

# 고로슬래그 및 전기분해한 알칼리 수용액을 사용한 하이볼륨 시멘트 경화체의 수화특성

## Hydration Properties of High Volume Cement Matrix Using Blast Furnace Slag and Alkaline Aqueous by Electrolysis

김선아<sup>1</sup> · 박선규<sup>1\*</sup>

Sun-A Kim<sup>1</sup> · Sun-Gyu Park<sup>1\*</sup>

(Received February 7, 2017 / Revised March 15, 2017 / Accepted March 16, 2017)

This experimental study is purposed to analyze the effect of alkaline aqueous solution by electrolysis on strength development in order to develop high volume cement matrix using industrial by-products. Blast furnace slag was used a binder, and an alkaline aqueous solution obtained by electrolyzing pure water was used as an alkali activator. The hydration properties of these specimens were then investigated by compressive strength test, XRD and observation of micro-structures using SEM. As a result, we found that compressive strength increased with the addition of alkaline aqueous solution which cement matrix incorporating blast furnace slag. But those strength decreased reversely when replacing ratio of blast furnace slag was increased. It is judged that results of engineering properties evaluation on the binder and alkaline aqueous solution are useful as a basic data for mixtures design and evaluation properties of high volume cement matrix using by-products.

**키워드** : 고로슬래그 미분말, 산업부산물, 알칼리수용액, 수화특성

**Keywords** : Blast furnace slag, Industrial by-products, Alkaline aqueous solution by electrolysis, Hydration properties

### 1. 서론

최근 산업이 발전함에 따라 지구온난화와 기후변화를 유발하는 온실가스 배출이 지속적으로 증가하는 추세를 보이고 있다. CO<sub>2</sub>는 이러한 온실가스 중 한가지이며(Chang et al. 1998), 현재 CO<sub>2</sub>가 발생하는 원인 중 한 부분을 건설 산업이 차지하고 있다. 특히 다량의 건설 산업 재료를 차지하고 있는 시멘트 산업의 온실가스 배출량은 모든 제조업의 온실가스 배출량 중 18%를 차지하고 있으며, 이 중 52%는 화학공정에서, 43%는 화석연료 연소에서 발생한다(Kim 2008).

따라서 건설 산업에서는 이러한 지구온난화 문제를 해결하기 위해 시멘트의 사용량을 줄이고자하는 연구가 지속적으로 이루어지고 있는 실정이다(Park et al. 2013). 이 중에서 산업부산물을 치환하는 방안이 활발히 연구되고 있으며, 그중 고로슬래그와 플

라이애시가 가장 흔히 사용되고 있다. 고로슬래그는 선철과정 중 발생하는 부산물을, 플라이애시는 석탄을 주원료로 사용하는 화력 발전소에서 발생하는 부산물을 급랭하거나 집진하여 얻어진 것이다. 고로슬래그와 플라이애시는 입자 표면에 치밀한 피막이 형성되어 있어 순수한 물과 접촉할 경우 수화반응이 일어나지 않는 잠재수경성을 지니고 있다(Jang 2003). 하지만 이러한 고로슬래그와 플라이애시는 NaOH, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 등과 같은 강알칼리성 물질이 존재할 경우 Ca<sup>2+</sup>, Si<sup>4+</sup> 등의 이온들이 용출되어 수화반응을 진행하게 된다. 이와 같이 수화반응을 촉진시키는 물질을 알칼리 자극제라 부르고 있다(Lee et al. 2009).

하지만 이러한 알칼리 자극제는 사용상 위험성을 동반할 뿐만 아니라 가격이 고가인 재료로 안전성과 경제적 측면에서 건설재료로 이용하기에 어려움이 따른다. 따라서 알칼리 자극제를 대체할 수 있는 물질 또는 적절한 치환율에 대한 연구가 필요한 실정이다.

\* Corresponding author E-mail: psg@mokwon.ac.kr

<sup>1</sup>목원대학교 건축공학과 (Department of Architectural Engineering, Mokwon University, Daejeon, 35349, Korea)

본 연구에서는 제조과정에 다량의 CO<sub>2</sub>가 발생하는 시멘트의 사용량을 줄이고자 산업부산물인 다량 치환한 하이볼륨 시멘트 경화체의 개발 및 기존 알칼리 자극제를 대체하기 위한 기초적 연구를 수행하였다. 또한 제작 과정에 있어 고로슬래그를 다량 치환하고 경화체의 강도 확보를 위해 기존의 알칼리 자극제가 아닌 전기분해로 얻은 알칼리 수용액을 사용했으며, 시험체 제작 후 강도 및 수화 특성에 대해 실험·실증적으로 분석하였다. 본 연구에서 사용한 전기분해 알칼리 수용액은 고 알칼리성을 가지고 있어 알칼리자극제의 역할이 기대된다. 그리고 전기분해 알칼리 수용액은 기존 화학 제품의 알칼리 자극제와는 달리 사용상 위험성이 없으며 경제적인 측면에서도 유리한 측면을 가지고 있는 것으로 판단된다.

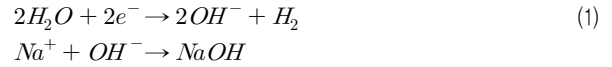
## 2. 실험 계획 및 방법

### 2.1 사용재료

Table 1은 본 실험적 연구에서 사용한 재료의 화학적 성질을 나타낸 것이다. 본 연구에 사용된 결합재는 시중에서 유통되고 있는 제품을 사용하였으며, CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 주성분으로 구성되어 있고, 밀도는 2.25g/cm<sup>3</sup>, 분말도 3,600cm<sup>2</sup>/g인 것을 사용하였다.

알칼리 자극제의 대체제로서 사용한 알칼리 수용액은 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 순수한 물을 NaCl을 전해질로 하여 전기분해한

것으로, 다음 식 (1)과 같은 화학 반응에 의하여 알칼리성을 가지게 된다(Grotheer et al. 2006; Lee et al. 2006).



한편 NaCl을 전해질로 이용하여 일반적인 물을 전기분해한 알칼리 수용액에 대하여 국내 T사에서 제조된 pH측정기(pH Testr 30)를 이용하여 알칼리 농도를 측정할 결과, pH 12의 강알칼리성을 띄고 있는 것이 확인되었다.

### 2.2 실험 계획

본 실험의 요인 및 수준은 Table 2에 나타낸 바와 같다. 결합재로는 고로슬래그를 사용했으며, 시멘트 100%에 대해 40, 60% 치환하였다. 알칼리 자극제로는 순수한 물을 전기분해한 알칼리 수용액을 사용하였으며, 물에 대해 100% 치환하였다. W/B는 0.40으로 설정하였으며, 경화체의 제작 후 측정 재령까지 상대습도 80±5%, 온도 20±2℃의 환경에서 양생을 실시하였다.

시험 항목으로는 경화체의 물리적 특성을 검토하기 위한 압축강도 측정을 실시하였으며, 전기분해한 알칼리 수용액을 사용한 하이볼륨 시멘트 경화체의 수화특성을 분석하기 위하여 XRD, SEM 분석을 실시하였다.

### 2.3 실험 방법

본 실험에 있어서 사용재료의 혼합 방법은 수경성 시멘트 페이스트 및 모르타르의 기계적 혼합 방법(KS L 5109)을 바탕으로 진행하였다. 경화체의 경화성상을 검토하기 위한 압축강도는 시멘트

Table 1. Chemical component of blast furnace slag(%)

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
BFs*	34.2	14.47	0.63	42.5	5.26	1.95	0.36	-

\* BFs : Blast furnace slag

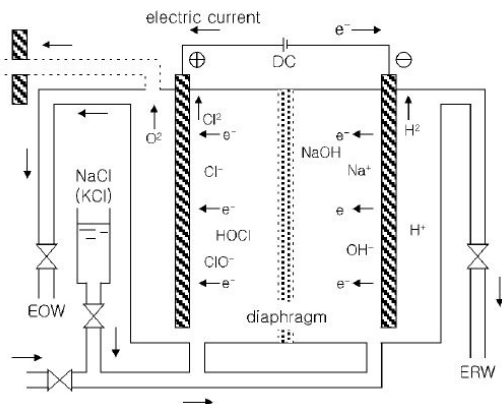


Fig. 1. Diagram of electrolytic water manufacture apparatus(Lee et al. 2006)

Table 2. Experimental plan

Experimental factors	Experimental levels
Binders	· Blast furnace slag
Addition ratios of binder	· 40, 60(%)
Activator	· Alkaline aqueous by electrolysis
Addition ratio of alkali aqueous	· 100(%)
W/B	· 0.40
Curing conditions	· Relative humidity(80±5)% · Temperature(20±2)℃
Test items	· Compressive strength · SEM(Scanning electron microscope) · XRD(X-ray diffraction)

의 강도 시험 방법(KS L ISO 679)에 의거하여 시험체 제작 후 수중 양생을 거쳐 어느 정도의 강도를 확보할 수 있는 기간인 재령 10일에서 압축강도를 측정하였다. 또한 압축강도 측정 후 시험체로부터 5x5mm 정도의 각형 시험체를 채취하여 아세톤을 이용하여 수화를 정지시킨 후 XRD 및 SEM 분석을 실시하였다.

### 3. 실험 결과 및 분석

#### 3.1 압축강도 시험 결과

Table 3 및 Fig. 2는 고로슬래그를 다량 사용한 하이볼륨 시멘트 경화체의 압축강도 시험 결과를 나타낸 것이다. 재령 10일의 압축 강도 측정 결과 고로슬래그의 치환율이 40%인 경우 강도가 더욱 높게 발현하는 것을 알 수 있었다. 또한 알칼리 수용액을 사용한 경우 일반적인 물을 사용한 경우에 비해 약 15% 가량 높은 강도를 나타내었다. 이는 알칼리 수용액이 고로슬래그의 유리질 박막을 파괴하여 수화반응을 촉진시킨 결과로 사료된다.

Table 3. Compressive strength of high volume cement matrix using blast furnace slag

	10 days(MPa)	
	Water	Alkaline aqueous
OPC*	47.3	-
BFS 40**	43.7	50.3
BFS 60***	40.0	40.9

\* OPC : Ordinary Portland Cement

\*\* BFS 40: High volume cement matrix with blast furnace slag substitution 40%

\*\*\* BFS 60: High volume cement matrix with blast furnace slag substitution 60%

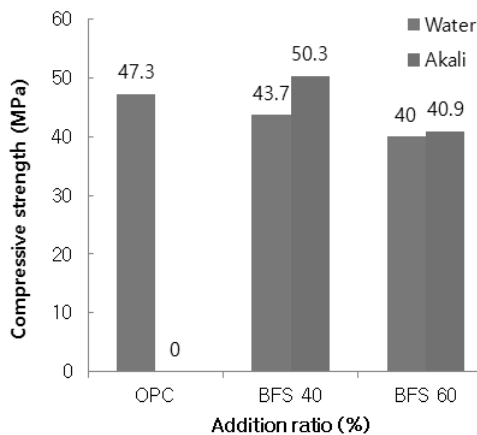


Fig. 2. Compressive strength of high volume cement matrix using blast furnace slag

한편, 고로슬래그의 치환율이 60%인 경우, 치환율이 40%인 경우에 비해 압축강도가 다소 낮게 발현되는 것을 알 수 있었다. 또한 알칼리 수용액을 사용한 경우 일반적인 물을 사용한 경우에 비해 다소 높은 강도를 발현하는 경향을 나타내었으나, 그 차이가 크지 않은 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 고로슬래그의 치환율이 40%인 경우의 압축강도 측정 결과와 마찬가지로 알칼리 수용액이 고로슬래그의 수화 반응을 촉진시킨 결과로 사료되나, 반응을 활발하게 일으키지 못한 것으로 판단된다.

#### 3.2 XRD 분석 결과

Fig. 3은 OPC 및 고로슬래그를 다량 사용한 하이볼륨 시멘트 경화체의 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다. OPC를 사용한 시험체의 경우, Ca(OH)<sub>2</sub>, 3CaO·SiO<sub>2</sub>, 2CaO·SiO<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>A, 3CaSO<sub>4</sub>·32H<sub>2</sub>O 등 일반적인 시멘트 경화체에서 발견되는 물질들이 검출되었다.

한편, 고로슬래그를 다량 사용한 하이볼륨 시멘트 경화체의 XRD 분석 결과를 나타낸 Fig. 3에서 알 수 있는 바와 같이 알칼리 수용액을 사용한 하이볼륨 시멘트 경화체의 경우, OPC를 사용한 경화체보다 각 성분의 피크점이 낮게 나타나고 있으나, Ca(OH)<sub>2</sub>, 3CaO·SiO<sub>2</sub>, 2CaO·SiO<sub>2</sub> 성분이 일반적인 물을 사용한 시멘트 경화체보다 피크점이 높은 것을 알 수 있었다. 이러한 수화물 분석 결과를 통하여, 전기분해 알칼리 수용액을 사용한 경화체는 알칼리 자극제를 사용한 고로슬래그 경화체와 같은 수화특성을 나타내고 있는 것을 확인할 수 있었다(Park et al, 2013).

#### 3.3 SEM 측정 결과

Fig. 4는 OPC를 사용한 시멘트 경화체의 SEM 촬영 결과를 나타낸 것으로, 보통시멘트를 사용한 시멘트 경화체의 조직에서 볼 수 있는 수화물이 관찰되었다.

또한 Fig. 5와 6은 고로슬래그를 사용한 시멘트 경화체의 SEM 촬영 결과를 나타낸 것이다. 일반적인 물을 첨가한 경화체의 경우, Fig. 5에서 알 수 있듯이 주로 큰 입자들이 발견되었으며, 일정한 결정 형상은 나타나지 않았다. 또한 입자 표면에 알칼리 수용액과 반응해 생성된 수화물이 소량 발견되었다. 이에 비하여 전기분해 알칼리 수용액을 첨가한 시멘트 경화체의 경우, Fig. 6에서 알 수 있는 바와 같이 일반적인 물을 첨가한 시멘트 경화체와 마찬가지로 일정한 결정 형상은 발견되지 않았으나, 비교적 작은 입자들이 주로 발견되어 다소 치밀해진 모습을 나타내었다. 또한 입자들의 표면에 알칼리 수용액과 반응한 고로슬래그의 수화물이 증가한 것을 확인할 수 있었다.

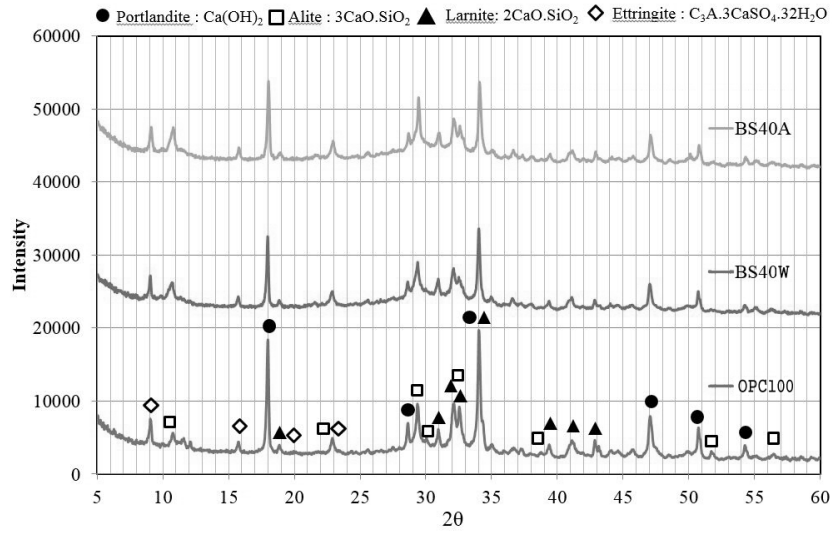


Fig. 3. XRD analysis of cement matrix using OPC and blast furnace slag(10days)

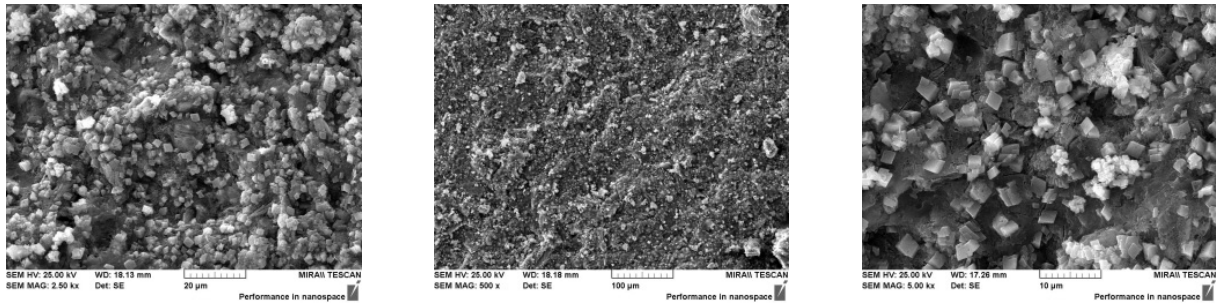


Fig. 4. SEM analysis of cement matrix

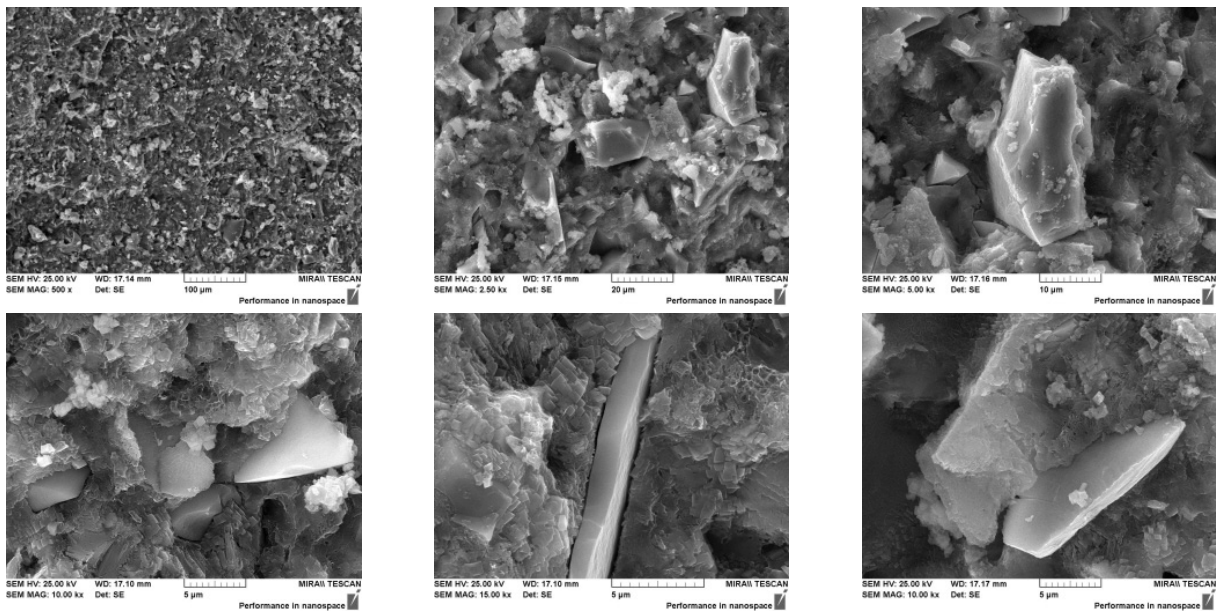


Fig. 5. SEM analysis of cement matrix using blast furnace slag

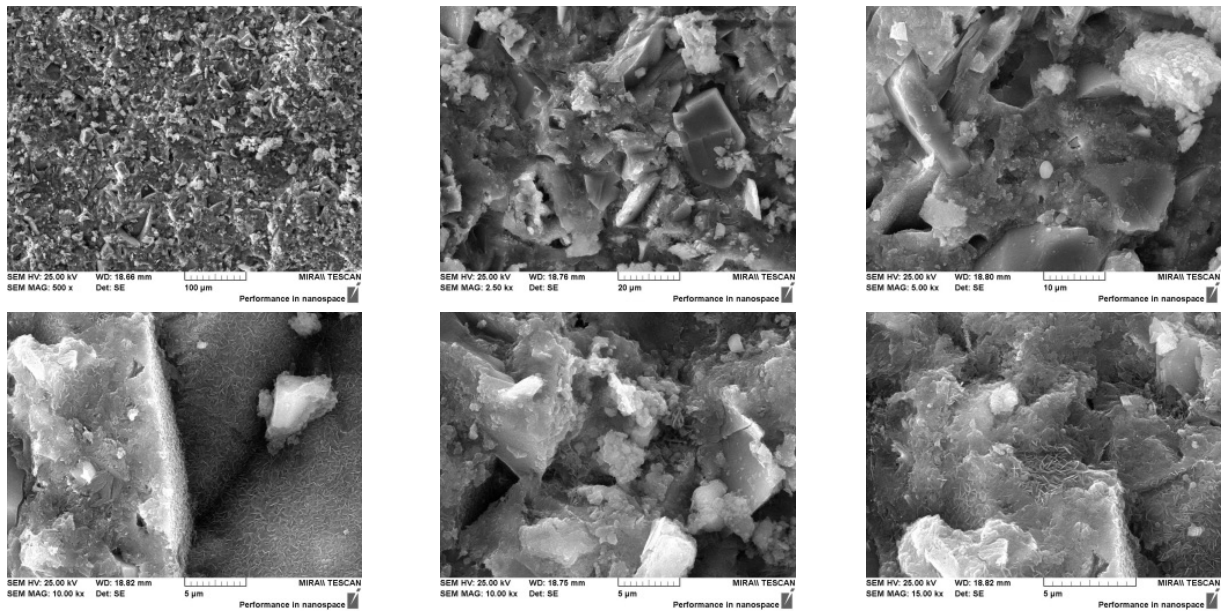


Fig. 6. SEM analysis of alkali activated cement matrix using blast furnace slag

#### 4. 결론

본 연구는 시멘트의 사용량을 줄이고자 고로슬래그 미분말을 사용하고 알칼리 수용액을 배합수로 한 하이볼륨 시멘트 경화체의 압축강도 및 수화반응 특성을 검토·분석한 결과, 본 연구의 범위 내에서는 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 전기분해 알칼리 수용액을 사용한 하이볼륨 시멘트 경화체의 경우, 일반적인 물을 사용한 시멘트 경화체에 비하여 압축강도가 증가하였으며, 이는 알칼리 수용액이 고로슬래그와 포졸란 반응을 촉진하였기 때문으로 판단된다.
2. XRD 측정결과, 알칼리 수용액을 사용한 경화체가  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  성분이 일반적인 물을 사용한 시멘트 경화체보다 피크점이 높은 것을 알 수 있었다.
3. SEM 측정 결과, 알칼리 수용액을 사용한 경우, 입자의 구성이 비교적 치밀해지는 모습을 나타내었으며, 입자의 표면에 수화물이 다량 생성되는 모습을 나타내었다.

이상의 연구 결과, 전기분해 알칼리 수용액은 하이볼륨 시멘트 경화체의 압축강도 확보 차원에 있어서 유리할 것으로 사료되며, 고로슬래그 및 알칼리 수용액의 최적 배합 선정 등에 관한 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

#### 감사의 글

본 논문은 한국연구재단에서 지원하는 개인기초연구지원사업 (지역, 과제번호 : NRF-2016R1D1A3B03931339)으로 이루어졌음을 밝히고 이에 감사드립니다.

#### References

- Chang, W.C., Lee, D.H., Lee, T.J. (1998). A study on domestic & international status and countermeasures for global warming issues, *Journal of the Environmental Research*, **18(1)**, 21–31 [in Korean].
- Grotheer, M., Alkire, R., Varjian, R. (2006). Industrial electrolysis and electrochemical engineering, *Journal of the electrochemical society interface*, **spr 06**, 52–54.
- Jang, S.W. (2003). A Study on the Latent Hydraulic Activity and Pozzolanic Properties of Concrete Admixtures [in Korean].
- Kim, S.E. (2008). Greenhouse gas regulation and response efforts and future direction of cement industry, *Journal of the Korea Cement Association*, **179**, 18–24 [in Korean].
- Lee, C.W., Bae, K.S. (2006). The study of characteristic of electrolytic water, *Journal of the Korean Society of Dyers*

- and Finishers, **18(6)**, 43–48 [in Korean].
- Lee, S.H., Mun, Y.B. (2009). Properties of reaction rim on blast furnace slag grain with alkali activator according to hydration reaction, Journal of the Korean Institute of Resources Recycling, **18(3)**, 42–48 [in Korean].
- Park, S.G., Kwon, S.J., Kim, Y.M., Lee, S.S. (2013). Reaction properties of non-cement mortar using ground granulated blast furnace slag, Journal of the Korea Contents Society, **13(9)**, 392–399 [in Korean].

#### 고로슬래그 및 전기분해한 알칼리 수용액을 사용한 하이볼륨 시멘트 경화체의 수화 특성

본 연구는 CO<sub>2</sub>를 다량 발생시키는 시멘트의 사용량을 줄이기 위한 일련의 연구로서, 산업부산물인 고로슬래그 미분말을 다량 치환하고 기존 알칼리 자극제를 대체하여 전기분해한 알칼리 수용액을 사용한 하이볼륨 시멘트 경화체의 개발을 위한 기초적인 연구를 수행하였다. 즉, 일반적인 시멘트를 사용한 시험체와 고로슬래그 미분말 40%, 60%에 일반적인 물과 전기분해 알칼리 수용액을 사용한 시험체에 대하여 압축강도, XRD 및 SEM을 측정하였다. 그 결과, 고로슬래그 미분말을 사용하는 경화체에 있어서 알칼리 수용액을 사용할 시 강도가 증가하고 입자 표면에 수화물이 다량 생성되는 결과를 얻었다. 특히, 고로슬래그 미분말을 40% 치환하고 알칼리 수용액을 사용한 경우, 일반적인 시멘트 경화체 보다 높은 압축강도를 발현하였다. 그러나 본 연구는 재령 10일에 한정하여 실시한 연구로서, 고로슬래그 및 전기분해 알칼리 수용액을 사용한 시험체에 대한 추가적인 연구가 필요하다고 판단된다.