

시멘트슬러지와 반응성실리카를 이용한 시멘트모탈 및 콘크리트용 고성능 방수제의 개발

이병기 * · 조현영 · 노재성

〈충남대학교 정밀공업화학과〉

1. 서 론

최근 산업이 발달함에 따라서 해양구조물 및 원자력발전과 방사성폐기물시설 등 고수밀성이 요구되는 특수구조물의 수요가 급증하고 있고, 고내구성 콘크리트에 대한 수요가 증가함에 따라 시멘트모탈 및 콘크리트용 방수제의 수요가 급증하고 있다. 특히 이러한 방수성은 콘크리트 수조·도수로·지하구조물·댐·탱크·옥상 등에서 뿐만아니라, 일반구조물에 있어서도 백화현상 및 중성화를 방지하고, 내후성·내약품성 등을 향상시키기 위해 필수적으로 요구되는 성질이다.

일반적으로 방수제가 시멘트모탈 및 콘크리트의 방수성을 높이는 메카니즘은 다음과 같다.

- ① 시멘트의 수화반응을 촉진시켜서 공극을 조기에 충전시킨다.
- ② 시멘트의 수화반응에 의해서 생성되는 가용성 물질을 불용화하거나 발수성염을 형성시켜서 공극을 충전시킨다.
- ③ 미세한 물질을 혼입하여 공극을 물리적으로 충전시킨다.
- ④ 발수성 물질을 혼입하여 조직내부에 수밀성이 높은 막을 형성시킨다.

그동안 본 연구실에서는 건축물 및 토목구조물의 현실적인 요구에 따라 방수성을 높이는 메카니즘을 이용하여 산업폐기물로 대량 발생하는 시멘트슬러지에 스테아린산 및 유기산을 처리하여 소수성을 나타내는 미세물리적인 충전효과는 물론 미분체에 처리된

지방산이 시멘트 성분들과 발수성염을 형성하여 시멘트모탈 및 콘크리트의 방수성을 높일 수 있는, 특히 흡수율과 투수율에서 월등히 우수한 새로운 방수제를 개발하여 국내특허를 취득하였다.

그러나 이 방수제는 시멘트슬러지 표면에 피복되어 있는 스테아린산염 층이 결합으로 작용하여 모탈의 강도가 감소하는 경향을 보이고, 발수성이 강하여 물과 혼합시 잘 혼합되지 않는 결합을 보임으로써 단점을 지니고 있음이 나타났다.

따라서 본 연구에서는 발수성 피막형성원리를 이용하여 유기산으로 시멘트슬러지를 표면처리한 방수제와 산업부산물로 발생하는 반응성실리카를 혼합하여 포졸란반응에 의한 미세물질 충전원리를 이용함으로써 강도를 보완한 시멘트모탈 및 콘크리트용 고성능 방수제의 개발에 대한 연구를 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 실험재료

본 실험에서 시멘트슬러지는 콘크리트 2차제품 제조업체로부터 대량으로 발생되며 건조한 후 2차용집체들을 분쇄기로 분쇄하였고, 반응성실리카는 산업부산물로 발생하는 실리카를 혼합하여 시료로 사용하였다. 이들의 화학조성은 Table 1에 나타난 바와 같다.

시멘트슬러지 방수제는 Fig. 1과 같이 시멘트 슬러지를 부분검화된 나트륨 스테아린산염 10%로 처리하여 CS1을 제조하였고, Table 2와 같은 혼합비로 CS1과 반응성실리카를 혼합하여 새로운 방수제를 제

Table 1. Chemical Composition of Cement Sludge and Active Silica.

| Sample | SiO ₂ | CaO | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MgO | SO ₃ | Na ₂ O | Ig. loss | Total |
|-------------------|------------------|-------|--------------------------------|--------------------------------|------|-----------------|-------------------|----------|-------|
| Cement Sludge | 24.20 | 41.10 | 5.20 | 2.50 | 1.50 | 1.10 | 1.40 | 22.90 | 99.90 |
| Active Silica I | 76.64 | 1.29 | 10.08 | 3.28 | 3.78 | 0.06 | 2.15 | 2.72 | 100 |
| Active Silica II | 77.71 | 1.2 | 9.39 | 0.04 | 0.38 | 0.06 | 2.24 | 8.98 | 100 |
| Active Silica III | 99.78 | 0.06 | 0.08 | 0.03 | 0.03 | - | 0.02 | - | 100 |

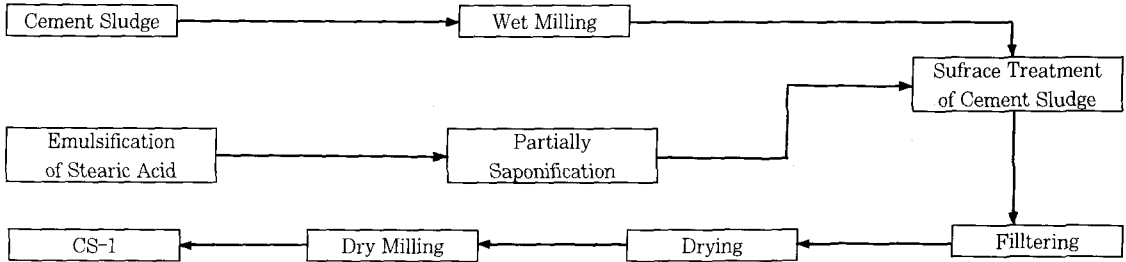


Fig. 1. Flow chart of CS-1 waterproofer manufacture process.

조하였다.

또한 새로운 방수제와 비교시험하기 위하여 일반 방수제로서 시판되고 있는 무기질단체형 분말방수제 계통의 일반방수제(WP1)와 규산질계 분말방수제 계통의 국내방수제(WP2)를 사용하였다.

2.2 실험방법

Table 3과 같이 WP1과 WP2 방수제는 각각 추천 사용량을 시멘트모탈에 첨가하였고, CS1과 반응성 실리카를 혼합하여 제조한 새로운 방수제는 시멘트에 대한 중량비로 첨가하였으며, 첨가량 만큼 시멘트의 사용량을 감하였다.

방수제의 시험방법은 KS L 2452에 준하여 물/시멘트비는 0.485, 모래/시멘트비를 2.45로 배합하여 시멘트 모탈의 흐름도, 압축강도, 흡수율, 투수율을 측정하였고, 28일 압축강도를 시험한 후 시험체 파편을 이용하여 불탈조직 및 공극표면을 주사전자현미경으로 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 흐름도

시멘트슬러지에 스테아린산을 처리하여 제조한 방수제(CS1)와 반응성실리카를 첨가한 새로운 방수제 및 시중에서 유통되고 있는 방수제(WP1, WP2)를 사용한 불탈의 흐름도를 비교시험한 결과, CS1의 흐름도가 약 30% 증가하였고, WP1과 WP2 및 리그닌이 첨가된 CS41이 약간 증가하였으며, CS1과 반응성실리카를 혼합하여 제조한 새로운 방수제는 모두 감소하고있음을 Fig. 2에서 볼수 있다.

Table 2. Admixed ratio of CS-1 and Active Silicas.

| Sample | CS-1 | Active Silica I | Active Silica II | Active Silica III | Dispersant (Solid ratio) |
|--------|------|-----------------|------------------|-------------------|--------------------------|
| CS-2 | 30 | 70 | | | |
| CS-3 | 50 | | 50 | | |
| CS-4 | 90 | | | 7 | 3 |

Table 3. Notations and dosages of waterproofer.

| Sample | OPC | WP-1 | WP-2 | CS-1 | CS-21 | CS-22 | CS-31 | CS-32 | CS-41 | CS-42 |
|-----------|------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Dosage(%) | 0.00 | 1.50 | 3.75 | 10.0 | 3 | 5 | 3 | 5 | 3 | 5 |

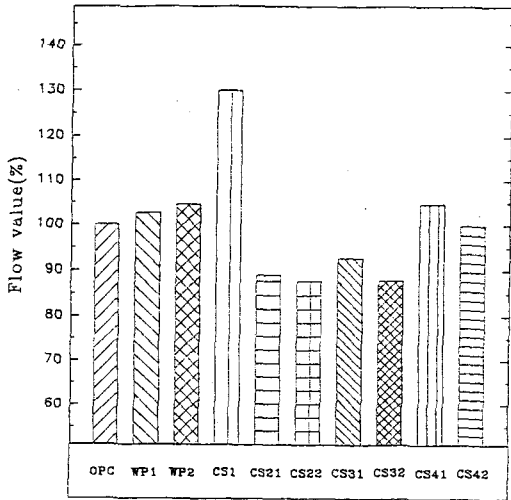


Fig. 2. Flow values of cement mortars according to the addition of waterproofers.

CS1 방수제는 시멘트 슬러지 입자표면에 발수성을 나타내는 지방산염이 피복되어 있으므로 몰탈에 혼합될 때 지방산염의 분산작용과 입자들의 볼베어링 역할 때문에 흐름도가 증가한 것으로 생각된다. 또한 반응성실리카를 이용하여 제조한 새로운 방수제들은 CS1 방수제의 사용량의 감소로 지방산염의 분산작용 감소와 수화활성이 양호한 반응성실리카가 몰탈의 수화반응 속도를 촉진시킴으로써 흐름도가 감소한 것으로 생각되며, CS41과 CS42는 리그닌의 분산작용과 반응성실리카의 소량 첨가에 의해 흐름도가 증가한 것

으로 생각된다.

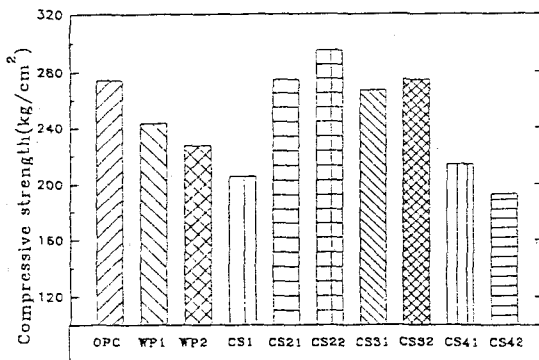
일반방수제를 사용한 몰탈의 경우 흐름도가 증가하는데 이는 분산작용을 하는 혼화제가 소량 첨가되어 있기때문으로 사료된다.

3.2 몰탈의 압축강도

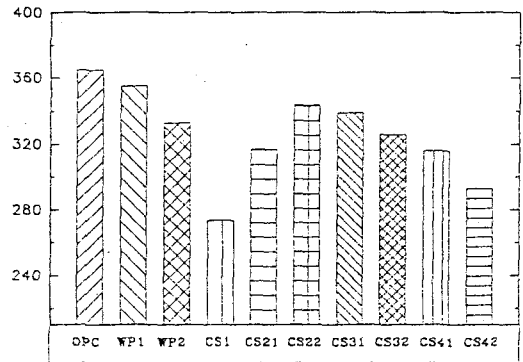
초기재령 7일에 있어서 시멘트몰탈 경화체의 압축강도는 반응성실리카의 사용량이 많은 방수제들이 OPC보다 높거나 혹은 비슷하게 나타났고, 재령 28일에 있어서는 방수제를 사용한 시멘트몰탈의 압축강도가 OPC보다 모두 감소하는 것을 Fig. 3에서 볼 수 있다.

CS1 몰탈은 시멘트슬러지 표면에 부착되어 있는 스테아린염층이 결합으로 작용하여 압축강도가 WP1 및 WP2 보다 감소하는데, 시멘트슬러지계 방수제의 입자가 모래와 시멘트 크기의 중간정도 되는 미세한 분말형태이므로 충전효과에 의해 강도감소 효과가 크게 나타나지 않는 것으로 생각된다. CS1과 반응성실리카를 혼합하여 제조한 방수제는 반응성실리카가 시멘트몰탈중 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 포졸란 반응을 일으켜서 시멘트의 주 수화생성물인 $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 겔을 생성하고, 또한 반응성실리카에 함유되어 있는 불용성 결정성실리카의 미분말 충전작용 원리에 의하여 CS1보다 압축강도가 증가한 것으로 생각된다.

3.3 흡수율



(a) 7 days



(b) 28 days

Fig. 3. Compressive strengths of cement mortars according to the addition of waterproofers.

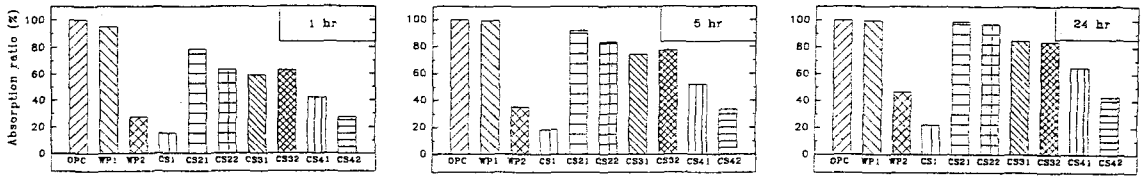


Fig. 4. Absorption ratios of cement mortars according to the addition of waterproofer.

각종 방수제를 사용한 모탈의 1시간, 5시간, 24시간 별 흡수율을 측정된 결과, CS1과 규산질계 분말방수제인 WP2 및 CS42를 사용한 모탈이 약 50% 이하로 낮은 흡수율을 나타내고 있음을 Fig. 4에서 볼 수 있다.

특히 CS1을 사용한 모탈의 흡수율이 가장 적게 나타나는 것을 보면, 시멘트슬러지에 과잉으로 처리된 스테아린산이 시멘트로 부터 용출된 성분들과 불용성염을 형성하여 모세관벽을 발수성으로 만드는 것을 흡수율의 감소로부터 간접적으로 확인할 수 있다. 또한 CS1과 반응성실리카를 혼합한 방수제를 첨가한 모탈은 시간이 증가함에 따라 흡수율이 증가하여 24시간후 약 80~90%로 CS1에 비해 높은 흡수율을 보이는데, 이는 반응성실리카와 물의 반응으로부터 발수성염을 형성하지 못하고 물이 차지하고 있던 부분이 다량의 모세관 공극으로 발생하여 모세관장력 증가에 의해 흡수율이 증가하는 것으로 생각된다.

3.4 투수율

각 방수제를 모탈용(수압 0.1kgf/cm², 1hr)과 콘크리트용(수압 3kgf/cm², 1hr) 투수시험기를 사용하여 투수율을 시험한 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

저압 투수시험 결과는 흡수율 시험결과와 비슷한 경향을 보이고, 고압투수시험 결과에 있어서 WP1과 CS32가 크게 감소하고 있는 반면에 흡수율과 저압투수율이 낮았던 WP2와 CS1이 증가함을 보이는 하지만 약 40~50% 정도로 낮은 투수율을 나타냄을 볼 수 있다.

WP2와 시멘트슬러지계 방수제인 CS1은 미세한 분말형태이기 때문에 모탈 경화시에 발생하는 모세관 공극을 방수제 분말이 충전할 뿐만아니라, 용액내에 존재하는 시멘트 성분들과 각 방수제 성분들이 반응하여 발수성 결정을 형성하여 연결된 수로를 차단하므로 모탈의 흡수율과 투수율을 현격히 감소시키는 것으로 사료된다.

CS1과 반응성실리카를 혼합하여 사용한 새로운 방수제는 약 50~60% 정도로 CS1보다 투수율이 약간 증가하고 있는 것을 보이고 있는데, 이는 미세한 분말 입자의 충전효과는 지속되고 있지만, 용액내에 존재하는 시멘트 성분들과 각 방수제 성분들의 반응으로 생

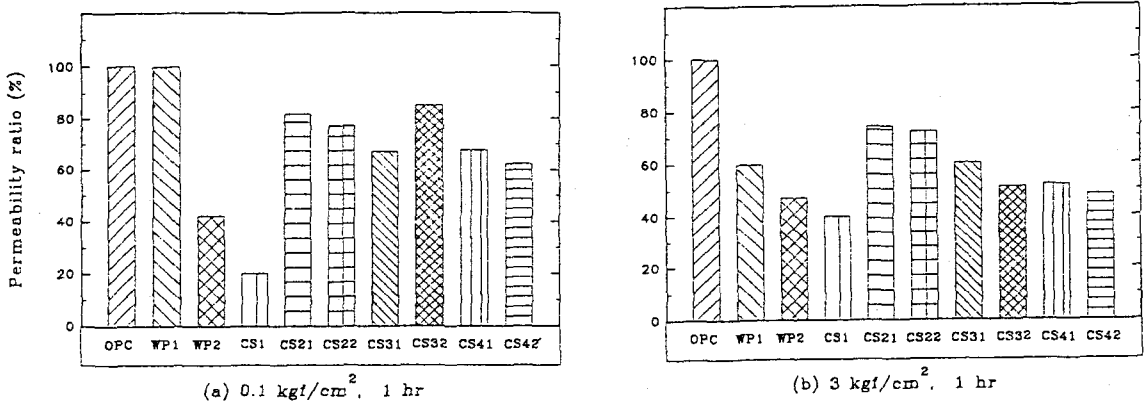


Fig. 5. Permeability ratios of cement mortars according to the addition of waterproofer.

성하는 발수성 결정이 감소하였기 때문으로 생각된다.

3.5 주사전자현미경에 의한 조직관찰

각종 방수제 첨가에 따른 경화체의 조직을 알아보기 위하여 28일 양생하여 압축강도를 측정된 파편을 사용하여 파단면의 조직을 주사전자현미경으로 촬영한 사진을 Fig. 6에 실었다.

OPC몰탈의 공극표면에는 침상으로보이는 $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 겔과 섬유상을 나타내는 ettringite 결정들이 혼재한 결정체가 석출되어 있음을 볼 수 있으며, 방수제를 첨가한 몰탈과 결정상의 형태가 다른 것을 볼 수 있다. 이와같이 방수제를 첨가한 몰탈의 수화물 결정이 OPC와 다른 이유는 방수제내에 반응성실리카가 존재하기 때문으로 추측된다. 특히 무기질단체형 분말방수제 WP1을 사용한 몰탈의 경우 결정질 실리카가 다량 함유되어 큰 결정들이 다량 존재하는 것으로 생각되며, 규산질계 분말방수제인 WP2 몰탈은 기공의 크기가 매우 작고 치밀하게 결정이 성장되어 있음을 볼 수 있다. CS4를 사용한 몰탈은 CS2와 CS3 몰탈보다 기공의 크기가 작고 치밀한 구조를 생성하기 때문에 흡수율과 투수율이 감소됨을 알 수 있다.

4. 결 론

발수성 피막형성원리를 이용하여 유기산으로 시멘트슬러지를 표면처리한 방수제와 산업부산물로 발생하는 반응성실리카를 혼합하여 포졸란반응에 의한 미세물질 충전원리를 이용하여 개발한 방수제와 시중에서 유통되고 있는 방수제(WP1, WP2)를 물성 비교시험을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) CS1과 반응성실리카를 혼합하여 제조한 새로운 방수제중 CS3와 CS4는 시멘트 방수제 시험결과가 KS기준에 합격하였으며, 반응성실리카의 포졸란반응에 의해 압축강도를 크게 증진시켰다.

2) 시중에서 유통되고 있는 무기질단체형 분말방수제 WP1는 압축강도와 투수율에서 우수한 성능을 나타내고 있지만 흡수율은 큰것으로 나타났다.

3) CS계 방수제는 미세한 시멘트슬러지가 스테아

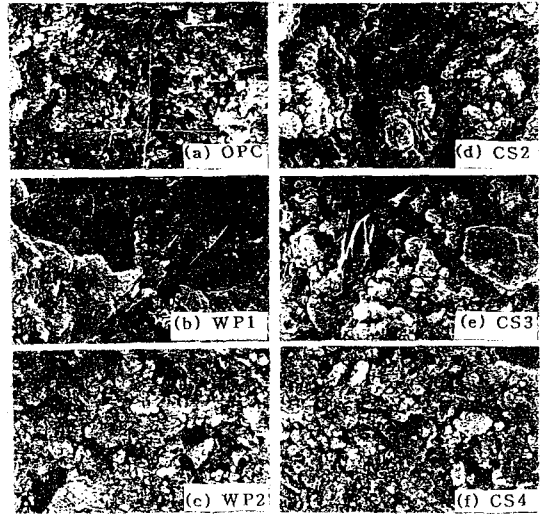


Fig. 6. SEM photographs of pore surface of cement mortars admixed with waterprooferes.

린산과 반응하여 칼슘스테아린염 혹은 알루미늄 스테아린염 등과 같은 발수성 막이 슬러지 입자표면에 형성되거나, 발수성이 강한 금속비누의 일종인 칼슘스테아린염이 충전효과를 발휘하고, 반응성실리카의 포졸란반응에 의한 미분말 충전원리에 의해 방수효과를 나타낸다.

〈참고 문헌〉

1. 小池迪夫, 吳祥根, "콘크리트의 수밀성과 建築防水" No. 512, Oct. 1989.
2. 神山行男, "防水劑", 콘크리트工學 Vol. 26, No. 3, March 1988.
3. D. C. Hughes, "Pore structure and permeability of hardened cement paste", Magazine of Concrete Research, Vol. 37, No. 133, December 1985.
4. 盧載星, 趙憲英, 洪性秀, 吳祥根, "有機酸處理セメントスラッジのモルタルの水密性向上に及ぼす影響", 콘크리트工學 Vol. 4, No. 2, July 1993.
5. Ch. Malami, V.Kaloidas, G.Batis, N.Koulumbi, "Carbonation and porosity of mortar specimens with pozzolanic and hydraulic cement admixtures" Cement & Concrete Research, Vol 24, No. 8, January 1994.