하동화력발전소 비산재의 입도크기와 미연탄소 함량이 지오폐리머의 압축강도에 미치는 영향

강남희**** · 전철민* · 주형태** · 이수정*†

*한국지질자원연구원(KIGAM), **한국해양과학기술원(KIOST), ***과학기술연합대학원대학교(UST)

Effect of Particle Size and Unburned Carbon Content of Fly Ash from Hadong Power Plant on Compressive Strength of Geopolymers

Nam-Hee Kang****, Chul-Min Chon*, Hyeong-Tae Jou** and Sujeong Lee*†

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

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

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

(2013년 8월 16일 접수 : 2013년 9월 6일 최종수정 : 2013년 9월 6일 채택)

Abstract Fly ash is one of the aluminosilicate sources used for the synthesis of geopolymers. The particle size distribution of fly ash and the content of unburned carbon residue are known to affect the compressive strength of geopolymers. In this study, the effects of particle size and unburned carbon content of fly ash on the compressive strength of geopolymers have been studied over a compositional range in geopolymer gels. Unburned carbon was effectively separated in the $-46\ \mu\text{m}$ fraction using an air classifier and the fixed carbon content declined from 3.04 wt% to 0.06 wt%. The mean particle size (d_{50}) decreased from $22.17\ \mu\text{m}$ to $10.79\ \mu\text{m}$. Size separation of fly ash by air classification resulted in reduced particle size and carbon residue content with a collateral increase in reactivity with alkali activators. Geopolymers produced from carbon-free ash, which was separated by air classification, developed up to 50 % higher compressive strength compared to geopolymers synthesized from raw ash. It was presumed that porous carbon particles hinder geopolymerization by trapping vitreous spheres in the pores of carbon particles and allowing them to remain intact in spite of alkaline attack. The microstructure of the geopolymers did not vary considerably with compressive strength, but the highest connectivity of the geopolymer gel network was achieved when the Si/Al ratio of the geopolymer gel was 5.0.

Key words geopolymer, fly ash, compressive strength, unburned carbon, microstructure.

1. 서 론

지오폐리머(geopolymer)는 알루미늄 규산염(aluminosilicate) 물질과 알칼리 활성화제가 지온에서 반응하여 만들어진 무기결합체의 하나이다. 지오폐리머 제조에는 소성과정이 필요하지 않기 때문에 포틀랜드 시멘트 생산과 비교하여 이산화탄소 발생량을 80 % 이상까지도 감축할 수 있다고 알려져 있다. 시멘트 산업에서 발생되는 이산화탄소의 양이 전 세계 이산화탄소 발생량의 5~

8 %를 차지한다는 점에서, 이러한 이산화탄소 저감 가능성은 지오폐리머의 중요한 이점이라고 할 수 있다. 무엇보다도 포틀랜드 시멘트에서 구현할 수 없는 중금속 고정화 특성, 높은 내열성, 내산성, 저수축성, 동결융해 저항성, 부식 및 풍화 저항성 등의 장점들이 지오폐리머에 주목해야 하는 이유라고 할 수 있다. 지오폐리머의 원료로는 포졸란 특성이 있는 화력발전소의 비산재(fly ash), 바닥재(bottom ash), 메타카올린(metakaolin), 천연포졸란 등이 사용된다.¹⁾

†Corresponding author

E-Mail : crystal2@kigam.re.kr (S. Lee, KIGAM)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

화력발전소 비산재는 화학조성과 입도분포, 구형의 입자형태 때문에 지오폐리머의 원료로 널리 사용되고 있다.^{2,6)} 비산재에는 실리카나 알루미늄과 같은 광물질 외에 석탄의 불완전 연소로 발생하는 미연탄소가 포함되어 있다. 미연탄소는 지오폐리머 원료를 배합할 때 필요한 물함량을 증가시키고, 배합물의 분리, 변색(discoloration) 등의 좋지 않은 영향을 주는 것으로 알려져 있다.^{7,9)} 미연탄소를 제거한 석탄재로 지오폐리머를 제조할 경우 압축강도가 증가한다고 알려져 있다.^{2,3,10)} 즉 비산재를 지오폐리머의 원료로 사용하기 위해서는 필요에 따라 미연탄소를 제거할 필요가 있다. 비산재에서 미연탄소와 광물질을 선별하는 방법으로는 마찰정전선별법, 구상응집법, 부유선별법, 공기분급법 등이 적용되고 있다.¹¹⁾ 미연탄소 함량과 더불어 지오폐리머의 압축강도에 영향을 미치는 주요한 인자의 하나로 석탄재의 입도 크기를 들 수 있다. 일반적으로 석탄재의 입도가 작아지면 알칼리 활성화화제와 반응할 수 있는 면적이 증가하게 되고 지오폐리머 반응이 활성화되어 압축강도가 증가한다.¹²⁻¹³⁾

한편, 비산재는 화력발전소의 연소방식, 연소온도, 석탄의 특성, 연소시기 및 풍화상태 등에 따라 화학조성 및 입도분포가 달라지기 때문에 경험적인 배합으로는 일정한 화학조성의 지오폐리머를 제조하기가 어렵다. 본 연구에서는 Williams와 Riessen이 제시한 방법¹⁴⁾에 따라 하동화력발전소 비산재로부터 Si/Al비가 2.0, 3.0, 4.0 및 5.0인 지오폐리머를 제조하고, 미연탄소 함량 및 입자크기 효과에 따른 압축강도와 미세구조의 관계를 논의하였다.

2. 실험 방법

지오폐리머를 제조하기 위해 국내의 한 석탄재 가공업체에서 정제한 하동 화력발전소 비산재를 사용하였다. 비산재의 입도크기에 따른 미연탄소의 분포를 알아보기 위해 44, 62, 74, 105, 149, 210, 297 및 500 μm 체를 이용하여 건식 체가름을 실시하였다(Ro-Tap test sieve shaker RX-29-16, W.S. Tyler, USA). 체가름 결과를 바탕으로 공기분급법을 이용하여 미연탄소를 분리하였다. 공기분급기(Multi Plex Laboratory Classifier 100 MZR, HOSOKAWA ALPINE, Japan)의 휠 회전속도를 13,000, 11,000, 9,000, 7,000, 5,000, 3,000 rpm으로 조절하면서 비산재를 분급하였고, 약 44 μm 이하의 입도만을 회수하기 위하여 5,000~3,000 rpm 구간을 4,500, 4,000, 3,000 rpm으로 세분화하여 최적조건을 확인하였다. 미연탄소를 제거하지 않은 원시료와 제거한 정제시료로 지오폐리머를 제조하여 입도와 미연탄소 함량 차이에 의한 효과를 비교하였다. 이하 본문에서 “정제시료”는 공기분급기를 이

용하여 미연탄소를 제거한 시료를 의미하며 원시료로 제조된 지오폐리머는 R로, 정제시료로 제조된 지오폐리머는 T로 표기하였다. 원시료와 정제시료의 입도분포는 광산관식 입도분석기(Particle size analyzer, Mastersizer 2000, Malvern Co., UK)로 분석하였다. 체가름 시료와 공기분급 산물의 미연탄소 함량은 공업분석기(Thermogravimetric Analyzer, TGA 701, Leco Corp., US)로 분석하였다.

비산재의 정량 X-선회절 분석은 리트벨트법(Rietveld method)에 기반한 DIFFRAC^{PLUS} TOPAS 4.2(Bruker-AXS, Germany) 소프트웨어를 사용하였다. 내부표준 물질로는 형석(CaF_2 , Calcium Fluoride, 99.985 %, Alfa)을 10 wt% 첨가하였다. 비산재와 형석의 혼합물에 8mL 에탄올을 첨가하여 미세분말화 장치(micronizer, McCrone, USA)에서 5분간 갈아주어 5 μm 이하의 입도로 균질하게 섞이도록 하였다. 이 후 105 $^{\circ}\text{C}$ 의 오븐에서 6시간 이상 건조시킨 후 400 μm 체를 통과할 수 있도록 막자사발에서 가볍게 재분쇄하였다. X-선회절 분석은 Cu 타겟과 LynxEye 광학 위치 검출기(position sensitive detector)가 부착된 D8 Advance diffractometer(Bruker-AXS, Germany)를 이용하여 수행하였다. 회절 패턴은 5~95 $^{\circ}$ 2 θ 구간, 0.01 $^{\circ}$ 스텝, 스캔당 1초의 조건으로 얻었으며, 발산슬릿(divergence slit)은 0.3 $^{\circ}$, 솔러슬릿(soller slit)은 2.5 $^{\circ}$ 를 사용하였다. 기인자를 구하기 위해서 동일한 조건으로 비산재 시료와 표준시료(LaB_6 , SRM 660b, NIST, US)에 대하여 각각 X-선 회절패턴을 획득하였다. 비정질 함량을 보다 정확히 측정하기 위해 Chon 등¹⁵⁾에 기재된 방법을 사용하였다. 시료의 화학조성은 X-선형광 분광분석기(X-Ray Fluorescence Spectrometer, Shimadzu Sequential XRF-1800, Shimadzu, Japan)로 분석하였다. 강열감량(LOI, Loss on ignition)은 1000 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서 측정하였다.

알칼리 활성화화제로는 가성소다(NaOH, Sodium hydroxide, Wako pure chemical, 순도 97.0 wt% 이상), 물유리($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Kanto chemical, SiO_2 35~38 wt%, Na_2O 17~19 wt%) 및 알루미늄산소다 분말(NaAlO_2 , Junsei chemical, Na_2O 35.0~39.0 wt%, Al_2O_3 52.0~56.0 wt%)을 사용하였다. 알칼리 활성화화제 용액은 혼합 후 24시간 후에 사용하였으며, 배합비에 따라 비산재와 알칼리 활성화화제의 혼합 과정을 달리하였다. 즉 가성소다와 물유리를 사용하는 경우 증류수에 이들을 용해시켜 24시간 후에 비산재와 혼합하여 사용하였다. 가성소다와 알루미늄산소다 분말을 사용하는 경우 비산재와 알루미늄산소다 분말이 충분히 섞일 수 있도록 2분간 건비빔을 한 후 여기에 24시간 전에 미리 제조해둔 가성소다 용액을 넣어 혼합하였다.

지오폐리머의 배합비는 비산재의 비정질 Si, Al, Na의 양과 알칼리 활성화화제, 물 함량 및 제조하고자 하는 지

Table 1. Composition of the starting mixtures and elemental ratios of geopolymers prepared in this study. L/S is the liquid to solid mass ratio, where the liquid has considerable the activator solution containing the alkali, the silicate and the water, and the solid is the coal ash.

Sample name	Fly ash	Si/Al	Na/Al	L/S	Mix formulation(wt%)				
					A	NaAl	NaSi	NaOH	W
R2	R	2.0	1.5	0.415	66.02	8.18	-	7.49	18.31
R3	R	3.0	1.5	0.565	72.31	2.17	-	7.13	18.40
R4	R	4.0	1.0	0.413	73.41	-	8.66	2.42	15.52
R5	R	5.0	1.5	0.521	65.78	-	25.86	0.16	8.20
T2	T	2.0	1.5	0.388	66.81	7.07	-	7.90	18.22
T3	T	3.0	1.5	0.408	73.15	0.98	-	7.58	18.29
T4	T	4.0	1.0	0.460	70.55	-	16.15	0.85	12.46
T5	T	5.0	1.8	0.610	62.10	-	32.78	0.04	5.08

A: fly ash, NaAl: sodium aluminate, NaSi: sodium silicate solution, NaOH: sodium hydroxide, W: free water, R: raw fly ash, T: purified fly ash

오폴리머의 Si/Al비 및 Na/Al비를 고려하여 Williams와 Riessen¹⁴⁾이 제안한 방법에 따라 계산하였다(Table 1). 시료의 반응성 Si/Al 비 보다 제조하고자 하는 지오폴리머의 Si/Al비가 낮을 경우에 Al의 공급원으로 알루미늄산소다를 첨가하였고, 높은 경우에는 Si의 공급원으로 물유리를 첨가하였다. 제조하고자 하는 지오폴리머의 Si/Al비를 시료명칭 뒤에 표기하여 원시료로부터 제조된 Si/Al비가 2.0의 지오폴리머는 R2, 정제시료로부터 제조된 동일한 Si/Al비의 지오폴리머는 T2로 표기하였다(Table 1).

배합의 반죽질기를 일정하게 맞추기 위해 배합비 계산시 액상(알칼리 활성화제에 함유된 물(OH)과 free water (H₂O)의 무게합)에 대한 고상(석탄재 또는 석탄재와 알루미늄산소다 분말의 무게)비를 고려하였다. 지오폴리머 배합물의 실제 반죽질기는 실험실에서 제작한 미니 슬럼프콘(mini slump cone)을 사용하여 측정하였다. 슬럼프콘 하단의 내경은 38.1 mm, 상단의 내경은 19 mm이며, 높이는 60.4 mm로 끝이 잘려진 원뿔형이다. 지오폴리머 페이스트 배합물을 1/3씩 채워 넣어 일정시간 동안 다져 주었다. 배합물을 미니 슬럼프콘의 끝까지 채워 넣고 콘을 들어 올려 분리한 후 1분 뒤 바닥에 퍼진 하단의 지름을 서로 수직이 되는 방향에서 2개 측정하여 기준으로 사용하였다. 배합물은 직경 29 mm, 높이 60 mm의 실린더형 몰드에 붓고 뚜껑을 닫아 밀봉한 후 습도가 조절되지 않는 오븐에서 70 °C로 24시간 양생한 후 상온에 꺼내어 24시간을 두어 공시체 내부의 잠열이 없도록 한 뒤 몰드에서 탈형하였다. 양생을 시작한지 72시간째에 공시체 4개의 압축강도를 KS F 2405 규격에 따라 측정하고 평균 압축강도와 표준편차를 계산하였다. 압축강도를 측정하기 위해 R&B 압축강도 측정기(Unitech T., Korea)를 사용하였다. 공시체는 직경과 높이의 비율이 1:2가 되도록 사포로 연마하였으며, 이 때 윗면과 아랫면은 옆면에 수직이면서 동시에 서로 평행한 것을 확인하였다. 지오폴리머 파단면의 미세구조는 주사전자현미경

(JEOL JSM-6380, Japan)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

체가름 결과 하동화력발전소 비산재는 44 µm 이하부터 500 µm까지 넓은 입도분포를 보였다(Fig. 1). 석탄의 입도, 연소온도, 연소방식에 따라 비산재의 입도크기가 달라질 수 있으나 일반적으로 비산재는 1 µm 이하 ~150 µm의 입도분포를 보인다.¹⁶⁾ 하동화력발전소 비산재의 조립자의 약 10 wt% 정도는 297~500 µm의 입도분포를 보여 일반적인 비산재의 입도보다 큰 입도를 나타내었다. 전체의 약 70 % 정도는 약 44 µm 이하의 미분으로 구성되어 있는 것을 알 수 있다(Fig. 1). 비산재의 큰 입단에 미연탄소가 주로 분포하는 것으로 알려져 있는데,²⁾ 공업분석 결과 비산재의 입도 크기가 증가함에 따라 탄소의 함량이 점차 증가하였고 44 µm 이하의 입단에는 탄소가 거의 존재하지 않았다(Fig. 1).

체가름 결과로부터 입자크기에 따른 분급만으로도 미

Fig. 1. Fixed carbon content and cumulative weight percentage in size fractions of Hadong fly ash(in microns).

Fig. 2. Behavior of coarse and fine particles in separation zone of an air classifier.²⁴⁾

연탄소 제거가 가능한 것을 확인하였다(Fig. 1). 이 결과를 바탕으로 공기분급법을 이용하여 미연탄소 대부분을 제거할 수 있을 것으로 기대되는 44 μm 이하의 입도 분급을 수행하였다. 공기분급법은 공기의 흐름에 의하여 입자를 크기 또는 비중에 따라서 2개 또는 그 이상의 입단으로 분급하는 방법이다(Fig. 2).¹⁷⁾ 와류에 의해 시료가 공기와 함께 분급기 내부로 투입되어 선회운동을 하면서 원심력과 유체항력에 의해 상대적으로 크고 무거운 입자는 외벽으로, 작고 가벼운 입자는 중심방향으로 운반되어 분리된다. 휠 회전속도를 13,000, 11,000, 9,000, 7,000, 5,000, 3,000 rpm으로 조절하여 입도분리한 산물의 입자크기와 공업분석 결과를 Table 2에 나타내었

Table 2. Particle size and content of fixed carbon and ash in fine fractions produced by air classification at different classifier speed.

Classifier speed (rpm)	D ₉₇ (μm)	Ash (wt%)	Fixed carbon (wt%)
13,000	6.81	95.81	0.58
11,000	8.33	96.58	0.53
9,000	13.24	96.06	0.7
7,000	17.71	96.04	1.14
5,000	27.85	96.21	1.13
3,000	58.85	96.15	1.31
4,500	32.75	97.25	0.19
4,000	46.16	97.22	0.06
3,500	50.92	97.18	0.18

Table 3. Contents of ash and fixed carbon of fly ashes.

Sample name	Ash (wt%)	Fixed carbon (wt%)
Raw fly ash	95.75	3.04
Purified fly ash by air classification	98.21	0.46

Fig. 3. Particle size distributions of raw fly ash and cleaned fly ash.

다. 휠 회전속도가 낮아짐에 따라 미립자로 분급되는 입단의 입도가 커짐을 알 수 있다. 5,000 rpm 과 3,000 rpm에서 미립자로 분리된 입단의 최대 입도(D₉₇)가 각각 27.85 μm , 58.85 μm 로 나타났다. 44 μm 이하의 입도를 회수하기 위해 4,500, 4,000, 3,500 rpm으로 휠 회전속도를 세분화시켜 실험을 진행하였다(Table 2). 4,500, 4,000, 3,500 rpm에서 미립자로 분리된 입단의 최대 입도를 분석한 결과 각각 32.75, 46.46, 50.92 μm 로 나타나, 4,000 rpm에서의 분급 입도가 44 μm 에 가장 근사한 값을 나타냄을 알 수 있었다. 또한 4,500, 4,000, 3,500 rpm에서 미립자로 분리된 입단의 탄소 함량은 각각 0.19, 0.06, 0.18 %로 나타나, 4,000 rpm에서 분급한 조립자의 탄소 함량이 0.06 %로 가장 낮았다. 시료 회수율 또한 4,500 rpm에서 96.88 %, 3,500 rpm에서 97.42 %를 얻은 것에 비교하여 4,000 rpm에서 98.12 %로 가장 높았다. Table 3의 공업분석 결과에서 보듯이 원시료의 미연탄소 함량은 3.04 wt%였으나, 정제시료의 미연탄소 함량은 0.46 wt%로 거의 제거되었음을 알 수 있다. 결과적으로 정제시료의 입자크기는 원시료에 비교하여 감소되었다(Table 2). 즉, 원시료의 최대 입도와 평균입도(D₅₀)는 180.79 μm 와 22.17 μm 에서 크게 감소하여 각각 46.46 μm 와 10.79 μm 로 나타났다(Fig. 3).

Table 4에 비산재의 화학조성을 나타내었다. SiO₂와 Al₂O₃ 및 Fe₂O₃ 함량의 합이 70 %를 초과하고, CaO 함량이 20 % 이하로 하동화력발전소 비산재는 ASTM C618에서 분류하는 Class F fly ash에 해당하는 것을 알 수 있었다. 정량 X-선회절 분석결과 원시료와 정제시료 모두 석영, 물라이트, 마그네사이트 및 비정질로 구성되어 있으며, 약간의 함량 차이를 나타내었다(Fig. 4(a,b)). 원

Table 4. Chemical Composition of the Hadong fly ash.

Fly ash	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
R	61.30	20.66	5.35	4.31	1.02	0.94	0.50	1.15	0.05	0.41	4.29
T	64.75	20.51	4.75	3.71	1.06	1.03	0.58	1.10	0.04	0.44	2.02

R: raw fly ash, T: purified fly ash; LOI: loss on ignition

Fig. 4. A plot showing the observed, calculated powder diffraction patterns and difference as determined from Rietveld refinement for Hadong fly ash sample((a) raw fly ash; (b) purified fly ash). The numbers in parentheses refer to the mineral and amorphous contents except internal standard content.

시료에 함유된 결정질의 함량은 석영이 21.08 %로 가장 높았으며, 물라이트와 마그헤마이트가 각각 16.25, 2.10 %로 나타났다. 정제시료에서도 석영의 함량이 25.56 %로 가장 높았으며, 물라이트와 마그헤마이트가 각각 15.14, 1.21 %로 나타났다. 원시료와 정제시료에서 알칼리 활성

화제와 반응성 Si/Al비는 각각 3.56과 3.23으로 계산되었다.

미니 슬럼프콘으로 반죽질기를 평가한 결과 지오폐리머 배합물들은 모두 38~41 mm 범위내로 퍼져 비슷한 반죽 질기를 보였다. Table 1의 배합비로 혼합하여 70 °C에서 24시간 양생한 지오폐리머의 압축강도를 Fig. 5에 나타내었다. 압축강도는 공시체 4개의 평균값과 불확실도(uncertainty, 2σ)를 고려하여 표시하였다. Fig. 5의 압축강도 측정결과를 보면 지오폐리머 겔의 Si/Al비에 따라 지오폐리머의 압축강도가 달라짐을 알 수 있다. 지오폐리머의 압축강도에 영향을 주는 인자는 Si/Al비, Na/Al비, 알칼리 금속이온의 종류, 반응하지 않은 알루미늄 규산염 입자의 크기 및 물함량 등으로 알려져 있다.¹⁸⁻²³⁾ 본 연구에서는 Si/Al비가 5.0인 지오폐리머의 압축강도가 미연탄소 제거 여부와 관계없이 가장 높게 나타났다. 지오폐리머의 화학조성과 압축강도의 관계는 본 연구에서 다루고자 하는 영역의 밖이므로, Fig. 5의 측정결과를 간단히 토의하고자 한다. 메타카올린으로부터 제조한 지오폐리머의 경우 특정한 Si/Al비에서 최대 압축강도가 얻어지는 것이 보고되었으나,²³⁾ 그 이유는 분명하지 않다. Si-

Fig. 5. Compressive strength of geopolymers produced from mix compositions presented in Table 1.

O-Al 결합이나 Al-O-Al 결합보다 Si-O-Si 결합이 강하다거나,¹⁹⁾ Na 이온의 다양한 수화상태와 관련된 Si, Al 사면체 구조의 규칙성²⁰⁾의 차이와 관련이 있을 것으로 추론되고 있다. 화력발전소 비산재의 경우 메타카올린과 달리 화학조성이 복잡하고, 반응성 비정질 물질의 함량과 분포 양상, 입도 등이 다양하기 때문에, 메타카올린에서 제조한 지오폴리머에서와 같이 특정한 Si/Al비가 압축강도 발현에 유리하다고 알려져 있지는 않다. 다만, 본 연구에서 사용한 비산재의 반응성 Si/Al비와 유사한 3.0 및 4.0 조성의 지오폴리머의 경우, Table 1에 나타났듯이 상대적으로 소량의 알칼리가 첨가되었으므로 낮은 압축강도를 나타내는 것으로 판단된다.

한편 R2와 T2의 평균 압축강도는 각각 21.93 MPa(표준편차 1.91), 21.11 MPa(표준편차 2.58)로 거의 비슷한 압축강도를 보였다. R3의 평균 압축강도는 7.99 MPa(표준편차 1.16)였으나, T3는 9.88 MPa(표준편차 1.30)로 T3의 압축강도가 약간 높게 나타났다. R4와 T4의 평균 압축강도는 각각 7.46 MPa(표준편차 1.98), 11.21 MPa(표준편차 1.34)로 T4가 R4에 비하여 약 50 % 향상된 압축강도를 나타내었다. R5의 평균 압축강도는 27.46 MPa(표준편차 1.98)이었으나, T5는 35.64 MPa(표준편차 4.03)로 T5의 압축강도가 약 30 % 높게 발현된 것을 알 수 있다. 즉 미연탄소 제거와 입도 감소 효과가 복합적으로 압축강도 증가에 기여한 것으로 생각된다. 그러나 원시료의 미연탄소 함량이 높지 않았기 때문에 압축강도 차이는 크지 않았다.

일반적으로 미연탄소의 존재는 지오폴리머 반응을 방해하는 것으로 알려져 있다.^{2-3,24)} Fig. 6에 원시료로부터 제조한 Si/Al비가 2.0인 지오폴리머의 신선한 파단면에서 관찰된 미연탄소 입자가 지오폴리머 겔 조직과 연결되어 있는 부위의 주사전자현미경 사진을 나타내었다. 미연탄소 입자는 Fig. 6에 나타난 바와 같이 대부분 다공질이다. 탄소입자의 공극에는 미립의 구형 비산재 입자

Fig. 6. Fine spheres trapped in the pores of a unburned carbon particle of the geopolymer sample produced from the raw ash with Si/Al ratio of 2.0.

가 채워진 것이 흔히 발견된다. 이러한 미립의 구형 비산재입자가 지오폴리머 반응 후에도 공극에 갇혀 알칼리와 반응하지 못하고 그대로 남아있음이 관찰되었다(Fig. 6). 비산재에 다공질의 미연탄소가 많이 존재하면, 다량의 미립 구형 비산재 입자가 미연탄소 공극에 갇혀 알칼리와 반응에 참여하지 못하게 될 것이다. 혹은 구형 입자가 알칼리와 반응하더라도 충분히 용해되어 구형 입자로부터 Al과 Si이 방출되는 것이 지연될 것이다. 또한 알칼리 용액에 용해된 양이온이 효과적으로 중합체를 형성하는 것도 지체될 것으로 추측된다. 그 결과 Fig. 7(a) R2의 미세구조 사진에서와 같이 비교적 잘 용해된 구형 입자가 전체적으로 양호한 지오폴리머 겔 조직의 연결성을 보이는 것과 큰 차이를 나타내게 된 것이다.

한편, 지오폴리머의 신선한 파단면을 관찰한 결과, 지오폴리머 겔의 Si/Al비와 압축강도의 차이에도 불구하고 미세조직은 큰 차이를 나타내지 않았다(Fig. 7). 지오폴리머의 미세조직이 압축강도 특성을 항상 반영하지는 않

Fig. 7. SEM micrographs of fresh fracture surfaces of geopolymers. (a) R2, (b) R3, (c) R4, (d) R5, (e) T2, (f) T3, (g) T4, (h) T5.

는다는 연구결과¹⁹⁾가 보고된 바 있으며, 이는 사용된 알칼리 활성화제의 상대적인 양의 차이와 관련이 있을 것으로 추측된다. 전반적으로 지오폐리머 겔의 연결성이 나쁘지 않았으며, Si/Al비가 5.0인 R5와 T5시료의 경우 비정질 부분이 잘 용해되어 다른 시료에서보다 나은 연결성을 보였다.

4. 결 론

하동화력발전소 비산재로부터 미연탄소를 제거한 후 지오폐리머를 제조하고, 제거하기 전과 비교하여 압축강도에 미치는 영향을 논의하였다. 하동화력발전소 비산재의 경우 입도에 따른 분급만으로 미연탄소 제거가 가능하였으며, 미연탄소 함량이 3.04 wt%에서 0.06 wt%로 크게 감소하였다. 미연탄소 제거과정에서 비산재의 평균입도(D_{50})가 22.17 μm 에서 10.79 μm 로 감소하는 추가적인 효과를 얻었다. 미연탄소를 제거한 정제시료로부터 제조한 지오폐리머는 Si/Al비에 관계없이 대체로 원시료로부터 제조한 지오폐리머보다 최대 50 % 향상된 압축강도를 나타내었다. 이는 미연탄소 제거와 원료의 입자크기 감소가 복합적으로 작용한 결과이나, 원시료의 미연탄소 함량이 3.04 wt%로 높지 않았기 때문에 그 효과는 크지 않았다. 두 경우 모두 Si/Al비가 3.0과 4.0인 경우 낮은 강도를 나타내었는데, 이는 원료의 반응성 Si/Al비와 지오폐리머 겔의 Si/Al비의 차이가 크지 않음에 기인한 것으로 판단된다. 미연탄소의 공극에 구형 입자가 끼어 알칼리와 구형 입자의 반응이 감소되므로 구형 입자로부터 양이온의 방출이 어렵게 되고, 결과적으로 지오폐리머 반응이 저해되는 것으로 추측되었다. 지오폐리머 겔의 Si/Al비와 압축강도의 차이에도 불구하고 미세조직은 큰 차이를 나타내지 않았으나 Si/Al비가 5.0인 지오폐리머 겔의 연결성이 가장 우수하였다.

감사의 글

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

References

1. S. Lee, H. T. Jou, C. M. Chon, N. H. Kang, and S. B. Cho, *J. Kor. Cer. Soc.*, **50**, 134 (2013).
2. A. Van Riessen, C. T. Nigel, *Fuel*, **111**, 829 (2013).
3. A. Van Riessen, C. T. Nigel, *Fuel*, **106**, 569 (2013).
4. S. Kumar and R. Kumar, *Ceram. Int.*, **37**, 533 (2001).
5. J. Temuujin, R. P. Williams, and A. van Riessen, *J. Mater. Process. Technol.*, **209**, 5276 (2009).
6. J. L. Provis, C. Z. Young, P. Duxson and J. S. J. van Deventer, *Eng. Asp.*, **336**, 57 (2009).
7. S. Lee, M.D. Seo, Y. J. Kim, H. H. Park, T. N. Kim, Y. Hwang, and S. B. Cho, *Int. J. Miner. Proc.*, **97**, 20 (2010).
8. T. H. Ha, S. Muralidhara, J. H. Bae, Y. C., Lee, H. G., Park, K. W., Kim, D. K., *Constr. Build. Mater.* **19**, 509 (2005).
9. E. Freeman, Y. M. Gao, R. Hurt, E. Suuberg, *Fuel*, **76**, 761 (1997).
10. T. Silverstrim, H. Rostami, B. Clark, and J. Martin, *Nineteenth International Cement Microscopy Association*, Cincinnati, OH, (1997).
11. H. K. Park, S. W. Yoo, M. Y. Jung, *JKIRR*, **19**, 16(2010).
12. H. Rahier, J. F. Denayer; B. Van Mele, *J. Mater. Sci.*, **38**, 3131 (2003).
13. A. Nazari, *Neural Comput & Applic*, **23**, 391 (2013).
14. R. P. Williams and A. van Riessen, *Fuel*, **89**, 3683 (2010).
15. C. M. Chon, S. Lee, and S. W. Lee, *J. Min. Soc. Kor.*, **26**, 27 (2013)(inKorean).
16. K. H. Pedersen, A. D. Jensen, M. S. Skjøth-Rasmussen, K. Dam-Johansen, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **34**, 135 (2008).
17. M. C. Fuerstenau, K. N. Han, *Principles of Mineral Processing*, 1st ed, p.169, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., Littleton, Colorado, USA (2003).
18. K. Komnitsas and D. Zaharaki, *Miner. Eng.*, **20**, 1261(2007).
19. P. Duxson, J. L. Provis, G. C. Lukey, S. W. Mallicoat, W. M. Kriven, and J. S. J. van Deventer, *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Asp.*, **269**, 47 (2005).
20. M. R. Rowles, J. V. Hanna, K. J. Pike, M. E. Smith, B. H. O'Connor, *Appl. Magn. Reson.*, **32**, 663 (2007).
21. M. Steveson and K. Sagoe-Crentsil, *J. Mater. Sci.*, **40**, 4247 (2005).
22. R. A. Fletcher, K. J. D. MacKenzie, C. L. Nicholson, and S. Shimada, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **25**, 1471 (2005).
23. M. Rowles and B. O'Connor, *J. Mater. Chem.*, **13**, 1161 (2003).
24. D. Antenucci, C. Philippart, G. Lorenzi, J. Davidovits, C. Fernandez-Pereira, Y. Luna Galiano, X. Querol, N. Moreno, M. Izquierdo, E. Alvarez, O. Fonte, F. Plana, H. Nugteren, V. Butselaar and L. Schouten, *Understanding and mastering coal fired ashes geopolymerisation process in order to turn potential into profit (GEOASH)*, 1st ed, p.7, European Commission, Luxembourg, Brussels (2009).