

Influence of red mud additive on lightening of artificial aggregates containing coal bottom ash

Min A Kang and Seunggu Kang[†]

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

(Received December 1, 2010)

(Revised January 28, 2011)

(Accepted February 7, 2011)

Abstract The artificial aggregates (AAs) composing of 2 wastes, coal bottom ash and dredged soil (7 : 3, weight ratio) were fabricated as a function of red mud contents, 0~30 wt% using direct sintering method at 1050~1250°C for 10 min, and those physical properties were evaluated. Especially, in order to analyze the red mud addition effect on the bloating phenomenon of AAs manufactured, the specific gravity and water absorption were measured and studied linked with the microstructural observation results. The lightening of AAs was enhanced due to increased bloating with increasing temperature and red mud contents. The AAs sintered at 1050~1150°C showed well-developed black-coring structure, but for the specimens containing red mud sintered over 1200°C generated excessive liquid and gas caused by reduction of Fe₂O₃, thus the black-coring part was gradually burst open out of shell of AAs. Particularly, all specimens containing 30 wt% red mud was burst up when sintered over 1100°C. The AAs containing no red mud sintered at 1200°C had a specific gravity of about 1.2 and those containing 20 wt% had below 1.0 which are characters of lightweight aggregate.

Key words Artificial lightweight aggregates, Red mud, Coal bottom ash, Black core, Shell

석탄바닥재가 포함된 인공골재의 경량화에 미치는 적니 영향

강민아, 강승구[†]

경기대학교 신소재공학과, 수원, 443-760

(2010년 12월 1일 접수)

(2011년 1월 28일 심사완료)

(2011년 2월 7일 게재확정)

요 약 폐기물인 석탄바닥재와 준설토가 70 : 30(wt%)으로 혼합된 배치분말에 적니를 0~30 wt% 첨가하고 1050~1250°C에서 10분 직화 소성하여 인공골재를 제조하고 그 물성을 평가하였다. 특히 인공골재의 발포특성에 미치는 적니 첨가량 효과를 분석하기 위해 비중 및 흡수율을 측정하고, 그 결과를 미세구조 결과와 연계하여 고찰하였다. 제조된 인공골재는 소성온도 및 적니 첨가량이 증가할수록 발포성이 향상되어 경량화 되는 특징을 나타내었다. 1050~1150°C 범위로 소결된 대부분의 인공골재는 잘 형성된 블랙코어 구조를 가졌으나, 적니가 첨가되고 1200°C 이상으로 소결된 시편들은 Fe₂O₃의 환원에 의한 과량의 가스 방출 및 액상 형성으로 인하여 블랙코어 부분이 시편 표피를 뚫고 나오는 현상이 나타났다. 특히 적니 30 wt%를 함유한 시편은 1100°C 이상으로 소결하면 폭발되어 여러 조각으로 흩어졌다. 본 연구에서 1200°C에서 소결된 시편의 부피비중은 적니가 첨가되지 않은 것은 1.2, 적니가 20 wt% 첨가된 것은 1.0 이하의 경량골재 특성을 나타내었다.

1. 서 론

현재 국내에서 발생하는 무기계 고상 폐기물의 양은 연간 7천만 톤에 이른다. 고상 폐기물들은 그 발생 원인에 따라 다양한 물리, 화학적 특징을 가지며, 수 μm 의

미세 분진부터 수십 mm의 입자들까지 그 크기 및 형태가 다양하여 일관된 처리 공정을 적용하기 어려워 재활용하기가 쉽지 않다[1, 2].

그 중 석탄바닥재는 석탄 화력발전 과정의 부산물로서 연간 약 100만톤 발생하고 있다. 석탄 바닥재를 다양한 분야에 적용하기 위해서는 미연탄소의 분리 및 분쇄 등의 전처리 공정이 요구되고 있으나 최종제품의 부가가치가 크지 않기 때문에 현재 실용화가 활발히 이루어지지 못하고 있는 실정이다[3]. 또한 준설토 작업시 발생하는

[†]Corresponding author
Tel: +82-31-249-9774
Fax: +82-31-244-8241
E-mail: sgkang@kgu.ac.kr

준설토는 폐기물 관리법상 일반폐기물로 지정되어 있으며, 현재 약 80%는 투기장에 투기하고 있으며, 10% 정도의 오염 준설토는 해양에 투기되고 있다[4].

적니의 경우 알루미늄 제조과정에서 배출되는 산업폐기물로서 국내에서 연간 20만 톤 정도 발생되고 있으며 [5], 최근 헝가리에서 적니 유출 사고로 인해 심각한 환경오염이 보도되기도 하였다[6]. 적니는 주성분인 Fe_2O_3 에 의한 붉은색으로 착색보조제 또는 건설토목재의 첨가재로 재활용되고 있지만 활용되는 기술은 미비한 실정이다[7].

본 연구에서는 석탄바닥재와 준설토 그리고 적니를 혼합하여 인공골재를 제조하였으며, 적니의 첨가량 변화를 통하여 발포 거동을 분석하였다. 또한 골재를 제조함에 앞서 원료의 성분분석, 열적 특성 등 기초 평가를 수행한 후 골재의 물리적 특성을 측정하고, 골재의 발포경향을 미세구조 관찰결과와 연계하여 고찰하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 국내 Y 화력발전소에서 배출된 석탄바닥재(coal bottom ash) 및 준설토(dredged soil), 국내 H사에서 배출된 적니를 원료로 사용하였다. 석탄 바닥재를 준설토와 7:3의 무게 비로 혼합하여 모분말(parent batch powders)을 준비한 뒤, 적니를 0~30 wt% 첨가시켜 인공골재를 제조하였다. 각 시편의 조성비를 Table 1에 나타내었다. 시편명의 CB는 석탄바닥재를, RM은 적니(red mud)를 나타낸 것이며, 시편명 뒤에 붙은 숫자는 적니의 첨가량 (0~30 wt%)을 의미한다.

모든 원료들은 배치(batch) 분말로 혼합하기 전에 전

Table 1
Compositions of artificial aggregates (wt%)

Specimen I.D.	Raw materials		
	Bottom ash	Dredged soil	Red mud
CB-RM 0	70	30	0
CB-RM 10	63	27	10
CB-RM 20	56	24	20
CB-RM 30	49	21	30

Table 2
Chemical compositions of raw materials (wt%)

Raw materials	Components	Frame oxide			Neutral oxides			Fluxing oxides			Others			
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	MnO	TiO_2	P_2O_5	C	Ig. loss	Total
Bottom ash		51.6	24.9	11.9	5.7	1.2	0.2	0.8	0.1	1.2	0.7	1.7	0	100
Dredged soil		71.7	14.4	3.8	0.8	0.2	2.5	2.7	0	0.8	0	0	4.1	100
Red mud		13.0	15.0	43.5	5.4	0.1	7.2	0.1	0	7.0	0.2	0	8.5	100

기 건조기에서 $110^\circ C/24$ hr 조건으로 건조하고 핀 밀(pin mill)로 $150 \mu m$ 이하 크기까지 분쇄하였다. 혼합된 배치 분말에 가소성을 높이기 위하여 20 wt%의 물을 첨가하였고, 직경 8~10 mm인 구(sphere) 모양으로 성형하였다.

제조된 구형의 성형체는 $1050\sim 1250^\circ C$ 에서 10분 동안 직화법으로 소성하였다. 이는 소결온도로 예열된 로에 시편을 넣어 일정시간 소결한 뒤 바로 배출시키는 방식이다. 사용된 원료의 화학조성은 XRF(ZSX-100e, Rigaku, Japan)를 사용하여 분석하였으며, 열적특성은 TG/DTA(STA 409 C/CD, Netzsch Co., Germany)를 사용하여 분석하였다. 제조된 인공골재의 비중 및 흡수율은 KS F 2503 “굵은 골재의 비중 및 흡수율 시험방법”으로 측정하였으며, 미세구조는 광학현미경(DCS-105, Sometech - vision, Korea)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 사용된 각 원료의 화학조성을 Table 2에 나타내었다. 각 원료들의 발포 가능성을 예측하기 위하여 조성 산화물들을 전통적인 세라믹 3축 성분계에 의거하여 분류하였다. 즉 RO_2 ($R = \text{metals}$) 형태의 구조 산화물(frame oxides), RO 및 R_2O 형태의 용제 산화물(fluxing oxides) 그리고 R_2O_3 형태의 중성 산화물(neutral oxides)로 구분하였다.

석탄 바닥재는 SiO_2 51.6 wt%, Al_2O_3 24.9 wt%, 그리고 용제 산화물을 8.0 wt% 함유하고 있다. 이를 세라믹 3축 성분계 도표에 나타낸 것이 Fig. 1이다. 여기서 ‘구조산화물 + 중성산화물 + 용제산화물 = 100’으로 가정하였고 기타 산화물, 탄소 그리고 강열감량 성분들은 제외하였다.

준설토는 Riley[8]가 주장한 발포영역에 포함된 조성을 가지는 반면, 석탄바닥재는 Al_2O_3 함량이 조금 많아 발포영역을 약간 벗어나 있다. 적니의 경우 과량의 Fe_2O_3 를 함유하고 있어 3성분계 중간 하단에 위치한다. 다만 환원분위기에서 소성할 경우 $Fe_2O_3 \rightarrow FeO$ 로 되면서, 적니 조성은 flux 축으로 많이 이동한다. Fe_2O_3 는 R_2O_3 형태의 중성 산화물로 분류되지만, FeO로 환원되

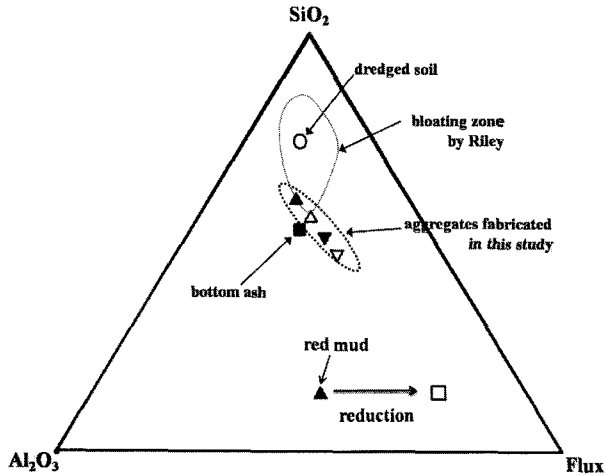


Fig. 1. Ternary diagram of ceramic composition showing the bloating zones during sintering process presented by Riley [8] (▲: CB-RM0, △: CB-RM10, ▼: CB-RM20, ▽: CB-RM30).

면 용제 역할을 하기 때문이다. 본 실험에서 제조된 골재들은 Riley가 주장하는 발포영역에 걸쳐있거나 약간 벗어나 있음을 알 수 있다.

본 실험에 사용된 석탄 바닥재에는 미연탄소(C)의 함량이 1.7 wt%로 비교적 미량 존재한다(Table 1). 미연탄소 성분은 소성 시 CO₂ 가스를 발생시켜 세라믹 소지 내부의 기공형성과 경량화를 유도한다. 석탄 바닥재에 포함된 미연탄소의 양은 발전소에 따라 다른 것은 물론, 동일 발전소 내에서도 연소 보일러 별로 크게 달라질 수 있으므로, 원료로 사용하기 전에 반드시 조성 확인이 필요하다[9].

Fig. 2은 석탄 바닥재의 열적 특성을 TG/DTA로 분석한 결과이다. 미연탄소의 산화에 의해 나타내는 바닥재의 주 발열피크는 718°C에 나타났으며, 전체적 무게감량은 4.86%로 크지 않았다. 이는 Table 2에서 확인할 수 있듯이, 바닥재에 함유되어 있는 미연탄소 함량이 1.71%로 낮기 때문으로 판단된다.

Fig. 3은 1050~1250°C 온도범위에서 직화 소성한 소

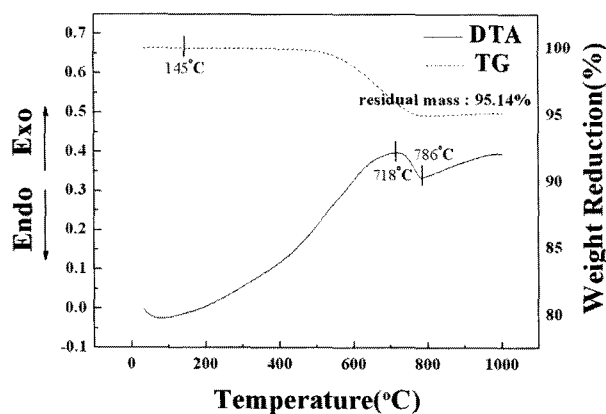


Fig. 2. TG/DTA curves of coal bottom ash.

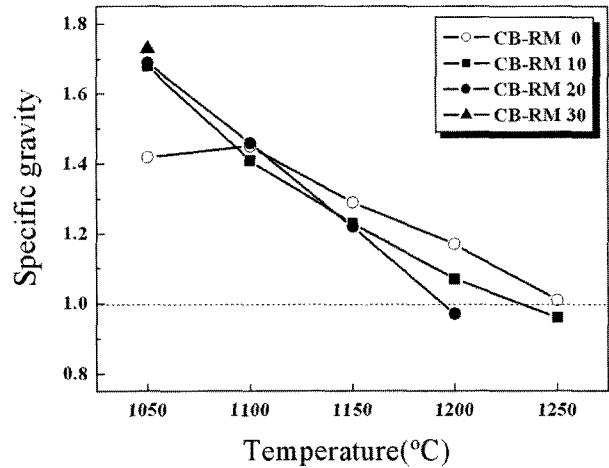


Fig. 3. Specific gravity of artificial aggregates sintered at 1050~1250°C for 10 min using direct sintering method in electric furnace.

성체의 부피비중 결과이다. 본 연구에서 제조된 모든 골재는 소결온도가 증가하면 부피비중이 감소하는 특징을 보였다. 석탄 바닥재와 준설토(무게비 = 7 : 3)로 혼합된 모분말(parent batch powders)만으로 제조된 인공골재의 경우, 1250°C의 고온에서 소결하여야만 부피비중이 1.0에 가까운 경량특성을 나타내었다. 1150°C 이상의 소성 온도 범위에서 적니가 10 wt% 첨가된 골재는 모분말로 제조된 골재보다 낮은 부피비중을 나타내었으며, 이로부터 적니첨가가 골재의 경량화를 유도함을 알 수 있었다. 특히 모분말에 적니를 10 wt% 첨가한 인공골재는 1250°C에서 소결될 경우 부피비중 1.0 이하의 초경량 특성을 나타내었다.

그런데 1050°C의 낮은 소성온도의 경우, 모분말로 제조된 시편에 비해 적니를 10 wt% 첨가한 시편의 부피비중이 더 높게 나타났다. 이는 1050°C의 비교적 저온에서는 모분말로 제조된 시편은 액상생성이 거의 없어, 기체가 빠져 나간 자리가 기공으로 남고, 치밀화도 잘 이루어지지 않았기 때문이다.

반면 적니가 10 wt% 첨가된 시편은 1050°C에서도 어느 정도의 액상이 형성되어 소성 시 치밀화가 된 것으로 보인다. 그러나 아직 발포(bloating)현상이 나타나기에는 액상 및 가스 형성이 충분치 않은 것으로 생각된다. 적니 첨가량이 20 wt%인 인공골재의 부피비중은 소성온도 1150°C까지는 적니 첨가량 10 wt%인 시편과 비슷한 값들을 나타내지만, 1200°C 이상으로 소성하면 1.0 이하의 초경량골재 특성을 갖는다. 특히 1250°C으로 소성하면, 적니가 20 wt% 첨가된 골재는 급격한 발포가 발생하여 시편이 폭발하며 여러 조각으로 흩어져서 물성을 측정할 수 없었다. 이러한 폭발 현상은 특히 적니가 30 wt% 첨가된 경우, 1050°C에서 소결한 것을 제외하고는 모든 시편에서 발생하였다.

일반적으로 세라믹 성형체에 탄소가 존재하면 소성과정에서 산화되어 CO 또는 CO₂ 가스를 발생시키며 제품을 부풀어 오르게 한다. 동시에 원료 성분 중 Fe₂O₃를 FeO로 환원시켜 검은색이 나타나게 되는데, 이러한 검은 부분은 주로 중심부에 나타나므로 블랙코어(black core) 현상이라고 한다. 인공골재가 경량화되기 위해서는 이러한 블랙코어 현상이 필수적인 것으로 보고되어 있다.

따라서 본 연구에서 제조된 골재가 소성온도가 증가함에 따라 부피비중이 감소하는 것은 석탄바닥재에 적절한 양의 미연탄소(1.71 wt%)와 Fe₂O₃(11.94%)가 존재할 뿐 아니라, 첨가된 적니에 함유되어 있는 Fe₂O₃ 성분 때문으로 분석된다. 더구나 바닥재와 준설토에는 용제 산화물이 다량 존재하므로, 소성과정에서 액상이 형성되어 골재에 점탄성을 부여함으로써 발생된 가스의 유출을 억제하였고 따라서 골재의 발포가 더 용이했을 것으로 생각된다. 또한 적니가 첨가된 시편들이 일부 고온에서 폭발한 것은 과량의 Fe₂O₃가 환원되면서 급격히 많은 양의 CO 및 CO₂ 가스가 발생되었기 때문으로 판단된다.

Fig. 4에 제조된 인공골재의 소성온도에 따른 흡수율 결과를 나타내었다. 먼저 적니가 함유되지 않고 모분말로 제조된 골재는 소성 온도 증가와 함께 흡수율이 감소

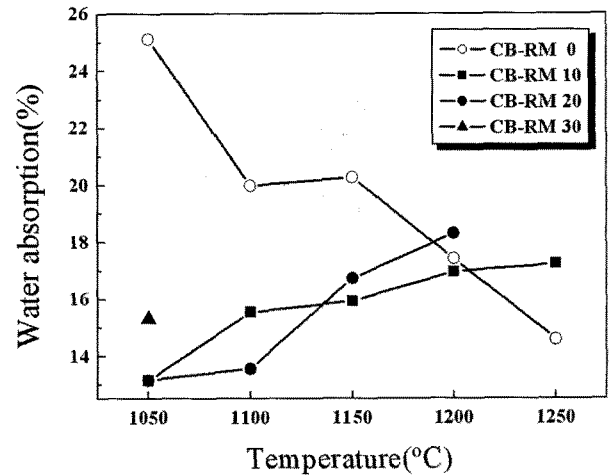


Fig. 4. Water absorption of artificial aggregates sintered at 1050~1250°C for 10 min using direct sintering method in electric furnace.

되었다. 반면 적니가 함유된 골재는 적니 첨가량에 관계 없이 소성온도가 증가함에 따라 흡수율도 증가하는 경향을 나타내었다. 단, 적니가 30 wt% 첨가된 골재는 1100°C 이상으로 소성되면 폭발하여 흡수율을 측정하지 못하였다. 이 현상은 골재의 표면 관찰 결과(Fig. 5)와 연계하여

Sintering Temperature(°C)	Specimen I.D.			
	CB-RM 0	CB-RM 10	CB-RM 20	CB-RM 30
1050				
1100				
1150				
1200				
1250				

Fig. 5. Optical-microscopic photographs for the external appearance of artificial aggregates sintered at 1050~1250°C for 10 min using direct sintering method in electric furnace.

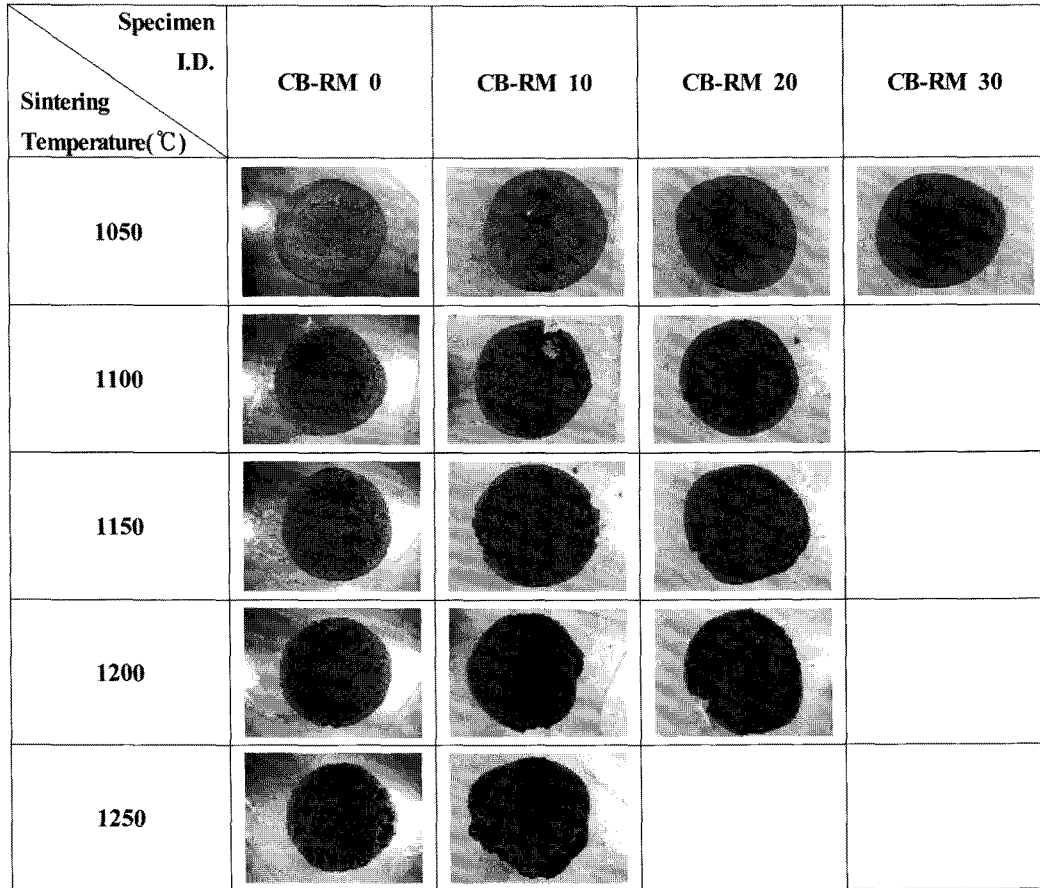


Fig. 6. Optical-microscopic photographs for the cut section of artificial aggregates sintered at 1050~1250°C for 10 min using direct sintering method in electric furnace.

설명이 가능하다. 먼저 적니가 함유된 골재는 1100°C 이상에서 소성온도 증가에 따라 내부에 생성된 블랙코어 부분이 점차 커지면서 표피를 뚫고 밖으로 터져 나왔다. 이와 같이 표피층이 파괴되면서 블랙코어가 직접 외부에 접촉되어 흡수율이 증가한 것이다.

반면에 적니가 함유되지 않은 골재는 1150°C 이상에서 표피에 균열이 나타나긴 하였으나 블랙코어가 뚫고 나오는 현상은 관찰되지 않았다. 또한 적니가 포함되지 않은 시편은 소성시 액상 발생량이 적으므로, 고온에서 소성될수록 액상 발생이 증가하면서 이것이 시편의 개기공(open pores)을 매워 폐기공(closed pores)으로 변화시켰기에 흡수율이 감소한 것으로 생각된다.

제조된 인공골재들의 절단면에 대한 광학현미경 사진을 Fig. 6에 나타내었다. 1050~1100°C에서 소성된 시편은 블랙코어 현상을 나타냈으며, 블랙코어의 면적은 소성온도가 증가할수록 커지는 것을 확인할 수 있다. 또한 소성온도가 높아지면 블랙코어에 존재하는 기공 크기가 함께 증가한다.

본 연구에서 제조된 시편은 적니 함유량 0~20 wt% 범위 내에서 1150~1250°C로 소성된 경우, 대부분 부피비중 1.0~1.2 값을 갖는 경량골재의 특성을 나타내었고,

일부 적니 첨가량과 소성온도에서는 부피비중 1.0 이하의 초경량 골재 특성이 얻어졌다. 따라서 준설토에 석탄 바닥재가 함유된 배치조성(7:3)에 적니를 0~20 wt% 첨가하여 인공골재를 제조하면, 비구조용 건축자재로서 적용이 가능할 것으로 판단된다.

4. 결 론

화력 발전소에서 배출된 미연탄소를 소량 함유하는 석탄바닥재에 준설토를 30 wt% 혼합하고, Fe_2O_3 가 주성분을 이루는 적니를 첨가하여 소성함으로써 발포현상을 통한 다공성의 인공골재 제조가 가능하였다. 소성온도가 증가하거나 적니의 첨가량이 높을수록 인공골재의 발포 경향은 증가되는 특성을 보였다. 1050~1150°C 범위로 소결한 인공골재는 블랙코어 구조가 잘 형성되었으며, 시편 내 적니 함유량이 증가할수록 Fe_2O_3 의 환원에 의한 과량의 가스 방출로 인하여 1150°C 이상에서 블랙코어 부분이 표면을 뚫고 나오는 현상이 나타났다. 적니 30% 첨가된 시편에서는 1100°C 이상에서 골재 시편이 폭발하는 현상이 나타났다. 본 연구에서 제조된 모든 시

편은 1200°C 이상에서 소결할 경우, 부피비중 1.2 이하의 값을 나타내었고, 적니 첨가량 및 소성온도를 제어하면 부피비중이 1.0 이하인 초경량골재 제조도 가능하였다. 따라서 석탄 바닥재가 주성분인 골재에 적니를 0~20 wt% 첨가하여 인공골재를 제조하면, 비구조용 건축 자재로서 적용이 가능할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 한국연구재단에서 지원하는 2009년도 일반 연구자 지원사업 중 기본연구 2009-0077077에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- [1] S.J. Kim, "Treatment, disposal, and reuse of contaminated dredged sediment in the ocean", *J. Kor. Civil Eng.* 55[4] (2007) 66.
- [2] K.S Kim, "Recycle possibility of the stone-dust in quarry as subbase layer materials of the road", *J. Eng. Geo.* 17[2] (2007) 279.
- [3] K.J. Kwon, "Utilization of fly ash & bottom ash as concrete materials", *J. Arch. Ins. Kor.* 54[2] (2010) 46.
- [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] J.H. Kim, S.O. Lee, J.G. Gu, S.H. Nam and S.C. Lee "Ceramic membrane application for the Bayer process of aluminium hydroxide production", *Proceeding of Autumn Meeting of Kor. Memb. Soc.*, Nov. 1 (2003) 146.
- [6] The Wall Street Journal, Blogs, New Europe, <http://blogs.wsj.com/new-europe/2010/10/07/hungary-red-mud-catastrophe-induces-solidarity>, October 7 (2010).
- [7] D.Y. Jeong, K.R. Choi, M.H. Kim and C.H. Hong, "An experimental study on development of eco-friendly color concrete using industrial waste red mud", *J. Environ. Sci.* 16[8] (2007) 29.
- [8] C.M. Riley, "Relation of chemical properties to the bloating of clay", *J. Am. Ceram. Soc.* 34[4] (1951) 121.
- [9] M.A. Kang and S.G. Kang, "Effect of red mud additions on bloating behavior of artificial aggregates made from coal bottom ash-land fill ash-dredged soil system", *J. Kor. Ins. Res. Recycling* 20[1] (2011) *in press-ing*.