

## 요업 원료로 재활용하기 위한 석탄회의 처리 : I. 하소 및 수비의 영향

이준호, 정철원, 허화범, 신건철, 김유탉\*

강원대학교 재료공학과, 춘천, 200-701

\*경기대학교 재료공학과, 수원, 442-760

## The treatment of coal fly ash for the recycling as ceramic raw materials :

### I. The effect of calcination and elutriation

J.H. Lee, C.W. Jeong, H.B. Heo, K.C. Shin and Y.T. Kim\*

*Department of Materials Engineering, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea*

*\* Department of Materials Engineering, Kyonggi University, Suwon 442-760, Korea*

요 약 석탄회를 요업 원료로 재활용하기 위하여 하소 및 수비에 의하여 선별화 하였으며, 선별화의 영향을 고찰하기 위하여 비처리 석탄회와 하소 및 수비 처리한 석탄회의 결정상, morphology, 화학성분, 입도분포, 강열감량을 측정하였다. 또한, 기존의 점토 수비 실험식이 석탄회의 수비에도 적용될 수 있는지 여부를 조사하였다. 점토에 대한 수비 실험식을 석탄회의 수비에 적용한 결과 Rittinger의 실험식과 비교적 잘 일치하였다. 처리조건에 관계없이, 석탄회는 mullite와 quartz가 주결정을 이루고, 비처리 및 수비 처리한 석탄회에서는 calcite 결정이 관찰되었으나 하소한 경우 calcite의 결정 peak가 나타나지 않았다. 입자의 형태는 비처리 석탄회의 경우 cenosphere, coke type, silicate type, whisker type, aggregated type 입자로 이루어져 있고 하소한 경우에는 coke type 입자가 제거되고 상대적으로 aggregated type 입자가 많이 관찰되었다. 특히 수비 4단계의 경우에는 비교적 구형의 cenosphere가 많이 얻어졌다. 하소에 의해 입도분포가 좁아졌으며, 특히 수비에 의해서 매우 좁은 입도분포를 얻었다.

Abstract Coal fly ash was calcined and elutriated for recycling as ceramic raw materials. Crystal phases, morphologies, chemical components, particle size distributions and Ig. loss of as-

received, calcined and elutriated coal fly ash were investigated to study the effects of the calcination and elutriation on the coal fly ash classification. The experimental equations, which were used in elutriation of clay, were examined in order to find out which equation is appropriated for coal fly ash classification. It turned out that Rittinger's equation is relatively well matched for the fly ash. Having nothing to do with the treatment conditions, the crystal phases of coal fly ash were mullite, quartz. Calcite peak was detected in as-received and elutriated coal fly ash; however, it disappeared in calcined coal fly ash. As-received coal fly ash consists of various type of particles such as a cenosphere, coke type, silicate type, whisker type and aggregated type. In case of calcined coal fly ash, coke type particles were eliminated and agglomerated type particles were relatively increased. Most of the particles that were relatively spherical cenosphere in the 4th step of elutriator. Particle size distribution was narrowed by calcination and elutriation. Especially, in elutriation, particle size distribution was very narrow.

## 1. 서 론

석탄회는 석탄을 원료로 하는 화력발전소에서 미분탄을 약  $1400^{\circ}\text{C} \sim 1500^{\circ}\text{C}$ 의 고온으로 연소시켰을 때 굴뚝 안에 남거나 또는 날아가는 회분으로서 이것을 전기식 혹은 기계식 및 습식 집진장치에 의해 모은 것을 말한다[1]. 우리나라 석탄회의 생산량은 현재 설비기준으로 연간 약 200만톤이 발생되고 있으며, 에너지의 안정적 공급을 위해서 석탄 화력발전소를 증설함에 따라 부산물인 석탄회의 발생량도 매년 증가 추세에 있다[2]. 일반적으로 석탄회의 주 성분은  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ 와 C로 구성되어 있고 알칼리 금속과 철분 등이 미량 함유되어 있으며 주 결정상은 quartz와 mullite로 이루어져 있다[3]. 석탄회의 주성분인  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와  $\text{SiO}_2$ 의 당량비는 1:4 또는 1:5로서 점토의 대체원료로 안정된 범위에 있으나 사용탄종, 연소조건, 채취시기 및 방법에 따라 입자의 형태, 입도 및 성분의 함량 등 변화가 매우 심하다[4].

이러한 이유로 석탄회의 요업제품 원료화에 매우 큰 어려움이 있어 국내에서는 대부

분 콘크리트의 일부 대체(대체율 15%내외)[5]에 국한되어 있으며, 대부분 처리되지 않거나 단순한 1차 처리를 거쳐 사용될뿐 고부가가치의 제품에는 사용되고 있지 않다. 반면 미국, 일본, 유럽 등의 선진국에서는 석탄회를 단열재나 방음재 등의 건축재료와 경량 골재, 시멘트·콘크리트 혼화재 등의 토목 및 농·수산업 분야 그리고 유기물 회수,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 나  $\text{SiO}_2$  등의 유용성분 추출 등에 광범위하게 재활용하기 위한 연구가 진행되고 있으며 [6-8], 재활용도 30~50%에 이르고 있다.

석탄회를 요업 원료로 재활용하는데 있어서 문제가 되는 것은 앞서 석탄회의 일반적인 특성에서 언급한 바와 같이 석탄회의 물리·화학적 성질의 변화가 매우 심하여 균질한 원료의 안정적 수급이 어려운 점이다. 석탄회를 요업제품에 안정적으로 사용하기 위해서는 화학 조성이 균질해야 하며 입도분포, 입자형태 등의 물리적 성질 또한 균일해야 한다. 특히, 입도분포는 요업제품의 성형 및 소결시 충전율에 직접적으로 영향을 미치기 때문에 최종 제품의 기계적 강도를 좌우한다.

입도분리를 위한 방법에는 체가름, 수비 및 풍비가 있는데, 수비는 입자의 비중차이를 이용한 방법으로서 다른 방법에 비해 대량생산에 용이하고, 특히 원료 혼합시 우수한 특성을 나타낸다. 그러나 수비의 경우 점토에 대한 이론식은 정립되었으나 물리적 특성이 점토와 매우 다른 석탄회에 대한 이론식은 아직 정립되지 않았다.

따라서 본 연구에서는 비처리된 석탄회와 하소 및 수비에 의해 처리된 석탄회의 물리·화학적 성질 및 미세구조를 분석하여 그 특성을 비교 검토하고자 하였고 석탄회에 대한 수비의 경우 점토에 적용되는 이론식의 타당성을 검토하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

실험에 사용된 석탄회는 국내 열병합발전소에서 발생된 것으로서 탄종은 호주산 유연탄이었다. 서론에서 언급된 바와 같이 석탄회의 물리·화학적 성질은 채집시기 및 위치에 따라 변하기 때문에 먼저 비처리 석탄회(as-received coal fly ash)의 특성을 조사하여 석탄회의 선별화를 위한 기초 자료로 사용하고자 하였고, 석탄회의 요업제품 원료화를 위한 방안으로 하소 및 수비의 영향을 관찰하고자 하였으며, 그 공정은 Fig. 1과 같다. 먼저 하소의 영향을 관찰하기 위하여 석탄회를 전기로에서 800℃, 2시간 동안 하소하여 비처리 석탄회와 특성을 비교 검토하였다. 또한 비처리 석탄회 및 하소한 석탄회에 대한 수비의 영향을 관찰하고자, Fig. 2의 모식도와 같은 장치를 이용하여 1, 2, 3, 4단계로 분리하여 행하였다. 1단계의 높이는 29 cm, 2단계는 25 cm, 3단계는 21 cm 그리고 4단계는 17 cm였고, 각 단계 수조 원통의 반경

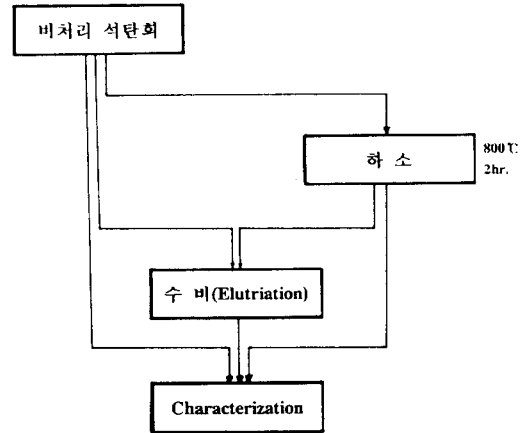


Fig. 1. Flow diagram for coal fly ash classification.

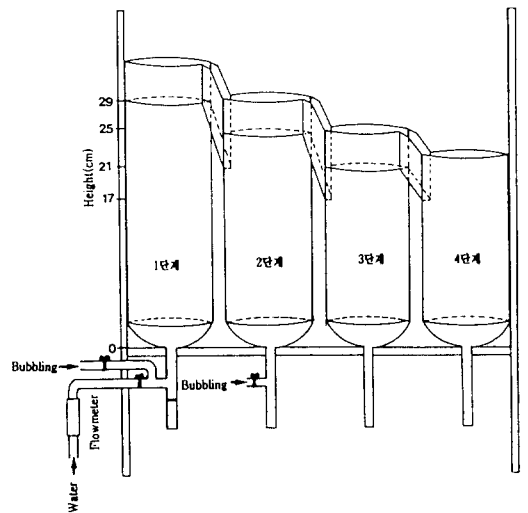


Fig. 2. Schematic diagram of elutriation apparatus.

은 4.5 cm로 모두 같게 제작하였다. 시료는 1단계 수조로 공급하였으며, 물은 1단계 수조의 아래쪽에서 유량 400 ml/min으로 공급하였다. 물의 유속만으로는 석탄회를 충분히 교반하기 어렵기 때문에 공기를 유입시켜 bubbling을 통하여 충분히 교반을 시켰다.

수비는 주로 점토와 카올린에서 불순물을

제거하는데 널리 쓰이는 방법이나, 점토는 본 연구에서 사용한 석탄회와 매우 다른 물리적 성질을 갖고 있기 때문에 이론적인 계산에 의해 측정된 입자의 크기와 실제 실험에 의해 측정된 입자의 크기를 비교하여 이론식의 적용 가능성을 검토하고자 하였다. 이론적인 입자의 크기는 다음에 오는 식에 의해 계산하였다.

일반적으로 액체 중에서 고체 입자가 침강될 때, 침강속도는 Stock의 식이 사용된다. 그러나 운동하는 액체 중에서 침강이 일어날 때는 Stock's의 식 보다는 Rittinger의 식을 적용한다. Rittinger식은

$$d_k = \left[ \frac{v}{C(\rho_s - \rho)} \right]^2 (mm) \quad (1)$$

여기서,

$d_k$ : 유속  $v$ 에서 운반되는 고체의 최대입경

$v$ : 액체의 유속(mm/sec)

$\rho_s$ : 고체의 밀도

$\rho$ : 액체의 밀도

$C$ : 상수(구상입자:2.73, 긴입자:2.37,

박편입자:1.97)이다.

특히 물의 흐름을 이용하여 점토를 분리할 경우 Schöne의 식이 사용된다. Schöne[9]의 식은

$$d_k = \frac{0.518v^{0.636}}{\rho_s - 1} (mm) \quad (2)$$

이다.

따라서, 본 연구에서는 석탄회 하소 및 수비에 대한 영향을 고찰하고자 하였으며 특히, 수비에 있어서 그 이론식의 적용 가능성을 고찰하고자 하였다.

비처리, 하소 및 수비 처리된 시료의 결정상 관찰을 위하여 XRD(X-ray Diffractome-

ter, Philips사, Cu K $\alpha$  30 kv, 20 mA)를 사용하였고, morphology 관찰은 SEM(Scanning Electron Microscopy, Akash사, SS130)을 사용하였다. 성분 분석에는 EDS(Energy Dispersion Spectroscopy, JAX-8600 Superprobe)를 사용하였고, 입도분포 측정에는 particle size analyzer(GALAI, LFC-100)를 사용하였다. 강열감량 측정은 KSL-4007에 의해 행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 3에는 비처리, 하소 및 수비에 의한 석탄회의 결정상을 XRD로 관찰한 결과를 나타내었다.

이미 다른 연구자들에 의해 석탄회의 주 결정상은 mullite와 quartz로 보고[3]된 바 있는데 본 연구에서도 하소 및 수비 처리에

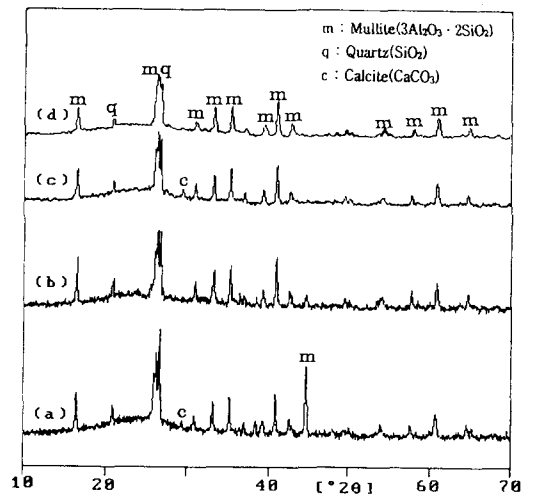


Fig. 3. XRD pattern of coal fly ash (a) As-received, (b) Calcined, (c) Elutriated (As-received, 4 step) and (d) Elutriated (Calcined, 4 step).

무관하게 주 결정상이 mullite와 quartz임을 알 수 있었다. 비처리 석탄회(a)와 비처리 석탄회를 수비 처리한(c) 경우 29° 부근에서

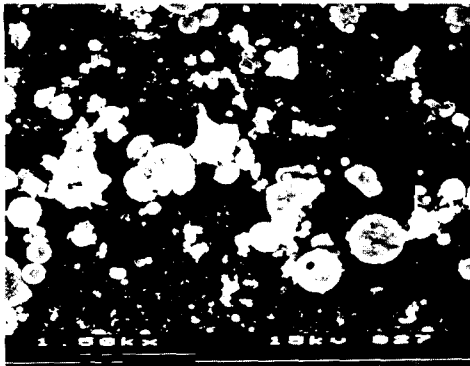
calcite( $\text{CaCO}_3$ ) peak가 나타났지만 하소한 석탄회(b, d)에서는 calcite( $\text{CaCO}_3$ ) peak가 관찰되지 않았다. 諫山幸男등에 의하면 석탄



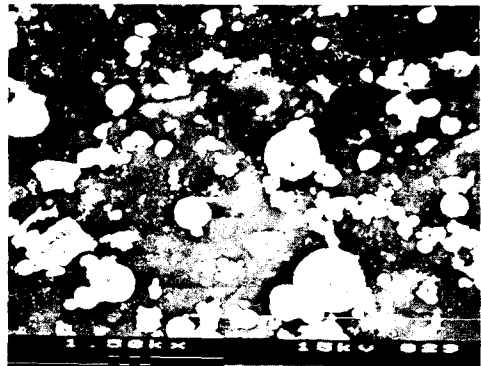
(a) As-received



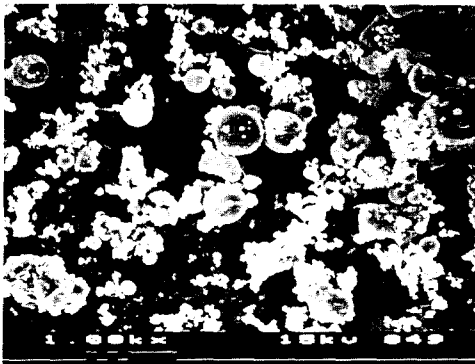
(b) Calcined



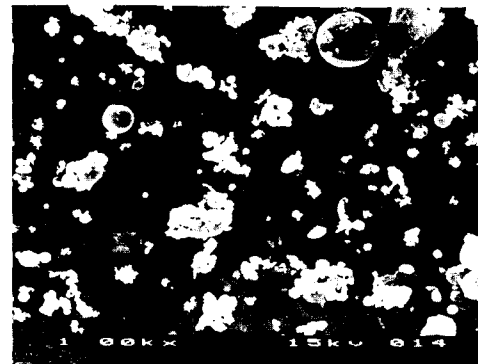
(c) Elutriated (As-received, 3 step)



(d) Elutriated (As-received, 4 step)



(e) Elutriated (Calcined, 3 step)



(f) Elutriated (Calcined, 4 step)

Fig. 4. SEM photographs of coal fly ash.

회를 1200°C에서 처리한 경우 calcite( $\text{CaCO}_3$ )에서  $\text{CO}_2$  gas가 휘발되고 남은 CaO는 quartz 및 유리상 중의  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 반응하여 anorthite ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )가 생성된다고 보고[10]한 바 있으나 본 연구에서는 석탄회를 800°C에서 하소하였고, 또한 CaO량이 충분치 않기 때문에 anorthite가 생성되기 보다는 R.T. Hemmings등에 의해 보고[11]된 것처럼  $\text{CO}_2$ 가 gas로 휘발되고 남은 calcium oxide는 유리질의 Si-O-Si에서 Si와 O의 결합을 끊고 Si의 위치에 대체되어 존재하여 결정상이 관찰되지 않은 것으로 사료된다.

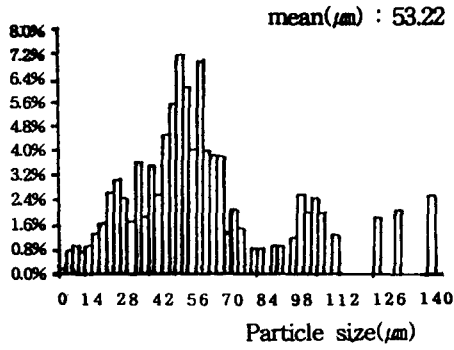
Fig. 4는 각 처리된 시료에 대한 morphology를 SEM으로 관찰한 결과이다. 석탄회는 coke type, silicate type, cenosphere, aggregated type 및 whisker type 등 여러 형태의 입자들로 구성되어 있음을 알 수 있다. 하소된 시료(b)에서는 coke type 입자는 거의 관찰되지 않고 상대적으로 aggregated type 입자가 많이 관찰되었다. 그것은 coke type 입자에서 탄소 성분이 휘발되고 유리질들이 그 pore들을 채움으로써 표면이 매끄러워졌기 때문으로 생각된다. 수비(3, 4단계)에서는 구형의 입자가 주로 관찰되었는데 그것은 일반적으로 내부가 비어있다고 보고[12]된 cenosphere 입자들이 수비에 의해 3단계와 4단계로 유입되어 나타난 결과로 생각된다.

Fig. 5에는 각 처리에 따른 입도분포 측정 결과를 나타내었다. 비처리 석탄회의 경우 140  $\mu\text{m}$  이하의 비교적 넓은 입도분포로 나타났고 평균입경이 53.22  $\mu\text{m}$ 였다. 하소된 시료에서는 90  $\mu\text{m}$  이하의 입도분포를 갖고 평균입경이 35.62  $\mu\text{m}$ 로 측정되었다. 대부분의 coke type 입자들은 크고, 탄소함량이 많다고 보고[13]된 바 있는데, 하소한 경우 입도분포가 좁아진 것은 입경이 큰 coke type 입자에서  $\text{CO}_2$  gas 및 유기물이 휘발되므로

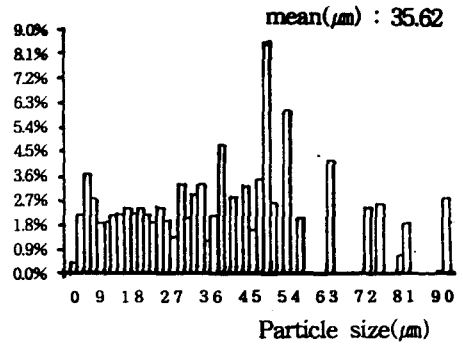
써 입자의 크기가 감소되었기 때문으로 생각된다.

비처리 석탄회를 수비한 경우 3, 4단계 시료는 100  $\mu\text{m}$ , 70  $\mu\text{m}$  이하의 좁은 입도분포를 보이고 평균입경이 41.04  $\mu\text{m}$ 와 28.81  $\mu\text{m}$ 였고, 하소된 석탄회를 수비한 3, 4단계에서는 70  $\mu\text{m}$ , 80  $\mu\text{m}$  이하의 입도분포를 갖고 평균입경은 29.39  $\mu\text{m}$ 와 25.98  $\mu\text{m}$ 로 측정되었다. 이와 같이 수비에 의해 입도분포가 좁아진 것은 coke type 입자들은 대부분 1, 2단계에서 침강되고 cenosphere 입자들이 주로 3, 4단계로 유입되었기 때문으로 사료된다.

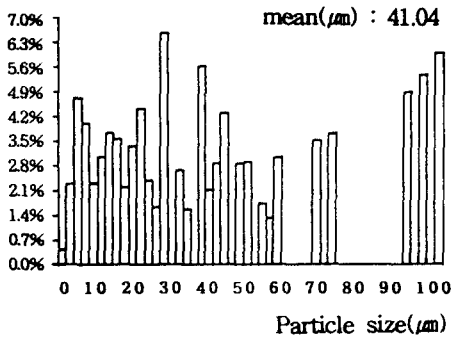
수비에서 유속( $\nu$ )이 1.048mm/sec이고, 물을 용매로 사용했을 때 운반되는 최대 입경( $d_c$ )을 앞서 설명하였던 Rittinger식으로 계산해 보면, 비처리 석탄회(밀도: 2.231)의 경우에 입자가 구상이라고 가정했을 경우에는 97.2  $\mu\text{m}$ , 긴입자일 경우는 129  $\mu\text{m}$  그리고 박편입자일 경우에는 186.8  $\mu\text{m}$ 로 계산되었다. 하소된 석탄회(밀도: 2.295)의 경우에는 입자가 구상이라고 가정했을 때는 87.9  $\mu\text{m}$ , 긴입자일 때는 116.7  $\mu\text{m}$ 이고 박편입자일 때는 168  $\mu\text{m}$ 였다. Schöne식으로 계산할 때 운반되는 최대 입경은 비처리 석탄회에서는 433.5  $\mu\text{m}$ 이고, 하소된 석탄회에서는 412.1  $\mu\text{m}$ 였다. 실제 실험에서 얻어진 최대 입경은 비처리한 석탄회에서는 70  $\mu\text{m}$  이하였고, 하소한 석탄회에서는 80  $\mu\text{m}$ 였다. 실제 실험으로 얻어진 값들은 Rittinger식에서 입자가 구상이라고 가정하였을 때 계산된 값과 거의 유사하였다. 이는 SEM에서 관찰된 수비 3, 4단계의 입자들이 대부분 구형의 cenosphere라는 점과 잘 일치함을 보여준다. 반면 Schöne의 식에 의해 계산된 값이 실제 측정치와 매우 큰 차이를 보이는데 이는 Schöne의 이론식은 물이 경사를 따라 흐를



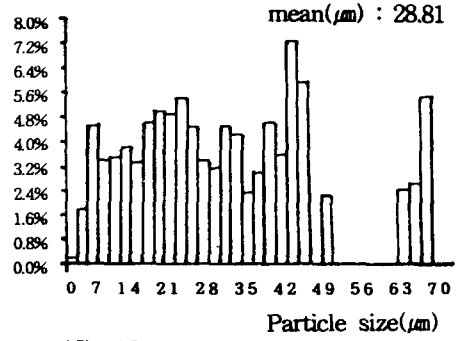
(a) As-received



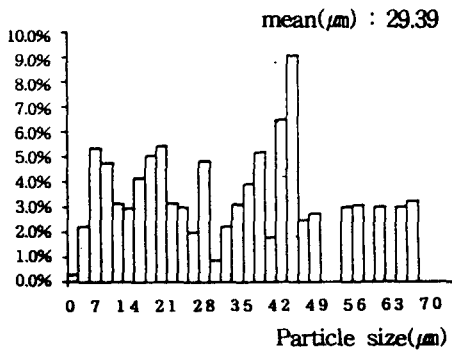
(b) Calcined



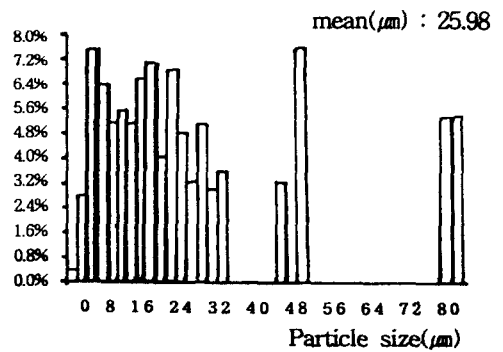
(c) Elutriated(As-received, 3step)



(d) Elutriated(As-received, 4step)



(e) Elutriated(Calcined, 3step)



(f) Elutriated(Calcined, 4step)

Fig. 5. Particle size distribution of coal fly ash samples by particle size analyzer.

Table 1

Chemical composition of coal fly ash by EDS

(wt %)

Sample		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
As-received		37.987	48.960	0.632	0.951	5.972	2.490	3.008
Elutriated (As-re- ceived)	1 step	37.149	48.051	0.694	0.814	5.382	2.318	5.590
	2 step	37.361	48.609	1.109	1.015	5.556	2.260	4.087
	3 step	38.915	48.469	0.336	0.986	4.637	2.481	4.175
	4 step	38.456	49.881	0.544	0.580	4.740	2.525	3.273
Calcined		39.812	48.540	0.626	0.742	5.349	2.460	2.471
Elutriated (Calcined)	1 step	37.472	47.845	1.038	0.965	5.006	2.886	4.787
	2 step	38.293	48.337	1.052	0.737	5.942	2.360	3.279
	3 step	38.493	48.226	0.636	0.862	5.759	2.582	3.401
	4 step	38.402	48.203	0.847	0.951	5.453	2.713	3.431

때 비중의 차이를 이용하는 것으로 본 실험에 적용할 수 없음을 알 수 있었다.

Table 1은 각 시료의 화학 성분을 EDS로 분석한 결과이다. 처리조건과 무관하게 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 SiO<sub>2</sub>가 주성분이고 MgO, CaO, K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub> 및 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 미량 함유되어 있음을 알 수 있다. 석탄회를 하소한 경우에 성분변화가 나타나지 않았는데, 그 이유는 휘발된 탄소나 유기물들의 함량변화를 고려하지 않았기 때문이고 또한 석탄회를 800℃에서 하소하면 탄소 및 유기물들은 휘발되지만 일반적으로 용점이 높은 산화물들의 조성에는 변화가 거의 없기 때문으로 사료된다. 수비에 의해 성분함량의 변화가 나타나지 않은 것은 Eileen 등[7]에 의하면 석탄회는 발생시에 빠른 냉각속도에 의해서 매우 많은 양의 유리질이 존재하고, R.T. Hemmings등에 의하면 석탄회에 존재하는 유리질의 silicon oxide에 Fe, Na, K, Ca, Mg 등의 산화물이 유리질의 Si에 치환되어 존재[11]하므로 수비(물리적

방법)에 의해서 성분함량의 변화가 관찰되지 않은 것으로 사료된다.

Table 2는 석탄회의 탄소함량을 간접적으로 측정하기 위한 강열감량 측정 결과를 나타내었다. 비처리 석탄회에서는 18.67 wt%의 강열감량이 일어났고, 수비 3단계에서는 16.0 wt%, 4단계에서는 13.67 wt%의 강열감량이 일어났다. 수비 4단계의 경우 비처리 석탄회에 비해서 5 wt%의 강열감량 감소가

Table 2

Ig. loss of coal fly ash

Sample		Ig. loss (wt %)
As-received		18.67
Elutriation of as-received coal fly ash	1 step	16.67
	2 step	18.67
	3 step	16.0
	4 step	13.67



일어났는데 이것은 많은 양의 탄소를 함유하는 coke type 입자들이 대부분 수비 초기 단계에서 침강되고 4단계에서는 탄소함량이 작은 cenosphere 입자가 주를 이루기 때문인 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

1) 석탄회를 하소한 결과 탄소함량이 많은 coke type 입자가 제거되었으며, 그에 따라 좁은 입도분포를 얻을 수 있었다. 석탄회의 수비 결과 비교적 구형의 입자들을 얻을 수 있었고, 80  $\mu\text{m}$  이하의 매우 좁은 입도분포를 얻을 수 있었다. 그리고 어느정도 탈탄도 가능하였다.

2) Rittinger와 Schöne의 점토 수비이론식 중에서, 석탄회의 수비에는 Rittinger의 식에서 입자가 구형이라고 가정했을 때의 결과와 비교적 잘 일치한다.

#### 감사의 글

본 연구는 94년도 과학재단 특정연구과제(과제번호 94-0300-01-03-3) 분야의 연구 지원에 의하여 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] 제4회 정제 Fly-ash 기술세미나, 강원 산업그룹, p. 5.
- [ 2 ] 세계기술 뉴스브리프, 산업기술 정보원 제103호, (1992), p. 92.
- [ 3 ] 이기강, 김동원, 한국결정성장학회지 3 (1993) 45.
- [ 4 ] S.K. Ghosh, Mining Engineering, February (1985) p. 158.
- [ 5 ] 홍원표, 노재성, 조현영, 정수영, 한국요업학회지 27 (1990) 833.
- [ 6 ] A. Peloso, M. Rovatti and Giuseppe, Resources and Conservation 10 (1983), p. 211.
- [ 7 ] E.J. De Guire and S.H. Risbud, J. Mat. Sci. 19 (1984) 1760.
- [ 8 ] R.T. Hemmings, E.E. Berry and D.M. Golden, Eighth International Ash Utilization Symposium, Vol. 2 (1987), p. 38-A-1.
- [ 9 ] 이종근, 무기재료원료공학, 반도출판사, (1995), p. 368.
- [ 10 ] 諫山幸男 外 5名, 日本公害特研報告集 (1984) p. 79-3-1.
- [ 11 ] R.T. Hemmings and E.E. Berry, Mat. Res. Soc. Proc. Vol. 113 (1988), p. 3.
- [ 12 ] R.J. Lauf, J. Am. Ceram. Soc. Bulletin 61(4) (1982) 487.
- [ 13 ] 이효진, 김동원, 김유택, 이기강, 홍성찬, 이시진, 한국결정성장학회지 3 (1993) 185.