

탈황석고를 사용한 미네랄 하이드레이트 단열소재의 물리적 특성 연구

Physical Properties of Mineral Hydrate Insulation Used Desulfurization Gypsum

박재완^{1*} · 라윤호¹ · 추용식¹Jae-Wan Park^{1*} · Yun-Ho La¹ · Yong-Sik Chu¹

(Received October 8, 2014 / Revised December 4, 2014 / Accepted December 11, 2014)

For the purpose of energy consumption and green-house gas reduction from building, new insulation materials with improved thermal property have been developed and used. Among new insulation materials, mineral hydrate which compensates for the defects of existing materials is using as a prominent insulation material. The fabrication method of mineral hydrate is similar to that of ALC for building structure but mineral hydrate is only used for insulation. The raw materials that make up of mineral hydrate are cement, lime and anhydrite. Especially anhydrite is all dependant on imports. In this study, Desulfurization Gypsum(DG), by-product of oil plant, was used for replacing for imported anhydrite and waste recycling. DG substituted all of anhydrite and a part of lime. Mineral hydrate used DG had analogous thermal and physical properties, compared to existing mineral hydrate.

키워드 : 건축물, 탈황석고, 폐기물 재활용, 단열소재, 미네랄 하이드레이트

Keywords : Construction, Waste Recycling, Insulation Materials, Mineral Hydrate

1. 서론

국내 건축물의 온실가스 배출량은 우리나라 전체 배출량의 약 25% 수준이다. 특히 선진화 추세에 따라 국내 건축물의 에너지 사용량은 더욱 증가할 것이며, 향후 온실가스 배출비중은 약 40% 까지 증가할 것으로 예측되고 있다. 이에 따라 국내에서도 건축물 에너지 사용량 저감을 위한 다양한 방안이 추진되고 있으며, 이중 하나로 새로운 단열소재 개발을 들 수 있다. 해외에서도 고효율·친환경 성능을 보유한 단열소재 개발이 진행 중이며, 단열소재의 경쟁력은 국가 에너지 활용의 지침이 되기도 한다. 이미 유럽과 일본 등의 선진국에서는 국가규격 개정과 더불어 기존 단열재의 문제점(강도, 내열성, 시공성, 인체유해성 등)을 극복한 다양한 제품이 사용되고 있는 상황이다.

기존 유·무기단열소재 중 유기단열소재인 스티로폼과 폴리우레탄 등은 매우 우수한 단열성능을 갖는다. 그러나 화재 발생시 유독가스에 의한 인명사고 등은 매우 큰 취약점이다. 유리섬유 및

암면 등의 무기단열소재는 내열·단열성능이 우수하나, 수분 흡수에 의한 섬유 처짐 현상과 이에 따른 내구성 불량을 야기한다. 대표적 무기소재인 ALC(Autoclaved Lightweight Concrete)는 강도특성이 우수하여, 이미 건축물의 구조체로 사용되고 있다. 더불어 난연성 및 인체·환경유해성이 전무하다는 장점도 있다. 하지만 기존 단열소재보다 비중($\approx 0.5\text{kg/m}^3$)과 열전도율($\approx 0.11\text{W/mK}$)이 높아, 단열성능은 상대적으로 불량하다. 따라서 ALC의 장점들을 일정부분 유지하면서, 단열성능을 획기적으로 개선할 수 있는 새로운 단열소재가 요청되기 시작하였다. 이에 따라 독일 Xella社에서는 2000년대부터 ALC의 장점을 보유한 미네랄 하이드레이트 단열소재를 개발·판매하고 있다.

미네랄 하이드레이트는 ALC와 유사하게, 분체(시멘트, 생석회, 규석, 무수석고)와 알루미늄 발포제 등을 물과 혼합한 후 수열합성하여 제조한다. 하지만 ALC 보다 매우 많은 기공을 보유하여(기공율 80~90%), 초경량 특성과 우수한 단열특성이 발현될 수 있다.

그러므로 본 연구에서도 수열합성법을 이용한 미네랄 하이드레

* Corresponding author E-mail: cementlab@kicet.re.kr

¹한국세라믹기술원 에너지환경소재본부 (Energy & Environment Div, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, 153-801, Korea)

이트 단열소재의 제조기술을 확보하고자 하였다. 더불어 출발원료 중 전량 수입에 의존하는 무수석고를 탈황석고로 대체하여, 단열 소재로의 적용 가능성을 검토하였다. 본 연구에서 사용한 탈황석고는 국내 H社 석유정제 탈황공정에서 발생하는 산업폐기물로, 경제성 확보와 천연자원 사용량 저감을 목적으로 사용하였다.

2. 실험 방법

2.1 최적 배합조건 도출

미네랄 하이드레이트 제조용 출발원료는 OPC(1종 보통 포틀랜드시멘트), 규석, 생석회, 무수석고 및 탈황석고 등이며, 이들의 화학조성을 Table 1에 나타내었다. 무수석고의 CaO 함량은 39.32%, SO₃ 함량은 53.18%이었으나, 탈황석고는 각각 58.40%, SO₃ 함량은 35.60%이었다. 즉 탈황석고의 CaO 함량은 무수석고보다 19.08% 높았으나, SO₃ 함량은 17.58% 낮게 존재하였다. 이는 국내 H社 석유정제 탈황공정이 순환유동층 보일러 내에서 발생하기 때문이다. 즉 보일러 내부로의 석회석 투입과 이에 따른 탈탄산 CaO가 SO₃와 반응하여 무수석고를 생성한다. 그러나 탈탄산 CaO가 모두 SO₃와 반응하지 못하고, 일부는 미반응 CaO 상태로 존재한다. 따라서 일반 무수석고와는 달리, CaO 함량이 높고, SO₃ 함량은 낮아지게 된다.

무수석고와 탈황석고 사용가능성을 검토하기 위해 Table 2와

Table 1. Chemical composition of starting materials (Unit: wt.%)

Comp.	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO
OPC	21.82	62.12	5.86	2.74	2.36	2.73
Quartzite	92.10	0.36	2.36	2.26	0.05	1.06
Lime	1.68	90.38	0.39	0.43	0.70	0.87
Anhydrite	1.71	39.32	0.45	0.18	53.18	-
DG*	2.95	58.40	0.91	0.54	35.60	0.89

DG*: Desulfurization Gypsum

Table 2. Mixing ratio of 1st samples (Unit: wt.%)

Sample	Ref.	No.1	No.2	No.3	No.4
OPC	50	50	50	50	50
Quartzite	35	35	35	35	35
Lime	10	7	10	5	-
Anhydrite	5	3	-	-	-
DG	-	5	5	10	15
water	130				
Al powder	0.6				

같은 배합조건을 설계하였다.

모든 시료는 OPC 50%와 규석 35%를 기초로 하였으며, 이는 기존 미네랄 하이드레이트 배합조건을 참고한 것이다. Ref.는 무수석고, No.1은 무수석고 3%와 탈황석고 5%를 사용한 것이며, No.2~No.4는 탈황석고의 배합량을 증가시킨 것이다. 특히 탈황석고 배합비율 증가에 따라 생석회 함량은 감소시켰다. 이는 탈황석고의 CaO 함량이 높아 생석회를 대체할 수 있기 때문이다.

상기 분체 원료들은 물밀에서 3~5분 동안 혼합한 후, 혼합수를 분체 중량 대비 130% 첨가·혼합하였다. 이후 발포제로 알루미늄 분말 0.6%와 기포안정제 0.09%를 추가 투입하였다. 모든 원료가 혼합된 슬러리는 온도 20~30℃, 상대습도 40~50% 조건에서 발포시켰다. 발포된 경화체는 고온·고압 조건(180℃, 11기압)에서 6시간 동안 수열합성하였다. 이후 각각의 시험 조건에 적합하도록 건조하여, 최종 미네랄 하이드레이트 단열소재를 분석하였다.

2.2 비중별 시편제조

‘2.1 탈황석고 배합조건 도출’에서 제조된 5건의 미네랄 하이드레이트 중 탈황석고 배합량이 많고, 물리적 특성이 우수한 최적 배합조건 (No.4)을 선정하였다. 선정된 배합조건을 기본으로, 발포제 혼합량을 Table 3과 같이 변화시켰다. 즉 미네랄 하이드레이트 비중을 0.1~0.4kg/m³ 범위 (0.12, 0.23, 0.35kg/m³)로 제어하여, 비중별 물성변화를 분석하였다.

Table 3. Mixing ratio of 2nd samples (Unit: wt.%)

Sample	D-1	D-2	D-3
OPC	50	50	50
Quartzite	35	35	35
DG	15	15	15
water	130		
Al Power	0.6	0.5	0.15
Density (kg/m ³)	0.12	0.23	0.35

2.3 슬러리의 발포높이 측정

슬러리는 같은 양의 발포제가 첨가되어도 출발원료의 분말도 및 화학조성 등에 따라 발포상태가 달라진다. 또한 발포상태는 미네랄 하이드레이트의 비중과 열전도 특성에도 영향을 준다. 따라서 본 연구에서는 슬러리의 발포 높이를 확인하기 위해, 발포 전후 높이를 측정하였다.

배합조건에 따라 제조된 슬러리를 0.2x0.2x0.2m의 스티로폼 몰드에 부은 후 바로 슬러리 높이를 측정(발포 전 높이)하였다. 더

불어 발포가 완료된 시점인 5시간 경과 후의 높이를 측정하여, 최종 발포 높이로 규정하였다.

2.4 미네랄 하이드레이트 물성 측정

출발원료로 무수석고와 탈황석고 등을 사용한 미네랄 하이드레이트의 비중을 측정하였다. 비중은 KS F 2701(경량 기포콘크리트 블록) 규격에 따라 시험하였다. 수열합성된 시편을 100℃-24시간 건조시킨 후 상온으로 냉각하였다. 이후 부피와 질량을 측정하여 비중 값을 계산하였다. 압축강도는 KS F 2701에 따라 시편 크기를 0.1x0.1x0.1m로 절단하였다. 절단시편은 70±5℃ 조건에서, 함수율이 10±2%가 되도록 건조하였다. 건조가 완료된 시편은 발포방향의 직각방향으로 가압하여 파괴하중을 측정하였다. 열전도율은 KS L 9016(보온재의 열전도율 측정방법)의 평판열류계법에 따라 측정하였다. 비중시험법과 동일 조건으로 건조된 시편을 0.2x0.2x0.03m로 절단하였다. 절단시편은 평판열류계(일본, Thermo Electron社, Haake Phoenix 2)에 삽입하여 열전도율을 측정하였다. 이때 열류계의 상판온도는 35℃, 하판온도는 15℃로 고정하였다. 기공율은 시편 절단면을 실체현미경(한국, Sometech社, CAMSCOPE)으로 촬영한 후, 상분석 프로그램(독일, Leica社, QWin)을 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 최적 배합조건 도출

미네랄 하이드레이트 슬러리의 발포 높이는 일반적으로 발포 전 대비 약 200% 수준을 목표로 한다. 따라서 슬러리 내의 기공은 크게 증가하며, 슬러리 비중은 감소하게 된다. 상기 현상으로, 일부 슬러리는 제조과정에서 분체가 침하하거나, 슬러리 경화체 이송과정에서 균열 발생 또는 파손 가능성이 높아진다. 그러므로 안정적 발포상태를 위한 슬러리 조건이 도출되어야 한다.

본 연구에서 배합 설계한(Table 2) 슬러리는 침하현상이 전혀 발생하지 않았으며, 이에 따라 슬러리의 발포 높이를 측정할 수 있었다. 이는 기포안정제의 추가 투입에 따른 기포 안정효과로 판단되었다.

슬러리의 발포 높이는 Fig. 1에 나타내었으며, Ref. 슬러리는 최초 0.055m에서 발포 후 0.175m, No.1 0.170m, No.2 0.165m, No.3 0.160m, No.4 0.180m이었다. 즉 발포 후 높이는 Ref. 대비 최대 0.015m, 최소 0.005m의 차이가 발생하였다.

Fig. 2는 미네랄 하이드레이트의 비중 값을 나타낸 것으로, Ref.

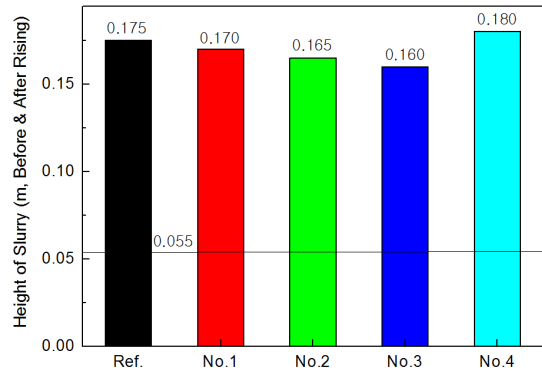


Fig. 1. Height of slurry (before & after Rising)

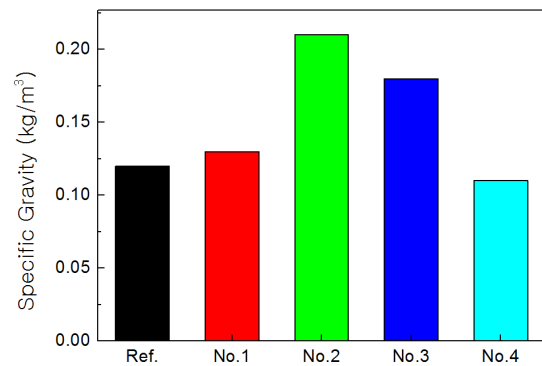


Fig. 2. Specific gravity (Ref., No. 1~4)

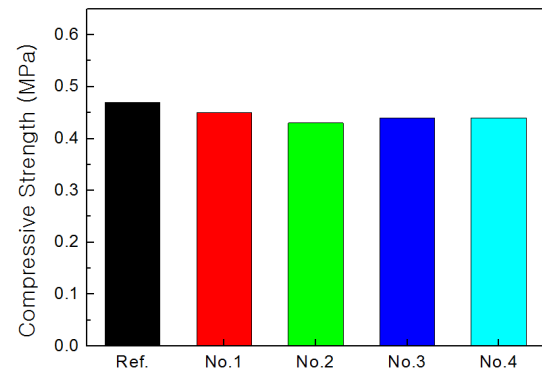


Fig. 3. Compressive strength (Ref., No. 1~4)

0.12, No.1 0.13, No.2 0.21, No.3 0.18 및 No.4 0.11kg/m³이었다.

이들의 압축강도 측정결과(Fig. 3), 무수석고를 사용한 Ref.는 0.47MPa이었으며, 탈황석고를 사용한 시편에서는 0.43~0.45MPa 수준이었다. 즉 탈황석고 사용시, 소폭의 압축강도 감소현상이 발생하였다. 그러나 이 차이(0.02~0.04MPa)는 매우 적어, 모든 배합조건에서 유사한 결과가 도출된 것으로 판단되었다. Fig. 4는 열전도율 측정값으로, Ref. 0.047, No.1 0.048, No.2 0.051, No.3

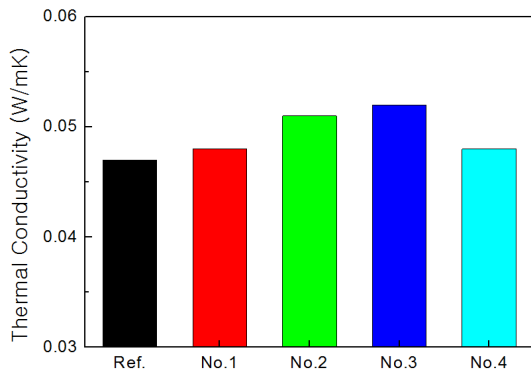


Fig. 4. Thermal conductivity (Ref., No. 1~4)

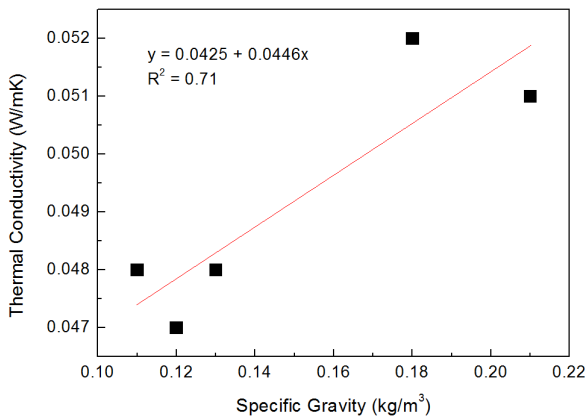


Fig. 5. Relationship of thermal conductivity & specific gravity

0.052 및 No.4 0.048W/mK 이었다. 열전도율은 탈황석고 사용량 증대에 따라 소폭 상승하는 경향을 나타내었으나, 생석회와 무수 석고를 전량 대체한 No.4는 Ref.와 유사한 값을 나타내었다. 이는 No.4의 비중이 Ref.와 큰 차이가 없기 때문으로 사료되었다.

Table 2의 배합비에 따라 제조된 미네랄 하이드레이트의 비중과 열전도율의 상관성을 분석하였다. 이들의 상관성을 분석하기 위해 상관관계방정식과 계수를 계산(Origin Pro 8 프로그램) 하였으며, 이를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서와 같이, 비중 증가에 따라 열전도율도 상승하는 경향을 나타내었다.

비중과 열전도율의 상관관계방정식(y:열전도율, x:비중)은 식 (1)과 같으며, 상관관계계수 (r)는 +0.84이었다. 이는 기존 단열소재와 유사하게, 미네랄 하이드레이트 단열소재의 열전도율도 비중과 밀접한 상관관계가 있음을 의미하는 것이다.

$$y = 0.0425 + 0.0446 \times x \quad (1)$$

상기 결과로부터, 무수석고 사용 미네랄 하이드레이트의 물성

과 유사하고, 탈황석고 사용량을 높일 수 있는 배합비는 No.4임을 알 수 있었다. 그러므로 No.4 배합비를 기준으로, 발포제 함량을 달리하여 다양한 비중의 미네랄 하이드레이트를 제조하였다.

3.2 비중별 물성분석

국내에서는 미네랄 하이드레이트 단열소재 뿐만 아니라 0.35kg/m³ 이하의 저비중 소재도 생산하지 못하고 있다. 이는 ‘3.1 최적 배합 조건 도출’에서 기술한 바와 같이, 슬러리 제조과정에서의 분체 침하, 슬러리 경화체 이송과정에서의 균열 발생과 파손 때문이다. 따라서 비중 0.35kg/m³ 이하의 미네랄 하이드레이트를 제조하여, 이들의 제조가능성과 기초물성이 분석되어야 한다.

Table 3은 미네랄 하이드레이트 비중을 변화시키기 위한 발포제 함량제어 배합비이다. Table 3에 따라 제조한 슬러리는 침하하지 않았으며, 따라서 이를 수열합성하여 물성을 측정하였다.

발포제 함량이 0.6%에서 비중은 0.12kg/m³이었으며, 0.5%에서 0.23kg/m³, 0.15%에서는 0.35kg/m³이었다. 즉 발포제 함량 감소에 따라 비중은 증가하였다. 상기 비중과 압축강도 결과값의 그래프를 Fig. 6에 나타내었다. 비중 0.12, 0.23 및 0.35kg/m³에서 압축강도는 각각 0.44, 1.30, 1.80MPa이었으며, 비중 증가에 따라 압축강도가 상승하는 일반적 관계가 도출되었다.

발포제 함량별 열전도율은 각각 0.048, 0.072 및 0.085W/mK이었으며(Fig. 7 참조), 이는 발포제 함량 감소에 따른 기공 감소와 고체 매트릭스의 증가로 열 이동이 유리해지기 때문이다. 이를 입증하기 위해 상 분석을 실시하여, 기공과 매트릭스의 면적비를 계산하였다. 이는 실제현미경으로 시편의 단면 사진을 촬영한 후, Fig. 7과 같이 실사(實寫)하여 상 분석을 진행하였다.

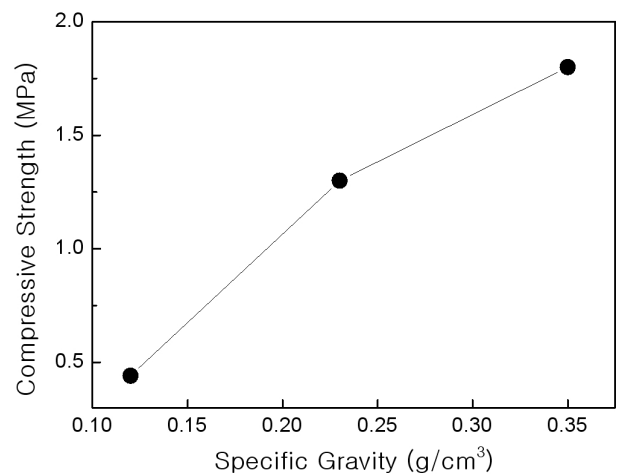


Fig. 6. Compressive Strength with specific gravity

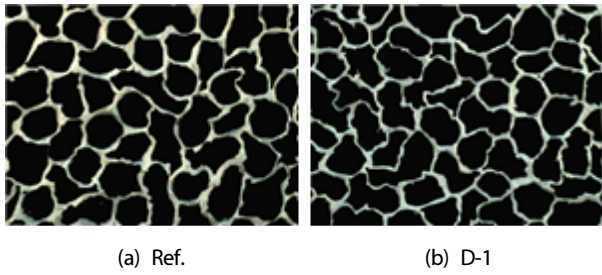


Fig. 7. Examples of Pore analysis

Table 4. Pore characteristics of D-1~3

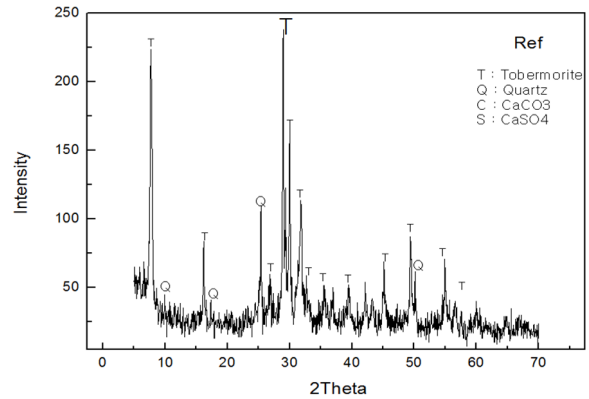
Sample	D-1	D-2	D-3
Porosity (%)	84	71	65
Mean Pore Size (mm)	2.9	2.8	2.1

상 분석 결과, Ref. 기공율은 86%이었으며, 평균 기공크기는 3.2mm이었다. D-1의 기공율은 84%, 기공크기는 2.9mm로, Ref.와 유사한 값이 도출되었다. 하지만 발포제 함량을 감소시킨 D-2~3의 경우, 기공율과 기공크기도 감소하였다(Table 4 참조). 이는 알루미늄 발포제 함량 감소에 따라, 생성되는 기공량 감소 및 생성 기공들의 병합현상도 감소하기 때문이다. 반대로 고체 매트릭스 부분은 D-1 시료에서 16%, D-2 29% 및 D-3 35%로 증가함을 알 수 있었으며, 이에 따라 열전도율도 상승하는 것으로 판단되었다.

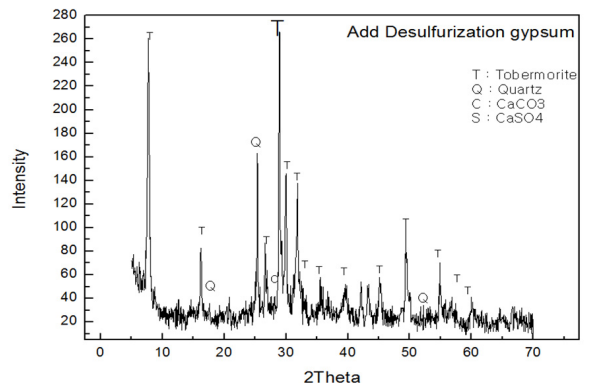
3.3 미네랄 하이드레이트 결정분석

미네랄 하이드레이트의 물성에 영향을 미치는 주요인자 중 하나는 수열합성 과정에서 생성된 수화물이다. 대표적 수열합성 생성물인 토버모라이트는 180°C에서 생성되어, 강도를 발현하는 것으로 알려져 있다. 토버모라이트의 생성여부는 XRD Pattern 분석에 의해 확인할 수 있으며, 토버모라이트의 주피크는 약 28°에서, 미반응 규석 피크는 약 26°에서 관찰할 수 있다.

Ref.와 D-1의 XRD Pattern을 Fig. 8에 나타내었다. 토버모라이트 주피크 강도는 Ref. 245CPS(Count Per Sec.)이었으며, 탈황석고를 사용한 D-1은 265CPS 수준이었다. 미반응 규석은 Ref. 110CPS 및 D-1 165CPS 이었다. Ref.와 D-1의 T/Q(Tobermorite/Quartz) 강도비를 구하면, 각각 2.23 및 1.61 수준이었다. 따라서 토버모라이트 결정성과 생성량은 Ref.에서 좀 더 많다고 추정할 수 있으나, 이는 향후 추가 연구를 통해 좀 더 정확히 판단되어야 할 것이다.



(a) Ref.



(b) D-1

Fig. 8. XRD patterns of Ref. & D-1

4. 결론

본 연구에서는 무수석고와 탈황석고를 사용하여 미네랄 하이드레이트 단열소재를 제조하고자 하였다. 더불어 단열소재의 물성을 분석하여 탈황석고 사용가능성도 검토하였으며, 상기 연구과정을 통해 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 무수석고 및 탈황석고를 사용한 슬러리는 기포안정제의 첨가에 따라 침하가 발생하지 않았으며, 이때 기포안정제 첨가량은 0.09% 이었다.
2. 발포제 함량이 동일할 경우, 무수석고 5%와 탈황석고 15%를 사용한 단열소재에서 유사한 물성이 도출되었다. 특히 비중은 0.12kg/m³로 동등 수준이었으며, 압축강도는 무수석고 5% 소재에서 0.47MPa, 탈황석고 15%소재에서는 0.44MPa로, 큰 차이가 발생치 않았다.
3. 탈황석고 단독 사용시에도 발포제 함량 변화를 통해 비중이 다

른 슬러리와 수열합성 소재를 제조할 수 있었다. 또한 비중에 따라 최종 제품의 물성도 변화하여, 다양한 제품군 제조 가능성에 일조할 수 있을 것으로 판단되었다.

References

- Emmo Dr. Frey and Berit Dr. Straube. (2006), "Mineral insulation element and method for producing it", EP 2006-001051, Xella Co.
- Emmo Dr. Frey and Berit Dr. Straube. (2006), "Mineral insulation element and process for producing it", US 2006-342959, Xella Co.
- HeeJee Gang. (2013), "A Study on Activation Plan of Energy Saving in Campus Buildings" Construction Engineering and Management Association, **14(6)**, 267-270.
- KS F 2701 (2012) "Autoclaved lightweight aerated concrete block".
- KS L 9016 (2010) : "Test methods for thermal transmission properties of thermal insulations".
- Lin Jiang, Huahua Xiao, and Jinhua Sun. (2014), "Correlation study between flammability and the width of organic thermal insulation materials for building exterior walls", Energy and Buildings, **82**, 243-249.
- R. Gellert. (2010), "8-Inorganic mineral materials for insulation in buildings", Materials for Energy Efficiency and Thermal Comfort in Buildings, 193-228.
- Ruifang Zhang, Junjie Feng, and Heping Zhang. (2014), "Porous thermal insulation materials derived from fly ash using a foaming and slip casting method", Energy and Buildings, **81**, 262-267.
- Tao Gao, Linn Ingunn C. Sandberg, and Bjørn Petter Jelle. (2014), "Nano Insulation Materials: Synthesis and Life Cycle Assessment", Procedia CIRP, **15**, 490-495.
- Uniben Yao Ayikoe Tettey and Ambrose Dodoo, "Effects of different insulation materials on primary energy and CO₂ emission of a multi-storey residential building Original", Energy and Buildings, **82**, 243-249.
- Watcharapong Wongkeo and Arnon Chaipanich (2010), "Compressive strength, microstructure and thermal analysis of autoclaved and air cured structural lightweight concrete made with coal bottom ash and silica fume", Materials Science and Engineering, **527**, 3676-3684.
- İlker Bekir Topçu and Tayfun Uygunoğlu. (2007), "Properties of autoclaved lightweight aggregate concrete", Building and Environment, **42**, 4108-4116.

탈황석고를 사용한 미네랄 하이드레이트 단열소재의 물리적 특성 연구

건축물 에너지 사용량과 온실가스 배출량 감소를 목적으로, 열적 물성 등이 향상된 새로운 단열소재가 개발·사용되는 추세이다. 이중 기존 단열소재의 문제점(가연성, 처짐, 수분 취약성, 단열성능 저하 등)을 보완한 미네랄 하이드레이트 소재가 새롭게 사용되고 있다. 미네랄 하이드레이트는 건축물 구조체로 사용되는 ALC의 제조방법과 유사하나, 구조체가 아닌 단열소재만으로 사용된다는 특징을 갖는다. 미네랄 하이드레이트 제조를 위해서는 시멘트, 생석회 및 무수석고 등이 사용되며, 무수석고는 전량 수입에 의존하고 있다. 따라서 본 연구에서는 수입대체효과 뿐만 아니라, 폐기물 재활용 측면에서 무수석고를 대체하여 석유제조 공정 부산 탈황석고를 사용하고자 하였다. 탈황석고를 미네랄 하이드레이트 원료로 사용할 경우, 무수석고 전량과 생석회 일부를 대체할 수 있었다. 더불어 탈황석고를 사용한 미네랄 하이드레이트는 기존 무수석고 사용시와 유사한 열적, 물리적 특성도 발현되었다.