

플라이애시 시멘트 페이스트의 유동성에 미치는 플라이애시의 인자

A Factor of Fly Ash on Fluidity of Fly Ash Cement Paste

이 승 현* 김 홍 주**
Lee, Seung Heun Kim, Hong Ju

ABSTRACT

This study was carried out in order to investigate the relationship between roundness of fly ashes and fluidity of fly ash cement paste. Electrostatic precipitator systems in coal-fired power plant have many successive collection fields in the direction of flue gas travel. In experiment, the roundness of fly ashes collected from the same location had similar values regardless of the load of boiler, and they increased going from the 1st collection field to third collection field in the direction of gas movement. In considering the relation between roundness of fly ashes and fluidity of fly ash cement paste, it has a high correlation.

1. 서론

플라이애시의 각종요인이 시멘트 페이스트의 유동성에 미치는 영향을 정량적으로 파악한다는 것은 새로운 고유동 시멘트나 혼화재료의 재료설계의 관점으로도 매우 중요하다. 따라서 플라이애시의 입자 고유의 특성, 입도분포, 형상 등이 플라이애시 시멘트 페이스트의 유동성에 미치는 효과를 정량적으로 검토한다면 고유동 시멘트 및 콘크리트용 혼화재료의 재료설계에 기초적인 자료가 될것이다. 플라이애시를 첨가하는 것에 의해 시멘트 페이스트의 유동성이 향상된다는 것은 많은 연구자에 의해 보고되었지만, 같은 화력발전소에서 배출한 플라이애시도 입자의 특성, 입도분포, 형상 등이 다르므로 유동특성도 변화하게 된다. 그러나 현재 이들 각각의 효과에 대해 명확하게 해석한 연구는 거의 없다. 일반적으로 플라이애시는 미연탄소량에 특징지어지며 미연탄소량과 시멘트 페이스트, 모르타, 콘크리트의 물성과 연관지어 보고된 경향이 많았으나 이것만으로 플라이애시와 물성과의 관계를 규명하는데에는 많은 어려움이 있다. 또한 플라이애시의 경우, 일반적으로 유동성 향상은 플라이애시가 구형의 입자를 띄고 있어 불베어링 작용에 의해 유동성이 향상된다고 보고되었으나, 실제 플라이애시를 관찰하면 엉겨붙어있는 입자, 이형의 입자등이 상당량 포함되어 있어 구형입자의 함유율은 플라이애시의 종류에 따라 큰 차이가 나고 구형율을 구하기가 쉽지가 않다. 플라이애시 중의 구형입자의 함량을 정확히 안다는 것은 플라이애시 첨가 페이스트, 모르타, 콘크리트의 특성을 규명하는데 도움이 될 뿐 아니라, 플라이애시 품질평가의 새로운 기준이 될 수 있다. 따라서 본 실험에서는 동일 발전소, 동일 탄종 사용

* 정희원, 군산대학교 재료·화학공학부, 교수

** 정희원, 군산대학교 재료·화학공학부, 석사과정

시 배출된 플라이애시에 대해 이미지 분석프로그램 LEICA Qwin32를 사용하여 구형율을 구했다. 그리고 평균입경, 45 μ m체잔분, 블레인 비표면적등 플라이애시의 분말도와 구형율과의 관계를 검토하였다. 또한, 플라이애시 첨가 시멘트 페이스트의 유동성과 구형율과의 관계를 고찰하였다.

2. 실험개요

2.1 사용재료

실험에서 사용한 플라이애시는 동일한 탄종, 동일한 화력발전소에서 채취한 6종의 플라이애시이고 이들의 화학적조성과 물리적 특성은 표 1, 2와 같다. 전반적으로 SiO₂와 Al₂O₃성분의 합계는 85%이상이고, CaO성분은 2.0~2.3로 낮은 값을 갖고 있으므로, 전형적인 역청탄 회분의 조성을 나타내고 있다. 물리적 특성을 보면 보일러의 부하에 관계없이 제1집진단에서 제3집진단으로 갈수록 비표면적, 비중 등의 양은 증가하고, 평균입경, 45 μ m체잔분은 감소하는 경향을 갖는다. 석탄연소 보일러의 부하에 따라 A계열은 정격부하(600MW)로 운전했을 때 발생된 플라이애시이고, A'계열은 A계열과 같은 석탄을 사용했을 때 정격부하의 반(300MW)으로 운전했을 때 발생한 플라이애시이다. 그림 1에서 보듯이 배기가스의 배출방향으로 전기집진장치는 몇 개의 호퍼를 가지고 있어, 입구에서 제일 가까운 호퍼에서 채취한 플라이애시를 A-1, A'-1, 두 번째의 호퍼에서 채취한 플라이애시를 A-2, A'-2, 출구쪽에 위치한 호퍼에서 채취한 플라이애시를 A-3, A'-3라 하였다. 시멘트는 혼합제가 첨가되지 않은 1종 포틀랜드 시멘트(Blaine : 3560cm²/g, 비중 : 3.15)를 사용하였으며 고성능AE감수제는 폴리카르본산계를 사용하였다.

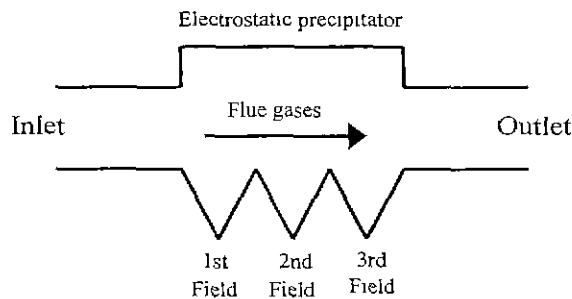


그림 1. 미분탄연소 화력발전소의 전기집진장치

표 1. 플라이애시의 화학조성(mass%)

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

표 2. 플라이애시의 물리적 특성

Fly ash	Collected position	Specific gravity	Blaine Surface Area (cm ² /g)	Mean particle size (μm)	Residue on 45μm sieve(%)
A-1	1 st field	2.06	2760	27.33	22.8
A-2	2 nd field	2.22	4180	12.47	3.8
A-3	3 rd field	2.42	7360	5.39	1.7
A'-1	1 st field	2.08	3580	22.85	16.6
A'-2	2 nd field	2.23	4980	11.00	6.32
A'-3	3 rd field	2.40	7920	5.38	0.2

2.2 구형을 측정

플라이애시의 분말을 99.9%의 알콜로 분산하여 입자의 주사전자현미경 측정을 하였다. 그림 2는 분산하기전과 분산 한 후의 플라이애시 전자현미경 사진이다. 구형율의 측정은 분산된 플라이애시 전자현미경 사진을 이미지 분석프로그램에서 이미지를 불러들이고 이미지 전처리를 통해 콘트라스트를 개선하고 노이즈를 제거하여 측정에 불필요한 요소들을 제거한 다음 이미지 검출을 통해서 측정의 대상이 되는 입자와 배경을 구분하는 작업을 하고, 이미지 검출시 발생하는 인공음영 등을 제거하고 측정하고자 하는 특징을 추출하였다. 이와 같이 정의된 입자들을 대상으로 입자의 변량을 이미지 분석프로그램 (LEICA Qwin32)으로 화상처리하여 (1)식에 의해 입자의 구형율을 구하였다.

$$\text{구형율(Roundness)} = \frac{\text{입자의 투영면적에 해당하는 원의 길이}}{\text{입자의 투영 윤곽둘레를 원으로 환산한 면적}} = \frac{4 \times \pi \times \text{Area} \times 1.064}{\text{Perimeter}^2} \quad (1)$$

여기서 Perimeter는 입자의 투영 윤곽둘레이며, 1.064는 Perimeter 조정계수이다. 이 수치는 이미지의 이진화에 따른 모서리의 영향을 줄이기 위한 계수이다.

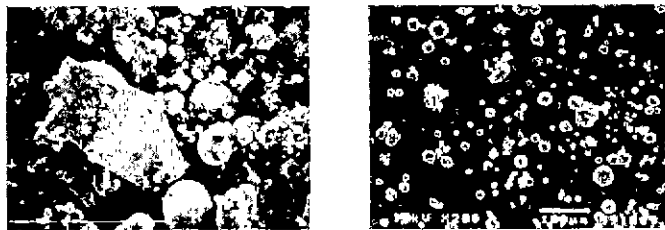


그림 2. 분산하기전과 후의 플라이애시의 전자현미경 사진

2.3 겉보기점도측정

보통 포틀랜드 시멘트에 대해서 플라이애시의 혼합율을 체적비로 20%혼합하고 폴리카르본산계 고성능AE감수제를 분체중량의 2.0%가한후 0.92의 물/분체체적비로 3분간 혼합하여 시료로 하였다. 이 페이스트를 응력제어형 회전2중 원통점도계를 이용하여 20℃에서 전단응력 0Pa로부터 200Pa사이를 상승 및 하강시켜 200Pa에서의 겉보기점도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 구형율의 평가

구형율이란 Object가 얼마만큼이나 구형에 가까운가를 표현하는 유도변량으로 입자의 투영면적에 해당하는 원의 길이를 입자의 투영윤곽둘레를 원으로 환산한 면적을 나눈 값으로서 완전 구형일 경우 구형율의 값은 1이다. 동일한 조건에서 채취한 플라이애시의 구형율을 표 3에 나타내었다. 구형율의 값이 0.63 ~ 0.76의 값으로, 보일러의 부하에 관계없이 동일한 위치에서 채취한 플라이애시는 유사한 값을 가지고 있고, 제1집진단에서 제3집진단으로 갈수록 증가하였다. 보일러에서의 미분탄연소 과정을 보면 200mesh 이하로 관리된 미분탄은 연소온도가 1600℃ 이상으로 되며, 비연소물질은 일부의 결정물 제외하고 용융되어 표면장력에 의해 구형의 입자가 된다.⁽¹⁾ 이러한 입자는 연소시 발생한 CO₂, H₂O 등의 가스에 의해 이동되어 냉각되면서 보일러로부터 빠져나온다. 입자의 최소 유동화속도 및 이동속도는 밀도보다는 입경에 크게 의존하므로, 작은 입자는 최소 유동화속도 및 이동속도가 커서 냉각속도가 빠르게 된다.⁽²⁾ 따라서 미세한 입자로 구성된 제3집진단의 플라이애시가 유리질의 양이 많다. 플라이애시중의 원래 석탄에 함유된 α -quartz가 연소에 의해 점토중의 Al₂O₃성분과 반응하여 mullite를 형성하고 잔량이 화분에 존재하는 것으로, 연소과정에서 열이력등을 받아 표면이 연마된 각진 형태를 갖는다.⁽³⁾ 이것은 구형입자에 비해 입자크기가 크다. 따라서 큰 입자로 구성된 제 1 집진단에는 α -quartz의 양이 많으므로 구형율이 작고 반면에, 미세한 입자로 구성된 제3집진단에는 유리질의 양이 많으므로 구형율이 크다고 생각된다.

표 3. 플라이애시의 구형율 측정결과

Fly ashes	A-1	A-2	A-3	A'-1	A'-2	A'-3
Roundness factor	0.67	0.72	0.75	0.63	0.69	0.76

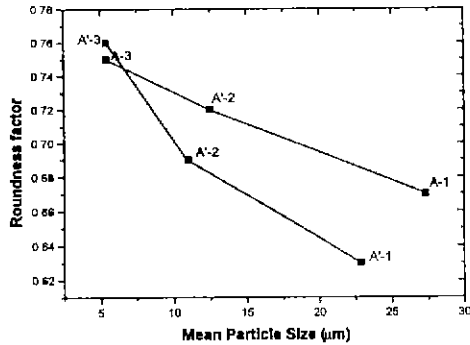


그림 3 구형율과 평균입경과의 관계

표 2에서 평균입경의 변화를 통해서도 알수가 있다. 제1집진단에서 제3집진단으로 갈수록 평균입경이 작아지는 것을 볼 수 있다. 따라서 평균입경이 작을수록 구형율은 증가하리라는 것을 예상할 수 있다.

그림 3에 평균입경과 구형율의 관계를 나타냈다. 평균입경이 작아질수록 구형율이 작아지는 경향을 경향을 볼 수 있다. 따라서 평균입경과 구형율과는 상관관계가 있는 것으로 생각된다.

3.2 구형율과 플라이애시 물성과의 관계

구형율과 플라이애시 분말도와의 관계를 검토해본 결과를 그림3, 4, 5에 나타냈다. 플라이애시의 분말도는 일반적으로 포졸란 활성도와 콘크리트의 워커빌리티(Workability)에 영향을 미친다. 분말도 평가는 Blaine 비표면적, 45 μm 체잔분, 평균입경 등으로 분말도는 비표면적의 값이 크거나 45 μm 체잔분이 적을수록 높아지며 분말도가 높을수록 평균입경이 작아지므로 콘크리트의 수밀성이 좋아지고 워커빌리티가 향상된다.⁽⁴⁾ 본 실험에 사용한 플라이애시의 경우도 표 2에서 보듯이 Blaine 비표면적과 45 μm 체잔분, 평균입경이 서로 상관관계가 있는 것으로 보여지고 있다. Blaine 비표면적의 값이 제1집진단에서 제3집진단으로 갈수록 커짐에 따라 45 μm 체잔분과 평균입경은 작아지는 경향을 보이고 있어 분말도가 높아지고 있음을 알 수 있다. 그림 4에서 구형율과 Blaine 비표면적과의 관계를 보면 보일러의 부하에 관계없이 비표면적의 값이 커짐에 따라서 구형율의 값도 커지는 경향을 볼 수 있었으며, 그림3, 5에서는 45 μm 체잔분의 값과 평균입경의 값이 적어짐에 따라 구형율의 값은 커지는 경향을 볼 수가 있었다. 이러한 것으로 볼 때 구형율과 분말도는 상관관계가 있는 것으로 생각된다.

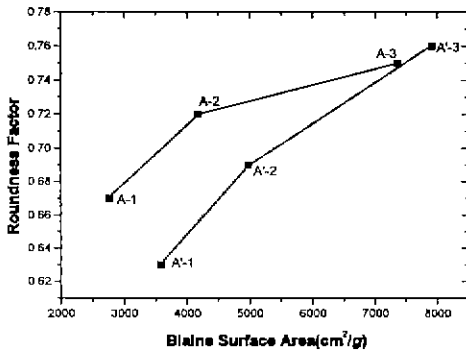


그림 4. 구형율과 블레인 비표면적과의 관계

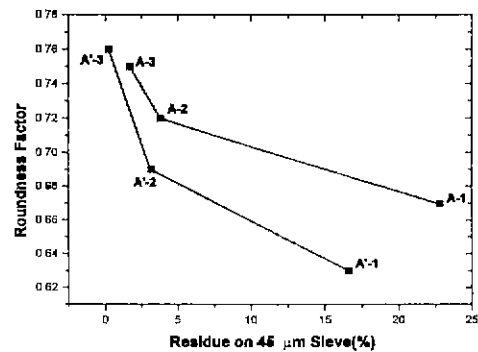


그림 5. 구형율과 45 μm 체잔분과의 관계

3.4 구형율과 유동성과의 관계

표 4에 걸보기 점도를 측정하여 얻어진 유동성결과와 그림 6에 유동성과 구형율의 관계를 나타냈다. 입도분포, 충전율, 미연탄소량 등의 여러 가지 영향이 포함되어 있기 때문에 편차는 있지만, 구형율이 커질수록 유동성은 높아지고 있다. 구형율이 증가할수록 유동성이 좋아진다는 것은 플라이애시의 입자가 구형으로 입자 상호간의 엉킴을 방지하며 유동성을 증대하고, 유동시 불배아림 작용에 의한 마찰이 적게되어 유동을 쉽게 하기 때문이다.⁽⁵⁾

표 4. 걸보기점도 측정으로 구한 유동성결과

Fly ashes	A-1	A-2	A-3	A'-1	A'-2	A'-3
Fluidity	2.26	2.87	3.42	1.33	2.06	3.03

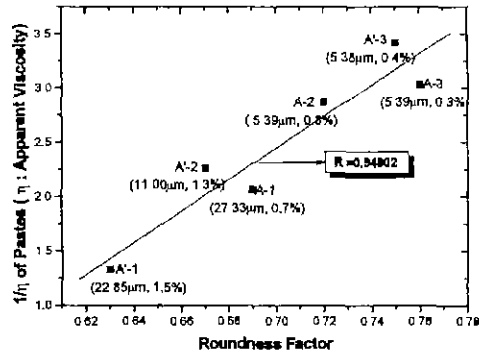


그림 6. 플라이애시의 구형율과 유동성과의 관계

4. 결론

플라이애시의 구형율을 유동성평가의 지표로 볼 수 있는지 여부의 검토결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 동일 발전소, 동일 탄종사용시 배출된 플라이애시의 구형율은 평균입경, 45 μ m체잔분이 작아질수록 구형율은 증가하고, 블레인 비표면적의 값이 증가할수록 구형율의 값도 증가하는 경향을 보였다. 이러한 결과로 볼 때 구형율과 분말도는 상관관계가 있는 것으로 생각된다.
- 2) 구형율과 유동성과의 관계에서 보면 구형율의 값이 증가할수록 유동성이 향상되는 경향을 보였다. 따라서 구형율과 유동성과는 상관관계가 있는 것으로 보인다.

참 고 문 헌

1. R.T. Hemming. "Speciation in Size and Density Fractionated Fly Ash", Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol 85, 1996, pp. 81-98
2. D. Kuni and O. Levenspi, "Fluidization Engineering, Butterworth Heineman Series in Chemical Engineering", Academic press, 1944., pp.6.
3. R.T. Hemming E. Berry, "On the Glass in Coal Ashes-Recent Advances", Materials Reserch Society Symposium Proceedings, Vol 113, 1998, pp 3-38
4. 오성원, "석탄회 처리현황과 대책", 석탄회 활용 국제 워크숍, 한국전력공사, 1996, pp 1-16..
5. 한국전력공사, "석탄회 - 이용가치와 재활용 기술", 1994, pp 31-81.