

A study on the black core formation of artificial lightweight aggregates at various sintering atmospheres

Yootaek Kim[†], Yugwang Ryu, Changsub Jang, Kigang Lee, Seunggu Kang and Junghwan Kim

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

(Received August 19, 2009)

(Revised October 28, 2009)

(Accepted November 20, 2009)

Abstract The lightweight aggregates made of bottom ash (70 wt%) and dredged soil (30 wt%) were prepared to investigate the property differences at various sintering atmospheres. The green aggregates were sintered at 1150°C and 1200°C with oxidized, neutralized and reduced atmospheres. The aggregates sintered with oxidized atmosphere showed a clear border between shell and black core area. However, the aggregates sintered with a reduced atmosphere showed only black core area in the entire cross-section of the aggregates. The black core area of the aggregates sintered with a neutralized atmosphere increased with increasing N₂ gas flow rates. It was determined that the sintering atmosphere was similar to that of rotary kiln when the CO gas flow was 100 cc/min to make a reduced atmosphere in tube furnace. The water absorption rates of both aggregates from tube furnace with reduced atmosphere and rotary kiln were very similar to each other.

Key words Lightweight aggregates, Bottom ash, Black core, Sintering atmosphere

인공경량골재의 소성조건이 블랙코어에 미치는 영향

김유태[†], 류유광, 장창섭, 이기강, 강승구, 김정환

경기대학교 재료공학과, 수원, 443-760

(2009년 8월 19일 접수)

(2009년 10월 28일 심사완료)

(2009년 11월 20일 게재확정)

요약 본 실험에서는 로터리 킬른으로 제조되는 인공경량골재의 실험실적 제어 가능성을 찾고자 여러 가지 소성조건에서 석탄 화력발전소에서 발생되는 바닥재와 준설토를 이용하여 인공경량골재를 제조하였다. 인공경량골재 조성은 바닥재 70 wt%와 준설토 30 wt%의 무게비로 성형하였고, 산화 분위기, 불활성 분위기, 환원 분위기에서 각각 1150°C, 1200°C에서 소성하여 제조된 인공경량골재는 산화 분위기에서 명확한 블랙코어와 껍질(shell)간의 경계를 보이나, 불활성 분위기에서는 질소량이 증가할수록 그리고 소성온도가 증가할수록 경계가 없어지는 경향을 보이며, 환원 분위기에서는 단면 전체가 진회색을 띠게 된다. 로터리 킬른의 분위기와 가장 근접한 소성 분위기는 불활성분위기였으며 밀도나 흡수율 또한 그것과 유사하였다. 이러한 결과로 소형 전기로에서 로터리 킬른의 환경과 유사하게 조건을 제어할 수 있고, 물성을 예측할 수 있는 실험이 가능할 것으로 생각된다.

1. 서론

석탄회는 석탄을 1400~1500°C의 고온에서 연소시킨 결과 발생하는 회(재)로서, 일반 폐기물로 분류되어 대부분 매립 또는 폐기 처리하고 있다. 근래에 와서 폐기물 처리와 재활용을 위한 석탄회를 사용한 인공경량골재 연

구가 활발히 진행되고 있다. 점토 또는 점토를 주성분으로 하는 재질의 원료를 기본 원료로 하여 성형한 골재를 소성할 때 골재의 중앙 부분에 검은색을 띠는 블랙코어(black core)는 골재 내에 함유된 탄소의 불완전한 산화가 블랙코어의 형성을 가져 다 준다고 알려져 왔다[1]. 이 블랙코어는 재료 내에 포함된 유기물질이 산소와 미처 반응(산화)하지 못해 내부에서 환원반응이 일어나게 되어 형성되며[1-3], 이것이 산소와의 반응이 이루어진 골재의 껍질과 구분되어 블랙코어와 껍질 사이에 경계가 생기게 된다[1, 2]. 이 블랙코어는 다양한 요인으로 생성,

[†]Corresponding author

Tel: +82-31-249-9765

Fax: +82-31-244-6300

E-mail: ytkim@kgu.ac.kr

제어되지만 특히, 초기 유기물의 양, 입자크기, 산소분압이 주요한 인자로 작용한다. 블랙코어 부분은 기공이 많이 존재하지만 골재 표면의 유리화로 인하여 내부에서 생성된 기포가 외부로 방출되지 못하고 내부에 갇혀 발포되므로 골재는 경량화하게 된다[5]. 블랙코어는 점토 또는 점토를 주성분으로 하는 제품의 근본 문제 중의 하나로 탄소의 산화에 대해서는 실험실적으로 확립되었지만, 산업적인 측면에서는 아직 정립이 되지 않고 있다. 실험실적 전기로와 상업적 킬른에서는 그 적용이 현저히 다른 게 현실이다. 또한 근래에 들어 폐기물의 처리와 재활용을 위한 석탄회를 이용한 인공경량골재의 경우 기본적으로 점토 또는 점토를 주성분으로 하는 재질의 원료와 그 조성이 유사하지만 이를 기본으로 한 연구는 찾아보기 힘들다. 본 연구에서는 석탄회를 이용한 인공경량 골재의 실제 생산에 사용되는 로터리 킬른의 환경을 실험실적으로 구현하기 위해 전기 튜브(tube)로를 이용하여 소성온도와 분위기 조건을 제어하였고, 이때 얻어지는 골재의 블랙코어 생성과 물성변화를 확인하여 로터리 킬른의 실제 조건과 가장 근사한 공정조건을 제시하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 원료

본 연구에 사용된 석탄회의 바닥재와 준설토에 대한 화학성분은 Table 1에 나타내었으며, XRF(ZSR-100e, Rigaku, Japan)를 이용하여 분석하였다. 바닥재는 국내 유연탄 화력발전소에서 배출되는 석탄 바닥재를 이용하였고, 준설토는 발전소 건설시 발생한 것을 이용하였다. 본 연구에서는 바닥재 70 wt%와 준설토 30 wt%의 무게 비로 인공경량골재를 제조하였다.

2.2. 골재 성형 및 소성

각 원료를 핀밀(pin mill)을 이용하여 100 μ m 이하로 분쇄하여 사용하였으며, 건식 혼합 후 조립기(pelletizer)를 이용하여 지름 7~8 mm 크기의 구형 골재를 성형하였다. 성형된 골재는 열풍 건조기에서 $105 \pm 10^\circ\text{C}$ 조건

에서 24시간 건조하였다. 이렇게 제조된 골재는 소성온도 1150°C 와 1200°C 의 조건으로 설정하였으며, 소성 분위기는 전기 튜브로 내에 어떤 가스도 흘러주지 않은 상태에서 골재가 공기와 직접 접하는 상태인 산화 분위기와 불활성 분위기는 질소가스를 전기로내에 흘려 불활성화 조건을 제어하였고 마지막으로 환원 분위기는 일산화탄소 가스를 전기로내에 흘려서 분위기를 제어하였다. 이렇게 설정된 소성 분위기하에서 시편을 직접 전기로내에 순간 투입하여 10분간 소성한 후 1150°C 와 1200°C 에서 꺼내어 공기 중에서 냉각하였다.

2.3. 골재 물성 측정

석탄회를 이용한 인공경량골재를 기본 원료로 하여 소성 분위기에 대한 블랙코어 및 물성 변화를 고찰하기 위하여 소성된 시편을 KS F 2503(굵은 골재의 비중 및 흡수율 시험방법)에 따라 부피비중 및 흡수율을 측정하였다. 측정 개수는 조건별로 7개의 시편을 이용하여 평균을 내었다. 또한 광학 현미경을 이용하여 골재의 표면 및 단면을 관찰하고, 각 조건에 따른 블랙코어 형성 정도를 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. N₂ 추가 공급에 따른 골재 변화

불활성 분위기 소성이 골재의 블랙코어 형성과 골재 색상에 미치는 영향을 알아보기 위하여 소성시 질소 분당 각각 50 cc, 100 cc, 250 cc를 소성로 내에 흘려주어 불활성 분위기를 유지하게 하였다. 소성된 시편의 상태를 알아보기 위하여 소성 골재를 다이아몬드 커터로 절단한 후 캠스코프(camscope)로 접사관찰 하여 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1의 골재 표면을 비교하여 보면 산화 분위기에서 소성한 시료는 붉은색을 나타내지만 질소의 공급량이 증가할수록 골재의 색상은 붉은색에서 연한 고동색으로 변화됨을 알 수 있었다. 소성온도가 1150°C 일때 보다 1200°C 에서 색상변화가 가속되는 것을 알 수 있으며, 분당 100 cc의 같은 양의 질소를 주입하였을 때 1150°C 에서는 일부 표면에 붉은 색의 산화물질이 존재

Table 1
Chemical compositions of raw materials (wt%)

	Ig loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	ZrO ₂	P ₂ O ₅	MnO	C
CBA	-	51.5	24.9	11.9	5.69	1.21	0.22	0.83	1.23	0.05	0.63	0.09	1.67
DS	4.08	70.07	14.38	3.82	0.79	0.18	2.51	2.70	0.80	-	0.03	-	-

CBA: Coal Bottom Ash, DS: Dredged Soil

Sintering Temperature		Atmosphere			
		Oxidized	N ₂ 50CC/min	N ₂ 100CC/min	N ₂ 250CC/min
Sintered at 1150°C	Surface				
	Cross section				
Sintered at 1200°C	Surface				
	Cross section				

Fig. 1. Apparent images of artificial lightweight aggregates at various N₂ gas flow rates.

하지만 1200°C에서는 표면 대부분이 연한 고동색으로 변화되어짐을 관찰 할 수 있다. 골재의 단면을 비교 관찰하여 보면 산화 분위기에서는 뚜렷하게 블랙코어의 경계가 나타나지만 질소 주입에 따른 불활성 분위기가 형성되면서 그 경계가 없어짐을 볼 수 있으며 질소 주입량이 증가 할수록, 그리고 소성온도가 증가 할수록 정도는 더욱 심화됨을 알 수 있다. 일반적으로 카본 함유 물질의 불완전한 산화는 블랙코어 형성을 가져 다 준다[1-3]. 코어의 불분명한 검은색 부분에는 약간의 자유 탄소가

존재하지만 블랙코어를 위한 양에는 훨씬 못 미치기 때문이며, 이 영역에 존재하는 소량의 카본은 골재의 또 다른 성분인 산화철과 함께 진회색의 색상을 띄는 원인이 되게 한다[4-6].

Fig. 2는 1200°C에서 산화 분위기와 질소를 분당 250 cc 주입하여 형성한 불활성 분위기에서 소성된 골재의 단면과 표면을 확대한 그림이다. Fig. 2의 단면에서 알 수 있듯이 산화 분위기에서의 표면은 전형적인 산화철의 산화 반응에 의한 붉은색을 보이지만 불활성 분위

	Cross section	Surface
Oxidized	 RGB(172, 154, 135) 0.5mm	 RGB(199, 143, 123) 0.5mm
N ₂ 250CC/min	 RGB(182, 165, 142) 0.5mm	 RGB(140, 118, 101) 0.5mm

Fig. 2. Cross sectional and surface micro-structures of aggregates at oxidized and neutralized (N₂) atmosphere.

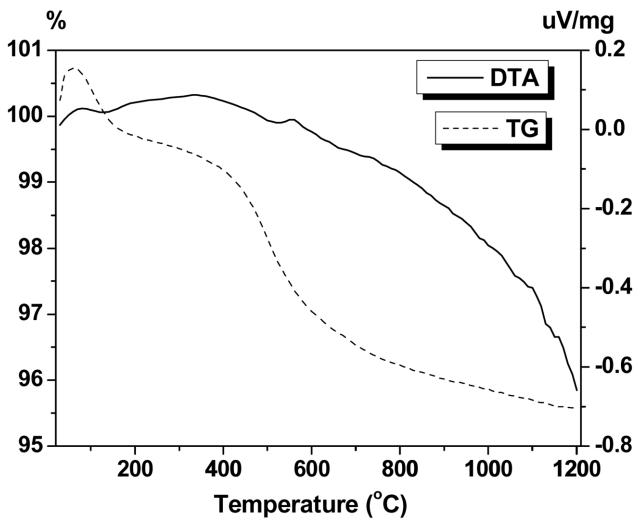
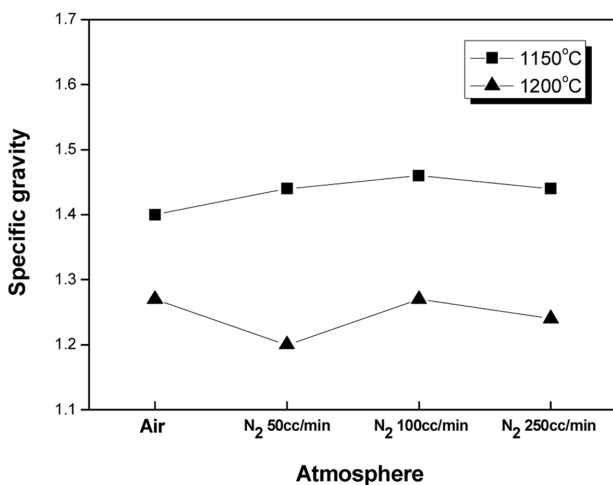


Fig. 3. TG/DTA curves of dredged soil.

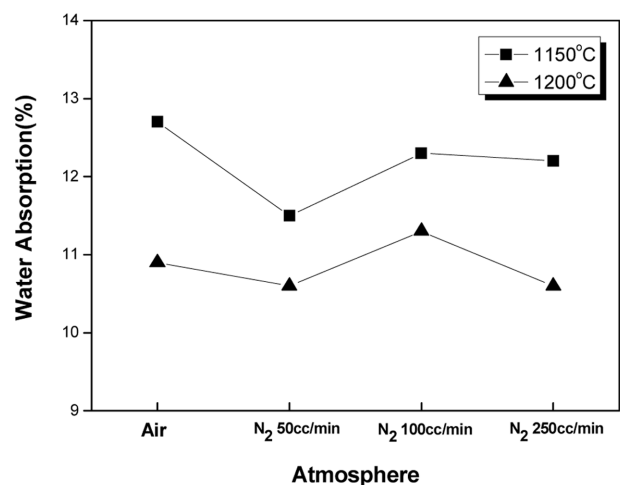
기에서는 외부에서 산소가 충분히 공급되지 못하여 골재 표면이 진회색을 띠게 된다. 골재의 단면을 관찰하면 산화 분위기와 불활성 분위기 모두 발포 현상이 관찰되어진다. 발포정도는 산화 분위기 보다 질소 주입에 의한 불활성 분위기에서 더 용이하게 발포되는 것으로 관찰되어진다. 준설토의 열적특성을 분석한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. TG/DTA 분석결과, 400~800°C 사이에서 약 3%의 무게감량을 나타내며, 550°C 부근에서 약한 발열피크를 갖는 표면은 준설토 내부에 존재하는 휘발성 유기물의 분해로 인한 무게감량과 발열피크 때문으로 판단된다. 일반적으로 산소가 유기물과 접촉할 때의 화학식은 $O_2(g) + [C + I](s) \rightarrow I(s) + CO_2(g)$ 분같이 나타내어 지는데 여기서 I(유기물)는 탄소와 함께 블랙코어를 형성하고, CO_2 가스는 외부로 방출되지만 골재 표면에 유리질이 형성 될 경우 외부로 방출되지 못하고 내부에 갇

혀 기포가 된다. 또한 소성온도 증가에 따라 골재 내부 압력이 증가하게 되고 골재 내부에 갇힌 기포의 팽창으로 인해 계면에 많은 균열(Crack)이 형성되면서 발포되어 골재는 경량화 된다. 산화분위기에서 소성한 골재의 껍질(shell)은 산화철의 영향으로 붉은색을 나타낸다. 하지만 코어(core) 영역은 소결과정에서 골재 껍질에 의해 외부 산소가 차단되기 때문에 탄소의 불완전 연소로 인해 CO 가스가 생성되고 이것이 환원 촉진제로 작용하여 산화철이 환원 되면서 검은 색을 띠게 된다. 이때 환원 반응 중에 생성된 CO_2 가스가 시편발포의 또 다른 원인이 된다[7, 8]. 질소 주입에 의한 불활성 분위기의 경우 외부에서 산소가 충분히 공급되지 못하여 골재 단면 전체에 블랙코어가 형성되며 환원 반응 중 발생된 CO_2 가스로 인해 내부 발포가 산화분위기에서보다 용이한 것으로 생각된다.

Fig. 4은 산화 분위기와 질소 주입으로 형성된 불활성 분위기에서 질소 주입량과 소성온도 변화에 따른 골재의 밀도와 흡수율을 나타내었다. 일반적으로 경량 골재는 비중이 2 이하를 요구하고 있으며 본 실험에서 소성된 골재는 모두 1.5 이하 수준으로 KS 1종 인공경량 콘크리트에 사용되는 조건을 만족하고 있다. Fig. 4에서 나타낸 바와 같이 산화 분위기와 환원 분위기 모두 소성온도가 1150°C에서 1200°C로 증가하면서 비중과 흡수율이 감소하고 있는 것을 볼 수 있다. 이는 골재의 내부에 발포현상으로 골재 내부 기공이 증가하고, 반면에 골재의 표면은 유리상이 형성되어 치밀한 구조를 가지게 되어 골재 내부에 폐기공이 많이 형성된 것으로 사료된다. 이에 대해서는 Fig. 1의 단면 사진으로도 확인 가능하다. 질소 주입에 따른 불활성 분위기에서 질소량 증가에 따른 밀도의 변화는 그다지 크지 않으나, 흡수율은 질소량에 따라 증가하다가 100 cc를 기점으로 감소하며 1200°C



(a)



(b)

Fig. 4. Properties of the aggregates at various gas flow rates, (a) Specific gravity (b) Water absorption (%).

소성시 질소량 250 cc에서 가장 낮은 값을 보여주고 있다. 이는 Fig. 2의 표면과 단면 확대 사진에서 골재의 발포 현상을 고려하면 흡수율이 높을 것으로 추정되지만 이와 반대의 결과를 보이는 것은 골재 내부에 형성된 기공들은 대부분이 유리질로 둘러싸인 폐기공으로 추측되어 진다.

3.2. 소성 분위기 조건에 따른 경량골재 물성

석탄회의 바닥재 70 wt%와 준설토 30 wt%를 주성분으로 하는 인공경량골재를 로터리 킬른과 산화 분위기, 환원 분위기, 불활성 분위기에서 1150°C 소성시 소성 조건 변화에 따른 인공경량골재의 단면 사진과 그에 따른 비중과 흡수율을 Fig. 5와 Table 2에 각각 나타내었다. 산화 분위기는 대기 분위기 소성으로 시현하였고 일산화탄소를 분당 100 cc 주입으로, 질소가스를 분당 250 cc 주입하여 각각 환원 분위기와 불활성 분위기를 형성하였다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 탄소 및 유기물에 의한 골재의 발포현상과 블랙코어 형성은 로터리 킬른을 포함해서 전기로 실험에서 수행한 모든 소성 분위기에서 관찰되고 있으며, 산화 분위기에서는 블랙코어의 형성이 원활하지만 껍질과 블랙코어의 경계 및 색이 뚜렷하게 구분되어진다. 로터리 킬른 분위기와 중성 분위기의 경우 치밀한 껍질과 다공성의 블랙코어 경계는 뚜렷하게 구분되어지나 산화철의 환원 반응으로 인해 껍질의 색은 산화 반응에 의해 생성된 붉은색 껍질과는 다른 색을 띠고 있다. 반면에 환원 분위기에서 소성한 골재의 단면을 관찰한 결과 껍질과 블랙코어의 경계가 뚜렷하지 않으며 골재 단면 대부분에 블랙코어가 형성되었다. 이는 CO 가스 공급으로 인한 환원 분위기에 의해 골재의 껍질 부분에서도 산화철의 환원반응이 활발히 일어난 것으로 사료된다. 로터리 킬른을 사용하여 인공경량골재를 생산하는 것은 일반적인 기술로서 시료의 조성 및 운전조건에 따라 골재의 물성이 많이 달라진다. 일반적으로 점토를 기본 원료로 하여 로터리 킬른에서 소성하면 로터리 킬

Table 2
Properties of aggregates at various sintering atmospheres

Property of aggregates	Atmospheres			
	(a)	(b)	(c)	(d)
Specific gravity	1.51	1.48	1.37	1.44
Water absorption (%)	11	14.2	11.2	12.2

(a) Reduced atmospheres in the rotary kiln

(b) Oxidized atmospheres in the tube furnace

(c) Atmospheres in the tube furnace controlled by CO 100 cc/min

(d) Atmospheres in the tube furnace controlled by N₂ 250 cc/min

른에서 골재가 소성될 때 완전한 산화 분위기도 완전한 환원 분위기도 아닌 산화와 환원 중간 분위기이지만, 중성 분위기에 가까운 환원 분위기로 소성됨을 예측할 수 있다[6].

본 실험에서는 불활성 분위기에서의 소성결과가 로터리 킬른의 소성 결과와 유사한 상태를 보인다. Table 2를 보면 비중은 로터리 킬른에서 가장 높고 산화 분위기와 불활성 분위기는 로터리 킬른과 비슷한 경향을 보이지만, 환원 분위기에서 가장 낮은 값을 보이고 있다. 이는 골재의 내부에 존재하는 탄소가 산소와 결합하여 이산화탄소로 반응할 수 있는 충분한 산소가 존재하지 않아 이에 따라 미반응 탄소가 잔존하여 발포현상이 다소 줄어들 것으로 예상되나 골재내부 및 표면 전체에 환원 반응이 시작되어 CO₂에 의한 발포현상이 골재 내부 뿐만 아니라 껍질 부분에서도 일어나 비중이 높고 조직이 치밀한 골재 껍질을 가진 로터리 킬른 및 불활성 분위기에서의 소성결과와 비교시 상대적으로 두께가 얇아져 골재의 자체의 비중은 낮아지는 것으로 사료된다. 흡수율은 산화 분위기에서 가장 높고 로터리 킬른, 환원 분위기, 불활성 분위기는 모두 유사한 특성을 보인다. 위의 결과로 판단 할 때, 골재의 표면에 치밀한 유리상이 형성된 후 골재 껍질 부분의 탄소가 직접 산소와 반응하는 산화 분위기에서 발포되는 경우가 산화철의 환원반응에 의해 발포되는 환원 분위기, 불활성 분위기에 비해 개기공(open pore)이 더 많이 형성됨을 알 수 있다.

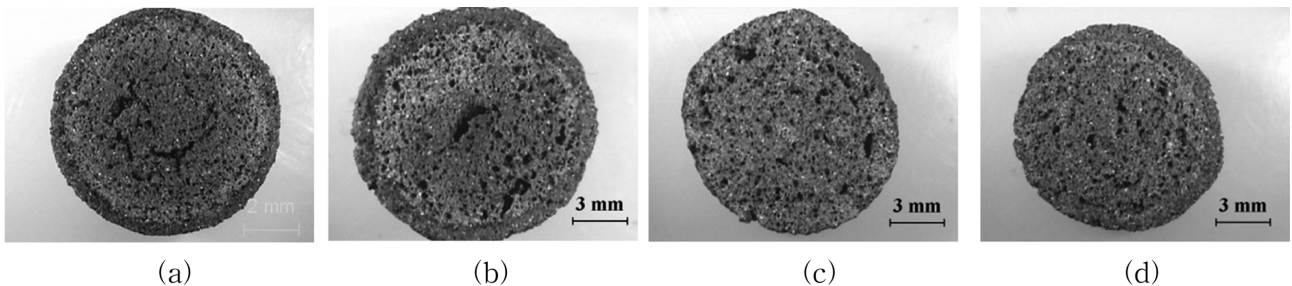


Fig. 5. Cross-sectional of the aggregates with various atmospheres sintered at 1150°C. (a) Reduced atmospheres in the rotary kiln, (b) Oxidized atmospheres in the tube furnace, (c) Atmospheres in the tube furnace controlled by CO 100 cc/min, (d) Atmospheres in the tube furnace controlled by N₂ 250 cc/min.

4. 결 론

석탄회의 바닥재 70%와 준설토 30%를 사용하여 제조된 인공경량골재를 기본 원료로 하여 산화, 불활성, 환원 분위기에 대한 블랙코어의 현상과 물성 변화를 비교 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

산화 분위기에서는 뚜렷하게 골재의 껍질과 블랙코어의 경계가 나타나지만 N_2 분위기에서는 질소주입량이 증가할수록 산소 부족으로 골재 껍질의 색이 블랙코어 색과 비슷해져 그 경계가 없어지고, 소성온도가 증가할 경우 표면의 빠른 액상화로 인해 충분한 산소가 골재내부로 침투하지 못하여 블랙코어 면적이 넓어짐과 동시에 껍질의 두께가 얇아지게 된다. 실험 결과 질소가스 250 cc를 주입한 불활성 분위기에서 소성한 골재의 물성 및 단면이 로터리 킬른에서 생산된 골재와 가장 비슷하였다. 환원 분위기에서 소성한 골재는 껍질과 블랙코어의 경계가 불분명하고 골재 단면 전체에 블랙코어가 생성되었다. 이는 불완전 연소에 의한 CO 가스로 인해 골재내부 및 표면 전체에 산화철의 환원반응이 시작되어 CO_2 에 의한 발포현상이 골재 내부뿐만 아니라 껍질 부분에서도 일어나 골재 전체에 미세기공이 형성되기 때문인 것으로 사료되어 진다. 비중과 흡수율을 측정결과 인공경량골재의 물성 측면으로는 환원 분위기 소성이 가장 경량골재 특성에 부합하는 결과를 얻을 수 있으나, 상업적으로 사용되는 로터리 킬른과 유사한 성상을 갖는 소성 분위기는 불활성 분위기로 볼 수 있으며, 이러한 결과는 소형로에서 로터리 킬른의 환경과 유사하게 조건을 제어 할 수 있고, 물성을 예측할 수 있는 실험이 가능할 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 21C 프린티어 사업, 자원재활용기술개발사

업단의 연구비(3D-1-1) 지원으로 수행되었기에 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] A. Escardino, A. Barba, A. Blasco and F. Negre, "Oxidation of black core during firing of ceramic ware; 4 Relationship between effective diffusivity of oxygen through oxidised layer and properties characterising its porous structure", *British Ceramic Transactions* 94(3) (1995).
- [2] Jon Pacini, "Bloating and black coring", Laguna Clay Co, January (1999).
- [3] F. NNegre, A. Barba, J.L. Amoros and A. Escarkino, "Oxidation of black coring during the firing of ceramic ware-2. process kinetics", *Br. Ceram. Trans. J.* 91 (1992) 5.
- [4] Y.J. Joo and M.S. Oh, "Unburnt carbon combustion in the production of light weight sintered fly ash", *Proceeding of KSEE conference* (2002) 91.
- [5] A. Barba, A.F. Negre, M.J. Orts and A. Escardino, "Oxidation of black core during firing of ceramic ware-3; influence of the thickness of the piece and the composition of the black core", *Br. Ceram. Trans. J.* 91 (1992) 36.
- [6] J.Y. Park and Y.T. Kim, "Microstructural observation of artificial aggregate at various sintering atmosphere", *J. Kor. Crystal Technology* 16 (2006) 71.
- [7] B.K. Kara-sal, D.Kh. Sat, Yu.D. Kaminskii and A.P. Ochur-ool, "Effect of organic substances in clay Rocks on formation of a black core in ceramics", *Glass and Ceramics* 65, Nos. 3-4 (2008) 84.
- [8] V.Z. Abdrakhimov and E.C. Abdrakhimovba, "Formation of the black core in high speed firing of floor tiles", *Glass and Ceramics* 56, Nos. 7-8 (1999) 263.