

규불화수소산 처리 시멘트 슬러지를 사용한 모르타르의 물성 및 방수 특성

Physical and Waterproof Properties of Mortar Usins Cement Sludge Treated with Hydrofluosilicic Acid

김승문* 이병기* 김도수* 노재성**
Kim, Seung Moon Lee, Byoung Ky Kim, Do su Rho, Jae Seong

ABSTRACT

The physical properties of cement sludge treated with hydrofluosilicic acid were investigated. The compressive strength of cement mortar substituted cement sludge was decreased than that of OPC(ordinary portland cement) mortar. Cement sludge, for improving its physical properties, was treated with hydrofluosilicic acid. And compressive strength of cement mortar substituted TCS was greatly improved than that of OPC mortar. Particularly, cement mortar substituted TCS had the higher value in water-proofness than that of OPC.

1. 서론

원심력 성형법을 이용한 고강도 파일, 고강도침목 및 기타 고강도 콘크리트 2차제품의 제조시 대량으로 배출되는 시멘트 슬러지는 침전지로 유도한 후 자연 침강시키고, 탈수하여 매립하고 있다. 그러나 설비 및 처리비용이 크며, 매립장소 주변에 분진 및 지하수의 강 알칼리화를 야기 시키는 등 2차오염을 발생시키게 되어 매립지의 선정이 매우 어려운 실정이다. 이에 따라 국내에서 조업 중에 대부분의 콘크리트 2차 제품 공장은 폐기물 처리 문제 때문에 조업을 중단하는 사태에까지 직면하고 있는 실정이다. 이와 같이 처리·처분 문제가 심각한 시멘트 슬러지를 재활용하기 위하여 일본 등과 같은 선진국에서는 고성능 감수제, 점결제 등의 혼화제를 사용하여 시멘트 슬러지 발생을 원천적으로 줄이기 위한 연구를 진행하고 있다. 국내에서는 시멘트 슬러지를 유기산으로 처리하여 방수제로써 사용하는 연구에 대한 보고가 있으나 시멘트 슬러지의 재활용에 대해서는 미미한 단계이다. 따라서 본 연구에서는 시멘트 슬러지를 규불화수소산으로 처리하여 무기 미분체를 제조하고, 시멘트에 적용시켜 모르타르의 물성 및 방수특성을 비교 검토하여 시멘트 슬러지 재활용을 위한 기초연구를 하였다.

2 실험 재료 및 방법

2.1 실험 재료

시멘트는 국내 S사의 1종 보통포틀랜드 시멘트, 모래는 주문진산 표준사를 사용하였고, 규불화수소산

* 충남대학교 대학원 박사과정

** 정희원, 충남대학교 정밀공업화학과의 교수

처리 무기첨가제와 시멘트 슬러지를 200 mesh 체를 통과시켜 첨가제로써 사용하였다.

2.2 실험 방법

2.2.1 무기첨가제(TCS)의 제조

20% 규불화수소산 수용액을 사용하여 시멘트 슬러지를 그림 1과 같이 처리하였다. 처리조건은 상온에서 시멘트 슬러지를 규불화수소산과 2시간 반응시킨 후 여과하여 제조하였다. 이때 교반속도는 250rpm, pH 범위를 10~10.5로 조정하였다. 또한 출발 물질인 시멘트 슬러지와 비교를 위해 200 mesh 체에 통과시켜 XRD, SEM 및 입도분석을 하였다.

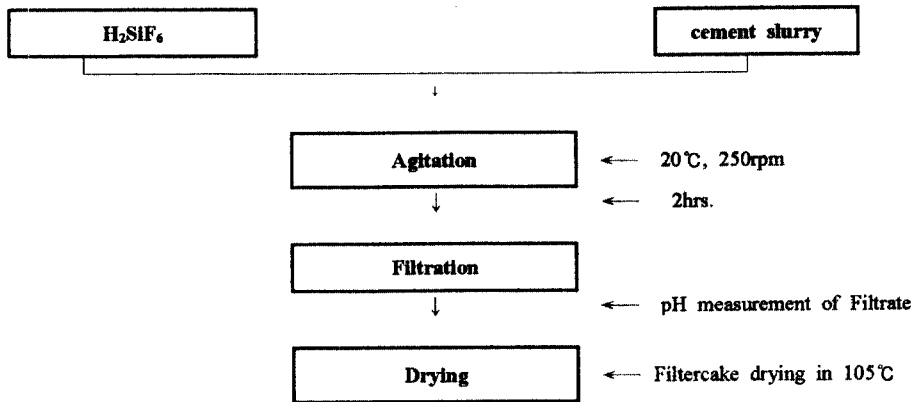


그림 1 무기첨가제(TCS)의 제조공정도

2.2.2 물성 시험

규불화수소산 처리 무기첨가제(이하 TCS)가 시멘트 모르타르의 강도에 미치는 영향을 조사하기 위하여 표 1과 같은 배합비로 KS F 2451 [건축용 시멘트 방수제 시험방법]에 준하여 압축강도, 흡수비, 투수비를 측정하였다.

표 1 시멘트 모르타르의 물성측정을 위한 배합비

Specimen	Remarks	Amount(wt%)
OPC	Mortar of Ordinary Portland Cement	0
TCS-1	Substitutions of sand with TCS	1
TCS-3	Substitutions of sand with TCS	3
TCS-5	Substitutions of sand with TCS	5
CS-1	Substitutions of sand with CS	1
CS-3	Substitutions of sand with CS	3
CS-5	Substitutions of sand with CS	5

3. 실험결과 및 고찰

3.1 규불화수소산 처리에 따른 pH 변화

규불화수소산 20% 수용액을 시멘트 슬러지에 첨가함에 따른 pH의 변화를 그림 2에 나타내었다. 초기 pH는 13.0부근이었으나, 규불화수소산이 첨가됨에 따라 초기에는 pH 14.0까지 상승하였으나 점차 pH가 감소하여 pH 10.0부근까지 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 이와 같이 초기에 pH가 상승하는 것은 시멘트 슬러지내에 있는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 규불화수소산과 반응하면서 무기 미분체인 CaF_2 , SiO_2 가 생성되는 화학반응을 수반하게 된다. 그 결과 시멘트 입자 주위에 생성된 수화물 층이 얇아지면서 시멘트

입자가 물과 접촉하여 2차 수화가 진행되어 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 생성되면서 pH가 상승하는 것으로 사료된다.

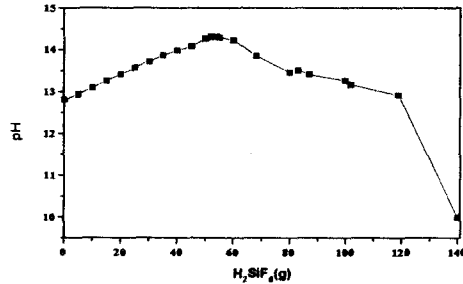
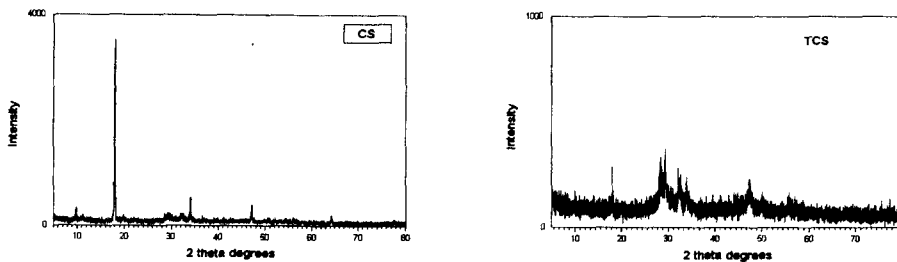


그림 2 규불화수소산의 첨가에 따른 TCS의 pH 변화

3.2 시멘트 슬러지(CS)와 무기미분체(TCS)의 비교

3.2.1 XRD분석

시멘트 슬러지(CS)와 TCS의 XRD분석 결과를 그림 3에 나타내었다. 여기에서 CS는 시멘트 수화물인 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 피크가 관찰되었고, 규불화수소산으로 처리한 TCS에서는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 피크가 CS에 비해 감소한 반면 CaF_2 피크가 나타났다. 또한 XRD 결과에서는 확연하게 관찰되지 않았지만, 비정질의 SiO_2 가 동시에 생성되었을 것으로 사료된다.



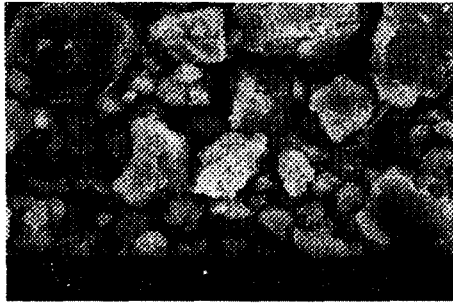
(a) Cement sludge

(b) TCS

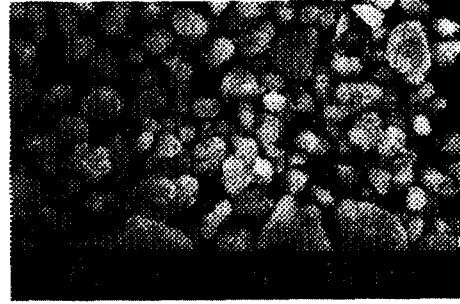
그림 3 CS와 TCS의 XRD 분석

3.2.2 SEM 관찰

시멘트 슬러지(CS)와 TCS의 XRD 분석결과를 좀 더 확인하기 위해 SEM을 통한 morphology를 관찰하였고, 이를 그림4에 나타내었다. 그림 4(a)를 보게 되면 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 판상의 수화물 형태로 존재하였다. 하지만, 그림 4(b)에서는 판상의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 보다는 입자 주변에 구형의 미립자가 생성되어 응집된 형태로 존재하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 구형의 입자는 CaF_2 와 SiO_2 가 규불화수소산이 시멘트 수화물과 반응하여 생성된 것으로 사료되며, 전체적인 입자의 크기는 TCS가 상대적으로 작았는데 이는 시멘트 슬러지와 규불화수소산이 반응하여 수화물 표면과 반응하기 때문이다.



(a) CS

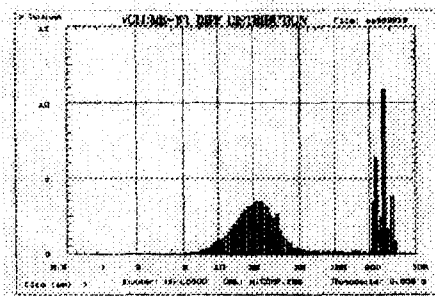


(b) TCS

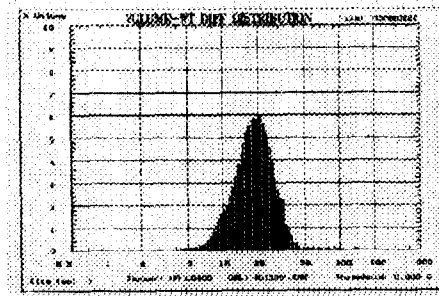
그림 4 CS와 TCS의 SEM 관찰

3.2.3 입도분포 분석

시멘트 슬러지와 TCS의 입도분석 결과를 그림 5에 나타내었다. 시멘트 슬러지는 평균 입경이 $22.93\mu\text{m}$ 이었으나 TCS는 $19.60\mu\text{m}$ 로 약간 감소한 결과를 나타내었다. CaF_2 , SiO_2 와 같은 미립자의 생성에도 불구하고 평균입경이 크게 차이가 나지 않는 것은 생성된 입자가 $1\mu\text{m}$ 이하의 미립자이므로 입자상호간 및 시멘트 수화물에 용집되기 때문으로 사료된다.



(a) CS (mean size : $22.93\mu\text{m}$)



(b) TCS (mean size : $19.60\mu\text{m}$)

그림 5 CS와 TCS의 입도분석

3.2.4 압축강도

시멘트 슬러지와 TCS를 시멘트 대비 1.0~5.0wt%를 모래 대체하여 압축강도를 측정하여 OPC와 비교하여 그림 6에 나타내었다. CS와 TCS의 경우에 시멘트 대비 3.0wt% 첨가까지는 OPC에 비해 강도가 저하되었으나 TCS의 경우 17% 정도의 강도증진 효과가 나타났다. 보통 시멘트 슬러지를 모래 대체하여 첨가하는 경우에는 강도가 약화된다고 보고되고 있으나, 5.0wt% 첨가한 경우에는 OPC에 비해 강도가 증가하는 것으로 나타났다. TCS를 첨가한 경우에서도 유사한 결과를 나타내었으며, 특히 TCS-5에 있어서의 강도증진은 무기 미분체인 CaF_2 와 SiO_2 의 공극 충전효과에 기인하는 것으로 사료된다.

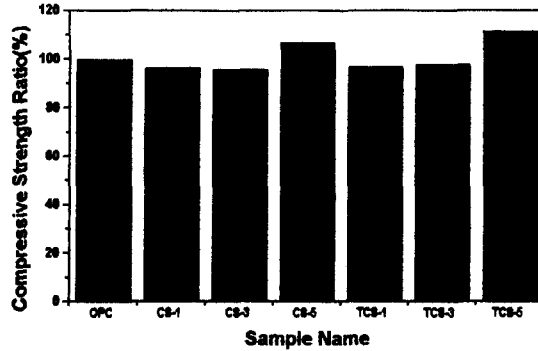


그림 6 CS와 TCS의 첨가에 따른 압축강도

3.2.5 흡수비

시멘트 슬러지와 TCS의 첨가에 따른 흡수비를 그림 7에 나타내었다. 여기에서 CS-1을 제외하고는 모두 OPC에 비해 흡수비가 증가하였으며, 흡수시간이 증가함에 따라 흡수비는 상대적으로 감소하였다. 이와 같이 OPC에 비해 흡수비가 증가하는 것은 시멘트 슬러지와 TCS를 흡수가 거의 없는 모래를 대체하여 흡수비가 높은 미분체를 첨가한 것에 기인하는 것으로 사료되며, 또한 시멘트 슬러지와 TCS의 건조과정에서 C-S-H gel의 건조에 의한 수분의 증발에 의한 다공성 물질이 일부 생성되어 흡착현상이 일어나며, 시편 제조과정에서의 표면의 불규칙적인 처리에 의한 간극현상에 의한 것으로 사료된다.

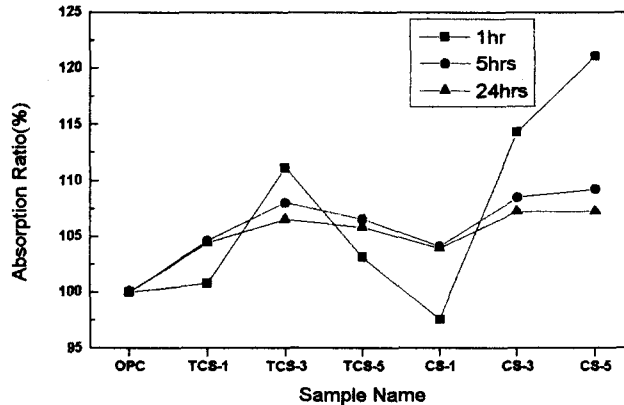


그림 7 CS와 TCS의 첨가에 따른 흡수비

3.2.6 투수비

시멘트 슬러지와 TCS를 첨가한 시멘트 모르타르의 투수비 측정 결과를 그림 8에 나타내었다. 여기에서는 흡수비와는 달리 투수비가 OPC에 비해 투수압력에 상관없이 모두 감소하였다. 특히 TCS-5의 경우 투수비가 34% 정도로 매우 작은 투수비를 나타내었다. 이와 같이 흡수비는 증가하였으나 투수비가 감소하는 것은 시멘트 슬러지와 TCS를 모래 대체하여 첨가함으로써 미분체의 양이 증가하였고, 이에

따라 수화물의 생성이 증가하여 시멘트 경화체가 더욱 치밀해지기 때문으로 사료된다. 특히 TCS를 첨가한 경우에는 시멘트 슬러지에 비해 이러한 경화체의 치밀화가 화학적 결합에 의한 것 외에 물리적인 공극의 충전효과가 크기 때문인 것으로 사료된다.

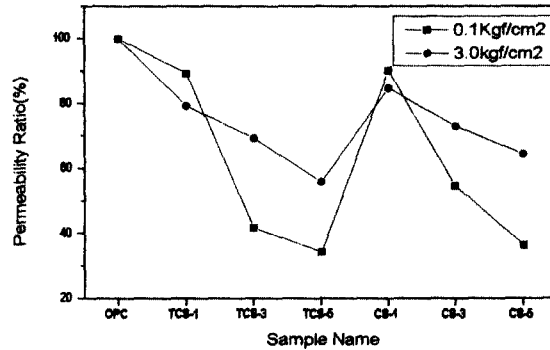


그림 8 CS와 TCS의 첨가에 따른 투수비

4. 결론

시멘트 슬러지를 규불화수소산으로 처리하여 제조한 TCS를 시멘트 모르타르에 적용시켜 물성 및 방수특성을 비교한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 시멘트 슬러지를 규불화수소산으로 처리함에 따라 시멘트 슬러지내에 있던 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 감소하였고, 이에 반하여 CaF_2 , SiO_2 가 생성되었으며, CS를 규불화수소산으로 처리한 결과 평균 입경은 22.93에서 $19.60\mu\text{m}$ 으로 감소하였다.
2. 압축강도 측정 결과에서는 OPC에 비해 강도는 감소하는 경향을 보였으나, TCS-5의 경우에는 OPC에 비해 17%의 강도증진 효과를 나타내었다.
3. 방수특성을 비교한 결과 흡수비는 시멘트 슬러지와 TCS의 첨가량에 관계 없이 증가하였으나, 투수비 시험에서는 OPC에 비해 크게 감소하였다. 특히, TCS-5가 가장 작은 투수비를 나타내었다.
4. TCS-5의 경우 압축강도, 방수시험의 결과를 종합하였을 때 가장 우수한 물성을 나타내었으며, 구체 방수제로써의 사용에 적합한 것을 알 수 있었다.

참고문헌

1. 노재성, Cement와 불소화학, 시멘트, pp. 51~60 (1997)
2. Jaeseong RHO, Heonyoung CHO and Seongsoo HONG, "Recovery Program of Industrial Residue Solid Wastes by Regional Connection System", The Research Review of Regional Development, Regional Development Research Institute, Chungnam National University, Vol. 3, 1991, pp. 1~16.
3. Hiroo KIKUCHI, Tsutomu NAKAMURA and Takasi ISHIKAWA, "Effective Utilization of Hydrated Cement Sludge Eliminated in the Concrete Manufacture(II)," Hokkaido ritukougyoshi kenjyo hokoku. No. 279, 1980, pp. 89~98.
4. Jaeseong RHO, Heonyoung CHO, Seokchen Yoon and Jeongjung Yoon, "Development of the Cement Mortar and Concrete Waterproofers by Reusing Cement sludge", Journal of Architecture Institu of Korea Society, Vol. 8, No. 4, 1992, pp. 173~200.