

현무암 석분을 혼입한 비소성 세라믹의 개발

Development of Non-Sintered Ceramic Containing Basalt Powder

김귀식* · 김정윤** · 정지현*†

Gui-Shik Kim*, Jung-Yun Kim** and Ji-Hyun Jeong*†

(접수일 : 2013년 10월 07일, 수정일 : 2014년 04월 02일, 채택확정 : 2014년 04월 06일)

Abstract: The purpose of this paper is to manufacture the non-sintered ceramic used lime and industrial waste. The used materials were basalt powder sludge, calcium hydroxide($\text{Ca}(\text{OH})_2$) and additives such as calcium stearate and TiO_2 . The mixing ratios between $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and sludge were 5:5, 6:4 and 8:2, respectively. The ceramic forms were pressured by 100, 200 and 300 bar and cured in 14% CO_2 for 12 days. The behaviors of compressive strength, specific gravity, water absorption and pH of ceramic form were investigated. The results were compressive strength of over 36 MPa, water absorption of over 8.8%, pH value of over 12.3. And these results satisfied GR F 4006 and 4031 standard.

Key Words : Basalt Powder Sludge, Calcium Hydroxide, Carbonation, Compressure Strength

1. 서 론

자원 및 지구환경의 보전은 세계 공통의 목표로 이를 실현하기 위해서는 산업폐기물의 재활용 및 재료 생산 시에 배출되는 온실효과 가스의 발생을 억제해야한다. 따라서 지속적으로 산업폐기물을 활용한 비소성의 새로운 리사이클 제품의 개발이 요구되고 있다^{1,2)}. 제주도에 널리 산재되어 있는 석재는 주로 현무암으로 석재가공 공장에서 원석을 채석하여 절단 및 연마한 후 도로 포장재나 건축재로 주로 이용하고 있다. 그러나 석재 가공과정에서 원석의 50%이상인 폐석 및 석분슬러지로 발생하고 있다. 이들 중 폐석은 파쇄하여 골

재로 처리하고 있으나 석분슬러지는 매립 이외에는 처리방안이 없어서 방치되고 있는 실정이다. 따라서 이들 폐기물은 환경훼손 및 지하수 오염의 원인이 되고, 이들을 처리하기 위한 부지 확보 및 처리시설의 설치에 막대한 비용이 소요되어 업체에 큰 부담이 되고 있어서 석분슬러지의 재활용 공정에 대한 연구 및 현무암 석분슬러지를 공업재료로 생산하는 방법이 절실히 요구되고 있으며, 저자들은 그 활용에 관한 연구를 수행하여 왔다^{3,4)}. 한편, 석회석은 연소에 의해 생석회(CaO)와 탄산가스(CO_2)를 생성하고, 생석회는 물(H_2O)과 수화반응을 하여 소석회($\text{Ca}(\text{OH})_2$)를 만든다. 소석회는 공기중의 CO_2 와 반응해서 인공적 석회

*† 정지현(교신저자) : 제주대학교 기계공학전공

E-mail : badaro@jejunu.ac.kr, Tel : 064-754-3627

*김귀식 : 제주대학교 기계공학전공

**김정윤 : 제주대학교 산업대학원

*† Ji-Hyun Jeong(corresponding author) : Major of Mechanical Engineering, Jeju National University.

E-mail : badaro@jejunu.ac.kr, Tel : 064-754-3627

*Gui-Shik Kim : Major of Mechanical Engineering, Jeju National University.

**Jung-Yun Kim : Industrial Graduate School, Jeju National University.

석으로 되는 순환 사이클 반응을 하는 특성이 있어서 완전한 리사이클이 가능한 친환경소재로서 알려져 있다. Arinaga 등은 소석회를 결합제로 하고 석탄회를 골재로 하여 가압 성형체를 제작한다. 이것을 CO₂와 반응시켜 건재로서 충분한 강도를 발현시킬 수 있으며, 약 50%의 석탄회를 혼입할 수 있음을 보고하고 있다^{5,6)}.

본 연구는 현무암가공 폐석분슬러지의 새로운 이용방법의 개발을 목표로 한다. 제조과정에 소성공정이 없으므로 탄산가스 등의 온실효과 가스의 발생이 없는 비소성의 특성과 성형체가 탄산화반응에 의해 경화하는 특성을 가진 소석회를 결합제로 한다. 골재로서 현무암 석분슬러지를 활용한 비소성 세라믹 성형체를 개발하여 압축강도, 흡수율 및 비중을 조사한다. 그리고 소석회를 결합제로 사용한 세라믹 성형체를 조류바이러스 및 구제역 등의 방역 등에 이용할 수 있는 기능성 재료로서의 활용을 위해 가압력과 탄산화율에 따른 pH 및 기공을 조사한다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 소지재료

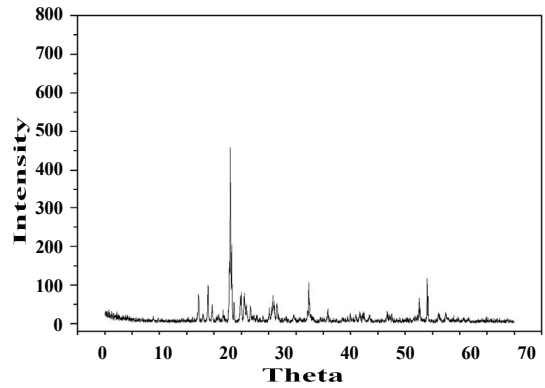
소지재료는 강알카리성으로 항균, 항바이러스 효과가 있는 소석회를 결합제로서 사용하고, 산업 폐기물인 현무암 석분슬러지를 골재로 사용하였다.

Table 1 Chemical component of materials

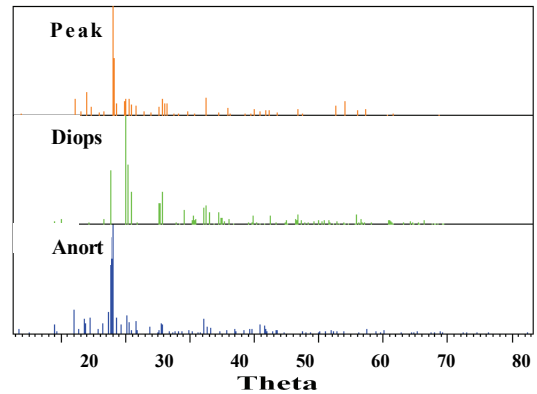
Materials	Basalt Powder Sludge	Ca(OH) ₂
SiO ₂	50.61	3.56
Al ₂ O ₃	14.35	1.63
TiO ₂	2.07	
Fe ₂ O ₃	11.91	0.12
MnO	0.15	
MgO	7.59	1.28
CaO	8.78	71.19
Na ₂ O	2.77	
K ₂ O	0.71	
P ₂ O ₅	0.28	
SO ₃		0.54
LOI	0.56	9.33

Table 2 Particle-size distribution of stone powder sludge

	Below 75 μ m	75~250 μ m	Over 250 μ m
Stone powder sludge	65.09%	34.15%	0.76%



(a)



(b)

Fig. 1 XRD patterns of stone powder sludge

첨가물은 이형제인 스테아린산 칼슘과 광촉매인 TiO₂를 사용하였다. TiO₂는 광을 조사하면 강력한 산화력이 생겨서 새집증후군의 원인인 포름알데히드나 각종 휘발성 유기화합물(VOC) 등을 제거할 수 있다. Table 1에 골재로 사용한 현무암 석분슬러지의 화학성분을, Table 2에는 입도분포를 나타내었다. 석분슬러지는 SiO₂와 Al₂O₃가 주성

분으로 하고, 입도는 75 μm 이하가 65%이었다. 석분슬러지의 XRD분석결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1(a)는 현무암 석분슬러지의 회절패턴이며, (b)는 투회석(Diopside)과 회장석(Anorthite)의 고유한 회절패턴으로 이를 통하여 석분슬러지의 경우 투회석과 회장석의 광물성분이 있는 것으로 나타났다.

2.2 실험방법

Fig. 2에 비소성 성형체를 제조하는 공정의 순서를 나타내었다. 소지재료 중 물만이 액체이고 그 이외는 모두 분말이므로, 공정은 분말상의 소지재료를 계량하여 균질하게 혼합하는 1차 혼합단계, 1차 혼합물과 물을 배합하는 2차 혼합단계, 2차 혼합물을 성형틀에 투입 후 가압 성형기로 성형체를 제작하는 몰딩단계, 양생기에 탄산가스를 주입하여 성형체를 경화시키는 양생단계로 나눌 수 있다.

2.2.1 소지재료의 배합

실험에 사용한 소지재료의 배합비를 Table 3에 나타내었다. 주재료인 소석회와 석분의 배합량을 100 wt%로 하고 배합비 차이에 따른 특성변화 차이를 확연히 구별하기 위해서 Ca(OH)₂와 sludge를 각각 5:5, 6:4, 8:2로 변화시켰다. 첨가제로서는 이형제로 스테아린산 칼슘과 광촉매 TiO₂를 각각 주재료 배합량의 0.5 wt%를 배합하고 불밀장치를 사용하여 1시간 30분 동안 혼합한 후 물(소석회의 4 wt%)을 첨가하여 몰탈을 만들었다.

2.2.2 성형 및 양생

성형체의 제작에 사용한 폐석분 가압 성형기 및 성형틀을 Fig. 3에, 성형기의 사양을 Table 4에 나타내었다. 성형시 가압력을 100, 200, 300 bar로 하여 대기 중에서 가압하였다.

양생은 성형틀에서 분리한 성형체를 온도 20℃, 습도 60%, 탄산가스 농도 14%의 조건에서 12일간 양생하였다. 양생에 의한 소석회의 탄산화 과정은 다음 식 (1)과 같다.

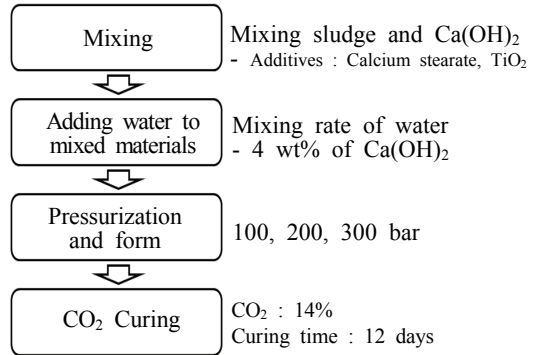
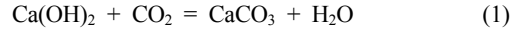


Fig. 2 Manufacture process

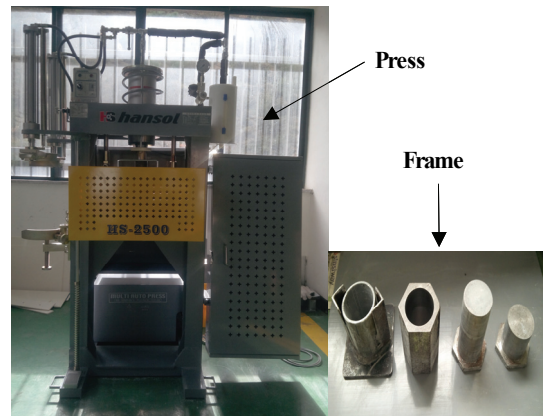


Fig. 3 Press molding machine and molding case

Table 3 Mixing ratio of materials

Materials	Mixing ratio		
Ca(OH) ₂	50 %	60 %	80 %
Stone powder sludge	50 %	40 %	20 %

2.2.3 특성조사

성형 후 탄산가스 분위기에서 양생을 하여 탄산화 반응에 의해 성형체를 경화시킨 후, 경화된 성형체의 공업재료로서의 특성을 조사하였다.

특성 조사의 항목은 소석회와 석분슬러지의 배합비와 가압력에 따른 압축강도와 흡수율, 비중,

Table 4 Specification of Press molding machine

Items	Spec.
Pump type	Pulsation pressure type
Max. pressure	700 kg/cm ²
Work pressure	50 ton
Tank capacity	3.8 litter
weight	320 kg
dimension	1450W×860L×1850H
Power & Motor	AC220V/60Hz, 1HP

pH 및 CO₂ 양생기간의 변화에 따른 탄산화율과 전자현미경에 의해 성형체의 기공을 조사하였다. 탄산화율은 탄산화반응에 의해 소석회의 질량이 35% 증가하는 것을 이용하여 성형체의 탄산화 비율을 나타낸다. 소석회의 질량 변화율은 (성형체의 양생후 건조질량 - 성형체의 양생시의 건조질량) / 양생전 성형체의 소석회만의 질량으로 산출하였다. 탄산화율은 소석회의 질량변화율/0.351 로서 산출된다. 여기에서, 0.351 = CaCO₃-Ca(OH)₂ /Ca(OH)₂ = 26/74 이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 재료 혼합비 및 가압력에 따른 압축강도

소석회와 석분의 혼합비를 각각 5:5, 6:4, 8:2로 하여 제작한 성형체의 압축강도는 Table 5에 나타내었다. 제조된 성형체의 압축강도는 한국기술표준원의 우수재활용 제조제품의 재활용 골재 콘크리트 경계블럭과 폐석 보도블럭의 인증기준(GR F 4006, 4031)인 압축강도 20.6 MPa과 30 MPa이상을 만족시키는 값이다.

혼합비에 따른 압축강도는 동일한 가압력에서 소석회량이 많을수록 크다. 그리고 가압력에 따른 압축강도는 주재료의 동일 혼합비에서는 가압력이 클수록 크다.

소석회에 의한 비소성 성형체는 석회석의 환원 반응인 탄산화반응, 수산화칼슘과 실리카의 포졸란반응, 및 가압에 의한 응착력에 의해 경화되어 강도를 확보할 수 있다. 탄산화 과정은 CO₂ 가 소

Table 5 Compressive strength

Mixing Rate (Ca(OH) ₂ :sludge)	Forming pressure(bar)	Compressive strength(MPa)
5 : 5	100	24
	200	46
	300	53
6 : 4	100	25
	200	41
	300	62
8 : 2	100	38
	200	48
	300	67

석회 성형체의 표면에서 내부로 침투하여 소석회 입자의 접촉계면에서 반응이 진행된다. 발생한 수증기는 외부에 휘발되어 연속해서 반응이 일어나며 성형체는 탄산화하여 질량증가가 나타난다. 또한, 결합제로서 소석회량이 적은 성형체라도 탄산화가 성형체내의 내부응력을 발생시키지 않고 성형체 심부까지 진행하므로 탄산화에 의해 강도를 발현할 수 있다. 그리고 소석회의 탄산화반응에 의해 탄산칼슘을 생성하여 체적팽창이 생기면 체적팽창에 의해 성형체내의 공간이 충전되므로 강도가 발현된다.

포졸란반응은 실리카(SiO₂)를 주성분으로 하고 자체 수경성이 없는 포졸란 물질이 소석회 (Ca(OH)₂)와 상온에서 반응하여 불용성의 규산칼슘(CaSiO₃)의 결정을 생성하는 반응으로 강도를 증대한다. 또한, 성형 가압력에 의한 입자간 부착력과 첨가한 물에 의한 액간 부착력이 응착력으로 작용하여 압축강도가 확보된다.

3.2 가압력에 따른 흡수율과 비중

Fig. 4와 5에 성형 가압력에 따른 소석회 혼합비별 흡수율과 비중을 나타내었다. 성형 가압력이 100 bar에서는 소석회의 혼합비가 클수록 높은 흡수율(소석회의 혼합비 80%에서 흡수율 17.3%)이 나타났지만 300 bar에서는 3종류의 소석회 혼합비로 제조한 성형체의 흡수율이 모두 동일하게 나타났다. 이결과는 성형 가압력이 상대적으로 낮은

성형체는 입자간의 간극이 넓기 때문에 CO₂양생 시간에 비례하여 탄산화율이 증가하지만, 성형 가압력이 높은 300 bar에서 제조한 성형체는 입자간의 간극이 좁기 때문에 탄산화가 느리게 진행된 것을 알 수 있었다.

3.3 성형체의 pH, 탄산화율 및 기공

Table 6에 성형 가압력에 따른 소석회 혼합비별로 pH 측정을 실시한 결과를 나타내었다. 소석회의 혼합비가 클수록 pH는 높게 나타났으며 성형 가압력이 증가할수록 성형체의 입자간 표면적이 줄어들어 pH는 낮아짐을 알 수 있었다. 하지만 양생기에서 12일간의 양생과정을 거친 성형체가 pH

Table 6 pH measurement value

Mixing Rate (Ca(OH) ₂ :sludge)	Forming pressure(bar)	pH
5 : 5	100	12.81
	200	12.17
	300	12.32
6 : 4	100	13.11
	200	12.86
	300	13.16
8 : 2	100	13.40
	200	13.17
	300	13.13

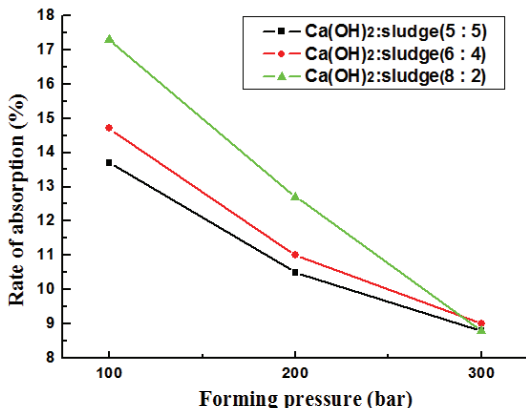


Fig. 4 Rate of absorption

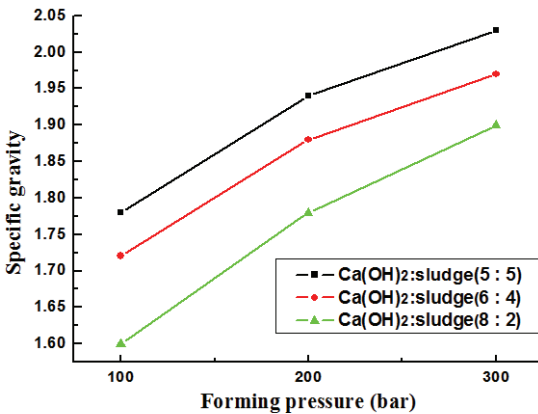


Fig. 5 Specific gravity

최소 측정값 12.3, 최대 측정값 13.2(300 bar 기준)로 강알칼리성을 유지하고 있어 소석회를 활용한 비소성 가압 성형체가 조류바이러스 및 구제역 방제에 활용할 수 있을 것으로 판단한다⁷⁾.

성형체의 양생시간에 따른 탄산화율을 Fig. 6에 나타내었다. 성형체의 탄산화율은 양생기에 성형체를 넣은 후 CO₂(14%)를 주입한다. 이 상태로 12일간 양생시키면서 2~4일 간격으로 성형체의 무게를 측정하고 탄산화율을 이용하여 계산하였다. 주재료의 혼합비별로 가압력이 클수록 양생시간의 증가에 따라 탄산화율이 낮게 나타났다.

또한, 동일한 가압력에서 소석회의 혼합량이 많을수록 양생시간의 증가에 따른 탄산화율 증가량이 적어짐을 알 수 있었다. 이 결과는 3.2절에서 언급한 성형체 입자간의 간극이 탄산화율에 영향을 미친다는 것을 재차 확인할 수 있었다.

Fig. 7은 제작한 성형체의 내부 미세구조를 장방출주사전자현미경(FE-SEM)을 통해 관찰한 것을 나타내었다. 성형 가압력 100 bar(Fig. 7(a))인 경우 입자간 간격이 최대 0.8 μm이었고, 200 bar(Fig. 7(b))인 경우는 최대 0.7 μm, 300 bar(Fig. 7(c))인 경우는 최대 0.4 μm로 나타났다. 광축매 분체 입자의 크기는 30~50 μm으로 성형체 내부 기공의 크기가 광축매 입자의 크기보다 크다. 따라서 광축매가 성형체의 표면에 존재할 수 있음을 확인하였다. 또한, 성형체의 수많은 기공들은 방음 및 온도조절능력을 기대할 수 있으므로 흡음재와 보

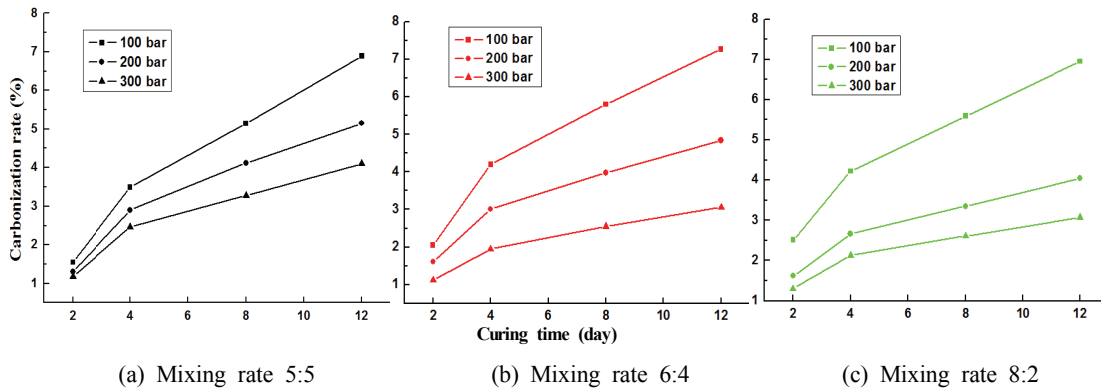


Fig. 6 Carbonization rate of specimens by CO₂ curing time

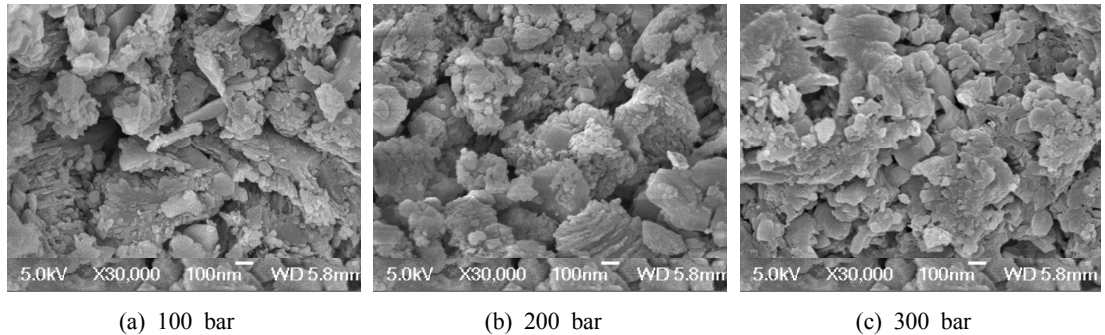


Fig. 7 SEM of specimens which were not compounded with TiO₂

은재 등의 유익한 산업재료로 활용할 수 있을 것으로 판단다.

5. 결론

본 연구는 산업폐기물의 새로운 이용방법의 개발을 목표로 하여 소석회를 결합제로 하고 골재로서 현무암 폐석분슬러지를 활용한 비소성 세라믹 성형체를 제작하고 특성을 분석하였다. 소석회와 석분의 혼합비를 각각 5:5, 6:4, 8:2로 하여 제작한 성형체의 압축강도는 혼합비별로 최대 압축강도는 각각 53, 62, 67 MPa로 한국기술표 준원의 우수재활용 제조제품의 재활용 골재 콘크리트 벽돌 인증기준(GR F 4006, 4031)을 만족시켰다. 또한 pH 측정결과 최소 측정값 12.3, 최대 측정값 13.2 (300 bar 기준)로 강알칼리성을 유지했다.

SEM 분석결과 성형체에는 1 μm 이하의 수많은 기공이 형성되어 있어서 광촉매의 활용 가능성을 확인하였다.

그리고, 소석회를 활용한 비소성 가압 성형체의 강알칼리성 이용하여 조류바이러스 및 구제역 방제에 적용하는 방안에 대하여 검토할 예정이다.

후 기

이 논문은 2014학년도 제주대학교 학술진흥연구비 지원사업에 의하여 연구되었음.

Reference

1. W. H. Choi, C. W. Park, W. K. Jung and K. H. Kim, 2012, "Fundamental Properties of Limestone

- Powder Added Cement Environment-friendly Concrete for Concrete Pavement", International Journal of Highway Engineering, Vol. 14, No. 4, pp. 37~49.
2. N. Almeida, F. Branco, J. d. Brito and J. R. Santos, 2007, "High-performance Concrete with recycled Stone Slurry", Cement and Concrete Research 37, pp. 210~220.
 3. G. S. Kim, H. G. Kim and J. H. Jeong, 2013, "A Study on Bloating of Porous Ceramic", Journal of the Korean Society for Power System Engineering, Vol. 17, No. 2, pp. 108~113.
 4. G. S. Kim, H. K. Kim and J. H. Jeong, 2012, " A Study on Artificial Stone Manufacture with Waste Stone and Waste Stone Sludge of Basalt", Research Institute of Advanced Technology Jeju National University, Vol. 23, pp. 43~52.
 5. M. Norimasa, S. Arinaga, T. Oike and N. Yukihiro, 2011, "Development of Casting Calcium Carbonate Containing Fly Ash", AIJ Technol. Des., Vol. 17, No. 35, pp. 17-20.
 6. S. Arinaga, M. Norimasa, N. Terao, N. Yukihiro and T. Oike, 2005, "Apperance Behavior of Compressive Strength on Casting Calcium Carbonate", J. Struct. Coristr. Eng. AIJ, No. 589, pp.23-28.
 7. J. Y. Noh and E. P. Lee, 2011, "A study on Possibility of Fire Ignition by Lime(CaO)", Proceedings of the KIFI 2011 Spring Conference, pp.102-116.