

순환유동층 보일러 바텀애시의 혼합시멘트 자극제 활용을 위한 타당성 연구

The Feasibility Study for Utilization of Blended Cement as a Activator of Bottom Ash from Circulating Fluidized Bed Combustor Boiler

박종탁¹ · 정권수² · 강창호³ · 오홍섭^{4*}JongTak Park¹ · Gwon Soo Jung² · Chang Ho Kang³ · Hongseob Oh^{4*}

(Received June 10, 2020 / Revised September 9, 2020 / Accepted September 9, 2020)

Blended cement with fly ash and bottom ash from Circulating Fluidized Bed Combustor boiler(CFBC) burned at a low temperature, can be high heat of hydration and abnormal setting caused by higher volumn contents of Fe_2O_3 , free-CaO, SO_3 . In this study, the ground CFBC bottom ash powder mixed with blast furnace slag was used as substitute activator of gypsum and recycled iron slag was produced from mix and pulverized by ball mill to increase the recycling rate. The effect on compressive strength of cements with the mixture of original and hydrated bottom ash mixtures with BFS with small water, respectively, was analyzed, and it was found that the hydrated bottom ash activator was more effective in initial strength development. To improve the initial strength of blended cement, an activator mixed with a blast furnace slag and bottom ash mixing ratio of 5:95 and 10:90, respectively, the slag cement by about 6%, and it was analyzed to develop an initial strength similar to gypsum as a conventional activator.

키워드 : 자극제, 순환유동층 바텀애시, 초기강도, 고로슬래그시멘트

Keywords : Activator, CFBC bottom ash, Initial strength, Portland blast-furnace slag cement

1. 서론

국내 대다수 화력발전소의 발전 설비는 75 μ m이하의 미분탄 연소(Pulverized Coal Combustion)방식의 보일러를 사용하고 있으나, 질소 산화물, 황산화물 등의 오염물질과 미세먼지에 의한 공해문제로 발전량이 감소하는 추세이다(Lee et al, 2015). 최근 오염물질 배출을 낮추고, LNG 발전에 비해 경제적인 방법으로 800~900 $^{\circ}$ C의 낮은 온도에서 탄을 연소시키는 순환유동층(Circulating Fluidized Bed Combustor)보일러를 사용함에 따라 CFBC 보일러 연소시 발생하는 플라이애시와 바텀애시를 콘크리트에 재활용하고자 하는 연구가 많이 진행되고 있다(Kang et al, 2018; Park and Oh 2018; Park et al, 2020; Sheng et al, 2007).

그러나 낮은 온도에서 연소되는 순환유동층 보일러의 특성상 연소후 발생하는 애시는 free-CaO, SO_3 등이 과다 함유되어 있어 물과 반응시 급격한 수화열 발생과 워커빌리티를 저해하는 경시변화 등으로 내구성 저하될 위험이 크고, 검은색에 가깝기 때문에 콘크리트 적용시 사용 수준 등을 제한하고 있다(Chi and Huang 2014; Havlica et al, 1998; Jeong et al, 2015; Kang and Jung 2017).

CFBC 보일러내에서 미분탄 연소후 Fig. 1과 같이 바텀애시가 1차로 발생하고, 재연소후 싸이클론 설비를 통해 미분말의 플라이 애시가 최종적으로 포집되게 된다. 이때 플라이애시에 비해 크기가 크고, 비정형으로 생성되는 순환유동층 바텀애시는 적절계 Fe_2O_3 , free-CaO, SO_3 등의 성분을 과다 함유하고,

* Corresponding author E-mail: opera69@chol.com

¹㈜지더블유코리아 상무 (GW Korea, Gyeongnam, 52340, Korea)

²㈜지더블유코리아 대표이사 (GW Korea, Gyeongnam, 52340, Korea)

³㈜지더블유코리아 이사 (GW Korea, Gyeongnam, 52340, Korea)

⁴경남과학기술대학교 토목공학과 교수 (Department of Civil Engineering, Gyeongnam National University of Science and Technology, Gyeongnam, 52725, Korea)

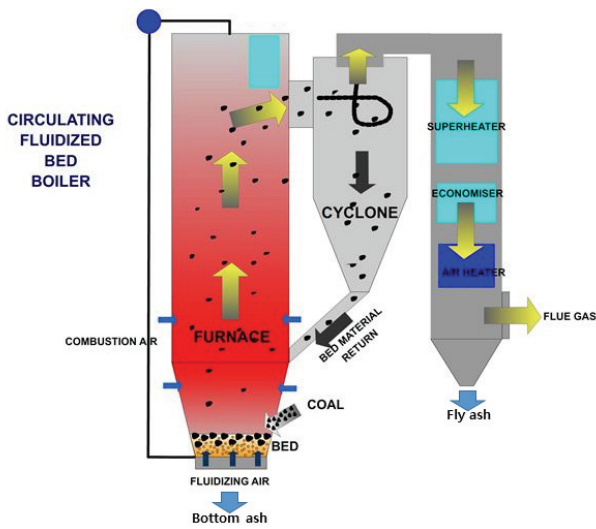


Fig. 1. Ash deposition process of the circulating fluidized bed combustion boiler system

45 μm ~4.75mm의 크기를 갖고 있어 콘크리트 혼화제 등으로 활용하기 위해서는 수화 반응시의 유해성분을 안정화시키고 분쇄기에 의해 미분말화하는 것이 필요하다(Sim et al, 2012; Wang and Song 2013).

본 연구에서는 순환유동층 플라이애쉬와 바텀애시의 건설재료 활용성을 높이기 위하여 애시내의 SO₃ 성분을 활용하여 고로 슬래

그 시멘트 또는 혼합시멘트의 Ettringite 자극제, Pozzolan 반응 활성제로 사용함으로써 기존 조기강도 증진을 위해 사용하는 석고를 대체하고자 한다.

연구에서는 보통 포틀랜드 시멘트(OPC 1종), 제품화된 상용 고로 수재 슬래그 미분말(GGBFS-D사 : Ground Granulated Blast Furnace Slag), 가공되지 않은 원상태의 고로 수재 슬래그(BFS : Blast Furnace Slag), 원상태의 바텀애시(CFBC-BA-O: Circulating Fluidized Bed Combustor Bottom Ash-Original)와 기수화시킨 수화 바텀애시(CFBC-BA-H: Circulating Fluidized Bed Combustor Bottom Ash-Hydration), 순환유동층 보일러 플라이 애시(CFBC-A : Circulating Fluidized Bed Combustor Fly Ash)를 사용하였다. 그리고 자극제로서 Park and Oh(2009)의 연구에서와 같이 천연무수석고(NAG-an(CaSO₄, anhydrite II) : natural anhydrous gypsum)를 실험변수로 활용하였다.

2. 실험계획

2.1 사전 시험제조 및 고찰

배합에 활용된 재료는 KS L 5120(포틀랜드 시멘트의 화학 분석 방법)에 의해 분석하였으며, 분말도는 KS L 5106(공기 투과장치에 의한 포틀랜드 시멘트의 분말도시험 방법)에 의해 측정하여 Table 1에

Table 1. Chemical compositions of cement and various admixtures

| Item | SiO ₂ (%) | Al ₂ O ₃ (%) | Fe ₂ O ₃ (%) | CaO(%) | MgO(%) | SO ₃ (%) | LOI(%) | Fineness(cm ² /g) |
|-----------|----------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------|--------|---------------------|--------|------------------------------|
| OPC | 20.25 | 4.98 | 3.04 | 62.44 | 3.47 | 2.57 | 2.03 | 3,500 |
| NAG-an | 1.84 | Tr | Tr | 39.82 | Tr | 55.70 | 1.10 | 3,900 |
| GGBFS-D | 35.29 | 15.40 | 0.41 | 43.65 | 3.65 | 0.47 | 0.12 | 4,400 |
| BFS | 35.21 | 15.32 | 0.51 | 43.30 | 3.77 | 0.44 | 0.15 | 3,780 |
| CFBC-BA-O | 12.57 | 5.96 | 9.62 | 35.49 | 6.10 | 28.11 | 1.04 | 8,170 |
| CFBC-BA-H | 12.10 | 5.76 | 9.10 | 34.09 | 6.04 | 26.76 | 5.00 | 6,740 |
| CFBC-A | 25.61 | 12.69 | 14.46 | 27.18 | 8.01 | 9.18 | 1.20 | 6,260 |

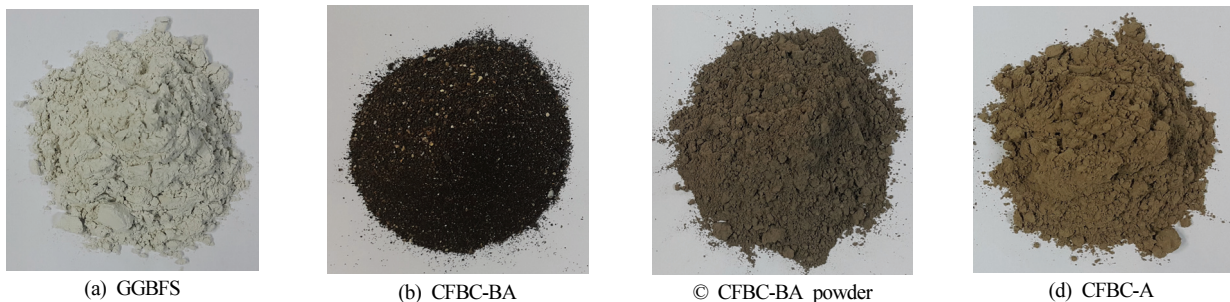


Fig. 2. Particle images of blast furnace slag and circulating fluidized bed combustor ashes

정리하였다.

기준혼합시멘트는 S사의 보통포틀랜드 시멘트(OPC, 1종)와 기본자극제로 태국산 천연무수석고를 분쇄한 제품(CaSO₄, anhydrite II Type)을 각 변수 실험시 혼합하여 활용하였다.

고로 수재 슬래그 미분말(GGBFS)은 D사의 공장제품을 사용하였으며, 고로 수재 슬래그(BFS)는 POSCO 광양제철소에서 발생한 폐자원을 수분 1% 이하로 직접 건조한 후, 불밀을 이용하여 1,000g 당 5,000회 회전/분쇄한 미분말을 사용하였다.

원상태의 순환유동층 보일러 바텀애시(CFBC-BA-O)는 45 μ m ~4.75mm의 크기로 발전소에서 발생한 재료로서 No. 325 (45 μ m) 체에서 98% 잔류하는 것으로 나타났으며, 원상태와 기수화 상태를 모두 고려하고자 하였다. 순환유동층 보일러 플라이애시(CFBC-A) 역시 동일한 발전소에서 발생한 재료를 활용하였으며, 재료별 분말 형태는 Fig. 2와 같다.

Table 10에 정리한 것과 같이 CFBC-BA-O는 CaO 35.49%, SO₃ 28.11%를 함유하고 있는 것으로 분석되었다. 측정된 SO₃는 측정 방법에 기인하여 일부 s₂로 인한 오차가 발생하였을 수 있으나 고로수재슬래그의 자극제 역할은 가능할 것으로 판단된다. 수화반응된 CFBC-BA-H는 CaO 34.09%, SO₃ 26.76%, LOI 5.00%로 CaO와 SO₃는 상대적으로 낮은 반면 LOI(강열감량)은 높게 나타나 일부 free CaO가 수분에 의해 Ca(OH)₂로 수화된 것으로 판단된다. 이와 같은 결과는 EDS 정량분석결과에서도 유사하게 분석되었다.

Fig. 2에 나타낸 것과 같이 고로수재슬래그 미분말(GGBFS)은

연회색을 갖고 있으나, 순환유동층(CFBC) 바텀애시는 철분을 많이 함유하고 있어 흑갈색이고, 바텀애시 미분말과 플라이애시는 암갈색 또는 황갈색을 나타내어 시멘트 제조시 다량으로 사용할 경우 시멘트의 색상 변화가 발생할 것으로 판단된다. 전계방사형 주사현미경으로 관찰한 CFBC-BA-O와 CFBC-BA-H의 미세형상은 Fig. 3과 4에 정리하였다. CFBC-BA-O는 표면이 고르지 않은 다양한 직경의 알갱이 형태로 존재하고, 구형 플라이애시는 없는 것으로 관찰되었다. CFBC-BA-H는 입경과 형태 변화는 크지 않으나, 표면에 침상 및 육각판상형의 Ettringite가 활발히 생성되어 있는 것이 관찰되었다.

사전 시험제조시 배합변수와 배합상태의 SO₃, LOI와 분말도는 Table 2에 정리하였다. OPC는 49%를 고정하고 기준변수는 천연무수석고(NAG-an) 2%를 적용하였으며, 원상태(Series 1)와 기수화 바텀애시(Series 2)를 3, 6과 9% 혼입하여 시멘트를 제조하였다. 고로수재슬래그 미분말은 상용제품을 활용하였다.

시멘트의 물리특성을 측정하기 위하여 고로 슬래그시멘트(KS L 5210)의 기준으로 시멘트 강도시험방법(KS L ISO 679)에 따라 재령3일, 7일, 28일 압축강도를 측정하였고, 압축강도의 내, 외부 실험편차를 고려하여 변수별 시멘트 제조시 매회 천연무수석고 첨가 기준배합 시멘트의 강도를 같이 평가하였다.

압축강도 배합비는 OPC를 49%로 고정하되 고로 수재 슬래그 GGBFS-D는 NAG-an, CFBC-BA-O와 CFBC-BA-H의 첨가량(3, 6과 9%)에 따라 감량하였다. Table 2와 같이 CFBC-BA-O의

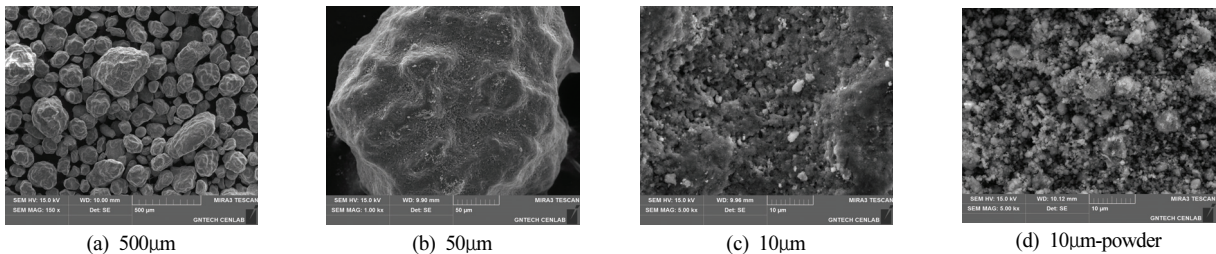


Fig. 3. SEM images of CFBC-BA-O particles

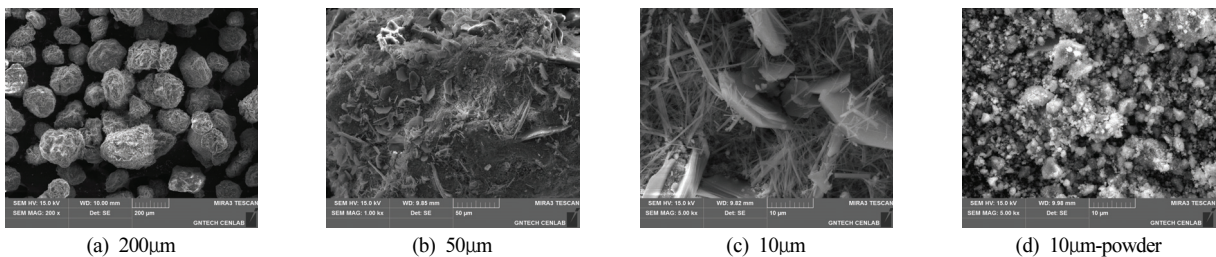


Fig. 4. SEM images of CFBC-BA-H particles

Table 2. Blended cement mix proportion and SO₃ contents

| Series | Mix proportion(%) | | | | | Contents(%) | | |
|--------|-------------------|---------|--------|-----------|-----------|-----------------|------|----------------------------|
| | OPC | GGBFS-D | NAG-an | CFBC-BA-O | CFBC-BA-H | SO ₃ | LOI | Finess(cm ² /g) |
| Ref. | 49 | 49 | 2.0 | - | | 2.53 | 1.12 | 4,240 |
| 1-1 | 49 | 48 | - | 3.0 | - | 2.25 | 1.13 | 4,320 |
| 1-2 | 49 | 45 | - | 6.0 | - | 3.08 | 1.16 | 4,490 |
| 1-3 | 49 | 42 | - | 9.0 | - | 3.90 | 1.18 | 4,460 |
| 2-1 | 49 | 48 | - | - | 3.0 | 2.22 | 1.25 | 4,320 |
| 2-2 | 49 | 45 | - | - | 6.0 | 3.01 | 1.39 | 4,390 |
| 2-3 | 49 | 42 | - | - | 9.0 | 3.80 | 1.53 | 4,500 |

첨가량이 증가됨에 따라 SO₃도 증가하는 것으로 분석되었다.

CFBC-BA-O 적용시멘트는 무수석고에 비하여 강도가 전체적으로 낮게 발현되었으나, 9% 첨가시 무수석고와 거의 동일한 강도를 나타내었다. CFBC-BA-O의 강도 특성은 첨가량 증가에 따라 높아진 SO₃ 양에 의해 고로 수재 슬래그의 반응촉진이 발생하였으나, free-CaO에 의해 초기 강도는 낮게 발현된 것으로 판단된다.

CFBC-BA-H를 사용한 시멘트의 강도는 3% 첨가시에도 기준 시멘트와 비교하여 거의 동일한 강도를 발현하였으며, 9% 첨가시에는 4% 가량 강도가 높게 나타났다. CFBC-BA-H는 수분에 의해 수화반응됨에 따라 순수한 SO₃ 성분이 Ettringite 생성에 영향을 미치고 기수화에 의해 free-CaO가 감소하였기 때문으로 판단된다(Chi and Huang 2014; Wang and Song 2013; Xia et al., 2013).

2.2 BFS+CFBC-BA 혼합시멘트 제조 및 결과 고찰

Series 3과 4는 바텀애시를 자극제로 사용하기 위하여 고로 수재슬래그와 바텀애시를 혼합분쇄하는 방법으로 제조하였으며, CFBC-BA-O와 CFBC-BA-H를 분쇄되지 않은 고로 수재 슬래그 BFS와 5%:95%, 10%:90%, 15%:85% 비율로 혼합하여 고로 수재 슬래그 미분말 제품을 제조한 후 혼합시멘트를 제조하였다. 미분말의 화학성분과 시멘트의 혼합비율 등은 각각 Table 3과 4에 정리하였다.

분말도는 변수에 관계없이 거의 동일하게 나타났으나, 상대적으로 CFBC-BA의 첨가량이 증가할수록 분말도가 미소하게 증가하였다. 화학분석에서는 CFBC-BA-O, CFBC-BA-H의 첨가량이 증가함에 따라 SO₃ 성분이 증가하여 수화반응에 대한 자극효과가 있을 것으로 판단된다.

Table 3. Chemical compositions of admixtures with BFS and CFBC-BA

| Series | Item | SiO ₂ (%) | Al ₂ O ₃ (%) | Fe ₂ O ₃ (%) | CaO(%) | MgO(%) | SO ₃ (%) | LOI(%) | Finess(cm ² /g) |
|--------|-----------------------|----------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------|--------|---------------------|--------|----------------------------|
| 3-1 | BFS 95%+CFBC-BA-O 5% | 34.08 | 14.95 | 1.10 | 42.91 | 3.95 | 1.81 | 0.19 | 3,850 |
| 3-2 | BFS 90%+CFBC-BA-O 10% | 32.95 | 14.05 | 1.38 | 42.52 | 4.30 | 3.18 | 0.21 | 3,890 |
| 3-3 | BFS 85%+CFBC-BA-O 15% | 31.82 | 14.17 | 1.98 | 42.13 | 4.01 | 4.56 | 0.26 | 4,100 |
| 4-1 | BFS 95%+CFBC-BA-H 5% | 34.05 | 14.72 | 1.08 | 42.80 | 3.91 | 1.76 | 0.37 | 3,830 |
| 4-2 | BFS 90%+CFBC-BA-H 10% | 32.90 | 14.21 | 1.50 | 42.29 | 4.28 | 3.07 | 0.61 | 4,190 |
| 4-3 | BFS 85%+CFBC-BA-H 15% | 31.74 | 13.75 | 1.81 | 41.92 | 4.37 | 4.39 | 0.85 | 4,080 |

Table 4. Blended cements mix proportion and SO₃ contents with BFS and CFBC-BA

| Series | Mix proportion(%) | | | | | | Contents(%) | | |
|--------|-------------------|-------|--------|------|-----------|-----------|-----------------|--------|----------------------------|
| | OPC | GGBFS | NAG-an | BFS | CFBC-BA-O | CFBC-BA-H | SO ₃ | LOI(%) | Finess(cm ² /g) |
| Ref | 49 | 49 | 2.0 | | | | 2.53 | 1.12 | 4,240 |
| 3-1 | 49 | - | - | 48.5 | 2.5 | | 2.18 | 1.09 | 4,120 |
| 3-2 | 49 | - | - | 45.9 | 5.1 | | 2.88 | 1.10 | 4,060 |
| 3-3 | 49 | - | - | 43.4 | 4.6 | | 3.58 | 1.15 | 4,130 |
| 4-1 | 49 | | - | 48.5 | | 2.5 | 2.15 | 1.21 | 3,970 |
| 4-2 | 49 | | - | 45.9 | | 5.1 | 2.83 | 1.29 | 4,150 |
| 4-3 | 49 | | - | 43.4 | | 4.6 | 3.50 | 1.43 | 4,350 |

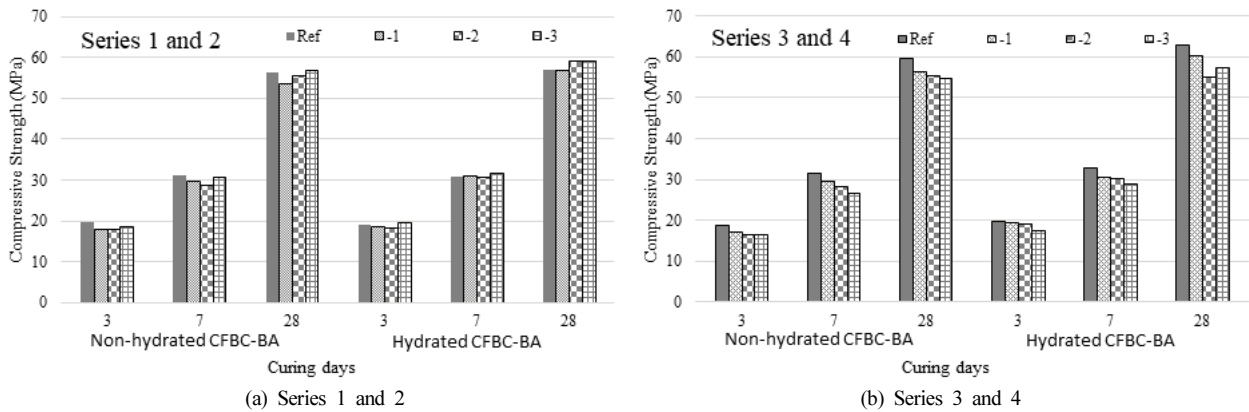


Fig. 5. Comparison of compressive strength of blended cements series 1, 2, 3 and 4 according to the curing days

BFS와 CFBC를 사용한 혼합시멘트의 강도특성은 Fig. 5(b)에 정리하였다. CFBC-BA-O를 사용한 시멘트에 비하여 기수화반응을 발생시킨후 혼합한 CFBC-BA-H 시멘트의 강도가 동일한 배합 비에서 강도가 약간 높은 것으로 관찰되었다. CFBC-BA-O 변수는 free-CaO등의 성분이 시멘트의 위 응결로 수화활성화 지연 현상이 발생하고, Series 1과 2에 비하여 SO₃가 낮아 강도발현에 영향을 받은 것으로 판단된다.

2.3 BFS+CFBC-BA의 자극제 활용

BFS+CFBC-BA의 혼합시멘트는 강도가 늦게 발현되는 것으로 분석되었으며, 혼합시멘트로 제작하는 것보다는 무수석고 대체재로 활용하는 것이 보다 적절한 것으로 판단되었다. 따라서 CFBC-BA-O/CFBC-BA-H와 BFS의 혼합비를 Table 5에 나타낸

것과 같이 95%:5%와 90%:10%으로 배합하여 석고 대체제로의 성능을 확인하고자 하였다. 이를 위하여 Table 6과 같이 OPC 49%와 GGBFS(고로수재슬래그 미분말) 45%에 Table 5와 같이 제작된 BFS+CFBC-BA 혼합자극제 6%를 첨가하여 시멘트를 제작하였다. 혼합자극제 제조는 수분이 함유된 고로 수재 슬래그 BFS와 CFBC-BA 시료를 100℃에서 건조한 후 일지수시험기(불밀)에 각 1,000g의 시료를 넣고 5,000회 회전 분쇄하였다. 혼합 분쇄결과 CFBC-BA-O시료군에서 CFBC-BA-H보다 분말도가 높게 측정되었으며 SO₃값은 24.12%~26.50%로 분석되었다. LOI(강열감량)은 CFBC-BA-H시료군에서 높게 분석되었으며, 이는 free CaO가 수분에 의해 Ca(OH)₂로 수화되어 나타난 것으로 판단된다.

바텀애시로 무수석고 제조시 고로 수재 슬래그를 5~10% 첨가한 것은 고로 수재슬래그에 함유된 수분에 의한 CFBC-BA-O가 수화반응되어 시멘트 페이스트의 위응결과 압축강도 저하에 영향

Table 5. Chemical compositions of activator as series 5 using BFS and CFBC-BA

| Series | Item | SiO ₂ (%) | Al ₂ O ₃ (%) | Fe ₂ O ₃ (%) | CaO(%) | MgO(%) | SO ₃ (%) | LOI(%) | Finess(cm ² /g) |
|--------|----------------------|----------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------|--------|---------------------|--------|----------------------------|
| 5-1 | BFS 5%+CFBC-BA-O95% | 13.74 | 6.47 | 9.02 | 35.92 | 6.17 | 26.50 | 1.07 | 7,460 |
| 5-2 | BFS 10%+CFBC-BA-O90% | 14.87 | 6.95 | 8.57 | 36.32 | 6.04 | 25.12 | 1.03 | 7,510 |
| 5-3 | BFS 5%+CFBC-BA-H95% | 13.26 | 6.25 | 8.67 | 34.56 | 5.93 | 25.44 | 4.76 | 7,050 |
| 5-4 | BFS 10%+CFBC-BA-H90% | 14.41 | 6.73 | 8.24 | 35.03 | 5.82 | 24.12 | 4.52 | 7,040 |

Table 6. Blended cement mix proportion and SO₃ contents with BFS and CFBC-BA

| Series | Mix proportion(%) | | | | | | Contents(%) | | |
|--------|-------------------|-------|--------|-----|-----------|-----------|-----------------|--------|----------------------------|
| | OPC | GGBFS | NAG-an | BFS | CFBC-BA-O | CFBC-BA-H | SO ₃ | LOI(%) | Finess(cm ² /g) |
| 5-1 | 49 | 45 | - | 0.3 | 5.7 | | 2.99 | 1.14 | 4,010 |
| 5-2 | 49 | 45 | - | 0.6 | 5.4 | | 2.91 | 1.13 | 3,960 |
| 5-3 | 49 | 45 | - | 0.3 | | 5.7 | 2.93 | 1.36 | 4,090 |
| 5-4 | 49 | 45 | - | 0.6 | | 5.4 | 2.90 | 1.34 | 4,100 |

Table 7. Mix proportion of blended cement using CFBC-BA and CFBC-A as substitute materials of NAG-an

| Series | Mix proportion(%) | | | | | |
|--------|-------------------|-------|------|-----------|-----------|--------|
| | OPC | GGBFS | BFS | CFBC-BA-O | CFBC-BA-H | CFBC-A |
| 6-1 | 49 | 43 | - | 6.0 | | 2.0 |
| 6-2 | 49 | 43 | - | | 6.0 | 2.0 |
| 6-3 | 49 | 43 | 0.3 | 5.7 | | 2.0 |
| 6-4 | 49 | 43 | 0.3 | | 5.7 | 2.0 |
| 6-5 | 49 | | 44.1 | 4.9 | - | 2.0 |
| 6-6 | 49 | | 44.1 | | 4.9 | 2.0 |

Table 8. Chemical compositions of blended cement in series 6

| Series | SiO ₂ (%) | Al ₂ O ₃ (%) | Fe ₂ O ₃ (%) | CaO(%) | MgO(%) | SO ₃ (%) | LOI(%) | Finess(cm ² /g) |
|--------|----------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------|--------|---------------------|--------|----------------------------|
| 6-1 | 26.32 | 9.71 | 2.55 | 51.98 | 3.86 | 3.25 | 1.13 | 4220 |
| 6-2 | 26.29 | 9.70 | 2.53 | 51.89 | 3.84 | 3.19 | 1.38 | 4300 |
| 6-3 | 26.38 | 9.74 | 2.53 | 52.00 | 3.85 | 3.17 | 1.14 | 4300 |
| 6-4 | 26.35 | 9.73 | 2.51 | 51.92 | 3.83 | 3.11 | 1.37 | 4310 |
| 6-5 | 26.51 | 9.85 | 2.48 | 52.02 | 3.82 | 2.95 | 1.13 | 4150 |
| 6-6 | 26.48 | 9.84 | 2.46 | 51.95 | 3.81 | 2.90 | 1.32 | 4300 |

이 있는 free-CaO 등에 대한 안정화와 순수한 황산염이 Ettringite 수화생성에 활발히 진행되도록 하는데 목적이 있다.

혼합시멘트의 압축강도는 CFBC-BA-O시료군이 기준대비 재령 3일에서 97%, 93% 재령 7일에서 99%, 96%로 발현 되었으며, CFBC-BA-H시료는 재령3일에서 101%, 100% 재령7일에서 98%, 97%로 나타났다.

2.4 적정 배합비 도출 및 CFBC-A 첨가 배합시험

1~5차의 시험 배합을 활용하여 혼합시멘트의 최종 배합비를 결정하고 폐자원 재활용을 위해 순환유동층 보일러 플라이애시 CFBC-A를 일정량 첨가하여 압축강도 측정하였으며 각 배합비와 화학분석 결과는 Table 7과 8에 정리하였다.

압축강도 및 화학분석결과를 토대로 CFBC-BA를 무수석고 단독분쇄 제조 첨가군은 배합 6-1의 CFBC-BA-O 6%와 6-2의 CFBC-BA-H 6%를 선택하였으며, 고로 수재 슬래그 BFS를 혼합 분쇄한 제조군에서는 배합 6-3과 6-4와 같이 선정하였다. 또한 고로 슬래그 미분말 제조시 혼합분쇄는 배합 6-5와 6-6과 같이 BFS 90%+CFBC-BA10%를 선택하였다. 화학분석결과 SO₃ 2.53% 대비 2.90%~3.25%로 분석되었으며, 분말도는 4,150cm²/g~4,300cm²/g로 높아진 것으로 분석되었다.

Fig. 6의 나타난 것과 같이 기수화된 실험군에서 압축강도 발현이 높게 나타났다. 이는 고로 수재 슬래그와의 반응시 포졸란 반응

보다는 황산염에 의한 Ettringite의 수화생성이 활발히 진행됨으로서 초기 압축강도발현이 활성화된 것으로 판단된다. 그러나 28일 압축강도에서는 작은 고로 수재 슬래그 첨가량으로 인하여 장기 수화반응이 낮았기 때문에 전체적으로 기준 변수대비 낮은 강도를 나타내었다.

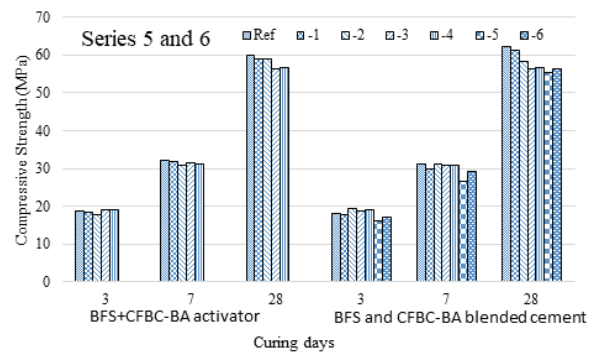


Fig. 6. Comparison of compressive strength of blended cements series 5 and 6 according to the curing days

4. 결론

- 1) 순환유동층 보일러 바텀애시를 원상태와 기수화상태를 분쇄한 결과 CFBC-BA-O의 분쇄도가 높은 것으로 나타났으며, CFBC-BA-H의 CaO, SO₃가 CFBC-BA-O보다 낮은 반면

- LOI는 높게 분석되었는데 이는 free CaO가 수분에 의해 수화되며 Ca(OH)₂로 변화되었기 때문으로 판단된다.
- 2) CFBC-BA-H 시료군은 기수화반응에 의해 유해성분이 안정화되면서 공극충진 역할과 순수한 황산염에 의한 Ettringite 수화생성이 활발히 진행됨에 따라 초기 강도발현이 원활히 진행된 것으로 판단된다.
 - 3) 고로 슬래그 시멘트 또는 다성분계 혼합시멘트 제조시 고로 수재 슬래그 자극제로 사용되는 석고를 대체하기 위하여 고로 수재 슬래그에 CFBC-BA-O와 CFBC-BA-H에 혼합하여 분쇄한 결과 분쇄수율은 고로 수재 슬래그 대비 95%이상으로 나타났다. 화학분석결과 SO₃성분 중 CFBC-BA-O에서는 3.18%, CFBC-BA-H는 3.07%로 적정 함유량이라고 판단된다.
 - 4) Series 6의 적정배합 도출 및 CFBC-A 배합시험과 같이 바텀애시의 단독분쇄, 고로 수재 슬래그에 혼합분쇄, 석고제품화 분쇄의 최적 배합비를 도출하였으며, CFBC-A를 2.0% 추가 혼합하여 시멘트를 제조 압축강도를 측정된 결과 재령3일, 재령7일에서 전반적으로 양호한 결과가 발현되는 것을 알 수 있다.

Conflicts of interest

None.

감사의 글

이 논문은 2020년도 경남과학기술대학교 대학회계 연구비 지원에 의하여 연구되었으며, 저자들은 이에 감사드립니다.

References

- Chi, M., Huang, R. (2014). Effect of circulating fluidized bed combustion ash on the properties of roller compacted concrete, *Cement and Concrete Composites*, **45**, 148–56.
- Havlicka, J., Brandstetr, J., Odler, I. (1998). Possibilities of utilizing solid residues from pressured fluidized bed coal combustion (PFBC) for the production of blended cements, *Cement and Concrete Research*, **28**, 299–307.
- Jeong, J.Y., Jang, S.Y., Choi, Y.C., Jung, S.H., Kim, S.I. (2015). Effects of replacement ratio and fineness of GGBFS on the hydration and pozzolanic reaction of high-strength high-volume GGBFS blended cement pastes, *Journal of the Korea Concrete Institute*, **27(2)**, 115–125 [in Korean].
- Kang, Y.H., Jung, S.H. (2017). Material properties of circulating fluidized bed combustion fly ash and utilization of non-sintered cement field, *Magazine of RCR*, **12(2)**, 26–32 [in Korean].
- Kang, Y.H., Lim, G.H., Kim, S.J., Choi, Y.C. (2018). Feasibility study on the use of CFBC ash as non-sintered binder, *Journal of the Korea Institute for Structural Maintenance and Inspection*, **22(5)**, 119–126 [in Korean].
- Lee, G.H., Lee, S.H., Jo, U.J., Kim, G.S. (2015). Properties of modified slag binder using circulating fluidized bed combustion fly ash as activator, *Proceeding of Korea Concrete Institute*, 501–502 [in Korean].
- Park, J., Oh, H. (2018). A study on the pozzolan reactivity and mechanical characteristic of blended portland cements using CFBC fly ash, *Journal of the Korean Recycled Construction Resources Institute*, **6(3)**, 207–213 [in Korean].
- Park, J., Oh, H., Jung, G.S., Kang, C.H. (2020). Application on the CFBC fly ash as a stimulant to improve the early strength of hydration portland cement, *Journal of the Korean Recycled Construction Resources Institute*, **8(1)**, 8–16 [in Korean].
- Park, J.T., Oh, H.S. (2009). Experimental study on the material characteristics of slag cement with various phosphogypsum materials, *Journal of the Korea Concrete Institute*, **21(6)**, 729–735 [in Korean].
- Sheng, G., Li, Q., Zhai, J., Li, F. (2007). Self-cementitious properties of fly ashes from CFBC boilers co-firing coal and high-sulphur petroleum coke, *Cement and Concrete Research*, **37**, 871–876.
- Sim, J.S., Lee, K.G., Kim, Y.T., Kang, S.K. (2012). Hydration characteristics of coal-fly ash containing high CaO compound, *Journal of the Korean Ceramic Society*, **49(2)**, 185–190 [in Korean].
- Wang, B., Song, Y.M. (2013). Methods for the control of volume stability of sulfur-rich CFBC ash cementitious system, *Magazine of Concrete Research*, **65(1)**, 1–5.
- Xia, Y., Yan, Y., Hu, Z. (2013). Utilization of circulating fluidized bed fly ash in preparing non-autoclaved aerated concrete production, *Construction and Building Materials*, **47**, 1461–1467.

순환유동층 보일러 바텀애시의 혼합시멘트 자극제 활용을 위한 타당성 연구

순환유동층 보일러는 낮은 온도에서 연소되기 때문에 플라이 애시와 바텀애시내에 Fe_2O_3 , free-CaO, SO_3 등의 함유량이 높아 시멘트 수화반응시 고온과 이상응결 등이 발생하고, 입자가 크기 때문에 콘크리트에서의 활용도가 제한적이다. 본 연구에서는 고로슬래그와 바텀애시를 혼합 분쇄하여 미분말을 석고대체제 자극제로 활용하고, 불밀로 혼합분쇄시 폐철은 분리함으로써 재활용율을 높이고자 하였다. 원상태와 소량의 수분으로 기수화시킨 바텀애시를 슬래그와 혼합분쇄하여 자극제로서 시멘트강도에 미치는 영향을 분석하였으며, 기수화된 바텀애시를 사용한 경우 초기강도에 효과적인 것으로 나타났다. 혼합시멘트의 초기강도 향상을 위한 고로슬래그와 바텀애시 혼합비를 5:95와 10:90으로 혼합한 자극제를 혼합시멘트에 6% 정도 첨가하였으며, 석고와 유사한 초기 강도를 발현하는 것으로 분석되었다.