



## 순환 유동층 보일러 애시의 시멘트 혼합재료의 활용에 관한 기초적 연구

조운진\* · 임태호 · 이세진 · 이승현 · 조재우 · 박윤기

군산대학교, 한국건설생활시험연구원, 라파즈한라시멘트

### 1. 서 론

순환 유동층(CFBC; Circulating Fluidized Bed Combustion, 이하 CFBC)연소 방식의 보일러는 석회석 첨가에 의해 연소 중에 높은 SO와 NO의 제거 효율을 보일 수 있으며, 연료효율과 연료의 다양성 등의 장점 있기 때문에 앞으로의 활용에 있어서 많은 곳에서 주목되고 있다.

CFBC 플라이 애시는 일반적인 PC(Pulverized combustion)보일러 애시의 생산 온도인 1200-1400°C에 비해서 순환식이기 때문에 상대적으로 낮은 온도인 850-900°C에서 생산이 가능하다. 낮은 온도에서의 연소로 애시들의 입자들은 녹지 않는 특징이 있으며, 이는 CFBC 플라이 애시의 표면형상이 고온에서 녹은 뒤 식는 과정에서 표면적을 줄여주기 위해 구형의 형태를 하고 있는 PC 보일러와 달리 부정형의 형태를 하고 있는 이유이다. 또한 순환물질의 사용 등의 요소에 의해 애시의 물리·화학적 조성 및 형태가 다른 애시들과 매우 다른 형상을 보인다. 따라서 CFBC 플라이 애시의 활용도는 PC보일러 애시에 비해 시멘트-콘크리트 혼합재료의 사용에서 제한이 되고 있다. 하지만 시멘트 콘크리트 혼합재료 CFBC 플라이 애시의 사용은 많은 곳에서 시도되고 있다. CFBC 플라이 애시는 25%의 시멘트 혼합재료의 첨가로는 압축강도 및 체적 안정성에 영향을 미치지 않지

만, 크게 물 요구량이 증가 하였다. 부분적으로 PC보일러 애시와의 혼합이 대안이 될 수 있고, 25% 혼합 시 그 압축강도는 28일 강도에 있어 40 MPa가 넘는다. 그럼에도 불구하고 CFBC 플라이 애시의 활용은 포졸란 활성에 기여도가 큰 SiO<sub>2</sub> 양이 적고, 높은 Free-CaO와 SO<sub>3</sub> 성분 때문에 제한이 되고 있다. 본 연구에서는 이러한 CFBC 플라이 애시의 활용을 위한 기초적 실험으로 다음 두 가지 특성에 대해서 조사하였다 : (1) 순환 유동층 애시의 물리·화학적 특성. (2) 포틀랜드 시멘트 첨가시의 특성.

CFBC 플라이 애시의 물리·화학적 특성 분석은 XRF 분석과 SEM-EDS, XRD, 입도, 밀도, pH, 강열감량, 분말도 등을 통해서 비교하였고, 응결시험, 압축강도, 플로우 특성, 안정도, 길이변화 등을 통해 시멘트 첨가시의 특성을 시험하였다.

Table 1 샘플 별 애시의 종류 및 사용 연료

종류	샘플명	연료	
		유연탄	Pet coke
PC 정제회	G	100%	-
CFBC 플라이 애시	B	95%	5%
	F	-	100%
	A, C, D, E	100%	-

Table 2 CFBC 플라이 애시의 화학조성 (단위 %)

항목	LOI	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	F-CaO
A	1.93	43.9	17.05	9.24	0.94	15.40	3.99	2.2	0.28
B	21.85	34.8	14.02	3.99	0.54	16.13	1.50	4.9	4.76
C	13.44	34.3	13.57	5.86	0.54	22.80	2.09	5.2	8.98
D	3.22	21.5	11.10	6.06	0.61	36.92	4.79	12.3	7.94
E	1.14	12.1	5.81	3.44	0.31	64.39	2.98	5.2	27.86
F	2.6	3.4	0.38	0.34	0.01	64.68	0.35	27.9	18.62
G	4.5	58.4	21.29	5.13	0.87	3.79	1.26	n.d.	n.d

\*F-CaO; Free CaO; LOI : Loss of ignition at 950-1000°C; n.d.: not detected

\*LOI는 열분석을 통해 구한 수정된 강열감량 값을 구하였다.

## 2. 실험

### 2.1 실험 재료

본 실험에서는 CFBC 보일러에 석탄과 함께 SO<sub>2</sub> 제거를 위한 석회석을 같이 연소시킨 순환유동층 애시 총 6종(A-F)과 미분탄 연소방식의 보일러의 시판 정제회(G) 총 7종을 사용하였다.

시판 정제회, 순환유동층 애시들의 화학조성 및 광물학적 조성은 Table 2에 나와 있다. A-D 샘플의 SiO<sub>2</sub> 등 주요 광물의 함량은 비교적 많은 반면, E, F 샘플은 적고, CaO의 함량이 높게 나타나 있다. 같은 CFBC 방식을 이용해 생산했음에도 다른 조성을 나타낸다. 이는 CFBC 플라이 애시의 연소과정에서 순환물질을 사용하게 되는데 A-D 애시에서는 모래를 사용하였고, E, F 애시는 석회석을 사용하였기 때문이라고 할 수 있다. 일반적으로 Ca/S 몰비는 보통 2-2.5정도이고, 이에 따라 미 반응의 생석회 또는 무수석고가 상당한 양 남아있다. Guanghong Sheng에 따르면 C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A, 및 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>과 같은 많은 작은 물질도 CFBC 플라이 애시에 존재하는 것으로 나타났다.

### 2.2 실험 방법

#### 2.2.1 플라이 애시의 물리·화학적 특성

##### 2.2.1.1 XRF

화학성분은 일본의 Rigaku의 X선 형광 분석기(X-ray Fluorescence Spectrometer) 'Primus 2'를 사용하였으며, 시료로부터 발산되는 2차(형광) X선을 검출하여 정성, 정량분석하였다. 직경250 mm인 원형 홀더에 2-5 mm 높이 만큼의 시료를 고정하여 사용한다. 사용전압 60 kV, 사용전류 150 mA, 4 kW로 상면조사 방사형태, 진공분위기에서 측정하였다.

##### 2.2.1.2 XRD

광물조성은 네덜란드 PANalytical의 High Resolution X-ray Diffractometer(이하 HR-XRD) 'EMPYREAN'을 사용하였으며, 스텝 사이즈는 0.01, 초당 16회로 5°부터 75°까지 2시간 동안 측정하였다.

##### 2.2.1.3 Reactive SiO<sub>2</sub> 및 Reactive CaO

측정 방법은 EN196-2의 화학적 시험법에 의하여 실험하였다. 먼저 1g의 시료를 1mg까지 정밀하게 측정한 후, 250 mL의 삼각플라스크에 넣는다. 다음으로 물 25 mL를 넣은 후 완전히 용해될 때 까지 저어준다. 정지 후 염산 40 mL을 넣고 혼합하여 준다. 시료와 용액을 완전히 반응시키기 위하여 140-50 rpm으로 10분간 혼합하여준다. 그 후 중탕수조에서 증발시킨다. 완전히 증발할 때 까지 기다린 후 20 mL의 2M 염산 용액을 추가로 첨가하고 증발과정을 2회 더 진행한다. 완전히 증발 시 염산용액 100 mL(1:3)을 넣고 혼

합 및 세척을 해주고, 여과용지를 이용하여 필터링 및 질산은 시험법에 따라 이온이 모두 제거될 때까지 뜨거운 물을 이용하여 수 회 세척 해 준다. 그 후 수산화칼륨수용액 100 mL에서 16시간동안 방치 후 환류 하에 4시간동안 가열하여준다. 그 후 염산용액 100 mL(1:9)으로 혼합 및 세척 과정을 거친 후 앞의 필터링과정을 진행한 후 시료를 얻는다. 얻어진 시료를 KS에 따라 975(±25°C)에서 강열하여 구한다. 이 시험법에 의해 시험 후 감량 된 시료의 양을 처음 시료의 양으로 나눠준 후에 100을 곱하여준 값이 불용성 잔여물의 양인데, 이 불용성 잔여물의 양을 EN196-2의 따라 구한 Total SiO<sub>2</sub>의 양에서 제외 한 값을 Reactive SiO<sub>2</sub>로 삼는다. 또한 EN197-1의 3.1 및 5.2.1 항을 만족하는 규정 및 제한 물질의 질량이 10%를 초과하지 않는 범위 내에서 Reactive CaO(이하 Reactive CaO)의 함유량을 산출하였다.

#### 2.2.1.4 강열감량

본 실험에서의 TG-DTA 분석을 통해 강열감량을 구한 수정된 강열감량 값을 사용하였다.

보통의 KS L 5405의 시험법으로 구한 강열감량 값은 CFBC 플라이 애시 내의 탄산칼슘이 900°C내외에서 탈탄산되면서 그 값이 감량 값에 포함이 된다. 그렇기 때문에 TG-DTA를 통해 구간별로 샘플의 온도별 성분애 따른 감량 값을 정량하여 제외해준 것을 수정된 강열감량으로 삼았다.

#### 2.2.2 플라이 애시의 물리적 특성

##### 2.2.2.1 밀도

플라이애시의 밀도는 KS L 5110의 시멘트의 비중 시험 방법에 의거하여 실험하였다.

##### 2.2.2.2 입도

테스트 장비는 독일 Sympatec GmbH의 HELOS(RODOS & SUCCELL)를 사용하였다. 기존에 주로 사용되었던 습식

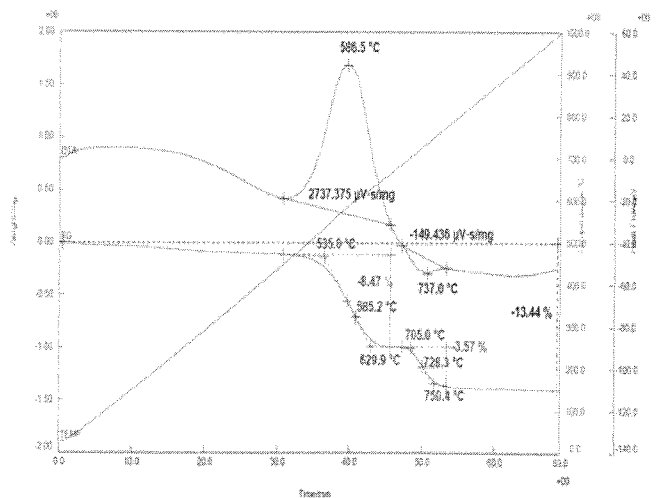


Fig. 1 CFBC 플라이 애시 샘플 C의 TG-DTA 분석

분산법이 아닌 유동식 기류 분산장치(건식)를 이용하여 입자를 분산 시키는 방식이다. 측정 범위는 0.1-3,500 μm이며 0.5-175 μm셀을 사용하였고, 유동기류분산으로 압력 0.1-10 bar로 측정광원으로 He-Ne laser tube를 사용하였다(파장 632.8 nm). 10 g의 시료를 10초씩 반복 측정 하였다.

### 2.2.2.3 분말도

테스트 방법으로는 KS L 5106에 따라 실험하였다. 브레인 방법(공기 투과장치에 의한 분말도)을 사용하였으며, 표준화 작업 후에 이용하였다.

### 2.2.2.4 SEM-EDS

사용한 장비는 일본의 HITACHI의 S-4800+EDS(HORINA : EX-250)을 사용하였다. 본 실험에서는 150, 3 K, 10 K, 20 K 배율 촬영을 하였다.

## 2.3 포틀랜드 시멘트 혼합시의 평가

### 2.3.1 주도 및 응결

테스트 방법으로는 KS L 5102와 KS L ISO 9597에 의거 각각 주도, 응결을 실험하였다. 측정 시료는 KS L 5109에 따라 반죽하였고, 표준 비카 장치를 사용하였다.

### 2.3.3 안정성 시험

테스트 방법으로는 KS L ISO 9597에 의거 표준 주도

의 페이스트로 르샤뜨리에 장치를 사용하였다. 본 실험의 목적은 CFBC 플라이 애시에 존재하는 유리 산화칼슘(Free CaO) 및 유리 산화마그네슘(F-MgO)의 수산화에 의한 팽창 가능성을 평가하기 위해 측정 하였다.

### 2.3.4 압축강도

테스트 방법으로는 KS L 5405, 시험기구는 KS L ISO 679에 규정한 것에 따랐으며, 시멘트는 KS L 5201, 표준사는 KS L ISO 679에 만족하는 것을 사용하였으며, CFBC 플라이 애시의 혼합은 25%로 하였다. 모르타르를 이용하여 시험하였으며, KS L ISO 679에 의거 혼합하였고, 재령 1일, 3일, 7일 28일, 91일을 측정하였다.

### 2.3.5 플로우 시험

플로우 시험에는 KS L 5111에 규정하는 플로 테이블, 플로 콘 및 다짐봉을 사용하였다.

### 2.3.6 길이변화 시험

길이변화 시험은 KS F 2424에 따라 시험하였으며, 모르타르 공시체를 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 각국의 애시 표준 비교

플라이 애시의 표준은 각 나라별로 항목은 비슷하나,

Table 3 플라이 애시의 표준 비교

품질항목	단위	KS		ASTM			EN			
		1종	2종	N	F	C	A	B	C	
공기량	%	-	-	12 이하	-	-	-	-	-	
분말도	cm <sup>2</sup> /g	3000 이상	4500 이상	-			-			
물리적 성질	45 μm 체 체 잔분	%	10 이하	40 이하	34 이하			13 이하(S급)	45 이하(N급)	
	응결	초결	min	60 이상		45 이상			60 이상	
		종결	hr	600 이하		375 이하			-	
	안정성	르샤뜨리에	mm	-		-			10 이하	
		Autoclave	%	-		0.8 이하			-	
	활성 도지수	28일	%	90 이상	80 이상	75 이상			70이상	
91일		%	100 이상	90 이상	75 이상			80이상		
플로우값 비	%	105 이상	95 이상	115 이상	105 이상	105 이상	97 이상 (S급)			
강열감량	%	5 이하	3 이하	10 이하	6 이하	6 이하	7 이하	9 이하	11 이하	
화학 성분	Reactive SiO <sub>2</sub>	%	-	-	-			22 이상		
	Reactive CaO	%	-	-	-			11 이하		
	Free CaO	%	-	-	-			2.6 이하		
	SiO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	SiO <sub>2</sub> 45 이상		70 이상	70 이상	50이상	65 이상		
	산화마그네슘	%	-		6이하			4.5 이하		
	삼산화황	%	3.5 이하		4 이하	5 이하	5 이하	3.5 이하		
	염화물 이온	%	-		-			0.1 이하		
	수분	%	-		3이하			-		

규정의 세분화 정도에 있어 차이를 두고 있다. 특히 유럽표준(EN)은 유럽연합이 성립되는 과정에서도 알 수 있듯이 북구의 한랭한 지역에서부터 남구의 온화한 지중해성 기후 및 건조한 사막 지역에 이르기 까지 각기 다른 지역별 다양한 기후가 존재하기 때문에 혼합재 또한 세세한 요구조건을 필요로 한다. 유럽표준(EN)을 보면 한국산업표준(KS)에 비해 Reactive SiO<sub>2</sub>, Reactive CaO, Free CaO 등의 항목을 추가로 규정하고 있다. 또한 KS에 비해 광물조성, 분말도 등을 최대한으로 완화된 성능 규정 또는 성능 표준화를 함으로써 다양한 사용처를 구분하였다. 또한 비교적 많은 양이라고 생각되는 35%까지 혼합 비율이 허용되어 있고, 2-3종 복합해서 사용하는 경우에는 절반이 넘는 55%까지 허용되어 있다. 자원 재활용 및 환경문제 또한 사회적으로 중요시 되고 있기 때문에, 이러한 제반 요소를 망라하여 플라이 애시의 폭넓은 활용에 대한 연구는 지속되어야 한다고 판단된다.

### 3.2 플라이 애시의 물리·화학적 특성

#### 3.2.1 화학적 조성

일반 미분탄 연소방식으로 플라이 애시 생산 시 탈황 설비를 추가로 갖추어야 하는 반면 CFBC의 경우 석회석 투입만으로 탈황제거 효과를 볼 수 있으며, 저온이기 때문에 NO의 발생이 억제된다. 하지만 이에 따른 위험요소 또한 존재한다. 황 제거를 위한 목적 및 순환물질로써 석회석을 사용할 경우 페트로 코크에 함유된 일부 황 성분과 발전을 위한 연소과정 중 석회석이 탈탄산화 된 생석회와 반응하여 무수석고를 발생시키고 석회석이 탈탄산화 되고 황과 결합하지 못한 성분은 생석회로 남게

된다. 이러한 여러 상태로 CaO는 다량 함유되게 된다. 이중 소성된 생석회로 존재하는 Free CaO는 Anthony에 따르면 반응성이 빨라 초기 응결을 앞당기고, 이는 발열, 팽창 및 균열에 의한 파괴로 이어진다. 또한 연료로 페트로 코크 등의 저급 탄을 사용할 경우 SO<sub>3</sub>의 함유량이 증가하게 된다. 페트로 코크 100%를 연료로 사용하는 샘플 F의 경우 황의 함유량이 최대 7%까지 존재하며, SO<sub>3</sub>의 경우 20%까지 애시 내에 존재하게 된다. 석고는 C<sub>3</sub>A의 급결을 방지하여 시멘트의 응결을 조절하고, C<sub>3</sub>S의 수화를 촉진하여 단기 강도의 향상과 에트린자이트 생성으로 인한 내화학적 향상 등의 특징이 있지만, 너무 다량 존재할 경우 지연 에트린자이트에 의한 균열로 이어진다. 또한 CFBC 플라이 애시의 경우 미분탄 연소방식의 플라이애시와 달리 순환식이기 때문에, 강열감량 값이 낮아지는 특징이 있다.

#### 3.2.2 광물학적 조성

Fig. 1은 A-F 샘플의 CFBC 플라이 애시에서는 주요 광물로 무수석고, 생석회, α-석영 등이 있는 것으로 나타나지만, 시판 정제회인 G 샘플에서는 대부분의 광물이 몰라이트와 실리카이다. G의 XRD 패턴에서 발견된 큰 할로우 피크는 많은 유리상이 있음을 보여준다. 몰라이트는 석탄중에 함유되어 있는 점토광물의 열분해 또는 용융물로부터 냉각 시 결정화 되어 생성되는 반면 α-석영은 석탄 중에 편재되어 있던 것이 연소 시 미 용융되어 그대로 존재한 것이다. 반응성 측면에서 결정성 물질은 상온에서 불활성 물질이기 때문에 반응성이 낮다. 반면에 유리질을 구성하고 있는 SiO<sub>2</sub>성분과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>성분은 자체적으로 반응성을 갖고 있지 못하나 상온에서 수산화

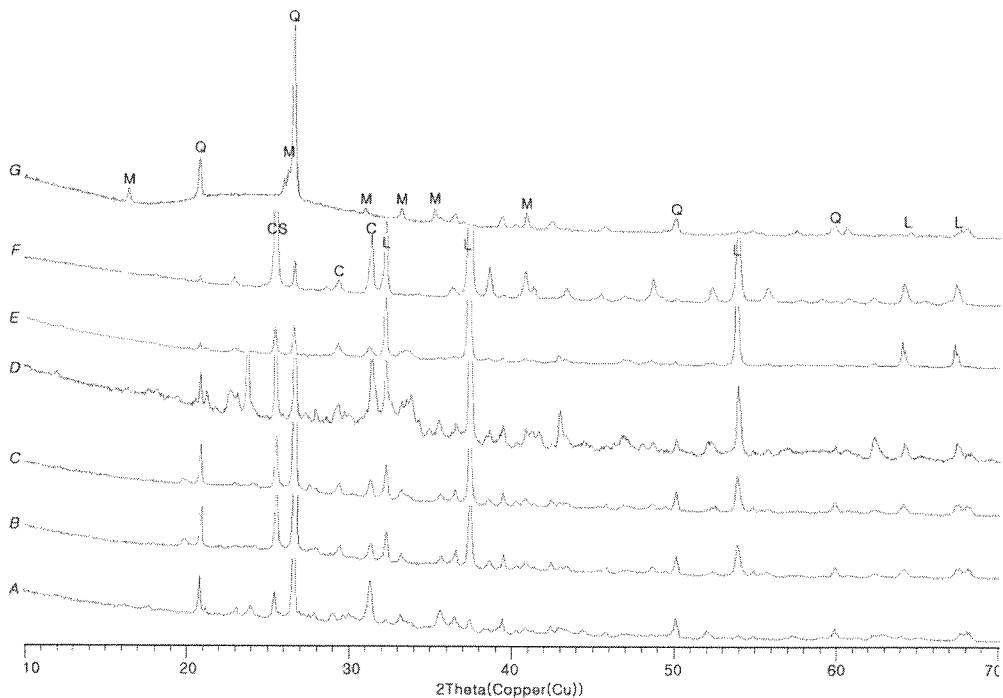


Fig. 2 CFBC 플라이 애시의 XRD 정성분석 데이터 (M;Mullite, Q:Quartz low, CS:Anhydrite, C:Calcite, L:Lime)

Table 4 CFBC 플라이 애시의 광물조성 (단위 %)

광물명 \ 샘플	A	B	C	D	E	F	G
Quartz low	39.7	40.4	35.7	19.2	7.4	3.1	13.7
Anhydrite	8.2	22.7	19.0	43.9	22.9	50.7	-
Lime	0.9	19.7	17.5	23.7	47.1	40.5	-
Hematite	10.5	2.5	8.6	-	-	-	-
Calcite	-	2.9	5.9	-	-	2.6	-
A-Gehlenite	25.1	-	-	-	-	-	-
Nepheline	13.5	-	-	1.6	-	-	-
Mullite	-	-	-	-	-	-	10.3
LOI	1.93	21.85	13.29	1.14	3.22	2.6	4.5
유리질	-	-	-	-	-	-	71.5

칼슘과 반응하여 수경성 물질을 형성하는 포졸란 특성을 가지고 있다. 1200-1400°C에서 연소를 하는 샘플 G에서는 유리질을 약 71.5%를 포함하고 있다. 하지만 CFBC 플라이 애시는 800-900°C의 저온에서 연소되기 때문에 이러한 유리질이 거의 존재하지 않는다. 대신에 CFBC 플라이 애시는 연소 중 투입된 석회석에 의해 광물조성 중 생석회와 무수석고(2형)가 다량 함유되어 있고, Shen, Y에 따르면 이 중 생석회는 SiO<sub>2</sub>내의 Reactive SiO<sub>2</sub>와 함께 CSH생성을 하고, 무수석고와 생석회 그리고 Reactive Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 반응에 의한 에트린자이트 생성을 유도한다. 또한 이러한 CFBC 플라이 애시의 CSH와 AFt의 생성 반응속도는 미분탄 연소방식의 플라이 애시보다 빠르다. 무수석고는 하소에 의해 변위되면 용해도 및 하소 된 석고의 용해 속도가 천연 무수석고(2형)보다 빠르는데, CFBC는 보일러 온도가 8-900°C이기 때문에 모두 하소되어 발생되므로 경화가 빠르게 일어난다. D 샘플의 경우 아원 등의 광물이 존재하는 반면, E, F 샘플의 경우는 광물 조성의 대부분이 생석회와 무수석고로 이루어져있다.

### 3.2.3 입자 형태 관찰

CFBC 플라이 애시는 시판 정제회와 다른 형태를 하고 있다. 구형의 형태를 하고 있는 미분탄 플라이애시와 다르게 CFBC 플라이 애시는 부정형의 모습을 하고 있으며, 보일러 내부에서 SO<sub>2</sub>의 제거 과정에서 생성되는 무수석고에 의해 Fig. 3과 같이 생석회 주변에 캡슐화 되어있거나, 그렇지 않은 형태로 구분되어 있다. 또한 생석회 단독으로 존재하기도 한다. 반응식은 다음과 같다.

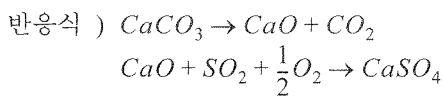


Fig. 4와 같이 일반 플라이애시는 구형의 형태를 하고 있는 것이 대부분이다. 그러나 Fig. 5의 CFBC 플라이 애

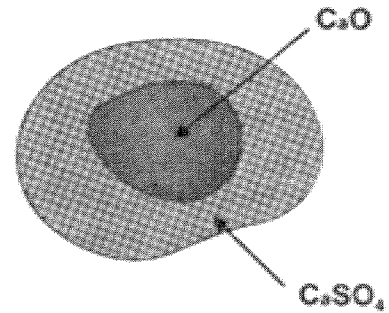


Fig. 3 순환 유동층 내 애시의 모식도

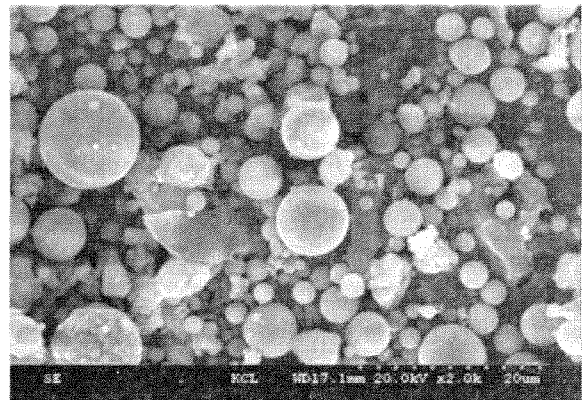


Fig. 4 G 샘플의 SEM 2.0K배율 사진

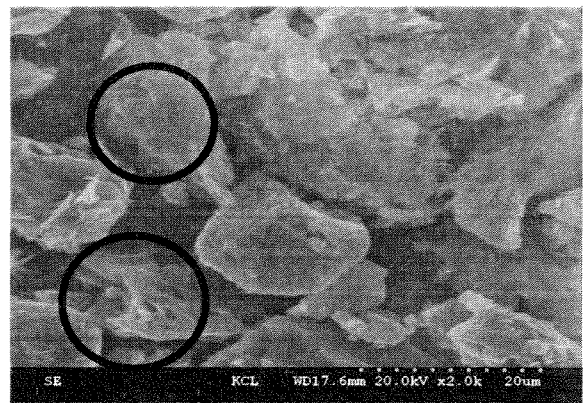


Fig. 5 F 샘플의 SEM 10.0K배율 사진

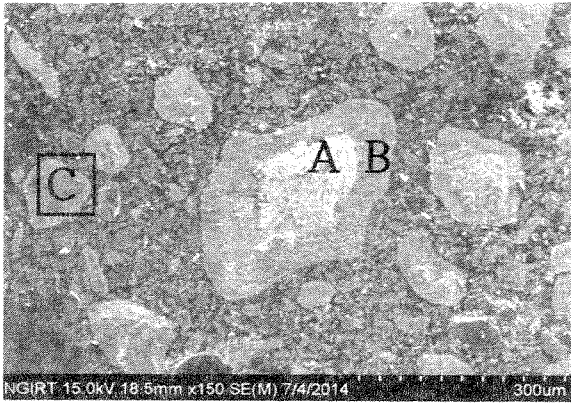


Fig. 6 F 샘플의 폴리싱 후 표면 150배

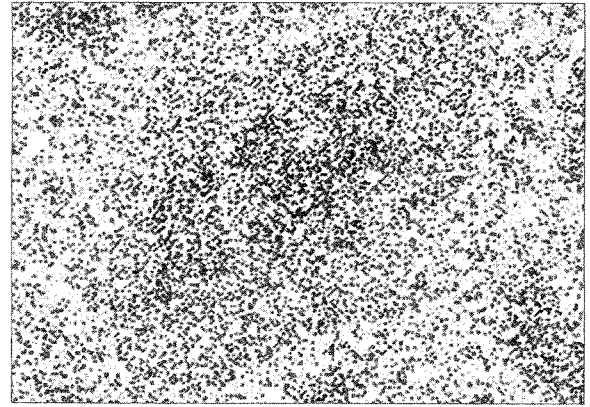


Fig. 8 샘플 F의 EDS Mapping; Ca



Fig. 7 샘플 F의 EDS-mapping; S

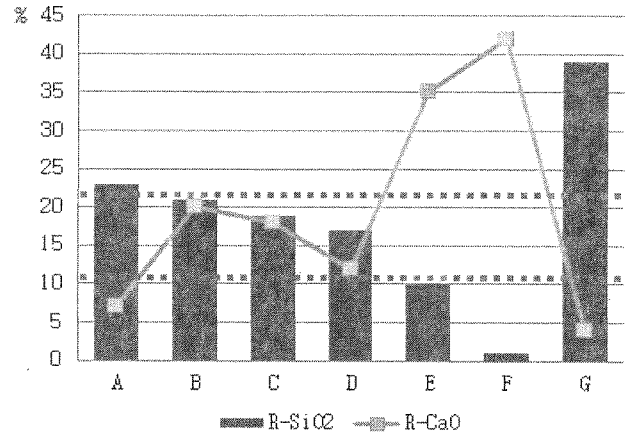


Fig. 9 Reactive SiO<sub>2</sub>, Reactive CaO

시는 미분탄 연소방식과 달리 온도가 900°C 이하로 낮아 부정형의 형태를 하고 있으며, 다공성의 미연탄소가 존재하고 있는 것을 볼 수 있다. 이 부정형의 입자를 폴리싱 후 입자 내부를 확인 해 보면 Fig. 6와 같은 형태를 하고 있는 것을 알 수 있다.

Fig. 5는 폴리싱 후 관찰한 F 샘플의 표면이고 Fig. 7과 8은 F 샘플을 mapping한 사진이다. CFBC 플라이 애시의 생석회 수화반응은 무수석고 층이 반응을 억제하기 때문에 천천히 진행된다. 수산화칼슘은 CFBC 플라이 애시의 입자는 무언가로 둘러 쌓여있는 모습을 띄고 있거나, 그렇지 않은 형태를 하고 있는 경우로 나뉘어져 있다. 이 샘플을 그대로 EDS-Mapping분석을 해 보면 Table 5와 같은 구성을 가지고 있는 것을 볼 수 있다.

또한 CFBC 연소 시 탈황 반응에서 생성된 탈황석고는 생석회 주변에 존재하게 되는데, 이 무수석고 층은 불균일하며, 얇게 또는 두껍게 존재하거나 또는 생석회만 단독으로도 존재한다. 이러한 층은 무수석고와 함께 생석회의 수화반응을 억제시킨다.

Fig. 6와 Table 5를 보면 Fig. 3의 모식도와 같이 생석회 주변에 석고가 캡슐화 되어 있는 것을 확인할 수 있다. 또한 Fig. 6와 Table 5에 따라 C 부분과 같이 생석회가 단독으로도 존재하는 것을 알 수 있다. 물과 혼합시 단독으로 존재하는 Free CaO는 반응이 빠르게 일어나는 반면, 애시 내의 무수석고와 수산화칼슘에 의해 캡슐화 되어 있는 CaO는 무수석고 층의 두께나 양에 따라 반응이 늦어진다. 이 경우 에트린자이트 생성이 지연된다. 이

Table 5 샘플 F의 EDS Data

성분	무게(%)	성분	무게(%)	성분	무게(%)
C	17.9	O	59.7	C	14.8
O	52	S	19.6	O	54.1
S	2.1	Ca	20.7	S	1.7
Ca	28	-	-	Ca	29.4
Total	100	Total	100	Total	100
그림 6의 A 부분	그림 6의 B 부분	그림 5의 C 부분			

러한 방해요소 제거 또는 제어할 수 있는 방안 에 대한 모색이 필요할 것으로 판단된다.

### 3.2.4 Reactive SiO<sub>2</sub> 및 Reactive CaO

CFBC 플라이 애시는 보일러 연소과정에서 순환물질로 모래와 석회석을 사용하는데, 이에 따라 화학 조성은 달라진다. 전자의 경우 주요 광물인 SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 A, B, C 샘플의 경우에서 ASTM의 C급에 해당하는 조건을 만족한다. 그러나 순환물질로 석회석을 사용하는 D, E, F 샘플의 경우에는 주요 광물의 총 함량이 4.1-21.3%로 적은 양만을 함유하고 있다. 이로써 포졸란 반응으로 수산화칼슘과 반응하여 수경성을 가지는 실리카 혹은 알루미늄이 성분 생성하는데 기여하는 Reactive SiO<sub>2</sub>의 양 또한 줄어들게 된다. 그렇기 때문에 EN에서는 이 Reactive SiO<sub>2</sub>의 양을 22%이상으로 규제하고 있다. 또한 D, E, F 샘플의 경우 연소과정에서 탈탄산 반응에서 미반응한 CaO가 다량 포함되어 있고, 이 CaO 내의 Reactive CaO와 Free-CaO는 애시의 반응을 촉진시켜 균열 및 팽창으로 이어지게 한다. 그렇기 때문에 EN에서는 이 Reactive CaO의 성분을 11% 이하로 규제하고 있다. Qin Li에 따르면 또한 CFBC 플라이 애시에 일부 포함되어 있는 아원 등의 성분과 높은 pH 값, 그리고 다량의 CaO를 함유함으로써 발생하는 수화열은 Reactive SiO<sub>2</sub>는 물론 Reactive Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 용해를 촉진시키기 때문에 에트링자이트 및 CSH의 생성을 촉진 시킨다.

## 3.3 포틀랜드 시멘트 혼합시의 특성

### 3.3.1 플로우값 비 및 강열감량

Fig. 10의 CFBC 플라이 애시의 플로우값 비를 보면 알 수 있듯이 대부분의 물량이 KS 표준인 95%에 적합하지 못 하였다. 이는 CFBC 애시 내 CaO 성분에 의한 것과 수화열에 의해 많은 물량을 필요로 하는 것으로 판단된다.

미연탄소는 형태가 다양하고 수많은 공극을 포함하고 있어 공기연행체를 흡착하거나 혼합수를 흡수함으로써 혼합재료의 제 성질을 발현하는데 지장을 준다. Fig. 11 와 같이 강열감량 값이 어느 정도 이상 높아질 경우 물 요구량이 증가하는 것을 볼 수 있다. CaCO<sub>3</sub>의 탈탄산에 의한 감량도 강열감량으로 잡히기 때문에 본 실험에서는 TG-DTA로 구한 강열감량을 미연탄분 함량의 척도로써 사용하였다.

CFBC 플라이애시는 순환 유동층 보일러의 연소 방식에 따라 애시를 800-900°C에서 지속적으로 가열을 해주기 때문에 강열감량이 낮게 나타나는 경우가 대부분이다. 하지만 이러한 단순한 공정으로 플라이 애시의 미연탄소 함량이 낮춰 지더라도 품질 향상에 큰 영향은 매우 크지는 않을 것으로 판단된다. 이는 다음 두 가지 측면에

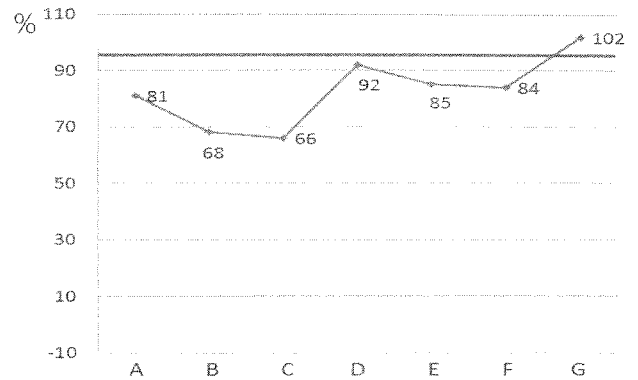


Fig. 10 CFBC 플라이 애시의 플로우값 비

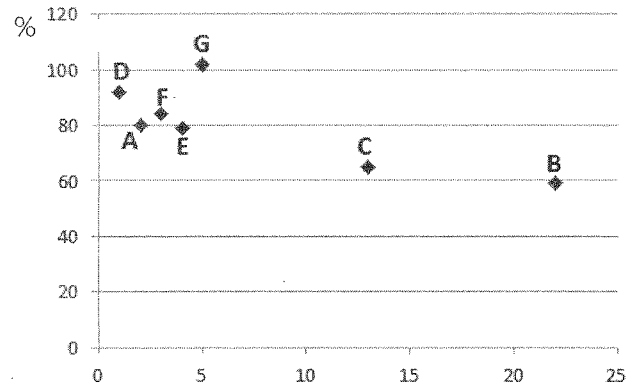


Fig. 11 강열감량 값에 따른 플로우 비

따른다. (1) 미연탄소량의 함량이 높은 플라이 애시는 사용연료 및 생산 공정 때문이며, 이러한 생성 공정은 단순히 플라이 애시의 미연탄소량에만 영향을 미치는 것이 아니라 플라이 애시 생성 자체에도 영향을 줄 것이다. (2) 미연탄소량의 함량에 따라 SEM 및 입도분포를 통해 형태를 비교해 보면 미연탄소량의 함량이 높을수록 플라이 애시 입자의 형태가 불균일해지고 영겨있는 상태가 증가한다. 이 두 가지 점을 고려하면 플라이 애시의 품질은 최초 생성된 시점에서의 미연탄소 함량과 관련이 있다고 생각되며, 이미 생성된 플라이 애시를 800-900°C에서 순환 열처리를 하였다 할지라도 처음부터 미연탄소량이 적은 플라이 애시 보다는 품질이 나쁠 것이라고 판단된다. 앞으로 처음부터 낮은 미연탄소량의 플라이 애시와 CFBC 플라이 애시의 비교에 대한 연구가 필요할 것으로 생각된다.

### 3.3.2 응결

Fig. 12, Table 7은 CFBC 플라이 애시들의 응결시간을 나타낸 것이다. F-CaO 함량이 A-C 플라이 애시에 비해 많은 E 플라이 애시에서는 초결과 응결이 빨라진 것을 볼 수 있다. 이는 플라이 애시 중의 F-CaO와 무수석고의 작용으로 응결 시간이 빨라진 것으로 판단된다. 현재 KS에서 규정하고 있는 플라이애시 시멘트의 초결과 중결은 각각 1시간 이상, 10시간 이하로 측정된 CFBC 플

라이 애시 모두 표준에 준하는 것으로 나타났다. F-CaO 가 27.86%인 E 플라이 애시는 25%를 첨가했음에도 불구하고 OPC보다 응결시간이 초결, 종결 앞당겨 졌다. 따라서 정제회와는 다른 응결특성을 나타냈다.

### 3.3.3 물과 혼합시 CFBC 플라이 애시의 최고온도 도달 평가

Table 7은 CFBC 플라이 애시, 미분탄 보일러 애시 및 OPC의 최고온도 도달 시간과 온도이다. CFBC 플라이 애시는 F-CaO 즉 생석회를 함유하고 있어 물과 만나 수산화칼륨이 생성되면서 발열한다. 반면에 정제회인 G는 온도 증가가 나타나지 않았다. F-CaO가 다량 함유한 E(27.86%), F(18.62%) 플라이 애시는 107°C, 105°C로 나타냈고 F-CaO 함유량이 가장 적은 A(0.28%) 플라이 애시는 27°C를 나타내었다. 대체적으로 F-CaO 양이 증가하면 최고온도는 증가하는 경향을 나타냈다. 플라이 애시의 발열은 시멘트 혼합재로 사용 시 장단점으로 작용한다. 수화열이 높을수록 응결이 빨라지고 초기강도가 증가하나, 유동성 감소와 물량이 증가하여 시공성과 내구성이 나빠질 수 있다. 일반적으로 플라이 애시의 사용량을 늘리면 초기 응결이 지연되거나 초기강도가 저하되는 등의 문제점이 있으나, CFBC 플라이 애시는 Fig. 12와 Table 6에서와 같이 생석회 및 무수석고가 다량 포함되어 있을 경우 응결시간이 오히려 빨라지는 경향을 나타냈다. 또한 수화열이 너무 낮으면 반 경화 및 동결, 컨시스턴스 감소 등으로 이어진다. Table 7을 보면 CFBC 플라이 애시 자체만으로 E, F 플라이 애시의 경우 W/C 100% 임에도 불구하고 최고 온도 도달시간은 12분 내외 이었다.

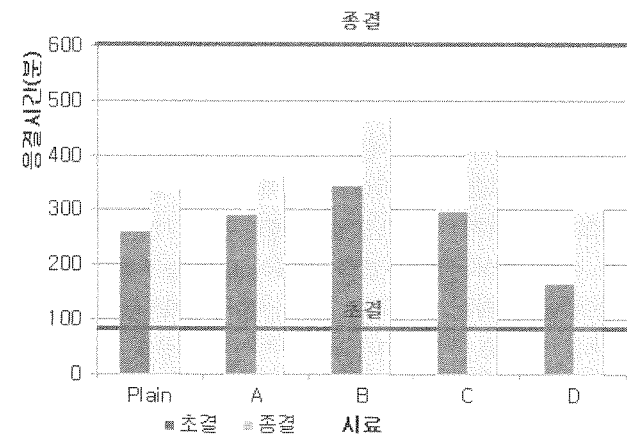


Fig. 12 CFBC 플라이 애시의 응결

Table 6 CFBC 플라이 애시의 응결

구분	초결(분)	종결(시간:분)
Plain	260	05:40
A	291	06:01
B	345	07:50
C	297	06:55
E	165	05:01

### 3.3.4 활성화 지수

Fig. 13과 Table 8을 보면, CFBC 플라이 애시의 25% 치환 시 활성화 지수가 28일에서 F 플라이 애시를 제외하고는 KS 표준을 만족하는 것으로 나타났다. 압축강도는 28일에서 40 MPa 이상을 나타냈다. A-E 플라이 애시의 경우, 정제회인 G 플라이 애시에 비해 28일 활성화 지수가 같거나 높았다. 또한 재령 3일, 7일의 초기강도와 28일 강도에 있어 정제회인 G 플라이 애시에 비해 약간 높은 값을 나타냈다. Table 7을 보면 A-E의 샘플이 G 샘플에 비해 수화열이 높고, 최고온도 도달시간이 OPC 대비 빠른데, 이렇게 혼합시 온도가 높고 수분의 공급이 충분해 있다면 강도 발현 속도를 높이는데 기여하고, 장기 재령시의 수축은 줄여줄 것으로 판단된다. 하지만 강도 발현 속도가 같다면 수화열은 작을수록 좋기 때문에 강도 증진과 함께 적절한 수화열 제어에 대한 연구가 지속되어야 할 것으로 생각된다.

Table 7 A-G 플라이 애시 및 OPC의 최고온도 도달 시간

	A	B	C	D	E	F	G	OPC
최고 온도(°C)	27	35	43	40	107	105	-	64
도달 시간 (min)	90	60	60	90	12	12	-	16hr

\*CFBC 플라이 애시 단독사용 및 W/C 100%

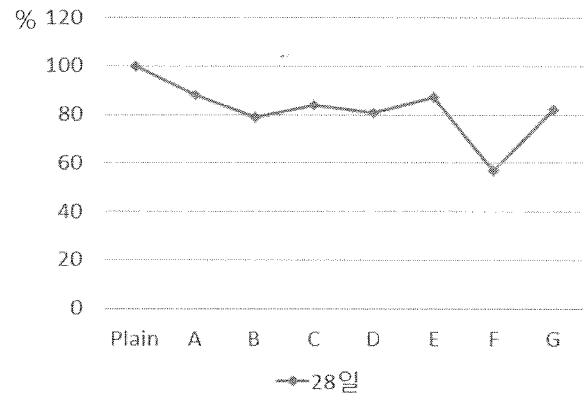


Fig. 13 CFBC 플라이 애시의 활성화 지수

Table 8 CFBC 플라이 몰탈 압축강도

	3일(MPa)	7일(MPa)	28일(MPa)
Plain	36.6	42.6	52
A	29.1	36.6	45.7
B	26.4	34.5	41.1
C	29.2	36.4	43.6
D	27.7	34	42.1
E	27.4	34.8	45.1
F	17.5	21.8	29.8
G	27.7	34	42.1



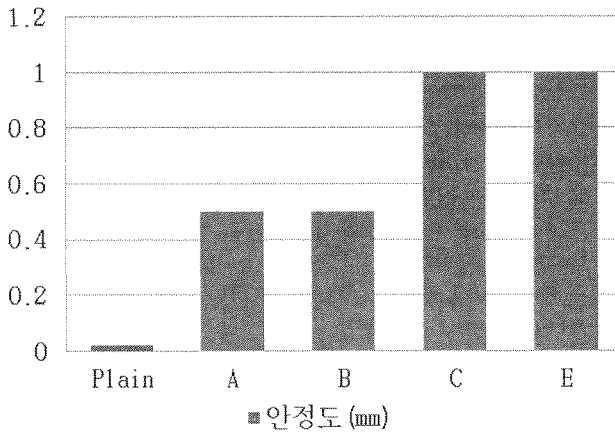


Fig. 14 CFBC 플라이 애시의 안정도(%)

### 3.3.4 안정도

CFBC 플라이 애시의 안정도에 있어서는 ASTM의 Autoclave 방법과 르샤뜨리에 장치를 이용하는 EN의 규정이 있는데, 본 실험에서는 후자를 사용하였다. 측정된 CFBC 플라이 애시는 모두 EN의 안정도 규정 범위인 10mm 이하를 훨씬 하회하는 1mm이하의 값을 대부분 나타냈다. 그러나 OPC보다 큰 값을 나타냈다. 이는 CFBC 플라이 애시 중의 무수석고와 생석회와 수화반응하여 소석회와 이수석고 또는 에트링자이트를 생성하여 부피 팽창이 발생하여 안정도가 OPC보다 큰 값을 나타낸 것으로 생각된다.

### 3.3.5 길이변화율

Fig. 15는 플라이 애시 25% 혼합 시멘트 모르타르의 길이수축 변화율이다. 전반적으로 CFBC 플라이 애시 혼합 시멘트는 OPC(L)에 비해서 낮은 수축율을 나타낸다. CFBC 플라이 애시는 무수석고를 함유하고 있어 시멘트 중의 C<sub>3</sub>A와 반응하여 에트링자이트를 형성하여 OPC보다 수축이 감소된 것으로 생각된다. 무수석고가 다량 존

재할 경우, 경화된 후에 에트링자이트(Delayed ettringite)를 생성하여 부피 팽창으로 인한 균열을 초래하여 구조체를 열화시킬 위험이 있지만, 적정량 존재하면 수축을 억제하여 내구성 향상을 도모할 수 있다. CFBC 플라이 애시는 연료에 따라 다량의 무수석고를 함유할 수 있어 Delayed ettringite에 대한 주의가 필요하다.

## 4. 결 론

CFBC 플라이 애시의 시멘트·콘크리트 혼합재로서의 활용가능성에 대한 검토로 플라이 애시 표준 항목에 따른 각 발전소별 CFBC 플라이 애시의 물리·화학적 특성 평가를 실시하였고, 시멘트 혼합시의 특성에 대하여 실험한 결과는 다음과 같다.

- (1) CFBC 플라이 애시는 미분탄 연소방식(PC)의 플라이 애시와 다르게 자체 수화 발열 특성을 가지고 있으며, 이는 주로 F-CaO 양에 의존하며, 이로 인해 시멘트에 혼합 시 유동성, 강도 등 물성에 영향을 미친다.
- (2) CFBC 플라이 애시 중의 무수석고는 주로 생석회 표면에 둘러싸여 있어 큰 입자를 형성하고 있으며, 또한 생석회는 단독으로 되어 있는 경우에는 작은 입자로 구성되어 있었다. 따라서 생석회는 물과 반응할 때 입자 크기에 따라 반응속도가 다를 것으로 생각된다.
- (3) 국내 표준 이외에 EN, ASTM 등의 세분화된 표준을 도입하면, 시멘트 대비 25%혼입 시 CFBC 플라이 애시는 국내·외 표준에 일부 부적합한 것으로 나타났다. 그러나 강도발현 성상은 정제회보다 초기강도가 발현율이 우수한 것으로 나타나, PC 보일러 애시와 혼합하여 사용하면 기존 플라이 애시

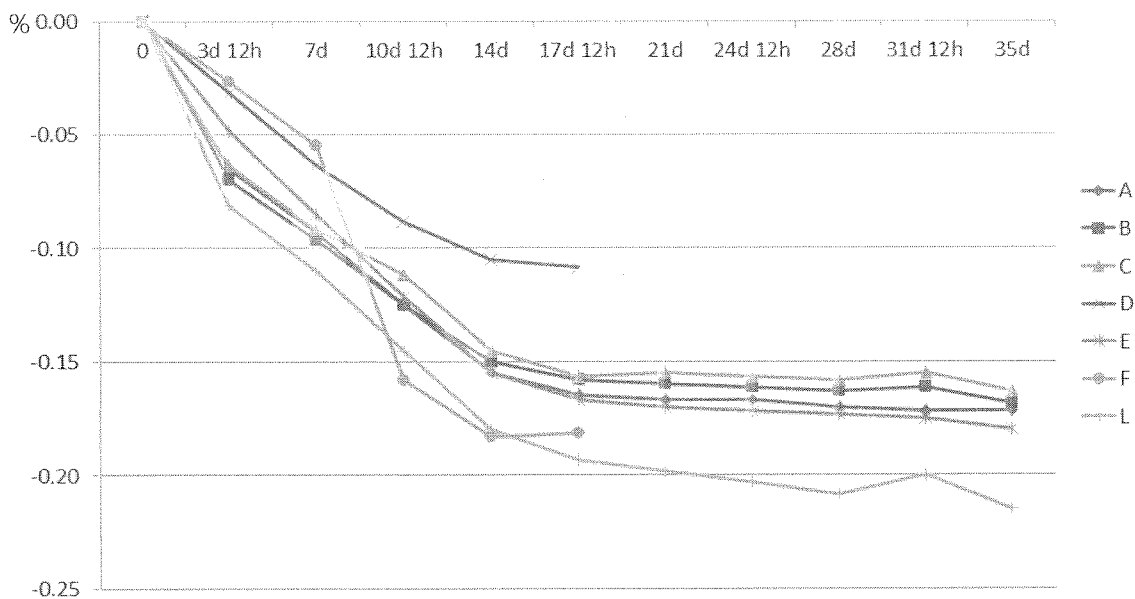


Fig. 15 CFBC 플라이 애시의 길이변화(L; OPC)

의 특성을 개선시킬 수 있을 것으로 기대된다.

- (4) 무수석고로 인하여 CFBC 플라이 애시가 OPC보다 길이변화율이 클 것으로 예상했지만, 실제로는 적었다. 이는 무수석고가 고온(850-900°C)에서 생성되어 반응성이 떨어져서 나타나는 것으로 생각된다.
- (5) 환경문제 및 자원재활용 관점에서, 적절한 전처리 및 배합설계를 통하여 F-CaO와 SO<sub>3</sub>함량을 제어한다면 시멘트·콘크리트용 혼화재료로서 CFBC 플라이 애시의 활용이 가능할 것으로 판단된다.

#### <참고문헌>

1. Guanghong Sheng, Qin Li, Jianping Zhai / Investigation on the hydration of CFBC fly ash / Fuel / pp. 1-6 (2012).
2. Sheng GH, Zhai JP, Li Q, Li FH / Utilization of fly ash coming from a CFBC boiler cofiring coal and petroleum coke in Portland cement / Fuel /pp. 25-31 (2007).
3. European Standards / EN 196-2 / pp. 14-26.
4. Anthony, E. J., Jia, L., Wu, Y / CFBC ash hydration studies / Fuel / pp. 1-5(2005).