



## 순환 유동층 플라이 애시의 자기수경성과 복합 플라이 애시 혼합 시멘트의 물성

김근수\* · 이승헌 · 이강혁, 조재우 · 엄태호

군산대학교 신소재공학과, 한국건설생활환경시험연구원

### 1. 서 론

최근 발전소에서 연소효율 및 연료의 다양성 등의 장점을 살린 순환 유동층 연소 방식의 보일러(CFBC, Circulating Fluidized Bed Combustion)는 석회석 첨가에 의해 연소 중에 SO<sub>x</sub>를 제거 할 수 있는 장점이 있어 미래의 발전방식으로 주목받고 있다. <sup>1)</sup>순환 유동층 보일러는 일반적인 미분탄 보일러(PC, Pulverized Combustion)의 연소 온도인 1,300~1,500°C에 비해 순환식이기 때문에 상대적으로 낮은 온도인 850~900°C에서 연소가 가능하다. 순환 유동층 보일러에서 배출되는 플라이 애시는 낮은 연소 온도에 기인하여 애시 입자의 형태가 미분탄 연소 방식 보일러에서 배출되는 플라이 애시 입자와는 달리 부정형의 형태를 띄고 있다. 또한 <sup>2)</sup>순환물질의 사용으로 인해 배출되는 플라이애시의 물리·화학적 조성도 미분탄 연소방식 보일러에서 배출되는 플라이애시와 다르다. 순환 유동층 보일러에서 배출되는 플라이애시의 경우, 탈황을 목적으로 첨가되는 석회석의 영향으

로 CaO와 SO<sub>3</sub> 성분을 70% 이상 함유하고 있는 반면, 일반적으로 플라이 애시의 포졸란 반응에 기여하는 비정질의 SiO<sub>2</sub>가 미분탄 연소 방식 보일러에서 배출되는 플라이 애시에 비해 상대적으로 적어 포졸란 활성이 떨어진다고 알려져 있다. 또한 성분 중 <sup>3)</sup>f-CaO와 SO<sub>3</sub>에 의한 구조체의 내구성 저하 등의 우려가 있어, 자원 재활용에 제약을 받고있는 실정이며, 이를 해결하고자 하는 연구가 진행되고 있으나, 뚜렷한 성과를 나타내지 못하고 있다.

본 연구에서는 순환 유동층에서 배출되는 플라이 애시의 유효자원화를 목적으로 순환 유동층 보일러 애시의 특성을 파악하여, 정제회와 순환 유동층 애시의 복합사용에 대한 평가를 하였다.

### 2. 실험

#### 2.1. 실험 원료

순환 유동층 플라이 애시를 사용연료로 구분하였으

Table 1 플라이 애시의 종류 및 사용 연료

종류	원료	연료		밀도(g/cm <sup>3</sup> )	분말도(cm <sup>2</sup> /g)
		유연탄	페트로 코크스		
순환 유동층 플라이 애시	A	100%	-	3.03	2,400
	B	-	100%	3.00	2,700
	C	100%	-	2.91	3,600
시판 정제회	D	100%	-	2.26	3,800

Table 2 플라이 애시의 화학성분 (단위: wt%)

화학성분 원료	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	e.t.c.	LOI	Total
A	12.1	64.3	5.8	3.4	2.9	5.2	6.3	3.5	100
B	1.8	70.1	0.5	0.3	0.9	25.8	0.6	3.8	100
C	21.5	36.9	11.1	6.0	4.79	12.3	7.4	1.1	100
D	58.4	3.8	21.3	5.1	1.3	-	10.1	4.5	100

며 자기수경성 평가에는 A, B 애시를 사용하였으며, 복합 플라이 애시 사용에 따른 평가는 C, D 애시를 사용하였다. 실험에 사용된 플라이 애시의 기본 물리적 특성과 화학성분을 Table 1과 Table 2에 각각 나타내었다.

## 2.2. 분석 시험

원료 기초 화학성분은 XRF(X-ray Fluorescence spectrometer, Primus 2, Rigaku, 일본)을 사용하여 측정하였고, 입자 형태나 성분의 분포를 관찰하기 위해 전계 방사형 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, HITACHI, 일본)을 이용하여 관찰하였다.

X-선 회절분석은 고분해능 X-선 회절 분석기 (High Resolution X-ray Diffractometer : HR-XRD) EMPYREAN PANalytical Co. 기종을 사용하였다. 시료준비는 원료를 20  $\mu\text{m}$  이하로 분쇄한 후 원형 형태의 유리 시료홀더(직경 : 25 mm, 깊이 : 1.3 mm)를 사용하여 분당 60회의 속도로 회전시키면서 측정하였다. 실험은 40 kV/30 mA의 조건 하에서 Cu-ka 단일파장( $\lambda=1.5406\text{\AA}$ )을 사용하며 step-scan 방식으로 회절 각을 기록하였다. 5~75° 2 $\theta$  구간에서 주사간격 0.026° 2 $\theta$ , 시료마다 총 주사시간을 1시간으로 각각 설정하여 측정하였다.

페이스트는 물-결합재 비 0.5 기준의 페이스트를 만든 후 밀폐용기에 주입하고 온도가 20로 설정된 항온항습기에서 재령 별로 양생하였다. 수화정지 시 5 mm 이하의 크기로 분쇄하여 다량의 아세톤에 침적하여 12 시간 동안 방치한 후 aspirator로 30분간 건조시켰다. 건조된 시료는 desicator에 보관한 후 XRD, SEM을 측정하였다.

## 2.3. 수화 반응 시험

각 원료에 대한 초기 수화 반응성에 대해 평가하기 위해 KS L 5108(비카트 침에 의한 수경성 시멘트의 응결 시간 시험방법)에 준하여 응결 시간을 측정하였다.

수화열 측정은 초기 발열 속도와 온도를 평가하기 위해 데이터 로거(Data logger; KYOMA 모델명; UCAM-60B)를 이용하여 간이 측정하였다.

## 2.4. 배합

순환 유동층 플라이 애시의 자기수경성 평가를 하기 위하여, 페이스트를 제조하였고 배합은 Table 4에 나타내었다. CaO와 CaSO<sub>4</sub>의 반응성을 평가하기 위해 CaO(시약급)와 천연 무수석고(태국산)를 사용하였다. 복합사용 시 KS L 5105(수경성 시멘트 모르타르의 압축 강도 시험 방법) 규격에 준하여 공시체를 제작 하였으며 이에 따른 배합은 Table 5에 나타내었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 순환 유동층 플라이 애시의 특성

광물 분석 결과 순환 유동층 플라이 애시는 대부분 Lime(CaO), Anhydrite(CaSO<sub>4</sub>), 일부  $\alpha$ -Quartz(SiO<sub>2</sub>)로 이루어져 있으며, B 애시의 경우 대부분이 A 애시와 비슷

Table 5 복합사용 배합

구분	OPC (%)	C (%)	D (%)	Total (%)
기준	100	-	-	100
1	75	-	25	
2		5	20	
3		10	15	
4		15	10	
5		20	5	
6		25	-	

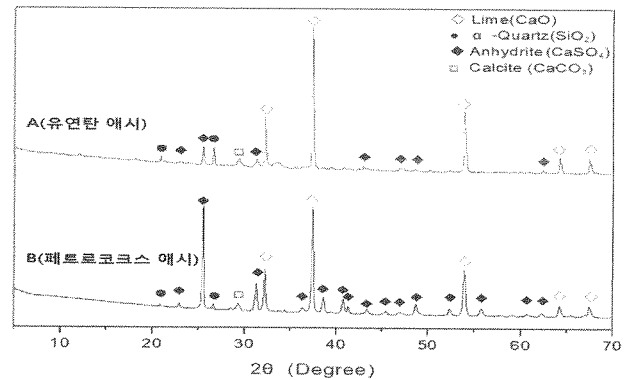


Fig. 1 사용 연료별 주요 구성 광물

Table 4 자기수경성 평가

원료	광물 함량 (wt %)		기타 (wt %)	물-결합재비 (%)	혼합 시간 (min)	혼합 방법
	CaO	CaSO <sub>4</sub>				
A	66.5	8.8	24.7	100	2	hand mixing
B	52.0	43.8	4.2			
시약급 CaO + 천연 무수석고	54.0	46.0	-			

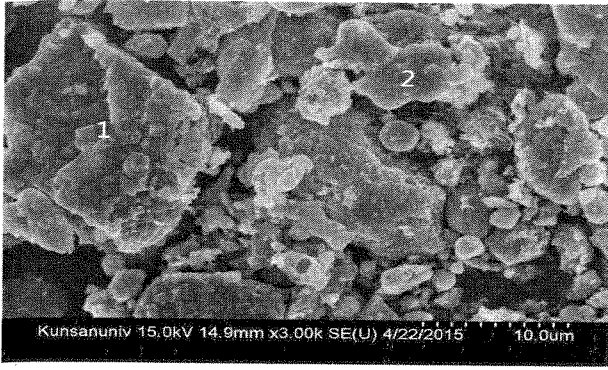


Fig. 2 A 애시 SEM 입자 형태

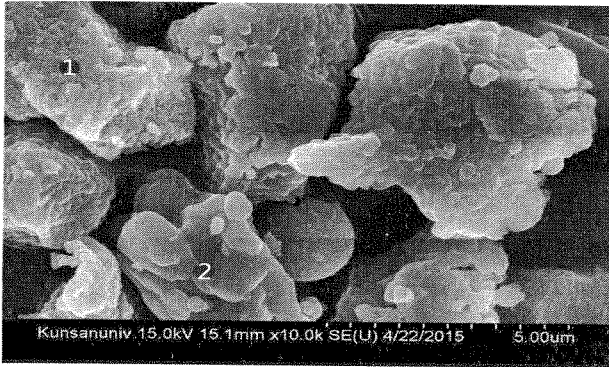


Fig. 3 B 애시 SEM 입자 형태

하게 구성되어 있으나 Anhydrite의 양이 상대적으로 더 많이 포함되어 있었고, 이는 Fig. 1에 나타내었다.

이러한 광물 조성의 차이는 연료에 따라 달라지는데, 본 연구에서는 유연탄과 저급탄인 페트로 코크스를 사용한 플라이 애시의 특성을 조사하였다. 탄을 분류하는 기준은 연료 내에 S 함량으로 구분되는데 탈황이 많이 될수록 CaSO<sub>4</sub>의 함량이 더 많은 것으로 나타났다.

Fig. 2를 보면 A 애시 대부분의 입자들은 CaSO<sub>4</sub>(Point 1)와 하소된 점토(Point 2)로 구성 되어 있으며, 약간의 구형의 입자도 관찰 되었다. Fig. 3의 경우 대부분 CaSO<sub>4</sub>로 구성되어 있으며 황 성분이 많이 포함되어 있어 입자 표면이 무수석고의 주 결정상인 monoclinic 형태로 나타났다.

### 3.2. 순환 유동층 플라이 애시의 자기 수화 특성

C 애시의 초결과 종결이 앞당겨진 것을 Fig. 4를 통해 나타내었다. 이는 CaO반응성으로 볼 때 초기에 f-CaO에 의한 수화 반응이 매우 빠르게 일어나기 때문에 시약급 대비 응결이 앞당겨졌다고 판단된다. C 애시의 경우 초결, 종결이 40분, 60분으로 종결이 OPC 대비 240분 앞당겨 졌으며, D 애시의 경우 알카리 공급원이 없기 때문에 단독으로는 수화하지 않아 응결이 측정되지 않았다.

간이 수화열 측정 결과인 Fig. 5을 보면 OPC, 순환 유동층 플라이 애시인 C 애시와 시판 정제회인 D 애시를

Table 6 A 애시의 EDS data

	weight (%)	
	Point 1	Point 2
Ca	37.4	3.9
O	49.0	66.0
S	7.2	-
Si	0.3	13.6
Al	-	12.3

Table 7 B 애시의 EDS data

	weight (%)	
	Point 1	Point 2
Ca	24.9	23.8
O	66.1	48.6
S	8.9	19.7
Si	-	0.4
Al	-	0.2

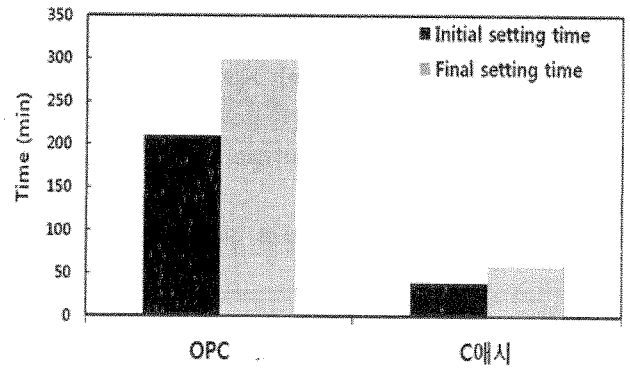


Fig. 4 C 애시의 응결

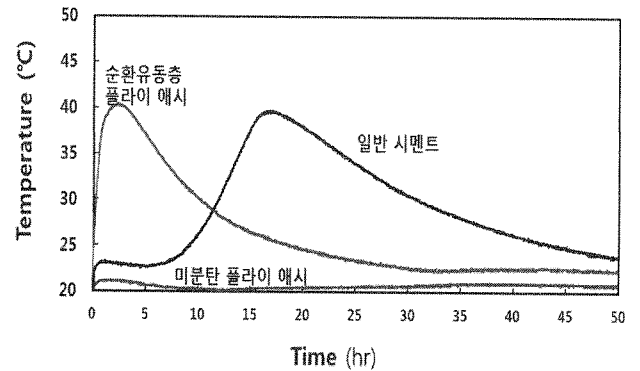


Fig. 5 간이 수화열

물-결합재비 50%로 제작하여, C 애시의 최대 수화열이 3시간 내로 빠르게 나타났습니다.

순환 유동층 플라이 애시중의 CaO의 반응성을 비교하기 위해 재령 별 XRD분석의 intensity 값을 비교하였다. Fig. 6을 보면 사용 연료별로 구분한 A, B 애시의 수화물 비교 결과 순환 유동층 플라이 애시는 30분~3시간 이내에 CaO가 전량 수화하여 소모되었고, 비교군으로 제작한 시약급 CaO 천연무수석고의 경우 12시간 이내에

전량 수화하였으며, CaO 수화속도는 순환 유동층 플라 이 애시가 시약급 CaO 천연무수석고 대비 반응성이 빠른 것으로 나타났다.

Fig. 7을 보면 Anhydrite(CaSO<sub>4</sub>)의 경우 반응 속도가 느린데, 이는 순환 유동층 보일러 내의 높은 온도 (850~950)로 인하여 결정상이 안정화가 되었기 때문이다. Gypsum의 경우 시약급은 지속적으로 반응하는 반면 A 애시의 경우 재령 28일 경과 후에 측정이 된다. 이러한 결과는 이수석고가 성장하기 전에 Ettringite로 전량 소모 되지만 28일 시점에 Al의 부족으로 Gypsum이 성장하는 것으로 판단된다. Ettringite 생성에는 A 애시의 경우 Al 함량이 5.8% 로 생성조건이 갖춰져 있는 반면 B 애시의 경우 Al 함량이 0.5% 로 적기 때문에 미량만 생성된 것으로 판단된다.

재령 28일의 입자 형태를 보면 Fig. 8의 A 애시의 경우 XRD 정성분석에서 광물상으로는 측정되지 않은 비정질의 Al, Si 성분들로 인하여 Ettringite와 C-S-H를 생성하였으며 구조적으로 B 애시 대비 치밀한 형태를 나타냈다. Fig. 9의 B 애시의 경우에는 페트로 코크스를 사용하였기 때문에 Al, Si 성분이 거의 없고, 높은 SO<sub>3</sub>의 함량을 가지고 있어 대부분 미반응의 CaSO<sub>4</sub>로 구성되어 있으며 수화물은 Ca(OH)<sub>2</sub>와 미량의 Ettringite가 관찰되었다.

앞서 자기수경성 평가에서 순환 유동층 보일러 연료에

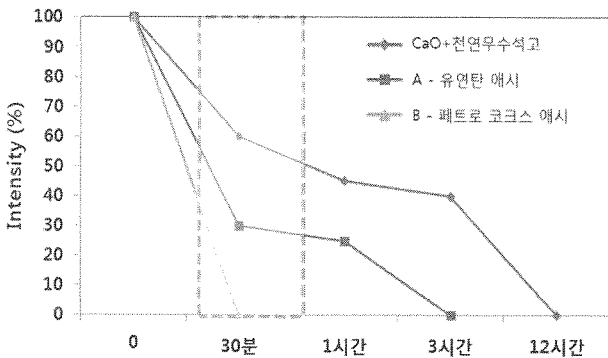


Fig. 6 CaO 반응성 비교

따라 구분한 A, B 애시 중 수화물이 많이 생성되는 A 애시를 선택하였다. 순환 유동층 애시의 특징으로는 수화 10분 이내에 최고 발열 온도가 100°C에 도달하기 때문에 초기 발열 제어가 필요했다. 발열 제어 후 주도에 따라 공시체를 제작 단독 압축강도를 측정된 결과 7일에 1.5 MPa 수준의 압축강도를 Table 8에 나타냈다. 이는 단독으로 응결 경화를 나타내지만 높은 강도를 나타내지 않았으며, 발열 문제 때문에 사용이 부적합 하다고

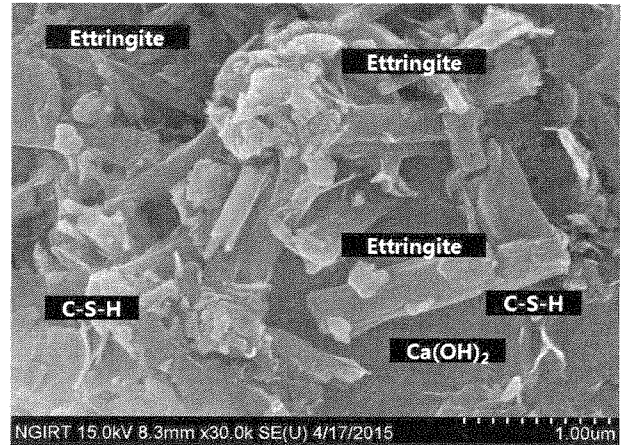


Fig. 8 A 애시 28일 수화 SEM 30.0K 배율



Fig. 9 B 애시 28일 수화 SEM 30.0K 배율

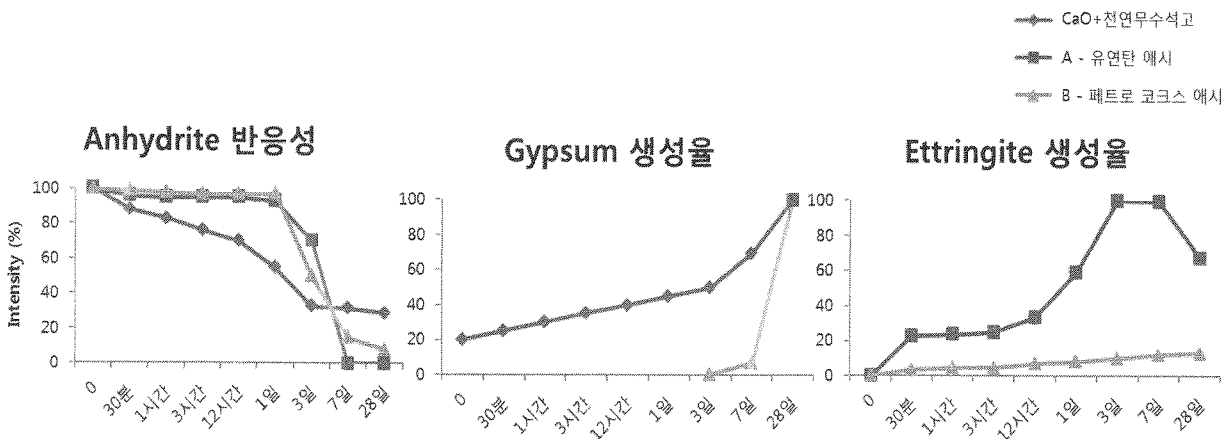


Fig. 7 CaSO<sub>4</sub>의 반응성

판단하여 추후 복합사용 평가는 OPC와 최대 발열 온도가 40°C로 비슷한 C 애시를 사용하였다.

### 3.3. 복합 플라이 애시 혼합 시멘트 모르타르의 특성

Fig. 10을 보면 D 애시가 25% 혼합된 경우 초결과 종결이 지연되는데, 시판 정제회는 초기에 반응하지 않기 때문에 판단된다. 그러나 C 애시를 25% 혼합 할 경우 순환 유동층 플라이 애시 내의 CaO가 Ca(OH)<sub>2</sub> 수화 반응이 빠르게 일어나기 때문에 초결이 단축되었으며, 종결 또한 CaSO<sub>4</sub>가 Ettringite로의 수화반응으로 인해 단축된 것으로 판단된다.

순환 유동층 플라이 애시의 혼합율에 따른 결과를 KS

Table 8 C 애시의 페이스트 압축 강도 (단위: MPa)

	1일	3일	7일
A	0.27	0.40	1.50

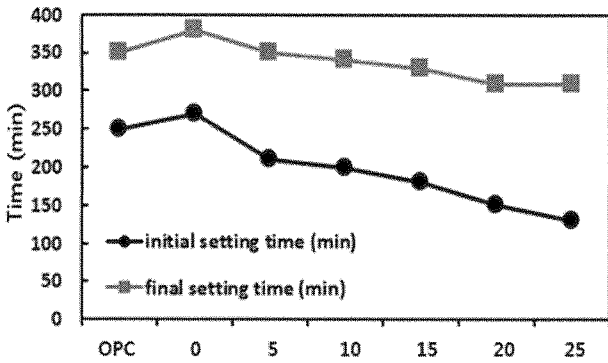


Fig. 10 C 애시 혼합을 별 응결

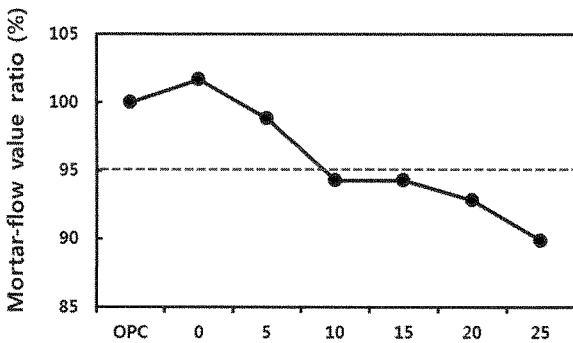


Fig. 11 C 애시 혼합을 별 응결 mortar-flow

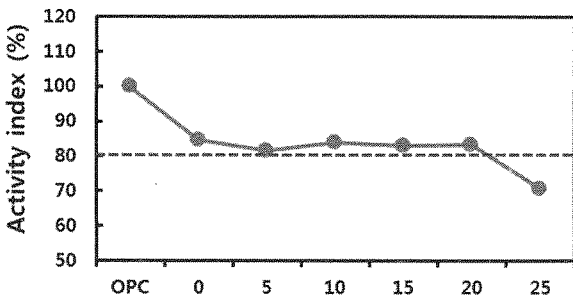


Fig. 12 C 애시 혼합을 별 28일 활성도

L 5405와 비교하여 Fig. 11에 나타내었다. KS는 OPC 기준 95% 이상으로 규정하고 있으며, 실험 결과 D 애시의 혼합율이 높은 경우 ball bearing 효과에 의한 유동성 개선이 가능했지만, C 애시의 함량이 높아짐에 따라 초기 수화반응에 의해 mortar-flow가 낮아지는 것으로 나타났다.

플라이 애시 시멘트 규격은 OPC 대비 KS L 5405의 2종은 28일 활성도 지수 80% 이상(Fig. 12), 91일 활성도 지수 90% 이상(Fig. 13)으로 규정하고 있으며, 본 실험에서의 활성도 지수 평가 시 플라이 애시 사용량 기준 15% 까지(복합사용량 총 25% 중 15%사용) 적합한 것으로 판단된다.

C 애시의 혼합율을 증가시킴에 따라 압축강도 변화를 Fig. 14에 나타내었다. 초기 3일 강도는 증가하였고, 장기 강도인 56일 강도는 감소하였다. 이에 대한 이유는 D 애시에 비하여 포졸란 활성 성분들이 부족하기 때문에 장기 활성도가 상대적으로 낮은 것으로 판단된다.

순환 유동층 플라이 애시를 복합 사용함에 따라 재령

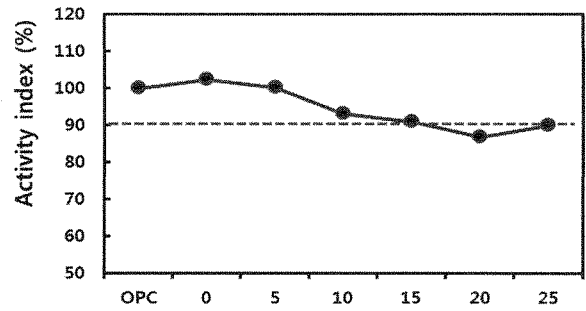


Fig. 13 C 애시 혼합을 별 91일 활성도

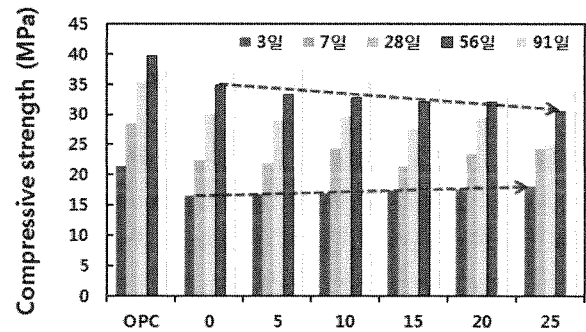


Fig. 14 C 애시 혼합을 별 압축강도

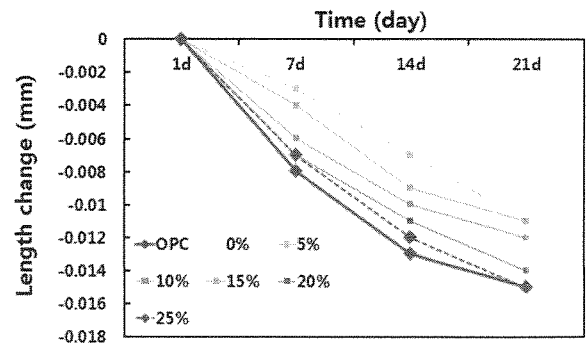


Fig. 15 C 애시 혼합을 별 길이변화

초기 수화물인 ettringite형성에 의해 압축강도가 증진되지만 경화 후 팽창의 문제도 발생할 수 있는 문제점이 있다. 이를 확인하고자 순환 유동층 애시 혼합율에 따른 길이변화를 측정하여 Fig. 15에 나타내었다. 순환 유동층 플라이 애시는 혼합율 증가에 따라 팽창성을 갖지만 오히려 OPC 보다 낮은 팽창율을 나타냈다.

#### 4. 결 론

순환 유동층 플라이 애시의 시멘트 복합사용으로서의 활용가능성에 대한 검토로 물리·화학적 특성 평가를 실시하였고, 자기수경성에 대한 평가와 시멘트 복합사용으로의 특성에 대하여 실험한 결과는 다음과 같다.

1. 순환 유동층 플라이 애시는 사용연료에 따라서 성분이 다르게 나타냈는데 비정질의  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ 를 많이 함유하고 있는 A 애시가 B 애시보다 Ettringite, C-S-H를 생성하였으며, 이는 A 애시의 구성 성분이 초기 수화물 생성에 높은 활성화 때문인 것으로 판단된다.

2. CaO 전량 소모되는 시간은 순환 유동층 플라이 애시는 3시간 이내에 전량 소모하였으며, 시약급은 12시간으로 반응 속도의 차를 나타냈다. 이는 순환 유동층 플

라이 애시는 로내에서 하소되었기 때문에 CaO반응성이 매우 빠른 것으로 판단된다.

3. 복합사용 시 순환 유동층 플라이 애시의 함량을 증가 할수록 초기강도 증가를 나타냈으며, 반응성을 더 높이기 위해서는 캡슐형으로 이루어진 순환 유동층 플라이 애시를 분쇄를 통하여 CaO와  $CaSO_4$ 의 표면적을 높혀 반응성 증대 가능으로 판단된다.

4. 우리나라 표준 이외에 EN, ASTM 등의 규격에는 시멘트 대비 25% 혼입시 순환 유동층 플라이 애시는 표준에 일부 부적합하다. 그러나 순환유동층 플라이 애시와 정제회를 복합 사용한 경우에는 국내 외 표준을 만족하였으나 이에 대한 연구가 좀 더 필요하다.

#### <참고문헌>

1. E. D. Jeong and S. J. Moon, "Co-combustion Characteristics of Mixed Coal with Anthracite and Bituminous in a Circulating Fluidized Bed Boiler," J. Plant., 6 [1] 70-77 (2010).
2. Y. W. Yoon, K. S. Chae, and K. H. Song, "Evaluation of Static and Dynamic Characteristic of Coal Ashes," J. Kor. Geo-Environ. Soc., 10 [3] 5-12 (2009).
3. Guanghong Sheng, Qin Li, Jianping Zhai / Investigation on the hydration of CFBC fly ash / Fuel / pp. 1-6 (2012)