

알칼리 활성화 플라이애쉬를 사용한 비소성 무기결합재의 제조기술 개발

Development of Manufacturing Technology of Non-Sintered Inorganic Using Alkali-activated Fly-ash

정석조* 추용식** 이종규***
Jung, Suk Jo Chu, Yong Sik Lee, Jong Kyu

ABSTRACT

Recently, the alkali activation of Fly-ash has become a significant field of research because it is possible to use these materials having highly chemical reaction property. Also, the product does not generate CO₂ gas, unlike ordinary Portland cement(O.P.C). Therefore, the purpose of this paper is to design for improving mechanical and chemical properties using Fly-ash and Meta-kaolin. And additive(CaO) affected to control the strength behaviors and shrinkage rate.

1. 서론

플라이애쉬와 슬래그는 시멘트에 혼합 사용시, 시멘트 수화물과 반응하여 최종 제품의 물성을 양호하게 하는 재료이다. 특히, 슬래그는 알칼리 자극에 의해 자체적으로 수화할 수 있는 잠재 수경성을 갖는 대표적 물질로 알려져 있으나 플라이애쉬는 자체적으로 수화할 수 있는 잠재 수경성을 거의 발휘하지 못하여 플라이애쉬의 자체 수화에 대한 연구가 미미한 형편이다. 하지만 유럽 및 미국 등의 선진국에서는 플라이애쉬 자극제로 알칼리 및 soluble silicate를 사용하여 응결·경화시키고자 하는 연구가 다수 진행되고 있으며, 일부에서는 이미 상품화하여 사용하고 있는 실정이다. 플라이애쉬는 알칼리 및 silicate 혹은 이들의 혼합 용액으로 혼련할 경우, 알루미늄 실리케이트겔이라는 새로운 생성물을 만든다. 이 생성물은 알칼리 실리케이트 등의 활성화로 생성되며, 생성된 알루미늄 실리케이트 겔은 바인더로 작용하여 입자들을 결합시키거나 혹은 화학적으로 결합한 하나의 세라믹 덩어리로 만든다. 이렇게 합성된 알루미늄 실리케이트는 우수한 물리적·화학적 특성으로 특히, 제조방법에 따라 시멘트보다 우수한 물리적 특성을 나타내기도 하여 상업적 관심이 대두되고 있는 실정이다. 이러한 알루미늄 실리케이트를 지오폴리머(geopolymer)라 명명하고 있으며, 이는 출발원료, 자극제의 농도 등에 따라 polymer의 구조가 변화하고 이에 따라 주 용도가 달라진다. 본 연구에서는 플라이애쉬에 메타카

*정회원, 요업(세라믹)기술원 세라믹·건재본부 연구원

**정회원, 요업(세라믹)기술원 세라믹·건재본부 선임연구원

***정회원, 요업(세라믹)기술원 세라믹·건재본부 책임연구원

올린, CaO 등 혼합재를 첨가하고 알카리 활성화 반응을 통해 비소성 무기결합재의 제조기술을 개발하는데 있으며, 또한 자극제의 종류/첨가량별 및 혼합재의 첨가량별 물리적·화학적 특성을 검토해 보고자 한다.

2. 실험재료 및 계획

2.1 출발원료 및 조성

본 연구의 실험에서 사용된 플라이애쉬는 KS L 5405 규정을 만족하는 H화력발전소에서 배출되는 것을 사용하였으며, 메타카올린은 K사의 제품을 사용하였다. 이에 대한 화학적 성분은 표 1과 같다.

표 1 Chemical compositions of Fly-ash, Meta-kaolin

	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO(%)	MgO(%)	SO ₃ (%)	L.O.I*
Fly-ash	52.20	28.00	6.07	5.28	1.04	0.39	3.86
Meta-kaolin	50.50	38.70	2.16	3.20	0.46	0.21	2.62

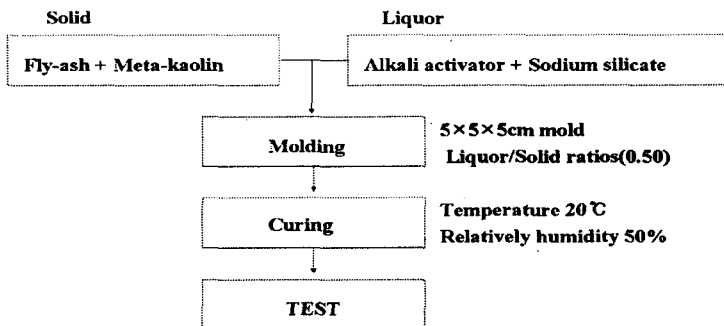
* Loss on Ignition(%)

자극제로는 KOH Alkali-solution을 12M로 하여 활성화 용액을 제조하였으며 이 밖에 물리적 특성을 향상시키기 위해 CaO, Sodium silicate를 첨가 사용하였다.

2.2 실험 방법

비소성 무기결합재 제조기술 개발을 위해 플라이애쉬에 메타카올린의 첨가량, 자극제내에서의 Sodium silicate의 첨가량을 변화시켜 실험하였으며, 표 2는 본 실험의 공정도를 나타낸 것이다.

그림 3 실험 공정도



3. 실험결과 및 고찰

3.1 압축강도 및 수축률의 특성

그림 2와 그림 3.에서와 같이 메타카올린의 첨가량과 sodium silicate의 첨가량이 증가할수록

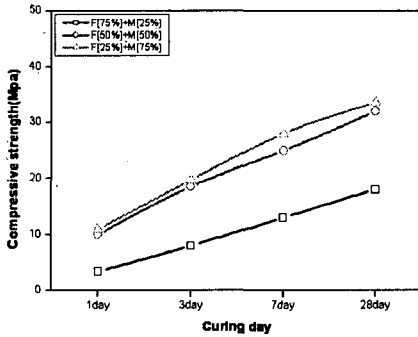


그림 4 메타카올린 첨가량별 압축강도

압축강도는 증가한다. F[50%]+M[50%]의 경우 28일에서 약 32Mpa의 값을 나타내었으며 메타카올린 50%이상 첨가시에는 압축강도에 크게 영향을 미치지 않는 것이다. 또한, sodium silicate의 대체율이 50% 일 경우 압축강도는 28일에서 약 53Mpa을 보였으며 sodium silicate의 양이 감소함에 따라 압축강도가 현저히 저하됨을 알 수 있었다.

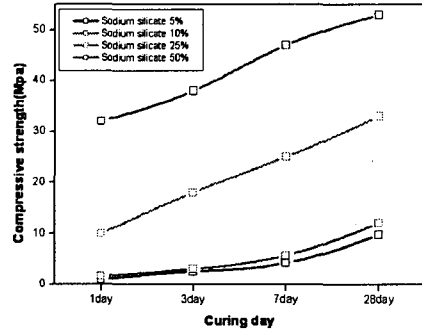


그림 5 Sodium silicate 첨가량별 압축강도

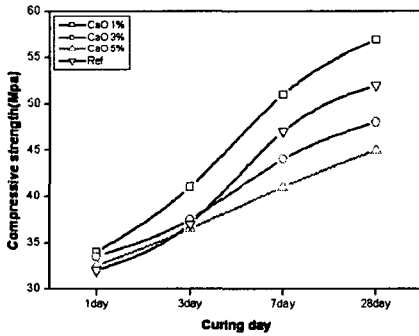


그림 6 CaO 첨가량에 따른 압축강도

CaO를 첨가한 압축강도의 경우 그림 4.에서와 같이 3%이상 첨가시에는 오히려 Ref.보다 낮은 압축 강도 특성을 나타내었다. 이는 그림 5.의 수축률에서와 같이 재령이 지남에 따라 오히려 팽창함으로써 압축강도에 영향을 미치게 됨을 알 수 있다.

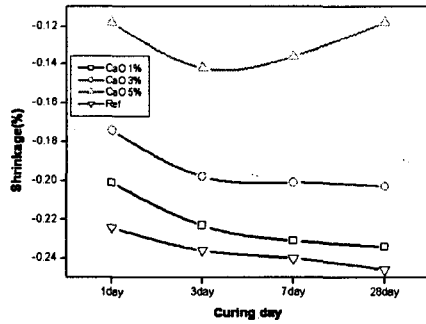


그림 7 CaO 첨가량에 따른 수축률

3.2 XRD 분석

그림 6.은 CaO 1% 첨가 후 7일 양생한 XRD pattern의 변화를 Raw materials와 비교분석한 것이다. 2θ 20°~40° 범위에서 상대적으로 broad한 피크로부터 비정질 특성을 알 수 있으며 플라이애쉬에 존재하는 성분 이외에 다른 상이 나타나지 않음을 알 수 있었다.

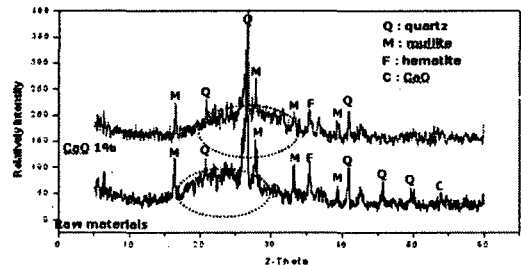


그림 8 XRD pattern

3.3 내부미세구조 분석

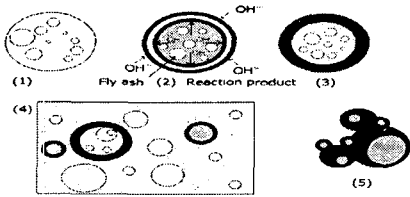


그림 9 Model of the activator Fly-ash

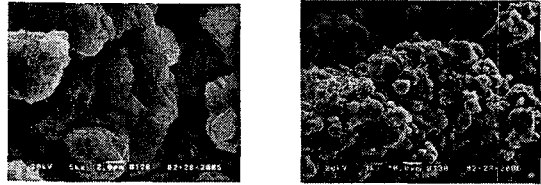


그림 10 SEM image

표 2 Results of EDX Analysis on Alkali-activator Fly-ash

Beam spot	K	Al	Si	Fe	Ca
1	52.43wt%	12.52wt%	25.42wt%	3.41wt%	6.21wt%

그림 7.은 플라이애쉬의 알카리 활성화 모형을 나타냈다. OH⁻가 플라이애쉬 표면을 지속적으로 침입함으로써 구 표면에 알카리 반응이 일어나며 결과적으로 구의 안쪽과 바깥쪽에 반응생성물이 생성되게 된다. 그림 8.은 CaO 1% 첨가 7일의 플라이애쉬의 활성화를 통해 얻어진 무기결합체의 SEM 사진이다. 플라이애쉬가 alkali-activator에 의해 활성화 된 경화체는 플라이애쉬 표면에 반응 생성물이 관찰됨을 확인할 수 있었으며 EDX분석 결과, 구 표면에 KOH 알카리 자극제가 반응하였음을 알 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 소성 공정을 도입하지 않은 새로운 개념의 무기계 결합재를 개발하였다. 이렇게 제조된 무기결합체의 압축 강도, 수축률, SEM, XRD 등을 실험하였으며, 상기 실험결과를 요약하면 다음과 같다.

- (1) 메타카올린과 sodilum silicaete의 대체율이 높아짐에 따라 압축강도는 증가하는 경향을 나타내었다.
- (2) CaO 첨가시 Ref.와 비교하여 3%이상 첨가시에는 팽창으로 인해 수축률이 감소하였으나, 압축강도 값은 3일 강도 이후 낮아졌다.
- (3) CaO 1% 첨가시에는 Ref. 와 비교하여 상대적으로 우수한 압축강도와 수축률을 나타내었다. 그러므로 CaO의 첨가로 수축률을 조절할 수 있다.
- (3) SEM 사진 분석 결과 플라이애쉬 구 표면에 alkali-activator에 의해 반응생성물이 존재함을 확인하였다.
- (4) 알루미늄 실리케이트 겔의 생성을 XRD로부터 확인하였으며 수화시간에 따라 알루미늄실리케이트 겔의 성분이 변화함을 알 수 있었다.

참고문헌

1. J.C. Swanepoel, C.A. Strydom(2002) , "Utilisation of fly ash in a geopolymeric material," Applied Geochemistry 17 pp. 1143-1148
2. J.G.S. van Jaarsveld, J.S.J. van Deventer, G.C. Lukey(2002), "The effect of composition and temperature on the properties of fly ash- and kaolinite-based geopolymers," Chemical Engineering Journal 89 pp. 63-73