

단별 채취한 플라이 애시를 첨가한 시멘트의 수화특성

이승헌* · 배승묵 · 이원준 · 김기동

<군산대 재료·화학공학부>

I. 서 론

플라이 애시는 석탄화력발전소의 미분탄 연소 보일러에서 연소 후 전기집진장치에서 포집된 미립자로서 현재 산업부산물로 분류되어 있다^{1,2)}. 따라서 환경오염방지 및 산업부산물 재활용이라는 관점에서 플라이 애시의 이용방안에 대한 연구의 필요성이 증대되고 있다. 시멘트 분야에의 유효 이용방안으로는 KS규격에 의거한 1종 시멘트에 첨가량 5% 이하의 범위에서 혼화재로의 이용, 플라이 애쉬 시멘트에의 이용, 점토질원료로의 이용 등이 있다²⁾.

양질의 플라이 애시는 입자가 구형이고 포졸란 반응성을 가지고 있어서 시멘트와 혼합하여 사용할 때 수화열의 감소, 장기강도의 증진, 내구성의 향상 등에 뛰어난 효과를 가진다³⁾. 플라이 애시의 품질적인 측면에서 보면, 첫 번째로는 석탄의 종류 및 연소조건이 다양하기 때문에 플라이 애시 품질의 편차가 크고, 두 번째로는 NOx 저감을 위해 미분탄 연소 보일러의 연소온도를 낮춤으로 미연탄소량과 이형의 입자가 많은 플라이 애시가 배출되기 때문이다⁴⁾. 이러한 문제를 해결하기 위해, 최근에 일부 화력발전소에서는 플라이 애시를 정제하여 미연탄소량과 품질의 편차가 적은 KS 규격에 적합한 플라이 애시를 생산하고 있다.

석탄화력발전소에서 미분탄 연소보일러를 통과한 석탄회는 전기집진장치에 들어가면 코로나 방전에 의해 음의 전하를 띠게 되며 집진구에 포집되어, 레퍼에 의해 호퍼(hopper)에 떨어진다. 전기집진장치는 가스의 이동방향으로 여러 개의

집진단이 있고 각각의 집진단에는 호퍼가 설치되어 있다. 대부분의 화력발전소는 전기집진장치 각각의 호퍼에 포집된 플라이 애시는 한개의 라인으로 수송되어 사이로등에 저장되어 필요량이 분급장치에 공급된다. 공급된 플라이 애시는 분급기에 의해 조분과 세분으로 분리되어 사이로등에 저장된다^{2,3)}. 그러나 전기집진장치내의 각각의 호퍼에 포집된 플라이 애쉬는 집진단이 보일러로 부터 떨어질수록 비표면적이 커지는 등 플라이 애시의 성질이 달라진다.

본 연구에서는 전력수급상황에 따라 변화되는 미분탄 연소 보일러의 부하를 변화시켰을 때의 전기집진기에 부착된 호퍼들로부터 채취한 플라이 애시를 시험에 사용하였다. 그리고 이러한 플라이 애시를 시멘트에 혼합했을 때의 수화열과 단열온도 상승량을 조사하였다.

II. 실험방법

1. 플라이 애시

실험에 이용한 플라이 애시는 동일한 화력발전소에서 배출한 한 것으로, 보일러의 발전부하 및 석탄의 종류를 변화시킨 다음 전기집진기에 부착된 호퍼로부터 채취한 역청탄회이다. A계열은 보일러의 부하가 600MW(정상부하)일 때 발생된 플라이 애시이고 A'계열은 A계열과 같은 석탄을 사용했을 때 보일러의 부하가 300MW에서 발생한 플라이 애시이다. B계열은 A계열과 동일한 부하(600MW)에서 다른 석탄(역청탄)을 사용했을 때 채집한 플라이 애시이다. 배기가스

의 배출방향으로 전기집진장치는 몇 개의 호파를 가지고 있어, 입구에서 제일 가까운 호파에서 채취한 플라이 애시를 A-1, A'-1, B-1, 두 번째의 호파에서 채취한 플라이 애시를 A-2, A'-2, B-2, 출구 쪽에 위치한 호파에서 채취한 플라이 애시를 A-3, A'-3, B-3라 하였다. 시멘트는 혼합재가 첨가되지 않은 1종 포틀랜드 시멘트 (Blaine : $3560\text{cm}^2/\text{g}$, 비중 : 3.15)를 사용하였다.

2. 플라이 애시의 성질측정

플라이 애시의 화학적 성질로서 화학조성, 미연탄소량, 강열감량을 측정하였다. 물리적 성질로서는 Blaine, 평균입경 및 비중을 측정하였다.

3. 수화발열속도와 단열온도상승 측정

시멘트의 20wt%를 플라이 애시로 혼합하고 물/결합재=0.5(중량비)로 하여 다점식전도열량계 (Tokyo-Rico Co., MPC-11)로 수화발열속도를 측정하였다. 측정온도는 20°C 와 40°C 로 하였다. 단열온도상승은 같은 조건으로 모래/시멘트 비를 3으로 한 모르터를 이용하여 단열열량계 (Tokyo-Rico., SAC120)에 의해 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 플라이 애시의 성질

Table 1에 플라이 애시의 물리적 성질을 나타냈다. Table 1을 보면 보일러의 부하 및 석탄의 종류에 관계없이 제1단에서 제3단으로 갈수록 플라이 애시의 Blaine은 증가하여 제3단에서는 $7000\text{cm}^2/\text{g}$ 이상의 값을 나타냈다. 플라이 애시의 평균입경도 제1단에서는 $22\text{--}28\mu\text{m}$ 이었으나 제3단에서는 $6.9\mu\text{m}$ 이하를 나타내어, $45\mu\text{m}$ 체를 대부분 통과하였다. B-3의 평균입경은 A-3 및 A'-3보다 작은 값을 나타내고 있었다. 비중은 2.06-2.48의 값으로, 구성광물의 이론적인 값⁵⁾보다 낮은 값을 가지고 있어 속이 빈 형태를 취하는 것으로 생각된다. 동일한 석탄일 경우 보일러의 부하에 관계없이 동일한 위치에서 채취한 플라이 애시는 유사한 값을 가지고 있고, 제1단에서 제3단으로 갈수록 즉 분말도가 클수록 비중은 증가하였다.

Table 2에 플라이 애시의 화학조성을 나타냈다. 전반적으로 SiO_2 와 Al_2O_3 양의 합계는 A 및 A'계는 80wt%, B계는 75wt% 이상을 나타내고 있어 전형적인 역청탄 회분의 조성을 나타내고 있

Table 1. Physical properties of fly ashes

fly ash	Load(MW)	Collected position	Density	Surface area (cm^2/g)	Mean particle size (μm)
A-1	600	1 st field	2.06	2760	27.33
A-2	600	2 nd field	2.22	4180	12.47
A-3	600	3 rd field	2.42	7360	5.39
A'-1	300	1 st field	2.08	3580	22.85
A'-2	300	2 nd field	2.23	4980	11.00
A'-3	300	3 rd field	2.40	7920	5.38
B-1	600	1 st field	2.24	2640	28.10
B-2	600	2 nd field	2.33	4490	12.46
B-3	600	3 rd field	2.48	7290	3.74

Table 2. Chemical compositions of fly ashes (wt%)

Fly ash	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	C	Ig.loss
A-1	63.8	24.8	4.6	2.3	0.9	0.3	1.2	0.7	0.7	1.1
A-2	62.0	25.5	4.3	2.2	1.2	0.4	1.3	0.8	0.8	1.2
A-3	59.5	26.4	4.8	2.3	1.2	1.0	1.3	0.8	0.3	1.7
A'-1	62.5	24.9	4.2	2.0	1.1	0.5	1.2	0.8	1.5	2.1
A'-2	60.9	25.4	4.5	2.3	0.9	0.6	1.2	0.8	1.3	2.1
A'-3	59.6	26.4	4.3	2.3	1.1	1.0	1.4	0.8	0.4	1.9
B-1	61.9	18.2	5.5	7.5	2.2	0.6	1.6	0.6	1.0	1.0
B-2	58.5	20.3	5.1	8.1	2.4	0.8	1.9	0.7	1.1	1.1
B-3	55.7	22.0	5.7	7.9	2.2	1.4	2.1	0.7	0.5	0.5

다. 채취장소에 따른 플라이 애시의 화학조성을 보며는 제1단에서 제3단으로 갈수록 SiO₂성분은 감소하였다. 그러나 Al₂O₃성분의 양은 약간 증가하였다. 석탄회분의 용융온도를 저하시키는 Fe₂O₃, 알카리 및 알카리토족 성분의 합계는 A계 및 A'계는 10wt%전후, B계는 13wt% 전후로 제1단에서 제3단으로 갈수록 약간 증가하는 경향을 나타냈다. 보일러의 부하변동에 의한 화학조성의 차이는 거의 없었다. 그러나 플라이 애시의 화학조성은 석탄의 종류에 영향을 받아 역청탄의 종류가 다른 B계는 CaO 양이 7.5-8.1wt%로 A, A'계와 비교하여 약 3배 이상의 값을 나타냈으며 SO₃ 양도 많았다.

탄소량은 0.3-1.5wt%, 강열감량은 0.5-2.1wt%의 범위로 전반적으로 낮은 값을 가졌다. 호파 위치별로 채취한 플라이 애시의 탄소 변화를 보면 평균입경이 10 μ m 이하를 나타낸 제3단에서 채취한 플라이 애시는 제1단과 제2단의 플라이 애시보다 탄소량이 낮은 값을 나타내고 있어, 석탄의 종류 및 보일러의 부하에 관계없이 같은 경향을 나타냈다. 그러나 강열감량은 이러한 관계가 보여 지지 않았다. 정상부하인 600MW(A, B계)가 300MW(A'계)보다 강열감량 및 탄소량이 적었다. 이것은 미분탄 연소 보일러의 용량에 적합하게 운전했을 때가 완전연소시킬수 있는 조건으로 생각된다. 탄소량이 제일 큰 A'-1과

A'-2는 강열감량도 컸지만, 전반적으로 탄소량과 강열감량과는 상관관계가 없었다. 이것은 본 실험에 사용한 플라이 애시는 미연탄소량이 매우 적은 양이어서 이러한 결과가 나타난 것으로 생각된다.

2. 수화발열특성

Fig. 1에 B계 플라이 애시의 40 $^{\circ}$ C에서 수화발열속도 곡선을 나타냈다. 20 $^{\circ}$ C보다는 발열량이 컸지만, 유사한 경향을 나타내어, 제3단에서 채취한 B-3 플라이 애시도 시멘트의 수화반응을 지연시켰다. 그러나 24시간까지의 단위 시멘트당의 발열량은 무첨가보다 큰 값을 나타냈다. 20 $^{\circ}$ C에서 물과 혼련한 후의 단위 시멘트 량으로 환산한 A계 플라이 애시의 수화발열속도의 측정결과를 보면, 플라이 애시를 치환한 시멘트는 주수 직후의 제1피크를 거쳐 유도기가 나타난 후 2.5시간부터 제2피크가 나타나기 시작했다. Ettringite의 생성열 및 alite 표면의 용해열로 인한 제1피크는 플라이 애시의 혼합으로 인해 커졌다. 제1단에서 제3단으로 갈수록 발열속도곡선의 최고점은 증가하는 경향을 나타냈다. 이러한 이유로는 후단에서 채취한 플라이 애시일수록 무수석고의 양이 많으므로 무수석고에 의한 반응열의 증가로 생각된다. Alite의 수화가속을 나

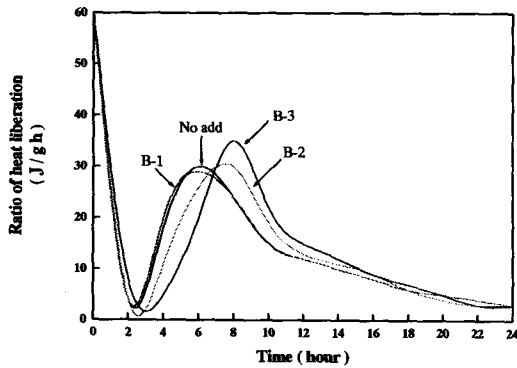


Fig. 1. Effect of fly ash on the rate of heat evolution of cement

타내는 제2피크의 발현시간은 플라이 애시의 치환에 의해 지연되는 경향을 나타냈다. 즉 플라이 애시의 입경이 작을수록 시멘트의 초기수화는 지연된다.

Fig. 2와 Fig. 3에 플라이 애시 무첨가의 수화 발열곡선의 제2피크 발현시간(t_{1FA})과 플라이 애시를 혼합한 경우의 제2피크 발현시간(t_{1FA})과의 비와 평균입경과의 관계를 나타냈다. 20°C와 40°C 모두 유사한 경향을 나타냈다. 보일러의 부하가 동일하면 평균입경이 작은, 즉 유리질의 양이 많은 후단의 것이 초기수화반응을 지연시키는 경향을 나타냈다. 이것에 대해서는 시멘트로부터 용출한 Ca^{2+} 이온이 플라이 애시의 입자표면에 흡착하여 액상중의 Ca^{2+} 이온의 농도를 감

소시키는 것과 플라이 애시로부터 용출한 실리카 이온과 알루미늄 이온이 $Ca(OH)_2$ 와 calcium-silicate 수화물의 핵형성과 성장을 방해하므로 지연효과가 나타나는 것으로 보고되었다^{6,7)}. 따라서 비표면적이 크고 유리량이 많은 플라이 애시일수록 Ca^{2+} 이온의 흡착량 및 가용성 이온의 용출량이 많으므로 제2피크는 지연되는 것으로 생각된다.

24시간까지의 단위시멘트당의 총발열량과 평균입경과의 관계를 Fig. 4과 Fig. 5에 나타냈다. 20°C일 때를 보면(Fig. 4) 평균입경과 총발열량과는 상관관계가 보여 지지 않았으나, 석탄의 종류에 따라 다른 경향을 나타냈다. A계 및 A'계는 제 3단에서 채취한 플라이 애시가 제일 낮은 발열량을 나타내고 있으나 B계는 제3단에서 채취한 플라이 애시가 가장 큰 발열량을 나타냈고, 앞서 설명했듯이 제2피크의 최고점(12.2J/g-cement per hour)도 무첨가(11.5J/g-cement per hour)보다 높아졌으며 총발열량도 무첨가일 때 보다 컸다. B계는 A계 및 A'계와 비교하여 활성이 큰 CaO의 양을 3배 이상 함유하고 있고 더욱이 유리질도 많고 유리질의 조성으로 보아도 활성이 매우 크므로 초기 지연 후에 alite의 반응이 가속되는 것으로 생각된다. 40°C일 때를 (Fig. 5) 보면 온도가 증가되어 플라이 애시를 첨가한 경우가 무첨가일 때 보다 총발열량이 컸다.

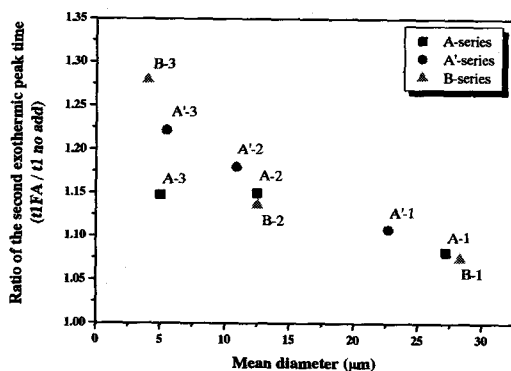


Fig. 2. The relationship between mean diameter and ratio of the second exothermic peak time (20°C)

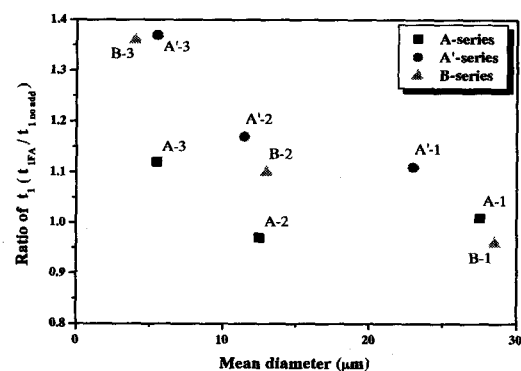


Fig. 3. The relationship between mean diameter and ratio of the second exothermic peak (40°C)

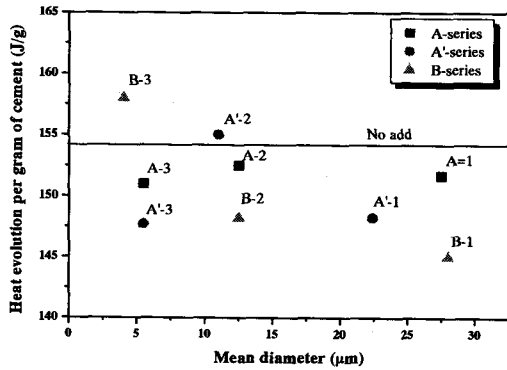


Fig. 4. The relationship between mean diameter and heat evolution (20°C)

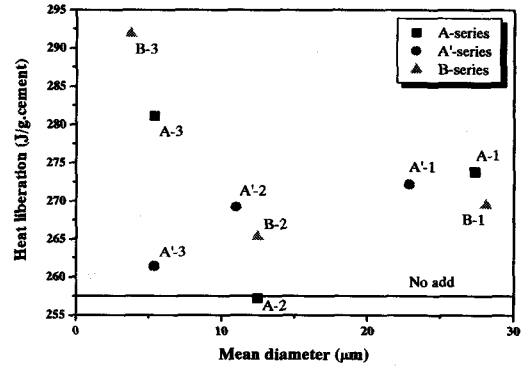


Fig. 5. The relationship between mean diameter and heat liberation (40°C)

3. 단열온도상승 특성

Fig. 6에 단열온도상승량과 플라이 애시의 평균입경과의 관계를 나타냈다. 평균입경이 작은 플라이 애시를 이용할수록 단열온도상승은 증가하는 경향을 나타냈다. 유리질의 양이나 CaO의 양이 많은 B계가 단열온도상승량이 제일 컸다. 그러나 플라이 애시의 경우에는 슬래그 미분말(8,000cm²/g)과 다르게 분말도가 매우 커도 무첨가의 경우와 비교할 때 항상 적은 값을 나타냈다. 앞서 논한 수화발열특성과 마찬가지로 플라이 애시의 입경이 작을수록 온도가 상승하는 시간은 늦어지는 경향을 나타냈으나, 그 후에는 최고온도에 도달하는 시간은 빨라졌다.

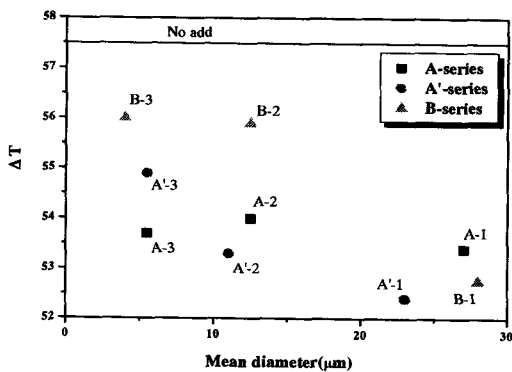


Fig. 6. Adiabatic temperature rise of mortar

IV. 결 론

단별 채취한 플라이 애시에 대해 수화발열속도와 단열온도 상승량을 측정된 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 플라이 애시는 입경이 작을수록 시멘트 페이스트의 초기수화를 지연시키지만 1일후의 단위 시멘트당의 발열량은 증가하는 경향을 나타냈다.
2. 플라이 애시의 입경이 작을수록 단열온도상승은 증가하는 경향을 나타냈다. 그러나 플라이 애시의 경우에는 슬래그 미분말과 다르게 분말도가 매우 커도 무첨가의 경우와 비교할 때 항상 적은 값을 나타냈다.
3. 수화발열속도 및 단열온도상승 곡선에서 플라이 애시의 입경이 작을수록 온도(속도)가 상승하는 시간은 늦어지는 경향을 나타냈으나, 그 후에는 최고온도(속도)에 도달하는 시간은 빨라졌다.

References

1. 오성원 : 석탄회 처리현황과 대책, 석탄회 활용 국제 워크숍, 한국전력공사, pp.1-16(1996).

2. 한국전력공사 : 석탄회 -이용가치와 재활용 기술-, pp.295-408(1994).
3. K. Wesche : Fly Ash in Concrete, RILEM, pp.160-170(1990).
4. 石炭灰ハンドブック編輯委員會編 : 石炭灰ハンドブック, pp.I-2(1995).
5. R.T. Hemming and E. Berry : On the Glass in Coal Ashes-Recent Advances-, Materials Reserch Society Symposium Proceedings, Vol. 113, pp.3-38(1988).
6. D. Kuni and O. Levenspi : Fludization Engineering, Butterworth Heineman Series in Chemical Engineering, Academic Press, pp.6(1944).
7. K. Ogawa, Uchikawa and K. Takemoto : The Mechanism of the Hydration in the System C_3S -Pozzolania, Cement and Concrete Reserch, Vol. 10, No. 5, pp.683-696(1980).