Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology
Vol. 22, No. 3 (2012) 158-163
http://dx.doi.org/10.6111/JKCGCT.2012.22.3.158

Bloating mechanism of artificial lightweight aggregate with reject ash

Ki Gang Lee†

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

(Received April 27, 2012)
(Revised May 11, 2012)
(Accepted May 16, 2012)

Abstract The purpose of this study is to improve recycling rate of the coal reject ash by investigating bloating mechanism for artificial lightweight aggregate of reject ash. In this study, we use reject ash (R/A) and dredged soil (D/S) as raw materials. The artificial lightweight aggregates were formed by plastic forming ($\phi = 10$ mm) and sintered by temperature raising method at different temperatures (between 1200 and 1275°C). The physical properties of the aggregates such as bulk specific gravity, adsorption and microstructure of surface and cross-section are investigated with the sintering temperature and rate of R/A-D/S contents. As the result of the bulk specific gravity graphs, we can found out the inflection point at content of R/A 80 wt.%. From the microstructure images, we considered the artificial lightweight aggregates content of R/A over 80 wt.% are distributed numerous uniform micro-pores by vitrification without Black Core and the artificial lightweight aggregates of R/A below 80wt.% are distributed macro-pores with Black Core.

Key words Reject ash, Bloating mechanism, Black core, Arrtificial lightweight aggregate, Dredged soil

잔사회를 이용한 인공경량골재의 발포기구

이기강†

경기대학교 신소재공학과, 수원, 443-760

(2012년 4월 27일 접수)
(2012년 5월 11일 심사완료)
(2012년 5월 16일 게재확정)

요 약 본 연구는 석탄 잔사회의 재활용률을 높이기 위하여 잔사회 인공경량골재의 발포기구를 규명하는 것이다. 본 실험의 원료는 잔사회와 준설토이다. 인공경량골재는 10 mm 크기의 구형 성형체를 제조하고, 이를 승온소성법으로 1200°C에서 1275°C까지 소결하였다. 인공경량골재의 온도별,조성별 비중 및 흡수율 등의 물성을 측정하고, 단면과 표면을 관찰하였다. 비중 곡선의 결과 잔사회 함량이 80 wt.%일 때 변곡점을 나타내었다. 잔사회 인공경량골재의 미세구조를 관찰한 결과 잔사회 함량이 80 wt.%를 넘으면 블랙코어가 없고, 자기화 발포로 균일한 미세기공이 다량으로 존재하며, 잔사회 함량이 80 wt.% 이하이면 잔사회 인공경량골재는 블랙코어가 존재하면서 매우 큰 기공이 불균일하게 존재한다.

1. 서 론

우리나라 석탄 화력발전소는 2010년 24,205 MW의 전기를 생산하였으나, 지식경제부에 의하면 2017년까지 31,945 MW의 전기를 생산할 것으로 계획하고 있어 약 13,358만 톤의 석탄회가 발생할 것으로 예상된다. 석탄회는 성상에 따라 크게 비산재(fly ash)와 바닥재(bottom ash)로 구분되는데, 비산재는 입도가 미세하고 조성이 우수하여 대부분 재활용되고 있으나, 이 중 탄소함량이 많고 입도가 커서 재활용되지 못하는 것을 잔사회(reject ash)라고 하는데 이는 바닥재와 같이 거의 재활용되지 못하고 매립되고 있는 실정이다.

잔사회의 재활용 연구는 크게 두 가지로 분류된다. 잔사회의 미연탄소분을 재연소[4] 하는 법과 정전분리[5]를 하여 미연탄소분을 연료로 재활용하고, 미연탄소가 제거된 잔사회는 콘크리트 혼화재로 재활용하는 방법이다. 그러나 두 방법 다 발전소 보일러의 연소에 미치는 영향이 연구 중이며, 또한 정전분리로 미연탄소 분리 효율에 대해서는 아직도 해결해야 할 과제가 많아 상용화되지 못하고 있다.

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

www.kci.go.kr

또 다른 재활용 방법은 인공경량골재를 제조하는 방법이다. 김[5]은 잔사회, 저회 및 준설토를 재활용하여 인공경량골재를 제조 하였는데, 잔사회는 미연탄소가 많이 함유되어 있고, 또한 내화도가 높아 인공경량골재의 발포를 저해하므로 그 첨가량이 제한된다고 하였다. 강[6] 등은 잔사회 100 %로 절건 비중 1 이하인 초경량골재 제조연구를 발표하였는데, 발포가 일어나는 소결온도가 매우 높아 경제적인 공정 연구가 필요하다고 사료된다.

본 연구에서는 미연탄소가 다량 함유되어 있고, 내화도가 높은 잔사회를 인공경량골재로 재활용하기 위하여 잔사회의 발포기구를 규명하고자 하였다. 이를 위해 별도의 발포제나 융제를 첨가하지 않고 잔사회와 준설토만으로 경량골재를 제조하였으며, 직화소성과 승온소성법을 이용하여 각 조성별 골재의 물성 및 미세구조를 측정, 평가하였다. 조성별 및 가열속도에 따른 골재들의 비교를 통해 잔사회 경량골재의 발포기구를 규명하여 잔사회의 재활용율 재고에 의의를 두었다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용된 잔사회와 준설토는 국내 'Y' 화력발전에서 발생한 것을 사용하였으며, 화학조성은 Table 1과 같다(XRF, ZSX-100e, Rigaku, Japan). 잔사회와 준설토를 각기 10 mm의 구형 성형체를 제작하여, 준설토는 600°C부터 1200°C까지 100°C 간격으로 직화소성하여 비교실험 하였다. 본 비교실험에서 직화소성이란 가마온도를 최고온도로 유지한 후, 각기의 최고온도에서 10분간 소결하는 것을 의미한다. 또한 잔사회와 준설토를 각기 10~90 wt%까지 20wt% 간격으로 배합하여 10 mm의 구형 성형체를 제작하고 110°C 건조로에서 24시간 항량이 되도록 건조한 후 승온소성법으로 소결하였다. 본 실험에서 사용된 승온소성법이란 성형체를 미리 800°C로 예열된 전기로에 투입하고, 15°C/min의 승온속도로 온도를 올리고, 최종 소성온도(1200~1275°C, 25°C 간격)에서 15분간 유지한 뒤 즉시 시편을 전기로에서 배출시키는 것을 의미한다. 소성 후 KS L 3114규격에 의한 방법으로 부피비중 및 흡수율을 측정하였으며, 각 조성 및 온도에 따른 골재에 대한 미세구조를 Camscope (DSC-105, Sometech Vision, Korea)를 통해 관찰하였다.

Table 1
Chemical compositions of raw materials (wt%)

Component \ Raw materials		Reject ash	Dredged soil
Non-Plastics Non-Flux	SiO_2	60.1	70.7
Plastics	Al_2O_3	19.1	14.4
	Fe_2O_3	3.0	3.8
Flux	CaO	1.1	0.8
	MgO	0.5	0.2
	Na_2O	0.3	2.5
	K_2O	0.5	2.7
	MnO	0.0	0.8
Others	TiO_2	1.0	0.0
	P_2O_5	0.4	0.0
	C	9.1	0.0
	Ig. loss	4.9	4.1
	Total	100.0	100.0

*R/A: Reject Ash, D/S: Dredged Soil

3. 결과 및 고찰

에코 인공경량골재는 발포에 의하여 경량화가 일어나는 것으로 발포기구는 발포가스의 발생과 발생되는 가스를 포집해 줄 수 있는 표면의 형성이다. 발포가스의 종류는 아래와 같다.

$$H_2O(l) \rightarrow H_2O(g) \quad (1)$$

$$CmHn + (m + n/4)O_2 \rightarrow mCO_2(g) + n/2H_2O(g) \quad (2)$$

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2(g) \quad (3)$$

$$3Fe_2O_3 \rightarrow 2FeOFe_2O_3 + 1/2O_2 \quad (4)$$

식(1)은 층간수, 결정수의 증발에 의해 일어나는 반응으로 펄라이트나 팽창혈암의 발포에 이용된다. 식(2)는 유기물의 산화이며 폐유리의 발포가 여기에 포함된다. 식(3)은 석회석의 하소반응이며 발포유리의 대표적 발포기구이다. 식(4)는 1000°C 이상의 고온에서 일어나는 환원반응으로 인공경량골재의 발포기구이다. 이러한 4가지 발포가스 생성 반응은 발포가스를 포집할 수 있는 표면의 거동과 밀접한 관계를 가지는데 이는 점성거동과 표면치밀화로 정의될 수 있다[7].

본 실험에서 사용된 잔사회와 준설토의 화학조성을 XRF로 분석한 결과를 Table 1에 나타내었다. 여기서 조성산화물들을 도자기 삼성분계에 의거하여 골격(frame)을 이루는 산화물, Plastics 그리고 액상을 생성하는 Flux로 나누었다. 골격을 이루는 산화물은 비금속 산화물로 RO_2 그룹에 속하며 SiO_2가 대표적이고, Plastics는 양쪽성 원소산화물로서 R_2O_3 그룹에 속하며 Al_2O_3가 대표적인 산화물이다. 그리고 Flux는 1족 또는 2족 금속산화물로서 RO 또는 R_2O 그룹에 속한다.

이를 세라믹 3성분계 도형에 나타낸 것이 Fig. 1이다. 여기서 $RO_2 + R_2O_3 + R_2O/RO = 100$으로 하였고 기타 산화물, 탄소 그리고 강열감량 성분들은 제외하였다. 원료로 사용된 잔사회는 주성분이 SiO_2와 Al_2O_3로 각 60.1

www.kci.go.kr

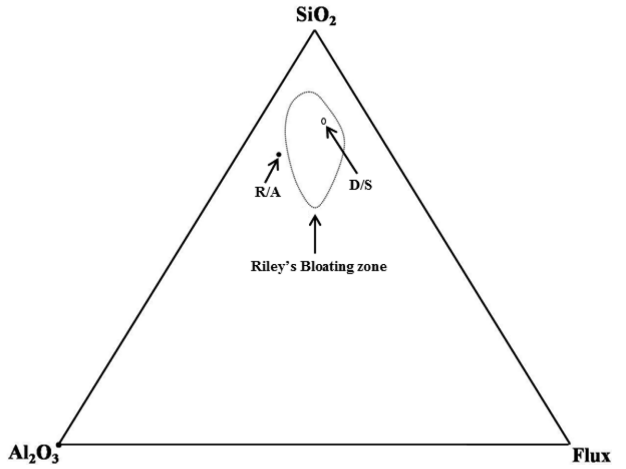


Fig. 1. Indication of the R/A and D/S (reject ash, ●, dredged soil, ○) in the three ceramic oxide components system. Dashed line represents a limit of bloating reported by Riley.

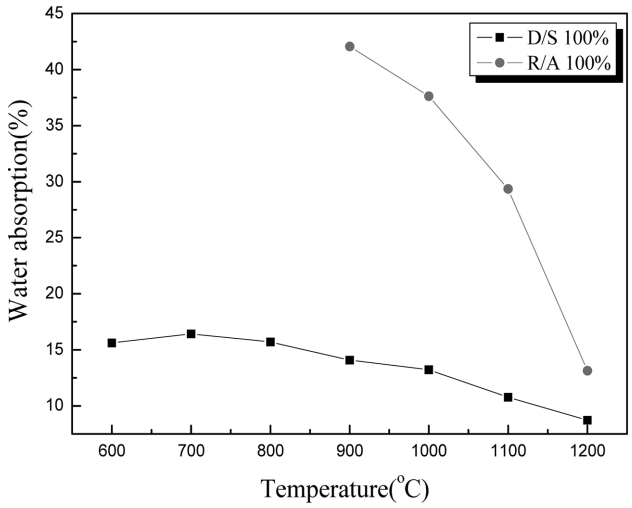


Fig. 3. The water absorption of aggregates fabricated using the direct sintering methods as a function of temperature.

wt% 및 19.1 wt% 존재하고 특히 C 성분이 9.1 wt%이고, 또 준설토 역시 주성분이 SiO_2와 Al_2O_3로 각각 70.7 wt% 및 14.4 wt% 존재 하였다. Fig. 1에 표시된 점선 영역은 경량골재의 제조 온도인 1100~1300°C에서 Riley가 발포(bloating)에 효과적인 조성이라고 보고한 것이다[8]. 본 그림에 잔사회의 조성을 '●'으로 표시하였는데, 이는 Riley가 주장하는 발포조성 영역바깥에 위치하고 있어, 기존의 제조 방법으로는 발포가 어렵다는 것을 나타내고 있다. 반면에 준설토는('○') 발포조성 영역 안에 존재하여 발포가 가능한 조성이다. Riley가 제시한 Bloating zone은 발포가스를 포집할 수 있는 표면거동을 의미하며, 이는 표면치밀화로 설명 될 수 있다. Fig. 2와 Fig. 3은 잔사회와 준설토로 제조된 시편을 직화소성법으로 인공경량골재를 제조하여 그 비중과 흡수율을 측정한 그림이다. 잔사회는 직화온도가 올라갈수록 비중이 증가

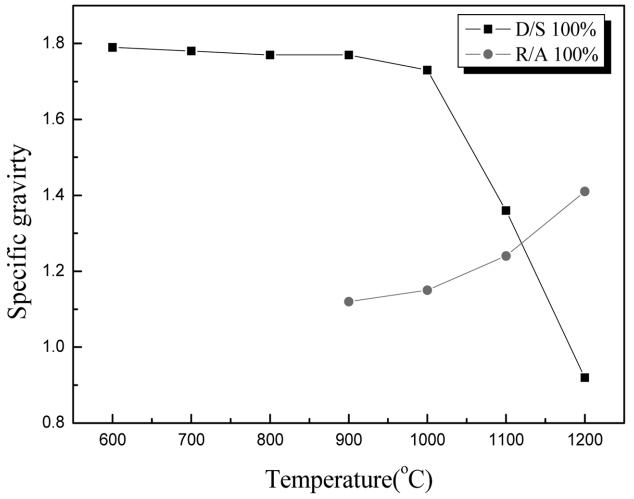


Fig. 2. The specific gravity of aggregates fabricated using the direct sintering methods as a function of temperature.

하나 준설토는 1000°C를 기점으로 비중이 감소하는 것을 알 수 있다(Fig. 2). 잔사회는 석탄화력 보일러에서 고온으로 연소되었으므로 주 결정상이 Mullite와 Cristobalite로 이루어져 있어[9] 내화도가 매우 높아 직화온도가 올라갈수록 비중이 늘어나며 흡수율이 약 15 %로 많은 개기공을 표면에 가지고 있다. 반면 준설토는 1000°C를 기점으로 비중이 감소하며 Fig. 4의 인공경량골재 단면에서 보듯이 블랙코어가 생성되어 있는 것을 볼 수 있다. 일반적으로 소결된 세라믹 골재의 경우 발포여부는 블랙코어의 형성 여부로 판단한다[10]. 소결된 골재의 단면 구조에 블랙코어(Black Core)가 나타나는 이유는 골재를 승온과정이 없이 소성온도로 가열되어 있는 로에 바로 넣기 때문이다. 즉 골재표면이 치밀화되거나 액상이 빠르게 형성되고 이로 인해 내부는 외기와 차단되어 환원분위기가 되고 따라서 골재 내부에 남아있던 철산화물이 환원되어 검은색을 띠며 블랙코어가 형성되는 것이다[11, 12]. 이때 산화철의 환원을 촉진하는 것은 탄소의 산화반응이며 이로 인해 발생된 O_2와 CO_2가스가 시편발포를 촉진 한다[13]. 준설토 인공경량골재는 1000°C에서 표면기공이 치밀화에 의해 작아지면서 골재 내부에서 발생하는 발포가스 생성에 비해 밖으로 배출되는 속도가 표면에서 지연되면서 내부 발포가 일어난다고 판단된다. Fig. 3의 흡수율도 직화온도가 높을수록 감소하고, Fig. 4의 블랙코어 내부의 기공도 점점 커지는 것으로 판단할 때 식(4)의 발포기구를 따른다고 사료된다.

잔사회 에코 인공경량골재의 발포기구를 규명하기 위하여 잔사회와 준설토를 승온소성법으로 제조된 에코 인공경량골재의 각 조성별 부피비중 1.2와 1.4가 되는 소결온도를 Fig. 5에 도시하였다. 부피비중 1.2와 1.4 그래프 모두 잔사회 80 wt% 준설토 20 wt%를 기점으로 기울기가 부피비중 1.4인 경우는 0.25에서 1.55로 변했고,

www.kci.go.kr

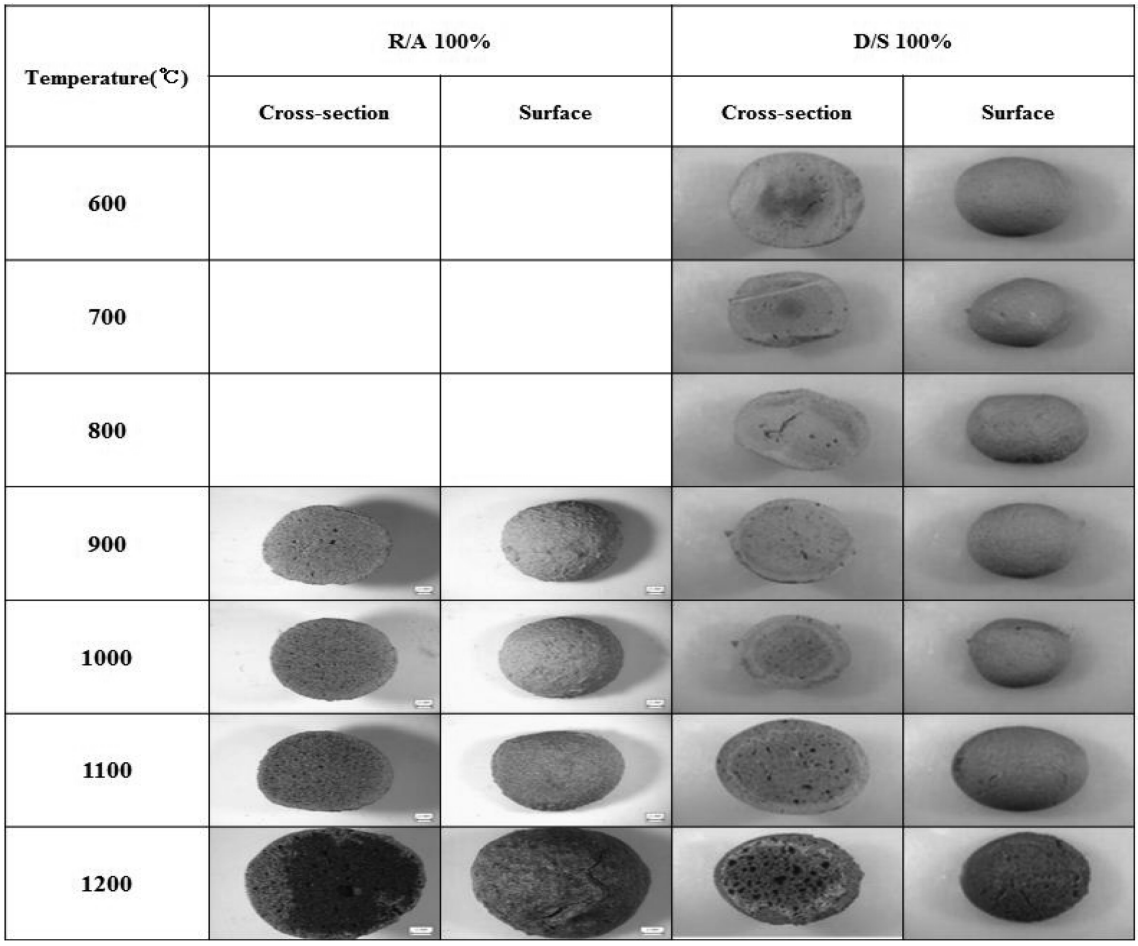


Fig. 4. Optical microscopic images of the aggregates as a sintering temperature.

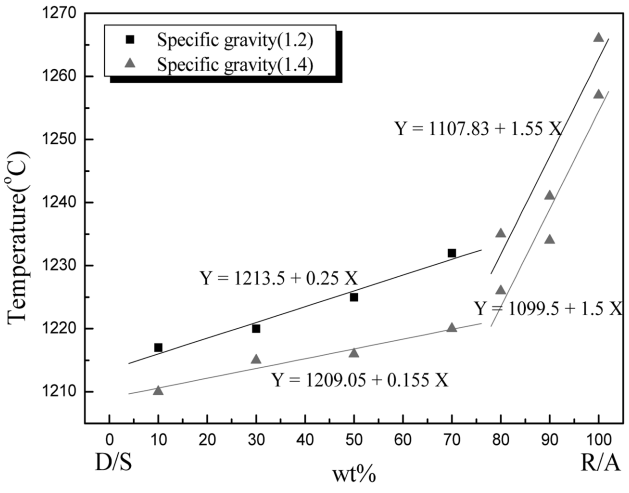
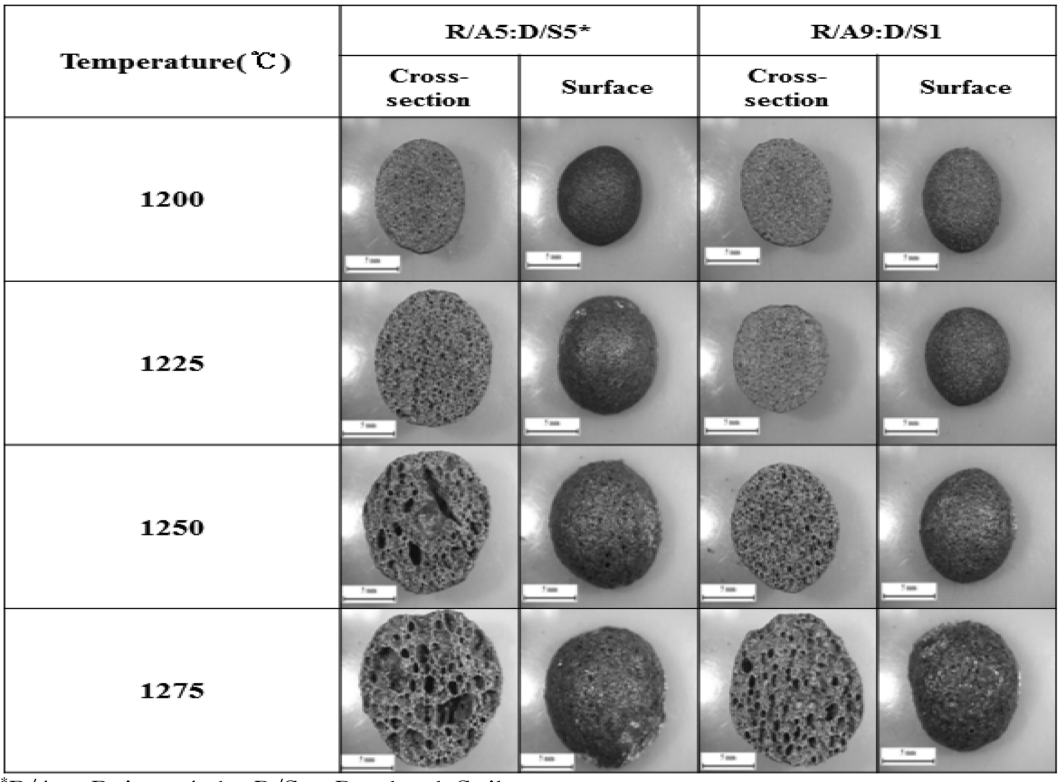


Fig. 5. Bloating temperature of artificial light weight aggregate as a function of composition.

부피비중 1.2인 경우는 0.155에서 1.5로 상승하였는데, 이는 잔사회 80 wt%를 기점으로 발포에 필요한 활성화 에너지 양이 커짐을 의미하며, 이는 Fig. 6에서 보듯이 잔사회 함량이 80 wt% 이하에서는 준설토의 블랙코어에 의한 발포기구와 같다는 것을 알 수 있다. 잔사회 10 wt%인 경우는 블랙코어가 생성되면서 소결온도가 올라가면서 부분적인 거대기공을 관찰 할 수 있다. 또 잔사회가 50 wt%인 경우는 블랙코어는 안 보이지만 기공분포가 불균일하면서 거대기공이 존재하고 있다. 반면에 잔사회가 90 wt%인 경우에는 소결온도 1200°C, 1225°C에서는 치밀한 소결체의 미세구조를 보이다가 1250°C 이상에서 균일한 기공분포를 보이고 있다. 이는 Fig. 5의 잔사회의 흡수율에서 보듯이 잔사회는 표면치밀화가 높은 내화도 때문에 고온의 소결온도에서 일어나고, 그 사이에 치밀화를 방해하던 잔사회가 함유된 미연탄소가 산화되어 빠져나가면서 소결수축이 진행되고 있으며, 1250°C 이상의 온도에서 개기공이 모두 사라지면서 폐기공이 팽창되는 자기화 거동을 보여주는 것으로 판단된다. 개기공이 모두 사라지는 1250°C 이상에서는 잔사회 인공경량골재의 표면은 점성거동을 하는 액상이 생성되므로 인공경량골재의 부피팽창이 가능하며, 따라서 내부의 폐기공은 고른 팽창을 할 수 있어 균일한 기공분포를 보이고 있다고 판단된다. 이와 같은 현상은 부피 비중 1.2와 1.4 모두 거의 유사한 기울기를 가지며, 변곡점도

www.kci.go.kr



*R/A : Reject Ash, D/S : Dredged Soil

Fig. 6. Optical microscopic images of the aggregates as a sintering temperature.

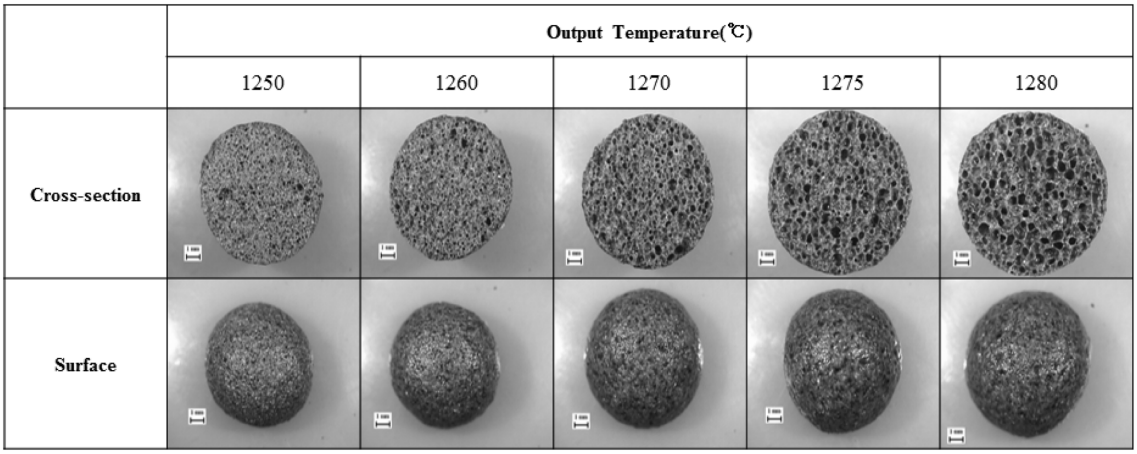


Fig. 7. Optical microscopic images for the interface and surface of the aggregates as a sintering temperature. The input temperature is 800°C. Heating rate is 15°C/min.

일치함으로써 실험의 일관성을 검증할 수 있었다. 잔사회의 인공경량골재의 발포기구는 자기화 거동이므로 자기화 거동에서 가장 중요한 작업온도구간을 실험 한 것이 Fig. 7이다. Fig. 7은 잔사회 안으로 성형된 시편을 승온소성법에 의하여 1250~1280°C까지 10°C 간격으로 소결한 시편의 광학 현미경 사진이다. 잔사회 인공경량골재는 1275 ± 5°C의 좁은 작업온도구간을 갖는다는 것을 확인 할 수 있었으며, 자기화 발포거동을 갖는 잔사회 인공경량골재의 상용성을 위해서는 장석 등의 넓은 작업온도 구간을 갖는 재료의 첨가가 필요하다고 사료되며, 이는 향후 추가실험을 통하여 검토되어야 한다고 판단된다.

4. 결 론

잔사회의 발포기구를 규명하기 위하여 잔사회와 준설토의 표면치밀화 온도, 잔사회-준설토 인공경량골재의

www.kci.go.kr

조성별 온도와 물성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 준설토는 1000°C 이상에서는 표면치밀화가 일어나 블랙코어가 생성된다.

2) 잔사회는 고내화도와 미연탄소로 인하여 1200°C 이상의 온도에서 표면치밀화가 일어난다.

3) 잔사회-준설토 인공경량골재에서 잔사회 함량이 80 wt% 이하에서는 준설토에 의한 블랙코어 발포기구이며, 80 wt% 이상에서는 표면 점성거동에 의한 자기화 발포기구라 사료된다.

감사의 글

본 연구는 2009학년도 경기대학교 학술연구비(일반연구과제) 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

[1] Ministry of Knowledge Economy, “The 5th Basic Plan for Long-term Electricity Supply and Demand (2010-2024).
[2] Y.D. Jo, “Electric industry and environmental effect”, in Korea Electric Association, Electricity Almanac (2009) p. 343.
[3] 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) p. 25.
[4] J.K. Lee etc, “Triboelectrostatic separation of unburned carbon from flyash for ash recycling”, J. of Kor. Inst. of Resources Recycling 6(3) (1997) 15.
[5] H.Y. Park etc, “Reburning of bottom ash in a coal-fired power plant and its effect on the plant management”, J. of Kor. Soc. of Waste Management 24(5) (2007) 472.
[6] M.A. Kang etc, “Fabrication of artificial light-weight aggregate of uniform bloating properties using a temperature-raising sintering method”, J. Kor. Ceram. Soc. 22[4] (2012) 161.
[7] S.H. Kang etc, “Bloating mechanism of artificial light-weight aggregate for recycling the waste glass”, J. Kor. Cer. Soc. 47(5) (2010) 445.
[8] C.M. Riley, “Relation of chemical properties to the bloating of clays”, J. Am. Ceram. Soc. 34(4) (1951) 121.
[9] K.G. Lee etc, “Analysis of coal fly ash”, J. of Kor. Asso. of Crystal Growth 3(2) (1993) 185.
[10] M.A. Kang and S.G. Kang, “Influence of red mud additive on lightening of artificial aggregates containing coal bottom ash”, J. Kor. Cryst. Growth and Cryst. Tech. 21(1) (2011) 41.
[11] J.Y. Park, Y.T. Kim, K.G. Lee, S.G. Kang and J.H. Kim, “The mechanism of black core formation”, J. Kor. Cryst. Growth and Cryst. Tech. 15(5) (2005) 208.
[12] V.Z. Abdrakhimov and E.C. Abdrakhimova, “Formation of the black core in high-speed firing of floor tiles”, Glass and Ceramics 56(8) (1999) 30.
[13] Y.P. Kareev, “Sandwich structure in the etruscan-padan type pottery”, Applied Clay Science 27 (2004) 119.

www.kci.go.kr