

## 고로슬래그를 이용한 폐기물 매립지 고화토차수층의 수화열 저감특성

조재범 · 현제혁<sup>†\*</sup> · 이종득 · 박정구

환경관리공단 토양지하수사업처 · \*충남대학교 환경공학과

(2005년 11월 17일 접수, 2005년 12월 22일 채택)

### Characteristics of Reduction of Hydration Heat through Utilization of Blast Furnace Slag in the Cement-based Landfill Soil Liner System

Jae-Beom Cho · Jae-Hyuk Hyun<sup>†\*</sup> · Jong-Deuk Lee · Joung-Ku Park

Department of Soil and Ground Water, Environmental Management Corporation

\*Department of Environmental Engineering, Chungnam National University

**ABSTRACT :** This study was to investigate the reduction of hydration heat by utilizing industrial by-products such as BFS(Blast Furnace Slag). DM(Dredged Mud) was used by parent soil and Ordinary portland cement was used by cementing material. Additive added to reduce the heat of hydration was BFS. From the results of experiment, hydration heat was decreased in accordance with the addition of BFS. The reason was that surface of BFS coated with aluminosulfate. Initial uniaxial strength was low, neither was not long term uniaxial strength. It was concluded that silica rich layer( $H_2SiO_4^{4-}$ ) in solid phase early in the reaction of hydration was difficultly moved in liquid phase due to the increase of ZP(Zeta Potential). However, the ZP in the later hydration was decreased due to the acceleration of mobility of silica rich layer( $H_2SiO_4^{4-}$ ). Therefore, long term physical properties such as uniaxial strength revealed.

**Key Words :** Hydration Heat, Blast Furnace Slag, Zeta Potential

**요약 :** 본 연구에서는 해안연약지반의 현장토(준설점토)를 차수층에 이용하기 위해 첨가되는 고화제에 의한 수화열을 저감하기 위한 방안을 모색하고자 산업부산물로 연간 다량 배출되는 고로슬래그를 이용하였다. 실험결과, 고로슬래그를 첨가한 준설혼합토(준설점토 95% w + 시멘트 5% w)의 경우 고화제에 의한 초기수화반응열을 저감하는 것으로 나타났는데 이는 불투수성인 aluminosilicate 피막이 고로슬래그의 표면을 코팅하였기 때문으로 판단된다. 따라서 고화제의 수화반응에 따른 수화열에 의해 발생할 수 있는 매립지 차수층의 미세균열을 산업부산물인 고로슬래그가 저감해 줄 수 있을 것으로 판단된다.

**주제어 :** 수화열, 고로슬래그, 제타전위

## 1. 서론

현재 국내에서 주로 사용되고 있는 매립차수재로는 매립지 원지반에 자연적으로 형성된 점토차수재와 원지반토를 이용하기 위해 낮은 투수계수를 나타내는 벤토나이트를 첨가한 차수재 그리고 벤토나이트와 합성수지를 혼합한 GCL(Geo-synthetic Clay Liner) 등이 있다. 이들 물질들은 투수계수가  $10^{-6} \sim 10^{-7}$  cm/sec의 불투수성 층을 형성하여 유독한 폐기물 성분을 차폐 또는 지연시켜 주변 토양이나 지하수의 오염을 줄일 수 있다.<sup>1)</sup>

벤토나이트를 첨가한 차수재들은 차수층균열이 생길 경우, 수분 존재하에 자체 팽창되어 균열을 회복시키는 장점을 가지고 있으나 가격이 고가이며 매립지에서 차수재로 포설할

경우, 내구성과 내충격성이 약하다는 단점을 가지고 있어 최근에는 이러한 문제점들을 보완하고 이들 물질들을 연약지반에 사용하기 위해 고화제를 현장토와 혼합하여 벤토나이트와 같은 자연 점토차수재와 동등하거나 그 이상의 투수계수 기준을 만족할 수 있도록 하는 연구가 진행 중에 있다.

그러나 매립지에서 엄격히 규제하고 있는 기준을 만족하기 위해 다량의 고화제 사용시 초기 수화반응에 의한 급격한 수화열에 의해 차수층에 균열이 발생될 수 있다. 이에 따라 수화열 저감을 위한 연구가 국내외적으로 활발히 진행되고 있으며 이를 위해 고로슬래그<sup>2)</sup>와 제강슬래그,<sup>3)</sup> 플라이애쉬,<sup>4)</sup> 인산석고<sup>5)</sup> 등이 사용되고 있다.

따라서 본 연구에서는 현장토를 차수층에 이용하기 위해 첨가되는 고화제에 의한 수화열을 저감하기 위한 방안을 모색하고자 한다. 이를 위해 산업부산물로 연간 다량 배출되는 고로슬래그를 이용하였다.

<sup>†</sup> Corresponding author  
E-mail: jayhh@cnu.ac.kr  
Tel: 042-821-6673

Fax: 042-822-5610

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 실험재료

#### 2.1.1. 준설풀점토와 시멘트

본 실험에 사용한 준설풀점토는 김포시 해안지역에서 직접 채취하여 이물질 제거 후 그늘에서 72시간 동안 공기 중에 건조시킨 후 현상성을 고려하여 10 mesh(2 mm)를 통과한 것을 사용하였으며, 고화재로 사용된 시멘트는 일반 시중에 시판되고 있는 일반 포틀랜드시멘트를 사용하였다.

Table 1에 준설풀점토와 시멘트의 XRF 분석결과를 나타내었는데 준설풀점토의 경우는 SiO<sub>2</sub>가 67.3%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 12.2%로 각각 나타났고 시멘트의 경우는 CaO가 61.3%, SiO<sub>2</sub> 22.7%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 5.2%로 각각 나타났다. 또한 SO<sub>3</sub>가 2.3%로 나타나 석고의 존재를 확인할 수 있다.

#### 2.1.2. 고로슬래그

본 실험에 사용한 고로슬래그는 (주)포항제철에서 철강을 제조할 때 발생하는 슬래그로 선철을 만드는 제선 공정에서 생기는 산업부산물이다.

고로슬래그는 고로에 원연료로 장입된 철광석과 석회석, 코크스 등에 포함된 비철성분이 용융된 것으로 석회(CaO)와 규석질(SiO<sub>2</sub>)과 같은 무기물이 주성분이다. 고로슬래그는 용융 상태에서 고압의 물로써 급랭하여 모래와 같은 형상으로 만든 수재슬래그와 냉각장에서 서서히 식힌 괴재슬래그로 나뉘는데, 수재슬래그는 시멘트, 비료용으로 활용되고 괴재슬래그는 도로와 토목용 골재 등으로 활용되고 있다.

특히 고로 수재슬래그를 분쇄하여 만든 고로슬래그 미분말은 시멘트와 직접 혼합하여 사용할 수 있고 기존 시멘트에 비하여 우수한 물성을 나타낸다.<sup>6)</sup> 이에 따라 고로 수재슬래

**Table 1.** Chemical composition of cement and dredged mud, blast furnace slag

Sample Constituent	Cement	Dredged Mud	BFS
SiO <sub>2</sub>	20.40	67.33	30.85
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.80	12.21	13.34
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.10	3.66	3.23
TiO <sub>2</sub>	-	0.67	0.65
MnO	-	0.06	0.35
CaO	62.60	2.53	41.02
MgO	3.60	1.23	5.35
K <sub>2</sub> O	0.77	2.43	0.37
Na <sub>2</sub> O	0.13	2.17	0.19
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	0.10	-
SO <sub>3</sub>	1.90	-	0.87
L.O.I	1.70	7.61	3.78
Total(%)	100	100	100

L.O.I: Loss of Ignition, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: total Fe, BFS: Blast Furnace Slag

그의 수요는 매년 증가하여 수재슬래그의 생산비율이 1998 년도의 43%에서 2002년도에는 79%로 상승하였다. 수재슬래그는 시멘트 생산과정에 혼합 사용되거나 슬래그 미분말로 시멘트를 대체하여 사용함으로써 시멘트 제조를 위한 석회석 자원의 절약과 CO<sub>2</sub> 발생을 줄이는 효과가 있다.

고로슬래그는 CaO 함량이 높아 이들의 가수분해 반응에 의해 수산화 이온(OH<sup>-</sup>)이 발생된다. 이후에 수산화 이온은 침출수 중의 중금속(Cd, Pb, Cu)과 반응하여 중금속을 수산화 침전물 형태로 제거하는 특성이 있어 토목적 측면뿐만 아니라 환경적 측면에서도 유용한 산업부산물을 알 수 있다.

Table 1에 고로슬래그의 XRF 분석결과를 나타내었다. 고로슬래그는 CaO가 다량 함유되어 있는 것으로 나타났고 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 주종을 이루는 것으로 나타났다.

### 2.2. 실험방법

본 실험에서는 수화열 저감방안의 일환으로 산업부산물로 발생하는 고로슬래그를 시멘트(5% w, dry basis)와 준설풀점토(95% w, dry basis) 혼합토에 5%(dry basis), 10%(dry basis) 첨가시의 초기 수화열의 변화를 분석하였다.

초기 수화반응 진행시 수화열 측정을 위해 Tokyo RIKO 사의 Conduction micro calorimeter(모델명: TCC-26)를 이용하여 분석하였으며 수화반응시 시간에 따른 입자간의 전기역학적 특성을 분석하기 위해 Brookharven 사의 Zeta Plus를 이용하여 분석하였다.

성형체의 수화반응시 발생하는 수화물의 분자구조를 파악하기 위해 BRUKER사의 IFS-66/FRA106S(Spectral range: 10,000~80 cm<sup>-1</sup>)를 이용하여 분석하였다. 또한 산업부산물 첨가시 수화열 저감을 규명하기 위해 (주)동일의 poremaster 60/60GT 기기를 이용한 기공적 분석을 병행하였다.

압축강도용 공시체는 원주형(지름(Ø): 100 mm, 높이(H): 140 mm) 공시체를 성형하였고 오차를 줄이기 위해 3개씩 성형하여 평균값을 취하였으며 성형된 공시체는 25℃, 습도 95%를 유지하는 항온항습실에서 양생하였다.

분자구조 및 기공적, 제타전위 분석을 위한 시료는 압축강도 측정 후 파쇄된 절편을 채취하여 이용하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

수화열을 저감시키기 위한 방법으로 시멘트(5%, dry basis)와 준설풀점토 혼합물에 고로슬래그를 5%(dry basis), 10%(dry basis) 첨가한 C5DG5, C5DG10의 경우, Fig. 1에 나타난 바와 같이 유도기가 C5D(150 min)와 비교시 180 min, 240 min으로 각각 나타나 유도기가 증가된 것을 알 수 있다.

누적수화열을 살펴본 결과, C5D와 C5D G5, C5DG10의 누적수화열은 Fig. 2에 나타난 바와 같이 732 cal/g/hr, 700 cal/g/hr, 670 cal/g/hr으로 각각 나타나 고로슬래그의 첨가량에 따라 누적수화열이 감소되고 있는 것을 알 수 있다. 위의 결과를 토대로 고로슬래그의 첨가는 수화반응을 지연시킴을 알 수 있다.

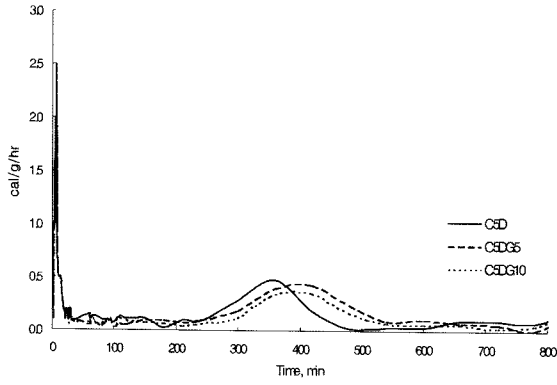


Fig. 1. Evolution of hydration heat of dredged mixtures with blast furnace slag.

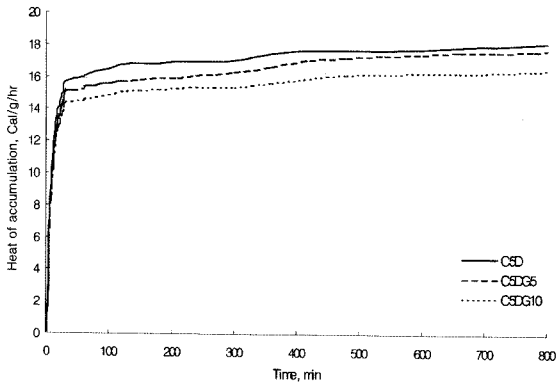


Fig. 2. Hydration heat of accumulation of dredged mixtures with blast furnace slag.

고로슬래그 첨가시 초기에 수화반응이 지연되어 압축강도가 감소하는 결과를 나타내었는데 이는 pH가 11.5 이하일 때 고로슬래그 내 silica의 용해도가 낮아져 용해되지 않기 때문이다. 이에 따라 용액 중으로 더 많은  $Al^{3+}$ 가 용출되어 농도가 높아짐에 따라 시멘트 표면에 불투수성인 aluminosilicate 피막이 형성되어 수화반응을 지연하기 때문이다.<sup>7)</sup>

한편 고로슬래그 첨가시 장기압축강도가 발현되는 이유는 Sulfate( $SO_4^{2-}$ )이온 존재시 에트리נג가이트를 형성하는 경화체 내에서  $Ca^{2+}$ 와  $Al^{3+}$ 의 농도를 감소시킴으로써 고로슬래그의 용해도를 가속화시켜 시멘트 표면에 피막을 형성하고 있는 aluminosilicate를 파괴하기 때문이다.<sup>8,9)</sup> 따라서 수화반응이 지속적으로 진행되어 장기압축강도가 발현된다.

이러한 결과는 “고로슬래그를 시멘트 혼화재로 사용시 고로슬래그의 잠재수경성에 의해 수화반응이 지연되고 지연된 수화반응에 의해 초기 28일 압축강도가 시멘트 단독시료의 60~90%를 나타내며 온도상승이 지속적이고 장시간에 걸쳐 분산작용 특성을 보임으로써 장기압축강도 발현 측면에서 우수한 결과를 얻을 수 있다”라고 한 Back<sup>10)</sup>의 연구와 “고로슬래그 자체는 수경성이 없으나 시멘트에 혼합하여 사용하면 시멘트 수화생성물인 수산화칼슘과 같은 알칼리 물질의 자극에 의하여 서서히 반응하는 잠재수경성을 가지고 있어 시간이 경과함에 따라 고로슬래그 미분말을 혼화재로 사용한 콘크리트의 압축강도는 증가한다”라고 한 Longo and

Torrent,<sup>11)</sup> Zhang<sup>12)</sup> 등의 연구결과와도 일치하였다.

위의 결과를 부연하기 위해 고로슬래그 첨가시 초기 1일의 제타전위 측정결과, Table 2에 나타난 바와 같이 고로슬래그의 첨가에 따라 증가하는 것으로 나타났다. 따라서 고로슬래그의 첨가는 수화열 저감에 영향을 주는 것을 알 수 있다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 제타전위가 높으면 시멘트와 토립자 간에 응결이 이루어지지 않아 silica rich layer가 액상 중으로 이동하기가 어려워 가속기가 느려지며 제타전위가 낮으면 silica rich layer( $H_2SiO_4^{4-}$ )가 액상 중으로 이동하기가 쉬워 가속기가 신속하게 확산되고 가속기가 빨라진다.<sup>13)</sup>

적외선 흡광분석결과도 이와 같은 결과를 나타내었는데 시멘트 혼합물의 적외선흡수스펙트럼은 3,200~3,600  $cm^{-1}$ 의 파장영역에서 나타나는 수소결합에 의한 O-H 신축운동, 1,600  $cm^{-1}$ 에서의  $H_2O$  굽힘진동, 3,640  $cm^{-1}$ 에서의  $Ca(OH)_2$ 의 O-H 신축진동에 의한 흡수대이며, 1,000~1,020  $cm^{-1}$ 에서의 흡수대는 Si-O의 비대칭 신축운동에 의한 것이고, 525~546  $cm^{-1}$ 의 파장영역에서의 흡수대는 Si-O의 면 밖의 굽힘진동, 그리고 457~464  $cm^{-1}$ 에서는 면내의 굽힘진동에 의한 흡수대이다.<sup>14,15)</sup>

Fig. 4(a)와 Fig. 4(b)는 1일, 28일 경과 후의 시멘트와 준설점토 혼합물에 고로슬래그가 첨가된 경우의 적외선 흡광분석의 변화를 나타내고 있다.

1일 경과 후, 고로슬래그가 첨가된 경우와 첨가되지 않은 경우 비교시 1,020~1,000  $cm^{-1}$ 에서의 Si-O 비대칭 신축운동에 의한 흡수대가 낮은 주파수쪽으로 이동하는 것을 알 수 있다. 따라서 고로슬래그 첨가는 초기 수화반응을 지연하는 것을 알 수 있다. 반면 28일 경과 후에는 Si-O 비대칭 신축운동에 의한 흡수대가 높은 주파수쪽으로 이동하는 것을 알 수 있다.

일반적으로 수화가 진행되면 silica 간의 중합이 발생한다. 즉, calcium silicate가 수화하게 되면 monomer  $SiO_4$ 가 중합하여 dimer  $Si_2O_7^{6-}$ 가 되며 반응이 계속되면 5개 이상의 silicon 이온을 지니는 polymer로 변하게 된다.<sup>16)</sup> 이와 같은 결합형태의 압축강도는 시멘트의 수화정도에 의존하며, 중합

Table 2. Zeta potential of mixtures with blast furnace slag

	C5D	C5DG5	C5DG10
Zeta Potential	-18.3	-17.2	-15.4

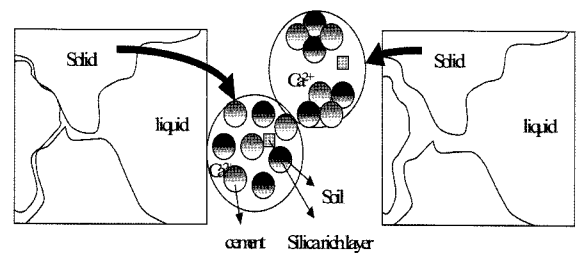


Fig. 3. Relation between hydration and zeta potential.

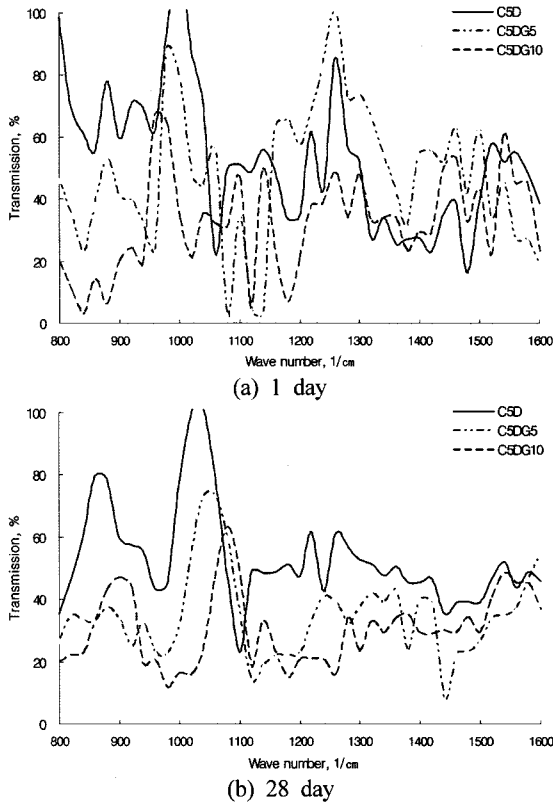


Fig. 4. FT-IR analysis of mixtures with blast furnace slag addition.

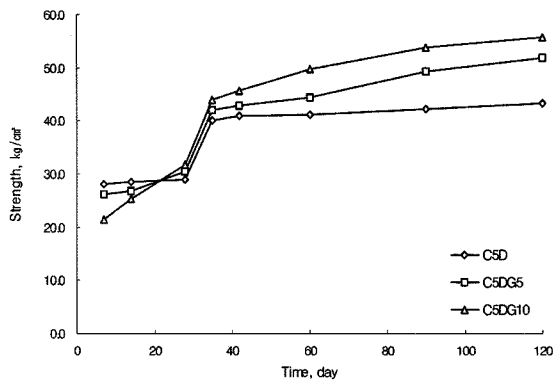


Fig. 5. Uniaxial strength of mixtures with blast furnace slag addition.

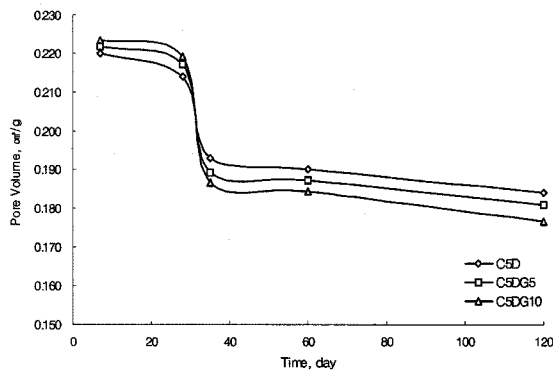


Fig. 6. Pore volume of mixtures with blast furnace slag addition.

도가 증가하게 되면 1,020~1,000  $\text{cm}^{-1}$ 에서의 Si-O 비대칭 신축운동에 의한 흡수대는 높은 주파수쪽으로 이동하게 된다.<sup>17)</sup> 따라서 고로슬래그의 첨가는 초기 28일 압축강도의 발현에 많은 영향을 끼칠 것으로 판단된다.

초기압축강도는 Fig. 4(a)~Fig. 4(b)에 나타난 바와 같이 대조군(CSD)과 비교시 낮게 나타났으나 28일 경과 후의 흡광광도 분석결과, Fig. 4(b)에 나타난 바와 같이 1,020~1,000  $\text{cm}^{-1}$ 에서의 Si-O 비대칭 신축운동에 의한 흡수대가 높은 주파수쪽으로 이동된 것으로 보아 장기압축강도는 증가할 것으로 판단된다. 이 결과는 Fig. 6에 나타난 기공적 분석 결과와 일치하는데 분석결과, 28일까지는 수화반응의 지연으로 기공적이 대조군(CSD)과 비교시 증가하는 경향을 나타내었으나 28일 이후부터는 시멘트의 수화반응 지연이 감소되어 C-S-H계 수화반응물이 조밀하게 혼합물 입자사이에 자리잡아 기공적이 대조군과 비교시 큰 폭으로 감소하는 경향을 나타내었다.

#### 4. 결론

본 연구는 산업부산물로 다량 배출되는 고로슬래그를 재활용하기 위한 방안으로 매립지 차수층에 첨가시 고화재에 의해 발생하는 수화열을 저감하기 위한 기초연구로, 다음과 같은 연구 결론을 도출하였다.

산업부산물인 고로슬래그를 이용한 수화열 저감실험 결과, 고로슬래그를 5%(dry basis), 10%(dry basis)로 증가시킴에 따라 수화반응 단계 중 유도기 증가현상을 유발하여 수화열 및 누적수화열이 감소하는 것으로 나타나 본 실험 조건에서 10%까지의 고로슬래그 첨가는 매립지 차수층 초기수화열 저감에 기여할 것으로 판단된다. 이러한 수화열 저감현상은 불투수성인 aluminosilicate 피막이 고로슬래그의 표면을 일시적으로 코팅하기 때문으로 판단된다.

위의 결론을 토대로 고화차수층 첨가재료로 고로슬래그의 이용은 고화재 첨가에 따른 초기수화열을 저감시키는 역할을 해 차수층 균열에 대한 저항성을 나타내었다. 따라서 고화차수층에 고로슬래그 첨가는 매립지 차수층 균열을 예방한다는 관점과 폐자원을 재활용 한다는 관점에서 매우 유용할 것으로 판단된다.

#### 사 사

본 논문은 2005년 대전·충남지역 대전환경기술개발센터의 일부지원에 의해 연구되었습니다. 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. Koerner, R. M., Geosynthetic Clay Liners, Part One: An Overview, Geotechnical Fabrics Report, May, pp. 22~25(1996).
2. 문한영, 최연왕, “고로슬래그 미분말을 혼화재로 이용한 고압축강도콘크리트의 압축강도 특성에 관한 연구,” 대

- 한토목학회지, **16**(1-4), 463~472(1996).
3. Coillard, D. and Mercier, G., "Metalurgical residue for solubilization of metals from sewage sludge," *J. Environ. Eng.*, **118**(5), 808~813(1992).
  4. Jahanian, S. and Rostami, H., "Alkali ash material, a novel material for infrastructure enhancement," *Engineering Structures*, **23**, 736~742(2001).
  5. Guo, T., Determination of optimal composition of stabilized phosphogypsum composites for saltwater application, Ph. D Dissertation, Louisiana State University (1994).
  6. Ministry of Environment., Development of Artificial Liner and Cover Material, pp. 167(1997).
  7. Song, S. and Jennings, H. M., "Pore solution chemistry of alkali-activated ground granulated blast furnace slag," *Cement and Concrete Research*, **29**(2), 159~170(1999).
  8. Shi, C. and Day, R., "A calorimetric study of early hydration of alkali slag cements," *Cement and Concrete Research*, **29**(6), 1333~1346(1995).
  9. Felling, B. and Brandstet, J., Clinker-free Concrete Based on Alkali Activated Slag, ABI Books, India, pp. 296~341(1993).
  10. Back, K. S., "A study on the application of blast furnace slag and concrete mix proportion design using blast furnace slag cement," *Journal of Architectural Engineering*, **12**(4), 251~259(1996).
  11. Longo, A. and Torrent, R. J., "Methods of blast furnace slag," Proceedings of Second International Conference on Fly Ash Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, ACI SP-91, 2(1986).
  12. Zhang, Y., Sun, W., and Liu, S., "Study on the hydration heat of binder paste in high performance concrete," *Cement and Concrete Research*, **32**, 1483~1488 (2002).
  13. 최상건, 시멘트 화합물의 수화, 시멘트화학, pp. 29~34 (1988).
  14. Ortego, J. D. and Jackson, S., "Solidification of hazardous substances-A TGA and FT-IR study of portland cement containing metal nitrates," *J. Environ. Sci. Health.*, **24**, 589~602(1989).
  15. Bensted, J. and Varma, S. P., "Some application of IR spectroscopy in cement chemistry," *Cement Tech.*, **5**, 440~450(1974).
  16. Ghosh, S. N., Advanced in Cement Technology, Pergamon Press, pp. 366~396(1983).
  17. Ortego, J. D., Barroeta, Y., Cartledge, F. K., and Akhter, H., "Leaching effects on silicate polymerization. An FTIR and super(29) Si NMR study of Lead and Zinc in Portland cement," *Environ. Sci. Technol.*, **25**(6), 1171~1174(1991).