

Research Paper

폴리 염화 알루미늄 수용액을 사용한 해수 배합 시멘트 페이스트의 특성 평가

Evaluation on Properties of Sea Water Cement Paste Made of Poly-Aluminum Chloride Solution

김지현¹ · 김민정² · 정철우^{3*}

Kim, Ji-Hyun¹ · Kim, Min-Jeong² · Chung, Chul-Woo^{3*}

¹Assistant Professor, Department of Architectural Engineering, Pukyong National University, Busan, 48513, Korea

²Bachelor of Engineering, Department of Architectural Engineering, Pukyong National University, Busan, 48513, Korea

³Professor, Department of Architectural Engineering, Pukyong National University, Busan, 48513, Korea

*Corresponding author

Chung, Chul-Woo
Tel : 82-51-629-6084
E-mail : cwchung@pknu.ac.kr

ABSTRACT

The use of seawater concrete for the construction of infrastructure facilities in coastal and island areas can be a sustainable solution to address global environmental problems such as water shortage. However, the use of seawater has been limited for reinforced concrete due to the rebar corrosion and loss of long-term strength. In this study, poly-aluminum chloride(PAC) aqueous solution was used to overcome the reduction in strength since the amount of dissolved aluminum is higher and thus promotes the ettringite formation in early age to prevent loss of strength at 28 day. For this purpose, various concentrations of PAC solution were added to cement paste made of deionized and sea water, and the hydration and strength development were evaluated. According to the experimental results, seawater promoted the initial hydration of the cement paste and reduced 28 day compressive strength. The reduction in strength was greater when cement paste was cured in seawater. Regardless of whether deionized or sea water was used, the maximum compressive strength was shown at a PAC concentration of 0.8%. Above 0.8% concentration, the hydration was delayed and the compressive strength decreased as PAC concentration increased. However, it should be noted that a further research needs to be conducted to clarify whether 0.8% PAC concentration was the optimal concentration or not.

Keywords : seawater, poly-aluminum chloride, cement paste, hydration, strength

Received : October 4, 2024

Revised : November 18, 2024

Accepted : November 27, 2024

1. 서론

연안 지역 및 도서 지역의 다양한 인프라 구축 및 확보를 위한 콘크리트의 타설은 매우 중요하다. 특히 도서 지역에서는 운송 거리가 멀고 운송 방법이 선박 운송으로 제한되어 있어 콘크리트 타설을 위한 각종 재료의 조달이 매우 어려우며, 이로 인한 비용 상승이 발생하게 된다. 이러한 문제에 대응하기 위한 대응법 중 하나로 연안 및 도서 지역에서 직접 조달 가능한 해수를 배합수로 사용한 해수 콘크리트의 사용이 고려될 수 있다. 하지만 해수를 배합수로 사용하게 되면 콘크리트 내부에 매설된 철근의 부식 및 콘크리트 장기강도 저하 등의 문제가 발생하기 때문에, 콘크리트의 역학적 성능 및 내구성 확보하기 어려우므로, 현재까지는 배합수로 해수의 사용은 제한되어 있다[1,2].

알려진 바와 같이 해수를 콘크리트용 배합수로 사용하면 다양한 문제점들이 발생하게 된다. 하지만 해수를 배합수로 사용하게 되면, 기후환경변화와 국가 전략적 차원에서 상당한 강점도 가질 수 있다. 우리나라는 3면이 바다를 접하며, 많은 도



This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

서 지역이 영토에 포함되어 있는 특징을 가지고 있다. 만약 해수를 활용하여 콘크리트를 제조할 수 있게 된다면, 도서 지역에서 필연적으로 발생하는 물 부족 문제에 적극적으로 대응할 수 있다는 장점이 있다. 또한 관련 기술을 해외의 물 부족 국가, 사막 지역, 도서 지역 등의 인프라 시설물 건설을 위해서 활용하게 되면, 식수로 소비할 수 있는 물의 양을 보전할 수 있어, 인류의 생활에 직접적인 기여를 할 수 있다. 해수 콘크리트는 국가 전략적 영토 확보 차원에서도 매우 중요한 도서 지역의 정비 및 해상 기지의 건설 등에 활용될 수 있다는 것도 관련 기술을 시급해 개발해야 하는 중요한 하나의 이유에 해당된다.

해수 콘크리트에 관한 연구는 현재까지 비교적 많이 진행된 것으로 확인되었다. 일본 큐슈 대학의 연구팀[3-8] 및 미국 아이미 대학의 연구팀은[9-12] 해수 콘크리트 분야를 선도하는 연구팀 중 하나로 알려져 있으며, 시멘트 복합체의 응결 및 경화를 제어하는 부분에서 시작하여, 콘크리트 내에 매설된 철근의 부식을 억제하는 방법까지 다양한 수준의 연구가 진행되어 왔다. 해수를 사용하는 경우 철근 대체용으로 부식이 발생하지 않은 소재인 Fiber reinforced polymer(plastic)[FRP]를 활용한 연구가 많았으며[13,14], 국내에서도 제한적이지만 해수 콘크리트에 대한 연구가 일정 수준 진행된 바 있다[15,16]. 일반적으로 해수 콘크리트는 대부분 14일 이전까지는 해수 내의 염소 이온에 의한 수화반응 촉진 효과로 인해 일반 콘크리트에 비해 높은 강도를 나타내는 경향이 있으나, 28일 재령에서는 해수 내의 황산염의 존재로 인해 경화 후에도 에트링가이트 결정화가 지속되어 강도의 감소가 발생한다고 알려져 있다[2]. 물론 재령 28일 강도가 일반 콘크리트에 비해 높다는 연구 결과도 상당수 존재하지만[13,14], 대부분 56일 이상의 장기 강도에서는 손실이 발생하는 것은 확실하다. 따라서 해수를 콘크리트 배합수로 사용할 때 발생하는 강도 저하의 문제를 극복하지 않고는 해수 콘크리트의 적극적인 활용은 어렵다고 볼 수 있다. 그러나 이에 대한 적합한 해결책은 현재까지 알려진 바가 없는 상황이다.

본 연구에서는 해수 콘크리트가 가지는 강도 발현의 불리함을 극복하기 위한 방안으로 폴리 염화 알루미늄을(Poly Aluminum Chloride; PAC) 사용하고자 하였다. 폴리 염화 알루미늄은 노란색의 수용성 고체로 수용성이 매우 높아 (30~50% 수준), 다량의 알루미늄과 염소가 이온의 형태로 수용액 상에 존재할 수 있다. PAC를 해수 콘크리트에 활용하고자 한 이유는 Table 1에 요약하였는데, 이는 1) 초기강도 발현 및 장기 강도 저하의 주요 요인인 염소 이온 양이 해수에 이미 과다하게 존재하므로 PAC 혼입에 의한 염소이온양 증가는 장기강도 발현에 미치는 영향이 미미할 것으로 예상되며, 2) 해수 콘크리트 자체에서 철근 콘크리트 구조물 시공 시 요구되는 염화물 함량(KS F 4009) 규정인 콘크리트 내 Cl⁻ 이온 0.3kg/m³ 이하의 조건을 이미 위배한 상황이므로, 규준 준수의 입장에서 큰 의미가 없고, 3) 이온 형태로 존재하는 알루미늄 이 해수 내의 황산염 이온과 초기 재령에 반응하여 에트링가이트의 생성을 촉진시켜 28일 강도 열화요인을 제거할 수 있으며, 4) 시멘트의 칼슘 알루미늄에이트 상과 반응하는 과정에서 Friedel's salt를 생성시켜 오히려 일정 수준의 염소이온 고정화도 가능하고[17], 5) 칼슘 실리케이트상의 반응을 촉진시켜 C-A-S-H 등의 생성을 유도하여[18], 염소이온에 의한 강도 손실도 어느 정도 상쇄시킬 수 있을 것으로 예상되기 때문이다.

Table 1. Potential reasons that PAC can be applicable for production of seawater concrete

Potential reasons that PAC can be applicable for seawater concrete application	
Strength development	<ul style="list-style-type: none"> The amount of chloride ion is excessively present in seawater concrete, so it was expected that the increase in chloride ion by use of PAC would not bring a significant impact on long-term strength development of seawater concrete.
Standard specification	<ul style="list-style-type: none"> The amount of chloride ion in seawater concrete is already unacceptable according to the KS F 4009(less than chloride ion content of 0.3 kg/m³ in concrete), so the compliance with the standard specification has little significance.
Hydration	<ul style="list-style-type: none"> Aluminum ion present in PAC can react with sulfate ion in seawater at early ages, promoting the formation of ettringite and potentially eliminating delayed formation of ettringite that causes 28-day strength deterioration.
	<ul style="list-style-type: none"> When aluminum ion reacts to produce the calcium aluminate phase, additional amount of Friedel's salt can be produced, which can bind of chloride ion within its layered structure. Aluminum ion can also promote reaction of calcium silicate phases to produce C-A-S-H.

본 연구에서는 해수 및 PAC를 혼합하여 시멘트 페이스트를 제조하고, 이의 수화 반응성 및 역학적 특성을 초순수로 배합된 시멘트 페이스트의 특성과 비교 분석하였다. 시험체의 양생 또한 해수 및 수돗물에서 진행하여 해수 배합 시멘트 페이스트의 양생조건 변화에 따른 경향도 확인하고자 하였다. 본 연구에서 얻은 실험 결과의 비교 분석을 통해 PAC를 활용한 해수 콘크리트의 제조 가능성을 확인하고, PAC가 해수콘크리트 강도 발현 문제 해결의 대안이 될 수 있는지를 규명해 보고자 한다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1 실험재료

본 연구에서 사용된 시멘트는 KS L 5201 규준을 따르는 국내 S사의 1종 보통 포틀랜드 시멘트이며 화학적 조성은 Table 2과 같다. 해수는 부산 남구 부경대학교 대연캠퍼스 인근 바다에서 직접 채취한 것을 사용하였으며, PAC는 (화학식: $[Al(OH)_nCl_{6-n}]_m$) 알루미늄, 수산화 및 염소 이온을 함유하여 수처리 과정에서 응집제로 활용되고 있는, 국내 D사의 제품으로, 농도 17%의 옅은 담황색 수용액을 사용하였다. 시멘트 페이스트의 균질 분산을 위해 국내 F사의 폴리카복실산 계열 고성능 감수제를 사용하였다. 또한 시멘트, 해수 및 PAC에 존재하는 염소 이온의 농도는 전위차 적정장치(888 Titrand, Metrohm AG, Switzerland) 활용하여 측정하였고, 그 결과를 아래의 Table 3에 요약 정리하였다. 시멘트에 존재하는 염화물량은 산가용성 염화물량을 측정한 것으로 ASTM C 1152 Acid-Soluble Chloride in Mortar and Concrete에서 제시한 시험 방법에 따라 진행하였다.

Table 2. Chemical compositions of type I portland cement

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	ZnO
63.42	19.48	4.69	4.08	3.11	3.04	1.32	0.38	0.20	0.13	0.11

Table 3. Chloride ion concentration(in %) of materials used for preparation of cement paste specimen

	Cement	Seawater	17% PAC solution
Chloride ion concentration(%)	0.005	1.780	21.270

2.2 배합 및 양생

해수 및 초순수(deionized water, 18.2 MΩ·cm)를 배합수로 사용하여 물시멘트비(W/C) 0.4의 시멘트 페이스트를 제조하였다. 본 연구의 배합 및 실험변수는 아래의 Table 4에 요약 정리하였다. Table 4의 시멘트 페이스트에 존재하는 염화물량은, Table 3에 언급된 시멘트, 해수 및 PAC의 염소 이온 농도를 합산하여 산정한 값이며, 일반배합에서 수돗물 대신 초순수를 사용한 이유는 일반 수돗물에 용해된 이온(염소 포함)에 의한 영향을 배제하기 위함이다. 배합수 내의 PAC 농도는 초순수 및 해수에 17%의 PAC 액상 수용액을 비율에 맞게 넣어, PAC 농도 0.8%, 1.6% 및 2.4%가 되도록 조절하였다. 이후 시멘트 페이스트의 배합은 ASTM C 305 Standard Practice for Mechanical Mixing of Hydraulic Cement Pastes and Mortars of Plastic Consistency의 규준에 따라 진행되었다. 초기 배합 단계에서는, 수화반응에서 고성능 감수제에 의한 지연효과를 발생시키지 않기 위해 고성능 감수제 없이 PAC 수용액 함유 시멘트 페이스트의 제조를 시도하였으나, 특히 높은 농도의 PAC를 함유한 경우 작업성이 너무 낮아 균질한 다짐을 보장하는 시멘트 페이스트의 제조가 어려워, 최종적으로 시멘트 중량 대비 2%의 고성능 감수제를 사용해 시편을 제조하게 되었다.

혼합이 종료된 직후 시멘트 페이스트는 ASTM C 109 Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars(Using 2-in. or [50mm] Cube Specimens)에 따라 50mm×50mm×50mm의 큐브 시험체로 제작하였다. 타설이 종료된 후, 큐브형 몰드의 윗면을 플라스틱 시트로 덮어 수분의 증발을 억제하였고, 이를 실험실 환경(21±2°C)에서 하루 동안 양생한 후 탈형하였다. 탈형된 시편은 동일 온도의 해수 및 수돗물에 침지하여 27일간 수중양생을 진행하여, 28일 재령을 맞추고 압축강도 시험을 진행하였다.

Table 4. Mix proportions of w/c 0.4 cement paste

Specimen	PAC concentration (%)	Mixing water (g)		Cement (g)	Cl ⁻ concentration in each ingredient (by weight of cement; %)				High range water reducer (by weight of cement; %)
		Deionized water	Seawater		Cl ⁻ content in mixing water	Cl ⁻ content in cement	Cl ⁻ content by use of PAC solution	Total Cl ⁻ content in cement paste	
Plain	0						0	0.005	
Deionized - PAC (D-PAC)	0.8 1.6 2.4	800	-		0	0.005	0.400 0.801 1.201	0.405 0.806 1.206	
Seawater plain	0			2000			0	0.717	2
Seawater - PAC (S-PAC)	0.8 1.6 2.4	-	800		0.712	0.005	0.400 0.801 1.201	1.117 1.518 1.958	

2.3 미소수화열 측정

해수 및 초순수로와 시멘트를 물시멘트비 0.4에 맞도록 섞은 후, 약 3분간 별도의 손배합을 진행하였다. 이후 손배합된 시멘트 페이스트로부터 4.5g을 추출하여, 이를 측정용 유리 용기에(ampule) 넣고 고무 마개로 밀봉하였다. 샘플이 들어 있는 유리 용기는 미소수화열 측정장치(TAM AIR, TA Instruments, USA)의 측정용 채널에 넣고 수화반응 시 발생하는 수화열을 7일간 측정하였다.

2.4 X선 회절분석

해수로 배합된 강도 측정용 시멘트 페이스트 중 PAC 농도가 2.4%의 경우, 28일 해수 양생 후 표면에서 흰색의 분말이 관찰되었다. 생성된 분말을 실험용 칼로 조심스럽게 긁어내어 별도 채취한 후, 이의 광물상 분석을 X선 회절분석 장치를 (Ultima IV, Rigaku, Japan) 활용하여 진행하였다.

2.5 압축강도

큐브 시험체의 압축강도 측정은 재령 28일에 진행되었다. 해수 및 수돗물 양생된 시멘트 페이스트 시편을 꺼내 표면을 마른 천으로 닦은 후, 2시간 정도 실험실 대기조건에서 자연 건조를 진행 시킨 후 압축강도를 측정하였다. 강도 측정에는 ASTM C 109 규준에 따라 전동식 압축강도 시험기(S1 industry Co., Korea, S1-1471D)를 사용하여 진행하였으며, 재하속도는 분당 1mm로 고정하였다.

3. 실험 결과 및 분석

3.1 미소수화열

3.1.1 해수에 의한 영향

Figure 1에 초순수 및 해수로 배합된 시멘트 페이스트의 미소 수화열 측정 결과를 나타내었다. 전체적인 결과 값의 비교를 위해 최대 피크 도달시간 및 피크 최대 세기와 7일간의 누적 발열량 데이터를 Table 5에 요약 정리하였다. Figure 1(a)에 따르면, 초순수로 배합된 보통 포틀랜드 시멘트의 수화반응 곡선은 2개의 완만한 피크를 보이는 형태로 관찰되었다. 그러나 해수로 시멘트 페이스트를 배합한 경우, 수화 발열량 곡선의 최대 피크 값이 약 1.5배 수준으로 상승하였으며(Table 5 참조)완만하게 관찰되던 두 개의 피트가 선명하게 구분되는 것이 확인되었다. 7일간의 누적 발열량을 나타낸 Figure 1(b)의 결과를 확인한 결과, 해수로 배합된 시멘트 페이스트는 14.73J/g의 발열량을 보였으며, 일반 시멘트 페이스트의 발열량 11.94J/g 보다 높은 것으로 확인되었다. 이는 해수가 시멘트 페이스트의 초기 수화반응을 촉진시킴을 의미한다.

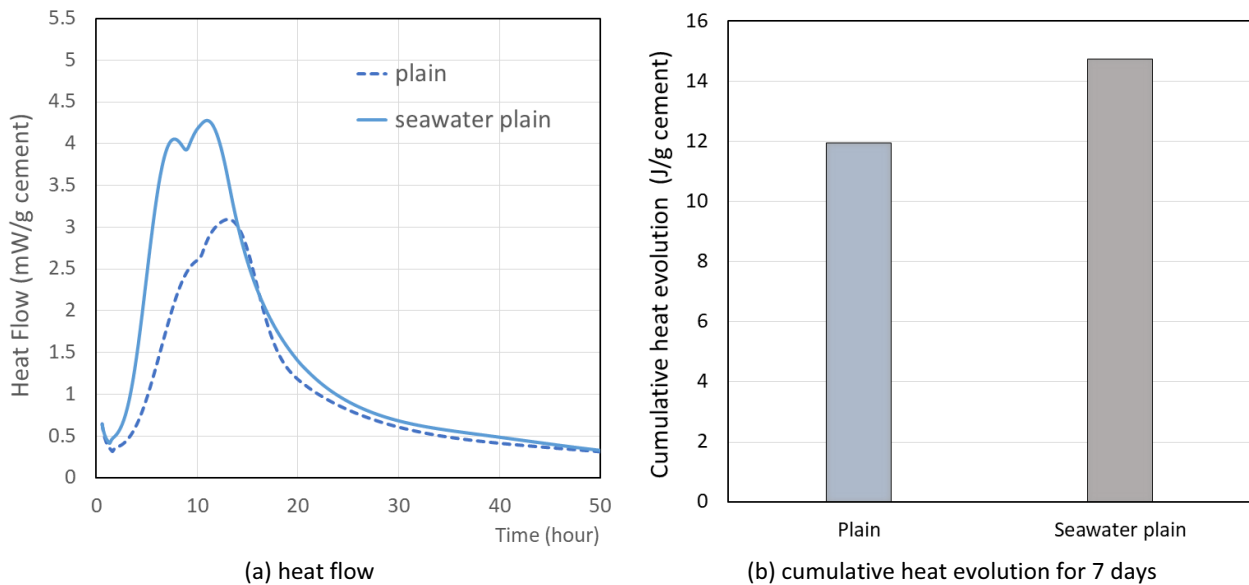


Figure 1. Heat of hydration of cement paste made of deionized water(Plain) and seawater(Seawater plain)

Table 5. Hydration characteristics of cement paste with PAC solutions

	Plain	D-PAC 0.8%	D-PAC 1.6%	D-PAC 2.4%	Seawater plain	S-PAC 0.8%	S-PAC 1.6%	S-PAC 2.4%
Time to reach maximum peak(hour)	13.97	7.40	5.77	9.67	11.00	5.31	4.22	8.41
Maximum peak intensity(mW/g cement)	3.09	4.17	2.6	2.69	4.28	5.03	2.86	2.69
Cumulative heat(J/g cement) for 7 days	11.94	12.35	11.89	11.35	14.73	12.94	11.95	10.81

3.1.2 PAC에 의한 영향

초순수로 배합된 시멘트 페이스트에 PAC 수용액을 혼입하여 측정한 미소수화열 결과는 Figure 2에 나타내었다. Figure 2(a)에 따르면, PAC 혼입시 시멘트 페이스트의 수화반응이 전반적으로 촉진되는 것으로 나타났다. PAC를 0.8% 혼입하게 되면, 초순수로 배합된 시멘트 페이스트에서 관찰되던 두 개의 완만한 수화반응 피크가 하나의 날카로운 수화반응 피크로

전환되면서 최대 피크값을 나타내는 시간도 대폭 감소하였다. 그러나 PAC의 농도 증가가 항상 수화반응을 지속적으로 촉진시키지는 않는 것으로 확인되었다. PAC의 농도를 0.8%에서 1.6%로 증가시키게 되면, 날카롭던 하나의 피크가 완만하게 바뀌면서 최대 발열량이 감소하는 경향을 보였다. 또한, PAC 농도가 1.6%에서 2.4%로 조금 더 증가하게 되면, 최대 피크점에 도달하는 시간 또한 지연되어 초순수로 배합된 시멘트 페이스트의 피크에 가깝게 도달하는 것이 확인되었다(Table 5 참조). 이는 적은 농도의 PAC 혼입은 시멘트의 수화반응을 촉진시키지만, 과다한 혼입은 오히려 수화반응을 지연시킬 수 있음을 의미한다.

7일간의 누적 발열량을 나타낸 Figure 2(b)의 데이터에 따르면, 수화반응 열량은 PAC 0.8%를 사용한 경우 가장 높게 나타났으나, 농도 차이에 따른 누적 발열량의 차이는 크지 않은 것으로 확인되었다. 수화열 피크 데이터의 경향과 마찬가지로 PAC 농도 0.8%에서 최대 열량을 나타내었고, 이후 PAC의 농도가 증가하면서 서서히 감소하는 것으로 확인되었다.

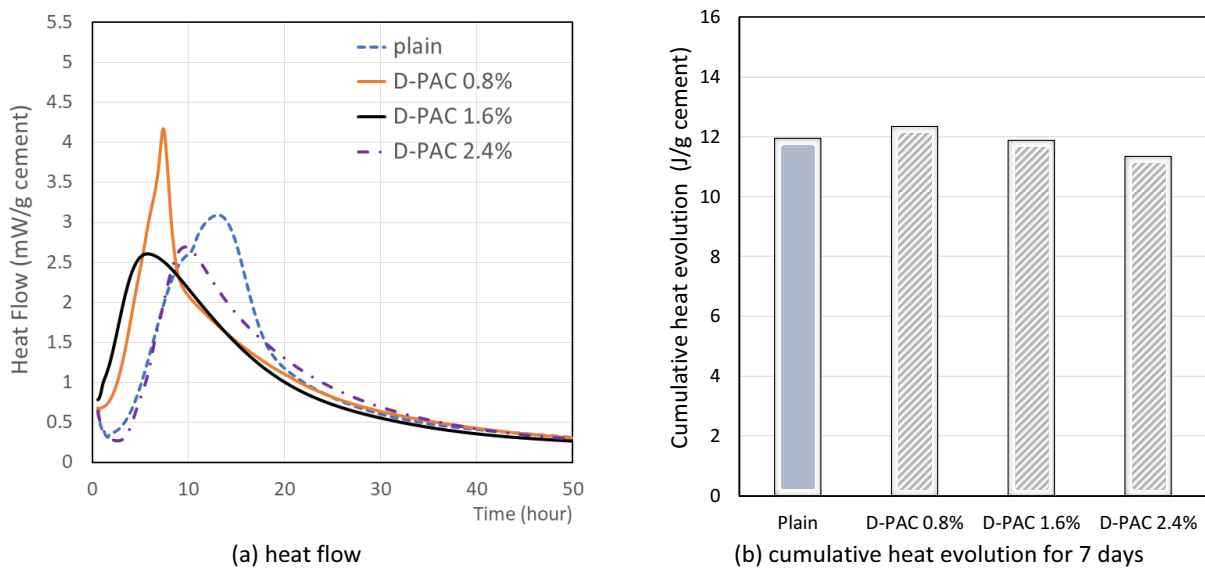


Figure 2. Heat of hydration of cement paste made of deionized water(plain) and PAC solutions

3.1.3 해수/PAC 혼합 사용에 의한 영향

해수로 배합된 시멘트 페이스트에 PAC를 혼입하여도 초순수 배합 시멘트 페이스트에서와 유사한 형태의 경향이 관찰되었다. Figure 3(a)에 따르면, PAC 0.8% 수용액을 사용하는 경우, 해수 시멘트 페이스트에서 선명하게 관찰되던 두 개의 수화반응 피크가 하나의 날카로운 수화반응 피크로 전환되면서 최대 피크 도달 시간도 단축되었으며, PAC의 농도가 0.8%에서 1.6%로 증가하면 날카롭던 하나의 피크가 완만하게 바뀌면서 최대 발열량이 감소하는 경향을 보였다. PAC 농도가 2.4%로 증가하게 되면, 최대 피크에 도달하는 시간이 지연되었다(Table 5 참조).

PAC 농도 2.4%에서는 PAC를 혼입하지 않은 해수 배합 시멘트 페이스트의 피크 보다 훨씬 낮은(피크세기 약 50% 수준) 피크로 전환되었는데, 이는 초순수로 배합된 시멘트 페이스트에서 관찰된 최대 발열량의 감소 폭보다 훨씬 크며, 오히려 초순수로 배합한 시멘트 페이스트에 PAC 수용액 2.4%를 넣고 측정된 수화반응 최대 피크 값 및 최대 피크 도달 시간과 매우 유사하다. 이는 해수에 존재하는 각종 이온에 의한 영향보다는 PAC 내에 존재하는 알루미늄 및 염소 이온의 농도가 시멘트의 수화반응에 더욱 큰 영향을 미침을 의미한다.

Figure 3(b)의 7일간의 누적 발열량 데이터는 Figure 2(b)에서 나타난 누적 발열량 데이터와 달리 해수 배합 시멘트 페이스트에서 가장 높은 열량을 보이고, PAC 농도가 증가하면서 누적 발열량이 지속적으로 감소하는 것으로 확인되었다. PAC 농

도의 증가가 시멘트 수화반응의 지연을 초래하게 되는 원인 중 하나로 초기에 PAC 수용액 내의 알루미늄의 침전 반응으로 시멘트 입자 주변에 고형분의 막을 형성하고 이로 인해 수화반응이 지연되는 것을 들 수 있겠으나, 이에 대한 명확한 근거는 없어, 추후 연구를 통해 확인할 필요가 있다.

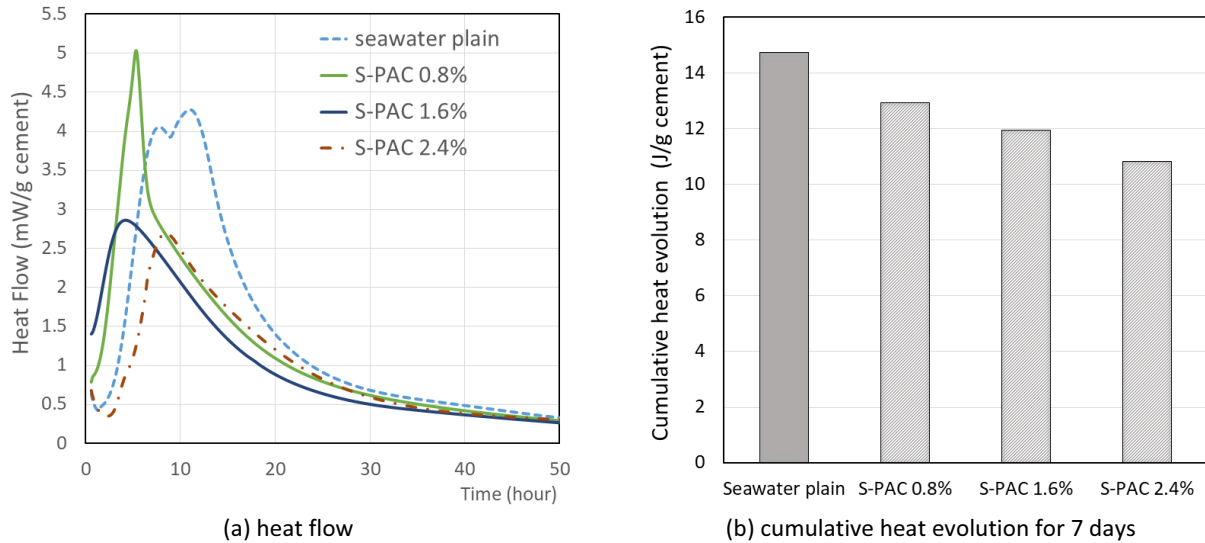


Figure 3. Heat of hydration of cement paste made of seawater and PAC solutions

3.2 X선 회절분석 - 표면 생성 분말

Figure 4(a)에 28일 양생 후 PAC 수용액으로 제조된 시멘트 페이스트의 사진을 나타내었다. 흰색의 분말은 해수 배합을 진행한 PAC 농도 2.4%에서만 관찰되었는데, 어떤 물질이 생성되었는지 파악하기 위해 표면부에서 관찰된 흰색의 분말을 실험용 칼로 조심스럽게 채취한 후, X선 회절 분석을 진행하였고, 그 결과를 Figure 4(b)에 나타내었다. X선 회절 분석 결과에 따르면, 표면부의 흰색 분말은 portlandite로 확인되었는데, PAC 농도가 높은 경우 염화칼슘(CaCl_2)나 염화나트륨(NaCl)이 아닌 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$)이 분말의 형태로 시편의 표면부에서 생성되는 이유에 대해서는 명확하게 밝혀낼 수 없었다.

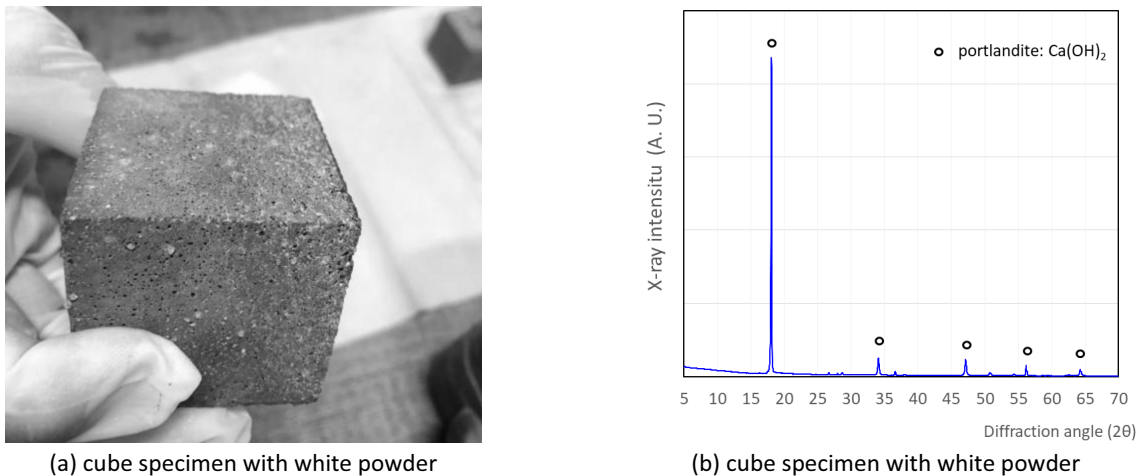


Figure 4. Photographic image of specimen and XRD pattern of white colored powder collected from the surface of specimen

3.3 28일 재령 압축강도

Figure 5에 PAC 농도변화에 따른 초순수 및 해수 배합 시멘트 페이스트가 28일간 수돗물 및 해수 양생된 후의 압축강도를 나타내었다. Figure 5(a)에서 나타난 바와 같이, 수돗물로 양생하는 경우 초순수 배합 시멘트 페이스트의 압축강도는 38.24MPa로 나타났고, PAC 0.8% 수용액을 사용하면 압축강도가 43.32MPa로 상승하는 것을 확인하였다. 그러나 PAC 농도가 1.6% 이상으로 증가하면 압축강도는 오히려 감소하는 것으로 확인되었다. 이는 PAC가 일정 농도 수준까지는 시멘트 페이스트의 압축강도를 향상에 기여할 수 있지만, 일정 농도 이상에서는 오히려 역학적 성능을 저해할 수 있음을 의미한다. 해수 양생의 경우도 수돗물 양생과 유사한 경향을 나타내었는데, PAC 농도 0.8%에서 최대 강도인 39.36MPa를 보였으며, PAC 농도가 증가하게 되면 압축강도가 점점 감소하는 것으로 확인되었다. 그러나 해수 양생을 진행하게 되면, 전반적으로 시멘트 페이스트의 28일 재령 압축강도가 더욱 감소하는 것도 확인되었다.

해수로 배합하게 되는 경우(Figure 5(b)), 수돗물 양생을 진행하며, 시멘트 페이스트의 압축강도는 38.07MPa로 나타나 초순수로 배합하고 수돗물 양생한 시멘트 페이스트의 압축강도인 38.24MPa와 큰 차이를 보이지 않았다. 이는 수돗물에 침지한 수중양생 과정에서 해수 배합 시멘트 페이스트로부터 염소 및 황산염 이온이 일정 수준 용출되어, 염소 이온에 의한 초기강도 상승 및 장기강도 저감 효과와 황산염에 의한 경화 후 에트링가이트 생성 등 28일 재령 강도 발현에 부정적인 영향을 미칠 수 있는 요인이 일정 수준 제거되었기 때문으로 추정된다. 해수로 배합한 시멘트 페이스트를 수돗물에서 양생한 경우, PAC 농도가 상승할수록 압축강도의 감소 경향이 확인되었으나, 해수로 양생하게 되면 초순수로 배합한 시멘트 페이스트에서의 결과와 마찬가지로 PAC 농도 0.8%에서 가장 높은 압축강도를 보인 후, 농도가 상승할수록 강도가 감소하는 경향을 보였다.

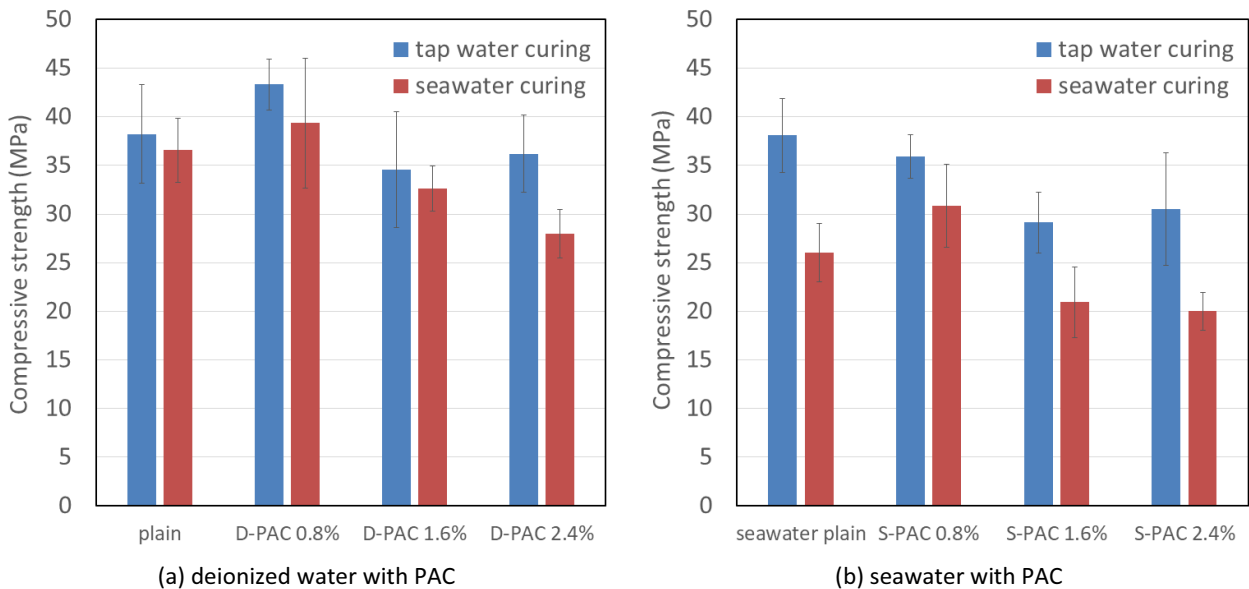


Figure 5. The 28 day compressive strength of cement paste made of 0.8%, 1.6% and 2.4% PAC solutions

PAC가 혼입되지 않은 해수 배합 시멘트 페이스트를 해수에 양생하게 되면 28일 재령 압축강도는 26.04MPa로 나타났다. 이는 수돗물 양생된 해수 시멘트 페이스트의 압축강도 38.07MPa에 비해 크게 낮은 값이다. 전체적으로 해수 배합 시멘트 페이스트의 강도는 초순수 배합 시멘트 페이스트와 마찬가지로 수돗물 양생에서 높은 28일 재령 압축강도를 보였으나, 해수 양생을 진행하는 경우 압축강도의 저감 비율이 수돗물 양생에 비해 더욱 커지는 것으로 확인되었는데, 이는 과도한 염소가 존재하는 환경이 시멘트 페이스트의 28일 재령 압축강도 발현에 부정적인 영향을 미침을 의미한다.

4. 고찰

본 연구에서의 실험 결과에 따르면, 초순수 및 해수로 배합된 시멘트 페이스트의 수화반응 기제가 PAC의 혼입에 따라 상당한 차이를 보이며 일정 농도(0.8%) 이전에서는 수화반응이 촉진되는 것을 확인되었다. 그리고 그 이상의 농도에서는 수화반응이 지연되기 시작하며, 28일 재령 압축강도의 감소도 함께 동반되는 것으로 확인되었다. 해수로 배합된 시멘트 페이스트에서도 같은 경향이 확인되는데, 이는 PAC 농도 0.8% 주변에서 미세조직이 치밀화되는 최적의 반응 환경이 구성되어 역학적 성능에서의 시너지 효과를 얻을 수 있었기 때문으로 추정된다. 결론적으로 정리하면, PAC의 활용을 통해 해수 시멘트 페이스트의 역학적 성능을 향상시킬 수 있을 것으로 보인다.

또한 본 연구에서 나타난 결과에 따르면 초순수로 배합한 일반 시멘트 페이스트 및 해수로 배합한 시멘트 페이스트의 성능 발현을 위한 최적 PAC 농도는 0.8%로 확인되었다. 그러나 본 연구에서 설정된 PAC의 농도 구간이 상당히 넓으므로 세밀한 농도 변화에 따른 시멘트의 수화 반응성 및 페이스트의 역학적 성능 변화의 경향은 분석할 수 없어, PAC 농도 0.8%를 최적의 농도로 결론짓기는 어렵다.

아쉽게도 해수와 PAC의 복합 사용에 대한 선행 연구 결과는 거의 존재하지 않았고, 이로 인해 본 연구에서 관찰된 실험결과 및 현상을 기존에 발표된 연구 결과와 연계시켜 심층적으로 분석할 수 없었다. 이는 본 연구에서 나타난 결과를 바탕으로 진행한 추론이 일정 수준의 한계점을 가지고 있다는 것을 의미한다. 해수와 PAC의 혼합 사용에 의해 발생하는 영향에 대해 보다 명확한 결론을 얻기 위해서는, PAC의 농도 영역대를 보다 세밀하게 조정하고(PAC 농도 0.8% 전후), 이를 통해 시멘트 페이스트에서 최적의 성능을 발휘할 수 있는 PAC 농도 영역대를 찾아야 할 것으로 사료된다. 또한 PAC 농도가 상승하게 되면 발생하는 작업성 저하의 문제, 농도가 과다할 때 해수 양생 과정에서 표면부에 생성된 수산화칼슘 분말의 생성 이유 등에 대한 정밀한 분석이 가능한 실험 계획의 설계가 필요하다. 특히 표면 용출된 수산화칼슘은 대기중의 이산화탄소와 반응하여 백화현상으로 진행될 수 있으므로, 이에 대한 후속 연구 또한 향후 PAC를 해수 콘크리트용 혼화재료로 활용할 때 발생할 가능성이 있는 부작용을 미리 예방하는 차원에서 매우 중요한 과제로 판단된다.

5. 결론

본 연구에서는 초순수 및 해수로 제조된 시멘트 페이스트에 PAC 수용액을 혼입하여 수화 반응성을 분석하고, 수돗물 및 해수에서 양생된 시멘트 페이스트의 압축강도 특성을 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 해수로 시멘트 페이스트를 제조하는 경우 초기 수화반응이 촉진되었으나, 초순수로 배합한 시멘트 페이스트의 28일 재령 압축강도(38.24MPa)는 해수로 배합한 시멘트 페이스트의 압축강도(38.08MPa)와 큰 차이는 보이지 않았다.
- 2) PAC 0.8%의 초순수 배합 시멘트 페이스트에서 가장 높은 압축강도인 43.32MPa를 나타냈으며, 가장 낮은 압축강도는 PAC 2.4%의 해수 양생 해수 배합 시멘트 페이스트의 20.00MPa로 확인되었다.
- 3) 초순수 및 해수의 배합수 사용 여부와 무관하게, PAC 농도 0.8%에서 수화반응 피크가 가장 강하게 확인되었으며, 압축강도도 가장 높게 측정되었다.
- 4) 시멘트 페이스트를 해수에 양생하면 일반 수돗물 양생에 비해 압축강도가 낮게 나타났다. 특히 해수 시멘트 페이스트의 경우, 수돗물 양생 시멘트 페이스트의 평균강도인 33.41MPa에 비해 해수 양생 시멘트 페이스트의 평균강도가 24.46MPa로 26.79% 낮게 나타나, 해수 배합에서 해수 양생을 적용하는 것이 시멘트 페이스트의 강도 발현에 더욱 악영향을 미칠 수 있음을 알 수 있었다.

본 연구의 결과를 종합적으로 고려해 볼 때, 해수로 배합된 시멘트 페이스트의 역학적 성능 향상에 PAC가 충분히 기여할 수 있는 것으로 나타났다. 다만 본 연구에서 얻은 0.8%의 PAC 최적 농도는 본 연구에서 설정한 PAC의 농도 지점이 0.8%,

1.6 및 2.4%로 넓게 설정되어 있어, 0.8%의 PAC 농도를 최적의 농도로 명확하게 결론짓기는 어려운 측면이 있다는 점을 언급하고 싶다.

요약

연안 및 도서 지역의 인프라 시설물 건설을 위한 해수 콘크리트의 활용은 물 부족 등의 지구환경적 문제에 대응하기 위한 하나의 지속가능한 해법이 될 수 있다. 그러나 해수를 콘크리트용 배합수로 사용하게 되면 콘크리트 내부에 매설된 철근의 부식 및 콘크리트 장기강도 저하 등의 문제가 발생하기 때문에 사용이 제한되어져 왔다. 본 연구에서는 해수 사용시 발생하는 강도 저하의 문제를 극복하기 위한 방안으로, 수처리 공정에서 활용되는 폴리 염화 알루미늄(PAC) 수용액을 활용하고자 하였다. 폴리 염화 알루미늄 수용액은 염소 및 알루미늄이 이온의 형태로 용해되어져 있어, 시멘트의 수화반응 촉진이 가능한데, 특히 용해된 알루미늄의 존재로 인해 시멘트 페이스트 내부에 칼슘 실리케이트 및 알루미늄이 수화물의 생성을 촉진하여 강도 발현을 상승시킬 가능성이 존재하기 때문이다. 이를 위해 본 연구에서는 초순수 및 해수로 제조된 시멘트 페이스트에 다양한 농도의 PAC 수용액을 넣어, 수화반응성 및 강도발현특성을 비교 분석하였다. 실험 결과에 따르면, 해수로 시멘트 페이스트의 초기 수화반응을 촉진하는 동시에 28일 재령 강도를 떨어뜨리며, 수돗물에서 양생한 경우보다 해수에서 양생한 경우 강도의 저하 폭이 더욱 크게 나타났다. 초순수 및 해수 사용 여부와 무관하게, PAC 농도 0.8%에서 최대 압축강도를 보였고, 0.8% 이상의 농도에서는 농도가 증가할수록 수화반응이 지연되고 압축강도 또한 감소하는 것으로 나타났다. 다만 현재까지의 연구 결과로 얻은 0.8%의 PAC 농도가 최적의 농도인지에 대한 부분은 보다 정밀한 분석을 통한 추후 연구로 밝혀내야 할 것으로 보인다.

키워드 : 해수, 폴리 염화 알루미늄, 시멘트 페이스트, 수화반응, 강도


Funding


This work was supported by a Research Grant of Pukyong National University(2024).


Acknowledgement

This work was supported by a Research Grant of Pukyong National University(2024). Authors appreciate the laboratory assistance provided by Mr. Kyung-Lin Bae and Mr. Jae-Woo Jang .

ORCID

Ji-Hyun Kim,  <https://orcid.org/0000-0003-4354-2224>

Min-Jeong Kim,  <https://orcid.org/0009-0003-2005-0240>

Chul-Woo Chung,  <https://orcid.org/0000-0002-3157-7676>

References

1. Hamada H, Otsuki N, Nishida T. Seawater in concrete mix. FL: CRC Press; 2021. 144 p.
2. Mindess S, Young F, Darwin D. Concrete. 2nd ed. NJ: Prentice Hall; 2003. 585 p.

3. Mohammed TU, Hamada H, Yamaji T. Performance of seawater-mixed concrete in the tidal environment. *Cement and concrete research*. 2004 Apr;34(4):593-601. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2003.09.020>
4. Mohammed TU, Hamada H, Yamaji T. Marine durability of 30-year old concrete made with different cements. *Journal of Advanced Concrete Technology*. 2023 Jan;1(1):63-75. <https://doi.org/10.3151/jact.1.63>
5. Mohammed TU, Hamada H. Long-term performance of alumina cement concrete mixed with tap water and seawater. *ACI materials journal*. 2004 May;101(3):226-32. <https://doi.org/10.14359/13118>
6. Tjaronge MW, Hamada H, Irmawaty R, Sagawa Y. Influence of the curing method on compressive strength and porosity of concrete mixed with sea water, marine sand and fly ash. *Proceedings of the 7th International Conference on Asian and Pacific Coasts, APAC 2013*; 2013 Sep 24-26; Bali, Indonesia. Kota Makassar (Indonesia): Hasanuddin University Press; 2013. p. 798-801.
7. Hamada H, Sagawa Y, Yamamoto D. Influence of seawater mixing and curing on strength characteristics and porosity of ground granulated blast-furnace slag concrete. *Materials Science and Engineering*. 2017;271(1):012070. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/271/1/012070>
8. Dasar A, Patah D, Hamada H, Sagawa Y, Yamamoto D. Applicability of seawater as a mixing and curing agent in 4-year-old concrete. *Construction and Building Materials*. 2020 Oct;259:119692. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119692>
9. Ebead U, Lau D, Lollini F, Nanni A, Suraneni P, Yu T. A review of recent advances in the science and technology of seawater-mixed concrete. *Cement and concrete research*. 2022 Feb;152:106666. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106666>
10. Younis A, Ebead U, Suraneni P, Nanni A. Fresh and hardened properties of seawater-mixed concrete. *Construction and Building Materials*. 2018 Nov;190:276-86. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.126>
11. Montanari L, Suraneni P, Tsui-Chang M, Khatibmasjedi M, Ebead U, Weiss J. Hydration, pore solution, and porosity of cementitious pastes made with seawater. *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2019 May;31(8):04019154. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0002818](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002818)
12. Khatibmasjedi M, Ramanathan S, Suraneni P, Nanni A. Compressive strength development of seawater-mixed concrete subject to different curing regimes. *ACI Materials Journal*. 2020 Sep;117(5):3-12. <https://doi.org/10.14359/51725973>
13. Saxena S, Baghban MH. Seawater concrete: a critical review and future prospects. *Developments in the Built Environment*. 2023 Dec;16:100257. <https://doi.org/10.1016/j.dibe.2023.100257>
14. Xiao J, Qiang C, Nanni A, Zhang K. Use of sea-sand and seawater in concrete construction: Current status and future opportunities. *Construction and Building Materials*. 2017 Nov;155:1101-11. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.08.130>
15. Park KP, Kim SS, Lee ST, Kim JP, Jung HS. Properties on the freeze-thaw of concrete subjected to seawater attack. *Journal of the Korea Concrete Institute*. 2011 Feb;23(1):23-30. <https://doi.org/10.4334/JKCI.2011.23.1.023>
16. Park DC, Park KS, Cho GH, Ahn JC. Technology development for improvement of concrete densification using steel powder and seawater. *Journal of the Regional Association of Architectural Institute of Korea*. 2013 Feb;15(1):91-8.
17. Sun Y, Zhang Y, Cai Y, Lam W L, Lu JX, Shen P, Poon CS. Mechanisms on accelerating hydration of alite mixed with inorganic salts in seawater and characteristics of hydration products. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2021 Jul;9(31):10479-90. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c01730>
18. Li H, Farzadnia N, Shi C. The role of seawater in interaction of slag and silica fume with cement in low water-to-binder ratio pastes at the early age of hydration. *Construction and Building Materials*. 2018 Oct;185:508-18. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.07.091>