pISSN 1598-2033
eISSN 2233-5706

J. Korea Inst. Build. Constr. Vol. 17, No. 2 : 183-189 / Apr, 2017
https://doi.org/10.5345/JKIBC.2017.17.2.183

www.jkibc.org

플라이애시 품질이 시멘트 페이스트 레올로지 특성에 미치는 영향

Influence of Fly Ash Quality on Rheological Properties of Cement Paste

백 병 훈[1]　　한 동 엽[2*]

Baek, Byung-Hoon[1]　　Han, Dongyeop[2*]

Department of Architectural Engineering, Semyung University, Jecheon, 27136, Korea [1]

Department of Architectural Engineering, Engineering Research Institute, Gyeongsang National University, Jinju, 52828, Korea [2]

Abstract

The aim of the research is to provide rheological properties of cement paste with various qualities of coal ash including fly ash, raw ash, and reject ash. Generally, fly ash is the well known supplementrary cementitious materials for concrete and is used to improve various properties. Although fly ash is obtained as a byproduct of fire powder plant, still reject ash is wasted from raw ash. In this research, thus, to provide a fundamental information on using not only fly ash but also raw ash or reject ash for cementitious materials, a rheological properties of cement paste was studied with three different coal ash. This research was conducted from particle conditions of three different coal ashes to rheological properties in cement paste phase. According to the expeirment, reject ash was consisted with large and coagulated particles although fly ash was consisted with a small and spherical shaped particles. based on the particle conditions of various coal ashes, rheological behaviors were tested, and it was shown as the coal ashes improved the fluidity of cement paste. Specifically, depending on the particle distributions of cement paste, it is considered that the viscosity of paste can be controlled.

Keywords : coal ash, fly ash, raw ash, reject ash, cement paste, rheology

1. 서　론

플라이애시는 화력발전소에서 발생되는 산업부산물이며 석탄보일러에서 발생하는 재를 포집하는 것이기 때문에 포집되는 모든 석탄재를 플라이애시로서 사용하지 못하고 일련의 정제과정을 거쳐야 한다. 정제과정을 통해 시멘트 혼화재료로서 사용이 가능한 플라이애시와 리젝트 애시로 구분되며 리젝트 애시의 경우는 폐기된다. 즉, 화력발전소에서 발생되는 석탄재는 정제과정을 거치지 않은 비정제 석탄재(원분), 플라이애시, 그리고 리젝트 애시의 세 가지 종류의 석탄재로 구분이 가능하다.

이전의 여러 연구에서는 플라이애시를 보다 경제적으로 활용하고 리젝트 애시와 같은 버려지는 석탄재를 활용하기 위해 정제과정을 거치지 않은 원분을 활용하는 연구 및 리젝트 애시를 활용하는 연구[1]들이 진행되었다. 이러한 연구들은 콘크리트상태의 물성 규명 및 제품 생산에 관한 연구들로서 입자에 대한 기초적인 접근 및 그와 관련한 레올로지적 분석은 아직 충분한 연구가 진행되어 있지 않다.

이에 본 연구에서는 세 가지 다른 품질의 석탄재에 대해 시멘트 페이스트에 치환하였을 경우 굳지 않은 상태의 특성에 어떠한 영향을 미치는지에 대해 기초적인 자료를 제공하고자 하며 이러한 결과를 통해 추후 다양한 석탄재가 콘크리트 재료로 다양하고 안전하게 사용되는 데에 기여하고자 한다. 특히, 세 가지 종류의 석탄재에 대해서 입자특성에 대한 조사 및 시멘트 페이스트 상태에서의 이러한 석탄재들을 단

Received : March 8, 2017
Revision received : March 16, 2017
Accepted : March 17, 2017
* Corresponding author : Han, Dongyeop
[Tel: 82-55-772-1758, E-mail: donald.dyhan@gnu.ac.kr]
ⓒ2017 The Korea Institute of Building Construction, All rights reserved.

독, 혹은 복합하여 사용하였을 경우의 레올로지 거동을 측정하여 각각의 석탄재가 레올로지 거동에 미치는 영향을 분석하였다.

2. 실험계획

2.1 실험계획 및 방법

본 연구에서는 세 가지 다른 품질의 석탄재를 단독 혹은 혼합하여 포함한 시멘트 페이스트의 레올로지 거동을 확인하고 비교 분석하는 것을 연구의 목적으로 하였다. 이를 달성하기 위한 실험계획은 다음의 Table 1과 같다. 즉, 각각의 석탄재의 입자 및 분말특성을 분석한 하고 각각의 석탄재를 사용한 시멘트 페이스트는 물결합재비 0.3, 0.4, 0.5의 세 가지 물결합재비의 배합을 준비하였다. 특히, 물결합재비 0.4 배합에 대해서는 고성능 감수제를 사용한 경우와 그렇지 않은 경우의 두 가지 다른 배합을 준비하였다. 또한, 석탄재 치환양은 시멘트 질량에 대해 10, 20, 30%로 하였다. AE제는 배합에 따라 적정량을 첨가한 후 공기량을 측정하여 공기량이 적절한 범위인 4~6% 범위에 들어오도록 AE제 양을 변화시켜 배합을 수정하였고, 그 이후 석탄재를 치환하여 공기량 변화를 관찰하였다.

측정 시험으로는 입자 시험을 위해 입도분석 및 입자형상에 대한 분석을 실시하였다. 입도분석은 Cilas사의 1090LD Shape analyzer를 사용하여 정분 및 리젝트 애시의 입도를 분석하였다. 원분의 입도를 분석하지 않은 것은 원분이 정분과 리젝트 애시를 포함하는 시료이기 때문에 특별히 분석하지 않았다. 입자형상에 대한 분석은 SEM을 이용하여 분석하였는데, JEOL사의 JSM-6380 LV 모델을 활용하여 입자형태를 관찰하는 것으로 하였다.

시멘트 페이스트 상태에서는 기본적인 유동성을 측정할 수 있는 플로우 시험을 실시하였는데, 유동성이 좋은 시멘트 배합을 기준으로 하였기 때문에 KS L 5111의 방법에 사용되는 콘을 사용하여 플로우테이블을 사용하지 않고 플로우를 측정하였다. 공기량 측정은 배합양이 많지 않았기 때문에 공기량 측정기를 사용하지 않고 질량법을 이용하여 측정하였다. 레올로지 시험은 빙험모델에 의거한 플로우 커브를 측정하였다. 레올로지 측정을 위한 레오미터는 Thermo scientific사의 iQ Rheometer를 사용하였다. 측정을 위해서 베인을 사용하여 전단변형율을 $5s^{-1}$에서 $25s^{-1}$까지 계단식으로 5단계에 걸쳐 올렸다가 5단계에 걸쳐 내리는 방식으로 측정하였으며 각 단계는 시멘트 페이스트가 안정화 될 수 있는 시간인 15초간 지속하였다. 이렇게 얻어진 데이터에 대하여 최초 전단변형율이 증가하는 구간이 아닌 감소하는 구간에 대해 각 단계의 전단응력의 평균값을 구하여 전단변형율과 전단응력과의 관계를 직선의 추세선을 그어 빙험모델에 적용하여 점성과 항복치를 계산하였다.

Table 1. Experimental plan

W/B		0.30, 0.40, 0.50
SCMs*	Powders	Raw ash, Refined ash (Fly ash), Reject ash, Raw + Refined ash, Raw + Reject ash
	Content (%)	10, 20, 30
Chemical admixture	SP*	0.4% (for w/b 0.30 paste) 0.2% (for w/b 0.40 paste)
	AE*	vary**
Tests		Powder conditions analysis Air content Flow table (w/o dropping) Flow curve (viscosity, yield stress)

*SCMs: Supplementary Cementitious Materials, SP: Superplasticizer, AE: Air Entrainer

**AE dosage was changed depending on mixture, and changed air contents depending on coal ash kinds and contents.

Table 2. Physical properties of cement

Density (g/cm^3)	Blaine (cm^2/g)	Setting time (min.)		Compressive strength(MPa)		
		Initial	Final	3 D	7 D	28 D
3.15	3 390	230	345	24.8	39.3	56.9

2.2 사용재료

본 연구에 사용된 재료는 국내에서 보편적으로 사용하는 재료를 이용하였다. 먼저, 시멘트는 보통포틀랜드 시멘트를 사용하였으며 그 물리적 성질은 Table 2와 같다. 시멘트에 치환하기 위한 석탄재는 3항에서 분석한 바와 같다. 이외에 사용한 고성능 감수제는 폴리칼복실계 고성능 감수제였으며 AE제는 일반적인 제품을 사용하였다. 시멘트 배합은 KS L 5109에 의거하여 배합하였으며 배합량은 1리터를 배합하여 시험을 실시하였다.

3. 실험결과 및 분석

3.1 석탄재 입자분석 및 분말특성

먼저 입도분포결과를 사용한 시멘트와 함께 Figure 1에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 시멘트의 경우 분말의

분포가 가장 좁게 나타났다. 반면, 원분, 정분과 리젝트 애시의 경우는 그 범위가 다소 넓은데, 이는 산업부산물이기 때문인 것으로 판단된다. 특히, 정분과 리젝트 애시는 입자의 크기에서 확연히 구분이 된다. 정분의 경우는 1 마이크론에서 대략 30 마이크론 사이의 입자들로 구성되어 있고, 리젝트 애시의 경우는 1 마이크론에서 53 마이크론 사이의 입자들로 구성되어 있다. 다만, 정분의 경우는 1 마이크론에서 30 마이크론까지 균일하게 분포되고 있음을 볼 수 있어 입자상으로도 작은 입자들로 구성됨을 알 수 있었다. 여기에 추가적으로 채움밀도 (packing density)와 비표면적 (specific surface area)을 계산해 보면, 다음의 Table 3과 같이 정리할 수 있는데, 의외로 리젝트 애시의 경우 채움밀도가 가장 크고 비표면적의 경우에도 가장 넓은 것으로 나타났다. 즉, 정분의 경우 입자가 작은 입자들 위주로 구성되어 있는 반면, 리젝트 애시의 경우는 크고 작은 입자들이 고르게 분포하고 있음을 알 수 있었다. 이는 기존에 알려진 바의 정제과정에서 크기가 큰 입자들을 리젝트 애시로 제거하는 바와 다르게 리젝트 애시에도 작은 입자들이 포함되어 있어 최근의 플라이애시 정제과정이 다소 미흡하거나 불량하다는 추측을 하게 한다. 하지만, 이러한 부분은 본 연구의 범위를 벗어나므로 거론하지 않는다.

다음으로 입자의 형태는 Figure 2에서 보는 바와 같다. 즉, 시멘트 입자와 비교하여 석탄재의 경우 구형의 입자들이 대부분을 구성하고 있고, 특히 정분의 경우는 리젝트 애시와 비교하여 구형의 입자들로 이루어져 있음을 알 수 있었다. 리젝트 애시는 약간의 구형입자도 포함을 하고는 있지만, 대체적으로 덩어리지고 다공질성으로 보이는 입자들을 포함하고 있었다. 이를 토대로 정분의 경우 콘크리트의 유동성에 기여할 수 있는 구형의 입자가 대다수인 반면, 리젝트 애시는 다공성으로 인해 공기량이 크게 측정될 우려가 있다고 판단된다.

입자 특성분석과 더불어 석탄재의 분말상태에서의 특성을 분석하였다. 이 분석에서는 미연탄분량을 추정하기 위한 강열감량과 분말상태에서 밀도와 분말도를 측정하였고 그 결과를 Table 4에 나타내었다.

먼저, 강열감량의 경우는 정분이 1.33%로 리젝트 애시의 6.30% 보다 약 5배 정도 낮은 것으로 나타났다. 이는 정분이 정제과정을 통해 미연탄분을 많이 제거한 것으로 보여지고, 반대로 리젝트 애시의 경우는 정분보다 많은 양의 미연탄분을 포함하고 있다고 볼 수 있다.

다음으로 정분의 비중은 리젝트 애시와 비교하여 다소 높은 값을 나타내고 있다. 반면, 분말도는 정분이 다소 높은 값을 나타내고 있는데, 기 거론한 바와 같이 정분이 보다 작은 입자로 구성되어 있으며 리젝트 애시의 경우 다공질성의 큰 입자로 구성되어 있음을 나타내는 것으로 판단된다.

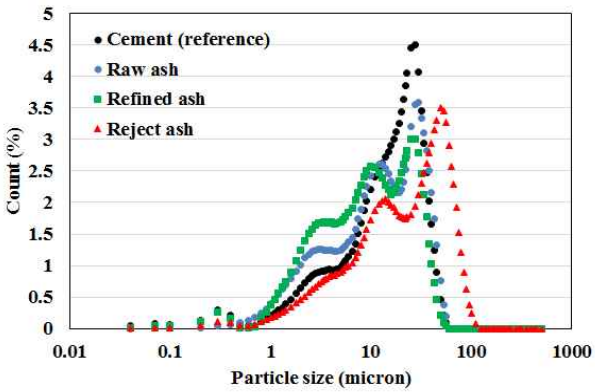
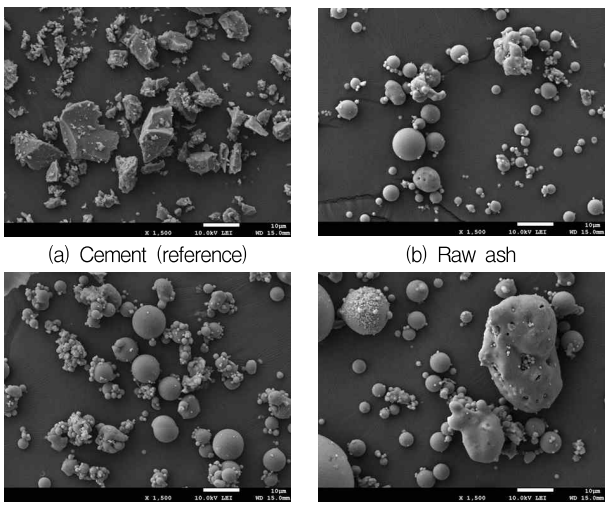


Figure 1. Comparing particle size distributions of cement, coal ashes

Table 3. Comparing particle conditions of cement, coal ashes

Powder	Cement (reference)	Raw ash	Refined ash	Reject ash
Packing density	0.967	0.945	0.947	0.968
Particle mean size	0.001	0.011	0.001	0.001
Specific surface area	0.0014	0.0864	0.00144	0.0806

*The values were calculated with PSE program programed by Professor Jaehong Kim in UNIST.



(a) Cement (reference) (b) Raw ash

(c) Refined ash (d) Reject ash

Figure 2. Shapes of cement and coal ash particles (observed by SEM)

Table 4. Comparing powder properties of coal ashes

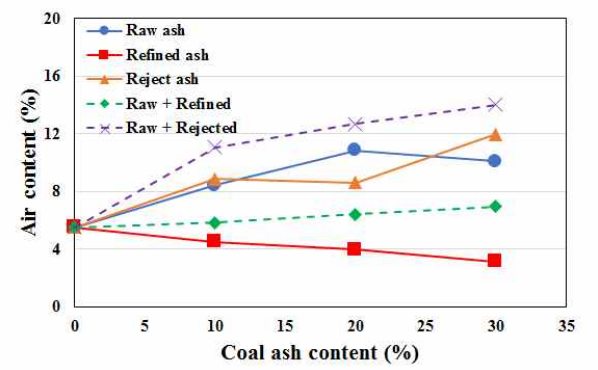
Powder	Raw ash	Refined ash	Reject ash
Loss on Ignition (%)	3.7	1.33	6.30
Density (g/cm^2)	2.17	2.08	2.05
Fineness (cm^2/g)	3060	3800	2999

3.2 공기량

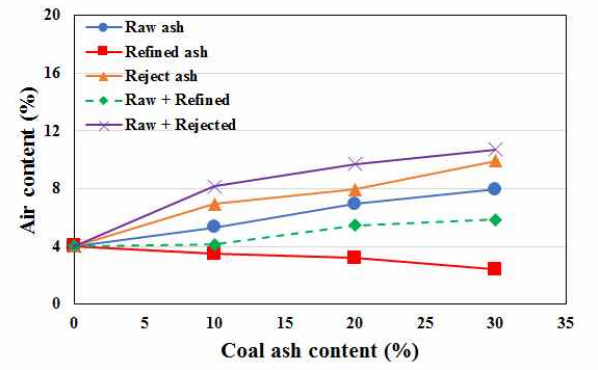
석탄재를 사용하는 시멘트 계열 재료는 석탄재에 포함될 수 있는 미연탄분에 의한 공기연행제 흡착작용에 따른 공기량 저하가 가장 잘 알려진 문제점이다. 이에 본 연구에서는 시멘트 페이스트 상태에서 품질이 다른 세 가지 석탄재를 단독, 혹은 혼합사용하여 포함한 경우의 공기량을 측정하였고, 그 결과를 Figure 3에 나타내었다. 결과에서 보는 바와 같이 정분을 제외한 경우에 석탄재를 포함하는 모든 경우에서 그렇지 않은 경우와 비교하여 공기량이 증가하였으며 치환양이 증가할수록 공기량이 증가하는 경향을 보이고 있었다. 이는 기존의 석탄재 및 플라이애시를 치환하는 경우에 발생할 수 있는 미연탄분에 의한 공기량 저하와 다른 결과이다. 이러한 석탄재 증가에 따른 공기량 증가는 석탄재 입자에 의한 영향으로 판단된다. 즉, 기 검토한 바와 같이 특히 원분이나 리젝트 애시의 경우 다공질성의 입자들을 포함하고 있기 때문에 공기량 측정에서 공기량이 증가하는 양상을 나타낸 것으로 판단된다. 결국 이러한 공기량 증가는 연행공기 증가가 아닌 다공성의 리젝트 애시입자 내의 공기가 측정에 영향을 미친 것으로 판단된다. 그러므로 정분이 아닌 석탄재를 사용하는 경우에는 공기량 측정을 위한 다른 방안을 강구하거나 공기량에 관련이 없는 부분에 재료활용이 이루어져야 할 것이다.

3.3 플로우

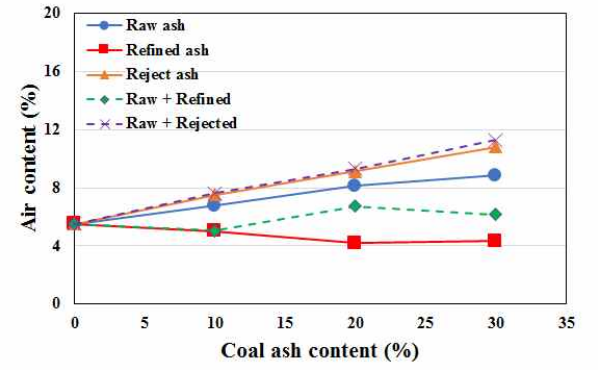
Figure 4는 시멘트 상태에서 세 가지 석탄재를 단독, 혹은 복합 사용하였을 때 석탄재 양에 따른 플로우 변화를 나타내고 있다. 플로우 측정결과 모든 석탄재의 경우에 있어서 석탄재 치환은 유동성의 증가로 이어짐을 알 수 있었다. 특히 정분의 경우가 비교적 우수한 유동성 증진효과를 보임을 알 수 있었는데, 이는 정분의 입자가 작고 원형의 입자로 구성되어 있기 때문으로 판단된다. 정분 이외의 석탄재에 있어서는 특별한 경향성을 찾기 어려웠으나 다만, 복합사용한 경우에 유동성 증진이 다소 적은 것을 알 수 있었다. 이는 입자분석 결과 정분과 리젝트 애시에 공통적으로 작은 크기범위의 입자들을 포함하고 있어 원분에 정분 및 리젝트 애시를 복합사용할 경우 과도하게 작은 크기의 입자가 증가하여 페이스트의 유동성을 저하하는 것으로 판단된다.



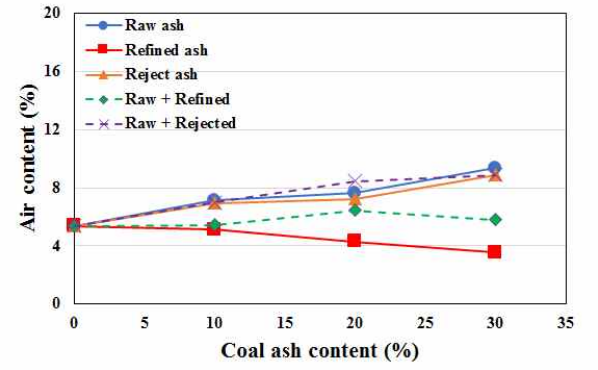
(a) w/b 0.30 with SP



(b) w/b 0.40 with SP

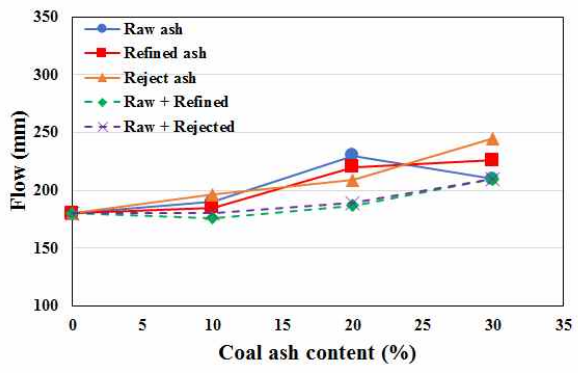


(c) w/b 0.40 without SP

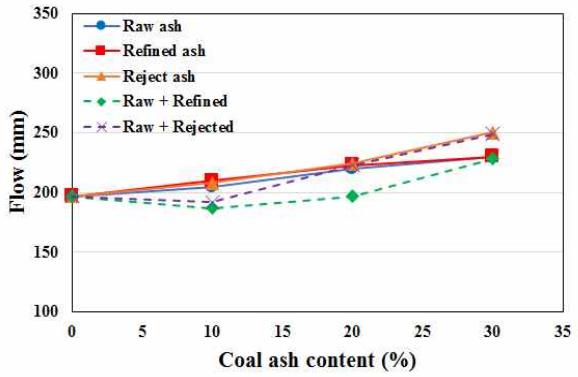


(d) w/b 0.50 without SP

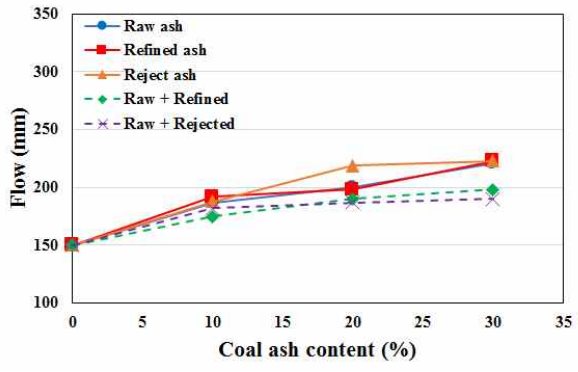
Figure 3. Influence of coal ash types and contents on air content of cement paste



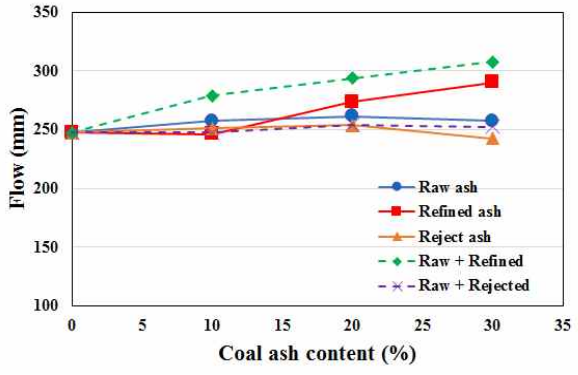
(a) w/b 0.30 with SP



(b) w/b 0.40 with SP

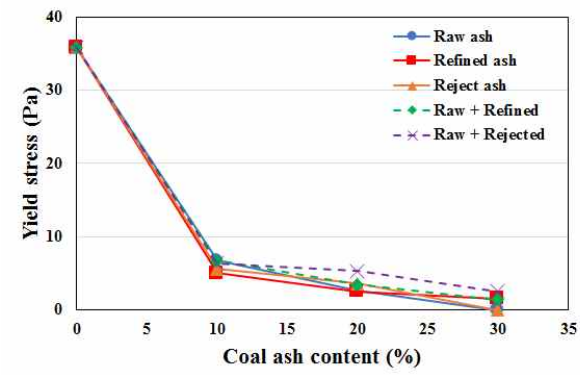


(c) w/b 0.40 without SP

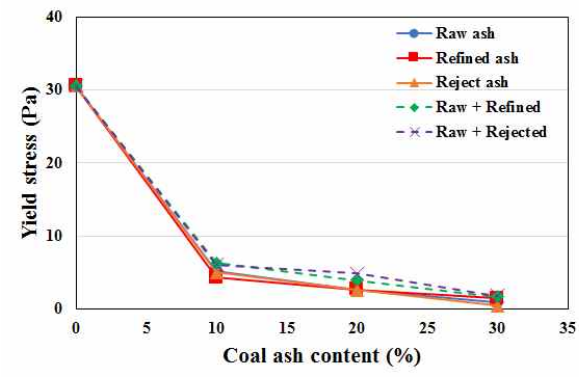


(d) w/b 0.50 without SP

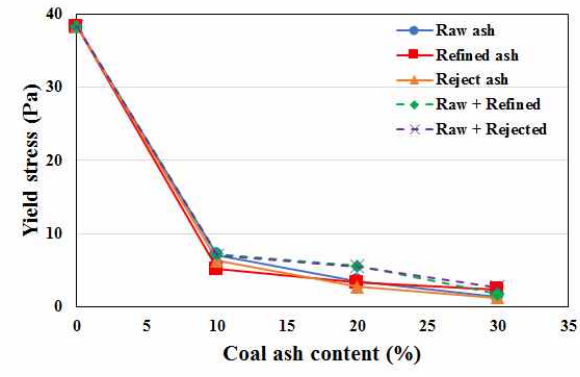
Figure 4. Influence of coal ash types and contents on fluidity (flow) of cement paste



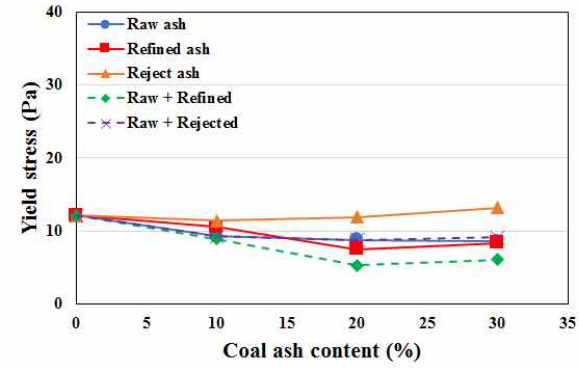
(a) w/b 0.30 with SP



(b) w/b 0.40 with SP



(c) w/b 0.40 without SP



(d) w/b 0.50 without SP

Figure 5. Influence of coal ash types and contents on yield stress of cement paste

3.4 항복치

레올로지 정수 중 하나인 항복치는 유체가 흐르기 위한 최소한의 응력을 나타내는 것으로 플로우나 슬럼프와 관련이 있다고 알려져 있다. 본 연구에서 측정한 페이스트들의 항복치는 Figure 5에 정리하였다.

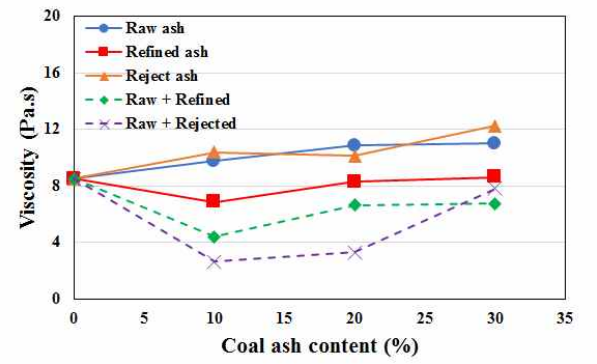
항복치 결과는 플로우 결과와 유사한 경향을 보이고 있는데, 대체적으로 석탄재를 치환하는 경우에 그렇지 않은 경우에 비해 매우 큰 폭으로 항복치가 저하하는 모습을 보이고 있었다. 이는 수경성의 시멘트 입자가 포졸란 반응성 및 반응성이 작은 석탄재로 치환됨에 따라 이온화도가 낮아지면서 입자간 응집력이 약해지는 것과 수화반응기구에 의해 초기 에트린가이트 생성이 적어지는 데에 기인하는 현상으로 판단된다. 특히 원분과 정분, 리젝트 애시를 복합사용하는 경우에 대체적으로 항복치가 높은 경향을 보이고 있는데, 이는 플로우 결과에서 대상 배합이 낮은 플로우치를 보이는 것과 연계된다고 볼 수 있다.

결국, 석탄재의 사용은 유동성을 증진시키는 효과가 있음을 알 수 있었고, 특히, 정분이 아닌 석탄재라도 유동성 증진에는 효과가 있음을 알 수 있었다.

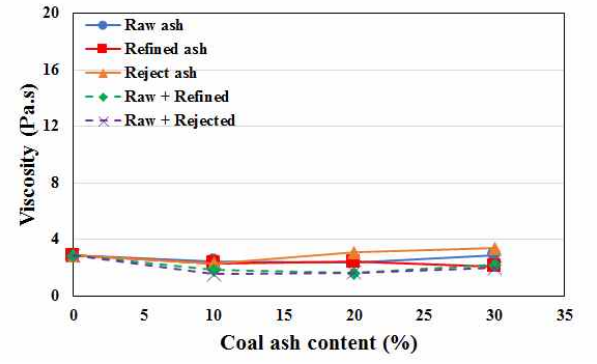
3.5 점도

시멘트 페이스트의 점도는 모르타르 및 콘크리트로 이어지는 재료에 대해 재료분리와 유동성에 영향을 미치는 레올로지 정수이다. 점도는 Wallevik and Wallevik[2]의 정리에서 보는 바와 같이 콘크리트 배합에 있어서 물에 영향을 받기도 하지만 Krieger and Dougherty[3]의 이론에서 제시하는 바와 같이 입자구성에도 영향을 받는다. 본 연구에서 세 가지 다른 품질의 석탄재를 단독, 혹은 복합으로 치환한 시멘트 페이스트의 점성 측정 결과를 Figure 6에 나타내었다.

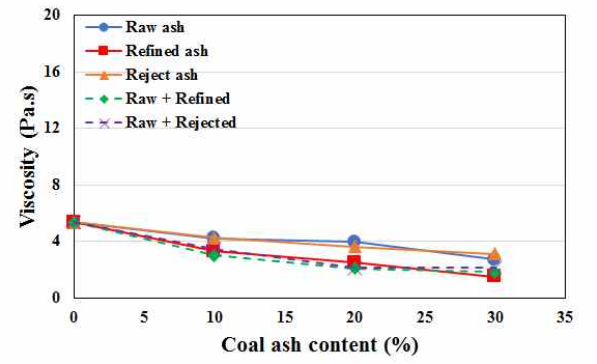
결과에서 보는 바는 우선 물결합재비 0.30에 고성능 감수제를 포함한 배합에서는 구분이 되어 나타났으나 그 외의 배합에서는 대부분 유사한 정도의 점성변화 추이를 나타내었다. 다만, 대체적인 석탄재 치환에 따른 점성변화 추이는 물결합재비 변화 및 고성능 감수제 첨가 여부와 관계없이 유사하였다. 먼저, 원분과 리젝트 애시의 경우는 치환함에 따라 점성이 높아지는 것으로 나타났다. 이는 입자특성에서 원분과 리젝트 애시의 비표면적이 정분에 비해 높은 것과 관련이 있는데, Bentz at al.[4]의 연구에 따르면 플라이애시를 치환한 시멘트 페이스트의 경우, 비표면적과 점성이 비례한다는 보고내용과 연계되는 결과로 받아들여진다.



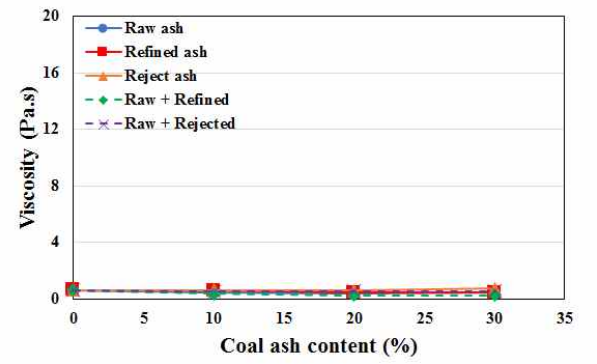
(a) w/b 0.30 with SP



(b) w/b 0.40 with SP



(c) w/b 0.40 without SP



(d) w/b 0.50 without SP

Figure 6. Influence of coal ash types and contents on viscosity of cement paste

4. 결 론

본 연구에서는 석탄재의 경제적인 활용 및 최근 플라이애시의 품질 저하 및 불량 플라이애시 문제와 관련하여 플라이애시 생산과정에서 발생하는 서로 품질이 다른 세 가지 석탄재에 대하여 원분, 정분, 리젝트 애시, 원분과 정분, 원분과 리젝트 애시를 혼합한 총 다섯 가지 석탄재에 대하여 시멘트 페이스트에 치환하였을 경우 레올로지 거동 변화에 대해 석탄재 입자 조건을 바탕으로 분석하였다. 본 연구에서 진행된 실험의 결과를 정리하면 다음과 같다.

1) 석탄재의 입자는 정분의 경우 작고 구형의 입자로 구성되어 있지만 리젝트 애시의 경우는 입자들이 엉겨 붙어 형성되는 것으로 판단되고 특히 그 과정에서 다공질적인 표면 양상을 보이고 있다.
2) 석탄재는 산업부산물로서 시멘트와 비교하여 상대적으로 매우 넓은 입자크기 분포를 보였다. 이 중 원분을 정제한 정분과 정제되고 남은 리젝트 애시는 각각 작은 입자와 큰 입자로 구성되어 있어야 하나, 리젝트 애시의 경우는 작은 입자와 큰 입자를 전반적으로 포함하고 있었다.
3) 석탄재는 미연탄분을 포함하므로 연행공기를 흡착하는 효과가 있다. 이러한 현상은 정분의 경우 치환율이 증가할수록 저하하는 공기량으로 확인할 수 있었으나 원분이나 리젝트 애시 및 다른 석탄재에서는 입자의 다공질적 특성 때문에 오히려 공기량이 증가하는 모습을 보였다.
4) 석탄재가 치환된 시멘트 페이스트의 점성을 측정한 결과 비교적 점도가 저하하는 추세를 나타내었다. 다만, 비표면적이 넓은 원분과 리젝트 애시의 경우는 분체량이 많은 배합에서 다소 점성이 증가하는 형태를 보였다. 하지만, 여전히 정분과 혼합사용한 경우에는 점성이 저하하는 경향을 보였다.

결과적으로 정분이 아닌 다른 품질의 석탄재를 시멘트 계열 재료로서 사용하기 위해서는 입자 특성에 따른 공기량 과다 측정에 유의해야 하며 레올로지적 거동에 있어서도 시멘트 입자와의 연계 및 전체적인 입자 구성을 통해 유동성을 통제할 수 있을 것으로 판단된다. 추가적으로 리젝트 애시의 응집된 형태의 입자조건과 더불어 미연탄분에 의한 연행공기 손실에 대한 올바른 측정에 대한 연구가 필요할 것으로 판단된다.

요 약

플라이애시는 시멘트 계열 재료의 혼화재료로서 널리 사용되고 있는 재료이다. 다만, 플라이애시는 화력발전소의 석탄재를 포집하여 정제과정을 거친 재료로서 정제과정의 에너지 소모 및 유통과정에서의 품질 확보가 중요하다. 이에 본 연구에서는 플라이애시 생산과정 중 발생하는 세 가지 종류의 다른 품질의 석탄재를 대상으로 각각의 입자조건과 시멘트 페이스트 상태에서 레올로지 거동을 평가하였다. 실험결과 리젝트 애시는 작은 석탄재 입자가 응집되어 굳어진 다공질의 큰 입자로 구성되어 있었고, 그러한 이유로 시멘트 페이스트에 포함될 경우 공기량이 높게 측정되는 경향이 나타났다. 유동성 측면에서는 석탄재가 치환되는 경우 유동성이 증진되는 양상을 보였으며 특히 점도 측면에서는 입자조건에 따라 점도를 조정할 수도 있었다.

키워드 : 석탄재, 플라이애시, 원분, 리젝트애시, 시멘트 페이스트, 레올로지

Acknowledgement

This research was supported by a Research Funding from Faculty Research Supporting Program by Semyung University.

References

1. Lee MJ, Kim JM, Han DY, Choi DJ, Lee KW. Engineering performance of extruded fly ash cement panel with bottom ash. Journal of Korean Recycled Construction Resources Institute. 2015 Sep;3(3):252-60.
2. Wallevik OH, Wallevik JE. Rheology as a tool in concrete science: The use of rheographs and workability boxes. Cement and Concrete Research. 2011 Dec;41(12):1279-88.
3. Krieger IM, Dougherty TJ. A mechanism for non-newtonian flow in suspensions of rigid spheres. Transaction of The Society of Rheology. 1959 Mar;3(1): 137-52.
4. Bentz DP, Ferraris CF, Galler MA, Hansen AS, Guynn JM. Influence of particle size distributions on yield stress and viscosity of cement-fly ash pastes. Cement and Concrete Research. 2012 Feb;42:404-9.