

## Characterization of interfacial chemistry on the coal bottom ash

Ki Gang Lee<sup>†</sup>

Department of Advanced Material Science and Engineering, Kyonggi Univrsity, Suwon 443-760, Korea

(Received March 33, 2011)

(Revised March 30, 2011)

(Accepted April 1, 2011)

**Abstract** Landfill is the main treatment method for bottom-ash because it has not only an irregular particle size and ingredients but also not proper recycling treatment. The aim of this study is to raise recycling rate of bottom-ash (nonplasticity pulverulent) and for the purpose of alternatives of clay to investigate the properties of Bottom-ash (B/A)-Hard Clay (H/C) bodies with controlled interfacial chemistry properties. After investigating the sedimentation height of suspensions with controlled pH, it was discovered that there was no hetero-polar aggregation for mixed slips because hard clay and bottom-ash had similar interfacial chemistry properties. Also, bulk density, water absorption, and microstructure properties of each pellet was observed that made by silp casting method and manufactured at 50°C intervals between 1000~1250°C. As a result, dispersed slip of clay and bottom ash are possible for slip casting and plastic forming process because they exhibit Bingham plastic behavior. Products that made by slip with dispersed clay and bottom ash are not only suitable for KS L 4201 and KS L 1001 at 1250°C, but it is also possible to apply for ceramic and sanitary ware because specific gravity was about 15 % lighter than general ceramic materials.

**Key words** Bottom-ash, Hard clay, Recycling, Silp casting, Sedimentation height

## 저회의 계면 화학적 특성 규명

이기강<sup>†</sup>

경기대학교 신소재공학과, 수원, 443-760

(2011년 3월 22일 접수)

(2011년 3월 30일 심사완료)

(2011년 4월 1일 게재확정)

**요약** 화력발전소에서 발생하는 석탄회의 일종인 저회는 현재 적절한 재활용 방법이 연구 되지 않아 대부분 매립에 의존하고 있는 실정이다. 본 연구에서는 비가소성 분체인 저회의 재활용율을 높이며, 저회를 점토 대체 원료로 재활용하기 위하여 저회와 점토의 계면화학적 성질을 조절하여 Bottom-ash(B/A)-Hard Clay(H/C) 소지의 물성변화를 관찰하였다. H/C 100 %, H/C60 % + B/A40 %에 대하여 각 조성별 pH에 따른 침강높이를 관찰한 결과 점토와 저회는 계면 화학적 성질이 비슷하여 혼합하여 슬립제조 시 hetero-polar 응집현상이 없었다. 또한 각 조성별 점도가 조절된 Slip을 주입 성형하여 1100~1250°C에서 50°C 간격으로 소결하여 각 시편에 대한 비중, 흡수율을 측정하고 미세구조를 관찰하였다. 그 결과 분산된 점토와 저회 슬립은 Bingham 가소성 거동을 보이므로 주입성형 및 가소성형이 가능하며, 분산된 점토와 저회 슬립으로부터 제조된 소결체는 1250°C에서 KSL 4201과 KSL 1001의 규격을 만족할 뿐 아니라 특히 비중이 약 15 % 이상 경량이므로 도자기나 위생도기 등의 소지로 응용 가능성이 있다고 사료된다.

### 1. 서론

화력발전소 저회는 석탄을 원료로 1500°C 이상의 고온에서 연소시킨 후 잔류된 물질이 보일러 하부로 낙하

된 것으로 일반적으로 해수로 냉각시켜 분쇄한 후 바다에 매립한다. 국내 화력발전소에서는 발생하는 저회는 연간 2백만톤 이상이며, 매년 그 발생량이 증가하고 있다. 저회는 비회와는 다르게 물리화학적 성질이 일정하지 않아 재활용에 어려워 현재 대부분이 인근 회사장에 매립 폐기되고 있어 해양환경파괴를 초래함과 동시에 매립지의 포화상태를 가져와 새로운 매립지의 확보 또는 자원회용 방안이 시급한 실정이다[1, 2]. 최근 저회를 재

<sup>†</sup>Corresponding author  
Tel: +82-31-249-9762  
Fax: +82-31-244-6300  
E-mail: gglee@kyonggi.ac.kr

활용하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있으나 석탄 저회를 다양한 분야에 적용시키기 위해서는 미연탄소의 분리 및 입도분리 등의 전처리 공정이 요구되고 있어 최종제품의 부가가치가 크지 않으며, 기존 전자재 업계의 영세성으로 인해 순환자원의 물성규명을 통한 환경친화적인 신제품 개발 등의 체계적인 연구가 부족한 실정이다[3-5].

현재 연구되고 있는 저회의 재활용 방법은 도로기층재, 호환블럭 그리고 인공경량골재의 원료로 사용하는 것이다. 저회에는 미연탄소, 슬래그, 부석등의 부산물이 섞여 있어 화학적 조성이 균일하지 못하고 입도분포가 매우 광범위하여 저회 중 극히 일부만이 도로기층재로 사용되어지고 있으며 균질한 호환 블럭을 제조하는데 있어서도 어려움을 겪고 있는 실정이다.

저회는 fired clay 이므로 고내화도의 비가소성 분말이다. 이러한 분말의 재활용을 위해서는 비가소성 분말과 가소성 분말 표면의 개질, 수계(water system)에서의 분산 등 표면 제어 기술과 여러 분말들의 혼합순서와 입도 분포를 조절하여 응집체의 크기를 제어하고 균일하게 혼합시키는 슬러리 공정기술이 필수적으로 진행되어야 한다[6]. 이러한 공정기술을 기초로 하여 현재 저회를 재활용하여 자원화 할 수 있는 방안으로 인공경량골재로 생산하는 연구가 활발하게 진행되고 있다. 이러한 인공경량골재는 연간 수입량이 20만<sup>3</sup>에 이르며 고부가가치 상품이기 때문에 가장 상용화가 유력한 예코 소재로 각광받고 있다. 그러나 저회를 전량 인공경량골재로 재활용하기에는 인공경량골재 시장이 한정되어 있어 전자재 이외에 새로운 용도 개발이 시급한 실정이며, 이러한 무기계 산업폐기물을 대량으로 자원화하기 위해서는 쉘라믹 재료로 사용하는 것이 가장 바람직하며 이러한 쉘라믹 재료로 사용하기 위해서는 계면화학적 성질을 규명하여야 가능하다.

이에 본 연구에서는 주입성형과 가소성형을 가능하게 하기 위하여 저회의 계면화학적 성질을 분석하고, 점탄성거동을 측정하여 저회 소지의 특성을 밝히고자 하였다. 또한 비가소성 분체인 저회의 습식공정을 개발하여 다양한 종류의 쉘라믹 소지 개발을 위한 점토와의 호환가능성을 연구하여 도자기의 원료로의 적용가능성을 규명하고 이를 통한 저회의 재활용도를 증진시키고자 하였다.

## 2. 실험방법

원료에 대한 XRF 분석결과를 Table 1에 나타내었다. 점토는 일반 소성벽돌 원료인 적점토를 사용하였으며, 석탄회는 Y 화력발전소에서 발생하는 저회(Coal Bottom ash)를 사용하였다.

저회40 wt%-점토60 wt%의 무게비로 혼합된 액체비중 1.6의 슬립을 제조 하였으며, sodium silicate(물유리, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Deajung Chemicals & Metals CO. LTD)를 첨가하여 해고시킨 후 24시간 숙성하였다. 숙성시킨 슬립을 재교반한 후 물유리를 첨가하여 점도 1000 cP의 슬립(slip F, Flocculated)과 500 cP의 슬립(slip W, Working), 200 cP의 슬립(slip S, Stable)를 제조하였다. 또한 slip S에 CaSO<sub>4</sub>를 첨가시켜 점도를 증가시켜 slip C(Coagulated)를 제조하였다. 또 기준으로 삼기 위하여 점토 100%(점도 500 cP, 액체비중 1.6, 이하 slip B)의 슬립을 제조하였다. 저회는 pin mill하여 입도가 150 μm이하로 100 μm 이하가 약 70% 존재하고 적점토는 원료 그대로 사용하였으며 혼합된 슬립은 80 mesh로 체거름하여 사용하였다. 제조 공정중에 점도계(Brook field Viscometer, DV II+)를 이용하여 해고제 첨가에 따른 점도변화(20 rpm, 10초 후)를 측정하였다. 또한 2/min shear rate의 조건으로 15분간 점도의 변화를 측정하고, 3분 정지하였다가 다시 15분간 동일한 shear rate로 측정하여, 유동학적 거동의 시간 의존성을 관찰하였다. 각각의 slip은 석고몰드에서 slip casting하여 20분 후 탈형하여 상온에서 24시간 건조 후, 건조기에서 110°C에서 24 h 동안 건조시키는 방법으로 성형하였다.

pH에 변화에 따른 분산정도를 관찰하기 위하여 점토 100%, 저회40 wt%-점토60 wt%의 슬립 2 g을 100 ml 증류수에 분산시킨 후 HCl과 NaCl을 첨가하여 슬립의 pH를 각각 2, 4, 6, 8, 10, 12로 제조하였다. 각기 다른 pH로 제조된 슬립은 밀봉하여 30일 보관 후 침강높이를 측정하여 분산정도를 관찰하였다.

각각의 성형체는 1000~1250°C의 온도범위에서 50°C 간격으로 소성하여 아르키메데스 법을 사용하는 KS L 3114에 의하여 비중 및 흡수율을 측정하였다.

분산되기 이전의 slip F와 분산된 slip W, S 그리고 분산 후 재 응집한 slip C로 각각 slip casting하여 1250°C에서 소성한 소결체의 파단면을 SEM(SX-30E, Topcon, Japan)으로 기공의 분포를 관찰하였다.

Table 1  
Chemical analysis of raw materials

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	C	Ig. loss
*B/A	45.62	18.59	8.07	2.17	0.78	0.18	0.51	1.33	0.33	0.24	0.01	0.05	18.05	4.07
Hard clay	64.90	17.67	7.22	0.19	0.70	0.22	1.83	1.07	-	0.08	-	-	-	6.12

\*B/A: Bottom Ash.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. pH에 따른 분산거동

점토 100%, 저회40 wt%-점토60 wt%의 슬립이 HCl과 NaOH에 의해 pH 2, 4, 6, 8, 10, 12로 조절되었을 때, 슬립의 침강높이 곡선을 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1의 침강높이 실험에서 점토와 점토에 저회가 혼합된 슬립의 침강높이 변화가 유사한 것으로 나타나는 데 이는 점토와 적점토의 계면성질이 유사하기 때문이다.

산성영역에서 슬립은 분산이 잘 이루어지지 않아 침강높이가 낮음을 볼 수 있는데 이는 적점토의 표면에서 모서리와 면의 전하가 서로 다른 Hetero-polar 현상으로 슬립이 서로 다른 극에 의해 응집한 것을 알 수 있다. 또한 알카리 영역에서 슬립의 분산이 이루어져 침강높이가 크게 증가함을 알 수 있는데 이는 적점토 표면의 전

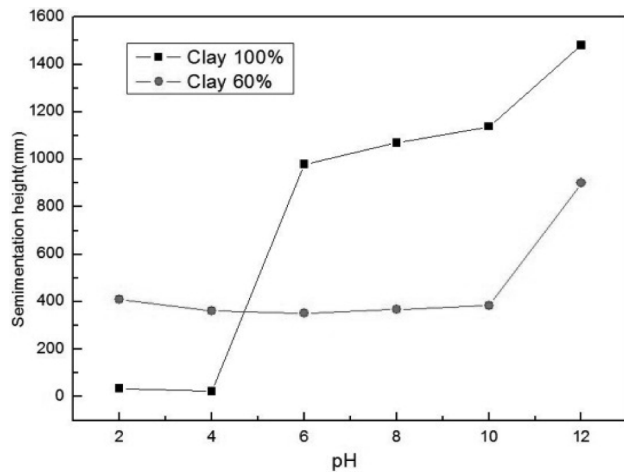


Fig. 1. Sedimentation height of suspensions as a function of suspension pH.

하가 알칼리 영역에서 같아지기 때문이다. 그 중에서도 저회가 첨가된 슬립이 pH 10과 12에서 침강 높이가 월등함을 알 수 있다. 이는 Poly-Silicon hydroxo precipitate가 점토와 저회 표면에 흡착하여 Steric stabilization에 의한 분산기구가 작용한 것을 알 수 있다[7].

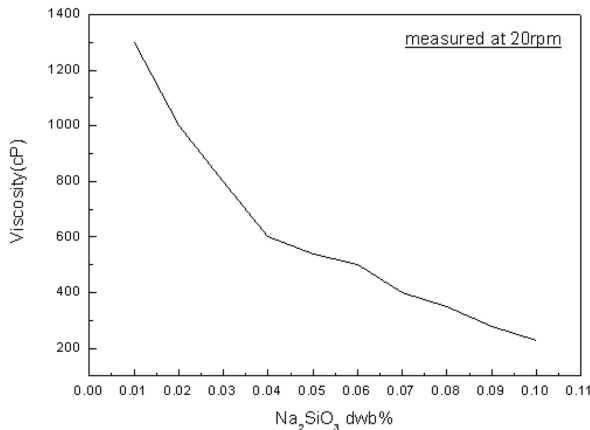
이러한 pH에 따른 침강높이를 분석한 결과 가장 분산이 잘 된 pH 10 조건에서 하기의 실험을 행하였다.

#### 3.2. 분산 및 응집거동

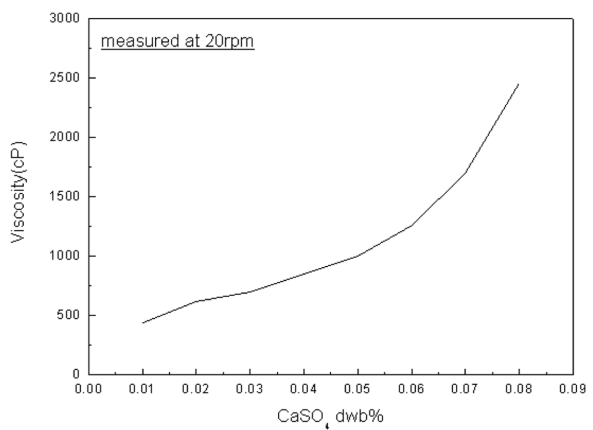
저회40 wt%-점토60 wt%를 분산시켜 숙성시킨 슬립에 물유리를 첨가하여 재분산 시킴으로서 점도 1000 cP의 slip F와 200 cP의 slip S를 조제하는 해고곡선을 Fig. 2(a)에 나타내었다. 그리고 분산된 slip S에서 CaSO<sub>4</sub>의 첨가량에 따른 점도변화를 Fig. 2(b)에 나타내었다.

물유리가 첨가됨에 따라 점도가 감소되는 것은 소수성 계면을 갖는 점토와 저회가 계면활성제인 물유리로 계면 코팅되어 친수성 콜로이드로 바뀌는 것을 의미한다.

CaSO<sub>4</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 입자들간의 응집이 일어나 점도가 급격히 증가함을 알 수 있다. Hofmeister series에 의하면 음이온의 경우 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 응집효과가 가장 크고, 양이온은 이온가가 크고 이온반경이 작을수록 응집효과가 크다고 했으므로 CaSO<sub>4</sub>는 효과적인 응집제로 생각이 되며, 분산된 슬립에 CaSO<sub>4</sub> Schultz-Hardy rule에 따라 전해질의 농도가 증가하여 전기이중층이 축소되면서 응집(coagulation)이 일어나고 따라서 점차 점도가 증가하게 된다. Lange 등[8]에 의하면 염의 첨가에 의해서 분산상태의 입자들 사이에 인력이 작용하여 서로 밀착하게 되며, 이렇게 새로이 형성된 구조는 분산되기 이전의 응집(cohesive)된 구조와는 다른 구조를 가진다고 하였다. 본 실험에서도 slip F는 침강이 일어났으나 slip C의 경우 침강이 일어나지 않고 안정화되는 것을 관찰



(a)



(b)

Fig. 2. (a) Deflocculation curve for slip S & (b) Viscosity curve as a function of CaSO<sub>4</sub> level in slip S.

할 수 있었다. 이는 slip F와 slip C가 거의 같은 점도를 갖지만 슬립구조는 전혀 다르다는 것을 의미하며, slip C의 입자들이 서로 연결이 되어 안정한 상태를 갖는 망목구조가 형성되기 때문인 것으로 사료된다.

### 3.3. 유동학적 거동

저회40 wt%-점토60 wt% 슬립의 유동학적 거동의 시간의존성을 알아보기 위하여 해교가 일어나기 전 응집된 조건인 slip F, 분산된 조건인 slip W, S, 여기에 CaSO<sub>4</sub>를 첨가하여 응집을 시킨 조건인 slip C에 대한 겔커브를 Fig. 3에 나타내었다. 잘 분산되고 안정한 조건인 slip W, S는 정지기를 전후로 해서 점도변화가 거의 없었다. 이는 Bingham 가소성을 나타내는 것으로 주입성형 시 석고몰드의 모세관 힘으로 슬립에 가해지는 미세한 전단력에도 일정한 점도를 유지할 수 있으므로 균일한 두께의 성형체 제조가 가능하다고 판단된다. 응집된 slip F는 정지기 직후에서 점도가 급격히 증가하

였다가 감소하였으며, shear에 의해서 입자들의 배열이 다시 일어나는 전형적인 Thixotropy 현상을 나타내었다. 그러나 재 응집된 slip C는 정지기를 지난 후 지속적인 점도증가가 일어나며, 이는 점토입자의 불균질 응집과 비슷하게 입자표면에 poly-silicon hydroxo precipitate가 재흡착되기 때문에 겔화가 일어나는 것으로 사료된다 [9].

### 3.4. 소성특성

기준이 되는 점토 100 wt%의 Slip B와 저회40 wt%-점토60 wt%의 분산되기 이전의 slip F와 분산된 slip W, S 그리고 분산 후 재응집한 slip C를 slip casting법으로 성형체를 제조하여 건조 후, 1000~1250°C에서 50°C 간격으로 소성하였다.

소결된 시편의 비중과 흡수율을 Fig. 4에 도시하였다. 저회40 wt%-점토60 wt%의 시편들은 모두 1250°C에서 3% 이하의 흡수율을 보이므로 점토벽돌 1종 규격(KS L 4201)인 흡수율 10% 이하와 자기질 타일규격(KS L 1001)인 흡수율 3% 이하를 만족한다. 1250°C에서 모든 시편은 흡수율이 1% 이하로 자기화가 일어났으며, 저회의 함유된 미연탄소가 소성 중 연소하여 비중은 약 15% 정도 감소하는 것을 알 수 있다.

1250°C에서 소성한 각 시편의 파단면의 미세구조를 관찰하여 Fig. 5에 도시하였다. slip F의 경우 응집이 많이 일어나 입자 및 기공의 크기와 분포가 매우 불균일한 미세구조를 보이고 있다. 그러나 slip S, W의 경우는 응집(coagulated)이 일어난 이차입자의 크기가 비교적 균일하고, 기공의 분포가 균일한 미세구조를 보인다. 균일한 기공분포를 갖기 때문에 구조재료로의 응용이 가능하고, 나아가 slip casting 방법을 통하여 도자기나 위생도기의 용도로도 응용이 가능하리라 예상된다.

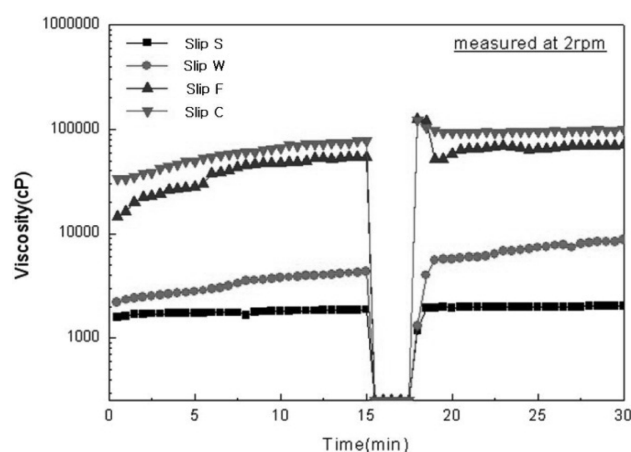
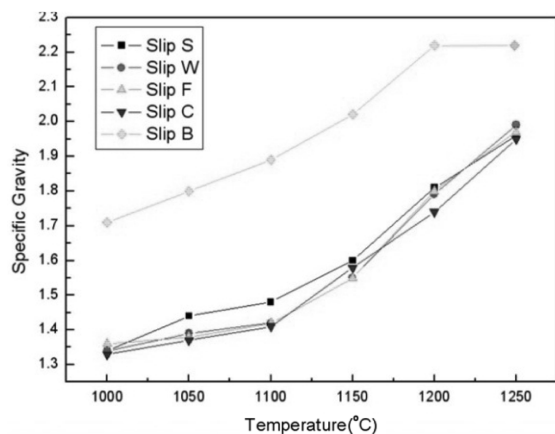
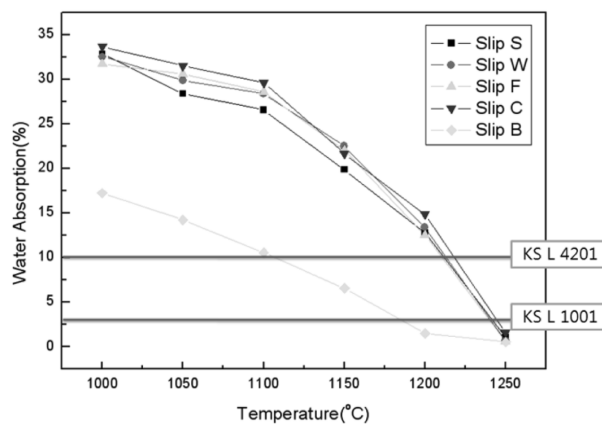


Fig. 3. Gel curves for various slips.



(a)



(b)

Fig. 4. (a) Specific gravity & (b) Water absorption rates of various bodies as a function of sintering temperature.

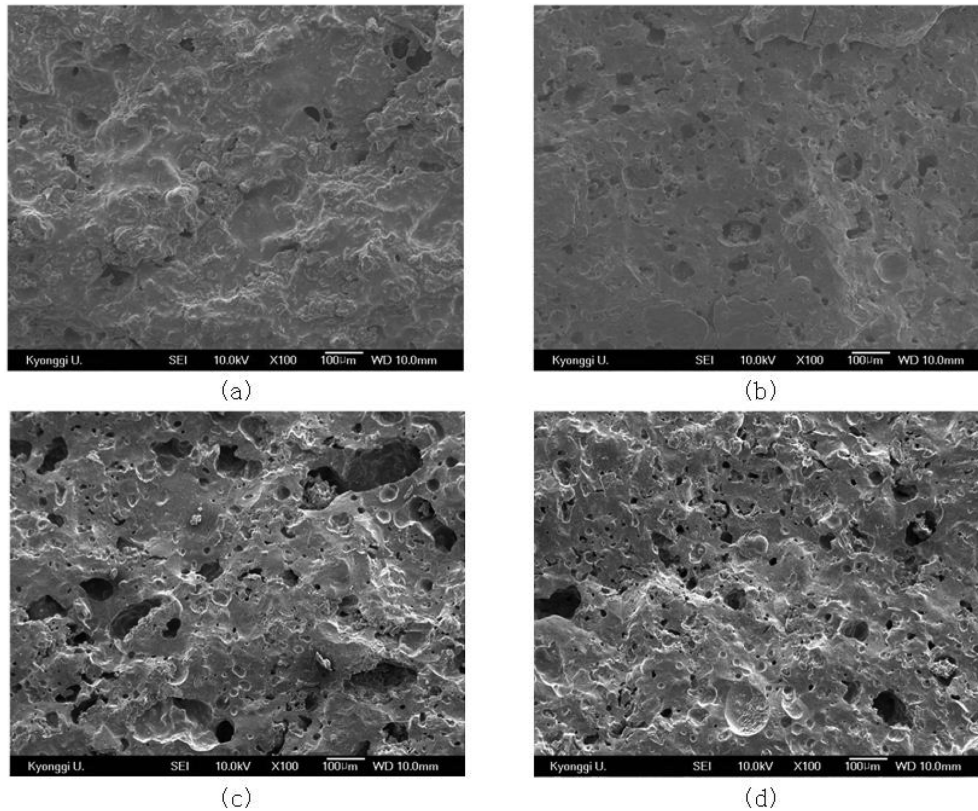


Fig. 5. SEM micrographs of fracture surface fired at 1250°C. (a) slip S, (b) slip W, (c) slip F, (d) slip C.

#### 4. 결 론

화력발전소 저회의 재활용도를 높이기 위하여 저회의 계면 화학적 성질에 대하여 연구하였다.

점토와 저회를 혼합하여 슬립을 제조하여 슬립의 분산/응집 거동과 슬립의 유동학적 거동과의 상관관계를 규명하고, 응집된 슬립과 분산된 슬립, 분산 후 재 응집된 슬립으로부터 주입성형으로 제조된 소지의 소결물성과 미세구조를 관찰한 결과는 다음과 같다.

1) 점토와 저회는 계면 화학적 성질이 비슷하여 혼합하여 슬립제조 시 hetero-polar 응집현상이 없었다.

2) 분산된 점토와 저회 슬립은 Bingham 가소성 거동을 보이므로 주입성형 및 가소성형이 가능하다고 판단된다.

3) 분산된 점토와 저회 슬립으로부터 제조된 소결체는 1250°C에서 KSL 4201과 KSL 1001의 규격을 만족하였으며 특히 비중이 약 15% 정도 경량이므로 도자기나 위생도기 등의 소지로 응용 가능성이 있다고 사료된다.

#### 감사의 글

본 연구는 2008학년도 경기대학교 학술연구비(일반연

구과제) 지원에 의해 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- [1] K.D. Kim and S.G. Kang, "Manufacturing artificial lightweight aggregates using coal bottom ash and clay", J. Kor. Cryst. Tech. 17[6] (2007) 277.
- [2] W.J. Choi, "Characteristic of environmental and physical of domestic waste", J. Kor. Geo-Environ. Soc. 2[3] (2001) 77.
- [3] K.D. Kim, J.H. Kim, Y.T. Kim, S.G. Kang and K.G. Lee, "Production of lightweight aggregates using power plant reclaimed ash", J. Kor. Ceram. Sor. 47[6] (2010).
- [4] K.D. Kim, "A study on application and fabrication of functional ceramics for constructing materials using eco-friendly waste recycling process", Doctoral dissertation, Kyonggi University (2010).
- [5] K.G. Lee, H.J. Lee, D.W. Kim, Y.T. Kim, S.C. Hong and S.J. Lee, "Analysis of Coal Fly Ash", J. of Korean Association of Crystal Growth 3[2] (1993) 185.
- [6] F.F. Lange, "New Interparticle Potential Paradigm for Advanced Powder Processing", Ceramic Powder Sci., Ceramic Transaction 22 (1991) 185.
- [7] K.G. Lee, C.J. Park, Y.T. Kim, S.B. Kim and J.H. Kim, "Rheological behavior of coal fly-ash and clay slip", J. of the Korean Ceram. Soc. 35[2] (1998) 180.
- [8] F.F. Lange, B.V. Velamakanni, J.C. Chang and D.S.

Pearson, "Colloidal powder processing for structural reliability: Role of interparticle potential on particle consolidation", Processing of the 11th International Symposium on Metallurgy and Materials Science, Ed. by J.J. Bentzen, etc., Denmark (1990).

[ 9 ] K.G. Lee, H.N. Jeong and H.M. Jang, "Effect of colloid/interface variables on slip properties and densification behavior of mullite", Ceramic Powder Science, Ceramic Transaction 12 (1990) 395.