

# 무기계 산업폐기물을 자극제로 이용한 비소성 시멘트 모르타르의 내화학적성

## Chemical resistance of Non-Sintered Cement Mortar using Inorganic Industrial Wastes as activator

문경주\*

이철웅\*

박원춘\*\*

소양섭\*\*\*

Mun, Kyoung Ju Lee, Chol Woong Park, Won Chun Soh, Yang Seob

### ABSTRACT

If cement can be manufactured with industrial byproducts such as granulated blast furnace slag(GBFS), phosphogypsum(PG), and waste lime(WL) instead of clinker as its counterproposal, there would be many advantages, including maximum use of these industrial byproducts for high value-added resources, conservation of natural resources and energy by omitting the use of clinker, minimized environmental pollution problems caused by CO<sub>2</sub> discharge, and reduction of the production cost. This research investigates the chemical resistance of NSC mortar added PG and WL to GBFS as sulfate and alkali activators. The result of experiment of chemical resistance, showed that NSC is very excellent in acid resistance and seawater resistanc. Such a reasons are that the hydrate like CSH gel and ettringite formed dense pore structure of NSC matrix.

### 1. 서론

최근, 시멘트 콘크리트 구조물은 해양구조물, 액화가스 저장조, 핵발전소의 고압 반응조, 매립용 폐기물 고화제 등과 같은 가혹한 주변 환경에서의 사용이 점차로 증가하고 있다. OPC의 경우 경화과정 중 유리된 수산화칼슘의 함량이 많고 이 유리석회화 쉽게 화학부식을 일으켜 내화학적성이 약하다. 초산 및 기타 유기산에 분해작용은 비교적 약하나 황산, 염산 등의 강한 무기산은 시멘트 수화물을 분해시켜 콘크리트를 현저하게 침식시킨다. 그 중에서도 콘크리트에 대한 황산용액의 침해는 다양한 형태로 나타난다. 매립 콘크리트 구조물의 경우 지하수에 존재하는 황산이나 화학공장에서의 폐기물 투기로 인한 침해가 발생하며, 이러한 황산용액의 유출이 단기간에 국부적인 콘크리트의 열화로 이어질 경우 상당한 피해로 확대될 수 있다.

본 논고에서는 이러한 문제점을 해결할 수 있는 방법으로 NSC가 수산화칼슘을 생성하지 않는 점에 착안하여 내화학적성을 내산성 및 내해수성을 중심으로 열화현상을 평가하여 OPC와 비교 검토하였다.

### 2. 실험계획 및 방법

#### 2.1. 사용재료

비소성 시멘트(NSC)의 제조를 위해 고로슬래그 미분말(GBFS)과 수화반응 유도를 위한 황산염 자극제로는 N사의 인산제조시 폐기물로 배출되는 폐인산석고(PG)를, 알칼리 자극제로는 공업용 소석회

\*정회원, 전북대학교 공업기술연구소 연구원, 공학박사

\*\*정회원, 지오콘머테리얼(주) 상무이사

\*\*\*정회원, 전북대학교 건축·도시공학부 교수, 공업기술연구소, 공학박사

(SL)와 그리고 D사에서 소다회( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 제조 공정중에 폐기물로 배출되는 폐석회(WL)를 사용하였다. PG는 0.5% 석회 수용액에 20℃에서 5분 동안 세척되었으며 이때 석회 수용액중 PG의 비율은 중량비로 14% 였다. 세척, 중화처리된 PG를 450℃에서 하소한 II형 무수석고(APG) 상태와 80℃에서 건조한 이수석고(DPG) 상태로 전이시켜 미분쇄하여 사용하였다. WL은 배출상태의 것을 90℃에서 1일 건조한 후 미분쇄하여 사용하였다. 잔골재는 No.5와 No.6 규사(Silica Sand)를 각각 50%, 50% 혼합하여 사용하였다. 사용재료의 물리·화학적 성질은 Table 1에 나타난 것과 같다.

Table 1 Chemical composition and physical properties of raw materials.

Item Type	Oxide composition(%)											Blaine (g/cm <sup>3</sup> )	Specific gravity
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	LOI		
GBFS	34.76	14.50	41.71	0.48	6.87	0.14	0.44	0.03	0.62	0.13	0.23	4,600	2.91
APG	1.34	0.12	40.97	0.04	-	0.06	-	0.64	0.05	54.93	0.81	4,300	2.88
DPG	1.08	0.07	32.28	0.21	0.05	-	-	0.58	0.04	43.29	22.37	4,100	2.36
SL	-	0.19	65.88	0.12	1.03	-	-	-	0.03	1.13	31.51	5,400	2.27
WL	4.88	1.62	42.12	1.35	6.89	0.11	1.89	0.02	0.02	3.12	33.17	4,100	2.22
OPC	20.88	5.39	64.73	2.38	1.51	0.27	0.22	-	1.33	1.65	2.04	3,300	3.15

## 2.2 실험방법

### 1) 배합 및 시험체 제작

NSC의 제조는 Table 2에 나타난 배합비로 제조되었으며 시멘트:잔골재비는 1:2.45로 선정하였다. 시험체 제조는 원재료들이 충분히 혼합되도록 건비빔한 후, 물을 가해 모르타르 믹서로 1분 30초 동안 비빔하여 페이스트를 제조하였으며, 이를 5×5×5cm인 몰드에 타설하여 표준 양생실(20℃, 50%RH)에서 1일간 양생한 다음 20±2℃인 수중에서 양생하여 시험체를 제작하였다.

### 2) 내산성 실험

내산성 실험은 28일 재령의 시멘트 모르타르를 ASTM C 267, 579에 준하여 실시하였다. 양생된 공시체의 표면 물기를 습포를 이용해 제거한 후 중량을 측정하고 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl의 5%와 10% 수용액에 침적하였다. 내산성의 비교는 일정한 기간동안 침적시킨 시편을 꺼내어 흐르는 물속에서 부드러운 솔로 표면을 닦아냄으로써 훼손된 표면부분을 제거하였으며 표면의 물기를 습포를 이용해 제거한 후 중량을 측정하고 침적에 의한 중량 감소율을 산출하였다.

### 3) 내해수성 실험

인공해수는 ASTM D 1141에 준하여 2배농도 인공해수(이하 인공해수로 약함)를 제조하였으며, 28일 재령의 시멘트 모르타르를 인공해수에 침지하여 소정의 재령에서 압축강도 및 휨강도를 KS L 5105에 의거하여 측정하였으며, 성능저하 지수(Deterioration Factor)를 계산하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 내산성 실험결과

Fig. 1에 각종 NSC를 이용한 콘크리트의 침지 재령 경과에 따른 내산성시험에 의한 중량변화를 나타내었다. 내산성 실험결과 NSC를 이용한 경화체는 OPC만을 이용한 경화체에 비하여 무기산 수용액

중에서 높은 내화학적성을 지니고 있음을 알 수 있다. 특히 침지 재령 28일까지는 HCl에 비하여 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에 대한 저항성이 매우 우수하게 나타나는데 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 침지 재령 28일까지는 오히려 중량이 증가되거나 동일하여 전혀 침식되지 않음을 확인할 수 있다. 침지 재령 28일후에는 서서히 중량이 감소하는 경향을 보이며 90일 이후 급격히 감소하는 경향을 나타내나 전반적으로 OPC에 비해 매우 월등한 내산성을 발휘하였다. 이는 NSC의 경우 OPC에 비해 산에 침식이 매우 용이한 Ca(OH)<sub>2</sub>를 거의 생성하지 않기 때문이다. 따라서 NSC를 이용한 경화체는 각종 무기산에 매우 저항성이 우수한 특성을 보여 생활폐수를 취급하는 도시하부 구조물 및 공장폐수로, 폐기물의 고화재 등에 사용될 수 있으리라 판단된다.

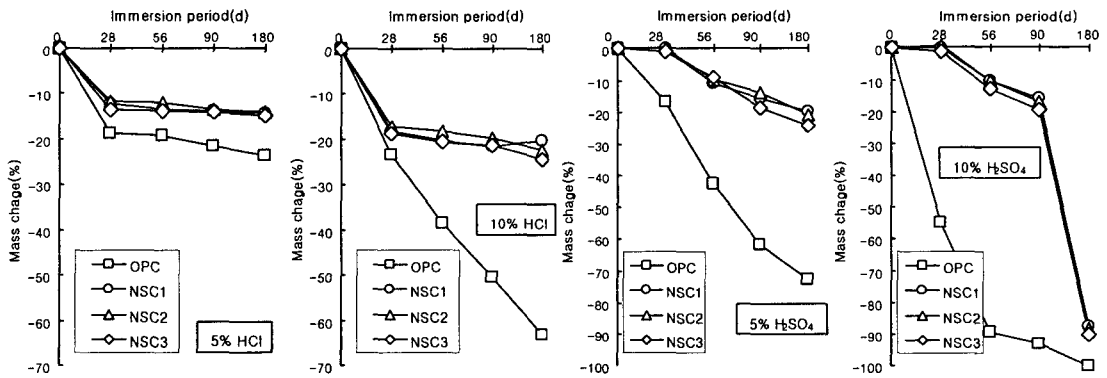


Fig. 1 Mass change of mortars with different NSCs during immersion in acid solutions.

### 3.2 내해수성실험결과

#### 1) 인공해수 침식에 의한 시멘트 모르타르의 압축강도 감소

Fig. 2는 표준양생 28일 재령의 시멘트 모르타르를 담수 및 인공해수에 침지하여 침지기간에 따른 압축강도 및 휨강도를 나타낸 것이다. 담수에 침지한 4종류의 시멘트 모르타르의 압축강도는 재령이 경과함에 따라 증가하였으며 특히, 침지재령이 증가할수록 NSC의 강도가 현저하게 증가함을 알 수 있다. 한편 인공해수에 침지한 시멘트 모르타르는 침지 재령 90일에서 해수 중의 유해이온에 의한 침식으로 인하여 압축강도가 감소하는 현상이 나타남을 알 수 있다.

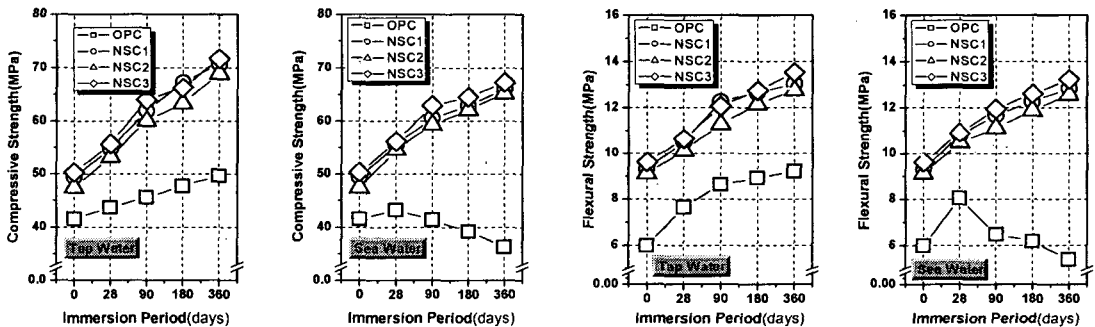


Fig. 2 Compressive strength and flexural strength of mortars using various NCSs with elapsed immersion period in tap water and artificial sea water.

특히 OPC의 경우 침지 재령 90일에서 강도가 저하하는 경향을 보이며 재령 1년에서의 압축강도는 36MPa로 오히려 침지 재령 28일의 압축강도보다도 약 15% 이상 작게 나타났다. 그 이유는 OPC의 조성광물 중  $C_3S$  및  $C_2S$ 의 수화반응으로 생성된  $Ca(OH)_2$ 가 해수 중의  $SO_4^{2-}$  및  $Mg^{2+}$  이온과 반응하여  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  및  $Mg(OH)_2$ 를 생성하므로써 콘크리트의 조직구조를 연화시키기 때문으로 생각된다. 그러나 NSC의 경우 침지 재령이 경과함에 따라 지속적으로 강도가 증진되는 경향을 나타냄을 알 수 있는데 이는 내부조직이 밀실하여 해수 중의 유해이온의 침투가 억제될 뿐만 아니라 수화과정 중  $Ca(OH)_2$ 가 생성되지 않기 때문에 해수 중의  $SO_4^{2-}$  및  $Mg^{2+}$  이온과 반응하지 않기 때문으로 판단된다. NSC2, NSC3의 경우에도 NSC1과 거의 유사한 특성을 보였으며 인공해수에 1년 침지한 NSC1 모르타르의 압축강도는 67MPa, 담수에 침지한 경우의 압축강도는 72MPa로 나타나 인공해수 침적에 의한 강도저하 영향을 거의 받지 않은 것으로 나타났다. 전반적으로 휨강도는 압축강도와 유사한 경향을 보이며 NSC의 경우 OPC에 비하여 월등히 높은 휨강도를 나타내었다. 그러나 휨강도의 경우 압축강도에 비하여 인공해수에 침지한 시멘트 모르타르의 휨강도 저하율이 압축강도에 비하여 크지 않음을 알 수 있다.

Fig. 3은 담수에 침지한 모르타르의 압축강도에 대한 인공해수에 침지한 모르타르의 압축강도를 성능저하지수(DF)로 나타내어 정리한 것으로써 침지재령에 관계없이 OPC 모르타르의 DF가 NSC 모르타르보다 크게 나타남을 알 수 있다. 한편 NSC의 경우, 초기 침지재령에서 해수의 유해이온에 의한 반응생성물이 표면에 부착하여 콘크리트의 공극을 차단하는 효과가 있기 때문에 침지 재령 28일까지의 DF가 음(-)의 값으로 나타났으며 침지 재령 1년에서 OPC 모르타르의 DF는 26.9%로써 NSC 모르타르의 5.4~6.6%보다 각각 4~5배의 높은 값을 나타냄을 알 수 있다.

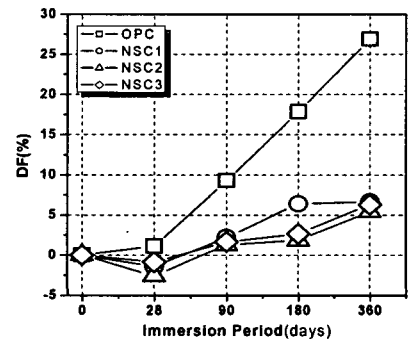


Fig. 3 Deterioration factor of cement mortar with type of cement

#### 4. 결론

- 1) 내산성 실험결과 NSC를 이용한 경화체는 OPC만을 이용한 경화체에 비하여 무기산 수용액 중에서 높은 내화학성을 지닌다.
- 2) OPC의 경우 인공해수 침지 재령이 경과함에 따라 강도가 감소하였으나 NSC의 경우 인공해수 침지 재령이 경과함에 따라 지속적으로 강도가 증진되었다. 이는 내부조직이 밀실하여 해수 중의 유해이온의 침투가 억제될 뿐만 아니라 수화과정 중  $Ca(OH)_2$ 가 생성되지 않기 때문에 해수 중의  $SO_4^{2-}$  및  $Mg^{2+}$  이온과 반응하지 않기 때문으로 판단된다.
- 3) 인공해수에 침지한 OPC의 성능저하지수는 침지 재령 1년에서 26.9%로써 NSC 모르타르의 5.4~6.6%보다 약 4~5배의 높은 값을 나타내었다.

#### 참고문헌

- 1) 문경주, "산업폐기물을 이용한 비소성 시멘트 및 콘크리트의 특성", 전북대 박사학위논문, 2004. 2
- 2) 소양섭, 문경주, "산업부산물을 이용한 무클링커 시멘트의 기초적 특성", 한국콘크리트학회, 제14권, 제2호, 2002.