

# 폐 소나무 수피로부터 콘크리트 혼화제의 제조(II) -소나무 수피 ASAQ증해 폐액의 표준형 및 촉진형 콘크리트 혼화제로의 전환-

## Preparation of Concrete Admixtures from Pine Bark Waste(II) -Conversion of Spent Liquor Obtained from Alkaline Sulfite- Anthraquinone(ASAQ) Cooking of Pine Bark Waste to Normal and Accelerating Concrete Admixtures-

박 성 천\*                      문 성 필\*\*                      문 소 현\*\*\*                      소 양 섭\*\*\*\*  
Park, Sung Chon      Mun, Sung Phil      Mun, So Hyon      Soh, Yang Seob

### ABSTRACT

The application of spent liquor(BSL) obtained from alkaline sulfite-anthraquinone cooking of pine bark to cement mortar significantly improved the water-reducing ability and decreased the rate of cement hardening. However, the compressive and flexural strength of BSL addition to cement mortar were lower than that of PLAIN. The application of 0.2% antifoamer to BSL slightly decreased water-reducing ability, but remarkably improved the compressive and flexural strength of cement mortar. On the other hand, BSL decreased the rate of hardening of cement, which exhibited the properties of the lignosulfonated based retarding water-reducing type, but the setting time of cement could be controlled by addition of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  could be used to convert BSL to normal or accelerating concrete admixtures.

#### 1. 서론

소나무 수피를 알칼리성 아황산염 안트라퀴논(ASAQ) 증해를 하면 90%이상의 고도의 탈리그닌이 가능하다는 것을 전보에서 밝혔다. 이들 수피 ASAQ증해 폐액(BSL)의 중량평균분자량은 약 1,800정도로서 시판품(commercial lignosulfonate; CSL)의 약 1/8이었으며, 카올린에 대한 뛰어난 분산능을 나타내었다. 따라서 시멘트에 대하여 양호한 분산 및 감수효과를 지닐 것으로 예상되었다.

한편 리그닌계 혼화제는 시멘트내에서 자체에 공기포를 함유하고 있어 시멘트에 도입시 너무 많은 공기포를 형성하며, 전형적으로 시멘트의 수화를 느리게 하는 지연형의 형태이다. 따라서 일반적으로

\* 전북대학교 임산공학과 대학원생  
\*\* 전북대학교 임산공학과 부교수(농업과학기술연구소)  
\*\*\* 전북대학교 건축공학과 대학원생  
\*\*\*\*정희원, 전북대학교 건축공학과 교수  
(본연구는 농림수산기술개발사업비로 수행되었음)

이것에 응결시간 조절제를 첨가함에 의하여 응결시간을 빠르게 하여 촉진형 및 표준형의 혼화제를 제조하는 것이 가능하다.

본 연구에서는 BSL을 직접 혼화제로서 적용하여, 시멘트에 대한 분산성, 감수효과 등을 조사하였다. 또한 BSL에 소포제 첨가에 의한 공기량을 조절하고, 응결시간 조절제를 첨가하여 초기강도 발현에 지장을 주지 않는 표준형 및 촉진형과 같은 다양한 성능의 혼화제 제조 가능성과 그 물리적 특성에 대하여 중점적으로 검토하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 혼화제의 제조

수피 500g(전건중량기준)을 5L용량의 회전식 다이제스티(한국 화학연구소 제작)에 넣고, 승온 90분, 증해온도 180℃, 증해시간 180분, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 30%(as Na<sub>2</sub>O), NaOH 7.4%(as Na<sub>2</sub>O), AQ 0.2%(on bark)의 조건으로 증해를 실시하였다. 증해 후 내용물은 면자루에 옮겨 폐액과 잔사를 분리시킨 후 폐액을 분무건조(25,000rpm, 2L/hr, 분무입구 170℃, 사이클론부 90℃)하여, 이들 분무건조분말(BSL)을 시멘트 혼화 특성 검토 시료로서 사용하였다.

### 2.2. 시멘트 모르타의 배합 및 공시체의 제작

시험에 사용된 시멘트는 S사의 보통 포틀랜드 시멘트, 잔골재는 주문진산 표준사(KS L 5100)를 사용하였다. 각 공시체의 배합설계는 시멘트와 모래를 중량 배합비로 1 : 3과 1 : 2로 하였으며, BSL의 첨가량은 시멘트에 대하여 0.1~0.5%, 응결촉진제는 시멘트에 대하여 0.2~0.3%, 소포제는 혼화제에 대하여 0.2% 첨가하였다. 또한 모르타의 시공성은 1 : 3 비율에 있어서는 표준 플로우 160±5mm, 1 : 2 비율의 경우는 170±5mm가 되도록 물·시멘트비를 조절하였다. 시험용 공시체는 40×40×160mm의 모르타 압축강도용 몰드를 이용하여 각 3개씩 제작하여 24시간 후 탈형하여, 3, 7, 28일 표준양생 후 각각의 강도를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. BSL을 도입한 시멘트 모르타의 물성

BSL 및 CLS 첨가량에 따른 시멘트의 감수율, 블리딩 및 공기량의 변화를 그림 1에 나타내었다. BSL은 시멘트에 대한 분산 및 감수효과가 현저하여 동일 투여량에서 시판품인 CLS보다 뛰어났다. 공기량에 있어서는 각각의 혼합비율에 있어서 BSL이 시판품에 비해 공기량이 많이 존재하여 시판품보다는 BSL이 공기 연행효과가 뛰어난 것으로 사료되었다. 시멘트 모르타의 재령에 따른 휨 및 압축강도의 변화를 그림 2에 나타내었다. 먼저 C/S 1 : 3 비율에 있어서 CLS 및 BSL을 사용한 결과, 압축강도가 시판품보다는 양호하였지만 PLAIN보다 낮은 강도적 특성을 나타내었다. 이러한 원인은 시멘트 모르타 내의 공기량이 높음에 의한 것으로 생각되었다. 한편 C/S 1 : 2의 비율에 있어서 휨 및 압축강도의 특성은 시판품과 본 혼화제의 경우 그 특성이 각각 다른 경향을 나타내었다. BSL의 경우는 첨가량이 증가함에 따라서 강도가 증가하지만 0.3%이상이면 저하하는 경향을 나타내었다. 이것은 0.3% 이상이면 공기량이 너무 많아져 강도를 저하시키는 것으로 사료되었다. 전반적으로 BSL은 시판품보다 굳지 않은 시멘트 모르타나 경화 시멘트 모르타의 기본적 성질에서 우수한 특성을 나타내었다.

### 3.2. 소포제를 도입한 시멘트 모르타의 특성

한편 시멘트 모르타 내부의 공기량의 증가에 따라 강도는 저하하고 공기량이 과다하게 되면 내구성

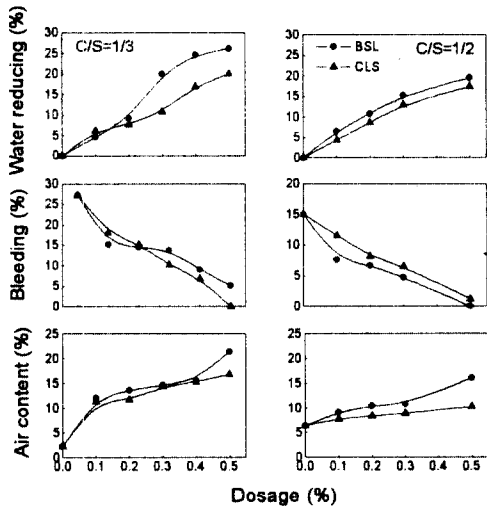


그림 1. BSL 및 CSL을 첨가한 시멘트 모르타르의 물리적 성질.

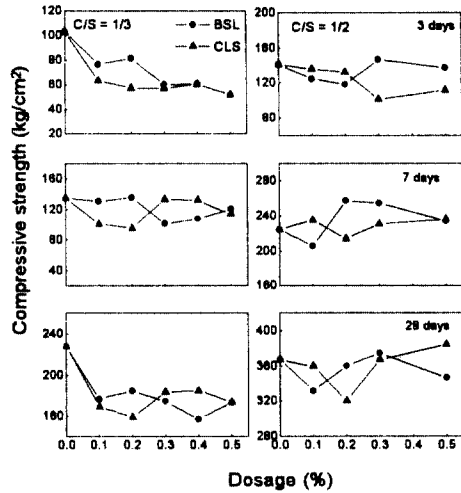


그림 2. BSL 및 CSL을 첨가한 시멘트 모르타르의 재령에 따른 압축 강도.

지수도 현저하게 떨어지기 때문에 최적의 공기량을 결정하기 위하여 소포제를 도입하였다. 그 결과 그림 3에 나타난 바와같이 소포제의 무첨가시보다 강도의 개선이 현저하여 시판품 및 PLAIN에 비하여 강도가 더 높았다. 이것은 소포제를 첨가함으로써 공기량이 줄어들고 동시에 강도 증진에 도움을 주는 미세 독립 기포가 많이 발생한 결과로 생각되었다.

### 3.3. 응결촉진제를 첨가한 경우의 응결시간 변화

BSL은 0.3%로 고정하고 응결 촉진제는 시판  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 와  $\text{CaCl}_2$ 을 이용하여 농도를 변화시키면서 응결 시간을 측정하였다. 그 결과 표 1에 나타난 바와 같이  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 와  $\text{CaCl}_2$ 을 첨가함에 따라 각각 다른 응결시간의 변화를 나타내었다.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 의 농도를 증가시키에 따라 어느 일정농도까지는 초결이 빨라지지만 그 이상이면 도리어 늦어지는 경향을 나타내었다. 이것은 BSL자체에도 여러 가지 염들이 함유되어 있어서 일정농도 이상의  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 가 첨가되면 염의 농도가 높아져 시멘트의 수화를 지연시킨다고 생각되었다. 한편  $\text{CaCl}_2$ 는 첨가량이 증가할수록 초결이 빨라지는 경향을 나타내었으나 종결은 농도가 높아도 PLAIN보다 경화속도가 느렸다. 따라서 BSL의 지연성을 표준형 및 촉진형으로 만들기 위해서는  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 가 적당하다고 사료되었다. 또한 KS F 2560에 명시되어 있는 바와 같이 표준형은 응결시간의 차가 초결 -60~+90분, 종결 -60~+60분의 범위이므로  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 의 적정첨가량은 0.2~0.3%로 생각되었다.

표 1 BSL에 응결촉진제를 도입할 경우 응결 시간의 변화

PLAIN	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ (시멘트에 대한 중량 %)						$\text{CaCl}_2$ (시멘트에 대한 중량%)					
	0.05	0.1	0.2	0.3	0.5	1.0	0.05	0.1	0.3	0.5	1.0	
Initial set (hr:min)	2:05	0:40	0:30	1:10	1:30	1:40	2:00	3:30	3:20	2:25	1:00	0:40
Final set (hr:min)	5:15	8:15	6:10	5:20	4:40	3:40	4:10	9:20	8:50	8:20	7:50	7:10

BSL: 시멘트에 대하여 0.3%

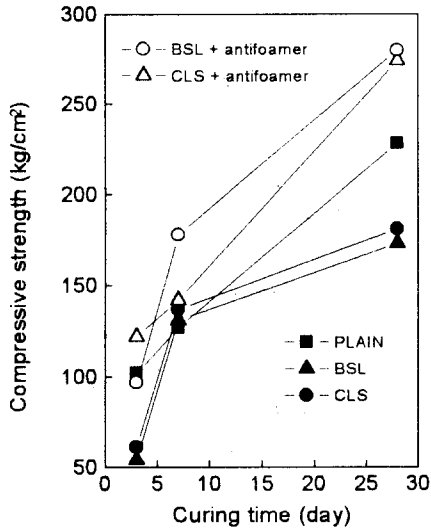


그림 3. BSL에 소포제를 도입한 시멘트 모르타의 강도적 특성.

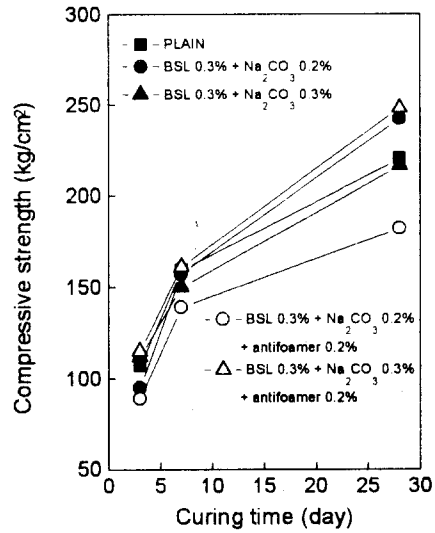


그림 4. BSL에 응결 촉진제 및 소포제를 도입한 시멘트 모르타의 강도적 특성.

#### 3.4. 소포제 및 응결촉진제를 사용한 시멘트 모르타의 물성

응결촉진제를 사용한 시멘트 모르타의 재령에 따른 압축강도의 결과를 그림 4에 나타낸 바와 같이  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.2%만을 첨가했을 경우 재령 3일의 압축강도가 PLAIN보다 낮아 초기강도 발현이 좋지 못하였으나 재령 28일에 있어서는 보통 시멘트 모르타보다 높은 강도를 나타내었다. 또한  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.2%와 소포제를 함께 첨가할 경우 초기강도 및 재령 28일의 강도가 PLAIN보다 낮았다. 한편  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.3%와 소포제를 첨가할 경우 초기 강도 발현이 좋았으며, 28일 강도도 PLAIN보다 훨씬 높은 강도를 나타내었을 뿐만 아니라 소포제를 사용하지 않아도 보통 시멘트 모르타와 같거나 그 이상의 강도를 나타내었다. 따라서 BSL만을 첨가했을 경우 초기강도 및 재령 28일 강도가 보통 시멘트 모르타보다 낮은데 반하여 응결촉진제를 사용하여 강도적 성질을 개선시킬수 있다는 것을 알 수 있었다.

#### 4. 결론

소나무 수피 ASAQ 증해 폐액인 BSL에 소포제 또는 응결시간 조절제를 첨가하여 시멘트 모르타의 특성을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

BSL을 시멘트 모르타에 도입할 경우 높은 공기량과 뛰어난 감수효과를 나타내었으며, 전형적인 감수 지연형이었다. BSL에 소포제를 첨가하여 공기량을 조절함에 의하여 감수율은 약간 낮아졌지만, 강도적특성이 현저하게 개선되었다. BSL은 응결시간 조절제를 사용함에 의하여 콘크리트 혼화제중 촉진형 및 표준형으로서의 전환이 가능하여 다양한 콘크리트 혼화제의 개발을 시사하였다. 또한  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.3%와 소포제를 첨가할 경우 초기 강도 발현을 개선시킬 수 있었으며 소포제를 사용하지 않아도 보통 시멘트 모르타와 같거나 그 이상의 강도발현을 나타내었다.