

과산화수소의 가압침투에 의한 다공성 발포체에 관한 연구 A Study on Bloating of Porous Foam by Pressure Infiltration with H₂O₂

김귀식* · 정지현***†

Gui-Shik Kim* and Ji-Hyun Jeong***†

(Received 28 June 2016, Revision received 11 October 2016, Accepted 11 October 2016)

Abstract: This paper is concerned chiefly with the method of porous foam manufacture using basalt stone powder sludge. The hydrogen peroxide(H₂O₂) of bloating agent has lots of problems to manufacture porous lightweight aggregate due to fast reaction rate with cement or calcium hydroxide(Ca(OH)₂). The H₂O₂ injecting method using nozzle for manufacturing porous lightweight aggregate is proposed, in this study. This method is to inject H₂O₂ at the pressure of 10 MPa on upper side of slurry mixing materials such as stone powder sludge and quick-lime(CaO) by injector. The specimen was dried in furnace at 100°C for 1 hour and cured at ambient temperature for 30 days. We analyzed the characteristics including specific gravity and water absorption. The experiments were found that the porous foam has low specific gravity, high water absorption and uniform distribution of porous more than manufactured foam by general bloating methods.

Key Words : Basalt, Stone Sludge, Bloating, Lightweight Aggregate, Injecting method

1. 서 론

최근 건축 6내·외장재 및 토목구조물의 재료로 사용되고 있는 골재는 에너지 절약과 골재자원의 부족량 감소 등의 이유로 산업 폐기물을 재활용한 자재와 경량화 및 단열, 방음 등의 고기능성을 갖는 자재로 대체되고 있는 추세이다. 특히 골재 생산 시 발생하는 폐석 및 폐석분의 처리 문제로 환경폐해가 지속적으로 야기됨에 따라 폐기물을 이용한 경량골재개발에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다¹⁻⁴⁾.

소성 골재에 비해 제조 단가가 낮고 성형법이 다양한 비소성 골재를 경량화하기 위해 시멘트 혼합물인 슬러리와 발포제를 혼합하여 슬러리 내부에 기포를 생성시키는 방법이 많이 사용되고 있다. 하지만 비소성 골재의 발포제로 주로 사용되는 금속알루미늄분말은 알카리(생석회 혹은 포틀랜드시멘트)의 반응에서 수소를 발생시켜 폭발의 위험성이 있고 폭발의 위험성이 있어 취급이 어렵고 고가이다.

과산화수소(H₂O₂)는 일반적으로 표백제, 산화제, 유도체제조 등으로 광범위하게 사용되는 화학

*** 정지현(교신저자) : 제주대학교 기계공학전공
E-mail : badaro@jejunu.ac.kr, Tel : 064-754-3627
*김귀식 : 제주대학교 기계공학전공

***† 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.

물질로 무색투명하며 오존과 비슷한 특유의 냄새를 가진 액체로 알칼리 반응에서 산소와 물로 분해되는 성질을 가지고 있다. 따라서 골재의 양생 과정에서 에너지 소비가 없고 상대적으로 저가이면서도 안전성을 가지는 과산화수소를 발포제로 사용하는 것이 유리하다. 그러나 과산화수소는 시멘트나 생석회 등과의 알칼리 반응이 급속도로 이루어지기 때문에, 일반적으로 사용되는 전기포방식과 후기포방식 그리고 상기 두 가지 방식을 동시에 행하는 혼합기포방식 등을 이용해서 우수 재활용제조제품(GR)의 재활용 골재 콘크리트 벽돌 인증기준(GR F 4001)을 만족하는 다공성 경량 골재를 제조하기에는 많은 어려움을 가지고 있다⁵⁾. 과산화수소를 이용한 연구는 표백용, 식품용 그리고 전자 산업용으로 진행되었으며, 최근에는 인공뼈의 발포제와 발사체의 추진제로 연구되고 있지만 경량 골재 발포제로의 연구는 미미한 실정이다.

본 연구에서는 제주도에 널리 산재되어 있는 암석인 현무암을 소재로 석재 가공과정에서 발생하는 폐석분 슬러지와 탄산화반응에 의해 경화하는 특성을 가진 생석회를 결합제로하고, 발포제로 과산화수소를 사용하여 경량발포 골재를 제조하고 발포방법에 따른 발포체의 특성들에 관하여 연구한다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 실험재료

제주도에 분포하고 있는 화산암류는 크게 현무암류와 조면암류로 구분할 수 있는데 본 연구에서 사용된 주원료인 석분슬러지의 화학성분을 Table 1에 나타내었다. 각 시료의 분석은 X선 형광분석기(SHIMADZU(Japan), XRF(X-Ray Fluorescence)-1700)를 사용하였으며, 가속전압전류(40 kV, 70 mA)의 조건으로 3회 측정 후 평균값을 계산하였다. 화학적 조성을 보면 실리카성분인 SiO₂의 함량이 50.61 %로 나타나 가장 많은 비율을 나타내었으며, Al₂O₃가 14.35 %, Fe₂O₃가 11.91 %, CaO의 함유율은 8.78 %로 나타났다^{6,7)}. 화학성분에서 확인

할 수 있듯이 실험에 사용된 석분슬러지는 SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃-CaO-MgO계로 구성된 현무암류이다⁸⁾.

Table 1 Chemical component of materials

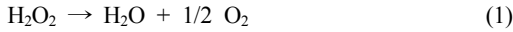
Materials	Stone Powder Sludge	Jeju Clay
SiO ₂	50.61	62.26
Al ₂ O ₃	14.35	15.55
TiO ₂	2.07	1.21
Fe ₂ O ₃	11.91	6.88
MnO	0.15	0.08
MgO	7.59	0.97
CaO	8.78	0.51
Na ₂ O	2.77	0.91
K ₂ O	0.71	1.87
P ₂ O ₅	0.28	0.08
LOI	0.56	9.33

점결제로 D사 일반 포틀랜드 시멘트를 사용하였고, 생석회는 에트링가이트(ettringite)형성을 증진시키고 생석회의 수화반응에 의한 발열에 의해 응집제로 첨가한 PVA(Polyvinyl Alcohol)를 보다 잘 용해시키는 역할을 수행한다.

2.2 발포기구

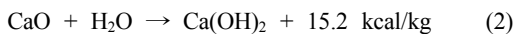
다공성재료의 제작은 주로 소성에 의한 방법으로 중공체 혹은 소성시에 소실하는 재료를 배합하는 방법, 소지재료를 소성시에 발포시키는 방법, 골재를 소성시에 결합시키는 방법 등을 많이 사용하고 있으나 비용이 많이 들고, 성형법의 제약이 있는 것이 단점이다. 이러한 단점을 극복하기 위해서 비소성 발포를 시행하였다. 비소성발포는 화학반응에 의해 발생하는 기체를 이용하여 발포하는 것으로, 이용하는 기체는 주로 산소, 수소, 이산화탄소, 수증기 등이다. 산소발생의 대표적인 예는 과산화수소와 이산화망간을 촉매로 하여 분해시키는 것이다. 수소발생에 대해서는 금속과 산 혹은 알칼리와의 반응이 많이 이용되는데, ALC(경량 기포콘크리트)는 금속 알미늄분말과 알

카리(생석회 혹은 포틀랜드시멘트)의 반응에서 수소를 발생하여 그 기포가 콘크리트 전체에 분산된 것이다. 수소를 발생시켜 발포를 하는 경우 폭발의 위험성이 있어서 취급이 곤란하다. 특히, 알미늄 분말 사용법은 고온고압 양생(autoclave)과정에서 에너지 소비가 많으므로 발포제로 과산화수소를 사용하였다. 과산화수소를 산소와 물로 분해하는 촉매반응은 아래의 식과 같다.



2.3 제조공정

비소성발포에 사용한 재료는 현무암 석분슬러지와 생석회를 사용하고, 점결제로서 시멘트, 응집제로서 PVA(Polyvinyl Alcohol), 경화제로서 초산 칼슘, 발포제로서 과산화수소 및 촉매로서 이산화망간을 사용하였으며, 착색제로서 산화철 안료, 충전제로서 실리카흙을 사용하였다. 충전제인 실리카 흙은 강도 향상과 산화철 안료와 함께 착색효과를 나타내기 위하여 사용하였다. 과산화수소는 공업용 과산화수소로 농도 35 % 액상이다. PVA는 수용성 고분자 화합물로서 점착효과가 있으며 80 ℃이상의 온수에서 용해하므로, 생석회가 수화반응할 때의 열을 이용하여 PVA를 슬러리에 용해시켰다. 생석회의 수화반응은 다음과 같다.



비소성 발포공정의 순서도를 Fig. 1에 나타낸다. 소지재료 중 과산화수소만이 액체이고 그 이외는 모두 분말이므로, 공정은 분말상의 소지재료를 계량하여 균질하게 혼합하는 1차 혼합단계, 1차 혼합물과 물을 배합하는 2차 혼합단계, 2차 혼합물을 형틀에 투입하는 몰딩단계에 과산화수소로서 발포하는 발포단계, 건조 및 탈형단계로 구성된다. 생석회와 시멘트를 3 : 2의 비율로 하여 배합량을 정하고 이 배합량의 질량비를 기준으로 석분슬러지 40 wt%, 이산화망간 5 wt%, 실리카흙 10 wt%, 초산칼슘 5 wt%, 안료(산화철) 5 wt%를 불밀장치로 1시간동안 1차 혼합하였다. 그리고,

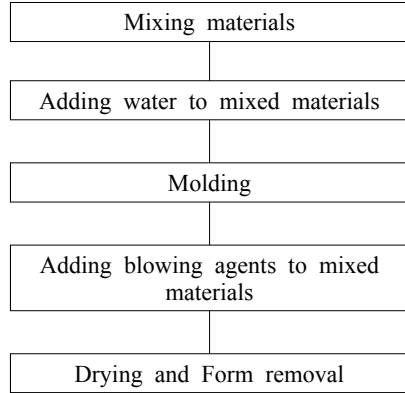


Fig. 1 Flow chart of non-sintered bloating process

PVA 10 wt%를 물(100℃) 50 wt%에 용해한 후 반죽기를 이용해서 1차 혼합물과 섞어서 2차 혼합물을 만든다. 그 후 2차 혼합물을 형틀에 주입 후 과산화수소 0~6 wt%를 3가지 방법으로 혼합하고 실온에서 11일 동안 양생시킨다. 2차 혼합물인 슬러리와 과산화수소의 혼합방법 중 첫 번째 방법은 스포이드를 이용해서 형틀에 주입한 슬러리의 내부와 상부에 과산화수소를 투입한다. 이 방법은 과산화수소와 슬러리의 반응속도가 빠르기 때문에 신속하게 슬러리의 내부에 골고루 주입시켜야 한다. 두 번째 방법은 형틀에 주입한 슬러리에 과산화수소를 투입하면서 막대를 이용해서 고루 섞는다. 세 번째 방법은 Fig. 2와 같은 분사장치를 이용해서 슬러리상부 15 cm 위치에서 10 MPa의 분사압력으로 과산화수소를 분사시킨다. 분사장치

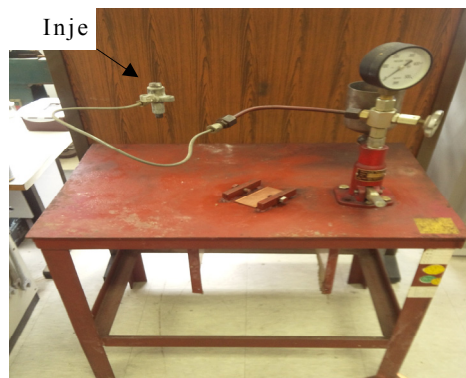


Fig. 2 H₂O₂ Injecting device

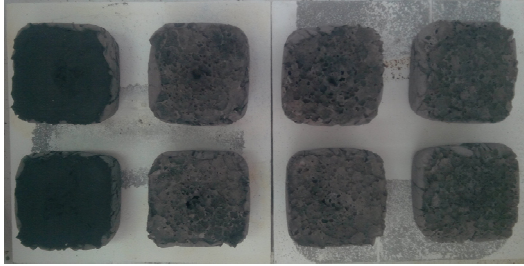


Fig. 3 Manufactured porous foams

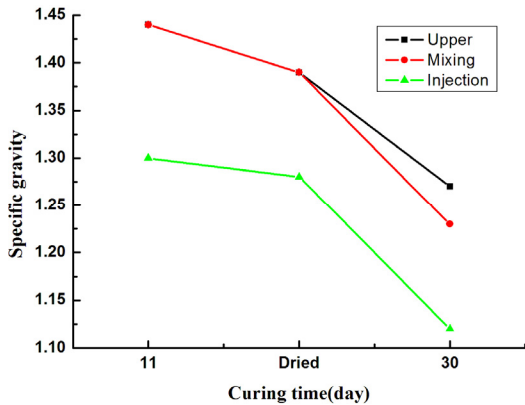


Fig. 4 Specific gravity of porous foam by curing time

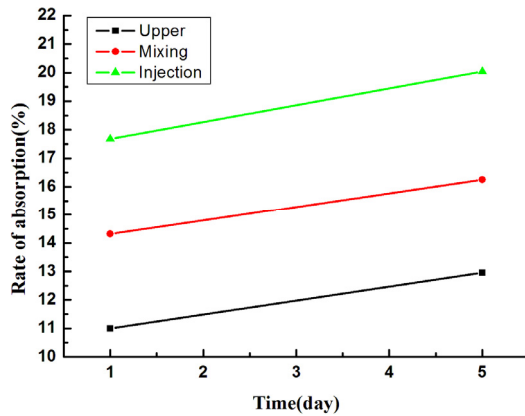


Fig. 5 Rate of absorption of porous foam by time

에 사용된 노즐은 단공타입으로 노즐홀 직경 0.24 mm이다. 11일 동안 양생된 시편은 탈형 후 전기 가마를 이용하여 승온속도 5 °C/min로 100 °C까지 상승시킨 후 1시간 동안 100 °C를 유지하면서 건조시키고 다시 20일 동안 실온에서 양생시킨다.

3. 결과 및 고찰

2장에서 기술한 제조공정에 따라 제작한 발포체를 Fig. 3에 나타내었다. 형틀에 주입한 슬러리에 3가지 방법으로 과산화수소 6 wt%를 투입하여 제작한 발포체의 양생시간에 따른 비중을 분석하여 Fig. 4에 나타내었다. 슬러리 상부에 과산화수소를 투입하여 제작한 발포체 5개의 평균 비중은 1.27이었고, 슬러리와 과산화수소를 고루 혼합하여 제작한 발포체 5개의 평균 비중은 1.23으로 슬러리 상부에 과산화수소를 투입한 경우와 비슷한 수치로 나타났다. 하지만 분사장치를 이용하여 과

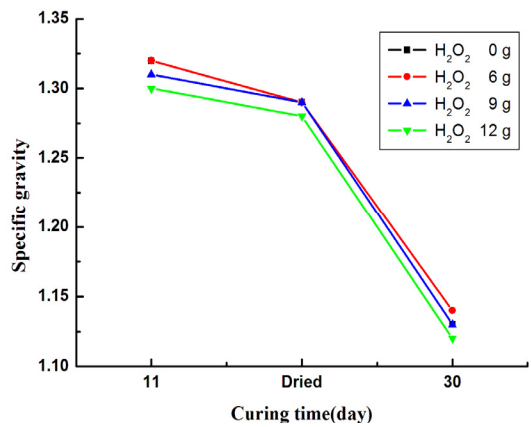


Fig. 6 Specific gravity of porous foam by curing time

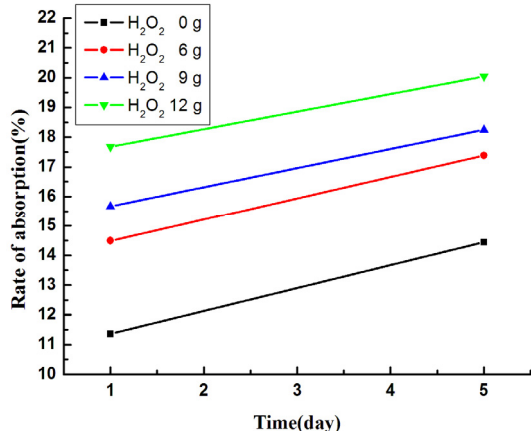


Fig. 7 Rate of absorption of porous foam by time

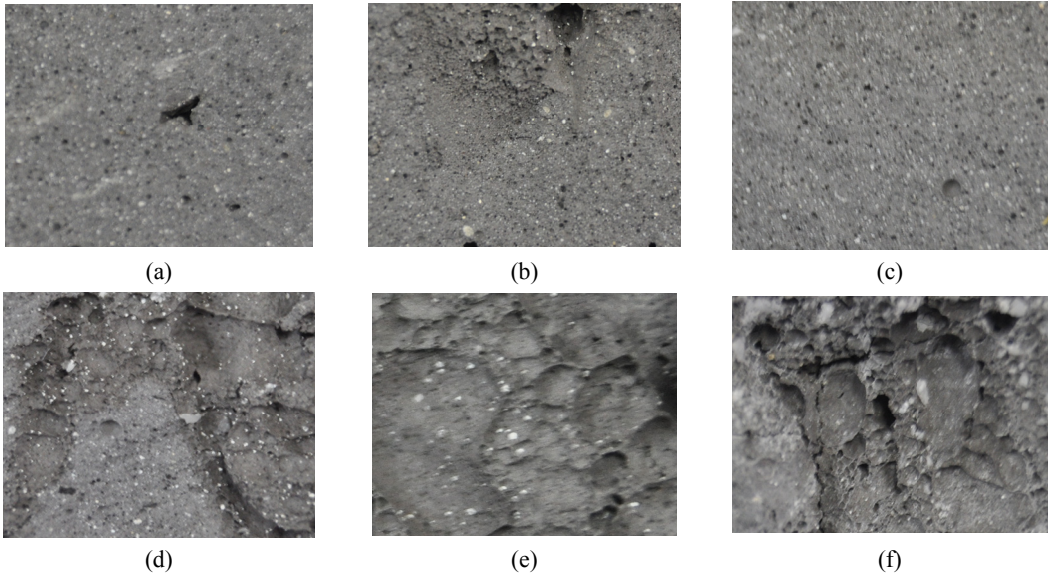


Fig. 8 Photographs of porous foams

산화수소를 가압침투시킨 경우에는 비중 1.1로 비교적 큰차이를 보이고 있다. 시간의 경과에 따른 발포체들의 흡수율을 Fig. 5에 나타내었다. 흡수율 또한 가압침투법에 의해 제작한 발포체가 20 %로 다른 두 가지 발포방법에 비해 높게 나타났다. 이 결과는 상기 두 가지 과산화수소 투입방법에 비해 가압침투법을 이용하여 제작한 발포체의 내부에 더 많은 기포가 형성되었음을 추측할 수 있다. Fig. 6~7은 가압침투법으로 과산화수소의 양을 0~6 wt%로 변화시켜 각각 제작한 발포체의 비중과 흡수율을 분석하여 나타내었다. 과산화수소를 투입하지 않고 제작한 발포체와 과산화수소 3 wt%(6 g)를 침투시킨 발포체의 비중은 거의 같아서 Fig. 6에서는 동일선으로 나타났고 과산화수소의 침투량이 증가할수록 비중은 감소하고 흡수율을 증가함을 알 수 있다. 제작한 발포체들의 중심부를 전단한 후 각각의 단면을 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8(a)는 슬러리 상부에 과산화수소를 침투시킨 경우로 발포체 내부에는 기포가 거의 생성되지 않았고 Fig. 8(b)는 과산화수소를 고루 혼합한 경우로 발포체 내부에 부분적으로 기포가 형성되었음을 알 수 있다. Fig. 8(c~f)는 가압침투법으로 과산화수소의 양을 0~6 wt%(0~12 g)로 변화

시켜 제작한 발포체의 내부형상을 나타내었다. 과산화수소의 투입량이 증가할수록 발포체 내부에 더 많은 기포가 형성되었으며 기포가 발포체 내부에 고르게 분포되었음을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 석재 가공과정에서 발생하는 현무암 폐석분 슬러지를 재활용하여 경량발포체를 제조하는 방법에 대해 연구하였다. 발포제로 에너지 소비가 없고 저렴하며 안전한 과산화수소를 사용하고, 발포방법으로 가압침투법을 새로이 도입하여 일반적으로 사용되는 발포방법(후기포법, 혼합기포법)으로 제조한 발포체와의 차이점을 분석하였다. 그 결과로서 과산화수소 가압침투법은 다른 두가지 발포방법에 비해서 제조된 발포체는 작은 비중과 높은 흡수율 그리고 발포체 내부에 기포형성이 고르게 분포되었음을 확인할 수 있었다. 본 연구결과를 기초로 향후 가압침투법에 사용된 분사노즐의 형상과 발포제인 과산화수소의 사용량을 다양화 시킨다면 고품질의 재활용 경량골재를 제조할 수 있을 것으로 기대된다.

후 기

이 논문은 2016학년도 제주대학교 교원성과지원사업에 의하여 연구되었음.

References

1. X. Wang, Y. Jin, Z. Wang, Y. Nie, Q. Huang and Q. Wang, 2009, "Development of Lightweight Aggregate from Dry Dewage Sludge and Coal Ash", *Waste Management*, 29, pp. 1330 ~1335.
2. S. C. Yoon, 2008, "t도 Comparison on Code of Lightweight Aggregate in the Inside and Outside Country", *International Symposium on Architectural Interchanges in Asia*, Vol. 2, pp. 924~929.
3. 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.
4. J. M. Kim, C. H. Gug and S. G. Park, 2009, "An Experimental Study on the Pore Structure and Thermal Properties of Lightweight Foamed Concrete by Foaming Agent Type", *The Korea Institute of Building Construction*, Vol. 9, No. 4, pp. 63~73.
5. J. H. Ahn, 2011, "Physical Properties of Foamed Concrete Using Hydrogen Peroxide and Manganese Dioxide", Ph. D. Dissertation, Department of Architectural Engineering, Kyungpook National University, Korea.
6. G. S. Kim, H. K. Kim and J. H. Jeong, 2012, "A Study on Bloating of Porous Ceramic", *Journal of the Korean Society for Power System Engineering*, Vol. 17, No. 2, pp. 108~113.
7. G. S. Kim, J. Y. Kim and J. H. Jeong, 2014, "Development of Non-Sintered Ceramic Containing Basalt Powder", *Journal of the Korean Society for Power System Engineering*, Vol. 18, No. 2, pp. 93~99.
8. G. S. Kim, H. K. Kim and J. H. Jeong, 2012, "A Study on Artificial Stone Manufacture with Wast Stone and Waste Stone Sludge of Basalt", *Research Institute of Advanced Technology Jeju National University*, No. 23, pp. 43~52.