Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology
Vol. 19, No. 4 (2009) 208-213

A study on the surface modification of artificial lightweight aggregates by using bottom ash from coal power plant

Yugwang Ryu and Yootaek Kim†

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

(Received June 29, 2009)
(Revised July 14, 2009)
(Accepted July 29, 2009)

Abstract Artificial lightweight aggregates were produced by using bottom ashes and dredged soils from coal power plant. The amount of glassy phases on the aggregate surfaces, specific gravities, absorption rates, and observations of cross-sectional surfaces were compared according to the compositions, sintering temperatures, and the amount of coating. It is concluded that surface modification by 10 % $CaCO_3$ coating on the aggregate surfaces enhances the properties of aggregates as follows: Specific gravities were controlled by depressing formation of large pores in the aggregates. Sticking phenomena among aggregates during the sintering process was drastically decreased by reducing glassy phases on the aggregate surfaces. Pumping problems during the application of ready-mix concretes containing lightweight aggregates having high value of absorption rates could be solved by reducing the absorption rate.

Key words Aggregates, Bottom ash, $CaCO_3$, Coating

화력발전소 바닥재를 이용한 인공경량골재의 표면개질에 관한 연구

류유광, 김유택†

경기대학교 재료공학과, 수원, 443-760

(2009년 6월 29일 접수)
(2009년 7월 14일 심사완료)
(2009년 7월 29일 게재확정)

요 약 석탄 화력발전소에서 발생되는 바닥재와 준설토를 이용하여 인공경량골재를 제조하였다. 소성 온도별, 골재 조성별, 그리고 석회석($CaCO_3$)을 코팅 양별 비교를 통하여 골재 표면에 형성된 융제량의 변화, 비중, 흡수율, 절단면 관찰 등의 골재 물성 비교가 수행되었다. 결론적으로 골재 무게비 $CaCO_3$ 10 %를 골재 표면에 코팅하여 표면개질을 함으로써 골재 내부의 거대 기공의 형성을 억제시켜 비중을 조절할 수 있었으며, 표면 융제를 대폭 감소시켜 골재간 융착 현상을 방지할 수 있으며, 흡수율 또한 효과적으로 감소시켜 경량골재를 포함한 경량콘크리트 타설시 펌핑 문제를 향상시킬 수 있을 것으로 판단되었다.

1. 서 론

석탄회는 석탄을 원료로 하는 화력발전소에서 미분탄을 약 1400~1500°C의 고온으로 연소시켰을 때 굴뚝안에 남거나(저회) 또는 날아가는 회분(비회)으로서 이것을 전기식 혹은 기계식 및 습식 집진장치에 의해 모은 것을 말한다. 이러한 석탄회는 일반 폐기물로서 분류 되므로 그 처리가 어렵고, 재활용되지 못하는 석탄회는 대부분 매립 및 폐기 처분되어 환경오염문제와 매립지 부족 현상을 야기하고 있다[1, 2]. 근래에 와서 폐기물의 처리 또는 재활용이 지구 환경보존 문제라는 측면에서 매우 중요시 되는 시점에 석탄회가 선진 각국에서는 "제 3의 자원"으로 고려되어 60 % 이상을 재활용하고 있는 반면에 현재 국내 석탄회의 재활용도는 이에 훨씬 못미치는 실정이다. 비회(fly ash)는 시멘트 원료 및 콘크리트 혼화재료로 널리 사용되고 있는 반면에 저회(bottom ash)는 입도가 크고 균일하지 않으며, 미연탄소 성분 때문에 재활용이 잘 안되고 있는 실정이다. 최근 들어 이러한 문제들을 해결하기 위하여 화력발전소 석탄회를 친환경적으로 처리하여 안정한 인공 경량 골재를 생산하는 연

†Corresponding author
Tel: +82-31-249-9765
Fax: +82-31-244-6300
E-mail: ytkim@kgu.ac.kr

구가 진행되고 있으며 이러한 연구결과가 경제적인 경쟁력을 갖추게 되면 폐기물을 합리적으로 처분함과 동시에 유용한 자원으로 활용할 수 있을 것이다[3-5]. 인공경량골재 원료의 특성에 따라 소성방식은 여러 가지로 나눌 수 있는데 크게 로타리 킬른(rotary kiln) 방식과 소결 스트랜드(sintering strand) 방식등 2가지로 구분되나 대부분의 국가에서 로타리 킬른 방식이 보편화 되어있다[6]. 이때 로타리 킬른의 높은 소성온도에서는 골재표면의 액상화로 인한 골재간의 융착 현상과 골재 내부의 발포현상으로 인한 높은 흡수율로 인해 인공경량골재의 품질이 저하되고 있는 실정이다. 세계 각국에서는 고품질 순환 골재를 생산하기 위하여 기술 개발에 심혈을 기울이고 있으나, 개발된 기술의 대부분의 공정이 매우 복잡하고 또한 기존 인공경량골재 생산 공장에서 새로운 설비 투자 등이 요구되는 단점이 있어 현실적으로 그 적용이 어려운 실정이다. 본 연구에서는 기존의 방법과는 달리 특별한 설비투자를 하지 않고 인공경량골재 표면에 석회석($CaCO_3$)을 코팅함으로써 Rotary kiln 소성과정에서 발생하는 과열에 의한 골재간의 융착 또는 노벽과의 융착 현상 방지하고, 또한 흡수율 저감 등을 통해 인공경량 골재의 물성을 향상시키고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 바닥재와 준설토의 화학성분은 Table 1에 나타냈으며, XRF(ZSR-100e, Rigaku, Japan)를 이용하여 분석하였다. 바닥재는 국내 유연탄 화력발전소에서 배출되는 석탄 바닥재를 사용하였고, 준설토는 발전소 건설시 발생한 것으로서 가소성이 일반 적점토 보다 우수하였다. 본 연구에서는 K73조성(coal bottom ash 70 wt% : dredged soil 30 wt%)과 K82조성(coal bottom ash 80 wt% : dredged soil 20 wt%)으로 골재를 제조하였다(Table 2 조성표 참조).

인공경량골재는 각 원료를 핀밀(pin mill)을 이용하여 100 μm 이하로 분쇄하여 사용하였으며, 건식 혼합 후 조립기(pelletizer)를 이용하여 지름 7~8 mm 크기의 구형 골재를 성형하였다. 성형된 골재에 $CaCO_3$를 첨가해 조립기를 이용하여 코팅한 뒤 열풍건조기에서 110/24 hr 조건으로 건조 하였다. 골재의 심볼에 따른 조성 및 기타 조성을 Table 2에 나타내었다. 골재의 소성은 각각의 소성온도인 1075~1200°C(25°C 간격)에서 직접 시편을 전기로내에 투입하여 10분 동안 소성과정을 거친 후 공기 중에서 냉각하였다. 이후 $CaCO_3$ 표면처리에 따른 골재의 물성변화를 측정하기 위해 KS F 2503(굵은 골재의 비중 및 흡수율 시험 방법)에 따라 부피비중 및 흡수율을 측정하였다. 또한 광학현미경을 이용하여 골재의 표면 및 형태를 관찰하였고, 미세구조를 관찰하기 위해 SEM(JSM-6500F, JEOL)을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. $CaCO_3$를 이용한 인공경량골재의 표면처리

$CaCO_3$를 펠레타이저를 이용해 코팅시 골재는 코팅량이 증가할수록 표면은 흰색빛을 띠게 되며 3 % 코팅시 가장 균일하게 코팅 되었으며, 10 % 코팅시에는 건조시 박리 현상이 발생해 균일한 코팅이 되지 않았다. 각 조성별 코팅 상태 및 온도에 따른 골재의 변화를 관찰하기 위하여 소성 골재를 다이어몬드 컷터로 절단한 후 캠스코프(camscope)로 접사관찰 하여 Fig. 1에 나타내었다.

Table 1
Chemical compositions of raw materials (wt%)

	Ig loss	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2	ZrO_2	P_2O_5	Cr_2O_3	MnO	C
CBA	-	51.50	24.90	11.90	5.69	1.21	0.22	0.83	1.23	0.05	0.63	-	0.09	1.67
DS	4.08	70.71	14.38	3.82	0.79	0.18	2.51	2.70	0.80	-	0.03	-	-	-

CBA: Coal Bottom Ash, DS: Dredged Soil

Table 2
Specimen symbols, compositions, states of surface coating, and sintering temperatures

Specimen symbol	Compositions	Surface coating	Temperature (°C)
K73	CBA70 wt% : DS30 wt%	green body $CaCO_3$ 3 % coating $CaCO_3$ 10 % coating	1075~1200°C (25°C intervals)
K82	CBA80 wt% : DS20 wt%	green body $CaCO_3$ 3 % coating $CaCO_3$ 10 % coating	

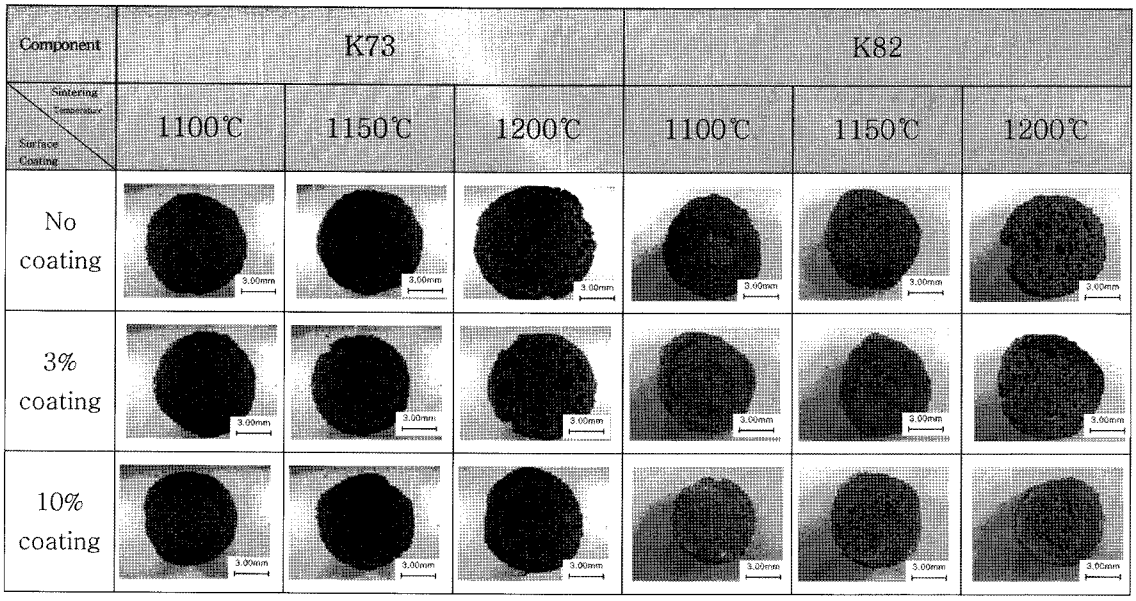


Fig. 1. Cross-sectional views of the aggregates at various compositions, temperatures, and coating conditions.

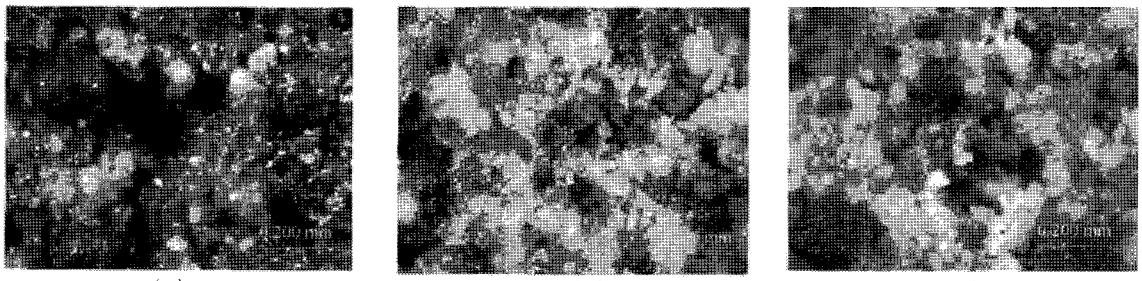
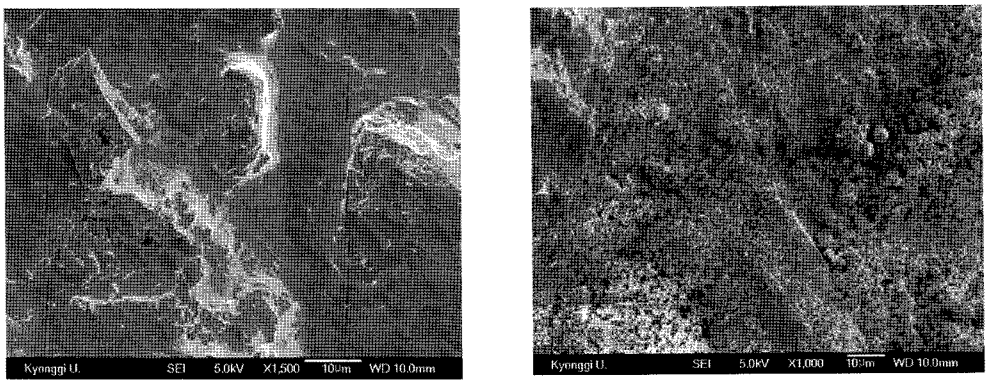


Fig. 2. Optical surface images of lightweight aggregates sintered at 1150°C by camscope. (a) without coating, (b) with $CaCO_3$ 3 wt% coating, and (c) $CaCO_3$ 10 wt% coating.

Fig. 1의 골재 단면을 비교 관찰해보면 대부분의 골재 내부에 블랙코어(black core)가 관찰된다. 블랙코어란 환원분위기에서 Fe_2O_3가 Fe_3O_4로 환원되며 O_2 가스가 생성되는 인공경량골재의 발포기구로 이때 일어나는 환원반응으로 골재 내부가 검은 색을 보이는 것을 의미하며 [7, 8], 온도가 올라 갈수록 블랙코어 현상이 더욱 뚜렷하게 나타나면서 골재 내부의 기공 크기가 커지는 경향을 보이는데, 이는 온도가 상승함에 따라 작은 기공들이 합쳐지고 또한 발포가스의 팽창에 기인한 것으로 사료된다. 1200°C에서는 본격적인 골재 팽창이 시작된 것을 관찰할 수 있다. K73, K82 두 골재 모두 $CaCO_3$ 코팅량이 증가 할수록 골재의 껍질(shell)은 두꺼워 지고 블랙코어 면적은 줄어드는 경향을 보인다. 이는 블랙코어 면적비의 감소로 인해 골재 내부의 기공이 감소하여 인공경량 골재의 흡수율이 개선될 것으로 사료된다. 또한 블랙코어 부분이 다공질로 이루어져 있어 블랙코어 면적비가 작을수록 골재의 강도 증진에도 영향을 미칠 것으로 사료된다.

$CaCO_3$ 코팅 양에 따라 1150°C에서 10분간 소성한 K73골재의 표면을 Fig. 2에 나타내었다. 코팅되지 않은 골재의 경우 Fig. 2(a)에서 볼수 있듯이 소결이 상당히 진행되어 표면에 다량의 융제가 형성된 것을 확인할 수 있다. 한편, $CaCO_3$가 코팅된 골재의 경우 Fig. 2(b) 및 Fig. 2(c)에서 보는 바와 같이 $CaCO_3$가 골재의 표면에 남아 흰색 빛을 띠며, 표면 융제의 형성을 억제하고 있는 것을 알 수 있다. 코팅 양에 따라 표면의 융제 형성 억제 정도를 광학현미경 관찰로 정량화 하기는 힘드나, 코팅 양이 증가할수록 CaO 분말 또는 Ca-Al-Si-O계 결정상이 형성되어 표면 융제가 외부로 노출되는 것을 억제시킬 것으로 사료되나 최적의 코팅 비율은 현미경 관찰로 판단할 수 없었다. 코팅층의 상을 판단하기 위해 XRD분석을 수행하였다. 매우 작은 CaO 피크는 관찰되나 뚜렷한 Ca-Al-Si-O계 결정상은 해석할 수 없었다. 대신 Ca-Al-Si-O계 스피넬로 추정되는 수없이 작은 피크들만이 관찰되었다. 결론적으로 XRD 분석에 의해 소성과정 중 형성된 코팅층의 정확한 상분석을 할 수 없었다.



(a) (b)

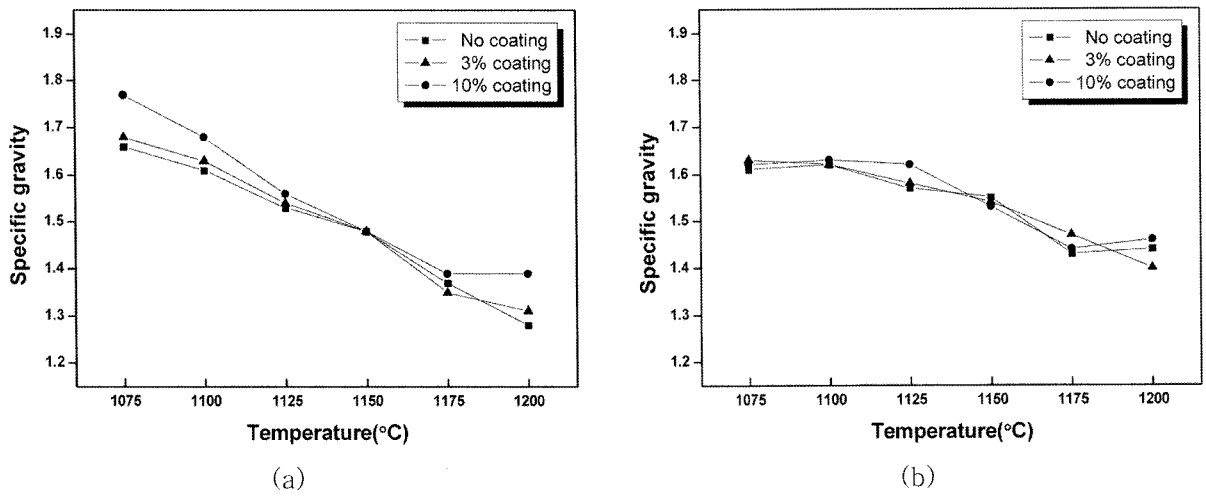
Fig. 3. SEM micrographs from the surface of K73 lightweight aggregates sintered at 1150°C. (a) without coating and (b) with $CaCO_3$ 10 % coating.

하지만 SEM 관찰시 발견되는 입방정 모양의 결정 및 EDS 분석에서 확인할 수 있는 Al, Si, Ca 성분의 분말 입자들로 미루어 추정해 볼 때 소성 중 코팅층에 형성된 상은 고융점의 CaO 분말과 Ca-Al-Si-O계 스피넬 미립 결정 들이 혼재되어 있는 것으로 판단된다. 이들 상에 대한 정밀한 분석 연구는 향후 더 추진해야할 과제이며 이와 관련된 XRD 및 EDS 자료는 본 논문에는 싣지 않고 향후 연구에 보완하여 발표할 예정이다.

광학적으로는 확인하기 어려운 골재 표면의 미세구조를 관찰하기위해 주사전자현미경(SEM) 관찰을 수행하였다. 코팅 유무에 따라 1150°C에서 소성한 K73골재의 표면 SEM 사진을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)에서 볼 수 있듯이 골재 표면에 다량의 융제가 형성되어 있음을 알 수 있다. 이때 골재의 표면은 융제에 의해 매우 치밀한 구조와 점성을 갖게 되어 인공경량 골재의 대량 생산시 표면의 점성으로 인해 골재간의 융착 현상이 발생하게 되어 심각한 문제를 야기 시키는 원인이 된다. Fig. 3(b)에서는 코팅효과에 의해 골재 표면에 융제가 거의 관찰되지 않으며, 분말 형태의 CaO 또는 Ca-Al-Si-O계 결정립들이 형성 되어 있음을 확인할 수 있으며 코팅하지 않은 골재와는 달리 표면 융제가 관찰되지 않아 골재간 융착 현상이 발견 되지 않았다. 따라서 표면처리 되지 않은 골재의 경우 1150°C부터 표면에 다량의 액상이 발견되어 양산시 골재 융착 현상이 우려되기 때문에 적정양의 $CaCO_3$ 코팅은 이러한 문제점을 해결하는 적절한 방안으로 판단된다.

3.2. 표면처리에 따른 인공 경량골재의 비중 및 흡수율

$CaCO_3$를 3 wt/%와 10 wt/%로 표면 코팅한 인공경량 골재를 1075°C에서 1200°C까지 25°C 간격으로 소성하여 온도에 따른 비중과 흡수율을 측정한 결과를 각각 Fig. 4 및 Fig. 5에 나타내었다. KS 1종 인공경량 콘크리트는 부피 비중이 2 이하이므로 사용되는 인공경량골



(a) (b)

Fig. 4. Specific gravity of lightweight aggregates at various temperatures and coating conditions. (a) K73 and (b) K82.

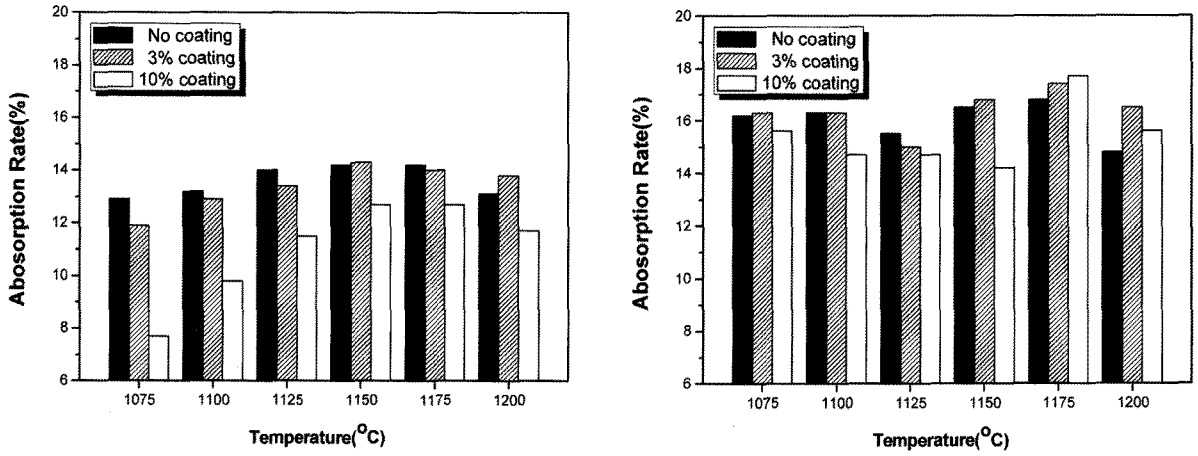


Fig. 5. Water absoption rate of lightweight aggregates at various temperatures and coating conditions. (a) K73 and (b) K82.

Table 3
Specific gravity and absorption rates of K73 specimens at various temperatures and coating conditions

	Temperature	No coating specimen	$CaCO_3$ 10 % coating specimen	Difference	Rate (%)
Specific gravity	1100°C	1.16	1.68	+0.52	+44.8
	1150°C	1.48	1.48	0	0
	1200°C	1.28	1.39	+ 0.11	+8.6
Aborption rate (%)	1100°C	13.2 %	9.8 %	−3.4 %	−25.8
	1150°C	14.2 %	12.7 %	−1.5 %	−10.6
	1200°C	13.1 %	11.7 %	−1.4 %	−10.7

재는 부피비중은 1.5 이하이어야만 한다. Fig. 4를 보면 K73 시편의 경우 1150°C 이상의 소성 온도에서 코팅 양과 상관없이 부피비중 1.5 이하를 만족하였다. K82 시편은 소성온도 1175°C 이상에서 부피 비중 1.5 이하를 만족함을 볼 수 있었다. K73 시편의 경우 소성온도 증가에 따라 비중 감소율이 K82 시편에 비해 높았고 비중 변화 범위도 커서 다양한 비중의 골재를 얻을 수 있었다. K73 시편의 경우 코팅제의 양이 증가할수록 Fig. 1에서 예측 되었듯이 거대 기공의 양이 줄어듦에 따라 비중이 증가하는 경향을 보였다. 하지만, K82 시편의 경우에는 코팅제의 양에 따른 비중의 변화폭은 크지 않았다. 이는 준설토의 양이 줄어듦에 따라 발포에 기여하는 성분의 양이 전체적으로 감소하였고, 따라서 코팅제의 양에 따라 거대 기공의 변화가 심하지 않아 코팅제의 양에 따라 비중차이가 크게 나지 않은 것으로 사료된다.

흡수율은 Fig. 5에서 볼 수 있듯이 온도가 증가 할수록 증가 하다가 1150°C를 기점으로 점점 감소하는 경향을 보이는데, 이는 인공경량골재 표면에 유리질이 형성되어 치밀한 구조와 점성을 가지게 되어 골재 내부에 폐기공이 많이 형성된 것으로 사료된다. 또한 각 온도별 인공경량골재의 흡수율은 코팅처리 전보다 코팅처리 후에 괄목 할 만하게 낮아졌으며, K73 시편의 경우 흡수율 감소 비율이 K82 시편의 경우보다 높은 것으로 나타났다. 두 시편 모두 코팅의 양이 증가할수록 흡수율 감소비율이 높아지는 경향을 보였다. 특이할만한 사항은 K73 시편의 경우 $CaCO_3$ 10 wt/%를 코팅하여 1075°C에서 소성했을 때 코팅을 하지 않은 시편과 비교사여 흡수율이 13 %에서 8 % 이하로 감소되어 매우 우수한 흡수율 특성을 보였다.(흡수율이 코팅 후 44 % 저하됨) 따라서 흡수율 12 % 이하의 값을 가지는 골재의 경우에는 구조용 경량 콘크리트에 적용 가능하며, 경량콘크리트 타설시 발생될 수 있는 펌핑(pumping) 원활성 문제도 발생하지 않을 것으로 판단되었다.

Table 3에 온도별, 코팅 유무에 따른 비중값과 흡수율의 변화를 표로 정리하였다. 표에서 알 수 있듯이 $CaCO_3$ 코팅 효과는 비중 값 변화보다는 흡수율의 변화가 크게 나타났고, 특히 저온에서의 흡수율 감소 효과가 크게 나타났다. 이는 코팅을 한 시편의 경우 표면에는 용제가 관찰되지 않지만 현미경 사진상에 보이는 미세 분말들 즉, CaO 분말 또는 Ca-Si-Al-O계 결정립 아래층에는 코팅하지 않은 시편보다 더 많은 유리질이 형성되어 있거나 형성된 코팅층이 미세 기공을 차단하여 폐기공율을 증가시켜 흡수율을 낮추는 것으로 판단된다.

확실한 것은 코팅층에 형성된 고융점의 분말 및 결정립이 표면에 형성된 유리질을 차단시켜 골재간 융착을 방지하는 것으로 판단된다.

이상의 결과에서 보듯이 K73 인공경량골재의 경우 소성시 $CaCO_3$ 코팅층에 의하여 융착 현상을 효과적으로 방지할 수 있었으며 흡수율 개선효과도 큰 것으로 나타났다. 또한 $CaCO_3$ 코팅을 함으로서 소성온도 범위가 1150~1200°C로 매우 넓어지기 때문에 골재 소성시 안정된 조업이 가능할 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구는 인공경량골재의 융착 방지 및 골재 물성을 효과적으로 개선하기 위하여 골재의 조성비, $CaCO_3$ 코팅량, 소성온도를 변화시켜 골재의 물성을 측정하고 비교 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다. $CaCO_3$를 코팅한 인공경량골재는 소성시 $CaCO_3$ 코팅층이 골재 표면에 CaO 분말 또는 Ca-Si-Al-O계 결정립을 형성하여 골재 표면에 형성된 유리질을 차단하여 골재 간 융착 현상을 현저히 감소시킬 수 있었다. 또한 $CaCO_3$ 코팅 양이 증가 할수록 골재의 껍질(shell)은 두꺼워 지고 블랙코어 면적은 줄어드는 경향을 보였으며, 거대 기공의 양도 감소하였다. 비중 흡수율을 측정한 결과 $CaCO_3$ 10 wt/% K73 골재 시편의 경우 비중은 온도에 따라 0.07~0.11 정도 증가하고 흡수율은 1.4~3.4 % 정도 감소하는 물성 개선 효과를 얻을 수 있었다. 본 연구에서 사용된 $CaCO_3$ 표면 코팅에의한 표면개질은 인공경량골재의 소성과정에서 골재간 융착 방지 및 인공경량골재의 물성개선에 효과적이었으며 실제 생산 공정에 적용할 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2007학년도 경기대학교 연구년 수혜로 연구되었음.

참 고 문 헌

[1] 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 (2007) 57.

[2] M. Song, J.B. Jang, B.S. Cho, J.H. Kim, Y.R. Kim and M.H. Kim, "An experimental study on properties of motar using bottom ash produced in power plant", J. Architectural Institute of Korea 23 (2003) 203.

[3] S.D. Kang, "A study on manufacturing of autoclave lightweight concrete with fine sludge of crusined sand", J. Kor. Institute of Mineral and Energy Resources Engineers 35 (1998) 264.

[4] K.D. Kim and S.G. Kang, "Manufacturing artificial lightweight aggregates using coal bottom ash and clay", J. Kor. Crystal Growth and Crystal Technology 17 (2007) 277.

[5] J.H. Lee, J.H. Shim, J.H. Kim, S.P. Kang, S.J. Choi and M.H. Kim, "A study on the strength properties of concrete containing bottom ash as a part of fine aggregate", J. Architectural Institute of Kor. 21 (2001) 359.

[6] C.S. Yi and B.S. Kim, "A computer simulation of transport phenomena in a roller kiln", Journal of RIEET 5 (1999) 133.

[7] A. Barba, F. Nerge, M.J. Orts and A. Escardino, "Oxidation of black core during the firing of ceramic ware-3. influedce of the thickness of the piece and the composition of the black core", Br. Ceram. Trans. J. 91 (1992) 36.

[8] 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. J. 91 (1992) 5.