

CFBC 보일러 석탄회의 경화에 대한 고로슬래그, 탈황석고의 영향

Effect of Blast Furnace Slag and Desulfurized Gypsum on Hardening of CFBC Boiler Coal Ash

이웅걸¹ · 김진호² · 김경남³ · 송명신^{4*}Woong-Geol Lee¹ · Jin-Ho Kim² · Kyung-Nam Kim³ · Myong-Shin Song^{4*}

(Received September 27, 2021 / Revised November 26, 2021 / Accepted December 3, 2021)

The effects of blast furnace slag(BFS) and desulfurized gypsum(FDG) on the compressive strength of CFBA, and self-hydration of CFBA were studied. CFBA has self-hydrating and hardening properties, and it can be seen that the compressive strength of CFBA can be improved by using appropriate amounts of BFS and FDG. In addition, the self-hardening properties of CFBA are similar to the hydration reaction of $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF), a cement clinker mineral, and when free-CaO, CaSO_4 and CaCO_3 coexist, Compressive strength of CFBA is expressed by the formation of calcium carbo compounds and hydrates of ettringite, calcium silicate, and calcium aluminate.

키워드 : 유동층상 보일러 석탄회, 자기 경화, 칼슘 카르보-알루미늄네이트, 칼슘 카르보 -페라이트, 에트링자이트

Keywords : Circulating fluidized bed boiler ash, Self-hardening, Calcium carbo-aluminate, Calcium carbo-ferrite, Ettringite

1. 서론

전 세계의 화력 발전으로부터 전기생산은 약 40%를 차지하고 있으며 석유 자원 다음으로 다량의 연료를 소비하는 산업이다. 최근 화력 발전소의 연소 방식은 미분탄 연소 방식(Pulverized Coal Combustion; PC)에서 순환 유동층상 보일러 방식(Circulating Fluidized Bed Combustion; CFBC)으로 전환되는 추세이며, 이에 따라 부산물로 발생하는 순환 유동층상 보일러 애시(Circulating Fluidized Bed Boiler Ash; CFBA)의 처리 방안이 필요한 실정이다. CFBA는 낮은 연소 온도로 인하여 미분탄 보일러 애시(Pulverizes boiler fly ash; PFA)와는 다르게 부정형의 형태를 가지고 있다. 한편, CFBC에서 발생하는 석탄회는 탈황공정에서 투입되는 석회석에 의해 free-CaO와 탈황 석고가 존재함으로써 그 자체가 경화되는 특성이 있다고 알려져 있다. CFBA 중의 fly ash

나 bottom ash는 PFA와는 달리 다량의 free-CaO가 존재하는 것이 특징이다. PFA는 SiO_2 와 Al_2O_3 함량이 높아 OPC에서 용출되는 Ca ion과 반응하는 포졸란 반응(Pozzolan reaction)에 의해 경화된다. 그러나 CFBA는 PFA에 비하여 상대적으로 SiO_2 와 Al_2O_3 함량이 낮으며, free-CaO 함량이 높아 포졸란 반응보다는 free-CaO에 의한 수화 반응이 급격히 진행되기 때문에 PFA와는 달리 OPC 치환 재료 또는 대체 재료로의 활용이 제한적이다. 기존 연구에 따르면 CFBC에서 발생하는 CFBA는 PFA와 다르게 자기 수경성(Self-hydration)의 특성을 갖는다는 연구 결과가 있다. CFBA는 탈황 공정(Desulfurization process)에서 생성된 free-CaO가 다량 포함되어 있으며, 수화 반응을 통해 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 생성되고, Ca ion은 silicate(SiO_2)와 aluminate(Al_2O_3)의 반응하여 calcium silicate hydrates(C-S-H)와 calcium aluminate hydrates(C-A-H) 수화 생성물을 형성한다. CFBC의 주요 화학 성분은

* Corresponding author E-mail: msong0422@kangwon.ac.kr

¹강원대학교 삼척캠퍼스 재료융합공정연구소 연구원 (Research Center of Advanced Convergence Process on Materials, Kangwon University, Kangwondo, 25913, Korea)

²강원대학교 공동실험실습관 연구원 (Center of Research Facilities KNU, Kangwon University, Kangwondo, 25913, Korea)

³강원대학교 신소재공학과 교수 (Department of Advanced Materials Engineering, Kangwon University, Kangwondo, 25913, Korea)

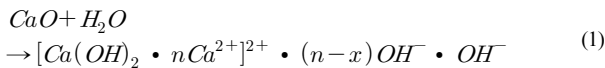
⁴강원대학교 삼척캠퍼스 재료융합공정연구소 연구교수 (Research Center of Advanced Convergence Process on Materials, Kangwon University, Kangwondo, 25913, Korea)

Copyright © 2021 by Korean Recycled Construction Resources Institute

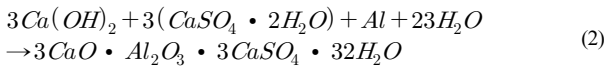
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited

CaO, Anhydrite(CaSO₄), Portlandite(Ca(OH)₂), Calcite(CaCO₃), Quartz(SiO₂) 등으로 구성되어 있다. 저온(800~900°C)에서 얻어진 CaO는 큰 반응성에 의해 Ca(OH)₂ 로 수화되고, 이후 ettringite 가 생성되면서 CFBA에 함유되어 있는 Ca(OH)₂, CaSO₄ 그리고 Al₂O₃의 반응은 점차 증가한다. CFBA의 수화 반응은 다음과 같은 단계로 진행된다.

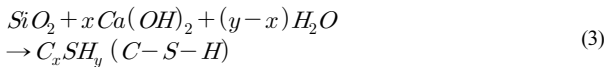
Step 1. Ca(OH)₂ micelles structure formation by rapid hydration reaction



Step 2. Ettringite formation



Step 3. C-S-H formation



한편, 고로 슬래그(Blast Furnace Slag; BFS)는 잠재 수경성 재료로 물과 혼합하면 Al³⁺, Si²⁺ ion이 용출되며 이 이온들은 입자 표면에 ASH₆의 피막이 형성되면서 이온의 연속적인 용출의 방해로 경화가 지연 또는 정지되는 특성을 가진다. 이 ASH₆ 피막은 Ca²⁺ 또는 Na⁺ ion과 같은 알칼리 이온의 존재 하에 입자 표면에 생성된 ASH₆의 피막의 파괴가 일어나면서 갇혀 있던 Al³⁺, Si²⁺ ion의 용출로 경화가 진행된다. 이러한 BFS의 수화 촉진을 위한 다수의 연구가 이루어지고 있고, 탈황 석고 (Flue Gas Desulfurization Gypsum; FDG) 또는 CFBA를 적용한 연구도 이루어지고 있다. 본 연구에서는 결합재로서 CFBA의 자기 수경성(Self-hydration)반응 및 BFS와 FDG의 영향을 검토하였다.

2. 실험

2.1 실험재료

본 연구에 사용한 재료는 한국 남부 발전(주) 삼척 발전본부의 순환 유동층상 보일러 애시와 탈황 석고 그리고 고로 슬래그를 사용하였다. 각 재료의 물리적 특성과 X선 형광 분석(X-ray Fluorescence; XRF) 분석으로 화학적 특성을 Table 1에 나타냈다.

또한, X선 회절 분석(X-ray diffraction; XRD)을 통하여 주요 결정상을 Fig. 1에 나타냈다.

Table 1. Chemical composition and physical property of raw materials

	Component (%)	Materials			
		PFA	BFS	CFBA	FDG
Chemical	CaO	16.3	38.0	22.30	89.50
	SiO ₂	51.7	35.2	27.40	2.61
	Al ₂ O ₃	19.3	15.7	12.90	0.74
	Fe ₂ O ₃	6.09	0.3	25.30	0.61
	MgO	2.11	4.2	8.80	1.15
	K ₂ O	1.53	0.3	0.90	0.16
	SO ₃	0.19	5.1	0.77	4.10
	Free-CaO	0.39	.	4.14	21.5
	Loss on ignition	1.56	0.8	0.88	1.09
Physical	Blaine (cm ² /g)	6,108	4,113	7,220	3,569
	specific gravity	2.37	2.91	2.67	2.69

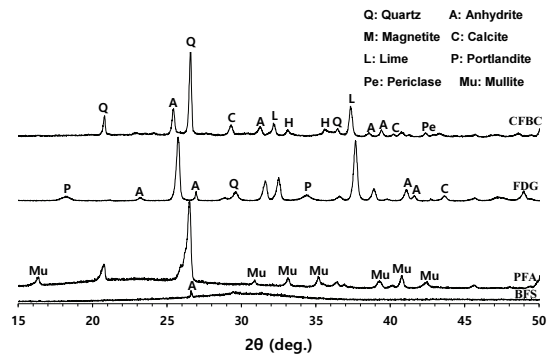


Fig. 1. XRD patterns of raw materials

순환 유동층상 보일러 연소에서 발생하는 부산물인 CFBA는 Blaine 7,220cm²/g, 비중 3.05, 강열 감량이 3.53wt.%의 물리적 특성을 나타내며, 주요 결정상으로 Quartz(SiO₂)와 Lime(CaO) 그리고 Anhydrite(CaSO₄)가 관찰되었다. 그 외 결정상으로 Periclase (MgO)와 Calcite(CaCO₃)을 확인하였다. 특히, PFA의 주요 결정상은 Mullite와 Quartz(SiO₂)인 것에 반해 CFBA의 가장 큰 특징은 Magnetite(Fe₃O₄)의 피크가 다량 관찰되었다. 이러한 특징은 석탄의 종류(설계탄 및 범위탄)에 따른 철분의 함량 차이에 기인한다. 본 실험에 사용된 CFBA는 실험의 균일성을 확보하기 위하여 모두 동일한 석탄 사용에 의해 발생된 CFBA를 사용하였다.

BFS는 제철 산업에서 발생하는 부산물로, KS F 2563의 ‘콘크리트용 고로 슬래그 미분말’에 따라 1, 2, 3종으로 분류되어 있다. BFS는 비중 2.80, 비표면적 4,260cm²/g, 석고가 3wt.% 첨가되어 있는 영진 글로벌(주)에서 시판하는 3종 제품을 사용하였다.

FDG는 공업용 제품으로 분류되며 petro cokes 연료를 100% 사용한 현대 오일뱅크(주)의 순환 유동층 보일러로부터 배출되는 산업 부산물로 약 20% 이상의 free-CaO를 다량 함유하고 있다. 탈황 공정 반응으로 발생하는 CaSO₄가 주성분이다.

2.2 실험방법

2.2.1 실험적 배합

배합 설계 조건에 따른 압축강도 발현의 특성 확인하기 위하여 Table 2와 Table 3에 각각 제시하였다. Table 1은 CFBA와 BFS의 수화를 W/C=0.8, 1.0에 대하여 압축강도 발현을 확인하였다.

Table 2. Mix design according to water ratio(experiment 1)

Type	W/B		CFBA (wt.%)	BFS (wt.%)	Total
	EXP.1	EXP.2			
P	0.8	1.0	100	0	100
CB2			98	2	
CB5			95	5	
CB10			90	10	

Table 3은 W/C=0.65을 고정하여 CFBA의 압축강도 발현에 대한 BFS와 FDG의 영향에 대해 검토하였다.

Table 3. Mix design according to BFS and FDG replacement rate at W/C=0.65

Type	W/B	CFBA (wt.%)	BFS (wt.%)	FDG (wt.%)	Total
CFBA10	0.65	90	10	0	100
CFBA20		80	20	0	
CFBA30		70	30	0	
CFBA40		60	40	0	
CFBA50		50	50	0	
S10CF0		90	10	0	
S10CF3		87	10	3	
S10CF5		85	10	5	
S10CF10		80	10	10	
S20CF3		77	20	3	
S20CF5		75	20	5	
S0CF10		90	0	10	

2.2.2 물리적 특성 분석

각 배합에 따라서 강도 발현을 확인하기 위하여 압축강도 측정을 측정하였으며, 시편은 KS L ISO 679의 ‘시멘트 모르타르의 압축강도 시험방법’에 의해 치수 40×40×160mm의 각주형 공시체를 제작하였다. 제작한 공시체는 24시간 습윤 양생을 하여 24시간 후 공시체는 탈형 하였다. 압축 강도 시험을 실시 할 때까지 온도 20±3°C의 항온 수조에서 수중 양생을 진행하였으며, 재령에 따라서 힘 강도를 먼저 측정한 후 깨어진 시편으로 압축강도 시험을 하였다. 강도의 측정은 모르타르용 압축강도 시험기를 이용하였으며 각 강도 측정의 하중 속도는 힘의 경우 1.131kN/s, 압축의 경우 1.71kN/s의 조건으로 측정하였다.

2.2.3 수화열 측정

초기 수화의 특성을 확인하기 위하여 미소 수화열 측정을 하였으며, 일본의 Tokyo-Rico Co., Ltd.의 Six point multi-purpose conduction calorimeter를 사용하였다. 혼합 분체를 각각의 측정 용기에 20g씩 준비하여 W/B= 0.5로 수화시켜 항온조(23°C)에 유지하였다. 미소 수화열의 측정은 물을 투입하고 1분 동안 초당 1회 측정을 하였고, 이후 5분간 교반 후 24시간 동안 1회/10초 간격으로, 이후 72시간까지 분당 1회 측정을 하였다.

2.2.4 수화물 분석

강도 발현을 위해 구성하고 있는 결정상을 파악하기 위하여 생성 수화물 분석을 하였다. 측정용 시편은 paste를 기준으로 W/C=0.5로 혼합하여 제작하였으며, 기건양생(20±1°C, 60±5% RH)을 하였다. 각각의 재령에 따라 샘플링한 시편은 아세톤에 침지하여 진공상태에서 1시간 동안 치환 후 제거하는 방법으로 2회 반복 실행하였다. 수화 정지된 샘플은 40°C, 24시간 동안 건조기에서 건조하였으며, 건조 시편은 ball mill로 분쇄하여 200μm체를 통과한 시료를 분석하였다. 재령에 따라 수화 생성물의 특성을 확인하기 위하여 일본의 Rigaku사의 D/Max-2500V를 이용하여 2θ 값 5~80°범위에서 스캔 속도 4°/min로 하여 XRD(X-ray diffraction)을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 CFBA의 수화 반응 및 BFS의 영향

3.1.1 물리적 특성

Table 2의 배합에 따라 CFBA 수화와 BFS의 치환 적용(2, 5,

10wt.%)에 따른 압축강도 발현 특성을 확인하고, 결과는 Fig. 2에 제시하였다. 배합수의 증가에 따라 압축강도는 저하되며, BFS 치환율이 증가할수록 압축강도는 증가하는 경향을 나타냈다.

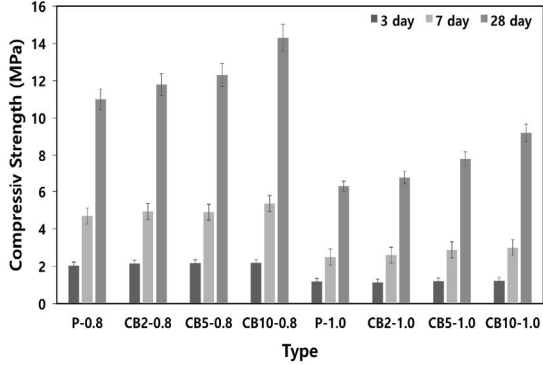


Fig. 2. Compressive strength in water ratio change

CFBA 자체 수화의 압축 강도는 재령 28일에서 W/C에 따라 각각 11MPa(W/C=0.8), 6MPa(W/C=1.0)의 강도 발현을 하였다. 이는 기존의 연구 결과와 같이 다량의 free-CaO와 SO₃로 인해 ettringite와 calcium silicate 화합물의 생성에 의한 것으로 판단 된다.

CFBA의 재령 (3, 7, 28, 56, 91, 365d)에 따른 수화 생성물에 대하여 XRD 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 기존의 연구에서 해석한 바와 같이 ettringite와 calcium silicate 수화물의 생성이 명확하게 확인되며, 특히 calcium carbo aluminate 화합물이 생성 되었음을 확인할 수 있다.

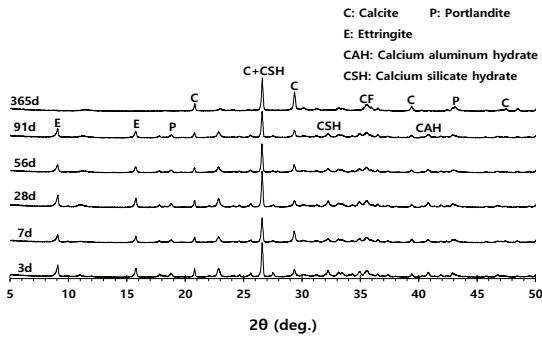
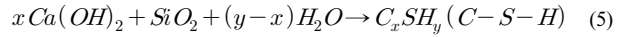
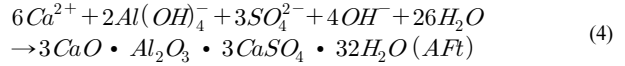


Fig. 3. XRD analysis of hydrates of CFBA

CFBA의 압축강도에 미치는 BFS의 영향을 검토한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 일반적으로 BFS는 잠재 수경성 재료로 초기 수화 촉진 및 압축 강도 증진을 위해서 알칼리 자극제 또는 석고와 같은

자극제가 필요하며, pH가 높은 조건에서 Al³⁺, Si²⁺ ion이 활발하게 용출된다. 식 4, 5와 같이 BFS에서 용출된 Al³⁺, Si²⁺ ion과 CFBA의 Ca(OH)₂, Ca²⁺ 그리고 SO₄²⁻와 반응하여 Af와 C-S-H를 생성한다.



따라서 알칼리 활성화제가 존재하는 경우, OPC에 대한 BFS 치환율이 증가할수록 BFS의 높은 치환율로 인해 재령이 경과함에 따라 압축 강도는 증가하는 것이 일반적인 특징이다. Fig. 2에서 보면, BFS를 사용하지 않은 P-0.8, P-1.0 배합에서 일정한 압축강도가 발현되었음을 확인 할 수 있다. Fig. 3의 XRD 분석 결과를 보면, 재령 3일부터 수화 생성물은 ettringite, CSH, CAH, calcium carbo 화합물 등이 생성되었음을 확인할 수 있다. 이것으로 보아, CFBA는 다른 첨가제나 혼합재가 없어도 CFBA 성분에 의해 생성되는 수화물에 의해 압축강도가 발현됨을 확인할 수 있다. 한편, CFBA에 BFS를 치환 혼합한 경우, CFBA만 단독으로 수화한 것보다 BFS를 치환 사용한 결합재의 압축강도가 우수한 것을 확인할 수 있으며, BFS 치환량이 증가할수록 압축강도가 향상되었다. 그러나, 재령 3일과 7일에서 BFS의 양이 증가해도 압축 강도의 차이는 크지 않으며, 이러한 경향은 W/B의 변화에서도 동일한 결과가 나타났다. 재령 28일에서 압축 강도는 BFS 함량과 비례하여 증가하는 경향을 나타내며, W/B가 변화하여도 동일한 경향을 확인할 수 있다. 재령 7일까지 BFS가 함유된 CFBA 경화체에서 BFS의 함량에 따른 압축 강도의 차이가 크지 않은 이유는, CFBA에서 용출되는 Ca²⁺ ion의 양이 적기 때문에 용출된 알칼리 이온인 Ca²⁺

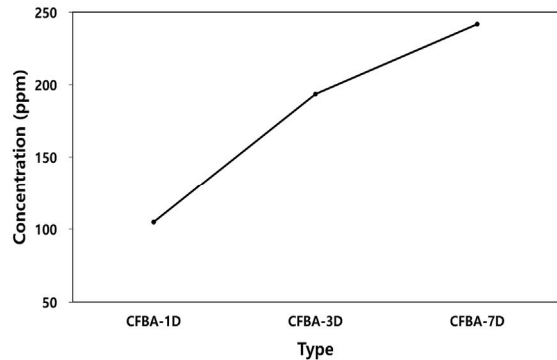


Fig. 4. Amount of Ca²⁺ ion elution

ion이 BFS의 수화에 기여하는 것이 적기 때문인 것으로 판단된다. Fig. 4에 각 이온의 재령별 누적 용출량을 나타내었다. CFBA에서 재령이 경과할수록 Ca^{2+} ion의 용출량이 증가함을 알 수 있다.

따라서, BFS가 함유된 CFBA 경화체의 압축 강도는 재령 7일까지 CFBA의 경화에 의한 압축 강도 발현 특성이 지배적이며, 재령 7일 이후에는 CFBA에서 용출되는 Ca^{2+} 이온에 의해 BFS가 경화 하면서 압축강도 발현에 기여하는 것으로 판단된다.

Fig. 5에 BFS를 다량 치환한 CFBA 경화체의 압축 강도 특성을 나타냈다. Fig. 3의 결과에서 BFS를 소량 치환한 CFBA 경화체의 압축 강도는 재령 7일 이후부터 BFS 함량 10%까지 증가하는 경향을 나타내지만, Fig. 4에서 BFS 함량이 20% 이상부터 CFBA 경화체의 압축 강도는 저하하는 경향을 나타냈다. 또한, 압축 강도 차이는 재령 3, 7일보다 재령 28일에서 크게 나타났다. 이는 재령이 경과 할수록 CFBA에서 용출되는 Ca^{2+} 이온과 같은 알칼리 이온의 양이 많아지기 때문에 BFS의 활성화가 크게 진행되기 때문인 것으로 판단된다. 한편, BFS를 50% 함유한 CFBA 경화체는 재령 3, 7일에서 압축 강도 변화가 확인되지 않으며, 이는 수화 초기에 BFS의 미활성화(non-activation)에 기인하는 것으로 판단된다. CFBA 경화체에서 BFS 함량이 증가함에 따른 압축강도 저하는 많은 양의 BFS를 활성화시키기 위한 CFBA에서 용출되는 Ca^{2+} 이온과 같은 알칼리 이온의 부족으로 활성화되지 않는 미반응 BFS의 다량 존재에 의한 것으로 판단된다. 즉, BFS의 수화 및 경화는 alkali-activation에 의해 활성화하게 되는데, Table 3의 CFBA와 BFS 혼합 type 및 CFBA에 대한 BFS 치환량에 따른 압축강도 결과인 Fig. 4의 결과에서, BFS의 치환량이 증가할수록 상대적으로 CFBA의 량이 적어지며, 따라서 CFBA에 함유되어 있는 알칼리 이온인 Ca^{+2} 이온의 용출량은 적어지게 된다. CFBA에서의 Ca^{+2} 이온의 용출량이 적어짐에 따라 알칼리 활성화에 의한 BFS의 수화는 약해지며, 압축강도가 저하된다. 따라서 CFBA의 경화 특성에서 BFS의 치환량이 일정량 이상으로 증가하는 경우에는 오히려

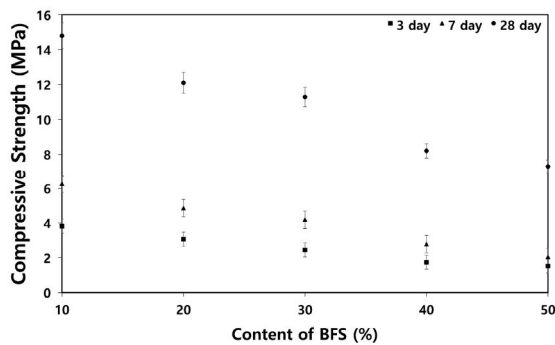


Fig. 5. Compressive strength at change in slag content

압축강도가 저하될 수 있음을 확인하였다.

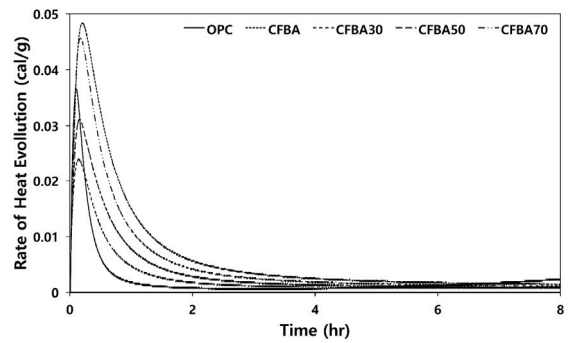
3.1.2 미소 수화열

Fig. 6(a)와 (b)는 BFS를 0, 30, 50% 치환한 결합재의 1시간과 72시간의 수화열 그래프를 나타냈으며, Table 4에 1시간과 72시간의 누적 수화 발열량을 나타냈다.

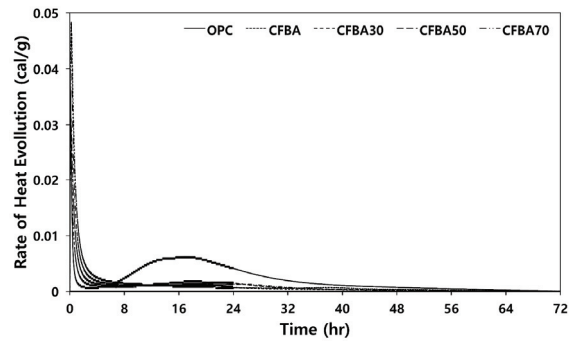
Table 4. Cumulative hydration heat of CFBA with BFS

	CFBA(J/g)	CFBA30(J/g)	CFBA50(J/g)
1hr	10.83	9.27	6.38
72hr	30.98	27.24	23.72

BFS를 함유한 CFBA는 수화 1시간 이내에 급격한 발열이 나타나며 이후 72시간까지 모든 배합에서 발열은 확인되지 않는다. 1시간 이내의 수화 발열 속도는 CFBA가 가장 높게 나타나며, BFS 함유량의 증가함에 따라 수화 발열 속도는 낮아지는 경향을 나타낸다. 또한, 1시간에서 누적 수화 발열량은 BFS의 함량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내며, 72시간에서도 동일한 경향을 확인할 수 있다. 따라서, 초기 재령에 CFBA와 BFS 경화체의 수화



(a) ~ 1hr



(b) ~ 72hr

Fig. 6. Isothermal conduction calorimeter of CFBA with BFS

반응은 CFBA의 수화 반응이 지배적인 것으로 해석할 수 있으며, 이는 CFBA에 함유된 free-CaO의 수화에 의한 것으로 판단된다. 이와 같은 결과는 BFS를 함유한 CFBA의 압축강도 발현 특성과 밀접한 관계가 있는 것으로 판단된다.

3.2 CFBA 수화에 대한 BFS 및 FGD의 영향

3.2.1 물리적 특성

FDG와 BFS가 함유된 CFBA의 압축강도 결과를 Fig. 7에 나타냈다. 동일한 BFS함량과 FDG의 변화에 따른 압축 강도를 비교하면, 재령 3, 7, 28일에서 모두 압축강도가 저하되는 결과가 확인되었다. 이는 FDG를 함유하지 않은 BFS의 배합은 초기 수화가 CFBA에 의해 촉진될 수 있으나 CFBA가 지배적으로 수화를 진행함으로 인하여 비교적 낮은 압축강도를 나타내는 것으로 판단된다. 재령 7, 28일에서 BFS를 10% 함유한 S10CF3, S10CF5는 FDG의 함량이 증가함에 따라 압축강도가 증가하는 경향을 나타내지만, FDG가 10% 첨가된 S10CF10에서 압축강도는 저하되는 것이 확인되었다. 또한, 재령 3일에서 FDG의 함량이 증가함에 따라 압축강도는 감소하는 경향이 나타났다. BFS가 20% 함유된 S20CF3, S20CF5의 압축강도는 FDG의 함량이 증가함에 따라 모든 재령에서 감소하는 경향을 나타냈다. BFS가 함유되지 않은 S0CF10은 재령 3, 7일 S10CF3와 유사한 압축강도를 나타내지만, 재령 28일에서는 저하되는 것이 확인된다. 또한, FDG 5% 함유된 S20CF5는 S10CF5와 비교하여 강도가 저하되는 것이 확인되었다. BFS가 함유된 CFBA 경화체에 FDG를 자극제로 사용하는 경우 5% 이상에서는 초기 압축 강도가 저하되는 경향이 확인되고, 10% 이상 사용하는 경우 재령 28일 강도도 저하하는 경향을 나타낸다. 이는 free-CaO 함량이 높은 FDG의 경우, 사용량이 증가할수록 free-CaO의 slake 반응에 의한 초기 수화 발열 및 팽창에 의해 오히려 압축강도 발현을 저하 시키게 되는 것으로 판단된다.

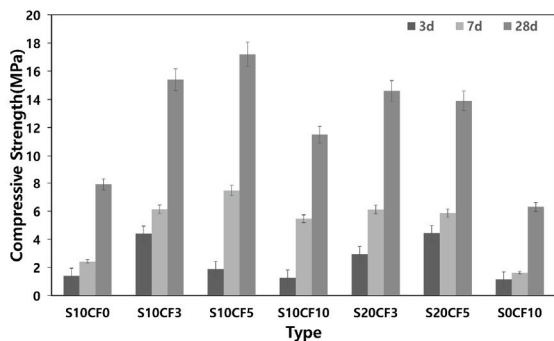


Fig. 7. Compressive strengths of CFBA, BFS and FDG binder

3.2.2 수화 특성

3.2.1의 물리적 특성에서 재령 3, 7, 28일 모두 우수한 강도를 나타낸 S10CF3 배합의 강도 발현 메커니즘을 해석하기 위해 재령 3, 28일의 XRD 분석 결과를 Fig. 8에 나타냈다. 재령 3일에서 Quartz, Portlandite, Calcite, Anhydrite의 피크가 주로 관찰되며, 재령 28일에서는 Quartz, Portlandite, Anhydrite뿐만 아니라, Ettringite 및 Calcite 피크가 강하게 나타난다. Ettringite 피크는 FDG 및 BFS에 함유된 석고에 의해 생성된 것으로 재령 3일의 Anhydrite 피크는 재령 28일에서 크게 감소하는 경향을 보인다. 그러나 Ettringite의 피크는 Fig. 3의 CFBA의 수화물과 비교하여 intensity가 매우 강하게 나타나는 것을 확인할 수 있는데, 이는 CFBA와 혼합된 FDG에 의한 것이라 판단된다. 즉, FDG가 첨가됨으로 인하여 CaSO₄ 함량이 증가하고, 이로 인해 Ettringite 생성이 더욱 활발하게 나타난 것이라 할 수 있다. 또한, Calcite 피크는 재령 3, 28일에서 모두 확인되며, 특히 재령 28일에서 intensity가 강하게 나타나는 것을 확인할 수 있다.

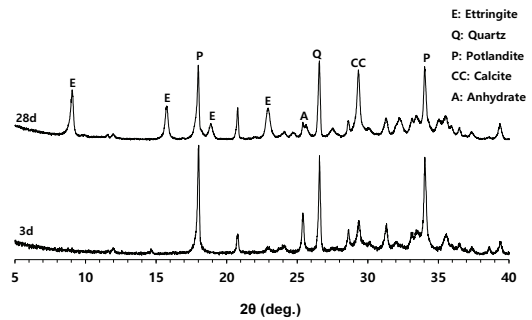


Fig. 8. XRD pattern of CFBA, BFS and FDG binder

순수한 Calcium Alumino-Ferrite를 합성하여 탄산칼슘, 생석회 및 석고를 첨가할 경우, 일정한 압축강도가 발현됨이 보고된 바 있다. 이는 시멘트 클링커 광물 중의 4CaO · Al₂O₃ · Fe₂O₃ (C₄AF)의 수화 반응과 유사한 것으로 보이며, 4CaO · Al₂O₃ · Fe₂O₃ (C₄AF)는 calcium aluminate hydrate와 free-CaO, CaCO₃의 존재 하에서 carbo-ferrite 수화물(3CaO · Fe₂O₃ · 3CaCO₃ · 12H₂O)의 생성을 유도하며, CaSO₄만 존재할 경우, 4CaO · Al₂O₃ · Fe₂O₃(C₄AF) 중의 CaO · Al₂O₃와 CaSO₄가 반응하여 Ettringite가 생성된다. M. M. Radwan의 연구 결과에 따르면 “free-CaO와 CaCO₃가 공존함에 따라 4CaO · Al₂O₃ · Fe₂O₃(C₄AF)는 hexagonal crystal의 carbo-ferrite 또는 carbo-aluminate 결정을 생성하기 때문에 4CaO · Al₂O₃ · Fe₂O₃(C₄AF) 수화 생성물은 압축강도가 발현한다”는 내용으로 해석할 수 있다.

Fig. 9에 CFBA, BFS 및 FDG 혼합 결합재의 수화물에 대한 SEM-EDAX 분석 결과를 나타내었다. 분석 결과, 수화물에는 Ca^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} , Fe^{3+} 이온이 각각 존재하고 있음을 알 수 있으며, 이러한 이온의 존재로 생성되는 수화물은 calcium silicate hydrate, calcium aluminate hydrate, ettringite의 생성은 물론, Ca^{2+} , Fe^{3+} 이온에 의한 calcium carbo-ferrite ($3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) 또는 calcium carbo-aluminate($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)와 같은 수화물이 생성되었다고 할 수 있다. 따라서, 본 연구에서 CFBA는 일정한 free-CaO 함량에 의한 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 생성, 석고에 의한 Ettringite 생성 및 다량의 Fe_2O_3 및 CaCO_3 에 의한 calcium carbo-ferrite ($3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) 또는 calcium carbo-aluminate ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)와 같은 수화물의 생성으로 압축강도가 발현되며, 스스로 경화되는 특성이 발현된다고 판단된다.

Element	App. Conc.	Intensity Corn.	Weight (%)	Weight (%) Sigma	Atomic (%)
C K	1.03	0.4364	5.24	1.66	9.89
O K	10.76	0.6140	38.84	0.86	55.10
Na K	0.17	0.8401	0.46	0.15	0.45
Mg K	1.23	0.7744	3.52	0.16	3.28
Al K	1.93	0.8403	5.11	0.18	4.30
Si K	1.98	0.8809	4.99	0.18	4.03
S k	2.74	0.9437	6.45	0.20	4.56
K K	0.38	1.0953	0.76	0.12	0.44
Ca K	10.95	1.0090	24.09	0.52	13.64
Fe K	3.90	0.8207	10.55	0.41	4.29
Total			100.00		

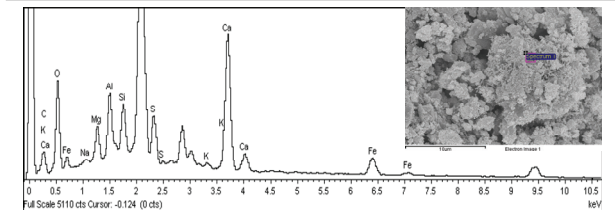


Fig. 9. SEM-EDAX result of CFBA, BFS and FDG binder

4. 결론

CFBA의 수화와 압축강도 발현 특성에 대한 고로슬래그와 탈황 석고의 영향에 대하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. CFBA는 수화를 통하여 재령 28일에서 $W/C=0.8$ 과 1.0에서 각각 11MPa, 6MPa의 압축강도 발현을 하며, 스스로 경화하는 특성을 보였다.
2. 다량의 Fe_2O_3 를 함유한 CFBA 수화 반응에 따른 압축강도 발현은 $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF) 수화 반응과 유사하며, CFBA에 free-CaO와 CaCO_3 가 공존할 경우, hexagonal crystal의 carbo-ferrite 또는 carbo-aluminate 결정물 생성하여 압축강도 발현에 기여한다.
3. CFBA에 대한 BFS의 치환율 (2, 5, 10wt.%)이 높을수록 압축강도는 증가하는 경향을 보이는데 이는 BFS의 용출된 이온 (Al^{3+} , Si^{4+})과 CFBA의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Ca^{2+} 그리고 SO_4^{2-} 의 반응으로 인하여 Ettringite, C-S-H 및 C-A-H를 생성하기 때문이다.
4. CFBA에 BFS와 탈황석고의 사용은, CFBA의 압축강도 향상에 기여하나, 과량의 탈황석고 사용은 과량의 free-CaO의 수화에 의한 높은 수화열 및 팽창에 의해 오히려 CFBA의 압축강도 발현을 저해하게 된다.

따라서, CFBA는 자기 수화 및 경화 특성이 있으며, CFBA의 압축강도 향상을 위하여 적정량의 BFS 및 탈황석고를 사용함으로써 CFBA의 압축강도가 향상될 수 있음을 알 수 있다. 또한 CFBA의 자기 경화특성은, 시멘트 클링커 광물인 $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF) 수화 반응과 유사하며, free-CaO, CaSO_4 와 CaCO_3 가 공존할 경우, hexagonal crystal의 carbo-ferrite 또는 carbo-aluminate 결정의 생성에 의한 calcium carbo 화합물과 ettringite, calcium silicate, calcium aluminate 수화물의 생성에 의해 압축강도가 발현된다.

Conflicts of interest

None.

감사의 글

본 연구는 국토교통부/국토교통과학기술진흥원의 지원으로 수행되었음(과제 번호 21CTAP-C163942-01).

References

- Dung, N.T., Chang, T.P., Chen, C.Y. (2015). Hydration process and compressive strength of sag-CFBC fly ash materials without

- Portland cement, *Journal of Materials in Civil Engineering*, **27(7)**, 1–9.
- El-Alfi, S., ABD-Aleem, S., El-Didamony, H. (2001) Hydration of C_4AF in the presence of artificial $CaSO_4$ and lime, *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences*, **8**, 292–296.
- Kang, Y.H., Jung, S.H. (2017). Material properties of circulating fluidized bed combustion fly ash and utilization of non-sintered cement field, *Magazine of RCR*, **12(2)**, 26–32 [in Korean].
- Korea South East Power Co., (2011). “Technology for Constructing and Operating Eco-Friendly Circulating Fluidized Bed Boilers”, KEPIC-Week
- Lee, H.S., Kim, J.H., Lee, J.Y., Chung, C.W. (2017). Use of flue gas desulfurization gypsum as an activator for a ground granulated blast furnace slag, *Journal of the Korea Institute of Building Construction*, **17(4)**, 313–320 [in Korean].
- Li, C., Sun, H., Li, L. (2010). A review: The comparison between alkali-activated slag(Si+ Ca) and metakaolin (Si+ Al) cements, *Cement and Concrete Research*, **40(9)**, 1341–1349.
- Lim, Y.J. (2002). Characteristics and Application Control Accelerator for Non-Sintered Cement Based on Blast Furnace Slag, Ph.D Thesis, Kunsan National University [in Korean].
- Moon, H.Y., Shin, D.G. (2005). Effect of alkali activators on early compressive strength of blast-furnace slag mortar, *Journal of the Korea Institute for Structural Maintenance and Inspection*, **9(3)**, 120–128 [in Korean].
- Park, J.T., Jung, G.S., Kang, C.H., Oh, H.S. (2020). The feasibility study for utilization of blended cement as a activator of bottom ash from circulating fluidized bed combustor boiler, *Journal of the Korean Recycled Construction Resources Institute*, **8(3)**, 255–258 [in Korean].
- Radwan, M.M., El, H. S. (2011). Hydration characteristics of tetracalcium alumino-ferrite phase in the presence calcium carbonate, *Ceramics-Silikaty*, **55(4)**, 337–342.
- Rogers, D.E., Aldridge, L.P. (1977). Hydrates of calcium ferrites and calcium aluminoferrites, *Cement and Concrete Research*, **7(4)**, 399–409.
- Sheng, G., Li, Q., Zhai, J., Li, F. (2007). Self-cementitious properties of fly ashes from CFBC boilers co-firing coal and high-sulphur petroleum coke, *Cement and Concrete Research*, **37(6)**, 871–876.
- Shi, C., Day, R.L. (1995). A calorimetric study of early hydration of alkali-slag cements, *Cement and Concrete Research*, **25(6)**, 1333–1346.
- Zhang, G., Ren, Q., He, J., Jiang, S., Cheng, X., Yu, Y. (2021). New understanding of early hydration of C_4AF under surface vitrification, *Powder Technology*, **377**, 372–378.

CFBC 보일러 석탄회의 경화에 대한 고로슬래그, 탈황석고의 영향

순환유동층보일러 석탄회(CFBA)는 탈황공정을 위한 석회석 투입에 의한 탈황석고와 free-CaO에 의해 자기경화되는 특성이 있는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 시멘트 바인더 대체용 CFBA의 자가경화에 대한 고로슬래그(BFS)와 탈황석고(FDG)의 영향을 검토하였다. 다량의 Fe_2O_3 , free-CaO 및 탈황 석고를 함유하는 CFBA의 수화반응에 의한 압축강도는 칼슘알루미늄이트 수화물, 칼슘실리케이트 수화물, 에트링자이트 및 칼슘카보페라이트 수화물($3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3CaCO_3 \cdot 12H_2O$)의 형성에 기인한다. CFBA의 자가 경화에 의한 압축강도는 Ordinary Portland Cement에서 C_4AF 의 수화물과 유사한 수화물을 생성하여 표현하며, C_4AF 의 수화시 $CaSO_4$ 가 존재하면 $CaSO_4$ 가 $CaO \cdot Al_2O_3$ 와 에트링자이트를 형성하고, 유리 CaO 와 $CaCO_3$ 가 함께 존재하면 육방정계 결정인 탄산칼슘 또는 탄산칼슘 결정이 형성됩니다. CFBA의 경화 특성은 C_4AF 의 수화 및 경화 메커니즘에 의해 유사한 특성을 가짐을 확인하였다.