Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 39, No. 12, pp. 1164~1170, 2002.

Fly Ash를 이용한 고령토벽돌의 소결 특성

이진욱 · 이성민 · 김형태† · 최의석 · 이용석*
요업기술원 도자기연구센터
*(주)대평세라믹스
(2002년 10월 18일 접수; 2002년 11월 27일 승인)

Microstructure and Mechanical Properties of the Sintered Kaolin Block with Fly Ashes

Jin Uk Lee, Sung Min Lee, Hyung Tae Kim†, Eui Seok Choi and Yong Seok Lee*
Pottery Research Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea
*DaePyung Ceramics Co. Ltd., Jeollabuk-do 573-842, Korea
(Received October 18, 2002; Accepted November 27, 2002)

초 록

고령토질 벽돌에 대한 fly ash의 첨가가 소결온도에 미치는 영향과 그에 따른 물성의 변화를 관찰하였다. Fly ash로는 탄소 8~9%의 무연탄 연료 재를 사용하였고 고령토 등의 국산 천연원료를 이용하여 실험을 하였다. Fly ash와 고령토 등의 4종의 원료를 5가지의 혼합비로 조합하여 혼합, 성형하고 각각 1050°C, 1100°C, 1150°C, 1200°C의 온도로 소성하였다. 소성온도가 증가함에 따라 모든 시편에서 흡수율은 낮아지고 압축 강도는 증가하였다. 소성온도가 1100°C 이하인 경우 fly ash의 함량이 증가함에 따라 흡수율은 증가하고 강도가 감소하였다. 이에 비하여 소성온도가 1150°C 이상인 경우 흡수율은 소성온도가 낮은 경우와 유사한 경향을 보였으나 강도는 증가하였다.

ABSTRACT

The effect of fly ash addition to the kaolin block has been investigated. The addition affected the firing temperature and physical properties such as water absorption and compressive strength. The starting materials were from korea natural resources and the fly ash were from the power plant using coal as fuel, containing free carbon of 8~9 wt%. The starting natural materials were mixed with 5 different proportions of fly ash, pressed and then sintered at 1050, 1100, 1150 and 1200°C. With sintering temperature, water absorption decreased and compressive strength increased. When specimens were sintered at the temperature lower than 1100°C, water absorption increased and strength decreased with fly ash content. In contrast, when sintering was done at the temperature higher than 1150°C, water absorption increased with fly ash content similarly but strength was improved.

Key words : Fly ash, Kaolin block, Strength, Water absorption

1. 서 론

석탄연료 발전소에서 미분석탄이 뜨거운 공기와 함께 고속으로 노 내에 주입되면 함유된 대부분 광물질의 용융점 이상인 1,500±200°C 온도에서 부유상태로 순간적으로 연소하게 된다. 이때 연소하고 난 후 남는 물질을 석탄회(fly ash)라고 하며, 연료 투입량에 대해 무연탄의 경우 26~50%, 역청탄의 경우 8~15% 정도의 석탄회가 발생되고 연소 후 모이는 장소에 따라 bottom ash, fly ash 등으로 구분된다.

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

Fly ash는 절탄기나 공기예열기 아래 설치된 hopper에 모이는 것과 집진기 하부 hopper에 채집되는 ash를 말하며, 그중 전자의 양은 발생회의 약 5% 정도이다. 전기집진기에 의해서 집진되어 집진기 하부 hopper에 모이는 ash는 입경이 다소 크고 발생회의 75~80%를 차지하며 대부분이 재활용된다.[1-4]

일반적으로 fly ash는 다공성 구형입자, 단단한 구형입자, 부정형입자의 혼합물이며 입자 크기는 탄종이나 분쇄도 및 연소조건에 따라 다르나 보통 1.0~150 μm의 분포를 보이며 평균입경은 약 20~30 μm로서 시멘트의 입경과 비슷하다. Fly ash의 진비중은 아역청탄의 경우 1.9 정도, 철분이 많은 역청탄은 2.96까지 되는 것도 있으며, 겉보기 비중은 일반적으로 0.8을 적용한다. 분말도 측정은 체(sieve)에 의한 방법과 비표면적 측정방법 등이 있는데 체

에 의한 방법은 보통 200 Mesh(88 μm)와 325 Mesh(44 μm) 통과분으로 측정한다. 전기집진기에서 포집되는 fly ash의 비표면적은 보통 3.0 m^2/g 전후이다.

흔히 붉은 벽돌로 불리는 점토 및 고령토 벽돌은 주원료로 황토, 점토, 마사토 등의 천연원료를 조합하여 제조된다. 적절한 수분을 함유한 상태에서 조합된 원료는 압출 성형하며, 규격대로 절단된 벽돌은 건조 과정을 거쳐 소성하게 된다. 제조공정 중에서 소성과정은 생산원가에 가장 큰 비중을 차지하므로, 소결온도의 저하 및 소성시간의 단축이 주요한 과제가 되어왔다. 한편 전술한 석탄회의 경우 유연탄인 역청탄 및 갈탄 연소생성물은 대부분 시멘트 제조시 고온의 rotary kiln에 혼입하여 보조원료로 사용함으로서 재활용 처리가 되고 있으나 무연탄 석탄회의 이용은 매우 미미한 실정이다.[5,6] 무연탄 석탄회는 유연탄 석탄회에 비하여 잔류 carbon의 함량이 5~25%로 매우 높아서 각종 보조 원료 및 충진제로의 이용이 제한을 받고 있어 거의 매립에 의존하여 처리되고 있다.[7,8]

본 연구에서는 미연탄소분을 포함한 무연탄 fly ash를 고령토벽돌 제조과정에 혼합하여 그 첨가량과 소결온도에 따른 소결체의 거동을 확인하고 미세구조를 관찰함으로서 변화되는 벽돌의 물성 변화에 대하여 고찰 하고자 하였다.

2. 실험방법

고령토 벽돌의 연구에 사용된 원료는 모두 국내산 원료로서 습식법으로 화학성분을 분석하고, 그 결과를 산화물 형태인 SiO_2, Al_2O_3, CaO, MgO, Fe_2O_3, K_2O, Na_2O, TiO_2, MnO, P_2O_5로 환산하여 무게비를 구하였다. 또한 ignition loss를 측정하고 석탄회의 경우 잔류 free 카본의 양을 정량적으로 측정하였다. 질량비를 기준으로 백토 : 고령토 : 장석을 2 : 2 : 1 비율로 혼합한후, fly ash를 각각 0%, 10%, 30%, 50%, 65% 비율로 첨가하고 ball mill을 이용하여 원료 분말을 준비하였다. 성형성을 개선하기 위하여 바인더로 물을 10% 첨가하였다. 준비된 시료를 2축 프레스를 이용하여 400 kgf/cm^2의 압력으로 성형한 후 80°C에서 건조시키고 분당 4°C의 속도로 각각 1050°C, 1100°C, 1150°C, 1200°C 온도까지 승온하여 30분간 소성하였다. KS L4008에 준하여 소성된 시편의 겉보기 흡수율을 측정하였고, KS L1601에 준하여 시편의 형상을 가공하고 압축강도를 측정하였다. 원료는 분말 자체를 그리고 소성체는 파단면을 주사전자현미경으로 관찰하였다. 원료의 경우에는 입자의 형태와 크기 분포에 초점을 두었고 소성된 시편의 경우 기공의 형태에 중점을 두어 관찰하였다. 분말 X-선 회절 분석을 통하여 원료와 소성된 시편의 상분석을 시행하였다. 회절 분석은 10~60°까지 시행하였고 scan speed는 분당 4°로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 원료의 분석

실험에 사용된 백토, 장석, 고령토와 원료에 혼합되어 사용되는 fly ash의 화학성분 분석결과를 Table 1에 나타내었다. 백토의 경우 회분(CaO)의 함량이 7.56%로 높게 나타났고 고령토와 장석은 철분의 함량이 높았으며 특히 장석은 알카리 성분함량이 높아서 저온 소결에 유리한 원료로 분석되었다. 또한 fly ash의 성분에는 Al_2O와 SiO_2이외에 미연소된 잔류 카본이 8.75%로 무연탄 석탄회의 평균치정도 포함되어 있고 K_2O, Na_2O, CaO, MgO 등 소결시 융제로 작용될 수 있는 성분들이 약 6%정도 포함되어 있었다.

각각의 원료에 대한 열분석을 행한 결과 백토, 고령토의 경우 일반적인 고령토와 유사하게 100°C 근방의 부착수분 탈수에 의한 흡열 peak 및 감량과 500°C 전후에서

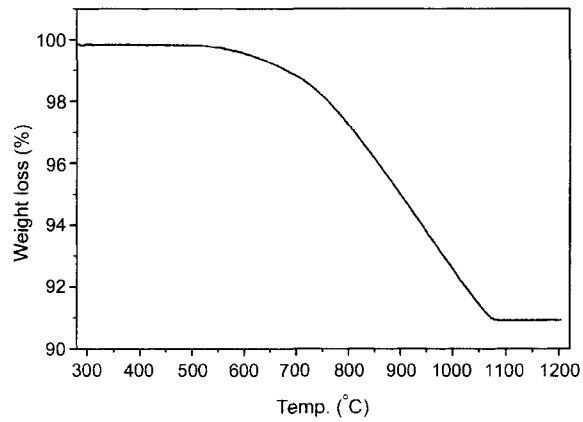

Fig. 1. Thermogravimetric measurement of fly ash.

Table 1. Chemical Composition of Raw Materials

	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	CaO (%)	MgO (%)	Fe_2O_3 (%)	K_2O (%)	Na_2O (%)	TiO_2 (%)	MnO (%)	C (%)	Ig. Loss (%)
White clay	49.2	33.1	7.56	0.21	0.83	0.41	2.98	0.39	0.01	–	5.27
Kaolin	43.4	34.3	0.13	0.38	4.87	0.54	0.63	1.0	0.06	–	14.7
Feldspar	65.1	18.8	0.4	0.2	3.52	5.03	4.63	0.09	0.88	–	1.33
Fly ash	47.0	29.7	0.94	0.73	4.40	3.66	0.60	4.11	0.04	8.75	8.87

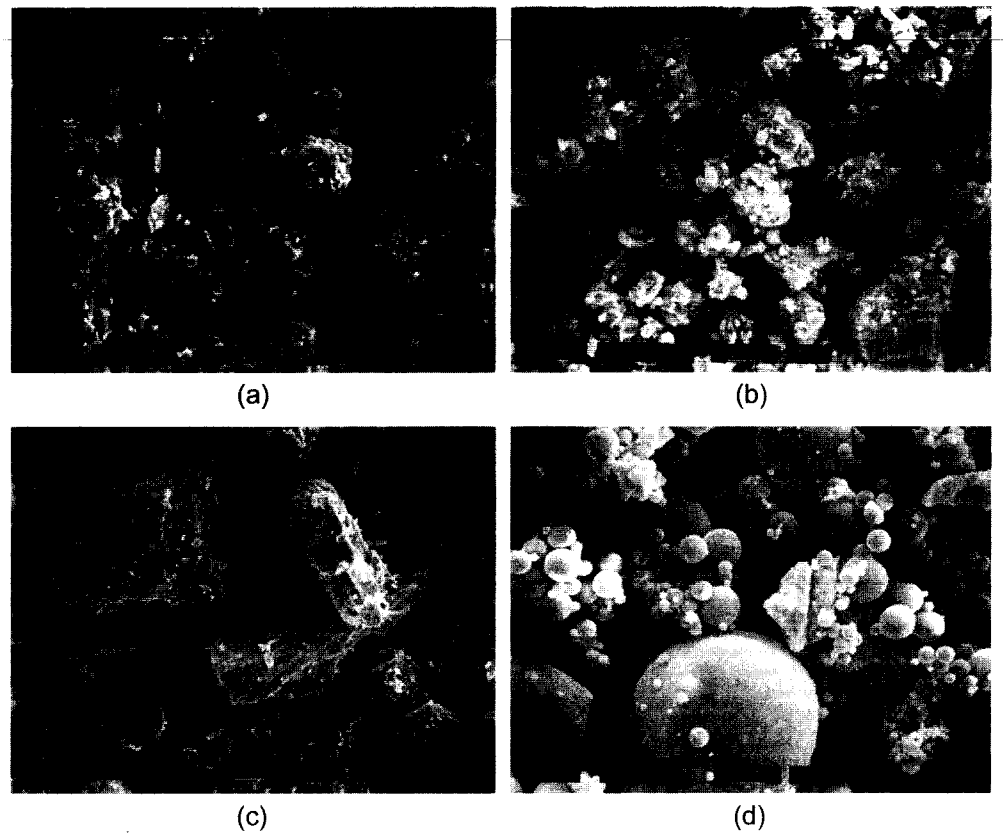

Fig. 2. Micrographs of raw materials : (a) white clay, (b) kaolin, (c) feldspar and (d) fly ash.

결정수의 방출에 의한 감량, 900~1000°C에서의 결정의 전이에 의한 발열반응을 관찰할수 있었다. 또한 장석은 500°C 부근의 무게 감량과 더불어 800에서 1000°C 사이에서 카보네이트 분해로 추정되는 무게 감량이 일어났다.[9] 이에 비하여 Fig. 1에 나타난 fly ash의 무게감량은 550°C에서 시작되어 천천히 계속되다가 1070°C에서 약 9%의 감량이 완료되는데 이는 화학성분 분석결과에서도 나타난 잔류 carbon의 연소 때문으로 보인다. 따라서 fly ash를 포함한 고령토벽돌의 소성온도는 유지 시간 및 소성 분위기에 대한 영향이 있겠으나 최소한 1070°C 이상이어야 한다는 것을 알 수 있다.

Fig. 2는 각각의 기본 원료들의 전자 현미경 사진이다. 백토와 고령토가 약 20 μm 전후의 입자크기를 갖고 거친 표면을 갖는 둥근 입자형상 또는 뭉쳐진 모습을 보이는데 비하여 장석은 50 μm 이상이고 각진 편상 입자로 이루어져 있음을 알 수 있다. 백토와 고령토는 혼합 및 혼련, 압출공정을 거치는데 문제점이 없는 것으로 보이지만 장석은 편상이므로 압출성형시에 이방성 배향을 야기할 수 있을 것으로 판단된다. 한편 원료로 사용된 fly ash는 매끈한 표면을 가지며 구심도가 좋은 구형 입자모양을 띠고 있으며 2~3 μm에서부터 50 μm에 이르기까지 폭넓은 입자크기 분포를 가지는 것을 알 수 있다. 둥근 입자는

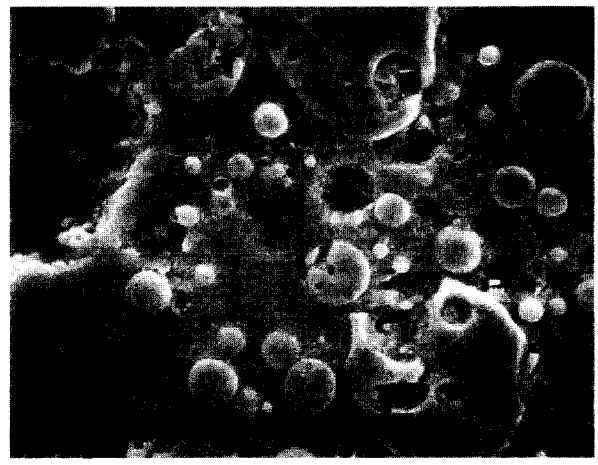

Fig. 3. Cross-sectional micrograph of fly ash.

연소시 고열로 가열되고 부유한 상태에서 유동연소 함으로서 용융 생성되는 것으로 판단된다.

Fly ash의 단면을 관찰한 결과(Fig. 3), 10 μm 미만의 입자는 내부가 치밀하지만 그 이상의 크기를 갖는 입자는 입내 기공이 존재함을 관찰할수 있었다. 이는 입자가 커짐에 따라 유동연소 및 용융시 발생한 기체들이 확산되어 완전히 밖으로 배출되지 못한 영향으로 보인다. 또한

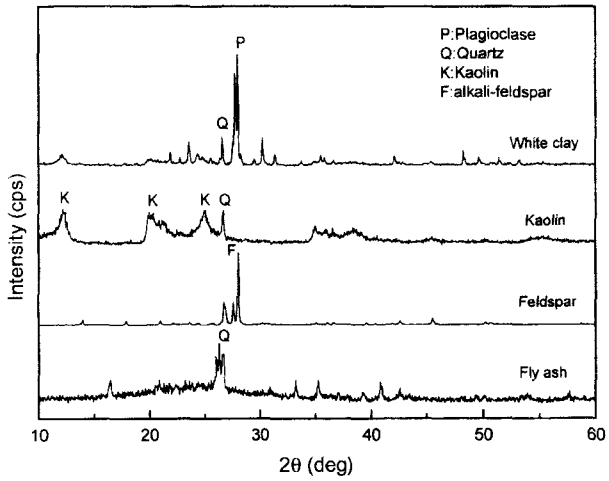

Fig. 4. XRD patterns of raw materials.

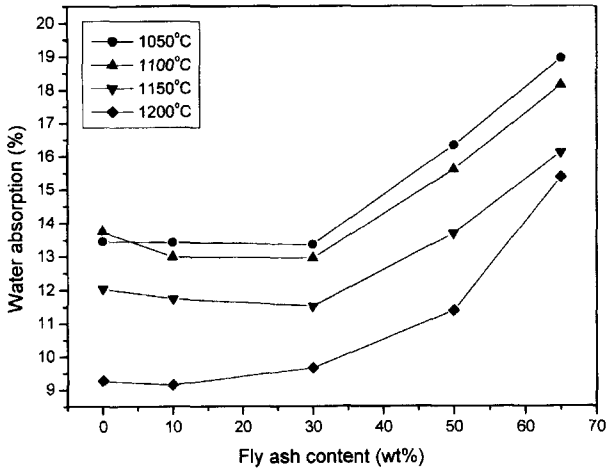

Fig. 5. Water absorption of specimens sinterd at different temperature with fly ash contents.

미연탄소가 특별히 관찰되지 않는 것으로 보아 탄소는 각각의 입자 내에 고르게 혼합되어 분포하는 것으로 보인다.

Fig. 4는 각 원료들의 X선 회절 분석 결과이다. 백토는 quartz와 plagioclase, 고령토는 kaolinite와 quartz, 장석은 alkali-feldspar를 주 결정상으로 포함하고 있다. Fly ash는 일반적으로 용융후 급랭으로 인한 비정질의 양상을 띠고 있으나 함유된 silica 및 alumina에 기인하는 결정상인 quartz 및 mullite의 peak가 나타나고 있다.

3.2. Fly ash 함량에 따른 소성 및 물리적 특성

Fig. 5는 첨가된 fly ash의 양과 소성 온도 증가에 따른 흡수율 변화를 나타내고 있다. Fly ash 함량이 30% 까지는 흡수율의 변화가 거의 없으나 그 이상 첨가된 조성에서는 모두 급격한 흡수율의 증가를 볼 수 있다. 이는 적당량의 fly ash가 첨가되면 벽돌소지 조합물 내에 존재하는 기존의 기공을 메우는 효과와 미연 탄소의 이탈로 기

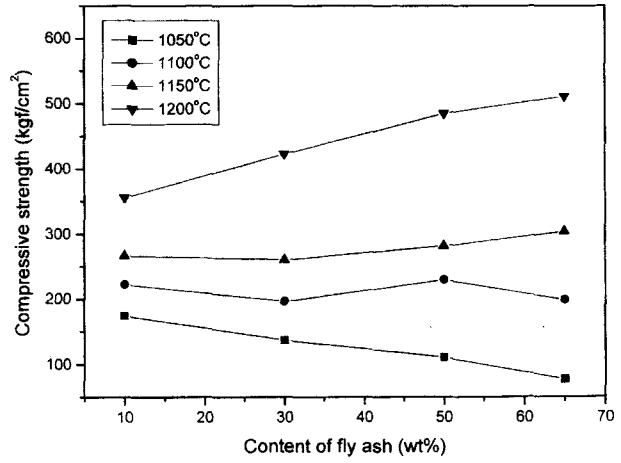

Fig. 6. Compressive strength of specimens sinterd at different temperature with fly ash contents.

공을 생성시키는 작용이 서로 상호 작용하여 흡수율을 상쇄하는 것으로 판단된다. 과량의 fly ash 첨가는 소결성을 저하시키고 많은 미연탄소가 연소하며 공극을 형성하며 기체의 이탈 경로를 따라 channel이 형성되어 흡수율을 높이는 것으로 판단된다.[10] 소성온도가 증가하면 흡수율은 감소하고 있는데 소성온도가 1050°C, 1100°C에서는 상대적으로 아직 높은 흡수율을 보여주다가 1150°C 소성시에 뚜렷한 흡수율 감소를 가져 왔고 1200°C에서 소성한 경우 9%까지 감소하였다.

위에서 제조된 시편의 압축강도를 Fig. 6에 나타내었다. 1100°C 이하의 온도에서 소성한 경우, 소성온도 증가에 따라 흡수율의 변화가 거의 없었던데 비하여 강도는 증가하는 것이 관찰되었다. 또한 fly ash의 양이 증가함에 따라 강도의 변화는 거의 없거나 약간씩 감소하는 경향을 보였다. 이에 비하여 1150°C 이상의 온도에서 소성한 경우 소성온도의 증가뿐만 아니라 fly ash 양의 증가 또한 강도 증진에 기여하였다. 이러한 결과는 1100°C 이하에서 잔류 carbon의 산화가 완전히 일어나지 않았고 소성은 fly ash 보다는 주로 천연원료에 의하여 일어나기 때문으로 판단될 수 있다. 1150°C 이상에서 소성한 경우, fly ash의 첨가에 따라 압축강도가 40%까지 증가하였는데 이는 많은 양의 fly ash가 기공을 형성하여 흡수율을 증가시키기도 하지만 fly ash의 용융으로 인하여 입자 사이의 결합력이 높아지기 때문으로 보인다. 이는 소성온도 상승이 치밀화와 강도 증진을 동시에 가져오는 일반적인 현상과는 다른 것이다. 그러나 60% 이상의 fly ash 첨가는 가압 및 압출 등의 성형성에 제약을 주기 때문에 실용성에 문제가 있다.

Fig. 7은 fly ash 함량에 따라 1200°C에서 소성한 시편의 미세구조를 보여주고 있다. Fly ash가 전혀 첨가되지 않은 경우 광물상이 서로 공극을 가지고 격리되어 있는

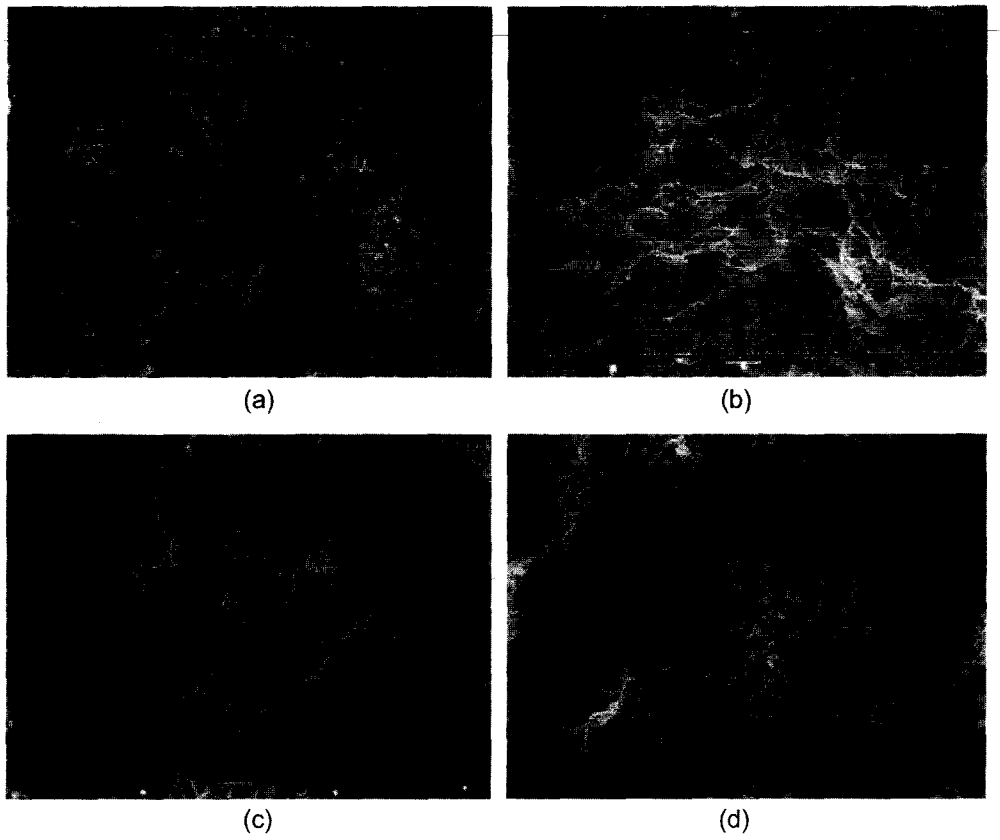

Fig. 7. Micrographs of fractured surfaces of the specimens sintered at 1200°C with fly ash content : (a) 0%, (b) 30%, (c) 50% and (d) 65%.

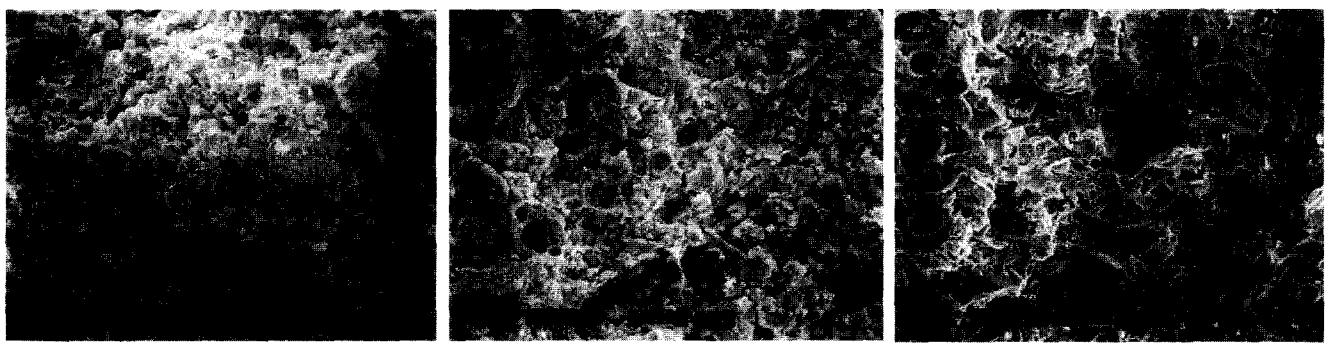

Fig. 8. Micrographs of fractured surfaces of specimens with 30% fly ash content after sintering at temperature of (a)1050°C, (b)1100°C and (c)1150°C.

불충분한 소결상태를 보여주고 있으며, 30% 첨가된 시편은 그러한 공극을 fly ash가 메꾸어 들어가고 carbon이 연소하여 일부 미세한 기공이 형성된 것을 보여주고 있다. 50% 첨가된 경우 크고 작은 기공들이 다량 분포하고 있고 기공의 주위로 유리질이 발달함을 알 수 있으며, 첨가량이 65%인 경우는 다량의 fly ash가 용융되고 내부의 carbon은 빠져나오며 단일 기공이 아닌 channel형 공극을 형성함을 관찰할 수 있다. 이것은 전술한 바와 같이 흡수율이 증가하면서도 압축강도가 증가하는 것의 원인을 보여주는 미세구조이다.

Fig. 8은 fly ash 첨가량이 30%인 시편을 온도별로 소성한 것의 파단면으로서 1100°C까지는 소결이 잘 이루어지지 않고 있으며 1150°C에서부터 Fig. 7에서 서술한 바와 같이 유리상과 기공들이 혼재하며 소결이 이루어지고

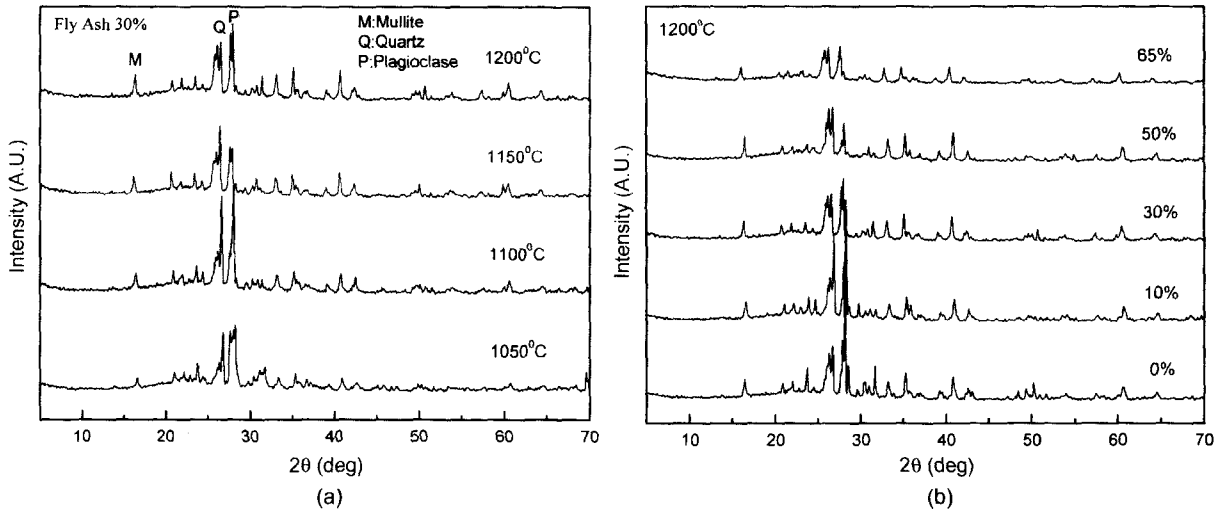

Fig. 9. XRD patterns of specimen with sintering temperature (a) and fly ash content (b).

Table 2. Chemical Composition of the Sintered Specimen Mixed with 50 wt% Fly Ash

SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	CaO (%)	MgO (%)	Fe_2O_3 (%)	K_2O (%)	Na_2O (%)	TiO_2 (%)	MnO (%)	C (%)	Ig. Loss (%)
54.7	33.1	3.92	0.80	2.94	2.10	1.98	0.59	0.06	0.02	0.11

있음을 알 수 있다. 소결이 잘된 시편의 평균 기공크기는 5~10 μm 정도이며 독립적인 구형형태를 가지고 있다. 미세구조로 미루어 볼 때 fly ash의 적당한 첨가는 유리상 형성으로 소결조제의 역할을 하며, 함유 carbon은 고온에서 연소되어 내부의 에너지 공급원으로 국부 소결을 촉진하는 동시에 소지구조 내에 network을 생성시킴으로서 흡수율은 증가하지만 압축강도를 우수하게 하는 역할을 하는 것으로 판단된다.

Fig. 9는 소성된 시편을 X선 회절 분석한 결과로서 주결정상으로 mullite, plagioclase, quartz 등의 peak가 관찰되었다. 온도의 상승에 따라 mullite 결정상이 증가하고 원료에 존재하였던 plagioclase, kaolinite 등의 결정상은 감소하는 것을 보여준다. Fly ash의 첨가량에 따른 결정상의 변화는 뚜렷한 점이 없으며 모두 mullite와 quartz가 주결정상으로 나타나고 있다. Fly ash가 50 wt% 첨가된 시편을 소성한후 성분분석한 Table 2의 결과로 볼 때 각 화학성분의 량이 평균적인 값으로 정량화 되어 있으며 주성분인 SiO_2, Al_2O_3의 양은 mullite를 형성하고 여분의 SiO_2는 quartz로 존재하는 것으로 보인다. CaO 및 K_2O, Na_2O 등은 유리상 형성에 지배적인 역할을 하는 알칼리 성분으로서 8%가량 포함되어 있으며 잔류 carbon은 연소조건이 중성이나 환원분위기 일 때 그대로 남아있는 경우가 많은데 완전연소가 일어난 것으로 보아 본 실험의 연소조건은 충분한 산화 소성 분위기였음을 알 수 있다.

4. 결 론

고령토 벽돌 소지에 fly ash를 무게 비로 10~65% 첨가함에 따라 미세구조의 변화를 관찰하고 기계적 특성을 측정하였다. Fly ash 10~30% 첨가 조성에서는 1100°C로 소성하였을 때 흡수율은 13~14%, 압축강도는 200~220 kgf/cm^{2}로 나타났고, 1150°C 소성시 흡수율은 11~12%, 압축강도는 250~300 kgf/cm^{2}이었다. 1200°C에서 소성한 경우 fly ash의 함량 증가에 따라 강도가 큰 폭으로 증진되었는데 이는 입자 사이의 계면에 결합물질로서 fly ash의 용융물이 기여하였기 때문으로 판단된다. 미세구조를 관찰한 결과 흡수율과 압축강도에 영향을 미치는 인자는 fly ash의 미분 충진 효과와 미연탄소의 에너지 공급역할, 소결시 유리상의 형성, 최종적으로 구형 기공의 형성과 고른 분포 등으로서 이러한 인자들이 상호 연관되어 물성을 좌우함을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. M. S. Lee, C. K. Na and M. Y. Kim, "Resuability of Coal Fly Ash as an Additive for Clay Brick," *J. Kor. Solid Waste Eng, Soc.*, **15** [4] 342-51 (1998).
2. K. N. Kim, J. H. Kwon and D. Y. Shin, "The Manufacturing of Fly Ash-clay System Ceramics Bricks," *J. Kor. Solid Wastes Eng. Soc.*, **18** [5] 459-67 (2001).

3. C. L. Verma, S. K. Handa, S. K. Jain and R. K. Yadav, "Techno-commercial Perspective Study for Sintered Fly Ash Lightweight Aggregates in India," *Construction and Building Mat.*, **12** 341-46 (1998)
4. IS : 3952, Specification for Burnt Clay Hollow Bricks for Walls and Partitions. Bureau of Indian Standards, New Delhi (1988).
5. M. Dondi, G. Ercolani, G. Guarini and M. Raimondo, "Orimulsion Fly Ash in Clay Bricks Composition and Thermal Behaviour of Ash," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **22** 1729-35 (2002).
6. S. Kumar, "A Perspective Study on Fly Ash-lime-gypsum Bricks and Hollow Blocks for Low Cost Housing Development," *J. Construction and Building Mat.*, **16** 519-25 (2002).
7. N. Inoue, S. Tsunematsu and W. Hara, "Hydro-thermal Reaction and Hardening Properties of Fly Ash," *CAJ Review of the 37th General Meeting*, 44-6 (1983).
8. K. Ukita, M. Ishii, K. Yamamoto, K. Azuma and K. Kohno, "Properties of High Strength Concrete Using Classified Fly Ash," Proceedings Fourth International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, 37-52, Istanbul, Turkey (1992).
9. J. T. Song, S. D. Yun, D. W. Rhou and K. S. Han, "Manufacture and Properties of Coal Fly Ash-clay Body," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **33** [7] 771-78 (1996).
10. D. Y. Shin, S. M. Han and S. G. Choi, "Synthesis of Ceramic Support for Immobilization of Microorganisms Using Fly Ash," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [9] 857-62 (2002).