

석탄화력 발전소에서 생성되는 석탄회에서 Cenosphere 입자의 특성에 관한 연구

이정언* · 이재근

*부산대학교 환경기술·산업개발연구소

부산대학교 기계공학부

(2000년 1월 24일 접수, 2000년 8월 18일 채택)

Properties of Cenosphere Particle in the Fly Ash Generated from the Pulverized Coal Power Plant

Jung-Eun Lee* · Jae-Keun Lee

**Institute for Environmental Technology and Industry, Pusan National University*

School of Mechanical Engineering, Pusan National University

ABSTRACT

Cenosphere particles of different fly ash formed at the pulverized coal power plant were hollow sphere or filled with small particles inside solid particles. And size was relatively larger than other fly ash particles as well as specific gravity was small to suspend in the water. In this paper, it was demonstrated to contain a variety of morphological particle type, and the physical and chemical properties related to the cenosphere and fly ash particles. Furthermore it was estimated the possibility to reuse the cenosphere particles on the base of cenosphere properties. Cenosphere formation resulted from melting of mineral inclusion in coal, and then gas generation inside the molten droplet. As the aluminosilicate particle was progressively heated, a molten surface layer developed around the solid core. Further heating led to cause the formation of fine particles at the core. The mass median diameter(MMD) of cenosphere particles was 123.11 μm and the range of size distribution was 100~200 μm with single modal. It was represented that specific density was 0.67 g/cm^3 , fineness was 1135 cm^2/g . The chemical components of cenosphere were similar to other fly ash including SiO_2 , Al_2O_3 , but the amount of the chemical component was different respectively. In the case of fly ash, SiO_2 concentration was 54.75%, and Al_2O_3 concentration was 21.96%, so this two components was found in 76.71% of the total concentration. But in the case of cenosphere, it was represented that SiO_2 concentration was 59.17% and Al_2O_3 concentration was 30.16%, so this two components was

found in 89.33% of the total concentration. Glassy component formed by the aluminosilicate was high in the cenosphere, so that it was suitable to use insulating heat material.

Key Words : Cenosphere, Fly Ash, Property, Morphology, Particle

요약문

석탄화력 발전소에서 석탄이 연소되면서 생성된 석탄회 중 Cenosphere는 속이 비어 있거나 미세 입자들로 채워져 있고 입자의 크기가 큰 구형의 입자로 물에 부유할 정도로 비중이 작을 뿐만 아니라 입자의 벽면에 유리질 성분이 많은 입자이다. 본 연구는 Cenosphere 입자에 대한 형성메카니즘을 분석하여 형태적, 물리적, 화학적 특성을 파악하였다. Cenosphere는 석탄이 연소하면서 입자의 내부에서 발생된 가스가 밖으로 방출되면서 형성되기 때문에 입자가 부풀어져 크게 되고 가스의 분출로 입자의 표면에 구멍이 발생하며 알루미늄노실리케이트(Aluminosilicate) 성분에 의해 형성된 기포가 용융표면층에 부착되어 Cenosphere내부에 미세 입자들을 형성한다. 이와 같은 입자의 형성메카니즘 특성 때문에 분말성이 좋으면서 가볍고 큰 입자를 형성한다. Cenosphere의 입도분포는 100~200 μm 에 집중된 Single Modal로 질량중양직경은 123.11 μm 이고 비중은 0.67 g/cm^3 , 분말도는 1,135 cm^2/g 으로 분석되었다. 또한 Cenosphere의 입자를 구성하는 성분 중 SiO_2 는 59.17%, Al_2O_3 는 30.16%로 전체의 89.33%를 차지하고 있고 있어 알루미늄노실리케이트 성분, 즉 유리질 성분이 높아 열절연성이 뛰어나다. 따라서 Cenosphere 입자를 실리카 바인더로 입자를 결합하면 다양한 온도에서 사용할 수 있는 우수한 열절연체를 만들 수 있어 재활용 원료로 활용이 가능하다.

주제어 : 석탄회, 입자, 형태적, 물리적, 화학적 특성, 재활용 원료

1. 서론

국내에서 소요 전력에너지중 석탄에 의존하는 비율이 증가함에 따라 파생되는 현상은 석탄 연소 후 생성되는 석탄회의 처리문제이다. 현재 국내에서는 석탄회를 효율적으로 처리하기 위해 풍력분급, 정전분급, 그리고 부유선별법 등의 연구를 진행하고 있으나 이들 연구들은 석탄회에 함유되어 있는 미연탄소를 제거하는데 한정되어 있어 광범위한 석탄회 재활용 방법을 추구하는데는 한계가 있었다. 그 이유는 석탄회 입자의 특성에 대한 구체적인 연구가 진행되고 있지 않기 때문이다. 특히 석탄회에 함유되어 있는 Cenosphere는 강도와 절연성이 뛰어나고 부가가치 원료로 활용이 가능함에도 불구하고 그 입자의 특성에 대한 연구가 수행되고 있지 못한 실정이다.

석탄화력 발전소에서 석탄이 연소되면서 생성된 석탄회 중 Cenosphere는 속이 비어있는 큰 구형의 입자로 물에 부유할 만큼 비중이 작을 뿐만 아니라 입자의 벽면에 유리질 성분이 많은 특성이 있다. Cenosphere는 기계적인 강도가 크고, 절연 능력이 뛰어난 구형의 입자이므로 실리카 바인더로 결합하면 다양한 온도에서 사용하기에 적합한 좋은 열절연체를 만들 수 있을 뿐만 아니라 산업용 건물, 야금술 관련 산업, 그리고 주물 등에 활용이 가능하다. 특히 비중이 다른 종류의 석탄회에 비해 매우 작기 때문에 물에서의 부유성이 뛰어나 석탄회에서 용이한 장점이 있다. 이와 같이 고부가가치의 원료로 활용도가 높은 Cenosphere가 국내에서 재활용되지 못하는 이유는 이 입자에 대한 연구가 이루어지지 않고 있기 때문이다. 따라서 본 연구는 발전소에서 생성된 석탄회에서 Cenosphere를 채취하여 특성을 분

석하고자 하는 것이다.

석탄회에 대한 물리적, 화학적, 형태적 분류에 대한 연구는 국내·외적으로 상당부분 진전된 반면 Cenosphere에 대한 연구는 미진한 상태이지만 석탄회에서 주종을 이루고 있는 구형입자(Solid Particle)와 비교하면 상당한 차이가 있는 것으로 분석된다. Cenosphere는 보령화력발전소의 전기집진기에서 채집한 석탄회에서 부유법으로 분리한 다음 입자의 특성을 분석하는데, 이때 Cenosphere의 특성은 입자크기, 비중, 화학적 성분, 그리고 형상의 항목별로 분류하여 구형입자와 서로 비교 분석하였다. 이와 같은 연구를 통해 발전소에서 생성되는 석탄회 입자의 특성에 대한 연구의 깊이를 더하고, 나아가 석탄회의 재활용 범위를 확대시키는 데 기여하고자 한다.

2. 석탄회의 특성

석탄화력 발전소에 발생된 석탄회는 석탄 내에 함유되어 있던 무기질 성분이 연소되지 않고 남은 미세한 입자상의 물질로 입자의 크기분포는 0.1~200 μm 까지 매우 광범위하다. 2 μm 이하의 입자를 미세입자(Fine Particle), 2 μm 이상을 조대입자(Coarse Particle)라고 하며, 그 형성과정에 따라 다양한 형상의 입자가 생성된다. 석탄회 입자는 물리적, 화학적, 형태적 특성에 따라 분석한다. 물리적 특성은 입자의 크기 분포와 비중 등으로 분석되는데, 질량중양직경(Mass Median Diameter : MMD)은 15~30 μm 로 분포되어 있다. 석탄회를 구성하고 있는 성분은 대부분 무기질로 SiO_2 , Al_2O_3 , 그리고 Fe_2O_3 가 약 85% 이상으로 대부분을 차지하고 있다. 석탄회 형성과정에 따라 구성성분의 함량에 약간의 차이는 있으며 CaO , MgO , Na_2O , K_2O 와 같은 성분들도 함유되어 있으나 이들 각 성분들은 미량으로 존재하며 불완전 연소로 남아있는 미연탄소도 존재한다.^{1,2)}

석탄이 보일러 내의 연소영역에서 체류하는 시간의 정도에 따라 다양한 형태의 입자들이 형성된다. Table 1은 석탄회의 정전 분류에 관한 산업자원부의 보고서에서 인용한 것으로, 석탄에 대하여 공업

및 원소 분석, 그리고 연소중의 회분의 용점과 수분 함유량에 대한 특성을 분석한 결과를 나타내고 있다.³⁾ 석탄은 주로 탄소, 질소, 그리고 광물성분이 주종을 이루고 있으며 황 성분이 미량 함유되어 있다. 그리고 석탄에 함유된 회분의 용점은 약 1500 $^{\circ}\text{C}$ 로 분석되었는데, 보일러 내 화염 부위의 온도가 1200 $^{\circ}\text{C}$ 정도인 점을 고려하면 회분은 용융되지 않고 재결합하여 새로운 입자, 즉 석탄회(Ash)를 형성하게 된다. 이 때 석탄 입자가 보일러내의 고온 영역에서 체류하는 시간이 길게 되면 석탄에 함유되어 있는 광물 성분들이 응축과 증발과정을 반복하면서 크기가 작은 구형입자를 형성하게 된다. 또한 석탄에 함유되어 있는 유기질 성분이 열해리에 의해 방출된 후 미연탄소분과 무기질 성분의 덩어리(Burning Char)가 부서지면서 석탄회 입자로 형성되면서 11가지 형태의 입자로 형성된다.⁴⁾ 이 때 형성된 석탄회 입자의 형상은 유리질 성분의 영향에 의해 투명한 구형의 입자가 대부분을 차지하며, 탄소 성분의 함유로 불투명한 구형, 무정형(Amorphous)의 입자, 큰 입자의 내부가 비어 있는 상태의 Cenosphere, 큰 구형의 입자 내부에 구형의 미세 입자들이 충전되어 있는 Plerosphere, 그리고 연소되지 못한 미연탄소 입자 등과 같이 다양한 형태로 구성된다.^{4~6)}

구형입자들은 독립적으로 존재하는 것이 아니라 입자들끼리 서로 부착되어 고리모양을 이루고 있거나 큰 입자의 표면에 작은 입자들이 부착되어 있는 형상이 대부분이다. 연료가 보일러 내에서 연소되면서 유기질 성분은 열해리 현상에 의해 열량을 방출하는 반면, 무기질 성분은 회분으로 남아 유동가스에 부유하면서 보일러 전단부의 화염부위와 보일러 후단부에서 발생하는 약 800 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도차로 인하여 증발과 응축과정을 받게 된다. 회분은 브라운 확산 운동을 하면서 서로 충돌하거나 입자표면에서 증발 현상을 일으키는 응집과정(Coagulation)을 겪으면서 입자의 크기가 증가한다. 응집과정을 통해 성장한 입자들은 보일러 후단부에서 온도 강하로 인해 응축과정을 겪으면서 비구형의 입자들이 구형의 입자로 형성된다. 증발과 응축과정을 통해 성장한 회분 입자들은 집괴과정(Agglomeration)을 통해서 서로 부착되어 입자의 덩어리 혹은 고리모양으로 형성

Table 1. Data of analysis for four kinds of combustible coal produced from Australia

Item of Analysis		Unit	Standard of Analysis	Coal from Australia			
				MPCC	Drayton	NOVA	Macquarie
Total Moisture		%	As Received Base	8.91	10.32	11.47	9.71
Proximate Analysis	Moisture	%	Air Dry Base	2.50	1.78	1.94	1.09
	Ash	%	"	13.95	13.51	13.09	15.94
	Volatile Matter	%	"	29.49	33.56	28.39	29.83
	Fixed Carbon	%	"	54.09	51.15	56.57	52.33
Fuel Ratio		FC/VM	"	1.83	1.52	1.99	1.75
Heating Value		kcal/kg	As Fired Base	6,249	6,229	6,133	6,141
		kcal/kg	Air Dry Base	6,904	6,946	6,924	6,801
		kcal/kg	Dry Base	6,804	6,848	6,818	6,694
Sulfur Content		%	"	0.41	0.93	0.51	0.44
H.G.I. ^{a)}		Wt%	-	53	47	49	57
Ultimate Analysis	Carbon	"	Air Dry Base	68.57	71.77	67.52	70.89
	Hydrogen	"	"	4.36	4.54	4.09	4.35
	Nitrogen	"	"	1.68	1.56	1.59	1.74
	Oxygen	"	"	11.06	7.70	14.08	6.66
	Sulfur	"	"	0.45	0.99	0.46	0.48
	Ash	"	"	13.88	13.43	12.26	15.88
Burning Profile	Ignition Temp.	℃	-	347	325	333	320
	Temp. after Combustion	℃	-	745	727	714	727
	Combustible Component	Wt%	-	86.26	87.06	86.82	85.09
Melting Point of Ash	I.D.T. ^{b)}	℃	Reducing	1,526	1,358	1,504	1,415

a) H.G.I. : Hard Grove Grindability Index

b) I.D.T: Initial Deformation Temperature

된다. 입자의 형성과정에서 중요한 요소로 작용하는 용고와 집괴과정은 입자의 형상과 크기 분포에 강한 영향을 미친다.⁷⁻⁹⁾ 현재 국내에서는 이와 같이 석탄 화력 발전소에서 생성되는 석탄회의 특성 및 형성 메커니즘에 대한 연구는 석탄회의 재활용에 관한 연구의 필요성에 대한 인식 때문에 이미 상당히 이루어진 상태이지만 석탄회 중 Cenosphere 입자의 형상 및 특성에 대한 연구는 아직 이루어지지 않은 상태이다.

석탄회 중 Cenosphere는 형태상 구형을 이루고 있으나 내부가 비어 있어 비중이 작을 뿐만 아니라 입자끼리 서로 부착되지 않고 단일 입자로 존재하기 때문에 구형의 석탄회 입자에 비해 물리적, 형태적 특성이 다르다. 따라서 본 연구는 Cenosphere의 특성을 구형입자와 서로 비교하면서 입도분포, 비중, 분말도, 그리고 형상에 대해 분석하고자 하는 것이다.

3. 실험 및 분석방법

본 연구에서 사용한 석탄회는 보령화력발전소 3, 4호기의 전기집진기 호퍼에서 채취한 것이다. Cenosphere의 특성은 분석하는 원시료인 석탄회에 함유되어 있는 Cenosphere 입자를 분리 채집하여야 하는데, 일반적으로 입자의 내부가 콤팩트한 석탄회(Solid Particle)는 비중이 약 2.2 정도¹⁾로 큰 반면 Cenosphere는 비중이 물 보다 작기 때문에 두 입자의 비중차를 이용한 침전법으로 분리할 수 있다. 물을 채운 비이커에 Cenosphere 입자가 함유된 원시료 석탄회를 투입하여 부유하는 Cenosphere와 침전하는 Solid Particle을 서로 분리하여 각 특성을 분석한다.

석탄회는 대부분 산화된 무기질로 구성되어 있어, 정량적으로 각 성분의 함유정도를 파악하기 위해 X-선 형광 분석기(Phillips, PW1480, XRF: X-ray Fluorescence Sequential Spectrometer)를 이용하였다. 시료를 950℃에서 30분간 연소한 뒤 Li₂B₄O₇과 1 : 5로 혼합하여 1200℃에서 다시 용융한 뒤 11종류의 측정항목 수만급 Glass Bead를 제작한다. 성분분석시 40 kV의 전압과 30 mA의 전류강도 조건에서 시료의 성분을 측정하였다. 각 입자의 물리적 특성 방법은 입자의 크기, 분말도, 비중으로 분류하여 분석하였다. 입자의 크기분포는 입도분포측정장치(Malvern, Mastersizer)를 사용하는데, 수중에 입자를 초음파로 분산시켜 측정 영역으로 이송시키면 레이저로 입자를 감지하여 투영면적(Projected Area)을 통해 입자 크기의 누적분포와 질량중양직경(Mass Median Diameter: MMD)을 측정하였다. 그리고 입자의 분말도(Fineness)는 한국공업규격 KS L-5106에서 제시하는 수은 대체법을 이용하여 측정하였다.¹⁰⁾ 이 방법은 입자를 다져서 만든 베드의 부피를 측정하여 다음 베드에 수은을 침투시켜 무게를 측정하여 분말도를 평가하는 것이다. 비중은 한국공업규격 KS L 5110의 시멘트 비중 측정 시험 방법을 이용하여 측정하였다.¹¹⁾ 표준 루사델리 플라스크에 비중이 0.83인 광유를 채운 상태에서 입자를 첨가하면서 비중병의 체적과 질량의 변화를 측정하여, 이 두 값의 비율로 비중을 계산한다. 각 석탄회 입자의 표면 특성 및 형상은 전계방

사형 주사전자현미경(FEG-SEM, S-4200, Hitachi)을 사용하였는데, 진공증발기에서 시료에 백금(Au)하여 시편을 만든 후 전자현미경으로 측정하였다.

4. Cenosphere 및 구형의 석탄회 입자 분석결과

4.1. 형태적 특성

4.1.1. 석탄회 원시료 및 구형입자 특성

입자의 형태적 특성(Morphological Properties)은 전자현미경을 이용하여 원시료와 구형의 입자, Cenosphere, 그리고 Plerosphere 입자에 대한 표면 및 내부의 구성형태를 분석하였다.

Fig. 1은 발전소에서 채집한 석탄회의 형상을 전자현미경으로 측정한 것인데, 대부분이 구형의 형상

Fig. 1. Scanning electron micrographs(SEM) of raw fly ash.

이며, 구형의 입자들 사이에 비구형의 입자들이 관찰되고 있다. 구형의 입자들은 석탄이 완전히 연소되면서 광물성분이 증발과 응축과정을 반복하면서 형성된 것이고, 비구형의 입자들은 완전히 연소되지 못한 미연탄소 입자들의 형상이다.^{1,12)} Fig. 2는 이들 석탄회 중에서 구형의 입자만을 관찰한 것이다. 석탄이 보일러 내 고온 영역에서 연소할 때 체류시간의 정도에 따라 입자의 크기와 형상이 결정되는데, 구형의 입자는 보일러 내의 체류시간이 길어 완전히 연소되어 형성된 입자들이다. 연소시 석탄 성분 중 광물질이 응축과 증발과정을 반복하면서 완전 연소되어 석탄회로 형성되는데, 이 때 입자간에 작용하는 브라운 확산운동을 통해 서로 충돌하는 현상과 입자표면에서의 증발현상, 큰 입자의 표면에 작은 입자들이 부착(Mopping)되는 현상이 복합적으로 발생하여 형성된 입자들이다.⁸⁾

4.1.2. Cenosphere의 형태적 특성

Fig. 3은 큰 입자의 표면에 구멍이 있고, 그 내부에 작은 입자들이 형성되어 있는 Cenosphere 입자로 석탄의 연소시 입자의 내부에서 발생한 가스가 입자 밖으로 방출될 때 표면이 깨어지면서 형성된 것이다. Raask에 따르면, Cenosphere는 입자의 내부에서 형성된 가스가 입자 표면을 뚫고 밖으로 방출되면서 석탄에 함유되어 있는 탄화성 광물질과 점토성 광물질이 입자의 표면에서 용융되고 입자의 내부에서 형성된 CO₂ 및 H₂O가 밖으로 방출됨으로써 입자가 형성되는 것으로 분석하였다.¹²⁾ 동시에 외부에서 형성된 CO₂가 광물질로 주입됨으로써 석탄-회분의 혼합된 슬래그가 용융되면서 SO₂와 N₂가 방출하게 된다. SO₂의 방출원인은 황산의 분해 때문이고 N₂의 방출은 용융면에 부착된 공기 때문으로 파악하였다. 계속 열이 가해지면 CO가스가 방출되는데 이 CO는 철 혹은 철산화물을 용융입자에 부착하게 하는 작용을 촉진시킨다. 즉 철산화물과 반응하여 CO는 CO₂로 된다. 석탄이 연소하면서 형성된 CO₂가 용융된 광물 속으로 주입되어 탄화성 광물질을 분해함으로써 입자를 형성하는 것이다. 결국 이들 입자를 형성하는데 주요 변수로 작용하는 힘은 탄화성 및 점토성 광물질이 석탄회의 내부 혹은 외부에서 분해하여 발생하는 CO₂와 H₂O의 영향에

Fig. 2. Scanning electron micrograph(SEM) of solid particle in the raw fly ash.

Fig. 3. Scanning electron micrograph(SEM) of cenosphere particle.

에 의한 것이다. 입자의 내부에서 발생한 가스가 밖으로 방출되면서 입자가 팽창하기 때문에 입자의 크기는 30에서 100 μm 이상 분포하고 있다. Cenosphere내부에 미세입자들이 많이 분포하고 있는데, 이는 입자의 내부에서 발생한 가스로 인해 무기질이 용융되어 형성된 것이다. Cenosphere 입자의 형성 메커니즘은 입자중 알루미늄오실리케이트(Alumino-silicate) 성분이 계속 열을 받게 됨에 따라 입자 중심에 용융표면층이 발달함으로 이루어진다. 탄화성 및 점토성 광물질의 분해로 CO₂와 H₂O가 방출하게 되는데, 이 때 입자 내부 중심 주위에 기포가 형성된다. 이 기포가 용융표면층에 부착된 채로 남아 있게 되는데, 계속 열이 가해짐에 따라 가스가 계속 발생하여 입자중심이 포화되어 기포가 입자의 표면으로부터 떨어져 나감에 따라 미세입자가 형성되는 것이다.⁵⁾ Fig. 4는 큰 입자의 내부에 미세입자가 형성

Fig. 4. Scanning electron micrograph(SEM) of plerosphere particle.

되어 꼭 채워져 있으며 큰 입자의 표면에는 가스의 분출 현상이 일어나지 않았음을 관찰할 수 있는데, 이와 같은 입자의 형성과정은 Cenosphere와 유사하지만 입자의 형태가 달라 Plerosphere로 분류한다. 큰 입자 내부에 미세입자의 형성은 석탄회 성분 중 알루미늄실리케이트(Aluminosilicate)가 계속 열을 받음에 따라 큰 입자의 내부 중심(Core)에서 광물질이 용융하고, 동시에 가스의 작용에 의해 발생된 기포에 의해 이루어지는 것이다. 근본적으로는 Cenosphere의 내부 미세입자 형성과정과 유사하지만 가스의 방출이 일어나지 않아 큰 외부 입자 표면에 구형으로 형성되고 있지 않다는 점이 다르다.

석탄이 고온영역에서 석탄회로 형성되는 과정에서 구형의 큰 입자 내부로부터 발생된 가스가 입자 밖으로 분출하면서 Cenosphere가 형성되는데, 이때 큰 입자의 내부에 항상 미세입자들이 분포하는 것은 아니다. Fig. 5는 여러 종류의 Cenosphere 입자 형상을 나타낸 것이다. Fig. 5(a), (b)는 Fig. 3에 설명한 Cenosphere 입자의 특성과 같이 입자의 내부에 작은 구형의 입자가 내재되어 있는 형상이다. 그리고 Fig. 5(c)는 가스로 분출되어 속이 비어 있는 Cenosphere내부에 입자의 파편이 부착되어 있는 것이고, Fig. 5(d)의 경우 Cenosphere 내부에 작은 입자들이 존재하지 않고 비어있는 형상을 나타낸 것이다. Cenosphere 입자의 형태는 입자의 내부에서 발생된 가스가 밖으로 방출되면서 작은 입자를 형성하는 정도에 따라 다양하게 나타난다. 이들 입자를 형성시키는데 중요한 인자로 작용하는

Fig. 5. A variety of morphological types of cenospheres: (a), (b) the shape contained the small spherical particle inside the cenosphere, (c) the shape contained the fragments, (d) hollow cenosphere particle.

성분이 알루미늄실리케이트이므로 입자의 표면에 유리질 성분이 많아 열절연성을 증대시키는 효과로 작용한다.

4.2. 물리적 특성

Fig. 6은 원시료와 Cenosphere 석탄회 입자에 대한 입도를 분석한 것인데, Fig. 6(a)는 원시료에 대한 입도분포와 누적분포를 나타낸 것이며 Fig. 6(b)는 Cenosphere의 입도분포를 분석한 결과이다. Fig. 6(a)에서 원시료의 석탄회 입자 크기 분포는 연소성 입자의 분포특성인 Bi-Modal 분포를 이루고 있다. 1 μm 이하의 미세모드와 10 μm 이상의 큰 입자 모드로 구성되어 있는데, 입자는 주로 20~50 μm 의 범위내에 집중적으로 분포되어 있다. 그리고 질량중앙직경(Mass Median Diameter: MMD)은 18.75 μm 로 분석되었다. 하지만 Fig. 6(b)와 같이 Cenosphere는 원시료의 입도분포와 상당한 차이를 나타내고 있다. 우선 입자의 분포 형태가 Single Modal로 이루어져 있으며 입자가 주로 분포하고 있는 영역은 100~200 μm 이며 질량중앙직경은 123.11 μm 로 분석되었다. Cenosphere 입자가 석탄회 원시료 입자의 크기보다 크게 나타나는 이유는 4.1에서 설명한 바와 같이 입자의 형성과정에서 파악할 수 있다. 내부가 꽉 차있는 구형의 입자(Solid Particle)는 내부에서 가스가 발생되지 않은 것이지만 Cenosphere는 형성과정 중에 입자의 내부에서 발생된 가스가 입자의 외부로 분출되면서 형성된 것이다. 이 때 입자는 가스로 인해 상당히 부풀려지게 되기 때문에 입도가 크게 나타나는 것이다. 입자가 가스로 인해 부풀려지고 내부가 비어있기 때문에 입도는 큰 반면 비중은 떨어지는 경향이 나타난다.

Table 2는 원시료와 Cenosphere 입자의 비중, 분말도(Fineness), 그리고 질량중앙직경(MMD)을 분석하여 서로 비교한 것이다. 원시료의 경우 비중은 2.19 g/cm^3 , 분말도는 3,338 cm^2/g , 질량중앙직경은 18.75 μm 인 반면 Cenosphere는 비중 0.67 g/cm^3 , 분말도는 1,135 cm^2/g , 질량중앙직경은 123.11 μm 로 분석되었다. 이 두 입자의 특성을 분석하면, 원시료 석탄회의 비중은 Cenosphere 보다

Fig. 6. Particle size distribution of the raw fly ash and the cenosphere : (a) raw fly ash, (b) cenosphere.

Table 2. Physical properties of fly ash and cenosphere particle from the pulverized coal power plant

Ash Type	Specific Gravity (g/cm^3)	Fineness (cm^2/g)	MMD ^{a)} (μm)
Raw Ash	2.19	3,338	18.75
Cenosphere	0.67	1,135	123.11

a) MMD : Mass Median Diameter

3배 이상 크게 나타났다. 4.1에서 형태적으로 분석한 결과에서와 같이 Cenosphere는 입자가 형성되는 과정에서 입자의 내부에서 생성된 기체가 밖으로 방출되면서 내부가 비어있지만, 원시료의 석탄회는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 내부가 차 있고 광물질로 이루어진 구형의 입자이므로 Cenosphere와 비중의 차이가 있다. 또한 Cenosphere는 모든 입자가 구형으로 이루어져 있고 수분의 함유량이 적기 때문에 원시료에 비해 분말도가 1/3에 지나지 않는다. 하지만 질량중앙직경은 원시료에 비해 약 5배 정도

크다. 결국 Cenosphere 입자는 내부가 비어 있고, 형성시 입자가 부풀어지기 때문에 비중이 작고, 입자의 크기가 매우 크게 분석되었다.

4.3. 화학적 특성

Cenosphere를 구성하고 있는 화학적 성분의 분포특성을 분석하기 위해 구형의 입자로 구성된 석탄회(Raw Fly Ash)와 서로 비교하였다. Table 3은 이 두 종류의 석탄회에 대한 화학적 구성성분을 나타낸 것이다. 알루미늄오실리케이트를 구성하는 성분인 SiO₂와 Al₂O₃가 주종을 이루고 있는데, 원시료 석탄회의 경우 SiO₂는 54.75%, Al₂O₃는 21.96%로 전체의 76.71%를 차지하는 반면 Cenosphere의 경우 SiO₂는 59.17%, Al₂O₃는 30.16%로 전체의 89.33%를 차지하고 있다. 원시료에 비해 Cenosphere 입자의 알루미늄오실리케이트의 비율이 높게 나타나는데, 4.1에서 언급한 바와 같이 알루미늄오실리케이트의 용융과 가스의 작용에 의해 Cenosphere가 형성되기 때문이다. 또한 알루미늄오실리케이트 입자의 함유량이 많다는 것은 유리질 성분의 함량이 다른 종류의 석탄회에 비해 많다는 것을 의미하므로 열절연성이 우수하여 절연효과가 뛰어난 재활용 원료로의 사용에 적합한 것으로 분석할 수 있다. 더불어 Cenosphere을 성형하기 위해 실리카 바인더를 이용할 경우 바인딩의 효과 또한 우수하다고 평가할 수 있다. 한편 원시료의 탄소 성분이 8.13%인데 반해 Cenosphere는 0.99%에 불과한데, 그 이유는 Cenosphere는 완전히 연소되어야 형성되는 입자이기 때문이다.

5. 결 론

석탄화력 발전소에서 석탄이 연소되면서 생성된 석탄회 중 속이 비어 있고 입자의 크기가 큰 Cenosphere 입자에 대하여 형태적, 물리적, 화학적 특성을 분석하여 형성메카니즘을 파악하였을 뿐만 아니라 열절연체와 같은 재활용 원료로의 활용 가능성을 평가하여 다음과 같은 결론에 도달할 수가 있었다.

1) Cenosphere 입자의 형태적 특성은 입자의

Table 3. Chemical composition of fly ash and cenosphere from the pulverized coal power plant

Component \ Ash Type	Raw Fly Ash (%)	Cenosphere Particle (%)
SiO ₂	54.75	59.17
Al ₂ O ₃	21.96	30.16
Fe ₂ O ₃	7.59	2.05
TiO ₂	1.26	0.97
MnO	0.06	0.02
CaO	2.69	1.03
MgO	1.05	1.00
K ₂ O	0.89	2.23
Na ₂ O	0.15	0.05
P ₂ O ₅	0.49	0.21
C	8.13	0.99
Total	99.02	98.33

크기가 크며, 입자의 표면에 구멍이 있으며 내부에는 미세 입자들이 분포하고 있다. 석탄이 연소하면서 입자의 내부에서 발생된 가스가 밖으로 방출되면서 형성되기 때문에 입자가 부풀어져 크게 되고 가스의 분출로 입자의 표면에 구멍이 발생하는 것이다. 그리고 알루미늄오실리케이트(Aluminosilicate) 성분이 계속 열을 받아 입자중심에 용융표면층이 발달하여 탄화성 및 점토성 광물질이 분해되어 형성된 기포가 용융표면층에 부착되어 Cenosphere내부에 미세 입자들을 형성하는 것으로 분석되었다.

- 원시료 석탄회 입자 크기 분포는 1 μm 이하의 미세모드와 10 μm 이상의 큰 입자 모드로 구성된 Bi-Modal 분포하고 있으며 20~50 μm의 범위에서 집중적으로 분포되어 있어 질량중양직경(Mass Median Diameter: MMD)은 18.75 μm로 분석되었다. Cenosphere는 입자가 100~200 μm에 집중된 Single Modal로 이루어져 있으며 질량중양직경은 123.11 μm로 분석되었다. Cenosphere 입자의 크기와 입도 분포형태가 석탄회와 다른 이유는 입자 형성시 내부에서 발생된 가스가 입자의 외부로 분출되면서 입자의 표면이 부풀려졌기 때문이다.
- 원시료의 비중은 2.19 g/cm³, 분말도는 3.338 cm²/g, 질량중양직경은 18.75 μm인 반면

Cenosphere의 비중은 0.67 g/cm^3 , 분말도는 $1.135 \text{ cm}^2/\text{g}$, 질량중양직경은 $123.11 \mu\text{m}$ 로 분석되었다. 원시료 석탄회에 비해 Cenosphere는 비중과 분말도는 작고 입도는 매우 크기 때문에 분말성이 좋으면서 가볍고 큰 입자로 표현할 수 있는데, 이는 Cenosphere의 형성메카니즘의 특성인 내부가스로 인한 입자의 팽창 때문으로 분석할 수 있다.

- 4) 원시료 석탄회의 경우 SiO_2 는 54.75%, Al_2O_3 는 21.96%로 전체의 76.71%를 차지하는 반면 Cenosphere의 경우 SiO_2 는 59.17%, Al_2O_3 는 30.16%로 전체의 89.33%를 차지하고 있어 Cenosphere 입자의 알루미늄노실리케이트 성분이 높게 나타나는데, 이는 Cenosphere 형성시 이 성분의 용융과 가스의 작용 때문이다. 알루미늄노실리케이트의 함량 증가는 절연효과가 뛰어난 재활용 원료로의 사용에 적합함을 분석할 수 있다.

사 사

본 연구는 부산대학교 환경기술·산업개발 지원센터(RRC 과제번호: 99-10-04-01-A-3)의 지원하에 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 이정언, 이재근, "석탄 화력 발전소에서 발생되는 석탄회 특성과 형성 분석에 관한 연구," 한국에너지공학회지, 7(1), 146~156(1998).
- Kaufherr, I. and David, L., "Comparison of Micron and Submicron Fly Ash Particles Using Scanning Electron Microscopy and X-ray Elemental Analysis," *Journal of the Environ. Sci. Technol.*, 18(7), 544~547(1984).
- 산업자원부, 석탄회의 미연탄소분을 분급하기 위한 고효율 2단식 원심/정전 분급장치 기술개발에 관한 최종 보고서, pp. 39~45(1999).
- Fisher, G. L., Prentice, B. A., Silverman, D., Ondov, J. M., Biermann, A. H., Ragain, R. C., and McFarland, A. R., "Physical and Morphological Studies of Size-Classified Coal Fly Ash," *Journal of the American Chemical Society*, 12(4), 447~457(1978).
- Fisher, G. L., "Size-Related Chemical and Physical Properties of Power Plant Fly Ash," *Generation of Aerosol and Facilities for Exposure Experiments*, Klaus, W. (Ed.), pp. 203~214(1980).
- Flagan, R. C. and Friedlander, S. K., "Particle Formation in Pulverized Coal Combustion - a Review," *Recent Developments in Aerosol Science*, Shaw, D. T. (Ed.), A Wiley-Interscience Publication, pp. 26~56(1988).
- Frank, R. K., Christopher, J. K., and David, W. B., "New Analysis Techniques Help Control Boiler Fouling," *Power Engineering*, March, 35~38(1984).
- Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H., *Fundamentals of Air Pollution Engineering*, Prentice-Hall, pp. 358~390(1988).
- 이정언, 이재근, "석탄연소 보일러에서 생성된 석탄회의 분석과 형성 메카니즘 해석에 대한 연구," 대한기계학회논문집 B권, 22(12), pp. 1691~1701(1998).
- 한국공업규격(KS L 5106), 공기투과 장치에 의한 포틀랜드 시멘트 분말도 시험방법(1986).
- 한국공업규격(KS L 5110), 시멘트 비중 시험방법(1969).
- Raask, E., *Mineral Impurities In Coal Combustion, Washing*, Hemisphere Publishing Corporation, pp. 61~84, pp. 103~118(1985).
- Sarofim, A., Howard, J. B., and Padia, A. S., "The Physical Transformation of the Mineral Matter in Pulverized Coal Under Simulated Combustion Conditions," *Journal of Combustion and Technology*, 16,

- 187~204(1977).
14. Davison, R. L., David, F. S., and John, R. W., "Trace Elements in Fly Ash Dependence of Concentration on Particle Size," *Journal of the Environ. Sci. Technol.*, **8**(13), 1107~1112 (1974).
 15. Furuya, K., Yoshihiro, M., Tohru, C., and Tadashi, K., "Elemental Characterization of Particle Size-Density Separated Coal Fly Ash by Spectrophotometry, Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry, and Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray Analysis," *Journal of the Environ. Sci. Technol.*, **21**(9), 898~903(1987).
 16. Harris, S. J. and Anita, M. W., "Surface Growth of Soot Particles in Premixed Ethylene Air Flames," *Journal of the Environ. Sci. Technol.*, **31**, 155~167 (1983).
 17. Mueller, S. F. and Robert, E. I., "Estimates of Particle Formation and Growth in Coal-fired Boiler Exhaust-I,II Observations," *Journal of the Atmospheric Environment*, **28**(4), 595~602(1984).