

지오폐리머 시멘트를 이용한 콘크리트 표면의 패각 분말 코팅

김갑중 · 한현근*** · 서동석* · 이종국***†

(주) 에코닉스, *조선대학교 신소재공학과, **BK21 첨단소재부품 금형기술 인력양성사업단

Shell Powder Coating on the Surface of Concrete by Geopolymer Cement

Gab Joong Kim, Hyun Geun Han***, Dong Seok Seo* and Jong Kook Lee***†

ECONIX Co., Ltd, 503-230, Hampeong, Jeonnam, 525-801, Korea

*Department of Advanced Materials Engineering, Chosun University, 501-759, Gwangju, Korea

**BK21 Education Center of Mould Technology for Advanced Materials & Parts, Chosun University, 501-759, Gwangju, Korea

(2009년 11월 30일 접수 : 2009년 12월 7일 최종수정 : 2009년 12월 8일 채택)

Abstract Geopolymer materials are attractive as inorganic binders due to their superior mechanical and eco-friendly properties. In the current study, geopolymer-based cement was prepared using aluminosilicate minerals from fly-ash with KOH as an alkaline-activator and Na_2SiO_3 as liquid glass. Then, calcium carbonate powder from a clam shell was mixed with the geopolymer and the mixture was coated on a concrete surface to provide points of attachment for environmental organisms to grow on the geopolymers. We investigated the effect of the shell powder grain size on the microstructure and bonding property of the geopolymers. A homogeneous geopolymer layer coated well on the concrete surface via aluminosilicate bonding, but the adhesiveness of the shell powder on the geopolymer cement was dependent on the grain size of the shell powder. Superior adhesive characteristics were shown in the shell powder of large grain size due to the deep penetration into the geopolymer by their large weight. This kind of coating can be applied to the adhesiveness of eco-materials on the surface of seaside or riverside blocks.

Key words geopolymer cement, shell powder, surface coating, fly-ash, aluminosilicate.

1. 서 론

최근 CO₂ 방출로 인한 지구 온난화 및 이에 대한 해결책은 국제적인 환경 문제로 대두되고 있다. 특히, 대부분의 건설과 토목 현장에서 사용되는 포틀랜드 시멘트의 경우, 제조 과정에서 발생하는 CO₂ 양이 해마다 증가되는 추세이다. 시멘트 제조 시, 1 kg 당 약 950 g의 CO₂ 가스를 방출하는데 이는 전 세계 온실가스 배출량의 약 7%를 차지하는 것으로 알려져 있다.¹⁻³⁾ 이에 따라 시멘트 제조 시 발생하는 CO₂ 가스를 감소시키기 위하여 시멘트 대체 소재인 친환경 무기결합체에 대하여 많은 연구자들이 관심을 기울이고 있다.

그 중에서도 산업 폐기물인 플라이애시, 슬래그 등을 이용한 무기결합체에 대하여 많은 연구가 진행되고 있는데, 이를 지오폐리머 (geopolymer)라 부른다. 지오폐리머를 활용한 친환경 무기결합체는 폐 생산물을 재활용하는데 그치지 않고 환경적으로 안전한 토목 건축 자재용 콘크

리트 개발 시, 제조 원료로 사용할 수 있기 때문에 환경과 자원 활용 측면에서 의미가 매우 크다.

무기결합체로 활용되는 지오폐리머는 Al-Si 미네랄이 함유된 분말을 강알칼리 조건에서 혼합하여 반응시킨 것으로, 알칼리성 알루미늄 실리케이트의 일종인데, 알칼리 활성화제로는 NaOH 또는 KOH가 주로 사용된다. 산업부산물 중 플라이애시는 실온 및 대기압 조건에서 물과 반응하여 초기에는 빠르게 분해되나, 낮은 용해도를 갖는 분해물질이 원료물질 위에 침적하여 플라이애시의 지속적인 분해반응을 차단하거나 반응속도를 느리게 하여 무기결합체로서의 특성을 크게 약화시키게 된다. 따라서 무기결합체의 특성을 향상시켜 시멘트 산업에 응용하기 위해서는 플라이애시의 중합반응을 지속적으로 유지할 수 있는 활성화 공정이 필요하며, 이를 위한 방법으로 고농도의 알칼리 용액이 활성화제로 사용되고 있다.⁴⁻⁶⁾

지오폐리머의 구조는 3차원 망목구조를 가지고 있는 제올라이트와 유사하며, 비정질상을 포함하고 있다. 지오폐리머의 장점으로는 우수한 내열성, 단열성, 내산성, 동결융해 저항성, 부식이나 풍화저항성, 저수축성이 있다. 또한, 치밀성이 높고 수밀성이 있으며, 접착성이 우수하고

†Corresponding author

E-Mail : jklee@chosun.ac.kr (J. K. Lee)

빠른 시간에 응결이 가능하다.

굴이나 조개 껍데기로 이루어진 패각은 약 95% 정도의 CaCO_3 를 함유한 고칼슘계 부산물로서, 화학조성 측면에서 부가가치가 매우 높은 폐기물이다. 그러나 일부 패각은 종패 부착용으로 이용되거나 비료로 가공 처리되고, 나머지는 대부분 해안에 야적되어 방치되고 있다. 이로 인하여 연안이 오염되거나 자연경관이 훼손될 뿐만 아니라 위생상의 불결 등 환경문제를 야기시키고 있다.²⁾ 자연계에서 추출된 패각은 석회석과 거의 동일한 조성을 가지면서 얇은 막으로 여러 겹 둘러싸인 다공질체인데, 표면이 불규칙하면서 비표면적이 커 오염물질에 대한 흡착 효율이 높고 수중에서의 유기물이나 각종 부산물의 생성을 촉진시키는 물질로 기대되고 있다.^{7,8)}

본 연구에서는 자원 재활용 측면과 환경오염 방지를 목적으로 산업 폐기물인 플라이 애시를 이용하여 무기 결합체인 지오폴리머를 제조하였고, 이를 패각과 결합시키는 부착 결합제로 활용하고자 한다. 또한, 패각의 크기 변화에 따라 부착경화 (geopolymerization) 반응 특성과 시멘트와의 접착 특성을 비교 관찰하여 각종 인공어초나 생태 블록에 대한 활용 가능성을 모색하고자 한다.

2. 실험 방법

지오폴리머를 제조하기 위한 출발원료로 경남지방의 화력발전소인 KOREA SOUTHERN POWER로부터 얻은 플라이애시를 이용하였으며, 알칼리 활성화제는 12 M의

KOH 수용액에 Na_2SiO_3 를 첨가하여 제조하였다. 제조된 알칼리 활성화제를 100 g의 플라이애시 분말에 첨가하여 10 분간 혼합하여 슬러리를 제조한 후, 합성된 슬러리를 미리 준비한 일반 콘크리트 표면에 코팅하였다.

패각은 흐르는 물에 세척하여 유기물을 제거한 다음, 크러셔로 분쇄하여 여러 가지 크기의 패각 분말을 제조하였다. 코팅된 지오폴리머 표면에 입도분포가 각각 5-50 μm (이하 S-shell), 100-300 μm (이하 M-shell) 그리고 1-5 mm (이하 L-shell)인 패각 분말을 압착하여 부착하였다. 제조된 시편을 건조기에 넣고 80°C에서 3일간 양생한 후, 미세구조 및 부착강도를 비교 분석하였다. 지오폴리머와 패각의 상분석은 XRD 회절분석을 이용하였고, 미세구조는 주사전자현미경 (FE-SEM)을 사용하여 관찰하였으며, EDS (Energy Dispersive Spectrometer)를 이용하여 성분을 분석하였다. 무기결합제를 활용한 패각 분말 코팅 콘크리트의 제조공정을 Fig. 1에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

지오폴리머 제조용 출발 물질인 플라이애시의 상분석 결과와 형상을 Fig. 2에 나타내었다. 플라이애시는 주로 quartz (SiO_2)와 mullite ($2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$)로 구성되어 있으며, 일부 비정질상도 관찰되었다 (Fig. 2(a)). 플라이애시의 형상은 원형의 중공체 형태와 약한 응집으로 이루어진 불규칙적인 형태의 분말로 관찰되었으며, 1-150 μm 의 입도 분포를 나타내었다 (Fig. 2(b)). EDS분석을 통해

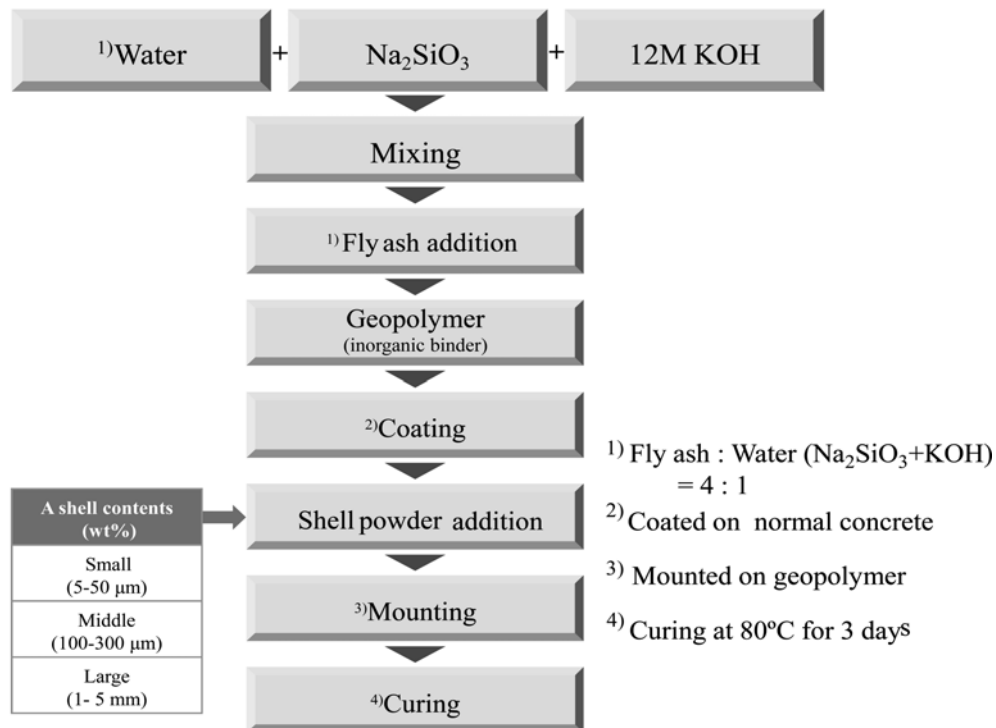


Fig. 1. Flow chart for the preparation of shell powder-coated concrete.

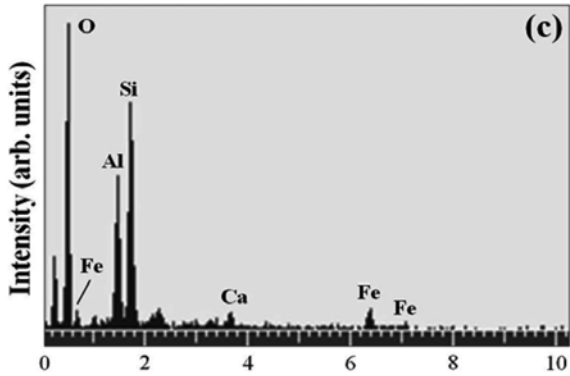
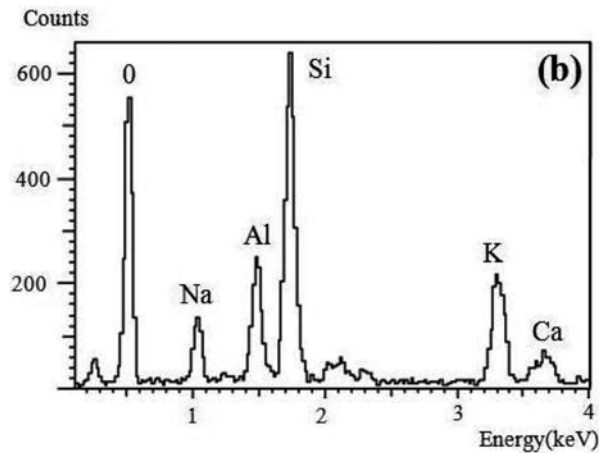
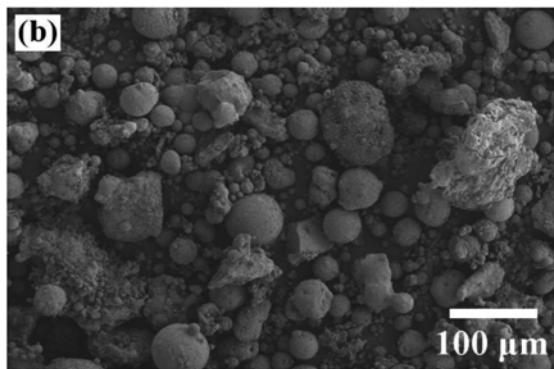
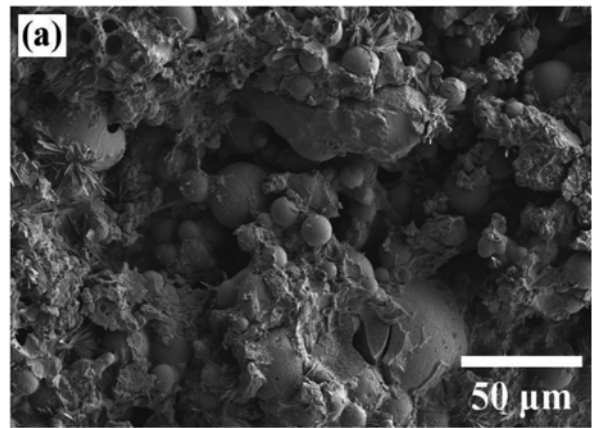
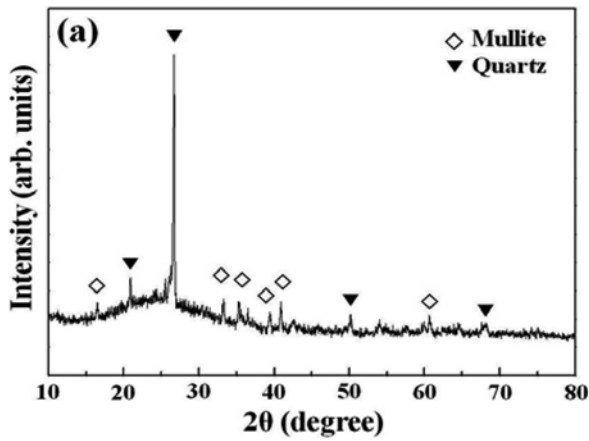


Fig. 2. (a) Crystal structure, (b) microstructure and (c) EDS analysis of fly ash powder.

연은 주요 성분들의 함량을 vol%로 나타내면 각각 52.7 vol%-SiO₂, 25.9 vol%-Fe₂O₃, 13.8 vol%-Al₂O₃, 그리고 7.5 vol%-CaO로 분석되었다 (Fig. 2(c)).

제조된 지오폴리머의 미세구조와 조성을 FE-SEM과 EDS로 분석하여 Fig. 3에 나타내었다. 플라이애시의 알칼리 활성화제인 KOH와 Na₂SiO₃에 의해 수화반응이 일어나고 이로 인하여 무기결합체인 지오폴리머가 형성되었음을 확인할 수 있었다. 하지만 일부 플라이애시에서 수화반응이 제대로 이루어지지 않아 중공체 형태의 입자가 그대로 잔존하였다. 이때 지오폴리머의 성분은 64.9

Fig. 3. (a) Microstructure and (b) EDS analysis of geopolymer.

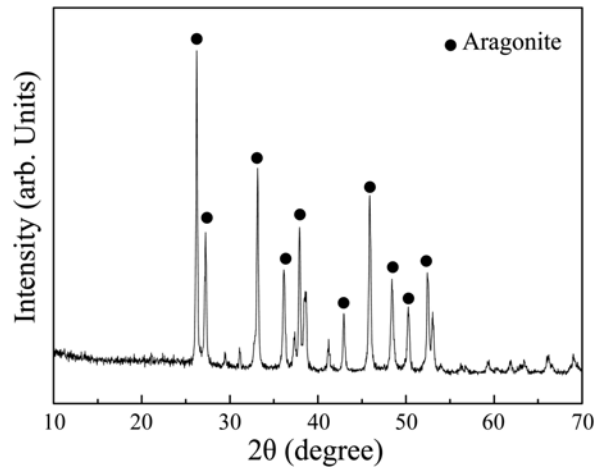


Fig. 4. Crystal structure of shell powder.

vol%-SiO₂, 16.0 vol%-Al₂O₃ 그리고 5.5 vol%-CaO로 관찰되었고, 첨가된 활성화제에 의해 9.6 vol%-K₂O, 3.8 vol%-Na₂O가 추가적으로 관찰되었다.

Fig. 4와 5에는 패각 분말의 XRD 패턴과 입자 크기에 따른 형상을 나타내었다. 패각은 CaCO₃를 주성분으로 하는 aragonite로 구성되어 있었고 (Fig. 4), 입자 크기에 따

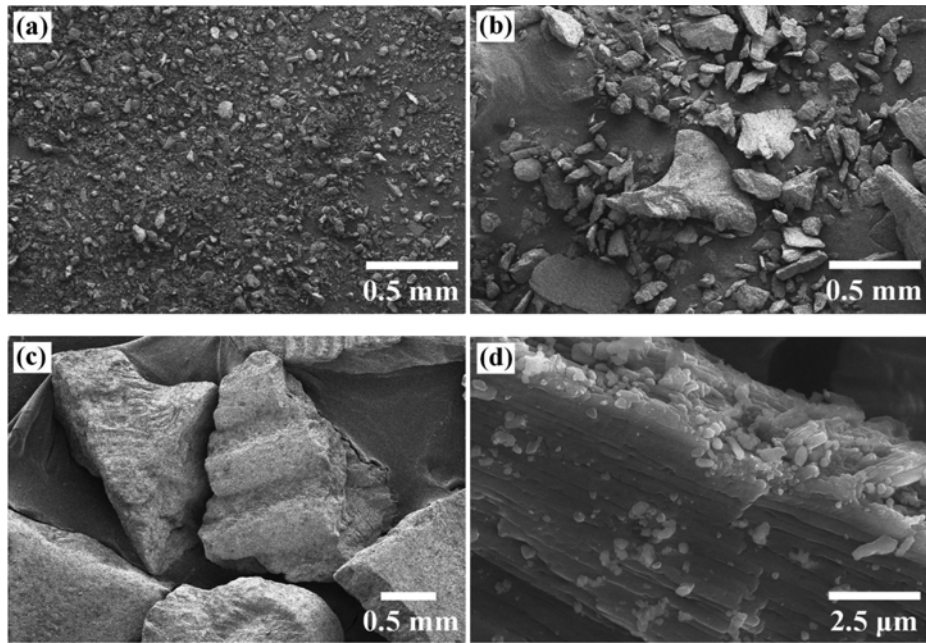


Fig. 5. Microstructures of shell powder (a) S-shell, (b) M-shell, (c) L-shell and (d) high magnification image.

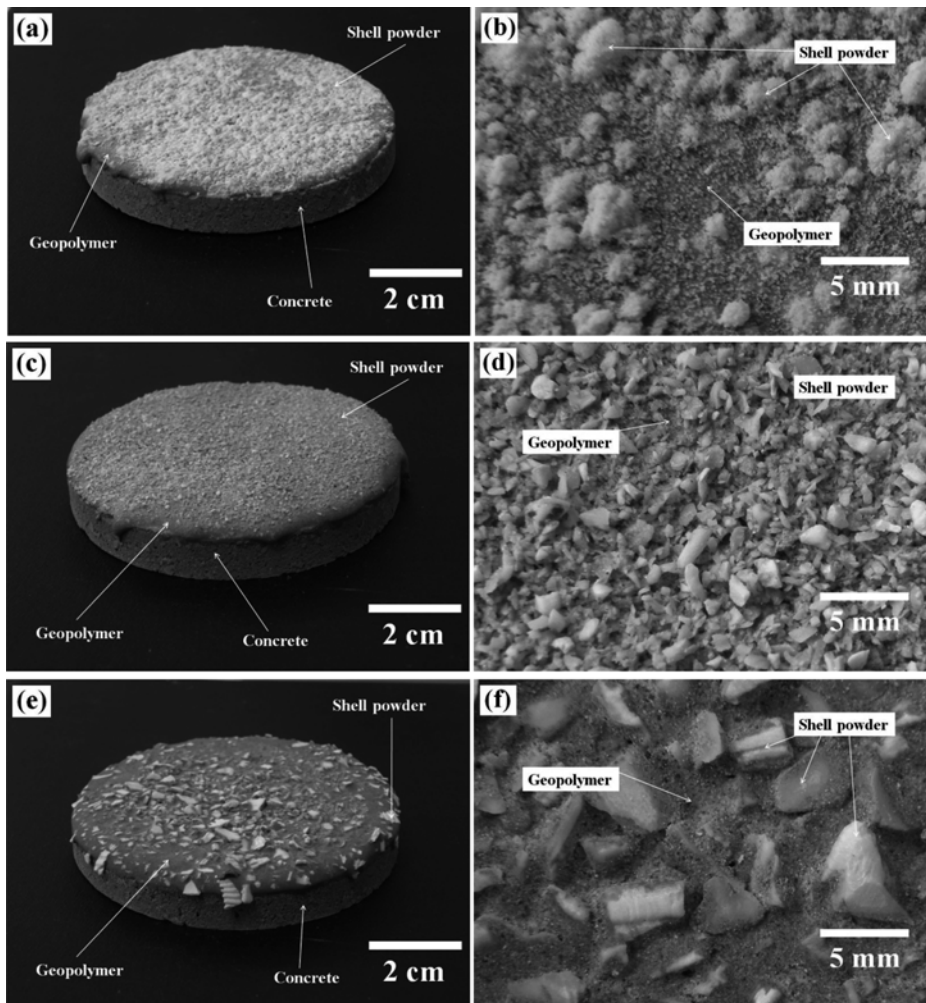


Fig. 6. Morphology and surface structure of shell powder-coated concrete (a) and (b) S-shell, (c) and (d) M-shell, (e) and (f) L-shell.

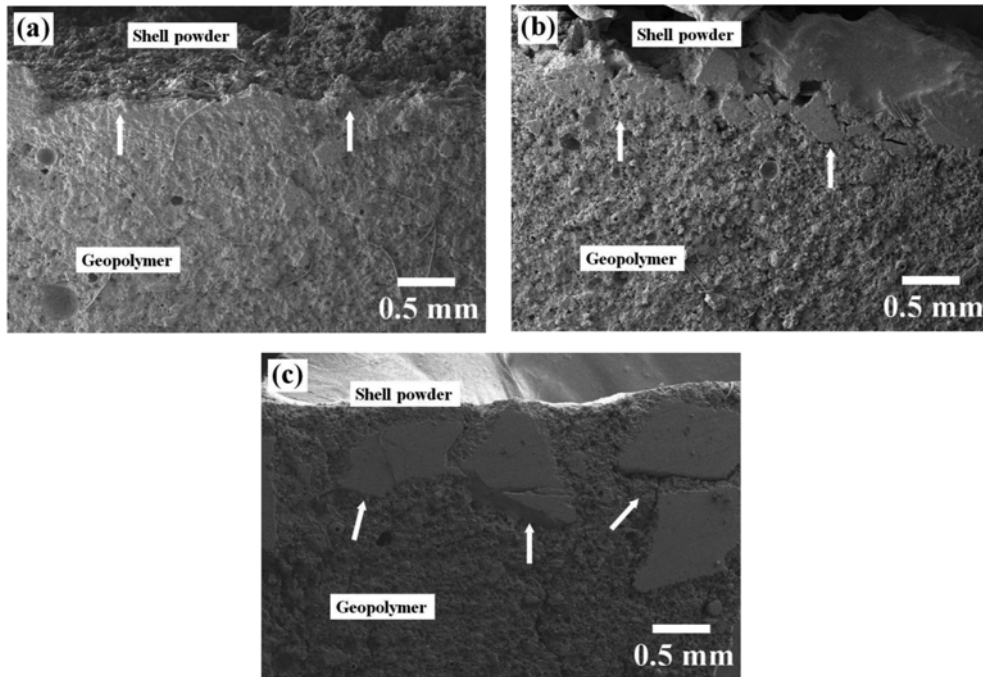


Fig. 7. Cross-sectional microstructure of shell powder-coated concrete using (a) S-shell, (b) M-shell, and (c) L-shell powder.

라 입도분포가 5-50 μm (Fig. 5(a)), 100-300 μm (Fig. 5(b)) 그리고 1-5 mm (Fig. 5(c))인 패각분말이 관찰되었다. 또한, 이러한 패각은 얇은 막으로 여러 겹 둘러싸인 다공 질체로 표면이 불규칙한 구조를 보였다(Fig. 5(d)).

무기 결합체인 지오폴리머를 이용하여 일반 콘크리트 표면에 패각을 부착할 수 있었는데, 입자 크기에 따라 패각이 지오폴리머 표면에 부착되어 있는 상태를 Fig. 6에 나타내었다. 크기가 가장 작은 S-shell (Fig. 6(a), (b))을 사용한 코팅의 경우, 분산성이 낮은 패각 입자들이 응집되면서 지오폴리머 표면내부로 파묻히지 못하고 표면에만 부착되어 있었다. 이러한 부착 특성은 L-shell (Fig. 6(e), (f))을 사용한 코팅과 확연히 구분되었는데 L-shell을 사용한 코팅 경우에는 패각이 지오폴리머 내부에 견고하게 부착되면서 안정하게 유지되는 것이 관찰되었다.

지오폴리머와 패각의 부착특성을 자세히 확인하기 위하여 각각 시편의 단면을 연마하여 관찰한 미세구조를 Fig. 7에 나타내었는데, 지오폴리머와 패각의 경계면을 화살표로 표시하였다. 앞에서 설명한 것처럼 패각의 입자 크기가 증가할수록 지오폴리머와의 접촉상태는 더욱 견고하게 이루어져 있었다. 특히, 입자 크기가 가장 큰 L-shell의 경우 (Fig. 7(c))는 패각 코팅 시, 상대적으로 높은 중량에 의해 슬러리 상태인 지오폴리머 내부에 묻히면서 안정된 상태로 존재하였다. 반면 입자 크기가 가장 작은 S-shell의 경우에는 (Fig. 7(a)) 미세한 패각 분말의 낮은 분산성으로 인하여 약간 응집된 형태로 존재하였으며, 패각 분말이 지오폴리머 내부에 묻히지 못하고 시멘트 표면에만 부착되어 있었다.

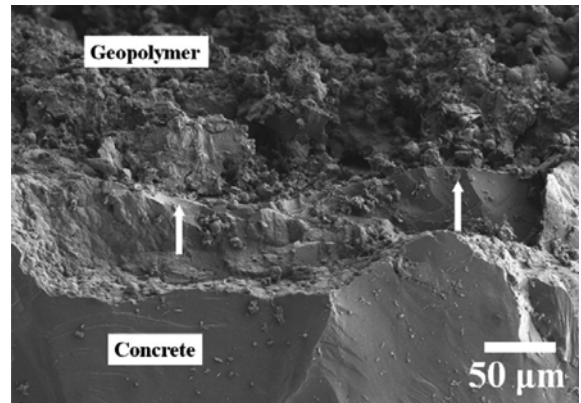


Fig. 8. Adhesive morphology between geopolymer and concrete.

Fig. 8은 콘크리트와 지오폴리머 간의 접촉상태를 나타낸 미세구조이다. 접착력이 우수한 지오폴리머는 시멘트 표면에 견고하게 부착되어 있는 것을 확인 할 수 있었다. 또한 콘크리트보다 상대적으로 다공질인 지오폴리머를 친환경 바인더로 사용할 경우, 기공 사이에 각종 유기물의 생성을 촉진시킬 것으로 사료되며, 패각을 코팅함으로써 이러한 특징을 더욱 더 부각시킬 것으로 판단되었다.

4. 결 론

플라이애시를 기반으로 하는 무기 결합체인 지오폴리머를 제조하고, 이를 이용하여 패각 분말을 일반 콘크리트 표면에 코팅한 다음, 패각 크기 변화가 지오폴리머 시

멘트와의 부착 특성에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다.

제조된 지오폴리머 성분은 64.9 vol%-SiO₂, 16.0 vol%-Al₂O₃, 9.6 vol%-K₂O, 5.5 vol%-CaO 그리고 3.8 vol%-Na₂O로 구성되어 있었으며, Si:Al의 조성비가 약 2:1로 확인되었다. 부착에 이용된 폐각은 CaCO₃가 주성분인 aragonite 상이었으며, 얇은 막이 적층된 층상 구조를 나타내었다. 폐각분말은 분쇄조건에 따라 각각 5-50 μm, 100-300 μm 그리고 1-5 mm의 입도 분포를 보였다.

폐각 입자 크기가 증가할수록 지오폴리머 표면에 고르게 분산되어 부착되었으며, 상대적으로 높은 중량에 의해 지오폴리머 내부로 묻히면서 안정된 형태로 유지되었다. 이러한 결과로부터 인공 어초나 생태 블록에 결합재를 이용하여 폐각이나 각종 친환경 무기물 부착 시, 크기가 큰 폐각이 양호할 것으로 사료되었다. 또한 지오폴리머의 접착력을 이용하여 폐각 등 친환경 무기물의 시멘트 표면 부착이 가능한 것으로 확인되었다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부와 한국산업기술진흥원의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과입니다.

참 고 문 헌

1. P. Duxson, J. L. Provis, G. C. Lukey and J. S. J. Van Deventer, *Cement Concr. Res.*, **30**, 1590 (2007).
2. J. Temuujin and A. van Riessen, *J. Hazard Mater.*, **164**, 634 (2008).
3. D. Hardjito, S. E. Wallah, D. M. J. Sumajouw and V. Rangan, *J. Struct. Eng.*, **6**, 77 (2005).
4. Q. Zhao, B. Nair, T. Rahimian and P. Balaguru, *J. Mater. Sci.*, **42**, 3131 (2007).
5. K. Ikeda and Y. Nakamura, *J. Kor. Chem. Soc.*, **6**(2), 120 (2000).
6. M. D. Seo, S. J. Lee, H. H. Park, Y. J. Kim, S. O. Lee, T. N. Kim and S. B. Cho, *Kor. J. Mater. Res.*, **18**(9), 463 (2008).
7. B. P. Guilbeau, F. P. Harry, R. P. Gambrell, F. C. Knopf and K. M. Dooley, *Ecol. Eng.*, **20**, 309 (2003).
8. Y. H. Kim, P. K. Chang and Y. M. Lim, *J. Kor. Solid Waste Eng. Soc.*, **14**(7), 623 (1977).