

## 플라이애쉬 혼합차수재에서 플라이애쉬 반응성과 투수계수에 미치는 영향 Reactivity of Fly Ash and its Effect on the Hydraulic Conductivity of Fly Ash Liner

정문경<sup>1)</sup>, Moonkyung Chung, 서경원<sup>2)</sup>, Kyung-Won Seo, 이용수<sup>2)</sup> Yong-Soo Lee

1) 한국건설기술연구원 지반연구실 선임연구원, Senior Researcher, Geotechnical Eng. Div., KICT

2) 한국건설기술연구원 지반연구실 연구원, Researcher, Geotechnical Eng. Div., KICT

**SYNOPSIS** : This paper presents the hydraulic conductivity of compacted fly ash admixed with bentonite and mechanisms governing low permeable properties of the fly ash liner. Focus was placed on the reactivity of constituting substances and its resulting effect on hydraulic behavior exerted by the fly ash liner. The results indicated that the expansion of bentonite was a predominant cause lowering hydraulic conductivity of the fly ash liner. Under the given test conditions, pozzolanic reaction and its effect in the fly ash liner were not significant, which was attributed to insufficient CaO, and rich in content but stabilized SiO<sub>2</sub> present in fly ash.

**KEY WORDS** : fly ash, lime, bentonite, landfill liner, hydraulic conductivity, XRD, SEM

### 1. 서론

화력발전소에서 전력생산의 부산물로 발생하는 플라이애쉬는 현재까지 성토재, 경량골재, 도로용골재, 충전재, 지반개량재 등 다양한 지반공학분야에 적용되었다 (한국건설기술연구원, 1992; 천병식 등, 1995; 정승용 등, 1995). 플라이애쉬의 물리/화학적 특성을 고려할 때, 이를 폐기물 매립시설의 차수층 건설재료로 사용하는 것이 가능하며 (Bowders et al, 1990; 정문경 등, 1998), 화강암 및 화강 편마암이 전국에 걸쳐 광범위하게 분포하고 있어 (이은수, 1996), 폐기물 매립장 차수층 건설에 필요한 양질의 점토 확보가 지역적으로 어려운 우리나라에서는 그 필요성이 크다 하겠다.

플라이애쉬 만을 다짐한 시편의 투수계수는 약  $10^{-8}$  m/s 이상이어서 우리나라 폐기물 관리법에서 정한 매립장의 차수층에 대한 투수기준을 만족하지 못한다. 투수계수를 낮추기 위해 체적팽창율과 높은 비표면 면적 및 양이온 치환능을 지닌 벤토나이트를 주로 많이 사용한다 (Maden and Nuesch, 1994). 한편, 플라이애쉬와 점토를 혼합하였을 때, 혼합체내에서는 단기적으로는 산화칼슘과 물과의 수화반응 및 양이온 치환이 발생하고, 장기적으로는 포졸란 반응과 혼합재의 산화칼슘과 이산화탄소가 반응하여 CaCO<sub>3</sub>를 형성하는 탄소화(carbonation)가 진행된다. 유사한 반응이 발생하는 석회에 대해서는 보다 광범위한 연구가 이미 진행되었다(천병식 등, 1997). 석회가 지반개량제로 점토에 사용되었을 때, 면모화 및 화학반응의 진행 정도에 따라 혼합체의 투수계수는 증감하는 것으로 알려져 있다 (Ingles and Metcalf, 1973; Locat et al., 1996).

본 연구에서는 플라이애쉬와 벤토나이트 혼합체에 대한 일련의 투수시험결과를 제시한다. X선 회절분석과 전자주사현미경분석을 통하여 혼합체내에서 발생한 화학반응의 정도와 발생물을 확인하여 이들이 혼합체 투수계수에 미치는 영향을 연구하였다. 플라이애쉬와 벤토나이트 혼합체에 석회를 인위적으로 첨가함으로써 포졸란 반응의 활성을 피하여 포졸란 반응이 투수계수에 미치는 영향을 연구하였다.

## 2. 실내실험

### 2.1 실험재료

유연탄계인 보령 플라이애쉬와 무연탄계인 서천 플라이애쉬를 실험에 사용하였으며, 이들 플라이애쉬의 화학구성성분은 표 1과 그림 1에 나타나 있다. X-선 회절분석결과에 의하면 보령 플라이애쉬는 구형의 물라이트(mulite), 다각형의 석영(quartz), 마그네타이트(magnetite) 광물과 미연탄소로 구성되어 있으며, 서천 플라이애쉬는 물라이트와 미연탄소 외에 광물의 식별이 어려운 비결정질(armorphous) 물질을 많이 포함하고 있다.

두 플라이애쉬 모두 4번체(4.76 mm)를 100 % 통과하였고, 200번체(74  $\mu$ m) 통과량은 보령 플라이애쉬가 약 72 %, 서천 플라이애쉬가 85 %였다. 두 시료 모두 비중은 약 2.3이며, 통일분류법으로는 ML로 구분되었다.

플라이애쉬 차수재의 투수계수를 낮추기 위한 첨가재로서 상품화된 나트륨계 벤토나이트를 사용하였다. 실험에서 CaO의 화학반응으로 인한 투수계수변화의 크기를 증가시키려는 노력으로 플라이애쉬 차수 시료 제작시 생석회를 혼합재로 첨가하였다. 구성성분은 표 1에 나타나 있으며, X선 회절분석결과 산화칼슘(CaO), 수산화칼슘(Ca(OH)<sub>2</sub>), 방해석(calcite, CaCO<sub>3</sub>) 등으로 구성되어 있는 것으로 나타났다.

표 1. 플라이애쉬와 석회의 구성성분

화학성분	보령 플라이애쉬 (%)	서천 플라이애쉬 (%)	석회 (%)
SiO <sub>2</sub>	46.47	44.76	0.82
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30.09	28.47	0.36
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.07	4.10	0.10
TiO <sub>2</sub>	1.71	1.59	0.01
MnO	0.03	0.04	-
CaO	5.26	0.89	74.27
MgO	0.87	0.86	1.18
K <sub>2</sub> O	0.71	3.98	0.02
Na <sub>2</sub> O	0.38	0.20	0.17
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.15	0.26	0.03
강열감량	7.54	13.89	22.51
합	99.28	99.04	99.48

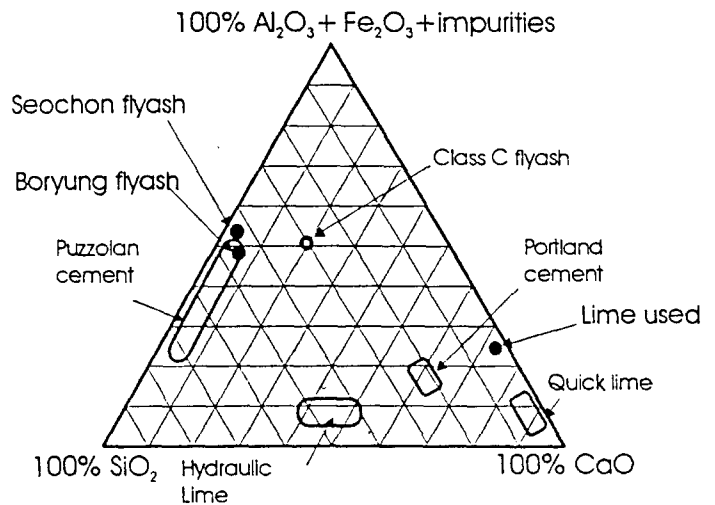


그림 1. 실험재료의 구성성분에 따른 비교도

## 2.2 실험방법

### 2.2.1 투수실험

플라이애쉬와 벤토나이트, 플라이애쉬와 벤토나이트와 석회의 혼합다짐시편에 대하여 투수실험을 실시하였다. 플라이애쉬와 벤토나이트 혼합체의 시편 준비는 다음과 같다. 플라이애쉬에 벤토나이트의 혼합량을 중량비로 10, 20, 30, 40% 섞고, 각 시료별 최적함수비의 습윤층 2% 만큼의 물과 충분히 교반한 후, KS F2312의 A다짐법에 따라 최대건조밀도의 95%가 되도록 다짐하였다.

실험에 사용한 플라이애쉬에 포함되어 있는 CaO 함량은 보령 플라이애쉬 5.3%, 서천 플라이애쉬 0.9%이다. 플라이애쉬-벤토나이트 혼합체내에서의 화학반응 및 그 영향을 증진시키려는 목적으로 석회를 중량비 5, 10, 15% 첨가한 시편을 제작하였다. 이 때, 벤토나이트의 량은 10%로 고정하였으며 시편 제작은 다짐시험에서 얻은 최적함수비의 습윤층 2%와 최대건조밀도의 95%로 하였다. 제작된 시편에 대하여 1, 3, 7, 14, 28일의 양생기간 후 각 시료별로 투수실험을 실시하였다.

### 2.2.2 미세구조관찰 및 혼합체 구성물질 분석

플라이애쉬에 벤토나이트 혹은 벤토나이트와 석회를 혼합한 시료에 대하여 혼합비와 양생기간에 따른 시료내 간극의 변화, 간극 충전물 확인, 화학반응생성물질의 형태를 관찰하기 위해 Philips PW1710 기기를 이용하여 SEM 촬영을 하였다. 혼합체의 구성성분과 화학반응생성물질의 확인을 위해 Hitachi사의 S-4200으로 X선 회절분석을 수행하였다. 기술된 기법의 상세한 실험방법은 한국건설기술연구원(1997)에 설명되었다.

## 3. 실험결과

### 3.1 플라이애쉬 혼합차수재의 투수계수

플라이애쉬-벤토나이트 혼합차수재의 투수시험결과를 그림 2에 도시하였다. 벤토나이트의 혼합비와 양생일수가 커짐에 따라 혼합차수재의 투수계수는 감소하였고, 벤토나이트의 혼합량이 20% 이상인 경우 우리나라 폐기물 매립시설 차수층의 투수기준인  $1 \times 10^{-9} \text{m/s}$ 를 만족하였다. 그러나 벤토나이트가 10% 혼합된 경우 시편의 재령이 증가할수록 투수계수가 감소하였지만 투수기준에 부적합하였다. 보령 플라이애쉬에 대한 실험결과도 서천 플라이애쉬의 경우와 크게 다르지 않았다.

벤토나이트와 석회를 함께 혼합한 플라이애쉬 혼합차수재 시편의 투수계수는, 그림 2에 나타나 있는 바와 같이, 벤토나이트만을 첨가재로 사용한 경우와 마찬가지로 양생시간과 석회 첨가량이 커질수록 감소하였다. 석회를 15% 첨가한 시편에서는 양생이 약 일주일 이상 진행된 때부터는  $1 \times 10^{-9} \text{m/s}$  이하의 투수계수를 나타내었고, 석회가 10% 첨가되어 28일간 양생된 시편의 투수계수는 차수층 기준치에 매우 가깝게 나타났다.

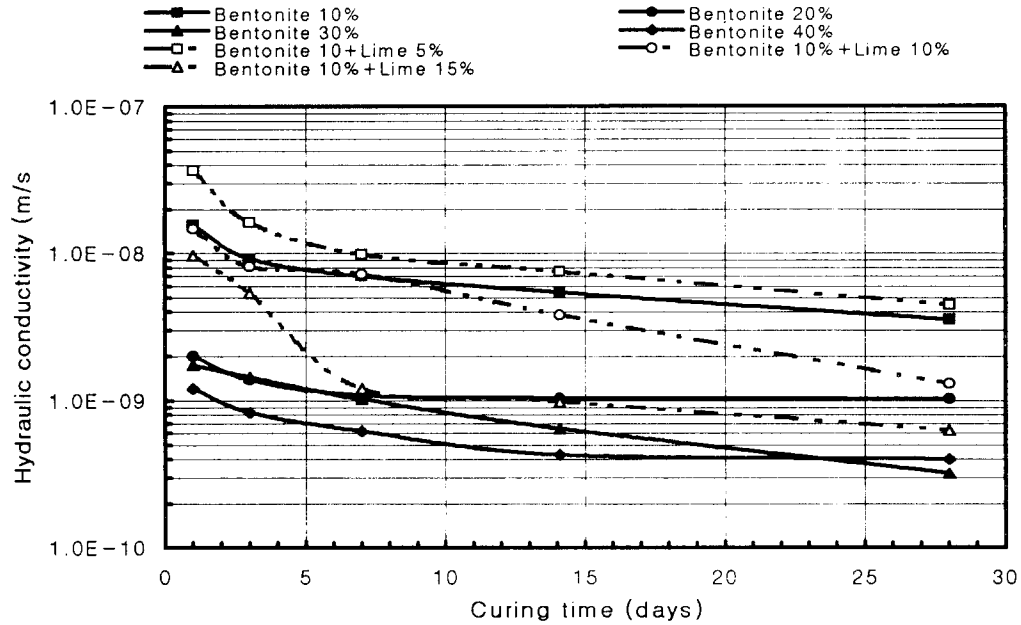


그림 2. 서천 플라이애쉬 혼합차수재의 투수실험결과

### 3.2 플라이애쉬 혼합차수재 구성성분간 화학반응과 투수계수에 미치는 영향

#### 3.2.1 플라이애쉬-벤토나이트 혼합시편

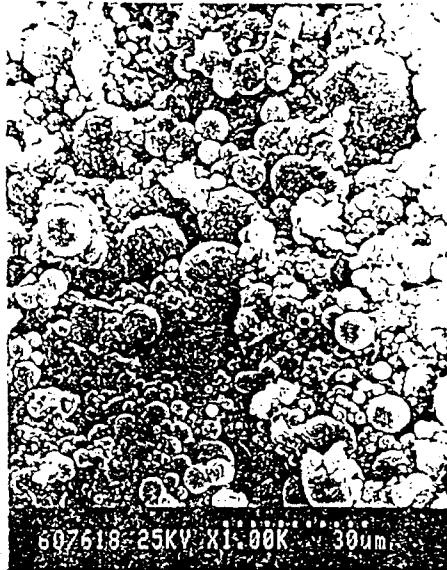
그림 3은 플라이애쉬에 벤토나이트가 10%와 40% 첨가된 혼합시편의 SEM 사진을 나타낸다. 벤토나이트가 10% 혼합된 사진에서 구형의 물라이트(mullite)가 쉽게 식별되고 다각형의 석영과 벤토나이트 덩어리들을 볼 수 있다. 물라이트 표면에 플라이애쉬와 벤토나이트 구성성분간의 화학반응에 의한 생성물들이 있음을 볼 수 있다. 벤토나이트가 40% 혼합된 시편에서는 벤토나이트가 시편 전체를 상대적으로 고르게 덮고 있고 입자 사이의 간극도 촘촘히 채워져 있음을 알 수 있다. 이 경우 물라이트와 벤토나이트 외의 다른 물질은 외관적으로 식별하기 어렵다.

보령과 서천 플라이애쉬에 벤토나이트를 20% 혼합한 시편에 대한 X선 회절분석 결과를 그림 4에 나타내었다. 보령 플라이애쉬의 경우 벤토나이트 주구성 광물인 몬트모릴로나이트와, 석영과 물라이트가 발견되었다. 28일 양생 시편에서는 회절각 21.4°에서 포졸란 반응 생성물(CSH)의 존재가 확인되었다.

서천 플라이애쉬를 사용한 시편에 대한 X선 회절분석에서는 물라이트, 석영, 몬트모릴로나이트 외에, 재령 7일의 시편에서 회절각 20.5°에서  $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$  가, 12.1°에서  $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_2\text{O}_5$ 가 발견되었고, 재령 28일 시료에서 CSH의 일종인  $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ 의 생성을 확인할 수 있었다. 무연탄계인 서천 플라이애쉬가 당초 석영을 포함하지 않았던 점을 고려할 때, 확인된 석영의 출처는 벤토나이트이며, 함유량은 적지만 결정성이 뛰어나 회절강도가 높게 나타났다. 서천 플라이애쉬 시편은 미연탄소 등 비결정질 물질의 영향으로 X선 회절강도의 배경값이 크게 나타났다. 양생 7일과 28일 시편의 X선 회절분석 결과가 유사한 것은 양생 7일 이후 새로운 화학반응물의 생성이 없었거나, 반응물이 생성되었더라도 결정성이 낮아 식별 되지 않았기 때문이다.

플라이애쉬와 벤토나이트 혼합차수재에서 구성 물질간 포졸란 반응은 활발하지 않았던 것으로 사료된다. SEM 사진에서는 물라이트를 제외한 물질들의 형상이 판상의 불규칙 다각형 구조를 가져 식별이 용이하지 않은 점도 있지만, 서천 플라이애쉬의 시편에서 X선 회절분석에서 확인된  $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ 도 확인할 수 없었던 것은 반응생성물의 결정도가 낮았다는 것을 증명한다.

플라이애쉬-벤토나이트 혼합체의 저투수성은 벤토나이트의 팽창에 따른 간극 충전에 주로 원인이 있으며, 플라이애쉬와 벤토나이트의 구성성분간 포졸란 반응에 의한 반응생성물의 역할은 크지 않은 것으로 사료된다.

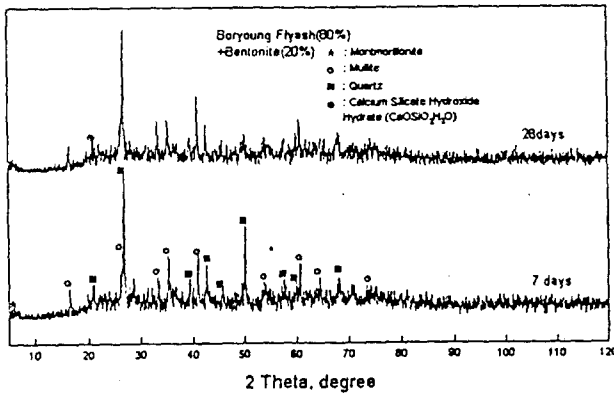


(a) 벤토나이트 10%

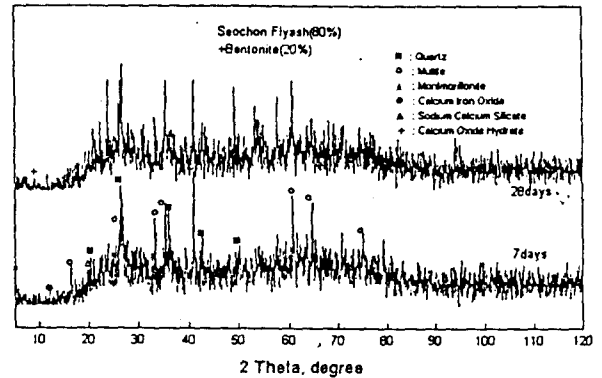


(b) 벤토나이트 40%

그림 3. 보령 플라이애쉬에 벤토나이트가 혼합된 시편의 SEM 사진



(a) 보령 플라이애쉬



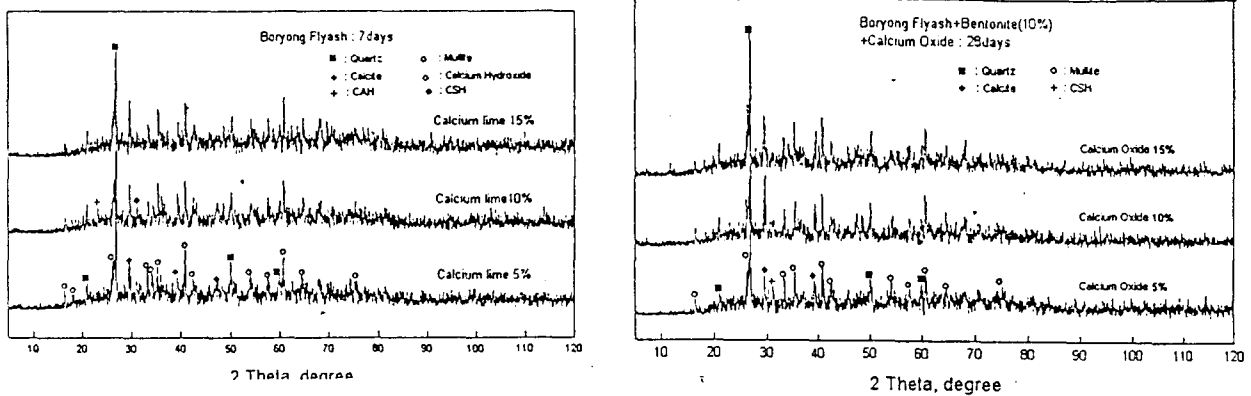
(b) 서천 플라이애쉬

그림 4. 플라이애쉬-벤토나이트 혼합체 수재의 X선 회절분석 결과

### 3.2.2 플라이애쉬-벤토나이트-석회 혼합시편

그림 5에 보령 플라이애쉬에 벤토나이트와 석회를 첨가한 시편의 X선 회절분석결과를 나타내었다. 재령 7일의 시편에서 석영과 플라이아트는 쉽게 발견되고, 회절각 29.6° 에서 나타난 방해석(calcite)은 석회의 첨가량이 증가할수록 방해석의 회절강도가 높음을 발견할 수 있다. 석회를 10 % 혼합하였을 때, 회

질각 23.3° 에서  $\text{CaAl}_2\text{SiO}_3\text{O}_{12}$ 가 발견되었고 31.2° 에서 규산 칼슘 수화물( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$ )이 확인되었다. 위의 새로운 생성물은 회절강도가 작아 X선의 주사속도의 차이 등에 따라 다소 유동적인 회절강도를 나타내었다. 채령 28일의 시편에서는 채령 7일의 시편과 비교하여 새로운 물질의 생성은 확인되지 않았다. 여기에서도 포졸란 반응물의 회절강도는 낮았으며 석회를 5 % 혼합한 시료에서 CSH의 존재가 회절각 31.2° 에서 발견되었다. 석회의 양이 증가할수록 방해석의 회절강도가 커지는 경향이 있고 석회의 양을 15 % 혼합한 시료에서 회절각 18.0° , 34.2° , 37.0° 에서 포졸란 반응 생성물로 생각되는 물질이 작은 회절강도로 발견되었지만 구체적인 광물명은 확인하기 어려웠다.



(a) 7일 양생 시편 (b) 28일 양생 시편  
 그림 5. 보령 플라이애쉬, 벤토나이트, 석회가 혼합된 차수재의 XRD 결과

#### 4. 분석

실험에 사용한 보령과 서천의 플라이애쉬에 포함되어 있는 CaO의 함량은 5.3%와 0.9%로 많지 않았으며, 이와 같이 낮은 CaO 함량은 국내 화력발전소에서 발생하는 플라이애쉬의 공통적인 현상이다. 호남지방의 화력발전소에서 CaO가 10% 이상 포함된 플라이애쉬가 발생되나 재활용을 위한 분류기 시설이 마련되지 않아 시료의 채취가 어려운 실정이다. 낮은 CaO 함량은 플라이애쉬와 점토의 혼합체에서 활발하지 않은 포졸란 반응 및 그 영향에 책임이 있다.

한편 포졸란 반응을 위해 필요한 또 다른 성분인  $\text{SiO}_2$  및  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 는 표 1과 그림 1에 나타난 바와 같이 절대량은 부족하지 않았으나, X선 회절분석결과의 상세검토결과 실험에 사용한 플라이애쉬에 존재하는  $\text{SiO}_2$ 는 이미 결정화가 상당히 진행되어 다른 물질과 반응이 어려운 'low quartz' (JCPDS, Joint Committee on Powder Diffraction Standards)로 구분되어었다.

보령과 서천 플라이애쉬의 혼합전 원시료에 대한 X선 회절분석결과에 나타난  $\text{SiO}_2$ 는 회절강도가 매우 높아 이미 결정화가 상당히 진행된 것을 나타낸다. X선 회절분석에서 분명히 식별되는 회절강도를 보이지 않고 배경값과 유사한 회절강도를 가지는 비결정질 물질과 같은 상태에 있는  $\text{SiO}_2$ 가 혼합되었을 때, 다른 물질과 반응할 수 있는 정도가 크다고 할 수 있다. 또한 플라이애쉬 원시료에 포함된 CaO는 원시료의 X선 회절분석결과를 볼 때, 다른 물질과 쉽게 반응할 수 있는 자유상태로 존재하는 것이 아니고 이미 다른 광물의 일부로 포함되었을 것으로 생각된다.

석회를 첨가한 실험에서도 포졸란 반응 및 그 영향은 크지 않았다. XRF에 의한 정량분석에서 (표1)

CaO의 함량이 약 75%나 되나, 석회의 CaO가 포졸란 반응에 참여할 수 있는 자유 상태로 모두 존재하는 것을 뜻하지는 않는다. 석회의 X선 회절분석에 의하면 사용된 석회가 CaCO<sub>3</sub> 상태로 이미 안정화되어 있음을 알 수 있었다.

따라서 포졸란 반응 및 그 효과가 기대되는 공학적 응용에서는 시료 구성성분의 활성도를 확인하는 것이 매우 중요하다. 표 1과 그림 1에서 처럼 XRF의 정량분석결과 만으로는 전술한 바와 같이 기대 효과를 얻는 경우나 만족할 것이라 확신할 수 없다.

플라이애쉬와 벤토나이트의 혼합차수재가  $1 \times 10^{-9}$  m/s 이하의 낮은 투수계수를 나타낼 수 있었던 것은 벤토나이트의 팽창에 기인한 것이며, 흔히 예상하는 포졸란 반응 물질의 형성 및 간극 채움의 효과는 크지 않았다고 할 수 있다. 한편, 석회가 포함된 혼합차수재의 저투수성은 벤토나이트의 팽창과 부분적으로는 석회 혼합 시료의 X선 회절분석에서 확인된 포졸란 반응 물질의 간극 채움에 기인한 것으로 보인다. 또한 석회 입자는 플라이애쉬의 입자보다 작아 혼합되었을 때, 석회를 첨가하지 않은 경우보다 시편 입자가 좀 더 조밀하게 채워질 수 있었다.

## 5. 결론

본 연구로부터 아래와 같은 결론을 도출할 수 있었다.

- (1) 플라이애쉬에 벤토나이트 혹은 벤토나이트와 석회를 적정 비율로 혼합하고 다짐한 시편의 투수계수는 폐기물 매립시설 차수층의 투수기준인  $1 \times 10^{-9}$  m/s 이하를 만족하였다.
- (2) 대부분의 국내 플라이애쉬는 본 실험에 사용한 보령과 서천 플라이애쉬 처럼 CaO 성분이 5%이하로 낮아 왕성한 포졸란 반응 및 그 영향을 기대하기 어렵다. 또한 포졸란 반응을 위해 필요한 SiO<sub>2</sub>는 이미 결정화가 진행되어 다른 물질과의 반응이 어려운 것으로 나타났다. 따라서 플라이애쉬 혼합차수층의 낮은 투수성은 포졸란 반응에 의한 간극 채움이나 입자구조 배열의 변화에 의한 것이라기 보다는 벤토나이트의 팽창에 기인한 것으로 판단된다.
- (3) 석회를 첨가한 경우 포졸란 반응 생성물의 존재는 확인하였으나, 반응의 정도와 영향은 크지 않았던 것으로 나타났다. 이는 실험에 사용한 석회가 반응에 적절하지 않은 CaCO<sub>3</sub> 등으로 이미 변화하였기 때문이다.
- (4) XRF에 의한 구성성분의 정량분석결과로부터는 각 구성물질의 반응성을 확인할 수 없다. 따라서 플라이애쉬, 라임 등을 집토와 혼합하여 포졸란 반응효과를 기대하는 적용에서는 구성물질의 총량외에도 반응성을 확인하는 주의가 필요하다.

## 감사의 글

본 연구는 환경부 환경공학기술개발사업 '인공 복토재 및 차수재 개발' 연구의 일환으로 수행되었습니다.

## 참고문헌

1. 이은수 (1996), "보강토체 구성재료로 이용되는 화강토의 적용성 평가", 박사학위 논문, 동국대학교, pp. 50-59.
2. 정문경, 서경원, 이용수 (1998), "플라이애쉬 혼합차수재의 투수특성과 미세구조 분석", 한국지반공학

회지, Vol. 14, No. 1, 인쇄중.

3. 정승용, 김선석, 김수삼 (1995), "오염방지재로서 석탄비회의 재활용에 관한 연구", **대한토목학회 학술발표회 논문집**, Vol. 3, pp. 559-562.
4. 천병식, 최현석, 박기천, 최상훈, 조규완 (1995), "석탄회의 건설재로서의 활용에 관한 연구", **대한토목학회 학술발표회 논문집**, Vol. 3, pp. 567-570.
5. 천병식, 김수삼, 고경환 (1997), "국산 생석회 혼합처리에 의한 지반개량", **대한토목학회논문집**, Vol. 17, No. 5, pp. 589-596.
6. 한국건설기술연구원 (1992), 성토재로서의 석탄회 이용방안 연구, 연구보고서 KRC-90H- J06, 한국 전력공사 기술연구원.
7. 한국건설기술연구원 (1997), 인공 차수재 및 복토재 개발, **환경부 환경공학기술개발연구사업 제 2 차년도 연차보고서**, 환경부.
8. Bowders, J.J, Gidley, J.S., and Usmen, M.A. (1990), "Permeability and Leachate Characteristics of Stabilized Class F Fly Ash". *Transportation Research Board Record 1288, National Research Council*, Washington D.C., USA, pp. 70-77.
9. Ingles, O.G. and Metcalf, J.B. (1973), *Soil Stabilization*, Wiley and Sons, New York.
10. Locat, J., Tremblay, H., and Leroueil, S. (1996), "Mechanical and Hydraulic Behavior of a Soft Inorganic Clay Treated with Lime", *Canadian Geotechnical Journal*, Vol. 33, No. 4, pp. 654-669.
11. Madsen, F. and Nuesch, R. (1994), "Characteristics and Sealing Effect of Bentonite", *Proc. of an International Symposium on Geosynthetic Clay Liners* (edited by R.M. Koerner, E. Gartung, and H. Zanzinger), Nurnberg, Germany, April 14-15, pp. 31-49.