

硼砂 및 琉璃粉末을 添加한 石炭灰로부터 低密度 세라믹 擔體의 製造

黃 演 · 李孝淑 · 李雨澈** · 裴光賢* · 鄭用大*** · 李元權***

서울産業大學校 材料工學科, *韓國資源研究所 活用研究部,
*忠南大學校 化學科, **三星엔지니어링 技術研究所

Preparation of Low Density Ceramic Supporter from Fly Ash with Borax and Glass Powder

Yeon Hwang, Hyo-Sook Lee, Woo-Chul Lee**, Kwang-Hyun Bae*,
Yong-Dae Jeong*** and Won-Kwon Lee***

Seoul National Univ. of Technology, Dept. of Materials Science & Engineering

*Korea Institute of Geology, Mining & Materials, Dept. of Utilization

**Chungnam National Univ., Dept. of Chemistry,

***Samsung Engineering Co., LTD. R & D Center

요 약

석탄회를 출발물질로 사용하고 붕사 및 유리를 첨가하여 저밀도 세라믹 담체를 제조하였다. 또한 성형체의 초기 기공율을 높이기 위하여 밀가루를 30 wt% 첨가하였다. 붕사를 첨가함에 따라 겉보기 밀도 및 벌크 밀도가 낮아졌고, 석탄회에 대하여 15 wt%의 붕사를 첨가한 결과 1160°C에서 15분 소결하여 벌크 밀도 0.79 g/cm³, 겉보기 밀도 1.10 g/cm³인 담체를 얻을 수 있었다. 판유리를 분쇄한 후 212 μm 이하로 체가름한 유리 분말을 첨가하면 붕사와 마찬가지로 밀도가 낮아졌으며, 12 wt% 첨가하여 1280°C에서 10분간 소결한 결과 벌크 밀도 0.90 g/cm³, 겉보기 밀도 1.00 g/cm³를 얻을 수 있었다.

주제어 : 세라믹 담체, 저밀도 세라믹, 소결

ABSTRACT

Low density ceramic supporter was prepared by using fly ash as a starting material with borax or glass powders. Also the wheat powders were used by 30 wt% to increase the initial porosity of the supporter. The density of the supporter decreased as the amount of borax increased. The bulk density of 0.79 g/cm³ and the apparent density of 1.10 g/cm³ were obtained when the fly ash with 15% of borax was sintered at 1160°C for 15 minutes. The density also decreased as the plate glass powders past through 212 μm size were mixed. When the fly ash with 12% of glass powder was sintered at 1280°C for 10 minutes, the bulk and apparent density were 0.90 g/cm³ and 1.00 g/cm³, respectively.

Key words: Ceramic supporter, Low density ceramics, Sintering

1. 서 론

국내 하수 및 폐수처리장은 대부분 활성슬러지공법으로 건설되고 있으며 미생물에 의한 유기물 분해기능을

이용하여 용해성 유기오염물질을 처리하고 있다. 최근 폐수에 대한 오염물질 총량규제에 대비하거나 또는 방류수 재이용 등의 목적으로 처리수의 유기물이나 질소 성분을 제거할 수 있는 고도처리공정이 도입되고 있다. 국내에서는 폐수 및 하수의 2차 생물학적 처리를 목적으로 하는 미생물 담체에 대한 개발이 활발히 진행되고

* 1999년 7월 5일 접수, 2000년 2월 15일 수리

* E-mail: yhwang@duck.snut.ac.kr

있으며 PE, PP, 고무, 펄프 등을 원료로 하는 유동상 담체가 대부분이다.¹⁾ 현재 국내에서 개발된 담체의 대부분은 고농도의 미생물을 생물반응조 내에 유지시키기 위한 목적이며, 처리수의 유기물농도는 활성슬러지공정과 유사한 수준이다.

본 연구에서는 전보²⁾에 이어서 미생물 담체를 이용한 생물여과공정³⁾(Biological Aerated Filter; BAF)에서 사용되는 저밀도 세라믹 담체를 제조하고 그 특성을 평가하고자 하였다. BAF 공정은 미생물에 의한 유기물분해능과 담체에 의한 여과기능을 동시에 이용하는 최신 생물처리기술로 부지 소요면적이 작고 침전조가 필요 없는 기술이다. 담체 원료로는 석탄회(fly ash)를 사용하였는데, 석탄회의 이용은 산업폐기물을 매립하는데 따른 2차 오염을 줄이고 폐수처리용 미생물담체로 재활용한다는 측면에서 청정기술로서 환경적으로 의의가 크며 생산 공정 측면에서도 제조비용이 저렴한 장점을 갖고 있다. 전보에서는 Na₂O 첨가 및 소성 분위기와 승온 속도가 세라믹 담체의 소결밀도에 미치는 영향을 규명하였는데, 본 연구에서는 액상 형성제로 붕사 및 과유리를 첨가하여 이들이 밀도에 미치는 영향을 살펴보고자 하였다.

전보에서 언급하였듯이 BAF 공정 운용 중 과도하게 성장된 미생물을 수압에 의하여 제거할 때 담체를 쉽게 부상시키기 위해서 담체의 중량을 작게 만들 필요가 있고, 외국산 담체를 운용한 결과 1.6 g/cm³ 이하의 겉보기밀도(apparent density)가 요구되었다.²⁾ 이를 실현하기 위하여 소성온도에서 액상을 형성하여 폐기공을 만들도록 붕사 및 유리를 첨가하고 승온 도중에 타서 없어져서 빈 공간을 만들어주는 역할을 하는 밀가루를 함께 첨가하였으며, 이들이 밀도에 미치는 영향 및 적정 소성온도 등을 연구하였다.

2. 실험 방법

담체제조용 석탄회로는 보령화력발전소에서 발생하는 석탄회를 사용하였다. 붕사 및 판유리 분말의 첨가가 담체의 밀도에 미치는 영향을 조사하였으며, 기공율을 증가시키기 위하여 밀가루를 첨가하였다. 붕사는 시약급 원료를 사용하였으며, 판유리 분말은 시판되는 판유리를 분쇄한 후 212 μm 이하로 체가름하여 사용하였다. 밀가루 역시 밀을 분쇄한 후 600 μm 이하로 체가름하여 사용하였다. 각 조성에 대하여 소정량을 칭량한 후 플라스틱 용기와 알루미늄 불을 사용하여 1시간 동안

건식 혼합을 행하였다. 혼합된 분말에 적당량의 수분을 가한 후 직경 15 mm인 원형 몰드를 사용하여 두께 3~4 mm인 disc 형태로 50 kg/cm²의 압력으로 1축 가압 성형하였다.

성형된 시편을 알루미늄 내화갑에 담아서 siliconit 발열체를 사용한 muffle형 전기로에서 소결하였다. 석탄회에 함유되어 있는 미연 탄소를 제거하기 위하여 상온에서 800°C 까지 200°C/h의 승온속도로 올린 후 800°C 에서 2시간 유지시켰다. 그후 소결온도 까지 600°C/h의 속도로 온도를 올리고 각 소결온도에서 10~15분간 유지시킨 후 로냉 시켰다.

소결된 시편의 겉보기 밀도 및 벌크 밀도는 아르카메테스 원리에 의하여 측정하였다.⁴⁾ X-선 회절분석기(X-ray Diffractometer; XRD)를 사용하여 원료 및 소성체의 상변화를 조사하였으며, 미세조직 관찰에는 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy; SEM)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 석탄회의 특성

Fig. 1 은 원료로 사용한 석탄회 분말 및 이를 1280°C 에서 10분간 가열한 석탄회 분말의 XRD pattern을 나타낸 그림이다. 원료인 석탄회는 비교적 결정성이 좋은 것으로 나타났으며, 물라이트(mullite: Al₆Si₂O₁₃)와 석영(quartz: SiO₂)이 혼합되어 있었다. 이를 1280°C 에서 가열하면 제3의 상인 anorthite((Ca,Na)(Al,Si)₂Si₂O₈)

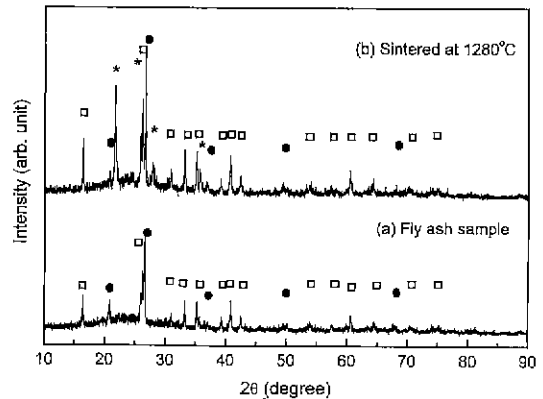


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of fly ash. (a) Fly ash sample, and (b) sintered fly ash at 1280°C for 10 min. The symbols □, ● and * represent mullite, quartz and anorthite phases, respectively.

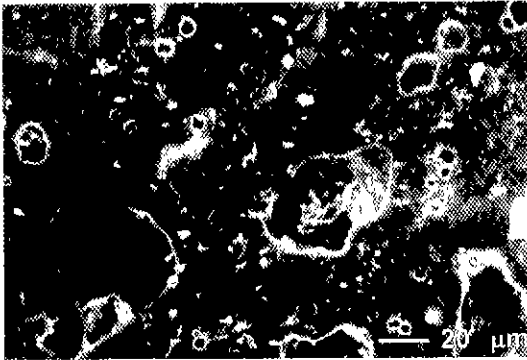


Fig. 2. SEM micrograph of fly ash sintered at 1280°C for 10 min.

상이 나타났으며, 플라이트와 석영은 큰 변화를 보이지 않았다.

Fig. 2는 석탄회를 1280°C에서 10분간 소성시킨 시편의 파단면 SEM 사진이다. 수~수십 μm 크기의 기공이 관찰되나 그 수는 적고, 전체적으로 치밀한 matrix 조직이 관찰된다. 이 시편의 겉보기 밀도는 2.0 g/cm^3 으로 석탄회 분말의 2.3 g/cm^3 에 비하면 작은 값이나 목표표하는 1.6 g/cm^3 이하에는 크게 못 미친다.

3.2. 붕사의 첨가에 따른 밀도변화

붕사(Borax; $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)는 일반 유리공업에서 많이 사용되는 원료중의 하나이어서 구하기 쉬운 장점이 있다. Fig. 3(a)에는 밀가루를 30 wt% 첨가하고 붕사를 석탄회에 대하여 5~15 wt% 첨가한 원료를 1210°C에서 15분간 유지하여 소결한 시편의 밀도를 나타내었다. 붕사가 10% 이상 첨가되면 겉보기 밀도가 1.4 이하로 낮아짐을 알 수 있다. 붕사가 15% 첨가된 석탄회를 1110°C에서 1210°C 사이에서 15분간 소성하면 Fig. 3(b)가 얻어지는데, 1160°C에서 소성할 때 밀도가 가장 낮아서 벌크 밀도는 0.79 g/cm^3 , 겉보기 밀도는 1.10 g/cm^3 이었다. 소성온도가 올라감에 따라 액상이 충분히 생성되어 폐기공이 형성될 때까지는 밀도가 감소하게 되나, 그 이상으로 온도가 올라가면 액상의 기공 채움이 과다하게 진행되어 밀도는 다시 증가한다.⁵⁾ 따라서 소성온도 및 시간을 조절하면 보다 적합한 밀도를 갖는 시편을 제조할 수 있다고 판단된다. 그러나 붕사의 가격이 비싼 편이어서 대량으로 소요되는 폐수처리용 담체의 원료로는 적합하지 않다고 판단된다.

출발원료의 기공율을 높이기 위하여 밀가루를 30 wt% 첨가하였는데, pelletizer를 사용하여 구형의 시

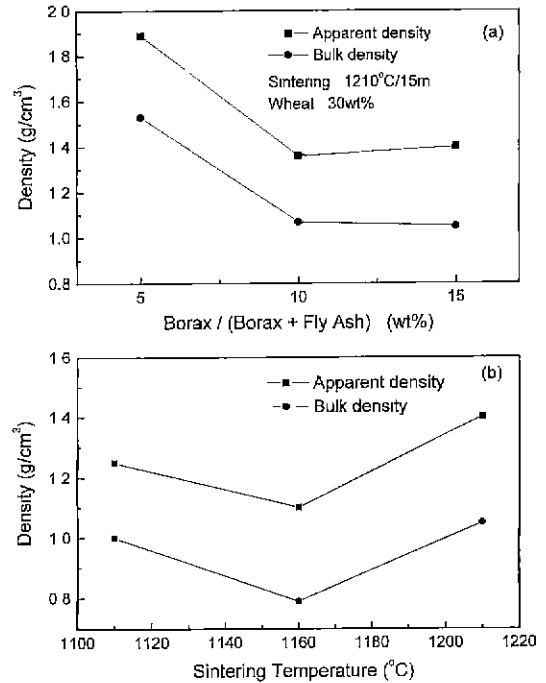


Fig. 3. (a) The effect of borax ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) addition on the density of fly ash sintered at 1210°C for 15 min. The wheat powder was added with 30 wt%. (b) The effect of sintering temperature on the density of fly ash. The borax and wheat were added 15% and 30%, respectively.

편을 제조한 결과 성형 시 밀가루의 손실로 인하여 물성에 변화가 야기되었다. 밀가루는 비중이 작으므로 작은 크기의 밀가루는 공기 중에 비산되기 쉽고, 이는 석탄회 성형체에서 밀가루의 함량이 줄어드는 원인이 된다. Fig. 3의 밀도는 직경 15 mm의 원판형으로 1축가압 성형한 시편에 대하여 측정된 값이나, 실제로 직경 4~6 mm인 구형의 pellet을 만들어 소성하면 밀가루의 손실로 인하여 그보다 높은 밀도를 나타낸다. 1160°C에서 15분간 소성 한 pellet의 벌크 밀도는 1.21 g/cm^3 , 겉보기 밀도는 1.58 g/cm^3 로서 원판형 시료보다 30% 정도 높은 값을 보인다. 따라서 밀가루를 사용하여 pelletizing을 할 경우 밀가루의 손실을 충분히 고려하여야 하였다.

3.3. 유리의 첨가에 따른 밀도변화

Fig. 4는 파쇄된 판유리 분말을 첨가한 석탄회의 밀도를 나타내었다. 판유리의 조성은 Table 2와 같다. 조

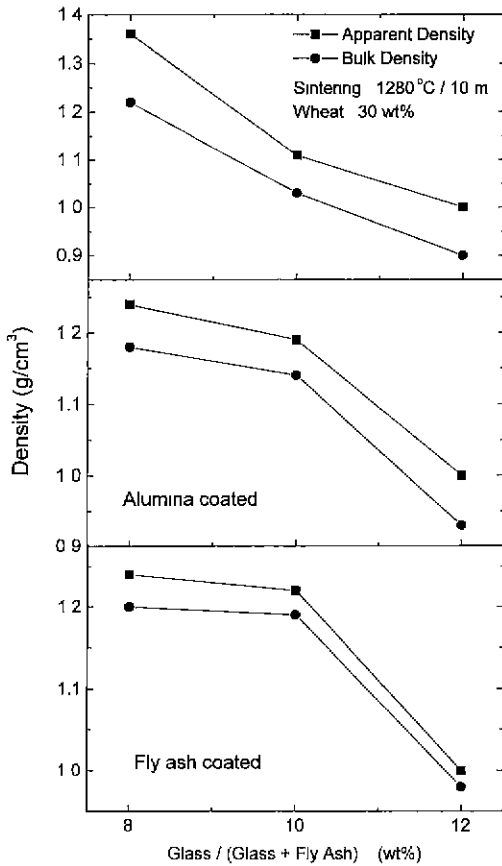


Fig. 4. The effect of plate glass addition on the density of fly ash sintered at 1280°C for 10 min. The wheat powder was added with 30 wt%

성의 대부분은 SiO₂이며 Na₂O가 13.8%로서 매우 높은 편이다. 유리가 녹으면 석탄회와 쉽게 반응하리라고 예상된다. 판유리는 분쇄한 후 212 μm 이하로 체가름하여 사용하였는데, 앞 그림의 붕사 첨가와 마찬가지로 밀가루는 30 wt% 첨가하였다.

그림 상단을 보면 판유리의 함량이 증가할수록 밀도

가 저하됨을 보여주고 있다. 석탄회에 대하여 유리를 12 wt% 첨가하면 벌크 밀도는 0.90 g/cm³, 겉보기 밀도는 1.00 g/cm³을 얻었다. 그림에는 표시하지 않았으나 유리의 첨가량이 16 wt% 이상으로 되면 겉보기 밀도가 1.0 이하로 되었다. 시료의 액상량이 증가하면 소성 시 시편이 서로 붙어서 담체로서 역할을 하지 못하게 되는 데, 앞 질에서 붕사를 첨가한 경우에도 이와 비슷한 현상이 나타났다. 따라서 성형 후 시편의 표면을 알루미늄 분말 및 석탄회 분말로 코팅하여 pellet이 서로 붙는 현상을 방지하고자 하였다. Fig. 4의 중단은 알루미늄으로 코팅된 시편의 밀도이고, 하단은 동일한 조성의 석탄회 분말을 코팅한 경우의 밀도이다. 양자 모두 비슷한 밀도를 나타내고 있으나 실제적인 면에서 보면 석탄회를 사용하는 것이 유리하다고 판단된다. 알루미늄의 경우 시편에 붙은 알루미늄 분말을 재사용 한다 하여도 원료비가 소요되고 회수에 필요한 공정이 추가된다. 석탄회를 코팅하는 경우는 pelletizing시 혼합한 원료를 그대로 사용하므로 별도의 원료 준비가 필요 없다. 그러나 소성 수축율의 차이로 인하여 pellet의 표면이 균열되는 현상이 발생하였다. 시편 내부는 유리가 용융되어 석탄회 입자에 wetting되므로 수축율이 작으나 시편 외부의 석탄회는 치밀하게 소결되려고 하므로 균열의 원인이 되었다.

붕사를 사용한 경우와 비교하면 원료의 가격 면에서 판유리를 사용하는 편이 훨씬 유리하다. 단 소성온도가 1280°C 임으로 붕사를 사용한 경우보다 120°C 정도 높아서 소성 시 연료비용이 더 높으리라고 생각된다. 본 실험에서는 212 μm 이하의 유리분말을 사용하였으나 pelletizing에 무리가 없다면 더욱 조대한 유리분말을 사용하여도 무방하리라고 예상된다. 이는 유리분말이 클수록 액상 형성 후 발생하는 기공의 크기가 커지기 때문이다.

Fig. 5는 유리분말 8% 및 밀가루 30%를 첨가하여 1280°C에서 10분간 소결시킨 시편의 파단면 사진이다.

Table 1. The chemical composition of fly ash powders

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	F.C.
65.26	19.91	6.12	2.25	0.39	0.70	0.18	1.11	0.05	0.25	3.83

Table 2. The chemical composition of plate glass

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃
70.01	1.00	0.12	9.90	3.90	0.30	13.80	0.30

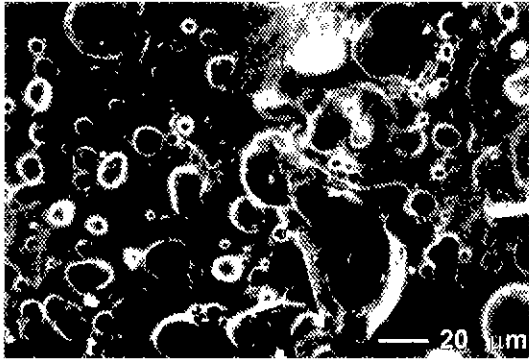


Fig. 5. SEM micrograph of the fly ash sintered at 1280°C for 10 min with the addition of glass and wheat.

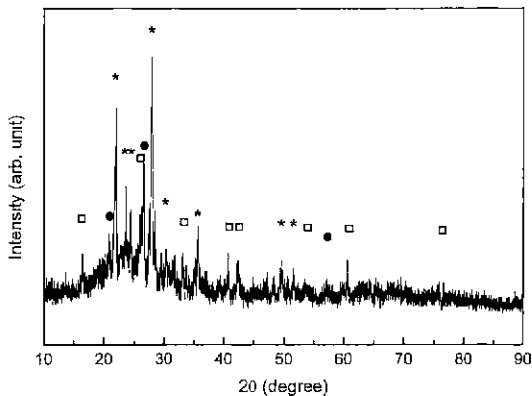


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of fly ash sintered at 1280°C for 10 min with the addition of glass and wheat. The symbols □, ● and * represent mullite, quartz and anorthite phases, respectively.

앞서 Fig. 2의 순수한 석탄회의 소결시편과는 달리 구형의 기공이 다량 형성되어 있음을 알 수 있다. 이러한 기공은 소결 초기 단계에서 밀가루에 의하여 형성된 빈 공간을 소성이 진행되면서 유리가 녹으면서 채워 들어가 최종적으로 구형의 폐기공을 형성한 것으로 판단된다. 액상소결의 기공채움 모델에 의하면 소성단계 중 액상이 전 시편에 고르게 분포되어 시편 전체가 고립기공만을 포함한 비교적 균일한 조직으로 되는 액상계배열 단계가 있는데,⁵⁾ 본 실험의 경우 이 단계까지 소성이 진행되어 미세조직 사진에서 보이듯이 폐기공이 형성되어 겔보기 밀도가 낮아졌다고 생각된다. 폐기공에 의하여 밀도가 저하되는 기구는 전보에서 상세히 설명되어 있다.²⁾

Fig. 6은 위 시편의 XRD pattern을 나타낸 것이다. 소결체의 상은 몰라이트, 석영 및 anorthite로 이루어져 있는데, Fig. 1(b)의 석탄회를 열처리한 경우와 비교하여 anorthite 상의 함량이 증가하여 제일 많은 분율을 차지하고 있는 반면에 몰라이트 상은 줄어들었음을 알 수 있다. Table 2에 나타냈듯이 판유리에는 다량의 SiO₂, Na₂O, CaO 등이 포함되어 있는데, 이들이 석탄회와 반응하여 anorthite 상이 증가하였다고 생각된다. 또한 20~30°의 회절각도에서 기저선이 높아지고 있는데 이는 소결 시 생성된 액상이 냉각 후에 결정화되지 않고 비정질 상으로 존재함을 의미한다.

4. 결 론

석탄회를 출발물질로 하고 저융점 물질인 붕사와 유리 분말을 사용하여 저밀도 세라믹 담체를 제조하였다. 초기 기공율을 높이기 위하여 저융점 물질 외에 밀가루를 30 wt% 첨가하였다. 붕사를 첨가함에 따라 밀도가 낮아졌고, 석탄회에 대하여 15 wt%의 붕사를 첨가한 결과 소성온도 1160°C에서 벌크 밀도 0.79 g/cm³, 겔보기 밀도 1.10 g/cm³를 얻을 수 있었다. 유리를 첨가하면 붕사와 마찬가지로 밀도가 낮아졌으며, 12 wt% 첨가하여 1280°C에서 소성한 결과 벌크 밀도 0.90 g/cm³, 겔보기 밀도 1.00 g/cm³를 얻었다. 붕사를 사용하면 원료비가 증가하는 반면에, 유리는 원료비가 저렴하나 소성온도가 상대적으로 높아서 소성비용이 많이 든다는 단점이 있었다.

참고문헌

1. 송승구, "담체의 물리화학적 특성이 생물막 형성에 미치는 영향", 첨단환경기술, November, 2-8 (1998).
2. 황 연 이효숙, 이우철, 정응대, 이원권, "석탄회를 이용한 저밀도 세라믹 담체의 제조 기구", 자원리싸이클링학회지, 9(2), 33-39 (2000)
3. J.P. Canler and J.M. Perret, "Biological Aerated Filters: Assessment of the Process Based on 12 Sewage Treatment Plants", Wat Sci Tech, 29(10-11), 13-22 (1994).
4. 이종근, 이희수 임응국, '요업사전', 반도출판사 (1980).
5. 강석중, "소결: 치밀화, 입자성장과 미세조직", 과학문화사 (1997).



黃 演

- 1992 서울대학교 무기재료공학과 박사
- 1996 일본 무기재료연구소
- 1999 한국자원연구소 활용연구부
- 현재 서울산업대학교 재료공학과



李 孝 淑

- 이화여자대학교 이학사
- 연세대학교 공학석사
- 와세다대학교 공학박사
- 현재 한국자원연구소 책임연구원



李 雨 澈

- 건양대학교 이학사
- 건양대학교 이학석사
- 현재 충남대학교 화학과 박사과정



裴 光 賢

- 1983 상지대학교 자원공학과 공학사
- 1985 인하대학교 자원공학과 공학석사
- 1994 인하대학교 자원공학과 공학박사
- 현재 한국자원연구소 활용연구부 선임연구원

《영문학회지 발간》

당 학회에서는 2000년도부터 영문학회지를 4개학회(한국자원리사이클링학회, 한국자원공학회, 한국암반공학회, 한국지구불리탐사학회)공동으로 발간합니다. 회원여러분의 많은 관심과 참여를 바라며 영문원고를 학회 사무국으로 제출하여 주시기 바랍니다.