

# 플라이 애쉬를 이용한 輕量不燃建材의 開發

金 世 東(譯)

〈星信洋灰工業(株) 技術課 課長〉

## 1. 플라이 애쉬의 이용현황

일본은 1973~1979년의 석유위기를 계기로 대체 에너지로서 석탄이 주목되어 화력발전소 연료를 석탄으로 전환시키는 방안이 적극 추진되고 있다. 1991년 일본 자원에너지청의 장기에너지 수급전망은 <表-1>에서와 같이 앞으로는 지구 환경문제를 고려하여 CO<sub>2</sub> 배출량이 적은 非化石에너지의 사용 비율을 대폭 증가시킬 계획이지만 공급 안정성을 확보하고 있는 석탄의 공급량이 2000년까지는 증가할 것으로 전망되고 있다. 또한 현재 석탄 화력발전소는 전력 1,267만Kw, 45기의 설비가 일본 전역에 걸쳐 설치되어 있으며 향후 건설계획을 포함하면 2000년에는 2,987만Kw, 67기로 증가되어 일본 석탄 공급량의 20~30%가 석탄 화력발전소용으로 사용될 전망이다.

그러나 석탄의 사용으로 인해 15~20%의 석탄재가 배출되어 그 발생량은 연간 400만톤에 달하고 있으며 이중 플라이 애쉬는 85~95%를 차지하고 있다. 이 막대한 양의 석탄재를 이용할 수 있는 기술연구가 <表-2>에서와 같이 관련 각 분야에서 적극적으로 추진되고 있다. 그 총 이용량에 대한 용도별 사용실적은 <그림-1>에서 보는 바와 같다.

한편 플라이 애쉬는 슬래그 등과 달라서 炭種 및 연소 조건에 따라 그 입자의 모양이나 화학적 특성이 크게 달라질 수 있기 때문에 사용자에 따라 부적절해 질 수가 있다. 이는 최근 일본탄보다 값이 싸고 공급이 안정된 수입탄의 의존도가 높아진 점과

SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> 등의 환경규제로 인한 연소 온도의 저하 등에 의한 것으로서 未燃炭素의 증가 및 입자형태가 球狀에서 中空狀이 많아지고 있는 등의 플라이 애쉬의 품질저하와 먼지의 발생문제가 있기 때문이다.

이러한 상황하에서 住友林業(株)와 富士不燃建材(株) 공동으로 電源開發(株)의 협력하에 어떻게 하면 플라이 애쉬를 효과적이고 안정적으로 응용할 수 있겠는가를 검토기 위해 일본대학 이공학부의 荒井 교수 및 青木 조교수의 지도하에 새로운 관점에서 건축용 불연보드의 개발에 착수하였다. 그래서 1984년 플라이 애쉬를 황산으로 처리하여 활성화시켜서 석회로 중화시킨 후 섬유질 재료 등과 혼합하는 방법을 통해 저렴하고 제 물성을 갖춘 우수한 섬유-플라이 애쉬 혼입 시멘트판 즉 「FA 보드」의 상품화에 일본 최초로 성공하였다. 현재 이 제조방법은 일본을 비롯한 유럽 등 5개국에서 특허를 획득하였으며 일본에서도 슬레이트 메이커에 이 기술을 제공하고 있다.

## 2. 요업 건축재료의 현황

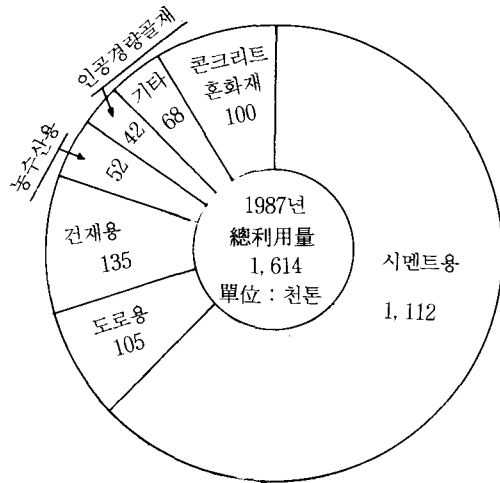
최근에 들어 주택, 택지공급의 촉진은 현재 일본의 중요과제의 하나이며 그것이 갖는 경제적 파급효과로 인해 주택산업은 내수확대의 강력한 견인력이 되어 일본 경제성장의 일익을 담당하고 있다. 이와 함께 건축착공면적의 대폭적인 신장은 대도시권 고유의 과밀화 문제를 확대시키게 되었고 사회적 요구로서 도시의 不燃化가 한층 더 요구되고 있으며 요

업계 불연건자재도 그 판매량을 착실히 늘려나가고 있다. 이러한 요업계 불연건재는 그 성질과 용도에 따라 몇 가지 제조방법으로 분류할 수 있는데 그 가운데 「丸網抄造」 방식으로 불리는 제법의 薄物(얇은 천) 보드에 대해 논해보고자 한다.

일본의 丸網抄造法에는 「하책」식이라고 불리는 것이 사용되고 있다. 이 방법은 表面平滑性이 필요한 薄物 보드의 量産에 가장 적합하고 생산성이 높다. 이에는 석면 슬레이트가 있고 큰 波形 석면 슬레이트와 석면 슬레이트판으로 분류할 수 있다. 특히 석면 슬레이트판 중 flexible 판은 고강도를 내는 외장용으로서 그리고 평판은 천정과 내장 바닥재로서 사용되고 있으나 비중과 가공면에서 어려운 점이 있다.

규산칼슘판에는 비중이 0.1~0.2까지 광범위한 제품들이 있는데 일반적인 건축재료로서 사용되고 있는 비중 0.7~1.2의 규산칼슘판은 거의 丸網抄造法으로 만든 제품이다. 제품은 규산질 원료와 석회질 원료를 주원료로 하고 있으며 오토클레이브 양

생을 하기 때문에 耐火性, 치수 안정성이 뛰어나다. 또한 輕量이기 때문에 시공성, 가공성도 뛰어난 반면 흡수성이 높고 한냉지에서는 동결융해에 의한 층간 박리의 문제를 일으키기 쉽다.



〈그림-1〉 일본의 석탄재 이용 현황

일본의 장기에너지 수급전망

〈表-1〉

			1988		2000		2010	
1차 에너지 총공급			4.82		5.97		6.66	
억kl			수	구성비(%)	수	구성비(%)	수	구성비(%)
석	유	억kl	2.76	57.3	3.08	51.6	3.06	46.0
석	탄	만톤	11,460	18.1	14,200	17.4	14,200	15.5
천	연	가	4,610	9.6	6,500	10.9	8,000	12.0
원	자	력	2,890	9.0	5,050	13.2	7,250	16.7
수	력	만kW	2,030	4.6	2,270	3.7	2,620	3.7
지	열	만kl	40	0.1	180	0.3	600	0.9
신	에	너	620	1.3	1,740	2.9	3,460	5.2
지	등	만kl						
합	계	억kl	4.82	100.0	5.97	100.0	6.66	100.0

석탄재의 효과적인 이용기술(용도)

〈表-2〉

건축재료	도로	시멘트	농수산	콘크리트 혼화재	기타
토목용 콘크리트제품	아스팔트 충전재	플라이 애쉬 시멘트	비료	토목공사	• 탈황·탈초제 • 고분자재료 충전재
건축용 시멘트제품	하층 노반재	보통 포틀랜드시멘트	제설제	건축공사	• 주물재 • 산화 방지제
건축용 내외벽재	동결억제 충전재	시멘트 크링카	인공 어초제	레미콘	• 갱내 충전제 • 여과제
요업제품	차단 충전재	신복합시멘트 크링카			• 지반 개량재 • 배수 개량재
인공 경량골재	노면재				• 토지조성·정지재

丸網抄造法에 의한 薄物 보드의 특성

<表-3>

특 성	종 류	A社 석면 슬레이트판		B社	C社	D社
		flexible 판	평 판	규산칼슘판	슬래그-석고판	섬유 석고판
겉보기 비중		1.70	1.53	0.7	1.0	1.6
휨 강도 (kg/cm <sup>2</sup> )		280 이상	180 이상	140	130	155 이상
흡수율 (%)		22 이하	28 이하	63	40	18 이하
길이 변화율 (%)		0.16	0.19	0.07	0.18	0.05
Young율 (kg/cm <sup>2</sup> )		20×10 <sup>4</sup>	16×10 <sup>4</sup>	5.4×10 <sup>4</sup>	4×10 <sup>4</sup>	13×10 <sup>4</sup>
열 전도율 (kcal/mhC)		0.30	0.25	0.085	0.13	0.18

최근에 규산칼슘판과 함께 수요가 늘고 있는 상품으로서 슬래그-석고판이 있다. 특징은 매트릭스 원료로서 주로 고로 수쇄슬래그와 排脫(排煙脫黃) 석고를 사용한다는 점이며 원료 코스트가 낮기 때문에 가격이 저렴하고 가공성과 치수 안정성이 양호하기 때문에 천정 및 내장 바닥재로서 사용되고 있다.

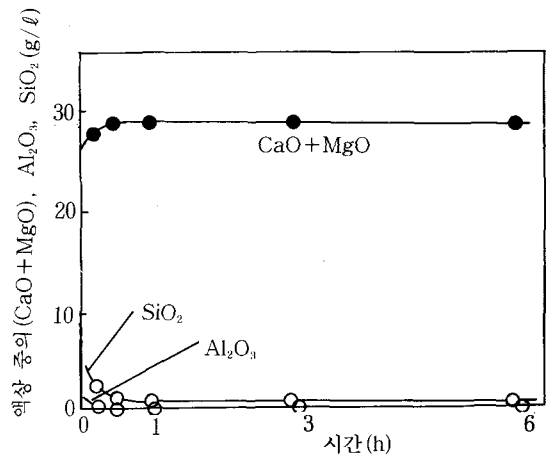
또한 최근에는 섬유 석고판이라는 새로운 타입의 보드가 상품화 되고 있다. 이 보드는 석고 보드나 슬래그-석고판과는 다르며 반수석고와 섬유질 원료를 물로 분산시켜 抄造하고 양생 후 이수석고로 변화시켜서 제품화한다. 특징은 휨 가공이 가능하며 보드에 살수하여 축이면 더 작은 곡률반경으로 시공할 수 있다. 이는 치수 안정성이 우수하고 R 가공이 필요한 불연바닥재로서 사용되고 있다.

<表-3>은 이상과 같은 보드의 대표적인 제품에 대한 특성을 정리한 것이다.

### 3. 슬래그, 플라이 애쉬의 황산처리

플라이 애쉬는 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계의 분체로서 Blaine은 2,500~4,000이다. 고로 슬래그에 비해 SiO<sub>2</sub> 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 높고 CaO 함량이 낮기 때문에 잠재 수경성은 없다. 본고에서는 슬래그와 플라이 애쉬의 효과적인 이용과 관련하여 슬래그와 플라이 애쉬를 황산처리하고 활성화시켜서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 SiO<sub>2</sub>의 반응성을 높이고 또한 석회를 첨가하여 에트링가이트 및 CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O계 화합물을 생성시켜서 건축용 불연보드로의 이용을 검토하였다.

기초연구는 주로 일본대학 荒井研究室에서 실시한 바 우선 슬래그 및 플라이 애쉬를 각종 농도의



<그림-2> 슬래그를 1N 용액에 투입했을 때 액상 중의 (CaO+MgO), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>

산용액에 투입했을 때 액상 중에 용출되는 CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>를 정량함으로써 산성영역에서의 슬래그 및 플라이 애쉬의 거동을 검토하였다. 그리고 산 용액으로서 황산을 사용하면 석고를 발생시키는 반응이 복잡해지기 때문에 주로 염산용액을 사용하여 검토하였다.

#### 1) 슬래그의 산처리

<그림-2>는 슬래그를 1N 염산용액에 투입했을 때 액상 중의 (CaO+MgO), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 SiO<sub>2</sub>의 변화를 나타낸다. 어떠한 성분도 슬래그 투입 후 1시간이면 거의 일정하게 되고 CaO+MgO의 용출량은 대단히 큰데 비해 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>의 용출량은 대단히 작다.

슬래그는 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계 유리로서 일반적인 규산유리(Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>계 유리, (Na<sub>2</sub>O+CaO)

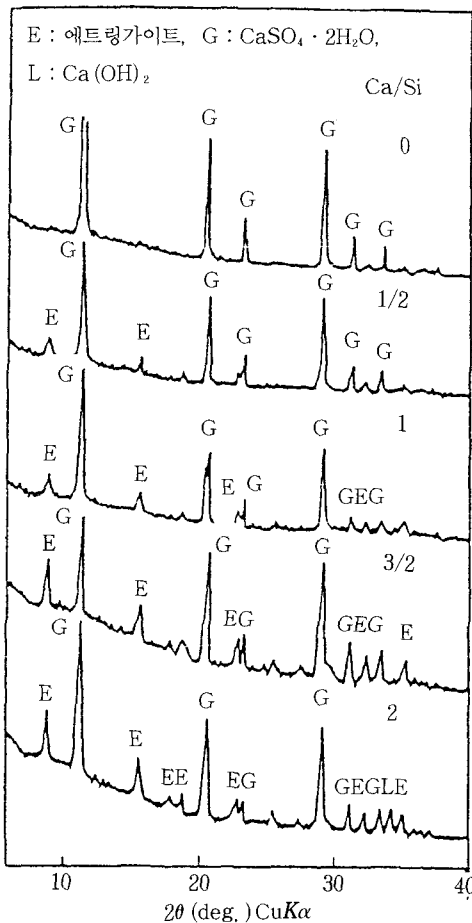
/SiO<sub>2</sub> 몰비 0.6이하)에 비해 수식이온의 함량이 많으며(CaO/SiO<sub>2</sub> 몰비 2.0전후) 불안정하고 성질도 다르다. 그러나 유리의 침식기구를 고려하면 반응기구는 역으로 염산용액 중의 H<sup>+</sup>과의 이온교환에 따르며 유리 중의 CaO 및 MgO<sup>x</sup> 성분은 액상으로 이행하게 된다. 한편 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 (CaO+MgO)의 변화와는 반대로 투입직 후 용해량은 커지지만 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 용해도가 작기 때문에 슬러리 액상의 pH가 0.3 이하이면 용출한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 성분의 형태는 Al<sup>3+</sup>로 생각된다. 그러나 액상의 pH는 급격히 상승하기 때문에 Al<sup>3+</sup>는 가수분해되어 Al(OH)<sub>3</sub>가 생성, 함수 알루미늄 겔로서 석출된다. 또한 SiO<sub>2</sub> 성분도 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 성분과 같이 일단은 액상으로 용출하지만 용해도가 작

기 때문에 급속하게 함수 실리카 겔(SiO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O 겔)이 되고 석출될 것으로 추정된다.

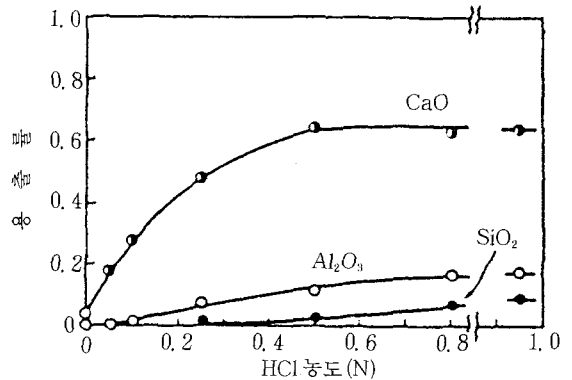
다음 황산처리된 슬래그에 수산화칼슘을 Ca/Si 몰비로 0, 1/2, 1, 3/2, 2 만큼 첨가했을 때의 실온, 24시간 후 固相의 X선 회절도는 <그림-3>과 같다. 수산화칼슘을 Ca/Si 몰비 3/2까지 첨가하더라도 수산화칼슘의 회절 피크가 확인되지 않은 것을 보면 에트링가이트의 생성 당량 이상으로 첨가시킨 수산화칼슘은 슬래그의 황산처리에 의해 활성화한 SiO<sub>2</sub>와 C-S-H系 화합물을 생성시키는 것으로 추정된다.

## 2) 플라이 애쉬의 산처리

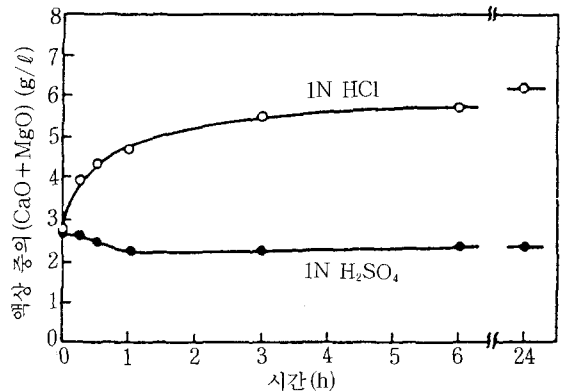
각종 농도의 염산용액에 플라이 애쉬를 투입했을 때 24시간 후 (CaO+MgO), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>의 용출률을 산출한 것이 <그림-4>이다. 어떠한 성분도 염



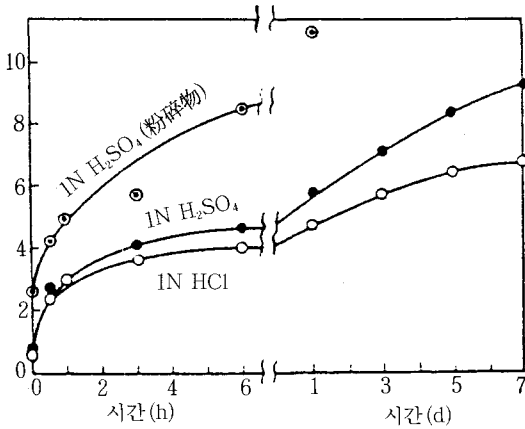
<그림-3> Ca(OH)<sub>2</sub>의 첨가량을 달리할 때의 슬래그-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Ca(OH)<sub>2</sub>계에 대한 固相의 X선 회절도 (24시간 후, 슬래그의 분해= 0.9)



<그림-4> 각종 농도의 HCl 용액에 대한 플라이 애쉬의 용출률



<그림-5> 플라이 애쉬를 30°C의 HCl 및 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에 투입했을 때 액상 중의 (CaO+MgO)

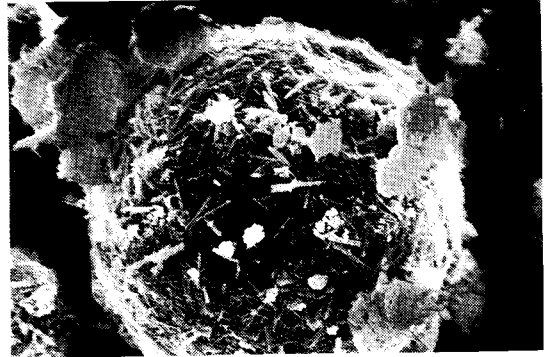


〈그림-6〉 플라이 애쉬를 30°C의 HCl 및 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에 투입했을 때 액상 중의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

산농도가 높아지면 용출률은 커지는데 (CaO+MgO)에 비해 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 대단히 작다.

다음으로 황산용액을 사용했을 때의 작용을 염산용액과 비교·검토해 보자. 〈그림-5〉는 (CaO+MgO)의 시간변화를 나타낸 것인데 약 2g/l에서 거의 일정해지고 있다. 이 2g/l의 값은 석고의 용해도에 상당하는 CaO의 값에 가깝고 CaO는 염산용액과 같이 일단은 황산용액으로 용출하지만 석고로 석출되기 때문에 석고의 용해도에 상당하는 CaO의 값과 거의 일치하게 될 것으로 생각된다. 또한 〈그림-6〉은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 용출량을 나타낸 것으로 투입초기의 용출량은 염산용액과 거의 차이가 없으나 장기적으로는 황산쪽의 용출량이 대단히 커진다.

그러면 황산처리된 플라이 애쉬 중의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 효과적으로 이용할 수 있겠는가, 황산처리물에 수산화칼슘을 첨가했을 경우의 에트링가이트의 생성을 처리하지 않은 것과 비교·검토 해본 바 처리하지 않은 것은 물에 24시간 분산시킨 후 석고와 수산화칼슘을 첨가한 것이고 황산처리된 것은 1.5M 황산용액에 24시간 분산시킨 후 수산화칼슘을 첨가한 것이다. 이 두 조건으로 70°C의 양생을 하였을 때 X선 회절 시간의 경과에 따른 변화를 비교하여 보면 황산처리물은 수산화칼슘 첨가 후 2시간쯤부터 에트링가이트의 피크가 시작하여 7일에는 거의 에트링가이트의 피크가 이루어진다. 한편 처리하지 않은 것은 2일이 되기까지는 에트링가이트의 피크



〈그림-7〉 플라이 애쉬-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Ca(OH)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O계에서의 플라이 애쉬 표면 (SEM)

가 전혀 나타나지 않고 황산처리물에 비해 확실히 반응이 떨어진다.

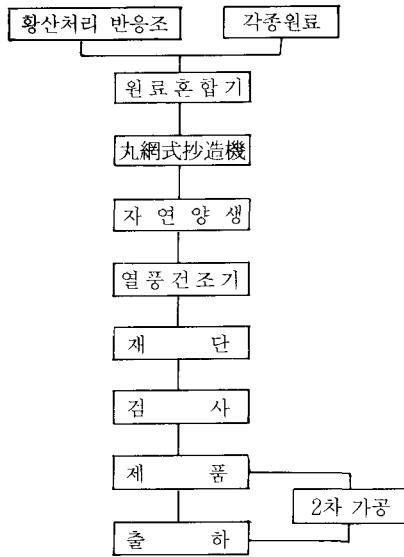
그리고 70°C 양생, 1일 후의 SEM 사진이 〈그림-7〉인데 황산처리된 것과 처리안된 것 모두 플라이 애쉬 표면에 바늘 모양의 결정을 발견할 수 있다. 그러나 황산처리물은 플라이 애쉬 내부까지 에트링가이트의 침상 결정이 침입되어 있다.

이상과 같이 플라이 애쉬는 산처리를 하더라도 슬래그에 비해 용해되기 어렵고 활성화되기가 어렵다. 그러나 에트링가이트의 생성에 대해서는 황산처리가 효과적인 수단일 것으로 생각된다.

#### 4. FA 보드의 실용화

富士不然建材(株)의 FA 보드는 개발 당시 플라이 애쉬에 잉여 알칼리성 물질을 첨가하여 가열반응을 시킴으로써 반응생성물을 팽윤화한 후 수경성 물질(시멘트, 슬래그, 석회 등)을 첨가하여 성형시킨 다음 자연양생, 증기양생을 걸쳐 경화체를 만들었으나 가열비용, 반응시간 등의 문제로 알칼리 처리 방법은 중단하고 연구개발을 산처리 방법으로 전환하여 「FA 보드」를 제품화시키는데 성공하였다.

〈그림-8〉은 FA 보드의 제조공정도이다. 우선 반응조(탱크)에 계량된 플라이 애쉬를 물로 분산시키고 황산용액을 투입하여 일정시간 교반시킨 슬러리를 혼합기로 시멘트, 슬래그, 석회 등의 수경성 원료와 펄프섬유 및 무기질 섬유를 혼합하여 농도조정을 실시한 후 丸網式 抄造機로 성형한다. 그후 옥



〈그림-8〉 FA 보드의 제조공정도



FA 보드의 특성

〈表-4〉

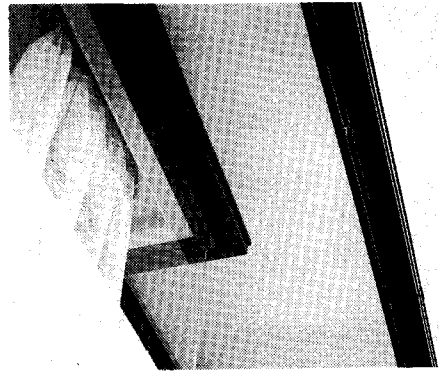
겉보기 비중	1.0
휘 강도 (kg/cm)	160
흡수율 (%)	45
길이 변화율 (%)	0.13
Young율 (kg/cm)	$5 \times 10^4$
열 전도율 (Kcal/mhC)	0.15
방화성능	불연건재

외에서 자연양생을 14일간 실시한 후 건조시켜서 수분함량을 조정된 보드를 규정치수로 재단하여 제품으로 한다. 富士(株)는 3자×6자 규격제품을 월간 6만매를 생산하고 있다.

## 5. FA 보드의 특성

FA 보드는 황산으로 플라이 애쉬 표면을 활성화시키고 에트링가이트를 생성시키기 때문에 우수한 치수 안정성을 가지고 있으며 요업계 불연건재 가운데서도 베스트 그룹에 들어간다. 또한 충분한 휨 강도가 있고 경량이며 가공성 또한 뛰어나기 때문에 일반재료로 사용되고 있다.

가격면에서도 원료의 70%를 플라이 애쉬와 슬래



〈그림-9〉 FA 보드의 시공예

(위 : 절단작업, 아래 : 천정시공)

그를 사용하고 있기 때문에 원료단가를 낮출 수가 있으며 시장에서 가격 경쟁력을 충분히 갖출 수 있는 상품이 될 것이다.

### 〈參考文獻〉

- 1) 日本フライアッシュ協會, “石炭灰”, p. 11, (1988).
- 2) 青木繁樹, 木曾正光, 荒井康夫, 石膏と石灰, No. 191, 25(1984)
- 3) 青木繁樹, 鐵羅義徳, 荒井康夫, 石膏と石灰, No. 208, 20(1987)
- 4) 青木繁樹, 藤澤浩幸, 荒井康夫, 石膏と石灰, No. 196, 29(1985) ▲

〈資料 : 石膏と石灰, JAN. 1991〉