

CO₂고정화한 제강슬래그와 발전소 바닥재를 활용한 저강도 고유동 채움재의 특성

조용광¹⁾, 김춘식¹⁾, 남성영¹⁾, 조성현¹⁾, 이형우¹⁾, 안지환^{2)*}
한일시멘트 단양공장¹⁾, 한국지질자원연구원 탄소광물화사업단²⁾

(2018년 5월 11일 접수, 2018년 5월 28일 수정, 2018년 5월 30일 채택)

Characterization of Controlled Low Strength Materials Utilizing CO₂-fixation Steel Slag and Power Plant Bottom Ash

Yong-Kwang Cho¹⁾, Chun-Sik Kim¹⁾, Seong-Young Nam¹⁾, Sung-Hyun Cho¹⁾,
Hyoung-Woo Lee¹⁾, Ji-Whan Ahn^{2)*}

(Received 11 May 2018, Revised 28 May 2018, Accepted 30 May 2018)

요 약

폐자원으로 분류되는 화력발전소의 석탄재와 제강슬래그(KR슬래그)를 주 재료로 활용하여 저강도 고유동채움재를 제조하였다. 산업부산물의 활용방안을 확대하고 중금속 용출 억제 등의 환경적 안정성을 확보하기 위해 화력발전소 바닥재(bottom ash)와 KR슬래그는 7:3으로 혼합하여 탄산화반응(CO₂고정화)을 실시하였다. 연구결과 석탄 바닥재의 기공이 많아 CO₂고정화 물질 함량이 증가할수록 물비율이 증가하였다. 배합 중 분체함량이 증가할수록 블리딩율이 저하되는 것을 확인하였다. 1종 보통 포틀랜드 시멘트(OPC)함량이 감소할수록 수화반응의 활성화가 저하되어 압축강도는 감소하였다. 하지만 배합 조성을 적절히 조절할 경우 저강도 고유동 채움재가 요구되는 2.0MPa의 압축강도는 충족시킬 수 있는 결과를 확보하였다.

주요어 : 슬래그, 석탄재, 바닥재, 채움재, CO₂-고정화

Abstract - In this study investigated the Controlled Low Strength Materials using coal ash and steel slag(KR slag) as the main material in the thermal power plant classified as waste resource. Bottom ash and KR slag are mixed at a ratio of 7: 3 to expand the use of industrial by-products through carbonate(CO₂-fixation) reactions and inhibit the exudation of heavy metals. The results showed that the water content increased as the content of bottom ash increased. It was confirmed that as the powder content increased, the bleeding ratio decreased. Also, as the content of one kind of ordinary portland cement (OPC) decreased, activation of hydration reaction decreased and compressive strength decreased. However, when the mixed composition is appropriately adjusted, the compressive strength of 2.0 MPa required for the controlled low-strength material can be satisfied.

Key words : Slag, Coal ash, Bottom ash, Backfill material, CO₂-fixation

[†]To whom corresponding should be addressed.
Tel : +82-42-868-3573 E-mail: ahnjw@kigam.re.kr

1. 서론

석탄화력 발전은 2015년도 기준으로 국내 전력 생산의 40%를 차지하고 있는 중요한 수단으로 알려져 있다. 이러한 화력 발전 후에 발생하는 산업부산물인 석탄재의 양은 연소 후 약 10~40% 정도의 회분을 배출하고 있으며, 매년 발생하는 석탄재 양은 약 800만 톤 이상인 것으로 보고되고 있다.⁽¹⁾ 화력발전소는 미분탄연소 방식(Pulverized coal Combustion, 이하 PC)과 순환유동층(Circulating Fluidized Bed Combustion) 연소방식이 있으며, 일반적으로 미분탄 연소방식을 적용하고 있다. 화력발전소에서 발생하는 석탄재는 비산재(fly ash)와 바닥재로 구분할 수 있으며, 비산재는 연소 후 비산되는 재(ash)를 응집한 것을 나타낸 것이고 바닥재(bottom ash)는 보일러 내에서 석탄이 연소될 때 입경이 큰 재(ash)들이 하부로 낙하된 것이다.⁽²⁾ 바닥재는 비산재와 달리 형상 및 조성이 불균일하여 재활용 원료로 사용되기에 한계가 있어 거의 매립되고 있는 실정이다.⁽³⁾ 또한 석탄 바닥재의 매립은 막대한 처리 비용과 매립장 부족 등 여러 가지 문제를 야기시키고 있다.⁽⁴⁾

철강산업은 제조공정의 특성상 다량의 원료와 에너지를 사용할 뿐만 아니라 다양한 종류의 부산물과 폐기물을 필연적으로 발생시키고 있다. 제철공정은 원료, 제선, 제강, 압연 등 복잡한 공정의 연결 생산체제를 거치면서 수많은 종류의 부산물 및 폐기물을 다량으로 발생시키고 있다.⁽⁵⁾ 그 중에서 가장 많은 양을 차지하는 부산물이 고로슬래그와 제강슬래그로 구분된다. 철강산업은 규모가 커서 슬래그도 대량으로 발생하므로 다른 산업의 원료로 재활용되거나 토목건설용 또는 토양에 응용되지 않으면 처리가 어려운 상황이다. 따라서 철강 제조방법이 근본적으로 달라지지 않는 이상 현재로서는 슬래그 발생은 피할 수 없으며, 특히 고로슬래그에 비하여 아직 재활용도가 낮은 제강슬래그의 재활용에 관한 기술개발이 필요하며, 현재 많은 연구가 이루어지지 못하고 있는 실정이다.

국내에는 가행광산과 후.폐광산을 합하여 5,000개 이상의 광산이 있으며, 그 중 지하공동이 존재하는 광산은 2,000개 이상이다. 공동의 존재는 지반 침하와 산성 침출수에 의한 토양오염, 지하수 오염 등의 광범위한 광해를 일으켜 경제·사회적인 피해를 발생시키고 있다.⁽⁶⁾ 이러한 문제들을 해결하기 위해 본 연구에서는 PC바닥재와 제강슬래그(KR슬래그)의 활용방안을

확대하고자 한다. 또한 탄산화반응(CO₂고정화)을 통해 제강슬래그 및 PC바닥재를 효과적으로 활용하기 위해 중금속 용출을 억제하여 환경적인 안정성을 확보하였다. 따라서폐광산의 지반침하 토양오염 등의 환경적인 문제를 억제시키기 위해 산업부산물을 탄산화시킨 PC바닥재와 제강슬래그를 주재료로 활용하여 지반안정재 및 광산 채움재의 물성을 연구하는데 목적이 있다.

2. 실험재료 및 방법

2-1. 실험재료

화력발전소 비산재와 바닥재의 경우 A지역 화력발전소에서 발생하는 것을 사용하였으며, 제강슬래그의 경우 P지역의 제철소에서 부산물로 발생하는 것을 사용하였다. 중금속 용출 억제 등 환경안정성을 확보하기 위해 바닥재와 제강슬래그는 탄산화시켜 사용하였다. 화력발전소의 비산재는 정제 후 사용하였다. 채움재의 강도를 부여하기 위해 사용된 1종 보통 포틀랜드 시멘트(OPC)를 사용하였으며 건조수축변화 안정성을 확보하기 위해 팽창제로 Calium Sulfo-Aluminate(CSA)는 H사의 것을 사용하였다. 채움재의 단위수량을 감소시키고 유동성을 증가시키기 위해 사용된 polycarbonate(PC계) 유동화제는 C사의 것을 사용하였다.

2-2. 실험방법

PC바닥재와 제강슬래그의 탄산화 반응을 실시하기 위해 필요한 CaO 성분을 높이고자 7(바닥재):3(제강슬래그)의 비율로 혼합("CO₂-PC:KR"로 명함)으로 혼합하여 탄산화 반응을 실시하였다. 본 연구에서의 배합은 질량배합으로 실시하였고, 채움재의 혼합과 시험체 제작은 KS L ISO 679 "시멘트의 강도시험방법"의 규정에 따라 실시하였다. 시험체 양생은 7일간 양생실에서 양생한 후 탈형과 동시에 20 ± 2 °C에서 기건양생을 실시하였고, 배합표는 Table 1에 나타내었다.

2-3. 분석방법

제강슬래그(KR-슬래그)와 화력발전소 바닥재와 CO₂-PC:KR의 화학적 성분을 분석하기 위해 X선 형광분석기(XRF, ZSX100e, Rigaku, Japan)를 이용하여 분석하였다. CO₂-PC:KR의 입도사이즈는 모르타르에 활용되는 골재 사이즈와 유사함에 따라 입도 체가름 시험을

통해 미분(0.15mm 이하), 세사(0.15~0.71mm), 중사(0.71~2.00mm), 왕사(2.00~3.00mm)로 분류를 실시하였다. CO₂고정화 여부를 확인하기 위해 X-Ray Diffraction(XRD, SmartLab, Rigaku, Japan)을 이용하였다. XRD측정조건은 45kV, 200 mA의 CuK α radiation($\lambda=1.54$)을 조사하여 5°/min의 scan speed로 10 ~ 80° 의 범위를 측정하였다. 유동성을 확인하기 위해 ACI Committee229에서 규정하고 있는 방법으로 지름이 76mm 높이가 152mm인 원형 실린더 몰드를 사용하였으며, 몰드를 들어올린 다음 30초 후 퍼진 지름의 4방향으로 측정 후 평균을 구하여 유동성을 확인하였다. 시험체 제작은 KSL4151에 의거하여 40×40×160 mm³ 몰드에서 7일간 양생실에서 양생한 후 탈형과 동시에 20±3℃의 조건에서 기건 양생을 실시하였다. 블리딩율은 KSF2433에 규정된 주입모르타르 블리딩

시험방법에 의거하여 실시하였다.

3. 결과 및 토론

3-1. 재료의 화학적 성분 및 입도별 분류

PC바닥재와 제강슬래그 그리고 CO₂-PC:KR의 화학조성 분석결과를 Table 2에 나타내었다. PC바닥재의 경우 PC보일러의 연료인 유연탄의 특성으로 인해 SiO₂ 함량이 57.8%, Al₂O₃가 22.9%로 가장 높은 함량을 가지며, CaO성분은 상대적으로 적은 것을 확인하였다. 반면 제강슬래그의 경우 공정과정에서 생성되는 CaO함량이 51.0%로 상대적으로 높은 것을 확인하였다. 또한 SiO₂ 함량이 11.2%이며, Al₂O₃의 경우 2.7%로 상대적으로 낮은 것을 확인하였다. CO₂-PC:KR의 물질의 경우 CaO 함량이 16.9%이며, 바닥재 성분 영향

Table 1. Compositions of Controlled Low Strength materials

No	OPC	CSA	CO ₂ -PC:KR	Fly ash
A-1	18.0	2.0	70.0	10.0
A-2	18.0	2.0	60.0	20.0
A-3	18.0	2.0	50.0	30.0
A-4	9.0	1.0	80.0	10.0
A-5	9.0	1.0	70.0	20.0
A-6	9.0	1.0	60.0	30.0

Table 2. Chemical Composition of Bottom ash, Slag and CO₂-PC:KR

No	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	Ig	TiO ₂	SO ₃
PC-Bottom ash	57.8	4.0	22.9	1.2	1.1	10.2	-	1.3	0.1
KR-Slag	11.2	51.0	2.7	2.7	0.1	16.8	7.2	0.4	4.3
CO ₂ -PC:KR	44.0	16.9	17.0	1.6	0.8	10.9	4.7	1.1	0.6

Table 3. Grain size of CO₂-PC:KR

No	grain size
0.15mm below	23.0
0.15~0.71 mm	33.2
0.71~2.00mm	11.4
2.00~3.00mm	32.7

으로 인해 SiO₂ 함량이 44.0% 인 것을 확인하였다. 이는 PC-바닥재의 성분과 KR-슬래그의 성분에 비례한 것으로 판단된다.

체가름 시험결과 미분함량이 23.0%이며, 나머지 77%의 경우 모르타르 골재입도의 사이를 가지고 있는 것을 확인하였다. 따라서 모르타르 골재로서 적용 가능성 여부의 검토가 추후 필요할 것으로 판단된다.

3-2. PC바닥재:KR-Slag의 탄산화 반응

가속탄산화는 탄산염의 침전 반응을 통해 CO₂를 고정화 하는 기술로 알려져 있다. calcium, magnesium 및 metal oxide와 같은 물질이 CO₂와의 반응을 통해 안정화되어 용해되지 않는 탄산염이 생성되는 메커니즘을 가지고 있다. 탄산화 반응은 이온을 기초로 하여 Calcite(CaCO₃)를 생성하는 것을 의미한다. 탄산화반응 진행은 Liquid/Solid ratio(LS) 10, 5, 3으로 변화하여 탄산화 반응을 실시하였다. 복합처리 원료의 탄산화 반응은 Liquid/Solid ratio가 높을수록 빠른 반응속도를 보이고 있으며, 이는 첨가되는 물의 양이 증가할수록 CO₂가 포화될 수 있는 볼륨이 증가하여 Ca²⁺ 이온과 반응할 수 있는 환경이 조성될 수 있음을 확인하였다. LS가 10일 때는 370초(6분 10초), LS 5일 때에는 430초(7분 10초), LS 3일 때에는 660초(11분)에 반응이 종결되는 것을 확인하였다. 이로 인해 탄산화 전과 후의 광물상을 분석한 결과, 복합처리 원료에 존재하는 Lime(CaO)가 CO₂와 반응하여 Calcite(CaCO₃)가 생성되는 것으로 나타나는 것을 확인하였다. 따라서 이러한 결과는 내부에 불안정한 상태로 존재하는 중금속 용출을 억제할 수 있을 것으로 판단된다.

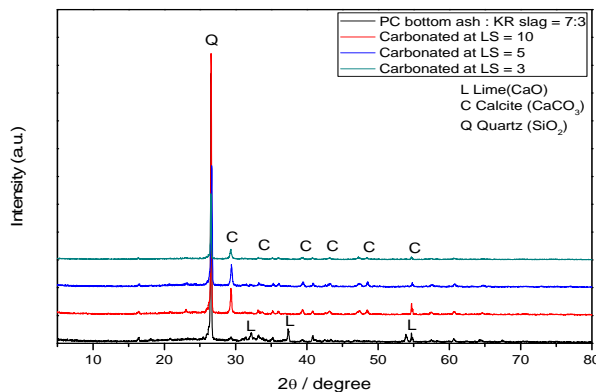


Fig. 1. XRD spectra of PC-bottom ash:KR-Slag by CO₂ carbonated at LS

3-3. 저강도 고유동 채움재의 물비율

물-채움재 비(Water-backfill materials. ratio)의 경우 채움재가 경화된 후에 내구성에 많은 영향을 주는 인자로서 물비가 너무 많으면 내구성 저하의 원인이 되며, 너무 적으면 시공성(workability) 및 충전성이 저하되어 시공이 어렵게 된다. 따라서 본 연구에서는 작업효율성을 위해 적정 flow를 300±10 mm로 규정하였다. 물비율은 혼합되는 원료의 비표면적 및 입자 특성 등에 영향을 받는 것으로 보고되고 있다.⁽⁷⁾ Fig.2는 채움재의 고유동성을 발현하기 위해 300±10 mm의 flow를 얻는데 필요한 물비율(W/R)의 도출결과를 나타내었다. 광산채움재의 물비율의 경우 CO₂-PC:KR 함량이 증가할수록 단위수량 또한 증가하는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 CO₂-PC:KR의 경우 PC바닥재는 기공이 많은 것으로 보고되고 있으며, 이로 인해 PC바닥재의 기공 속에 수분이 침투하게 되어 물 비율이 증가한 것으로 판단된다.⁽⁸⁾ 따라서 CO₂-PC:KR 함량이 50%로 가장 낮은 A-3의 물비율이 34%로 가장 적은 것을 확인할 수 있으며, CO₂-PC:KR 함량이 80%로 가장 높은 A-4의 경우 물비율이 41%로 가장 많은 것을 확인하였다.

3-4. 저강도 고유동 채움재의 블리딩율

혼합된 시료와 물이 상분리가 되는 현상을 재료분리라고 하며, 시멘트 및 골재가 침강하고 물이 상승하여 상부에 모이는 현상을 블리딩이라고 한다. 광산 채움재에 있어서 블리딩율이 크면 광산에 조밀하게 충전하기 어려움으로 블리딩율이 낮을수록 효율적인 시공이 가능한 것으로 알려져 있다. 일본의 경우 안정적인고 효율적인 시공을 위해 고유동 채움재의 블리딩

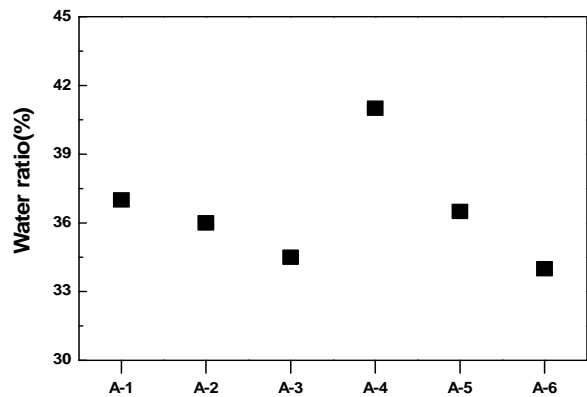


Fig. 2. Water ratio of Controlled Low Strength Materials

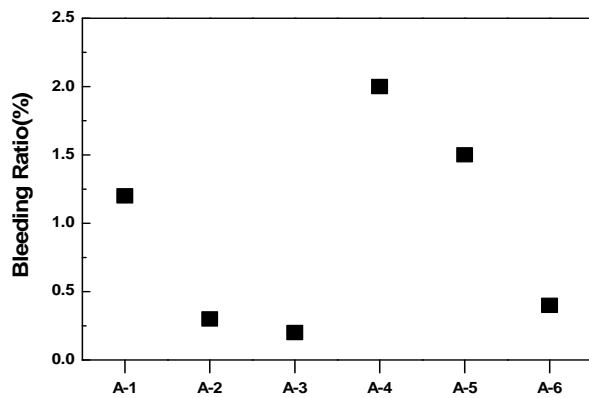


Fig. 3. Bleeding Ratio of Controlled Low Strength Materials

율은 1% 이하로 규정하고 있다. 따라서 본 연구에서도 침하 발생 및 품질 안정성을 확보하기 위해 광산채움재의 블리딩율은 1% 이하로 목표 설정하였다. 제조된 광산채움재의 블리딩율을 측정된 결과 분체함량이 높고 시멘트 함량이 높을수록 블리딩율이 적은 것을 확인하였다. 또한 채움재의 분체(OPC : CSA : Fly ash) 함량이 전체 40% 이상 되어야 목표 블리딩율을 만족하는 1% 이하의 결과 값을 가지는 것을 확인하였다. 따라서 배합 A-2,3,6의 경우 1% 이하를 만족하는 것을 확인하였으며, 블리딩율이 1% 이상인 A-1,4,5의 경우에서도 분체 함량이 가장 적은 배합.4의 블리딩율이 가장 높은 것을 확인하였다. 이러한 결과는 블리딩의 경우 구성 재료의 입자크기 및 비중차이 등에 영향을 받으며 분말도가 미세할수록 블리딩은 적게 된다고 알려진 이론과 일치하는 것을 확인하였다.⁽⁹⁾

3-5. 저강도 고유동 채움재의 압축강도

채움재의 압축강도의 경우 2.0 MPa의 강도에서 백호 굴착이 가능하다고 보고되고 있으며, 고강도를 발현할 경우 재 굴착의 어려움을 가지고 있는 것으로 알려져 있다.⁽¹⁰⁾

압축강도는 구성하고 있는 성분과 물 비율에 영향을 받으며, 물 비율이 높을 경우 워커빌리티(workability)는 증가되지만 압축강도는 저하된다고 보고되고 있다⁽⁷⁾. 광산채움재의 물비율 확인 및 압축강도 측정 결과 A-1~3의 경우 1차 실험 대비 물비율이 감소한 것을 확인하였으며, 압축강도는 증가한 것을 확인하였다. 이러한 결과는 공극률이 많은 CO₂-PC:KR의 함량이 감소함에 따라 채움재의 공극률이 적어짐으로 인해 단위수량이 감소한 것으로 판단된다. 채움재의 압축강

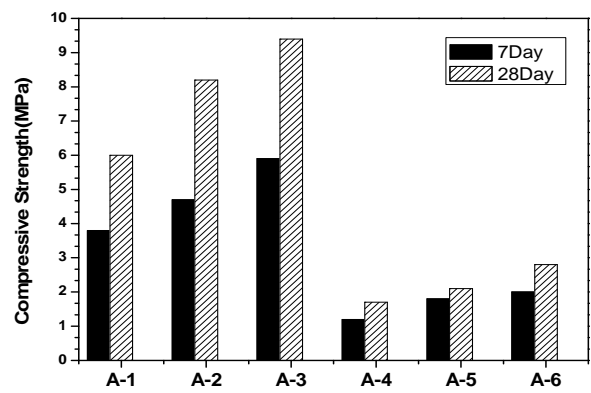


Fig. 4. Compressive Strength of Controlled Low Strength Materials

도의 경우 시멘트의 수화반응과 함께 PC-Fly ash의 포졸란 반응에 의해 압축강도가 증가한 것으로 판단되어진다. 포졸란 반응은 구성하고 있는 물질 중에 SiO₂, Al₂O₃와 CaO가 수화생성물 중 Ca(OH)₂와의 반응을 활성화시켜 강도증진에 기여하는 칼슘실리케이트(C-S-H)생성을 촉진시켜 강도가 향상되는 것으로 알려져 있다. A-4~5의 경우 압축강도가 배합.1~3 대비 감소한 것을 확인할 수 있는데 이러한 결과는 시멘트 함량이 9.0% 대로 감소하면서 수화반응을 통한 강도증진이 작아지고 CO₂-PC:KR의 공극에 의해 수분뿐만 아니라 분체가 공극 속에 들어가 수화반응과 포졸란 반응을 진행할 수 있는 성분이 제 역할을 하지 못함으로써 압축강도가 급격히 감소한 것으로 판단된다. 목표강도인 2.0MPa는 A-4를 제외한 나머지 배합의 경우 28일 강도에서 2.0 MPa로 목표치에 만족하는 결과 값을 확보하였다.

4. 결론

본 연구에서는 CO₂고정화된 PC바닥재:KR슬래그를 주재료로 활용하여 채굴적 공간에 맞는 저강도 고유동 채움재의 기초 물성을 검토하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. CO₂-PC:KR의 체가름 시험결과 77%가 모르타르 골재 사이즈를 가지는 것을 확인하였다.
2. 중금속 용출의 안정화 등을 위해 탄산화 전과 후의 광물상을 분석한 결과, 복합처리 원료에 존재하는 Lime(CaO)가 CO₂와 반응하여 Calcite(CaCO₃)가 생성되는 것을 확인하였다.

3. 광산채움재의 물비율의 경우 CO₂-PC:KR 함량이 증가할수록 PC바닥재의 많은 기공에 의해 물비율이 증가하는 것을 확인하였다.

4. 광산채움재 블리딩율 측정결과 분체함량이 높고 시멘트 함량이 높을수록 블리딩율이 적은 것을 확인하였다. 따라서 분체 함량이 가장 적은 A-4의 배합이 블리딩율이 가장 높았으며, 분체함량이 가장 많은 A-2의 경우 블리딩율이 가장 낮은 것을 확인하였다.

5. 압축강도 측정결과 A-4를 제외한 나머지 배합이 백호 굴착이 가능한 2.0MPa를 만족하는 것을 확인하였다. 하지만 배합 A-1~3과 같이 고강도를 발현할 경우 백호 굴착이 어려운 것으로 판단되어지며, 따라서 현장 조건의 기준에 따른 변수를 고려하였을 때 배합 A-6의 압축강도인 2.8MPa이 가장 적절한 것으로 판단된다.

이러한 연구결과는 산업부산물의 활용방안을 넓이고 지반공동 및 폐광산의 특성에 따라 활용 및 응용할 수 있을 것으로 판단된다.

Acknowledgement

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 20141010101880).

References

1. Kang.B., Lee, Y.W., Ryu, C.K.,Yang.W., 2017, Applicability of Various Biomasses to Pulverized Coal Power Plants in Terms of their Grindability, Chean Technol, Vol. 23(1), pp.73-79.
2. Jang J.G., Ji, S.W.,Ahn, J.W., 2017, Utilization of Circulating Fluidized Bed Combustion Ash and Related Specifications for Mine Backfills, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, Vol. 26(2), pp. 71-79.
3. Lim, S. Y., et al.,2016, The characterization of Controlled Low Strength Material(CLSM) using high CaO fly ash without chemical alkaline activator, J. of the Korean Geo-Environmental Soc., Vol. 17, pp. 17-26.
4. Lee, JY., Choi, HY., Yang, JE, 2010, Physico-chemical Effects of Bottom Ash on the Turfgrass Growth Media of Sandy Topsoil in Golf Course, Kor. Turfgrass Sci, Vol, 24(2) pp. 199~204.
5. K.S. Doh, et al., 1988 "A Study on the Resources Potential of Industrial Waste in Korea" J. Korea Solid Wastes Engin. Soc. Vol. 5 (2) pp.145-156.
6. Sreenivasarao K, Warren GW, Mckinley MD, 1997, Hydrometallurgical G. Treatment of municipal solid waste fly-ash for simultaneous detoxification and metal recovery. Journal of Environmental Science and Health. Vol. 32(4) pp.1225-1245.
7. Lee, B. K., Kim, G. Y., Koo, K. M., Shin, K. S., 2014, Properties of Compressive Strength of Mortar Based on High-activated Blast Furnace Slag using the Slag by-product as an Activator, Journal of the Korea Institute of Building Construction, Vol. 14, pp.37~44.
8. kim, K. D., Kang, S.G., 2007, Manufacturing artificial lightweight aggregates using coal bottom ash and clay" Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology, Vol. 17(6) pp. 277-282.
9. Kwon, C. W., Lim, N. G., 2013, Fundamental Properties of Low Strength Concrete Mixture with Blast Furnace Slag and Sewage Sludge, Journal of the Korea Institute for Structural Maintenance and Inspection, Vol. 17(3) pp. 136-144.
10. Lin, K. L., Wang, K. S., Lin, C. H., 2004, The hydration of pastes containing municipal solid waste incinerator fly ash slag, Journal of Hazardous Materials, Vol. 109, pp. 173-181.