

Preparation and its Characteristics of Fly Ash-based Geopolymeric Mortar using Low Grade Silica Waste

Se Gu Son[†], Seung Yeob Hong, and Young Do Kim
GEOHWA E.S.R Research Center, Chuncheon 200-944, Korea
(Received May 15, 2008; Accepted July 2, 2008)

저급규석을 활용한 Fly Ash 지오폴리머 모르타르 제조 및 특성

손세구[†] · 홍승엽 · 김영도
거화이에스알 기술연구소
(2008년 5월 15일 접수; 2008년 7월 2일 승인)

ABSTRACT

This paper indicates the investigation about the development of ET (Environmental Technology) industrial geopolymeric materials from mixture silica mine waste, coal fly ash and alkali activator solution (sodium silicate) by the geopolymer technique at ambient temperature. The results showed that higher compressive strength of geopolymeric mortar increased with a reduce of L/S ratio and increased along with an increase of coal fly ash content. The compressive strengths of geopolymer mortar on low silica of C Silica Mine and K Silica Mine are 18.7 MPa, 20.4 MPa, respectively. Compressive strength of geopolymeric mortar depends on L/S ratio and coal fly ash content added. Additionally, scanning electron microscope (SEM) techniques are used to characterize the microstructure of the geopolymeric mortars. SEM observation shows that it is possible to have amorphous aluminosilicate gel within mortar. XRD patterns indicate the fact that geopolymeric mortar is composed of amorphous aluminosilicate phase, calcite and quartz.

Key words : Geopolymeric mortar, Silica waste, Fly ash, Amorphous phase

1. 서 론

Geopolymer는 알칼리성 알루미늄 실리케이트 시멘트의 일종으로, 포틀랜드 시멘트와 비교할 때, 낮은 CO₂ 방출과 함께 기계적·화학적 특성 및 중금속 고정화 특성이 우수하여 시멘트 대체소재로 기대되고 있다.¹⁻⁶⁾ Geopolymer의 구조는 3차원의 망목구조를 가지고 있는 제올라이트와 유사하며, 비정질상이다. Geopolymer의 제조원료로는 fly ash, metakaolin, blast furnace slag 등의 비정질의 silica 질을 다량함유하고 있는 산업부산물과 natural silicate mineral 등이 가능하다. Geopolymer는 높은 pH하에 알칼리성 금속에 의해서 산업부산물이나 천연광물질로부터 Si⁴⁺이온과 Al³⁺이온을 용해하고 이를 축합중합하는 것으로 합성되며, 일반적인 형태는 Mn-(SiO₂)z-AlO₂n, wH₂O 이다. 여기서 M은 칼륨, 나트륨, 칼슘 등의 알칼리성 원소를 가리키며, Z는 1, 2, 3, n은 축합중합의 정도를 나타낸다.²⁾

Ikeda 등⁷⁻⁹⁾은 geopolymer의 구성요소를 필러와 활성화제로 정의하고 있다. 필러는 무기질로 비활성필러와 활성

필러로 구분하였다. 비활성필러는 용출특성이 약한 규석 등이고, 활성필러는 geopolymerization에 의해서 -O-Si-O-M-O-Si-O- 축합중합으로 결합될 수 있는 것을 제공하는 원료들이다. 또한 활성화제는 활성필러를 자극하여 금속이온을 용출시키는 것으로 자극효과와 축합중합반응에 금속이온 제공의 역할을 한다.

본 연구에서는 geopolymer technique를 적용하여 비활성 필러로 quartz가 풍부한 저급규석원료를 사용하고, 비정질상이 풍부한 플라이 애쉬를 활성필러로, 활성화제로 공업용 규산소다를 사용하여 geopolymeric 모르타르를 제조하였고 그 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1. 출발 원료

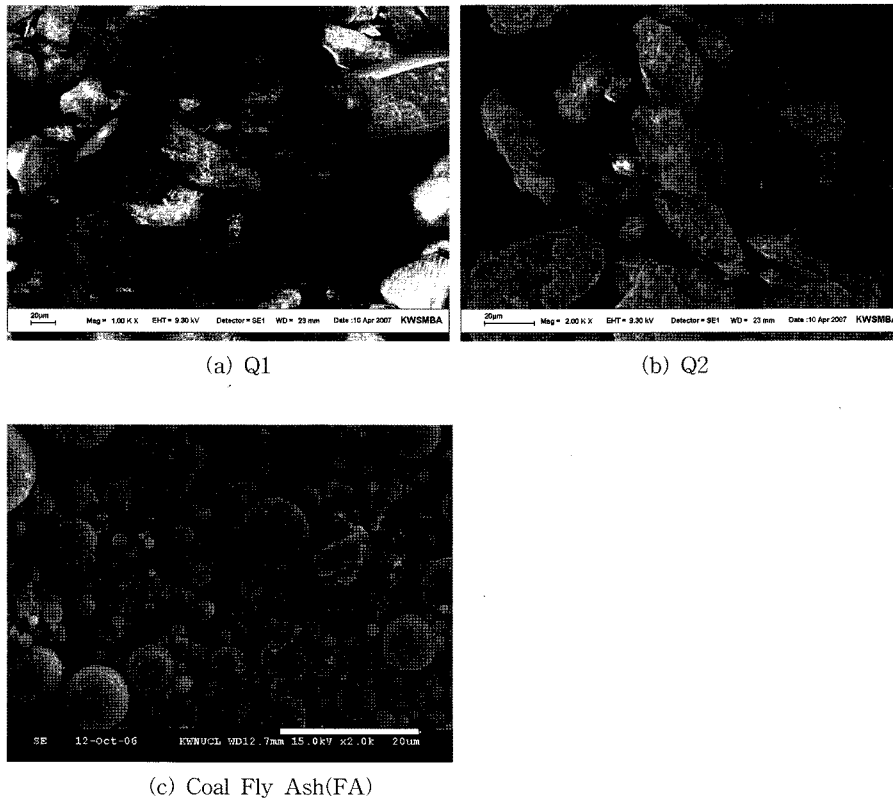
Geopolymeric 모르타르를 제조하기 위한 출발원료는 비활성필러로 국내의 C 규석광산(Q1)과 K규석광산(Q2)으로부터 발생된 저급규석과, 활성필러로 A사의 플라이 애쉬를 이용하였으며, 활성화제는 시판용 물유리 3호를 Na₂SiO₃의 농도가 2.8M(SiO₂/Na₂O 몰비 2.2)이 되도록 물과 NaOH를 이용하여 조정후 사용하였다. 이와 같이 조정된 활성화제는 SiO₂가 18.5%, Na₂O가 8.8%로 구성된다.

[†]Corresponding author : Se Gu Son
E-mail : sgson@hanmail.net
Tel : +82-33-264-0980 Fax : +82-33-264-0970

Table 1. Physical and Chemical Properties of Start Materials

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	Particle size (μm)
Q1	79.2	13.3	0.1	2.7	0.5	0.1	47.9
Q2	65.0	21.8	0.6	5.7	1.3	0.4	32.0
Fly Ash(FA)	47.2	25.7	14.7	4.9	1.3	0.8	19.5

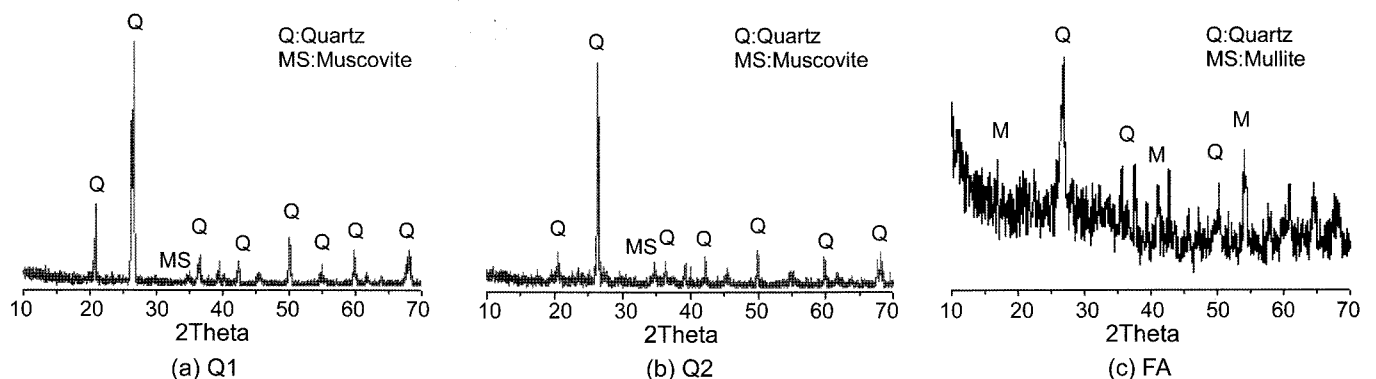
Unit: wt%



(a) Q1

(b) Q2

(c) Coal Fly Ash(FA)

Fig. 1. Scanning electron micrographs of starting materials (a) Q1, (b) Q2, and (c) FA.**Fig. 2.** XRD patterns of low grade silica minerals (a) Q1, (b) Q2, and (c) FA.

출발원료의 화학성분 조성비와 평균입자크기를 Table 1에 나타내었다. Table에서 보는 바와 같이 저급규석 Q1은 SiO₂를 79.2 wt% 함유하고 있으며, Q2는 SiO₂의 함량이 65.0 wt%이었다. 플라이 애쉬는 D 지역의 석탄화력발전소에서 발생된 것으로 현재 국내의 레미콘 업체 등에서

사용하고 있는 제품을 사용하였다. 플라이 애쉬의 화학성분 조성은 SiO₂와 Al₂O₃의 함량이 각각 47.2%와 25.7%이며, CaO가 14.7%로 높은 CaO 함량 특성을 보이고 있으며, 기타 Fe₂O₃, Na₂O, MgO 등의 미량성분으로 구성된다. 또한 입자크기는 Q1이 47.9 μm로 가장 크고, Q2가

Table 2. Mixture Proportions of Geopolymeric Mortar

	Solid(wt%)			Liquid/Solid (L/S)	Curing temp. (°C)
	Q1	Q2	FA		
Series I	Q1FL-20			0.20	Room Temp.
	Q1FL-25	90	-	0.25	
	Q1FL-30			0.30	
	Q2FL-20			0.20	
	Q2FL-25		90	0.25	
	Q2FL-30			0.30	
Series II	Q1FA-20	80		20	
	Q1FA-30	70		30	
	Q1FA-40	60		40	
	Q2FA-20		80	20	
	Q2FA-30	-	70	30	
	Q2FA-40		60	40	

32 μm , FA가 19.5 μm 이었다.

Fig. 1과 Fig. 2는 각 출발원료의 SEM 사진과 XRD 회절분석결과를 나타낸 것이다. Fig. 1(a),(b)에서 볼 수 있듯이, 다양한 크기의 입자들이 불규칙하게 혼입되어 있음을 알 수가 있다. Fig. 2의 XRD 회절 분석결과, 주 결정상이 quartz상으로 확인되었으며, 미량의 muscovite 상이 검출되었다. Fig. 1(c)에서 플라이 애쉬의 형상은 구형입을 알 수가 있고, 저급 규석과 마찬가지로 다양한 입자크기가 불규칙하게 존재하는 것을 알 수가 있다. 이러한 입자크기의 분포특성은 geopolymeric 모르타르의 제조시 공극을 충전하기에 유리할 것으로 사료된다. Fig. 2(c)의 플라이 애쉬의 주 결정상은 quartz와 mullite이며, 다량의 비정질의 상을 포함하고 있음을 XRD pattern을 통해 확인할 수가 있었다.

2.2. Geopolymeric 모르타르 제조

Geopolymeric 모르타르 제조 조건을 Table 2에 정리하였다. Fig. 3에는 Table 2에 설계된 배합비를 이용한 모르타르 제조공정을 나타내었다. 각각의 원료를 조건에 따라서 전자저울을 이용하여 칭량한 후, 몰탈 혼합기의 바울(5 L) 내에서 3분간 60 rpm/min으로 건식 혼합하였다. 혼합된 분말은 Table 2에 제시된 L/S(Liquid/Solid) 비율에 따라 규산소다를 첨가한 후, 1분간 균질하게 혼합하였다. 혼합 제조된 슬러리는 진동기 위에서 3연형 큐브 몰드(50 mm \times 50 mm \times 50 mm)에 충전한 후, 1분간 진동을 가하면서 내부의 기포 제거를 하여 시편을 제조하였다. 제조된 시편은 온도 25°C, 습도 100% 하에 1일간 양생한 후 탈형하여 3일, 7일, 28일의 재령 경과에 따라 시편의 압축강도를 측정하였다.

2.3. 결정상 및 미세구조 분석

제조된 시편의 압축강도 측정이 완료된 시편은 알코올에 3일간 침적하여 geopolymerization 반응을 억제시킨 후 분쇄하여 XRD 분석원료로 사용하였다. XRD(X-ray diffractometer; PHILIPS XPERT-PRO) 분석은 CuK α 의 조건하에 10°~80°의 범위로 측정하였다. Geopolymeric 모르타르의 미세구조는 SEM (Scanning Electron Microscope; LEO 1420 VP)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 L/S 비율 변화(series I)와 플라이 애쉬의 첨가량 변화(series II), 2가지의 관점에서 geopolymeric 모

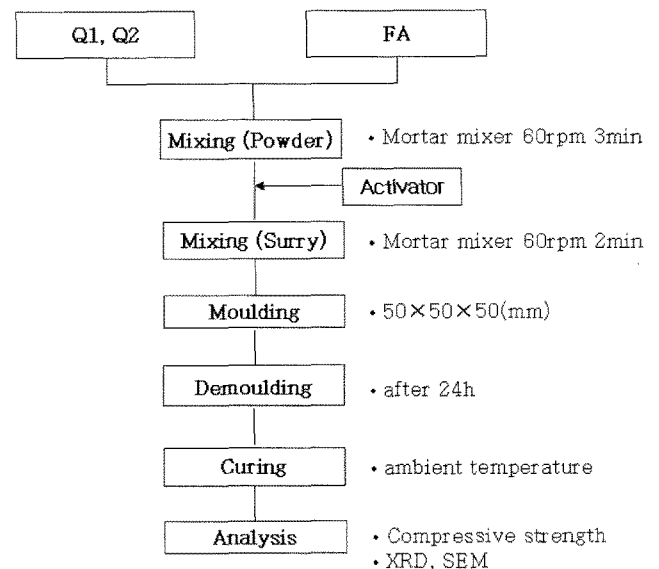
**Fig. 3.** Experimental procedure.

Table 3. Compressive Strengths of Geopolymeric Mortars

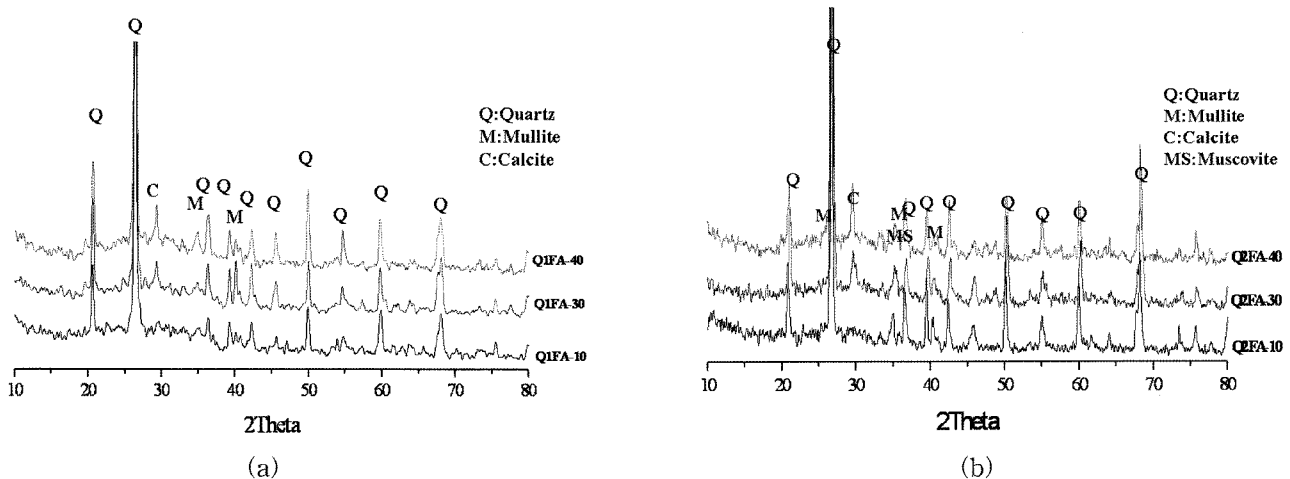
		Compressive Strength (MPa)		
		3day	7day	28day
Series I	Q1FL-20	6.3	7.8	14.1
	Q1FL-25	5.5	7.5	10.2
	Q1FL-30	3.9	4.3	9.8
	Q2FL-20	7.1	8.0	13.7
	Q2FL-25	6.3	8.2	10.2
	Q2FL-30	4.7	5.1	9.0
Series II	Q1FA-20	8.2	11.8	15.3
	Q1FA-30	11.0	13.7	16.1
	Q1FA-40	11.8	17.6	18.7
	Q2FA-20	9.4	12.2	15.3
	Q2FA-30	11.8	15.7	20.4
	Q2FA-40	11.0	13.7	18.4

르타르를 제조하였다. 제조된 geopolymeric 모르타르의 압축강도 측정결과를 Table 3에 정리하였다. 먼저 활성필러인 플라이 애쉬를 10 wt%, 비활성필러인 저급규석(Q1, Q2)를 90 wt%로 고정하여 L/S 비율 변화에 따라 제조한 geopolymeric 모르타르의 압축강도 특성은 L/S 비율이 증가할수록 감소하였다. C광산(Q1)과 K광산(Q2)에 따른 압축강도 특성은 유사한 경향을 보이고 있고, 전형적으로 재령일 경과에 따라 압축강도는 상승하는 경향을 나타내었다. 특히 L/S 비율이 증가할수록 압축강도가 감소하는 것은 geopolymeric 모르타르의 성형시 과량의 액상투여에 의해서 혼합물의 진동 충전시 내부에 다량의 기포가 발생하여 치밀화 정도가 낮아졌기 때문으로 생각된다. L/S 0.3 경우의 혼합물은 colloidal solution과 유사한 형태를 띠기 때문에, 몰드 충전시 큐브몰드 하단의 틈으로 누수되기 때문에 충분한 진동을 주기도 어렵다. 반면에 0.2와 같

은 L/S의 조건에서는 유동성이 낮기 때문에 활성필러를 증가시킬 경우에는 L/S 비율을 상향조정할 필요가 있다. Q1과 Q2에 대한 압축강도 특성이 유사한 경향을 나타내는 것으로부터 저급규석의 성분조성과 입도 차에 따른 geopolymeric 모르타르의 압축강도에 미치는 영향이 낮음을 알 수가 있었다.

한편, L/S 비율은 저급규석과 플라이 애쉬의 혼합물에 대한 몰유리의 성형 가능한 첨가량을 나타낸 것이다. 압축강도 특성은 L/S 0.2에서 높은 결과를 얻었다. 그러나 geopolymeric 모르타르 제조시 유동성은 매우 낮았다. 플라이 애쉬의 첨가량이 증가할 경우에는 유동성이 급격하게 저하하여 성형이 어렵게 되어 플라이 애쉬의 첨가량 변화 모르타르는 L/S 비율을 0.25로 액상비율을 증가하여 제조하였다. Table 3에서 Series II는 L/S 비율을 0.25로 증가한 것을 저급규석과 플라이 애쉬 증가율 변화에 적용하여 geopolymeric 모르타르를 제조한 것이며, 이에 대한 압축강도 측정결과를 나타낸 것이다. C광산의 저급규석에 플라이 애쉬 양을 20~40 wt% 범위로 첨가하여 제조한 geopolymeric 모르타르의 압축강도는 플라이 애쉬 40 wt%에서 가장 높은 18.7 MPa를 나타내었다. 또한 재령일이 경과됨에 따라서 압축강도가 상승하였다. K 광산의 저급규석 역시 같은 범위의 플라이 애쉬 첨가에 대한 압축강도 특성은 30 wt%에서 본 연구의 가장 높은 20.4 MPa를 발현하였다.

Fig. 4는 플라이 애쉬, 저급규석 단독과 geopolymeric 모르타르의 XRD 회절분석결과를 나타낸 것이다. 플라이 애쉬 단독은 일반적으로 알려져 있는 결정성의 quartz와 mullite가 주 피크이며, 저급규석의 주요한 결정성 피크는 quartz임을 알 수가 있다. 이러한 단독의 저급규석 2종에 플라이 애쉬를 첨가하여 제조된 시편의 XRD 회절 패턴은 단독의 원료와 마찬가지로 quartz 피크가 주요한 결정

**Fig. 4.** XRD patterns of fly ash based geopolymeric mortar; (a) low grade silica mineral of C Mine, (b) low grade silica mineral of K Mine.

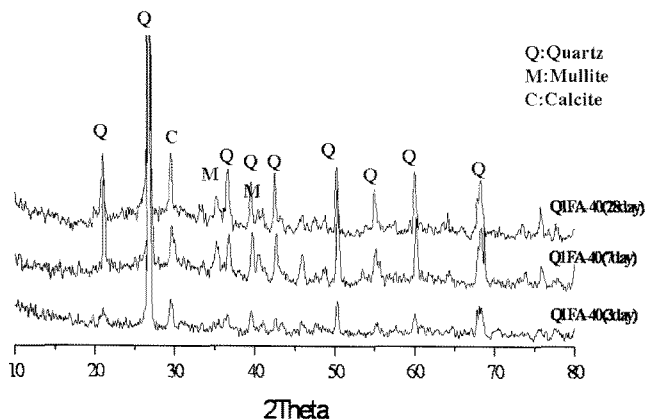


Fig. 5. XRD patterns of fly ash based geopolymer mortar cured in a oven at 25 for 3, 7, 28days.

상임을 알 수가 있으며, mullite와 muscovite 피크가 여전히 남아있는 것을 확인하였다. 또한 플라이 애쉬의 첨가 조건에 따라 제조된 시편들은 2θ의 20~35°영역에서 비정질상임을 나타내는 halo pattern이 관찰되었는데, geopolymer의 aluminosilicate gel의 X-선 회절특성 역시 2θ의 20~35° 범위에서 비정질이므로 플라이 애쉬가 알칼리 활성화되어 알칼리성 aluminosilicate gel을 생성한 것으로 생각된다.¹⁰⁻¹³⁾ 플라이 애쉬의 첨가량이 10 wt%에서 30 wt% 이상으로 증가하면서 halo pattern의 강도가 다소 향상하는 것을 확인할 수가 있었다. 플라이 애쉬의 첨가량이 30 wt%와 40 wt% 첨가된 모르타르에서는 30° 부근에 새롭게 생성된 calcite 피크를 확인할 수가 있다. 이러한 calcite 피크는 고알칼리 조건하에서 플라이 애쉬 내에 존재하는 14.7 wt%의 CaO가 알칼리성 용액에 의해서 용출

된 후, 공기중의 CO₂와 반응하여 생성된 것으로 생각된다.^{14,15)} 보통 포틀랜드 시멘트의 강도발현은 C-S-H 상이나 Ca(OH)₂의 생성에 기인하며, C-S-H gel 상에 의해서 강한 결합력을 발휘하게 된다. 주요한 생성물은 calcium silicate hydrate와 calcium aluminium hydrate이다. 반면에 플라이 애쉬를 이용한 geopolymeric 모르타르는 플라이 애쉬와 저급규석의 quartz, mullite, muscovite 및 새롭게 생성된 calcite의 결정질과 aluminosilicate gel의 비정질이 나타남을 확인할 수가 있었다.¹⁶⁾

Fig. 5는 K 광산의 저급규석에 플라이 애쉬를 40 wt% 첨가한 geopolymeric 모르타르의 재령에 따른 XRD 회절변화를 나타낸 것이다. 재령일 증가에 따른 XRD 회절패턴은 매우 유사함을 알 수가 있다. 또한 calcite 피크는 3 일 재령에서부터 생성되는 것을 확인할 수가 있으며, 재령의 경과에 따른 XRD peak의 변화는 그다지 없으며, 단지 강도만이 다소 상승하였다. 2θ의 20~35°영역에서 관찰되었던 halo pattern은 재령 3일 시편에서는 매우 미약하였으나, 28일 재령된 시편의 경우에는 넓게 확장되어 있음을 XRD peak를 통해서 잘 확인할 수가 있다. 이는 재령이 점차 증가함에 따라서 시편내부에 있던 비정질 유리상이 알칼리성 용액에 의해서 용출되고, 이것이 계속적으로 축중합 반응을 통하여 비정질의 aluminosilicate gel을 형성하기 때문이라고 생각된다. 비정질 상내의 Si-O나 Al-O의 공유결합은 과량의 OH⁻이온에 의해서 파괴되어 Si 이온과 Al 이온이 용탈되며, 용탈된 이온들은 양이온이 Na나 K, Ca 등과 축중합에 의해서 geopolymer를 형성하게 되며 재령이 경과됨에 따라서 내부에 생성되는 geopolymeric matrix는 증가하게 된다.¹¹⁾

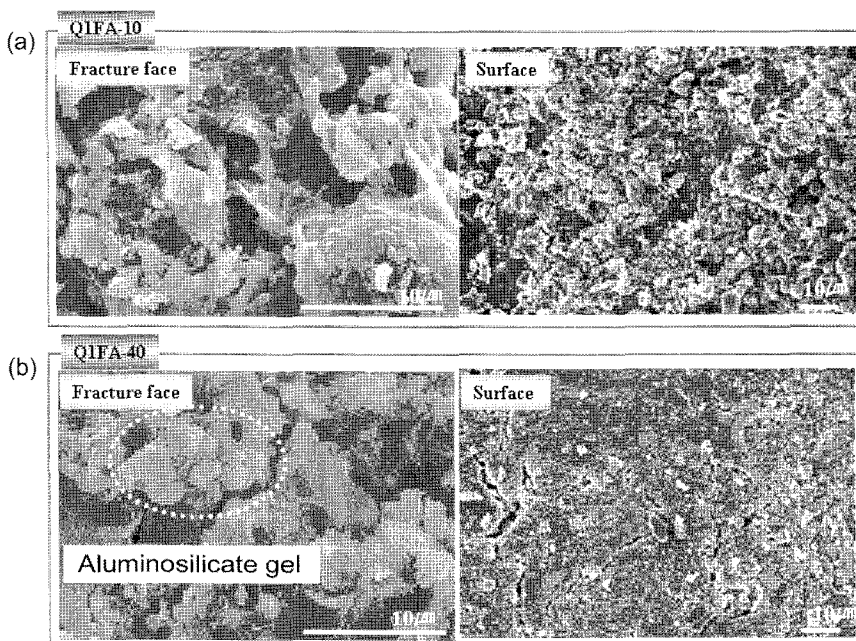


Fig. 6. SEM Photographs of fly ash based geopolymer mortar; (a) Q1FA-10, (b) Q1FA-40.

Fig. 6은 L/S를 0.25으로 고정한 조건하에, 플라이 애쉬를 10 wt%와 40 wt% 첨가하여 제조한 geopolymeric 모르타르를 28일 재령 경과 후, SEM 분석한 사진을 나타낸 것이다. SEM 사진에서 Q1FA-10의 내부와 표면의 사진은 다량의 기공이 존재하고 있는 것을 보여주고 있으며, 플라이 애쉬의 첨가량이 낮기 때문에 미반응의 플라이 애쉬 입자는 확인할 수가 없다. 그러나 Fig. 6의 Q1FA-40의 경우에는 내부사진에서와 같이 플라이 애쉬 입자 주변에 새롭게 생성된 상이 형성되어 있는 것을 확인할 수가 있다. 또한 규석 입자로 예상되는 입자위에도 역시 그물망 모양의 matrix를 형성하고 있음을 보여주고 있다. 이러한 새로운 형태의 matrix에 대해서 많은 연구자들^{10-12,17)}은 비정질상의 aluminosilicate 입자로 판단하고 있으며, 본 연구의 결과와 잘 일치하는 것을 알 수가 있다. Q1FA-40의 표면사진은 Q1FA-10와 비교할 때 매우 치밀한 구조를 형성하고 있음을 볼 수가 있다. 이는 플라이 애쉬 입자가 저급규석의 입자와 입자 및 입계에 충전하고 내부사진에서와 같은 새로운 생성물을 형성하기 때문에 표면의 치밀화 정도가 증가한 것으로 판단된다.

4. 결 론

플라이 애쉬를 활성필러로 하는 geopolymeric 모르타르는 geopolymer technique를 이용하여 상온에서 용이하게 제조할 수 있었다. L/S 비율이 낮을수록 geopolymeric 모르타르의 압축강도가 우수하였으며, 저급규석에 대한 플라이 애쉬의 치환율이 높은 시편일수록 압축강도가 높았다. 압축강도는 C 규석광산의 저급규석을 이용한 시편의 압축강도는 L/S=0.25에서 플라이 애쉬를 40 wt% 첨가한 조건이 18.7 MPa로 가장 우수하였으며, K 규석광산의 저급규석을 이용한 시편중 가장 높은 압축강도는 L/S=0.25에서 플라이 애쉬를 30 wt% 첨가한 조건에서 20.4 MPa 이었다. 또한 SEM 분석결과 geopolymeric 모르타르 내에 비정질의 aluminosilicate gel 상으로 추측되는 물질이 플라이 애쉬 표면에 생성된 것을 관찰할 수 있었다. XRD 분석결과, geopolymeric 모르타르는 비정질의 aluminosilicate gel 상과 calcite 및 quartz로 구성됨을 확인하였다.

Acknowledgment

본 연구는 에너지관리공단 에너지자원기술개발사업(No.2006-R-RU11-P-23-0-000-2006)지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. J. Davidovits, "Geopolymers and Geopolymeric Materials," *J. Therm. Anal.*, **35** 429-41 (1989).
2. J. Davidovits, "Inorganic Polymeric New Materials," *J. Therm. Anal.*, **37** 1633-56 (1991).
3. W.K. Lee, S. G. Son, S. Y. Hong, J. H. Lee, E. Z. Park, and Y. D. Kim, "Preparation and Its Characteristics of Inorganic Binder with MSWI Bottom Ash," *J. Kor. Soc. Waste Manage.*, **25** 9-14 (2008).
4. Z. Yunsheng, S. Wei, C. Qianli, and C. Lin, "Synthesis and Heavy Metal Immobilization Behaviors of Slag based Geopolymer," *J. Hazard. Mater.*, **143** 206-13 (2006).
5. Sindhunata, "A Conceptual Model of Geopolymerisation, PhD Thesis," Department of Chemical and Biomolecular Engineering, The University of Melbourne, 2006.
6. P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, and J.S.J. van Deventer, "The Role of Inorganic Polymer Technology in the Development of 'Green Concrete'," *Cem. Concr. Res.*, **37** 1590-97 (2007).
7. K. Ikeda, "Consolidation of Mineral Powders by the Geopolymer Binder Technique for Materials Use," *Shigen-to-Sozai*, **114** 497-500 (1998).
8. K. Ikeda and Y. Nakamura, "Consolidation of Quartz Powder by the Geopolymer Technique," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **6** [2] 120-23 (2000).
9. D. Feng, A. Mikuni, Y. Hirano, R. Komatsu, and K. Ikeda, "Preparation of Geopolymeric materials from Fly Ash Filler by Steam Curing with Special Reference to Binder Products," *J. Ceram. Soc. Japan*, **113** 82-6 (2005).
10. M. Criado, A. Palomo, and A. Fernandez-Jimenez, "Alkali Activation of Fly Ashes. Part 1: Effect of Curing Conditions on the Carbonation of the Reaction Products," *Fuel*, **84** 2048-54 (2005).
11. A. Palomo, M.W. Grutzeck, and M.T. Blanco, "Alkali-Activated Fly Ashes-A Cement for the Future," *Cem. Concr. Res.*, **29** 1323-29 (1999).
12. M. Criado, A. Fernandez-Jimenez, A.G. de la Torre, M.A.G. Aranda, and A. Palomo, "An XRD Study of the Effect of the SiO₂/Na₂O Ratio on the Alkali Activation of Fly Ash," *Cem. Concr. Res.*, **37** 671-79 (2007).
13. D. Panyas, I. P. Giannopoulou, and T. Perraki, "Effect of Synthesis Parameters on the mechanical Properties of Fly Ash-Based Geopolymers," *Colloids Sur. A* **301** 246-54 (2007).
14. W. Z. Choi and E. K. Park, "Study on CaCO₃ Preparation from MSWI Fly Ash," *J. Kor. Inst. Resource Recycling*, **15** 47-51 (2006).
15. M. Palacios and F. Puertas "Effect of Shrinkage-Reducing Admixtures on the Properties of Alkali-Activated Slag Mortars and Pastes," *Cem. Concr. Res.*, **37** 691-702 (2007).
16. C.K. Yip, G.C. Lukey, and J.S.J. van Deventer, "The Coexistence of Geopolymeric gel and Calcium Silicate Hydrate at the Early Stage of Alkaline Activation," *Com. Concr. Res.*, **35** 1688-97 (2005).
17. S.S. Park, H. Y. Kang, S.H. Han, and H.B. Kang, "Effects of NaOH and Na₂SiO₃·9H₂O Addition on Strength Development of Class F Fly Ash-Mortar," *J. Institute structural maintenance inspection*, **9** 261-69 (2005).

1. J. Davidovits, "Geopolymers and Geopolymeric Materials,"