

비산회로부터 회수한 미연탄소분의 전자현미경을 이용한 특성분석

안양규* · 길대섭*

건양대학교 화학과, *한국지질자원연구원 자원활용연구부
(2002. 10. 14 접수)

Characterization of Unburned Carbon Particles from Fly Ash Using SEM

Yang-kyu Ahn* and Dae-Sup Kil*

Dept. of Chemistry, Konyang University

*Minerals & Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources

(Received Oct. 14, 2002)

요약 : 국내에서 석탄을 이용하는 발전소에서 발생하는 비산회의 최대 재활용처는 콘크리트 혼화제로의 사용인데, 여기에 사용되는 비산회에 미연탄소분이 많게 되면, 탄소분에 의한 콘크리트의 질 저하가 유발된다. 현재 콘크리트 혼화제로 공급되고 있는 비산회는 미연탄소분의 함량을 낮추기 위해 정제과정을 거치고 있다. 이 과정에서 발생하는 부산물인 미연탄소분은 폐기물로서 전량 매립되고 있다. 본 연구에서는 비산회로부터 부산법으로 미연탄소분을 추출 정제하고, 이 미연탄소분을 재활용하기 위한 기초 연구의 하나로 탄소분의 형태와 모양을 조사하였다. 탄소분의 형태와 탄소분에 함유된 회분의 화학적 조성특성은 주사 전자현미경과 이에 부착되어 있는 에너지 분산형 X-선 형광분석기를 이용하여 파악하였다.

Abstract : The most important and largest commercial outlet of fly ash in Korea is a replacement material of Portland cement in concrete industry. The high level of unburned carbon in ash brings about some malfunctions in concrete. Therefore, fly ash is refined to improve the quality as a concrete additive. In this process, a lot of the residual carbon is produced, and discarded now. In the present study, to find out a valuable outlet of the enriched carbon samples, the basic morphology of residual carbon in fly ash from Boryung power plant was investigated. The unburned carbon characterization included shape, size measurement, and chemical analysis was examined using scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive X-ray spectrometer (EDX).

Key words : fly ash, UBC, coal, SEM, EDX

1. 서 론

석탄을 연료로 하는 화력발전소로부터 배출되는 석

탄회에 대한 관심은, 이것이 산업 폐기물로 환경 오염 원인으로 인식되고 있기 때문이다. 근래에 와서 선진국에서는 물론 국내에서도 한국전력공사를 비롯해서 많은 연구팀들이 관심을 갖고 재활용처를 개발하려고 노력하고 있다.¹ 이와 같은 연유로 해서 재활용에 대한 관심이 높아지면서 석탄회 중 비산회 (fly ash)의 특성

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)41-730-5224 Fax : +82+(0)41-736-7844

E-mail : ykahn@konyang.ac.kr

에 대한 연구가 많이 진행된 상태이다.

현재, 국내 석탄회의 최대 재활용처는 레미콘의 원료인 시멘트 혼화제로 사용되는 것인데, 혼화제로서 석탄회는 미연탄소분의 함량이 낮을수록 유리하다. 비산회를 사용하는 콘크리트에서 미연탄소분은 콘크리트 경화 후 흡수시키고, 콘크리트에 첨가되는 약품을 흡착하여 콘크리트의 품질을 저하시킨다.^{1,2} 국내 화력발전소에서 배출되는 비산회의 경우 미연탄소분이 보통 5~8 wt%에서 많게는 12 wt% 가까이 함유되어 있다. 콘크리트 원료로 사용되는 비산회는 현재 미연탄소분의 함유량을 3 wt% 이하로 정제하여 공급하고 있다. 석탄회 정제 공장에서는 정제과정에서 발생하는 미연탄소분을 주성분으로 함유하고 있는 부산물은 전량 최종 폐기물로 매립하고 있다. 그러나 매립되는 량 또한 무시할 수 없고, 주된 성분이 탄소분이라는 특성이 있어, 적절한 재활용처 발굴이 요구되고 있다. 미연탄소분에 대한 구체적 연구는 일반적으로 보일러의 연소효율을 높이기 위한 연구의 일환으로, 발생 원인이나, 연소과정에서의 제거효율을 높이기 위한 것만이 진행되어왔다.³⁻⁶ 이 외에 석탄회를 재활용하기 위한 정제과정이나⁷ 콘크리트 혼화제 활용시 미연탄소분의 부작용에 대한 연구가² 일부 진행되어 왔다. 미연탄소분을 재활용하려는 움직임은 아직 미비한 상태이고, 기초적인 연구로 탄소분의 형태학적 특성이나 물리·화학적 특성에 대한 연구가^{3,6,8-10} 최근에 이루어지고 있다.

본 연구는 석탄회 처리 공장에서 석탄회를 정제하는 과정 중에 발생하는 미연탄소분을 재활용하기 위한 기초연구로, 우선 비산회로부터 회수한 미연탄소분이 갖는 모양과 형태 및 크기 등을 고찰하고, 이들의 특성을 바탕으로 하는 활용처를 찾는데, 필요한 자료를 제공하고자 하였다. 우선, 주사전자현미경 (scanning electron microscope, SEM)을 사용하여 비산회에 함유되어 있는 미연탄소분과 비산회로부터 분리한 것의 모양과 형태를 관찰하였다. 또한 SEM에 부착되어 있는 에너지 분산형 형광분석기 (energy dispersive X-ray spectrometer, EDX)를 사용하여 미연탄소분과 혼재되어 있거나 미연탄소분에 박혀 들어가 있는 석탄회 찌꺼기의 화학적 조성을 분석하였다. 이와 같은 결과는 다른 논문에서 제시한 미연탄소분의 물리화학적 특성에 대한 연구결과^{8,10}와 함께 앞으로 재활용처를 강구하는데 기초 자료로 활용될 수 있을 것이다.

2. 실험

고품위의 미연탄소분을 얻기 위해 사용된 비산회는 보령화력발전소에서 배출되는 것으로, 미연탄소분의 정제는 양정일 등¹¹이 사용한 공정으로 Fig. 1에 나와 있는 처리과정을 통해 얻었다. 이 과정은 석탄회로부터 고품위의 정제 비산회를 얻기 위한 습식 부선을 기초로 한 것이다. 본 실험에서 사용한 비산회는 8 wt%의 미연탄소분을 함유한 시료이고, 2회의 부선공정을 거쳐 얻은 미연탄소분 시료의 탄소분의 함량은 75 wt%였고, 이 시료를 이용하여 미연탄소분의 모폴리지를 관찰하는데 사용하였다. 정제 미연탄소분에 흡착되어 남아있던 부선 시약은 아세톤과 물로 세척하고, 110 °C의 건조기에서 건조한 후 실험용 최종 시료로 사용하였다. 열처리 온도에 따른 탄소분의 형태 변화를 보기 위한 시료로는 200 °C에서부터 100 °C 간격으로 700 °C까지 각각 2시간씩 전기로에서 열처리한 것을 사용하였다. 전자현미경 관찰하기 위해 각 시료를 직경 5 mm의 황동으로 된 시료 지지대에 놓고, 이온스퍼터 (ion sputter)를 이용하여, 금으로 피복하였다. 사용된 전자현미경은 JEOL사의 JSM6400이며, 회분을 분석하기 위해 사용한 EDX는 SEM에 부착된 장치로 Noran사의 Series II 모델을 사용하였다. 가속전압은 20 kV로 하였으며, 전류는 10⁻¹⁰ A로 일정하게 유지하였다.

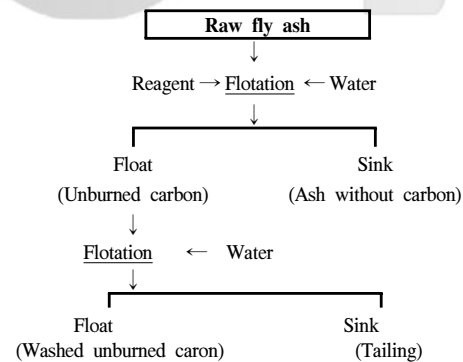


Fig. 1. The recovery process of unburned carbon.

3. 결과 및 고찰

3.1. 비산회의 SEM 관찰

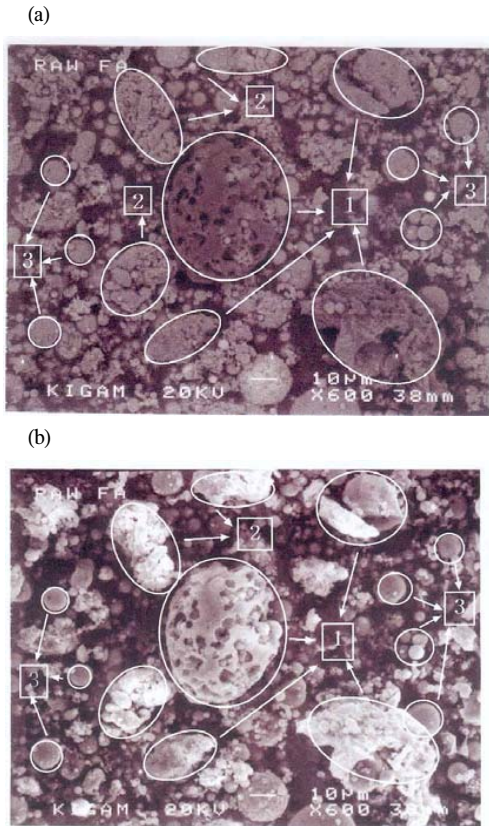


Fig. 2. SEM micrographs of fly ash: (a) SEI (Secondary Electron Image), (b) BEI (Backscattered Electron Image): ① unburned carbon particle ② unburned carbon + ash ③ ash particles (glass bead).

미연탄소분이 약 5~8 wt% 정도 함유된 비산회의 비교적 탄소분이 많은 영역에 대한 SEM의 SEI (secondary electron image)로 관찰한 결과는 Fig. 2 (a)와 같다. 이 사진에서는 미연탄소분과 회(ash)의 구분을 명확히 하기 어렵다. 비교적 큰 탄소분과 일부 회(ash)의 입자가 함께 밝게 빛나고 있어, 단순한 육안 비교로는 미연탄소분을 구별해 내기 어렵다. Fig. 2 (b)는 같은 SEM의 BEI (backscattered electron image)로 관찰한 사진인데, 여기서는 BEI 영상 특성상 원자번호가 낮은 미연탄소분과 탄소보다는 높은 알루미늄과 실리콘을 주성분으로 하는 회(ash)는 명암차에 의해 구별이 가능하다. 이 사진에서 좀 더 어둡게 보이는 가운데의 제일 큰

입자와 우측 하단에 있는 큰 입자가 미연탄소분이다. 그 이외의 입자들은 주성분이 실리카-알루미늄으로 구성된 전형적인 비산회이다.

이들 두 사진을 보면 미연탄소분의 덩어리는 크기가 수십 μm 이상으로 비산회의 그것에 비해 상대적으로 크고, 형태도 단순한 구형의 비산회에 비해 복잡하다. 크기가 수십 μm 인 미연탄소분의 덩어리에는 직경이 수 μm 의 기공이 눈에 띄게 보이며, 그 안쪽으로는 작은 구슬 모양의 회가 들어있는 모습이 관찰된다. 그러나 미연탄소분 덩어리 자체는 내부에 들어 있는 회를 제외하고 주위의 회와는 분리된 모습, 즉 단체분리가 되어 있는 것으로 관찰되고 있다. 따라서 탄소분을 대부분의 회로부터 물리적인 처리방법으로 분리 가능함을 예상할 수 있다. 이와 같은 형태로 인해 현재 비산회를 정제하고 있는 국내의 업체에서는 모두 사이클론을 이용하는 물리적 방법으로 비산회로부터 미연탄소분을 제거하고 있다. 그러나 이 방법으로 얻어진 정제 석탄회의 미연탄소 함유량은 3 wt% 내외로 아직 높은 편인데 이는 Fig. 2와 3에서 볼 수 있는 바와 같이 미연탄소분의 기공 내에 파고 들어가 있는 석탄회가 쉽게 분리되지 않은 상태로 있어, 회분이 많이 침투해 들어간 미연탄소분의 비중이 다른 미연탄소분에 비해 높아 정제시 회분과 분리되지 않는 것으로 사료된다.

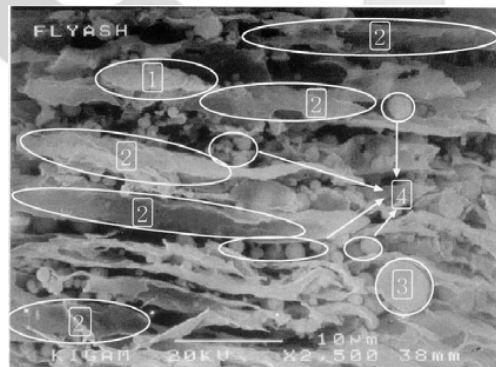


Fig. 3. SEM micrograph of a large unburned carbon particle with glassy spheres.

큰 미연탄소분 덩어리에는 수 μm 단위의 많은 석탄회가 Fig. 3과 같이 안쪽에 포획되어 있는 모습을 보여주고 있는데, 이는 석탄의 전형적인 구조¹²⁾로터 예측 가능한 결과이다. 대부분의 회는 구형으로 크기가 다

양하며, 화학성분도 일정치 않다. Fig. 3에 표시된 각각 구슬 모양의 회성분을 SEM에 부착된 EDX로 분석한 결과는 Table 1에 실었다. 모두 화학 조성이 다르나 전반적으로 알루미늄이나 실리카가 주성분을 알 수 있다. 비교적 밝게 빛나는 4번 입자의 경우에는 Table 1에서 보는 바와 같이 철분의 함량이 매우 높음을 알 수 있다. 이를 제외한 대부분의 입자들이 알루미늄과 실리카의 함량비가 점토광물의 그것과 매우 유사하게 나타나고 있다. 카올린의 경우 실리카와 알루미늄의 함량비가 물 비로 2:1, 무게비로 54:46인 것을 감안해 볼 때, Fig. 3에 나타난 회 입자들의 근원은 점토계 광물임을 알 수 있다.

Table 1. EDX analysis of spheres and microspheres in the unburned carbon particle in Fig. 3.

(Unit : wt%)						
Number	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	C
1	43.9	55.5	-	0.36	0.25	-
2	-	-	-	-	-	100
3	31.7	67.8	-	-	0.50	-
4	36.7	54.5	5.38	2.16	1.20	-

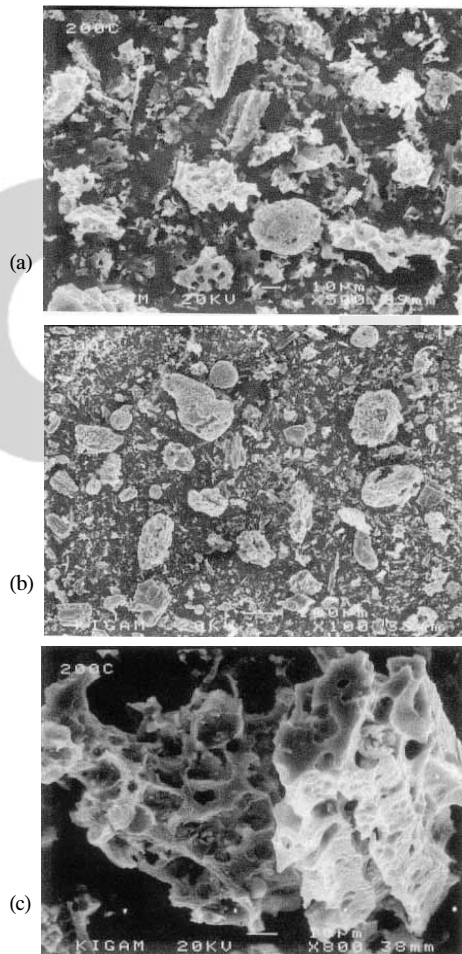
3.2. 미연탄소분의 모양 및 형태

비산화로부터 습식 부식으로 회수한 미연탄소분의 겉보기 구조는 다양한 기공을 갖는 것으로, Fig. 4(a), (b)에서 보는 바와 같이 다공성의 구형이나, 벌집구조에서부터 장방형의 막대기 모양 등 그 형태가 매우 다양해서 일정한 어떤 모형이나 형태로 분류하기가 매우 어렵다. 회수된 미연탄소분의 크기는 다른 논문^{8,10}에서 보고된 바와 같이 직경이 수십에서 100~200 μm 의 크기를 갖는 것이 대부분이고, 작은 것은 10 μm 이하에서 큰 것은 500 μm 가까이 되는 것도 종종 관찰되었다. 이는 포졸란형의 구형 석탄회의 크기가 일반적으로 1~8 μm 를¹¹ 갖는 것에 비하면 상대적으로 수십에서 수백 배의 크기를 갖는 것으로 나타났다. 관찰 대상 시료의 미연탄소분의 함량은 74.7 wt%이고, 회분의 함량은 20.9 wt%로 나타났다. 미연탄소 입자와 분리되지 있는 상태의 회분은 잘 관찰되지 않았다.

탄소 입자를 좀 더 확대해 본 Fig. 4(c), (d), (e), (f)를 보면 탄소 입자가 갖는 기공의 크기 정도를 알

수 있다. 큰 기공의 경우, 1 μm 이하의 아주 작은 기공에서부터 수 십 마이크로미터 크기의 다양한 크기의 기공이 관찰된다. 이들 기공 안으로는 수 μm 에서 1 μm 이하의 작은 구형 회분들이 박혀 있음을 Fig. 4(d), (f)를 통해서 볼 수 있다.

Fig. 4의 (f)는 벌집형의 기공들을 갖고 있는 탄소 입자 (e)를 부분적으로 확대해 본 것인데, 기공 안쪽으로 부선평정에서 미처 제거되지 않은 구형의 석탄회가 깊숙이 박혀 있다. 이와 같은 미연탄소분의 구조로 인해, 습식 부식으로 정제한 고품위의 미연탄소분 시료에서도 회분 함량이 20 wt% 정도^{8,10} 차지하는 이유가 되는 것이다.



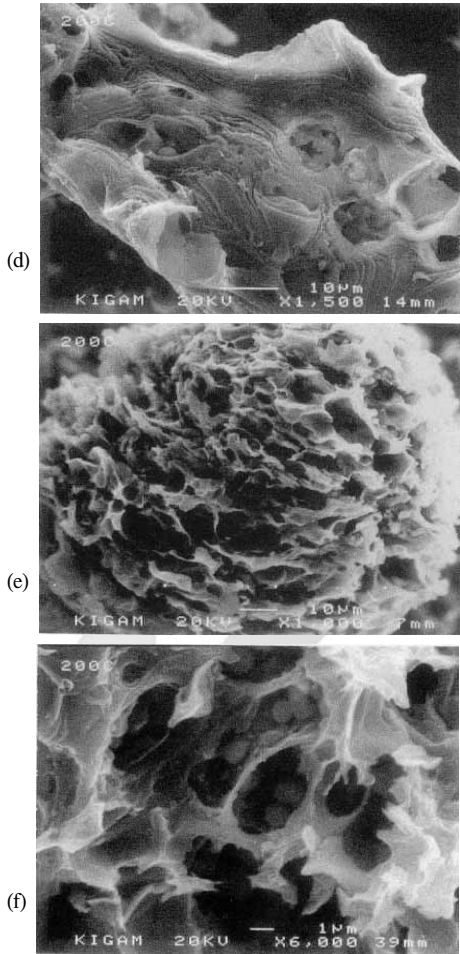


Fig. 4. SEM micrographs of some unburned carbon particles. (a) by a wet purification, (b) by a dry purification, (c)cheese-type, (d) lamellar type, (e)honeycomb-type, (f) honeycomb-type with ash.

부선평정에서 제거되지 않은 회는 탄소 입자의 안쪽으로 박혀있는 작은 것 이외에도 Fig. 5에서 보는 바와 같이 수십 μm 크기의 회가 판상형 탄소막의 층간에 끼여 있는 것도 종종 관찰되었다. Fig. 5에 나타난 긴 장방형의 회는 비산회의 주종을 이루는 구형 회분과는 그 화학적 조성이 다르다. Fig. 3이나 Fig. 5에서 보이는 구슬 모양의 회는 Table 1과 2에 실린 분석결과와 같이 철분이나 알칼리 금속류의 산화물

(K_2O , CaO)이 들어 있고, 이는 석탄회의 평균 주성분비와 유사하다.^{10,13} 그러나 막대기 모형의 회는 주성분이 알루미늄과 실리카로 이루어져 있는 것으로 분석되었다. EDX로 분석한 결과, 규소와 알루미늄의 원자비로 57:43이고, 중량 비로 58:42인 것으로 나타났다. 이는 3.1에서 논의된 바와 같이 카올린족 광물의 두 원소의 구성비 1:1과 매우 유사하다. 따라서 이 막대기 모양의 회는 화학성분비로 보아 카올린계 광물의 함량이 높음을 알 수 있다. 점토계 광물은 내열성 재료로, 철분이나 알칼리 금속 원소의 함량이 높지 않은 상태에선 석탄의 연소열로는 용융되지 않아, Fig. 3이나 Fig. 5에서 일부 관찰되는 유리질 구상 형태의 모양을 갖지 않는다. 따라서 판상 구조를 갖는 탄소층에 혼입된 상태의 모습을 그대로 보여주고 있는 것으로 사료된다. 실제로 Fig. 5에서 관찰된 회에선 용제 역할을 하는 철분이나 알칼리 금속 원소의 성분이 극히 적게 관찰되고 있다.

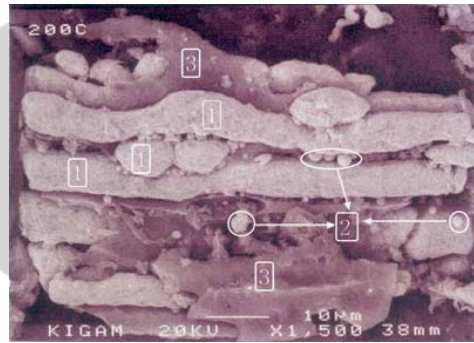


Fig. 5. Ash in an unburned carbon particle.

Table 2. EDX analysis of ash bars and microspheres in the unburned carbon particle in Fig. 5

(unit : wt%)						
Number	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	K_2O	C
1	41.7	58.3	-	-	-	-
2	30.3	61.6	4.38	2.15	1.54	-
3	-	-	-	-	-	100

3.3. 열처리 온도에 따른 탄소 입자의 형태변화

습식 부선평으로 얻은 미연탄소분은 발전소 보일러의 연소과정에서 연소되지 않고 잔류된 것들이다. 이 탄소분을 공기 중에서 전기로 안에서 열처리 할 경우

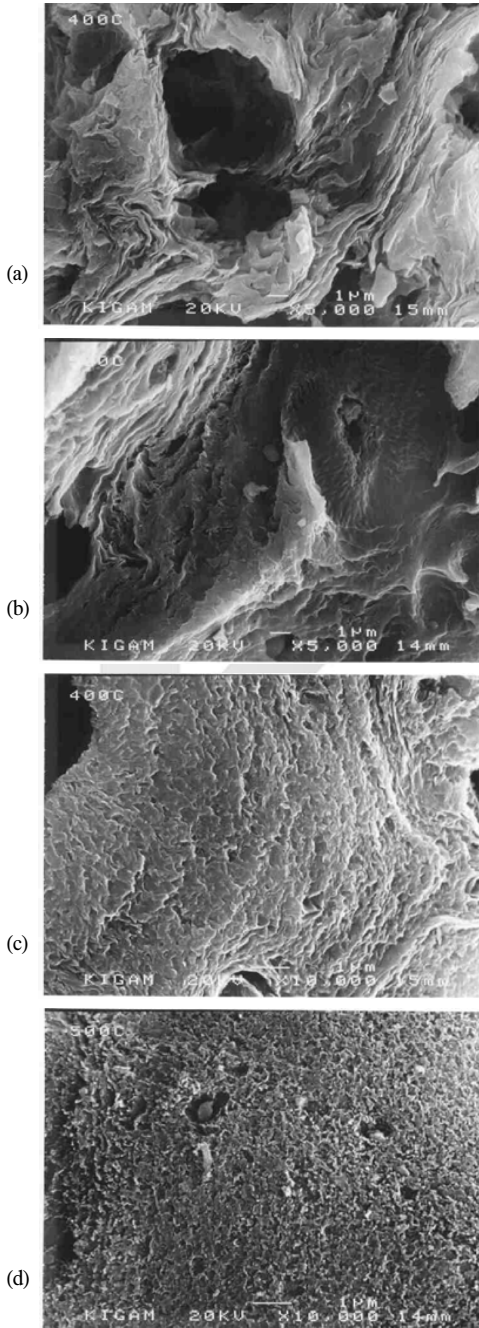
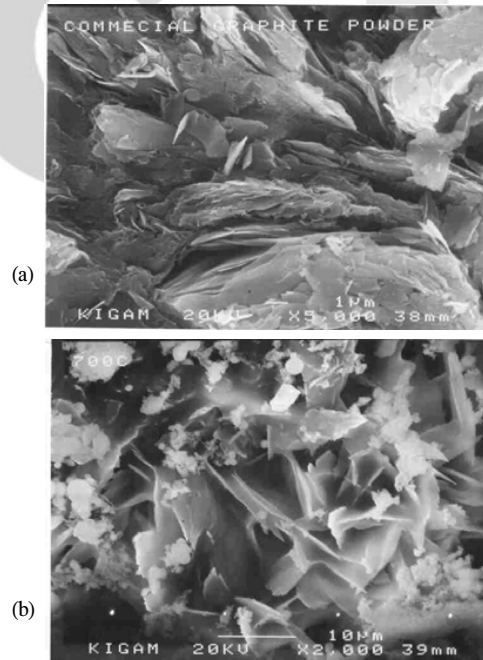


Fig. 6. SEM micrographs of unburned carbon particles after heat treatment for 2 hrs: (a), (c) at 400 °C; (b), (d) at 500 °C.

탄소분의 함량이 70 wt% 이상임에도 불구하고 스스로 발화되어 자소하는 특성은 보여 주지 않았다.⁸ 400 °C 이상에서부터 탄소분이 연소되기 시작하여 700 °C 이상에선 거의 연소가 마무리되었다. 200~400 °C에서는 탄소분의 형태는 거의 변화를 보이지 않았다. 400 °C에서 열처리한 탄소분의 SEM 사진 Fig. 6-(a), (c)와 500 °C에서 열처리한 것의 (b), (d)를 비교해 보면 판상형 구조의 탄소층은 모서리 부분이 일부 연소된 것으로 관찰된다. 이 이상의 온도로 열처리하게 되면 연소로 탄소분의 구조가 왜해되고, 700 °C에 이르면 탄소분은 거의 완전 연소되어⁸ 시료는 베이지색의 회반 남게 되었다. 이와 같은 결과는 앞서 발표된 안양규와 양정일의 논문⁸에서 나타난 열분석 결과와도 잘 일치되는 것이다. 700 °C에서 2시간 열처리된 시료를 관찰해 보면, Fig. 7의 (b)에서와 같은 판상 구조물을 일부 발견할 수 있다. 이 부분을 EDX로 분석한 결과인 (c)를 보면 탄소가 주성분임을 알 수 있다. 이와 비슷한 판상 구조를 갖는 물질로 700 °C 이하에선 연소되지 않는 흑연을 고려할 수 있다. 이와 유사한 결보기 구조를 갖는 흑연의 경우 Fig. 7의 (a)와 같다.



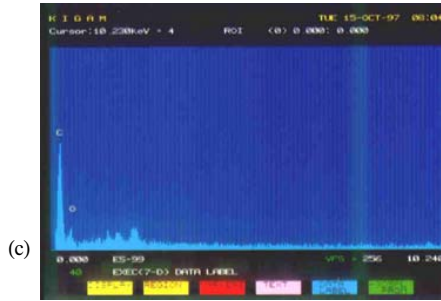


Fig. 7. Graphite-like carbon : (a) commercial graphite, (b) residual carbon after heating at 700 °C for 2 hrs, (c) EDX spectrum of (b).

4. 결 론

석탄을 연료로 하는 화력발전소로부터 발생된 비산회에 함유된 미연탄소분은 회분과는 대부분이 단체 분리된 상태로 관찰되었고, 일부가 벌어진 탄소 층간 혹은 공동의 안쪽으로 박혀있는 상태였다. 탄소분의 겉보기 모양은 다양한 형태의 다공성의 입자로, 주로 많이 관찰되는 탄소분의 형태는 벌집형, 다공성의 막대모양, 층이 벌어진 판상구조가 주종을 이루었는데, 습식 부선으로 회수된 탄소분 입자들은 직경이 수십에서 수백 μm 의 크기를 갖고 있었다. 탄소분 자체에는 1 μm 이하의 아주 작은 기공으로부터 수십 μm 의 다양한 크기의 기공을 갖고 있는 것으로 관찰되었다. 이상과 같은 미연탄소분의 특성을 볼 때, 우선 다양한 기공의 크기를 고려한 흡착제나 여과제로의 활용이 가능할 것으로 보인다. 폴리머 계통의 수지를 사용한 여과제 온도도에 민감한 것을 고려한다면 500 °C 근처까지 견디는 내열성은 큰 장점으로 부각될 수 있을 것이다. 그리고 흡착특성이나 여과특성에 대한 자세한 연구가 계속되면 구체적인 재이용처가 발굴될 수 있을 것이

다. 본 실험에서 사용된 습식부선법으로 정제된 미연탄소분의 경우, 주로 탄소분 내부에 20 wt% 대의 비교적 많은 회분을 함유하고 있는데 이는 흡착제나 여과제의 성능을 저하시킬 것으로 사료된다. 따라서 이의 효과적인 제거기술개발도 요구된다.

5.참고 문헌

1. 남호기, 마삼선, 정경택, “석탄회: 이용가치와 재활용기술”, 한국전력공사 (1994).
2. E. Freeman, Y.M. Gao, R. Hurt and E. Suuberg, *Fuel*, **76**, 761(1997).
3. M. Shibaoka, *Fuel*, **64**, 263(1985).
4. P. M. Walsh, J. Xie, R. E. Douglas, J. J. Battista and E. A. Zawadzki, *Fuel*, **73**, 1074(1994).
5. R. H. Hurt and J. R. Gibbins, *Fuel*, **74**, 471(1995).
6. R. H. Hurt, K.A. Davis, N. Y. C. Yang, T. J. Headley and G.D. Mitcheli, *Fuel*, **74**, 1297(1995).
7. H. Ban, T. X. Li, J. C. Hower, J. L. Schaefer and J. M. Stencel, *Fuel*, **76**, 801(1997).
8. 안양규, 양정일, *자원리사이클링*, **7**, 14(1988).
9. 김대섭, 양정일, 안양규, *한국자원리사이클링학회 제 10회 학술발표대회, 논문개요집*, (1997).
10. 안양규, 양정일, 황선국, *한국자원리사이클링학회 제 10회 학술발표대회, 논문개요집*, 31(1997).
11. 양정일, 최우진, 조건준, 최연호, 전호석, 김상배, 안양규, 황선국, “석탄 및 석탄폐석 활용연구”, KR-93-7D, 한국자원연구소 (1994).
12. H. Marsh, “Introduction to Carbon Science”, Butterworths, London, (1989).
13. H. B. B. Boohr, D. V. Martello, J. P. Tamilya and G. A. Irdi, *Fuel*, **73**, 205(1994).