



시멘트 슬러지를 이용한 CSA계 팽창재의 제조

노 재 성 (충남대학교 공과대학 정밀공업화학과 교수/공학박사)

1. 서 론

칼슘술포알루미네이트(이하 C_4A_3S 로 표기)는 소성온도가 1,300°C 내외로서 에너지 절약형 시멘트일 뿐만 아니라 기본적인 화학조성이 $CaO-Al_2O_3-SO_3$ 계로서 화학조성의 변화에 따라 속경성, 팽창성, 고강도성 등의 특성을 나타내고 있다.

이러한 C_4A_3S 는 CaO 및 $CaSO_4$ 와 혼합되어 칼슘술포알루미네이트계 혼화재(이하 CSA계 혼화재로 표기)로 사용되고 있으며, 이러한 혼화재가 시멘트 및 물과 혼합하면 수화반응에 의해 주로 에트링자이트(ettringite) 또는 수산화칼슘 등을 생성하여 수화를 촉진시키는 작용을 한다. 또한 수화반응에 의하여 생성된 침상결정의 에트링자이트는 시멘트 몰탈 및 콘크리트의 미세공극을 충전하여 강도를 발현시키거나 팽창시키는 역할을 한다.

이러한 CSA계 혼화재는 근래에 들어서 속경성이나 팽창성 뿐만 아니라 인장강도의 부족을 개선하는데까지 확장되고 있으며, 유해폐기물의 고형화 처리시 콘크리트의 수축균열을 방지하고 강도를 증진하기 위하여 고화체 제조시 일반적으로 10~40% 정도 첨가하는 등 환경공학분야에서도 사용되고 있다. 이와 같이 C_4A_3S 는 시멘트의 성능 개선을 목적으로 연구되어 왔고 한편 에너지, 환경 및 공해 문제의

개선 방안으로도 연구되고 있다.

본 고에서는 팽창성 혼화재의 팽창메카니즘에 관하여 서술하였고 시멘트 슬러지를 이용하여 C_4A_3S 를 합성한 후 이를 시멘트 페이스트 및 몰탈에 적용시켜 그 물성을 분석하였다.

2. 팽창성혼화재를 사용한 콘크리트의 팽창기구

가. 팽창재의 종류와 화학적 특징

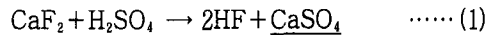
시멘트에 함유된 몰탈 및 콘크리트로서 사용될 때 수화한 경화체의 용적을 증대시키는 것을 팽창재라고 하면 여러가지의 것이 있다.

〈그림-1〉에 $CaO-Al_2O_3-SO_3$ 계의 팽창재의 주된 광물조성을 보였다. 이 계의 2성분화합물로서는 CaO 와 Al_2O_3 선상으로 포틀랜드시멘트로 알려진 C_3A 와 알루미나시멘트로 알려진 $C_{12}A_7$ 및 CA 가 있고 유일한 3성분화합물로서 H점에서 보여진 $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$ (C_4A_3S 혹은 CSA)가 존재한다. 이 계에 속한 광물을 함유한 조성물이 수화하면 각종 수화물이 생성된다. 이 중에서 팽창현상에 관계하는 것(팽창성 수화물)으로서는 CaO 상에 보인 $Ca(OH)_2$, T점으로 나타낸 $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot$

3. 실험재료 및 방법

가. 실험 재료

$C_4A_3\bar{S}$ 크링카를 합성하기 위하여 CaO원으로 H사에서 발생하는 시멘트 슬러지와 Al_2O_3 원으로 D사에서 알루미늄샷시의 표면처리시 발생하는 $Al(OH)_3$ 를 사용하였고, SO_3 원으로는 U사에서 불산제조과정시 (1)식과 같이 발생하는 II형 무수석고를 사용하였다. 합성 온도를 낮추기 위한 용제로써 K사에서 불산 세척시 (2)식과 같이 발생하는 CaF_2 를 사용하였다. 그리고 비교실험을 위하여 시약급 CaO, $Ca(OH)_2$, Al_2O_3 , $Al(OH)_3$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 및 CaF_2 를 사용하였다.

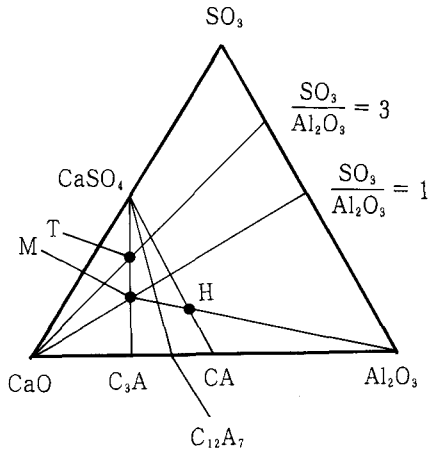


제조한 $C_4A_3\bar{S}$ 크링카를 CaO 및 II형 무수석고와 혼합하여 CSA계 혼화재를 제조한 다음 시멘트 페이스트 및 몰탈에 적용시켜 물성을 분석하였다. 시멘트는 S사의 보통 포틀랜드시멘트(ordinary portland cement : OPC)를 사용하였고 모래는 주문된 표준사를 사용하였다. 또한 수입시판 CSA계 혼화재(이하 D로 표기)를 사용하여 본 연구에서 제조한 CSA계 혼화재와 특성을 비교 평가하였다.

나. 실험 방법

먼저 시멘트 슬러지의 화학분석을 통해 그 특성을 파악하고자 하였다. $C_4A_3\bar{S}$ 크링카의 합성 과정과 CSA계 혼화재의 제조 및 물성 분석에 대한 실험절차를 <그림-2>에 나타내었다.

각 부산물과 시약을 $C_4A_3\bar{S}$ 크링카의 조성비에 맞추어 <표-1>과 같이 혼합한 후 1,150°C에서 30분간 소성하였다. 생성된 크링카를 분쇄한 후 20 μ m 5~



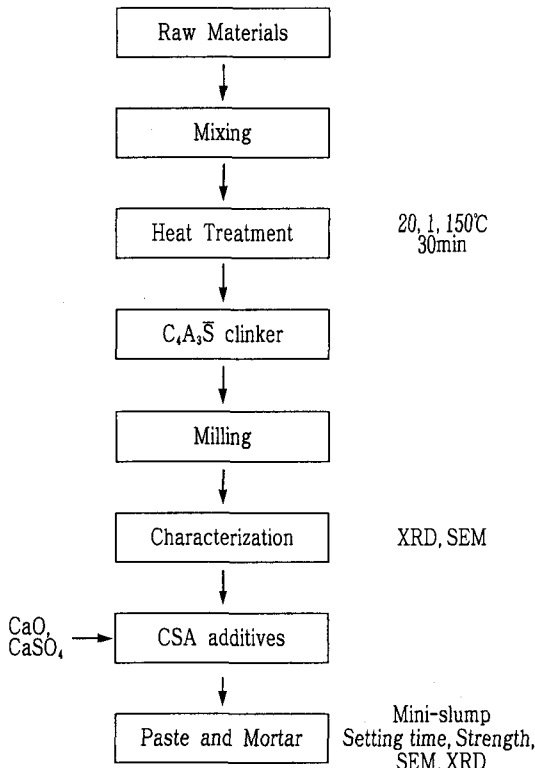
H점 : $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4$ ($C_4A_3\bar{S}$)
 T점 : 에트링자이트($C_3A \cdot 3CaSO_4$)
 M점 : 모노설페이트($C_3A \cdot CaSO_4$)
 (C=CaO, A= Al_2O_3 , $\bar{S}=SO_3$)

<그림-1> CaO- Al_2O_3 - $CaSO_4$ 계 팽창재의 3성분도

$32H_2O$ (에트링자이트) 및 M점으로 나타난 $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ (모노설페이트)가 있다.

이 3성분도로부터 알 수 있듯이 이들을 생성시키는 것으로서는 여러 가지의 화학성분의 조합이 있어 가능한 수화물의 비율도 달라지게 된다. 또 동일 화학성분을 구성하는 것으로도 화합물의 조합이 많은 것으로 생각할 수 있다. 예를들면 T점의 조성을 갖는 것으로는 $CaSO_4$, CaO와 $C_4A_3\bar{S}$ 를 조합시키거나 $CaSO_4$ 와 CaO 및 CA를 조합시키는 것 등을 생각할 수 있다. 그러므로 팽창재를 제조하는 방법은 여러 가지가 있으며 실제로 시판되고 있다.

미국 ACI의 분류에 의하면 $C_4A_3\bar{S}$ 를 함유하는 것이 K타입, $CaSO_4$ 와 CA의 혼합물이 M타입, $CaSO_4$ 와 C_3A 를 조합시킨 것이 S타입이다. 최근 일본에서는 이 계의 단성분인 CaO를 이용한 석회계의 팽창재도 실용화되어, O타입으로 불리고 있다.



〈그림-2〉 실험 순서

60도에서 XRD 분석을 통하여 $C_4A_3\bar{S}$ 크링카의 합성 정도를 비교하였다. 그리고 분쇄한 $C_4A_3\bar{S}$ 크링카와 생석회 및 II형 무수석고를 혼합하여 CSA계 혼화재를 제조하였고 제조한 CSA계 혼화재를 시멘트에 대하여 10% 치환하여 시멘트 페이스트 및 몰탈에 적용시켜 물성을 비교 분석하였다. 첨가된 혼화재는 시멘트로 취급하였다.

4. 실험 결과 및 고찰

가. 시멘트 슬러지의 화학 조성

수화된 시멘트 슬러지의 화학 성분 분석 결과를 〈표-2〉에 나타내었다. 〈표-2〉에 나타난 바와 같이 시멘트 슬러지의 주성분은 CaO와 SiO_2 였고, CaO가 약 39%로 $Ca(OH)_2$ 형태로 존재한다. 또한 수화된 시멘트 슬러지를 CaO원으로 하여 $C_4A_3\bar{S}$ 크링카 합성시 수화된 시멘트 슬러지중에 포함된 미량의 Fe_2O_3 와 MgO는 광물의 용융온도를 낮추는 용제로서의 작용이 기대된다.

〈표-1〉 $C_4A_3\bar{S}$ 합성에 이용된 시약 및 부산물

원료 물질 시료 기호	시 약 급					부 산 물			
	CaO	Ca(OH) ₂	Al ₂ O ₃	CaSO ₄ ·2H ₂ O	CaF ₂ /S*	Cement sludge	Al(OH) ₃	CaSO ₄	CaF ₂ /S*
S-1	○	-	○	○	0.05	-	-	-	-
S-2	-	○		○		-	-	-	-
W-1	-	-	-	-	-	○	○	○	0.05
W-2	-	-	○	-	-		-		
W-3	○	-	-	-	-	○			
W-4	-	○	-	-	-	-			
W-5	○	-	○	-	-	-			
W-6	-	○		-	-	-	-		

* S=Total Solid

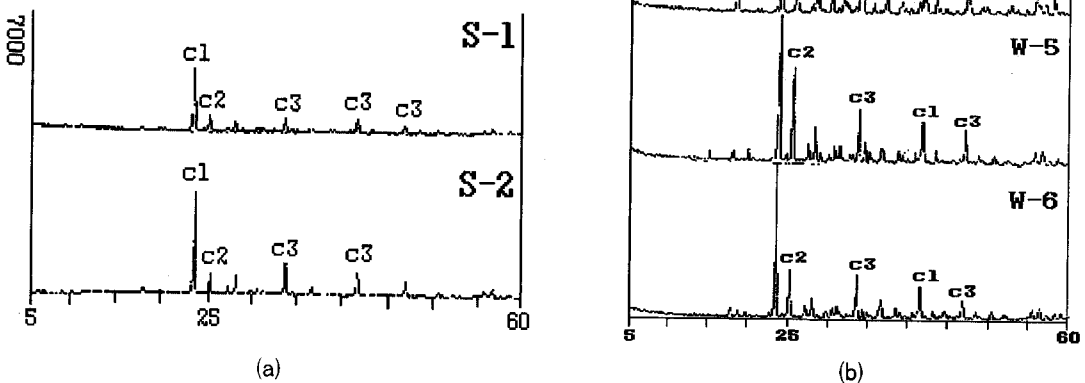
〈표-2〉 수화된 시멘트 슬러지의 화학 조성

Comp.	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Ig. Loss	Total
wt%	39.06	26.33	4.35	2.59	1.55	1.49	23.90	99.27

나. X-선 회절 분석

〈그림-3〉은 1,150°C에서 30분간 소성한 다음 분쇄한 크링카의 XRD 분석 결과이다. 모든 크링카에서 C₄A₃S̄ 및 C₁₁A₇·CaF₂가 생성되었고 미반응되거나 C₄A₃S̄에서 분해된 CaSO₄ 피크가 나타났다. 시약을 출발물질로 하여 합성한 S-1, 2와 부산물을 출발물질로하여 합성한 W-1이 매우 유사하였으며, 미반응된 CaSO₄의 피크도 작았다. 시멘트 슬러지를 사용한 W-1과 W-2는 거의 유사했으나 W-2에서 미반응 CaSO₄ 피크가 더 크게 나타났고 모두 C₁₂A₇이 소량 생성되었다. 부산물로 II형 무수석고만을 CaSO₄원으로 사용한 W-5와 W-6는 시약으로 합성한 크링카와 거의 유사하게 나타났지만 그보다 많은 양의 CaSO₄가 반응하지 않고 잔존해 있었다. CaO원으로 슬러지 대신 각각 시약으로 CaO와 Ca(OH)₂를 첨가한 W-3와 W-4는 C₄A₃S̄크링카가

생성되었으나 C₁₁A₇·CaF₂가 상대적으로 더 많이 생성되었고 미반응한 CaSO₄의 피크도 크게 나타났다. 이러한 결과는 CaO-Al₂O₃-CaSO₄계에 CaF₂가



〈그림-3〉 시약급 (a) 및 산업부산물 (b)을 이용하여 합성한 C₄A₃S̄의 X-선 회절 분석
(c1 : C₄A₃S̄ c2 : CaSO₄ c3 : C₁₁A₇·CaF₂ c4 : C₁₂A₇)

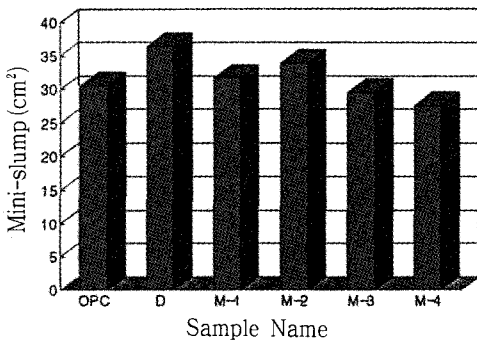


첨가되면 C_4A_3S 는 850°C 에서 생성되기 시작하며 생성된 C_4A_3S 와 $C_{12}A_7$ 은 분해 또는 치환되어 $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 가 생성되고 그 영향으로 $CaSO_4$ 가 증가한다는 町長治 등의 연구결과와 일치하였다. <그림-3>은 모든 크링카에서 C_4A_3S 가 CaF_2 에 의해 분해되어 $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 가 생성되고 있는 것을 보여주고 있으며 특히 W-3, 4에서는 상대적으로 반응이 크게 일어나 $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 가 과량 생성된 것으로 사료된다.

다. Mini-slump

<그림-3>의 XRD 분석 결과로부터 S-1과 W-1을 선택하여 생석회 및 II형 무수석고와 일정 비율로 혼합하여 CSA계 혼화재 M-1, M-2를 제조하고 이를 시멘트 페이스트 및 몰탈에 적용시켜 기초 물성을 파악하였다. 그리고 S-1과 W-1을 동일한 배합비로 열처리 하지 않고 상온에서 혼합한 시료를 제조하였으며 이 시료에 생석회 및 II형 무수석고와 동일한 비율로 혼합하여 CSA계 혼화재를 제조하여 각각 M-3, M-4라 하고 비교 실험을 하였다.

<그림-4>는 CSA계 혼화재가 시멘트의 초기 유동성에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 Mini-slump

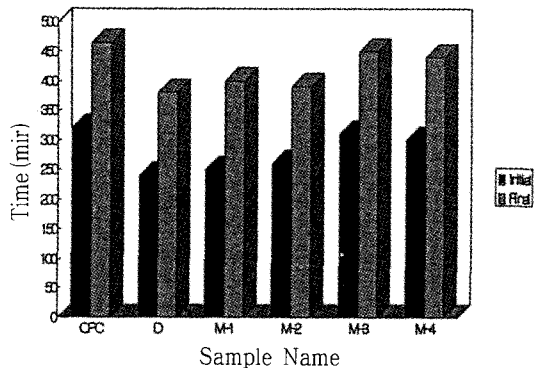


<그림-4> CSA 혼화재를 첨가한 시멘트 페이스트의 초기 유동성

를 측정된 결과이다. D가 36.42cm^2 로 가장 높은 값을 나타내었다. M-1과 M-2는 D보다 작게 나타났으나 OPC보다 높게 나타난 것으로 보아 C_4A_3S 가 포함된 혼화재를 첨가함으로써 초기 유동성이 OPC에 비해 개선된다는 것을 알 수 있었다. 또한 M-1과 M-2는 M-3와 M-4보다 큰 값을 나타내었다. 이러한 CSA계 혼화재의 초기 유동성은 시멘트나 콘크리트에 투입시 작업성의 유지나 고강도를 확보하는데 중요한 기본물성이 된다.

라. Setting Time

<그림-5>는 시멘트 페이스트의 w/c를 0.25로 동일하게 하여 응결시간을 측정된 결과이다. OPC는 초결이 약 320분, 종결이 약 465분으로 측정되었다. 그에 비하여 D는 초결이 약 240분, 종결이 380분으로 OPC보다 빠르게 나타났다. 시멘트 슬러지를 이용하여 합성한 C_4A_3S 를 이용하여 제조한 M-2는 초결이 약 260분, 종결이 약 390분 정도로 D와 거의 유사하였으며 OPC보다 빠르게 나타났다. 또한 상온에서 혼합하여 첨가한 M-4는 초결이 약 300분, 종결이 약 440분으로 OPC보다는 약간 빠르지만 큰 차이는 없었다. 시약으로 합성하여 첨가한 M



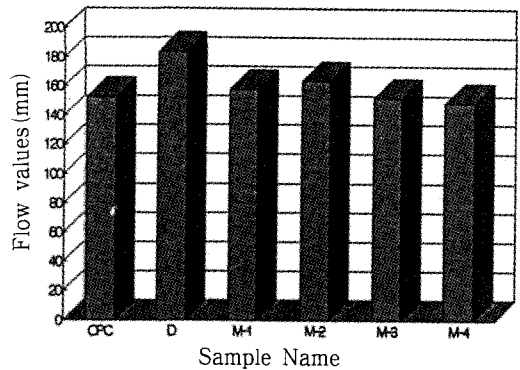
<그림-5> CSA 혼화재를 첨가한 시멘트 페이스트의 응결 시간

-1과 M-3는 M-2, 4와 같은 경향을 보였다. 상온에서 혼합한 M-3와 M-4는 응결시간을 단축하는데 큰 효과가 없었으나 열처리한 M-1과 M-2는 응결 시간이 많이 단축되었다. 이러한 결과의 원인으로는 1, 150°C에서 소성처리시 생성된 초속경시멘트의 주 광물상인 $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 성분과 생성된 $C_4A_3\bar{S}$ 때문인 것으로 사료된다. 즉 <그림-3>의 XRD 분석 결과에서 보여주듯이 M-1과 M-2는 속경성을 갖는 $C_4A_3\bar{S}$ 와 $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 가 수화반응하여 응결 시간이 단축되었으나 M-3, 4에는 이러한 성분이 존재하지 않기 때문에 응결 시간의 단축에는 영향을 미치지 못했다. CSA계 혼화재의 대표적인 성질로는 속경성과 팽창성을 들 수 있다. 속경성은 $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 의 주된 성질이고, $C_4A_3\bar{S}$ 는 속경성의 성질도 있지만 주된 성질은 팽창성이다. 시멘트 슬러지와 같은 부산물을 이용하여 $C_4A_3\bar{S}$ 크링카를 생성하고 또한 CaF_2 에 의한 $C_4A_3\bar{S}$ 의 분해를 조절하여 적당량의 $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 를 생성시킨다면 속경성과 팽창성의 성질을 모두 갖춘 CSA계 혼화재를 제조할 수 있으리라 사료된다.

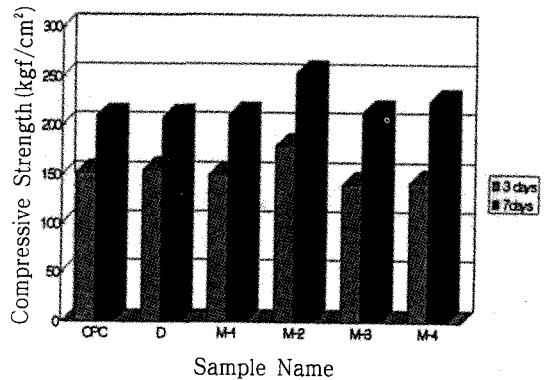
마. 시멘트 몰탈의 유동값(Flow value) 및 압축강도

제조한 CSA계 혼화재를 시멘트 몰탈에 적용시켜 플로우 및 압축강도를 측정한 결과를 <그림-6>과 <그림-7>에 각각 나타내었다.

<그림-6>에 나타난 바와 같이 D의 유동값이 183.2mm로 유동성이 가장 우수하였다. M-1과 M-2의 유동값은 각각 157.6mm, 163.3mm로 거의 유사하였고 D보다는 낮았으나 OPC에 비해 유동성은 어느 정도 개선된 것으로 나타났다. 또한 M-3와 M-4의 유동값은 OPC와 유사하게 나타나 열처리하여 제조한 혼화재 및 열처리하지 않고 제조한 혼화재 모두 시멘트 몰탈의 유동성에는 악영향을 미치지



<그림-6> CSA 혼화재를 첨가한 시멘트 몰탈의 유동성



<그림-7> CSA 혼화재를 첨가한 시멘트 몰탈의 압축 강도

않았다.

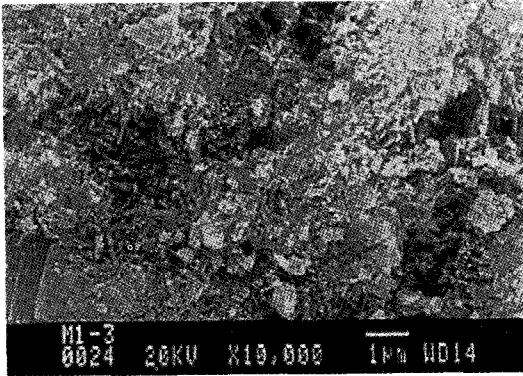
압축 강도는 시멘트 슬러지를 원료물질로 사용하여 제조한 M-2가 3일에는 약 179kgf/cm², 7일에는 약 253kgf/cm²로 가장 크게 나타났다. D와 M-1은 3일과 7일강도 모두 OPC와 유사하게 나타났다. 이처럼 D와 M-1은 강도 증진에는 큰 효과를 나타내지 못했지만 부산물을 이용하여 합성시킨 $C_4A_3\bar{S}$ 크링카를 첨가한 M-2는 속경성과 함께 강도 증진의 효과까지 나타내었다. M-3와 M-4는 3일강도가 OPC보다 작게 나타났지만 7일강도는 OPC보다 크게 나타났다. 이러한 강도 증진은 열처리 없이



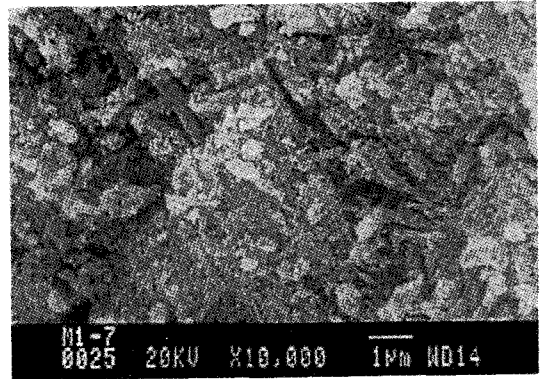
혼입된 II형 무수석고가 시멘트 수화 초기에 C_3A 와 의 반응에 의해 에트링자이트 형성을 촉진시켜 다량의 자유수를 소비하게 되어 실질적으로 물/시멘트비를 저하시키는 한편 침상결정의 에트링자이트에 의한 물리적 공극 충전 현상때문인 것으로 사료된다.

〈그림-8〉은 압축강도를 측정하고 파괴된 시편을 수화정지 시켜 SEM 분석을 한 결과이다. (a)와 (b)는 M-1의 재령 3일과 7일의 표면 조직이다. 재령 3일에서는 CSH 겔이 형성되었다. 재령 7일에서

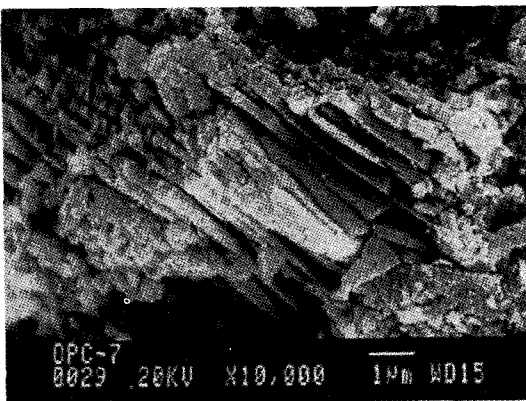
는 CSH 겔과 함께 침상형의 에트링자이트가 형성되었고, 육각 판상형의 $Ca(OH)_2$ 의 모습도 확인할 수 있었다. (c)와 (d)는 각각 재령 7일의 OPC와 M-2의 표면 조직이다. OPC에서는 에트링자이트가 거의 생성되지 않았고, 육각 판상형의 $Ca(OH)_2$ 가 적층된 형태로 관찰되었다. M-2에서는 에트링자이트, $Ca(OH)_2$ 및 CSH 겔이 생성된 것을 확인할 수 있었다. 이러한 에트링자이트는 수화초기에 무수석고 및 C_4A_3S 가 반응하여 생성된 것으로 사료된다.



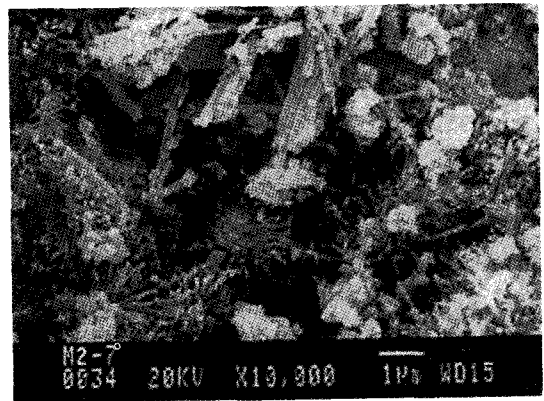
(a)



(b)

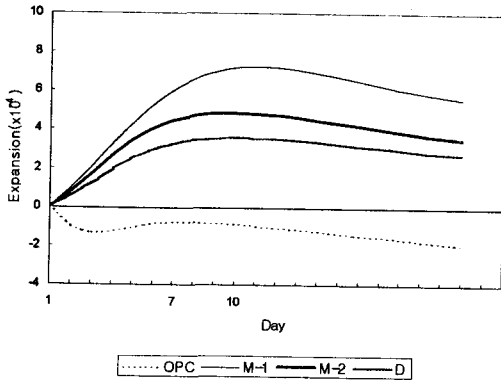


(c)



(d)

〈그림-8〉 물탈 표면의 전자 현미경 조직 관찰
(a) M-1(3days) (b) M-1(7days) (c) OPC(7days) (d) M-2(7days)



〈그림-9〉 시멘트 몰탈의 길이 변화율

바. 시멘트 몰탈의 길이 변화율

〈그림-9〉는 시멘트 몰탈의 길이 변화율을 측정할 결과이다. 측정 시편은 성형한 후 24시간이 지나서 탈형하고 6일간 수중 양생을 시킨 다음 양생조에서 꺼내어 20°C 습기함에서 소정 기간동안 기건 양생을 하였다. OPC는 초기에 약간 수축하다가 8일까지 어느 정도 팽창성을 보이지만 8일 이후로는 계속해서 수축이 일어났으며 전체적으로 처음 길이에 비하여 수축되었다. 반면에 M-1, 2와 D는 초기에 팽창을 시작하여 8일에서 9일 사이에 최대 팽창율을 보이며 9일 이후로 소폭으로 수축하였고, M-2와 D는 거의 유사한 경향을 보이고 있다. 이러한 현상은 〈그림-8〉의 (b)와 (d)에서와 같이 C₄A₃S 광물의 수화에 의하여 에트링자이트나 모노설페이트 같은 팽창성 수화물들이 생성되어 시멘트 몰탈의 미세한 공극을 메워주고 또한 C₂S의 수화에 의한 수축을 보상함으로써 발생하는 것으로 사료된다.

5. 결 론

시멘트 슬러지와 여러 가지 부산물을 이용하여 C₄A₃S 크링카를 제조한 결과는 다음과 같다. 먼저 XRD 분석 결과 시멘트 슬러지를 이용하여 C₄A₃S를 합성할 수 있었고 또한 형성을 첨가함으로써 기존의 C₄A₃S의 합성온도보다 낮은 온도에서 C₄A₃S를 합성할 수 있었다. 또한 시멘트 페이스트 및 몰탈에 적용시켜 물성을 측정할 결과 CSA계 혼화재를 첨가한 시멘트 페이스트의 초기 유동성은 수입유사제품이 가장 크게 나타났고 시멘트 슬러지를 이용한 M-2는 OPC보다 크게 나타나 초기 유동성의 개선 효과를 나타내었다. 응결 시간은 수입유사제품이 가장 많이 단축시켰지만 시멘트 슬러지를 이용한 M-2도 응결시간을 단축시켜 수입유사제품과 거의 동등한 응결시간 단축효과를 나타내었다. 압축강도는 M-2가 3일 179kgf/cm², 7일 253kgf/cm²으로 OPC와 수입유사제품보다 더 높은 값을 보였다. 시멘트 슬러지를 이용하여 합성한 CSA를 첨가한 몰탈의 팽창율이 수입유사제품과 거의 유사한 경향을 나타내고 OPC와 비교하여 작은 수축량을 나타냄으로써 수축에 의한 강도저감을 방지하는 목적으로 사용될 수 있는 가능성을 보였다.

이상과 같이 시멘트 슬러지를 활용하여 C₄A₃S 크링카를 합성할 수가 있었으며, 이 크링카를 이용하여 제조한 CSA계 혼화재의 물성도 상업용 CSA계 혼화재와 유사하거나 더 우수한 특성을 나타내었다. 또한 소성온도를 더 낮춤으로써 에너지 절약 측면에서도 유효한 것으로 나타났다. △