J. of Korean Inst. of Resources Recycling
Vol. 20, No. 1, 2011, 54-60

≫ 研究論文 ≪

流動層 燃燒器로 부터 發生된 石炭 飛散재를 利用한 人工輕量骨材 製造†

姜旼我 · ⁺姜昇求

京畿大學校 新素材工學科

Manufacturing of Artificial Lightweight Aggregates using a Coal Fly Ash Discharged from Fluidized Bed Combustor†

Min A Kang and ⁺Seunggu Kang

Department of Materials Engineering, Kyonggi University, Suwon 443-760, Korea

요 약

유동층 연소 방식의 화력발전소에서 발생된 석탄 비산재를 점토와 혼합하여 8 mm 크기의 구형 성형체를 제조한 후, 1050°C~1250°C에서 10분 직화 소성하여 인공골재를 제조하고, 골재의 발포특성에 미치는 비산재의 영향을 분석하였다. 비산재가 50 wt% 미만으로 첨가된 시편은 발포되면서 black-coring 현상을 나타내었다. 비산재가 50 wt% 이상 포함되면, 소성온도와 함께 골재의 부피비중이 높아지면서 시편 전체가 검은색으로 변하였다. 이는 미연탄소 함량의 증가로 인해 과도한 환원분위기가 형성되고 따라서 가스가 급속히 방출됨과 동시에 대부분의 산화철이 환원되기 때문이다. 소성온도가 같을 경우, 비산재 함유량이 높을수록 골재의 부피비중은 낮아지는 경향을 보였다. 비산재 첨가량이 10 wt%인 경우를 제외한 모든 시편들은 소성 온도를 높이면 흡수율이 감소하였는데 이는 고온일수록 액상이 많이 형성되었기 때문이다. 본 연구에서 제조된 유동층 연소기 석탄 비산재에 점토가 10~90 wt% 첨가된 시편들은 부피비중이 0.9~1.8, 흡수율이 8~60%로 다양한 특성을 나타내어 중량 내지 경량골재로 사용이 가능할 것으로 생각된다.

주제어 : 유동층 연소기, 석탄 비산재, 인공경량골재, 비중, 블랙코어, 탄소

Abstract

The spherical artificial aggregates (AAs) with a diameter of 8 mm, which contains fly ashes discharged from the fluidized bed combustion in a thermal power plant and clay were manufactured by direct sintering method at 1050~1250°C for 10 minutes. The effect of fly ash contents on the bloating phenomenon in the AAs was analyzed. The AAs containing fly ash of the amount under 50 wt% showed the black-coring and bloating phenomena. The AAs containing fly ash of the amount over 50wt%, however, the specific gravity was increased and the color of specimens fully changed to black. These color change phenomena were caused from the formation of FeO by the reduction reaction of almost Fe_2O_3 component by the excessive reducing atmosphere formed simultaneously with the rapid emission of the gases generated from the high contents of unburned carbon of with increasing the added fly ash amount. Specific gravity was decreased as fly ash contents increased in the case of sintering at the same temperature condition. Water absorption of all specimens except of the specimens containing 10 wt% fly ashes decreased with increasing sintering temperature. These were because a liquid phase was formed as the increasing the sintering temperature. In the case of the specimens manufactured in this study containing fly ashes discharged from the fluidized bed combustor in a the thermal power plant and 10~90 wt% of clay, the specific gravity was 0.9~1.8 and the water absorptivity was 8~60%, therefore it is considered that those results can be applied to the light or heavy aggregates.

Key words : fluidized bed combustor, coal fly ash, artificial aggregates, specific gravity, black-coring, carbon

† 2010년 12월 29일 접수, 2011년 1월 21일 1차수정
2011년 2월 1일 수리
⁺ E-mail: sgkang@kgu.ac.kr

1. 서 론

우리나라는 화력 발전을 위하여 연간 7,378만 톤의 수입석탄을 사용하며 이로부터 835만톤의 석탄재가 발생되고 있다. 그 중 약 64%가 재활용 되고 있는데, 대부분은 유연탄을 사용하는 화력발전소에서 발생된 것들이다.[1-3]

한편 국내 무연탄을 사용하여 순환 유동층 연소 방식으로 연소되어 배출된 석탄재는 재활용 방법이 거의 연구된 바 없으며 따라서 전량 매립되어 왔다. 순환 유동층 연소기는 1000°C 이하의 저온에서 연소가 가능하고, 효율이 좋으며 고가의 배연 탈황장치가 필요하지 않아 친환경적인 것으로 알려져 있다.[4,5]

유동층 연소기에서 발생된 석탄재는 그 물리 · 화학적 조성이 일반 연소기에서 배출된 것과 크게 달라 재활용 연구의 중요성이 매우 크다. 특히 탈황반응을 위해서 석회석 또는 백운석을 투입하기 때문에 비산재에는 CaO 성분이 많고 또한 탄소함량도 많다.[5] 따라서 비산재 단독으로는 낮은 성형강도 및 소성시 발생하는 과도한 환원분위기 등으로 인공경량골재를 제조하기에 어려움이 있다.

본 연구에서는 화력발전소의 유동층 연소기에서 배출된 석탄 비산재와 점토를 혼합 성형하여 소성한 뒤, 그 물리적 특성을 평가하여 인공경량골재로의 적용 가능성을 분석하였다. 이를 위하여 점토에 비산재를 0~100 wt% 범위로 첨가하고, 1100~1250°C 범위로 소성한 뒤, 골재의 외형 및 단면 미세구조를 관찰하고, 흡수율 및 부피비중을 측정함으로서 적절한 비산재의 함량을 연구하였다. 특히 골재 단면에 나타나는 black-coring 현상을 액상형성 산화물 및 미연탄소 함량과 연계하여 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 석탄 비산재(caol fly ash)는 D 화력발전소 유동층 연소기에서 발생한 것을 사용하였고, 점토는(clay)는 적점토를 사용하였다. 각 원료는 공정에 투입되기 전에, 입도를 균일하게 제어하기 위해 분쇄한 후, 150 μm 이하로 체거름을 하였다.

점토에 비산재를 0~100 wt% 범위로 첨가한 뒤 볼밀을 이용하여 24시간 혼합하고, 물을 15~20 wt% 첨가하여 직경 8 mm의 구형 성형체를 제조하였다. 인공골재의 점토와 비산재 배합비를 Table 1에 나타내었는데 시편명 앞의 F는 비산재를 의미하며 뒤의 숫자는 비산재의 함량을 뜻한다. 예로 시편명 F1은 비산재가 10wt% 함유된 것을 뜻한다.

제조된 성형체를 110°C에서 24시간 동안 건조 후, 전기로에서 1050°C~1250°C의 온도로 10분 동안 직화 소성하여 인공골재를 제조하였다. 직화소성(Direct sintering process)이란 소성온도로 미리 가열된 상태의 로(furnace)에 시편을 투입하여 일정시간 소성한 뒤 바로 꺼내는 것을 의미한다. 본 연구에서 실시한 인공골재의 제조공정을 Fig. 1에 흐름도로 나타내었다.

각 원료의 화학조성 분석을 위하여 XRF(ZSX-100e, Rigaku, Japan)를 이용하였고, 소성체 절단면의 미세구조를 관찰하기 위하여 광학현미경(DCS-105, Sometech Vision, Korea)을 사용하였다. 또한 소성체의 온도변화에 따른 비중 및 흡수율 측정은 KS F 2503의 실험방법을 적용하였다.

3. 결과 및 고찰

각 원료의 화학조성을 XRF를 이용하여 분석한 결과를 Table 2에 나타내었다. 조성 산화물들을 전통적인 세라믹 3축 성분계에 의거하여 RO_2(R= metals) 형태의 구조(frame) 산화물, RO 및 R_2O 형태의 융제(flux) 산화물 그리고 R_2O_3 형태의 중성(neutral) 산화물로 분류하였다. 이를 세라믹 3축 성분계 도표에 나타낸 것이 Fig. 2이다. 여기서 '구조산화물+중성산화물+융제산화물=100'으로 하였고 기타 산화물, 탄소 그리고 강열감량 성분들은 제외하였다.

Fig. 2에 표시된 점선 영역은 Riley가 발포(bloating)에 효과적인 조성이라고 보고한 것이다.[6] 본 실험 조성

Table. 1. Batch composition of artificial aggregate (wt%)

Specimen I.D. / Raw Materials	F0	F1	F3	F5	F7	F9	F10
Clay	100	90	70	50	30	10	0
Coal fly ash*	0	10	30	50	70	90	100

*Coal fly ash is discharged from a fluidized bed combustor using an anthracite coal

의 경우 원료들이 Riley의 발포조성 영역 부근에 위치하고 있음을 알 수 있다.

비산재는 주성분이 SiO_2와 Al_2O_3로 각각 36.73 및 20.20 wt% 존재하고, 특히 CaO와 C 성분이 각각 8.84 및 15.28 wt%로 높게 나타나고 있다. 유동층 연소기에서는 탈황반응을 일으키기 위해 석회석이나 백운석을 로내에 직접 투입하는데, 이때 발생되는 화합물들은 미세한 분진상태로 발생되므로 CaO 성분이 비산재에 많이 존재한다. 또한 유동층 연소방식에서는 석탄을 분쇄하여 연소시키므로 비산재에 미연탄소분이 매우 높게 나타난 것으로 보인다.

일반적으로 탄소는 소성 공정에서 CO_2 가스를 발생시켜 골재를 경량화 시키는 장점을 갖고 있지만, 그 표면이 소수성(hydrophobic)이므로 미연탄소 함량이 높은 원료는 물과 혼합이 어려워 성형이 곤란하다는 문제점이 있다. 점토는 SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3가 각각 57.87 wt%, 19.08 wt%, 7.07 wt% 존재하며, 강열감량이 11.03 wt%로 비교적 높게 나타났다.

Fig. 3는 점토에 비산재를 혼합하여 제조된 소성체의 부피비중 결과이다. 점토만으로 제조된 F0 시편은 1050~1250°C 범위에서 소성온도가 증가함에 따라 부피비중이 1.9에서 2.2로 증가하였다. 점토에 비산재가 10 wt% 첨가된 F1 시편은 소성온도 증가에 따라 부피비중이 1.8에서 점차 낮아져 1.3이 되었다. F3 시편 역시, 소성온도 1100~1150℃ 구간에서 부피비중이 약간

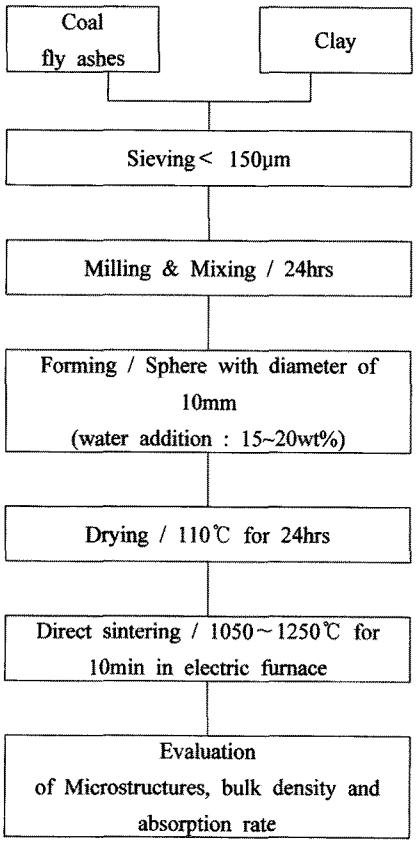

Fig. 1. A schematic flow chart for the fabrication of artificial lightweight aggregate using coal fly ashes and clay.

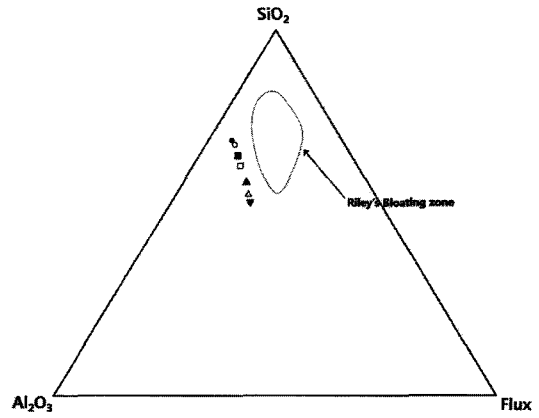

Fig. 2. The ceramics 3-axes composition diagram showing the bloating zone during sintering process by Riley. (●: F0, ○: F1, ■: F3, □: F5, ▲: F7, △: F9, ▼: F10)[6]

Table. 2. Chemical composition of clay and coal fly ash discharged from a fluidized bed combustor using an anthracite coal (wt%)

Components / Raw Materials	Frame oxide	Neutral oxides		Fluxing oxides				Others					
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	C	SO_3	Ig. Loss	Total
Clay	57.87	19.08	7.07	0.2	1.04	0.09	2.54	0.92	0.17	0	0	11.03	100
Coal fly ash	36.73	20.20	4.69	8.84	0.76	0.05	2.47	0.81	0.16	15.28	5.43	4.52	100

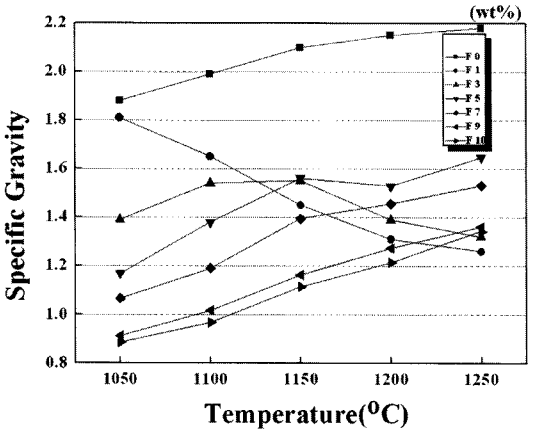

Fig. 3. Specific gravity of artificial lightweight aggregates containing clay with various fly ash contents sintered at 1050~1250°C in electric furnace.

높아지긴 하지만, 1050°C에서 소성된 시편보다 1250℃에서 소성된 시편의 부피비중이 낮았다.

그러나 비산재가 50 wt% 첨가된 F5 시편의 부피비중은 소결온도 증가와 함께 높아지는 경향을 나타내었다. 즉 1050°C에서 소성된 시편의 부피비중(1.2) 보다 1250°C에서의 시편(1.7)은 42% 증가되었다. 이와 같이 소결온도와 함께 부피비중이 높아지는 경향은 비산재 함유량이 50 wt% 이상인 모든 시편에서 나타났다.

또한 비산재 함유량이 50wt% 이상의 시편에서는 소결온도에 관계없이 비산재 함유량이 높을수록 부피비중은 낮았다. 예를 들어 1250°C로 소결시킨 시편의 경우, 비산재 100%로 제조된 F0 시편의 부피비중은 1.3이었는데 50 wt% 함유된 F5의 경우는 1.7로 약 31% 증가된 값을 나타내었다.

점토 100%로 제조된 F0 시편이 소성온도와 함께 부피비중이 증가한 것은 발포(bloating) 조건이 맞지 않아, 가스들은 시편 밖으로 빠져 나가고 입자들이 치밀화 되었기 때문이다. 본 연구에서 사용된 점토는 Table 2에서 나타낸 바와 같이 액상 산화물(fluxing oxide)이 3.87 wt%로 적은 편이어서 소성과정에서 시편이 가스를 포획할 수 있는 점탄성(viscoelastic) 특성이 발현되지 않았을 것으로 생각된다. 또한 Fe_2O_3를 환원시킬 수 있는 탄소성분이 없는 것도 시편이 경량화 되지 않은 이유이다. 탄소가 존재하면 산화반응을 일으켜 CO 및 CO_2 가스를 생성할 수 있고, 더불어 Fe_2O_3가 FeO로 환원되면서 FeO가 액상을 형성할 수 있기 때문이다.[7,8]

소결된 시편의 흡수율을 소성온도 및 비산재 함유량의 함수로 측정하여 Fig. 4에 나타내었다. 석탄비산재가 10 wt% 함유된 F1 시편을 제외한 모든 시편들은 소성온도 증가와 함께 흡수율이 감소하였다. 또한 F1 시편을 제외하고는, 같은 온도에서 소성된 시편에서 비산재 첨가량이 높아지면 흡수율이 증가하였다. 점토 100%인 F0 시편이 소결온도 증가에 따라 흡수율이 감소되는 것은 소성온도가 높을수록 가스가 시편 밖으로 빠져 나가서 시편내 기공이 많지 않으며 치밀화 되었기 때문이다.

F1 시편을 제외하고 대부분 소성체가 비산재 첨가량과 함께 흡수율이 높아지는 경향을 갖는 것은 개기공(open pores)이 많아지기 때문이다. 특히 비산재에 다량 포함된 미연탄소가 급격히 산화반응을 일으켜 과도한 CO 및 CO_2가스를 발생시키고, 이에 따라 가스가 외부로 배출되면서 표면에 많은 통기공(through pores)을 남기기 때문으로 생각된다.

비산재와 점토의 배합비와 소성온도 변화에 따른 소성체의 외관을 광학현미경으로 관찰하여 Fig. 5에 나타내었다. 소성온도가 높아지면 시편 표면에 액상 형성이 많아지는 것을 볼 수 있다. 이는 F1 시편을 제외한 대부분 골재들은 소성온도가 증가하면 흡수율이 감소하는 Fig. 4의 결과와 일치한다. 즉 표면에 형성된 액상이 일부 개기공 및 통기공들을 메웠고 이로 인해 흡수율 측정 시 물이 시편 내부로 침투되지 못했기 때문이다.

또한 동일한 소결온도에서 비산재 함유량이 증가할수록 표면에 기공이 많이 생성된 것을 볼 수 있는데 이로 인해 흡수율이 증가된 것(Fig. 4 결과 참조)이다. 예를 들어 1150°C에서 소성된 시편 중 F3→F5→F7→F9

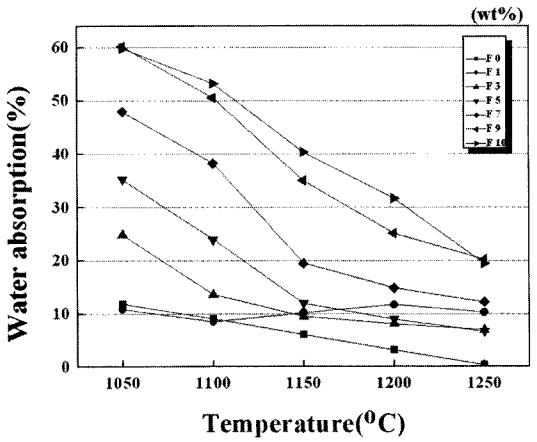

Fig. 4. Water absorption of artificial lightweight aggregate containing clay with various fly ash contents sintered at 1050~1250°C in electric furnace.

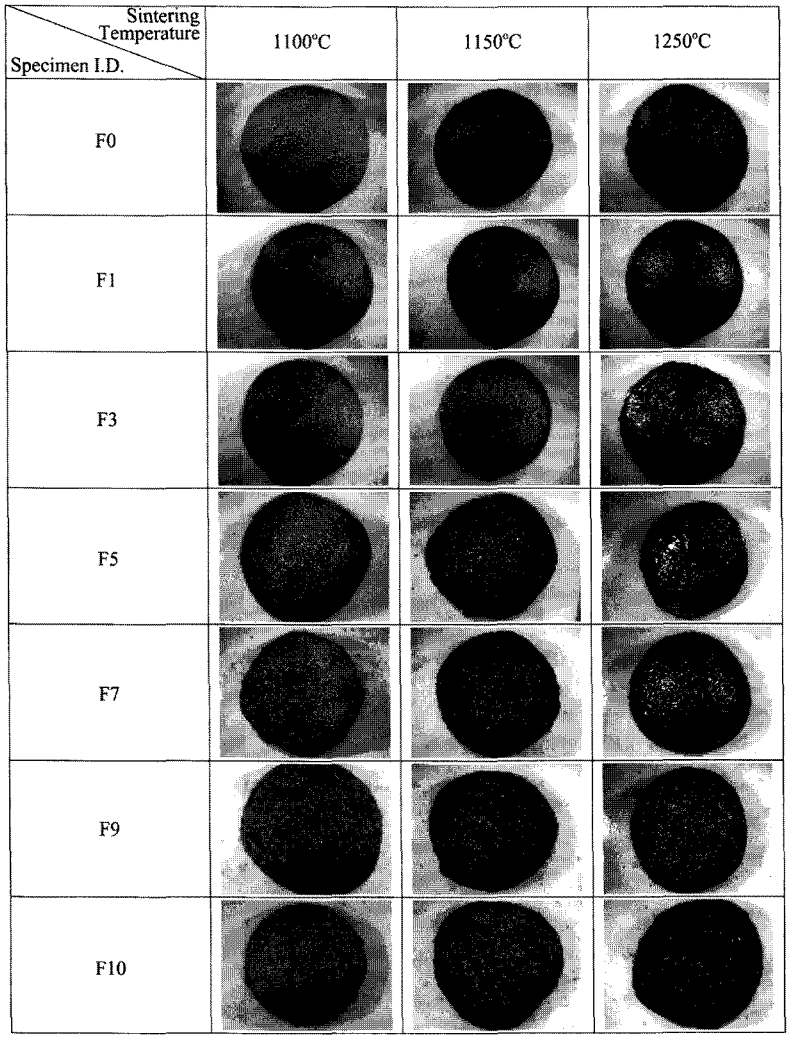

Fig. 5. Optical microscope photographs of artificial lightweight aggregate sintered at 1100~1250°C for 10min in electro furnace.

→F10 순서로 관찰하면 비산재 함유량에 따라 표면 기공이 증가되는 것을 확실히 볼 수 있다.

시편의 절단면을 광학현미경으로 관찰하여 Fig. 6에 나타내었다. 일반적으로 소성 발포된 구형 골재의 절단면은 표면을 이루는 얇은 겉면(shell)과 내부(core)로 구성되어 있다. Shell은 산화철의 영향으로 붉은 황색을 나타내지만 core는 소결과정에서 shell이 외부산소를 차단하기 때문에 산화철이 환원되면서 검은색 또는 검붉은색을 띤다. 이때 산화철의 환원을 촉진하는 것은 C의 산화반응이며 이로 인해 발생된 CO_2 가스가 시편발포의 원인이 된다.

본 연구에서 제조된 시편 중 점토로만 제조된 F0 시편에서는 black-coring 현상이 나타나지 않은 반면, 비산재가 10wt% 함유된 F1 시편에서는 black-coring 현상이 뚜렷하게 보였고, 비산재 첨가량이 20 wt% 이상이 되면 black-coring 현상이 점차 약화되었다. 또한 비산재 양이 30~50 wt%인 시편의 내부에는 균열이 발생하였다. 일부 시편은 과도한 환원에 의해 시편 전체가 검은색을 띠기도 하였는데, 1250℃에서 소성된 F5 및 F7 시편이 전형적인 예이다.

비산재 함유량이 10%인 F1 골재에서는 black-coring 현상이 확실히 나타나고, 그 이상의 비산재가 함유된 시편에서는 black-coring 현상이 약화되어 shell과 core의 경계가 분명치 않거나, 시편 전체가 검은색으로 변한 것

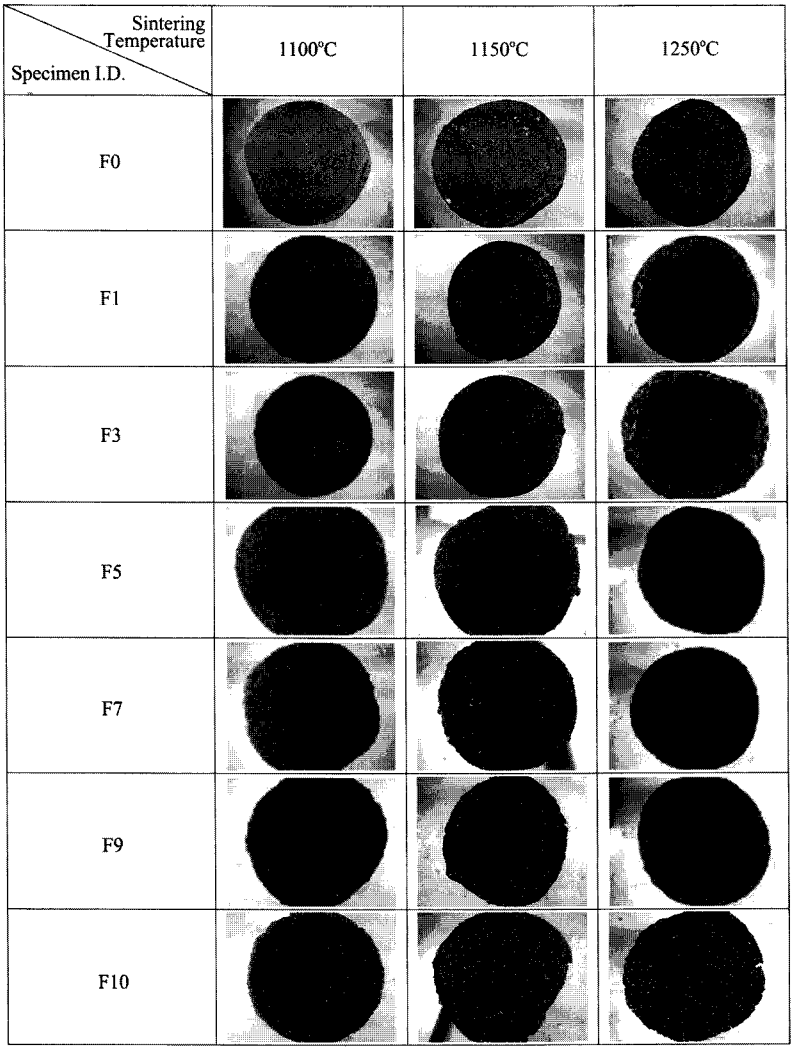

Fig. 6. Optical microscope photographs of artificial lightweight aggregate sintered at 1100~1250°C for 10min in electro furnace.

은 비산재 첨가량 증가에 따라 미연탄소가 증가되었기 때문이다. Park[9,10] 등은 세라믹 시편에 black-coring이 발생하고 경량화되기 위해서는 약 5 wt%의 탄소가 필요하지만 그 이상의 탄소가 첨가되면 오히려 black-coring 현상이 나타나지 않는다고 하였다.

본 연구에서는 비산재 함유량이 10~30 wt%인 경우 1100~1250°C 소성범위에서 black-coring 현상이 나타났으나, 30 wt%인 F3의 경우, 시편 내부에 균열이 발생하였다. 따라서 시편 내에 균열이 없으면서 black-coring 현상도 확실히 나타나는 비산재 임계량은 본 연구에서 10 wt%인 것으로 확인되었다. F3~F5 시편 내에 균열이 발생한 것은 액상 생성량 또는 가스와 액상 발생 시점의 불일치 등에 의한 것으로 추측되지만 정량적인 분석은 추가 연구가 필요하다고 판단된다.

유동층 연소기에서 배출된 석탄 비산재를 점토에 10~90 wt% 첨가하여 1050~1250°C로 소성된 시편은 부피비중이 0.9~1.8, 흡수율이 8~60%로 다양한 특성을 나타내었으며, 중량 내지 경량골재로 사용이 가능할 것으로 생각된다. 본 실험에서 사용된 배치 조성(Table 2 및 Fig. 1)은 Riley의 발포조성 영역 밖에 위치하였지만, 비산재에 포함된 과량의 탄소에 의해 비산재 함유량 10~30 wt% 인 시편이 소성과정에서 발포되고 black-coring 현상을 나타냄으로서 Riley의 발포조성 영역 이외에서도 발포가 가능함을 확인하였다.

4. 결 론

유동층 연소 방식의 화력발전소에서 발생된 석탄 비산재를 점토에 0~100 wt% 범위로 첨가하여 인공골재를 제조하였다. 유동층 연소기 비산재는 CaO 성분이 많이 존재할 뿐 아니라 미세한 미연탄소분이 15 wt% 이상으로 과량 존재한다. 점토 100%로 제조된 골재는 점탄성 거동을 일어나게 하는 액상 산화물성분이 적었으며 이로 인해 발포되지 않았고 black-coring 현상도 나타나지 않았다.

비산재가 50 wt% 미만으로 첨가된 시편은 소성 과정에서 발포되면서 black-coring 현상이 나타났다. 그러나 비산재가 50 wt% 이상 첨가되면, 소성시 일부 시편에서 내부에 균열이 발생하거나 또는 시편 전체가 검은색으로 변하기도 하였다. 이는 미연탄소의 함량이 높아짐에 따라 환원분위기가 과도하게 형성되었고 따라서 급속한 가스 방출 및 산화철의 환원 등이 원인으로 판단된다. 동일한 온도에서 소성된 경우, 비산재 함유량이 높을수록 골재의 부피비중은 낮아졌다.

비산재가 10 wt% 함유된 시편을 제외한 모든 시편들은 소성온도를 높이면 흡수율이 감소하였다. 이는 고온일수록 시편 표면에 액상 형성이 많아지기 때문이다. 형성된 액상은 표면의 일부 개기공(open pore) 및 통기공(through pores)들을 메우고 이로 인해 흡수율 측정 시 물이 침투되는 것을 막기 때문이다.

본 연구에서 제조된 시편 중에서 비산재 함유량이 10~30 wt%이고 1150°C로 소성된 것은 흡수율 및 부피비중이 각각 10% 및 1.5±0.2으로서 우수한 인공경량골재 특성을 나타낼 뿐 아니라, 표면에 발생된 액상량도 적은 편이어서 로터리 킬른에서도 골재끼리 융착되지 않고 대량생산이 가능할 것으로 판단된다.

참고문헌

1. K. D. Kim and S. G. Kang, 2007: Manufacturing artificial lightweight aggregates using coal bottom ash and clay, J. of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology, **17**(6), pp277-282.
2. K. D. Kim, J. H. Kim, Y. T. Kim and S. G. Kang, K. G. Lee, 2010: Production of Lightweight Aggregates Using Power plant Reclaimed Ash, Journal of the Korean Ceramic Society, **47**(6), pp583-589.
3. K. D. Kim, 2010: A Study on application and fabrication of functional ceramics for constructing materials using eco-friendly waste recycling process, Kyonggi University graduate school a doctoral dissertation.
4. D. H. Shin, J. H. Hwang, J. M. Lee and D. W. Kim, J. S. Kim, 2004: A Study on Design Optimization of Circulating Fluidized Bed Boiler for Domestic Anthracite, J. of the Korea society for energy engineering, pp287-292.
5. S. M. Kim, J. M. Lee, J. S. Kim, K. G. Song, 2000: Evaluation of Performance for The Tonghae CFBC with Operation Parameters, J. of Korea society for energy engineering, **9**(3), pp250-260.
6. Riley, C. M., 1951: Relation of chemical properties to the bloating of clay, J. of Amec. Ceram. Soc., **34**(4), pp121-128.
7. Y. J. Kwon, J. H. Kim, Y. T. Kim and S. G. Kang, K. G. Lee, 2001: Lightweight Aggregate Bloating Mechanism of Clay/Incinerated Ash/Additive System, Journal of the Korean Ceramic Society **38**(9), pp811-816.
8. H. J. Lee, D. W. Kim, Y. T. Kim and S. C. Hong, K. G. Lee, 1993: Analysis of Coal Fly Ash, Journal of the Korean crystal growth and crystal technology, **3**(2), pp185-201.
9. J. Y. Park, Y. T. Kim, K. G. Lee, S. G. Kang, and J. H. Kim, 2005: The Mechanism of Black Core Formation, J. of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology, **15**(5), pp208-215.
10. J. Y. Park, Y. T. Kim, K. G. Lee, S. G. Kang, and J. H. Kim 2005 : Microstructural observation of artificial aggregates at various sintering atmospheres, J. of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology, **16**(2) pp71-75.

姜 旼 我

- 경기대학교 신소재공학과 학사
- 현재 경기대학교 대학원 신소재공학과 석사과정

姜 昇 求

- University of Missouri-Rolla, Ceramic Engineering, Ph. D.
- Materials Research Center, Post Doctoral Fellow
- 현재 경기대학교 신소재공학과 교수