

천연제올라이트를 이용한 조습 콘크리트 Humidity Controlling Concrete using Natural Zeolite



김화중*

1. 서론

최근 철근 콘크리트 구조물의 보급과 알미늄 샷시 등이 광범위하게 사용됨에 따라 실내의 기밀성이 높아진 결과, 주거조건에 있어서 結露문제가 발생하게 되었다.

따라서 吸放濕性이 우수한 천연제올라이트를 이용한 조습재료를 개발하는 것을 목적으로 하는 연구가 일본에서는 寒河江昭夫^{(1),(2),(3)} 등에 의해 이루어지고 있다. 국내에서는 아직 연구가 미비한 단계이지만 이제 조금씩 관심을 보이고 있는 것 같다.

국내에서는 천연제올라이트가 1960년대부터 경북 포항 지역에서 개발되어 왔고 1970년대 말에는 학계의 많은 연구가 이루어져 경북 포항-경주 지역에 매장된 천연제올라이트의 광물학적 특

성이 보고된 바 있다. 우리 나라의 천연제올라이트의 산출지는 제3기 퇴적층 지역인 포항(구룡포), 경주(감포) 및 울산지역에 주로 분포되어 있다.

천연제올라이트는 성인상(成因上)으로 벤토나이트(Bentonite) 및 산성백토와 같이 때문에 호층(互層)을 이루고 산출되며 서로 밀접한 관계를 갖는다.

국내산 천연제올라이트 광물에서 X-선 회절법에 의하여 동정(同定)된 제올라이트는 클리노프텔로라이트와 모더니이트이며 상대적으로 전자가 후자보다 양적으로 우세하다.

이러한 천연제올라이트는 국내에 상당량 매장되어 있어 이를 콘크리트의 성능개선 뿐 아니라 국내의 자원을 유효하게 이용한다는 측면에서 매우 의미가 있다고 생각된다.

한편, 국외로 시가를 돌려보면 천연제올라이트

* 정회원, 경북대학교 건축공학과 교수

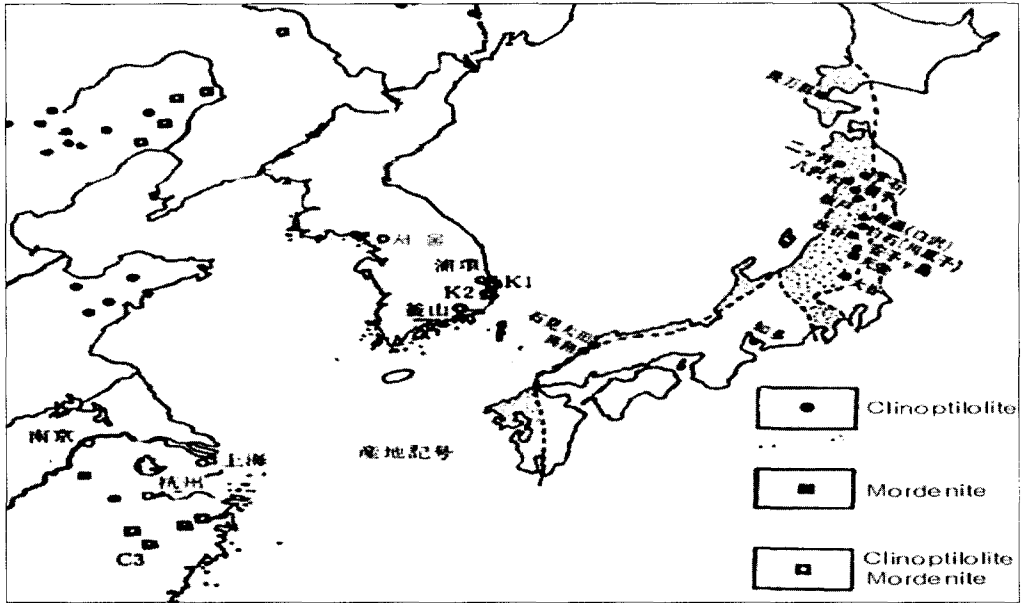


그림 1 한국, 일본, 중국의 천연제올라이트의 분포

는 1756년 스웨덴의 광물학자 Cronstedt에 의하여 처음 발견된 이래 현재까지 전세계적으로 약 40종이 발견되었다. 또한 천연적으로 존재하지 않는 구조의 합성제올라이트의 경우 1938년 Barrer가 최초로 水熱合成에 의하여 모더나이트를 합성한 이후 현재까지 100여종 이상의 합성제올라이트가 보고되었다.

2. 천연제올라이트에 대한 사용현황

2.1 콘크리트 분야에 대한 사용

중국에서는 大谷石⁽⁴⁾이라는 제올라이트를 시멘트 생산량의 약 1/3에 해당하는 연간 7천 만톤 정도는 천연제올라이트를 혼합한 시멘트로서 생산되고 있다.

천연제올라이트를 혼화재로서 이용한 경우의 王宗玉^{(5),(6)} 등의 연구에 의하면 콘크리트의 압축강도를 증진시키는 효과와 더불어 알칼리 함유량이 포틀랜드 시멘트보다 높은데도 불구하고 알칼리 골재반응에 대한 억제효과가 있다고 한다. 그리고, 천연제올라이트의 알칼리 골재반응 억제효과는 고로슬래그에 비해 크고, 플라이애쉬, 실

리카흙과 거의 동등한 것으로 보고되고 있다.

천연제올라이트의 알칼리 골재반응 억제효과는 시멘트와의 치환율의 증대에 따라 커지지만 치환율 5%에서도 충분한 억제효과가 있다고 한다. 또한 치환율 5~40%의 범위에서도 천연제올라이트의 알칼리 골재반응 억제효과는 마찬가지로 고로슬래그에 비해 크며 플라이애쉬와 실리카흙과 거의 동등하다고 보고한다.

또한, 中國 清華大學의 馮乃謙⁽⁷⁾ 등은 1979년 경에 제올라이트 경량골재에 관한 연구를 시작하였다.

일반적으로 제올라이트 경량골재의 특징은 강도가 비교적 높으며, 골재 표면에 유리질화 된 치밀한 층이 있어서 그것이 강도에 어떠한 영향을 미치고 흡수율이 적으며 흡수시간이 짧은 점 등 콘크리트용 골재로서 양호한 성질을 갖는다고 보고하고 있다.

또한 천연 제올라이트 및 인공제올라이트 골재를 이용한 다공질 콘크리트는 질소산화물(NOx) 같은 유해가스를 흡수⁽⁸⁾하는 성질이 있어 이미 일본에서는 이에 대한 연구를 통하여 2차 제품으로 개발하고 있는 중이다.

2.2 우리 나라의 천연제올라이트의 이용

우리 나라의 포항일대에서 매장량이 풍부한 천연제올라이트의 분말은 농업용, 폐수처리용으로 다량 이용되고 있다. 다공성이 뛰어나(구조자체가 내경이 3~11Å 크기의 세공이 통하고 있음) 흡수성이 커서 건조하게 하고 약취제거, 병균방지 등의 이점이 있으며, 또한 높은 흡착력과 넓은 비표면적으로 인해 살충제, 제초제의 혼합제로 이용되며 최근에는 비료공업의 배합제로 이용되고 있다. 그리고 기체 흡착제, 반응촉매, 제지 공업의 첨가제, 증량제, Molecular Sieve 등으로 이용범위와 그 가치가 높게 인정되고 있다. 또한 이온 교환제, 고(高)양이온 교환능력을 이용한 방사성 폐수의 처리제, 경수(硬水)의 연화제로서의 이용도가 증가하고 있다.

2.3 천연제올라이트의 화학적 조성

천연제올라이트는 우리 나라와 더불어 중국 및 일본에서 많이 생산되고 있다.(그림 1)

화학조성으로 비교해 볼 때 우리 나라의 천연제올라이트가 SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃성분의 함유량이 가장 많은 것으로 나타나 중국의 大谷石이나 일본의 제올라이트보다도 활성도 면에서 상당히 높은 것으로 나타났다.(표 1, 2, 3).

표 1 우리 나라의 천연제올라이트의 화학조성

화학조성	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SO ₃	비중
조성비(%)	84.4	12.61	1.88	0.28	0.83	2.22

표 2 중국의 천연제올라이트(大谷石)의 화학조성

화학조성	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	비중
조성비(%)	69.9	12.7	0.9	1.6	2.39	2.04	2.30

표 3 일본의 천연제올라이트의 화학조성

화학조성	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	비중
조성비(%)	71.9	13.3	0.79	6.96	0.83	3.31	2.14

그림 2는 천연제올라이트에 대한 열중량 분석(TGA) 및 열시차분석(DTA)결과를 표시한 것이다. 이에 의하면 400℃정도의 가열에 의한 전체의 80~90%의 중량감소가 보이며, 그 이상의 중량변화는 주로 암석중의 수분의 발산에 의한 것이지만, 400℃까지의 온도영역에서의 중량변화는 제올라이트 특유의 모세관수, 층간수, 제올라이트수의 방출에 의한 것으로, 그 이상의 온도영역의 중량변화는 결정수의 방출에 의한 것으로 고려되어진다.

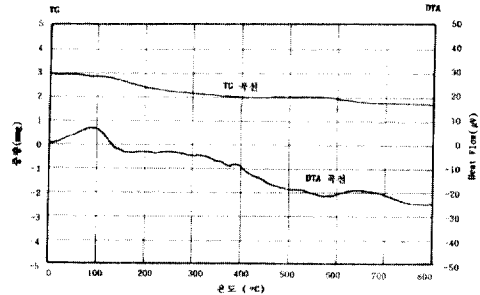


그림 2 천연 제올라이트의 TG-DTA 곡선

3. 천연제올라이트의 조습성에 대한 고찰

천연제올라이트의 조습성 재료로서의 특징은 다음과 같다.

- 1) 물을 우선적으로 흡착한다.
- 2) 온도 의존성이 높아서, 온도의 상승, 하강에 대한 조습성의 영향이 크다
- 3) 수증기압이 저하시 실리카겔, 활성 알루미나 보다 흡습용량이 크다.
- 4) 세계적으로 품질이 우수한 매장량이 확인되고 있다.

3.1 일본의 조습제에 대한 연구

일본에서는 원래 목조건축물이 많아서 나무의 흡방습성에 의해 습기의 영향을 덜 받아왔지만 최근 철근콘크리트구조 및 철골 구조물의 대량의 등장으로 사용재료 및 주거 생활면에서 습기에

대한 제어를 할 수 있는 여건이 좁아지게 되자 이 문제에 대한 해결을 위해 조습제에 대한 연구를 1990년부터 寒江江昭^{(1),(2),(3)}에 의해 시작하게 되었다.

천연제올라이트는 초기에는 콘크리트용으로서 강도증진, 알칼리골재반응 억제에 대한 연구가 진행되었지만 제올라이트 특유의 다공질성으로 인해 조습제와 경량골재에의 연구가 진행되었다.

寒江江昭등이 제올라이트에 대한 그 당시의 자료를 토대로 연구를 하기 시작하여 많은 연구결과를 제시하였다. 그리고 실용화를 위한 연구도 병행하였다. 습기의 피해를 받을 수 있는 미술관 수장고, 병원에 실시공을 하였으며, 여러 해 동안의 연구결과를 바탕으로 제올라이트의 조습성에 대한 연구결과를 보고하였다.

3.1.1 미술관에서의 제올라이트의 조습성

그림 3~8은 寒江江昭^{(1),(2),(3)} 등이 제올라이트 패널의 조습성을 측정하기 위해 설치된 미술관의 내부의 측정위치를 그림 3에 그리고 시공상태를 그림 4에 나타내었다. 그리고 천연제올라이트 패널을 설치한 곳과 설치하지 않은 곳의 습도 및 온도의 변화를 24시간 동안 측정하여 제시하였다. (그림5~8) 그 결과는 다음과 같다.

그림 6, 8의 결과를 살펴볼 때 외부습도가 85%에서 시작하여 측정시간 8시간으로 갈수록 습도가 75%로 낮아질 때 그림 6의 제올라이트 패널이 있는 경우 60%에서 55%로 약 5%정도 낮아졌지만 그림 8에서는 82%에서 55%로 약 27% 정도 낮아졌다. 이를 미루어볼 때 제올라이트 패널은 외부습도가 큰 폭으로 변할 때에도

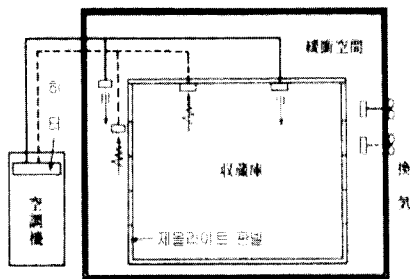


그림 3 제올라이트 패널을 설치한 수장고

실내 습도변화를 완만하게 하려는 경향이 있음을 알 수 있다.

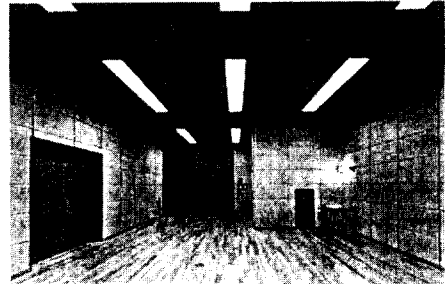


그림 4 제올라이트 패널을 설치한 실내 상황도

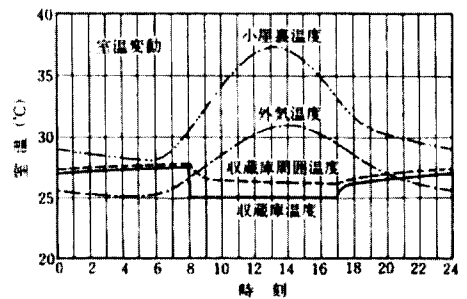


그림 5 제올라이트의 효과에 따른 온도변화

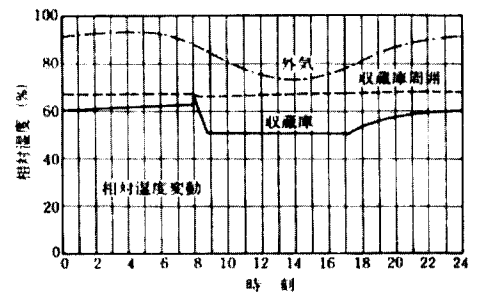


그림 6 제올라이트의 효과에 따른 습도변화

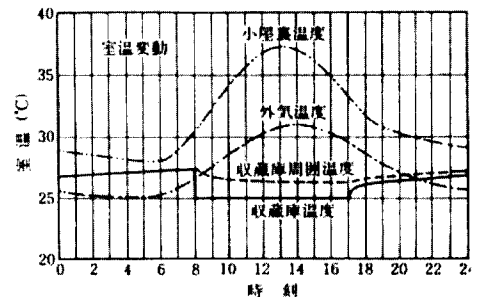


그림 7 제올라이트가 없는 상태의 온도변화

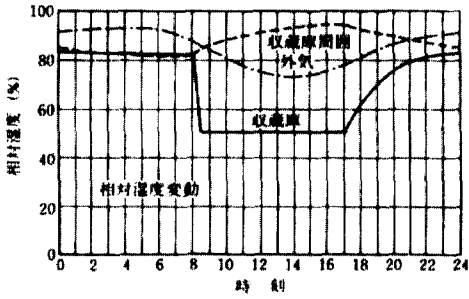


그림 8 제올라이트가 없는 상태의 습도변화



그림 9 실내 측정장면

3.2 본 연구실에서의 조습성에 대한 실험결과

본 연구실에서는 천연제올라이트에 대한 연구를 오래 전부터 콘크리트의 가동 증진용 혼화재로 연구하고 있다. 얼마 전부터 천연제올라이트(zeolite)의 조습성에 대한 관심의 일환으로 (주)코스모산업의 인공제올라이트(collite)를 혼화재로서 함께 이용하여 연구를 시작하였다. 측정용 시편을 제작하여 항온 항습실과 실체외부에서 습도의 변화를 측정하여 제올라이트의 조습성을 검토하였다. 아직 연구초기 단계이지만 일본이나 중국보다 우수한 천연제올라이트가 풍부하다는 점이 큰 장점이 되고 있다.

다음은 천연제올라이트의 조습성을 측정하기 위하여 물결합재비 20%, 결합재: 모래의 중량비를 1:2로 고정하고 천연제올라이트 및 인공제올라이트를 각각 10,20,30% 치환시킨 시험체를 실내조건(그림9)과 실외조건(그림10)의 상태에서 측정하고 그 측정장면을 나타내고 있다.

실내 측정에서는 초기습도 RH40±1%에서 항온 항습실에서 24시간동안 30×30×30cm 시험체의 조건을 동일하게 유지시킨 다음 습도 센서를 시험체 내부공간에 고정시킨 다음 시험체를 밀폐시킨후 가습 장치를 이용하여 외부에 습기를 내뿜어주면서 외부습도가 증가하는 동안의 시험체 내부의 습도 변화를 12시간동안 측정하였다.(그림9)

실외 습도 측정에서는 측정 시험체를 외기에서 일정하게 노출시켜 놓은 다음 습도 센서를 시험체 내부공간에 고정시킨 다음 시험체를 밀폐시켜 실제 외



그림 10 실외 측정장면

부조건에서 24시간동안 외부의 습도 변화에 따른 시험체 내부의 습도 변화를 측정하였다.(그림10)

- 1) 실내 조건에서 천연제올라이트의 습도변화
천연제올라이트가 치환된 시험체의 습도변화는 초기 1시간까지는 외부습도가 51.7%까지 증가하지만 PLAIN, Z10, Z20, Z30은 각각 36.2, 42.2, 41.7, 42.2로 거의 일정하게 유지되었으며 12시간에서는 각각 60.0, 60.6, 60.7, 58.4%로 나타났다.

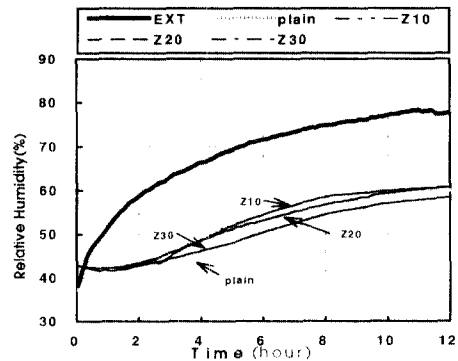


그림 11 천연제올라이트 치환에 따른 실내습도변화

그러나 PLAIN에 비해 제올라이트의 치환율이 증가할수록 시험체 외부의 습도가 증가함에 따른 습도의 변화량은 완만하게 나타났으며 이는 제올라이트인자가 흡습성이 있는 다공질성의 재료인 것으로서 습도변화가 PLAIN에 비해 완만한 것으로 사료된다.

2) 실내 조건에서 인공제올라이트의 습도변화
인공제올라이트를 시멘트에 대해서 0, 10, 20% 까지 중량 치환시킨 경우 초기1시간까지는 36.2, 42.6, 39.8%으로 거의 일정하게 유지되었으며 그 이후 증가하기 시작하여 12시간에서는 외부습도가 77.7%일 때 60.0, 57.2, 59.9%로 각각 나타났다. 인공제올라이트를 치환시킨 실험에서 C10 시험체에서는 초기에 순간적으로 다소 높은 값에서 출발하였지만 12시간 측정후 습도변화가 가장 완만하다는 것을 알 수 있다. 즉, C10, C20, PLAIN의 순서로 습도변화가 완만하다는 것을 알 수 있다. 여기서는 인공제올라이트가 천연제올라이트와 비슷한 다공질의 입자구조를 가진 것으로서 습도변화에서 완만한 변화를 보여주었다.

3) 실외조건에서 천연제올라이트의 습도변화

천연제올라이트를 사용한 시험체를 외부습도의 변화에 따라 오후 5시부터 익일 오후 5시까지 24시간동안 측정하였다.

측정 시작 후 8시간까지 외부습도가 62.7%로 점진적으로 증가함에 따라 PLAIN, Z10, Z30은

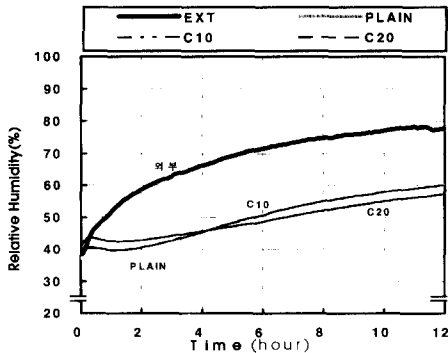


그림 12 인공제올라이트 치환에 따른 실내 습도변화

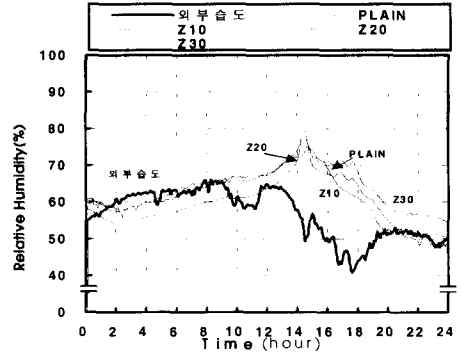


그림 13 실외 조건에서의 천연제올라이트의 습도변화

각각 65.4, 65.0, 64.5%로 내부습도가 거의 비슷하게 증가하였지만, Z20은 60.1%로 다소 낮게 증가하였다. 측정 12~14시간에서는 외부습도가 64.2%로 급격히 감소하기 시작할 때 Z20, Z30, PLAIN, Z10의 순서로 67.3, 67.6, 63.9, 67.8% 높아지지만, 측정 14~24시간에서는 Z30, Z20, PLAIN, Z10의 완만한 순서로 감소하는 경향이 나타났다.

24시간의 습도변화에서는 천연제올라이트의 치환율 20, 30%에서 PLAIN 시험체보다 습도변화가 더욱 완만하다는 것을 알 수 있다.

4) 실외조건에서 인공제올라이트의 습도변화

인공제올라이트를 사용한 시험체를 실외조건에서 24시간 동안 외부습도변화와 시험체 내부의 습도변화를 측정하여 비교 검토하였다

측정시간은 오전 10시부터 익일 오전 10시까지

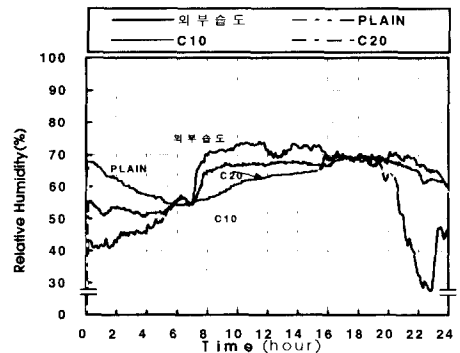


그림 14 실외조건에서의 인공제올라이트의 습도변화

에서 초기습도는 외부습도가 43.2%이며, PLAIN, C10, C20은 각각 67.7, 62.5, 55%에서 시작하였다. 외부습도가 8시간까지 증가할 때 각 시험체의 내부습도는 6시간까지 감소하며 그 이후 증가하였다. PLAIN 시험체는 외부습도가 증가할 때 초기습도 67.7%에서 54.3%까지 감소하다가 그 이후 증가하였으며 C10 시험체는 초기습도 62.5%에서 49.1%까지 다소 급격히 감소하다가 증가하였으며 C20 시험체는 초기습도 55%에서 다소 습도변화가 6시간까지는 유지되면서 그 이후 계속 증가하였다. 8시간까지는 C20 시험체가 다소 높은 습도를 보여주며 C10 시험체가 가장 낮은 습도를 보여주고 있다. 이는 실내습도측정에서와 비슷한 습도변화 경향을 보여준다. 그후 측정시간 20시간까지는 외부습도가 대략 70%정도로 유지되는 경향을 보이고 있으며 모든 시험체의 습도는 16시간까지 증가하는 경향을 나타내었다. 측정20시간(오전6시)에서는 64.1%에서 급격히 감소하기 시작하였을 때 모든 시험체의 습도는 조금씩 감소하려는 경향을 나타내었다. 그림 13의 습도측정에서는 C20 시험체는 PLAIN 시험체에 비해 습도변화가 다소 높다는 것을 알 수 있으며, C10 시험체가 PLAIN 시험체에 비해 습도변화가 완만하다는 것을 알 수 있다

4. 결론

우리 나라 동해지방에 광범위하게 매장되어 있는 천연제올라이트의 조습성에 대한 기존의 연구와 본 연구실의 연구결과를 종합해볼 때 조습성이 우수한 것으로 확인되었다.

그러므로 습기에 의해 문제가 되는 미술관, 박물관, 병원, 그리고 주택에서의 음식물 부패 등에 대한 피해를 천연의 재료를 이용하여 어느 정도 예방을 기대할 수 있다.

하지만 천연제올라이트는 원석을 분쇄하여 어느 정도의 입도를 가져야 그 효과가 큰 것으로 나타나 원석 가공 등 제반 여건에 대한 지원이

필요하다고 사료된다.

참고문헌

1. 寒河江昭夫外 “調濕性コンクリート” 콘크리트工學 Vol .36. No1, 1998
2. 寒河江昭夫 外 3人 “ゼオライト系調濕パネルに関する研究開発”(その1)~(その8)日本建築學會大會學術講演梗概集 1992~1997
3. 寒河江昭夫 外 3人 “ゼオライト系調濕建材の集合住宅への適用に関する研究”(その 1, 2)日本建築學會大會學術講演梗概集, 1997
4. 大谷石 콘크리ートを原料とした人工輕量骨材 콘크리트에關する基礎的研究, 日本建築學會構造係論文報告集, 昭和62年7月
5. 天然ゼオライトのアルカリ骨材反應抑制效果에關する研究, セメント・コンクリト論文集, 1990年
6. 王宗玉 外 3人 : 天然ゼオライトを用いた 콘크리트의強度特性에關する研究, セメント・コンクリト論文集, 1990
7. 馮乃謙 外 3人 : 콘크리트のとした人工輕量骨材 콘크리트에關する基礎的研究, 日本建築學會構造係論文報告集, 第37號, 昭和62年7月
8. 玉井元治: 窒素酸化物(NOx)を吸收する 콘크리트、콘크리트工學 Vol .36. No1, 1998
9. 김태섭 : 제올라이트를 이용한 고강도 경량콘크리트에 관한 실험적연구, 한양대학교 박사학위 논문, 1993
10. 김화중 : 천연제올라이트를 이용한 콘크리트의 성질개선에 관한 기초적 연구, 한국학술진흥재단 연구보고서, 1993
11. 김화중 외 3인 : A study on investigation for effectiveness of natural minerals with silica component as admixture concrete, 한국 콘크리트학회 논문집, 1994.6
12. 김종택 외 3인 : 동해지방의 천연 Zeolite의 건조제로서의 흡착특성, 경북대학교 산업기술연구소 논문집, 1988, pp 47~60
13. 한국 콘크리트학회, 최신콘크리트공학, 기문당
14. 김화중 : 고로슬래그를 이용한 고성능건조재 개발에 연구, 한국과학기술연구원 연구보고서, 1998
15. ゼオライトの科學と應用, 講談社, 1991