

Lignin 化合物의 Concrete 分散性에 對한 研究

文 定 淵 · 韓 基 成*

仁荷大學校 窯業工學科
(1976年 7月 24日接受)

The Effect of Lignin Compound on Dispersibility of Concrete

Jeong-Yeon Moon and Ki-Sung Han

Department of Ceramic Engineering, Inha University
(Received July 24, 1976)

ABSTRACT

Although the water mixed into the concrete plays the role of hydration and acquiring the necessary workability, the more portion of water acts to obtain the substantial workability rather than to complete the hydration.

However, the excess amount of water causes the poor quality of concrete, therefore it is useful to add the minimum amount of water as required as to acquire the proper workability.

There have been the considerable numbers of investigations in which the dispersion phenomena of strong electrolytic high polymer compounds such as lignosulfate and some of surface activation agents were studied to utilize as the dispersion agent of concrete.

In the present study, Na-lignate, dispersion properties of which has not been studied yet, were investigated with the purpose of utilizing as a dispersion agent of concrete.

The microscopic observations showed a great improvement in the dispersion of cement particles, also the fluidity and compressive strength of concrete were remarkably increased with the addition of Na-lignate:

The addition of Na-lignate by 0.02% showed the increase of 1.76 times and 1.27 times of slump value and flow value respectively, and the compressive strength was increased by 1.07 times.

1. 緒論

一般的으로 콘크리트는 시멘트, 骨材 및 물의 3個 因子로 構成되며 이때의 물은 시멘트의 水和를 爲하여 添加되는 것이지만 實際로는 시멘트의 水和에 必要한 量보다 工事上 必要한 Workability를 維持하기 爲하여 使用되는 量이 더 많다.

콘크리트에 混入되는 물量이 많아 질수록 콘크리트

의 強度는 이에 比例해서 低下되고 乾燥收縮, 水密性, 耐久性等이 크게 阻害된다¹⁾.

Abrams는 콘크리트의 強度는 시멘트나 骨材의 混入比를 一定히 維持하였을 때 물에 依하여 相當한 영향을 받는다고 報告하였고²⁾ 이때 물 시멘트比(W/C)와 強度(a)와의 사이에는 다음과 같은 式이 成立한다고 보았다.

$$a = A / B^C$$

여기서 A, B는 시멘트의 性質과 콘크리트의 施工 및

* 雙龍洋灰(株)

養生, 材令等の條件에 따라 定해지는 定數이다.

한편 Inge Lyse 는 重量比로서 시멘트 물比(C/W)가 強度(δ)와 直線關係가 되는 것을 發見하였으며³⁾ 이것을 다음과 같은 式으로 表示하였다.

$$\delta = a(C/W) + b.$$

여기서 a, b는 前記 A, B와 같은 因子에 依해서 決定되는 定數이다.

이와 같이 W/C는 콘크리트의 品質에 크게 영향을 미치게 되고 良質의 콘크리트를 만들기 爲한 要素의 하나는 必要한 workability 範圍內에서 單位水량을 最少로 줄이는 것이라 하겠다.

콘크리트의 技術이 發展됨에 따라 良質의 콘크리트를 經濟的으로 製造하기 爲한 研究가 거듭되고 있으며 이러한 目的下에서 콘크리트의 分散性이 많이 檢討되고 있다.

이미 効能이 認定되어 있는 콘크리트 分散劑로서는 陰 이온系界面活性劑 또는 非 이온系 界面活性劑 등으로서 hydroxy carboxylate, lignosulphonate 및 alkyl alcohol sulphonate 등이 있으며^{4,5)} 특히 Ca-lignosulphonate는 實際 많이 使用되고 있으나 Na-lignate는 아직 使用되고 있지 않으므로 本 研究에서는 이의 콘크리트 分散性을 究明하고 아울러 그 活用可能性을 研究 檢討하였다. 또한 Na-lignate에 對해서는 著者등이 슬러리 分散性과 콜로이드의 粉砕性에 미치는 영향을 究明한바 있으나⁶⁾ 이것의 콘크리트 分散性에 關한 研究는 아직 이루어진 바 없다.

現在 國內의 化學 펄프工場에서는 펄프 製造時 많은 量의 廢液이 排出되어 이를 江으로 流出시키고 있으며 그 안에는 相當量의 lignin 化合物과 알칼리 등 人體에 有害한 物質이 含有되어 있어 水質 오염 등 公害問題를 提起시키고 있다. 따라서 이 펄프 廢液의 lignin 化合物이 콘크리트의 分散性을 높이는 効果가 있다면 이것을 分散劑로 利用하여 콘크리트 強度를 增進시키고 아울러 콘크리트 配合時 相當量의 시멘트를 節約할 수 있으며 또한 콘크리트의 品質을 多角度로 改善할 수 있어 土建業界의 技術 發展에도 크게 이바지 할 수 있을 것이다.

E. M. Ernsberger,⁷⁾ E. W. Scripture⁸⁾ 및 L. Hall⁹⁾ 등은 lignin 化合物의 基礎的인 分散機棼를 究明한바 있으며 그外 여러 學者들에 依해서 lignin 化合物과 같이 強電解性 高分子化合物은 시멘트의 吸着性이 鋭敏하여 分散効果가 있고 시멘트에 對한 吸着性은 lignin의 分子量에 左右된다고 報告한 바 있다¹⁰⁻¹²⁾.

이들의 理論에 依하면 시멘트는 물을 添加하여 混練

할때 粒子間에 作用하는 Vander Waals의 힘에 依하여 凝集되어 團粒狀을 形成하는데 여기에 lignin 化合物을 添加하게 되면 電離된 lignin 分子가 시멘트 粒子의 表面에 吸着됨으로써 (-) 荷電이 되어 靜電反力으로 個個의 시멘트 粒子가 分散되어 콘크리트의 流動性을 增加하게 된다는 것이다. 또한 E. M. Ernsberger의 電氣激動의 試驗에서도 시멘트 粒子의 (-) 荷電 理論이 實證되었다.

이와 같이 콘크리트에 lignin 化合物을 添加하게 되면 시멘트 粒子의 靜電氣의 作用에 依하여 分散作用을 일으키게 되고

- (1) 시멘트 粒子의 表面積을 增大시키¹³⁾ 水和速度를 增進시키고¹⁴⁾
 - (2) 流動性을 向上시켜 콘크리트의 單位水량을 減少시키
- 시멘트의 効能을 大幅 向上시키게 된다.

2. 材料 및 實驗方法

Lignin 化合物의 分散性은 材料의 特性과 混練方法에 따라 差異가 크며 특히 시멘트의 粉末度 및 水의 粒度에 크게 左右된다¹⁵⁾.

2.1. 材料

2.1.1. Lignin 化合物

Lignin은 木材 成分中 셀룰로오스 다음으로 많은 量이 含有되어 있는것으로 樹種, 抽方法에 따라 化學組成이 달라지며 phenyl propane 構造 (c1ccc(cc1)-C-C-C)를 主要 構成單位¹⁶⁾로 하는 高分子量의 化合物로서 그 分子量은 數百에서 數百萬으로 分布되어 있다.

本 試驗에 使用한 lignin 化合物은 高溫 高壓下에서 針葉樹를 NaOH 溶液으로 處理하여 抽出한 Na-lignate 溶液으로서, 本 溶液中에 含有되어 있는 澱粉等 콘크리트의 阻害 成分¹⁷⁾을 先 除去하기 爲하여 Na-lignate 溶液을 鹽酸을 加해 酸度 PH 5에서 lignin을 沉澱시켜 濾過한 다음 물로 洗滌 精製하였다. 이와 같이 精製한 lignin을 20% NaOH 溶液으로서 PH 10이되게 添加하여 溶解시켜 콘크리트 試驗에 使用하였는데 그 性狀은 Table 1과 같다. 本 試驗에 使用한 lignin 化合物의 混入量은 시멘트에 對한 lignin 固形分의 重量百分率이다.

Table 1. Properties of Na-lignate solution.

Spec. Gravity (g/cm ³)	Acidity (PH)	Content of Lignin Compound (Wt. %)
1.160	10	9.5

2.1.2. 시멘트

및 物性は Table 2 및 3과 같다.

시멘트는 보통 포틀랜드 시멘트로서 그의 化學成分

Table 2. Chemical compositions of portland cement.

SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	SO ₃ (%)	Ig. loss (%)	Sum (%)	F. CeO (%)	Insol. ressd. (%)
22.1	5.2	3.3	63.3	2.2	2.0	0.4	98.5	0.8	0.18

Table 3. Physical properties of portland Cement.

Fineness		Setting time		Soundness	Compressive strength (kg/cm ²)			Tensile strength (kg/cm ²)		
Blaine (cm ² /g)	+88μ (%)	Initial (min.)	Final (hrs.)	(%)	3ds.	7ds.	28ds.	3ds.	7ds.	28ds.
2,830	3.0	244	6:58	0.07	160	216	314	18	23	30

2.1.3. 骨材

서 表面乾燥飽和狀態로 하여 使用하였으며 그의 物理的 性狀 및 粒度分布는 Table 4 및 Fig 1과 같다.

骨材는 市販되고 있는 #57粗骨材(碎石)와 細骨材로

Table 4. Physical properties aggregates

No.	Specific gravity (g/cm ³)	Water absorption (%)	Unit weight (g/cm ³)	100-void (%)	void (%)	Abrasion (%)	Fine modulus (%)
Coarse Agg	2.65	0.95	1.542	57.5	42.5	32.6	6.5
Fine Agg.	2.59	1.30	1.521	58.7	41.3	--	2.6

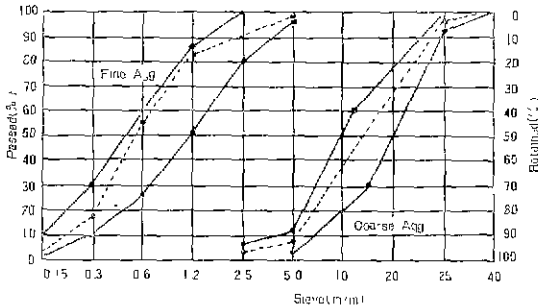


Fig. 1. Graduation curves aggregates.

2.1.4. 混合水

水道 물을 21±3°C로 하여 使用하였다.

2.2. 實驗方法

2.2.1. 材料의 配合

材料의 配合는 一般的인 콘크리트 基本配合比인 시

멘트 324kg/m³, 細骨材 685kg/m³ 및 粗骨材 1,189kg/m³으로 하였으며 材料의 混合은 1 batch의 量이 20%程度되게 하고 實驗室用 54l의 可傾式 mixer를 使用하였으며 材料는 粗骨材~細骨材의 1/2, 시멘트~細骨材의 1/2~量의 順序로 投入後 3分間 混合하였다.

2.2.2. 分散性 試驗

시멘트粒子的 分散性을 관찰하기 爲하여 W/C가 100%되게 높은 시멘트 paste를 調製한 다음 lignin 化合物을 시멘트에 對해 0.03% 加하여 현미鏡으로 관찰하였다.

2.2.3. 流動性 試驗

콘크리트의 workability에 영향을 미치는 因子는 대단히 많으나 가장 重要한 因子는 시멘트, 물, 骨材 및 混合 材料의 量과 性질 및 콘크리트의 稠度 等이다. workability와 밀접한 關係가 있는 consistency를 測定하는 方法에는 여러가지가 있으나 其中에서 slump試驗¹⁸⁾과 flow試驗¹⁹⁾을 하였다.

2.2.4. 壓縮強度

供試體는 直徑 10cm, 높이 20cm 의 크기로 成型하여 標準養生後 壓縮強度 試驗²⁰⁾을 하였다.

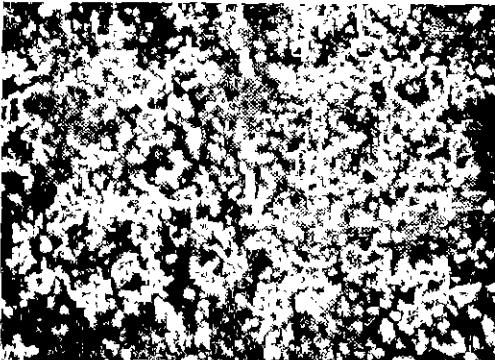
本 供試體는 lignin 化合物의 量을 0, 0.01, 0.02, 0.03 및 0.04%씩 增量 混合하였으며 一次的으로 slump 值를 一定히 維持하였을때의 壓縮強度의 變化를 관찰하기 爲하여 물 量을 조절하여 供試體를 製作하였고 二次的으로는 壓縮強度를 一定히 維持하기 爲하여 시멘트量을 減少시키면서 供試體를 製作하였다.

3. 實驗結果 및 考察

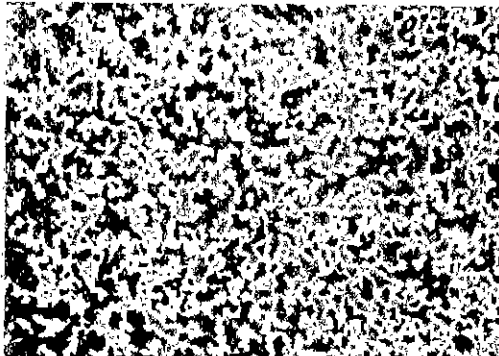
3.1. Lignin 化合物이 分散性에 미치는 영향

시멘트粒子의 分散性에 미치는 lignin 化合物의 影響을 보기 爲하여 W/C 100%로 調製한 묽은 시멘트 Paste를 현미경으로 觀察한 結果는 Fig. 2 (A 및 B)와 같다.

Lignin 化合物을 添加하지 않은 plain의 경우는 시멘트 粒子가 團粒狀으로 뭉쳐 凝集된 狀態로 되어 있는데 反하여 여기에 lignin 化合物을 0.03% 添加한 것은 微粒狀으로 풀코루, 分散되어 있는 것을 쉽게 觀察할 수 있다.



A (Plain)



B (Lignin compound added)

Fig. 2. Micrograph of cement particle dispersion. (×400)

3.2. Lignin 化合物이 流動性에 미치는 影響

3.2.1. slump 試驗

Lignin 化合物 添加에 따른 콘크리트의 slump 變化 및 單位水量 減少의 試驗結果는 Table 5 및 6과 같다. Table 5에서 보는 바와 같이 W/C를 一定하게 維持하고 lignin 化合物을 0.01, 0.02 및 0.03%로 增量함에 따라 slump 值는 33, 76, 105%로 大幅 增加하였다. 卽 lignin 化合物이 콘크리트의 流動性을 크게 增加시켜 주고 있음을 알 수 있다.

Table 5. slump value variation with addition of lignin compound to keep constant W/C.

Amount of lignin compound added (%)	W/C (%)	Amount of water added (kg/m ³)	Slump value (cm)	Slump value increment (%)
0	57	185	7.5	0
0.01	"	"	10.0	+33
0.02	"	"	13.2	+76
0.03	"	"	15.4	+105

同一한 流動性을 維持하기 爲하여 lignin 化合物의 量을 0.01, 0.02, 0.03%로 增加시킴에 따라 單位水量을 減少시켰으며 그 結果는 Table 6에서 보는 바와같이 3, 7, 10%씩 減少시킬 수 있었다. 卽 lignin 化合物 混入量을 增加시킬때 그에 따른 相當量의 單位水量을 줄여드라도 必要한 流動性을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

Table 6. Water quantity variation with addition of lignin compound to keep constant slump value

Amount of lignin compound added (%)	Slump value (cm)	Amount of water required (kg/m ³)	Water decrement (%)
0	7.5	158	0
0.01	7.4	179	-3
0.02	7.3	172	-7
0.03	7.5	167	-10

3.2.2. Flow 試驗

lignin 化合物 添加에 따른 flow 試驗結果는 Table 7과 같다. 單位水量을 一定하게 하고 lignin 化合物을 0.01, 0.02, 0.03%로 增量함에 따라 flow 值가 16, 27, 33%로 커진다. 이 結果 역시 lignin 化合物이 콘크리트 流動性에 크게 影響을 줌을 나타내고 있다.

Table 7. Flow values variation with addition of lignin compound to keep constant W/C.

Amount of lignin compound added (%)	W/C (%)	Amount of water added (kg/m ³)	Flow values (mm)	Flow value increment (%)
0	57	185	392	0
0.01	"	"	455	+16
0.02	"	"	498	+27
0.03	"	"	520	+33

3.3. Lignin 化合物이 壓縮強度에 미치는 영향
Slump 値를 一定하게 維持하도록 물 量과 lignin 化

Table 8. Compressive strength variation with addition of lignin compound to keep constant slump value.

Amount of lignin compound added (%)	Slump value (cm)	Amount of water added (kg/m ³)	Compressive strength					
			7ds		28ds		90ds	
			kg/cm ²	%*	kg/cm ²	%*	kg/cm ²	%*
0	7.5	185	180	100	240	100	390	100
0.01	7.4	179	189	105	245	102	398	102
0.02	7.3	172	196	109	257	107	413	106
0.03	7.5	167	193	107	254	106	413	106
0.04	7.6	162	173	96	235	98	378	97

* Relative strength against plain concrete.

Table 9를 보면 lignin 化合物을 0.01, 0.02, 0.03% 로 增量함에 따라 單位 시멘트 量을 相對的으로 3, 7, 6

化合物의 添加量을 變更시킬때의 壓縮強度의 變化는 Table 8과 같으며 壓縮強度가 一定하게 되도록 單位 시멘트 量을 減少시켰을때의 結果는 Table 9와 같다. Table 8에서 보여 주는 바와 같이 lignin 化合物의 混合量이 0.02% 까지는 強度가 增進되었으나 그 以上에서는 오히려 強度가 下落하였다. 이는 lignin 化合物의 分散作用으로 시멘트 粒子가 分散되어 比表面積이 增大되고 單位水量을 減少시켜 水和를 促進시키는 結果라 볼 수 있으며 過量일 경우에는 靜電氣的인 反撥作用이 强하여 시멘트의 硬化를 오히려 阻害하는데 그 原因이 있는 것으로 生覺된다.

%씩 減少시켜도 同一 強度가 維持되는 것을 보여 주고 있다.

Table 9. Cement decrement with addition of lignin compound to keep constant compressive strength.

Amount of lignin compound added (%)	Slump value (cm)	Amount of water added (kg/m ³)	Amount of cement required (kg/m ³)	Compressive strength (kg/cm ²)		Cement decrement (%)
				7ds	28ds	
0	7.5	185	324	185	250	0
0.01	7.5	179	314	182	252	3
0.02	7.7	172	301	189	254	7
0.03	7.5	162	305	184	249	6

4. 結論

콘크리트의 分散劑로서는 hydroxy carboxylate, lignosulphonate 및 alkyl alcohol sulphonate 등이 이미 開發되어 있으나 國內 소다펄프 工場에서 폐기되고 있는 Na-lignate도 糖分 등 콘크리트의 有害成分을 除去 精製하여 使用하면 그의 分散性이 優秀함을 알았다. 아울러 Na-lignate의 工業的 利用可能性도 檢討하였는데 이들의 結果를 綜合하면 다음과 같다.

(1) Na-lignate를 適量添加하면 團粒狀으로 凝集되어 있던 시멘트 粒子를 微粒狀으로 崩괴루 分散시켜주어, Na-lignate의 分散效果가 優秀함을 알았다.

(2) Na-lignate를 添加함에 따라 콘크리트의 流動性이 比例해서 向上됨을 알았고 Na-lignate의 混入量을 0.01, 0.02, 0.03%로 增加시킬때 따라 slump 値는 1.33, 1.76 및 2.05倍로 增加되었고 flow 値는 1.16, 1.27 및 1.33 倍로 各各 增加되었다.

(3) 콘크리트에 Na-lignate를 0.02% 添加하면 28日

壓縮強度가 6% 向上이 되며 單位시멘트량을 7% 줄여도 同一 水準의 強度가 維持되었으며 Na-lignate 混入량을 0.04%로 增加시키면 流動性은 向上되나 強度는 오히려 2% 下落한다.

그러므로 實際 콘크리트 施工時의 Na-lignate의 最適混入량은 0.02%임을 알았다.

(4) Na-lignate의 添加에 따라 單位水量이 大幅 減少되므로 콘크리트의 強度 增進外에 耐久性, 水密性 등이 向上되고 乾燥收縮이 줄어들 것으로 본다.

參 考 文

1. 日本시멘트協會編, 콘크리트의 基礎理論(朴鍾煥譯), 45~46 (1976).
2. D. A. Abrams, "Design of concrete Mixture," Bull. 1, *Structural Materials Research Lab.*, Lawis Inst. Chicago (1919).
3. 日本시멘트協會編, 콘크리트의 基礎理論(朴鍾煥譯), 43(1976).
4. R. C. Mielenz, "Use of surface active agents in concrete," *Proc. Vth Inter. Symp. Chem. Cement*, IV, 1(1968).
5. M. E. Prior and Adams, "Introduction to Producers' Paper on Water Reducing Admixtures and Set-Retarding Admixtures for concrete," *A. S. T. M. Spec. Tech. Publ.*, No. 266, 170-179(1960).
6. 韓基成, 文定淵, "Lignin 化合物의 Slurry 分散性과 clinker 粉砕性에 미치는 영향", *窯業會誌*, 10. (3), 67(1973).
7. E. M. Ernsberger and W. G. France. *I. E. C.*, 37, 598(1945), *Jour phys. chem.*, 52, 286(1948).
8. E. W. Scripture, *Paper Trade Jour.*, 129(17), 33(1949).
9. L. Hall, *svensk papper stidm.*, 60, 199 (1957).
10. 三川, 紙ハ技術誌 13, 118(1959).
11. 日本シカ社, 分子重 分別した リクニスルホン鹽의 콘크리트 試驗(1968).
12. 荻窪, 室井, 日本化學第21年會講演(1968).
13. 日本シカ社, 混和劑とコン크리트(1971).
14. Eitel, *Physikallische Chemie der Silikate* (1941).
15. 日本材料 科學會編, 콘크리트用化學混和劑, 49, 55(1967).
16. 日本化學會編, 化學概覽(應用編), 980(1973).
17. 小野竹之助, 콘크리트工學(材料編), 275(1952).
18. KS F 2402(포틀랜드 시멘트 콘크리트의 슬럼프 試驗方法).
19. KS F 2410(흐름시험판에 의한 콘크리트의 흐름 시험방법).
20. KS F 2405 (콘크리트의 압축강도 시험방법)