

## 산업폐기물을 이용한 CSA계 팽창재 제조 및 응용

윤성원<sup>1)</sup> · 노재성<sup>1)\*</sup>

<sup>1)</sup> 충남대학교 정밀공업화학과

(2003년 12월 20일 원고접수, 2004년 3월 5일 심사완료)

## Preparation and Application of CSA Expansive Additives Using Industrial Wastes

Sung-Won, Yoon<sup>1)</sup> and Jae-Seong, Rho<sup>1)\*</sup>

<sup>1)</sup> Dept. of Fine Chemical Eng. and Chemistry, Chungnam National Univ., Daejon 305-764, Korea

(Received December 20, 2003, Accepted March 5, 2004)

### ABSTRACT

Calcium sulfoaluminate(CSA) was prepared for using natural calcite( $\text{CaCO}_3$ ) and industrial by-products and wastes, such as  $\text{Al(OH)}_3$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . The mixture of raw materials was fired at 20, 400, 600, 1200 °C for 1h and cooled rapidly in air. The cement replaced by 10 wt %  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  expansive additives was investigated by the measurement of the hydration products and compressive strength, setting time, expansion at wet curing condition.  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  was found in X-ray diffraction pattern over the temperature 1200 °C. The setting time of the cement pastes added clinkers fired at different temperature was shorter than ordinary portland cement. The compressive strength was higher than the ordinary portland cement about 20~30 %. The mainly hydration products were ettringite, and  $\text{Ca(OH)}_2$ . The expansion due to the formation of ettringite during hydration decreased the drying shrinkage of hardened cement rather than the ordinary portland cement.

**Keywords:**  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ , CSA expansive additives, ettringite, drying shrinkage, industrial wastes

### 1. 서 론

무기계 산업부산물과 폐기물의 발생량이 계속 증가함에 따라 부산물의 처리 및 처분문제가 심각하게 대두되고 있다. 환경보호 및 자원재활용 차원에서 이러한 각종 산업부산물 및 폐기물을 이용한 고부가가치제품의 개발이 요구됨에 따라 시멘트, 콘크리트 분야에서도 이러한 연구가 활발히 진행되고 있다<sup>1,2)</sup>.

본 연구에서는 무기계 산업부산물 및 폐기물을 이용하여 고기능성 시멘트 물질인  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 를 합성하고 CSA계 혼화재를 제조하여 시멘트에 적용시켜 원재료배합과 소성온도에 따른 수화 메커니즘 및 물리적 성질을 파악함으로써 산업부산물 및 폐기물로 인한 환경오염의 저감과 자원재 활용에 목적을 두었다. 사용되는 원재료는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 원으로 알루미늄샷시 제조공정에서 표면처리시 발생하는 산업부산물인  $\text{Al(OH)}_3$ 를,  $\text{SO}_3$ 원으로는 인산부산석고를,  $\text{CaO}$ 원으로는 국내에서 산출되는 천연석회석을 이용하여 일정비율

로 혼합하여 소성시켜  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  클링커를 제조하였다. 소성온도는 기존의 CSA계 팽창재의 클링커 합성온도인 1150~1300 °C보다 낮은 온도 20, 400, 600, 1200 °C로 1시간 소성 후 급냉하여 클링커를 제조하였다. 이렇게 각 온도 별로 제조한 클링커를 분쇄한 다음 OPC에 10 wt % 치환하여 압축강도, 용결시간, 팽창률 등의 기초 물성을 검토하여 국내에서 시판되고 있는 팽창재(D사)와 비교하여 CSA계 팽창재 및 수축저감재로의 활용가능성을 파악하고자 하였다.

### 2. CSA계 팽창재의 이론적 고찰

보통포틀랜드시멘트(이하 OPC)의 클링커 광물로서는  $\text{C}_3\text{S}$ 가 가장 많고 이것을 생성시키려면 1450 °C라는 높은 온도를 필요로 한다.  $\text{C}_3\text{S}$ 보다 150~300 °C정도 낮은 온도에서 생성되는  $\text{C}_2\text{S}$ 를 다량 생성하면,  $\text{C}_3\text{S}$ 를 다량 생성할 때 보다 약 16%정도의 에너지 절감효과를 기대할 수 있다고 Metha가 보고하였다<sup>3,4)</sup>.  $\text{C}_3\text{S}$ 를  $\text{C}_2\text{S}$ 로 대체함에 있어 초기 수화속도가 늦어지는 단점이 있어 초기수화속도의 보완으로 수화 초기의 응결과 경화를 이끌 수 있는 ettringite 생

\* Corresponding author

Tel : 042-821-7681 Fax : 042-822-1331  
E-mail : romantic@cnu.ac.kr





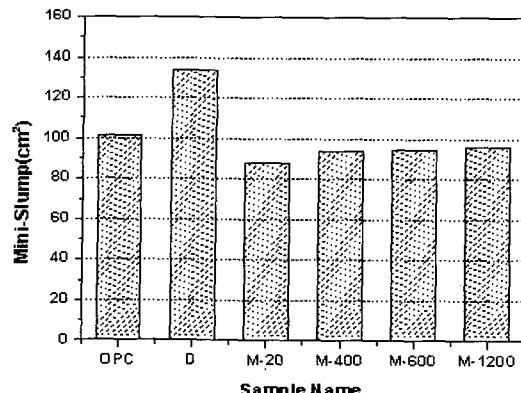


Fig. 3 Mini-slump values of cement paste including  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  clinkers

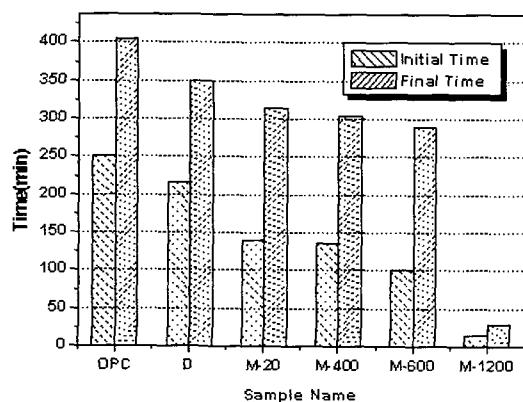


Fig. 4 Setting time of cement paste including  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  clinkers

#### 4.3 시멘트페이스트의 응결시간

길모어 침(KS L 5103)에 의한 시멘트페이스트의 응결시간을 측정한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. OPC의 경우 초결이 약 250분, 종결이 약 405분정도로 측정되었으며, 시료 D는 초결이 215분, 종결이 350분으로 XRD 분석에서 나타났듯이 클링커에 응결조절제인 무수석고가 첨가되어 응결시간이 늦어짐을 알 수 있다. M-20, 400, 600에서 소성온도가 높아질수록 응결시간이 단축되는 것을 알 수 있었으며, M-1200은 초결 15분, 종결이 30분으로 급결성을 나타내었다. 이것은  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 클링커 와 시멘트내의 알루미나 성분이 수화하면서 실리카와 결합하여 석회분이 적은 젤을 생성함으로 급격한 응결이 일어나는 것으로 판단된다. 팽창재는 팽창성 뿐만 아니라 속경성의 특성을 지녀야 강도가 초기에 발현되어 시멘트·콘크리트에 적용 시 후속 작업의 연계시간을 단축할 수 있는 장점이 있다. 또한 유해폐기물이 고화처리에서도 응결시간의 단축에 따른 높은 초기강도의 발현은 처리 및 처분시간을 단축시키고 수화

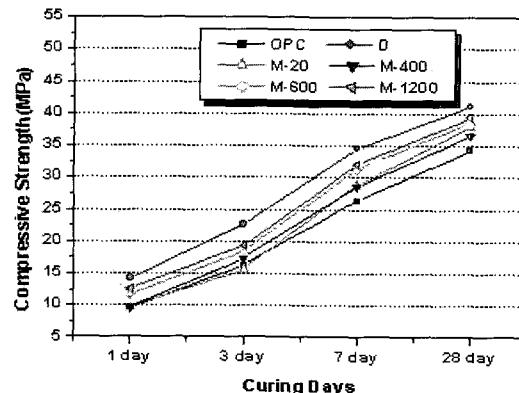


Fig. 5 Compressive strength of cement mortar including  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  clinkers

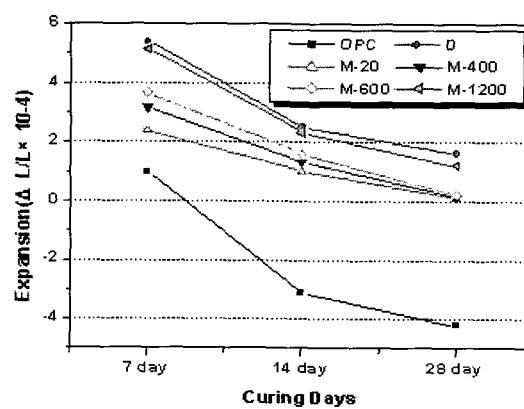


Fig. 6 Expansion of cement mortar including  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  clinkers

초기에 발생되는 ettringite 생성에 팽창재가 적극적으로 반응에 참여함으로 콘크리트의 미세공극을 충진하여 중금속등의 침출특성을 낮게 하는 장점을 지닌다<sup>[13,14]</sup>.

#### 4.4 모르타르 압축강도의 비 및 팽창성

OPC에  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  클링커를 10 wt %치환하여 재령 1, 3, 7, 28일 동안 수중에서 양생한 모르타르의 압축강도 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 시료 모두 OPC 보다는 초기에는 30~50%정도로 높은 강도비를 나타냈지만, 재령이 경과할수록 그 폭은 15~30%정도로 줄어들었다. 초기재령에서는 물과  $\text{C}_3\text{A}$ 의 급격한 수화에 의한 ettringite의 생성에 의해 강도가 증대된 것으로 생각되며, 장기재령에서는  $\text{C}_2\text{S}$ 가 물과 서서히 반응하여 수화가 수주간 혹은 수개월간 진행되면서, 규산칼슘수화물(Calcium Silicate Hydrate, 이하 CSH) 층이 시멘트 입자 주위에 형성되어 물이 CSH 층을 통과하여 시멘트 입자와 접할 수 없어 수화가 정지될 때까지  $\text{C}_2\text{S}$ 의 수화가 일어나므로, 초기재령에서는  $\text{C}_3\text{A}$

의 영향으로 클링커를 혼합한 재료의 강도가 높았으며, 장기재령에서는 C<sub>2</sub>S의 수화로 인해 OPC와 비슷한 강도를 나타낸 것으로 판단된다.<sup>7,11)</sup>

CSA계 팽창재에 의한 모르타르의 팽창성능을 Fig. 6에 나타내었다. 팽창재는 시멘트의 건조수축을 보상하여 균열을 방지하는 기능으로 길이 변화율을 측정함으로써 나타낼 수 있다. 재령 초기에는 팽창성수화물인 ettringite의 다량생성으로 인한 칼슘실리케이트 수화물인 C<sub>2</sub>S의 수화에 의한 수축을 보상함으로 전체 시멘트 구조물의 수축이 현저히 감소하는 것으로 판단된다. 재령이 경과할수록 CSA 수화물에 의해 형성된 기공을 C<sub>2</sub>S의 수화에 의해 생성된 CSH겔이 메워줘 부피변화를 최소화 시키는 것으로 판단되며, OPC의 경우 주 구성광물인 C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S가 전체 수화반응을 지배하므로 재령에 따른 건조수축현상을 관찰할 수 있다.<sup>7,11)</sup> 시료 D의 경우 CaO와 무수석고 첨가에 의한 균일한 ettringite 생성에 의해 팽창성능이 높았으며, M-20, 400, 600, 1200 모두 OPC보다 높은 팽창성을 나타내었다. 클링커의 소성온도가 높아질수록 팽창률이 높은 것은 다량의 ettringite를 생성시킬 수 있는 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S 광물의 생성과 관련 있음을 예측할 수 있었다.

## 5. 결 롬

산업부산물을 이용하여 소성온도 20, 400, 600, 1200 °C로 1시간 유지 후 굽냉하여 CSA계 팽창재를 제조하였으며, OPC에 10 wt % 치환하여 수중양생 하에서 수화반응 및 물성에 미치는 영향을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) XRD 분석에서 1200°C에서 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S 결정이 생성됨을 확인 할 수 있었고, 시료 D는 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S 클링커에 응결시간 및 팽창률을 조절하기 위하여 소량의 CaO와 II-CaSO<sub>4</sub> 가 첨가되어 있음을 관찰할 수 있었다. SEM을 통하여 수화 1일 후 수화상태를 관찰한 결과 Ca(OH)<sub>2</sub>와 ettringite 침상결정의 생성을 관찰할 수 있었다.
- 2) 1200 °C 소성 한 클링커가 압축강도가 높고, 건조 수축이 적으며, 응결시간은 소성온도가 높아질수록 빨라지는 경향으로 나타났다. 전체적인 결과로 시료 D는 OPC보다 초결, 종결이 30~50분정도 빨랐으며, M-20, 400, 600은 초결, 종결이 80~100분정도 빨랐으며, M-1200은 C<sub>3</sub>A의 급격한 수화에 의해 초결은 15분, 종결은 30분으로 급결성을 나타내었다.
- 3) Mini-Slump값은 OPC에 비해 85~95%정도로 나타났으며, 소성온도가 높아질수록 클링커의 결정성장으로 단위질량당 체적감소로 인해 Mini-Slump값이 높은 경향을 보였다.

4) 팽창성능은 시료 모두 OPC보다 높은 결과를 나타냈으며, 산업부산물 및 폐기물로 CSA계 팽창재를 제조함으로 재료비의 절감과 경제적, 환경 적인 측면에서 적지 않은 효과를 기대할 수 있으리라 생각된다.

## 참고문헌

1. 박종옥, 조재효, 신현태, “산업부산물을 이용한 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S를 함유한 시멘트 제조 및 특성에 관한 연구”, 한국요업학회, 한국양회공업협회, 24회 시멘트 심포지엄, 1996, pp.19~28.
2. 김도균, 정찬일, 전준영, 이의학, “C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S시멘트의 제조 및 수화특성에 관한 연구”, 한국요업학회, 한국양회공업협회, 24회 시멘트 심포지엄, 1996, pp.115~120.
3. P. K. Mehta, “Energy, Resources and the environment A Review of the US Cement Industry”, World Cement Technology, July-August, 1978, pp.144~160.
4. P. K. Mehta, “Investigation of Energy Saving Cement,” World Cement Technology, Vol.11, No.4, 1980, pp. 166~177.
5. G. Sudoh et.al., “High Strength Cement in the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub> System and its Application,” 7th International Congress on the Chemistry of Cement , Paris, III. 1980, pp.152~157
6. Y. R. K. Rivobordov and S. V. Sanchenko, “Sulphate -Bearing Solid Solution of Calcium Aluminate and Ferrites,” 9th International Congress on the Chemistry of Cement , New Delhi, IV. 1992, pp.209~215.
7. 홍성수, 이범재, 문정호, 임계규, 노재성 “산업부산물을 재활용한 CSA의 합성과 응용”, 한국폐기물학회지, 14권, 7호, 1997, pp.673~679.
8. 河野廣隆, 三原敏夫, 渡瀬芳春, 小菅啓一 “エトリンガイト系混和材を用いた超早強コンクリートの性質”, セメント・コンクリート, NO.548, 1992, pp.50~56.
9. 磯貝純, 齋藤彰, 高橋光男 “カルシウムサルホアルミニートの水和過程に関する考察”, セ技年報, 31, 1977, pp.66~70.
10. 이범재 “산업부산물을 이용한 Calcium Sulfoaluminate의 합성과 소각재 고형화 특성”, 박사학위논문, 충남대학교, 1998, pp.2~4.
11. 송종택, 조진상, 전준영 “산업부산물을 이용한 CSA계 팽창시멘트의 제조 및 특성”, 한국세라믹학회지, Vol.38, No.2, 2001, pp.183~192.
12. Perenchio W.F., Whiting, D.A., and KanTro, D.L. “Water Reducer, Slump Loss and Entrained Air Void Systems as Influenced by Superplasticizers,” Proc. 1st Int'l Symp. Super-plasticizers in Concrete, CANMET, Ottawa, Canada; Amer. Conc.Inst. SP-62, 1979, pp.137~155.

13. 三宅信雄, 中川晃次, 磯貝純, “カルシウムサルホアルミネート系セメント混和材の基礎性状,セ技年報,” 29, 1975, pp.121~126.
14. 嘉門雅史 “セメント系固化材による廃棄物處理と環境問題”, セメントコンクリート, No.574, 1994, pp.1~10.

---

## 요 약

$C_4A_3\bar{S}$  합성은 천연원료인 석회석과 산업폐기물 및 부산물인 수산화알루미늄, 이수석고를 일정혼합비로 균일하게 혼합하여 20, 400, 600, 1200 °C에서 1시간 소성 후 금냉하여  $C_4A_3\bar{S}$ 클링커를 합성하였다. 합성한 클링커를 보통 포틀랜드 시멘트에 10 wt % 치환하여 수중 양생하에서 수화반응 및 물성특성을 조사하였다. 1200°C에서  $C_4A_3\bar{S}$ 클링커가 합성됨을 X-Ray diffraction pattern으로 관찰할 수 있었다. 1200 °C에서 소성된 시료는 급결성을 띠었으며, 압축강도는 보통 포틀랜드 시멘트보다 20~30 % 정도 높게 나타났다. 주요 수화생성물은 ettringite, 수산화 칼슘이며, ettringite의 팽창으로 인하여 모르타르의 건조수축이 보통 포틀랜드 시멘트보다는 낮게 나타났다.

핵심용어 :  $C_4A_3\bar{S}$ , 팽창제, Ettringite, 건조 수축, 산업 폐기물

---