

## 무기계 산업폐기물을 자극제로 이용한 비소성 시멘트의 수화반응

문경주<sup>1)\*</sup>·이철웅<sup>1)</sup>·소승영<sup>2)</sup>·소양섭<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>전북대학교 공업기술연구센터 <sup>2)</sup>전북대학교 건축도시공학부

(2005년 9월 5일 원고접수, 2005년 11월 30일 심사완료)

## Hydration Reaction of Non-Sintering Cement Using Inorganic Industrial Waste as Activator

Kyoung-Ju Mun<sup>1)\*</sup>, Chol-Woong Lee<sup>1)</sup>, Seung-Young So<sup>2)</sup>, and Yang-Seob Soh<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Research Center of Industrial Technology, Chonbuk National University, Jeonju 561-756, Korea

<sup>2)</sup> Dept. of Architecture and Urban Engineering, Chonbuk National University, Jeonju 561-756, Korea

(Received September 5, 2005, Accepted November 30, 2005)

### ABSTRACT

Greenhouse gas reduction will be highlighted as the most pending question in the cement industry in future because the production of Portland cement not only consumes limestone, clay, coal, and electricity, but also release waste gases such as CO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, and NOX, which can contribute to the greenhouse effect and acid rain. To meet the increase of cement demand and simultaneously comply with the Kyoto Protocol, cement that gives less CO<sub>2</sub> discharge should be urgently developed. This study aims to manufacture non-sintering cement(NSC) by adding phosphogypsum(PG) and waste lime(WL) to granulated blast furnace slag(GBFS) as sulfate and alkali activators. This study also investigates the hydration reaction of NSC through analysis of scanning electron microscopy(SEM), X-ray diffraction(XRD), differential thermal analysis(DTA), and pH. Results obtained from analysis of the hydrate have shown that the glassy films of GBFS are destroyed by the activation of alkali and sulfate, ions eluted from the inside of GBFS react with PG and produce ettringite, and consequently the remaining component in GBFS slowly produced C-S-H(I) gel. Here, PG is considered not only to play the role of simple activator, but also to work as a binder reacting with GBFS.

**Keywords :** *non-sintering cement, granulated blast-furnace slag, phosphogypsum, activator, hydration*

### 1. 서 론

시멘트 산업은 그 규모의 크기로부터 비롯하여 자원소비량 및 이산화탄소 배출량이 가장 많은 산업으로서 지적되고 있기 때문에 시멘트 생산에 있어서 각종 산업부산물 또는 폐기물을 활용함으로써 천연자원 소비량을 감축시키고 또한 저에너지 소비형 생산방식의 개발을 통해 이산화탄소의 배출량을 감축시킬 수 있는 기술개발 등이 시급한 과제로 떠오르게 되었다. 온실가스의 55%를 차지하는 CO<sub>2</sub>의 배출량 중 약 8%는 시멘트 제조 분야에서 배출되는 것으로 집계되고 있다. 포틀랜드 시멘트는 고온(약 1,450 °C)상태에서 용융 과정을 거쳐 생산되기 때문에 대량의 에너지를 소비하게 되는데 1톤의 시멘트를 제조하는 경우 석회석은 약 1.13톤이 소비되며 이에 따른 이산화탄소의 배출

량은 석회석의 하소 단계에서 약 0.55톤, 화석 연료의 연소를 통한 소성 공정에서 약 0.40톤으로서 결국 1톤의 시멘트를 생산할 때마다 약 1톤의 이산화탄소를 배출하게 된다. 따라서 향후 온실가스 감축은 시멘트 업계의 가장 큰 현안으로 등장할 것이며, 협약이 발효될 경우 한국 시멘트 업계는 시멘트 클링커 생산량을 50% 이상 감축해야 할 것으로 예전된다<sup>1-3)</sup>. 그러나 세계의 시멘트 수요량은 향후 21세기 초반까지 매년 2.5~5.8% 정도의 증가가 예상되고 있어<sup>3)</sup> 교토의정서의 준수와 시멘트 수요의 증가를 동시에 충족시키기 위해서는 이산화탄소의 배출이 적거나 거의 없는 시멘트의 개발이 필요하다.

이에 대한 대응 방안으로 클링커를 사용하지 않고 산업부산물을 이용하여 시멘트를 제조할 수 있다면 생산원가 절감은 물론 천연자원 및 에너지 고갈 문제와 이산화탄소 배출에 의한 환경오염 문제를 동시에 해결할 수 있을 것으로 예상된다. 또한, 클링커를 사용하지 않고 산업부산물인 고로슬래그미분말(granulated blast-furnace slag; GBFS),

\* Corresponding author

E-mail : mungi@chonbuk.ac.kr

©2006 by Korea Concrete Institute

**Table 1** Chemical composition and physical properties of raw materials

Item Type	Oxide composition(%)										Blaine (g/cm <sup>2</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>			
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

폐인산석고(phosphogypsum; PG), 폐석회(waste lime; WL) 등을 이용하여 시멘트를 제조할 수 있다면 산업부산물을 고부가성 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. 특히, 현재 한국에서는 약 3,000만톤의 PG 및 320만톤의 WL이 활용되지 못하고 폐기물로 분류되어 적치되어 있는 실정이며 이의 처리문제가 심각한 실정이다<sup>3)</sup>.

본 연구는 GBFS에 PG 및 WL을 황산염 및 알카리 자극제로 이용하여 비소성 시멘트(non-sintering cement; NSC)를 제조하고 이의 수화반응 특성을 파악하고자 하였다.

## 2. 실험 계획 및 방법

### 2.1 사용 재료 및 전처리

NSC의 제조를 위해 GBFS와 수화반응 유도를 위한 황산염 자극제로는 N사의 인산제조시 폐기물로 배출되는 PG를, 알칼리 자극제로는 공업용 소석회(slaked lime; SL)와 그리고 D사에서 소다회(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 제조 공정 중에 폐기물로 배출되는 WL을 사용하였다. PG는 0.5% 석회 수용액에 20 °C에서 5분 동안 세척되었으며 이때 석회 수용액중 PG의 비율은 중량비로 14 % 였다. 세척, 중화처리된 PG를 450 °C에서 하소한 II형 무수석고(APG) 상태와 80 °C에서 건조만한 이수석고(DPG) 상태로 전이시켜 미분쇄하여 사용하였다. WL은 배출상태의 것을 90 °C에서 1일 건조한 후 미분쇄하여 사용하였다. NSC와 물성을 비교하기 위한 보통포틀랜드시멘트(OPC)는 D사의 것을 사용하였다. 사용 재료의 물리·화학적 성질은 Table 1에 나타낸 것과 같다.

### 2.2 배합

Table 2는 NSC의 배합을 나타낸 것이다. 각각 APG, DPG 및 WL을 사용한 3가지의 기본 배합을 선정하였다. NSC와 물성을 비교하기 위한 고로슬래그 시멘트(blast-furnace slag cement, 이하 BSC)는 OPC와 GBFS를 50:50으로 혼합하여 제조하였다.

**Table 2** Mix proportions of non-sintering cement

Type	Mix proportions of NSC (%)			
	GBFS	APG	DPG	SL
NSC1	a	8	—	—
	b	10	—	1
	c	12	—	—
	d	14	—	—
NSC2	82	—	17	1
NSC3	81	11	—	—

### 2.3 시험체의 제작 및 양생

Table 2의 배합에 따라 원재료들이 충분히 혼합되도록 건비빔한 후, 물을 가해 모르타르 막서로 1분 30초 동안 비빔하여 페이스트를 제조하였으며, 이를 50×50×50 mm 몰드에 타설하여 표준 양생실(20 °C, 50%RH)에서 1일간 양생한 다음 20±2 °C인 수중에서 양생하여 시험체를 제작하였다.

### 2.4 분석 방법

재령에 따른 페이스트 경화체를 UTM으로 파쇄하여 내부의 파단면을 취하여 SEM 분석 시료로 하였으며, 75 μm 이하로 미분쇄한 후 XRD 및 DTA 분석을 실시하여 생성된 수화물의 종류 및 양을 비교 분석하였다. XRD의 scan speed는 4 °/min으로 하였고 회절각은 5~60°으로 하였으며 DTA의 분석은 1,000 °C까지로 하였다. pH는 NSC에 물을 1:10의 비율로 혼합한 후 polyethylene bottle에 넣어 20 °C의 항온실에서 시험관을 회전시키면서 수화시킨 후 수화시료는 각각 소정 시간에 도달한 후 바로 여과하여 여과온은 pH를 측정하고 고상은 세공용액을 추출하여 pH를 측정하였다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

### 3.1 XRD 분석 결과

#### 3.1.1 OPC, BSC의 XRD 분석

Fig. 1은 OPC 페이스트의 재령에 따른 XRD 분석 결과

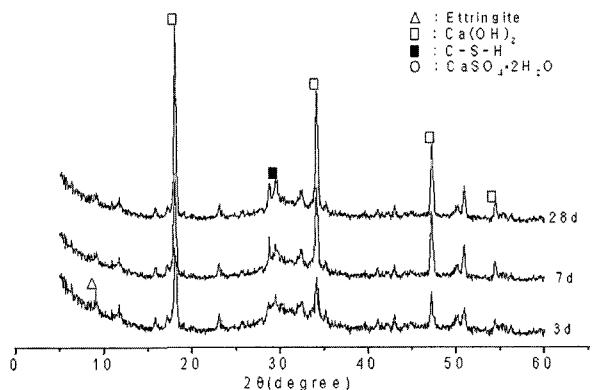


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of OPC pastes with different curing ages

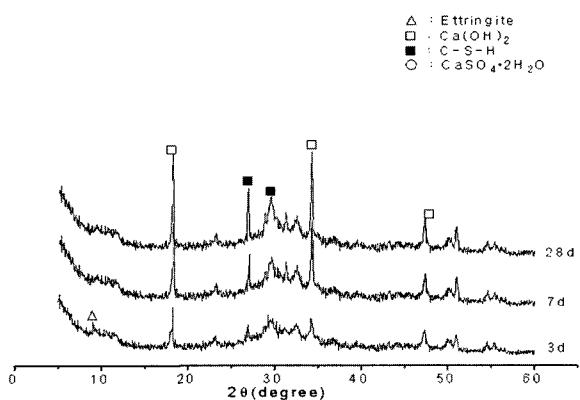


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of BSC pastes with different curing ages

로서 초기 3일 재령에서 ettringite의 피크가 약하게나마 관찰되나 7일 이후 재령에서는 관찰되지 않는다. 주요 생성물은  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  및 C-S-H겔이며 재령이 지남에 따라 그 생성량이 증가함을 알 수 있다.

Fig. 2는 BSC 페이스트의 XRD 분석결과로서 OPC와 마찬가지로 초기 3일 재령에서 ettringite의 피크가 약하게나마 관찰되나 7일 이후 재령에서는 관찰되지 않는다. 주요 생성물은  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  및 C-S-H겔이며 재령이 지남에 따라 그 생성량이 증가하나 OPC에 비하여  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 생성량은 큰 폭으로 감소하고 C-S-H겔의 생성량 증가가 큼을 알 수 있다. 이는 OPC의 수화반응을 통해 생성된  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 GBFS와의 반응하여 C-S-H겔을 생성하면서 소모되기 때문이다.

### 3.1.2 NSC의 XRD 분석

Fig. 3은 3일 재령에서 SL을 1%로 고정하고 APG의 혼입률을 변화시킨 NSC1 페이스트의 XRD 분석 결과이다. 전체적으로 약  $29^\circ(2\theta)$  부근에서 나타나는 약한 결정상은 C-S-H(I)겔이고 여러 곳에서 나타나는 피크의 결정상은 ettringite와  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 이다. 초기 재령에서 PG량

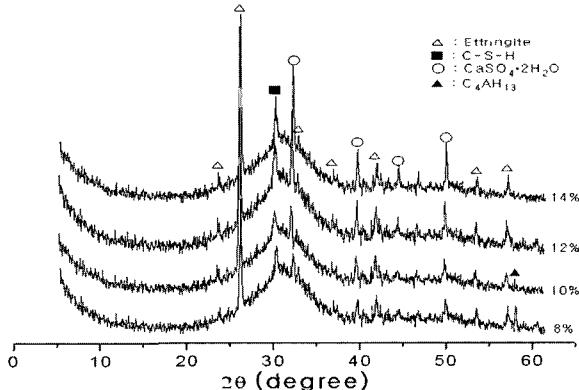


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of NSC1 pastes with various contents of APG at 3 days

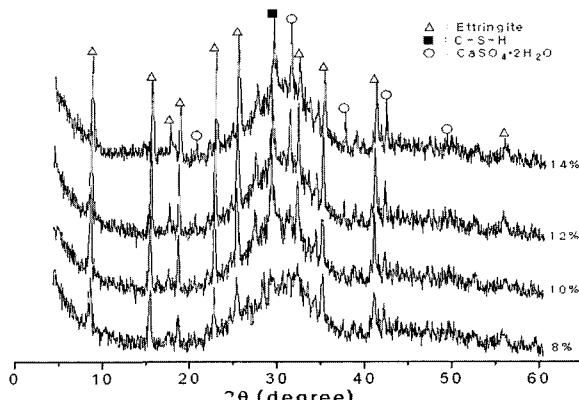


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of NSC1 pastes with various contents of APG at 7days

이 부족할 경우 GBFS에 함유되어 있는 CaO 및  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 을 완전히 ettringite로 전환되지 못하여 여분의 CaO 및  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 은 물과 반응하여 칼슘알루미네이트 수화물  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ 을 생성하거나 또는 이미 생성된 ettringite 중의 PG와 반응하여 강도 발현이 ettringite보다 훨씬 작은 monosulfate가 생성하게 된다. 본 XRD 분석 결과 APG 10%이하의 혼입률에서는 칼슘알루미네이트 수화물이 생성되는 것을 확인할 수 있다.

APG의 혼입률 12%까지는 혼입량이 증가할수록 ettringite와 C-S-H(I)겔의 생성량이 증가하지만 혼입률 12%와 14%는 큰 차이를 보이지 않는다. 다만 APG의 혼입량이 증가할수록 DPG의 피크가 현저히 증가함을 확인 할 수 있다. 이는 과량의 APG를 혼입하면 과량의 미반응  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 가 다량 석출될 뿐만 아니라 GBFS 입자표면에 흡착하여 ettringite 및 C-S-H겔의 생성도 일부 제약할 수 있다는 것을 의미한다<sup>4)</sup>. 따라서 APG의 혼입량은 12%를 넘지 않는 것이 좋다고 할 수 있다.

Fig. 4는 APG 혼입률에 따른 NSC1 페이스트의 7일 재령에서의 XRD 분석 결과이다. 3일 재령에 비하여 PG의 피크가 약간 감소하는 경향을 나타내는데 이는 GBFS 성분 중의 CaO 및  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 과 반응하여 ettringite 수화물을 생성

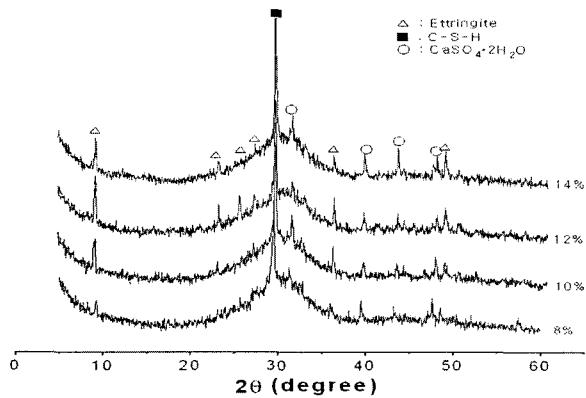


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of NSC1 pastes with various contents of APG at 28days

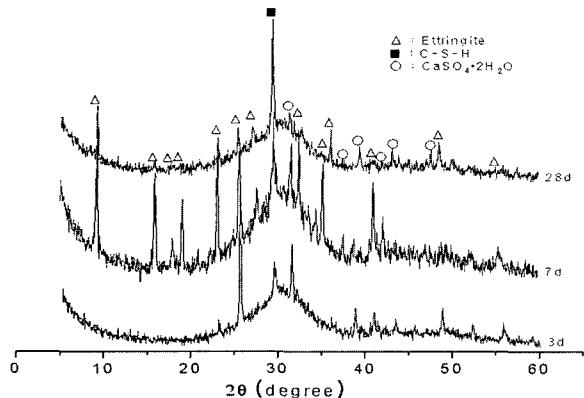


Fig. 6 X-ray diffraction patterns of NSC1-c paste with different curing ages

하는데 소비되었다는 것을 의미하며 ettringite가 Fig. 3의 3일 재령에 비해 피크가 매우 발달함을 확인할 수 있다.

Fig. 5는 NSC1 페이스트의 28일 재령에서의 XRD 분석 결과이다. 전체적으로 전술한 3일 및 7일 재령에 비하여 비결정질이 상당히 감소함을 확인할 수 있고 C-S-H(Ⅰ)의 피크가 매우 발달함을 확인할 수 있다. 반면에 ettringite의 피크는 7일 재령에 비해 큰 폭으로 감소하긴 하였으나 여전히 존재하고 있다. APG의 혼입률 12%까지는 혼입량이 증가할수록 ettringite와 C-S-H(Ⅰ)의 생성량이 증가하지만 혼입률 12%와 14%는 큰 차이를 보이지 않는다.

따라서 GBFS와 APG 사이에는 최적 혼입량이 존재하며 본 실험에서는 GBFS가 87%이고 SL이 1%일 경우 최적 APG 혼입량은 12%로 추천되는데, 이는 일부 미반응 PG가 존재하기는 하지만 ettringite의 생성량이 최대로 되어 경화체의 강도발현에 유리하게 작용하기 때문이다.

Fig. 6은 APG를 12% 혼입한 NSC1-c 페이스트의 재령에 따른 XRD분석 결과이다. 3일 재령에서는 DPG 자체 결정이 많이 존재하는 것을 확인할 수 있으며 ettringite의 결정이 약하게 나타난다. 그러나 7일 재령에서는 주생성 광물이 ettringite로 나타나고 C-S-H(Ⅰ)의 피크도 3일

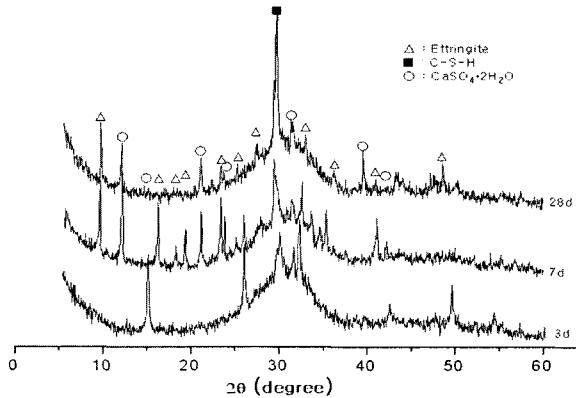


Fig. 7 X-ray diffraction patterns of NSC2 paste with different curing ages

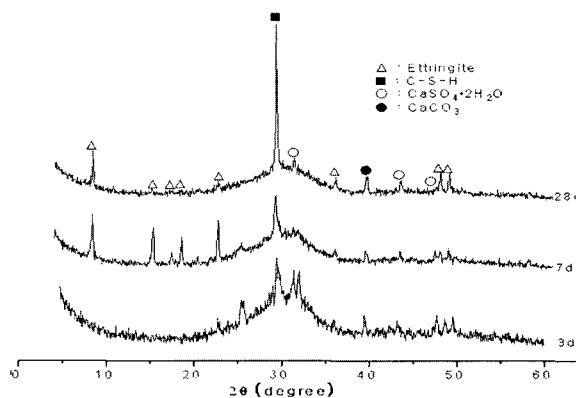


Fig. 8 X-ray diffraction patterns of NSC3 paste with different curing ages

재령에 비하여 증가하는 경향을 보이며 재령이 지남에 따라 DPG의 피크는 점차 감소하는 경향을 나타낸다. 28일 재령에서는 주생성광물이 C-S-H(Ⅰ)로 나타나며 ettringite의 피크는 상대적으로 감소한다. 이는 초기 재령에서 수화반응을 개시하지 못한 PG가 그 자체 광물로 존재하다가 점차 GBFS와 반응하여 수화물을 생성하기 시작한다는 것을 의미하여 생성된 ettringite도 더욱 안정한 C-S-H(Ⅰ)로 전이되고 있음을 확인할 수 있다.

Figs. 7 및 8은 DPG 및 WL을 사용한 NSC2 및 NSC3 페이스트의 재령에 따른 XRD 분석 결과이다.

DPG 및 WL을 사용한 경우 APG를 사용한 경우에 비하여 초기 3일 재령에서는 수화생성물의 피크 강도가 상대적으로 약하게 나타나나 7일 재령부터는 큰 차이를 보이지 않는다. 또한 모든 배합의 시멘트페이스트에서 칼슘알루미네이트 수화물  $\text{C}_4\text{AH}_13$ 이 생성되지 않은 것으로 미루어 보아 GBFS와의 반응에 필요한 PG의 부족 현상은 없었던 것으로 판단된다.

NSC의 주요 생성광물은 GBFS의 유리질 광물인 알칼리자극 및 황산염 자극을 받아 파괴되면서 GBFS 내부에서 용출된 이온이 PG와 반응하여 ettringite를 생성시키고

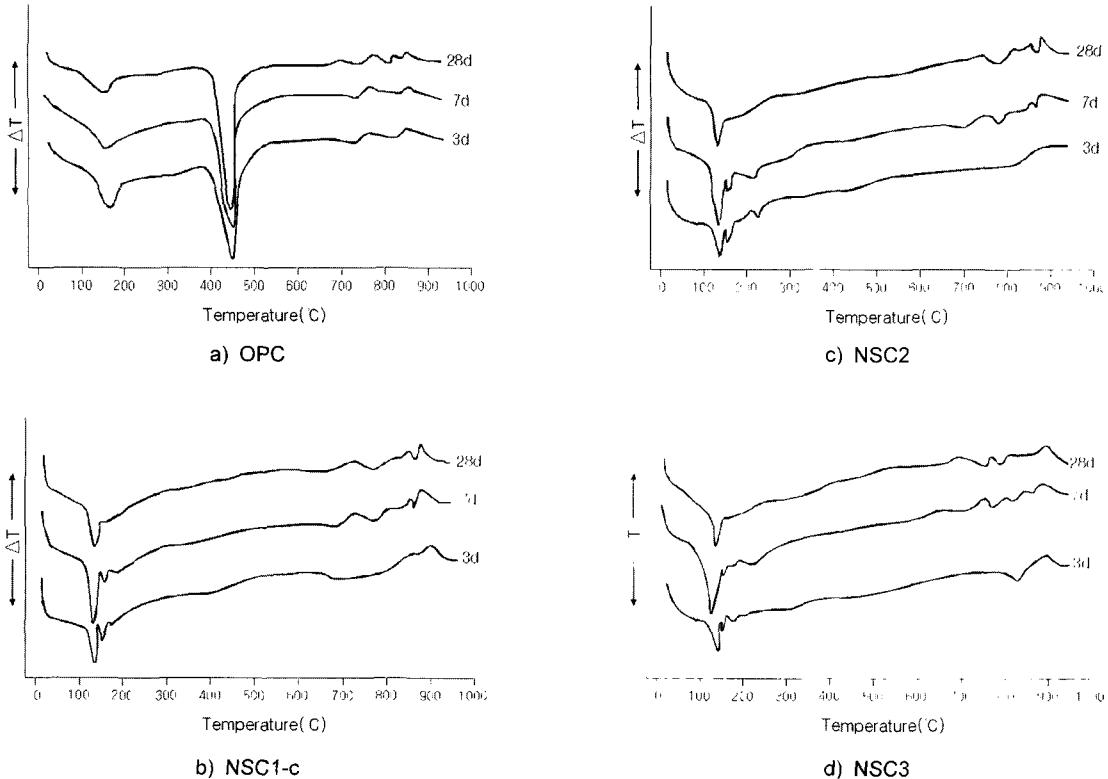


Fig. 9 DTA curves of cement pastes with different curing ages

GBFS 중의 남은 성분은 서서히 C-S-H(I)계의 겔상의 수화물을 형성함으로서 강도를 발현하며 이때 PG는 단순 자극작용 뿐만 아니라 GBFS와 반응하는 결합재 역할도 동시에 수행하는 것으로 판단된다.

### 3.2 DTA 분석

Fig. 9는 OPC와 NSC 페이스트 3종류의 양생재령에 따른 흡열곡선을 나타낸 것이다. OPC의 경우 가열온도 100~160 °C 범위의 흡열피크는 재령에 관계없이 모두 비슷한 수준으로 나타났는데 이것은 ettringite 혹은 monosulfate의 열분해가 이 온도범위에서 이루어지기 때문이다. 또한 가열온도 450 °C 부근의 범위에서 나타나는 흡열곡선은 수산화칼슘의 흡열피크로서 재령이 경과함에 따라 지속적으로 그 양이 증가하는 것으로 나타났다.

NSC계 시멘트 중 NSC1의 경우 흡열피크는 125, 150, 175, 690~860 °C에서 관찰되고 발열피크는 880~900 °C에서 관찰되는데 이는 각각 젤수의 증발, ettringite 및 PG의 탈수, C-S-H(I)(tobermorite)의 분해, GBFS의 유리질 파괴 등에 기인한 것으로 판단된다.

125 °C 부근에서의 ettringite의 흡열피크는 150 °C 부근의 DPG가 반수석고 형태로 전이됨에 따른 흡열피크가 감소할수록 증가함을 알 수 있는데 이는 PG가 ettringite를 생성하는데 소모되었다는 것을 의미한다. Ettringite의 흡열

피크는 7일에서 최대를 이루고 28일 재령에서는 감소하며, PG의 흡열피크는 재령이 경과함에 따라 점차 감소한다.

175 °C에서 미소하게 나타나는 흡열피크는 반수석고 형태의 PG가 III형 무수석고로 전이되는 과정 중 탈수에 의한 것으로 판단된다. 한편, 450 °C 부근에서는 피크가 전혀 나타나지 않는데 이는 NSC 경화체는 수화반응 시 수산화칼슘을 생성하지 않는다는 것을 의미한다.

OPC의 경우 규산 3석회나 규산 2석회가 수화하면서 다량의 수산화칼슘을 생성시키는데 이의 존재는 화학적 침식에 대한 저항성을 약하게 한다. 그러나 NSC의 수화반응에서는 Ca(OH)<sub>2</sub> 성분을 거의 생성하지 않기 때문에 각종의 염류, 특히 황산염이나 해수작용에 대한 저항성이 우수할 것으로 판단된다.

NSC계 시멘트 중 NSC2 및 NSC3의 경우 흡열피크는 NSC1과 유사하게 나타나나 초기 3일 재령에 있어서 125 °C에서 ettringite의 흡열피크는 상대적으로 NSC1에 비하여 약하게 나타남을 알 수 있다. 이는 역시 초기 재령에서의 ettringite의 생성은 APG 및 SL을 사용한 NSC1이 가장 활발하였음을 시사한다. 그러나 7일 이후의 재령에서는 NSC1과 큰 차이를 보이지 않으며 7일 재령에서는 ettringite의 흡열피크가 강하게 나타나며 28일 재령에서는 C-S-H(I)겔의 피크가 NSC1과 유사하게 나타났다.

WL을 알칼리 자극제로 이용한 NSC3의 경우 850 °C 부근에서 WL 성분 중의 탄산칼슘의 탈탄산 반응에 의한 흡

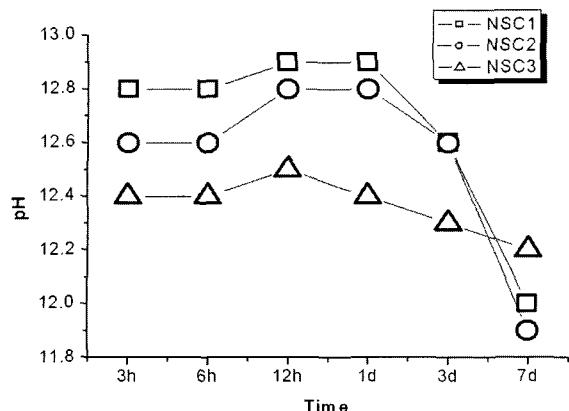


Fig. 10 pH of NSC paste with the passage of time

열 피크가 미소하게나마 존재하고 있음을 확인할 수 있으며 재령에 관계없이 그 강도는 거의 일정하다. 따라서 WL 성분중의 탄산칼슘 성분은 안정한 형태로 시멘트 경화체 내에 충전역할을 하고 있는 것으로 판단된다. 그런데 XRD 분석에서 이러한 탄산칼슘의 피크가 전혀 관찰되지 않은 것은 C-S-H(I)겔의 피크 위치(약  $2\theta = 29^\circ$ )와 중첩되었기 때문으로 판단된다.

### 3.3 NSC의 수화과정 동안 pH의 변화

Fig. 10은 NSC의 시간의 경과에 따른 pH를 나타낸 것으로 수화 12시간까지는 증가하는 경향을 보이다가 그 이후는 서서히 감소하는 경향을 나타낸다.

이는 초기에 WL 및 SL에서 용출된 OH<sup>-</sup>에 의해 pH 12 이상의 강알칼리성이 부여되어 GBFS 입자표면의 괴막형성을 억제하거나, 이미 형성된 산성피막을 빠른 속도로 파괴하여 내부의 수식이온을 용출시키며 GBFS의 수화반응에 따른 C-S-H, C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub>과 같은 수화물의 생성을 촉진한다. 그러나 XRD 분석을 통해 초기 3일 재령에서 ettringite의 생성은 7일 재령에 비하여 그리 활발하지 않음을 볼 수 있는데 이는 pH의 영향으로 판단된다.

GBFS로부터의 CaO 성분은 수화초기에 pH 13의 강알칼리 분위기 때문에 용출이 억압되나 Al<sup>3+</sup>이온은 양쪽성 물질이기 때문에 pH에 큰 영향을 받지 않고 강알칼리 조건에서도 적은양이나마 용출될 수 있다<sup>5)</sup>. 그러나 실제적으로 초기에 GBFS로부터 용출된 액상성분 중에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 농도는 낮게 나타나는데 이는 GBFS로부터 용출되면 곧 PG와 반응하여 ettringite 생성에 소비되기 때문이다. 또 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 농도가 수화초기에는 극히 낮기 때문에 대개 빠른 시간내에 결정성이 나쁜 ettringite가 생성되며, 점점 결정성이 좋은 것으로 바뀐다고 판단된다. 결국 이것은 NSC의 액상성분 중 PG의 농도가 낮게되면 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 농도가 증가하는 것으로 도 추측할 수 있다. 그 후 pH가 높은 액상중에서 생성한

ettringite가 미반응 GBFS 입자의 주위에 치밀하게 생겨나 물질이동을 방해하므로 CaO 성분의 용출이 원활하게 일어나지 못하다가 재령이 경과함에 따라 pH가 12.5 이하로 낮아지면서 즉, GBFS로부터 CaO의 용출이 원활하게 되면서 결정성이 좋은 ettringite가 대량 생성하게 되며 동시에 액상조성은 높은 CaO 농도에 의해 SiO<sub>2</sub> 농도 또한 서서히 증가시킬 수 있어 칼슘실리케이트 수화물도 동시에 생성시킬 수 있다.

본 연구의 XRD 분석을 통해 칼슘실리케이트 수화물도 ettringite의 생성과 동시에 확인되었다. 이것은 기존의 고황산염시멘트의 수화를 촉진하는 ettringite의 생성에는 pH 12 부근이 이상적이라고 하는 보고와도 일치한다<sup>5-7)</sup>.

따라서 NSC의 초기 재령에 있어서 강알칼리에 의한 GBFS의 산성피막의 파괴는 급속히 일어나야 하기 때문에 알칼리 자극제의 사용은 필수조건이지만 이 알칼리 자극제가 너무나 강알칼리이거나 혹은 다량이 사용될 경우에는 GBFS의 산성피막의 파괴 후에도 pH 13이상의 강알칼리 분위기를 조성하여 ettringite의 생성을 저하시킬 수 있다. NSC의 경우 3일 이후의 재령에서 pH가 11.8~12.2의 범위내에 존재하기 때문에 다른 강알칼리 자극제(NaOH, KOH 등)를 사용한 경우에 비하여 다량의 ettringite를 생성할 수 있는 것으로 판단된다.

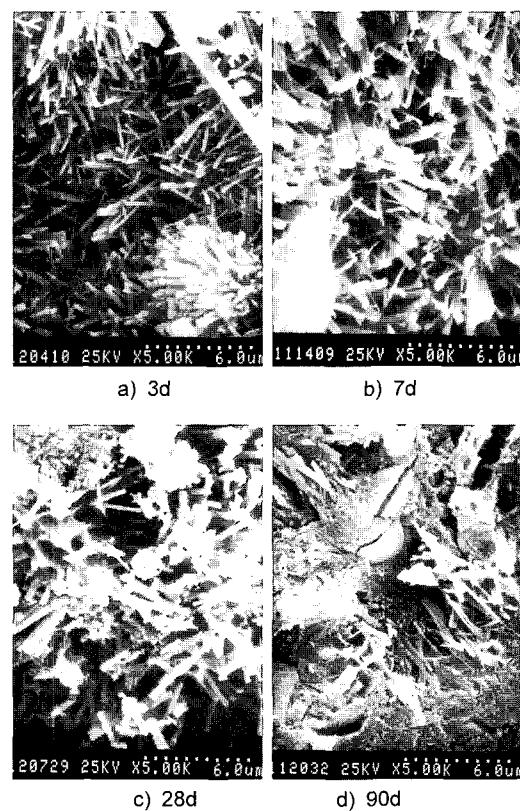


Fig. 11 SEM images of NSC1-C

### 3.4 SEM 분석

NSC의 배합에 따른 수화물의 생성정도를 관찰하기 위하여 SEM 사진 분석 결과를 Figs. 11~13에 나타내었다.

Fig. 11은 APG의 혼입량이 12%인 NSC1-c의 재령에 따른 내부미세구조를 나타낸 것으로 초기 3일 재령에서의 ettringite는 비록 얇고 긴 침상을 나타내나 매우 치밀한 형태로 다량 생성되어 있으며 지속적인 수화반응을 통해 7일 재령에서는 굵은 침상구조 형태로 발달한 것을 알 수 있다. 28일 및 90일 재령에서는 ettringite 외에 C-S-H겔로 보이는 밀실한 형태의 수화물이 다량 관찰되었다. 따라서 초기 재령에서의 NSC의 수화반응은 치밀한 형태의 ettringite를 골격으로 강도를 형성하나 장기 재령이후에는 C-S-H겔을 골격으로 ettringite가 치밀한 네트워크식 망상구조를 형성하면서 높은 강도발현을 하는 것으로 판단된다.

Figs. 12와 13은 DPG 및 WL을 사용한 NSC2와 NSC3의 재령에 따른 내부미세구조를 나타낸 것이다. 3일 재령에서는 미반응 GBFS와 PG가 존재하며 그 주위에 얇고 긴 침상의 ettringite가 존재함을 확인할 수 있다. 그러나 7일 재령에서는 NSC1-c와 마찬가지로 다량의 ettringite가 생성되며 굵은 침상 형태로 발달함을 알 수 있다. 28일 이후의 재령에서는 C-S-H겔도 매우 잘 발달해있으며 그 사이의 공극을 ettringite가 메우고 있는 모습이 관찰된다. WL을

혼입한 NSC3의 경우 90일 재령에서 공극을 ettringite와 함께 WL 입자가 충전하고 있는 모습이 관찰되는데 이는 WL 성분 중 소석회 및 석고 성분은 GBFS와 반응을 하여 소비되나 탄산칼슘 성분은 반응하지 않고 안정한 형태로 공극사이를 충전하는 것으로 판단된다. NSC 페이스트의 내부 미세구조를 관찰한 결과를 종합하면 수화반응에 따른 초기 재령에서의 강도 발현은 다량의 ettringite를 골격으로 이와 동시에 생성된 C-S-H겔에 의해 이루어진다. 또한 C-S-H겔은 ettringite를 감싸며 재령이 경과함에 따라 생성량이 지속적으로 증가하고 C-S-H겔이 경화된 페이스트의 공극을 밀실하게 채우게 되어 ettringite와 치밀한 네트워크식 망상구조를 형성하면서 지속적으로 높은 강도 발현을 한다.

### 4. 결 론

NSC의 XRD, DTA, pH 및 SEM 분석 결과를 종합하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) PG량이 부족할 경우, GBFS에 함유되어 있는 CaO 및  $\text{Al}_2\text{O}_3$  성분이 완전히 ettringite로 전환되지 못하여 여분의 CaO 및  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 은 물과 반응하여 칼슘알루미네이트 수화물  $\text{C}_4\text{AH}_1\text{O}$ 을 생성하거나 또는 이미 생성된 ettringite 중의 석고와 반응하여 강도발현이 ettringite보다 훨씬 작은 monosulfate를 생성한다.

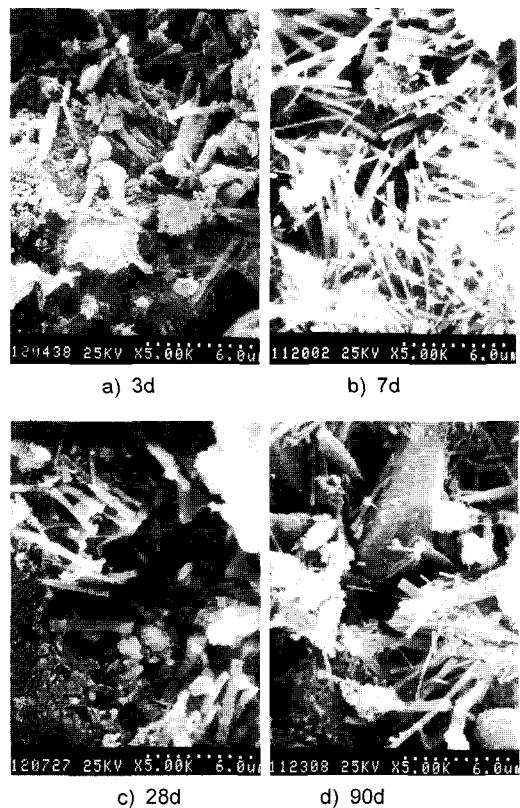


Fig. 12 SEM images of NSC2

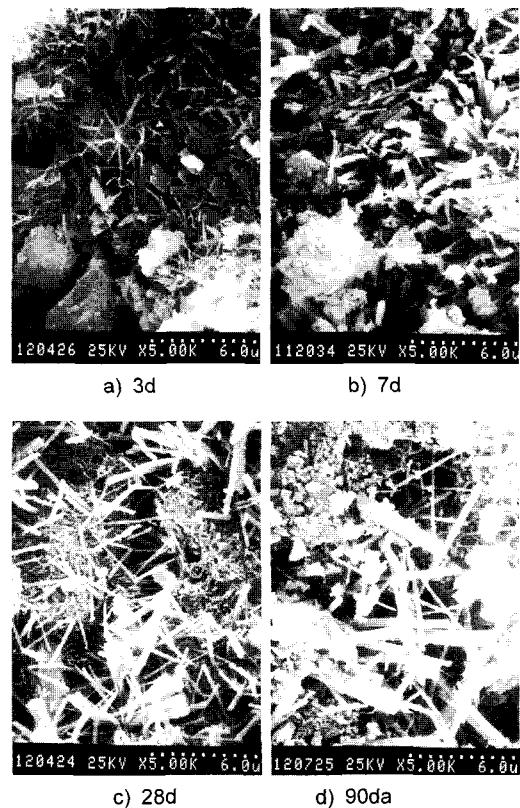


Fig. 13 SEM images of NSC3

- 2) PG량이 과대할 경우 미반응 PG가 다량 잔존하게 되고 GBFS 입자표면에 흡착하여 ettringite 및 C-S-H겔의 생성도 일부 제약할 뿐만 아니라 경화체의 결합력을 감소시킨다.
- 3) DPG 및 폐석회를 사용한 경우 APG를 사용한 경우에 비하여 초기 3일 재령에서는 ettringite의 생성량이 적으나 7일 재령부터는 큰 차이 없이 ettringite 및 C-S-H겔의 생성이 매우 활발하게 진행된다.
- 4) NSC의 주요 생성광물은 GBFS의 유리질 페막이 과과되면서 알칼리 자극 및 황산염 자극을 받아 GBFS의 내부에서 용출되는 이온이 PG와 반응하여 ettringite를 생성시키고 GBFS 중의 남은 성분은 서서히 C-S-H(I)계의 겔상 수화물을 형성함으로서 강도를 발현하며 이때 PG는 단순 자극작용 뿐만 아니라 GBFS와 반응하는 결합재 역할도 동시에 수행한다.
- 5) NSC의 경우 3일 이후의 재령에서 pH가 11.8~12.2의 범위내에 존재하기 때문에 다른 강알칼리 자극제(NaOH, KOH 등)를 사용한 경우에 비하여 다량의 ettringite를 생성할 수 있는 것으로 판단된다.

## 참고문헌

1. 유엔환경계획 한국위원회, “교토의정서”, 유ネ프레스(UNEP Press), 2002, pp.12~18.
2. 김원기, “폐기물을 이용한 무기결합재의 개발”, 세라미스트, 3권 6호 2000, pp.97~111.
3. 문경주, “산업폐기물을 이용한 비소성 시멘트 및 콘크리트의 특성”, 전북대 박사학위논문, 2004. 2.
4. 소양섭, 문경주, 박웅모, “무기계 자극제의 첨가가 고로슬래그 시멘트의 압축강도 및 세공구조에 미치는 영향”, 대한건축학회논문집, 17권 9호, 2001, pp.143~150.
5. 송종택, “CaSO<sub>4</sub> 자극에 의한 고로수쇄 슬래그의 수화반응”, 한국요업학회지, 17권 4호, 1980, pp.208~212.
6. 이의학, 정찬일, 송명신, 이경희, “Ettringite의 생성에 미치는 pH의 영향”, 한국요업학회지, 39권 7호, 2002, pp.699~703.
7. Emin Erdem and Halis Olmez, “The Mechanical Properties of Supersulphated Cement Containing Phosphogypsum”, *Cement and Concrete Research*, Vol.23, 1993, pp.115~121.

## 요약

시멘트 산업은 석회석, 점토, 석탄 및 전기를 다량 소모할 뿐만 아니라 지구 온난화 및 산성비의 주요 원인인 CO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, and NOX 등의 온실가스를 다량 배출하는 산업이기 때문에 향후 온실가스 감축은 시멘트 업계의 가장 큰 협안으로 등장할 것으로 예견된다. 교토의정서의 준수와 시멘트 수요의 증가를 동시에 충족시키기 위해서는 이산화탄소의 배출이 적거나 거의 없는 시멘트의 개발이 필요하다. 본 연구는 고로슬래그미분말에 폐인산석고 및 폐석회를 황산염 및 알칼리 자극제로 이용하여 비소성 시멘트를 제조하고 X선 회절분석, 전자현미경 분석, 열분석 및 pH 분석을 통해 비소성 시멘트의 수화반응을 조사하였다. 실험 결과 비소성 시멘트의 주요 생성광물은 고로슬래그 미분말의 유리질 페막이 과과되면서 알칼리 자극 및 황산염 자극을 받아 고로슬래그 내부에서 용출되는 이온이 인산석고와 반응하여 ettringite를 생성시키고 고로슬래그 중의 남은 성분은 서서히 C-S-H(I)계의 겔상 수화물을 형성함으로서 강도를 발현하며 이때 인산석고는 단순 자극작용 뿐만 아니라 GBFS와 반응하는 결합재 역할도 동시에 수행한다.

**핵심용어 :** 비소성 시멘트, 고로슬래그미분말, 인산석고, 자극제, 수화