

플라이애쉬—石灰—石膏系의 水和 및 硬化

宋宗澤

〈檀國大學校 教授·工博〉

1. 머릿말

플라이애쉬는 石炭을 연소시켰을 때에 부생하는 재(灰)로서 人工포줄란의 한 가지이다. 포줄란은 “그 자체로는 물과 반응해서 硬化하는 성질을 가지고 있지는 않지만 물의 존재하에서 석회와 반응하여 경화하는 반응성이 높은 실리카 또는 실리케이트”라고 定義되고 있다.

이와 같은 플라이애쉬는 그 포줄란 반응성을 이용해서 시멘트 혹은 시멘트混和材로서의 플라이애쉬 시멘트로서 이용되어, 1960년대에 활발히 연구되었다. 그러나 석유가 주요 에너지源으로 사용됨에 따라 플라이애쉬의 副產量도 줄고 그 연구도 그다지 진행되지 않게 되었다. 그 후 제2차 석유파동 이후 안정공급이 불안시되어, 석유의 代替에너지源으로서 다시 石炭 사용이 증가됨으로써 플라이애쉬의 副產量도 증대되었으며 따라서 그 연구도 활발해졌다.

현재 우리나라의 플라이애쉬 副產量은 연간 100~120만톤에 이르고 火力發電所의 계속적인 增設(2001년까지 50만KW火電 16基 증설 계획)로 2000년대초에는 연간 200만톤을 훨씬 상회할 것으로 보인다. 플라이애쉬의 國內利用現況은 保寧, 舒川, 甘川火電의 연간 20만톤 정도가 주로 레미콘의 시멘트混和材로 사용되고 있을 뿐, 나머지 80~100만톤은 海水面을 막아 造成한 pond에 瘦棄·埋立되고 있는 실정

이다.

이러한 시점에서 플라이애쉬의 水熱反應 및 硬化特性과 그에 따른 水和硬化體中의 플라이애쉬의 定量方法을 검토하는 것은 매우 有益한 일이라고 생각된다. 本稿는 九州工業技術試驗所資源開發部¹⁾ 및 東京工業大學 大門研究室²⁾의 實驗結果를 토대로 하여 정리했다.

2. 플라이애쉬의 水熱反應 및 硬化特性

1) 使用原料

실험에는 5종류의 플라이애쉬를 사용했으며 比重, Blaine 比表面積 및 化學成分을 〈表-1〉에 나타냈다.

플라이애쉬의 비중은 Fe_2O_3 의 함유율이 높을 수록 커지는 경향이 있다. 본 실험에서 사용한 플라이애쉬도 Fe_2O_3 의 함유율이 특히 높은 A 시료로서 그 비중은 2.35로 컼다. 鑽物組成은 유리相을 주로 하며 소량의 結晶相을 이루고 있다. X선화질에서 유리相에 기인하는 $CuK\alpha$ 20 10°~40° 사이에 검출되는 反射의 面積을 측정한 결과 유리相의 함유율은 시료 B > E > D > C > A 순으로 감소하는 것을 알았다. 결정상으로서는 石英, 물라이트가 많고 그 외에 灰長石, 적철광, $CaSO_4$, $CaCO_3$, CaO 등이 함유되어 있었다.

플라이애쉬의 比重, Blaine 比表面積(cm^2/g) 및 化學成分(%)

〈表-1〉

플라이 애 쉬	比重	Blaine 比表面積	Ig. loss	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	TiO_2	MnO	SO_3	S	計
A	2.35	3,160	2.92	51.29	24.09	7.04	7.34	1.30	1.91	1.65	0.18	1.15	0.04	1.22	-	100.13
B	2.28	4,970	2.07	59.21	25.05	4.13	1.18	1.60	1.57	2.70	0.18	1.17	0.02	0.36	-	99.87
C	2.30	4,070	4.18	54.57	26.02	4.96	4.26	1.36	0.66	1.23	0.57	1.26	0.07	0.44	-	99.58
D	2.29	3,240	5.58	50.68	26.93	4.86	5.22	1.43	1.12	1.28	0.48	1.40	0.05	0.89	-	99.92
E	2.28	2,390	4.39	57.42	27.39	2.69	3.59	0.77	0.32	1.05	0.50	1.10	0.02	0.36	-	99.60

石灰는 알칼리분석용 침강탄산칼슘을 1,100 °C에서 4시간 하소하여 얻은 生石灰를, 석고는 시약특급의 2水石膏를 이용했다. 또한 보강용에 크리소타일 석면 5R을 사용했다.

2) 젤화, 成形 및 養生

플라이애쉬를 100으로 하여 중량비로 석회의 배합을 20%로 일정하게 하고 석고배합률을 0, 5, 10, 15 및 20%로 바꾸어서 이를 총 중량에 대해 석면을 10% 배합했다. 배합률에 물/고형분 중량비가 20이 되도록 물을 넣고 혼탁상으로 하여 폴리에틸렌병에 넣어 완전히 닫은 것을 진탕식 恒溫水槽에 넣어 80°C에서 4시간 진탕교반하여 젤화했다.

젤화된 시료를 여과구조를 가진 폭 20mm, 길이 80mm의 成形型에 흘려보내어 50 kg/cm²로 濾過한 후 加壓成形했다.

이렇게 얻어진 성형체를 室溫濕空中에 2일간 정차후 80°C에서 증기양생 또는 180°C에서 오토클레이브 양생하여 硬化시켰다. 양생 시간은 모두 24시간으로 했다.

얻어진 硬化體는 60°C에서 恒量으로 될 때까지 전조시킨 후 부피비중 및 휨강도를 측정했다. 측정은 載荷速度 0.5 mm/min, Span 3 cm로 행하였다. 또한 젤화된 시료의 일부를 실온에서 진공건조한 것과 휨강도를 측정하고 남은 시료의 일부를 미분쇄해서 분말X선회절분석에 사용했으며 또한 젤화 및 양생으로 생성된 水和物의 확인에 사용했다.

3) 反應生成物

겔化 및 蒸氣養生, 오토클레이브養生에 있어서 反應生成物을 X線回折로 확인한 결과를 〈表-2〉에 나타냈다.

20%의 석회배합률로서 80°C, 4시간의 젤화 조건하에 있어서의 A~E시료 모두에는 칼슘설포알루미네이트 수화물이 생성했다. 플라이애쉬는 자체 SO_3 를 함유하고 있으므로 석고를 배합하지 않은 경우에서도 모노설페이트($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) 및 에트링자이트($\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$)의 생성이 확인되었다. 모노설페이트의 생성량은 SO_3 함유율이 특히 높은 A 및 D 시료에 많았으며, 에트링자이트는 A 및 C 시료에서 생성했다. 석고의 배합률을 높게 함에 따라 모노설페이트보다는 에트링자이트가 생성하기 쉽게 되는 경향이 있었다.

겔화와 같은 온도이지만 증기양생을 행하면 석회·석고 모두 반응이 진행하고 석고배합률 5~10%에서는 모노설페이트의 생성량이 증가하며 15~20%의 높은 배합에서는 에트링자이트의 생성량이 늘었다.

오토클레이브 養生에서는 칼슘설포알루미네이트 수화물은 분해하여, II型무수석고를 遊離한다. 11 Å 토버모라이트의 생성량은 적고 오히려 하이드로가넷트가 생성하기 쉬웠다. 일반적으로 하이드로가넷트相生成의 檢出에는 X선회절을 이용하는 경우가 많으며 규산칼슘수화물이 공존하는 경우에는 하이드로가넷트의 확인에 420回折線이, 定量에는 211回折線이 이용된다. 본 실험에서 얻어진 하이드로가넷트의 420회절선은 2.76 Å으로 그 조성은 C_3ASH_4 에 상당하는 것이었다. 또 석고가 많은 배합은

11 Å 토버모라이트의 생성을 방해하는 작용을 나타냈다.

4) 硬化體의 부피비중과 휨강도

80 °C, 4시간의 결화조건으로 증기양생 및 오토클레이브 양생으로 얻어진 硬化體의 부피비중, 휨강도를 <그림-1, 2, 3>에 나타냈다.

유리相 함유율이 높은 것일수록 輕量化되기 쉬운 경향이 있는 반면 강도는 저하했다. 즉 유리相 함유율이 낮은 A시료의 경량화성은 불충분하며 부피비중은 <그림-1>에 나타낸 것과 같이 증기양생에서 1.17~1.30, 오토클레이브 양생에서 1.22~1.28의 범위에 그쳤다. 그러나 휨강도는 높고 오토클레이브양생에서 석고배합률이 5~15 %일 때 108~113 kg/cm²에 도달

한다. 오토클레이브양생에서 고강도를 나타낸 것은 <表-2>에서와 같이 강도발현에 기여하는 11 Å 토버모라이트가 다른 시료와는 달리 석고배합하에서도 생성하기 때문이다.

유리相 함유율이 높은 E 시료는 輕量化性에 뛰어나며 석고배합률 5 %, 오토클레이브양생에서 얻어진 경화체의 부피비중은 0.97로 본 실험 중 가장 낮은 값을 나타냈다.

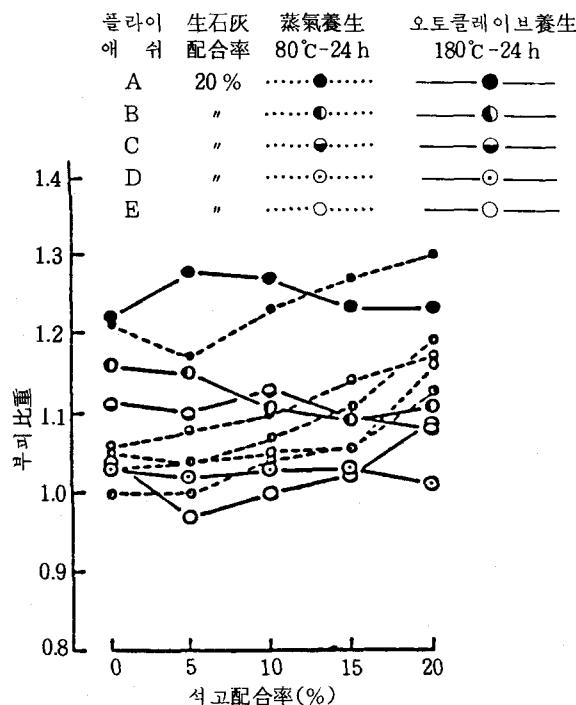
본 실험에서 이용한 플라이애쉬는 어느 것이나 플라이애쉬 시멘트用으로서 出荷되고 있는 것이지만 水熱反應性은 크게 다르다. 이들의 결과는 水熱反應原料로서 플라이애쉬를 사용하는 경우에는 다른 관점에서 性狀을 평가할 필요가 있음을 시사하고 있다.

부피비중, 강도의 관계를 보면 석고의 배합은

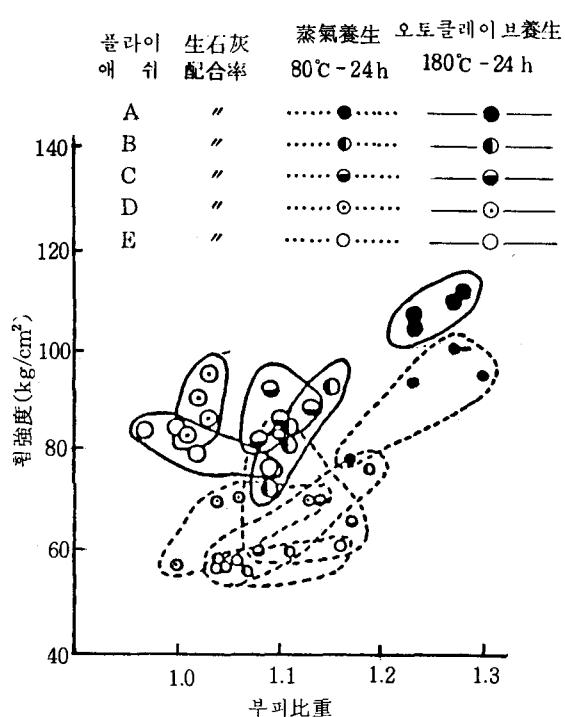
X線回折에 의한 反應生成物의 確認結果

<表-2>

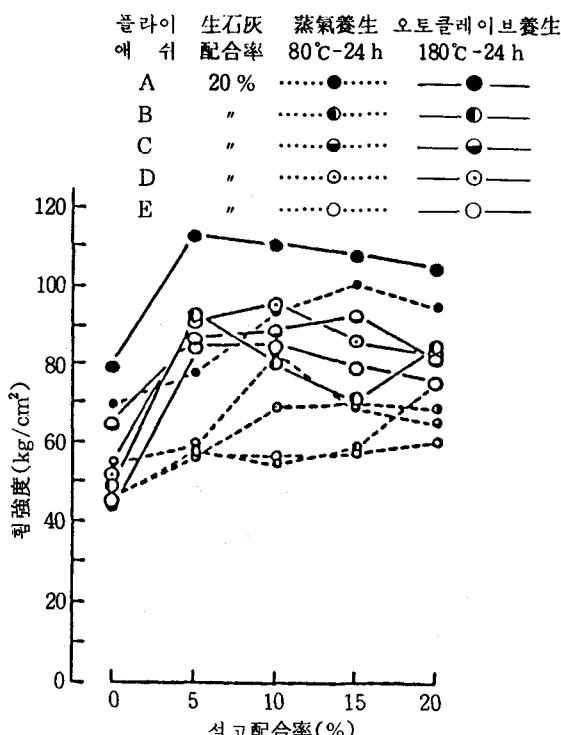
플라이애쉬		A(生石灰 20%)	B(生石灰20%)	C(生石灰 20%)	D(生石灰 20%)	E(生石灰 20%)
석고 배합률, %		0 5 10 15 20	0 5 10 15 20	0 5 10 15 20	0 5 10 15 20	0 5 10 15 20
결 化	80 °C 4 h	<u>CaSO₄ · 2H₂O</u>				
		<u>Ca(OH)₂</u>	<u>Ca(OH)₂</u>	<u>Ca(OH)₂</u>	<u>Ca(OH)₂</u>	<u>Ca(OH)₂</u>
		<u>CaCO₃</u>	<u>CaCO₃</u>	<u>CaCO₃</u>	<u>CaCO₃</u>	<u>CaCO₃</u>
		<u>C₄A · 0.5CO₂ · 12H₂O</u>				
		<u>C₃A · CaSO₄ · 12H₂O</u>				
		<u>C₃A · 3CaSO₄ · 32H₂O</u>				
蒸 氣 養 生	80 °C 24 h	<u>Ca(OH)₂</u>	<u>CaSO₄ · 2H₂O</u>	<u>CaSO₄ · 2H₂O</u>	<u>Ca(OH)₂</u>	<u>Ca(OH)₂</u>
		<u>CaCO₃</u>	<u>Ca(OH)₂</u>	<u>CaCO₃</u>	<u>CaCO₃</u>	<u>CaCO₃</u>
		<u>C₄A · 0.5CO₂ · 12H₂O</u>				
		<u>C₃A · CaSO₄ · 12H₂O</u>				
		<u>C₃A · 3CaSO₄ · 32H₂O</u>				
		<u>C-S-H</u>	<u>C-S-H</u>	<u>C-S-H</u>	<u>C-S-H</u>	<u>C-S-H</u>
오토 클레이 브 養 生	180 °C 24	<u>II-CaSO₄</u>	<u>II-CaSO₄</u>	<u>II-CaSO₄</u>	<u>II-CaSO₄</u>	<u>II-CaSO₄</u>
		<u>CaCO₃</u>	<u>CaCO₃</u>	<u>CaCO₃</u>	<u>CaCO₃</u>	<u>CaCO₃</u>
		<u>C-S-H</u>	<u>C-S-H</u>	<u>C-S-H</u>	<u>C-S-H</u>	<u>C-S-H</u>
		<u>11 Å Tobermorite</u>				
		<u>Hydrogarnet</u>	<u>Hydrogarnet</u>	<u>Hydrogarnet</u>	<u>Hydrogarnet</u>	<u>Hydrogarnet</u>



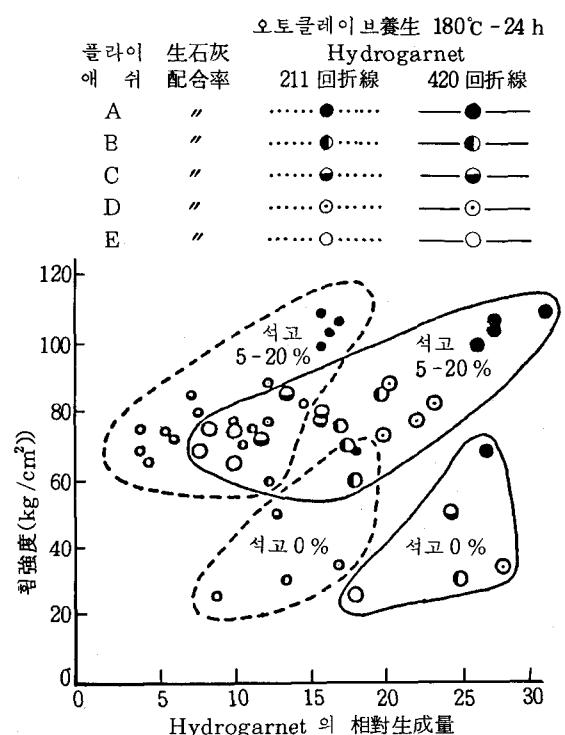
〈그림-1〉 석고배합률과 부피비중



〈그림-3〉 부피비중과 훈강도



〈그림-2〉 석고배합률과 훈강도



〈그림-4〉 Hydrogarnet의 상대생성량과 훈강도

경량화 및 강도발현에 유효하며 最適配合率은 플라이애쉬의 性狀에 따라 차이는 있지만 5~15%의 사이에 있다.

오토클레이브養生은 증기양생에 비해 동일 부피比重에서도 높은 강도를 나타내고 있다.

蒸氣養生에서는 확인할 수 없지만 오토클레이브양생을 하면 하이드로가넷트가 생성된다. X선회절에서 확인되는 하이드로가넷트의 420 및 211회절선 피크의 높이를 하이드로가넷트의 相對生成量과 같다고 간주해서 그 相對生成量과 강도와의 관계를 <그림-4>에 정리했다.

하이드로가넷트의 상대생성량은 강도에 대해서 正相關을 나타내고 있다.

3. 플라이애쉬 - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Ca(OH)_2 系 水和 硬化體試料에 있어서 未反應 플라이애쉬의 定量

1) 實驗方法

(1) 試 料

본 실험에 이용한 플라이애쉬는 결정상으로 물라이트 14.8%, 石英 10.3%를 함유하고 있으며 화학조성은 강열감량 1.6, SiO_2 53.4, Al_2O_3 26.5, Fe_2O_3 5.6, CaO 6.6, MgO 1.8, SO_3 0.6 wt.%이다. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 와 Ca(OH)_2 는 특급시약을 사용했다.

플라이애쉬 50, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 25, Ca(OH)_2 25의 중량%로 혼합한 것을 w/s = 0.6으로 70 °C의 恒溫槽中에서 7일간 水和시켜 분쇄하여 아세톤에 침지한 후, 50°C의 항온조 중에서 건조하여 本試料로 하였으며 미처리의 플라이애쉬를 비교시료로 하였다.

각 선택용해법에서 사용한 picric acid, 염산, 탄산나트륨은 시약특급을, salicylic acid, methanol, acetone은 시약 1급을 사용했다.

(2) 實驗順序

각 선택용해법에 의해 미반응 플라이애쉬를 정량을 하는데 있어서는 시료의 중량, 산 및 용매의 혼합비율, 처리시간을 문현과 동일하게 했다.

- ① HCl과 Na_2CO_3 를 이용하는 選擇溶解³⁾
- ② picric acid-methanol 용액+물에 의한 選擇溶解⁴⁾

Picric acid 9g을 methanol 60ml에 녹인 후 시료 1g을 넣고 magnetic stirrer로 10분간 교반한 뒤 증류수 40ml를 넣고 다시 30분간 교반한다. 미리 秤量한 3G 4의 글래스 필터로 흡인여과하여 殘渣를 picric acid의 황색이 없어지고 여액이 약 200ml로 될 때까지 methanol로 세척한다. 그 다음 약 40°C의 증류수로 여액이 400~500ml로 될 때까지 세척 한다. 165°C의 건조기에서 건조후 腸量으로 秤量한다. 또한 시료와 잔사의 強熱減量을 측정하여 補正한다.

- ③ picric acid-methanol 용액에 의한 선택 용해⁵⁾

picric acid 10g을 methanol 60ml에 녹여 시료 1g을 넣고 magnetic stirrer로 5시간 교반한 뒤 24시간 방치한다. 그 후는 ②의 조작과 동일하다.

- ④ Salicylic acid-methanol 용액에 의한 選擇溶解^{6),7)}

- ⑤ Salicylic acid-acetone-methanol 용액에 의한 選擇溶解⁸⁾

(3) 抽出後의 殘分의 確認

X선회절, DTA-TG, SEM 관찰 등에 의해 잔류 수화물의 확인이나 추출후의 잔분의 모양 등을 조사했다.

2) 實驗結果와 考察

각 용액에 의한 추출후의 잔분의 양과 TG로부터 구한 잔사의 강열감량치와 이들로부터 계산한 플라이애쉬의 반응률을 <表-3>에 나타냈다.

플라이애쉬(50 wt.%), $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (25 wt.%), Ca(OH)_2 (25 wt.%)의 시료는 ignited base로 플라이애쉬(56.0 wt.%), CaSO_4 (22.5 wt.%) CaO (21.5 wt.%)로 되며, 56.0%(k₁)는 다음식으로 구할 수 있다.

$$\frac{50 \times (1 - 0.016) \times 100}{[50 \times (1 - 0.016) + 25 \times (1 - 36/172) + 25 \times (1 - 18/74)]}$$

플라이애쉬의 반응률(α)은 다음 식에 의해 계산된다.

$$\alpha = 1 - \frac{x(1-I'g)/k_2}{(1-Ig)/k_1}$$

α : 반응률

x : 추출후 잔분(分率)

k_1 : Ignited base로서 플라이애쉬 본래의 分率

k_2 : 플라이애쉬 단독에서의 추출후 잔분
(分率)

Ig : 시료의 강열감량(分率)

$I'g$: 잔사의 강열감량(分率)

$x(1-I'g)/k_2$: 50°C에서 건조된 시료 1g 중
의 미반응 플라이애쉬의 양(ignited base)

$(1-Ig) k_1$: 50°C에서 건조된 시료 1g 중의
플라이애쉬의 전량(ignited base)

플라이애쉬 단독의 강열감량은 거의가 未燃炭素이며 잔사의 강열감량에도 미연탄소분이 함유되어 있다. 여기에서는 각 강열감량치에 의해 보정하고 있으므로 이 반응률은 플라이애쉬

의 미연탄소분을 제외한 부분의 반응률을 나타내고 있다.

<表-3>에서의 각 추출용액은 왼쪽이 산성도가 높고 오른쪽은 산성도가 낮다. 산성도가 높은 것일수록 플라이애쉬 단독 처리나 경화체의 처리후의 잔분은 적고, 또한 TG에 의한 강열감량도 적어지고 있다. 그로부터 계산한 반응률은 HCl, Na₂CO₃의 방법과 picric acid 계의 것이 거의 같은 값을 나타내며 Salicylic acid 계의 것에서는 그것보다 상당히 작은 값을 나타냈다. Salicylic acid系의 것에서는 水和反應生成物의 溶解가 불충분하며 또한 미반응석영 측정법에 의한 미반응 플라이애쉬에서도 20% 가깝게 용출했기 때문에 부적당하였다.

<그림-5>에 4 가지의 有機酸溶液에 의한 硬化體抽出 후, 残渣 건조후의 X선회절도형을 나타냈다. 주로 존재하는 것은 본래 플라이애쉬에 포함되어 있던 石英과 물라이트이다. 수화물의 회절피크는 보이지 않지만 Salicylic acid 계의 경우에는 CaSO₄·1/2H₂O의 회절피크를 볼

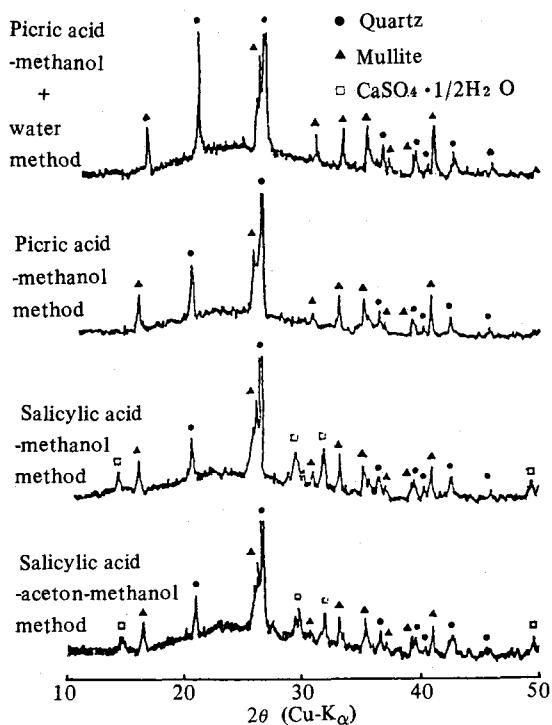
〈表-3〉 Residue and reaction ratio of fly ash determined by various extraction methods

		[A] HCl, Na ₂ CO ₃ , method	[B] Picric acid - methanol + water method	[C] Picric acid - methanol method	[E] Salicylic acid - methanol method	[F] Salicylic acid - acetone- methanol method
Higher acidity ← → Lower acidity						
Residue (%)	Original fly ash (k_2)	81.1	93.4	95.4	97.8	98.2
	Hydrated sample* (x)	22.2	25.3	26.4	30.8	38.8
	Loss on ignition of residue, % ($I'g$)	2.9	3.4	3.5	5.5	7.6
	Reaction ratio** of fly ash, % (α)	34.5	35.5	34.2	26.6	10.0

* Fly ash (50%) - CSH₂ (25%) - CH (25%) mixture hydrated for 7 d at 70°C, w/s = 0.6

(Ig = 27.5%, k₁ = 56.0)

** Calculated value



〈그림-5〉 X-ray diffraction patterns of the residue in each extraction method.

수 있다. 이것은 Salicylic acid의 것은 산성도가 낮고 주요 수화생성물인 에트링사이트가 완전히 분해되지 않고 잔존해 있으며 그것이 건조에 의해 분해하여 $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 만의 화질선으로 되어 나타난 것으로 추측된다.

건조는 165°C 에서 항량으로 될 때까지 행하였으며 이 온도에서는 에트링사이트가 분해하여 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 는 CaSO_4 로 되어야 하겠지만 이 정도의 온도에서는 공기중의 수분을 흡수하여 $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 로 돌아오기 쉬울 것으로 생각된다. 또한 여과시에도 Salicylic acid계의 것은 용매중에 콜로이드상의 물질이 있는 것으로 보이며 picric acid系와 달리 여과에 오랜 시간이 걸렸기 때문에 未溶解의 水和物이 남아 있을 것으로 추측된다.

한편 SEM 관찰에서도 동일한 경향을 보여 주었다.

이상의 결과로부터 picric acid계의 용액 2종류가 본 연구에 이용할 수 있는 분석방법으로서 적당하며 이 중에서도 플라이애쉬 단독 처리

보다 용해량이 적었던 picric acid-methanol 용액에 의한 것이 가장 적당한 것임을 알게 되었다.

4. 맷는 말

이상 5종류의 플라이애쉬를 대상으로 석회, 석고존재하에 있어서 水熱反應性 및 褥化硬化體의 物性에 관해서 기술했으며 플라이애쉬- $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 계의 수화경화체중의 플라이애쉬의 정량방법에 관해서도 언급했다.

현재 우리나라에는 매년 80~100만톤 정도의 플라이애쉬가 매립·폐기되고 있는 실정이므로 장래 매립지 확보의 문제와 더불어 瘦資源의 재활용이라는 관점에서 플라이애쉬 처리에 관심을 기울여야 할 것으로 생각된다. 시멘트 품종의 다양화가 점차적으로 요구되고 있는 현시점에서 볼 때 플라이애쉬 시멘트의 생산도 검토되어야 할 것이며 전술한 바와 같이 褥化에 의한建材도 부산자원의 유효 이용면에서 하나의 방법이 될 것이다.

그러나 플라이애쉬는 燃燒炭의 種類, 燃燒方法, 燃燒條件 및 捕集方法의 차이에 의해 서로 다른 性狀을 나타내고 있으므로 사용에 앞서서 특성의 검토가 꼭 필요할 것으로 생각된다.

〈参考文献〉

- 1) 井上憲弘, 恒松修二, 原尚道, 公害, 18(4) 227 ~ 237 (1983)
- 2) S. Ohsawa, K. Asaga, S. Goto and M. Daimon, Cem. Concr. Res., 15, 357 ~ 366 (1985)
- 3) 滝賀喜與志, 大澤榮也, 土西義介, 太田京一郎, 大門正機, 烹業協會誌, 90, 397 (1982).
- 4) 高島三郎, セメント技術年報, 11, 188 ~ 191 (1957).
- 5) 高島三郎, セメント技術年報, 12, 49 ~ 55 (1958).
- 6) 高島三郎, 加藤正晴, セメント技術年報, 15, 19 ~ 63 (1961).
- 7) 小川賢治, 内川浩, 竹本國博, 安井至, 小野田研究報告, 32, No. 105, 12 ~ 26 (1981).
- 8) 近藤連一, 大澤榮也, 烹業協會誌, 77, 39 ~ 46 (1969). ♣