

## 석탄회 대체 슬립 및 고형화 소지에 관한 연구

김유탉, 박천주, 김정환, 이기강  
경기대학교 재료공학과, 수원, 442-760

### A Study on Fly Ash Substituted Slips and Consolidated bodies

Yootaek Kim, Cheon Joo Park, Jung Hwan Kim, Ki Gang Lee  
Dept. of Materials Sci. and Eng., Kyonggi University, Suwon 442-760, Korea

요 약 석탄회의 재활용율을 높이고자 비가소성 원료인 석탄회를 첨가한 슬립 및 고형화 소지의 유동학적 고찰을 하였고, 이들을 이용하여 주입성형 후 소성한 시편의 물성들을 측정하였다. 석탄회가 50wt.%이상 대체된 슬립의 경우 해교 기구는 점토내 입자의 정전기적 반발력 보다는 석탄회에 포함된 cenosphere 입자표면의 물유리 흡착에 의한 steric stabilization에 의한 것으로 판단되었다. 응집된 슬립은 전형적인 thixotrophy 현상을 나타내는 반면 분산후 재응집된 슬립은 점도가 계속 증가하는 겔화현상을 나타내어 망목구조를 갖는 성형체를 제조할 수 있었다. 석탄회 대체율 50wt.%의 소성체에서 가장 우수한 물성치를 얻을 수 있었으며, 대체율 70wt.%까지의 주입성형이 가능하였다.

**Abstract** A Rheological investigation was made on slips and consolidated bodies containing fly ashes and a property assessment also made on the specimens after slip casting and firing with the slips. Slip dispersion mechanism turned out to be rather steric stabilization by coating of sodium silicates on the surfaces of cenospheres than electrostatic repulsion. Coagulated slips showed a typical thixotrophy phenomenon; however, re-coagulated slips after dispersion showed no sedimentation and became gel which has a network structure. The 50wt.% fly ash substituted specimens after firing showed the best properties and the maximum substitution rate of fly ash without dramatical property drop reached up to 70wt.% in the slip casting process.

## 1. 서론

석탄회는 석탄화력 발전과정중에 필연적으로 얻어지는 부산물로서 일반적으로 원탄량의 10~40%의 비율로 생성되며, 현행 폐기물관리법상 일반 폐기물로 분류되어 매년 수백만톤이 단순 매립에 의해 처리되고 있다. 선진국에서는 석탄회의 재활용율이 30~50%에 이르며, 시멘트분야, 골재, 건축재료, 토목, 농·수산업 분야 등에 광범위하게 사용되고 있고 또한 재활용율을 높이기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있는 반면, 국내의 경우는 약 20% 정도로 재활용 비율이 낮은 실정이다.[1] 석탄회의 재활용 연구에서 가장 큰 문제점은 석탄회 내의 미연탄소분 함량이 5-20%정도 이르기 때문에 석탄회가 요업원료로 대체 투입 될 경우 가소성의 급격한 저하현상이 나타난다.[2] 따라서 본 연구는 주입성형 공정에서 석탄회-점토계 슬립(slip)의 유동학적 거동과 주입성형후 고형화소지의 가소성 및 유동학적 거동에 대하여 고찰하여 가소성을 증진시킴으로서 궁극적으로는 석탄회의 재활용율을 증진시키고자 하였다.

## 2. 실험방법

본 실험에 사용된 석탄회와 점토의 화학성분은 Table 1과 같다. 실험중 사용된 슬립 비중은 1.6으로 조제하였다. Table 2는 준비된 각 슬립의 점도, 첨가제의 종류 등의 조제 조건을 나타내고 있다. 첨가제는 Tetra Sodium Pyrophosphate(TSPP:Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> · 10H<sub>2</sub>O)와 물유리(Sodium Silicate:Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O)를 사용하였다. 조제한 슬립은 가로 20x70x2mm의 크기로 주입 성형되었으며, 가소성 시험을 위해서는 성형체가 완전히 건조되지 않은 상태에서 Mandrel tester를 이용하여 가소수량을 측정하였다. 성형체는 95℃에서 24시간 건조시켜 함수율을 측정하였고, Mercury Porosimeter (Poresizer 9320)를 이용하여 210MPa까지 가압하여 기공분포를 측정하였다. 슬립과 시험편의 미세구조를 관찰하기 위하여 TEM(Jeol-2000FX)과 SEM(SX-30E)이 사용되었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 슬립의 해교

Fig. 1a는 석탄회의 첨가량 40wt.%까지의 해교곡선을 나타내고 있다. 점토 100wt.%와 비교할 때 비가소성 원료인 석탄회의 대체량이 증가할수록 점토와 같은 해교조건을 갖기 위해서는 첨가제의 양을 증가 시켜야함을 알 수 있다. 이는 점토의 경우 소량의 TSPP로부터 제공된 Na<sup>+</sup> 이온이 점토에 작용하여 전기이중층의 반발력을 증대시킴으로 인해 점도의 감소를 보이는 반면, 비가소성 원료인 석탄회가 다량 첨가될수록 석탄회의 응집성도 커져 응집체내에 물을 많이 함유하게 되므로 응집체를 깨기 위하여 첨가제가 많이 필요하게 됨을 알 수 있다. 그리고 석탄회가 50wt.%, 70wt.% 첨가된 슬립의 해교곡선을 Fig. 1b에 나타내었다. 석탄회가 50wt.% 이상 첨가되었을때는 40wt.% 까지와는 달리 초기에 TSPP를 사용하였을 경우 점도감소의 한계점이 나타났다. 그래서 그러한 시점에서 sodium silicate를 첨가한 결과 점도의 감소가 급격히 일어나서 슬립의 분산이 이루어 졌는데 이는 비가소성인 석탄회가 다량 첨가됨으로 인하여 이때의 분산기구는 첨가량이 40wt.% 이하일 때와는 다른 기구에 의한 것으로 사료되었다. 이러한 분산기구를 확인하기 위하여 해교된 슬립을 TEM 관찰하였다. Sodium silicate를 첨가하지 않은 경우

cenosphere의 표면이 깨끗함을 관찰할 수 있었고 Fig. 2에서 보는바와 같이 석탄회가 70wt.% 첨가된 슬립의 TEM 사진에서는 cenosphere의 표면에 물유리가 두껍게 싸여있는 것을 알 수 있었다. TEM 관찰의 결과로 보아 비가소성인 석탄회가 다량 첨가되면 TSPP의  $\text{Na}^+$  이온에 의한 정전기적인 반발력보다는 cenosphere의 표면에 물유리가 두껍게 흡착되어 물유리에 의한 steric stabilization 기구에 의하여 분산이 이루어진다고 판단된다.

요업체 제조공장에서 일반적으로 사용하는 점도 500cP(slip A) 슬립과 본 실험에서 사용된 sodium silicate로부터 얻을 수 있는 점도값인 200cP(slip B)의 슬립을 조제하고 주입성형하여 성형체를 제조하였다. 200cP의 슬립으로 제조된 성형체의 경우 석탄회의 첨가량이 증가할수록 부피비중은 낮아지고 겔보기 기공율은 커지는 경향을 보였다. 500cP 슬립의 경우 석탄회 첨가량이 20wt.%이상에서 비중의 변화가 거의 없는 것으로 나타났다. 첨가량 50wt.% 이상에서는 두 조건 모두 비중과 겔보기 기공율의 변화가 거의 없었다.

### 3-2. 슬립의 유동학적 거동

Fig. 3a에서는 해교된 슬립을 숙성시킴으로 인하여 점도가 증가된 슬립을 물유리를 첨가하여 재분산 시킨 것으로서 점도 2000cP의 응집된 슬립(slip C)과 200cP의 분산된 슬립(slip D)의 해교곡선을 나타내었다. 분산된 슬립(slip D)에서  $\text{CaSO}_4$ 의 첨가량에 따른 점도변화는 Fig. 3b에 나타내었는데  $\text{CaSO}_4$ 의 첨가량이 증가함에 따라 입자들간의 응집이 일어나 점도가 급격히 증가함을 알 수 있었다. 음이온의 경우  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 응집효과가 가장 크고, 양이온은 이온가가 크고 이온반경이 작을수록 응집효과가 크다는 Hofmeister[3]의 보고를 근거로  $\text{CaSO}_4$ 는 효과적인 응집제로 생각되었으며, 분산된 슬립에  $\text{CaSO}_4$ 를 첨가하면 Schultz-Hardy rule에 따라 전해질의 농도가 증가하여 전기이중층이 축소되면서 응집(coagulation)이 일어나고 따라서 점차 점도가 증가하게 된다. Lange[4]는 염의 첨가에 의해 분산상태의 입자구조에서 입자들 사이에 인력이 작용하여 서로 밀착하게 되며, 이렇게 새로이 형성된 구조는 분산되기 이전의 응집(cohesive)된 구조와는 다른 구조를 가진다고 보고하였다. 본 실험에서도 분산전의 응집된 슬립(slip C)은 침강이 일어났으나 재응집된 슬립(slip E)의 경우 침강이 일어나지 않고 안정화되는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 slip C와 slip E의 점도는 같지만 슬립구조는 전혀 다르다는 것을 의미하며, slip E에서는  $\text{Si}(\text{OH})_4$ 가 3차원의 새로운 망목구조(network)를 형성하고 또한 mullite입자의 불균질응집과 비슷하게 입자표면에 poly-silicon hydroxo precipitate가 재흡착되기 때문에 시간이 경과함에 따라 겔화가 일어나는 것으로 생각된다.[3, 5]

### 3-3. 고형화소지의 유동학적 거동

고형화소지가 응력을 받았을 때의 고형화소지의 거동, 즉 응력의 변화에 대한 고형화소지의 균열발생 여부를 관찰하였고,[6] 균열이 발생하는 시점의 함수율인 임계함수율을 측정하였다. 점토의 경우는 임계함수율이 11~14%정도이고, 석탄회가 20wt.% 첨가된 고형화소지의 경우는 28~31%의 범위를 나타내었다.

성형체에 존재하는 기공의 형태는 일차입자들의 응집체에서 일차입자들 사이에 존재하는 1차기공과 이러한 응집체들이 응집하여 생기는 2차기공, 그리고 큰 응집체들 사이에 존재하는 3차기공(본 실험에서는 관찰되지 않음) 등으로 구분할 수 있다.[7] 점토 100wt.%의 경우 Fig. 4a에서 보듯이 잘 분산된 slip B 또는 D로부터 제조한 소지의 경우 단봉분포에 가까운 기공분포를 갖고 있었으며, 약간 응집된 상태인 slip A로부터 제조한 소지의 경우 1차기공의 양이 증가하고 2차기공의 평균크기가 약간 감소하는 쌍봉분포의 기공구조를 보였다. 따라서 순수한 점토의 경우에는 기공의 분포가 비교적 일정한 slip B 또는 D로부터 제조한 소지의 가소성이 우수하였다. 이는 점토의 경우 가소성을 지배하는 요인이 기공분포의 형태라는 사실을 확인할 수 있었다. 한편, 석탄회를 첨가한 경우에는 두 경우 모두 Fig. 4b에서와 같이 2차기공의 분포는 유사한 쌍봉분포의 기공구조를 갖고 있었으나, slip A로부터 제조된 소지의 경우 일차기공의 양이 증가하는 경향을 보였다. 따라서 일차기공의 분포가 많아짐에 따라 입자사이에 작용하는 모세관힘이 증가하여, 점토의 경우와는 달리 slip A로부터 제조된 소지의 가소성이 오히려 좋아지는 것으로 생각된다. 이는 2차기공의 크기 및 분포가 같을 경우 1차기공의 양이 가소성을 좌우하는 요인으로 작용함을 알 수 있었다.

#### 4. 결론

- 1) 석탄회 첨가량 40wt.% 이하에서는 정전기적인 반발력이, 그리고 첨가량 50wt.% 이상에서는 steric stabilization이 분산기구로 작용하였다.
- 2) 분산후 재응집된 슬립은 3차원의 새로운 망목구조(network)를 형성하고 시간이 경과함에 따라 겔화 되었다.
- 3) 석탄회 대체 고흥화 소지의 경우 기공분포는 가소성을 좌우하는 중요한 인자중 하나이며, 단봉분포의 경우가 쌍봉분포의 경우보다 가소성이 우수하고, 같은 형태의 분포일 경우 1차기공의 분포가 높을수록 가소성이 좋았다.

#### 5. 참고문헌

- [1] S. M. Yih, et al., Eight International Ash Utilization Symposium, 2 (1987) 39.
- [2] 이기강, 이효진, 김동원, 김유택, 홍성창, 이시진, 한국결정성장학회지, 3 [2] (1993) 185-201.
- [3] R.K. Iler, The Chemistry of Silica, Chap. 2 and 3 (John Wiley & Sons, 1981).
- [4] F. F. Lange, B. V. Velamakanni, J. C. Chang and D. S. Pearson, Proc. 11th Riso Int'l Symp. on Metallurgy and Material Sci. (1990).
- [5] J. W. Goodwin, Colloid Science, 2 (1975) 246-293.
- [6] D. M. Shemo, et. al., CCR Report, Rutgers Univ. (1991) A9-37.
- [7] G. Y. Onoda and J. Toner, J. Am. Ceram. Soc., 69[11] (1986) C278-279.

#### 감사의 글

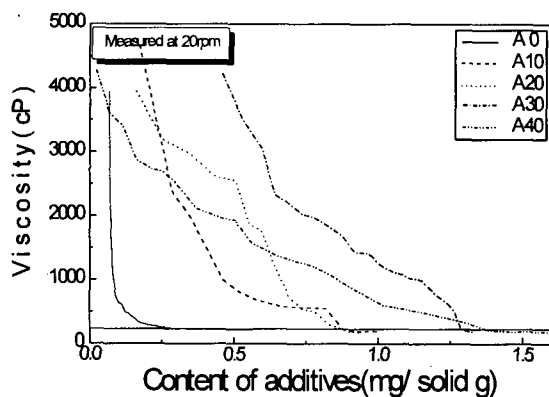
본 연구는 1997년도 한국과학재단 특정기초 연구과제(97-03-00-12-01-5) 연구비 지원에 의하여 수행된 것으로서 이에 감사드립니다.

Table 1. Chemical Analysis of Clay and Coal Fly Ash.

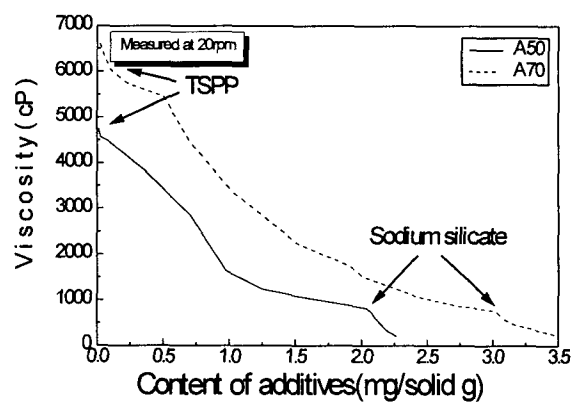
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	C	Ig-loss
Clay	61.67	22.74	3.49	0.61	0.48	0.42	1.57	0.29	0.05	-	8.67
Fly Ash (안산)	40.78	31.59	2.17	4.43	0.99	0.13	0.50	1.51	1.10	14.14	2.63
Fly Ash (보령)	65.28	22.87	3.93	0.85	0.55	0.24	0.91	1.22	0.25	-	3.82

Table 2. Conditions of various slips.

Slip Mark	Viscosity(cP)	Additives	비 고
A	500	TSPP, Sodium silicate	약간 응집된 슬립
B	200	TSPP, Sodium silicate	잘 분산된 슬립
C	2000	Sodium silicate	응집된 슬립
D	200	Sodium silicate	응집후 재분산된 슬립
E	2000	CaSO <sub>4</sub>	재분산후 응집시킨 슬립



(a)



(b)

Fig. 1 Deflocculation curves of clay-ash slips (a) A 0: ash 0wt.%, A 10: ash 10wt.%, A 20: ash 20wt.%, A 30: ash 30wt.%, and A 40: ash 40wt.%, respectively. (b) A 50: ash 50wt.% and A 60: ash 60wt.%.

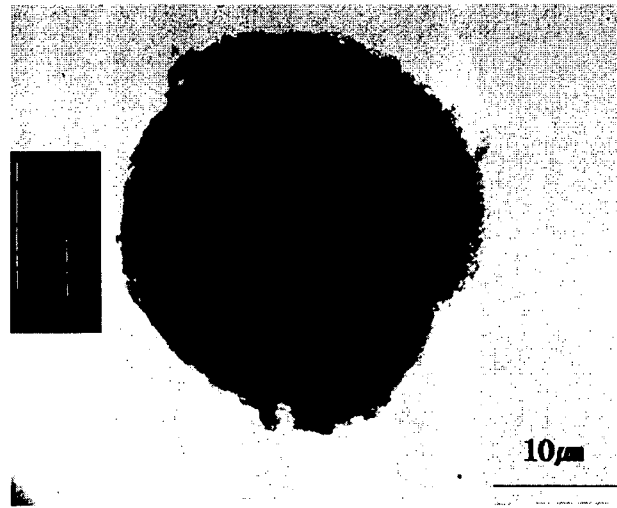


Fig. 2. A TEM micrograph of a cenosphere in fly ash 70wt% slip.

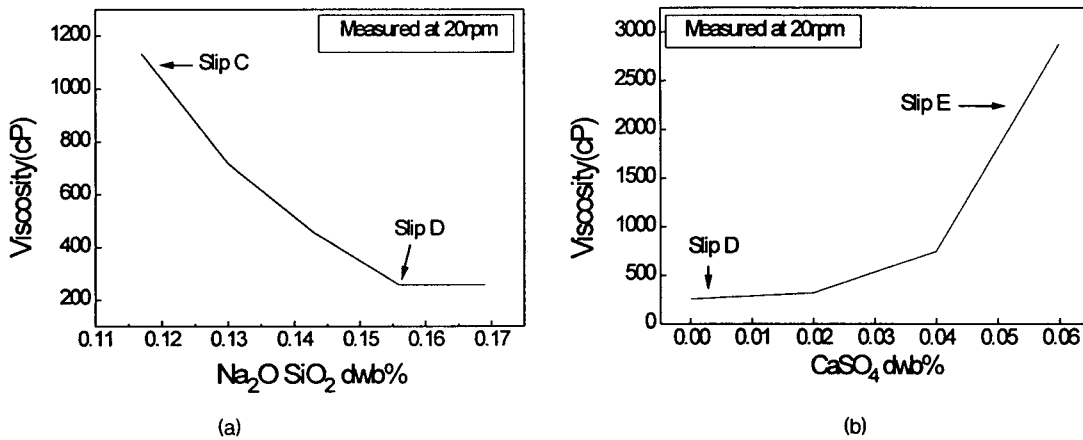


Fig. 3. (a) Deflocculation curve of clay-ash slip with specific gravity adjusted to 1.6g/cc  
(b) Brookfield viscosity as a function of  $\text{CaSO}_4$  level in slip D.

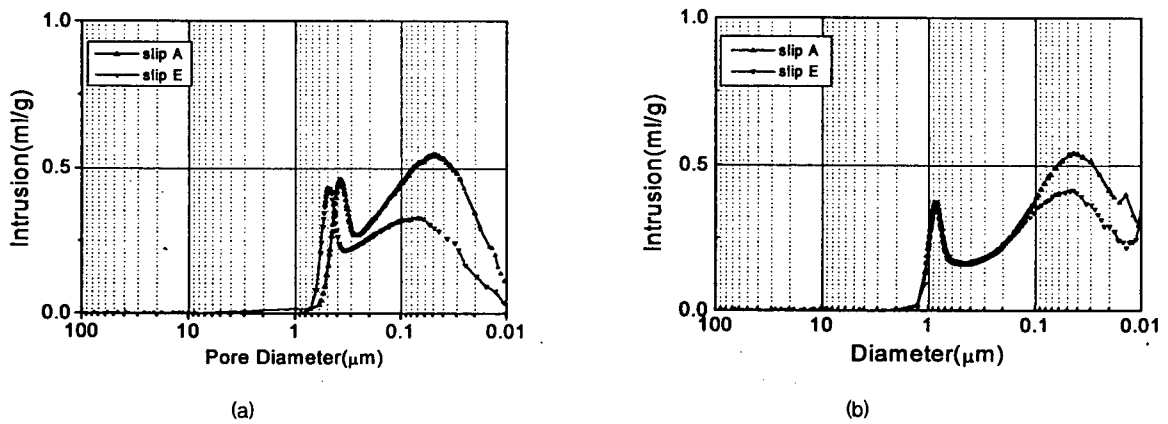


Fig. 4. Pore distribution of (a) Ash 0wt.%, (b) Ash 20wt.% greenbodies.