

## 플라이 애쉬-황산-수산화칼슘계의 반응

송종택 · 안민선 · 정문영\*

단국대학교 재료공학과

\*(주)주일

(1996년 8월 21일 접수)

### Reaction of the System of Coal Fly Ash-Sulfuric Acid-Calcium Hydroxide

Jong Taek Song, Min Sun Ahn and Moon Young Jeong\*

Dept. of Mater. Sci. and Eng., Dankook Univ.

\*Juil Co., Ltd.

(Received August 21, 1996)

#### 요 약

플라이 애쉬-황산-수산화칼슘계의 반응을 조사하기 위하여, 여러 가지 온도에서 플라이 애쉬를 황산으로 활성화시키고, 수산화칼슘을 첨가하여 수화 반응을 행한 후, 수화 생성물을 확인 및 관찰하였다. 그 결과 플라이 애쉬는 황산처리시 분해되지 않았으나 활성화는 진행되었으며, 그것에 수산화칼슘을 첨가하면 석고가 생겨 활성화한  $Al_2O_3$  성분에 의해 ettringite가 형성되었다. 또한  $SiO_2$  성분은  $CaO-SiO_2-H_2O$ (이하 C-S-H)계의 화합물로 생성되었다. 황산의 농도가 진할수록 수산화칼슘과의 반응이 증가되었고, 처리 온도가 올라감에 따라 수산화칼슘의 소비가 빨라졌으며, 생성된 석고는 ettringite의 생성에 소모되었다. 따라서, ettringite의 생성은 수산화칼슘의 첨가량이 많아질수록, 반응 시간이 길어질수록 증가하였으며, 또한 C-S-H의 생성보다도 빨리 나타났다.

#### ABSTRACT

In order to investigate the reaction in the system of fly ash-sulfuric acid-calcium hydroxide, the hydrates were produced by the addition of  $Ca(OH)_2$  to fly ash activated with sulfuric acid at various temperatures. And then they were characterized by XRD, SEM and TG-DTA. It was found that in the reaction of fly ash with sulfuric acid, fly ash was not decomposed, but  $Al_2O_3$  and  $SiO_2$  component in it were activated. The addition of calcium hydroxide into this system resulted in the formation of ettringite and calcium silicate hydrate (C-S-H). As the concentration of sulfuric acid and the reaction temperature increased, the amount of calcium hydroxide decreased fast. At this time gypsum produced by the reaction calcium hydroxide with sulfuric acid was consumed to form ettringite. Accordingly, the formation of ettringite increased with calcium hydroxide and reaction time. And it showed faster than the formation of C-S-H.

**Key words:** Fly ash, Sulfuric acid, Calcium hydroxide, Ettringite, C-S-H

#### 1. 서 론

플라이 애쉬는 석탄을 연소시켰을 때 부생하는 재료로서 인공 포졸란의 한 가지이다. 포졸란이란 “그 자체로는 물과 반응해서 경화하는 성질을 가지지 않지만, 물의 존재하에서 석회와 반응하여 경화하는 반응성이 높은 실리카 또는 실리케이트”라고 정의되고 있다.

플라이 애쉬는 한번 녹아서 된 것이며, 그 형태는 중공(中空)의 구상이라고 하는 특이한 것이다. 그 형태의 효

과로서 아직 굳지 않은 시멘트 모르타르나 콘크리트 중에서 플라이 애쉬는 불 배어링과 같이 작용해서 유동성을 증가시키며, 수량을 감소하는 것이 가능하며 고강도를 기대할 수 있다. 또한, 플라이 애쉬 시멘트의 장기강도도 보통 포틀랜드 시멘트보다 능가하며, 건조 수축이 작고, 부수성을 감소할 수 있으며, 화학 저항성이 강한 것 등의 특징이 있다. 플라이 애쉬 시멘트는 보통 포틀랜드 시멘트에 비교하여 수화열이 낮고, 댄 등의 메스콘크리트에 이용된다. 이와 같이 플라이 애쉬를 시

**Table 1.** Chemical Composition of Coal Fly Ash

(wt.%)

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	Ig.loss
Fly Ash	68.10	20.40	2.98	0.99	0.83	1.14	0.41	0.27	3.89

멘트에 첨가하는 것은 시멘트의 절약에도 이어지며, 자원보존 및 에너지 절약의 관점에서도 중요하다.

플라이 애쉬의 구성 성분은 많은 산화물로 존재하는데 이것들은 대부분 유리상으로 존재한다. 이 유리상은 포졸란 활성<sup>3-5)</sup>에 관계가 깊은데 이 유리상이 입자들이 시멘트 수화시 생기는 Ca(OH)<sub>2</sub>와 반응하여 수화물이 생성한다<sup>6)</sup>.

이와 같이 플라이 애쉬의 포졸란 반응성에 관해서는 알칼리에 의한 SiO<sub>2</sub> 성분과 Ca(OH)<sub>2</sub>와의 반응이 주로 연구되어 왔으며<sup>7,8)</sup>, 그 밖의 산처리 방법에 대해서는 그다지 연구가 진행되고 있지 않다.

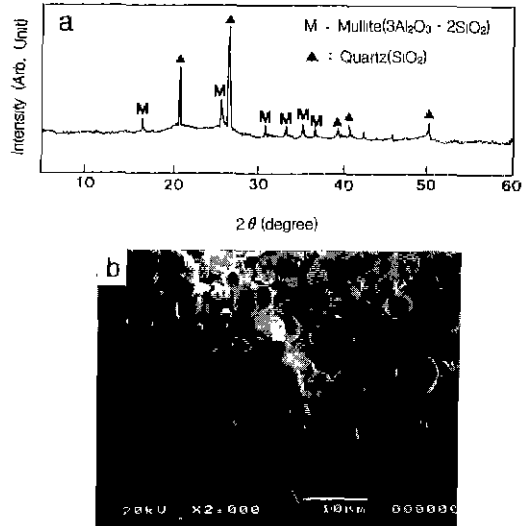
따라서 본 연구에서는 기존의 포졸란 반응과는 달리 플라이 애쉬를 황산용액에 넣어 먼저 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 성분 및 SiO<sub>2</sub> 성분을 황산화시키고, 그것에 Ca(OH)<sub>2</sub>를 첨가하여 수화 반응을 행한 후, 반응 생성물의 확인 및 관찰을 하였다.

**2. 실험방법**

본 실험에 사용한 플라이 애쉬는 보령 화력발전소에서 생성된 것이며, Blaine 값은 4352 cm<sup>2</sup>/g이고, 그 화학 분석치는 Table 1과 같다. 플라이 애쉬는 화학적 주성분이 SiO<sub>2</sub> 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 거의 이루어져 있고, Ig. loss는 약 4% 정도이다.

플라이 애쉬의 X선 회절분석 결과를 Fig. 1(a)에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 플라이 애쉬 중의 결정상은 주로 mullite(3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>)와 quartz(SiO<sub>2</sub>)로 구성되어 있으며, broad한 background는 유리상을 나타낸다. SEM 사진(Fig. 1(b))을 보면 플라이 애쉬의 대표적인 입자인 cenosphere로 구성되어 있으며, 판상이나 섬유상은 거의 보이지 않고 cenosphere가 응집된 형태가 일부 보여진다.

실험 과정을 크게 분류하면 플라이 애쉬를 황산용액에 처리하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 성분 및 SiO<sub>2</sub> 성분을 황산화시키는 황산처리 과정과 이것에 Ca(OH)<sub>2</sub>를 첨가하여 ettringite 및 C-S-H계 화합물을 생성시키는 과정으로 분류할 수 있다. 황산처리는 100 ml 비이커에 플라이 애쉬 5g을 넣고 0.25, 0.5, 0.75, 1N의 황산용액을 50 ml씩 가하고 각종 온도(30, 50, 70°C)에서 3시간 교반한 후 Ca(OH)<sub>2</sub>(2.5, 5, 7.5, 10 g)를 첨가하였다. 그 후, 소정의 시간(1, 3, 6, 12,



**Fig. 1.** XRD pattern and SEM photograph of coal fly ash  
(a) XRD pattern (b) SEM photograph

24, 72시간)동안 반응시킨 후 아세톤을 사용하여 수화물을 정지시키고, 실온에서 24시간 건조하여 측정시료로 하였다.

측정은 X-ray diffractometer(XRD)로 결정상을 확인하였으며, Scanning Electron Microscope(SEM)를 이용하여 수화 생성물을 관찰하였고 또한 Differential Thermal Analysis(DTA)에 의해 열분석을 행하여 수화 생성물의 분해 온도 및 생성시기를 확인하였다.

**3. 실험결과 및 고찰**

**3.1. 플라이 애쉬의 황산 용액에서의 처리**

플라이 애쉬가 황산 용액에 분해되었는지의 여부를 관찰하기 위해 플라이 애쉬를 0.5N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에 3, 24, 72시간 처리한 시료의 XRD 분석 결과를 Fig. 2에 나타냈다. 황산용액에만 처리하였을 경우 본래 플라이 애쉬의 peak와 마찬가지로 mullite와 quartz peak만이 관찰되었다. 즉, 플라이 애쉬는 황산 용액만으로는 거의 분해가 되지 않는 것을 알 수 있다. 그러나 BET 방법에 의한 비표면적을 측정하여 본 결과(Table 2) 반응시간이 길어

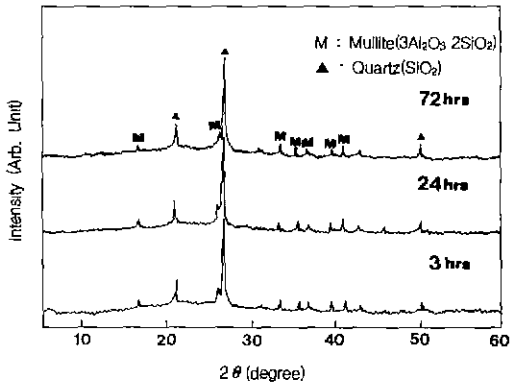


Fig. 2. XRD patterns of fly ash activated by 0.5N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> treatment.

Table 2. Specific Surface Area of Fly Ash Activated by 0.5N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Sample Name	Specific Surface Area (m <sup>2</sup> /g)
No treatment fly ash	1.6940
Fly ash after treating by 0.5N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> for 3 hrs	9.2396
Fly ash after treating by 0.5N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> for 24 hrs	10.6107
Fly ash after treating by 0.5N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> for 72 hrs	10.5708

질수록 비표면적이 증가하는 경향을 나타내었으며 3시간 반응시킨 것과 24시간 또는 72시간 반응시킨 것의 비표면적의 차이가 거의 없어서 본 실험에서는 3시간 동안 황산 처리하기로 하였다.

플라이 애쉬 5g을 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 농도를 0.2, 0.5, 0.75, 1N로 변화시킨 것에 첨가한 후 70℃에서 3시간 교반시킨 다음 Ca(OH)<sub>2</sub> 5g을 첨가하여 24시간 반응시킨 고상물의 XRD 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 황산의 농도가 묽어 질수록 석고의 peak는 작아, 미반응 Ca(OH)<sub>2</sub> peak는 크게 나타나, 황산의 농도가 진할수록 첨가된 Ca(OH)<sub>2</sub>와의 반응이 빨라져 석고를 생성시킨 것을 알 수 있었다.

### 3.2. Ca(OH)<sub>2</sub> 첨가량에 의한 영향

Fig. 4는 온도를 30, 50, 70℃로 변화시켜 주며 Ca(OH)<sub>2</sub>를 5g씩 첨가한 후 72시간 반응시킨 XRD 분석 그림이다. 30℃에서 반응시킨 것에서 ettringite가 조금씩 관찰되기 시작하고 온도가 올라갈수록 ettringite peak는 커지고 석고의 peak는 작아지고 있다. 이는 ettringite가

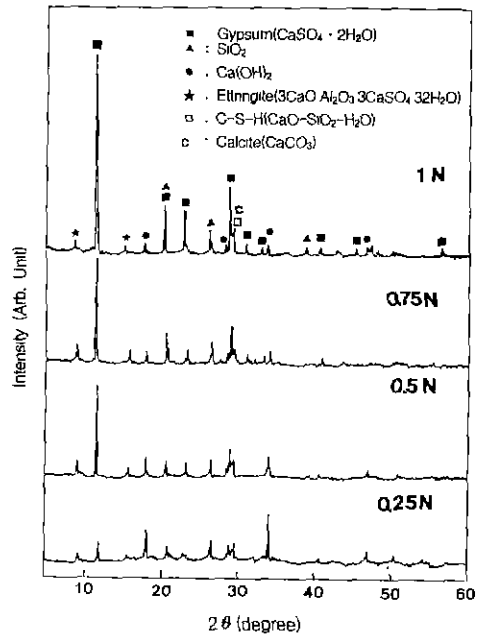


Fig. 3. Effect of concentration of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in the system of fly ash-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Ca(OH)<sub>2</sub>

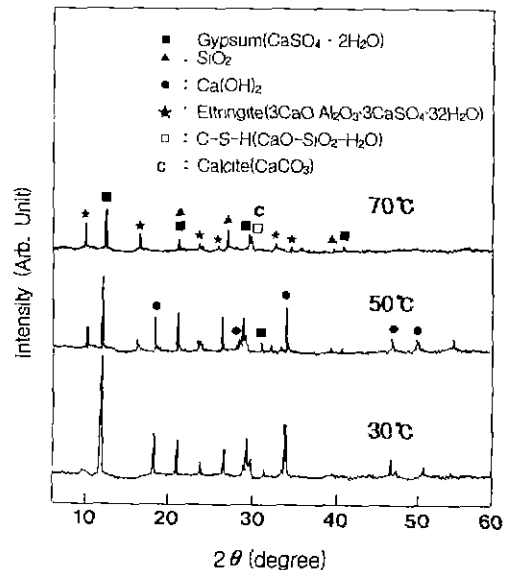


Fig. 4. Effect of reaction temperature in the system of fly ash-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Ca(OH)<sub>2</sub>

활성화된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 성분과 이미 생성된 석고와의 반응에 의한 것으로, ettringite를 생성시키는데 석고가 소모된 것이라 여겨진다. 따라서, 앞으로의 실험 결과는 주로 70℃에서 반응시킨 것을 검토하기로 한다.

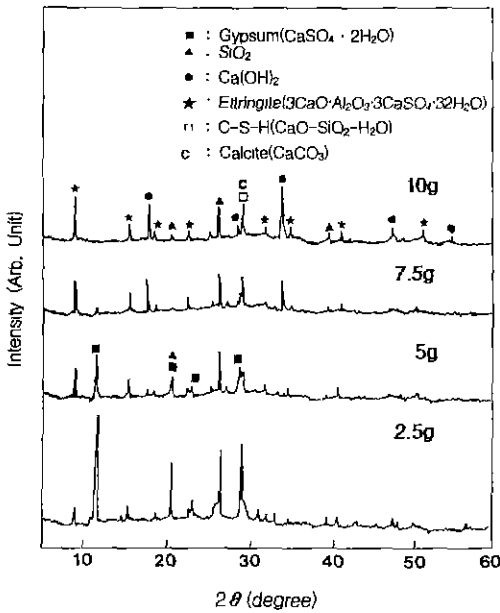


Fig. 5. XRD patterns of solid phases produced in the fly ash-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Ca(OH)<sub>2</sub> system containing various amount of Ca(OH)<sub>2</sub>

Ca(OH)<sub>2</sub> 첨가량에 의한 영향을 알아보기 위해 플라이 애쉬와 0.5N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액을 70°C에서 3시간 교반시킨 다음 Ca(OH)<sub>2</sub>의 양을 2.5, 5, 7.5, 10 g으로 변화시켜 첨가하여 72시간 반응시킨 시료의 X선 회절 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

첨가한 Ca(OH)<sub>2</sub>의 양이 늘어날수록 ettringite peak는 커지고 석고의 peak는 작아지지만, Ca(OH)<sub>2</sub>가 많을 때 상대적으로 미반응 Ca(OH)<sub>2</sub> 양이 많이 남아 있는 것을 볼 수 있다. 미반응 Ca(OH)<sub>2</sub>가 많이 존재하게 되면 CaO의 양이 많아져 내구성, 백화 현상 등에 문제점을 야기시키므로 바람직하지 않다.

그리고 Ca(OH)<sub>2</sub> 10 g을 첨가한 것에서는 석고의 peak를 관찰할 수 없었는데 이는 석고가 여분의 Ca(OH)<sub>2</sub>와 플라이 애쉬 중 활성화된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 반응하여 모두 ettringite로 변화한 것이라고 생각된다. 또한 SiO<sub>2</sub> peak도 Ca(OH)<sub>2</sub> 첨가량이 많을수록 감소하는데 이것은 C-S-H계 화합물로 생성되는데 소모된 것이라고 여겨지며 이 SiO<sub>2</sub> 성분은 본래 플라이 애쉬에 속해 있는 SiO<sub>2</sub> 성분과 mulite에서 활성화된 SiO<sub>2</sub>라고 생각된다.

### 3.3. 반응 시간에 따른 영향

Fig. 6은 플라이 애쉬를 70°C에서 0.5N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에 3시간 처리한 후 Ca(OH)<sub>2</sub>를 5g 첨가하고 반응 시간을

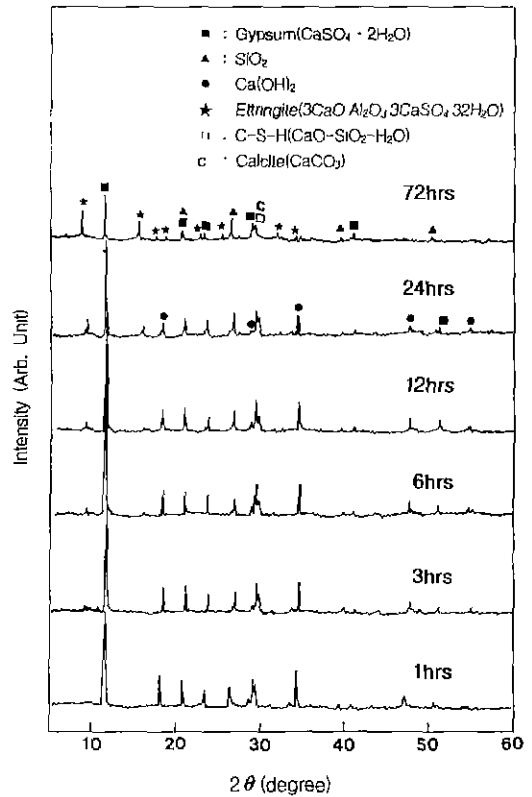


Fig. 6. XRD patterns of solid phases reacted for various time after addition of Ca(OH)<sub>2</sub> in the system of fly ash-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Ca(OH)<sub>2</sub>

1, 3, 6, 12, 24, 72시간으로 했을 때의 XRD분석 결과이다. 3시간 반응 이후부터 ettringite가 점차 생성되기 시작하고 시간이 경과함에 따라 점점 커지는 것을 볼 수 있는 반면 석고의 peak는 점점 작아지고 있는 것이 관찰된다.

초반 29°(2θ) 부근의 peak는 calcite peak이고, 12시간 반응 이후부터는 calcite와 C-S-H peak가 중첩되어 나타난 것이라 생각된다. 한편 72시간 반응시켰을 경우 미반응 Ca(OH)<sub>2</sub> peak가 관찰되지 않았는데 이는 Ca(OH)<sub>2</sub>가 72시간 반응하는 동안 석고, ettringite, C-S-H로 생성되는데 모두 소모된 것이라고 여겨진다.

SEM 관찰(Fig. 7)에서 반응시간이 길어질수록 석고의 결정상들은 줄어들고 침상 모양의 ettringite의 결정상들이 발달하는 것을 볼 수 있다. 한편 C-S-H 상은 섬유상, 박상 등의 여러 가지 모양으로 존재한다고 보고<sup>9)</sup>되고 있으나 SEM 관찰에서는 확실히 구분할 수 없어서 EDS 분석(Fig. 8)을 한 결과 Ca와 Si가 주성분으로 나타나 C-S-H상임을 확인할 수 있었다.

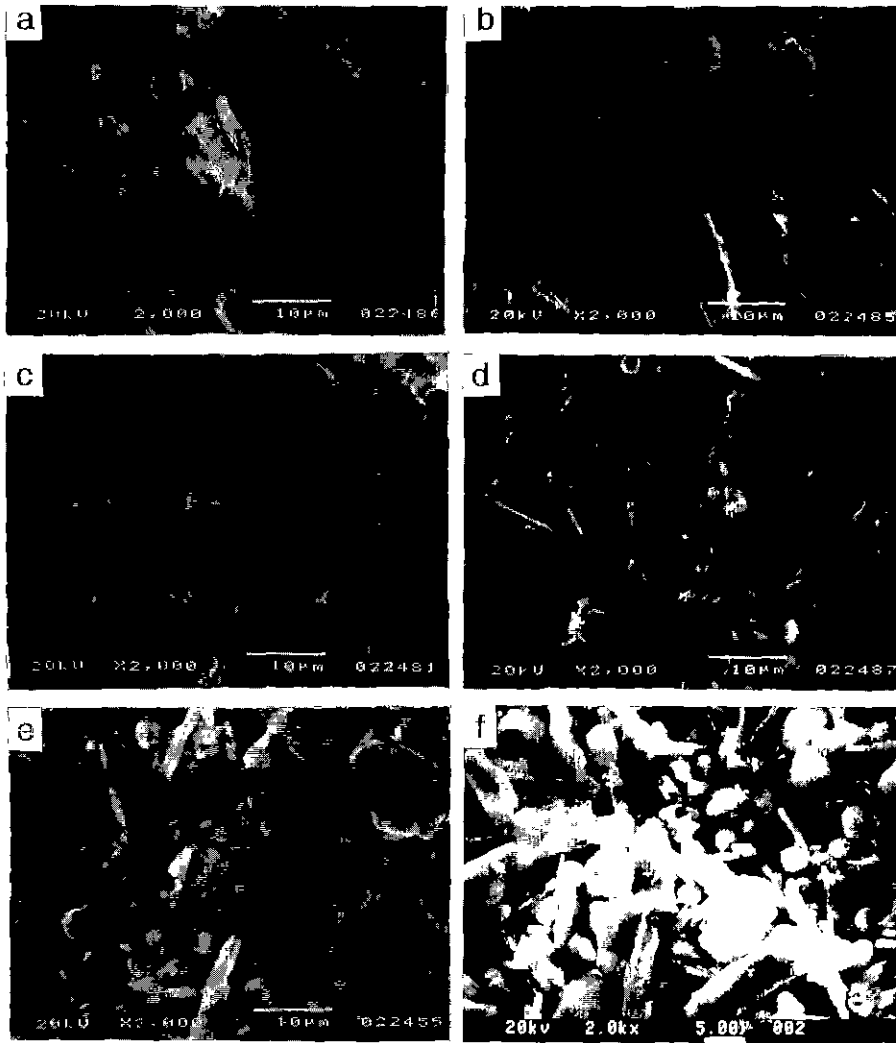
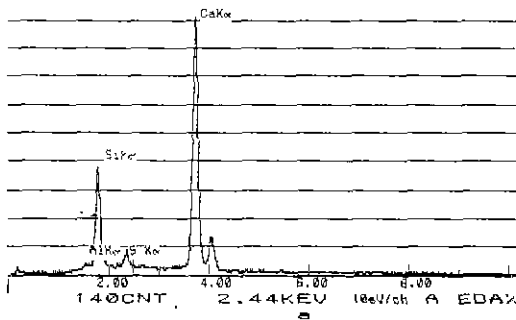


Fig. 7. SEM photographs of solid phases reacted for various time after addition of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in the system of fly ash- $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{Ca}(\text{OH})_2$   
 (a) 1 hr (b) 3 hrs (c) 6 hrs (d) 12 hrs (e) 24 hrs (f) 72 hrs



Element	ZAF Quantification Method		
	K Ratio	Element Height %	OXIDE %
AlK	0.0041	0.63	1.19
SiK	0.0928	11.87	25.39
S K	0.0191	2.25	5.61
CaK	0.4588	48.45	67.81
Total			100.00

Fig. 8. EDS data of C-S-H in Fig. 7(f)

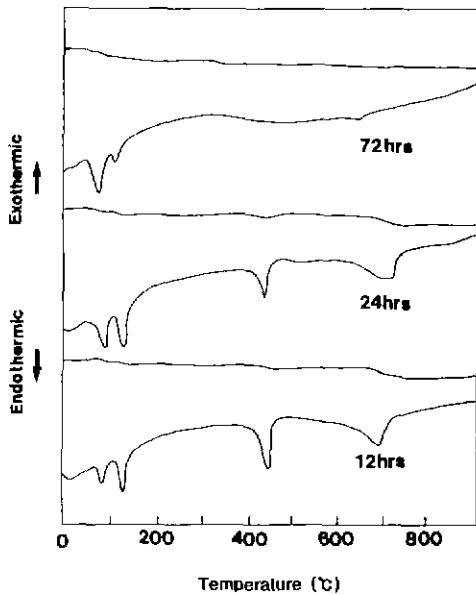


Fig. 9. Thermal analysis of the hydrates produced in the system of fly ash- $H_2SO_4$ - $Ca(OH)_2$  (rising temp. rate:  $10^\circ C/min$ )

승온속도를  $10^\circ C/min$ 으로 하여 측정된 TG-DTA 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 초기  $100^\circ C$  부근의 흡열 peak는 ettringite에 결합되어 있던  $H_2O$  분자의 탈수에 기인하며, 이러한 peak는 반응시간이 길어질수록 점차 크게 나타나고 있다. 그와는 반대로  $150^\circ C$  부근에서의 중량감소를 동반한 석고의 흡열 peak는 시간이 지남에 따라 작게 나타났다. 또한  $450^\circ C$  부근의 peak는  $Ca(OH)_2$ 의 탈수에 의한 것인데 반응시간이 길어질수록 분해 peak는 감소되고 있으며, XRD 분석(Fig. 6)에서도 알 수 있듯이 72시간 반응한 경우에는  $Ca(OH)_2$ 의 분해 peak를 확인할 수 없었다. 한편,  $700^\circ C$  부근에서 시간이 경과함에 따라 중량감소를 동반한 흡열 peak가 관찰되는데 이것은 C-S-H 분해 peak와  $Ca(OH)_2$ 의 존재로 일부 탄산화가 이루어져 나타난 peak가 중첩되어 나타난 것이라고 생각된다. 한편,  $100\sim 120^\circ C$  부근에서 관찰이 예상되는 C-S-H의 분해 peak는 이 그림에서는 확인이 어려웠다.

Fig. 10은 수화물의 생성시기를 더욱 자세히 알아보기 위하여 승온 속도를  $2^\circ C/min$ 으로 하여 측정된 DTA 결과이다. Fig. 10을 Peak analysis(Fig. 11)로 확인해보면 반응 6시간까지는 ettringite, 석고의 peak만 관찰되었고, 12시간 반응 이후부터  $100\sim 120^\circ C$  사이에서 C-S-H가 점차 나타나기 시작한다. Ettringite의 양<sup>10)</sup>은 반응시간이 길어질수록 점차 크게 나타나고 있는데, Table 3은 반

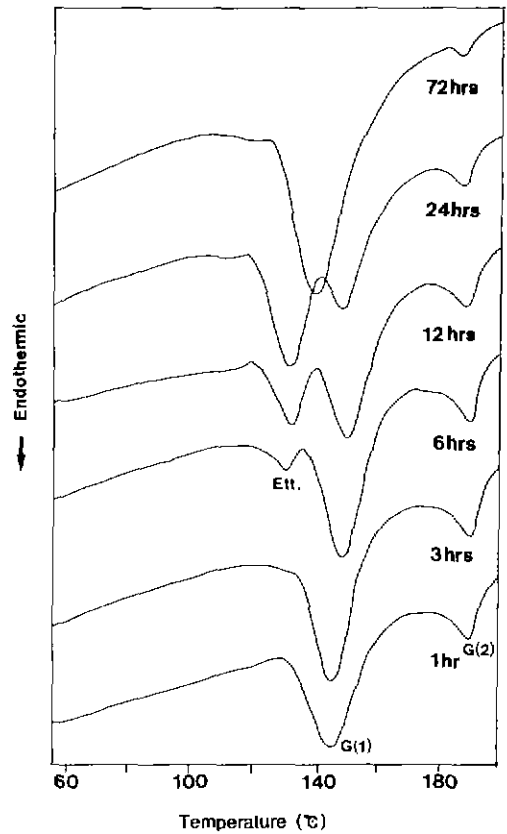


Fig. 10. Thermal analysis of the hydrates produced in the system of fly ash- $H_2SO_4$ - $Ca(OH)_2$  (rising temp. rate:  $2^\circ C/min$ ) (G(1), G(2); Gypsum, Ett; Ettringite)

Table 3. Amount of Ettringite Produced in the System of Fly Ash-0.5N  $H_2SO_4$ - $Ca(OH)_2$

Reaction time (hrs)	Amount of ettringite (wt.%)
1	0
3	1.50
6	2.43
12	6.92
24	16.16
72	19.32

응시간에 따른 ettringite 양 변화를 나타낸 표이다. 그 결과 1시간 반응에서는 ettringite가 생성하지 않았으나, 3시간부터 반응시간이 길어질수록 ettringite 양이 증가하고 있다.

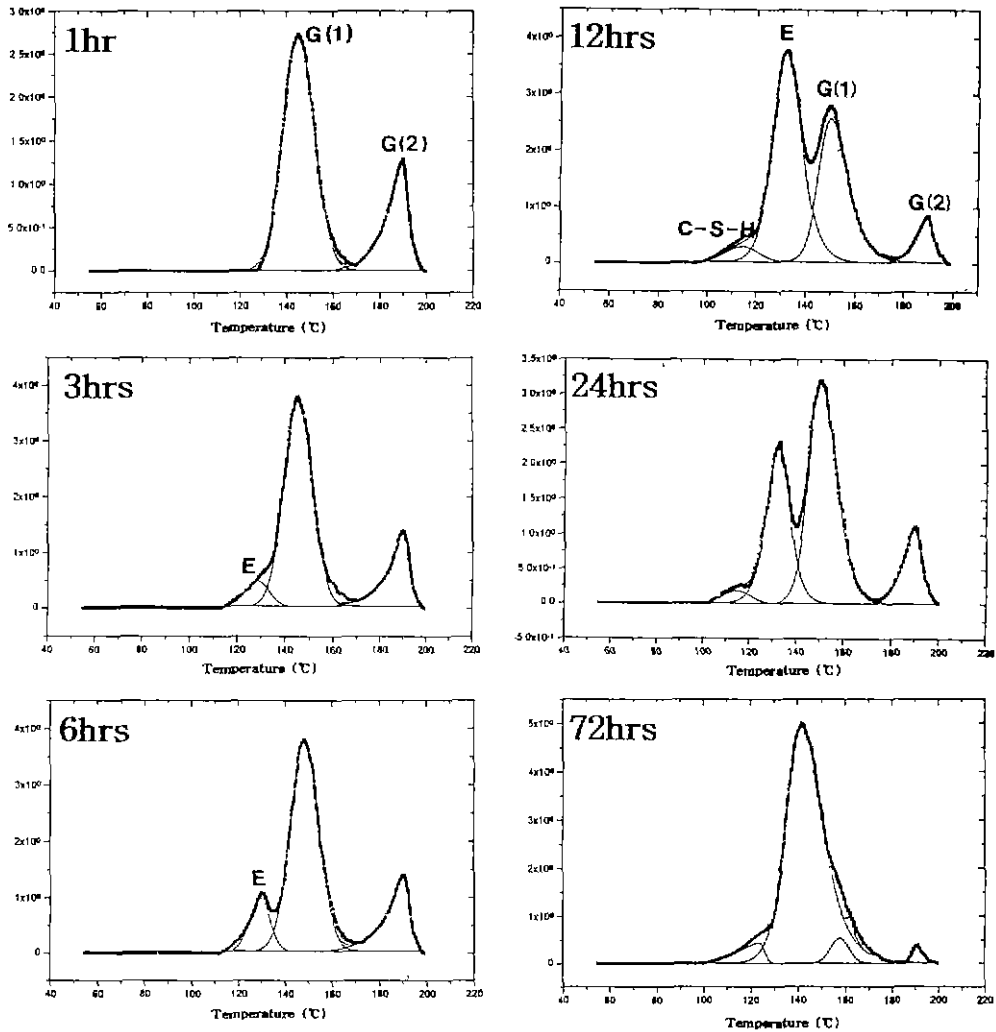


Fig. 11. Peak analysis of DTA on the hydrates produced in the system of fly ash- $H_2SO_4$ - $Ca(OH)_2$  (G(1), G(2); Gypsum, E; Ettringite)

#### 4. 결 론

플라이 애쉬-황산-수산화칼슘계의 반응을 조사하기 위하여, 여러 가지 온도에서 플라이 애쉬를 황산으로 황산화시키고, 수산화칼슘을 첨가하여 수화반응을 행한 후, 수화생성물의 확인과 관찰을 하였다. 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 플라이 애쉬는 72시간 황산처리까지 분해되지 않고 골격은 유지하고 있으나, 황산화는 3시간 정도부터 상당히 진행된 것으로 생각된다.

2. 황산으로 처리한 플라이 애쉬에  $Ca(OH)_2$ 를 첨가

하면,  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 가 생겨서 황산화한  $Al_2O_3$  성분에 의해 ettringite가 형성되었으며, 또한  $SiO_2$  성분은 C-S-H계의 화합물로 생성되었다.

3. 황산 용액의 농도가 진할수록 첨가된  $Ca(OH)_2$ 와의 반응이 증가되어  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 를 생성하였고, 처리 온도가 올라감에 따라 첨가된  $Ca(OH)_2$ 의 소비가 빨라졌으며, 생성된  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 도 ettringite의 생성에 소비되는 것을 알 수 있었다.

4. Ettringite의 생성은  $Ca(OH)_2$ 의 첨가량이 많아질수록, 반응시간이 길어질수록 증가하였으며, 또한 C-S-H의 생성보다도 빨리 나타났다.

감사의 글

본 연구는 1994년도 한국과학재단 특장기초연구 과제 (94-0300-01-3) 연구비 지원에 의하여 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. V.M. Malhotra and P.K. Metha, "Pozzolanic and Cementitious Materials," *Advances in Concrete Technology*, 1, 2 (1996).
2. 최병선, 박종현, 민창기, "Fly Ash 이용 경중건축제 실용화를 위한 연구," 한국원자력관리공단 연구지, 325 (1991-1992).
3. P.L. PRATT, "The Use of Fly Ash in Concrete-A European View," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 178, 177 (1990).
4. E. Raask and M.C. Bhaskar, "Pozzolanic Activity of Pulverized Fuel Ash," *Cement and Concrete Research*, 5, 363-376 (1975).

5. V.M. Malhotra and A.A. Ramezaniapour, *Fly Ash in Concrete* (2nd Ed.), pp. 19-31, CANMET, (1994).
6. 김맹기, "콘크리트 혼화재료용 Fly ash 성능 검토 및 레미콘 제조용으로 사용할 때 품질관리 방법에 대한 고찰(II)," *季刊 전자재*, 한국전자제시험연구원. 여름호, 173 (1995).
7. K.M. Alexander, "Activation of Pozzolanic Material by Alkali," Division of Industrial Chemistry, C.S.I.R.O., Melbourne, (1954).
8. V. Kasselouri, and G. Parisskis, "DTA-TG Study on The Ca(OH)<sub>2</sub>-Pozzolan Reaction in Cement Pastes Hydrated up to Three Years," *Cement and Concrete Research*, 13, 649-654 (1983).
9. S. Diamond, "in Hydraulic Cement Paste: Their Structure and Properties," Cement and Concrete Association, Slough. UK, 2 (1976).
10. S. Hirose, M. Takahashi, H. Matsusato, J. Asaumi, Y. Yamazaki and K. Asaga, "Quantitative analysis of the Content of Hemihydrate and Dihydrate Gypsum in Cement by Thermogravimetry," *Inorganic Materials (in Japanese)*, 2(254), 12-17 (1995).