

# Fly ash-cement의 입도분포와 시멘트 페이스트의 유동성과의 관계

이승현\* · 배승묵 · 이원준      김홍주

<군산대 재료·화학공학부> <기초소재 기술연구소>

## 1. 서 론

Fly ash는 석탄화력발전소의 미분탄 연소 보일러에서 연소 후 전기집진기에서 포집된 미립자로서 현재 많은 나라에서 산업 부산물로 분류되어 있다. 따라서 환경오염방지 및 산업부산물 재활용이라는 관점에서 fly ash의 이용방안에 대한 연구의 필요성이 증대되고 있다. 시멘트 분야에의 유효 이용방안으로는 시멘트 혼합재료의 이용, fly ash 시멘트에의 이용, 점토질 원료로의 이용 등이 있다. Fly ash는 입자가 구형이고 포졸란 반응성을 가지고 있어서 시멘트와 혼합하여 사용할 때 유동성의 증가, 수화열의 감소, 장기강도의 증진, 내구성의 향상 등에 뛰어난 효과를 가진다.

Fly ash를 첨가하는 것에 의해 시멘트 페이스트의 유동성이 향상된다는 것은 많은 연구자에 의해 보고되었지만,<sup>1)</sup> 같은 화력발전소에서 배출한 fly ash도 입자의 특성, 입도분포, 형상 등이 다르므로 유동성도 변화하게 된다. 그러나 현재 이들 각각의 효과에 대해 명확하게 해석한 연구는 거의 없다.

Fly ash 첨가에 의한 유동성 개선기구에 대해서는 주로 다음과 같이 보고되고 있다. 1) Fly ash의 밀도가 시멘트의 밀도보다 작기 때문에 질량비로 시멘트의 일부를 fly ash로 치환했을 때, 혼합체 중의 페이스트의 용적이 증가한다. 2) 시멘트 입자가 block을 형성하는 것을 fly ash가 방해한다. 3) Fly ash가 시멘트의 수화를 지연한다. 4) fly ash는 구형의 형태를 띄고 있어, 볼 베어링 효과를 나타낸다.

그러나 시멘트에 입도분포가 다른 fly ash가 첨가되면, 분체의 입도분포는 변화하게 되어, 페이스트의 충전율에 영향을 미쳐 입자들에 의해 구속된 물량이 달라지게 되므로 유동성은 변화하게 될 것으로 예상된다.<sup>2-6)</sup>

따라서, 본 연구에서는 fly ash를 첨가한 시멘트 페이스트의 유동성에 미치는 fly ash-cement 계 입도분포의 영향을 조사하였으며, 입도분포의 해석은 Rosin-Rammler equation을 이용하여 검토하였다.

## 2. 시험 방법

### 2.1. Fly ash

실험에 이용한 fly ash는 보일러의 발전부하 및 역청탄의 종류를 변화시킨 다음 전기집진기에 부착된 호파로부터 채취한 fly ash이다. A계열은 보일러의 부하가 600MW일 때 발생한 fly ash이고 A'계열은 A계열과 같은 석탄을 사용했을 때 보일러의 부하가 300MW에서 발생한 fly ash이다. B계열은 A계열과 동일한 부하(600MW)에서 다른 역청탄을 사용했을 때 포집한 fly ash이다. 배기가스의 배출방향으로 전기집진장치는 몇 개의 호파를 가지고 있어, 입구에서 제일 가까운 호파에서 채취한 fly ash를 A-1, A'-1, B-1, 두 번째의 호파에서 채취한 fly ash를 A-2, A'-2, B-2, 출구쪽에 위치한 호파에서 채취한 fly ash를 A-3, A'-3, B-3라 하였다.

## 2.2. Fly ash의 입도분포

입도분포와 평균입경은 레이저 회절식의 입도 분석기를 이용하여 측정하였다. Fly ash 시멘트의 입도분포는 각각의 입도분포의 측정결과로부터 보통 포틀랜드 시멘트에 fly ash를 20 vol%로 혼합한 경우의 입도 분포를 산정 하였다. 산정된 fly ash-cement의 입도분포의 평가를 분쇄 생성물의 입도 분포에 적합한 실험식으로 제안된 Rosin-Rammler의 분포함수를 이용하여 평가 하였다.

## 2.3 겔보기 점도의 측정

보통 포틀랜드 시멘트에 대해서 fly ash의 혼합율을 20vol% 혼합하고 polycarboxylic acid plasticizer를 분체 중량의 2.0wt% 가한후 0.92의 water/powder 체적비로 3분간 혼합하여 시료로 하였다. 이 페이스트를 rotary viscometer를 이용하여 20℃에서 전단응력 0Pa로부터 200Pa사이를 상승 및 하강시켜 200Pa에서의 겔보기점도를 측정하였다. 여기서, 겔보기 점도의 역수를 유동성 값으로 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

<표 1>에 fly ash의 물리·화학적 성질을 나타냈다. 보일러의 부하 및 석탄의 종류에 관계없이 제1단에서 제3단으로 갈수록 fly ash의 Blaine 값은 증가하여 제3단에서는 700m<sup>2</sup>/kg이상의 값을 나타냈다. 보통 포틀랜드 시멘트의 Blaine 값은 356m<sup>2</sup>/kg로 제1단에서 채취한 fly ash보다 약간 큰 값을 나타냈다. Fly ash의 평균입경은 제1단에서는 22.85-28.10μm이었으나 제3단에서는 3.74-5.39μm 범위를 나타내었고, B-3의 평균입경은 3.74μm로, A-3 및 A'-3보다 약간 작은 값을 나타내고 있었다.

보통 포틀랜드 시멘트는 평균입경이 18.81μm로 제1단과 제2단에서 채취한 fly ash의 중간값을 가지고 있다. 미연탄소량은 0.3-1.5wt%, 강열감량은 0.5-2.1wt%의 범위로 전반적으로 낮은 값을 나타내고 있다. T. Kanazu의 보고<sup>7)</sup>에 의하

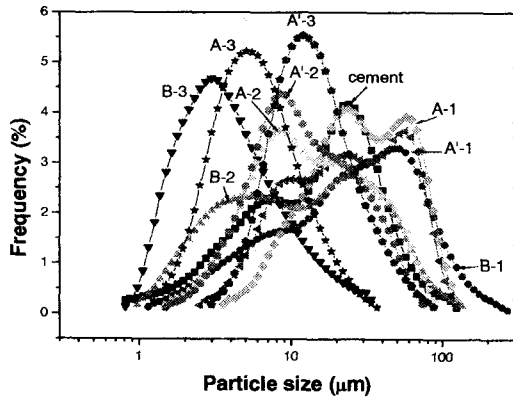
<표 1> Fly ash의 물리·화학적 성질

Fly ash	Blaine value (m <sup>2</sup> /kg)	Mean particle size (μm)	C (wt.%)	Ig.loss
A-1	276	27.33	0.7	1.1
A-2	418	12.47	0.8	1.2
A-3	736	5.39	0.3	1.7
A'-1	358	22.85	1.5	2.1
A'-2	498	11.00	1.3	2.1
A'-3	792	5.38	0.4	1.9
B-1	264	28.10	1.0	1.0
B-2	449	12.46	1.1	1.1
B-3	729	3.74	0.5	0.5

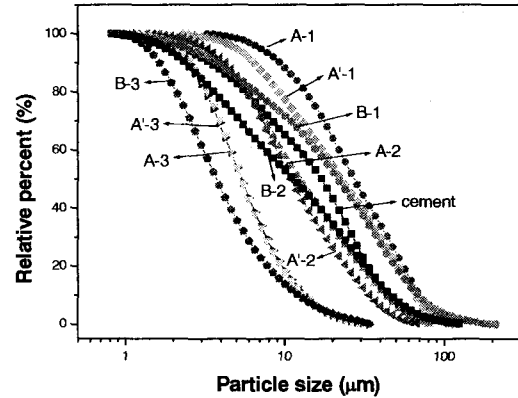
면, 미연탄소량이 0.4-18.0% 범위의 fly ash에 대한 모르터의 flow value를 조사한 결과, 미연탄소량이 증가할 수록 감소하는 경향을 나타내고 있으나, 1.5% 미만일 경우에는 거의 유사한 값을 나타낸다고 보고하였다.

<그림 1>에 빈도분포, <그림 2>에는 누적분포로 fly ash와 시멘트의 입도분포를 나타냈다. 제3단에서 채취한 fly ash는 제1단, 제2단에서 채취한 fly ash와 비교했을 때, 입도분포의 범위는 작아지며, 빈도분포는 정규분포곡선을 나타내고 있다. 보일러 부하 및 석탄의 종류에 따라 약간의 차이는 있지만 동일한 호퍼에서 채취한 fly ash는 입도분포의 형태가 유사한 경향을 나타냈다. 석탄종이 다른 B계는 A계 및 A'계보다 입도분포가 넓어지고 있어, 동일한 화력발전소의 보일러에서도 석탄의 종류에 따라 입도 범위가 달라진다. 시멘트의 입도분포는 제1단과 제2단에서 채취한 fly ash의 중간적인 형태를 나타내고 있다.

본 실험에서 사용한 fly ash의 미연탄소량은 0.3-1.5%로 적은 양이지만, 미연탄소에 의한 혼화제 흡착으로 인하여 유동성이 저하되는 영향을 배제하기 위하여, fly ash의 종류에 관계없이 겔보기 점도가 일정하게 되는 혼화제의 첨가량을 조사하였다. 그 결과 1.4% 이상의 첨가량에



<그림 1> Fly ash와 포틀랜드 시멘트의 빈도 분포



<그림 2> Fly ash와 포틀랜드 시멘트의 누적분포

서는 일정한 겉보기 점도를 나타냈다. 따라서 본 실험에서 plasticizer의 첨가량을 그 보다 약간 많은 1.6%로 하였다.

분체의 입도분포곡선의 형태는 입자가 만들어지는 방법에 의해 여러 가지 패턴을 갖는다. 충분히 제어된 조건 하에서 생성되는 입자는 입도 분포 범위가 좁고 정규 분포를 하는 것이 많으나, 분쇄에 의해 생성된 입자는 넓은 분포를 가지고 다모드형태를 취하는 것이 많다. 따라서 시멘트와 fly ash와 같은 분체의 입도분포는 Rosin-Rammler distribution에 비교적 잘 따름이 인정되어 있으므로,<sup>8,10)</sup> 입도분포 측정결과를 Rosin-Rammler distribution function을 이용하여 평가하였다.

Equation (1)는 Rosin-Rammler distribution function를 나타낸다.

$$R(D_p) = 100 \cdot e^{-bD_p^n} \quad (1)$$

여기서,  $R(D_p)$  : the cumulative percentage oversize(%)

$D_p$  : the particle diameter( $\mu\text{m}$ )

$b$  : a constant related to particle size

$n$  : a constant related to the spread of particle size

Bennet<sup>11)</sup>는 Eq. (1)을 다음과 같이 수정했다.

$R(D_p) = 100e^{-1} \approx 36.8(\%)$ 이 되는 입경을  $De$ 라고 하면, 이 되는 입경을  $De$ 라고 하면,

$$b = (1/De)^n \text{이 되므로}$$

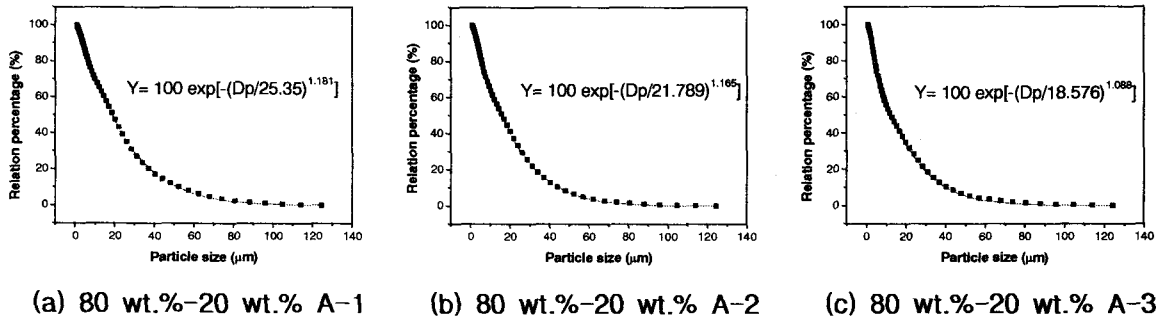
$$R(D_p) = 100e^{-(D_p/De)^n} \quad (2)$$

Eq. (2)의 양변을 2회 대수하면

$$\log \log \left( \frac{100}{R(D_p)} \right) = n \log D_p + C, \quad (3)$$

$$C = n \log De$$

따라서 Eq. (3)은  $\log\{\log(100/R(D_p))\}$ 과  $\log D_p$ 와의 좌표에서 직선관계를 가진다. 여기서  $n$  값은 입도분포의 범위를 나타내는 정수로서  $n$  값이 작을수록 입도분포 범위는 넓어진다. 그러나 Eq. (3)에 의해  $n$ 값을 도출을 결과 <그림 3>에 보듯이 직선 양 끝단에서 양호한 직선관계를 얻을 수 없었으며, 입경의 범위에 따라 구해지는 값도 달라지기 때문에 정확한  $n$ 값을 구하기가 매우 어려웠다. 따라서 본 실험에서는 오차를 적게 하기 위해서 식 Eq.(2)의 형태로 비선형 리스트 스퀘어 피팅을 하였다. 여기서,  $n$ 값과  $De$ 값을 parameter로 하여 독립변수 입경( $D_p$ )에 대해서 적산체상질량을 종속변수로 선택하고, 이론적인 값과 실험적인 값과의 오차 제곱의 합인 카이 제곱( $\chi^2$ )값이 가장 작은 값을 찾을 때까지 반복



<그림 4> Rosin-Rammler model에 의거하여 비선형회귀로 fitting한 결과

적인 피팅을 한 결과와 실측값은 양호하게 일치 하였으며 <그림 4>에 그 결과를 나타냈다.

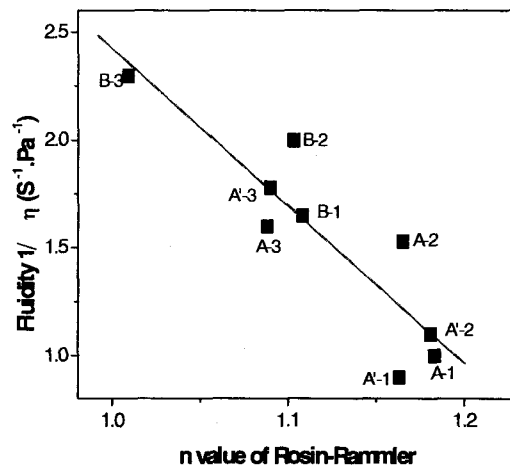
<표 2>에 각종 fly ash를 혼합한 fly ash 시멘트의 Rosin-Rammler distribution function의 n값과 De값을 나타냈다. A, A'계열의 제1단과 제2단의 fly ash를 혼합한 경우는 보통 포틀랜드 시멘트보다 n값이 크게 나타났으며, 제3단의 fly ash를 혼합한 fly ash 시멘트는 작게 나타났다. 이는 제3단에서 채취한 fly ash는 평균입경이 6 μm보다 작고 정규입도분포형태를 띄고 있으므로 보통 포틀랜드 시멘트의 미립분을 보충해주는 역할을 함으로 입도분포의 범위가 넓어졌기 때문이다. B계 fly ash를 혼합한 경우는 전기집진기의 위치에 상관없이 보통 포틀랜드 시멘트보

다 n값이 작게 나타났는데, 이는 A, A'계의 fly ash에 비해 입도분포의 범위가 넓기 때문이라고 생각된다.

<그림 5>는 fly ash-cement system의 n값과 페이스트 유동성과의 관계를 나타냈다. 겉보기 점도는  $\eta = \tau/\dot{\gamma}$  ( $\tau$ =shear stress,  $\dot{\gamma}$ =shear rate)로 표현되고, 임의의 shear stress (본 측정에서는 200Pa)에서 발생한 shear rate의 역수에 대응되기 때문에, 겉보기 점도의 역수 ( $1/\eta$ )를 유동성으로 평가했다. 입자형상 등 다른 요인에 의한 영향도 있으므로 어느 정도의 편차는 있지만 n값이 작을수록, 즉 입도분포가 넓을수록 유동성은 증가하는 경향을 나타냈다.

<표2> Rosin-Rammler model에서 n값과 De값

Fly ash	n value	De value (μm)
Cement	1.152	22.53
A-1	1.181	25.35
A-2	1.185	21.79
A-3	1.088	18.58
A'-1	1.163	24.33
A'-2	1.183	21.12
A'-3	1.090	18.57
B-1	1.108	25.23
B-2	1.103	22.03
B-3	1.009	18.22



<그림 5> Rosin-Rammler model의 n값과 시멘트 페이스트의 유동성과의 관계

#### 4. 결 론

화력발전소에서 보일러의 발전부하 및 석탄의 종류를 변화시킨 다음, 전기집진기에 부착된 호파로부터 채취한 fly ash를 첨가한 시멘트 페이스트의 유동성에 미치는 입도분포의 영향을 검토한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 화력발전소의 전기집진기 후단에서 채취한 fly ash 일수록 분말도는 향상되고 입도분포는 정규분포곡선의 형태를 나타냈으며, 보일러 부하 및 석탄의 종류에 따라 약간의 차이는 있지만 동일한 호파에서 채취한 fly ash는 빈도분포의 형태가 유사한 경향을 나타냈다.
2. Fly ash-시멘트계의 입도분포의 평가함수로 Rosin-Rammler 모델을 선택하여 비선형 회귀분석으로  $n$ 값을 구했으며,  $n$ 값이 작을수록, 즉 입도분포가 커지면 시멘트 페이스트의 유동성이 증가하는 경향을 보였다. 그러나 입자형상 등 다른 요인에 의한 영향도 있으므로 좁은 범위내에서는 어느 정도의 편차는 보여졌다.

#### < 참고 문헌 >

- [1] R.T. Hemming, E.E. Berry, On the glass in coal fly ashes: Recent advances, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 113 (1998) 3-38.
- [2] S.H. Lee, E. Sakai, M. Daimon, W.K. Bang. Characterization of fly ash directly collected from electrostatic precipitator, Cem. Concr. Res. 29 (11) (1999) 1791-1797
- [3] S.H. Lee, E. Sakai, K. Watanabe, T. Yanagizawa, M. Daimon, Properties of classified fly ashes by using electrostatic precipitator and the modification of fly ashes by the removal of carbon, J. Soc. Mat. Sci. Japan 48 (8) (1999) 837-842.
- [4] S. Nagataki, E. Sakai, T. Takeuchi, The fluidity of fly ash-cement paste with superplasticizer, Cem. Concr. Res. 14 (5) (1984) 631-638.
- [5] S. Hosino, Y. Ohba, E. Sakai, M. Daimon, The fluidity of cement paste with various classified lime stones and prepared lime stone, The 49th Annual Meeting of JCA, 1995, pp. 484-489.
- [6] S. Hosino, Y. Ohba, E. Sakai, M. Daimon, Relation between the properties of inorganic powders and the fluidity of cement pastes, JCA Proceedings of Cement & Concrete, No. 50, 1996, pp. 186-191.
- [7] T. Kanazu, K. Ito, M. Takahasi, JIS A 6201 : Fly ash for use in concrete, Electric Power Civil Engineering No. 274 (1998) 50-55.
- [8] P. Rosin, E. Rammler, Regularities in the distribution of cement particles, J. Inst. Fuel. 7 (1933) 29-33.
- [9] K. M. Djamarani, Ian M. Clark, Characterization of particle size based on fine and coarse fractions, Powder Technology 93 (1997) 101-108.
- [10] F.T. Olorunsogo, Particle size distribution of GGBS and blending characteristics of slag cement mortars, Cem. Concr. Res. 28 (6) (1998) 907-919.
- [11] S. Grzeszczyk, G. Lipowski, Effect of content and particle size distribution of high calcium fly ash on the rheological properties of cement pastes, Cem. Concr. Res. 27 (6) (1997) 907-916.