

다공체 소지의 기공 특성 분석-경량골재에서의 기공지수 I_c 와 I_s 에 대하여

권영진 · 이기강[†]

경기대학교 첨단산업공학부 신소재전공
(2004년 1월 15일 접수; 2004년 2월 17일 승인)

Analysis of Pore Characteristics on the Porous Body-Porosity Index of I_c and I_s in Light Weight Aggregate

Young Jin Kwon and Ki Gang Lee[†]

Department of Materials Engineering, Kyonggi University, Suwon 442-760, Korea
(Received January 15, 2004; Accepted February 17, 2004)

초 록

지정폐기물인 전기로 제강 분진은 현재 대부분이 매립 등 부적절하게 처리되고 있어 지하수 오염 등의 환경파괴를 일으킬 위험이 있다. 전기로 제강 분진의 자원화를 위하여 전기로 제강 분진/점토의 조성으로 다공체를 제조하였으며, 다공체의 기공 특성 분석을 하였다. 다공체는 서로 다른 두 개의 미세구조로 형성되어있으며, 표면부위의 미세구조는 치밀하고 검은색이 아니고, 내부부위는 검은색이며 다공성의 미세구조(black coring)를 갖는다. 블랙코어 부위의 면적과 경량화 정도를 정량화하기 위하여 I_c (core index)와 I_s (shell index)를 정의하였으며, 인공경량골재로서의 최적 경량화 조건은 I_c 가 0.5이상이고, I_s 는 0.4이상이다.

ABSTRACT

EAF (Electric Arc Furnace) dust is classified as special wastes containing heavy metal contaminants may cause to damage an environment such as underground water contamination if they were not treated properly. For reutilizing the EAF dust, the porous body was made from EAF dust/clay composition system, and analyzed pore characteristics. It was found that a light-aggregate body was made up two different microstructures. One was non-black and dense microstructure which located near surface, and the other was black and porous microstructure (black coring) which located inner part. For systematizing the relationship of the black-coring area and the bloating degree, we defined the I_c (core index) and I_s (shell index). It was found that the optimal bloating conditions of artificial light-weight aggregate were more than 0.5 of I_c and 0.4 of I_s .

Key words : EAF dust, Black coring, Core index, Shell index

1. 서 론

전기로 제강 분진은 Pb, Cr, Cd, Cu, Zn 등의 유해한 중금속을 다량 함유하고 있어 안정화없이 매립에 의한 폐기 처분시 시간경과에 따른 유해성분의 용출을 일으켜 지하수 오염 등의 심각한 환경 파괴를 야기할 수 있다. 전기로 제강 분진 발생량은 국내 전기로 제강업체별 고철 소비량의 약 1.5 wt%인 300,000톤/년으로 추정되고 있으며, 그 처리방안으로 전기로 제강 분진에 존재하는 유가 금속 회수, 시멘트 고화에 의한 처리 등 다양한 방법이 연구되어 지고 있다.¹⁻⁵⁾ 그러나, 폐기물의 자원화를 위해서는 재활용 제품의 품질과 특성이 우수하고 재활용 공

정에서 2차적인 오염물질의 발생이 없어야 하며, 재활용 제품의 시장 규모가 크고 안정적이어야 하며 기존 제품에 비해서 경제성이 있어야만 기술의 실용화가 가능하다. 이와 같은 관점에서 폐분진을 이용한 토목·건축재의 제조기술은 실용화의 가능성이 가장 크다고 할 수 있다.

구미와 일본의 경우 19C 말부터 인공경량골재의 응용이 시작되었으며, 미국의 경우 연간 골재수요가 약 21억 톤이며, 이 중 1천9백만톤의 경량골재가 웅벽 등의 채움재와 벽돌원료, 구조용 콘크리트 등에 사용되고 있다.^{6,7)} 주로 팽창혈암, 팽창점토 등의 천연원료를 이용한 경량골재가 사용되며 최근에는 석탄회와 각종 슬러지를 이용한 인공경량골재의 상용화가 이루어지고 있으나,^{8,12)} 국내에서는 현재 인공골재 생산이 이루어지지 않고 있으며 인공골재 시장의 기반조차 형성되어 있지 않은 실정이다.

인공경량 골재는 유기물질, C, 탄산염 및 결정수 등의 발포성분을 함유한 점토 광물이 급격한 온도 상승에 의

[†]Corresponding author : Ki Gang Lee
E-mail : gglee@kyonggi.ac.kr
Tel : +82-31-249-9762 Fax : +82-31-244-5012

해 표면은 치밀화되면서 내부에서는 가연성분의 연소, 환원작용 또는 분해/증발에 의한 가스가 생성되면서 팽창하고, 이 때 골재소지는 소성변형에 의하여 팽창된 상태가 유지되어 제조된다. 따라서 인공경량 골재의 기공구조는 표면부위의 기공과 내부부위의 기공 구조가 다르며, 인공경량 골재의 물성에 미치는 역할도 다르다. 표면부위의 기공은 미세하며 비교적 균일하여 인공경량 골재의 흡수율에 주로 영향을 주며, 내부부위의 기공은 크고 불균일하며 인공경량 골재의 부피비중에 영향을 준다.¹³⁾

인공경량 골재의 KS규격은 구조용 경량골재(KSF2534)에 규정되어 있는데 굵은 골재와 잔골재가 혼합되어 있을 때의 용적 당 중량이 1040 tm/m^3 이고, 흡수율에 대한 규격은 없는 실정이다. 그러나 소비자들이 원하는 규격은 일본의 인공경량 골재인 메사라이트는 부피비중이 1.29~1.65 사이이며, 24시간 용침시 흡수율이 12% 이하로 규정되어 있다.

본 연구는 인공경량 골재의 물성에 가장 중요한 역할을 하는 기공특성을 분석하기 위하여 인공경량 골재의 경량화 지수인 표면부위의 기공지수 I_s (shell index)와 내부부위 기공지수 I_c (core index)를 정의하고, 경량화 지수와 인공경량 골재의 부피비중, 흡수율 및 비표면적과의 상관관계를 분석하여 인공경량 골재의 경량화 정도를 정량화하는 것에 본 논문의 의의를 두었다.

2. 실험방법

2.1. 실험 조건

실험에 사용된 전기로 제강 분진은 Fe_2O_3 50%, ZnO 13%, C 11%, Pb 3%가 주성분이며, 전기로 제강 분진의 중금속을 안정화시키면서 성형성을 주는 가소제로 일반 저급 점토를 사용하였다.

전기로 제강 분진을 10~40 wt%까지 10 wt% 단위로 점토에 혼합하고 분쇄하여 $425 \mu\text{m}$ 이하의 분말을 시료로 사용하였다.

전기로 제강 분진과 점토를 혼합하기 위하여 볼밀링(ball milling) 장비에 무게비로 1:1로 물을 첨가한 후 1시간동안 교반하였다. 혼합한 슬러리(slurry)는 40 mesh($425 \mu\text{m}$) 체를 통과시켰으며, 이때 통과하지 못하는 슬러리는 존재하지 않았으며, $25 \mu\text{m}$ 의 여과지를 사용하여 필터링(filtering)을 하여 수분을 제거하였다. 수분이 제거된 소지를 직경 10 mm의 pellet으로 가소성형 한 후에 100°C 로 48시간 건조하였으며, 전기로에서 소성하여 최종 시편을 얻었다. 소결 방법은 급속 소성을 하였으며 $900\sim 1100^\circ\text{C}$ 까지 25°C 간격으로 각각의 소성온도에서 시편을 넣은 후 10분후에 꺼내 공냉을 시킨 것이다.

시편의 소결정도와 발포를 알아보기 위하여 비중을 측정하였고, 기공율을 알아보기 위하여 흡수율을 측정하였다. 비중과 흡수율의 측정방법은 내화벽돌의 겉보기 기공

률, 흡수율 및 비중측정 방법(KSL 3114)에 따라 측정하였다. 또한, 시편의 미세구조, 발포정도, 기공크기, 기공면적비, I_c , I_s 를 측정하기 위하여 Image scope(i camscope, sometech사, Korea)로 관찰하여 분석하였으며, 비표면적을 알아보기 위하여 BET(ASAP2010, Micromeritics, Australia)를 측정하였다.

2.2. 경량화 지수

많은 점토들은 몇 %의 유기물을 포함하고 있으므로, 벽돌이나 점토제품의 내부가 환원에 의해 검정색으로 나타나는 블랙코어링(black coring)현상은 흔히 발견된다.¹⁴⁾

C의 산화에 의하여 CO가스가 발생하고 이로 인한 시편 내부의 환원분위기는 Fe_2O_3 를 환원시키면서 Fe_3O_4 로 만들어 O_2 가스를 생성하게 된다. Fe_2O_3 의 환원에 의한 O_2 가스는 다시 C의 산화에 사용되어 CO 가스가 발생하게 되어 많은 양의 가스가 발생할 수 있는 것이다. 그러나, 이러한 과정은 표면부위의 치밀화가 조건이 되어야만 하며, 표면부위의 치밀화가 없으면 CO 가스는 밖으로 배출되어 Fe_2O_3 를 환원시키지 못하므로 블랙코어링현상을 보이지 않는다.

블랙코어링현상이 나타날 때 표면의 치밀화에 의하여 밖으로 배출되지 못한 가스들은 시편내부에서 기공을 생성하게 되고, 이러한 기공들이 시편의 경량화에 영향을 주게 된다. 그러므로, 블랙코어링현상과 시편의 경량화는 밀접한 관계를 갖게 된다. Fig. 1을 보면 검은부분이 블랙코어링부분이고, 붉은색 부분이 표면부위이다. 여기서 블랙코어링부분(내부부위)과 표면부위의 기공차이를 잘 보여주고 있다. 블랙코어링부분에는 1 mm 정도의 큰 기공과 작은 기공들이 존재하지만 표면부위에는 큰 기공이 거의 보이지 않는다. 그러므로, 블랙코어링부분에 기공이 많이 존재하게 되어 시편의 경량화에 영향을 주는 것으로 블랙코어링의 면적이 넓어지면서 표면부위가 얇아져

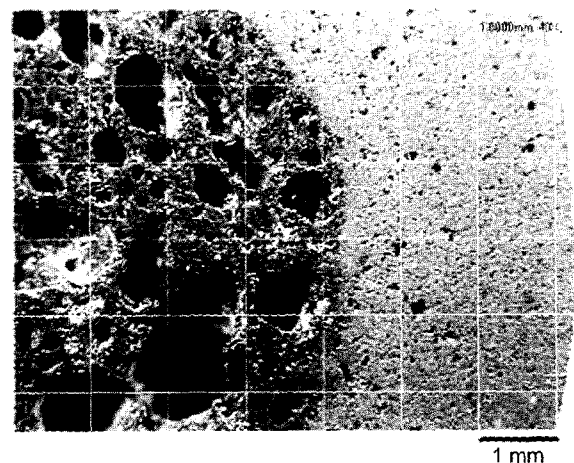


Fig. 1. Micrograph of artificial lightweight aggregate, 1100°C (x40).

야 경량화로 가는 방향이라 할 수 있다. 이렇게 블랙코아링은 시편의 경량화에 영향을 주므로, 정확한 수치로 표현하기 위하여 블랙코아링현상이 나타나는 시편의 경우에 I_c (core index)를 이용하여 경량화 지수를 나타낼 수 있다고 생각된다. 이는 시편의 전체 단면적과 블랙코아링의 단면적의 관계를 나타내는 지수로 블랙코아링 부분의 기공크기와 기공면적이 표면부위와 차이가 나는 것을 이용하여 지수를 매기는 것이다. 또한, I_c 의 반대 개념으로 I_s (shell index)는 표면부위의 면적을 나타내는 지수이다.

다음식은 I_c 와 I_s 를 정의한 것이다.

$$I_c + I_s = 1 \tag{1}$$

$$I_c(\text{core index}) = \frac{\text{블랙코아링의 단면적}}{\text{전체 단면적}} \tag{2}$$

$$I_s(\text{shell index}) = 1 - I_c \tag{3}$$

3. 결과 및 고찰

전기로 제강 분진과 점토를 혼합하여 소성한 시편의 단

면 사진을 Fig. 2에 나타내었다. 전기로 제강 분진이 10 wt% 함유된 시편은 1000°C까지 회색빛의 블랙코아링현상이 보이며 표면과 내부부위의 기공 차이가 거의 없는 상태이고 1050°C와 1100°C가 되면 확연히 블랙코아부위가 나타나고 온도가 올라감에 따라 그 면적이 넓어지면서 기공의 커지는 것을 알 수 있었다. 이는 1000°C 이하의 온도에서는 표면의 치밀화가 덜 일어났기 때문에 시편 내부의 산소분압이 전기로 제강 분진의 C의 산화에 충분하기 때문이며, 1050°C 이상의 온도에서는 표면의 치밀화가 진행되어 시편 내부의 산소분압이 낮아져서 CO 가스분압이 높아지며 따라서 Fe_2O_3 를 Fe_3O_4 로 환원시키기 때문에 블랙코아 부위가 나타난 것으로 사료된다. 또한 Fe_2O_3 가 Fe_3O_4 로 환원되면서 O_2 가스가 발생되며 이러한 가스들이 시편 내부에 포집되면서 팽창되어 시편의 소성변형을 촉진하게 되어 경량의 다공체 소지가 얻어지게 된다.

전기로 제강 분진의 양이 증가할수록 블랙코아가 생성되는 온도는 낮아지는데 이는 전기로 제강분진 내의 알카리, 알카리토 및 전이금속 이온들이 수식재로서 점토내의 SiO_2 와 반응하여 액상을 형성하기 때문에 표면부위의

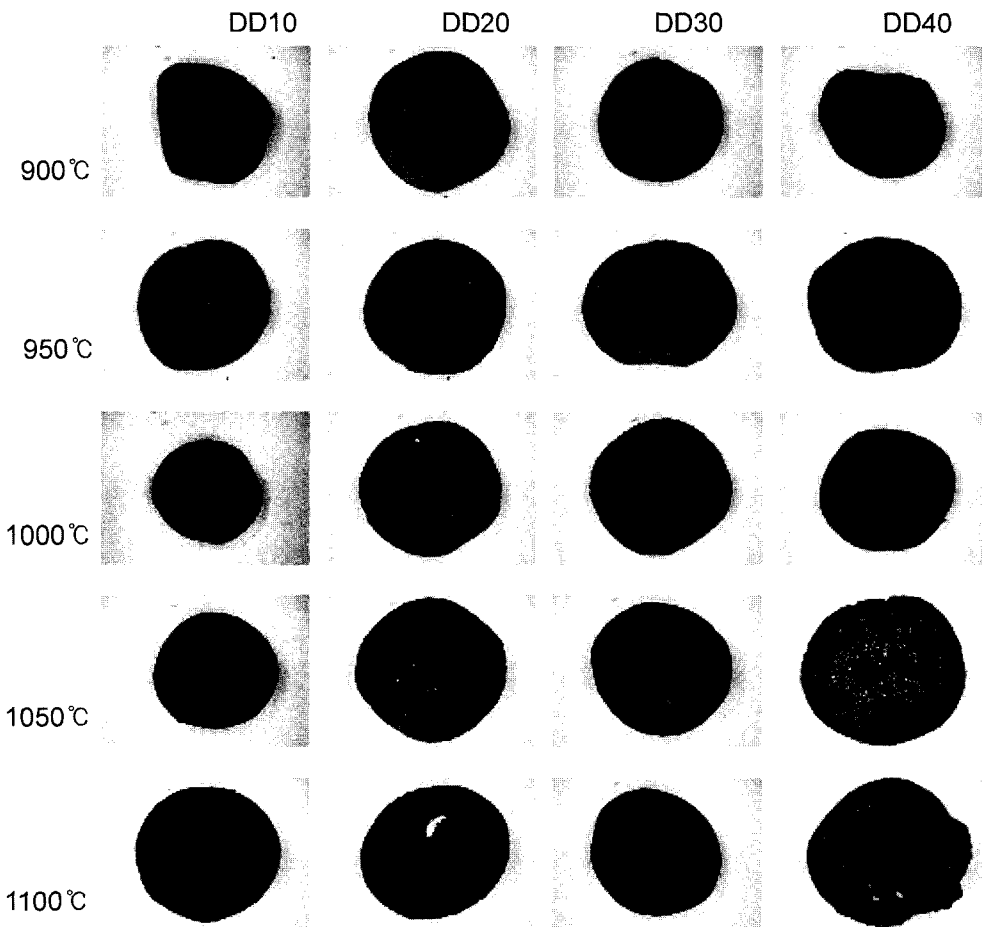


Fig. 2. Cross-sectional micrographs of the sintered bodies.

치밀화가 촉진되기 때문으로 사료되며, 이는 전기로 제강 분진이 40 wt% 함유된 1100°C 소성시편이 소성변형보다는 점성거동을 보이는 것으로도 확인할 수 있다. 또한 전기로 제강 분진의 함유량이 많을수록 시편내의 C와 Fe₂O₃의 함유량도 증가함으로 시편내부의 산소분압은 더욱 낮아지고 반면에 CO 가스분압은 더욱 높아져서 블랙코아 부위가 확대되며 또한 기공도 커지게 된다.

Fig. 3에 소성시편의 I_c 와 부피비중을 온도별로 도시하였는데, 여기서 보면 전기로 제강 분진이 10 wt% 함유시편은 I_c 가 0.3~0.5의 범위를 갖는 반면에 전기로 제강 분진이 40 wt% 함유된 시편은 0.8~0.95의 값을 갖는다(Fig. 3(a)). 또한 부피비중을 살펴보면 전기로 제강 분진 10 wt% 시편은 1.5~1.8의 값을 갖는 반면 40 wt% 시편은 1.1~1.8의 부피비중을 나타냄으로서 더욱 경량화 되었다. 즉 I_c 가 클수록 부피비중은 작아지게 되는데 이는 블랙코아 부위가 넓어질수록 시편 내부에 포집되는 가스량이 많아지고 또한 액상량도 증가함으로 점성거동을 통한 소지의 팽창이 용이하기 때문으로 사료된다. 그러므로 I_c 값이 0.5 이상이 되어야 부피비중이 1.5 이하의 값을 갖는 것을 알 수 있었다.

Fig. 4는 I_s 와 흡수율을 나타낸 그래프이다. (a)의 그래프를 보면 온도가 올라갈수록 전기로 제강 분진의 양이

증가할수록 I_s 값이 떨어지는 것을 볼 수 있다. 이것은 블랙코어링의 면적이 넓어지면서 상대적으로 표피층의 면적이 줄어든다는 것을 의미한다. 또한, (b)의 그래프를 보면 온도가 증가함에 따라 흡수율이 떨어지다가 증가하는 경향을 보이고 있다. 이것은 Fig. 3(b)의 그래프와 마찬가지로 시편의 표면부위가 액상소결에 의한 치밀화로 설명되어 질 수 있으며, 고온에서 흡수율이 증가하는 것은 발포에 의하여 폐기공을 형성하지 못하고 개기공을 형성하여 흡수율이 증가하는 것으로 생각된다. Fig. 4(a), (b)를 비교하여 보면 I_s 가 급격하게 떨어지는 온도에서 흡수율이 바로 감소하는 것이 아니라 일정값이하로 떨어졌을 때 흡수율이 증가한다. 이것 역시 액상소결에 의한 자기화 과정에서 개기공이 거의 없는 소결상태에서 소결온도가 증가하면 다시 개기공이 생성되는 것과 마찬가지로 블랙코아 부위의 폐기공이 팽창 폭발하여 개기공이 형성되는 것으로 설명이 되며, I_s 의 값이 0.4 이하일 경우에 흡수율이 15% 이상 갖게 된다.

폐기물을 재활용한 다공체 중에 가장 많은 수요를 갖고 있는 것이 인공경량골재인데, 경량골재는 천연골재에 비해 흡수율이 높아서 시멘트와 혼합시 수분을 많이 필요로 하기 때문에 콘크리트의 강도저하의 원인이 된다. 따라서 인공경량골재의 흡수율은 15% 이하로 규정하기

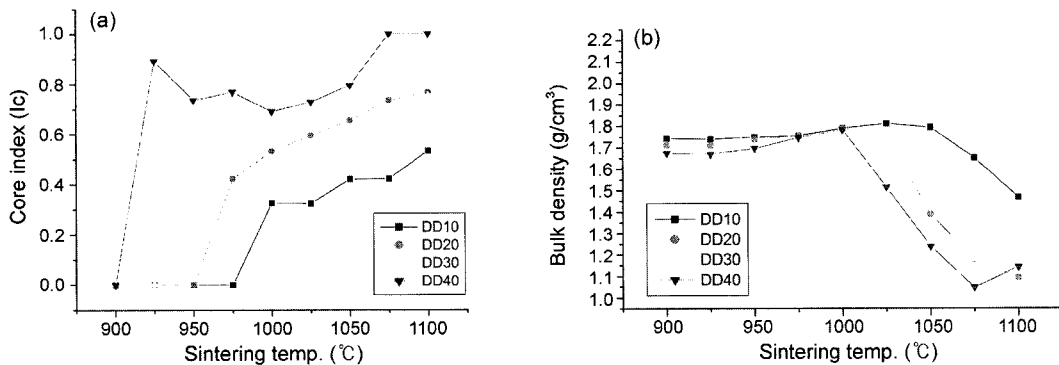


Fig. 3. I_c & bulk density of sintered bodies with DD as a function of temperature.

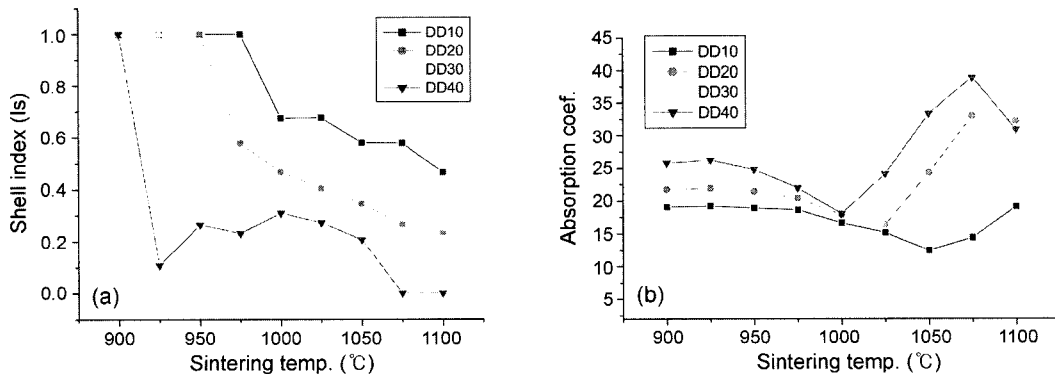


Fig. 4. I_s & absorption coefficient of sintered bodies with DD as a function of temperature.

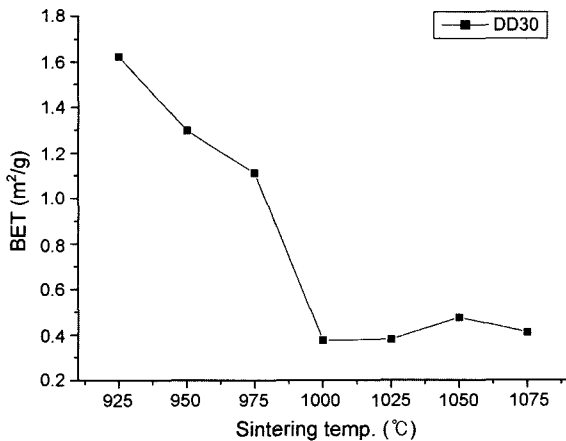


Fig. 5. BET of the sintered bodies of DD30 at various temperature.

때문에 표면부위의 기공 특성이 매우 중요하다.

블랙코아 부위의 발달이 가장 양호한 전기로 제강 분진 30 wt% 혼합시편에 대하여 BET 분석을 한 결과가 Fig. 5이다. 소성온도가 1000°C가 될 때까지 비표면적은 계속 감소하다가 1000°C 이상에서는 거의 일정한 비표면적을 보여주는데 이는 1000°C에서 이미 표면의 치밀화가 끝나고 1000°C 이상의 온도에서는 블랙코아 면적이 발달함과 동시에 발포가 진행되고 있음을 알 수 있으며, Fig. 3(b)에서 부피비중의 감소가 1000°C 이상에서 진행된다는 사실과 Fig. 4(b)에서 흡수율이 1000°C 이상에서는 증가한다는 사실과 잘 일치한다고 말할 수 있다.

4. 결 론

전기로 제강 분진의 자원화를 위하여 전기로 제강 분진/점토의 조성으로 제조한 다공체의 기공 특성을 분석하기 위한 방법으로 전기로 제강 분진과 점토를 습식혼합, 가소성형한 후에 급속 소성을 하여 다공체를 제조하여 그 시편의 비중, 흡수율, 비표면적 및 미세구조를 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 블랙코아가 발생하는 현상은 표면부위의 치밀화가 일어나면서 C의 산화로 인한 CO 가스와 Fe₂O₃의 환원으로 발생한 O₂ 가스에 의한 것으로 사료되고, 액상량에 따라서도 포집하는 발포가스의 양에 영향을 주는 것으로 판단된다. 이것은 블랙코어링이 일어나는 면적과 표면의 면적으로 판단할 수 있으며, 전기로 제강 분진의 양이 많을수록 블랙코아의 면적이 증가하여 경량화되었다.

2. Ic가 커질수록 내부의 기공면적비가 커지면서 부피비중이 감소하는 경향을 보인다. 전기로 제강 분진을 재활용한 인공경량골재를 제조할 수 있는 필요조건은 Ic의 값이 0.5 이상이어야 비중이 1.5 이하인 인공경량골재를 제조할 수 있었다.

3. Is 증가시에 표면부분의 기공면적비가 거의 변화가

없으나, 표면의 영역이 증가하여 흡수율이 감소한다. 전기로 제강 분진을 재활용한 인공경량골재를 제조할 때 흡수율을 낮추기 위해서는 Is가 0.4 이상은 되어야 한다.

4. 전기로 제강 분진이 10 wt% 첨가된 조성에서 1100°C에 소성된 시편이 Ic 0.5, Is 0.5로 인공경량 골재 조건을 만족하였다.

감사의 글

본 연구는 경기대학교 교내연구비지원으로 수행되었기에 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- 2000 the Whole Country Wastes Product & Treatment Present, 11-148000000533-10, Ministry of Environment (2001).
- 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] 221-25 (1997).
- 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] 96-107 (1996).
- 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] 108-18 (1996).
- 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] 901-09 (1997).
- R. D. Stoll and T. A. Holm, "Expanded Shale Lightweight Fill: Geotechnical Properties," *J. of Geotechnical Eng. ASCE*, **111** [8] (1985).
- A. J. Valsangkar and T. A. Holm, "Geotechnical Properties of Expanded Shale Lightweight Aggregate," *Geotechnical Testing J., ASTM*, **13** [1] 10-5 (1990).
- J. Terukina, J. Kumamoto, M. Abe, M. Kato, and K. Ozasa, "Manufacturing of Artificial Ultra Light-Weight Aggregates from Coal + Fly Ash," *ACAA 13th International Symposium on Management & Use of Coal Combustion Products*, **1** [1] (1999).
- G. Baykal and A. G. Doven, "Lightweight Concrete Production Using Unsintered Fly Ash Pellet Aggregate," *ACAA 13th International Symposium on Management & Use of Coal Combustion Products*, **1** [3] (1999).
- M. M. Wu, R. A. Winschel, and G. J. Hasenfus, "Production of Manufactured Aggregates from Coal Combustion By-products," *ACAA 13th International Symposium on Management & Use of Coal Combustion Products*, **1** [6] (1999).
- M. Shigmetomi, M. T. Morishita, and M. Kato, "Characteristics of High Performance Aggregate Produced from Fly

- Ash Using a Rotary Kiln and Properties of Concrete Made Using This Aggregate," *ACAA 13th International Symposium on Management & Use of Coal Combustion Products*, **1** [4] (1999).
12. M. G. Kashi, C. Swam, O. Holmstrom, and R. Malloy, "Innovative, Lightweight Synthetic Aggregate Developed from Coal Fly Ash," *13th International Symposium on Management & Use of Coal Combustion Products*, **1** 5-1 through 5-14, January 1999.
 13. Y. J. Kim, K. G. Lee, *et al.*, "Effects of Additives and Sintering Method on the Properties of Light Aggregate Prepared from EAF Dust/Clay," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [3] 309-16 (2003).
 14. W. D. Kingery, H. K. Bomen, and D. R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics," pp. 390-91, John Wiley and Sons. Inc. 1960.