

종이재 - 석탄회 - 점토계 소지를 이용한 소결체의 특성 연구

홍진옥 · 강승구[†] · 이기강 · 김유탉 · 김영진 · 김정환 · 박명식

경기대학교 첨단산업공학부 신소재공학 전공
(2001년 5월 30일 접수; 2001년 9월 26일 승인)

Characteristics of Sintered Bodies Made from the System of Paper Sludge Ash - Fly Ash - Clay

Jin-Ok Hong, Seung-Gu Kang[†], Ki-Gang Lee, Yoo-Taek Kim,
Young-Jin Kim, Jung-Hwan Kim and Myoung-Sik Park

Division of Advanced Industrial Engineering, Advanced Materials Engineering Major,
Kyonggi University, Suwon 442-760, Korea
(Received May 30, 2001; Accepted September 26, 2001)

초 록

종이재(PA)와 대부분의 석탄회(FA)는 현재 매립에 의존하거나, 일부 시멘트의 대체재로 밖에 쓰이지 않는 폐기물로서, 이들을 자원으로 재활용한다면 환경을 보전할 뿐만 아니라 유용한 대체자원이 될 수 있는 장점이 있다. 본 연구에서는 점토를 30 wt%로 고정하고 폐기물의 양을 70 wt%로 하되, 폐기물내의 PA 대 FA의 비율은 1:6~7:0, 소결 온도는 1150~1350°C 범위내에서 변화시켜 제조된 소결체의 미세구조 및 물성을 분석하였다. 저온(1150~1200°C) 소결시에는 PA 첨가량이 증가할수록, 소결밀도가 증가한 반면, 높은 온도(1250~1350°C)에서 소결한 경우, PA 첨가량이 증가할수록 과소결 현상이 발생하였고, 이로 인해 미세구조가 불균일해지고 기공율이 증가되었다. 또한 시편의 기계적 특성은 미세구조의 균일성에 크게 좌우되었다. 예를 들어 1225°C에서 소결한 경우, 미세구조가 균일한 시편(10PA-60FA-30Clay)은 미세구조가 불균일한 시편(70PA-30Clay)에 비해 상대밀도값은 비슷하였으나 압축강도는 2배이상 높았다. 미세구조의 불균일성은 과소결에 인한 것으로 나타났다.

ABSTRACT

Paper sludge Ash (PA) and Fly Ash (FA) wastes are usually land-filled for reclamation or substituted for cements as a resource. It could also offer some advantages when they are substituted for clay to preserve the environment. To recycle those wastes, the sintered specimen made of PA-FA-Clay system were examined to find the microstructure and physical properties. The ratio of clay to wastes was fixed as 30:70 by wt%, while PA to FA within waste portion were varied in the range of 1:6~7:0. Those specimens were fired in 1150~1350°C. It was found that the relative density of sintered specimen was increased with amount of PA added at low sintering temperature (i.e., 1150~1200°C). This is due to increased amount of liquid during sintering. It is shown, however that at high sintering temperature (1250~1350°C), the relative density of specimens was decreased with amount of PA added. This is because of overfiring phenomenon which may be able to induce an inhomogeneous microstructure and increased porosity. The mechanical properties of sintered specimen were depended upon the homogeneity of microstructure in accordance with SEM (Scanning Electron Microscopy) and pore size distribution analysis. For example, the compressive strength of 10PA-60FA-30Clay specimen sintered at 1225°C was twice higher than that of 70PA-30Clay specimen even though the relative density of those specimen was similar. This decreased strength of 70PA-30Clay specimen appears to be an inhomogeneity of microstructure due to overfiring.

Key words : Recycling, Paper sludge ash, Relative density, Overfiring, Microstructure, Pore size distribution

1. 서 론

제지 공정에서 발생하는 제지 슬러지 소각재(종이재, Paper sludge Ash; PA)와 석탄화력발전 과정에서 부산되는 석탄회(Fly Ash; FA)는 사업장폐기물 중 일반폐기물로 분류된다. 석탄회는 재활용을 하기 위한 연구가 이미 많이 진행

되어 있으나¹⁻⁴⁾ 제지슬러지를 소각한 재는 그 처리 및 활용이 큰 문제로 대두되고 있으며 현재 대부분 매립처리에 의존하고 있다.^{5,6)} 따라서 이러한 폐기물들을 원료로 재활용하여 사용한다면 환경보전 뿐만 아니라 유용한 대체자원으로 활용된다는 복합적인 장점이 있어, 향후 폐기물의 자원화 연구가 활발히 이루어질 것이 요구되고 있다.

석탄회(FA)는 점토와 화학 성분이 비슷하여, 점토로 제조된 전자재의 대체 원료로 가능성이 좋은 재료이다. 반면 중

[†]Corresponding author : sgkang@kyonggi.ac.kr

Table 1. Chemical Composition of Raw Materials

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	L.O.I.*
PA	33.9	22.2	0.6	1.0	5.0	0.4	0.2	1.8	0.3	24.6
FA	65.3	22.9	3.9	0.9	0.6	0.2	0.9	0.0	0.0	5.4
Clay	63.3	24.0	1.6	1.4	0.2	0.3	1.1	0.0	0.0	8.2

*L.O.I.=Loss of Ignition

이재(PA)는 Fe₂O₃ 성분이 적어 소결시 유백색을 나타낼 뿐 아니라, Al₂O₃와 SiO₂가 2:3 정도이고, CaO와 MgO의 함량이 높으므로 소결온도를 낮추는 용제 역할을 할 것으로 기대된다.⁷⁻⁹⁾ 이미 인공 경량골재나 벽돌 제조시 점토에 FA를 70 wt%까지 대체시킨 연구결과를 근거로¹⁰⁾ 본 연구에서는 점토소지에 폐기물을 70 wt% 대체한 소지에 있어 폐기물 내에 PA와 FA 비율에 따른 소결시편의 물리적 특성을 분석함으로써 세라믹 전자재료제조에 있어 PA의 자원화 가능성을 연구하고자 한다. 특히, PA 과다 첨가시 과량의 액상생성에 따른 특성저하가 예상되므로 이를 제어하기 위한 적절한 온도와 PA 첨가량을 소결체의 물성분석을 통해 규명함과 동시에, 소결체의 미세구조를 전자현미경과 기공크기 분포 분석을 통하여 미세구조의 균일성과 시편의 기계적 특성과의 연관성을 연구하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 원료

본 연구에 사용된 원료의 화학분석을 Table 1에 나타내었다. 점토(clay)는 경기도 이천의 백자토를 사용하였고, 석탄회(FA)는 충남보령 화력발전소에서, 종이재(PA)는 전북 전주 한솔제지에서 부산된 것을 사용하였다. 종이재의 강열감량(L.O.I)이 24.6%나 되는 것은 열처리시 CaCO₃와 MgCO₃가 분해되어 CO₂ 가스가 발생하기 때문이다.^{11,12)}

Fig. 1에 각 원료의 입도분포를 나타내었다. 평균 입경은 점토 ≈ 6 μm, FA ≈ 11 μm, PA ≈ 21 μm로 점토와 FA에 비해 PA 내에 비교적 큰 입자들이 많이 존재하였는데 이는 불밀 공정으로 분쇄하여 사용하였다.

2.2. 슬립의 제조

점토를 30 wt%로 고정하고 폐기물의 양을 70 wt%로 하되, 폐기물 내의 PA 대 FA의 비율은 1:6~7:0 범위내에서 변화시켰다. 준비된 원료분말과 물의 비율을 무게비로 1:1 하여 불밀링을 2시간동안 행한 후, 180 μm의 표준망체를 통과한 슬립을 최종 원료로 사용하였다. 슬립 및 시편 제조에 대한 공정도를 Fig. 2에 나타내었다.

2.3. 시편 제조 및 물성 특성

제조된 슬립을 석고몰드 위에서 지름 23 mm, 높이 10 mm의 원통형 형틀에 부어 주입성형하여 24시간 건조한 후

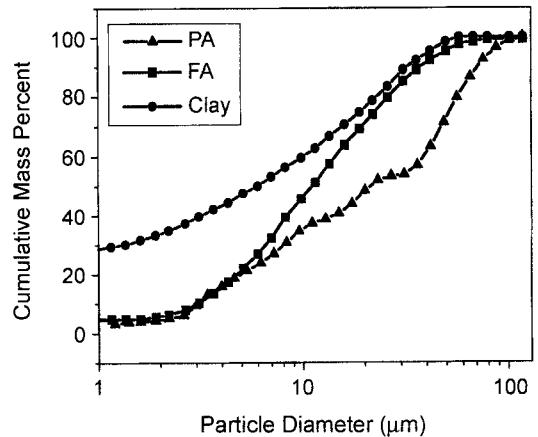


Fig. 1. Particle size distribution of raw materials.

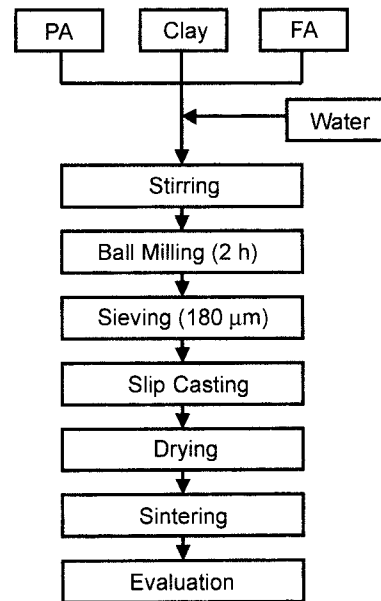


Fig. 2. Experimental procedures.

소결하였다. 소결시 승온속도(10°C/min)와 유지시간(2시간)은 고정하고 소결온도를 1150~1350°C 범위내에서 변화시킨 후 냉각하였다.

제조된 소결체는 KSL 3114 내화 벽돌의 기공률, 흡수율 및 비중측정 방법¹³⁾에 따라서 측정하여 이론밀도에 대한 부피비중의 퍼센트인 상대밀도로 나타내었다. 이론밀도는 원료의 진비중과 첨가량으로 계산하였다. 이론밀도 계산에 사

용된 재료의 진비중은 PA = 2.4, FA = 2.2 그리고 Clay = 2.6 이었다.

시편의 압축강도는 diamond cutter와 sand paper(#800)를 이용하여 종횡비=1:2의 직육면체로 가공하여 측정하였다. 슬립의 입도분포는 x-ray Sedimentation (Sedigraph5000ET, Micromeritics, U.S.A)법으로 측정하였으며, 시편의 기공분포는 Mercury Porosimetry (Micromeritics Autopore II 9220, U.S.A)를 이용하였다. 또한 성형체와 소결체의 파단면과 절단면을 SEM(SX-30E, Topcon, Japan)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 상대 밀도

점토소지 내의 PA와 FA의 비율을 변화시킨 시편들에 대해 온도를 1150~1350°C에서 소결한 후 상대밀도를 측정하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3을 보면 1150~1200°C 낮은 소결온도에서는 PA의 첨가량이 증가할수록 밀도가 증가된다. 물론 1150°C에 비해 1200°C로 소결된 시편의 상대밀도는 10~15% 증가된다.

소결온도를 1225°C로 증가시키면 PA 첨가량이 10~30% 범위 내에서는 소결체의 상대밀도가 PA 첨가량과 함께 증가되지만 PA 첨가량이 그 이상이 되면 소결체의 상대밀도 PA 첨가량과 반비례한다. 소결 온도가 1250~1350°C로 높은 경우에는 PA 첨가량이 증가할수록 시편의 상대밀도는 감소한다. 1350°C에서 소결된 시편의 상대밀도는 감소경향은 PA 첨가량에 관계없이 1250°C에 비해 상대밀도가 15~20% 낮았다.

1150와 1200°C에서 소결한 시편이 PA 첨가비율이 증가할수록 밀도도 증가한 것은 용제 성분 산화물인 CaO와 MgO가 FA나 점토에 비해 PA 내에 많이 포함되었기 때문으로 생각된다. 용제성분 산화물은 낮은 온도에서도 액상을 형성하여 시편을 치밀화 시킨다. 1225°C로 소결할 경우 PA가 30 wt% 이상 첨가되면 경우에 과소결 현상이 나타나 밀도가 감소한 것으로 생각된다.¹⁴⁾ 과소결이란 장시간 소결한다든지 필요이상으로 높은 온도에서 소결할 경우, 소결이 진행되면서 입계의 이동으로 기공이 합체 및 성장함에 따라 기공율이 증가하고 따라서 밀도가 감소되는 현상이다. 또한 1250~1350°C에서 PA 첨가량이 증가할수록 밀도가 감소하는 것 역시 과소결 현상 때문이다. 따라서 PA가 첨가된 시편을 1250°C 이상의 온도에서 소결할 경우 과소결에 의한 밀도 감소에 유의해야 할 것으로 보인다.

폐기물이 70 wt% 포함된 Fig. 3의 시편들은 전체적으로 60~90%로 낮은 상대 밀도를 나타내는데 이는 FA 내에 포함되어 있는 미연탄소분과 PA 내의 CaCO₃, MgCO₃ 등이 소결 도중 산화 또는 분해되면서 기체를 발생하여 시편 내 큰 기공을 발생시키고, 이러한 기공들이 소결 공정에서 제거되지 않고 존재함으로써 점토로만 제조된 시편에 비해 밀

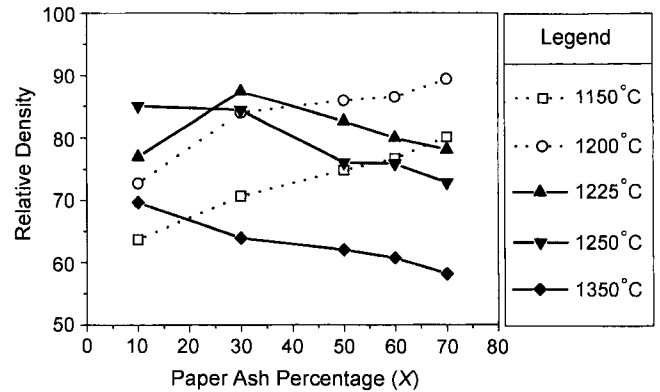


Fig. 3. Relative density for the specimens of X PA · (70-X) · FA 30clay sintered at various temperatures for 2 hrs, heating rate=10°C/min.

도가 낮은 것으로 사료된다.

한편 Fig. 3에서 PA의 첨가량을 고정하고 소결온도에 따른 밀도값을 살펴보면, 최대밀도 값을 나타내는 소결온도가 PA = 10 wt%에서는 1250°C, 30 wt%에서는 1225°C 그리고 50 wt% 이상에서는 1200°C임을 알 수 있다. 이는 PA 내에 포함 된 용제 성분이 증가함에 따라 액상소결이 일어나고 따라서 최대밀도값을 나타내는 소결 온도가 낮아진 것으로 생각된다.

3.2. 미세 구조

PA의 첨가량을 변화시킨 시편에 대해 1150와 1225°C에서 소결하여 각각의 미세구조를 Fig. 4와 5에 나타내었다. 1150°C로 소결한 시편(Fig. 4)에서 PA의 첨가량, X=10인 경우, 미세구조가 불균일하고 크기가 20~30 μm인 기공이 많이 분포되어 있음을 관찰할 수 있다. 그러나 PA량이 증가함에 따라 입자크기가 증가하고, 기공들도 점차 감소되며 미세구조가 균일해진다. 이것은 전술한 바와 같이 PA내의 용제 산화물인 CaO, MgO 등이 액상을 형성하여 소결을 촉진했기 때문이다. 이러한 치밀화 관측 결과는 1150°C에서 소결 시편의 밀도값이 PA 첨가량과 함께 증가하는 Fig. 3의 결과와도 일치한다.

한편 1225°C에서 소결한 시편의 미세구조(Fig. 5)는 1150°C에서 소결한 결과와는 다른 경향을 보인다. PA 첨가량, X=10인 시편에서는 기공도 많이 분포하며 미세구조가 불균일한 것으로 보아 소결온도가 충분히 높지 않거나 액상이 충분치 않음을 알 수 있다. PA 첨가량, X=30로 증가된 경우, 입자성장 함께 기공이 감소되어 치밀화가 이루어짐을 알 수 있다. 소결온도는 1225°C로 동일 조건이므로, 이러한 치밀화 촉진 효과는 액상양의 증가에 따른 것으로 판단된다. 그러나 PA 첨가량이 그 이상 증가시키면 소결 촉진 효과보다는 과소결 현상이 나타나 오히려 시편의 밀도가 감소한다. 즉 PA 첨가량, X=50~70인 경우, 기공이 증가하

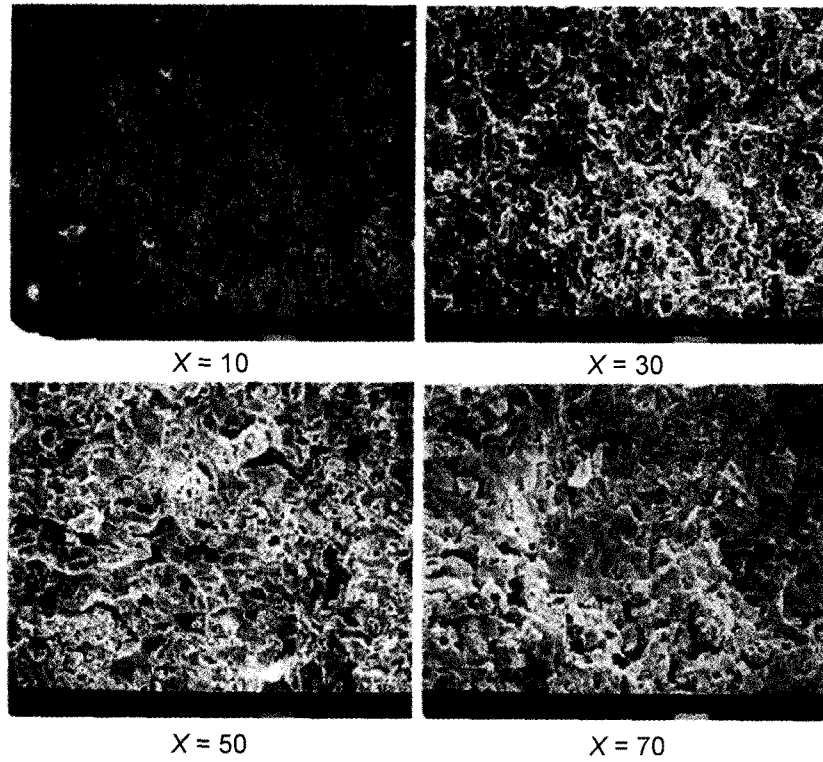


Fig. 4. SEM micrographs of fracture surface of XPA · (70-X) · FA 30clay specimens sintered at 1150°C/2h, heating rate=10°C/min (white bar=33 μm).

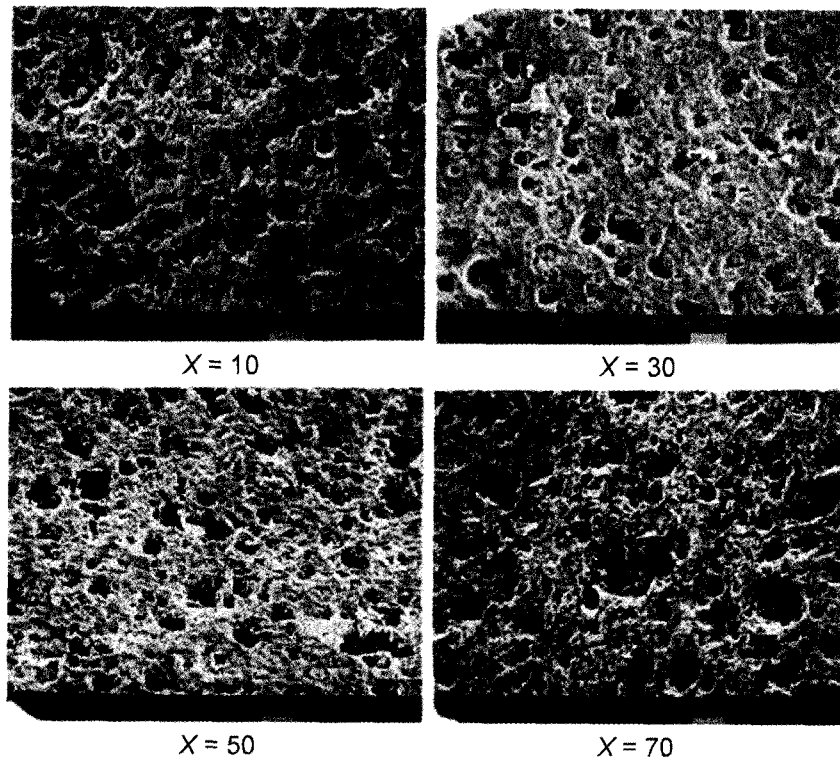


Fig. 5. SEM micrographs of fracture surface of XPA · (70-X) · FA 30clay specimens sintered at 1150°C/2h, heating rate=10°C/min (white bar=33 μm).

며, 미세구조가 불균일해짐을 볼 수 있다. 따라서 PA 첨가량, X=50~70인 경우에는, 용제 성분이 풍부하기 때문에, 1225°C는 필요이상으로 높은 소결온도로서, 소결온도를 낮추는 것이 오히려 밀도 증가에 유리하다. 이러한 결과는, 1225°C에서 PA 첨가량, X=10~30까지는 밀도가 PA 량과 함께 증가하지만 그 이상의 PA 량에서는 밀도가 감소하는 Fig. 3의 결과와 일치한다.

따라서 Figs. 3~5의 결과를 종합하면, PA 첨가량의 증가는 소결시 액상량 증가를 가져오며 이는 소결시 치밀화를 촉진시켜 주는 것으로 나타났으며, 높은 온도(1250°C 이상)에서는 PA 첨가량이 많아지면(액상량이 많아지면) 과소결이 발생하여 기공률이 증가하는 것으로 나타났다. 이는 액상량에 따라(PA 첨가량), 치밀화가 이루어는 소결온도가 다르다는 것을 의미하는 것으로, PA 첨가량에 따라 최대 밀도값을 갖는 적절한 소결 온도가 존재함을 보여준다. 예를 들면 PA 첨가량, X=10인 경우, 높은 소결 온도(1250°C)가 높은 밀도의 소결체를 얻는데 유리하고, PA 첨가량, X=70 일때는 1200°C의 소결 온도가 최고밀도의 소결체를 얻는데 유리하다(Fig. 3 참조).

PA가 70 wt%와, 10 wt%가 첨가된 시편에 대하여 성형체의 기공분포(Fig. 6)와 소결체(1225°C/2h)의 기공분포(Fig. 7)를 측정하였다. 소결하기 전 성형체는 Fig. 6에서와 같이 기공이 0.01~10 μm 범위내의 여러 미세기공이 다양하게 분포되어 있다. PA가 70 wt%인 성형체는 기공이 ≈ 1 μm인 것이 주피크로 나타났으나, PA 첨가량, X=10인 성형체는 1 μm 주피크 이외에도 2~4 μm 범위에서 부피크가 있음을 보여준다.

이러한 시편을 1225°C/2h로 소결한 후, 기공분포를 측정하였더니 Fig. 7에 나타낸 바와 같이, 두 조성의 시편 모두 대략 60 μm에서 단일 피크 기공분포를 보였다. 그러나 PA 첨가량, X=10 시편의 피크 강도는 PA 첨가량, X=70 시편에 비해 큰 것으로 보아 PA 첨가량, X=10의 미세구조가 더욱 균일함을 알 수 있다. 이러한 이유는 PA 첨가량,

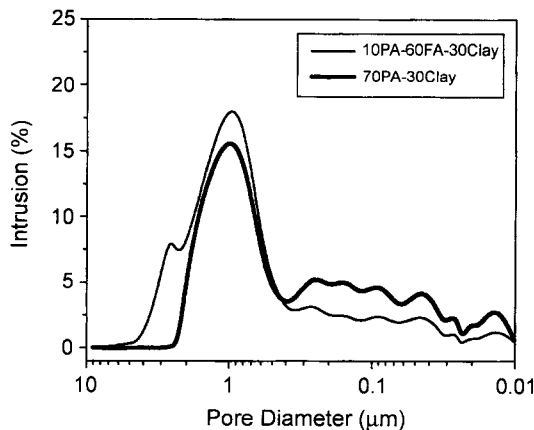


Fig. 6. Pore size distribution of green bodies.

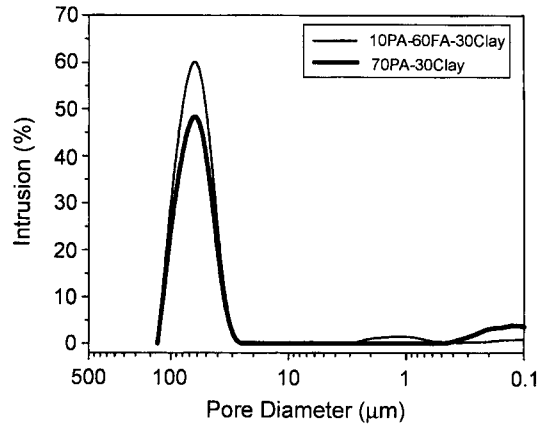


Fig. 7. Pore size distribution of sintered bodies sintered at 1225°C/2 h, heating rate=10°C/min.

X=10의 경우 소결시 소결진행에 따른 치밀화가 이루어지면서 균일한 미세구조가 형성된 반면, PA 첨가량, X=70의 경우, 과소결로 인한 기공잔존현상으로 불균일 미세구조가 형성되었기 때문이다. 이는 SEM을 통한 미세구조 관측 결과에서도 확인하였다(Figs. 4, 5).

PA 첨가량이 시편의 강도에 미치는 영향을 분석하기 위하여, PA 첨가량 변화된 시편에 대하여 1225°C/2h로 소결한 뒤 압축강도를 측정하여 Fig. 8에 나타내었다. 시편의 압축강도는 10 wt% PA(2300 kg/cm²)에서 30 wt% PA(2800 kg/cm²)까지는 PA 첨가량과 함께 증가하였으나, 그 이상 첨가되면 오히려 감소(70 wt% PA=1400 kg/cm²)하였다. Fig. 8의 강도 데이터를 밀도(Fig. 3), 미세구조(Fig. 5)와 종합해 보면, PA 첨가량, X=10 시편과 PA 첨가량, X=70인 시편은 밀도값은 같지만 미세구조가 균일하고 치밀한 PA 첨가량, X=10 시편이 불균일한 PA 첨가량, X=70 시편보다 압축강도가 2배 높게 나타났다.

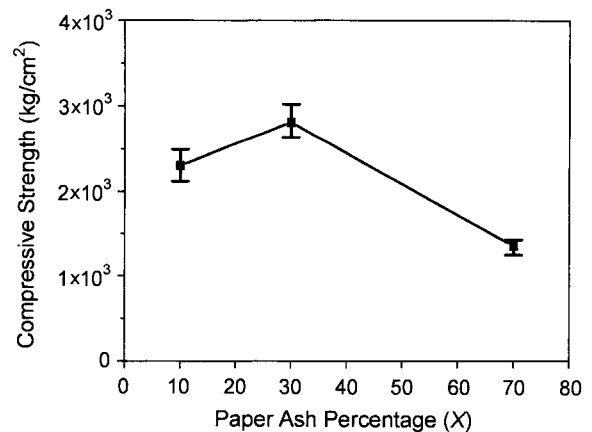


Fig. 8. Compressive strength for the specimens of XPA · (70-X) · FA 30clay sintered at 1225°C/2 h, heating rate=10°C/min.

4. 결 론

REFERENCES

1. 1150~1200°C의 낮은온도에서 소결한 시편은 PA 첨가 비율이 증가할수록 밀도가 증가하고, 미세구조도 치밀화 되었다. 이는 PA에 많이 함유된 CaO와 MgO가 용제 역할을 하여 소결시 액상소결을 유도하기 때문이다.

2. 1250~1350°C의 높은 온도에서 소결시 PA 첨가량이 증가할 수록 밀도가 감소하였다. 이는 과소결에 의해 기공률이 증가되었기 때문이다.

3. PA의 첨가량에 따라 최대 밀도를 나타내는 최적 소결 온도가 다르고, 그 최적 소결온도 이상에서는 과소결 현상이 발생하여 밀도가 감소하였다. 예를 들면, PA 첨가량이 50 wt%인 시편의 경우, 최대밀도를 나타내는 소결온도는 1200°C이며 이 시편을 1250°C에서 소결하면 밀도값이 10% 이상 감소한다.

4. 소결체의 기계적 특성은 시편의 미세구조 균일도에 크게 좌우되었다. 예를 들면, 1225°C에서 소결된 10PA-60FA-30Clay와 70PA-30Clay 시편의 상대밀도는 비슷하지만 미세구조 관측 및 기공크기분포 분석으로부터 미세구조가 매우 균일한 10PA-60FA-30Clay 시편이 70PA-30Clay 시편의 압축강도에 비해 2배 이상 높았다.

5. 점토 원료의 소결체 제조에 있어 폐기물 70 wt%까지 대체가 가능하였고, FA와 PA의 비율을 적절히 조절하면 다양한 밀도와 높은 강도를 갖는 소결체를 제조할 수 있다. 이로써 PA는 내외장용 벽돌이나 구조 및 경량용 골재 등 세라믹 전자재 제조에 있어 점토 대체재로 쓰일 수 있음이 확인되었다.

감사의 글

본 연구는 산업폐기물 재활용 기술개발 사업단의 연구비(D-A-1) 지원으로 수행되었기에 이에 감사드립니다.

1. H. J. Lee, D. W. Kim, K. G. Lee, Y. T. Kim, S. C. Hong and S. J. Lee, "Analysis of Coal Fly Ash," *J. Kor. Assoc. of Crystal Growth*, **32**(2), 185-201 (1993).
2. K. G. Lee and D. W. Kim, "Bending Strength and Microstructure of Brick Body form Fly-ash and Clay Mixture," *J. Kor. Assoc. of Crystal Growth*, **3**(1), 45-58 (1993).
3. M. Erol, A. Genc, M. L. Ovecoglu, E. Yucelen, S. Kucukbayrak and Y. Taptik, "Characterization of a Glass-ceramic Produced from Thermal Power Plant Fly Ashes," *J. of the European Ceram. Soc.*, **20**, 2209-2214 (2000).
4. M. Temimi, M. A. Rahal, M. Yahiaoui and R. Jauberthie, "Recycling of Fly Ash in the Consolidation of Clay Soils," *Resources, Conservation and Recycling*, **24**, 1-6 (1998).
5. Yonsei University Environmental Pollution Center, "Research on disposal and recycling of main industrial wastes," *Environmental Pollution, Wastes* **8**, 373-400 (1991).
6. S-C. Hong, J-I. Lee and D-S. Doh, "Calcination of CaCO₃ of Waste Paper Sludge in a Fluidized Bed Incinerator," *J. of Kor. Soc. of Environmental Eng.*, **17**(5), 461-470 (1995).
7. Y. Ninomiya and A. Sato, "Ash Melting Behavior under Coal Glassification Conditions," *Energy Convers. Mgmt.*, **38**(10-13), 1405-1412 (1997).
8. M-S. Lee, C-K. Na and M-Y. Kim, "Reusability of Coal Fly Ash as an Additive for Clay Brick," *J. Kor. Solid Wastes Eng. Soc.*, **15**(4), 342-351 (1998).
9. H. S. Yang, K. C. Lee and C. S. Park, "Studies on the Fusibility of Fly Ash-Flux Mixtures," *J. of Kor. Ind. & Eng. Chemistry*, **8**(6), 895-993 (1997).
10. K. G. Lee, C. J. Park, Y. T. Kim, S. B. Kim and J. H. Kim, "Rheological Behavior of Coal-Fly-Ash and Clay Slip," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35**(2), 180-184 (1998).
11. S. A. Mikhail, A. M. Turcotte and J. Aota, "Thermoanalytical Study of EAF Dust and Its Vitrification Product," *Thermochimica Acta*, **287**, 71-79 (1996).
12. S. A. Mikhail and Anne-Marie. Turcotte, "Thermal Reduction of Steel-making Secondary Materials I. Basic-oxygen-furnace Dust," *Thermochimica Acta*, **311**, 113-119 (1998).
13. I. E. Keuk, Basic Ceramic Experimentals, The Korean Ceramic Society, 57-60 (1985).
14. Y. S. Chung, "Overfiring Phenomena during Liquid Phase Sintering of MgO-2CaMgSiO₄ System," Master Degree Thesis, Seoul National University (1985).