

석탄회-점토계 슬립의 유동학적 거동

이기강 · 박천주 · 김유탉 · 김석범 · 김정환

경기대학교 공과대학 재료공학과
(1997년 10월 6일 접수)

Rheological Behavior of Coal-Fly-Ash and Clay Slip

Ki-Gang Lee, Cheon-Joo Park, Yoo-Taek Kim,
Seok-Buom Kim and Jung-Hwan Kim

Dept. of Materials Sci. & Eng., Kyonggi Univ.

(Received October 6, 1997)

요 약

비가소성을 갖는 석탄회가 모체가 되는 석탄회 70 wt%-점토 30 wt% 슬립의 유동학적 거동에 대해 연구하였다. Tetrasodium pyrophosphate(TSP, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), Sodium silicate(Na_2SiO_3)와 CaSO_4 를 각각 해교제와 응집제로 하여 해교곡선을 구하였으며, 겔커브를 구해 유동학적 거동의 시간의존성을 관찰하였다. Na_2SiO_3 첨가에 의한 분산은 석탄회 중의 cenosphere에 Na_2SiO_3 가 흡착되어 steric stabilization 기구가 작용하였다. CaSO_4 첨가에 의해 재응집된 슬립은 새로운 망목구조를 형성하는 것으로 보여지며, 겔화 현상이 일어났다. 재응집된 슬립의 겔화현상을 이용하여 균일한 기공분포를 갖는 성형체를 DCC(Direct Coagulation Casting)법으로 제조할 수 있었으며, 석탄회 70 wt.% 함량을 갖는 슬립의 성형이 가능하였다.

ABSTRACT

It was examined that the rheological behaviors of fly ash 70 wt%-clay 30 wt% slip in which nonplastic fly ash was a major component. We have systematically investigated the effects of deflocculant(Tetrasodium pyrophosphate; $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Sodium silicate; Na_2SiO_3) and coagulant(CaSO_4) on the rheological behavior of ash-clay slip. Ash-clay slip have been characterized on the basis of the time dependent rheology which was done out by the gel-curve test. Dispersion mechanism of ash-clay slip is the steric stabilization by the Na_2SiO_3 coating of cenospheres surface. Coagulated slip seems to have the new network structure and shows the gelation behaviors which makes it possible to direct coagulated casting(DCC).

Key words : Rheological behavior, Fly-ash, Steric stabilization, DCC

1. 서 론

석탄회력 발전과정에서 부산물로 생성되는 석탄회는 폐기물관리법에 일반 폐기물로 분류되어 있어 이를 처리하는데 많은 어려움이 있고, 또한 부적절한 처리로 인하여 환경에 많은 문제점을 야기시키고 있다. 선진국에서는 석탄회의 재활용율이 30~50%이며 미가공, 경가공, 중가공의 상태로 구분하여 시멘트분야, 골재, 건축재료, 토목, 농·수산업 분야 등에 광범위하게 재활용하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다.^{1,2)} 반면에 국내의 경우는 약 10% 정도로 재활용 비율이 지극히 미비한 관계로 재활용 연구가 활발히 진행되어야 할 것이다.

주입성형 공정의 작업성 및 소지의 물성에 가장 큰 영향을 미치는 것이 슬립의 조건, 즉, 슬립의 안정성이다. 슬립의 안정 및 유동학적 거동에는 입자들 사이에 작용하는 힘과 첨가제의 역할이 매우 중요하다. Lange³⁾은 슬립내에서 입자사이에 Van der Waals 인력, 정전기적 반발력, hydration 반발력 등이 작용하며, 슬립의 구조를 flocced(touching-network), dispersed(non-touching network), coagulated(non-touching network)로 구분하였다. 일반적으로 점토-석탄회 슬립에서 비가소성인 석탄회는 성형성을 저하시키기 때문에 석탄회의 함량이 제한을 받는다. 이 등⁴⁾은 석탄회를 처리하지 않은 상태에서 벽돌이나 습식타일의 원료로 사용되는 저

점토를 15 wt% 까지 대체 가능하며, 선별처리된 석탄회의 경우에는 40 wt% 까지 대체가능하다고 보고하였다. 또한 주입공정에는 잘 분산된 상태의 슬립이나 약간 응집된 슬립이 유리하며, 의도적으로 슬립의 응집을 이용한 성형연구도 많이 이루어지고 있다.^{4,9)}

Graule^{4,5)}은 세라믹 현탁액의 pH를 등전점(IEP)으로 조정하거나 염을 직접 현탁액에 첨가하여 전기이중층의 두께를 감소시킴으로써 응집시키는 direct coagulated casting(이하 DCC로 표기함) 방법을 제안하였다. 이러한 경우는 응집이 급격히 일어나기 때문에 성형체의 미세구조가 불균일하게 형성된다. Lange⁷⁾은 현탁액을 분산후 응집하였다가 재분산시킨 후 이것을 원심분리성형법으로 성형하여 성형체를 제작하였는데 고체의 함량에 관계없이 거의 일정한 성형체의 미세구조를 갖기 때문에 구조재료의 성형에 유리하다고 하였다. 그러나 성형체를 제작하기까지의 공정이 복잡하므로 경제적으로 불리한 단점이 있다.

본 연구에서는 점토계 소지에 비가소성인 석탄회를 70 wt% 첨가하여 소수성 물질인 석탄회가 모재인 점토계 슬립에 대해서 해교제와 응집제로 각각 tetrasodium pyrophosphate, sodium silicate와 CaSO₄를 사용하여 해교곡선과 겔커브를 구하고, 시간의 변화에 따른 유동학적 거동을 연구하였다. 또한 응집된 슬립과 분산후 재응집된 슬립으로 제조한 성형체의 미세구조 관찰을 통해 슬립의 구조를 비교하였다.

2. 실험방법

2.1. 원료

본 실험에 사용된 원료의 화학분석을 Table 1에 나타내었다. 점토는 경기도 이천의 호선요업에서 생산되는 청자용 점토를 사용하였고, 충남 보령에 위치한 한국 Fly Ash 시멘트공업(주)에서 생산되는 석탄회를 사용하였다. 석탄회는 cenosphere가 주종을 차지하며 결정상은 mullite와 quartz로 이루어져 있었다.²⁾

2.2. 슬립의 제조 및 성형

본 실험에서는 석탄회 70 wt%-점토 30 wt%를 혼합하여 비중 1.6의 슬립을 제조하였다. 슬립에 tetrasodium pyrophosphate(TSPP, Na₂P₂O₇ · nH₂O, Showa

Chemical Co. Inc.)와 sodium silicate(물유리, Na₂SiO₃, Showa Chemical Co. Inc.)를 첨가시켜 해교하였는데 초기에는 TSPP를 사용하였고, 점도감소의 한계점부터는 물유리를 사용하였으며 TSPP와 물유리를 함께 사용하여 해교된 슬립을 24시간 숙성하였다. 숙성시킨 슬립을 교반기로 재교반한 후 물유리를 첨가하여 점도 2000cP의 슬립(이하 slip F)과 200cP의 슬립(이하 slip D)을 제조하였다. 슬립 제조 공정중에 점도계(Brookfield Viscometer, DV II+)를 이용하여 해교제 첨가에 따른 점도변화(20 rpm, 15초후)를 측정하였다. 또한 0.5/min shear rate의 조건으로 15분간 점도의 변화를 측정하고, 3분 정지하였다가 다시 5분간 동일한 shear rate로 측정하여, 유동학적 거동의 시간의존성을 관찰하였다. Slip D에 CaSO₄를 첨가시켜 점도를 증가시켰으며, 2000cP의 점도를 갖는 슬립(이하 slip C)을 50 ml 용기의 비이커에 담아 24시간 건조후 탈형하였다. 또한 Slip F는 여과성형을 하였다.

2.3. 미세구조 관찰

분산되기 전,후 슬립의 입자들을 TEM(Jeol-2000FX, Japan)으로 관찰하였으며, 분산되기 이전의 slip F와 분산후 재응집한 slip C로 각각 제조한 성형체 시편을 건조기에서 95°C로 24시간 건조시킨후 1000°C에서 2시간 소성하여 파단면을 SEM(SX-30E, Topcon, Japan)으로 기공의 분포를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분산 및 응집거동

출발물질인 석탄회와 점토의 제타전위를 측정하여 Fig. 1에 나타내었는데, 석탄회와 점토 두가지 물질이 모두 pH 9~10 사이에서 최대값을 나타냈다. 석탄회70 wt%-점토30 wt%의 조성을 갖는 슬립의 TSPP와 물유리 첨가량에 따른 점도변화를 Fig. 2에 나타내었다. 초기에 TSPP의 Na⁺ 이온이 점토에 작용하여 전기이중층의 반발력을 증대시킴으로써 점차 점도는 감소하나 점도의 감소속도가 점차로 감소한다. 이때 물유리를 소량 첨가하면 급격한 점도의 감소를 보이는데 이는 석탄회의 주종을 이루는 cenosphere의 표면에 물유리가 흡착되고, 흡착된 cenosphere들의 반발력에 의하여 전체적

Table 1. Chemical Analysis of Clay and Coal-Fly-Ash

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	C	lg-loss
Clay	61.67	22.74	3.49	0.61	0.48	0.42	1.57	0.29	0.05	-	8.67
Fly ash(Boryung)	65.28	22.87	3.93	0.85	0.55	0.24	0.91	1.22	0.25	-	3.82

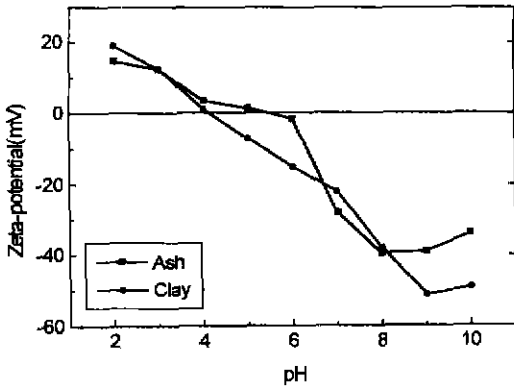


Fig. 1. Zeta-potential as a function of pH.

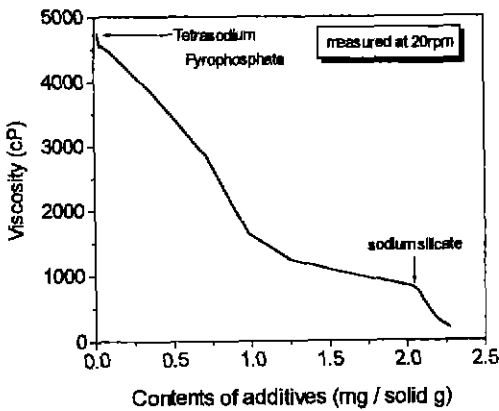


Fig. 2. Deflocculation curve of ash-clay slip with specific gravity adjusted to 1.6g/cc.

인 슬립제의 분산이 이루어진다고 생각된다. 이것을 확인하기 위하여 물유리를 첨가하기 전,후의 cenosphere를 각각 TEM으로 관찰한 것이 Fig. 3이다. Fig. 3(a)에서 보면 cenosphere의 표면이 거의 깨끗한 것을 볼 수 있고, Fig. 3(b)에서는 cenosphere 표면에 물유리가 두껍게 싸여있는 것이 확인되었다. 따라서 석탄회가 모재가 되는 석탄회-점토계 슬립에서 Na⁺ 이온농도 증가에 의한 정전기적 반발력의 증대보다는 물유리 첨가에 의해 steric stabilization에 의한 분산기구가 보다 효과적으로 작용한다는 것을 알 수 있었다.

200cP의 조건으로 해교된 슬립을 숙성시켜 점도가 증가된 슬립에 물유리를 첨가하여 재분산 시킴으로서 점도 2000cP의 slip F와 200cP의 slip D를 조제하는 해교 곡선을 Fig. 4에 나타내었다. 그리고 분산된 슬립(slip D)에서 CaSO₄의 첨가량에 따른 점도변화를 Fig. 5에 나타내었다. CaSO₄의 첨가량이 증가함에 따라 입자들간의 응집이 일어나 점도가 급격히 증가함을 알 수 있다.

요업학회지

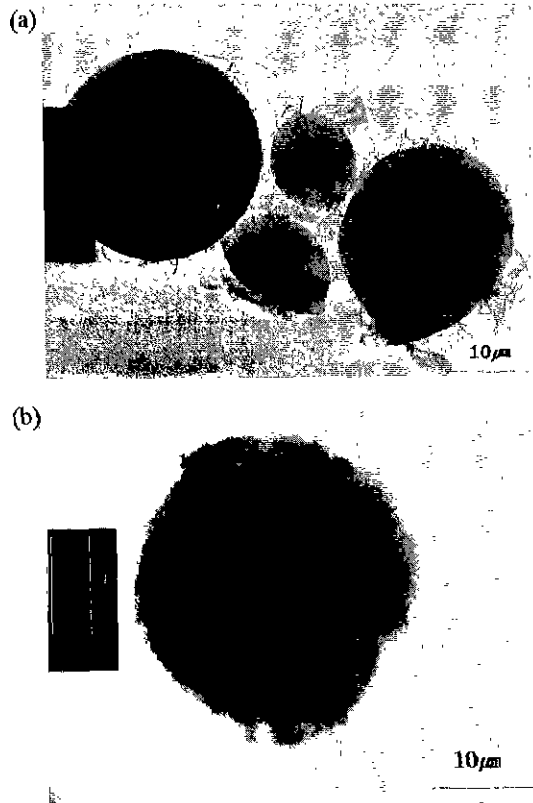


Fig. 3. TEM micrographs of cenosphere. (a) Ash 100 wt% slip and (b) slip D

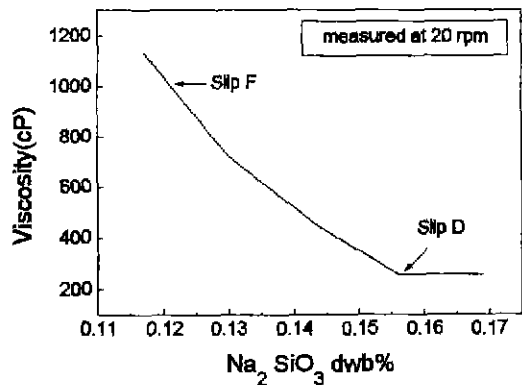


Fig. 4. Deflocculation curve of ash-clay slip with specific gravity adjusted to 1.6g/cc.

Hofmeister series¹⁰⁾에 의하면 음이온의 경우 SO₄²⁻의 응집효과가 가장 크고, 양이온은 이온가가 크고 이온반경이 작을수록 응집효과가 크다고 했으므로 CaSO₄는 효과적인 응집제로 생각이 되며, 분산된 슬립에 CaSO₄를 첨가하면 Schultz-Hardy rule¹¹⁾에 따라 전해질의 농도

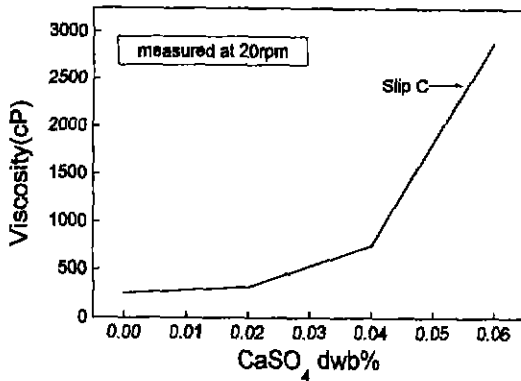


Fig. 5. Viscosity as a function of CaSO_4 level in slip D.

가 증가하여 전기이중층이 축소되면서 응집(coagulation)이 일어나고 따라서 점차 점도가 증가하게 된다. Lange¹²⁾등에 의하면 염의 첨가에 의해서 분산상태의 입자들 사이에 인력이 작용하여 서로 밀착하게 되며, 이렇게 새로이 형성된 구조는 분산되기 이전의 응집(cohesive)된 구조와는 다른 구조를 가진다고 하였다. 본 실험에서도 slip F는 침강이 일어났으나 slip C의 경우는 침강이 일어나지 않고 안정화되는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 slip F와 slip C가 거의 같은 점도를 갖지만 슬립구조는 전혀 다르다는 것을 의미하며, slip C의 입자들이 서로 연결이 되어 안정한 상태를 갖는 망목구조가 형성되기 때문인 것으로 생각된다.

3.2. 유동학적 거동

석탄화-점토 슬립의 유동학적 거동의 시간의존성을 알아보기 위하여 해교가 일어나기전 응집된 조건인 slip F, 분산된 조건인 slip D와 여기에 CaSO_4 를 첨가하여 응집을 시킨 조건인 slip C에 대한 겔커브를 Fig. 6에 나타내었다. 잘 분산되고 안정한 조건인 slip D는 정지기를 전

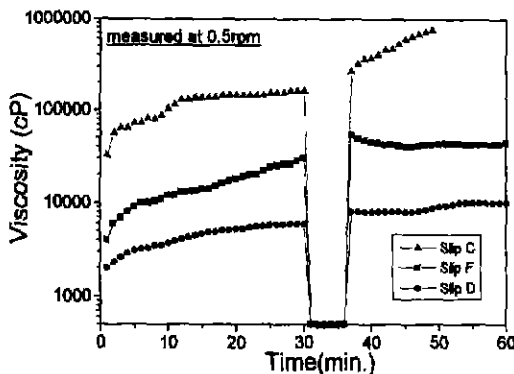


Fig. 6. Gel curves for various slips.

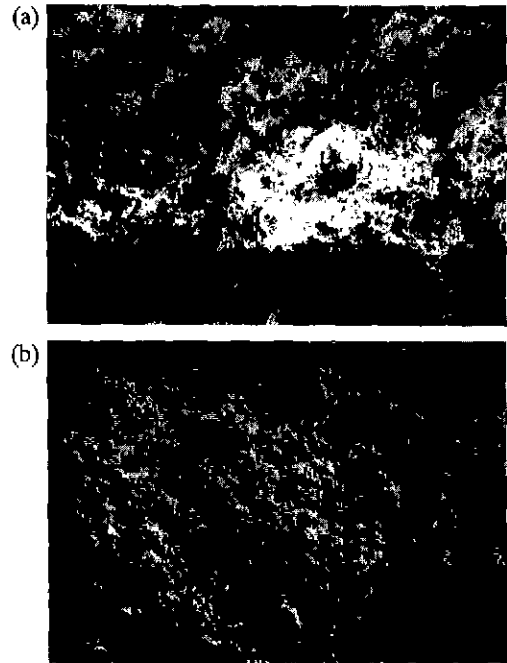


Fig. 7. SEM micrographs of fracture surface fired at 1000°C. (a) Slip F and (b) Slip C

후로 해서 점도변화가 거의 없었다. 응집된 슬립 F는 정지기 직후에서 점도가 급격히 증가하였다가 감소하였으며, shear에 의해서 입자들의 배열이 다시 일어나는 전형적인 thixotropy현상을 나타내었다. 그러나 재응집된 slip C는 정지기를 지난 후 지속적인 점도증가가 일어나며, 이는 mullite 입자의 불균질응집과 비슷하게 입자표면에 poly-silicon hydroxo precipitate가 재흡착¹³⁾되기 때문에 겔화가 일어나는 것으로 생각된다.

분산후 재응집된 slip C와 응집된 slip F의 미세구조를 비교하기 위하여, slip F와 slip C로부터 각각 제조한 성형체의 미세구조를 비교하였다. slip F의 경우에는 여과성형을 이용하였으며, 슬립 C의 경우에는 겔화현상을 이용하여 성형하여 각각 건조기에서 건조시킨 후 1000°C에서 소성하여 파단면의 미세구조를 관찰한 것이 Fig. 7이다. slip F는 응집이 많이 일어나 입자 및 기공의 크기와 분포가 매우 불균일한 미세구조를 보이고 있다. 그러나 slip C의 경우는 응집(coagulated)이 일어난 이차입자의 크기가 비교적 균일하고, 기공의 분포가 균일한 미세구조를 보인다.

따라서 석탄화가 모재가 되는 석탄화 70 wt%-점토 30 wt% 슬립에서 분산후 재응집을 시킴으로서 겔화거동이 나타나며, 이를 이용하여 direct coagulated casting (DCC)^{4,5)}법과 Lange³⁾의 방법을 동시에 응용하여 성형체

의 제조가 가능하였으며, 특히, 석탄회-점토계의 경우 균일한 기공분포를 갖기 때문에 단열재 및 인공경량플래제의 구조재료로의 응용이 가능하리라 예상된다.

4. 결 론

$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 와 Na_2SiO_3 를 분산제, CaSO_4 를 응집제로 사용하여, 석탄회 70 wt%-점토 30 wt% 슬립의 유동학적 거동에 대해서 연구하였다. 응집된 슬립과 분산된 슬립, 분산후 재응집된 슬립의 유동학적 거동의 시간 의존성을 관찰하고, 응집된 슬립과 분산후 재응집된 슬립으로부터 제조한 성형체의 미세구조를 관찰한 결과는 다음과 같다.

1. 석탄회가 모재가 되는 석탄회-점토계 슬립의 핵교에는 점토내 입자의 정전기적 반발력에 의한 분산기구보다 석탄회에 포함되어 있는 cenosphere 입자표면의 불유리 흡착에 의한 steric stabilization 기구가 작용하였다.

2. 응집된 슬립은 전형적인 thixotrophy 현상을 나타내는 반면 분산후 재응집된 슬립은 점도가 계속 증가하는 겔화현상이 나타났다. 또한 분산후 재응집된 슬립은 응집된 슬립과는 달리 침강이 일어나지 않았으며, 성형체가 균일한 기공분포를 갖는 것으로부터 안정한 망목구조를 형성함을 알 수 있었다.

3. 석탄회 70 wt% 함량을 갖는 석탄회-점토계 슬립에서 CaSO_4 첨가에 의한 겔화 현상을 이용하여 균일한 미세구조를 갖는 성형체를 제조할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1994년도 한국과학재단 특정기초 연구과제(94-0300-01-3) 연구비 지원에 의하여 수행된 것으로서 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. K. G. Lee and D. W. Kim, "Bending Strength and Microstructure of Brick Body from Fly-ash and Clay Mixture." *J. of Korean Association of Crystal Growth*, 3(1), 45-58 (1993).
2. K. G. Lee, H. J. Lee, D. W. Kim, Y. T. Kim, S. C. Hong and S. J. Lee, "Analysis of Coal Fly Ash," *J. of Korean Association of Crystal Growth*, 3(2), 185-201 (1993).
3. F. F. Lange, "New Interparticle Potential Paradigm for Advanced Powder Processing," pp.185-201 in *Ceramic Powder Sci. IV, Ceramic Transaction Vol.22* (1991).
4. T. J. Graule, W. Si, F. H. Baader and L. J. Gauckler "Direct Coagulation Casting(DCC): Fundamentals of a New Forming Process for Ceramics," *Ceramic Processing Science and Technology*, Vol.51, 457-461 (1995).
5. T. J. Graule, W. Si, F. H. Baader and L. J. Gauckler "High Strength Alumina Produced by Direct Coagulated Casting," pp.463-467 in *Ceramic Processing Science and Technology, Ceramic Transaction Vol.51* (1995).
6. Lennart Bergstr m, "Colloidal Processing of Ceramics Technology and Science," pp.341-348 in *Ceramic Processing Science and Technology, Ceramic Transaction Vol.51* (1995).
7. F. F. Lange, "Forming a Ceramic by Flocculation and Centrifugal Casting," US Patent 4,624,808, Nov. 25, (1986).
8. A. C. Young, O. O. Omatete, M. A. Janney and P. A. Menchhofer, "Gelcasting of Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, 74(3), pp.612-618 (1991).
9. F. F. Lange, B. V. Velamakanni, "Method for Preparation of Dense Ceramic Products," US Patent 5, 188.780, Feb. 23, (1993).
10. J. S. Reed, "Principles of Ceramics Processing," 2nd Ed. pp.165, John Wiley and Sons Inc., (1995).
11. W. B. Russel, D. A. Saville, W. R. Schowalter "Colloidal Dispersions." Cambridge University Press, Chap. 8 (1989).
12. F. F. Lange, B. V. Velamakanni, J. C. Chang and D. S. Pearson "Colloidal Powder Processing for Structural Reliability: Role of Interparticle Potential on Particle Consolidation," Processing of the 11th International Symposium on Metallurgy and Materials Science, Ed. by J. J. Bentzen, etc., Denmark (1990).
13. K. G. Lee, H. N. Jeong and H. M. Jang. "Effect of Colloid/Interface Variables on Slip Properties and Densification Behavior of Mullite," pp.395-402 in *Ceramic Powder Science III, Ceramic Transaction, Vol.12*, (1990).