

석탄회와 석회석으로 제조된 인공경량골재의 소성특성

김도수[†] · 이철경 · 박종현*

한국지질자원연구원 자원활용부

*한국동서발전주식회사 당진화력발전처

(2001년 12월 29일 접수; 2002년 2월 2일 승인)

Sintering Properties of Artificial Lightweight Aggregate Prepared from Coal Ash and Limestone

Do Su Kim[†], Churl Kyoung Lee and Jong Hyeon Park*

Recycling Research Center, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea

*Dangjin Thermal Power Plant, Korea East-West Power Generation Company, Dangjin 343-851, Korea

(Received December 29, 2001; Accepted February 2, 2002)

초 록

본 연구에서는 석탄회로 제조된 인공경량골재에 석회석을 첨가하였을 때 소성온도 및 시간에 따른 소성특성을 관찰하였다. 소성온도의 증가에 따라 quartz(SiO_2)가 감소한 반면 mullite($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)가 증가되었으며, 석회석의 첨가에 의해 clinoptilolite와 plagioclase와 같은 소성에 의한 소성광물이 생성되었다. 석탄회 및 석회석으로 제조된 경량골재의 소성성은 주로 소성시간 보다는 소성온도에 의해서 좌우되는 것으로 확인되었다. 또한 소성온도 및 시간의 증가는 골재내 형성된 거대기공의 미세화 및 폐기공의 형성으로 전체 기공부피를 축소시키는 경향을 나타냈다. 1000°C 에서 5분간 소성시킨 경량골재의 표면은 용융 슬래그 층의 융착현상에 의해 개기공이 거의 없었으나 내부는 발포가스에 의해 수 μm 의 미세기공이 폐기공 형태로 균일하게 분포하였다. 이로부터 석회석이 첨가된 소성 경량골재의 적정 소성조건은 소성온도는 약 1000°C , 소성시간은 5분이 바람직한 것으로 나타났다.

ABSTRACT

In this study, sintering properties of Artificial Lightweight Aggregates(ALAs) prepared from coal ash as a function of sintering temperature (900°C , 1000°C , 1100°C) and time (2 min, 5 min, 10 min) when limestone added as lightweight mineral was investigated. Increasing the sintering temperature resulted simultaneously from a decline of quartz mineral as well as growth of mullite mineral. Addition of limestone to ALAs newly formed sintered minerals such as clinoptilolite and plagioclase. Sintering effect of ALAs prepared from coal ash and limestone was more affected by a sintering temperature than time. As sintering temperature and time increase, transition of macropore to micropore and formation of closed pores were happened, consequently shrank the total pore volume of ALAs. The surface of ALAs sintered at 1000°C for 5 min was nearly not detected open pores due to amalgamation effect of molten slag layer but homogeneous distributions of closed pores with micro-scale were examined in cross sectional area of ALAs. Sintering temperature and time which present the most adequate state, in the preparation of ALAs, are corresponded to 1000°C and 5 min, respectively.

Key words : Sintering properties, Artificial lightweight aggregate, Coal ash, Limestone

1. 서 론

최근 발전소에서는 정제(fly ash) 및 비정제(reject ash, bottom ash) 석탄회의 재활용을 촉진하기 위해 석탄회 정제 공장 건설, 석탄회 이용설비 투자확대, 이용기술의 연구개발 등 지속적인 재활용 기반구축 노력으로 2000년도에는 석탄회 발생량 444만톤 중 242만톤을 콘크리트 혼화재와 시멘트 원료 등으로 재활용하였다. 이로 인해 석탄회의 재활용

률은 '92년 10.6%에서 '96년 20%, '98년 32.2%, 2000년에는 54.6%로 급격한 상승추세에 있다. 그러나 석탄회 재활용의 94% 정도가 콘크리트 혼화재와 시멘트 원료로 한정되어 있어 향후 이용율의 확대를 위해서는 새로운 이용처 및 용도 개발이 요구되고 있다. 이러한 시점에서 석탄회의 새로운 활용처로서 대량으로 소비할 수 있고, 석탄회 정제공장에서 배출되는 미연탄소분 5% 이상의 석탄회를 효과적으로 이 용가능한 경량골재의 개발 및 상용화가 필요한 실정이다. 일반적으로 석탄회는 탄종 및 보일러의 연소조건에 따라 다소 차이는 있으나 유리질로 이루어진 quartz($\alpha\text{-SiO}_2$) 및 mullite

[†]Corresponding author : succer77@empal.com

($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)가 75~85%로 주성분을 이루며, 이의 소량의 magnetite(Fe_3O_4), hematite(Fe_2O_3)가 4~10%로 존재하며, 기타 금속산화물(CaO , MgO , Na_2O , K_2O , TiO_2)로 구성되어있다.

이러한 석탄회는 생성과정에서 입자내부에 가스가 충전되어 hollow 형태의 구형입자인 cenosphere를 함유하고 있으므로 인공경량골재와 같은 경량화, 단열성, 절연성 소재의 제조원료로 주목받고 있다.

따라서 석탄회를 이용하여 콘크리트의 경량화 소재인 인공경량골재의 개발분야에서 Kim 등¹⁾은 석탄회를 이용하여 인공경량골재를 bench type으로 제조하고 그 물성을 조사하였다. 또한 岡本 등²⁾은 절건비중이 0.8로 종래 경량골재에 비해 매우 가볍고, 24시간 흡수율이 4%인 초경량골재를 개발한 사례를 보고하였다. 이와 같이 석탄회를 원료로 한 인공경량골재에 대한 연구가 많이 실시되어 왔으며, 원료조합, 소성조건 등의 적절한 제어에 의하여 비중이 작은 경량골재를 다양하게 제조해 왔다.

본 논문에서는 이러한 석탄회 재활용의 일환으로 보령 화력발전소에서 발생하는 비정제 석탄회를 주재료로 활용하고, 결합재로 벤토나이트, 소성용제로 붕사를 사용하고 인공경량골재의 경량화를 위한 조제로 석회석을 일정비율 배합하여 성형한 green pellet을 제조하였다. 제조된 green pellet을 대상으로 소성온도 및 소성시간에 따른 인공경량골재의 소성성을 파악하여 석탄회 및 석회석을 활용한 인공경량골

재의 소성조건을 규명하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 인공경량골재의 제조

본 연구에서 석탄회로는 보령화력 발전소의 정제설비에서 폐기되는 비정제 석탄회를 수거하여 24시간 자연상태에서 건조한 것을 사용하였다. Fig. 1은 사용된 석탄회의 입도분석 결과를 나타낸 것으로 0.1~100 μm 넓은 입도분포를 지니며, 평균입경은 22.85 μm 인 것으로 확인되었다. 기타 석탄회의 회성분, 회중 미연 탄소함량은 Table 1에 나타내었다.

Green pellet의 제조를 위한 부재료로 사용된 벤토나이트 및 골재의 경량화를 위한 조제로 사용된 석회석의 화학조성을 Table 1에 각각 나타내었다. 이때 벤토나이트는 석탄회에 대하여 3 wt%, 석회석은 3, 5, 7 wt%로 각각 첨가하였다.

붕사는 수용액 상태로 5 wt% 첨가한 후 Fig. 2와 같은 drum type pelletizer를 이용하여 물을 20 wt% 이하로 분무시켜서 소성이전의 green pellet을 제조하였다.

2.2. Green Pellet의 소성조건

본 연구에서는 석탄회와 석회석으로 제조된 green pellet을 대상으로 소성시간을 5분간 고정된 상태에서 소성온도를 900°C, 1000°C, 1100°C로 각각 변화시켰다. 또한 소성온도 1000°C에서 소성시간을 2분, 5분, 10분으로 변화시켜 소성 인공경량골재를 제조하였다.

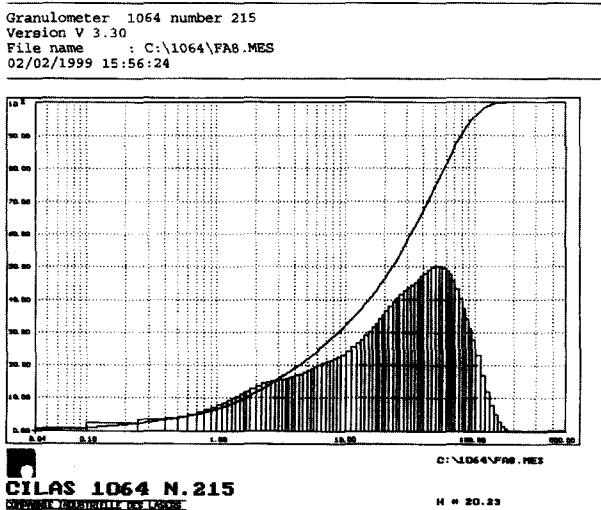


Fig. 1. Particle size distribution of coal ash.



Fig. 2. Photograph of drum type pelletizer.

Table 1. Chemical Compositions of Raw Materials

Components	Unburned carbon	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Ig-loss	Sum
Materials	(%)										
Coal ash	3.35	60.93	21.39	4.99	6.01	1.32	0.58	1.00	0.43	-	100.0
Bentonite	-	62.0	17.6	2.2	2.4	2.0	2.7	0.7	-	6.7	96.3
Limestone	-	1.5	0.2	0.1	53.6	1.2	0.3	0.1	-	42.2	99.2

Table 2. Nomenclatures of Aggregates Prepared from Sintering Conditions

Aggregates	8Af	8Bf	8Cf	8Bt	8Bf	8Bn
Sintering temp.(°C)	900	1000	1100	1000	1000	1000
Sintering time(min)	5	5	5	2	5	10

Table 2는 green pellet의 소성조건에 따른 각 시료명을 구분하여 표기한 것이다.

2.3. 소성특성의 분석

소성조건별로 제조된 골재내 소성광물의 확인은 X-선 회절분석기(X-ray Diffractometer, Phillips PW 1710, Cu-target, Ni-filter)을 이용하여 2θ 5~60°에서 측정하였다. 소성 조건에 따른 골재의 표면 및 절단면의 기공분포 상태는 SEM (XL 30S FEG, Philips사)을 이용하여 배율×1000로 관찰하였다. 경광골재내 광물의 열적 특성은 TGA(Simultaneous Thermal Analyzer STA 409, NETZSCH사)를 이용하여 분석 온도를 상온~1000°C에서 실시하였고, 승온속도는 10°C/min으로 고정하여 측정하였다.

또한 소성조건 변화가 골재내 형성된 기공크기 및 기공율에 미치는 영향을 확인하기 위해 수은압입법(Mercury Intrusion Porosimetry, MIP)를 이용하였다. 이때 수은의 압입압력(intrusion pressure)을 0.43×10⁴ psia에서 6×10⁴ psia까지 증가시키면서 기공크기별 누적기공 부피량을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 소성광물의 변화

Fig. 3은 green pellet의 소성시간을 5분으로 고정하고 900°C, 1000°C, 1100°C로 소성온도를 증가시켰을 때 XRD

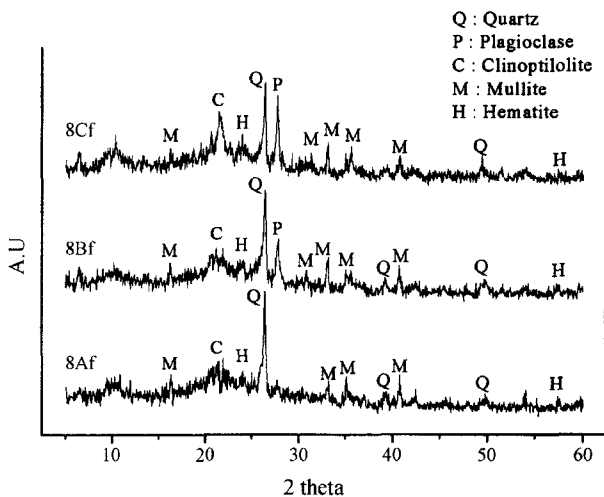


Fig. 3. XRD patterns of ALAs with sintering temperature sintered for 5 min.

로 골재내 광물조성 변화를 측정된 것이다. 소성온도 증가에 따라 골재내 quartz가 고온에서 Al₂O₃와 고상반응하여 mullite(3Al₂O₃ · 2SiO₂)로 전이됨으로써 2θ 26.6°인 quartz 피크는 서서히 감소한 반면 mullite 피크는 약간씩 증가하였다. 또한 소성에 의해 팽창성 철화합물인 hematite(Fe₂O₃)가 관찰되었다. 한편 석회석을 첨가한 골재에서 새로운 소성광물로서 단사정계(monoclinic) 결정형태의 plaioclase[(Na,Ca)(Si,Al)₄O₈]가 관찰되었다. 이는 석회석중 칼슘이온이 소성과 정중에 mullite 혹은 anorthite와의 고상반응에 의해 생성된 광물인 것³⁾으로 판단된다. 또한 동일 골재에서 소성온도의 증가는 K, Na, Ca 등의 알칼리 금속과 Al₂O₃ 및 SiO₂가 결합된 clinoptilolite[(K,Na,Ca)₂-3Al₃(Al,Si)₂ Si₁₃O₃₆ · 12H₂O] 결정피크를 생성시켰다. 이와 같은 고상반응에 의해 quartz는 다른 결정성 광물의 생성에 소모⁴⁾되며, 이러한 경향은 소성온도 증가에 따라 더욱 현저하였다.

소성온도를 1000°C로 고정하고 소성시간을 2분, 5분, 10분으로 증가시켜 소성한 골재내 광물조성은 Fig. 4와 같이 소성시간의 증가와 관계없이 광물성분간 고상반응에 의해 형성된 plagioclase 및 clinoptilolite의 결정피크에는 큰 변화가 없었다. 따라서 골재중 소성광물의 생성반응에 미치는 영향은 소성온도가 더욱 현저한 것으로 확인되었다.

3.2. 열중량 분석

Fig. 5는 소성 경광골재내 잔류하는 미연탄소량을 파악하기 위하여 소성온도 900°C(8Af), 1000°C(8Bf), 1100°C(8Cf)에서 각각 5분간 소성한 경광골재를 대상으로 상온에서 1000°C까지의 중량감소를 분석한 결과이다. 900°C로 소성한 8Af의 경우 약 100°C 부근에서 개기공내 포획된 수분의 휘발에 따른 중량감소가, 100~400°C에서 석탄회중 황화합물이 sulfate로 전이되는 과정에서의 중량감소가 관찰되

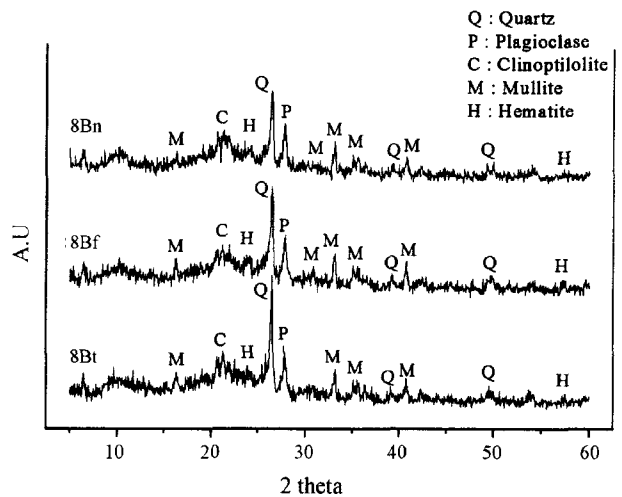


Fig. 4. XRD patterns of ALAs with sintering time sintered at 1000°C.

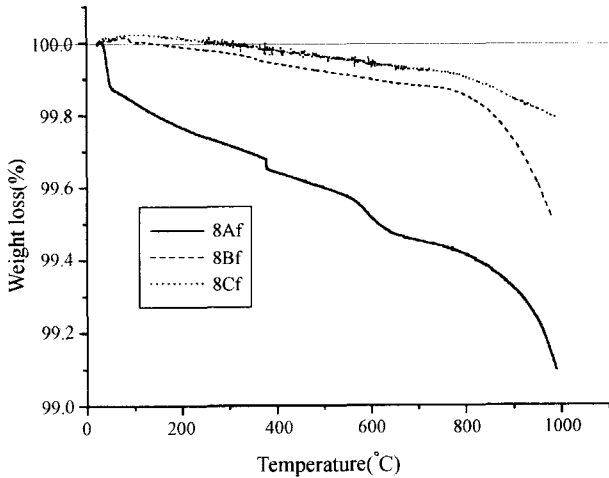


Fig. 5. Weight loss of ALAs with sintering temperature sintered for 5 min.

었다. 이로부터 900°C에서 소성된 골재표면은 불충분한 소성으로 용융슬래그층에 의해 피복되지 않은 개기공이 일부 형성되어 이들이 표면수분을 포획(trap)한 사실을 확인할 수 있었다. 400~800°C에서의 중량감소는 용제로 사용한 잔류 붕사의 용융에 따른 것으로 판단된다. 그러나 상기 온도범위에서의 중량감소 변화가 8Bf 및 8Cf에서는 거의 관찰되지 않았다.

한편 미연탄소의 연소온도 범위인 800~1000°C에서의 중량감소 변화에서 8Af는 약 0.42%인 반면 8Bf 및 8Cf는 각각 0.31%, 0.14%로 관찰되었다. 이러한 변화로부터 900°C의 소성만으로는 표면수분의 포획, 소성용제의 불완전 용융 및 미연탄소량 잔류 등의 현상으로 골재의 경량화에는 불리하게 작용될 수 있으므로 골재의 경량화를 위해서는 5분 소성시 1000°C 이상의 소성온도가 필요한 것으로 판단된다.

Fig. 6은 1000°C에서 소성시간을 2분, 5분, 10분으로 각

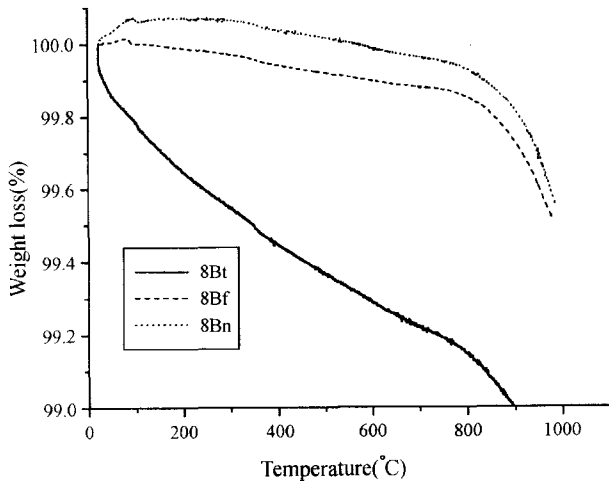


Fig. 6. Weight loss of ALAs with sintering time sintered at 1000°C.

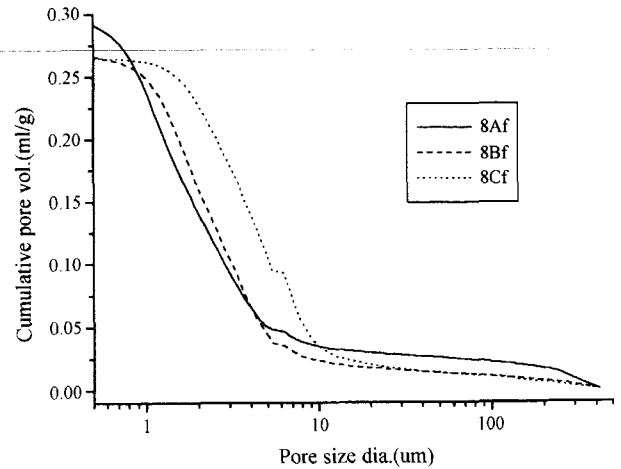


Fig. 7. Cumulative pore volume of ALAs with sintering temperature sintered for 5 min.

각 소성한 경량골재의 열중량 분석결과를 나타낸 것이다. 2분간 소성한 8Bt의 전체 중량감소가 약 1.0%인 반면 5분간 소성한 8Bf는 0.4%, 10분간 소성한 8Bn은 0.32%로 나타났다. 이들 결과로부터 미연탄소의 휘발에 따른 골재의 경량화 측면에서 2분 소성은 다소 불충분한 것으로 판단되었다.

따라서 상기 분석결과로부터 석탄회에 벤토나이트 3 wt%, 석탄회 5 wt%, 수용액 상태의 붕사를 5 wt% 배합한 소성골재의 경량화를 위해서는 소성온도 1000°C, 소성시간 5분이 적당한 것으로 판단된다.

3.3. 누적기공 부피변화

Fig. 7은 8Af, 8Bf 및 8Cf의 기공크기(0.001~500 μm)에 따른 기공부피의 누적분포를 MIP로 측정된 결과이다. 소성온도의 증가가 10 μm 이하인 미세기공의 누적부피를 증가시킨 반면 50 μm 이상인 거대기공의 누적부피는 오히려

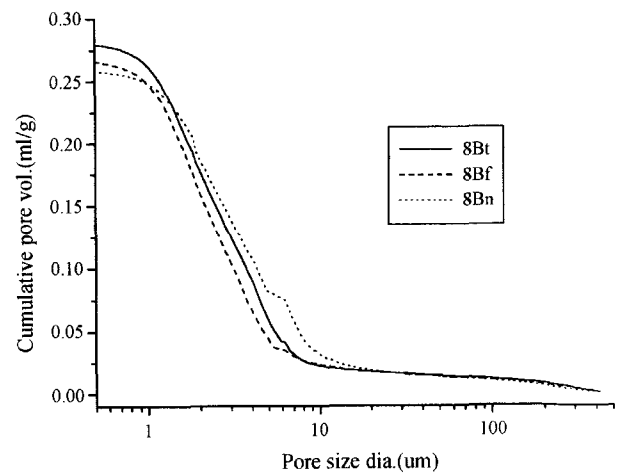


Fig. 8. Cumulative pore volume of ALAs with sintering time sintered at 1000°C.

감소되는 경향을 보였다. 이는 소성온도의 증가가 골재 표면에서의 유리 슬래그의 용착액의 형성을 촉진하고, 이들 용착액이 골재내 분포된 거대기공을 충전하여 미세기공 및 폐기공으로 각각 전이시킴으로써 전체적인 기공부피를 축소시켰기 때문이다. 그러나 Fig. 8의 8Bt, 8Bf 및 8Bn와 같이 소성온도 1000°C에서 소성시간의 증가는 소성온도에 따른 영향에 비해 기공부피의 누적분포 변화에 미치는 영향이 적은 것으로 관찰되어 미세기공 및 폐기공의 형성에는 소성온도의 변화가 더욱 중요한 변수로 작용함을 알 수 있었다.

Table 3은 MIP 측정결과로부터 소성온도 및 시간의 변화가 골재내 총기공부피(total pore volume)에 미치는 영향을 정리한 것이다. 소성온도를 900°C → 1000°C → 1100°C로 증가시키면 총기공 부피가 0.3340 ml/g → 0.3068 ml/g → 0.2847 ml/g으로 순차적으로 감소되는 경향을 보였다. 한편 소성시간을 2분, 5분, 10분으로 증가시키면 소성온도에 따른

영향과 같이 소성골재내 분포된 총기공부피가 감소되는 현상을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 소성온도 및 시간의 증가로 골재내 형성된 거대기공의 미세화 및 폐기공의 형성에 따른 전체 기공부피의 축소를 뒷받침하는 근거가 된다.

그러나 소성시간 증가에 따른 기공부피의 감소는 슬래그 용착액에 의한 개기공의 폐쇄작용보다는 소성중에 휘발성 가스의 발포작용이 용착액으로 피복된 회입자 표면에서 일부 차단되어 기공 생성량이 감소된 결과인 것⁵⁻⁷⁾으로 해석된다.

3.4. 기공생성 상태의 관찰

석탄회가 첨가된 경량골재의 기공생성에는 소성온도가 소성시간보다 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 따라서 본 연구에서는 SEM을 이용하여 소성온도별로 소성된 8Af, 8Bf 및 8Cf를 대상으로 표면 및 절단면에 존재하는 기공

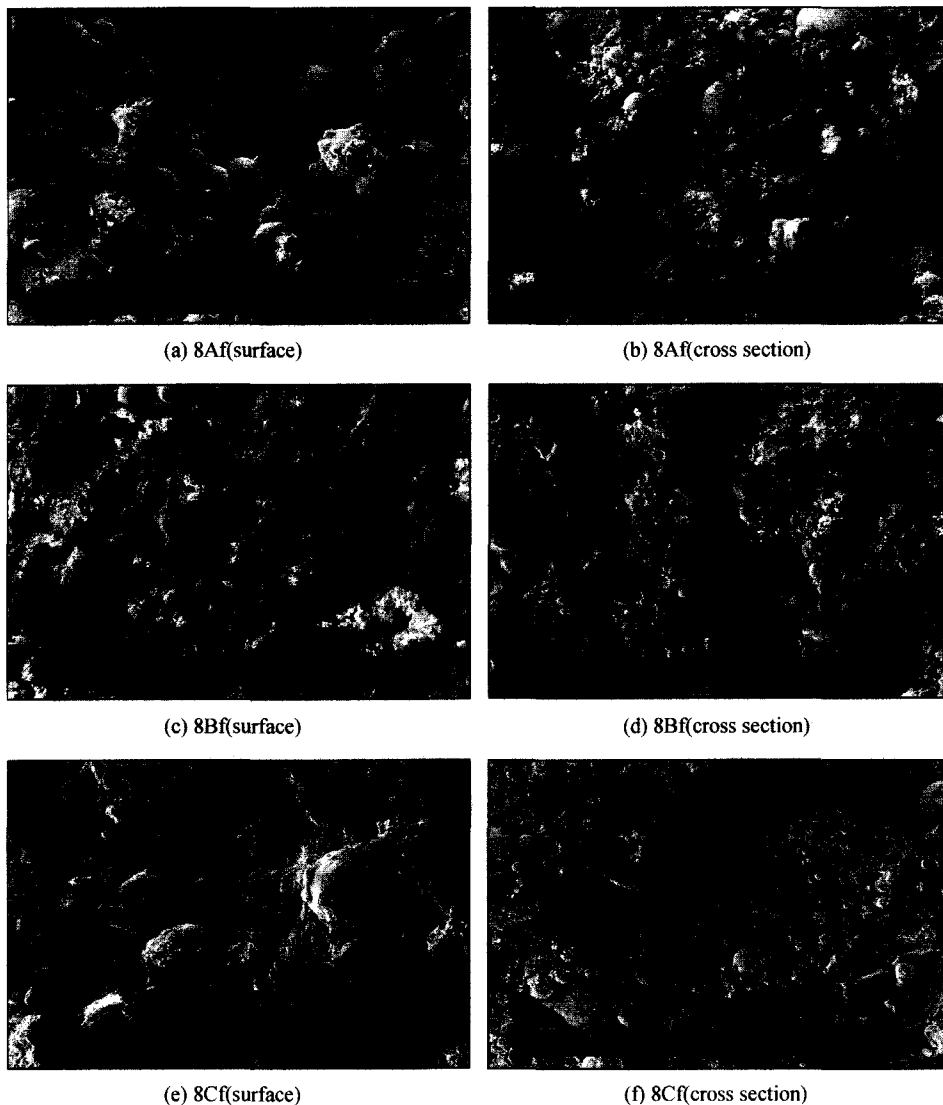


Fig. 9. SEM images of sintered ALAs, where 8Af, 8Bf and 8Cf were sintered at 900°C, 1000°C and 1100°C for 5 min, respectively.

생성 상태를 관찰하였다(Fig. 9). 900°C로 소성한 8Af의 경우 용융 슬래그층의 입자가 골재 표면과 절단면에서 관찰되었으며, 용융 슬래그층의 형성이 확인되지 않아 소성이 불충분하게 진행된 것으로 나타났다. 반면 1000°C로 소성한 8B에서는 석탄회 입자끼리 충분한 온도응력에 의해 용융·점착된 결과 석탄회 입자가 용착된 상태로 전이되는 것^{8,9)}을 알 수 있었으며, 이러한 경향은 1100°C로 소성한 8Cf에서 더욱 현저하게 나타났다. 또한 절단면에 존재하는 기공분포에서 8Af는 발포가스에 의해 형성된 기공이 거의 관찰되지 않는 반면 8Bf에서는 직경 10 μm 이하의 미세기공이 폐기공 상태로 균일하게 생성된 것이 관찰되었다. 또한 1100°C로 소성한 8Cf의 경우 슬래그 용착액의 기공 충전에 의해 미세기공들이 5 μm 이하로 더욱 미세화되어 분포¹⁰⁾됨을 관찰할 수 있었다. 이로부터 소성온도의 증가가 소성골재내 폐기공의 생성 및 미세기공으로의 전이에 효과적으로 작용¹¹⁾되며, 이를 위해서는 1000°C 이상의 소성온도가 필요함을 알 수 있었다.

4. 결 론

소성온도의 증가에 따라 quartz(SiO₂)가 감소한 반면 mullite(3Al₂O₃ · 2SiO₂)가 증가되었으며, 석회석의 첨가에 의해 clinoptilolite와 plagioclase와 같은 소성에 의해 새로운 결정 광물이 생성되었다. 석탄회 및 석회석으로 제조된 경량골재의 소성성은 주로 소성시간 보다는 소성온도에 의해서 좌우되는 것으로 확인되었다. 또한 소성온도 및 시간의 증가는 골재내 형성된 거대기공의 미세화 및 폐기공의 형성으로 전체 기공부피를 축소시키는 경향을 나타냈다. 한편 1000°C에서 5분간 소성시킨 경량골재의 표면은 용융 슬래그층의 용착현상에 의해 개기공이 거의 없었으나 내부는 발포가스에 의해 수 μm의 미세기공이 폐기공 형태로 균일하게 분포하였다. 이로부터 석탄회가 첨가된 소성 경량골재의 적정 소성조건은 소성온도는 약 1000°C, 소성시간은 5분이 바람직한 것으로 나타났다.

또한 석탄회에 경량화 조제로 석회석을 첨가하면 900°C

부근에서의 탄산화 반응에 의해 CO₂의 휘발에 의한 기공형성으로 경량화가 가능하며, 탄산화 반응 후 잔류하는 알칼리 성분(CaO)의 추가적인 공급으로 소성온도가 낮아질 것으로 기대된다.

REFERENCES

1. S. B. Kim, J. W. Han and Y. T. Kim, "Microwave Sintering of Fly Ash Substituted Body," *J. Kor. Assoc. Cryst. Growth*, **8** [3] 513-17 (1998).
2. O. Dakahisa, H. Hiroyuki and S. Tazumasa, "Ultra Lightweight Concrete(in Jpn.)," *Concrete Eng.*, **36** [1] 48-51 (1998).
3. K. W. Kim and H. T. Chon, "Geochemistry and Physical Properties of Clay Minerals and Parent Rocks in the Pohang-Yenil and Gampo-Haseo Area," *Kor. J. Cryst.*, **1** [1] 35-49 (1990).
4. T. Merikalio, R. Mannonen and V. Penttala, "Drying of Lightweight Concrete Produced from Crushed Expanded Clay Aggregates," *Cem. & Con. Res.*, **26** [9] 1423-33 (1996).
5. F. Falade, "An Investigation of Periwinkle Shells as Coarse Aggregate in Concrete," *Buld. & Environ.*, **30** [4] 573-77 (1995).
6. D. N. Winslow, "The Rate of Absorption of Aggregate," *Cement, Concrete and Aggregates*, **9** [2] 151-65 (1987).
7. G. Baykal and A. G. Doven, "Utilization of Fly Ash by Pelletization Process; Theory, Application Areas and Research Results," *Reso. Conser. and Recyc.*, **3** [1] 59-77 (2000).
8. J. H. Patterson and H. J. Hurst, "Ash and Slag Qualities of Australian Bituminous Coals for Use in Slagging Gasifiers," *Fuel*, **79** 1671-78 (2000).
9. Y. Ninomiya and A. Sato, "Ash Melting Behavior under Coal Gasification Conditions(in Jpn.)," *Energy Conserv. Mgmi*, **38** [10] 1405-12 (1997).
10. B. K. Jang and J. S. Oh, "Preparation of ALAs from a Incineration Ash of Sewage Sludge," *J. Kor. Solid Waste Eng. Soc.*, **12** [1] 1-8 (1995).
11. D. Y. Park, D. S. Kim, O. S. Yoon and J. S. Rho, "Fusion Temperature Change of Fly Ash Added Flux," *J. Kor. Solid Waste Eng. Soc.*, **15** [3] 217-22 (1998).