

플라이애쉬를 혼합한 굳지않은 콘크리트에 있어서 有機混和劑의 機能에 관한 研究

A Study on the Function of Organic Admixture in Fly Ash
Substituting Fresh Concrete

文 翰 英*
Moon, Han Young
徐 政 佑**
Seo, Jung Woo

Abstract

From the test results of the adsorption characteristics of AE admixture, it was shown that the adsorption of AE admixture on fly ash was nearly completed in 30 minutes and the higher was ignition loss, the larger the quantity of saturation adsorption. Because most of the ignition loss of the fly ash was due to the unburned carbon, it could be said that the unburned carbon is the main reason of reduction of air content in AE concrete.

On the other hand, in the case of superplasticizer, the amount of saturation adsorption in fly ash was lower than in cement and the same result was obtained in the dispersive effect. But, when using superplasticizer in fly ash substituting concrete, the fluidity in the concrete was not decreased.

要 旨

국산 플라이애쉬 6 종류에 대한 AE제의 吸着特性을 살펴 본 결과 플라이애쉬 입자의 AE제 吸着은 30분 정도에서 거의 완료되었으며 강열감량이 클수록 포화흡착량이 크게 나타났다. 플라이애쉬 강열감량의 대부분은 未燃燒炭素이며 따라서 미연소탄소량이 AE콘크리트 중의 공기량을 감소시키는 요인임을 알았다.

한편, 流動化劑의 경우 플라이애쉬 입자의 포화흡착량은 시멘트보다 적으며 시멘트의 경우보다 分散性도 다소 낮으나 플라이애쉬를 혼합한 콘크리트에 유동화제를 사용할 경우 유동성이 저하되는 현상은 없었다.

* 正會員 · 漢陽大學校 工科大學 教授, 土木工學科

** 正會員 · 漢陽大學校 大學院 博士課程

1. 서 론

우리 나라의 보령, 삼천포, 영월, 삼척 등의 화력발전소에서 발생하는 플라이애쉬의 연간 발생량은 1981년 70만톤 정도에서 1987년 141만톤 정도로 크게 증가되고 있는 추세이며, 국내에서 발생하는 플라이애쉬를 콘크리트용 混和材料로 이용하기 위한 연구^(1,2)나 조사보고서^(3,4) 등이 발표되고 있다. 그러나 플라이애쉬의 품질에 관한 평가자료나 실제구조물에 응용한 실적에 관한 연구보고서 등을 거의 찾아보기 어려운 뿐만 아니라 대부분의 플라이애쉬가 폐기물로 처리되고 있는 실정이다. 이러한 현상은 1978년 서독, 프랑스 및 영국의 플라이애쉬 유효사용량이 각각 56%, 41% 및 38% 정도⁽⁵⁾인 것과 비교해볼 때 자원절약, 産業廢棄物의 有效利用이라는 측면에서 국가적인 손실이 아닐 수 없다.

그런데 플라이애쉬의 품질은 석탄의 연소조건에 따라 변동이 심하며 시멘트에 혼합하여 사용할 경우 콘크리트 품질의 저하현상, 특히 플라이애쉬 입자 중의 미연소탄소가 有機混和劑를 吸着하므로써 AE제의 농도 또는 AE제 사용량

을 달리해야 하는 품질관리상의 어려움이 문제점으로 지적되고 있다⁽⁶⁻¹¹⁾.

본 연구에서는 국산 플라이애쉬 6 종류를 콘크리트에 혼합하여 有機混和劑와 같이 사용할경우 콘크리트의 物性에 미치는 영향을 알아보기 위한 연구로서 플라이애쉬 입자의 有機混和劑 吸着特性 및 굳지않은 콘크리트의 流動性 및 空氣量이 損失에 대하여 실험을 통하여 연구 고찰하였다.

2. 실험 개요

2-1. 사용재료

(1) 시멘트 및 플라이애쉬 : 시멘트는 보통 포틀랜드시멘트이며 플라이애쉬는 국내에서 발생한 것으로 각각의 화학성분 및 물리적 성질은 표 1 및 표 2와 같다.

(2) 유기혼화제 : 공기연행제, 유동화제 2 종류를 사용하였으며 주성분 및 물리적 성질은 표 3과 같다.

(3) 골재 : 한강산 잔골재와 굵은골재의 물리적 성질은 표 4와 같다.

2-2. 실험방법 및 기구

표 1. 시멘트의 화학성분 및 물리적 성질

SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	SO ₃ (%)	Ig. loss (%)	비 중	Blaine's 값 (cm ² /g)
21.8	5.84	3.56	60.62	3.54	2.58	0.95	3.15	3,422

표 2. 플라이애쉬의 화학성분 및 물리적성질

시료 No.	항목	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	Ig. loss (%)	비 중	Blaine's 값 (cm ² /g)
1		67.50	21.97	2.48	0.80	0.58	—	0.09	5.70	2.14	5,341
2		53.60	31.88	7.57	2.80	0.86	0.04	0.33	7.21	2.18	4,195
3		56.40	26.60	5.50	0.02	0.30	—	—	6.25	2.15	4,835
4		54.15	31.54	5.36	3.60	0.86	0.05	0.26	5.40	2.15	4,031
5		58.55	24.10	4.70	1.60	1.44	0.13	3.50	4.19	2.15	4,840
6		66.65	22.78	1.92	1.61	0.87	0.03	0.21	4.98	2.19	5,758

표 3. 유기혼화제의 주성분 및 물리적 성질

혼화제	항목	주 성 분	색	비 중	pH	표준사용량 (C×%)	비 고
RH 716		나프탈렌계 복합물	흑 갈 색	1.17~1.19	8±1	0.9~1.4	유동화제
NP 20		멘라민계 복합물	"	1.12~1.14	8±1	0.4~1.8	"
AE 303A		소듐 옥시에틸렌 페놀 설포네이트	무색투명	1.10~1.12	6±0.5	0.01	AE제

표 4. 골재의 물리적 성질

종류	항목	굵은 골재 최대치수 (mm)	비 중	흡수율 (%)	조립률	유기불순물	단위용적중량 (kg/m³)	실적률 (%)
잔 골 재		—	2.60	0.97	2.28	양 호	1,678	63.8
굵은 골재		25	2.64	0.91	7.24	—	1,744	66.3

(1) 플라이애쉬의 강열감량 시험 : 플라이애쉬를 110±5°C의 건조로에서 24시간 이상 건조시켜 습기를 제거한 후 800±10°C의 전기로에서 항량이 될 때까지 연소시켜 감소된 중량을 원시료의 중량에 대한 백분율로 나타내었다.

(2) 시멘트 및 플라이애쉬의 유기혼화제 흡착 시험 : AE제와 유동화제를 첨가한 소정농도의 용액과 시멘트 및 플라이애쉬 분말을 중량비 1:2 및 1:3 비율의 현탁액으로 하여 최대 90분까지 진동시켰으며 진동 후 시료의 액상부를 채취하여 원심분리기로 10분간 3,600 rpm의 속도로 분리시켜 용액의 상층액을 추출하여 1.0μm 여과지로 여과한 후 회석하여 자외선 흡수 spectrometer를 이용 농도를 측정하고 檢量線으로부터 吸着量을 구하였다. 유기혼화제의 파장을 피크 ±5nm의 범위로 정했을 때 RH 716은 227nm, NP20은 218nm, AE303A는 199nm에서 피크를 나타내었다.

2-3. 콘크리트의 配合

콘크리트의 결합재량은 350 kg/m³, 플라이애쉬 혼합률은 10, 20, 30% 3 단계로 하였으며, AE콘크리트의 공기량은 5±0.5%로 콘크리트의 슬럼프 값은 15±1cm 범위로 정하였다. 다만 유동화 콘크리트의 베이스 콘크리트 슬럼프 값은 2.5±1cm로 하였다. 콘크리트의 경과시간에 따른 공기량 및 슬럼프 시험은 변속장치를 부착한 가경식 믹서에서 25rpm으로 4분간 믹싱한 후 2rpm으로 교반하면서 소정시간에 실시하였다.

3. 실험결과에 대한 고찰

3-1. 플라이애쉬 입자의 AE제 吸着特性

플라이애쉬를 혼합한 AE콘크리트의 경우 플라이애쉬 중의 未燃燒炭素量이 많으면 콘크리트의 소요의 공기량을 확보하기 위한 AE제의 사용량이 많이 요구된다고 한다^(6,7,8,12,13). 그래서 플라이애쉬의 강열감량의 대부분이 미연소탄소

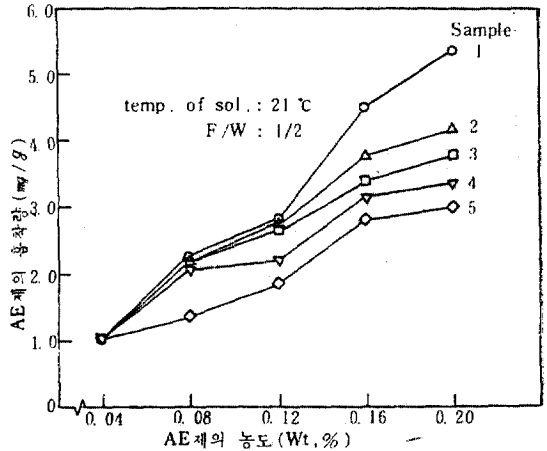


그림 1. 플라이애쉬의 AE제 흡착량과 농도와의 관계에 기인하는 점에 착안하여 강열감량을 측정하고 강열감량이 상이한 플라이애쉬 입자의 AE제 吸着量의 정도를 알아보기 위하여 AE제의 농도와 흡착량의 관계를 정리한 것이 그림 1이다. 이 그림에서 플라이애쉬의 종류에 따라 AE제 흡착량의 기울기가 상이함을 알 수 있으며 플라이애쉬의 강열감량이 큰 경우, 즉 미연소탄소량이 많은 플라이애쉬 입자가 흡착할 수 있는 최대흡착량인 飽和吸着量이 대체로 크게 나타남을 알 수 있다. 그림 2는 AE제의 평균농도 0.12%에서 플라이애쉬 입자의 강열감량과 AE제 흡착량의 관계를 나타낸 것으로 플라이애쉬 입자의 강열감량과 AE제의 흡착량의 사이에는 상관관계가 있음을 알 수 있다. 다만, 플라이애쉬의 강열감량과 흡착량의 사이에 반드시 일정한 비례관계가 성립되지 않는 이유는 강열감량이 동일하더라도 플라이애쉬 중의 活性炭素量이 다르다는 점과 吸着面積과 관계가 있는 粉末度가 상이한 점 등이 원인인 것으로 생각된다. 한편 AE제의 농도 0.1% 용액에서 플라이애쉬 입자의 吸着速度를 알아보기 위하여 120분

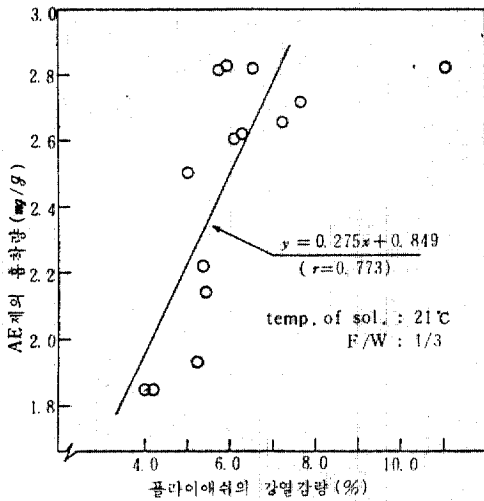


그림 2. 플라이애쉬의 강열감량과 AE제 흡착량과의 관계

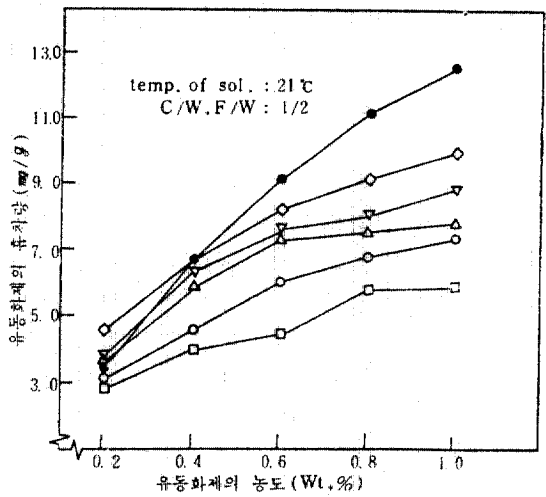


그림 4. 플라이애쉬의 유동화제 흡착량과 농도와의 관계

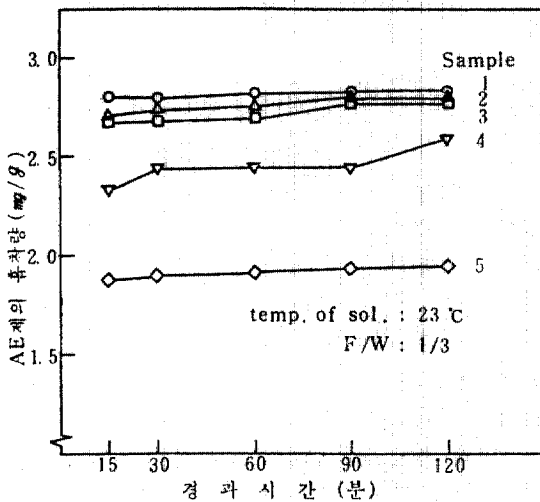


그림 3. 플라이애쉬의 AE제 흡착량과 경과시간과의 관계

간 흡착시켜 경과시간과 AE제의 흡착량과의 관계를 정리한 것이 그림 3이다. 여기서 플라이애쉬 입자의 흡착은 30분 정도에서 대부분 완료되었으며, 플라이애쉬 입자의 AE제 흡착에 따른 현상으로 플라이애쉬를 혼합한 AE콘크리트의 경우, AE제가 플라이애쉬와 접촉하게 되면 30분 정도에서 공기량을 변화 내지는 감소시키는 요인이 됨을 알았다.

3-2. 플라이애쉬 입자의 流動化劑 吸着特性

굳지않은 콘크리트의 시공성 향상 및 품질개선을 목적으로 개발된 유동화제는 감수제와 마찬가지로 일반적으로 분자중의 親水基가 시멘트 粒子 중의 Ca^{++} 이온에 흡착 對電帶를 형성하여 시멘트 입자를 분산시킨다고 한다.⁽¹⁴⁻¹⁸⁾ 플라이애쉬를 시멘트에 혼합한 유동화 콘크리트의 경우 플라이애쉬의 화학성분 중 CaO 함유량이 시멘트보다 훨씬 적기 때문에 유동화제에 의한 플라이애쉬 입자의 分散性은 시멘트에 비해 떨어질 뿐만 아니라 콘크리트의 유동성 면에서도 저하될 것으로 생각된다.

국산 플라이애쉬의 유동화제 吸着特性을 알아보기 위하여 유동화제의 농도를 증가시킨 용액 중의 플라이애쉬가 흡착한 유동화제의 흡착량을 구한 것이 그림 4이다. 이 그림에서 유동화제 농도에 따른 플라이애쉬 입자의 흡착량 기울기가 플라이애쉬 종류에 따라 각각 다르며 시멘트에 비해 포화흡착량이 적어 분산성은 다소 낮은 것으로 나타났다. 플라이애쉬 입자의 유동화제 흡착은 組成礦物中 미연소탄소, 유리질, 흑연상 등에서 주로 이루어지며 mullite, 석영 등 안정된 구조의 조성광물에서는 거의 이루어지지 않으며 특히 미연소탄소의 흡착량이 많고 영향도 매우 크다고 한다⁽¹⁹⁾. 그러나 본 실험결과에서

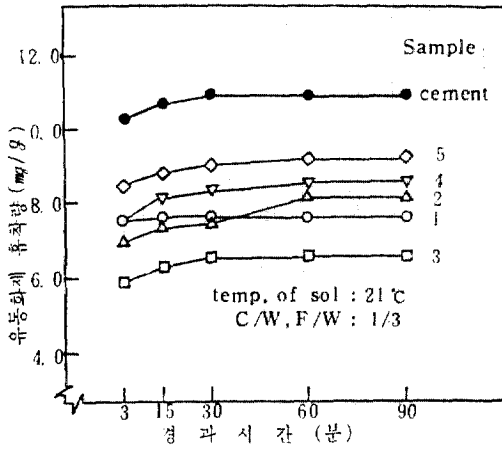


그림 5. 플라이애쉬의 유동화제(RH716) 흡착량과 경과시간과의 관계

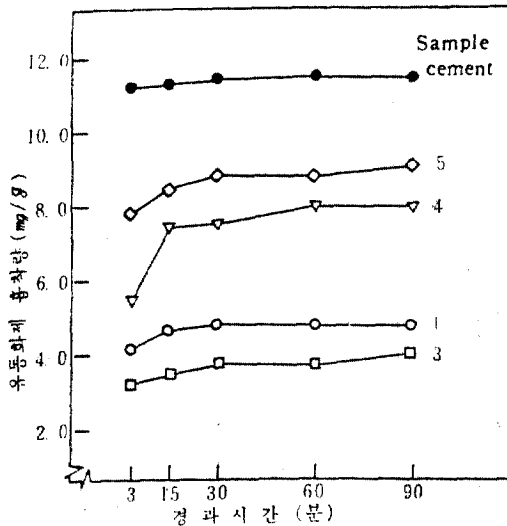


그림 6. 플라이애쉬의 유동화제(NP20) 흡착량과 경과시간과의 관계

는 플라이애쉬의 강열감량과 유동화제 흡착량 사이의 상관성을 회귀분석한 결과 상관성을 찾기 어려웠다. 그래서 플라이애쉬를 혼합한 콘크리트에서 미연소탄소량만으로 유동성을 평가하는 곤란하다고 생각된다.

한편 그림 5 및 그림 6은 플라이애쉬 입자의 유동화제 흡착량을 경과시간에 따라 구한 것을 정리한 것으로서, 플라이애쉬 입자의 유동화제

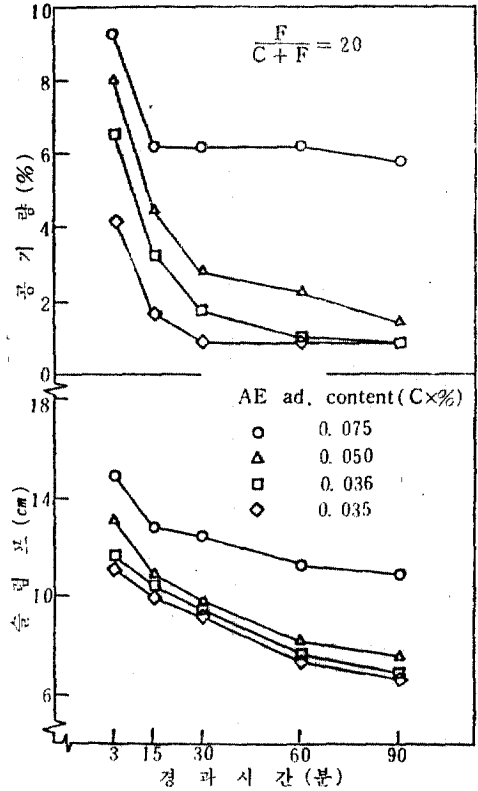


그림 7. 플라이애쉬 혼합 콘크리트의 공기량 및 슬럼프 값과 경과시간과의 관계

흡착은 유동화제의 종류에 관계없이 접촉직후가 가장 활발하게 나타났으며, 60분 정도에서 흡착이 거의 완료됨을 알 수 있었다.

3-3. 플라이애쉬를 혼합한 AE콘크리트의 공기량에 대한 고찰

플라이애쉬를 혼합한 AE콘크리트의 공기량과 슬럼프를 경과시간에 따라 측정할 것이 그림 7이다. 이 그림에서 콘크리트 믹싱 직후에는 AE제에 의한 연행 공기가 많이 존재하지만 AE제의 사용량이 작은 경우 믹싱 후 30분 정도에서 상당량의 연행공기가 플라이애쉬 입자에 흡착되어 소멸됨을 알 수 있다. 그러나 AE제의 사용량이 많은 경우에는 플라이애쉬 입자가 飽和吸着에 도달하는 속도가 빨라 믹싱 후 경과시간 15분 정도에서 포화에 도달하며 그 이후에는 콘크리트 공기량의 변화가 거의 없는 안정상태를

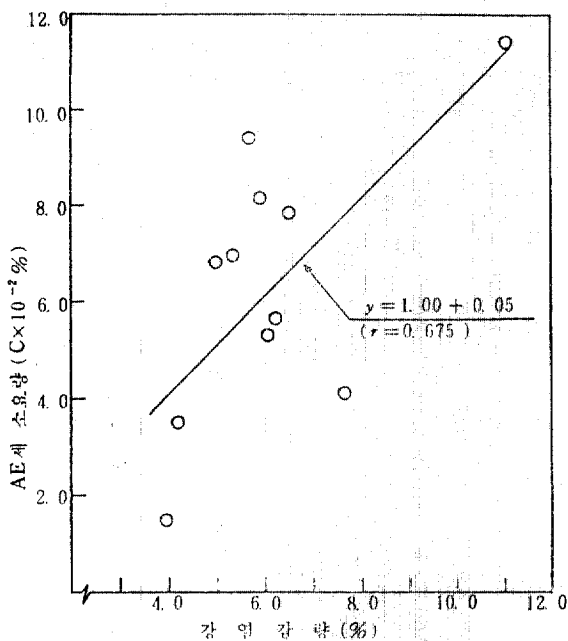


그림 8. 플라이애쉬의 강인감량과 AE콘크리트의 AE제 소요량의 관계

유지하는 것으로 나타났다. 이러한 현상은 콘크리트의 슬럼프 값 측정결과에서도 공기량의 경우와 비슷하게 슬럼프의 손실현상이 약간 작게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이번에는 강인감량이 상이한 플라이애쉬를 혼합한 콘크리트의 믹싱 후 15분에서 공기량 $5 \pm 0.5\%$ 를 확보하기 위하여 필요한 AE제 소요량과 플라이애쉬의 강인감량 및 AE제의 흡착량과의 관계로 각각 정리한 것이 그림 8 및 그림 9이다. 이들 두 그림을 비교해 보면 플라이애쉬 입자의 AE제 흡착량과 플라이애쉬 혼합 콘크리트의 AE제 소요량과의 사이에 좋은 상관성이 있음을 알 수 있다. 이는 플라이애쉬 중의 미연소탄소에 포함된 活性炭素量과 흡착면적과 관계되는 플라이애쉬 입자의 비표면적 등의 차이에 의하여 AE제의 흡착능력이 달라지는 데서 생긴 결과로 생각된다.

3-4. 플라이애쉬를 혼합한 유동화 콘크리트의 流動性에 대한 고찰

플라이애쉬를 혼합한 유동화 콘크리트의 유동성을 알아보기 위하여 유동화제의 사용량을 변

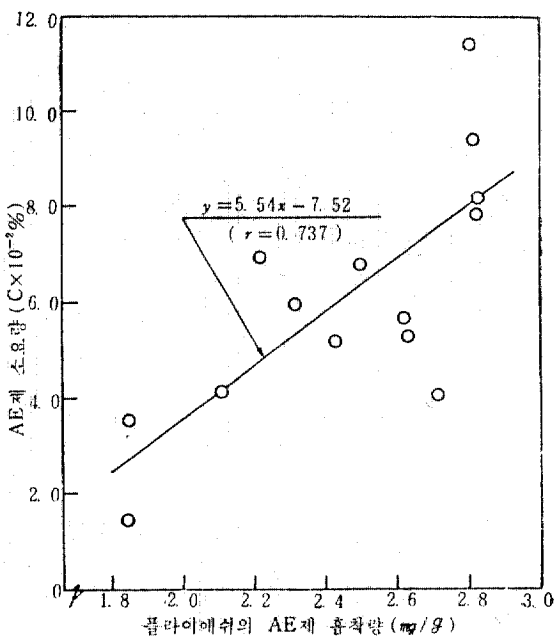


그림 9. 플라이애쉬의 AE제 흡착량과 AE제 소요량의 관계

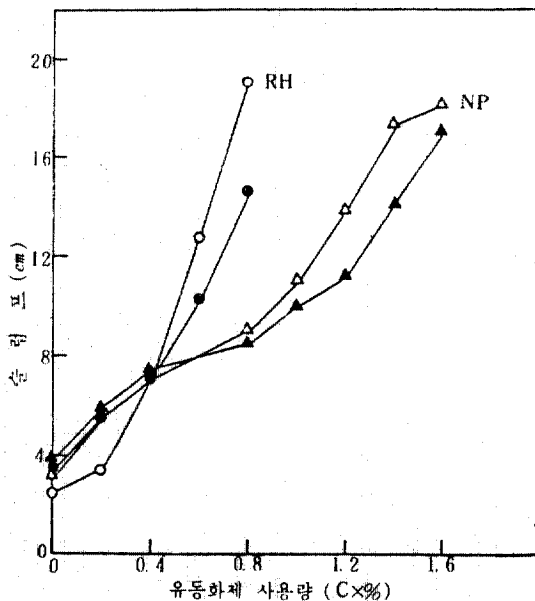


그림 10. 플라이애쉬 혼합 콘크리트의 슬럼프 값과 유동화제 사용량과의 관계

화시켜 콘크리트의 슬럼프 값을 측정하여 정리한 것이 그림 10이다. 이 그림에서 동일한 유동

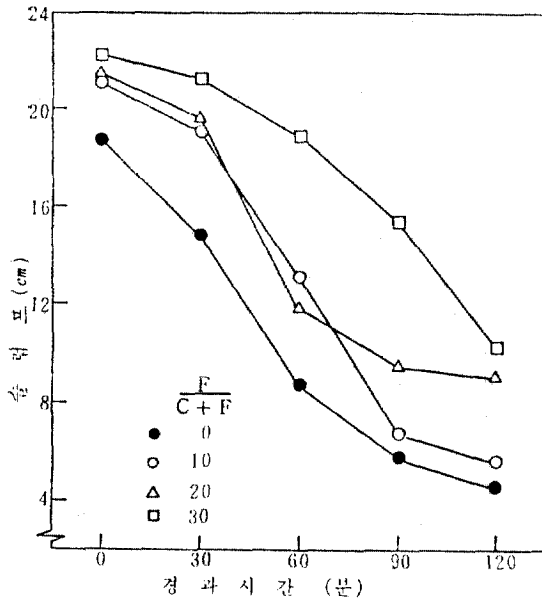


그림 11. 플라이애쉬 혼합 유동화 콘크리트의 경과시간과 슬럼프 값과의 관계

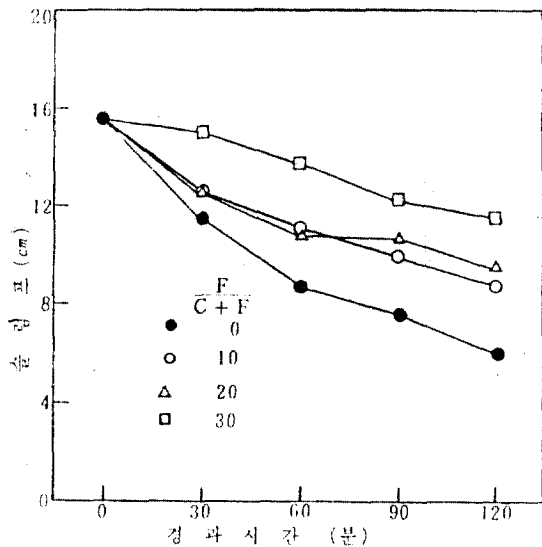


그림 12. 플라이애쉬 혼합 콘크리트의 경과시간과 슬럼프 값과의 관계

화제를 사용한 콘크리트의 슬럼프 값을 비교해보면 플라이애쉬를 혼합한 콘크리트의 슬럼프 값이 시멘트만을 사용한 콘크리트보다 오히려 크게 나타남을 알 수 있다. 이러한 결과는 앞에서

의 유동화제에 의한 플라이애쉬 입자의 分散性이 시멘트의 경우에 비해 떨어져 콘크리트의 유동성도 저하될 것으로 예상했던 결과와는 상반된다고 하겠다. 그러나 플라이애쉬를 혼합한 유동화 콘크리트의 경우, 플라이애쉬 입자의 유동화제 흡착에 의한 분산성은 다소 낮으나 플라이애쉬 입자의 물리적인 성질 즉 입형, 분말도 등이 콘크리트의 유동성 증대에 기여한 원인으로 생각된다. 그래서 이번에는 플라이애쉬의 혼합율을 0, 10, 20, 및 30%로 변화시켜 유동화 콘크리트와 보통 콘크리트의 슬럼프 값을 경과시간에 따라 정리한 것이 각각 그림 11 및 그림 12이다. 그림 11은 동일한 유동화제를 사용한 콘크리트에서 플라이애쉬의 혼합률이 클수록 슬럼프 값이 클 뿐만 아니라 슬럼프 손실이 작은 경향을 나타내었다. 한편 그림 12의 혼화제를 사용하지 않은 묽은반죽 콘크리트의 경과시간과 슬럼프 값과의 사이에도 그림 11의 결과와 유사한, 플라이애쉬 혼합률이 클수록 슬럼프 값이 크며 슬럼프 손실은 오히려 작은 좋은 결과를 나타내었다. 그 주된 원인은 플라이애쉬를 혼합한 유동화 콘크리트에서 플라이애쉬 중의 미연소탄소에 의한 응결지연작용과 플라이애쉬 혼합에 따른 C_3A , C_3S , C_4AF 등 비교적 수화속도가 빠른 시멘트 조성광물의 회석효과로 인한 것으로 생각된다. 이상의 결과를 볼 때 플라이애쉬를 혼합한 AE콘크리트의 경우, 플라이애쉬 중의 미연소탄소가 AE제를 흡착하므로써 공기량이 소멸, 감소되어 공기량 확보를 위해 AE제 사용량을 달리해야 하는 어려움이 있었던 것과는 달리 유동화 콘크리트에서는 플라이애쉬를 혼합하므로써 오히려 유동성을 증대시키며 유동성 손실을 줄이는 데 좋은 성과를 얻을 수 있었다.

4. 결 론

1. 플라이애쉬 입자의 AE제 吸着은 30분 정도에서 대부분이 완료되었으며, 플라이애쉬의 강열감량과 흡착량 사이에 상관성은 있으나 플라이애쉬의 活性炭素量이나 粉末度가 상이할 경우 이들 사이에 일정한 비례관계는 성립되지 않음을 알았다.

2. 플라이애쉬 입자의 유동화제 飽和吸着량은

시멘트 입자의 흡착량보다 작았으며, 유동화제 흡착에 의한 플라이애쉬 입자의 分散性도 떨어짐을 알 수 있었다. 그리고 플라이애쉬의 강열 감량과 유동화제 吸着量 사이에는 AE제의 경우와 달리 상관성을 찾아보기 어려웠다.

3. 플라이애쉬 혼합 AE콘크리트의 공기량은 믹싱 후 30분 정도에서 상당량이 소멸되나 AE제의 사용량이 많아 飽和吸着量을 넘을 경우에는 흡착속도가 빨라져서 믹싱 후 15분 정도에서 콘크리트의 공기량이 거의 변화를 앓는 안정상태를 유지하였다.

4. 플라이애쉬 혼합 유동화 콘크리트의 유동성은 플라이애쉬의 혼합률이 클수록 슬럼프 값이 크게 나타날 뿐만 아니라 플라이애쉬 중의 더 연스탄스에 의한 응결지연작용과 시멘트 조성광물 중 비교적 水和速度가 빠른 C_3A , C_3S , C_4AF 등의 함유비율이 적은 탓으로 유동성 손실도 오히려 작은 경향을 나타내었다.

参 考 文 献

1. 文翰英, 徐政佑, “콘크리트용 混和材로서 국산 플라이애쉬의 품질에 관한 실험적 연구”, 토목학회 논문집 제 7권 제 3호 1987년 9월
2. 文翰英, 徐政佑, 孫亨虎, “플라이애쉬를 혼합한 콘크리트의 耐藥品性에 관한 研究”, 토목학회 논문집 제 8권 제 1호 1988년 3월
3. 産業基地開發公社 試驗研究室, “Fly Ash 콘크리트 研究報告書 1次”, 1984년 12월
4. 産業基地開發公社 試驗研究室, “Fly Ash 콘크리트 研究報告書 2次”, 1985년 12월
5. 須藤 饒一, “ヨーロッパにおけるフライアッシュ使用의 趨勢”, *セメント・コンクリート*, No. 423, May 1982.

6. 内川 浩, “まだ固まらないフライアッシュセメントペースト의 粘彈性とフライアッシュセメント의 水和”, *セメント・コンクリート*, No. 445, Mar. 1984.
7. M. Kokubu, “Fly Ash and Fly Ash Cement,” *Cement Association of Japan*, Tokyo, 1969, Vol. IV-2.
8. E.E. Berry and V.M. Malhotra, “Fly Ash for Use in Concrete—A Critical Review,” *ACI Journal*, Mar.-Apr. 1980.
9. James E. Cook, “Fly Ash in Concrete—Technical Considerations”, *Concrete International*, Sep. 1983.
10. R.O. Lane, “Effects of Fly Ash on Freshly Mixed Concrete”, *Concrete International*, Oct. 1983.
11. Dan Ravina, “Slump Loss of Fly Ash Concrete,” *Concrete International*, Apr. 1984.
12. 長瀬重義 外 3名, “各種フライアッシュ의 品質と 콘크리트의 流動性”, *セメント・コンクリート*, No. 472, June 1986.
13. 内川 浩外 2名, “フライアッシュ의 キャラクターと 各種混和劑의 吸着特性”, *セメント技術年報* 36, 1982.
14. 服部健一外 2名, “普通ポルトランドセメント의 性質と高性能減水劑による分散”, *セメント技術年報* 38, 1984.
15. 服部健一, “特殊減水劑의 物性と高强度發現機構”, *콘크리트工學* Vol. 14, 1976년 3월
16. 安藤哲也外 2名, “高性能減水劑と 콘크리트의 슬럼프抑制”, *セメント・コンクリート* No. 430, Dec. 1982.
17. 大門正機外 2名, “高性能減水劑によるジータ電位의 變化”, *セメント技術年報* 33, 1979.
18. 岡田英三郎, “流動化劑의 化學と流動化機構”, *セメント・コンクリート*, No. 479, Jan. 1987.

(接受: 1988. 3. 23)