

Developing and Assessing Geopolymers from Seochun Pond Ash with a Range of Compositional Ratios

Sujeong Lee*[†], Hyeong-Tae Jou****, Chul-Min Chon**, Nam-Hee Kang****, and Sung-Baek Cho*

*Mineral Resources Research Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea

**Geologic Environment Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea

***University of Science & Technology, Daejeon 305-350, Korea

****Maritime Security Center, Korea Institute of Ocean Science & Technology, Ansan 426-744, Korea

(Received January 29, 2013; Revised March 8, 2013; Accepted March 13, 2013)

서천화력발전소 매립 석탄재로부터 제조한 다양한 조성비의 지오폐리머와 그 특성의 평가

이수정*[†] · 주형태**** · 전철민** · 강남희**** · 조성백*

*한국지질자원연구원 광물자원연구본부

**한국지질자원연구원 지구환경연구본부

***과학기술연합대학원대학교 대학원 자원순환전공

****한국해양과학기술원 해양방위센터

(2013년 1월 29일 접수 ; 2013년 3월 8일 수정 ; 2013년 3월 13일 채택)

ABSTRACT

Pond ash produced from Seochun Power Station was quantitatively characterized to manufacture geopolymers with a range of Si/Al compositional ratios. Mix consistency was kept nearly constant for comparing the compressive strengths of geopolymers. The amorphous composition of coal ash was determined using XRF and quantitative X-ray diffraction. Different mix compositions were used in order to achieve Si/Al ratios of 2.0, 2.5 and 3.0 in the geopolymer binder. Geopolymers synthesized from coal ash with a Si/Al ratio of 3.0 exhibited the highest compressive strength in this study. It was found that geopolymers activated with aluminate produced different microstructure from that of geopolymers activated with silicate. High silica in alkali activators produced the fine-grained microstructure of geopolymer gel. It was also found that high compressive strength was related to low porosity and a dense, connected microstructure. The outcome of the reported experiment indicates that quantitative formulation method made it possible to choose suitable activators for achieving targeted compositions of geopolymers and to avoid efflorescence.

Key words: Geopolymer, Pond ash, Compositional ratios, Compressive strength

1. 서 론

지오폐리머(geopolymer)는 알루미늄 실리케이트 원료와 알칼리 활성화제의 화학반응만으로 저온에서 경화되는 무기결합체의 하나이다. 포틀랜드 시멘트와 달리 소성공정이 필요없기 때문에, 시멘트를 대체할 경우 80% 이상의 이산화탄소 배출 감축효과가 있다. 알칼리 활성화제와 반응시켜 제조하는 비소성 무기결합체(alkali-activated biners) 중에서도 포졸란 특성을 갖는 원료로부터 만들어진 것만

을 지오폐리머라고 한다.¹⁾ 화력발전소의 비산재(fly ash), 메타카올린(metakaolin), 소다석회 유리질 시멘트, 천연 포졸란(부석(pumice)이나 화산재) 등을 원료로 사용하는 경우에 해당된다. 화력발전소 비산재와 화학조성이 다르지 않은 바닥재(bottom ash)와 연탄재 등도 지오폐리머의 원료가 될 수 있다.²⁾

알루미늄 실리케이트 원료와 알칼리의 반응이 발견된 이후 국내에서도 지오폐리머 제조연구가 꾸준히 이루어지고 있다. 국내에서는 원료와 관계없이 알칼리와 반응시켜 만든 모든 비소성 무기결합체를 지오폐리머로 부르는 경향이 있다. 그러나 고로슬래그를 주원료로 사용하는 경우 시멘트 광물과 유사한 C-S-H 겔이 주요 반응물로 만들어지기 때문에 정확한 의미의 지오폐리머가 아니다.¹⁾

[†]Corresponding author : Sujeong Lee
E-mail : crystal2@kigam.re.kr
Tel : +82-42-868-3125 Fax : +82-42-868-3418

한편, 국내 지오폐리머 연구논문들은 대부분 원료의 화학조성이나 성상에는 관계없이 알칼리의 몰농도를 일정하게 증가시켜 반응시키는 경험적 배합에 기초하고 있다.³⁻⁷⁾ 이에 반해 선도적인 연구그룹에서는 지오폐리머 반응을 극대화시키기 위해서 지오폐리머 원료에서 알칼리와 반응할 수 있는 규소와 알루미늄의 양을 고려하여 배합비를 계산해야한다는 연구결과들을 내놓고 있다.⁸⁻¹⁵⁾ 석탄재의 경우 석탄의 연소조건, 석탄재에 함유된 광물의 종류와 함량, 입자의 크기와 형태, 석탄재의 보관상태 등에 따라 알칼리에 대한 반응성이 다르기 때문이다. 경험적 배합에 의존하면 높은 강도를 얻기 위해 강알칼리를 사용하더라도 만들어지는 지오폐리머의 품질이 일정하지 않고, 과량의 강알칼리를 사용하게 되면 안전문제가 확대되고 제조단가가 증가될 수 있다. 이런 경우 과량의 나트륨이 공극용액(pore solution)내에 남아 시간이 지날수록 공기 중의 이산화탄소와 반응하여 지오폐리머 표면에 백화현상(efflorescence)을 일으킨다.¹⁶⁾ 따라서 석탄재에 함유된 반응성 알루미늄 실리케이트의 양 등 석탄재의 특성을 정량적으로 측정하는 것은 지오폐리머 제조조건 확립, 지오폐리머의 화학조성 조절, 경제적인 제조공정 확립, 백화현상 조절, 일정한 품질규격의 지오폐리머를 생산할 수 있는 체계를 수립한다는 점에서 매우 중요하다.

본 연구에서는 Williams와 Riessen¹³⁾이 제안한 방법을 기반으로 서천화력발전소 매립 석탄재에서 알칼리와 반응할 수 있는 반응성 알루미늄과 규소의 양을 측정, 계산하였다. 또한 제조하고자 하는 지오폐리머의 화학조성과 원료혼합물의 흐름성을 조절할 수 있도록 배합비를 계산하여 지오폐리머 제조가 가능한 지를 알아보았다. 지오폐리머의 Si/Al 비를 2.0, 2.5 및 3.0으로 변화시켜 다양한 종류의 활성화제를 사용하였을 때 지오폐리머의 압축강도와 미세구조의 관계를 논의하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 지오폐리머의 원료로 사용한 물질은 서천화력발전소에서 배출되는 매립 석탄재이다. 매립 석탄재는 주로 화력발전소의 바닥재와 비산재 중 입도가 큰 잔사회(reject ash)가 소량 혼합되어 매립지에 해수와 함께 매립된 것이다. 매립재는 수집된 후 3일 동안 자연 건조시킨 후 삼을 이용한 콘엔쿼터 샘플링법(cone-and-quarter sampling)¹⁷⁾을 적용하여 큰 입자와 미립자가 고르게 섞이도록 한 후 20 kg을 취하였다. 공업분석 결과 미연탄소 함량이 높아 부유선별법(froth flotation)으로 미연탄소를 제거하였다. 부유선별법은 광물 표면의 소수성과 친수성의 차이를 이용, 공기거품(air bubble)에 선택적으로 소수성 광물 입자를 부착시켜 분리하는 선광법의 하나이다.¹⁷⁾ 광물 입자 표면의 소수성을 증가시켜 거품에 선택적으로 부

착시키는 목적으로 사용하는 포집제(collector)로는 등유(kerosene)를, 광물 입자가 부착된 공기거품이 꺼지지 않고 유지되도록 넣어주는 기포제(frother)로는 송유(pine oil)를 사용하였다. 원시료와 부유선별 산물의 미연탄소 함량은 공업분석기(TGA 601, Leco Corp., US)로 분석하였다. 미연탄소가 제거된 석탄재는 로드밀(rod mill)로 입자크기가 100 μm 이하가 되도록 분쇄하여 실험에 사용하였다.

석탄재의 정량 X-선 회절분석은 리트벨트법에 기반한 DIFFRAC^{PLUS} TOPAS 4.2(Bruker-AXS, Germany) 소프트웨어를 사용하였다. 내부표준 물질로는 Calcium Fluoride (CaF_2 , 99.985%, Alfa)를 시료 무게의 10 wt% 첨가하였다. X-선 회절 분석은 Cu target과 LynxEye position sensitive detector가 부착된 D8 Advance diffractometer(Bruker-AXS, Germany)를 이용하여 수행하였다. 회절 패턴은 $5^\circ \sim 95^\circ$ 2θ 구간, 0.01° step size, step 당 1 sec의 조건으로 얻었으며, 0.3° 발산슬릿(divergence slit)과 2.5° 솔러슬릿(soller slit)이 사용되었다. 시료의 정량분석 및 기기인자의 표준화(fundamental parameter)를 위해서 동일한 조건으로 석탄재 시료와 표준시료(LaB₆, SRM 660b, NIST, US)에 대하여 각각 X-선 회절패턴을 얻었다. 시료의 화학조성은 X-선 형광분광 분석기(X-Ray Fluorescence Spectrometer, Shimadzu Sequential XRF-1800, Shimadzu, Japan)로 분석한 후 Williams와 Riessen¹³⁾이 제안한 방법으로 비정질 규소와 알루미늄, 나트륨의 함량을 계산하였다. 비정질 물질에 의한 회절강도로부터 비정질 함량을 보다 정확히 측정하기 위해 Chon 등¹⁸⁾에 기재된 방법을 사용하였다.

알칼리 활성화제로는 가성소다(NaOH, Sodium hydroxide, Wako pure chemical, 순도 97.0 wt% 이상), 물유리(Na_2SiO_3 , H₂O, Kanto chemical, SiO_2 35~38 wt%, Na_2O 17~19 wt%), 알루미늄산소다 분말(NaAlO_2 , Junsei chemical, Na_2O 35.0~39.0 wt%, Al_2O_3 52.0~56.0 wt%), 알루미늄산소다 용액($\text{NaAlO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, (주)에이텍정밀화학, Na_2O 20.0 wt%, Al_2O_3 19.0 wt%, H₂O 52 wt%)을 사용하였다. 알루미늄산소다 외에 알루미늄의 공급원으로 카올린 분말을 700°C에서 2시간 동안 소성한 메타카올린(SiO_2 54.60 wt%, Al_2O_3 42.71 wt%)도 사용하였다. NaOH는 증류수와 혼합하고, 경우에 따라 물유리, 알루미늄산소다 용액과 섞어 24시간이 경과된 후 석탄재와 혼합하였다.

배합비는 매립 석탄재의 비정질 규소와 알루미늄, 나트륨의 양과, 알칼리 활성화제, 물 및 메타카올린에서의 규소, 알루미늄, 나트륨의 양, 제조하고자 하는 지오폐리머의 Si/Al 및 Na/Al 비를 고려하여 Williams와 Riessen¹³⁾이 제안한 방법에 따라 계산하였다(Table 1). 석탄재의 무게에 대한 액상(알칼리 활성화제에 함유된 물(OH)과 free water(H₂O))의 무게비를 계산하였고, 배합물의 실제 반죽질기는 실험실에서 제작한 미니 슬럼프콘(mini slump cone)을 사용하여 측정하였다. 슬럼프콘 하단의 내경은 38.1 mm,

Table 1. Elemental Ratios of the Geopolymers Prepared in This Study and the wt% of Each Feedstock Added. L/S is the Liquid to Solid Mass Ratio, Where the Liquid is the Activator Solution Containing the Alkali, the Silicate and the Water, and the Solid is the Coal Ash

Sample name	Si/Al	Na/Al	H/Si	L/S ratio	Water content (wt%)	Mix formulation (wt%)
20AS	2.0	0.8	6.03	0.446	23	A 69.1, AS 10.2, NaOH 3.9, W 16.8
20NaAl	2.0	0.8	6.33	0.454	24	A 68.8, NaAl 3.6, NaOH 4.8, W 22.9
20MK	2.0	0.8	6.18	0.436	25	A 60.4, MK 9.3, NaOH 6.9, W 23.4
25SS	2.5	0.8	5.96	0.407	24	A 71.1, SS 1.9, NaOH 5.0, W 22.0
30SS-23	3.0	0.8	5.03	0.485	23	A 67.3, SS 15.7, NaOH 1.5, W 15.3
30SS-21	3.0	0.8	4.48	0.448	21	A 69.0, SS 16.1, NaOH 1.5, W 13.3
30SS-19	3.0	0.8	3.95	0.413	19	A 70.8, SS 16.5, NaOH 1.6, W 11.1

A : coal ash, AS : sodium aluminate solution, NaAl : sodium aluminate, MK : metakaolin, SS : sodium silicate solution, W : free water

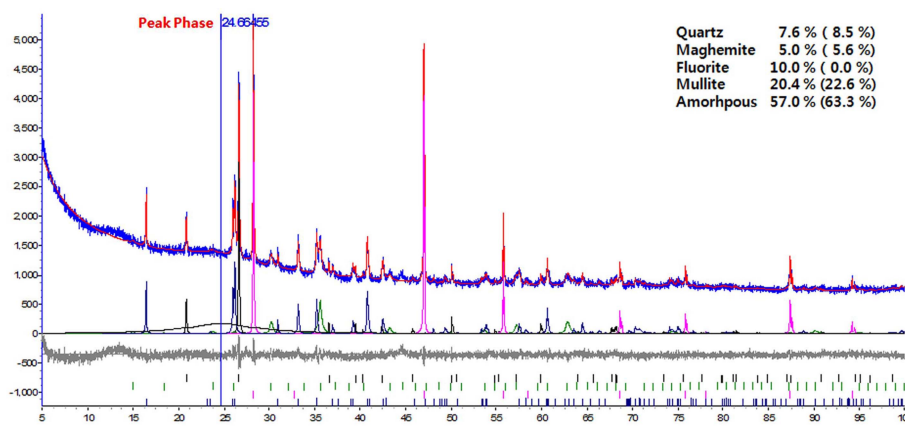


Fig. 1. A plot showing the observed, calculated powder diffraction patterns and difference as determined from Rietveld refinement for Seochun carbon-free pond ash sample. The numbers in parentheses refer to the mineral and amorphous contents except internal standard.

상단의 내경은 19 mm이며, 콘의 높이는 60.4 mm이다. 지오폐리머 페이스트 배합물은 점착성이 높기 때문에 시멘트보다 묽게 배합하여 미니 슬럼프콘에 채워 넣고 콘을 들어 올려 분리한 후 1분 뒤 바닥에 퍼진 하단의 지름을, 서로 수직이 되는 방향에서 2개 측정하여 기준으로 사용하였다. 반죽질기가 크게 다른 경우, 물함량을 조절하여 다시 배합하였다. 석탄재와 알칼리 등의 혼합물은 시멘트 믹서를 사용하여 저속에서 1분, 고속에서 1분 동안 혼합한 후 상하로 진동하는 진동기 위에서 2분간 진동시켜 혼합물 안에 잡혀있는 공기가 빠지도록 하였다. 배합물은 직경 29 mm, 높이 60 mm의 실린더형 몰드에 붓고 뚜껑을 닫아 밀봉한 후 습도가 조절되지 않는 오븐에서 온도 70°C로 72시간 양생한 후 상온에 꺼내어 하루가 지난 뒤 몰드에서 탈형하였다. 양생을 시작한지 120시간째에 공시체 4개의 압축강도를 KS F 2405 규격에 따라 측정하고 평균 압축강도와 표준편차를 계산하였다. 압축강도 측정을 위해 실린더형 시험체의 상, 하면이 옆면에 수직하고 서로 평행하도록, 또한 높이가 58 mm가 되도록 사포로 연마하였다. 지오폐리머 파단면의 미세구조는 주사전자현미경(JEOL JSM-6380, Japan)으로 관찰하였다. 지오폐리머

는 2012년 11월 27일부터 12월 1일 사이에 배합되었고, 배합 후 4일 이후부터 공기 중에 노출시켜 백화현상이 나타나는지 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

공업분석 결과 원시료의 미연탄소 함량은 13.94%로 높게 나타났다. 부유선별법으로 미연탄소를 제거한 시료에서는 탄소가 검출되지 않았다. 이하 본문에서 “매립 석탄재”는 탄소를 제거한 시료를 의미한다. Table 2에 매립 석탄재의 화학조성을 나타내었다. SiO₂와 Al₂O₃ 함량의 합이 70%를 초과하고 CaO 함량이 20% 이하로 나타나, 화학조성으로는 ASTM C618 규격에서 분류하는 Class F fly ash에 해당함을 알 수 있다.

정량 X-선 회절 분석 결과 석탄재에 함유된 결정질은 물라이트가 22.6 wt%로 가장 높았으며 석영과 마그네사이트가 각각 8.5, 5.6 wt%로 나타났다(Fig. 1). Table 3은 X-선 형광분광 분석과 정량 X-선 회절 분석으로부터 계산한 석탄화력발전소 매립 석탄재의 비정질 성분분석 결과이다. 비정질 실리카의 함량은 36.8 wt%, 비정질 알루미늄의 함

Table 2. Chemical Composition of the Cleaned Seochun Coal Ash (wt% as oxides)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	LOI*
50.90	29.80	10.44	1.09	1.25	3.38	0.32	2.02	0.08	0.21	0.51

*Loss on ignition

Table 3. Amorphous Composition of the Coal Ash Used in This Study

Oxide	wt%
SiO ₂	36.80
Al ₂ O ₃	12.82
Fe ₂ O ₃	4.87
CaO	1.09
MgO	1.25
K ₂ O	3.38
Na ₂ O	0.32
TiO ₂	2.02
MnO	0.08
P ₂ O ₅	0.21
Sum of amorphous aluminosilicates	49.62
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2.87
Si/Al (molar)	2.44

량은 12.8 wt%로 나타나 비정질 Si/Al 비는 2.44로 결정되었다. 따라서 Si/Al 비가 2.44보다 낮은 지오폐리머를 제조하기 위해서는 알루미늄을 공급해 줄 고체 알루미늄산소다나 알루미늄산소다용액 또는 메타카올린을 첨가하고, Si/Al 비가 2.5와 3.0인 경우 물유리와 NaOH를 사용하였다(Table 1).

Table 1의 조건으로 만들어진 지오폐리머의 압축강도를 Fig. 2에 나타내었다. 압축강도는 4개 공시체의 평균값이고 표준편차를 함께 표시하였다. 서로 다른 원료의 조합으로 지오폐리머의 Si/Al 비를 2.0, Na/Al 비가 0.8이 되도록 배합한 경우(시료 20AS, 20NaAl, 20MK), 미니 슬럼프 테스트 후 슬럼프된 배합물의 하단 직경은 세 시료에서 유사하였으며 20AS 시료의 경우 40~40 mm 범위로 측정되었다(Fig. 3(a)). Fig. 3(b)는 압축강도 측정에 사용한 20AS 시료의 공시체이다. 알루미늄산소다 용액과 NaOH를 사용한 20AS 시료의 경우 평균 압축강도는 11.2 MPa(표준편차 0.9 MPa), 고체 알루미늄산소다와 NaOH를 사용한 20NaAl 시료는 12.3 MPa(표준편차 1.0 MPa)의 평균 압축강도를 나타내었다. 표준편차를 고려한다면 알루미늄산소다를 고체로 사용하는 경우와 용액으로 사용하는 경우의 의미있는 차이는 없다고 판단된다. 따라서 보관과 운반이 까다로운 용액보다는 고체 알루미늄산소다를 사용하는 것이 유리할 것으로 생각된다. 또한 고체 알루미늄산소다를 사용하여 포틀랜드 시멘트와 같이 물만 부어 지오폐리머가 만들어진다는 점에서 상용화가 보다 용이할 것이다.

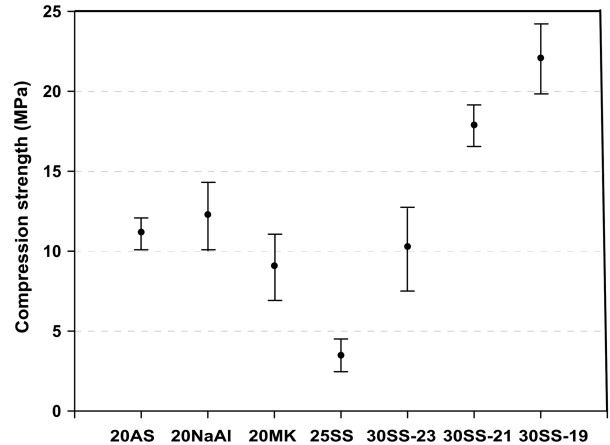


Fig. 2. Compressive strength of geopolymers produced from mix compositions in Table 1.

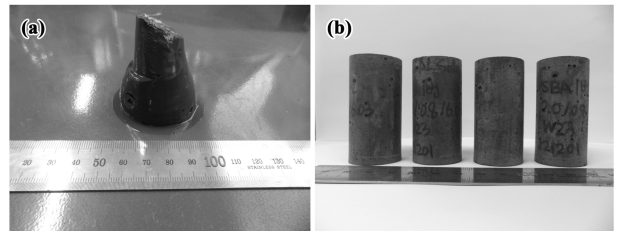


Fig. 3. (a) Slumped geopolymer paste and (b) four geopolymer samples of 20AS.

알루미늄산소다와 석탄재 사이의 반응의 속도나 범위에 대한 연구는 이루어진 바가 거의 없기 때문에, 앞으로 반응을 조절하고 통제하기 위해 반응 메커니즘을 깊이 연구할 필요가 있다고 본다. 한편, 알루미늄의 공급원으로 알루미늄산소다 대신 메타카올린을 사용한 20MK 시료의 경우 평균 압축강도는 9.1 MPa(표준편차 2.0 MPa)로 나타나, 알루미늄산소다를 사용한 경우보다 다소 낮은 기계적 특성을 나타내었다. X-선 회절분석에서는 메타카올린이 비정질이지만 단주기 질서(short-range order)는 여전히 어느 정도 유지되기 때문에¹⁹⁾ 실제로 반응에 참여한 반응성 실리카와 알루미늄의 양이 예상보다 적었기 때문일 수 있다. 알루미늄을 알루미늄산소다가 아닌 메타카올린으로 보충하여 상대적으로 알칼리의 양이 적게 배합된 때문일 수도 있을 것이다. 액상의 알루미늄산소다를 사용한 경우는 물함량이 23 wt%였지만 고체 알루미늄산소다를 사용하는 경우 물함량을 다소 증가시켜 24 wt%로 맞추었을 때 비슷한 흐름성을 얻을 수 있었다(Table 1). 메타카올린을 첨가한 경우 물함량을 25 wt%로 증가시켰어야 했는데, 이

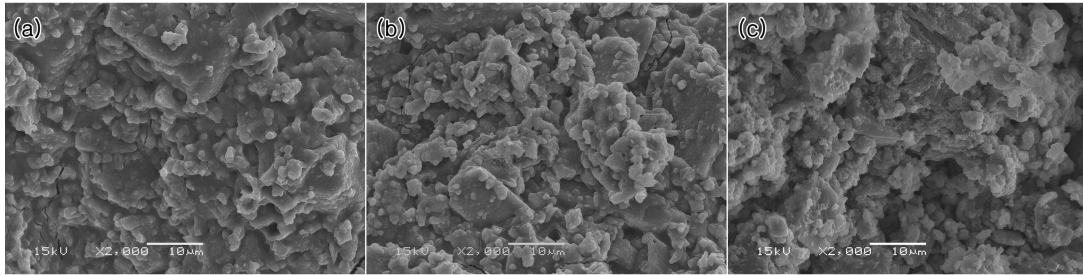


Fig. 4. SEM micrographs of fracture surface of geopolymers ($\text{Si}/\text{Al}=2.0$, $\text{Na}/\text{Al}=0.8$) prepared by different formulations in this study. (a) 20AS, (b) 20NaAl, and (c) 20MK.

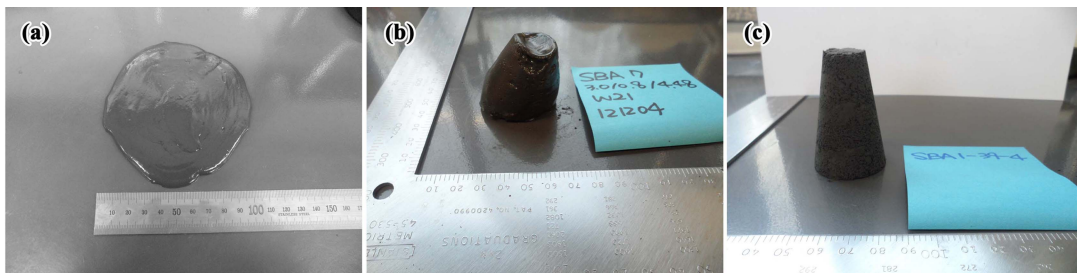


Fig. 5. (a) Collapsed fresh geopolymer paste of 30SS-23, (b) slumped fresh geopolymer samples of 30SS-21, and (c) 30SS-19 formulated with the same molar Si/Al ratio = 3.0 and different water content.

는 메타카올린 입자의 큰 비표면적과 판상형의 입자형태 때문에 배합에 필요한 물비가 높아야 하고,²⁰⁾ 실제로 free water의 양이 가장 높아(Table 1) 20MK 시료의 강도가 세계의 시료 중 다소 낮게 나타난 이유가 될 수 있을 것이다. 이 세 가지 경우는 목적하는 지오폐리머의 화학조성을 만족시키기 위해 다양한 원료의 배합이 가능하다는 것과, 사용하는 알칼리의 종류, 점도, 첨가물에 따라 흐름성을 조절해야 한다는 것을 보여준다. 메타카올린을 사용한 20MK 시료의 경우 물함량은 25 wt%로 가장 높았지만 L/S 비율은 가장 적었고, 그럼에도 불구하고 미니 슬럼프 테스트에서는 비슷한 반죽질기를 보였기 때문이다. 주사전자현미경으로 관찰한 파단면에서 세 시료는 비슷한 미세구조를 보였다(Fig. 4). Fig. 4의 미세구조는 공통적으로 조직이 다소 느슨하며 큰 기공이 관찰되고 서로 연결되어 있기도 하였다. 압축강도의 차이에 따른 미세구조의 차이는 관찰되지 않았는데, Duxson 등²¹⁾은 지오폐리머의 미세구조는 압축강도보다 영률(Young's modulus)과 밀접한 관계가 있음을 보인 바 있다. 본 연구에서는 지오폐리머의 영률을 측정하지 않았으므로 미세구조와 영률사이의 관계는 알 수 없으나, 본 연구의 실험조건에서는 석탄재를 알루미늄산화물과 NaOH로 활성화시키는 경우 압축강도가 증가되더라도 미세구조에 큰 변화를 가져오지 않음을 알 수 있었다.

물유리와 NaOH를 사용하여 $\text{Si}/\text{Al}=2.5$ 인 지오폐리머로 제조한 시료 25SS는 미니 슬럼프 테스트에서 40~43 mm 크기로 퍼져, $\text{Si}/\text{Al}=2.0$ 인 앞의 세 경우와 비슷한 반죽질기

를 보였지만, 평균 압축강도는 3.53 MPa(표준편차 0.8 MPa)로 낮게 나타났다. Si/Al 비가 3.0인 지오폐리머 시료 30SS-23은 Fig. 5(a)와 같이 반죽질기가 묽은데도 불구하고 25SS보다 높고 20AS와 유사한 10.3 MPa(표준편차 2.5 MPa)의 평균 압축강도를 나타내었다. 30SS-23 시료와 Si/Al , Na/Al 비는 동일하되 물함량만 2 wt% 줄인 30SS-21 시료의 경우 미니 슬럼프 테스트에서 39~45 mm 크기로 퍼져 25SS 시료와 비슷한 반죽질기를 나타내었다. 30SS-21 시료의 평균 압축강도는 17.9 MPa(표준편차 1.2 MPa)로, 25SS 시료의 3.5 MPa의 5배에 가까이 증가된 강도를 나타내었다. 지오폐리머의 압축강도에 영향을 주는 인자는 Si/Al 과 Na/Al 비, 알칼리 금속이온의 종류와 함량, 반응하지 않은 Al-Si 입자의 크기와 분포 및 지오폐리머 겔과의 표면반응, 물함량 등으로 알려져 있다.²¹⁻²⁶⁾ 다양한 인자가 영향을 주기 때문에, 일률적으로 Si/Al 비가 얼마일 때 강도가 높다고 말하기는 어렵지만, 메타카올린으로 만든 지오폐리머의 경우 $\text{Si}/\text{Al}=1.8\sim 2.5$ $\text{Na}/\text{Al}=0.9\sim 1.3$ 일 때 압축강도가 최대를 나타낸다고 알려져 있다.^{22,23,27)} 실리카와 알루미늄산화물은 단순한 화학조성의 메타카올린으로부터 제조한 지오폐리머에서는 Si/Al 과 Na/Al 비에 따른 지오폐리머의 강도특성의 경향이 잘 연구된 반면, 화학조성과 광물함량, 입자의 크기와 형태가 다양하고 불균질한 석탄재에서는 일반화하기가 어렵다. 본 연구에서는 Si/Al 비가 2.0인 지오폐리머에서 대체로 9~11 MPa의 압축강도를 보인 반면, 2.5인 지오폐리머에서는 3.5 MPa, 3.0인 지오폐리머에서는 17.9 MPa를 나타

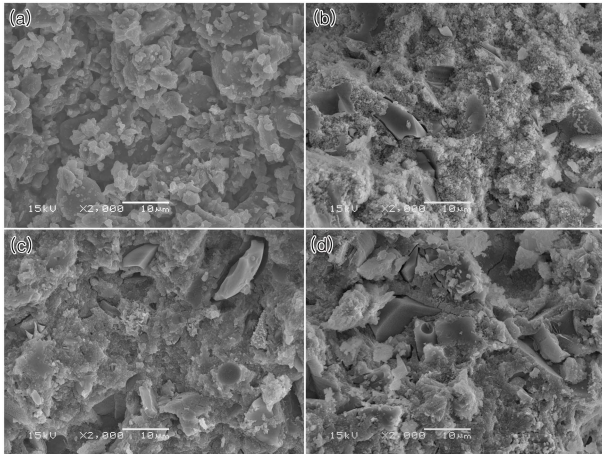


Fig. 6. SEM micrographs of fracture surface of geopolymers ((a) Si/Al = 2.5, Na/Al = 0.8; (b)-(d) Si/Al = 3.0, Na/Al = 0.8) prepared formulations in this study.

내 Si/Al 비가 증가함에 따라 기계적 특성이 나빠졌다가 더욱 좋아진 것으로 나타났다. 이 결과를 지오폐리머의 성분과, 반응에 사용된 알칼리 활성화제의 종류와 특성이 라는 면에서 검토해 볼 필요가 있다. 지오폐리머의 원료로 사용한 석탄재의 반응성 Si/Al 비가 2.44이기 때문에, 2.0인 지오폐리머를 만들기 위해 알루미늄을 알칼리에서 공급하기 위해 두 종류의 알칼리(알루미늄산소다와 NaOH)를 첨가하였다. 2.5의 경우 물유리와 NaOH를, 3.0인 경우는 규소를 공급할 수 있는 물유리와 NaOH 두 종류의 알칼리를 첨가하였다(Table 1). 먼저 25SS 시료는 적은 양의 알칼리를 사용하고도 Si/Al 비인 2.5인 지오폐리머를 만들 수 있었다. 즉 알칼리 활성화제로부터 공급되는 알루미늄의 양이 적었기 때문에(물유리 1.9 wt%, NaOH 5.0 wt%, Table 1), 석탄재의 반응성 알루미늄이 용융되어 지오폐리머 반응에 참여하여야 하였다. 알루미늄이 지오폐리머 반응에 얼마나 참여할 수 있는가는 지오폐리머 겔 형성에 매우 결정적인 역할을 한다고 알려져 있다.^{9,27,28)} 화력발전소 비산재에서 알루미늄이 알칼리에 용융되는 속도는 메타카올린에서보다 느리며, 알칼리의 종류와 농도에 도 좌우된다.^{29,30)} 25SS 시료는 알칼리의 사용량이 적었고 석탄재로부터 충분한 양의 알루미늄이 용출되지 못한 것으로 판단된다. 따라서 지오폐리머의 Si/Al 비는 석탄재의 반응성 Si/Al 비보다 낮거나 높아야 할 것이다.

한편, Si/Al = 3.0인 지오폐리머의 압축강도는 몰함량이 감소함에 따라 증가(Fig. 2)한 것은 예측되었으며, 기존의 연구결과와도 일치하였다.^{23,24,31,32)} 한편 주사전자현미경으로 지오폐리머 겔의 파단면을 관찰한 결과, Si/Al = 2.5인 시료(Fig. 6(a))와 Si/Al = 3.0인 세 개의 시료(Fig. 6(b)~(d))에서 흥미로운 차이가 발견되었다. 압축강도 3.5 MPa를 나타낸 25SS 시료(Fig. 6(a))의 표면형상은 Si/Al = 2.0으로

9~12 MPa의 압축강도를 나타낸 20AS, 20NaAl, 20MK 시료(Fig. 4)의 표면형상과 매우 유사하였다. 반면 Fig. 6(b), (c), (d)에서는 알칼리와 반응하지 않은 입자들이 관찰되었고, 지오폐리머 겔 부분은 Si/Al = 2.0과 2.5인 시료와 비교해서 미립의 지오폐리머 겔이 서로 잘 연결되어 보였다. 또한 이 세 시료는 알칼리와 반응하지 않은 결정질 입자들과 지오폐리머 겔과의 접촉 정도에서 큰 차이를 보이지 않았다. 높은 압축강도의 지오폐리머는 공극률이 낮고 치밀하여, 미립의 미세구조를 나타낸다.^{21,23,24)} 30SS-23, 30SS-21, 30SS-19 시료의 실리카 용액 첨가량은 15.7~16.5 wt%로 큰 차이는 없지만 25SS 시료의 1.9 wt%는 보다 훨씬 높았다(Table 1). 즉 알칼리 용액 중의 실리카 함량이 높은 경우 미립의 미세구조가 발달하는 것으로 보이며, 이는 기존의 연구결과²⁴⁾와도 일치하였다.

지오폐리머의 화학조성과 흐름성 조절은 지오폐리머 상용화에 있어 매우 중요한 기술이다. 이는 본 연구에서와 같이 석탄재의 정량적 화학조성을 알고, 목표로 하는 지오폐리머의 화학조성을 달성하도록 배합비를 계산할 수 있어야 가능하다. 화학조성에 따라 용도가 달라지고, 지오폐리머의 배합 시 적은 몰함량의 차이가 큰 흐름성의 차이를 나타내기 때문이다. 예를 들어 Si/Al 비는 동일하지만 몰 함량이 2 wt% 차이가 남에 따라 배합물의 반죽 질기는 Fig. 4에서와 같이 크게 달라졌다. 또한 본 연구에서 제조한 모든 지오폐리머에서는 공기에 노출된 이후 현재까지 백화현상이 나타나지 않았는데, 이것 역시 지오폐리머 시스템의 정량적 화학조성을 제어할 수 있기 때문이었다.

4 결 론

서천화력발전소 매립 석탄재를 정량적으로 분석하여 반응성 규소와 알루미늄의 양을 계산하고, 이로부터 Si/Al 비가 2.0, 2.5, 3.0인 지오폐리머를 다양한 원료의 배합으로 제조하였다. 석탄재를 정량적으로 평가함으로써 다양한 Si/Al 비를 갖는 지오폐리머를, 다양한 원료의 배합비로 제조하는 것이 가능하였다. 지오폐리머의 Si/Al 비는 석탄재의 반응성 Si/Al 비보다 낮거나 높게 설계했을 때 더 나은 압축강도가 발현되었다. 과량의 알칼리를 사용하는 비효율적, 비경제적인 경험적 배합에서 벗어나 적정량의 알칼리 활성화제를 사용함으로써 백화현상을 방지할 수 있었다. 본 연구결과로부터 알루미늄산소다와 물유리를 활성화제로 사용한 경우 지오폐리머의 미세구조 특성이 다르다는 것을 알 수 있었다. 알칼리 용액 중 실리카의 함량이 높을수록 지오폐리머 겔의 미세구조는 미립으로 형성되었다. 높은 압축강도를 나타내는 시료에서는 공극의 크기가 작고 미립의 미세구조가 더 나은 연결성을 보임을 알 수 있었다.

Acknowledgment

본 논문은 환경부 글로벌탑 환경기술개발사업 중 폐금속·유용자원재활용기술개발 사업의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다(과제번호 : GT-11-C-01-280-0).

REFERENCES

1. C. Shi, A. Fernandez Jimenez, and A. Palomo, "New Cements for the 21st Century: The Pursuit of an Alternative to Portland Cement," *Cement Concrete Res.*, **41** 750-63 (2011).
2. S. Lee, M.D. Seo, Y. J. Kim, H. H. Park, T. N. Kim, Y. Hwang, and S. B. Cho, "Unburned Carbon Removal Effect on Compressive Strength Development in a Honeycomb Briquette Ash-Based Geopolymer," *Int. J. Miner. Proc.*, **97** 20-25 (2010).
3. J. T. Kim, D. S. Seo, G. J. Kim, and J. K. Lee, "Influence of Alkaline-Activator Content on the Compressive Strength of Aluminosilicate-Based Geopolymer(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **47** [3] 216-22 (2010).
4. J. T. Kim, D. S. Seo, G. J. Kim, and J. K. Lee, "Influence of Water Glass Content on the Compressive Strength of Aluminosilicate-Based Geopolymer(in Korean)," *Kor. J. Mater. Res.*, **20** [9] 488-93 (2010).
5. Y. Hwang, "Effect of Additives on the Compressive Strength of Geopolymerized Fly Ash(in Korean)," *Kor. J. Mater. Res.*, **22** [9] 494-98 (2012).
6. G. S. Ryu, K. T. Koh, and Y. S. Chung, "Analysis of Mechanical Properties and Micro Structure of Fly Ash Based Alkali-Activated Mortar(in Korean)," *J. of Kor. Inst. Resouress Recycling*, **21** [3] 27-38 (2012).
7. E. M. An, S. B. Cho, S. Lee, H. Miyauchi, and G. Y. Kim, "Compressive Strength Properties of Geopolymer Using Power Plant Bottom Ash and NaOH Activator(in Korean)," *Kor. J. Mater. Res.*, **22** [2] 71-7 (2012).
8. C. R. Ward and D. French, "Determination of Glass Content and Estimation of Glass Composition in Fly Ash Using Quantitative X-ray Diffractometry," *Fuel*, **85** 2268-77 (2006).
9. A. Fernandez-Jimenez, A. Palomo, I. Sobrados, and J. Sanz, "The Role Played by the Reactive Alumina Content in the Alkaline Activation of Fly Ashes," *Micropor. Mesopor. Mater.*, **91** 111-19 (2006).
10. M. R. Rowles and B. H. O'Connor, "Chemical and Structural Microanalysis of Aluminosilicate Geopolymers Synthesized by Sodium Silicate Activation of Metakaolinite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **92** [10] 2354-61 (2009).
11. N. W. Chen-Tan, A. van Riessen, C. V. LY, and D. C. Southam, "Determining the Reactivity of a Fly Ash for Production of Geopolymer," *J. Am. Ceram. Soc.*, **92** [4] 881-87 (2009).
12. O. Font, N. Moreno, X. Querol, M. Izquierdo, E. Alvarez, S. Diez, J. Elvira, D. Antenucci, H. Nugteren, F. Plana, A. Lopez, P. Coca, and F. G. Pena, "X-ray Powder Diffraction-Based Method for the Determination of the Glass Content and Mineralogy of Coal (Co)-Combustion Fly Ashes," *Fuel*, **89** 2971-6 (2010).
13. R. P. Williams and A. van Riessen, "Determination of the Reactive Component of Fly Ashes for Geopolymer Production Using XRF and XRD," *Fuel*, **89** 3683-92 (2010).
14. R. T. Chancey, P. Stutzman, M. C. G. Juenger, and D. W. Fowler, "Comprehensive Phase Characterization of Crystalline and Amorphous Phases of a Class F Fly Ash," *Cement Concrete Res.*, **40** [1] 146-56 (2010).
15. R. P. Williams, R. D. Hart, and A. van Riessen, "Quantification of the Extent of Reaction of Metakaolin-Based Geopolymers Using X-Ray Diffraction, Scanning Electron Microscopy, and Energy-Dispersive Spectroscopy," *J. Am. Ceram. Soc.*, **94** [8] 2663-70 (2011).
16. Kani, E. Najafi, A. Allahverdi, and J. L. Provis, "Efflorescence Control in Geopolymer Binders Based on Natural Pozzolan," *Cement Concrete Res.*, **34** [1] 25-33 (2012).
17. M. C. Fuerstenau and K. N. Han, "Principles of Mineral Processing," pp. 573, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration Inc., USA, 2003.
18. C. M. Chon, S. Lee, and S. W. Lee, "Quantitative X-ray Diffraction Analysis of Synthetic Mineral Mixtures Including Amorphous Silica Using the PONKCS Method(in Korean)," *J. Min. Soc. Kor., In press* (2013).
19. S. Lee, Y. J. Kim, and H. S. Moon, "Phase Transformation Sequence from Kaolinite to Mullite Investigated by an Energy-Filtering Transmission Electron Microscope," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [10] 2841-48 (1999).
20. J. L. Provis and J. S. J. van Deventer, "Geopolymers-Structure, Processing Properties and Industrial Applications," pp. 72-88, Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, UK, 2009.
21. P. Duxson, J. L. Provis, G. C. Lukey, S. W. Mallicoat, W. M. Kriven, and J. S. J. van Deventer, "Understanding the Relationship Between Geopolymer Composition, Microstructure and Mechanical Properties," *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Asp.*, **269** 47-58 (2005).
22. M. Rowles and B. O'Connor, "Chemical Optimisation of the Compressive Strength of Aluminosilicate Geopolymers Synthesised by Sodium Silicate Activation of Metakaolinite," *J. Mater. Chem.*, **13** 1161-65 (2003).
23. M. Steveson and K. Sagoe-Crentsil, "Relationships Between Composition, Structure and Strength of Inorganic Polymers Part1 Metakaolin-Derived Inorganic Polymers," *J. Mater. Sci.*, **40** 2023-36 (2005).
24. M. Steveson and K. Sagoe-Crentsil, "Relationships Between Composition, Structure and Strength of Inorganic Polymers Part2 Fly Ash-Derived Inorganic Polymers," *J. Mater. Sci.*, **40** 4247-59 (2005).
25. K. Komnitsas and D. Zaharaki, "Geopolymerisation: A Review and Prospects for the Minerals Industry," *Miner. Eng.*, **20** 1261-77 (2007).
26. R. A. Fletcher, K. J. D. MacKenzie, C. L. Nicholson, and S. Shimada, "The Composition Range of Aluminosilicate Geopolymers," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **25** 1471-77 (2005).
27. P. Duxson J. L., Provis G. C. Lukey, A. Palomo, and J. S. J. van Deventer, "Geopolymer Technology: the Current State of the Art," *J. Mater. Sci.*, **42** 2917-33 (2007).
28. L. Weng, K. Sagoe-Crentsil, T. Brown, and S. Song, "Effects

- of Aluminates on the Formation of Geopolymers,” *Mater. Sci. Eng. B: Solid State.*, **117** [2] 163-68 (2005).
29. W. K. W. Lee and J. S. J. van Deventer, “Structural Reorganisation of Class F Fly Ash in Alkaline Silicate Solutions,” *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Asp.*, **211** 49-66 (2002).
30. J. G. S. van Jaarsveld and J. S. J. van Deventer, “Effect of the Alkali Metal Activator on the Properties of Fly Ash-Based Geopolymers,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38** [10] 3932-41 (1999).
31. D. Hardjito, S. E. Wallah, D. M. J. Sumajouw, and B.V. Rangan, “Factors Influencing the Compressive Strength of Fly Ash-Based Geopolymer Concrete,” *J. Civil Eng. Sci. Appl.*, **6** [2] 88-93 (2004).
32. M. F. Nuruddin, S. Demie, and N. Shafiq, “Effect of Mix Composition on Workability and Compressive Strength of Self-Compacting Geopolymer Concrete,” *Can. J. Civil Eng.*, **38** 1-8 (2011).