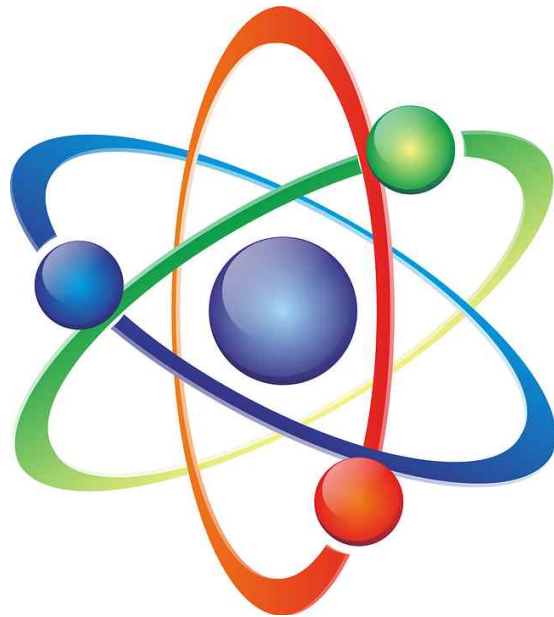


Synthesis and characterization of the geopolymer using industrial byproducts(red mud & fly ash)



소속: 충남대학교

지질환경과학과

이름: 고 나연

기간: 2017. 7. 3 ~ 2017. 7.

28

참여 연구실: 원자력 환경
연구실

지도교수: 엄 우용 교수님

1. Introduction

Geopolymer(이하 지오폴리머)는 알루미나와 실리카 함유량이 매우 높은 천연 광물, 산업 부산물을 알칼리 수화물 또는 규산염 용액과의 반응으로 활성화시키고 낮은 온도에서 합성, 경화된 광물 바인더의 일종이다. 이는 알루미노 실리케이트 계의 무기화합물이며 고령토와 석회석을 사용하여 새로운 재료를 합성하는데 이 재료의 결합 구조가 기존의 고분자 화합물과 유사해서 지오폴리머라고 이름 붙이게 되었다.

지오폴리머는 Si 및 Al이 주성분인 무기계 광물 원료를 알칼리 촉진제로 활성화시켜 중축합 반응을 유도하여 얻어지는 소재이다. 알칼리 촉진제에 의해 형성된 gel상은 Si와 Al의 geopolymerization(자연적으로 발생하는 silico-aluminates를 포함하는 지질 합성, 즉 화학적으로 무기물을 통합하는 반응)에 의한 생성물이며 매우 높은 반응성을 가진다. [Fig. 1]



[Fig. 1] Schematic diagram of geopolymerization process.

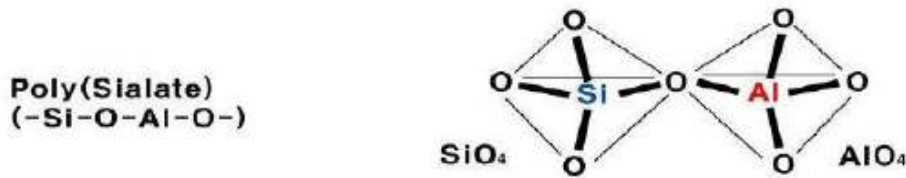
최근 몇 년 동안, 위험한 고형 폐기물 발생량과 다양성 및 인체 건강에 미치는 영향에 대한 인식이 증가하고 있다. 폐기물 처분의 환경적 결과에 대한 우려가 커짐에 따라 새로운 활용 경로에 대한 조사가 이루어졌다. 폐기물 처리와 관련하여 업계가 직면한 가장 큰 문제는 전기를 생산하는 데 사용되는 석탄의 연소 중에 생성되는 다량의 Fly ash와 같은 유출물, 슬러지 및 부산물의 안전하고 효과적인 처리이다. 매립은 주조 공장에 엄청난 재정적 부담을 줄뿐만 아니라 미래의 환경 비용 및 매립 규정과 관련된 문제에 대해 책임을 지게하기 때문에 바람직하지 않다. OPC (Ordinary Portland Cement)의 대안으로 중금속을 함유 한 다량의 폐기물 및 부산물을 쉽고 저렴하게 처리 할 수 있는 기술이 필요하다.

이러한 산업폐기물 중 석탄회, 고로슬래그, 용융슬래그 그리고 폐촉매 슬래그 등은 지오폴리머 제조에 적절한 성분 및 구조를 갖는 것으로 알려져 있어, 향후 이들에 대한 재활용 기술개발이 환경보호는 물론 녹색 전자재 시장의 확정을 유도할 것으로 기대되고 있다.

2. Generation Mechanism of Geopolymer

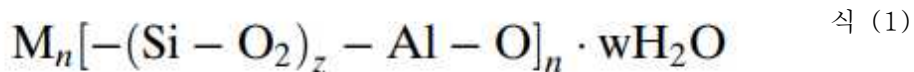
Geopolymerization은 석탄회, 슬래그, 메타카올린 등과 같은 재료가 강알칼리 상태의 조건 하에 원료에 포함된 Si, Al이 용출하게 되고 용출된 Si와 Al은 중축합반응을 통해 비정질의 무기계 결합체를 형성하는 반응이다. 형성된 무기 결합체는 -Si-O-Al-O-결합의 체인 및 링 구조를 형성하게 된다. 형성되는 Si-O-Al 중합체 구조는 지오폴리머 구조의 주된 빌딩 블록을 구성한다.

Davidovits는 160 °C 이하의 알칼리성 활성화시 점토, 슬래그, Fly ash 및 pozzolan과 같은 천연 미네랄의 hydroxylation 및 polycondensation 반응으로 인한 3-D cross-linked polysialate 사슬을 갖는 미네랄 폴리머 소재를 개발했다. Davidovits는 이러한 지오폴리머를 'Polysialate'라고 명명하였으며, Polysialate는 체인 구조로 이루어진 비정질 결정상을 나타낸다. [Fig. 2]



[Fig. 2] Poly(sialates) structures according to Davidovits.

지오폴리머의 메커니즘은 geopolymeric precursor인 Si-O-Al 결합을 생성하는, alumino-silicate oxide와 alkali polysilicate의 중축합 반응을 포함한다. 이는 산소와 공유 결합을 이루는 4면체 구조의 SiO₄, AlO₄의 Polysialate 망목구조인 식 (1)을 형성한다.



식 (1)에서 M은 알칼리 원소(e.g. K, Na, Ca), n은 중축합 정도, z는 1또는 2또는 3또는 그 이상의 정수이다.

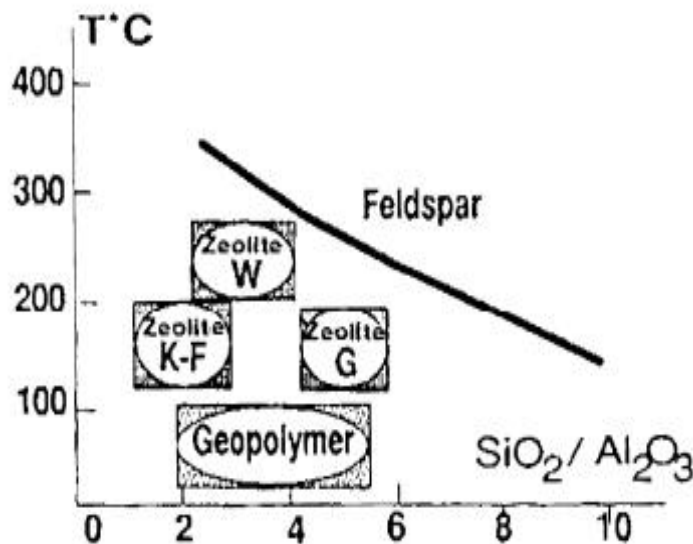
알칼리 금속 양이온은 Al-O 또는 Si-O 결합을 통해 매트릭스에 결합되거나 전하 균형을 유지하기 위해 골격의 빈 공간에 존재한다.

지오폴리머는 주로 Si-O-Al 또는 Si-O-Si결합으로 이루어지며, 비정질 재료는 알칼리 촉진제로 활성화시켜 Si, Al이온이 용출되기 용이하므로 지오폴리머의 원료로 적합하다.

3. Characteristic of Geopolymer

다음은 지오폴리머의 특성을 설명한 것이다.

- 비정질~반 결정질 구조이다.
- 원료의 정제공정이 필수적이지 않다.
- 저급 재료를 사용할 수 있는 장점이 있다.
- 양생온도(curing temperature)의 범위가 100 °C이하로 높지 않은 편이다.
- long-chain silicate oligomer가 많이 형성되면 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 이온과의 결합 확률이 높아져 Al-O-Si 결합, 즉 geopolymeric precursor가 많이 형성된다.
- Hardjito et al.의 연구에서 fly ash로 제조한 지오폴리머는 알칼리 활성화반응에 의해 24시간 만에 20~40MPa의 높은 압축강도를 발현시킬 수 있다.
- 통상적으로 사용되고 있는 건축재료인 Ordinary Portland Cement (OPC)보다 좋은 특성을 보인다고 보고되어 있다.
- 고강도 및 우수한 내구성은 물론 시멘트를 사용한 콘크리트보다 조기강도 발현이 우수하며 환경 친화적이어서 최근 들어 다양한 응용분야에서 OPC의 대체 재료로 주목받고 있다.
- zeolite와 유사하다. 하지만 zeolite는 일반적으로 닫힌 열수 시스템에서 형성되지만 지오폴리머는 그렇지 않다.
- 지오폴리머에서 Fly ash가 알칼리 용해와 혼합되면 유리질 성분이 빨리 용해된다. 이러한 상황에서 미세 결정질, 비정질 또는 반정질 구조를 초래하는 잘 결정화된 구조로 겔이 성장할 만한 충분한 시간 및 공간이 없다. [Fig. 3]



[Fig. 3] Crystallization temperature for geopolymers and zeolites

4. Purpose of the research

시멘트 고화체는 현재 중·저준위 폐기물처리에 가장 많이 사용되는 방법으로 슬러지 농축폐액 이온교환수지 재(ash) 등을 처리할 수 있다. 보통 폐기물량의 4분의 1 정도의 시멘트로 범벅시킨다. 시멘트 고화체는 핵종이 스트론튬(Sr)이나 플루토늄(Pu) 아메리슘(Am)인 경우 좋은

효과를 얻을 수 있다. 그러나 세슘(Cs) 루테튬(Ru)의 경우는 이들이 녹아 흘러나오는 용출률이 커서 이에 대한 대책이 필요하다.

또한 시멘트를 제조하는 과정에서 탈탄산 공정이 필수적인데 이 과정에서 CO₂를 대량으로 방출하게 된다. 이는 지구온난화에 큰 악영향을 끼치게 되므로 환경 보호를 위해 방사성 폐기물 처리를 위한 대체제가 절실하게 필요한 실정이다.

위에서 언급한 것처럼 지오폴리머의 결합 구조는 통상적으로 사용되고 있는 건축 재료인 Ordinary Portland Cement (OPC)보다 좋은 특성을 보인다고 보고되어 있다. 따라서 지오폴리머는 방사성 폐기물을 처리하는 데 시멘트를 대체할 좋은 해결 방안이 될 수 있다.

내가 참여한 연구실에서는 산업 부산물인 Red mud와 Fly ash를 이용하여 지오폴리머를 합성하는 데에 가장 효율적이고 적합한 혼합 물질의 최적 비율을 연구하고 합성하는 실험을 했다.

4.1 Red mud

red mud는 알루미나 생산 과정에서 발생하는 산업 폐기물이며 PH가 높아 알칼리성이고 산화철을 다량으로 함유하여 붉은 색을 띤다. 원료인 보크사이트의 등급과 알루미나의 생산 공정에 따라, red mud는 Bayer red mud와 Sintering red mud로 나눌 수 있다. 현재의 기술을 바탕으로 생산된 1t 알루미나가 생성하는 red mud는 0.8 ~ 1.76 톤이다. 중국의 가장 큰 3개의 알루미나 생산 기지 (Guizhou, Shandong and Henan)에서 생산되는 red mud는 300만 톤에 이른다.

red mud에 많은 산업 알칼리, 불소, 중금속 및 기타 잠재적 오염원이 있기 때문에 장기 비축만으로는 부족한 토지 자원을 차지할 뿐만 아니라 주변 토양, 대기 및 지하수의 심각한 오염으로 이어질 수 있다. 따라서 이를 효율적으로 재활용할 방안이 필요하다. red mud의 입자 크기 분류와 같은 전처리가 red mud의 재활용을 위한 효과적인 방법이라는 것을 증명했다. 본 실험에서 사용한 Red mud는 XRF 분석을 통해 w%로 정량화된 값을 아래의 표에 정리하였다.[Table 1]

[Table 1]. chemical composition of Red mud (w%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	TiO ₂	LoI ^a
20.00	25.00	2.35	29.30	14.50	5.84	3.01

a: Loss on ignition at 1000 C

4.2 Fly ash

Fly ash는 석탄 화력 발전소에서 석탄 연소 후 배기가스에 의해 운반되는 미립자 잔류물이다. 이 Fly ash는 일반적으로 전기 집진기 (ESP) 또는 bag filter로 포집된다. Fly ash의 화학적 조성은 초기 석탄 조성에 달려 있으며, 광물학적 조성은 발전소 설계 및 발전소 운영 조

건에 달려있다.

Fly ash는 Na, Mg, P, S, K, Ti, Sr 및 Ba의 소량의 농도로 일부 철 및 칼슘 산화물을 포함하는 전형적인 알루미노 실리케이트이다. 이들 원소의 화학적 형태는 일반적으로 Fly ash가 석영 및 mullite를 주 결정상으로 사용하고 일반적으로 40–80 wt.%의 비정질 (non-crystalline) 상을 갖지만 다양 할 수 있다.

현재, fly ash의 bulk 조성물은 fly ash 기반 지오폴리머의 혼합물을 만들어내는데 널리 사용된다. 지오폴리머의 성질은 Si/Al, Na/Al 비 및 수분 함량을 변화시킴으로써 다양하게 변화할 수 있다. 본 실험에서 사용한 Fly ash는 XRF 분석을 통해 w%로 정량화된 값을 아래의 표에 정리하였다.[Table 2]

[Table 2]. chemical composition of Fly ash (w%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	MgO	Loi ^a
42.10%	18.60%	23.60%	4.20%	1.66%	1.12%	4.12%	2.31%	2.29%

a: Loss on ignition at 1000 C

5. Preparation for experiment



↑ 건조시킨 red mud

↑ 파우더를 낸 red mud

질척한 상태인 레드머드를 건조시켜 굳힌 후 그것을 막자사발을 이용해 파우더로 만들어 150 μ m 크기의 구멍을 가진 체에 sieving을 해 주었다. 실험에 필요한 레드머드 파우더는 약 300g정도가 필요했다. 1/3정도를 얻는 데에도 시간이 꽤 오래 소비되어 첫날 다 끝내진 못하였다.

red mud와 Fly ash 파우더를 넣기 위한 솔루션을 만들기 위해 Na₂SiO₃와 NaOH, H₂O들의 적정 질량비를 구해 혼합하는 작업을 했다. red mud 하나만을 위한 것과 (red mud + fly ash)를 혼합한 것을 위한 각 질량비가 다른 솔루션 두 가지가 필요했다. H/Al의 몰비율은 동일하게 15로 설정하였다. [Table 3] 은 각각의 원료에 대한 솔루션의 몰 비율과 질량 비율을 계산한 것이다.

	molar ratio
Si/Al	1.2
Na/Al	1.3
H/Al	15

⇒

material	mass (g)
red mud	53.45
Na ₂ SiO ₃	29.96
NaOH	1.44
H ₂ O	15.16

	molar ratio
Si/Al	1.5
Na/Al	1
H/Al	15

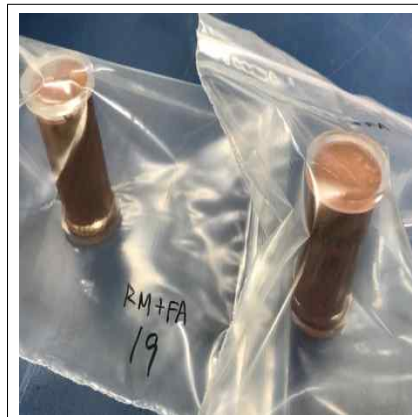
⇒

material	mass (g)
red mud+fly ash	58.33
Na ₂ SiO ₃	15.95
NaOH	6.73
H ₂ O	18.99

[Table 3]

6. Experiment progress

고르게 섞인 두 솔루션에 red mud 와 red mud+fly ash 파우더를 각각 넣는 작업을 했다. 솔루션과 파우더를 잘 섞어주기 위하여 볼텍싱을 해 준 다음 믹서를 이용해 균질하게 섞어주는 작업을 했다. 믹서는 섞어주는 역할과 동시에 마지막에 degassing을 해주는 역할도 함께 했다.



↑ 슬러리를 몰드에 넣은 상태

믹싱까지 끝내고 슬러리를 관찰한 결과 유동성이 높을 것이라고 예상했던 것과 달리 두 슬러리 모두 점성이 매우 높은 결과물이 나왔다. 굳히기 전에 물처럼 흐르는 상태를 예상해서 원통형 몰드에 넣은 후 굳혔어야 했는데 몰드에 넣기도 전에 이미 잼과 같은 상태를 보였다. 물을 조금 첨가했는데도 마찬가지 상태를 보였다. 우선 red mud+fly ash 혼합물은 되는 대로 몰드에 넣어 굳혀보기로 했다. 오븐에 넣어 70 °c 로 설정하고 하루 정도 양생(curing)을 시켰다.

실패한 이유를 물이 부족했다고 생각하고 물의 비율을 좀 더 높이고 red mud를 적게 사용하는 방법으로 바꾸어 솔루션을 다시 만드는 작업을 했다. 이전과 다르게 H/Al 의 물 비율을 각각 17, 18, 19 로 설정하여 세 개의 솔루션을 만들었는데 각각 용매의 질량 차이가 크게 나지 않아 더욱 정밀하게 측정하여야 했다. 이전 실험과 마찬가지로 밀도차를 없애기 위해 shaker에 넣고 하루 정도 섞는 작업을 했다. 새로 만들 세 혼합물은 모두 red mud와 fly ash를 반반 섞어 만들도록 하였다. [Table 4]

	molar ratio
Si/Al	1.5
Na/Al	1
H/Al	18

⇒

material	mass (g)
red mud+fly ash	27.32
Na ₂ SiO ₃	7.47
NaOH	3.15
H ₂ O	12.06

	molar ratio
Si/Al	1.5
Na/Al	1
H/Al	19

⇒

material	mass (g)
red mud+fly ash	26.76
Na ₂ SiO ₃	7.32
NaOH	3.09
H ₂ O	12.84

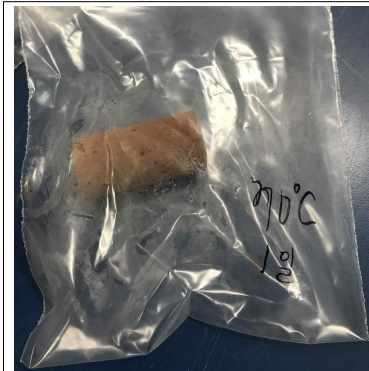
	molar ratio
Si/Al	1.5
Na/Al	1
H/Al	17

⇒

material	mass (g)
red mud+fly ash	27.91
Na ₂ SiO ₃	7.63
NaOH	3.22
H ₂ O	11.24

[Table 4]

H/Al 몰비율 17짜리 솔루션부터 파우더와 섞는 과정을 시행했다. 물이 조금 더 첨가되었으니 전날의 실험보다 workability가 더 좋을 것이라고 예상했다. red mud + fly ash 파우더를 우선 볼텍싱 한 후 전날 세이킹해 두었던 솔루션과 첨가해 믹싱을 해주었다. 확실히 이전에 실험했던 몰비율 15짜리 솔루션보다 workability는 좋았지만 여전히 점성이 높았다. 흐르긴 했지만 숟가락으로 퍼서 몰드에 담아야 할 정도였다. 몰드에 넣은 후 degassing을 위해 볼텍싱을 한 번 더 해주었다.



↑ H/Al 몰비율 15짜리 red mud + fly ash 혼합물을 하루 양생시킨 결과물

또한 전날 양생시켜두었던 몰비율 15짜리 red mud+ fly ash 혼합물의 경화 상태를 확인해보았다. 하루밖에 지나지 않았는데도 시멘트보다 확실히 빨리 굳어 이미 단단해진 상태였다. 보통은 몰드를 제거하는 과정에서 약간의 부스러짐이 있는데 그런 것 없이 슬러리 상태의 workability가 매우 안 좋았음에도 불구하고 겉 표면의 텍스처가 아주 매끄럽고 깨끗한 상태의 결과물을 얻을 수 있었다. 하루밖에 지나지 않아 여전히 경화되고 있는 중이어서 습기를 머금고 있는 상태였다.

H/Al 몰비율 19짜리 솔루션 혼합물은 물이 과도하게 많아 room temperature에서 경화시키는 과정에서 몰드 밖으로 유리수가 새어나왔다. 따라서 물의 몰 비율은 17정도가 적당하다고 결론내리고 Na와 Si의 비율을 조정하기로 하였다.

군허놓았던 것들을 관찰했는데 몰 비율 19짜리 고화체는 물이 과도하게 함유되어 부스러짐이 많았고 Na와 Si비율을 조정한 Na/Al 몰비율 0.8짜리 고화체는 몰드를 제거하는 과정에서 들로 쪼개졌다.



↑ H/Al 몰비율 17짜리 red mud + fly ash 고화체의 쪼개짐 현상 관찰

이 실험을 통해 Si/Na 비율이 낮을수록

workability가 좋다는 결론이 내려졌고 Si/Al 몰비율은 1.3으로, Na/Al 몰비율은 1.2로 혼합했을 때 경도가 가장 좋았으므로 Si/Al 몰비율은 1.3, Na/Al 몰 비율은 1.2, H/Al 몰 비율은 각각 15와 17로 설정한 후 솔루션 두 개를 다시 만들었다. [Table 5]

	molar ratio
Si/Al	1.3
Na/Al	1.2
H/Al	15

⇒

material	mass (g)
red mud+fly ash	35.22
Na_2SiO_3	3.02
NaOH	9.83
H_2O	11.93

	molar ratio
Si/Al	1.3
Na/Al	1.2
H/Al	17

⇒

material	mass (g)
red mud+fly ash	33.70
Na_2SiO_3	2.89
NaOH	9.40
H_2O	14.01

[Table 5]

Si/Na 몰비율이 낮을수록 workability가 좋아 geopolymer 제조효율성이 높아지므로 Na의 비율을 대폭 향상시켜 Si/Al 몰비율을 1.3, Na/Al 몰비율을 2, H/Al 몰비율을 17로 설정한 후 솔루션을 다시 만들었다. red mud+ fly ash 파우더를 솔루션에 섞은 후 믹싱시키고 양상을 관찰해보았는데 Na의 비율이 높아지니 확실히 workability가 좋다는 점을 확인할 수 있었다. 이전처럼 손가락으로 퍼서 담지 않아도 될 정도로 유동성이 좋았다.

만들어진 고화체를 다시 파우더를 내어 XRD를 찍는 작업을 했다.

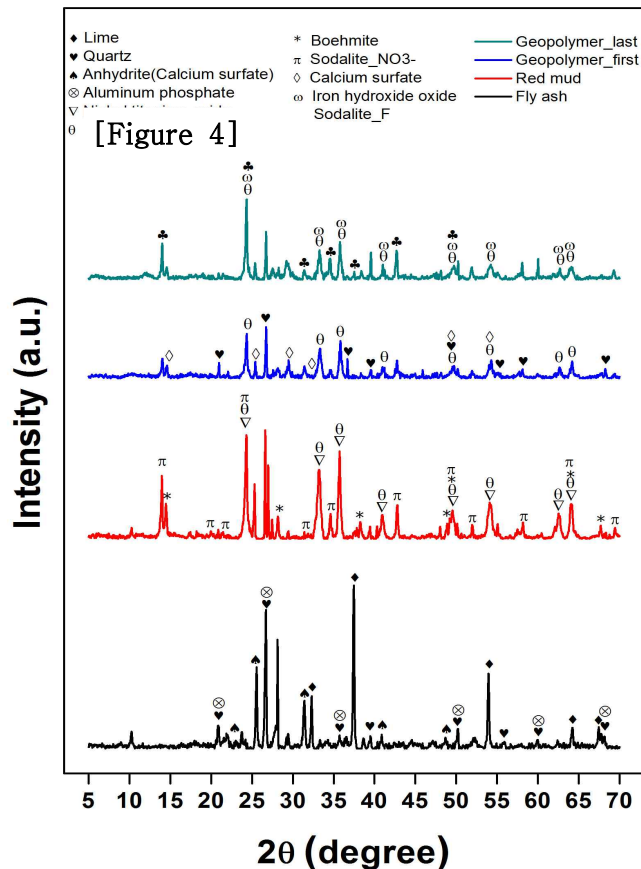
가장 대표적인 것 두 개를 선정해 비교했다. 원래 1.3, 1.2, 17의 것과 1.3, 2, 17짜리를 비교하려 했으나 경도가 덜 되어 파우더가 아예 나오지 않아 XRD를 찍을 수 없는 상태였다. 따라서 비교 대상을 1.5, 1, 15짜리로 바꾸었다.

X선을 쏘아주어 약 1시간 동안 두 물질의 그래프 peak를 관찰하였다. peak가 많이 나오지 않을 거라고 예상했던 것과 달리 눈에 띄게 두드러진 peak들이 많이 나왔고 그것이 어떤

물질에 의한 현상인지 분석해야 했다.

7. conclusion

다음 [Figure 4]는 원료인 red mud와 fly ash의 reference 그래프와 지오폴리머의 XRD 분석 결과이다. (Geopolymer_first: 1.5/1/15 Geopolymer_last: 1.3/1.2/17)



높은 PH로 인해 화학 반응에 참여해서 intensity가 낮아진 광물들이 많이 보인다. (e.g. Lime, Anhydrite, Aluminum phosphate, Nickel titanium oxide)

반면에, hematite같이 철이 많이 함유된 광물은 반응 후에도 여전히 관찰된다.

또한 새로 생성된 광물들도 관찰된다. sodalite_F의 경우 다량의 Na와 Al, Si 함유한 광물로써 반응 전 물질에 이 원소들이 많았다는 것을 짐작할 수 있다. Iron hydroxide oxide는 철과 알칼리가 반응해서 생성된 광물이다.

두 지오폴리머의 그래프만 따로 비교해보면 calcium sulfate와 Iron hydroxide oxide의 유무에 따라 차이를 보임을 확인할 수 있고, Geopolymer_first에서 보였던 quartz가 Geopolymer_last에서는 관찰이 되지 않는 것으로 견주어 보아 Na의 함량이 더 높았던 Geopolymer_first에서 화학 반응 시 PH가 더 높았으므로 quartz가 반응할 여지를 더 충분히 주었다고 사료된다.

이로써 지오폴리머의 성상 분석까지 마친 결과 지오폴리머를 합성할 때 workability와 강도에 영향을 미치는 요인들을 실험을 통해 확인할 수 있었고 XRD분석을 통해 지오폴리머의 광물 성분을 알 수 있었다.

Reference

[1] Ping Wang & Dong-Yan Liu (2012), "Physical and Chemical Properties of

Sintering Red Mud and Bayer Red Mud and the Implications for Beneficial Utilization", materials ISSN 1996–1944

[2] Divya Khale & Rubina Chaudhary (2007), "Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review", J Mater Sci

[3] Ross P.Williams & Arie van Riessen (2010), "Determination of the reactive component of fly ashes for geopolymer production using XRF and XRD" , elsevier