

분말X선회절법에 의한 플라이애시의 유리질 정량

The Determination of Glass Content in Fly Ash by X-Ray Diffraction

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

ABSTRACT

The purpose of this study is to develop an accurate procedure for measuring the glass content of fly ash produced by bituminous coal to assist in predicting their behavior in concrete. Quantitative mineralogical compositions of fly ashes were obtained by internal standard method using powder X-ray diffraction analysis. In the X-ray diffraction method, the specimen and standard fluorite were cautiously mixed and pulverized to $22\mu\text{m}$ in wet process so as to avoid the preferred orientation of the crystal and microabsorption effect of X-ray. Calibration curve were fitted for several references peaks of four phases: α -quartz, mullite, magnetite, hematite. The amount of glass was calculated by subtracting the amount of crystal phase and loss on ignition from the total amount. Glass content determined with this method ranged from 66.7 to 75.8wt%.

1. 서 론

1.1 연구배경 및 목적

플라이애시의 포졸란 반응의 중심이 되는 것은 주로 SiO_2 와 Al_2O_3 성분으로 되어 있는 유리질이며 그 양을 알다는 것은 매우 중요한 일이다. 플라이애시 중의 유리질의 양은 불산 등에 용해하여 정량하는 방법이 알려져 있으나 정확성에 있어서는 많은 의문점이 있다. 또한 X선회절에 의한 방법이 시도되고 있으나 정확하고 간편한 방법은 아직 정립되어 있지 않다. 그러한 이유를 보면, 플라이애시는 결정질과 유리질의 혼합물이고 석탄의 종류에 의해 플라이애시 중에 존재하는 광물 종류가 다르다. 또한 α -석영, 물라이트 이외의 결정은 소량 존재하기 때문에 X선의 강도를 정확하게 측정하는 것은 매우 어렵다. 본 연구에서는 국내 대부분의 화력발전소에서 사용하고 있는 역청탄 플라이애시의 결정상과 유리상을 X선회절분석기를 이용하여 간편하게 정량하는 방법에 대해서 검토하고자 한다.

1.2 내부표준법의 개요

분말X선회절법에 의한 결정질의 정량분석은 Alexander, Klug의 이론식¹⁾에 의해 다음과 같이 주어진다.

*정회원, 군산대 재료·화학공학부, 교수

**정회원, 군산대 재료·화학공학부, 석사과정

$$I_P = K_P \cdot W_P / \rho_m \cdot \mu_m \quad (\text{식 1})$$

여기서 I_P 는 분말혼합물중의 특정한 면에서의 회절X선강도, W_P 는 성분 P의 중량분율, K_P 는 상수, ρ_m 은 밀도, μ_m 은 혼합물의 평균질량계수이다. 내부표준물질을 사용하는 경우에는 다음과 같이 변한다.

$$I_P/I_S = K_P/K_S \cdot W_P/W_S \quad (\text{식 2})$$

여기서 I_S , W_S 는 첨가한 내부물질의 회절강도 및 중량분율이다. 상기식은 혼합물의 평균질량흡수계수가 소거되므로 농도비와 회절강도비와의 관계를 나타내는 직선식을 얻을 수가 있다. 즉 특정 결정상에 대한 검량선을 구할 수 있다. 따라서 플라이애시를 구성하고 있는 각각의 결정에 대해서 검량선을 작성한 후 결정질의 양을 구할 수 있다.

2. 실험 방법

2.1. 사용한 플라이애시

본 실험의 사용에 사용한 플라이애시는 유연탄 화력발전소에서 동일한 석탄을 사용했을 때 배출한 플라이 애시를 입자 크기별 채집한 3종류의 플라이애시를 사용하였다.

표 1 플라이애시의 화학조성(mass%).

플라이애시	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	C	Ig. loss
F-1	62.5	24.9	4.2	2.0	1.1	0.5	1.2	0.8	1.5	2.1
F-2	60.9	25.4	4.5	2.3	0.9	0.6	1.2	0.8	1.3	2.1
F-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

플라이애시	비중	Blaine값 (cm ² /g)	평균입경 (μm)	45μm채 잔분(%)
F-1	2.08	3580	22.85	16.6
F-2	2.23	4980	11.00	6.32
F-3	2.40	7920	5.38	0.2

2.2. 실험방법

플라이애시는 유리질을 포함하고 있기 때문에 X선회절에 의한 정량시 back ground의 부상이 일어나고 혼합물이기 때문에 측정시료중의 피측정성분의 질량흡수계수에 기인되는 매트릭스효과에 의해 회절강도값이 영향을 받는다. 이러한 영향을 배제하기 위해 검량선 작성시 매트릭스로서 플라이 애시의 유리질과 유사한 규산염유리(SiO₂=75%)를 사용하였다. 규산염유리를 선택한 이유는 플라이애시는 상당량의 유리질을 포함하고 있기 때문에 유리질에 기인하는 X선회절상의 Halo의 위치가 규산염유리의 Halo와 위치가 유사하기 때문이다. 내부표준물질은 플라이애시 구성광물의 X선회절선과 겹치지 않는 강한 회절선을 갖고 있고, 흡습성이 없는 CaF₂를 사용하였다.

실험에 이용한 플라이애시의 X선회절분석 결과, 대부분의 피크는 α-석영, 몰라이트이었고 헤마타

이트와 마그네타이트는 $\text{CuK}\alpha$, $2\theta=24.2^\circ$, 30.1° 에서 작은 피크가 관찰되었다. 따라서 검량선은 α -석영, 물라이트, 헤마타이트, 마그네타이트에 대해서 작성하였다. α -석영, 헤마타이트, 마그네타이트, CaF_2 는 특급시약, 물라이트는 고순도소결체를 사용하였다.

검량선 작성의 시료 배합은 α -석영과 물라이트는 5~50wt%, 헤마타이트와 마그네타이트는 0.3~3.0wt%의 범위에서 규산염유리를 혼합하였다. 여기에 내부표준제인 형석을 20wt%를 가해 충분히 혼합하였다. 혼합이 불충분할 경우에는 국부적인 불균일성을 초래하여 정확한 강도 측정이 어려울 뿐만 아니라 재현성에 문제가 있어 주의하여야 한다. 미량광물로 존재하는 헤마타이트, 마그네타이트는 기선과 피크면을 결정하기가 매우 어려우므로 적용화평활법으로 Smoothing처리하여 적분강도를 구했다. 시료중의 피정량물질의 비율을 회측에 피정량물질의 강도와 표준물질의 강도비를 종축으로 하여 검량선을 작성하였다.

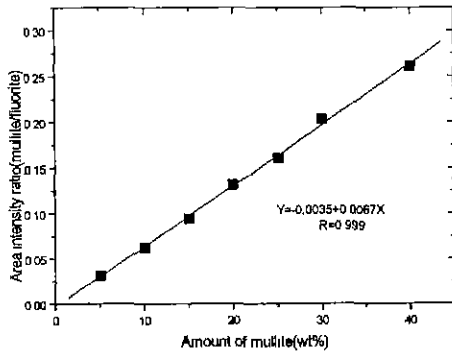


그림 1 물라이트의 검량선

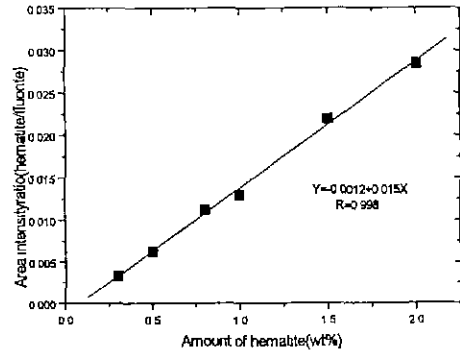


그림 2 헤마타이트의 검량선

측정에 이용한 X선회절장치(MAC SCIENCE Co.)의 측정조건은 $\text{CuK}\alpha$ 40kv 30mA의 부하로 측정하였고 슬릿은 발산슬릿 1° , 수신슬릿 0.3mm이었다. 흑연단색화장치가 부착된 검출기로 측정하였으며 주사조건은 $0.02^\circ/\text{step}$, 20초/step 이었다. 이렇게 하여 구한 물라이트와 헤마타이트의 검량선을 그림 1과 그림 2에 나타냈다.

3. 실험 결과 및 분석

역청탄에서 배출된 입자크기가 다른 3종류의 플라이 애시에 대해서 결정질과 유리질의 양을 조사하였다. 플라이 애시의 X선회절 결과 주 결정상은 물라이트와 α -석영이고 미량상으로는 마그네타이트가 존재하였다. 물라이트는 석탄중에 함유되어 있는 점토광물의 열분해 또는 용융물로부터 냉각시 결정화되어 생성되는 반면 α -석영은 석탄중에 편재되어 있던 것이 연소시 미용융되어 그대로 존재한 것이며 마그네타이트와 헤마타이트는 FeS_2 의 열분해에 의해서 생성된 Fe와 산소와의 반응에 의해 생성된 것이다.²⁾ 반응성이라는 관점에서 보면 결정성 물질은 상온에서는 반응성이 나쁜 불활성 물질이다. 반면에 유리질을 구성하고 있는 SiO_2 성분과 Al_2O_3 성분은 자체적으로 반응성을 갖고 있지 못하나 상온에서 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 반응하여 수경성물질을 형성하는 포졸란 특성을 가지고 있다.

표 3은 분말X선회절로 정량한 광물조성이다. 유리질의 양은 66.7~75.8%의 범위의 값을 가지고 있으며, 입자가 미세할수록 유리질의 양은 증가하였다. 반면 주결정인 α -석영과 물라이트의 총량은 감소

하였다. 용융물에서의 유리화 정도는 냉각속도에 의존한다. 냉각속도가 빠르면 결정질의 석출이 억제되어 유리질상이 많아진다. 보일러에서의 미분탄연소의 과정을 보면 200mesh 이하로 관리된 미분탄은 연소온도가 1600℃ 이상으로 되며, 비연소물질은 일부의 결정을 제외하고 용융되어 표면장력에 의해 구형의 입자가 된다. 이러한 입자는 연소시 발생한 CO₂, H₂O 등의 가스에 의해 이동되어 냉각되면서 보일러로부터 빠져 나온다. 입자의 최소유동화속도 및 이동속도는 밀도보다는 입경에 크게 의존하므로, 작은 입자는 최소유동화속도 및 이동속도가 커서 냉각속도가 빠르게 된다. 따라서 미세한 플라이 애시가 유리질의 양이 많다. 플라이애시 중의 α-석영은 Al₂O₃ 성분과 반응하여 물라이트를 형성하고 잔량이 회분에 존재하는 것으로, 연소과정에서 열이력등을 받아 표면이 연마된 각진형태를 갖는다. 이것은 구형입자에 비해 입자크기가 크다. 따라서 큰입자로 구성된 플라이 애시 F-1가 α-석영의 양이 많다.

결정이 화학양론적인 조성을 가지고 있다고 가정하여 플라이 애시의 화학조성으로부터 결정질의 조성을 뺀 것을 유리질의 화학조성으로 하였다. 유리질의 화학조성은 주로 망목구조를 형성할 수 있는 SiO₂ 성분(63.3~67.6%)과 Al₂O₃ 성분(18.9~22.6%)으로 구성되어 있으며 수산화물의 양은 10%미만이 었다. 플라이 애시의 Al/(Si+Al)몰비는 F-1에서 0.26, F-3에서 0.30으로 변화하고 있다. 즉 입자가 미세할수록 Al₂O₃ 성분의 양은 증가한다. Al₂O₃가 SiO₂와 함께 용융되면 SiO₄ 사면체의 Si⁴⁺ 이온의 자리에 Al³⁺ 이온이 치환된다. SiO₄ 사면체의 Si의 원자가는 +4이고 Al의 원자가는 +3이므로 전기적 중성을 만족하기 위해서 알카리 및 알카리토류 산화물이 개재되어야 한다. 따라서 플라이애시의 유리구조는 Al 이온의 도입으로 사면체가 비틀리게 되고 포졸란 반응성이 증가한다.³⁾

표 3 플라이애시의 광물조성 및 유리질의 양(mass%).

플라이애쉬	α-석영	물라이트	헤마타이트	마그네타이트	유리질
F-1	130	17.3	0.4	0.5	66.7
F-2	113	16.5	-	0.4	69.7
F-3	85	13.5	-	0.4	75.8

4. 결 론

분말X선회절분석에 의한 내부표준법을 이용하여 플라이애시 중의 유리질을 정량한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 검량선 작성시 매트릭스로서 규산염유리를 이용하는 것에 의해 질량흡수계수에 의한 측정강도의 차이, 또는 플라이애시 중의 유리질에 기인하는 결정상 강도의 오차를 줄일수 있었다.
- (2) 미량상인 마그네타이트, 헤마타이트는 측정조건을 preset time 20초, 0.02 ° step scanning법으로 측정하는 것에 의해 회절피크를 얻을 수 있어, 1wt% 이하까지 정량할 수 있었다.
- (3) 플라이애시는 입자가 미세할수록 유리질의 양이 증가하는 경향을 나타냈고, 측정된 플라이애시의 유리질의 양은 66.7~75.8wt%를 나타냈다.

참 고 문 헌

1. L. Alexander and H.P. Klug, "Basic Aspects of X-Ray Absorption", Anal. Chem. 20, 1948., pp.607-614.
2. S.H. Lee et al. "Characterization of Fly Ash Directly Collected from E.P." Cem. and Conc. Res 29, 1999., pp.1791-1797
3. 川上茂, 李昇憲, 板井悦郎, 大門正機, "未燃カーボンを多量に含んだフライアッシュと高性能AE減水劑の作用", コンクリート工學年次論文報告集, 21(1), 1999., pp.127-132.