

산업부산물을 이용한 무(無)클링커 시멘트의 기초적 특성

Basic Properties of Non-Clinker Cement Using Industrial By-Products

문 경 주* 소 양섭**
Gyung-Ju Mun Yang-Seob Soh

ABSTRACT

The production of Portland cement involves maximum use of resources and energy, which leads to destruction of the ecological environment, raising in serious environmental issues such as acid rain and the greenhouse effect. In order to combat the arising problems associated with Portland cement, it thus is necessary that a non-clinker cement should be developed. In this study, non-clinker cement is produced by blending granulate blast furnace slag with phosphogypsum as main materials, and small amounts of hydrate lime or waste lime as activators. This paper aims to investigate compressive strength according to various condition of mixing ratio, blaine, W/C ratio and curing temperature. Compressive strength of non-clinker cement increases continuously according to increase in curing age and blaine. Although the compressive strength is fairly comparable to that of OPC in the early curing age, it reaches a higher level in the later age than that of OPC due to the optimum mixing ratio and the continuous reaction of slag and phosphogypsum. Results obtained from this study have shown that non-clinker cement could be used as a replacement of OPC.

1. 서론

1992년 브라질 리오에서 지구온난화 방지를 위한 기후변화협약이 채택된 이후 지구온난화 문제가 인류 공동과제로 인식되면서 세계 각국은 일찍부터 이의 대응방안을 마련하여 왔으며, 특히 1997년 일본 교토에서 채택된 교토의정서는 지구온난화를 방지하기 위하여 2008년부터 5년에 걸쳐 선진국의 온실가스 배출량을 1990년 대비 평균 5.2% 감축하는 것을 의무화하고 있다. 현재 우리나라는 의무 감축 대상은 아니나 향후 상품 및 생산 공정에서 온실가스 배출을 문제삼는 비판세 무역 장벽이 강화될 것으로 예상되어 의정서 비준에 참여가 불가피한 실정이다. 따라서 향후 온실가스 감축은 시멘트 업계의 가장 큰 현안으로 등장할 것으로 예견되는데 이는 포틀랜드 시멘트는 고온(1450℃)상태에서 용융시켜야만 생산할 수 있기에 대량의 에너지를 소비할 뿐만 아니라 클링커 1톤 생산시 700~870kg의 이산화탄소를 배출하기 때문이다. 그러나

* 정회원, 전북대학교 건축공학과 박사수료, 전북대학교 강사

** 정회원, 전북대학교 건축·도시공학부 교수, 공업기술연구원 센터

세계의 시멘트 수요량은 21세기 초반까지 매년 2.5~5.8% 정도 증가가 예상되고 있어서 교토의정서의 준수와 시멘트 수요의 증가를 동시에 충족시키기 위해서는 이산화탄소의 배출이 적거나 전혀 없는 시멘트의 개발이 필요할 것으로 사료된다.

따라서, 이에 대한 대응으로 클링커를 사용하지 않고 산업부산물을 이용하여 시멘트를 제조할 수 있다면 산업부산물을 고부가치의 자원으로 활용을 극대화 할 수 있음은 물론 클링커의 제조에 의한 천연자원 및 에너지 절약, 이산화탄소 배출에 의한 환경오염 문제해결, 생산원가의 절감 등과 더불어 많은 장점이 있다.

고로슬래그는 제철과정에서 발생하는 산업 부산물로서 그 자체는 물과 접촉하면 수화되지 않지만 수산화물 혹은 황산염과 같은 자극제를 첨가하면 수화반응하여 경화되는 특성이 있다. 본 연구는 이 점에 착안하여 소성공정이 필요없이 단지 각종 자극제의 단독 혹은 혼합첨가에 의한 고로슬래그의 수화반응을 유도하고 제조된 클링커를 함유하지 않은 시멘트(이하 NCC)의 기본적인 물성 및 품질정도를 파악하여 건설재료로서의 재활용 가능성에 대한 기초자료를 제공하고자 하였다.

2. 실험계획 및 방법

2.1. 사용재료

본 연구에서는 K제철에서 발생되는 고로슬래그 미분말(GBFS)을 주재료로 사용하였다. 수화반응 유도를 위한 황산염 자극제로는 N사의 인산제조시 폐기물로 배출되는 폐인산석고(PG)를 알카리 자극제로는 공업용 소석회(SL)와 D사에서 소다회(Na₂CO₃) 제조 공정중에

폐기물로 배출되는 폐석회(WL)를 사용하였다. 폐석고는 세척, 중화처리한 후 450℃에서 하소한 II형 무수석고(APG) 상태와 중화처리 후 80℃에서 건조한 한 이수석고(DPG) 상태의 것을 미분쇄하여 사용하였다. 폐석회는 배출상태의 것을 그대로 건조한 후 미분쇄하여 사용하였으며 NCC와 물성을 비교하기 위한 보통포틀랜드시멘트(OPC)는 D사의 것을 사용하였다. 사용재료의 화학·물리적 성질은 표1에 나타낸 것과 같다.

Table 1 Chemical and physical properties of starting materials

Item	Oxide composition(%)							Blaine (g/cm ²)	Specific gravity
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Ig-loss		
Type									
GBFS	34.76	14.50	0.48	41.71	6.87	0.13	0.23	4,600	2.91
APG	1.34	0.12	0.04	39.07	-	58.43	0.81	4,300	2.88
DPG	1.08	0.07	0.21	31.58	0.05	44.49	22.42	4,100	2.36
SL	-	0.18	0.03	65.88	0.98	1.18	30.95	5,400	2.27
WL	-	0.18	0.03	65.88	0.98	1.18	30.95	4,100	2.27
OPC	19.88	5.39	2.38	67.13	1.64	1.24	2.15	3,300	3.15

2.2. 배합

본 연구에서는 NCC의 제조에 대한 실험결과의 정확도를 높이기 위하여 많은 예비 실험을 시행한 후, 고로슬래그 미분말은 81~89% 범위에서, 자극제로 사용한 폐석고는 10~17% 범위로, 소석회의 사용량은 1%, 폐석회는 8%로 선정하였다. 또한 고로슬래그 미분말의 분말도가 압축강도 특성에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 4,600~6,600cm²/g 범위에서 선택하였고, 물-결합재비가 NCC의 초기성상에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 30~50% 범위에서 선택하였다. 시멘트-모래비는 1:2.45로 선정하였다.

Table 2 Manufacturing conditions of non-clinker cement mortar

Type	Mix proportions of NCC(wt%)					Blaine (cm ² /g)	W/C (%)	Curing temperature (°C)	Setting time (h:m)		
	GBFS	AG	DG	SL	WL				initial	final	
OPC						3,300			2:50	6:20	
NCC1	89	10	-	1	-	4,600	50	20±2	5:00	9:15	
NCC2	87	12	-	1	-				4:55	9:10	
NCC3	87	14	-	1	-				4:50	9:00	
NCC4	87	10	2	1	-				5:30	9:15	
NCC5	87	8	4	1	-				5:40	9:25	
NCC6	87	6	6	1	-				5:40	9:35	
NCC7	82	-	17	1	-				6:05	9:40	
NCC8	81	11	-	-	8				4:40	8:40	
NCC9	82	12	-	1	-			30±2	2:05	4:20	
NCC10	81	10	-	1	-			40±2	1:20	3:10	
NCC11	87	12	-	1	-			5,600	20±2	4:10	8:10
NCC12	87	12	-	1	-			6,600		3:20	6:50
NCC13	87	12	-	1	-			4,600		3:00	7:10
NCC14	87	12	-	1	-					30	4:10

2.3 시험방법

시멘트의 응결속도 측정과 압축강도 측정용 공시체의 제작 및 시험은 각각 KS L 5108 및 KS L 5105에 의거하여 실시하였다. 또한 주요 사용재료의 pH값 및 자극제 종류에 따른 용해도를 측정하여 이들이 고로슬래그 입자표면의 산성피막에 대한 파괴작용을 고찰하고자 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 사용재료의 pH 및 용해도

고로슬래그가 물과 혼합하여 경화하기 위해서는 알칼리성 혹은 황산염의 자극물질을 첨가하여 OH⁻이온 혹은 SO₄²⁻이온이 충분한 양으로 존재하는 조건에서만 수경성을 발휘할 수 있다. 즉, 자극물질이 고로슬래그의 불규칙적 3차원 쇄상결합을 파괴하면서 내부에 포위되어 있던 Ca²⁺, Mg²⁺, Al³⁺ 등 수식이온들을 용출시키는데 고로슬래그의 초기수화반응은 주로 pH에 의존하므로 각종 자극제의 첨가에 따른 pH 강약은 무클링커 고로슬래그 시멘트의 압축강도 및 기타 성능을 결정하는 주요소라고 할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 사용재료들의 pH를 측정하여 Fig.1에 나타내었는데 소석회의 경우 온도 20℃의 용해도는 1.25g/l로서 매우 미량이지만 강알칼리(pH>13.4)성을 나타내는 특성과 온도상승에 따라 pH가 미소하게 저감하는 경향을 나타내었고 고로슬래그의 pH는 온도상승에 관계없이 거의 같은 수준으로 나타났는데 이는 고로슬래그에 함유되어 있는 Free R₂O의 용출량이 일정하기 때문으로 사료되었다.

또한 자극작용은 이들의 용출량에 의하여 결정되는데 Fig.2는 본 실험에서 자극제로 사용한 폐석고(무수)와 소석회의 용해도를 나타낸 것이다. 폐석고(II형무수)와 소석회 모두 온도상승에 따라 대폭 감소하는 경향을 나타내었으며 폐석고(II형무수)의 용해도가 소석회의 경우보다 훨씬 낮게 나타났다. 이는 폐석고(II형무수)의 자극작용은 고로슬래그 중에 C₃A 성분과 수분을 매체로 진행되는 주로 고체상태의 반응으로써, 이에 따른 에트링가이트의 생성과 확산에 의하여 발휘한다는 것을 알 수 있다.

3.2 압축강도

3.2.1 고로슬래그와 폐석고(II형무수)의 변화율에 따른 압축강도

Fig.3은 고로슬래그와 폐석고(II형무수)의 변화율에 따른 NCC 모르터의 압축강도를 나타낸 것으로서, 폐석고(II형무수)를 10% 및 14%를 사용한 경우에 비하여 12%를 사용한 NCC2의 경우 재령 3일과 7일의 압축강도는 각각 16%와 6% 및 10%와 5%씩 증가하였고 재령 28일의 압축강도는 혼입율 10% 및 14%의 경우보다 약 3%씩 증가하는 경향을 나타내었다. 동일한 배합조건에서 NCC 모르터의 초기압축강도 발현에 결정적 작용을 일으키는 것은 석고의 사용량으로서 혼입량이 적으면 고로슬래그에 함유되어 있는 C₃A 성분을 완전히 에트링가이트로 전환시킬 수 있는 석고량의 부족으로 인하여 여분의 C₃A 성분은 물과 반응하여 수화알루미늄산칼슘을 생성하거나 혹은 이미 생성된 에트링가이트중의 석고와 반응하여 강도발현이 에트링가이트보다 훨씬 작은 모노셀페이트를 생성하고 첨가량이 많으면 여분의 무수석고가 이수석고로 전환하는 과정에서 발생하는 체적 팽창압에 의하여 균열을 발생시키거나 혹은 수화생성물 사이에 응집상태로 존재하면서 이들의 결합력을 약화시키기 때문에 나타난 현상으로 사료되었다.

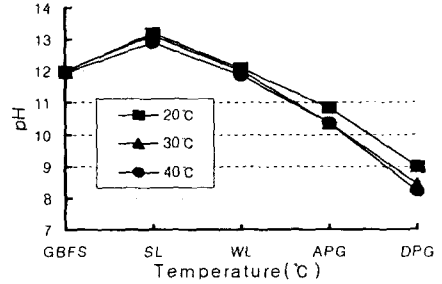


Fig. 1 pH of starting materials

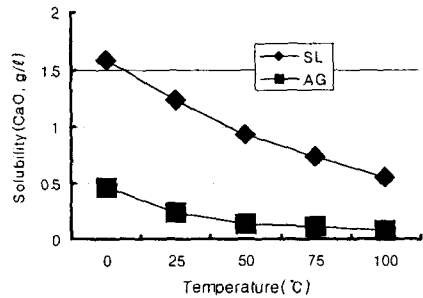


Fig. 2 Solubility of APG and SL

3.2.2 무수석고와 이수석고의 변화율에 따른 압축강도

Fig.4에서 무수석고의 혼입을 12%(No.2)를 기준으로 2%씩 감소시키고 이에 따른 이수석고의 첨가량을 2%~6%로 증가시킬 경우, 재령 3일 압축강도는 약 5%씩 저감하였으나 7일 및 28일 압축강도에서는 거의 같은 수준으로 발현하는 경향을 나타내었다. 이것은 가용성 물질인 무수석고의 용출량은 이수석고의 약 2 배 정도로서 고로슬래그 입자 표면의 산성피막과 접촉할 수 있는 기회가 그 만큼 증가하고 또 용출시에 방출하는 수화열도 이수석고보다 훨씬 높기 때문에 3일 압축강도는 증가하지만 시간의 흐름에 따라 이러한 작용이 점차적으로 약화되기 때문에 7일 및 28일의 압축강도에서는 같은 수준으로 발현하는 경향을 나타낸다. 이 결과로부터 초기강도의 증진에서 폐석고의 이용시 무수석고 형태로 사용하는 것이 이수석고 형태로 사용하는 것보다 훨씬 월등하지만 장기강도를 감안할 경우에는 큰 차이가 없으므로 전처리 과정이 간단한 이수석고 형태로 사용하는 것이 경제적 면에서 더 합리적이라는 것을 알 수 있다.

3.2.3 폐석고(이수) 및 폐석회의 혼입에 따른 압축강도

Fig.5는 폐석고(이수) 및 폐석회의 혼입량을 증진시켜 최적의 강도를 얻은 시멘트 모르타의 압축강도를 나타낸 것이다. 특히 폐석회의 경우 실제 산화물이 CaO 형태가 아닌 CaCO₃의 형태로 많이 존재하므로 부족한 알칼리 수산화물을 충족시키기 위해서는 소석회에 비해 혼입량이 대폭 증가되어야 했다. 초기 3일강도는 매우 적게 발현되었으나 7일 및 28일의 압축강도에서는 NCC2와 거의 동등하게 발현됨을 알 수 있었다. 따라서 초기강도를 고려하지 않는 콘크리트 2차제품 등의 제조시 산업폐기물이며 전처리 과정이 매우 간단한 폐석고(이수)와 폐석회를 적절하게 이용함에 따라 고로슬래그 미분말의 혼입량 절감과 더불어 경제성이 매우 우수한 시멘트의 제조가 가능하리라 판단되었다.

3.2.4 기중양생 1일 온도변화에 따른 압축강도

Fig.6는 동일한 배합비로 제작한 NCC 모르타 공시체를 상이한 온도조건에서 1일간 습윤양생한 후에 표준

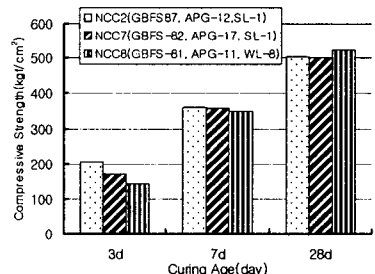
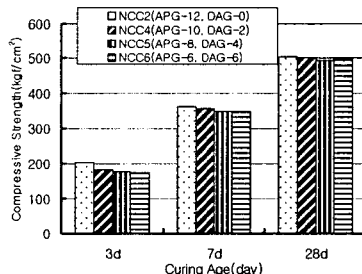
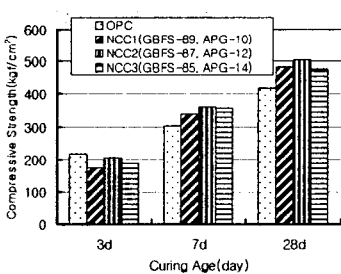


Fig. 3 Compressive strength of NCC according to containing ratio of GBFS and APG

Fig. 4 Compressive strength of NCC according to containing ratio of APG and DAG

Fig. 5 Compressive strength of NCC according to containing ratio of DPG and WL

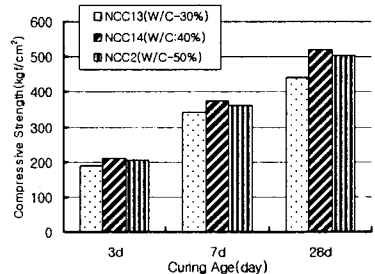
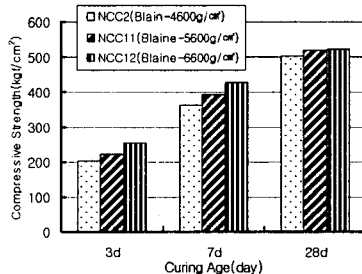
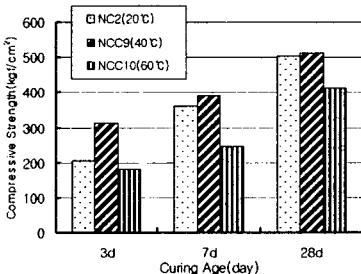


Fig. 6 Compressive strength of NCC according to Curing temperature

Fig. 7 Compressive strength of NCC according to blaine

Fig. 8 Compressive strength of NCC according to W/C

양생을 실시한 압축강도를 나타낸 것으로서, 온도 40℃에서 양생한 모르터(NCC9)의 압축강도는 20℃에서 양생한 모르터(NCC2)에 비하여 재령 3일에서는 큰 폭으로 증진되나 재령이 지남에 따라 그 증진폭이 서서히 감소되어 오히려 재령 28일에서는 감소하는 경향을 나타내었고 60℃에서 양생한 모르터(NCC10)의 압축강도는 20℃에서 양생한 (NCC2)의 경우에 비하여 모든 재령에서 강도가 큰 폭으로 감소됨을 확인할 수 있다. 이는 고로슬래그의 수화반응은 온도변화에 민감하기 때문에 입자표면에 형성된 불투과성 산성피막은 온도상승에 따른 열에너지의 작용에 의해 내부구조의 결합력이 대폭 약화되고 외부로는 물분자의 브라운 운동에 의한 각종 이온들의 이동이 가속화되면서 수화반응은 빠르게 진행되나 온도상승이 일정한 범위를 초과하면 각종 자극제의 용해도(Fig. 2참조)가 급격히 감소함에 따라 자극작용 또한 감소하고, 온도상승에 따른 수화생성물의 급격한 생성으로 여분의 수화물이 입자표면에 두터운 수화물 피막을 형성하여 물의 침투와 내부수화물의 용출을 억제하거나 혹은 수화생성물의 확산이 균질하지 않기 때문으로 사료되었다.

3.2.5 고로슬래그의 분말도에 따른 압축강도

Fig. 7에서 분말도가 1,000g/cm²씩 증가할 경우, 재령 3일, 7일의 압축강도는 각각 10%와 3%(NCC11) 및 19%와 8%(NCC12)씩 증가하였고 재령 28일의 경우에는 거의 같은 수준으로 발전하는 경향을 나타냈다. 이는 고로슬래그의 분말도가 높을수록 수분과의 접촉면적이 증가되어 수화반응량이 증가되고 또 충전작용도 상대적으로 우월하기 때문에 초기 재령에서 강도를 대폭 증가시키나 고로슬래그 분말도의 증가에 따라 급속히 생성되는 수화물은 그 자체가 응집상태로 존재하거나 혹은 균질하게 확산되지 않기 때문에 재령의 증가에 따른 수화반응 속도는 서서히 저감되는 것으로 사료되었다.

3.2.6 물시멘트비에 따른 압축강도

물시멘트비에 따른 NCC 모르터의 압축강도를 Fig.8에 나타내었다. 물시멘트비 40%(NCC13)인 경우의 모든 재령의 압축강도가 30%(No.14)인 경우와 50%(No.2)인 경우보다 높게 나타나는 경향을 보였다. 이는 보통포틀랜드 시멘트가 완전히 수화되는데 필요한 물은 25~27% 정도로서 여분의 수분은 증발에 의한 공극을 형성하기 때문에 물-시멘트비가 높을수록 압축강도는 저감하는데 반해 고로슬래그의 수화반응은 입자표면에 형성된 산성피막의 파괴에 따른 입자내부의 수식이온의 용출에 의하여 진행되기 때문에 자극제중의 OH⁻ 이온과 SO₄²⁻이온이 피막으로 이동할 수 있는 수분통로를 필요로 하기 때문으로 사료되었다. 따라서 물시멘트비가 작으면 이온의 이동거리가 줄어들거나 이동속도가 감소하기 때문에 물시멘트비 30%인 모르터의 압축강도가 물시멘트비 40%, 50%인 경우보다 낮게 발현되는 원인은 여기에 있는 것으로 사료되었다.

이와는 반대로 물시멘트비가 증가하면 각종 이온들의 이동거리와 이동속도는 확보할 수 있으나 수분 증가에 따른 공극량이 증가하므로 압축강도는 역시 저감되는데 물시멘트비 50%인 모르터 압축강도가 물시멘

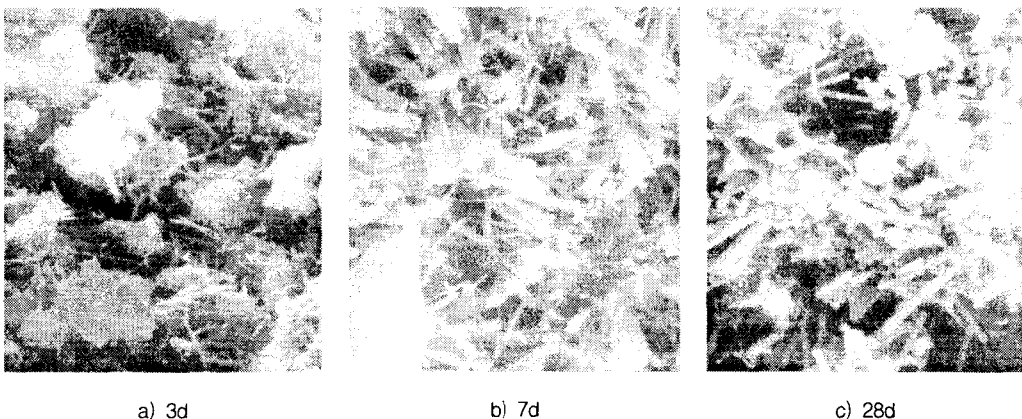


Fig. 9 Inner micro-structure of NSC paste(×5,000)

트비 40%인 경우보다 낮게 발현되는 원인은 여기에 있는 것으로 사료되었다. 이상의 고찰로부터 NCC 모르타의 물시멘트비에는 최적배합이 존재한다는 것을 알 수 있으며 본 실험에 따른 고로슬래그 미분말의 사용량이 87%인 경우에 대응되는 최적 물시멘트비는 약 40% 정도인 것으로 나타났다.

3.3 무클링커 시멘트 페이스트의 내부 미세구조

Fig.9는 NCC2의 재령에 따른 내부미세구조를 전자현미경으로 관찰한 것으로 초기 3일재령에서의 에트린가이트는 넓고 긴 침상을 나타내며 그 후의 지속적인 수화반응을 통해 굵은 침상구조 형태로 네트워크식 망상구조를 형성하면서 높은 강도발현에 기여한다. 28일 재령에서도 다량의 에트링가이트 및 CSH 겔로 보이는 수화물이 많이 관찰되었다. 따라서 무클링커 시멘트의 수화반응은 물의 존재하에서 자극제의 자극효과를 받아 슬래그 성분의 용출과 이들의 반응에 따른 에트린가이트와 겔상의 CSH, AH_3 등이 생성되면서 진행되며 이들 수화생성물은 에트린가이트를 골격으로 CSH 등의 치밀한 미세구조를 형성하여 강도를 발현하는 것으로 사료되었다.

4. 결 론

시멘트 산업에서 자원 및 에너지 절약과 산업부산물의 재활용 방안의 하나로서 산업부산물을 이용한 비소성 시멘트의 압축강도 특성을 중심으로 기초적 특성을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 무클링커 시멘트의 응결시간은 보통 포틀랜드 시멘트보다 상당히 느린 경향을 보이고는 있으나 모두 KS규준에 만족하는 응결특성을 가지고 있음을 확인할 수 있었다.
- 2) 무클링커 시멘트 제조 시 초기강도를 고려하지 않을 경우 대량으로 배출되는 전처리 과정이 간단한 이수석고 형태의 폐석고 및 폐석회를 적절하게 이용할 경우 고로슬래그 미분말의 혼입량 절감과 더불어 경제성을 확보할 수 있다.
- 3) 무클링커 시멘트는 분말도가 높아짐에 따라 응결시간 및 강도가 증가하였으며 적당한 물시멘트비는 고로슬래그 87%를 함유한 경우 약 40% 전후에서 가장 활발한 수화반응이 이루어진다.
- 4) 고로슬래그는 폐석고의 SO_4^{2-} 과 자극제의 자극효과를 받아 슬래그 성분의 용출과 이들의 반응에 따른 에트링가이트와 겔상의 CSH, AH_3 등이 생성되면서 진행되며 이들 수화생성물은 에트링가이트를 골격으로 CSH 등의 치밀한 미세구조를 형성하여 경화체를 이루어 강도를 발현한다.
- 5) 무클링커시멘트가 응결특성이나 강도특성에서는 문제가 되지 않기 때문에 이 시멘트는 범용화 시멘트로서 실용화가 매우 높은 가능성을 가지고 있으나, 향후 중성화 및 동결융해저항성 등의 내구성을 중심으로 좀더 심도있는 연구가 이루어져야 할 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 2002년 차세대 핵심환경기술개발사업(연구과제명 : 폐석고중 중금속 및 유해오염원 안정화 처리 기술 연구)의 일환으로 이루어 졌습니다.

참고문헌

1. M. Daimon, J. T. Song, A. Nishita, O. Yamaguchi, C. E. Kim, "Change in Liquid Composition During the Hydration of Granulated Blast-furace Slag in the Presense of Calcium Sulfate", Gypsum & Lime, 1982.
2. 송종택의 2인, "불산석고-고로슬래그계의 수화반응", 요업학회지, 제35권 9호, 1998.
3. Emin Erdem and Halis Olmez "The Mechanical Properties of Supersulphated Cement Containing Phosphogypsum" Cement and Concrete Research Vol.23, pp.115-121, 1993.
4. 奥田隆之等, 高爐水碎スラグの化學成分がセメントの強度に及ぼす影響, セメント技術年報, 44, 1990.
5. 소양섭 등, 고로슬래그 시멘트의 초기강도 증진에 관한 연구, 대한건축학회, 제19권, 제2호, 1999.