

시멘트에 있어 플라이 애쉬의 사용가능성과 문제점

鄭 聖 均 (譯)

〈雙龍洋灰 에너지企劃研究班 課長〉

1. 서 언

장·단기적으로 시멘트와 콘크리트 산업에 있어서 포줄란 및 수경성 첨가제의 사용과 관련한 문제는 매우 중요한 것이다. 몇 가지의 경우 첨가제 사용문제로 건축 재료 부문에서 공급자와 수요자 사이에 논쟁이 야기되어 왔으며 여기에는 여러가지 요인들이 있다.

1970년대 중반 에너지 위기의 직접적인 영향으로 油價가 급격히 상승됨에 따라 시멘트 제조회사들은 크링카 생산 시설의 효율 증대와 대체연료의 사용을 위한 노력으로 대처하였다. 그 결과 시설투자비에 대한 회수가 가능하였고 변동비의 증가도 억제할 수 있었으나 총경비 증가라는 무거운 부담을 안게 되었다.

에너지 가격의 급등, 금리인상, 전 세계의 불경기와 같은 요인들로 인하여 시멘트와 콘크리트 제조 부문의 생산 능력은 과잉 능력이 되었으며 이전 까지만 해도 낙관적으로 예상되던 선진공업국들의 시멘트 소비량 한계 수준은 거의 미달되었고 시멘트 소비량의 증가율이 높은 개발도상국에서도 급격히 소비량이 감소되었다.

따라서 가격경쟁(독일과 미국의 경우)이 시작되었고 품질문제와 경제적 여건을 고려한 단기 계약과 같이 소비자의 일방적인 경향으로 심한 경쟁상태에 빠지게 되었다.

이와 같은 상황에서 산업 폐기물의 이용은

환경보존의 원칙과 에너지 및 자원 이용의 최적화라는 관점에서 강력히 추진되었다. 산업 폐기물은 건설산업에서 값싸게 이용할 수 있는 가장 바람직한 것으로 위에서 제시한 문제들을 해결하는데 중요한 기여를 하였다.

위에서 언급한 바와 같이 에너지 가격의 급증과 경기 침체의 결과로 종래 사용되어 오던 高爐 슬래그의 이용은 감소되고 대신에 플라이 애쉬(Fly-ash)가 더 많이 이용되었다. 선진 공업국에서는 이 플라이 애쉬를 풍부하게 구할 수 있지만 그렇지 않은 제3세계에서는 주로 천연 포줄란(Pozzolan)에 관심을 기울이고 있다. 환경보존의 관점에서 이와 같은 경향은 확실히 유익한 것으로 평가되어야 하지만 시멘트 산업과 관련하여 다음과 같은 두 가지 관점에서 어려운 점이 있었다.

시멘트 업체는 여러면에서 어려운 상황에 처하게 되었고 투자비 지출로 인한 총경비 부담이 증가된 반면 시멘트 시장은 건설 작업량의 감소와 혼합시멘트 제조 또는 콘크리트 혼합물에 직접 첨가함으로써 크링카의 일부를 대체하기 때문에 축소되었다는 점이다.

또 한 가지는 가격경쟁의 결과로 대부분의 경우 콘크리트의 평균 시멘트 함량이 크게 감소되었다. 그렇지만 콘크리트 제품은 주로 강조되고 있는 단기강도 발현에 있어서 표준 사양을 만족하고 있으며 耐久性에 있

어서도 경제적 상황에 따라 고려되어지고 있다. 그러나 만일 2~3년내에 콘크리트가 내구성 건설 자재로서 문제가 생기게 되면 콘크리트업체뿐 아니라 시멘트 업체에도 불미스러운 상황이 생길 수 있다는 점이다. 그와 같은 상황에서도 시멘트의 특성과 콘크리트의 품질이 너무 떨어지지 않도록 하는 것이 중요하다.

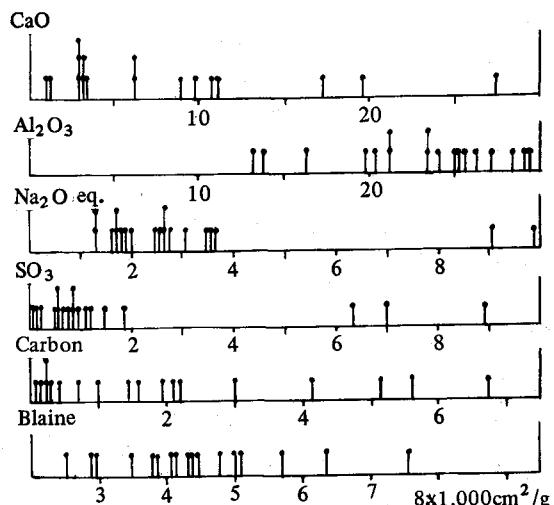
결국 시멘트 제조업자나 콘크리트 업자에게 있어서 품질 문제는 그들의 시장배분에 결정적인 영향을 미치게 될 것이다. 따라서 여기에서는 플라이 애쉬 사용에 따른 품질측면과 적절한 사용 방법의 문제에 중점을 두었으며 순수 포틀랜드 시멘트를 사용할 경우와 첨가제를 사용한 시멘트의 경우를 비교하면서 콘크리트의 기본적인 성능에 대한 플라이 애쉬 사용 효과를 상세히 기술하였다.

2. 플라이 애쉬의 성질

플라이 애쉬는 미분탄을 연소하는 보일러 연소로의 연소 가스를 따라 운반되는 미립자로서 전기 집진기 또는 기계식 집진기에서 얻어진다. 플라이 애쉬는 주로 SiO_2 와 Al_2O_3 함량이 많은 유리질 상태의 물질로 구성되어 있고 이것이 콘크리트에 이용되는 주요한 성질은 크링카가 水和할 때 생성되는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와의 반응성 즉 Pozzolanic properties이며 이것은 콘크리트의 강도 증가에 효과가 있다. 그외에 플라이 애쉬의 성질은 콘크리트 혼합물에 유연성을 주기 때문에 작업성(Workability)에 영향을 미치지 않고 물-시멘트 비율을 감소시킬 수 있는 것이다.

플라이 애쉬의 품질은 爐內에서 연소되는 석탄의 품질과 연소 공정에 따라 영향이 미치게 된다. 따라서 각각 다른 발전소에서 나오는 플라이 애쉬는 그 화학조성, 입도분포, 입자형태 비표면적들이 상당히 다르다.

<그림-1>은 각각 다른 Source로부터 얻어진 플라이 애쉬의 화학조성 및 比表面積值得를 표시하였으며 그 분석 데이터들은 Holderbank Group에서 실시한 시멘트용 첨가제(플라이 애



<그림-1> Chemical composition (%) and specific surface of the fly-ashes

쉬, 고로 슬래그, 천연 포줄란 등)에 관한 광범위한 연구 결과에서 얻어진 것이고 플라이 애쉬 시료는 각기 다른 종류의 석탄을 사용하는 북미, 독일, 프랑스, 오스트리아, 남아프리카, 의 발전소로부터 구한 것이다. <그림-1>에서 보는 바와 같이 플라이 애쉬의 CaO, Al_2O_3 , Na_2O equiv., SO_3 , Carbon의 함량, 比表面積(Blaine)에 관한 데이터들이 상당히 불규칙하게 나타나 있으며 그밖에 다른 성질들도 이와 유사한 차이가 있다. 동일한 발전소에서 나오는 플라이 애쉬라도 동절기와 하절기 또는 Peak 수요기에 따라 다른 운전 조건과 등급이 다른 석탄의 사용으로 다소 차이가 발생할 수 있다.

실제로 Coal에서 얻어지는 플라이 애쉬와 Lignite로부터 얻어지는 플라이 애쉬 사이에는 상당한 차이가 있다. Coal의 플라이 애쉬는 CaO 함량이 낮고 알맞은 Pozzolanic activity를 가지며 球狀의 비율이 높은 반면에 Lignite의 플라이 애쉬는 일반적으로 CaO가 15% 이상 함유되어 있고 Alkali와 Sulfate의 상당량이 포함되어 있다. 이 화학조성의 차이 때문에 Lignite 플라이 애쉬의 activity는 더 높으나 粒子의 형태는 좋지 않다.

Ignition loss에 의해 정량되어지는 플라이 애쉬 중 未燃炭素의 비율은 가장 중요한 플라

이 애쉬 품질 기준의 하나이며 우리의 경험으로는 그 함량이 수십분의 1 %에서부터 10 %까지 변화한다. 그리고 소위 미량 성분이라고 부르는 P_2O_5 (phosphorous)는 2 % 정도로 많이 변화하며 응결 지연과 관련하여 중요한 것이다.

석탄 연소와 관련한 환경보존의 법정규제와 공정기술의 신속한 개발이라는 관점에서 플라이 애쉬의 품질과 균질성을 장래 어떻게 향상 시킬 것인가 하는 것을 예측하기란 어려운 문제이다.

3. 시멘트와 콘크리트의 성능에 미치는 플라이 애쉬의 영향

플라이 애쉬의 화학조성 및 물리성능의 차이에 따라 콘크리트의 성능이 달라진다는 것은 이미 잘 알려져 있다. 이 변동의 정도는 어떤 한 플라이 애쉬가 콘크리트의 어떤 성능에 상당히 좋은 효과를 나타내는 반면에 다른 플라이 애쉬는 동일한 콘크리트 성능에서 역효과를 나타낼 정도로 매우 큰 차이가 있다. 여기에서는 콘크리트의 내구성, 강도발현, 작업성과 관련한 몇 가지 예를 들어 설명코자 한다.

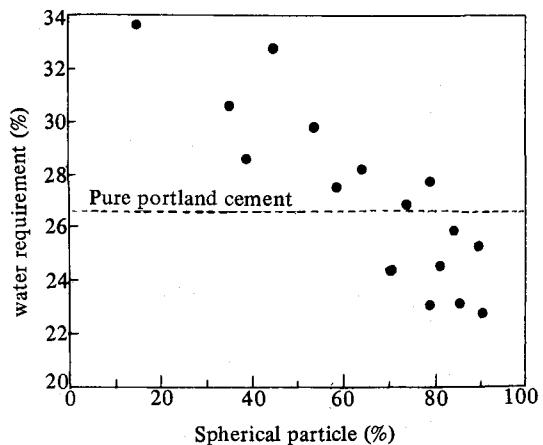
1) 作業性 (Workability)

대부분의 플라이 애쉬는 시멘트 페이스트, 물 탈 그리고 콘크리트의 consistency에 영향을 주며 가장 영향을 크게 미치는 플라이 애쉬 중의 球狀의 비율이다.

이 비율은 표준 시멘트 페이스트와 콘크리트의 물 소요량과 관계가 있으며 <그림-2>에서 시멘트 페이스트에 대한 이와 같은 관계를 보여 주고 있다.

이것은 순수한 포틀랜드 시멘트의 30 %를 플라이 애쉬로 대체한 시멘트 페이스트의 물 소요량이 球狀의 비율에 따라 변화함을 나타내고 있다.

공업적으로 제조된 플라이 애쉬 시멘트에서도 콘크리트의 물 소요량은 <表-1>에서와 같이 분명히 감소되는 것을 알 수 있다.



<그림-2> Influence of spherical particles of fly-ash on the water requirement of standard paste

현재 다소 논쟁의 대상이 되고 있는 콘크리트의 초기 경화에 관하여 공업적으로 제조된 플라이 애쉬 시멘트의 시험 결과 이 성능에 대해 아무런 차이가 없음을 알았으며 콘크리트의 초기응결과 플라이 애쉬 품질 사이에는 아무 관계도 없음을 알았다.

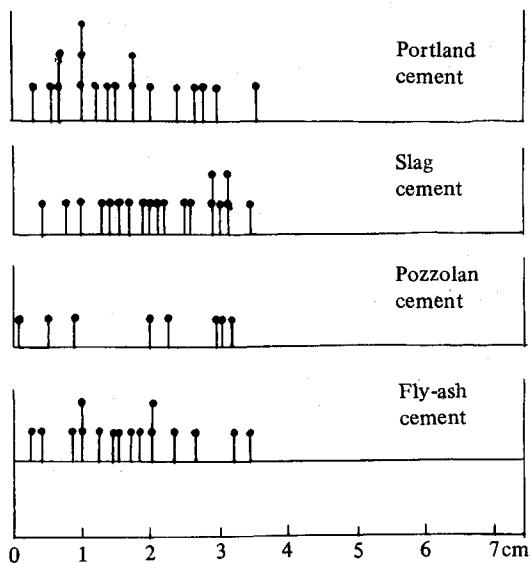
<그림-3>은 초기 응결을 나타내며 여러 가지 시멘트로 만든 콘크리트에 대하여 혼합 직후와 45분 후의 Slump가 감소되는 것을 표시하였다.

2) 強度 發現

크링카의 일부를 플라이 애쉬로 대체하였기

Influence of fly ash or fly ash cement on the water requirement of concrete (Standard concrete, 300 kg binder/m³, slump = 7 - 8 cm)

	Water demand of concretes			
	number of samples	water-cement ratio		
		n	X	min.
30% fly-ash +70% portland cement	18	0.54	0.50	0.59
industrial fly-ash cements	16	0.54	0.53	0.56

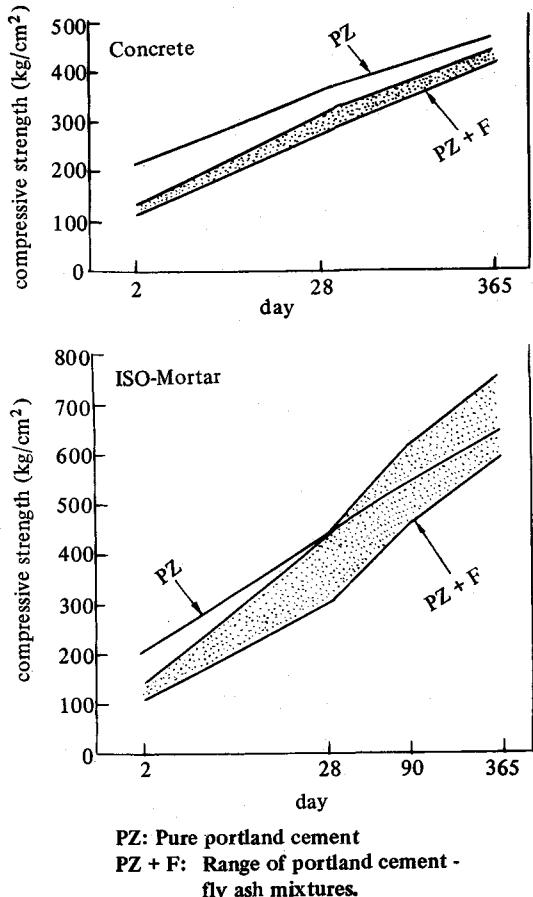


〈그림-3〉 Influence of various types of cement on the slump loss of fresh concrete

때문에 초기강도가 떨어지고 경화 과정도 늦어지나 표준 몰탈 시험과 실제 콘크리트에서의 후기강도는 양호하다. 이와 같이 후기에 발현되는 양호한 강도는 플라이 애쉬의 포줄란 반응(Pozzolanic reaction)에 기인된다. 플라이 애쉬 시멘트의 강도 발현에 관한 좀더 세밀한 시험 결과는 다음과 같다.

ISO 표준 몰탈에서 강도 발현에 대한 플라이 애쉬의 영향은 콘크리트에서 약한 형태가 된다는 것을 분명히 하였다. 〈그림-4〉는 포틀랜드 시멘트 70%와 플라이 애쉬 30%로 제조된 시멘트의 ISO 몰탈과 콘크리트의 강도 발현을 나타내고 있다. 몰탈과 콘크리트의 후기 강도 비교에서 콘크리트와는 반대로 몰탈의 초기 강도가 더 양호하게 나타나고 있음을 알 수 있다.

이것은 확실히 물속에 저장하여 양생한 몰탈 시편이 상대습도 95%의 대기 중에서 저장하여 양생한 콘크리트보다 포줄란 경화 효과가 더 잘 나타나고 있음을 알 수 있으며 포줄란 경화에 있어서 좋은 양생 조건은 순수 포틀랜드 시멘트의 경화반응보다 더 중요하다는 사실은 잘 알려져 있다.

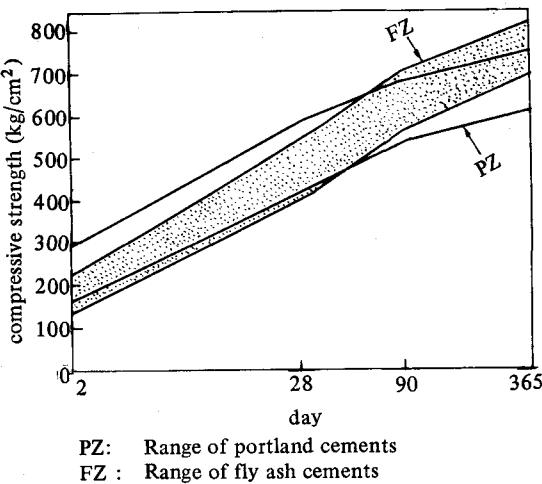


〈그림-4〉 Strength development of portland cement-fly ash mixtures (Portland cement 70% + fly ash 30%)

〈그림-5〉는 공업적으로 제조된 플라이 애쉬 시멘트와 포틀랜드 시멘트의 ISO 몰탈 강도를 비교하였으며 이 두 종류의 시멘트 강도 차이는 아주 근소하다. 이 관찰에 대한 적절한 설명은 플라이 애쉬 시멘트 제조시 플라이 애쉬의 입도조성 향상으로 애쉬의 반응성을 좋게 하는 것이라 할 수 있다.

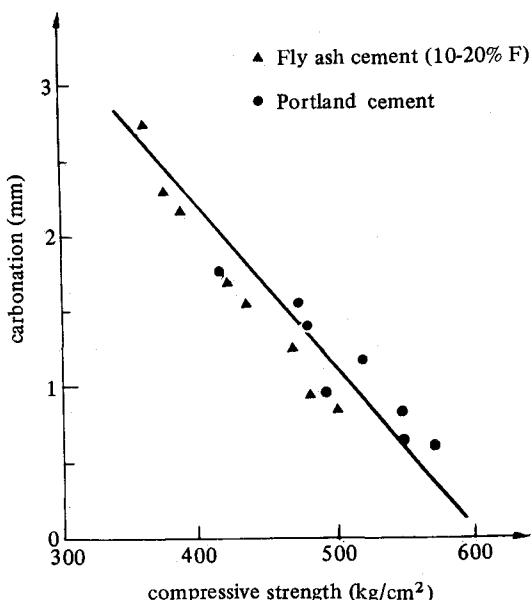
3) 耐久性 (Durability)

플라이 애쉬 사용과 관련하여 콘크리트의 Carbonation(炭酸塩化)과 철근의 부식방지 문제가 불만 사항으로 자주 간주되어진다. 이것은 플라이 애쉬 시멘트로 만든 콘크리트의 밀도와



〈그림-5〉 Strength development of portland cement and fly ashes in ISO-mortar

강도가 포틀랜드 시멘트로 만든 콘크리트보다 낮기 때문이다. 우리의 조사에서 나타난 바와 같이 강도와 콘크리트의 Carbonation 깊이 사이에 상호 관련이 크다. Drilling 한 core 시편의 압축 강도와 5년 동안 공기중에서 저장했던 50mm 두께의 콘크리트 슬라브의 Carbonation 깊이에 대한 관계를 〈그림-6〉에 표



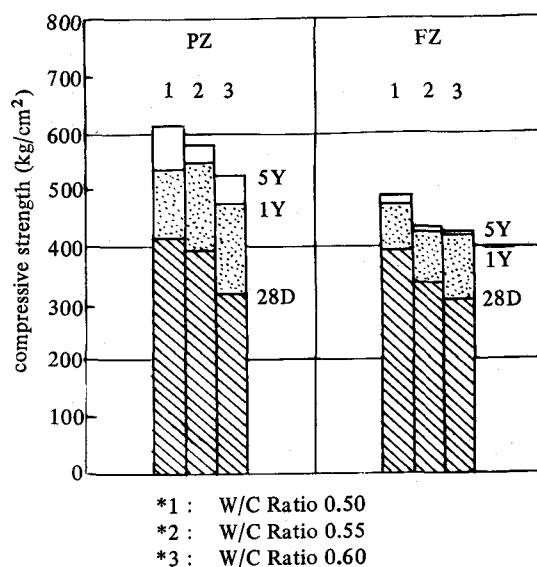
〈그림-6〉 Relationship between strength and depth of carbonation of concretes (Testing age 5 years)

시하였으며 이 같은 결과는 Carbonation 비율이 물-시멘트 비율과 수화율에 관계가 있다는 것을 알 수 있다. 따라서 충분히 높은 시멘트 함량과 낮은 물-시멘트 비율 그리고 콘크리트의 양호한 타설과 양생은 콘크리트에서 철근 부식 방지 효과를 달성하기 위한 주요한 요구 사항들이다. 실제 플라이 애쉬 시멘트의 양생과 건조에 더 많은 주의를 요하는 경우는 넓은 면적을 가진 얇은 벽의 경우이다.

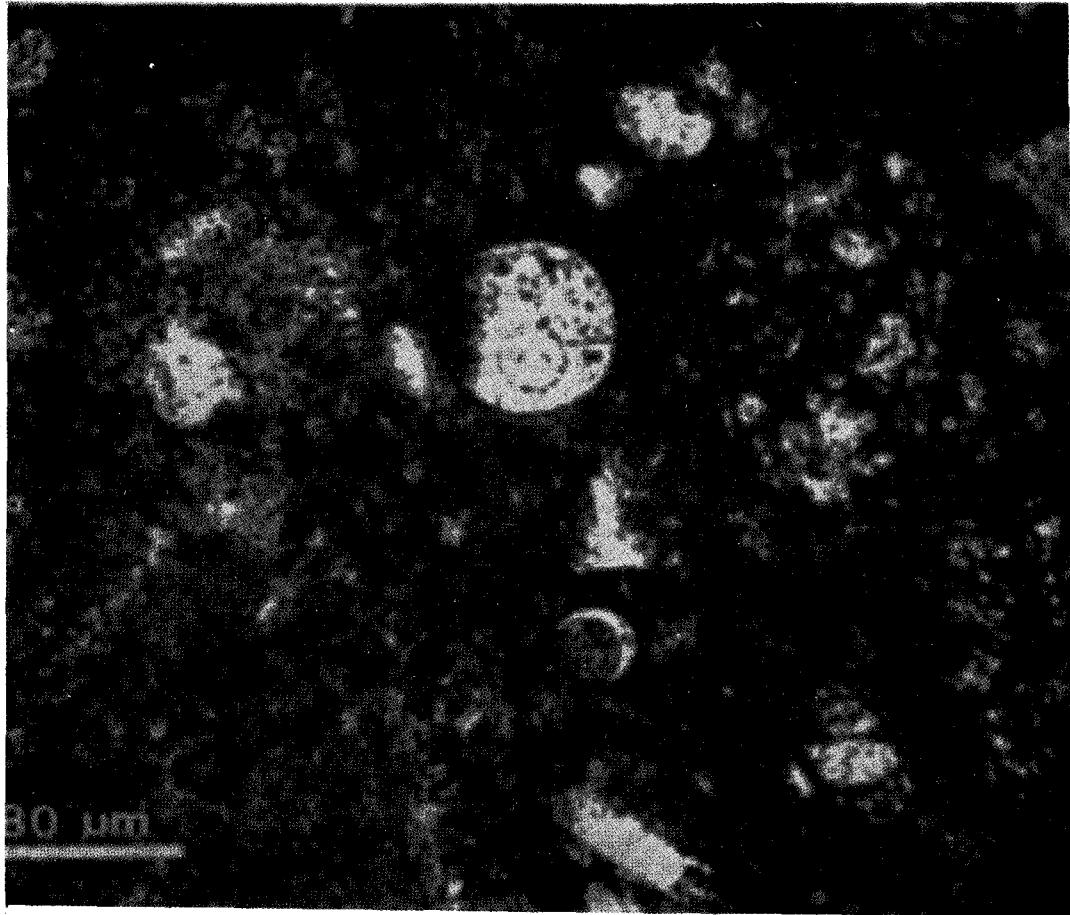
〈그림-7〉에 표시된 Drill core의 강도는 위에서 언급한 콘크리트 슬라브로부터 얻어진 것으로 1년과 5년의 강도는 순수 포틀랜드 시멘트보다 플라이 애쉬 시멘트가 낮다는 것을 보여주고 있다. 그리고 5년된 슬라브의 현미경 관찰결과 플라이 애쉬 입자의 대부분이 미수화되었음이 확인되었다.

그러므로 플라이 애쉬 시멘트를 얇은 콘크리트에 사용할 때에는 주의를 하여 양생할 필요가 있음을 알 수 있으며 실제 어떠한 경우라도 조심스러운 양생은 필수적인 것이다.

지금 우리는 기초공사, 수중구조물, 댐 등과 같은 mass concrete에 플라이 애쉬 시멘트의 사용을 고려하고 있다. 그리고 플라이 애쉬 사



〈그림-7〉 Compressive strength of drill cores from concrete slabs (Testing age 28 days, 1 year and 5 years)



〈그림-8〉 Thin section of 5 years old concrete (Spherical particles=fly ash)

용에 따른 장점과 관련된 자료의 보충을 위하여 콘크리트 내구성의 몇 가지 특수한 면이 고려되어질 것이다.

- 플라이 애쉬는 콘크리트의 耐硫酸性을 증가시킨다. 이와 같은 관계로 Al_2O_3 함량이 낮은 플라이 애쉬는 적합하나 Al_2O_3 함량이 높은 플라이 애쉬는 포틀랜드 시멘트의 내유산성을 저해시킬 수 있다.
- 알카리 끌재반응에 대한 몇 가지 연구 결과 플라이 애쉬에 의해 이와 같은 유해한 영향들이 감소될 가능성을 시사하였다.
- 安定度(Soundness)도 플라이 애쉬를 첨가함으로써 향상될 수 있으며 MgO 함량이 많은 포틀랜드 시멘트로 제조된 콘크리트 시편의 장기간 시험결과 위와 같은 사

실이 밝혀졌다. 예를 들면 7% 이상의 MgO 함량을 가진 시멘트에 플라이 애쉬를 첨가한 결과 강도와 안정도가 향상되었다.

이와 같이 플라이 애쉬가 화합물의 작용을 상당히 감소시킬 수 있다는 것은 잘 알려져 있다.

그리고 Carbon 함량이 높으면 플라이 애쉬를 사용한 콘크리트의 동결 융해 방지와 관련되는 Air Entrainment(공기연행)에 장해 요인이 된다.

4. 플라이 애쉬의 판정

시멘트 제조에 사용하기 위한 플라이 애쉬의 적합성 평가는 플라이 애쉬 성질과 콘크리트 및

시멘트의 성능에 대한 효과 사이에 복잡한 관계가 존재하기 때문에 간단히 이야기할 수가 없다. 플라이 애쉬의 판정을 위해서는 애쉬의 화학적 성분, 특히 잔존 Carbon의 함량, CaO, Al₂O₃, Alkali, SO₃가 필요하며 또한 애쉬의 입도분석(즉 비표면적과 입도분포)과 球狀粒子의 함량 등이 고려된 적합도 Test가 보증되어야 한다. 천연 포줄란을 위해 개발된 Pozzolan Activity 고찰의 화학적 방법은 플라이 애쉬에서는 적합치 않다. 대개 플라이 애쉬 시멘트 강도와 Pozzolan Activity의 특성치 사이에는 아무런 관계가 없다. 플라이 애쉬의 예비 판정을 위해 Keil 방법에 의한 수경성 지수(Hydraulic Index)의 고찰이 중요한 기준으로 임주되고 있지만 상대적인 판정을 위해서는 공업적으로 플라이 애쉬 시멘트를 제조하여 물탈과 콘크리트에서 적합성을 Test 하는 것이다.

5. 결 론

경제적인 이유와 산업 폐기물의 처리라는 관점에서 건축 재료 산업에 플라이 애쉬의 사용은 원칙적으로 환영할 만한 것이지만 이것이 Pozzolanic Additive로서 이용될 때 시멘트 제조자와 콘크리트 생산자 사이에 발생할 가능성은 많은 내부적인 마찰은 피하여야 한다.

다른 전자재들과 관련하여 콘크리트의 안정된 경쟁을 위해 이 두 Group(시멘트 제조자와 콘크리트 생산자)은 플라이 애쉬를 사용했을 때 유지될 수 있는 내구성을 포함하여 이미 잘 알려진 우수한 콘크리트 성능을 만들기 위해 관심을 기울여야 한다.

이를 달성하기 위해 플라이 애쉬와 관련한 품질조건과 애쉬의 사용에 따른 문제점 등이 명확히 규명되어야 하며 적절한 조정으로 억제할 수 있어야 한다.

플라이 애쉬의 품질은 발전소마다 매우 다를 뿐 아니라 동일한 발전소에서 나오는 플라이 애쉬도 연소되는 석탄의 등급과 품질, 운전조건의 변화, 운전부하의 차이 등에 따라 매우 차이가 크다. 시멘트에 비해 플라이 애쉬의 이 같은 높은 변동 때문에 크링카나 시멘트의 일부를 대

체하기 위해서는 플라이 애쉬의 품질과 균일성 같은 적절한 요구조건 적용이 반드시 필요하다. 실제 이와 같은 관계에 있어서 플라이 애쉬 사용에 따른 위험은 콘크리트 제조자보다 시멘트 제조자 측이 훨씬 적다. 시멘트 공장에서는 플라이 애쉬를 포함한 모든 원료들에 대해 품질 측정과 같은 입하검사를 하고 있기 때문이며 연속적인 원료 공급, 분쇄, 혼합공정과 관련하여 이와 같은 사전 조치를 취함으로써 플라이 애쉬의 장단기적인 변화에 대해 효과적으로 대처할 수 있다.

최종적으로 정규 제조과정에서 플라이 애쉬 시멘트의 품질과 균일성이 시험되고 제품의 품질관리가 공장에서 특별히 적용하는 규격과 통상 적용되고 있는 표준규격에 준하여 수행되고 보증된다. 따라서 시멘트 제조자는 여러가지 성분의 적절한 조성으로 시멘트 공급에 전적인 책임을 진다.

적합한 품질의 플라이 애쉬는 콘크리트의 작업성, 열방출 등과 같은 성능에서 좋은 효과를 나타내고 있으나 강도 발현이 늦어지는 점과 경화시간이 오래 걸리는 점 등을 너무 경시하여서는 안되며 이와 같은 것들이 플라이 애쉬 사용에 제약조건이 된다.

슬래그 시멘트나 포줄란 시멘트와 같이 플라이 애쉬 시멘트의 사용도 mass concrete 구조물에서 좋은 효과를 나타내며 상기에서 언급한 문제들은 주로 얇은 벽 구조에서 더 발생하기 쉽다.

Pozzolanic material로서 플라이 애쉬의 성공적 사용과 관련된 주요한 요인은 무엇보다도 조심스런 양생이다.

콘크리트와 시멘트에 플라이 애쉬 사용과 관련한 자료와 실험은 많지만 가장 중요한 내구성과 CaO 함량이 많은 플라이 애쉬의 사용처 또는 유산염과 관련된 문제들에 대해서는 아직도 많은 문제점이 존재하고 있다.

※ 原 文

Possibilities and limits of using fly-ash in cement By H. Braun and J. Gebauer, Holderbank/Switzerland
Z-K-G No. 5/83 (PP. 254~258) ♣