



플라이 애쉬중의 유리질 정량방법

이 승 헌 (군산대학교 공과대학 재료공학과 부교수)

1. 서 론

최근 에너지 문제의 해결책으로 미분탄 화력발전소의 건설이 활발히 추진되고 있어, 플라이 애쉬의 발생량은 현재 300만톤에서 2002년에는 500만톤으로 증가할 것으로 예상된다. 따라서 이에 따른 대책이 절실히 요구되는 실정이다.

해외에서는 플라이 애쉬의 유효 이용에 대해서는 1955년부터 콘크리트의 혼화재로서 연구가 진행되어 현재 미국이 24.4%, 독일이 62.3%, 일본이 46.2%의 활용율을 보이고 있으나, 우리나라는 4.6%를 나타내어 극히 저조한 상태이다.

시멘트분야에의 유효 이용방안으로서는 KS규격에 의거한 1종 시멘트에 5% 이하의 범위에서 혼합재료의 이용, 플라이 애쉬 시멘트에의 이용, 점토질 원료로의 이용 등이 있다.

양질의 플라이 애쉬는 입자가 구형이고 포졸란 반응성을 가지고 있어서 시멘트에 혼합하여 사용할 때 장기강도의 증진, 수화열의 감소, 내구성의 향상 등에 뛰어난 효과를 가진다. 이러한 장점이 있으면서도, 우리나라에서 플라이 애쉬의 이용율이 저조한 데에는 몇가지 이유가 있다. 그중에서 플라이 애쉬의 품질적인 측면에서 보면, 첫번째로는 석탄의 종류 및 연소조건 등이 다양하기 때문에 플라이 애쉬

의 품질의 편차가 크고, 두번째로는 NO_x의 저감을 위해 보일러의 연소온도를 낮춤으로 미연탄소량과 이형의 입자가 많은 플라이 애쉬가 배출되기 때문이다. 이러한 문제를 해결하기 위해, 최근에 일부 화력발전소에서는 플라이 애쉬를 정제하여 미연탄소량과 품질의 편차가 적은 KS규격에 적합한 플라이 애쉬를 생산하고 있다. 또한 한국전력에서는 대부분의 화력발전소에 정제기를 설치하여 양질의 플라이 애쉬를 생산하고자 하는 계획을 추진중에 있어, 앞으로 질 좋은 플라이 애쉬가 다량으로 생산될 전망이다.

플라이 애쉬는 결정질과 유리질로 구성되어 있기 때문에 유리질의 정량 및 유리질의 화학조성을 파악하는 것은 플라이 애쉬의 특성을 이해하는데 매우 중요하다. 그러나 플라이 애쉬에는 유리질이 포함되어 있기 때문에 광물정량이 쉽지 않다. 특히 국내 플라이 애쉬에 대한 광물정량의 데이터는 전무한 상태이다. 이하에서는 분말X선회절장치를 이용한 플라이 애쉬의 광물정량방법에 대해서 살펴보기로 한다.

2. 기존의 연구방법

플라이 애쉬의 포졸란 반응이 중심이 된 것은 주



로 유리질상에 함유된 SiO₂ 와 Al₂O₃ 성분의 반응성 때문인 것이 밝혀져, 유리질의 양을 구하는 것은 매우 중요한 과제로 떠올랐다. 대부분의 연구자들은 습식방법을 택해 적절한 용매를 찾는데 주력하였다. Sakurai 등¹⁾은 불산 등의 용해로 유리질의 SiO₂와 Al₂O₃성분의 양을 구했다. Drone 등²⁾은 Chromohydrolic 인산으로 몰라이트를 정량하였으며 Andrievx 등³⁾은 알카리용액을 사용하여 가용성 성분을 정량하였다. Takemoto 등⁴⁾은 플라이 애쉬를 적당한 산성용액에 침적하면 특성의 염기성광물은 분해하고, 용해성이 높은 염을 형성하는 경우에는 선택 용해로 유리상의 정량이 가능하다고 보고하였다. Kondo 등⁵⁾은 고로수쇄슬래그를 정량할 목적으로 Takemoto 등⁴⁾이 논한 방법을 검토하여 사리실산 아세트용액이 유리질 정량에는 적당하다고 보고하였으나, 그후 Sersale 등⁶⁾은 피크린산 메탄올에 물을 가해 용해시키는 방법이 효과적인 것으로 보고하였다. 이러한 습식분석방법은 일부 결정질의 성분도 용해되므로 정확한 값을 구하기가 매우 어렵다.

상기와 같은 문제점을 해결하기 위해서 X선회절 방법에 의한 연구가 진행되었다. 북미에서의 연구는 North Dakota대학의 Western Fly Ash Research and Development Center(WFARDC)를 중심으로 이루어 졌다.^{7,8)} 이곳에서는 미국과 캐나다에서 배출되는 수천종의 플라이 애쉬에 대한 X선회절 데이터의 데이터 베이스화가 이루어졌고 이것을 바탕으로 X선회절에 의한 광물의 정량화 작업이 이루어 졌다. 미국과 캐나다는 국내와는 다르게 질이나쁜 갈탄도 사용하므로 플라이 애쉬의 종류도 다양하여 수천종의 플라이 애쉬가 배출된다. 따라서 정확한 광물정량보다는 간편고 신속한 Semi-Quantitative XRD법이 요구되었으므로, 단지 X선회절 피크의 cps비에 의한 정량방법이 채택되었다. 일본에서는 일본 플라이 애쉬협회와 전원개발연구소 등

이 주축이 되어 X선회절에 의한 방법이 개발되었다.⁹⁾ 이 방법은 내부표준법을 간편화한 것으로서 순수한 결정질(α -석영, 몰라이트, 헤마타이트, 마그네타이트)에 내부표준제인 ZnO를 첨가하고 이때의 피크강도비와 플라이 애쉬에 ZnO를 첨가한 피크강도비를 비교하여 광물을 정량하였다. 이러한 방법은 유리질에 의한 Back Ground의 부상으로 Base Line을 정확하게 설정할 수 없어 피크강도를 정확하게 알 수가 없다. 또한 흡수계수에 의한 매트릭스효과 등의 제거가 이루어지지 않아 정확한 광물정량을 구하고자 할 때는 다소의 문제점이 있다.

본인 등^{10, 11)}은 매트릭스효과와 1% 미만의 결정질에 대해서도 정확한 피크강도를 측정할 수 있는 방법을 개발하였기에 여기에 소개하고자 한다.

3. 분말X선회절법에 의한 광물정량방법

가. 내부표준법의 개요

분말X선회절분석에 의한 결정질의 정량분석은 Alexander, Klug의 이론식¹²⁾에 의해 다음과 같이 주어진다.

$$I_p = K_p \cdot W_p / \rho_m \cdot \mu_m \quad \dots\dots\dots (1)$$

여기서 I_p는 분말혼합물중의 특정한 면에서의 회절X선강도, W_p는 성분P의 중량분율, K_p는 상수, ρ_m은 밀도, μ_m은 혼합물의 평균질량계수이다. 내부표준물질을 사용하는 경우에는 다음과 같이 변한다.

$$I_p / I_s = K_p / K_s \cdot W_p / W_s \quad \dots\dots\dots (2)$$

여기서 I_s, W_s는 첨가한 내부물질의 회절강도 및 중량분율이다. 상기식은 혼합물의 평균질량흡수계수가 소거되므로 농도비와 회절강도비와의 관계를 나타내는 직선식을 얻을 수가 있다. 즉 특정 결정상에 대한 검량선을 구할 수 있다. 따라서 플라이 애쉬를

구성하고 있는 각각의 결정에 대해서 검량선을 작성한 후 결정질의 양을 구할 수 있다.

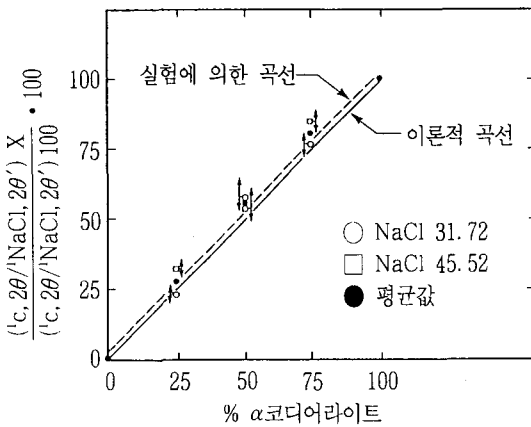
나. 타당성 검토

유리질과 결정질이 혼합되어 있는 혼합물에서 내부표준법을 이용하여 정량이 가능한가를 확인한 실험이 Roode 등¹³⁾에 의해서 이루어 졌다. 그들의 결과를 소개하면 다음과 같다. 유리질 코디어라이트($2MgO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$)와 결정질 코디어라이트를 0%, 25%, 50%, 75%, 100wt% 혼합한 다음 내부표준제로서 NaCl을 첨가하였다. 그 결과를 <그림-1>에 나타냈다.

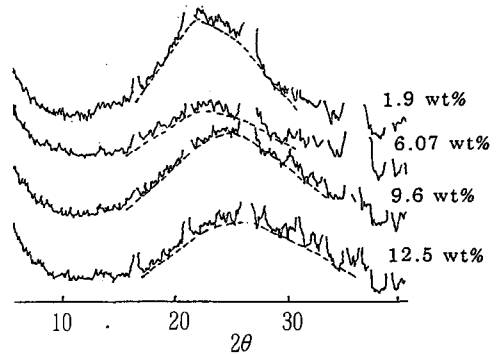
<그림-1>에서 보듯이 내부표준제인 NaCl의 이용한 피크($2\theta=31.7, 45.5$)에 의해 약간의 차이는 나타나지만 이론적인 곡선과 실험에 의한 곡선이 거의 일치함을 알 수 있다.

다. 검량선 작성시의 매트릭스의 선택

플라이 애쉬는 유리질을 포함하고 있기 때문에 X선회절에 의한 정량시 Back Ground의 부상이 일어나고 혼합물이기 때문에 측정시료중의 피크정성분



<그림-1> 코디어라이트-코디어라이트 유리혼합물에 대한 적분 강도비



<그림-2> 수식산화물의 양(CaO+HgO+K₂O+Na₂O)에 따른 플라이 애쉬 Halo의 모양

의 질량흡수계수에 기인되는 매트릭스효과에 의해 회절강도값이 영향을 받는다. 이러한 영향을 배제하기 위해 검량선 작성시 매트릭스로서 플라이 애쉬의 유리질과 유사한 알루미늄실리케이트유리를 사용하였다. 또한 역청탄으로부터 배출된 플라이 애쉬는 유리상으로 기인되는 X선회절상의 Halo의 위치가 알루미늄실리케이트유리의 Halo와 위치가 유사하다. Halo의 모양과 최고 위치는 <그림-2>에서 보듯이 플라이 애쉬중의 수식산화물(알칼리와 알칼리토류 산화물)의 양에 의존함을 알 수 있다. 즉 수식산화물의 양이 증가하면 Halo의 위치는 고각도로 이동한다. 따라서 정밀하게 측정하기 위해서는 플라이 애쉬의 유리질의 조성과 같은 매트릭스를 사용하여야 하나, 유리질 조성을 직접 구하는 것은 불가능하므로 일반적인 알루미늄실리케이트유리를 사용하였다.

라. X선회절장치의 안정성 및 측정조건

X선회절강도의 재현성은 회절장치, Goniometer의 정밀도, 측정방법 등에 영향을 받기 때문에 장치 자체의 안정성이 문제가 된다. 따라서 통상 측정방법인 연속법으로 측정하는 것이 아니라 $2\theta=0.02$ 도



의 Step Scanning법으로 측정하고 각 Step의 측정 시간은 20초로 하였다. 이러한 조건에서 장치자체의 원인에 의한 재현성의 변동을 측정한 결과 0.3% 이하였다. 측정조건을 <표-1>에 나타냈다.

마. 검량선의 작성

검량선 작성에 사용되는 α -석영, 헤마타이트, 마그네타이트는 특급시약을 사용하였고, 플라이트는 고순도 소결체를 분쇄하여 사용하였다. 혼합물을 분말 X선회절로 정량시의 곤란한 점은 회절피크가 중복되어 정확한 회절강도 값을 구하기가 어렵다는 것이다. 따라서 <표-2>와 같은 중복되지 않고 회절강도비가 큰 피크를 선택하였다.

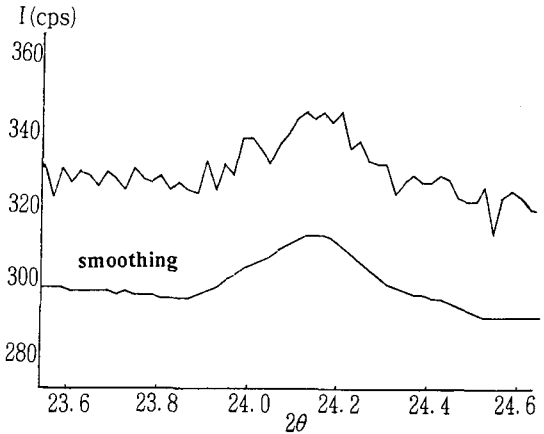
검량선 작성의 시료 배합은 α -석영과 물라이트는 5~50wt%, 헤마타이트와 마그네타이트는 0.3~3.0wt%의 범위에서 알루미노실리케이트유리를 혼합하였다. 여기에 내부표준제인 형석을 20wt%를 가해 충분히 혼합하였다. 혼합이 불충분할 경우에는 국부적인 불균일성을 초래하여 정확한 강도 측정이 어려

<표-1> 분말X선회절의 측정조건

주사조건	0.02도/Step, 20초/Step
슬릿조건	발산슬릿 1도, 수신슬릿 0.3mm
조사조건	CuK α 40Kv 30mA
검출기	혹연단색화장치가 부착된 섬광계수기

<표-2> 분말X선회절에 이용한 피크

결정상	2θ	최대피크와의 비(I/I_1)	주사속도
α -석영	20.8	35	0.06도/분
물라이트	16.4	50	0.06도/분
마그네타이트	30.1	30	0.06도/분
헤마타이트	24.1	25	0.06도/분
형석(표준물질)	28.3	94	0.06도/분

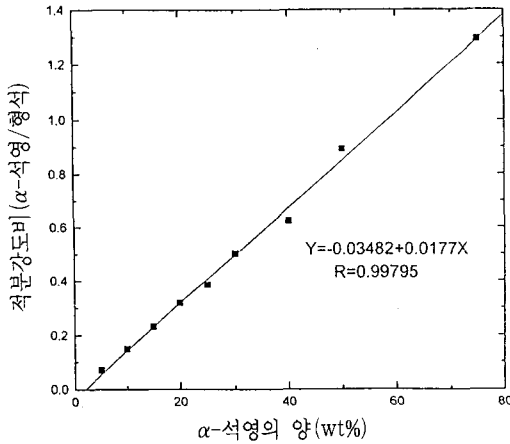


<그림-3> 적응과 평활법으로 Smoothing 처리한 헤마타이트 1.0wt%의 피크

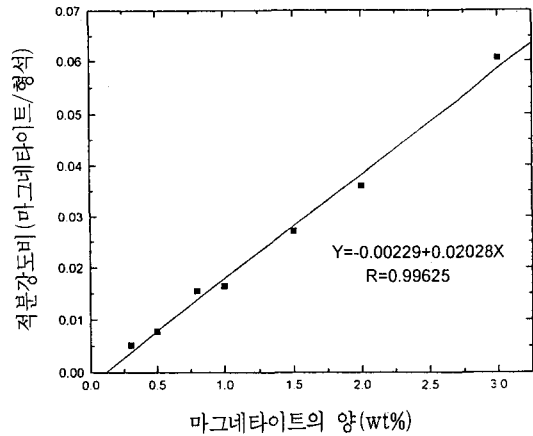
울 뿐만 아니라 재현성에 문제가 있어 주의하여야 한다. 미량광물로 존재하는 헤마타이트, 마그네타이트는 기선과 피크면을 결정하기가 매우 어려우므로 <그림-3>과 적응화평활법으로 Smoothing처리하여 적분강도를 구했다. 시료중의 피정량물질의 비율을 횡축에 피정량물질의 강도와 표준물질의 강도비를 종축으로 하여 검량선을 작성하였다. 이렇게 하여 구한 α -석영, 마그네타이트의 검량선을 <그림-4>에 나타냈다.

바. 플라이 애쉬중의 결정질과 유리질의 결정

플라이 애쉬를 10 μ m 이하로 분쇄한 후 표준물질을 20wt% 첨가하여 균일하게 혼합한다. 이것을 상기조건으로 X선회절분석하고 피정량물질과 표준물질 형석과의 적분강도비를 구하고 각각의 검량선으로부터 결정질을 정량하였다. SO₃는 알카리황산 또는 유리중에 용해하는 경우도 있지만 무수석고 형태로 존재한다고 가정하고 계산하였다. 유리질의 양은 전체로부터 결정질과 강열감량의 양을 빼어서 구했다.



(a) α -석영의 검량선



(b) 마그네타이트의 검량선

〈그림-4〉 α -석영과 마그네타이트의 검량선

4. 플라이 애쉬의 결정 및 유리질 정량결과

역청탄에서 배출된 입자크기가 다른 3종류의 플라이 애쉬에 대해서 결정질과 유리질의 양을 조사하였다. 플라이 애쉬의 물리적 성질과 화학조성을 <표-3>과 <표-4>에 나타냈다.

<표-3>을 보면 플라이 애쉬의 평균입경이 작아질수록 Blaine 비표면적과 비중은 증가하나 강열감량은 감소한다. <표-4>의 플라이 애쉬의 화학조성을 보면 전반적으로 SiO_2 와 Al_2O_3 성분의 합계는 85% 이상이었으며 CaO 성분은 2.0~2.3%로 낮은 값을 갖고 있으므로, 전형적인 역청탄 회분의 조성을 나타

내고 있다. MgO 성분은 1.0%전후, SO_3 성분은 1.0% 이하로 시멘트의 물성에 악영향을 미치는 성분의 양으로서는 함유량이 적었다. 석탄회분의 용융온도를 저하시키는 Fe_2O_3 , 알카리 및 알카리토족 성분의 합계는 10%전후로 입자가 미세할수록 약간 증가하는 경향을 나타냈다.

〈표-3〉 플라이 애쉬의 물리적 성질

종 류	평균입경	Blaine (cm ² /g)	비 중	강열감량 (wt%)
A	22.8	2760	2.06	4.5
B	3.8	4180	2.22	3.4
C	1.7	7360	2.42	2.2

〈표-4〉 플라이 애쉬의 화학조성 (wt%)

종 류	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	TiO_2	Na_2O	K_2O
A	61.8	23.8	4.5	2.2	0.8	0.3	0.9	1.1	0.7
B	61.0	24.5	4.2	2.1	1.2	0.4	1.1	1.3	0.8
C	59.0	26.4	4.8	2.3	1.2	1.0	1.1	1.3	0.8



〈표-5〉 분말X선회절분석으로 구한 플라이 애쉬의 광물조성 (wt%)

종 류	α -석영	물라이트	헤마타이트	마그네타이트	무수석고	유 리 질
A	10.5	14.4	0.6	0.9	0.5	68.6
B	8.5	12.4	-	0.4	0.7	74.6
C	7.2	12.6	-	-	1.7	76.3

플라이 애쉬의 X선회절 결과 주 결정상은 물라이트와 α -석영이고 미량상으로는 마그네타이트와 헤마타이트가 존재하였다. 물라이트는 석탄중에 함유되어 있는 점토광물의 열분해 또는 용융물로부터 냉각시 결정화되어 생성되는 반면, α -석영은 석탄중에 편재되어 있던 것이 연소시 미용융되어 그대로 존재한 것이며 마그네타이트와 헤마타이트는 FeS_2 의 열분해에 의해서 생성된 Fe와 산소와의 반응에 의해 생성된 것이다. 반응성이라는 관점에서 보면 결정성 물질은 상온에서는 반응성이 나쁜 불활성 물질이다. 반면에 유리질을 구성하고 있는 SiO_2 성분과 Al_2O_3 성분은 자체적으로 반응성을 갖고 있지 못하나 상온에서 $Ca(OH)_2$ 와 반응하여 수경성물질을 형성하는 포졸란 특성을 가지고 있다.

〈표-5〉는 분말X선회절로 정량한 광물조성이다. 유리질의 양은 68.6~76.3%의 범위의 값을 가지고 있으며, 입자가 미세할수록 유리질의 양은 증가하였다. 반면 주결정인 α -석영과 물라이트의 총량은 감소하였다. 용융물에서의 유리화 정도는 냉각속도에 의존한다. 냉각속도가 빠르면 결정질의 석출이 억제되어 유리질상이 많아진다. 보일러에서의 미분탄연소의 과정을 보면 200mesh 이하로 관리된 미분탄은 연소온도가 1600°C 이상으로 되며, 비연소물질은 일부의 결정을 제외하고 용융되어 표면장력에 의해 구형의 입자가 된다. 이러한 입자는 연소시 발생한 CO_2 , H_2O 등의 가스에 의해 이동되어 냉각되면서 보일러로부터 빠져 나온다. 입자의 최소유동화속도 및 이동속도는 밀도보다는 입경에 크게 의존하므로,

작은 입자는 최소유동화속도 및 이동속도가 커서 냉각속도가 빠르게 된다. 따라서 미세한 플라이 애쉬가 유리질의 양이 많다. 플라이 애쉬중의 α -석영은 원래 석탄에 함유된 α -석영이 연소에 의해 점토중의 Al_2O_3 성분과 반응하여 물라이트를 형성하고 잔량이 회분에 존재하는 것으로, 연소과정에서 열이력등을 받아 표면이 연마된 각진형태를 갖는다. 이것은 구형입자에 비해 입자크기가 크다. 따라서 큰입자로 구성된 플라이 애쉬 A가 α -석영의 양이 많다.

결정이 화학양론적인 조성을 가지고 있다고 가정하여 플라이 애쉬의 화학조성으로부터 결정질의 조성을 뺀 것을 유리질의 화학조성으로 하였다. 유리질의 화학조성은 주로 망목구조를 형성할 수 있는 SiO_2 성분(63.3~67.6%)과 Al_2O_3 성분(18.9~22.6%)으로 구성되어 있으며 수산화물의 양은 10% 미만이었다. 〈표-6〉에서 보듯이 입자가 미세할수록 플라이 애쉬의 $Al/(Si+Al)$ 몰비는 0.26에서 0.30으로 증가하고 있다. 즉 입자가 미세할수록 Al_2O_3 성분의 양은 증가한다.

Al_2O_3 가 SiO_2 와 함께 용융되면 SiO_4 사면체의 Si^{4+} 이온의 자리에 Al^{3+} 이온이 치환된다. SiO_4 사면체의 Si의 원자가는 +4이고 Al의 원자가는 +3이므로

〈표-6〉 유리질의 화학조성

종 류	Al/Si 몰비	Al/(Si+Al) 몰비
A	0.34	0.26
B	0.39	0.28
C	0.42	0.30

전기적 중성을 만족하기 위해서 알카리 및 알카리토류 산화물이 개재되어야 한다. 따라서 플라이 애쉬의 유리구조는 Al이온의 도입으로 사면체가 비틀리게 된다.

5. 맺는 말

분말X선회절법을 사용하여 결정질과 유리질의 혼합물인 플라이 애쉬의 유리질의 양을 정확하고 신속하게 구할 수 있었다. 이러한 방법은 플라이 애쉬 뿐만 아니라 유리질을 함유하고 있는 고로수쇄슬래그에도 적용할 수 있을 것으로 기대된다.

플라이 애쉬의 유리질의 양을 구하므로써 유리질의 화학조성을 계산할 수가 있고, 이로 인해 플라이 애쉬 유리질의 특성을 파악할 수 있어 포졸란반응의 원인을 규명하는데 도움을 줄 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

1. 櫻井敏雄, 佐藤健, 橋本國史, セメント技術年報, 21, pp101(1967).
2. Drone, Review Materials Construction, 692, pp27(1975).
3. P. Andrieux and J. H. Colombel, Silicate Industrials, 41, pp227(1976).
4. S. Takemoto and H. Uchikawa, Proc. 7th. Int'l Cong. on Chem. of Cem. Paris, 1, pp IV-2/1(1980).
5. 近藤連一, 松本 裕, 北村勝, セメント技術年報, 21, pp92(1967).
6. R. Sersale, Proc. 7th. Int'l Cong. on Chem. of Cem. Paris, 1, ppV-1/3(1980).
7. A. Thedchanamoorthy and G. J. MaCarthy, Advance X-Ray Anal., 32, pp569(1989).
8. G. J. MaCarthy, Mat. Res. Symp. Proc., 113, pp75(1988).
9. 日本電源開發研究所, 石炭灰の有効利用に関する報告書, (1998).
10. 李昇憲, 星野清一, 板井銳郎, 大門正機, 콘크리트工學年次論文報告集, 18, pp327(1996).
11. 板井銳郎, 渡邊賢三, 李昇憲, 大門正機, 콘크리트工學年次論文報告集, 19, pp235(1997).
12. H. P. Klug, L. Alexander and Kummer, Anal. Chem., 20, pp607(1948).
13. M. Roode, E. Douglas and R. M. Hemming, Cem. and Conc. Res., 17, pp183(1987). 