

## 석탄회의 분석

이호진, 김동원, 이기강, 김유택, 홍성창\*, 이시진\*

경기대학교 재료공학과, 수원, 440-760

\*경기대학교 환경공학과, 수원, 440-760

## Analysis of Coal Fly Ash

Hyo Jin Lee, Dong Won Kim, Ki Gang Lee, Yoo Taek Kim, Sung Chang Hong\* and Si Jin Lee\*

Department of Materials Science and Engineering, Kyonggi University, Suwon, 440-760, KOREA

\*Department of Environmental Engineering, Kyonggi University, Suwon, 440-760, KOREA

### 요 약

본 연구의 목적은 석탄회의 물리·화학적 및 미세구조적 특성들을 규명하여 석탄회의 산업화를 증가시키는 것이다.

실험에 의하면 석탄회의 3주성분들은  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  및 C이며 quartz와 mullite의 결정상을 함유하고 있다. 석탄회는 미세구조적 형태에 따라서 7가지로 선별되며, cenosphere는 floater와 건식분리된 cenosphere들로 구분되며  $\text{SiO}_2$ 와  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 로 구성되어 있다. Cenosphere 응집은 고온과 고압의 조건하에서 작은 입경의 cenosphere들이 흡착과 neck growth에 의해 형성된다.

### ABSTRACT

The objectives of this study are to identify the physical, chemical and microstructural properties of coal fly ash and to increase the industrial use of coal fly ash.

Experimental results show that 3 major constituents of coal fly ash are  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , C and coal fly ash includes the crystalline of Quartz and Mullite. Coal fly ash are classified into 7 groups based on the type of microstructure. Cenosphere is divided into floater and dry separated cenosphere which are consist mainly of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Cenosphere segregations are formed by adsorption and neck growth of the smaller sized cenosphere particles on the condition of the high temperature and air pressure.

### 1. 서 론

석탄은 전 세계의 매장자원 중 장기간 채굴 가능한 화석원료의 일종으로서 에너지의 안정

적 공급이라는 정책적인 차원에서 석탄화력발전소의 건설이 증대됨과 더불어 석탄의 사용량은 지속적으로 늘어날 전망이다. 최근에 상공 자원부가 밝힌 장기 전력수급 계획안에 따르면

정부는 2006년까지 14년 동안에 유연탄발전소 25기 1317만kW, 원자력발전소 14기 1280만 kW, LNG발전소 12기 632만kW, 이외에 수력, 석유, 무연탄발전소 24기 370만kW등의 75기 발전소를 새로 건설키로 했다. 따라서 2000년 이후에는 전력공급의 상당한 부분을 유연탄 및 원자력 발전에 의존하게 될 것이며, 석탄은 차세대 에너지원으로 주종을 이룰 것으로 여겨진다.

석탄은 화력발전 과정에서 형성되는 부산물인 석탄회(coal fly ash)라는 폐기물을 생성한다. 이 석탄회는 원탄량의 10~40% 비율로 생성되기 때문에 미국, 일본, 유럽 등의 선진국에서는 폐기물의 재활용과 폐기물의 감량정책의 일환으로써 이들 석탄회의 재사용 방안에 대한 연구에 박차를 가하고 있는 실정이다[1, 2]. 지금까지 석탄회를 이용한 산업화에 대한 연구는 시멘트 분야, 골재, 건축재료, 토목, 농·수산업 분야등에 광범위하게 활용하기 위해 연구가 진행중이다. 최근 미국과 일본의 석탄회 재활용의 연구방향은 크게 3가지로 구분하는데, 미가공(low technology) 상태로 석탄회를 다량으로 처리하는 분야(성토, 매립, 시멘트 원료, 혼화재, 포장용 등), 경가공(medium technology)상태로 이용되는 분야(시멘트 혼화재, 동상방지재, 첨가재 등), 중가공(high technology) 상태로 응용되는 분야(세라믹, 경량골재, 유기물회수) 등으로 구분하여 폭 넓게 개발하고 있다. 석탄회의 재활용면에서는 미국, 일본 및 영국등의 선진국에서는 재활용도가 30~50%인데 비해 국내의 경우에는 재활용도가 10% 정도 밖에 되지 않아 석탄회를 재활용하기 위해서는 연구가 매우 시급한 실정이다[3].

화력발전소에서 부산물로 생성되는 석탄회는 지형특성에 따른 사용탄종(생성기, 산지, 지층 등), 화력발전의 연소조건, 채집방법 및 채취시기등에 따라 서로 다른 원료 특성을 나타내기 때문에 안정적으로 원료를 공급하기 위해서는 원료분석을 하여 선별화하는 작업이 무엇보다

도 중요한 과제로 등장하고 있다.

본 연구에서는 석탄회를 다분야에 재활용하기 위해 석탄회를 분석하여 석탄회의 물리·화학적 성질 및 미세구조적 특성을 규명하고자 한다. 즉 석탄회의 색상, 입도분포 및 입도크기, 대표적인 형상 및 결정상 등의 물리적 성질과 석탄회의 화학적조성 및 결합형태 등의 화학적 성질들을 조사하며, 이와같은 분석결과들을 토대로하여 석탄회의 미세구조와 미세구조의 화학적조성 및 성장기구 등을 규명하여 원료를 선별화시킴으로서 재활용분야 및 재활용율을 증진시킬 수 있으며, 더 나아가서는 고부가가치 산업으로 전환하는데 목적을 두고 있다.

## 2. 실험방법

본 실험은 경북 및 중부권 지역의 화력발전소에서 생성된 석탄회를 사용하여 원료분석을 하였다. 석탄회의 물리적 성질을 규명하기 위해, 석탄회의 색상을 관찰하였으며, X-ray Sedigraph를 통하여 입도분포 및 X-ray Diffractometer(XRD)를 사용하여 석탄회의 결정상을 조사하였으며, Scanning Electron Microscope(SEM)를 이용하여 석탄회의 일반적 형상 및 크기를 관찰하였다. 또한 석탄회의 화학적 성질을 규명하기 위해 X-ray Fluorescence(XRF), Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy(WDX), Energy Dispersive X-ray Spectroscopy(EDS)를 사용하여 화학적 조성을 조사하였으며, Electron Spectroscopy for Chemical Analysis(ESCA)를 통하여 석탄회의 조성 및 결합형태 등을 관찰하였으며, 계면화학적 성질을 관찰하기 위하여 석탄회의 pH에 따른 침강높이를 측정하였고, KSL 3113규격에 의거 내화도 시험을 하였다. 최종적으로 위의 결과를 토대로하여 미세구조를 선별화 시켰으며, XRF, WDX, EDS등을 이용하여 미세구조의 화학적 성분을 조사하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 석탄회의 종류

석탄 연소시에 발생하는 석탄회는 집진설비 내의 포집되는 위치에 따라 그 명칭이 달리 불리워지며, 이로 인해 석탄회의 형상, 성질 및 소결상태 등이 달라진다. 석탄회의 포집장소에 따라 크게 분류하여 bottom ash와 fly ash로 구분한다. Bottom ash는 연소로에서 완전 연소되어 연소로의 하부로 배출되는 회분을 말하며 총 석탄회 발생량의 10~25% 정도를 차지한다. Fly ash는 연소가스에 의하여 비산 유출되어 분진포집시설인 사이클론 및 전기집진기에 의하여 포집된 입자로 미연소 석탄 미세입자와 연소시 마찰에 의하여 발생하는 회분으로 구성되어 있으며 총 석탄회 발생량의 75~90%를 점유하고 있다. 석탄회인 fly ash는 막대한 발생량(1996년, 연간 400만톤 추종) 및 그에 따른 처리문제와 mullite와 quartz상을 함유한 구형입자 형태 및 포졸란 활성 등의 물리·화학적 특성으로 인해 다분야의 산업화로 재활용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다[4].

#### 3.2. 석탄회의 물리·화학적 성질

석탄회를 재활용하기 위해서는 우선적으로 석탄회의 물리·화학적 성질들을 규명하여야 한다. 석탄회의 제 성질들을 습득하므로써 재활용될 대체 물질을 선정할 수 있으며, 재활용 분야를 증대시키거나 경제성이 높은 고부가가치 산업으로 전환하기 위해서 석탄회의 물리·화학적 성질을 토대로 하여 석탄회를 선별처리함으로써 목적인 바를 얻을 수 있다. 석탄회의 물리적 성질로서는 색상, 입도분포와 입경, 형상, 결정상 및 내화도를 관찰하였으며, 석탄회의 화학적 조성, 결합형태 및 계면화학적 특성의 화학적 성질을 조사하였다.

석탄회의 물리적 성질을 다음과 같이 고찰하였다. 석탄회의 색상은 일반적으로 회색을 지니고 있으며 미연소탄소량이 증가함에 따라 검

은색으로 변하며, 철분양이 많으면 암갈색으로, cenosphere 양이 많으면 흰색상으로 변하게 된다. 석탄회의 색상의 변화로부터 성분원소의 상대적인 양의 비교가 가능하며, 광학현미경으로 식별이 용이하다.

SEM에 의해 관찰된 석탄회의 일반적인 형상을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에 보여준 형태들이 복잡해 보이지만 자세히 관찰하여 형태별로 분류하면 7가지로 구별되어진다. Cenosphere(구형입자), cenosphere 응집체, 광석형태, 판상형태, graphite형태, whisker형태 및 유

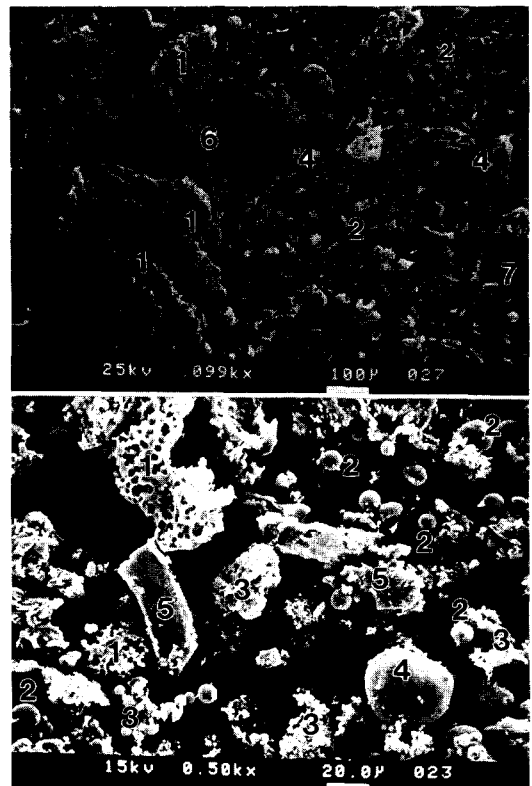


Fig. 1. SEM photographs of coal fly ash.

- 1) graphite type, 2) cenosphere, 3) cenosphere segregation, 4) mineral type, 5) planar type, 6) whisker type, 7) planar type of glass phases.

리상의 판상형태 들로 구분된다. Graphite 형태는 미연소 탄소로 원탄의 불완전 연소에 의해 발생하는 것으로 입자들이 대체로 크다. Cenosphere는 구형형태로 비중이 낮으며 석탄회를 대표하는 입자이다. Graphite 양이 적으면 상대적으로 cenosphere 양은 증가한다. Cenosphere 응집체는 비교적 입경이 작은 cenosphere들이 뭉쳐진 상태이며, 준안정한 상태로 새로운 형태(광석형태 혹은 판상형태)로 변할 가능성이 있다. 광석형태는 생긴 형태가 광석과 유사하여 붙여진 이름인데 cenosphere들보다 밀도가 적게 나타난다. 판상형태는 표면상태가 대체적으로 매끄러우며 표면상태의 모양이 다각형 형태를 유지하고 있다. 이 형태도 광석형태와 마찬가지로 cenosphere 양보다 훨씬 적게 존재한다. Whisker 형태는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 강한 방향 의존성을 나타내어

한 축 방향으로 성장이 크게 발생하며 입자길이가 매우길다. 유리상의 판상형태는 앞에서 분류된 판상형태와 morphology는 유사하나, 표면상태가 더욱 매끄러우며 SiO<sub>2</sub>의 유리상으로 존재하기 때문에 앞의 판상형태와 성분의 차이가 있다. 이와같은 대표적인 형태들은 탄종의 종류, 연소조건, 채집방법 및 시기등에 관계없이 나타나는 형태들로서, 이들 조건에 따라 달라지는 것은 각 형태들의 양과 크기의 차이일 뿐이다.

Fig. 2는 석탄회의 XRD 분석 결과이다. 위의 결과로부터 알 수 있듯이 석탄회는 mullite (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub>)와 quartz (SiO<sub>2</sub>)의 결정상으로 주로 구성되어 있으며, 이외에 다른 산화물들의 결정상들은 매우 적은 양으로 존재하거나 또는 mullite와 quartz 결정상의 peak와 중첩이 되어 확인할 수 없었다. 특히 석탄회의 주결정

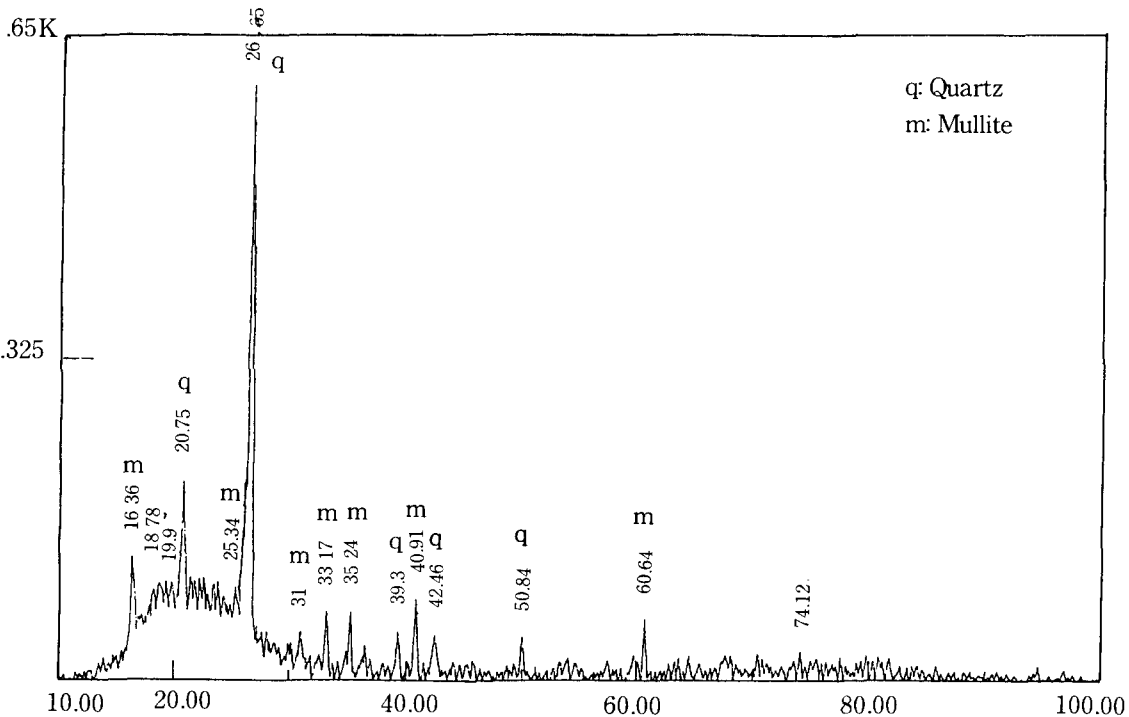
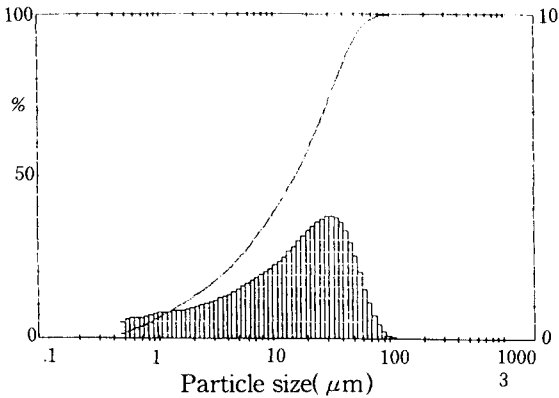


Fig. 2. XRD analysis of coal fly ash.



High Size	Under %	High Size	Under %	High Size	Under %	High Size	Under %	High Size	Under %	High Size	Under %	Span
160	100	64.4	97.3	23.0	62.3	8.25	33.8	2.96	17.1	1.06	6.9	D(4, 3)
154	100	56.7	95.8	21.0	59.8	7.51	31.9	2.69	16.0	0.96	6.1	20.45μm
149	100	53.4	93.8	19.1	56.6	6.84	30.1	2.45	14.9	0.88	5.4	
136	100	48.7	91.8	17.4	53.9	6.25	29.3	2.23	13.9	0.80	4.6	D(3, 2)
124	100	44.3	88.4	15.9	50.5	5.67	26.6	2.03	12.9	0.73	4.0	4.08μm
113	100	40.4	85.1	14.4	47.7	5.17	25.0	1.85	12.0	0.66	3.3	
103	99.9	36.8	81.6	13.2	45.1	4.71	23.5	1.68	11.1	0.60	2.7	D(v, 0.9)
93.6	99.8	33.5	77.9	12.0	42.6	4.29	22.1	1.53	10.2	0.55	2.1	46.63μm
85.2	99.6	30.5	74.1	10.9	40.2	3.91	20.8	1.40	9.4	0.50	1.6	
77.6	99.2	27.8	70.4	9.94	38.0	3.56	19.5	1.27	8.5			D(v, 0.1)
70.7	98.4	25.3	66.8	9.05	35.9	3.24	18.3	1.16	7.7			1.50μm

Source =	:Sample	Beam length =	2.2 mm	Model indep		D(v, 0.5)
Focal length =	106 mm	Residual =	1.551 %			15.60μm
Presentation =	0807	Obscuration =	0.0338	Volume Conc. =	0.0025%	
		Value distribution		Sp. S.A	0.6390 m <sup>2</sup> /gr.	Shape DF

Fig. 3. Particle size distribution of coal fly ash.

상이 mullite와 quartz로 형성되어 있기 때문에 요업제품으로 재활용하기 위한 연구가 활발히 진행 중이다[4, 5].

X-ray Sedigraph을 사용한 석탄회의 입도분포를 Fig. 3에 표시하였다. 석탄회의 입도분포는 수 μm에서 수십 μm의 넓은 범위의 입경을 가지며, 15.6 μm이하의 입자가 전체의 50%정도를 점유하고 있다. 이와같은 입도분포는 사용탄종, 연소온도 및 공기압, 석탄분쇄기의 분쇄정도등에 의해 달라진다. 위에서 측정된 15.6 μm의 석탄회 평균입경은 점토나 시멘트의 입경과 비교적 유사하므로 이들의 대체 원료로 사용되고 있다[6].

석탄회의 화학적 성질을 규명하기 위해 우선적으로 석탄회의 화학적 조성을 알아보기로 하자. Table 1은 XRF로 측정된 석탄회의 화학적 조성의 분석 값들이다. 시편 1에서 시편 5까지는 채취시기가 다른 5시편을 나타낸다. 석탄회

의 화학적 주성분은 SiO<sub>2</sub>(50.52~55.73wt.%) , Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(20.20~23.12wt.%) , C(15.60~23.11wt.%) 들이며 이외에 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub> 등의 화학성분을 나타낸다. 시편의 종류에 관계없이 Si과 Al의 wt.%는 2.4~2.5값(알루미나와 실리카의 몰당량비가 1:4정도)으로 일정한 알루미늄오실리 게이트 광물임을 알 수 있으며, 이 값은 점토의 대체원료로 가능하다는 것을 나타내준다. 일반적으로 점토질 원료는 품질변동이 크기 때문에 열적성질을 종합적으로 나타내는 내화도는 매우 중요한 의미를 갖는다. 점토의 내화도를 화학성분만으로 추정할 수 있는 식은 다음과 같다.

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

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

위 식을 석탄회에 적용하기 위해 Table 1의 정량분석 값을 대입하면 R은 3~4wt.%, SiO<sub>2</sub>는 50~55wt.%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 20~23wt.%의 조성을 가지므로 1470℃~1632℃의 내화도를 보인다. 이는 내화도 측정결과 S. K. 26<sup>+</sup>~28<sup>+</sup>와 정성적으로 잘 일치하며, 따라서 점토와 열적성질이 정성적으로 일치한다고 할 수 있다.

석탄회의 화학적조성과 결합상태를 조사하기 위해 ESCA를 사용하여 석탄회를 분석한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 대기중에 존재하는 산소나 탄소의 불순물의 영향을 배제시키기 위해 Ar이온을 사용하여 5분동안 sputter etching하였다. Fig. 4(a)는 석탄회의 화학적 성분을 조사한 것으로 Si, Al, O 및 C들이 주성분이며, 그 외에 다른 중금속 및 알칼리 금속들은 양이 매우 적고 또한 peak가 나타나는 위치에서 peak intensity가 noise 현상과 중복되어 확인할 수 없었다. 이같은 결과는 XRF에서 측정된 Table 1의 결과와 잘 일치하고 있다. Si과 Al의 결합상태를 조사한 결과가 Fig. 4(b)이며, 각각 Si 2P와 Al 2P peak를 사용하여 결합상태를 규명하였다. Si 2P peak가 나타나는 위치는 104.

Table 1. Chemical composition of coal fly ash (XRF analysis)

Specimen	Composition (wt.%)										
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	C	Ig.-loss
No. 1	55.13	22.37	1.14	0.46	0.09	0.02	1.26	0.93	0.44	16.70	2.43
No. 2	52.55	21.25	0.96	0.50	0.13	0.02	1.51	0.93	0.35	20.31	1.75
No. 3	52.16	22.07	0.66	0.32	0.10	0.02	1.61	0.94	0.32	19.68	1.59
No. 4	55.73	23.12	0.69	0.34	0.09	0.02	1.65	0.99	0.34	15.60	1.38
No. 5	50.52	20.20	0.84	0.34	0.07	0.02	1.52	0.94	0.33	23.11	1.97

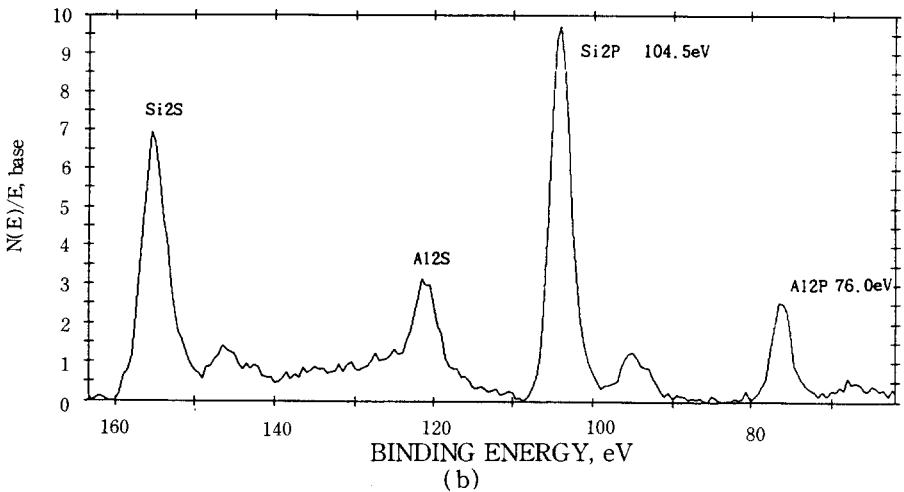
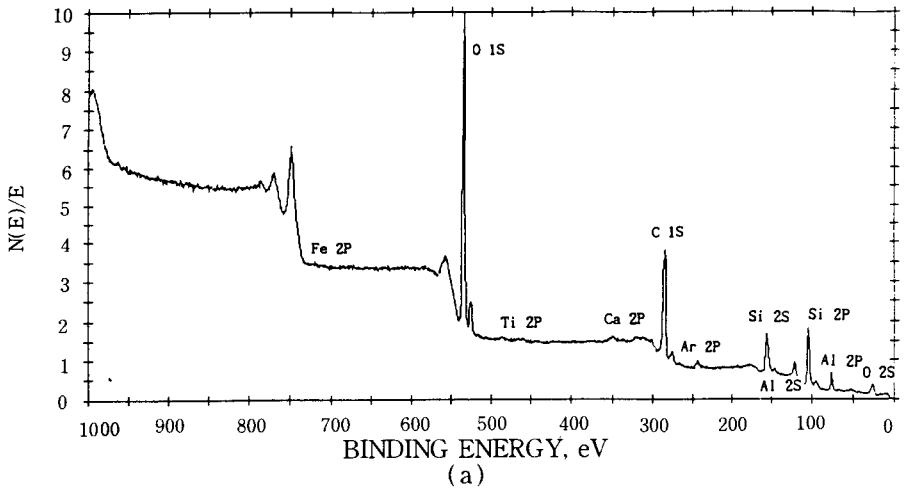


Fig. 4. ESCA spectrum of coal fly ash. (a) ESCA spectrum of coal fly ash, (b) ESCA spectrum of Si 2P and Al 2P.

5eV로써 SiO<sub>2</sub> 결합을 나타내는 정상적인 Si 2P peak (103.4eV)보다 1.1eV만큼 shifting 현상이 발생하였으며, Al 2P peak는 76.0eV로써 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 결합을 나타내는 정상적인 Al 2P peak (74.7eV)보다 1.3eV만큼 shifting이 일어났다. 석탄회의 절연체에 대한 shifting 현상외에는 Si나 Al이 전형적인 SiO<sub>2</sub> 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 산화물을 형성함을 알 수 있었다. 석탄회의 계면 화학적 성질을 규명하기 위하여 침강높이 실험을 하였다. 석탄회의 pH에 따른 응집-분산 정도를 알아보기 위하여 40g의 석탄회를 100ml의 증류수에 분산시킨후 pH를 2, 4, 6, 8로 조절하여 24시간 숙성 후 재분산하여 이를 50ml 눈금실린더에서 밀봉상태로 30일간 방치하여 침강높이를 측정하였다. 전보[6]에서 Zeta potential을 측정된 결과 등전점은 약 pH 3정도이며, pH 7에서 최대값(-55mV)을 갖는다. 침강높이 측정 결과는 등전점 부근(pH 4)에서는 입자들이 급격한 응집에 의하여 겔(gel)과 같은 상태로 형성한 구조를 형성하여 침강높이가 30mm나 되었다. 반면에 pH 6, 8에서는 현탁액중의 석탄회 입자들이 자유침강에 의하여 비교적 치밀한 구조로 16.5mm의 낮은 침강높이를 보였으며, 이는 전보의 zeta potential 결과와 잘 일치하고 있다.

### 3.3. 석탄회의 미세구조적 성질

석탄회의 물리·화학적 성질을 토대로하여 석탄회의 미세구조, 미세구조의 화학적 조성 및 성장기구 등을 규명하기로 하자. 미세구조는 재활용제품의 물성과 밀접한 관계가 있으며, 미세구조적 특성을 이해함으로써 석탄회를 선별처리하는 것이 가능하기 때문에 석탄회의 미세구조적 성질은 매우 중요하다.

석탄회의 형태는 앞에서 7가지 형태로 분류하였는데, 먼저 graphite 형태의 미세구조를 관찰한 SEM 사진이 Fig. 5에 나타나 있다. Fig. 5는 graphite형태 (미연탄분)를 보여준 것으로 입경이 일반적으로 매우 크며 (수십  $\mu\text{m}$ ~수백

$\mu\text{m}$ ), 표면상태가 porous하며 매우 거칠다. 이 graphite의 조성을 WDX로 관찰한 결과에 의하면 대부분 C성분(90at.% 이상)으로 구성되어 있고 O 성분(10at.% 이하)이 일부 측정되었다. 석탄회에 존재하는 미연탄분은 사용탄종, 연소조건 등에 따라 다르지만 일반적으로 10wt.% 이하로 존재하며 흑색을 지니고 있다. 이 미연탄분은 시멘트, 콘크리트 혼화재, 적벽돌, 타일 등에 강도의 감소, 혼화재 효과의 감소, 안정된 원료 수급의 불균일성 및 외관을 검게하는 등의 나쁜 영향을 미친다. 따라서 미연탄분을 최소로하는 것이 바람직하네 그렇게 하기 위해서는 사용탄종의 선택이나 연소조건의 조절로 석탄회내에 존재하는 미연탄분을 우선적으로 줄여야하며 석탄회내에 존재하는 양의 선별처리 방법인 탈탄이나 입도분리를 함으로써 최소화시킬 수 있다.

Cenosphere는 구형입자로 석탄회 중에서 가장 중요한 역할을 하며, 2가지 형태(floater와 dry separated cenosphere)로 구분된다. Floater는 석탄회가 slurry상으로 회사장에 폐기처분되어 침전될 때 윗 부분으로 떠오르는 cenosphere를 일컫으며 Fig. 6의(a)와 (c)에서 관찰할 수 있는 바와같이 속이 비어있으며 floater의 두께가 직경의 약 5~8% 정도로써 대체적으로 입경이 큰 구형(수십  $\mu\text{m}$ ~200 $\mu\text{m}$ )형태로 존재한다. 이같은 cenosphere는 입자비중이 낮기 때문에 비중선별법에 의해 쉽게 선별화가 가능하며, 비교적 균일한 입경을 갖는 cenosphere들을 채집할 수 있다. 전식분리법에 의한 cenosphere는 Fig. 6의 (b)와 (d)에서 알 수 있듯이 cenosphere의 두께의 직경의 약 30% 정도인 작은 크기의 구형(sub- $\mu\text{m}$ ~수십  $\mu\text{m}$ )형태로 입도분포가 넓게 분산되어 존재한다. Floater와는 다르게, cenosphere의 두께가 두껍거나 혹은 내부에 작은 크기의 cenosphere들이 응집되어 존재하기 때문에 입자비중이 높아서 비중선별법에 의해 선별화 처리가 어렵다. 이들 cenosphere의 표면상태는 Fig. 7에서

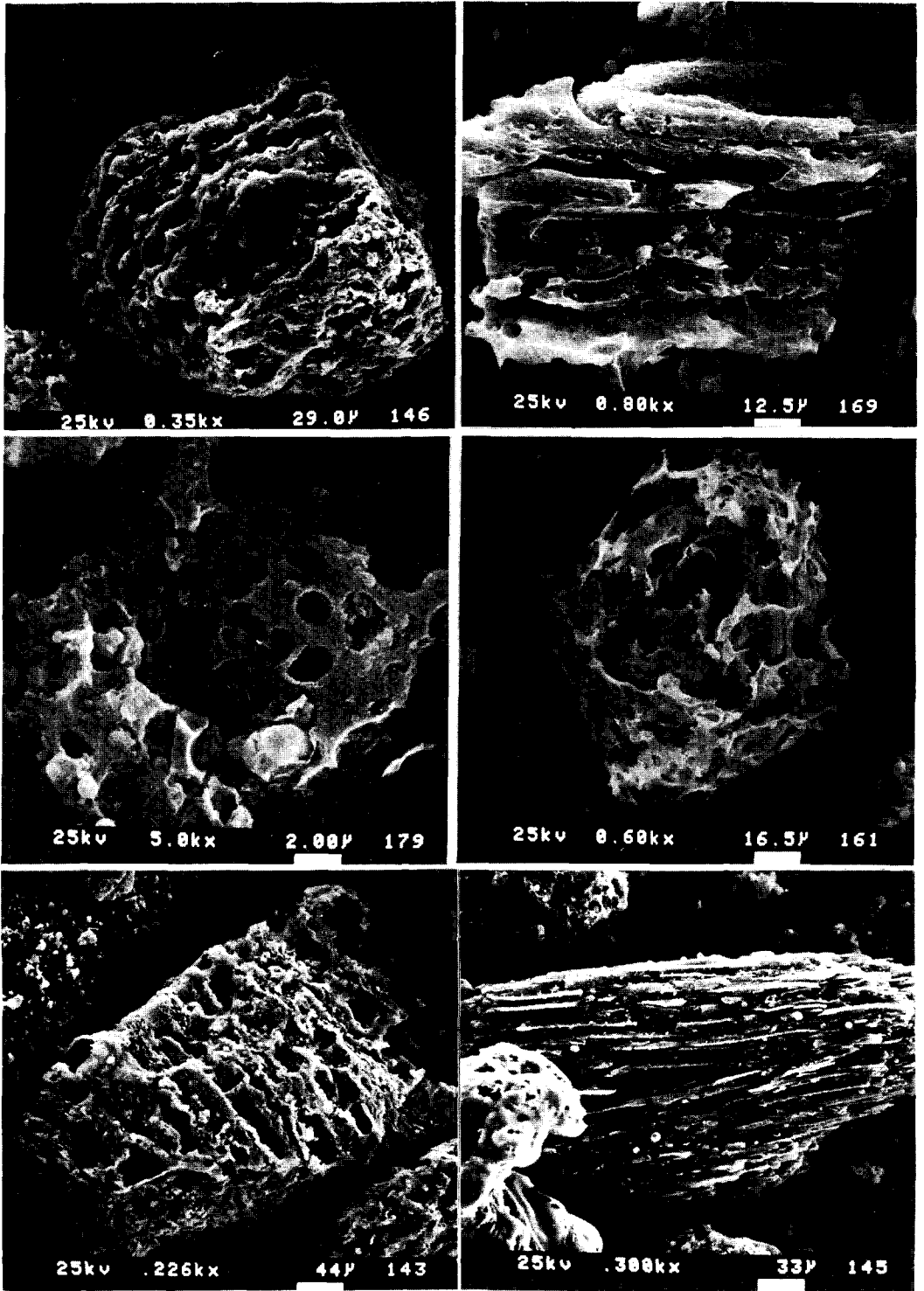


Fig. 5. SEM photographs of coal fly ash with graphite type.



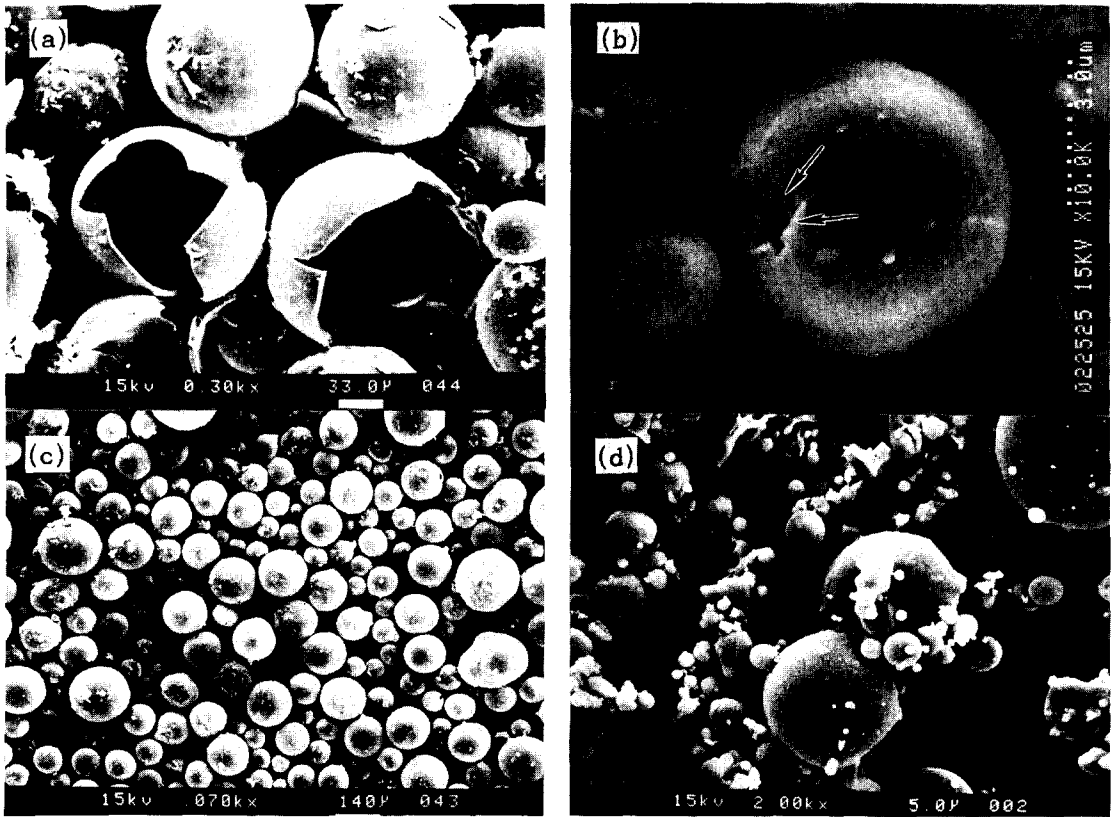


Fig. 6. SEM micrographs of floater and dry separated cenosphere. (a) floater, (b) dry separated cenospheres, (c) equi-sized floater, (d) cenosphere segregation.

보여주듯이 비교적 flat surface와 rough surface로 분리되는데, 2개의 surface들은 모두 quartz와 mullite(침상형태) 결정상으로 구성된 비교적 안정한 알루미늄 실리케이트 화합물이다. Cenosphere들의 화학적 성분을 조사하기 위해 EDS 분석결과를 Fig. 8에 나타내었다. Al, Si 및 O 성분들이 주성분이며, C, K 및 Fe 성분들도 미량 존재하고 있다. Si과 Al의 wt. %는 1.1에서 2.7까지 변하고 있다. Floater 입자를 XRF 분석에 의해 측정된 화학조성은  $\text{SiO}_2$ (60.67 wt.%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (30.87 wt.%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (1.79 wt.%) 및  $\text{K}_2\text{O}$ (2.24 wt.%) 들이다.

Cenosphere는 연소로에서 용융된 실리케이트 입자들이 미연탄소와  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 화학반응에

의해 발생된  $\text{CO}_2$  가스의 팽창으로 형성되는 것으로 보고되고 있으며[2], 팽창속도나 냉각속도가 빠른 경우에 얇은 막의 cenosphere는 파열되며, 냉각속도가 느릴 경우에는 직경의 30% 정도인 막 두께를 갖는 안정하고 강한 cenosphere를 형성한다. 또한  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 는 cenosphere 형성에 중요한 역할을 하는 산소의 공급원으로  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 양이 증가함에 따라 cenosphere 양은 증가하며, 8 wt.% 이상의  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 양이 존재할 때는 cenosphere 양이 급격히 증가한다[2]. Fig. 8(d)에서 cenosphere 중에서 다량의 Fe와 O성분이 검출되었는데 이와같은 결과는 위의 cenosphere 형성기구를 뒷받침해주는 결과이다. Cenosphere들은 비중이 작고 열전도율이

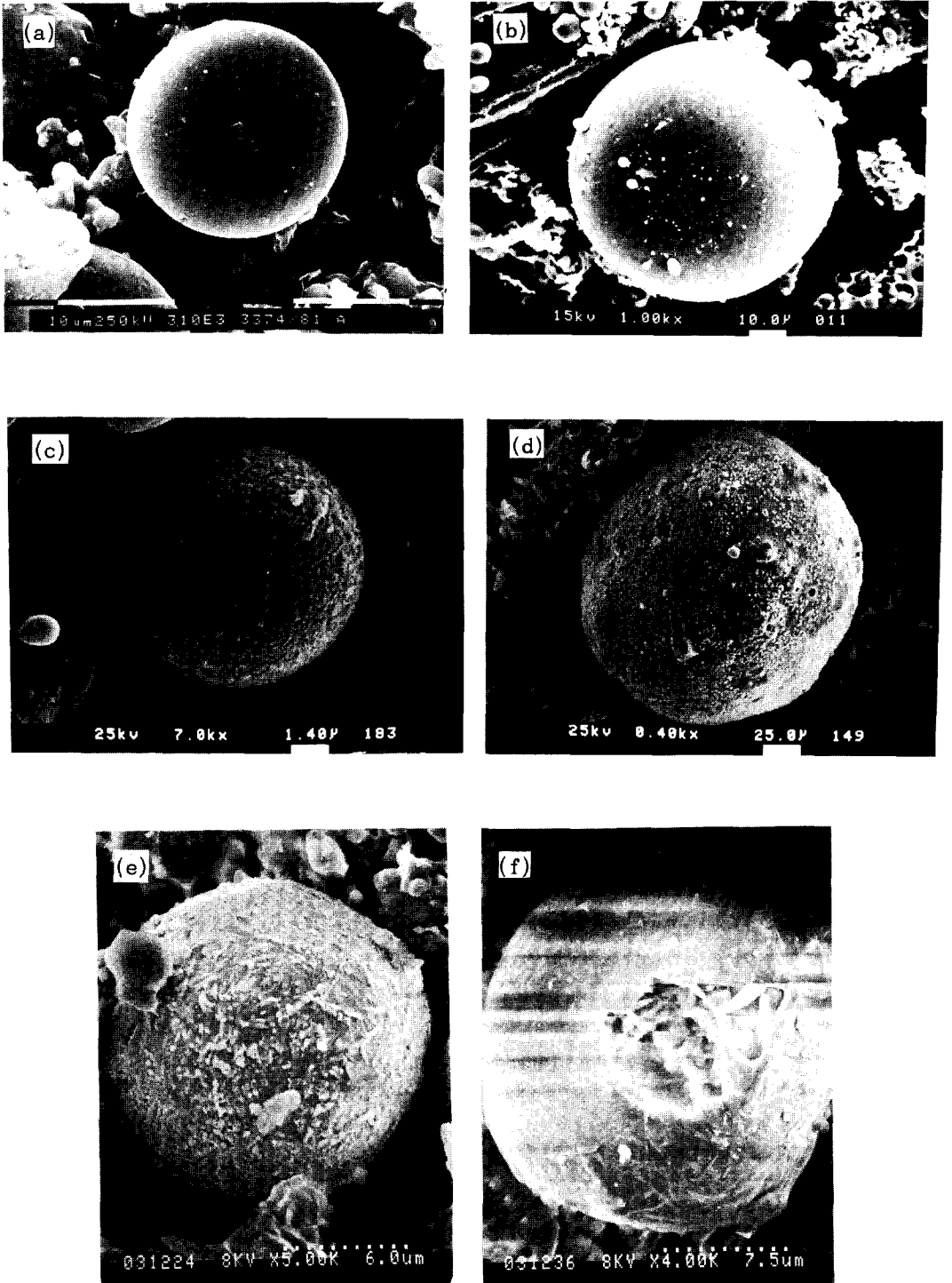


Fig. 7. SEM photographs of cenospheres. (a), (b) : smooth surface, (c), (d), (e), (f) : rough surface.

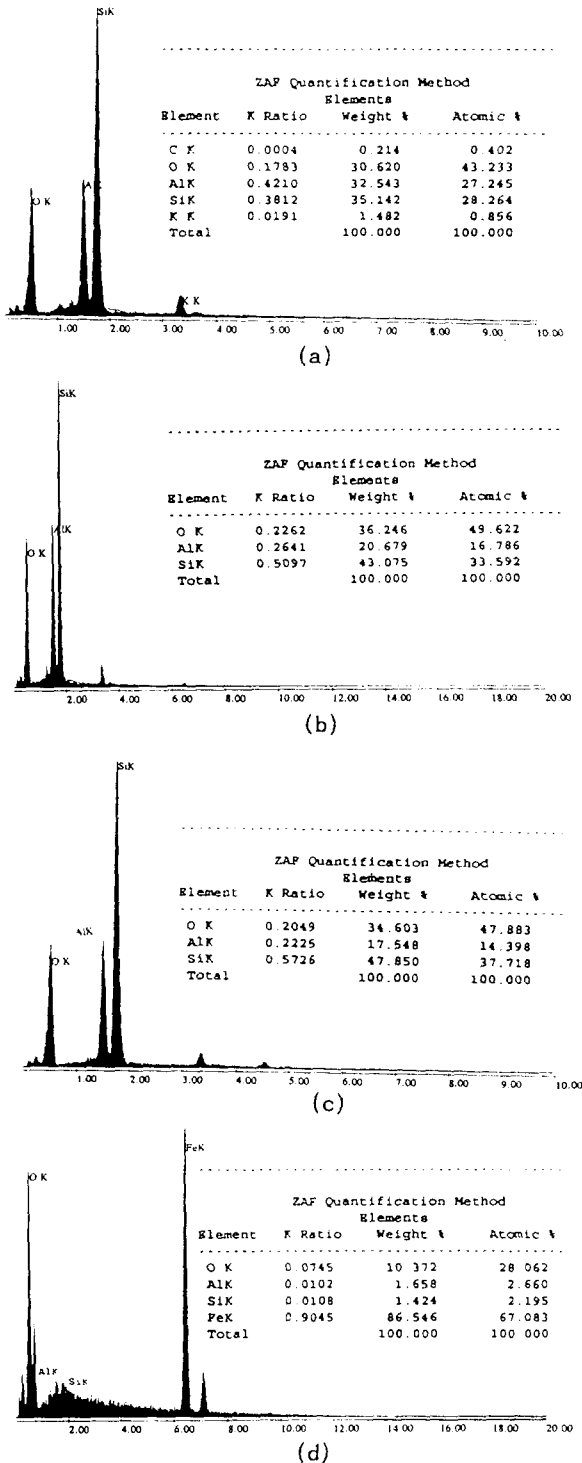


Fig. 8. EDS data of various cenospheres.

낮으며 고온안정성 및 우수한 압축강도를 나타 내기 때문에 경량 단열재, 경량 절연체, 우주항 공재료, 저흡착성재료, 필터 재료 등에 다양하 게 사용이 가능하다[7-8]. 결국 석탄회의 재활 용은 이 cenosphere들의 특성을 응용하는 것이 라고 해도 지나치지 않는다.

Cenosphere들의 응집은 연소로에서 고온과 공기압에 의한 와류현상에 의해 구형의 작은 cenosphere 입자들이 서로 부착한 후, 표면에너 지를 감소시키기 위해 성분원소들의 확산에 의 해서 neck growth가 일어나며, 이들 과정들이 반복되어 coalescence가 발생하여 형성된다. Fig. 9는 이와같은 cenosphere 응집의 현상을 단계적으로 설명한 것으로서 비슷한 입경의 3 개의 cenosphere들이 부착되어 표면에너지를 감소시키기 위해 성분 원소들의 확산에 의해서 neck growth가 발생하며 (Fig. 9(a)), 그후 새 로운 cenosphere들이 부착되어 새로운 neck growth가 발생하는 반면에 이미 성장한 입자 들이 성분원소들의 표면 확산에 의해 점점 구 형형태에서 벗어나 표면에너지가 낮은 상태로 존재하게 된다(Fig. 9(b)). 시간이 지남에 따라 이와같은 현상이 반복되어 cenosphere들의 양 이 많고 큰 형태의 cenosphere 응집을 형성한 다 (Fig. 9(c)와 (d)). 이와같은 현상이 계속해 서 발생할 수 있는 분위기(고온 및 고압)가 유 지된다면 cenosphere 응집체들은 비교적 표면 에너지가 낮은 광석형태나 판상형태로 변하게 될 것이다. Cenosphere 응집이 발생하는 것은 입경이 작은 dry separated cenosphere들에서 발생하며, floater들은 응집현상이 발생하지 않 은 독립된 형태를 유지한다. Fig. 6(c)와 (d)의 주사전자 현미경 사진들이 이와같은 결과를 잘 설명해 주고 있다. Fig. 10(a)는 EDS 분석을 통하여 cenosphere 응집체의 성분을 조사한 결 과이다. Si, Al, O 들이 주성분이며 미연탄소가 약간 존재한다. Si와 Al의 wt.%비는 1.3으로써 독립된 cenosphere 입자와 유사한 값을 갖는다. 광석형태는 연소로내에서 마찰에 의해 원탄

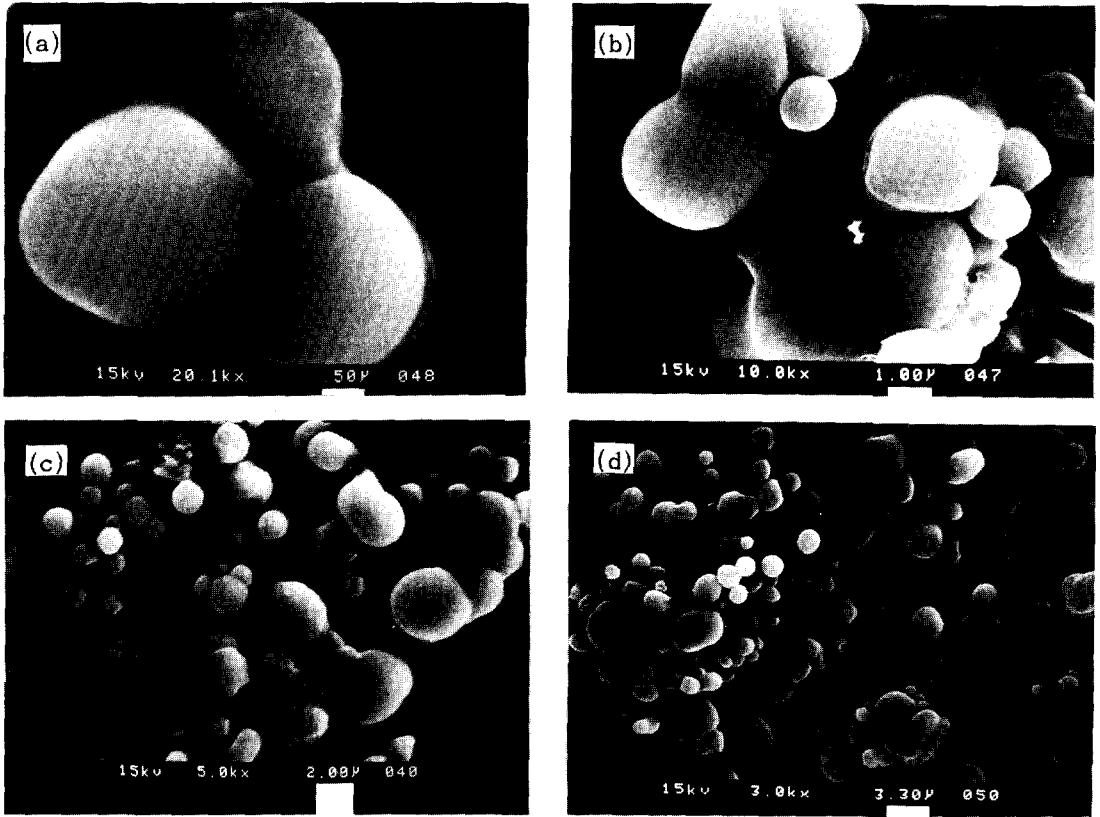


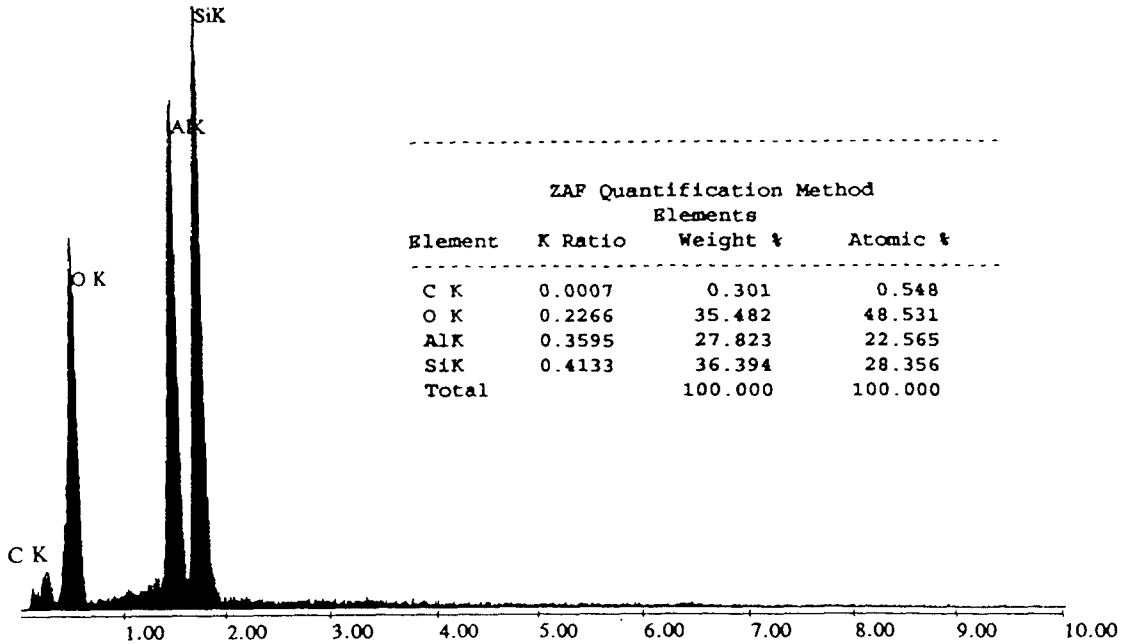
Fig. 9. SEM photographs of cenosphere segregation.

이 분쇄되어 형성되거나, 또는 응집된 cenosphere들이 부착 및 성장에 의해서도 형성되어지는 것으로 여겨진다. 후자에 의해 형성되는 단계를 Fig. 11에 나타내었다. 이 광석형태는 석탄회 중에서 적은 양으로 존재하며 입경은 수  $\mu\text{m}$ 에서 수십  $\mu\text{m}$ 까지 존재한다. Fig. 10(b)는 광석형태의 화학적 성분을 조사하였는데, EDS 결과에 의하며 cenosphere와 마찬가지로 주성분들이 Si, Al, O이며 K이 불순물로 존재한다. 또한 Si와 Al의 wt.%는 1.8 정도로 측정되었다.

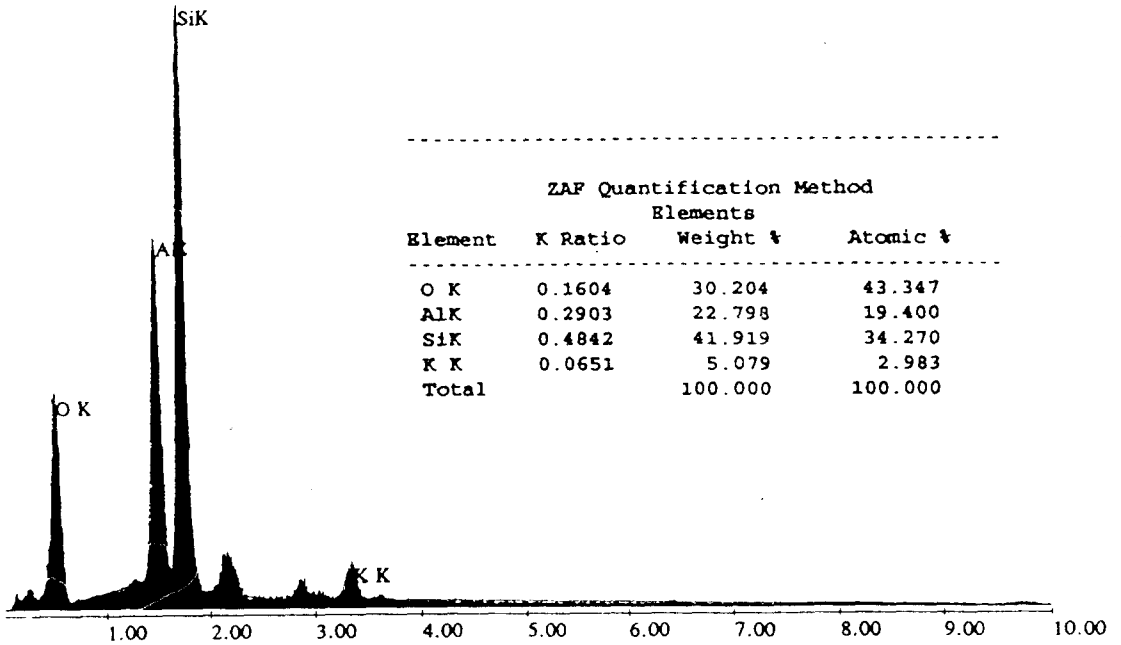
관상형태도 광석형태와 유사하게 석탄회 중에서 적은양으로 존재하며 광석형태보다 입경이 작다. 관상형태는 조성에 의해 2가지로 분류되는데 graphite양이 적은 관상형태와 graph-

ite양이 많은 관상형태로 구별된다. Fig. 12는 2가지 관상형태의 미세구조와 화학적조성을 나타내고 있다. 탄소량이 적은 관상형태는 표면상태가 매우 매끄러우며, EDS분석에 의한 조성은 Si(41.29 wt.%), Al(32.66 wt.%), O(22.86 wt.%) 및 C(0.20 wt.%)이다. 이에 반해 탄소량이 많은 관상형태는 표면상태가 porous하며, 길이 방향으로 홈이 파져있다. 이 경우의 조성은 Si(20.00 wt.%), Al(12.04 wt.%), O(28.63 wt.%) 및 C(39.32 wt.%)이다.

Whisker형태는 Fig. 13(a)와 (b)에서 관찰된 바와 같이 길이 방향으로 우선적인 성장이 강하게 나타나는 미세구조이다. Fig. 13(c)와 (d)들은 Fig. 13(a)와 (b)의 선단부분을 확대한 표면상태로서, 특히 주목할만한 부분은 Fig. 13



(a)



(b)

Fig.10. EDS data of cenosphere segregation and coal fly ash of mineral type. (a) cenosphere segregation, (b) coal fly ash of mineral type.

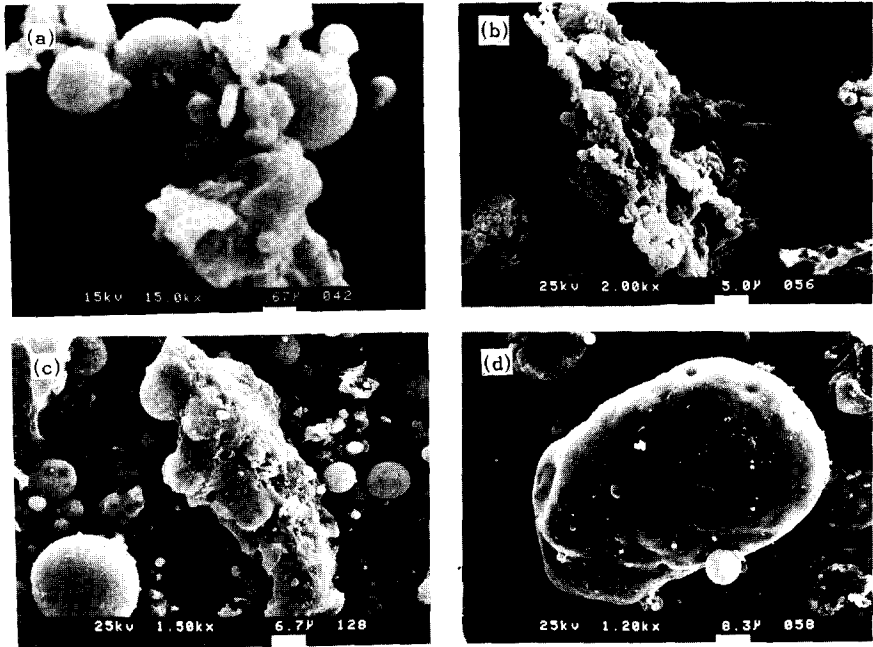


Fig.11. SEM photographs of coal fly ash with mineral type.

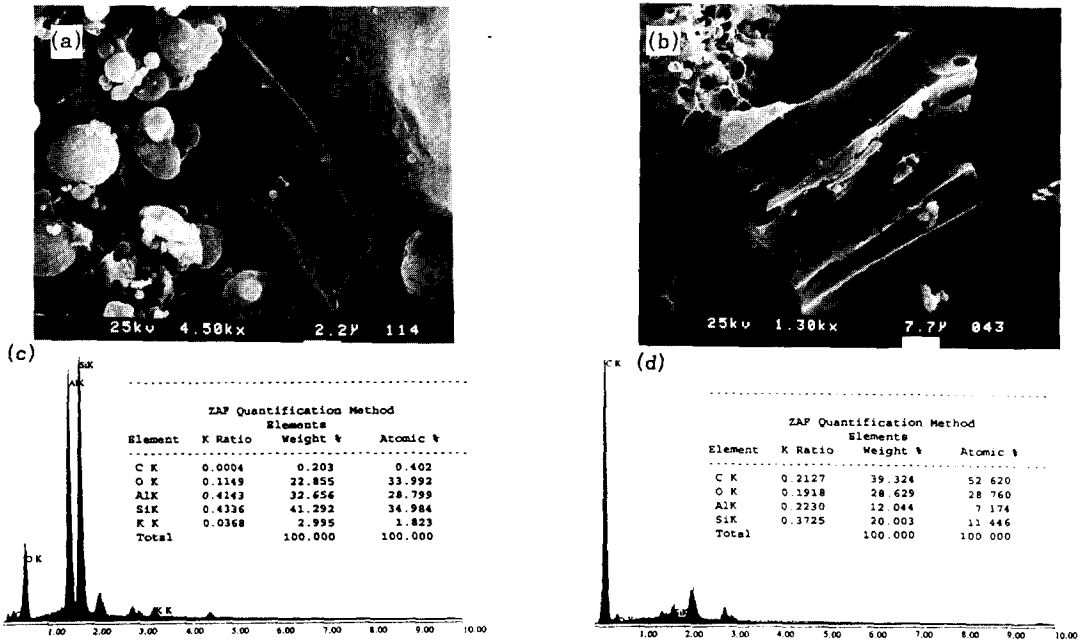


Fig.12. SEM photographs and EDS data of coal fly ash with planar type. (a) SEM photograph of planar type with little carbon, (b) SEM photograph of planar type with large carbon, (c) EDS data of planar type with little carbon, (d) EDS data of planar type with large carbon.

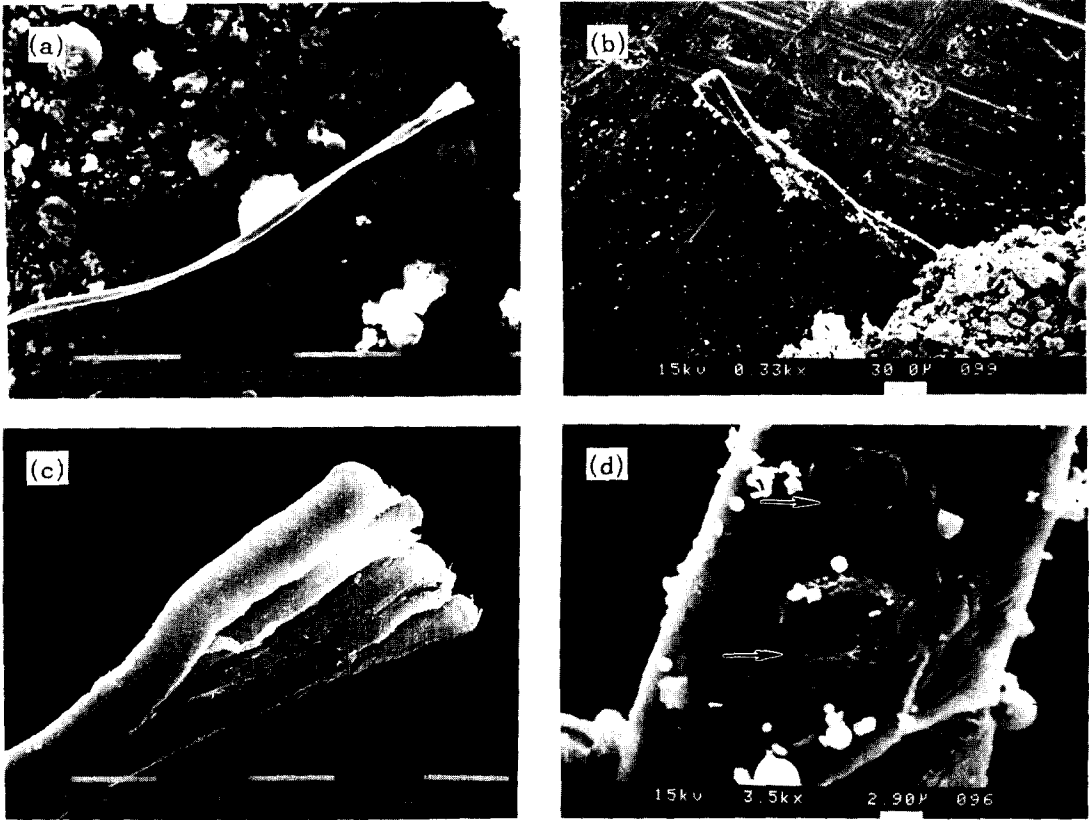


Fig.13. SEM photographs of coal fly ash with whisker type.

(d)에서 SEM 사진을 찍기 위해 electron beam 을 쏘이자 표면구조가 얇은 막으로 구성되어 있어서 쉽게 균열이 발생하는 것을 관찰할 수 있었다. 균열이 발생한 부분에서 cenosphere 응집체들이 막을 형성하고 있음을 보여주고 있다. 즉 whisker 형태도 cenosphere 입자들이 길이 방향으로 강하게 성장하여 나타난 형태로 생각된다. 이와같은 현상은 박막을 증착시키는 경우에도 종종 관찰되어지는데 아직까지 생성 기구를 확실히 규명하지 못하고 있는 실정이다. 밝혀진 이론은 오염이 많이된 시편이나, 생성물 중에서 한쪽의 반응물질이 과다하게 주입된 경우, 대체로 온도가 높을때 whisker film이 종종 관찰된다[9]. 이와같은 whisker형태는 생성물의 성능에 나쁜 영향을 주므로 이와같은

형태가 발생하지 않는 공정 조건을 설정하는 것이 바람직하다. Whisker 미세구조의 화학적인 조성을 Fig. 14(a)에 나타내었다. Cenosphere나 cenosphere 응집체 및 광석형이나 판상형에 비해 O의 조성이 상당히 적게 존재하고 있으며, 이 경우에 측정된 화학조성은 Si (40.50 wt.%), Al(43.12 wt.%), O(13.97 wt.%) 및 C(2.43 wt.%) 들로 구성되어 있다.

판상형태로 존재하는 유리상은 매우 드물게 존재하는 형태로 Fig. 15에 표면의 미세구조 사진을 나타내었다. 표면상태가 매우 매끄러우며, 표면에 cenosphere 응집체들의 부착이 매우 적다. 이 판상형태의 유리상은 원탄의 마모에 의해 형성되어진 것으로 생각된다. 유리상의 조성 분석결과를 Fig. 14(b)에 나타내었다.

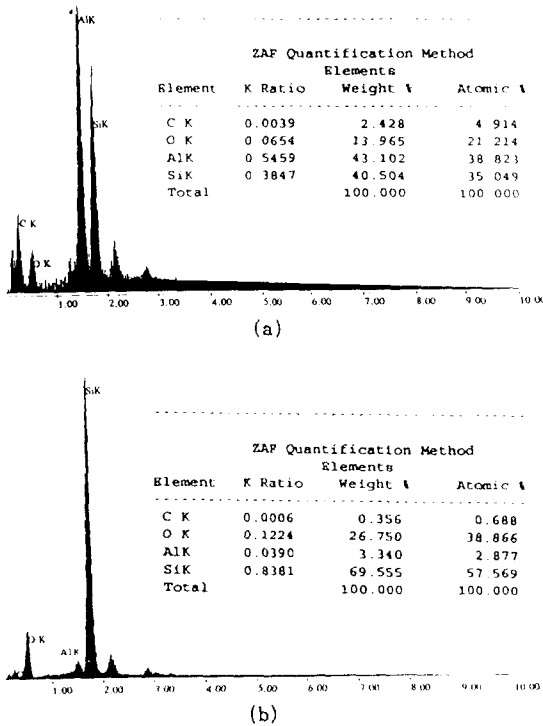


Fig.14. EDS data of coal fly ash with whisker type and glass phases.

- (a) coal fly ash of whisker type,
- (b) glass phases.

Si(69.56 wt.%), O(26.75 wt.%)가 주성분이며, Al(3.34 wt.%)이 미량 존재하고 있는 실리콘 산화물이다.

지금까지 설명된 석탄회의 7가지 미세구조 (미연탄소, cenosphere, cenosphere 응집체, 광석형, 판상형, whisker형, 유리상의 판상형)들은 모든 석탄회에서 존재하며, 단지 다른점은 사용탄종, 연소조건, 채집방법 등에 따라 밀도(수/단위부피)나 각 미세구조의 크기가 다르게 나타날 뿐이다. 따라서 이러한 미세구조를 분류하여 각 미세구조의 화학적 조성 및 형성기구들을 습득함으로써 석탄회의 선별처리가 용이하다. 이렇게 함으로써 균일한 석탄회를 안정적으로 제공할 수 있으며, 재활용분야의 증

대 및 재활용율의 증진을 가져올 수 있고, 또한 고부가가치 산업으로의 전환이 가능해진다.

#### 4. 결 론

석탄회의 재활용분야를 증대시키기 위해 원료 분석을 통하여 석탄회의 물리·화학적 성질 및 미세구조적 성질 등을 규명하였다.

- 1) 석탄회의 화학적 주성분들은 SiO<sub>2</sub>(50.52~55.73wt.%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(20.20~23.12wt.%), C(15.60~23.11wt.%) 들이며, 이외에 알칼리 및 중금속 산화물 등의 화학성분을 보유한 알루미늄 실리케이트 광물로서 quartz와 mullite 결정상으로 형성되어 있다.
- 2) 석탄회의 미세구조는 graphite, cenosphere, cenosphere 응집체, 광석형태, 판상형태, whisker형태 및 유리상의 판상형태로 구분되어 진다.
- 3) 석탄회에서 가장 중요한 미세구조인 cenosphere는 floater와 dry separated cenosphere로 구분되는데 floater는 속이 빈 얇은 막의 구형입자이며, dry separated cenosphere는 두께가 두껍거나 속에 작은 cenosphere들이 응집된 상태로 존재한다.
- 4) Cenosphere는 Si와 Al의 wt.%비가 1.1에서 2.7까지 변하는 quartz와 mullite의 결정상이다.
- 5) Cenosphere는 연소에서 용융된 실리케이트 입자들이 미연탄소와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 화학반응에 의해 발생된 CO<sub>2</sub> 가스의 팽창에 의해 형성된다.
- 6) Cenosphere 응집체는 고온과 고압에 의해 작은 cenosphere 입자들이 부착과 neck growth에 의해 형성되어 안정한 형태로 변화된다.

#### 참 고 문 헌

[ 1 ] S. M. Yih, S. T. Kuo, C. H. Tu, and L. W.



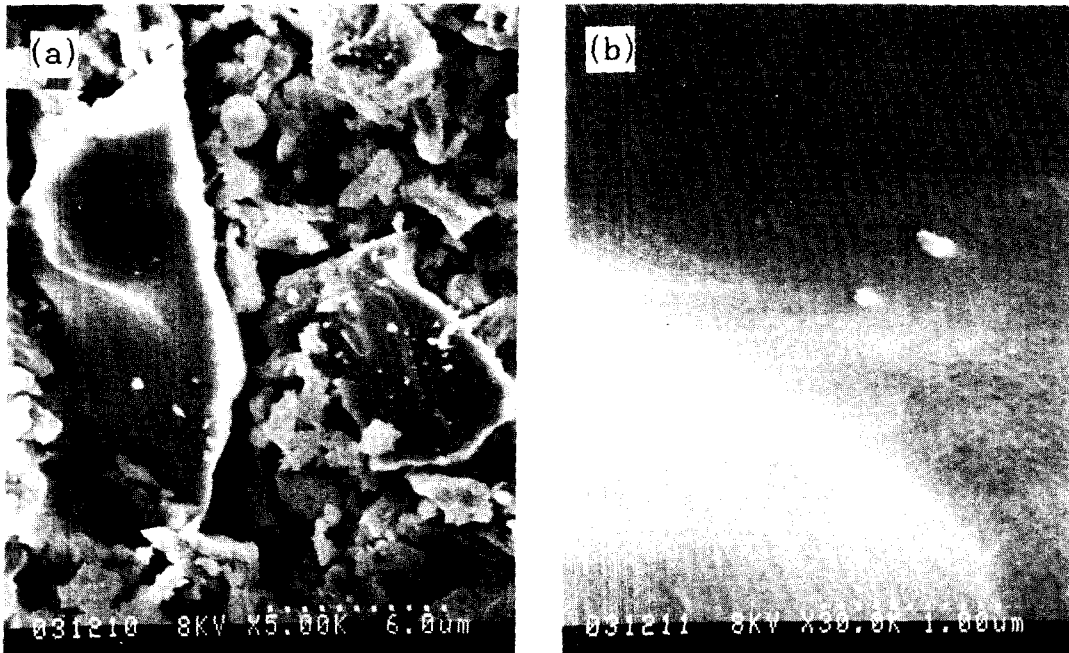


Fig.15. SEM photographs of glass phases. (a) planar type of glass phases, (b) surface morphology.

- Quo, Eighth International Ash Utilization Symposium, Volume 2 (1987), 39-1
- [ 2 ] S. Torry, Coal Ash Utilization, (NOYES DATA CORPORATION, 1987)
- [ 3 ] 세계 기술 뉴스브리프, 산업기술정보원, 제103호 (92-19) (1992)
- [ 4 ] R. T. Hemmings, E. E. Berry and D. M. Golden, Eighth International Ash Utilization Symposium, Vol. 2 (1987), 38-A-1
- [ 5 ] T. Ohtake, K. Dchida, F. Ikazaki, T. Ohkubo and K. Kamiya, 일본세라믹협회 학술논문지, 99{3} (1991), 239
- [ 6 ] 이기강, 김동원, J. Korean Association of Crystal Growth, 3 (1993), 45
- [ 7 ] 山崎源健, Gypsum and Lime, No. 230 (1991), 27
- [ 8 ] M. Harada, 자원·소재학회지, 107 (1991), 147
- [ 9 ] W. A. Bryant, J. Materials Science, 12 (1977), 1285