

석탄회의 가열에 따른 광물조성 변화

송종택, 윤성대, 안민선, 한경섭*

단국대학교 재료공학과, 천안, 330-714

*한국과학기술연구원 세라믹스부, 서울, 136-130

Mineral compositions of the heated coal fly ash

J.T. Song, S.D. Yoon, M.S. Ahn and K.S. Han*

Dept. of Materials Science and Engineering, Dankook University, Cheonan 330-714, Korea

**Ceramics Division, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-130, Korea*

요 약 석탄회의 성상 해명의 일환으로서, 석회석의 열처리 조건과 광물조성의 관계를 검토했다. 석탄회의 주 광물조성은 mullite, quartz 및 유리상(약 20~25 wt%)이었으며, 1000°C까지는 거의 변화가 없었다. 안산의 석탄회 중에는 calcite가 함유되었으며, 1200°C에서 calcite 분해로부터 온 CaO, quartz 및 유리상 중의 Al₂O₃가 반응하여 anorthite(CaO·Al₂O₃·2SiO₂)로 바뀌는 것을 알 수 있었다.

Abstract In order to clarify the part of thermal properties of coal fly ash, the change of mineral compositions of the heated coal fly ash was investigated by XRD, TG-DTA and SEM. It was found that the mineral composition of coal fly ash was quartz, mullite and glassy phase (ab. 20~25 wt%), and had no difference in the range of 105 to 1000°C. Only in the case of Ansan coal fly ash, calcite was detected besides the crystalline of quartz and mullite. And anorthite was produced by the reaction between thermal-decomposed calcite, quartz and Al₂O₃ component in the glassy phase at 1200°C.

1. 서 론

약 10년 전부터 석유 대체 에너지로서 석

탄의 재이용이 다시 고려되고 있으며, 에너지의 안정적 공급이라는 정책적인 차원에서 석탄 화력발전소의 비율이 높아짐에 따라 석

탄의 사용량은 지속적으로 늘어날 전망이다. 이에 동반하여 부산되는 석탄회도 급격히 증대하고 있다.

1993년 국내 설비용량 기준으로 한전 화력발전소에서 나오는 회분의 양은 연간 200만톤과 열병합발전소에서 발생하는 양이 년 20만톤이다. 앞으로 건설되는 보령 화력발전소 5, 6호기, 태안 및 당진 발전소의 12기의 보일러가 설치되면 1996년에는 약 400만톤, 2001년에는 약 700만톤의 석탄회가 전국적으로 발생될 전망이다. 이렇게 엄청난 양의 폐기물이 예상되고 있는 반면, 국내에서의 석탄회 재활용도는 현재 약 10% 정도 밖에 되지 않아 석탄회를 재활용하기 위해서는 연구가 매우 시급한 실정이다[1-3].

석탄회를 자원으로 유효하게 이용하기 위해서는 석탄회의 종류, 연소방법, 연소조건, 석탄회의 포집방법 등에 의해서 화학조성, 광물조성, 비중, 입도분포, 비표면적, 색상, 색, 열적성질 등이 다르기 때문에, 목적에 따라서 물성을 명백히 밝힐 필요가 있다[4,5].

요업제품 중 석탄회의 대체가능성이 매우 높으며 대량소비가 가능한 벽돌 및 습식 타일의 저급 점토원료를 석탄회로 대체시킬 경우, 특히 광물조성이 중요한 인자로 된다. 따라서 본 연구에서는 석탄회의 정상해명의 일

환으로서, 주로 석탄회의 열처리 조건과 광물조성의 관계를 검토했다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용한 석탄회는 보령, 구미 화력발전소 및 안산 열병합발전소에서 생성된 것이며, 그 화학 분석치는 Table 1과 같다. 화학적 주성분은 SiO_2 및 Al_2O_3 이며, 이외에 Fe_2O_3 , CaO , K_2O , TiO_2 등의 성분을 나타낸다. 미연탄분(C)은 보령이 4 wt% 이하인 것에 비하여 구미 및 안산은 20 wt%에 가까웠으며, 보령의 석탄회는 구미와 안산의 경우에 비하여 백색도가 좋았다. SiO_2 와 Al_2O_3 의 wt%비는 보령과 구미는 약 3.3, 안산은 약 2.1 정도를 나타낸 것으로 보아 안산 쪽이 Al_2O_3 성분이 상대적으로 많았다. 그러나 점토의 내화도를 화학성분만으로 추정할 수 있는 식,

$$[\text{내화도}(\text{°C}) = 898 + 7.11\text{SiO}_2 + 16.8\text{Al}_2\text{O}_3 - 39.45R \\ (R = \text{CaO} + \text{MgO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})]$$

으로 적용하면, 구미 1668°C, 보령 1654°C,

Table 1
Chemical compositions of coal fly ashes

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	MgO	MnO	P_2O_5	SO_3	Ig.	Total loss
A	46.10	21.80	3.85	3.97	0.84	0.39	1.40	1.08	0.06	0.94	0.78	18.10	99.51
K	58.60	17.60	0.63	0.39	0.48	1.03	0.88	0.18	0.01	0.22	0.44	19.10	99.56
B	68.10	20.40	2.98	0.99	0.30	0.83	1.14	0.41	0.04	0.28	0.27	3.89	99.63

(A; Ansan, K; Kumi, B; Boryong)

안산 1438℃의 순으로 계산되었다.

위의 세 종류의 석탄회를 105℃에서 건조하여 전기로를 사용해서 Table 2에 나타낸 조건으로 열처리를 한 후, X선 회절분석(XRD), 열분석(TG-DTA) 및 주사전자현미경(SEM)에 의한 관찰을 하였다.

또한, Konopicky와 Köhler가 소결체 중의 유리상만을 1% HF 처리로 용해 제거하는 방법[6]을 적용하여 석탄회 중의 유리상의 분석을 하였다. 잔류물 중의 mullite와 quartz는 XRD 분석으로부터 그대로 남아 있는 것을 확인하였다.

Table 2
Heat-treated conditions of coal fly ashes

Sample No.	Temperature (°C)	Time (hr)
A-1	105	1
A-2	400	1
A-3	800	1
A-4	1000	1
A-5	1200	1
A-6	1300	1
K-1	105	1
K-2	400	1
K-3	800	1
K-4	1000	1
K-5	1200	1
K-6	1300	1
B-1	105	1
B-2	400	1
B-3	800	1
B-4	1000	1
B-5	1200	1
B-6	1300	1

(A; Ansan, K; Kumi, B; Boryong)

3. 실험결과 및 고찰

석탄회를 각 온도에서 열처리하여, XRD에 의해서 광물조성의 확인을 한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 석탄회는 mullite($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)와 quartz(SiO_2)의 결정상으로 주로 구성되어 있으며, 안산의 경우 calcite가 나타난 것 외에는 다른 산화물들의 결정상들은 매우 적은 양으로 존재하거나 또는 mullite와 quartz 결정상의 피크와 중첩이 되어 확인할 수 없었다. 또한, 유리상인 비정질광물 특유의 XRD 그림의 back ground도 낮게 나타났다.

이것으로부터 단순히 XRD 그림의 back ground의 높이를 비교하는 것으로 석탄회에 포함된 비정질광물의 함유량을 추측할 수 없

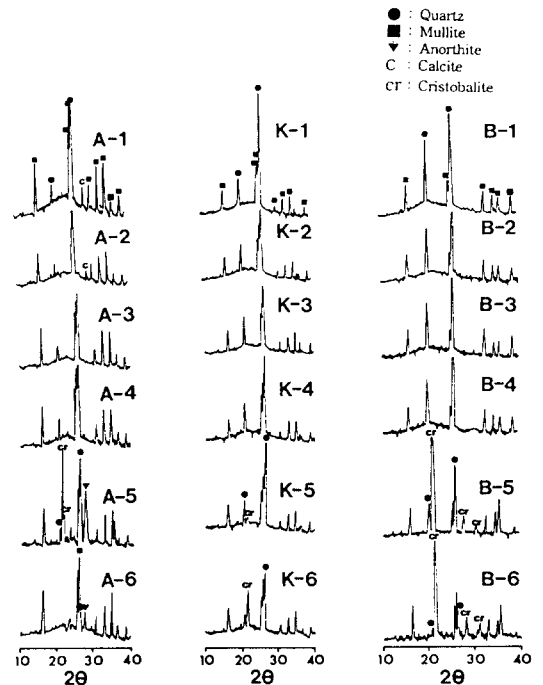


Fig. 1. XRD patterns of coal fly ashes heated at various temperatures.

어서, 1 % HF 처리에 의해 유리상을 분석한 결과, 약 20 ~ 25 wt% 정도의 비교적 낮은 값을 얻을 수 있었으며, 이 값은 1300°C의 시료에서도 별로 차이가 없었다. 그러나, 이번 실험에서는 mullite와 quartz 등의 정량분석을 하지 못했기 때문에 다음 기회에 종합적으로 검토할 예정이다.

보령과 구미의 경우, 열처리 온도 1000°C까지는 거의 변화가 없었으며, quartz는 1200°C에서 cristobalite로 전이가 된 것을 알 수 있었다. Mullite는 1300°C까지 가열처리의 경우에도 XRD 상의 피크 변화가 거의 없는 것으로 보아 안정된 상을 이루고 있는 것으로 생각된다.

안산 석탄회에서 400°C까지 존재하는 calcite 피크는 800°C부터 나타나지 않았으며, 화학분석에서 나타난 CaO 성분은 주로 calcite로서 존재하는 것으로 생각된다. 1200°C로 처리한 시료에서는 calcite의 열분해에 의한 CaO와 quartz 및 유리상 중의 Al_2O_3 와 반응해서 anorthite($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)가 생성하고 있는 것으로 보인다[7]. 1250°C부터 anorthite 피크가 작아지고 있는데, 이것은 anorthite가 분해하여 유리상으로 바뀌는 것으로 생각되고 있다. 왜냐하면 Anorthite-SiO₂계 상태도[8]에서 보면, 그 공융온도가 약 1365°C로 낮고, 그 생성량도 비교적 적기 때문이다. CaO 성분을 매우 적게 포함하는 구미와 보령의 경우는 anorthite를 인정할 수가 없었다.

석탄회의 열분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 약 500°C부터 800°C까지 발열을 동반하는 중량감소는 미분탄이 완전 연소하지 않고 석탄회 중에 잔류한 미연탄의 열분해에 의한 것이다. 구미, 안산의 석탄회에서 중량 감소가 많았는데, 이것은 강열감량의 결과(Table 1)와 일치하고 있으며, 미분탄의 연

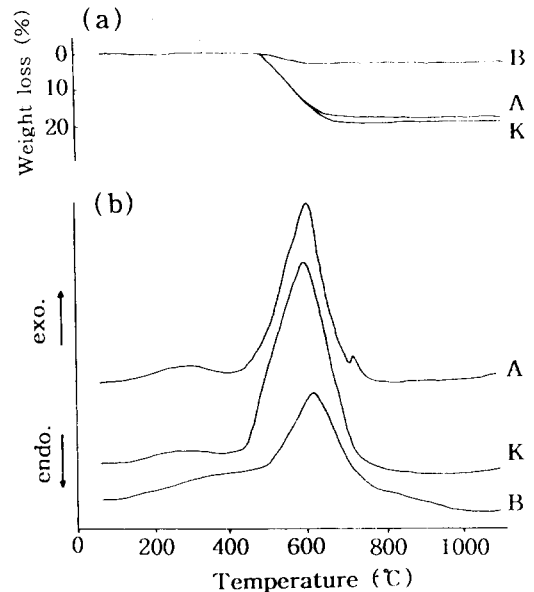


Fig. 2. Thermal analysis of coal fly ashes. (a) TG curves and (b) DTA curves.

소온도가 상대적으로 낮은 것으로 생각된다. 또한 SEM 관찰(Fig. 3)에서도 800°C 이상의 시료에서 미연탄소 입자를 볼 수 없었다. 여기에서 석탄회를 약 800°C로 가열처리했을 때 백색도가 매우 향상했으며, 발열에 동반하는 중량감소도 보이지 않았다. 안산의 경우 약 720°C에서 나타난 흡열피크는 calcite의 탄산염의 열분해에 의한 것이고, 이것은 XRD 분석 결과(Fig. 1)와도 일치하고 있다. 그러나, anorthite의 생성에 동반하는 발열피크는 확인할 수 없었다.

각 온도별로 열처리한 석탄회 시료들의 SEM 사진을 Fig. 3에 나타내었다. 이 3종류의 석탄회 모두 주로 cenosphere로 구성되어 있으며, 판상이나 섬유상은 거의 보이지 않고, 일부 광석의 형태와 cenosphere가 응집된 형태가 보여진다. Cenosphere는 수 μm 로 크기가 작고 표면이 부드러운 것이 대부분을 차지하였으며, 일부는 거칠은 표면의

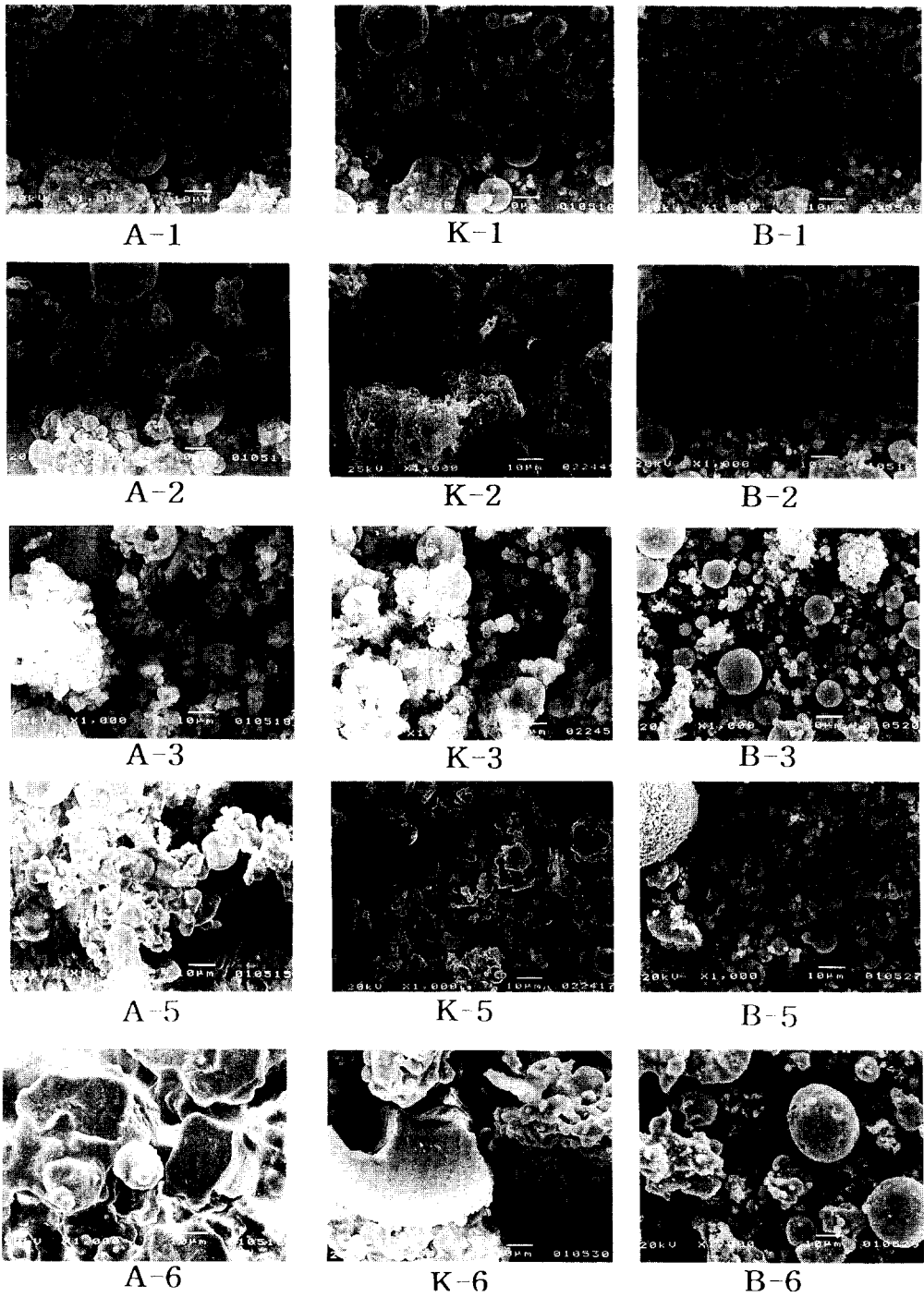


Fig. 3. SEM photographs of coal fly ashes heated at various temperatures (105, 400, 800, 1200, 1300°C).

것이 보여지는데, 이것은 일반적으로 수십 μm 로 큰 입경을 나타내고 있다[5]. 400°C까지는 미연탄소 입자가 소량 혼입되어 있는 것이 보이며, 800°C 이상의 온도에서는 미연탄소 입자를 관찰할 수 없었다.

XRD 분석에서 나타난 열처리 상변화에 따른 변화는 SEM 사진에서는 인정할 수 없었으나, 안산과 구미 석탄회는 1200°C부터 액상이 나타나는 것이 보이며, 1300°C에서는 증가된 액상을 관찰할 수 있었다. 특히 안산의 경우는 1300°C에서 액상이 많아지고 있는데, 이것은 앞에서 기술한 내화도 값이 낮은 것과는 연관성이 있는 것으로 추정된다. 보령의 경우, 액상 출현온도가 안산과 구미 보다도 약 50°C 정도 높게 나타났다.

1200°C 이상의 온도에서 액상이 나타나 각각의 cenosphere는 서로 엉켜 붙어서 응집체 덩어리로서 형성되어지는 것이 보여진다. 이러한 현상은 앞으로 cenosphere의 소결메카니즘과 함께 검토해 나갈 예정이다.

4. 결 론

석탄회를 각 온도에서 열처리하여 X선 회절에 의한 광물조성의 변화 및 SEM에 의한 미세구조를 관찰하고, 석탄회의 열분석 및 유리상의 정량분석을 검토한 결과는 다음과 같다.

(1) 석탄회의 주 광물조성은 mullite, quartz 및 유리상(약 20~25 wt%)이었으며, 1000°C까지는 거의 변화가 없었다.

(2) 열분석에 의해서 석탄회는 미연탄 및 calcite(안산의 경우)를 함유하고 있는 것을 알았다.

(3) 안산 석탄회의 시료를 1200°C에서 열처리하면, 석탄회 중의 calcite, quartz 및 유

리상 중의 Al_2O_3 가 반응하여 anorthite로 바뀌는 것을 알 수 있었다.

(4) 안산과 구미의 경우, 액상 출현온도는 약 1200°C이었다.

감사의 글

본 연구는 1994년도 한국과학재단 특정연구과제(94-1400-01-01-3) 연구비 지원에 의하여 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] 세계 기술 뉴스 브리프, 산업기술정보원, 제103호(92-19)(1992).
- [2] 최병선, 박종현, 민창기, 한국 원자력관리공단 연구집(1991-92) 325.
- [3] 권영호, 백명중, 이보근, 임칠림, 한국 콘크리트 학회 1994년도 가을 학술발표회 논문집 6(1994) 211.
- [4] 原田道昭, 資源·素材學會誌 107(1991) 147.
- [5] 이효진, 김동원, 이기강, 김유탉, 홍성창, 이시진, 한국결정성장학회지 3(1993) 185.
- [6] 橋本謙一, 濱野健也, セラミックスの基礎(共立出版株式會社, 1975) p. 211.
- [7] 諫山幸男外 5名, 日本公害特研報告集(1984) 79-3-1.
- [8] R.S. Roth, J.R. Dennis and H.F. McMurdie, Phase Diagrams for Ceramists, M.K. Reser, Ed., Vol. 6 (The American Ceramic Society, 1979) p. 303.