



# 순환유동층 플라이 애시를 활용한 저발열 혼합시멘트 개발의 기초 연구

이원준\* · 이승현 · 유동우 · 김상현 · 강국희

<군산대학교 신소재공학과>

## 1. 서 론

순환유동층 연소방식(CFBC, Circulating Fluidized Bed Combustion)의 보일러는 석회석 첨가에 의해 연소 중에 보일러 내부에서 SOx와 NOx의 제거, 발전 효율의 극대화 및 연료의 다양성 등의 장점이 있어 최근 발전소 건설에 주로 이용되고 있다.<sup>1,2)</sup>

CFBC 보일러를 채택한 발전소는 우리 나라의 전라도 지역, 경상도 지역, 강원도 지역에 주로 위치하고 있으며, 최근 강원도 삼척지역에 남부발전에서 건설한 삼척 그린파워는 세계 최대 규모의 CFBC 연소 방식의 발전소이다.

이러한 CFBC 보일러에서 배출되는 플라이애시는 일반 미분탄 연소방식(이하 PC, Pulverized Combustion)의 보일러에서 배출되는 플라이애시와는 다른 형상을 나타내고 있으며, 화학 성분 또한 현저한 차이를 보인다. 또한 동일한 CFBC 보일러에서 배출되는 애시라 하더라도 사용 연료에 따라 화학 성분이 큰 차이를 보인다. Table 1에 PC 보일러에서 배출되는 플라이 애시 및 사용 연료에 따른 CFBC 플라이 애시의 화학조성의 차이를 표시하였다.

KS L 5405 : 2015 [플라이 애시]를 살펴보면 CFBC 플라이 애시의 재활용에 있어 연료를 유연탄으로 한 CFBC 보일러에서 배출되는 플라이애시는 일부 사용이 가능하지만, Table 1에 나타난 바와 같이 SiO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> 및 강열감량 등의 품질 규격을 만족시키지 못해 일반 PC보일러 플라이애시(정제회)와는 다르게 그 재활용 처가 상당히 국한되어 있는 실정이다.

이에 본 연구에서는 순환유동층 보일러 플라이애시의 재활용 방안의 일환으로 순환유동층 보일러 플라이애시를 활용한 저발열 혼합시멘트 개발의 기초 연구로서, 순환유동층 보일러 플라이애시와 정제회를 혼합한 개질 복합 애시를 이용하여 저발열 혼합시멘트를 제조하고, 그에 대한 기초적인 실험을 진행하여 복합 플라이애시의 이용 가능성에 대해 평가하고자 하였다.

## 2. 실험 개요

### 2.1 실험 원료

본 실험에 사용된 재료는 OPC, 고로 슬래그 미분말(SP), 정제회(FA), CFBC 플라이애시(유연탄)를 사용하였으며, 각 재료의 물리적 특성을 Table 2에 표시하였으며, 화학 조성을 Table 3에 나타내었다.

CFBC 플라이애시에는 다량의 SO<sub>3</sub>와 f-CaO가 함유되어 있어 콘크리트 혼화재료의 활용에 있어 단독 사용은 콘크리트의 물성에 미치는 영향이 크기 때문에 거의 불가능한 실정임을 판단할 수 있다. 다량의 SO<sub>3</sub>의 경우 초기 수화에는 에트링가이트의 생성에 유리한 조건을 만들 수 있지만, 장기 재령에서 미반응 SO<sub>3</sub>가 존재하게 되면

Table 2 실험 원료의 물리적 특성

	밀도(g/cm <sup>3</sup> )	분말도(cm <sup>2</sup> /g)
OPC	3.15	3442
SP	2.91	4312
FA	2.27	4536
CFBC(유연탄)	2.55	3780

Table 1 PC 및 CFBC 보일러 플라이 애시의 화학 조성

		(mass %)							
		CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	f-CaO	Ig.loss
PC 플라이애시 (정제회)		3.8	21.3	58.4	5.1	1.3	1.7	-	2.9
CFBC 플라이애시	유연탄	35.2	12.9	25.7	5.4	3.4	23.9	20.0	19.6
CFBC 플라이애시	페트로 코크스	73.2	0.3	2.2	0.4	0.9	11.8	11.7	7.5

Table 3 실험 원료의 화학 조성

원료명	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	f-CaO	Ig.loss
OPC	63.0	5.1	22.0	3.4	1.9	2.2	0.3	2.3
SP	44.0	13.8	31.6	0.5	5.2	2.8	-	0.1
FA	3.8	21.3	58.4	5.1	1.3	1.7	-	2.9
CFBC(유연탄)	35.2	12.9	25.7	5.4	3.4	23.9	20.0	19.6

(mass%)

Table 4 개질 복합 애시의 배합비

(wt %)

구분	정제회	CFBC 플라이애시	
		4000 cm <sup>2</sup> /g	9000 cm <sup>2</sup> /g
CA1	75	25	0
CA2	50	50	0
CA3	25	75	0
CA4	0	100	0
CA5	75	0	25
CA6	50	0	50
CA7	25	0	75
CA8	0	0	100

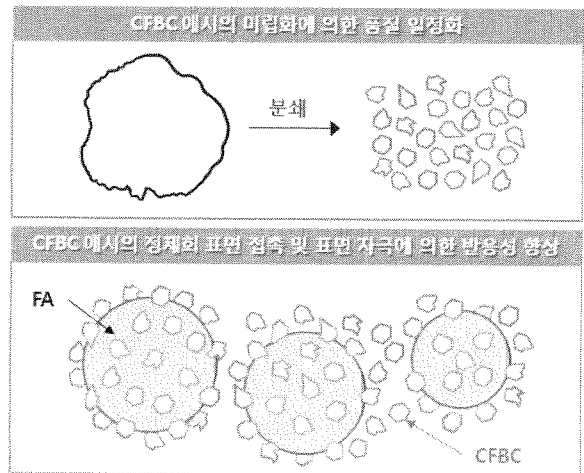


Fig. 1 개질 복합 애시 제조 개념도

Delayed Ettringite Formation 등을 일으켜 건축물의 내구성에 큰 영향을 미칠 우려가 있으며, f-CaO 또한 물과 반응하면 체적 팽창을 일으키는 유해성분으로 알려져 있어 내구성 측면에서 사용에 상당한 주의가 요구된다.<sup>3)</sup>

이와 같은 분석 결과를 토대로 본 실험에서는 정제회와 CFBC 플라이애시를 일정 비율로 혼합한 개질 복합 애시를 사용하여 품질안정성을 도모하고, 기존의 저발열 혼합시멘트 보다 압축강도 발현율이 우수하고, 수축율을 저감할 수 있으며, 발열 또한 기존 저발열 혼합시멘트 보다 낮은 새로운 저발열 혼합시멘트를 개발하고자 하였다.

## 2.2 개질 복합 애시의 제조

개질 복합 애시는 CFBC 플라이애시와 정제회를 일정 비율로 혼합한 것으로서, CFBC 플라이애시는 혼합 전 Ball Mill을 이용하여 9000 cm<sup>2</sup>/g으로 분쇄한 시료와 분쇄과정을 거치지 않은 시료 2종류를 사용하여 CFBC 플라이애시의 분말도가 저발열 혼합시멘트에 미치는 영향을 살펴보았다. Table 4에 개질 복합 애시의 배합비를 표시하였으며, Fig. 1에 개질 복합 애시 제조의 개념도를 나타내었다.

개질 복합 애시를 제조하는 과정은 총 2 단계로 나눌 수 있는데, 1단계는 CFBC 플라이애시의 미립화 단계이다. CFBC 플라이애시의 경우, 다양한 발생처 및 사용 연료에 따른 화학 조성의 변화가 나타나기 쉬우며, 또한 순환유동층 보일러를 이용하는 발전소에서 배출되는 산업부산물이기 때문에 품질관리가 불가능한 실정이다. 이에 본 실험에서는 CFBC 플라이애시의 품질 편차를 줄

이고자 CFBC 플라이애시를 미립화 시켜 품질 안정화 효과를 얻고자 하였다. 2단계는 미립화한 CFBC 플라이애시와 정제회를 혼합하는 단계이며, 혼합 공정에는 진동밀을 이용하였다. 진동밀은 피분쇄물에 높은 기계적 에너지를 가하여 마찰력을 일으켜 분쇄시키는 대표적인 마쇄 방식의 밀이다.<sup>4,5)</sup>

본 실험에서는 이러한 진동밀의 특성을 이용하여 진동에 의한 미립자의 혼합·분산 및 표면 부착 현상을 발생시켜 개질 복합 애시의 반응성 향상 효과를 얻고자 하였다.

## 2.2 실험 계획

기존의 저발열 혼합시멘트는 일반적으로 OPC, 고로 슬래그 미분말(SP), 정제회(FA)를 일정 비율로 혼합한 것으로서, OPC 40%, 고로 슬래그 미분말 40%, 정제회 20%의 혼합비율이 일반적으로 알려져 있다.

본 실험에서는 기존의 저발열 혼합시멘트와 개질 복합 애시를 사용한 저발열 혼합시멘트와의 성능 비교를 위해 모르타르 실험을 실시하여 평가하고자 하였다. 또한 Conduction Calorimeter를 이용하여 수화발열특성에 대해서도 비교 평가하였다. Table 5에 저발열 혼합시멘트의 배합비를 표시하였으며, 모든 배합은 각 재료들을 무중력 혼합기인 헨셀믹서를 이용하여 20분 동안 충분히 혼합한 후 물리 실험을 실시하였다.

모르타르 물리 실험은 W/B=0.5, S/B=3의 조건으로 시험공시체를 제작하고 표준양생을 실시한 후 진행하였다.

**Table 5** 저발열 혼합시멘트 배합비 (wt%)

구분	OPC	SP	FA	개질 복합 애시
Plaine	100	0	0	0
Standard			20	0
CA1	40	40	0	20
CA2				
CA3				
CA4				
CA5				
CA6				
CA7				
CA8				

\*개질 복합 애시 배합비는 Table 4 참조

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 개질 복합 애시 사용에 따른 저발열 혼합시멘트의 유동특성

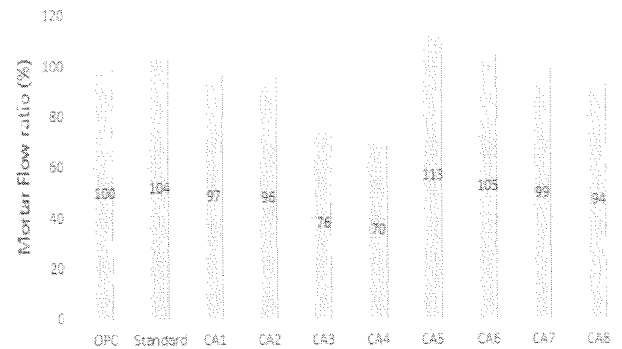
개질 복합 애시를 이용한 저발열 혼합시멘트의 모르타르 유동 특성을 알아보기 위해서 KS L 5105에 의거 모르타르 플로우 결정 실험을 실시하였다. 비교군으로는 OPC 100% 및 기존 저발열 혼합시멘트(OPC40%+SP40%+FA20%)를 설정하여 비교 평가하였으며, 그 결과를 Fig. 2에 표시하였다.

모르타르 플로우 실험 결과 개질 복합 애시 중 CFBC 플라이애시의 함량이 늘어나면 모르타르 플로우값비는 감소하는 추세를 나타냈다. 이는 개질 복합 애시 중 CFBC 플라이애시의 화학성분 중 대부분을 차지하고 있는 CaO, f-CaO, SO<sub>3</sub> 등의 초기수화반응이 급격하게 진행되면서 모르타르의 유동성에 영향을 미치는 것으로 사료된다.

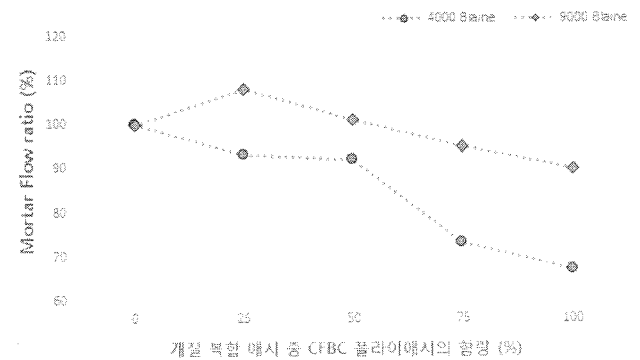
CFBC 플라이 애시의 비표면적을 9000 cm<sup>2</sup>/g 상승시킨 계인 CA5~CA8의 경우는 OPC 대비 약 94~115%의 플로우값비를 나타냈으며, 이는 기존 저발열 혼합시멘트와 비교시 개질 복합 애시 중 CFBC 플라이 애시의 함량이 50% 이하(CA5, CA6)인 경우에는 동등 이상의 성능을 발현하였다.

이러한 경향은 CFBC 플라이 애시가 미립화되어 분체 혼합시 균일한 분포·분산에 의한 모르타르 유동성 개선 효과를 나타낸 것으로 판단된다. 이러한 경향은 Fig. 3에 표시한 CFBC 플라이애시의 비표면적 변화에 따른 모르타르 플로우값비의 변화를 살펴보면 확연히 나타난다.

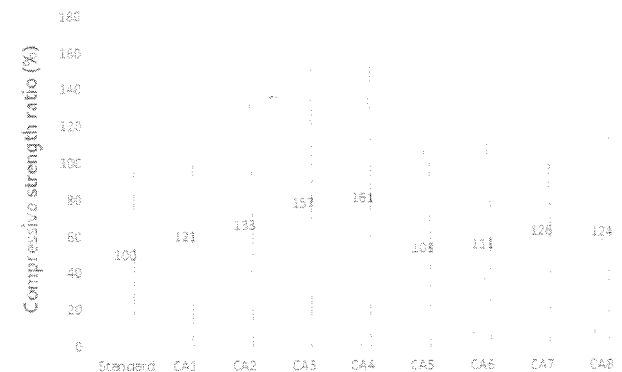
CFBC 플라이애시의 비표면적 4000 cm<sup>2</sup>/g의 계와 9000 cm<sup>2</sup>/g의 계를 비교 평가하면 CFBC 플라이애시의 함량이 늘어나면 모르타르 플로우값비는 감소하는 경향을 나타냈으나, 그 감소폭이 비표면적인 작은 4000 cm<sup>2</sup>/g의 계에서 더 큰 것을 알 수 있었다. 이는 4000 cm<sup>2</sup>/g의



**Fig. 2** 개질 복합 애시의 사용에 따른 모르타르 플로우값비의 변화



**Fig. 3** CFBC 플라이 애시의 비표면적 변화에 따른 모르타르 플로우값비의 변화



**Fig. 4** 개질 복합 애시 이용 저발열 혼합시멘트의 압축강도 발현 특성(재령 3일)

계에서 주수 직후 급속한 수화반응에 의해 생성되는 수화상의 크기가 9000 cm<sup>2</sup>/g에 비해 상대적으로 크게 생성되어 모르타르 유동성에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

저발열 혼합시멘트 제조시 개질 복합 애시를 이용할 경우, CFBC 플라이애시의 비표면적이 높을수록 모르타르 및 콘크리트 유동성에 있어서 유리할 것으로 사료된다.

#### 3.2 개질 복합 애시 사용에 따른 초기 압축강도 발현 특성

개질 복합 애시를 사용한 저발열 혼합시멘트의 초기 압축강도 발현 특성을 KS L 5105의 실험 방법에 의거 실시, 기존 저발열 혼합시멘트와 비교 평가하였다. 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

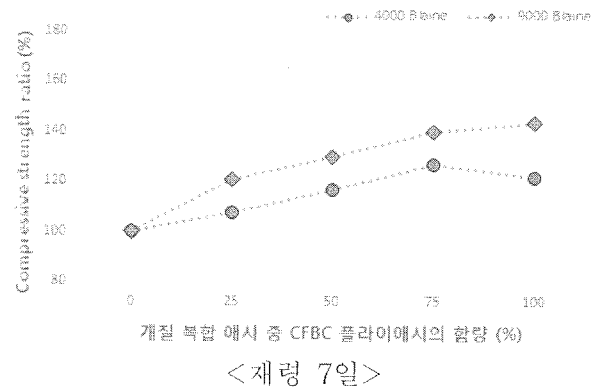
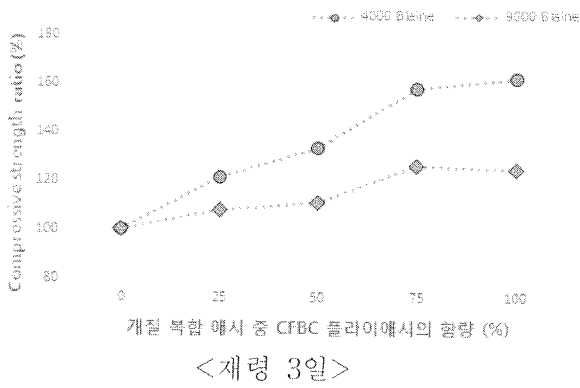


Fig. 5 CFBC 플라이애시 비표면적 변화에 따른 초기 압축강도 발현 특성

기존 저발열 혼합시멘트와 재령 3일 비교시 압축강도 발현율이 108% 이상 증진하는 것을 알 수 있었으며, 최대 161%까지 강도 증진 효과가 있는 것으로 나타났다. 이는 개질 복합 애시를 저발열 혼합시멘트의 원료로 사용함으로써 개질 복합 애시 중 CFBC 플라이 애시의 수화반응성에 기인되는 것으로 판단된다.

CFBC 플라이 애시 중의 CaO, f-CaO 성분이 물과 반응하여 Ca(OH)<sub>2</sub>로의 전환되는 수화반응이 빠르게 발생하기 때문에 사료된다. 또한 SO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 성분 또한 수화 초기 에트링가이트 생성에 매우 유리하게 작용하여 초기 압축강도 발현성에 영향을 미친 것으로 판단된다.

개질 복합 애시 중 CFBC 플라이 애시의 비표면적이 저발열 혼합시멘트의 초기 압축강도에 미치는 영향에 대해서 Fig. 5에 나타내었다. 재령 3일에서는 CFBC 플라이 애시의 비표면적이 4000 cm<sup>2</sup>/g의 계가 9000 cm<sup>2</sup>/g의 계보다 높은 압축강도 발현율을 나타내고 있다. 반면 재령 7일의 경우에는 9000 cm<sup>2</sup>/g의 계가 4000 cm<sup>2</sup>/g의 계보다 높은 압축강도 발현율을 나타내고 있다. 이는 개질 복합 애시 제조 공정 중 2단계인 혼합공정에서 사용되는 진동밀의 효과에 기인된 것으로 판단된다.

진동밀을 사용한 혼합공정에서 CFBC 플라이애시 미립자들이 정제회 입자 주위에 균일하게 분산·분포할 것으로 생각되며, 비표면적 4000 cm<sup>2</sup>/g의 계는 수화 초기 물과 반응하여 강도 발현에 영향을 미치는 수화상들이 9000 cm<sup>2</sup>/g의 계보다 크게 형성되어 재령 3일에서 강도 발현에 기여하지만, 재령에 지남에 따라 더 이상 수화상이 발달하지 못하고 지체되는 현상을 보이는 반면, 9000 cm<sup>2</sup>/g의 계에서는 수화 초기 미세하게 형성된 수화상들이 양생 기간에 따라 점진적으로 발달하면서 재령 7일까지의 강도 증진 효과를 발현한다고 유추된다.

이러한 경향을 모르타르 플로우 실험을 통해서도 유추할 수 있다. 초기 수화반응이 급속하게 진행되어 수화상이 크게 발달하는 4000 cm<sup>2</sup>/g의 계가 9000 cm<sup>2</sup>/g의 계보다 모르타르 플로우값비가 현저하게 낮다. 이는 수화상의 생성 크기가 모르타르 유동성에 미치는 영향이 클 것

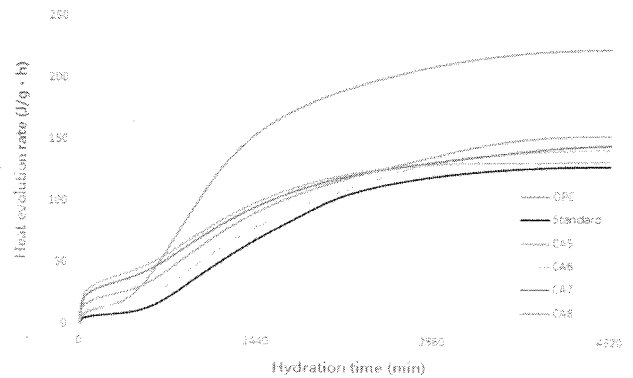


Fig. 6 누적 수화발열 곡선

으로 판단된다.

이러한 효과에 대해서는 장기 재령에서의 확인이 필요할 것으로 사료되며, 이에 대한 정확한 분석 또한 병행되어야 할 것으로 생각된다. 이에 본 연구자들은 지속적인 연구를 통해 개질 복합 애시의 수화 메커니즘을 명확히 알아내고자 한다.

### 3.3 개질 복합 애시를 사용한 저발열 혼합시멘트의 수화 발열 특성

Fig. 6에 개질 복합 애시를 사용한 저발열 혼합시멘트의 수화 발열 특성 실험 결과를 표시하였다. OPC 및 기존의 저발열 혼합시멘트와 비교 평가 하였다. 수화 발열 특성 실험은 W/B=0.5, 분체량 20g의 혼합 조건으로 Conduction Calorimeter(Tokyo Rikko社)를 이용하여 평가하였다.

Fig. 6에 누적 수화발열 곡선을 나타내었다. 수화발열 평가에 사용된 개질 복합 애시는 CFBC 플라이애시의 비표면적 9000 cm<sup>2</sup>/g의 계를 이용하였다.

개질 복합 애시를 사용한 저발열 혼합시멘트의 경우 OPC 대비 CFBC 플라이애시의 함량별로 약 55%~63%의 누적 발열량을 나타내었다. 이러한 결과는 OPC 대비 약 53%의 누적 발열량을 나타낸 기존의 저발열 혼합시멘트와 유사한 경향을 나타내 개질 복합 애시를 이용한 저발열 혼합시멘 제조가 가능할 것으로 판단된다.

반면 이 결과를 기존의 저발열 혼합시멘트와 비교하면

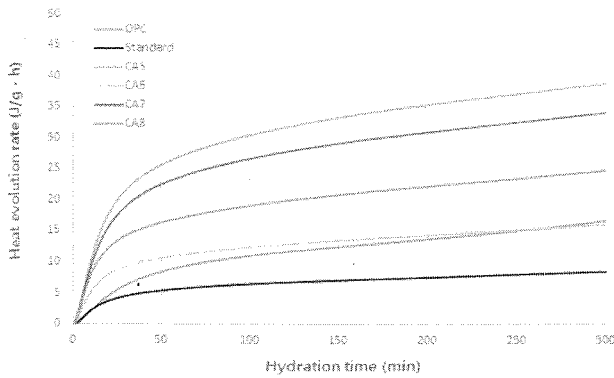


Fig. 7 초기 수화 시간에서의 누적발열 곡선

약 103%~119%로 CFBC 플라이애시의 함량이 증가함에 따라 누적 발열량 또한 증가하는 경향을 보였다. 이는 개질 복합 애시 중 CFBC 플라이애시의 화학 조성에 기인되는 것으로 판단된다. Fig. 7에 초기 수화 시간에 따른 누적 발열량을 나타냈는데 수화 50분까지 개질 복합 애시를 사용한 계에는 OPC 및 기존 저발열 혼합시멘트보다 상당히 높은 누적 발열량을 나타냈다. 이는 CFBC 플라이애시 중 CaO가 급속한 수화반응을 일으켜 나타나는 현상으로 사료된다. 하지만 개질 복합 애시를 이용한 저발열 혼합시멘트를 레미콘공장에서 실 생산할 경우 이러한 주수 직후의 급속한 발열은 제어가 가능할 것으로 사료된다. 또한 Lab에서는 CFBC 플라이애시의 품질 안정화를 위해 균질 혼합시 일부 물을 주수하여 CFBC 플라이애시의 CaO성분 함량을 조정할 수 있을 것으로 판단되어 주수 직후 급속한 발열 현상은 제어할 가능성이 높은 것으로 사료되며, 향후 이에 대한 연구를 진행 할 계획이다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 순환유동층 보일러에서 배출되는 플라이애시를 이용하여 개질 복합 애시를 제조하고, 그를 이용한 저발열 혼합시멘트의 개발에 있어서 기초적 연구로 모르타르 물성 및 수화발열 특성을 평가하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 개질 복합 애시를 이용한 저발열 혼합시멘트의 모르타르 유동성은 개질 복합 애시 중의 CFBC 플라이애시의 함량에 의한 영향을 받으며, CFBC 플라이애시의 비표면적 증가에 따른 유동성 향상 효과를 얻을 수 있었다. 이는 주수 직후 CFBC 플라이애시 비표면적 증가에 따른 수화생성상의 크기가 작고, 균일하게 분포되어 유동성 향상 효과를 나타낸 것으로 판단된다. 반면 CFBC 플라이애시의 함량이 증가하면 유동성은 저하되는 경향을 나타냈다.

2) 개질 복합 애시를 이용한 저발열 혼합시멘트의 초기 압축강도 발현성은 기존의 저발열 혼합시멘트 대비 재령 3일에 108%~161%, 재령 7일에서 108%~144%로 상당히 우수한 경향을 보였다. 개질 복합 애시 중 CFBC 플라이애시의 비표면적이 작은 경우 초기 재령 3일에 우수하며, 재령 7일에서는 CFBC 플라이애시의 비표면적이 큰 계가 우수한 경향을 나타냈다.

3) 개질 복합 애시를 이용한 저발열 혼합시멘트의 수화 발열 특성 평가 결과 OPC 대비 약 55% 63%의 누적 발열량을 나타내 저발열 혼합시멘트에 개질 복합 애시의 적용가능성을 보였다. 반면 기존 저발열 혼합시멘트 대비 약 103%~119%의 누적 발열량을 나타내 이를 해결하기 위한 향후 연구가 필요한 실정이다.

#### <참고문헌>

1. 조운진 외, "순환유동층 보일러 애시의 시멘트 혼합재료서의 활용에 관한 기초적 연구", 제41회 시멘트 심포지엄 논문집, pp. 95-104, 2014.
2. 김근수 외, "순환유동층 플라이 애시의 자기수경성과 복합 플라이애시 혼합시멘트의 물성", 제42회 시멘트 심포지엄 논문집, pp. 133-138, 2015.
3. 大門 正機, 坂井 悅郎, 社會環境マテリアル, pp. 104-106, 2009.
4. 伊藤 光弘, 粉体機器·装置の基礎, pp. 14-17, 2005.
5. 日本粉体技術工業協會, 先端粉碎技術と応用, pp. 150-154, 2005.