

전기집진장치로부터 단별채취한 플라이 애쉬의 수열반응성

이승헌 · Estuo Sakai* · Masaki Daimon*

군산대학교 재료, 화학공학부
東京工業大學大學院 理工學研究科
(2000년 6월 14일 접수)

Hydrothermal Reactivity of Various Classified Fly Ashes by Electrostatic Precipitator

Seung-Heun Lee, Etsuo Sakai* and Masaki Daimon*

Dept. of Materials and Chemical Engineering, Kunsan National University, Kunsan, 573-701, Korea
*Dept. of Metallurgy and Ceramics Science, Tokyo Institute of Technology, Tokyo, 152-8552, Japan

(Received June 14, 2000)

초 록

본 연구는 미분탄 화력발전소의 전기집진기에 부착된 호파로부터 채취한 역청탄 플라이 애쉬와 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와의 181°C 수열반응성에 대해서 고찰하였다. 역청탄 플라이 애쉬는 20 wt% 이상의 Al_2O_3 를 함유하고 있기 때문에 수열반응 생성물은 토버모라이트와 hydrogrossularite가 주생성물이었고, 유리질 중의 Al_2O_3 성분이 많을수록 hydrogrossularite의 생성량은 많았다. 결정성 토버모라이트의 생성시간은 플라이 애쉬의 입자가 미세하고, 유리질의 양과 Al_2O_3 성분이 많은 플라이 애쉬가 빨랐다. 역청탄 플라이 애쉬의 수열반응성에 미치는 플라이 애쉬의 성질과의 관계를 조사한 결과, 초기 3시간까지의 수열반응성은 $45 \mu\text{m}$ 체 잔분과 상관관계가 보여졌고, 12시간까지의 수열반응성은 유리질의 영향보다는 분말도의 영향이 큰 것으로 나타났다.

ABSTRACT

This paper discussed hydrothermal reactivity of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and classified bituminous fly ashes which were collected at an electrostatic precipitator in coal fired power plant at 181°C . The major products of hydrothermal reaction were tobermorite and hydrogrossularite because bituminous fly ashes contained Al_2O_3 content greater than 20 wt%. As increasing amount of Al_2O_3 in glass phases, formation of hydrogrossularite increased. Formation rate of crystalline tobermorite increased with content of finer particles, higher glass content and more Al_2O_3 in glass phases. There was a positive correlation between residue on $45 \mu\text{m}$ sieve and hydrothermal reactivity of fly ash up to 3 hours. The hydrothermal reactivity of fly ash at 181°C for 12 hours was more affected by fineness than by glass content of fly ash.

Key words : Fly ash, Hydrothermal reactivity, Tobermorite, Hydrogrossularite

1. 서 론

최근 에너지 수급 정책에 의해 석탄으로의 연료전환 및 새로운 화력발전소의 건설이 추진되고 있어, 플라이 애쉬의 발생량은 대폭 증가될 것으로 예상된다. 이에 따라 매립지의 확보가 어렵다는 점과 자원의 재활용이라는 관점에서 플라이 애쉬의 이용방안에 대한 연구의 필요성이 증대되고 있다.^{1,2)} 플라이 애쉬는 주로 포졸란 반응성, 저발열성, 유동성의 향상 등의 특징을 활용하여 대형구조물, 수리구조물 등에 사용되는 등 주로 콘크리트의 혼화재로서 사용되어 왔다.^{3,4)}

석탄화력발전소에서 미분탄 연소보일러를 통과한 플라이 애쉬는 전기집진장치에 들어가면 코로나 방전에 의해 음의 전하를 띠게 되며 집진극에 포집되어, 레퍼에 의해 호파로 떨어진다. 전기집진장치는 가스의 이동방향으로 여러 개의

집진단이 있고 각각의 집진단에는 호파가 설치되어 있다. 대부분의 화력발전소는 전기집진장치 각각의 호파에 포집된 플라이 애쉬는 한 개의 라인으로 수송되어 사이로 등에 저장 혹은 매립되며, 저장된 플라이 애쉬는 분급장치에 의해 분급되어 콘크리트용 혼화재로 활용된다. 그러나 전기집진 장치의 각각의 호파에 포집된 플라이 애쉬는 집진단이 보일 러로부터 멀어질수록 비표면적이 커지는 등 플라이 애쉬의 성질이 달라지게 된다.^{5,6)}

수열반응으로 처리한 재료는 소성을 하는 소결 세라믹스와 비교하여 처리온도가 낮고 각종 폐기물을 이용할 수 있으며, 대기오염이나 수질 오염이 적다는 장점이 있다. 또한 제조된 제품은 내구성, 내화성이 우수하다는 특징이 있다.^{7,8)} 이러한 종류의 제품에는 기포콘크리트, 규산칼슘판, 내화피복재, 단열재, 고강도파일 등이 있으며, 통상적인 시멘트 수

화반응에서 얻을 수 없는 결정성 물질을 포함하고 있어 내화·보온·경량 등의 장점이 있다.⁹⁾ 사용되는 원료로서는 시멘트 외에 고순도의 석회와 규사가 주로 사용되어 왔지만 그 양에도 한계가 있고 경제성도 고려되어, 최근에는 슬래그, 플라이 애쉬 등 산업부산물을 활용하고자 하는 경향이 있다.¹⁰⁾ 따라서 이들의 수열 반응성을 규명하거나 반응성을 높일 수 있는 방법을 찾는 것은 매우 중요한 일이다.

본 연구에서는 전력수급상황에 따라 변화되는 미분탄 연소보일러의 부하를 변화시켰을 때의 전기집진기에 부착된 호퍼로부터 채취한 플라이 애쉬의 수열반응성을 조사하여 플라이 애쉬의 제정질과 수열반응성과의 관계를 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 플라이 애쉬

실험에 이용한 플라이 애쉬는 동일한 화력발전소와 같은 석탄에서 배출한 것으로, 보일러의 발전부하를 변화시킨 다음 전기집진기에 부착된 호퍼로부터 채취한 역청탄회이다. A계열은 보일러의 부하가 600 MW(정격부하)일 때 발생한 플라이 애쉬이고 A'계열은 A계열과 같은 석탄을 사용했을 때 보일러의 부하가 300 MW에서 발생한 플라이 애쉬이다. Fig. 1에서 보듯이 배기가스의 배출방향으로 전기집진장치는 몇 개의 호퍼를 가지고 있어, 입구에서 제일 가까운 호퍼에서 채취한 플라이 애쉬를 A-1, A'-1 두 번째의 호퍼에서 채취한 플라이 애쉬를 A-2, A'-2 출구쪽에 위치한 세 번째의 호퍼에서 채취한 플라이 애쉬를 A-3, A'-3라 하였다. Ca(OH)₂는 특급시약을 사용하였다.

2.2. 플라이 애쉬의 특성 측정

플라이 애쉬의 화학적 성질로서 화학조성, 미연탄소량(Horiuti Co. Chromatic C) 및 강열감량을 측정하였다. 물리적 성질로서는 Blaine(KS L 5106), 입도분포(Microtrak-9320 HRA) 및 비중(KS L 5110)을 측정하였다.

플라이 애쉬중의 광물조성은 내부표준법을 이용한 분말 X선 회절법으로 구했다. 내부표준물질은 플라이 애쉬 구성 광물의 측정 회절선과 겹치지 않고, 강한 회절선을 가지고

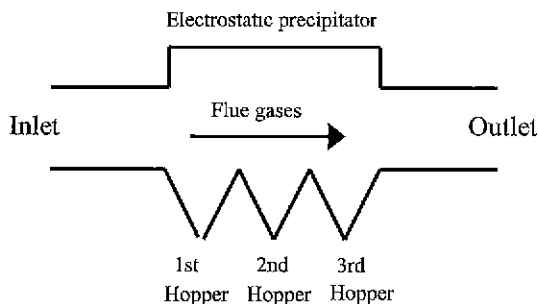


Fig. 1. The collected hoppers in the electrostatic precipitator in coal fired power plant.

있으며 흡습성이 없는 CaF₂를 사용하였다. 플라이 애쉬의 X선 회절분석 결과 주 피크는 α -quartz와 mullite이었고 작은 피크로서 hematite, magnetite의 피크가 관찰되었다. 따라서 α -quartz, mullite, hematite, magnetite에 대해서 검량선을 작성하였다. 검량선을 작성한 후 10 μ m 이하로 분쇄한 플라이 애쉬에 20 wt%의 CaF₂를 혼합하여 X선 회절강도비를 구하고 검량선으로부터 각각의 결정상을 정량하였다. 유리질의 양(wt%)은 100- Σ 결정질-강열감량으로 구했다. 측정에 이용한 X선 회절장치(MAC·SCIENCE Co.)의 측정조건은 Cu target, 40 KV 30 mA의 load로 측정하였다. slit 폭은 divergency slit이 1°, receiving slit이 0.3 mm로 하고 graphite monochrometer를 부착시켜 측정하였다. 주사방법은 0.02° step scanning법으로 측정하였고 preset time은 20초로 하였다.

2.3. 수열반응시험

플라이 애쉬와 Ca(OH)₂를 Ca/(Si+Al)=1의 조성으로 배합하고, 배합물에 물/분체중량비 0.6으로 혼련한후 직경 10 mm, 두께 5 mm로 성형하였다. 그 시료를 181°C 포화수증기압에서 3, 12, 24, 48시간 수열합성하였다. 수열합성이 끝난 시료는 아세톤에 1일 침적후 110°C에서 24시간 건조하였다. 건조한 시료에 대해서 X선 회절분석에 의해 생성물을 동정하였고 TG-DTA(MAC·SCIENCE Co.)에 의해 미반응 Ca(OH)₂ 양을 질소가스분위기에서 측정하였다. 그리고 그 값과 강열감량으로부터 Ca(OH)₂ 반응량을 구했다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 단별 채취한 플라이 애쉬의 특성

Table 1에 플라이 애쉬의 분말도와 비중을 나타냈다. 보일러의 부하에 관계없이 첫 번째 호퍼에서 세 번째 호퍼로 갈수록 플라이 애쉬의 Blaine 값은 증가하여 세 번째 호퍼에서 채취한 플라이 애쉬는 7000 cm²/g이상의 값을 나타냈다. 플라이 애쉬의 평균입경도 첫 번째 호퍼에서는 28 μ m 이상이었으나 세 번째 호퍼에서는 6.9 μ m 이하를 나타내어, 45 μ m체를 대부분 통과하였다. 보일러의 부하에 의한 분말도의 차이를 보면 300 MW 부하시가 정격부하인 600 MW보다 약간 분말도가 좋았다. 이러한 원인은 추측컨데, 300 MW 부하시는 보일러에 투입되는 석탄의 양이 600 MW일 때보다 적기 때문에 연소시 미분탄끼리의 충돌에 의한 응집이 감소되었기 때문인 것으로 추측된다.

Table 2에 플라이 애쉬의 화학조성을 나타냈다. 전반적으로 SiO₂와 Al₂O₃ 양의 합계는 80 wt% 이상을 나타내고 있어 전형적인 역청탄 회분의 조성을 나타내고 있다. 채취 장소에 따른 플라이 애쉬의 화학조성을 보면 첫 번째 호퍼에서 세 번째 호퍼로 갈수록 SiO₂ 성분은 감소하였다. 그러나 Al₂O₃ 성분의 양은 약간 증가하였다. 석탄회분의 용융은

Table 1. Fineness and Specific Gravity of Fly Ashes

Fly ash	Load(MW)	Collected position	Specific gravity	Blaine value(cm ² /g)	Residue on 45 μm(wt%)	Mean particle size(μm)
A-1	600	1st hopper	2.06	2760	22.8	34.6
A-2	600	2nd hopper	2.22	4180	3.8	18.6
A-3	600	3rd hopper	2.42	7360	1.7	6.9
A'-1	300	1st hopper	2.08	3580	16.6	30.4
A'-2	300	2nd hopper	2.23	4980	3.2	15.6
A'-3	300	3rd hopper	2.40	7920	0.2	6.9

Table 2. Chemical Analysis of Fly Ashes (wt%)

Fly ash	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	C	Ig. Loss
A-1	63.8	24.8	4.6	2.3	0.9	1.0	1.2	0.7	0.3	0.7	1.1
A-2	62.0	25.5	4.3	2.2	1.2	1.1	1.3	0.8	0.4	0.8	1.2
A-3	59.5	26.4	4.8	2.3	1.2	1.1	1.3	0.8	1.0	0.3	1.7
A'-1	62.5	26.4	4.2	2.0	1.1	1.1	1.2	0.8	0.5	1.5	2.1
A'-2	60.9	25.4	4.2	2.3	0.9	1.1	1.2	0.8	1.3	1.3	2.1
A'-3	59.6	26.4	4.3	2.3	1.1	1.1	1.4	0.8	0.4	0.4	1.9

도를 저하시키는 Fe₂O₃, 알칼리 및 알칼리토족 성분의 합계는 10 wt% 전후로 첫 번째 호퍼에서 세 번째 호퍼로 갈수록 약간 증가하는 경향을 나타냈다. 보일러의 부하변동에 의한 화학조성의 차이는 거의 없었다. 미연탄소량은 0.3~1.5 wt%. 강열감량은 1.1~2.1 wt%의 범위로 전반적으로 낮은 값을 가졌다.

Table 3은 분말 X선 회절로 정량한 유리질의 양이다. 유리질의 양은 65.9~76.8 wt%의 범위의 값을 가지고 있으며, 첫 번째 호퍼에서 세 번째 호퍼로 갈수록 유리질의 양은 증가하였다. 증가량은 600 MW일때는 6.2 wt%, 300 MW시에는 8.2 wt%이었다. 즉 입자가 미세할수록 유리질의 양은 많았다. 결정이 화학양론적인 조성을 가지고 있다고 가정하여 플라이 애쉬의 화학조성으로부터 결정질의 조성을 뺀 것을 유리질의 화학조성으로 하였다. 유리질의 화학조성을 Table 4에 나타냈다. 유리질의 화학조성은 주로 망목구조를 형성할 수 있는 SiO₂ 성분(57.8~67.6 wt%)과 중간생성산화물인(18.4~22.6 wt%)으로 구성되어 있고, 수식산화물의 양은 10 wt% 미만이었다. 첫 번째 호퍼에서 세 번째 호퍼

Table 3. Mineralogical Compositions of Fly Ashes (wt%)

Fly ash	α-Quartz	Mullite	Hematite	Magnetite	Glass
A-1	10.9	15.4	0.6	0.9	71.1
A-2	8.7	12.4	-	0.4	77.3
A-3	7.2	12.6	-	-	78.5
A'-1	13.0	17.3	0.4	0.5	66.7
A'-2	11.3	16.5	-	0.4	69.7
A'-3	8.5	13.5	-	0.4	75.8

Table 4. Chemical Analysis of Fly Ash Glasses

Fly ash	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O
A-1	67.6	19.5	4.5	3.0	1.3	1.4	1.7	1.0
A-2	65.0	21.7	5.1	2.5	1.6	1.4	1.7	1.0
A-3	63.3	22.5	6.2	2.1	1.6	1.4	1.7	1.0
A'-1	66.7	18.9	5.3	2.6	1.7	1.7	1.8	1.2
A'-2	65.1	20.2	6.1	2.8	1.3	1.6	1.8	1.2
A'-3	64.0	22.6	5.3	2.2	1.5	1.5	1.9	1.1

로 갈수록 유리질의 Al/(Si+Al)의 몰비는 0.26에서 0.30으로 증가하였다. 즉 입자가 미세할수록 유리질의 Al₂O₃ 성분의 양은 증가하나 SiO₂ 성분의 양은 감소하였다. 이것은 유리형성산화물인 SiO₂ 성분과 중간산화물인 Al₂O₃ 성분이 첨가되면 망목구조의 Si⁴⁺ 자리에 Al³⁺가 치환되므로 전기적 중성을 유지하기 위해 수식산화물인 1족 혹은 2족 산화물이 개재되어야 한다.¹¹⁾ 이렇게 수식산화물이 존재하게 되면 결합이 끊어진 비가교 산소가 형성된다. 따라서 세 번째 호퍼에서 채취한 플라이 애쉬는 Ca(OH)₂와의 반응성이 클 것으로 예상된다.

3.2. 수열반응 생성물

3시간 수열반응 처리한 생성상의 X선 회절도형을 Fig. 2에 나타냈다. 대부분의 피크는 플라이 애쉬와 Ca(OH)₂의 피크이고, 반응생성물로 예상되는 결정성 토비모라이트의 생성은 보여지지 않았다. 그러나 결정성 토비모라이트의 전구 물질인 C-S-H(I)의 피크가 2θ(CuKα)=29.1°에서 보여졌다.

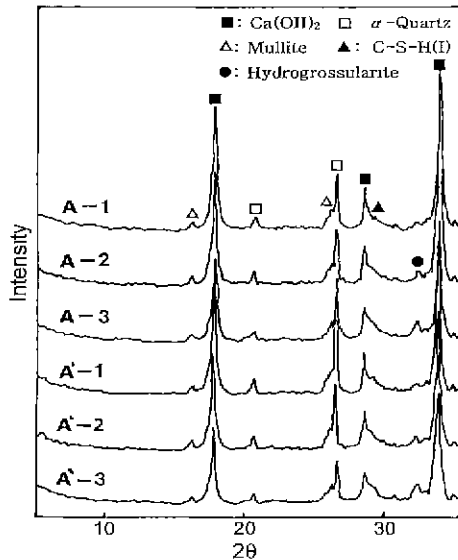


Fig. 2. XRD patterns of the product obtained by hydrothermal reaction of fly ash- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ for 3 h.

C-S-H(I)는 c축 방향으로 무질서하게 적층되어 아직 저면간격이 형성되지 않은 형태를 취하고 있는 전형적인 토버모라이트겔의 형태이다.¹²⁾ 플라이 애쉬는 20 wt% 이상의 Al_2O_3 성분을 함유하고 있기 때문에 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ 계 화합물로서 hydrogarnet 계통의 화합물이 생성되기 쉽다. 본 실험에서 생성된 hydrogarnet 계통의 광물은 X선 회절분석결과 hydrogossularite [$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2\text{SiO}_2 \cdot \text{CO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$]로 판명되었다. 따라서 플라이 애쉬 중의 Al_2O_3 성분은 일부는 Al 치환 토버모라이트에 사용되고 나머지는 hydrogossularite에 이용된 것으로 생각된다. H. Uchikawa 등에 의하면 Al_2O_3 성분을 다량으로 함유한 원료를 수열반응시키면 hydrogarnet 계통의 광물이 생성되어 경화체의 강도를 저하시키지만, Al_2O_3 의 함량이 적으면 토버모라이트는 Al_2O_3 를 고용함과 동시에 반응을 촉진시켜 결정이 작아지고 비표면적은 증가한다고 보고하였다.¹³⁾ 또한 Al_2O_3 성분이 10 wt% 이상이면 우선 Al치환 토버모라이트가 생성되고 나머지 양이 hydrogossularite를 형성한다고 보고하였다.¹³⁾ 플라이 애쉬의 경우에는 hydrogossularite의 생성을 억제하기 위해서는 SiO_2 성분 공급원을 첨가하는 것이 바람직하다. 따라서 첫 번째 호파에서 세 번째 호파로 갈수록, 즉 비표면적이 크고, 유리질의 양이 많고, 유리질 중의 Al_2O_3 성분이 많을수록 C-S-H(I), hydrogossularite의 피크는 상대적으로 커지고 있다. 동일한 장소에서 채취한 플라이 애쉬의 생성물을 보면, 600 MW의 플라이 애쉬 보다 300 MW의 플라이 애쉬가 C-S-H(I), hydrogossularite의 피크가 상대적으로 큰 경향을 나타냈다. 이것은 보일러의 부하 300 MW일때의 플라이 애쉬가 유리질의 양은 작지만 비표면적이 크기 때문에 이러한 현상이 나타난 것으로 생각된다. 12시간에서의 생성물은 3시간과 유사한 경향을 나타내고 있으나 생성물의 피크는 커

지는 경향을 나타냈다. 결정성 토버모라이트의 생성은 보여지지 않지만 C-S-H(I)과 hydrogossularite는 상당히 큰 피크를 나타내고 있으며, 첫번째 호파에서 세번째 호파로 갈수록 hydrogossularite의 피크는 상대적으로 커지고 있다.

Fig. 3에 나타난 24시간 반응에서의 X선 회절분석 피크를 보면, 플라이 애쉬의 주요 구성광물인 α -quartz와 mullite의 피크 및 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 피크가 미약하게 나타나 있어 플라이 애쉬와 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와의 반응이 상당량 진행되었다. A-1 플라이 애쉬는 규산칼슘수화물로서 결정성 토버모라이트의 생성 피크는 나타나지 않고 저결정성의 C-S-H(I)의 피크만 보였다. 그러나 다른 플라이 애쉬는 $\text{CuK}\alpha$, $2\theta=7.8^\circ$ 부근의 결정성 토버모라이트의 저면에 해당되는 (002)면의 피크가 보여졌다. 이것은 C-S-H(I)가 전이하여 c축이 성장된 결정성 11.3 Å 토버모라이트가 형성된 것으로, 첫번째 호파에서 세번째 호파로 갈수록 (002)면의 피크가 뚜렷히 나타나 결정성이 향상됨을 알 수 있었다. 또한 hydrogossularite도 12시간 수열반응과 비교하면 피크가 크게 성장하였다.

수열반응 48시간에서의 X선 회절분석 결과를 Fig. 4에 나타냈다. 플라이 애쉬와 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 거의 모두 반응하여 작은 피크만이 보여진다. 24시간 반응에서 토버모라이트가 생성되지 않았던 A-1 플라이 애쉬도 C-S-H(I)가 토버모라이트로 전이하여 토버모라이트의 (002)면의 회절선이 보여졌고, 대부분의 피크는 결정성 토버모라이트와 hydrogossularite이었다. 첫번째 호파에서 세번째 호파로 갈수록 토버모라이트 $\text{CuK}\alpha$, $2\theta=28.9(I/I=100)$ 피크와 hydrogossularite $\text{CuK}\alpha$, $2\theta=29.4(I/I=80)$ 피크의 높이가 역전되는 경향을 나타냈다. 즉 첫번째 호파에서 채취한 플라이 애쉬는 토버모라이트, 세번째 호파에서 채취한 플라이 애쉬는 hydrogossularite의 생성이 우세한 것으로 나타났다. 이것은 첫번째 호파

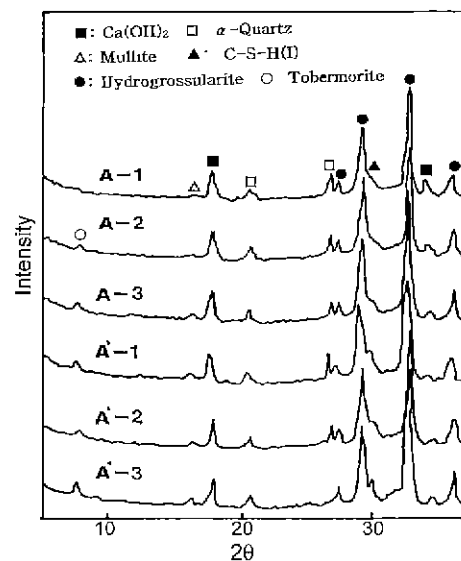


Fig. 3. XRD patterns of the product obtained by hydrothermal reaction of fly ash- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ for 24 h.

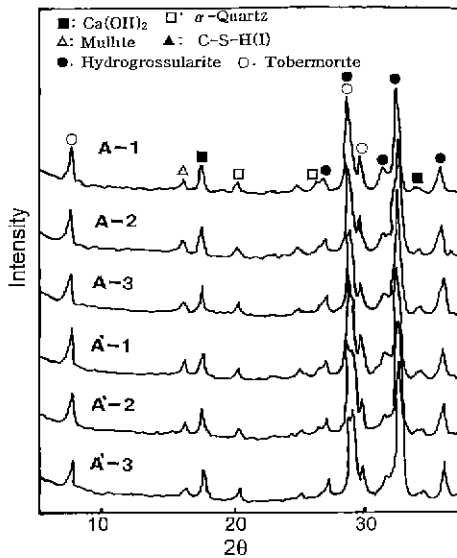


Fig. 4. XRD patterns of the product obtained by hydrothermal reaction of fly ash- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ for 48 h.

에서 세번째 호파로 갈수록 플라이 애쉬의 조성이 SiO_2 성분은 감소하고 Al_2O_3 성분이 증가하기 때문인 것으로 생각된다.

3.3. 플라이 애쉬의 수열반응성

Fig. 5에 181°C 포화수증기압의 플라이 애쉬- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 수열반응에서 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 반응량을 나타냈다. 수열반응 처리시간이 길어질수록 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 반응량은 증가하고, 초기 3시간까지의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 반응량은 41.8~56.8 wt%를 나타내고 있어 초기 3시간에서 50 wt% 정도의 반응량을 나타냈다. 24시간에서 80 wt% 이상의 반응량을 나타내고 있으며, 그 이

후에는 서서히 반응량이 증가하였다. 세번째 호파에서 채취한 Blaine 값이 7000 cm^2/g 이상인 플라이 애쉬 A-3와 A'-3는 12시간까지 반응이 급격하게 진행되고, 그 이후에는 완만해지는 경향을 나타냈으며 48시간 반응에서는 90 wt% 이상의 반응량을 나타냈다. 동일한 장소에서 채취한 플라이 애쉬는 Blaine 값이 큰, 부하 300 MW일때의 플라이 애쉬가 600 MW일때보다 반응량이 컸다.

플라이 애쉬의 수열반응성에 미치는 플라이 애쉬의 인자로는 분말도와 유리질량이 큰 영향을 미치는 것으로 생각되어, 수열반응 3시간에서의 45 μm 체잔분과 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 반응량과의 관계를 Fig. 6에 나타냈다. 그 결과 직선적인 상관관계를 나타내어 45 μm 체잔분이 적을수록 반응성은 컸다. 그러나 유리질의 양과 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 반응량과는 상관관계가 보여지지 않았다. 이러한 것으로 보아, 초기수열반응성에 분말도가 큰 영향을 미치는 것으로 생각된다. 분말도의 영향을 검토하기 위해, 유리질의 양, $\text{CaO}+\text{MgO}$ 성분의 양 및 미연탄소량이 유사하나 분말도가 다른 A-2(4180 cm^2/g)와 A-3(7360 cm^2/g) 플라이 애쉬의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 반응량을 비교 검토하였다. Fig. 5에서 보듯이 수열반응 3시간에서 3.8 wt%, 12시간에서 7.3 wt%의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 반응량의 차이를 보였으나 24시간에서는 2.4 wt%, 48시간에서는 0.2 wt%의 차이를 보여, 수열반응 초기 12시간까지는 분말도 차이에 의한 반응량의 차이를 보였으나 24시간 이후에는 영향이 감소하는 것으로 나타났다. 그리고 A-2와 A'-2 플라이 애쉬의 수열반응시간에 따른 반응층 두께 비의 변화를 Fig. 7에 나타냈다. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 플라이 애쉬의 반응율이 같고 반응율을 α 라고 하면, 수열반응에서 플라이 애쉬 입자 반경에 대한 반응층의 두께의 비는 $1-(1-\alpha)^{1/3}$ 로 나타낼 수 있고 반응속도식은 다음과 같다.¹⁴⁾

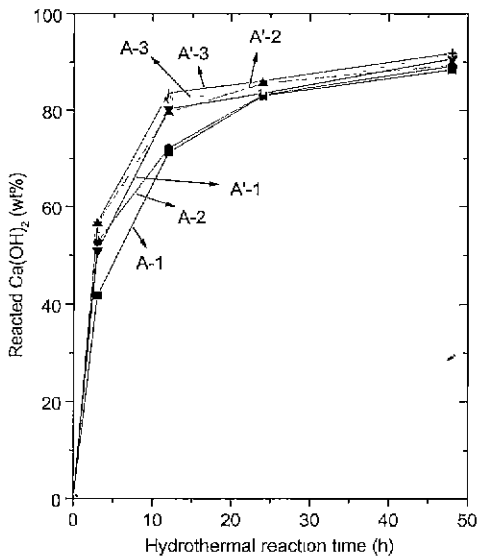


Fig. 5. Amount of reacted $\text{Ca}(\text{OH})_2$ with hydrothermal reaction time.

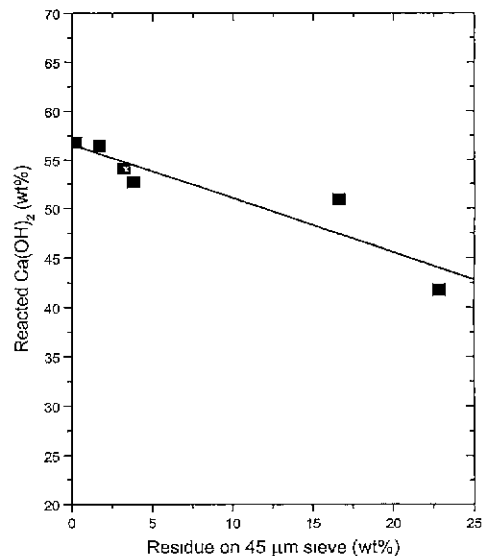


Fig. 6. The relationship between amount of reacted $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and residue on 45 μm sieve at 3 h.

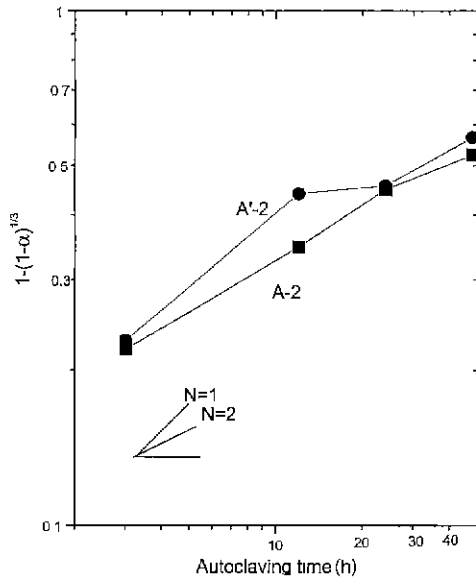


Fig. 7. Reactivity of A-1 and A-2 fly ash.

$$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^N = kt \quad (1)$$

여기서 α 는 반응율, t 는 수열반응시간, k 는 상수, N 은 반응치수이다. A-2 플라이 애쉬는 A'-2 플라이 애쉬에 비해 유리질의 양은 7.6 wt% 많으나 Blaine 값 800 cm²/g 정도 작은 플라이 애쉬이다. Fig. 7을 보면, 유리질의 양은 적으나 비표면적이 큰 A'-2는 A-2에 비해 12시간까지는 반응속도와 기울기가 크나, 그 이후에는 반응속도의 증가가 완만해지는 경향을 나타냈다. 반면에 A-2는 12시간 이후에도 반응속도는 증가하는 경향을 나타내어 24시간 이후에는 A-2와 거의 유사한 반응속도를 나타내고 있다. 이러한 것으로 보아, 플라이 애쉬의 초기 수열반응성에는 분말도의 영향이 유리질의 영향보다도 큰 것으로 생각된다.

4. 결 론

전력수급상황에 따라 변화되는 미분탄 연소보일러의 부하를 변화시켰을 때 전기집진기에 부착된 호파로부터 채취한 역청탄 플라이 애쉬와 Ca(OH)₂를 181°C에서 수열반응시켜 플라이 애쉬의 제 성질과 수열반응성과의 관계를 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 역청탄 플라이 애쉬는 20 wt% 이상의 Al₂O₃ 성분을 함유하고 있기 때문에 수열반응 생성물은 토버모라이트와 hydrogrossurite가 주생성물이었고, 첫번째 호파에서 세번째 호파로 갈수록 Al₂O₃ 성분의 양이 많기 때문에 hydrogrossurite의 생성량이 많았다.

2. 보일러의 부하가 정격인 600 MW일때 배출한 플라이 애쉬 보다는 유리질의 양은 적으나 분말도가 큰 300 MW에서 배출한 플라이 애쉬가 수열반응성이 컸다.

3. 결정성 토버모라이트의 생성시간은 플라이 애쉬의 입자가 미세하고, 유리질의 양과 Al₂O₃ 성분이 많을수록, 즉 첫번째 호파보다는 세 번째 호파에서 채취한 플라이 애쉬가 빨랐다.

4. 역청탄 플라이 애쉬의 초기 3시간까지의 수열반응성은 45 μm 체잔분과 상관관계가 보여졌고, 12시간까지의 수열반응성은 유리질의 양보다는 분말도의 영향이 큰 것으로 나타났다.

REFERENCES

1. V. M. Malhotra and P. Kumar, "Pozzolanic and Cementitious Materials," pp.7-34. Gordon and Breach Publishers, 1996.
2. K. Wesche, "Fly Ash in Concrete," pp.160. RELEM, 1990.
3. Committee of Coal Ash Handbook, "Coal Ash Handbook." pp.II-1, Association of Japan Fly Ash, 1995.
4. P. K. Mehta, "Influences of Fly Ash Characteristics on the Strength of Portland Cement-Fly Ash Mixtures," *Cem. Con. Res.*, **15**, 669-674 (1985).
5. S. H. Lee, E. Sakai, K. Watanabe, T. Yanagizawa and M. Daimon, "Properties of Classified Fly Ashes by Using of Electrostatic Precipitator and the Modification of Fly Ashes by the Removal of Carbon," *J. Soc. Mat. Sci. Jpn.*, **48**(2), 837-842 (1999).
6. S. H. Lee, E. Sakai, M. Daimon and K. B. Bang, "Characterization of Fly Ash directly Collected from Electrostatic Precipitator," *Cem. Con. Res.*, **29**, 1791-1797 (1999).
7. T. Mitsuda, "Chemistry and Industry of Calcium Silicates," *Ceramics*, **9**(3), 38-46 (1974).
8. N. Isu, H. Ishida and Mitsuda, "Influence of Quartz Particle Size on the Chemical and Mechanical Properties of Autoclaved Aerated Concrete," *Cem. Con. Res.*, **25**, 1211-1217 (1995).
9. N. Isu, K. Sakai, H. Ishida and T. Mitsuda, "Mechanical Properties Evolution during Autoclaving Process of Aerated Concrete Using Slag," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(8), 2088-2092(1994).
10. S. Tsunematsu, N. Inoue and N. Hara, "Hydrothermal reactivity of Fly Ash with Lime and Gypsum," *Gypsum and Lime*, **212**, 11-18 (1988).
11. R. T. Hemming and E. E. Berry, "On the Glass in Coal Ashes : Recent Advances," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **113**, 3-38 (1988).
12. N. Hara, N. Inoue and O. Hatsuda, "Studies on the Crystallization Process of 11 Å Tobermorite by X-ray Line-profile Analysis," *Yokyo-Kyokai-Shi*, **87**(7), 332-340 (1979).
13. H. Uchikawa and N. Kasai, "Hydrogarnet Phases in Hardened Products Cured by Autoclaving," *J. of the Research of the Onoda Cement*, **22**(2), 116-128 (1970).
14. R. Kondo, "Kinetic Study on Hydrothermal Reaction between Lime and Silica." pp.92-97, Inter. Sympo. on Autoclaved Calcium Silicate Building Products. London, Soc. of Chem. Ind., 1967.