

순환자원을 활용한 비소성 무기결합재의 제조 및 활용기술

Manufacture and applications of Non-Sintered Inorganic Binder using Recycled Resources



윤성진*
Seong-Jin Yoon



문경주**
Kyong-Ju Mun



박원춘***
Won-Chun Park

1. 서언

해외 시멘트 업계에서는 오염물질 무배출 및 자원 재활용을 목표로 제로에미션(zero emission) 사업 및 환경사업을 적극적으로 진행하고 있으며, 또한 이를 활용한 고부가가치의 특수소재 및 혼화제 시장의 확대를 추진하고 있는 추세이다. 또한 폐기물을 이용한 에코시멘트, 고기능성 시멘트, 강도와 내구성이 뛰어난 시멘트의 개발을 시도하고 있다.

그러나, 국내에서는 산업부산물을 자극제로 활용한 무기결합재에 관한 연구는 아직 실용화 단계에서 답보상태에 있으며, 대학, 연구소 및 시멘트 업계를 중심으로 산업부산물 10~40%를 치환 사용하는 혼합시멘트에 관한 연구가 수행되어져 왔다. 그러나 실제 건설현장에서 사용되는 혼합시멘트의 수요는 선진국에 비하여 매우 저조한 실정이다. 일례로 고로슬래그 시멘트 등의 무기결합재는 보통 포틀랜드시멘트에 비하여 저열, 고강도, 고유동, 내산성, 염화물 침투 저항성 등이 우수한 성질을 갖고 있음에도

사용실적은 미비한 편이다. 이는 고로슬래그 시멘트가 보통포틀랜드시멘트에 비해 응결지연, 낮은 초기 강도 발현, 큰 건조수축량, 중성화 등의 성상 등을 가지고 있기 때문이다. 그러나 적절한 자극제를 선택하여 고로슬래그의 반응성을 향상시킨다면 대량 활용이 가능하고, 더욱이 자극제로 산업부산물 및 산업폐기물을 적절히 사용한다면 성능개선 및 경제성 확보가 가능하다. 또한, 고로슬래그와 순환자원을 활용한다면 클링커 생산에 필요한 석회석 등의 광물자원 고갈을 방지하고, 클링커 제조에 소모되는 연료/동력을 절약 할 수 있다. 더 나아가서는 석회석 채광 및 운송에 따른 비산분진, 진동, 소음 등 환경부하를 줄일 수 있으며 석회석 채굴에 따른 산림자원의 훼손 방지에도 도움을 줄 것으로 생각된다. 또한, 산업폐기물의 매립에 따르는 환경적, 경제적 부하를 감소시킬 수 있다. 이러한 배경을 바탕으로 환경부하를 큰 폭으로 감소시킬 수 있는 무기계 비소성 시멘트의 개발 및 이를 건설재료로 활용하기 위한 방안을 기술하고자 한다.

2. 메카니즘 및 제조과정

이산화탄소 무배출형 Cement Zero 비소성 무기결합재는 고로슬래그, 폐석고, 폐석회를 주원료로 하여 혼합·분쇄과정으로 제조되는 클링커 무(無)함유 무기결합재이다.

고로슬래그는 물과 접촉하게 되면 슬래그 입자 표면에 불투수성 산성피막이 형성되어 수화반응이 진행되지 않지

* (주) CMD기술단, 공학박사
Construction Materials Doctors Group Co., Ltd.
E-mail : jimiyoon9@gmail.com

** (주) CMD기술단, 공학박사
Construction Materials Doctors Group Co., Ltd.

*** (주) CMD기술단, 공학박사
Construction Materials Doctors Group Co., Ltd.

만 강알칼리 혹은 황산염과 같은 자극제에 의한 수화반응으로 경화특성을 지닌다. 이러한 수화특성은 비결정질 입자의 불규칙적 3차원 쇄상(鎖狀)결합이 절단되면서 망상구조체 내부에 포위되어 있던 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} 등의 수식이온들이 용출되어 시멘트와 같은 경화특성을 지니게 된다. 고로슬래그의 수화반응 속도는 자극제의 종류에 따라 차이를 나타내며 생성되는 수화물의 종류·구조·세공분포도 다르게 나타남으로 고로슬래그를 활용한 무기결합재의 강도 발현 정상 및 기타 물성을 고려한다면 자극제의 선택은 매우 중요하다.

또한, 폐석고는 비료공장에서 인산제조 시 발생되며 pH 2~3의 매우 강산성 물질로, 연간 약 235만톤씩 배출되고 있으나, 경제적 가치를 가지지 못하고 있으며, 재활용방안이 없어 현재 단순 적치 상태에 있다. 이러한 폐석고는 85%이상이 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 로 구성되어 있어 중화처리 후 황산염 자극제로서 활용이 가능하다.

폐석회는 소다공장을 비롯한 화학공장, 폐수처리장, 제철소 등에서 부산물로 발생하는 무기성 슬러지로서 pH가 약 12.0~12.2의 알칼리성 물질로, 국내에서 연간 약 20만톤 정도 배출되고 있다. 폐석회는 적당한 처리방안이 없어 거의 재활용되지 못하고 있으며 300만톤 정도가 단순 적치되어 있다. 이러한 폐석회는 $CaCO_3$, $Ca(OH)_2$, $CaCl_2$ 가 주 성분으로 전처리 후 알칼리 자극제 및 충전제로서 활용이 가능하다.

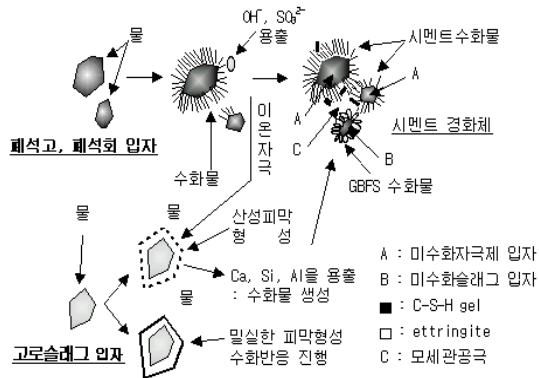


그림 1. 비소성 무기결합재의 수화반응 모식도

이산화탄소 무배출형 Cement Zero 비소성 시멘트는 이러한 순환자원을 활용하여 원료분쇄, 입자분급, 계량·혼합의 공정만으로 제조가 가능하며, 고온의 소성과정이 필요 없기 때문에 CO_2 의 배출이 없다.

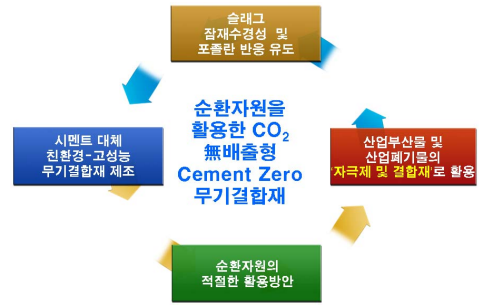


그림 2. 비소성 무기결합재의 개념도

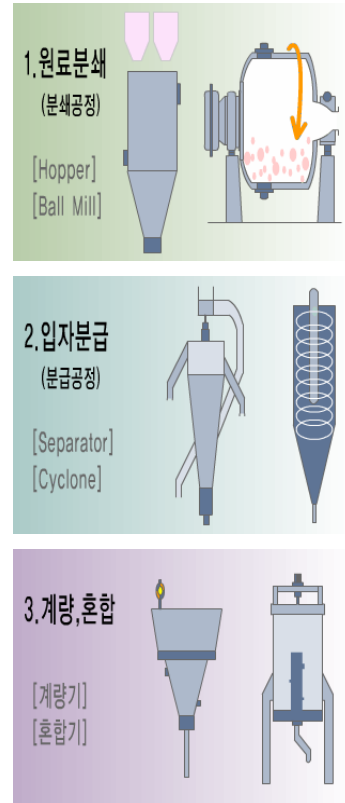


그림 3. 비소성 무기결합재의 제조공정

3. 특징

이산화탄소 무배출형 Cement Zero 비소성 시멘트는 20~60Mpa 범위의 압축강도를 발현할 수 있으며, 비표면적 $8,000cm^2/g$ 이상으로 초미립화시켜 활성도를 키울 경우에는 100MPa 이상의 강도발현도 가능하다. 또한, 경화체는 C-S-H겔 구조의 치밀한 생성으로 인한 고강도화로 수밀성 확보가 용이하고 수화반응시 $Ca(OH)_2$ 성분을 거의 생성하지 않음에 따라, 동결융해저항성, 내화학적, 저수축성 등이 향상되므로 우수한 내구성 확보가 가능하다. 콘크리트 2차 제품 적용시, 기존 시멘트와 비교하여 낮은 pH특

성을 갖고 있어 수생 식생물의 생태환경에 적합한 환경을 제공할 수 있고, 제품제조 설비에도 응용이 가능하다.

표 1에 이산화탄소 무배출형 Cement Zero 비소성 시멘트의 특징을 정리하였다.

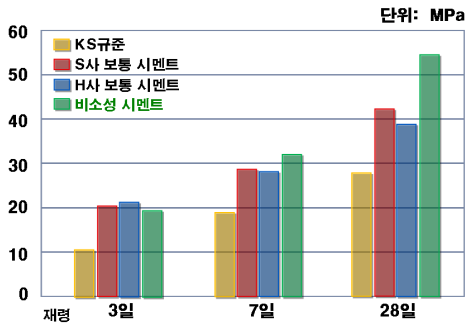


그림 4. 비소성 무기결합재의 재령별 강도

표 1. 비소성 무기결합재의 특징

정량적 평가항목	비소성 무기결합재
시멘트 사용여부	0%
활성화 원재료 종류	고로슬래그, 화력발전소 석탄재, 제지슬러지 소각재, 열병합 발전소 소각재등
자극제 종류	페석고, 페석회, 소석회 등
압축강도(28일)	60~100MPa
내화확성	포틀랜드 시멘트 대비 200% 이상 발휘
중금속 고정화 능력	포틀랜드 시멘트 대비 200% 이상 발휘
pH	9~11(토양 및 유·무기성 슬러지 고화용으로 적합)
내해수성	포틀랜드 시멘트 대비 150% 이상 발휘
기술개발완료시기	2009년도

4. 적용분야

4.1 콘크리트 2차 제품

이산화탄소 무배출형 Cement Zero 비소성 시멘트는 기존의 시멘트에 비해 백색도와 유동성, 강도 등이 우수하고 수화열, pH, 건조수축이 현저히 낮은 장점을 살려 토목용 매스 콘크리트, 저알칼리 시멘트, 무수축 시멘트 등 특수 시멘트로의 활용과 내약품성이 요구되는 지하 또는 해양 항만 구조물, 콘크리트 성형 2차제품 등으로 활용이 가능하다. 비소성 무기결합재의 특성을 살려 응용성을 간단히 정리하면 표 2와 같은 다양한 용도를 가진 고기능성 콘크리트의 제조가 가능하다.

리트의 제조가 가능하다.

표 2. 비소성 무기결합재의 특징을 살린 콘크리트의 주요 용도

특징	주요 용도
① 저알칼리성	식생형 블록 및 인공어초, 하수슬러지 고화재 등
② 백색도	인공스톤, 깔라 블록
③ 저발열	Mass 콘크리트 (댐 및 대형건축물 기초 등)
④ 장기강도 강도 대	건축물의 내구성 향상, 단위시멘트량 저감
⑤ 건조수축 小	지반주입재, 초기균열 억제, 구조물의 내구성 증대
⑥ 고강도	고층 RC 구조물, 지반고화재
⑦ 수밀성 대	지하구조물, 해중·수중 구조물 등
⑧ 염분차단성 대	해안 건축물, 해상·해중 구조물 등
⑨ 내해수성 대	해상·해중 구조물 등
⑩ 내약품성 대	화학공장 건축물, 온천지 건축물, 산성비 대책, 폐기물 고화재, 오폐수 처리시설물 등
⑪ 알칼리 골재 반응 억제	구조물의 고내구성 화



그림 5. 비소성 무기결합재를 적용한 콘크리트 2차 제품

4.2 고화재 (슬러지 고화재)

기존의 하수슬러지 고화재는 생석회, 시멘트 등의 강알칼리성 재료가 주로 사용되었으나, 냄새 및 재슬러리화의 문제점을 갖고 있으며, 이를 보완하기 위해 고가의 황산 및 황산철 등의 산성재료를 추가 투입하여 암모니아 발생

을 저감시켰으나, 원재료의 가격 상승으로 경제성 면에서 문제가 되어왔다. 이러한 결함을 장치의 건조 및 양생으로 문제의 해결 및 보완을 시도하였으나, 고비용을 유발하는 구조로 가열양생 플랜트의 원활한 가동에 어려움이 있다.



사진 1. 비소성 무기결합재를 적용한 슬러지 고화물

이러한 문제점을 해결함과 동시에 기존 시멘트 및 생석회를 활용한 슬러지 고화재를 대체하고자, 이산화탄소 무배출형 Cement Zero 비소성 시멘트의 제조 기술을 적용한 저가의 분말형 고화재를 제조하여 적용하였다.

기존 생석회 및 시멘트 사용 대비 pH를 낮추어 강알칼리일 경우에 발생하는 암모니아 반응에 따른 악취의 방출을 낮추고 암모니아를 흡착할 수 있는 기능을 가진 재료를 첨가함으로써 암모니아 방출 문제 해결하여 매립장 주변지역 민원피해를 크게 감소시킬 수 있다. 또한, 유해중금속을 흡착하는 기능의 제품을 첨가하여 중금속의 용출을 최소화하였고, 특히 고함수 유기성 슬러지와와의 반응성을 향상시켜 혼합 초기부터 함수율의 저감효과가 있다.

4.3 지반재료

하수슬러지 고화처리 뿐만 아니라 고함수토 및 무기성 슬러지 등의 고화처리에도 매우 적합하며 고함수 연약지반개량, 준설토 및 폐기물 고형화 등 광범위하게 사용할

수 있다. 저알칼리성 및 내화학적, 내해수성의 특성을 활용하여, 고함수 슬러지 고화재 외에 말뚝 관입용, 지하수의 유동 및 침출수의 유출을 방지하기 위한 차수용, 연약한 지반 보강용, 공동을 충전하거나 뒷채움을 위한 저장도 기포혼합 고화재 등 지반재료로도 적용이 가능하다. 또한 향후 하천, 농로, 해안 간척지 등의 연약지반의 고화 및 터널 그라우팅, 하수관, 전기배선관 등 다양한 구조물의 뒷채움재 등으로의 용도확대가 가능하다.

5. 기대효과

다중낙하 분급기술에 의해 슬래그 미분말, 석탄재, 연소재 등의 활성도를 키워줌으로써 순환자원의 활용도를 크게 높이고 포틀랜드 시멘트 생산량 절감에 의한 이산화탄소 배출량을 감소시킬 수 있어 건설산업에서의 환경부하를 크게 감소시킬 수 있다.

기존 시멘트 및 생석회를 대체하기 위해 기존의 재료를 단순 혼합/가공하는 수준에서 벗어나 순환자원을 활용하여 각각의 특성을 가진 원료를 공정처리를 통해 가공하고 최적비율로 조합하여 고기능성 소재로 개발하는 단계로 진보가 기대된다. 즉, 순환자원을 복합적으로 사용하고 단순한 물리적 치환이 아닌 이들의 화학적 결합을 유도하였기 때문에 다양한 방면으로 적용성의 확대가 기대된다.

또한, 비소성 무기결합재의 활용으로 지반재료인 천연무수석고, 칼슘설퍼알루미네이트(CSA), 칼슘알루미네이트시멘트(CAC) 등의 수입대체가 가능하고, 최근 지반공사에 적용이 확대되는 시멘트계 무기질 지반고화재의 가격을 낮추어, 제품의 대중화에 기여할 뿐만 아니라, 외화절감 효과 및 장기적으로는 수출에 의한 외화획득도 기대된다. 비소성 무기결합재는 국가의 “저탄소 녹색성장”에 기여할 뿐만 아니라 국제 환경규제에 적극 대응하고, 친환경 건설에 일조할 것이다.