

플라이애시와 슬래그 부산물을 혼합한 지오폐리머 연구 및 활용 사례

Research and Case Study on Geopolymer Made with Combination of Fly Ash and Slag by-Products



이남곤 Nam-Kon Lee
한국과학기술원 박사후 연구원
E-mail : bclassic@naver.com

1. 배경

전 세계적으로 지구온난화에 대한 관심이 점점 커지는 가운데, 대기 중에 이산화탄소를 다량으로 발생시키는 포틀랜드 시멘트에 대한 환경적 문제가 대두되면서 이에 대한 대안으로서, low-CO₂ 건설재료 개발을 위해 지난 수 년간 많은 연구자들이 다양한 방법으로 연구를 진행해 오고 있다.

플라이애시, 슬래그 등 부산물을 활용한 알칼리 활성화 바인더 연구는 low-CO₂ 건설재료로 주목 받기 시작하기 전인 1940년 대부터 이미 벨기에 연구자 Purdon에 의해서 알칼리 활성 급속 경화 재료로 연구되었다¹⁾. 그 후, 우크라이나 연구자 Glukhovskiy(1965)는 알칼리 활성 슬래그 콘크리트를 실제 건물에 적용하기도 하였다²⁾. 1970년 대에 들어서는 프랑스 화학자 Davidovits(1979)에 의하여 ‘지오폐리머’란 개념으로 규소와 알루미늄이 풍부한 알루미늄실리케이트 물질의 중합반응 연구가 이루어졌고, 이 개념을 확장하여 플라이애시 부산물을 활용한 지오폐리머 연구가 수행되었다³⁾. 그 후, 지오폐리머의 우수한 역학적 성능 및 내구성과 함께 포틀랜드 시멘트의 환경적 문제가 대두되면서, 1990년대부터 시멘트를 대체하는 재료로 주목받기 시작하였다. 기존 시멘트의 대체재로서 가능성이 알려진 지오폐리머는 시멘트 대신에 산업부산물을 활용하기 때문에 약 80% 이상의 CO₂ 절감효과가 있다고 알려져 있다⁴⁾.

지오폐리머의 원재료로서 메타카올린 또는 부산물인 플라이애시, 고로슬래그 미분말 등이 활용되는데, 규소와 알루미늄이 풍부한 재료를 알칼리 용액에 의해 활성화시킴으로써 우수한 역학적 성능을 확보하는 제품으로 제조된다. 그러나, 플라이애시를 활용한 지오폐리머 제조기술은 우수한 역학적 성능을 얻기 위해서 일반적으로 60도 이상의 고온양생이 필요하다⁵⁾. 그러한 고온양생은 제조과정에서 추가적인 에너지가 소모되므로 시멘트 대체재로서 지오폐리머를 사용하는 주된 이유인 CO₂ 저감이라는 본래의 취지에는 맞지 않으며, 또한, 지오폐리머를 건설재료로 활용하기에는 현장 적용성이 떨어지는 문제점도 존재한다.

이러한 한계를 극복하기 위하여 약 10년 전부터 호주를 중심으로 한 해외 연구자들에

의해 규소와 알루미늄이 풍부한 플라이애시 부산물에 칼슘이 풍부한 슬래그 부산물을 혼합하는 하이브리드 형태의 지오폐리머 (Hybrid-type geopolymer) 연구가 활발히 이루어지고 있다. 관련연구결과, 칼슘계 재료 첨가는 지오폐리머의 압축강도에 긍정적 효과가 있는 것으로 알려졌으며⁶⁾, 칼슘의 적정 첨가량을 도출하는 연구도 진행되었다⁷⁾.

초창기 지오폐리머 연구와 최근 지오폐리머 연구 동향을 종합하면, 지오폐리머를 크게 세가지 (Si&Al계 지오폐리머, Ca계 지오폐리머, Si&Al/Ca 혼합형 지오폐리머)로 나눌 수 있다. 전 세계적으로 지오폐리머 연구가 상용화에 이르기 힘든 요인으로서, 부산물 플라이애시의 품질변동, 새로운 기술의 시멘트 산업으로의 진입장벽뿐만 아니라, 지오폐리머를 화학적 관점에서 구분하지 않은 채, 타 연구자의 연구결과와 비교하고 결론을 도출함으로써 연구자들에게 혼란을 주는 것도 문제점으로 여겨진다.

따라서, 본고에서는 부산물을 활용한 지오폐리머를 부산물의 화학적 성분에 따라 세가지로 구분하고, 각각의 물리적, 역학적 특징을 비교, 서술하며, 특히, 최근 많은 연구가 수행되고 있는 하이브리드형 지오폐리머 콘크리트의 국내외 적용사례를 살펴보고자 한다.

2. 부산물 활용 지오폐리머의 종류

지오폐리머의 중합 반응(polymerization)은 실리카와 알루미늄으로 이루어진 어떤 재료에서도 일어날 수 있으며, 원재료로는 산업부산물인 고로슬래그, 플라이애시 뿐만 아

니라 메타카올린, kaolinitic clay, red mud 등이 활용된다. 중합 반응을 통해 형성된 반응 생성물은 원재료의 화학성분에 따라서 완전히 다른 형태로 생성된다. 칼슘이 풍부한 고로슬래그 기반 지오폐리머는 낮은 Ca/Si ratio(0.8-1.1)를 가지는 C-S-H gel이 형성되며⁸⁾, 규소와 알루미늄이 풍부한 플라이애시는 3차원 실리케이트 구조를 가지는 비정질의 알루미늄실리케이트겔이 형성된다⁹⁾. 일반적으로 후자가 이미 널리 알려져 있는 지오폐리머로 불린다. 한편, 호주의 Yip(2004)은 칼슘계 슬래그와 규소&알루미늄계 메타카올린을 혼합한 지오폐리머 연구에서 C-S-H와 알루미늄실리케이트겔이 혼재하여 존재하는 것을 실험적으로 관찰하였다⁶⁾. 따라서, 지오폐리머의 중합반응 관점에서 원재료의 화학 성분에 따라 다음과 같이 부산물 활용 지오폐리머를 세 가지로 분류할 수 있다. [표 1 참조]

- 1) 칼슘이 풍부한 고로슬래그 부산물 활용 지오폐리머
 - 2) 실리카와 알루미늄이 풍부한 플라이애시 부산물 활용 지오폐리머
 - 3) 위의 두 가지 재료를 혼합한 하이브리드형 지오폐리머
- 여기서, 3) 하이브리드 지오폐리머는 두 가지 이상의 부산물이 혼합하여 반응하므로 1)과 2)보다는 더욱 복잡한 반응 매커니즘과 특성을 가지고 있다.

2.1 칼슘계 부산물 활용 지오폐리머

지오폐리머 제조에 활용될 수 있는 칼슘계 부산물에는 고로슬래그, C급 플라이애시, CFBC 애시 등이 있다.

[표 1] 지오폐리머 분류^{8, 10)}

	규소/알루미늄계 기반 지오폐리머	칼슘계 기반 지오폐리머	하이브리드형 지오폐리머
원재료	• 메타카올린 • 플라이애시	• 슬래그	• 메타카올린&슬래그 • 플라이애시&슬래그
반응 생성물	• Aluminosilicate gel rich in Si, Al and alkali metal ion	• Amorphous C-S-H gel with incorporated alkali metal ion	• Amorphous C-S-H gel and aluminosilicate gel
특징	• 낮은 수축율 • 높은 초기강도 • 우수한 내구성 • 우수한 내열성 • 고온양생 필요	• 상온 양생 • OPC에 비해 낮은 수화열 • 빠른 응결 • 높은 수축율 • 높은 탄산화 가능성	• 상온양생 • 기존 지오폐리머의 성능 보완 가능 • 상대적으로 적은 연구 수행

고로슬래그의 유리질 성분은 선철의 제조과정에서 용융과 급속 냉각에 의해 형성되며, 1950년 대부터 알칼리 활성화 바인더로 연구되어 오고 있다. 그러나 슬래그 기반 지오폐리머는 급결, 높은 건조수축 등의 문제점이 여전히 상용화의 걸림돌로 여겨진다¹⁰. 슬래그 기반 지오폐리머의 주 반응생성물은 OPC의 반응생성물과 유사한 C-S-H이며, Ca/Si 비는 약 0.8에서 1.1사이로 OPC 보다 약간 낮은 편이다¹¹. 그 외에 생성물로는 hydrotalcite ($Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$)와 calcite ($CaCO_3$) 등이 존재한다. 슬래그는 OPC보다 높은 알루미늄 함량을 가지므로, C-S-H 안에 부분적으로 알루미늄이 규소를 대체하는 구조로 존재하기도 한다.

OPC와의 큰 차이점은 포틀랜드 시멘트는 주로 C-S-H gel 안에 선형 유한 사슬(linear finite chain)로 이루어진 SiQ_1 and SiQ_2 구조(dreierketten)로 구성되어 있으나¹², 슬래그 기반 지오폐리머는 이중사슬구조(chain mid-member sites)의 SiQ_2 또는 $SiQ_2(1Al)$ 로 이루어져 OPC보다 더 긴 사슬 구조를 나타낸다. 반면, 플라이애시 기반 지오폐리머는 매우 높은 중합도를 가지는 알루미늄실리케이트로 이루어져있으며, $SiQ_4(2Al)$ and $SiQ_4(3Al)$ 로 구성된 3차원의 망상구조 (three-dimensional cross-linked sites)를 나타낸다⁸. [표 2 참조]

2.2 규소/알루미늄계 부산물 활용 지오폐리머

규소/알루미늄계 부산물 활용 지오폐리머는 매우 높은 농도의 알칼리 활성화제와 플라이애시 부산물의 반응에 의해 생성된다. 아직까지 지오폐리머와 알칼리 활성화 바인더의 용어 사용에 대하여 연구자들 사이에서도 혼란이 있으나, Palomo et al.(1999)의 의견에 따르면 지오폐리머는 알칼리 활성화 바인더에 포함되는 것이 타당하다고 여겨진다⁵.

플라이애시 부산물은 대표적인 규소/알루미늄계 지오폐리머의 원재료로서, 알루미늄실리케이트 재료를 알칼리 활성화제에 의해 용해시킨 후, 축중합(polycondensation) 반응에 의해 비정질의 알루미늄실리케이트 겔을 형성한다¹³. 형성된 알루미늄실리케이트 겔은 3차원의 망상구조로 이루어져있으며, 음전하된 Al은 알칼리 용액 속의 양이온에 의해 이온평형 되는 것으로 알려져 있다¹³.

규소와 알루미늄이 풍부한 플라이애시 부산물 또는 메타카올린과 같은 포졸란계 물질을 알칼리 활성화제와 반응시켰을 때, 우수한 역학적 내구적 성능을 얻으며, 특히, 높은 열저항성¹⁴, 화학저항성¹⁵ 등을 가진다. 일반적인 압력과 온도 조건하에서 제조된 플라이애시 기반 지오폐리머는 비정질(amorphous) 또는 반결정성(semi-crystalline)의 3차원 알루미늄실리케이트 구조를 나타내며, 만약 여기에

[표 2] 지오폐리머와 포틀랜드 시멘트의 반응생성물 비교⁸

	C-S-H in Portland cement	C-S-H in alkali-activated slag	Aluminosilicate	Mixed C-S-H and aluminosilicate
Micro-structure	Dreierketten structure (linear finite chains)	Mid-member units (longer chain than C-S-H in OPC)	Highly polymerized structure composed of three-dimensional cross-linked units	Coexistence? or New reactant? or Intermediate reactant?
Silicate chain	SiQ_1 (disilicates) and SiQ_2 (chain end groups)	SiQ_2 and SiQ_2 with Al	SiQ_4 with 2Al and SiQ_4 with 3Al	
Polymerization degree	Low	Medium	High	
Element composition	Ca/Si = around 1.7	Ca/Si = around 1.2	Ca/Si \leq 0.1	
Al incorporation	Six-coordinated aluminum (AlO_6)(hydrotalcite, CAH)	<ul style="list-style-type: none"> • Four-coordinated aluminum(AlO_4) • Six-coordinated aluminum(AlO_6) (hydrotalcite, CAH) 	<ul style="list-style-type: none"> • Four-coordinated aluminum (AlO_4) 	

100°C 이상의 높은 온도에서 수열합성 과정이 이루어지면 결정질로 변할 수 있다고 알려져 있다⁹⁾.

2.3 하이브리드형 지오폐리머

칼슘계와 규소/알루미늄계 부산물 혼합 지오폐리머 연구는 지난 수 년간 몇몇 연구자들에 의해 수행되어 왔으며, 최근 현장 적용이 활발하게 이루어지며, 그 가능성을 보이고 있다. 약 10년 전부터 수행되어 온 플라이애시/슬래그 부산물 혼합 또는 메타카올린/슬래그 부산물 혼합 지오폐리머 제조 연구에서는 칼슘계 부산물로서 주로 슬래그가 사용되며, 규소/알루미늄계 부산물로는 플라이애시 부산물 또는 메타카올린이 사용된다.

최근에는 이러한 하이브리드 형태 지오폐리머의 반응 생성물에 대한 연구 결과, N-A-S-H와 C-A-S-H이 매트릭스 내에 혼재한다고 알려져 있다¹⁶⁾. 이러한 플라이애시/슬래그 하이브리드형 지오폐리머 바인더에서는 칼슘을 함유하고 있는 슬래그와 알칼리 활성화제의 알칼리도가 매우 중요한 역할을 하는 것으로 보고되며, 낮은 알칼리도에서는 슬래그의 칼슘이 용해되어 C-S-H gel 형성에 참여하지만, 높은 알칼리도에서는 C-S-H gel 형성 대신에 Ca(OH)₂이 형성된다¹⁷⁾. Lee and Lee(2013)는 최적의 슬래그 첨가량을 도출하기 위하여 다양한 역학적 실험 및 응결 실험을 수행하였고, 유동성, 응결시간, 강도 등을 고려하였을 때, 20~30%가 적절한 것으로 판단하였다⁷⁾.

그러나, 아직까지 하이브리드형 지오폐리머의 미세구조 및 반응 매커니즘에 대한 충분한 연구가 수행되지 않고 있는 실정이다. 또한, 반응생성물 존재에 대하여 상반된 연구 결과를 보이기도 하였다. Yip et al.(2005)⁶⁾와 Buchwald et al.(2007)¹⁸⁾은 SEM과 NMR분석을 통하여, C-S-H와 aluminosilicate gel이 하이브리드형 지오폐리머에 공존하며, 두 반응생성물 간에 화학적 상호작용도 발생할 수 있다고 보고 하였다. 반면, 다른 연구자들은 C-H-S와 aluminosilicate의 형성은 SEM 관찰을 통해서도 확인할 수 없으며, 칼슘 원소 맵핑을 통해서도 두 반응생성물이 구

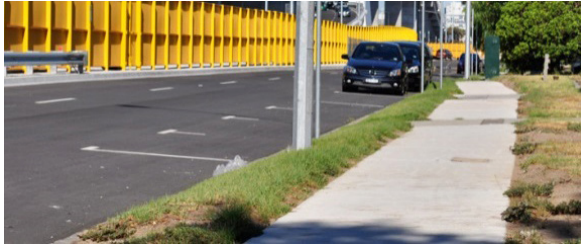
분되어 형성되는 모습을 관찰할 수 없다고 하였다¹⁹⁾. 최근에는 C-S-H gel과 aluminosilicate gel(N-A-S-H gel)이 혼합된 형태의 phase로 존재한다는 연구 결과도 보고되었다¹⁶⁾. 이와 같이 두 가지 물질을 혼합한 하이브리드형 지오폐리머는 기존의 칼슘계 지오폐리머와 규소/알루미늄계 지오폐리머의 단점을 보완할 수 있을 뿐만 아니라, 더욱 우수한 성능을 발휘할 수 있는 가능성이 있다. 일반적인 지오폐리머 제조 방법보다 하이브리드형 지오폐리머에서는 상대적으로 낮은 알칼리도에서도 제조가 가능하므로, User-friendly 한 장점이 있으며, 내구성 및 역학적 성능도 우수한 것으로 알려져 있다.[표 3 참조] 하지만 복잡한 반응 매커니즘으로 인하여 제품으로의 개발이 어려운 점이 존재하며, 특히 화학적 반응 특성에 대한 연구 및 데이터의 부족은 지오폐리머를 실제 현장에 적용하는데 걸림돌로 작용할 수 있을 것이다. 따라서, 하이브리드형 지오폐리머의 반응 매커니즘 규명과 반응 생성물에 대한 정량적 평가 연구는 부산물 활용 지오폐리머를 건설재료산업에 활용하는데 있어서, 중요한 의미를 가질 수 있을 것으로 사료된다.

3. 하이브리드형 지오폐리머의 국내외 활용 사례

해외 지오폐리머의 적용사례는 주로 호주를 중심으로 활발히 이루어지고 있다. 호주의 Zeobond 라는 회사는 지오폐리머 콘크리트를 개발하여, 현장 타설이 가능한 도로 포장 및 교량의 프리캐스트형 콘크리트 패널로 적용한 사

[표 3] 기존 지오폐리머와 하이브리드형 지오폐리머 비교²⁰⁾

Conventional geopolymers	Hybrid geopolymers
Alkali-activation (of fly ash or slag)	Geopolymerization
User-hostile	User-friendly
Strong alkaline condition	Less strong alkaline condition
Alkali-activated slag or fly ash	Ca-based geopolymers
Geopolymer with binary system Less energy consumption High durability Low alkalinity Cost effective	



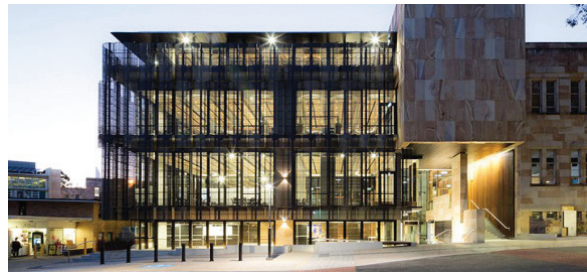
Westgate Freeway 포장



Salmon Street bridge 패널



Brisbane West Wellcamp airport 활주로



퀸즈랜드 대학의 GCI 빌딩 바닥 슬래브³⁾

그림 1. 해외 하이브리드형 지오폴리머 적용 사례(<http://www.geopolymer.org/>)

례가 있다. <그림 1 참조> 최근에는 지오폴리머 활용 범위가 더욱 넓어지고 있으며, 호주의 Wagners에서는 지오폴리머 기술이 적용된 Earth Friendly Concrete(EFC)를 개발하여, 2014년에 wellcamp airport 활주로 건설공사에서 약 30,000평방미터의 면적에 지오폴리머 콘크리트를 타설하였고, 이로 인해 이산화탄소 배출을 약 6600톤 절감하였다. 또한, 호주 퀸즈랜드 대학의 Global change institute(GCI) 건물은 세계 최초로 지오폴리머 콘크리트를 구조부재에 성공적으로 적용한 사례이다. 4층짜리 건물에서 3개층의 바닥슬래그가 프리캐스트 지오폴리머 콘크리트로 제조되었다. 위에서 언급한 사례는 모두 지오폴리머 제조시에 플라이애시와 슬래그 부산물이 혼합 활용된 하이브리드형 지오폴리머인 것으로 알려져 있다.

최근 국내의 적용사례에서는 ‘탄소저감형 건설재료 기술 개발 연구단’에서 구축한 4층 규모의 실증하우스에 하이브리드형 지오폴리머 콘크리트를 제조하였고, 바닥패널로 적용 예정 중에 있다. 이 사례에서는 하이브리드형 지오폴리머 개념을 적용하여 부산물인 플라이애시, 고로슬래그를 활용하였고, 여기에 바텀애시를 골재로 활용함으로써 경량



그림 2. 국내 하이브리드형 지오폴리머 적용 사례

성을 가지는 무시멘트 콘크리트 패널 제품을 개발하였다.

4. 결론

본 고에서는 활용되는 부산물에 따라서 지오폴리머 종류를 분류하였고, 각각의 특성을 화학적, 역학적 관점에서 소개하였다. 칼슘계 부산물 활용 지오폴리머, 규소/알루미늄계 부산물 활용 지오폴리머, 이 두 가지를 혼합한 형태의 하이브리드형 지오폴리머 총 세가지로 나누었고, 각각의 반응생성물, 특성과 장단점에 대하여 기술하였다. 이 중에서 하이브리드형 지오폴리머는 기존의 칼슘계 지오폴리머

와 규소/알루미늄계 지오폐리머의 단점을 보완할 수 있을 뿐만 아니라, 더욱 우수한 성능을 발휘하는 가능성이 있는 것으로 알려져 있다. 또한, 일반적인 지오폐리머 제조 방법보다 하이브리드형 지오폐리머에서는 상대적으로 낮은 알칼리도에서도 제조가 가능하므로, User-friendly한 장점이 있으며, 내구성 및 역학적 성능도 우수한 것으로 보고된다. 해외 사례를 중심으로 이러한 하이브리드형 지오폐리머의 적용사례를 살펴보고, 그 가능성을 확인하였다. 하지만 여전히 복잡한 반응 매커니즘으로 인하여 제품으로의

개발이 어려운 점이 존재하며, 특히 화학적 반응 특성에 대한 연구 및 데이터의 부족은 지오폐리머를 실제 현장에 적용하는데 걸림돌로 작용할 것이다. 따라서, 하이브리드형 지오폐리머의 반응 매커니즘 규명과 반응 생성물에 대한 정량적 평가 연구는 부산물을 활용한 지오폐리머를 건설재료산업에 활용하는데 있어서, 중요한 의미를 가질 수 있을 것으로 사료된다.

담당 편집위원 : 류금성(한국건설기술연구원)

참고문헌

1. Purdon, A. O. (1940). The action of alkalis on blast-furnace slag. *Journal of the Society of Chemical Industry*, 59(9), 191-202.
2. Glukhovskiy, V. D. (1965). Soil silicates. Their properties, technology and manufacturing and fields of application, Doct. Tech. Sc. Degree Thesis, Civil Engineering Institute, Kiev.
3. Davidovits J. (1979). Synthesis of new high temperature geo-polymers for reinforced plastics/composites, SPE PACTEC 79 Society of Plastic Engineers, Brookfield Center, 151-154.
4. Duxson, P., Fernández-Jiménez, A., Provis, J. L., Lukey, G. C., Palomo, A., & Van Deventer, J. S. J. (2007a). Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of Materials Science*, 42(9), 2917-2933.
5. Palomo, A., Grutzeck, M. W., & Blanco, M. T. (1999). Alkali-activated fly ashes: a cement for the future. *Cement and Concrete Research*, 29(8), 1323-1329.
6. Yip, C.K., Lukey, G.C. and van Deventer, J.S.J. (2005). The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation. *Cement and Concrete Research*, 35(9), 1688-1697.
7. Lee, N.K. and Lee, H.K. (2013). Setting and mechanical properties of alkali-activated fly ash/slag concrete manufactured at room temperature. *Construction & Building Materials*, 47, 1201-1209.
8. Lecomte, I., Henrist, C., Liégeois, M., Maseri, F., Rulmont, A. and Cloots, R. (2006). (Micro)-structural comparison between geopolymers, alkali-activated slag cement and Portland cement. *Journal of the European Ceramic Society*, 26(16), 3789-3797.
9. Davidovits, J. (1994). Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials. *Journal of Materials Education*, 16, 91-138.
10. Collins, F. and Sanjayan, J.G. (2001). Microcracking and strength development of alkali activated slag concrete. *Cement and Concrete Research*, 23(4), 345-352.
11. Puertas, F., Fernández-Jiménez, A., & Blanco-Varela, M. T. (2004). Pore solution in alkali-activated slag cement pastes. Relation to the composition and structure of calcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research*, 34(1), 139-148.
12. Taylor, H. F. W. (1997). *Cement chemistry* (2nd ed.), London: Thomas Telford.
13. Davidovits, J. (1999). Chemistry of geopolymeric systems, terminology. In *Geopolymer*, 99, 9-40.
14. Kong, D.L.Y. and Sanjayan, J.G. (2008). Damage behavior of geopolymer composites exposed to elevated temperatures. *Cement and Concrete Composites*, 30(10), 986-991.
15. Bakharev, T. (2005a). Durability of geopolymer materials in sodium and magnesium sulfate solutions. *Cement and Concrete Research*, 35(6), 1233-1246.
16. Ismail, I., Bernal, S.A., Provis, J.L., San Nicolas, R., Hamdan, S., & van Deventer, J.S. (2014). Modification of phase evolution in alkali-activated blast furnace slag by the incorporation of fly ash. *Cement and Concrete Composites*, 45, 125-135.
17. Yip, C.K., Lukey, G.C., Provis, J.L., and van Deventer, J.S.J. (2008a). Effect of calcium silicate sources on geopolymerisation. *Cement and Concrete Research*, 38(4), 554-564.
18. Buchwald, A., Hilbig, H., & Kaps, C. (2007). Alkali-activated metakaolin-slag blends—performance and structure in dependence of their composition. *Journal of materials science*, 42(9), 3024-3032.
19. Lloyd, R. R., Provis, J. L., & van Deventer, J. S. (2009b). Microscopy and microanalysis of inorganic polymer cements. 2: the gel binder. *Journal of materials science*, 44(2), 620-631.