

Manufacturing artificial lightweight aggregates using coal bottom ash and clay

Kangduk Kim and Seunggu Kang[†]

Department of Materials Engineering, Kyonggi University, Suwon 443-760, Korea

(Received August 24, 2007)

(Accepted October 6, 2007)

Abstract The artificial lightweight aggregate (ALA) was manufactured using coal bottom ashes produced from a thermoelectric power plant with clay and, the sintering temperature and batch composition dependence upon physical properties of ALA were studied. The bottom ash (BA) had 13 wt% coarse particle (>4.75 mm) and showed very irregular shape so should be crushed to fine particles to be formed with clay by extrusion process. Also the bottom ash contained a many unburned carbon which generates the gas by oxidation and lighten a aggregate during a sintering process. Plastic index of green bodies decreased with increasing bottom ash content but the extrusion forming process was possible for the green body containing BA up to 40 wt% whose plastic index and plastic limit were around 10 and 22 respectively. The ALA containing 30~40 wt% BA sintered at 1100~1200°C showed a volume specific density of 1.3~1.5 and water absorption of 13~15 % and could be applied for high-rise building and super-long bridge.

Key words Artificial lightweight aggregates, Coal bottom ash, Plasticity index, Atterberg limit, Bloating

석탄 바닥재와 점토를 이용한 인공경량골재 제조

김강덕, 강승구[†]

경기대학교 재료공학과, 수원, 443-760

(2007년 8월 24일 접수)

(2007년 10월 6일 심사완료)

요약 화력발전소에서 발생하는 석탄 바닥재(bottom ash)와 점토를 혼합하여 성형 후, 소성하여 인공경량골재를 제조하고, 소성온도와 조성 변화에 따른 물성을 분석하였다. 바닥재는 입경이 4.75 mm 이상인 입자가 13 wt% 정도로 거친 분말로 압출성형을 위하여 미분쇄 공정이 필요하였다. 또한 바닥재는 미연탄소(C)를 다량 함유하고 있어 소결 시 C의 산화반응과 이에 따른 가스발생으로 소결체의 경량화를 유도하였다. 점토에 바닥재 첨가량이 증가할수록 소성 지수가 감소하였고 이에 따라 성형체의 성형성이 저하되었으나 바닥재 첨가량이 40 wt% 까지의 성형체는 소성 지수 및 소성 한계값이 각각 약 10과 22로서 압출성형이 가능하였다. 바닥재가 30~50 wt% 첨가되고 1150~1200°C 범위에서 소결된 골재는 부피비중 1.3~1.5, 흡수율 14~16 %를 나타냈고 따라서 고층빌딩이나 교량 등의 골재대체재로서의 가능성이 확인되었다.

1. 서론

2007년 현재 국내 전기생산량의 37%는 석탄을 원료로 하는 화력발전소에 의존하고 있다[1]. 석탄을 이용한 전력생산 후 발생하는 석탄재의 발생량은 전국적으로 약 600만톤에 이르고 있으며, 성상에 따라 크게 비산재(Fly ash)와 바닥재(Bottom ash)로 구분되며, 그 비율은 각각 80%와 20%를 차지하고 있다[2].

비산재의 경우 1980년대부터 지속적인 연구가 진행되어 현재 벽돌, 블록, 콘크리트 그리고 시멘트 2차 제품 등에 활용되고 있다. 그러나 바닥재의 경우 모래 대체재나 성토재, 매립재로 활용하는 연구가 진행되고 있으나, 물성이 열악하여 그 사용에 한계가 있어 거의 매립에 의존하고 있는 실정이다[3-5]. 특히 '자원의 절약 및 재활용 촉진에 의한 법률 제 25 및 동법 시행령 제 35조의 규정'에 따라 2008년 이후에는 발생량의 70% 이상을 재활용해야 하기 때문에 실질적인 바닥재 재활용 연구가 매우 시급한 실정이다.

본 연구에서는 화력발전소에서 발생하는 바닥재의 물리화학적 특성을 분석하여 골재생산 시 점토 대체로의

[†]Corresponding author

Tel: +82-31-249-9767

Fax: +82-31-244-8241

E-mail: sgkang@kyonggi.ac.kr

가능성을 고찰하였다. 바닥재를 점토에 30~50 wt% 범위로 첨가한 뒤 성형체의 소성 지수(Plasticity index)분석을 통하여 압출성형 가능성을 분석하였다. 최종적으로 소결된 인공경량골재의 흡수율과 부피비중을 평가하여 제조된 경량골재의 경량 콘크리트에 적용 가능 여부를 확인하였다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 석탄 바닥재는 I 화력발전소에서 발생한 석탄 바닥재(Bottom ash, B/A)를 사용하였고, 점토(Clay)는 점토벽돌 제조에 쓰이는 원료를 사용하였다.

각 원료의 입도를 균일하게 제어하기 위해 Pin mill을 이용하여 100 μm 이하로 분쇄하였다. 적점토에 바닥재를 30~50 wt% 범위로 첨가하여 혼합 후, 압출 성형기를 이용하여 직경 7 mm, 길이 10 mm인 실린더 형태의 성형체를 제조하였다. 인공골재의 배합비를 Table 1에 나

타내었다. 제조된 성형체를 열풍건조기에서 110°C에서 48시간 동안 건조 후, 전기로에서 1100~1200°C의 온도로 10분 동안 직화 소성하여 인공골재를 제조하였다. 인공골재의 제조공정을 Fig. 1의 Flow chart로 나타내었다.

각 원료의 화학조성 분석을 위하여 XRF(ZSX-100e, Rigaku, Japan)를 이용하였다. 원료의 결정상 분석과 열적특성을 분석하기 위하여 각각 XRD(RINT-8100H/PC, Rigaku, Japan)와 TG/DTA(STA 409 C/CD, Netzsch Co., Germany)를, 소성체 절단면의 미세구조를 관찰하기 위하여 광학현미경(DCS-105, Sometech Vision, Korea)을 사용하였다. 바닥재의 입도는 KS F 2502의 실험방법으로 분석하였고 바닥재 첨가량 증가에 따른 성형성 변화를 관찰하기 위하여 소지의 소성 지수를 KS F 2303 실험방법으로 측정하였다. 또한 소성체의 온도변화에 따른 비중 및 흡수율 측정은 KS F 2503의 실험방법을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

각 원료의 화학조성 분석 결과를 Table 2에 나타내었다. 바닥재는 주성분이 SiO₂와 Al₂O₃로 각각 45.6 wt%와 18.6 wt% 존재한다. Fe₂O₃도 일반점토와 비슷한 8.1 wt% 존재하며, 특히 미연탄소(C)가 18.1 wt%로 높게 나타나고 있다. 일반적으로 C 표면은 소수성이므로 C 함량이 높은 원료 혼합물은 물과 균일한 혼합이 어렵다는 문제점이 있으나, 소성 공정에서 CO₂ 가스를 발생시켜 골재를 경량화 시키는 장점도 가지고 있다. 점토는 SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃가 각각 57.9, 19.1, 7.1 wt% 존재하며, 강 열감량이 11.0 wt%로 비교적 높게 나타났다.

Fig. 2는 바닥재와 점토의 결정상을 XRD로 분석한 결과이다. 바닥재의 주 결정상은 quartz(SiO₂)와 mullite(3Al₂O₃·2SiO₂)로 이루어져 있다. 바닥재의 mullite 결정상은 석탄의 열처리 시 SiO₂와 Al₂O₃의 결합으로 형성된 것으로 판단되며, 점토는 주 결정상이 quartz(SiO₂)와 albite(NaAlSi₃O₈)로 존재하는 것을 관찰할 수 있다.

Fig. 3은 점토와 바닥재의 열적특성을 분석한 결과이다. 점토는 200°C와 500°C 부근에서 급격한 무게감소를 보이며, 1200°C까지 약 7%의 무게감량을 나타내고 있다. 또한 200°C와 500°C에서 흡열피크를 형성하고 있는데 이는 결정수와 흡착수의 이탈에 기인한 것으로 판단

Table 1
Composition of artificial aggregates (wt%)

Specimen identification	Component	
	B/A	Clay
BA20	20	80
BA30	30	70
BA40	40	60
BA50	50	50

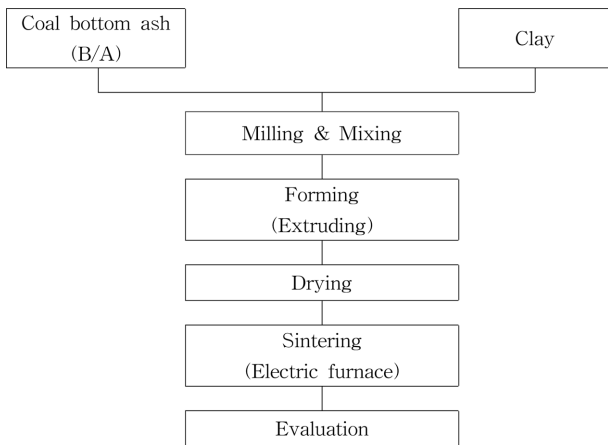


Fig. 1. Flow chart for the fabrication of artificial lightweight aggregate.

Table 2
Chemical compositions of coal bottom ash (B/A) and clay (wt%)

	Ig loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	ZrO ₂	P ₂ O ₅	MnO	C
B/A	4.1	45.6	18.6	8.1	2.2	0.8	0.2	0.5	1.3	0.3	0.1	0.1	18.1
Clay	11.0	57.9	19.1	7.1	0.2	1.0	0.1	2.5	0.9	0.0	0.1	0.1	0.0

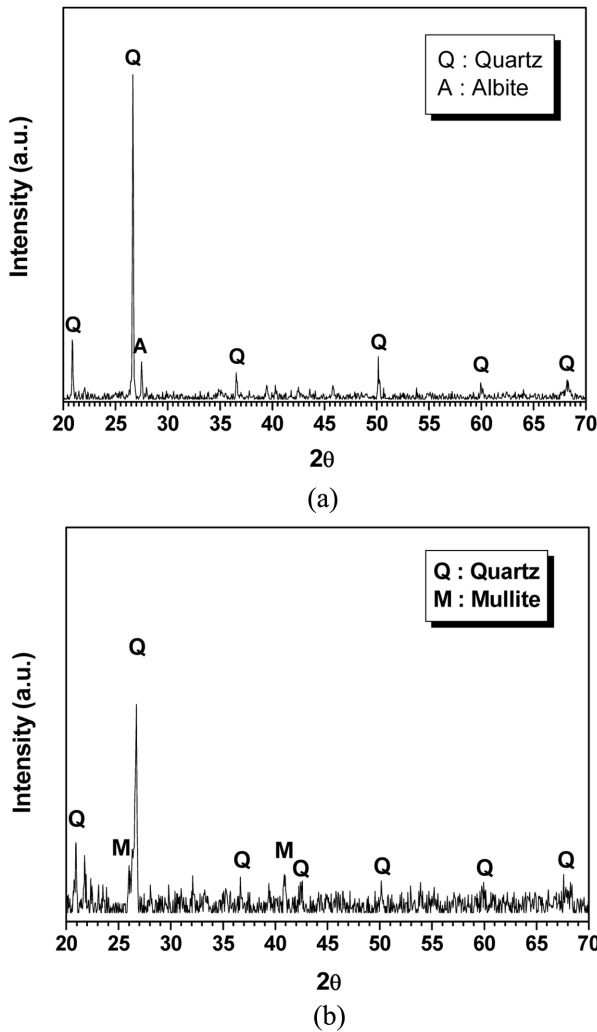


Fig. 2. XRD patterns of raw materials; (a) Clay and (b) Coal bottom ash.

된다. 바닥재는 400°C부터 무게가 감소하기 시작되어 800°C에서 약 16%의 무게감량을 나타내고 있으며, 400~850°C의 온도범위에서 넓은 발열피크를 나타내고 있다. 바닥재의 무게감량과 발열피크는 미연탄소(C)의 산화 때문으로 사료된다.

Table 3은 바닥재의 입도분석결과이다. 4.75 mm 이상의 입자가 약 12% 이상으로 전체적으로 거친 입도를 형성하고 있다. 0.425~4.75 mm 크기의 입자가 약 45 wt%를 형성하고 있어 크기의 관점만으로 볼 때 인공모래로 활용하는 것이 유리하다고 판단되므로 관련 연구가 많이 진행되고 있으나[3, 4], 다공성 슬래그와 소수성 미연탄으로 이루어져 있는 바닥재의 특성으로 인하여 전처리 없이 모래로 적용하는 것에는 한계가 있다. 본 연구에서는 바닥재가 점토와 균일하게 혼합될 수 있도록 100 μm 이하로 미분쇄하여 사용하였다.

Atterberg limit란 점토소지의 균열을 최소로 하고, 충분한 강도를 가지며, 재현성이 우수한 시편을 생산하기

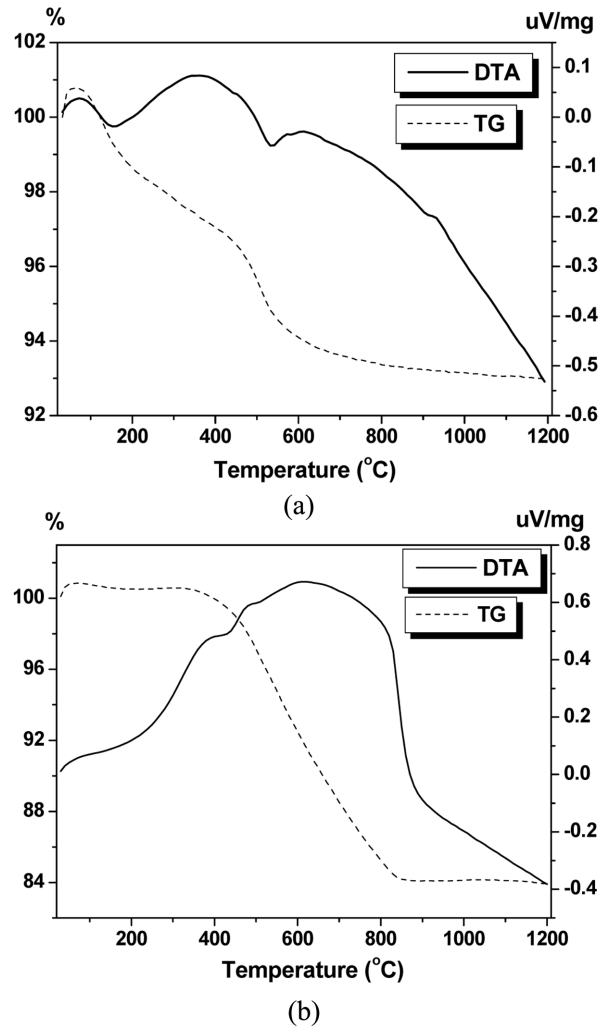


Fig. 3. TG/DTA curve of raw materials; (a) Clay and (b) Coal bottom ash.

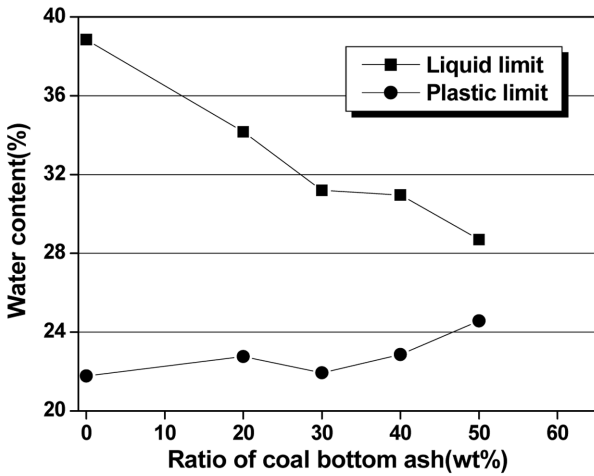
Table 3 Particle size distribution of coal bottom ash

Size (mm)	>4.75	4.75~1.00	1~0.425	0.425~0.09	0.09>
Weight percent	12.8	35.8	9.8	29.4	12.2

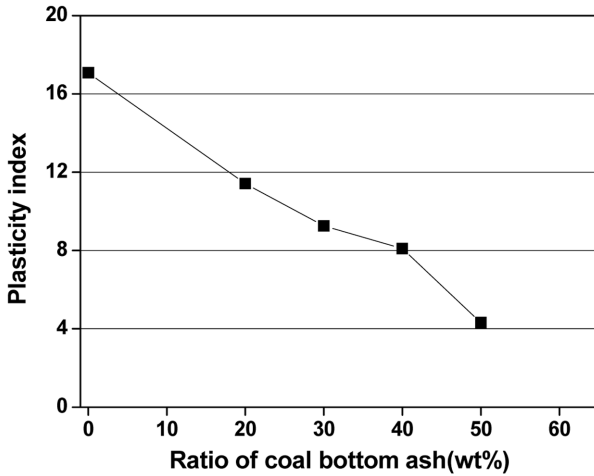
에 적당한 양의 수분을 결정하기 위하여 측정된 원료 혼합물의 액성 한계(Liquid limit)와 소성 한계(Plastic limit)를 뜻한다[6]. 물 첨가량이 소성 한계 이하일 경우 시편이 쉽게 부서지고, 액성 한계 이상일 경우 시편의 형태 유지가 불가능하다는 것을 의미한다[7]. 액성 한계와 소성 한계의 차이 값을 소성 지수(Plasticity index)라 하며 식으로 표시하면 식(1)과 같다.

$$I_p = w_L - w_P \tag{1}$$

여기에서 I_p : 소성 지수
 w_L : 액성 한계(%)
 w_P : 소성 한계(%)



(a)



(b)

Fig. 4. Atterberg limit of specimens with various coal bottom ash contents; (a) Liquid limit and Plastic limit, and (b) Plastic index.

보통 소성 지수가 15~30 경우 우수한 작업성을 갖는 원료로 분류되며, Lingling 등은 소성 지수가 6 이하일 경우 균일한 형태의 압출성형이 어렵다고 보고하였다 [8, 9].

Fig. 4는 바닥재 첨가량 증가에 따른 원료의 소성 지수를 분석한 결과이다. (a)는 원료의 소성 한계와 액성 한계를 측정된 결과로서 점토의 경우 소성 한계는 22인데, 바닥재를 첨가하면 약간씩 증가하는 경향을 보여 BA50 시편의 경우 소성 한계가 25로 나타났다. 액성 한계의 경우, 점토시편에서는 39였으나 바닥재 첨가에 따라 감소하는 경향을 보여 BA50 시편은 29를 나타냈다. (b)는 소성 한계와 액성 한계 값으로부터 원료의 소성 지수를 계산한 결과로서, 점토 원료는 약 17의 소성 지수를 나타내며, 바닥재가 첨가되면 낮아진다. BA50 시편의 경우 소성 지수는 매우 낮은 4를 나타냈다.

Fig. 5는 점토의 작업성 차트에 각 배합원료의 소성

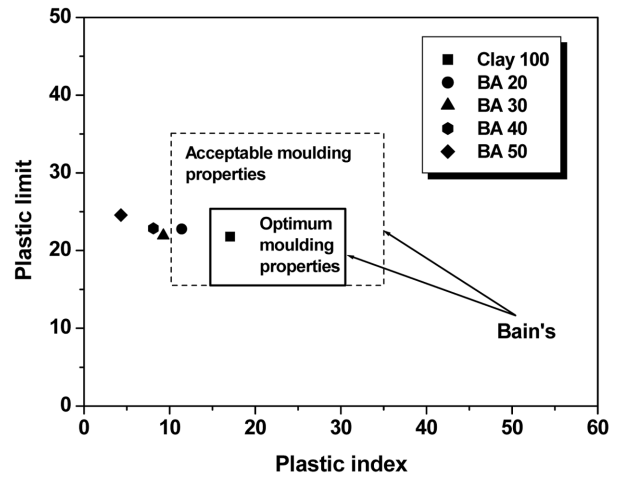
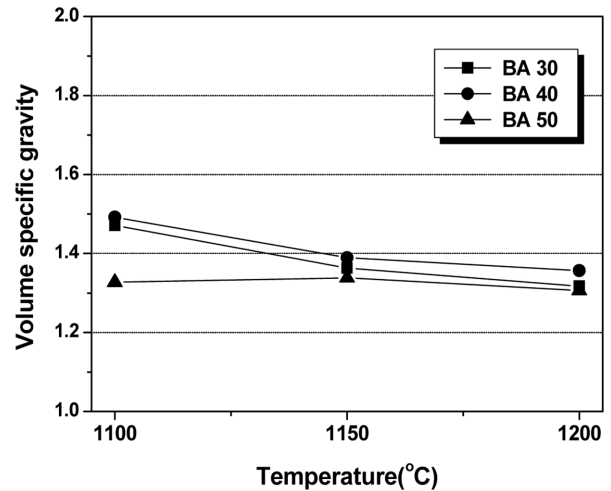
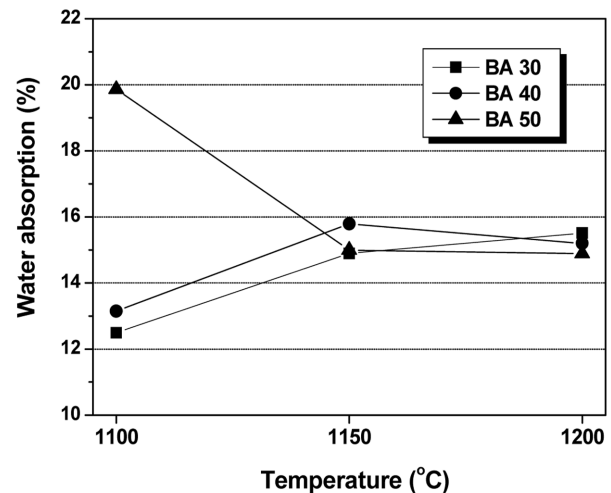


Fig. 5. Plastic limit vs plasticity index plot of specimens on the clay workability chart.



(a)



(b)

Fig. 6. Physical properties of artificial lightweight aggregate sintered at 1100~1200°C in electric furnace; (a) Volume specific gravity and (b) Water absorption.

지수를 표시한 결과이다. Bain은 점토의 압출성형을 위한 허용 조건으로 소성 한계는 15~35, 소성 지수는 10~35 범위 값이라고 보고하였다[10]. 본 실험에 사용된 점토는 소성 한계가 22이고 소성 지수가 17을 나타내어 압출 성형 최적조건에 적합하지만, 바닥재 첨가량이 증가되면 소성 지수는 감소하였다. 본 실험에서 바닥재 첨가량이 40 wt%까지는 압출성형이 가능한 허용조건의 경계부근에 위치하였다. 그러나 바닥재가 첨가량이 50 wt%로 증가하면 소성 지수가 4 이하로 낮아져 치밀한 미세구조를 갖는 성형체의 제조가 어려울 것으로 판단된다.

Fig. 6(a)는 바닥재와 점토를 이용하여 제조된 시편을 box 전기로를 이용하여 1100~1200°C 온도범위에서 직화 소성한 소성체의 부피비중 결과이다. 바닥재가 30 wt% 첨가된 BA30 소성체의 부피비중은 1100°C에서 1.47을 나타내며, 온도가 증가하면 부피비중이 감소하여 1200°C에서 1.32를 나타낸다. 바닥재가 40 wt%로 첨가된 BA40 골재도 소성온도 증가에 따라 1.49에서 1.35로 부피비중이 감소하였다. 소결온도가 증가함에 따라 부피비중이 감소하는 것은 C가 고온에서 산화되면서 발생한

CO₂ 가스가 시편내부에서 팽창하기 때문이다. 그러나 BA50 골재시편은 소결온도 변화와 상관없이 약 1.3 정도의 부피비중을 나타낸다. BA50 시편은 가소성이 낮은 시편(Fig. 4)이므로 성형체에 미세균열이 다수 존재할 것이며 따라서 낮은 성형체 밀도가 1100°C의 비교적 저온 소결온도에서는 그대로 반영된 것으로 판단된다.

Han 및 Riley 등은 골재 제조 시 원료에 C 또는 유기물 성분이 충분한 조건에서 C로 인한 가스발생 온도와 골재표면에 액상막 형성온도가 일치할 경우, 소결 시 발생된 가스가 외부로 빠져나가지 못하고 팽창하여 내부에 다수의 기공이 형성됨으로서 결국 비중 0.7~1.5의 경량골재가 형성된다고 하였다[11-13]. 본 실험에 사용된 바닥재는 C의 양이 18 wt%로 발포체를 충분히 포함하고 있으므로, 골재 표면에 액상을 형성하는 용제성분의 양이 충분하다면 물에 뜰 정도의 경량골재도 제조가 가능할 것으로 판단된다.

Fig. 6(b)에 제조된 인공경량골재의 소성온도에 따른 흡수율 결과를 나타내었다. 비교적 저온인 1100°C에서 소결된 시편의 흡수율을 보면 BA30 및 BA40 시편은

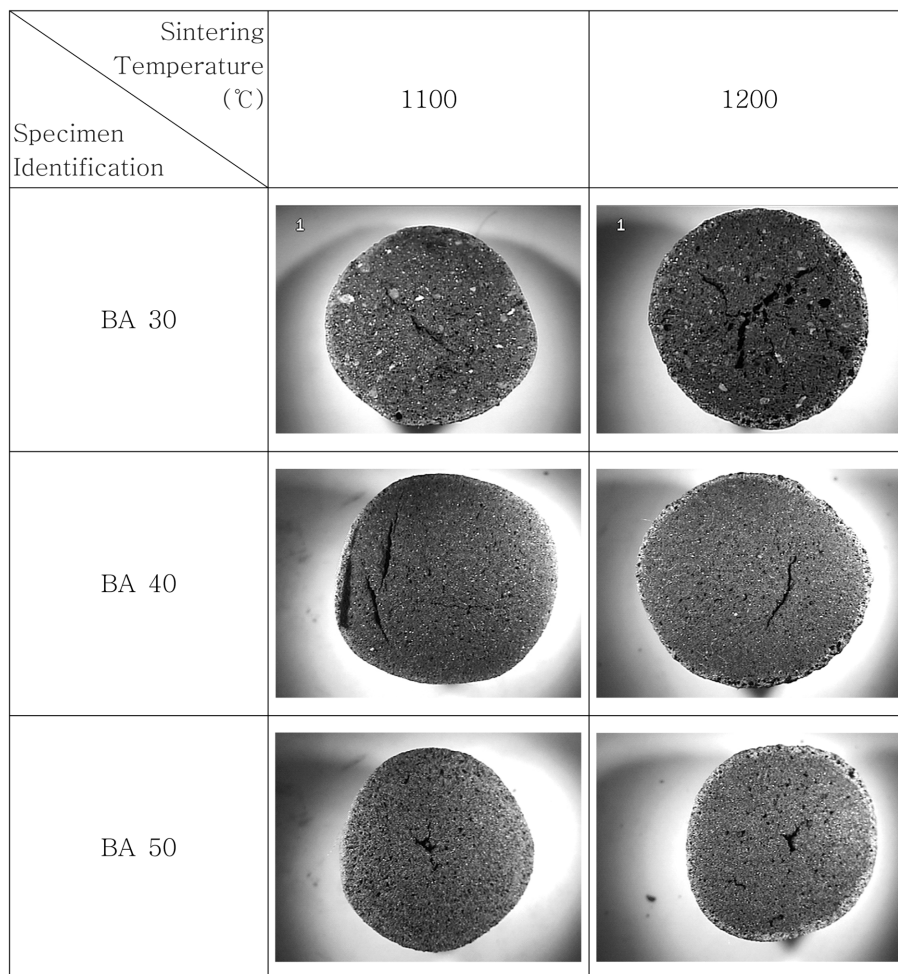


Fig. 7. Optical microscopy photographs of artificial lightweight aggregate sintered at 1100 and 1200°C for 10 min in electric furnace.

12~13 % 정도인 반면 BA50은 20 %로 매우 높은 값을 보인다. 이것은 BA50의 성형성이 좋지 않아 성형체 표면에 미세한 균열이 존재하므로 흡수율이 크게 나타나는 것으로 생각된다.

소결온도가 증가하면 BA30 및 BA40 시편은 흡수율도 함께 증가한다. 소결온도가 높아지면 시편 내 C가 산화되고 이로 인해 가스가 발생되며 이것이 시편외부로 빠져나가면서 개기공을 형성시키므로 흡수율이 증가된 것으로 보인다. 그러나 바닥재가 50 wt% 첨가된 BA50 골재의 경우 소결온도가 1100°C에서 1150°C로 증가되면 흡수율이 19.9%에서 15 %로 오히려 감소하였다. 이는 전술한 바와 같이 BA50 시편 표면의 미세균열로 인하여 1100°C의 낮은 소결온도에서는 높은 흡수율을 나타내다가, 1150°C부터 소지의 치밀화 과정으로 인하여 미세균열이 일부 메워지면서 흡수율의 감소가 나타나는 것으로 판단된다.

Fig. 7은 배합비와 온도조건 변화에 따른 소성체의 절단면을 광학현미경을 이용하여 관찰한 결과이다. 일반적으로 소결된 골재의 절단면을 보면 표면을 이루는 얇은 겉면(shell)과 내부(core)로 구성되어 있다. Shell은 산화철의 영향으로 붉은 황색을 나타내지만 core는 소결과정에서 shell이 외부산소를 차단하기 때문에 산화철이 환원되면서 검은색 또는 검붉은 색을 띤다. 이때 산화철의 환원을 촉진하는 것은 C의 산화반응이며 이로 인해 발생된 CO₂ 가스가 시편발포의 원인이 된다[12-14].

바닥재가 30 wt% 첨가된 시편의 경우 내부에 형성된 core 부분이 BA40 및 BA50 시편에 비하여 더 확연한 검은 색을 띠는 것을 관찰할 수 있다. 이것은 바닥재의 첨가량이 작은 BA30 시편은 그 성형성이 우수하여 치밀한 구조를 갖게 되며 따라서 외부로 부터의 산소가 잘 차단되어 내부 core가 환원분위기 상태로 소결되었기 때문이다.

4. 결 론

본 연구결과 바닥재는 입도가 거칠고 슬래그와 미연탄의 혼재로 인하여 세라믹 제품에 첨가 시 미분쇄를 통한 입도제어가 필요하였다. 바닥재 20 wt% 첨가 시 소성 지수가 12를 나타내어 압축성형을 통한 세라믹 제품의 가능하며, 40 wt% 까지 첨가 시 성형성이 낮아지긴 하지만 원료의 입도제어를 통하여 압축성형을 통한 시편제조가 가능하였다. 그러나 50 wt% 이상 첨가되면 성형성이 떨어져 물성이 저하되므로 고온소성이 필요하였다. 점토에 바닥재를 30~50 wt% 첨가하여 1150~1200°C 전기로 소성 시, 부피비중이 1.3~1.5, 흡수율이 14~16 %를 갖는 인공경량골재 제조가 가능하였고 따라서 바닥재가

포함된 인공경량골재는 초고층 빌딩이나, 교량에 사용되는 일반 골재를 대체할 수 있는 재료임을 확인 하였다.

감사의 글

본 연구는 21C 프론티어 사업, 산업폐기물 재활용 기술 개발 사업단의 연구비(3D-1-1)지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- [1] The Monthly Report on Major Electric Power Statistics, No.334, Korea Electric Power Corporation, KOREA, 2007.
- [2] Press report, The Office for Government Policy Coordination, KOREA, 2006.
- [3] D.U. Lee and Y.S. Kim, "A study on the strength properties of concrete containing bottom ash as a part of fine aggregate", J. Architectural Institute of Kor. 22(6) (2006) 79.
- [4] S.U. Shin, S. Kumar, T.U. Jung and B.W. Shin, "The strength and characteristic of PCC bottom ash", J. Kor. Geo-Environ. Soc. 8(2) (2007) 57.
- [5] I. Kula, A. Olgun, V. Sevinc and Y. Erdogan, "An investigation on the use of tincal ore waste, fly ash, and coal bottom ash as portland cement replacement materials", Cement and Concrete Research 32 (2002) 227.
- [6] J.H. Tay, S.Y. Hong and K.Y. Show, "Reuse of industrial sludge as pelletized aggregate for concrete", J. Environ. Engin. 126(3) (2000) 279.
- [7] J.H. Tay, K.Y. Show and S.Y. Hong, "Concrete aggregates made from sludge-marine clay mixes", J. Mater. Civil Engin. 14(5) (2002) 392.
- [8] X. Lingling, G. Wei, W. Tao and W. Nanru, "Study on the fired brick replacing clay by fly ash in high volume ratio", Construction and Building Materials 19 (2005) 243.
- [9] M.A. Siddiqui, S. Ahmed and A.A. Saleemi, "Evaluation of swat kaolin deposits of Pakistan for industrial uses", Applied Clay Science 29 (2005) 55.
- [10] J.A. Bain, "A plasticity chart as an aid to the identification and assessment of industrial minerals", Clay Miner. 9 (1971) 1.
- [11] S.M. Han, D.Y. Shin and S.K. Kang, "Preparation for porous ceramics using low grade clay", J. Kor. Cer. Soc. 35(6) (1998) 575.
- [12] C.M. Riley, "Relation of chemical properties to the bloating of clays", J. Amer. Cer. Soc. 34(4) (1950) 121.
- [13] C.R. Austin, J.L. Nunes and J.D. Sullivan, "Basic factors involved in bloating of clays", American Institute of Mining and Metallurgical Engineers Technical Publication 1486 (1942) 1.
- [14] F. Negre, A. Barba, J.L. Amoros and A. Escardino, "Oxidation of black core during the firing of ceramic ware - 2. Process kinetics", Br. Ceram., Trans. 91 (1992) 5.