

Characterization of artificial aggregates of coal bottom ash-red clay system

Kangduk Kim and Seunggu Kang[†]

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

(Received October 25, 2012)

(Revised November 21, 2012)

(Accepted November 23, 2012)

Abstract In order to recycle the coal bottom ashes (denoted as BA) produced from a thermal power plant, the artificial aggregates (denoted as AAs) containing BA and red clay were manufactured, and the physical properties of AAs were studied as a function of particle size of BA and batch compositions. As-received BA had 38 wt% coarse particles of above 2 mm and many unburned carbon mass and porous slag particles were co-existed. So the two particle sizes of BA, the fine (< 100 μm) and coarse (< 2 mm), were prepared by milling and screening process. The AAs containing fine BA sintered at 1100~1200°C had the higher bulk density and lower water absorption compared to the specimen made of coarse BA. The inside core of AAs manufactured by using coarse BA showed nonuniform and porous microstructure, while the AAs made of fine BA had a uniform and dense microstructure. In this research, the AAs containing BA and red clay with various bulk density (1.2~1.7) and water absorption (13~21 %) could be manufactured by controlling the particle size of BA and batch compositions, so the AAs of various physical properties could be applied to the wide fields such as construction/building materials in near future.

Key words Coal bottom ash, Red clay, Artificial aggregates, Particle size, Bulk density, Water absorption

석탄바닥재-적점토계 인공골재의 특성평가

김강덕, 강승구[†]

경기대학교 신소재공학과, 수원, 443-760

(2012년 10월 25일 접수)

(2012년 11월 21일 심사완료)

(2012년 11월 23일 게재확정)

요약 화력발전소에서 발생하는 석탄 바닥재(이하 바닥재로 칭함)를 재활용하기 위하여 이를 적점토와 혼합, 소성하여 인공골재를 제조함에 있어, 바닥재의 입도와 배합비를 실험변수로 하여 인공골재의 특성을 제어하였다. 채취된 바닥재는 2 mm 이상의 입자들이 38 wt% 존재하는 거친 입도를 나타내었으며, 미연탄 덩어리들과 다공성 슬래그들이 혼재하였으나, 이를 체가름 및 분쇄공정을 통하여 세립(100 μm 이하) 및 조립(2 mm 이하) 입도를 갖는 2가지 바닥재로 분리하였다. 1100~1200°C의 조건에서 직화 소성된 인공골재의 물성 측정 결과, 세립 바닥재로 제조된 인공골재는 조립 바닥재로 제조된 경우보다 높은 부피비중과 낮은 흡수율을 나타내었다. 또한 조립 바닥재로 제조된 인공골재는 내부에 다공성 슬래그와 미연탄 덩어리로 인해 불균일하고 치밀하지 못한 구조를 나타낸 반면, 세립 바닥재로 제조된 인공골재는 상대적으로 치밀하고 균일하였다. 본 연구를 통해 바닥재의 입도 및 조성변화를 통해 인공골재의 비중 및 흡수율을 각각 1.2~1.7 및 13~21 % 범위로 제어할 수 있음을 확인하였고, 따라서 바닥재 인공골재는 향후 건축/토목 등의 재료로 폭넓게 활용될 것으로 기대된다.

1. 서론

현재 화력발전소에서 발생하는 석탄 바닥재(coal bottom ash, 이하 바닥재로 칭함)는 비산재(fly ash)와 달리 넓은

입도분포와 불균일한 입형으로 인해 재활용이 매우 까다로운 폐자원이다. 따라서 입도 제어를 통한 도로 기층재나 콘크리트 혼화재로 활용하려는 연구가 많이 진행되어왔다[1-5]. 또한 고부가가치 재활용을 위해 바닥재의 표면에 TiO_2 를 코팅하여 오염된 공기를 정화하는 재료로 활용하거나, 바닥재에 많이 존재하는 SiO_2 와 Al_2O_3 를 이용하여 다공성 플라이트(Mullite)를 합성하는 연구 등도 진행 중이다[6,7]. 그러나 입도제어를 통한 도로 기층

[†]Corresponding author

Tel: +82-31-249-9767

Fax: +82-31-244-8241

E-mail: sgkang@kgu.ac.kr

재 및 혼화재의 경우 그 적용범위가 제한적인 단점이 있으며, 공기 정화제 및 다공성 물라이트의 합성 등의 재 활용 연구는 바닥재의 대량 처리 한계성 및 낮은 경제성 때문에 상용화 단계에 이르기 위해서는 더 많은 연구가 필요한 실정이다.

이에 비해, 바닥재를 원료로 이용한 인공골재의 경우, 대량 처리가 가능하고, 발생장소에서 제도가 가능함으로 재활용의 효율면에서 많은 장점을 갖는다. 특히, 인공골재를 경량화 시켜 건축물에 적용할 경우, 콘크리트 구조물이 경량화되어 건물의 자중감소가 가능하고, 더불어 단열, 흡음, 차음 등 우수한 기능까지 나타낸다는 장점이 있다[8-10]. 그러나 바닥재를 사용하여 경량, 발포 특성이 제어된 인공경량골재를 제조하기 위해서는 바닥재의 입도 및 입형 제어 공정이 필수적이다.

본 연구에서는 바닥재의 입도변화, 적점토와의 혼합비율 그리고 소성온도를 변수로 하여 인공경량골재를 제조하였고, 측정된 시편의 물성을 표면 및 절단면 미세구조 관찰결과와 연계하여 고찰하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용된 바닥재와 일반 적점토의 조성을 Table 1에 나타내었다. 바닥재는 인천 'Y' 화력발전소에서 발생된 것이다. 바닥재는 체가름하여 입경이 2 mm 이하인 경우와, 불밀을 이용하여 24시간 분쇄하여 100 μm 이하 크기만 선별한 경우의 두 가지를 사용하였고, 각각을 조립(coarse) 및 세립(fine)으로 명하였다(Table 2). 적점토에 바닥재를 30~50 wt% 범위로 첨가, 혼합한 뒤 압출성형기를 이용하여 실린더 형태(길이 = 10 ± 2 mm, 지름 = 10 ± 0.5 mm)의 성형체를 제조하였다. 시편의 배합비 및 시편명은 Table 2에 나타내었다. 성형체는 120°C/24 hr의 조건으로 건조 후, 전기소성로(muffle furnace, 가로 \times 세로 \times 높이 = $20 \times 20 \times 20$ cm)를 이용하여 1100~1200°C 범위에서 10분간 직화 소성하였다.

바닥재와 적점토의 화학성분 분석은 XRF(ZSX-100e, Rigaku, Japan)를 사용하였고, 바닥재의 입도는 KS F 2502 "골재의 체가름 시험" 및 입도분석기(microtrac S3500, Nikkiso, Japan)를 이용하여 측정하였다. 바닥재 원료의 입자형태와 인공골재의 미세구조는 광학현미경

Table 2
Composition and particle size of coal bottom ash for artificial aggregates

Specimen I.D.	Particle size of BA	Composition (wt%)	
		BA	Red clay
C*-BA30	2 mm under	30	70
C-BA40		40	60
C-BA50		50	50
F**-BA30	100 μm under	30	70
F-BA40		40	60
F-BA50		50	50

*C means coarse particle of 2 mm under coal bottom ash which was collected by screening the as-received bottom ash.

**F means fine particle of 100 μm under coal bottom ash which was collected by screening the pulverized bottom ash by ball milling for 24 hrs.

(DCS-105, Sometech-vision, Korea)을 이용하여 관찰하였다. 한편, 소성된 시편의 비중 및 흡수율은 KS F 2503 "굵은 골재의 비중 및 흡수율 시험방법"으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에 사용된 바닥재는 SiO_2 와 Al_2O_3 가 각각 45.6 wt%와 18.6 wt% 존재하며, 특히 미연탄소 성분이 18.1 wt%로 높게 나타났으며, 적점토는 SiO_2 57.9 wt%, Al_2O_3 19.1 wt% 존재하며, 강열감량 11.0 wt%로 비교적 높게 나타났다(Table 1).

Fig. 1은 바닥재의 입자형태 및 크기를 광학현미경으로 관찰한 결과이다. Fig. 1(a)는 체가름으로 크기 1~4.75 mm 이상의 바닥재만을 관찰한 결과로서, 검은색의 미연탄 덩어리(A로 표시)와 옅은 회색 또는 미색의 다공성 슬래그(B로 표시)가 혼재하고 있음을 확인할 수 있다. Fig. 1(b)는 체가름된 0.425~1 mm 크기의 바닥재로서 슬래그 및 미연탄 입자가 혼재하고 있으나, 미연탄 입자의 빈도가 (a)에 비해 감소된 것을 확인할 수 있다.

Fig. 2는 바닥재의 입도분석 및 입도별 강열감량 결과이다. 2 mm 이상의 거대 입자들이 38 wt% 정도를 차지하고 있으며 강열감량은 26.0 wt%로 나타났다. 한편 2 mm 이하 입자들은 62 wt% 정도 차지하고, 강열감량

Table 1
Chemical compositions of coal bottom ash and red clay

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2	ZrO_2	P_2O_5	MnO	C	Ig loss
BA*	45.6	18.6	8.1	2.2	0.8	0.2	0.5	1.3	0.3	0.1	0.1	18.1	4.1
Red clay	57.9	19.1	7.1	0.2	1.0	0.1	2.5	0.9	0.0	0.1	0.1	0.0	11.0

*BA: Coal bottom ash discharged from thermal power plant.

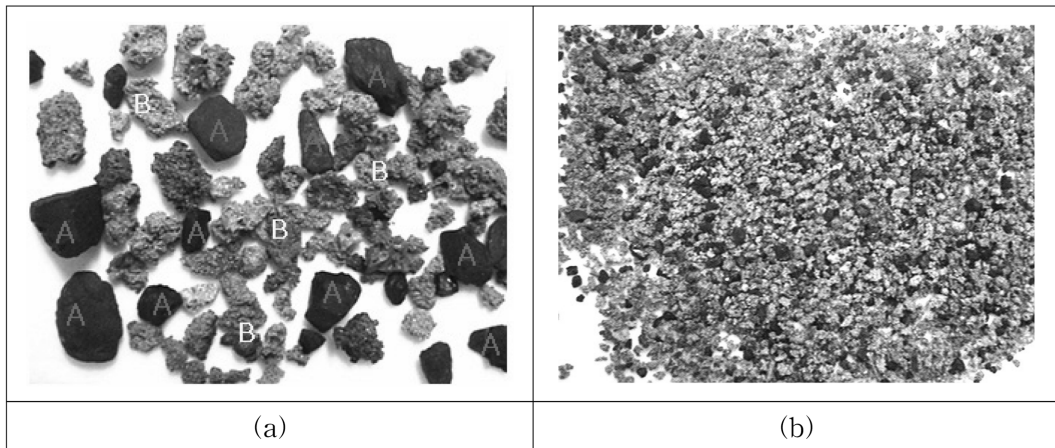
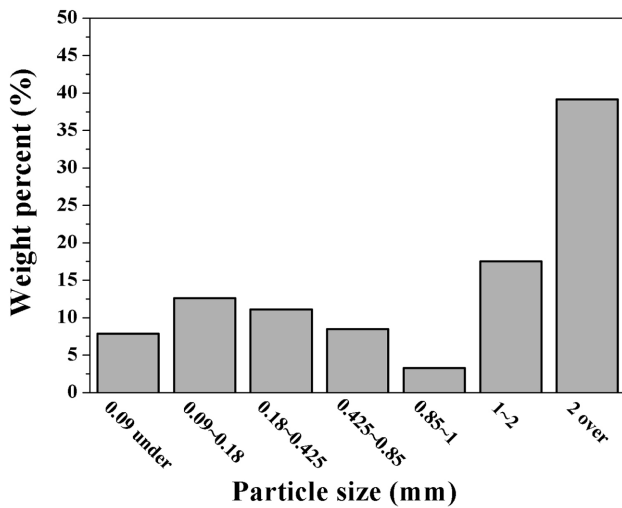
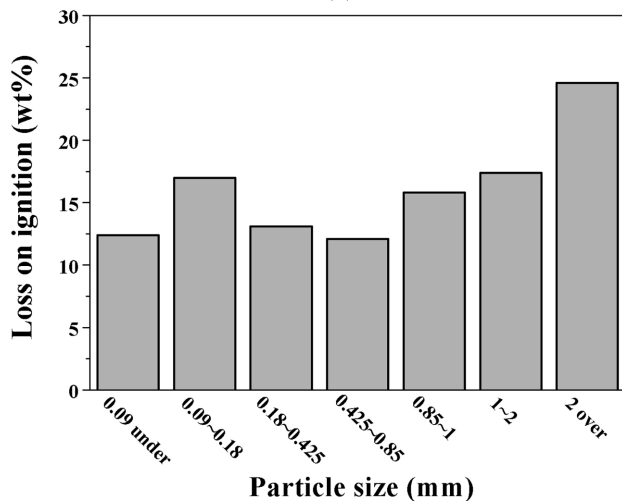


Fig. 1. Optical image of coal bottom ash classified by screening as (a) 1~4.75 mm and (b) 0.425~1 mm in diameter.



(a)



(b)

Fig. 2. (a) Particle size distribution for the as-received coal bottom ash, and (b) loss on ignition vs. particle size relation.

은 각 입도에 따라 12.1~17.0 wt% 범위로서 거대입자에 비해 낮은 값을 보였다. 이는 화력발전 시 연소되지 못

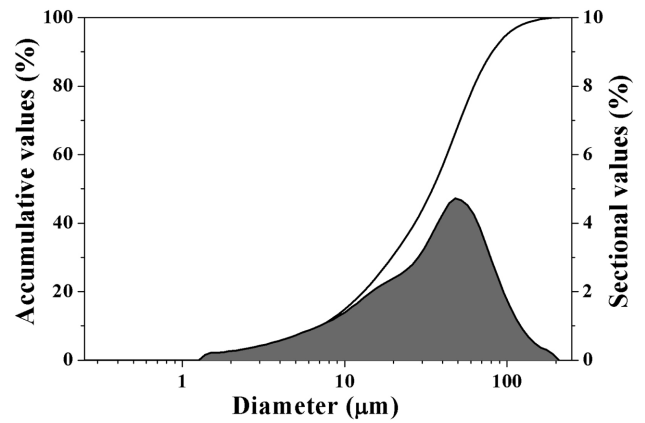


Fig. 3. Particle size distribution of pulverized coal bottom ash using ball mill for 24 hrs.

한 미연탄 덩어리들이 주로 2 mm 이상의 큰 입자들에 많이 존재하고 있음을 보여준다. 바닥재는 입도 측면에서 인공모래로의 활용 가능성이 있어 일부 연구가 진행되고 있으나, 슬래그의 다공성 특징과 미연탄 표면의 소수성 특징으로 인해 한계가 있다[11,12]. 본 연구에서는 바닥재를 체가름하여 2 mm 이하 크기 입자만을 선별한 것을 ‘조립(coarse) 바닥재’로 명명하였다.

Fig. 3은 볼밀로 24시간 미분쇄된 바닥재의 입도를 나타낸 그림이다. 바닥재의 입도분포가 수 μm ~110 μm 범위에 걸쳐 있고, 100 μm 이하의 입자가 약 90% 존재하며, 평균입도는 44.2 μm 를 나타내었다. 본 연구에서는 이 중 100 μm 이하 크기만을 체가름으로 선별한 것을 ‘세립(fine) 바닥재’로 명명하였다.

Fig. 4에 적점도 100 wt%로 제조된 인공골재의 소성온도에 따른 부피비중 및 흡수율을 나타내었다. 인공골재는 소성온도가 증가할수록 부피비중은 증가하고, 흡수율은 감소하는 소결거동에 의한 치밀화 경향을 나타내었다.

Fig. 5에 조립 및 세립 바닥재로 제조된 인공골재의 소성온도에 따른 부피비중을 나타내었다. Fig. 5(a)는 조

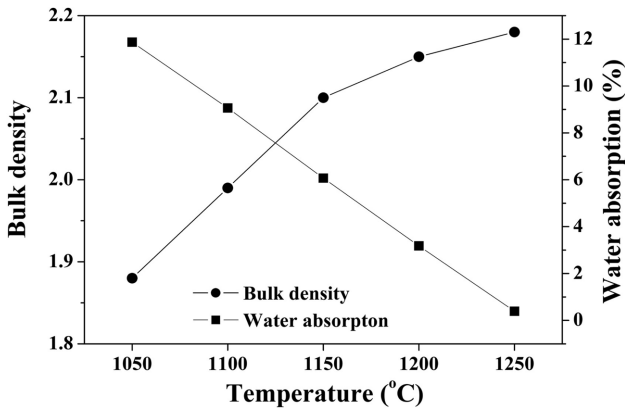
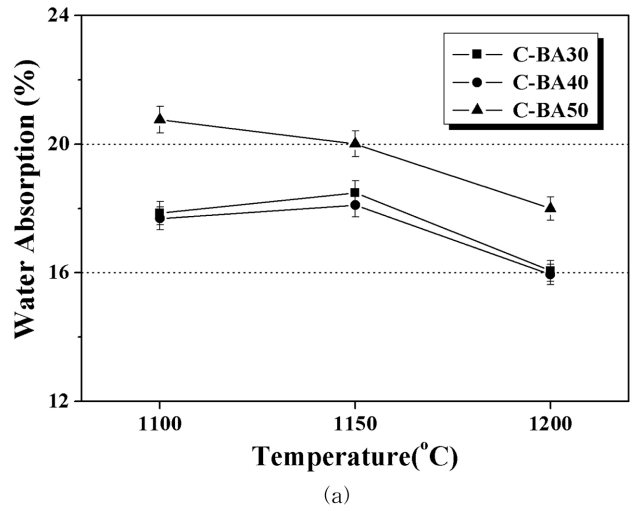
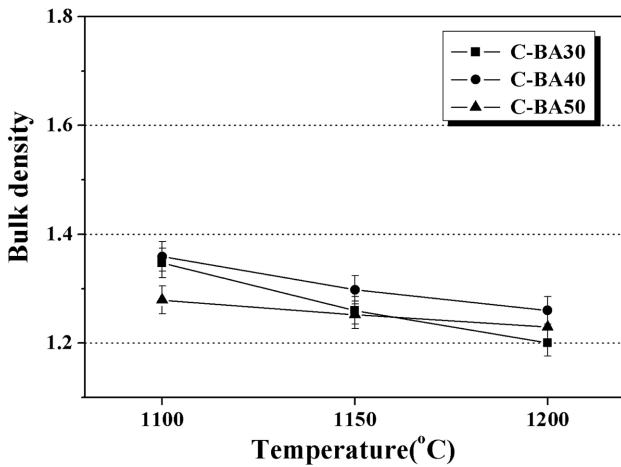


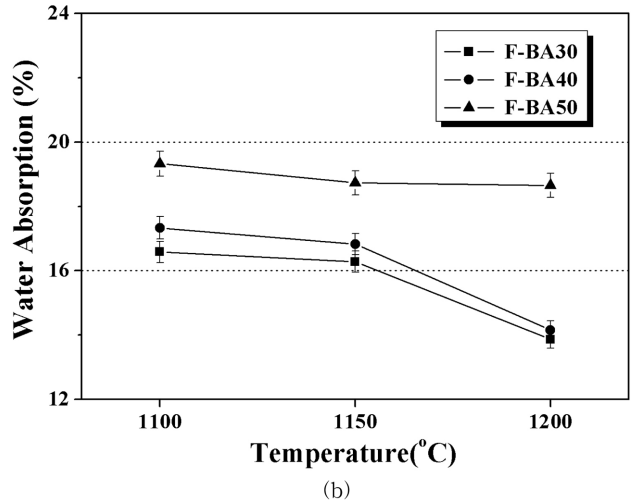
Fig. 4. Bulk density and water absorption of artificial aggregates fabricated by using red clay a function of sintering temperature.



(a)

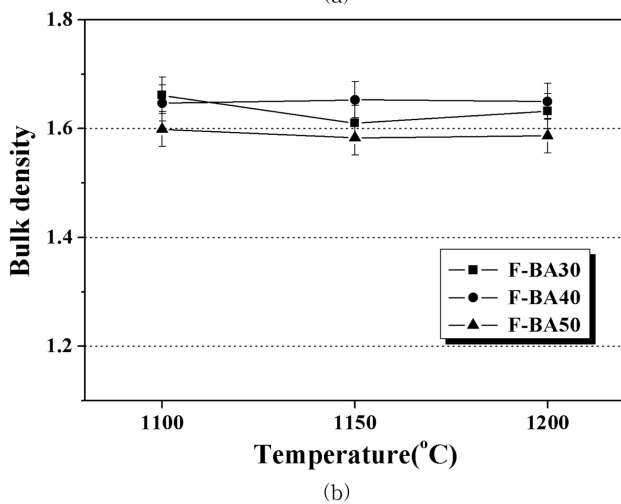


(a)



(b)

Fig. 6. Water absorption of artificial aggregates fabricated by using (a) coarse and (b) fine coal bottom ash as a function of sintering temperature.



(b)

Fig. 5. Bulk density of artificial aggregates fabricated by using (a) coarse and (b) fine coal bottom ash as a function of sintering temperature.

립 바닥재로 제조된 인공골재의 부피비중으로, 모든 배합비에서 소성온도가 증가할수록 비중이 감소하는 경향을 보였으며, 1100~1200°C의 소성온도 범위에서 약

1.20~1.36의 부피비중 값을 나타내었다. Fig. 5(b)는 세립 바닥재로 제조된 인공골재의 부피비중으로서 소성온도 변화에 따른 부피비중의 변화는 크지 않았으며, 1100~1200°C의 온도구간에서 1.59~1.66의 부피비중 값을 나타내었다. 두 그림을 비교하면 1100~1200°C의 소성온도 구간에서 세립 바닥재로 제조된 인공골재는 모든 배합비에서 조립 바닥재 경우에 비해 높은 부피비중을 나타냈다. 또한 바닥재의 입도에 관계없이 바닥재 첨가량이 가장 높은 BA50 시편의 부피비중이 대부분의 소성온도에서 가장 낮았으나, 예외적으로 조립 바닥재로 제조된 인공골재의 경우, 1200°C 소성온도에서 BA30 시편이 가장 낮은 부피비중을 보였다. 조립 바닥재로 제조된 인공골재의 경우 거친 입도의 소수성 표면을 갖는 미연탄과 다공성의 슬래그가 많이 존재하기 때문에 가소성이 낮아, 치밀하고 균일한 성형체를 제조하기가 어렵다. 이와 같이 성형체의 밀도가 낮아지면, 그 소성체도 치밀화되기 어려울 뿐 아니라, 소성 시 소지를 통한 산소의 유입이

원활하여 CO 및 CO₂ 등의 가스 발생량이 증가함으로써 시편의 발포가 촉진되어 경량화 되는 것으로 판단된다.

Fig. 6은 조립 및 세립 바닥재로 제조된 인공골재의 소성온도에 따른 흡수율을 측정된 결과이다. Fig. 6(a)는 조립 바닥재로 제조된 인공골재의 경우로서, BA30 및 BA40 시편은 1100°C에서 1150°C로 소성온도가 증가하면 흡수율이 약간 증가하지만 1200°C에서 다시 감소하였다. 그러나 BA50 시편은 전 소성온도 구간에서 온도와 함께 흡수율이 감소하는 경향을 나타내었다. Fig. 6(b)는 세립 바닥재로 제조된 인공골재의 흡수율로서 대부분의 인공골재는 소성온도가 증가할수록 흡수율이 감소하는 경향을 나타내었다. Fig. 6의 흡수율 결과에서 세립 바닥재로 제조된 인공골재의 흡수율이 조립 바닥재 경우보다 대부분의 조건에서 낮은 흡수율을 나타내었다. 다만 1200°C에서 소성된 BA50 시편의 경우 조립 바닥재 골재의 흡수율이 세립의 경우보다 약간 높은 흡수율을 보였다. 또한 바닥재 입도에 상관없이, BA30 및 BA40 시편에 비해 BA50 시편의 흡수율이 전 소성구간에서 매우 높게 나타났다.

Fig. 7은 조립 바닥재로 제조된 인공골재의 소성온도에 따른 절단면을 광학현미경으로 관찰한 결과이다. 조립 바닥재로 제조된 인공골재 내부에는 소성과정에서 미처 연소되지 못한 미연탄 덩어리가 존재하였으며, 여러

크기의 기공들이 많이 형성되었음을 알 수 있다[13]. 특히 일부 존재하는 거대기공들의 경우 바닥재에 존재하는 미연탄 덩어리의 연소 후 발생된 빈자리로 판단된다. 조립 바닥재로 제조된 시편의 단면은 대부분의 영역을 차지하는 내부 핵(core) 부위와 얇은 껍질(shell) 부위로 구성되어 있음을 알 수 있다. 바닥재 첨가량 증가에 따른 미세구조의 변화는 크게 관찰되지 않지만, 소성온도가 증가할수록 인공골재의 껍질부분이 점차 발달하여 약간 두꺼워지고, 또한 껍질 내 기공크기가 커진 것이 관찰되었다. 통상 세라믹 골재의 소성 시, 내부가 탄소의 산화 및 산화철의 환원 작용에 의해 검은색을 띠고, 껍질부위가 산화철의 산화작용으로 붉은 색을 띠는 것을 black coring 현상이라고 한다[14,15]. 이때 내부에 거대기공이 생성되면서 시편이 경량화 되는데, 껍질 부위는 기공이 거의 존재하지 않고 치밀한 것이 특징이다[16,17]. 그러나 Kang 등은 시편에 탄소량이 과다할 경우, 탄소의 산화에 의해 발생한 가스가 미처 시편 밖으로 배출되지 못하고 껍질부위에 포집될 수 있다고 발표하였다[18]. 본 연구에서 제조된 조립 바닥재 인공골재 역시 탄소 함유량이 많기 때문에 Fig. 7의 1200°C 시편에 □으로 표시된 부분들처럼 껍질부위에 기공이 많이 존재하는 것으로 판단된다.

Fig. 8은 세립 바닥재로 제조된 인공골재의 절단면을

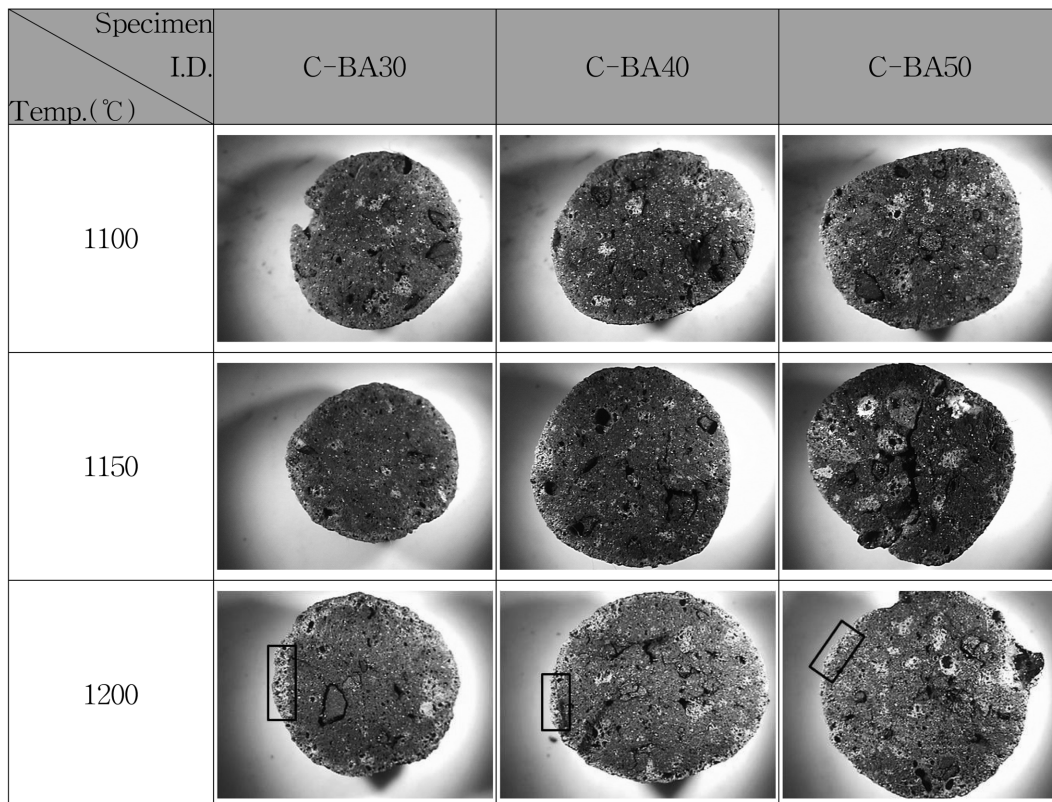


Fig. 7. Optical image of cut cross section of artificial aggregates using coarse coal bottom ash sintered at different temperature in electric furnace.

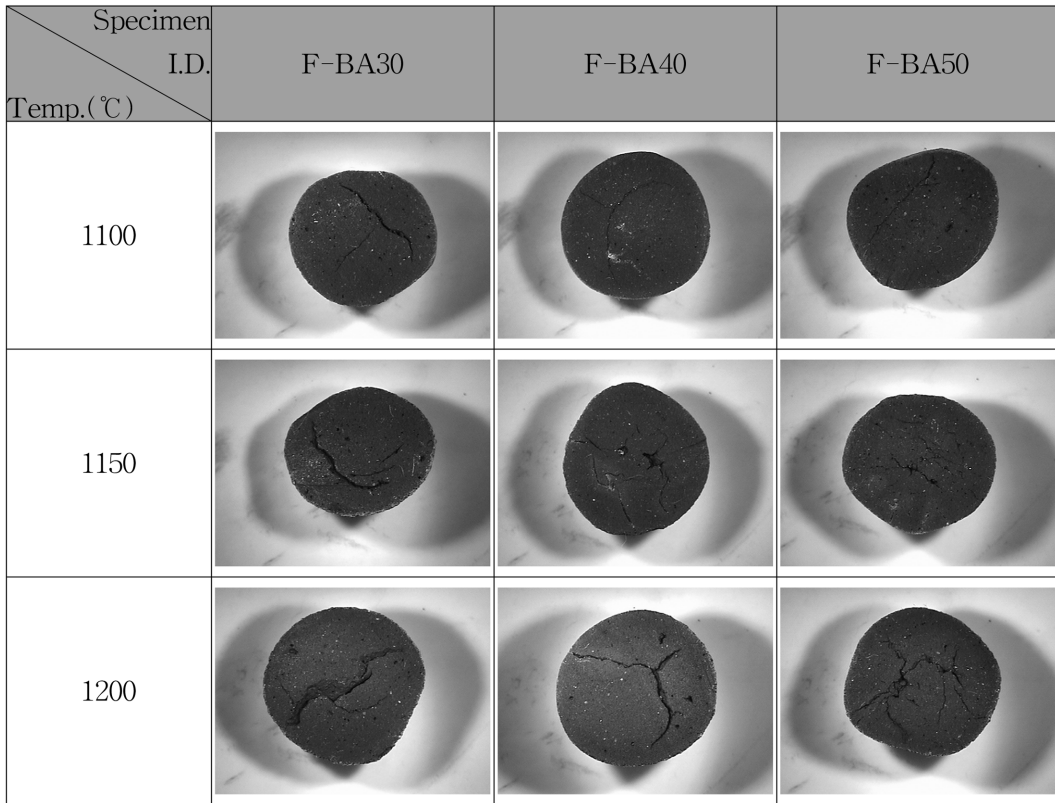


Fig. 8. Optical image of cut cross section of artificial aggregates using fine coal bottom ash sintered at different temperature in electric furnace.

광학현미경으로 관찰한 결과이다. 세립 바닥재로 제조된 인공골재는, 내부와 껍질부위가 확실히 구분되지 않았고, 단면 전체가 짙은 갈색 내지 검은색을 띠고 있어, 일반적인 세라믹 골재의 발포 시 나타나는 black coring 현상이 나타나지 않은 것으로 판단된다. 또한 조립 바닥재로 제조된 인공골재(Fig. 7)에 비하여, 내부에 거대 기공이 존재하지 않은 반면, 시편 단면을 가로지르는 방사상형의 균열(radial crack)이 다수 관찰되었다. 이는 소성 시 발생된 다량의 가스가, 치밀한 모상 조직내를 일시에 빠져나가려는 과정에서 모상조직에 균열을 발생시킨 것으로 판단된다.

4. 결 론

화력발전소에서 발생하는 바닥재를 적점토와 혼합하여 인공골재를 제조하였으며, 이 때 바닥재의 입도와 배합비 변화에 따른 인공골재의 특성 변화를 관찰하였다. 바닥재는 2 mm 이상 크기의 입자들이 38 wt%로 거친 모래의 입도를 나타내었으며, 미연탄 덩어리들과 다공성 슬래그들이 다량 혼재하였다. 특히 2 mm 이상의 입자들은 강열 감량은 26.0 wt%로 2 mm 이하 입자에 비해 미연탄 덩어리들이 많이 존재함이 확인되었다. 1100~1200°C의 온도

구간에서 소성된 인공골재는 세립 바닥재(100 μm 이하)를 사용한 시편이 조립 바닥재(2 mm 이하)의 경우보다 부피비중은 높고 흡수율은 낮게 측정되었다. 또한 조립 바닥재로 제조된 인공골재는 다공성 슬래그와 미연탄 덩어리들로 인해 치밀하지 않는 미세구조를 보인 반면, 세립 바닥재로 제조된 인공골재는 치밀하고 균일한 미세구조를 나타내었다. 본 연구를 통해 바닥재의 입도제어 및 조성변화를 통해 비중 1.2~1.7, 흡수율 13~21%의 다양한 물성을 갖는 인공골재의 제조가 가능하였으며, 따라서 향후 바닥재를 재활용한 인공골재를 건축/토목 재료 등 다양한 분야로 적용할 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 논문은 환경부 글로벌탑 환경기술개발사업 중 폐금속유용자원재활용기술개발사업의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다(과제번호: 11-E28-IR).

참 고 문 헌

[1] Y.S. Lee and S.G. Kang, "An experimental study on the

- engineering characteristics of functional construction materials using fly ash”, *J. of the Korean Society of Civil Engineers* 20[2-C] (2000) 147.
- [2] K.K. Kuk, H.Y. Kim and B.S. Chun, “A study on the engineering characteristics of power plant coal ash”, *J. of the Geo-environmental Society* 11[5] (2010) 25.
- [3] Y.W. Yoon, K.S. Chae and K.H. Song, “Evaluation of static and dynamic characteristics of coal ashes”, *J. of the Geo-environmental Society* 10[3] (2009) 5.
- [4] Y.L. Koh and B.S. Chun, “The proper mixing ratio of fly ash to bottom ash for use of highway embankment and subgrade materials”, *J. of the Korean Society of Civil Engineers* 12[1] (1992) 177.
- [5] B.S. Chun, Y.I. Koh, M.Y. Oh and H.S. Kwon, “Studies on engineering properties of coal ash obtained as industrial wastes”, *J. of the Korean Society of Civil Engineers* 10[1] (1990) 115.
- [6] D.Y. Shin and K.N. Kim, “Photocatalytic degradation of gaseous acetaldehyde through TiO₂-coated fly ash composite”, *J of the Korean Ceramic Society* 45[1] (2008) 43.
- [7] W.Y. Kim, H.B. Ji, T.Y. Yang, S.Y. Yoon and H.C. Park, “Preparation of porous mullite composites through recycling of coal fly ash”, *J of the Korean Ceramic Society* 47[2] (2010) 151.
- [8] W.G. Shin, D.S. Lim and B.S. Chun, “A study on self-hardening characteristic of coal ash by mixing ratio of fly ash and bottom ash”, *J. of the Geo-environmental Society* 11[6] (2010) 85.
- [9] B.S. Chun and Y.H. Yeoh, “A study on the recycling of coal ash as structural backfill materials”, *J. Kor. Soc. Ocean Eng.* 14[1] (2000) 74.
- [10] S.J. Choi and M.H. Kim, “A study on the Durabilities of high volume coal ash concrete by the kinds of coal ash”, *J. Kor. Insti. Build. Const.* 9[3] (2009) 73.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] V. Adell, C.R. Cheeseman, A. Doel, A. Beattie and A.R. Boccaccini, “Comparison of rapid and slow sintered pulverised fuel ash”, *Fuel* 87 (2008) 187.
- [14] W.E. Browell “Black coring in structural clay products”, *J. of the American Ceramic Soc.* 40[6] (1957) 179.
- [15] V. Beltran, A. Blasco, A. Escardino and F. Negre, “Formation of black core during the firing of floor and wall tiles”, *Interceram* 37[3] (1988) 15.
- [16] S.C. Huang, F.C. Chang, S.L. Lo, M.Y. Lee, C.F. Wang and J.D. Lin, “Production of lightweight aggregates from mining residues, heavy metal sludge, and incinerator fly ash”, *J. of Hazardous Materials* 144 (2007) 52.
- [17] S.M. Han, D.Y. Shin and S.K. Kang, “Preparation for porous ceramics using low grade clay”, *J. of the Korean Ceram. Soc.* 35[6] (1998) 575.
- [18] M.A. Kang and S.G. Kang, “Characterization of artificial aggregates fabricated from coal bottom ash containing much unburned carbon”, *J. of the Korean Crystal Growth and Crystal Tech.* 21[1] (2011) 47.