

시멘트 혼합재로서의 국내 fly ash 영향

이근성*·박성호

〈 동양시멘트(주) 삼척공장 〉

1. Fly Ash

Fly ash 라는 것은 미분탄 연소를 하는 화력발전에서 배출되는 것으로서, 클링커 ash(bottom ash) 및 center ash와 함께 부산물로서 나오는 석탄회이며, 연소가스와 함께 보일러 외부로 배출되어, 전기집진기 및 bag house에서 회수되는 미분말이다. Fly ash는 석탄화력발전 배출 석탄회의 70~80% 정도 차지하고 있으며, 일반적으로 시멘트의 혼합재로서 사용하기 적합한 fly ash는 화력발전소에서 배출되는 석탄회의 약 20% 정도이다.

일반적으로 fly ash는 수화속도가 매우 느리기 때문에 강도발현이 매우 작지만, 수년에 걸쳐 수화가 계속된다. Fly ash는 「자체적으로 갖고 있는 siliceous 혹은 siliceous·aluminous 물질이 수경성을 갖고 있지 못하나, 미세하게 분쇄되어 수분이 있을 때, 상온에서 calcium hydroxide[Ca(OH)₂]와 화학적으로 반응하여 시멘트와 같이 수경성을 발휘」하는 pozzolan 활성을 갖고 있다. 이와같은 pozzolan 활성의 특성 때문에 시멘트를 부분적으로 대체할 수 있다. 최근에는 시멘트에 혼합을 50% 까지 사용함으로써 경제적으로나 에너지 절감 측면에서 기여를 하고 있으며, 특히 구조물 콘크리트의 혼합재로서 사용됨으로써 환경오염물 방지 측면에서도 사용성이 증가하고 있다. 표 1에는 fly ash의 사용용도를 보여주고 있다.

1-1. 화학조성

Fly ash의 물성은 상당히 다양하며, 사용한 석탄의 물성 및 분말도, 연소온도 및 분위기, 탈황을 위한 전처리 과정, 집진방법 및 야적상태에 따라 크게 영향을 받는다. 특히 Fly ash의 화학조성은 사용한 석탄의 ash성분과 밀접한 관계가 있다. Fig. 1에는 시멘트 및 시멘트 혼합재로 사용하고 있는 물질의 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 화학성분 분포를 보여주고 있다. 일반적으로 anthracite 나 bituminous coal로 부터 생산된 fly ash를 「일반 (ordinary) fly ash」 혹은 「siliceous fly ash」라고 하며, pozzolan 반응성을 갖고 있다. 또한 sub-bituminous 나 lignite coal로 부터 생산된 fly ash를 「고(高, high) calcium fly ash」 혹은 「calcareous fly ash」라고 하며, 자체적으로 수경성(水硬性, hydraulic property)을 갖고 있다.

Sub-bituminous나 lignite의 fly ash는 SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃가 50% 미만이고 sub-bituminous의 fly ash는 CaO 함량이 8~12% 정도이고, lignite의 fly ash 중 CaO 함량이 15~30% 정도이기 때문에 CaO 함량에 따라서 수경성을 다르게 발휘한다.

따라서 sub-bituminous 나 lignite의 fly ash는 시멘트 수화시 생성되는 Ca(OH)₂와의 pozzolan 활성은 CaO 함량이 증가할수록 저하되며, 자체 수경성 발휘를 할 수 있기 때문에, 시멘트 수화에 의한 Ca(OH)₂ 공급이 필요없으며, 수분상태에서 자체적으로 경화되어 굳어진다.

Fly ash는 고로 slag에 비해서 CaO 및 MgO 함량은 매우 낮으며, SiO₂ 및 Al₂O₃ 함량은 매우 높다. 표 2에는 fly ash의 화학성분 범위를 보여주고 있다.

일반적으로 fly ash는 입자크기가 작을수록 CaO,

Fly ash 의 사용용도

〈표 1〉

Cement & Concrete	<ul style="list-style-type: none"> ▶ Raw material in the manufacrute of portland cement(시멘트 원료) ▶ Manufacture of blended cement (혼합시멘트) ▶ Partial replacement of cement (시멘트 부분 대체) ▶ Manufacture of sintered lightweight aggregates (소성 경량골재) ▶ Partial replacement of fine aggregates; sand (세골재 부분 대체) ▶ Finely divided mineral admixture (미세분말의 광물 혼합재) ▶ Manuracture of aerated cement concrete blocks (기포 콘크리트 벽돌) ▶ Flexible concrete with water soluble polymers (수용성 고분자 콘크리트)
Other Products	<ul style="list-style-type: none"> ▶ Asphalt filler (아스팔트 필러) ▶ Road bed material (노반재) ▶ Soil stabilizer for foundations and constructions (토질안정재) ▶ Structural fill for embankment and dykes (댐 구조물 충전재) ▶ Drainage improvement material (투수 개량재) ▶ Fertilizer and soil improvement material(토질 개량제 및 비료) ▶ Grout material for coal mines (그라우트재) ▶ Tiles, bricks, ceramics (타일, 벽돌, 요업재료) ▶ Insulating material, mineral wool (기타 요업재료) ▶ Trace element extraction (미량원소 추출재)

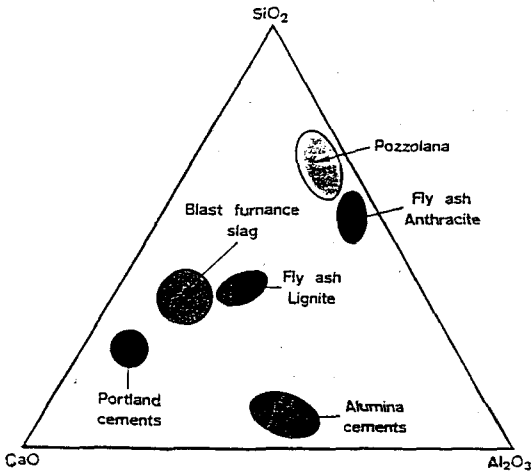


Fig. 1. Chemical composition of cements and blending materials.

alkali, SO₃ 함유량이 증가하며, 입자크기가 커질수록 Al₂O₃ 함유량이 증가한다. Fly ash에는 미연탄소가 2~4% 정도 포함되어 있으며, 연소효율이 낮은 연소로에서 생산된 fly ash는 10%까지의 미연탄소를 포함하고 있다. 특히 fly ash의 미연탄소의 양은 사용 석탄의 연소반응성과도 매우 밀접한 관계를 갖고 있

다. 일반적으로 anthracite 석탄의 fly ash는 1~12% 정도의 미연탄소를 갖고 있으며, lignite의 fly ash는 1~4% 정도의 미연탄소를 갖고 있다. 혼합재로서 고탄량의 미연탄소 (> 5%)를 함유하고 있는 fly ash를 사용하는 경우에는 ① 콘크리트의 공기량을 감소시키기 때문에 동결융해 저항성이 저하되며, ② 콘크리트의 작업성 및 강도발현에 역효과를 준다. 따라서 혼합재로서 시멘트에 사용할 수 있는 fly ash의 물성을 표 3 과 같이 각국에서 규격화하고 있다. 특히 fly ash중의 가용성 SiO₂ 는 시멘트 수화시 생성되는 수산화칼슘과 상온에서 서서히 화합하여, 불용성의 안정된 규산칼슘(CaO · SiO₂ · nH₂O)을 생성하여, 장기적으로 콘크리트의 압축강도를 증진시킨다. 또한 fly ash의 강열감량은 거의 대부분 미연탄소

Fly ash 의 화학성분 범위

〈표 2〉

Ordinary Fly Ash				
SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃
34~60	17~31	0.5~10	15	2~25
High Calcium Fly Ash				
SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃
25~40	8~17	10~38	1~3	5~10

Fly ash 규격

〈표 3〉

Standards Properties	KSL 5405	JIS R 6201	ASTM C 618		EN(ISO) 197-1	
			Class F	Class C	Class V	Class W
Source						
SiO ₂ , min. %	45	45	-	-		
SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃ min. %	-	-	70	50		
SO ₃ , max. %	-	-	5.0	5.0	-	-
Moisture, %	≤ 1.0	≤ 1.0	≤ 3.0	≤ 3.0		
Total alkali, max. %	-	-	1.5	1.5		
Reactive CaO %	-	-	-	-	≤ 5.0	< 5.0
Reactive SiO ₂ & Al ₂ O ₃ %	-	-	-	-	≥ 25	-
Expansion (Le Chatelier), mm						< 10
Compressive strength						> 10
30%FA + 70%OPC, N/mm ²						
Loss on Lgnition, max. %	5.0	5.0	6.0	6.0	5.0	5.0

▶ ASTM, EN • Class F, Class V: Anthracite, Bituminous • Class C, Class W: Sub-bituminous, Lignite

에 의한 것으로, 미연탄소 함량이 많은 fly ash는 비교적 다공질이며 비결정으로서, 활성탄과 같은 성질을 갖고 있기 때문에, 공기연행제를 흡착함으로써 강열감량이 큰 fly ash를 사용하게 되면 콘크리트 제조시 연행공기량을 일정하게 유지하기 위해서 공기연행제의 사용량을 증가시켜야 한다.

1-2. 유리 및 결정상 (Glass and crystalline phase)

Fly ash의 유리상은 석탄의 화학조성 및 연소온도에 따라 영향을 받는다. Ash 용융온도는 SiO₂-Al₂O₃계에서 1,300~1,500℃이고, CaO-SiO₂-Al₂O₃계에서는 1,100~1,300℃이다.

높은 연소온도에서 생성된 일반 fly ash는 결정상 quartz 및 mullite를 포함하고 있다. 또한 온도가 낮아질수록 quartz 및 mullite에 magnetite(Fe₂O₄), hematite(Fe₂O₃), anhydrite (CaSO₄) 등이 공존하며, fly ash 중 이와같은 결정상이 약 15% 정도 존재한다. 나머지는 유리질 및 미연탄소이며, 유리질은 siliceous, aluminous, ferruginous 유리질로 구성된다. 또한 높은 온도에서 생성된 high calcium fly

ash는 quartz, mullite, C₃A로 구성되며, 보다 낮은 온도가 될수록 hauyne(C₃A₃ · CaSO₄)과 작은 함량의 free lime이 결정상에 존재한다.

Ash 중 calcite는 lignite에서 가장 많이 포함하고 있으며, bituminous 석탄의 ash가 가장 작고, sub-bituminous 석탄의 ash가 중간이다. 특히 fly ash의 광물구성은 사용석탄의 종류, 연소조건 및 유리질의 양에 따라 크게 영향을 받으며 특히 C₂S가 다소 많은 high calcium fly ash(calcareous fly ash)는 수경성을 나타낸다.

Fly ash의 입자크기가 증가할수록 결정상의 SiO₂가 증가하고 calcium으로 구성되어 있는 광물의 양은 감소한다. 표 4에는 fly ash를 구성하고 있는 광물의 함량을 보여주고 있다.

1-3. 형상 및 분말도

Fly ash의 형상은 일반적으로 표면이 둥그런 상태의 glass 질 구상(球狀)을 갖고 있다. 그러나 석탄 연소온도가 낮아질수록 원료탄 중의 석영입자의 불규칙한 quartz를 포함한 형상인 부정형(不定形)으로 남

Fly ash 의 광물구성

<표 4>

Minerals	wt. %
Glass(SiO ₂)	70~98
Quartz(SiO ₂)	1~15
Mullite (3Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂)	1~10
Magnetite(Fe ₂ O ₄)	1~8
Hematite(α - Fe ₂ O ₃)	1~5
Calcite (CaO)	< 2
Plagioclase	< 2
Merwinite (3CaO · MgO · 2SiO ₂)	< 2
Melilite (2CaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ · 2CaO · MgO · 2SiO ₂)	< 2
Anhydrite (CaSO ₄)	1~8
Free lime (f CaO)	1~8
Periclase(MgO)	1~6
Wollastonite (CaO · SiO ₂)	1~5
C ₂ S	1~15

게되며, 표면에 Fe₂O₃, CaS₄ 및 alkali sulphate 가 침적되어 있는 것이 관찰된다. 또한 분쇄 전후의 길보

기 비중이 다르게 나타나는데, 이것은 fly ash에 약 20%정도가 내부가 비어있는 sponge 입자 (hollow particle)가 포함되어 있기 때문이다.

Fly ash는 작은 구(球) 형태의 fly ash가 하나 혹은 여러개로 구성되어 있으며, 약 20%정도가 속이 비어 있는 hollow 형태이다. Blaine 및 BET 표면적이 각각 2,000~4,000cm²/g과 0.4~1.0 m²/g 정도이다. 유리질의 fly ash는 비표면적이 큰 미세입자에 주로 구성되어 있으며, sponge입자는 비표면적이 작은 큰 입자에 구성된다. 일반적으로 fly ash의 60% 정도가 3μm 작은 입자로 구성되지만, 무게분율로는 약 10% 정도이다.

또한 미연탄소를 포함하는 fly ash의 대부분은 45 μm이상의 큰 입자에 존재한다. 따라서 fly ash를 미세 입자로 어느 정도 screen 또는 분급함으로써 미연탄소 분율이 작은 fly ash를 얻을 수 있다.

Fly ash의 비중은 시멘트입자의 비중인 3.1~3.15 정도 보다 작으나, hollow입자(cenosphere)의 분율, ash 중의 Fe₂O₃가 높은 hematite 및 미연탄소 함유 정도에 따라 상당히 넓은 범위의 값을 갖고 있다. 내부가 비어있는 hollow 입자인 경우에는 비중이 1보다 작

연소온도에 따른 fly ash 의 물성특성

<표 5>

Type of fly ash	Burning Temperature(°C)	Properties
I	800 ~ 1,000	<ul style="list-style-type: none"> • Crystal structure remains • About 20% of the fly ash is melted • Poor pozzolanic properties
II	1,200~1,400	<ul style="list-style-type: none"> • Most minerals are melted (about 70%) • About 60% of melted particles are deposited before it reaches the precipitator, only 40% reach the filter. • Slow reaction with Ca(OH)₂, only medium pozzolanic activity • Grain size distribution similar to cement • Can replace 10 to 30% of cement
III	1,500~1,700	<ul style="list-style-type: none"> • All minerals are melted. • Grain size distribution similar to cement • Rapid cooling of the fly ash induces the production of 60 to 80% of glassy particles. • Development of good pozzolanic properties

지만, fly ash에 Fe_2O_3 가 50~95% 정도 포함하는 경우에는 비중이 4.8정도의 값을 갖기도 한다. 일반적인 fly ash의 비중은 1.91~2.94 정도이다.

1-4. 연소온도에 따른 fly ash 물성

Fly ash는 석탄연소 온도에 따라 혼합재로서의 물성특성 발휘에 서로 다른 특성을 보인다. 표 5에는 연소온도에 따른 fly ash의 물성특성을 개략적으로 보여주고 있으며, 표 6에는 fly ash의 화학 및 광물학적 물성특성을 보여주고 있다.

2. Fly ash 수화반응

Fly ash는 그 자체로는 수경성이 없지만, fly ash에 함유되어 있는 가용성 규산이 시멘트 수화시에 생성되는 수산화칼슘과 상온에서 서서히 화합하여, 불용성(不溶性)의 안정된 규산칼슘 등을 생성한다. 이와같은 성질을 「pozzolan 활성」이라고 부른다. Fly ash는 인공 pozzolan의 대표적인 것이다. Pozzolan 반응에 대해서는 미해명된 점이 아직 남아 있지만 이것과 밀접한 관계를 가진 상(相) 조성은 오직 glass 상으로서 glass상의 비표면적이 커질수록, pozzolan 반응성이 높아진다는 것이 알려져 있다. 동시에 glass 상의 CaO양이 증가할수록 반응성이 감소되는 것으로 알려져 있다. Fly ash를 콘크리트용 혼화제로서 사용할 경우의 특성을 표시하면 다음과 같다.

① 장점

㉔ 유동성의 개선 - Fly ash는 구상의 미립자로서 콘크리트 중에서 입자 상호간의 엉킴을 방지하는 ball bearing과 같은 역할을 함으로써 작업성(workability)을 개선하며, 필요한 consistency를 얻기 위한 단위수량을 감소시킬 수 있다.

㉕ 장기강도의 증진 - 콘크리트 강도는 비교적 초기의 재령에서는 약간 감소하지만 pozzolan 반응에 의해 장기강도는 증진된다.

㉖ 수화열의 감소 - Fly ash는 시멘트 중의 수화생성물과 반응하여 경화성(硬化性)을 나타내지만, 그 반응속도는 시멘트에 비해 상당히 작아 수화발열량도 작게 된다. 이것 때문에 콘크리트의 수화열 발생이 서

Fly ash의 화학적 광물학적 물성특성

(표 6)

물 성		Fly Ash	
		High Calcium	Ordinary
Chemical Composition %	SiO ₂	25~40	34~60
	Al ₂ O ₃	8~17	17~31
	Fe ₂ O ₃	5~10	2~25
	CaO	10~38	0.5~10
	MgO	1~3	1~3
	C	< 10	< 10
	Basicity	1.0~18	0.2~0.7
Crystalline phase	Kind	CA, Q, Mu, Aw	Q, Mu, M, H, A
	Amount %	10~50	10~50
Amorphous phase	Composition	Si-Al-Ca-O	Si-Al-(Ca)-O
	Polymerization degree of silicate	same level of slag	larger than slag
	Structure	similar to C ₁₂ A ₇ or mullite glass	similar to α-cristobalite
Dissolved amount of element into water	CaO	30~70	30~70
	Na ₂ O	1~10	1~10
	K ₂ O	1~35	1~35
	SO ₃	0.5~1.400	0.5~1.400
Acid soluble amount %		50~80	10~50
Shape of particle		spherical, irregular, cenospherical	spherical, irregular, cenospherical
Fineness	Blaine(cm ² /g)	2,500~4,000	2,500~4,000
	BET(m ² /g)	0.5~2	0.5~2
Density (g/cm ³)		2.0~2.7	2.0~2.7
Note: Q (quartz), Mu(mullite), H(hematite), CA (C ₃ A), M (magnetite), Aw (C ₃ A ₃ · CaSO ₄), A (anhydrite)			

서히 일어난다.

㉗ 알칼리 골재반응의 억제 - Fly ash는 시멘트 중의 알칼리 성분과 반응하여 흡수하기 때문에, 알칼리 골재반응에 의한 팽창을 억제하는 효과가 있다고 알려져 있다. 그 mechanism으로는 ㉑ pozzolan 반응에 의한 콘크리트 중의 수산화칼슘량의 감소에 따라 세공용액(細孔溶液) 중의 수산이온의 감소, ㉒ 비표면적이 크기 때문에 저 칼슘형 규산염칼슘 수화물(C-S-H)을 생성하여, 이것에 의한 알칼리 이온의 흡착, ㉓ 경화 시멘트 paste 조직의 치밀화에 의한 이동 속도 및 Na⁺, K⁺의 확산속도 감소 등으로 알려져 있

다.

㉔ 내산성 증가 - 일반 포틀랜드 시멘트에서는 수화시 유황성분은 수산화칼슘과 반응하여 유산칼슘이나 석고를 생성하기 때문에, 체적팽창에 의해서 균열을 발생한다. 그러나 fly ash는 시멘트 수화시 생성되는 수산화칼슘이 pozzolan 반응에 의해서 소비되기 때문에, 유황성분과 반응할 여분의 수산화칼슘을 잔류시키지 않기 때문에 석고의 생성을 막으며, fly ash와 수산화칼슘이 pozzolan 반응에 의해서 생성된 수화물은 치밀하게 발달하여 콘크리트 내부의 모세관 형성을 방지하기 때문에 부식성이 강한 유산염의 침투를 막는다.

② 문제점

㉕ 초기양생의 중요성 - 강도의 향상, 수밀성(水密

性)의 향상을 충분히 나타내기 위해서 습윤양생이 반드시 필요하며, 특히 양생온도에 충분한 주의를 기울여야 한다.

㉖ 연행공기량의 감소 - AE 콘크리트의 경우 fly ash 중의 미연탄소에 의해서 AE제 등이 흡착되어 그 결과 연행공기량이 현격하게 감소된다. 따라서 일정 수준의 공기량을 얻기 위해서는 일반적으로 AE제 사용량을 증가시킬 필요가 있다.

표 7에는 시멘트 콘크리트에 혼합제로서 fly ash 영향을 개략적으로 정리하고 있다.

2-1. 일반 fly ash

일반 fly ash는 자체로는 수화반응을 일으키지 못하며, 알카리나 $Ca(OH)_2$ 에 의해서 수화반응이 일어난다. 생성되는 수화물은 주로 C-S-H, $C_3A \cdot CaCO_3H_{12}$, C_4AH_{13} 및 C_2ASH_8 이다. Fly ash 시멘트에서 생성되는 수화물은 보통 포틀랜드시멘트에서 생성되는 수화물과 매우 비슷하지만, 생성된 수화물 C-S-H에서 C/S의 mole 비가 포틀랜드시멘트나 고로 slag 시멘트보다 낮다.

보다 많은 $Ca(OH)_2$ 가 공급이 되면 fly ash 중의 SiO_2 및 Al_2O_3 를 수화물에 보다 많이 고정시킴으로써 수화물 중의 Ca 함량이 증가하게 된다. 매우 작은 $Ca(OH)_2$ 가 공급이 되면 경향은 반대로 일어난다. $Ca(OH)_2$ 가 증가할수록 소비속도가 빠르기 때문에 석고의 첨가량을 증가시킴으로서 fly ash의 반응율을 증가시킬 수 있다.

2-2. 고(高) calcium fly ash

고 calcium fly ash는 주로 유리상 및 C_2S , C_3A , free-CaO, $CaSO_4$, C_3A_3 , $CaSO_4$ 의 결정상과 MgO로 구성이 된다. 자체적으로 경화특성을 가지고 있기 때문에 ettringite, monosulfate 및 C-S-H 수화물이 생성되며, 물과 혼합될 때 활성원으로서 역할을 하는 free-CaO에 의해서 경화가 일어난다. Fly ash 중의 C_2S , C_3A 의 수화거동은 일반적인 포틀랜드시멘트와 비슷하지만, 유리상으로 부터 생성되는 C-S-H 수화물 생성속도가 비교적 낮다. 또한 ettringite의 생성속도는 약 40℃까지는 증가하지만, 60℃가 되면 분해

시멘트 혼합제로서 fly ash 영향

〈표 7〉

Setting Time	• Retarding on cement setting
Workability	• Reducing the amount of water required for a given degree of workability - coarser fly ash > 45 μm • Ball bearing effect in concrete mixes • Reduction in segregation and bleeding • Improvement in concrete finish
Temperature Rise	• Reducing heat of hydration • Reduction in temperature rise in fresh concrete • Low calcium fly ash > high calcium fly ash • Importance in mass concrete
Air Entrainment	• Increasing the quantity of air entrainment agent • Significant increasing the AEA demand by unburned carbon in fly ash
Stength	• Contribution to the long-term strength gain by pozzolanic activity
Shrinkage	• Decreasing drying shrinkage of concrete
Durability	• Not affect or be superior the freeze-thaw resistance • Increasing the resistances of salt attack • Enhancement of the sulfate resistance • Reducing expansion in concrete due to alkali aggregate reaction

가 된다.

3. Fly ash 혼합시멘트의 수화반응

Fly ash 시멘트는 다른 혼합시멘트에 비해서 모세관 공극량, 수산화칼슘량이 재령에 따라서 변화하는 정도가 작다.

Fly ash를 혼합재로서 사용할 때의 영향은 모두가 화학반응에 의해서만 나타나는 것이 아니고, 물리화학적 영향에 영향을 많이 받는다. 하나의 예로서, fly ash의 감수(減水)효과는 「ball bearing 효과」에 의해 시멘트 입자의 응집에 의해서 일어나는 floc의 구조를 변화시킴으로써 나타난다. 따라서 입자물성의 변화는 경화 paste의 세공조직에 변화를 준다.

Fly ash를 혼합한 시멘트·콘크리트의 작업성은 향상되기 때문에, bleeding 속도와 양은 fly ash를 혼합하지 않은 경우에 비해서 같거나 약간 작으며, 응결 시간이 어느 정도 지연된다. 포틀랜드시멘트의 fly ash 혼합에 의한 유동성 개선 mechanism은 "ball bearing 효과"로서 설명하고 있지만, 또한 fly ash 혼합에 의해서 ① fresh 콘크리트에서 고체입자의 충전밀도를 향상시키며, ② paste의 용적을 증가시키며, ③ 시멘트 입자의 응집을 fly ash가 파괴, 분산시키고, ④ 시멘트 입자표면에 미세한 fly ash가 흡착함으로써 감수효과(減水效果)가 나타나기 때문에 유동성이 개선되는 것이라고 알려져 있다.

최근의 fly ash는 미연탄소량(未燃炭素量, unburned carbon)이 많고, 응점이 높은 유연탄의 이용과 SOx, NOx의 절감을 위해서 연소온도의 저온화(低溫化) 등에 의해, 저품위(低品位)의 fly ash가 많이 생산되기 때문에, 유동성 개선효과가 얻어지지 않는 경우가 많다.

4. 국내 석탄회 발생

국내에서 연간 발생하는 석탄회는 평균 약 200 만 톤(민간열병합 발전소 발생분 제외)으로서, 무연탄과 유연탄 석탄회는 거의 45%:55%로 나누어진다. 무연탄 발전설비 용량이 유연탄 발전설비에 비하여 매우 작음에도 불구하고 석탄회의 발생량이 비슷한 것은 무연탄의 경우, 국내 석탄의 ash 함량이 약

년도별 석탄회 발생량

(표 8)

구분	1991	1992	1993
무연탄	983,830	948,239	981,124
유연탄	872,552	919,781	1,211,106
합계	1,856,382	1,868,020	2,192,230

30~50% 정도로서 유연탄의 10~15% 보다 매우 높기 때문이다. 표 8에는 국내에서 연도별 발생한 석탄회의 발생량을 보여주고 있다.

일반적으로 무연탄 화력발전소에서 사용하는 무연탄은 약 4,000kcal/kg 정도의 낮은 발열량을 가진 석탄으로서 석탄회 중 fly ash가 80%, bottom ash가 20% 정도 차지하고 있다. 또한 유연탄 화력발전소에서 사용하는 유연탄은 수입탄으로서 미국, 호주, 인도네시아, 중국 등의 매우 다양한 mine으로부터 수입되기 때문에 석탄회의 물성변동이 크게 나타나며, 석탄회 발생 중 fly ash는 85%, bottom ash는 15% 정도이다. '93년말을 기준으로 국내 석탄화력 발전소의 가동현황 및 석탄회 발생현황을 표 9에서 보여주고 있다.

또한 유연탄 발전소의 집중건설 계획에 따라 향후 석탄회는 유연탄 ash 위주로 발생될 전망이며, 연도별 석탄화력 건설계획에 맞추어 발생될 향후의 석탄회 발생량은 표 10과 같으며, '93년부터 2006년까지 발생한 석탄회의 14년간 발생 누계는 6,400 만톤에 이를 것으로 예상된다.

5. 실험 및 결과

국내에서 발생하는 석탄회의 양이 매우 많고, fly ash의 pozzolan 활성의 물성을 갖고 있음에도 불구하고, 현재 국내에서 시멘트의 원료로 사용되는 것이 외에, 시멘트의 혼합재로서 fly ash의 이용성이 거의 없는 것은 fly ash 혼합시멘트의 인식부재 및 올바른 fly ash 혼합시멘트·콘크리트 사용방법 기술지도 불충분, 국내 fly ash의 미연탄소분 과다 등이 있다. 따라서 본 연구에서는 국내 fly ash의 3종류(유연탄 1종, 무연탄 2종)를 시멘트 혼합재로서 사용하였을 때, 시멘트 물리성능에 미치는 영향을 검토하였다.

표 11에는 실험에 사용한 국내 fly ash의 3종류 화

국내의 석탄화력 발전소 가동현황 및 석탄회 발생현황

〈표 9〉 ('93년 말)

사용 석탄	발전 소명	소재지	준공 년도	설비 용량 (MW)	석탄 사용량 (T/Y)	Ash 발생량 (T/Y)	Ash / Coal (%)	석탄 사용량 / 발전용량 (T/Y)/(MW)
무연탄	부산	부산 사하	64.8	120	178,852	82,711	46.2	1,490
	군산	전북 군산	68.10	75	112,688	50,634	44.9	1,502
	서천	충남 서천	83.12	400	880,096	401,325	45.6	2,200
	영월	강원 영월	65.9	100	340,906	213,814	62.7	3,409
	영동	강원 명주	79.10	325	462,667	232,640	50.3	1,424
	소 계				1,020	1,975,209	981,124	49.7
유연탄	삼천포	경남 삼천포	93.6	1,680	2,867,167	566,567	19.8	1,707
	호남	전남 여천	85.4	560	1,617,277	140,415	8.7	2,887
	보령	충남 보령	93.6	2,000	2,445,931	504,124	20.6	1,223
	소 계				5,260	6,930,375	1,211,106	17.5
총 계				6,280	8,905,584	2,192,230	24.6	1,418

▶ 이후 2,006년 까지 12,260 MW 용량의 석탄 화력발전소 추가건설 계획 - 유연탄 11,760 MW (24기), 국내 무연탄 400MW (2기)

학적 물성을, 표 12에는 공업분석 및 물리적 물성과 단위수량비 및 압축강도비를 도출하는 실험물질량을 규격과 비교하여 보여주고 있다.

실험에 사용한 fly ash는 KS 규격에서 제시하고 있는 SiO₂ 함량은 모두 만족하고 있으며, pozzolan 활성을 나타내는 SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃의 성분함량은 보령>영월>영동 fly ash 순서로 나타나고 있다. 또한 수경성을 발휘하는 CaO 성분은 국내 무연탄 fly ash인 영월, 영동 fly ash에서는 매우 작으며, 유연탄 fly ash인 보령 fly ash에서 약 4.0% 함유되어 있다.

강열감량은 보령 fly ash만이 만족하고 있으며, 무연탄 fly ash인 영월, 영동 fly ash는 규격에 미달하고 있다. 영월 및 영월화력에서 생성되는 fly ash는 미연탄소를 많이 포함하고 있기 때문이며, 이것은 국내 무연탄의 석탄 연소반응성과 발전소의 연소효율이 매우 낮기 때문이다. 그러나 영월 및 영동의 국내 무

국내 fly ash 의 화학적 물성

〈표 11〉

화학생분(%)	KS L 5405	ASTM C 618	보령	영월	영동
LOI	≤ 5	≤ 6	3.03	7.73	14.88
SiO ₂	≥ 45	-	57.88	50.62	47.18
Al ₂ O ₃	-	-	27.55	32.40	29.65
Fe ₂ O ₃	-	-	4.60	4.45	3.90
CaO	-	-	4.00	0.25	0.50
MgO	-	-	2.00	1.10	0.93
SO ₃	-	≤ 5.0	0.25	0.10	0.09
SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃	-	≥ 70	90.03	87.47	80.73
Total Alkali	-	≤ 1.5	1.31	2.56	2.85

향후 국내 석탄회 발생전망

〈표 10〉

(천톤)

연도	1994	1996	1998	2000	2002	2004	2006
무연탄회	1,075	1,000	1,145	1,115	1,234	1,234	1,000
유연탄회	1,967	2,538	3,127	3,605	3,978	1,234	5,298
합계	3,042	3,538	4,362	4,720	5,221	5,914	6,298

국내 fly ash의 공업분석 및 물리적 물성

〈표 12〉

항 목		KS L 5405	ASTM C 618	보령	영월	영동
Proximate Analysis %	Inherent Moisture	≤ 1.0	≤ 3.0	0.04	0.04	0.02
	Volatile Matter	-	-	1.42	0.83	0.86
	Ash	-	-	96.97	92.27	85.12
Heating Value (Kcal/kg)		-	-	139	535	1,063
Fineness	88 μm R %	-	-	0.3	0.9	0.9
	44 μm R %	-	≤ 34	11.4	14.4	24.2
	Blaine (cm ² /g)	≥ 2,400	-	3,784	2,498	2,423
단위수량비 (Water requirement %)		≤ 102	≤ 105	95.2	93.2	95.6
압축강도비 (Strength activity index)		≥ 60	≥ 75	98.98	96.93	94.12

▶ 단위수량비, 압축강도비

Standards	Control mixture (g)		Test mixture (g)	
	KS L 5405	ASTM C 311	KS L 5405	ASTM C 311
Cement	510	500	382.5	400
Fly ash	-	-	127.5	100
Standard sand	1,250	1,375	1,250	1,375
Water	247	242	g for flow 110±5mm	

연탄 fly ash는 미연탄소를 높게 함유하고 있고 분말도가 낮지만, KS규격에서 제시하는 단위수량비 및 압축강도비는 매우 만족하고 있음을 알 수 있다. 또한 미연탄소를 매우 높게 함유하고 있기 때문에 KS L 5045의 fly ash의 규격에는 만족하고 있지 못하지만, 표 13에서 보는 것 처럼 시멘트에 fly ash를 혼합한 혼합시멘트의 강열감량 규격(KS L 5211)에는 모두 만족하고 있음을 알 수 있다.

표 14는 실험에 사용한 시멘트의 물성과 fly ash

제조한 Fly ash 혼합시멘트 물성

〈표 13〉

성적	Type	Content % of fly ash	Blaine (cm ² /g)	Chemical composition (%)		
				LOI	MgO	SO ₃
KS	A	5 < ≤ 10	≥ 2,500	≤ 3.0	≤ 5.0	≤ 3.0
	보령	8.0	3,236	0.98	3.21	1.90
	영월		3,138	1.55	3.07	1.95
	영동		3,111	2.05	3.21	1.95
KS	B	10 < ≤ 20	≥ 2,500	-	≤ 3.0	≤ 5.0
	보령	15.0	3,228	0.97	2.92	1.95
	영월		3,050	2.06	2.92	1.85
	영동		3,061	2.91	2.92	1.88
KS	C	20 < ≤ 30	≥ 2,500	-	≤ 30	≤ 5.0
	보령	25.0	3,282	1.17	2.56	1.67
	영월		3,008	2.64	2.70	1.64
	영동		2,916	4.30	2.63	1.62

시판 시멘트 및 fly ash 혼합시멘트의 물리적 물성결과

〈표 14〉

항 목		시판 시멘트	Fly ash 혼합시멘트 (FA 혼합율)								
			보령			영월			영동		
			8%	15%	25%	8%	15%	25%	8%	15%	25%
분말도	88 μm R %	1.1	1.0	1.0	0.9	1.0	1.1	1.0	1.0	1.2	1.2
	44 μm R %	11.3	11.0	11.0	11.0	11.0	11.2	11.7	12.3	13.3	14.5
	Blaine(cm ² /g)	3254	3236	3228	3282	3138	3050	3008	3111	3061	2916
응결 (시간:분)	초결	3:22	3:40	3:48	3:55	3:28	3:35	3:50	3:36	3:40	3:46
	종결	5:39	6:00	6:32	6:56	6:01	6:19	6:39	6:20	6:40	6:45
주도(%)		26.0	25.8	26.1	26.2	25.5	25.1	24.7	25.5	25.0	24.6
압축 강도 ¹⁾ (kg/cm ²)	3일	214	215	198	194	210	206	181	198	193	167
	7일	303	284	268	252	287	280	256	276	266	247
	28일	391	383	382	375	389	388	384	383	373	369
압축 강도 ²⁾ (kg/cm ²)	3일	-	200	195	169	203	199	157	212	192	160
	7일	-	290	288	245	294	289	253	282	256	239
	28일	-	404	409	382	385	397	376	390	387	378
수량 (g) ³⁾		282	275	270	263	272	267	257	275	270	265
Flow(mm) ⁴⁾		73	77	80	84	85	88	95	78	87	96
안정도 %		033	0.23	0.14	0.12	0.27	0.19	0.14	0.24	0.18	0.14
비중		3.15	3.04	2.92	2.84	3.07	2.95	2.88	3.03	2.94	2.81
미연탄소 함유 %		-	0.24	0.46	0.76	0.62	1.16	1.93	1.19	2.23	3.72

1) KS L 5405 OPC 압축강도 시험방법 결과, 2) KS L 5405 혼합시멘트 압축강도 시험방법 결과
3) flow 110±5 mm 를 위한 수량, 4) 시멘트 510g, 물 247g 혼합시 flow

혼합물 및 fly ash 혼합시멘트의 물리적 물성결과를 보여주고 있다. 압축강도는 KS L 5405에서 규정하고 있는 혼합시멘트 시험방법과 일반 포틀랜드시멘트 시험방법을 병행측정하여, 시멘트의 성적과 비교하여 보여주고 있으며, 수량의 측정은 혼합시멘트의 flow 를 110±10 mm로 맞추는 물의 양을 fly ash 혼합시멘트 뿐만 아니라, 일반 포틀랜드시멘트에서도 수행을 하였다. 결과로 보여주고 있는 flow 는 일반 포틀랜드 시험방법인 시멘트(혹은 혼합시멘트) 510g, 표준사 1,250g, 물 247g을 혼합시 나타내는 flow 이다.

Fly ash는 자체적으로 수화하지 못하고 시멘트의 수화생성물인 Ca(OH)₂와 용해된 알칼리에 의해서 수화반응을 일으키기 때문에, fly ash혼합시멘트의 응결은 일반 포틀랜드시멘트에서 보다 지연되어 나타난다. 일반적으로 fly ash 10% 혼합시멘트의 응결은 OPC 보다 20분정도의 응결지연이 일어난다고 알려

져 있다. Fig. 2는 fly ash 혼합시멘트의 응결을 일반 포틀랜드시멘트와 비교한 응결지연 비율을 보여주고 있다.

$$\text{응결지연 \% (Retarding \% of setting)} = \frac{\text{응결시간 (Fly ash 혼합시멘트 - OPC)}}{\text{응결시간(OPC)}} \times 100$$

Fly ash의 혼합율이 증가함에 따라 응결지연%가 증가하는 것을 알 수 있으며, 특히 유연탄의 보령 fly ash의 혼합시멘트는 고분말도를 갖고 있음에도 불구하고 무연탄의 영월 및 영동 fly ash보다 초결의 응결지연효과가 다소 크게 나타나며, 25% fly ash 혼합시멘트 종결의 지연효과가 크게 나타나고 있다.

Fig. 3은 fly ash 혼합율에 따른 혼합시멘트의 안정도%, flow 증가 및 수량감소의 결과를 보여주고 있

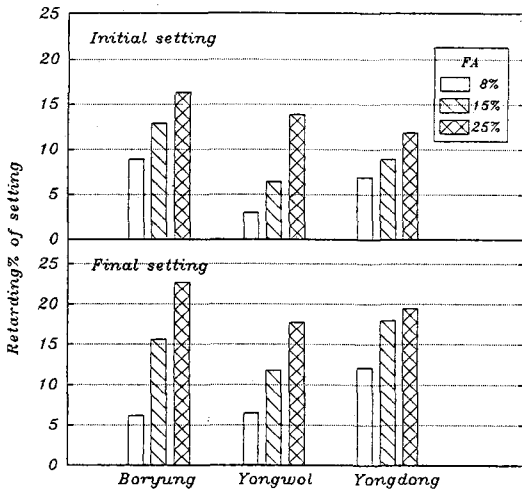


Fig. 2. Retarding % of setting in FA blended cements compared with OPC.

다. 여기서 flow는 시멘트(혹은 혼합시멘트) 510g, 표준사 1,250g, 물 247g 혼합시의 flow의 측정결과이며, flow 증가(mm)는 다음과 같이 정의 하였다.

Flow 증가 (Increase of flow, mm) =

$$\text{Fly ash 혼합시멘트} - \text{OPC} \Big|_{\text{flow}}$$

또한 수량은 시멘트(혹은 혼합시멘트) 510g, 표준사 1,250g 를 혼합하여 110±5 mm 로 규정된 flow 를 얻기 위한 물의 양을 OPC 와 비교하여 측정하였으며, 수량감소를 다음과 같이 정의하였다.

수량감소 (Water decrease, g) =

$$\text{수량 (혼합시멘트)} - \text{수량 (OPC)} \Big|_{110 \pm 5 \text{ mm}}$$

Fly ash 혼합시멘트의 안정도는 OPC 보다 작게 나타나며, fly ash 혼합율이 증가함에 따라 안정도는 감소하고 있다. 이것은 fly ash가 시멘트의 수화열을 감소시키기 때문에 OPC 보다 수화에 의한 온도증가가 작기 때문이다. 또한 OPC의 경우보다 fly ash 혼합시멘트 유동성이 증가함으로써, flow 증가가 크며, 일정 flow에 필요한 수량감소도 나타나고 있다. 이것은 혼합시멘트에서 fly ash 가 구형의 입자로서 ball bearing 역할을 하여 시멘트 유동성을 향상시켰기 때문이다. 특히 영월 및 영동의 무연탄 fly ash의 효과

가 크게 나타나고 있는 것은 분말도가 낮음으로서 윤회역할을 하는 fly ash의 분율이 높기 때문으로 사료된다.

Fig. 4 는 OPC의 시멘트 압축강도 시험방법에 의해 측정된 fly ash 혼합시멘트의 압축강도와 OPC 압축강도와 차를 보여주고 있다. Fly ash를 25% 까지 혼합하였을 때, 3일 및 7일 강도는 OPC 보다 22 kg/cm², 18 kg/cm²까지 작게 나타나지만, 28일 강도는 25% fly ash 혼합시멘트가 OPC 보다 6 kg/cm² 정도 작게 나타날 뿐, 커다란 압축강도의 저하가 발견되지 않는다. 따라서 fly ash 혼합시멘트를 OPC 대체로서 사용하더라도 콘크리트에서의 양생기간 조절 및 공기연행제의 적절 사용에 의해서 콘크리트 강도발현에 우수한 물성을 발휘할 것이다. 이와같은 결과는 Fig. 5의 혼합시멘트 압축강도 시험방법에 의한 결과에서도 사용된 fly ash에 따라 다소 차이를 갖고 있지만, 25%까지 혼합하여도 370 kg/cm² 이상 유지하고 있는 것을 알 수 있다.

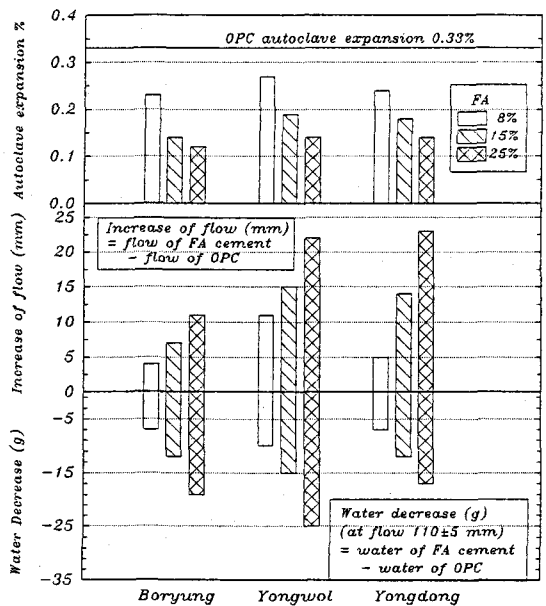


Fig. 3. Autoclave expansion %, increase of flow and water decrease for constant flow in FA blended cements compared with OPC

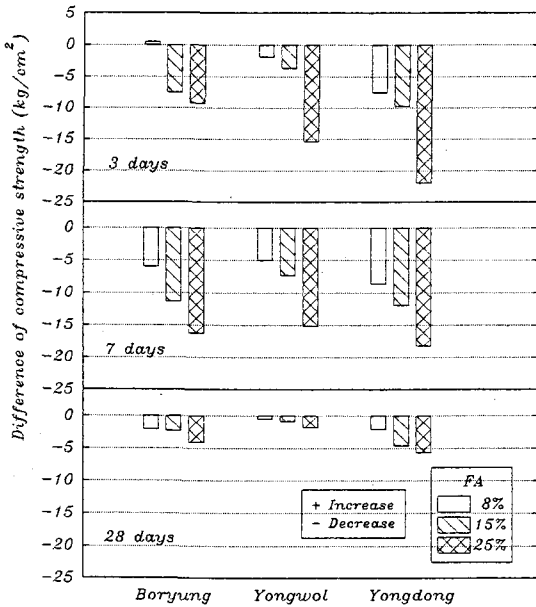


Fig. 4. Difference of compressive strength between FA blended cement and OPC according to KS L 5105 (OPC method)

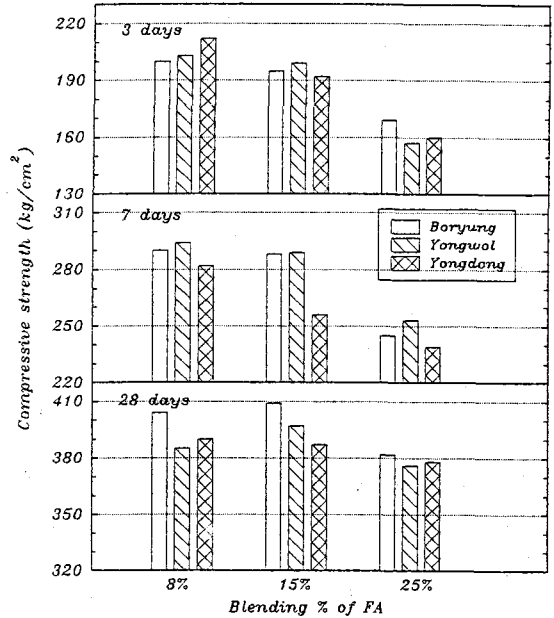


Fig. 5. Compressive strength of FA blended cement with blending % of FA according to KS L 5105 (blended cement method).

Fig. 6은 fly ash 혼합시멘트의 fly ash 혼합율에 따른 강도발현을 보여주고 있다. 3일에서 7일 까지의 (7-3)일 강도의 발현은 혼합된 fly ash 에 따라 다소 차이가 나지만, 혼합율에 따라 강도발현의 변화가 나타나지 않고 있으나, (28-7)일 강도의 발현은 fly ash 혼합율이 증가함에 따라 증가하고 있는 것을 알 수 있다. 따라서 fly ash의 혼합율이 증가함에 따라 초기에 시멘트의 alite수화가 지연되어 초기강도는 다소 작게 나타나지만, 이후 pozzolan 활성이 서서히 수화반응이 진행되기 때문에 장기강도가 매우 향상됨을 알 수 있다. 특히 미연탄소 함량이 높은 영동화력의 fly ash 는 미연탄소가 alite의 수화를 지연시키기 때문에, 초기의 강도발현이 작게 나타나고 있다.

Fig. 7은 fly ash의 미연탄소로부터 혼입된 혼합시멘트의 미연탄소 함량에 따른 압축강도의 변화를 보여주고 있다. 미연탄소 함량이 증가함에 따라 압축강도는 초기, 장기강도 모두 감소하고 있는 것을 알

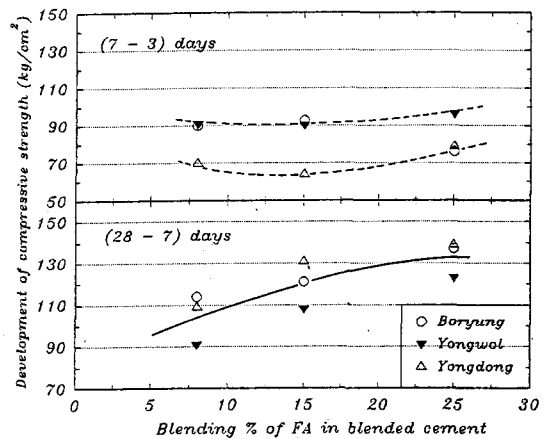


Fig. 6. Development of compressive strength according to blending % of FA in blended cement.

수 있다. 그러나 미연탄소 함량이 14.9% 인 영동화력의 fly ash 를 사용한 25% fly ash 혼합시멘트에서 미연탄소 함량이 3.7%로서, 시멘트 mortar 의 mould 에서 색깔의 차이를 거의 발견할 수 없었으며, 또한 압축강도도 375 kg/cm² 이상을 나타내고 있다. 또한 혼합시멘트 중의 미연탄소가 1.0% 이하에서는 압축강도에의 영향이 뚜렷하게 보이지 않는다. 따라서 현재 KS L 5401에 규격화 되어 있는 OPC 혼합율 5% 이하의 규격이 fly ash 시멘트 A 종인 5~10% 규격으로 상향된다면, 현재 폐기물인 fly ash 의 처리에 의한 환경오염 방지, CO₂ 발생 저감, 자원의 효율적 이용 측면에서 매우 유리할 것으로 사료된다.

이상과 같은 결과에서 OPC 의 압축강도 시험방법에 의해 얻은 fly ash 혼합시멘트의 압축강도로 부터

OPC 와 fly ash 혼합시멘트의 압축강도 상관식
(표 15)

$\frac{(3D)_{FA}}{(3D)_{OPC}} = 1.1390 - 1.2077\left(\frac{FA\%}{100}\right) - 5.1085\left(\frac{C\%}{100}\right)$ <p>Correlation coeff. = 0.913 Average diff. = 9.3 (kg/cm²)</p>
$\frac{(7D)_{FA}}{(7D)_{OPC}} = 1.0992 - 0.8528\left(\frac{FA\%}{100}\right) - 4.8610\left(\frac{C\%}{100}\right)$ <p>Correlation coeff. = 0.907 Average diff. = 12.0 (kg/cm²)</p>
$\frac{(28D)_{FA}}{(28D)_{OPC}} = 1.0577 - 1.7041\left(\frac{FA\%}{100}\right) - 5.1085\left(\frac{C\%}{100}\right)$ <p>Correlation coeff. = 0.701 Average diff. = 7.0 (kg/cm²)</p>
<p>FA%, C% : 혼합시멘트의 fly ash 및 미연탄소의 함량%</p>

fly ash 의 혼합율 및 fly ash 혼합시멘트의 미연탄소 함량에 따라 OPC 의 압축강도 결과와 비교하여 표 15 와 같은 상관식을 얻었다.

6. 결 론

본 연구에서 사용한 보령, 영월, 영동 fly ash는 시멘트 혼합재로서 충분히 사용가능하며, fly ash를 8~25% 혼합시 OPC 보다 6~22% 의 응결지연 (종결)이 일어난다. Fly ash 혼합에 의해서 시멘트 안정도가 향상되며, 시멘트 mortar 의 flow 증가 및 수량 감소의 결과를 얻는다. 또한 fly ash 혼합율이 증가함에 따라 초기의 압축강도 발현은 다소 감소되나 장기 강도 발현이 향상되어 OPC의 압축강도와 커다란 차이를 발견할 수 없다. 특히 fly ash 혼합시멘트 중의 미연탄소가 증가함에 따라 초기, 장기의 압축강도가 감소하지만, 1.0%이하에서는 압축강도에 커다란 영향은 보이지 않는다.

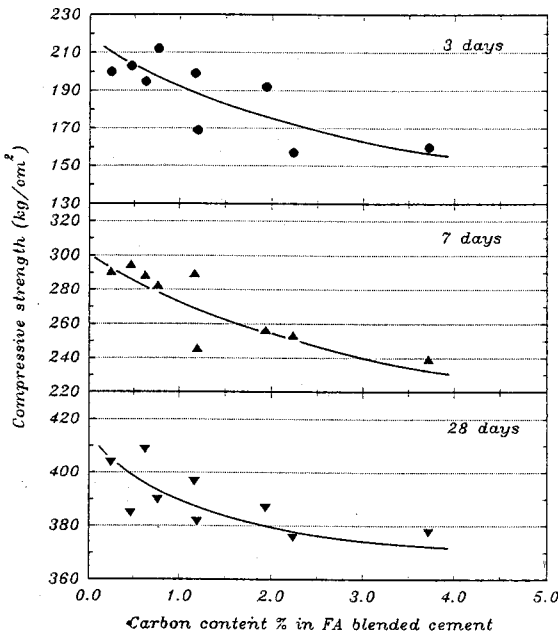


Fig. 7. Compressive strength of FA blended cement with unburned carbon content %.