

굴 패각의 소성 조건에 따른 소석회의 특성과 외부용 수성 도료 적용 연구

황대주[†] · 유영환 · 한창수* · 이종대**

(재)한국석회석신소재연구소, 첨단소재팀
27003 충북 단양군 매포읍 우덕길 18-1

*㈜미감

49126 부산광역시 영도구 본산남길 13-3
**충북대학교 화학공학과

28644 충청북도 청주시 서원구 충대로 1

(2022년 4월 20일 접수, 2022년 6월 9일 수정본 접수, 2022년 6월 20일 채택)

A Study on the Characteristics of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ According to the Calcination Conditions of Oyster Shells and Its Application for Exterior Water Paints

Dae Ju Hwang[†], Young Hwan Yu, Chang Soo Han* and Jong Dae Lee**

*Advanced Materials Team, Korea Institute of Limestone and Advanced Materials, 18-1, Udeok-gil, Maepo-up, Danyang-gun, Chungcheongbuk-do, 27003, Korea

**Migam Co., Ltd, 13-3 Bonsammam-gil, Yeongdo-gu, Busan, 49126, Korea

***Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Chungbuk, 28644, Korea

(Received 20 April 2022; Received in revised form 9 June 2022; Accepted 20 June 2022)

요 약

마이크로웨이브 소성로를 이용하여 굴 패각을 소성하여 CaO 제조하였다. 제조된 CaO를 수화 반응시켜서 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 분석하였다. 합성한 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 주성분으로하여 외부용 수성 도료 배합하였다. 굴 패각(325 mesh, 43 μm)은 (a) 950 $^{\circ}\text{C}$ /1 시간과 (b) 1,150 $^{\circ}\text{C}$ /1 시간 동안 탈탄산화반응을 시켜 CaO를 제조하였다. (a)의 소성 조건에서는 CaO 56.7 wt%이고 (b)의 소성 조건에서는 CaO 100 wt%였다. 굴 패각의 소성에 의한 CaO를 석회석의 경우와 비교하기 위하여 석회석(25~30 mm)을 950 $^{\circ}\text{C}$ /1 시간 동안 탈탄산화 반응시켜서 CaO를 제조하였으며, XRD 분석 결과 CaO 100 wt%로 분석되었다. 굴 패각의 소성 조건인 (b) 1,150 $^{\circ}\text{C}$, 1시간으로 CaO를 제조하여 수화 반응을 통하여 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 합성하였다. 제조된 CaO의 수화 조건은 (a) CaO : H_2O (100 g : 200 g)과 (b) CaO : H_2O (100 g : 400 g)로 수화 반응성을 실시하였다. 수화 반응 결과, 저 반응성으로 확인되었다. 100 wt%의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 합성하였다. 특히 (a)의 수화 조건에서 합성한 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 판상형으로 분석되었다. 굴 패각으로 합성한 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 주성분으로 외부용 수성 도료를 배합하였다. 외부용 수성 도료 표준 규격(KS M 6010)의 15개 항목에 대하여 분석하였을 때 냉동안정성을 제외한 다른 모든 기준에 적합한 것을 확인하였다.

Abstract – CaO was prepared by calcining for oyster shells using a microwave kiln. It was analyzed to $\text{Ca}(\text{OH})_2$ synthesized on hydration reaction from prepared CaO. The synthesized $\text{Ca}(\text{OH})_2$ was formulated as an external water paint. Oyster shells (325 mesh, 43 μm) were decarbonized for (a) 950 $^{\circ}\text{C}$ /1 hr and (b) 1,150 $^{\circ}\text{C}$ /1 hr to prepare CaO. In the calcination condition of (a), CaO was 56.7 wt%, and in the calcination condition of (b), CaO was 100 wt%. To compare CaO by calcination of oyster shells with that of limestone, limestone (25~30 mm) was decarbonized at 950 $^{\circ}\text{C}$ /1 hr to prepare CaO, and as a result of the analysis(XRD), it was analyzed as CaO 100 wt%. CaO was prepared under the calcining conditions of oyster shells (b) 1,150 $^{\circ}\text{C}$ /1 hr, and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ was synthesized through hydration. Hydration conditions of the prepared CaO were (a) CaO : H_2O (100 g : 200 g) and (b) CaO : H_2O (100 g : 400 g). As a result of the hydration reaction, it was confirmed as low reactivity. 100 wt% of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ was synthesized. In particular, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ synthesized under the hydration condition of (a) was analyzed in a plate shape. An external water paint was formulated

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hdj1057@kilam.re.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

with Ca(OH)_2 synthesized from oyster shells as the main component. When 15 items of the external water paint standard specification (KS M 6010) were analyzed, it was confirmed that all other criteria were satisfied except for freezing stability.

Key words: Oyster shell, Microwave kiln, Calcination, Calcium hydroxide, Exterior water paint

1. 서 론

굴 생산량의 증가와 더불어 폐기되는 굴 패각의 량도 꾸준히 증가하고 있으며, 매년 해안 쓰레기로 방치되는 굴 패각은 약 360,000톤으로 해안에 방치하고 있는 것이 현실이다[1]. 굴 패각을 이용하는 관련 제품 중에서 굴 채묘용으로 50%를 사용하는 것을 제외하고는 10% 정도를 비료 및 공업 원료로 재활용하고 있지만 화학비료와 비교하여 상대적으로 고가인 점이 상용화의 단점으로 작용하고 있다. 국내의 굴 패각은 제도적 측면에서 현행 “폐기물관리법”에서 수산부산물 폐기물로 분류하여, 굴 패각의 수집, 운반, 보관, 재활용, 처분 등을 통제하고 있어서, 일정 자격을 갖춘 폐기물 처리업자에게 위탁 처리해야 한다. 굴 패각은 다양한 산업 분야에서 재활용할 수 있으나, 지나치게 엄격한 법 제한으로 인하여 자원화에 많은 제약이 따른다. 환경적 측면에서는 굴 패각 처리의 복잡한 절차로 인해 불법 투기 및 매립, 야적 굴 패각의 증가와 더불어 방치된 패각의 부패물이 바닷물로 유입되어 수질 오염을 발생시키고 있다. 따라서 방치되는 굴 패각을 이용한 다양한 제품을 개발하는 것이 현 시점에서 근본적인 문제를 해결할 수 있는 가장 적절한 대안으로 대두되고 있다[2-5].

석회석 원석(50 mm 이상)을 일반적으로 토종로(shaft kiln)를 이용하여 소성하여 CaO를 제조하며, CaO를 수화 반응시켜서 Ca(OH)_2 로 합성한다[6-9]. 특히 CaO를 수화시켜 얻은 Ca(OH)_2 슬러리는 항균, 항곰팡이 기능성, 조습성 등의 특성을 갖고 있어 회분죽(lime plaster: 석회석, 여물, 해초 등을 섞어 만든 미장용 반죽)으로 내부용 수성 도료에 활용하고 있다. 석회석이나 백운석을 소성하여 제조한 CaO와 MgO의 항균성(antibacterial characteristic) 연구도 시도하고 있다. 특히 CaO와 MgO는 대기중의 수분 혹은 물과 급격히 반응하여 발열하기 때문에 일반적으로 CaO와 MgO를 수화(hydration)시킨 Ca(OH)_2 와 Mg(OH)_2 로 수성 도료에 적용한 연구를 시도하고 있다[10,11]. Hwang 등[10,11]은 석회석으로부터 CaO와 Ca(OH)_2 를 합성하고 이를 내부용 수성 도료로 사용하여 Ca(OH)_2 슬러리의 항균 및 항곰팡이성을 갖는 기능성 소재로 사용이 가능하다는 것을 보고하였다[12-26].

본 연구에서는 굴 패각을 이용하여 CaO 및 Ca(OH)_2 를 합성하여 외부용 수성 도료의 주성분으로하는 최적 배합 비율 조건에 따라 외부용 수성 도료 배합하여 15개 항목을 평가하였다. 굴 패각 시료(325 mesh powder, 43 μm)로 이용하여 마이크로웨이브 소성로에서 950 $^{\circ}\text{C}$ 와 1,150 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 동안 탈탄산화 반응을 진행하여 CaO 및 미 소성 CaCO_3 함량을 비교 분석하였다. 그리고 굴 패각의 소성 조건에 의한 CaO와 비교하기 위해 석회석 원석 25~30 mm를 950 $^{\circ}\text{C}$, 1시간 동안 탈탄산화 반응시켜 CaO를 분석하여 소성에 따른 미소성 CaCO_3 를 비교하였다. 굴 패각으로부터 얻어진 CaO의 수화 조건은 $\text{CaO} : \text{H}_2\text{O}(100 \text{ g} : 200 \text{ g})$, $\text{CaO} : \text{H}_2\text{O}(100 \text{ g} : 400 \text{ g})$ 으로 수화 반응성 실험을 진행하였으며, 석회석 소성 후 제조된 CaO의 수화 조건은 $\text{CaO} : \text{H}_2\text{O}(100 \text{ g} : 400 \text{ g})$ 으로 수화 조건에 의한 Ca(OH)_2 의 형성 등을 서로 비교하였다. 외부용 수성 도료의 최적 배합 비율

(Ca(OH)_2 주성분)에 따라 수성 석회 도료를 제조하여, 외부용 수성 도료 표준 규격(KS M 6010)의 15개 항목에 기준에 만족 되는지를 평가하였다.

2. 실 험

2-1. 재료 및 특성

굴 패각 시료(325 mesh powder, ㈜미감, Korea)는 별도의 전처리 과정 없이 사용하였다. 그리고 석회석 시료는 석회석 원석(㈜성신 양회, Korea)을 사용하였다.

체질 안료인 소석회는 굴패각을 소성, 수화반응을 통해 제조하였다. 증점제(thickener, methyl cellulose)는 점도 1,500 cP인 분말(Sigma-aldrich, USA)형을 이용하였다. 결정질 백운석($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$)은 200 mesh powder(주)BMC, Korea), 백색 안료는 아나타제형 TiO_2 (제품명 : COTIOX, TA-100 (25~35 nm, 은페력 150 cm^2/g 이상)), 소포제(antifoaming agent)는 silicone-free계 액상형(제품명 : Lumiten EL, ㈜ISOCA) 및 분산제(dispersing agent)는 potassium polyacrylate-based계 액상형(제품명 : LOPON 895, ㈜ISOCA)을 사용하였다. 외부용 수성 도료의 바인더로는 acryl resin 계(제품명 : Acronal 296D)을 사용하였으며, 고형분 50%, 점도 3,000~5,000 cP, pH 7.5~9, 유리전이온도(Tg) 20 $^{\circ}\text{C}$ 이다.

X-선 회절 분석기(모델명 : D/MAX2500V/PC, 제조사 : Rigaku, Japan)를 이용하여 굴 패각, 석회석, CaO, Ca(OH)_2 의 결정상을 분석하였다. X-선 회절 분석에서 결정상의 정량 분석은 XRD method ICDD (International Centre for Diffraction Data) 카드를 이용하여 리트벨트법(Rietveld method)으로 분석하였다. X-선 형광분석기(모델명 : ZSX Primus II, 제조사 : Rigaku, Japan)를 이용하여 굴 패각, 석회석, CaO, Ca(OH)_2 의 무기물 조성(CaO , SiO_2 , MgO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 등)을 분석하였다. 열분석기(TGA, 모델명 : STA449C Jupiter, 제조사 : Netzsch, Germany)를 이용하여 굴 패각과 석회석의 탈탄산화 반응을 분석하였다. 분석 조건은 Ar purge, 30 ml/분, 25 ~ 1,100 $^{\circ}\text{C}$, 승온 속도: 10 $^{\circ}\text{C}$ /분, 시료 량 : 20 mg으로 하였다. 측정 시료는 130 $^{\circ}\text{C}$ 에서 24 시간 동안 미리 건조하여 수분을 제거하였다. 굴 패각, CaO, Ca(OH)_2 의 미세 구조를 관찰하기 위하여 전계방사 주사전자현미경(FE-SEM, 모델명 : S-4300, 제조사 : Hitachi, Japan)을 이용 분석하였다. 외부용 수성 도료의 은페력에 영향을 주는 백색도는 백색도 측정기(Whiteness analyzer, 모델명 : X-Rite Premier 8400, 제조사 : X-RITE, USA)를 이용하여 합성한 Ca(OH)_2 를 130 $^{\circ}\text{C}$, 12시간 동안 건조하여 측정하였으며, 백색 안료인 TiO_2 도 측정하여 백색도를 서로 비교하였다[10,11].

2-2. 회분식 마이크로웨이브를 이용한 굴 패각의 소성 및 수화

굴 패각과 석회석을 소성하기 위해 Fig. 1과 같은 조건에서 마이크로웨이브 소성로를 이용하여 CaO를 제조하였다. Fig. 1과 같이 굴 패각은 소성 온도 (a) 950 $^{\circ}\text{C}$, 1 시간과 (b) 1,150 $^{\circ}\text{C}$, 1 시간 동안 탈탄산화 반응시켜서 CaO를 제조하였다. 그리고 석회석은 950 $^{\circ}\text{C}$,

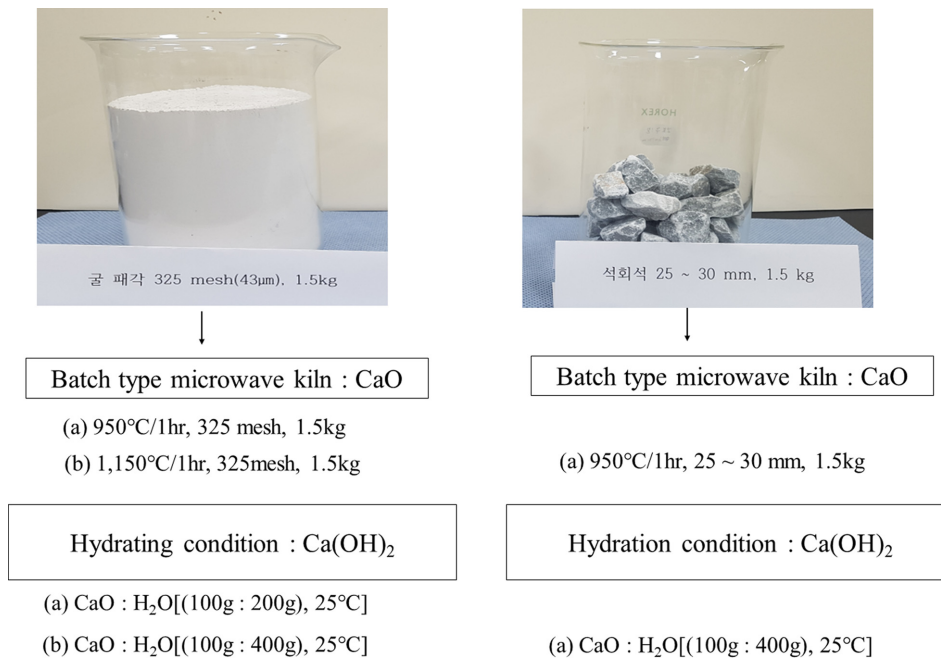


Fig. 1. Scheme of experimental process for Ca(OH)₂.

1 시간 동안 탈탄산화 반응시켜서 CaO를 제조하여 굴 패각에서 얻은 CaO와 서로 비교하였다. 마이크로웨이브 소성로(주)M2, Korea) [6-9, 27]의 실험실 규모의 제원을 이용하였다. 얻어진 CaO의 결정상은 XRD 정량 분석을 통하여 CaO, 미 소성 CaCO₃를 분석하였으며, 무기 성분들은 XRF로 분석하였다.

수화 조건은 ASTM C 110의 조건에 따라 Fig. 1의 굴 패각 시료를 (b) 1,150 °C, 1시간 동안 소성하여 제조된 CaO 시료를 이용하여 수화 반응(hydrating reaction)시켜서 활성도를 측정하였다. ASTM C 110은 석회석의 탈탄산화 반응으로 얻은 CaO의 수화 활성도(hydrating reaction)를 측정하는 것으로 입자 크기는 3 mm 내외로 고정하여 측정하지만, 굴 패각의 경우는 ASTM C 110의 규격에 입자 크기가 정해져 있지 않아, 물을 200 g과 400 g 비율로하여 비교하였다. 조건은 (1) CaO : H₂O(100 g : 200 g, 25 °C (CaO 입자 크기는 325 mesh (43 μm))), 그리고 CaO : H₂O(100 g : 400 g, 25 °C (CaO 입

자 크기는 325 mesh (43 μm)))로 구분하여 측정하였다. (2) 단열용기(Vessel, Dewar)에 교반기 및 온도계(0~100 °C 범위, 읽기 정밀도 0.1 °C)를 교반 날 위에 위치하도록 온도계를 고정하여 수화 온도를 측정하였다. (3) 단열 용기에 증류수 400 ml를 준비하고, 교반(400 ± 50 rpm)하면서 시료를 넣고 온도를 1초 간격으로 측정하였다. Ca(OH)₂는 80 °C, 24시간 동안 건조 후에 XRD 분석하여 수화생성물을 확인하였다.

굴 패각을 소성 후 CaO의 수화 특성과 비교하기 위해 석회석을 소성 후 얻은 CaO의 수화 조건은 ASTM C 110 규격에 준하여 실시하였다. (1) CaO : H₂O(100 g : 400 g, 25 °C (CaO 입자 크기는 3 mm 내외)로 측정하였다. 그 이외의 조건은 굴 패각의 CaO 수화 반응 실험 조건과 동일하게 실시하였다. CaO를 수화 반응시켜 합성한 Ca(OH)₂는 80 °C, 24시간 건조 후에 XRD 분석하여 수화생성물을 확인하였다.

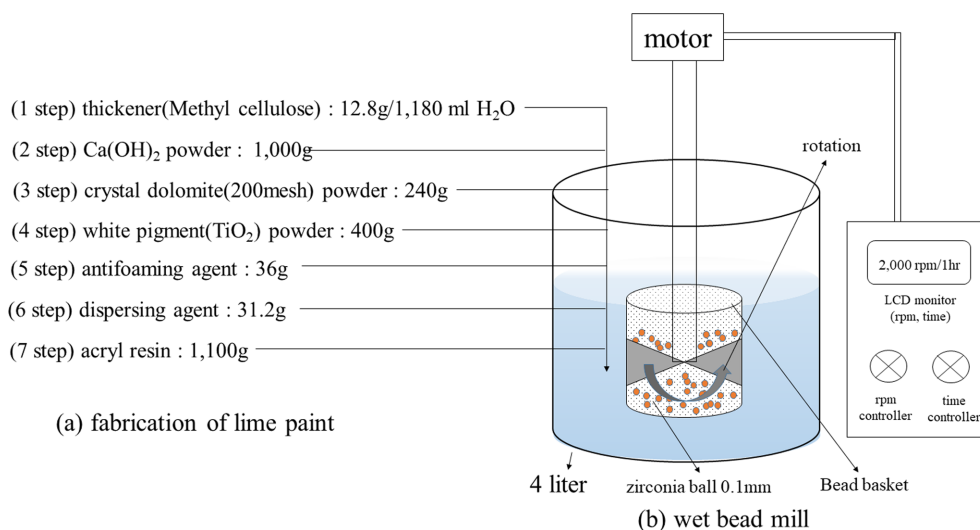


Fig. 2. Scheme of (a) fabrication of lime paint, (b) wet bead mill.

2-3. 굴 패각으로 합성한 소석회를 이용한 외부용 수성 도료의 제조

굴 패각(325 mesh powder, 43 μm)을 마이크로웨이브 소성로를 이용하여 소성 온도 1,150 $^{\circ}\text{C}$, 1 시간 동안 탈탄산화 반응시켜서 CaO를 제조하였다. 제조된 CaO를 수화($\text{CaO} : \text{H}_2\text{O}(100 \text{ g} : 200 \text{ g})$) 반응을 시켜서 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 합성하였으며, 100 $^{\circ}\text{C}$, 12 시간 동안 건조 후에 분쇄하여 외부용 수성 도료의 원료로 사용하였다. Fig. 2의 외부용 수성 도료의 배합 순서는 4 리터 용기인 비드 바스켓(bead basket)에 지르코니아 볼($\Phi=1 \text{ mm}$)을 채우고, 첫 번째로 1,180 ml H_2O 에 증점제인 methyl cellulose 12.8 g을 넣고 완전 용해시켰다. 두 번째로 증점제가 물에 완전 용해된 후에 소석회($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 분말 1,000 g을 넣고 교반하여 슬러리 상태가 될 때, 결정질 백운석(crystal dolomite) 240 g과 백색 안료(white pigment)인 TiO_2 400 g을 넣고 슬러리 상태에서 교반하였다. 기포 방지하기 위해 소포제(antifoaming agent) 36 g과 분산제(dispersing agent) 31.2 g 넣고 기포가 완전히 사라진 후에 외부용 수성 도료의 바인더인 acryl resin 1,100 g 넣은 후 1시간 동안 교반하여 외부용 수성 도료를 배합하였다. 배합한 외부용 수성 도료를 경화시킨 후에 크랙(crack) 발생 여부를 확인하기 위해 FE-SEM를 이용하여 확인하였다. 그리고 배합한 외부용 수성 도료의 물성(외부용 수성 도료 1종 2급, KS M 6010)을 한국건설생활환경시험연구원에 의뢰하여 (1) 주도, (2) 비휘발분(도료 중의 백분율(%)), (3) 안료분(도료 중의 백분율(%)), (4) 고화 건조시간, (5) 45 $^{\circ}$. 0°확산반사율(백색), (6) 은폐율, (7) 내세척성, (8) 냉동 안정성, (9) 적신 도막 은폐율, (10) 용기 내에서의 상태, (11) 내알칼리성, (12) 촉진 내후성(200 시간) - 외관, (13) 촉진 내후성(200 시간) - 황변도, (14) 열안정성 - 외관, (15) 열안정성 - 주도 변화 등과 관련된 15개 항목에 대하여 분석하였다[10,11].

3. 결과 및 고찰

3-1. 굴 패각과 석회석의 회분식 마이크로웨이브 소성 특성

굴 패각 시료의 결정상과 미세 구조를 분석하기 위해 XRD, SEM 분석을 실시하였다. Fig. 3의 (a) XRD 분석 결과에서 calcite의 결정상으로 주성분이 CaCO_3 로 확인하였으며, (b) SEM 분석 결과에서 판상(plate)인 것을 알 수 있다. 그리고 Fig. 4는 석회석의 XRD 분석 결과이다. 굴 패각과 석회석의 XRD 분석 결과에서 모

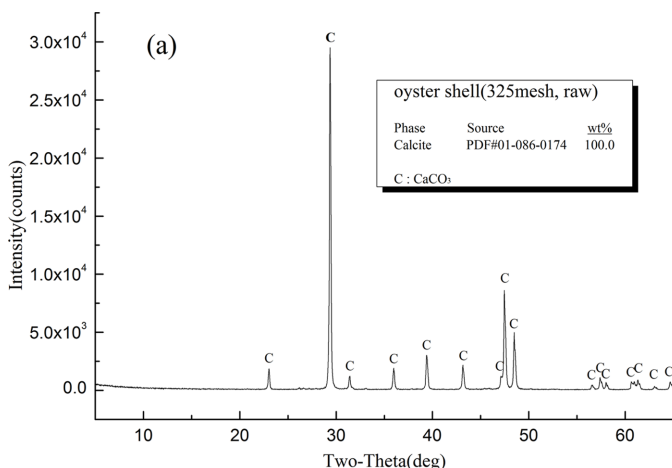


Fig. 3. (a) XRD patterns and (b) SEM images of oyster shell (325 mesh).

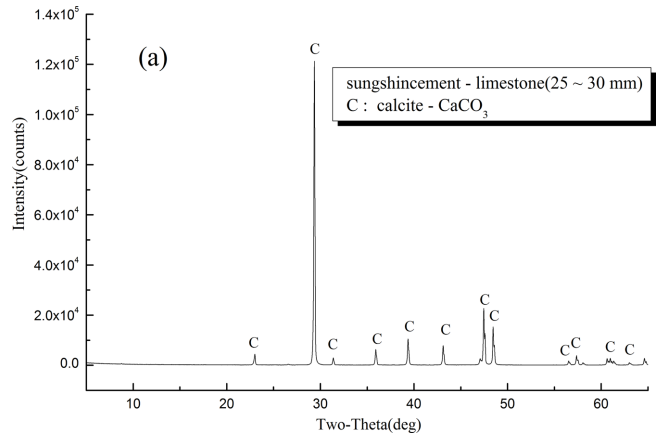
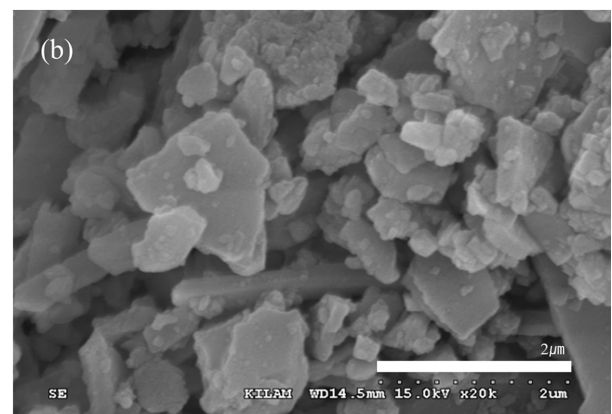


Fig. 4. (a) XRD patterns of sungshincement - limestone (25~30 mm).

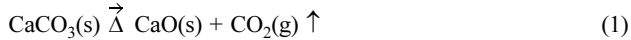
Table 1. XRF analysis of (a) oyster shell (325 mesh, 43 μm), (b) limestone (25~30 mm)

	Component (Unit : wt%)	
	(a) oyster shell 325 mesh	(b) limestone (25~30 mm)
CaO	52.4	55.3
SiO ₂	0.91	0.43
Na ₂ O	0.81	0
SO ₃	0.42	0
MgO	0.36	0.28
Al ₂ O ₃	0	0.11
Fe ₂ O ₃	0	0.07
other	1	0.43
CO ₂	44.1	43.38

두 calcite 구조의 CaCO_3 로 동일하였다. Table 1은 (a) 굴 패각과 (b) 석회석의 XRF의 무기 성분 결과를 나타낸 것으로 (a)는 CaO 52.4 wt%, (b)는 CaO 55.3 wt%로 분석 되었다. Table 1(a)의 굴 패각인 경우 석회석 품위 기준 저품위로 분류 가능하며, (b)의 석회석인 경우 고품위로 분류할 수 있고, Hwang [6-9]에 의하면 저품위, 고품위 석회석의 소성과정에서 탈탄산화 반응에 의한 CO_2 방출 무게 감소로 CaO의 전환은 품위 별에 영향을 받지 않으며, 단지 소성 온도 및 소성 시간에 영향을 받는다고 보고 하였다. 석회석의 이론



적 화학 조성은 CaO 56 wt%, CO₂ 44 wt%로 이루어진 탄산염광물 중의 하나이다. 석회석(limestone, CaCO₃)의 CO₂ 44 wt%는 소성 반응에 의해서 CO₂ 기체로 방출되기 때문에 CaO를 기준으로 구분한다. 고품위의 기준은 CaO 56 wt%로 하며, 중품위의 기준은 CaO 55~53 wt%이며, 저품위의 기준은 CaO 53 wt% 이하이다[28,29].



석회석의 경우 식 (1)과 같이 일반적으로 1,000 °C 부근에서 소성 반응(calcination reaction = decarbonization reaction(탈탄산화 반응))을 시켜서 CaO를 제조한다. 소성(calcining)은 탄산염광물 중 석회석, 방해석의 주성분인 CaCO₃를 열분해 시키는 과정을 의미하여, 소성율은 [(소성 전 석회석의 무게 - 소성 후 석회석의 무게)/소성 전 석회석의 무게]/0.44(0.44는 석회석의 CO₂ 44%)이다. Calcium carbonate(CaCO₃, 탄산칼슘)의 분해와 Carbon dioxide(CO₂, 이산화탄소)의 방출에 따른 Calcium oxide(CaO, 산화칼슘)으로의 전환을 의미한다.

Fig. 5는 굴 패각과 석회석의 열분해 분석 결과를 나타낸 것이다. Fig. 5(a)는 굴 패각의 열분해 온도 분석 결과이며, 탈탄산화 반응에 의한 CO₂의 방출 무게 변화(mass change)는 44.1%이고, 열분해 시작 온도(onset temp)는 809.2 °C, 열분해 중간 온도(peak temp)는

904.4 °C, 열분해 종료 온도(end temp)는 949.8 °C로 나타났다. Fig. 5(b)는 석회석의 열분해 온도 분석 결과이며, 탈탄산화 반응에 의한 CO₂의 방출 무게 변화는 43.48%이고, 열분해 시작 온도는 830.7 °C, 열분해 중간 온도는 919.8 °C, 열분해 종료 온도는 951.6 °C로 나타났다. 열분해 온도 분석 결과에서 굴 패각과 석회석의 열분해 특성 온도는 크게 차이를 보이지 않았다. 이는 결정상의 분석 결과인 Fig. 3(a)와 Fig. 4의 XRD 결과에서 calcite 결정의 CaCO₃로 탈탄산화 반응이 일어난 결과로 판단된다.

열분해 특성 분석 결과에서 얻은 열분해 반응 종료 온도로부터 950 °C에서 굴 패각 시료와 석회석을 소성하였다. 각각의 시료를 마이크로웨이브 소성로를 이용하여 시료 1.5 kg을 발열체 도가니에 넣고 탈탄산화 반응시켰다(Fig. 1). Fig. 6은 마이크로웨이브 소성로를 이용하여 소성 조건 950 °C, 1시간 동안 굴 패각을 탈탄산화 반응시켜 탈탄산화 반응물을 분석한 XRD와 SEM 결과를 나타낸 것이다. Fig. 6(a)의 XRD 분석 결과에서 CaO 56.7 wt%, 미 소성 CaCO₃ 36.3 wt%, Ca(OH)₂ 7.0 wt%가 얻어졌으며, 탈탄산화 반응이 일어나지 않은 CaCO₃가 확인되었으며, 분석 과정에서 대기 수분과 CaO가 수화 반응이 진행되어 Ca(OH)₂가 확인되었다. Fig. 6(b)의 SEM 분석 결과에서 CaO 소결성 입자는 확인되지 않았다. Hwang [6-9,27]에 따르면 석회석의 경우 탈탄산화 반응 후 제조된

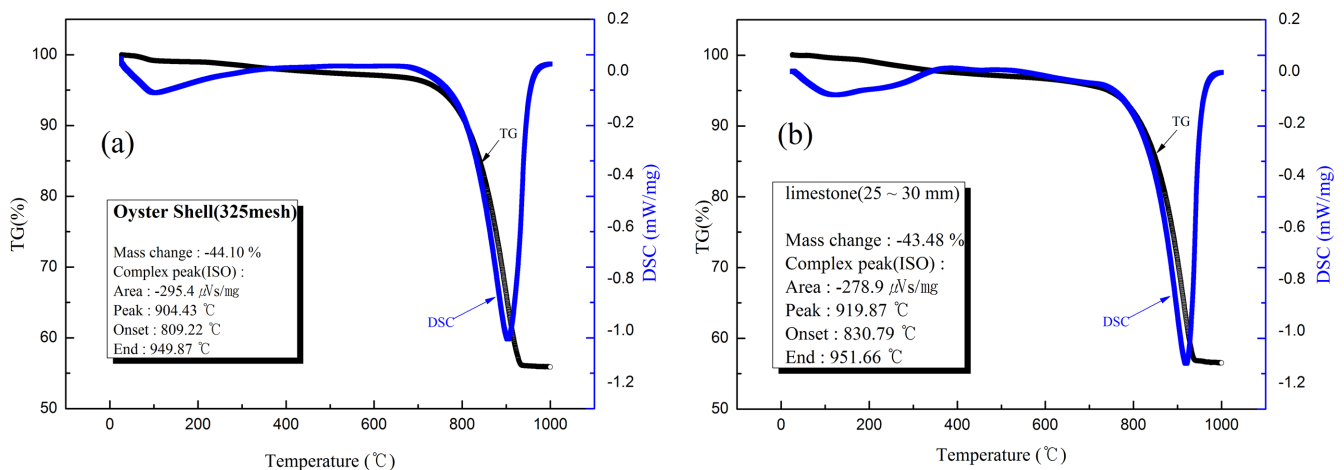


Fig. 5. TG/DSC analysis of (a) oyster shell (325 mesh), (b) limestone (25~30 mm).

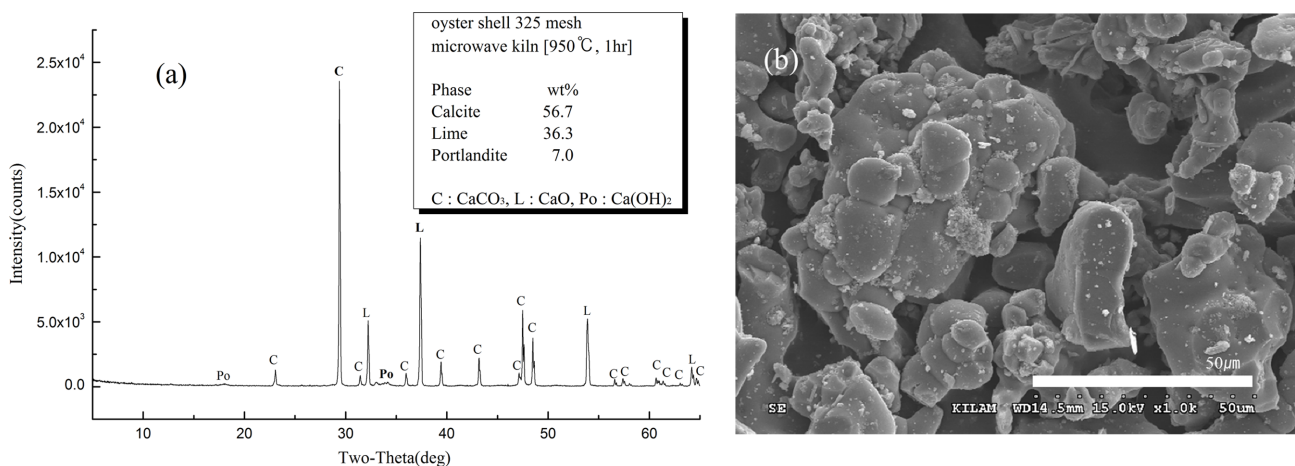


Fig. 6. (a) XRD and (b) SEM images of calcining condition (950 °C, 1hr) - oyster shell (325 mesh).

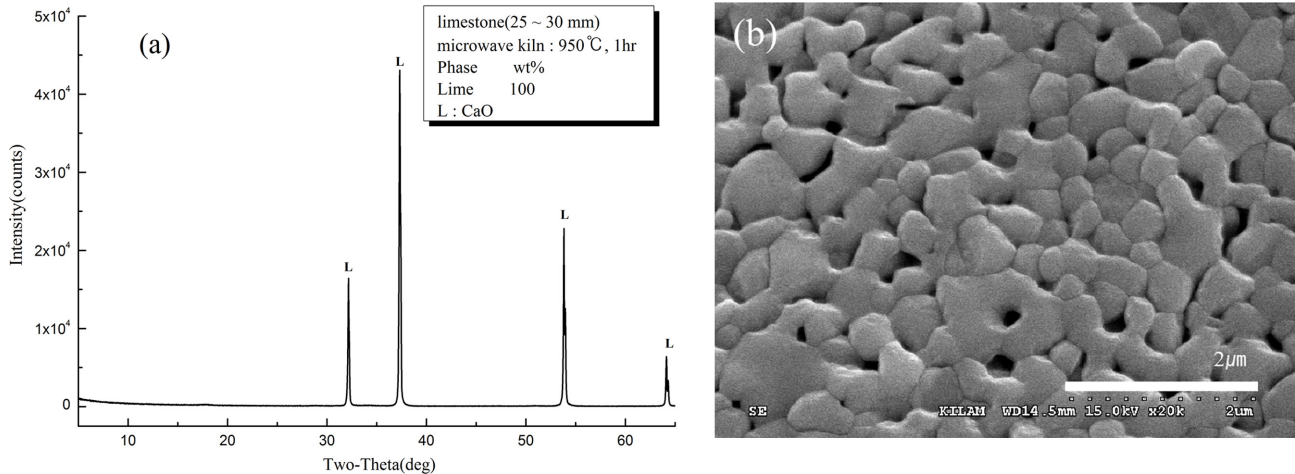


Fig. 7. (a) XRD and (b) SEM images of calcining condition (950 °C, 1hr) - limestone (25~30 mm).

CaO 소결성 입자에서 CO₂ 가스 방출에 의한 기공이 형성되지만, 굴 패각의 CaO에서는 확인 되지 않았다. Fig. 7은 마이크로웨이브 소성로를 이용하여 소성 조건인 950 °C, 1시간 동안 탈탄산화 반응시켜 얻은 시료의 XRD와 SEM 분석 결과이다. Fig. 7(a)의 XRD 분석 결과에서 CaO 100 wt%로 분석되었으며, (b) SEM 분석 결과에서 탈탄산화 반응식 (1)과 같이 CO₂ 가스가 방출하여 생긴 기공이 있는 CaO 소결성 입자를 확인하였다. 열분해 특성에서 얻은 열분해 종료 온도로부터 소성 온도를 950 °C로 하여 탈탄산화 반응시켰을 때 굴 패각의 경우에는 CaO 56.7 wt%로, 석회석의 경우에는 CaO 100 wt%로 광물상인 석회석이 950 °C에서 탈탄산화 반응이 잘 이루어지는 것을 확인하였다. 이는 굴 패각의 경우 Fig. 3(b)의 SEM 분석 결과에서 판형으로 열전달과 탈탄산화 반응에 의한 CO₂ 방출이 원활하게 이루어지 않는 구조이며, 325 mesh (43 μm)의 분말 소성인 경우에 도가니에 원료 충전이 되어 공극률이 석회석의 25~30 mm의 공극률보다 작아서 950 °C에서 소성을 56% 정도가 나타난 것으로 판단된다. Fig. 1의 굴 패각 325 mesh (43 μm)의 1.5 kg의 사진과 같이 공극률은 13.5%이며, 석회석 25~30 mm의 1.5 kg의 사진과 같이 공극률은 95%이다. 또한, 광물상인 석회석은 원료의 채광이 동일 분포 지역에서 산출되지만, 굴 패각의 경우 각각의 원료들이 동일 지역에서 산출되지만, 각각의 크기 및 형태 등이

석회석 보다 일정하지 않아 열분해 온도는 굴 패각과 석회석이 거의 동일한 온도이지만 소성 온도 950 °C에서는 차이를 나타내었다.

Fig. 8은 마이크로웨이브 소성로를 이용하여 소성 조건 1,150 °C, 1시간 동안 탈탄산화 반응시켜 얻은 시료의 XRD와 SEM 분석 결과를 나타낸 것이다. Fig. 8(a)의 XRD 분석 결과에서 탈탄산화

Table 2. XRF analysis of calcination condition (microwave kiln (a) 950 °C, 1hr, (b) 1,150 °C, 1hr - oyster shell 325 mesh and (c) 950 °C, 1hr - limestone)

	(a) 950 °C, 1hr	(b) 1,150 °C, 1hr	(c) 950 °C, 1hr
Component	Result (wt%)	Result (wt%)	Result (wt%)
CaO	95.4	96.7	99.4
Na ₂ O	1.15	0.73	0
SiO ₂	1.08	0.65	0.12
MgO	0.65	0.6	0.3
SO ₃	0.51	0.46	0
Al ₂ O ₃	0.31	0.22	0.12
Cl	0.31	0.21	0
SrO	0.22	0.18	0
Fe ₂ O ₃	0.14	0.1	0.06
K ₂ O	0.12	0.03	0
P ₂ O ₅	0.11	0.12	0

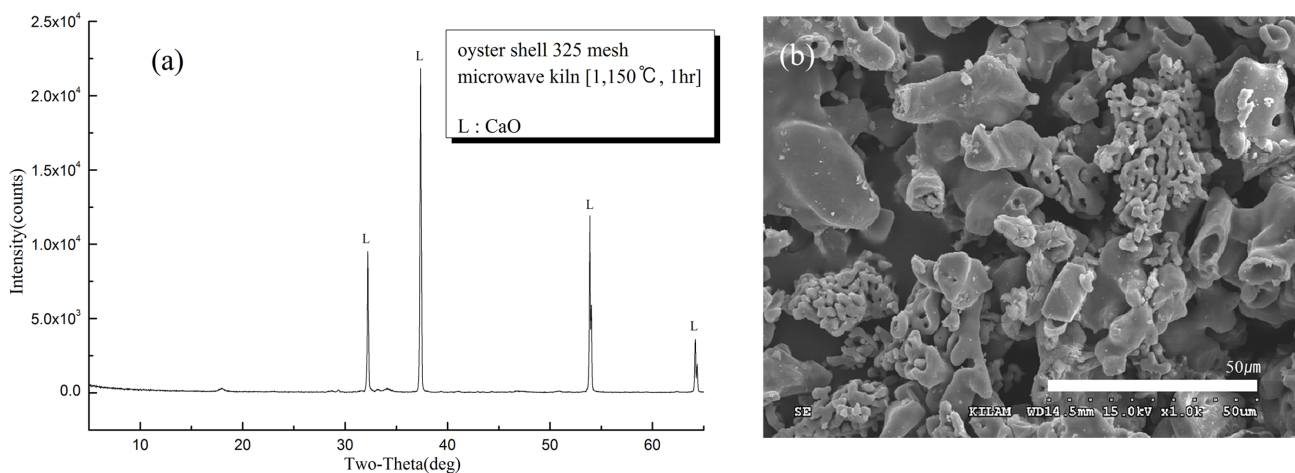
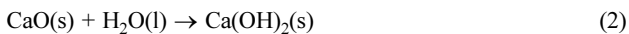


Fig. 8. (a) XRD and (b) SEM images of calcining condition (1,150 °C, 1hr) - oyster shell (325 mesh).

반응이 원활하게 되어 CaO 100 wt%로 확인되었다. Fig. 6(b)의 SEM 분석에서는 CaO 소결성 입자들이 보이지는 않았지만, Fig. 8(b)의 SEM 분석 결과에서는 CO₂ 가스가 방출되어 나타나는 CaO 소결성 입자들이 보였다. Table 2는 굴 패각의 소성 조건 (a) 950 °C, 1 시간과 (b) 1,150 °C, 1 시간, (c) 석회석의 소성 조건인 950 °C, 1 시간 동안 탈탄산화 반응을 통하여 얻어진 CaO의 XRF 성분 분석 결과를 나타낸 것이다. Table 2(a)는 CaO 95.4 wt%로 Fig. 6의 XRD 결과에서 얻어진 CaO 56.7 wt%와 차이가 나타나는 것은 XRF는 무기 성분만 분석하는 기기 분석의 차이에서 나타난 것이며, (b)는 CaO 96.7 wt%와 Fig. 8(a)의 XRD 결과의 CaO 100 wt%로 XRD 분석에서는 미량의 무기 성분을 검출하지 못하여 나타나는 차이이며, (c)는 CaO 99.4 wt%로 Fig. 7의 XRD 결과의 CaO 100 wt%로 XRF의 미량의 무기 성분을 검출하기 때문에 오는 기기 분석의 차이인 것으로 판단된다.

3-2. 굴 패각을 소성하여 얻은 CaO의 수화 특성

굴 패각의 소성 조건인 소성 온도 1,150 °C, 1 시간에 따른 CaO의 수화 특성을 알아보기 위해 ASTM C 110 규격에 준하여 수화 실험을 실시하였다.



식 (2)는 CaO와 H₂O의 수화 반응으로 용기에 H₂O를 넣고 CaO를 투입하면 수화열이 발생하여 Ca(OH)₂로 합성된다. CaO는 수화열로 인하여 급격하게 Ca(OH)₂로 합성되며, 일반적으로 수화열의 반응 규격인 ASTM C 110에 준하여 실시하여 소성 척도를 알 수 있다. CaO는 일반적으로 경소(soft burning), 하소(hard burning), 사소(dead burning)으로 구분할 수 있다. 식 (2)는 수화 반응으로 소성된 CaO를 단일 용기를 이용한 ASTM C 110에 준하여 시험하였다. ASTM C 110은 석회석 등 탄산염광물의 소성에 의해서 얻어진 CaO의 소성 및 수화 반응성의 척도이다. 이에 굴 패각의 소성에 의해서 얻어진 CaO를 ASTM C 110 기준에 수화 반응성을 실시하였다. 30초 후의 온도 상승은 시료 중 소성된 부분의 반응성에 대한 척도가 되며, 소성물 전체에 대한 총 수화 시간은 산물 전체의 반응성을 나타낸다. 온도 상승의 최대 값은 소성물 중 CaO 량에 따라 다르다. 이와 같은 여러 가지 수화 값은 어떤 공정의 수화 계통에서

야기되는 CaO의 반응상태를 나타낸다. ASTM C 110에서는 CaO의 반응성을 고, 중, 저로 표시하며, 반응의 완결 시간이 10 분 이내 이면 고 반응성, 10~20 분이면 중 반응성 그리고 20 분 이상이면 저 반응성인 것으로 평가한다. AWWA (American Water Work Association)의 기준에 따르면, 상승 온도가 40 °C에 도달하는 온도를 기준으로 수화 속도를 표시하며, 수화 온도가 3 분 내에 최대 온도에 도달하면, 반응성이 가장 큰 CaO, 3~6 분이면 반응성은 중간, 6 분 이상이면 반응성이 가장 낮은 CaO로 평가한다.

수화 반응 실험을 위해 굴 패각 시료 1.5 kg을 1,150 °C, 1시간 소성 조건에서 소성하여 탈탄산화 반응을 3회 실시하여 CaO를 제조하였다. 그리고 석회석의 경우, ASTM C 110 수화 실험을 위해 CaO 3 mm 내외 크기의 것으로 수화 실험을 실시하지만, 굴 패각의 경우 325 mesh (43 µm) 입자 크기를 소성하여 CaO를 제조하였기 때문에 입자 크기를 제어하지 않았다. CaO를 제조하여 CaO : H₂O(100 g : 200 g), 그리고 CaO : H₂O(100 g : 400 g)로 하여 석회석의 CaO와 비교하여 수화 반응성 실험을 진행하였다.

Fig. 9는 굴 패각의 소성 조건인 1,150 °C, 1시간 조건에서 소성하여 탈탄산화 반응에 의해 제조된 CaO이며, (a)는 CaO : H₂O(100 g : 200 g)의 수화 반응열을 시간에 따른 온도 상승을 나타낸 곡선이며, (b)는 CaO : H₂O(100 g : 400 g)의 수화 반응열을 시간에 따라 온도 상승을 나타낸 곡선이다. Fig. 9(a)의 CaO : H₂O(100 g : 200 g) 조건에서는 약 19 분경에 최고 온도 100 °C 도달하였으며, (b)의 CaO : H₂O(100 g : 400 g) 조건에서는 약 46 분경에 최고 온도 67 °C에 도달하였다. Fig. 9(a)의 수화 조건에서는 초기 온도와의 40 °C 차이는 약 12 분부터 나타났으며, ASTM C 110의 수화 반응성은 저 반응성으로 확인되며, (b)의 경우, 초기 온도와의 40 °C 차이는 약 33 분부터 나타났으며, 저 반응성으로 확인되었다. Table 3의 Δt의 결과를 보면, Fig. 9의 결과와 동일한 결과 치를 보였다. Fig. 10은 석회석의 소성 조건인 950 °C, 1시간 소성 조건에서 탈탄산화 반응에 의해서 제조된 CaO이며, (a)는 CaO : H₂O(100 g : 400 g)의 수화 반응열을 시간에 따라 온도 상승을 나타낸 곡선이다. Fig. 10의 (a)는 Fig. 9와 수화 반응열의 초기부터 시작되어 약 3 분경에 81 °C에 도달하였으며, ASTM C 110에 따른 수화 반응성은 고 반응성으로 Table 3(c)의 Δt의 결과와 동일하게 나타났다. 이러한 경향은 굴 패각의 경우에 1,150 °C에서 소성하여 경소(soft burning)보다는 하소

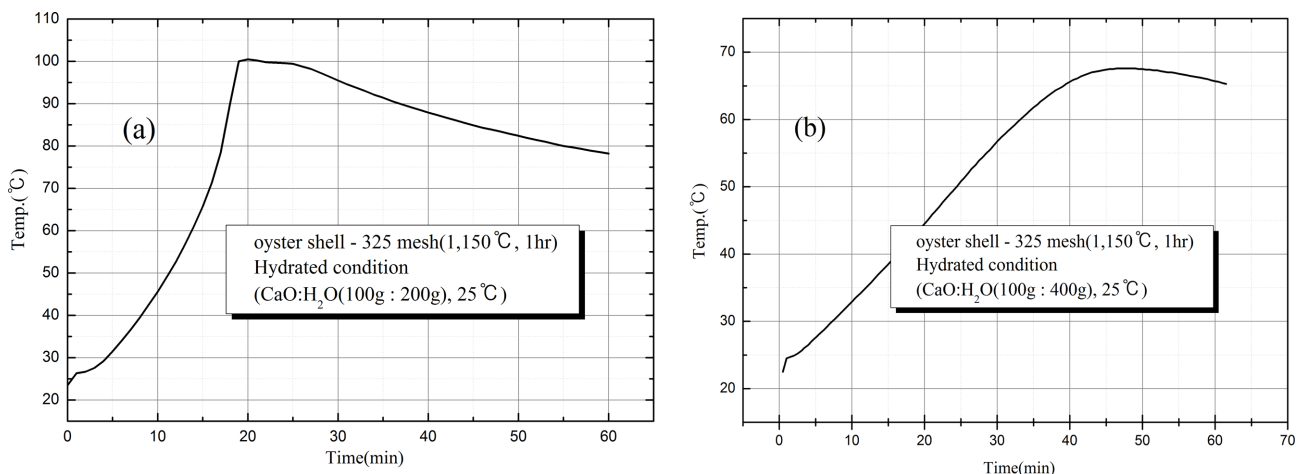


Fig. 9. Temperature profiles of the hydrating reaction samples for hydration conditions (ASTM C 110) - (a) CaO : H₂O(100 g : 200 g), (b) CaO : H₂O(100 g : 400 g), 25 °C.

Table 3. The temperature of the hydrating reaction minus the temperature of hydration conditions (ASTM C 110) - (a) CaO : H₂O(100 g : 200 g), (b) CaO : H₂O(100 g : 400 g) for oyster shell and (c) CaO : H₂O(100 g : 400 g) for limestone.

	$\Delta t_{0.5} (^{\circ}\text{C})^{(1)}$	$\Delta t_{1.0} (^{\circ}\text{C})^{(2)}$	$\Delta t_{3.0} (^{\circ}\text{C})^{(3)}$	$\Delta t_{6.0} (^{\circ}\text{C})^{(4)}$	$\Delta t_{10.0} (^{\circ}\text{C})^{(5)}$	Max temp at time
(a)	5	7	9	10	14	100.7(°C) at 19.5(min)
(b)	3	5	7	9	12	67.6(°C) at 46(min)
(c)	42.3	56.4	61.1	61.4	61.8	81.9(°C) at 3.3(min)

- ① $\Delta t_{0.5} (^{\circ}\text{C})$ = (temperature in 0.5 minutes) - 25(a, b, c)
 ② $\Delta t_{1.0} (^{\circ}\text{C})$ = (temperature in 1.0 minutes) - 25(a, b, c)
 ③ $\Delta t_{3.0} (^{\circ}\text{C})$ = (temperature in 3.0 minutes) - 25(a, b, c)
 ④ $\Delta t_{6.0} (^{\circ}\text{C})$ = (temperature in 3.0 minutes) - 25(a, b, c)
 ⑤ $\Delta t_{10.0} (^{\circ}\text{C})$ = (temperature in 10.0 minutes) - 25(a, b, c)

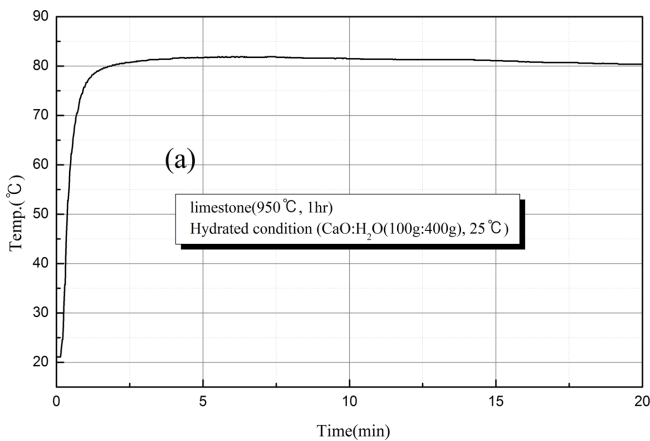


Fig. 10. Temperature profiles of the hydrating reaction samples for hydration conditions (ASTM C 110) - (a) limestone (950 °C, 1hr)[CaO : H₂O(100 g : 400 g)].

(hard burning)이고 석회석의 경우 하소(hard burning)을 소성하기 위해 1,100 °C에서 소성하여 수화 반응성을 지연시켜 제철/제강용의 고 반응성 CaO 보다는 중/저 반응성으로 제조하여 탈인/탈황 반응을 유도하기 위해 제조하는 것과 같은 경향성에 기인에 하는 것으로 판단된다. Fig. 10과 Table 3(c)의 고반응성은 경소(soft burning)하게 소성되는 것을 확인할 수 있다. Fig. 11은 CaO : H₂O(100 g : 200 g)의 수화 조건에서 합성한 Ca(OH)₂이고, (a) XRD 분석 결과에서

Ca(OH)₂ 100 wt%로 합성되었으며, (b) SEM 분석 결과에서 판형인 것으로 분석되었다. Fig. 12는 CaO : H₂O(100 g : 400 g)의 수화 조건에 의해서 합성한 Ca(OH)₂이고, (a) XRD 분석 결과에서 Ca(OH)₂ 100 wt%로 합성되었으며, (b) SEM 분석 결과에서 무정형 형태인 것으로 확인되었다. Fig. 13은 CaO : H₂O(100 g : 400 g)의 수화 조건에 의해서 합성된 Ca(OH)₂로 (a) XRD 분석 결과 Ca(OH)₂ 100 wt%로 합성되었으며, (b) SEM 분석 결과에서 무정형 형태로 Fig. 11의 (b) SEM 분석 결과와 형태가 확연히 구별되었다. Table 4의 (a)는 굴 패각 소성 조건인 1,150 °C, 1시간 동안 소성하여 제조된 CaO의 수화 조건(CaO : H₂O(100 g : 200 g))에서 합성한 Ca(OH)₂의 결과이며, (b)는 굴 패각 소성 조건으로부터 제조된 CaO의 수화 조건(CaO : H₂O(100 g : 400 g))에서 합성한 결과이며, (c)는 석회석 으로부터 제조된 CaO의 수화 조건(CaO : H₂O(100 g : 400 g))에 의해서 합성한 Ca(OH)₂의 XRF 무기 성분 결과를 나타낸 것이다. XRF 기기 분석은 무기물만을 분석하므로 Ca(OH)₂는 CaO로 표기 되어 결과 값을 1.32((74.093 g-Ca(OH)₂/mol)/(56.0774g-CaO/mol)) 환산값으로 나누어주면, CaO 100 wt%가 74 wt%로 되며 XRF의 CaO 값이 Ca(OH)₂와 동일한 수치이다. Table 3의 (a)는 CaO 97.2 wt%, (b)는 96.7 wt%, (c)는 99.3 wt%로 XRF 성분 결과에서 순도의 영향은 있지만, 특별한 차이를 보이지는 않았다.

백색도(whiteness)는 도료의 은폐력(hiding power)에 영향을 주는 인자이다. 특히 도료의 백색 안료(white pigment)인 이산화티탄 (TiO₂)는 백색도 및 은폐력을 향상시키기 위해 첨가한다. Table 5는 굴 패각으로부터 제조된 CaO의 수화조건 (a) CaO : H₂O(100 g :

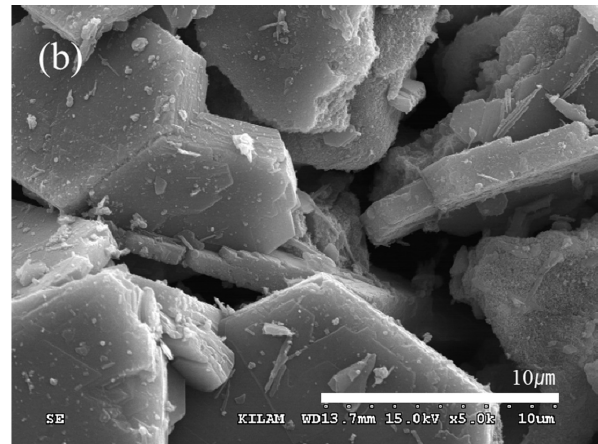
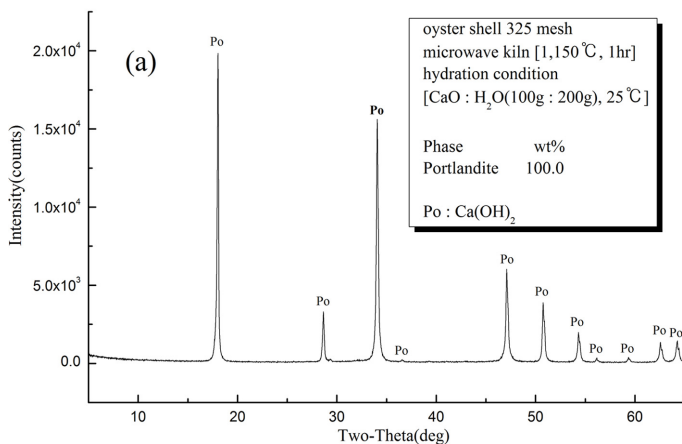


Fig. 11. (a) XRD patterns and (b) SEM images of Ca(OH)₂ - hydration condition (ASTM C 110)(CaO : H₂O(100 g : 200 g)) by calcination condition (1,150 °C, 1hr).

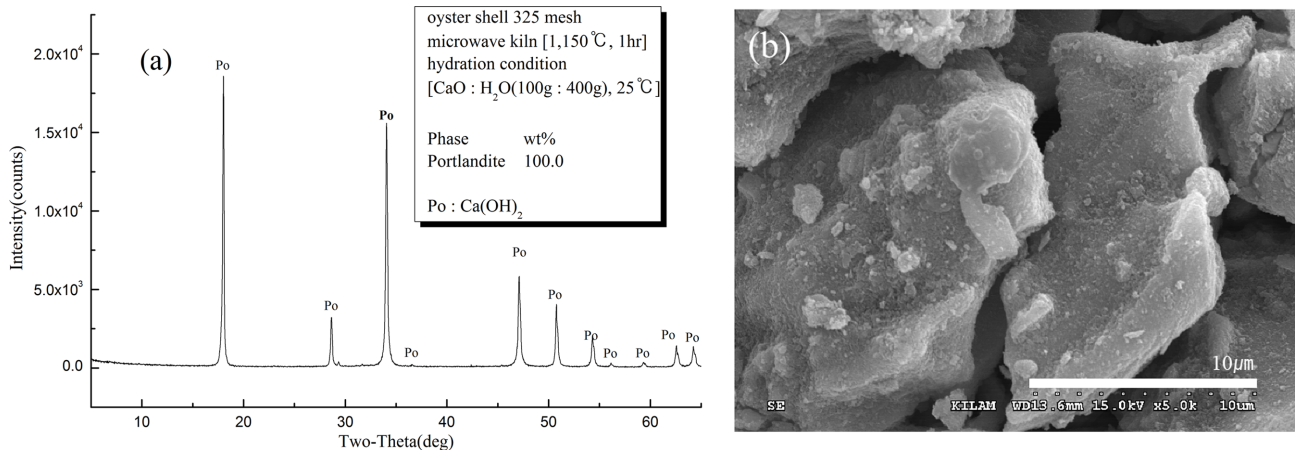


Fig. 12. (a) XRD patterns and (b) SEM images of Ca(OH)_2 - hydration condition (ASTM C 110)($\text{CaO} : \text{H}_2\text{O}(100 \text{ g} : 400 \text{ g})$) by calcination condition ($1,150^\circ\text{C}$, 1hr).

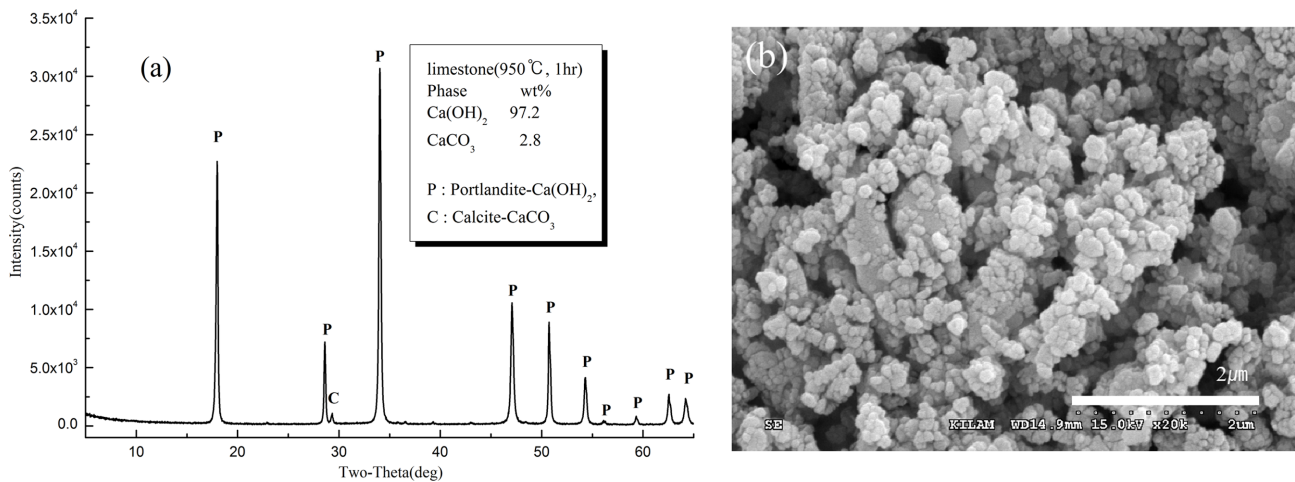


Fig. 13. (a) XRD patterns and (b) SEM images of Ca(OH)_2 - hydration condition (ASTM C 110)($\text{CaO} : \text{H}_2\text{O}(100 \text{ g} : 400 \text{ g})$) by calcination condition (limestone(950°C , 1 hr)).

Table 4. XRF analysis of Ca(OH)_2 for hydration conditions (ASTM C 110) - (a) $\text{CaO} : \text{H}_2\text{O}(100 \text{ g} : 200 \text{ g})$, (b) $\text{CaO} : \text{H}_2\text{O}(100 \text{ g} : 400 \text{ g})$ for oyster shell and (c) $\text{CaO} : \text{H}_2\text{O}(100 \text{ g} : 400 \text{ g})$ for limestone

Component	(a) Result (wt%)	(b) Result (wt%)	(c) Result (wt%)
$\text{CaO(=Ca(OH)}_2)$	97.2	96.9	99.3
SiO_2	0.76	0.9	0.14
MgO	0.57	0.6	0.3
SO_3	0.4	0.4	0.01
Na_2O	0.26	0.35	0
Al_2O_3	0.23	0.26	0.23
SrO	0.2	0.18	0
P_2O_5	0.13	0.14	0
Fe_2O_3	0.12	0.12	0.02
Cl	0.11	0.12	0
K_2O	0.02	0.03	0

200 g), (b) $\text{CaO} : \text{H}_2\text{O}(100 \text{ g} : 400 \text{ g})$, (c) 석회석으로부터 제조된 CaO 의 수화 조건 $\text{CaO} : \text{H}_2\text{O}(100 \text{ g} : 400 \text{ g})$ 에 의해서 합성된 Ca(OH)_2 의 백색도 수치이며, (d) 백색 안료인 이산화티탄(TiO_2)의 백색도

수치를 나타낸 것이다. Table 5의 (a)는 97.73, (b)는 96.81, (c)는 96.66, (d)는 94.94로 굴 패각으로부터 제조된 CaO 의 수화 조건 $\text{CaO} : \text{H}_2\text{O}(100 \text{ g} : 200 \text{ g})$ 에 의해서 합성된 Ca(OH)_2 가 가장 높게 나타났다[10,11]. 백색도(Whiteness)는 명도(Brightness), 채도(Colorfulness), 색상(Hue)에 대한 3차원적으로 분석에 의한 표준물질에 대한 환산 수치로, (a)의 시료가 명도, 채도, 색상에 대한 표준 물질 대비 가장 높게 분석 되었다.

굴 패각으로부터 외부용 수성 도료를 제조하기 위한 Ca(OH)_2 의 원료는 다음과 같은 조건에 의해서 준비하였다. (1) CaO 시료는 시료 1.5 kg, $1,150^\circ\text{C}$, 1시간 동안 소성하여 얻어진 CaO 이며, (2) Ca(OH)_2 시료는 (1)로부터 얻어진 CaO 의 수화 조건은 $\text{CaO} : \text{H}_2\text{O}(100 \text{ g} : 200 \text{ g})$ 로 하여 수화반응에 통해 합성된 Ca(OH)_2 를 외부용 수성 도료의 체질 안료로 사용하였다.

3-3. 굴 패각 합성 Ca(OH)_2 를 사용한 외부용 수성 도료 특성

CaO 는 항균, 항곰팡이성이 우수한 소재로 Hwang 등[10,11]은 내부용 수성 도료의 주원료로 항균, 항곰팡이성 소재로 활용하면 CaO 의 수화물인 Ca(OH)_2 의 pH value 증가와 super-oxide의 generation에 기인하여 박테리아 특성에 영향을 준다고 보고하였다. 이에 본 연

Table 5. Whiteness analysis of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - (a) $\text{CaO} : \text{H}_2\text{O}(100 \text{ g} : 200 \text{ g})$, (b) $\text{CaO} : \text{H}_2\text{O}(100 \text{ g} : 400 \text{ g})$ for oyster shell, (c) $\text{CaO} : \text{H}_2\text{O}(100 \text{ g} : 400 \text{ g})$ for limestone and (d) white pigment (TiO_2)

	L* (Brightness)	a*	b*	c* (Colorfulness)	H* (Hue)	Whiteness
standard	100.09	-0.05	-0.01	0.05	194.40	100.00
(a)	97.82	-0.05	1.27	1.27	92.10	97.73
(b)	96.85	-0.17	1.60	1.61	96.16	96.81
(c)	96.90	0.08	1.88	1.89	87.81	96.66
(d)	94.81	-0.17	1.89	1.90	95.10	94.94

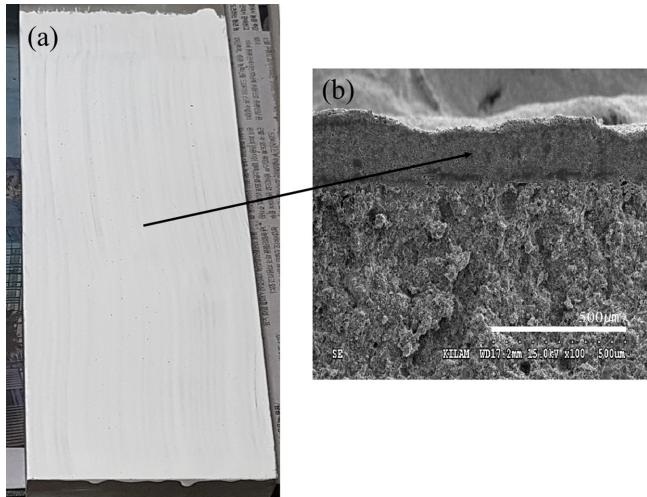


Fig. 14. (a) photographs and (b) SEM images of the lime paints hardened after being applied on the coated objects.

구에서는 굴 패각을 소성(1,150 °C, 1시간)하여 제조된 CaO 를 수화 반응시켜 합성 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 이용하여 외부용 수성 도료에 배합하였다. 합성한 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 200 mesh (74 μm) 내외로 1차 분쇄하였다. 습식 비드 밀을 이용하여 Fig. 2의 배합 비율 및 순서에 따라 외부용 수성 도료를 배합하였다. 배합한 외부용 수성 도료를 경화시킨 후에 상태를 알아보기 위해 FE-SEM을 이용하여 미세 구조를 분석하였다. Fig. 14의 (a)는 배합한 외부용 수성 도료를 시멘트 콘크리트에 도포하여 약 1시간 후 경화 상태를 나타낸 것으로 경화 후 표

면에 기포 등은 생성되지 않았으며, 크랙(crack)도 발생하지 않았다. Fig. 14의 (b)는 외부용 수성 도료의 경화 상태를 나타낸 것이며, 피도포물에 조밀하게 형성되어 있는 것을 확인하였다. Table 6은 Fig. 2에 따라 배합한 외부용 수성 도료에 대한 KS M 6010 규격의 15개 항목을 분석한 결과이다. Table 6의 15개 항목이며, (1) 주도(consistency, K.U.)는 외부용 수성도료 1급 2종 기준 80~110 범위에 만족하는 86 K.U.로 나타났다. (2) 비휘발분(도료 중의 %)(nonvolatile content, % of paint)은 52% 이상 기준에 54%로 기준에 적합하였다. 이는 본 연구의 외부용 수성 도료의 배합 기준에 세라믹이 주요 성분으로 그 함량에 적합한 것으로 판단된다. (3) 안료분(도료 중의 %)(pigment content, % of paint)은 42% 이상 기준에 52%로 나타났으며 채질 안료로 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 결정질 백운석, 백색 안료인 TiO_2 의 함량이 기준에 적합한 배합 비율인 것으로 분석되었다. (4) 고화 건조시간(hard dry time, 분)은 60 분 이내 기준에 40 분으로 나타났으며 본 연구의 배합 기준에 의한 피도포물에 대한 도포 후 도료의 건조 시간에 만족하는 것으로 확인되었다. (5) 45°. 0°확산반사율(백색)(45°. 0° diffuse reflectance(white), %)은 80% 이상 기준에 만족하는 91%로 분석되었다. (6) 은폐율(hiding power)은 94% 이상 기준에 98%로 나타났으며 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 백색도 수치 및 백색 안료인 TiO_2 의 백색도 수치(Table 5)에 의해서 나타난 것으로 판단된다. (7) 내세척성(washability resistance) 시험은 물리 및 붓 등으로 세척했을 때 도막이 쉽게 마모되거나 손상되지 않아야 하며, 기준 1,000회에 견디어야 한다는 기준에 대하여 측정 물성 값은 1,000회 이상으로 만족하였다. (8) 냉동 안정성(freeze thaw stability) 시험은 -5 °C의 냉동 시험에서 응고/변질 되지 않아야 한다는 기준에 대하여 분석 결과는

Table 6. Synthetic resin emulsion paints test results[exterior water paint parts – KS 1 class 2 grade (KS M 6010(2014))] – lime paint

Test item	Unit	Test method	Test result	1 class 2 grade standard
Consistency	K.U	KS F 6010	86	80 ~ 110
Nonvolatile content (% of paint)	%	KS F 6010	54	more than 52
Pigment content (% of paint)	%	KS F 6010	52	more than 42
Hard dry time	min	KS F 6010	40	within 60 min
45°. 0° diffuse reflectance (white)	%	KS F 6080	91	more than 80
Hiding power	%	KS F 6010	98	more than 94
Washability resistance	times	KS F 4715	more than 1,000	more than 1,000
Freeze thaw stability	-	KS F 6010	freezing	
Wet film hiding power	%	KS F 6010	97	
Condition in container	-	KS F 6010	pass the standard	
Alkaliproof	-		pass the standard	
Accelerated weathering test (200h) - exterior	-	KS F 6010	pass the standard	
Accelerated weathering test (200h) - yellowing difference	-	KS F 6010	0.03	
Thermal stability - exterior	-	KS F 6010	pass the standard	
Thermal stability - consistency change	K. U	KS F 6010	23	

응고되는 것으로 나타났다. 이는 물 배합 비율과 세라믹 주요 성분에 의한 고점도에 의해서 냉동 안정성에서 보다 쉽게 응고되었을 것으로 판단된다. (9) 적신 도막 은폐율(wet film hiding power) 시험은 건조 도막 은폐율과의 차이가 2 이하이어야 한다. 측정 결과는 97로, (6) 은폐율의 건조 도막 은폐율 값 98과 차이는 1로 기준에 적합하였다. (10) 용기 내에서의 상태(condition in container) 시험은 균일한 상태로 쉽게 혼합할 수 있어야 하며 불순물, 굳은 덩어리가 없고 부패하지 않아야 한다는 기준에 대하여 결과는 기준에 적합으로 확인되었다. (11) 내알칼리성(alkaliproof) 시험은 기준에 적합으로 분석되었으며, 이는 알칼리성의 작용에 대해서 잘 변화하지 않는 도막의 성질로, 본 연구의 배합된 외부용 수성 도료의 주요 성분인 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 에 의한 것으로 판단된다. (12) 촉진 내후성(200 시간)(accelerated weathering test(200h)) - 외관(exterior) 시험은 200 시간 촉진 내후성 시험에서 초킹이 생기지 않아야 하고, 흰색의 황변도 차는 0.12를 넘지 않아야 하며, 담색 및 기타 색의 색 변화(ΔL)는 4.0 단위를 넘지 않아야 한다는 기준에 대하여 결과 기준에 적합으로 분석되었다. (13) 촉진 내후성(200 시간)(accelerated weathering test (200h)) - 황변도 차(yellowing difference) 시험 결과는 0.03으로 기준에 적합으로 분석되었다. (14) 열안정성((thermal stability) - 외관(exterior)) 시험 결과는 기준에 적합으로 확인되었다. (15) 열안정성((thermal stability) - 주도 변화(consistence change)) 시험은 60 °C, 120 시간간의 열 안정성 시험에서 응고·변질되거나 주도가 8 K.U. 이상 변화하지 않아야 한다는 기준에 대하여 분석 결과 23으로 나타났다.

4. 결 론

본 연구에서는 굴 폐각 시료를 이용하여 마이크로웨이브 소성로의 소성 조건에서 CaO 를 제조한 후 이를 수화 반응 조건에서 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 합성하였다. 합성한 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 주요 성분으로 외부용 수성 도료의 배합 비율 최적 조건에 의해서 KS M 6010 1종 2급 규격에 준하여 석회 도료를 제조하여 15개 항목에 대한 규격 적합성을 평가하였다. 본 연구에서 얻은 결과는 다음과 같이 요약할 수 있다.

(1) 굴 폐각 미분말 325 mesh (43 μm) 시료는 마이크로웨이브 소성로를 이용하여 소성 조건인 1,150 °C, 1시간에서 탈탄산화 반응이 잘 이루어졌으며 XRD 분석 결과에서 CaO 100%로 분석되었다.

(2) 소성 조건인 1,150 °C, 1시간에서 제조한 CaO 의 수화 조건은 석회석의 수화 조건인 $\text{CaO} : \text{H}_2\text{O}(100 \text{ g} : 400 \text{ g})$ 보다 H_2O 함량이 적은 $\text{CaO} : \text{H}_2\text{O}(100 \text{ g} : 200 \text{ g})$ 로 나타났으며 석회석으로부터 합성한 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 무정형과는 다른 판형(plate)으로 합성되었다. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 판상 육각형을 제조하기 위해서 100 °C 이상, 수 시간 동안 수열 반응을 시켜서 합성한다. 굴 폐각의 1,150 °C, 1시간에서 제조한 CaO 의 수화 조건인 $\text{CaO} : \text{H}_2\text{O}(100 \text{ g} : 200 \text{ g})$ 경우, 수화 반응열이 최고 100 °C에 도달 상태에서 수화 반응이 진행 되기 때문에 판형(plate)로 형성되었다. 그리고 석회석의 소성 후 제조된 CaO 의 수화 조건인 $\text{CaO} : \text{H}_2\text{O}(100 \text{ g} : 400 \text{ g})$ 에서는 최고 온도 80 °C 내외로 3분경에 도달하여 수화 반응이 진행 되기 때문에 CaO 가 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 로 합성 되지만, 형성 제어는 되지 못 하는 단점을 갖고 있다.

(3) 굴 폐각으로부터 합성한 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 주요성분으로 석회 도료를 제조하였으며, 본 연구의 배합 기준에 의해서 외부용 수성 도료의

물성 15개 항목 중 1개 항목인 냉동 안정성 시험 기준이 기준에 적합하지 못한 것으로 나타났다.

(4) 굴 폐각은 주요 성분(CaCO_3)이 석회석과 동일하며, 석회석 광물의 생산량은 감소하는 추세이며, 현재 굴 폐각은 폐기물로 분류되어 재활용이 절실한 현재 상황에서 굴 폐각 자원은 석회석 대체용 CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 및 석회 도로로 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 ㈜미감의 수탁연구과제 지원비(2021)로 수행하였으며, 이에 감사드립니다.

References

- Kim, M. J., Wang, X., Lee, J. J., Lee, S. H., Kim, C.-J. and Kim, S. B., "Development of Flowable Backfill Material Using Waste Oyster Shell, Coal Ash, and Surplus Soil," *Clean Technology*, **19**, 423-429(2013).
- Kwon, Y. S., Lee, K. H. and Park, J. B., "Sorption Characteristics of Heavy Metals for Oyster Shell and Fly Ashm," *J. Korea Soc. Waste Manag.*, **20**, 337-346(2003).
- Moon, J. I., Jung, Y. J. and Sung, N. C., "Study on Potential Risks of Soil Amendment, Experiment Using Sewage Treatment Sludge and Oyster Shell," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **24**, 715-724(2002).
- Lim, J. H., Cho, H. T. and Kim, J. H., "Optimization of Wet Flue Gas Desulfurization System Using Recycled Waste Oyster Shell as High-grade Limestone Substitutes," *J. Cleaner Production*, **318**, 128492-128507(2021).
- Eo, S. H., Hwang, K. H. and Kim, J. G., "Application of Oyster Shells as Aggregates for Concrete," *J. Korea Concr. Inst.*, **14**, 540-548(2002).
- Hwang, D. J., Ryu, J. Y. and Park, J. H., "Calcination of Mega-crystalline Calcite Using Microwave and Electric Furnaces," *J. Ind. Eng. Chem.*, **18**(6), 1956-1963(2012).
- Hwang, D. J., Ryu, J. Y. and Park, J. H., "Preparation of CaCO_3 Using Mega-crystalline Calcite in Electrical Furnace and Batch Type Microwave Kiln," *J. Ind. Eng. Chem.*, **19**(5), 1507-1516(2013).
- Hwang, D. J., Ryu, J. Y. and Yu, Y. H., "Characteristics of Precipitated Calcium Carbonate by Hydrothermal and Carbonation Processes with Mega-crystalline Calcite Using Rotary Microwave Kiln," *J. Ind. Eng. Chem.*, **20**(5), 2727-2734(2014).
- Hwang, D. J. and Cho, K. H., "Effects of Sodium Dodecyl Benzenesulfonic Acid (SDBS) on the Morphology and the Crystal Phase of CaCO_3 ," *Korean J. Chem. Eng.*, **28**(9), 1927-1935(2011).
- Hwang, D. J., Kim, H. S. and Lee, S. K., "Development and Characterizations of Environment-friendly Lime Paint," *J. Kor Ceram. Soc.*, **46**(1), 47-52(2009).
- Hwang, D. J., Yu, Y. H. and Lee, S. K., "Preparation of Environmental-friendly Lime Paints from Hydrated Lime and Hydrated Light Burned Dolomite," *Korean J. Chem. Eng.*, **29**(6), 823-829(2012).
- Inagaki, Koshiro., Harada, Kazuo., "Lime Plaster-Containing Adhesive and Hardening Material," JP patent 2000-072520(2000).
- Himeno, Rikuo., "Coating Composition," JP patent 2001-187876(2001).
- Masaru, Aoki., "Plaster Decoration Technique," JP patent 2002-

- 030780(2002).
15. Suzuki, Kenji., Horio, Masakwzu., "Moisture Permeable Film Having Humidity Controlling Function and its Manufacturing Method," JP patent 2002-143633(2002).
16. Himeno, Rikuo., "Method for Stabilizing Dispersion of Plaster Composition in Water," JP patent 2003-307009(2003).
17. Sugie, Tsunemi., Shinkai, Seiji., "Humidity Conditioning Method and Structure Therefor," JP patent 2001-180351(2001).
18. Mikini, Akira., Hashimoto, Kazumasa., "Inorganic Coating Composition, Humidity Conditioning Material and Constructional Material Using The Same and Method for Producing Inorganic Coating Composition," JP patent 2002-095402(2002).
19. Himeno, Rikuo., "Method for Stabilizing Water-Coating Lime Plaster Composition," JP patent 2003-305712(2003).
20. Shono, Katsuhiko., "Constructional Coating Composition, Constructional Coating, and Method for Constructing Exterior and Interior Decoration of Building," JP patent 2003-306614(2003).
21. Urano, Teruo., Ina, Yukio., "Slaked Lime-Based Coating Material Composition," JP patent 2004-123472(2004).
22. Urano, Teruo., Ina, Yukio., Takeshima, Yukio., "Slaked Lime Based Coating Material Composition," JP patent 2004-307259(2004).
23. Himeno, Rikuo., "Method for Inhibiting Color Difference of Colored Plaster Coating Resulting From Re-Coating," JP patent 2005-002787(2005).
24. Yakusen, Sekkai., Sanyoo, Sooken., "Inorganic Coating Material and VOC-Adsorbing Functional Material Using The Same," JP patent 2005-105010(2005).
25. Himeno, Mutsuo., "Coating Composition," WO A1 2002-004569 (2002).
26. Hwang, D. J. and Yu, Y. H., "A Study on Synthesis of Ca and Mg Compounds from Dolomite with Salt Additional React ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)," *Korean Chem. Eng. Res.*, **59**(3), 1-11(2021).
27. Noh, J. H. and Choi, J. H., "The Concept of Quality of Limestone and Its Evaluation Method," *J. Miner. Soc. Korea(Mineral & industry)*, **15**(1), 1-14(2002).
28. Noh, J. H., Oh, S. J. and Kim, K. J., "Applied-mineralogical Study on the Mineral Facies and Characteristics of Domestic High-Ca limestone," *J. Miner. Soc. Korea (Mineral & industry)*, **17**(4), 339-355(2004).

Authors

Dae-Ju Hwang: Head of the team, Advanced Material team, Korea Institute of Limestone & Advanced Materials, Chungbuk, 27003, Korea; hdj1057@kilam.re.kr

Young Hwan Yu: Team member, Advanced Material team, Korea Institute of Limestone & Advanced Materials, Chungbuk, 27003, Korea; yyoung011@kilam.re.kr

Chang Soo Han: Head of the department, Migam Co., Ltd, Busan, 49126, Korea; hanvitho@naver.com

Jong Dae Lee: Professor, Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Chungbuk, 28644, Korea; jdlee@chungbuk.ac.kr