Effect of EAF dust on the formation of ultra lightweight aggregates by using bottom ash and dredged soil from coal power plant

Yunjae Choi and Yootaek Kim[†]

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

(Received May 31, 2011)

(Revised June 9, 2011)

(Accepted June 10, 2011)

Abstract EAF dust from steel industry used as primary materials for the production of lightweight aggregates. Fe compounds in EAF dust plays an important role in the bloating reaction. This study was conducted to evaluate the feasibility of using bottom ash and dredged soil from coal power plant and EAF dust. The effect of different raw material compositions and sintering temperatures on the lightweight aggregate properties were evaluated. The characteristic of thermal bloating of bottom ash and dredged soil were mainly influenced by ferrous materials. The specific gravity of aggregate was decreased with the addition of EAF dust and kerosene was reduced sintering temperature on the bloating formation. Lightweight aggregate containing 10 % EAF dust having apparent density under 1.0 g/cm^3 were produced at $1150\sim 1200^\circ\text{C}$.

Key words Artificial lightweight aggregates, Bloating, EAF dust, Kerosene, Ferrous materials

인공경량골재의 EAF dust 첨가에 따른 초경량화에 관한 연구

최윤재, 김유탉[†]

경기대학교 신소재공학부, 수원, 443-760

(2011년 5월 31일 접수)

(2011년 6월 9일 심사완료)

(2011년 6월 10일 게재확정)

요 약 제철공업에서 부산물로 발생하는 EAF(Electric Arc Furnace) dust는 유해한 철분 성분을 다량 함유하고 있어 환경파괴를 일으킬 위험이 있는 지정폐기물이다. EAF dust의 자원화를 위하여 석탄화력 발전소에서 발생하는 바닥재와 준설토에 EAF dust를 첨가하여 세라믹 다공체의 제조 가능성을 연구하였다. 또한 등유는 비교적 저온에서 발포기구에 작용하는 탄소(C)의 효과를 보기위해 첨가하였다. 혼합은 건식 공정으로 했으며, 소결 방법은 1050°C 부터 1200°C 까지 50°C 간격으로 10분간 직화소성 하였다. 소결된 시편의 비중, 흡수율 및 미세구조를 관찰한 결과, EAF dust는 시편 내의 발포 현상을 용이하게 하여 초경량 다공체 골재를 얻을 수 있었다. $1150\sim 1200^\circ\text{C}$ 의 소결온도에서 10 wt% EAF dust를 첨가한 인공경량골재는 비중 1.0 g/cm^3 이하의 초경량 인공 경량 골재를 만드는 것이 가능할 것으로 판단되었다.

1. 서 론

환경부 통계에 따르면 우리나라 폐기물의 발생현황은 1993년 이래로 생활폐기물의 경우에는 그 양이 줄어드는 반면에 사업장폐기물의 경우에는 그 양이 늘어나는 추세이다[1]. 사업장 폐기물 가운데 화력발전소에서 석탄을 $1400\sim 1500^\circ\text{C}$ 의 고온에서 연소시킨 결과 발생하

는 석탄회(재)는 포집 방법에 따라 플라이 애쉬와 바닥재로 구분되며, 비교적 가벼운 플라이 애쉬는 대부분 시멘트 원료나 성토재로 재활용되고 있으나, 바닥재는 대부분 매립 또는 폐기 처분하고 있다, 또한 제강업체에서 고철을 용해할 때 발생하는 분진인 EAF(Electric Arc Furnace) dust는 Pb, Cr, Cd, Cu, Zn 등의 유해한 중금속을 다량 함유하고 있어 안정화 없이 매립에 의한 폐기 처분시 시간경과에 따른 유해성분의 용출을 일으켜 지하수 오염 등의 심각한 환경 파괴를 야기할 수 있으므로 이에 대한 재활용 또는 매립시 안정화에 대한 방안 확보가 선결되어야 한다. 현재까지의 처리방안으

[†]Corresponding author

Tel: +82-31-249-9765

Fax: +82-31-244-6300

E-mail: ytkim@kgu.ac.kr

로 EAF dust에 존재하는 유가금속 회수, 시멘트 고화에 의한 처리 등 다양한 방법이 연구되어 지고 있다[2-6]. 그러나, 유가금속 회수의 경우에는 고가의 설비비와 운영비가 들어감으로 비경제적이고, 또한 아스콘 채움재, 공정재 및 매립에 의한 처리의 경우 안정화가 되지 않은 EAF dust의 부적절한 처리로 인하여 환경오염의 부담을 안고 있으며, 시멘트 고화에 의한 처리는 장기간에 걸친 유해성분의 용출에 대한 검증이 아직 확인되지 못하였다.

본 연구는 이러한 사업장 폐기물의 안정적 재활용 방안을 위하여 석탄회 가운데 대부분 매립 처리하는 바닥재와 제강업체의 고철을 용해할 때 발생하는 분진인 EAF dust의 활용방안을 모색하고자 EAF dust와 바닥재를 이용하여 발포현상을 이용한 다공성 세라믹을 제조하고자 하였다. EAF dust/바닥재 조성의 시편을 소결하면 조성 중에 함유된 탄소에 의한 CO/CO₂ 가스발생, Ferrous material의 환원작용으로 인한 O₂ 가스의 발생, 탄산염의 하소에 의한 CO₂ 가스 발생, 유기물에 의한 가스 발생 등 여러 가지 발포 기구가 발생하며 이 발포기구를 고찰하여 다공질의 인공경량 골재를 구현할 수 있다. 본 연구에서는 EAF dust와 바닥재, 준설토의 조성 변화에 따른 비중과 흡수율 변화를 고찰하고자 하였고, 경량골재의 발포현상에 미치는 첨가제의 영향을 고찰하기 위하여 등유를 선택하여 실험을 진행하였다. 이와 같은 연구를 통하여 EAF dust와 바닥재, 준설토의 조성으로 세라믹 다공체의 제조가능성을 검토하였다.

2. 실험방법

실험에 사용된 석탄회 원료는 국내 유연탄 화력발전소

Table 1
The elemental compositions, expressed in oxide forms of the raw materials

	Bottom ash	Dredged soil	EAF dust
SiO ₂	45.5	70.0	4.1
Al ₂ O ₃	18.6	14.2	1.2
Fe ₂ O ₃	8.1	3.8	49.0
CaO	2.2	0.8	2.0
MgO	0.8	0.2	2.3
Na ₂ O	0.2	2.5	0.2
K ₂ O	0.5	2.7	2.2
TiO ₂	1.3	0.8	0
P ₂ O	0.2	0.1	0.10
MnO	0.1	0	2.3
ZnO	0	0	25.6
Cr ₂ O ₃	0	0	0.1
C	18.1	0	0
Ig. loss	0	4.0	10.8

Table 2
Major chemical compositions of ALA specimens with various bottom ash and dredged soil contents

	A1	A2	A3	A4
SiO ₂	65.12	60.22	55.33	50.43
Al ₂ O ₃	15.11	15.98	16.85	17.72
Fe ₂ O ₃	4.64	5.50	6.35	7.21

Table 3
The Fe₂O₃ compositions of ALA specimens with various EAF dust contents which substitute dredged soil

	A1 (20 %)	A2 (40 %)	A3 (60 %)	A4 (80 %)
0	4.64	5.50	6.35	7.21
10 wt%	9.16	10.02	10.88	11.74

에서 연소 후에 배출되는 비산회를 정제하고 남은 바닥재와 발전소 건설시 발생하여 매립되어진 준설토를 사용하였고 EAF dust는 K산업에서 발생되는 Dust를 원료로 사용하였다. Table 1은 바닥재와 준설토 그리고 EAF dust에 대한 화학 성분을 나타내었다. 바닥재는 75 μ m 이하로 체가름을 한 원료를 사용하였고, 준설토는 핀밀(pin mill)을 이용하여 분쇄한 후 75 μ m 이하로 체가름을 한 원료를 사용하였다. 바닥재와 준설토의 비율 변화에 대한 특성 변화를 알아보기 위하여 Table 2와 같이 바닥재와 준설토의 비율을 변화시켰다. 이와 같이 변화시킨 조성에서의 주요한 성분인 SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃에 대한 화학 성분 구성을 Table 2에 표시하였다. 또한 Fe 성분에 대한 인공경량골재의 발포 특성을 고찰하기 위하여 Ferrous material이 다량 함유하는 EAF dust를 이용하여 준설토의 10 %를 EAF dust로 치환한 조성과 발포특성을 비교하였고, EAF dust 치환에 따른 Fe₂O₃ 화학 성분 변화는 Table 3에 나타내었다. 또한 kerosene 첨가에 따른 특성 변화 고찰을 위하여 상기 조성에 각각 kerosene 1 wt%를 첨가하여 첨가하지 않은 것과 물성을 비교 분석하여 그 영향을 고찰하였다.

각 조성에 따른 원료 물질을 8~9 mm의 구형 골재를 조립기를 이용하여 성형하였다. 성형된 골재는 열풍 건조기에서 110 $\pm$ 10°C 조건에서 24시간 건조하였다. 각 골재의 소성은 전기로에 1050°C에서 1200°C까지 50°C 간격으로 각 온도에서 시편을 넣은 후 10분간 유지하여 공기 중에 방출하는 방법인 직화소성을 시행하였다 시편의 미세 구조와 발포정도 및 기공크기를 측정하기 위하여 Camscope 촬영을 관찰하였고, SEM(JSM-6500F, JEOL)을 이용하여 골재 표면과 내부의 미세구조를 분석하였다. 또한 소성된 인공경량골재는 KS F 2503(굵은 골재의 비중 및 흡수율 시험 방법)에 따라 부피비중과 흡수율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. EAF dust 첨가에 따른 물성 변화

인공경량골재에서 나타나는 블랙코아 현상은 골재를 경량화하기 위한 독특한 현상이며, 골재 내부의 색상이 검어지게 되는 것으로 특징지어 진다. 이러한 블랙코아 현상은 재료내에 잔존하는 미연탄소의 불완전한 연소에 기인하는 것과 더불어 Fe_2O_3 가 Fe_3O_4 로 환원되며 O_2 가스가 생성되어 발포를 일으키는 발포기구가 존재한다. Ferrous material이 발포에 관여하는 화학반응식은 아래와 같다고 알려져 왔다.

EAF dust를 첨가하지 않은 조성에 대한 바닥재와 준설토 비율 변화에 따른 비중과 흡수율을 Fig. 1과 Fig. 3

Fig. 1. Specific gravity of Artificial Lightweight Aggregate (ALA) containing EAF dust 0 wt%.

Fig. 2. Specific gravity of Artificial Lightweight Aggregate (ALA) containing EAF dust 10 wt%.

에 나타내었으며 상기 조성에 EAF dust를 10 wt% 함유한 조성의 비중과 흡수율을 Fig. 2과 Fig. 4에 각각 나타내었다. 비중은 바닥재의 함량이 20 %에서 60 %까지 증가함에 따라 점차 비중이 감소하고 있음을 보여주며, 소결온도의 증가에 따라서도 비중이 점차 감소함을 나타내고 있다. 그러나 바닥재의 함량이 80 %인 경우 소결온도가 증가함에 따라 비중은 오히려 증가하는 경향을 보이는데 이는 다른 조성과 비교하여 볼 때 SiO_2 함량이 높아 1050~1100°C의 온도에서는 소결이 진행되지 않은 것으로 보이며, 비교적 고온인 1150°C 이후에서 시편의 소결이 진행되어 비중이 상승하는 것으로 보인다. 이는 Fig. 2와 Fig. 4의 소결온도에 따른 흡수율 변화로 상기 추측을 뒷받침할 수 있다. EAF dust를 함유한 조성은 1150°C 이상에서 비중이 감소하는 경향을 보이는데 이는 EAF dust의 Ferrous material 성분으로 인하여

Fig. 3. Water absorption of Artificial Lightweight Aggregate (ALA) containing EAF dust 0 wt%.

Fig. 4. Water absorption of Artificial Lightweight Aggregate (ALA) containing EAF dust 10 wt%.

Fig. 5. The cross sectional morphologies of ALA prepared from EAF dust 0 % at different sintering temperature.

Fig. 6. The cross sectional morphologies of ALA prepared from EAF dust 10 % at different sintering temperature.

거대기공이 생겨나면서 비중이 낮아진 것으로 보인다. Fig. 5와 Fig. 6은 EAF dust를 첨가하지 않은 조성과 EAF dust를 10 wt% 함유한 조성의 소결체 단면사진이다. 소결체의 단면 사진을 보면 EAF dust를 첨가하지 않은 골재의 내부사진은 모든 소성 온도영역에서 crack이 있었고 발포현상도 거의 일어나지 않은 모습이지만 EAF dust를 함유한 조성은 골재 내부의 발포 현상에 의한 거대 기공이 존재함을 알 수 있다. 이는 EAF dust에

다량 함유된 Ferrous material이 발포 기구에 참여하여 FeO와 Fe_3O_4 형성에 따른 O_2 의 생성이 골재 내부에 기공을 만드는데 관여하는 것으로 사료된다.

3.2. 등유 첨가에 따른 영향

골재에 등유를 첨가함으로써 발포의 영향을 보고자 하였다. 등유는 탄소 화합물로 비교적 저온에서 효과적인

발포 현상을 나타낸다고 알려져 있다. Fig. 2와 Fig. 7은 각각 EAF dust가 10 wt% 함유된 골재에 등유를 첨가하지 않은 골재와 등유를 첨가한 골재의 비중그래프를 나타내었다. 등유를 첨가한 골재의 비중이 1100°C에서 낮은 경향을 보였으나, 소결이 진행된 1150°C와 1200°C에서는 대체적으로 같은 수치를 보여주고 있으며, Fig. 4와 Fig. 8의 흡수율그래프의 경우 1050°C와 1100°C에서 등유를 첨가한 골재가 첨가하지 않은 골재보다 낮은 흡수율을 보여주고 있다. 이는 등유의 경우 비교적 낮은 온도에서는 골재 내부의 발포 촉진제로 작용하고 있음을 알 수 있다. Fig. 9는 EAF dust를 첨가하지 않은 골재의 조성에서 등유를 1 wt% 첨가한 골재의 사진이다. 등유를 첨가하지 않은 골재의 조성의 단면 사진인 Fig. 5

와 비교하여 보면 등유를 첨가하지 않은 Fig. 5의 A1조성의 경우 1050°C에서부터 crack이 발생하여 1200°C에서도 기공형성보다는 그대로 crack이 생기는 모습이 관찰되었다. 그와는 달리 Fig. 9의 등유를 첨가한 골재의 내부모습은 crack은 전혀 형성되지 않고 shell 주변에 약간의 기공이 형성된 현상을 볼 수 있다. Fig. 10은 EAF dust 10 % 함유한 골재의 조성에서 등유를 1 wt% 첨가한 골재의 내부 사진이다. Fig. 6과 Fig. 10을 비교해 보면 등유를 첨가한 골재의 경우 1100°C에서부터 기공발생이 더 뚜렷하게 나타났다. 그러나 1150°C 이후로 소결 온도가 높아질수록 거대기공이 형성되는 정도는 비슷하였다. 이는 비중과 흡수율에서 고찰한 것과 일치하고 있다. Fig. 11은 EAF dust 10 % 첨가한 골재에 등유첨가

Fig. 7. Specific gravity of Artificial Lightweight Aggregate (ALA) containing EAF dust 0 wt% and kerosene.

Fig. 8. Water absorption of Artificial Lightweight Aggregate (ALA) containing EAF dust 0 wt% and kerosene.

Fig. 9. The cross sectional morphologies of ALA prepared from EAF dust 0 % and koresene at different sintering temperature.

Fig. 10. The cross sectional morphologies of ALA prepared from EAF dust 10 % and koresene at different sintering temperature.

Fig. 11. SEM micrographs of ALA prepared from EAF dust 10 % (A1) at different sintering temperature.

유무에 따른 골재의 SEM 사진이다. 등유를 첨가하지 않은 골재의 내부모습을 보면 1050℃에서 치밀한 모습이지만 1100℃부터 기공이 형성되기 시작하면서 1150℃에서 내부의 급격한 발포로 인해 큰 기공이 형성됨과 동

시에 외부는 골재의 팽창으로 인하여 갈라지는 현상을 볼 수 있었다. 1200℃에서는 등유 첨가에 대한 효과는 없이 같은 미세구조를 나타내고 있다. 따라서 등유를 첨가한 골재의 미세구조사진으로 볼 때 등유를 첨가한 조

성에서 기공 형성이 촉진됨을 알 수 있다. 1200°C에서는 내부에 거대기공이 형성되면서 외부에 액상으로 인해 개기공이 더 메워지는 현상을 보였다.

4. 결 론

EAF dust/준설토의 조성으로 초경량 세라믹 다공체의 제조 가능성을 검토하기 위한 방법으로 EAF dust와 바닥재, 준설토의 조성을 변화하였고, 등유첨가에 의한 세라믹 특성 변화를 관찰하기 위하여 등유를 첨가하여 그 시편의 비중과 흡수율을 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) EAF dust를 첨가하지 않은 조성에서 비중은 바닥재의 함량이 20 %에서 60 %까지 증가함에 따라 점차 비중이 감소하고 있음을 보여주며, 소결온도의 증가에 따라서도 비중이 점차 감소함을 나타내고 있다.

2) EAF dust를 함유한 조성은 골재 내부의 발포 현상에 의한 거대 기공이 존재하였고 이는 EAF dust에 다량 함유된 Ferrous material이 발포 기구에 참여하여 FeO와 Fe₃O₄ 형성에 따른 O₂의 생성이 골재 내부에 기공을 만드는데 관여하는 것으로 사료된다.

3) EAF dust를 첨가하지 않은 골재보다 EAF dust를 10 % 첨가한 골재가 비중은 감소했고 흡수율은 증가하는 경향을 보였다. 소결온도 1150°C 이상에서 EAF 10 wt% 함유 조성은 비중 1.0 g/cm³ 이하의 초경량화가 가능하였다.

4) 등유를 첨가한 골재와 첨가하지 않은 골재의 흡수율에는 큰 차이를 보이지 않았지만 비교적 저온인 1100°C 이하에서 등유를 첨가한 골재가 낮은 온도에서 기공이 먼저 형성되는 발포 현상이 나타남을 보였다.

의하여 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- [1] 2000 the Whole Country Wasters Product & Treatment Present, 11-1480000000533-10, Ministry of Environment (2001).
- [2] M.-H. Ahnn, N.-W. Lim and K.-A. Lee, "Effect of cement on fixation of the hazardous heavy metals contained in the EAF dust for landfill", J. Kor. Solid Wastes Eng. Soc. 14[3] (1997) 221.
- [3] J.-S. Hwang, C.-H. Oh and C.-T. Lee, "Leaching of valuable metal and separation of Zn component from the solid waste EAF dust", J. Kor. Solid Wastes Eng. Soc. 13[1] (1996) 96.
- [4] N.W. Lim and Y.G. Kim, "Investigation on recycling of industrial wastes dust for mineral filler of asphalt concrete -physical properties of civil appraise-", J. Kor. Solid Wastes Eng. Soc. 13[1] (1996) 108.
- [5] C.K. Park, Y.H. Shin and K.H. Cho, "hydration properties and solidification of hazardous wastes containing heavy metals using cementitious binding materials", J. Kor. Solid Wastes Eng. Soc. 14[8] (1997) 901.
- [6] S.K. Lee, D.J. Lee, J.Y. Park and S.M. Lee, "Development of solidifying agent for reuse of EAF dust and plating sludge", J. Kor. Solid Wastes Eng. Soc. 16[5] (1999) 451.
- [7] J. Aota, "EAF dust treatment", U.S Patent, 567146 (1997).
- [8] S.W. Frame, "Electric Arc furnace dust as raw material for brick", U.S Patent, 5278111 (1994).
- [9] H.S. Yang, K.C. Lee and C.S. Park, "Studies on the fusibility of fly ash-flux mixtures", J. of the Kor. Ind. and Eng. Chem. 8 (1997) 985.
- [10] Y.J. Kwon, K.G. Lee, Y.T. Kim, Y.J. Kim and S.G. Kang, "Effect of additives and sintering method on the properties of light aggregate prepared from EAF dust/clay", J. Kor. Ceramic Soc. 40[3] (2003) 309.

감사의 글

본 연구는 2010학년도 경기대학교 학술연구비 지원에