

粘土벽돌 原料로서 選炭廢石의 活用[†]

玄鍾泳 · *鄭洙福 · 蔡泳培

韓國地質資源研究院 資源活用素材研究部

Utilization of a Coal-preparation Refuse as a Raw Material for Clay Brick[†]

Jong-Yeong Hyun, *Soo-Bok Jeong and Young-Bae Chae

Mineral and Material Processing Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources

요 약

석탄광산에서 발생되는 선탄폐석을 효율적으로 이용하기 위하여 세라믹스 원료 소재로의 활용 가능성을 고찰하였다. 석탄폐석의 첨가량이 증가함에 따라 소성 시험편의 소성수축률이 저하되고, 압축강도는 약간 감소하는 등의 효과와 선탄폐석에 함유되어 있는 탄소분의 연소에 의한 기공의 증가로 제품의 경량화도 가능한 것으로 판단되었다. 선탄폐석의 첨가량을 변화시켜 1,150°C 이상에서 소성한 경우 흡수율은 10 wt% 이하를 나타내었고, 압축강도는 모두 21 MPa 이상으로 KS L 4201에서 규정한 1종 점토벽돌의 기준에 모두 적합함을 확인할 수 있었다.

주제어 : 선탄폐석, 석탄광산, 석탄폐석, 점토벽돌, 재활용

Abstract

In this study, the utilization possibility of coal-preparation refuse emitted from Hwasun coal mine in Korea as a raw material for ceramic body was investigated. The firing shrinkage ratio of ceramic specimen made from the coal-preparation refuse was reduced with increasing the addition amounts of that, while the compressive strength was slightly decreased. The weight of ceramic body was also reduced because carbon contained in the coal-preparation refuse was burn by firing. The water adsorption ratio of the ceramic specimen was under 10 wt%, and the compressive strength of that was over 21 MPa at over 1,150°C for 2 hr. Therefore, it was possible to make the 1st grade clay brick of KS L 4201 from the coal-preparation refuse.

Key words : coal-preparation refuse, coal mine, coal refuse, clay brick, recycling

1. 서 론

최근 산업의 발달과 광물자원의 지속적인 소비로 전 세계적으로 산업원료소재의 가격이 급등하는 추세이다.

국내의 경우도 백두대간 보호 등과 같은 환경보호정책의 강화와 지역주민의 민원발생 등에 의하여 광산개발 여건이 과거에 비하여 매우 열악해지고 있는 상황이다. 따라서 광산개발에 의한 자원 확보보다는 미이용자원이나 폐자원의 원료소재화와 새로운 용도로의 활용기술 개발 등이 경제적으로 유리할 것으로 판단된다.

석탄광산에서는 석탄의 품위를 유지하기 위한 선탄공정에서 많은 양의 폐석이 발생되고 있다¹⁾. 이러한 선탄폐석은 석탄층의 특성에 따라 다소 차이는 있으나 점토광물이 주를 이루는 혈암으로 구성되어 있는 것으로 알려져 있다²⁾.

점토벽돌이나 점토타일 등과 같은 세라믹 소결체의 원료는 일반적으로 SiO₂/Al₂O₃의 비가 2.0~4.0 정도인 점토광물이 주로 이용되고 있다³⁾. 선탄폐석의 경우 광산에 따라 SiO₂/Al₂O₃의 비는 일정치 않으나, 상덕, 도계, 사북, 마로, 태맥, 한보 및 화순광업소의 선탄폐석의 경우는 세라믹스 원료로의 활용이 가능한 화학성분 조성을 갖는다고 보고되었다⁴⁾.

[†] 2005년 4월 26일 접수, 2005년 7월 8일 수리

*E-mail: sbjeong@kigam.re.kr

Table 1. Chemical compositions of the samples.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO ₂	P ₂ O ₅	I.g.loss
clay	58.33	24.22	2.86	5.70	0.57	1.44	1.52	0.49	0.04	0.03	5.07
CPR*	61.16	17.28	3.38	1.01	0.94	2.27	0.22	0.84	0.04	0.06	12.14

CPR* : coal-preparation refuse

따라서 본 연구는 선탄폐석을 환경 안정적 혹은 효율적으로 처리하기 위하여 점토벽돌 제조용 원료로서의 특성을 조사하였다.

2. 시료 및 실험방법

2.1. 시료

국내 A사에서 점토벽돌의 제조 원료로 사용되는 점토 배합토와 현재 가행되고 있는 대한석탄공사 화순광업소에서 발생된 선탄폐석을 시료로 사용하였다. 이들에 대한 화학성분조성은 XRF(XRF-1700, Shimadzu, Japan)로, 광물학적 조성은 XRD(Pillips X'pert MPD, Phillips, USA)로 분석하였고, 선탄폐석에 대하여 석탄의 공업분석과 열용량 분석도 병행하였다.

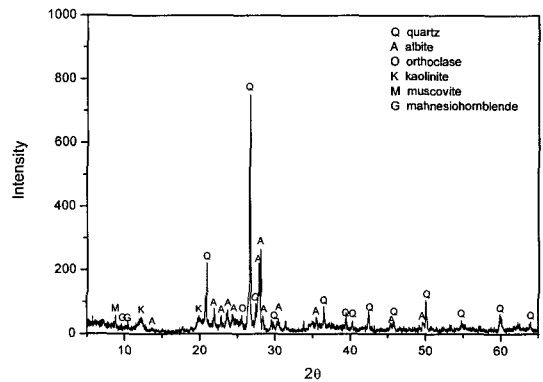
Table 1은 점토 배합토와 선탄폐석의 화학성분 조성을 나타낸 것으로, 점토 배합토의 경우 SiO₂ 58.33 wt.%, Al₂O₃ 24.22wt%로 SiO₂/Al₂O₃ 비가 2.4정도였고, 선탄폐석의 경우는 SiO₂/Al₂O₃ 비가 3.6정도를 나타내었다. 또한 작열감량은 점토배합토의 경우 5.07wt% 이고 선탄폐석은 12.14wt%를 나타내었는데, 이는 선탄폐석에 화석연료인 탄소분이 함유되어 있기 때문인 것으로 판단되었다.

따라서 본 실험에 사용된 선탄폐석은 SiO₂/Al₂O₃의 비가 일반적으로 세라믹 소결체의 제조를 위해 요구되는 SiO₂/Al₂O₃의 비인 2.0~4.0의 범위에 있으므로³⁾ 세라믹 소결체의 원료로의 활용이 가능할 것으로 기대되었다. 그러나 이러한 성분조성은 선탄폐석의 선택과정에서 약간은 달라질 수 있으므로 이에 대한 고려도 필요할 것으로 판단된다.

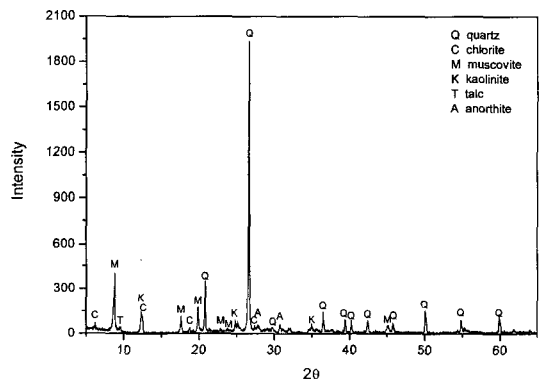
선탄폐석에는 화석연료인 탄소분이 함유되어 있는 것으로 판단되었기 때문에, 본 실험의 시료로 사용된 선탄폐석에 대하여 공업분석을 실시하여, 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 선탄폐석에는 회분이 88 wt%정도, 휘발분이 약 5 wt%, 고정탄소는 6 wt%정도 함유되어 있으며, 발열량은 490 cal/g 정도를 나타내었다. 따라서 세라믹 소결체의 원료로 이용될 경우 부수적으로 소성 공

Table 2. Various properties of coal-preparation refuse

Ash	Moisture	Volatile Matter	Fixed Carbon	cal/g
88.30	0.21	5.32	6.17	494



(a) clay



(b) coal-preparation refuse

Fig. 1. XRD patterns of the samples.

정에서의 에너지의 절감도 기대된다.

시료의 광물학적 조성을 살펴보기 위하여 X-선 회절 분석을 실시하고, 그의 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 본 시료로 사용된 점토 배합토의 주구성 광물은 quartz, albite, orthoclase, kaolinite, muscovite, magnesiohorn-

blende 등이 함유되어 있었고, 선탄폐석의 경우는 quartz, chlorite, muscovite, kaolinite, talc 및 anorthite 등이 함유되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

본 실험에 시료로 사용된 점토배합토 및 선탄폐석의 경우 세라믹스의 소결에 필요한 점토, 규석, 장석의 3성 분계가 모두 포함되는 특성을 나타내었는데, 규석(실리카 성분)의 경우 세라믹스 소결체의 골격을 형성하는 역할을 하고, 혼합된 점토광물은 소결체의 가소성을 유지하는데 매우 중요하며, 장석광물은 낮은 온도에서 소결이 가능하도록 하는 용제 역할로서 소결과정에서 소결체의 강도발현에 매우 중요한 역할을 할 것으로 기대된다.

2.2. 실험방법

세라믹스 소결체의 시험편 제조는 점토벽돌 제조업체인 A사에서 원료로 사용되고 있는 점토 배합토 (standard clay mixture)를 사용하였다. A사에서는 점토 배합토의 입자 크기를 -1 mm로 조절하여 사용하고 있었기 때문에, 본 실험에서도 선탄폐석을 jaw crusher와 cone crusher를 이용하여 파쇄한 후 입자 크기를 -1 mm 이하로 조절하여 사용하였다.

시험편 제작은 점토배합토와 선탄폐석의 특성을 고려하여 점토배합토만을 사용한 것과 선탄폐석의 첨가량을 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 wt.%로 증가시켜 원료들을 균질하게 혼합한 후, 소결체의 성형,

건조 및 소성공정을 거쳐 제조하였다.

성형과정에서는 혼합된 시료를 30 g 취하여 수분 함유량이 7 wt%가 되도록 증류수를 첨가하고, 직경이 50 mm의 금형에 시료를 충전한 다음, 유압식 프레스를 사용하여 1,000 kg/cm²로 가압성형 하였다. 이때 얻어진 성형 시험편은 크랙발생을 방지하기 위하여 60°C로 3 시간 동안 1차 건조한 후 105°C에서 24시간 동안 2차 건조를 실시하였다. 건조된 시험편은 중량 및 치수를 측정 한 다음, 전기로에서 승온속도를 1.5°C/min으로 고정하여 1,050°C에서 1,250°C까지 50°C간격으로 각각의 온도에서 2 hr 동안 소성한 다음 로내에서 방냉하였으며, 제조된 시험편의 외관은 Fig. 2와 같다.

제조된 시험편에 대해서는 색도 및 색상, 내부조직 및 표면특성, 원료의 상전이 특성, 소성수축률 및 흡수율, 압축강도 등 제반물성을 조사하였다.

소성 시험편의 색은 spectrophotometer(CM-2002, Minolta, Japan)을 사용하여 1976년 국제조명위원회(Commission internationale De L'eclairage, CIE)에서 정한 표준광인 D65에서 표준시야가 10도에서 시험편의 색을 관찰하여 명도지수인 Lightness와 색도지수인 Redness/Greenness 및 Yellowness/Blueness를 이용하는 표색계인 CIE L*a*b* 표색계로 나타내었다.

소성 시험편의 내부조직 및 표면 특성은 SEM (JSM6380LA, Jeol, Japan)으로 관찰하였고, 소성수축률은 식 (1)에 의해 계산하였으며, 흡수율은 KS L 4201

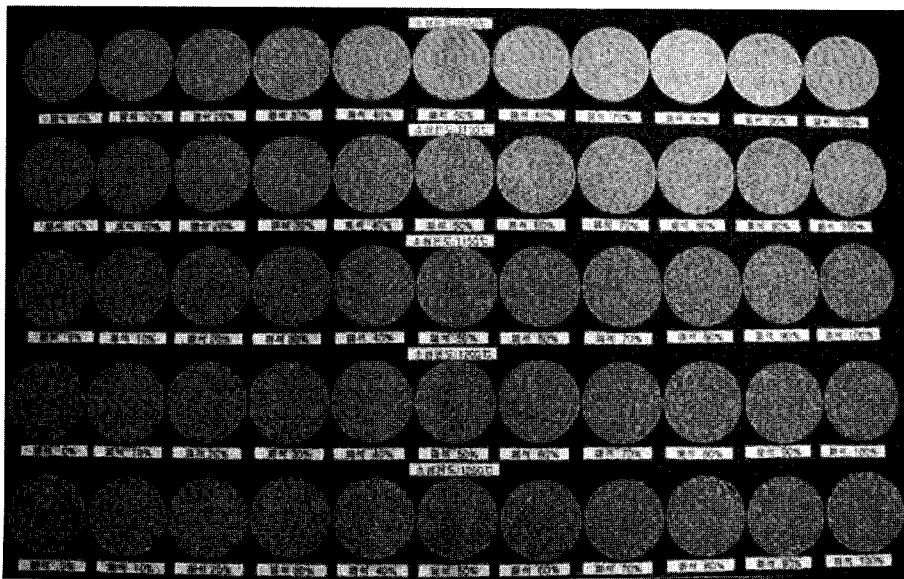


Fig. 2. Photography of firing body as a function of additional ratio of coal-preparation refuse at various temperature.

에 따라 다음 식 (2)으로 계산하였다.

$$FS = \frac{DV - FV}{DV} \times 100 \quad (1)$$

where, FS is firing shrinkage(vol.%)

FV is firing volume of specimen(cm³)

DV is drying volume of specimen(cm³)

$$WA = \frac{W_3 - W_1}{W_1} \times 100 \quad (2)$$

where, WA is water absorption(wt.%)

W₁ is drying weight of specimen(g)

W₃ is absorbed water weight of specimen for 24 hours(g)

소성 시험편의 압축강도는 유압식 디지털 방식의 만능재료시험기(KSD-D50KN, Korea)를 이용하여 5 kgf/cm²의 속도로 가압하여 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 3은 1,150°C에서 점토 배합토에 선탄폐석의 첨가량을 변화시켜 성형한 시험편을 2시간 소성하였을 때 각 소결체의 색채를 CIE L*a*b* 표색계로 나타낸 것이다. 그림에서와 같이, 색도지수인 redness(+a*)는 점토배합토만을 원료로 사용된 소성 시험편의 경우 13.78을 나타내었으나 선탄폐석의 첨가량이 증가할수록 redness(+a*)는 감소하여 선탄폐석만으로 제조된 소결편

의 경우 6.04정도였다. 그리고 yellowness(+b*)는 점토 배합토만으로 제조된 소성 시험편의 경우는 15.89에서 선탄폐석만으로 제조된 소결편의 경우 9.97로 감소하였다. 또한 점토배합토만으로 제조된 소결 시험편의 명도 지수인 lightness(+L*)는 59.56에서 선탄폐석만으로 제조된 소결편의 경우는 62.48로 증가함을 확인할 수 있었다. 따라서 선탄폐석이 첨가된 소성 시험편은 점토 배합토만 사용한 경우에 비하여 밝은 색상을 나타내었다.

현재 세라믹스 분야에서 소결체의 색상은 자연친화적인 색감과 주변 환경과 조화를 이룰 수 있는 자연스러운 색이 요구되는 추세로 밝은 계통의 색상이 선호되고 있다. 따라서 실제 현장에서는 이러한 세라믹 소결체의 색상 발현을 위하여 값비싼 각종 안료나 철분 함유량이 적은 고품위의 백토가 사용되기도 한다.

본 연구에서 제조된 세라믹스 소결체의 색상 특성을 고찰한 결과, 점토 배합토에 선탄폐석을 첨가하면 점토 배합토만으로 제조된 세라믹스 소결체에 비하여 소성 시험편의 색상을 밝은 색으로 조절할 수 있었으므로, 세라믹 소결체의 색상 조절제로의 사용이 가능할 것으로 판단된다.

Fig. 4는 점토 배합토에 선탄폐석의 첨가량을 변화시켜 소결체의 원료로 배합하여 1,150°C에서 2시간 소성하였을 때의 각 소결체의 내부조직 및 표면 성상을 관찰한 사진이다. 그림에서와 같이, 선탄폐석이 20 wt% 첨가되면 소결체의 표면이 용착된 것과 같은 현상을 나타내었고, 선탄폐석의 첨가량이 증가할수록 표면기공의 분포가 약간 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 현상

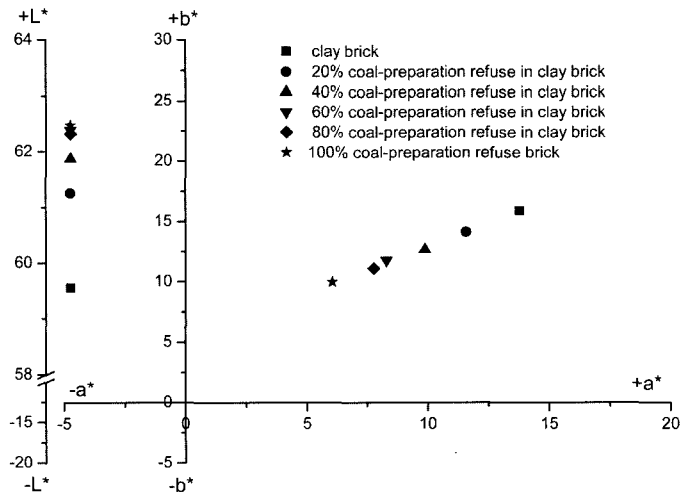


Fig. 3. Colour change of firing body as a function of additional ratio of coal-preparation refuse at 1,150 °C for 2 hr.

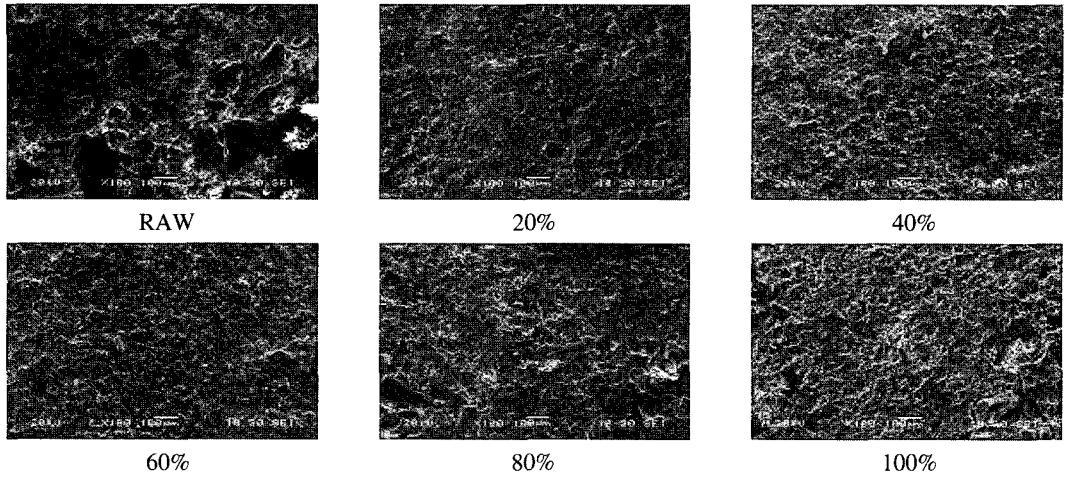


Fig. 4. SEM photography of clay brick as a function of additional ratio of coal-preparation refuse at 1,150°C.

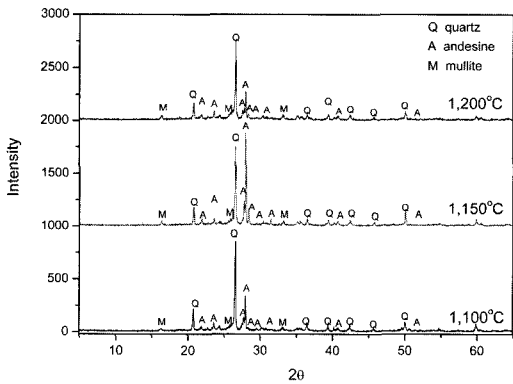


Fig. 5. XRD patterns of clay brick as a function of firing temperature at 40 wt% addition of coal-preparation refuse.

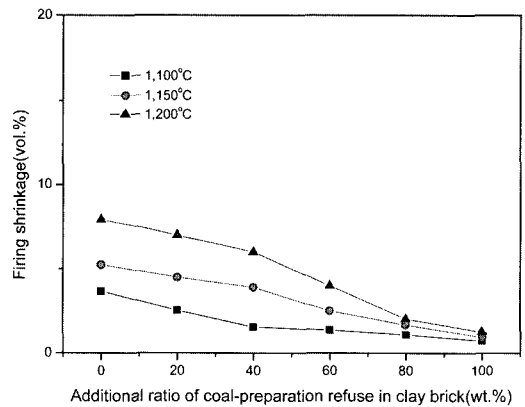


Fig. 6. Firing shrinkage of clay brick as a function of additional ratio of coal-preparation refuse at various temperature.

은 점토배합토에 선탄폐석을 과량으로 첨가할 경우 기공의 증가에 의한 겉보기 비중의 감소가 예측된다.

Fig. 5는 점토 배합토에 선탄폐석을 40 wt% 첨가한 시험편을 1,100°C~1,200°C에서 2시간 소성하였을 때의 각 소결체의 광물학적 조성을 분석한 결과, 소성온도에 따른 커다란 변화는 발견할 수 없었으나, 두 시료 모두 원료에 함유된 SiO₂, Al₂O₃, Na₂O, CaO 등의 성분들이 고온에서의 소결이 진행됨에 따라 물라이트(mullite, Al₆Si₂O₁₃)와 안데신(andesine, Na_{0.499}Ca_{0.491}(Al_{1.488}Si_{2.506}O₈)) 등으로 상전이됨을 확인할 수 있다. 따라서 이러한 2차 결정상의 생성이 소결체의 내부결합을 치밀하게 유지하는 것으로 추정된다.

Fig. 6은 1,100°C~1,200°C에서 2시간 소성하였을 때

의 석탄폐석 첨가량 변화에 따른 소성수축률을 측정된 결과이다. 그림에서와 같이, 선탄폐석의 첨가량이 증가할수록 수축률이 감소하였고, 소성온도가 증가할수록 수축률이 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 현상은 선탄폐석의 경우 점토 배합토에 비해 융점이 높은 석영광물이 많이 함유되었기 때문에 시험편의 골격 유지에 도움이 되기 때문인 것으로 판단되었다.

Fig. 7은 1,050°C~1,250°C에서 2시간 소성하였을 때의 흡수율을 측정된 결과이다. 그림에서와 같이, 1,150°C 이상에서 소성된 시험편의 경우 선탄폐석의 첨가량에 관계없이 모두 흡수율이 10 wt% 이하를 나타내었으므로 KS L 4201에 규정된 1종 점토벽돌 기준에 만족함을 확인할 수 있었고, 1,050°C 이상에서 소성된

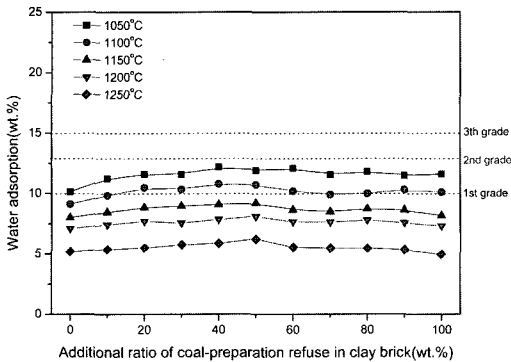


Fig. 7. Water adsorption of clay brick as a function of additional ratio of coal-preparation refuse at various temperature for 2 hr.

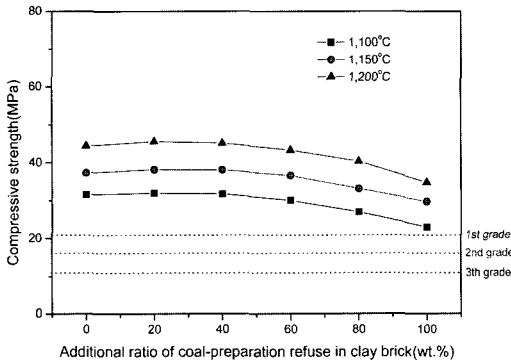


Fig. 8. Compressive strength of clay brick as a function of additional ratio of coal-preparation refuse at various temperature for 2 hr.

시험편의 경우도 모두 흡수율이 13 wt% 이하를 나타내었으므로 2종 점토벽돌 기준에 적합하였다⁵⁾. 따라서 점토배합토에 선탄폐석을 치환하여도 흡수율의 문제는 전혀 발생되지 않을 것으로 판단되었다.

Fig. 8은 점토 배합토에 선탄폐석의 양을 변화시켜 소결체의 원료로 배합하여 1,100°C~1,200°C에서 2시간 소성하였을 때의 각 소결체의 압축강도를 측정된 결과이다. 점토배합토만으로 제조한 시험편을 1,100°C에서 소성하였을 때의 압축강도는 31.5 MPa 정도였으나, 선탄폐석이 40 wt% 첨가되면 31.7 MPa, 선탄폐석 100 wt% 인 경우 23.0 MPa 정도를 나타내었고, 선탄폐석 100 wt%인 시험편을 1,200°C에서 소성한 경우의 압축강도는 34.7 MPa 정도를 나타내어, KS에서 규정한 1종 점

토벽돌의 기준인 21 MPa 이상에 모두 적합함을 확인할 수 있었다⁵⁾. 따라서 점토배합토에 선탄폐석을 첨가하여도 압축강도의 문제는 발생되지 않을 것으로 판단되었다.

4. 결 론

선탄폐석은 quartz, albite, orthoclase, kaolinite, chlorite, anorthite 등의 광물로 구성되어 있으며, SiO₂/Al₂O₃ 비가 3.6정도로 세라믹스 원료로 요구되는 점토, 규석, 장석의 3성분계를 모두 포함하고 세라믹스 원료로 적합한 화학성분 조성을 나타내었다.

석탄폐석의 첨가에 따라 색도지수인 redness(+a*)와 yellowness(+b*)가 감소하고, 명도지수인 yellowness(+b*)는 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 석탄폐석의 첨가량이 증가할수록 소성변형률이 저하되고, 압축강도는 약간 감소되는 특성을 나타내었다.

석탄폐석을 이용하여 KS L 4201의 규격에 적합한 제 1종 점토벽돌의 제조가 가능하였으므로 점토벽돌의 원료인 점토광물의 대체재로서 선탄폐석의 활용이 가능할 것으로 판단되었다.

참고문헌

1. 민정식, 정영욱, 이현주, 이동남, “광산지역 광해조사 및 대책연구”, 한국자원연구소 KR-97(C)-32, (1997).
2. 양정일, 1993-1994: “석탄폐석 활용방안 연구”, 한국자원연구소 연구보고서.
3. 대한광업진흥공사, 1993: “도자기 원료광물의 이용실적”
4. 정수복 외, 2005: “국내 석탄광 폐석의 특성”, 한국지구시스템공학회, 42(1), pp.1-8.
5. 한국공업규격(KS L 4201)-점토벽돌.
6. 석탄합리화 사업단, 2003: “http://cipb.or.kr/work3/w3_index.html”
7. 이재천 외, “태백지역 석탄 폐석지의 식생 복원을 위한 향토 수종 선발”, 한국농림기상학회지, 4(2), p.86-94, 2002.
8. 박홍규 외, 1999: “석탄폐석의 도로 성토재로서의 활용에 관한 연구”, 대한토목학회, 19(III-6), pp.1143-1149.
9. 김광우 외, 2001: “석탄폐석을 이용한 콘크리트 특성 연구”, 한국농공학회지, 43(2), pp.132-139.
10. 연규석, 1996: “석탄폐석을 이용한 폴리머 콘크리트의 물리·역학적 특성”, 대한토목학회 봄 학술발표 논문집, pp. 57-64.



玄 鍾 泳

- 1999. 2 인하대학교 자원공학과 공학 박사
- 2004. 7~현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 파견연구원



鄭 洙 福

- 2000. 8 전북대학교 자원공학과 공학박사
- 1987. 5~현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 선임연구원



蔡 泳 培

- 1987. 2 건국대학교 화학공학과 공학 박사
- 1988. 5 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 책임연구원

《 廣 告 》 本 學 會 會 發 刊 的 資 料 均 有 販 賣 如 有 購 買 請 向 本 會 辦 事 處 洽 詢 為 荷

- * EARTH '93 Proceeding(1993) 457쪽, 價 格 : 20,000원
(International Symposium on East Asian Recycling Technology)
- * 자원리사이클링의 실제(1994) 400쪽, 價 格 : 15,000원
- * 학회지 합본집 I, II, III, IV 價 格 : 40,000원, 50,000원(비회원)
(I: 통권 제1호~제10호, II: 통권 제11호~제20호, III: 통권 제21호~제30호, IV: 통권 제31~제40호)
- * 한·일자원리사이클링공동워크샵 논문집(1996) 483쪽, 價 格 : 30,000원
- * 한·미자원리사이클링공동워크샵 논문집(1996) 174쪽, 價 格 : 15,000원
- * 자원리사이클링 총서I(1997년 1월) 311쪽, 價 格 : 18,000원
- * 日本의 리사이클링 産業(1998년 1월)395쪽, 價 格 : 22,000원, 발행처-文知社
- * EARTH 2001 Proceeding (2001) 788쪽, 價 格 : 100,000원
(The 6th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology)
- * 오재현의 자동차 리사이클링기행(2003년 2월) 312쪽, 價 格 : 20,000원, 발행처-MJ미디어
- * 리사이클링백서(자원재활용백서, 1999년) 440쪽, 價 格 : 15,000원, 발행처-文知社
- * 리사이클링백서(자원재활용백서, 2004년), 578쪽, 價 格 : 27,000원, 발행처-淸文閣