

# F급 플라이 애쉬-모르타르의 강도발현에 대한 NaOH과 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 첨가의 영향

Effects of NaOH and  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  Addition on Strength  
Development of Class F Fly Ash-Mortar

박 상 숙\*      강 화 영\*\*      한 상 호\*      강 희 복\*\*\*  
Park, Sang-Sook    Kang, Hwa-Young    Han, Sang-Ho    Kang, Hee-Bog

## Abstract

The object of this research is to produce alkali activated fly ash-cement using low calcium fly ash as substitute for portland cement. The experimental program included activation of fly ash by a strong base(NaOH) at different concentration, temperature, and liquid-to-fly ash ratios. To achieve for higher compressive strength of the hardened product, sodium meta silicate is added to the alkaline solution. From the factors considered on strength development, the ratio of liquid/fly ash, the activator concentration and temperature always result to be significant factors. The optimization studied show that the alkaline solution concentration of  $\text{NaOH}(210\text{g}) + \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}(30\text{g}) + \text{H}_2\text{O} = 1\text{L}$  at  $50^\circ\text{C}$  produces the best alkali activation effect for the low calcium fly ash. SEM and XRD patterns showed that the components of alkali-activated fly ash consist mainly of mullite, quartz and amorphous aluminosilicate.

## 요 지

본 연구의 목적은 칼슘 함량이 낮은 플라이 애쉬를 이용하여 포틀랜드시멘트를 대신할 수 있는 알칼리활성 플라이 애쉬-시멘트를 제조하는데 있다. 플라이 애쉬의 활성화는 다양한 수산화나트륨 농도와 온도 그리고 liquid/fly ash 혼합비율에서 수행하였다. 좀 더 높은 압축강도를 가진 경화체를 얻기 위하여 규산나트륨을 알칼리 용액에 첨가하였다. 강도발현의 관점에서 볼 때, liquid/fly ash의 혼합비율과 활성화제 농도 그리고 온도는 항상 중요한 인자로 작용하였다.  $\text{NaOH}(210\text{g}) + \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}(30\text{g}) + \text{H}_2\text{O} = 1\text{L}$ 로 구성된 알칼리 활성화용액은  $50^\circ\text{C}$ 에서 칼슘 함량이 낮은 플라이 애쉬의 알칼리활성 효과를 가장 높게 나타냈다. 알칼리활성화된 플라이 애쉬는 주로 quartz와 mullite 그리고 무정형의 aluminosilicate로 구성되었음을 SEM과 XRD 분석결과에서 보여주었다.

**Keywords :** Fly ash, Alkali-activation, Compressive strength, Cementitious material

**핵심 용어 :** 플라이 애쉬, 알칼리 활성화, 압축강도, 시멘트 물질

\* 순천대학교 토목환경공학부 부교수, 공학박사

\*\* 한영대학 보건환경과 조교수, 공학박사

\*\*\* 한영대학 토목환경과 조교수, 공학박사

E-mail: khy9792@hanmail.net, 061-650-4038

•본 논문에 대한 토의를 2005년 12월 31일까지 학회로 보내 주시면 2006년 4월호에 토론결과를 게재하겠습니다.

## 1. 서 론

국내 석탄화력발전소에서 배출되고 있는 석탄회 발생량은 매년 증가하는 추세에 있으며, 이에 따라 석탄회 발생량은 2001년 491만톤에서 2005년에는 연간 600만톤으로 급증할 것으로 예상되고 있어 석탄회의 재활용에 대한 연구개발이 더욱 시급한 실정이다(김재관 등, 2002). 그 동안 국내의 플라이 애쉬 재활용 연구는 시멘트 혼화재료, 유가 금속의 회수, 파인 세라믹스의 제조 원료 등 다양한 분야에서 진행되어왔다(노재성 등, 1990). 그러나 콘크리트 혼화재, 시멘트 혼화재 등 소량 첨가하여 사용하는 분야를 제외하고는 기술적인 문제점으로 인하여 실용화 단계는 못 미치고 있는 실정이다.

현재 국내에서 발생하는 플라이 애쉬 중 재활용되지 않는 대부분은 해안 및 육상 매립에 의해 처분되고 있어 매립지 확보를 위한 경제적 부담뿐만 아니라 매립시 발생하는 분진과 침출수에 의해 많은 환경문제를 발생시키고 있기 때문에, 플라이 애쉬의 재활용기술에 대한 연구는 환경적 차원에서는 물론 부족한 자원 확보 차원에서 선결되어야 할 중요한 과제가 되고 있다.

선진국에서도 플라이 애쉬를 재활용하기 위한 연구가 광범위하게 수행되어 그 일부가 콘크리트 재료로 실용화되고 있다. 특히 일본의 경우 연간 발생하는 약 640만톤의 석탄회 중 시멘트 산업 분야에 활용되는 44%를 포함하여 총 60% 정도가 재활용되고 있는 등 석탄회 재활용을 선도하고 있다(Japan Cement Association, 1996).

현재 국·내외의 연구개발을 통해 미연탄소 함량이 낮은 양질의 플라이 애쉬를 콘크리트 혼화재료 사용할 경우, 워커빌리티의 향상, 수화열의 감소, 장기강도의 증진, 내구성 증대 등 콘크리트 품질향상에 도움이 되고 균열의 발생을 줄일 수 있기 때문에 댐과 같은 대형 구조물 건설에 적합한 것으로 알려지고 있다(Cochrane, J. W. and Boyd, T. J., 1993). 그러나 이러한 목적으로 사용되는 플라이 애쉬의 대부분은 C급 플라이 애쉬 또는 Ca 함량이 높은 플라이 애쉬로 제한되며, 낮은 Ca 함량의 플라이 애쉬 또는 F급 플

라이 애쉬의 사용량은 극히 적다.

좀 더 많은 양의 플라이 애쉬를 콘크리트 재료로 재활용하기 위해서는 F급 플라이 애쉬 또는 Ca 함량이 낮은 플라이 애쉬를 이용하여 포틀랜드시멘트의 사용 없이 높은 강도를 발현할 수 있는 시멘트성 물질로 전환하는 연구가 매우 중요할 것으로 판단된다. 최근 이러한 노력의 일환으로 플라이 애쉬의 알칼리 활성반응에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 지금까지 개발된 플라이 애쉬의 알칼리 활성반응은 크게 두 가지 방법으로 나눌 수 있다(Khadilkar, S. A. et al., 1998; Samadi, A., 1996; Silverstrim, T. et al., 1997). 첫 번째 방법은 플라이 애쉬와 활성화제를 혼합한 다음 그 혼합물을 일정 온도에서 양생하여 경화체를 만드는 것이고, 두 번째 방법은 먼저 플라이 애쉬와 활성화제를 혼합하여 시멘트성 물질로 전환한 다음 그 시멘트 물질을 콘크리트 제조에 사용하는 것이다.

이러한 플라이 애쉬의 알칼리 활성반응에 사용되는 알칼리성 약품으로는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨 그리고 규산나트륨 등이 있으며, 알칼리 활성반응은 플라이 애쉬의 물리-화학적 특성과 활성화제의 종류 그리고 양생온도에 의해 크게 좌우되는 것으로 알려졌다(Zhaohui Xie and Yumping Xi, 2001). 이전의 연구에서 Shi (1996)는 플라이 애쉬를 이용하여 알칼리활성-석회-플라이 애쉬 페이스트에 관하여 연구 보고하였으며, Samadi (1996)는 F급 플라이 애쉬와 물유리를 혼합하여 60°C에서 24시간 양생하여 8,000 psi의 높은 압축강도를 가진 페이스트를 만들었다. 그리고 이러한 노력의 한 가지 특징은 강하고 내구성이 뛰어난 건설재료를 만들기 위해 알카리-알루미늄규산염의 수화반응에 관한 것으로써 어느 정도 성과를 거두어 왔다(Wu, X et al., 1994; Silverstrim, T., et al., 1997).

따라서 본 연구에서는 F급 플라이 애쉬를 알칼리활성화하여 제조한 플라이 애쉬-모르타르의 강도특성에 대한 활성화제 농도 및 첨가비율, 양생온도 그리고 활성화 용액/플라이 애쉬 혼합비율의 영향을 평가하였으며, 알칼리 활성화된 플라이 애쉬-모르타르의 강도발현 메커니즘을 규명하는데 연구의 목적이 있다.

## 2. 실험계획 및 방법

### 2.1 사용재료

본 연구에 사용된 플라이 애쉬는 H 석탄화력발전소에서 배출된 것으로, 이것은 ASTM C 618 규정에 따라 F급 플라이 애쉬로 분류되었다. 플라이 애쉬의 화학적 조성은 Table 1과 같으며, 높은 비율의 산성 산화물( $Al_2O_3 + SiO_2 + Fe_2O_3 > 91\%$ )을 함유하고 있어 수산화나트륨 및 메타규산나트륨과 높은 반응 잠재력을 가지고 있다. 알칼리 활성화용액은 1급 수산화나트륨과 메타규산나트륨을 증류수로 용해하여 제조하였다.

### 2.2 시험체 제조

증류수와 수산화나트륨 또는 증류수와 수산화나트륨 + 메타규산나트륨을 혼합하여 알칼리활성화 용액을

Table 1. Chemical Composition of Fly ash(wt%)

Element	Content(%)	Element	Content(%)
SiO <sub>2</sub>	62.6	K <sub>2</sub> O	1.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.4	SO <sub>3</sub>	0.6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.2	TiO <sub>2</sub>	1.2
CaO	2.8	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.4
MgO	0.7	MnO	0.1
Na <sub>2</sub> O	0.6	Ig. loss	6.1



Fig. 1 Photographs of alkali activated fly ash.

을 제조하였다. 그런 다음 이들 활성화용액과 플라이 애쉬를 Horbart 믹서를 이용하여 저속으로 반죽하여 혼합하였다. 혼합물은 50 x 50 x 50 mm 몰드에 부은 후 20°C 오븐에 넣어 두었다. 혼합물이 충분히 굳은 후(1일 후) 탈형하여 20°C 또는 50°C 오븐에서 압축강도 측정일 까지 기건양생하였으며, Fig. 1은 플라이 애쉬를 알칼리 활성화하여 제조한 시험체를 보여주고 있다. 시험체 제조를 위한 배합결과는 Table 2와 같으며, 시험체는 수산화나트륨 농도, 메타규산나트륨 첨가량, 알칼리활성화 용액과 플라이 애쉬의 혼합비, 양생온도 및 시간을 실험 변수로 하여 제작하였다.

Table 2에서 볼 수 있듯이 Step I에서는 시험체의 압축강도를 통해 플라이 애쉬의 알칼리활성반응을 위

Table 2. Mixing Design for the Manufacture of Specimens from Alkali-Activated Fly Ash(M : mole)

	NaOH Concentration (Liquid)		Liquid/FA (wt %)	Temp.	Time			
	1 M	2 M						
Step I	3 M		0.3 : 1.0 0.4 : 1.0 0.5 : 1.0 0.6 : 1.0	20°C 50°C	7 day			
	4 M							
	5 M							
	6 M							
	7 M							
	8 M							
Step II	Liquid(g/L)		Liquid/FA (wt %)	Temp.	Time			
	NaOH (g)	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O(g)						
	200	0				0.4 : 1.0	20°C 50°C	3 day 7 day
	175	25						
	150	50						
	125	75						
100	100							
Step III	Liquid(g/L)		Liquid/FA (wt %)	Temp.	Time			
	NaOH (g)	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O(g)						
	240	0				0.4 : 1.0	20°C 50°C	3, 7day 3, 7, 28 day 3, 7day 3, 7day 3, 7day
	210	30						
	180	60						
	150	90						
	120	120						

한 적정 수산화나트륨 농도와 수산화나트륨과 플라이 애쉬의 혼합비를 결정하였다. 그런 다음 강도발현을 위한 좀 더 양호한 알칼리활성용액 조성을 구성하기 위해, Step I 에서 결정된 적정 알칼리 농도인 5M과 6M의 수산화나트륨을 기준으로 메타규산나트륨 첨가량을 변화시켜 시험체를 제작하였다(Step II와 Step III).

### 2.3 분석방법

플라이 애쉬를 알칼리활성화하여 제조한 시험체의 3일과 7일-압축강도를 측정하여 각 시험체의 초기강도 특성을 파악하였으며, 일부 시험체에 대해 28일 강도도 측정하였다. 압축강도 시험은 KS L 5105에 준하여 실시하였으며, 시험에 사용된 시험체는 측정시마다 3개의 시편을 제작하여 파괴강도를 구하고  $\pm 5\%$  이상인 자료를 제외한 후 평균하여 사용하였다. 또한 일부 시험체의 미세구조를 관찰하기 위하여 주사전자현미경(SEM; JSM-6400) 분석을 수행하였으며, 플라이 애쉬의 알칼리 활성화반응에 의한 반응생성물을 관찰하기 위하여 X-선 회절 분석(XRD; Rigaku D/MAX-III B)을 수행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 수산화나트륨 농도 및 혼합비에 따른 압축강도 특성

시멘트 물질에 있어서 압축강도는 가장 중요한 평가 항목이다. Fig. 2(a)와 (b)는 서로 다른 수산화나트륨 용액 농도(liquid)를 이용하여 다양한 liquid/fly ash 혼합비율로 혼합한 후 각각 50°C와 20°C에서 7일간 양생하여 압축강도를 측정한 결과를 보여주고 있다. 실험결과, 모든 liquid/fly ash 혼합비와 양생 온도에서 알칼리 활성용액의 농도 즉, 수산화나트륨 용액의 농도가 증가함에 따라 압축강도도 증가함을 알 수 있었다.

플라이 애쉬를 50°C에서 7일간 알칼리활성화하여 제조한 시험체의 압축강도 발현 특성을 보여주고 있는 Fig. 2 (a)의 경우, 수산화나트륨 용액 1M과 2M에서는 거의 강도발현 증가를 보여주지 못하고 있다. 이러한 결과는 이들 알칼리용액 농도가 플라이 애쉬의 활성화 반응을 촉진하기에 충분히 높은 알칼리성(OH<sup>-</sup>)농도를 제공하지 못하기 때문으로 판단된다. 3M과 4M의 수산화나트륨 용액으로 플라이 애쉬를 알칼리활성화 할 경우 압축강도는 다소 증가하였으며, 5M과 6M의 수산화나트륨 용액으로 알칼리활성화된 플라이 애쉬의 경우 압축강도가 현저히 증가하였다. 그러나 7M과 8M에서 알칼리 활성화는 5M과 6M과

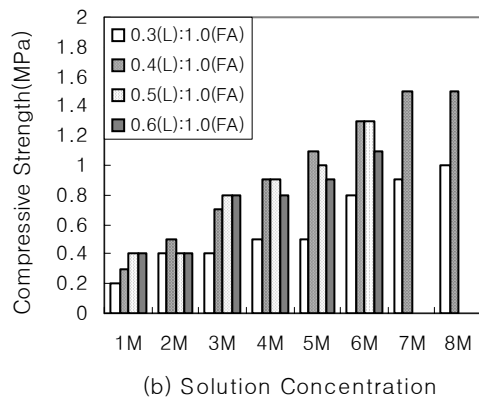
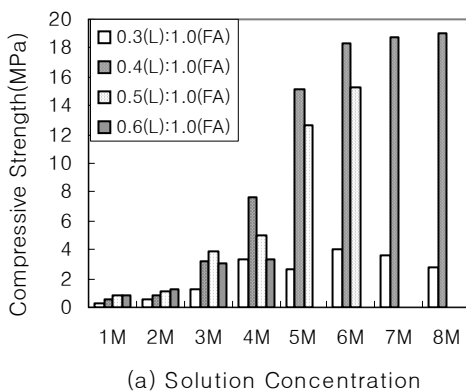


Fig. 2 7-Day compressive strength obtained for the low calcium fly ash after activated with sodium hydroxide at (a) 50°C and (b) 20°C(L: Liquid, FA: Fly Ash).

비교하여 압축강도 발현에 거의 영향을 주지 못하고 있음을 보여주고 있다.

이러한 결과는 칼슘 함량이 낮은 플라이 애쉬를 알칼리활성화하여 높은 압축강도를 발현할 수 있는 시멘트성 물질로 전환하기 위해서는, 플라이 애쉬에 함유된 aluminosilicate 고형물의 용해를 활성화할 수 있는 강한 알칼리성 용액이 필요하다는 것을 말해주고 있는 것으로 플라이 애쉬의 활성화 정도는 플라이 애쉬에 함유된 유리상을 파괴하는 것에 의해 좌우되는 것으로 알려졌다. 즉 알칼리 활성화반응은 적당한 온도 조건하에서 알칼리성 이온이 플라이 애쉬에 함유된 유리상의 Si-O-Si와 Al-O-Al의 공유 결합을 파괴하고, 이 과정에서 생성된 무정형의 aluminosilicate 물질이 최종적으로 플라이 애쉬를 결합시켜 굳히므로서 플라이 애쉬 페이스트가 높은 강도를 발현하게 된다 (Palomo, A., Grutzeck, M.W., Blanco, M.T., 1999). Puertas, F. and Fernández-Jiménez, A.(2003)도 알칼리활성화된 플라이 애쉬는 결과적으로 제올라이트 겔 형태의 3D 구조를 가진 무정형의 알칼리성 aluminosilicate를 생성하게 되는데, 이 물질이 압축강도를 증가시키는 주요 원인이라고 설명하여 위와 같은 경화 메커니즘을 뒷받침하였다.

또한 Fig. 2 (a)는, 50°C에서 알칼리활성화된 플라이 애쉬의 압축강도는 liquid/fly ash의 혼합 비율 0.4에서 가장 높은 강도를 발현한다는 것을 보여주고 있다. 혼합 비율 0.3에서 압축강도 저하는 알칼리활성 물질과 플라이 애쉬의 충분한 혼합이 이루어 지지 않는다는 것을 의미하며, 혼합 비율 0.5와 0.6에서 압축강도 저하는 플라이 애쉬의 활성화 반응 후 과잉의 수분이 증발하는 과정에서 공극을 유발하여 페이스트의 치밀성이 저하되었기 때문으로 판단된다. 그리고 5M과 6M의 수산화나트륨 용액에서의 혼합비율 0.6과 7M과 8M에서의 혼합비율 0.5와 0.6에서는 지나치게 많은 양의 수산화나트륨을 함유하게 되어 시험체의 뒤틀림 현상이 발생하여 정형화된 큐빅 몰드를 제작할 수 없었다.

50°C에서 7일간 알칼리활성화한 플라이 애쉬의 압축강도와는 대조적으로, 20°C에서 알칼리활성화한 플라이 애쉬의 경우 수행된 모든 실험조건에서 매우 낮

은 압축강도를 나타내고 있음을 Fig. 2 (b)에서 볼 수 있다. 이것은 칼슘 함량이 낮은 F급 플라이 애쉬를 시멘트성 물질로 전환하기 위한 알칼리활성화의 경우 상온에서는 거의 활성화반응을 일으키지 않는다는 것을 말해준다. 따라서 플라이 애쉬의 알칼리활성 반응은 활성화제의 농도와 플라이 애쉬에 대한 활성화제의 혼합비를 뿐만 아니라 높은 반응 온도도 활성화 반응을 촉진하기 위한 매우 중요한 요소임을 알 수 있다.

### 3.2 메타규산나트륨 첨가에 따른 압축강도 특성

앞의 Fig. 2 (a)의 실험에서 확인된 플라이 애쉬의 알칼리활성화에 적합한 조건, 즉 5M과 6M의 수산화나트륨 용액과 플라이 애쉬의 혼합비율(liquid/fly ash = 0.4), 그리고 50°C의 반응 온도에서, 메타규산나트륨의 첨가가 플라이 애쉬의 강도발현 특성에 어떠한 영향을 미치는 지에 대한 실험 결과를 Fig. 3 (a)와 (b)에서 보여주고 있다.

Fig. 3 (a)와 (b)에서 볼 수 있듯이, 메타규산나트륨이 전혀 첨가되지 않은 5M(200 g/L)과 6M (240 g/L)의 수산화나트륨 용액만으로 알칼리활성화된 플라이 애쉬 보다는, 수산화나트륨 용액의 농도를 약간 낮추는 대신 메타규산나트륨을 일부 첨가할 경우(각각 25g과 30g의 메타규산나트륨 첨가) 좀 더 향상된 3일과 7일-압축강도를 발현하였다. 이러한 결과는 수산화나트륨 용액 단독으로 플라이 애쉬에 함유된 aluminosilicate 고형물을 용해하여 조성된 알칼리활성 반응물질보다는 수산화나트륨 용액에 약간의 메타규산나트륨을 첨가하여 실리케이트 성분을 용해하여 생성된 알칼리활성 반응물질이 높은 압축강도를 가진 경화체 생산을 위해 좀 더 양호한 용액 조성이 됨을 보여주고 있다. Zhaohui Xie and Yunping Xi (2001)는 규산나트륨이 첨가된 알칼리 활성화용액이 플라이 애쉬에 함유된  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  그리고  $SiO_2$ 와 같은 산성 구성물질을 활성화시켜 무정형의  $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$  형태의 화합물을 생성하고, 이들 물질은 다른 가수분해 생성물(즉 실리카겔)과 함께 플라이 애쉬 입자를 굳히므로서 결과적으로 높은 강도를

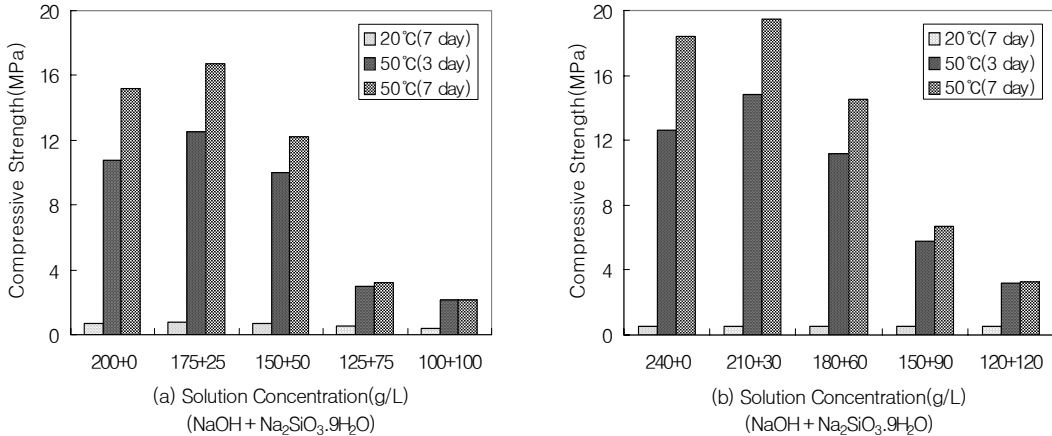


Fig. 3. 3 and 7-Day compressive strength obtained for the low calcium fly ash after activated with sodium meta silicate added to the sodium hydroxide at 50°C and 20°C with liquid/fly ash ratio of 0.4(a) 5M NaOH, (b) 6M NaOH criteria.

가지게 된다고 하였다.

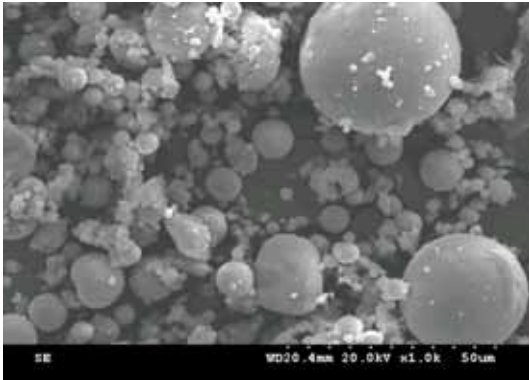
이들 알칼리활성 반응물질은 일반적으로 점성과 활성이 큰 액체로 시멘트 수화물들에 비해 치밀한 조직 구조를 갖으며, 활성화 효과를 높이기 위해 초기에 첨가된 실리케이트 성분이 빠른 경화속도를 유발하기 때문에 상당히 높은 3일-압축강도를 얻을 수 있었다. 그러나 수산화나트륨 용액의 농도를 더욱더 낮추고 메타 규산나트륨 첨가를 좀 더 증가시킬 경우 압축강도는 오히려 떨어졌는데, 이러한 결과는 수산화나트륨의 농도 저하로 인해 활성화용액이 플라이 애쉬에 함유된 aluminosilicate 성분을 충분히 용해시킬 만큼 높은 알칼리성 농도를 갖지 못하였고, 그로 인해 플라이 애쉬 강도 발현의 주요 반응 생성물인 무정형의 aluminosilicate가 충분히 생성되지 않았기 때문으로 판단된다.

지금까지 실험결과를 볼 때, 알칼리활성화된 플라이 애쉬의 압축강도는 NaOH(210g)과 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O(30g)을 물과 혼합하여 제조한 1L의 알칼리활성화용액을 이용하여 liquid/fly ash 혼합비율 0.4에서 50°C로 양생하였을 경우 상대적으로 높은 3일 압축강도(15 MPa)와 7일 압축강도(19.5 MPa)를 나타냈으며, 이러한 조건에서 28일간 양생된 시험체는 30 MPa로 매우 높은 압축강도를 나타냈다.

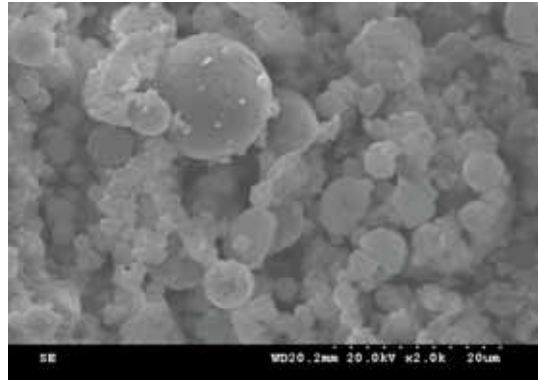
### 3.3 미세구조 관찰을 위한 SEM 분석

Fig. 4 (a-c)는 미반응 플라이 애쉬(a)와 서로 다른 용액조성을 가진 알칼리활성 용액으로 활성화된(b, c) 플라이 애쉬의 SEM 사진을 보여주고 있다.

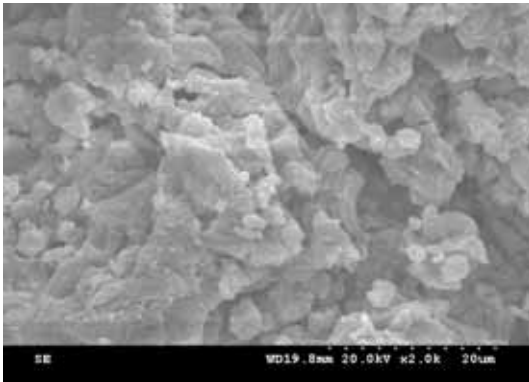
Fig. 4 (a)의 미반응 플라이 애쉬는 대부분 둥글고 매끄러운 표면을 가지고 있으며, 일부는 작은 구형 입자가 모여 하나의 무리를 형성하고 있음을 볼 수 있다. NaOH(150g)과 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O(90g)을 물과 혼합하여 제조한 1L의 알칼리활성화 용액을 이용하여 liquid/fly ash 혼합비율 0.4에서 50°C로 활성화된 플라이 애쉬의 경우, Fig. 4 (b), 여전히 일부 플라이 애쉬가 미반응 입자와 같이 매끄러운 구형 입자로 존재함을 볼 수 있는데, 이것은 플라이 애쉬에 함유된 유리상을 파괴하여 무정형의 반응 생성물을 만들 수 있는 충분히 높은 알칼리성(OH<sup>-</sup>) 농도가 제공되지 못하였기 때문으로 판단된다. 그리고 이러한 이유로 인해 해당 조건에서 제조한 시험체의 7일-압축강도는 7 MPa로 상대적으로 낮게 나타났다. NaOH(210g)과 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O(30g)을 물과 혼합하여 제조한 1L의 알칼리활성화용액을 이용하여 liquid/fly ash 혼합비율 0.4에서 50°C로 활성화된 플라이 애쉬의 경우, Fig. 4 (c), 연속적인 모체가 형성되었으며, 그 물질



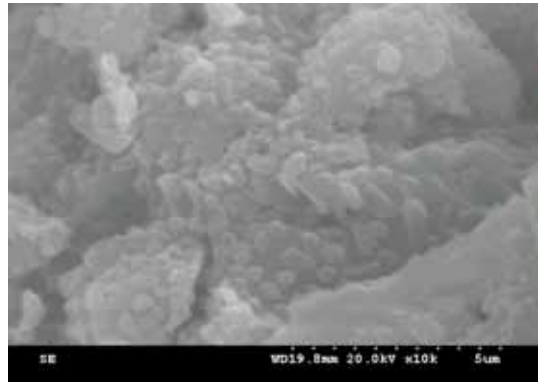
(a) Raw fly ash(x1,000)



(b) Fly ash activated by NaOH 150g + Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O 90g/L(x2,000)



(c) Fly ash activated by NaOH 210g + Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O 30g/L(x2,000)



(d) Fly ash activated by NaOH 210g + Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O 30g/L(x10,000)

Fig. 4. Scanning electron micrographs: (a) raw fly ash; (b, c, d) fly ash activated with sodium meta silicate added to the sodium hydroxide at for 7 day at 50°C with liquid/fly ash ratio of 0.4.

은 더욱 고형화되어 다공성이 줄어들었음을 볼 수 있다. Fig. 4 (d)는 Fig. 4 (c)와 동일한 활성화 조건에서 활성화된 플라이 애쉬의 미세구조를 더욱 확대한 사진(x 10,000)으로, 반응생성물로서 조그만 구형의 껍질이 생성되었음을 보여주고 있다. 이러한 반응 생성물은 고농도의 알칼리성 용액에 의해 플라이 애쉬로부터 용출된 aluminosilicate와 다른 가수분해 생성물(실리카겔)이 서로 재응축하여 형성된 것으로 판단된다. 그리고 이러한 반응 생성물질의 재응축으로 인해 알칼리활성화된 플라이 애쉬가 더욱 고형화되고 다공성이 줄어들어 압축강도가 증가한 것으로 판단된다.

### 3.4 반응생성물의 XRD 분석

Fig. 5와 Fig. 6은 각각 원료 플라이 애쉬와 알칼리활성화된 플라이 애쉬의 X-선 회절분석 결과를 보여주고 있다. XRD 분석을 위한 알칼리활성화된 플라이 애쉬는 앞의 실험에서 압축강도가 높게 측정된 활성화조건, 즉 NaOH(210g)과 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O (30g)을 물과 혼합하여 제조한 1L의 알칼리활성화 용액을 이용하여 liquid/ fly ash의 혼합비율 0.4에서 50°C로 7일간 양생하여 제조한 시편을 이용하였다.

분석결과 미반응 플라이 애쉬와 알칼리활성화된 플라

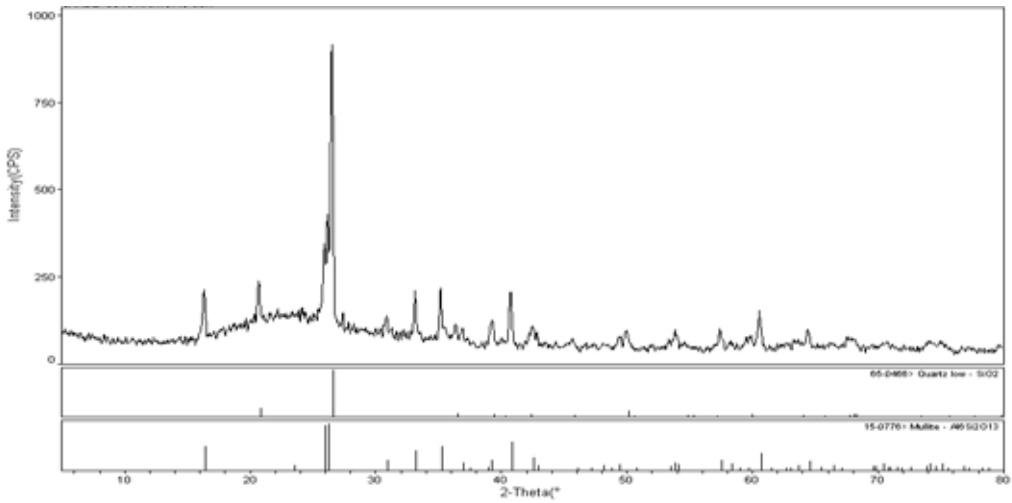


Fig. 5. XRD patterns of unreacted raw fly ash

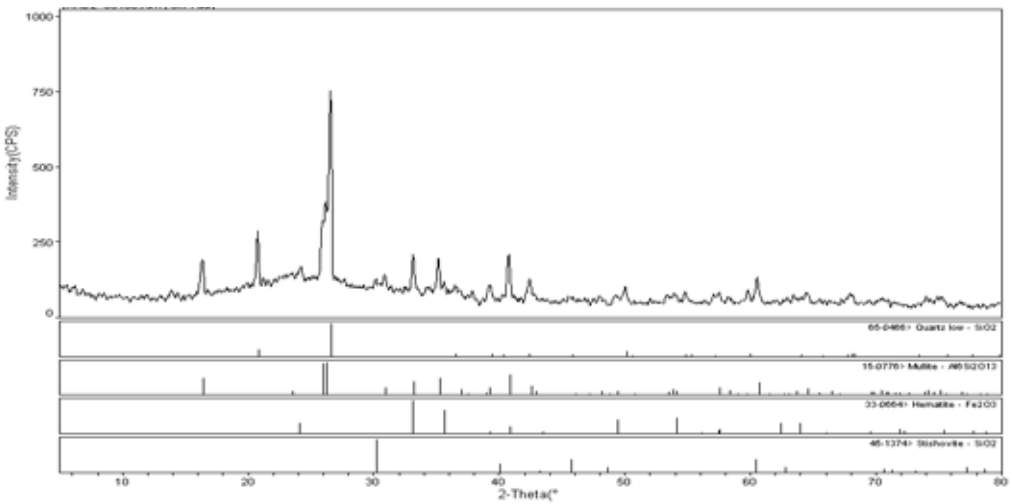


Fig. 6. XRD patterns of fly ash activated with alkaline liquid (NaOH 210g + Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O 30g/L) for 7 day at 50°C with liquid/fly ash ratio of 0.4.

이 애쉬 모두 주로 quartz(SiO<sub>2</sub>)와 mullite (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub>)로 구성되었음을 보여주고 있다. 알칼리활성화된 플라이 애쉬의 경우 quartz와 mullite 외에 hematite(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)와 stishovite(SiO<sub>2</sub>)도 존재하는 XRD 패턴을 보여주고 있는데, hematite의 경우 플라이 애쉬 원료자체에 존재하는 물질로 본 연구의 Table 1에서도 확인할 수 있었다. 그리고 stishovite

의 경우 플라이 애쉬에 존재하는 무정형의 silica 물질 중 일부가 알칼리활성화 과정에서 재배열되어 생성된 것으로 판단된다. 따라서 알칼리활성화된 플라이 애쉬의 반응생성물은 무정형 상태이거나 또는 XRD 패턴으로는 분명한 피크가 나타나지 않는 저급 (low-ordered) 결정 구조를 가진 물질로 추정되며, 이들 반응 생성물은 aluminosilicate로 판단된다.



#### 4. 결 론

- 1) 칼슘(Ca) 함량이 낮은 F급 플라이 애쉬를 적정 조건에서 알칼리활성화 할 경우 포틀랜드시멘트를 대신할 수 있는 충분한 압축강도를 획득할 수 있었다. 또한 알칼리활성화된 플라이 애쉬의 압축강도는 활성화 용액에 함유된 알칼리 농도와 조성, liquid/fly ash 혼합비, 그리고 반응 온도에 의해 크게 좌우되었다.
- 2) 칼슘 함량이 낮은 플라이 애쉬를 적정 조건에서 알칼리 활성화하여 제조한 시편의 압축강도 증가는 활성화 반응의 최종 생성물로 추정되는 무정형의 aluminosilicate와 다른 가수분해 생성물(실리카 겔)이 플라이 애쉬 입자를 결합하여 균히므로서 결과적으로 높은 강도를 가지게 되었다.
- 3) 현재 재활용 비용이 매우 낮은 F급 플라이 애쉬를 포틀랜드 시멘트 없이 시멘트의 특성을 지닌 물질로 전환함으로써 향후 F급 플라이 애쉬를 유용한 건설 재료로 재활용 할 수 있을 뿐만 아니라 플라이 애쉬의 처리·처분 비용 절감과 2차 환경오염도 방지할 수 있을 것으로 기대된다.
- 4) 알칼리 환경에서 칼슘 함량이 낮은 플라이 애쉬의 활성화 메커니즘과 포틀랜드시멘트를 대체할 수 있는 가능성을 좀 더 명확히 확인하기 위해서는 장기 양생기간에서 알칼리활성화된 플라이 애쉬-시멘트의 미세구조 및 강도발현 특성과 알칼리활성화된 플라이 애쉬-시멘트와 골재를 혼합한 콘크리트 제조에 관한 연구가 더욱더 필요하다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(No. R01-2004-000-10480-0)지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. 김재관 외 2인 "시멘트 몰탈 및 콘크리트혼화제 첨가제로서 배연탈질 선탄회의 재활용 특성", 한국폐기물학회

지, 2002, 19(7), pp.864-873.

2. 노재성 외 4인 "석탄회의 탄소가 첨가된 질화반응과 AlN, SiC 그리고 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 생성분포, 요업학회지, 1990, 27(8), pp.965-970.
3. Japan Cement Association : Cement-Concrete, 1996, No.590, p.58.
4. Khadilkar, S. A.; Karandikar, M. V.; Ghosh, D.; Chatterjee, A. K., "A novel clinkerization process for fly-ash utilization", 6th CANMET/ACI/JCI, Bangkok, Thailand, 1998, 1, 225-239
5. Majiling, J. and Roy, D.M., "The potential of fly ash for cement manufacture", Am. Ceram. Soc. Bull. 1993, 72(10).
6. Palomo, A.; Grutzeck, M. W.; Blanco, M. T., "Alkali-activated fly ashes-A Cement for the future", Cement and Concrete Research, 1999, 29, 1323-1329.
7. Puertas, F. and Fernández-Jiménez. A., "Mineralogical and Microstructural Characterisation of Alkali-activated Fly Ash/Slag Pastes", Cement & Concrete Composites, 2003, 25, 287-292.
8. Samadi, A. : PhD dissertation of Drexel University, Treatment of fly ash to increase its cementitious characteristics, Philadelphia, PA, 1996.
9. Silverstrim, T.; Rostami, H.; Xi, Y.; Martin, J., "High performance characteristics of chemically activated fly ash", Processings of the PCI/FHWA International Symposium on HPC, New Orleans, LA, 1997, 135-147.
10. Shi. C., "Strength, pore structure and permeability of alkali activated slag mortars", Cem. Concr. Res. 1996, 26(12), pp.1789-1799.
11. Silverstrim, T.; Rostami, H.; Larralde, J.; sam-adi, A., "Chemically activated fly ash cementitious material" U.S. Patent 5,601,643, Issued February 11, 1997.
12. Wu, X.; wastiels, J.; faignet, S.; Patfoort, G., " A composit matrix material based on fly ash", Proceeding of the First Symposium Brittle Matrix Composites 4, Warsaw, Poland, 1994, pp. 437-446.
13. Zhaohui Xie and Yunping Xi, "Hardening mechani는 of an alkaline-activated class F fly ash", Cement and Concrete Research, 2001, 31, 1245-1249.

(접수일자 : 2005년 6월 8일)