

슬래그미분말을 주성분으로 한 2차 제품용 친환경·저탄소 시멘트 결합재의 개발

Development of Enviromental Friendly and Low Carbon Cement Binder for
Secondary Product Adopting Blast Furance Slag



조한정 Han-Jeong, Cho
아세아시멘트(주)
기술연구소 실장
E-mail : chojh@asiacement.co.kr



김영구 Young-Goo, Kim
아세아시멘트(주)
기술연구소 제품연구 파트장
E-mail : yayo@asiacement.co.kr



김시리 Si-Ri, Kim
아세아시멘트(주)
기술연구소 제품연구 파트원
E-mail : kimsr@asiacement.co.kr



황인성 Yin-Seong, Hwang
아세아시멘트(주)
연구개발팀 차장
E-mail : hwangys@asiacement.co.kr

1. 서론

1.1 기술의 개요

최근 우리나라를 비롯한 전 세계적으로 온실가스 삭감 목표가 설정되어지고, 모든 분야에서 환경에 대한 배려의 중요성이 증가하고 있으며, 시멘트 산업을 비롯한 모든 산업이 저탄소 기술개발에 대하여 활발히 대응하고 있다. 이 중 시멘트 2차 제품의 경우 조기 제품성능 확보를 위한 증기양생 및 오토클레이브 양생을 실시하고 있으며, 이러한 양생과정 중 많은 양의 CO₂가 발생하여 탄소배출량이 많은 산업으로 분류되고 있고, 또한 2차 제품에 사용되는 결합재의 경우 대부분 시멘트 중심으로 제품을 생산하고 있는 실정이다.

한편, 시멘트 산업에서의 저탄소 기술은 크게 클링커 저감기술(혼합시멘트), 대체연료 사용의 최적 저감기술 적용으로 구분할 수 있으며, 클링커 저감기술의 대표적인 예가 고로슬래그 등을 사용한 시멘트 결합재이다. 이러한 고로슬래그는 시멘트 산업뿐만 아니라 건설산업 분야에서도 산업부산물인 슬래그미분말의 효율적 활용 측면에서 저시멘트, 무시멘트 등 친환경·저탄소 시멘트결합재에 대한 다양한 연구가 활발히 진행되고 있다.

따라서 본고에서는 향후 친환경 저탄소 시멘트 결합재에 대한 고객의 요구에 대응할 수 있도록, 슬래그미분말을 주성분으로 사용한 시멘트 2차 제품용 친환경 저탄소 시멘트 결합재 개발을 목표로, 고로슬래그를 기본으로 여기에 각종 자극제의 치환율 변화에 따른 최적비율을 결정하고, 배합 및 양생조건에 따른 강도 특성을 검토하였다.

1.2 기술내용

금년에 개발한 친환경 2차 제품용 저탄소 시멘트 결합재는 고강도 PHC 파일 등과 같이 고강도를 필요로 하는 2차 제품보다는 친환경 생태블록, 예코블록, 소일블록 등 저강도 2차 제품을 대상으로 슬래그미분말을 주성분으로 하여 개발한 것이다.

따라서, 친환경 시멘트 2차 제품에 필요한 최소한의 강도발현을 얻을 수 있는 저탄소 시멘트 결합재의 최적 배합비율 도출을 목적으로, 슬래그미분말 100% 사용을 기준(Plain)으로 자극제로 생석회(CaO) 및 Na₂SO₄의 적정 치환율 결정을 위한 검토를 실시하여 최적의 치환율을 결정 후, 적정 자극제의 치환율에 따른 물성검토를 통하여 친환경·저탄소 시멘트결합재의 최적비율을 결정하였다. 또한, 결정된 최적 비율의 시멘트 결합재에 대하여 W/C 및 양생온도 변화에 따른 물성 검토를 통하여 2차 제품의 요구강도 및 양생온도 등 제품공정에 따라 적절히 대응할 수 있는 친환경 2차 제품용 저탄소 시멘트 결합재 기술이다.

2. 슬래그미분말의 수화

포틀랜드 시멘트 클링커 광물은 물과 접촉하면 수화반응을 일으켜 경화한다.

고로슬래그 미분말은 물과 접촉하더라도 수경성을 나타내지는 않지만 알칼리 자극제로서 소량의 소석회 등이 존재하면 현저한 수경성을 나타낸다. 이러한 현상을 잠재수경성이라 하는데 사전적 의미로 '겉으로 드러나지 않고 속에 잠겨 있거나 숨어 있음'으로 되어 있다. 즉 역으로 말하면 어떠한 자극(조건)이 있으면 숨어있던 특성이 바깥으로 드러난다는 것이다. 고로슬래그의 경우 자극조건은 알칼리성 분위기로써 이러한 조건을 만들어주는 물질이 알칼리 자극제이다.

고로슬래그 미분말은 pH 12 이상의 수산화칼슘 포화용액 중에 놓아두면, 알루미늄 규산염의 쇠사슬 결합이 절단되어 수화가 시작되고, 천천히 칼슘이온이 소비된다.

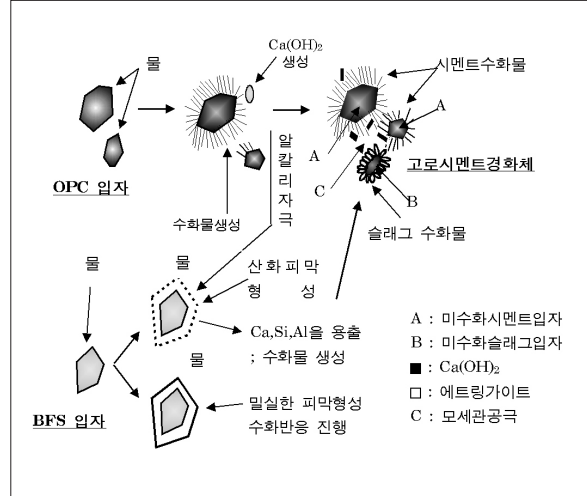


그림 1. 고로슬래그미분말의 수화반응 모식도

그러나 Ca(OH)₂의 보급을 중단하고, 어느 농도 이하의 알칼리량이 되면 반응은 정지한다.

슬래그가 물과 접촉하면 슬래그 입자 표면에 치밀한 불투성의 산성피막이 생기기 때문에 반응을 이어가기 위해서는 강알칼리에 의한 피막의 파괴가 필요하다.

〈그림 1〉은 일반적인 고로슬래그 시멘트의 수화반응에 대한 모식도이다. 일단 수화반응이 시작되면 고로슬래그는 내부에서 용출되는 알칼리 성분에 의해 높은 pH의 지속이 가능하게 되고, 이 이상의 알칼리 자극제는 불필요하기 때문에 알칼리 자극제의 양은 초기 수화반응을 일으킬 수 있는 정도만 필요하며, 이후의 반응은 고로슬래그 미분말 속에 함유되어 있는 CaO와 SiO₂가 용출하여 지속적인 수화반응을 하여 CaO-SiO₂-H₂O계의 수화물을 형성하게 되는 것이다.

따라서 이와 같은 수화진행 메커니즘으로 인해 고로슬래그 미분말의 잠재수경성은 OPC의 수화반응보다 수화진행속도가 지연되게 되고, 고로슬래그 미분말 혼입 경화체의 초기강도 지연을 가져오게 된다.

〈그림 2〉는 각종 자극제에 의한 슬래그미분말의 반응수량 변화를 나타낸 것으로, Ca(OH)₂의 경우 첨가량 10wt% 이상에서는 거의 증가하지 않았고, 10wt% 이하에서도 큰 변화는 없는 것으로 나타나 첨가량의 의존성이

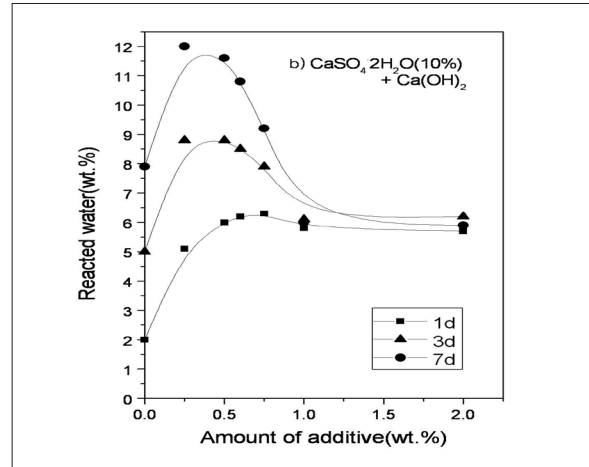
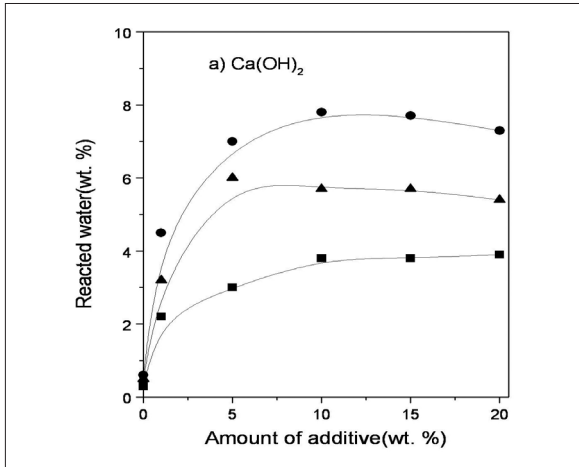


그림 2. 각종 자극제에 의한 슬래그미분말의 반응수량 변화

적은 것을 알 수 있는 반면, 한편 CaSO₄ 10% 첨가한 것에 알칼리 자극제로써 Ca(OH)₂를 첨가한 경우에는 극대점이 존재하는 것을 알 수 있다.

3. 친환경·저탄소 시멘트 결합재의 개발

3.1 자극제 종류별 적정 치환율 검토

〈그림 3〉은 슬래그미분말의 자극제로 대표적인 강알칼리성 재료인 OPC 치환에 따른 유동성과 압축강도를 나타낸 것이다.

먼저, 슬래그미분말을 100% 사용한 플레인의 유동성은 몰탈 플로가 219mm로 양호하게 나타났고, 자극제로 OPC를 치환한 경우 다소 저하하였는데, 이는 시멘트의 수화반응에 의한 것으로, 전체적으로는 자극제로 OPC 치환에 따른 유동성의 큰 차이가 없는 것으로 사료된다.

또한 슬래그미분말을 100% 사용한 플레인의 압축강도는 슬래그미분말 자체의 알칼리에 의한 잠재수경성 반응으로 어느정도 강도발현이 되는 것을 확인할 수 있었고, 자극제로 OPC를 치환한 경우 OPC 치환량 증가 및 재령 경과에 따라 비례적으로 압축강도가 증진하는 것을 확인할 수 있었다.

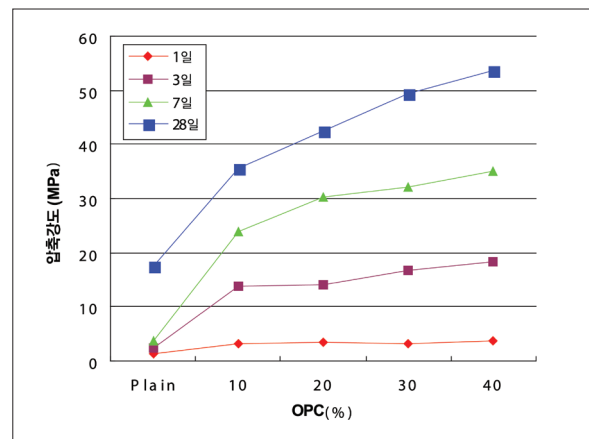
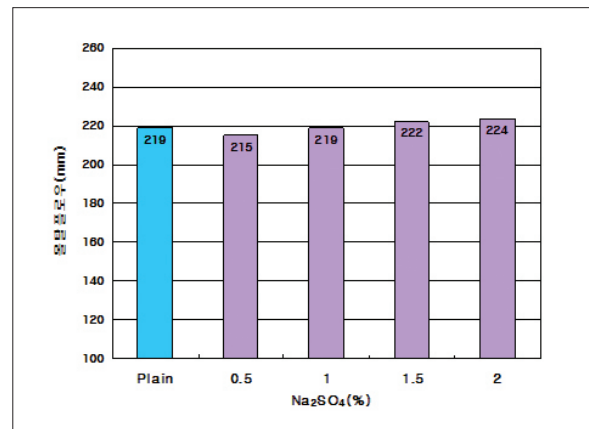


그림 3. OPC 치환에 따른 유동성 및 압축강도

따라서, 친환경·저탄소 시멘트결합재에 사용하는 OPC 자극제의 적정 치환량은 슬래그미분말의 충분한 자극제 역할에 의한 강도증진 및 저탄소 측면을 고려하여 20% 이 내가 적정하다고 판단하였다.

〈그림 4〉는 자극제로 생석회 치환에 따른 유동성과 압축강도를 나타낸 것이다. 생석회 치환에 따른 유동성은 생석회 치환량이 증가함에 따라 플로우가 저하하는 경향으로 나타났는데, 이는 생석회 치환에 따라 물과의 반응으로 인해 플로우가 저하한 것으로 판단된다.

또한, 생석회 치환에 따른 압축강도는 치환율 15%까지 증가하는 경향이나 그 이후는 감소하는 것으로 나타났다. 따라서, 친환경·저탄소 시멘트결합재에 사용하는 생석회

의 적정 치환량은 강도 및 유동성 측면을 고려하여 10% 이내가 적정한 것으로 사료된다.

〈그림 5〉는 자극제로 Na_2SO_4 치환에 따른 유동성과 압축강도를 나타낸 것이다. Na_2SO_4 치환에 따른 유동성은 치환량이 증가함에 따라 플로우가 플레인 대비 다소 증가하는 경향이나 큰 차이는 아닌 것으로 판단된다.

Na_2SO_4 치환에 따른 압축강도는 재령경과에 따라 전체적으로 증가하는 경향이나 OPC 및 생석회와 비교하여 강도증진 효과가 미비한 것으로 판단된다. 단, Na_2SO_4 치환율 0.5%의 1일 재령에서는 초기강도 증진 효과가 상대적으로 양호한 것으로 나타났다.

따라서, 친환경·저탄소 시멘트결합재에 사용하는

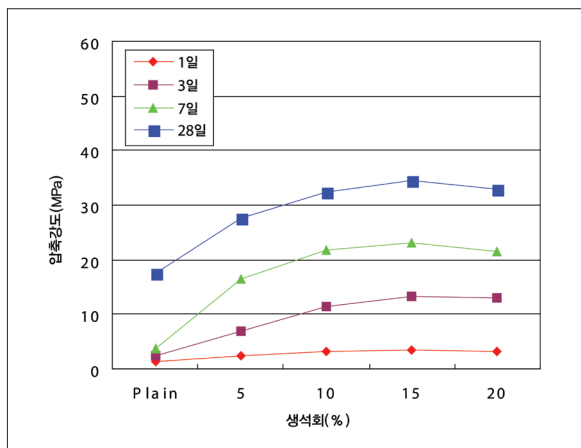
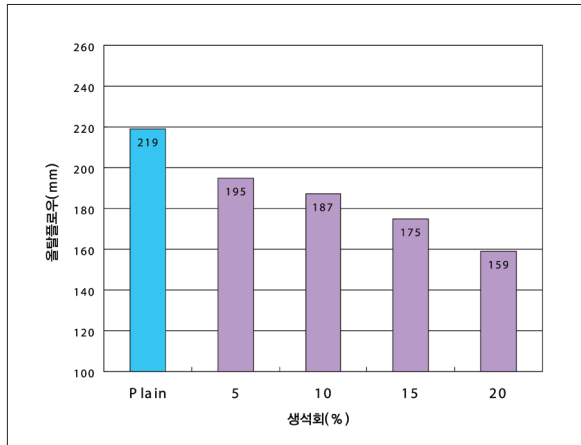


그림 4. 생석회 치환에 따른 유동성 및 압축강도

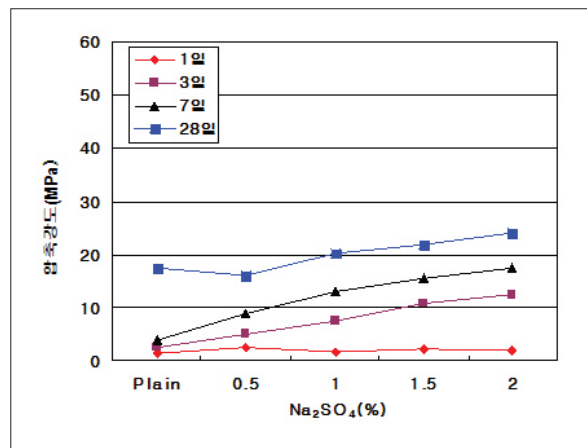
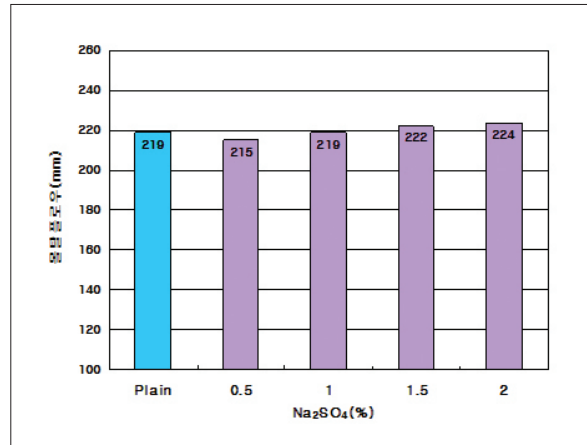


그림 5. Na_2SO_4 치환에 따른 유동성 및 압축강도

Na₂SO₄의 적정 치환량은 초기강도 측면 및 이전 연구결과를 토대로 1% 이상 사용시 후기강도 저하와 백화발생 등을 고려하여 1.0% 이내가 적절한 것으로 사료된다.

이상을 종합하면, 친환경·저탄소 시멘트결합재에 사용하는 자극제 종류별 적정 치환량은 본 연구범위 내에서 OPC의 경우 20% 이내, 생석회의 경우 10% 이내, Na₂SO₄의 경우 1.0% 이내가 적절한 것으로 판단하였다.

3.2 최적비율 검토

자극제 종류별 적정 치환율에 따른 물성검토를 통하여 친환경·저탄소 시멘트 결합재의 최적비율을 결정하고자

실시한 것으로, <그림 6>은 OPC 20%에 대하여 자극제로 생석회와 Na₂SO₄의 단독 및 복합치환에 따른 유동성을 나타낸 것이고, <그림 7>은 압축강도를 나타낸 것이다.

먼저, OPC 20%에 대하여 자극제 단독치환에 따른 유동성은 이전과 마찬가지로 생석회 치환에 따라 감소, Na₂SO₄ 치환에 따라 증가하는 경향이나 전체적으로는 큰 차이가 없는 것으로 판단되고, 복합치환에 따른 유동성은 생석회 치환시 플로우가 다소 저하하나, 생석회+Na₂SO₄ 0.5%와 비교하여 생석회+Na₂SO₄ 1%가 다소 증가하는 것으로 나타났다.

한편, OPC 20%에 대하여 자극제 단독치환에 따른 압축강도는 Na₂SO₄가 생석회보다 초기강도 증진에 더 효과적

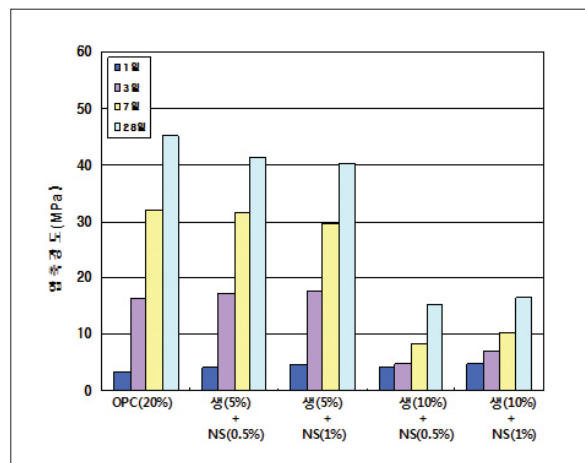
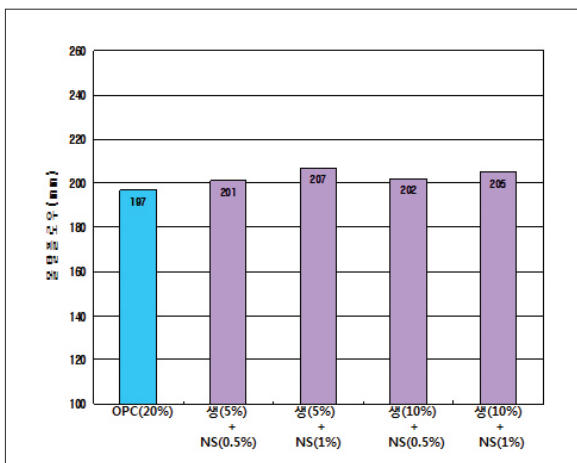
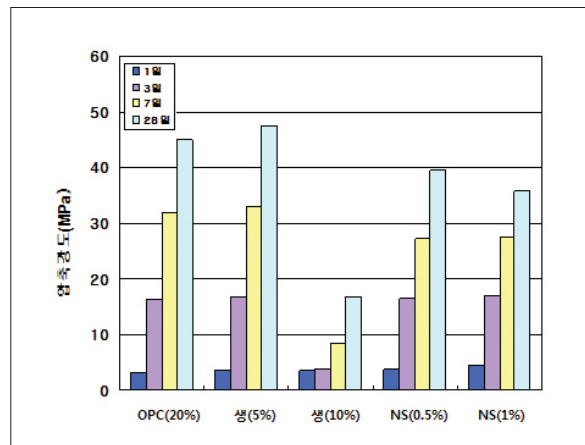
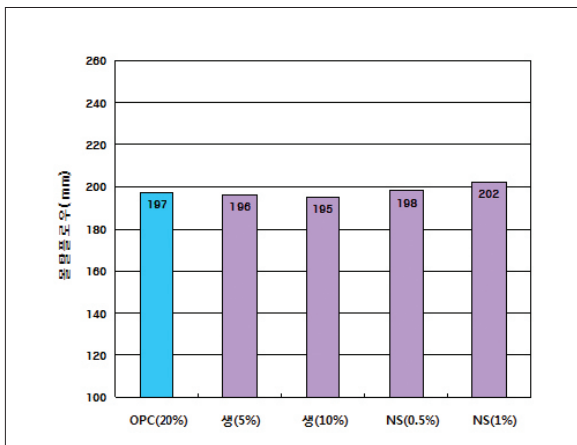


그림 6. 생석회·Na₂SO₄의 단독 및 복합치환에 따른 유동성

그림 7. 생석회·Na₂SO₄의 단독 및 복합치환에 따른 압축강도

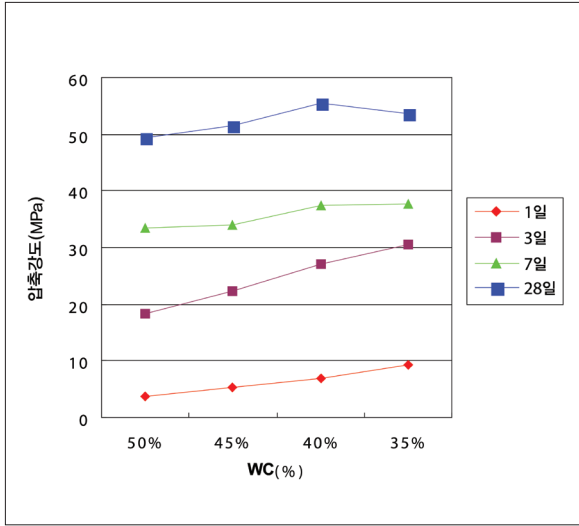


그림 8. W/C 변화에 따른 압축강도

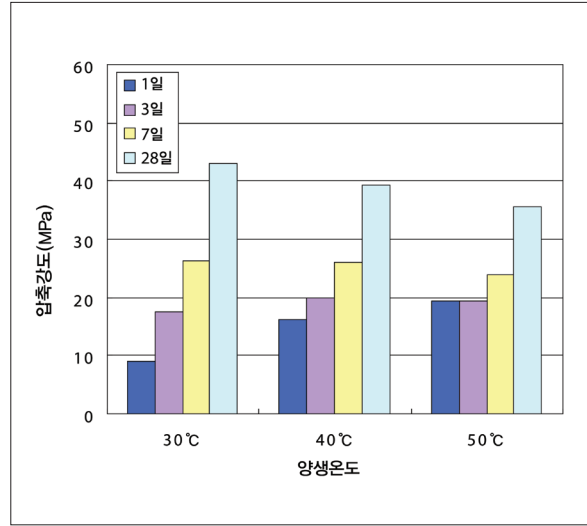


그림 9. 양생온도 변화에 따른 압축강도

이고, 28일 압축강도는 생석회 5% 치환이 제일 양호한 강도증진을 보이고 있으나, 생석회 치환율 10%에서는 급격한 강도하락이 발생하였는데, 이는 생석회의 과다 첨가에 의한 과팽창으로 조직이 이완되어 파괴되는 현상이 발생함에 따라 생석회 치환시 이에 대한 주의가 요망된다.

또한, OPC 20%에 대하여 자극제 복합치환에 따른 압축강도는 생석회 5%에 Na_2SO_4 치환의 경우 치환율이 증가함에 따라 초기강도는 증진되나, 3일 이후 후기강도가 다소 저하하는 것으로 나타났으며, 전체적으로 7일 및 28일 압축강도는 생석회 5%에 Na_2SO_4 0.5% 치환이 가장 양호한 것으로 나타났다.

한편, 생석회 10% 치환의 경우는 단독치환과 마찬가지로 Na_2SO_4 치환에 관계없이 과팽창에 의한 조직이완으로 압축강도가 급격히 하락하는 것으로 나타났다.

이상을 종합하면, 본 연구범위에서 친환경·저탄소 시멘트결합재 개발을 위한 최적비율은 OPC의 경우 20%가 강도 증진에 유리하다고 판단되고, 생석회 치환율은 유동성 감소, 후기강도증진, 과팽창 현상을 고려하여 5%가 적정하다고 판단되며, 2차 제품의 초기강도 증진이 필요할 경우 고객의 요구성능에 따라 Na_2SO_4 0.5% 범위 내에서 사용이 가능한 것으로 판단된다.

3.3 W/C 및 양생온도 영향 검토

〈그림 8〉 및 〈그림 9〉는 친환경·저탄소 시멘트결합재로 개발된 최적비율에 대하여 W/C 및 양생온도 변화에 따른 압축강도를 나타낸 것이다.

먼저, 최적비율로 개발된 친환경·저탄소 시멘트결합재의 W/C 변화에 따른 압축강도는 재령이 경과할수록, W/C가 작을수록 증가하는 것을 확인할 수 있었고, 양생온도에 따른 압축강도는 양생온도가 높을수록 초기 압축강도가 크게 증가한 반면 3일 이후 압축강도는 양생온도가 높을수록 증진폭이 둔화되는 것을 확인할 수 있었다.

따라서, 본 연구범위의 결과를 토대로 최적비율로 결정하여 개발된 친환경·저탄소 시멘트결합재는 2차 제품의 요구강도 및 양생온도 등 제품공정에 따라 적절히 대응 가능할 것으로 판단된다.

4. 결론

산업부산물인 슬래그미분말을 주성분으로 하여 친환경 2차 제품용 저탄소 시멘트 결합재 개발을 목표로, 자극제 종류별 적정 치환율 및 최적비율을 결정하여 친환경·저탄

소 시멘트 결합재를 개발하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 자극제 종류별 재료특성으로, 유동성은 OPC 치환의 경우 큰 차이가 없었고, 생석회는 치환량 증가에 따라 감소, Na_2SO_4 는 증가하는 경향이였다. 또한, 압축강도는 OPC가 가장 양호하였고, 생석회 및 Na_2SO_4 순으로 강도증진 효과가 있었다.
- 2) 자극제 종류별 적정 치환율은 OPC의 경우 친환경·저탄소 및 강도증진 측면을 고려하여 20% 이내로 결정하였고, 생석회는 유동성 및 강도증진을 고려하여 10% 이내로 결정하였으며, Na_2SO_4 는 초기 강도를 고려하여 1% 이내로 결정하였다.
- 3) 적정 자극제의 치환율에 따른 물성검토 결과, 최적비율은 슬래그미분말을 주성분으로 한 상태에서 OPC는 강도 증진에 유리한 20%, 생석회는 유동성 감소, 강도증진 및 과팽창 현상을 고려한 5%가 최적비율로 적정한 것으로 판단되며, Na_2SO_4 는 초기강도를 고려할 경우 0.5%가 적정할 것으로 판단됨에 따라 초기강도가 필요할 경우 적절히 대응하는 것이 바람직한 것으로 사료된다.

- 4) 개발된 2차 제품용 친환경·저탄소 시멘트결합재의 W/C 및 양생온도 변화에 따른 물성 검토 결과, W/C가 낮을수록 강도 증진에 효과적이고, 양생온도가 높을수록 초기 강도는 증진하나 후기강도가 하락 하는 것을 확인할 수 있었다.

따라서, 개발된 친환경·저탄소 시멘트결합재는 2차 제품의 요구강도 및 양생온도 등 제품공정에 따라 적절히 대응 가능할 것으로 판단된다.

참고문헌

1. 岩田 正幸 外 3名; 各種アルカリ刺激材を使用した環境負荷低減コンクリートの基本性状に関する研究, 콘크리트工學年次論文集, Vol. 34, No. 1, 2012
 2. 新 大軌 外 3名; 初期の水和性状を考慮した高炉スラグ高含有セメントの材料設計, 콘크리트工學年次論文集, Vol. 33, No. 1, 2011
 3. 김하석 외 4명; CO_2 저감형 콘크리트 2차제품 결합재 개발을 위한 기초특성 평가-I 응결특성을 중심으로-, 한국콘크리트학회 2012년도 봄 학술대회 논문집: Vol. 24 No. 1
 4. 백대현 외 4명; CO_2 저감형 콘크리트 2차제품 결합재 개발을 위한 기초특성 평가-II 강도특성을 중심으로-, 한국콘크리트학회 2012년도 봄 학술대회 논문집: Vol. 24 No. 1
-