, No8, p807 - 811. 2001
4. V.V.Ilyukine, N.N.Nevesky, M.J.Bickbou, R.A.Howie, Nature, 269, 397.1997
5. F.V.Lampe, K.H.Jost, G.Reck, A.I.Boikova, Cement and Concrete Reseach, vol.16, No.4, p505 - 510. 1986
6. M.Bikbaou, 8th.International Congress on the Chemistry of Cement, vol.2, p352 - 357. 1986
7. Y.Tsuchida, M.Takehiro, JCA Proceeding of Cement and Concrete, No.49, p84 - 89.1996