

점토/소각재/첨가제계 인공 경량골재의 발포기구

권용준[†] · 김유택 · 이기강 · 김영진 · 강승구 · 김정환 · 박명식

경기대학교 재료공학과

(2001년 5월 30일 접수; 2001년 8월 28일 승인)

Lightweight Aggregate Bloating Mechanism of Clay/Incinerated Ash/Additive System

Yong-Joon Kwon[†], Yootaeck Kim, Ki-Gang Lee, Young-Jin Kim,
Seunggu Kang, Jung-Hwan Kim and Myoung-Sik Park

Department of Materials Engineering, Kyonggi University, Suwon 442-760, Korea

(Received May 30, 2001; Accepted August 28, 2001)

초 록

본 연구에서는 소각재와 첨가제가 인공 골재의 용융상 형성 및 경량화에 미치는 영향과 인공 경량골재의 발포기구에 관하여 연구하였다. 인공 경량골재 실험은 점토를 주원료로 하였으며 소각재는 0~30 wt%를 첨가하였고, 첨가제는 Na_2CO_3 , CaCO_3 , K_2CO_3 , MgCO_3 와 소량의 폐오일을 사용하였다. 점토/소각재/첨가제계 인공 경량골재 실험 결과 CaCO_3 와 MgCO_3 첨가는 용융상 형성을 촉진하였으며, Na_2CO_3 는 용융상 형성뿐만 아니라 골재의 경량화에 영향을 주었다. 폐오일을 첨가제로 사용한 결과 0.5 wt% 이상 첨가시 골재의 경량화에 영향을 주었다. 소각재는 첨가량이 증가할수록 골재의 용융상 형성이 증가하였으나, 소각재 10 wt%, 폐오일 2 wt%, 1200°C 소성조건이 인공 골재의 발포 및 용융상 제어에 가장 효과적이었다. 인공 경량골재의 발포기구는 먼저 내부 가스 생성 및 열충격에 의한 micro-crack이 형성되고, 용융상 형성과 함께 급격한 가스발포에 의한 부피팽창이 일어나며, 최종적으로 표면 및 내부에 치밀한 소결상이 형성되는 것을 알 수 있었다.

ABSTRACT

The influence of the incinerated ash and additives on glass phase formation of lightweight aggregate, weight-lightening, and the bloating mechanism was investigated. Clay was used as base materials and incinerated ash was added from 0 to 30 wt%. The additives such as Na_2CO_3 , CaCO_3 , K_2CO_3 , MgCO_3 , and a little amount of waste oil were added to the mixed body. In clay/incinerated ash/additive system, it turned out that CaCO_3 and MgCO_3 were the components for glass phase formation and Na_2CO_3 was the component for both glass phase formation and weight-lightening. The small addition of waste oil from 0.5 wt% to 3.0 wt% affect on the bloating of aggregate. Incinerated ash had a good effect on the glass phase controlling. The most effective condition controlling glass phase and bloating of aggregate was 10 wt% incinerated ash, 2 wt% waste oil at 1200°C. The bloating mechanism of lightweight aggregate is as follows ; 1) micro-crack formation caused by thermal-shock and gas generation from inside of aggregate, 2) volume expansion by glass phase formation on the aggregate surface and rapid gas bloating inside of aggregate, 3) densification after bloating.

Key words : Lightweight aggregate, Bloating, Glass phase, Incinerated ash

1. 서 론

전 세계적으로 급속한 산업발전과 인류문명의 발달에 따른 생산 활동의 다양화로 인하여 각종 환경오염물질의 종류가 계속 증가하고 있으며, 발생량 또한 급증하고 있는 추세이다. 최근 우리나라에서도 환경오염 문제에 대한 관심이 고조되면서 폐기물의 처리, 처분문제가 심각하게 대두되고 있다.¹⁾ 따라서 폐기물을 원료로 하여 인공경량골재를 제조함으로써 폐기물을 합리적으로 처분함과 동시에 유용한 자원

으로 활용할 수 있다.

인공 경량골재 및 건축자재는 1917년 세일(shale)을 가열 팽창시켜 경량골재를 제조한 최초의 특허를 시작으로 1930년경부터는 구주 각국에서 팽창성 점토, 세일, 석탄회 및 광재 등을 이용한 제품들이 본격적으로 상품화되기 시작하였다.²⁾

구조물의 경량화 또는 효과적인 단열을 위하여 선진국에서는 인공 경량골재를 이용한 경량콘크리트 사용이 크게 증가하는 추세이다. 그러나 선진국에서 생산되는 경량골재는 주로 점토 또는 부산물 자원화 목적으로 fly ash를 원료로 하여 제조되고 있다.³⁾

[†]Corresponding author : 54003@hitel.net

Table 1. Composition of Raw Materials

Composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	C	SO ₃	L.O.I.	Total
Clay	64.82	17.67	7.22	0.19	0.70	0.22	1.83	1.07	0.08	-	-	6.20	100.00
Incinerated Ash	2.65	0.51	0.66	56.80	0.69	4.47	0.07	3.26	0.15	5.52	5.78	19.44	100.00

본 연구에서는 국내에서 막대한 양이 발생되는 쓰레기 소각장 비산재의 적절한 처리를 활성화하기 위하여 소각재와 폐오일을 원료로 사용한 인공 경량골재의 발포현상 및 용융상 형성을 비교·검토하여 인공 경량골재에 관한 연구의 기초를 마련하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

주원료는 점토와 소각재(쓰레기 소각장 비산재), 첨가제로는 Na_2CO_3 , CaCO_3 , K_2CO_3 , MgCO_3 및 폐오일을 선정하였으며, 원료들은 모두 전처리 과정 없이 사용하였다. 화학 조성은 Table 1에 제시한바와 같이 점토는 SiO_2 와 Al_2O_3 가 주성분이며 소각재는 CaO 가 주성분이었다.

2.2. 실험방법

점토와 소각재는 고체/액체의 비를 1:1로 조정하여 습식으로 혼합하였으며, 첨가제의 경우는 점토와 소각재 혼합물의 수분함량을 약 20%로 조절한 후 반건식 혼합하였다.

시편 제작은 점토와 소각재가 잘 혼합될 수 있도록 1시간 동안 불밀을 한 후 425 µm 표준망체를 통과시킨 혼탁액을 1시간동안 교반하였다. 다음으로 로터리 진공펌프와 공극이 25 µm인 필터지를 사용하여 혼합물의 합수율을 20% 내외 가 되게 필터링하였다. 마지막으로 혼합물에 첨가제를 첨가한 후 잘 섞은 다음 직경 10 mm 내외의 구형 시편을 제작하였다.

이렇게 제작된 시편은 100°C 의 건조기에서 48시간 동안 건조한 다음 전기로에서 소성하였다. 소성은 각각의 소성온도인 1000 , 1100 , 1150 , 1200 , 1250°C 에서 직접 시편을 로내에 투입하여 10분 동안 소성과정을 거친 후 공기 중에서 냉각하였다.

비중측정은 KSL 3114 내화 벽돌의 기공률, 흡수율 및 비중측정 방법에 따라서 측정하였다.⁴⁾

3. 결과 및 고찰

3.1. Na_2CO_3 , CaCO_3 , K_2CO_3 , MgCO_3 첨가의 영향

Na_2CO_3 , CaCO_3 , K_2CO_3 , MgCO_3 의 첨가 영향을 알아보기 위하여 점토 90 wt%, 소각재 10 wt%로 각각 고정시키고, Na_2CO_3 , CaCO_3 , K_2CO_3 , MgCO_3 의 첨가량을 시편 총 중량의 10 wt%까지 변화시키면서 소성온도 1000 ~ 1200°C

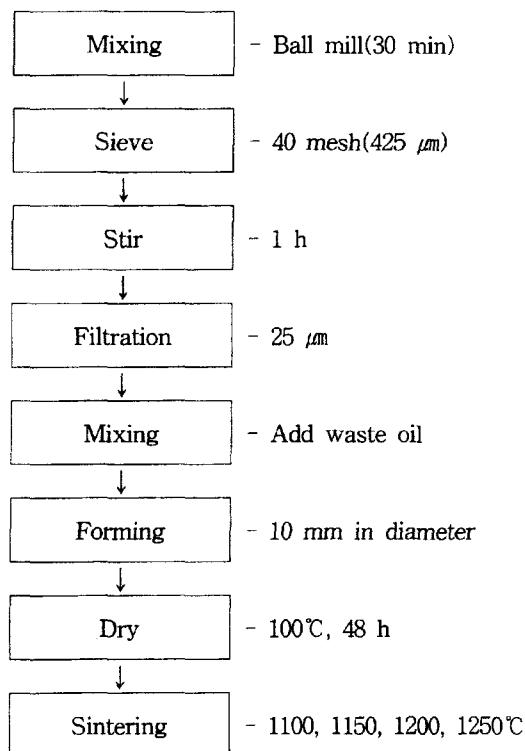


Fig. 1. Experimental procedures.

범위에서 실험을 수행하였다.

3.1.1. Na_2CO_3 , CaCO_3 , K_2CO_3 , MgCO_3 첨가에 따른 경랑골재 형상의 변화

CaCO_3 과 MgCO_3 는 각각 650°C 와 950°C 에서 CO_2 가 분해되어 CaO 와 MgO 가 되고⁵⁻⁷⁾ Na_2CO_3 는 물과 반응하여 NaOH 와 NaHCO_3 가 된다.⁸⁾

Na_2CO_3 를 첨가한 시편은 건조과정에서 수화 반응에 의하여 Na 성분이 골재 표면으로 나오게 되며, 1100°C 부터 골재 내·외부에 기공이 형성되고 과다한 용융상이 형성되었으며 1200°C 에서는 내부에 큰 기공이 형성됨과 동시에 골재의 내·외부에는 과다한 용융상이 관찰되었다. Flux로서 역할을 한다고 알려진 CaCO_3 를^{9,10)} 첨가한 시편은 1000°C 와 1100°C 에서 별다른 변화를 보이지 않다가 1200°C 에서 골재 표면에 약간의 용융상만이 형성되었다. K_2CO_3 를 첨가한 시편은 1200°C 에서 골재가 약간 수축하는 것 외에는 별다른 경향을 보이지 않았다. MgCO_3 를 첨가한 시편은 1100°C 까지 아무런 변화를 보이지 않다가 1200°C 에서 갑자기 과다한 용융상이 형성되고 골재 내·외부에 큰 기공이

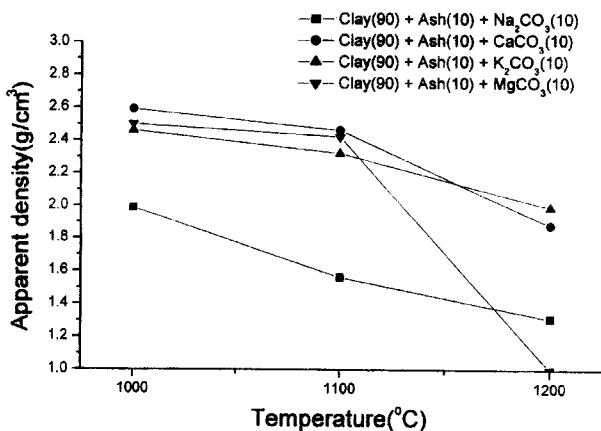


Fig. 2. Apparent density vs. temperature with various additives.

형성되었다.

3.1.2. Na₂CO₃, CaCO₃, K₂CO₃, MgCO₃ 첨가에 따른 비중변화

Fig. 2를 보면 소성온도가 높아질수록 인공 골재의 비중이 감소하는 경향을 보였다. CaCO₃, K₂CO₃, MgCO₃를 첨가한 시편은 MgCO₃를 1200°C에서 소성한 것을 제외하고 비중이 1.8 이상으로 다소 높게 나타났으나, Na₂CO₃를 첨가한 시편은 1.3~2.0의 낮은 비중을 보였다. Na₂CO₃, CaCO₃, K₂CO₃, MgCO₃를 첨가한 시편의 형상변화 및 비중변화를 보면 CaCO₃와 MgCO₃는 인공 골재의 용융상을 형성하는 성분이며,¹¹⁾ Na₂CO₃는 인공 골재의 경량화 및 용융상을 형성하는 성분임을 알 수 있었다. 하지만 Na₂CO₃를 첨가한 경우에는 과다한 용융상의 형성 및 용융상 제어 온도 범위가 매우 좁아 골재의 발포를 조절하는데 어려움이 있을 것으로 판단되었다.

3.2. 폐오일 첨가의 영향

폐오일이 인공골재의 경량화에 미치는 영향을 알아보기 위하여 점토 90 wt%, 소각재 10 wt%로 각각 고정시키고, 폐오일의 첨가량을 시편 총중량의 0.2~3.0 wt%로 변화시키면서 소성온도 1100~1250°C 범위에서 실험을 수행하였다.

3.2.1. 폐오일의 첨가에 따른 경량골재 형상의 변화

폐오일을 첨가하지 않은 경우 소성온도 1150°C까지 발포현상을 보이지 않다가 1200°C에서 골재 내부에 발포 시작 단계로 보여 지는 micro-crack이 관찰되었으며, 1250°C에서는 골재 표면에 용융상이 형성되면서 내부는 발포에 의한 기공이 형성되었다.

폐오일을 0.2 wt% 첨가한 시편은 폐오일을 첨가하지 않은 시편과 형상이 같으나, 0.5~2.0 wt%까지 첨가량이 증가함에 따라 발포현상이 심해졌으며, 2.0 wt% 이상 폐오일을 첨가한 경우 발포현상에 더 이상 큰 변화를 보이지 않았다. 폐오일 0.5 wt% 이상 첨가한 시편은 1100°C와 1150°C에서 골재 내부에 micro-crack이 형성되었고, 1200°C에서는 골재

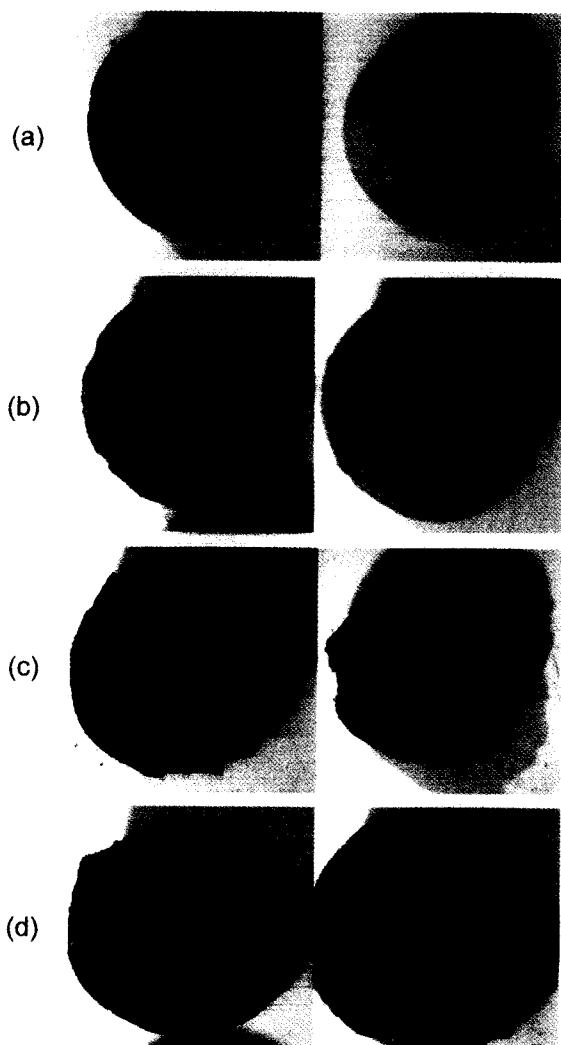


Fig. 3. Fracture (left) and surface (right) morphologies of lightweight aggregates sintered in various conditions (90 wt% clay/10 wt% incinerated ash/2 wt% waste oil) : (a) Sintered at 1100°C, (b) Sintered at 1150°C, (c) Sintered at 1200°C and (d) Sintered at 1250°C.

내부의 급격한 발포로 인해 큰 기공이 형성됨과 동시에 골재 외부는 골재의 팽창으로 인하여 갈라지는 현상을 볼 수 있었다. 1250°C에서는 기공이 더욱더 커지며 골재 표면에 용융상이 형성되었다.

폐오일에 의한 골재 발포 과정 첫 번째 단계에서는 Fig. 3(a)에서와 같이 소성 초기 급속 가열에 의한 가연성 물질의 연소로부터 발생된 가스가 골재 내부에 기공을 형성하고, 또한 급격한 열충격에 의해 많은 micro-crack을 형성한다. Fig. 3(b, c)와 같은 중간 단계에서는 시편 내부에서 발생된 가스가 표면에 형성된 용융상에 의해 포집되어 골재의 부피가 늘어나고 골재의 외부는 팽창으로 인하여 심한 균열이 일어나 open pore가 증가하게 되며, 마지막 단계에서는 Fig. 3(d)와 같이 골재 외부가 완전히 치밀화 되어 closed

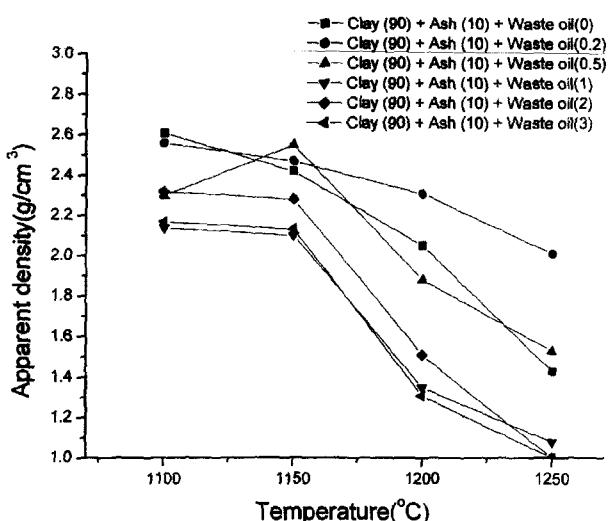


Fig. 4. Apparent density vs. temperature with various waste oil contents.

pore가 증가하며¹²⁾ 내부에서는 기공이 합쳐져 거대 기공이 형성되는 것으로 판단되었다.

3.2.2. 폐오일 첨가에 따른 비중변화

Fig. 4를 보면 소성온도가 높아질수록 인공골재의 비중이 감소하며 폐오일 첨가량이 증가할수록 골재의 비중은 낮아지는 경향을 보였다. 폐오일을 1.0 wt% 이상 첨가하고 소성온도 1250°C에서 소성하면 비중이 1.0 g/cm³에 근접하게 되며, 2.0 wt% 이상 첨가시 비중값이 1.0 g/cm³ 이하가 되어 골재가 물위에 뜨는 초경량 골재를 제조할 수 있었다.

폐오일의 첨가량이 증가할수록 골재의 비중이 낮아지는 것은 폐오일이 발포제로서 작용하였고, 소성온도가 높아질수록 비중이 감소하는 것은 소성온도가 높아질수록 용융상 형성이 증가하며 표면에 형성된 용융상이 발포된 기체를 골재 내부에 포집하여 큰 기공을 형성하였기 때문일 것으로 판단된다.

3.3. 소각재 첨가의 영향

소각재가 인공 경량골재의 발포성 및 소성온도에 미치는 영향을 알아보기 위하여 폐오일의 첨가량을 2 wt%로 고정시키고, 소각재의 첨가량을 10 ~ 30 wt%까지 변화시키면서 소성온도 1100 ~ 1250°C 범위에서 실험을 수행하였다.

3.3.1. 소각재 첨가에 따른 경량골재 형상의 변화

점토와 폐오일만으로 구성된 시편은 모든 소성온도 영역에서 폐오일의 연소로 인하여 내부가 겹게 변하며, 1150°C 이상의 온도에서는 소성중 시편이 파괴되는 현상을 볼 수 있었다. 소각재를 10 wt% 이상 첨가한 시편에서는 소성중 시편이 파괴되는 현상이 사라졌다. 이렇게 시편이 소성 중 파괴되는 현상은 시편 내부의 부피 팽창력이 용융상 형성에 의한 소성수축응력에 비하여 너무 크기 때문에¹³⁾ 이를 견디

Table 2. SiO₂/Flux and Al₂O₃/Flux of each Sample

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Flux	SiO ₂ /Flux	Al ₂ O ₃ /Flux
Clay(90) Ash(10)	72.52	10.31	16.69	4.34	0.62
Clay(80) Ash(20)	64.62	8.86	26.52	2.44	0.33
Clay(70) Ash(30)	57.28	7.50	35.22	1.63	0.21

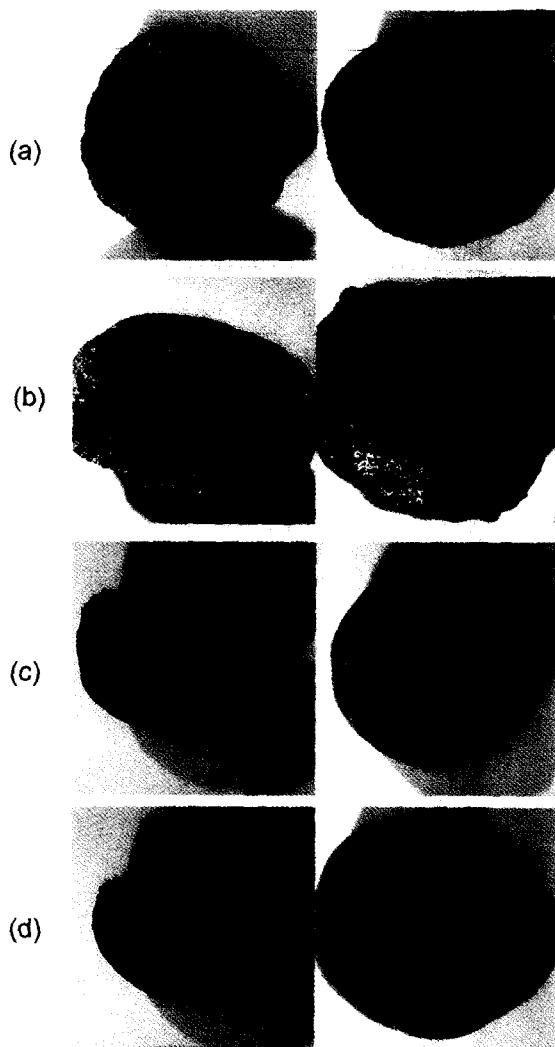


Fig. 5. Fracture (left) and surface (right) morphologies of lightweight aggregates with different ash composition and sintering temperature : (a) 10 wt% ash, 1200°C, (b) 10 wt% ash, 1250°C, (c) 20 wt% ash, 1200°C and (d) 20 wt% ash, 1250°C.

지 못하여 발생된다고 여겨진다. 따라서 시편의 파괴현상을 없애기 위해서는 용융상의 제어가 필수적이다. 이러한 용융상의 제어는 Frit rule에 의한 소각재 함유량의 조절과 소성온도를 조절하여 가능하였다.

Table 2는 Frit rule에 의하여 소각재 첨가량 변화에 대한 SiO_2/Flux , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Flux}$ 비를 나타낸 것이다. SiO_2/Flux , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Flux}$ 의 비를 4.0, 0.6 이상으로 조절해야 과다한 용융상 형성을 막을 수 있었다.

소각재 첨가량 변화에 따른 내부 및 외부 형상 변화는 Fig. 3(c, d) 및 Fig. 5에서 알 수 있다. 소각재를 10 wt% 첨가한 시편의 경우 Fig. 3(c, d)를 보면 1200°C에서 급격한 발포를 한 후, 1250°C에서 표면에 용융상이 형성되었다.

Fig. 5에서 소각재의 첨가량이 20 ~ 30 wt%로 증가함에 따라 내부에 더 많은 발포와 함께 표면에 더 많은 용융상이 형성되었다. 소각재를 20 wt% 이상 첨가한 시편들에서는 소성온도 1200°C에서부터 표면에 과다한 용융상이 형성되기 시작하였다.

소각재의 첨가량이 증가함에 따라 표면에 더 많은 용융상이 형성된 원인은 육체의 역할을 해주는 소각재의 주성분인 CaO 성분에⁷⁾ 의하여 Frit rule의 SiO_2/Flux 와 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Flux}$ 의 값이 낮아졌기 때문인 것으로 생각된다.

3.3.2. 소각재 첨가에 따른 비중변화

Fig. 6에서는 소각재 함유량 변화에 따른 겉보기 비중변화를 보여주고 있다. 1100°C에서는 소각재 함유량이 높아질수록 비중이 높았으나 온도가 증가할수록 시편 조성에 따라 약간의 차이는 있지만 전체적으로 비중이 낮아지는 경향을 보이고 있다. 이는 Fig. 7에서와 같이 기체발포에 의한 bloating 현상과 용융상 형성이 온도가 증가하면 조성에 따라 서로 다른 경향을 보여 bloating rate가 포화되는 부근(Fig. 7에서 화살표로 표기)에서 내부 팽창력과 소성수축력의 역전현상 때문에 조성마다 다양한 비중값을 보이는 것으로 판단된다. 따라서 과다한 소각재의 함유는 과량의 용융상 형성으로 인해 소성수축력이 강해지기 때문에 골재의 경량화에 도움이 되지 않

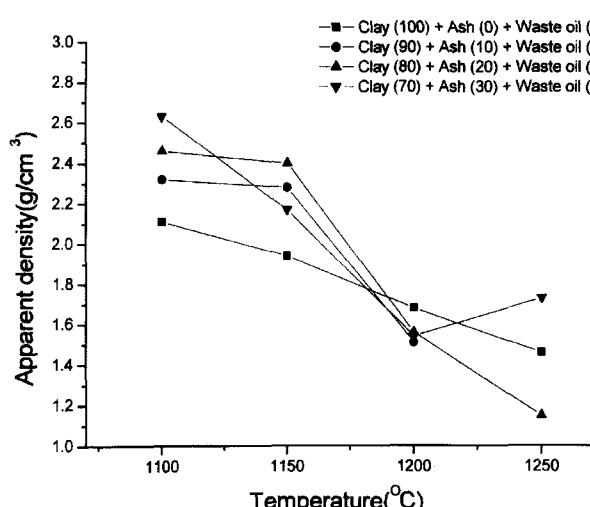


Fig. 6. Apparent density vs. temperature with different content of ash.

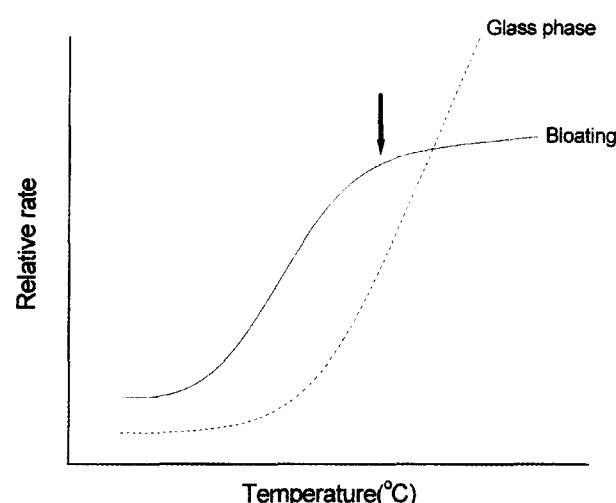


Fig. 7. Schematic diagram of bloating and glass phase formation rate vs. temperature.

았다.

Fig. 7의 그래프는 1100 ~ 1250°C의 소성온도에서 시편의 내부 발포 및 외부 용융상 형성 정도를 육안 관찰에 의한 상대비율로 도시한 정성적인 모식도이다.

4. 결 론

소각재와 폐오일을 이용한 인공 경량골재의 발포성 및 용융상 형성에 관한 실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 인공 경량골재의 발포 과정은 먼저 발포의 시작 단계에서 내부의 가스 생성 및 열충격에 의한 micro-crack이 형성되고, 용융상 형성과 함께 급격한 가스의 발포에 의해 부피팽창이 일어나며, 최종적으로 표면 및 내부에 치밀한 소결상이 형성되는 과정을 거치는 것으로 판단된다.

2. 소성중 시편의 급격한 팽창으로 인해 시편이 파괴되는 것을 방지하기 위해서는 Frit rule에 의한 조성의 제어와 소성온도의 제어가 필수적 이었다.

3. 폐오일을 0.5 wt% 이상 첨가시 골재의 발포에 긍정적인 영향을 미쳤고 비중이 1.0 이하의 초경량 인공골재를 제작할 수 있었다.

4. 소각재 10 wt%와 폐오일 2 wt%를 첨가하고 1200°C로 소성한 후 비중이 1.5 정도의 기공분포가 우수하고 용융상의 양도 적당한 최적 조건의 인공경량골재를 제작할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 산업폐기물 재활용 기술개발 사업단의 연구비(D-A-1) 지원으로 수행되었기에, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. S-W. Bae, S-Y. Han, B-J. Lee and Y-B. Kwon, "Characteristics of Cement Based Solidification Process for Municipal Solid Waste Incineration Plant Fly Ash," *J. Kor. Solid Wastes Eng. Soc.*, **16**(1), 67-72 (1999).
2. S-M. Han, D-Y. Shin and S-K. Kang, "Preparation for Porous Ceramics Using Low Grade Clay," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35**(6), 575-582 (1998).
3. J-S. Oh, P-K. Chang and Y-M. Lim, "A Study on the Fabrication of Lightweight Aggregate Using Red Mud, the By-product from Al₂O₃ Industry," *J. Kor. Solid Wastes Eng. Soc.*, **15**(1), 16-23 (1998).
4. 박용극, 요업학기초실험, 한국요업학회, 57-60 (1985).
5. 채영배, "경량골재의 원료광물," 한국광물학회, **3**(1), 24-30 (1990).
6. 김원태, "산업폐기물인 석탄회를 이용한 경량골재 제조에 관한 연구," 전남대학교 대학원 자원공학과 석사논문, 1996.
7. N. Yalcin and V. Sevinc, "Utilization of Bauxite Waste in Ceramic Glazes," *Ceramics International*, **26**, 485-493 (2000).
8. 김병희, "이화학사전," 교육서관, 1302-1303 (1993).
9. Y. Ninomiya and A. Sato, "Ash Melting Behavior under Coal Glassification Conditions," *Energy Convers. Mgmt.*, **38**(10-13), 1405-1412 (1997).
10. J-R. Qiu, F Li, Y. Zheng, C-G. Zheng and H-C. Zhou, "The Influence of Mineral Behavior on Blended Coal Ash Fusion Characteristics," *Fuel*, **78**, 963-969 (1999).
11. 양현수, 이규철, 박주식, "융제첨가 비산회의 용융성 연구," *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **8**(6), 985-993 (1997).
12. K-S. Wang, K-Y. Chiang, J-K. Perng and C-J. Sun, "The Characteristics Study on Sintering of Municipal Solid Waste Incinerator Ashes," *J. of Hazardous Mat.*, **59**, 201-210 (1998).
13. P-K. Chang and J-S. Oh, "Lightweight Aggregate Made from Sewage Sludge Ash," *J. Kor. Solid Waste Eng. Soc.*, **12**(1), 1-8 (1995).