

정수장 슬러지를 활용한 고성능 시멘트 개발에 관한 소고

— Development of Efficiency Cement using Waterworks Sludge —

李鉉東[†], 鄭元植^{††}, 柳信佑^{†††}

□ 목 차 □

- | | |
|---------|--------------|
| 1. 서 론 | 3. 실험결과 및 고찰 |
| 2. 실험방법 | 4. 결 과 |

1. 서 론

일반적으로 정수장에서는 황산반토(Alum)나 폴리염화알루미늄(PAC)이 응집제로 사용되고 있으며, 이들 응집제는 농축조안에서 가수분해되어 Gibbsite Gel($Al(OH)_3$)을 생성하므로 슬러지는 필연적으로 알루미늄나(Alumina)성분이 많아지게 된다. 일본의 경우 이같은 정수장 슬러지는 연간 29만톤 정도 발생되고 있는 것으로 추정되며, 그 화학조성이 주위의 환경과 잘 조화되지 않아 폐기·처분에 여러가지 문제점을 안고 있다.

한편, 최근 칼슘설퍼알루미네이트시멘트(Calcium Sulpho Aluminate Cement ; CSAC)라고 불리는 새로운 형태의 시멘트가 소규모이지만 생산되고 있다. 이 시멘트는 Viswanathan(1978)의 연구를 기초로서 종래의 보통 포틀랜드시멘트(Ordinary Portland Cement ; OPC)가 1,500℃의 고온소성에 의해 생산되는데 비해 1,200℃ 정

도의 소성으로 생산할 수 있으므로 에너지절약형 미래의 시멘트로 주목받고 있다. 또한 석고(Gypsum)류를 시멘트성분에 2차첨가함으로써 시멘트성분의 양을 증대할 수 있을 뿐 아니라, 경화체의 강도도 대폭적으로 개선할 수 있는 특징을 갖고 있다. 그러나 이 시멘트를 생산하기 위해서는 알루미늄나 자원으로서 보크사이트[Bauxite ; $Al_2Si_2O_5(OH)_4$]가 필요한데, 이러한 보크사이트 자원의 분포가 열대를 중심으로 치우쳐 있어 보크사이트 자원이 부족한 나라에서는 그 생산성에 한계가 있다.

본 稿는 일본 야마구치대학의 이케다교수등에 의해 일본 전국수도연구발표회에 발표된 논문들을 중심으로 하여 재정리한 것으로서 연구의 목적은 정수장 슬러지를 재활용하여 보크사이트의 대체원료로 사용함으로써 CSAC 생산 가능성을 고찰하는 것이다. 또한 저온소성에 의한 CSAC 생산 가능성을 고찰하는 것이다.

2. 실험방법

〈Table 1〉에 여러종류의 정수장 슬러지의 화학조성을 나타내었으며, 분말활성탄을 함유하는 경우(AS-2)와 그렇지 않은 경우가 있지만, 본 연구에서는 AS-2를 800℃에서 假燒(Calcination)하여 활성탄을 제거한 것을 사용하였다. 조

[†] 한국건설기술연구원 환경연구실 선임연구원
^{††} 한국건설기술연구원 환경연구실 연구원
^{†††} 시설안전기술공단 수리구조진단본부 실장

합 계산 방법은 다양하게 주장되고 있지만, 여기서는 알루미늄/실리카(A/S ; Al_2O_3/SiO_2) 중량비가 2.0의 경우에 좋은 결과를 얻을 수 있다는 Ikeda(1980)의 방법에 준하였다. 그리고 거의 그것에 근사한 값을 가지는 AS-2에 단순히 석고분말과 석회석분말을 첨가하여 호인(Haüyne ; $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$)과 규산2칼슘($2CaO \cdot SiO_2$)이 생기도록 하였다.

〈Table 1〉 Chemical composition of waterworks slime after calcination.

	AS-2	AS-3	HI-1
SiO ₂	25.64	30.31	40.85
TiO ₂	0.21	0.29	0.34
Al ₂ O ₃	55.97	47.51	45.68
Fe ₂ O ₃	3.64	4.47	5.00
MnO	3.87	5.14	0.79
CaO	0.90	0.85	1.25
MgO	0.57	0.71	0.80
Na ₂ O	0.29	0.42	0.51
K ₂ O	0.90	1.02	1.03
P ₂ O ₅	3.13	5.25	0.64
SO ₃	0.63	0.26	0.23
I _g ·I	4.26	3.99	2.84
Total	100.01	100.22	99.96
A/S	2.18	1.57	1.12

* A/S= Al_2O_3/SiO_2

그리고 Clinker의 예비소성을 실시하여 XRD(X-ray Diffractometry)로 불순물의 영향을 확인하고 약간의 조합수정을 실시하였으며, 그 조합비율을 〈Table 2〉에 나타내었다. 소성온도는 1,250℃, 소성시간은 1시간으로 하였으며, 구한 Clinker는 비표면적(브레인값) 3,000cm²/g으로 조정해 시멘트성분이 되었다. 또한 이 시멘트성분에 二水石膏($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)를 각각 0, 5, 10, 20, 30% 첨가하여 모두 5종류를 준비하고 물-

결합재比(W/S) 0.40의 조건으로 Paste를 만들어 20℃의 수중 양생에 의해 경화체의 재료강도를 材齢 28일까지 시험하였다. Clinker 광물및 水和鑛物의 성분분석은 XRD를 이용하였다.

〈Table 2〉 Mixing proportion of raw meal and potential clinker minerals of CSAC.

Calcined slime 30.0%	$3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$ 42.4%	$2CaO \cdot Fe_2O_3$ 2.9%
Gypsum 15.0%	$2CaO \cdot SiO_2 \cdot 3CaO \cdot P_2O_5$ 37.6%	Free CaO 9.1%
Limestone 55.0%	$CaO \cdot Al_2O_3$ 7.4%	Alkalies 0.6%

또한 저온소성에 의한 CSAC 생산 가능성을 찾기 위하여 AS-2를 700℃에서 가소(Calcination)한 것을 편의적으로 사용하였으며, 원료의 조합비율과 계산에 의한 Clinker광물의 배합비율은 〈Table 3〉과 같다.

〈Table 3〉 Mixing proportion of raw meal and potential clinker minerals of CSAC (저온소성실험).

Calcined Slime 30.0%	Haüyne $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$ 47.0%
Gypsum 15.0%	Belite $2CaO \cdot SiO_2 \cdot 3CaO \cdot P_2O_5$ 41.6%
Limestone 55.0%	Ferrite $2CaO \cdot Fe_2O_3$ 3.2%
	Aluminate $CaO \cdot Al_2O_3$ 8.2%

그리고 백금도가니를 사용하여 저온소성의 가능성을 검토하는 것으로 열전도의 악화가 없는 자기접시를 사용하였다. 또한 소성된 시멘트분말에 二水石膏($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)를 각각 10%씩 증가시켜 70%까지 첨가하였으며, 기타 실험방법은 동일하다.

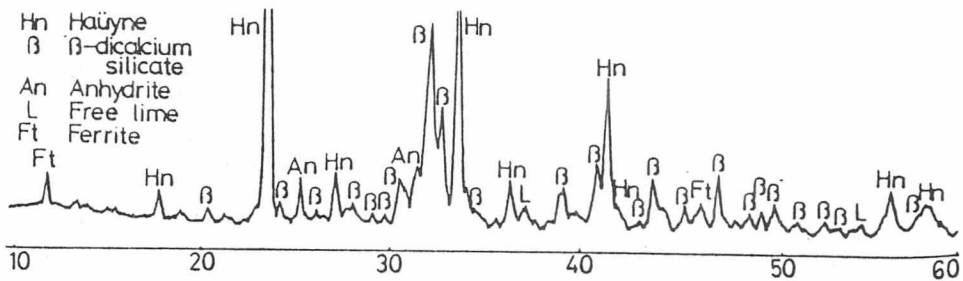
3. 실험결과 및 고찰

Clinker 광물의 분석결과는 주로 호인(Haüyne), β형 규산2칼슘(β-dicalcium Silicate)이 었지만, 소량의 페라이트(Ferrite) 생성이 확인

되었다. 그밖에 미반응의 無水石膏(Anhydrite; CaSO_4) 및 생석회(Free Lime; CaO)의 잔류가 소량 확인되었다. <Table 2>와 같은 계산결과에 의하면 알루미늄산화($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)도 소량 존재해야 하지만 실제로 확인되지는 않았다. Ferrite는 “ $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ”계의 고용체임을 알 수 있으며, 생성된 Ferrite가 알루미늄이성분이 많다는 것을 고려하면 알루미늄산화는 다른 칼슘

성분과 함께 Ferrite내에 $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 端成分으로서 포함되어 있는 것으로 사료된다. 또한 인산 성분은 편의상 규산2칼슘에 固溶하는 것으로 계산하였다(Bredig, 1950).

Clinker의 XRD 분석결과를 (Fig. 1)에 나타내었으며, 水和鑛物은 에트링자이트(Ettringite; $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$)와 C-S-H($\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$)Gel 이었다.



(Fig. 1) XRD pattern of present CSAC clinker burnt at 1,250°C for 1hr. (CuKα).

CSAC의 강도시험 결과를 현재 광범위하게 사용되고 있는 보통 포틀랜드시멘트(OPC)의 결과와 동일조건에서 비교한 것을 (Fig. 2)에 나타내었다. 압축강도에서 시험적으로 소성한 CSAC는 초기강도가 매우 높게 나타나 OPC보다도 뛰어난 결과를 보였다. 또한 석고의 2차첨가에 의해 압축강도는 증가하였으며, 특히 10% 이상의 첨가는 효과적이었다. 그러나 고농도의 첨가는 장기강도를 포화시켜 강도의 연신율을 둔화시키는 경향을 나타내었다. 전체적으로 10%의 첨가가 가장 효과적이라고 생각된다.

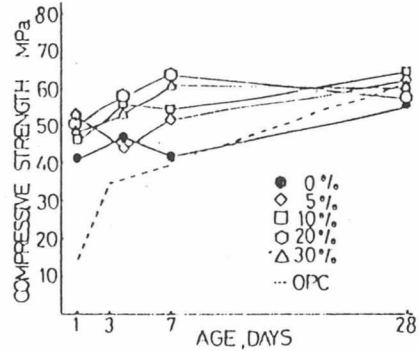
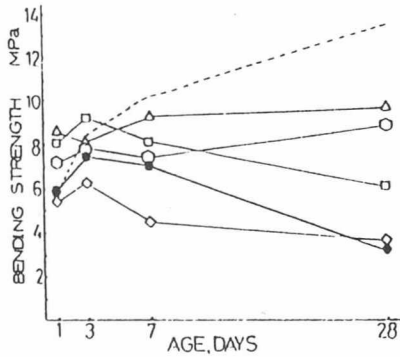
휨강도에서도 초기강도는 OPC보다 뛰어난 결과를 보였으나, 장기강도는 약간의 문제점이 확인되었다. 석고의 無첨가 및 5~10%인 저농도 첨가에서는 長期材壽에서 강도의 극단적인 악화(Deterioration)경향이 나타나 좋지않은 결과를

보였지만, 이 경향은 석고의 고농도 첨가에 의해 방지할 수 있고, 특히 20% 이상의 첨가는 효과적이고 실용면에서도 문제가 되지 않을 것으로 생각된다. 그러나 고농도 첨가에서는 압축강도의 경우와 마찬가지로, 장기강도의 포화경향이 확인되었다. 이에 반해 OPC는 초기강도가 약하지만, 장기강도의 연신율이 CSAC보다도 우수한 것으로 판단된다. 이점에 대한 대책으로서는 A/S비를 좀더 내려서 초기강도에 기여하는 호인(Haüyne)의 생성량을 감소시키거나, 역으로 규산2칼슘의 생성량을 늘리는 것을 생각할 수 있다.

현재 시멘트 제조회사에서는 보크사이트등 귀중한 알루미늄 자원을 절약하는 의미도 있지만, 알루미늄/실리카(A/S)비를 0.7전후로 설정하고 있는 곳이 많은 것 같고, Clinker에 보다 많은 유리생석회(Free Lime) 및 無水石膏를 잔류시켜

초기강도를 증대시키는 수단을 취하고 있다. Sudoh(1980)에 따르면 9% 정도의 유리생석회의 잔류는 문제를 일으키지 않으나, OPC의 경우 이 존재는 매우 유해하므로 이 점에서 CSAC는

OPC와 전혀 성질을 달리한다. 또한, 제조회사에서는 120MPa의 압축강도가 달성되어 있는 곳도 있는데, 이 수치는 OPC의 1.5~2배로 실로 놀랄 만한 결과이다.

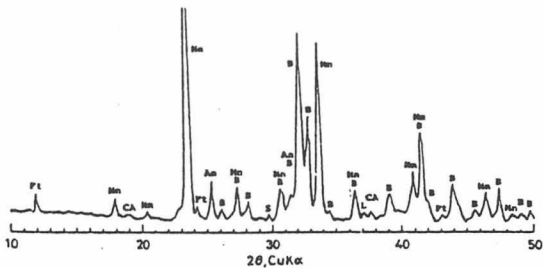


(Fig. 2) Results of strength tests of present CSAC(W/S=0.40).

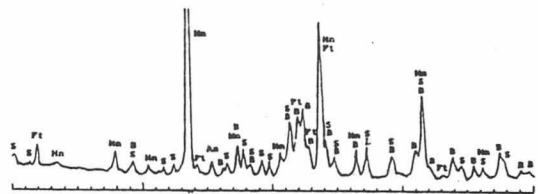
그리고 저온소성에 의한 CSAC 생산 가능성 고찰의 결과는 다음과 같다.

실험에서 예비소성한 Clinker는 열전도가 잘되지 않는 자기접시를 사용하였으므로 저온소성에서도 얻을 수 있었다. 완전소성할 경우의 Clinker광물은 (Table 3)과 같은 결과를 얻을 수 있

으나, 저온소성인 경우 Ha yne 및 Ferrite의 생성은 감소되고 대신 Sparite[$2(\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot \text{CaSO}_4$]가 생성되었다(Fig. 3). 이러한 광물은 水和活性이 없고 1,115℃ 이하에서 안정한 것으로 알려져 있으며, 유리石灰 및 유리無水石膏의 농도는 각각 9.9%와 1.9%를 보였다.



〈불완전소성〉



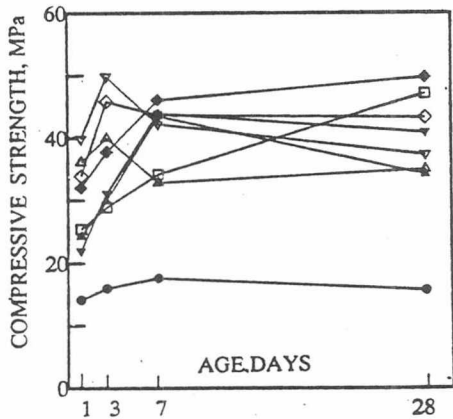
〈완전소성〉

(Fig. 3) Clinker의 XRD 분석도

{Hn ; Ha yne, B ; Belite, S ; Sparite, Ft ; Ferrite, CA ; Aluminate, An ; 無水石膏, L ; Limestone}

강도실험 결과, 석고를 2차첨가하지 않은 경우는 저온소성이므로 강도의 發現이 바람직하지 않으나, 석고의 2차첨가에 의해 완전소성한 경우와 동등한 강도를 나타내었다(Fig. 4). 이는 Haüyne을 생성하지 않는 대신 가소(Calcination)상태에서 존재하는 Gibbsite Gel등이 Haüyne과 같은 작용을 하고 있는 결과에 기인하는 것으로 생각된다.

石膏 無添加時 水和鑛物로서 Ettringite($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 32H_2O$) 외에 Str tlingite($2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 8H_2O$)를 확인하였다. 石膏 添加時는 Ettringite가 현저해지고 Str tlingite는 石膏의 첨가량이 적은 경우만 확인되었다. C-S-H Gel의 존재는 확실하게 檢出할 수 없었다.



(Fig. 4) 석고의 2차첨가량 비율에 따른 압축강도 실험 결과
 {0%(●), 10%(□), 20%(▽), 30%(△),
 40%(◇), 50%(▼), 60%(▲), 70%(◆)}

그러므로 Clinker의 소성조건으로서 완전소성할 필요는 없음을 보여주고 있으며, Sparite의 존재는 1,100°C 전후의 저온소성에서 생산 가능함을 제시하고 있다.

4. 결 론

정수장 슬러지를 재활용하여 고성능 시멘트인 CSAC를 제조하는 것이 가능하다고 결론지을 수 있으며, 또한 1,100°C 前後의 저온소성에서도 생산 가능하였다. 현재, 일본의 경우 연간 29만톤 정도의 정수장 슬러지가 폐기되고 있는 것으로 추정되며, 만약 이같은 슬러지가 CSAC의 제조에 이용되면 100만톤 이상의 CSAC의 생산이 가능하다고 여겨진다. 이것은 보크사이트 자원을 갖지 않는 일본의 시멘트 생산에 희망을 가져다 줄 뿐만 아니라, 환경보전적인 측면에서도 이익이 될 것이다. OPC에 비해 생산량을 많이 기대할 수 없으므로 OPC를 전면적으로 대체하는 것은 불가능하나, CSAC의 중요한 성질 즉 “황산염 저항성과 早強性”을 살린 용도로서는 바람직할 것이다. CSAC는 현재, Grouting공사 이외에 하수관이나 OPC구조물의 긴급보수에도 사용되고 있다. 또한 향후 생산량이 많아지게 되면 이들 외에 해양개발이나 사막의 개발 혹은 地熱地帶의 개발등에도 응용이 기대된다.