

石炭灰를 利用한 低密度 세라믹 담체의 製造 機構

黃 演 · 李孝淑 · 李雨澈** · 鄭用大*** · 李元權***

서울産業大學校 材料工學科, *韓國資源研究所 活用研究部,
忠南大學校 化學科, *三星 엔지니어링 技術研究所

Formation Mechanism of Low Density Ceramic Supporter with Fly Ash

Yeon Hwang, Hyo-Sook Lee, Woo-Chul Lee**, Yong-Dae Jeong***, and Won-Kwon Lee****

Seoul National Univ. of Technology, Dept. of Materials Science & Engineering

*Korea Institute of Geology, Mining & Materials, Dept. of Utilization

**Chungnam National Univ., Dept. of Chemistry

***Samsung Engineering Co., LTD. R & D Center

요 약

생물여과법에 의한 유해성 유기물 제거용 저밀도 담체로 사용하기 위하여 석탄회를 출발물질로 이용하여 세라믹 담체를 제조하였다. 석탄회에 기공 조절용 및 탄소함량 조절용으로 밀가루를 첨가하여 약환원성 분위기를 유지하여 1200°C에서 소결한 결과 1.6~1.8 g/cm³의 겉보기 밀도를 얻을 수 있었다. 소결 시 공기를 차단하고 급속히 승온하여 시편 조성의 일부를 환원시킴으로써 액상을 형성할 수 있었으며, 이렇게 형성된 액상은 시편의 표면부근에 폐기공을 형성하여 밀도를 낮추었다.

주제어 : 세라믹 담체, 저밀도 세라믹, 소결

ABSTRACT

Low density ceramic supporter was prepared by using fly ash as a starting material for the application to the biological aerated filter system. Wheat powders were used to control the porosity of the supporter and the carbon content of the raw material. Apparent density of 1.6~1.8 g/cm³ was obtained when the fly ash was sintered at 1200°C in a weak reducing atmosphere. By maintaining the reducing atmosphere and sintering at a high heating rate, the liquid phase was formed from the reduced composition of fly ash. This resulted in the closed pore formation which enabled the low apparent density.

Key words: Ceramic supporter, Low density ceramics, Sintering.

1. 서 론

최근 환경오염에 관하여 관심이 커지고 있고 오염물질의 발생을 저감시키기 위하여 총량규제와 같은 정책이 준비중에 있다. 수질개선을 위하여 하·폐수의 재이용을 목적으로 처리수의 유기물이나 질소성분을 제거할

수 있는 고도처리기술이 필요한데 국내 하수 및 폐수처리장은 대부분 활성슬러지 공법으로 건설되고 있으며 미생물에 의한 유기물 분해기능을 이용하여 용해성 유기오염물질을 처리하고 있다.

본 연구에서는 미생물 담체를 이용한 생물여과공정(Biological Aerated Filter; BAF)에 사용하기 위하여 현재 채택된 외국산 담체를 대체하고자 세라믹 담체를 제조하고 그 특성을 평가하였다. BAF 공정은 미생물에

* 1999년 4월 7일 접수, 2000년 2월 15일 수리

* E-mail: yhwang@duck.snut.ac.kr

의한 유기물분해기능과 담체에 의한 여과기능을 동시에 이용하는 최신 생물처리기술로 부지 소요면적이 작고 침전조가 필요 없는 기술이다.¹⁾ 담체 원료로는 석탄회(fly ash)를 사용하였는데 이는 국내 화력발전소에서 발생하는 산업폐기물로 1993년 현재 2,192천톤이 발생되었고 2006년도에는 6,000천톤 정도 발생되리라고 예상되고 있다.²⁾ 석탄회의 이용은 산업폐기물을 매립하는데 따른 2차 오염을 줄이고 폐수처리용 미생물담체로 재활용한다는 측면에서 청정기술로서 환경적으로 의의가 크며 생산 공정 측면에서도 제조비용이 저렴한 장점을 갖고 있다.

BAF 공정에 사용하였던 외국산 담체의 특성 중 중요한 것은 밀도와 마모도이다. 첫째 담체의 겉보기밀도(apparent density)는 1.6 g/cm³ 정도의 값이 요구되었다. 부지 절약을 위하여 미생물 반응조는 수직 형태로 제작되고, 폐수는 하단부로 유입되어 상단부로 배출된다. 이 시스템에서 미생물은 주로 담체의 표면에 흡착되어 유기물을 분해하면서 성장하는데, 과도하게 성장된 미생물은 폐수의 흐름을 막으므로 일정기간 운전 후 수압에 의하여 과도한 미생물을 제거한다. 이때 담체를 쉽게 부상시키기 위해서 담체의 중량을 작게 만들 필요가 있다. 석탄회의 밀도는 약 2.2~2.3 g/cm³로 높으므로 폐수가 담체 내부로 침투하지 못하도록 폐기공을 다수 형성시키면 위의 조건을 만족시킬 수 있다. 둘째 운전 시 마모에 의해서 손실되는 담체의 양이 적어야 하는데 외국산 담체의 마모도는 약 2~5%이었다. 이 둘 가지 특성은 서로 상반되는 것으로 소결 온도가 높아지면 치밀하고 단단한 소결체가 얻어져서 마모도가 높아지는 반면에 소결이 진행될수록 기공이 소멸하므로 밀도는 증가한다. 본 연구에서는 액상 소결을 통하여 석탄회가 치밀화 되는 온도보다 낮은 온도에서 소결함으로써 폐기공을 생성하고 겉보기 밀도를 낮추고자 하였다. 세라믹 담체를 제조하는데 있어서 석탄회의 소결 시 액상 형성에 미치는 Na₂O 첨가 및 소결 분위기의 영향을 알아보고자 하였다.

2. 실험 방법

담체제조용 석탄회로는 보령화력발전소에서 발생하는 석탄회를 사용하였다. 첨가물로는 Na₂CO₃를 사용하였고 기공율을 증가시키기 위하여 밀가루를 첨가하였다. 밀가루는 밀을 분쇄한 후 212~425 μm 및 425~600 μm의 크기로 체가름하여 사용하였다. 각 조성에 대하

여 30g 배치로 칭량한 후 플라스틱 용기에 알루미늄아 불과 함께 넣어 1시간 동안 60 rpm 의 회전속도로 회전시켜 건식 혼합을 행하였다. 혼합된 분말의 성형에는 pelletizer를 사용하였다. Pelletizer 사용 시에는 적당량의 분말을 드럼에서 회전시키면서 PVA 바인더가 0.4 wt% 용해된 물을 분사하였으며, 성형된 pellet은 5~6 mm의 크기를 갖도록 체가름 하였다.

성형된 시편을 알루미늄아 내화관에 담아서 SiC 발열체를 사용하는 muffle형 전기로에서 소결하였다. 석탄회에 함유되어 있는 미연 탄소를 제거하기 위하여 상온에서 800°C까지 200°C/h의 승온 속도로 올린 후 800°C에서 2시간 유지시켰다. 그후 소결 온도까지 600°C/h의 속도로 온도를 올리고 각 소결 온도에서 10~20분간 유지시킨 후 로딩 시켰다. 분위기 실험의 경우는 몰라이트 튜브가 장착된 수피칸탈 전기로를 사용하였으며, 튜브의 입구를 막아 시편을 대기과 차단하여 약환원성 분위기를 유지하였다. 급속승온의 경우는 1000°C/min의 속도로, 통상승온의 경우는 10°C/min의 속도로 승온시켰다. 급속승온은 전기로의 온도를 미리 소성온도로 올린 후 튜브의 입구에 시료를 넣고 이를 튜브의 중심부까지 일정 시간에 이동시키는 방법으로 1000°C/min의 속도를 얻었다. 소결된 시편의 겉보기 밀도 및 벌크 밀도는 아르키메데스 방법에 의하여 측정하였다.³⁾ 겉보기 밀도 및 벌크 밀도는 시편의 중량을 겉보기 부피와 벌크 부피로 각각 나누어서 구하는데, 여기서 시편의 겉보기 부피는 고체와 폐기공의 부피이고, 벌크 부피는 고체 및 전체 기공(폐기공 및 개기공)의 부피로 정의된다. 시편을 증류수에 담가 20분간 끓여서 시편의 개기공으로 증류수를 포수시킨 후 다음과 같은 식에 의하여 벌크 밀도와 겉보기 밀도를 계산하였다.

$$\text{벌크 밀도} = \frac{W_1}{W_3 - W_2} \times \rho_w \quad (1)$$

$$\text{겉보기 밀도} = \frac{W_1}{W_1 - W_2} \times \rho_w \quad (2)$$

여기서 W₁은 시편의 건조 무게, W₂는 포수된 시편의 물 속에서의 현수 무게, W₃는 포수된 시편의 무게, 그리고 ρ_w는 물의 밀도이다.

실험실에서 제조한 담체의 양은 BAF 공정에 투입하여 실제로 마모되는 양을 구할 만큼 충분하지 않았으므로 마모도 실험은 다음과 같이 행하였다. 직경 90 mmΦ인 플라스틱 용기에 시편과 직경 10 mmΦ인 알루미늄아 불을 무게 비율이 1:5가 되도록 충전한 후 30

Table 1. The chemical composition of fly ash powders

| SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | K ₂ O | Na ₂ O | TiO ₂ | MnO | P ₂ O ₅ | FC. |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------------------|-------------------|------------------|------|-------------------------------|------|
| 60.83 | 23.66 | 3.48 | 2.71 | 0.46 | 1.07 | 0.50 | 1.00 | 0.04 | 0.56 | ~3.5 |

rpm의 회전속도로 1시간 동안 회전시키면서 마모시켜 중량손실을 계산하였고, BAF 공정에서 2~5%의 마모도를 보인 외국산 담체에 대하여 동일한 방법으로 중량손실을 계산한 후 이를 비교하였다. 소결 후 X선 회절분석기(X-ray Diffractometer; XRD)를 사용하여 세라믹 담체의 상변화를 조사하였으며, 미세조직 관찰에는 주사형 전자현미경(Scanning Electron Microscopy; SEM)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 석탄회의 물성 및 소결특성

본 연구에서 사용한 석탄회의 조성을 Table 1에 표시하였는데 일반적인 석탄회의 조성과의 큰 차이를 보이지 않는다. 발전소에 따라서 사용하는 석탄의 산지가 다르므로 석탄회는 일반적으로 조성의 변동이 심하며, 동일한 발전소라 하여도 원료탄에 따라 조성이 변한다.²⁾ 평균 입자크기는 약 20 μm 정도이고 입자의 크기분포가 비교적 넓은 편이었다. 입자의 형상은 Fig. 1에 나타내었다. 석탄회는 일반적으로 다양한 성분으로 이루어져 있기 때문에 소결기구가 복잡하다. 넓은 온도범위에 걸쳐서 다양한 반응이 일어나며 액상소결 뿐만 아니라 고상소결도 함께 진행된다. 또한 액상 및 고상소결시 조성을 유추하기 어렵다. 석탄회에 함유되어 있는 미연 탄소는 소결에 영향을 미치며, 완전히 제거하지 않

는 경우 소결 분위기를 환원 분위기로 만들어 소결 시 조성의 변동을 야기시킨다. 따라서 균질하고 재현성이 좋은 소결체를 제조하기 위해서는 위와 같은 조성, 입도, 미연탄소 등에 대한 고려를 하여야 한다.

Fig. 2는 석탄회 만을 사용하여 소결한 경우의 밀도 및 마모도를 나타낸 그래프이다. 소결온도가 증가함에 따라 벌크 밀도는 증가하고 겔보기 밀도는 감소하여 1300°C에서 소결 하면 같아짐을 알 수 있다. 원하는 겔보기 밀도를 나타내는 온도에서 소결하여야 하는데 이 온도는 동시에 마모도를 고려하여야 한다. 하단의 그림을 보면 소결온도가 높아짐에 따라 치밀한 소결체가 되어 마모도가 좋아진다. 본 연구에서는 외국산 담체를 100%로 기준 삼았는데 석탄회는 소결온도가 1270°C를 넘어야 외국 제품보다 좋아짐을 알 수 있다. 그러나 가

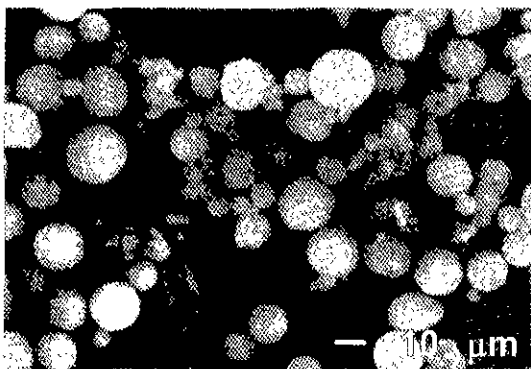


Fig. 1. SEM micrograph of fly ash powders

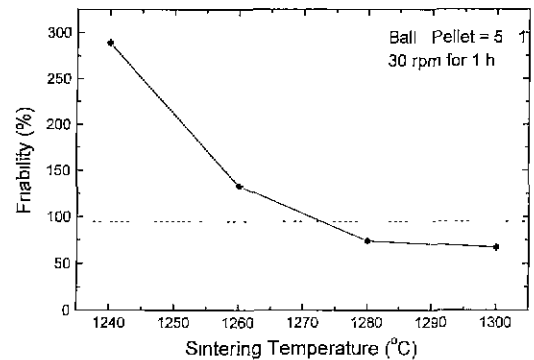
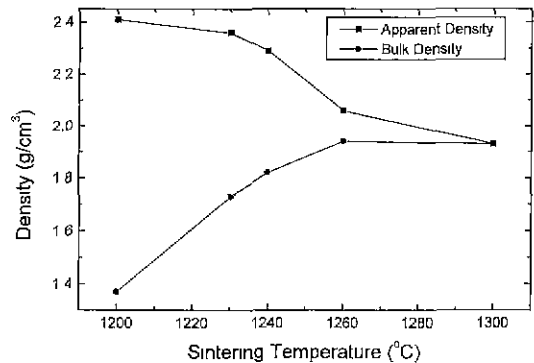


Fig. 2. The effect of sintering temperature on the density and friability of fly ash.

장 중요한 물성인 겉보기 밀도는 2.0 g/cm³ 정도로서 개발하고자 하는 물성치 보다 높다. 여기서 소결 온도가 높아짐에 따라 겉보기 밀도가 낮아진 것은 석탄회 분말에 포함되어 있던 불순물들에 의해 액상소결되어 소량의 폐기공이 형성되었기 때문이다. 겉보기 밀도를 더욱 낮추기 위해서는 더 많은 액상 물질이 필요하다고 판단되어 Na₂O의 첨가 및 환원분위기에 의한 액상 물질 형성 등의 실험을 행하였다.

3.2. Na₂O 첨가에 따른 밀도변화

Fig. 3 은 Na₂O를 6 wt% 까지 첨가하여 제조한 성형체를 1200°C 부터 1260°C 까지 소결한 시편의 밀도를 나타내고 있다. Na₂O의 첨가량이 증가할수록 밀도가 감소하나 그 정도는 크지 않다. 소결 온도가 증가함에 따라 앞의 Fig. 2 에서 나타난 것과 같이 겉보기 밀도와 벌크 밀도의 차이가 줄어든다. Na₂O는 Na₂CO₃의 형태로 첨가되는데, Na₂CO₃는 pelletizing시 수분에 녹으므로 균질한 조성으로 성형하기 어려운 단점이 있다.

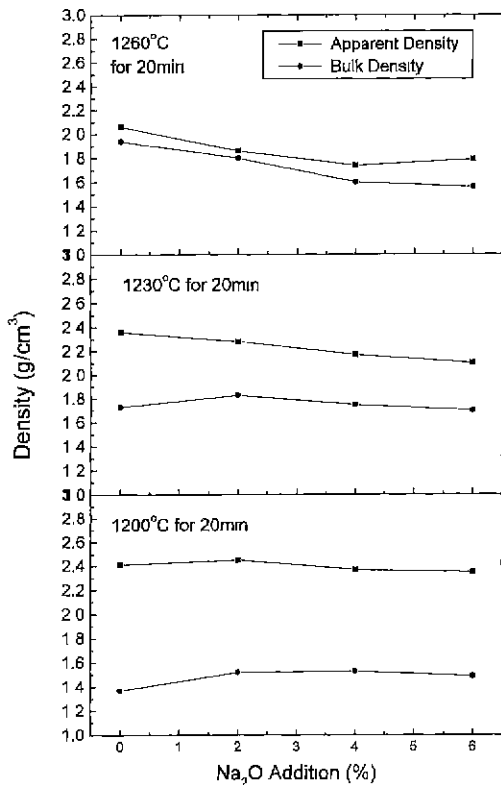


Fig. 3. The effect of Na₂O on the density of fly ash.

NaHCO₃도 마찬가지로 현상이 일어나므로 sodium만을 단독으로 첨가하여 용융온도를 조절하는 것은 공정에서 어려운 점이 있다. 단지 sodium은 점도를 크게 낮추는 특성이 있으므로⁴⁾ 다른 용제와 함께 소량 첨가하는 방법이 고려될 수 있다.

3.3. 소결 분위기에 따른 밀도변화

Fig. 4 는 밀가루를 40 및 50 vol% 첨가한 석탄회를 약화된 분위기에서 소결한 경우의 밀도를 나타낸다. 밀가루의 연소제거 시간을 작게 하여 소결 시에 밀가루에 의한 미연 탄소분이 잔존하게 하였다. 이때 전기로 내부에서 시편과 공기와의 접촉을 차단함으로써 소성 분위기를 약화된성으로 만들어 미연 탄소분이 산화되어 없어지지 않고 소결에 영향을 미칠 수 있도록 하였다. 밀가루는 소결 분위기의 조절뿐만 아니라 소결 초기의 기공율을 증가시키기 위하여 첨가되었다. 기공은 톱밥을 사용하여도 형성시킬 수 있으나 톱밥은 균일한 크기

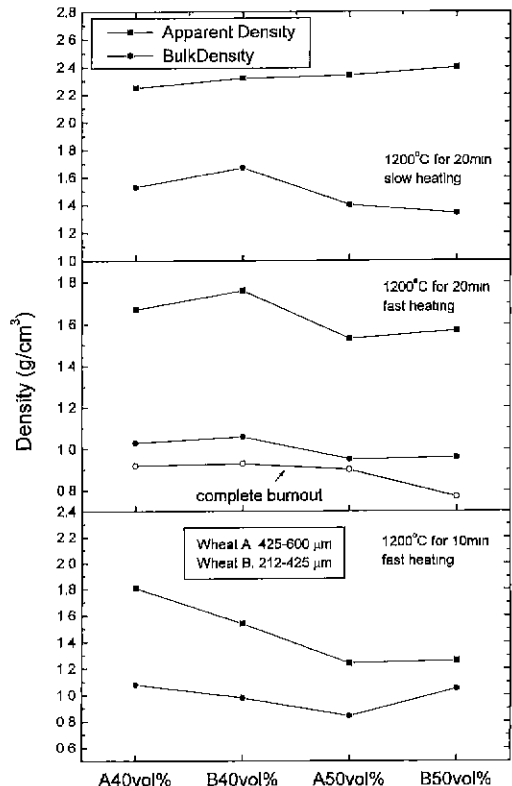


Fig. 4. The effect of wheat and heating rate on the density of fly ash. A and B denotes the wheat size of 425~600 μm and 212~425 μm, respectively.

로 구하기 어려워서 체가름하여 미세한 톱밥을 얻어야 하고 형상이 침상이어서 소결 시 기공이 소멸되기 쉽다. 톱밥의 크기가 너무 크면 pelletizing이 어렵고 pelletizing시 점결제를 사용하여야 하기 때문에 내부 기공에 세라믹 분말이 잔존하는 단점이 있다. 이에 반하여 밀가루는 형상이 구형에 가까워서 pelletizing에 유리하며, 원하는 입도로 쉽게 조절할 수 있다. 또한 적당량의 수분과 혼합되면 가소성이 부여되므로 pelletizing 이외에 압출과 같은 성형법을 적용할 수 있다. 단점으로는 가격이 비싸고 분말이 가벼워서 성형 시 손실이 생긴다는 점이 있다.

Fig. 4의 상단은 통상적인 승온 속도인 10°C/min로 승온하여 1200°C에서 20분간 유지한 시편의 밀도를 나타내는데 겉보기 밀도는 2.2 g/cm³ 이상으로서 석탄 회보다 낮아지지 않았다. 이에 반하여 그림 중단의 1000°C/min으로 매우 빨리 승온 시킨 경우는 겉보기 밀도가 1.6~1.8 g/cm³로 낮아졌다. 이는 1200°C에서 10분간 소결한 경우와 그림 하단에서 보듯이 비슷하게 나타났다. 이들 시편의 마모도는 외국산 담체와 비슷한 정도를 나타내었다. 그림 중단에는 급속승온 시키기 전에 800°C에서 2시간 유지시켜 미연 탄소 및 밀가루를 완전히 태워 연소제거 시킨 시료의 벌크 밀도를 함께 나타냈는데, 이 시편은 40~50 vol%를 점하고 있는 밀가루가 타서 제거된 공간이 그대로 기공으로 남아 있어서 벌크 밀도는 1.0 이하의 값을 보이나 겉보기 밀도를 측정하기 위하여 물 속에 넣으면 시료가 부서질 정도로 시편의 강도가 약하였다. 즉 시료의 소결에 필요한 액상량이 적어 소결이 이루어지지 않았다. 한편 밀가루의 입도를 212~425 μm 및 425~600 μm의 크기로 나누어 첨가하였으나 밀가루 분말의 크기는 소결 밀도에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 석탄회에 포함되어 있는 미연 탄소분이나 초기 기공율의 증대를 위하여 첨가한 밀가루의 소결 도중 잔존 여부에 의하여 소결 특성이 영향받음을 의미한다. 즉 소결 분위기를 약환원성으로 유지하였어도 통상승온시켜 소결 온도 까지 다다른 시간이 길면 밀가루가 완전히 타서 제거되고 겉보기 밀도가 낮아지지 않는다. 그러나 밀가루를 연소제거 시키지 않고 급속승온 시키면 소결 도중 탄소나 밀가루가 잔존하여 소결 특성이 변하여 벌크 밀도가 낮아진다.

미연 탄소나 밀가루가 남아 있으면 고온에서 석탄회 조성을 환원시키고 소결 온도에서의 조성을 변화시킬 것으로 예상되는데, 이를 알아보려고 소결 시편의 상분

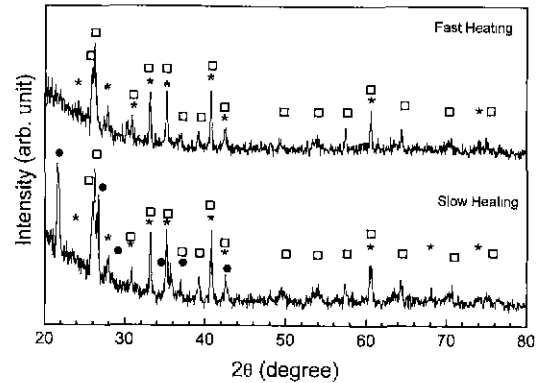


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of fly ash sintered at a fast and slow heating rate. Symbol ● denotes the Fe₂Al₄Si₅O₁₈ phase, □ denotes the Al₆Si₂O₁₃ (mullite) phase, and * denotes the Al₂SiO₅ (sillimanite) phase, respectively.

석을 하였다. Fig. 5는 급속승온 및 통상승온 속도로 1200°C에서 10분간 소결한 시편의 X-선 회절도를 나타낸 그림이다. 이 시편의 조성은 425~600 μm 크기의 밀가루를 40 vol% 첨가한 것이다. 급속승온 및 통상승온 시킨 시편의 주된 조성은 모두 Al₆Si₂O₁₃(mullite)과 Al₂SiO₅(sillimanite)이었다. 한편 통상승온 시킨 시편에서는 위의 두 가지 화합물 이외에도 그림에서 표시된 것과 같이 Fe₂Al₄Si₅O₁₈의 조성을 갖는 화합물도 발견이 되는데, 이는 급속승온 시킨 시편에서는 관찰되지 않는다. 이로부터 급속승온에 의한 소결기구는 다음과 같이 설명될 수 있다 Table 1의 석탄회의 조성 중에서 환원분위기에 쉽게 환원되는 조성은 Fe₂O₃로서, 이것이 급속승온시 잔존하는 탄소에 의하여 FeO로 환원된 후 SiO₂와 결합하면 Fe₂SiO₄(fayalite) 화합물이 형성된다. Fe₂SiO₄는 용점이 ~1200°C로서 Al₆Si₂O₁₃(~1850°C)과 Al₂SiO₅(~1600°C)의 용점 보다 훨씬 낮다⁵⁾ 따라서 1200°C의 소결 온도에서 Fe₂SiO₄ 화합물에 의하여 액상이 형성되면 액상 소결이 진행된다. 기공채움 기구⁶⁾에 의하면 먼저 액상이 시편의 중심부로 모이고 그 후 액상이 시편 전체에 골고루 퍼지며 소결이 진행됨에 따라 시편의 가장자리로 이동한다. 이 때 적당한 온도와 시간을 유지하면 액상이 기공을 채워 기공이 소멸하기 전에 소결을 멈추어 구형의 폐기공을 얻을 수 있다. 그러나 탄소나 밀가루가 잔존하지 않아서 Fe₂O₃가 환원되지 않는 경우는 1200°C에서 액상이 형성되지 않아서 액상 소결이 일어나지 않고 폐기공을 얻지 못한다. 통상승온 시킨 경우는 Fe₂O₃가 환원되지 않고 주위의

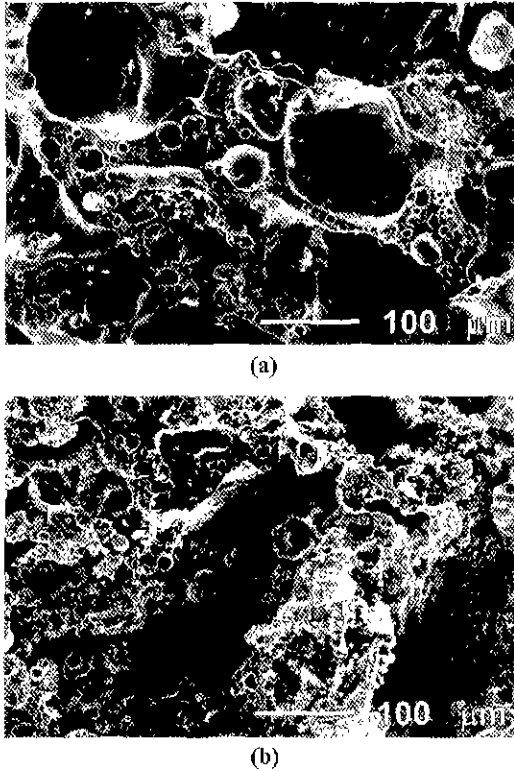


Fig. 6. SEM micrographs of the fractured surface of fly ash sintered at a fast heating rate. (a) Shell area, (b) core area of the fractured surface.

Al_2O_3 및 SiO_2 와 결합하여 결정성 화합물을 형성하므로 X-선 회절로 검출된 반면에 급속승온 시키면 Fe_2SiO_4 가 액상을 형성하여 무정형 상태임으로 X-선 회절로 검출되지 않는다.

Fig. 6 에는 급속승온하여 소결한 시편의 파단면을 SEM으로 관찰한 사진을 나타냈다. 사진(a)는 시편의 표면 부위의 미세조직 사진으로 구형의 폐기공이 다수 생성되어 있음을 알 수 있다. 이에 반하여 시편 중심부의 사진인 (b)를 보면 일부에 작은 구형 기공이 형성되어 있으나 큰 기공은 모양이 불규칙하다. 다상 미세조직은 계면장력의 극부적인 평형조건에 의하여 결정되는데, 이 면각(dihedral angle)이 60° 보다 크면 고립된 상으로 존재하나 그 이하이면 입자 모서리를 따라 연속된 상으로 존재한다.⁶⁾ 사진(b)의 큰 기공을 보면 기공을 이루는 입자들 사이의 각도가 작으므로 이들 기공은 서로 연결

되어 있는 개기공 형태를 갖고 있음을 알 수 있다. 급속승온하면 시편의 표면 근처에 다수의 크기가 큰 폐기공이 형성되어 시편의 겉보기 밀도가 낮아지게 된다.

4. 결 론

석탄회를 출발물질로 사용하여 생물여과법을 사용한 유해물질 제거용 저밀도 세라믹 담체를 제조하였다. 소결체의 기공율을 조절하고 동시에 석탄회의 탄소함량을 조절하기 위하여 밀가루를 40~50 wt% 첨가하였다. 튜브형 전기로 내부의 공기유동을 차단하여 약환원성 분위기를 유지하여 $1200^\circ C$ 에서 10~20분간 소결한 결과 $1.6 \sim 1.8 g/cm^3$ 의 겉보기 밀도를 갖는 담체를 제조할 수 있었다. 소결시 공기를 차단하고 급속히 승온하면 시편 조성의 일부가 환원되어 용점이 낮은 Fe_2SiO_4 화합물이 형성되어 소결 온도에서 액상을 형성하였다. 이 액상은 시편의 표면부근에서 다수의 폐기공이 형성된 미세조직을 만들므로 낮은 밀도를 갖는 담체가 제조되었다.

참고문헌

1. J.P. Canler and J.M. Perret, "Biological Aerated Filters Assessment of the Process Based on 12 Sewage Treatment Plants", *Wat Sci. Tech* 29(10-11), 13-22 (1994).
2. "석탄회, 이용가치와 재활용 기술", 한국전력공사 (1994).
3. 이종근, 이희수, 임용국, "요업사전", 반도출판사 (1980).
4. 이종근, "무기재료원료공학", 반도출판사 (1995)
5. National Institute of Standards and Technology: "Phase Diagrams for Ceramists", The American Ceramic Society, Vol. 1 (1964).
6. 강석중, "소결: 치밀화, 입자성장과 미세조직", 과학문화사 (1997)



黃 演

- 1992년 서울대학교 무기재료공학과 박사
- 1996년 일본 무기재료연구소
- 1999년 한국자원연구회 활용연구부
- 현재 서울산업대학교 재료공학과



李孝淑

- 이화여자대학교 이학사
- 연세대학교 공학석사
- 의세대학교 공학박사
- 현재 한국자원연구소 책임연구원



李雨澈

- 전양대학교 이학사
- 전양대학교 이학석사
- 현재 충남대학교 화학과 박사과정