

용제 첨가 비산회의 용융성 연구

양 현 수 · 이 규 철 · 박 주 식*

충남대학교 대학원 공업화학과, *한국에너지기술연구소
(1997년 8월 19일 접수, 1997년 10월 22일 채택)

Studies on the Fusibility of Fly Ash-Flux Mixtures

Hyun S. Yang, Kyu C. Lee, and Chu S. Park*

Dept. of Industrial Chemistry, Graduate School, Chungnam Nat'l Univ., Taejeon 305-764, Korea

*Korea Institute of Energy Reserch, Taejeon 305-343, Korea

(Received August 19, 1997, Accepted October 22, 1997)

요 약 : 구성분이 상이한 2종의 비산회를 대상으로 CaO와 MgO용제의 첨가시 용융온도변화에 대하여 고찰하였다. 용융온도측정을 위하여 ASTM 용융온도측정법과 시차열분석법이 사용되었다. CaO용제의 첨가시 시료에 따라 111~294℃의 용점(IDT)강하효과를 얻을 수 있었으며 MgO첨가시에는 80~224℃의 용점강하효과를 보였다. Base/Acid Ratio와의 비교에서 CaO flux는 0.7~0.8, MgO flux는 0.3~0.4의 범위에서 가장 낮은 용융온도로 측정되었다. 따라서 적은 첨가량으로도 MgO는 CaO보다 더 효과적인 용제로 작용하였다. 이러한 용제첨가시의 용융온도변화는 용융성 분석에 보편적으로 사용되어지는 Base/Acid ratio와는 상관성이 없음을 알 수 있었고 XO-SiO₂-Al₂O₃ [X= Ca, Mg]삼성분계의 liquidus 온도와의 일치하지 않음을 알 수 있었다. 시차열분석결과와 ASTM용융온도와 비교에서 용융성과 흐름성(점성)등의 물성이 복합적으로 반영되어 있는 ASTM측정법 보다는 시차열분석이 비산회의 순수한 용융온도를 분석할 수 있는 측정법임을 확인할 수 있었다.

Abstract : The effects of CaO and MgO fluxes on the fusibility of fly-ashes were investigated for two different fly-ashes. A fusion temperature of mixtures of selected fly-ashes and fluxes were measured by the ASTM test method(D1857) and the differential thermal analysis. IDT of these samples added CaO and MgO as a fluxing agent dropped in the range of 114 to 294℃ and 80 to 224℃, respectively. Compared with ash fusion temperature to Base/Acid ratio, the lowest ash fusion temperature were measured in the range of 0.7 to 0.8 for CaO-fly ash mixtures and 0.3 to 0.4 for MgO-fly ash mixtures. As a result, MgO in small addition acted as a more effective flux than CaO. A conventional Base/Acid ratio and liquidus point of ternary diagram did not show a good correlation with ash fusion temperature for these samples. In pure fusion temperature of fly ash-mixtures, DTA was better method than ASTM test method.

1. 서 론

석탄화력발전소에서 발생하는 비산회는 토양오염을 유발할 뿐 아니라 매립지 확보에도 많은 어려움을 준다. 비산회로 인한 문제 해결방안으로 비산회의 재활용이 적극 권장되고 있으나 현재까지는 일부 시멘트혼화재로 사용될뿐 대부분이 회사장(ash-pond)에 매립되어지고 있다[1-3]. 비산회 재활용방안의 하나로 기존의 건축재료가 갖는 취성에 대한 보완재로서 활용할 수 있는 회섬유(ash fiber)를 제조하기 위한 연구가 진행중에 있다[4]. 회섬유제조는 용융방법에 의해 제조되므로 고비용의 고온공정이 불가피하다. 따라서 회섬유제조 공정의 온도 감소와 흐름성을 증가시키기 위하여 용제(fluxing agent)의 첨가에 따른 물성변화에 관한 연구가 선행되어야 한다. 비산회의 용

융성은 용융온도에 의해 평가되어지며 용융온도 측정방법으로는 ASTM방법과 같이 일정형태로 성형된 시료의 가열에 따른 변형정도를 특성화하여 정의한 것이 유일한 방법이다[5-7]. 또한 비산회의 용융성은 비산회를 구성하는 산화물의 물성변화에 기초하기 때문에 많은 연구가들에 의해 무기물의 화학조성과 용융온도와의 상관성 예측이 행하여져 왔다[8-12].

또한 Huffman과 Huggins[13]등은 용제 첨가시 석탄회의 용융성변화는 석탄회의 주요 성분인 SiO₂와 Al₂O₃, 그리고 첨가된 용제의 공용에 의한 영향이 지배적임을 주장하고 flux-SiO₂-Al₂O₃삼성분계의 liquidus곡선에 기초하여 예측하고자 하였다. 그러나 ASTM측정법에 의한 용융온도는 용융성과 함께 흐름성(점성)등의 물성이 복합적으로 반영된 결과로서 이를 liquidus 온도와 비교한 것은 근본적인 문제점을 갖는다.

본 연구에서는 ASTM 용융온도측정법과 함께 고온 시차열분석법을 이용 비산회와 용제 첨가비산회의 용융온도를 측정하였다. 또한 ICP분석 및 SEM-EDX분석을 수행하여 이들 결과와 함께 기존의 용융온도에측에 보편적으로 사용되어진 예측지표들과 삼성분계의 Liquidus곡선을 ASTM 용융온도를 비교 분석함으로써 용제첨가시의 용융성 변화를 규명하고자 하였다. 대상시료로는 상이한 조성을 갖는 보령화력발전소 비산회(BFA)와 호남화력발전소의 비산회(HFA)를 선정하였으며 용제로는 CaO와 MgO를 각각 사용하였다.

2. 실험

2.1. 비산회의 용융온도측정

비산회를 ASTM D3174에 규정되어 있는 고온회화법을 사용하여 750°C, 공기분위기하에서 회화하였다. 회화된 시료의 용융온도측정은 삼각추로 성형된 회의 열적 변형정도를 4단계로 규정하고 있는 ASTM D1857방법에 따라 수행하였다. 회화된 시료와 각각의 비산회에 CaO와 MgO를 각각 5%에서 50%까지 혼합한 시료를 mortar grinder로 분쇄·혼합한 후 V-mixer를 사용하여 비산회와 용제가 완전히 혼합된 시료를 용융온도 측정에 사용하였다. 측정장비로는 LECO AF-600을 사용하였으며 승온속도는 8°C/min으로 하였다.

2.2. 비산회의 화학조성분석

비산회의 화학조성은 ICP분석기(Jobin Yvon 38+)를 사용 분석하였다. ICP분석을 위한 시료의 제조를 위하여 산분해법을 사용하였다. 시료 0.25g을 테프론 밀폐용기에 담고 불산(48%) 10ml, 질산(60%) 3ml, 염산(35%) 4ml를 각각 주입하였다. microwave를 사용하여 용기내의 증기압이 120psi가 되도록 가열하여 3시간 동안 분해하였다.

석탄회분의 주요구성원소인 Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K에 대하여 분석하였다.

2.3. 시차열분석(Differential Thermal Analysis) 실험

시차열분석을 위하여 SETARAM TG/DTA-92를 사용하였다. 비교분석물질(reference material)로 분석온도영역에서 열변화가 없는 α -Al₂O₃를 사용하였다. 분석은 900°C에서 1700°C까지의 범위에서 수행되었으며 ASTM 방법에 의한 용융온도 결과와 비교하기 위하여 동일한 승온속도인 8°C/min로 설정하였다. 시료와 Al₂O₃(reference) 각 15±0.5mg을 백금도가니(100μl)에 각각 담아 분석하였다. 1700°C까지의 온도측정을 위하여 B-type 열전쌍을 사용하였다. 열분석시 압축공기를 사용하여 용융분위기를 산화성으로 조성하였다.

2.4. SEM-EDX 측정

가열에 따른 비산회의 용융현상을 관찰하기 위하여 직경 5mm 높이 10mm의 원기둥형으로 비산회를 성형하여 열처리 하였다. 성형된 시료는 1000°C에서 1500°C까지의 범위에서 50°C 간격의 온도로 열처리되었다. 열처리시 설정온도까지의 승온속도는 8°C/min이었으며 설정온도에 도달한후 10분을 유지시킨 후 공기중에서 서냉하여 분석시료를 얻었다. 사용된 기기는

SEM Philips-XL-30이었으며 CaO와 MgO의 분포를 확인하기 위하여 Ca 및 Mg 원소에 대하여 EDX-mapping 분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 비산회의 화학조성과 용융온도

보령과 호남화력발전소에서 채취된 비산회의 화학조성 분석 결과를 Table 1에 나타내었다. 보령화력발전소에서 채취된 비산회(BFA)는 산성 산화물로 분류되는 SiO₂와 Al₂O₃가 각각 74.2%와 15.78%로 분석되어 비교적 높은 SiO₂ 함량을 나타내었다. BFA의 구성 산화물중 염기성 산화물로는 Fe₂O₃가 3.45%로서 가장 높은 함량을 보였으며 CaO와 K₂O는 각각 1.69%와 0.72%로 측정되었다. BFA를 구성하는 산화물중 산성으로 분류되는 산화물의 함량은 89.98%이었으며 염기성 산화물의 전체 함량은 6.64%로 산출되었다.

호남화력발전소에서 채취된 비산회(HFA)의 SiO₂ 함량은 55.88%로 분석되어 BFA에 비교하여 낮은 조성을 보였으며 Al₂O₃의 함량은 23.39%로 높게 측정되었다. 분석결과에서 염기성산화물중 CaO의 함량이 12.42%로서 매우 높은 조성을 보여주었다. Fe₂O₃의 함량은 3.64%로서 BFA와 유사한 조성 분포를 보여주었다. HFA의 전체 산성 산화물의 함량은 79.27%로서 BFA의 분석결과보다 낮은 값을 나타내었으며 염기성 산화물의 전체 함량은 19.2%로 산출되어 BFA 보다 높은 값을 나타내었다.

석탄회의 용융성 분석에 중요하게 다루어지는 Base/Acid ratio는 염기성산화물과 산성산화물의 조성비를 나타낸 것으로, 조성비가 변화함에 따라 석탄회의 용융온도는 U-형의 변화 곡선을 갖으며 조성비가 0.4~0.7의 범위에 위치할 때 가장 낮은 용융온도를 갖는 것으로 알려졌다[9-12, 14]. BFA와 HFA의 Base/Acid ratio는 각각 0.11과 0.26로서 용융온도곡선의 감소영역에 위치한다. 따라서 염기성산화물(flux)의 첨가에 의하여 비산회의 용융온도를 강하시킬 수 있음을 알 수 있었다.

Table 2는 용제로서 CaO를 첨가한 시료들의 ASTM 측정법에 의한 용융온도 측정결과를 나타낸 것이다. Fig. 1에 나타낸 ASTM용융온도중 IDT의 비교에서 HFA는 BFA보다 150°C가 낮은 1312°C로 측정되었으며 용융이 진행됨에 따라 용융온도차는 감소되어 FT의 비교에서는 8°C가 낮은 1550°C로 측정되었다. HFA가 BFA보다 용융온도가 낮은 측정결과는 Base/Acid ratio에 의한 예측결과와 일치함을 알 수 있다.

CaO의 첨가량이 증가함에 따라 혼합시료의 용융온도는 감소한 이후 다시 상승하는 U-형의 용융온도 변화를 보여주었다. BFA의 경우 IDT는 첨가율 20%에서 가장 낮은 1217°C를 나타내었으며 20%이상의 첨가비에서는 용융온도가 다시 증가하는 결과를 보였다. ST는 첨가비 20%와 30%에서는 가장 낮은 1226°C를 나타내었으며 HT와 FT는 첨가비 40%인 경우 각각 1246°C, 1256°C의 가장 낮은 결과를 보여주었다. 이와 같이

Table 1. Chemical Compositions of Fly-Ashes Investigated

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
BFA	74.2	15.78	3.45	1.69	0.5	0.28	0.72
HFA	55.88	23.39	3.64	12.42	1.27	0.27	1.6

Table 2. ASTM Fusion Temperatures for Fly Ash-CaO Mixtures

Fusion Temp. (°C)	CaO/(BFA-CaO mixtures) %							CaO/(HFA-CaO mixtures) %						
	0	5	10	20	30	40	50	0	5	10	20	30	40	50
IDT	1462	1395	1352	1168	1217	1219	1300	1312	1362	1351	1214	1201	1378	1454
ST	1488	1401	1358	1226	1226	1237	1398	1329	1368	1369	1256	1209	1393	1494
HT	1526	1414	1404	1268	1297	1246	1462	1393	1388	1424	1282	1218	1413	1536
FT	1558	1472	1423	1385	1331	1256	1542	1550	1397	1444	1407	1271	1440	1543

Table 3. ASTM Fusion Temperatures for Fly Ash-MgO Mixtures

Fusion Temp. (°C)	MgO/(BFA-MgO mixtures) %							MgO/(HFA-MgO mixtures) %						
	0	5	10	20	30	40	50	0	5	10	20	30	40	50
IDT	1462	1389	1187	1264	1238	1283	1317	1312	1270	1232	1259	1428	1395	1404
ST	1488	1401	1348	1310	1353	1444	1600	1329	1281	1249	1277	1433	1600	1600
HT	1526	1428	1372	1323	1364	1476	1600	1393	1290	1255	1293	1499	1600	1600
FT	1558	1541	1423	1349	1386	1523	1600	1550	1333	1285	1441	1556	1600	1600

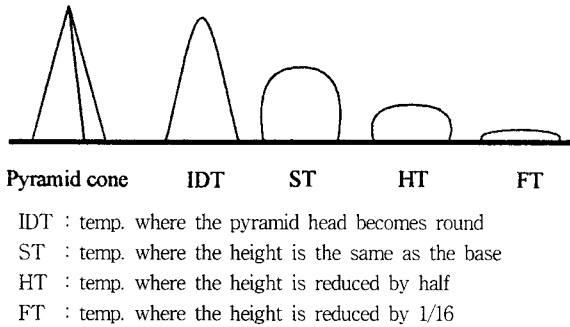


Fig. 1. Critical temperature points as defined in ASTM Standards D1857. ; (IDT : initial deformation temperature, ST : softening temperature, HT : hemispherical temperature, FT : fluid temperature).

BFA는 용융이 IDT에서 FT로 진행됨에 따라 CaO의 첨가를 20%에서 40%로 공용점(eutectic point)이 이동되어지는 반면 HFA는 모든 특성용융온도에 있어 공용점이 30%에서 나타났으며 이후 첨가량의 증가에 따라 용융온도 또한 증가하는 결과를 보여주었다.

HFA와 비교하여 높은 용융온도를 갖는 BFA가 CaO용제의 첨가에 의하여 첨가량 10%와 20%의 영역에서는 HFA의 혼합 시료에 비교하여 낮은 용융온도를 보여주었다. 이는 BFA의 구성산화물중 일반적으로 Al₂O₃보다 낮은 용점의 용융염을 형성할 수 있는 것으로 알려진 높은 조성의 SiO₂와 CaO용제의 공융효과에 의한 것으로 판단된다[6,11].

Table 3은 MgO flux의 첨가에 따른 용융온도측정결과를 나타낸 것이다. BFA의 경우 IDT는 첨가량 10%에서 가장 낮은 1187°C를 나타내었으며 ST, HT, FT는 첨가량 20%에서 가장 낮은 용융온도를 보였다. 이 때 FT는 CaO용제 혼합시료와 비교하여 다소 높은 온도인 1349°C를 나타내었다. MgO용제혼합

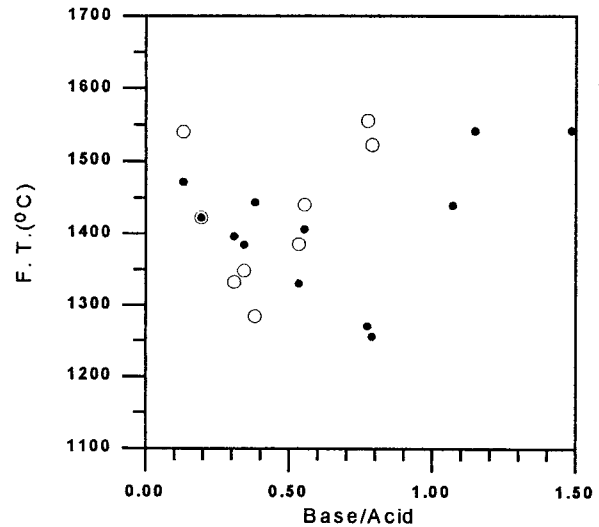


Fig. 2. Relationship between Base/Acid ratio and F.T. for fly ash-flux mixtures. ; (○ : MgO, ● : CaO).

시료 또한 CaO를 첨가한 경우와 같이 가장 낮은 공용점을 형성한 이후에는 첨가량이 증가함에 따라 용융온도가 상승하는 경향을 보여주었다. 첨가량 50%인 경우에는 본 실험 장치의 한계온도인 1650°C이하에서 측정할 수 없었다. HFA의 MgO첨가 실험에서는 BFA보다는 적은 첨가율 10%에서 공용점(eutectic region)을 형성하였으며 이때 FT의 온도는 1285°C로서 BFA에 비교하여 낮은 결과를 보여주었다. 첨가율 40%이상에서는 용융온도를 측정할 수 없었다.

Fig. 2는 석탄회의 용융성 평가에 보편적으로 사용되어지는 Base/Acid ratio의 변화에 따른 용제혼합시료의 용융온도결과를 도시한 것이다. 그림에 도시된 바와 같이 용제혼합시료의 용융온도는 용제의 첨가량에 따라 감소된 이후 일정 첨가량 이상에서는 다시 상승하는 U-형의 용융온도변화를 보인다. 그러나

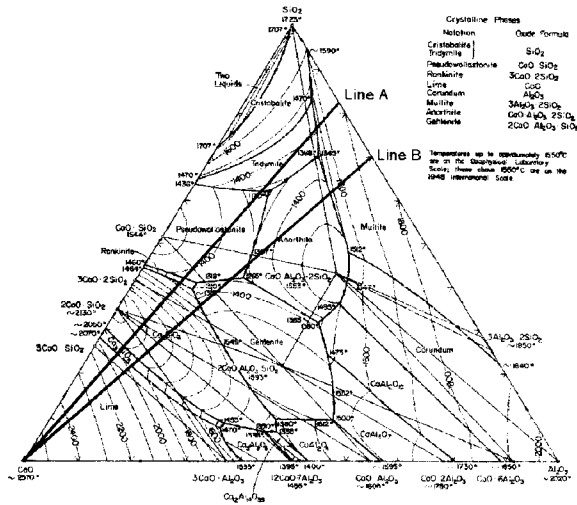


Fig. 3. Pseudoternary phasediagram of CaO-Al₂O₃-SiO₂ system. ; (Line A : BFA, Line B : HFA)

가장 낮은 용융온도결과를 보여준 Base/Acid ratio의 영역이 MgO첨가시료의 경우 0.3~0.4이었고 CaO첨가시료인 경우에는 0.7~0.8로서 일정한 경향성을 찾아볼 수 없었다. 이러한 결과는 CaO와 MgO에 의한 용점강화효과가 유사하다는 연구결과와도 상이함을 알 수 있다. 따라서 용제 첨가에 따른 비산회의 용융온도변화를 Base/Acid ratio등 보편적인 방법을 사용하여 예측하는 것은 부정확함을 알 수 있었으며 또한 CaO 및 MgO의 용제효과도 각각에 대하여 고찰되어야 함을 알 수 있었다.

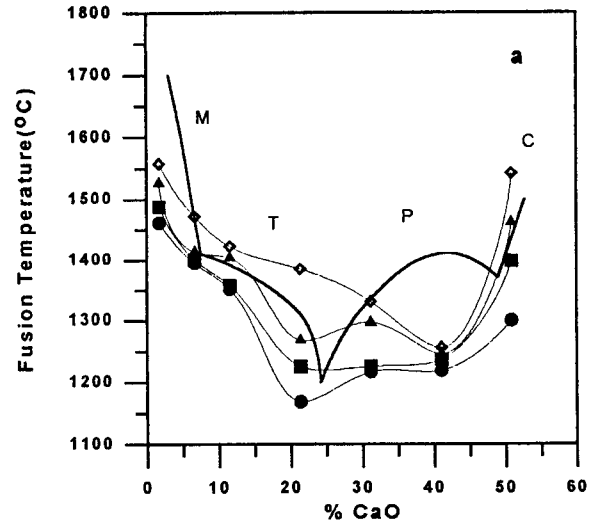
3.2. 삼성분계 liquidus curve와의 비교

석탄회의 성분중 SiO₂와 Al₂O₃의 구성비가 평균 70% 이상으로서 용제를 첨가하는 경우 flux-SiO₂-Al₂O₃삼성분의 공용이 용제혼합시료의 용융성 변화에 미치는 영향이 지배적임을 알 수 있다. Huffman과 Huggins등은 용제 첨가에 의한 용융성 변화를 첨가용제와 SiO₂, Al₂O₃로 구성된 삼성분계의 liquidus 곡선을 기초하여 예측하고자 하였다[13]. 본 연구에서도 XO-SiO₂-Al₂O₃ [X=Ca, Mg]삼성분계로부터 liquidus곡선을 구하여 용융온도측정결과와 비교하여 보았다.

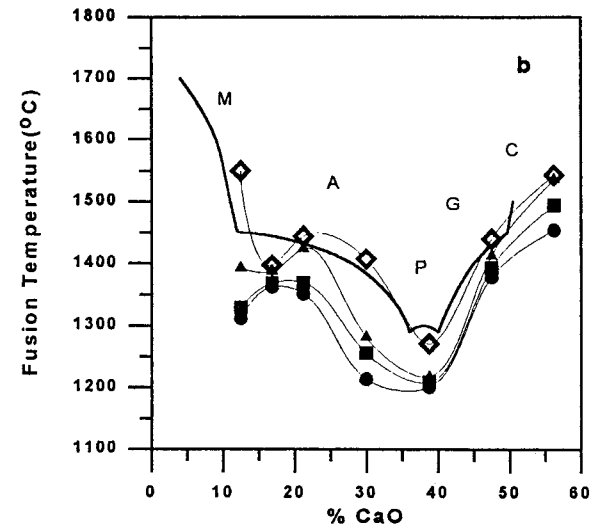
3.2.1. CaO flux의 첨가에 따른 용융성

Fig. 3는 CaO-SiO₂-Al₂O₃삼성분계의 상평도를 나타낸 그림이다. 그림에 표시된 직선은 각 시료의 SiO₂/Al₂O₃비로서 CaO 용제의 첨가량에 따라 혼합시료의 조성 변화시 위치할 수 있는 영역을 나타낸 것이다. 그림으로부터 BFA와 HFA는 CaO용제의 첨가에 따라 다른 용융영역에 위치함을 알 수 있다.

Fig. 4는 삼성분계로부터 얻어진 liquidus곡선과 용융온도 측정결과를 CaO의 함량에 따라 나타낸 그림이다. BFA의 liquidus 곡선(그림 a)은 Mullite, Tridymite, Pseudowollastonite의 영역에서 얻어지며 HFA의 liquidus곡선(그림 b)은 Mullite, Anorthite, Pseudowollastonite, Gehlenite의 영역에서 얻어졌다. 각 liquidus곡선의 온도 변화로부터 CaO의 첨가시 각 비산회의 용융성이 상이함을 알 수 있다. liquidus 변화 곡선에서 BFA의 공용점(eutectic point)은 Tridymite영역에서 Pseudowollastonite



(a)



(b)

Fig. 4. Effects of CaO contents on ash melting temperatures by ASTM method. ; (a : BFA, b : HFA, M : mullite, T : tridymite, P : pseudowollastonite, C : XCaO · YSiO₂, A : anorthite, G : gehlenite, ◇ : FT, ▲ : HT, ■ : ST, ● : IDT).

영역으로 이동되는 CaO의 조성 24.2%에서 형성되었으며 HFA의 공용점은 Pseudowollastonite영역(35%~40%)에서 형성되었다.

liquidus곡선과 용융온도의 비교에서 전반적으로 변화되는 경향이 유사함을 알 수 있다. 그러나 공용점의 형성에 있어 HFA의 경우 liquidus온도와 실제결과 모두 유사한 영역에서 형성된 반면 BFA는 실제결과에서 IDT, ST와는 달리 HT와 FT는 공용점이 40%영역으로 이동하여 형성되었음을 알 수 있다. 본 연구에서 사용된 시료와 같이 물리적으로 혼합된 용제는 비산회의 입자표면에 불균일하게 분포되어 있기 때문에 입자 내부에 까지 균일한 공용조성이 형성되기 위해서는 물질확산이 가능한 유체가 되어야 한다. 따라서 균일한 공용조성의 형성은 비산회의 용융이 선행되어야 하고 또한 이를 위하여는 충분한 온도

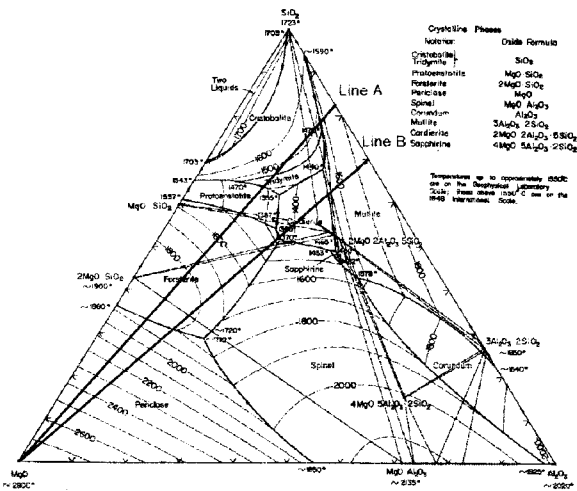


Fig. 5. Pseudoternary phasediagram of MgO-Al₂O₃-SiO₂ system. ; (Line A : BFA, Line B : HFA)

및 시간이 요구된다. HT와 FT에서 보여주는 공용영역의 이동 현상은 BFA의 공용점 형성 영역이 Tridymite, Pseudowollastonite, Anorthite 영역의 교차점(ternary eutectic)에 위치하고 있어 공용점을 형성할 수 있는 조성 영역이 좁고, 균일한 공용 조성의 형성을 위한 용제의 확산이 지연되었기 때문에 판단된다. 따라서 CaO 용제의 첨가에 따른 용융성 변화는 liquidus 곡선으로부터 변화의 경향은 예측할 수 있을 것으로 판단되지만 BFA에서 보여주는 결과와 같이 공용점이 형성되는 조성이 다를 수 있고 첨가량에 따른 용융온도의 감소 정도를 정량화하기는 어려울 것으로 판단된다.

3.2.2. MgO 용제의 첨가에 따른 용융성

Fig. 5는 MgO-SiO₂-Al₂O₃삼성분계의 상평도를 나타낸 그림이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 MgO 용제의 경우에는 BFA가 HFA에 비교하여 복잡한 용융경로를 갖게됨을 알 수 있다.

Fig. 6은 BFA(그림 a)의 liquidus곡선이 Mullite, Cristobalite, Tridymite, Protoenstatite, Forsterite의 영역에 위치함으로 HFA(그림 b)가 Mullite, Cordierite, Forsterite의 영역을 위치하는 것과 비교하면 복잡한 liquidus곡선의 변화를 나타냄을 보여준다. liquidus곡선에서 BFA의 공용점은 Tridymite에서 Protoenstatite로 이동되는 위치(MgO:23%)에서 형성되었으며 HFA는 Cordierite과 Forsterite가 접하는 지점인 MgO의 조성 26%에서 형성되었다.

실측된 용융온도중 IDT를 제외한 특성용융온도에서는 MgO의 첨가량 증가에 따라 공용점 형성이후 용융온도가 다시 상승하는 결과를 보여주었다. 그러나 BFA혼합시료의 경우 liquidus 곡선과 유사한 위치에서 공용점이 형성되었음을 보여주는 반면 HFA의 혼합시료에서는 공용점의 이동이 심하여 실측 결과에서는 10%내외에서 형성됨을 보여준다. 이러한 현상에 대한 원인을 현재로서는 규명할 수 없었으나 HFA의 시료 자체에 높은 함량을 갖는 CaO(12.42%)에 의한 공용현상에 기인된 것으로 판단된다. IDT는 다른 특성 용융온도와는 달리 공용점 형성이

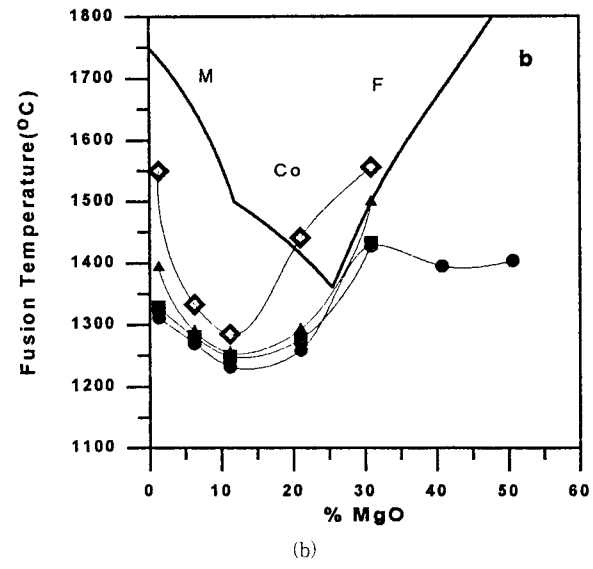
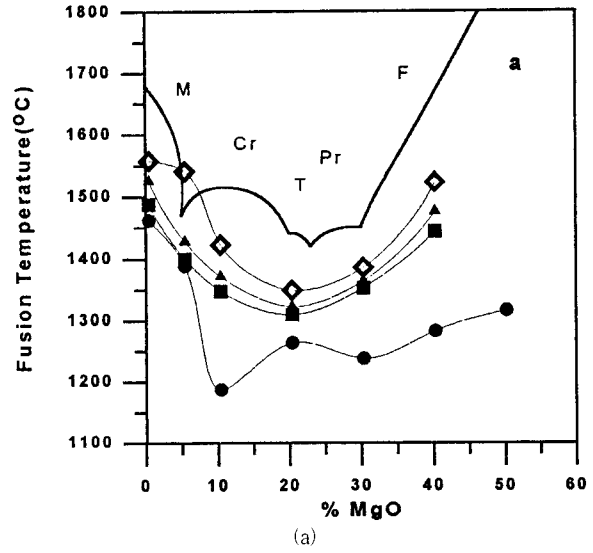


Fig. 6. Effects of MgO contents on ash melting temperatures by ASTM method. ; (a : BFA, b : HFA, M : mullite, T : tridymite, P : pseudowollastonite, Cr : cristobalite, F : forsterite, Co : cordierite, ◇ : FT, ▲ : HT, ■ : ST, ● : IDT).

후 용융온도의 상승 폭이 적고 둔화되어짐을 보여주고 있다. 이는 비산회 입자의 계면에서는 용제와 함께 삼각추의 첨단을 변형시킬 수 있는 충분한 공용이 이루어지기 때문으로 판단된다.

그림에 도시된 바와 같이 MgO용제의 첨가에 따른 용융온도의 변화는 CaO 용제첨가에 따른 용융결과 비교에서와 같이 삼성분계의 liquidus 곡선으로부터 용융진행의 경향은 파악할 수 있었으나 정량화된 결과를 얻을 수 없음을 알 수 있었다.

CaO와 MgO첨가시료의 삼성분계 liquidus곡선으로부터 각각의 용제뿐만 아니라 비산회의 SiO₂/Al₂O₃비에 따라 용점강하효과가 다를 수 있음을 확인할 수 있었으나 각 용제에 의하여 강하된 용융온도를 단지 삼성분계 liquidus곡선만으로는 예측이 불가능함을 알 수 있었다.

3.3. 시차열분석에 의한 용융온도

석탄회분은 복합화합물이므로 순수한 물질이 갖는 단일 온도의 용점을 갖지 못하며 고상에서 액상으로의 용융 상변화시 고상과 액상이 공존하는 온도 영역을 갖는다. 따라서 석탄회분의 용융온도를 단일 용점으로 나타내는 것은 적합하지 못하다. 석탄회의 용융온도측정 방법으로는 ASTM 측정법과 같이 일정 형태로 성형된 시료의 열적 변형을 특성화한 방법이 표준화된 유일한 측정법이라 할 수 있다.

ASTM 측정법에서 석탄회의 용융온도를 4단계로 구분하여 특성화 하였으나 시료추의 열적 변형을 기초로 하였기 때문에 ASTM 용융온도 결과에는 석탄회의 용융성뿐만 아니라 점성, 물질전달(확산)의 영향이 복합적으로 반영되어 있음을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서는 시차열분석을 이용하여 비산회의 용융성만을 구분하여 규명하고자 노력하였다. 대상시료로는 용제 혼합시료의 용융온도측정결과로부터 CaO 및 MgO 용제의 첨가시 각각 가장 낮은 용융온도를 보인 4종의 시료를 선정하여 시차열분석에 사용하였다.

3.3.1. 시차열분석곡선의 해석

석탄회는 다양한 산화물로 구성된 광물이다. 따라서 순수한 물질에서 보여주는 물성으로서의 단일 용점을 석탄회로부터는 얻을 수 없다. 석탄회의 용융과정을 단계별로 구분하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

- a. 석탄회의 국부 용융
- b. 용융의 진행, 용융입자간의 결합
- c. 용융입자간의 물질전달
- d. 용융의 급속한 진행

석탄회의 국부용융은 1000°C 이하의 비교적 저온에서 일어나는 것으로 알려져 있다. 온도가 상승함에 따라 용융이 진행되어 용융입자간의 결합이 이루어지고 1000°C 이상의 고온에서 산화물의 확산(diffusion)에 의하여 용융이 급속하게 진행된다[15-18]. 석탄회를 고온으로 가열한 시차열분석 결과에서 흡열곡선을 얻을 수 있다. 석탄회의 시차열분석에서 얻어진 DTA 곡선의 고온가열시 흡열은 무기물의 휘발에 의한 영향과 용융열에 의한 영향으로 구분하여 생각할 수 있고 Na와 K와 같은 알카리금속의 휘발에 의한 흡열시에는 무게감소가 동반된다.

Fig. 7은 시차열분석으로부터 900°C 이상에서 얻어진 DTA 곡선의 전형적인 형태를 나타낸 것이다. DTA 곡선과 ASTM 용융온도와의 비교를 위하여 DTA 곡선에서 의미를 갖는 세점의 온도를 규정하였다[5]. 그림에서 T1은 용융에 의하여 흡열곡선이 급속하게 감소되기 시작하는 온도를 나타낸 것이며, T2는 양 접선이 교차된 지점의 온도를 나타낸 것이다. 시차열분석에서 물성으로서의 용융온도를 정의할 때 T2를 사용한다. T3는 DTA 곡선의 정점에서의 온도를 나타낸 것이다.

3.3.2. ASTM 용융온도와의 비교

Fig. 8과 Fig. 9은 각각의 비산회와 용제첨가시 DTA 곡선의 변화를 ASTM 용융온도 측정 결과와 비교하여 나타낸 그림이다. 그림 a에 나타낸 각 비산회의 DTA 곡선에서는 부분 용융에 의한 완만한 감소곡선과 이후 용융이 급속히 진행되는 용융과

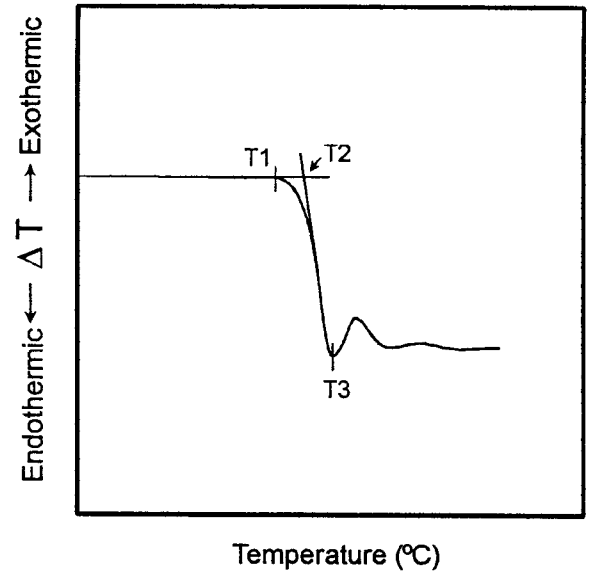


Fig. 7. Definition of temperatures on typical differential thermal curves. (T1 : initial melting temp., T2 : typical melting temp., T3 : peak temp.)

정을 확인 할 수 있다. ASTM 용융온도 IDT 이전에 비산회의 용융에 의한 흡열곡선이 시작되었음을 알 수 있다. BFA 시료의 T1은 1250°C로서 IDT인 1462°C 보다 212°C가 낮은 온도에서 용융이 시작되었음을 알 수 있다. HFA 시료의 T1 또한 IDT보다 211°C가 낮은 1101°C로 측정되었다. 이러한 결과는 석탄회의 용융이 IDT보다 200~400°C가 낮은 온도에서 시작된다는 Huffman과 Huggins 등의 연구결과와 일치한다 [16]. 또한 그림에서 BFA 시료와 비교하여 HFA 시료의 경우 T1 이전의 DTA 곡선의 감소 기울기가 큼을 보여주고 있다. 이러한 감소 결과는 HFA에 비교적 많이 함유되어있는 염기성 산화물이 T1보다 낮은 온도에서 산성산화물과 공유하여 부분용융이 진행된 결과로 판단된다.

각각의 그림 b는 CaO/(BFA+CaO)(20%)와 CaO/(HFA+CaO)(30%) 시료의 시차열분석 결과를 나타낸 것이다. 각 용제 혼합 시료의 DTA 곡선과 ASTM 용융온도와의 비교에서 T1과 IDT가 근접한 온도결과를 보여주어 원비산회시료에서 T1과 IDT가 약 200°C의 온도차를 보인 결과와는 상이한 용융현상을 보여주었다. 이와같이 DTA 곡선에 의한 용융시작온도가 IDT에 근접한 결과를 보이는 것은 ASTM에 의한 용융온도가 시료추의 열적 변형정도에 기초하고 있기 때문으로 판단된다. 용제가 첨가된 시료추의 용융은 입자 심부의 용융 이전에 용제의 첨가에 따라 염기성산화물이 풍부하게 조성된 입자 계면에서 공유조성의 형성으로 용융이 시작될 것으로 판단되는데 이러한 계면에서의 용융은 각각의 입자가 완전 용융 이전에 입자의 흐름성을 증가시키고 따라서 시료추의 변형이 급속히 진행된 결과로서 IDT가 낮아져 T1과 근사한 값을 갖는 것으로 판단된다.

Fig. 10은 비산회 입자의 용융과정을 가지적으로 밝히기 위하여 수행된 SEM 분석의 사진을 나타낸 것이다. 그림 a는 상대적으로 CaO의 함유량이 적은 BFA에 CaO 용제를 20% 혼합한 시료를 1000°C로 열처리하여 관찰한 표면사진(1293x)이며 사진

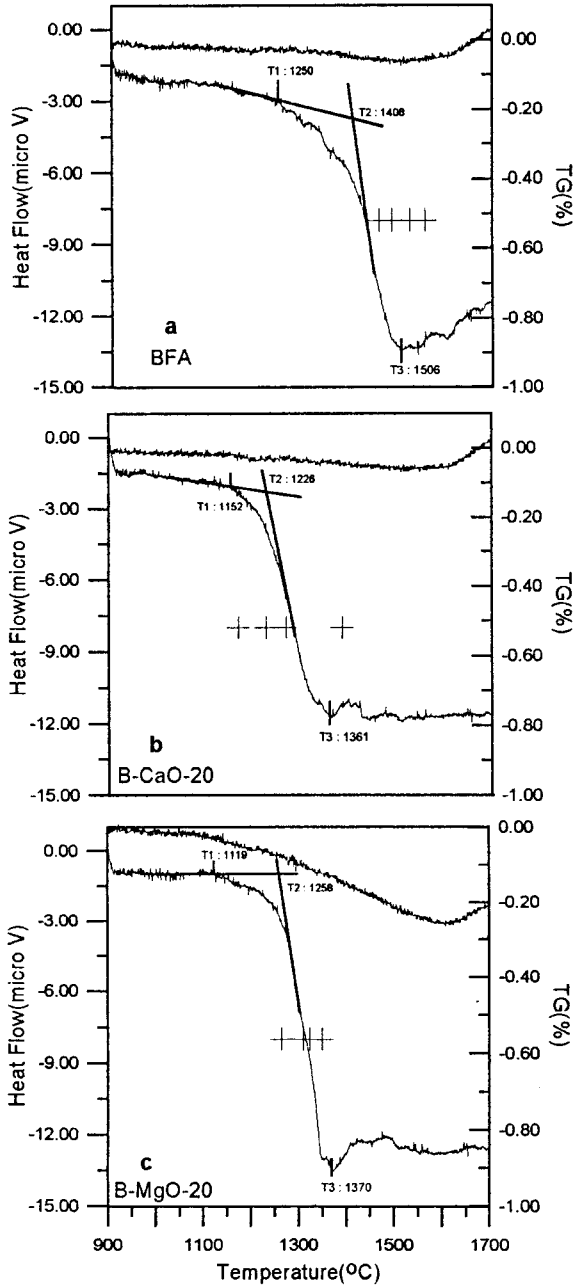


Fig. 8. Differential thermal curves of BFA-fluxes mixtures.
; (a : BFA, b : BFA/CaO(80/20), c : BFA/MgO(80/20))

에 나타난 검은 점은 EDX-mapping에 의하여 측정된 용제 (CaO)의 분포를 나타낸 것이다. 사진에서는 1000°C의 온도에서 이미 부분용융에 의하여 일부 입자의 결합(sintering)이 일어났음을 확인할 수 있었으며 용제의 물리적 혼합으로 인하여 CaO가 일부 입자에 편중되어 혼합되어 있음을 보여주고 있다. 그림 b는 1200°C 열처리된 시료의 표면사진(646x)이다. 시료의 용융이 진행됨에 따라 여러 입자들이 하나로 결합되어 있음을 보여주고 있다. 그러나 용융체에서 중공체 또는 결정체 입자의 형태가 확인되어 각 입자의 완전한 용융은 이루어지지 않았음을 보여준다. 또한 첨가된 용제가 확산에 의하여 그림 a보다는 비교

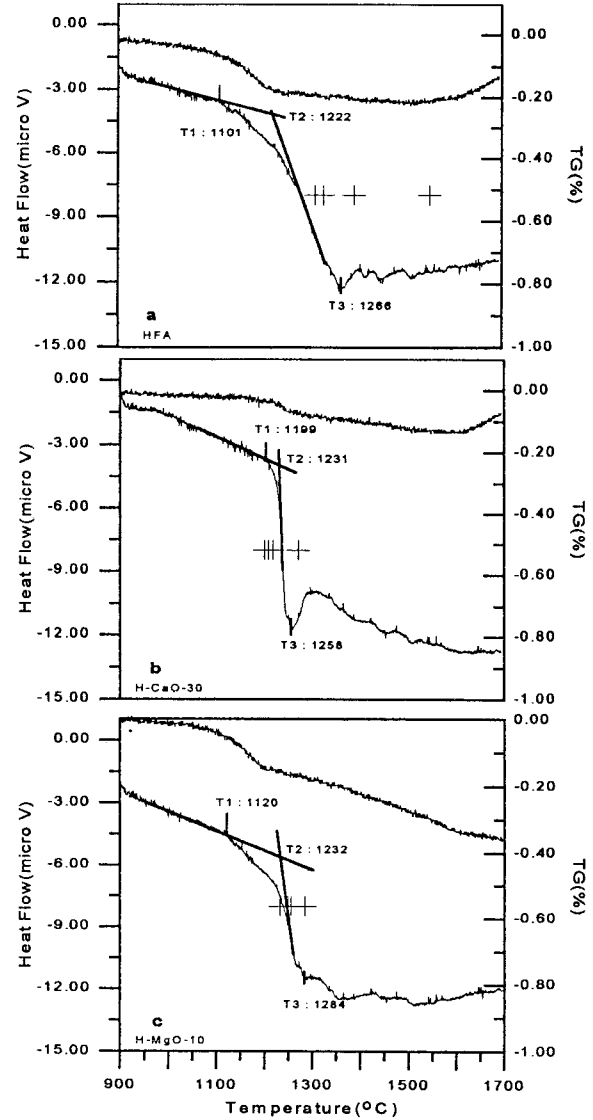


Fig. 9. Differential thermal curves of HFA-fluxes mixtures.
; (a : HFA, b : HFA/CaO(70/30), c : HFA/MgO(90/10))

적 균일하게 분포되어 있음을 보여준다.

따라서 ASTM용융온도는 시차열분석결과에서 보여주는 용융온도와는 달리 광물을 구성하는 산화물의 분포상태와 첨가 용제와의 공용정도에 따라서 상이하게 측정되어질 수 있음을 알 수 있다.

그림 c는 MgO용제를 첨가한 시료의 시차열분석결과를 나타낸 그림이다. MgO첨가시료 역시 IDT가 낮아져 DTA곡선의 용융온도와 근접한 결과를 보여주었다. 그러나 그림에 나타난 바와 같이 ASTM변형온도간의 비교에서 IDT가 T2와 근접한 온도를 보여 CaO용제 첨가시료에서 T1과 일치하였던 결과와는 다른 융점강화효과를 보였다. CaO와 MgO의 첨가시 용융체는 각각 다른 점성을 갖는데 이러한 점성의 차이는 용제의 이온반경에 근거하여 $Ca^{2+}(0.99)$ 보다는 이온반경이 작은 $Mg^{2+}(0.67)$ 에 의한 공용체가 점도가 높은 것으로 밝혀졌다[19-20]. 따라서 MgO용제 혼합시료는 용융상태에서 액상의 점성이 CaO용제

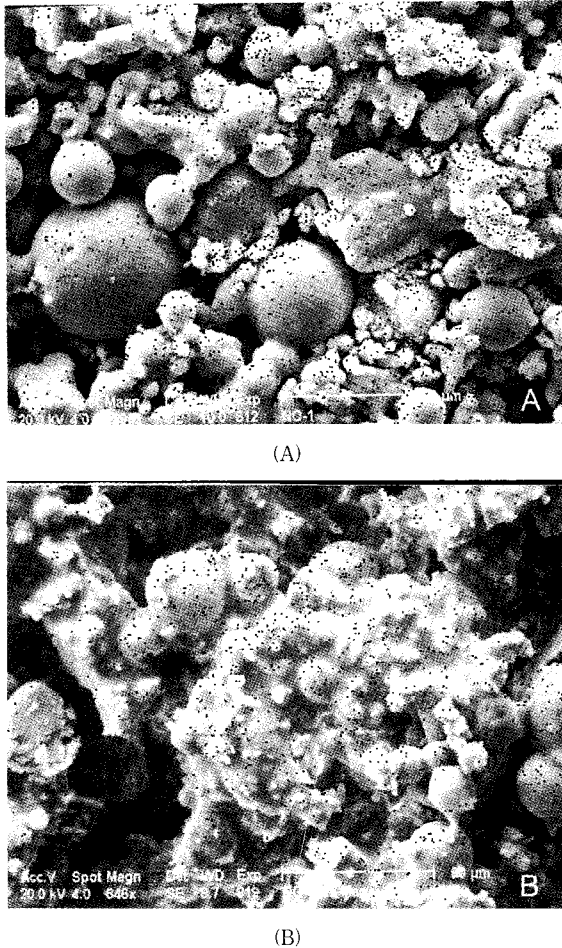


Fig. 10. SEM micrographs of thermal treated BFA-CaO(80/20) mixtures. ; (A : BFA-CaO(80/20) mixture treated at 1000°C, B : BFA-CaO(80/20) mixture treated at 1200°C).

혼합시료에 비교하여 상대적으로 높아 시료추의 변형(IDT)이 지연됨으로서 T1보다는 T2와 근접한 결과를 보인 것으로 판단된다.

3.3.3. 비산회의 용융온도측정을 위한 제언

앞서 기술한 바와 같이 석탄회의 용융성을 측정하는 방법은 일정형태를 갖는 시료의 열적 변형을 특성화하는 방법이 유일하다. 그러나 본 연구결과와 같이 변형온도는 시료의 균질성 특히 용제 혼합시료를 대상으로한 용융온도측정결과는 시료의 근본 용융온도와는 많은 차이를 보임을 알 수 있다. 그럼에도 앞선 많은 연구 결과에서는 변형온도를 기초하여 연구가 수행되었고 이를 산화물의 조성과의 비교 분석함으로써 대상시료 또는 연구자에 따라 재현성을 갖지 못하였다. 시차열분석에 의한 용융온도측정법이 DTA곡선의 해석방법에 따라 다소 오차를 발생시키지만 비산회의 순수 용융온도에 대한 정보를 제공한다는 장점을 가지고 있다. 따라서 시차열분석에 의한 용융온도측정법의 표준화 작업을 선행하여 보다 보편적 재현성을 갖는 것이 중요하다고 생각된다.

4. 결 론

비산회의 용융성평가를 위하여 구성분이 상이한 2종의 비산회를 대상으로 수행된 CaO 및 MgO 첨가에 따른 용융온도측정 실험에서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) CaO용제의 첨가시 BFA는 첨가비 20%에서 294°C, HFA는 첨가비 30%에서 111°C의 최대 용점(IDT)강하효과를 확인할 수 있었다. MgO용제의 첨가시에도 각각의 첨가비 10%에서 275°C와 80°C의 최대 용점(IDT)강하효과를 확인할 수 있었다. 그러나 CaO와 MgO용제첨가시 모두에서 가장 낮은 공융점을 형성한 이후에는 첨가량이 증가함에 따라 용융온도가 상승하는 경향을 보여주었다.

2) 석탄회의 용융성 평가에 보편적으로 사용되어지는 Base/Acid ratio를 이용 용제 첨가에 따른 비산회의 용융온도변화를 예측하는 것은 부정확함을 알 수 있었다.

3) 삼성분계의 liquidus곡선과 용융온도와와의 비교에서 전반적으로 변화되는 경향이 유사함을 알 수 있었다. 그러나 liquidus 온도로부터 공융점과 같은 특정 용융온도와 용제의 첨가비에 비산회의 용융온도를 예측하는 것은 불가능함을 알 수 있었다.

4) 시차열분석으로부터 ASTM측정법에 의한 용융온도측정결과에는 용융성과 함께 흐름성(점성)등의 물성이 복합적으로 반영되어 있음을 확인할 수 있었다. 또한 시차열분석법에 의하여 비산회의 비교적 정확한 용융온도측정이 가능함을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. M. G. Josch, et al., "Fly Ash and Coal Disposal II", *Material Research Society Symposia, Proceedings*, 65 (1986).
2. 남호기, "일본의 석탄회 재활용관련 조사보고서", 한국전력공사, H-1-9-82(1993).
3. 손재익외, "청정석탄활용기술개발", KIER-941129, 481 (1994).
4. O. E. Manz, "Utilization of by-products from Western Coal Combustion In the Manufacture of Mineral Wool and Other Ceramic Materials", *Cement and Concrete Research*, 14, 513(1984).
5. M. Ashizawa, "Establishment of Gasifier Operation Index for Slag Discharging Performance", Yokosuka Research Laboratory Rep. No. EW91010 (1991).
6. J. Singer, et al., "Combustion Fossil Power Systems", Combustion Engineering, Inc. (1981).
7. E. P. Barreff, "Chemistry of Coal Utilization", VOL. I (Ed. H. H. Lowry), J. Wiley and Sons, New York, Chap. 15, 496 (1945).
8. V. R. Gray, "Prediction of Ash Fusion Temperature from Ash Composition for Some New Zealand Coals", *Fuel*, 66, 1230(1987).
9. E. C. Winegartner and B. T. Rhodes, "An empirical study of the relation of chemical properties to ash fusion temperatures", *J. of Eng. Power*, 365(1975).
10. E. C. Winegartner and B. T. Rhodes, "An Empirical Study

- of the Relation of Chemical Properties to Ash Fusion Temperatures”, *J. of Eng. Power*, 395(1975).
11. R. W. Bryers and T. E. Taylor, “Examination of the relationship between ash chemistry and ash fusion temperatures in various coal size and gravity fractions using Polynomial Regression Analysis”, *J. of Eng. Power, ASME* **98**, 1(1976).
 12. 박주식, 이시훈, 최상일, 양현수, “산화성 및 환원성분위기에 서 석탄회분의 용융성”, *J. of Kor. Ind. & Eng. Chem.*, **80**, 179(1997).
 13. F. E. Huggins and G. P. Huffman, “Correlation between ash-fusion temperatures and ternary equilibrium phase diagrams”, *Fuel*, **60**, 577(1981).
 14. 이시훈, 박주식, “석탄 회분의 융착성향 예측”, *Energy Eng. J.*, **4**, 42(1995).
 15. F. E. Huggins and G. P. Huffman, and G. R. Dunmyre, “Investigation of the High-Temperature Behaviour of Coal Ash in Reducing and Oxidizing Atmospheres”, *Fuel*, **60**, 585(1981).
 16. H. Unuma and S. Sayama, “Studies of the Fusibility of Coal Ash”, *Fuel*, **65**, 1505(1986).
 17. M. Hirato and Y. Ninomiya, “The Behavior of Ash Fusion in High-Temperature Coal Gasification”, *World Congress of Chem. Eng.*, Tokyo, 513(1986).
 18. S. A. Benson, “Inorganic Transformation and Ash Deposition during Combustion”, *ASME*, 3(1991).
 19. K. S. Vorres, “Effect of Composition on Melting Behavior of Coal Ash”, *J. of Eng. Power*, **101**, 497(1979).
 20. 김병훈, “세라믹스 총론 下”, 반도출판사, 203(1995).