

볼 클레이 첨가에 따른 세라믹 다공체의 물리적 특성변화 Effect of Additive Ball Clay on Physical Properties of Porous Ceramic

강용성 · 김상식*[†]
Young-Sung Kang · Sang-Sik Kim*[†]

테크스톤, *김포대학교 보건환경과
Techstone · *Department of Health & Environment, Kimpo College

(2013년 12월 14일 접수, 2014년 1월 24일 채택)

Abstract : A porous ceramic which has fine porosity and small specific gravity is made with Cenosphere and Ball Clay under condition of 1,250°C in calcination temperature and 30 minutes of calcination time. The average size of porous ceramic was about 2.5×10^{-5} m and pores are well developed. The void-fraction of porous ceramic was 67.1% under the input of Cenosphere and Ball clay with the weight ratio of 100 to 5. However, as weight ratio of Ball Clay increased to 20, 40, 100, the void fraction decreased to 58.4, 56.7, 47% respectively. When the weight ratio of Cenosphere and Ball Clay was 100 to 100, the apparent density of porous ceramic was 1.04 g/cm³, which is twice the density when the weight ratio of Ball Clay was 5. On the other hand, absorption rate decreased by at least 100%. In condition of weight ratio of Cenosphere and Ball Clay was 100 to 100, compressive strength of porous ceramic was 30 (MPa), improve by about 76% or more when the weight ratio of Ball Clay was 5.

Key Words : Cenosphere, Ball Clay, Ceramics, Porous Ceramics, Ceramic Filter

요약 : 세노스피어(Cenosphere)와 볼 클레이(Ball Clay)를 이용하여 소성온도 1,250°C, 소성시간 30분의 조건하에서 미세 기공을 가지며 비중이 작은 세라믹 다공체를 제조하였다. 제조된 세라믹 다공체의 평균 기공크기는 2.5×10^{-5} m 전후였으며, 기공이 잘 발달되었다. 세라믹 다공체의 기공율은 세노스피어 100중량비 대비 볼 클레이를 5중량비로 투입했을 때 기공율이 67.1%였다. 그러나 볼 클레이의 중량비가 20, 40, 100 증가함에 따라 기공율은 각각 58.4, 56.7, 47%로 감소하였다. 세노스피어 100중량비 대비 볼 클레이 투입량이 100중량비일 때, 세라믹 다공체의 겉보기 밀도는 1.04 g/cm³로 볼 클레이 5중량비인 0.51 g/cm³ 대비 약 2배 증가하였으며, 반면에 흡수율은 100% 이상이 감소하였다. 세노스피어 100중량비 대비 볼 클레이 투입량이 100중량비일 때, 세라믹 다공체의 압축강도가 30 (MPa)였으며, 볼 클레이 5중량비 대비 약 76% 이상으로 향상되었다.

주제어 : 세노스피어, 볼클레이, 세라믹, 다공성세라믹, 세라믹 필터

1. 서론

세라믹 다공체는 인위적으로 고농도 무기 슬러리 내에 기포를 주입하여 내부에 기공을 형성시켜 높은 기공률율을 갖도록 제조한 물질이다. 따라서 세라믹 다공체는 기공이 손상되는 결함이 있지만 유체흐름에 대한 투과성이 크고 겉보기 밀도가 낮아 산업체에서 다양하게 활용되고 있다.^{1,2)} 대표적인 응용으로 생물막 반응기 담체, 고온가스정화용 필터, 방음재, 집진 필터, 촉매 및 촉매 운반체, 흡착체, 단열 재료, 여과재료, 전극재료, 인공 생체재료, 경량 구조재료, 충격 흡수체 등이다.³⁻⁵⁾ 세라믹 다공체를 이용하여 액체나 가스 등의 유체를 여과하여 유체 내 함유되어 있는 현탁 물질, 세균, 분진 등을 효율적으로 제거하기 위해서는 세라믹 내에 미세 기공이 잘 형성되어 있어야 하며 또한 비중이 작아야 설치 작업이 용이하다.⁶⁾

유체에 대한 흐름이 양호하며 기공도가 발달하고 겉보기 비중이 큰 세라믹 다공체를 제조하기 위하여 세노스피어와 볼 클레이가 많이 사용된다. 세노스피어는 석탄 화력발전소에서 석탄 연소 후 발생하는 플라이애쉬(Fly ash)의 한 부분

으로 얇은 벽을 가진 구형의 유리이며 플라이애쉬 처리장에서 회수할 수 있기 때문에 화학적 성분은 석탄회와 유사하다.⁷⁾ 세노스피어는 전체 플라이애쉬 발생량의 약 1% 미만으로 발생되어 실제로 수집하여 상품화를 할 수 있는 양은 매우 제한적이며 구형의 형태로서 매우 가볍고 절연성, 단열성, 방음성 등 다양한 특성을 지니고 있어 다양한 용도로 사용할 수 있다.⁸⁾ 반면에 볼 클레이는 소성 후 화학적으로는 카올린과 유사하나 소성 전 상태에서는 유기물질을 함유하고 있기 때문에 그 색이 옅은 황갈색에서 짙은 회색을 띠고 있다. 볼 클레이는 카올린 형성 과정과 같이 화강암질 암석이 풍화되어 생성된 것이지만 늪지대에 퇴적되어 있으므로 식물의 부패에 의한 유기산과 가스 혼합물에 의해 퇴적 카올린보다 더 미세한 입자로 제조된다.^{9,10)} 볼 클레이를 소지에 첨가하면 가소성과 건조강도를 높여주며 소지가 10~20%의 볼 클레이를 함유하면 물레성형에 가장 적합한 성질을 갖게 된다. 카올린과 마찬가지로 고온에서 숙성되며 유약에서는 알루미늄과 실리카의 공급원 및 접착제로 사용된다. 그러나 볼 클레이가 함유된 유약을 장기간 저장하면 가스가 형성되어 유약에 결함이 생길 수도 있다. 이런 경우에

[†] Corresponding author E-mail: sskim@kimpo.ac.kr Tel: 031-999-4186 Fax: 031-999-4775

는 건조시켜 다시 사용하거나 폼알데하이드를 첨가함으로써 가스를 제거하여 사용할 수 있다.

본 연구에서는 세노스피어, 볼 클레이 및 물을 이용하여 세라믹 다공체의 제조공정에서 세노스피어 대비 볼 클레이의 중량비가 기공크기, 겉보기 비중, 흡수율 및 압축강도의 변화 등에 미치는 영향들에 대해 조사하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 세라믹다공체 제조방법

세라믹 다공체를 제조하기 위하여 석탄 화력발전소에서 석탄 연소 후 발생하는 부산물인 세노스피어를 이용하였다. 세라믹 다공체 제조방법은 Fig. 1에서 볼수 있듯이 세노스피어와 점토를 출발물질로 하여 물과 혼합하는 단계, 혼합단계에서 혼합된 혼합물을 성형하는 단계, 성형단계에서 성형된 성형물을 90 내지 99°C에서 건조시키는 단계, 건조단계에서 건조된 건조물을 1,250°C에서 소성시키는 단계 그리고 소성단계에서 소성된 소성물을 실온까지 냉각시키는 단계 등 5단계로 실시하였다.

세라믹 다공체를 제조하기 위하여 세노스피어, 볼 클레이 및 물을 일정비율로 혼합기에 넣고 20분간 혼합하였다. Table 1은 본 연구에서 실시한 4가지 Type의 세노스피어, 볼 클레이 및 물의 중량 혼합비율 보여준다.

세노스피어, 볼 클레이 및 물이 제시된 비율에 따라 잘 혼합된 혼합물을 200 × 200 × 100 mm 금형(mold)틀에 넣고 프레스로 압축하여 성형하였다. 그 후 성형물을 90~99°C에

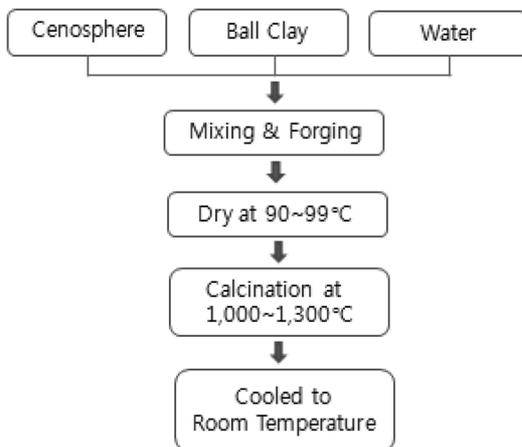


Fig. 1. Flow chart of experimental procedure.

Table 1. Manufacturing conditions of porous ceramic

	Cenosphere	Ball clay	Water	Calcination temperature (°C)	Calcination time (min)
Type 1	100	5	11.5	1,250	30
Type 2	100	20	13	1,250	30
Type 3	100	40	15	1,250	30
Type 4	100	100	22	1,250	30

서 5~10시간 동안 건조시켰다. 건조된 성형물은 1,250°C에서 30분 내지 60분 동안 소성시켰다. 소성된 소성물을 3~4시간에 걸쳐 서서히 냉각시켜 세라믹 다공체를 제조하였다. 일반적으로 세라믹 다공체는 세노스피어 100 중량비에 대하여 점토 5 내지 200 중량비로 이루어졌다. 세노스피어 100 중량비에 대하여 볼 클레이 함량이 5 중량비 미만일 경우에는 다공체 형상이 잘 만들어지지 않으며 결합력이 약하여 잘 파괴되는 문제점이 있으며, 세노스피어 100 중량비에 대하여 볼 클레이 함량이 200 중량비를 초과할 경우에는 다공체 내부에 기공의 면적이 적은 문제점이 있다. 이때 제조된 세라믹 다공체의 기공률이 40% 미만이면 필터로 사용할 때 현탁물질이나 분진 등의 제거능이 떨어지고 비중이 커지는 문제점이 있고 기공률이 70%를 초과하면 강도가 약해져 쉽게 깨질 수 있는 문제점이 있다. 따라서 세라믹 다공체의 기공률을 40 내지 70%로 유지시킬 필요가 있다.

2.2. 분석방법

제조된 세라믹 다공체의 겉보기비중, 흡수율 및 기공률을 측정하기 위하여 “내화벽돌의 겉보기 기공률, 흡수율 및 비중 측정방법(KS L 3114)”¹¹⁾에 준하는 방법으로 측정하였다. 측정방법은 세라믹 다공체를 80~90°C에서 24시간 이상 건조시켜 무게(W₁)를 측정하고, 끓는 물에 2시간 동안 넣어 둔 다음 상온이 될 때까지 방냉한 후 시료를 꺼내어 수분을 제거 하고 무게(W₂)를 측정하였다. 측정된 값과 “P₀ (%) = (W₂ - W₁)/W₂ × 100”식을 이용하여 기공율을 측정하였다. 압축강도는 모든 배합비에 대하여 “콘크리트 압축강도 실험방법(KS F2405)”¹²⁾의 규정에 따라 실험을 실시하였다. 세라믹 다공체의 단면은 SEM (JSM-6500F, JOEL, Japan)을 이용하여 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 세노스피어의 화학적조성

세노스피어는 석탄 화력발전소에서 석탄 연소 후 발생하는 부산물의 하나로 얇은 벽을 가진 구형의 유리이다. 세노스피어는 내부에 N₂ 또는 CO₂가 충전되어 있어 매우 가볍다. 세라믹 다공체를 제조하기 위하여 석탄화력발전소에서 석탄 연소 후 발생하는 부산물인 세노스피어를 채취하여 X-Ray-Fluorescence (XRF, Rigaku, Japan)를 이용하여 분석하였다. 이때 조성은 Table 2와 같다.

Table 2. Chemical compositions of raw cenosphere

Component	Content (%)	Component	Content (%)
SiO ₂	51.3	TiO ₂	1.4
Al ₂ O ₃	33.5	MgO	1.5
CaO	5.1	P ₂ O ₅	0.5
K ₂ O	1.8	Na ₂ O ₃	0.7
Fe ₂ O ₃	3.8	Mn ₂ O ₃	0.4

분석결과 세노스피어의 조성은 일반 플라이애쉬와 유사하였으며, 여과필터의 물리적 성능을 향상시킬 수 있을 것으로 판단되었다.

3.2. 세노스피어 중량대비 볼클레이 투입량에 증가에 따른 다공체의 특성변화

3.2.1. 세라믹 다공체의 기공사이즈와 기공율 변화

Fig. 2는 세노스피어 100중량대비 볼 클레이를 40중량비로 혼합한 후 1,250°C의 소성온도에서 30분간 소성시켜 제조한 세라믹 다공체 단면을 전자현미경으로 촬영한 사진이다.

Fig. 2에서 볼 수 있듯이 본 연구결과로 제조된 세라믹 다공체 평면의 평균 기공사이즈는 2.5×10^{-5} m 전후로 다수의 기공이 잘 발달되어 있는 것을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서 제조된 세라믹 다공체는 내부에 존재하는 기공의 크기가 작아 필터로 사용할 때 현탁 물질이나 분진 등의 제거능이 우수하며, 세라믹 다공체에 열린 공극을 많이 함유함으로써 현탁물질이나 분진 등의 제거능이 우수할 것으로 예측되었다.

Fig. 3은 소성온도 1,250°C, 소성시간 30분의 조건하에서 세노스피어 100중량 대비 볼 클레이 투입 중량비 증가에 따른 기공율(%)의 변화를 보여준다. 그림에서 볼 수 있듯이 세노스피어 100중량비 대비 볼 클레이 투입량이 5중량비로 투입했을 때 기공율이 67.1%였던 것이 20중량비로 증가할 때 58.4%로 기공율이 약 13% 감소하였다. 그러나 볼 클레이 투입량을 40중량비일 때는 기공률이 약 3%만 감소하여

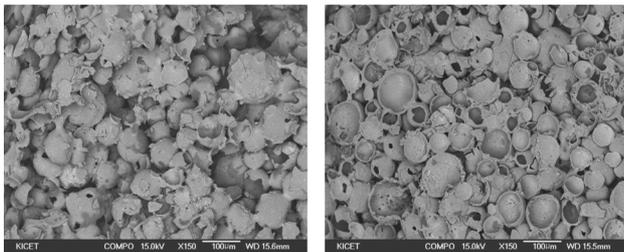


Fig. 2. SEM photographs of porous ceramic sintered at 1,250°C.

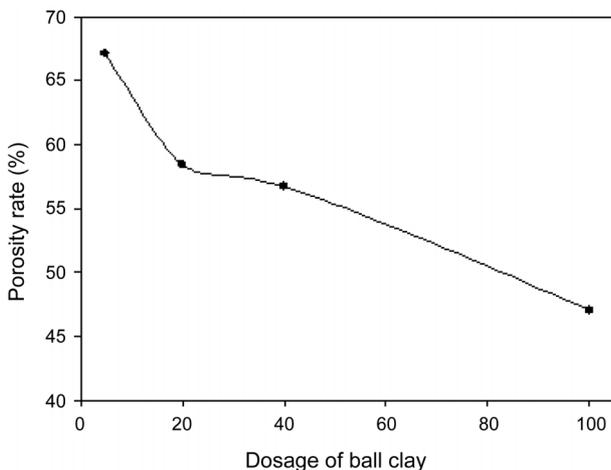


Fig. 3. Change of porosity with the mixing ratio of ball clay.

큰 변화가 없었다. 볼 클레이 투입량을 100중량비로 증가할 때 기공률은 47%까지 감소하여 오염물질을 제거하는 필터로 사용할 때 현탁 물질이나 분진 제거능의 저하가 예측되었다. 반면 세노스피어 100중량비 대비 볼 클레이 투입량이 5중량비로 투입했을 때 기공률이 67.1%로 강도가 약해져 세라믹이 쉽게 깨어질 우려가 있어 기공률을 70% 이하로 유지하기 위하여 볼 클레이 투입량을 5중량비 이상으로 하는 것이 바람직하다는 것을 알 수 있었다.

3.2.2. 세라믹 다공체의 겉보기 밀도와 수분 흡수율 변화

Fig. 4는 소성온도 1,250°C, 소성시간 30분의 조건하에서 세노스피어 100중량 대비 점토 투입 중량비 증가에 따른 겉보기 밀도(g/cm^3)의 변화를 보여준다. 그림에서 볼 수 있듯이 세노스피어 100중량비 대비 볼 클레이 투입량이 5중량비로 투입했을 때 겉보기 밀도가 $0.51 g/cm^3$ 로 나타났다. 이어서 볼 클레이 투입량을 세노스피어 중량 대비 20, 40중량비로 증가하면 겉보기 밀도가 각각 $0.62, 0.81 g/cm^3$ 로 증가하였다. 볼 클레이 투입량이 100중량비일 때는 겉보기 밀도가 $1.04 g/cm^3$ 로 볼 클레이 5중량 대비 2배 이상으로 증가하였다.

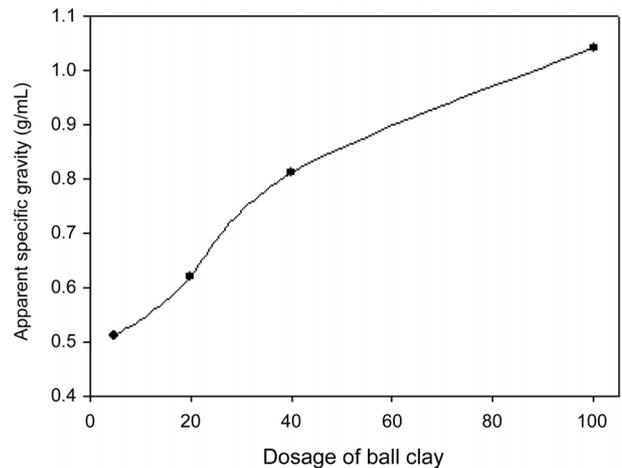


Fig. 4. Change of apparent density with the mixing ratio of ball clay.

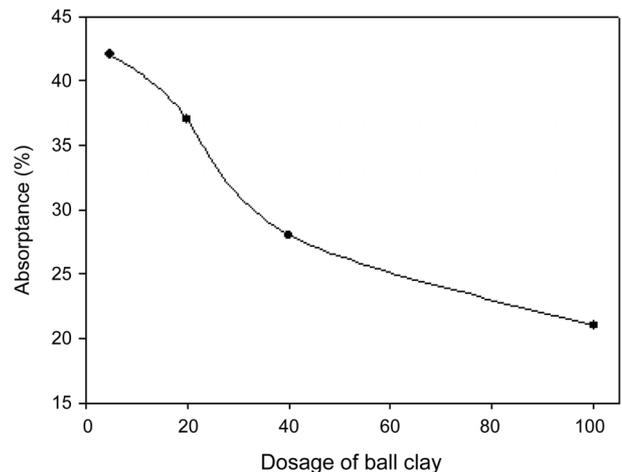


Fig. 5. Change of water absorbance with the mixing ratio of ball clay.

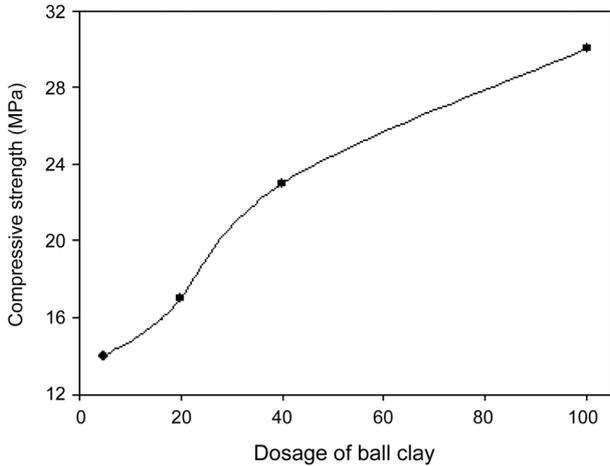


Fig. 6. Change of compressive strength with mixing ratio of ball clay.

Fig. 5는 소성온도 1,250℃, 소성시간 30분의 조건하에서 세노스피어 100중량 대비 볼 클레이어 투입중량비 증가에 따른 흡수율(%)의 변화를 보여준다.

그림에서 볼 수 있듯이 세노스피어 100중량비 대비 볼 클레이 투입량이 5중량비로 투입했을 때 흡수율이 42%로 나타났다. 이어서 볼 클레이 투입량을 세노스피어 중량 대비 20, 40중량비로 증가할 때 흡수율은 각각 37, 28%로 감소하였다. 볼 클레이 투입량이 100중량비일 때는 흡수율이 21%로 볼 클레이 5중량 대비 100% 이상이 감소하였다.

3.2.3. 세라믹 다공체의 압축강도 변화

Fig. 6은 소성온도 1,250℃, 소성시간 30분의 조건하에서 세노스피어 100중량 대비 볼클레이어 투입중량비 증가에 따른 압축강도(MPa)의 변화를 보여준다. 그림에서 볼 수 있듯이 세노스피어 100중량비 대비 볼 클레이 투입량이 5중량비로 투입했을 때 압축강도가 17 (MPa)로 나타났다. 이어서 볼 클레이 투입량을 세노스피어 중량 대비 20, 40중량비로 증가할 때 압축강도가 각각 14, 23 (MPa)로 증가하였다. 볼 클레이 투입량이 100중량비일 때는 압축강도가 30 (MPa)로 볼 클레이 5중량 대비 약 76% 이상으로 향상되었다.

4. 결론

미세 기공을 가지며 비중이 작은 세라믹 다공체를 제조하기 위하여 소성온도 1,250℃, 소성시간 30분의 조건하에서 세노스피어 중량비 대비 볼 클레이 혼합 중량비를 이용하여 다공성 세라믹을 제조하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

제조된 세라믹 다공체의 평균 기공크기는 2.5×10^{-5} m 전후로 다수의 기공이 잘 발달되어 있는 것을 알 수 있다. 세라믹 다공체의 기공율은 세노스피어 100중량비 대비 볼 클레이를 5중량비로 투입했을 때 기공율이 67.1%였던 것이 20, 40, 100중량비로 증가할 때에는 각각 58.4, 56.7, 47%로 감소하였다. 세라믹 다공체의 겉보기 비중은 세노스피어 100

중량비 대비 볼 클레이 투입량이 100중량비일 때 1.04 nm로 볼 클레이 5중량 대비 2배 이상으로 증가하였다. 반면에 세노스피어 100중량비 대비 볼 클레이 투입량 증가할수록 흡수율은 감소하였으며, 세노스피어 100중량비 대비 볼 클레이 투입량이 100중량비일 때는 흡수율이 20.8%로 볼 클레이 5중량 42.4% 대비 100% 이상이 감소하였다. 세라믹 다공체의 압축강도는 세노스피어 중량비 대비 볼 클레이 투입량이 증가할수록 증가하였으며, 세노스피어 100중량비 대비 볼 클레이 투입량이 100중량비일 때는 압축강도가 30 (MPa)로 볼 클레이 5중량 17 (MPa) 대비 약 76% 이상으로 향상되었다.

KSEE

Reference

1. Montanaro, L. Jorand, Y. Fantozzib, G. and Negroa, A. "Ceramic Foams by Powder Processing," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **18**, 1339~1350(1998).
2. Pokhrel, A., Park, J. G., Nam, J. S., Cheong, D. S. and Kim, I. J., "Stabilization of Wet Foams for Porous Ceramics Using Amphiphilic Particles," *J. Kor. Ceramic Soc.*, **48**(5), 463~466 (2011).
3. Sepulveda, P. and Binner, J. G. P. "Processing of Cellular Ceramics by Foaming and in situ Polymerisation of Organic Monomers," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **19**, 2059~2066(1999).
4. Tatsuki, O., "Progress of Porous Ceramics: Processes and Properties," *Ceramics (Japan)*, **45**(10), 784~795(2010).
5. Lee, J. S. and Park, J. K., "Preparation of Porous Ceramic Pellet by Pseudo Double-Emulsion Method from 4-phase Foamed Slurry," *J. Mater. Sci. Lett.*, **20**, 205~207(2001).
6. Ambrogio, M., Saracco, G. and Specchia, V. "Combining Filtration and Catalytic Combustion in Particulate Traps for Diesel Exhaust Treatment," *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 1613~1621(2001).
7. Kim, K. D. Kim, J. W. Kim, Y. T. Kang, S. G. and Lee, K. G., "Production of Lightweight Aggregates Using Power Plant Reclaimed Ash," *J. Kor. Ceramic Soc.*, **47**(6), 583~589(2010).
8. Choi, S. J. and Kim, M. H., "A Study on the Durabilities of High Volume Coal Ash Concrete by the Kinds of Coal Ash," *J. Kor. Insti. Build. Const.*, **9**(3), 73~8(2009).
9. Holloway, S. and Chanwick, R. A. "The SticklepathLustleigh fault zone: Tertiary sinistral reactivation of a Variscan dextral strikeslip fault," *J. Geol. Soc.*, **143**, 447~452(1986).
10. Angel, B. R. and Hall, P. L. "Electron Spin Resonance of Kaolins," *Proc. Int. Clay Conf.*, Madrid., p. 47(1972).
11. The Ministry of Government Administration, Person in Charge of Judicial Affairs, "Determination of the Void Fraction, Absorption and Specific Gravity of a Firebrick (KS L 3114)," Notice of the Commerce-Industry Ministry, Article No. 474 (1962).
12. Korean Agency for Technology and Standards of Ministry of Knowledge Economy, "The Test Method of Compressive strength of Concrete (KS F 2405)," Korean Agency for Technology and Standards, Article No. 2010-0654(2010).