

미분쇄 바텀애시 기반 지오폴리머 모르타르 특성에 관한 연구

Study on Characteristics of Fine Bottom Ash Based Geopolymer Mortar

임귀환¹ · 이정배^{2*} · 정현규³ · 김성수²

Gwi-Hwan Lim¹ · Jeong-Bae Lee^{2*} · Hyun-Kyu Jeong³ · Seong-Soo Kim²

(Received November 18, 2016 / Revised December 21, 2016 / Accepted December 23, 2016)

This study is an experimental study on the recycling of bottom ash in coal ash discharged from a thermal power plant. Bottom ash has limited research on recycling because it has more porous and higher water absorption ratio than fly ash. In this paper, the bottom ash was pulverized to a specific surface area of 4,000cm²/g in order to use as a binder, and the flow, compressive strength test and microstructure analysis of the bottom ash based geopolymer mortar were performed. The flow measurement results of the geopolymer mortar showed that the flow rate was improved by increasing mixing water as the molar concentration of activator was increased. Compressive strength increased with increasing curing temperature and molar concentration. Through the microstructure analysis, we could confirm the geopolymer gel produced by the reaction of the condensation polymerization. It is considered that it is possible to make the bottom ash based geopolymer concrete through proper molar concentration of activator and high temperature curing.

키워드 : 재활용, 바텀애시, 지오폴리머, 양생온도, 활성화제

Keywords : Recycling, Bottom ash, Geopolymer, Temperature curing, Activator

1. 서론

현재 전 세계적으로 이산화탄소 배출로 인한 지구온난화와 석탄화력발전소에서 배출되는 석탄회로 인한 환경피해가 날로 심화되고 있다. 본 논문은 이러한 문제를 해결하기 위하여 시멘트의 사용을 줄이고 석탄회의 재활용률을 높이기 위한 실험적 연구이다. 시멘트는 건설산업에서 중요한 역할을 해왔음에도 불구하고 시멘트 제조과정에서 시멘트를 1톤 생산하는데 0.7~1.0톤의 이산화탄소를 배출함으로써 자연 및 지구환경에 부정적인 재료로 인식되고 있으며, 우리나라는 2020년 이산화탄소 예상배출량 대비 30% 감축을 목표로 하고 있는 실정이다(Ryu 2015). 또한, 최근 미세먼지의 발생과 산업폐기물의 매립·폐기로 인한 환경피해의 원인이 되는 화력발전소는 “제 7차 전력수급계획”에 명시되어 있

듯이 2029년까지 신규 건설이 확정 되어 있는 것을 알 수 있으며, 이에 따라 석탄회 발생량은 꾸준히 증가할 추세이다(Ministry of Trade, Industry and Energy, 2015). 현재 우리나라는 ‘자원순환기본법’을 제정하여 폐기물의 재사용과 재활용을 극대화시켜 지속 가능한 자원순환사회를 만들겠다는 목표를 가지고 있다. 따라서 이산화탄소 절감을 위한 시멘트 대체재 연구와 산업폐기물인 바텀애시의 재활용에 대한 연구가 시급한 것이 현실이다.

석탄회 중 플라이애시의 경우 전체 발생량의 80%를 차지하고 있으며, 대부분이 시멘트 대체재로서 활용되고 있는 반면, 바텀애시는 전체 발생량의 10~20% 정도를 차지하지만 재활용에 대한 열악한 조건 때문에 대부분이 매립되거나 폐기되는 실정이다(Kwon et al, 2010).

최근 석탄회의 재활용 방안의 하나로 화학적 결합재를 이용한

* Corresponding author E-mail: btphs@nate.com

¹대진대학교 토목공학과 (Department of Civil Engineering, Daejin University, Kyonggi-do, 11159, Korea)

²대진대학교 건설시스템공학과 (Department of Civil Engineering, Daejin University, Kyonggi-do, 11159, Korea)

³대진대학교 토목환경공학과 (Department of Civil Engineering, Daejin University, Kyonggi-do, 11159, Korea)

경화체 강도 증가 연구가 활발히 이루어지고 있으며, 석탄회는 Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 와 같은 산화물을 함유하고 있어 알칼리 활성화제들과의 반응으로 경화체의 강도를 발전할 수 있는 겔(gel) 형태의 합성물로 이루어진다고 알려져 있다(Wang 1995).

Kim et al.(2010)은 플라이애시를 이용하여 제조한 지오폐리머의 경우 알칼리 활성화제의 농도가 증가함에 따라 축중합반응이 증가하여 미세구조가 균질하고 압축강도가 높아진다고 발표하였다.

또한, Kang et al.(2011)은 바텀애시의 활성도를 증가시키기 위해 미분쇄된 바텀애시를 사용하였을 때 지오폐리머 강도 향상에 도움이 되었으며, 고온양생 시 40MPa 이상의 압축강도를 만족시킬 수 있는 알칼리 활성화 모르타르를 제조할 수 있다고 발표하였다.

본 연구에서는 석탄회 중 플라이애시와 비슷한 양의 SiO_2 와 Al_2O_3 의 화학성분을 가진 바텀애시를 100% 사용하였으며, 양생온도와 활성화제 물농도에 따른 지오폐리머 특성을 검토하여 향후 바텀애시의 재활용을 독려하고 바텀애시가 콘크리트 구조물에 활용되기 위한 기초적 자료로 활용하고자 한다.

2. 실험계획 및 실험방법

2.1 실험계획 및 배합

본 연구는 지오폐리머 반응을 극대화 시키고자 불밀 장비를 이용하여 약 $4,000cm^2/g$ 까지 바텀애시를 미분쇄 하였다. 지오폐리머 반응에 영향을 미치는 양생온도와 활성화제 물농도를 평가하기 위하여 양생온도 20, 40, 60, 70℃와 알칼리 활성화제 농도 3, 6, 9, 12, 15M을 선정하였으며, 바텀애시를 사용한 지오폐리머 모르타르의 물리성능 검토를 위한 조건 및 배합을 Table 1에 나타내었다.

Table 1과 같이 모든 배합에서 배합수량은 알칼리 활성화제에 포함되어 있는 물을 모두 포함한 것이며, 비빔 마지막 단계에서 추가배합수를 투입할 때 활성화제에 포함된 물은 제외하였다.

Table 1. Mix proportions

Factor	Water/Binder(%)	Activator/Binder	Binder/Aggregate	NaOH activator(M)	Curing temperature(℃)	Age(day)
BA-3M	45	1 : 2	1 : 2.45	3~15	20~70	1~91
BA-6M						
BA-9M						
BA-12M						
BA-15M						

2.2 사용재료 및 혼합방법

2.2.1 바텀애시

본 연구에서는 영흥화력발전소에서 채집한 미연탄소가 적은 건식 바텀애시를 사용하였으며, 비중 1.89의 1~3mm의 바텀애시를 $4,000cm^2/g$ 까지 미분쇄하였다. Fig. 1에 바텀애시 분쇄 전과 분쇄 후의 공극구조 SEM사진을 나타냈으며, Table 2에 바텀애시의 화학적 성질을 나타내었다.

Table 2. Chemical composition of bottom ash(wt%)

Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	K_2O	Na_2O	L.O.I
24.7	49.1	9.8	9.6	1.1	0.88	0.96	0.81	3.05

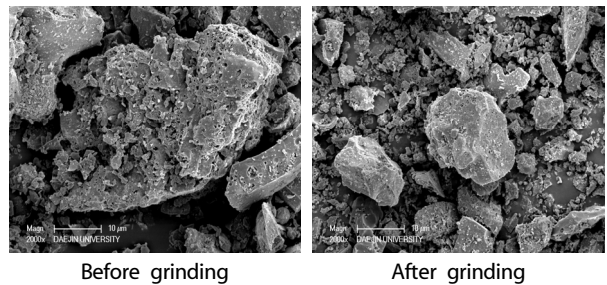


Fig. 1. SEM image of bottom ash

2.2.3 골재

본 연구에 사용된 잔골재는 주문진산 표준사로 Table 3에 물리적 성질을 나타내었다.

Table 3. Physical properties of fine aggregate

Density(g/cm^3)	Fineness modulus	Water absorption(%)
2.63	2.92	0.48

2.2.4 알칼리 활성화제

본 연구에서 알칼리 활성화제는 순도 98.0%의 NaOH를 각각의 물농도별로 증류수에 용해시켜 수산화나트륨 용액을 제작하였으며, 활성화제 용액은 혼합 후 용액의 평형상태 도달 및 실험의 편의상 24시간 후에 사용하였다.

2.2.5 혼합 방법

지오폐리머 모르타르의 비빔은 KS L 5109에 준하는 전동식 혼합기를 사용하였으며, 비빔 순서는 미분쇄 바텀애시와 잔골재를 투입하여 건비빔을 60초 동안 실시하고 이후 알칼리 활성화제를 투입하여 240초간 비빔한 후 마지막으로 추가배합수를 투입하여 60초간 비빔하여 배출하였다. 시편은 KS L ISO 679에 따라 자동 다짐장치를 사용하여 제작하였다.

2.3 실험방법 및 측정항목

2.3.1 플로우 실험

미분쇄 바텀애시 기반 지오폐리머 모르타르를 KS F 5105에 준하여 플로우를 측정하였다. 플로우 측정값은 모르타르 밀지름을 같은 간격으로 4개의 지름을 측정하여 평균값을 취하였다.

2.3.2 압축강도

모든 시편은 KS F 5105에 준하여 50×50×50mm 크기로 제작하였다. 각각의 시편은 상대습도 20±5%, 온도 20, 40, 60, 70℃에서 48h 양생을 한 후 탈형 하고, 각각의 탈형한 시편은 재령일까지 상대습도 20±5%, 온도20±2℃의 항온항습기에서 양생을 실시하였다. 압축강도는 KS F 5105에 준하여 실시하였으며, 측정값은 시편 3개의 평균값으로 나타내었다.

2.3.3 미세구조 분석

무기화합물의 결정구조 및 미세구조 특성을 알아보기 위해 재령 28일을 기준으로 양생온도 및 활성화제 물농도에 따른 미세구조 분석을 실시하였다. 화학조성 분석이 가능한 XRD(X-Ray Diffraction)와 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)를 사용하였으며, 반응생성물로 예상되는 지점에 SEM(Scanning Electron Microscope) 촬영을 실시하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 플로우 시험

바텀애시 기반 지오폐리머 모르타르 플로우 시험 측정값을 Fig. 2에 나타내었다. Sathonsaowaphak(2009)에 의하면 활성화제 물농도가 증가할수록 점성이 높아지기 때문에 유동성이 감소되고 지오폐리머에서 워커빌리티 향상을 위해서는 혼화제 보다 물의 사용이 더 효과적이라고 하였다. 본 연구에서 플로우 측정 결과 활성화제 물농도가 높아질수록 워커빌리티가 향상되는 선행연구와 상이한 결과를 보였다. 이러한 이유는 활성화제 용액 제조 시 물농도가 증가할수록 포함된 물의 양은 줄어들게 되며, 모든 배합에서 동일한 물-바인더 비를 위한 추가배합수 양이 증가되었기 때문에 플로우 값이 향상된 것으로 판단된다.

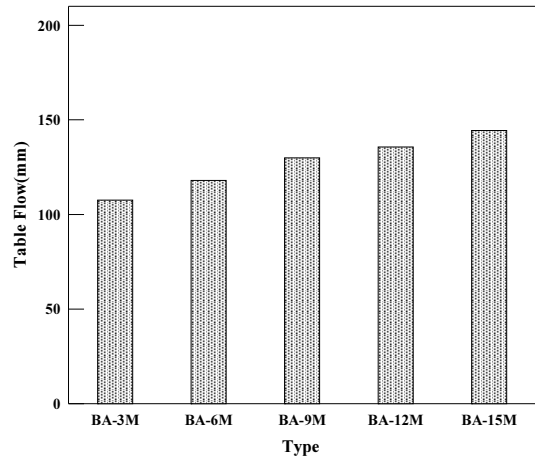


Fig. 2. Flow of bottom ash based geopolymer mortar

3.2 압축강도

Fig. 3~6은 바텀애시 기반 지오폐리머 양생온도 및 활성화제 물농도에 따른 압축강도 실험결과를 나타내었다.

Fig. 3, 4에서 나타난 바와 같이 양생온도 20, 40℃에서는 초기 재령에서 강도발현이 거의 되지 않았으며, 재령 91일 압축강도 값이 15MPa를 넘지 못하였다. 반면, Fig. 5, 6에서 알 수 있듯이 양생온도 60, 70℃에서는 초기재령에서 15MPa 이상 강도발현이 되었고 재령 91일 압축강도는 24MPa 이상이었다. 압축강도는 양생온도 상승에 따라 증가하는 결과를 보였으며, 이러한 이유는 양생온도가 높아질수록 지오폐리머 내부의 수분이 증발하면서 강알칼리 환경이 조성되어 지오폐리머 반응을 활성화시킨 것으로 판단된다.

하지만 고온에서 양생기간이 길어지면 지오폐리머의 매트릭스가 약해지고 수분의 증발로 인해 지오폐리머 겔이 수축하는 현상이 발생하기 때문에 적절한 양생기간의 선정이 필요할 것으로 판단된다(Xiaolu et al, 2010).

활성화제의 몰농도에 따른 지오폐리머 압축강도는 다음과 같은 결과를 나타내었다. 양생온도 20, 40℃에서 재령 28일 기준으로 10MPa 이하의 압축강도 결과를 보여 양생온도가 낮을수록 활성화제의 몰농도에 따른 강도 차이를 규명하기에 적합하지 않다고 판단된다. 반면, Fig. 5, 6에서 나타내었듯이 양생온도 60, 70℃ 배합에서 9M의 활성화제를 사용하였을 때 재령 28일에 각각 22.8, 27.0MPa의 가장 높은 압축강도 값을 나타내었다. 9M까지는 몰농도가 높을수록 압축강도가 증가하는 결과를 보였으며, 12, 15M의 활성화제에서는 압축강도가 오히려 감소되는 결과를 보였다. 이러한 이유는 9M 미만의 활성화제 사용 시 Si, Al 이온을 충분히 용출시킬 만큼의 OH⁻ 이온이 존재하지 않기 때문에 지오폐리머 반응이 원활하게 이루어지지 않았다고 판단된다(Won 2015).

따라서 몰농도가 높을수록 강알칼리 환경이 만들어져 Si, Al 유리질의 결합 분해를 촉진시킨 결과 지오폐리머 반응이 활성화 되었다고 판단된다. 하지만 9M 활성화제를 초과하게 되면 활성화제가 결정화 되고 지오폐리머 겔의 침전을 유도하게 되며, 과잉의 OH⁻ 이온이 지오폐리머 반응을 방해하는 원인이 되기 때문에 압축강도 발현이 효과적으로 이루어지지 않은 것으로 판단된다(Zuhua et al, 2009).

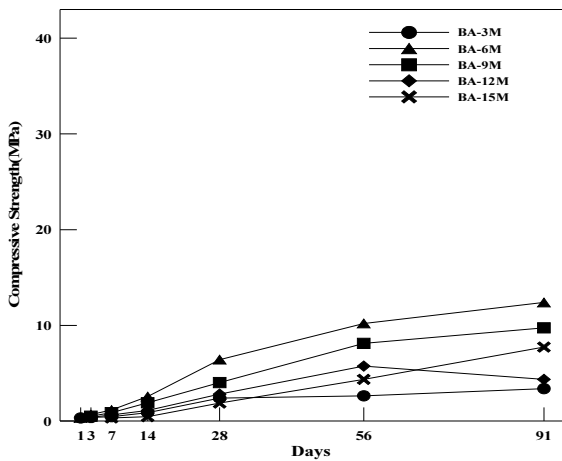


Fig. 3. Compressive strength of geopolymer at curing temperature 20°C

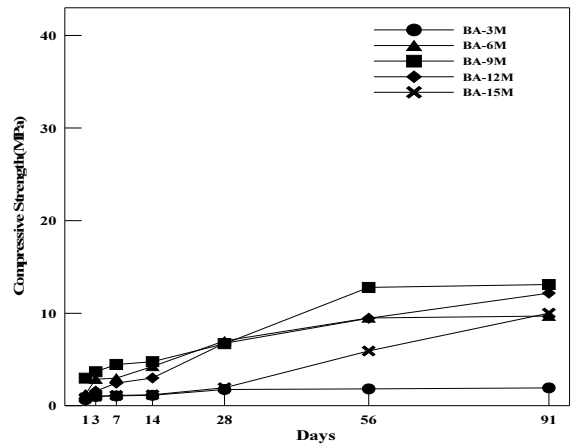


Fig. 4. Compressive strength of geopolymer at curing temperature 40°C

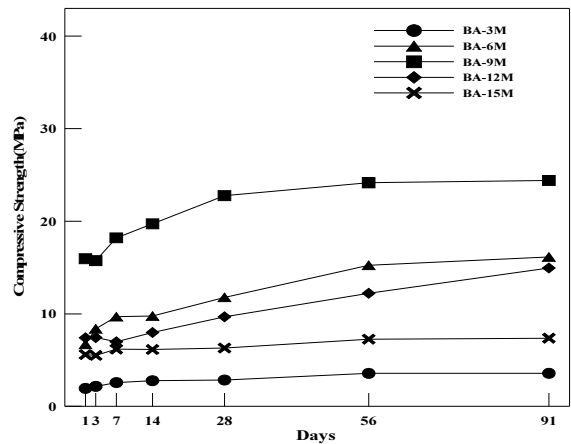


Fig. 5. Compressive strength of geopolymer at curing temperature 60°C

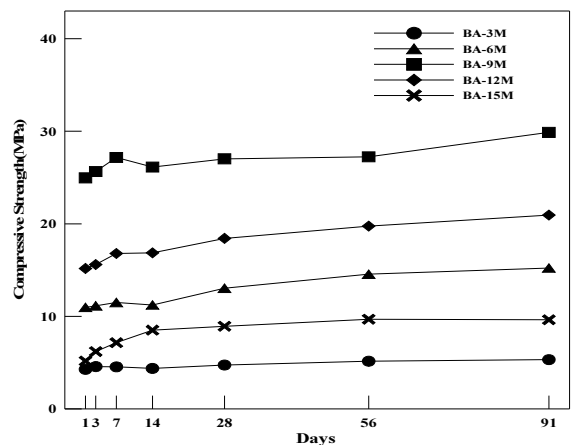


Fig. 6. Compressive strength of geopolymer at curing temperature 70°C

3.3 미세구조 분석

3.3.1 XRD 분석

재령 28일 압축강도 측정 후, 분쇄한 시편에 대한 XRD 분석 결과를 Fig. 7, 8에 나타내었다. 양생온도 70°C에서 활성화제 몰농도에 따른 결과를 보면 석영(quartz)과 물라이트(mullite)가 발견되었으며, 활성화제 농도 9M 이상부터 제올라이트(zeolite)가 나타났다. 또한 활성화제 농도 3, 9, 15M을 사용한 지오폐리머 모르타르에서 지오폐리머 반응으로 생성된 비결정상의 알루미늄-실리케이트 겔이 25~38°(2θ)에 넓은 언덕을 형성하고 있는 것을 발견하였다.

활성화제 농도 9M에서 양생온도 20, 70°C에 따른 결과를 보면 양생온도 20°C보다 70°C에서 25~38°(2θ)에 넓은 언덕이 전체적으로 높아지는 것을 발견할 수 있었다. 이를 통해 활성화제 농도 9M에서 양생온도가 높을수록 지오폐리머 반응이 더욱 활성화된 것을 알 수 있다.

3.3.2 SEM 및 EDS 분석

재령 28일 지오폐리머 모르타르의 SEM 및 EDS분석결과를 Fig. 9에 나타내었다. EDS분석으로 실리카(SiO₂)와 알루미늄(Al₂O₃)가 주성분으로 이루어진 바텀에서 표면을 확인하였고 지오폐리머 반응 시 나트륨(Na)성분이 증가하면서 바텀에서 입자 표면에 지오폐리머 겔을 형성한 것으로 판단된다.

양생온도 70°C에서 활성화제 몰농도에 따른 결과를 보면 Fig. 9(a)에서 활성화제 농도 3M을 사용한 지오폐리머는 거친 표면과 다량의 공극이 관찰되었으며, 전체적으로 반응하지 못한 바텀에서 입자들이 관찰되었다. Fig. 9(b), 9(c)에서 활성화제 농도 9M을 사용한 지오폐리머는 지오폐리머 겔과 함께 균질하고 치밀한 미세구조를 보였으며, 활성화제 농도 15M을 사용한 지오폐리머는 작은 알갱이 형태의 지오폐리머 겔과 함께 활성화제 농도 9M보다 균질하지 못한 구조가 발견되었다.

활성화제 농도 9M에서 양생온도 20, 70°C에 따른 결과를 보면 Fig. 9(d)에서 양생온도 20°C의 지오폐리머에서는 미 반응된 수산화나트륨의 결정상이 발견되었으며, Fig. 9(b)과 Fig. 9(d)를 비교해 보았을 때 양생온도 70°C의 지오폐리머는 양생온도 20°C보다 균질하고 치밀해진 미세구조를 관찰할 수 있었다.

따라서 9M의 활성화제를 사용하였을 때 지오폐리머 반응이 원활하게 일어난 것을 알 수 있었으며, 양생온도 20°C에서 활성화제에 의한 지오폐리머 반응이 효과적이지 않은 것을 알 수 있었다. 반면, 알칼리 활성화제 사용 시 지오폐리머 반응은 온도의 상승에

비례하여 촉진되기 때문에 고온양생에서 축중합 반응 즉, 지오폐리머 반응이 더 활성화 되었다고 판단된다.

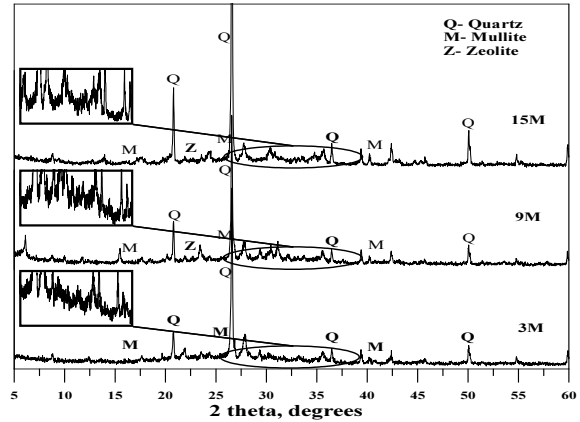


Fig. 7. XRD analysis of geopolymer according to activator concentration

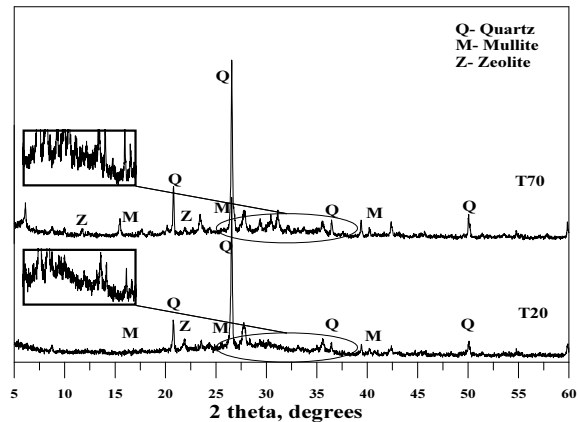


Fig. 8. XRD analysis of geopolymer according to curing temperature

4. 결론

본 연구에서는 바텀애시를 100% 사용한 지오폐리머 모르타르의 양생온도 및 활성화제 몰농도에 따른 유동성, 압축강도를 측정하고 지오폐리머 겔의 생성이 예상되는 지점에 미세구조분석을 실시하였으며, 이를 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 플로우 측정결과 활성화제의 몰농도가 증가할수록 플로우 값이 높아지는 경향이 나타났으며, 이는 활성화제의 몰농도가 높아질수록 동일한 물-바인더 비를 위한 추가배합수의 양이 많아지기 때문으로 판단된다.
2. 압축강도 측정결과 양생온도가 높을수록 강도가 증가하는 현상을

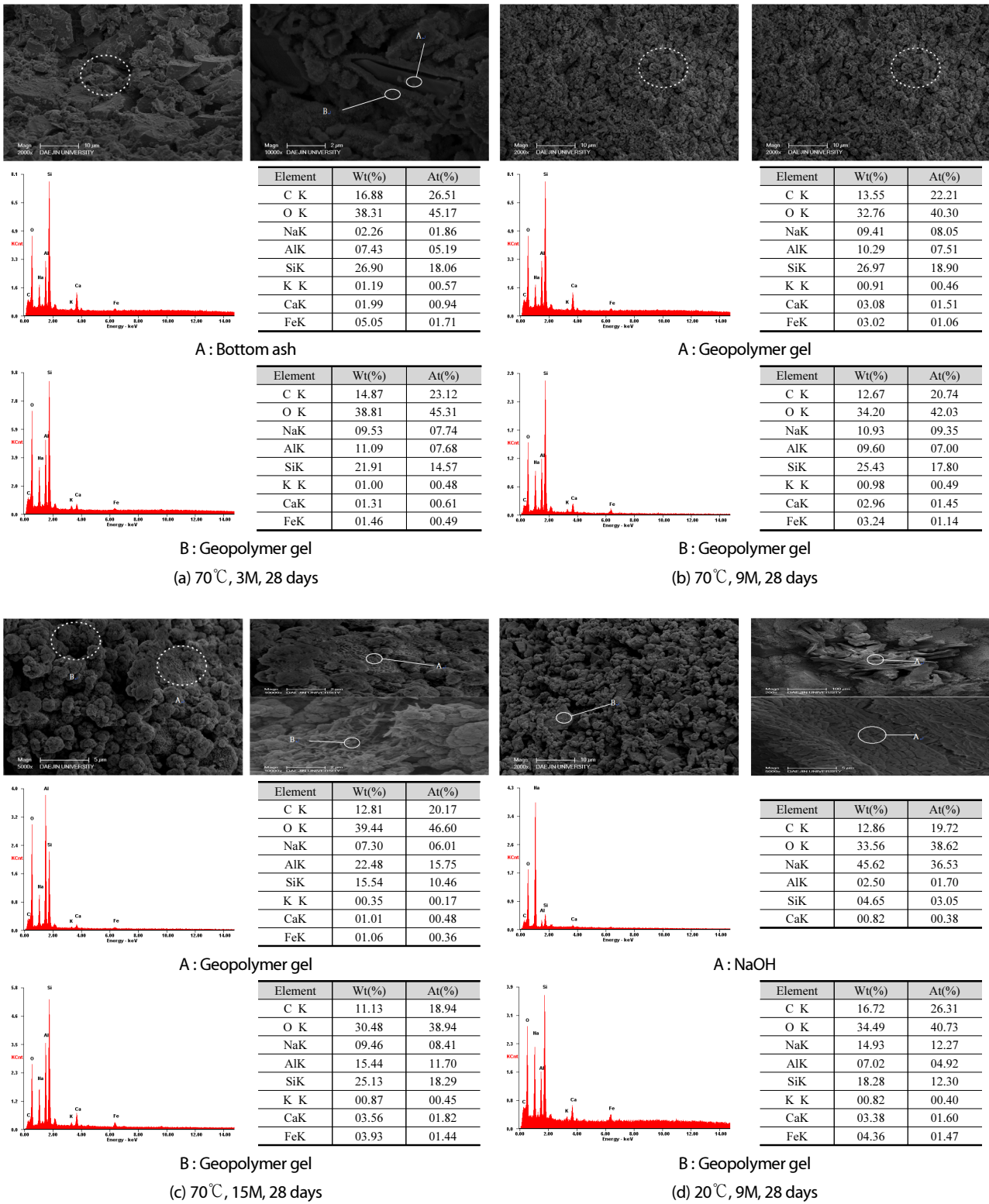


Fig. 9. SEM image and EDS analysis of geopolymer

보였다. 또한 활성화제 농도 9M까지 물농도가 높아질수록 강도가 증가하였으나 그 이상의 물농도에서는 오히려 강도가 감소하는 현상이 나타났다.

3. 미세구조 분석결과 XRD를 통하여 25~38°(2θ)에 넓은 언덕이 형성된 것을 확인하였으며, 이를 통해 지오폐리머 반응으로 지오폐리머 겔이 생성된 것을 알 수 있었다. 또한 SEM 및 EDS를 통해 양생온도와 물농도가 높을수록 충분한 지오폐리머 겔의 형성으로 균질하고 치밀한 미세구조를 확인할 수 있다.
4. 미분쇄 바텀애시의 활용성을 종합해본 결과 바텀애시 기반 지오폐리머 모르타르는 양생온도 70°C의 조건에서 활성화제 농도 9M을 사용하였을 때 지오폐리머 반응이 충분히 일어났으며, 위와 같은 조건에서 경화체로 사용이 가능하다고 판단된다.

감사의 글

본 연구는 한국에너지기술평가원의 지원으로 수행된 “분급 석탄회를 활용한 해양구조물의 내구성 향상 기술개발(과제번호 : 20131020102300)”에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

Kang, S.T., Ryu, G.S., Koh, K.T., Lee, J.H. (2011). Optimum mix design of alkali-activated cement mortar using bottom ash as binder, *Journal of the Korea Concrete Institute*, **23(4)**, 487-494 [in Korean].

Kim, J.T., Seo, D.S., Kim, G.J., Lee, J.K. (2010). Influence of alkaline-activator content on the compressive strength of

aluminosilicate-based geopolymer, *The Korean Ceramic Society*, **47(3)**, 216-222 [in Korean].

Kwon, K.J. (2010). Utilization of fly & bottom ash as concrete materials, *Architectural Institute of Korea*, **54(2)**, 46-49 [in Korean].

Ministry of Trade, Industry and Energy. (2015). *Seventh Electricity Supply Plan* [in Korean].

Ryu, G.S. (2015). Development and application technology of geopolymer concrete, *Journal of the Korea Concrete Institute*, **10(1)**, 7 [in Korean].

Sathonsaowaphak, A. (2009). Workability and strength of lignite bottom ash geopolymer mortar, *Journal of Hazardous Materials*, **168(1)**, 44-50.

Wang, S.D., Scrivener, K.D. (1995). Hydration products of alkali activated slag cement, *Cement Concrete Research*, **25(3)**, 561-571.

Won, G.H. (2015). Study on Characteristics of Geopolymer by Recycling Waste Coal Ash, *Master's Thesis*, Kyonggi University [in Korean].

Xiaolu, G., Huisheng, S., Warren, A.D. (2010). Compressive strength and microstructural characteristics of class C fly ash geopolymer, *Cement & Concrete Composites*, **32(2)**, 142-147.

Zuhua, Z., Xiao, Y., Huajun, Z., Yue, C. (2008). Role of water in the synthesis of calcined Kaolin-based geopolymer, *Applied Clay Science*, **43(2)**, 218-223.

바텀애시를 잔골재로 사용한 콘크리트의 내구성능에 관한 연구

본 연구는 화력발전소에서 배출되는 바텀애시의 재활용에 대한 실험적 연구이다. 바텀애시는 플라이애시 보다 다공성 및 높은 흡수율 등의 특징으로 재활용에 대한 연구가 제한적인 실정이다. 본 논문에서는 바텀애시를 결합재로 사용하기 위해 비표면적을 4,000cm²/g까지 미분쇄하였으며, 바텀애시 기반 지오폐리머 모르타르의 플로우, 압축강도 시험 및 미세구조 분석을 실시하였다. 지오폐리머 모르타르의 플로우 측정 결과 활성화제 물농도가 증가함에 따라 추가배합수가 증가하여 플로우 값이 향상되었다. 압축강도를 검토한 결과 양생온도와 물농도가 높을수록 압축강도가 증가하였고, 미세구조 분석을 통하여 지오폐리머 반응으로 생성된 지오폐리머 겔을 확인할 수 있었다. 따라서 활성화제 사용 시 지오폐리머 반응은 온도 상승에 비례하여 촉진되기 때문에 적절한 활성화제 물농도와 고온양생을 통하여 바텀애시 기반 지오폐리머 콘크리트의 제작이 가능할 것으로 판단된다.