

양식 굴패각을 사용한 기능성 전자재의 합성

I. 부분 탈탄산 굴패각을 활용한 Calcium Silicate Hydrate계 수열 경화체의 합성

Synthesis of Functional Materials for Construction from Waste Oyster Shells

I. Hydrothermal Synthesis of Hardened Calcium Silicate Hydrates from Partially Calcined Oyster Shell

김희래* · 송태웅

(경남대학교 신소재공학부)

1. 서론

굴 양식업의 부산물인 굴껍질은 경남 남해안 일대의 양식장에서 매년 30만톤 정도 발생하고 있으며 매립지의 부족으로 인하여 그중 약 15만톤이 연안에 무단 투기되어 극심한 연안 환경문제를 야기하고 있으나 석회석 비료나 사료 등의 저부가가치형으로 일부 활용되고 있을 뿐 좀더 유용한 재료로 이용하고자 하는 연구가 이루어지지 않고 있는 상태이다.

굴껍질은 방해석(calcite) 구조로 된 고순도 탄산칼슘(CaCO_3) 생체 광물로서 치밀질 암석상이 아니라는 점을 제외하고는 주성분과 광물상이 천연 석회석과 동일하므로 이에 대체할 수 있는 수산 폐자원이다.

또한 미세 다공성 구조로서 석회석에 비해 파쇄나 분쇄가 쉽고, 일정한 곳에서 집산되므로 채광의 부담이 적다.

한편 우리나라의 유일한 천연 석회자원인 석회석은 그동안 막대한 양이 노천 채굴되어 심각한 자연훼손과 함께 고품위의 것이 고갈되어가기에 이르러 석회질 자원의 절약과 환경보호를 위하여 석회석에 대체할 수 있는 폐자원은 조금이라도 개발할 필요성이 있다.

굴껍질을 활용하기 위한 연구중에서 칼슘 보충제나 고품위 탄산칼슘과 같은 약품이나 공업약품의 제조에 관한 연구는 고도의 가공기술로 고부가가치화가 가능하지만 사용량이 적어 연안 환경문제에는 도움이 되지 못한다.

그외에 해양용 기름 흡수제, 중금속류나 아황

산가스 흡착제, 인 제거제, 오폐수 처리재, 적조 방제제, 쓰레기 매립장의 복토재 및 도자기 제조 원료 등과 같이 주로 분말이나 과립상으로 굴껍질의 화학성분 또는 고비표면적의 미세구조 중 한가지를 활용하고자 한 연구^{1~7)}들이 있으나 아직은 굴껍질로 인한 연안 환경문제의 해소에 크게 기여하거나 실용화되지 않은 상태이다.

본 실험에서는 굴껍질을 무기질 소재의 CaO원으로 활용하고자 하는 기초연구로서 굴껍질의 기본적인 성상(원료단계의 광물상 및 미세구조)과 열적 성질(열분해 특성과 열처리물의 특성) 및 수열 분위기를 이용한 활용성(silica 성분과의 수열반응 특성과 경화체의 특성)을 알아보하고자 하였다.

특히 적절히 열처리 하여 부분적으로 탈탄산된 굴껍질과 적정비율의 SiO_2 원료를 혼합하여 저온에서 수열 반응시킴으로써 미분해된 CaCO_3 와 미반응 SiO_2 를 골재로 하고 tobermorite나 xonotlite를 결합상으로 하는 여러가지 용도의 수열 경화체를 합성하고자 하였다.

2. 실험방법

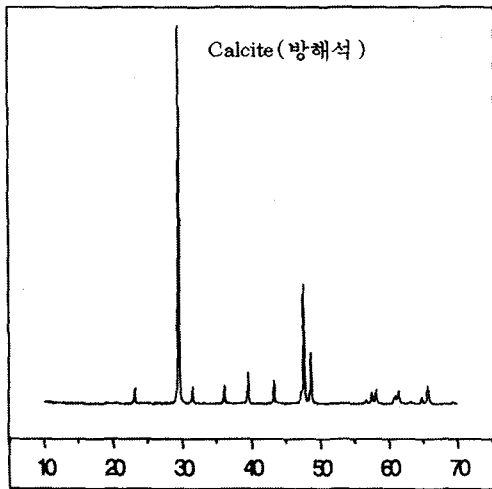
2.1 원료의 특성 및 처리

CaO 원료로 사용한 굴껍질은 경남 통영지역의 굴 양식장에서 산출된 것으로 초음파 수세후에 건조한 것을 특정온도로 열처리 하여 평균 입경이 약 $40\mu\text{m}$ 가 되도록 분쇄하여 사용하였으며 silica질 원료로는 시약급 SiO_2 를 사용하였다.

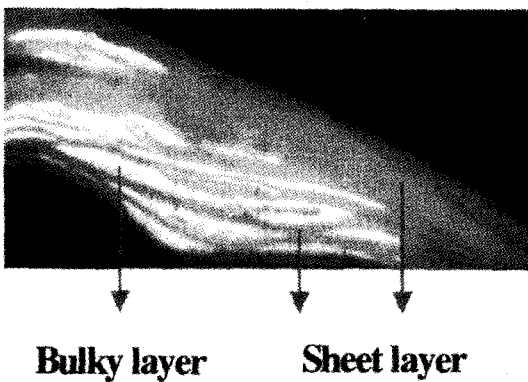
원료로 사용한 굴껍질의 광물상 및 화학조성은 <Fig. 1> 및 <Table 1>에 각각 나타내었다. 굴껍질은 광물상이 calcite로 96% 이상이 CaCO_3 인 것을 알 수 있다.

<Fig. 2>는 굴껍질을 수직으로 파단한 단면의 사진으로서 그 구조는 크게 치밀질 판상구조의 Sheet layer와 비표면적이 큰 다공성 구조의 Bulky layer로 구분된다.

이 두 층의 미세구조 사진을 <Fig. 3>과 <Fig. 4>에 나타내었고 <Table 2>에는 각각 분리한 두 층의 화학조성을 나타내었다.



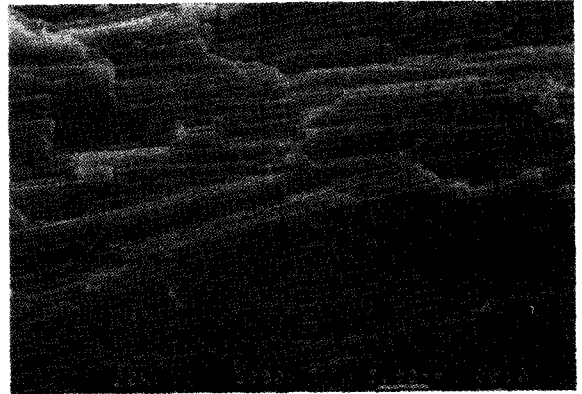
<Fig. 1> XRD pattern of oyster shell



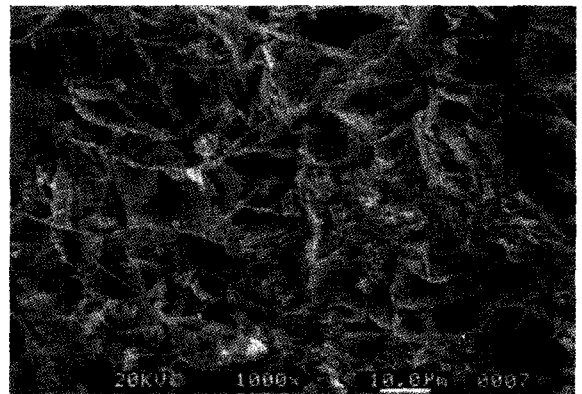
<Fig. 2> Two differentiated layer structures of oyster shell

<Table 1> Chemical Composition of Oyster Shell

CaCO_3	SiO_2	MgO	Al_2O_3	SrO	P_2O_5	Na_2O	SO_3	Total
96.717	0.451	0.593	0.418	0.341	0.175	0.883	0.046	100



<Fig. 3> SEM micrograph of oyster shell (Sheet layer)



<Fig. 4> SEM micrograph of oyster shell (Bulky layer)

<Table 2>를 보면 Bulky layer가 Sheet layer보다 순도가 낮고 무기물의 양이 많은 것을 알 수 있는데 이것은 주로 두 층의 미세구조의 차이에 기인된다.

즉 미세 다공성 구조를 하고 있는 Bulky layer쪽이 해수나 주위 환경으로부터의 각종 무기 성분의 흡착량이 더 많기 때문이다. 비표면적을 측정한 결과 Sheet layer는 $3.039\text{m}^2/\text{g}$ 인데 비하여 Bulky layer는 $9.359\text{m}^2/\text{g}$ 로서 매우 높은 비표면적을 나타내었다.

본 실험에서는 이 두 층의 화학조성과 미구조가 다른 점을 이용하여 Bulky layer 부분만 탈탄산함으로서 silica와의 수열처리시 tobermorite나 xonotlite와 같은 결합상을 형성하도록 하고 탈탄산이 되지 않은 Sheet layer 부분은 미반응 silica와 함께 경화체에 남아 골재 역할을 하도록 하고자 하는 것이다.

<Table 2> Chemical Composition of Two Differentiated Layer of Oyster Shell

	CaCO ₃	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	SrO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	SO ₃	Total
Sheet layer	97.516	0.257	0.385	.	0.338	0.137	0.871	0.496	100
Bulk layer	95.875	0.29	0.867	0.187	0.428	0.367	1.261	0.725	100

2.2 수열 경화체의 제조

완전 탈탄산 또는 부분 탈탄산한 굴껍질 분말에 시약급 SiO₂를 CaO/SiO₂ 몰비가 1:1이 되도록 혼합한 후 주입성형 또는 가압성형하여 오토클레이브에서 190℃ 또는 230℃로 10시간 동안 수열처리하여 calcium silicate hydrate계 수열 경화체를 얻었다.

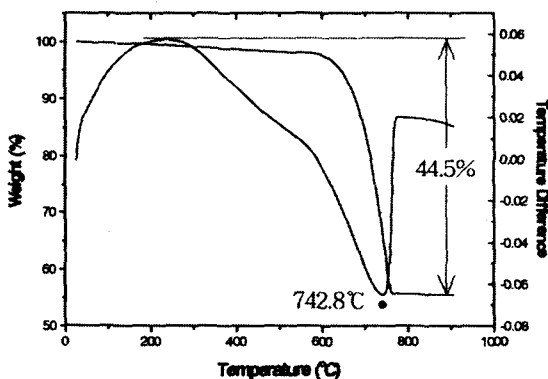
2.3 특성 평가

X-선 회절 분석기(Philips, PW 3710, Holland)를 사용하여 수열처리로 얻은 경화체의 광물상을 분석하였고 경화체의 파단면을 취하여 주사전자 현미경(Topcon ABT 32, Japan)으로 미세구조 특성 및 생성상의 형태를 관찰하였다.

3. 실험방법 및 고찰

3.1 굴껍질의 열분해 특성

<Fig. 5>는 구조가 다른 두 층을 분리하지 않은 굴껍질 전체의 TG/DTA 분석 결과를 나타낸 것으로 약 600℃까지 완만한 감량이 일어나고 600~760℃ 사이에 급격한 무게 감량이 일어나는 것을 알 수 있다. 여기서 600℃ 이전까지의 감량은 굴껍질에 함유되어 있는 유기물의 분해에 의한

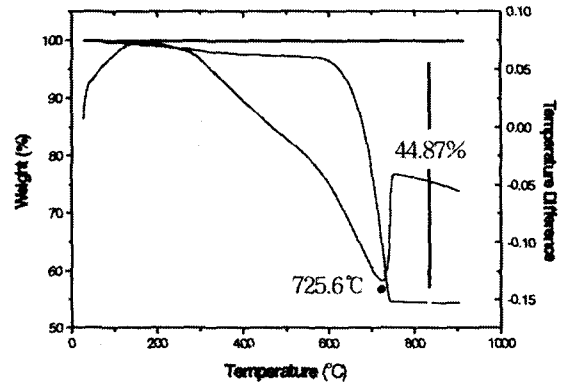


<Fig. 5> DTA/TG curve of oyster shell

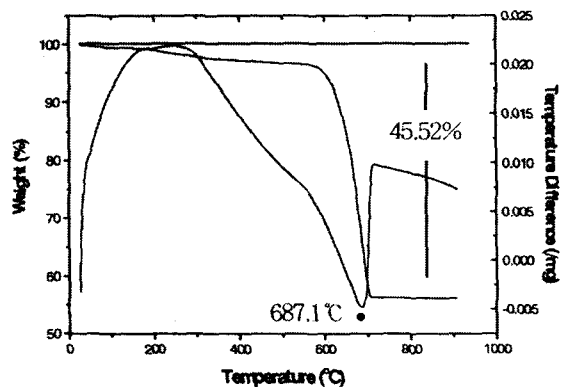
것으로 생각되며, 600~760℃ 사이의 감량은 CaCO₃의 탈탄산에 의한 것이다.

따라서 굴껍질의 전체 감량은 포함된 유기물 때문에 순수한 CaCO₃의 감량보다 다소 큰 것을 알 수 있다. 열분석 결과 굴껍질의 분해는 석회석보다 저온에서 일어나고 분해시간 또한 짧은 것을 알 수 있는데 이것은 생체 광물인 굴껍질 특유의 미세구조 특성에서 기인되는 것으로 보여진다. 다음에는 수작업으로 Sheet layer와 Bulky layer 부분을 가능한 한 분리해낸 후 이들의 특성을 따로 따로 확인하였다.

<Fig. 6>과 <Fig. 7>은 이들의 열분해 곡선을



<Fig. 6> DTA/TG curve of oyster shell (Sheet layer)



<Fig. 7> DTA/TG curve of oyster shell (Bulky layer)

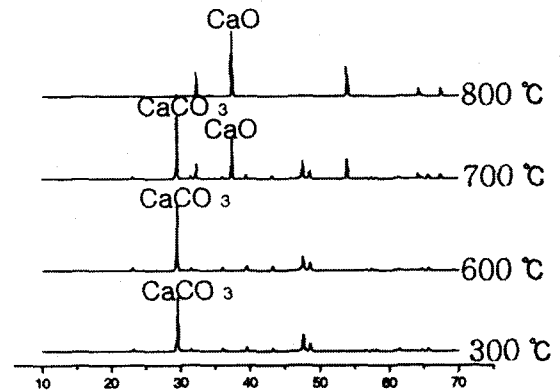
나타낸 것으로서 두 그림에서 흡열 피크의 정점이나 감량 완료 온도를 비교하여 보면 Bulky layer의 분해는 Sheet layer의 분해보다 약 40°C 정도 낮은 온도에서 일어나는 것을 보여주고 있다. 이것은 Bulky layer의 경우 다공질의 미세구조로 인하여 CO₂의 확산이 용이하고 유·무기의 타성분의 함량도 많기 때문인 것으로 생각되어진다. 이때 두 시료의 분해온도가 분리하지 않은 굴껍질의 분해온도보다 모두 낮게 측정된 것은 분리의 불완전에서 기인되었을 것으로 보이지만 정성적인 정보로는 유효하다고 생각된다.

3.2 열분해 산물의 특성

열처리 온도에 따른 굴껍질 분말의 X-선 회절 분석 결과를 <Fig. 8>에 나타내었다.

그 결과 열처리한 굴껍질은 열분석 결과에서도 추측할 수 있는 바와 같이 600°C까지는 광물상이 calcite로만 나타나고, 약 650°C~800°C 사이에서는 calcite와 CaO가, 그리고 800°C 이상에서는 CaO만 존재하게 된다.

본 실험에서는 미세구조가 다른 두 부분 중 열분해가 더 용이할 것으로 판단되는 Bulky layer 부분만을 주로 열분해시키기 위한 최적온도를 찾아내기 위하여 우선 구조가 다른 두 부분에서 열처리 온도에 따라 일어나는 미구조의 변화를 관

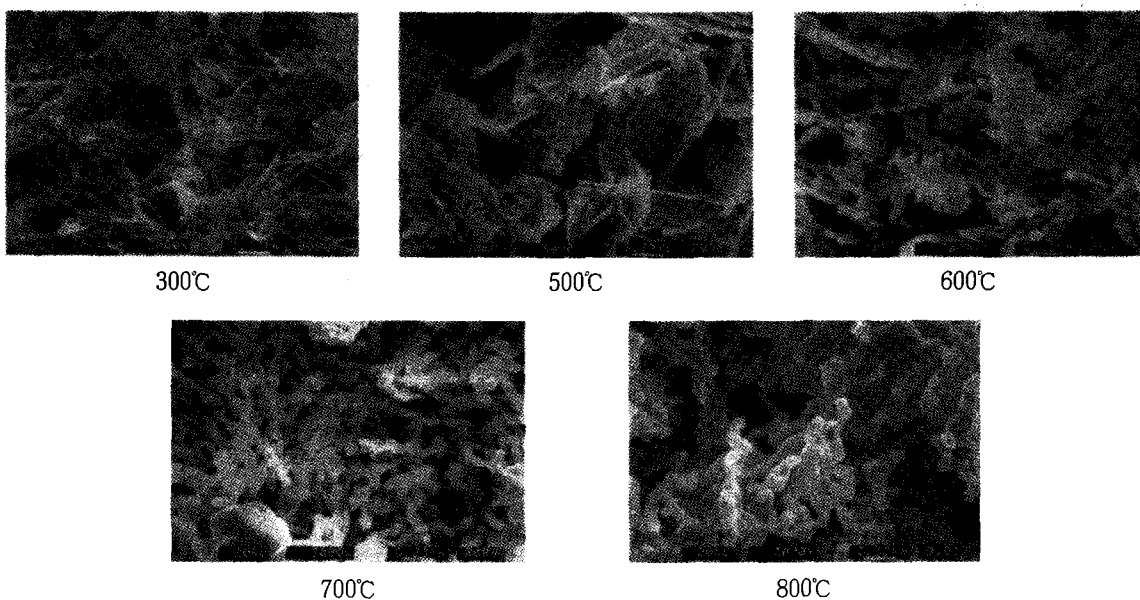


<Fig. 8> XRD patterns of oyster shell heated at various temperature

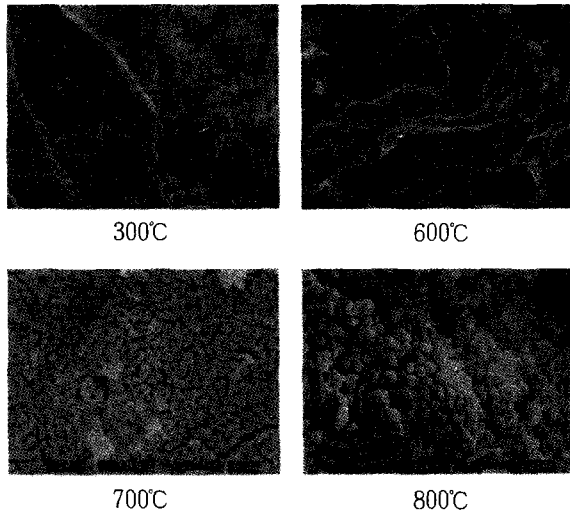
찰하였다.

<Fig. 9>와 <Fig. 10>은 열처리 온도에 따른 Bulky layer와 Sheet layer의 미세구조 변화를 각각 나타낸 것으로서 앞의 열분석 결과에서 볼 수 있었던 것과 같이 Bulky layer 부분의 열분해가 Sheet layer 부분보다 용이하게 일어난 이유를 미구조적 측면에서 설명해 주고 있다.

즉 다공질 구조의 Bulky layer는 600°C의 온도에서 이미 분해가 시작되어 더욱 비표면적이 큰 morphology를 보이기 시작하지만 Sheet layer는 600°C가 되어도 열분해의 흔적이 거의 나타나지 않고, 전 열분해 온도구간을 통하여 훨씬 치



<Fig. 9> SEM micrographs of oyster shell heated at various temperature (Bulky layer)

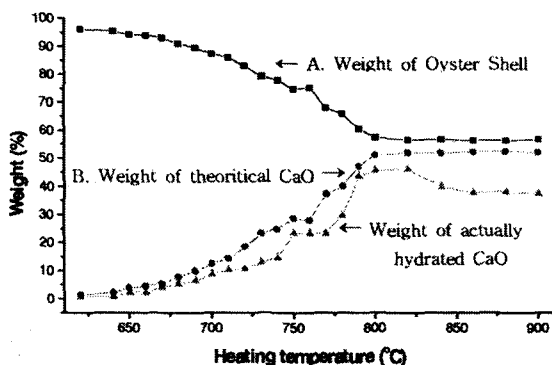


〈Fig. 10〉 SEM micrographs of oyster shell heated at various temperature (Sheet layer)

밀한 미구조를 보여주고 있다.

그러나 위의 미세구조 사진이나 앞의 X-선 회절 분석 결과만으로는 열분해 산물내에 생성된 활성 CaO의 양을 평가할 수 없으므로 전기로에서 분당 10°C의 승온속도로 여러가지 온도까지 열처리 하여 얻은 열분해 산물을 실제로 물과 충분히 반응시켜 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 되도록 한 후 이를 550°C까지 열중량 분석하여 CaO의 함량을 측정하였으며 그 결과를 〈Fig. 11〉에 나타내었다.

이 결과에서 알 수 있듯이 실제로 물과 반응한 CaO의 양은 열분해 감량으로부터 계산한 이론적인 CaO의 양보다 다소 적었으며 특히 이를 plot 한 곡선이 약 760°C의 온도를 경계로 하여 뚜렷



〈Fig. 11〉 Relations among the weight of sample (A), theoretical CaO (B) and actually reactive CaO in oyster shell heated at various temperature

한 스텝을 나타내는 특징을 보였다.

앞의 실험 결과들로 미루어 볼 때 이 온도 이전에서의 CaO의 증가는 주로 Bulky layer의 분해에 의한 것으로 보여지며 이 분해가 거의 완료되는 760°C 이후에 다시 시작되는 CaO의 증가는 주로 그때까지 남아있던 Sheet layer의 탈탄산에 의한 것으로 고찰된다.

따라서 전기로를 사용한 동일한 열처리 방법으로 주로 Bulky layer만을 탈탄산시킬 수 있는 온도는 대략 760°C 정도이며 이때의 굽갇질 중의 $\text{CaO} : \text{CaCO}_3$ 중량비는 대략 1 : 3임을 알 수 있다.

한편 820°C 이후에 활성 CaO의 양이 다시 감소하는 현상을 보이는 것은 열처리 온도가 증가할수록 Bulky layer의 분해산물에서 점진적으로 일어나는 비표면적의 감소와 CaO의 결정화도의 증가가 원인이 될 수 있을 것이다.

3.3 수열 반응

부분 탈탄산한 굽갇질의 수열 반응성에 앞서 완전 탈탄산한 굽갇질의 수열 반응성을 평가하였다.

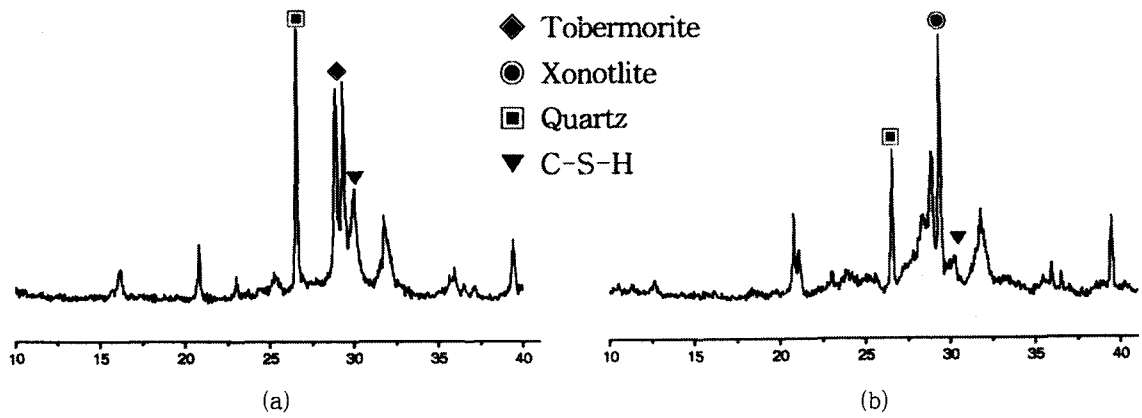
〈Fig. 12〉는 800°C에서 90분 열처리한 굽갇질을 CaO원으로 하여 C/S 몰비 1.0이 되도록 시약급 SiO_2 와 조합, 성형한 후 190°C와 230°C에서 10시간 동안 각각 수열 처리하여 얻은 경화체의 X-선 회절 분석 결과이다.

이들 결과로부터 190°C(그림 (a))에서는 결합상으로 결정성 tobermorite와 C-S-H가 생성되어 있고 230°C(그림 (b))에서는 xonotlite와 C-S-H가 생성됨으로서 전형적인 calcium silicate hydrate의 생성거동을 나타내었다.

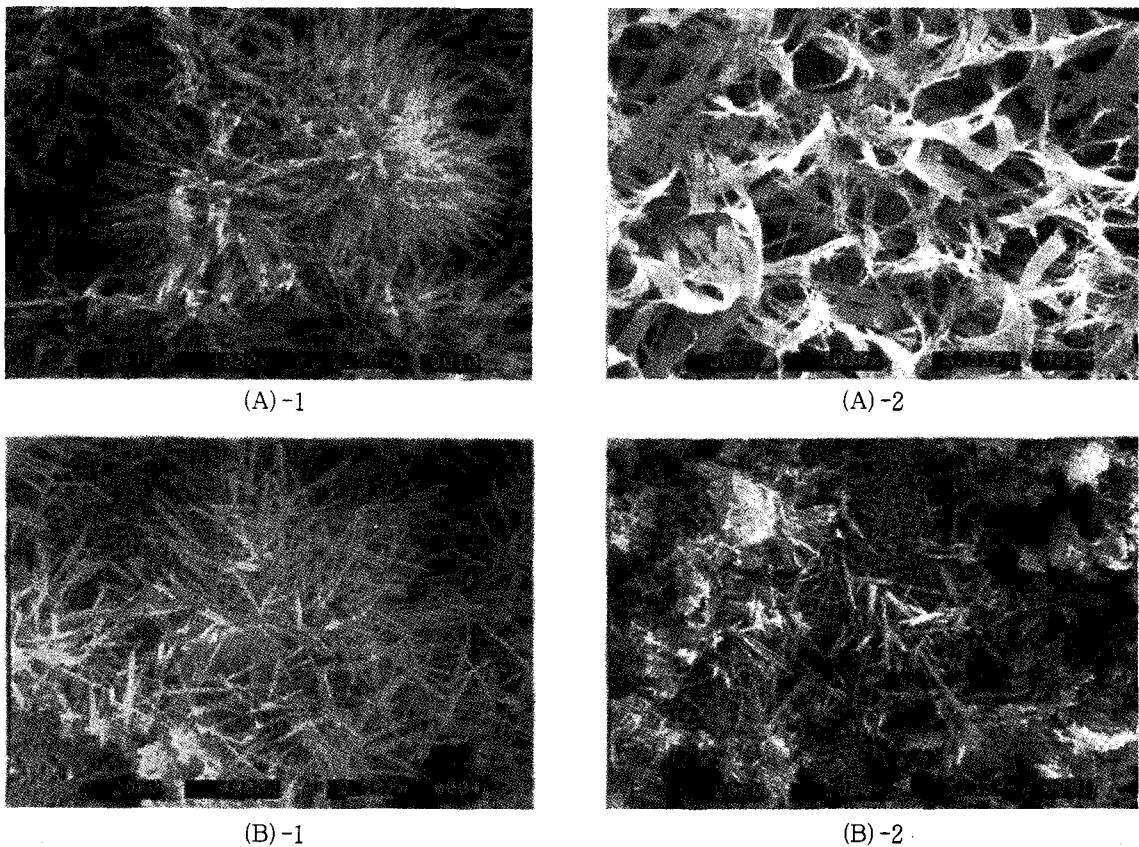
〈Fig. 13〉은 이들 수열 경화체의 파단면의 SEM 사진을 나타낸 것으로서 역시 전형적인 tobermorite의 침상과 lath상, 그리고 xonotlite의 침상구조를 잘 보여주고 있다.

〈Fig. 14〉는 760°C에서 열처리 하여 부분 탈탄산한 굽갇질을 CaO원으로 하여 앞에서와 같은 방법으로 190°C 및 230°C에서 각각 10시간 수열 처리하여 얻은 경화체의 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 것이며 〈Fig. 15〉는 이들의 SEM 사진을 나타낸 것이다.

이들 시료는 앞에서 완전 탈탄산한 시료에 비



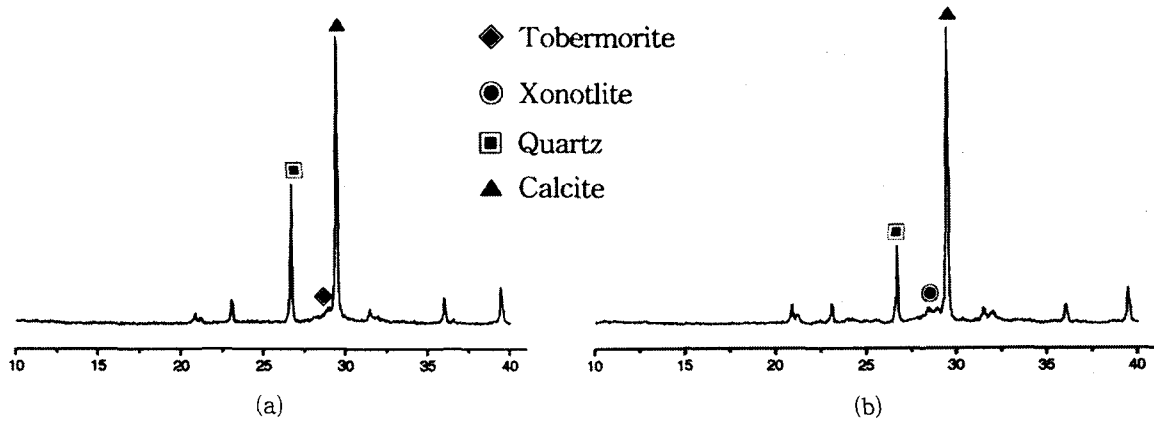
<Fig. 12> XRD patterns of hardened body prepared from calcined (800°C) oyster shell and quartzite powder under hydrothermal condition (a) 190°C, 10hr, (b) 230°C, 10hr



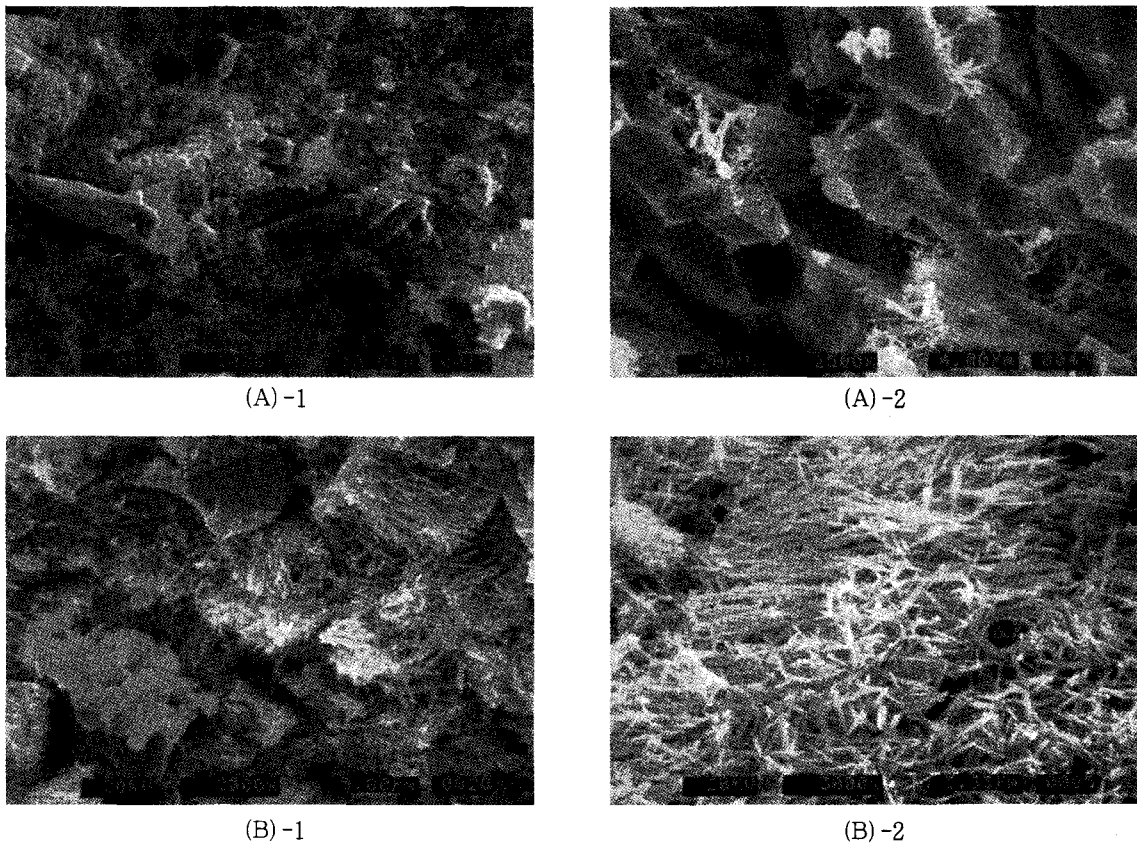
<Fig. 13> SEM micrographs of hardened body prepared from calcined (800°C) oyster shell and quartzite powder under hydrothermal condition (a) 190°C, 10hr, (b) 230°C, 10hr

하여 원료 중의 CaO 함량이 적으므로 결합상의 생성량은 매우 적어졌지만 결합상 부분의 광물상이나 미세 구조에는 특별한 변화를 보이지 않았

고 그 대신 완전 탈탄산한 경우와는 달리 상당량의 미분해 calcite가 남아 미반응 quartz와 함께 경화체내에 골재로서 존재함을 알 수 있다.



<Fig.14> XRD patterns of hardened body prepared from partially calcined(760°C) oyster shell and quartzite powder under hydrothermal condition (a) 190°C, 10hr, (b) 230°C, 10hr



<Fig.15> SEM micrographs of hardened body prepared from partially calcined (760°C) oyster shell and quartzite powder under hydrothermal condition (a) 190°C, 10hr, (b) 230°C, 10hr

4. 결 론

굴껍질을 자원으로 활용한 규산 칼슘계 기능성

소재의 수열합성에 필요한 기초자료를 얻기 위하여 굴껍질의 원료로서의 특성을 파악하고 부분 탈탄산한 굴껍질과 규산질 원료와의 수열 반응성

을 확인한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 굴껍질은 고순도의 calcite로 된 특유의 미세 다공질의 구조로 인하여 석회석보다 열분해가 용이하고 분해산물 또한 규산칼슘 수화물의 합성에 적합한 특성을 가진다.
2. 굴껍질은 그 미세구조상 크게 두 부분으로 나눌 수 있으며 적절한 열처리에 의해 그중 한 부분만을 탈탄산시킬 수 있다.
3. 부분 탈탄산한 굴껍질과 규산질 원료의 혼합물은 수열처리에 의하여 적당량의 규산칼슘 수화물을 결합상으로 하고 미분해 calcite, 미반응 silica를 미세골재로 하는 경화체를 형성한다.
4. 제반조건에 변화로 경화체의 결합상이나 미반응상의 종류와 함량비 및 물성의 조절이 용이하다.

* 감사의 글

본 논문은 과학기술부와 한국과학재단으로부터 지정받은 경남대학교 연안역 폐자원 및 환경연구센터(CRERC)의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

<참 고 문 헌>

1. R. S. Boynton, "Chemistry and technology of lime and limestone", John Wilsey & Sons, Inc. (1980).
2. Y. Arai, T. Yasue, "Equilibrium and crystal structure in the system CaO-H₂O", Gypsum & Lime, No. 171 (1981).
3. H. Eto, "Synthesis of high purity calcium carbonate", Gypsum & Lime, No. 219 (1989).
4. Hiroshi Nakahara, "Mollusc shell Microstructure, Suggestive to Materials Technology" Journal of Japan Society, Mechanical Engineers Vol. 97, No. 902 (1994).
5. In-Gon Lee, "A study on the environment of waste shell and its recycling method" Journal of the Korean Association of Crystal Growth, Vol. 10, No. 2 (2000).
6. Pan-Chae Kim, "Shape control of calcium carbonate prepared from shell resources" Journal of the Korean Association of Crystal Growth, Vol. 10, No. 2 (2000).
7. In-Gon Lee and Pan-Chae Kim, "A study on the preparation of phosphatic calcium compounds using the shell resources" Journal of the Korean Association of Crystal Growth, Vol. 10, No. 2 (2000).

1. R. S. Boynton, "Chemistry and technology