

미연탄소 함유 석탄회 복합체의 소결 특성

허승환, 한정환, 김유택*, 이기강*, 김석범*

인하대학교 재료공학부, 인천, 402-751

*경기대학교 첨단산업공학부, 수원, 442-760

(1999년 7월 19일 접수)

Sintering characteristics of the mixed body of clay and flyash containing unburnt carbon

Seung Hwan Heo, Jeong Whan Han, Yoo Taek Kim*, Ki Gang Lee* and Seuk Bum Kim*

Division of Materials Science and Engineering, Inha University, Incheon 402-751 Korea

**Division of Advanced Industrial Engineering, Kyonggi University, Suwon 442-760 Korea*

(Received July 19, 1999)

요 약 석탄회를 환경친화적 건설재료 재활용하기 위한 기초연구로서 미연탄소를 함유한 석탄회와 점토의 복합체에 대해 승온패턴에 따른 소결시험을 실시하여 석탄회의 재활용 가능성을 검토하였다. 소결을 위한 승온조작에서 20°C/min 이상의 승온속도로 가열함에 따라 2.54 cm 크기의 조골재에서 불균질상이 관찰되었고, 최종 소결온도 1200°C에서는 가스 팽창에 의한 부풀음(bulging), 내부 기공 및 균열이 발생하였다. 따라서 이에 따른 내부 불균질상을 제거할 수 있는 승온패턴을 제안하여 불균질상을 제거하였다. 최종적으로 얻어진 골재의 압축강도는 최소 요구치인 200 kg/cm²에 2.5배가 넘는 670~870 kg/cm²이었다.

Abstract The mixed body of clay and flyash containing unburnt carbon was examined at various sintering conditions in order to recycle flyash as environment-affinitive construction materials. Experimental results can be summarized as follows : when large aggregate of 2.54 cm dia. was sintered at a heating rate of 20°C/min, heterogeneous phase with bulgings, inner pores, and cracks were observed at the sintering temperature of 1200°C. Accordingly, heating patterns for the complete removal of the heterogeneous phase were proposed as countermeasures. The compressive strength of finally obtained aggregate was 670~870 kg/cm², which is over two and a half times stronger than the minimum requirement of 200 kg/cm².

1. 서 론

현재 국내에서 발생하는 석탄회의 발생량은 98년 320만 톤 정도이며, 또한 2006년까지 유연탄 화력발전소 20호기를 추가 건설할 예정으로 되어 있어 석탄회 발생량은 530만 톤 정도로 증가하리라 예상된다. 그러나 현재 발생되고 있는 석탄회의 대부분은 발전소 주위의 pond나 바다에 해양 매립 방식으로 폐기되고 있어 발전소 주위의 환경 오염 문제를 유발한다[1]. 재활용률은 1995년 기준으로 18.3%에 불과하며 대부분 시멘트 재료나 시멘트 및 콘크리트 혼화재료로 사용되었고 나머지는 골재, 벽돌, 기와 등의 건축 재료 등에 이용되었다[1]. 그러나 석탄회에 함유된 미연탄소분 때문에 석탄회의 재활용에 어려움이 있고, 미연탄소를 제거하기 위한 많은 연구가 진행 중이기도 하다[2-5].

본 연구에서는 폐기물인 석탄회를 환경친화적인 건설재인 인공골재로의 재활용하기 위한 기초연구로서 미연탄소를 함유한 석탄회와 점토의 혼합 성형체에 대한 소결시험을 실시하였다. 특히 성형체의 크기, 승온속도 및 최종 소결온도 등이 소결체의 물성에 미치는 영향을 조사하였고, 불균질상이 나타나는 경우, 이를 제거할 수 있는 승온패턴을 제시하였다.

2. 실험 방법

실험에 사용된 석탄회는 보령 화력발전소에서 채취된 것이며, 점토는 경기도 이천의 백자용 점토를 사용하였다. 점토/석탄회 복합체를 제조하기 위해 사용된 원료의 화학성분을 Table 1에 나타내었다.

Table 1
Chemical compositions of clay and fly ash

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI
Clay	63.42	23.54	0.88	0.39	0.06	0.82	2.37	0.20	0.03	8.24
Flyash	65.87	23.30	3.21	1.00	0.70	0.24	1.01	1.11	0.24	3.28

점토(< 150 μm)와 석탄회(보령)를 30/70 wt%로 충분히 혼합된 석탄회 복합체 분말 일정량을 여러 크기의 몰드에 넣고 유압 프레스로 가압(1000 kg/cm²)하여 시편을 성형하였다. 시편의 크기는 지름과 높이를 같게 하였고, 세골재 크기인 1.27 cm(1/2 inch), 1.905 cm(3/4 inch)와 조골재 크기인 2.54 cm(1 inch)의 3종류로 하였다.

소결체 제조를 위해 일반 전기로에서 성형체를 가열하였다. 승온속도는 20~50°C/min로 달리하였고, 최종 소결온도는 1150°C와 1200°C로 온도를 상승시켜 10분간 유지한 후 로안에서 냉각하였다.

점토/석탄회 소결체의 물성 및 미세구조를 조사하기 위해 원시료 및 성형체에 대한 XRD 및 DTA/TG 분석과 함께 소결체 제작 후 SEM, EDX 및 기공측정기(AutoSCAN 33 porosimeter) 등을 사용하여 기조 물성의 변화를 관찰하였다. 또한 최종적으로 얻어진 골재의 압축강도는 UTM을 사용하여 소결조건에 따른 최종 물성의 변화를 측정하였다.

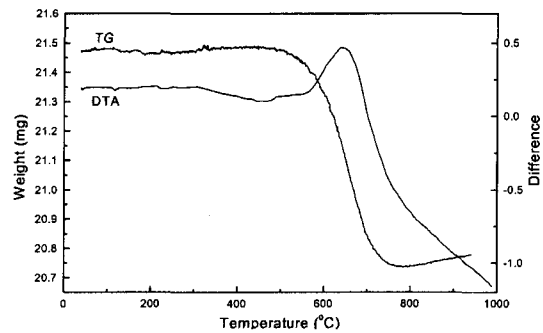


Fig. 1. Result of TG/DTA analysis of flyash.

에서 발열반응을 보이며, 이때 3.48%의 중량감소가 있음을 볼 수 있다. 이를 미연탄소 함량으로 환산하면, 회분을 제외한 순수탄소 성분을 80%로 가정할 경우 4.36%의 미연탄소를 함유하고 있음을 알 수 있다. 또한 이로부터 석탄회를 이용한 소결체 제조시 함유 탄소분의 연소에 따른 연소가스의 발생 및 기공, 균열의 형성이 예상되며 후술하는 소결시 불균질상의 원인으로 추정된다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 석탄회의 시차 중량 열분석 시험 결과

Fig. 1은 석탄회의 시차중량 열분석 시험결과로 650°C

3.2. 시편 크기 및 최종 소결온도의 영향

Fig. 2는 시편의 크기 및 승온온도를 달리하여 전기로에

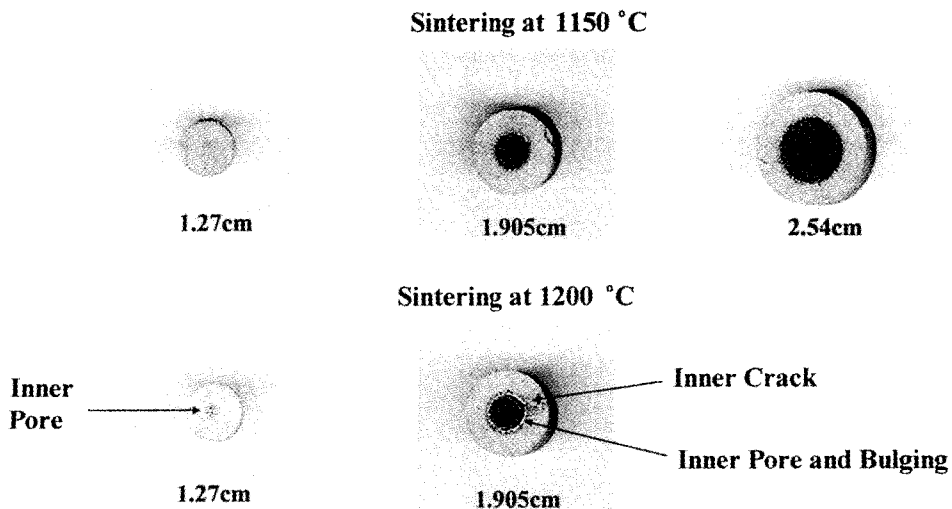


Fig. 2. Samples with different sizes in the two different sintering temperatures of 1150°C and 1200°C.

서 소결한 결과로, 시편의 크기가 1.27 cm, 1.905 cm와 조골재 크기인 2.54 cm의 원통형 시편을 30°C/min의 승온속도로 승온하여 최종 소결온도 1150°C 및 1200°C에서 10분 유지한 후 시편의 중앙부분을 절단하여 찍은 사진이다. 두 경우 모두 1.27 cm 크기의 시편에서 비교적 균일한 소결체를 얻을 수 있었으나, 크기가 1.905 cm 이상의 시편에서 내부에 짙은 회색의 불균질상이 관찰되었다. 특히, 1200°C로 소결한 경우 내부에 많은 기공, 부풀음(bulging) 및 외각 면에 수직한 균열이 발생하였다. 이와 같은 불균질상은 높은 소결온도에서 시편의 외각의 우선적인 소결에 따른 결과로서 이에 대한 고찰은 후술한다.

3.3. 승온속도의 영향

승온속도가 일정한 경우, Fig. 2에 나타났듯이, 시편크기에 관계없이 불균질상을 제외한 외각부분의 두께가 거의 일정함을 볼 수 있다. 따라서, 시료의 크기를 2.54 cm로 고정된 후, 승온속도를 20~50°C/min로 최종 소결온도인 1150°C까지 급상승시킨 경우를 Fig. 3에 비교하였다. 승온속도가 증가함에 따라 소결이 이미 시작되어 나타난 외각의 두께가 6.25 mm에서 4.5 mm 이하까지 얇게 변화함을 알 수 있다. 이는 높은 승온속도에 의해 외각의 소결이 가속화 됨과 동시에 내부의 연소생성물이 소결층을 분리시켜 부풀림 현상 및 크랙의 발생과 함께 외각의 두께가 얇아지는 것으로 판단된다.

3.4. 기공율 측정 결과

Table 2는 소결 시편부위별 기공율을 측정된 결과이다. 기공율 측정결과, 점토/석탄회의 성형체보다 소결체의 짙은 회색의 불균질상에서 기공율이 증가하여 나타남을 알 수 있다. 이는 내부에서 탄소의 연소반응에 의해 생성된 연소

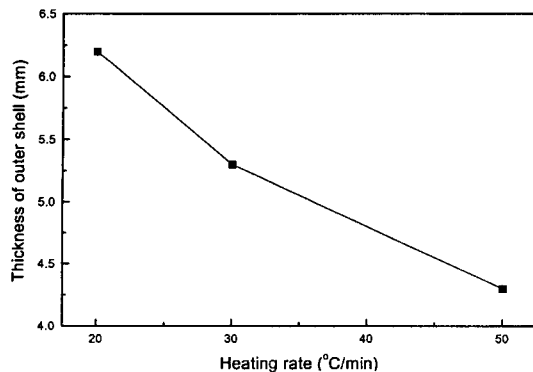


Fig. 3. Change of the thickness of outer shell as a function of heating rate.

Table 2

Measured total mercury intruded volumes and apparent densities of each specimens

	Clay/Flyash composite	Central sintered body	Sintered body of outer shell
Total mercury intruded volume (cc/cc)	0.1577	0.1623	0.090
Apparent density (g/cc)	1.9143	1.9545	2.0987

가스의 순간적인 높은 분압에 의한 것으로 판단되며, 외각의 경우, 기공율이 크게 감소하였는데 이는 소결 중 necking에 의한 기공도 저하로 판단된다. 겉보기 밀도를 보면 성형체 보다는 소결체의 밀도가 크게 증가되었음을 알 수 있다. 특히 외각의 경우가 더욱 높은 밀도를 가지고 있어 더 치밀함을 알 수 있다.

3.5. XRD 분석 결과 및 미세구조

Fig. 4는 소결 후, 시편에 형성된 불균질상에 대한 정성 분석을 위해 실험한 XRD 분석 결과이다. Fig. 4(a)는 소결 전 석탄회의 분석결과로서 주성분은 석영(quartz), 물라이트(mullite), 그리고 카올린나이트(kaolinite) 등으로 구성되어 있음을 알 수 있다. 이 결과는 이[6] 등이 석탄회의 성분분석을 실시하여 얻은 결과와 일치함을 알 수 있었다. 소결시험 후, 소결체의 외각은 quartz, mullite가 주성분이며, 소결 후 중앙의 불균질상의 경우는 이들 성분 외에 탄소 및 마그네타이트(magnetite)가 부분적으로 검출되었다. 따라서 내부에 나타난 짙은 회색부분은 분석결과에 나타났듯이 탄소 및 magnetite에 의한 것으로 추정된다.

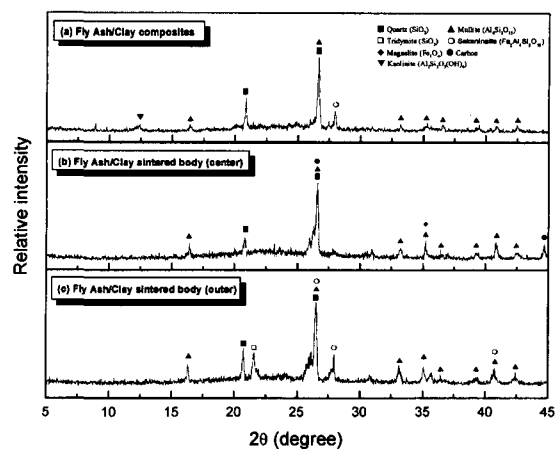


Fig. 4. XRD pattern of (a) Fly Ash/Clay composites (b) central sintered body (c) sintered body of outer shell.

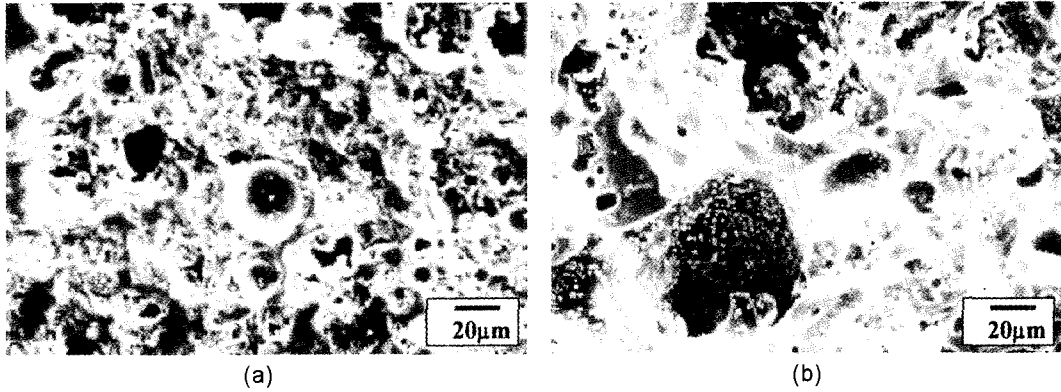
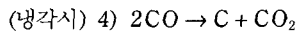
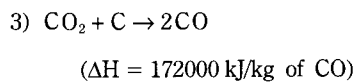
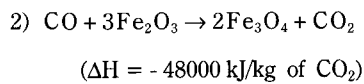
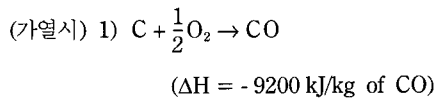


Fig. 5. SEM micrographs of Clay/Flyash sintered body (a) outer shell and (b) center.

Fig. 5는 소결체의 전자현미경 사진으로 소결체의 미세구조에도 외각과 내부 불균질상 사이에 큰 차이가 있음을 알 수 있다. 외각은 비교적 작은 기공을 보인 반면, 중앙의 불균질상은 내부 기공이 크게 발달됨을 알 수 있다.

3.6. 불균질상 형성기구

소결과정에서 짙은 회색의 불균질상의 생성원인은 다음과 같은 반응의 결과로서 판단된다.



시편가열에 따라 TG/DTA 결과에서 나타났듯이 1) 반응에 의해 환원가스가 생성되고 생성된 환원가스는 2) 반응으로 미량 존재가능한 붉은색의 hematite를 검은색의 magnetite로 환원시키는 것으로 추정된다. 이는 불균질상이 짙은 회색으로 나타내는 이유로서 설명이 가능하다. 또한 3) 반응은 2) 반응으로 생성된 CO_2 가스가 시편에 잔존하는 탄소와 반응하여 전체 가스량이 1몰의 CO_2 에서 2몰의 CO 로 증가하여 순간적인 부피 팽창을 하는 것으로 생각된다. 즉, (3)식의 부도아 반응에 의해 석탄회에 함유된 미연탄소와 (2) 반응의 연소생성물인 이산화탄소와의 반응으로 가스분압의 급격한 상승으로 인한 부피팽창 때문에 기공, 부풀음 및 균열이 나타나는 것으로 판단된다[7]. 결과

적으로 승온속도가 빠른 경우, 소결에 따라 외각은 상대적으로 빠른 소결에 의한 necking 현상으로 비교적 기공이 작은 반면, 중앙의 불균질상은 탄소에 의한 연소가스 생성에 의해 부풀림 현상과 함께 크랙 및 내부 기공이 크게 발달됨을 추정할 수 있다. 또한, 소결 반응후 냉각과정에는 4) 반응에 의해 탄소가 석출되어 XRD 분석 결과에 나타난 것으로 사료된다[8].

3.7. 중간온도 및 등온유지시간의 영향

승온속도가 빠르거나 시편의 크기가 커짐에 따라 소결체 내부에 불균질상이 발생하였고, 이를 억제하기 위해 승온패턴의 변화가 필요함을 알 수 있었다. 즉, 일정 중간온도에서 등온유지시간을 두어 외부로부터의 탄소의 연소를 위한 산소의 확산 및 내부 중앙부분에서 반응생성물인 연소가스의 외부로의 확산기회를 부여함으로써 불균질상을 제거하고자 하였다. 이를 위해 TG/DTA 실험결과에서 나타났듯이 탄소의 발열온도인 $650^\circ C$ 이상의 임의의 온도를 중간유지

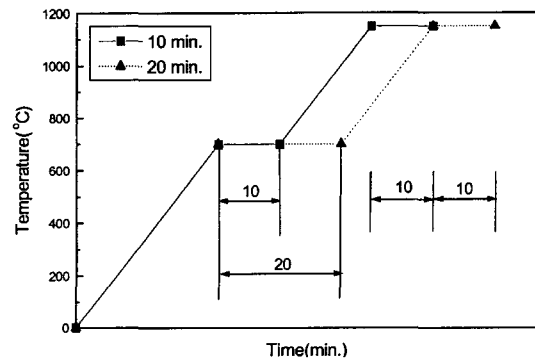


Fig. 6. Proposed heating patterns for removing heterogeneous phases, holding temperature and times are $700^\circ C$ and 10 to 20 minutes, respectively.

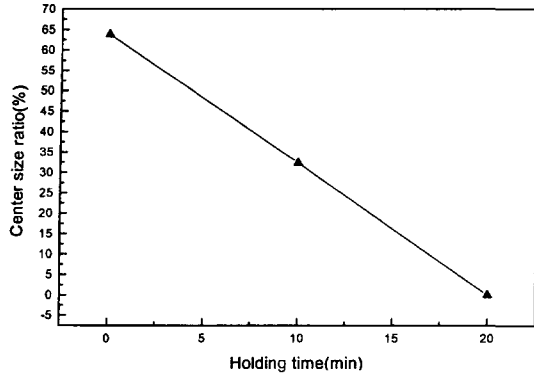


Fig. 7. Change of center size ratio of heterogeneous phase with holding time at holding temperatures of 700°C.

Table 3
Compressive strength of sintered body

	Minimum requirement	1150°C
Compressive strength (kg/cm ²)	200	670~870

온도로 놓고 탄소의 연소를 촉진시킨 후, 계속해서 소결을 시도하는 승온패턴을 Fig. 6와 같이 고려해 보았다. Fig. 6에서 보듯이 석탄회가 함유한 탄소의 연소가 충분하리라 예상되는 온도인 700°C를 중간유지온도로 놓고, 그 온도에서 10~20분간 시료를 등온 유지한 후 계속해서 승온조작을 실시하였다. 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7은 30°C/min의 승온속도로 2.54 cm 크기의 시편을 가열하면서 중간유지온도인 700°C에서 10~20분 등온 유지한 후 제차 1150°C까지 가열하여 얻은 결과이다. 700°C에서 10분 유지한 결과, 불균질상이 작아짐을 볼 수 있고, 20분 유지한 결과 불균질상이 완전히 제거됨을 볼 수 있었다.

최종적인 물성 측정시험으로써 불균질상을 제거한 소결체의 압축강도를 측정하여 Table 3에 나타내었다. 석탄회의 토목용 인공골재 및 노반재로 사용하는데 있어서 요구되어지는 [9] 압축강도인 200 kg/cm²의 2.5배 이상되는 우수한 소결체를 얻을 수 있었다.

4. 결 론

폐기물인 석탄회를 환경친화적인 건설재료 재활용하기 위한 기초연구로서 석탄회와 점토의 혼합 성형체에 대한 소

결시험을 통해 미연탄소를 함유한 석탄회의 대체사용 가능성을 검토한 결과, 성형체의 크기, 승온속도 및 최종 소결 온도 등이 소결체의 물성에 미치는 영향은 다음과 같다.

1) 조골재의 크기인 2.54 cm 이상의 인공골재 제조시 20°C/min 이상의 승온속도에서 불균질상이 관찰되었다.

2) 소결온도 1200°C에서는 가스팽창에 의한 bulging 및 내부 기공, crack 등이 발생하였다.

3) 불균질상을 제거하기 위해 석탄회 함유 탄소의 연소를 가능케하는 700°C를 중간유지온도로 놓고 등온유지시간을 변화시킨 승온패턴 채택결과, 2.54 cm 이상의 인공골재 제조시, 승온속도 30°C/min 경우, 700°C에서 20분간의 중간 유지시간을 더함으로써 불균질상을 완전히 제거할 수 있었다.

4) 불균질상이 없는 경우 압축강도는 670~870 kg/cm²로 최소요구치인 200 kg/cm² 보다 2.5배 이상 높게 나타났다.

감사의 글

본 연구는 97-98 연도 한국과학재단 특장기초연구과제 (No-97-03-00-12-01-5)로서 수행된 것이며, 연구비지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] 오성원, 석탄회 및 탈황석고 배출현황 및 대책, 석탄회 및 탈황석고 워크숍, 한국전력공사 (1997) 29.
- [2] 손성근, 김정덕, 박병욱, 한국자원리싸이클링학회지, Vol. 5, No. 3 (1996) 44.
- [3] 이기강, 박천주, 김유택, 김석범, 김정환, 대한요업학회지, Vol. 35, No. 2 (1998) 180.
- [4] 안양규, 양정일, 한국자원리싸이클링학회지, Vol. 7, No. 1 (1998) 14.
- [5] 배광현, 양정일, 전호석, 한국자원리싸이클링학회지, Vol. 8, No. 3 (1999) 43.
- [6] 이효진, 김동원, 이기강, 김유택, 홍성창, 이시진, 한국결정성장학회지, Vol. 3, No. 2 (1993) 185.
- [7] D.R. Gaskell, Introduction to Metallurgical Thermodynamics, McGraw-hill (1973) 270.
- [8] E.T. Turkdogan, Physical Chemistry of High Temperature Technology, Academic press (1980) 412.
- [9] 한국공업규격. KSL-1001 (1988) 1.