

A Study on the Preparation of Bone Ash and Celadon Bone Body Using Pig Bone

Jae-Jin Jeong,[†] Sang-Hee Lee, Yong-Seok Lee,* and Byung-Ha Lee

Department of Ceramic Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea

*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Nagoya 463-8560, Japan

(Received August 31, 2006; Accepted November 16, 2006)

돼지 뼈를 이용한 Bone Ash 제조 및 청자 Bone 소지에 관한 연구

정재진[†] · 이상희 · 이용석* · 이병하

명지대학교 세라믹 공학과

*일본 산업기술총합연구소 중부센터 Sustainable 연구부문 세라믹응용부재연구그룹

(2006년 8월 31일 접수; 2006년 11월 16일 승인)

ABSTRACT

Recently, Korean food culture has westernized and the consumption of meat has been increased. As a result an enormous amount of disposal of bone is generated and most of them are buried without reutilization. By making bone ash using pig bone, the possibilities of application are examined. The purpose of this study is to establish a manufacturing process of bone ash for the celadon bone body using pig bone. The calcination of the pig bone was mostly to change to the calcium phosphate hydroxide ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$). The celadon body mixed with pig bone ash 8%, CaCO_3 9%, when fired at 1240°C under reduction atmosphere, shows 0.1% of water absorption, 65.23 MPa of bending strength.

Key words : Pig bone, Celadon bone body, Calcium phosphate hydroxide, Bone ash

1. 서 론

현대 산업사회의 발전과 더불어 나날이 악화되고 있는 환경오염과 산업의 고도화에 따른 다양하고 새로운 오염 물질들의 출현에 따라 미래지향적이고 과학적이며 실정에 적합한 폐기물 처리 기술이 요구되고 있다. 폐기물의 재활용은 사회적 이용자에 의해서 실시되고 있는 경우가 많으며 계획단계에서 경제성이 고려되지 않는 경우도 적지 않다. 즉 재활용 활동은 수익성에 대한 기준만으로 평가될 수 없고 자원의 보존과 개발, 환경오염의 감소 등의 사회적 편익에 대한 관점에서 평가되어야 한다. 현실적으로 자원을 절약하면서 환경오염을 막는 최선의 방법은 소비절약을 통한 오염 발생원의 감소, 재활용을 통한 자원화, 소각 열 회수 및 철저한 위생매립을 통합적으로 관리 운영하는 것이다. 하지만 일단 발생된 폐기물에 대한 효과적인 처리방법은 폐기물의 자원화, 즉 물질 및 에너지 자원으로의 회수이다.¹⁾

대량으로 발생하고 있는 동물 뼈 폐기물들은 현실적으로 대부분 매립, 소각되고 있어 환경오염의 큰 부담을 안

고 있으나 매립지 확보의 난점이나 경제성 측면에서 사업화가 어려운 점이 있다. 또한 동물의 뼈에는 젤라틴과 지방이 부착되어 있어 용도 개발을 위해서는 세척 문제가 제기되고 이에 따른 제2의 오염과 비용 등의 문제가 수반된다.

이미 생산되어지고 있는 bone china의 원료인 bone ash는 소의 뼈를 이용하여 제조되는데, 이는 소 뼈가 다른 동물의 뼈에 비해 철분함량이 적기 때문이다.²⁻⁴⁾ 돼지 뼈는 소 뼈에 비해 철분함량이 많아 백색이 특징인 기존의 bone china의 원료로는 적합하지 않으나, 한국 전통자기인 청자에 사용되는 원료의 철분 함량을 고려할 때⁵⁻⁷⁾ 소 뼈 대용으로 돼지 뼈를 이용한 bone ash 제조가 충분히 가능하리라 판단된다.

따라서 본 연구에서는 폐자원의 재활용과 환경오염 방지에 역점을 두어 돼지 뼈의 bone ash 제조 공정 확립과 청자 bone 소지 개발에 그 목적이 있다.

2. 실험 방법

2.1. 돼지 뼈를 이용한 골회(Bone Ash) 제조

실험에 사용한 돼지 뼈는 일반 음식점에서 폐기물로 발생되는 것을 수집하여 사용하였으며, 우선 돼지 뼈의 열간 전이 현상에 대한 분석을 행하기 위하여 수거된 돼지

[†]Corresponding author : Jae-Jin Jeong

E-mail : towonjj@daum.net

Tel : +82-31-633-7122 Fax : +82-31-633-7122

뼈를 건조한 후 분쇄한 분말의 열분석(TG-DTA, DTG-60H, Shimadzu, Japan)을 행하였다.

돼지 뼈를 이용한 bone ash 제조에서 최적의 분쇄 효과를 낼 수 있는 하소 온도를 알아보기 위하여, 700°C에서 하소하여 유기물을 제거한 시료를 다시 800, 850, 900, 950°C의 온도에서 1시간 동안 각각 하소하여 ball mill에서 3시간 동안 분쇄한 후 체가름을 행하여 입도를 분석 함으로서 하소 온도를 결정하였다. 이후 소지의 소성 온도에 영향을 미치는 수용성 알카리 성분을 제거하기 위하여 시료를 1차 증류수에 넣어 2~10시간 동안 2시간 간격으로 끓여 여과시킨 후 건조기에 넣어 100°C, 48시간 동안 건조시켰다. 건조된 시료들의 알카리 성분 잔존양은 XRF 분석을 통해 확인하였다.

또한 하소온도 변화에 따른 돼지 뼈의 성분 분석의 확인을 위해 XRF(XRF-1800, Shimadzu, Japan) 분석을 행하였으며, 결정상의 변화를 확인하기 위하여 각 원료에 대해 XRD(XRD-7000, Shimadzu, Japan) 분석을 행하였다.

2.2. Pig Bone Ash를 첨가한 청자 소지 제조

Pig bone ash를 첨가한 청자 소지를 개발하기 위하여 앞서 제조한 pig bone ash를 fast mill에 넣어 325 mesh를 전통하도록 습식 분쇄를 행하였다. 또한 기본 소지로서는 현재 시판되고 있는 청자 소지를 건조기에서 100°C, 48

시간 건조시킨 후, ball mill로서 미분쇄하여 사용하였다.

청자 bone 소지 조합을 위한 실험으로써, 우선 청자 소지에 pig bone ash를 각각 0, 2, 4, 6, 8%씩 첨가하여 조합하였다. 이 후 가장 적합하다고 판단된 조합을 기본으로 하여 청자 bone 소지의 물성을 보다 높이기 위해서 소지의 물성에 영향을 미치리라고 생각되는 CaCO₃, 규석, 점토를 각각 3~12%의 범위에서 첨가시켜 그 특성을 비교 분석하였으며, 그 조합비는 Table 1에 나타내었다. 이 때 CaCO₃는 시약급을 사용하였으며, 청자 소지와 규석, 점토의 화학 분석치는 Table 2와 나타내었다.

본 조합에 의한 물성을 확인하기 위하여 일축가압성형으로서 Φ23×5 mm와 40×7×5 mm의 시편을 성형한 후 환원분위기로서 1240°C에서 1시간 동안 소성하였다. 이후 흡수율, 수축율, 부피 비중, 굽힘 강도 등 기본 물성을 조사하였고, 이 때 수반되는 결정상의 변화를 XRD로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 골회(Pig Bone Ash) 제조

Fig. 1은 돼지 뼈의 분말에 대한 TG-DTA의 분석 결과이다. DTA 결과에서 보면 약 250°C에서는 지방의 연소로 인한 약한 발열피크가 나타났으며, 이로 인하여 무게감소도 크게 일어났다. 약 300~500°C에서 나타나는 급격한 발열피크는 유기물이 분해되는 과정으로 판단되며 600°C 이후는 Ca₅(PO₄)₃OH로의 전환이 완만하게 일어나는 과정으로 보인다. 또한 TGA 결과, 100°C까지는 수분의 증발

Table 1. Batch Compositions of Celadon Bone Bodies (wt%)

	Celadon body	Pig bone ash	CaCO ₃	Pu Yeo quartz	Gairome clay
A-1	89	8	3	-	-
A-2	86	8	6	-	-
A-3	83	8	9	-	-
A-4	80	8	12	-	-
B-1	89	8	-	3	-
B-2	86	8	-	6	-
B-3	83	8	-	9	-
B-4	80	8	-	12	-
C-1	89	8	-	-	3
C-2	86	8	-	-	6
C-3	83	8	-	-	9
C-4	80	8	-	-	12

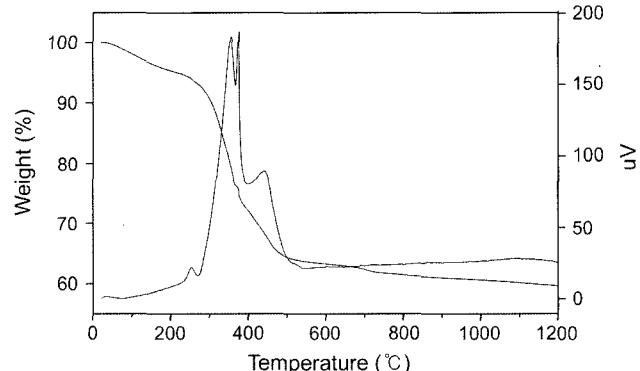


Fig. 1. TG-DTA curve of pig bone.

Table 2. Chemical Compositions of Raw Materials and Body

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅
Celadon body	52.26	27.74	3.77	0.81	1.01	2.08	0.63	-
Pu Yeo quartz	99.61	0.09	0.03	0.09	0.02	0.01	0.04	-
Gairome clay	62.78	24.33	1.22	0.03	0.45	2.05	0.12	0.01

Table 3. Chemical Compositions of Pig Bone and Cow Bone Ash

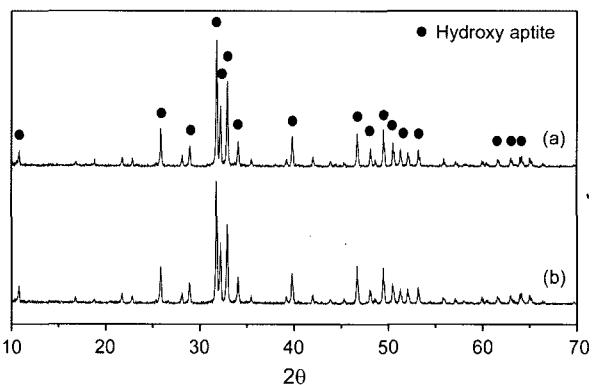
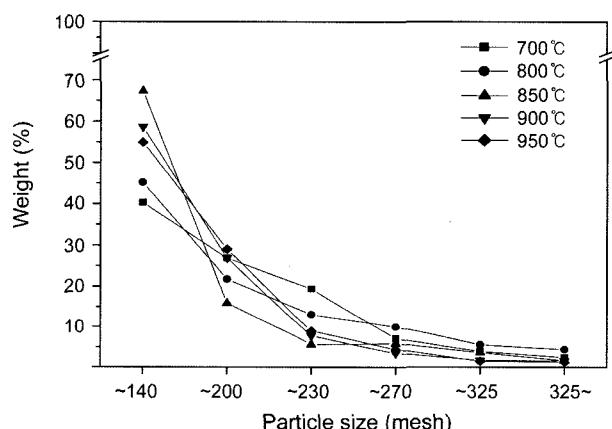
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	(wt%)
Pig bone ash	2.37	0.41	0.14	50.9	1.23	-	0.71	39.8	
Cow bone ash	2.1	0.08	-	52.9	1.13	0.02	0.52	39.8	

로 인한 무게 변화를 보이고 있으며, 유기물의 함량이 약 40%로 상당히 높아 다소 낮은 온도인 약 300°C까지 결정수와 유기물의 분해가 서서히 진행되며 무게 감소가 일어났다. 약 300~500°C까지는 유기물이 완전 분해되면서 급격한 무게 감소를 보이고 있다. 열분해에 의해 시료 전체 무게의 약 40%가 유기물의 분해 과정에서 제거되어 무게 감소를 나타내고 있다고 보인다.

소성 온도에 따라 돼지 뼈는 calcium phosphate hydroxide ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$)의 형태로 전환되기 시작하여 500~750°C까지는 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{OH}$ 와 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ 가 공존하는 형태에서 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ 의 분율이 점차 증가하다가 약 1100°C 이후의 온도에서도 완만하지만 무게 감소 현상이 지속적으로 발생하는 것으로 보아 완전한 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ 로의 전환이 이루어지지는 않았고 지속적인 반응이 진행되는 것으로 파악된다. 이상의 결과 돼지 뼈를 원료로 써 사용할 경우, 전처리 과정으로서 유기물을 완전히 제거하는 과정이 중요시 되어야 할 것으로 판단되어, 본 실험에서는 유기물 제거를 위해 700°C에서 하소한 돼지 뼈를 원료로 사용하였다. 또한 Table 3에 보인 기준의 cow bone ash와 pig bone ash의 성분분석 결과에서 CaO와 P₂O₅의 양에서는 큰 차이가 없었으나 돼지 뼈로 만든 bone ash에의 경우 산화철이 0.14% 함유되어 있음이 확인되었다. 또한 현재 bone china에 사용되고 있는 cow bone ash 보다 알카리 함량이 높음을 알 수 있었다. 이는 bone ash 내에 함유되어 있는 수용성 알카리가 충분히 제거되지 않은 때 문으로 이를 효율적으로 제거하기 위한 방법으로써 원료의 분쇄 효과를 먼저 파악한 후 실험을 진행하였다.

Fig. 2에 돼지 뼈를 이용한 골회와 기준의 소 뼈를 이용한 bone ash의 결정상을 비교하였다. Pig bone ash의 결정상은 모두 완전한 hydroxy apatite 형태로 전환되어 있어 소 뼈를 이용한 bone ash의 결정상과 차이가 없었다. 따라서 골회자기 소지의 원료로 기준의 소 뼈 대신 돼지 뼈를 이용한 bone ash로서 청자소지에 충분히 사용 가능 하리라 판단된다.

Fig. 3에 하소 온도의 변화에 따른 분쇄 효과의 결과를 나타내었다. 850, 900, 950°C에서 하소한 시료의 경우는 분쇄효율이 낮아 140 mesh 이상인 분말의 양이 55% 이상이었으며, 골회자기 소지의 원료에 사용할 수 있는 270 mesh 이하의 미립인 분말의 양은 각각 5.26, 3.30, 2.72%로 낮게 확인되었다. 하소 온도가 700°C와 800°C인 시료의 경우는 140 mesh 이상인 분말의 양이 각각 40%

**Fig. 2.** XRD patterns of cow bone ash and pig bone ash.**Fig. 3.** Effect of calcination temperature on the particle size distribution of calcined pig bone.

와 45% 이하로 700°C에서 하소한 시료 쪽이 분쇄효율이 더 좋았으나, 270 mesh 이하의 미립인 분말의 양은 각각 6.36%와 9.98%로 800°C에서 하소한 시료의 분쇄효율이 더 좋게 나타났다. 따라서 bone ash 제조 시 분쇄 효과를 높일 수 있는 최적의 하소 온도는 800°C로 판단되어 이를 돼지 뼈를 이용한 bone ash 제조의 하소 온도로 결정하였다. Pig bone ash를 800°C에서 하소를 행한 후 결정상을 XRD에 의해 확인하고 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그 결과 bone ash 내에 함유되어 있는 결정상은 hydroxy apatite로 확인되었으며 이는 하소온도와 관계없이 같은 결정상이 존재하고 있었다.

소지 제조에 있어 변수로 작용할 수 있는 bone ash 내에 함유되어 있는 수용성 알카리를 충분히 제거하기 위

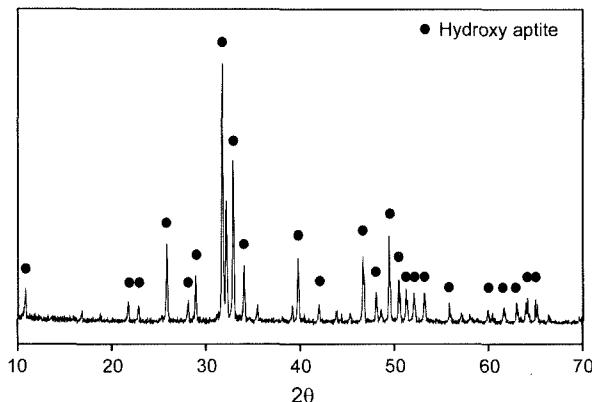


Fig. 4. XRD pattern of calcined pig bone.

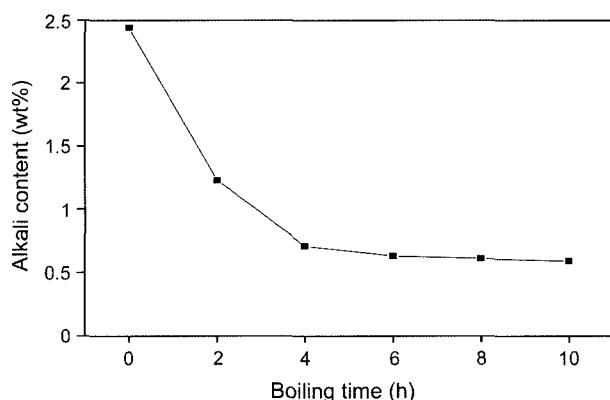


Fig. 5. Effect of boiling time on alkali content of calcined pig bone.

해 800°C에서 하소한 돼지 뼈를 증류수에 넣어 각 시간 별로 충분히 가열하였다. 이 때의 bone ash 내의 시간 변화에 따른 알카리 성분의 잔존량을 Fig. 5에 나타내었다. 결과에서 알 수 있듯이 가열 후 4시간까지는 알칼리의 잔존량이 급격하게 줄어들었으나 그 이후의 시간에 따른 잔존량에는 큰 변화가 없었다. 따라서 돼지 뼈의 알카리 제거를 위한 boiling 시간은 4시간이면 충분할 것으로 판단되었다.

3.2. 청자 Bone 소지 제조

돼지 뼈로 제조된 bone ash를 청자소지에 이용 가능한지에 대한 평가를 위해 우선 시판 중인 청자소지에 제조한 pig bone ash를 0~8% 각각 첨가하여 각각 조합을 행하고 1240°C, 환원 분위기에서 소성한 다음 소결체에 대한 물성 평가를 행하였다. 시험편의 흡수율과 비중, 굽힘 강도, 열간 하중 등의 물성을 측정하여 그 결과를 Figs. 6과 7에 나타내었고, 소성한 소지 중의 결정상 변화를 분석한 결과는 Figs. 8, 9에 나타내었다.

Figs. 6과 7에 나타낸 바와 같이 흡수율과 비중, 강도 모두 pig bone ash의 함량이 증가할수록 낮아졌는데, 이

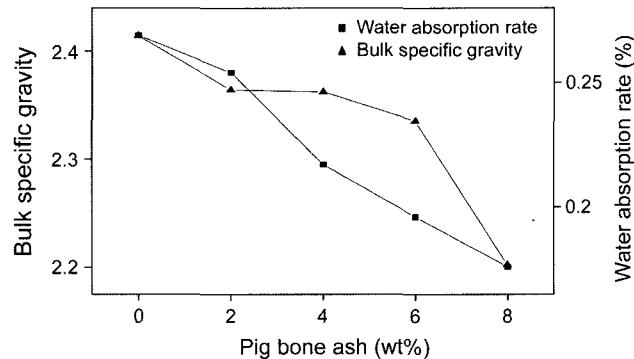


Fig. 6. Bulk specific gravity and water absorption of the celadon body with various amount of pig bone ash.

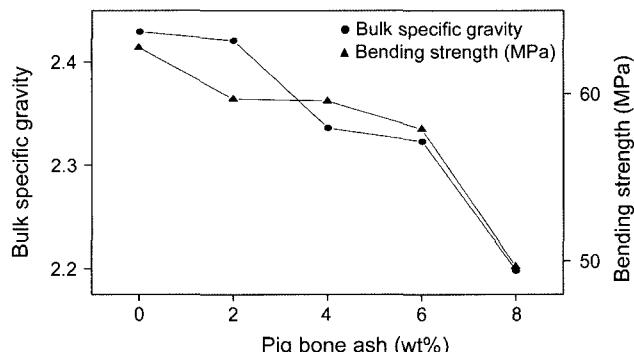


Fig. 7. Bulk specific gravity and bending strength of the celadon body with various amount of pig bone ash.

는 flux로써 작용하는 bone ash의 함량이 증가 할수록 소지 내에 많은 유리상이 생성되어 소지의 치밀화가 진행되었기 때문으로 생각되며, 이로 인해 소지내의 유리질이 동반 증가하여 강도치는 오히려 낮아진 것으로 생각된다. 열간 하중 결과에서는 bone ash의 첨가량이 증가 할수록 변형이 커져 8% 첨가일 때 가장 큰 변형이 나타났다. 이는 물성 평가의 결과와 마찬가지로 bone ash의 첨가량이 증가함에 따라 소지 내 유리상의 증가에 의해 변형이 커진 것으로 생각된다.

Figs. 8과 9의 소지 내에 bone ash의 첨가량이 0%, 8% 일 때의 1240°C 소성 후의 결정상 변화 분석 결과에서, bone ash가 첨가되지 않은 청자소지의 경우 주 결정상은 mullite였으며 그 외 quartz 결정이 공존하고 있었으나, bone ash가 8% 첨가된 소지의 경우는 주 결정상은 quartz였으며 mullite peak는 크게 감소하였다. 또한 bone ash의 영향으로 anorthite 결정과 $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 결정의 생성이 확인되었다. 이는 $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 로 되어 있는 bone ash 가 $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$ 로 분해되면서 생성된 CaO가 소지 내의 kaolin과 반응하면서 anorthite가 생성되었다고 판단된다. 이로 인해 mullite의 생성은 줄고 anorthite는 새로이 생성되었다고 보여진다.

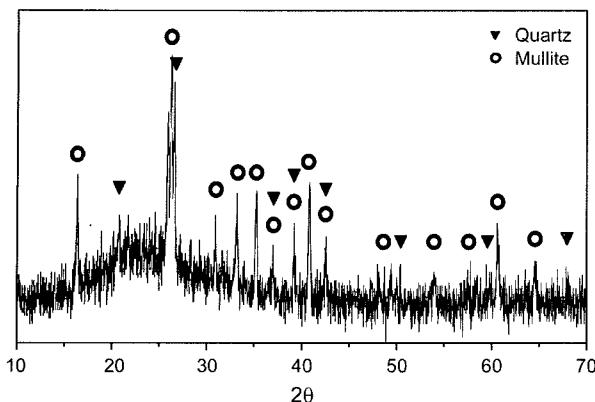


Fig. 8. XRD pattern of sintered celadon body at 1240°C under reduction atmosphere.

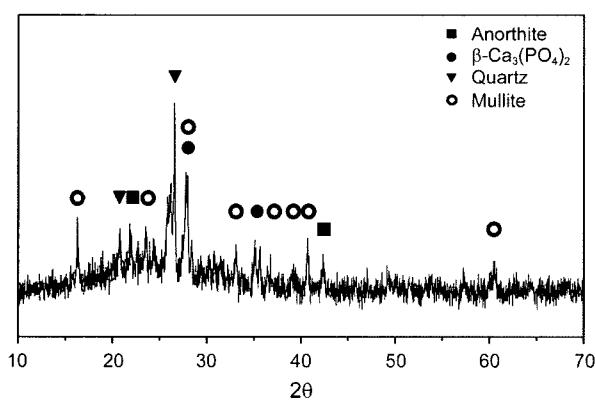


Fig. 9. XRD pattern of sintered celadon body added 8 wt% pig bone ash at 1240°C under reduction atmosphere.

Bone ash의 첨가량을 8%로 고정한 다음 Table 1에서와 같이 특성 향상을 위한 여러 원료를 첨가하여 조합을 행한 후, 1240°C로 소성한 시험편의 XRD 분석 결과를 Figs. 10~12에, 소결시험편의 물성값을 Figs. 13과 14에 각각 나타내었다.

Figs. 10~12의 결과에서와 같이 bone 소지 내에 CaCO_3 , quartz, clay가 첨가됨에 따른 새로운 상의 생성은 보이지 않았으며, Fig. 10의 CaCO_3 의 경우는 첨가량이 증가할수록 $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 상이 발달되었고 반면에 quartz상은 감소하는 경향이 확인되었는데 이는 용융물에 의해 quartz 입자가 공용되면서 감소한 것으로 생각되며 이로 인해 기공이 줄어들어 소결이 잘 진행된 것을 알 수 있었다. 다만 Fig. 11의 quartz 첨가 결과에서 보여지듯이 quartz의 첨가량이 증가함에 의해 소지 내에 미반응 quartz가 많이 존재하게 되어 quartz peak가 증가하였고, 이로 인하여 흡수율, 비중, 강도값도 좋지 않게 나타났다. 또한 Fig. 12의 clay의 첨가량이 증가함에 따른 결정상 변화 관찰에서 첨가량이 증가할수록 소지 내의 mullite 결정이 증가하였고, 이로 인하여 강도값도 증가하였다. 하지만 규석과 점토의

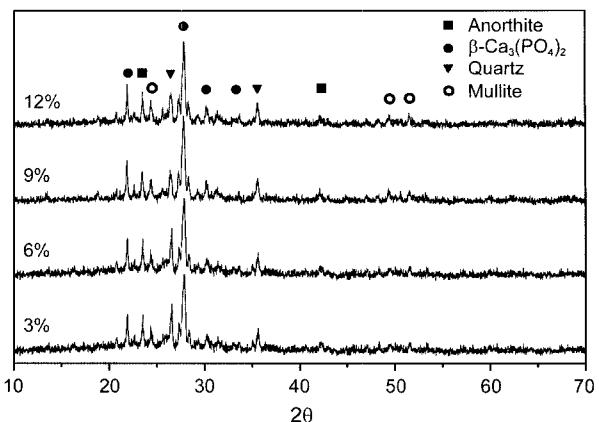


Fig. 10. XRD patterns of fired celadon bone body with various amount of CaCO_3 .

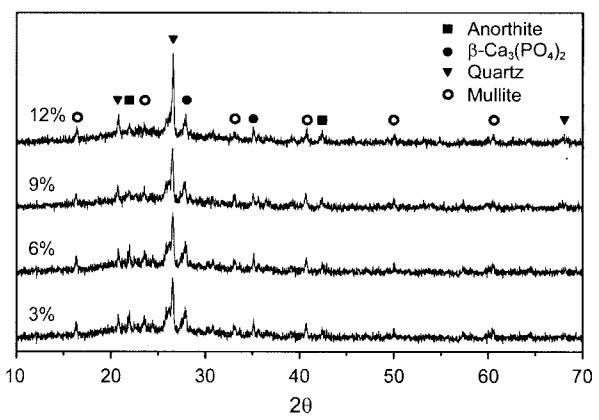


Fig. 11. XRD patterns of fired celadon bone body with various amount of quartz.

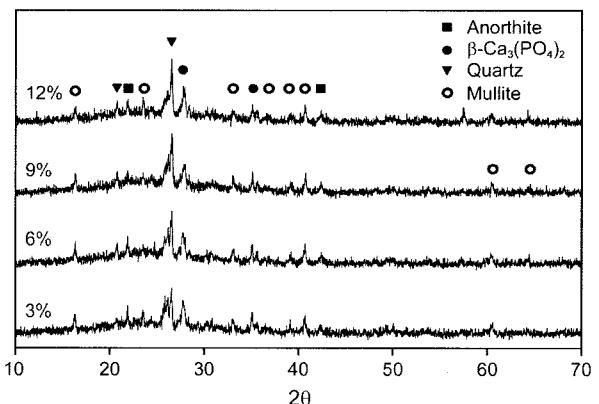


Fig. 12. XRD patterns of fired celadon bone body with various amount of clay.

첨가량이 증가에 따라 quartz와 mullite상은 발달하였으나 $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 와 anorthite상의 발달은 매우 적었다.

Figs. 13, 14에 나타낸 첨가물에 따른 흡수율과 비중, 굽

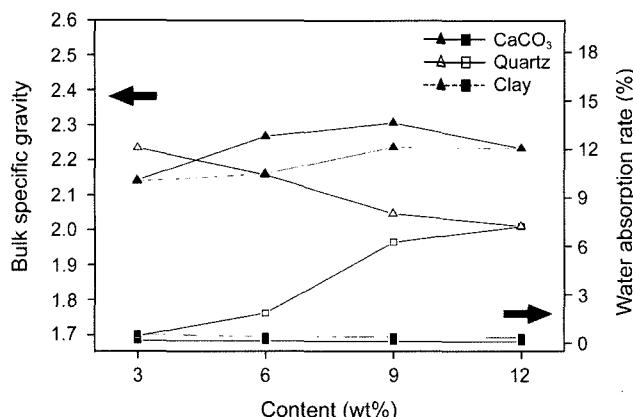


Fig. 13. Bulk specific gravity and water absorption of the celadon bone bodies with various amount of CaCO₃, quartz, clay.

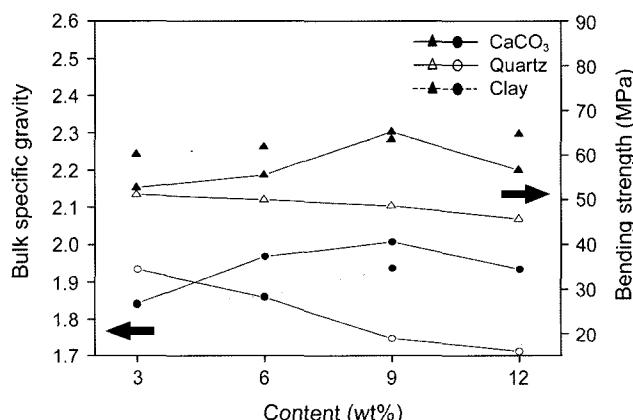


Fig. 14. Bulk specific gravity and bending strength of the celadon bone bodies with various amount of CaCO₃, quartz, clay.

힘 강도 등의 물성 변화 관찰 결과에서, CaCO₃와 점토의 첨가량이 많아질수록 흡수율이 낮아졌으나 규석의 경우 첨가량이 많아질수록 흡수율은 7%까지 높게 나타났다. 비중은 규석의 첨가량이 증가할수록 낮아졌으나 CaCO₃ 와 점토는 첨가량 9%까지는 증가하였고 12%를 첨가하였을 경우는 약간 감소하였다. 이는 규석의 첨가량이 많아 질수록 소결이 억제되어 이로 인한 기공의 증가로 흡수율은 높아지고 비중은 낮아진 것으로 생각되며, CaCO₃를 첨가한 경우는 CaCO₃가 flux 역할을 하여 소지의 치밀화가 이루어져 흡수율은 낮아지고 비중은 증가하는 것으로 생각된다. 점토의 경우도 mullite상이 생성되어 조직이 치밀해지며 흡수율은 낮아지고 비중은 증가한 것으로 생각된다.

강도의 경우, CaCO₃와 점토의 첨가량이 증가할수록 높아졌다.

아쳤으나 CaCO₃를 12% 첨가한 시편은 다시 강도가 낮아지는 경향을 나타냈다. 이는 소지내의 유리상의 증가로 소지가 치밀화되면서 흡수율은 낮아졌으나 유리질의 양이 지나치게 많아져 강도에 악영향을 미친 것으로 생각된다. 규석을 첨가한 경우는 첨가량이 증가할수록 규석의 소결 억제로 인해 조직이 치밀하지 못하여 강도가 낮아진 것으로 생각된다.

4. 결 론

폐기물의 재활용과 환경오염 방지를 위해 폐기되는 돼지 뼈를 사용하여 청자소지에 사용할 bone ash의 최적 제조 조건에 대해 연구하였다. 또한 이와 같이 제조된 bone ash를 사용해 청자 bone 소지를 제조하여 보았다.

1. 돼지 뼈는 하소에 의해 대부분이 hydroxy apatite로 전환되었다. 이 때 최적의 분쇄 효율을 나타낼 수 있는 하소 온도는 800°C였으며, 알카리 제거를 위한 최적의 boiling 시간은 4시간이었다.
2. 돼지 뼈를 이용한 bone ash를 사용해 청자소지와 조합하여 소성한 결과, anorthite와 $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 결정상이 생성되었으며, 흡수율은 0.17%까지 감소되었다.
3. 청자소지에 pig bone ash, CaCO₃, 규석, 점토 등을 첨가하여 만든 각 bone 소지 조합에서, pig bone ash 8%, CaCO₃ 9% 첨가하여 환원분위기에서 1240°C로 소성한 소지가 흡수율 0.10%, 강도 65.23 MPa로 가장 우수한 특성치를 나타내었다.

REFERENCES

1. Y. H. Kim, P. K. Chang, and Y. M. Lim, "Synthesis of the Refined Calcium Phosphate for Bone China Porcelain from Oyster Shell," *J. Kor. Solid Wastes Eng. Soc.*, **14** [7] 623-31 (1997).
2. Y. J. Kim and D. Y. Kim, "Joint Translation Ceramic Engineering Hand-Book," *Dae Kwang Publishing Company*, **2** [3] 1082-83 (1994).
3. J. J. Cooper, "Bone for Bone China," *British Ceramic Transactions*, **94** [4] (1995).
4. P. Rato, "Worcester/England, Ceramic Monographs Hand Book of Ceramics," *Verlag Schmid Gmb. H. Freiburg I. Brg.*, **6** [3] 81-4 (1981).
5. H. T. Kim, S. Y. Lee, C. S. Ham, and E. S. Choi, "The Effect of Micro Constituent Element on the Development of Unique Color of Koryo Celadon(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [6] 522-30 (2001).
6. Y. M. Jung, "Korea Ceramic Ware," *Mun-Yae Publishing Company*, **2** [1] 64 (1994).
7. E. G. Im, "The Spirit of Korea-Celadon," *Science and Technique of the Ceramic Material*, **1** [1] 78-89 (1986).