

## A study on the fabrication of soda-lime glass by using refused coal ore and its properties

Tae-Young Lim<sup>†</sup>, Sang-Su Jeong, Jonghee Hwang, Jin-Ho Kim

Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Seoul 153-801, Korea

(Received November 18, 2009)

(Revised November 30, 2009)

(Accepted December 18, 2009)

**Abstract** Glass was fabricated by using refused coal ore obtained from Dogye coal mine in Samchuk. We additionally used soda ash and calcium carbonate as raw materials to make a glass with the chemical composition of soda-lime glass. And the properties of glass were measured when limestone was used as natural raw materials instead of calcium carbonate as chemical raw materials. Transparent glass was fabricated by melting raw materials at 1550°C for 1 hr in an electrical furnace. The various kinds of glass samples were fabricated according to the kinds of refused coal ore and glass cullet. The optical properties of transmittance and color chromaticity were measured by UV/VIS/NIR spectrometer and the thermal properties of thermal expansion coefficient and softening point were measured. Transparent glass with the transmittance of over 70% in visible range was fabricated by using normal refused coal ore and black colored glass with the transmittance of 0~35% was fabricated by using shell type refused coal ore. Therefore, it is concluded that refused coal ore can be used for raw materials to manufacture secondary glass products such as a glass tile and foamed glass panel for construction material.

**Key words** Glass, Soda-lime, Refused coal ore, Properties, Light transmittance

## 석탄 폐석을 이용한 소다라임계 유리의 제조 및 특성 연구

임태영<sup>†</sup>, 정상수, 황종희, 김진호

한국세라믹기술원 전자/광소재센터, 서울, 153-801

(2009년 11월 18일 접수)

(2009년 11월 30일 심사완료)

(2009년 12월 18일 게재확정)

**요약** 삼척 도계지역의 탄광에서 석탄채취시에 발생하는 석탄폐석을 이용하여 유리를 제조하였다. 소다라임계 화학조성을 갖는 유리를 제조하기 위하여 화학원료로서 소다회, 탄산칼슘 등의 원료를 추가로 사용하였고, 화학원료인 탄산칼슘 대신에 천연광물원료인 석회석을 사용하였을 때의 특성을 검토하였다. 전기로를 사용하여 1,550°C에서 1시간 용융하여 투명한 유리를 제조할 수 있었다. 석탄폐석의 종류 및 파유리의 종류에 따라 다양한 종류의 유리샘플이 제조되었다. 유리샘플의 투과율 및 색차와 같은 광학적 특성을 UV/VIS/NIR Spectrometer를 이용하여 측정하였고, 또한 열팽창계수 및 연화점과 같은 열적특성도 측정하였다. 그 결과, 일반 선탄경석으로는 70% 이상의 가시광선투과율을 갖는 투명한 유리를 제조할 수 있었으며, 또한 셸(shell) 타입의 선탄경석으로는 0~35%의 가시광선 투과율을 갖는 검정색의 칼라유리를 제조할 수 있었다. 따라서 석탄폐석을 이용하여 건축재료로서 유리타일이나 발포유리와 같은 유리 2차제품을 제조하는데 활용할 수 있으리라 판단되었다.

### 1. 서론

우리나라 에너지 자원산업의 근간이 되어온 석탄산업은 국민 생활수준의 향상 및 청정연료의 공급증대로 인

하여 그 역할이 많이 감소하여, 현재 가행탄광의 수는 1988년 347개소에서 2004년도에는 9개소로 약 97.4%가 감소하였다[1].

석탄광의 개발에 따라 부수적으로 발생하는 석탄폐석이 그동안 다량 발생되었으나, 마땅한 재활용방법이 개발되지 않았고 단순 매립처리도 어려운 실정이어서 탄광지역 주변에 야적된 상태로 방치된 상태로 장기간 동안 근본적인 처리가 이루어지지 않았기 때문에 오늘날 주변경

<sup>†</sup>Corresponding author  
Tel: +82-2-3282-2426  
Fax: +82-2-3282-7814  
E-mail: tyylim@kicet.re.kr

관 훼손과 함께 자연환경의 위해요인으로 작용되고 있다.

석탄합리화사업단이 조사집계한 국내 석탄폐석 관련 자료에 의하면, 1989년부터 1993년까지 폐광된 석탄광의 경우 약 2억톤의 폐석이 발생되어 적치되어 있고, 현재까지 가용해오고 있는 9개소의 탄광에서도 3,600만톤이 발생되어 적치되어 있는 것으로 보고되고 있다[2].

그동안 폐자원에 대한 재활용 연구는 주로 화력발전소에서 발생하는 석탄화나 하수 슬러지 등을 이용하여 인공경량골재를 제조하는 연구들이 많이 수행되어 왔다[3-5]. 그러나 본 연구에서는 광산에서 발생하는 석탄폐석을 활용하여 석탄폐석에 함유된 실리카( $\text{SiO}_2$ ) 성분을 기본으로 타 원료를 조합한 후 용융하여 유리화를 시키고 제조된 유리를 이용하여 건축재료로 활용할 수 있는 유리 타일이나 발포유리 패널과 같은 2차제품을 개발함으로써 환경도 살리고 폐자원의 부가가치도 높일 수 있다는 면에 중점을 두고 이 연구를 진행하였다.

유리제품을 만드는 데 있어 가장 중요한 것은 유리화를 하기위한 목표화합조성의 결정과 이 조성을 맞추기 위한 원료들의 배합비선정이다. 원료의 합성비율을 어떻게 하느냐에 따라서 목표하는 물리적, 화학적 특성을 갖는 유리를 제조할 수 있으며, 해당 용융온도조건에서 양호한 광학적 특성을 갖는 투명한 유리를 제조할 수 있다. 따라서 이를 위해 석탄폐석이 어떠한 성분으로 구성되어 있는지 화학성분분석이 선행되어야 하고 어떤 조성계의 유리를 제조할 것인지를 결정한 후, 이를 맞추기 위해 여기에 필요한 추가적인 원료들의 배합비를 작성하여야 한다. 일상생활에서 일반적으로 가장 널리 사용되고 있는 판유리, 병유리와 같은 제품들에 적용되는 유리조성은 소다-라임(Soda-lime)계 조성이며, 이 조성은 구성성분을 맞추기 위해 사용되는 원료의 가격이 저렴하고 용융 및 성형조건이 양호하여, 가장 쉽고 경제적으로 유리를 제조할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

본 연구에서는 삼척의 도계탄광지역에서 발생한 석탄폐석 중에서 석탄폐석의 대부분을 차지하고 있는 일반 선탄경석과 이보다 카본함량이 좀 더 많아 검은색을 띠는 통상적으로 셸(Shell)이라고 불리는 셸 타입 선탄경석(이하 셸 선탄경석)을 주 원료로 하고, 여기에 소다라임(Soda-lime)계 목표조성을 맞추기 위해 필요한 소다회,

탄산칼슘, 규사 등의 원료를 칼라별로 세가지 종류의 파유리와 함께 혼합하여 용융유리를 제조하고 그 물성을 평가하였으며, 두께가 일정한 유리샘플을 제조하여 가시광선 투과율 및 색차, 연화점과 열팽창계수를 측정하여 분석함으로써 석탄폐석을 활용한 유리의 제조 가능성과 제조된 유리의 특성을 파악하여 건축용 유리타일 및 발포유리 패널과 같은 유리 2차 응용제품의 개발 가능성을 파악하고자 하였다.

## 2. 실험방법

일반적으로 석탄폐석은 발생 형태에 따라 굴진과정에서 배출된 굴진폐석(digging refuse)과 선탄과정에서 발생된 선탄폐석(coal-preparation refuse)으로 구분할 수 있다[1]. 본 연구에서는 그 중 선탄폐석을 사용하였으며, 선탄폐석 중에서도 일반 선탄경석과 카본 함량이 좀 더 많아 검은 색을 띠는 셸 선탄경석의 두 종류를 사용하였다.

본 연구에서 사용한 두 종류의 석탄폐석의 화학성분 분석치를 Table 1에 나타내었다. 또한 사용한 석탄폐석을 이용한 유리조성배합비를 Table 2에 요약하여 나타내었다. 유리화를 위한 유리조성배합비는 목표 조성계를 가장 보편적이고 경제성이 우수한 소다라임유리(Soda-lime glass)에 두고 필요한 성분에 맞는 원료를 보충하여 유리배합비를 작성하였다. 대표적인 소다라임유리인 판유리를 상업적으로 제조하는 데 있어서는 Table 2에서 볼 수 있듯이 규사, 소다회, 석회석, 백운석, 장석, 착색제 등 6-8종의 원료를 배합비에 맞춰 혼합하여 사용하고 있는데, 본 연구에서도 이와 마찬가지로 일반 선탄경석, 혹은 셸 선탄경석을 주원료로 사용하고, 여기에 규사( $\text{SiO}_2$ ), 탄산칼슘( $\text{CaCO}_3$ ), 소다회( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), 황산마그네슘( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )를 추가로 사용하였고, 일부 조성에는 화학원료인 탄산칼슘의 대체원료로서 천연광물원료와의 특성비교를 위해 석회석을 사용하였다. 유리용융에 있어 용제로서 사용되는 파유리는 백색, 녹색, 갈색의 3종류의 파유리를 사용하였으며, 3종 모두 시중에서 쉽게 얻을 수 있는 일반 소다라임조성의 병 및 식기유리 파유리를 사용하였다. 본 연구에 사용된 석탄폐석은 삼척 도

Table 1  
Chemical composition of refused coal ore and raw materials (wt%)

	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{MnO}$	$\text{TiO}_2$	$\text{SO}_3$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$
Refused coal ore (Normal): CN	81.1	12.0	0.06	0.28	0.51	3.36	0.18	0.003	0.51	1.96	-
Refused coal ore (Shell): CS	70.7	18.5	0.23	1.14	3.37	3.68	0.21	0.05	1.74	0.37	-
Limestone (Chungju)	0.57	0.12	54.0	0.73	0.03	0.03	0.04	-	-	-	-
Cullet (White)	72.2	2.32	10.7	0.19	0.03	0.18	14.1	0.003	0.02	0.12	-
Cullet (Green)	71.3	2.00	9.46	1.99	0.30	0.75	13.4	-	-	0.10	0.15
Cullet (Brown)	72.6	2.00	10.5	0.20	0.26	1.20	13.1	0.01	0.04	0.08	0.01

Table 2  
Batch composition of glass

Raw materials	Main components	Chemical raw materials (CM)		Natural raw materials (NM)		Commercial green glass
		Cullet 20 %	Cullet 40 %	Cullet 20 %	Cullet 40 %	Cullet 40 %
Refused coal ore	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40.8	30.6	40.7	30.5	-
Soda ash	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	13.8	10.3	13.8	10.3	11
Calcium carbonate	CaCO <sub>3</sub>	9.3	7.0	-	-	-
Magnesium sulfate	MgSO <sub>4</sub>	4.3	3.3	4.1	3.1	-
Silica sand	SiO <sub>2</sub>	11.7	8.8	11.8	8.8	35
Limestone	CaCO <sub>3</sub>	-	-	9.6	7.2	4
Dolomite	CaCO <sub>3</sub> /MgCO <sub>3</sub>	-	-	-	-	8
Feldspar	Na <sub>2</sub> O/K <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	0.5
Sodium sulfate	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	-	-	-	0.5
Colorant, etc.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	1
New glass total		80.0	60.0	80.0	60.0	60.0
Cullet		20.0	40.0	20.0	40.0	40.0
Total		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

계탄광에서 채취한 선탄경석을 사용하였으며, 화학원료인 탄산칼슘 대신 광물 원료로 사용된 석회석(lime stone)의 경우는 청주지방에서 채굴된 것을 사용하였다.

광물원료들은 입도를 균일하게 제어하기 위하여 유발로 0.5 mm 이하로 분쇄하여 사용하였으며, 분쇄된 광물 원료와 화학원료 및 파유리를 Table 2에 나타낸 배합비로 배치 조합한 후 혼합하여 알루미늄 도가니에 넣어 Fig. 1에 도식된 실험 방법에 의해 1550°C에서 약 1시간 용융하였다. 용융된 유리는 전기로에서 꺼내어 Graphite plate위에 부어 원형의 시편을 제작하고, 성형된 시편은 600°C로 유지된 서냉로에 투입하여 일정한 속도로 서냉시켜 최종 유리샘플을 제조하였다.

각 광물의 화학조성은 습식분석(ICP-OES; OPTIMA 5300 DV, PERKIN-ELMER, USA) 및 기기분석(CS; CS 244, LECO, USA)을 통해 성분분석을 하였으며, 각 광물원료들의 열적특성평가를 위해 TG-DTA(DTG-60H,

Shimadzu, Japan)를 이용하여 온도상승에 따른 열 및 중량변화를 관찰하였다[6]. 또한 X선 회절분석기(XRD; DE/D5005D, Horizontal and Vertical, USA)를 이용하여 용융유리의 유리화상태 및 결정물의 존재여부 등을 알아보았다.

또한 유리의 광학적 특성을 알아보기 위하여 제조된 용융유리의 두께를 일정하게 3 mm로 경면연마한 후 UV/VIS/NIR Spectrometer(V570, JASCO, JAPAN)를 이용하여 가시광선 영역에서의 투과율과 색차(Chromaticity)를 측정하였다. 유리의 열적특성을 알아보기 위하여 TMA(Thermomechanical Analyzer: Q400, TA, USA)를 이용하여 열팽창계수를 측정하였고 연화점 측정기(SP-3A, Orton, USA)를 이용하여 연화점을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 석탄폐석의 특성

본 연구에 사용된 석탄폐석의 화학조성분석 결과는 Table 1에서 볼 수 있듯이 일반 선탄경석의 경우 SiO<sub>2</sub>의 함량이 81.1 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 12.0 % 인 것으로 나타났고, 셀 선탄경석의 경우 SiO<sub>2</sub>의 함량이 70.7 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 18.5 %인 것으로 나타났다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량에 있어서는 일반선탄경석이 0.51 %인데 비해 셀 선탄경석의 경우 3.37 %로 큰 차이를 나타내었으며, 특히 셀 선탄경석의 경우 일반 선탄경석에 비해 육안상으로 훨씬 검은색을 띠고 있었는데, 이는 광물 내에 석탄질, 즉 카본 함량이 상대적으로 높기 때문인 것으로 추정되었다.

선탄경석의 열적특성을 알아보기 위하여 TG-DTA를 이용하여 상온에서 1500°C까지 온도상승에 따른 변화를

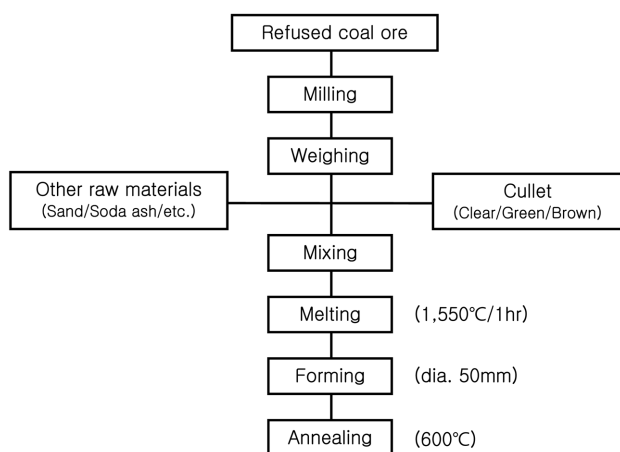


Fig. 1. Experimental procedure for preparing glass samples.

측정한 그래프를 Fig. 2에 나타내었다. 일반 선탄경석의 경우 온도상승에 따른 중량변화가 1500°C까지 2% 이내로 매우 작은 값을 나타내고 있는데 비해 셀 선탄경석

의 경우는 500~1100°C 구간에서 약 13%의 중량감소를 나타내었으며, 이는 원료 내에 포함된 카본 성분의 산화에 의한 것으로 판단되었다.

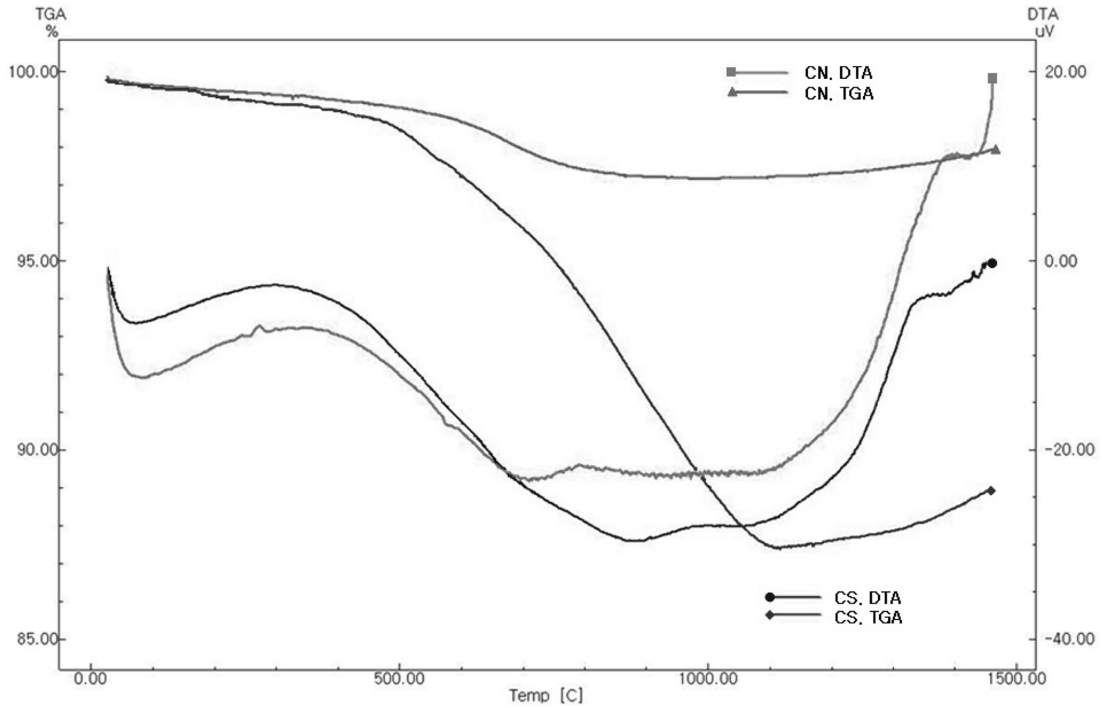


Fig. 2. TG/DTA curve of refused coal ore.

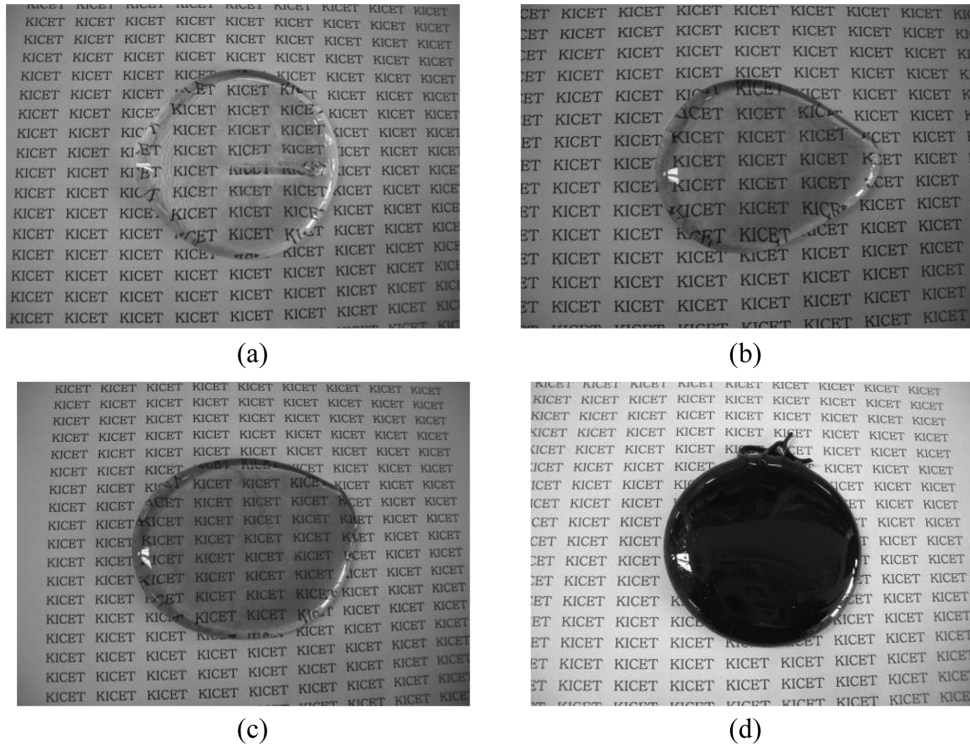


Fig. 3. Photograph of melted glass samples by using refused coal ore: (a) CN-CM-W20, (b) CN-CM-G20, (c) CN-CM-G40, (d) CS-CM-W20.

### 3.2. 유리화 및 유리의 광학적 특성

본 연구에서는 석탄폐석의 종류(일반 선탄경석, 셸 선탄경석), 첨가원료의 종류(화학원료, 광물원료), 파유리의 종류(백색파유리, 녹색파유리, 갈색파유리), 파유리의 혼합량(20%, 40%)에 따라 각각의 배합비를 작성하여 용융실험을 실시하였다.

각 조성의 배합원료를 가지고 1550°C에서 1시간 용융한 후 흑연몰드 위에 부어서 직경 약 50 mm 정도의 원형으로 성형을 한 결과 Fig. 3에서 보는 바와 같은 유리 샘플이 제조되었으며, 그림에서 보는 바와 같이 일반 선탄경석을 원료로 사용한 경우에는 사용된 파유리나 원료의 종류에 상관없이 맑고 투명한 유리가 만들어졌으며, 셸 선탄경석을 사용한 경우에는 유리화는 잘 이루어졌으나 과도한 착색으로 인해 투과율이 낮아져서 육안상으로는 거의 불투명하게 보이는 검정색의 유리가 만들어졌다.

또한 이들 유리의 유리화 정도 및 재결정화 여부를 파악하기 위해 XRD 분석을 해 본 결과 Fig. 4에서와 같이 모든 조성의 유리에서 결정질 피크가 나타나지 않는 비정질상의 그래프를 얻을 수 있었다. 따라서 모든 조성에서 완전한 유리화가 진행되었음을 알 수 있었으며, 또

한 냉각과정에서의 특별한 재결정화는 발생되지 않았음을 판단할 수 있었다.

각 조성에 따라 유리샘플별로 시편의 광학적 특성이 어떤 차이를 갖는지 UV/VIS/NIR Spectrometer를 이용하여 가시광선 영역에서의 투과율을 측정하였고, 그 결과를 Table 3에 정리해서 나타내었다.

석탄폐석의 종류와 첨가한 파유리 사용비에 따른 투과율을 Fig. 5에 나타내었다. 여기에서 CN은 일반 선탄경석, CS는 셸(shell) 타입의 선탄경석, CM은 화학원료인 탄산칼슘을 사용, W40과 W20은 각각 백색파유리 40%와 20% 사용, G40과 G20은 각각 녹색파유리 40%와 20% 사용, B40과 B20은 각각 갈색파유리 40%와 20%를 사용한 것을 나타내었다. Fig. 5(a)에서 볼 수 있듯이 일반 선탄경석을 사용한 용융유리의 가시광선투과율은 파유리를 40% 혼합하여 용융한 유리에서 백색파유리 조성은 85.66%, 녹색파유리 조성은 72.28%, 갈색파유리 조성은 80.41%의 값을 나타내는데 비해 셸 선탄경석을 사용하여 제작된 용융유리에서는 각각 35.03%, 29.98%, 32.60%의 훨씬 낮은 투과율값을 나타내었다. 이는 셸 선탄경석이 일반 선탄경석에 비해 카본성분과 산화철( $Fe_2O_3$ )성분의 함량이 상대적으로 높아 유리화 과

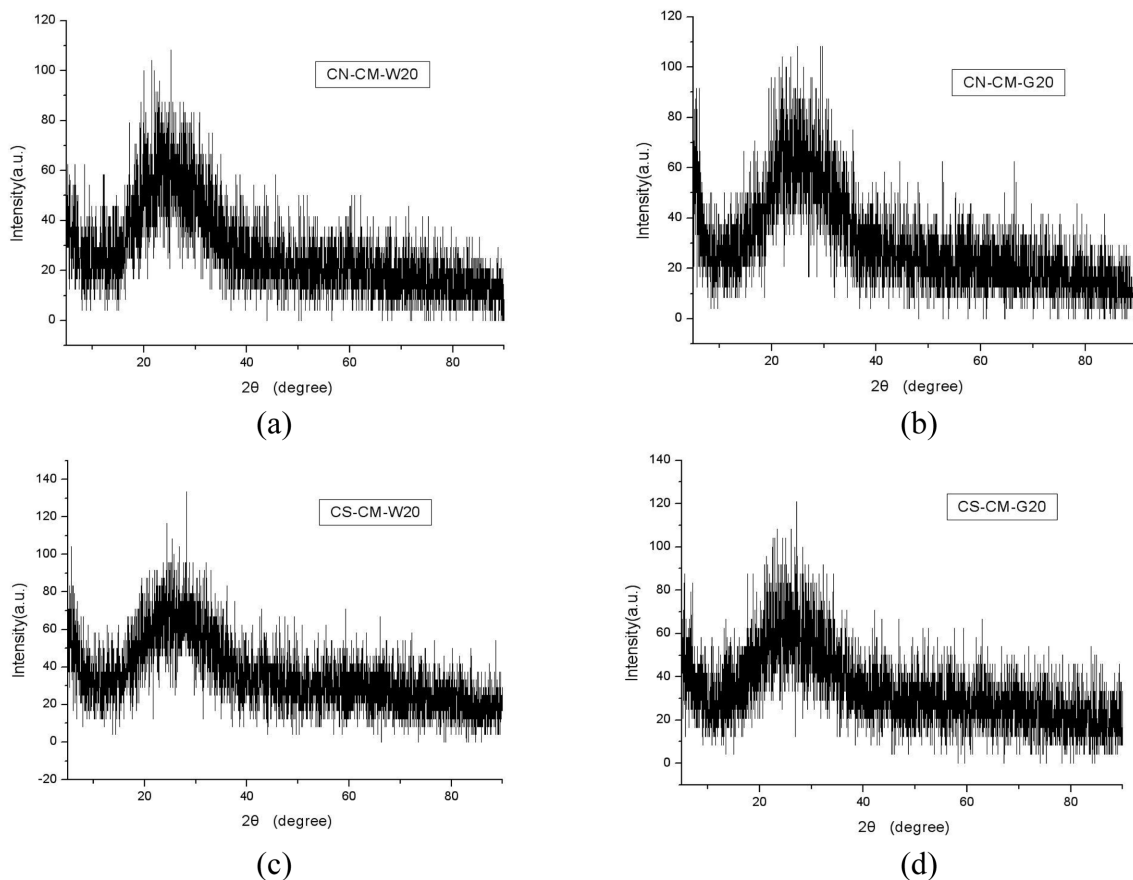


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of melted glass samples by using refused coal ore: (a) CN-CM-W20, (b) CN-CM-G20, (c) CS-CM-W20, (d) CS-CM-G20.

Table 3  
Light Transmittance and chromaticity of glass samples

No.	Sample name	Light transmittance (%)	Chromaticity		
			x	y	Y
1	CN-CM-W20	82.35	0.3139	0.3346	87.8
2	CN-CM-W40	85.66	0.3135	0.3333	88.6
3	CN-CM-G20	71.32	0.3187	0.3482	80.3
4	CN-CM-G40	72.28	0.3219	0.3585	77.5
5	CN-CM-B20	78.19	0.3138	0.3364	85.1
6	CN-CM-B40	80.41	0.3129	0.3364	84.9
7	CS-CM-W20	0.004	0.2802	0.3063	0.01
8	CS-CM-W40	35.03	0.3418	0.3858	47.5
9	CS-CM-G20	0.007	0.3006	0.3192	0.01
10	CS-CM-G40	29.98	0.3097	0.3823	45.8
11	CS-CM-B20	0.004	0.2772	0.3036	0.01
12	CS-CM-B40	32.60	0.2997	0.3583	48.4
13	CN-NM-W20	79.72	0.3134	0.3363	85.4
14	CN-NM-W40	87.11	0.3134	0.3331	89.7
15	CN-NM-G20	71.87	0.3194	0.3515	79.2
16	CN-NM-G40	73.40	0.3224	0.3589	79.1
17	CN-NM-B20	75.06	0.3146	0.3397	82.5
18	CN-NM-B40	75.79	0.3135	0.3384	82.9
19	CS-NM-W20	0.004	0.2764	0.3056	0.01
20	CS-NM-W40	0.004	0.2775	0.3038	0.01
21	CS-NM-G20	0.004	0.2782	0.3057	0.01
22	CS-NM-G40	0.004	0.2769	0.3031	0.01
23	CS-NM-B20	0.004	0.2769	0.3052	0.01
24	CS-NM-B40	0.004	0.2782	0.3042	0.01

\* CN: refused coal ore (normal), CS: refused coal ore (shell), CM: chemical materials, NM: natural materials, W20: white cullet 20 %, W40: white cullet 40 %, G20: green cullet 20 %, G40: green cullet 40 %, B20: brown cullet 20 %, B40: brown cullet 40 %).

정에서 이들 성분에 의한 착색 및 광차단효과가 커졌기 때문으로 판단된다. 특히 파유리를 20 % 사용한 경우에는 상대적으로 폐석원료에 의한 영향이 훨씬 가중되어 Fig. 5(b)에서 볼 수 있듯이 더욱 큰 투과율 차이를 나타냄을 알 수 있었다.

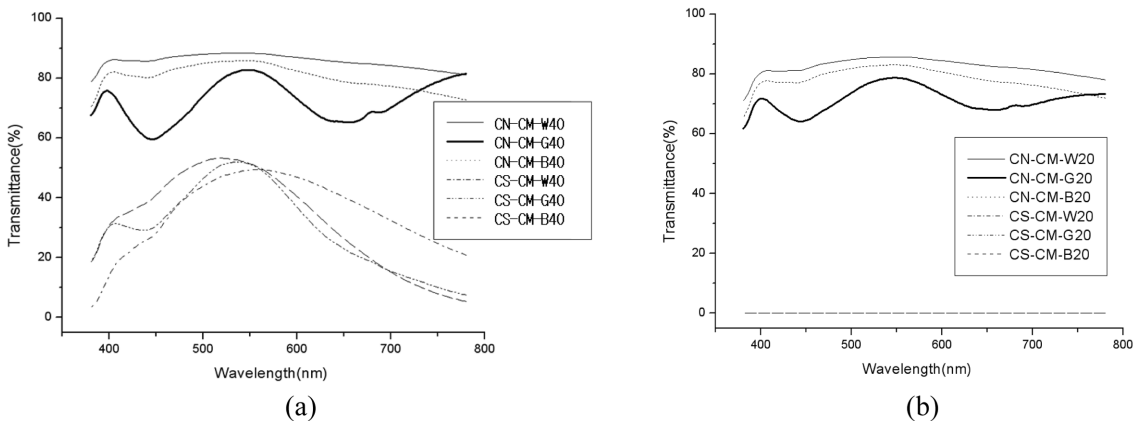


Fig. 5. Light transmittance of glass samples by using normal and shell refused coal ore: (a) 40 % cullet, (b) 20 % cullet.

첨가원료의 종류에 따른 투과율 특성으로서, 유리 성분 중 CaO원을 화학원료인 탄산칼슘을 사용하였을 때와 광물원료인 석회석을 사용했을 때의 투과율을 비교한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 그래프에서 CM은 화학원료인 탄산칼슘을 사용한 경우, NM은 천연광물원료인 석회석을 사용한 경우를 각각 나타내었다. Fig. 6(a)에서 볼 수 있듯이 화학원료를 사용한 경우 파유리 40 %의 혼합조건에서 백색파유리 조성은 85.66 %, 녹색파유리 조성은 72.28 %, 갈색파유리 조성은 80.41 %의 값을 나타내었고, 광물원료를 사용한 용융유리에서는 각각 87.11 %, 73.40 %, 75.79 %의 값을 나타내어 파유리 종류별로 약간의 경향성의 차이는 있으나 평균  $\pm 3$  % 수준에서 거의 유사한 값을 나타내었다. 이는 Fig. 6(b)에서 볼 수 있듯이 파유리를 20 % 혼합한 조건에서도 비슷한 경향을 나타내었다. 따라서 화학원료로서 탄산칼슘 대신 광물원료인 석회석을 대체해서 사용하는 경우에도 유리의 광학적 특성에는 큰 차이가 없다는 것을 알 수 있었으며, 향후 상대적으로 저가의 값싼 광물원료를 사용하여 경제성을 확보하는 데에도 큰 문제가 없을 것으로 판단되었다.

또한 파유리의 종류에 따른 투과율 특성을 검토해 본 결과 Fig. 7의 (a), (b)에서 볼 수 있듯이, 일반 선단경석을 사용하여 파유리를 40 % 혼합한 경우에는 백색파유리 조성은 85.66 %, 녹색파유리 조성은 72.28 %, 갈색파유리 조성은 80.41 %의 투과율을 나타내었고, 파유리를 20 % 혼합한 경우에는 각각 82.35 %, 71.32 %, 78.19 %의 투과율 값을 나타내어 파유리의 칼라에 따른 종류별로 71~86 %의 투과율 차이를 나타내었으며, 백색파유리 > 갈색파유리 > 녹색파유리의 순서를 나타내었다.

본 연구에 사용된 파유리만의 자체 투과율이 백색 93.06 %, 녹색 42.25 %, 갈색 31.11 % 였으므로 일반 선단경석에 이들 파유리를 20 % 사용하여 제조된 용융유리의 가시광선투과율과 비교해 볼 때 백색파유리에서는 약 10 %의 투과율 저하가 발생했다고 볼 수 있으나

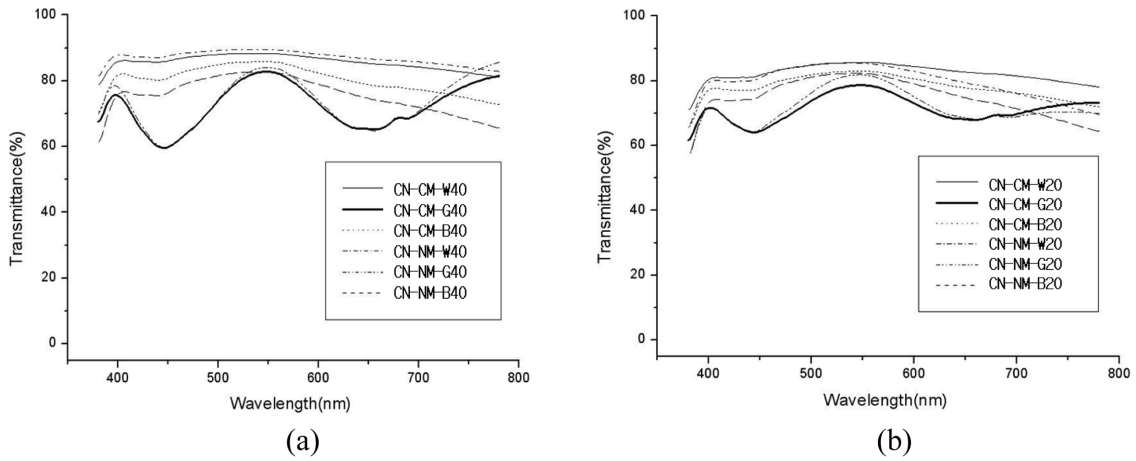


Fig. 6. Light transmittance of glass samples by using refused coal ore, chemical raw materials and natural raw materials: (a) 40 % cullet, (b) 20 % cullet.

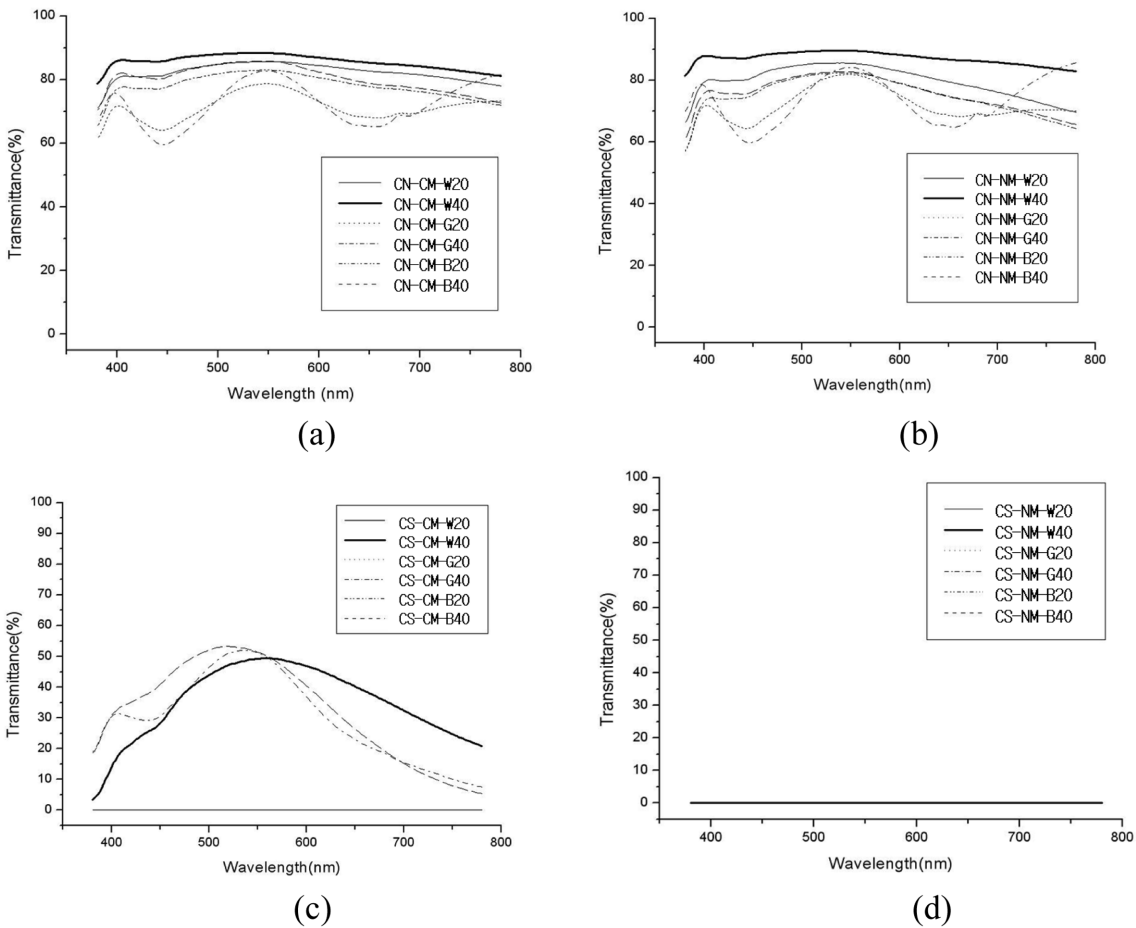


Fig. 7. Light transmittance of glass samples by using refused coal ore with 20 % and 40 % cullet: (a) CN-CM, (b) CN-NM, (c) CS-CM, (d) CS-NM.

녹색파유리 및 갈색파유리를 사용하여 제조된 용융유리의 경우에는 약 30 % 이상의 투과율 상승이 발생되었음을 알 수 있다. 즉, 일반 선탄경석을 원료로 사용한 모든 조성에서 최소 70 % 이상의 가시광선투과율을 나타

내고 있으므로 일반 폐파유리를 혼합사용하는 경우, 투과율 면에서는 충분히 상업적 용도의 유리제품으로 활용 가치가 있을 것으로 판단되며, 특히 백색파유리를 사용하는 경우에는 80 % 이상의 높은 투과율을 나타내고 있

으므로 다른 착색제를 추가로 첨가하여 다양한 색상의 다른 칼라유리를 제조하는 것도 충분히 가능하리라 판단 된다. 그리고 파유리의 혼합량에 따른 투과율 값은 대부분의 조건에서 파유리의 혼합량이 40 %일 때가 20 %일 때보다 좀 더 높은 투과율값을 나타내는 것을 관찰할 수 있었다.

셀 선탄경석을 사용하여 파유리별로 제조한 용융샘플

의 투과율은 Fig. 7의 (c), (d)에서 볼 수 있듯이 일반 선탄경석을 사용했을 때에 비해 낮은 0~35 %의 투과율을 나타내었으며, 특히 광물원료를 사용한 용융유리의 경우에는 파유리의 혼합량에 관계없이 모든 조성에서 가시광선투과율이 거의 '0(제로)'에 가까운 값을 나타냈기 때문에 특성의 비교분석이 불가능하였다. 따라서 셀 선탄경석을 이용하여 유리를 제조하는 경우에는 향후 투명

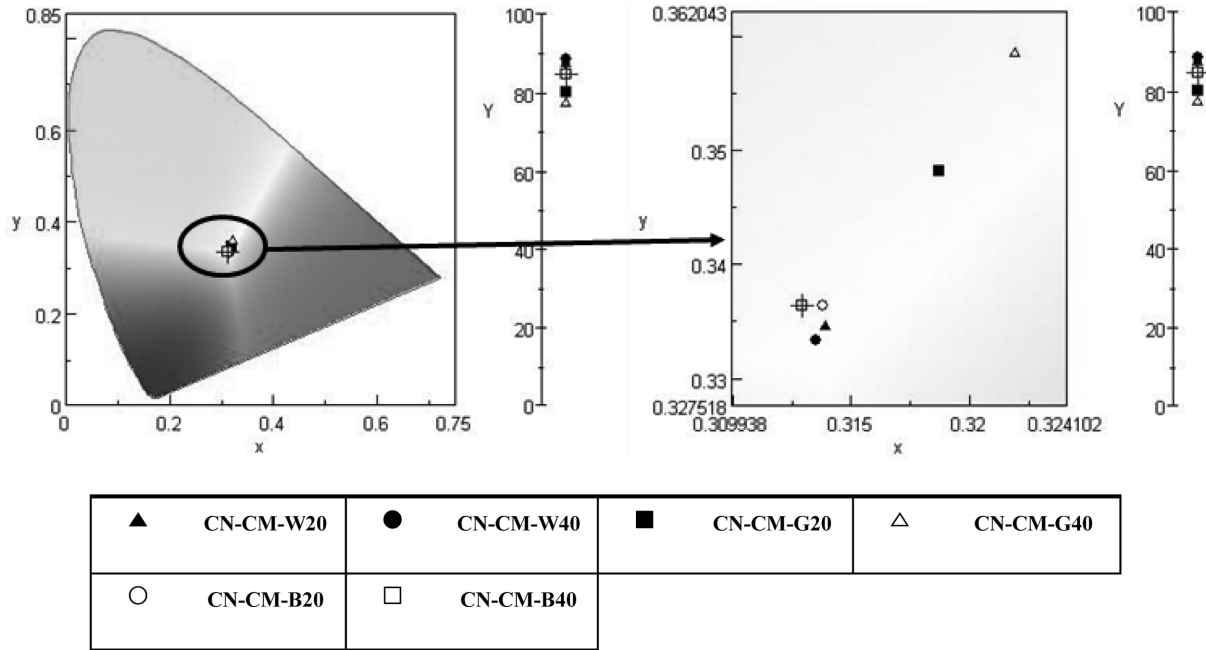


Fig. 8. Chromaticity diagram of glass samples by using normal refused coal ore.

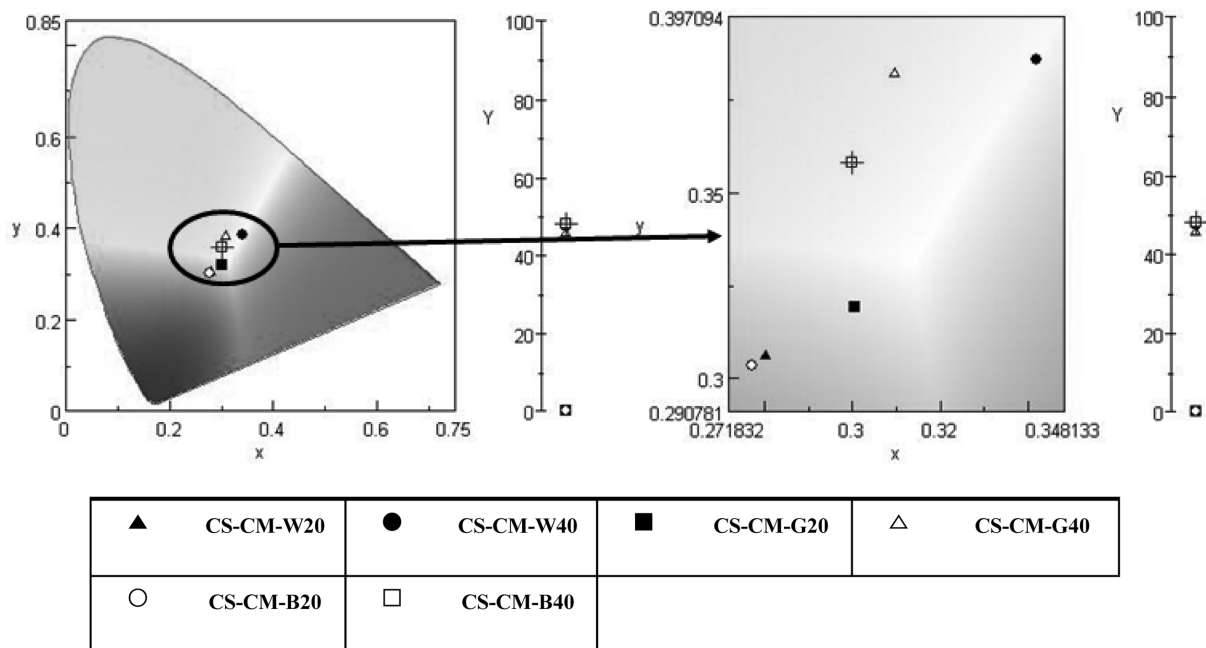


Fig. 9. Chromaticity diagram of glass samples by using shell refused coal ore.

한 유리제품으로의 활용보다는 검정색을 띠는 불투명한 조형유리용으로 활용을 검토하는 것이 바람직할 것으로 판단되었다.

유리샘플이 갖는 또 다른 광학적 특성으로 각 조성 및 칼라파유리 사용에 따른 색상변화를 알아보기 위하여 UV/VIS/NIR Spectrometer를 이용하여 색차(chromaticity)를 측정하였고, Table 3에 나타내었다. 또한 일반 선탄경석을 사용한 유리와 셀 선탄경석을 사용한 유리의 색차 특성을 각각 색좌표(Chromaticity diagram)로 Fig. 8과 Fig. 9에 나타내었다. 각각의 배합조건에 따른 색차 특성의 차이를 분석해본 결과, 석탄폐석의 종류에 따라 일반선탄경석을 사용한 용융유리의 경우, 색좌표상에서 거의 중앙부분인 흰색영역에 위치하는 것을 알 수 있었으며, 명도(lightness)를 나타내는 ‘Y’ 값 역시 대부분 80 % 이상의 높은 값을 나타내는 것을 알 수 있었다. 이는 투과율 측정결과에서 볼 수 있었듯이 파유리의 종류에 관계없이 일반선탄경석으로 제조된 유리가 높은 투과율을 갖기 때문으로 판단된다. 이에 비해 셀 선탄경석을 사용한 용융유리의 경우는 색좌표상에서 파유리의 종류 및 혼합량에 따라서 중앙의 흰색영역을 중심으로 각 방향으로 흩어져 분포하는 것을 알 수 있었다. ‘Y’ 값 역시 조성에 따라 0에서 48까지 다양한 값을 나타내는 것을 알 수 있었다. 이렇게 측정된 색좌표 값은 향후 다양한 색상의 칼라유리를 제조하는데 참고 데이터로서 색의 재현에 활용할 수 있으리라 판단되었다.

### 3.3. 유리의 열적특성

제조된 유리샘플의 열적특성 중 열팽창계수를 TMA (Thermomechanical Analyzer)를 이용하여 측정해 본 결과, Fig. 10에서 볼 수 있듯이 일반 선탄경석을 사용한 용융유리의 열팽창계수는  $8.273 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ , 셀 선탄경석

을 사용한 용융유리의 열팽창계수는  $8.972 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 로 나타났으며, 이는 일반적인 소다라임 유리의 열팽창계수 값인  $9 \sim 10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 에 비해서 약간 낮은 값을 나타냈으나 큰 차이를 보이지는 않았다[7, 8].

연화점(Softening point)을 측정한 결과는, 일반 선탄경석을 사용한 유리의 연화점은  $750^{\circ}\text{C}$ 로 나타났으며, 셀 선탄경석을 사용한 유리의 연화점은  $746^{\circ}\text{C}$ 로 비슷한 값을 나타내었다. 통상적으로 일반소다라임 유리의 연화점이  $725 \sim 735^{\circ}\text{C}$ 를 나타내는 것과 비교해 볼 때 약  $10 \sim 15^{\circ}\text{C}$  정도 높은 값을 나타냈으나 역시 큰 차이를 보이지는 않았다.

이러한 열적 특성은 본 유리조성이 갖는 알루미늄 함량이 약 10 % 수준으로서 일반 소다라임조성이 나타내는 2~3 %에 비해 상대적으로 높기 때문인 것으로 판단된다. 일반적으로 저팽창 내열성유리에 적용되는 알루미늄노실리케이트유리의 경우는 알루미늄 함량이 약 15 % 수준이며, 이 조성의 유리는 열팽창계수가  $4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ , 연화점이  $900^{\circ}\text{C}$ 를 나타낸다[9]. 따라서 큰 차이는 아니지만 열팽창계수가 낮고, 연화점이 높은 것은 유리의 내열성을 높인다는 면에서 오히려 바람직한 특성이 될 수 있으므로 전반적인 열적특성 면에서는 본 조성의 유리가 일반 소다라임 유리와 비교해서 물성상의 문제점을 나타내지는 않을 것으로 판단되었다.

## 4. 결 론

삼척 도계탄광지역에서 발생하는 석탄폐석의 재활용을 검토하기 위하여 일반 선탄경석과 셀 선탄경석 두 종류의 폐석을 주원료로 사용하여 유리를 제조하는 연구를 진행하였다.

가장 일반적인 소다라임조성의 유리를 제조하기 위해

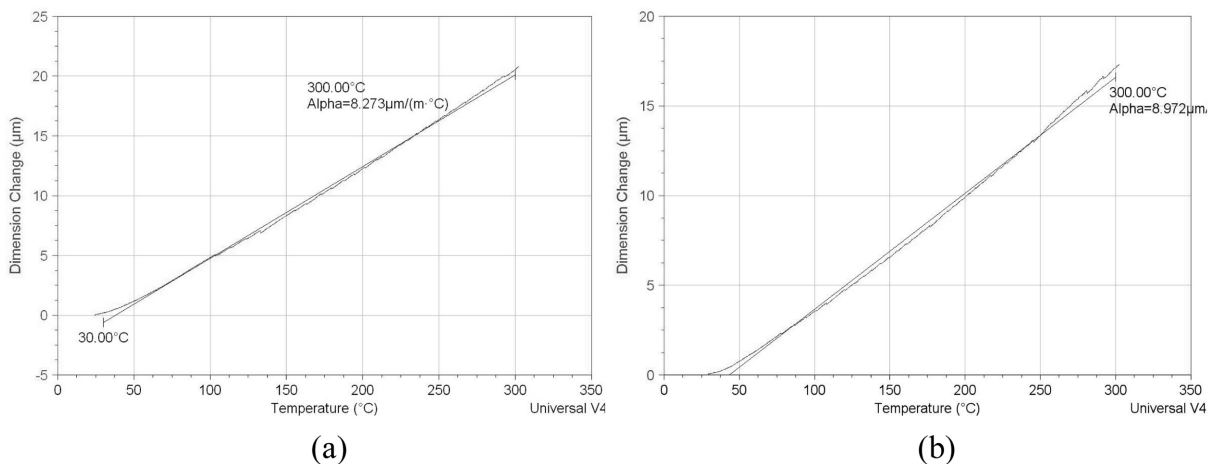


Fig. 10. Thermal expansion coefficient graph of glass samples by using refused coal ore: (a) CN-NM-G40, (b) CS-NM-G40.

소다회, 탄산칼슘, 규석과 같은 원료를 첨가하고, 백색, 녹색, 갈색의 3종류의 파유리를 사용하여 선탄경석 종류별, 파유리 종류별, 화학원료와 광물원료를 구분하여 유리를 제조하였고, 제조된 유리의 광학적특성 및 열적특성을 측정하고 비교 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

선탄경석을 주원료로 사용하여 타 원료들과 혼합한 후 1550°C에서 1시간 용융한 결과 투명한 유리를 얻을 수 있었으며, XRD 분석을 통해 비정질상태를 확인 할 수 있었다.

제조된 유리의 가시광선투과율을 측정한 결과 일반 선탄경석을 사용한 유리에 있어서는 갈라 파유리의 종류와 관계없이 70 % 이상의 높은 투과율값을 갖는 투명한 유리를 얻을 수 있었으며, 특히 백색파유리를 사용한 조성의 경우 최고 85.66 %의 투과율을 갖는 맑은 유리를 제조할 수 있었다. 셀 타입의 선탄경석을 사용한 경우에도 조성에 따라 30 % 이상의 투과율을 갖는 유리를 제조할 수 있었으나 일부 조성에서는 함유된 카본에 의한 과도한 착색으로 투과율이 낮아 육안상으로 거의 불투명하게 보이는 검정색의 유리가 제조되었다.

화학조성상 CaO원으로 화학원료인 탄산칼슘대신에 천연광물인 석회석을 대체 사용하여 제조한 유리의 경우에도 광투과율상으로 큰 차이가 없는 유리를 제조할 수 있었다. 열적특성을 측정한 결과 80~90 × 10<sup>-6</sup>/°C의 열팽창계수와 745~750°C의 연화점을 나타내어 일반적인 소다라임계 조성의 유리가 갖는 특성과 큰 차이를 보이지 않았다.

따라서 본 연구를 바탕으로 향후 선탄경석을 이용하여 건축용 유리타일이나 발포유리 패널과 같은 유리 2차제

품의 제조가 충분히 가능할 것으로 판단되었다.

## 참 고 문 헌

- [ 1 ] S.B. Jeong, "Effective utilization for the domestic coal refuse", Korea Insititute of Geoscience & Mineral Resources (2005).
- [ 2 ] B.S. Kim, "Development of a pyrometallurgical process for recovering precious metals simultaneously from the ovsolete printed circuit boards (PCBs) & spent autocatalysts", Annual Report, Korea Insititute of Geoscience & Mineral Resources (2002) 10.
- [ 3 ] Y. Ryu and Y. Kim, "A study on the surface modification of artificial lightweight aggregates by using bottom ash from coal power plant", J. Kor. Crystal Growth and Crystal Technology 19 (2009) 208.
- [ 4 ] M. Song, J.B. Jang, B.S. Cho, J.H. Kim, Y.R. Kim and M.H. Kim, "An experimental study on properties of mortar using bottom ash produced in power plant", J. Architectural Institute of Korea 23 (2003) 202.
- [ 5 ] K.D. Kim and S.G. Kang, "Manufacturing artificial lightweight aggregates using coal botom ash and clay", J. Kor. Crystal Growth and Crystal Technology 17 (2007) 277.
- [ 6 ] K. Kim and S. Kang "Manufacturing artificial lightweight aggregates using coal botom ash and its application to the lightweight-concretes", J. Kor. Crystal Growth and Crystal Technology 18 (2008) 211.
- [ 7 ] H.J. Moon, "A study on the effect of blast furnace slag on the characteristics of soda-lime-silica glass", Paichai Univ. (2005).
- [ 8 ] B.H. Kim, "Glass technology", Chungmoon Gak (1986).
- [ 9 ] T. Suzuki, "Data book of glass composition", The Glass Manufacturers'association in Japan (1991).