

제지 슬러지 소각회의 시멘트 혼화 재료로서의 이용 가능성에 관한 연구

A Study on the Capability to Use with Admixture Material of Paper Sludge Ash

김재신* 문경주** 노병남*** 문성필**** 소양섭*****
Kim Jae-Shin Mun, Gyoung-Ju No, Byoung-Nam Mun, Sung-Phil Soh, Yang-Seob

ABSTRACT

The purpose of this study is to evaluate the capability to use with cement admixture materials because Paper Sludge Ash consists of Si, Ca and Al which are chief content in Pozzolan. For the derivation of Pozzolanic reaction in Paper Sludge Ash, it is measured compressive strength on cement mortar which is replaced mixing of Paper Sludge Ash and inorganic admixture ; ie, gypsum, lime and slaked lime, regularly. In the result of test, the strength decrease remarkably when cement is only replaced with Paper Sludge Ash, but the strength is almost equal when cement is replaced with Paper Sludge Ash is mixed with inorganic admixture material in proportions of 5~15%. Consequently, It is possible to use Paper Sludge Ash with admixture materials of cement.

1. 서론

2001년 이후 부터는 산업계에서 대량으로 배출되는 각종 슬러지 소각회는 매립이나 해양 투기가 금지되어 이들 슬러지 소각회에 대한 용도 개발이 시급한 실정이다. 한편, 전북지방은 국내 최대 펄프·제지 공업지역이며 제지 슬러지 소각회의 대부분을 배출하고 있어, 매립이나 이들의 처리를 위하여 매년 수십억원의 비용을 지출하고있다. 따라서 본 연구는 펄프·제지회사에서 배출되는 소각회가 대부분 잠재수경성을 가지고 있는 포졸란 계통의 주성분인 Si, Ca 또는 Al등으로 알려져 있으므로 시멘트 혼화재료로서 충분한 이용가치가 있을 것으로 생각되어 이들의 시멘트 혼화재료로서의 가능성과 문제점 및 그 개선 방법 등에 대한 연구를 수행하였다.

2. 실험계획 및 방법

2.1 사용재료

시멘트는 D사의 보통 포틀랜드 시멘트이며 잔골재는 주문진산 표준사(KS L 5100)를 사용하였다.

- * 정희원, 전북대학교 건축공학과 석사과정
- ** 정희원, 전북대학교 건축공학과 박사과정
- *** 진라중학교 교사
- **** 전북대학교 산림과학부 교수, 농업기초과학연구소
- ***** 정희원, 전북대학교 건축·도시공학부, 교수, 공업기술연구소

PSA는 전북 소재 S제지 회사의 슬러지 소각로에서 배출되는 것을 수집하여 그대로 사용하였다. 또한 소각회와 시멘트와의 화학적 결합이나 충전 등의 효과를 유도하기 위하여 석회석(CaCO₃), 소석회(Ca(OH)₂) 및 반수석고(CaSO₄ · 1/2H₂O, 황산칼슘 수화물)등의 무기 혼화재료를 사용하였다.

2.2. 시험방법

2.2.1 소각회의 분석

소각회에 존재하는 각각의 원소에 대한 정량적인 분석은 형광 X선 분석(XRF)기로, 소각회 성분분석은 주사형 전자 현미경(SEM)으로 표면구조를 관찰하였다.

2.2.2 시멘트 모르타르의 배합

모르타르의 배합은 시멘트 모래비를 1 : 2로 고정하였고 시멘트에 대한 소각회의 치환율은 5~20%로 하였다. 소각회의 일정부분을 석회석, 소석회 및 반수석고 등으로 치환하여 최적배합비를 도출하고자 하였으며 이때 모든 목표 플로우치는 170±5mm가 되도록 물바인더비를 조절하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 소각회의 화학 조성, 입도 및 성상

PSA는 Si 및 Al이 주성분으로 이들의 산화물 합계량은 73.2%였다. 표 2에 그 결과를 나타내었으며

표 1. 배합비

구분	배합비(%)					W/B (%)
	PC	PSA	CaSO ₄	Ca(OH) ₂	CaCO ₃	
A-a	100	-	-	-	-	42
A-b	95	5	-	-	-	47.2
A-c	90	10	-	-	-	53.2
A-d	85	15	-	-	-	58.4
A-e	80	20	-	-	-	64
B-a	95	2.5	2.5	-	-	47
B-b	95	2.5	-	2.5	-	44.8
B-c	95	2.5	-	-	2.5	44.8
B-d	90	5	5	-	-	51
B-e	90	5	-	5	-	48.6
B-f	90	5	-	-	5	48.4
C-a	92	2.5	2.5	0.5	2.5	47
C-b	89.5	2.5	2.5	0.5	5	47
C-c	91.5	2.5	2.5	1	2.5	47
C-d	89	2.5	2.5	1	5	47
C-e	90.5	2.5	2.5	2	2.5	47
C-f	88	2.5	2.5	2	5	47
D-a	89.5	5	2.5	0.5	2.5	49
D-b	87.5	5	2.5	0.5	5	49
D-c	89	5	2.5	1	2.5	49
D-d	87	5	2.5	1	5	49
D-e	88	5	2.5	2	2.5	49
D-f	86	5	2.5	2	5	49
E-a	82	10	5	0.5	2.5	55
E-b	79.5	10	5	0.5	5	56.5
E-c	81.5	10	5	1	2.5	55.5
E-d	79	10	5	1	5	56
E-e	80.5	10	5	2	2.5	56.5
E-f	78.5	10	5	2	5	56.5

B : S = 1 : 2, 목표 Flow = 170±5mm

이처럼 PSA에 이들 양이 많은 것은 제지공정에 있어서 충전, 수처리, 표백시 등에 투입되는 무기 약품에 의한 것으로 생각되었다. 강열감량은 4.6%로, 이러한 감소는 아마 S사의 슬러지의 소각로가 충분한 고온을 유지하지 못하여 불완전소각이 일어났기 때문으로 생각되었다. 한편, 본 PSA중에는 중금속이 많이 검출되지 않아 앞으로 다른 용도로도 사용될 수 있을 것으로 생각되었다.

사진 1.은 PSA의 SEM관찰 결과를 나타내었다. 대부분 일정한 형태를 가지고 있지 않은 무정형으로 존재하였다.

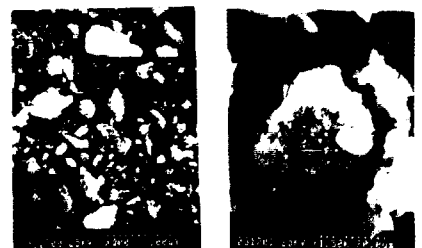


사진 1. PSA의 전자현미경 사진

3.2 PSA의 시멘트 치환효과

PSA의 혼입량이 증가할수록 시멘트 모르타르에 강도는 현저히 저하하였다(A Type). 이러한 강도 저하 현상은 PSA의 성분중 Al_2O_3 에 의한 물량의 증가에 기인하는 것으로 생각되었다. 이상의 결과로부터 PSA만을 일반 시멘트에 단순혼합 사용하는 것은 어렵다고 하는 것을 알 수 있었다. 따라서 이들 PSA를 사용할 수 있도록 시멘트보다 저렴하며, 강도향상에 도움이 될 수 있다고 생각되는 무기화합물을 선택하여 그 혼합특성과 최적 치환량을 검토하였다.

표 2. 제지슬러지 소각회 및 시멘트의 화학 조성

성분 (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Igloss (%)
소각회	43.98	29.21	5.88	4.18	7.79	0.31	0.80	2.48	0.07	0.28	269	293	4.63
시멘트	20.57	5.64	3.26	63.1	3.35	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1.21

Igloss: Ignition loss(강열감량), nd: 미분석, 시멘트의 경우 SO₃가 2.11%

3.3 무기혼화재와의 혼용에 의한 효과

3.3.1 첨가재료에 의한 물시멘트비

PSA에는 일반 시멘트의 주성분인 칼슘산화물이나 황화물의 양이 매우 적다. 따라서 이러한 재료를 소량 보충해줌에 의하여 시멘트 모르타르 물성 개선에 도움이 될 것으로 생각하여 우선 칼슘산화물 및 황화물 첨가에 의한 물 시멘트비의 변화를 검토하였으나 칼슘산화물 및 황화물 첨가에 의한 감소 효과는 없었다. 그리고 칼슘 황화물인 반수석고의 경우 무첨가의 경우보다 도리어 물량이 증가하였는데 반수석고 자체가 많은 수화물을 형성하기 때문이다.

3.3.2 첨가재료에 의한 압축강도

PSA 단독사용보다 강도적 성질이 향상되어 이들 무기물 첨가가 효과적인 것을 알 수 있었다. 석회석이 시멘트의 수화반응에서 생성되는 공극을 충전시켜 밀실도를 증가시켜 줄뿐만 아니라 그 일부는 에트링가이트층의 황산염을 치환하여 결정체를 형성하는 동시에 치환된 황산염이 PSA의 반응을 도와 주기 때문이라고 할 수 있다. 소석회는 PSA의 잠재수경성을 자극하여 수화반응을 일으킨 것으로 사료되었고 반수석고 첨가 또한 무첨가의 경우보다 물바인더비가 높음에도 불구하고 그 강도가 충분히 발휘되므로 반수석고가 시멘트와 PSA와의 결합에 도움이 된 것으로 생각되었다. 즉, 무기혼화재의 혼입으로 인하여 시멘트의 수화반응에서 생성되는 공극을 충전시켜 밀실도를 증가시켜 주고 PSA의 포졸란 반응을 활성화 시켜줌으로서 시멘트 모르타르의 강도가 향상되었다고 판단되었다.

그러나 한 종류의 무기혼화재만 사용한 B Type에서는 PSA가 2.5%일때 시멘트만 100%사용한 경우와 거의 동등한 강도를 보이다가 5%일 때에는 저하하였으나 C Type과 D Type의 경우에는 PSA의 첨가에 의해 물바인더비가 높아지고 시멘트량이 현저히 줄어들었음에도 불구하고 그림 3.(B)에서 보는 바와 같이 시멘트만 100%사용한 경우보다 초기 3일강도가 최고 22%까지 증가하였고 7일 28일 강도는 완만하게 증가하여 거의 비슷하였다. 따라서 한 종류의 무기혼화재의 사용보다는 여러 가지 무기혼화재를 혼합사용하는 것이 강도상 유리하다고 판단되었다. 또한 PSA와 무기혼화재의 적절한 사용으로 초기강도를 증진시킬 수 있는 특성을 발견할 수 있었다. 이는 PSA의 SiO₂나 Al₂O₃와 무기혼화재의 반응에 의해 시멘트 수화물중 에트링가이트 생성량이 증가하고, C₃S 및 C₂S의 수화를 촉진하는 효과가 있기 때문으로 판단되었다. 그러나 E Type의 경우처럼 물시멘트비가 일정한 범위를 초과하면 강도는 증진되지 않았는데 이것은 자유수의 증발에 의한 공극이 너무나 많기 때문이라고 사료된다.

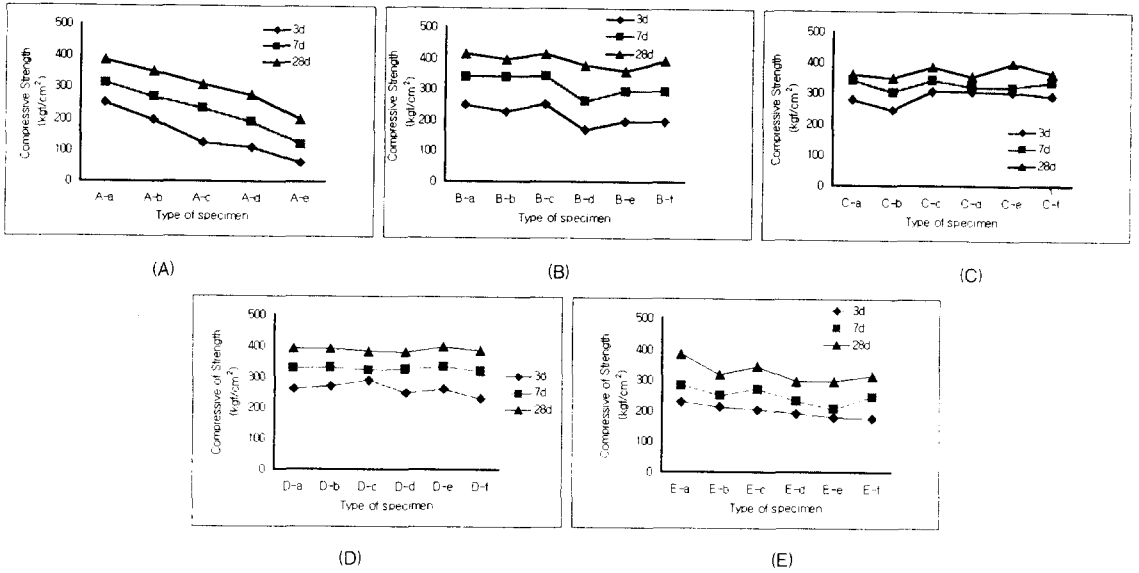


그림 1. PSA 및 무기혼화재의 첨가에 따른 압축강도

이상의 결과로부터 PSA와 칼슘산화물 및 칼슘 황화물의 혼합으로 시멘트량을 5~15%정도까지는 동등한 강도를 발현하면서 시멘트의 치환 사용이 가능하다는 것을 알 수 있었다. 또한 PSA의 과다 첨가시는 너무나 많은 물을 흡수하므로 최대 5%정도의 사용량이 적당하다고 판단되었다. 5%시멘트 치환은 양적으로 적게 생각되지만, 연간 시멘트 생산 및 소비량으로 볼 때 PSA의 대부분을 소비할 수 있는 양으로 생각되어 충분한 이용가능성이 있는 것으로 생각되었다.

4. 결론

- 1) PSA는 Si 및 Al이 주성분으로 이들의 산화물 합계량은 73.2%였다.
- 2) PSA만을 시멘트에 대하여 단순혼합 사용은 PSA의 증가와 함께 물바인더비가 거의 직선적으로 증가하였으며, 강도는 반대로 저하하기 때문에 단순혼합 사용은 어렵다고 하는 것을 알 수 있었다.
- 3) 무기혼화재의 혼입으로 인하여 시멘트의 수화반응에서 생성되는 공극을 충전시켜 밀실도를 증가시켜 주고 PSA의 포졸란 반응을 활성화 시켜주어 시멘트 모르타르의 강도가 향상되었다고 판단되었다.
- 4) PSA와 무기혼화재의 적절한 사용으로 초기강도를 증진시킬 수 있는 특성을 발견할 수 있었다.
- 5) PSA와 칼슘산화물 및 칼슘 황화물의 혼합으로 시멘트량을 5~15%정도까지는 동등한 강도를 발현하면서 시멘트의 치환 사용이 가능하다는 것을 알 수 있었다. 그러나 PSA의 과다 첨가시는 너무나 많은 물을 흡수하므로 최대 5%정도의 사용량이 적당하다고 판단되었다.

참 고 문 헌

- 1) 문경주. 전북대학교 석사학위 논문, “제지 슬러지 소각회를 이용한 비소성 인공골재의 개발 및 적용”. 1999. 2.
- 2) 한국콘크리트학회 편, “콘크리트 혼화재료”, 기문당. 1997.
- 3) 최연황외 2인, “플라이 애쉬 및 석고를 활용한 고강도용 콘크리트의 성능 개선”. 한국콘크리트학회 발표논문집, 제11권 1호. 1999