

석탄회 - 점토계 소지의 제조 및 물성

송종택 · 윤성대 · 류동우 · 한경섭*

단국대학교 재료공학과

*한국과학기술연구원 세라믹스연구부

(1996년 5월 3일 접수)

Manufacture and Properties of Coal Fly Ash - Clay Body

Jong Taek Song, Sung Dae Yun, Dong Woo Ryou and Kyong Sop Han*

Dept. of Mater. Sci. and Eng., Dankook Univ.

*Div. of Ceramics, Korea Institute of Sci. and Tech.

(Received May 3, 1996)

요 약

화력 발전소에서 발생하는 일반 폐기물인 석탄회는 환경보호와 폐기물 재활용 차원에서 활용 방안이 대두되고 있다. 이 석탄회의 주 화학적 성분은 알루미늄과 실리카로 구성되어 있으며, 점토와 매우 유사한 성질을 가지고 있다. 그러므로 벽돌·타일등 소성제품의 원료인 점토의 대체원료로 대량 이용될 수 있다. 따라서, 본 연구에서는 점토에 석탄회를 20, 40, 60, 80, 100%의 무게비로 대체한 후 가능성을 검토 하였다. 1200°C, 1250°C, 1300°C로 각각 소성하여 소결체를 만들고, 그 물성을 측정했다. 그 결과 1250°C에서 전체적으로 높은 꺾임강도 값을 나타내었으며 특히, 석탄회 20 wt.%, 40 wt.%, 60 wt.%의 첨가시 각각 201, 205, 191 kg/cm²를 나타내고 흡수율도 1% 미만으로 나타나서 60 wt.%의 높은 대체율을 보였다.

ABSTRACT

Utilization of fly ash by-produced from coal fired power plants and classified as general waste became very important problem to solve in the environmental protection and recycling of waste materials. The possibility of large scale substitution of fly ash as a raw material for bricks and wet tiles was highly expected because the chemical compositions of fly ash were mostly Al₂O₃ and SiO₂, and the properties of it were very similar with clay. Accordingly, in order to investigate the substitutional limit, these specimens were substituted from 0 to 100 wt.% fly ash by 20 wt.% increment for clay. Fly ash-clay bodies were fired at 1200, 1250 and 1300°C, and then their properties were measured. It was found that these specimens sintered at 1250°C had a good bending strength. Especially, when these sintered bodies were added to 20, 40 and 60 wt.% fly ash, the bending strength of those were 201, 205 and 191 kg/cm² respectively with the water absorption below 1%. This showed that fly ash could be substituted ab. 60 wt.% in this experiment.

Key words: Coal fly ash, Clay, Substitution, Bending strength, Water absorption

1. 서 론

석탄회는 석탄을 원료로 하는 화력발전소에서 미분탄을 약 1400~1500°C의 고온으로 연소시켰을 때 굴뚝 안에 남거나 또는 날아가는 회분으로서 이것을 전기식 혹은 기계식 및 습식 집진장치에 의해 모은 것을 말한다. 우리나라의 화력 발전소에서 발생하는 석탄회의 양은 현재 약 200만톤이 발생되고 있으며, 2000년에는 약 700만톤이 전국적으로 발생될 전망이다.

이러한 석탄회는 일반 폐기물로서 분류되므로 그 처리가 어렵고, 부적절한 처리로 인하여 환경문제를 야기시키고 있다. 근래에 와서 폐기물의 처리 또는 재활용이 지구 환경보존 문제라는 측면에서 매우 중요시 되는 시점에서 석탄회가 선진 각국에서는 "제 3의 자원"으로 고려되어 60% 이상을 재활용하고 있는 반면에 현재 국내 석탄회의 재활용도는 10% 밖에 안되는 미비한 실정으로 그 막대한 발생량과 갈수록 심각해지는 매립지 부족을 고려해 볼 때 유효 활용을 위한 연구가 시급한

시점이다²³⁾.

한편, 석탄회는 주성분이 알루미늄과 실리카이고 결정상이 mullite와 quartz로 이루어져 있으며 입도분포 및 내화도등의 물리·화학적 특성이 점토와 유사하므로 벽돌과 습식타일의 원료인 저급점토의 대체 재료로서의 이용이 가능하다^{3,4)}. 따라서 본 연구에서는 점토에 석탄회를 20, 40, 60, 80, 100 wt.%를 첨가하여 시편을 성형하고, 1200, 1250, 1300°C에서 각각 소성한 후 물성을 측정해서 최대 대체량의 기초자료를 얻고자 하였다.

2. 실험

2.1. 원료

본 실험에 사용된 석탄회는 안산 열병합발전소에서 부산된 것이고, 점토는 청자토이며 그 화학성분은 Table 1과 같다. 표에서와 같이 석탄회와 점토의 화학적 주성분은 SiO₂ 및 Al₂O₃이며, 이외에 Fe₂O₃와 알칼리 성분 등이 포함되어있다. SiO₂와 Al₂O₃의 wt.% 비는 안산 석탄회의 경우는 약 2.1 정도이고 점토는 약 2.2 정도를 나타내 SiO₂ 성분이 상대적으로 많았다.

석탄회와 점토의 내화도를 화학성분만으로 추정할 수 있는 식⁵⁾

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

$$\text{R} = (\text{CaO} + \text{MgO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})$$

으로 적용하면 점토 1525°C, 석탄회 1438°C로 계산되었다.

Fig. 1은 점토와 석탄회의 입도분포분석 결과이다. 석탄회는 평균지름이 약 14.4 μm이고 10 μm 이하의 입자가 약 38% 존재하며 점토는 평균지름이 약 9.6 μm이고 10 μm 이하의 입자가 약 50%로 석탄회가 점토보다 지름이 크다고 할 수 있다.

2.2. 소결체의 제조

석탄회와 점토를 105°C에서 건조 시킨 후 원료의 조합을 점토에 석탄회를 무게비로 20 wt.% 단위씩 대체하였으며, 성형성을 증가시키기 위하여 결합제인 PVA용액을 1% 사용하여 24시간 습식혼합을 하였다. 실온에서 24시간 건조한 후 40×40×10 mm³ mould를 사용하여 3g씩 1ton의 압력으로 성형체를 제작하였다. 조성비는 Table 2와 같으며, 소성은 Fig. 3의 소성 schedule에 따랐다. 즉, 200°C는 자유수분과 PVA, 600°C는 결정수, 800°C는 탄소분을 제거하기 위하여 각각 2시간씩 유지시켰으며, 1000°C에서는 결정구조의 변화를 안정화하기 위하여 2시간 유지하였다. 1200, 1250 또는 1300°C에서 3시간씩 유지한 후 노냉하였으며, 승온속도는 최고 온도까지 각각 14시간, 14시간 15분, 14시간 30분이 걸리도록 하였다. 전체의 실험과정을 Fig. 2에 나타내었다.

2.3. 물성측정

소성된 시편에 대하여 소성 수축률, 기공률, 흡수율은 각각 KS L 4004, 3114에 의하여 측정하였다. 꺾임강도는 Instron(Mecmesin사 M 1000 EC)을 이용하여 3점 지

Table 1. Chemical compositions of Coal Fly Ash and Clay.

(wt.%)

| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | TiO ₂ | MgO | MnO | P ₂ O ₅ | SO ₃ | Ig.loss | Total |
|---------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-------------------|------------------|------------------|------|------|-------------------------------|-----------------|---------|-------|
| Fly Ash | 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 |
| Clay | 56.6 | 26.3 | 2.28 | 2.54 | 1.66 | 2.42 | — | 1.54 | — | — | — | 7.39 | 99.73 |

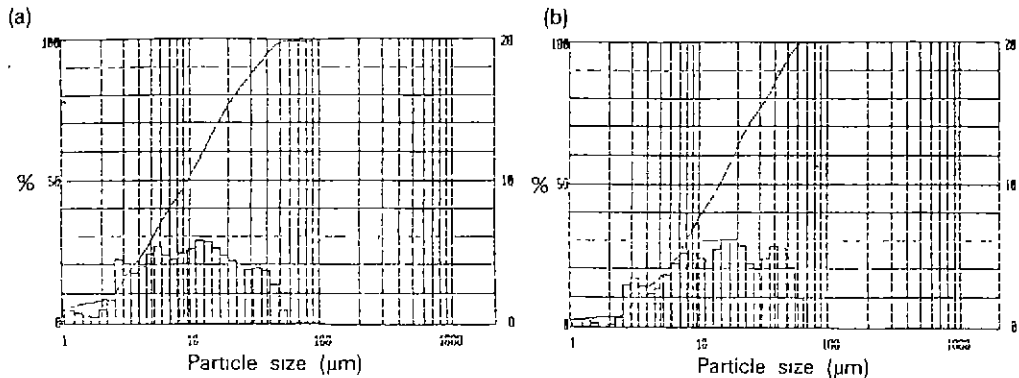


Fig. 1. Particle size distributions of (a) Clay, (b) Fly ash.

Table 2. Preparation conditions of Fly Ash-Clay Body.

| Sample No. | Substituted Ash (wt.%) | Firing Temp. (°C) | Firing Time (hrs) |
|------------|------------------------|-------------------|-------------------|
| A-1 | 0 | 1200 | 3 |
| A-2 | 20 | | |
| A-3 | 40 | | |
| A-4 | 60 | | |
| A-5 | 80 | | |
| A-6 | 100 | | |
| B-1 | 0 | 1250 | |
| B-2 | 20 | | |
| B-3 | 40 | | |
| B-4 | 60 | | |
| B-5 | 80 | | |
| B-6 | 100 | | |
| C-1 | 0 | 1300 | |
| C-2 | 20 | | |
| C-3 | 40 | | |
| C-4 | 60 | | |
| C-5 | 80 | | |
| C-6 | 100 | | |

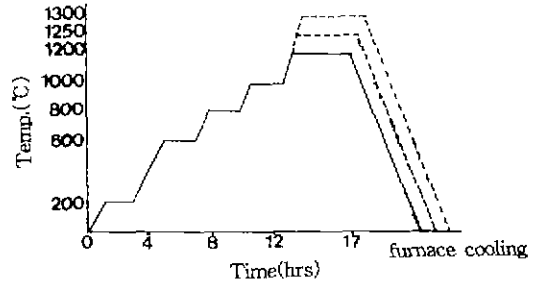


Fig. 3. Sintering schedule of fly ash-clay body.

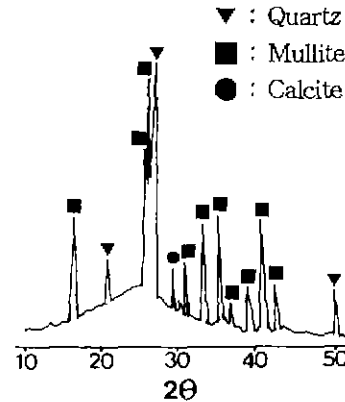


Fig. 4. XRD pattern of fly ash.

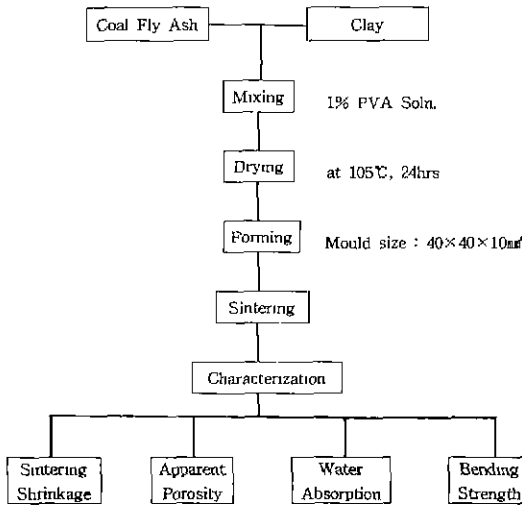


Fig. 2. Flow chart for experiment process.

지법으로 측정하였다.

2.4. 미세구조 관찰

시편의 파단면을 연마하여 입자의 형태와 크기, 기공의 크기 및 분포상태등의 소결상태를 SEM으로 관찰하였다.

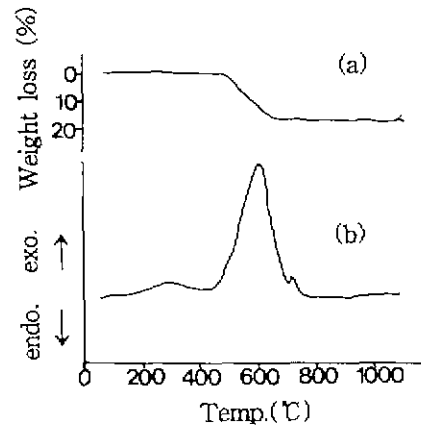


Fig. 5. Thermal analysis of fly ash (a) TG curve, (b) DTA curve.

3. 결과 및 고찰

3.1. 석탄회의 특성분석

Fig. 4는 안산 석탄회의 XRD 분석 결과이다. 석탄회는 mullite(3Al₂O₃·2SiO₂)와 quartz(SiO₂)의 주결정상으로 구

성되어 있으며 calcite가 약간 나타났다. 그외 다른 산화물들의 결정상들은 매우 적은 양으로 존재하거나 mul-lite와 quartz 결정상으로 중첩되어 확인할 수 없었고, 유리상이 비정질 특유한 back ground로 나타났다.

석탄회의 열분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 약 500°C 부터 800°C까지 발열을 동반한 중량감소는 미분탄이 완전 연소하지 않고 석탄회 중에 남은 미연탄분의 열분해에 의한 것이며, 약 720°C에서 나타난 흡열피크는 calcite의 열분해에 의한 것이다. 약 18 wt.%의 비교적 많은 중량 감소를 나타내는데 이는 Table 1의 강열감량 18.1%와 일치한다. Fig. 6은 석탄회의 SEM 사진이다. 석탄회의 전형적 구형입자인 cenosphere가 보이고 그외 응집상 및 판상등의 형태로 존재하는 것으로 보인다⁶⁾.

3.2. 소성특성

소성된 시편의 소성 수축률을 Fig. 7에 나타내었다. 석탄회를 무게비로 20 wt.% 단위로 100 wt.%까지 첨가

하여 1200, 1250, 1300°C에서 각각 소성하여 측정된 수축률이다. 석탄회가 80 wt.%까지 첨가된 시편들을 전 소성범위에서 수축률의 증가를 보이고 있다. 이것은 석탄회의 경우 Ig.loss가 약 18%이고, 점토가 7.4%로 이 들로부터 기인되는 수축이 큰 것으로 생각된다. 그러나 석탄회 100 wt.%에서는 80 wt.% 석탄회의 경우보다 수축률이 오히려 감소하고 있는데, 입자의 충전상태가 서로 다르기 때문인 것으로 보인다.

석탄회 첨가량에 따른 흡수율을 Fig. 8에 나타내었다. 1200°C에서는 석탄회 40 wt.% 대체에서 흡수율이 1.7%로 가장 낮았으며, 1250°C의 경우 석탄회 전 범위에서 1% 미만으로 낮게 나타났다. 이것은 점토와 석탄회내의 알칼리 성분등이 액상으로 되면서 기공을 적당히 폐꾸어 기공의 크기가 작아지고, 기공의 분포 또한 적어지는 것으로 생각된다. 또 석탄회가 증가할수록 석탄회중의 미연탄소분이 발열에 의한 실제 온도를 높여 준다고 보고되고 있다⁷⁾. 이로 인하여 1200°C보다 액상이 더 생

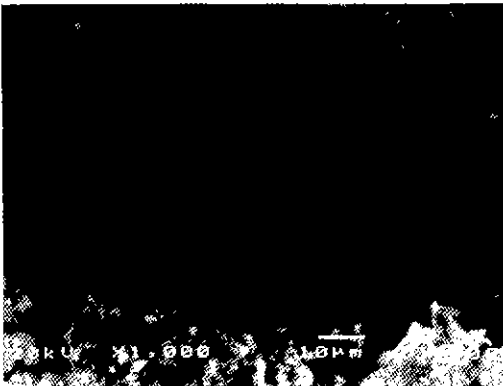


Fig. 6. SEM photograph of fly ash.

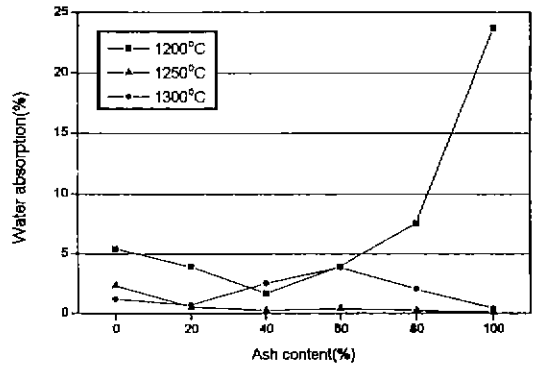


Fig. 8. Amount of water absorption versus fly ash content.

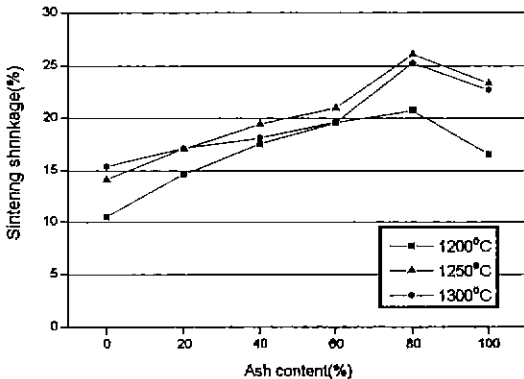


Fig. 7. Sintering shrinkage versus fly ash content.

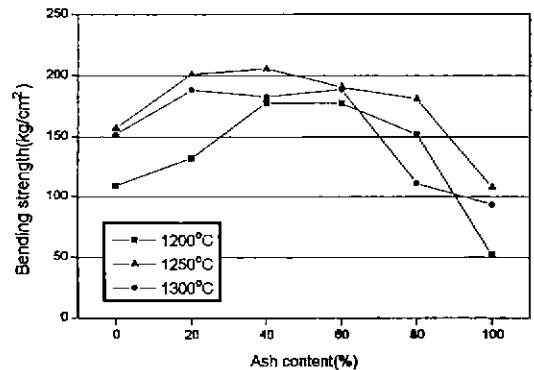


Fig. 9. Bending strength versus fly ash content.

성되어 기공을 배꾸면서 치밀화가 이루어졌고 기공의 크기 및 기공의 분포가 작아짐에 따라 1200°C보다 더 높은 꺾임강도 값을 가지는 것으로 생각된다. Fig. 9의 꺾임강도 측정값에서 석탄회 대체율 20, 40, 60 wt.%의 경우 각각 201, 205, 191 kg/cm²의 높은 꺾임강도 값을 나타냈다. 80 wt.% 첨가에서도 점토만의 경우보다 높은 꺾임강도 값을 보이고 있으며, 이 온도 조건에서는 석탄회 100 wt.%만 제외하고 150 kg/cm² 이상으로 다른 온도 조건에 비해 높은 측정값을 나타내었다. 그러나 80 wt.% 이상 대체에서는 미연 탄소분의 영향으로 치밀화가 덜 이루어진 것으로 생각되며 성형체의 제작시에도 다른 것들에 비해 어려움이 있었다. 따라서 석탄회를 최대 60 wt.%까지 대체가 가능한 것으로 생각된다.

한편, 1300°C의 경우 반대로 흡수율이 60 wt.% 대체에서 가장 높았다. 이것은 1270°C 이상의 온도에서는 기체의 팽창이 기공을 파괴하면서 많은 균열이 발생하고 기공도 매우 크게 되는 것으로 보고되고 있다⁷⁾. 이를 미세구조 관찰(Fig. 12)을 통해서 보면 이 기체의 팽창은 기공의 크기를 넓혀서 꺾임강도를 저하시킨다. 그러므로 이 온도에서 꺾임강도 값이 1250°C와 비교하여 강도저

하를 가져왔다. 모든 소성 온도범위에서 점토만일 때보다 석탄회 20, 40, 60 wt.% 대체율의 경우가 높은 꺾임강도를 얻었으며, 특히 1250°C의 60 wt.% 대체에서 191 kg/cm²의 꺾임강도 값으로 높은 대체율의 가능성을 보이고 있다. 그리고 기공률은 흡수율과 비슷한 경향을 나타내었다.

Fig. 10은 상기 소성시편의 X선 회절 분석결과이다. 석탄회를 첨가하지 않은 점토에서는 주결정상이 mullite와 quartz로 나타났다. 석탄회의 첨가량이 많아질수록 그리고 소성온도가 높아질수록 quartz의 피크가 빨리 없어졌으며 유리상의 back ground의 halo가 커졌다.

1200°C의 점토만의 경우 mullite와 quartz 외에 anorthite의 피크가 보이고 있으며, 석탄회의 첨가량이 증가할수록 이 피크가 커지고 있는데, 이것은 석탄회중의 CaO 성분이 quartz 및 유리상의 Al₂O₃ 성분과 반응을 하여 anorthite를 생성하는 것으로 생각된다⁸⁾. 1250°C에서는 anorthite의 양이 적을 경우에는 피크가 보이지 않으나, 60 wt.% 이상 대체량에서는 anorthite 피크가 다시 나타났다. 소성온도가 높은 1300°C로 되면 anorthite는 전혀 나타나지 않고 있다. 즉, 이것은 anorthite가 분해하여 액상으로 바뀌는 것으로 생각되고 있다. 왜냐

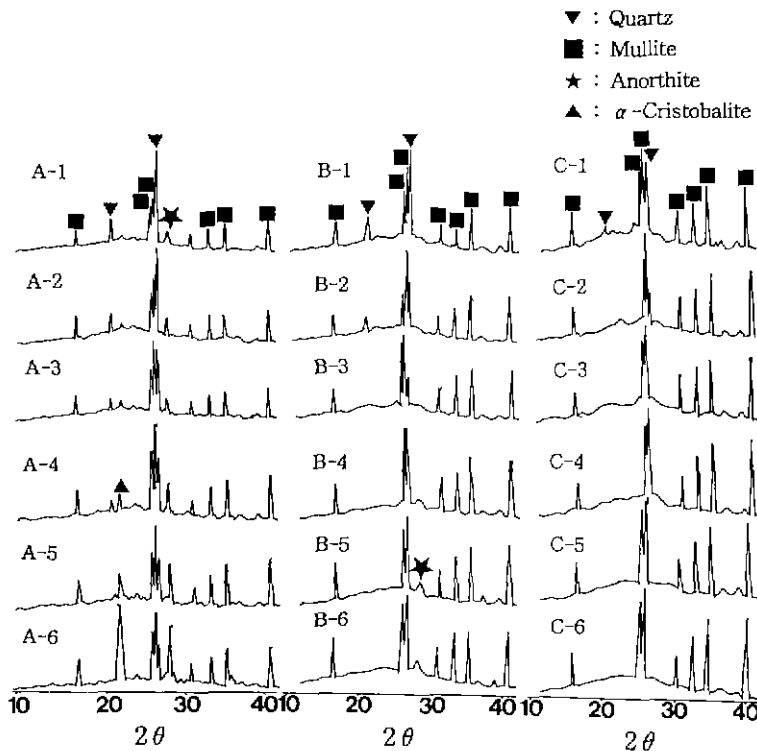


Fig. 10. XRD patterns of fly ash-clay bodies sintered at various temperature from 1200°C to 1300°C.

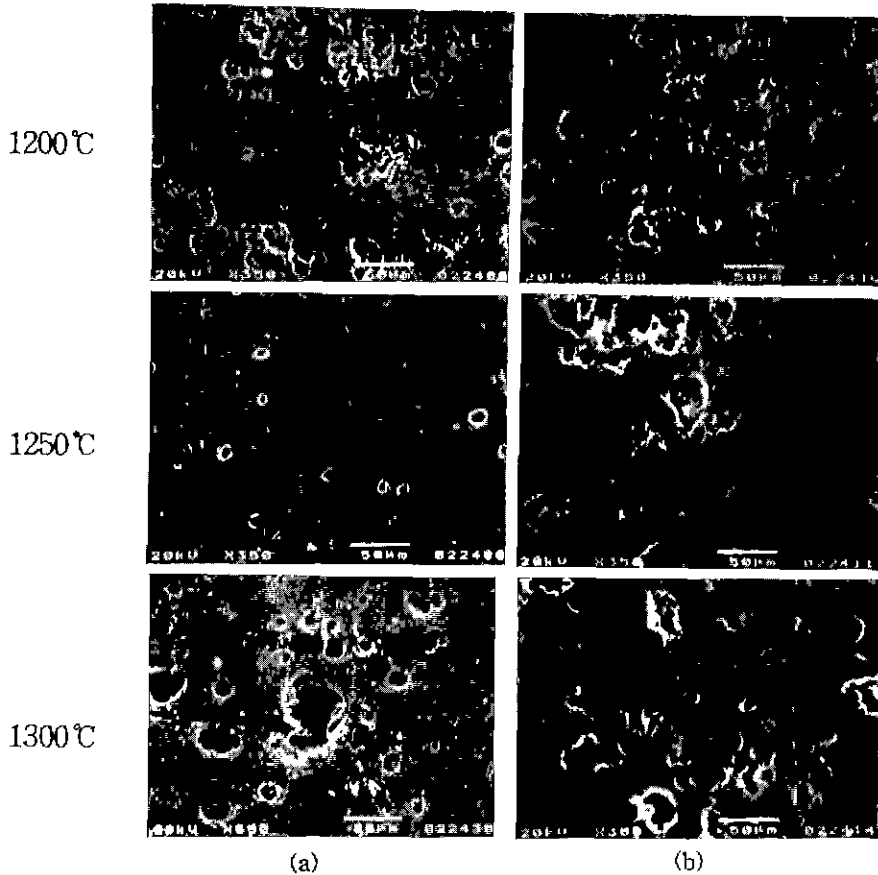


Fig. 11. SEM photographs of 40 wt.% fly ash-clay bodies treated with 1% HF for 6 hrs (a) before treating and (b) after treating.

하면 Anorthite-SiO₂계 상태도에서 보면, 공융온도가 약 1365°C로 낮고⁸⁾, 생성량도 비교적 적기 때문이다. CaO 성분이 매우 적게 포함하는 석탄회에서는 anorthite가 확인할 수 없었다는 보고도 있다⁹⁾.

소성온도에 따른 액상의 정도를 알아보기 위하여 석탄회 40 wt.% 대체한 시편을 1% HF으로 6시간 처리한 후⁹⁾ 처리전과 비교한 것을 Fig. 11에 나타냈다. 소성온도가 높아질수록 액상의 녹은 부분이 넓게 나타났으며, X선 회절분석결과(Fig. 10)에서도 유리상 특유의 back ground가 커지는 것을 알 수 있었다. 그리고 quartz 피크가 작아지거나 없어진 것도 유리상의 생성에 일부 소모가 된 것으로 생각된다.

각 소성온도에 따른 미세구조를 관찰한 것을 Fig. 12에 나타내었다. 1200°C로 소성한 것은 전반적으로 소결이 덜 진행된 것으로 보이며, 꺾임강도의 높은 값을 나타

내고 있는 1250°C의 석탄회 20, 40, 60 wt.%에서는 비교적 작은 기공들로 분포되어 있고 액상도 적당히 생겨 소결의 상태가 좋은 것으로 생각된다. 그러나 온도가 높아질수록 그리고 석탄회의 첨가량이 많아질수록, 기공도 많이 생기며 그 크기도 커지는 것을 관찰할 수 있었다. 이것은 폐기공안에 있는 기체의 팽창으로 인한 것과 석탄회중 미연탄소분이 연소하고 남은 기공이 존재하기 때문인 것으로 생각되며, 이러한 현상은 석탄회 첨가량이 80 wt.% 이상에서 뚜렷하였다.

이상으로 부터 꺾임강도에 영향을 미치는 인자로는 점토와 석탄회의 입자의 충전상태, 성형성, 소결정도에 따른 조직의 치밀성등을 들 수 있으며, 이러한 것으로 볼 때 1250~1300°C의 소성온도 범위에서는 석탄회 60 wt.%까지 첨가가 가능하다고 생각되며, 80 wt.% 이상에서는 성형이 불안정 하였다.

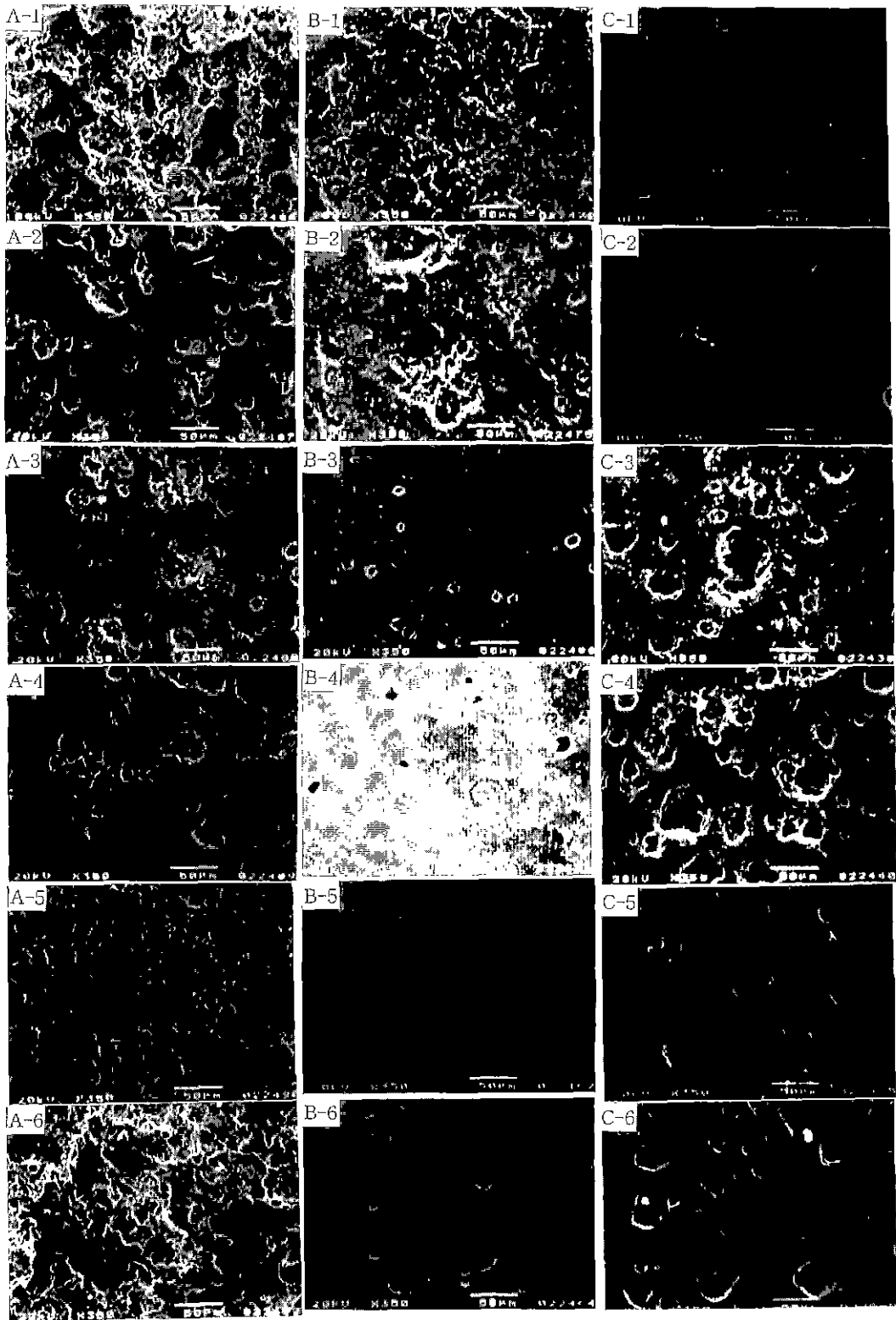


Fig. 12. SEM photographs of fly ash-clay bodies sintered at various temperature from 1200°C to 1300°C.

4. 결 론

안산 열병합 발전소에서 부산되는 석탄회를 점토에 무게비로 100 wt.%까지 20 wt.% 단위로 조함하여 석탄회-점토계 소지의 제조 및 물성을 검토한 결과는 다음과 같다.

1. 석탄회는 결정상이 mullite와 quartz로 주 성분은 alumina와 quartz이며, 점토 또한 고온으로 소성하면 mullite와 quartz로 주 성분은 석탄회와 비슷하다.

2. 1250~1300°C의 소성온도범위에서는 석탄회 60 wt.%까지 점토와 대체가 가능하며, 특히 1250°C, 40 wt.% 첨가의 경우 꺾임강도 205 kg/cm²를 나타내었으며 흡수율도 1% 미만이었다.

3. 석탄회를 80 wt.% 이상 대체한 1200 및 1250°C에서는 점토만의 경우보다 높은 꺾임강도 값을 나타내고 있으나 실제로 성형하기 매우 어려워서 대체 가능성 정도는 낮은 것으로 생각된다.

4. anorthite 피크는 점토의 경우 외에도 석탄회를 소성하면 생성되었으나, 1300°C 이상에서는 완전히 액상으로 바뀌는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1994년도 한국과학재단 특정기초연구 과제(94-0300-01-3) 연구비 지원에 의하여 수행된 것으로 이

에 감사드립니다.

REFERENCES

1. 세계 기술 뉴스 브리프, 산업기술정보원, 제 103호, 92-99 (1992).
2. 최병선, 박종현, 민창기, "Fly Ash 이용 경증건축재 실용화를 위한 연구," 한국 원자력 관리공단 연구집, 325 (1991-1992).
3. 이기강, 이효진, 박천주, 김동원, 김유택, 김석범, "석탄회-점토계 소지의 가소성 증진에 관한 연구," 한국요업학회지, 33(2), 135-142 (1996).
4. 이준호, 정철원, 허화범, 신건철, 김유택, "요업 원료로 재활용하기 위한 석탄회의 처리," 한국결정성장학회지, 5(4), 414-422 (1995).
5. 송종택, 윤성대, 안민선, 한경섭, "석탄회의 가열에 따른 팽물조성 변화," 한국결정성장학회지, 5(2), 175-180 (1995).
6. 이효진, 김동원, 이기강, 김유택, 홍성창, 이시진, "석탄회의 분석," 한국결정성장학회지, 3(2), 185-201 (1993).
7. 이기강, 김동원, "석탄회-점토계 벽돌소지의 곡강도와 미세구조," 한국결정성장학회지, 3(1), 45-58 (1993).
8. R.S. Roth, J.R. Dennis and H.F. McMurdie, "Phase Diagrams for Ceramists," M.K. Reser, Ed., The American Ceramic Society, Vol. 6, pp. 303 (1987).
9. 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, 211 (1975).