

Removal Phenomenon of Black Core in Clay Brick Containing High Carbon Content

Jin-Ho Jung and Hyung-Tae Kim[†]

Advanced Key Material Lab., Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea
(Received April 22, 2006; Accepted May 15, 2006)

고탄소질 함유 점토벽돌의 내부흑심 제거 속도에 대한 연구

정진호 · 김형태[†]

요업기술원 기능소재팀

(2006년 4월 22일 접수; 2006년 5월 15일 승인)

ABSTRACT

There have been some studies on the use of coal waste as a raw material for clay bricks due to the lack of naturally producing minerals. It can help resolving the problems of pollution, forest conservation and flood control by utilizing coal waste. However, high content of carbon materials usually leads to the black core in clay bricks after firing process, and diminishes the mechanical and aesthetical properties of clay brick. In this study, the effect of firing process is investigated for the removal of black core in clay bricks with carbon content. The removal kinetics of black core are also compared and investigated with the firing schedule and black core removal.

Key words : Coal waste, Kaolin clay, Black core, Removal kinetics

1. 서 론

국내에서 발생하는 석탄폐석의 양은 매년 7백만 톤으로 일년 채탄량의 30% 정도를 차지하고 있다. 탄광 주위에 방치된 석탄폐석은 교통두절, 산성폐수, 산림 및 경관 훼손 등의 많은 문제점을 발생시키고 있는 실정에 있다. 국내에서 석탄폐석의 연구는 흙차제¹⁾와 콘크리트 골재²⁾ 등의 분야에 제한되어 왔고 여전히 초기 수준에 머물러 있으나, 외국에서는 콘크리트용 골재, 건자재용 재료, 경량세라믹 골재와 시멘트 원료와 같은 다양한 방안으로 석탄폐석을 사용하고 있다.³⁾ 그러므로 자원으로 석탄폐석을 재활용하는 방안이 모색된다면, 환경문제와 건설 분야에서의 심각한 골재 부족난을 동시에 해결 할 수 있을 것으로 예상된다.

국내 천연자원이 고갈됨에 따라 대체소재의 개발에 대한 관심이 높아진 점토벽돌 산업은 다량으로 석탄폐석을 재활용할 수 있는 대안이라 할 수 있다. 우리는 이전 연구에서, 석탄폐석의 함량과 소성온도에 따른 점토벽돌의 흡수율과 압축강도의 영향을 검토하였다.⁴⁾ 그러나 과도한 탄소 함유물질의 사용은 제품 내에서 미연소되어 잔존하

고 있는 탄소가 흑심 형태로 남아있어^{5,6)} 또 다른 환경적인 문제를 안고 있으며, 아울러 소성과정 중 시편 표면의 자화 이후 미처 분출되지 못한 탄소 기체로 인한 부피팽창이 균열 및 형태의 일그러짐이라는 치명적인 문제점을 만들기도 한다. 따라서 현재 까치는 흑심 및 부피팽창을 방지하기 위한 현장조건으로 벽돌 내 탄소함량이 전체 중량에서 약 5%이라는 한계를 갖고 있다.

본 연구에서는 부피팽창을 최소화하기 위해 출발원료를 내화도가 높은 고령토 소지로 하고 국내수집 된 석탄폐석을 혼합하여 시편을 제작하였다. 또한 석탄폐석을 다량 혼합하여 발생하는 흑심의 거동에 대해서, 함유 탄소의 산화발열 원료예상 온도까지의 승온속도와 유지시간을 변화시키며 관찰하였으며 흑심제거속도반응식을 구하여 검토하였고, 그에 따른 물리적인 특성을 비교 검토하였다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용된 석탄폐석(CW)은 경북 상주시에 소재하고 있는 T광업소의 부산물이고, 점토는 인근 고령토 소지(KB)이며 그 화학성분은 Table 1과 같다. 표에서와 같이 석탄폐석과 고령토 소지의 화학적 주성분은 SiO₂ 및 Al₂O₃이며, 이외에 Fe₂O₃와 알칼리 성분 등이 포함되어 있다. Al₂O₃에 대한 SiO₂의 질량비는 석탄폐석의 경우는 약 1.8 정도이고 고령토 소지는 약 2.7 정도를 나타내 SiO₂ 성분

[†]Corresponding author : Hyung-Tae Kim
E-mail : htkim@kicet.re.kr
Tel : +82-2-3282-2467 Fax : +82-2-867-6251

Table 1. Chemical Composition of the Coal Waste and Kaolin Body

	Chemical composition (%)									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Ig. loss	Carbon
Coal waste (CW)	36.4	19.9	1.93	1.38	0.18	2.00	1.43	0.52	35.5	35.3
Kaolin body (KB)	62.1	22.6	2.30	2.02	0.71	1.56	2.33	0.09	5.59	-

이 석탄폐석보다 고령토 소지에 상대적으로 많았다.

석탄폐석은 조크래셔와 셔터밀을 이용하여 분쇄하고 50~80 mesh의 sieve로 체가름 한 후 고령토 소지에 혼합하여 시편을 제조하였다. 시편은 석탄폐석과 고령토를 40:60 wt%로 충분히 혼합한 후, 10 wt%의 증류수를 가하여 유압 프레스(195 kgf/cm²)로 가압하여 성형하였다. 시편의 크기는 지름을 같게 하였고, 높이는 흡수율용 6.5 mm, 압축강도용 13.2 mm의 2종류로 하였다. 시편의 기본 열처리기는 80°C에서 건조시키고 800°C까지 승온하였다. 이때 열처리에 따른 시편의 물리적 특성을 알아보기 위해 승온속도는 1~10°C/min 범위로, 800°C에서의 등온유지시간은 0~6 h로 변화시켰다. 얻어진 최적의 승온속도와 등온유지시간을 적용하여 최종 소성온도(1200°C 이상)까지 소성하여 물리적 특성을 측정, 검토하였다.

반응속도가 반응물질의 농도와 무관할 때, 그 화학반응의 경우를 0차 반응이라 한다. 이것은 Eq. (1)과 같이 표현되며, 적분하여 정리하면 반응시간에 따른 농도변화를 얻을 수 있다.⁷⁾

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k \quad (1)$$

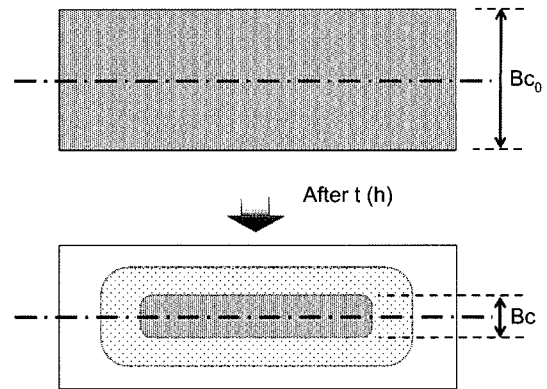
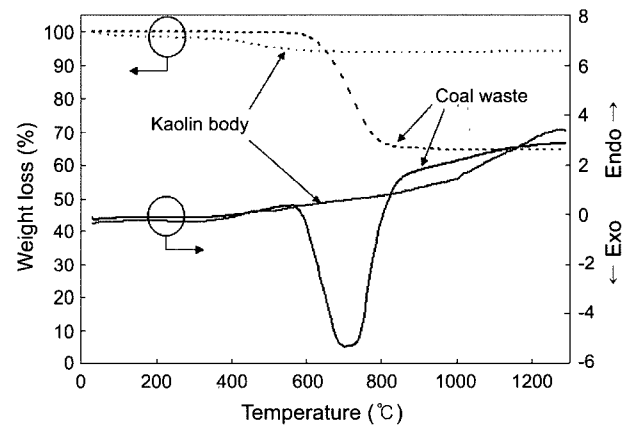
여기서 $-r_A$ 는 임의의 물질의 반응속도(g/L·h), C_A 는 반응 물질의 농도(g/L), k 는 반응속도상수(g/L·h), t 는 반응시간(h)이다. 이와 동일하게 소성과정 중 흑심제거에 대한 변화가 0차 반응에 의거하여 거동한다고 가정하면, 흑심의 길이(또는 면적, 체적)는 Eq. (1)의 농도와 대체할 수 있으며 그 반응을 흑심의 제거반응속도식(Eq. (2))이라 할 수 있다. 그 해를 Eq. (3)으로 얻을 수 있으며, 흑심의 제거율은 시간에 따라 비례함을 의미한다.

$$-r_c = -\frac{dB_c}{dt} = k' \quad (2)$$

$$B_{c_0} - B_c = k't \quad (3)$$

여기서 $-r_c$ 는 흑심의 제거반응속도(mm/h), B_{c_0} 는 소성 전 흑심의 길이(mm), B_c 는 임의의 소성시간 후 흑심의 길이(mm), k' 는 흑심의 제거속도상수(mm/h) 그리고 t 는 소성시간(h)이다.

시편의 물성을 조사하기 위해 원료 및 성형체에 대한 XRD(MAC Science M03XHF²², Japan) 및 TG-DSC(SQT

**Fig. 1.** Schematics of the cross-sectional view of specimens with firing time.**Fig. 2.** TG-DSC curves of the coal waste and kaolin body.

Q600, USA) 분석을 하였다. KS L4008에 준하여 소성된 시편의 흡수율을 측정하였고,⁸⁾ KS L1203에 의거하여 시편을 가공하여 압축강도를 측정하였다.⁹⁾

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 석탄폐석의 시차주사열중량의 분석 시험결과이다. 석탄폐석은 580°C에서 970°C의 온도 구간에서 발열반응을 나타냈으며, 35.4%의 중량감소가 있음을 알 수 있다. 중량감소는 화학성분분석 결과(Table 1)의 탄소의 함량과 일치하였으며, 탄소의 연소로 인한 감소임을 확인하였다. 이 온도구간에서 발열량은 1340 kcal/kg이었고, 730°C에서 최대발열반응을 나타내었다.

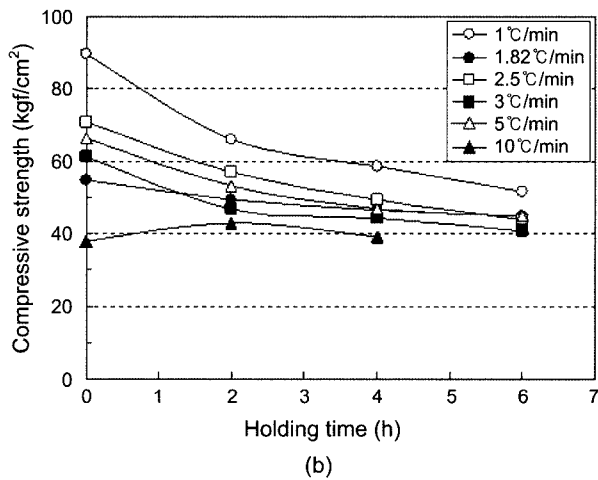
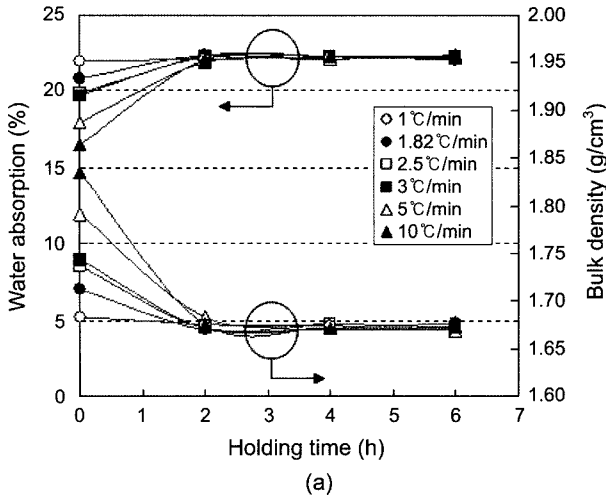


Fig. 3. Water absorption and bulk density (a) and compressive strength (b) with holding times at 800°C.

소성과정 중 흑심을 제거하기 위해서는 시험편의 표면이 자화되기 전 온도에서 충분히 가열할 필요가 있다. 열분석 결과 검토 후 시험편 내 탄소의 안정된 연소를 위해서, 시험편을 800°C 기준으로 승온속도와 등온유지시간을 달리한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 승온속도가 증가할수록 흡수율은 감소하였고, 등온유지시간을 증가시킬수록 흡수율은 증가하였으나 2h 이상 유지한 경우에는 일정한 값을 나타내었다. 흡수율 관찰 결과 800°C까지의 승온속도의 차이는 시험편에 대한 소성시간의 차이와 대응된다. 승온속도가 낮은 (즉, 소성시간이 긴) 1.0°C/min에서 탄소의 연소기회는 상대적으로 긴 것으로 판단되고, 반면에 승온속도와 상관없이 등온유지시간 2h 이상에서 흡수율이 일정한 값을 나타낸 것은 탄소의 연소로 인한 기공형성이 이미 완료되었음을 알 수 있다. 이것은 등온유지시간 2h 이상에서의 밀도의 측정 결과로 확인하였다. 한편 압축강도는 등온유지시간이 길수록 전반적으로 감소하였다. 등온유지시간에 따른 밀도의 변화가 거의 없음에도

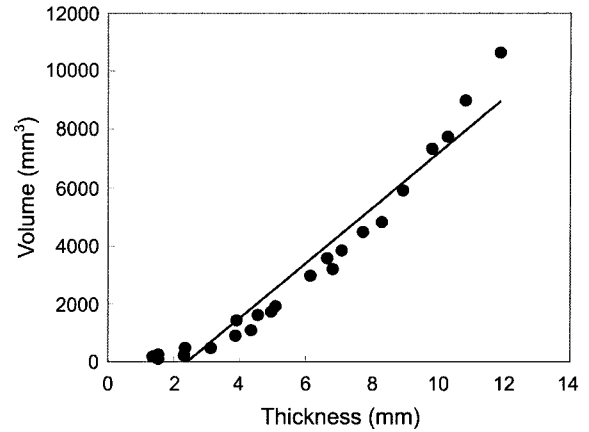


Fig. 4. Relationship between volume and thickness of black core.

불구하고 시간의 경과에 따라 압축강도가 낮게 나타난 것은 시험편 내부의 구조적 변화에 따른 약화로 사료되며 더 구체적인 연구를 필요로 한다.

시험편 내 흑심의 체적(또는 단면적)을 정확히 측정한다면, 소성특성에 따른 흑심의 거동을 보다 일반화시킬 수 있다. Fig. 4는 800°C까지 승온속도와 등온유지시간을 달리해서 열처리한 시험편 내 흑심의 체적과, 시험편의 직경을 절단하여 측정된 흑심의 두께와의 상관관계를 나타내었다. 800°C에서 열처리한 시험편 내의 흑심의 두께는 흑심의 체적과 비례함을 알 수 있다. 시험편 내 흑심의 두께가 각각 6 mm와 10 mm일때, 흑심의 체적은 각각 3420 mm³과 7190 mm³이었다. 이 결과는 흑심의 체적을 측정하는 것을 두께를 측정함으로 대신할 수 있음을 의미한다.

모든 시험편의 두께를 Eq. (3)에 대입하여 얻어진 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 x축은 소성시간을, y축은 시험편 내의 두께를, 그리고 기울기를 가진 각 실선은 해당 승온속도에서의 흑심제거속도상수 값을 나타낸다. Fig. 5에서 알 수 있듯이, 소성시간 증가에 따라 흑심의 두께는 감소하였으며, 승온속도가 빠를수록 흑심의 두께는 급격히 감소하였다. 즉 흑심의 제거속도상수는 승온속도가 빠를수록 높은 수치를 나타냄을 의미한다. 만약 흑심을 짧은 시간에 제거하려면 승온속도는 빠를수록, 그리고 등온유지시간은 길수록 효과적임을 알 수 있었다. 흑심의 제거반응식은 낮은 승온속도에서 보다도 높은 승온속도에서 더 잘 일치하였다.

Fig. 6은 승온속도와 Fig. 5에서 얻어진 제거속도상수와 의 관계를 나타내었다. 제거속도상수는 승온속도 3°C/min까지는 온도와 함께 급격히 증가하였지만, 그 이상의 승온속도에서는 완만하게 증가하였다. 승온속도가 증가할수록 제거속도상수도 증가하여 신속한 흑심제거에 효과적이라 할 수 있다.

800°C에서 등온유지시간에 따른 전형적인 시험편 내의

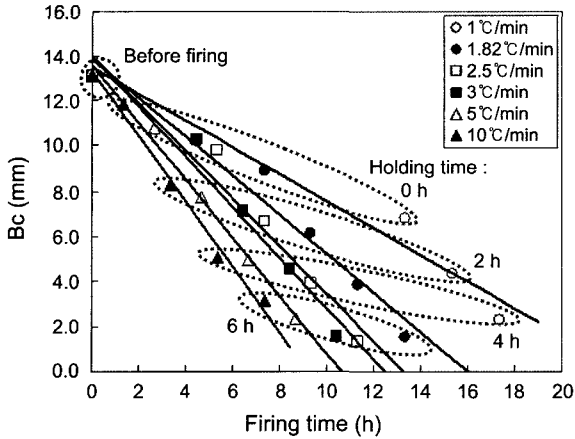


Fig. 5. Thickness of black core (Bc) with various heating rate.

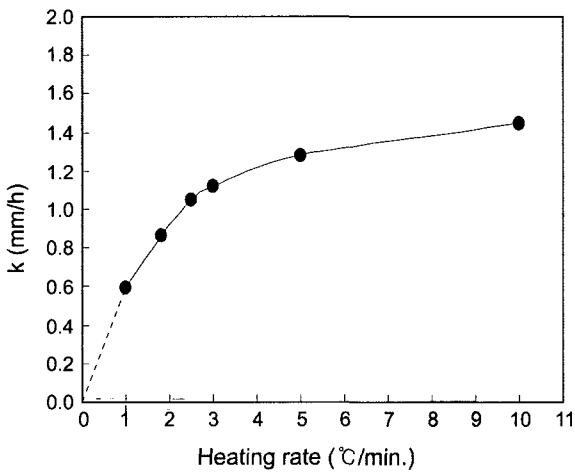


Fig. 6. Removal constant (k) of black core with various heating rate.

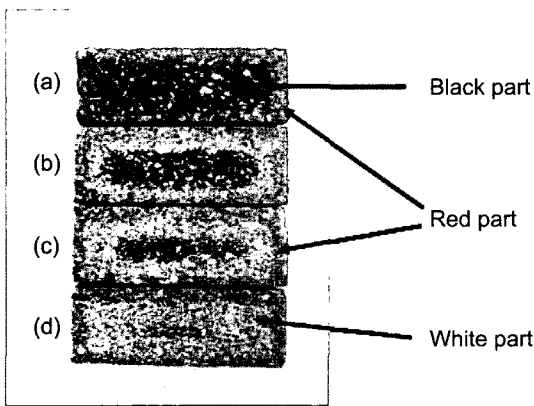


Fig. 7. Cross-sectional view of specimens with each holding times; (a) 0 h, (b) 2 h, (c) 4 h, and (d) 6 h.

흑심의 변화를 Fig. 7에 나타냈다. 전술한 바와 같이 등온유지시간에 따라 흑심의 검은 면적(black part)이 감소하여 사라지는 것을 알 수 있다. 공기와 원활하게 접촉한

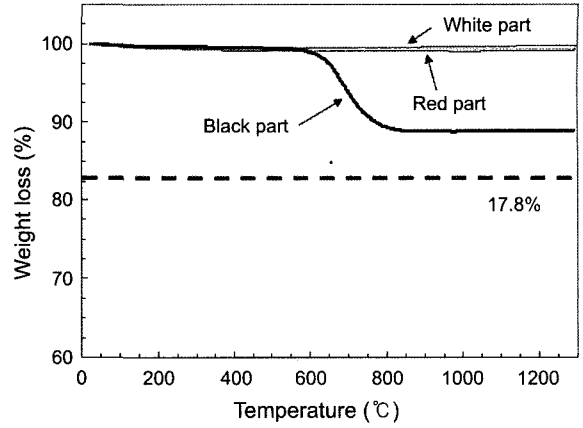


Fig. 8. Thermogravimetry of mixed body after firing.

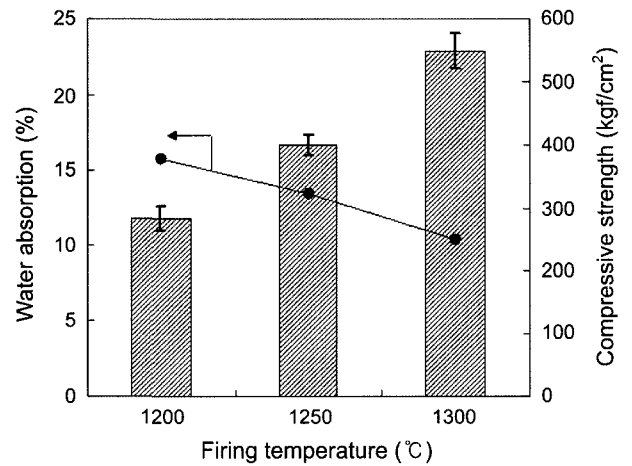


Fig. 9. Water absorption and compressive strength with various firing temperature.

부분(red part)은 산화 소성되어 Fe_2O_3 의 생성으로 인해 붉게 변색되었으나, 공기와 충분히 접촉하지 못한 부분(white part)은 하얀색으로 변하였다. 앞선 열분석에서 석탄폐석과 고령토 소지의 중량은 800°C까지 각각 35.4%와 6% 감소했다. 석탄폐석 40%를 혼합한 시험편의 중량은 800°C까지 이론적으로 약 17.8% 감소를 예상할 수 있다. 시험편 내부의 각 부분에 대한 중량감소를 비교한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Red part와 white part는 거의 중량 변화를 보이지 않았지만, black part는 미연소된 탄소로 인해 소성 전 시험편보다 낮으나 일정한 중량감소를 나타내 아직도 연소과정 중임을 확인하였다.

Fig. 9는 2.5°C/min의 승온속도로 소성하면서 800°C에서 2h 동안 등온 유지한 후 각각 1200°C, 1250°C, 1300°C의 최종온도에서 1h 동안 재차 등온 유지한 시험편의 흡수율과 압축강도의 변화를 나타낸 결과이다. 800°C에서 열처리한 시편의 흡수율과 압축강도가 각각 22%와 약 60 kgf/cm²인 것과 비교하면, 1250°C에서의 흡수율은 13.4%로 약

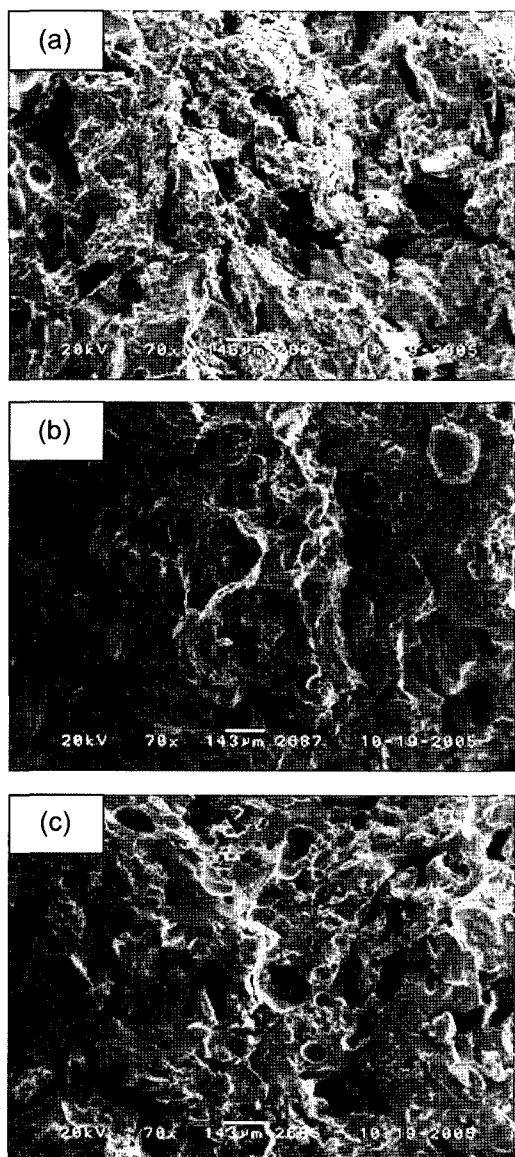


Fig. 10. Fractured surface of specimens with 40% coal waste after sintering at following temperatures; (a) 1200°C, (b) 1250°C, and (c) 1300°C.

9% 감소하였고, 예상대로 압축강도는 400 kgf/cm^2 로 약 7배 증가하였다. 이 결과는 이전 연구 결과와 마찬가지로, 원료에 함유되어 있던 금속산화물들이 소성과정 중 용제로 작용하여 탄소가 연소되어 생성된 빈 공간을 메움으로써, 흡수율은 낮아지고 압축강도는 증가한 것으로 판단된다. Fig. 10은 위에서 제조된 시험편들의 파단면의 미세구조를 보여주고 있다. 소성온도가 올라갈수록 시험편 표면이 더 치밀해진 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

고령토 소지에 석탄폐석을 무게비로 40% 첨가하여 800°C

까지의 승온속도와 등온유지시간을 변화시키며 가열특성 거동에 대해 검토하였다. 흡수율은 승온속도가 증가함에 따라 감소하였으나, 등온유지시간 2 h 이상에서는 승온속도와 상관없이 일정하였다. 압축강도는 등온유지시간이 길수록 감소하였다. 한편 흑심의 제거반응속도식은 0차 반응모델에 의해서 분석할 수 있었으며, 승온속도의 증가에 따라 잘 적용되었다. 흑심의 빠른 제거를 위해서는 승온속도를 크게, 그리고 등온유지시간은 길게 할 필요가 있다. 제거속도상수는 소성시간에 정량적으로 의존하였으며, 승온속도가 $1\sim 10^\circ\text{C/min}$ 에서 $0.59\sim 1.45 \text{ mm/h}$ 이었다. 800°C 에서의 측정치와 비교할 때, 고온소성 시편의 흡수율은 약 9% 감소하였고, 압축강도는 약 7배 증가하였으며, 그 원인은 원료 중 함유된 금속산화물이 소성 시 유리상을 형성하여 물성을 증가시켰음을 알 수 있었다. 이와 같은 연구는 관련산업 현장의 실용규격벽돌의 소성조건에 적용하여 열처리 공정제어에 도움을 줄 것으로 판단된다.

Acknowledgment

본 연구는 2003~2005년도 차세대 핵심환경기술개발사업 폐기물 자원화기술과제(No. 082-041-031)로서 수행되었기에 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. J. M. Rim and B. U. Kim, "Removal of Heavy Metals in Mine Drainage by Adsorbent Made from Coal Wastes," *J. Kor. Solid Wastes Eng. Soc.*, **16** [5] 466-73 (1999).
2. K. W. Kim, Y. S. Doh, and X. F. Li, "Evaluation for Characteristics of Coal-Mine Waste Concrete," *J. Kor. Soc. Agricul. Eng.*, **43** [2] 132-39 (2001).
3. K.-S. Yeon, "Problem and Solution for Recycle of Coal Mine Wastes," *Monthly Environment*, **21** [9] 23-125 (2002).
4. J. H. Jung, J. W. Yoo, J. U. Lee, and H. T. Kim, "Application of Coal Wastes to Clay Brick and Investigation of Physical Properties," *J. Ind. Eng. Chem.*, **11** [2] 175-79 (2005).
5. M. S. Lee, C. K. Na, and M. Y. Kim, "Reusability of Coal Fly Ash as an Additive for Clay Brick," *J. Kor. Solid Wastes Eng. Soc.*, **15** [4] 342-51 (1998).
6. J. Y. Park, Y. T. Kim, K. G. Lee, S. G. Kang, and J. H. Kim, "Properties of Aggregates in Terms of Black Core Formation," *Proceedings of Fall Meeting of the Korean Ceramic Society*, 2005, Daejeon, Korea, 50 (2005).
7. O. Levenspiel, "Chemical Reaction Engineering," pp. 42-54, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1967.
8. "Testing Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Specific Gravity and Apparent Porosity of Fired Whiteware Products," KS L 4008 (1996).
9. "Testing Method for Compressive(Crushing) Strength of Fired Whiteware Materials," KS L 1203 (2002).