

석탄가스화 복합발전 슬래그의 알칼리 활성 시멘트로서의 가능성

김병관* · §이수정*** · 전철민*** · 최흥식****

*과학기술연합대학원대학교, **한국지질자원연구원 광물자원연구본부,
한국지질자원연구원 지질환경연구본부, *충청대학교 도시건설정보과

Potential of Coal Gasification Slag as an Alkali-activated Cement

Byoungkwan Kim*, §Sujeong Lee***, Chul-Min Chon*** and Hong-Shik Choi****

*University of Science & Technology, Daejeon 34113, South Korea

**Mineral Resources Research Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources,
Daejeon 34132, South Korea

***Geological Environment Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 34132, South Korea

****Department of Urban and Civil Engineering, Chung Cheong University, Cheongju 28171, South Korea

요 약

석탄가스화 복합발전(IGCC)은 석탄을 합성가스화 전환시키는 친환경, 고효율 차세대 에너지 생산기술이다. IGCC 공정의 부산물은 대부분 슬래그 형태로 배출된다. IGCC 슬래그는 연간 약 14만톤이 발생되지만 재활용은 아직 초기단계이다. 본 연구에서는 국내 한 실증 설비에서 배출된 IGCC 슬래그의 알칼리 활성 시멘트로서의 가능성에 대해 평가하였다. IGCC 슬래그를 규산소다 수용액과 가성소다를 혼합한 알칼리 자극제로 양생한 시료는 평균 4.5 MPa의 압축강도를 나타내었으나 다소 팽창하였다. 에틸렌 글리콜법으로 검출되지 않을 정도의 미량의 유리석회(free CaO)가 원인일 것으로 추측되었다. 한편 IGCC 슬래그를 알루미늄 산소다와 가성소다를 혼합한 알칼리 자극제로 양생한 시료는 평균 10 MPa의 압축강도를 나타내었으며 수산화소달라이트와 C_3AH_6 가 새로운 결정상으로 생성되었다. IGCC 슬래그는 알칼리 활성 시멘트로서 활용이 가능할 것으로 평가되지만 강도 성능의 향상과 팽창 문제를 완화시킬 수 있으며 최적의 배합비율을 도출 및 적절한 배합법을 포함하는 정량적인 접근이 필요할 것으로 판단된다.

주제어 : 석탄가스화 복합발전, IGCC 슬래그, 알칼리 활성 시멘트, 리싸이클링, 압축강도, 잠재력

Abstract

Integrated gasification combined cycle (IGCC) is a next generation energy production technology that converts coal into syngas with enhanced power generation efficiency and environmental performance. IGCC produces almost coal gasification slag as the solid by-product. IGCC slag is generated about 140,000 tons for a year although recycling of it is still in the early stages. We evaluated the potential of IGCC slag which is generated from a pilot plant in South Korea as an alkali-activated cement. Samples which were activated with the combined activator of sodium silicate solution and caustic soda had an average compressive strength of 4.5 MPa, showing expansion. Expansion of the alkali-activated slag was presumed to be caused by free CaO in the slag, although it was not detected by the ethylene glycol method. Samples that were activated with the combined activator of sodium aluminate and caustic soda had an average compressive strength of 10 MPa. Hydroxy sodalite and C_3AH_6 were found

· Received : February 5, 2018 · Revised : March 14, 2018 · Accepted : March 23, 2018

§ Corresponding Author : Sujeong Lee (E-mail : crystal2@kigam.re.kr)

Mineral Resources Research Division, Korea Institute Geoscience and Mineral Resources, 124, Gwahak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34132, Korea

© The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

to be the new crystalline phases. IGCC slag can be used as an alkali-activated material, but the strength performance should be improved with proper mix design approach to calculate optimum proportions which can alleviate the expansion issue at the same time.

Key words : IGCC slag, recycling, potential, alkali-activated cement, compressive strength

1. 서 론

석탄가스화 복합발전(Integrated gasification combined cycle, IGCC)은 석탄을 고온/고압의 조건에서 산소나 증기와 반응시켜 수소, 일산화탄소로 구성된 합성가스로 전환시키는 에너지 생산기술이다. IGCC의 핵심 설비인 가스화기는 크게 고정층, 유동층, 분류층형으로 구분된다¹⁾. 가스화기의 종류와 이를 운용하는 연소조건에 따라 편차가 있지만 대체로 석탄화력 발전의 발전효율인 38~40% 보다 에너지 생산효율이 높고 환경오염물의 배출량은 크게 낮은 친환경, 고효율의 차세대 화력 발전 기술로 알려져 있다^{2,4)}. 국내에서는 2016년 8월부터 한국서부발전이 발전용량 300MW인 태안 IGCC 플랜트의 상업운전을 시작하였다. 현재 태안 IGCC 설비의 발전효율은 42% 수준이며 50% 이상까지 달성될 수 있으리라 예측되고 있다.

석탄을 원료로 전기를 생산하는 발전방식에서는 예외 없이 연소 부산물이 배출된다. 가스화기의 유형에 따라 연료의 특성, 연소온도와 압력, 연소속도 등이 다르지만 공통적으로 연소 부산물은 비정질의 슬래그나 비산재로 배출된다. 분류층 가스화기를 사용하는 IGCC에서 배출되는 고형 폐기물의 대부분은 물에 녹지 않는, 유리화된 슬래그이다¹⁾. 슬래그는 석탄에 함유된 광물질의 재가 녹아 가스화기의 벽을 따라 흘러내려 하부의 탱크에서 빠르게 식은 상태로 배출되는 물질이다. 한 예로 스페인 Puertollano 발전소의 경우 배출되는 부산물의 약 77%가 슬래그, 약 10%는 비산재, 약 7%는 필터케이크, 약 6%는 황으로 알려져 있다^{5,6)}. 이 슬래그의 성분을 살펴보면 실리카 약 57%, 알루미나 약 22%, 칼슘 산화물 약 9%, 철 산화물 약 5%로 구성되어 있다⁷⁾. 슬래그는 성분 원자의 규칙적 배열이 결여된 비정질이기에 때문에 비정질 성분의 종류와 함량을 알기 어렵다. 따라서 슬래그를 고온에서 가열시킨 후 그 상변화를 관찰하여 비정질상에 대한 간접적인 정보를 얻기도 한다. Puertollano 발전소에서 배출되는 슬래그를 가열하면 적철석(hematite, Fe₂O₃), 회장석(anorthite, CaAl₂Si₂O₈), 침정석상(spinels, (Mg,Fe)Al₂O₄) 및 크리스토파라이트

(cristobalite, SiO₂) 등의 결정질 상이 생성된다⁸⁾. 이는 슬래그의 화학조성 SiO₂-Al₂O₃-FeO-CaO 계 내에서 결정질 상이 생성되거나 산화반응이 일어난 결과이다. 일반적으로 X-선회절 분석에서 IGCC 슬래그는 약 10°~40°에서 비정질 회절강도를 나타내는 것이 특징이며^{7,9)} 이 반치폭이 넓은 비정질 회절강도의 중심은 25°~30° 부근에 위치한다^{7,8,10)}. 이러한 비정질 회절강도는 대칭 혹은 비대칭의 형태로 나타난다⁷⁾. 비정질 회절강도 중심의 2θ 값과 회절강도의 대칭-비대칭 형태는 IGCC 슬래그에 존재하는 비정질상의 종류와 함량 차이를 나타낼 것이다.

전 세계적으로 아직 IGCC 슬래그의 재활용에 관한 연구는 저조하다. 이는 비록 상업용 IGCC 설비가 늘어나고 있지만 아직 초기 단계이고¹¹⁾ 연소 부산물의 처분 보다는 IGCC의 발전효율의 증대가 당장의 관심사이기 때문일 것이다. 또한 IGCC 슬래그의 특성이 석탄에 함유된 광물질의 성분, 입자 크기, 첨가되는 용제(flux)의 양, 가스화기의 연소 조건 및 냉각방식에 따라 달라지는 것^{5,6)}도 이유가 될 것이다. 그러나 앞으로 국내에서도 IGCC 슬래그가 본격적으로 배출되어 그 양이 늘어날 것이므로, 슬래그의 재활용 방안을 고민할 시점이라고 본다.

현재까지 IGCC 슬래그의 재활용 방안으로는 시멘트 혼화재, 도로포장재의 골재나 콘크리트용 골재, 유리섬유나 세라믹 원료, 탈지제 등이 제안된 바 있다^{5,12-14)}. 알칼리 자극제로 고농도의 가성소다를 사용하여 알칼리 활성시멘트로서의 활용 가능성도 보고된 바 있다¹⁰⁾. 그러나 아직 일반화할 수 있는 보편적인 배합비 산정법이 정립되지 않아 원료가 달라지면 자극제의 최적 농도를 다시 시험해야 하는 문제가 있다. 가까운 예로 고로슬래그의 경우에도 알칼리 자극제에 대한 슬래그의 비율과 알칼리의 농도를 정한 후 작업성을 결정하는 경험적 배합법(empirical mix design method)¹⁵⁾과 콘크리트의 골재량과 단위수량 등을 정한 후 슬래그와 알칼리 자극제의 함량, 고액비 등을 결정하는 실험적 배합법(experimental design method)¹⁵⁾ 모두 여러 경우의 수를 시험하고 최적의 배합비를 선택하는 방식이다. 즉 고

로슬래그의 배합비 산정 시 고로슬래그와 알칼리, 반응 산물의 화학성분은 고려되지 않는데, 이는 망목수식제(network modifier)인 Ca과 Mg이 풍부한 슬래그에 존재하는 비정질상의 종류와 함량을 알기 어렵고 수화반응 산물의 종류가 복잡하여 분석이 어렵기 때문일 것이다. 다행스럽게도 고로슬래그는 반응성이 좋기 때문에 시멘트 기반의 배합비 산정법을 적용하여도 뛰어난 특성을 얻는 일이 어렵지 않다. 이와 반대로 알루미늄노실리케이트 계인 메타카올린이나 화력발전소 비산재의 경우 망목수식제(network modifier)가 없거나 매우 적어 알루미늄노실리케이트 비정질상인 지오폐리머를 만드는 반응이 상대적으로 간단하다고 볼 수 있다. 또한 만들어진 지오폐리머의 Si/Al 비가 지오폐리머의 물리적 특성을 크게 좌우하기 때문에 화학성분 계산을 기반으로 하는 배합비 산정법¹⁶⁾을 적용했을 때 우수한 특성을 얻을 수 있다.

본 연구는 IGCC 슬래그의 결정학적, 화학적 특성 분석을 통해 알칼리와 반응할 수 있는 반응성 Si/Al 비를 계산한 후 알칼리 자극제와 반응시키는 방법으로 슬래그를 활성화시킬 수 있는지를 알아보고자 수행되었다. 또한 알칼리 자극제의 종류에 따라 알칼리 활성 시멘트의 압축강도가 어떻게 달라지는지와, 슬래그의 특성에 기반을 둔 보편적인 배합비 산정법 개발이 가능한지에 대해서도 논의하였다.

2. 사용재료 및 방법

2.1. 사용재료

본 연구에서 사용한 IGCC 슬래그는 국내 한 연구기관의 파일럿 플랜트에서 배출된 것이다.

알칼리 자극제로는 규산소다 수용액($\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, Youngil Chemical, Korea, SiO_2 32.10 wt%, Na_2O 12.5 wt%)과 가성소다(NaOH , Sodium hydroxide, Junsei Chemical, Japan, 순도 97.0 wt% 이상)를 일정한 비율로 혼합한 용액과, 알루미늄산 소다(NaAlO_2 , Junsei chemical, Na_2O 38.0~42.0 wt%, Al_2O_3 51.0~55.0 wt%)와 가성소다를 혼합한 알칼리 자극제를 사용하였다. 액상인 규산소다 수용액은 가성소다 수용액과 혼합하였으나, 알루미늄산 소다는 배합 시 분말형태로 투입하였다. 알칼리 수용액은 계산된 양만큼 혼합하여 24시간 후에 사용하였으며 용액의 pH는 pH meter (pHTestr 30, Oakton instrument, US)를 사용하여 측정하였다.

슬래그의 유리석회(free CaO) 함량을 계산하기 위한

실험에서 에틸렌글리콜($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, ethylene glycol, Junsei chemical, Japan), 1% 페놀프탈레인 용액($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$, 1% phenolphthalein solution, Daejung, Korea), 0.1 N 염산용액(0.1 N HCl, Hydrochloric acid solution volumetric, Fluka, US, 순도 99.5%)을 사용하였고 침전물과 용액을 분리하기 위해 유리섬유여과지(Glass microfiber filter, \varnothing 47 mm, Whatman)를 사용하였다.

2.2. 실험 방법

분쇄 전 슬래그 시료의 입자크기 분포를 파악하기 위해 KS F 2502(굵은골재 및 잔골재의 체가름 시험방법)에 따라 체가름 시험을 수행하였다. 리플러를 사용하여 대표시료를 채취한 후 슬래그 시료 200 g을 표준체(0.08 mm, 0.15 mm, 0.3 mm, 0.6 mm, 1.2 mm, 2.5 mm, 5.0 mm, 10.0 mm)에 통과시키며 진동기(Ro-Tap sieve shaker, RX-29)에서 분급하였다.

다양한 크기와 형상을 가지고 있는 슬래그의 균질성과 반응성을 향상시키기 위해 슬래그를 로드밀에서 분쇄하였다. 4 L의 원통형 드럼에 슬래그 500 g과, 지름 20 mm, 무게 1 kg인 강철봉 10개를 물 500 ml과 함께 넣어 90 RPM으로 30분 동안 회전시켜 분쇄하였다. 로드밀 분쇄 후 입자크기를 더욱 감소시키기 위해 2 L의 원통형 드럼에 슬래그 250 g, 지름 10 mm의 강철봉 4 kg과 함께 넣어 진동밀에서 60분 동안 분쇄하였다.

슬래그 시료의 화학성분은 X-선 형광분석기(XRF-1800, Shimadzu, Japan)로 분석하였다.

슬래그 내에 유리석회(free CaO)의 존재여부와 함량은 M.P. Javellana가 제안한 방법¹⁷⁾을 사용하여 시험하였다. 분쇄한 슬래그 1.0000 g을 80~100°C 사이의 에틸렌글리콜 50 ml가 담긴 삼각플라스크에 넣은 후 온도를 유지하며 가열 교반기 위에서 테프론 교반자석을 사용하여 10분 동안 교반하였다. 교반된 용액은 에틸렌글리콜이 적셔진 \varnothing 47 mm 유리섬유여과지를 장착한 진공 플라스크에서 여과시켰다. 여과액에 삼각플라스크를 세척한 80~100°C 사이의 에틸렌글리콜 15 ml, 3차 증류수 25 ml, 1% 페놀프탈레인 지시약 1 ml를 추가하였다. 이 용액에 0.1 N 염산용액을 희석시켜 만든 0.05 N 염산용액으로 여과액의 색이 무색이 될 때까지 넣어주며 적정하였다. 유리석회가 시료에 존재하는 경우 칼슘 이온은 수용성의 칼슘 글리콜레이트 화합물을 형성하고, 적정에 필요한 염산용액의 양을 아래 식에 넣어 유리석회의 양을 계산할 수 있다.

$$\% \text{ Free CaO} = \frac{\text{ml HCl} \times \text{normality of HCl}}{10 \times \text{sample weight}} \times 28$$

슬래그의 결정학적 특징을 분석하기 위한 X-선 회절 분석에는 D8 Advance diffractometer (Bruker-AXS, Germany)를 사용하였다. 회절 패턴은 10~95° 2θ 구간에서 스텝크기 0.01°, 스텝당 1초의 조건으로 스텝스캔하여 얻었다. 정성분석은 DIFFRAC.EVA V4.2 (Bruker-AXS, Germany), PDF-2 Release 2016 (ICDD, US)을 사용하였다.

분쇄한 슬래그 시료의 입자크기는 분산제인 나트륨 헥사메타인산을 첨가하여 입도 측정기인 Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Ltd, UK)으로 측정하였다. 시료의 굴절율은 aluminosilicate의 1.65를 사용하였다.

슬래그를 분쇄하기 전 연마편으로 제작하여 비정질로 추측되는 기질(matrix)과 결정질로 판단되는 결정의 형태와 화학분석을 전계방출형 주사전자현미경(Quanta 650F, FEI, US)과 에너지분산 분광기(X-Flash 5010, Bruker-AXS, Germany)로 실시하였다. 비정질로 판단되는 부분의 SiO₂, Al₂O₃ 및 CaO의 함량은 15개의 점분석 결과로부터 평균값을 계산하였다. 연마편은 슬래그 입자를 몰드에 넣은 후 일정한 비율의 에폭시 레진(Epofix resin, Struers, US)과 경화제(Hardner, Struers, US) 혼합을 부어 제작하였다. 공기 방울이 제거되도록 진공 함침(vacuum impregnation)을 시키기 위해 CitoVac (Struers, US)을 사용하였다. 레진이 경화된 후 자동연마기(Tegramin-25, Struers, US)에서 1 μm 다이아몬드 연마제까지 연마한 후 표면을 탄소코팅(Leica EM SCD 500, Leica microsystems, Germany)하여 현미경에서 관찰하였다.

알칼리 활성 시멘트의 제조는 배합 후 반응 생성물의 Si/Al 비가 2.0, Na/Al 비가 1.0, 물 함량이 20%가 되도록 설계한 배합비를 따랐다. 목표로 하는 원소간 물비를 달성하기 위해 일정한 비율의 가성소다와 규산소다 수용액을 혼합하여 24시간 후 배합에 사용하였다. 또한 Si/Al 비가 0.8, Na/Al 비가 1.0, 물 함량이 20%인 배합도 제조하였는데, 성분비를 맞추기 위해 사용한 일정량의 알루미늄 산소는 슬래그와 건비법한 후 가성소다 수용액을 첨가하였다.

슬래그와 알칼리 자극제의 배합에는 자전 공전식 믹서기(Planetary mixer, ARE-310, Thinky, U.S)를 사용하였는데, 슬래그에 알칼리 자극제를 넣고 1400 rpm에서 2분간 혼합한 후 1700 rpm에서 30초 동안 작동시

켜 배합물 안의 기포를 제거하였다. 혼합물의 반죽질기는 하단 내경 38.1 mm, 상단 내경 19 mm, 높이 60.4 mm인 끝이 잘린 원뿔형의 미니 슬럼프콘(mini slump cone)¹⁸⁾으로 측정하였다. 혼합물로 미니 슬럼프 콘의 내부를 채우고 1분 뒤 미니콘을 들어 올려 분리시킨 뒤 바닥에 퍼진 혼합물의 서로 직각인 방향의 지름을 측정하였다. 혼합물은 지름 29 mm, 높이 58 mm의 플라스틱 몰드에 부어 공시체를 4개씩 제작하였다. 규산소다 수용액과 가성소다를 혼합한 알칼리 자극제로 만든 4개의 공시체 중 2개는 상온에서, 2개는 전기로에서 40°C로 24시간 양생한 후 탈형하였다. 알루미늄 산소와 가성소다를 혼합한 배합에서는 상온 양생에서 경화가 되지 않아 6일째에 전기로에서 70°C로 16시간 양생한 후 탈형하였다. 공시체는 지름과 높이의 비가 1:2가 되고 동시에 윗면과 아랫면이 서로 평행하며 옆면에 수직이 되도록 사포로 연마하였다.

공시체의 7일 압축강도는 압축강도 측정기(MTS 815)를 이용해 측정하였다.

알칼리 활성 시멘트의 신선한 파단면은 주사전자현미경(JSM-6380, JEOL, Japan)을 이용해 관찰하였다. 압축강도를 측정한 후 파편의 일부를 손으로 부러뜨려 신선한 면이 노출되도록 한 후 골드로 코팅(108auto sputter coater, Cressington Scientific Instruments, UK) 하여 관찰에 사용하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. IGCC 슬래그의 특성

IGCC 슬래그 입자의 대부분은 유리광택을 나타내며 갈색 또는 검푸른 색의 매끈한 둥근 형태를 갖고 있으나 다공성의 불규칙한 모양이나 침상을 나타내기도 하였다. 표면에 다양한 크기의 기공이 형성된 다공질 입자들은 광택을 보이지 않았다. 전체적으로 슬래그에 함유된 비정질상과 결정질상의 분포가 입자의 표면과 내부, 파단면에서 불균질한 것으로 추측되었다.

체가름 시험 결과 슬래그 입자크기는 0.08 mm 이하부터 10.0 mm 이상까지 넓은 분포를 보였으며 1.2 mm 이상인 입자가 전체 입자의 약 98%를 차지하였다(Fig. 1(a)). IGCC 슬래그를 로드밀로 30분간 분쇄한 후 슬래그 입자 크기의 D90은 86 μm, D50은 36 μm으로 측정되었다(Fig. 1(b)). 이를 진동밀로 60분간 더 분쇄한 후 슬래그 입자 크기의 D90은 30 μm, D50은 9 μm으로 감소되었다(Fig. 1(c)). 최빈값도 로드밀 분쇄

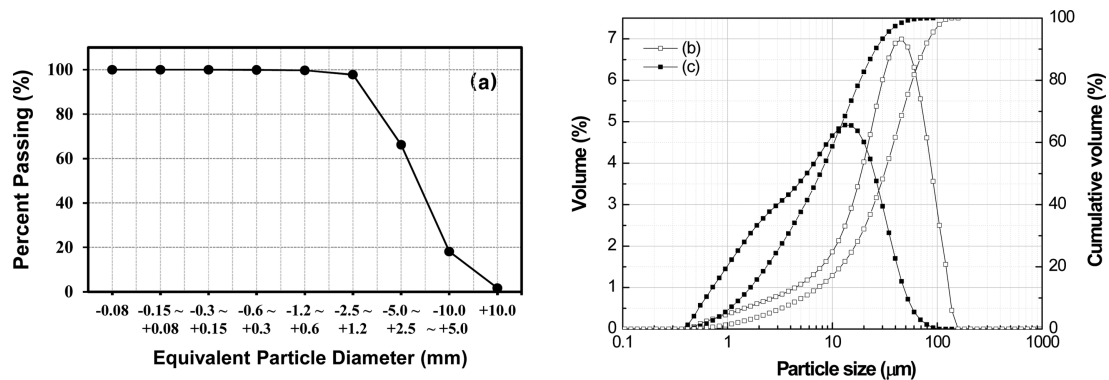


Fig. 1. (a) Sieve analysis results of as-received slag, and (b) particle size distribution after rod-milling for 30 minutes and (c) further vibration ball milling for 60 minutes. D90 value was reduced from 87 μm (Fig. 1(b)) to 30 μm (Fig. 1(c)) by additional ball milling.

후 45 μm 에서 내외에서 진동밀 분쇄 후 약 15 μm 로 감소되었다. 그러나 진동밀로 분쇄한 후 입자크기 분포 커브의 반치폭은 증가하였고 커브의 형태로 보아 미립자가 상대적으로 더 많이 증가하였음을 알 수 있다(Fig. 1(b, c)). 고로슬래그의 경우 슬래그 입자의 반응성은 입자 크기에 크게 영향받는 것으로 알려져 있다¹⁹⁾. 입자 크기가 20 μm 보다 큰 경우 반응은 느리게 일어나지만 2 μm 이하인 경우에는 24시간 내에 완료된다²⁰⁾. 입자의 크기를 줄이면 슬래그를 보다 균질하게 만들 수 있고, 입자의 비표면적과 끊어진 화학결합(broken bond)이 증가된다. 이러한 변화는 범위와 속도를 증가시킬 것이므로 IGCC 슬래그 경우에도 입자크기를 더욱 줄이고 입자크기와 기계적 특성과의 연관성을 점검할 필요가 있다.

X선 형광 분석 결과 슬래그의 화학 성분은 SiO_2 는 52.43 wt%, Al_2O_3 는 20.85 wt%였으며, CaO의 함량은 8.6 wt%로 나타났다(Table 1). 이는 스페인 Puertollano 발전소에서 배출된 슬래그의 성분⁷⁾과 유사하였으나, 국내 IGCC 슬래그의 성분¹⁰⁾보다 CaO의 양은 절반이상 적은 값이다. 고로슬래그의 경우 SiO_2 가 31~38 wt%, CaO가 38~44 wt%, Al_2O_3 가 9~13 wt%인 것²¹⁾과 비교하면 IGCC 슬래그의 SiO_2 와 Al_2O_3 의 양은 고로 슬래그에서 보다 20~60% 가량 많고 CaO는 고로슬래그의

약 20% 가량 밖에 되지 않음을 알 수 있다. 음의 LOI 값은 슬래그에 존재하는 철이나 망간의 산화에 의한 결과로 판단된다.

슬래그 중 비정질로 판단되는 15개 지점의 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM) 및 에너지분산분석기(energy-dispersive spectroscope, EDS) 점 분석 결과 비정질 SiO_2 의 평균 함량은 45.78 wt%, 비정질 Al_2O_3 의 평균 함량은 26.31 wt%, CaO의 평균 함량은 10.5 wt%로 나타났다(Fig 2). 비정질로 판단되는 부분의 SiO_2 평균 함량이 X선 형광 분석 결과인 52.43 wt% 보다 작은 이유는 IGCC 슬래그에는 결정질 SiO_2 인 석영(Fig. 3(a))이 함유되어 있기 때문이다. SEM/EDS 점분석 결과로부터 계산한 슬래그의 비정질 Si/Al비는 1.48이었으며, 슬래그의 배합비 계산에는 이 값을 사용하였다. 한편 Cr-Fe-Al-Mg 산화물 결정이 알루미늄규산염 성분의 기질에 생성되어 있음이 확인되었다(Fig. 2). 크롬-철 산화물은 슬래그의 철 성분과 알루미늄이 내화물로 사용되는 크롬 산화물과 반응하여 생성된다^{22,23)}. X-선회절 분석에서는 크롬철석으로 동정하였는데(Fig. 3(a)), EDS 분석에서는 항상 Al과 Mg의 양이 감지되었다(Fig. 2). 이는 Al, Fe, Cr, Mg 등의 산화물이 온도 변화에 따라 다양한 사면체, 팔면체 양이온 자리의 무질서를 보이는 스피넬 구조를 갖기 때문

Table 1. Chemical Composition of IGCC slag

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2	MnO	P_2O_5	Igloss
52.43	20.85	6.64	8.59	3.22	1.17	1.65	1.07	0.12	0.26	-0.75

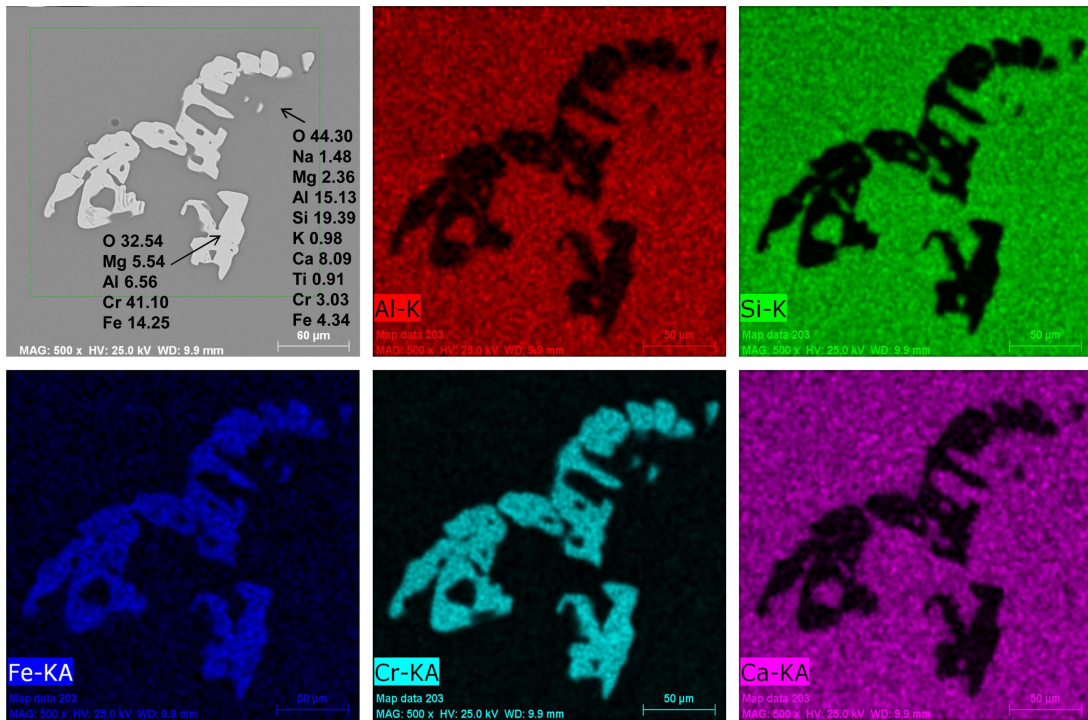


Fig. 2. Back scattered electron image and elemental mappings of the IGCC slag with chromite, an Fe-Cr oxide, inclusion in the Al-Si-Ca oxide matrix.

이다. 스피넬 구조의 복잡한 화학조성은 천연 광물에서도 흔히 관찰되며 Cr을 함유하는 천연 스피넬 광물에서도 Al, Mg, Fe이 주요성분으로 산출된다. 비정질로 추측되는 기질은 알루미늄과 규소, 칼슘이 주원소인 산화물이며 거의 항상 Na, Mg, K, Ti, Cr과 Fe이 미량으로 함께 검출되었다(Fig. 2).

X선 회절 분석 결과 슬래그에 존재하는 결정질 물질은 석영(quartz), 자철석(magnetite), 크롬철석(chromite)이었다(Fig. 3(a)). 비정질에 의한 배경강도의 중심은 약 25° 2θ에 위치한 것으로 판단되었다(Fig. 3(a)). 슬래그를 시차열분석기에서 1,000°C까지 가열한 후 X선 회절 분석을 실시한 결과 비정질 배경강도의 중심은 약 22° 2θ로 이동하였다(Fig. 3(b)). 이는 비정질의 성분이 변화된 것을 의미하며, 배경강도의 중심값은 이 비정질의 성분으로 SiO₂가 우세할 것임을 지시한다²⁴⁾. 가열된 슬래그에는 여러 개의 결정질 상이 새로 생성되었는데, 침정석상(spinels, (Mg,Fe)Al₂O₄), 회장석(anorthite, CaAl₂Si₂O₈), 적철석(hematite, Fe₂O₃) 등으로 판단되었다(Fig. 3(b)). 이러한 결정화 작용은 가열 시간이 길면 더욱 두드러져서 뚜렷하고 강한 강도의 회절선을 나타

내는 회장석과 고온 결정질 SiO₂인 크리스토팔라이트도 관찰된다⁸⁾.

이 슬래그를 더 오래 가열하면 크리스토팔라이트가

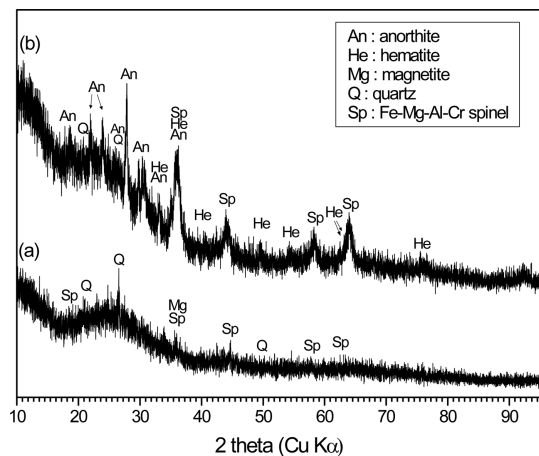


Fig. 3. XRD patterns of unheated IGCC slag (a) and the heated slag in DTA/TG up to 1000°C (b), which shows evolution of new crystalline phases from IGCC slag with heat treatment.

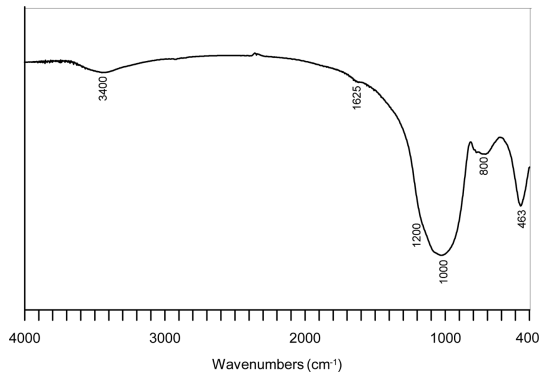


Fig. 4. FT-IR spectrum of the IGCC slag in this study. The vibrational bands are assigned to those of quartz, aluminosilicate and spinel.

생성될 것을 예측할 수 있다. 이는 크리스토팔라이트의 가장 강한 회절선 4.05 \AA 이 $22^\circ 2\theta$ 에 나타나며 비정질 SiO_2 에 의한 배경강도 중심의 위치 $22^\circ 2\theta$ 와 일치하기 때문이다(Fig. 3(b)).

푸리에 변환 적외선 분광기(Fourier Transform Spectrometer, FT-IR) 분석 결과는 IGCC 슬래그가 알루미노실리케이트 구조를 갖고 있음을 보여주었다(Fig. 4). 463 cm^{-1} , 800 cm^{-1} 과 $1,000 \text{ cm}^{-1}$ 에 위치한 밴드는 사면체 배위의 Si-O-Si 결합으로 석영의 존재를 지시한다^{25,26}. 1200 cm^{-1} 부근의 밴드는 Al-O-Si 결합의 비대칭 신축을 의미한다²⁵. 463 cm^{-1} 밴드는 스피넬의 존재를 지시하는데, Wu et al. (2016)에 의하면 Cr^{3+} 이온이 Fe^{3+} 를 치환하여 팔면체 자리를 차지할수록 이 밴드가 높은 파수(wavenumber) 쪽으로 이동된다²⁷. $3,400$

cm^{-1} 과 1625 cm^{-1} 밴드는 흡착수에 의한 것이다.

3.2. IGCC 슬래그의 알칼리 활성화 가능성

IGCC 슬래그를 규산소다 수용액과 가성소다를 혼합한 알칼리 자극제(pH=10.10)로 활성화시킨 후 상온에서 양생한 시료의 7일 압축강도는 평균 4.5 MPa로 나타났다. 같은 방법으로 활성화시킨 후 40°C 에서 양생한 시료는 단단히 경화되지 않고 공시체가 부풀며 갈라짐이 발생하였다(Fig. 5(a)). 부풀어 오른 부분을 주사전자현미경으로 관찰한 결과 수십~ $100 \mu\text{m}$ 크기의 기공이 형성되어 있음을 알 수 있었다(Fig. 5(b)). 슬래그에 함유된 CaO와 MgO는 팽창하는 성질이 있어 슬래그 활용을 제한하는 요인이 된다^{28,29}. 이는 규산염과 화학적으로 결합하지 않은 유리석회(free CaO)와 프리 마그네시아(free MgO)가 수화되며 부피가 늘어나기 때문이다. 제강 슬래그의 경우 철의 산화, CaO 및 마그네슘 규산염의 탄산화 등도 슬래그의 부피 팽창을 일으킨다³⁰. 유리석회의 존재 유무와 양은 에틸렌 글리콜법¹⁸)으로 추론할 수 있으나 본 연구에서는 칼슘 글리콜레이트의 생성이 관찰되지 않았다. X-선회절을 이용해 측정하는 방법³¹)도 알려져 있으나 미량의 CaO는 X-선 회절법으로 존재 유무를 알기는 어렵다. 유리석회의 경우 0.2% 이하의 미량으로 존재하더라도 부피 팽창에 의한 부풀음 현상을 일으킨다²⁸)고 보고된 바 있다. 비록 에틸렌 글리콜법으로 확인되지 않았으나 유리석회는 미량으로도 부피 팽창을 일으키는 만큼 유리석회가 함유되어 있을 가능성을 배제하기 어렵다.

한편, 알칼리 자극제와 반응한 후 IGCC 슬래그의 비정질 회절패턴은 변함없이 그대로 유지되었으나(Fig.

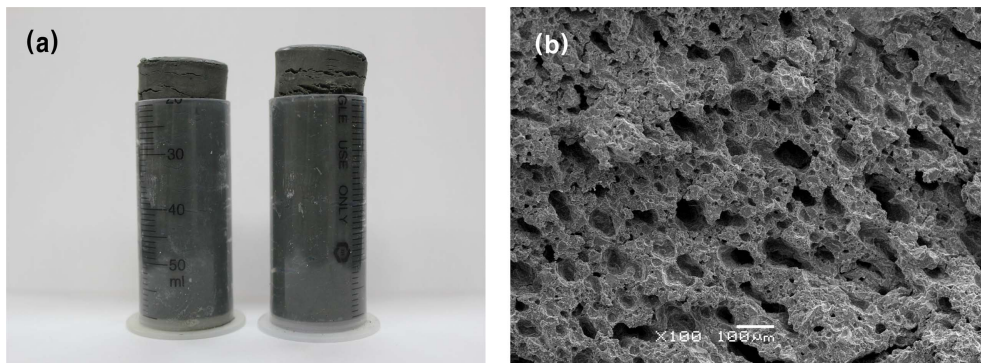


Fig. 5. IGCC slag samples which were activated with the combined activator of sodium silicate solution and caustic soda cured at 40°C showing expansion (a). SEM image of swollen top part of sample which was activated with the combined activator of sodium aluminate and caustic soda cured at 40°C (b).

6(a)) 비정질 배경강도의 중심이 약 28°로 이동되었다 (Fig. 6(b)). 화력발전소 비산재로 제조한 지오폴리머의 비정질 배경강도의 중심은 28~29° 2θ로, 원료에서의 22° 2θ로부터 6~7° 이동되어 나타난다³²⁾. 이러한 변화는 지오폴리머 반응이 일어났는지를 판단하는 근거로 사용된다. IGCC 슬래그와, 알칼리 반응 생성물에서 비정질 배경강도 중심의 2θ 값은 화력발전소 비산재에서와는 모두 다르지만, 이러한 배경강도 중심값의 이동은 반응의 결과물로서 원료와는 다른 구조의 비정질 물질이 생성되었음을 나타내는 것이다.

알루미늄산 소다와 가성소다를 슬래그와 혼합한 시료의 7일 압축강도는 평균 10 MPa로 나타났다. 규산소다를 사용했을 때 비정질 회절 패턴의 변화가 있었던 결과 (Fig. 6(b))와 달리, 제올라이트 구조의 단위체 중 하나로 잘 알려진 소달라이트와, 칼슘-알루미늄에이트 시멘트의 수화물인 C₃AH₆ ((CaO)₃:Al₂O₃:6(H₂O))가 새로운 결정질 상으로 생성되었다(Fig. 6(c)). 스피넬 구조상은 여전히 관찰되었으며, 적철석도 존재하였다(Fig. 6(c)). 수산화소달라이트는 알루미늄실리케이트 원료의 Si/Al 비가 5 이하의 낮은 값일 때 쉽게 합성되는 제올라이트의 일종이다³³⁾. 알루미늄산 소다를 원료로 사용하여 화력발전소 비산재를 활성화시킨 경우 70°C 양생을 통해 소달라이트가 생성이 보고된 바 있다³⁴⁾. 합성물의 Si/Al 비가 0.8로, 소달라이트의 1.0에 근접하도록 슬래그와

알칼리 자극제를 혼합한 데다 Na이 풍부하였기 때문에 판단된다. C₃AH₆의 경우 칼슘-알루미늄에이트 시멘트의 수화산물로 알려져 있고 20°C 이상의 온도에서 안정된 화합물로 알려져 있다³⁵⁾. CaO-Al₂O₃-H₂O 계에서 수화물의 종류와 양은 CaO/Al₂O₃ 비에 따라 크게 좌우된다³⁵⁾. Lothenbach et al. (2012)의 연구결과를 보면 Fig. 6(c)의 XRD 패턴에는 C₃AH₆ 이외에도 다른 수화물이 존재할 가능성이 있으나 대부분 미량이거나 비정질에 가까워 회절선으로 구분하기는 힘들 것으로 추측되었다.

고로슬래그와 같이 Ca 함량이 높은 원료와 알칼리 자극제를 반응시킬 경우, 즉 (Na,K)₂O-CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O 계에서 알칼리 활성 반응은 pH가 12보다 높으면 C-A-S-H 겔, 즉 시멘트 수화광물 구조 내에 알루미늄이 부분적으로 치환된 겔을 생산해낸다^{36,37)}. 이 반응은 Ca이 Na를 전량 치환하고 Al 이온이 화학결합을 통해 겔 생성에 소진될 때까지 진행된다³⁸⁾. 고로슬래그의 경우 반응성은 입자의 크기, 비정질의 함량 및 화학성분에 좌우된다. 특히 많은 국가에서 수경성 지수 (hydraulic index)로 사용하는 (CaO+MgO+Al₂O₃)/SiO₂ 값이 1이상인 경우 슬래그가 반응성인 것으로 본다. 즉 고로 슬래그의 화학적 특성, 즉 알칼리성 산화물(MgO, CaO)의 함량이 높고 산성 산화물(SiO₂, Al₂O₃)의 함량이 낮아 알칼리와 섞었을 때 수경성을 나타내는 성질이 고로 슬래그의 활용을 가능하게 한다³⁷⁾. 이런 면에서 IGCC 슬래그는 고로슬래그와 다른 독특한 특성을 가진 물질이다. 따라서 IGCC 슬래그의 활용처를 찾기 위해서 우선 IGCC 슬래그의 특성을 면밀히 살펴 그 가능성을 평가하여야 할 것이다. 본 연구에서는 Si/Al 비를 조절하기 위해 정량 배합방법으로 IGCC 슬래그를 알칼리 자극제로 활성화시켰다. 비록 만족할 만한 강도를 얻지 못하였지만, IGCC 슬래그에 대한 간접적인 정보를 제공하였다는 점에서 의미가 있다.

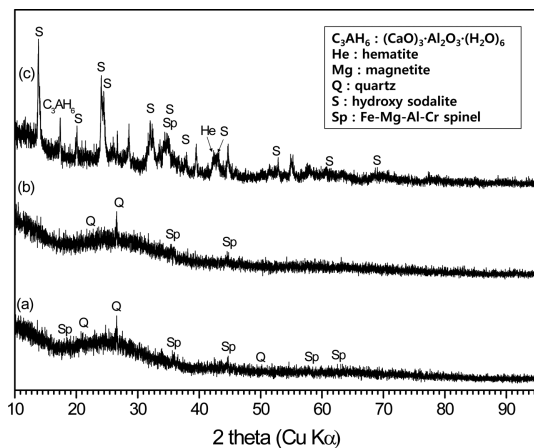


Fig. 6. XRD patterns of the feedstock, IGCC slag (a), silicate-activated slag (b), and aluminated slag (c). The position of the amorphous hump was shifted to higher angles from that of the feedstock (b). XRD pattern of the feedstock was redundantly presented for a comparison.

4. 결 론

국내 한 연구기관의 파일럿 플랜트에서 배출된 IGCC 슬래그는 석영, 자철석, 크롬철석의 결정질 물질과 비정질로 구성되어 있다. SEM/EDS로 분석한 결과 비정질로 판단되는 부분의 Al₂O₃의 평균 함량은 26.3 wt%, SiO₂의 평균 함량은 45.8 wt%, CaO의 평균 함량은 10.5 wt%이었으며 Si/Al 비는 1.48로 나타났다. IGCC 슬래그를 규산소다수용액과 가성소다를 혼합한 알칼리

자극제로 활성화시킨 후 상온에서 양생한 시료는 낮은 압축강도를 나타내었고 40°C에서 양생한 시료에서는 유리석회(free CaO) 프리 마그네시아(free MgO)가 원인으로 추측되는 부풀음 현상이 발생하였다. 알루미늄 소다와 가성소다를 혼합한 알칼리 자극제로 활성화시킨 후 상온에서 양생한 시료의 7일째 압축강도는 평균 10 MPa로 나타났다. 이 시료에서는 수산화소달라이트와 C₃AH₆가 새로운 결정상으로 생성되어 강도발현에 공헌한 것으로 나타났다. IGCC 슬래그는 알칼리 활성 시멘트로서 활용이 가능할 것으로 평가되나 강도 성능을 향상시키기 위해 슬래그의 반응성을 정량적으로 산출하고 free CaO와 MgO에 의한 부풀음 문제가 해결되어야 할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 한국서부발전의 지원을 받아 수행된 연구 과제(과제명: 非燒成 친환경 공정에 의한 석탄회 전량 재활용 인조현무암 제조기술)의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. Krishnamoorthy, V. and Pisupati, S. V., 2015 : A critical review of mineral matter related issues during gasification of coal in fixed, fluidized, and entrained flow gasifiers, *Energies*, 8(9), pp.10430-10463.
2. Maurstad, O., 2005 : *An overview of Coal based Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) Technology*, pp1-3, MIT LFEE, Cambridge.
3. Descamps, C., Bouallou, C., and Kanniche, M., 2008 : *Efficiency of an Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) power plant including CO₂ removal*, *Energy*, 33, pp.874-881.
4. D. An, 2007 : *Current status and prospect of Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) business*, *Journal of Electrical World Monthly Magazine*, 370, pp.12-16.
5. A. Y. Ilyushechkin et al., 2012 : *IGCC solids disposal and utilisation*, Final Report for ANLEC project 5-0710-0065, pp.66-76, CSIRO, Australia.
6. Wang, T. and Stiegel, G. J., 2016 : *Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) Technologies*, Chapter 14, pp463-494, Woodhead Publishing, UK.
7. Acosta, A. et al., 2001 : *Physico-chemical characterization of slag waste coming from GICC thermal power plant*, *Materials Letters*, 50, pp.246-250.
8. Acosta, A. et al., 2002 : *Thermal and sintering characterization of IGCC slag*, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 67, pp.249-255.
9. Song, W. et al., 2009 : *Fusibility and flow properties of coal ash and slag*, *Fuel*, 88(2), pp.297-304.
10. Kim, Y., Kim, S. Y., and Chae, T. S., 2017 : *Effects of manufacturing conditions on physical properties of integrated gasification combined cycle (IGCC) slag geopolymer*, *Journal of Ceramic Processing Research*, 18(3), pp.214-219.
11. World Energy Council, 2016 : *World Energy Resources Coal 2016*, pp.12-13, UK.
12. Choudhry, V. and Hadley, S. R., 1993 : *Utilization of coal gasification slag: An overview*, in *Clean Energy from Waste and Coal*, ACS symposium series, 515, pp253-263.
13. Acosta, A. et al., 2002 : *Utilisation of IGCC slag and clay steriles in soft mud bricks (by pressing) for use in building bricks manufacturing*, *Journal of Waste Management*, 22, pp.887-891.
14. Martin, I. I., Echeverría, A. A., and Garcia-Romero, E., 2013 : *Recycling of residual IGCC slags and their benefits as degreasers in ceramics*, *Journal of Environmental Management*, 129, pp.1-8.
15. Shi, C., Roy, D., and Krivenko, P., 2006 : *Alkali-activated cements and concretes*, chapter 8, pp.220-230, Taylor & Francis group, USA.
16. Williams, R. P. and Van Riessen, A., 2010 : *Determination of the reactive component of fly ashes for geopolymer production using XRF and XRD*, *Fuel*, 89, pp.3683-3692.
17. Javellana, M. P. and Jawed, I., 1982 : *Extraction of free lime in portland cement and clinker by ethylene glycol*, *Cement and Concrete Research*, 12, pp.399-403.
18. Kantro, D. L., 1980 : *Influence of water-reducing admixtures on properties of cement paste—a miniature slump test*, *Cement, Concrete and Aggregates*, 2(2), pp.95-102.
19. Provis, J. L. and Van Deventer, J. S. J., 2009 : *Geopolymers structure, processing, properties and industrial applications*, Chapter 3, pp37-49, Woodhead Publishing, UK.
20. Wang, P. Z., Trettin, R., and Rudert, V., 2004 : *Effect of fineness and particle size distribution of granulated blast-furnace slag on the hydraulic reactivity in cement systems*, *Advances in Cement Research*, 17(4), pp.161-166.
21. Li, C., Sun, H., and Li, L., 2010 : *A review: The comparison between alkali-activated slag (Si+Ca) and metakaolin (Si+Al) cements*, *Cement and Concrete Research*, 40(9), pp.1341-1349.
22. Kim, H. B. and Oh, M., 2001 : *Investigation of corrosion mechanism by analyses of spent chromia refractory from a coal gasifier*, *Journal of energy engineering*, 13(4), pp.281-290.

23. Wang, P. and Massoudi, M., 2013 : *Slag behavior in gasifiers. Part I: Influence of coal properties and gasification conditions*, Energies, 6(2), pp.784-806.
24. Rida, M. A. and Harb, F., 2014 : *Synthesis and characterization of amorphous silica nanoparticles from aqueous silicates using cationic surfactants*, Journal of Metals, Materials and Minerals, 24(1), pp.37-42.
25. Vempati, R. K. et al., 1994 : *Fractionation and characterization of Texas lignite class 'F' fly ash by XRD, TGA, FTIR, and SFM*, Cement and Concrete Research, 24(6), pp.1153-1164.
26. Li, H. X., Qiu, X. S., and Tang, Y. X., 2008 : *Ash melting behavior by Fourier transform infraed spectroscopy*, Journal of Chnia University of Mining & Technology, 18, pp.245-249.
27. Wu, X. R. et al., 2015 : *Synthesis, structure characterization and magnetic property of $(Mg_{1-y}Fe_y)(Al_{0.4}Cr_xFe_{1.6-x})O_4$ spinel solid solution*, Material Science and Environmental Engineering: Proceedings of the 3rd Annual 2015 ICMSE, pp.109-113, China, 5-6 June 2015, CRC press, US, 2015.
28. De Bock, L. P. and Van den Bergh, H., 2004 : *Stainless steel slags in hydraulic bound mixtures for road construction, two case stuides in Belgium*, International RILEM Conference on the Use of Recycled Materials in Buildings and Structures, pp.1095-1104, MSEE,
29. Wang, G., 2010 : *Determination of the expansion force of coarse steel slag aggregate*, Construction and Building Materials, 24, pp.1961-1966.
30. Aydilek, A. H., 2015 : *Geotechnical and environmental impacts of steel slag use in highway construction*, University of Maryland, Final report.
31. Vaverka, J. and Sakurai, K., 2014 : *Quantitative determination of free lime amount in steel making slag by X-ray diffraction*. ISIJ International, 54(6), pp.1334-1337.
32. Van Riessen, A. and Chen-Tan, N., 2013 : *Beneficiation of colliie fly ash for synthesis of geopolymers Part 2 – Geopolymers*, Fuel, 111, pp.829-835.
33. Johnson, E. B. G. and Arshad, S. E., 2014 : *Hydrothermally synthesized zeolites based on kaolinite: A review*, Applied Clay Science, 97-98, pp.215-221.
34. Lee, S. et al., 2016 : *Impact of activator type on the immobilisation of lead in fly ash-based geopolymer*, Journal of Hazardous Materials, 305, pp.59-66.
35. Lothenbach, B., Pelletier-Chaignat, L., and Winnefeld, F., 2012 : *Stability in the system CaO-Al₂O₃-H₂O*, Cement and Concrete Research, 42, pp.1621-1634.
36. Fernández-Jiménez, A. and Puertas, F., 2002 : *The alkali-silica reaction in alkaliactivated granulated slag mortars with reactive aggregate*. Cement and Concrete Research, 32(7), pp.1019-1024.
37. Shi, C., Roy, D., and Krivenko, P., 2006 : *Alkali-activated cements and concretes*, Chapter 3, pp.29-63.
38. Garcia-Lodeiro, I. et al., 2011 : *Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels. Study in the ternary diagram Na₂O-CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O*, Cement and Concrete Reserch, 41, pp.923-931.

김 병 관

- 현재 과학기술연합대학원대학교
자원순환공학전공 석사과정
-

이 수 정

- 연세대학교 지구시스템과학과 박사
 - 현재 한국지질자원연구원 책임연구원 및
과학기술연합대학원대학교 교수
-

전 철 민

- 연세대학교 지구시스템과학과 박사
 - 현재 한국지질자원연구원 책임연구원
-

최 흥 식

- 연세대학교 토목공학과 박사
 - 현재 충청대학교 도시정보건설과 교수
-