

염색슬러지 탄화물과 순환 유동층 연소 보일러 플라이애시를 활용한 무시멘트 경화체의 역학적 특성

Mechanical Properties of Non-cement Matrix Utilizing the Circulating Fluidized Bed Combustion Boiler Fly Ash and Dyeing Sludge Carbide

김태현¹ · 이승호¹ · 이 용¹ · 신진현¹ · 이상수^{1*}

Tae-Hyun Kim¹ · Seung-Ho Lee¹ · Yong Lee¹ · Jin-Hyun Shin¹ · Sang-Soo Lee^{1*}

(Received November 18, 2016 / Revised December 15, 2016 / Accepted December 22, 2016)

Both rapid industrial development and society has achieved more comfortable life. But, behind this facts of this industrial development have current pictures that occur global warming and much more by-products by environmental pollution. Therefore, this study used BFS and CFA as by-products to reduce cement usage emitted at a high rate of CO₂ gas, to examine sludge recycling strategy more than 200,000ton emitted at local dyeing complex, we suggest basic data research about non-cement matrix properties of utilizing dyeing sludge carbide. As a result, the more dyeing sludge carbide replacement ratio gets higher, the more air content and flow rise. Also, as the dyeing sludge carbide replacement ratio increase more, flexural strength and compressive strength go down.

키워드 : 고로슬래그, 순환 유동층 연소 보일러 플라이애시, 염색슬러지 탄화물, 치환율, 공극

Keywords : Blast furnace slag, Circulating fluidized bed combustion boiler fly ash, Dyeing sludge carbide, Replacement ratio, Air gap

1. 서론

산업의 급격한 발달과 함께 사회 또한 급격한 발달을 이루면서 전 세계는 편리한 생활을 이룰 수 있게 되었다. 하지만 이러한 산업의 발달의 이면에는 환경오염으로 인한 지구온난화와 산업부산물 대량 발생 등의 문제가 발생하고 있는 실정이다. 전 세계적인 탄소량 증가로 지구온난화가 심각한 수준에 이르고 있으며, 이러한 지구온난화 문제를 해결하기 위해 ‘도쿄의정서’부터 ‘파리기후협약’까지 세계적인 기후변화협약이 개최되고 있지만, 아직 탄소배출에 대한 대비책이 부족한 실정이다(Kim et al. 2016; Shin et al. 2016). 이러한 지구온난화 문제는 건설 분야에서도 발생되고 있는데, 건설분야에는 시멘트의 사용량이 큰 비중을 차지하고 있다. 시멘트는 소성과정에서 대량의 CO₂가 배출되고 있어 탄소 배출에 대한

문제가 있는 실정이며, 이에 정부에서 시행했던 ‘저탄소 녹색성장’은 슬래그나 플라이애시를 시멘트 일부만으로 대체하여 사용하는 것을 권장하고 있지만, 체계적인 배합설계가 이루어지지 않고 단순히 일부분을 대체하여 사용하고 있기 때문에 CO₂ 배출에 대한 문제가 해결되지 않고 있는 실정이다(Park et al. 2014).

한편, 산업의 발달로 인해 발생하는 산업부산물은 최근에도 배출량이 증가하고 있지만, 처리 방안이 제대로 정립되어 있지 않고 고형화하여 매립하거나 해양투기 등으로 해결하고 있는 실정이었다. 하지만 최근 환경규제에 의해 해양투기가 전면 금지되면서 육상매립이나 소각처리를 해야 되지만, 이러한 산업부산물의 처리비용이나 차후 관리적인 차원에서 막대한 경제적 손실이 발생하기 때문에 산업부산물에 대한 처리가 필요한 실정이다(Kim et al. 2016). 이에 본 연구에서는 국내 염색공단에서 하수슬러지로 배출

* Corresponding author E-mail: sslee111@hanbat.ac.kr

¹한밭대학교 건설환경조형대학 건축공학과 (Department of Architectural Engineering, Hanbat National University, Yuseong-Gu, Daejeon, 34158, Korea)

되고 있는 부산물인 염색슬러지 탄화물을 활용하여 기존 하수슬러지를 활용한 경화체의 실험과 같이 재활용성을 평가해보고 이에 대한 성능을 검토하고자 하였으며, 열병합 발전소에서 배출되고 있는 순환 유동층 연소 보일러 플라이애시를 활용하여 기존 시멘트 사용량을 줄이고자 무시멘트 경화체에 대한 역학적 특성을 분석하고자 하였다. 다음 Fig. 1은 본 연구의 메커니즘을 나타낸 것으로 물과 강알칼리성을 지닌 순환 유동층 연소 보일러 플라이애시가 접촉하면서 높은 CaO성분으로 인해 물과 반응하여 Ca(OH)₂를 형성하게 되고, 이렇게 형성된 Ca(OH)₂는 고로슬래그의 부정형 피막을 깨주는 역할을 하게 된다. 또한, 고로슬래그의 피막이 깨지면서 순환 유동층 연소 보일러 플라이애시와 포졸란 반응을 일으키면서 경화하는 메커니즘 지닌다(Nam 2015).

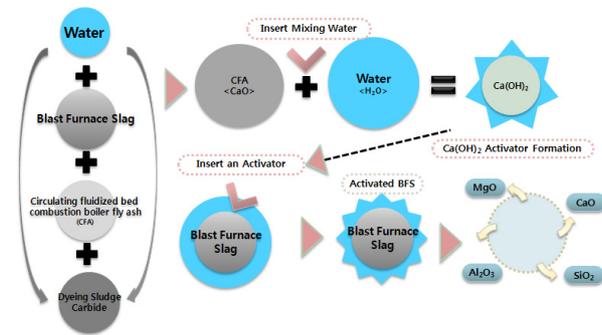


Fig. 1. Schematic diagram of reaction of blast furnace slag and circulating fluidized bed combustion boiler fly ash

2. 실험계획 및 방법

2.1 실험계획

본 연구의 실험요인 및 수준은 Table 1에 나타내었으며, 무시멘트 경화체 제작을 위해 고로슬래그를 기반으로 하였고, 고로슬래그의 경화 활성화를 위한 자극제 대체재로서 pH가 12 이상인 강알칼리성 순환 유동층 연소 보일러 플라이애시를 고로슬래그 질량의 40% 첨가하였다. 또한 실험 요인으로는 염색슬러지 탄화물을 총 6가지 수준으로 고로슬래그 질량에 대한 치환하였으며 치환율은 0, 10, 15, 20, 25, 30(%)로 하여 실험을 실시하였다. W/B는 순환 유동층 연소 보일러 플라이애시의 자체 흡수율이 높기 때문에 작업성을 위해 50%로 고정하였으며 시험항목으로는 공기량, 유동성, 밀도, 흡수율, 휨강도, 압축강도 등을 측정하였다.

Table 1. Experimental factor and level

Experimental factor	Experimental level	
Binder conditions	BFS ¹⁾ , CFA ²⁾ , DS ³⁾	3
Addition ratio of CFA ²⁾	· 40(wt. %)	1
Replacement ratio of DS ³⁾	· 0, 10, 15, 20, 25, 30(%)	6
W/B	· 50(wt. %)	1
Curing conditions	· Relative humidity(80±5)%, Temperature(20±2)°C	1
Test items	· Air content, Table flow, Density, Water absorption, Flexural strength, Compressive strength.	6

- 1) Blast furnace slag
- 2) Circulating fluidized bed combustion boiler fly ash
- 3) Dyeing sludge carbide

2.2 사용재료

본 연구에 사용된 재료로는 산업부산물인 고로슬래그와 순환 유동층 연소 보일러 플라이애시 그리고 염색슬러지 탄화물이 사용되었으며, Fig. 2는 고로슬래그 분말을 나타낸 것이다. 고로슬래그는 선철 제조 시 발생하는 부산물로 콘크리트의 혼화제로 사용할 경우 장기강도 향상, 수화열 저감 등 효과를 가지고 있지만, 수산화칼슘(Ca(OH)₂), 알칼리(Na₂O, K₂O)등의 고로슬래그 외부를 자극할 수 있는 자극제가 없는 경우 수화반응을 크게 지연되는 잠재수경성 물질이다. 고로슬래그의 주성분은 CaO와 SiO₂, Al₂O₃이며 밀도 2.91g/cm³, 분말도 4,460cm²/g인 3종 고로슬래그를 사용하였다. 화학성분은 Table 2에 나타내었으며, 다음 Fig. 3는 고로슬래그 SEM으로 x1,000배율로 촬영한 사진이다(Lee et al. 2012; Yang et al. 2014).

Table 2. Chemical component of blast furnace slag

Chemical component(%)						Density (g/cm ³)	Blain (cm ² /g)
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	MgO		
35.08	13.87	0.61	41.71	2.36	3.60	2.91	4,460



Fig. 2. Blast furnace slag

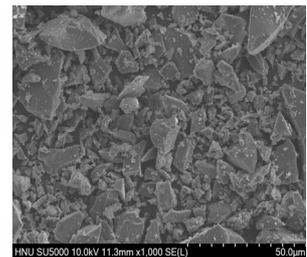


Fig. 3. SEM of blast furnace slag

Fig. 4는 순환 유동층 연소 보일러 플라이애시를 나타낸 것으로, 순환 유동층 연소 보일러 플라이애시는 일반 화력발전소 플라이애시와 달리 열병합 발전소의 유동층 보일러에서 900℃의 온도에서 소성되어 배출되는 것으로 일반 화력발전소 플라이애시의 경우 CaO 함유량이 5% 이하로 그 성분이 차지하는 비율이 미비하여 수화반응을 하지 않지만 열병합 발전소에서 배출되는 순환 유동층 연소 보일러 플라이애시는 CaO 성분을 50% 이상 함유하고 있으며 SiO₂ 성분이 상대적으로 적기 때문에 시멘트와 유사한 수경성을 나타낸다. 순환 유동층 연소 보일러 플라이애시의 주성분은 CaO와 Fe₂O₃이며 밀도 2.62g/cm³, 분말도 2,740cm²/g이다. 화학성분은 Table 3에 나타내었고 Fig. 5는 순환 유동층 연소 보일러 플라이애시의 SEM으로 x3,000배율로 촬영한 사진이다(Lee et al, 1995; Yeon et al, 2013).

Table 3. Chemical component of circulating fluidized bed combustion boiler fly ash

Chemical component(%)						Density (g/cm ³)	Blain (cm ² /g)
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	MgO		
10.45	7.17	15.87	55.31	2.85	1.97	2.62	2,740



Fig. 4. Circulating fluidized bed combustion boiler fly ash Fig. 5. SEM of circulating fluidized bed combustion boiler fly ash

국내 염색슬러지의 주발생지는 대구염색공단, 반월시화염색공단, 부산염색공단으로 매년 약 20만 톤의 슬러지가 발생하고 있다. 염색공단에서 발생된 슬러지는 화학약품과 미생물을 사용하여 폐수처리 과정을 거쳐 발생한 수분을 함유한 반고체 상태의 물질로 70% 이상의 함유율을 보이는데 이를 건조한 후 국내 M사에서 약 900℃의 온도로 함유율 0~3%까지 탄화 시킨 후 폐기 처리를 하고 있다. 염색슬러지 탄화물의 주성분은 Fe₂O₃와 SiO₂, Al₂O₃이며 밀도는 2.03g/cm³, 분말도 4,369cm²/g인 것을 사용하였다. 염색슬러지 탄화물의 화학성분은 Table 4에 나타내었고 Fig. 6은 염색슬러지 탄화물의 SEM으로 x10,000배율로 촬영한 사진이다.

Table 4. Chemical component of dyeing sludge carbide

Chemical component(%)						Density (g/cm ³)	Blain (cm ² /g)
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	MgO		
14.50	8.09	57.31	3.32	0.54	2.14	2.03	4,369

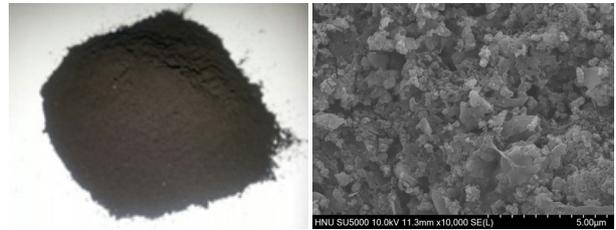


Fig. 6. Dyeing sludge carbide Fig. 7. SEM of dyeing sludge carbide

2.3 실험방법

본 연구의 실험방법으로 모르타르 믹서기를 이용해 고로슬래그와 순환 유동층 연소 보일러 플라이애시, 염색슬러지를 투입한 후 35rpm 으로 120초간 건비빔을 실시한 뒤 배합수를 넣고 45rpm 으로 비빔하면서 120초 간 비빔한 후, 총 240초일 때 토출하였다. 굳지 않은 페이스트의 특성 실험으로 플로어는 ‘KS L 5111’, 공기량은 ‘KS F 2421’에 준하여 실험을 실시하였고, 경화체 특성 실험으로 는 강도는 ‘KS L ISO 679’, 밀도 및 흡수율은 ‘KS F 2459’에 준하여 실험을 실시하였다.

3. 실험결과 및 분석

3.1 굳지 않은 페이스트의 특성

3.1.1 공기량 및 유동성

Fig. 8은 고로슬래그와 순환 유동층 연소 보일러 플라이애시 기반의 염색슬러지 탄화물 치환율에 따른 공기량 및 유동성을 나타낸 것이다. 염색슬러지 탄화물 치환율이 증가함에 따라 공기량은 증가하는 경향을 보이고 있다. 공기량은 최대 3.7%까지 측정되었으며 공극이 많은 염색슬러지 탄화물 치환되지 않아 공기량이 낮은 Plain과 비교하여 최대 약 19% 정도 증가하는 것으로 나타났다. 이는 염색슬러지 탄화물 자체에 다수의 공극이 존재하며 숯과 같은 물리적 특성을 가지기 때문에 염색슬러지 치환율이 증가함에 따라 페이스트 내에 다수의 공극을 가지는 염색슬러지 탄화물이 차지하는 비율이 높아지면서 공기량이 증가하는 것으로 판단된다.

유동성의 경우 염색슬러지 탄화물의 치환율이 증가함에 따라 플로우 값이 감소하는 경향을 보이는데 최소 189.2mm까지 측정되었으며,

흡수율이 0~3%인 염색슬러지 탄화물이 치환되지 않아 유동성이 높은 Plain과 비교하여 약 11%정도 낮게 측정되었다. 이 또한 다수의 공극을 가지는 염색슬러지 탄화물의 페이스트 내에 차지하는 비율이 증가하게 되면서 유동성 값이 감소하는 것으로 판단된다.

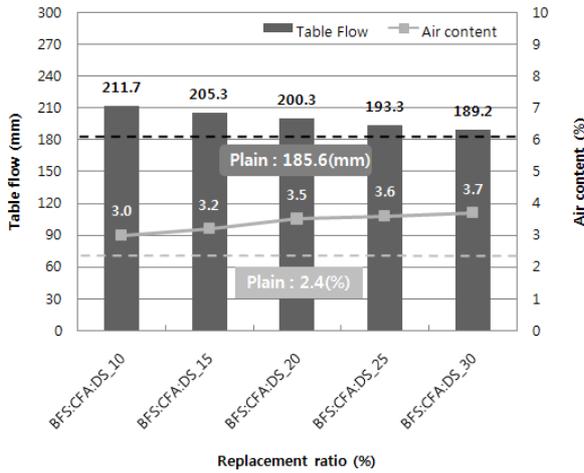


Fig. 8. Table flow and air content according to replacement ratio of dyeing sludge carbide

3.1.2 밀도 및 흡수율

Fig. 9은 고로슬래그와 순환 유동층 연소 보일러 플라이애시 기반의 염색슬러지 탄화물 치환율에 따른 밀도 및 흡수율을 나타낸 그래프이다. 밀도의 경우 염색슬러지 탄화물 치환율이 증가함에 따라 밀도가 감소하는 경향을 나타내는 것을 확인할 수 있는데, 최대 1.15g/cm³까지 감소하는 것을 확인할 수 있었으며 다수의 공극을 지닌 염색슬러지 탄화물이 치환되지 않아 밀도가 상대적으로 높은 Plain과 비교하여 31%정도 감소하는 것으로 측정되었다. 이는 다수의 공극을 가지는 염색슬러지 탄화물의 치환율이 증가하면서 경화체 내에 공극이 증가하게 되면서 밀도가 감소하게 되는 것으로 판단된다. 흡수율의 경우 밀도와 달리 염색슬러지 탄화물의 치환율이 증가하게 됨에 따라 증가하는 것을 확인할 수 있었는데, 흡수율은 최대 13.08%까지 증가하는 것을 확인할 수 있었으며 Plain과 비교하여 23%정도 증가하는 것으로 측정되었다. 이는 경화체 내부에 공극이 증가하게 되면 경화체에 존재하는 다수의 공극에 의해 수분과 맞닿은 비표면적이 증가하게 되면서 흡수율이 증가하게 되는 것으로 사료된다.

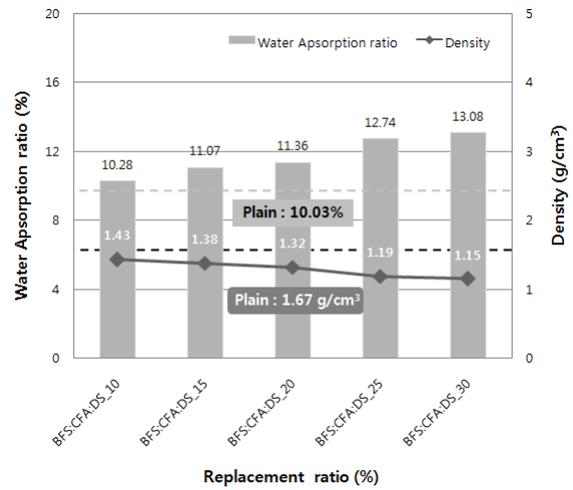


Fig. 9. Density and water absorption according to replacement ratio of dyeing sludge carbide

3.2 경화 페이스트의 특성

Fig. 10, 11은 고로슬래그와 순환 유동층 연소 보일러 플라이애시 기반의 염색슬러지 탄화물 치환율에 따른 휨강도 및 압축강도를 나타낸 그래프이다. 염색슬러지 탄화물의 치환율이 증가함에 따라 휨강도 및 압축강도는 감소하는 경향을 나타내고 있으며, 휨강도의 경우 최소 5MPa로 Plain과 비교하여 최대 41%정도 강도가 감소하였으며, 압축강도는 최소 10.3MPa로 Plain과 비교하여 최대 66%정도 감소되었다. 이는 다수의 공극을 가지고 있는 염색슬러지 탄화물의 치환율이 증가함에 따라 경화체 내에 공극이 증가하게 되면서 밀도가 감소하고 이는 곧 강도의 저하와 연관되어 강도가 감소되는 것으로 판단된다.

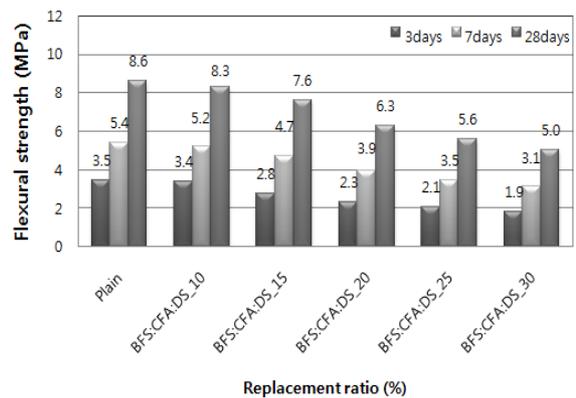


Fig. 10. Flexural strength according to replacement ratio of dyeing sludge carbide

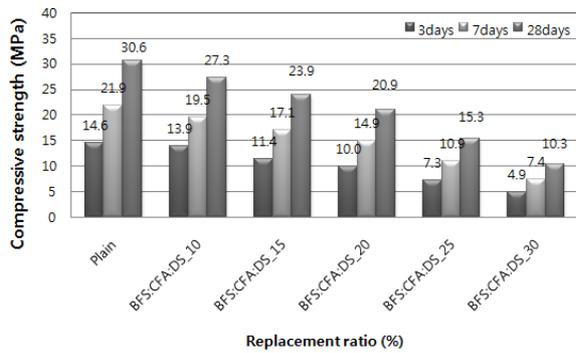


Fig. 11. Compressive strength according to replacement ratio of dyeing sludge carbide

Fig. 12에 나타난 염색슬러지 탄화물 치환율에 따른 SEM 사진을 보았을 때, 염색슬러지 탄화물의 치환율이 증가하면서 경화체에 공극이 관찰되는 것을 확인할 수 있었는데, 이를 그림에 흰색 원으로 표시 해 놓았다. 이는 강도의 감소에 주요 원인이라는 것으로 판단되며, SEM 사진에서 보았을 때 Plain의 경우 순환 유동층 연소 보일러 플라이애시의 구형 입자 주변으로 C-S-H겔 층이 형성되는 것을 확인할 수 있었으며 이를 그림에 점선으로 표시하였다. 순환 유동층 연소 보일러 플라이애시는 소정의 자체수경성을 가지는 데 수화과정 중 생성된 수산화칼슘과 포졸란 물질이 반응하면서 순환 유동층 연소 보일러 플라이애시 입자 주변으로 C-S-H겔 층을 형성하게 된 것으로 보인다. 또한, 강알칼리성을 띠는 순환 유동층 연소 보일러 플라이애시와 물과 반응하면서 형성되는 $Ca(OH)_2$ 는 고로슬래그와 물이 반응하여 생긴 부정형의 산화피막으로 OH^- 가 흡착되면서 피막을 파괴하여 고로슬래그 피막 내의 SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO 가 용출시켜 지속적인 수화반응을 하며 규산염수화물을 형성하여 C-S-H겔 층과 에트린자이트가 형성되면서 경화와 강도발현이 이루어진 것으로 사료된다(Lee et al, 1995; Yeon et al, 2013).

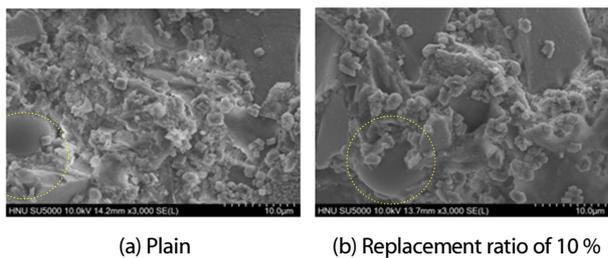


Fig. 12. SEM of matrix according to replacement ratio of dyeing sludge carbide

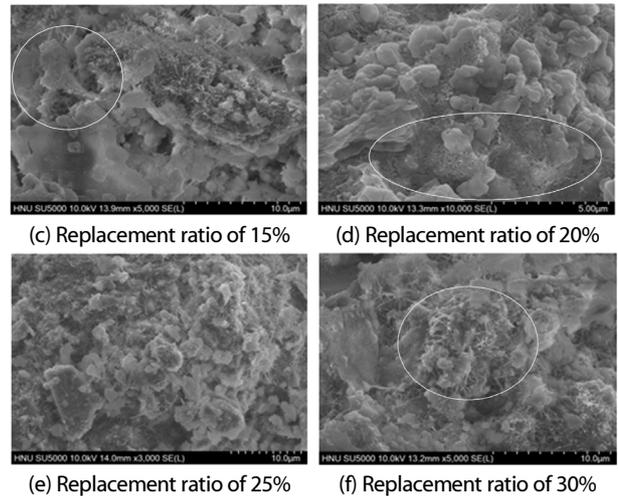


Fig. 12. SEM of matrix according to replacement ratio of dyeing sludge carbide(Continued)

4. 결론

염색슬러지 탄화물의 활용성을 검토하기 위한 염색슬러지 탄화물과 순환 유동층 연소 보일러 플라이애시를 활용한 무시멘트 경화체의 역학적 특성을 실험적으로 알아본 결과는 다음과 같다. 공기량 및 유동성은 시험결과 염색슬러지 탄화물 치환율이 증가함에 따라 공기량은 증가하였으며, 유동성은 감소하는 것으로 나타났다. 이에 작업성 향상을 위한 순환 유동층 연소 보일러 플라이애시의 적정 배합율을 세분화하여 연구할 필요가 있다고 사료된다. 밀도 및 흡수율 시험결과 염색슬러지 탄화물의 치환율 증가함에 따라 밀도는 감소하는 것으로 나타났으며, 흡수율은 증가하는 것으로 나타났다. 힘강도 및 압축강도 시험결과 염색슬러지 탄화물 치환율이 증가함에 따라 힘강도, 압축강도 모두 감소하는 경향으로 나타났다. 이에 강도적인 측면을 개선하기 위해서 W/B를 최대한 낮춰 강도를 높게 발현하는 방안과 다른 방안을 모색하여 보완해야 할 필요가 있다고 판단된다.

따라서 염색슬러지 탄화물은 고로슬래그와 강도발현과 관련한 반응성이 미비한 것으로 판단되지만 염색슬러지 탄화물 내에 SiO_2 와 Al_2O_3 를 충분히 활용하여 이를 보완한 연구를 추가적으로 진행 필요가 있다고 판단된다.

References

Kim, T.H., Shin, J.H., Lee, S.S. (2016). "Density and water absorption ratio properties of non-cement matrix according

- to replacement ratio of dyeing sludge,” Proceedings of Korean Recycled Construction Resource Institute, 278–279 [in Korean].
- Lee, G.H., Lee, S.H., Jo, U.J., Kim, G.S. (2015). “Properties of modified slag binder using circulating fluidized bed combustion fly ash as activator,” Korean Concrete Institute, 501–502 [in Korean].
- Lee, S.H., Kim, W.K., Kang, S.H. (2012). Hydration mechanism of ground granulated blast furnace slag, Journal of the Concrete Institute, **24(6)**, 31–34 [in Korean].
- Lee, S.H., Lee, G.H., Ha, J.H., Jo, Y.G. (2015). Hydration and insulation characteristics of a ground granulated blast furnace slag based non-sintered cement using circulating fluidized bed combustion ash as a activator, Journal of the Concrete Institute, **27(3)**, 244–251 [in Korean].
- Lee, S.S., Kwon, Y.H., Lee, B.K., Won, C., Park, C.M. (1995). An experimental study on the properties & application for fly ash of combined heat & power plant, Architectural Institute of Korea, **15(1)** [in Korean].
- Nam, H.K. (2015). Engineering Properties of the Non-cement Mortar Using the Combined Heat Power Plant Fly-ash and Recycled Fine Aggregate, Hanbat National University, Korea [in Korean].
- Park, S.G., Kim, Y.M., Lee, S.S. (2014). Lightweight properties of matrix using paper ash according to replacement ratios of fly ash and polysilicon sludge, Korean Recycled Construction Resource Institute, **2(2)**, 166–171 [in Korean].
- Shin, J.H., Kim, T.H., Lee, S.S. (2016). “Properties of non cement matrix accroding to the polysilicon and hfa replacement ratio of based on blast furnace slag,” Proceedings of The Korea Institute of Building Construction, **16(1)**, 132–133 [in Korean].
- Yang, H., Lee, Y., Lee, S.S. (2014). Mechanical properties of lightweight mortar in accordance with the particle size and replacement ratio of the wasted tire chip, International Organization for Standardization, Korean Recycled Construction Resource Institute, **3(4)** [in Korean].
- Yeon, C.K., Lee, S.G., Kim, M.H., Lee, S.G. (2013). Dyeing-sludge high-temperature carbonization by-product recycling and heat recovery network, The Society of Air-Conditioning and Refrigerating Engineers of Korea, 401–405 [in Korean].

염색슬러지 탄화물과 순환 유동층 연소 보일러 플라이애시를 활용한 무시멘트 경화체의 역학적 특성

산업의 급격한 발달과 함께 사회 또한 급격한 발달을 이루면서 전 세계는 편리한 생활을 이룰 수 있게 되었다. 하지만 이러한 산업의 발달의 이면에는 환경오염으로 인한 지구온난화와 산업부산물 대량 발생 등의 문제가 발생하고 있는 실정이다. 이에 본 연구는 건축분야에서 CO₂ 배출 비율이 높은 시멘트의 사용량을 줄이고자 산업부산물인 고로슬래그와 순환 유동층 연소 플라이애시를 사용하였으며, 국내 염색공장에서 배출되고 있는 20만 톤 이상의 슬러지를 재활용하는 방안을 검토하기 위해 염색슬러지 탄화물을 활용한 무시멘트 경화체의 특성에 대한 기초자료를 제시하고자 하였다. 그 결과, 염색슬러지 탄화물의 치환율이 증가함에 따라 공기량은 증가하였고 플로어는 증가하였다. 또한 염색슬러지 탄화물 치환율이 증가함에 따라 힘강도 및 압축강도는 감소하는 경향을 보였다.