

Na₂CO₃의 첨가에 따른 석탄 선탄 폐석의 소결 상변화 연구

§유광석

한국지질자원연구원 DMR융합연구단

Phase Transformation of Coal Tailing of Beneficiation with the Addition of Na₂CO₃ at High Temperature

§Kwang Suk YOU

Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Department of Mineral Resource

요 약

선탄 폐석의 유리 소재 원료로의 활용을 위해 선탄 폐석의 고온 상 전위 거동 및 Na₂CO₃의 첨가에 따른 유리질(비정질)화 실험을 실시하였다. 실험 결과 700~1,100 °C에서 소성된 선탄폐석에는 mullite가 생성되고, 1,450 °C에서는 mullite와 cristobalite만이 존재하였다. 선탄 폐석의 유리질화는 Na₂CO₃ 첨가됨에 따라 진행되었으며, Na₂CO₃ 10 wt.% 첨가 후 1,450 °C 온도에서 소성된 선탄 폐석의 유리질화는 97.9 wt.%로 나타났다. 그러나 Na₂CO₃가 20 wt.% 첨가된 선탄 폐석의 시료의 경우, 1,100 °C에서의 2차 재소성 과정에서 nepheline(Na₂O·Al₂O₃·2SiO₂)이 생성되었으며, 이를 통해 선탄폐석의 유리질화를 위한 최적의 Na₂CO₃ 첨가량은 10 wt.%로 나타났다.

주제어 : 석탄 폐석, 상변화, 탄산나트륨, 유리질화

Abstract

To use a tailing obtained from coal beneficiation as a raw material for glass material, the behaviors of phase transformation of the tailing was investigated according to sintered temperature with the addition of Na₂CO₃. As a result of the experiment, mullite was formed at 700~1,100 °C, and the mullite and the cristobalite just only existed at 1,450 °C. The glassification ratio of the coal tailing was to be 97.9 wt.% at 1,450 °C with the addition of Na₂CO₃ to tailing weight ratios of 10 wt.%. However, in the case of sample of coal tailing with 20 wt.% Na₂CO₃ added, nepheline(Na₂O·Al₂O₃·2SiO₂) was produced during the re-sintering(2nd sintering) at 1,100 °C. From the results, the suitable addition amount of Na₂CO₃ for glassification of coal tailing was found around 10 wt.%.

Key words : coal gangue mineral, phase transformation, Na₂CO₃, glassification

1. 서 론

우리나라에서 석탄 폐석은 약 2억 톤 가량이 적치되어

있으며, 연간 70만 톤이 발생하고 있다고 보고되고 있다¹⁾.

이로 인해 석탄광의 주변 환경오염뿐만 아니라 이를 관리하기 위해 막대한 국가 예산이 소요되고 있다. 이러한 사

· Received : November 11, 2020 · Revised : December 8, 2020 · Accepted : December 16, 2020

§ Corresponding Author : Kwang Suk YOU (E-mail : youks@kigam.re.kr)

Convergence Research Center for Development of Mineral Resource, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, 124 Gwahang-no, 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.

회적 환경 부담을 줄이기 위해 석탄 폐석의 재활용을 위한 산업 원료화 연구가 요구되고 있다.

과거 석탄 폐석의 대량 처리를 위한 연구로 토목·건설 산업의 원료화 연구가 진행되었다²⁻⁴⁾. 대표적인 연구로 선탄 폐석의 1종 포틀랜드 시멘트 원료화 연구가 있다⁵⁻⁷⁾. 이러한 노력으로 현재 국내에서는 일부 석탄 폐석을 1종 포틀랜드 시멘트의 부원료로 사용하고 있다. 그러나 국내 시멘트 생산량이 크게 감소하면서 석탄 폐석의 사용량 역시 감소하고 있다. 따라서 석탄 폐석의 안정적인 재활용을 위해서는 다양한 산업에서의 원료화가 필요하다. 최근 석탄 폐석의 높은 SiO₂와 Al₂O₃ 함량을 이용하여 유리 소재나 건축 내장재 등의 고온 세라믹 소재 원료화 연구가 주목받고 있다⁸⁾. 본 연구에서는 선탄 폐석을 고온 세라믹 중 유리 원료로 활용하기 위해 고온 소성에 따른 상변화 및 Na₂CO₃의 첨가에 따른 유리질(비정질)화 특성에 대해 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용된 선탄 폐석은 태백 K 광업소의 선탄 공정에서 발생하는 것을 사용하였다.

Table 1은 본 실험에 사용된 선탄 폐석의 화학 성분을 나타내고 있다. 화학성분 분석 결과 SiO₂와 Al₂O₃가 91 wt.% 이상 차지하고 있는 것으로 나타났다.

Table 2는 선탄 폐석의 공업분석 결과이다. 분석 결과, 회분 65.99 wt.%와 휘발분 7.0 wt.%, 고정 탄소 24.3 wt.%가 함유되어 있으며, 2,170 kcal/kg의 발열량을 보였다.

Fig. 1은 본 실험에 사용된 선탄 폐석의 X-선 회절 곡선을 나타내고 있다. 주요 구성 광물로는 α -quartz와 알루미늄 실리케이트 광물인 kaolinite와 muscovite로 나타났다.

본 실험에서 고온 소성을 위해 선탄 폐석을 200 mesh (74 μ m) 이하로 분쇄한 후 알코올을 이용하여 지름 5 cm

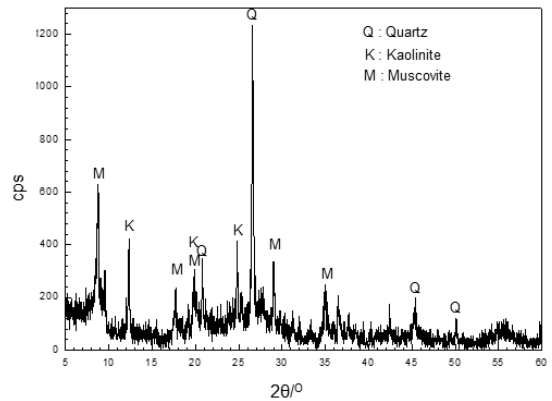


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of coal gangue.

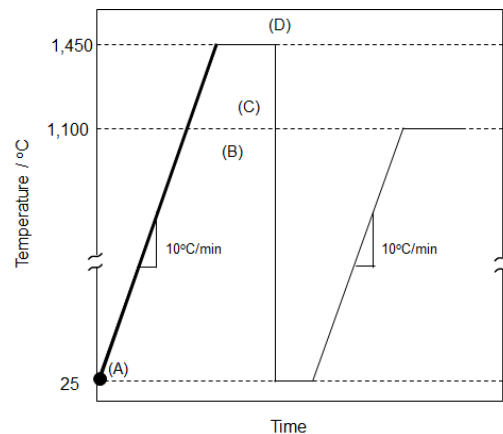


Fig. 2. Sintering schedule of coal tailing; 1st sintering ((A) at atmosphere, (B) at 800 °C, (C) at 1,000 °C, and (D) at 1,400 °C) and 2nd sintering ((E) at 1,000 °C).

의 구형체로 성형한 후 전기로에서 소성하였다. Fig. 2는 선탄폐석의 소성 스케줄을 나타내고 있다. 승온 속도는 분당 10 °C로 하였으며 800 °C(Fig. 2(B)), 1,100 °C(Fig. 2(C)), 1,450 °C(Fig. 2(D))에서 각각 2시간씩 소성한 후 전기로에서 꺼내어 물에서 급냉하였다. 이렇게 얻어진 선탄 폐

Table 1. Chemical composition of coal tailing

Element	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅
wt.%	60.18	30.88	2.96	0.12	0.26	4.41	1.10	0.11

Table 2. Proximate analysis of coal tailing

Moisture mass (%)	Volatile Mass (%)	Ash (wt.%)	Fixed carbon (%)	cal/g
2.66	7.05	65.99	24.30	2,170

석의 소결체를 대상으로 상 전위 거동을 파악하였다. 각각의 소성 온도에서 소성된 선탄 폐석의 구성 광물의 정량 및 정성 분석을 위해 정량 X-선 회절 분석을 실시하였다. 정량 X-선 회절분석은 D8 Advance(Bruker, Germany) 장비를 사용하였다. 스텝 스캔(step scan)방식으로 회절 패턴을 획득하였으며 0.01 °/step의 속도로 스텝 당 1 s 동안 스캔하였다. 분석에 사용한 슬릿의 사이즈는 0.3°(divergence slit)와 2.5°(secondary Soller slit)였다. 광물의 정량분석은 Rietveld법에 기반 한 프로그램인 TOPAS 4.2 (Bruker, Germany)를 사용하였다. 이와 함께 선탄 폐석의 열분해 특성을 관찰하기 위해 시차열열중량측정(TG-DTA)을 실시하였다. 이때 승온 속도는 10 °C/min로 하였으며, 분위기 가스로는 일반 공기를 사용하였다.

본 실험에서는 선탄 폐석의 유리질화를 위해 소성 첨가제로 Na₂CO₃를 첨가하였다. Na₂CO₃는 SiO₂-Al₂O₃계 광물의 고온 반응성을 증진하는데 매우 효과적이라고 보고되고 있다⁹⁾. Na₂CO₃는 선탄 폐석의 성구체를 제조하는 과정에 첨가하였으며, 선탄 폐석의 무게 대비 0.5, 1, 1.5, 2 wt.%를 첨가하였다. 또한 이렇게 얻어진 소결체를 재분쇄한 후 1,100 °C에서 2차 소결을 통해 재결정화 과정을 확인하였다(Fig. 2(E)). 이는 Na₂O-Al₂O₃-SiO₂의 3성분계에서 1,000 °C 이상에서 nepheline의 생성되는 것으로 알려져 있기 때문이다¹⁰⁾. 2차 소결은 1,450 °C에서 1차 소결된 소결체를 1차 소결 때와 같이 조건으로 분쇄와 성형 후 전기로에서 소성하였다. 이러한 과정을 통해 선탄 폐석의 유리질화를 위한 최적의 Na₂CO₃의 첨가량을 결정하였다.

3. 실험 및 고찰

Fig. 3은 각 소성 온도에서 소결된 선탄 폐석의 X-선 회절 곡선을 나타내고 있다. XRD 분석 결과, 800 °C 영역에서 kaolinite가 분해되었으며, 소성온도가 1,100 °C 이상의 온도에는 mullite와 quartz만이 존재하였다.

Fig. 4는 1,450 °C까지 선탄 폐석의 열분해 특성을 나타내는 TG-DTA 곡선이다. 분석 결과, 100 °C에서 중량 감소가 있었으며, 이후 500 °C까지 추가적인 중량 감소와 발열이 관찰되었다. 우선 100 °C의 중량 감소는 선탄 폐석에 흡착된 자유수의 증발에 의한 것으로 판단되며, 500 °C까지의 중량 감소와 발열 반응은 선탄 폐석에 함유되어 있는 휘발물질이 연소 휘발되면서 나타난 것으로 판단된

다. 이후 500 °C~700 °C에서 관찰되는 급격한 중량 감소와 흡열 반응은 XRD 분석 결과를 통해 kaolinite의 분해에 의한 것으로 판단된다. 이후 1,100°C까지의 지속적인 중량 감소 및 흡열 반응은 mullite의 생성에 따른 것으로 판단된다. mullite의 SiO₂/Al₂O₃의 비는 0.33로 여분의 SiO₂는 quartz의 고온상인 cristobalite로 존재하는 것으로 판단된다.

각각의 소성 온도에서 얻어진 선탄 폐석의 XRD 분석 결과를 통해 TG-DTA 곡선에서의 1,450 °C까지의 선탄 폐석의 결정상 변화를 다음과 같이 예측할 수 있다.

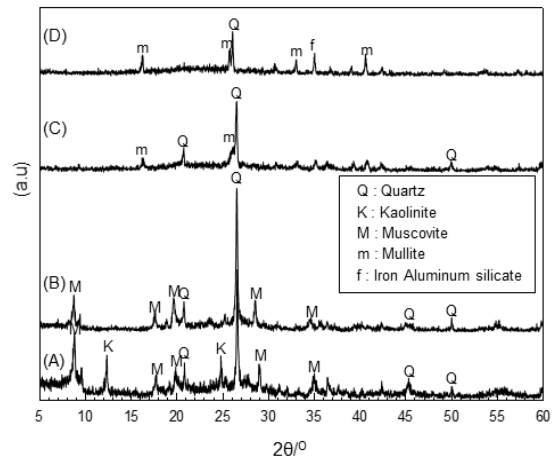


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of coal tailing at different sintered temperature; (A) atmosphere, (B) 800 °C, (C) 1,100 °C, and (D) 1,450 °C.

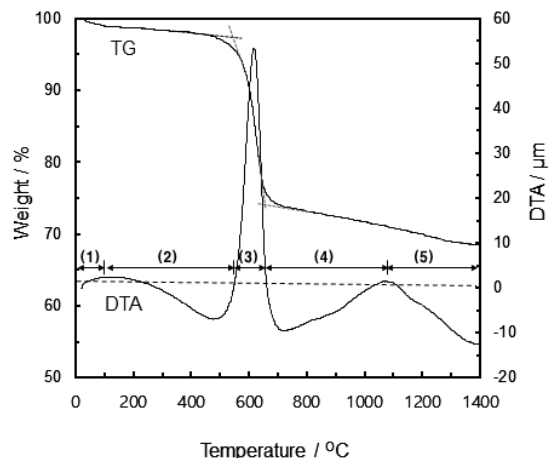


Fig. 4. TG-DTA curves of coal tailing during sintering.

- (1) 25 ~ 100 °C : 표면 흡착수(자유수) 증발
- (2) 100 ~ 500 °C : 휘발 물질 연소
- (3) 500 ~ 700 °C : kaolinite 분해
- (4) 700 ~ 1,100 °C : mullite 생성

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 + \text{SiO}_2 + m\text{H}_2\text{O}$$
- (5) >1,100 °C : mullite, quartz의 일부 유리질화

$$2\text{SiO}_2 + 3\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$$

$$\text{SiO}_2 \rightarrow \text{non-crystalline}$$

위의 실험 결과를 통해 선탄 폐석의 경우, 고온에서 mullite와 quartz가 주요 결정 광물로 생성되며, 이로 인해 완전한 비정질화가 어렵다는 것을 알 수 있다.

본 실험에서는 선탄 폐석을 유리질화시키기 위해 Na_2CO_3 첨가하였다. Fig. 5는 각기 다른 량의 Na_2CO_3 첨가된 선탄 폐석을 1,450 °C에서 소성한 소결체의 X-선 회절 곡선을 나타내고 있다. 분석 결과, Na_2CO_3 첨가량이 증가함에 따라 선탄 폐석의 유리질화가 증가하는 것으로 나타났으며, 특히 20값 15~30 부근의 quartz와 mullite의 X-선 회절 피크가 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

Table 3은 Fig. 5의 X-선 회절 곡선을 정량 분석한 결과를 나타내고 있다. 분석 결과, 1,450 °C에서 Na_2CO_3 첨가량이 증가됨에 따라 quartz와 mullite은 감소하고 대신에 비정질의 생성량이 증가하는 것으로 나타났다. 특히, Na_2CO_3 첨가량이 10 wt.% 이상에서 선탄 폐석의 비정질화가 97.9 wt.% 진행된 것으로 나타났다.

Fig. 6은 Na_2CO_3 10 wt.% 첨가된 1,450 °C 소결체의 미세구조를 나타낸 전자현미경으로 관찰한 사진이다. Fig. 5에서 확인한 바와 같이 10 wt.%의 Na_2CO_3 가 첨가된 소결체의 표면이 치밀한 것으로 보아 유리화가 진행된 것

로 판단된다. 이를 통해 Na_2CO_3 첨가가 선탄 폐석의 유리질화 반응을 촉진시키는 것으로 나타났다. 그러나 quartz 고온 상인 cristobalite의 완전한 유리화는 이루어지지 않았다. 이에 대한 추가적 연구가 요구된다.

Na_2CO_3 의 첨가로 얻어진 유리질 소결체의 안정성 확인을 위한 상온에서 분쇄 후 1,100 °C에서 2차 소결을 실시하였다. Fig. 7은 2차 소결체의 X-선 회절 곡선을 나타내고 있다. 실험 결과, Na_2CO_3 가 10 wt% 첨가된 선탄 폐석의 유리화는 재소결에도 안정적으로 유지하였으나, Na_2CO_3 가 20 wt.% 첨가된 선탄 폐석의 시료의 경우, n-nepheline ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)이 생성되었다.

Fig. 8은 $\text{Si}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$ 의 3성분계를 나타내고 있다. 과량의 Na_2CO_3 의 첨가된 선탄 폐석의 유리상은 재소

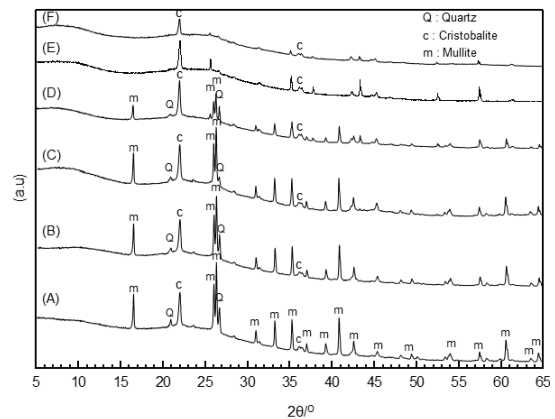


Fig. 5. XRD patterns of coal tailing with the different added amount of Na_2CO_3 at 1,450 °C; the added amount of Na_2CO_3 : (A) 0.5 wt.%, (B) 1 wt.%, (C) 2 wt.%, (D) 5 wt.%, (E) 10 wt.%, and (F) 20 wt.%.

Table 3. The results of mineralogical quantitative analysis for coal gangue sintered with the different amount of added Na_2CO_3 at 1,450 °C (unit: wt.%)

Addition amount of Na_2CO_3	Mullite	Cristobalite	Quartz	Amorphous phase	Total
0.5	20.8	3.1	1.4	74.7	100
1.0	19.1	3.3	1.8	75.8	100
1.5	13.6	2.4	1.4	82.6	100
2.0	13.6	2.7	0.8	82.9	100
5.0	6.2	2.4	0.2	91.2	100
10.0	-	1.9	0.2	97.9	100
20.0	-	1.1	0.2	98.7	100

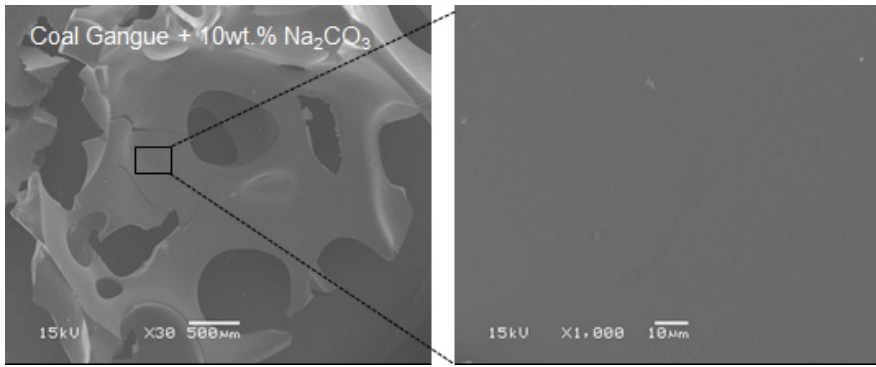


Fig. 6. SEM photo of coal tailing during sintering with 10 wt.% Na₂CO₃ at 1,450 °C.

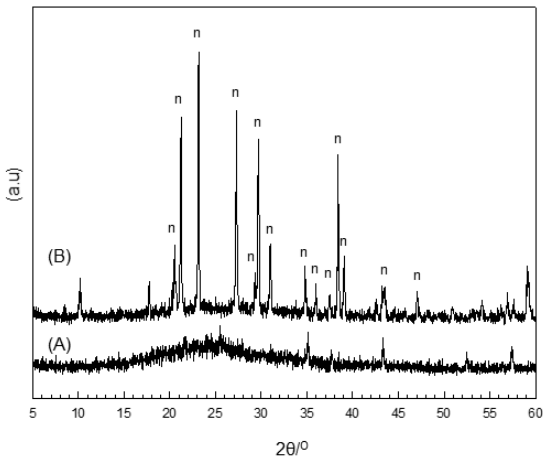


Fig. 7. Phase transformation of glass powder of coal tailing re-sintered at 1,100 °C with the addition of Na₂CO₃; (A) 10 wt.% and (B) 20 wt.%; n: nepheline(Na₂O·Al₂O₃·2SiO₂).

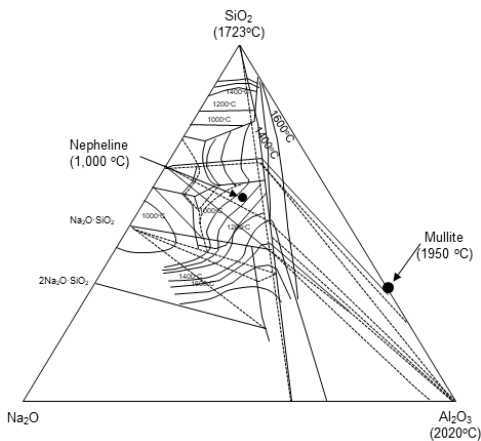


Fig. 8. The ternary phase diagram in Si₂O-Al₂O₃-Na₂O¹⁰⁾.

성 과정에서 nepheline가 생성되는 것을 알 수 있으며, 이로 인해 유리상의 안정성을 저해할 수 있다는 것으로 판단된다. 실험 결과를 종합해 볼 때, 본 실험 조건에서 선탄 폐석의 유리화 원료화를 위한 Na₂CO₃의 최적 첨가량은 10 wt.%인 것으로 확인되었다.

4. 결 론

본 실험에서는 태백 K 광업소의 선탄 공정에서 발생하는 선탄 폐석을 사용하여 유리 소재 원료화를 위한 선탄 폐석의 고온 상 전위 거동 및 Na₂CO₃의 첨가에 따른 유리질(비정질)화 실험을 실시하였다.

연구 결과, 선탄 폐석의 높은 SiO₂와 Al₂O₃ 함량으로 1,450 °C에서 고온 상의 mullite와 cristobalite가 생성되는 것으로 나타났다. 그러나 Na₂CO₃ 첨가량이 증가됨에 따라 선탄 폐석은 고온에서 유리화가 일어났다. 그러나 유리상의 재소성 실험에서 Na₂CO₃가 20 wt.% 첨가된 선탄 폐석의 시료의 경우, nepheline이 생성되었다. 즉 과량의 Na₂CO₃의 첨가는 선탄 폐석의 유리상의 고온 안정성을 저해하는 것으로 나타났다. 본 실험에서는 10 wt.% Na₂CO₃의 첨가된 선탄 폐석을 1,450°C에서 소성한 결과 97.9 wt.%의 유리화가 이루어졌으며, 재소결 과정에서도 유리상의 안정성이 가장 좋은 것으로 나타났다.

References

1. <http://news.kmib.co.kr/article/view.asp?arcid=0923702824&code=11131413&> (accessed Nov. 2017).
2. Weiqing Zhang, Chaowei Dong, Peng Huang, et al., 2020 :

- Experimental study on the characteristics of activated coal gangue and coal gangue-based geopolymer, *Energies*, 13(10), 2504; <https://doi.org/10.3390/en13102504> .
3. A.P. Claude, 2000 : Cements of yesterday and today: concrete of tomorrow, *Cement and Concrete Research*, 30(9), pp. 1349-1359.
 4. Haibin Liu, Zhenling Liu, 2010 : Recycling utilization patterns of coal mining waste in china, *Resources Conservation and Recycling*, 54(12), pp.1331-1340
 5. Ling Qina and Xiaojian Gaoab, 2019 : Properties of coal gangue-Portland cement mixture with carbonation, *FUEL*, 245, pp.1-12.
 6. Zhou Shuang-xia, 2009 : Study on the reaction degree of calcined coal gangue powder in blended cement by selective solution method, *Procedia Earth and Planetary Science*, 1(1), pp.634-639.
 7. Yuanlan Zhang, Tung-Chai Ling, 2020 : Reactivity activation of waste coal gangue and its impact on the properties of cement-based materials - A review, *Construction and Building Materials*, 234, p.117424 <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117424>.
 8. Liang Shen, Wenbao Lv, Wei Zhou, et al., 2017 : Recycling coal from coal gangue, *Filtration and Separation*, 54(3), pp.40-41
 9. Yanxia Guo, Yaoyao Li, Fangqin Cheng, et al., 2013 : Role of additives in improved thermal activation of coal fly ash for alumina extraction, *Fuel Process. Technol.*, 110, pp.114-121.
 10. I. Garcia-Lodeiro, A. Fernández-Jimenez, P. Pena, et al., 2014 : Alkaline activation of synthetic aluminosilicate glass, *Ceramic International*, 40, pp.5547-5558.

유광석



- 현재 한국지질자원연구원
광물자원연구본부 책임연구원
 - 당 학회지 제 16권 3호 참조
-