

유리연마슬러지를 혼합한 모르타의 알카리-실리카 반응에 관한 고찰

이승헌* · 문영범 · 이원준 · 황해정 권우택 · 김수룡

<군산대 재료·화학공학부>

<요업기술원>

1. 서 론

산업 활동이 왕성해 짐에 따라 배출되는 산업폐기물이 증가하고 있고, 소비 증가로 인한 생활폐기물의 양도 큰 폭으로 증가하고 있는 추세이다. 쾌적하고 질 높은 생활환경을 보존하고 인류의 건강과 복지를 증진시키기 위해서 산업 활동 및 일상생활에 의한 공해를 방지하는 것이 중요하다. 따라서 선진국에서는 유해물질 확산을 엄격하게 규제하고 있고, 산업폐기물의 처리와 처분은 오늘날 가장 중요한 과제의 하나이다.

유리 생산은 대규모 장치산업인 동시에 높은 에너지 소비 산업이며, 제품생산 과정에서 다양한 종류의 폐기물이 발생되어 환경과 밀접한 관계가 있는 산업이다. 점차 환경에 관한 많은 제약들을 규정하려는 움직임이 일어나면서 선진국들은 보다 엄격한 환경규제를 설정하고, 이에 적합한 산업생산체제를 구축하여 경쟁력이 우위의 입장에서 다른 국가들에 대한 무역규제의 수단으로 활용하게 될 것이 예상된다.

유리 공장에서 발생하는 폐기물의 대부분은 고형폐기물로서 원료 분진류, 배기가스 집진기 분진류, 파 유리 등이 대부분을 이루고 있다. 또한 CRT(cathode ray tube) 유리 생산 회사에서는 모니터 및 텔레비존 CRT용 bulb 유리를 생산하고 있는데, panel과 funnel glass를 연마하는 과정에서 연마슬러지를 재활용하기 위해 다각도로 노력을 기울이고 있다. 그러나 유리연마슬러지는 상당량의 알카리를 함유하고 있기 때문에 건설자재로 활용하고자 할 때에는 알카

리-실리카 반응에 의한 유해 팽창이 발생할 수 있기 때문에 이에 대한 충분한 검토가 이루어져야 한다^{1,2)}.

알카리-실리카 반응은 포틀랜드 시멘트의 알카리와 골재내의 실리카 사이에 발생하는 화학적 작용으로 알카리-실리카 겔의 형성을 통한 팽창은 콘크리트에 팽창성 균열을 발생시키고 이로 인해 콘크리트의 콘크리트 강도와 사용기간을 감소시키는 원인이 된다³⁻⁵⁾. 따라서 본 연구에서는 국내에서 발생하는 유리연마슬러지의 종류와 혼합율에 따른 알카리-실리카 반응에 대한 검토를 하여 유리공업 부산물 활용에 따른 기초적인 자료를 제시하였다.

2. 실 험

2.1 실험 재료

본 실험에서 사용한 유리연마슬러지는 CRT 유리공장에서 panel glass와 funnel glass를 연마하는 과정에서 나오는 연마슬러지와 판유리의 면취 과정 중 발생하는 연마슬러지를 사용하였다. 연마슬러지는 건조기에서 110℃ 조건에서 함량이 될 때까지 건조시켜 수분을 제거하였으며 planetary mill에서 Blaine 값이 4000cm²/g까지 분쇄하였다. 분쇄한 연마슬러지의 특성을 조사하기 위하여 화학분석, 입도 분석, 형상관찰, 광물동정을 하였다. 시멘트는 비중 3.15인 보통 포틀랜드 시멘트를 사용하였으며, 알카리-실리카 반응 측정에 사용한 시약은 일급을 사용하였다.

2.2 알카리-실리카 반응시험

골재를 함유하고 있는 모르타나 콘크리트의 시편에 대한 알카리-실리카 반응시험은 많은 방법이 제시되었으나 본 실험에서는 광물학적인 방법, 화학적인 방법, 물리적인 방법 등 ASTM에서 제시한 방법을 시험하였다. ASTM에는 암석학적 시험방법(콘크리트용 골재의 암석학적 시험 방법, ASTM C 295), 화학적방법(골재의 알카리-실리카 반응 시험 방법, ASTM C 289), 모르타르 붕 방법(골재의 알카리-실리카 반응 시험 방법, ASTM C 227) 및 모르타르 붕 방법(골재의 알카리-실리카 반응성 신속시험방법, ASTM C 1260) 등이 있다.

알카리-실리카 반응의 많은 연구에도 불구하고, 콘크리트에서 알카리-실리카 반응에 대한 골재의 잠재적 팽창성을 결정하기 위한 만족할 만한 시험법은 발견되지 않은 상태이다. ASTM C 295의 암석학적 방법은 콘크리트용 골재를 채취하여, 규격에 제시되어 있는 반응성 광물의 종류와 양을 편광현미경, X선회절분석기 등을 사용하여 구하도록 되어 있어, 본 실험에서는 X선회절분석기를 이용하여 평가하였다. 이 시험방법은 그 결과를 가지고 무해나 유해를 판정하지는 않는다. ASTM C 289의 화학적인 방법은 골재 중에 함유되어 있는 반응성 실리카를 수산화나트륨용액과 고온에서 반응시켜 용해 실리카량과 알카리 농도 감소량을 구하여 골재의 잠재적 알카리 반응성을 판정하며, 판정은 무해, 잠재적 유해 및 유해로 나타낸다. ASTM C 227의 모르타르 붕 방법은 시험에 사용하는 골재를 소정의 입도로 체가름하고, 시멘트와 모래와의 비의 1 : 2.25의 모르타르 붕을 만들고 온도 38.7°C, 상대습도 100%의 조건에서 시멘트 중의 알카리와 반응성 실리카를 반응시켜 알카리-실리카 겔의 팽창에 의한 모르타르의 팽창율을 측정한다. 재령 6개월에서 팽창이 0.1% 또는 재령 3개월에서 0.05% 이상이면 잠재적 알카리-실리카 반응성이 있고, 그 이하이면 잠재적 유해의 가능성이 낮은 것으로 판단한다. ASTM C 1260은 신속하게 측정할 수 있는 방법으로 물/결합재 비 0.47과 모래/시멘트 비는 2.25로 각 배합하여 24시간 표준

양생과 24시간 80°C의 물에 저장한 후 80°C의 밀폐된 1N NaOH 수용액에 저장한 후 팽창율을 측정하였다.

2.3 페이스트 및 모르타르의 물리적 성질 측정

유리연마슬러지를 혼합한 페이스트에 대해서는 KS 측정방법에 의하여 표준주도와 응결시간을 측정하였으며, 모르타르에 대해서는 플로우 시험, 압축강도 및 길이변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 유리연마슬러지의 특성평가

본 실험에서 사용한 연마 슬러지는 TV 유리공장에서 배출하는 CRT 연마슬러지와 판유리 가공업체에서 배출하는 판유리 면취 과정에서 배출되는 연마슬러지를 사용하였다. CRT (Cathode Ray Tube) 유리 생산 회사에서는 모니터 및 텔레비전 CRT용 bulb 유리를 생산하고 있으며, panel과 funnel glass를 연마하는 과정에서 연마슬러지를 배출한다. Panel sludge는 monitor 앞면을 평활하게 연마하는 과정에서 나오는 슬러지로 원심분리기에서 탈수 후 배출된다. 최근에는 panel의 최종연마재로 사용되는 CeO_2 대신에 알루미늄을 사용함으로써 슬러지의 성분이 유리의 구성 성분과 동일하게 만들려는 시도가 추진되고 있다. 이렇게 만들어진 슬러지는 유리의 원료로 소량씩 사용할 수 가 있다. Funnel 슬러지는 monitor 뒷면 유리인 funnel을 연마하는 과정에서 나오는 슬러지로 Pb 성분을 함유하고 있기 때문에 환경오염의 우려가 있다. 판유리 가공업체는 판유리 원판을 가공해서 강화유리나 인테리어용 유리를 제조하는 업체로서 유리를 절단한 후 모서리 부분을 면취하는 과정에서 연마슬러지가 발생한다. 이들 연마슬러지는 연간 약 20-30톤 정도 발생하고 있으며 현재까지는 전량 폐기되고 있다. 이같이 유리를 가공하는 업체가 200여개 업체 이상이기 때문에 이들의 발생량을 모두 합치면 수천 톤의 양이 되므

Table 1. Chemical composition of glass abrasive sludges

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	Cl ⁻	Ig. loss
TV glass	59.10	11.70	0.30	1.32	1.40	2.25	2.13	0.20	0.00	6.70
Flat glass	66.90	1.14	0.16	7.38	3.82	0.28	9.49	0.18	0.06	*

로 적지 않은 양이 배출된다. 본 실험에 사용한 연마슬러지는 105°C, 24시간 건조하여 Blaine 4000 cm²/g 으로 분쇄한 분말을 사용하였다.

Table 1에 연마슬러지의 화학조성을 나타냈다. TV 유리 연마슬러지와 판유리 가공 연마슬러지는 화학조성에서 차이를 보이는데, 이것은 유리조성의 차이에 의한 것으로 보인다. TV 유리 연마슬러지 분말은 판유리 연마슬러지 분말에 비해 RO와 R₂O 성분의 양이 매우 적은 유리이므로, 슬러지 조성에서도 보듯이 TV 유리 연마슬러지는 판유리 연마슬러지보다 알카리 및 알카리토류 산화물의 양이 매우 적었다. 그리고 TV 유리 연마슬러지의 조성은 Al₂O₃ 성분의 양은 11.70%로 TV 유리 조성 1.14%보다 훨씬 많았다. 이것은 연마재로서 garnet를 사용하기 때문에 슬러지 성분에 연마재 구성 성분인 Al₂O₃ 성분이 포함되어 있어 판유리 연마슬러지보다 많은 것으로 생각된다. 강열감량은 TV 연마 슬러지는 6.70%로 상당히 큰 값을 나타냈으며, 응집제로서 고분자인 PAC(poly aluminum chloride)를 사용하기 때문에 강열감량이 큰 것으로 생각된다. 판유리 연마 슬러지는 시험 중에 용해가 발생하여 측정을 할 수가 없었다. 판유리 연마슬러지는 일반 판유리를 가공하면서 발생하는 슬러지이기 때문에 그 조성은 Table 1에서 보듯이 거의 일반 판유리와 동일한 soda-lime계 유리이다. 본 판유리 연마슬러지를 입수한 공장은 슬러리 상태를 약품의 사용 없이 필터 프레

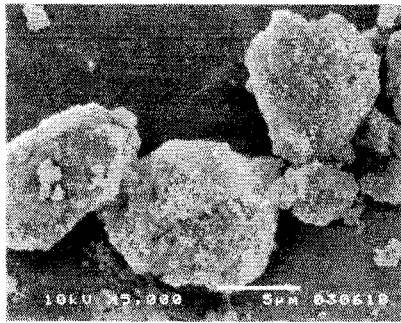
스를 이용해서 단순히 수분을 제거하는 공정을 이용하고 있으므로 판유리 조성과 슬러지의 조성은 거의 유사하다. 전체에서 모자라는 부분은 수분의 양으로 생각된다.

연마 슬러지의 물리적 성질을 Table 2에 나타냈다. 비중을 보면 TV 유리 슬러지는 2.96으로 TV 유리 2.6-2.7보다 큰 값을 나타냈다. 이것은 연마재로 사용된 garnet의 비중이 TV 유리보다 큰 값이기 때문에 비중이 증가한 것으로 생각된다. 판유리 연마 슬러지는 2.52의 값을 나타내어 판유리의 비중 2.50과 유사한 값을 나타냈다. 연마슬러지는 배출되는 과정에서 필터프레스로 수분을 제거하지만 어느 정도의 수분을 가지고 있다. 배출된 상태에서의 수분 함유량은 TV 유리 연마 슬러지는 35.0%, 판유리 연마슬러지는 29.2%를 나타냈다.

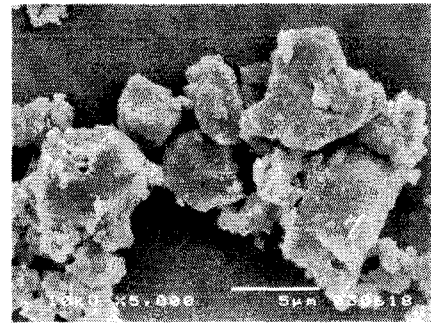
Fig. 1은 연마슬러지의 주사전자현미경 사진이다. TV 유리 연마슬러지는 표면이 거칠고 모서리가 둥근 형태를 취하고 있으나, 판유리 연마슬러지는 표면이 매끄럽고 각진 형태를 취하고 있다. 연마슬러지의 입도분포곡선을 Fig. 2에 나타냈다. 연마 슬러지는 자유수분을 다량으로 함유하고 있기 때문에 105°C에서 24시간 건조하고 Blaine 4000cm²/g으로 분쇄한 분말의 입도분포를 측정하였다. TV 유리 연마슬러지는 평균입경은 11.0µm이고, 0.5-100µm의 입도범위에서 균일한 입자크기 분포로 존재하였다. 판유리 연마슬러지는 평균입경이 8.8µm이고 입경분포 범위는

Table 2. Physical properties of glass abrasive sludge

	Specific gravity(g/cm ³)	Free water content(%)
TV glass	2.95	34.9
Flat glass	2.51	29.2



(a) TV glass abrasive sludge



(b) Flat glass abrasive sludge

Fig. 1. SEM image of glass abrasive sludges

1-100 μ m 정도로 bimodal 형태를 취하고 있다. Fig. 3은 연마슬러지의 XRD 결과이다. 유리질 특유의 halo가 나타나고 있으나, TV 유리 연마슬러지는 연마재인 garnet과 CeO₂의 피크가 보여 졌다.

3.2 모르터 붕 방법(축진법)에 의한 팽창특성 평가

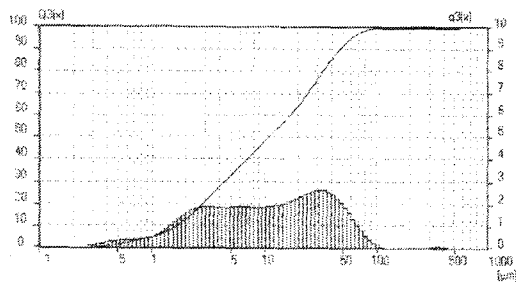
유리 부산물을 재활용하기 위한 시험으로 알카리-실리카 반응에 대한 영향을 평가하기 위하여 ASTM C 1260에 대한 평가를 실시하였다. 높은 알카리의 NaOH 수용액과 높은 온도의 시험조건 때문에 상대적으로 엄격한 조건이나 실제의 사용 조건과는 거리가 있다. 그러나 연구 시간의 단축과 엄격한 시험 조건이라는 측면에서 관심이 고조되고 있는 시험 방법이다. 팽창특성 곡선을 Fig. 4.과 Fig. 5.에 나타냈다.

ASTM C 1260에 의하면 시편 제조 후 16일 (1N NaOH 양생 14일)에서 팽창율에 대해 다음

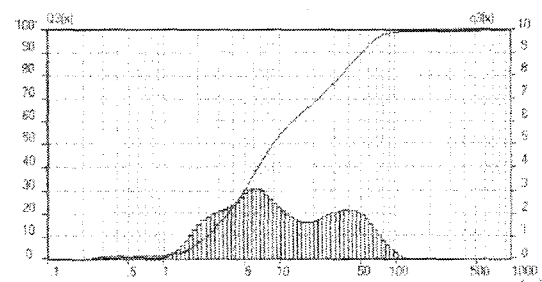
과 같은 평가를 내렸다.

- ① 0.10%보다 팽창이 작으면 대부분의 경우에 무해하다.
- ② 0.20%보다 팽창이 크면 잠재적으로 유해한 팽창을 나타낸다.
- ③ 0.10-0.20%사이의 팽창은 무해와 유해를 포함하고 있기 때문에 충분한 데이터를 가지고 평가해야 한다.

TV 유리 연마슬러지 5% 첨가 시 팽창율은 14일에서 0.05%, 30일에서 0.07% 정도로 매우 낮아 알카리-실리카 반응에 의한 팽창에 무해한 것으로 생각된다. 그러나 10% 첨가 시에는 상당량의 수축이 발생되어 14일에서 0.35%의 수축율을 나타냈으며 재령이 경과함에 따라 수축율은 감소하는 경향을 나타냈다. TV 연마슬러지 20%, 30% 첨가 시에는 몰드를 제거하지 않은 상태에서 수축으로 인한 균열이 발생하여 공시체를 제조 할 수 없었다. Fig. 5.에 도시한 판유리 연마슬러지의 팽창율을 보면 14일에서의 팽창율은 30%까지의 혼합율에서



(a) TV glass abrasive sludge



(b) Flat glass abrasive sludge

Fig. 2. Particle size distribution of glass abrasive sludge

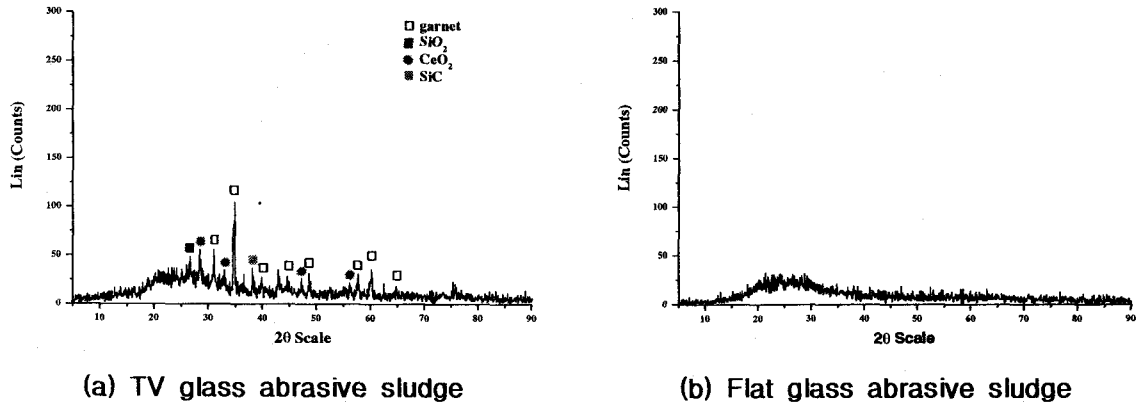


Fig. 3. XRD patterns of glass abrasive sludge

0.08% 미만을 나타냈다. 재령 30일에서는 5%, 10%, 20% 첨가시 0.1% 이상의 팽창을 나타내었다.

ASTM C 1260에 근거하여 판단할 때 TV 유리 연마슬러지는 5% 첨가 시는 무해한 것으로 판정할 수 있고, 그 이상의 첨가율에서는 수축현상이 심하게 발생하여 사용에는 주의가 필요한 것으로 나타났다. 판유리 연마슬러지는 30%까지의 첨가율에서 0.10% 미만의 팽창율을 나타냈다. 그러나 재령 30일에서 첨가율 5% 이상에서는 0.1% 이상의 팽창율을 나타내어, 첨가량이 5% 이상일 경우에는 좀더 세밀한 실험이 필요하다.

3.3 모르터 봉 방법(일반법)에 의한 팽창특성 평가

ASTM C 227의 의거하여 실험하였다. 이 방법은 재령 6개월에서 팽창율이 0.1% 또는 보조적으로 재령 3개월에서 0.05% 이상이면 잠재적 알카리-실리카 반응성이 있고, 그 이하이면 잠재적 유해의 가능성이 낮다는 것을 제시하고 있다. 그러나 이방법은 ASTM 1260에 비해 일반적으로 알카리-실리카반응에 관대한 것으로 평가되고 있고 물/시멘트 비는 ASTM 1260과 다르게 플로우 시험에 의해 결정한다.

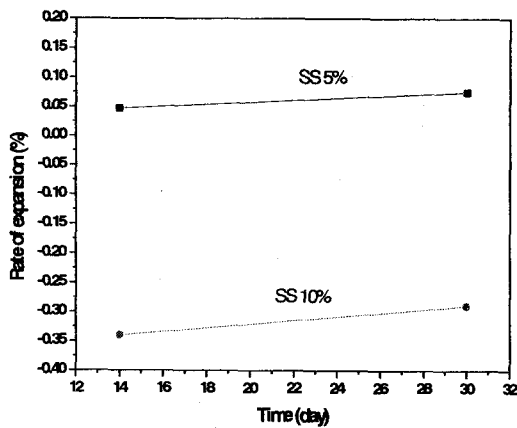


Fig. 4. Expansion time histories for mortar bars for TV glass abrasive sludge(ss)

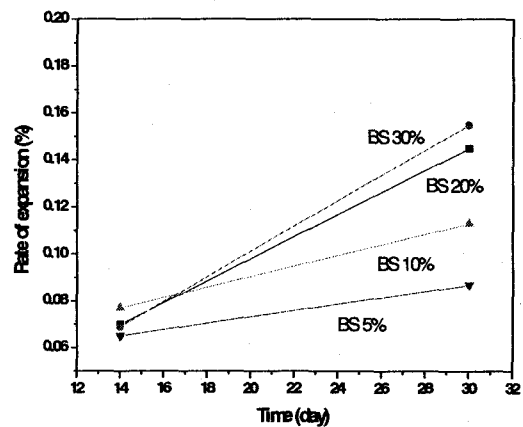


Fig. 5. Expansion time histories for mortar bars for flat glass abrasive sludge(BS)

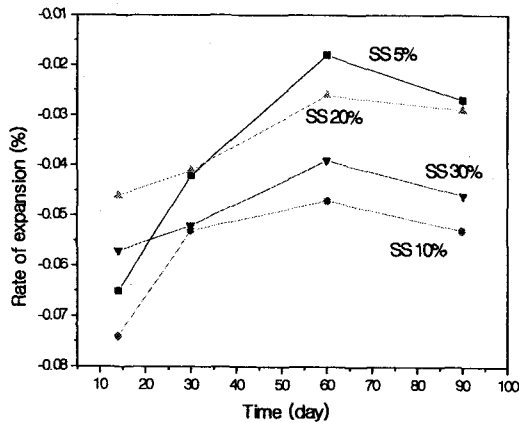


Fig. 6 Changes in length of TV glass abrasive sludge mortar bar

3.4 페이스트 및 모르타의 물리적 특성

유리산업 부산물의 시멘트 치환에 따른 표준 주도 변화를 Fig. 7에 나타냈다. 유리 연마슬러지의 혼합량이 증가할수록 주도는 증가하는 경향을 나타냈다. 증가폭은 무첨가에 비해 5% 첨가 시 0.1, 10% 첨가 시 0.2, 20% 첨가 시 0.3-0.4, 30% 첨가 시 0.5이었다. 그러나 유리질로 구성된 고로 슬래그, 플라이 애시는 시멘트에 치환 시 표준주도가 약간 감소하는 경향을 나타내나, 연마슬러지는 그러한 경향이 없었다. 응결시간

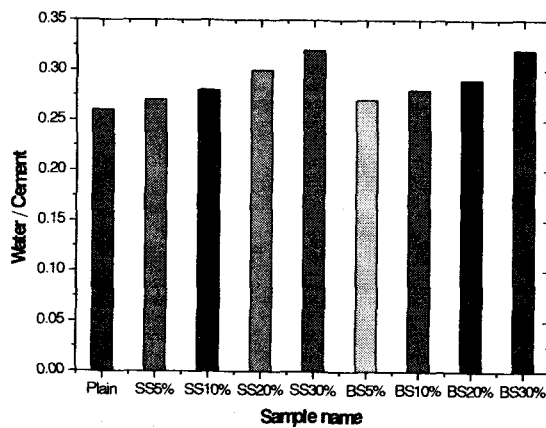


Fig. 7. Consistency of cement paste with glass abrasive sludge
(SS : TV glass abrasive sludge,
BS : Flat glass abrasive sludge)

측정 결과, 연마슬러지의 종류에 관계없이 응결 시간이 약간씩 지연되는 경향을 나타냈다. 유리 연마슬러지는 시멘트와 치환 시 시멘트에 비해 수화반응 속도가 늦으므로 응결시간이 지연되는 것으로 해석할 수 있다.

모르타의 플로우 시험결과를 Fig. 8에 나타냈다. 연마슬러지가 첨가되면 물량은 증가하는 경향을 나타냈으나, 첨가량에 따른 물량 변화는 TV 유리연마 슬러지 경우에는 약간 증가하는 경향이 있었으나 판유리 연마슬러지는 큰 변화는 없었다. 플로우 시험에 의해 구한 물/결합재 비를 이용하여 모르타의 압축강도를 구했고, 그 결과를 무혼합일 때와 비교하여 Table 3에 나타냈다. 압축강도는 유리 부산물 첨가에 따라 압축강도는 저하하는 현상을 나타냈다. 이것은 물량 증가에 따른 기공의 증가 등에 의한 영향으로 압축강도가 저하한 것으로 생각된다. TV 유리 연마 슬러지는 판유리 연마슬러지에 비해 강도의 저하 현상이 컸다. TV 유리연마 슬러지는 일정한 플로우를 유지하기 위해 첨가되는 물량이 커서, 이러한 현상이 반영되어 강도가 저하한 것으로 추측된다. 활성화 지수 평가(KS L 5405의 플라이 애쉬의 활성화 지수 평가 방법)에 의하면 28일 강도에서 강도비는 60 이상이 되어야 한다. 이 기준을 적용하면 TV 유리 연마슬

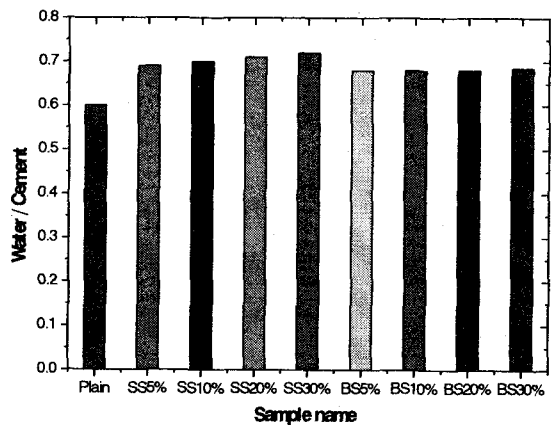


Fig. 8. Flow value of mortar with glass abrasive sludge
(SS : TV glass abrasive sludge,
BS : Flat glass abrasive sludge)

Table 3. Compressive strength ratio at 27 days

Sample	Ratio (%)
Plain	100
BS 5%	99.6
BS 10%	70.1
BS 20%	73.8
BS 30%	76.8
SS 5%	71.0
SS 10%	64.3
SS 20%	58.4
SS 30%	48.4

SS : TV glass abrasive sludge

BS : Flat glass abrasive sludge

러지를 20% 첨가 시에는 이 기준에 벗어나 강도 발현성에 문제가 된다.

4. 결 론

유리연마슬러지를 혼합한 모르터의 알카리-실리카 반응의 특성을 중심으로 고찰한 결과, 광물학적이나 화학조성으로 평가하여 보면 반응성 실리카(59-67%)와 R2O성분(4.3-9.8%)을 함유하고 있어 알카리-실리카 반응의 위험성이 있다. 그리고 모르터 붕 방법으로 평가하면 TV 유리연마슬러지는 5% 첨가 시는 무해한 것으로 판정할 수 있고, 그 이상의 첨가율에서는 수축현상이 심하게 발생하여 사용에는 주의가 필요한 것

으로 나타났다. 판유리 연마 슬러지는 30%까지의 첨가율에서 0.10% 미만의 팽창율을 나타냈다. 그러나 재령 30일에서 첨가율 5% 이상에서는 0.1% 이상의 팽창율을 나타내어, 첨가량이 5% 이상일 경우에는 좀더 세밀한 실험이 필요하다.

< 참고 문헌 >

1. 김병욱, "유리공업에서의 재활용 현황과 대책", 세라미스트, 제5권 5호, pp.19-23, 2002.
2. 추용식, 이종규, 김원기, 심광보, "유리연마슬러지를 사용한 단열골재 제조에 관한 연구", 한국폐기물학회지, 제20권 8호, pp.765-772, 2003.
3. 박승범, 임봉춘, 권혁준, "폐유리 골재를 혼입한 모르터의 알카리 실리카 반응에 관한 연구", 한국콘크리트학회지, 제13권 3호, pp. 213-220, 2001.
4. R. Helmuth, "Alkali aggregate reactivity: An overview of research", National Research Council, Strategic Highway Research Programm, SHRP-C-3342, 1993.
5. K. Asaga, K. Kanai, H. Kuga, S. Hirose, M. Daimon, "Hydratuion of portland cement in addition of waste bottle glass powder", Inorganic Materials, 제4권 9호, pp.423-430, 1997.