



플라이애쉬의 황산처리에 의한 활성화

송 중 택 (단국대학교 재료공학과 교수)

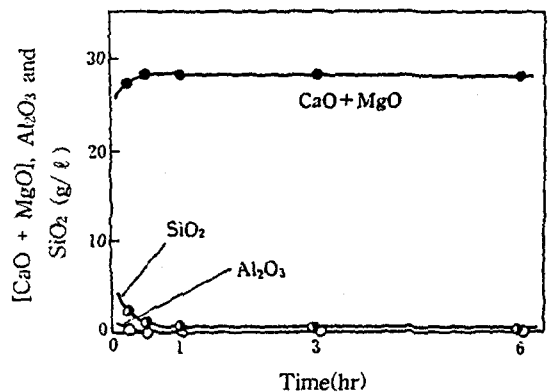
머 리 말

최근 폐기물의 처리 또는 재활용이 지구 환경보존 문제라는 측면에서 매우 중요시 되는 시점에서 국내 전력수급의 막대한 부분을 차지하는 유연탄 발전소에서 발생하는 폐기물인 플라이애쉬의 양이 96년 실비기준 약 300만톤, 2000년까지는 약 700만톤으로 예상되어 있다. 현재 일반 폐기물로 분류되어 있는 플라이애쉬의 국내 재활용률은 15% 안팎의 미미한 실정으로 선진국에서 "제3의 자원"으로 고려되어 60% 이상을 재활용하고 있는 것과 비교할 때 아까운 자원을 낭비하고 있는 실정이다. 뿐만 아니라, 국내 폐기물 매립지의 부족과 선정의 어려움, 매립장 침출수로 인한 환경오염 등을 고려할 때 매년 증가일로에 있는 막대한 양의 플라이애쉬를 재활용하기 위한 대책을 수립하는 것은 시급하다.

그러나 플라이애쉬는 석탄의 종류와 연소조건에 의하여 형상이나 물리 화학적인 성질 등이 모두 크게 변화해서 이용자측으로 보서는 조건이 좋지 않은 것이다. 이것은 국내 수입탄이 해외 여러 곳에서 들어오는 것이라든가 환경규제로부터 오는 NO_x, SO_x를 낮추기위한 연소온도의 저하 등으로 미연소 카본의 증가나 종래의 연소방식에서 플라이애쉬 입자의 대부분이 구상적이었던 것이 중공입자의 비율이 늘어

난 것 등, 플라이애쉬에 대한 품질의 저하나 품위변동이 발생하고 있기 때문이다.

이러한 상황속에서 우선 비교적 안전한 보령화력 발전소에서 부산되는 플라이애쉬를 이용해서 기존의 포졸란 반응과는 달리 플라이애쉬를 산처리하여 활성화시키는 방법을 시도했다. 이 산처리 방법은 靑木¹⁾ 등이 고로슬래그를 황산용액처리 하여 슬래그 중의 Al₂O₃ 및 SiO₂ 성분을 활성화하여, 이것에다 수산화칼슘을 첨가하면 황산처리에 의해 생성한 황산칼슘 2수화물(석고)과 활성화한 Al₂O₃ 성분으로부터는 ettringite가 생성하며, 또한 SiO₂ 성분으로



<그림-1> Amount of [CaO+MgO], Al₂O₃ and SiO₂ in liquid phase during dissolution of slag in 1.0N HCl solution



부터는 CaO-SiO₂-H₂O계가 생성하여 경화한다는 보고를 플라이애쉬에 적용시켜 본 것이다.

본고에서는 먼저 슬래그의 산처리에 대하여 소개를 하고 플라이애쉬의 유효이용의 일환으로서 플라이애쉬를 황산으로 처리, 활성화시켜 Al₂O₃ 및 SiO₂ 성분의 반응성을 높이고 그후 Ca(OH)₂를 넣어서 ettringite 및 CaO-SiO₂-H₂O계 화합물을 생성하여 경량불연건축재의 개발을 위한 기초실험결과²⁾를 보고한다.

고로슬래그의 황산처리에 의한 활성화

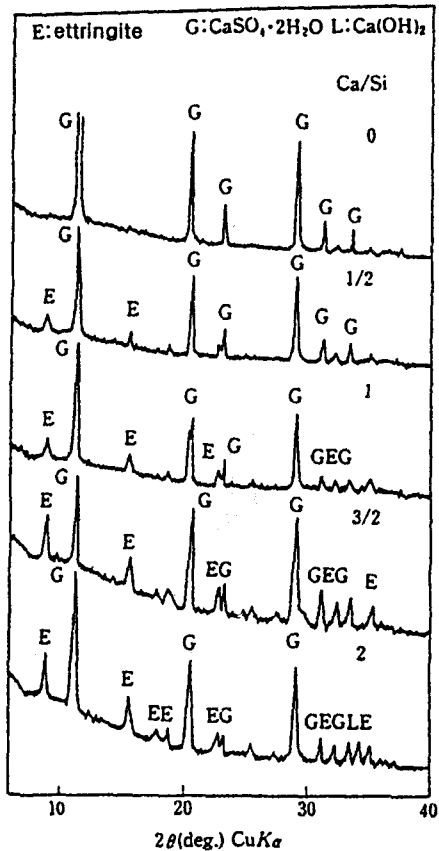
〈그림-1〉에는 슬래그를 1N 염산용액에 넣었을 때의 액상중의 (CaO+MgO), Al₂O₃ 및 SiO₂의 변화를 나타냈다. 어느 성분이나 슬래그 투입후 1시간에서 거의 일정한 값으로 되며, (CaO+MgO)의 용출량은 매우 크고, 그것에 비교해서 Al₂O₃ 및 SiO₂의 용출량은 매우 작다.

슬래그는 CaO-Al₂O₃-SiO₂계 유리이며, 일반의 규산유리(Na₂O-CaO-SiO₂계 유리, (Na₂O+CaO)/SiO₂ 몰비 0.6 이하)에 비교해서 수식이온의 함유량이 많고(CaO/SiO₂ 몰비 2.0 전후), 불안정하며 성질이 다르다. 그러나 유리의 침식메카니즘으로부터 생각하면 반응메카니즘은 염산용액중의 H⁺와의 이온교환에 의해 우선 슬래그중의 CaO 및 MgO 성분은 액상으로 나온다. 한편 Al₂O₃는 (CaO+MgO)의 변화와는 역으로 투입직후의 용해량은 크지만, Al₂O₃의 용해도가 작으므로 슬러리 액상의 pH가 3.0 이하이면 용출한 Al₂O₃ 성분의 형태는 Al³⁺으로 볼수 있다. 그러나 액상의 pH는 급격하게 상승하므로 Al³⁺은 가수분해해서 Al(OH)₃가 생성하여 함수알루미나겔로서 침전·석출한다.

또한, SiO₂ 성분도 Al₂O₃ 성분과 마찬가지로 한

번은 액상으로 용출하지만, 용해도가 작기 때문에 빠르게 실리카겔(SiO₂·nH₂O)로 되어 침전·석출한 것으로 추정된다.

다음으로 황산처리한 슬래그에 수산화칼슘을 Ca/Si 몰비로 0, 1/2, 1, 3/2, 2로 첨가했을 때의 실온 24시간후, 고상의 XRD분석 결과를 〈그림-2〉에 나타냈다. 수산화칼슘을 Ca/Si 몰비 3/2까지 첨가하더라도 수산화칼슘의 회절 피크가 확인되는 것으



〈그림-2〉 X-ray diffraction patterns of solid phases of slag-H₂SO₄-Ca(OH)₂ system containing various amount of Ca(OH)₂ (decomposition of slag=0.9, after 24 hours)

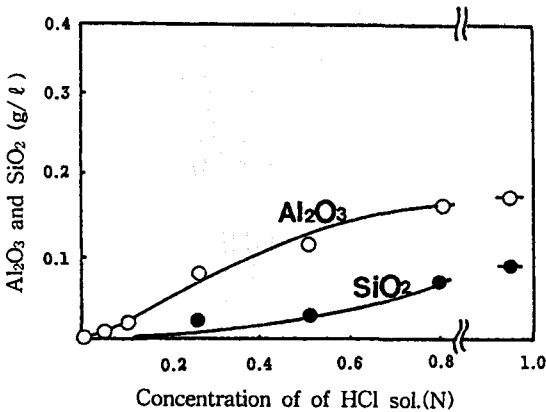
로부터 ettringite의 생성당량 이상으로 참가한 수산화칼슘은 슬래그의 황산처리에 의해 활성화한 SiO₂와 C-S-H계 화합물을 생성하고 있는 것으로 생각된다.

플라이애쉬의 황산처리에 의한 활성화

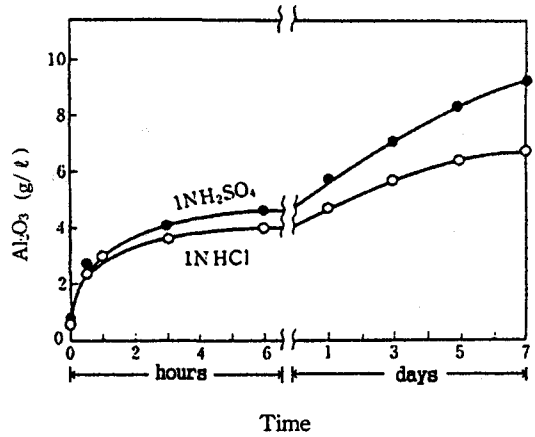
플라이애쉬의 산처리

각종 농도의 염산용액에 플라이애쉬를 넣었을 때, 24시간후의 Al₂O₃ 및 SiO₂의 용출량을 <그림-3>에 나타냈다. 두 성분 모두 염산농도가 높아짐에 따라 용출량은 매우 완만하게 증가하고 있다. 황산용액을 사용했을 때의 Al₂O₃의 용출량(<그림-4>)을 염산용액의 경우와 비교하면 거의 차이는 없지만, 장기에서는 황산의 경우가 용출량이 상당히 커지고 있다.

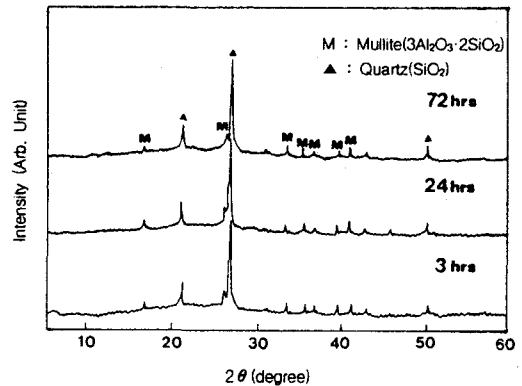
플라이애쉬가 황산용액에 분해되었는지의 여부를 관찰하기 위해 플라이애쉬를 0.5N H₂SO₄ 용액에 3, 24, 72시간 처리한 시료의 XRD 분석 결과를 <그림-5>에 나타냈다. 황산용액에만 처리하였을 경우 본래 플라이애쉬의 peak와 마찬가지로 mullite



<그림-3> Amount of Al₂O₃ and SiO₂ in liquid phase during dissolution of fly ash in HCl solutions after 24 hours



<그림-4> Amount of Al₂O₃ in liquid phase during dissolution of fly ash in 1N HCl and 1N H₂SO₄ solutions at 30°C



<그림-5> XRD patterns of fly ash activated by 0.5N H₂SO₄ treatment

와 quartz peak만이 관찰되었다. 즉, 플라이애쉬는 황산용액만으로는 거의 분해가 되지 않는 것을 알 수 있다. 그러나 BET 방법에 의한 비표면적을 측정하여 본 결과(<표-1>) 반응시간이 길어질수록 비표면적이 증가하는 경향을 나타내었으며 3시간 반응시킨 것과 24시간 또는 72시간 반응시킨 것의 비표면적의 차이가 거의 없어서 본 실험에서는 3시간 동안 황산 처리하기로 하였다.



<표-1> Specific Surface Area of Fly Ash Activated by 0.5N H₂SO₄

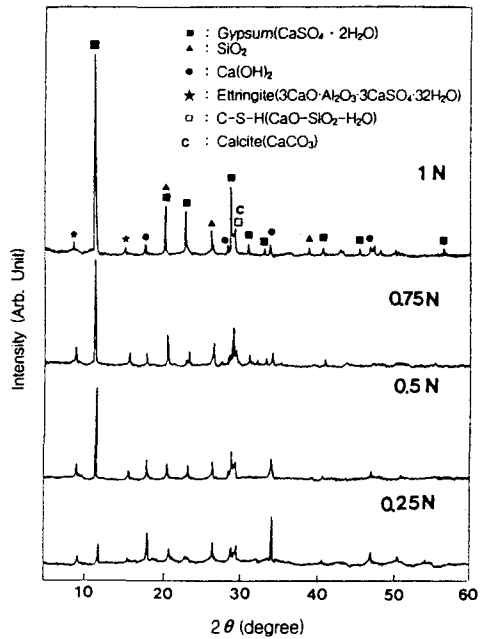
Sample Name	Specific Surface Area (m ² /g)
No treatment fly ahs	1.6940
Fly ash after treating by 0.5N H ₂ SO ₄ for 3 hrs	9.2396
Fly ahs after treating by 0.5N H ₂ SO ₄ for 24 hrs	10.6107
Fly ahs after treating by 0.5N H ₂ SO ₄ for 72 hrs	10.5708

플라이애쉬 5g을 H₂SO₄의 농도를 0.2, 0.5, 0.75, 1N로 변화시킨 것에 첨가한 후 70°C에서 3시간 교반시킨 다음 Ca(OH)₂ 5g을 첨가하여 24시간 반응시킨 고상물의 XRD 분석 결과를 <그림-6>에 나타내었다. 황산의 농도가 묽어질수록 석고의 peak는 작게, 미반응 Ca(OH)₂ peak는 크게 나타나, 황산의 농도가 진할수록 첨가된 Ca(OH)₂와의 반응이 빨라져 석고를 생성시킨 것을 알 수 있었다.

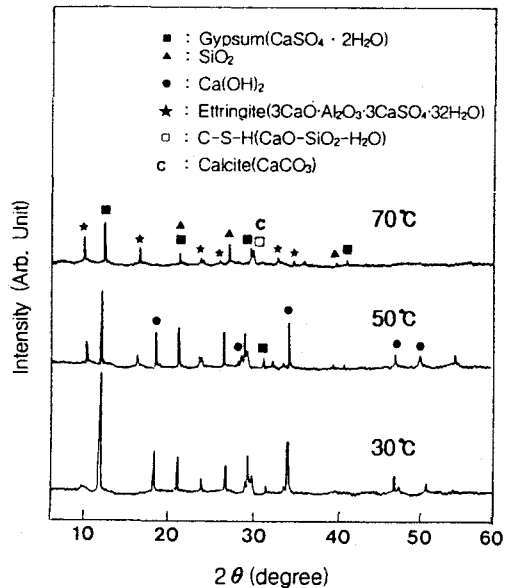
Ca(OH)₂ 첨가량에 의한 영향

<그림-7>은 온도를 30, 50, 70°C로 변화시켜 주며 Ca(OH)₂를 5g씩 첨가한 후 72시간 반응시킨 XRD 분석 그림이다. 30°C에서 반응시킨 것에서 ettringite가 조금씩 관찰되기 시작하고 온도가 올라갈수록 ettringite peak는 커지고 석고의 peak는 작아지고 있다. 이는 ettringite가 활성화된 Al₂O₃ 성분과 이미 생성된 석고와의 반응에 의한 것으로, ettringite를 생성시키는데 석고가 소모된 것이라 여겨진다. 따라서, 앞으로의 실험 결과는 주로 70°C에서 반응시킨 것을 설명하기로 한다.

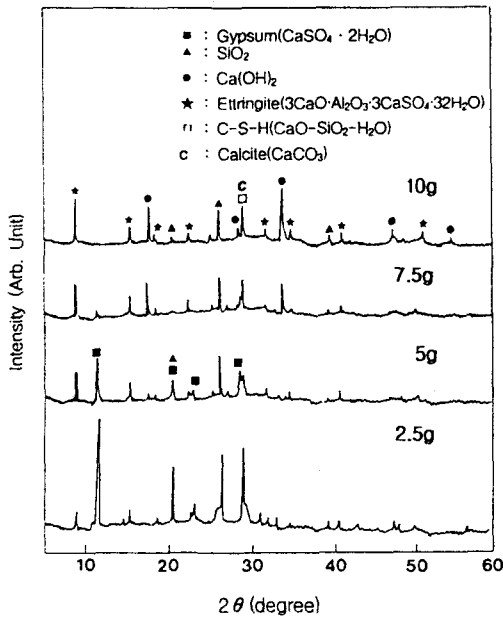
Ca(OH)₂ 첨가량에 의한 영향을 알아보기 위해 플라이애쉬와 0.5N H₂SO₄ 용액을 70°C에서 3시간 교반시킨 다음 Ca(OH)₂의 양을 2.5, 5, 7.5, 10g



<그림-6> Effect of concentration of H₂SO₄ in the system of fly ash-H₂SO₄-Ca(OH)₂



<그림-7> Effect of reaction temperature in the system of fly ash-H₂SO₄-Ca(OH)₂

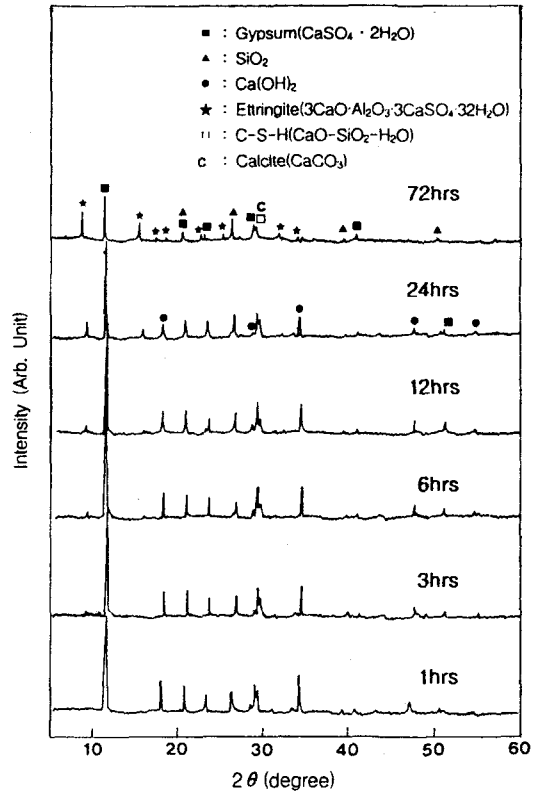


〈그림-8〉 XRD patterns of solid phases produced in the fly ash-H₂SO₄-Ca(OH)₂ system containing various amount of Ca(OH)₂

으로 변화시켜 첨가하여 72시간 반응시킨 시료의 X선 회절 결과를 〈그림-8〉에 나타내었다.

첨가한 Ca(OH)₂의 양이 늘어날수록 ettringite peak는 커지고 석고의 peak는 작아지지만, Ca(OH)₂가 많을 때 상대적으로 미반응 Ca(OH)₂ 양이 많이 남아 있는 것을 볼 수 있다. 미반응 Ca(OH)₂가 많이 존재하게 되면 CaO의 양이 많아져 내구성, 백화현상 등에 문제점을 야기시키므로 바람직하지 않다.

그리고 Ca(OH)₂ 10g을 첨가한 것에서는 석고의 peak를 관찰할 수 없었는데 이는 석고가 여분의 Ca(OH)₂와 플라이애쉬 중 활성화된 Al₂O₃와 반응하여 모두 ettringite로 변화한 것이라고 생각된다. 또한 SiO₂ peak도 Ca(OH)₂ 첨가량이 많을수록 감소하는데 이것은 C-S-H계 화합물로 생성되는데 소



〈그림-9〉 XRD patterns of solid phases reacted for various time after addition of Ca(OH)₂ in the system of fly ash-H₂SO₄-Ca(OH)₂

모된 것이라고 여겨지며 이 SiO₂ 성분은 본래 플라이애쉬에 속해 있는 SiO₂ 성분과 mullite에서 활성화된 SiO₂라고 생각된다.

반응 시간에 따른 영향

〈그림-9〉는 플라이애쉬를 70°C에서 0.5N H₂SO₄ 용액에 3시간 처리한 후 Ca(OH)₂를 5g 첨가하고 반응 시간을 1, 3, 6, 12, 24, 72시간으로 했을 때의 XRD분석 결과이다. 3시간 반응 이후부터 ettringite가 점차 생성되기 시작하고 시간이 경과함에 따라 점점 커지는 것을 볼 수 있는 반면 석고의

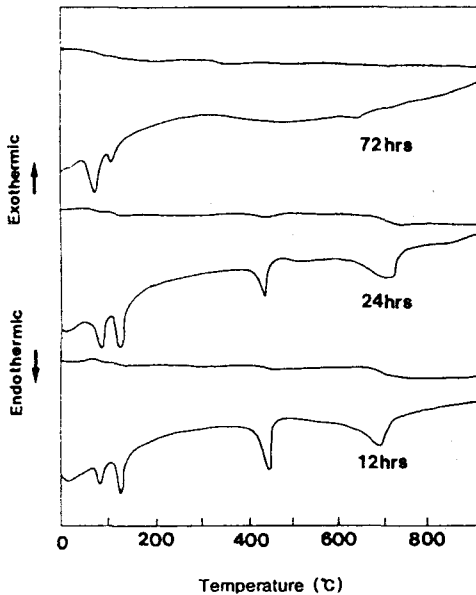


peak는 점점 작아지고 있는 것이 관찰된다.

초반 29° 부근의 peak는 calcite peak이고, 12시간 반응 이후부터는 calcite와 C-S-H peak가 중첩되어 나타난 것이라 생각된다. 한편 72시간 반응시켰을 경우 미반응 Ca(OH)₂ peak가 관찰되지 않았는데 이는 Ca(OH)₂가 72시간 반응하는 동안 석고, ettringite, C-S-H로 생성되는데 모두 소모된 것이라고 여겨진다.

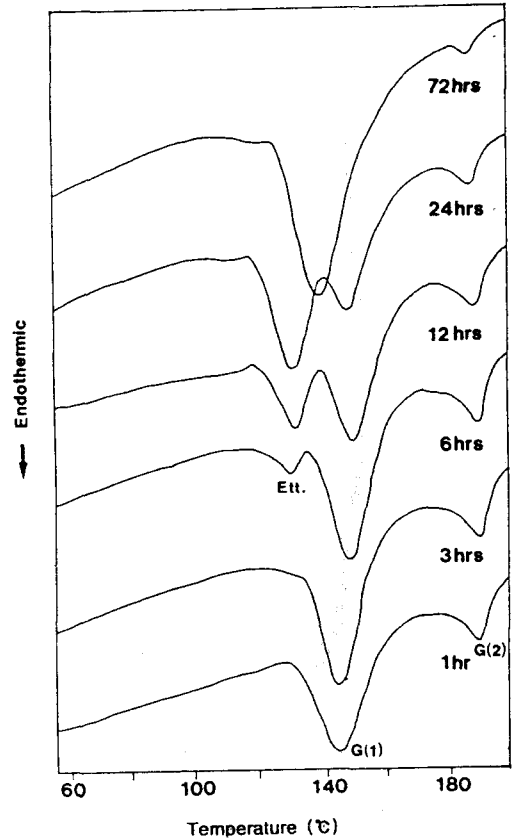
SEM 관찰에서 반응시간이 길어질수록 석고의 결정상들은 줄어들고 침상 모양의 ettringite의 결정상들이 발달하는 것을 볼 수 있다. 한편 C-S-H 상은 섬유상, 박상 등의 여러 가지 모양으로 존재한다고 보고되고 있으나 SEM 관찰에서는 확실히 구분할 수 없어서 EDS 분석을 한 결과 Ca와 Si가 주성분으로 나타나 C-S-H상임을 확인할 수 있었다.

승온속도를 10°C/min으로하여 측정된 TG-DTA



<그림-10> Thermal analysis of the hydrates produced in the system of fly ash-H₂SO₄-Ca(OH)₂ (rising temp. rate : 10 °C/min)

결과를 <그림-10>에 나타내었다. 초기 100°C 부근의 흡열 peak는 ettringite에 결합되어 있던 H₂O 분자의 탈수에 기인하며, 이러한 peak는 반응시간이 길어질수록 점차 크게 나타나고 있다. 그와는 반대로 150°C 부근에서의 중량감소를 동반한 석고의 흡열 peak는 시간이 지남에 따라 작게 나타났다. 또한 450°C 부근의 peak는 Ca(OH)₂의 탈수폭선인데 반응시간이 길어질수록 분해 peak는 감소되고 있으며, XRD 분석(<그림-9>)에서도 알 수 있듯이



<그림-11> Thermal analysis of the hydrates produced in the system of fly ash-H₂SO₄-Ca(OH)₂ (rising temp. rate : 2°C/min) (G (1), G (2) : Gypsum, Ett : Ettringite)

72시간 반응한 경우에서는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 분해 peak를 확인할 수 없었다. 한편, 700°C 부근에서 시간이 경과함에 따라 증량감소를 동반한 흡열 peak가 관찰되는데 이것은 C-S-H 분해 peak와 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 존재로 일부 탄산화가 이루어져 나타난 peak가 중첩되어 나타난 것이라고 생각된다. 한편, 100~120°C 부근에서 관찰이 예상되는 C-S-H의 분해 peak는 이 그림에서는 확인이 어려웠다.

〈그림-11〉은 수화물의 생성시기를 더욱 자세히 알아보기 위하여 승온 속도를 2°C/min으로 하여 측정한 DTA 결과이다. 〈그림-11〉을 Peak analysis로 확인해보면 반응 6시간까지는 ettringite, 석고의 peak만 관찰되었고, 12시간 반응 이후부터 100~120°C 사이에서 C-S-H가 점차 나타나기 시작한다. Ettringite의 양은 반응시간이 길어질수록 점차 크게 나타나고 있는데, 1시간 반응에서는 ettringite가 생성하지 않았으나, 3시간부터 반응시간이 길어질수록 ettringite 양이 증가하고 있는 것을 알 수 있었다.

맺 음 말

플라이애쉬는 황산처리시 분해되지 않았으나 활성

화는 진행되었으며, 그것에 수산화칼슘을 첨가하면 석고가 생겨 활성화한 Al_2O_3 성분에 의해 ettringite가 형성되었다. 또한 SiO_2 성분은 $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 계의 화합물로 생성되었다. 황산의 농도가 진할수록 수산화칼슘과의 반응이 증가되었고, 처리 온도가 올라감에 따라 수산화칼슘의 소비가 빨라졌으며, 생성된 석고는 ettringite의 생성에 소모되었다. 따라서, ettringite의 생성은 수산화칼슘의 첨가량이 많아질수록, 반응 시간이 길어질수록 증가한다.

이상으로부터 플라이애쉬의 경우에서도 고로슬래그와 같이 황산으로 처리하여 활성화시켜 Al_2O_3 및 SiO_2 의 반응성을 높힐수는 있었으나, 플라이애쉬는 슬래그와 비교해서 용해하기 어려울 뿐만 아니라 활성화하기 어려웠다. 그러나 ettringite의 생성에 대해서는 황산처리는 유효한 수단이라고 생각된다.

참 고 문 헌

- 1) 青木 繁樹, 鐵羅義德, 荒井康夫, 石膏と石炭, No. 208, 18(1987)
- 2) 송종택, 안민선, 정문영, 요업학회지, 33(12), 1331(1996) △

시사용어해설

〈적대적 M & A〉

강제적으로 경영권을 탈취하는 것을 말한다. 대주주간 협상에 의해 경영권이 넘어가는 우호적 인수 합병에 대응하는 인수·합병 전략인데 특정회사 주식을 남몰래 사모를 수 없도록 제도적으로 규제하고 있어 마지막에는 공개 매수절차를 거치는게 일반적이다. 현행 증권거래법은 불특정다수로부터 장외에서 5% 이상의 주식을 매수할 때는 반드시 신고한 후 공개 매수하도록 하고 있다. 또 경영권을 획득할 정도의 많은 주식(현재 25% 이상)을 매수할 때는 50%+1까지 공개매수하도록 규정하고 있다.