

수열양생법에 의한 석분 슬러지로부터 인조석판재의 제조

김치권 · 배광현

한국지질자원연구원 자원활용연구부

Hydrothermal Preparation of Artificial Stone Plate from Stone Powder Sludge

Chi Kwon Kim and Kwang-Hyun Bae

Minerals & Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources, Daejeon, 305-350

요 약

채석장 및 석재 가공장에서 폐기되는 미립의 분말인 석분 슬러지를 활용하고자 수열양생법으로 인조 석판재를 제조하였다. 석분 슬러지의 주 성분은 석영 및 알루미나로서 여기에 소석회 및 규사를 첨가하여 증기압, 수열 반응 시간, 소석회의 첨가량 등이 인조 석판재의 강도 및 비중에 미치는 영향을 조사하여 수열양생법을 적용한 인조석재 제조공정을 확립하고자 하였다. 석분 슬러지 70%, 소석회 20% 및 규사 10%에 수분 10% 비율로 혼합한 후 200 kg/cm²의 압력으로 성형하여 증기압이 20 kg/cm²인 조건으로 3시간 동안 반응시켜 제조한 인조석재는 압축강도 614 kg/cm², 흡수율 0.48%, 겉보기 비중 1.88인 물성을 나타내었다. 또한 각종 산화물계 안료의 첨가에 의하여 다양한 색상과 문양을 보유한 인조석재의 제조가 가능하였다.

Abstract

Artificial stone plates were hydrothermally prepared in order to utilize the stone powder sludge which were generated from stone quarry. Calcium hydroxide and silica were added to sludge of which main phases were quartz and alumina, and the effect of vapour pressure, reaction time and added amount on the properties of plates were investigated. The compressive strength, water absorption and apparent specific gravity of the plates, which were prepared from the mixture of 70% stone sludge, 20% calcium hydroxide and 10% silica for 3 hours at the conditions of pressing pressure of 200 kg/cm² and vapour pressure of 20 kg/cm², were 614 kg/cm², 0.48%, 1.88, respectively. It was also possible to produce various colours and appearances by adding inorganic pigments.

1. 서 론

국내 각 석재 채석장에서 원석을 채굴하여 건축용 석판재 등으로 가공하는 과정에서 석재량의 약 60%가 폐석과 석분 슬러지로 버려지고 있다.¹⁾ 이들 중 폐석의 일부만이 도로포장용 쇄석골재로 재활용되고 있을 뿐 대부분의 미세한 석분 슬러지는 방치, 노적되어 주위환경을 훼손 및 오염시

키고 있고 자원의 손실을 초래하고 있다. 각 사업장에서는 매립용 부지의 확보 및 처리시설에 많은 비용을 지출하고 있으며, 이를 재활용 할 수 있는 공정의 개발이 필요하다.

본 연구에서는 석분 슬러지의 조성, 입도 등을 고려하여 인조 석판재의 제조 원료로 적합하다고 판단하여 석분 슬러지의 활용 공정을 연구하였다. 현재 인조 석판재는 다양한 색상, 문양 등으로 고

급화되어 가는 추세이며 이로 인해 고가의 외국 산 원자재 및 인조 대리석의 수입량이 늘고 있는 실정이다. 특히 고급 원자재를 이용한 인조 대리석은 천연 석재가 갖지 못한 색상과 문양을 소비자의 기호에 맞추어 대량 생산할 수 있다는 장점 때문에 수요가 증가하고 있다.

석분 슬러지를 이용한 석판재의 제조에는 소성 및 수열양생에 의한 방법으로 대별할 수 있다. 소성법은 치밀하고 강도가 높은 판재를 얻을 수 있으나 원료의 입도 조절이 필요하고 1000°C 이상의 고온에서 소성하여 제조하므로 제품의 제조비용이 높고 착색의 한계가 있어 다양한 색상의 제품을 생산하기가 어려운 단점이 있다. 그 반면에 수열양생법은 250°C 이하에서 제조가 가능하여 제조비용이 낮으며 제품의 선수축이 발생하지 않으므로 규격이 일정하고 각종의 착색제를 사용하여 다양한 색상을 보유한 제품을 제조할 수 있는 장점이 있다.

수열 반응이란 산화물의 혼합물을 고압(1~100 MPa)의 증기 상태에서 고온(150~700°C)으로 가열하여 수산화 화합물의 결정을 얻는 방법인데, 각종 무기 분말의 제조 및 수열합성의 기본이 되는 무기 혼합물의 수화반응을 발생 또는 촉진시키는데 이용된다.²⁾ 수열양생에 의한 인조 석판재의 제조는 후자에 해당되는 것으로, 석분슬러지와 소석회의 혼합물을 수열 반응시키면 석분 슬러지의 SiO₂ 성분과 석회의 CaO 성분이 포화 수증기압에서 반응하여 규산칼슘의 수화물이 생성되어 기계적 강도와 방수성을 강화시키게 된다.

본 연구에서는 증기압, 수열 반응 시간, 소석회의 첨가량 등이 인조 석판재의 강도 및 비중에 미치는 영향을 조사하여 수열양생법을 적용한 인조 석재 제조공정을 확립하고자 하였다.

2. 실험방법

인조석재 제조에 사용된 원료는 석분 슬러지,

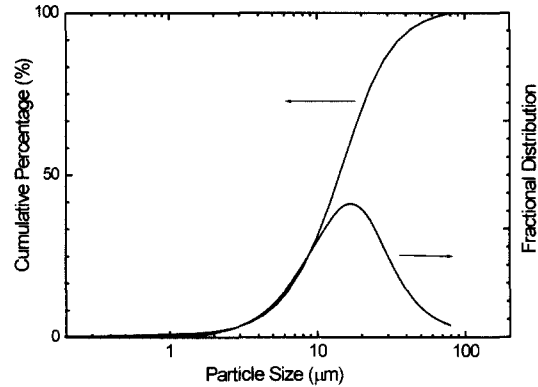


Fig. 1. Particle size distribution of stone powder sludge.

규사 및 소석회이며 석분 슬러지는 경북 거창에 위치한 모동 석재가공 공장에서 발생한 것으로서 평균입도는 14.1 μm이며, 입도분포를 Fig. 1에 나타내었다. 또한 석분 슬러지의 화학 조성은 Table 1과 같다. 규사는 주물사를 제조하고 폐기한 입도가 325 mesh 이하인 것이며, 소석회는 CaO 함량이 70.5%인 공업용을 사용하였다. 착색제로는 분산성, 착색력이 양호하고 내열, 내구성이 강한 백색, 흑색, 녹색 등 무기 산화물계 안료를 선정하여 사용하였다.

인조석재 제조공정은 혼합공정, 성형공정 및 성형물을 고화시켜 인조석 블록을 제조하는 수열양생 공정으로 나뉘어져 있다. 1차 혼합공정에서는 원료인 건조된 석분 슬러지, 소석회 및 규사를 각각 계량한 후 볼밀을 이용하여 균일한 혼합물이 되도록 혼합하고 이어서 2차 공정에서 10%의 수분을 첨가하여 다시 혼합하였다. 성형공정에서는 혼합공정에서 균일하게 혼합한 혼합물을 200 × 200 × 12 mm의 크기로 1축 가압하여 성형하였다. 수열양생 공정에서는 성형이 완료된 성형물을 오토클레이브에 장입한 후 온도를 서서히 올리면서 목적하는 압력에 도달하면 일정 시간동안 유지하여 성형물을 고화시킨 후 인출하였다. 제조한 인조석 블록으로부터 직경 40 mm인 시편을 4개씩

Table 1. Chemical composition of stone powder sludge

Composition	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	MnO	P ₂ O ₅
wt%	69.97	0.45	16.13	3.15	3.69	3.05	1.48	0.21	0.05	0.06

절단하여 압축강도, 흡수율, 겔보기 비중 등의 물성을 측정하였다. 압축강도는 universal testing machine을 사용하여 500 kg/min의 속도로 하중을 증가시켜 시편이 파괴될 때의 최대하중(W)을 측정하여 다음 식으로부터 계산하였다.

$$\text{압축강도} = \frac{W}{a \times b} \quad (1)$$

여기서 a 및 b는 각각 시편의 직경 및 높이(cm)이다.

흡수율 및 겔보기 비중은 아르키메데스법에 의하여 측정하였다.³⁾

$$\text{흡수} = \frac{W_3 - W_1}{W_1} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{겔보기 밀도} = \frac{W_1}{W_1 - W_2} \times \rho_w \quad (3)$$

여기서 W_1 은 시편의 건조 무게, W_2 는 포수된 시편의 물 속에서의 현수 무게, W_3 는 포수된 시편의 무게, 그리고 ρ_w 는 물의 밀도이다. 120°C에서 24시간 건조 후 W_1 을 측정하였고, 증류수에 48시간 침수하여 W_2 및 W_3 를 측정하였다. 수열양생 전후의 상변화는 X-선 회절분석법으로 30 mA, 30 kV인 조건에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

수열 양생 시 증기압의 변화가 인조석재의 압축강도, 흡수율 및 겔보기 비중에 미치는 영향을 검토하기 위하여 석분 슬러지 80%에 소석회 20%를 혼합하고 여기에 수분 10%를 첨가하여 2차 혼합한 후 압력 200 kg/cm²으로 1축 가압 성형한 성형물을 증기압이 14 kg/cm²~22 kg/cm²인 조건에서 3시간 동안 반응을 유지하여 제조한 인조석재의 물성측정 결과를 Fig. 2 및 Fig. 3에 나타내었다. 수열양생 시 증기압이 높아질수록 압축강도가 증가하고 흡수율이 낮아짐을 알 수 있다. 증기압이 14 kg/cm²인 조건에서의 압축강도는 228 kg/cm², 흡수율은 4.25%, 겔보기 비중은 2.44이었으나 증기압을 상승시켜 22 kg/cm²인 조건으로 제조한 인조석재의 압축강도는 514 kg/cm², 흡수율은 0.52%,

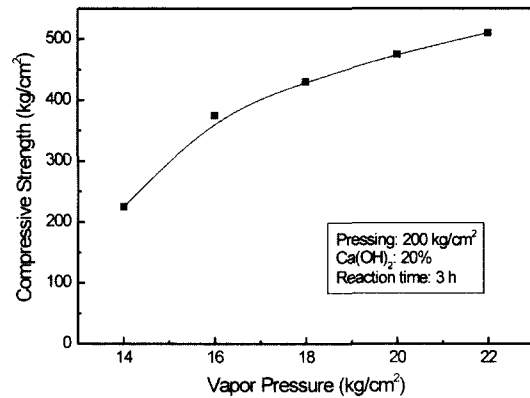


Fig. 2. Change of compressive strength at various vapor pressure.

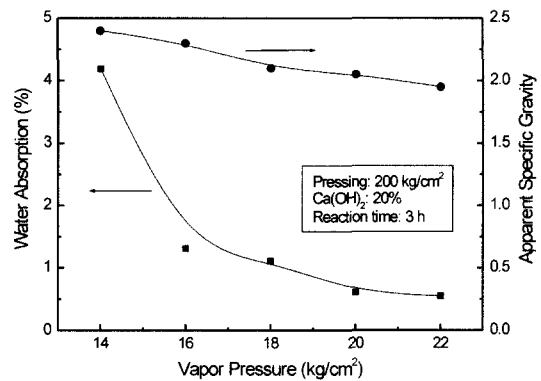


Fig. 3. Water absorption and apparent specific gravity change at various vapor pressure.

겔보기 비중은 1.93을 나타내었다. 증기압이 낮으면 석분 슬러지에 함유되어 있는 SiO₂와 소석회의 상호 반응이 이루어지지 않아 규산 칼슘화합물을 형성하지 못하기 때문에 압축강도가 낮게 나타났으며, 인조석재의 물성을 향상시키기 위해서는 적절한 증기압 이상을 유지하여야 함을 알 수 있다. 증기압이 증가함에 따라서 생성되는 규산 칼슘화합물이 입자 사이를 연결하면서 개기공을 줄이므로 흡수율이 낮아지고, 이와 같은 반응이 진행되면서 폐기공이 생성되므로 겔보기 비중은 감소하게 된다.

Fig. 4 및 Fig. 5는 증기압을 20 kg/cm²로 유지하고 반응시간을 1시간부터 4시간까지 변화시켰을 때 압축강도, 흡수율 및 겔보기 비중과의 관계를

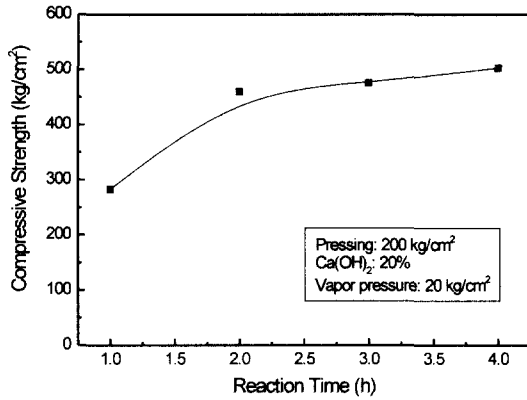


Fig. 4. Change of compressive strength at various reaction time.

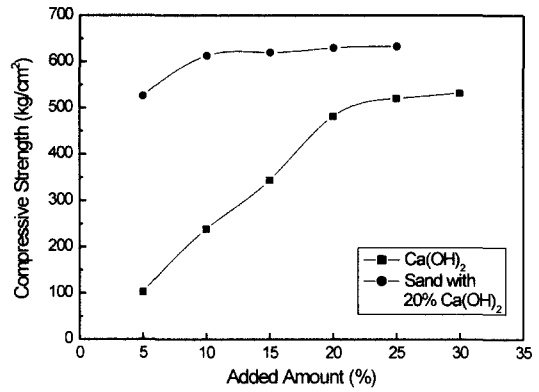


Fig. 6. Change of compressive strength with added amount of Ca(OH)₂ and sand.

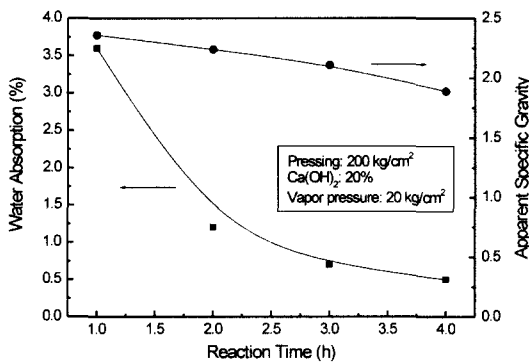


Fig. 5. Water absorption and apparent specific gravity change at various reaction time.

나타낸 그림이다. 수열양생에 의한 고화 반응은 2 시간 이내에 급격히 진행되어 물성이 향상되고 3 시간 이후에서는 물성의 향상 폭이 완만히 진행되었다. 3시간 이후에서의 압축강도는 482 kg/cm², 흡수율은 0.54%, 겉보기 비중은 2.1로 반응시간 3 시간 동안에 대부분의 고화 반응이 이루어졌음을 알 수 있다.

Fig. 6은 석분 슬러지에 대하여 소석회 첨가량을 5%~30% 까지 변화시킨 경우 및 소석회가 20% 첨가된 시편에 규사를 5~25% 첨가시켜 인조석재를 제조한 경우의 압축강도 변화를 나타낸 것이다. 소석회 첨가량이 많아짐에 따라 압축강도가 급격히 커지나, 소석회가 20% 이상 첨가되면 압축강도의 증가가 완만해지고 30% 이상 소석회를 첨가할 경우 압축강도의 증가에 영향을 미치지

못하였다.

규사 첨가량이 제조한 인조석 블록의 물성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 원료배합 조건을 석분 슬러지에 대하여 소석회 첨가량을 20%로 고정시키고 규사 첨가량을 5%에서 25%까지 증가시킨 경우 압축강도는 규사를 첨가하지 않았을 때보다 약 40~150 kg/cm² 증가하였음을 알 수 있다. 규사가 10% 이상 첨가될 경우 압축강도는 크게 높아지고 614~627 kg/cm²의 값을 가지나 규사 첨가량에 따른 압축강도의 증가는 크지 않다.

소석회 및 규사 첨가에 대한 흡수율 및 겉보기 비중과의 관계는 Fig. 7에 나타내었다. 소석회 첨가량이 증가함에 따라 흡수율은 급격히 감소되었으며, 25% 이상 첨가된 경우 흡수율이 0.51% 이하로 유지되고 겉보기 비중은 1.92 이하를 나타내

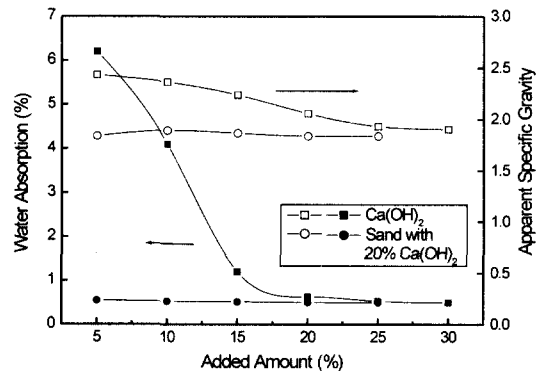


Fig. 7. Water absorption and apparent specific gravity change with added amount of Ca(OH)₂ and sand.

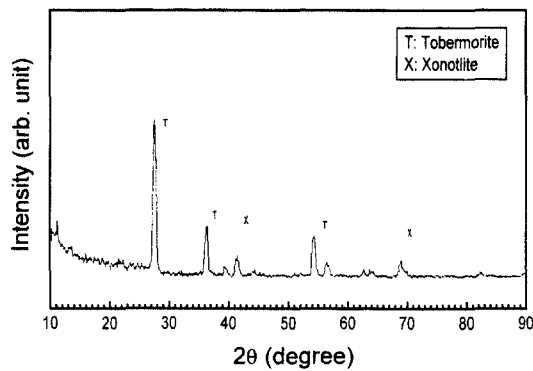


Fig. 8. X-ray diffraction pattern of hydrothermally prepared plate.

었다. 규사가 첨가되면 흡수율은 급격히 낮아져서 0.5% 이하로 유지되고 이와 함께 겉보기 비중도 감소하여 1.87 이하를 나타내고 있다. 이러한 결과로부터 규사가 10% 이상 첨가되면 물성은 향상되거나 처리하려는 주요 원료인 석분 슬러지의 활용율이 낮아짐을 감안해야 함을 알 수 있다.

출발 원료인 석분 슬러지는 주로 석영 및 알루미늄이 이루어져 있으나 이를 소석회와 함께 3시간 동안 수열 합성하여 X-선 회절법으로 조사한 결과 Fig. 8에서 나타낸 바와 같이 주 상이 칼슘 실리케이트의 일종인 tobermorite ($\text{Ca}_5(\text{OH})_2[\text{Si}_6\text{O}_{16}]4\text{H}_2\text{O}$)이고 약간의 xonotlite ($\text{Ca}_6(\text{OH})_2[\text{Si}_6\text{O}_{17}]$) 상으로 이루어져 있었다. Tobermorite 및 xonotlite는 세상 실리케이트 구조를 갖고 있는데, 이들 상의 생성 비율은 수열합성 온도 및 혼합물의 $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ 비율에 의하여 결정되고 $90^\circ\text{C}\sim 280^\circ\text{C}$ 인 온도 범위에서 2가지 상이 혼재되어 생성되는 것으로 알려져 있다.^{4,5)}

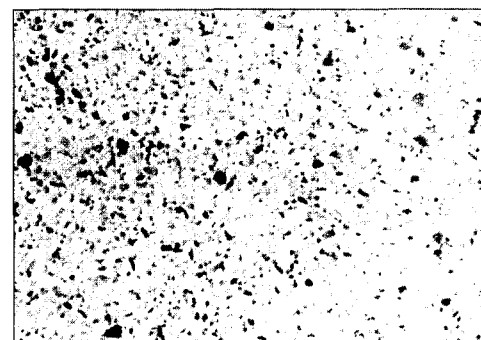
실제 건축자재로서의 응용성을 검토하고자 각종 산화물을 첨가하여 색상 발현을 시도하였고 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 석분 슬러지 70%, 소석회 20% 및 문양을 나타내기 위한 $-65/+100$ mesh 입자의 규사 10% 비율인 원료배합 조건으로 1차 혼합하고 10%의 수분을 가하여 2차 혼합한 후, 색상을 나타내기 위하여 Cr_2O_3 , Fe_2O_3 와 Fe_3O_4 의 혼합물 ($\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Fe}_3\text{O}_4=5:2$) 및 TiO_2 를 각각 0.5%씩 첨가하여 각각 녹색, 흑적색, 회백색으로 착색된 인조석재를 제조할 수 있었다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 9. Colour of the artificial stone plate. (a) Chromium oxide added, (b) iron oxide added, and (c) titanium oxide added plates.

4. 결 론

석분 슬러지에 소석회 및 규사를 혼합한 후 수열양생법에 의하여 인조석재를 제조하였다. 반응 시간 및 증기압이 증가할 수록 제조한 인조석재의 물성이 향상되었으며, 원료배합 조건을 석분 슬러지 70%, 소석회 20%, 규사 10% 및 수분 10% 비율로 혼합한 후 200 kg/cm^2 의 압력으로 성형하

여 증기압이 20 kg/cm^2 인 조건으로 3시간 동안 반응시켜 제조한 인조석재는 압축강도 614 kg/cm^2 , 흡수율 0.48%, 겉보기 비중 1.88인 물성을 나타내었다. 규사를 첨가하여 석분 슬러지의 주성분인 SiO_2 함량을 증가시키면 압축강도의 향상을 기대할 수 있었으며, 각종 산화물계 안료의 첨가에 의하여 다양한 색상과 문양을 보유한 인조석재의 제조가 가능하였다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 에너지·자원기술개발사업의 지원으로 수행된 결과임을 밝힙니다.

참고문헌

- 1) 현전기, 윤현수, 박덕원, 이병대, 이춘오, 이병태, 김경구, 석재자원 실태조사연구, 한국자원연구소 보고서(KR-94(C)-11), 228 (1995).
- 2) 宗宮重行, ハイドロサーマル反應2, 内田老鶴圃, 1 (1987).
- 3) Reed, J. S., Principles of Ceramics Processing, John Wiley & Sons (1995).
- 4) Mitsuda, T., *Mineral. J.*, 6, 143 (1970).
- 5) 宗宮重行, ハイドロサーマル反應3, 内田老鶴圃, 1 (1987).