



## 플라이 애시 중의 인성분이 시멘트 수화반응에 미치는 영향

이승용 · 강국희 · 이원준 · 이승현

<군산대학교>

### 1. 서 론

KS L 5405(플라이 애시) 표준은 석탄회를 「석탄 화력 발전소에서 석탄을 연소한 후 부산물로 발생하는 회」로 정의하고 있으며, 플라이 애시를 「석탄회 중 집진기에서 포집되는 입자로서 포졸란 반응에 기여하는 성분을 가진 미분말」로 정의되고 있다. 플라이 애시는 전체 석탄회 중 약 75~80%를 차지하여 국내의 경우 연간 약 800만 톤이 발생되고 있으며, 콘크리트의 경제성 및 품질 향상을 목적으로 시멘트 대체재로서 널리 활용되고 있다.

한편, 화석에너지 고갈과 기후 변화협약 대응에 따른 온실가스 감축이 대두되면서 신재생에너지 의무할당제가 채택되었고, 이에 정부는 2012년부터 자발적 신재생에너지 공급협약(RPA)보다 한 단계 위의 제도인 신재생에너지 의무할당제(RPS)를 도입하기로 결정하였다.

RPS(Renewable energy portfolio standard) 제도는 일정 규모(500 MW) 이상의 발전설비를 보유한 발전사업자에게 발전량의 일정비율 이상을 신·재생에너지를 이용하여 공급하도록 의무화한 제도로서 2018년 현재 발전5사 포함하여 현 총 18개사의 공급의무자가 있다.

최근 공급의무자인 5개 발전사는 RPS 제도의 이행을 위하여 연료의 일부를 바이오매스 및 유기성고형연료 계통 연료를 석탄과 혼합하여 연소하고 있으며, 현재 5% 정도 사용하고 있으나 2023년까지 10% 정도까지 증가할 전망이다. 이에 따라 발전사에서 발생하는 회는 석탄과 대체연료를 혼합하여 연소한 후 발생되기 때문에 KS L 5405(플라이 애시)에서 규정하는 석탄회와 상충되는 문제점이 발생됨에 따라 대체연료를 혼합 연소한 플라이 애시에 대한 특성을 파악할 필요가 있다. 그 일환으로 본 연구에서는 대체연료를 사용한 플라이 애시 중의 인성분의 영향에 대해 검토하였다.

### 2. 실험방법

#### 2.1 실험원료

대체연료로서는 발전5사에서 사용하고 있는 우드펠렛 3종, 유기성고형연료 3종, 하수슬러지연료탄 2종, Bio-

SRF에 대해 검토하였다. 플라이 애시로서는 발전5사의 플라이 애시 사일로에서 채취한 21개의 플라이 애시와 시판 정제회 7개를 사용하였다. 보통 포트랜드 시멘트(OPC)는 시판되는 포대 시멘트(밀도 3.14 g/cm<sup>3</sup>, 블레인 3650 cm<sup>2</sup>/g)를 사용하였다.

#### 2.2 시험방법

화력발전소에서 사용하고 있는 신재생에너지연료의 회분율(%) 실험은 EN ISO 1822 :2015 표준에 따라 바이오매스 계통은 950°C에서 1시간 강열하여 회분율(%)을 측정하였고, 유기성고형연료 계통은 550°C에서 1시간 강열하여 회분율(%)을 측정하였다. 화학성분은 일본의 Rigaku의 X선 형광분석기(X-ray Fluorescence Spectrometer, 'Primus 2')를 사용하였으며, 시료로부터 발산되는 2차(형광) X선을 검출하여 정량분석하였다.

수용성 인 측정은 EN 450-1 Annex C에 따라 실험을 진행하였으며, 건조 시료와 물을 10분간 교반하는 도중에 1M HCl, 1M NaOH를 사용하여 pH 8.5를 유지한 후 5B 여과지를 사용한 1차 여과하였다. 그 후에 Membrane 필터를 사용한 2차 여과를 완료한 수용액에 대하여 ICP-OES(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer)를 사용하여 수용성 인을 측정하였다.

플라이 애시 중의 수용성 인 시멘트 수화에 미치는 영향을 파악하기 위해 수용성 인 함유량을 0.3 mg/kg(P0.3), 7.0 mg/kg(P7.0), 100 mg/kg(P100), 150 mg/kg(P150), 250 mg/kg(P250)의 플라이 애시를 인위적으로 제조하여 실험하였다. P0.3과 P7.0은 시판 정제회 중에서 수용성 인이 제일 적은 플라이 애시와 제일 높은 플라이 애시이다. 보통 포트랜드 시멘트에 플라이 애시 치환량은 25%로 하였다. 수용성 인 첨가에 따른 시멘트의 초기 수화반응을 관찰하기 위하여 전도 열량계(Tokyo Rico TCC)를 이용하여 72시간까지 수화발열속도를 측정하였다. 시멘트의 응결시간은 KS L ISO 9597-시멘트의 응결 및 안정성 시험방법을 적용하여 실험을 진행하였다. 수용성 인 첨가에 따라 시멘트의 초기 및 장기 강도를 측정하기 위하여 KS L 5405 플라이 애시 활성화도 지수 방법에 따라 실험을 진행하였다.

**Table 1** 대체연료의 회분율(%)

종류	분류	회분율(%)
우드펠렛	A	0.5
	B	1.8
	C	2.3
유기성고형연료	A	34.5
	B	31.2
	C	33.3
하수슬러지연료탄	A	34.1
	B	33.2
Bio-SRF	배트납	3.1

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 대체연료 회분율과 화학조성

회분량 시험은 EN ISO 18122: 2015 “Determination of ash content”에 의거하여 실험하였다. 발전5사에서 사용하고 있는 우드펠렛, 유기성고형연료, 하수슬러지연료탄 및 Bio-SRF에 대한 회분량 결과는 Table 1과 같다. 우드펠렛은 회분이 0.5~2.5%, Bio-SRF는 3.1% 정도로 전체적으로 회분의 양이 석탄보다 적었으나, 유기성고형연료와 하수슬러지연료탄은 31.2~34.5%로 석탄의 3배 이상의 값을 나타냈다.

대체연료 회분의 화학조성은 XRF 측정하였으며 그 결과는 Table 2와 같다. 알칼리는 알칼리 골재반응을 일으키는 성분으로 단독 석탄 연소 회분의 경우에는 규제 항목이 아니지만 바이오매스 등을 혼소할 경우에는 EN에서는 총 알칼리( $\text{Na}_2\text{O}+0.658\text{K}_2\text{O}$ ) 양을 5.0% 이하로 규제하고 있다. 바이오매스인 우드펠렛과 Bio-SRF의 회분을 보면,  $\text{K}_2\text{O}$  성분이 9.6~20.0%로 EN 기준 값 5.0%를 훨씬 상회한 값으로 나타났다. 반면에 유기성고형연료와 하

수슬러지연료탄은 3.3~3.4%로 EN 기준값 5.0% 이하를 나타냈다. 유리  $\text{MgO}$ 는 물과 반응하여 부피 팽창을 일으키므로 EN에서는 4.0% 이하로 규정하고 있다. 우드펠렛과 Bio-SRF 회분은 8.9~13.0%의 범위로 EN 기준값 4.0%를 초과하고 있어 사용에 주의가 필요하고, 유기성고형연료와 하수슬러지연료탄 회분은 1.9~3.2% 범위로 EN 기준값 4.0%를 만족하였다. 이산화규소는 포졸란 반응의 척도로 KS에서는 45% 이상으로 규정하고 있으며 우드펠렛과 Bio-SRF 회분은 4.0~34.7% 범위로 산지에 따라 큰 차이가 나타났으며, KS 기준값 45%를 밑돌아 포졸란 반응성이 떨어지는 것으로 평가된다. 유기성고형연료와 하수슬러지연료탄 회분은 24.7~35.2%로 바이오매스의 회분과 유사한 값을 나타내어 혼소에 의해 포졸란 반응성이 저하될 것으로 판단된다.

#### 3.2 대체연료 회분 중의 인

인 성분은 시멘트의 수화반응을 지연 시키거나 초기강도를 저하 시키는 성질이 있어 EN에서는 총 인은 5.0% 이하로 규정하고 있다. 바이오매스인 우드펠렛 및 Bio-SRF 회분은 2.3~7.4%로 기준값 5.0%보다 상회하는 것도 존재하였다. 유기성고형연료 및 하수슬러지연료탄의 회분은 10.0~21.8%의 범위로 기준값 5.0%를 훨씬 초과하여 관리에 주의가 필요하다.

인의 종류 중에서도 수화반응을 지연시키고 강도를 유발시키는 인은 수용성 인이다. 따라서 EN에서는 수용성 인을 Initial type test로서 100 mg/kg으로 규제하고 있다. 대체 연료 회분의 수용성 인 함유량을 Table 3에 나타냈다. 플라이 애시 중의 수용성 인 측정은 EN 450-1-2012의 Annex C “Determination method on the content of soluble phosphate(expressed as  $\text{P}_2\text{O}_5$ )”에 명기되어 있어, 본 실험에서도 EN 방법에 의해 수용성 인을 측정하였다. Table 3에서 보듯이 대체연료 회분의 수

**Table 2** 대체연료 회분의 화학조성

대체연료	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{MgO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{SO}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{TiO}_2$	$\text{MnO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Total
우드펠렛 A	0.5	11.2	1.4	4.0	5.0	1.8	11.8	49.5	0.3	9.4	4.0	98.9
우드펠렛 B	1.9	9.0	4.0	34.7	2.3	1.9	13.8	26.2	0.4	0.6	5.0	99.8
우드펠렛 C	1.6	8.9	8.3	26.5	3.6	2.9	9.6	28.6	1.9	0.4	7.6	99.9
유기성고형연료 A	0.7	3.2	26.6	34.6	15.8	0.2	2.9	5.7	1.0	-	9.0	99.7
유기성고형연료 B	1.2	2.4	24.9	31.6	16.8	1.1	2.9	8.0	0.8	0.1	9.9	99.7
유기성고형연료 C	1.1	1.9	32.6	24.7	21.8	0.3	2.0	8.3	0.60	0.1	5.8	99.2
하수슬러지연료탄 A	3.2	3.1	18.6	35.2	15.4	0.5	3.4	11.2	1.5	0.3	7.2	99.6
하수슬러지연료탄 B	3.8	2.8	11.7	35.1	10.0	3.2	3.3	22.9	0.9	0.1	5.3	99.1
Bio-SRF	0.9	13.0	7.2	15.7	7.4	2.2	20.0	22.8	0.8	0.6	9.4	100

용성 인은 49.4~1164.3 mg/kg의 값으로 대체연료에서도 차이가 많이 났으며, 대부분 EN 기준값 100 mg/kg을 초과하였다. 특히 유기성고형연료와 하수슬러지연료탄 회분은 200 mg/kg을 초과한 값을 나타냈다. 총 인과 수용성 인과의 관계를 Fig. 1에 나타냈으며, 그 결과를 분석하면, 총 인이 증가하면 수용성 인은 증가하는 경향을 나타냈으나 총 인 5.0% 범위 내에서는 뚜렷한 상관관계는 나타나지 않았다. 그러나 총 인이 5% 이상에서는 수용성 인은 100 mg/kg을 초과하는 경향을 나타내었다.

### 3.3 플라이 애시 중의 인 성분에 대한 평가

발전5사의 각 화력발전소에서 채취한 플라이 애시 21개에 대해 총인과 수용성 인을 측정하여 Table 4에 나타냈다. 발전5사에서 대체연료 사용량을 보면 우드펠렛 단독 4.5% 미만, 유기성고형연료 단독 3% 미만, 우드펠렛-Bio SRF 겸용 5% 미만, 우드펠렛-유기성고형연료 겸용 6.33%, 우드펠렛-Bio SRF-하수슬러지연료탄 겸용 5% 미만 사용하고 있어 전반적으로 대체연료는 5% 미만으로 혼소하고 있다.

총 인의 경우, 모든 플라이 애시가 EN 기준값을 훨씬

Table 3 대체연료 회분의 수용성 인 함유량

종류	총 인(%)	수용성 인(mg/kg)
우드펠렛 A	5.0	49.2
우드펠렛 B	2.3	527.2
우드펠렛 C	3.6	105.1
유기성고형연료 A	15.8	1164.3
유기성고형연료 B	16.8	403.6
유기성고형연료 C	21.8	694.3
하수슬러지연료탄 A	15.4	642.1
하수슬러지연료탄 B	10.0	218.9
Bio-SRF	7.4	218.86

밑도는 0.13~1.37%로 나타났으며 석탄만 사용한 플라이 애시와 비교하여 동등 수준이었다. 이러한 이유로는 현재 사용하고 있는 대체연료량이 6.33% 미만이고, 특히 유기성고형연료 및 하수슬러지연료탄 사용량이 2% 미만이기 때문인 것으로 판단된다. 수용성 인은 0.71~8.11 mg/kg으로 EN 기준값 100 mg/kg의 1/10의 값을 나타냈으며 석탄 단독 연소와 비교하여 동등한 값을 나타냈다. 수용성 인은 측정방법에 따라 값의 차이가 많이 나므로 시험방법에 주의가 필요하다. 현재 유통되는 정제회 7개에 대하여 실험한 결과를 Table 5에 나타냈다. 총인은 최대 0.82%, 수용성 인은 최대 3.07 mg/kg으로 EN 규제값의 1/10 이하를 나타냈다.

### 3.4 플라이 애시 중의 인이 수화반응에 미치는 영향

플라이 애시 25%를 혼합한 시멘트의 수화발열속도 곡선을 Fig. 2에 나타냈다. 시판 정제회인 P0.3(수용성 인 0.3 mg/kg)과 P7.0(수용성 인 7.0 mg/kg)은 유사한 수화발열속도 곡선을 나타내어 수용성 인 10 mg/kg 이하의 수화반응에 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 그러나 EN 규제값인 100 mg/kg인 P100 플라이 애시는 C<sub>3</sub>S의 수화발열 피크인 제 피크의 발현시간이 33시간 30분에 나타나 시판 정제회와 비교하여 2배 정도 지연되는 것으로 나타났다. P150(수용성 인 150 mg/kg)은 P100과 유사한 피크발현시간을 나타냈으나 최고 발열속도가 감소하는 경향을 보였다. EN 규제값보다 2.5배 정도 많은 P250은 수화반응속도가 5배 정도 지연되고 최고 수화발열속도는 정제회와 비교하여 50% 정도 감소하였다.

플라이 애시 중의 수용성 인 함량에 따른 응결시간을 Table 6에 나타냈다. 정제회인 P0.3은 초결이 202분, 종결 304분인데 비하여 EN 규제값인 P100은 초결 384분, 종결 739분으로 응결시간이 약 2배 정도 지연되었으며, P150은 P100과 유사한 값을 나타내었다. 수용성 인이

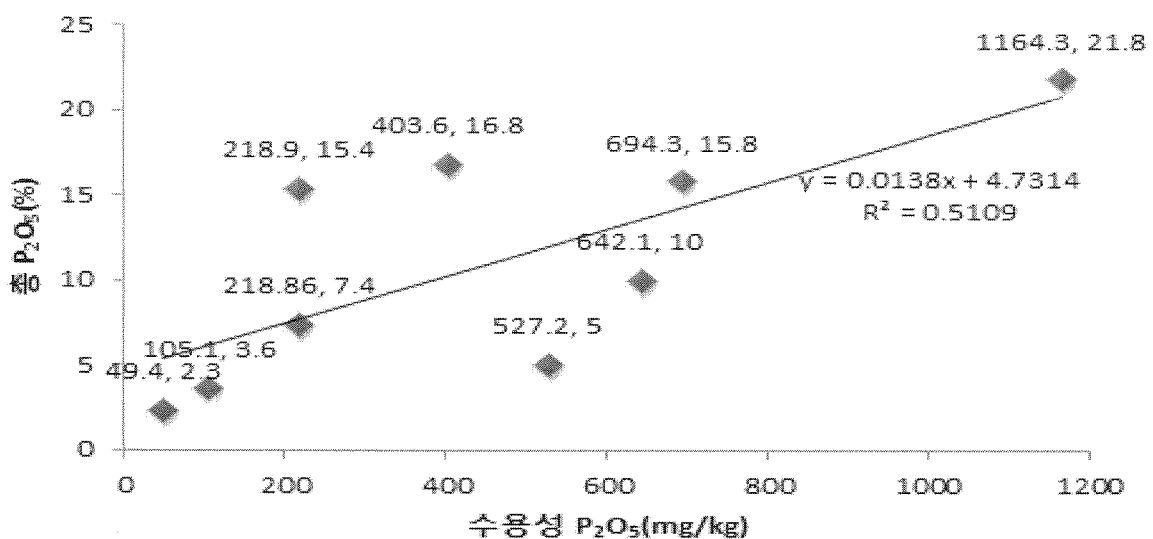


Fig. 1 대체연료 회분의 수용성 인 함유량

Table 5 현재 시판 정제 플라이 애시의 품질

정제 업체	규격	수용성 인 (mg/kg)	총 인 (%)	밀도 (g/cm <sup>3</sup> )	분말도 (cm <sup>2</sup> /g)	강열감량 (%)	플로값 비 (%)	활성도 지수 (28일, %)
	EN	100 이하	5 이하	2.0 이상	3000 이상	5.0 이하	-	75 이상
	KS 2종	-	-	1.95 이상	3000 이상	5.0 이하	95 이상	80 이상
A'		0.31	0.58	2.23	3,265	2.69	105	83
B'		2.88	0.56	2.29	4,244	2.98	107	83
C'		2.11	0.77	2.20	3,746	1.98	113	85
D'		1.45	0.45	2.18	4,004	3.12	106	83
E'		1.81	0.82	2.27	3,761	2.69	109	85
F'		0.56	0.31	2.35	4,483	4.86	106	82
G'		3.07	0.33	2.15	3,739	2.89	103	83

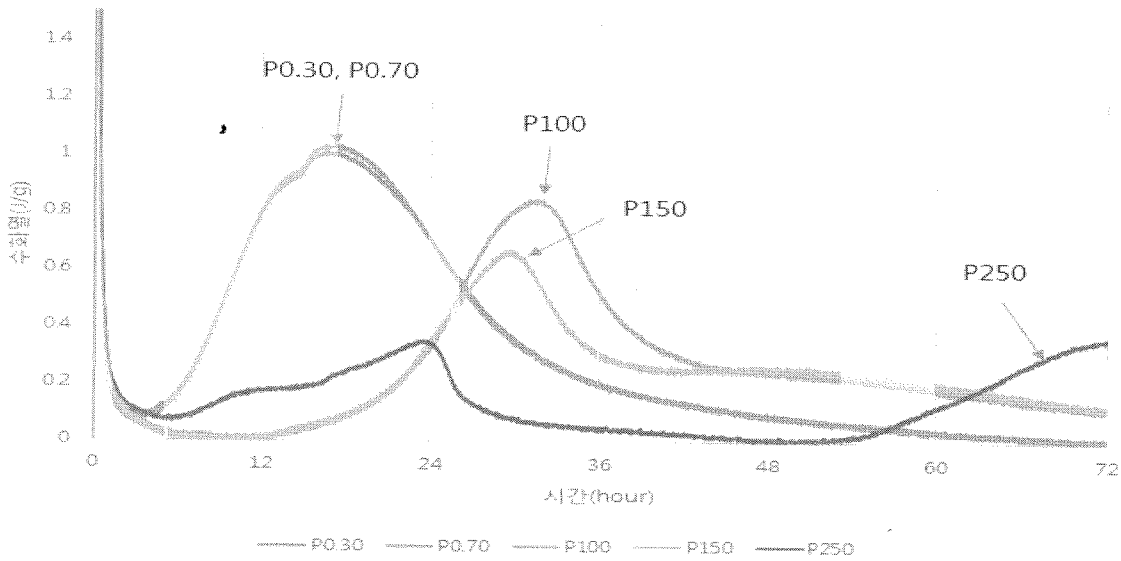


Fig. 2 플라이 애시 중의 수용성 인 함량에 따른 수화발열속도 변화

Table 6 플라이 애시 중의 수용성 인 함량에 따른 응결시간 변화

	초결시간(min)	종결시간(min)
P0.3	202	304
P100	384	739
P150	387	752
P250	421	800

250 mg/kg 함유한 플라이 애시를 25% 첨가한 P250은 정제회보다 초결이 219분, 종결 496분이 더 지연되고 수용성 인성분이 초기 수화반응에 미치는 영향이 크다는 것을 알 수 있었고, 수화발열속도 데이터와 일치하는 경향을 나타냈다.

플라이 애시 중의 수용성 인 함량에 따른 KS 모르타르의 압축강도 변화를 Fig. 3에 나타냈다. 플라이 애시 치환량은 보통 포틀랜드 시멘트 대비 25%로 하였다. 정제회인 P0.3과 P7.0은 재령 1일부터 28일까지 유사한 값을 나타냈다. 플라이 애시 중의 수용성인의 함유량 변화에 따른 재령 1일 압축강도를 보면, 플라이 애시 중의

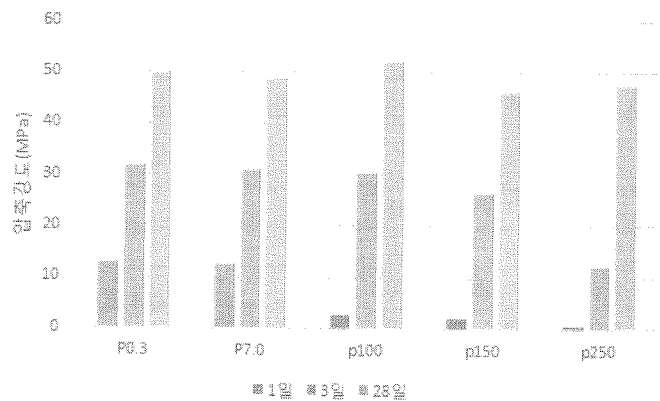


Fig. 3 수용성 인 함량 증가에 따른 압축강도 변화

수용성 인이 100 mg/kg(P100)은 정제회에 비하여 약 70%정도 강도가 저하하였으며 P250은 90% 저하하여 초기 강도 발현에 미치는 수용성 인의 영향이 매우 큰 것으로 나타났다. 재령 3일에서는 P100은 정제회 수준으로 회복하였으며 P150은 정제회 기준 15%, P250은 60% 정도 저하되어 재령 1일보다는 저하율이 적었다. 재령 28

일을 보면 수용인의 함유량에 관계없이 유사한 값을 나타내었다. 플라이 애시 중의 수용성 인은 초기 강도발현에 큰 영향을 미치나 재령이 경과할수록 강도는 회복되어 재령 28일에서는 동등 수준으로 회복되는 결과를 보였다.

### 3. 결과 및 고찰

현재 국내 미분탄 화력발전소에서는 바이오매스 계통인 우드펠렛, Bio-SRF와 폐기물연료인 유기성고형연료, 하수슬러지연료탄 등을 최대 6.21% 정도 사용하고 있어 플라이 애시 중의 성분 변화가 예상된다. 그 중에서도 시멘트의 수화반응에 영향을 미치는 플라이 애시 중의 인성분에 대한 영향을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 폐기물연료인 유기성고형연료와 하수슬러지연료탄의 회분은 총 인이 10.0~21.8%로 석탄 단독 연소와 비교하여 2배 정도 많았으며, 회분 중의 수용성 인은 218.9~1164.3 mg/kg로 함유되고 있어 EN 규제값보다 훨씬 높은 값을 나타내었다. 따라서 유기성고형연료와 하수슬러지연료탄을 다량 혼소한 플라이 애시에 대해서는 인에 대한 관리가 필요하다.

2) 발전5사 배출 플라이 애시의 경우, 총 인과 수용성 인 모두 EN 규제값보다 낮은 값을 나타내었으며, 시판 정제회 또한 총 인과 수용성 인 모두 EN 규제값보다 훨씬 낮은 값을 나타내었다. 이것은 현재 유기성고형연료와 하수슬러지연료탄의 혼소량이 3% 미만이기 때문인 것으로 판단되나, 추후 혼소량이 증가하게 되면 이에 대한 주의가 필요하다.

3) 플라이 애시 중의 인이 초기 수화반응에 미치는 영

향을 수화발열속도, 응결시간 및 모르타르 압축강도로 고찰한 결과, 수용성 인이 정제회 수준인 10 mg/kg이면 초기 수화반응의 지연효과가 없지만 EN 규제값 100 mg/kg을 넘으면 수화발열속도, 응결시간은 2배 이상 지연되고 재령 1일 압축강도는 70% 이상 저하되었다.

4) 플라이 애시 중의 인이 초기이후의 수화반응에 미치는 영향을 모르타르 압축강도로 평가하였다. 그 결과, 재령 28일 압축강도는 플라이 애시 중의 수용성 인의 함유량에 관계없이 동등한 값을 나타냈다. 즉 정제회 수준이 10 mg/kg 미만인 경우나 수용성 인이 EN 규제값을 넘는 250 mg/kg인 경우에도 동등한 압축강도를 나타내어 수용성 인 초기강도에는 영향을 미치나 재령 28일 이후 강도에는 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

### <참고문헌>

1. "Use of sewage sludge ash as mineral admixture in mortars" Article (PDF Available) in Construction Materials 159(4):153-162 (2006)
2. "Influence of Impurities of Phosphogypsum on hydration of Portland Cement and Its Clinker minerals" 5th Int. Symp. Chem, Cem, Part IV, Tokyo pp. 455-503, (1968)
3. "Effect of phosphate PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> ions on cement hydration" Article (PDF Available) in Cement, Wapno, Beton 6(6):401 (2012)
4. "Effect of the Adsorbing Behavior of Phosphate Retarders on Hydration of Cement Paste" Article (PDF Available) in Journal of Materials in Civil Engineering 29(9) (2017)
5. "인산부산석고의 미량성분이 시멘트 물성에 미치는 영향", 유창달, 김훈상, 김홍주, 황해정, 전준영, 류득현 시멘트 심포지엄, (2010)