

Oyster Shell을 이용한 C-S-H계 화합물의 수열합성

김 현 우* · 송 태 웅 김 창 린

〈경남대 무기재료공학과〉 〈한라시멘트 육계연구소〉

1. 서 론

칼슘화합물의 공업적 원료는 거의 대부분이 limestone에 의존되고 있으며 원광 또는 이로부터 제조한 CaO, Ca(OH)₂, CaCO₃ 및 인산칼슘 등은 시멘트, 유리, 세라믹, 석회플라스터, 생체재료 등의 원료나 고무, 도료, 종이 등의 filler 또는 coating재로서 재료분야에 다양하게 사용될 뿐만 아니라 비료나 의료용 및 공업용 약품으로서도 널리 쓰이고 있다.⁽¹⁾

특히 CaO의 제조와 특성에 관한 연구는 비교적 오래전부터 실시되어 많은 결과가 확립되었다. 연구는 주로 화학적거동, 결정구조 외에도 각종 공업용 원료로 이용할 때 요구되는 물성을 가질 수 있도록 열처리온도-미세구조와 광물의 점진적 변화-생성 CaO의 화학적 활성 변화간의 연구가 이루어져 있고 내화물 분야에서는 수화성의 억제 연구에 큰 관심이 집중되어 있다. 그러나 거의 모든 연구에서 CaO원은 limestone으로 제한되며 타원료를 사용한 경우는 거의 없는 실정이다.⁽²⁾

수산화칼슘에 대한 연구는 건축자재, 농지개량제, 치과용 재료 등으로의 이용에 관련된 연구 외에도 hexagonal형 결정을 합성하여 활석이나 카올린의 대체재료로 이용코자하는 연구가 이루어지고 있어서 복합재료로서 주목되고 있다. 이들의 합성에 관한 연구에서는 용매에의 산류의 첨가, 숙성시간, 교반 방법등 반응조건의 변화가 수산화칼슘의 특성에 미치는 영향이 주류를 이룬다.

탄산칼슘에 대한 연구중에서 용도면에 관해서는 고무, 플라스틱, 도료 및 종이의 filler로 사용하는 연구가 다수 행해져 왔고 최근에는 흡착제, 의약품 및 식품 첨가제로의 이용도 연구되고 있다. 한편 용도에 가장 적합한 형태, 표면특성

및 입도분포를 가진 경질 탄산칼슘을 얻기위하여 합성반응을 조절하는 연구가 액상반응법 및 액상-기상반응법에서 행해지고 있는데 후자의 경우, 액상 용매의 종류에 따른 침강제의 형태변화, 가열변화 연구를 예로 들 수 있다.⁽³⁾

Calcium phosphates에 관한 연구는 종전에는 비료나 약품 등으로서 재료 이외의 분야에서 연구 되었으나 최근에는 hydroxyapatite, tricalcium phosphate등 생체재료용 바이오세라믹스나 CBCs(화학결합 세라믹스)관련분야에 연구가 진행되기 시작한 것으로 보이며 그 일부에서 calcium원의 종류와 인산칼슘의 특성에 미치는 영향이 다루어지고 있다.⁽⁴⁻⁷⁾

이들 칼슘화합물의 특성은 limestone으로부터 제조될 때의 다양한 변수(입도, 열처리 온도, 수화 및 탄산화 방법등)에 따라 달라지기 때문에 이를 조절하여 용도에 맞는 물성의 것을 만들어 사용하게된다.

그러나 최근 재료공업의 첨단화에 따라서 특수 시멘트류나 인산칼슘계 생체재료의 원료와 같이 고도로 제어된 화학적 활성 및 입자특성을 요구하는 분야가 증가함에 따라, calcite로 된 암석상의 limestone으로는 이들 요구에 부응하는 특성의 칼슘화합물을 얻는데에 많은 어려움이 따르는 경우도 있으므로 다른 형태의 calcium원을 모색하고 이를 사용했을때의 제반특성을 구명할 필요가 있다.

한편 화학성분이 limestone과 같은 CaCO₃로 되어 있으면서도 광물상과 미세조직은 limestone과 달라 열분해 거동과 열분해 산물 및 이로부터 파생되는 각종 칼슘화합물의 morphology와 화학반응성이 매우 다른 calcium원의 하나로서 최근 대규모 양식산업에서 부산되는 oyster shell을 들 수 있다. 이는 산출량이 막대할 뿐만 아니라 청정해역의 공해요인으로 문제가 되는 폐기물로서 이의 공업적 활용이 절실히 요구되는 실정이다.

본 연구에서는 oyster shell의 CaO원으로서의 특성과 열분해특성을 조사하고 이를 원료로하여 C-S-H계 물질을 수열합성할때의 특성을 구명함으로써 이의 최적 용도를 모색함과 동시에 한편으로는 oyster shell 폐기물의 고부가가치적 활용에 필요한 기초 데이터를 얻고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 천연 limestone과 oyster shell을 이용한 기초실험

본 실험에서 사용한 천연 limestone은 한라시멘트 옥계광산의 고품위 원광이며, oyster shell은 경남 거제산으로 이들 각각의 화학분석 결과는 Table 1과 같다.

실험은 굴양식장에서 폐기되는 oyster shell을 직접 채취하여 4~5일간의 수세작업을 통해서 불순물을 제거한 출발물질에 대하여 광물상 분석, 미세구조 관찰, 비중, 분쇄성 등의 일반물성 및 열분해 특성을 관찰하고, 이때 천연 limestone도 비교용의 시료로 채택하여 공히 실험을 행하였다.

2.2. Oyster shell을 이용한 칼슘화합물의 합성

적절의 온도로 열처리한 oyster shell CaO를 이용하여 C-S-H계 수화물을 autoclave내에서 합성후 광물상 분석, 미구조 관찰, 열분해 특성의 변화를 시험하였다.

이때 CaO/SiO₂조합비를 0.8, 1.0으로 하여 분체와 액체를 균일혼합한후 직경 13mm×높이 10mm의 몰드에 채워넣고 100kg/cm²의 힘으로 가압하여 성

Table. 1. Chemical Composition of Raw Materials(Wt%)

Composition	Raw Materials	Oystershell powder	Limestone
SiO ₂		1.16	0.25
CaO		53.12	54.70
Al ₂ O ₃		0.63	0.27
Fe ₂ O ₃		0.30	0.06
MgO		0.33	0.17
R ₂ O		-	-
Ig.loss		43.56	43.48

형체를 제조하고 이를 autoclave(Parr 4842,USA) 내에서 185℃, 11kg/cm², 24hrs.와 250℃, 40kg/cm², 24hrs.로 수열처리하고 각 물성을 측정하였다.

2.3. 측정 및 관찰

Oyster shell분말과 이들을 각 온도별로 열처리한 시료 및 수열합성시의 시료들의 광물조성은 X선 회절분석기(Philips PW 1830 generator, PW 3710 mpd control, CuKα, 30Kv-30mA, scan speed 2.4°/min)를 가지고 분석하는 한편 SEM(Topcon ABT32)로 분말과 경화체파단면의 미구조를 관찰하였다. 그리고 각 시료의 열적변화는 DTA/TG(Shimadzu, DH-30, Japan, 15℃/min)으로 관찰하였고, limestone과 oyster shell의 열적특성도 간이제작한 수화열측정장치를 사용하여 실험하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 천연 limestone과 oyster shell을 이용한 기초실험

3.1.1. 수화발열 특성

Fig.1는 열처리 온도에 따라 각기 생성된 oyster shell CaO의 수화발열량 곡선으로서, 시료에 대한 열처리전의 분쇄정도에 상관없이 900℃에서 열처리받은 sample이 가장 큰 수화발열을 보이고, 그 이상의 열처리 온도에서는 점차 하락

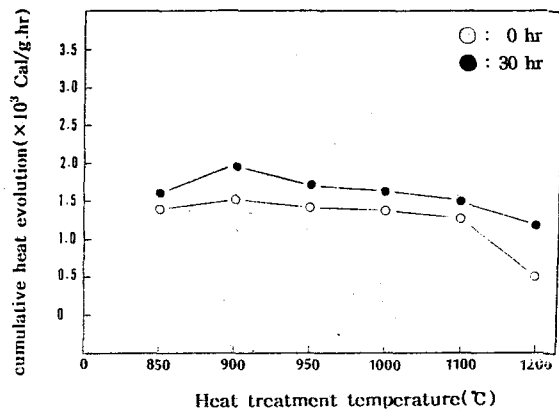


Fig.1. Cumulative heat evolution vs various of heat treatment temperature of oyster shell powder in constant bath condition for 25℃

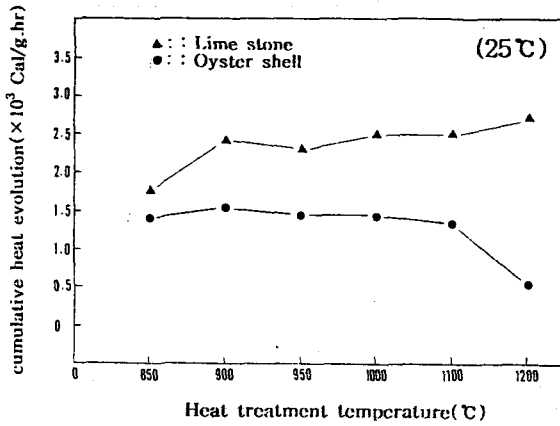


Fig. 2. Cumulative heat evolution vs various of heat treatment temperature of oyster shell and limestone in constant bath condition for 25°C

함을 나타내었다. 그리고 열처리 전단계에서 분쇄정도를 높일때 수화발열량은 증가되고 그 발열의 경향성은 같음을 알수 있었다. 이로부터 oyster shell은 900°C의 열처리경우 가장 큰 화학적 활성을 띄며, 그 이상으로 온도에서는 점차 결정화가 진행되므로서 그 반응성이 떨어짐을 알수있다.

Fig.2는 열처리 온도에 따라 각각 생성된 oyster shell CaO와 limestone CaO의 수화발열량 비교곡선이다. 여기서 볼 수 있듯이 oyster shell CaO는 열처리 온도의 증가와 더불어 수화발열량이 감소하는 반면, limestone CaO는 일정온도까지 그 발열량이 계속 증가되는 경향을 나타낸다.

이 결과를 통해서 oyster shell이 limestone에 비해 더 낮은 온도에서 열적감응이 이루어짐을 알 수가 있고, 이것이 또한 oyster shell의 큰 merit라고 할수 있다.

3.1.2. 열분석

Fig.3은 oyster shell의 열분해 특성을 알아보

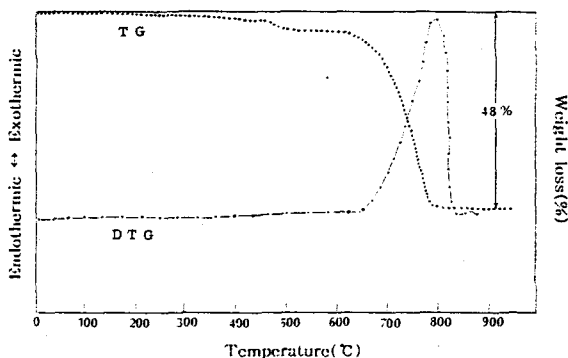


Fig.3. TG/DTG curves of oyster shell powder

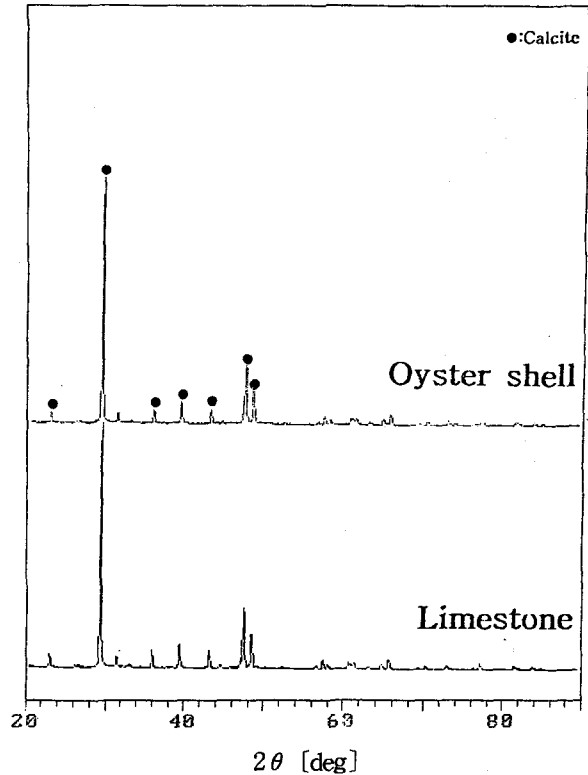


Fig.4. XRD patterns of oyster shell and limestone

기 위하여 행한 열분석 결과를 나타낸 것이다. 150°C부터 중량 감소가 일어나는 것을 시작으로 450°C에서 다시 절점을 보이다가 650~800°C에서 큰 폭의 무게감량이 일어나고 있다. 여기서 150°C의 피크는 분말의 탈수로 인한 것으로 여겨지며, 450°C부근에서의 피크는 수세과정에서 완전히 제거되지 못한 유기물의 분해에 의한 것으로 생각된다. 또한 650~800°C의 감량은 CaCO₃의 탈탄산에 의한 감량곡선으로 사료된다.

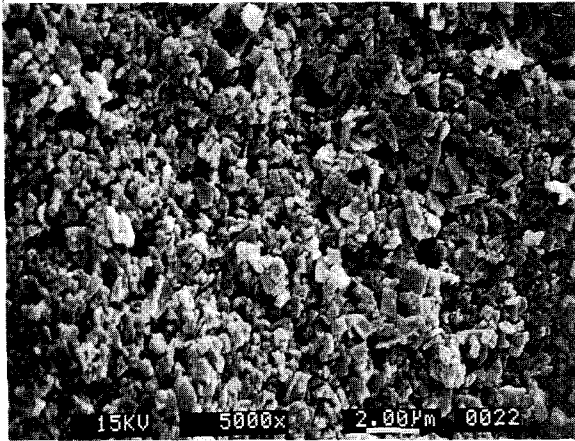
3.1.3 광물조성

Fig.4는 oyster shell과 limestone의 광물상 비교분석 결과로서 두물질 공히 화학성분이 97% 이상의 CaCO₃로 되어 있으며, 그 광물상은 calcite 이었다.

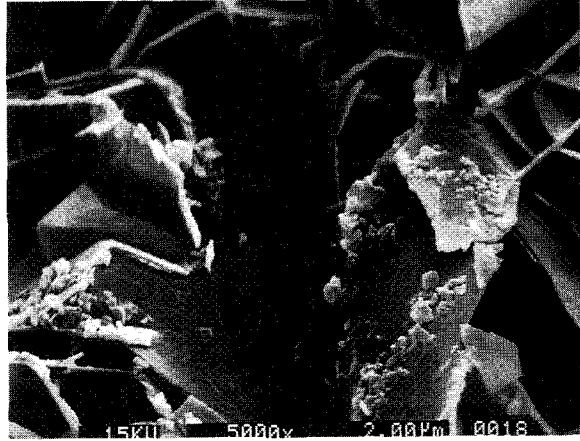
3.1.4 미세구조 특성

Fig.5는 oyster shell박편의 파단면의 전자현미경 사진이다.

여기에서는 경계부분을 중심으로 수 micron크기의 다공층상부분과 submicron크기의 치밀층상부분이 연속해서 적층된 구조를 가지고 있음을



< 치밀층상부분 >



< 다공층상부분 >

Fig.5. SEM micrographs of oyster shell fracture surface

보여주고 있다. 그리고 현재 이러한 다공의 미구조를 이용하여 oyster shell에 어떠한 열적/물리적 처리를 하지 않고서도 정수작용을 하는 활성탄으로의 이용방안도 활발히 연구되고 있는 것으로 알고있다.

Fig.6는 분쇄에 따른 oyster shell 미구조의 변화를 나타낸 SEM 사진으로서, 특히 분쇄중의 시료입형은 limestone에서는 전혀 볼수 없는 칼날 내지는 침상의 특이한 morphology를 보이고 있는데, 이것은 또한 특별한 목적의 재료산업에서 이용하는것도 가능하리라 생각되어 진다.

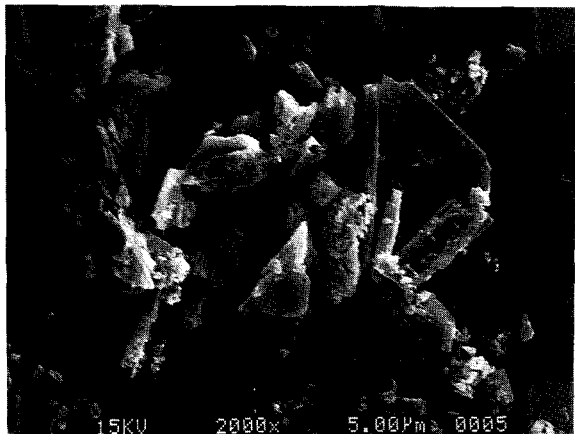
Fig.7는 열처리온도에 따른 oyster shell 입형의 변화를 보여주는 SEM 사진으로서 800℃까지

입자들이 계속 미세해지다가 900℃를 기점으로 CaO 결정이 점차 성장, 발달하면서 입자들이 커지고 있음을 잘 보여주고 있다.

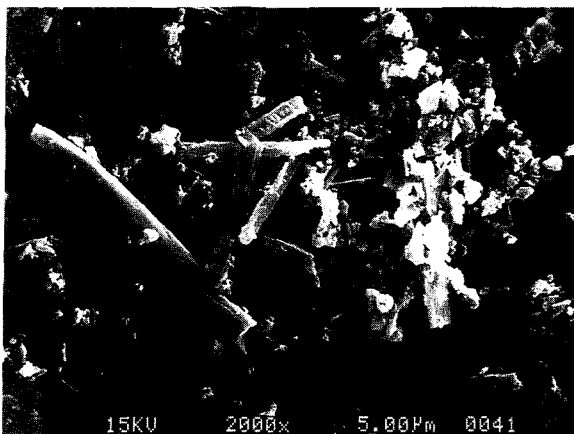
3.2 Oyster shell을 이용한 칼슘화합물의 합성

3.2.1 광물상 특성

Fig.8는 800℃부터 1200℃까지 100℃간격으로 30분간 열처리하여 얻어진 oyster shell CaO를 이용하여 CaO/SiO₂ 조합비를 0.8으로하고 균일 혼합하여 성형체를 만들고 그것을 185℃,11kg/cm²,24hrs.의 autoclave 내에서 수열처리하여 얻어진 시편의 XRD 분석 결과이다. Fig.8에서 볼수



< 미분쇄전 >



< 미분쇄중 >

Fig.6. SEM micrographs of oyster powder prepared by ball milling

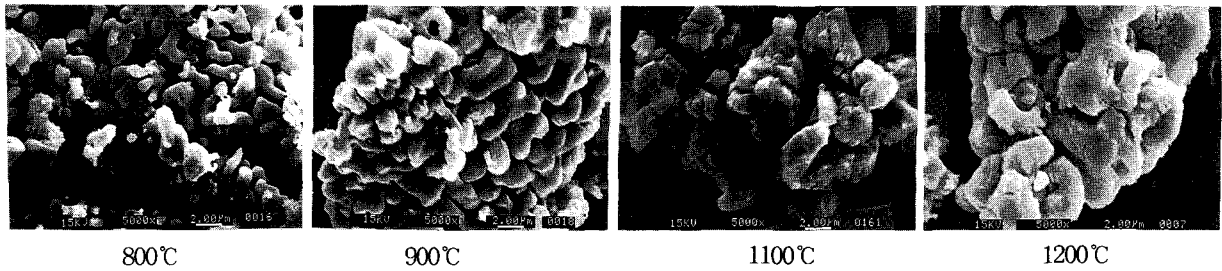


Fig.7. SEM micrographs of oyster shell powder by heat treatment

있듯이 약간의 차이가 있기는 하지만 열처리 온도의 고저에 상관없이 C-S-H 수화물이 잘 합성되고 있음을 보여주고 있다.

다만 1200°C의 경우에 다른 열처리 온도에 비해 tobermorite의 결정 생성 및 발달이 좋았음을 알 수 있었다.

Fig.9는 Fig.8과 같은 조건에서 열처리하여 얻어진 oyster shell CaO를 이용하여 CaO/SiO₂ 조합비를 1.0으로하고 균일혼합하여 성형체를 만들

고 그것을 250°C, 40kg/cm², 24hrs.의 조건으로 autoclave 내에서 수열처리하여 얻어진 시편의 XRD 분석 결과이다. 여기에서도 비교적 낮은 800°C로 열처리한 oyster shell CaO로서도 C-S-H계 수화물이 잘 합성됨을 알 수 있다.

1200°C로 열처리하여 얻어진 oyster shell을 이용할때 더 양호한 C-S-H계 수화물이 합성됨을 알 수 있다.

즉, oyster shell CaO를 이용하여서도 C-S-H

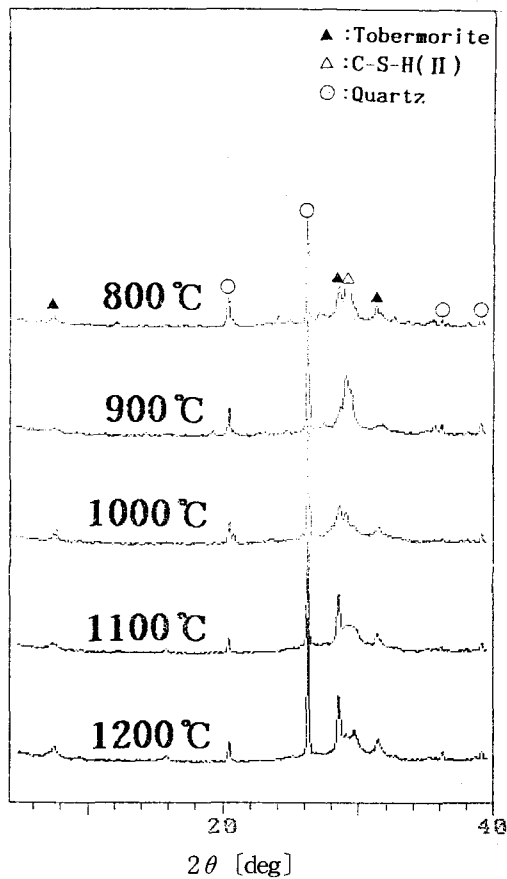


Fig.8. XRD patterns of samples autoclaved at 185°C for 24hrs with various milling time and heat treatment temperature(c/s=0.8)

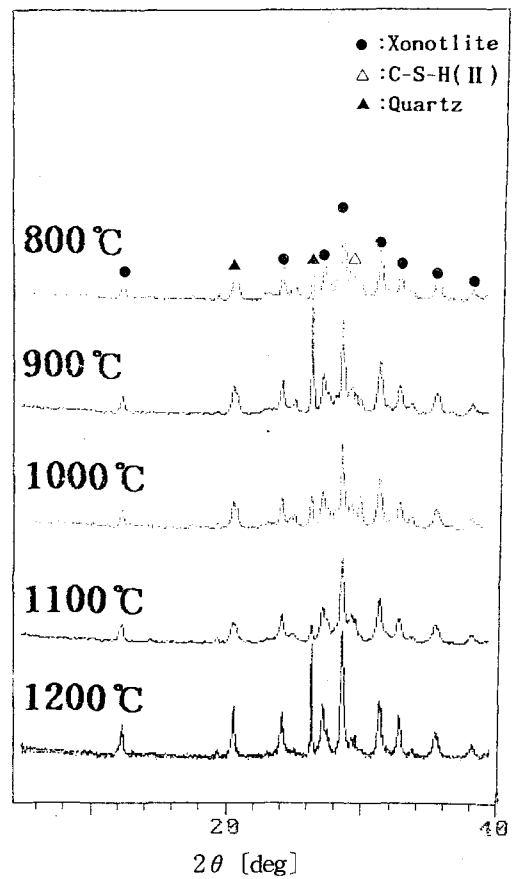


Fig. 9. XRD patterns of samples autoclaved at 250°C for 24hrs with various milling time and heat treatment temperature(c/s=1.0)

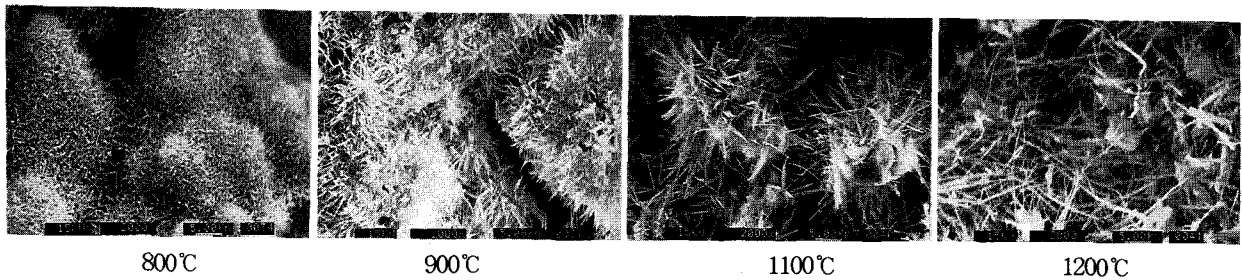


Fig.10. SEM micrographs of samples autoclaved at 185°C for 24hrs with various milling time and heat treatment temperature(c/s=0.8)

계 수화물이 잘 합성되어짐을 알수 있었고, 전체적으로 oyster shell의 분쇄 시간과 열처리 온도를 낮게 하더라도 C-S-H계 수화물이 잘 합성됨을 또한 알수 있었다.

3.2.2 미세구조 특성

Fig.10는 Fig.8에 XRD 분석 결과를 나타낸 시료와 동일한 samples의 파단면의 전자현미경 사진이다. 다소의 미수화 SiO_2 가 보이는 하지만 장범위에 걸쳐서 tobermorite의 전형적인 lath상을 나타내 보이고 있다. 800°C에서 열처리받은 oyster shell CaO로 만든 C-S-H계 수화물의 경우는 tobermorite 결정상이 아주 작은 크기로 성장한 반면, 1200°C에서 열처리받은 oyster shell를 사용했을때는 tobermorite의 결정상이 상당히 커지는 경향성을 보여주었다.

4. 결 론

Oyster shell의 광물상과 미세구조, 열분해특성과 적정온도에서 열처리한 oyster shell CaO와 여기에 계산된 양의 silica를 혼입, 성형한후 이를 특정 온도의 autoclave 내에서 일정시간 수열처리 함으로써 얻어진 C-S-H계 수화물의 광물상과 미구조를 관찰한 결과 다음과 같은 결론과 함께 oyster shell이 열처리 과정을 거쳐 C-S-H계 화합물의 수열합성이 가능함을 알았다.

1) Oyster shell은 수 micron크기의 다공구조로 된 층상부분과 submicron크기의 치밀구조로 된 층상부분이 적층된 형태의 미구조를 가지고 있었다.

2) 화학성분은 거의 97%이상의 CaCO_3 로 되어 있으며, 그 광물상은 calcite이고, 열처리에 의한

수화반응성은 900°C에서 최대가 되고 그 이상의 온도에서는 하락하였다.

3) 분쇄시간, 열처리 온도를 변화시킴으로써 다양한 형태의 CaO를 얻을수 있었다.

4) 적절한 열처리를 받은 oyster shell을 이용하여서도 C-S-H계 수화물이 잘 합성되었고, 이때 1200°C로 열처리 받은 oyster shell 분말이 C-S-H계 수화물 합성에 가장 유리하였다.

<참 고 문 헌 >

1. 황정강부, "칼슘화합물의 새로운 전개", Gypsum & Lime, No.229, 385, (1990)
2. Homonna, A. ono, M. ohta, F. okamura, "Properties of sodium calcium sulfate hydroxyapatite", Gypsum & Lime, No.176, 8, (1982)
3. N.Mizutani, "Ceramic processing before firing-introduction to powder preparation for ceramiced", Ceramics Japan, Vol.16, No.6, 494, (1981)
4. Hideki Monoma, : Bioceramics-apatite bioceramics", Proceeding of the First Korea-Japan Seminar on New Ceramics, P.176, (1884)
5. S.Niwa, "Hydroxy apatite in orthopedic surgery", Gypsum & Lime, No.211, 27, (1987)
6. H.W.Derussen, K.de Groot, P.ch.Makkes, A. van den Hooff, P.J.Klopper, "Tissue response to dense apatite impants in rat", J. Bio medical Materials Research, Vol.14, 713, (1980)
7. H. Monma, T. Kanazawa, "The hydration of α -tricalcium phosphate", J.Ceram. Soc Jpn., Vol.184, No.4, 209, (1976)