



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년05월29일
 (11) 등록번호 10-1399952
 (24) 등록일자 2014년05월21일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C04B 28/24 (2006.01) C04B 22/00 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2013-0055674
- (22) 출원일자 2013년05월16일
 심사청구일자 2013년05월16일
- (56) 선행기술조사문헌
 2012 한국건설순환자원학회 가을학술발표 논문집 Vol.12, No.2
 2009년 추계학술발표대회 논문집 제9권 2호 통권 제17집
 Arab J Sci Eng(2012) 37: 977-989
 Journal of Hazardous Materials 180(2010) 748-752

- (73) 특허권자
 한국지질자원연구원
 대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동)
- (72) 발명자
 이수정
 대전광역시 유성구 노은서로 124 카운티스 102-301
 주형태
 경기 안산시 상록구 성안길 75, 302호 (사동, 휴 앤드랍빌)
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 임승섭

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 신현일

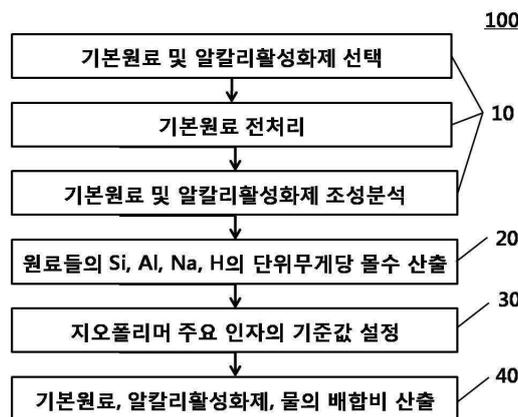
(54) 발명의 명칭 **지오폐리머 배합 설계방법**

(57) 요약

본 발명은 지오폐리머 배합 설계방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 지오폐리머 배합 설계방법은, 알루미늄 실리케이트 성분이 포함된 기본원료와, 알칼리활성화제 및 물을 혼합하여 제조되는 지오폐리머의 배합비율을 결정하기 위한 것으로서, 기본원료와 알칼리활성화제를 선택하여 화학조성을 분석하는 원료분석단계; 원료들의 단위 무게당 Si, Al, Na 및 H에 대한 각각의 몰수를 산출하는 기본산출단계; 최종적으로 제조되는 지오폐리머 내 Si/Al 몰비 및 Na/Al 몰비를 포함하여 주요 인자들에 대한 기준값을 설정하는 타겟설정단계; 기본산출단계에서 산출된 결과를 기초로, 원료들을 배합한 혼합물에서 타겟설정단계에서 설정된 주요 인자의 기준값을 만족시킬 수 있도록 원료들 각각의 배합비를 산출하는 배합비산출단계;를 구비하는 것에 특징이 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

전철민

대전 유성구 가정로 63, 109동 703호 (신성동, 럭키하나아파트)

강남희

대전 동구 천동초등3길 2, (천동)

조성백

충북 음성군 음성읍 반기문로 45-15, 108동 1005호 (금광포란재아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NP2011-026

부처명 환경부

연구사업명 글로벌탑 환경기술개발사업

연구과제명 석탄 연소부산물의 지오폐리머 원료화 기술개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국지질자원연구원

연구기간 2011.08.01 ~ 2016.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

알루미늄 실리케이트 성분이 포함된 기본원료와, 알칼리활성화제 및 물을 혼합하여 제조되는 지오폴리머의 배합 비율을 결정하기 위한 것으로서,

상기 기본원료와 알칼리활성화제를 선택하여 화학조성을 분석하는 원료분석단계;

상기 기본원료, 알칼리활성화제 및 물의 단위 무게당 Si, Al, Na 및 H에 대한 각각의 몰수(mole)를 산출하는 기본산출단계;

최종적으로 제조되는 지오폴리머 내 Si/Al 몰비(mole ratio) 및 Na/Al 몰비를 포함하여 지오폴리머의 특성을 결정하는 주요 인자들에 대한 기준값을 설정하는 타겟설정단계; 및

상기 기본산출단계에서 산출된 결과를 기초로, 상기 기본원료, 알칼리활성화제 및 물을 배합한 혼합물에서 상기 타겟설정단계에서 설정된 주요 인자의 기준값을 만족시킬 수 있도록 상기 기본원료, 알칼리활성화제 및 물에 대한 각각의 배합비를 산출하는 배합비산출단계;를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 지오폴리머 배합 설계 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 타겟설정단계에서 상기 지오폴리머의 특성을 결정하는 주요 인자는 물함량비를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 지오폴리머 배합 설계방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 원료분석단계에서는 상기 기본원료로부터 미연탄소분을 제거하는 전처리를 수행하는 것을 특징으로 하는 지오폴리머 배합 설계방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 기본산출단계에서는 상기 기본원료에서 결정질로 존재하는 부분을 제외하고, 비정질로 존재하는 부분에 대해서만 Si, Al, Na 및 H에 대한 각각의 몰수(mole)를 산출하는 것을 특징으로 하는 지오폴리머 배합방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 기본산출단계에서 Si, Al, Na, H의 함량을 산출하기 위하여, 상기 기본원료와 상기 알칼리활성화제 및 물에 각각 포함되어 있는 Al_2O_3 , SiO_2 , Na_2O , H_2O 의 세부성분 함량을 측정된 후, 상기 세부성분들에 포함되어 있는 각각의 Si, Al, Na, H의 몰수를 산출하는 것을 특징으로 하는 지오폴리머 배합 설계방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 기본산출단계에서는 상기 기본원료의 Si/Al 몰비 및 Na/Al 몰비를 분석하는 것을 특징으로 하는 지오폴리머 배합 설계방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 타겟설정단계에서는 상기 Si/Al 몰비 기준값을 상기 기본원료의 Si/Al 몰비에 비하여 더 높게 또는 낮게

설정하는 것을 특징으로 하는 지오폐리머 배합 설계방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 원료분석단계에서 알칼리활성화제로서 알루미늄산소다를 선택함에 있어서, 고체 상태의 알루미늄산소다 분말을 선택하는 것을 특징으로 하는 지오폐리머 배합 설계방법.

청구항 9

알루미늄 실리케이트 성분이 포함된 기본원료와, 알칼리활성화제, 첨가제 및 물을 혼합하여 제조되는 지오폐리머의 배합비율을 결정하기 위한 것으로서,

최종적으로 제조되는 지오폐리머 내 Si/Al 몰비(mole ratio), Na/Al 몰비 및 물 중량비를 포함하여 지오폐리머의 특성을 결정하는 주요 인자들에 대한 기준값을 설정하여 입력하는 타겟설정단계;

상기 기본원료, 알칼리활성화제, 첨가제 및 물의 단위 무게당 Si, Al, Na 및 H의 몰수(mole)에 대한 총 16개의 데이터를 산출하는 기본산출단계; 및

상기 기본산출단계에서 산출된 결과를 기초로, 상기 기본원료, 알칼리활성화제, 첨가제 및 물을 배합한 혼합물에서 상기 타겟설정단계에서 설정된 주요 인자의 기준값을 만족시킬 수 있도록 상기 기본원료, 알칼리활성화제, 첨가제 및 물에 대한 각각의 배합비를 산출하는 배합비산출단계;를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 지오폐리머 배합 설계방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 기본산출단계는,

상기 기본산출단계에서 Si, Al, Na, H의 함량을 산출하기 위하여, 상기 기본원료와 첨가제와 알칼리활성화제 및 물에 각각 포함되어 있는 Al_2O_3 , SiO_2 , Na_2O , H_2O 의 세부성분 함량에 대한 16개의 데이터를 입력하면, 상기 세부성분들에 포함되어 있는 Si, Al, Na, H의 몰수를 수학적 방법으로 산출하는 것을 특징으로 하는 지오폐리머 배합 설계방법.

청구항 11

알루미늄 실리케이트 성분이 포함된 기본원료와, 알칼리활성화제, 첨가제 및 물을 혼합하여 제조되는 지오폐리머의 배합비율을 결정하기 위한 컴퓨터 프로그램이 수록된 기록매체로서,

청구항 9 또는 청구항 10에 기재된 지오폐리머 배합 설계방법이 컴퓨터에서 수행될 수 있는 프로그램 형태로 수록되어 있는 것을 특징으로 하는 지오폐리머 설계방법 기록매체.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 건축 및 토목 재료인 지오폐리머에 관련한 기술로서, 특히 지오폐리머의 각 성분들의 배합비율을 최적화할 수 있는 지오폐리머 배합 설계방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 지오폐리머는 알루미늄 실리케이트 원료와 알칼리활성화제의 화학 반응만으로 저온에서 경화되는 무기결합재 중 하나이다. 지오폐리머의 생산에는 소성 과정이 필요 없기 때문에 포틀랜드 시멘트와 비교할 때 생산에 필요한 에너지 소모량이 훨씬 적을 뿐만 아니라 이산화탄소 배출량도 80% 이상 감축할 수 있어 친환경적인 재료로 각광 받고 있다.

[0003] 그러나 국내에서는 지오폐리머에 대한 과학적 접근이 체계적으로 뒷받침되지 않은 상태에서 당장의 산업적 활용에만 관심을 두고 현장 중심의 연구가 주도적으로 수행된 결과 '지오폐리머'에 대한 정확한 개념적 합의도 없이

비소성 무기결합재라는 넓은 의미로 혼용되고 있다.

- [0004] 정확한 개념의 지오폐리머는 알칼리활성화제와 반응시켜 제조되는 무기결합재들 중에서 포졸란 특성을 가지는 원료로 제조되는 것으로서 비정질 특성을 갖는 재료를 의미한다. 즉, 화력발전소의 비산재와 바닥재, 메타카올린, 소다석회 유리질 시멘트, 천연 포졸란, 연탄재 등이 지오폐리머의 원료가 될 수 있다. 그러나 고로슬래그를 주원료로 사용하는 경우 시멘트 광물과 유사한 C-S-H 겔이 주요 반응물로 생성되기 때문에 이는 개념적으로 지오폐리머에 해당하지 않는다.
- [0005] 상기한 바와 같이, 국내에서는 지오폐리머에 대한 연구가 즉각적인 현장 적용성을 중심으로 편향되게 이루어지고 있다. 국내 지오폐리머 연구논문들은 대부분 원료의 화학조성이나 성상에는 관계없이 알칼리활성화제의 물농도를 일정하게 증가시켜 반응시킨 후 압축강도의 변화를 연구하는데 초점이 맞추어져 있다. 예컨대 지오폐리머의 원재료인 석탄재의 경우 석탄의 연소조건, 석탄재에 함유된 광물의 종류와 함량, 입자의 크기와 형태, 석탄재의 보관상태 등에 따라 알칼리에 대한 반응성이 매우 다르기 때문에, 지오폐리머의 물성은 알칼리활성화제의 농도 이외에도 많은 다양한 조건들에 의하여 결정된다. 그러나 국내에서는 지오폐리머의 물성, 반응성을 결정하는 인자들에 대한 과학적 규명 없이 경험적인 토대 위에서 지오폐리머를 연구하고 있다.
- [0006] 이렇게 경험적 배합에 기초하여 강알칼리를 사용하여 만들어진 지오폐리머는 품질이 일정하지 않을 뿐만 아니라, 과량의 알칼리 사용으로 인해 안전문제가 있으며, 제조단가도 상승하게 된다. 예컨대, 강알칼리를 많이 사용하면 과량의 나트륨이 공극용액(pore solution) 내에 남게 되며, 시간의 경과에 따라 나트륨은 공기 중의 이산화탄소와 반응하여 지오폐리머 표면에 백화현상(eflorescence)을 일으키게 된다.
- [0007] 따라서 지오폐리머의 특성에 영향을 미치는 인자들에 대한 과학적 분석이 요구되며, 이를 기초로 표준화된 지오폐리머 배합 설계 방법이 마련될 필요가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명은 상기한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 지오폐리머의 물성에 영향을 미치는 인자들의 기준값을 미리 설정하고, 이 기준값을 만족할 수 있는 지오폐리머가 생산될 수 있게 하는 원재료의 배합 비율을 미리 산출할 수 있는 지오폐리머 배합 설계방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 지오폐리머 배합 설계방법은, 알루미늄 실리케이트 성분이 포함된 기본원료와, 알칼리활성화제 및 물을 혼합하여 제조되는 지오폐리머의 배합비율을 결정하기 위한 것으로서, 상기 기본원료와 알칼리활성화제를 선택하여 화학조성을 분석하는 원료분석단계; 상기 기본원료, 알칼리활성화제 및 물의 단위 무게당 Si, Al, Na 및 H에 대한 각각의 몰수(mole)를 산출하는 기본산출단계; 최종적으로 제조되는 지오폐리머 내 Si/Al 몰비(mole ratio) 및 Na/Al 몰비를 포함하여 지오폐리머의 특성을 결정하는 주요 인자들에 대한 기준값을 설정하는 타겟설정단계; 및 상기 기본산출단계에서 산출된 결과를 기초로, 상기 기본원료, 알칼리활성화제 및 물을 배합한 혼합물에서 상기 타겟설정단계에서 설정된 주요 인자의 기준값을 만족시킬 수 있도록 상기 기본원료, 알칼리활성화제 및 물에 대한 각각의 배합비를 산출하는 배합비산출단계;를 포함하여 이루어진 것에 특징이 있다.
- [0010] 본 발명에 따르면 상기 타겟설정단계에서 상기 지오폐리머의 특성을 결정하는 주요 인자는 물함량비를 더 포함하는 것이 바람직하다.
- [0011] 또한, 상기 원료분석단계에서는 상기 기본원료로부터 미연탄소분을 제거하는 전처리를 수행하며, 상기 기본산출단계에서는 상기 기본원료에서 결정질로 존재하는 부분을 제외하고, 비정질로 존재하는 부분에 대해서만 Si, Al, Na 및 H에 대한 각각의 몰수(mole)를 산출하는 것이 바람직하다.
- [0012] 특히, 상기 기본산출단계에서 Si, Al, Na, H의 함량을 산출하기 위하여, 상기 기본원료와 첨가제 및 물에 각각 포함되어 있는 Al₂O₃, SiO₂, Na₂O, H₂O의 세부성분 함량을 파악한 후, 상기 세부성분들에 포함되어 있는 Si, Al, Na, H의 몰수를 합하여 산출하는 것이 바람직하다.
- [0013] 그리고, 상기 기본산출단계에서는 상기 기본원료의 Si/Al 몰비 및 Na/Al 몰비를 분석한 후, 상기 타겟설정단계에서는 상기 Si/Al 몰비 기준값을 상기 기본원료의 Si/Al 몰비에 비하여 더 높게 또는 낮게 설정하는 것이 바람

직하다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 알칼리선택단계에서 알칼리활성화제로서 알루미늄산소다를 선택함에 있어서, 고체 상태의 알루미늄산소다 분말을 선택한다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 따른 지오폐리머 배합 설계방법은 지오폐리머의 물성에 중요한 영향을 미치는 인자인 Si/Al 비율, Na/Al 비율 및 물함량비를 미리 설정한 상태에서, 이 인자들의 설정값을 만족할 수 있는 지오폐리머 원료들의 배합량을 산출할 수 있는 방법을 제공한다.

[0016] 이에 따라 지오폐리머 배합에 있어서 보다 과학적이고 체계적인 접근 가능성을 제공하며, 지오폐리머의 주요 인자들에 따른 배합설계로부터 제조된 공시체를 이용하여 지오폐리머의 구조와 특성에 대한 활발한 연구 기반을 마련할 수 있다.

[0017] 또한, 본 발명에 따른 과학적 배합설계를 통해 원료 사용의 경제성을 도모할 수 있으며, 제조되는 지오폐리머의 백화현상 등 안정성에 문제를 줄 수 있는 요소들을 조절할 수 있다.

[0018] 본 발명은 지오폐리머의 특성에 있어서 가장 중요하면서도 기본적인 데이터를 제공함으로써 지오폐리머 산업 부흥에 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 지오폐리머 배합 설계방법의 개략적 흐름도이다.
- 도 2는 지오폐리머의 Si/Al 비율에 따른 사용 용도가 나타나 있는 표이다.
- 도 3은 본 발명에 대한 실험의 설계 데이터 및 결과 데이터가 나타나 있는 표이다.
- 도 4의 시료(매립 석탄재)의 화학조성을 나타낸 표이다.
- 도 5는 시료에 대한 정량 X-선 회절 분석 결과 그래프이다.
- 도 6의 그래프는 X-선 형광분광 분석과 정량 X-선 회절 분석으로부터 계산한 서천화력발전소 매립석탄재의 비정질 성분분석 결과이다.
- 도 7은 도 3의 표에 나타난 조건으로 만들어진 지오폐리머의 압축강도를 나타낸 그래프이다.
- 도 8의 (a) 및 (b)는 압축강도 측정에 사용한 시료의 공시체 사진이다.
- 도 9의 (a) 내지 (c)는 3개의 시료에 대한 주사전자현미경으로 관찰한 파단면의 사진이다.
- 도 10은 Si/Al 비율이 동일하지만 물함량이 다른 3개의 시료에 대한 사진이다.
- 도 11은 4가지 지오폐리머 겔 시료의 파단면을 주사전자현미경으로 찍은 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 이하, 첨부된 도면을 참고하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 지오폐리머 배합 설계방법에 대하여 더욱 상세히 설명하기로 한다.

[0021] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 지오폐리머 배합 설계방법의 개략적 흐름도이다.

[0022] 본 발명의 일 실시예에 따른 지오폐리머 배합 설계방법(100)은 지오폐리머의 재료인 기본원료와, 알칼리활성화제 및 물에 대한 상대적 배합비를 결정하기 위한 것으로서, 도 1에 도시된 바와 같이, 전처리단계(10), 원료분 석단계(20), 기본산출단계(30), 타겟설정단계(40), 배합비산출단계(40)를 구비한다.

[0023] 본 발명에서는 우선 지오폐리머의 기본원료와 알칼리활성화제를 선택하고, 이들의 화학조성을 분석하는 원료분 석단계(10)를 수행한다.

[0024] 지오폐리머의 기본원료는 알루미늄 실리케이트 성분으로 이루어지며, 포졸란 특성을 가지는 물질이다. 기본원료로 사용가능한 물질은 화력발전소의 비산재(fly ash)나 바닥재(bottom ash), 연탄재, 메타카올린(metakaolin), 천연 포졸란재(부석(pumice)이나 화산재) 등이 있다. 이들은 모두 잠재수경성을 가지며 알칼리활성화제에 의하

여 활성화된다. 본 발명에서는 기본원료를 석탄매립재로 상정하여 설명하기로 한다.

- [0025] 알칼리활성화제는 석탄매립재와 반응하는 염기성 물질로서, 수산화나트륨(NaOH), 물유리($\text{Na}_2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 알루미늄 산소다 분말(NaAlO_2), 알루미늄산소다 용액($\text{NaAlO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 등이 있다. 알칼리활성화제는 단수로 사용할 수도 있지만, 2개 이상의 복수로 사용할 수도 있다. 본 실시예에서는 2개의 알칼리활성화제를 사용하였다.
- [0026] 기본원료와 알칼리활성화제를 선택한 후에는 기본원료에 대한 전처리를 수행한다. 전처리란 석탄매립재를 적당한 입도로 분쇄하고 미연탄소분을 제거하기 위한 것이다. 다만, 석탄매립재에 미연탄소분 함량이 낮은 경우 전처리를 생략해도 무방하다. 미연탄소분을 제거하기 위한 방법은 다양한데, 예컨대 부유선별법법(froth flotation)을 사용할 수 있다. 부유선별법은 선광법의 하나로서 광물 표면의 소수성과 친수성의 차이를 이용, 공기거품(air bubble)에 선택적으로 소수성 광물 입자를 부착시켜 분리하는 방법이다. 즉, 유체와 함께 석탄매립재를 수조에 수용한 후 포집제와 기포제를 주입하고, 기포를 붙여 넣으면 기포가 미연탄소분에 부착되어 수조의 표면으로 부유되어 석탄매립재로부터 미연탄소분을 제거할 수 있다.
- [0027] 전처리가 끝나면 석탄매립재와 알칼리활성화제의 화학조성을 분석한다. 석탄매립재와 알칼리활성화제에 포함된 성분이 무엇인지를 파악하는 것은 지오폴리머의 과학적 배합 설계에 있어서 반드시 요구되는 사항이다. 화학조성 분석은 후술할 기본산출단계에서 기본원료와 알칼리활성화제의 Si, Al, Na, H의 몰비를 파악하는 과정과 연결된다. 기본원료와 알칼리활성화제의 Si, Al, Na, H는 순수한 원자형태로 존재하는 것이 아니라 SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , H_2O 와 같이 산화물 형태로 존재하므로 원료분석단계(10)에서는 이 산화물의 조성비율을 먼저 파악하여야 한다. 기본원료와 알칼리활성화제 내 위 산화물들의 조성비율은 다양한 방법으로 파악될 수 있으며, 본 실시예와 같이 X-선형광분석기(X-Ray fluorescence Spectrometer) 등 계측장비를 통해 파악가능하다.
- [0028] 중요한 점은, 석탄매립재 전체에 대해서 위 산화물의 조성비를 파악하는 것이 아니라, 석탄매립재 중에서 결정질을 제외한 비정질 부분에 대해서만 파악한다는 것이다. 위 물질들이 결정질로 존재하면 알칼리활성화제와의 지오폴리머 반응에 참여하지 않기 때문에 배합설계에서 의미가 없기 때문이다.
- [0029] 예컨대, 석탄재속에 함유된 SiO_2 는 비정질과 결정질이 혼재되어 있는데, XRF로 전체 SiO_2 함량을 분석한 후에 다시 XRD로 결정질 SiO_2 함량을 결정한다. 이 두 값의 차이가 비정질 SiO_2 함량이므로 이 값만 배합비 계산에 사용한다.
- [0030] 그리고 알칼리활성화제들 중 수산화나트륨이나 알루미늄산 소다 용액 등은 이미 그 조성비율이 알려져 있다. 예컨대, 2몰의 NaOH는 각각 1몰의 Na_2O 와 H_2O 가 포함되어 있다.
- [0031] 상기한 바와 같이, 기본원료인 석탄매립재와 알칼리활성화제에 대한 화학조성 분석을 기초로 기본산출단계(20)를 수행한다. 기본산출단계(20)에서는 기본원료의 단위 무게당 Si, Al, Na, H의 함량을 산출한다.
- [0032] 원료분석단계(10)에서 산화물의 조성비율에 대해서 파악이 완료된 상태이므로, 각 산화물의 화학식을 고려하여 수학적 계산을 통해 기본원료의 단위 무게당 Si, Al, Na, H의 함량을 쉽게 산출할 수 있다. 여기서, 함량이라는 것은 규소, 알루미늄, 나트륨, 수소 성분의 몰수 또는 중량을 의미한다. 원자량을 알고 있는 상태에서 중량과 몰수 사이의 변형은 매우 간단하므로 어떤 단위를 사용하여도 무방하다. 본 실시예에서는 석탄매립재의 단위 무게당 각 성분의 몰수를 산출한다.
- [0033] 간단하게 예를 들어 설명한다. 석탄매립재 내 SiO_2 는 40중량%의 비율로 혼합되어 있다고 가정하면, 석탄매립재 1kg에는 400g의 SiO_2 가 포함된 것이며, Si의 원자량은 14이고 산소의 원자량은 8(산소분자를 형성했으므로 16)이므로, SiO_2 내 Si의 중량은 $400 \times (14/30) = 186.6\text{g}$ 정도가 된다. 이를 규소의 원자량인 14로 나누어 몰수로 환산하면 13.2 몰이 된다. 즉, 석탄매립재 1kg에 포함된 규소의 몰수는 13.2가 된다.
- [0034] 또한, 기본산출단계(20)에서는 기본원료 내 각 성분들의 몰수를 산출한 것을 기초로, 석탄매립재의 단위 무게당 Si/Al 몰비와, Na/Al 몰비를 산출하여 추후 타겟설정단계에서 이용할 수 있다. 이에 대해서는 뒤에서 설명하기로 한다.
- [0035] 기본산출단계(20)를 통해 기본원료 내 규소, 알루미늄, 나트륨 및 수소의 단위 무게당 몰수를 파악한 후에는 타겟설정단계(30)에서 최종적으로 제조하고자 하는 지오폴리머의 주요 인자에 대한 기준값을 설정한다.
- [0036] 1972년 프랑스의 Davidovits에 의해 지오폴리머 반응이 소개된 이후 지오폴리머의 화학적 구조에 대한 연구가

꾸준하게 진행되었으며, 현재의 주류적 견해에 의하면 지오폐리머는 SiO_4 와 AlO_4 사면체에 산소 원자가 교대로 공유하여 네트워크 구조를 형성한다는 것이다. 즉, 연속되는 SiO_4 사면체 구조에서 Si를 Al이 치환하는 형태이다. 그리고 Si는 4가의 전하를 가지는 반면, Al은 3가의 전하를 가지므로, 나트륨(Na)이나 칼륨(K)과 같은 1가 양이온이 추가적으로 결합되는 구조를 형성한다.

- [0037] 이에 지오폐리머의 Si/Al 비율과, Na/Al 비율은 구조적으로 매우 중요한 의미를 가지며, 지오폐리머의 물성을 결정하는데 주요 인자로 작용한다. 여기서 Si/Al 비율이나 Na/Al 비율은 몰비를 의미하지만, 실리콘, 알루미늄, 나트륨의 원자량을 알고 있으므로 중량비를 사용할 수도 있다.
- [0038] 종래기술에서도 설명한 바와 같이, 기존의 연구는 알칼리활성화제의 다변화에 따른 강도의 변화나 알칼리활성화제의 농도 변화에 따른 압축강도 특성에 대해서만 편향적으로 이루어져 왔다. 이에 본 발명은 지오폐리머 내 Si/Al 비율, Na/Al 비율과 같이 지오폐리머의 화학적 구조의 핵심 개념을 이루는 주요 인자들을 기본 테마로 하여 착안 되었으며, 구체적으로는 기본원료, 알칼리활성화제 및 물을 배합함에 있어서 상기한 주요 인자들에 대한 기준값을 미리 설정하고 이 기준값을 만족할 수 있는 원료들의 배합비율을 화학적, 수학적으로 산출하는 방법을 개발하였다.
- [0039] Si/Al 비율이 가지는 의미는 복잡적이지만, 예컨대 Si/Al의 몰비가 3.0 이하이면 지오폐리머의 압축강도가 커지고, 3.0을 초과하면 flexible한 탄성을 가지게 된다. 이에, 도 2에 도시된 바와 같이, Si/Al 몰비에 따라 건축재료, 접착재료, 실런트나 레진 재료 등으로 지오폐리머의 용도가 달라질 수 있다. 본 실시예에서 Si/Al 비율은 2.0, 2.5, 3.0 등으로 설정하였다.
- [0040] 그리고 Na/Al 비율은 지오폐리머의 안정성에 있어서 중요한 의미를 가진다. 알칼리활성화제의 과다 사용으로 인해 Na의 양이 과다해지면, 반응에 참여하지 않은 Na가 지오폐리머에 잔존하면서 공기중의 이산화탄소와 결합하여 지오폐리머에 대한 백화현상을 일으키기 때문이다. 화학 구조를 고려할 때 이론적인 Na/Al 비율은 1이 되어야 하지만, 본 발명자의 실험적 고찰에 의하면 Na과 Al이 1:1 비율인 경우에도 백화현상이 나타나는 것을 확인하였다. 이에 본 실시예에서는 Na/Al 비율을 1 이하의 범위, 예컨대 0.8 등으로 설정하였다.
- [0041] 또한, 물 함량은 지오폐리머의 흐름성(flow)에 큰 영향을 미치며, 작업 효율이나 경화속도에 있어서도 중요한 인자가 된다.
- [0042] 이에 본 발명에서는 타겟설정단계(30)에서 Si/Al 비율, Na/Al 비율 및 지오폐리머 배합시 물 함량에 대한 기준값을 설정한 후, 이 기준값을 만족할 수 있도록 기본원료, 알칼리활성화제 및 물의 상대적 배합량을 결정하게 된다.
- [0043] 지오폐리머의 주요 인자에 대한 결정이 완료되면, 배합비산출단계(40)에서는 기본원료, 알칼리활성화제 및 물이 각각 어느 비율로 혼합되어야 하는지를 수학적 방법에 의하여 산출한다.
- [0044] 위의 실험예에서 설명하겠지만, 본 실시예에서는 석탄매립재, 2종의 알칼리활성화제 및 물을 혼합하여 지오폐리머를 배합하였으며, 석탄매립재와 2종의 알칼리활성화제 및 물의 단위 무게당 Si, Al, Na, H의 몰수는 기본산출단계(20)에서 이미 산출되었다.
- [0045] 배합비산출단계(40)에서는 기본산출단계(20)에서 산출한 석탄매립재, 2종의 알칼리활성화제 및 물의 단위 무게당 Si, Al, Na, H의 몰수에 대한 값과, 타겟설정단계(30)에서 선택한 Si/Al 비율, Na/Al 비율 및 물함량 비율에 대한 값을 이용하여 수학적 방식으로 석탄매립재, 2종의 알칼리활성화제 및 물의 배합량을 계산할 수 있다.
- [0046] 좀 더 구체적으로 설명하면, 각 재료에 포함된 Si, Na, Al 그리고 물의 함량을 알고 있고, 최종적으로 구하고자 하는 비율들이 정해진 상태이므로, 수학적 매트릭스 형태로 선형방정식을 세울 수 있으며, 이를 통해 각 재료들의 배합량을 결정할 수 있다. 수학적으로 계산을 통해 얻어지는 각 재료들은 중량 비율로 나타내는 것이 현장에서의 적용성을 증대시킨다.
- [0047] 상기한 바와 같이, 각 재료들의 중량 비율을 정한 후에는 물 함량에 대해서는 일부 조정할 수 있다. 즉, 배합비산출단계(40)에서 구해진 물 함량을 이용하여 실제 만족하여 만족 질기를 확인한 후, 작업성을 고려하여 물의 함량을 일정 범위에서 수정할 수 있다. 물 함량은 대략 20~25 중량%의 범위에서 결정할 수 있다.
- [0048] 배합비산출단계(40)에서 구해진 물 함량을 가감한다는 것은 지오폐리머 내 수소와 산소의 함량이 변한다는 것을 의미한다. 그러나, 물을 첨가한다고 하여도 본 발명에서 지오폐리머의 주요 인자로 삼았던 Si/Al 비율과 Na/Al 비율에는 영향을 미치지 않으므로, 지오폐리머의 흐름성을 조절하여 작업성과 경화시간을 원하는 수준으로 맞추

는 것이 바람직하다.

- [0049] 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명에서는 최종적으로 제조되는 지오폐리머의 Si/Al 비율, Na/Al 비율 및 물 함량을 미리 결정하고, 이 기준값을 맞출 수 있도록 4가지 원료의 배합비율을 결정할 수 있다.
- [0050] 본 발명자는 상기한 구성으로 이루어진 지오폐리머 배합 설계방법을 컴퓨터 프로그램으로 구성하여 컴퓨터 기록 매체 형태로 개발하였다. 이 컴퓨터 프로그램에서는 입력 데이터가 주어지면 4가지 원료에 대한 최종적인 배합 중량비를 산출하여 디스플레이한다.
- [0051] 즉, 사용자는 기본원료와 2종의 알칼리활성화제 및 물의 4가지 원료에 대한 각각의 SiO₂, Al₂O₃, Na₂O, H₂O의 조성비(중량비)에 대한 데이터를 입력하고, 제조하고자 하는 지오폐리머의 Si/Al 몰 비율, Na/Al 몰 비율, 물 함량에 데이터를 입력한다.
- [0052] 컴퓨터 프로그램에서는 SiO₂, Al₂O₃, Na₂O, H₂O에서 Si, Al, Na, H의 함량을 구하는 관계식과, 중량과 몰에 대한 변화식이 수록되어 있고, 배합비를 수학적으로 풀기 위한 매트릭스가 수록되어 있다. 컴퓨터 프로그램에서는 데이터를 이용하여 매트릭스를 수학적으로 풀어 4가지 원료의 배합비를 산출한다(배합비산출단계). 최종적으로 컴퓨터에서는 4가지 원료의 배합 중량비를 모니터에 디스플레이한다.
- [0053] 본 발명자는 상기한 바와 같이 컴퓨터 프로그램을 개발한 후, 실제 석탄매립재와 알칼리활성화제의 조성을 분석한 후, 타겟이 되는 Si/Al 비율, Na/Al 비율 및 물 함량을 조절하여 4가지 원료의 배합비율을 구하는 실험을 수행하였다.
- [0054] 이하, 실험예에 대하여 설명하기로 한다.
- [0055] 본 실험에서는 서천화력발전소 매립 석탄재에서 알칼리와 반응할 수 있는 반응성 알루미늄과 규소의 양을 측정, 계산하였다. 또한 제조하고자 하는 지오폐리머의 화학조성과 원료혼합물의 흐름성을 조절할 수 있도록 배합비를 계산하여 지오폐리머 제조가능한지를 알아보았다. 지오폐리머의 Si/Al 비를 2.0, 2.5 및 3.0으로 변화시켜 다양한 종류의 알칼리활성화제를 사용하였을 때 지오폐리머의 압축강도와 미세구조의 관계를 실험하였다.
- [0056] 1. 실험방법
- [0057] 본 실험에서 지오폐리머의 원료로 사용한 시료는 서천화력발전소에서 배출되는 매립 석탄재이다. 매립 석탄재는 주로 화력발전소의 바닥재와 비산재 중 입도가 큰 잔사회(reject ash)가 소량 혼합되어 매립지에 해수와 함께 매립된 것이다.
- [0058] 시료는 수집된 후 3일 동안 자연 건조시킨 후 삼을 이용한 콘엔쿼터 샘플링법 (cone-and-quarter sampling)을 적용하여 큰 입자와 미립자가 고르게 섞이도록 한 후 20kg을 취하였다. 공업분석 결과 시료의 미연탄소 함량이 높아 부유선별법으로 미연탄소를 제거하였다. 미연탄소분 입자 표면의 소수성을 증가시켜 거품에 선택적으로 부착시키는 목적으로 사용하는 포집제(collector)로는 등유(kerosene)를, 미연탄소분 입자가 부착된 공기거품이 꺼지지 않고 유지되도록 넣어주는 기포제(frother)로는 송유(pine oil)를 사용하였다.
- [0059] 시료와 부유선별 산물인 미연탄소 함량은 공업분석기(TGA 601, Leco Corp., US)로 분석하였다. 미연탄소가 제거된 시료는 로드밀(rod mill)로 입자크기가 100 μ m 이하가 되도록 분쇄하여 실험에 사용하였다.
- [0060] 시료의 정량X-선회절분석은 리트벨트법에 기반한 DIFFRAC^{PLUS} TOPAS 4.2 (Bruker-AXS, Germany)소프트웨어를 사용하였다. 내부표준 물질로는 Calcium Fluoride (CaF₂, 99.985%, Alfa)를 시료 무게의 10wt% 첨가하였다. X-선 회절 분석은 Cu target과 LynxEye position sensitive detector가 부착된 D8 Advance diffractometer (Bruker-AXS, Germany)를 이용하여 수행하였다. 회절 패턴은 5° ~ 95° 2 θ 구간, 0.01° step size, step 당 1 sec의 조건으로 얻었으며, 0.3° 발산슬릿(divergence slit)과 2.5° 솔러슬릿(soller slit)이 사용되었다.
- [0061] 시료의 정량분석 및 기기 인자의 표준화(fundamental parameter)를 위해서 동일한 조건으로 본 시료와 표준시료 (LaB₆, SRM 660b, NIST, US)에 대하여 각각 X-선 회절 패턴을 얻었다. 시료의 화학조성은 X-선 형광분광 분석기 (X-Ray Fluorescence Spectrometer, Shimadzu Sequential XRF-1800, Shimadzu, Japan)로 분석하였으며, 비정질 규소와 알루미늄, 나트륨의 함량을 계산하였다.

- [0062] 알칼리활성화제로는 가성소다(NaOH, Sodium hydroxide, Wako pure chemical, 순도 97.0wt% 이상), 물유리($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Kanto chemical, SiO_2 35~38wt%, Na_2O 17~19wt%), 알루미늄산소다 분말(NaAlO_2 , Junsei chemical, Na_2O 35.0~39.0wt%, Al_2O_3 52.0~56.0wt%), 알루미늄산소다 용액($\text{NaAlO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ㈜에이텍정밀화학, Na_2O 20.0wt%, Al_2O_3 19.0wt%, H_2O 52wt%)을 사용하였다.
- [0063] 알루미늄산소다 외에 알루미늄의 공급원으로 카올린 분말을 700℃에서 2시간 동안 소성한 메타카올린(SiO_2 54.60wt%, Al_2O_3 42.71wt%)도 사용하였다. NaOH는 증류수와 혼합하고, 경우에 따라 물유리, 알루미늄산소다 용액과 섞어 24시간이 경과된 후 석탄재와 혼합하였다.
- [0064] 배합비는 시료의 비정질 규소와 알루미늄, 나트륨의 양과, 알칼리활성화제, 물 및 메타카올린에서의 규소, 알루미늄, 나트륨의 양, 제조하고자 하는 지오폐리머의 Si/Al 및 Na/Al 비를 고려하여 본 발명이 적용된 컴퓨터 프로그램에 의하여 계산하였다(도 3의 표).
- [0065] 시료의 무게에 대한 액상(알칼리활성화제에 함유된 물과 free water(별도로 첨가되는 물))의 무게비를 계산하였고, 배합물의 실제 반죽질기는 실험실에서 제작한 미니 슬럼프콘(mini slump cone)을 사용하여 측정하였다. 슬럼프콘 하단의 내경은 38.1mm, 상단의 내경은 19mm이며, 콘의 높이는 60.4mm이다.
- [0066] 지오폐리머 페이스트 배합물은 점착성이 높기 때문에 시멘트보다 묽게 배합하여 미니 슬럼프콘에 채워 넣고 콘을 들어 올려 분리한 후 1분 뒤 바닥에 퍼진 하단의 지름을, 서로 수직이 되는 방향에서 2개 측정하여 기준으로 사용하였다. 반죽질기가 크게 다른 경우, 물함량을 조절하여 다시 배합하였다.
- [0067] 시료와 알칼리 등의 혼합물은 시멘트믹서를 사용하여 저속에서 1분, 고속에서 1분 동안 혼합한 후 상하로 진동하는 진동기 위에서 2분간 진동시켜 혼합물 안에 잡혀있는 공기가 빠지도록 하였다. 배합물은 직경 29mm, 높이 60mm의 실린더형 몰드에 붓고 뚜껑을 닫아 밀봉한 후 습도가 조절되지 않는 오븐에서 온도 70℃로 72시간 양생한 후 상온에 꺼내어 하루가 지난 뒤 몰드에서 탈형하였다. 양생을 시작한지 120시간째에 공시체 4개의 압축강도를 KS F 2405 규격에 따라 측정하고 평균 압축강도와 표준편차를 계산하였다.
- [0068] 압축강도 측정을 위해 실린더형 시험체의 상, 하면이 옆면에 수직하고 서로 평행하도록, 또한 높이가 58mm가 되도록 사포로 연마하였다. 지오폐리머 과단면의 미세구조는 주사전자현미경(JEOL JSM-6380, Japan)으로 관찰하였다. 지오폐리머는 2012년 11월 27일부터 12월 1일 사이에 배합되었고, 배합 후 4일 이후부터 공기 중에 노출시켜 백화현상이 나타나는지 관찰하였다.
- [0069] 2. 실험결과 및 고찰
- [0070] 공업분석 결과 시료의 미연탄소 함량은 13.94%로 높게 나타났다. 부유선별법으로 미연탄소를 제거한 시료에서는 탄소가 검출되지 않았다. 이하에서 “매립 석탄재” 또는 “시료”는 탄소를 제거한 상태를 의미한다. 도 4의 표에 시료(매립 석탄재)의 화학조성을 나타내었다. SiO_2 와 Al_2O_3 함량의 합이 70%를 초과하고 CaO 함량이 20% 이하로 나타나, 화학조성으로는 ASTM C618규격에서 분류하는 Class F fly ash에 해당함을 알 수 있다.
- [0071] 정량 X-선 회절 분석 결과 시료에 함유된 결정질은 물라이트가 22.6wt%로 가장 높았으며 석영과 마그네사이트가 각각 8.5wt%, 5.6wt%로 나타났다(도 5의 그래프).
- [0072] 도 6의 그래프는 X-선 형광분광 분석과 정량 X-선 회절 분석으로부터 계산한 서천화력발전소 매립석탄재의 비정질 성분분석 결과이다. 비정질 실리카의 함량은 36.8wt%, 비정질 알루미늄의 함량은 12.8wt%로 나타나 비정질 Si/Al 비는 2.44로 결정되었다. 따라서 Si/Al 비가 2.44보다 낮은 지오폐리머를 제조하기 위해서는 알루미늄을 공급해 줄 고체 알루미늄산소다나 알루미늄산소다용액 또는 메타카올린을 첨가하고, Si/Al 비가 2.5와 3.0인 경우 물유리와 NaOH를 사용하였다(도 3의 표 참조).
- [0073] 도 3의 표에 나타난 조건으로 만들어진 지오폐리머의 압축강도를 도 7의 그래프에 나타내었다. 압축강도는 4개 공시체의 평균값이고 표준편차를 함께 표시하였다. 서로 다른 원료의 조합으로 지오폐리머의 Si/Al 비를 2.0, Na/Al 비가 0.8이 되도록 배합한 경우(시료 20AS, 20NaAl, 20MK), 미니 슬럼프 테스트 후 슬럼프된 배합물의 하단 직경은 세 시료에서 유사하였으며 20AS시료의 경우 40~40mm 범위로 측정되었다(도 8의(a)). 도 8의 (b)는 압축강도 측정에 사용한 20AS 시료의 공시체이다.
- [0074] 알루미늄산소다 용액과 NaOH를 사용한 20AS 시료(도 8의 (b))의 경우 평균 압축강도는 11.2MPa (표준편차

0.9MPa), 고체 알루미늄산소다와 NaOH를 사용한 20NaAl 시료는 12.3MPa (표준편차 1.0MPa) 의 평균 압축강도를 나타내었다. 표준편차를 고려한다면 알루미늄산소다를 고체로 사용하는 경우와 용액으로 사용하는 경우 의미있는 차이는 없다고 판단된다. 따라서 보관과 운반이 까다로운 용액보다는 고체 알루미늄산소다를 사용하는 것이 유리할 것으로 생각된다. 또한 고체 알루미늄산소다를 사용하여 포틀랜드 시멘트와 같이 물만 부어 지오폴리머가 만들어진다는 점에서 상용화가 보다 용이할 것이다.

[0075] 한편, 알루미늄의 공급원으로 알루미늄산소다 대신 메타카올린을 사용한 20MK 시료의 경우 평균 압축강도는 9.1MPa(표준편차 2.0MPa)로 나타나, 알루미늄산소다를 사용한 경우보다 다소 낮은 기계적 특성을 나타내었다. X-선회절분석에서는 메타카올린이 비정질이지만 단주기 질서(short-range order)는 여전히 어느 정도 유지되기 때문에 실제로 반응에 참여한 반응성 실리카와 알루미늄의 양이 예상보다 적었기 때문일 수 있다. 알루미늄을 알루미늄산소다가 아닌 메타카올린으로 보충하여 상대적으로 알칼리의 양이 적게 배합된 때문일 수도 있을 것이다. 액상의 알루미늄 산소다를 사용한 경우는 물함량이 23wt%였지만 고체 알루미늄산소다를 사용하는 경우 물함량을 다소 증가시켜 24wt%로 맞추었을 때 비슷한 흐름성을 얻을 수 있었다(도 3의 표 참고).

[0076] 메타카올린을 첨가한 경우 물함량을 25wt%로 증가시켰어야 했는데, 이는 메타카올린 입자의 큰 비표면적과 판상형의 입자형태 때문에 배합에 필요한 물비가 높아야 하고, 실제로 free water의 양이 가장 높아(도 3의 표) 20MK 시료의 강도가 세 개의 시료 중 다소 낮게 나타난 이유가 될 수 있을 것이다.

[0077] 이 세 가지 경우는 목적하는 지오폴리머의 화학조성을 만족시키기 위해 다양한 원료의 배합이 가능하다는 것과, 사용하는 알칼리의 종류, 점도, 첨가물에 따라 흐름성을 조절해야 한다는 것을 보여준다. 메타카올린을 사용한 20MK 시료의 경우 물함량은 25wt%로 가장 높았지만 L/S(liquid/solid) 비율은 가장 적었고, 그럼에도 불구하고 미니 슬럼프 테스트에서는 비슷한 반죽질기를 보였기 때문이다. 주사전자현미경으로 관찰한 파단면에서 세 시료는 비슷한 미세구조를 보였다(도 9 참조).

[0078] 도 9에 나타난 미세구조는 공통적으로 조직이 다소 느슨하며 큰 기공이 관찰되고 서로 연결되어 있기도 하였다. 압축강도의 차이에 따른 미세구조의 차이는 관찰되지 않았는데, Duxson 등은 지오폴리머의 미세구조는 압축강도보다 영률(Young's modulus)과 밀접한 관계가 있음을 보인 바 있다. 본 실험에서는 지오폴리머의 영률을 측정하지 않았으므로 미세구조와 영률사이의 관계는 알 수 없으나, 본 실험조건에서는 석탄재를 알루미늄산소다와 NaOH로 활성화시키는 경우 압축강도가 증가되더라도 미세구조에 큰 변화를 가져오지 않음을 알 수 있었다.

[0079] 물유리와 NaOH를 사용하여 Si/Al=2.5 인 지오폴리머로 제조한 시료 25SS는 미니 슬럼프 테스트에서 40~43mm 크기로 퍼져, Si/Al=2.0인 앞의 세 경우와 비슷한 반죽질기를 보였지만, 평균 압축강도는 3.53MPa (표준편차 0.8MPa)로 낮게 나타났다. Si/Al 비가 3.0인 지오폴리머 시료 30SS-23은 도 10의 (a)와 같이 반죽질기가 묽은데도 불구하고 25SS보다 높고 20AS와 유사한 10.3MPa (표준편차 2.5MPa)의 평균 압축강도를 나타내었다.

[0080] 30SS-23 시료와 Si/Al, Na/Al 비는 동일하되 물함량만 2wt% 줄인 30SS-21 시료의 경우 미니 슬럼프 테스트에서 39~45mm 크기로 퍼져 25SS 시료와 비슷한 반죽질기를 나타내었다. 30SS-21 시료의 평균 압축강도는 17.9MPa (표준편차 1.2MPa)로, 25SS 시료의 3.5MPa의 5배에 가까이 증가된 강도를 나타내었다. 지오폴리머의 압축강도에 영향을 주는 인자는 Si/Al과 Na/Al 비, 알칼리 금속이온의 종류와 함량, 반응하지 않은 Al-Si 입자의 크기와 분포 및 지오폴리머 겔과의 표면반응, 물함량 등으로 알려져 있다. 다양한 인자가 영향을 주기 때문에, 일률적으로 Si/Al 비가 얼마일 때 강도가 높다고 말하기는 어렵지만, 메타카올린으로 만든 지오폴리머의 경우 Si/Al=1.8~2.5 Na/Al=0.9~1.3 일 때 압축강도가 최대를 나타낸다고 알려져 있다.

[0081] 실리카와 알루미늄이라는 단순한 화학조성의 메타카올린으로부터 제조한 지오폴리머에서는 Si/Al과 Na/Al 비에 따른 지오폴리머의 강도특성의 경향이 잘 연구된 반면, 화학조성과 광물함량, 입자의 크기와 형태가 다양하고 불균질한 석탄재에서는 일반화하기가 어렵다.

[0082] 본 실험에서는 Si/Al 비가 2.0인 지오폴리머에서 대체로 9~11MPa의 압축강도를 보인 반면, 2.5인 지오폴리머에서는 3.5MPa, 3.0인 지오폴리머에서는 17.9MPa를 나타내 Si/Al 비가 증가함에 따라 기계적 특성이 나빠졌다가 더욱 좋아진 것으로 나타났다. 이 결과를 지오폴리머의 성분과, 반응에 사용된 알칼리활성화제의 종류와 특성이란 면에서 검토해 볼 필요가 있다. 지오폴리머의 원료로 사용한 석탄재의 반응성 Si/Al 비가 2.44이기 때문에, 2.0인 지오폴리머를 만들기 위해 알루미늄을 알칼리에서 공급하기 위해 두 종류의 알칼리(알루미늄산소다와 NaOH)를 첨가하였다. 2.5의 경우 물유리와 NaOH를, 3.0인 경우는 규소를 공급할 수 있는 물유리와 NaOH 두 종류의 알칼리를 첨가하였다(도 3의 표 참조).

[0083] 먼저 25SS 시료는 적은 양의 알칼리를 사용하고도 Si/Al 비인 2.5인 지오폴리머를 만들 수 있었다. 즉 알칼리

활성화제로부터 공급되는 알루미늄의 양이 적었기 때문에(물유리 1.9wt%, NaOH 5.0wt%, 도 3 참조), 석탄재의 반응성 알루미늄이 용융되어 지오폐리머 반응에 참여하여야 하였다.

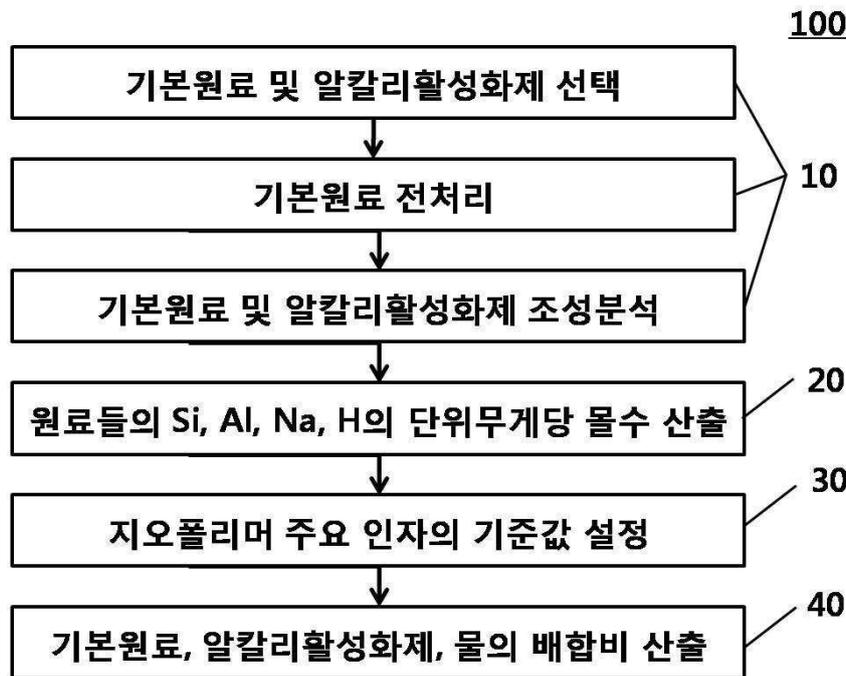
- [0084] 알루미늄이 지오폐리머 반응에 얼마나 참여할 수 있는가는 지오폐리머 겔 형성에 매우 결정적인 역할을 한다고 알려져 있다. 화력발전소 비산재에서 알루미늄이 알칼리에 용융되는 속도는 메타카올린에서보다 느리며, 알칼리의 종류와 농도에도 좌우된다. 25SS 시료는 알칼리의 사용량이 적었고 석탄재로부터 충분한 양의 알루미늄이 용출되지 못한 것으로 판단된다. 따라서 지오폐리머의 Si/Al 비는 석탄재의 반응성 Si/Al 비보다 낮거나 높아야 할 것이다.
- [0085] 한편, Si/Al=3.0인 지오폐리머의 압축강도는 물함량이 감소함에 따라 증가(도 7 참조)한 것은 예측되었으며, 기존의 연구결과와도 일치하였다.
- [0086] 그리고 주사전자현미경으로 지오폐리머 겔의 파단면을 관찰한 결과, Si/Al=2.5인 시료(도 11의 (a))와 Si/Al=3.0인 세 개의 시료(도 11의 (b)~(d))에서 흥미로운 차이가 발견되었다. 압축강도 3.5MPa를 나타낸 25SS 시료(도 11의 (a))의 표면형상은 Si/Al=2.0으로 9~12MPa의 압축강도를 나타낸 20AS, 20NaAl, 20MK 시료(Fig. 4)의 표면형상과 매우 유사하였다. 반면 도 11의 (b), (c), (d)에서는 알칼리와 반응하지 않은 입자들이 관찰되었고, 지오폐리머 겔 부분은 Si/Al=2.0과 2.5인 시료와 비교해서 미립의 지오폐리머 겔이 서로 잘 연결되어 보였다.
- [0087] 또한 이 세 시료는 알칼리와 반응하지 않은 결정질 입자들과 지오폐리머 겔과의 점착 정도에서 큰 차이를 보이지 않았다. 높은 압축강도의 지오폐리머는 공극률이 낮고 치밀하여, 미립의 미세구조를 나타낸다. 30SS-23, 30SS-21, 30SS-19 시료의 실리카 용액 첨가량은 15.7~16.5wt%로 큰 차이는 없지만 25SS 시료의 1.9wt%는 보다 훨씬 높았다(도 3의 표). 즉 알칼리 용액 중의 실리카 함량이 높은 경우 미립의 미세구조가 발달하는 것으로 보이며, 이는 기존의 연구결과와도 일치하였다.
- [0088] 지오폐리머의 화학조성과 흐름성 조절은 지오폐리머 상용화에 있어 매우 중요한 기술이다. 이는 본 실험에서와 같이 석탄재의 정량적 화학조성을 알고, 목표로 하는 지오폐리머의 화학조성을 달성하도록 배합비를 계산할 수 있어야 가능하다. 화학조성에 따라 용도가 달라지고, 지오폐리머의 배합시 적은 물함량의 차이가 큰 흐름성의 차이를 나타내기 때문이다. 예를 들어 Si/Al 비는 동일하지만 물 함량이 2wt% 차이가 남에 따라 배합물의 반죽 질기는 도 8에서와 같이 크게 달라졌다.
- [0089] 또한 본 연구에서 제조한 모든 지오폐리머에서는 공기에 노출된 이후 현재까지 백화현상이 나타나지 않았는데, 이것 역시 지오폐리머 시스템의 정량적 화학조성을 제어할 수 있기 때문이었다.
- [0090] 3. 결론
- [0091] 서천화력발전소 매립 석탄재를 정량적으로 분석하여 반응성 규소와 알루미늄의 양을 계산하고, 이로부터 Si/Al 비가 2.0, 2.5, 3.0인 지오폐리머를 다양한 원료의 배합으로 제조하였다.
- [0092] 석탄재를 정량적으로 평가함으로써 다양한 Si/Al 비를 갖는 지오폐리머를, 다양한 원료의 배합비로 제조하는 것이 가능하였다.
- [0093] 지오폐리머의 Si/Al 비는 석탄재의 반응성 Si/Al 비보다 낮거나 높게 설계했을 때 더 나은 압축강도가 발현되었다.
- [0094] 과량의 알칼리를 사용하는 비효율적, 비경제적인 경험적 배합에서 벗어나 적정량의 알칼리 활성화제를 사용함으로써 백화현상을 방지할 수 있었다.
- [0095] 덧붙여, 본 실험결과로부터 알루미늄산화물과 물유리를 활성화제로 사용한 경우 지오폐리머의 미세구조 특성이 다르다는 것을 알 수 있었다. 알칼리 용액 중 실리카의 함량이 높을수록 지오폐리머 겔의 미세구조는 미립으로 형성되었다. 높은 압축강도를 나타내는 시료에서는 공극의 크기가 작고 미립의 미세구조가 더 나은 연결성을 보임을 알 수 있었다.
- [0096] 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 지오폐리머 배합 설계방법은 지오폐리머의 물성에 중요한 영향을 미치는 인자인 Si/Al 비율, Na/Al 비율을 미리 설정한 상태에서, 이 인자들의 설정값을 만족할 수 있는 지오폐

리머 원료들의 배합량을 산출할 수 있는 방법을 제공한다.

- [0097] 이에 따라 지오폴리머 배합에 있어서 보다 과학적이고 체계적인 접근 가능성을 제공하며, 지오폴리머의 주요 인자들에 따른 배합설계로부터 제조된 공시체를 이용하여 지오폴리머의 구조와 특성에 대한 활발한 연구 기반을 마련할 수 있다.
- [0098] 또한, 본 발명에 따른 과학적 배합설계를 통해 원료 사용의 경제성을 도모할 수 있으며, 제조되는 지오폴리머의 백화현상 등 안정성에 문제를 줄 수 있는 요소들을 조절할 수 있다.
- [0099] 본 발명은 지오폴리머의 특성에 있어서 가장 중요하면서도 기본적인 데이터를 제공함으로써 지오폴리머 산업 부흥에 기여할 수 있을 것으로 기대된다.
- [0100] 본 발명은 첨부된 도면에 도시된 일 실시예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 실시예가 가능하다는 점을 이해할 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명의 진정한 보호 범위는 첨부된 청구 범위에 의해서만 정해져야 할 것이다.

도면

도면1



도면2

Si/Al	Application
1	Bricks, ceramics, fire protection
2	Low CO ₂ cements, concrete, radioactive & toxic waste encapsulation
3	Heat resistance composites, foundry equipments, fibre glass composites
>3	Sealants for industry
20<Si/Al<35	Fire resistance and heat resistance fibre composites

도면3

Sample name	Si/Al	Na/Al	H/Si	L/S ratio	Water content (wt%)	Mix formulation (wt%)
20AS	2.0	0.8	6.03	0.446	23	A 69.1, AS 10.2, NaOH 3.9, W 16.8
20NaAl	2.0	0.8	6.33	0.454	24	A 68.8, NaAl 3.6, NaOH 4.8, W 22.9
20MK	2.0	0.8	6.18	0.436	25	A 60.4, MK 9.3, NaOH 6.9, W 23.4
25SS	2.5	0.8	5.96	0.407	24	A 71.1, SS 1.9, NaOH 5.0, W 22.0
30SS-23	3.0	0.8	5.03	0.485	23	A 67.3, SS 15.7, NaOH 1.5, W 15.3
30SS-21	3.0	0.8	4.48	0.448	21	A 69.0, SS 16.1, NaOH 1.5, W 13.3
30SS-19	3.0	0.8	3.95	0.413	19	A 70.8, SS 16.5, NaOH 1.6, W 11.1

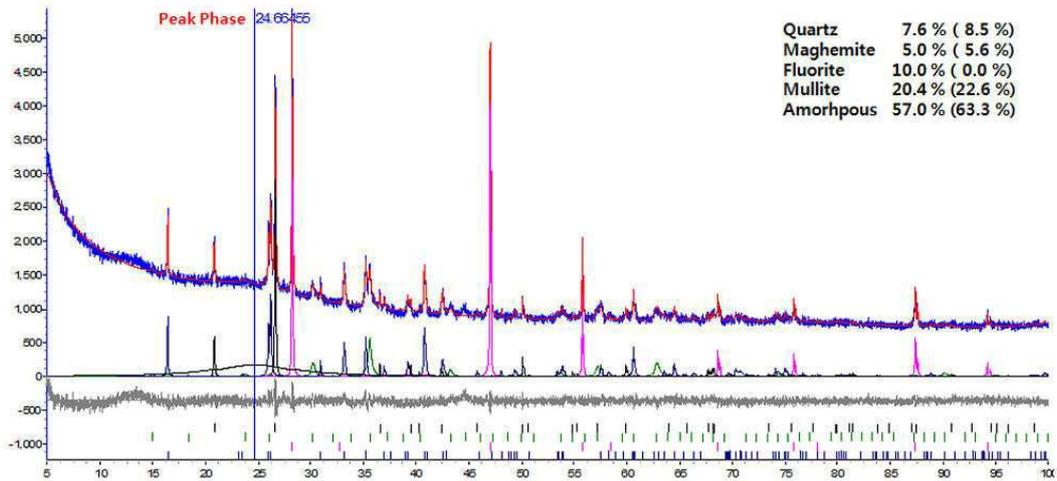
A : coal ash, AS : sodium aluminate solution, NaAl : sodium aluminate, MK : metakaolin, SS : sodium silicate solution, W : free water

도면4

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	LOI*
50.90	29.80	10.44	1.09	1.25	3.38	0.32	2.02	0.08	0.21	0.51

*Loss on ignition

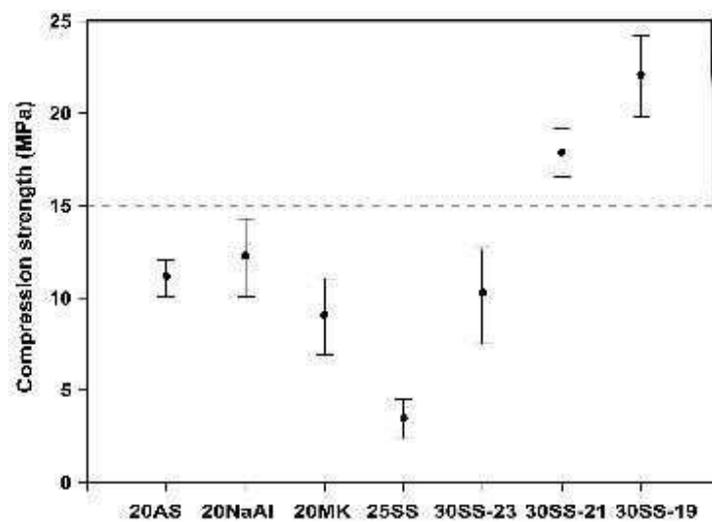
도면5



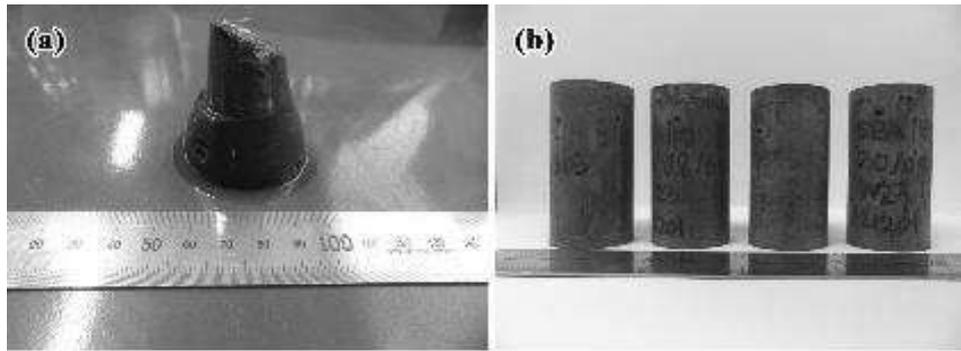
도면6

Oxide	wt%
SiO ₂	36.80
Al ₂ O ₃	12.82
Fe ₂ O ₃	4.87
CaO	1.09
MgO	1.25
K ₂ O	3.38
Na ₂ O	0.32
TiO ₂	2.02
MnO	0.08
P ₂ O ₅	0.21
Sum of amorphous aluminosilicates	49.62
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2.87
Si/Al (molar)	2.44

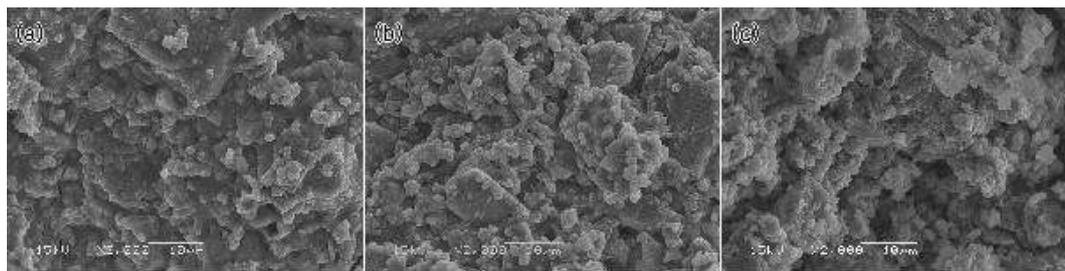
도면7



도면8



도면9



도면10



도면11

