

Bloating mechanism for coal ash with iron oxide

Ki Gang Lee[†]

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

(Received March 7, 2014)

(Revised March 26, 2014)

(Accepted April 4, 2014)

Abstract The purpose of this study was to figure out the impacts of iron oxide types and dosages to bloating when producing artificial lightweight aggregates by utilization of recycled resources such as bottom-ash, reject-ash and dredged-soil. In order to figure out chemical characteristics of raw materials, XRD and XRF analyses were performed. 50 wt% of dredged-soil, 15 wt% of bottom-ash and 35wt.% of reject-ash were mixed, then the amount of iron oxide was varied at 5 to 30 wt% with intervals of 5 wt% with Fe₂O₃ and Fe₃O₄ respectively. As molded aggregates were sintered by rapid sintering in intervals of 40°C from 1060°C to 1180°C, specific gravity and water absorption were measured. As a result, the artificial lightweight aggregate with iron oxide of 10~15 vol% showed the lowest specific gravity, and it was identified that the more iron oxide vol% increases, the more specific gravity increases because of liquid phase sintering.

Key words Bloating mechanism, Bottom-ash, Reject-ash, Dredged-soil, Iron oxide, Artificial lightweight aggregate, Fe₂O₃, Fe₃O₄

철분이 많이 함유된 석탄회의 발포거동

이기강[†]

경기대학교 신소재공학과, 수원, 443-760

(2014년 3월 7일 접수)

(2014년 3월 26일 심사완료)

(2014년 4월 4일 게재확정)

요약 본 연구는 순환자원인 저회, 잔사회 그리고 준설토로 인공 경량골재를 제조할 때 철분의 종류와 양이 발포거동에 미치는 영향을 분석하는 것이다. 원료의 화학적 특성을 X선 회절 분석과 X선 형광 분석으로 측정하였다. 준설토 50%, 저회 15% 그리고 잔사회 35%를 무게비로 혼합하고 철분함량을 5% 단위로 30%까지 첨가하였으며, 철분의 종류는 Fe₂O₃와 Fe₃O₄로 선정하였다. 성형된 골재는 급속 소성법으로 40°C 간격으로 1060°C에서 1180°C까지 소결하고, 비중과 흡수율을 측정하였다. 인공 경량골재는 철분 함유량이 10~15%일 때 가장 낮은 비중을 보이며, 철분량이 증가할수록 액상 소결이 되어 비중이 증가하였다.

1. 서론

우리나라 석탄 화력발전소에서 발생하는 석탄회는 2010년도 약 900만 톤이었으나 지식경제부에 의하면 2017년까지 약 1,400만톤의 석탄회가 발생할 것으로 예상된다 [1]. 석탄회는 비산회와 저회로 분류되며 비산회 중에는 KS L 5405의 규격을 만족시키지 못하는 잔사회가 있으며, 이 잔사회와 저회는 거의 재활용되지 못하고 매립에

의존하고 있어 석탄회 재활용 연구가 매우 시급한 실정이다 [2, 3]. 국내의 경우 석탄회 재활용은 주로 비산재를 콘크리트 혼화재로 이용하는 분야에 집중되어 있으며 그 외에는 구조물 뒷채움으로 활용하거나, 도로 기층재 및 시멘트 모르타르의 잔골재 대체재로의 적용가능성에 대한 연구가 보고되었다 [4].

외국의 경우 잔골재의 대체재로서 석탄회를 콘크리트에 활용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있는 실정이다 [5-7]. 국내에서도 저회를 재활용하기 위한 연구가 진행되고 있으며, 최근 바닥재를 콘크리트용 골재로 재활용할 수 있는 길이 열리게 되어 자원낭비를 줄이고 폐기물을 처리할 수 있게 되었다 [8, 9]. 그러나 현재 대부분

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

의 연구들은 석탄회의 비산재와 바닥재를 구별하여 사용하는 방향으로 진행되고 있어 이미 비산재와 바닥재가 함께 매립되어 있는 회 처리장 매립회와 잔사회, 저회 등의 석탄회를 재활용 하는데 한계가 있다.

석탄회를 별도의 분리나 선별과정 없이 인공경량골재의 원료로 적용하는 연구가 진행되고 있으며, 인공경량골재의 제조에 있어 가장 중요한 발포거동을 제어하는 연구도 보고되었다[4, 10-13].

인공경량골재의 발포 거동은 탄소의 산화반응에 의한 철분의 환원작용으로 발생하는 가스가 소지를 팽창시켜 경량화하는 것인데, 석탄회의 경우는 발생시기와 유연탄의 탄종에 따라 탄소함량과 철분함량이 달라서 발포거동을 규명하는데 어려움이 있다. Kang[12] 등은 석탄회에 포함된 탄소의 함량과 종류에 따른 발포거동을 규명하였으나, 철분의 양 변화에 따른 발포거동은 아직 연구가 되지 않은 실정이다.

이에 본 연구는 인공경량골재의 경량화에 중요한 역할을 하는 철분의 양과 종류에 따른 발포거동을 규명하여 석탄회 재활용을 제고에 의의를 두었다.

2. 실험방법

2.1. 원료

본 실험에 사용된 원료는 Y 화력발전소에서 발생된 저회(Bottom-ash, B/A), 잔사회(Reject-ash, R/A) 및 준설토(Dredged-soil, D/S)를 사용하였다. 원료는 pin mill 을 이용하여 100 μm 이하로 분쇄하여 사용하였다. 분쇄된 원료의 화학적인 조성을 XRF(ZSR-100e, Rigaku, Japan)를 통해 분석하였으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

2.2. 골재의 제조

골재의 발포를 위한 석탄회와 준설토의 최적 함량비를 찾기 위하여 저회와 잔사회의 3 : 7로 고정시키고 준설토의 함량비를 증가시키면서 골재를 제조하고 물성을

Table 1
Chemical composition of bottom-ash, reject-ash and dredged soil

	B/A	R/A	D/S
SiO ₂	62.03	66.12	71.00
Al ₂ O ₃	25.40	21.05	14.24
Fe ₂ O ₃	4.14	3.28	3.78
CaO	1.00	1.24	0.78
MgO	0.94	0.56	0.18
Na ₂ O	0.08	0.32	2.49
K ₂ O	3.23	0.57	2.67
TiO ₂	0.84	1.12	0.79
P ₂ O ₅	0.12	0.43	0.03
MnO	0.03	0.00	0.00
C	1.74	5.31	0.00
SO ₃	0.43	0.00	0.00
Cr ₂ O ₃	0.02	0.00	0.00
ZrO ₂	0.00	0.00	0.00
Ig. loss	0.00	1.04	4.04
Total	100	100	100

Table 2
Batch & sintering temperature for artificial lightweight aggregates

R/A	B/A	D/S	Sintering temp. (°C)
30	70	0	1100, 1140,
23	54	23	1180, 1220, 1260
20	47	33	for each batch
18	41	41	
15	35	50	

관찰하였다. 이 때 첨가제는 사용하지 않았으며, 각 준설토 함량에 따른 조성비 및 소성온도를 Table 2에 나타내었다.

위 실험결과에 따라 Fe₂O₃와 Fe₃O₄를 첨가하는 실험에서의 저회, 잔사회, 준설토 등 각 원료의 비는 잔사회의 재활용률을 최대화하고 인공경량골재의 발포에 최적 조건인 15 wt% : 35 wt% : 50 wt%로 고정하였다. 첨가제의 차이에 따른 인공경량골재의 발포특성을 관찰하기 위해 Fe₂O₃(Kanto Chemical Co., Inc, 95.0 %, Japan)와 Fe₃O₄(Kanto Chemical Co., Inc, 95.0 %, Japan) 첨가제로 사용하였다. Fe₂O₃, Fe₃O₄의 차이점을 확인하기 위해 각각의 물질을 첨가하였을 때 배합된 총량에서 차지하는

Table 3
Batch & sintering temperature for artificial lightweight aggregates added with Fe₂O₃ or Fe₃O₄

Raw materials (wt%)			Added materials (g/raw materials 100 g)	Total wt% of Fe ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄	Sintering temp. (°C)
B/A	R/A	D/S	Fe ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄		1060, 1100, 1140, 1180 for each batch
15	35	50	1.4	5	
			7.1	10	
			13.4	15	
			20.4	20	
			28.5	25 (Fe ₂ O ₃ only)	
			37.6	30 (Fe ₂ O ₃ only)	

Fe의 무게비가 5~20 wt%까지 5 wt% 간격이 되도록 맞추어 실험을 진행하였으며, Fe양에 따른 발포특성을 살펴보기 위해 Fe₂O₃의 경우 30 wt%까지 실험을 진행하였다. 조성에 따른 각 배합비와 소성온도를 Table 3에 나타내었다.

배합된 원료는 약 10 mm의 구형으로 인공경량골재를 성형하였다. 성형된 골재는 105°C에서 24시간 동안 건조 후 소성하였으며, 각 온도마다 투입 후 10분간 유지시키고 배출시키는 급속 소성법을 사용하였다.

인공경량골재는 소성 후 KS L 3114 규격에 의한 방법으로 부피비중 및 흡수율을 측정하였으며, 각 조성 및 온도에 따른 골재의 미세구조를 Camscope(DSC-105, Sometech Vision, Korea)를 통해 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

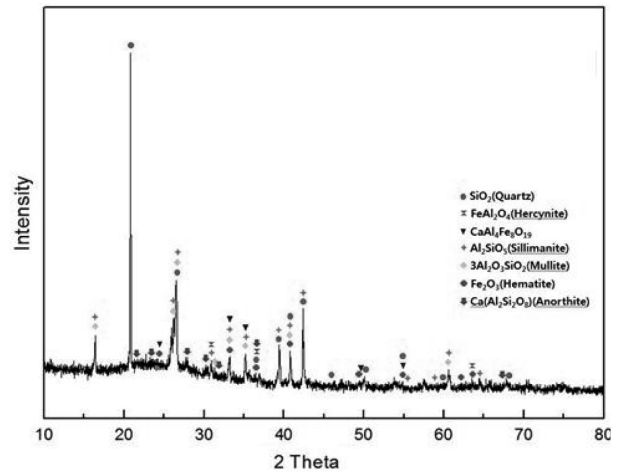
3.1. Raw Materials

본 실험에서 사용된 원료에 대한 X선 회절 분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 저회(a)와 잔사회(b)의 경우 RO₂ group상이 주로 나타났으며, Fe의 경우 Hematite가 아닌 Hercynite와 같은 화합물로 존재하고 있음을 확인할 수 있었다. 또한 dredged-soil(c)는 Albite, Anorthite, Halloysite 등 R₂O₃, RO/R₂O 등의 group이 포함되어 있다. 따라서 석탄회와 준설토의 조합은 도자기 삼성분계를 만족시킬 수 있으므로 골재의 원료로 사용이 가능하다고 판단된다[3].

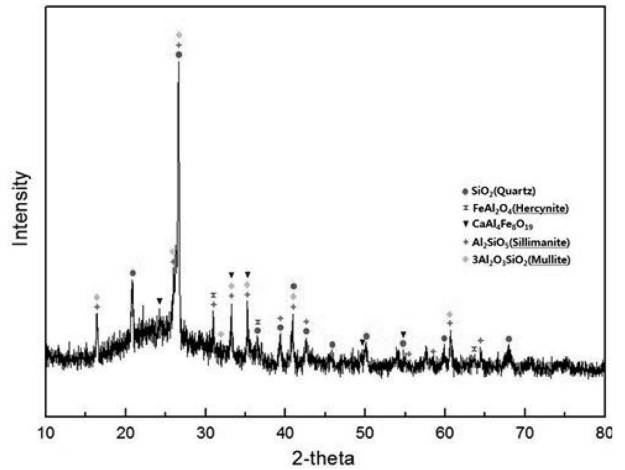
3.2. 준설토의 함량에 따른 인공경량골재의 물성

준설토의 함량에 따른 발포특성을 관찰하고 첨가제의 효과를 극대화시킬 수 있는 적정 준설토 함량을 찾기 위하여 저회와 잔사회의 비율을 고정시키고 준설토의 함량을 변화시키며 인공경량 골재를 제조하여 물성을 측정하였다. 준설토 함량에 따른 비중 및 흡수율 값을 Fig. 2에 나타내었다. 준설토의 함량이 증가함에 따라 비중은 감소하고 흡수율은 증가하는 경향을 보여주었다. 비중의 감소는 준설토의 양이 많아질수록 RO/R₂O상의 증가로 용체가 증가하여 인공경량 골재 표면이 액상 소결 기구로 치밀하게 되어 발생하는 가스가 포집되면서 기공이 형성되기 때문이며, 흡수율의 증가는 표면이 점성 거동으로 인공경량 골재의 개기공이 폐기공으로 바뀌면서 내부에 가스가 압력에 의해 배출되면서 표면의 형성을 방해하여 개(開)기공의 수가 증가하기 때문인 것으로 사료된다.

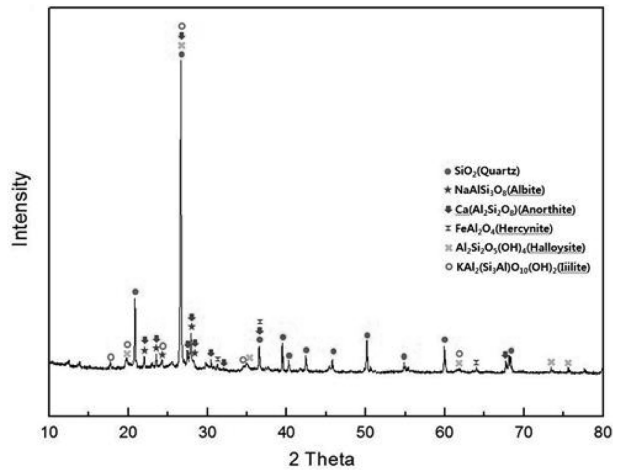
Fig. 3에 1260°C에서 제조된 인공경량골재의 표면 및



(a) Bottom-ash



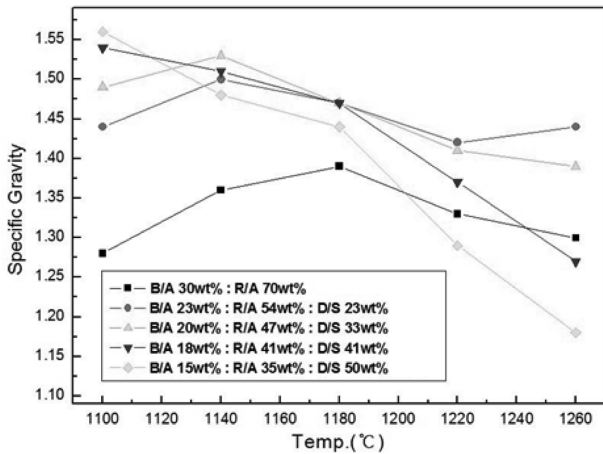
(b) Reject-ash



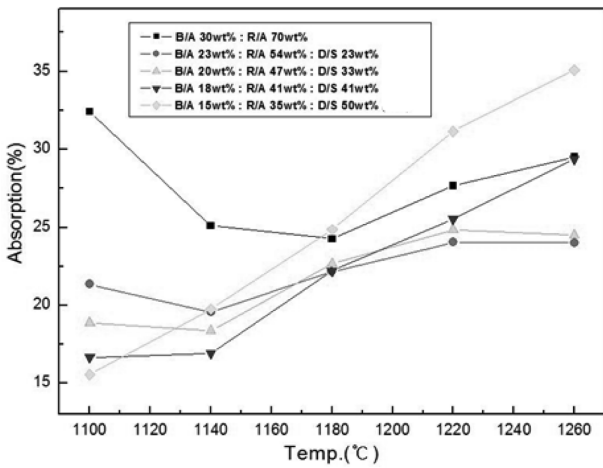
(c) Dredged-soil

Fig. 1. XRD analysis of (a) bottom-ash, (b) reject-ash and (c) dredged-soil.

단면 이미지를 나타내었다. 준설토의 함유량이 증가할수록 기공이 다량 형성되는 모습을 보여주고 있음을 알 수 있다. 또한 생성된 기공이 골재 표면 쪽으로 집중되



(a)



(b)

Fig. 2. Specific gravity (a) and water absorption (b) of artificial aggregate with D/S contents.

어 있고 준설토의 양이 증가할수록 표면에 생성되는 기공의 양이 증가하며, 골재 내부에는 빈 공간이 생성되는 것을 확인할 수 있다. 이는 급속 소성에 의한 골재 표면과 내부의 온도 차이로 설명할 수 있는데, 생성된 가스가 용제의 양이 많고 온도가 높은 골재 표면의 경우 액상 소결에 의해 급격히 치밀화 되면서 점성 거동이므로 구형의 기공 형태로 발포를 시키지만 골재 내부

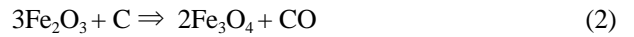
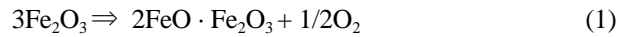
의 경우 용제의 양은 같아도 온도가 낮으므로 고상으로 존재하게 되므로 소성 거동이므로 생성된 가스가 입자 간의 거리를 벌려놓기 때문에 구형의 형태가 아닌 큰 판상형의 빈 공간 형태로 기공이 존재하는 것으로 사료된다.

이와 같은 큰 기공이 골재 내부에 존재하면 강도등 물성에 나쁜 영향을 미치므로 적당한 양의 용제가 필요하며 철분이 용제와 발포 가스 생성의 역할을 할 수 있다 생각한다.

3.3. Fe₂O₃와 Fe₃O₄의 첨가에 따른 인공경량골재의 물성

골재를 소성할 경우 골재 가운데 부분의 색이 검은색(블랙코어(black core))을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이러한 블랙코어는 골재 내부에 포함된 유기물질이 외부 껍질에 막혀 산소와 반응하지 못하고 환원반응에 의하여 형성된다고 알려져 왔다. 또한 Letsch 등은 블랙코어 부분의 검은색은 일반적으로 높은 Fe²⁺/Fe³⁺비, 특히 Magnetite(Fe₃O₄)나 Wstite(FeO)의 존재에 의한 것이라고 발표하였다[14].

Fe 성분의 환원분위기에 의한 반응식은 아래와 같이 정리할 수 있다.



위의 식에 의해 Fe₂O₃와 Fe₃O₄는 소결시 환원분위기가 되면 FeO(Wüstite)로 되어 액상으로 변하여 점성거동을 나타낸다. 이 과정에서 빠져나온 O₂가 골재가 갖고 있는 Carbon과 반응하여 CO 가스를 생성하게 된다. 생성된 CO 가스는 배출되면서 액상으로 된 내부를 부풀리게 되고 골재의 경량화가 일어나게 되는 것이다. 이러한 경량화 과정에 있어 중요한 부분은 점성거동과 발포가스로 인해 부풀려져 내부에 기공이 커진 골재의 형태

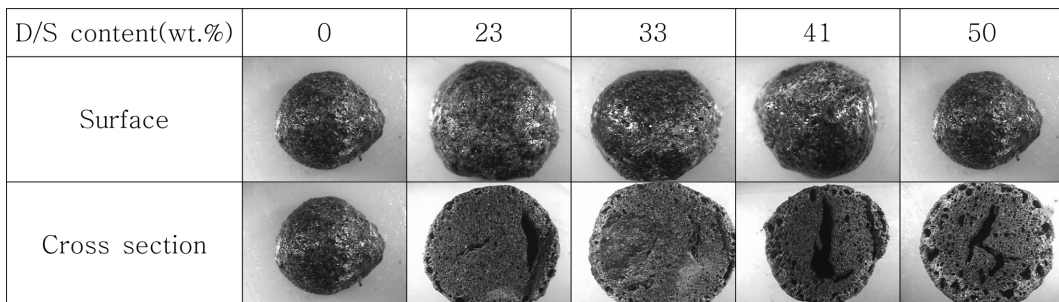


Fig. 3. Microstructure images of artificial lightweight aggregate with different D/S contents (at 1260°C).

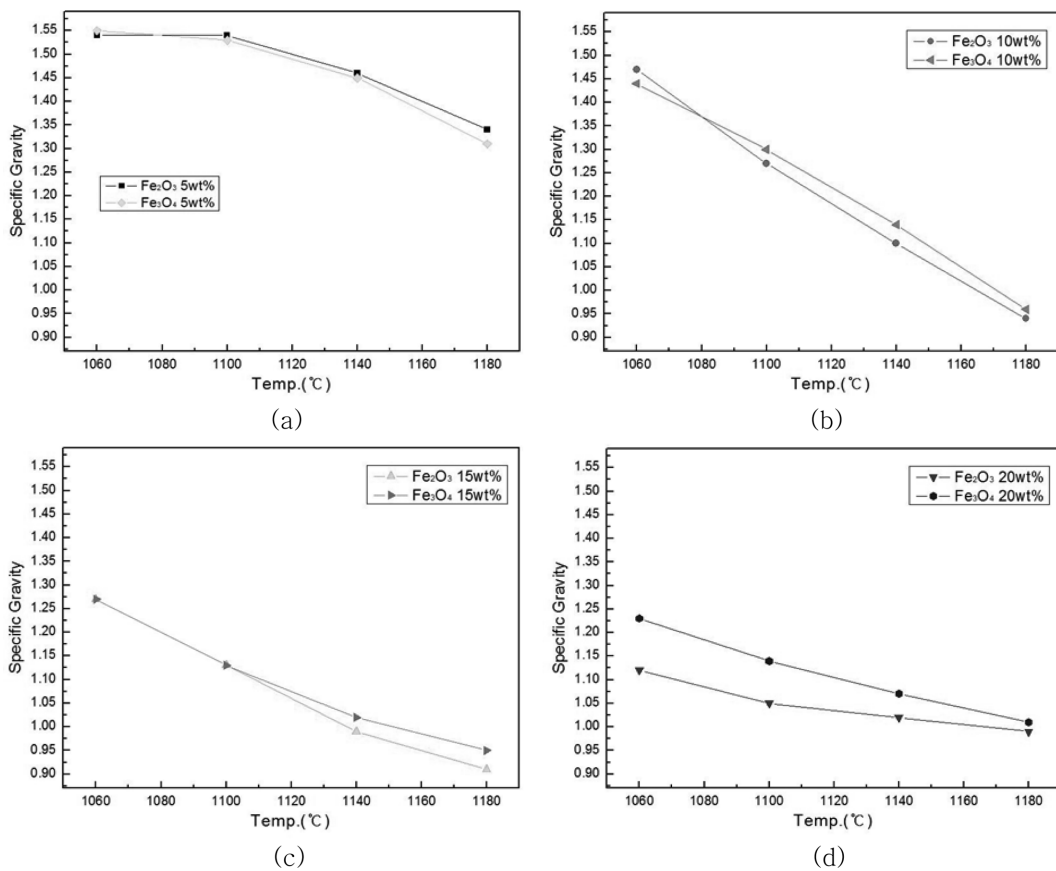


Fig. 4. Compare bulk specific gravity of Fe₂O₃ and Fe₃O₄, (a) 5 wt%, (b) 10 wt%, (c) 15 wt% and (d) 20 wt%.

를 유지할 수 있게 해주는 표면의 거동이다. 골재의 소결과정에서 골재내부는 외부의 O₂와의 반응이 어려우므로 환원분위기가 형성된다. 570°C 이상의 환원분위기에서 Fe₂O₃와 Fe₃O₄는 각각 안정한 FeO 상으로 변화하게 되며 이러한 상전이 과정에서 O₂가 생성된다. 생성된 O₂ 가스는 물질내부의 Carbon과 반응하게 되는데, 이 때 발생한 CO가 골재의 경량화를 위한 발포가스가 된다.

Fig. 4에 Fe₂O₃와 Fe₃O₄의 각 wt%에 따른 비중을 비교하여 나타내었다. 두 가지 물질 모두 온도가 증가함에 따라 비중이 낮아지는 경향을 보여주었으며, Fe₂O₃와 Fe₃O₄의 차이에 따른 비중값의 차이는 거의 없었다. 특히 20 wt%, 1060°C의 경우 두 물질 간에 약간의 비중값의 차이는 보여주고 있는 것을 알 수 있다. 이는 (2)식과 (3)식에서 알 수 있듯이 Fe₂O₃와 Fe₃O₄ 두 물질이 FeO로 환원되는 과정에서 CO의 생성량은 같으나, Fe₂O₃ 한 분자당 FeO 두 분자가 생성되고 Fe₃O₄의 경우에는 한 분자당 세 분자의 FeO가 생성되는 것에 기인한 것으로 사료된다. 즉, 1060°C에서 10분 직화소성을 한 경우 표면을 형성하는 충분한 액상생성이 어렵고 내부 FeO가 액상으로의 상전이에 충분한 온도가 되지 않아 발생한 발포가스가 효과적으로 골재를 경량화시키지 못하고 빠

져나가기 때문에, 상대적으로 많은 양의 FeO가 생성된 Fe₃O₄를 첨가제로 사용한 골재의 비중이 조금 더 높은 값을 보여주는 것이다. 소결온도의 증가에 따라 표면의 거동이 점성거동으로 바뀌면서 발포가스의 포집이 이루어지고 골재내부의 기공이 거대해지면서 비중값이 거의 같아지는 것을 알 수 있다. 20 wt% 이하에서는 발생량의 차이가 미미하기 때문에 비중값의 차이가 거의 없었던 것으로 사료된다.

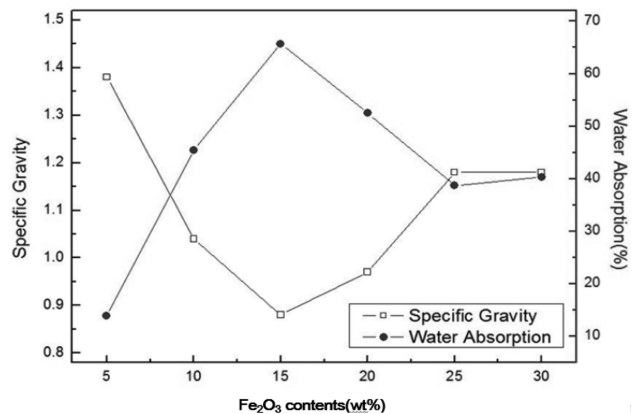


Fig. 5. Specific gravity and water absorption of artificial lightweight aggregates with different Fe₂O₃ contents (at 1180°C).

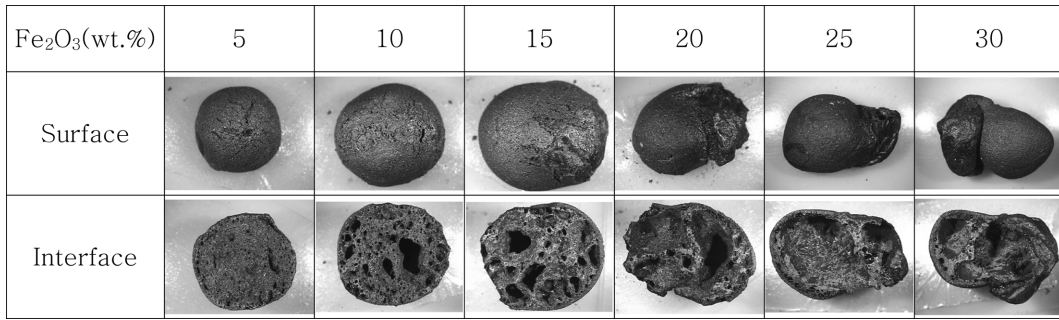


Fig. 6. Microstructure images of artificial lightweight aggregate for different Fe₂O₃ contents (at 1180°C).

3.4. Fe₂O₃ 첨가량에 따른 인공경량골재의 물성

Fe의 함량에 따른 골재의 발포특성을 확인하기 위해 Fe₂O₃의 양을 변화시켜 골재를 제조하여 물성을 관찰하였으며, Fig. 5, Fig. 6에 Fe₂O₃의 wt%에 따른 비중 및 흡수율과 각각의 wt%에 따른 표면 및 단면 이미지를 나타내었다. 비중 값이 15 wt%까지 감소하다 다시 증가하여 25 wt% 이상에서는 같은 비중 값을 갖는 것을 알 수 있다. 이는 15 wt%까지는 CO 가스에 의한 액상팽창을 표면이 잡아주어 골재의 경량화가 일어나지만, 그 이상에서는 내부의 거대기공은 형성되지만 표면의 점도가 늘어난 액상을 효과적으로 잡아주지 못하여 액상이 골재의 표면을 깨고나와 골재가 수축하기 때문인 것으로 사료된다.

그러나 비중 값이 가장 낮은 15 wt%의 경우도 FeO 용융상이 골재 표면을 깨고나오는 현상을 보여주고 있어 골재간의 융착 현상으로 인해 표면처리를 위한 연구가 더 진행되어야 할 것으로 사료된다. 반면 10 wt%로 제조된 골재의 경우에는 비중은 1180°C에서 1.03으로 15 wt%에서 제조된 0.91보다는 다소 높지만 경량골재로 충분히 활용 가능한 물성 값이며 골재간의 융착 현상이 없을 것으로 판단되어 골재제조에 가장 적합한 Fe의 wt%는 10 wt%일 것으로 판단된다.

4. 결 론

1) XRD 분석 결과 coal-ash는 주로 RO₂ group으로 이루어져 있고, 준설토는 R₂O₃와 RO/R₂O group을 포함하고 있어 이를 이용한 도자기 삼성분계의 생성이 가능하다.

2) 준설토의 함량이 증가할수록 용제가 증가하고, 이에 따라 골재의 비중은 감소하지만 기공이 골재 표면에 주로 형성되고 골재 내부는 낮은 온도로 소성 거동으로 큰 판상형의 빈 공간 형태로 기공이 존재하여 골재의 물성을 저하시킬 것으로 사료된다.

3) 철분 첨가제의 함유량이 15 wt% 이하에서는 Fe₂O₃와 Fe₃O₄ 두 물질 사이의 비중 값의 차이는 거의 없었다. 20 wt% 이상에서는 1100°C 이하의 소결온도에서는 상전이가 이루어진 FeO가 고상으로 존재하여 발포가스를 포집하지 못하므로 상대적으로 고상 FeO가 많이 생성된 Fe₃O₄를 첨가제로 사용한 골재가 더 높은 비중 값을 보여 주었으나, 그 이상의 온도에서는 액상 FeO가 발포가스를 포집하여 골재가 경량화가 이루어지며 두 첨가제 사이의 비중 값의 차이가 없었다.

4) Fe₂O₃ 함유량이 5 wt% 이하에서는 FeO 용융상이 적어 골재의 발포에 의한 경량화가 어려우며, 15 wt% 이상에서는 과다하게 생성된 FeO 용융상이 표면을 깨고나와 골재의 제조가 어려우므로 10 wt%가 적정 함유량으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 2011학년도 경기대학교 학술연구비(일반연구과제) 지원에 의해 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] E. Berg and J.A. Neal, "Concrete masonry unit mix designs using municipal solid waste bottom ash", *ACI Materials Journal* 95 (1998) 470.
- [3] K.G. Lee, "Bloating mechanism of artificial lightweight aggregate with reject ash", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 22 (2012) 158.
- [4] 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. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 19 (2009) 318.
- [5] S.J. Kumar and J. Stewart, "Evaluation of illinois pulverized coal combustion dry bottom ash for use in geotechnical engineering application", *J. Energy Eng.* 129

- (2003) 42.
- [6] Ömer Özkan, İsa Yükel and Özgür Muratoğlu, "Strength properties of concrete incorporating coal bottom ash and granulated blast furnace slag," *Waste Management* 27 (2007) 161.
- [7] L.B. Andrade, J.C. Rocha and M. Cheriaf, "Influence of coal bottom ash as fine aggregate on fresh properties of concrete," *Construction Buil. Mater.* 23 (2007) 609.
- [8] KS F 4570 : Bottom ash aggregate for the precast concrete product (2007).
- [9] KS F 4569 : Bottom ash aggregate for road construction (2007).
- [10] S.H. Kang and K.G. Lee, "Bloating mechanism of artificial lightweight aggregate for recycling the waste glass", *J. Kor. Cer. Soc.* 47 (2010) 445.
- [11] Y.T. Kim, Y.G. Ryu, C.S. Jang, K.G. Lee, S.G. Kang and J.H. Kim, "A study on the black core formation of artificial lightweight aggregates at various sintering atmosphere", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 19 (2009) 318.
- [12] S.H. Knag, K.G. Lee and Y.T. Kim, "Effects of chemico-physical properties of carbon on bloating characteristics of artificial lightweight aggregates using coal ash", *Ceramic Transactions* 232 (2012) 35.
- [13] J. Park, Y. Kim and Y. Choi, "Property enhancement of lightweight aggregate by carbonation processing", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 22 (2012) 254.
- [14] K. Kim and S. Kang, "Characterization of artificial aggregates of coal bottom ash-red clay system", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 22 (2012) 305.
- [15] J. Letsch and W. Noll, "Phase formation in several ceramics subsystems at 600°C~1000°C as a function of oxygen fugacity", *cfi/Ber. DKG* 7 (1983) 259.