

# 제지 애쉬를 사용한 고강도 혼화재 개발에 관한 연구

## Study on the Development of High Strength Admixture using Paper Sludge Ash

이 재 한\*      서 형 남\*\*      김 창 룰\*\*      민 경 소\*\*\*  
Lee, Jae Han   Seo, Hyung Nam   Kim, Chang Ryul   Min, Kyung So

### ABSTRACT

The purpose of this study is to use paper sludge ash as a material in manufacturing high strength admixture. The reactivity of paper sludge ash as itself is low for the crystallized non-reactive  $\text{SiO}_2$ , but when the  $\text{SiO}_2$  was removed, the phase component is mainly composed of glass phase which could react with cement hydrates.

In this study, we manufactured high strength admixture using separated paper sludge ash, and examined the strength of mortar, spun concrete with and without this high strength admixture in steam curing. The strength of spun concrete with high strength admixture including paper sludge ash was more higher than that of spun concrete without admixture. As a result, it was found that paper sludge ash could be used as a pozzolanic material in manufacturing high strength admixture.

### 1. 서론

각종 공사에 사용되는 콘크리트 제품에 대해서는 점차 고강도 및 고내구성을 요구하고 있으며, 그 제조방법도 autoclave 양생방식에서 점차 초기설비투자 및 유지비 면에서 유리한 상압증기양생 방식으로 전환되고 있는 추세이다. 상압증기양생 만으로도 고강도를 발휘하게 하는 고강도 혼화재는 II형 무수석고를 주성분으로 하고 silica fume, fly ash, 고로슬래그 미분말 등의 포졸란 물질을 혼합하여 주로 제조되고 있다. 이러한 물질들은 각각 단가가 비싸고, 품질편차가 크며 별도로 분쇄해야 한다는 등의 단점이 있다.

본 연구에서는 국내뿐만아니라 전세계적으로 커다란 관심이 되고 있는 산업 폐·부산물의 환경문제와 경제적인 측면에서 유리하도록 국내 제지산업에서 발생하는 제지애쉬(paper sludge ash)를 고강도 혼화재의 재료로 이용하고자 하였다. 발생된 제지애쉬 그 자체는 반응성이 떨어지기 때문에 입도분리된 제지애쉬를 사용하여 고강도 혼화재를 제조하고 이를 첨가하여 상압증기양생을 행한 몰탈 및 원심성형한 콘크리트의 특성을 관찰하여 제지애쉬를 고강도 혼화재 제조시의 한 재료로 적용하고자 한 것이다.

\* 한라시멘트(주) 기술연구소 연구원

\*\* 정회원, 한라시멘트(주) 기술연구소 주임연구원

\*\*\* 한라시멘트(주) 기술연구소 연구소장

## 2. 실험 개요

### 2.1 사용재료

본 연구에 이용한 시멘트는 국내 H사의 1종 보통포틀랜드시멘트를, II형 무수석고는 인산부생무수석고를 사용하였다. 제지애쉬는 국내 H제지회사에서 발생하는 신문용지 슬러지 소각회로써 발생과정 상 다량의 미반응성 SiO<sub>2</sub>가 함유되어 있기 때문에 separator를 사용하여 입도분리를해서 정분만을 사용하였다. 그리고 소량의 팽창성 재료를 사용하였다. 몰탈실험에서는 주문진 표준사를 사용하였고 콘크리트 실험할 때의 잔골재는 육사를 굵은골재는 쇄석을 사용하였다. 혼화제는 나프탈렌 술폰산염계의 Mighty-150(일본)을 사용하였다.

표 1. 제지애쉬의 물리특성 및 화학성분

구 분	Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	Specific Gravity (g/cc)	화 학 성 분 (%)								
			L.O.I	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
제지애쉬(A)* <sup>1</sup>	1570	2.54	3.37	51.34	20.37	1.08	17.20	4.65	0.66	0.53	0.27
제지애쉬(B)* <sup>2</sup>	3670	2.77	7.42	34.90	19.50	1.10	32.36	5.38	1.37	0.34	0.38

\*1 : 원래 상태, \*2 : 입도분리 정분

표 2. 포틀랜드시멘트의 물리특성

주도	응결		분말도 (cm <sup>2</sup> /g)	잔사(%)		안정도 (%)	압축강도(kgf/cm <sup>2</sup> )			Flow (mm)
	초결(분)	종결(시간)		44μm	88μm		3일	7일	28일	
26.0	225	6:55	3,450	6.15	1.11	0.2	230	324	400	188

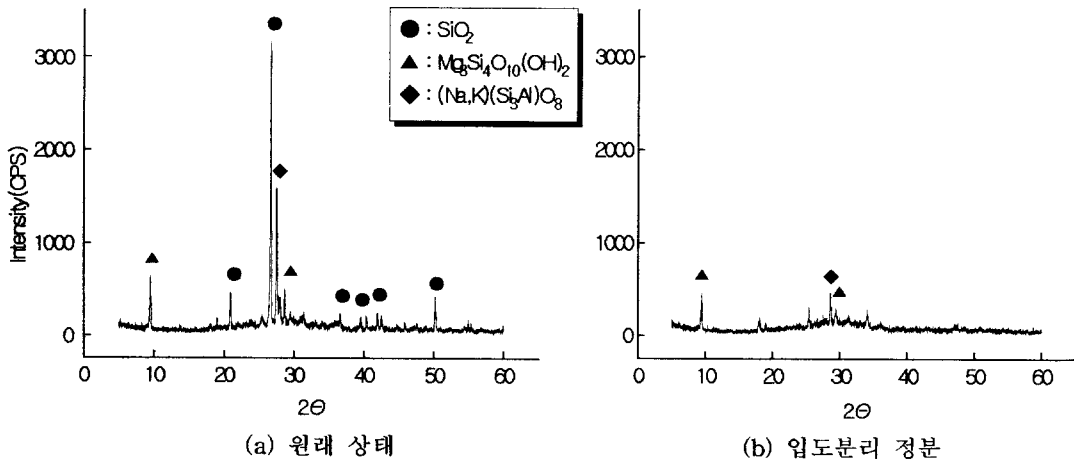


그림 1. 제지 애쉬의 XRD Peak Pattern

표 3. 골재의 특성

구분	종류	최대치수 (mm)	조립율 (F.M)	표면건조 포화비중	흡수율 (%)	단위용적중량 (kg/m <sup>3</sup> )	실적율 (%)
잔골재	육사	-	2.78	2.52	1.24	1,660	67
굵은골재	쇄석	19	7.37	2.74	2.74	1,615	60

2.2 실험방법

표준양생을 할 때 제지애쉬 입도분리 정분이 시멘트내 강도발현 특성에 어떠한 영향을 미치는지 알아보기 위해 입도분리된 제지애쉬를 시멘트에 2, 5, 8 중량% 혼합하였는데, 실험실 조제시멘트에 단 순첨가하는 방법과 클링커에 첨가하여 혼합분쇄하는 두가지 방법으로 시멘트를 조제하였다. 압축강도 및 Flow 시험은 KS L 5105의 실험방법에 준해서 표준양생으로 실험을 하였다.

상압증기 양생시 시멘트에 첨가한 고강도 혼화제는 II형무수석고, 입도분리된 제지애쉬 및 팽창성 재료를 사용하여 표 4와같이 제조하였다.

먼저 몰탈 실험에서는 이것을 시멘트량의 10중량% 첨가하고 W/C = 0.3, 유동화제는 시멘트의 1.0 중량% 혼합하여 몰탈 공시체를 제조하고 상압증기양생을 한후 그 특성을 관찰하였다.

최적의 조성으로 선정된 고강도혼화제 조성물은 보통포틀랜드시멘트 및 A사 제품과 그 물리특성을 비교하였다. 몰탈공시체는 각 재령별로 압축강도, 휨강도 및 길이변화 특성을 각각 KS L 5105, JIS R 5201, KS F 2424에 따라 관찰하였고, 중공형 콘크리트 공시체는  $\phi 200 \times H300$ mm의 원심몰드를 사용하여 원심성형 하였다.

몰탈 및 콘크리트공시체의 상압증기 양생 이력은, 5시간의 전치시간을 갖고, 15℃/hr로 승온하여 80℃에서 4시간 유지한 후 양생기내에서 자연냉각하는 것으로 하였다.

표 4. 몰탈실험용 고강도 혼화제 조성

구분	조성비(%)		
	II형 무수석고	제지애쉬	팽창성 광물
PA-1	80 ~ 90	5 ~ 10	0 ~ 3
PA-2			
PA-3			
PA-4			
PA-5			

표 5. 콘크리트 배합비

Gmax (mm)	Slump (cm)	S/a (%)	W/C (%)	단위량(kg/m <sup>3</sup> )				혼화제	혼화제
				시멘트	물	세골재	굵은골재		
20	5이하	37	25	540	137	615	1133	C×10wt%	C×1.7wt%

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 제지애쉬 첨가량에 따른 시멘트의 물리특성

표준양생을 할 때, 제지애쉬가 시멘트의 강도발현 성장에 미치는 영향을 알아본 결과, 그 첨가량이 증가할수록 전반적으로 강도값은 증가하였다. 특히 단순혼합시에 초기강도는 첨가량 증가에 따라 거의 변화가 없었지만 혼합분쇄 하였을 경우에는 초기부터 압축강도 값이 증가하였다. 그 이유는 혼합분쇄로 시멘트를 제조하였을 경우에는 제지애쉬의 포졸란 반응성뿐만이 아니라 그 형상이 깨지면서 미립화되어 시멘트내의 공극충진 효과도 나타내 시멘트 경화체가 고밀도화 되었기 때문으로 여겨진다. 제지애쉬 8% 첨가시, 단순혼합의 28일강도값이 약 6%정도 상승한것에 비해 혼합분쇄시는 약 15%정도 상승하였다.

표 6. 제지애쉬 첨가량에 따른 시멘트의 물리특성

제지애쉬 첨가량 (%)	혼합				혼합분쇄			
	Flow (mm)	압축강도(kgf/cm <sup>2</sup> )			Flow (mm)	압축강도(kgf/cm <sup>2</sup> )		
		3일	7일	28일		3일	7일	28일
0	148	220	287	334	148	220	287	334
2	155	223	279	324	148	228	294	347
5	150	218	276	334	141	243	301	358
8	147	224	293	353	136	256	321	383

#### 3.2 고강도혼화재 첨가에 따른 몰탈 및 콘크리트의 물리특성

##### 3.2.1 몰탈의 특성

최적의 고강도혼화재 조성을 도출하기 위해 II형무수석고, 제지애쉬 및 팽창성광물의 조성비를 변화시켜 압축강도를 측정된 결과, 제지애쉬 첨가량이 다소 높고 소량의 팽창성 광물을 첨가한 PA-5 조성이 1일 및 28일재령 모두 양호한 압축강도를 나타내었다(그림 2).

PA-5 혼화재 조성을 순수 보통포틀랜드시멘트 및 A사의 혼화재를 첨가했을 때의 압축강도와 비교해본 결과(그림 3), OPC에 비해서는 PA-5 및 A사 제품 모두 1일 및 28일에서 높은 압축강도를 나타내었으며, A사제품에 비해 PA-5조성이 1일에서는 약 10%정도 높은 압축강도 값을 나타내고 이후의 재령에서는 비슷한 값을 나타내고 있다.

휨강도 실험결과는 PA-5조성 및 A사제품 모두 OPC에 비해 높은 값을 나타내고 있다(그림 4).

길이변화 실험결과, OPC가 초기부터 수축을 보이는 반면 PA-5조성 및 A사제품 모두 초기에 팽창성을 보이고 28일 재령의 수축율도 OPC에 비해 상당히 작았다(그림 5).

이와같이 PA-5 조성의 혼합으로 상압증기양생 만으로도 고강도가 발현되는 것은, II형 무수석고의 첨가에 의해 시멘트중의 C<sub>3</sub>A와의 반응이 활성화되어 에트링자이트가 증기양생이 개시되면서 초기에 집중적으로 형성되면서 자유수를 고정시켜 상대적으로 W/C비를 낮추고, 공극을 치밀하게 충전시키며, 또한 C<sub>3</sub>S의 가수분해 향상에 의해 Ca(OH)<sub>2</sub>의 생성이 촉진되고 이 Ca(OH)<sub>2</sub>와 제지애쉬와의 포졸란 반응이 활발해짐으로써 불용성의 C-S-H gel 생성량이 증대되기 때문으로 여겨진다.

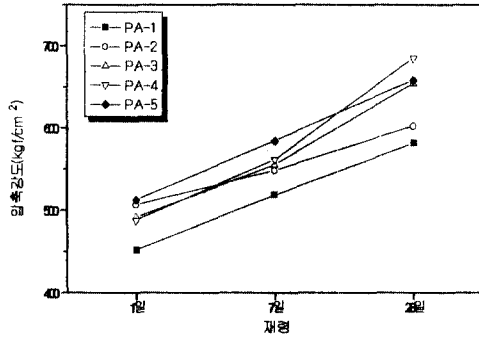


그림 2. 고강도혼화제 조성별 물탈의 압축강도

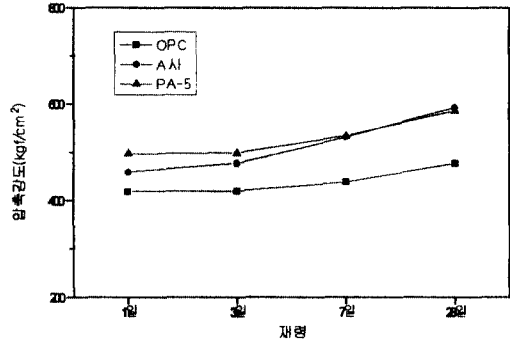


그림 3. OPC, A사, PA-5조성 물탈의 압축강도

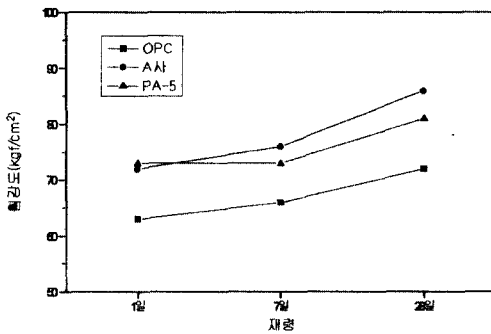


그림 4. OPC, A사, PA-5조성 물탈의 휨강도

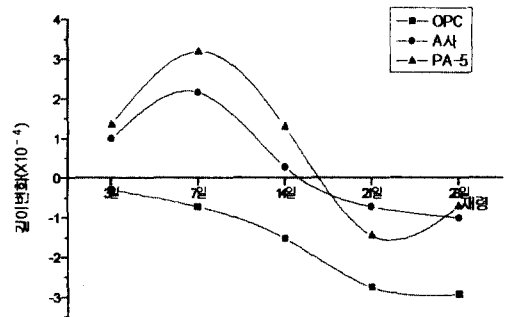


그림 5. OPC, A사, PA-5조성 물탈의 길이변화

### 3.2.2 콘크리트의 압축강도

PA-5 조성, OPC 및 A사제품을 표 5의 배합으로 mixing, 원심성형 및 상압증기양생을 한 후, 압축강도를 측정된 결과는 아래 그림 6.과 같다.

물탈 실험에서와 마찬가지로 A사 제품 및 제지애쉬를 포함한 PA-5 혼화제를 첨가한 콘크리트의 압축강도는 OPC에 비해 1일, 7일, 28일 모두 높은 값을 나타내었다. 특히 당사에서 개발한 PA-5 조성은 A사 제품에 비해 1일에는 약 5%, 28일에는 약 10% 정도 높은 압축강도 값을 나타내고 있다.

위의 결과로 볼 때, 제지애쉬는 시멘트, 콘크리트의 압축강도 특성에 상당히 좋은 영향을 줄 수 있는 재료로 이용가능하며, 입도분리 등의 방법으로 그 반응성을 더욱 향상시키면 상압증기 양생용 고강도 혼화제 제조시의 포졸란 물질로써 충분히 이용가능 할 것으로 보인다.

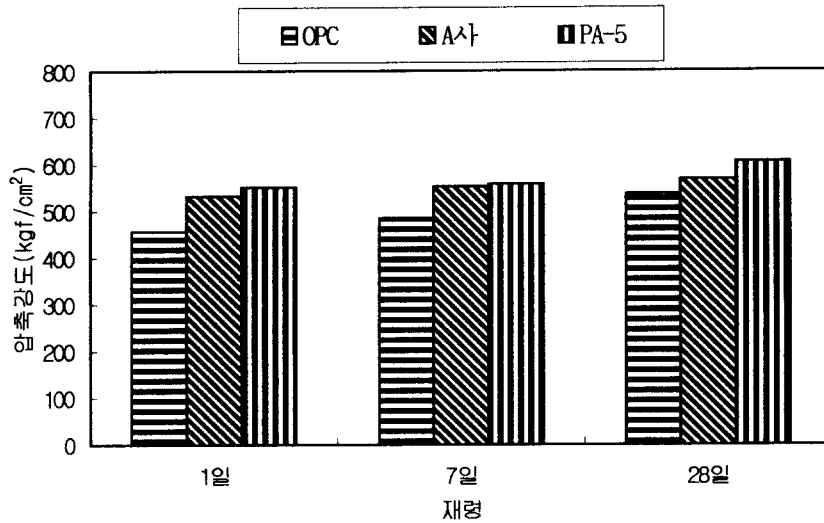


그림 6. OPC, A사, PA-5 조성 콘크리트의 압축강도

#### 4. 결론

제지애쉬를 상압증기양생용 고강도 혼화재 개발에 적용하기위해 행한 실험 결과는 아래와 같다.

- (1) 제지애쉬를 입도분리에 의해 미반응성 SiO<sub>2</sub>를 제거시켜 시멘트에 치환 첨가했을 경우 pozzolan 반응에 의해 시멘트 몰탈의 압축강도 증진에 효과가 있었다.
- (2) 제지애쉬를 사용한 PA-5 조성을 시멘트 몰탈에 적용시켜 상압증기양생을 행한 결과, OPC에 비해 1일 및 28일 모두 약 20% 정도 압축강도가 증진하였고, 휨강도도 OPC에 비해 높은 값을 나타냈으며, 길이변화 수축율도 상당히 양호한 값을 얻었다.
- (3) 원심성형 콘크리트에 적용시켜 상압증기양생을 행한 결과, OPC에 비해 1일 약 20%, 28일 약 15% 정도 압축강도가 증진하였고, 타사제품에 비해서도 전재령 모두 약간씩 높은 압축강도 값을 나타내었다.
- (4) 산업 폐부산물인 제지애쉬를 상압증기양생용 고강도 혼화재의 재료로써 활용하여 고강도 혼화재 제조의 원가를 낮추는 것이 가능하고 또한 환경보전 측면에서도 이익이 될 수 있을 것으로 사료 된다.

#### 참 고 문 헌

1. 三原 敏夫, 小管 壁一, 「エトリンナイト系混和材を用いた 超早強コンクリートの性質」, セメント・コンクリート, No.548, pp.50-56, Oct(1992)
2. 影山 博, 中川 晃次, 「特殊混和材を用いた高強度コンクリート」, 材料, Vol.29, pp.220-225(1979)
3. 양승우, 「PC, PHC파일 전망 및 제조방법」, 건자재, pp.186~190(1995)