

석탄회-점토계 다공체의 기공구조 분석

이기강 · 박천주 · 김정환 · 강승구 · 박종훈 · 이태근*
경기대학교 공과대학 재료공학과, *서울산업대학교 재료공학과

Analysis of Pore Structure for Porous Body with Coal fly ash and Clay

Ki-Gang Lee, Cheon-Joo Park, Jung-Hwan Kim,
Seung-Gu Kang and Jong-Hun Park, Tae-Kun Lee

Department of Materials Sci. & Eng., Kyonggi University
Department of Mat'l's Sci. & Eng., Seoul National University of Technology

요 약

석탄회 70 wt%-점토 30 wt%인 슬립으로부터 DCC(Direct Coagulation Casting)법을 이용하여 다공체를 제조하였다. 각각 1.55, 1.60, 1.65 g/cm³의 비중을 갖는 슬립으로부터 제조한 다공체의 미세구조 관찰 및 기공크기 분포 측정을 통해 슬립의 비중이 기공크기 및 분포에 미치는 영향에 대해서 연구하였다. 슬립의 비중에 관계없이 평균기공의 크기는 약 2.5 μm이었으며, 1.60 g/cm³의 비중을 갖는 슬립으로부터 제조된 다공체의 미세구조 및 기공분포가 가장 균일하였다. 슬립비중 1.55 g/cm³인 경우에는 고체의 양이 작아 겔화의 진행이 느려 기공분포가 넓어졌으며, 비중 1.65 g/cm³인 슬립은 해교제의 첨가량이 많아 응집제 첨가시 점도의 변화가 매우 컸으며 불안정한 슬립 특성을 보였다.

Abstract

Porous body was prepared from coal fly ash 70 wt%-clay 30 wt% slip using DCC(Direct Coagulated Casting) method. Effect of the specific gravity of the slip on the pore size and distribution of the sintered body was examined by the SEM observation of microstructure and mercury porosimetry measurement of the pore size distribution. Average pore size of the porous sintered body was about 2.5 μm for all slips with specific gravity of 1.55, 1.60 and 1.65 g/cm³, respectively. Sintered body prepared from the slip of specific gravity of 1.60 g/cm³ have the narrowest pore size distribution. Slip of specific gravity of 1.55 g/cm³ shows broader pore size distribution due to slow gellation process. Slip of specific gravity of 1.65 g/cm³ required large amount of deflocculant and showed large variation of the viscosity with addition of coagulant which resulted in very unstable slip properties.

1. 서 론

석탄회는 화력발전소에서 생성되는 부산물로 일반 폐기물로 분류되어 있으며, 주로 mullite와 cristobalite의 결정상을 갖고 있으므로 요업원료로의 활용이 가능한 재료이다. 석탄회의 재활용 연구는 cement 원료, 타일, 골재, 토목, 농수산업 분야 등^{1,2)}

으로 국내에서는 주로 저가 원료로만 대체되는 등 경제적인 이점이 크지 않아 재활용 비율이 10%를 넘지 않는다. 따라서 필터, 단열재 또는 멤브레인 등의 고부가가치를 가진 제품으로의 재활용 연구가 필요하다.

슬립의 안정 및 유동학적 거동에서는 입자들 사이에 작용하는 힘과 첨가제의 역할이 매우 중요하

다. Lange³⁾은 슬립내에서 입자 사이에 Van der Waals 인력, 정전기적 반발력, hydration 반발력 등이 작용하며, 슬립의 구조를 flocced(touching-network), dispersed(non-touching network), coagulated(non-touching network)로 구분하였다. 일반적으로 점토-석탄회 슬립에서 비가소성인 석탄회는 성형성을 저하시키기 때문에 석탄회의 함량이 제한을 받는다. 이 등¹⁾은 석탄회를 선별처리하지 않은 상태에서 벽돌이나 습식타일의 원료로 사용되는 저급점토를 15 wt%까지 대체 가능할 수 있고, 선별처리된 석탄회의 경우에는 40 wt%까지 대체 가능하다고 보고하였다. 또한 주입공정에는 잘 분산된 상태의 슬립이나 약간 응집된 슬립이 유리하며, 의도적으로 슬립의 응집을 이용한 성형연구도 많이 이루어지고 있다.^{4,9)}

Graule^{4,5)}은 세라믹 현탁액의 pH를 등전점(IEP)으로 조정하거나 염을 직접 현탁액에 첨가하여 전기이중층의 두께를 감소시킴으로써 응집시키는 direct coagulated casting(이하 DCC로 표기함) 방법을 제안하였다. 이러한 경우는 응집이 급격히 일어나기 때문에 성형체의 미세구조가 불균일하게 형성된다. Lange⁷⁾은 현탁액을 분산 후 응집하였다가 재분산시킨 후 이것을 원심분리성형법으로 성형하여 성형체를 제작하였는데 고체의 함량에 관계없이 거의 일정한 성형체의 미세구조를 갖기 때문에 구조재료의 성형에 유리하다고 하였다. 그러나 성형체를 제작하기까지의 공정이 복잡하므로 경제적으로 불리한 단점이 있다.

이 등은 비가소성인 석탄회가 70 wt% 첨가되어 석탄회가 모재가 되는 석탄회-점토계 슬립의 비중을 1.6 g/cm³로 조정한 후 해교 후 재응집시킴으로써 새로운 망목구조를 갖는 슬립을 제조하였으며, DCC법을 이용하여 균일한 기공크기 및 구조를 갖는 성형체 제조의 가능성을 발표하였다.¹⁰⁾

일반적으로 슬립의 비중이 클수록 건조시 수축이 작다는 이점이 있지만, 고체의 양이 증가할수록 분

산이 어려워 안정한 슬립의 제조가 어려워지기 때문에 슬립의 비중은 성형공정시 가장 중요한 변수의 하나가 된다. 본 연구에서는 석탄회 70 wt%-점토 30 wt% 슬립으로부터 균일한 기공분포를 갖는 다공체를 DCC법으로 제조하기 위하여 슬립의 비중이 기공크기 및 분포에 미치는 영향에 대해 연구하였다. 이를 위하여 석탄회 70 wt%-점토 30 wt% 슬립의 비중을 1.55, 1.60, 1.65 g/cm³로 조정하여 슬립비중에 따른 해교곡선과 겔커브를 구하고 슬립의 유동학적 특성을 조사하였으며, 응집된 슬립과 분산후 재응집된 슬립으로 제조한 성형체 및 소성체의 미세구조를 관찰하고 기공분포를 측정하였다.

2. 실험방법

2-1. 원료

본 실험에 사용된 원료의 화학성분을 Table 1에 나타내었다. 점토는 비교적 가소성이 좋은 백자용 점토(호선요업, 경기 이천)를 사용하였고, 석탄회는 집진기를 이용하여 분리한 미세한 분말(한국 Fly Ash 시멘트공업(주), 충남 보령)을 사용하였으며 석탄회에 함유된 미연탄소분은 3% 이하로 비교적 낮았다.

2-2. Slip의 제조

본 실험에서는 점토에 석탄회를 70 wt%로 첨가하여 혼합하여 비중 1.55, 1.6, 1.65 g/cm³의 슬립을 제조하였다. 슬립의 해교는 물유리(Sodium Silicate, Na₂O·2SiO₂, Showa Chemical Co. Inc.)를 사용하였으며, 해교한 슬립을 24시간 숙성하였다. 숙성시킨 슬립을 교반기로 재교반한 후 물유리를 첨가하여 점도 200 cP의 slip을 제조하였고, 각각의 슬립에 대하여 점도계(Brookfield Viscometer, DVII+)를 이용하여 물유리 첨가에 따른 점도변화(20 rpm, 15초 후)를 측정하였으며, CaSO₄를 첨가하여 슬립의 점도를 1500 cP 이상으로 증가시켜 응

Table 1. Chemical analysis of clay and coal-fly-ash

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	C	Ig-loss
Clay	63.42	23.54	0.88	0.39	0.06	0.82	2.37	0.20	0.03	-	8.24
Fly ash	65.87	23.30	3.21	1.00	0.70	0.24	1.01	1.11	0.24	-	3.28

집된 슬립을 제조하였다. 제조된 슬립을 점도계(0.5 rpm, 30분간)를 이용하여 겔화거동을 측정하였다.

2-3. 시험편의 제조 및 물성측정

제조된 슬립을 지름 22 mm, 높이 10 mm의 원통형 형틀에 부어 DCC법으로 성형하였고, 자연건조 후 1150°C에서 2시간 소성하였다. 제조된 성형체와 소성체를 아르키메데스법에 의하여 부피비중을 측정하였고, 각각의 시험편에 대하여 기공경측정기(Mercury Poresizer 9320, Micromeritics, U.S.A.)를 이용하여 210 MPa까지 가압하여 기공분포를 측정하였다. 또한 각 비중별로 소성체를 SEM(Topcon SX-30E, Japan)으로 파단면을 관찰하였다. 또한 기공분포의 비교관찰을 위하여 응집된 슬립으로 성형체를 제조하여 소성후 파단면을 SEM으로 비교 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 슬립의 제조 및 성형

본 실험은 해교된 슬립을 재응집시켜 기공의 크기와 분포를 조절하여 필터, 단열재 등으로의 응용을 목적으로 하였다. 따라서 물유리를 이용하여 슬립을 해교하고 슬립에 2가 이온을 첨가하여 재응집 시킴으로서 균일한 기공분포를 갖는 다공체를 제작하고자 하였다. 석탄회 70 wt%-점토 30 wt%의 조성을 갖는 슬립의 각 비중별 해교곡선(Fig. 1)을 물유리 첨가량에 따른 점도변화로 나타내었다. Fig. 1에서 점도가 1000~1200 cP인 해교가 덜된 슬립을

slip F라 하였으며, 분산이 잘되어 점도가 200~300 cP인 슬립을 slip D라 정의하였다. 슬립의 비중이 증가하면서 물유리의 양도 증가함을 알 수 있는데, 이는 슬립내에 고체양이 증가함에 따라 비표면적이 증가하기 때문이다. 이¹⁰⁾ 등에 의하면 석탄회가 주종을 이루는 슬립의 해교기구는 Na⁺ 이온에 의해 정전기적 반발력이 증가하면서 cenosphere의 표면에 물유리가 흡착되고, 흡착된 cenosphere들의 steric 반발력에 의하여 전체적인 분산이 이루어진다고 하였다. 세 종류 비중의 slip D에 대하여 입도 분석을 행하여 이를 Fig. 2에 나타내었으며, 각 비중별로 입도분포는 평균입경이 슬립비중 1.55 g/cm³는 15 μm, 1.60 g/cm³은 15.4 μm, 1.65 g/cm³가 14.3 μm로 거의 차이가 없음을 알 수 있었다. Fig. 3은 slip D에서 CaSO₄의 첨가량에 따른 점도변화를 나

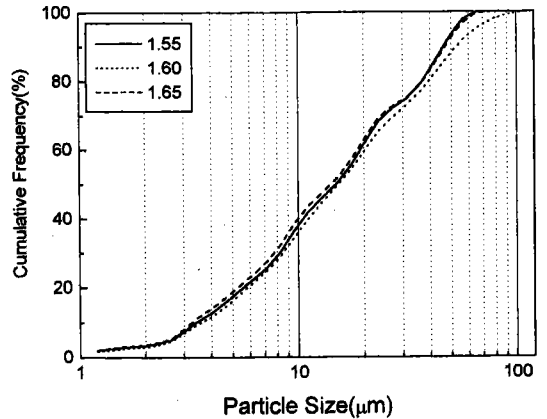


Fig. 2. Particle size analysis of various slip densities.

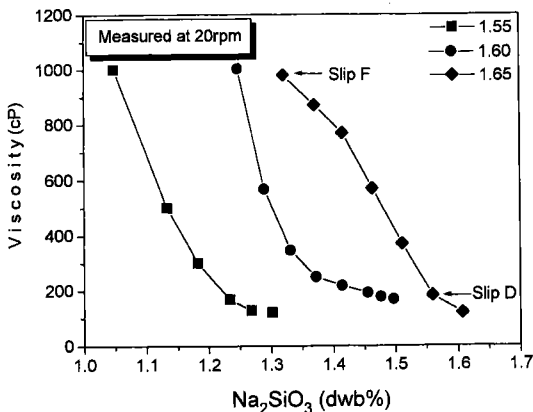


Fig. 1. Deflocculation curves of various slip density.

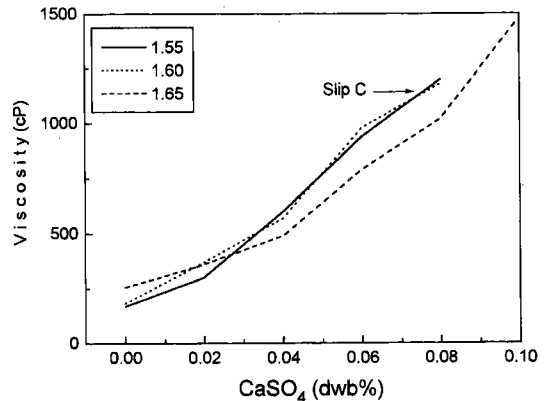


Fig. 3. Viscosity as a function of CaSO₄ level in various slips.

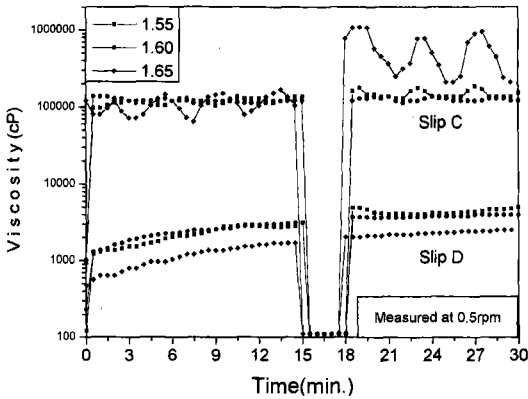


Fig. 4. Gel curves for various density slips.

타내었는데 CaSO_4 의 첨가량이 증가함에 따라 전기 이종층이 축소되면서 입자들간에 응집이 일어나 점도가 증가하는 것을 알 수 있으며,¹⁰⁾ 또한 각 비중에 따라서 Fig. 2에서 보여진 바와 같이 입도분포는 같으나 응집거동이 다르게 나타남을 알 수 있었다. 각 슬립거동의 시간의존성을 알아보기 위하여 slip D와 slip C에 대하여 겔커브를 Fig. 4에 나타내었다. 슬립의 비중에 상관없이 slip D의 경우 정지기를 전후로 해서 점도의 변화가 거의 없음을 알 수 있는데 이는 슬립이 안정화되어 응집이 안 일어나는 것을 의미한다. Slip C의 경우는 출발 슬립의 점도가 1000~1500 cP 정도의 범위 안에서 겔커브의 변화를 측정하였으며, 슬립비중 1.55 g/cm³와 1.60 g/cm³인 경우는 점도가 계속 증가하다 정지기를 지난 후 다시 0.5 rpm의 shear를 가했을 때 점도가 감소하지 않고 계속 증가하는 현상을 보인다. 일반적인 슬립의 경우는 모두 정지기 후 shear를 다시 걸어주면 슬립내의 고체입자들이 재배열되면서 점도가 감소하는데 비해 slip C는 점도감소가 없이 계속적으로 점도가 증가하는 것으로 겔화가 진행되는 것을 알 수 있다. 한편 슬립비중 1.65 g/cm³의 경우 점도의 변화가 심한 것을 볼 수 있는데, 이는 슬립내 고체의 양이 많기 때문에 해교시 물유리의 첨가량이 많아 전해질의 농도가 증가하여 응집제인 CaSO_4 첨가시 불안정한 응집구조를 보이기 때문인 것으로 사료된다.

3-2. 기공분포

겔화현상을 이용하여 지름 22 mm, 높이 10 mm

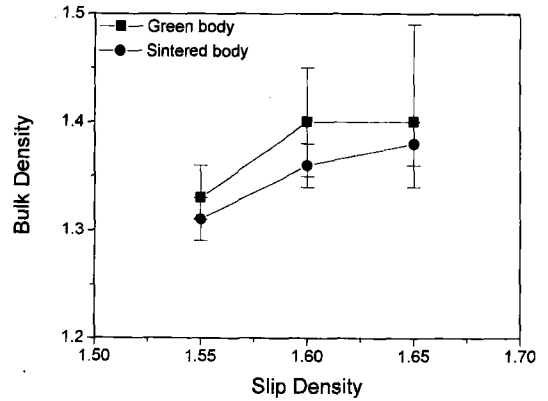


Fig. 5. Bulk density of green and sintered bodies.

의 원통형 형틀에 부어 DCC법으로 성형하고 자연 건조 후 1150°C에서 2시간 소성을 하였다. 각 비중별 성형체 및 소성체의 부피비중과 겔보기 기공률을 측정하여 Fig. 5, 6에 나타내었다. 부피비중은 1.31-1.49 g/cm³로 경량골재의 비중규격인 1.3-1.8 g/cm³을 만족하는 것으로서 경량골재로의 응용도 가능하다고 사료된다. 한편, 겔보기 기공률(Fig. 6)은 성형체의 경우 약 39-41% 정도였고, 소성체의 경우 35-37% 정도로 각 비중별로 거의 차이가 없음을 알 수 있으며, 겔보기 기공률이 35-40% 정도이면 일반적으로 기공들은 거의 대부분이 through pore이므로 필터재료로서의 응용이 기대될 수 있으며 앞으로 통기율 등의 실험을 거쳐 가능성을 조사할 필요가 있다고 생각된다.

각기 다른 세 가지 비중을 갖는 slip C와 slip F로 제조된 시편의 미세구조를 비교하기 위하여 SEM

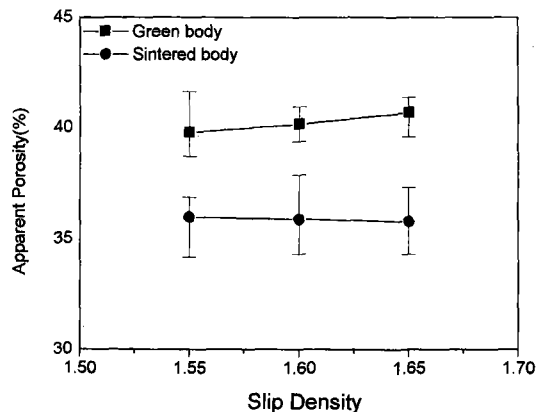
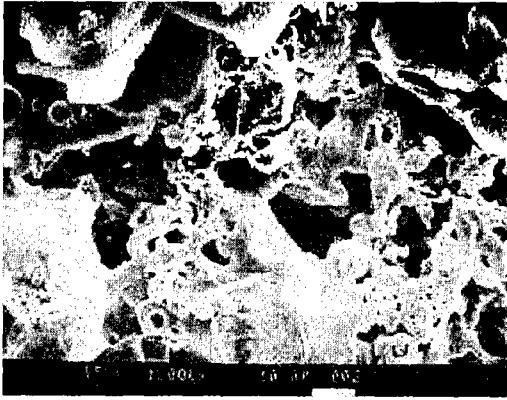
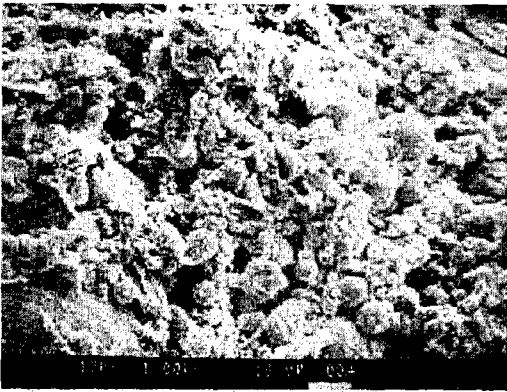


Fig. 6. Apparent porosity of green and sintered bodies.



(a)



(b)

Fig. 7. SEM micrographs of fracture surface fired at 1150°C. (a) Slip F and (b) Slip C.

으로 소성체의 파단면을 관찰한 결과, 비중에 따른 미세구조 차이는 확인할 수 없었으며, slip C와 slip F로 제조된 소성체와의 미세구조는 차이가 남을 알 수 있었다. 따라서 앞에서 기술한 바와 같이 성형 최적조건인 비중 1.60 g/cm³의 slip C로 제조된 소성체와 슬립비중 1.60 g/cm³의 slip F로 제조된 소성체의 파단면 미세구조 사진을 Fig. 7에서 나타내었다. Slip F의 경우는 입자의 크기와 기공의 크기가 일정하지 않고 큰 것을 확인할 수 있고, slip C의 경우 분산후 재응집한 조건이므로 응집체의 크기가 비교적 작고 일정하며 기공의 크기 또한 작음을 확인할 수 있다. 이는 물과 고체입자들간의 표면에너지와 이면각으로 설명될 수 있다. 슬립내에서 고체입자들과 물은 다음과 같은 에너지 관계식을 보인다.

$$\gamma_{SS} = 2 \gamma_{SL} \cos \frac{\psi}{2}$$

γ_{SS} : interfacial energy between solid and solid
 γ_{SL} : interfacial energy between solid and liquid
 ψ : dihedral angle

해고가 덜된 slip F의 경우 γ_{SL} 가 크므로 이면각이 커지고 따라서 물은 고체들 사이에 갇히게 되는 응집구조를 형성한다. 이때 γ_{SL} 이 크므로 이 반응은 매우 급격히 진행되어 균일한 응집체를 형성하기 힘들다. 반면에 slip C는 해고가 완전히 된 상태이므로 γ_{SL} 이 매우 낮게 되며 이는 이¹⁰⁾ 등의 결과에서 밝혀진 바 있다. 따라서 이면각은 매우 작아지게 되며 고체 입자들은 물에 의하여 젖음이 일어나게 된다. 여기에 응집제인 CaSO₄를 첨가하게 되면 전기이중층이 축소되면서 고체입자들이 응집되게 되는데 이때 γ_{SL} 은 작은 상태이므로 슬립내의 응집은 균일하게 일어나게 되며, 따라서 응집체들의 크기가 일정하게 된다고 생각할 수 있다. 그러므로 slip F로 제조된 소성체와 slip C로 제조된 소성체는 응집체의 구조가 다르므로 미세구조도 다르게 나타난다고 할 수 있다. Fig. 8-10은 각 비중별 시험편의 기공경분포를 측정된 것으로서 비중 1.55, 1.60, 1.65 g/cm³의 모든 시험편의 기공분포가 성형체와 소성체가 거의 변화가 없이 일정함을 알 수 있으며, 기공경의 분포형태 또한 약 2.5 μm에서 단봉분포를 형성함을 확인할 수 있는데 이는 2가 이온의 첨가에 의한 약

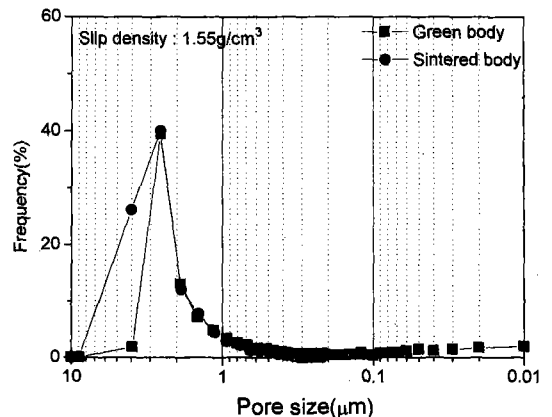


Fig. 8. Pore size distribution of green and sintered bodies.

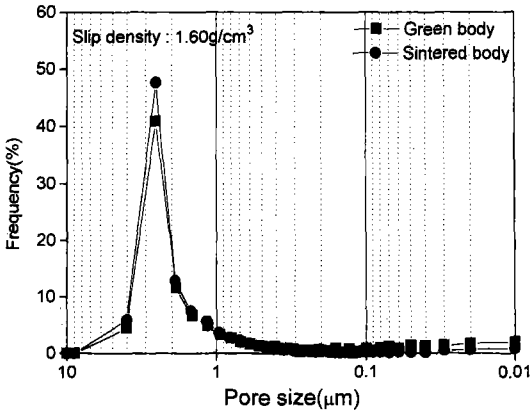


Fig. 9. Pore size distribution of green and sintered bodies.

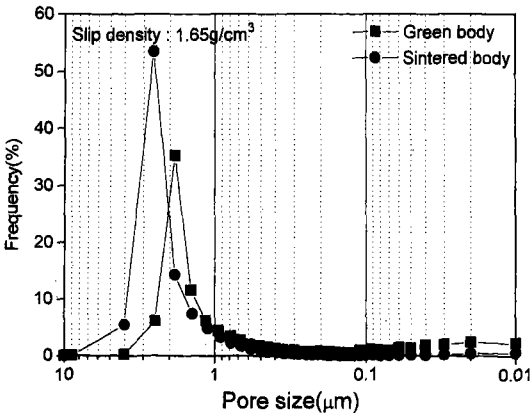


Fig. 10. Pore size distribution of green and sintered bodies.

한 응집체가 형성되고 이러한 응집체들이 겔화에 의해 고루 분포가 되었기 때문으로 생각된다. 그리고 Fig. 8의 비중 1.55 g/cm^3 에서는 단분분포의 폭이 넓은 것을 볼 수 있는데 이는 슬립의 비중이 낮으므로 인하여 고품량이 부족하여 겔화의 진행이 늦어서 생긴 것으로 사료된다.

4. 결 론

석탄회 70 wt%-점토 30 wt% 슬립을 비중 1.55, 1.60, 1.65 g/cm^3 로 준비하여 Na_2SiO_3 를 분산제, CaSO_4 를 응집제로 사용하여 DCC법에 의하여 제조한 다공체의 기공구조에 대하여 연구하였다. 응집된 슬립과 분산된 슬립, 분산후 재응집된 슬립의 유

동학적 거동의 시간의존성을 관찰하고, 성형체 및 소성체의 기공 및 미세구조를 관찰한 결과는 다음과 같다.

1. 슬립비중 1.60 g/cm^3 으로 제조된 성형체 및 소성체의 기공 및 미세구조가 가장 균일하였으며, 슬립비중 1.55 g/cm^3 의 경우는 겔화의 진행이 늦어 기공분포가 넓어졌으며, 슬립비중 1.65 g/cm^3 의 경우는 기공분포가 균일하였으나 해교제의 첨가량이 많아져서 응집제를 첨가시 불안정한 응집현상을 나타내었다.

2. 슬립비중 1.60 g/cm^3 으로 제조된 다공체의 기공분포는 평균 기공경이 $2.5 \mu\text{m}$ 의 단일분포를 보였다.

감사의 글

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

참고문헌

- 1) K. G. Lee and D. W. Kim, "Bending Strength and Microstructure of Brick Body from Fly-ash and Clay Mixture", *J. of Korean Association of Crystal Growth*, 3(1), 45-58 (1993).
- 2) K. G. Lee, H. J. Lee, D. W. Kim, Y. T. Kim, S. C. Hong and S. J. Lee, "Analysis of Coal Fly Ash", *J. of Korean Association of Crystal Growth*, 3(2), 185-201 (1993).
- 3) F. F. Lange, "New Interparticle Potential Paradigm for Advanced Powder Processing", pp. 185-201 in *Ceramic Powder Sci. IV*, Ceramic Transaction, Vol. 22 (1991).
- 4) T. J. Graule, W. Si, F. H. Baader and L. J. Gauckler, "Direct Coagulation Casting (DCC): Fundamentals of a New Forming Process for Ceramics", *Ceramic Processing Science and Technology*, 51, 457-461 (1995).
- 5) T. J. Graule, W. Si, F. H. Baader and L. J. Gauckler, "High Strength Alumina Produced by Direct Coagulated Casting", pp. 463-467 in *Ceramic Processing Science and Technology*,

- Ceramic Transaction, Vol. 51 (1995).
- 6) Lennart Bergström, "Colloidal Processing of Ceramics Technology and Science", pp. 341-348 in Ceramic Processing Science and Technology, Ceramic Transaction, Vol. 51 (1995).
 - 7) F. F. Lange, "Forming a Ceramic by Flocculation and Centrifugal Casting", US Patent 4,624,808, Nov. 25 (1986).
 - 8) A. C. Young, O. O. Omatete, M. A. Janney and P. A. Menchhofer, "Gelcasting of Alumina", *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(3), 612-618 (1991).
 - 9) F. F. Lange and B. V. Velamakanni, "Method for Preparation of Dense Ceramic Products", US Patent 5,188,780, Feb. 23 (1993).
 - 10) K. G. Lee, C. J. Park, Y. T. Kim, S. B. Kim and J. H. Kim, "Rheological Behavior of Coal-Fly-Ash and Clay Slip", *J. of the Korean Ceram. Soc.*, **35**(2), 180-184 (1998).