



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학박사 학위논문

주조공정 주물사의 순환 사용을 위한  
습식재생 및 최적화

Wet regeneration and optimization for circular use  
of foundry sand in casting process

울산대학교 대학원  
건설환경공학부  
김 경 호

# 주조공정 주물사의 순환 사용을 위한 습식재생 및 최적화


지도교수 박 흥 석

이 논문을 공학박사학위 논문으로 제출함


2021년 2월

울산대학교 대학원  
건설환경공학부  
김 경 호


김경호의 공학박사학위 논문을 인준함

심사위원 이 병 규 (인) 

심사위원 오 석 영 (인) 

심사위원 경 대 승 (인) 

심사위원 이 만 식 (인) 

심사위원 박 흥 석 (인) 

울산대학교 대학원  
2021년 2월



## 국문 요약

본 연구에서는 무기바인더를 포함한 폐주물사의 순환이용을 위한 최적의 습식 재생 방안을 도출하고자 하였다. 이를 위해 2종의 바인더를 포함한 폐주물사에 대한 재생 방안을 실험적으로 파악하고 폐수처리 공정을 포함한 습식 재생에 대한 총비용을 산정하여 경제성 분석을 실시하였다. 또한 본 연구에서 제안한 폐주물사의 습식 재생에 대한 환경 영향은 전과정평가를 이용하여 매립처리와 비교하였다.

Sodium silicate 기반의 무기바인더 (S 바인더)를 포함한 중자 폐사는 물을 이용해 2회 세척하면 바인더가 모두 제거되었으며, S 바인더에 계면활성제가 추가된 무기바인더 (S-S 바인더)를 포함한 중자 폐사는 수산화칼륨 용액과 물 세척 2회를 통해 바인더가 모두 제거되었다. S-S 바인더에 파우더 형태의 첨가제 (P 첨가제)가 추가된 주조 폐사는 수산화칼륨 용액과 물 세척 3회를 통해 바인더를 모두 제거하였으나, P 첨가제는 재생사 표면에 붙어 78% 잔류하였다. 재생사의 재사용 평가는 1차 재생사를 다시 폐사로 만들어 재생하고 이를 반복해 3회까지 재사용 실험을 진행하였다. 3회 재사용하더라도 재생사의 특성은 원사와 동일하게 나타나, 습식 재생 방법의 높은 효율을 확인하였다.

Scale-up 실험에서는 100 kg 용량의 재생장치와 마이크로웨이브를 이용한 건조장치를 활용하여 대량으로 폐주물사를 재생하고 중자 특성 평가를 진행하였다. 또한 재생사를 이용해 주조 성능 평가를 진행하였으며, 재생사를 2회 재사용하더라도 주조품의 품질은 원사와 유사한 특성을 보여 습식 재생 방법의 실용성을 확인하였다. 습식 재생 공정은 필연적으로 폐수가 발생하는데, 폐수처리를 위해 염화 제2철을 이용해 응집 실험을 진행하였고 응집처리를 통해 폐수에 포함된 오염물질을 제거할 수 있었다.

실험결과를 바탕으로 재생 공정과 폐수처리 공정을 포함한 습식 재생의 경제성 분석을 수행한 결과, 물리적 방법과 화학적 방법을 함께 사용하였을 때 폐사의 재생 비용은 167,200 원/톤이었다. 따라서 원사의 구매 비용과 폐사의 위탁처리 비용을 고려하면, 습식 재생 방법은 경제성이 있음을 확인하였다. 또한 폐주물사 재생의 환경영향을 전과정평가로 분석하였는데, 폐기물의 양을 줄일 수 있고 원사를 대체할 수 있는 회피 영향에 의해 폐주물사의 습식 재생은 환경친화적인 처리 방안임을 확인하였다.

## 영문 요약(Abstract)

This study attempts to derive an optimal wet regeneration method for circular use of waste foundry sand including inorganic binders. To this end, the regeneration method of waste foundry sand using two types of binders was experimentally identified, and the total cost of the wet regeneration including wastewater treatment process was calculated to analyze the economic feasibility. In addition, the environmental impacts of the wet regeneration of waste foundry sand proposed in this study were compared with landfill treatment by using a life cycle assessment.

All of the binders were removed by washing twice with water for the molding sand containing the sodium-based inorganic binder (S binder). S-S binder in the molding sand, with surfactant added to S binder, was cleaned by a potassium hydroxide solution and twice water cleaning. S-S binder in the casting sand, with powder type additives (P additives), was removed by washing a potassium hydroxide solution and trice water cleaning, while the P additives remained 78% adhering to the surface of regenerated sand. To evaluate the reuse of regenerated sand, the primary waste sand was regenerated and recycled, and the reuse experiment was conducted up to three times. Even if reused three times, the characteristics of the regenerated sand appeared the same as those of the new sand, confirming the high efficiency of the wet regeneration method.

In the scale-up experiments, the regeneration machine of 100 kg capacity and the microwave dry machine were utilized to regenerate waste sand in large quantities and evaluate the properties of regenerated sand. In addition, the casting performance were conducted using regenerated sand and even if the regenerated sand was reused twice, the quality of the casting was similar to that of the new sand, confirming the practicality of the wet regeneration method. The wet regeneration process inevitably generates wastewater, and a coagulation experiment for wastewater treatment was conducted using the iron chloride, and pollutants contained in wastewater could be removed through the coagulation treatment.

Based on the experimental results, an economic analysis of wet regeneration including the regeneration process and wastewater treatment process was conducted. When the physical

and chemical methods were used together, the recycling cost of waste sand was 167,200 won/ton. Therefore, considering the purchase cost of new sand and the cost of consignment treatment of waste sand, it was confirmed that the wet regeneration method is economical. In addition, the environmental impact of waste sand regeneration was analyzed through life cycle assessment, and it was confirmed that it is an environmentally friendly treatment method through wet regeneration of waste sand due to the avoidance effect that can reduce the amount of waste and replace new sand.

# 목 차

국문 요약 .....	i
영문 요약 .....	ii
목차 .....	iv
List of Tables .....	vi
List of Figures .....	viii
<b>제1장 서론 .....</b>	<b>1</b>
1.1 연구 배경 및 목적 .....	1
1.2 연구 내용 .....	2
<b>제2장 문헌연구 .....</b>	<b>4</b>
2.1 사형 구조 .....	4
2.2 구조 시장 현황 .....	8
2.3 구조 공정에 사용되는 무기바인더 .....	10
2.4 폐주물사 재생 기술 .....	13
2.5 전과정평가 (Life Cycle Assessment) .....	27
2.6 경제성 분석 .....	30
<b>제3장 실험 방법 .....</b>	<b>32</b>
3.1 실험 대상 .....	32
3.2 실험 재료 .....	34
3.3 분석 방법 .....	36
<b>제4장 바인더와 첨가제를 포함한 폐사의 습식 재생 .....</b>	<b>39</b>
4.1 제품 소착 개선을 위한 sodium silicate 기반의 무기바인더 .....	39
4.2 유동성 개선을 위해 계면활성제를 첨가한 무기바인더 .....	52
4.3 구조품 밴딩 개선을 위한 파우더 형태의 첨가제와 무기바인더 .....	66
4.4 알루미늄 구조에 사용되는 상용 바인더와 첨가제 .....	89
<b>제5장 Scale-up 재생 장치와 건조 장치를 이용한 양산성 평가 .....</b>	<b>97</b>
5.1 실험 대상 및 방법 .....	97
5.2 재생 공정 .....	98
5.3 Sale-up 실험에 사용된 재생 장치 및 건조 장치 .....	98
5.4 폐사 발생 및 재생사 현황 .....	101
5.5 재생사 특성 분석 .....	102
5.6 구조 특성 평가 .....	111
5.7 Scale-up 중차 폐사의 습식 재생 결론 .....	113

제6장 습식 재생의 경제성 및 환경성 분석 .....	114
6.1 경제성 분석 .....	114
6.2 환경성 분석 .....	123
제7장 결론 및 제언 .....	134
References .....	136

## List of Tables

Table 2-1 Casting production status by material .....	9
Table 2-2 Casting companies and output by area in 2019 .....	9
Table 2-3 Casting companies and output by sector in 2019 .....	9
Table 2-4 Patent trends by major companies for inorganic binder .....	11
Table 2-5 Patent applications for major companies on regeneration technology .....	16
Table 2-6 Contents of patents for regeneration technology .....	17
Table 2-7 Korea patents for regeneration technology .....	20
Table 2-8 Paper lists on the regeneration of waste sand .....	23
Table 2-9 Chemically analysed PAH compounds in waste sand .....	31
Table 3-1 Chemical compositions of used materials .....	34
Table 4-1 Chemical compositions of regenerated sand by number of cleaning .....	43
Table 4-2 Experimental design and results for time and speed of mixer .....	46
Table 4-3 Experimental design and results for time and speed of agitator with S binder .....	48
Table 4-4 Experimental design and results for time and speed of agitator with S-S binder .....	52
Table 4-5 Binder removal experimental using various cleaning solution .....	54
Table 4-6 Experimental design and results for time and speed of agitator with S-S binder .....	55
Table 4-7 Chemical compositions of reuse of regenerated sand with S-S binder .....	58
Table 4-8 Chemical compositions of reuse of regenerated sand with S-S binder (2nd experiments) .....	63
Table 4-9 Chemical compositions of new sand, waste sands and regenerated sands .....	69
Table 4-10 Chemical compositions of three times reuse of regenerated sand .....	79
Table 4-11 Chemical compositions of reuse of regenerated sand with ultrasonic .....	83
Table 4-12 Chemical compositions of commercial binder and additive .....	90
Table 4-13 Chemical compositions of regenerated sand with commercial binder and additive .....	92
Table 5-1 Material flow of regenerated and waste sands .....	101

Table 5-2 Chemical compositions of mixing sand and regenerated mixing sands .....	103
Table 5-3 Chemical compositions of molding sand and regenerated molding sands .....	106
Table 5-4 Chemical compositions of regenerated molding sands (AFS 80) .....	109
Table 5-5 Results of scale-up experiments through casting evaluation .....	112
Table 6-1 Removal efficiency of COD and T-P according to pH .....	115
Table 6-2 Removal efficiency of COD and T-P according to the amount of coagulant .....	116
Table 6-3 Energy usage in mixing regeneration .....	118
Table 6-4 Energy usage in mixing regeneration (scale-up) .....	121
Table 6-5 Characterization of environmental impacts in inputs of wet regeneration .....	129
Table 6-6 Characterization of environmental impacts in landfill and wet regeneration .....	131

## List of Figures

Fig. 1-1. Research flow chart. ....	3
Fig. 2-1. Concept of sand casting. ....	4
Fig. 2-2. Types of molding methods. ....	6
Fig. 2-3. World foundry market. ....	8
Fig. 2-4. Generation of waste sand in casting process. ....	14
Fig. 2-5. Regeneration method of waste sand. ....	14
Fig. 2-6. Process by regeneration method. ....	15
Fig. 2-7. Regeneration process of Sinto company. ....	19
Fig. 2-8. Regeneration process of Hyundai motor company. ....	21
Fig. 2-9. Phase of life cycle assessment. ....	27
Fig. 3-1. Experimental materials in the study. ....	32
Fig. 3-2. Na <sub>2</sub> O component of real and artificial waste sands. ....	33
Fig. 3-3. Particle size distributions of new sands. ....	35
Fig. 3-4. Mixer and reactor using disintegration and cleaning of waste sand. ....	37
Fig. 4-1. Flexural strengths of dry and wet regenerated sands. ....	41
Fig. 4-2. Conductivity of number of cleaning. ....	41
Fig. 4-3. Flexural strengths of regenerated sands by number of cleanings. ....	43
Fig. 4-4. Flexural strengths of regenerated sands with D.I. and tap water. ....	45
Fig. 4-5. Machines used in regeneration process. ....	48
Fig. 4-6. Flexural strengths of regenerated sand using agitator. ....	49
Fig. 4-7. Flexural strengths by mixing ratio of regenerated sand. ....	51
Fig. 4-8. Flexural strengths by mixing ratio of regenerated sand with twice cleaning. ....	51
Fig. 4-9. Particle size distributions of regenerated sand with S-S binder. ....	57
Fig. 4-10. Flexural strengths of regenerated sand with S-S binder. ....	57
Fig. 4-11. Particle size distributions of reuse of regenerated sand with S-S binder. ....	60



Fig. 4-12. Flowability of reuse of regenerated sand with S-S binder. ....	60
Fig. 4-13. Flexural strengths of reuse of regenerated sand with S-S binder. ....	61
Fig. 4-14. Particle size distributions of reuse of regenerated sand with S-S binder. ....	64
Fig. 4-15. Flexural strengths of reuse of regenerated sand with S-S binder. ....	64
Fig. 4-16. SEM images of regenerated sand with S-S binder. ....	65
Fig. 4-17. Regeneration process of S-S binder and P additive. ....	66
Fig. 4-18. Concentration of Na <sup>+</sup> in filtrate by binder removal experiment. ....	67
Fig. 4-19. Particle size distributions of new sand and regenerated sands with S-S binder and P additive. ....	70
Fig. 4-20. Flowability of regenerated sand with S-S binder and P additive. ....	70
Fig. 4-21. Flexural strengths of new sand and regenerated sands with S-S binder and P additive. ....	71
Fig. 4-22. SEM images of additive and regenerated sands with S-S binder and P additive. ....	72
Fig. 4-23. TEM images of new sand and regenerated sands with S-S binder and P additive. ....	74
Fig. 4-24. Flexural strengths depending on the amount of P additive. ....	76
Fig. 4-25. Flexural strengths of regenerated casting sand without P additive. ....	77
Fig. 4-26. Flowability of regenerated sand with respect to the amount of P additive. ....	77
Fig. 4-27. Schematic diagram of cavitation bubbles with ultrasonic. ....	78
Fig. 4-28. Particle size distributions of reuse of regenerated sand with S-S binder and P additive. ....	81
Fig. 4-29. Flexural strengths of reuse of regenerated sand with S-S binder and P additive. ....	81
Fig. 4-30. SEM images of reuse of regenerated sand with S-S binder and P additive. ....	82
Fig. 4-31. Particle size distributions of reuse of regenerated sand with ultrasonic. ....	85
Fig. 4-32. Flexural strengths of reuse of regenerated sand with ultrasonic. ....	85
Fig. 4-33. SEM images of reuse of regenerated sand without and with ultrasonic. ....	86
Fig. 4-34. SEM images of reuse of regenerated sand with ultrasonic. ....	87
Fig. 4-35. TEM images of new and regenerated sand. ....	88

Fig. 4-36. SEM images of commercial additive. ....	90
Fig. 4-37. Particle size distributions of regenerated sands with commercial binder and additive. ....	92
Fig. 4-38. Flexural strengths of regenerated sands with commercial binder and additive. ....	94
Fig. 4-39. SEM images of regenerated molding and casting sands with commercial binder and additive. ....	96
Fig. 5-1. Molding images of scale-up wet regeneration. ....	97
Fig. 5-2. Regeneration process for the evaluation of scale-up wet regeneration. ....	99
Fig. 5-3. Concept and picture of recycling machine. ....	100
Fig. 5-4. Particle size distributions of regenerated mixing sands. ....	104
Fig. 5-5. Flexural strengths of regenerated mixing sands. ....	104
Fig. 5-6. Particle size distributions of regenerated molding sands. ....	107
Fig. 5-7. Flexural strengths of regenerated molding sands. ....	107
Fig. 5-8. Particle size distributions of regenerated molding sands (AFS 80). ....	110
Fig. 5-9. Flexural strengths of regenerated molding sands (AFS 80). ....	110
Fig. 6-1. Environmental impacts of three cast metals. ....	124
Fig. 6-2. Environmental impacts of binder systems. ....	125
Fig. 6-3. Environmental impacts of regeneration methods. ....	126
Fig. 6-4. System boundary of wet regeneration and landfill. ....	127
Fig. 6-5. Characterization of environmental impacts in each processes of wet regeneration. ....	131
Fig. 6-6. Environmental impacts considering avoided impact. ....	132

## 제1장 서론

### 1.1 연구 배경 및 목적

주조는 우리나라 6대 뿌리산업 중 하나로, 금속을 녹인 액체 상태의 재료를 형틀에 부어 넣고 굳혀서 원하는 모양을 만드는 방법으로, 이를 통해 얻어진 제품을 주물 또는 주조품이라고 한다. 주형은 모래, 금속, 세라믹 등의 재료를 사용하며, 다양한 형태의 로 안에서 고철, 선철 또는 비철금속 원료를 가열해 용해하고 모래 또는 금속재의 주형에 부어 넣은 후 냉각, 응고하여 원하는 제품을 만든다. 가장 일반적으로 사용하는 주형은 모래를 주재료, 점결제로써 벤토나이트 또는 유기바인더를 사용한다[1]. 유기바인더는 furan, phenol 등의 유기 재료를 모래에 코팅시켜 사용하는 RCS (Resin Coated Sand)가 대부분이며, RCS가 고온의 용융 금속에 노출되면서 포름알데히드, 휘발성 유기화합물 등의 유해가스가 발생하여 작업장의 환경을 오염시키는 원인이 되고 있다[2-5].

주조 공정에 사용되는 무기바인더는 2000년대 들어 활발한 연구가 이뤄지고 있으며, 알루미늄 주조 시장을 중심으로 독일, 중국 등에서 널리 사용되고 있다. 일반적으로 무기바인더는 규산나트륨 (sodium silicate)에 다양한 첨가제를 넣어 사용하고 있으며[6], 주조 과정에서 고온의 용융 금속에 노출되어도 유해가스가 발생하지 않고 소량의 수증기만 발생하는 장점이 있다. 또한 무기바인더를 사용하여 제작한 주조품은 유기바인더를 사용한 주조품과 동일하거나 그 이상의 품질을 나타내 유기바인더에 비해 많은 장점을 가지고 있다[7].

주조 공정에 사용된 폐사는 건식, 습식, 열적 재생을 통해 사용된 바인더를 제거하고 있다. 유기바인더가 사용된 폐사는 대부분 열적 재생을 통해 바인더를 탄화시킨 후 물리적인 방법으로 이를 제거하고 있으나, 바인더 제거율이 떨어져 단독으로 사용이 어렵고 원사에 20-30%의 재생사를 섞어 재사용이 가능하다. 그러나 무기바인더가 사용된 폐사는 주원료인 규산나트륨의 용해도를 이용해 습식 재생을 하거나, 습식 재생에 초음파[8]와 같은 물리적인 힘을 추가해 바인더를 제거하고 있다. 무기바인더를 포함한 폐사의 습식 재생은 원사와 동일한 품질의 재생사를 만들 수 있다는 장점이 있지만, 재생 과정에서 발생한 폐수를 처리해야 하는 단점이 있다.

본 연구에서는 무기바인더를 사용하여 주형 또는 중자를 만드는 과정에서 150°C의 열에 노출된 중자 폐사와 알루미늄 주조를 통해 700°C의 열에 노출된 주조 폐사를 습식 재생하는 방법을 연구하였다. 이를 위해 무기바인더 제거에 적합한 세척액을 선정하고 최적의 재생 공정을 확인하였으며, 재생사의 반복된 재사용 과정에서 발생할 수 있는 문제점을 분석하였다. 또한 재생과정에서 발생한 폐수는 응집 처리를 통해 폐수처리 실험을 진행하였으며, 마지막으로 습

식 재생에 대한 경제성 및 환경성을 분석하였다.

## 1.2 연구 내용

본 연구는 무기바인더를 포함한 폐주물사의 화학적 처리를 통해 주조 공정에 사용하기 위한 최적의 습식 재생 방안을 도출하고자 하였으며, 사용된 바인더와 첨가제, 폐주물사의 종류에 따라 재생 방법을 최적화하였다. 또한 재생사를 재사용함에 따라 발생하는 특성을 평가하였고 경제성과 환경성을 고려한 환경친화적인 습식 재생 방안을 확보하고자 하였다. 연구 내용을 요약하여 Fig. 1-1에 나타내었다.

### (1) Sodium silicate 기반의 무기바인더를 포함한 폐사의 습식 재생

본 연구에 사용된 무기바인더는 sodium silicate 기반의 무기바인더 (S 바인더)와 유동성 개선을 위해 계면활성제가 첨가된 무기바인더 (S-S 바인더)가 있으며, 주조품의 특성 개선을 위해 S-S 바인더와 함께 파우더 형태의 P 첨가제를 사용하였다. 폐주물사는 중자 폐사와 주조 폐사로 구분하여 습식 재생 실험을 진행하였다. 습식 재생에 사용된 세척액은 산성, 중성, 염기성 용액 중 대표 물질을 선정하여 바인더 종류에 따라 최적의 세척액을 선정하였다. 또한 습식 재생 공정은 세척 효율을 높이기 위해 베플이 추가된 반응기를 이용해 교반하고 초음파를 함께 사용해 물리적인 힘이 추가되었을 때의 재생 효율을 비교하였다. 재생사는 성분, 입도, 유동성, 강도, 표면 등을 분석하여 원사와 결과를 비교하였으며, 순환 자원으로 재사용하기 위해 재생사를 3회 재사용하는 실험을 진행하였다.

### (2) Scale-up 재생 장치와 건조 장치를 이용한 양산성 평가

양산성 평가는 100 kg의 폐주물사를 재생할 수 있는 재생장치와 마이크로웨이브를 이용한 건조장치를 사용하였으며, 실제 현장에서 발생한 폐주물사를 재생장치와 건조장치를 이용해 습식 재생하고 제품을 양산하는 공정에서 중자를 만들어 주조 평가를 진행하였다.

### (3) 습식 재생의 경제성 및 환경성 분석

경제성 분석은 화학적 방법만 사용한 경우와 물리적 방법을 함께 사용한 경우로 구분하여 평가하였고 습식 재생 공정에서 발생한 폐수의 응집 실험 결과를 반영하였다. 환경성 분석은 전과정평가를 이용하여 1 톤의 폐사를 처리할 때 발생하는 환경영향을 분석하였다.

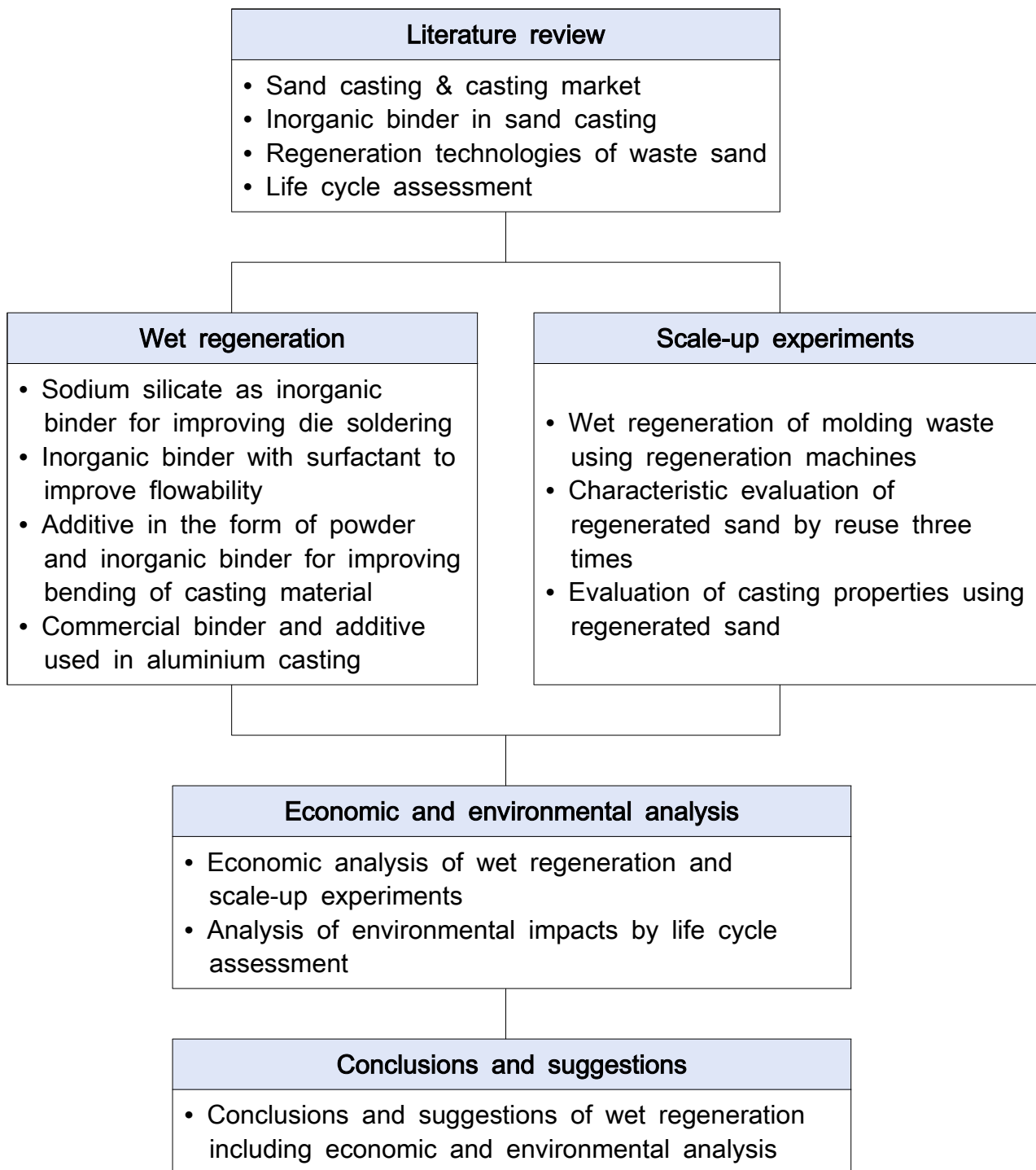


Fig. 1-1. Research flow chart.

## 제2장 문헌연구

문헌연구에서는 폐주물사가 발생하는 공정인 사형 주조에 대해 알아보았으며, 주조 시장 현황 분석을 통해 성장성을 예측하였다. 또한 무기바인더 기술에 대한 특허 분석을 통해 주요 출원인을 파악하고 무기바인더와 함께 사용되는 첨가제 현황을 정리하였다. 마지막으로 폐주물사 재생 방법을 정리하고 특허와 논문 분석을 통해 주요 기술들을 분석하였다.

### 2.1 사형 주조

주조는 Fig. 2-1과 같이, 재료를 용점보다 높은 온도로 가열하여 액체를 만들어 형(型)에 부어 굳히는 공정이다. 주조에 사용되는 형식을 주형(mold, 鑄型)이라고 하며, 주조로 만들어진 제품을 주물(鑄物)이라고 한다. 영어로 casting이라고 하며, 주조 또는 주물 모두를 말한다. 중자(core, 中子)는 주물 내에 빈 공간을 만들기 위하여 주형과는 별도로 만들어 중공부에 넣는 것을 말한다[9].

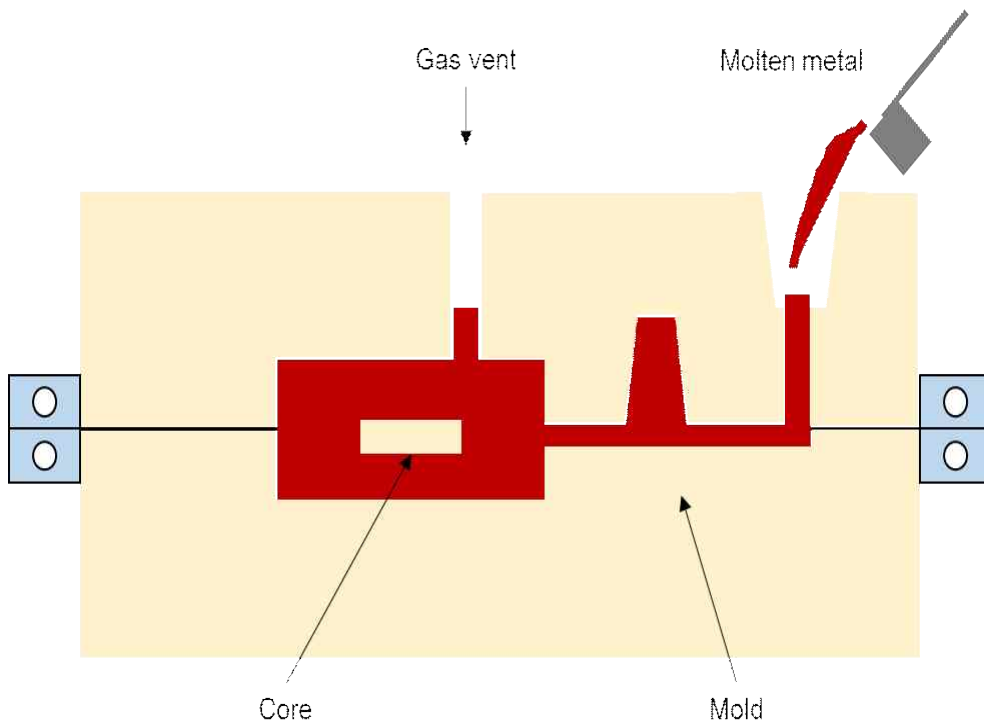


Fig. 2-1. Concept of sand casting[9].

주형법은 주물을 제조하는 방법으로, 주물사를 이용하여 주형을 만들고 여기에 용융금속을 부어 일정한 시간이 지난 후 주형을 해체하여 필요한 제품을 만드는 공정이다. Fig. 2-2는 경화방법과 제조방법에 따른 주형 제조방법을 나타내었다. 경화방법에 따라 생형법, CO<sub>2</sub>법, 자경법 및 열경화법으로 구분할 수 있다. 생형법은 원사에 점토, 벤토나이트 등의 점결제를 첨가하여 주형을 만드는 것이며, CO<sub>2</sub>법은 규산소다(물유리) 배합사를 CO<sub>2</sub>로 경화하는 것이다. 자경법은 후란수지 배합사를 자경화하여 주형을 제조하며, 열경화법은 페놀수지 배합사를 열경화하여 주형을 제조하는 방법이다. 또한 주형틀을 만드는 방법에 따라 생형, 건조형, 무기자경성, 유기자경성, 열경화성 수지 및 세라믹 주형으로 구분할 수 있다. 생형은 원사에 점토 또는 진분을 가하고 물을 첨가하여 성형하며, 건조형은 원사에 진흙을 점결제로 첨가 성형 후 가열로에 넣어 건조하는 것이다. 무기자경성 주형은 CO<sub>2</sub>법, 다이칼법, 시멘트법 등 무기화합물의 화학반응에 의해 경화하며, 유기자경성 주형은 furan, pep-set, cold box 등의 후란수지, 요소수지 및 우레탄수지에 경화제를 첨가하는 방법이다. 열경화성 수지주형은 셀몰드, 핫박스 등 페놀계 열경화성 수지를 도포한 후 가열하여 성형하며, 세라믹 주형은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계의 주물사에 세라믹 점결제를 혼합하여 자경 또는 가열로 성형하는 것이다.

주조 공정에 사용되는 대표적인 점결제는 유기바인더와 무기바인더가 있으며, 유기바인더는 furan, phenol 등이 있고 무기바인더는 벤토나이트, sodium silicate 등이 있다. Mariusz Holtzer[10]는 유기바인더 중 하나인 furan을 사용할 때 발생하는 유해가스를 줄이기 위해 furfuryl alcohol의 함량에 따라 가스 발생량 및 가스 성분을 분석하였다. Furan no-bake binder는 furfuryl alcohol urea, formaldehyde and phenol을 주원료로 사용하고 있으며, 유기바인더의 사용은 BTEX와 PAHs 같은 유해가스가 발생하게 된다. Free furfuryl alcohol의 함량을 71%, 50%, 25% 이하로 사용하고 재생사를 0%, 50%, 100% 사용했을 때의 가스 발생량과 성분을 분석하였다. Free furfuryl alcohol의 함량이 증가함에 따라 가스 발생량은 감소하였고 유해가스는 대부분 벤젠 성분이었다. 또한 재생사의 비율이 증가함에 따라 가스 발생량이 증가하고 더불어 벤젠 성분도 증가하였다.

A. Kmita[11]는 두 가지 종류의 alkaline phenolic no-bake (ALPHASET) 바인더를 사용할 때 발생하는 유해가스에 대해 TG-GC-MS를 사용하여 측정하였다. ALPHASET 바인더는 400°C 이상의 온도에서 유해가스 발생량이 급격히 증가하며, 이를 줄이기 위해서는 중차 또는 주형에 용탕을 주입한 후 최대한 빨리 탈사하는 방법을 제시하였다. 또한 유해가스를 효율적으로 정화하는 방법은 배기 장치를 이용해 유해가스를 포집하고 활성탄 흡착을 통해 제거해야 한다.

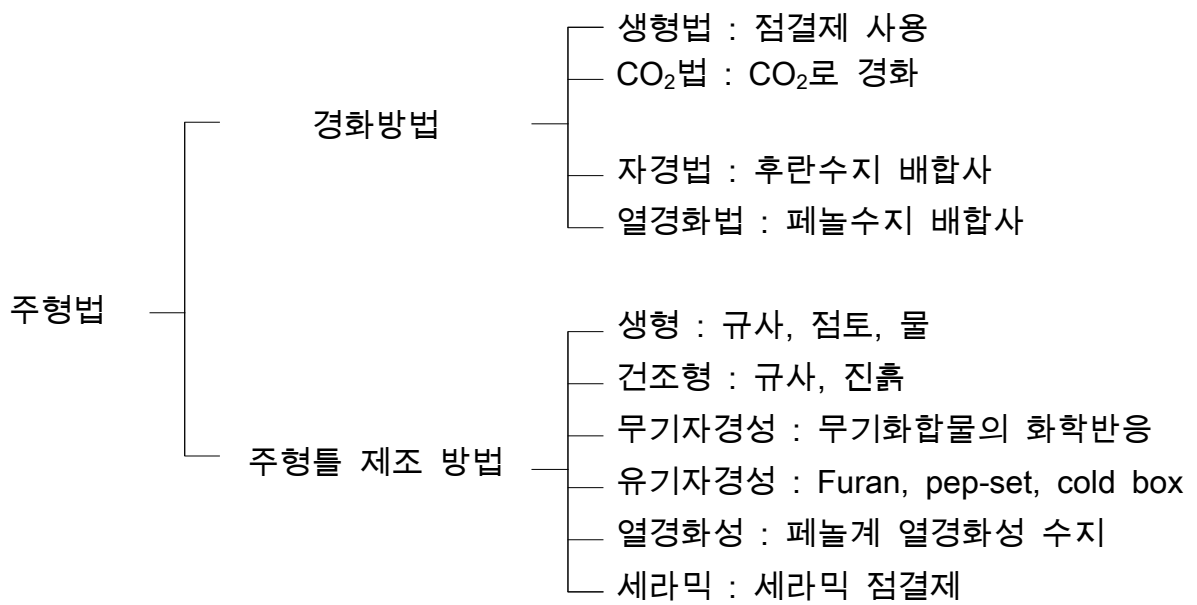


Fig. 2-2. Types of molding methods.



I. Szanda[12]는 중자 또는 주형을 furan resin이나 벤토나이트를 점결제로 사용하는 경우와 무기바인더를 사용하는 경우에 대해 알루미늄과 황동 주조 시 발생하는 유해가스에 대해 분석하였다. 유해가스 발생량은 furan resin을 사용할 때 가장 많았으며, 무기바인더를 사용할 때도 소량 배출되었지만, 이는 주형에 도포된 에스테르 경화제로 인해 발생한 것으로 나타났다. 따라서 주조 공장의 환경 오염을 줄이기 위해선 유기바인더를 무기바인더로 대체하거나 벤토나이트를 점결제로 사용할 때 함께 쓰는 석탄 분진을 제거하는 작업을 수행할 것을 권장하였다.

Eun-Hee Kim[13]는 다양한 바인더를 이용해 셸 중자 (shell mold)를 만드는 방법에 관해 연구하였다. 다양한 구조를 가지는  $\text{SiO}_2$ 를 첨가제로 사용하여 Si 함량과 dipping time에 대한 강도 변화를 분석하였다.  $\text{SiO}_2$  첨가제는 silicate 형태인 tetraethyl orthosilicate와 siloxane 형태인 hexamethyl disiloxane, octamethyl trisiloxane, polydimethyl siloxane을 사용하였으며, dipping time은 0.5, 1, 2 시간을 변수로 실험을 진행하였다. Siloxane 형태의 첨가제를 사용하였을 때는 건조 과정에서 가수분해 반응이 일어나지 않았고 silicate 형태의 첨가제는 가수분해와 응집반응이 일어났다. 중자의 강도는 silicate 첨가제보다 siloxane 첨가제를 사용한 경우가 더 높게 나타났다.

A. Grabarczyk[14]은 furfuryl resin, cold-box, hot-box, ester를 바인더로 사용하였을 때 중자의 기계적, 열적 변형에 미치는 영향을 분석하였다. Cold-box, hot-box, ester를 바인더로 사용한 중자는 furfuryl resin을 사용하는 것보다 중자의 열 안정성이 우수하였고 cold-box, hot-box는 다른 바인더에 비해 탈사에 오랜 시간이 필요한 것으로 나타났다.

S. Ramrattan[15]은 정밀주조에서 많이 사용되는 shell mold 기법을 이용해 silica sand와 ceramic sand를 사용하였을 때 중자의 물리적, 기계적, 열역학적 특성에 대해 분석하였다. 중자의 분석은 밀도, 마모도, 열 변형, 고온 투과성, 강도 등을 진행하였고 ceramic sand를 사용한 중자는 silica sand를 사용한 중자에 비해 내마모성, 강도, 열 안정성이 우수하였고 알루미늄과 주철 주조에서도 ceramic sand를 사용한 주조품의 표면과 품질이 우수하다는 것을 확인하였다.

사형 주조 공정은 오래전부터 유기바인더를 사용하고 있지만, 주형 제조 과정에서 발생하는 분진과 주조 과정에서 발생하는 유해가스를 줄이기 위해 다양한 연구가 진행되었다. 하지만 유기바인더의 사용은 원천적으로 유해가스 발생을 줄이기엔 한계가 있어, 유해가스 발생이 적은 친환경 바인더에 대한 연구가 활발히 이뤄지고 있다.

## 2.2 주조 시장 현황

세계 주조 시장의 규모는 Fig. 2-3과 같이 2014년 기준 298억 달러 수준이며, 연평균 6-8% 꾸준히 성장하여 2019년 436억 달러로 예상하였다[16]. 국내 주조산업의 시장규모는 2014년 1,751 억원에서 연평균 4% 정도 성장하여 2019년에는 2,100 억원 규모로 예상하였다 (Table 2-1). 세계 주조 시장은 중국을 중심으로 꾸준히 성장하고 있으며, 최근 중국은 일본, 독일, 미국 등 전통의 주조 강국을 제치고 가장 높은 성장률을 나타냈다.

한국주물공업협동조합의 자료를 바탕으로 2019년 지역별 주물 생산 현황은 Table 2-2와 같다. 전국의 현황을 조사하진 못했지만, 81개사의 데이터를 평균하여 정리하였다. 대구-경북 지역의 주물 생산 비율은 35%로 가장 높게 나타났으며, 24개사의 생산량은 167,293 톤이었다. 그 다음으로는 부산-경남 지역의 생산량이 158,640 톤으로 전체의 33%를 차지하였다. 인천-경기 지역과 타 지역은 생산량이 70,000 톤으로 유사하게 나타났다.

Table 2-3은 업종별 주물 생산량을 나타낸 것이다. 업종별 주물 생산량은 자동차가 215,681 톤으로 가장 많았으며, 산업기계 64,324 톤, 중장비 56,764 톤, 토목건설 35,489 톤 순으로 나타났다. 전체 생산량 중에서 자동차의 생산량은 56%로 가장 높게 나타나, 주조 시장에서 자동차가 차지하는 비중이 높은 것으로 나타났다. 자동차 부품 중에서 실린더 헤드, 브레이크 디스크 등 많은 제품을 주조를 통해 생산하고 있다.

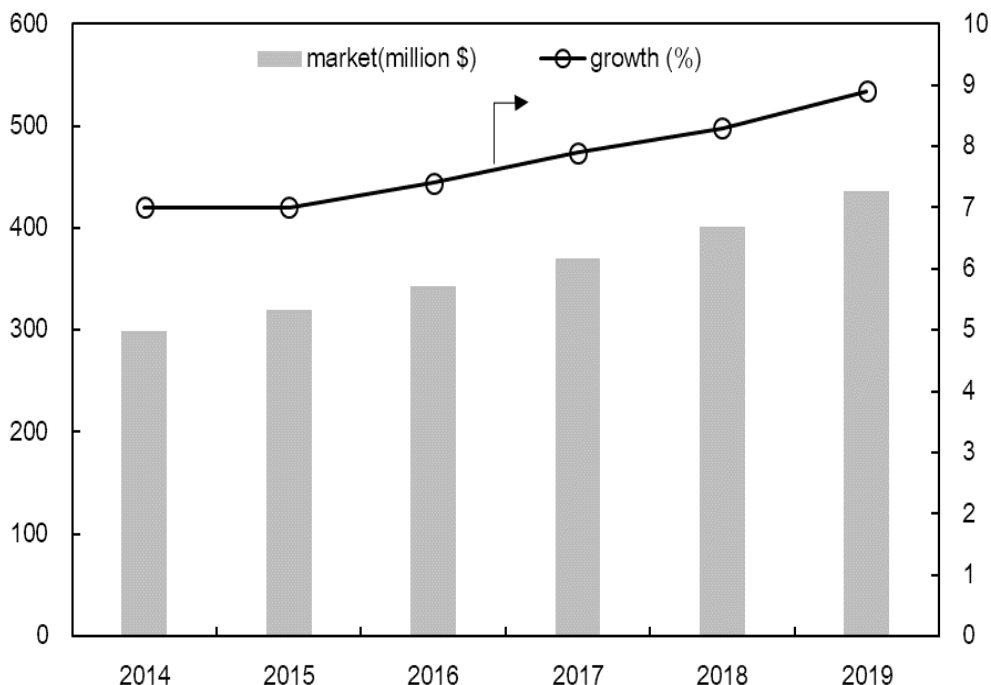


Fig. 2-3. World foundry market[16].

Table 2-1 Casting production status by material

unit : million won

	2014	2015(E)	2016(E)	2017(E)	2018(E)	2019(E)	CAGR
Iron	116,717	120,658	124,074	127,004	129,497	131,603	2.43%
Aluminum	41,785	47,413	52,686	57,432	61,553	65,020	9.25%
Copper	9,099	9,100	9,101	9,102	9,102	9,102	0.01%
etc	7,527	7,528	7,529	7,529	7,530	7,530	0.01%
Total	175,128	184,700	193,389	201,067	207,681	213,254	4.02%

ref) 통계청 광업제조업조사 및 관세청 수출입무역통계 기반

Table 2-2 Casting companies and output by area in 2019

	Busan/ Gyeongsangnam-do	Daegu/ Gyeongsangbuk-do	Incheon/ Gyeonggi-do	Others	Total
Company	24	24	21	12	81
Output (ton)	158,640	167,293	73,253	76,175	475,361
Ratio (%)	33	35	15	16	-

ref) 한국주물공업협동조합(<http://www.kfca.or.kr>)

Table 2-3 Casting companies and output by sector in 2019

	Automobile	Industrial machine	Heavy equipment	Civil construction	Ship	Total
Company	25	10	12	12	5	51
Output (ton)	215,681	64,324	56,764	35,489	13,641	385,899
Ratio (%)	56	17	15	9	4	-

ref) 한국주물공업협동조합(<http://www.kfca.or.kr>)

### 2.3 주조 공정에 사용되는 무기바인더

주조 공정에 사용되는 바인더는 페놀, 푸란 등의 유기바인더와 벤토나이트, 물유리 등의 무기바인더로 구분할 수 있다. 주철 주조는 대부분 벤토나이트를 사용하고 있으며, 주강, 알루미늄, 동 등은 유기바인더를 사용하고 있다. 그러나 사용된 바인더가 고온에 노출되면서, 포름알데히드, 벤젠 등의 유해물질이 배출되면서 알루미늄 주조 시장을 중심으로 무기바인더의 사용이 늘어나고 있다.

무기바인더에 대한 기술은 독일의 ASK Chemicals과 Foseco, 일본의 Kao, Sinto 등이 많은 특허를 출원하여 권리를 보호하고 있다. 국가별로 살펴보면, 중국의 출원 비중이 가장 높으며, 2000년 이후 출원 건수가 상당히 증가하였다. 일본의 경우 1990년대 많은 양의 특허가 출원되었지만, 최근에는 출원 건수가 감소하였다.

Table 2-4에 나타난 바와 같이, 출원인을 기준으로 ASK, Foseco, Toyota 순으로 많은 특허를 출원하였다. 특히 Ask의 경우 무기바인더와 관련된 특허를 전세계적으로 100여개 이상 출원하여 특허를 가장 많이 보유하고 있다. Foseco는 무기바인더 특허를 31개 보유하고 있고 여러 나라에서 특허권을 확보하였고 우리나라의 디알엑시온도 여러 나라에서 무기바인더에 대한 특허권을 보유한 것으로 조사되었다.

무기바인더는 대부분 물유리인 규산나트륨에 계면활성제, 금속 수화물을 첨가하여 사용하고 있다. 바인더에 추가하여 사용하는 첨가제로는 수산화칼륨, 계면활성제, 이소프로필 알콜[17]을 사용하거나 보레이트, 바륨 설페이트[18]를 주로 사용하였다. 또 다른 첨가제로는 황산바륨, 비정질 이산화규소[19]를 사용하였고 알칼리 금속 수화물, 전분, 알킬 실리케이트[20]를 사용하거나 술폰산, 산화알루미늄, 인산염[21]을 사용한 특허가 있었다.

John T. Fox[22]는 주조 공장의 휘발성 유기화합물 배출량의 최대 70%를 차지하는 유기바인더를 대체하기 위해 sodium silicate, collagen, C+K/Li silicate, C+Na silicate 바인더를 사용하여 유기바인더인 phenolic urethane과 열중량분석, 고온 변형 테스트 등의 실험 결과를 비교하였다. Collagen만 단독으로 사용할 경우, 낮은 수소 결합 에너지 때문에 물리적 특성이 우수한 중차를 얻지 못하지만, collagen을 sodium silicate 또는 K/Li silicate와 함께 사용할 경우에는 phenolic urethane 바인더를 사용한 경우보다 열에 강하고 철의 침식을 방지할 수 있었다.

Table 2-4 Patent trends by major companies for inorganic binder

	KR	US	EP	JP	CN	WO	Total
Ask	17	0	27	27	20	21	112
Foseco	4	1	9	9	2	6	31
Toyota	1	5	5	1	2	3	17
Minelco	2	2	4	5	0	2	15
DR Axtion	2	0	4	0	2	2	10

*ref) 2017 KITECH patent strategy support project*

Ahmad Rabbii[23]는 주조 공정에 사용하기 위한 sodium silicate 무기바인더 개발에 관해 연구하였다. Sodium silicate 용액을 산성화하여 겔화시킨 후 이를 무기바인더로 사용하였다. Sodium silicate의 농도는 55%로 조절하고 1-2%의 설탕을 첨가하여 바인더의 점도를 조절하였다. Sodium silicate 용액은  $\text{SiO}_2$ 와  $\text{Na}_2\text{O}$ 의 비율을 3.3으로 하였을 때 가장 적합한 점도를 나타냈으며, 내수성과 중자의 안정성이 가장 높게 나타났다.

Min A Bae[6]는 sodium silicate에 calcium carbonate, activated carbon, monosaccharide 등을 첨가하여 중자를 제조하고 알루미늄 주조를 통해 연소 특성을 분석하였다. 첨가제를 사용한 중자의 강도는 상용 무기바인더보다 높게 나타났으며, monosaccharide를 첨가한 바인더의 내습 강도는 sodium silicate보다 42% 높게 나타났다. 또한 monosaccharide를 첨가한 무기바인더는 주조 과정에서 고온에 노출된 첨가제가 가스층을 만들어 주조품 표면의 소착이 발생하지 않았다.

Sang-Soo Shin[7]는 유기와 무기 바인더를 이용해 알루미늄 재질의 실린더 헤드를 제작하여 주조품의 미세 구조와 기계적 특성을 평가하였다. 또한 주조 과정에서 발생하는 가스량과 성분을 분석하였으며, 유기 중자는 무기 중자에 비해 가스 발생량이 많을 뿐만 아니라 휘발성 유기 화합물의 발생도 많았다. 또한 유기 중자를 이용해 제조한 주조품은 미세 기공이 많고 큰 DAS 값을 나타내, 무기 중자가 유기 중자에 비해 우수한 성능을 나타내는 것을 확인하였다.

Lai Song[24]은 무기바인더의 내습 성능을 개선하기 위해 바인더와 함께 첨가제를 사용하였다. 첨가제는 micro silica를 사용하였고 5% polyvinyl alcohol 용액과 borax 등을 사용하여 인장 강도를 측정하였다. Micro silica, polyvinyl alcohol, borax, B agent의 최적 비율은 25:20:2:1로 나타났으며, 첨가제들의 최적 사용량은 주물사 대비 0.96%이었다. 이 조건에서 상온 인장 강도는 1.81 MPa이었으며, 2시간 동안 35°C, 90% RH 조건에 노출된 내습 강도는 1.61 MPa로 나타나, 분말 첨가제를 사용함에 따라 중자의 내습 강도가 크게 개선되는 것을 확인하였다.

Fang-hai Xin[25]은 sodium silicate를 사용한 바인더의 성능을 개선하기 위해 potassium hydroxide, sodium hexametaphosphate, white sugar를 첨가하여 인장 강도를 측정하였다. Sodium silicate, potassium hydroxide, sodium hexametaphosphate, white sugar의 최적 비율은 1000:40:5:5이었으며, 바인더 2%와 함께 micro silica powder를 첨가제로 0.6% 사용하였다. 25°C, 40% RH 조건에서 중자의 인장 강도는 2.49 MPa로 나타나 기존 바인더보다 2배 더 높은 강도를 나타냈다. 이는 모래 표면에 널리 분포한 potassium hydroxide와 micro silica 첨가제의 -OH 그룹에 의한 반응으로 강도가 개선되었다.

Jing-ying Sun[26]은 알루미늄 주조에서 유기와 무기바인더를 사용할 때 열전달 계수

(heat-transfer-coefficient)에 대한 연구를 진행하였다. 열 전달 계수에 대한 분석은 용탕 주입 후 응고 과정의 온도를 측정하여 마그마 소프트웨어를 이용해 계산하였다. 응고 과정에서 무기 바인더를 사용한 증자는 유기 바인더를 사용한 증자보다 온도가 빠르게 상승하고 주조품의 온도는 무기바인더를 사용할 때 더 빨리 감소하였다. 또한 소프트웨어를 이용한 분석 결과와 실제 실험 결과는 동일하게 나타나, 소프트웨어를 이용해 주물의 수축 형태를 예상할 수 있었다.

A. Bobrowski[27]은 geopol이라는 무기바인더를 사용할 때 첨가제로 relaxation additive의 유무에 따른 BTEX 가스 발생량을 분석하였다. 첨가제는 잔류 강도를 줄이고 탈사 성능 향상을 목적으로 사용하였다. Relaxation additive는 2%를 사용하였고 relaxation additive의 사용은 BTEX 화합물 뿐만 아니라 전체 가스발생량에 영향을 미치지 않고 relaxation additive의 종류에 따라 벤젠 발생량을 줄일 수 있는 것으로 나타났다.

I. Vaskova[28]는 alumina silicate 기반의 무기바인더인 geopolimer를 사용한 증자 제조에 대해 연구하였고 alkali silicate 기반의 무기바인더와 강도, 탈사 등의 성능을 비교하였다. 또한 바인더와 함께 3가지 종류의 파우더를 첨가제로 사용하였으며, alkali silicate 기반의 무기바인더는 첨가제 B와 C를 함께 사용하였을 때 탈사 등의 성능을 충분히 확보하였다. Geopolymer 바인더는 25°C, 65% RH 조건에서 24시간 후 내습 강도는 alkali silicate 바인더에 비해 20% 낮게 나타났다. 또한 알루미늄 주조를 통해 주조품의 강도, 탈사 특성도 함께 평가하였으며, 첨가제 A와 B를 사용하였을 때 강도와 탈사 성능이 우수하였다.

무기바인더는 주조 과정에서 유해가스가 발생하지 않는 장점도 있지만, 탈사나 주조품의 벤딩 등의 문제를 해결하기 위해 바인더에 첨가제를 추가하여 사용하거나, 바인더와 함께 고상 파우더를 첨가하여 사용하고 있다.

## 2.4 폐주물사 재생 기술

주형 재료는 주물사, 점결제, 보조첨가제 등을 배합하여 사용하며, 일반적인 주조 공정에서 발생하는 폐주물사는 Fig. 2-4와 같이 형을 해체하는 공정과 탈사 공정에서 발생한다[29].

폐주물사의 재생 방법은 주조 공정에 사용되는 점결제와 첨가제의 종류에 따라 다양한 방법의 재생 기술이 개발되고 있으며, 일반적으로 알려진 재생 방법은 Fig. 2-5와 같다[30].

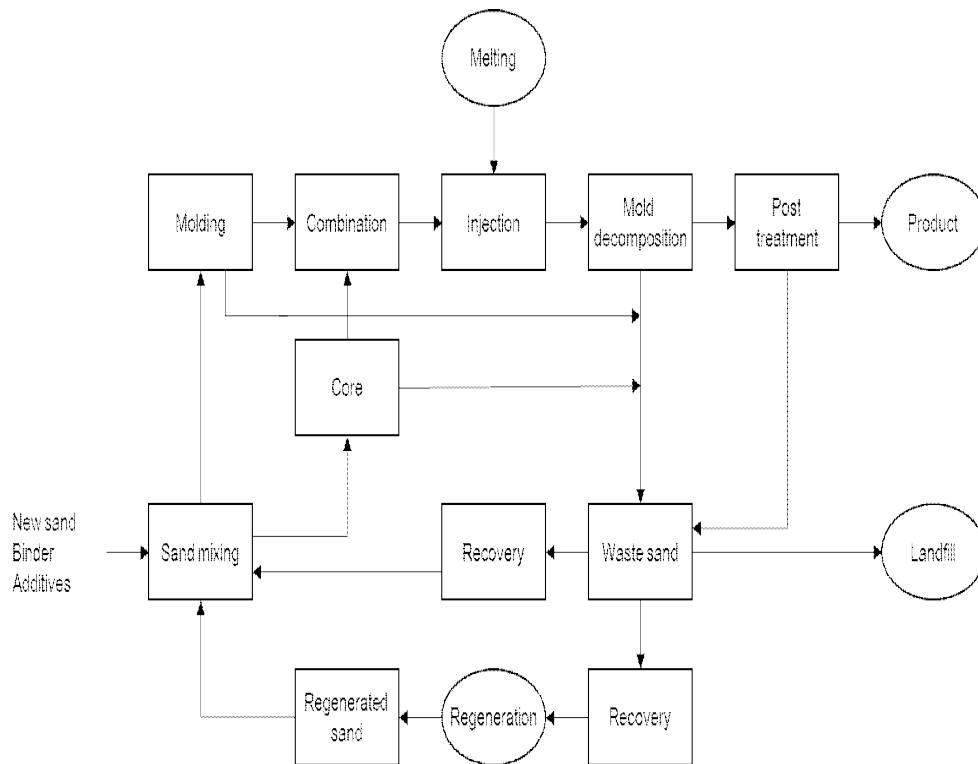


Fig. 2-4. Generation of waste sand in casting process[29].

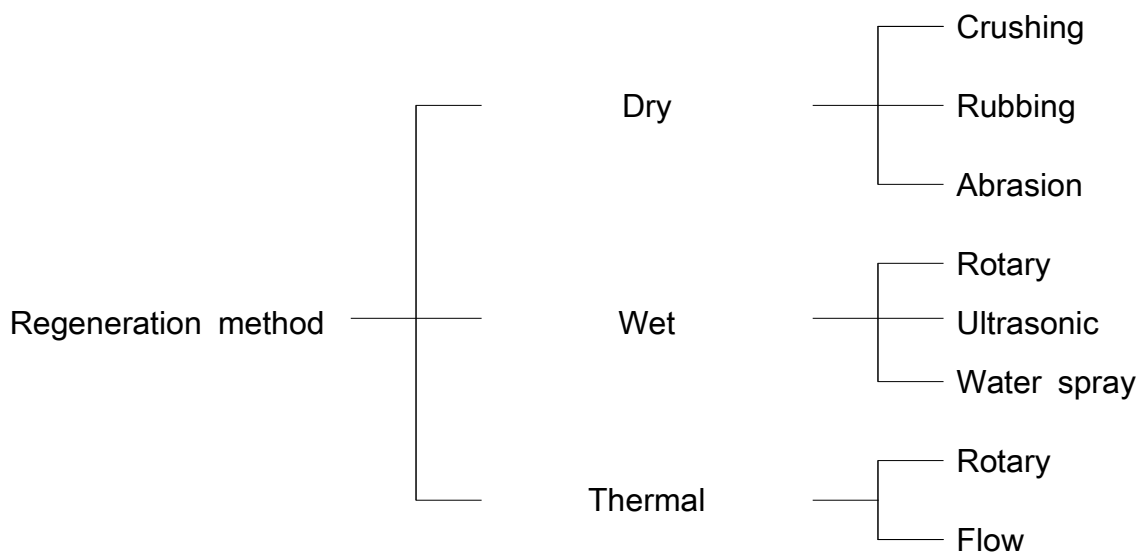


Fig. 2-5. Regeneration method of waste sand[30].



재생 기술은 단독으로 사용하기보다는 2가지 이상의 방법을 혼합하여 사용하고 있으며, 다양한 혼합 방법을 Fig. 2-6에 나타내었다[30].

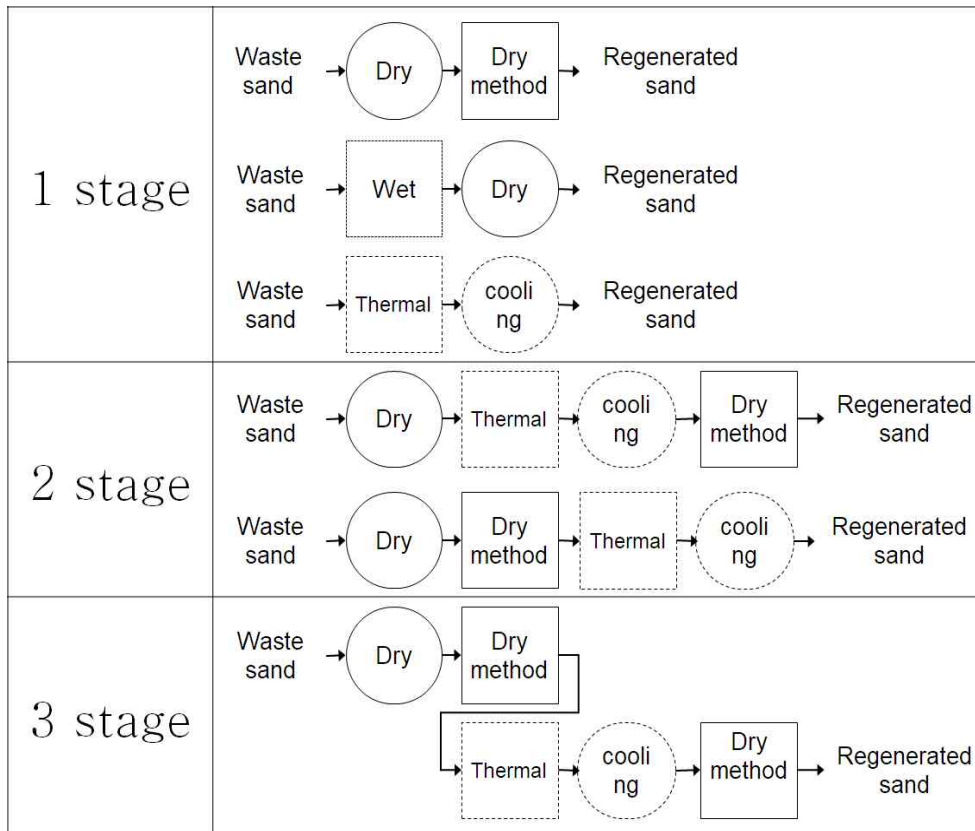


Fig. 2-6. Process by regeneration method[30].

#### 2.4.1 특허 출원 동향

재생 기술은 무기바인더와 유사하게 중국의 출원 비중이 가장 높게 나타났고 2000년대 이후 출원 건수가 급증하였다. 출원 건수의 급증은 중국의 영향이 높은 것으로 파악되었다.

폐주물사 재생 기술을 보유한 기업의 국가별 특허 동향을 Table 2-5에 나타내었다. 중국의 Hefei city는 모든 특허를 중국에만 출원하였으며, 일본의 Kao는 모든 특허를 유럽에 출원한 것으로 나타났다. 무기바인더에 대한 특허를 가장 많이 보유한 Ask는 사재생 기술에 대한 특허 또한 한국, 미국, 일본 등 여러 나라에 특허권을 보유한 것으로 조사되었다.

미국, 일본, 중국 등에 출원된 폐주물사의 재생 방법에 대한 현황을 Table 2-6에 나타내었다. 무기바인더의 대표 물질인 sodium silicate가 사용된 바인더는 대부분 습식 재생을 통해 바인더를 제거하였으며, 건식 또는 열적 재생 방법과 혼합하여 재생하는 공정도 있었다.

Table 2-5 Patent applications for major companies on regeneration technology

	KR	US	EP	JP	CN	WO	Total
Hefei city	0	0	0	0	14	0	14
Kao	0	0	9	0	0	0	9
Ask	1	2	0	1	1	1	6
Sinto	0	0	6	0	0	0	6
Toyota	0	0	6	0	0	0	6

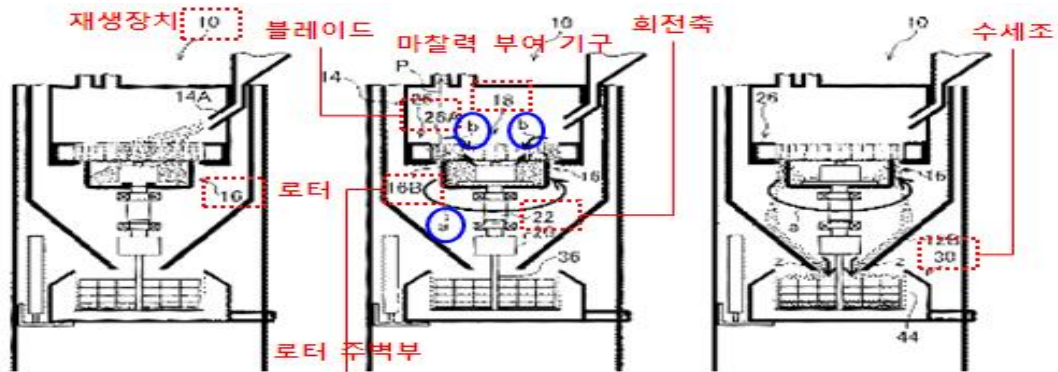
*ref) 2017 KITECH patent strategy support project*

Table 2-6 Contents of patents for regeneration technology

	Number	Applicant	Title	Regene- ration method	Target binder	Cleaning solution
USA	10035181	Sinto [31]	Apparatus and a method for reclaiming foundry sand	dry & wet	sodium silicate	water
Japan	6445334	Asahi [32]	Regeneration method of recovered casting sand	dry & wet	sodium silicate	water
Japan	6445333	Asahi [33]	Regeneration method of recovered casting sand	wet	sodium silicate	alkali
Japan	5110984	Kao [34]	Regeneration method of recovered casting sand	dry & wet	furan	water
China	202239480	Ningxia [35]	Waste foundry sand reusing device	wet	sodium silicate	water
China	204657398	Sinto [36]	Casting sand regenerating unit	dry & wet	sodium silicate	water
China	107983907	Hefei [37]	Waste foundry sand regeneration method	wet & thermal	sodium silicate	acidic
China	104959531	Pingdingsh an [38]	Waste foundry sand dealkalizing regenerative production equipment	wet	sodium silicate	acidic

Sinto에서 개발한 폐주물사 재생 장치는 Fig. 2-7과 같이 건식과 습식 방법을 혼합한 재생 방법을 제시하였다[31]. 사용된 바인더는 sodium silicate 무기바인더이며, 세척액으로는 상온의 물 또는 온수를 사용하였다. 구체적인 재생 방법은 폐주물사를 재생장치에 넣으면, 블레이드에 의해 작은 덩어리로 1차 파쇄되며, 이를 반복하여 파쇄를 진행한다. 충분히 파쇄된 모래는 수세조로 낙하하여 물과 연마제에 의해 교반되면서 바인더를 제거하게 된다. 이후 원심 탈수를 거쳐 컨베이어를 통해 재생사를 생산하게 된다.

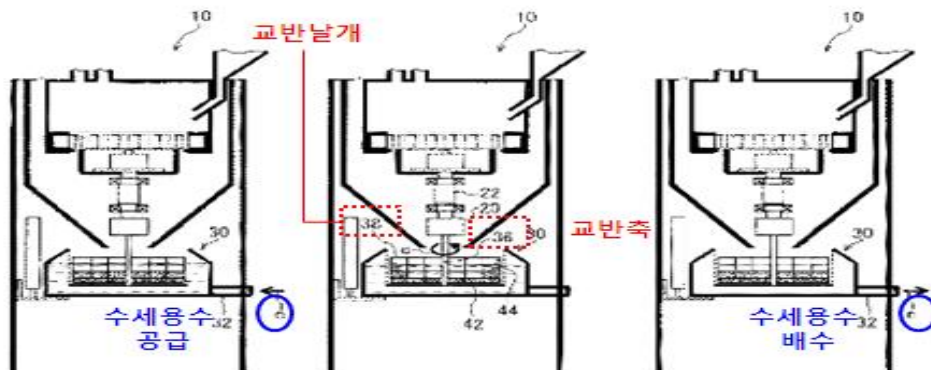
폐주물사 재생 기술에 대한 국내 등록된 특허 동향을 Table 2-7에 나타내었다. 현대자동차의 특허는 건식과 습식 방법을 혼합하여 폐주물사를 재생하였으며, 재생 후에는 시멘트 원료 등으로 활용하고자 제안하였다[39]. 구체적인 재생 방법은 Fig. 2-8에 나타내었으며, 주조 단계에서 1,200℃ 이상으로 가열된 폐주물사와 물을 혼합하고 단위면적당 3.5 kW의 초음파를 폐주물사 혼합액에 주사하여 표면에 잔류한 바인더를 제거하였다. 또한 표면처리장치를 이용해 폐주물사와 혼합액을 원심탈수하여 세척액과 재생사를 분리하였으며, 최종적으로 열풍을 이용해 재생사를 건조하였다. 마지막으로 회전 가능한 연마봉을 이용해 잔류한 바인더를 제거하는 과정으로 폐주물사를 재생하였다.



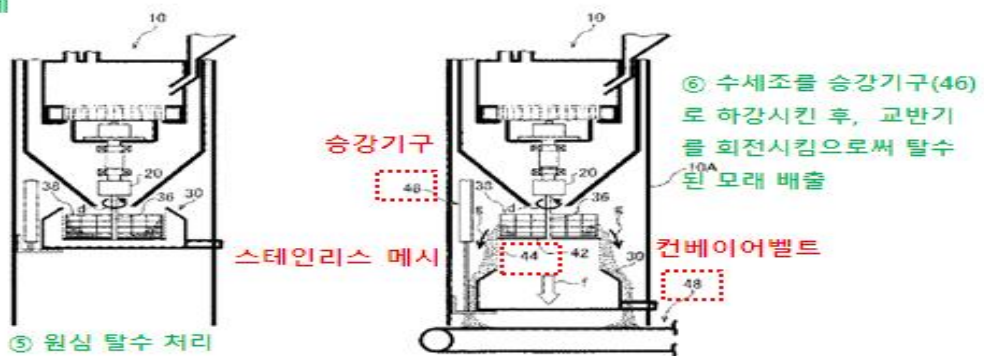
① 사용한 주물사 투입

② 회전(a참조)에 의한 원심력으로 모래가 로터 주벽부(16B)에 퇴적, 로터(16)을 넘어 모래가 블레이드(26A)에 충돌함으로써 다시 되돌려짐(b참조) → 균열 발생

③ 모래가 수세조(30)내에 낙하



④ 모래, 물 및 연마제 교반되면서 모래 수세



⑤ 원심 탈수 처리

Fig. 2-7. Regeneration process of Sinto company[31].

Table 2-7 Korea patents for regeneration technology

특허명	적용대상	방법	주요특징	출원인	비고
붕괴성이 우수하고 반복재생사용이 가능하며 강도가 높은 CO <sub>2</sub> 주형용 주물사	주물사	건식	1. 점결제(규산소다 2-4%), 보조점결제(폴리머 0.5-2%) 2. 점결제(폴리머 0.5-3%), 경화촉진제(소석회 0.5-3%) 3. 강도 6kg/cm <sup>2</sup> 이상	개인 [40]	특허권자 (중소기업 진흥공단)
주물사 재생설비용 사재생기	폐주물사	건식	1. 마찰판을 다수 설치하여 표면 약품 제거 및 입도 균일 2. 중앙 수평축 및 수직축을 기준으로 대칭되도록 설치	개인 [41]	등록 2012.10
폐주물사를 이용한 재생 모래의 제조방법	규산소다 와 CO <sub>2</sub> 가스	건식 & 습식	1. 선별, 분리, 파쇄, 연마, 미분흡입 → 염산과 설파민산(Sulfamic acid)의 혼합산으로 교반, 수세, 탈수	개인 [42]	등록 2007.09
초음파를 이용한 폐주물사 점결제 박리장치	폐주물사	건식 & 습식	1. 폐주물사 분쇄 → 물과 혼합 → 초음파 주사 → 건조 → 연마 → 체거름	현대자동차 [39]	등록 2012.01
폐주물사의 재생방법 및 그 장치	주조용 형틀의 폐주물사	습식	1. 물과 폐주물사 교반(규산소다, 페놀수지계 분리) 2. 스크류와 샤프기로 세척 3. 처리수는 저장조에 모아 여과, 농축 후 점결제로 재사용 4. 주물사 건조	개인 [43]	등록 1999.04
주물용 회수사 처리시스템	주물작업 에 사용된 회수사	습식	1. 고온의 회수사에 수분 공급→냉각	개인 [44]	등록 2014.08
주물사의 열적 재생방법	물유리로 오염된 폐주물사	건식 & 소성	1. 물유리+금속산화물의 결합제가 사용된 폐주물사 2. 3cm이하로 폐주물사 파쇄 or 파쇄없이 열처리 3. 200°C, 5-8분, 로터리 킬른 →산소비정도(80%감소)를 재생 변수로 사용 4. 물유리 구성 비율 명시, 다양한 실시에 포함	ASK [45]	등록 2015.08
폐주물사 재생장치	폐주물사	소성	1. 에너지 손실을 최소화한 유동상 재생 가열로 2. 내부온도 680-700°C	개인 [46]	등록 2011.09
주형의 제조방법	주형 제조방법		1. 재생 주물사를 이용한 주형 제조 방법	KAO [47]	등록 2015.08

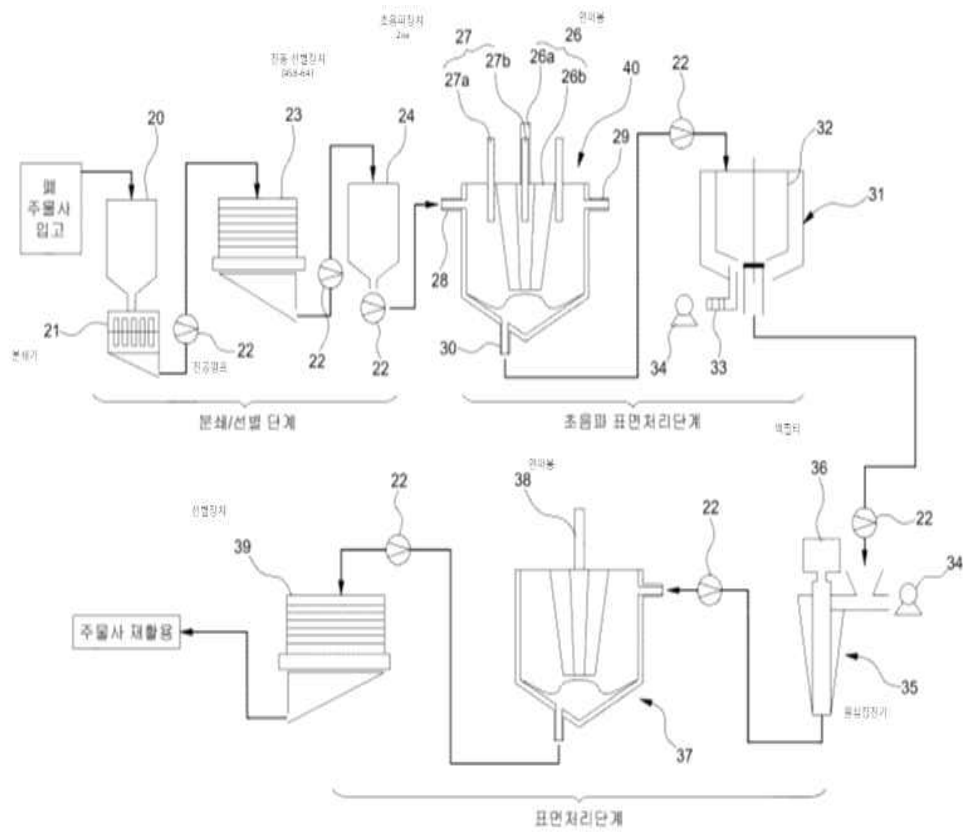


Fig. 2-8. Regeneration process of Hyundai motor company[39].

## 2.4.2 연구 논문 현황

주조 공정에서 발생한 폐주물사를 재생하는 논문은 Table 2-8과 같다. 사용된 바인더는 대부분 벤토나이트이며, 재생사는 주조 공정에 사용되지 않고 콘크리트 재료 중 잔골재를 대체하였다. 생형은 주물사, 벤토나이트, 씨콜, 물을 일정 비율로 섞어 주형을 만들고 공장 내에서 충분히 재사용된 후 폐기 처리하기 때문에 Table 2-9와 같이 간단한 처리를 통해 콘크리트 재료의 대체 물질로 사용하는 것이 효과적일 수 있다. 그러나 sodium silicate 계열의 무기바인더는 재생 공정을 통해 중자 또는 주형을 만드는데 사용할 수 있다.

I. Izdebska-Szanda[48]는 furan resin과 soluble sodium silicate에 thermoplastic polymer와 emulsion polymerization을 1%씩 첨가해 만든 바인더에 경화제인 ethylene glycol을 넣어 중자 특성을 평가하고 물리적 재생을 통해 재생사의 특성을 평가하였다. 특성 분석은 clay, homogeneity index, dust, loss on ignitron (LOI), bending strength를 측정하였고 폐사의 물리적 재생을 통해 최대 70%는 재사용이 가능하였다. 또한 2013년 연구에서는 폐사의 10회 재사용 특성을 분석하였다[49]. 1차 재생사의 바인더 함량은 0.7%로 높게 나타났지만, 3회 재생사부터는 0.6% 이하로 나타났고 이는 10회 재생사까지 일정하게 유지되었다. 또한 LOI, bench life, bending strength도 3회 재생사부터 일정하게 유지되었다. 폐사를 재생하는 과정에서 발생하는 미분을 콘크리트 재료로 사용하거나 재생사의 잔골재 대체 가능성 등의 다양한 방법으로 폐사를 재사용하는 연구를 진행하였다.

Meera K. Joseph[50]는 벤토나이트를 점결제로 사용하는 소형 주조 공장의 폐사를 물리적으로 재생하는 실험을 진행하였고 LOI와 bending strength 분석을 통해 재사용 가능성을 평가하였다. 폐사의 LOI는 1.2%, 강도는  $48 \text{ N/cm}^2$ 이고 1차 재생사의 LOI와 강도는 각각 0.72%,  $75 \text{ N/cm}^2$ 이었다. 5차 재생사의 LOI와 강도는 각각 0.56%,  $140 \text{ N/cm}^2$ 로 나타나 재생사의 LOI가 낮을수록 높은 강도를 나타냈다.

M. Skrzyński[51]은 유기바인더와 무기바인더 종류에 따른 폐사의 물리적 재생에 대한 연구를 진행하였다. 사용된 폐사는 geopol binder를 사용한 폐사 70%에 Rezolt(I), Estrofen(II), Avenol(III) 바인더를 사용한 폐사 30%를 섞었고 물유리 바인더를 사용한 폐사 70%에 Estrofen 바인더(IV)를 사용한 폐사 30%를 섞어 실험에 사용하였다. 특성 분석은 분진량, 입도, LOI, pH,  $\text{Na}_2\text{O}$ , 인장 강도를 진행하였고 재생사를 3회 재사용하였을 때의 특성을 비교하였다. I-III 폐사는 진동 재생에 의한 효과가 좋았으나, IV 폐사는  $140\text{-}200^\circ\text{C}$ 로 미리 가열해야만 진동을 통해 바인더를 쉽게 제거할 수 있었다. 그리고 재생사는 새로운 주물사를 20% 섞어야만 재사용이 가능하였다.



Table 2-8 Paper lists on the regeneration of waste sand

Binder	Sand	Method	Criteria & results	Use	Reference
phenol resin	natural	thermal	LOI 96%	casting	[52]
phenol resin	natural	thermal & chemical solution	LOI, compressing resistance	casting	[53]
bentonite	natural	chemical solution	removal of heavy metal, Pb 100%, As 71%	casting	[54]
bentonite	green	crusher & mill	chemical composition, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.32%, Na <sub>2</sub> O 0.16%	casting	[55]
bentonite	green	nothing	partial replacement of natural sand, up to 30%	mortar	[56]
bentonite	natural	nothing	partial replacement of fine aggregate, up to 15%	concrete	[57]
bentonite	natural	nothing	partial replacement of natural fine sand, 5-10%	concrete	[58]
-	-	sieving, under #100	partial replacement of clay, up to 15%	tile	[59]
bentonite	natural	nothing	waste foundry sand & recycled glass	embankment	[60]
-	natural	separate	partial replacement of fine and coarse aggregate, up to 30%	concrete	[61]
-	natural	nothing	partial replacement of fine aggregate, up to 30%	concrete	[62]
-	-	nothing	partial replacement of natural sand, up to 20%	concrete	[63]
-	natural	nothing	partial replacement of portland cement, up to 40%	concrete	[64]

M. Lucarz[65]는 furfuryl alcohol 바인더와 경화제로 sulphone group을 사용한 유기바인더의 TG-DTA 분석을 통해 최적 열적 재생 온도에 대해 연구하였다. 경화된 유기바인더를 열분석하여 열적 재생에 필요한 최적 온도는 600-700℃로 나타났다. 700℃에서 20분간 소성한 재생사는 원사와 비교해 30% 이상 높은 굽힘 강도를 나타냈으며, 바인더 경화 시간이 증가함에 따라 강도의 차이는 더 커졌다. 24시간 경화 시 원사의 굽힘 강도는 3.6 MPa이고 재생사의 굽힘 강도는 4.1 MPa로 나타나 재생사의 강도가 원사보다 10% 높게 나타났다.

Xiaolong Gong[66]는 벤토나이트와 페놀 바인더가 혼합된 폐사의 습식 재생에 대한 연구를 진행하였다. 재생 방법은 열적-물리적 재생과 알칼리 용액-물 세척, 알칼리 용액-산성 용액 세척, 물 세척 등의 방법을 비교하였으며, 재생사의 분석은 압축 강도, 성분 분석, 표면 분석 등을 진행하였다. 알칼리 용액을 이용하여 바인더를 제거한 재생사는 벤토나이트, 페놀 바인더, 석탄 분진을 효과적으로 제거하여 원사와 유사한 특성을 나타냈다. 특히 압축 강도는 열적 재생과 물 세척 방법보다 8배와 2배 높게 나타났다. 벤토나이트와 유기 바인더를 점결제로 사용한 폐사는 알칼리 용액-물 세척을 통해 사용된 바인더가 충분히 제거되었고 재생사의 품질도 열적, 물 세척 재생보다 월등히 높게 나타났다.

유기바인더 중 하나인 페놀수지를 사용한 폐주물사는 열적 재생 또는 열적 재생과 습식 재생을 혼합하여 재생하는 연구가 있었으며[52, 53], 재생사는 주조 공정에 다시 사용할 수 있다고 소개하고 있다. 그러나 무기바인더를 사용한 폐주물사는 열적 재생을 하게 되면, 바인더의 완벽한 제거가 어려워 원사에 재생사 일부를 섞어서 사용해야 된다.

Sourav Kayal[67]은 생형 구조에 사용되는 벤토나이트, 씨콜을 사용한 경우와 sodium silicate를 사용한 폐사의 건식과 습식 재생 방법에 대해 연구하였다. 건식 재생은 세라믹 볼을 넣고 저속에서 5분간 교반한 후 체거름을 통해 주물사 표면에서 떨어진 바인더를 제거하였다. 습식 재생은 폐사 대비 1:1 무게비로 물을 넣고 교반한 후 48시간 방치하고 건조하였다. 재생사의 분석은 성분, 입도, 압축 강도, 전단 강도, 통기도 등을 측정하였다. 벤토나이트를 사용한 건식 재생사의 압축 강도는 원사보다 현저히 낮았으나, 습식 재생사의 압축 강도는 원사와 유사하게 나타났고 전단 강도도 압축 강도의 결과와 유사하였다. Sodium silicate를 사용한 재생사의 통기도는 원사보다 높았고 건식 재생사의 압축과 전단 강도는 원사와 유사하였지만, 습식 재생사의 강도는 원사보다 낮았다.

규산나트륨이 주 물질인 물유리 바인더를 사용한 폐사는 대부분 습식 재생을 통해 재사용하고 있는 것으로 나타났다. Mateusz Stachowicz[68]는 물유리 바인더가 사용된 중자 폐사를 건식 방법과 습식 방법으로 재생하였다. 건식 방법은 물리적으로 폐사를 파쇄하였고 습식 방법은

물을 소량 첨가하여 폐사를 재생하였다. 재생사는 인장 강도, 휨 강도 그리고 통기도를 측정하여 원사와 결과를 비교하였다. Zitian Fan[69]도 물유리를 사용한 폐사를 건식 방법과 습식 방법으로 재생하였다. 건식 방법은 바인더 제거율이 20-30%로 낮았으나, 습식 방법은 바인더 제거율이 85-95%로 높았다. Lichi Wang[8]은 물유리를 사용한 폐사를 습식 방법으로 재생하였으며, 재생 과정에서 초음파를 추가하였다. 바인더 제거율은 재생사의  $\text{Na}_2\text{O}$  성분을 분석하여 계산하였다. 초음파 조건에 따라 바인더 제거율은 다르게 나타났으며, 최대 90%의 제거율을 나타내었다.

Dewi Idamayanti[70]은 물유리 바인더를 사용해  $\text{CO}_2$  가스로 경화한 폐사를 습식 재생하는 실험을 진행하였다. 폐사의 재생은 물리적으로 파쇄한 후 폐사 대비 1:1 비율로 물을 넣고 1,400 rpm로 고속 교반한 후 총 5회 세척하였다. 재생사의 분석은 LOI, 입도, dust, sintering point를 진행하였다. LOI는 세척 횟수가 증가할수록 감소하여 5회 세척한 재생사의 LOI는 0.35%로 원사의 0.31%와 유사하였다. 원사의 입도는 AFS 81이었으나, 1회 세척한 재생사의 입도는 AFS 56이었고 세척 횟수가 증가할수록 입도는 원사와 유사하였다. 재생사의 분석 결과를 원사와 비교하였지만, 재생사를 다시 중자로 만들어 재사용 가능성을 평가하진 않았다.

Mateusz Stachowicz[68]는 물유리 바인더를 마이크로웨이브로 경화한 폐사의 dry activation 과 wet activation 공정으로 재생할 경우의 특성을 분석하였다. 특성 분석은 통기도, 인장 강도, 압축 강도를 진행하였다. 물유리 바인더는  $\text{SiO}_2$ 와  $\text{Na}_2\text{O}$ 의 비율이 2.5인 sodium silicate 1.5 wt%를 사용하였고 바인더의 점착력을 높이기 위해 교반 과정에서 0.5 wt%의 물을 추가로 넣어서 혼련사를 제조하였다. Wet activation 방법을 사용한 재생사는 재사용과정에서 최초 사용한 1.5 wt%보다 적은 0.6 wt%의 바인더만 사용하여도 충분한 특성을 나타냈다. 5 단계의 세척 과정을 거친 재생사의 물리적 특성은 원사와 유사하였고 재생사는 새로운 주물사와 섞지 않고 100% 재사용이 가능하였다.

R. Dańko[71]는 무기바인더인 Rudal, Rezolit와 두 바인더의 혼합물을 사용하였을 때 발생하는 폐사를 1차 물리적 파쇄 후 2차 습식 재생 공정을 통해 재생사의 특성을 분석하였다. 습식 재생 공정은 교반 속도와 교반 시간을 변수로 사용하였으며, 재생사 분석은 성분 분석, dust 함량, LOI, pH 등을 진행하였다. Rudal 바인더를 사용한 폐사는 교반 속도 560 rot/min, 교반 시간 15 분일 때  $\text{Na}_2\text{O}$  함량이 원사와 유사하였다. 교반 속도가 너무 빠르면 주물사가 손상되어 중자 특성에 나쁜 영향을 미치는 것으로 나타났다.

Lichi Wang[72]은 sodium silicate 무기바인더가 사용된 폐사를 습식 재생하면서 발생하는 폐수의 재활용에 대해 연구하였다. 폐수는 1차 여과하여 quicklime powder를 사용하여 가성소다

를 생산하였으며, 가성 온도, 시간, quicklime의 양에 따른 가성소다의 생산 효율을 비교하였다. 최종적으로 이를 농축하여 다시 바인더로 사용하기 위해 강도 평가를 진행하였다. 폐수의 가성율은 92% 이상이었으며, 재생산한 바인더를 이용한 강도는 상용 물유리의 강도와 유사하게 나타나, 습식 재생 과정에서 발생한 폐수에서 재사용이 가능한 무기바인더를 회수하는 연구를 진행하였다.

물유리 바인더를 사용한 폐사를 습식 재생할 때 사용하는 세척액은 2% 구연산 나트륨[73], 5% 수산화나트륨[74], 2% 옥살산[75]을 사용한 선행연구가 있었다. Sodium silicate를 기반의 무기바인더의 재생은 건식 또는 열적 재생보다 습식 재생에 의한 방법의 효과가 우수하며, 습식 재생에 사용되는 세척액은 물, 산성, 염기성 용액 등이 다양하게 사용되고 있다. 그러나 재생사의 특성 분석은 성분, 입도, 강도, LOI 등의 다양한 방법을 통해 원사와 특성을 비교하고 있지만, 재생사를 이용해 중자 또는 주형을 만들어 주조한 후 주조품의 품질을 분석한 논문은 거의 없다.

## 2.5 전과정평가 (Life Cycle Assessment)

전과정평가는 제품이나 서비스의 전과정, 즉, 원료 채취, 제품 제조, 제품 사용 및 폐기 과정에서 발생하는 환경영향을 평가하는 도구이다[76]. 전과정평가는 다양한 관점에서 제품의 환경영향을 줄이기 위한 방향을 제시하고 산업계, 정부, 의사 결정권자에게 전략 수립이나 제품 또는 공정의 설계에 대한 정보를 제공할 수 있다[77].

전과정평가는 Fig. 2-9와 같이 목적 및 범위 정의, 목록분석, 영향평가, 결과해석 등 총 4 단계로 구성되어 있다[78]. 목적 및 범위 정의 (Goal and scope definition)는 전과정평가 연구를 위한 방향을 설정하는 단계로서, 시스템 경계를 설정하여 데이터를 수집하고 기능 단위를 설정하게 된다. 목적과 범위는 연구 대상과 용도에 따라 달라지며, 전과정평가의 완성도를 결정하는 중요한 단계이다. 목록분석 (Inventory analysis)은 시스템 범위에 해당하는 input과 output 데이터를 수집하는 단계로, 연구 목적에 맞게 데이터를 수집하는 것이 중요하다. 영향평가 (Impact assessment)는 수집된 데이터를 다양한 영향평가 항목별로 분류하여 환경에 미치는 영향을 정량적, 정성적으로 추산하고 평가하는 과정이다. 결과해석 (Interpretation)은 목록분석과 영향평가 결과를 목적 및 범위 정의에 맞게 해석하는 단계이며, 의사 결정을 위한 최종 단계이다.

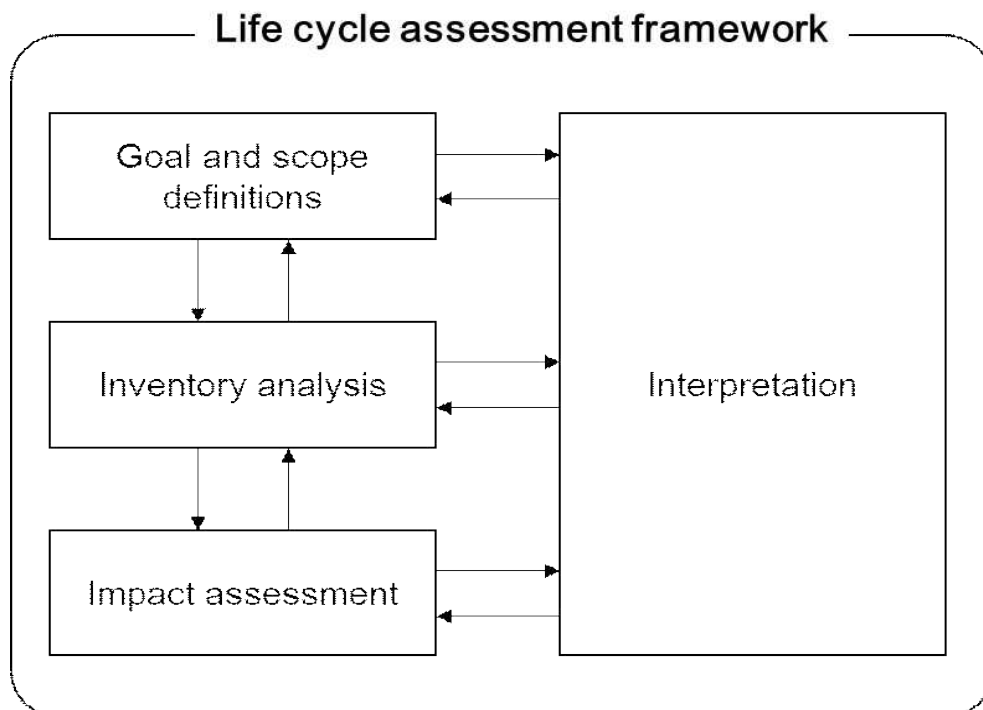


Fig. 2-9. Phase of life cycle assessment[78].

주조 공정에 대한 전과정평가는 유기바인더 또는 벤토나이트를 점결제로 사용한 논문들이 있었으며, 최근 들어 사용이 증가하고 있는 무기바인더를 사용했을 때의 전과정평가를 적용한 논문은 거의 없었다.

Anamarija Grbeš[79]는 크로아티아에서 silica sand 1톤을 만들 때 발생하는 환경영향을 전과정평가를 이용해 분석하였다. 또한 다양한 방법으로 silica sand를 만들 때 발생하는 환경영향을 비교하여 최적의 방법을 제시하였다. Silica sand 제조 공정은 load - feeding - washing - classifying - dewatering - drying 등의 15개 공정이 있으며, washing 공정 이후 electrostatic and magnetic concentration, flotation, gravity concentration의 공정을 대체했을 때 발생하는 환경영향을 비교하였다. 환경영향은 화석 연료, 전기, 약품 등의 사용에 의한 영향이 높게 나타났으며, 특히 화석 연료의 사용을 줄일 수 있는 공정을 개발하고 사용하는 것이 중요하다고 판단하였다.

Matthias Fawer[80]는 무기바인더의 주원료인 alkali silicate glass를 만들 때 물질, 에너지, 고형 폐기물, 대기 배출물 등을 고려하여 전과정평가를 할 때 기초로 사용되는 life cycle inventory를 만들었다. Silicate 바인더 중에서  $\text{SiO}_2$ 와  $\text{Na}_2\text{O}$ 의 비율이 3.3, 2.0로 구분하여 목록을 만들었으며, 유기바인더와 무기바인더를 사용한 주조 공정의 환경영향을 비교할 때 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

Gulnur Maden Olmez[81]은 주철과 주강 주조의 환경영향을 전과정평가를 이용해 분석하였다. 전과정평가에 사용된 방법론은 IMPACT 2002+를 사용하였고 기능단위는 1톤의 주강 제품으로 선정하였다. 여러 주조 공정 중 주강을 만드는 공정은 환경영향이 가장 높게 나타났고 영향평가 항목 중 human health와 climate change의 영향이 높게 나타났다. 따라서 주조 공장을 지을 때 두 가지 영향평가 항목을 줄일 수 있는 방향으로 설계해야 되며, 에너지 사용을 줄이거나 대기 배출물을 포집할 수 있는 설비 구축을 권고하였다.

Jozef Mitterpach[82]은 슬로바키아 주철 주조 공장의 환경영향을 평가하였다. 기능 단위는 1톤 주조품이며, 영향평가 방법론은 IMPACT 2002+를 사용하였다. 주형은 벤토나이트를 점결제로 사용하였고 중자는 alphaset 유기바인더를 사용하는 주조 공정을 대상으로 분석하였다. 또한 공정에서 발생하는 폐사는 다시 재사용하는 경우에 대한 회피영향을 고려하였다. 중자 또는 주형을 만들 때 폐사를 사용하게 되면, consumption of resources, ecosystem quality, human health 항목에서의 환경영향이 감소하였다. 또한 폐사의 재사용은 주물사의 구입 비용을 줄일 뿐만 아니라 운송에 대한 영향, 폐기물 발생량 등도 줄일 수 있어 중요한 요소라고 판단하였다.

Stephens Rober D.[83]은 알루미늄 주조에 사용되는 lost foam, semi-permanent mold (SPM), precision sand 방법에 대한 전과정평가를 통해 환경영향을 비교하였다. Lost foam과 semi-permanent mold 방법은 대부분의 항목에서 환경영향이 비슷하게 나타났지만, precision sand의 환경영향은 다른 방법보다 높게 나타났다. Raw material consumption 항목에서는 lost form과 SPM의 영향은 거의 유사하였으며, precision sand 방법의 환경영향은 높게 나타났다. Energy consumption, CO<sub>2</sub> emissions, solid and liquid waste 항목에서도 precision sand 방법이 다른 두 방법보다 환경영향이 높았다.

Ozge Yilmaz[84]는 주철 주조 공장의 운영 단계에서 발생하는 환경영향을 전과정평가를 이용해 분석하였다. 연구의 목적은 주철 주조 공정의 현재의 환경영향을 평가한 후 환경영향을 줄일 수 있는 여러 가지 방안을 제시하였다. 기능 단위는 주철 1톤 생산이며, 주형은 벤토나이트를 점결제로 사용하였고 중자는 phenol-formaldehyde 바인더를 사용하였다. 대체 공정은 cold blast cupola furnace, green sand molding and shell process로 선정하였다. 주철 주조 공정에서 발생하는 환경영향은 고형 폐기물, 대기 배출물과 에너지 소비에 의한 영향이 높게 나타났다. 환경영향을 줄이는 방법은 폐사의 재사용을 통해 폐사 발생량과 원사 구매량을 줄이는 것이다. 또한 폐금속을 원료 물질로 재사용하는 것도 좋은 방법이라고 제시하였다.

Samue Ghormley[85]는 주철 주조 공장에서 발생하는 폐사의 물리적, 열적, 마이크로웨이브 재생을 통해 자원 감소와 폐기물 최소화 관점에서 전과정평가를 통해 환경영향을 분석하였다. 기능 단위는 1톤의 중자이며, 새로운 주물사의 사용 감소로 이로 인해 GHG emission, ecotoxicity, human health 항목에서의 환경영향이 감소하였다. 폐사를 재생하는 것은 기업의 입장에서 재생 비용이 추가되지만, 원사 구입 절감에 따른 환경영향 감소와 폐기물 배출량을 줄일 수 있어 환경적 이득이 있다. 또한 ceramic sand는 silica sand보다 구매 비용이 높지만, 주조 과정에서 발생하는 문제를 줄일 수 있고 폐사를 효율적인 방법으로 재생한다면 충분한 경제성이 확보할 수 있다.

폐사를 재생하는 것은 재생 비용이 추가되지만, 원사 구입량을 줄일 수 있고 매립되는 폐사도 줄일 수 있어 전과정 측면에서 재생에 의한 회피 영향으로 인해 경제성과 더불어 환경성도 확보할 수 있다고 연구되었다.

## 2.6 경제성 분석

경제성 분석은 에너지, 약품 등의 사용량을 기준으로 재생 공정에 대한 비용을 평가하여 원사 구매 비용과 비교하여야 한다. 폐주물사의 습식 재생에 대한 경제성 분석은 재생 공정뿐만 아니라 재생과정에서 발생한 폐수처리에 대한 비용도 포함되어야 한다.

Lichi Wang[72]은 무기바인더를 사용한 폐주물사의 습식 재생과정에서 발생한 폐수를 다시 바인더로 재사용하기 위해 가성소다를 생산하는 연구를 진행하였다. 이 연구를 통해 폐수에서 충분한 강도의 바인더를 재생산하였지만, 습식 재생과정에서 발생한 폐수처리에 관한 연구가 없어 전체적으로 습식 재생의 처리효율성을 파악하는데 한계가 있다. 습식 재생과정에서 발생한 폐수의 처리는 주요 오염물질에 대한 특성파악이 선행되어야 하는데, 이에 관한 연구가 희소하기 때문에 폐주물사의 용출테스트를 통해 폐수의 특성을 개략적으로 파악하였다.

S. Ji[86]는 green sand, furan sand, phenolic sand, silicate sand를 다양한 방법의 용출테스트를 통해 32종의 polycyclic aromatic hydrocarbon(PAH) (Table 2-9)와 As, Ba, Cd, Pb 등의 11종의 중금속 성분을 분석하였다. 모든 종류의 폐사에서 30%의 나프탈렌이 검출되었고 green sand의 PAH 함량이 다른 종류의 폐사보다 높게 나타났다. 특히 silica sand는 대부분의 항목에서 다른 폐사보다 PAH 함량이 낮은 것으로 보고하였다.

한국생산기술연구원의 “주형종류별 폐주물사의 환경유해성 검토 및 적정 관리 방안 연구”에서는 벤토나이트, furan, sodium silicate, phenol 등의 바인더가 사용된 폐주물사의 중금속 함량을 분석하였다[87]. Phenol을 사용한 쉘 주형은 phenol 함량이 토양오염기준보다 1.5배 높게 나타났지만, 다른 시료들은 기준보다 낮게 나타났다. 그리고 폐주물사 전용 매립장에서 발생한 침출수는 모두 청정지역의 배출허용기준 이내로 나타나, 침출수가 토양 및 지하수 등을 오염시키는 영향은 아주 적다고 판단하였다. 또한 일반 토사 80%에 20%의 화학 점결제를 사용한 폐주물사를 혼합하여 성토재나 복토재 등으로 사용하는 것은 환경적인 측면에서 전혀 문제없었다.

이상과 같이 폐사에 대한 환경영향은 상이하게 보고되어, 본 연구에서는 습식 재생에서 발생한 폐수의 특성을 분석하고 응집을 통해 방류수 수질기준을 안정적으로 유지하기 위한 폐수처리 실험을 실시하였다. 그 결과를 바탕으로 폐수처리에 필요한 에너지 및 약품비용을 산정하고 폐수처리과정을 포함한 습식 재생의 전공정에 대한 경제성을 분석하였다.



Table 2-9 Chemically analysed PAH compounds in waste sand[86]

unit : mg/kg

	Green sand	Furan sand	Phenolic sand	Silicate sand
Naphthalene	2.50	0.19	0.55	0.05
2-Methylnaphthalene	1.40	0.01	0.12	0.03
1-Methylnaphthalene	0.86	0.03	0.07	0.01
Biphenyl	0.88	0.10	0.13	0.02
3-Methylbiphenyl	0.19	0.09	0.03	0.01
Asenaphthalene	0.05	0.00	0.00	0.00
Asenaphtene	0.23	0.04	0.01	0.00
Dibenzofurane	0.44	0.09	0.13	0.02
Fluorene	0.14	0.06	0.02	0.01
Diphenzontiofene	0.05	0.00	0.00	0.00
Phenantrene	0.82	0.04	0.07	0.07
Anthrasene	0.16	0.01	0.03	0.02
2-Methylantrasene	0.25	0.01	0.03	0.02
1-Methylantrasene	0.21	0.00	0.00	0.02
2-Phenylnaphthalene	0.16	0.01	0.02	0.02
Fluoranthene	0.14	0.00	0.01	0.02
Pyrene	0.10	0.00	0.01	0.02

### 제3장 실험 방법

#### 3.1 실험 대상

폐주물사는 주조 공정 중에서 다양한 형태로 배출될 수 있다. Fig. 3-1에 나타난 바와 같이, 주물사와 바인더를 섞는 과정에서 발생하는 혼련 폐사가 있고 중자를 제조하는 과정에서 불량으로 판정되어 발생하는 중자 폐사가 있으며, 주조 후 탈사과정에서 발생하는 주조 폐사로 구분할 수 있다. 본 연구는 폐주물사 발생량이 가장 많고 상대적으로 재생이 어렵다고 판단되는 중자 폐사와 주조 폐사를 대상으로 실험을 진행하였다. 주조 폐사는 실제 주조 후 발생하는 폐사를 수거하여 재생 실험에 사용해야 되나, 중자 폐사를 막대바 형태로 만든 후 이를 700 °C에서 6분간 소성하여 주조 폐사를 만들어 실험에 사용하였다. 실제 주조 후 발생하는 폐사와 중자 폐사를 소성하여 만든 폐사의 Na<sub>2</sub>O 성분의 변화를 Fig. 3-2에 나타내었다. 700°C로 소성한 폐사의 Na<sub>2</sub>O 성분은 사용된 바인더에 따라 1.22% 또는 1.25%이며, 실제 현장에서 발생한 폐사의 Na<sub>2</sub>O 성분은 1.26%이었다. 따라서 실제 폐사와 소성한 폐사의 성분이 유사하게 나타나, 소성한 폐사를 사용하여도 문제가 없다고 판단하였다.

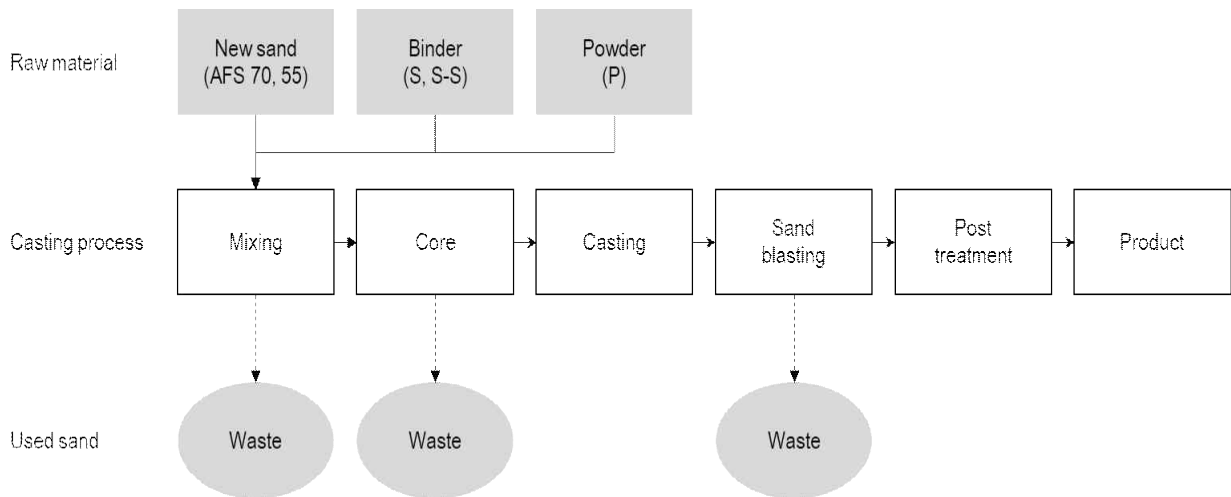


Fig. 3-1. Experimental materials in the study.

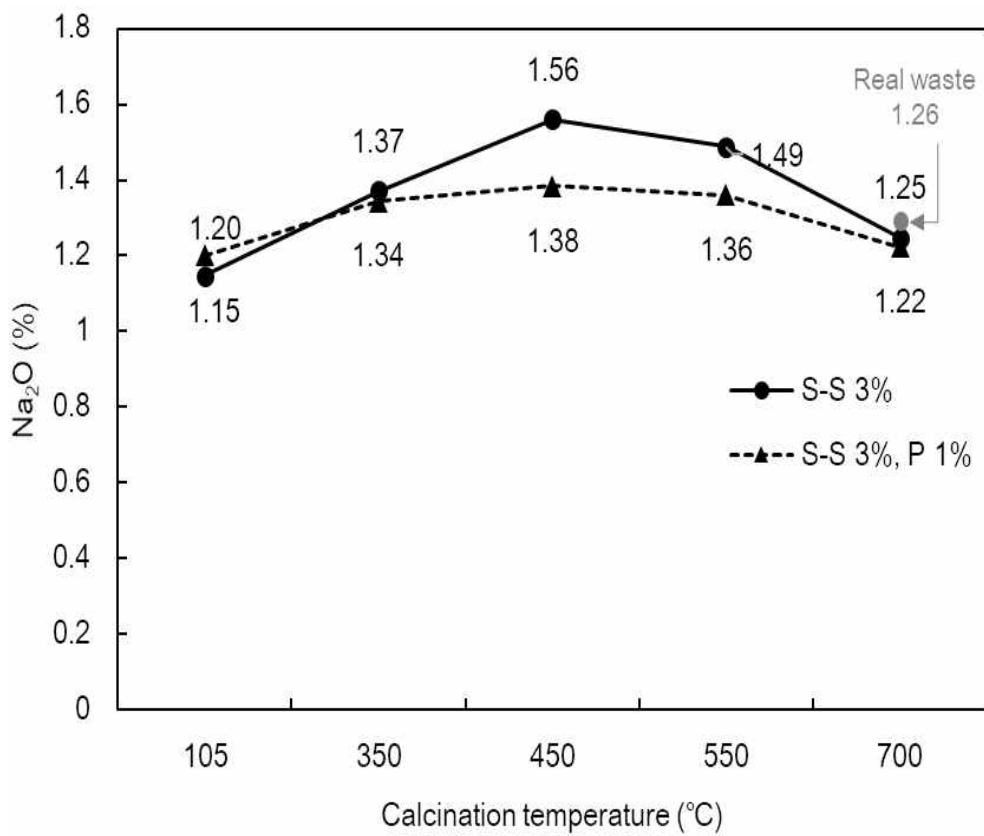


Fig. 3-2. Na<sub>2</sub>O component of real and artificial waste sands.

### 3.2 실험 재료

#### 3.2.1 무기바인더와 첨가제

본 연구에 사용된 무기바인더는 sodium silicate 무기바인더이며, 알루미늄 주조를 통해 실린더 헤드를 만드는데 사용되었다. S 바인더는 sodium silicate 기반의 무기바인더로, 제품 소착, 탈사 불량 등을 개선하기 위한 무기바인더이며[6], S-S 바인더는 S 바인더에 유동성 개선을 위해 계면활성제를 첨가한 무기바인더이다. 그리고 P 첨가제는 주조품 밴딩 개선을 위해 파우더 형태인 고상의 물질이며, S-S 바인더와 함께 첨가제로 사용되었다. 사용된 바인더와 첨가제의 성분은 Table 3-1에 나타내었다.

#### 3.2.2 주물사

본 연구에 사용된 주물사는 베트남에서 수입한 건조사이며, 원사(new sand)의 성분은 Table 3-1과 같이 SiO<sub>2</sub> 함량이 99% 이상인 모래를 사용하였다. 그리고 원사의 입도는 AFS 70과 55인 제품을 사용하였으며, 입도 분포는 Fig. 3-3과 같다.

Table 3-1 Chemical compositions of used materials

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>
New sand	98.94	0.40	0.08	0.08	0.02
S binder	72.49	0.12	13.62	12.33	0.12
S-S binder	67.41	0.11	12.44	15.76	1.09
P additive	94.98	0.64	0.44	1.77	0.36

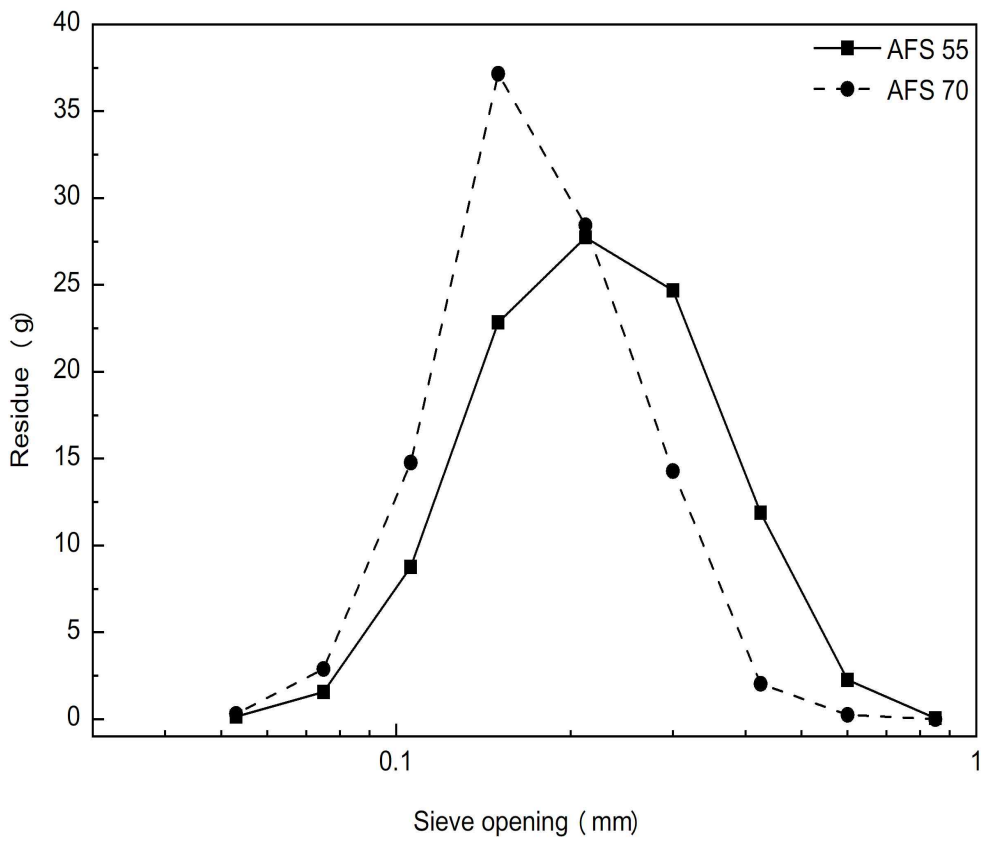


Fig. 3-3. Particle size distributions of new sands.

### 3.2.3 중자기 및 세척 장치

폐주물사는 주물사에 S 또는 S-S 바인더를 정량 넣고 2분간 혼련하여 가로 22 mm, 세로 22 mm, 높이 170 mm의 막대바 형태로 제작하였으며, 막대바는 중자기 (Young jin, Korea)를 이용하여 제작하였고 슈팅 압력 4 bar, 금형과 열풍 온도 150℃에서 제작하였다.

막대바로 성형된 폐주물사는 스테인레스 재질로 된 용량 3L의 믹서기 (Fig. 3-4 (a))에 세척액을 함께 넣어 재생하였다. 그리고 교반 효율을 높이기 위해 4군데 베플이 설치된 아크릴 재질의 7L의 원통 반응기 (Fig. 3-4 (b))를 제작하여 재생 실험에 사용하였다.

## 3.3 분석 방법

### 3.3.1 성분 분석

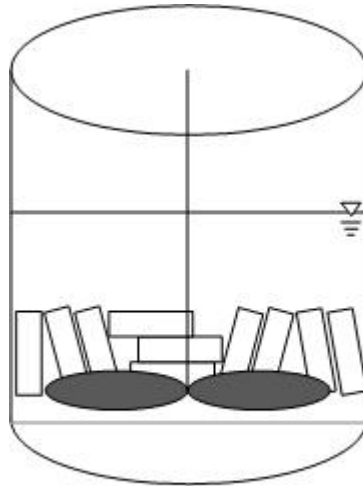
원사, 폐사, 재생사의 성분 분석은 X-ray Fluorescence Spectrometer (XRF, XRF-1800, Shimadzu)를 이용하였으며, 화학적 재생 후 발생하는 여과액은 Ion Chromatography (IC, DIONEX ICS-5000, Thermo Scientific)를 이용하여 Na 이온의 농도를 분석하였다. 원사의 주 성분은 Si이고 바인더의 주 성분도 Si임으로 재생사의 Si 성분을 통해 바인더 제거율을 확인하기 어렵다. 따라서 바인더의 부 성분인 Na 성분 확인을 통해 바인더 제거율을 계산하였다[8, 69].

### 3.3.2 입도 분석

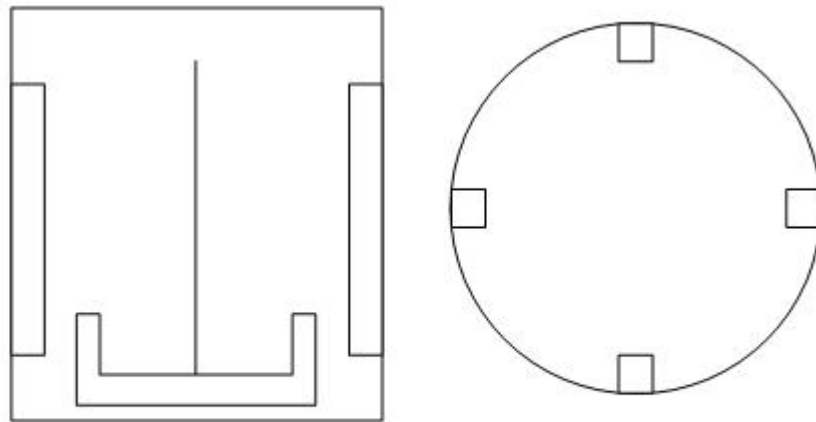
입도 분석은 체거름 시험용으로 제작된 sieve shaker (CG-211-8, 청계상공사)를 사용하였으며, 실험에 사용된 체는 #20, 30, 40, 50, 70, 100, 140, 200, 270번을 사용하였다. 시료 100 g을 체 진동기에 넣고 5분간 진동시킨 후 각 체에 남은 모래중량에 체별로 정해진 입도계수를 곱해서 모두 더한 수치에 각 체에 남은 중량의 합을 나눠서 입도 지수를 계산하였다.

### 3.3.3 유동성 분석

유동성 분석은 Powder Flow Tester (PFP 3230, BROOKFIELD)를 사용하였다. 유동성 분석은 혼련사에 압력을 서서히 가하면서 발생하는 저항력을 측정하여 바인더 종류에 따라 혼련사의 유동성을 평가할 수 있다. 그러나 혼련사의 유동성 분석은 실험실에서 바인더의 상대적 특성을 비교할 수 있으며, 실제 양산 공정에서 혼련사를 금형에 충전할 때 나타나는 유동 특성과는 차이가 있다.



(a) Mixer



(b) Reactor

Fig. 3-4. Mixer and reactor using disintegration and cleaning of waste sand.

### 3.3.4 강도 분석

강도 분석에 필요한 샘플은 중자기를 이용해 막대바 형태로 만들어 20℃, 30% 조건의 항온항습기에 보관 후 시간별로 일반 강도를 측정하였다. 1분 강도는 중자 제작 후 핸들링 강도를 확인하기 위해 측정하였으며, 항온항습기에 보관되면서 최대 강도를 나타내는 50분 강도를 측정하였다. 또한 덩고 습한 조건에 견딜 수 있는지 확인하기 위해 38℃, 65% 조건에서 샘플을 보관 후 내습 강도를 측정하였다.

휨 강도는 강도 시험기 (HJ-0506, 흥진정밀)를 사용하였다. 휨 강도는 3점 굽힘 강도를 측정하였으며, ISO 6872:2008(E)의 방법에 따라 강도 시험기를 이용해 측정하였다. 강도 계산은 아래 식을 이용하였다.

$$F = \frac{3PL}{2bh^2} \quad \text{eq. (1)}$$

F : 휨 강도(MPa, N/cm<sup>2</sup>)

P : 시험기에 나타나는 최대 하중(N)

L : 지간(mm)

b : 파괴 단면의 너비(mm)

h : 파괴 단면의 높이(mm)

### 3.3.5 표면 분석

표면 분석에 사용된 장비는 Scanning Electron Microscope (SEM, SU8020, Hitachi, Japan) 와 Transmission Electron Microscope (TEM, JEM-2100F, JEOL, Japan)이다. SEM은 재생 후 남아있는 바인더와 첨가제를 확인하기 위해 사용하였으며, TEM은 잔류된 바인더 또는 첨가제가 재생사 표면에 붙어있는 형태를 파악하기 위해 사용하였다.



## 제4장 바인더와 첨가제를 포함한 폐사의 습식 재생

습식 재생 실험은 S 바인더와 S-S 바인더를 포함한 중자 폐사를 재생하였으며, S-S 바인더를 포함한 중자 폐사의 3회 재사용에 따른 특성을 평가하였다. 그리고 S-S 바인더와 P 첨가제가 포함된 중자 폐사와 주조 폐사의 습식 재생 결과를 정리하였고 화학적 방법만 사용한 경우와 물리적 방법을 함께 사용하였을 때 재생사의 3회 재사용 특성을 평가하였다. 마지막으로 상용 바인더와 첨가제가 사용된 중자 폐사와 주조 폐사의 재생 특성을 분석하였다.

### 4.1 제품 소착 개선을 위한 sodium silicate 기반의 무기바인더

S 바인더를 평가할 때 사용한 주물사는 베트남 건조사 (AFS 70)이며, SiO<sub>2</sub> 함량이 99% 이상인 주물사를 사용하였다. S 바인더는 주물사 중량 대비 4%를 사용하였다.

#### 4.1.1 선행 실험

본 실험에 앞서 중자 폐사를 물리적으로 파쇄 (건식 재생)하는 경우와 물로 1회 세척하였을 때의 강도를 측정하였다.

건식 재생은 2 kg 용량의 믹서기를 이용하여 폐사를 넣고 150 rpm에서 10분간 교반하였고 습식 재생은 동일한 조건에서 물에 폐사를 넣고 파쇄 및 세척한 후 건조하였다. 강도 측정은 재생사에 S 바인더 4%를 넣고 시간대별로 3개의 막대바를 제작하여 평균하여 계산하였다. 재생사의 입도가 달라지면 강도도 달라지기 때문에, 폐사를 재생한 후 원사에서 가장 많은 양을 차지하는 #40, #50, #70 체에 남아있는 재생사를 각각 83%, 14%, 3%의 동일한 비율로 혼합하여 강도를 측정하였고 원사도 동일한 조건의 샘플을 채취하여 강도를 측정하였다.

건식 재생사와 습식 재생사의 강도는 Fig. 4-1에 나타내었다. 원사의 1분 강도는 176 N/cm<sup>2</sup>이었고 10분과 50분 강도는 각각 302 N/cm<sup>2</sup>, 331 N/cm<sup>2</sup>이었다. 건식 재생사의 1분 강도는 161 N/cm<sup>2</sup>이었고 50분 강도는 288 N/cm<sup>2</sup>로 나타나, 원사보다 13% 낮았다. 반면 물을 이용한 습식 재생사의 1분 강도는 181 N/cm<sup>2</sup>이었고 50분 강도는 327 N/cm<sup>2</sup>로 나타나 원사와 유사하였다.

간단한 실험을 통해 건식 재생사와 습식 재생사의 강도를 비교하였지만, 입도에 의한 변수를 줄이기 위해 특정한 체에 남은 재생사를 비율별로 혼합하여 강도를 측정하였다. 그러나 건식 또는 습식 방법을 사용한 재생사의 입도는 바인더 제거율에 따라 달라질 수 있고 입도가 달라지면 강도도 함께 변하게 된다. 입도에 대한 변수를 제거하기 위해 체거름을 통해 재생사의 입도를 맞춰 강도를 분석하였고 습식 재생사는 물 1회 세척으로 원사와 유사한 강도를 나타냈기

때문에 무기바인더를 포함한 중자 폐사는 습식 방법으로 재생하는 것이 가능하였다.

#### 4.1.2 재생 공정

바인더를 화학적으로 제거하기 위해서는 바인더를 녹일 수 있는 용매를 선택하여야 한다. 그러나 물에 다른 약품을 사용하게 되면, 재생과정에서 약품 사용량이 증가하고 용해된 약품이 점차 누적되어 폐수처리의 어려움이 따른다. 따라서 바인더를 제거하기 위한 용매는 물을 선택하였으며, 물을 이용해 세척하는 과정에서 발생한 여과액의 전기전도도를 측정하였다 (Fig. 4-2). 원사와 증류수를 혼합하였을 때의 전기전도도는 0.207 mS/cm (19.4°C, pH 10.61)이었으며, 원사에 증류수를 혼합한 후 모래 중량 대비 4%의 바인더를 혼합하면 4.418 mS/cm (19.0°C, pH 11.67)이었다. 중자 폐사를 1차 세척하여 진공여과한 후 여과액의 전기전도도는 4.070 mS/cm로 나타났다. 1차 여과 후 고형분을 다시 증류수에 넣고 2차 세척하였을 때 여과액의 전기전도도는 1.696 mS/cm이었으며, 3차 세척 후에는 0.755 mS/cm, 4차 세척 후에는 0.433 mS/cm, 5차 세척 후에는 0.222 mS/cm이었다. 원사와 증류수를 섞었을 때의 전기전도도가 0.207 mS/cm임으로 5차 세척 후의 측정값과 유사하게 나타났다. 따라서 증류수만 이용해 바인더를 제거하고자 할 경우 4회 세척하면 바인더가 모두 제거되는 것을 확인하였다.

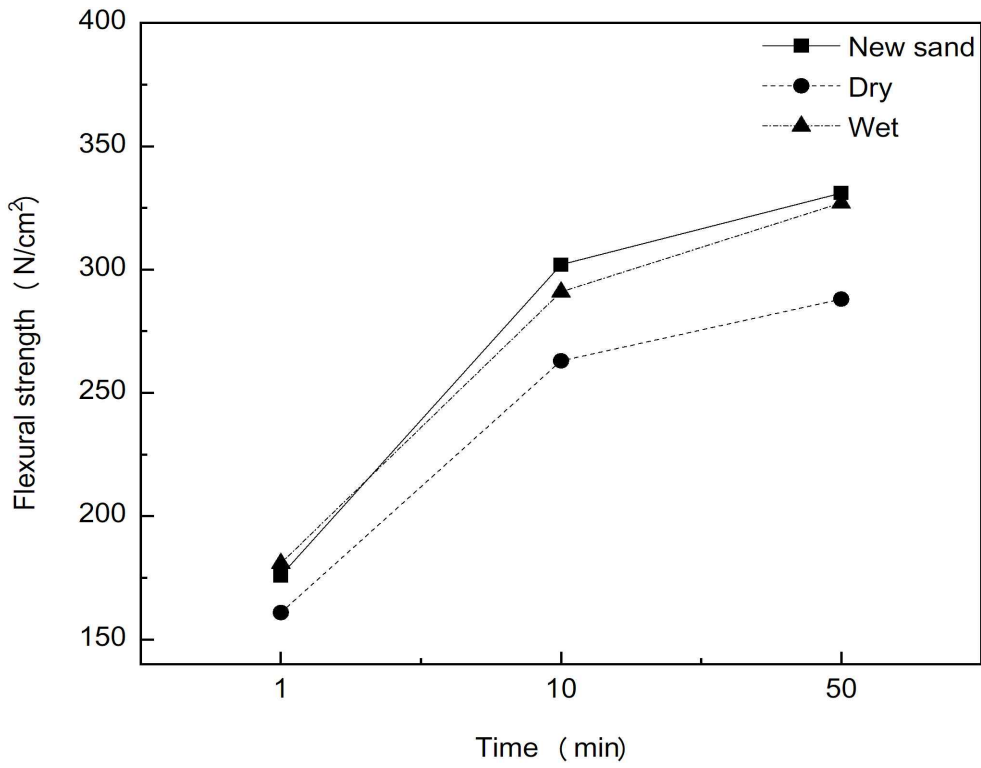


Fig. 4-1. Flexural strengths of dry and wet regenerated sands.

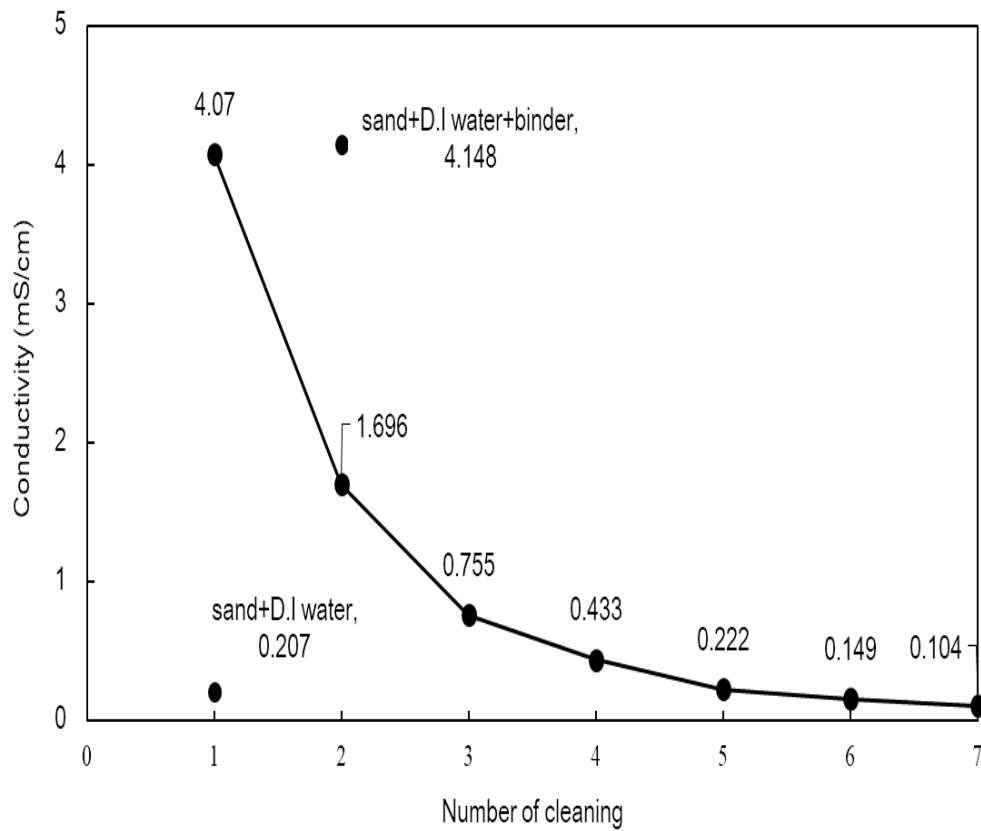


Fig. 4-2. Conductivity of number of cleaning.

### 4.1.3 재생사 특성 분석

#### ① 증류수를 이용한 중자 폐사의 세척 횟수별 재생

4.1.2에서 측정된 전기전도도 결과를 바탕으로 증류수를 이용해 4회에 걸쳐 세척 실험을 진행하였고 강도 결과를 Fig. 4-3에 나타내었다. 앞선 실험과 달리 #50체에 남은 재생사만 모아서 강도를 측정하였다.

원사의 1분 강도는  $171 \text{ N/cm}^2$ 이었고 50분 강도는  $269 \text{ N/cm}^2$ 이었다. 1회 세척한 재생사의 50분 강도는  $252 \text{ N/cm}^2$ 이었고 2회 세척한 재생사의 50분 강도는  $263 \text{ N/cm}^2$ 로 원사보다 낮은 강도를 나타냈다. 그러나 3회와 4회 세척한 재생사의 50분 강도는 각각  $300 \text{ N/cm}^2$ ,  $288 \text{ N/cm}^2$ 로 나타나 원사보다 높은 강도를 나타내었다.

세척 횟수별 성분 분석 결과는 Table 4-1에 나타내었다. 중자 폐사 (Molding sand)의  $\text{Na}_2\text{O}$ 와  $\text{K}_2\text{O}$  성분은 각각 3.07%, 0.49%이었다.  $\text{Na}_2\text{O}$  성분은 세척을 진행함에 따라 점차 감소하였으며, 4회 세척한 재생사는  $\text{Na}_2\text{O}$  성분이 검출되지 않았다. 이와 동일하게  $\text{K}_2\text{O}$  성분도 세척 횟수가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타냈으나, 2회 세척한 재생사는 검출되지 않았다.

4.1.2의 전기전도도 측정 결과에서 증류수로 4회 세척하여야만 바인더가 완전히 제거되는 것을 확인하였으며, 강도 분석 결과도 유사하게 나타났다. 강도 분석에서는 3회 이상 세척하면 원사보다 높은 강도를 나타냈으며, 성분 분석 결과는 4회 세척한 재생사의  $\text{Na}_2\text{O}$  성분이 검출되지 않아 대부분 바인더가 제거되었다고 판단된다. 따라서 S 바인더를 포함한 중자 폐사의 재생은 물을 이용해 4회 세척하면 바인더를 완전히 제거할 수 있다.

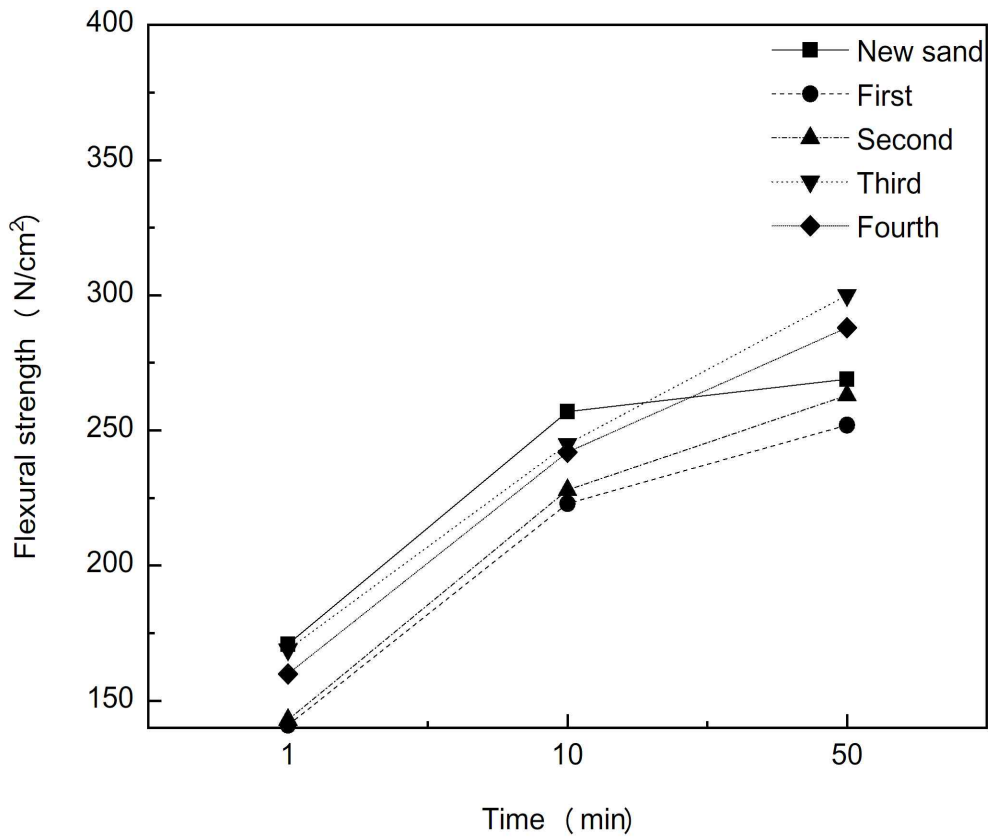


Fig. 4-3. Flexural strengths of regenerated sands by number of cleanings.

Table 4-1 Chemical compositions of regenerated sand by number of cleaning

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
Molding sand	96.08	0.17	3.07	0.49
1st Cleaning	98.74	0.19	0.79	0.26
2nd Cleaning	99.31	0.15	0.48	-
3rd Cleaning	99.24	0.18	0.36	0.20
4th Cleaning	99.64	0.19	-	0.16

## ② 세척 변수에 따른 S 바인더 제거 효율

앞선 실험과 동일한 방법으로 생활용수를 이용해 4회 세척 실험을 진행하여 강도 결과를 Fig. 4-4에 나타내었다. 생활용수를 이용하여 세척한 재생사의 강도는  $299 \text{ N/cm}^2$ 로 나타나, 증류수를 이용하여 세척한 재생사의 강도 ( $302 \text{ N/cm}^2$ )와 거의 같았다. 따라서 앞으로의 실험에서는 생활용수를 사용하여 재생 실험을 진행하였다.

생활용수를 이용하여 세척수량과 세척 시간, 교반 속도에 따른 세척 효율을 비교하였으며, Table 4-2에 실험 결과를 정리하였다. 앞선 실험에서 사용한 세척수의 양은 폐사 대비 1:1의 비율로 실험을 진행하였으나, 바인더가 좀 더 쉽게 용해될 수 있도록 세척수의 양을 2배와 3배로 높였으며, 세척 시간도 30분, 60분, 90분으로 증가시켰고 교반 속도는 120 rpm과 220 rpm의 조건으로 실험을 진행하였다.

세척 수량을 2배, 세척 시간은 30분일 경우, 교반 속도에 따른 세척 효과는 재생사의  $\text{Na}_2\text{O}$  성분을 기준으로 하면 교반 속도가 느릴수록 좋고 세척액의  $\text{Na}^+$  농도를 기준으로 하면 교반 속도가 빠를수록 세척 효과가 좋은 것으로 나타났다. 세척 수량을 2배, 세척 시간은 60분일 경우, 교반 속도에 따른 세척 효과는 재생사 기준으로 교반 속도가 느릴수록 좋고 세척액 기준으로 교반 속도가 빠를수록 세척 효과가 좋은 것으로 나타났다. 그러나 세척액의  $\text{Na}^+$  농도는 생활용수 1 L에 바인더 4%를 넣었을 때의 농도인  $471 \text{ mg/L}$ 보다 높게 나타나 신뢰성이 떨어졌다. 동일한 조건에서 세척 시간을 90분으로 할 경우는 재생사의  $\text{Na}_2\text{O}$  성분은 검출되지 않았고 세척액의  $\text{Na}^+$  농도는 교반속도가 빨라짐에 따라 바인더의 Na 성분이 많이 제거되었다.

세척수의 양과 세척 시간이 동일한 경우, 교반 속도가 빠를수록 재생사의  $\text{Na}_2\text{O}$  성분은 증가하였으며, 세척액의  $\text{Na}^+$  농도도 증가하여 잔류한 바인더 성분( $\text{Na}_2\text{O}$ )이 증가함에도 불구하고 제거된 바인더 성분( $\text{Na}^+$ )도 증가하였다. 세척수의 양과 교반 속도가 동일한 경우에는 세척 시간이 길어질수록 재생사의  $\text{Na}_2\text{O}$  성분이 감소하는 것으로 나타났다. 세척 시간과 교반 속도가 동일한 경우에는 세척수의 양이 많을수록 재생사의  $\text{Na}_2\text{O}$  성분이 감소하여 바인더 제거 효율이 높았다. 그러나 세척액에서 측정된 바인더 성분은 뚜렷한 경향성이 없었다.

세척 시간이 길어지면 생산성이 떨어지기 때문에 세척 시간은 짧을수록 좋다. 또한 폐수 발생량을 줄이기 위해서 세척수의 양은 적을수록 좋다. 그러나 믹서기 (Fig. 3-3(a))를 이용해 세척수의 양, 세척 시간, 교반 속도를 변화하면서 실험한 결과는 변수별 경향성을 파악하기 어려웠고 믹서기 내부에 베플이 없어 교반 효율을 비교하기엔 부적절하였다.

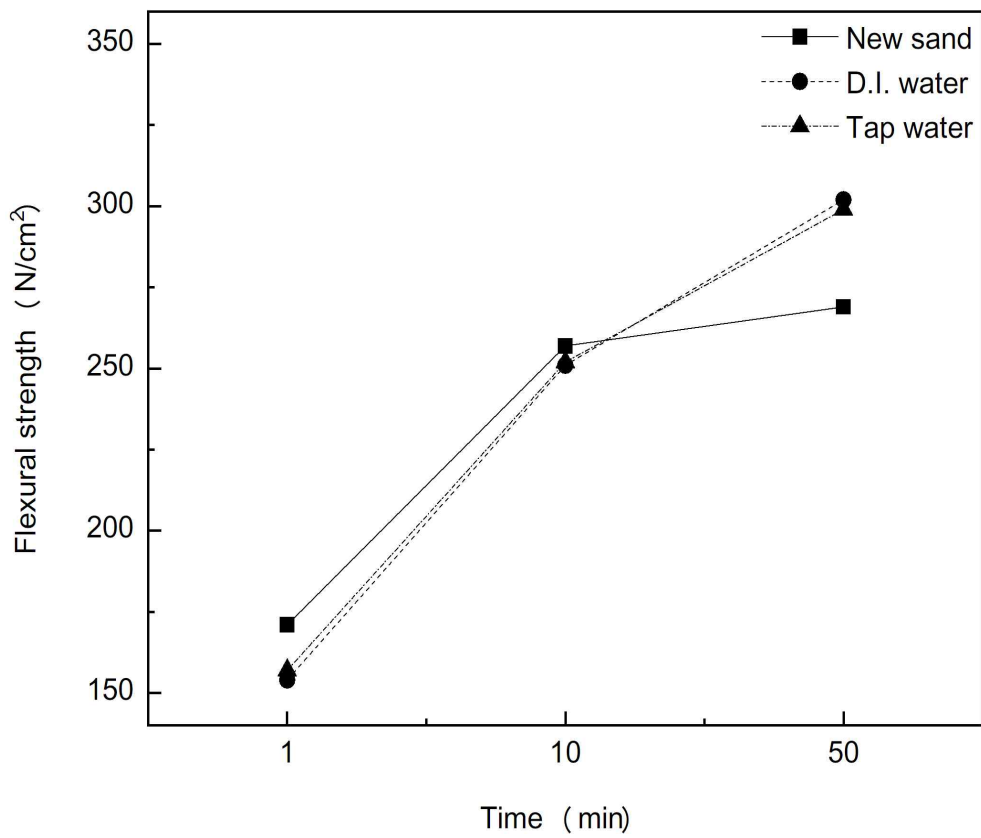


Fig. 4-4. Flexural strengths of regenerated sands with D.I. and tap water.

Table 4-2 Experimental design and results for time and speed of mixer

No	Experimental conditions			Analysis results	
	Cleaning quantity (times)	Time (min)	Speed (min)	Na <sub>2</sub> O (%)	Na <sup>+</sup> (mg/L)
1	2	30	120	0.52	426
2			220	0.61	456
3		60	120	0.49	505
4			220	0.53	517
5		90	120	0	450
6			220	0	475
7	3	30	120	0.39	363
8			220	0.49	393
9		60	120	0.35	359
10			220	0.47	407
11		90	120	0.36	430
12			220	0.27	417



### ③ 세척 효율을 높이기 위한 반응기 제작 및 습식 재생

실험에 사용된 실제 믹서기와 반응기를 Fig. 4-5에 나타내었다. 지금까지의 폐사의 파쇄와 세척 실험은 Fig. 4-5(a)에 나타난 믹서기를 이용하였다. 그러나 사용된 믹서기는 액체를 혼합하기엔 적합하지만, 고체인 모래와 세척액을 교반하기엔 효율이 떨어졌다. 따라서 Fig. 4-5(b)에 있는 베플이 달린 반응기를 이용하여 파쇄와 세척 실험을 진행하였다.

베플이 달린 반응기를 이용해 교반 시간과 속도에 따른 세척 효율을 파악하기 위한 실험을 진행하였고 그 결과를 Table 4-3에 나타내었다. 교반 효율 분석은 1차 세척 후 여과액의  $\text{Na}^+$  농도를 측정하였고 생활용수 1 L에 S 바인더 40 g(4%)를 넣었을 때의  $\text{Na}^+$  농도는 471 mg/L이었으며, 이를 기준으로 바인더 제거율을 계산하였다.

세척 시간이 10분, 교반 속도 80 rpm일 때 세척액에 포함된  $\text{Na}^+$  농도는 351 mg/L이며, 교반 속도를 150 rpm으로 높였을 때는 445 mg/L로 나타나 교반 속도가 빠를수록 바인더 제거 효율이 높아졌다. 세척 시간이 60분일 때는 교반 속도에 상관없이 바인더 제거율이 50%대로 낮게 나타났다. 교반 속도가 80 rpm일 때는 세척 시간이 길어질수록 바인더 제거 효율이 낮았으며, 교반 속도가 150 rpm일 때도 유사한 결과를 나타냈다. 결국 바인더 제거율은 교반 시간이 짧고 세척 속도가 빠를수록 높아지는 것을 확인하였다.



(a) Mixer



(b) Reactor

Fig. 4-5. Machines used in regeneration process.

Table 4-3 Experimental design and results for time and speed of agitator with S binder

No	Time (min)	Speed (rpm)	Na <sup>+</sup> (mg/L)	Removal efficiency (%)
1	10	80	351	75
2	10	150	445	94
3	60	80	261	55
4	60	150	247	52

믹서기를 이용하였을 때는 물로 3회 이상 세척해야 원사와 유사한 강도를 나타내었다. 그러나 세척 효율이 좋은 반응기는 믹서기를 이용한 세척 실험과는 결과가 달라질 수 있어 물로 1회 세척 (세척 시간 10분, 교반 속도 150 rpm)하여 재생사의 강도를 측정하였다 (Fig. 4-6). 재생사의 바인더 제거율은 94%로 나타났으나, 6%의 바인더가 잔류한 재생사의 강도는 원사의 50분 강도 (257 N/cm<sup>2</sup>)보다 낮은 197 N/cm<sup>2</sup>이었다.

지금까지 실험에서 강도 분석을 위해 제작된 샘플은 대기 중에 방치하여 1분, 10분, 50분 강도를 측정하였다. 그러나 대기의 온도와 습도는 계절과 날씨에 따라 달라지며, 앞서 실험한 원사의 강도 결과를 계속 사용하기엔 어려움이 있다. 따라서 강도 측정을 위한 샘플 보관은 항온항습기에 넣고 시간에 따른 강도를 측정하였으며, 항온항습기의 조건은 우리나라의 봄, 가을 날씨인 20℃, 30% (절대습도 5.2 g/cm<sup>3</sup>)로 선정하였다.

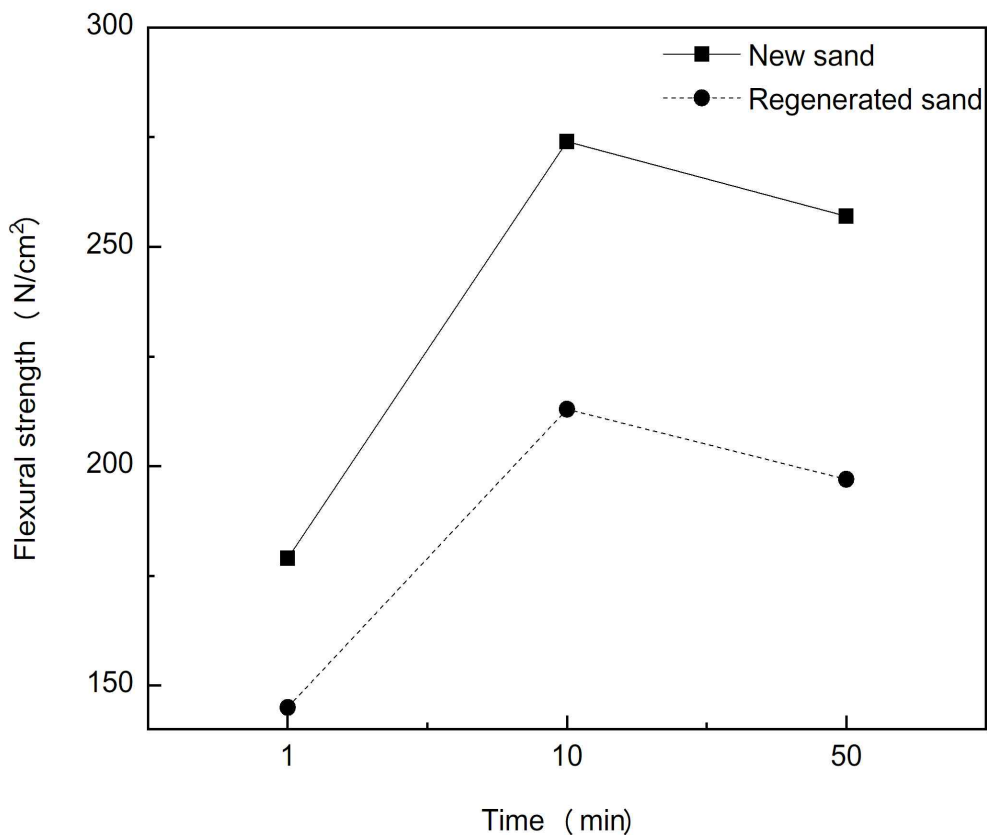


Fig. 4-6. Flexural strengths of regenerated sand using agitator.

원사의 강도 측정은 샘플을 항온항습기에 보관하여 시간에 따라 측정하였다 (Fig. 4-7). 원사의 1분 강도는  $156 \text{ N/cm}^2$ 로 나타나 대기 (Fig. 4-6,  $16^\circ\text{C}$ , 50%) 조건보다 낮게 나타났다. 대기 조건에서 원사의 50분 강도는  $257 \text{ N/cm}^2$ 이었으나, 항온항습기에 보관한 원사의 50분 강도는  $282 \text{ N/cm}^2$ 이었다. 바인더가 6% 잔류한 재생사를 원사와 혼합하여 강도를 측정하였다 (Fig. 4-7). 재생사 20%와 원사 80%를 섞었을 때의 10분 강도는  $284 \text{ N/cm}^2$ 로 나타나 원사와 유사하였으며, 50분 강도도  $274 \text{ N/cm}^2$ 로 원사와 유사하게 나타났다. 그러나 재생사 40%를 섞었을 때의 50분 강도는  $256 \text{ N/cm}^2$ 로 원사보다 10% 낮게 나타났다. 재생사 60%를 섞으면 강도는 더 떨어졌으며, 재생사에 바인더가 6% 잔류하더라도 원사와 20%를 섞어서 사용하기엔 전혀 문제가 없었다.

물을 이용해 1회만 세척할 경우 바인더가 잔류하는 것을 확인하였고 그로 인해 재생사의 강도가 떨어졌다. 따라서 물 1회 세척한 후 진공 여과하여 동일한 조건에서 물로 1회 더 세척하여 실험을 진행하였다. 총 2회 세척한 재생사의 강도와 재생사 혼합 비율별 강도를 Fig. 4-8에 나타내었다. 원사의 1분, 10분, 50분 강도는 각각  $167 \text{ N/cm}^2$ ,  $281 \text{ N/cm}^2$ ,  $281 \text{ N/cm}^2$ 이었으며, 재생사를 100% 사용하였을 때의 1분, 10분, 50분 강도는 각각  $163 \text{ N/cm}^2$ ,  $266 \text{ N/cm}^2$ ,  $278 \text{ N/cm}^2$ 로 나타나 원사와 같은 강도를 나타내었다. 재생사의 강도가 원사와 같은 경우, 재생사의 혼합 비율을 달리하여도 혼합사의 강도는 원사와 유사하였다.

#### 4.1.4 Sodium silicate 무기바인더의 습식 재생 결론

S 바인더를 포함한 중자 폐사는 베플이 달린 반응기를 사용하고 물을 이용해 1회 세척할 경우 재생사에 6%의 바인더가 잔류하였다. 바인더가 잔류한 재생사의 50분 강도는 원사보다 23% 낮았으며, 원사에 재생사 20%를 섞어서 사용하면 원사의 강도와 유사하게 나타났다. S 바인더를 포함한 중자 폐사는 물을 이용해 2회 세척하면 사용된 바인더가 대부분 제거되었고 재생사의 강도는 원사와 동일하게 나타났다.

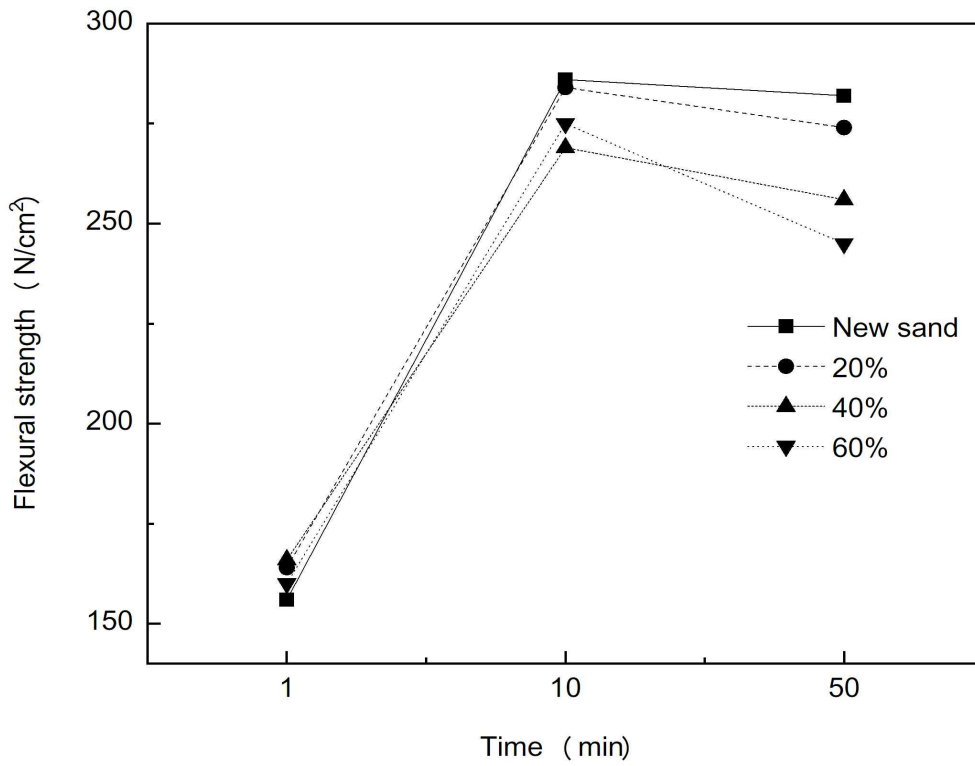


Fig. 4-7. Flexural strengths by mixing ratio of regenerated sand.

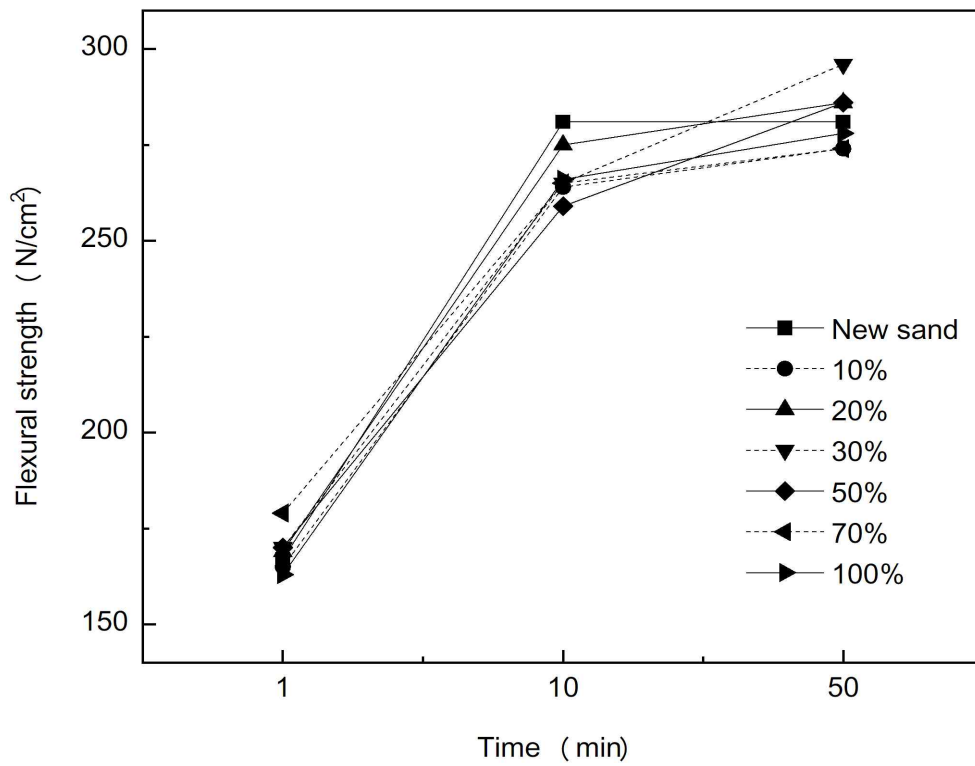


Fig. 4-8. Flexural strengths by mixing ratio of regenerated sand with twice cleaning.

#### 4.2 유동성 개선을 위해 계면활성제를 첨가한 무기바인더

S-S 바인더를 평가할 때 사용한 주물사는 베트남 건조사 (AFS 55)이며, S 바인더 평가에 사용된 주물사보다 입자 크기가 작아 주물사 중량 대비 3%의 바인더를 사용하였다.

##### 4.2.1 재생 공정

###### ① 세척액으로 물을 사용한 중자 폐사의 습식 재생

S-S 바인더를 포함한 중자 폐사는 S 바인더의 재생 공정과 동일하게 물로 1회 세척하여 교반 시간과 교반 속도에 따른 바인더 제거 실험을 진행하였으며, 그 결과를 Table 4-4에 나타내었다. 세척 시간이 5분이고 교반 속도를 80 rpm으로 하였을 때 재생사의  $\text{Na}_2\text{O}$  성분은 0.672%이었다. 동일한 시간에서 교반 속도를 150 rpm으로 높이면, 재생사의  $\text{Na}_2\text{O}$  성분은 0.572%로 제거율은 6% 높아졌으나, 여전히 많은 양의 바인더가 잔류하였다. 세척 시간을 20분으로 하고 교반 속도가 80 rpm일 때, 재생사의  $\text{Na}_2\text{O}$  성분은 0.676%이었다. 동일한 시간에서 교반 속도를 150 rpm으로 높이면  $\text{Na}_2\text{O}$  성분이 7% 감소하였다.

앞선 S 바인더 제거 실험과 동일하게 S-S 바인더를 포함한 중자 폐사를 물로 4회 세척하였을 때  $\text{Na}_2\text{O}$  성분은 0.23%,  $\text{K}_2\text{O}$  성분은 0.27%로 나타나 물로 4회 세척하더라도 바인더가 깨끗하게 제거되진 않았다. 따라서 S-S 바인더를 제거하기 위한 세척액 선정 실험을 진행하였다.

Table 4-4 Experimental design and results for time and speed of agitator with S-S binder

No	Time (min)	Speed (rpm)	$\text{Na}_2\text{O}$ (%)	Removal efficiency (%)
1	5	80	0.672	62
2	5	150	0.572	68
3	20	80	0.676	62
4	20	150	0.552	69

## ② 계면활성제가 첨가된 무기바인더의 최적 세척액 선정

세척액 선정은 베플이 달린 반응기를 이용하여 20분, 150 rpm으로 교반하였고 중성인 물, 산성인 염산, 염기성인 수산화칼륨과 수산화나트륨을 이용해 1회 세척하여 재생사의 성분을 분석하였고 그 결과를 Table 4-5에 나타내었다.

물을 이용해 세척한 경우, 재생사의  $\text{Na}_2\text{O}$ 와  $\text{K}_2\text{O}$  함량은 0.512%, 0.345%이었다. 1M 염산을 이용하여 세척할 경우, 재생사의  $\text{Na}_2\text{O}$  함량은 0.454%이었으며, 1M 수산화칼륨은 0.335%, 1M 수산화나트륨은 1.327%로 나타났다. 세척액으로 사용한 염기성 용액은 세척액 성분이 재생사에 잔류하여  $\text{Na}_2\text{O}$ 나  $\text{K}_2\text{O}$  성분이 높게 검출되었다.

Sodium silicate 무기바인더는 염기성 용액에서 수산화 이온에 의해 Si-O-Si가 파괴되어 이온화된 상태로 재생사 표면에서 제거된다[88]. 반면 산성 용액에서는 실리카가 이산화규소를 형성하여 제거되지 않고 표면에 잔류하기 때문에 세척액으로 부적합하다[89]. 따라서 염기성 물질 중에서 바인더의 주원료로 사용하고 있는 수산화칼륨을 세척액으로 선정하여 실험을 진행하였다.

세척액으로 선정된 1M 수산화칼륨 용액을 이용하여 다양한 추가 세척 공정을 통해 재생사의  $\text{Na}_2\text{O}$  함량을 분석하였다. 1M 수산화칼륨 용액으로 1차 세척한 후 염기성인 재생사를 중화하기 위해 염산을 소량 첨가하여 재생사의 성분을 분석하였다.  $\text{Na}_2\text{O}$  성분은 0.19%이었으며,  $\text{K}_2\text{O}$  성분은 0.42%로 나타나 세척액으로 사용된 칼륨 성분이 많이 잔류하였다. 또한 염소 성분도 0.13% 이상으로 나타나 추가 세척 과정에서 사용된 염산이 재생사에서 검출되었다.

1M 수산화칼륨 용액으로 세척한 후 물을 이용해 추가 세척을 할 경우,  $\text{Na}_2\text{O}$  성분은 0.10%이었으며, 이를 한번 더 물로 세척할 경우  $\text{Na}_2\text{O}$  성분은 0.05%로 나타나 S-S 바인더는 수산화칼륨 용액으로 세척한 후 물을 이용해 잔류 바인더와 사용된 세척액의 성분을 제거하는 공정으로 실험을 진행하였다.

수산화칼륨의 농도 (0.2M, 1.0M), 교반 속도 (80 rpm, 150 rpm)와 물을 이용한 추가 세척 여부에 따른 재생 실험 결과를 Table 4-6에 나타내었다. 수산화칼륨 용액의 농도 0.2M, 교반 속도 80 rpm이었을 때 물로 추가 세척할 경우 재생사의  $\text{Na}_2\text{O}$  성분은 0.10%이었으나, 동일 조건에서 물로 추가 세척을 하지 않을 경우  $\text{Na}_2\text{O}$  성분은 0.35%이었다. 0.2M 수산화칼륨 용액을 사용하고 교반 속도가 150 rpm일 때, 물로 추가 세척한 재생사의  $\text{Na}_2\text{O}$  성분은 0.11%이었으나, 추가 세척하지 않을 경우  $\text{Na}_2\text{O}$  성분은 0.35%로 나타났다. 1M의 수산화칼륨 용액을 사용하더라도 동일한 결과가 나타났으며, 교반 속도에 상관없이 물로 추가 세척한 경우, 재생사의  $\text{Na}_2\text{O}$  성분은 0.14% 또는 0.13%로 낮게 나타났다. 결과적으로 세척액의 농도와 교반 속도에 상관없

이 물로 추가 세척하게 되면 바인더 제거율은 95%-98%로 나타나, S-S 바인더는 0.2M 수산화칼륨 용액으로 세척한 후 물로 추가 세척하여 재생사를 평가하였다.

Table 4-5 Binder removal experimental using various cleaning solution

Cleaning solution	Na <sub>2</sub> O (%)	K <sub>2</sub> O (%)
New sand	0.080	0.080
Molding sand	1.320	1.080
Water	0.512	0.345
1M HCl	0.454	0.329
1M KOH	0.335	1.426
1M NaOH	1.327	0.298



Table 4-6 Experimental design and results for time and speed of agitator with S-S binder

No	Concentration (M)	Speed (rpm)	Additional cleaning	Na <sub>2</sub> O (%)	Removal efficiency (%)
1	0.2	80	Water	0.10	98
2	0.2	80	Not	0.35	79
3	0.2	150	Water	0.11	97
4	0.2	150	Not	0.35	79
5	1.0	80	Water	0.14	95
6	1.0	80	Not	0.42	74
7	1.0	150	Water	0.13	96
8	1.0	150	Not	0.56	63

## 4.2.2 재생사 특성 분석

### ① 입도 분석

입도 분포는 강도를 결정할 수 있는 주요 요인으로, 동일한 양의 바인더를 사용하였을 때 입자의 크기가 크면 강도가 커지고 입자의 크기가 작으면 강도는 작아진다[90]. 따라서 재생사의 입도가 원사와 동일하게 나타나는 것이 가장 좋고 다른 변수를 제거할 수 있어 강도 변화의 원인을 파악하기 쉽다.

0.2M 수산화칼륨 용액과 물 1회 세척한 재생사의 입도는 AFS 55이었고 원사의 입도 분포와 완벽하게 동일하였다 (Fig. 4-9).

### ② 강도 분석

일반 강도 (1분, 10분, 50분) 측정은 막대바 샘플을 제작 후 항온항습기 (20℃, 30%)에 보관하여 강도 측정기를 이용해 시간별로 측정하였다 (Fig. 4-10). 원사의 1분 강도는 142 N/cm<sup>2</sup>이었으며, 10분과 50분 강도는 각각 228 N/cm<sup>2</sup>, 253 N/cm<sup>2</sup>이었다. 재생사의 1분 강도는 151 N/cm<sup>2</sup>로 나타나 원사보다 조금 높게 나타났으며, 10분과 50분 강도는 250 N/cm<sup>2</sup>, 256 N/cm<sup>2</sup>로 원사보다 높거나 유사하게 나타났다.

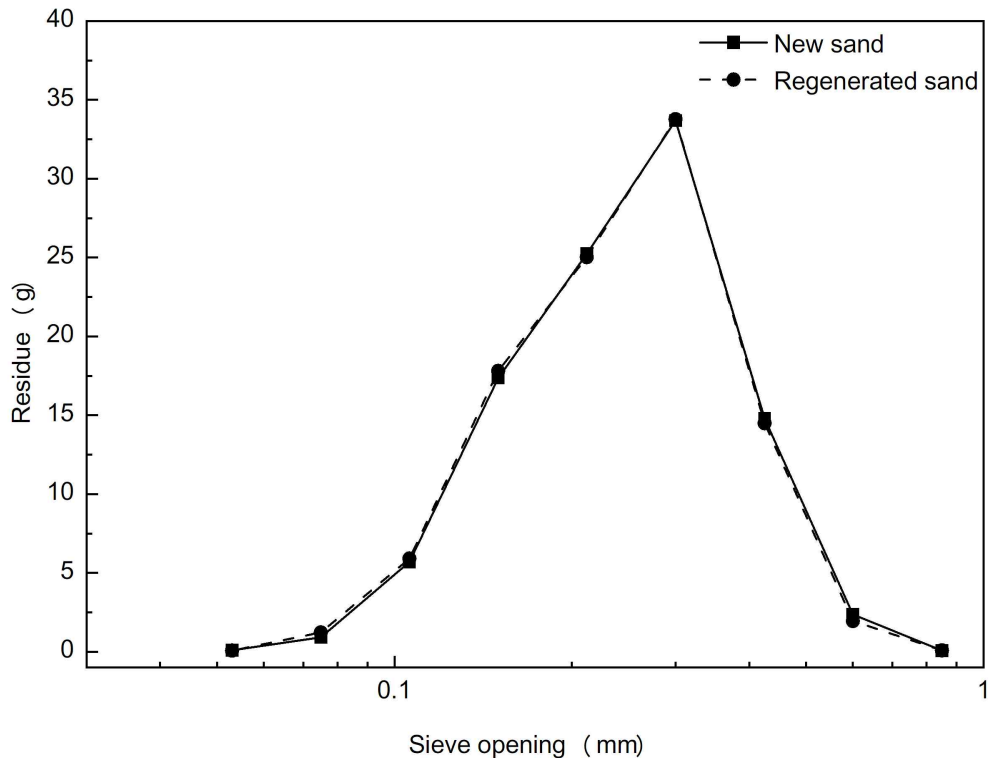


Fig. 4-9. Particle size distributions of regenerated sand with S-S binder.

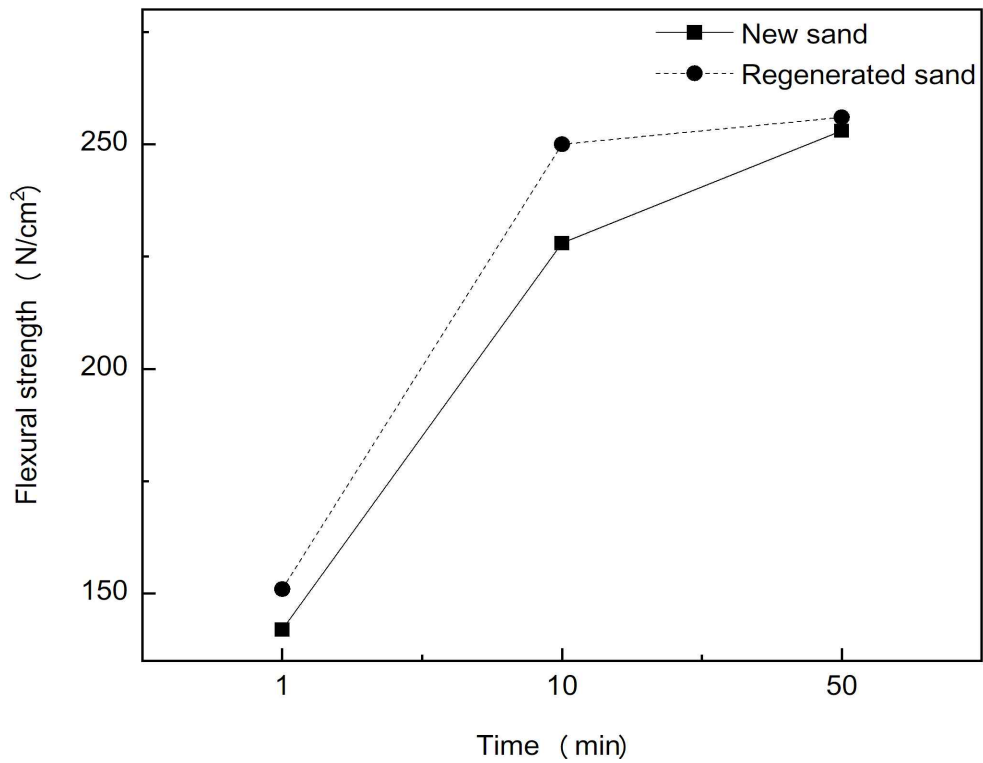


Fig. 4-10. Flexural strengths of regenerated sand with S-S binder.

#### 4.2.3 재생사 재사용에 따른 특성 분석

##### ① 수산화칼륨과 물 세척을 통한 습식 재생

앞선 실험에서 재생사의 입도와 강도는 원사와 유사하였으며, 재생사를 재사용하는 과정에서 발생할 수 있는 문제를 확인하기 위해 3회 재사용 실험을 진행하였다. 1차 폐사는 S-S 바인더 3%를 사용하여 막대바로 만들었으며, 이를 1차 재생한 후 특성을 분석하고 남은 재생사에 S-S 바인더 3%를 넣고 막대바로 만들어 2차 폐사를 제조하였다. 이 과정을 3회 반복하여 재사용 특성을 평가하였다.

재사용에 따른 성분 변화를 Table 4-7에 나타내었다. 중차 폐사의  $\text{Na}_2\text{O}$  함량은 1.32%이었고  $\text{K}_2\text{O}$  함량은 1.08%이었다. 0.2M 수산화칼륨 용액과 물 1회 세척한 후 1차 재생사 (1st Regenerated molding sand)의  $\text{Na}_2\text{O}$  함량은 0.11%이었으며,  $\text{K}_2\text{O}$  함량은 0.23%로 나타났다. 1차 재생사를 폐사로 만들어 동일한 방법으로 재생한 2차 재생사의  $\text{Na}_2\text{O}$  함량은 1차와 유사한 0.10%이며, 3차 재생사는 0.08%이었다. 재사용 횟수가 증가하더라도 바인더의 주성분인  $\text{Na}_2\text{O}$  함량은 큰 변화가 없었으며, 1차 재생사의  $\text{K}_2\text{O}$ 의 함량은 원사보다 높았고 사용 횟수가 증가함에 따라 소폭 증가하였다.

Table 4-7 Chemical compositions of reuse of regenerated sand with S-S binder

	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{SO}_3$
New sand	98.94	0.40	0.08	0.08	0.02
Molding sand	96.43	0.32	1.32	1.08	0.09
1st Regenerated molding sand	98.79	0.33	0.11	0.23	0.01
2nd Regenerated molding sand	98.80	0.35	0.10	0.22	0.02
3rd Regenerated molding sand	98.67	0.39	0.08	0.27	0.02

재사용에 따른 입도 변화를 Fig. 4-11에 나타내었다. 원사의 입도는 AFS 55로 나타났으나, 1차 재생사의 입도는 AFS 53으로 나타나, 원사에 비해 입자가 커졌다. 그러나 2차 재생사의 입도는 AFS 57로 나타나 1차 재생사와 원사에 비해 입자가 더 작게 나타났으나, 3차 재생사의 입도는 AFS 54로 나타났다. 재사용에 따른 입도 변화는 특별한 경향성이 없었으나, 대체적으로 원사에 비해 입자가 큰 것들이 감소하였고, 입자가 작은 것들이 증가하였다.

재사용에 따른 유동성 변화를 Fig. 4-12에 나타내었다. 원사의 유동성 지수는 0.20이었으며, 재사용하는 과정에서 측정된 1차-3차 재생사의 유동성 지수는 모두 0.20로 원사와 같았다.

재사용에 따른 강도 특성 변화를 Fig. 4-13에 나타내었다. 강도를 측정할 때 일반 강도는 앞서 설명한 대로 20℃, 30% 조건의 항온항습기에 보관하였고 내습 강도는 50분 동안 일반 강도를 측정하는 조건에 샘플을 보관한 후 38℃, 65% 조건의 항온항습기로 옮겨 1시간 (110분), 3시간 (230분) 후 강도를 측정하였다. 원사의 50분 강도는 231 N/cm<sup>2</sup>이었고 내습 1시간과 3시간 강도 각각 181 N/cm<sup>2</sup>, 89 N/cm<sup>2</sup>이었다. 1차 재생사의 50분 강도는 258 N/cm<sup>2</sup>이었으나, 내습 강도는 원사보다 낮게 나타나 230분 강도는 63 N/cm<sup>2</sup>로 나타났다. 2차와 3차 재생사의 강도는 1차 재생사의 강도와 동일한 경향을 나타냈으며, 일반 강도는 원사보다 높고 내습 강도는 원사보다 낮게 나타나, 재생사를 3회 재사용하기엔 문제가 있었다.

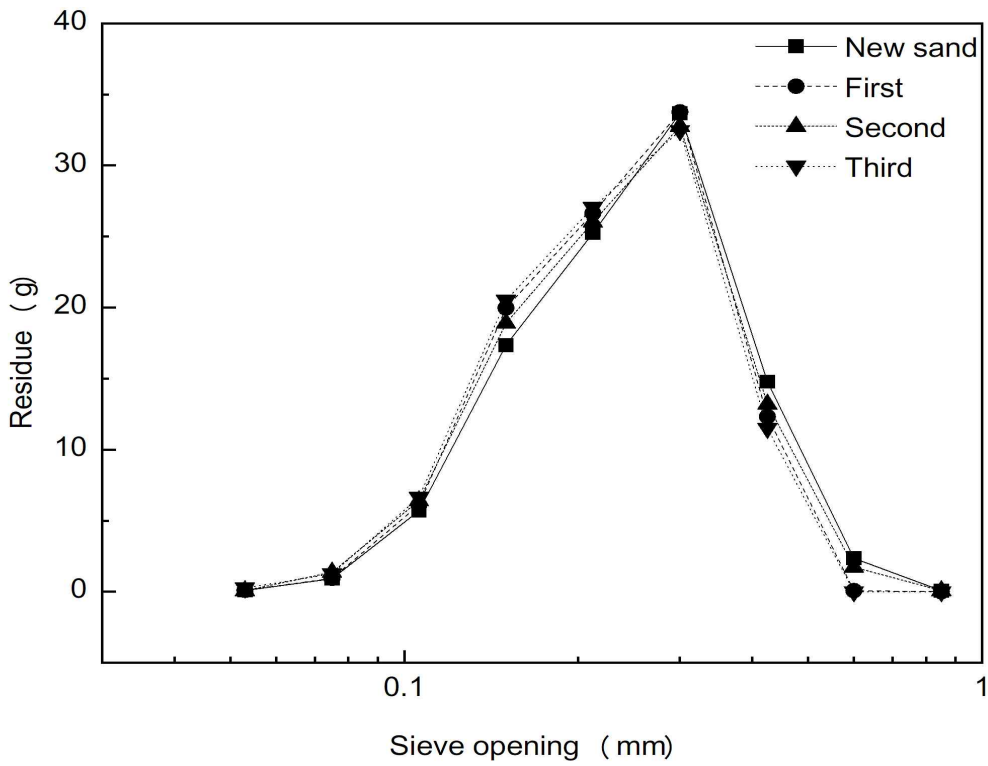


Fig. 4-11. Particle size distributions of reuse of regenerated sand with S-S binder.

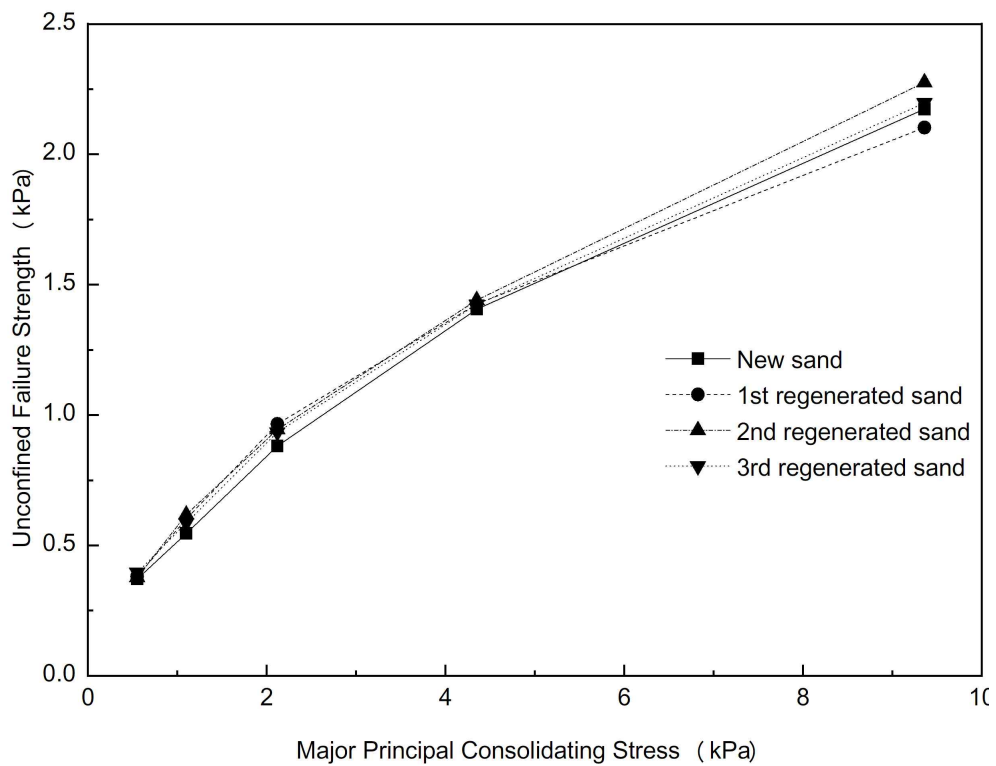


Fig. 4-12. Flowability of reuse of regenerated sand with S-S binder.

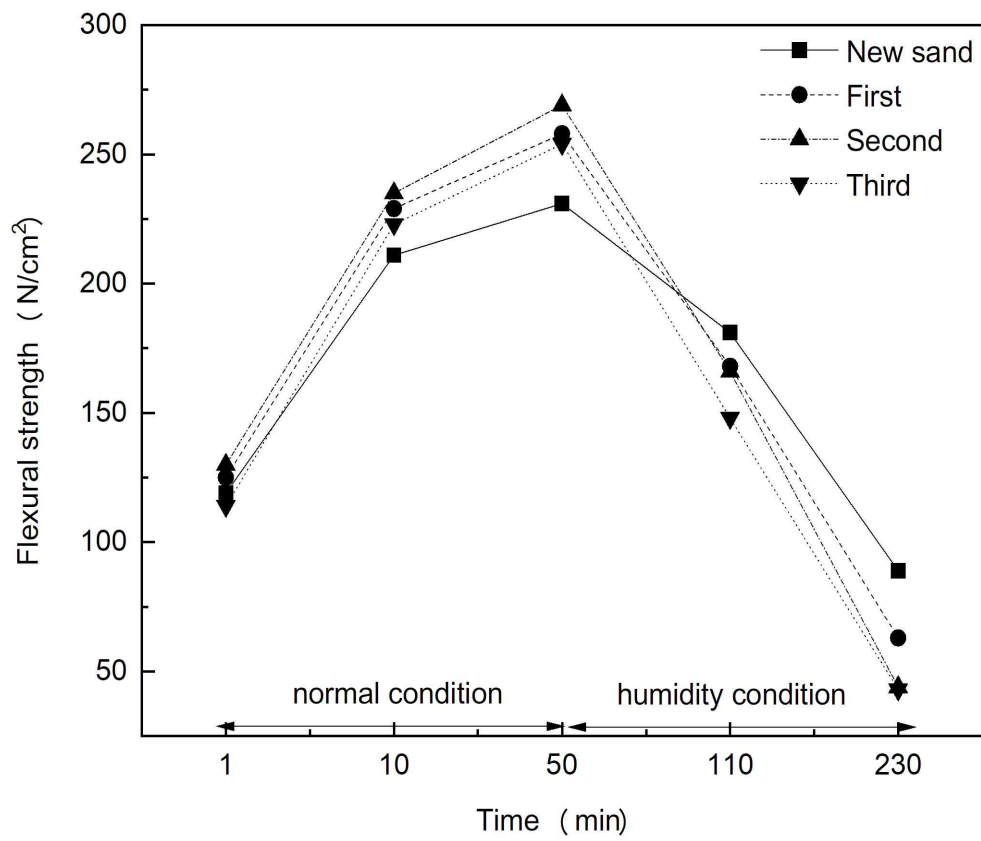


Fig. 4-13. Flexural strengths of reuse of regenerated sand with S-S binder.

## ② 수산화칼륨과 물 세척 2회를 통한 습식 재생

재사용 과정에서 2차와 3차 재생사의 내습 강도가 원사보다 낮게 나타나는 문제가 발생하였다. 따라서 0.2M 수산화칼륨 용액과 물로 세척했던 재생 과정에서 물 세척 1회를 추가하여 재생사 재사용에 대한 특성 평가를 다시 진행하였다.

재사용에 따른 성분 분석 결과는 Table 4-8에 나타내었으며,  $\text{Na}_2\text{O}$ 나  $\text{K}_2\text{O}$  성분의 함량은 앞선 실험과 비교하여 작게 나타났다. 1차 재생사의  $\text{Na}_2\text{O}$  함량은 0.02%이었고  $\text{K}_2\text{O}$  함량 또한 0.02%로 나타나 원사의 성분과 동일하였다. 2차 재생사의  $\text{Na}_2\text{O}$  함량은 0.06%로 다소 증가하였고  $\text{K}_2\text{O}$  함량 또한 0.03%로 증가하였다. 그러나 3차 재생사의  $\text{Na}_2\text{O}$  함량은 0.03%로 나타났고  $\text{K}_2\text{O}$  함량은 1차와 동일하게 0.02%이었다.

앞선 실험에선 재사용 횟수가 증가함에 따라  $\text{Na}_2\text{O}$  성분은 원사와 유사하게 나타났으나, 세척액으로 사용된 수산화칼륨 용액의 영향으로  $\text{K}_2\text{O}$  성분의 함량이 원사보다 높게 나타났다. 그러나 물을 이용한 세척 횟수를 증가시킴으로써 바인더와 세척액의 제거 효율이 높아져 3차 재생사의 성분이 원사와 동일하게 나타났다. 따라서 재생사는 3회 재사용하더라도 바인더 성분의 잔류 없이 원사와 동일한 수준으로 깨끗하게 세척이 되는 것을 확인하였다.

원사의 입도지수는 AFS 61로 나타났고 1차 재생사와 2차 재생사의 입도는 모두 AFS 61로 나타나 원사와 동일한 입도 지수와 입도 분포를 나타냈으나, 3차 재생사는 원사보다 조금 커진 AFS 60으로 나타났다 (Fig. 4-14).

원사의 1분, 10분, 50분 강도는 각각  $169 \text{ N/cm}^2$ ,  $281 \text{ N/cm}^2$ ,  $299 \text{ N/cm}^2$ 이었으며, 내습 강도는 110분과 230분일 때 각각  $238 \text{ N/cm}^2$ ,  $146 \text{ N/cm}^2$ 이었다 (Fig. 4-15). 1차부터 3차 재생사의 1분 강도는 원사보다 낮았으며, 각각  $160 \text{ N/cm}^2$ ,  $150 \text{ N/cm}^2$ ,  $154 \text{ N/cm}^2$ 이었다. 그러나 10분부터는 강도가 증가하여 50분 강도까지 모두 원사보다 높게 나타났다. 내습 강도 또한 원사보다 높게 나타나 재사용 과정에서 강도 저하는 나타나지 않았다.



Table 4-8 Chemical compositions of reuse of regenerated sand with S-S binder (2nd experiments)

	unit : %				
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>
New sand	99.29	0.30	0.02	0.02	0.02
Molding sand	96.84	0.42	1.25	0.74	0.09
1st Regenerated molding sand	98.91	0.62	0.02	0.02	0.02
2nd Regenerated molding sand	99.25	0.28	0.06	0.03	-
3rd Regenerated molding sand	98.74	0.90	0.03	0.02	0.01

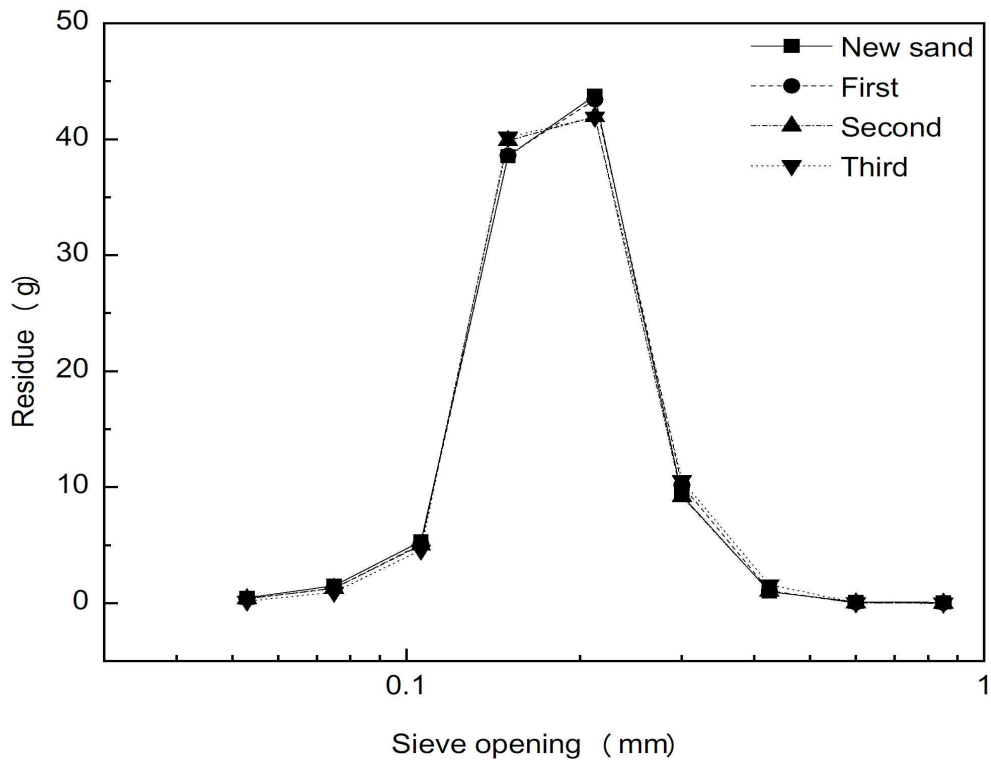


Fig. 4-14. Particle size distributions of reuse of regenerated sand with S-S binder.

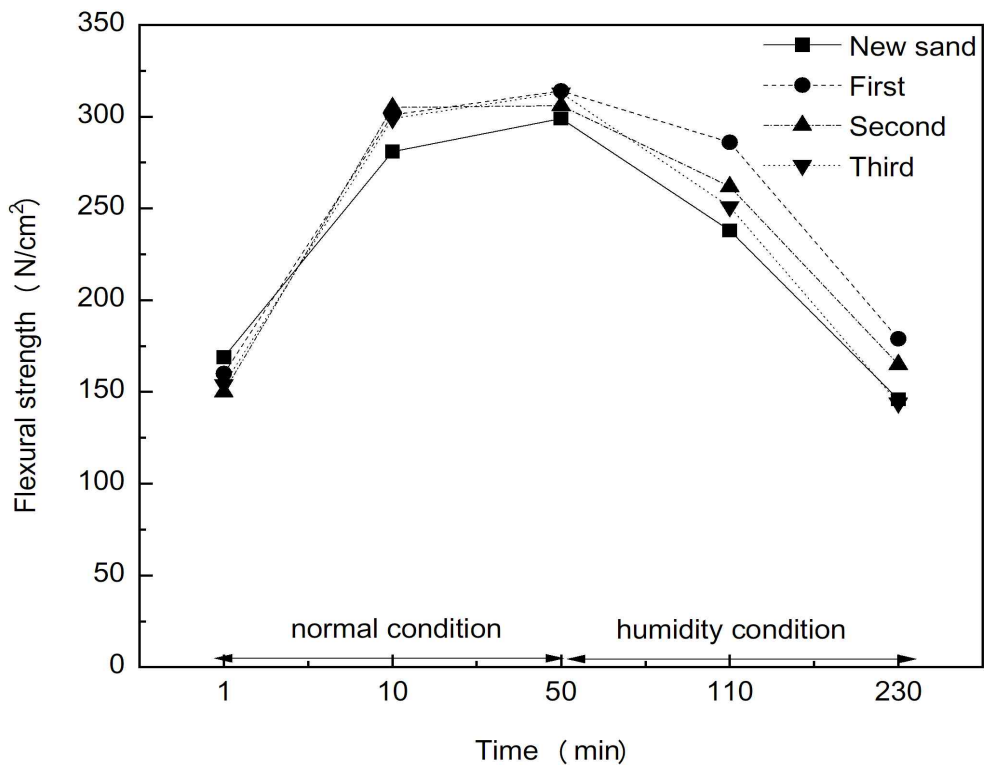


Fig. 4-15. Flexural strengths of reuse of regenerated sand with S-S binder.

재생사 재사용 과정에서 재생사의 표면을 Fig. 4-16과 같이 관찰하였다. 1차 재생사는 표면에 잔류한 바인더가 관찰되지 않았으며, 2차와 3차 재생사의 표면도 모두 바인더가 깨끗하게 제거된 것을 확인하였다.

#### 4.2.4 계면활성제를 사용한 무기바인더의 습식 재생 결론

S-S 바인더를 포함한 폐사는 S 바인더와 다르게 물로 세척하더라도 바인더가 완전히 제거되지 않고 잔류하였다. S-S 바인더를 제거하기에 적합한 세척액은 바인더의 원료로 사용되는 수산화칼륨이었으며, 재생 공정은 0.2M 수산화칼륨을 이용해 1차 파쇄 및 세척을 진행하고 물을 이용해 2회 세척하면 바인더가 완전히 제거되고 재생사를 3회 재사용하더라도 바인더가 잔류하거나 재사용 과정에서 문제가 발생하지 않았다.

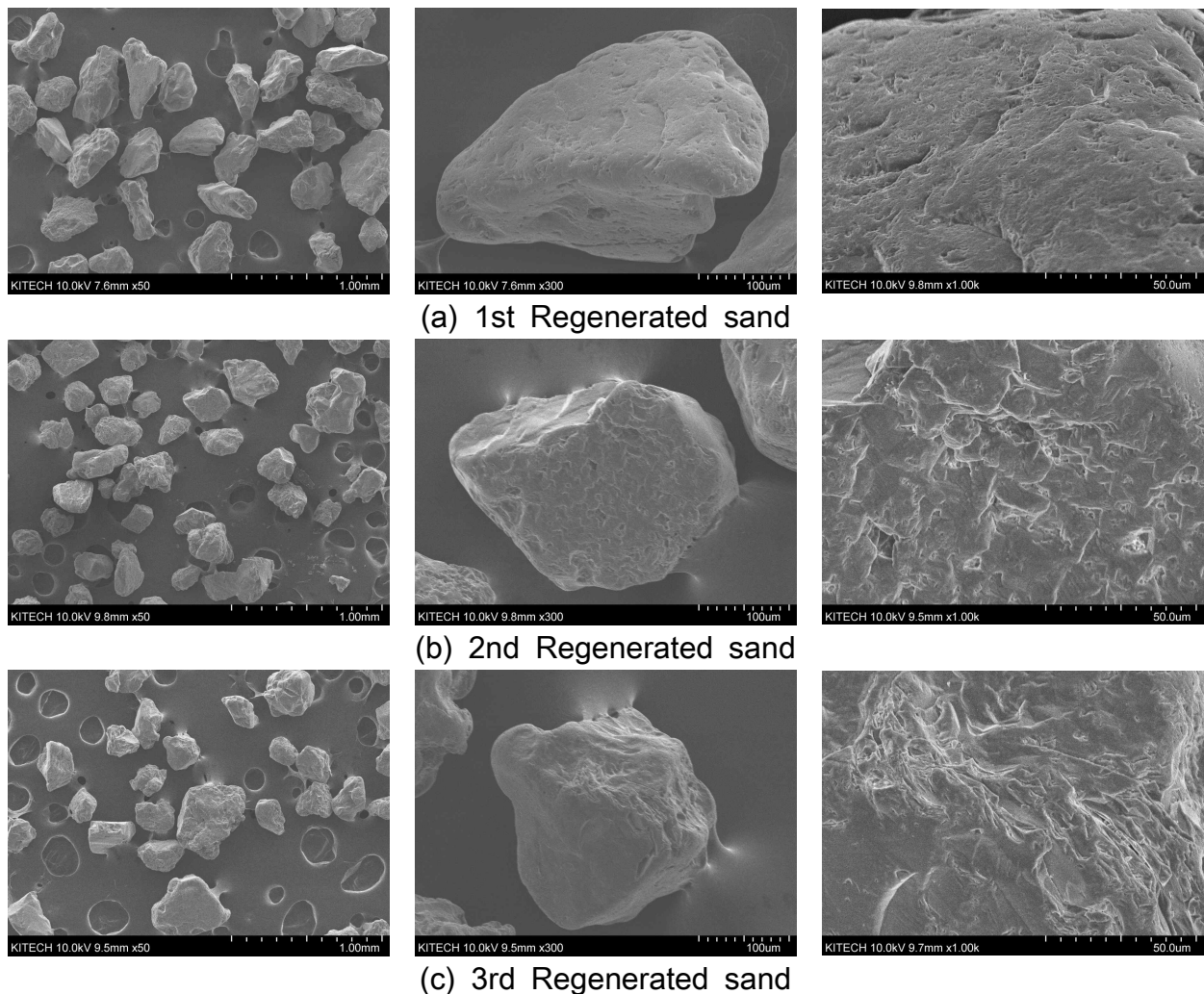


Fig. 4-16. SEM images of regenerated sand with S-S binder.

### 4.3 주조품 밴딩 개선을 위한 파우더 형태의 첨가제와 무기바인더[91]

무기바인더는 주조 과정에서 유해가스가 발생하지 않는 장점이 있지만, 중자를 만들고 나서 장시간 보관하기에 어려움이 있고 습한 조건에 노출되면 강도가 떨어지는 문제가 있다[92-94]. 이러한 단점을 보완하기 위해 다양한 목적으로 바인더와 함께 첨가제를 사용하고 있으며, 중자의 내습 강도를 높이기 위해 silica fume[95]을 사용하거나 탈사성을 높이기 위해 첨가제를 사용[28, 96, 97]하고 있다. 본 연구에서는 주조품 밴딩 개선을 위해 파우더 형태인 P 첨가제를 S-S 바인더와 함께 사용하였다.

#### 4.3.1 재생 공정

S-S 바인더와 P 첨가제를 포함한 폐사의 재생은 0.2M 수산화칼륨 용액으로 파쇄함과 동시에 1차 세척한 후 잔류된 바인더와 세척액으로 사용한 수산화칼륨 성분을 제거하기 위해 물로 세척하였다. 중자 폐사는 물 2회 세척으로 잔류 바인더를 완전히 제거하였으나, 주조 폐사는 물로 3회 세척해야 바인더가 제거되었다. 재생 공정에 대한 흐름도는 Fig. 4-17에 나타내었다.

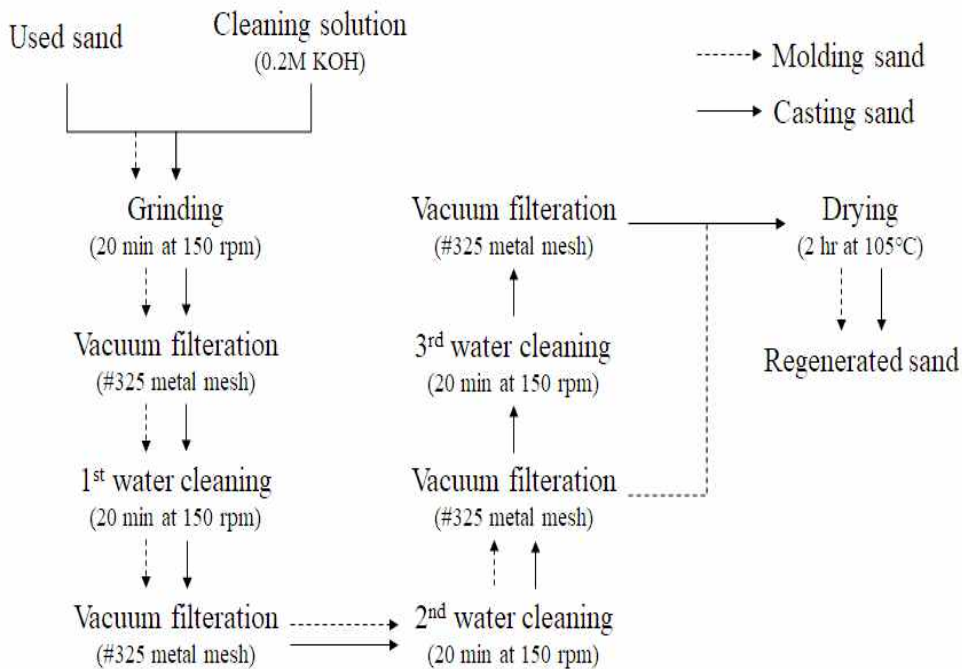


Fig. 4-17. Regeneration process of S-S binder and P additive[91].

폐사를 이용해서 재생 실험을 하기 전에, 무기바인더를 사용하여 중자를 제조하는 온도인 150°C와 알루미늄 용탕 온도인 700°C에서 S-S 바인더를 건조 및 소성하여 화학적으로 제거하는 실험을 진행하였다. 바인더 사용량은 모래 무게 대비 3%임으로, 모래 1 kg을 사용할 때 30 g의 바인더가 사용되고 모래 1 kg을 재생할 때 사용되는 용액의 양은 1 kg이다. 따라서 1 L 용액에 건조된 바인더 30 g을 넣어 세척한 후 여과하고 남은 잔류물을 다시 세척액으로 제거하는 실험을 진행하였다. 각 단계별로 여과액을 IC로 분석하여 Na 이온의 농도를 분석하였다.

Fig. 4-18에 나타난 바와 같이, 150°C에서 건조한 바인더는 0.2M 수산화칼륨 용액과 물 2회 세척하였을 때 Na 이온의 농도는 200 ppm이었다. 물을 이용해 한번 더 세척하면 Na 이온의 농도는 65 ppm으로 줄어들어, 물에 포함된 Na 이온의 농도가 49.8 ppm임으로, 이미 대부분 바인더가 제거되었다. 이에 반해 700°C로 소성한 바인더는 0.2M 수산화칼륨 용액과 물 3회 세척하였을 때 Na 이온의 농도는 100 ppm이었으며, 물로 한번 더 세척을 하면 Na 이온의 농도가 57 ppm으로 감소하여 물에 포함된 Na 이온의 농도가 거의 비슷한 값을 나타냈다. 이를 통해 중자 폐사는 수산화칼륨 용액과 물 2회 세척으로 바인더가 제거되며, 주조 폐사는 수산화칼륨 용액과 물 3회 세척으로 바인더를 제거할 수 있다.

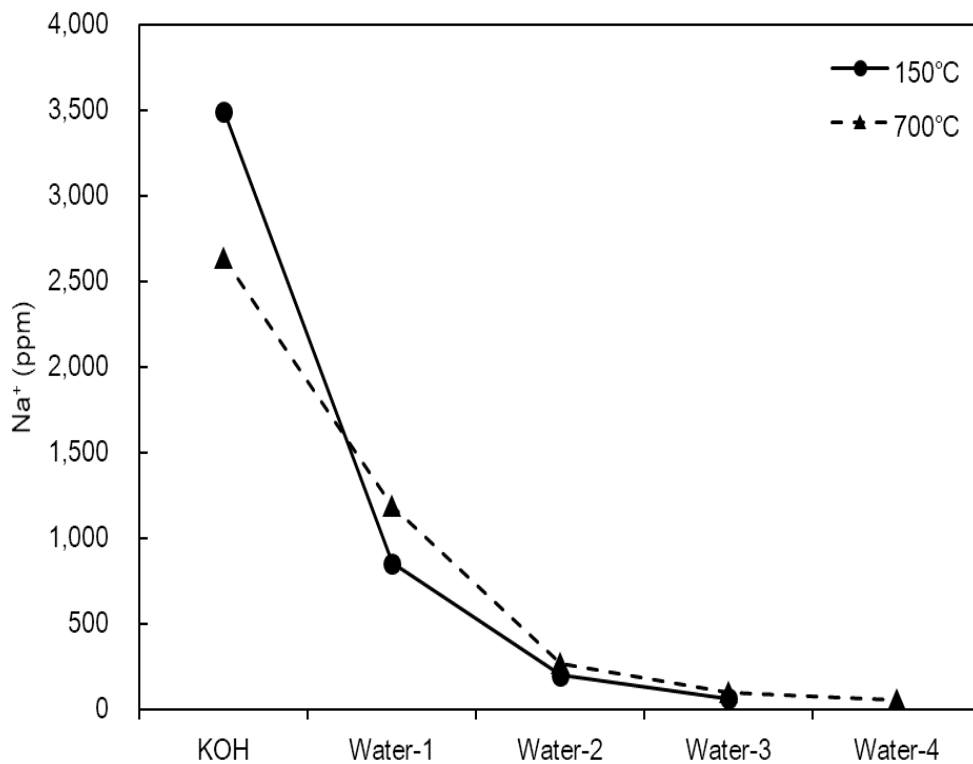


Fig. 4-18. Concentration of Na<sup>+</sup> in filtrate by binder removal experiment[91].

### 4.3.2 재생사 특성 분석

#### ① 성분 분석

원사, 폐사 그리고 재생사의 성분 분석 결과는 Table 4-9에 나타내었다. 중자 폐사의  $\text{Na}_2\text{O}$  함량은 1.32%이었으나, 중자 재생사는 0.07%로 나타나 바인더가 완전히 제거되어 원사와 유사한 성분을 나타내었다. 그러나 주조 폐사 (Casting Sand)의  $\text{Na}_2\text{O}$  함량은 1.26%이었으며, 주조 재생사 (Regenerated Casting Sand)는 0.18%로 나타나 원사보다 조금 높게 나타났다.  $\text{Na}_2\text{O}$  성분을 기준으로 중자 및 주조 재생사의 바인더 제거율은 각각 99.9%, 91.5%이었다.

#### ② 입도 분석

원사와 재생사의 입도 분도는 Fig 4-19에 나타내었다. 원사, 중자 재생사와 주조 재생사의 입도는 각각 AFS 55, 54, 54이었다. 그러나 #50 체(체눈 크기 0.3mm)에 남은 양은 원사 24.69 g, 중자 재생사 26.44 g, 주조 재생사 28.40 g이었으며, 주물사가 받는 온도가 높을수록 입자가 큰 모래의 양이 증가하고 입자가 작은 모래의 양은 감소하였다.

#### ③ 유동성 분석

원사와 재생사의 유동성은 Fig 4-20에 나타내었다. S-S 바인더와 P 첨가제를 포함한 원사의 유동성 지수는 0.18이었으며, 이는 S-S 바인더만 사용한 원사의 유동성 지수 0.20보다 작았다. 유동성 지수가 작다는 말은 유동성이 더 좋다는 것을 의미한다. 중자 재생사의 유동성 지수는 0.18로 원사와 같았으나, 주조 재생사의 유동성 지수는 0.16으로 원사보다 낮았다.

Table 4-9 Chemical compositions of new sand, waste sands and regenerated sands

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>
New sand	98.94	0.40	0.08	0.08	0.02
Molding sand	96.22	0.75	1.32	0.88	0.13
Casting sand	96.97	0.20	1.26	0.83	0.09
Regenerated molding sand	98.87	0.31	0.07	0.19	0.02
Regenerated casting sand	98.56	0.20	0.18	0.30	0.05

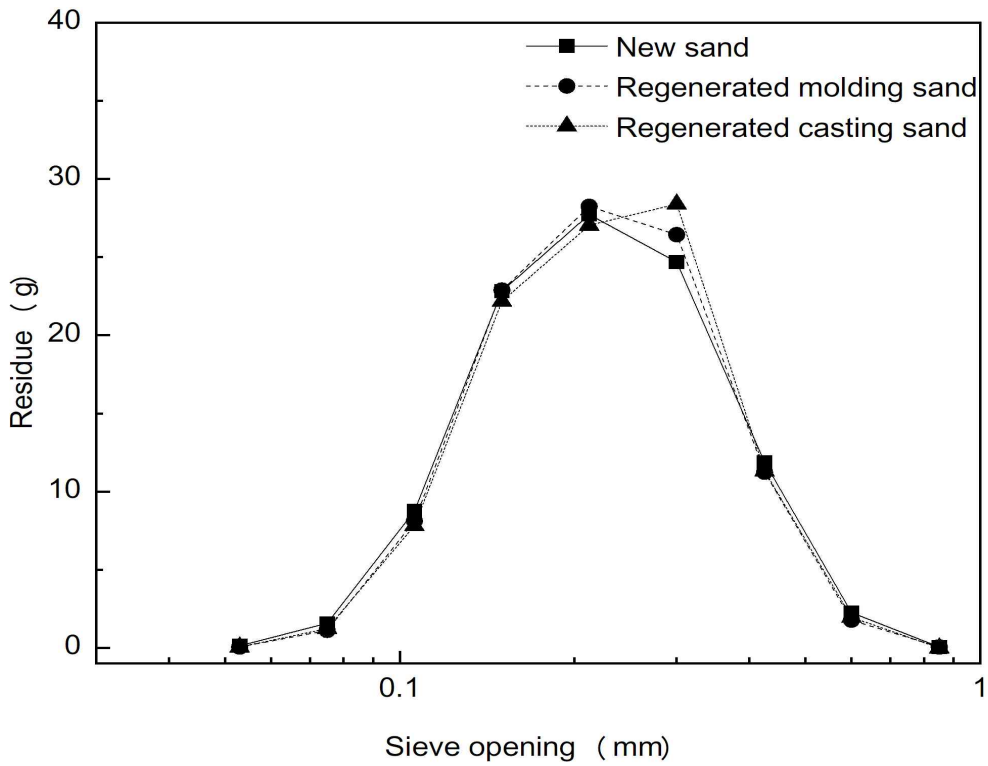


Fig. 4-19. Particle size distributions of new sand and regenerated sands with S-S binder and P additive[91].

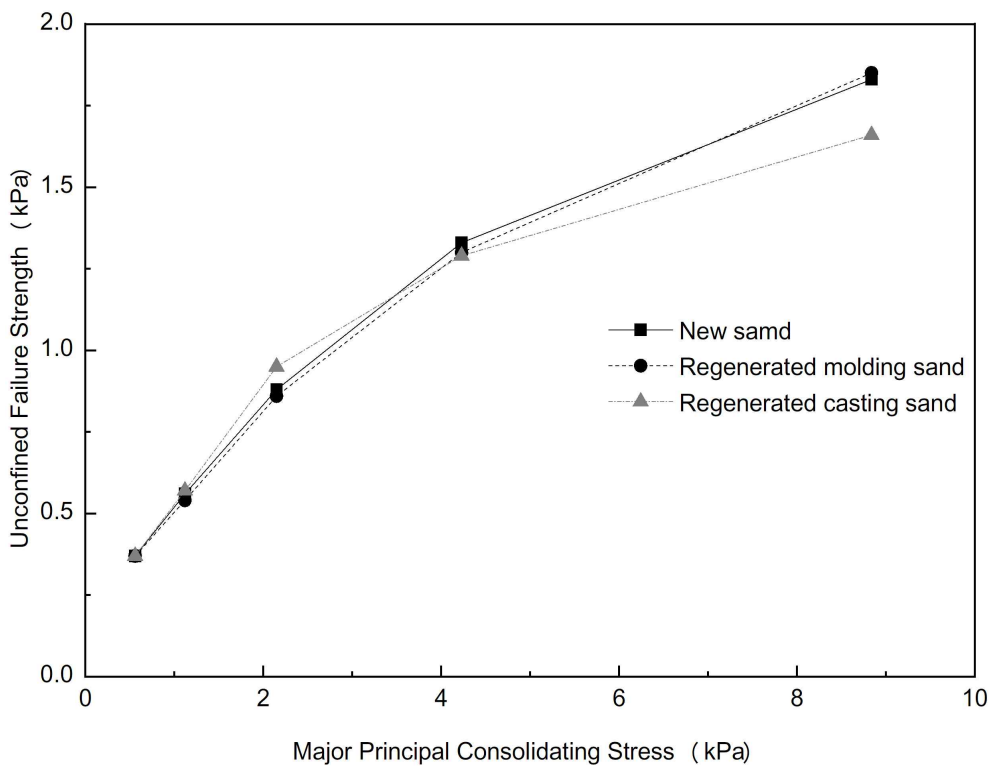


Fig. 4-20. Flowability of regenerated sand with S-S binder and P additive.



#### ④ 강도 분석

원사의 1분 강도는 108 N/cm<sup>2</sup>로, 20°C, 30% 조건의 항온항습기에 보관되면서 강도가 점차 증가하여 50분 후에는 최대 강도인 148 N/cm<sup>2</sup>이었다 (Fig. 4-21). 내습 조건에서는 막대바가 습기에 노출되면서 강도가 점차 줄어들기 시작하여 230분 강도는 34 N/cm<sup>2</sup>이었다. 중자 재생사의 초기 강도는 원사보다 낮은 95 N/cm<sup>2</sup>이었으나, 50분 강도는 원사보다 높은 173 N/cm<sup>2</sup>로 나타났다. 내습 강도 또한 전반적으로 원사보다 높게 나타나 230분 후 강도는 41 N/cm<sup>2</sup>이었다. 그러나 주조 재생사는 원사보다 현저히 강도가 떨어졌다. 1분 강도는 39 N/cm<sup>2</sup>로 나타났으며, 50분 강도는 56 N/cm<sup>2</sup> 밖에 되지 않았다.

주조 재생사의 강도가 낮게 나타난 이유는 첨가제의 잔류로 판단된다. 원사의 비표면적은 0.085 m<sup>2</sup>/g이고, 원사와 첨가제 1%를 혼합하였을 때의 비표면적은 0.251 m<sup>2</sup>/g이다. 중자 재생사의 비표면적은 0.080 m<sup>2</sup>/g로 원사와 유사하였으나, 주조 재생사의 비표면적은 0.306 m<sup>2</sup>/g로 첨가제 1%가 혼합된 모래의 비표면적보다 높게 나타났다. 주조 재생사의 강도 측정 과정에서 첨가제 1%를 추가하였으므로, 결과적으로 잔류한 첨가제와 추가된 첨가제를 합쳐 약 2%의 첨가제가 존재하기 때문에 강도가 현저히 낮게 나타난 것으로 판단된다.

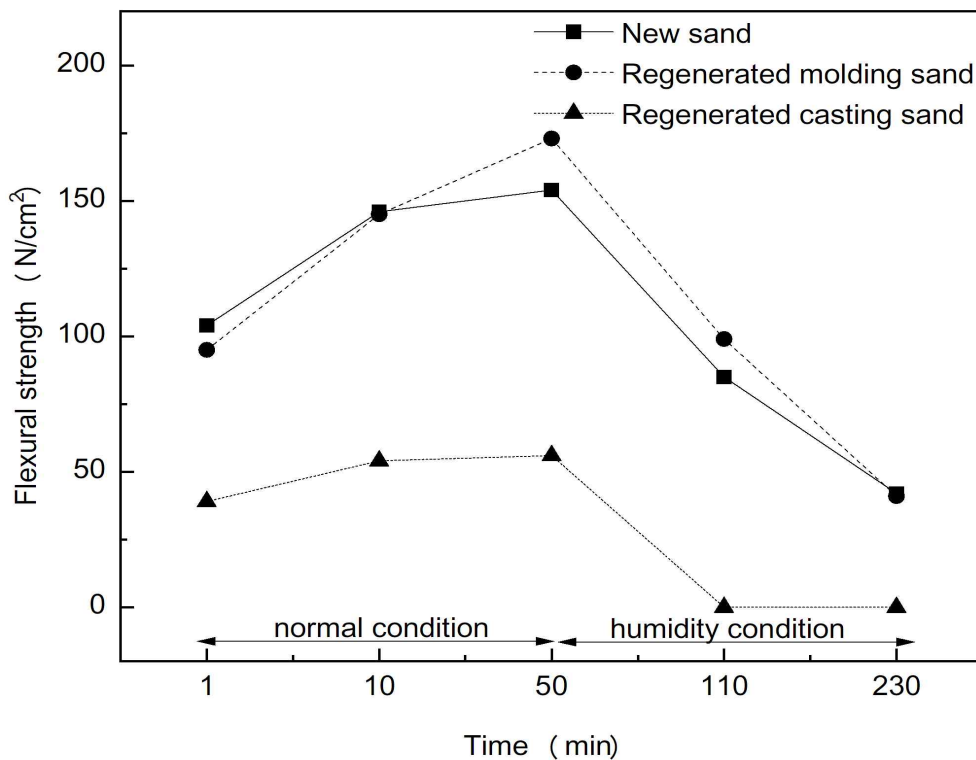
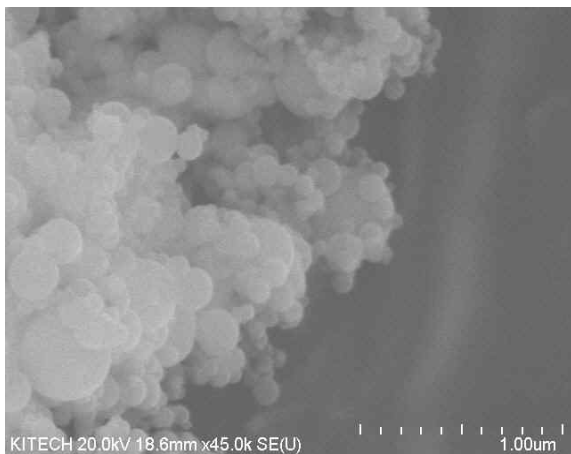


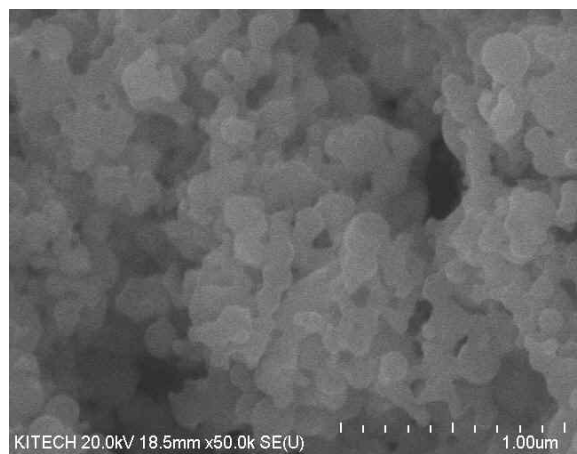
Fig. 4-21. Flexural strengths of new sand and regenerated sands with S-S binder and P additive[91].

⑤ 표면 분석

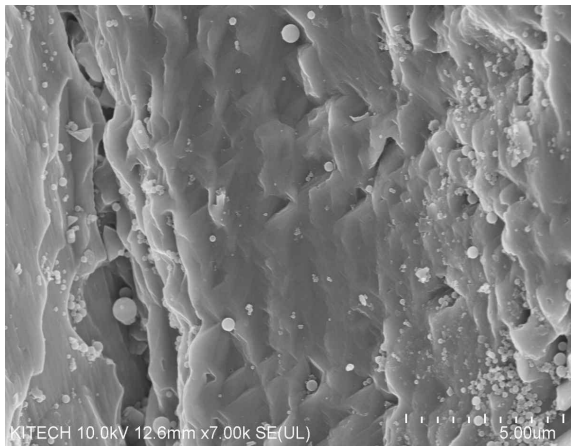
첨가제는 50 nm에서 400 nm 크기의 구형 입자이며 (Fig 4-22(a)), 700°C로 소성할 경우 입자끼리 뭉치는 현상이 나타났다 (Fig. 4-22(b)). 중자 재생사는 Fig. 4-22(c)에 나타난 바와 같이, 구형의 첨가제가 일부 관찰되었으나, 첨가제는 재생 과정에서 대부분 제거되었다. 주조 재생사는 Fig. 4-22(d)와 같이 표면에 많은 첨가제가 붙어있으며, 첨가제만 700°C로 소성한 형태와 같이 입자끼리 뭉치는 현상이 관찰되었다. 주조 재생사에 잔류한 첨가제로 인해 주조 재생사의 비표면적은 원사보다 높게 나타났다.



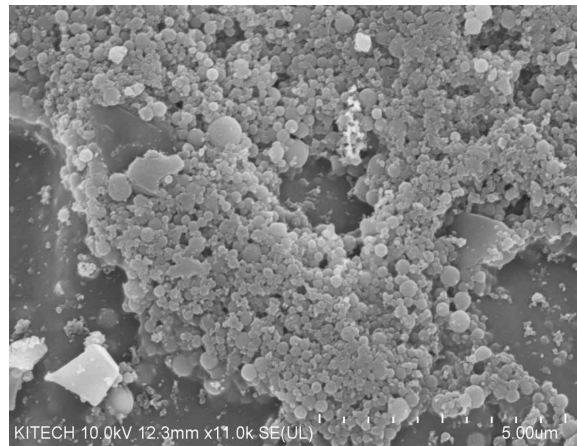
(a) P additive



(b) 700°C P additive



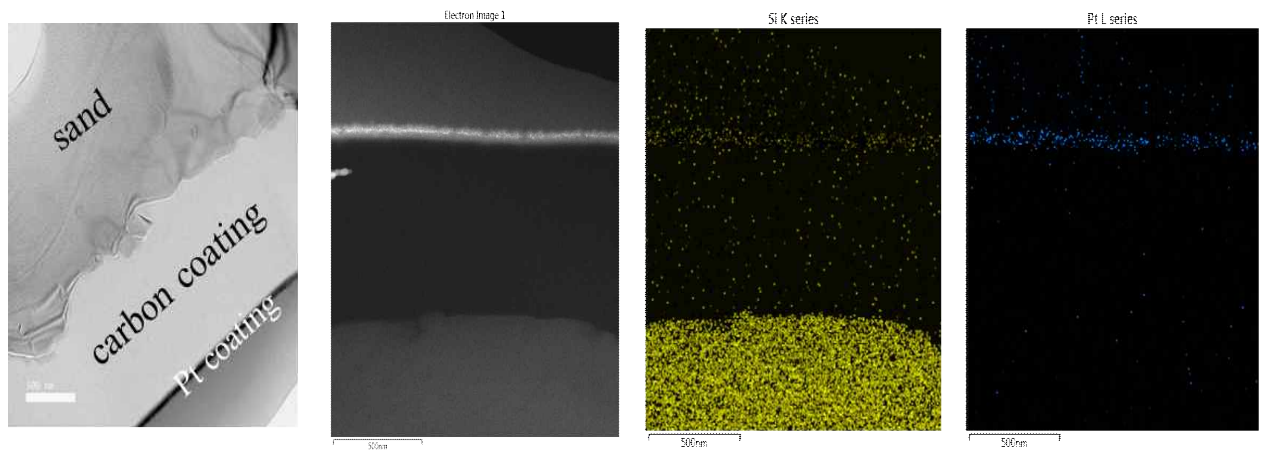
(c) Regenerated molding sand



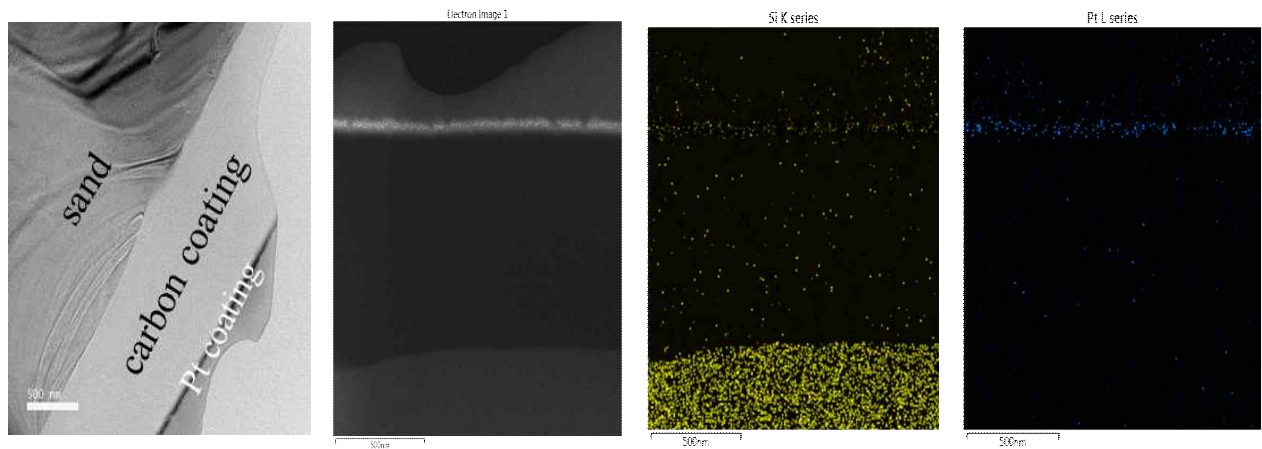
(d) Regenerated casting sand

Fig. 4-22. SEM images of additive and regenerated sands with S-S binder and P additive[91].

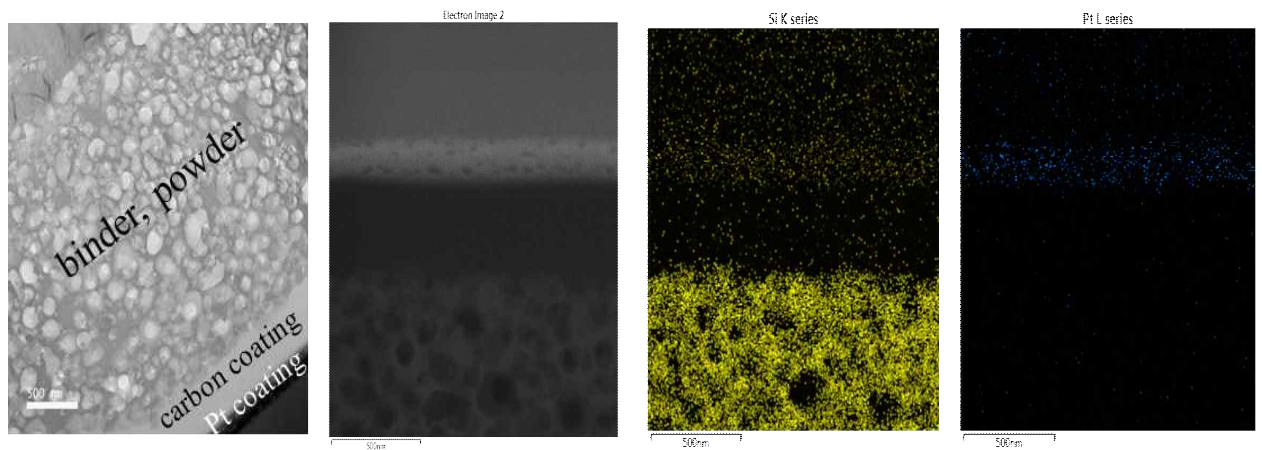
중자 및 주조 재생사는 FIB (Focused Ion Beam)와 TEM (Transmission Electron Microscope)을 이용해 표면을 관찰하였다 (Fig. 4-23). 원사 (Fig. 4-23(a))와 중자 재생사 (Fig. 4-23(b))는 표면이 깨끗하고 TEM 분석을 위한 전처리 과정에서 사용한 carbon과 Pt coating 층만 관찰되었다. 반면 주조 재생사 (Fig. 4-23(c))는 모래 표면에 Si가 주성분인 2  $\mu\text{m}$  두께의 기공이 있는 층이 관찰되었고 EDS mapping을 통해 Si가 주성분임을 확인하였다. 그러나 바인더와 첨가제의 주성분이 모두 Si이기 때문에 바인더인지 첨가제인지 구분할 순 없었다.



(a) New sand



(b) Regenerated molding sand



(c) Regenerated casting sand

Fig. 4-23. TEM images of new sand and regenerated sands with S-S binder and P additive[91].

### 4.3.3 강도 하락에 대한 원인 분석

Fig. 4-24는 바인더 3%와 첨가제 함량 (0-2%)에 따른 강도를 나타내었다. 첨가제가 전혀 들어가지 않고 바인더 3%만 사용할 경우 1분 강도는 150 N/cm<sup>2</sup>, 50분 강도는 247 N/cm<sup>2</sup>, 내습 230분 강도는 134 N/cm<sup>2</sup>이었다. 바인더 3%와 첨가제 0.3%를 사용할 경우, 1분 강도 140 N/cm<sup>2</sup>, 50분 강도 224 N/cm<sup>2</sup>이었다. 첨가제를 2% 사용할 경우, 1분과 50분 강도는 각각 39 N/cm<sup>2</sup>, 58 N/cm<sup>2</sup>로 나타났으며, 이는 앞서 설명한 주조 재생사의 강도와 유사하다. 결과적으로 주조 재생사에 잔류한 첨가제는 제 역할을 하고 있으며, 그렇기 때문에 첨가제 2%를 넣은 강도와 유사하게 나타났다고 판단된다.

SiO<sub>2</sub>가 주성분인 첨가제는 첨가제 사용량이 0.1% 증가할 때마다 50분 강도는 3.8%씩 낮아졌다. 첨가제를 1.3% 사용할 경우 50분 강도는 바인더만 사용할 때의 강도인 247 N/cm<sup>2</sup>에서 49.4% 감소한 124 N/cm<sup>2</sup>이어야 되며, 실제 첨가제 1.3%를 사용할 경우 50분 강도는 118 N/cm<sup>2</sup>로 나타나 예상값과 유사하게 나타났다. 내습 강도는 첨가제 사용량이 1% 이하일 때는 시간이 지남에 따라 일정하게 감소하지만, 1%보다 많은 양의 첨가제를 사용할 때는 내습 강도가 급격하게 낮아지는 경향을 보였다.

주조 재생사는 첨가제가 잔류하지만, 강도를 측정할 때 바인더와 함께 첨가제를 넣어 측정함으로써 강도가 매우 낮았다. 그러나 첨가제를 추가하지 않고 바인더 3%만 넣어 강도를 측정할 경우, 1분과 50분 강도는 각각 111 N/cm<sup>2</sup>, 175 N/cm<sup>2</sup>이었다 (Fig. 4-25). 원사에 첨가제 0.7%를 넣었을 때 50분 강도가 187 N/cm<sup>2</sup>로 나타나, 주조 재생사에 잔류 첨가제는 50분 강도를 기준으로 78%의 역할을 하는 것으로 판단된다.

재생사에 잔류한 첨가제의 역할을 검증하기 위하여 유동성 분석을 진행하였다. 원사에 S-S 바인더를 넣었을 때의 유동성 결과(NS-B)와 원사에 S-S 바인더와 P 첨가제 1%, 2%를 넣었을 때의 유동성 결과(NS-B+P1%, NS-B+P2%)를 Fig. 4-26에 나타내었다. 첨가제의 사용량이 증가할수록 유동성 그래프는 X 축에 가까워지며, 이는 유동성이 좋다는 것을 의미한다. 주조 재생사에 첨가제를 넣지 않고 바인더만 넣어 유동성을 측정하면, Fig. 4-26의 RC-B와 같다. 첨가제를 넣지 않은 주조 재생사의 유동성은 바인더만 넣은 경우와 바인더에 첨가제 1%를 넣은 경우의 중간에 위치하며, 이는 잔류한 첨가제가 유동성 값에 영향을 미친다는 것을 의미한다.

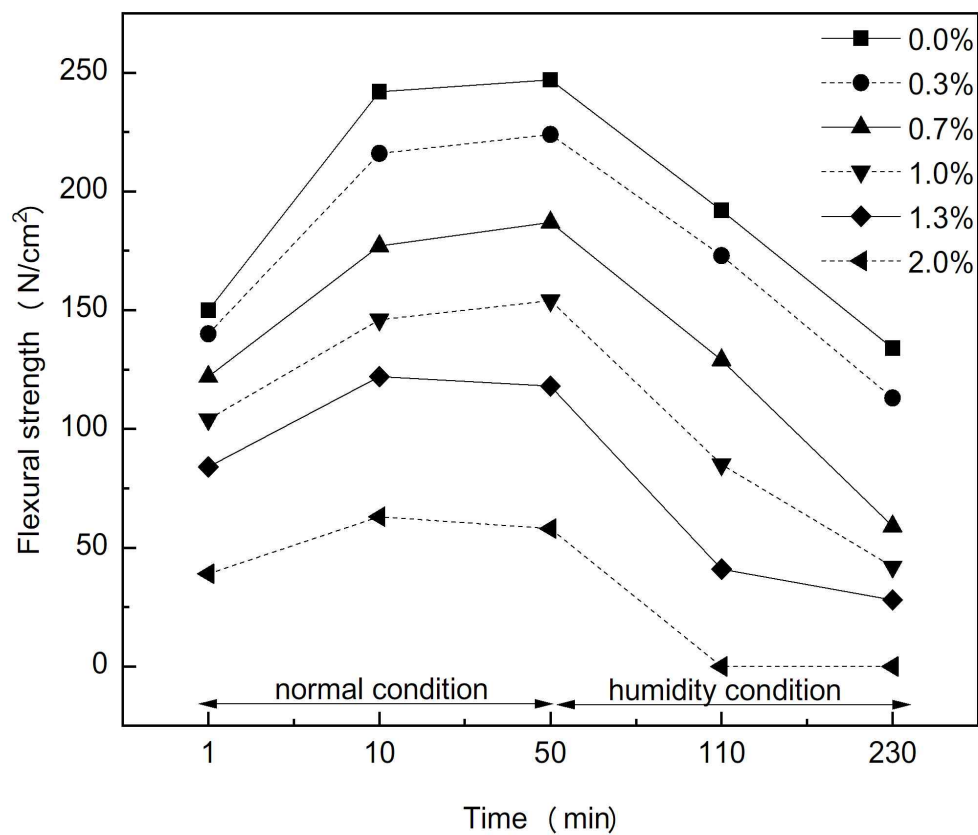


Fig. 4-24. Flexural strengths depending on the amount of P additive[91].

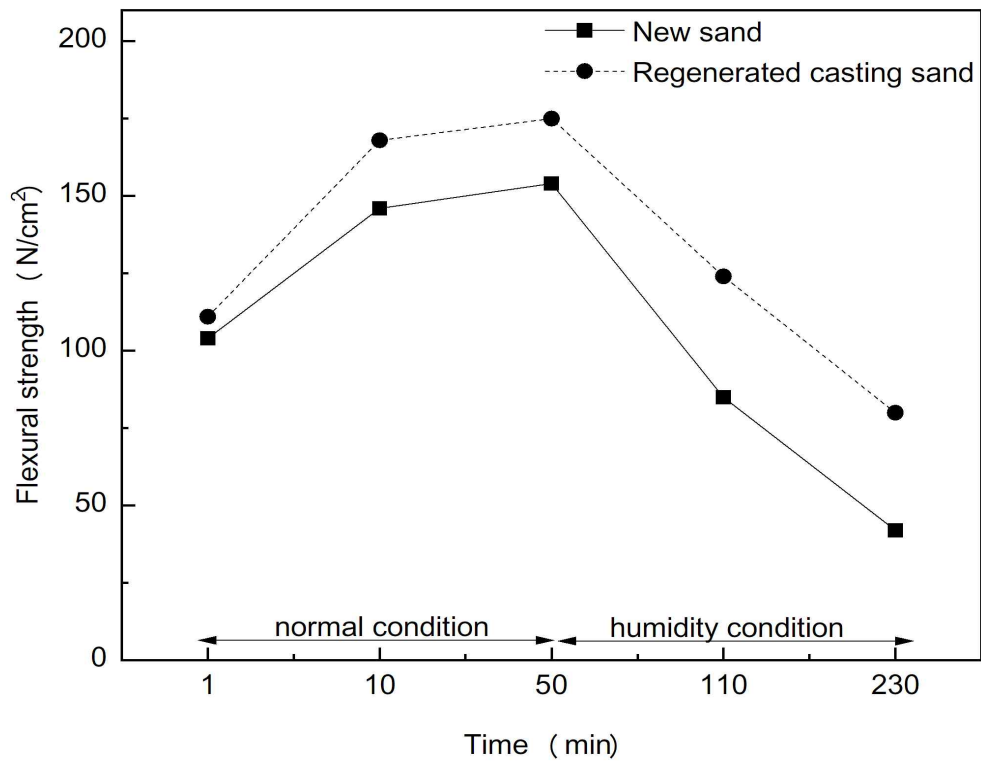


Fig. 4-25. Flexural strengths of regenerated casting sand without P additive[91].

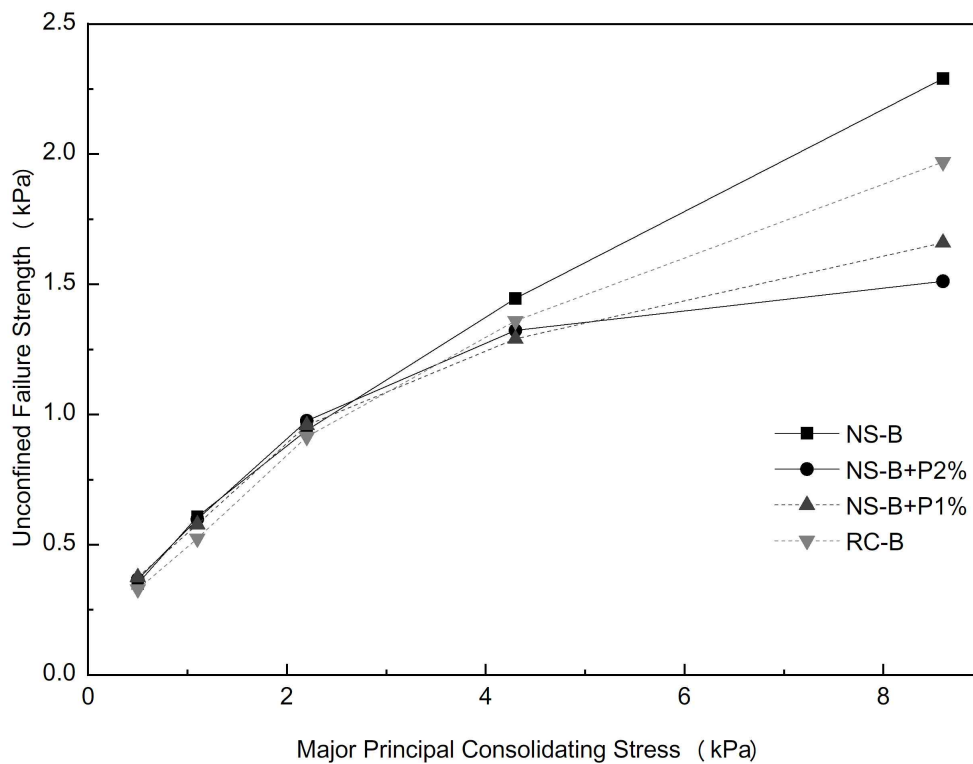


Fig. 4-26. Flowability of regenerated sand with respect to the amount of P additive.

#### 4.3.4 재생사 재사용에 따른 특성 분석

폐사를 세척액(화학적 방법)에 넣고 교반을 하게 되면, 폐사가 서로 부딪치면서 표면에 묻은 바인더가 떨어지게 되고 이때 초음파(물리적 방법)를 함께 사용하면 Fig. 4-27과 같이 미세한 공기방울이 모래와 바인더 사이에 침투하게 되어 바인더 제거율이 높아지게 된다[8]. 따라서 화학적인 방법(세척액, 교반)만 사용한 경우와 물리적 방법(세척액, 초음파, 교반)을 함께 사용한 경우로 구분하여 재사용 실험을 진행하였다.

##### ① 화학적 방법을 이용한 재생 결과

재사용에 대한 실험은 바인더 3%와 첨가제 1%를 혼련하여 막대바로 만든 후 이를 소성하여 주조 폐사를 만들고 재생 실험을 반복하였다. 총 3회 재사용에 대한 실험을 진행하였으며, 재사용 과정에서 발생하는 문제점을 분석하였다. 재사용 과정에서 첨가제는 추가하지 않고 바인더만 사용하였다.

재생 횟수별 폐사와 재생사의 성분 분석 결과는 Table 4-10에 나타내었다. 1차 폐사와 재생사는 앞선 실험에서 사용한 분석 결과를 그대로 사용하였다. 폐사의  $\text{Na}_2\text{O}$  성분은 재사용 횟수가 증가함에 따라 각각 1.26%, 1.42%, 1.60%로 증가하였다. 재생사의  $\text{Na}_2\text{O}$  성분 역시 재사용 횟수가 증가함에 따라 각각 0.18%, 0.23%, 0.46%로 증가해, 재생사에 남아있는 성분이 재사용 과정에서 점차 누적되어 폐사의  $\text{Na}_2\text{O}$  성분이 증가하였다. 바인더의 부성분인  $\text{K}_2\text{O}$  성분 또한  $\text{Na}_2\text{O}$ 와 동일한 경향을 나타냈다. 재생사의  $\text{K}_2\text{O}$  성분은 재사용 횟수가 증가함에 따라 0.30%, 0.46%, 0.69%로 점차 증가하였다.

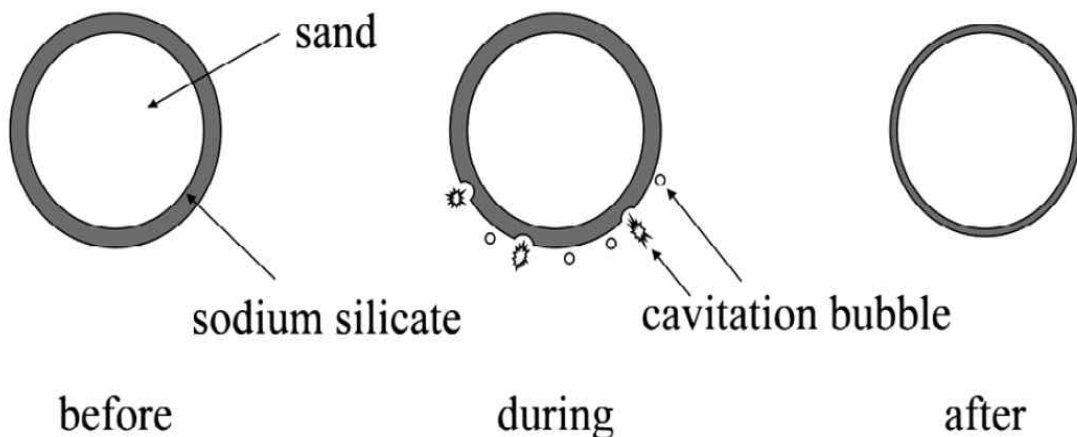


Fig. 4-27. Schematic diagram of cavitation bubbles with ultrasonic[8].



Table 4-10 Chemical compositions of three times reuse of regenerated sand

unit : %

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>
New sand	98.94	0.40	0.08	0.08	0.02
1st Casting sand	96.97	0.20	1.26	0.83	0.09
2nd Casting sand	96.74	0.19	1.42	0.78	0.10
3rd Casting sand	96.59	0.20	1.60	0.97	0.11
1st Regenerated casting sand	98.56	0.20	0.18	0.30	0.05
2nd Regenerated casting sand	98.22	0.30	0.23	0.46	0.06
3rd Regenerated casting sand	97.53	0.28	0.46	0.69	0.08

원사는 AFS 55사를 사용하였으며, 1차 재생사는 원사와 동일한 입도를 나타내었다 (Fig. 4-28). 그러나 2차 재생사는 입자가 작은 부분이 감소하고 입자가 큰 부분이 증가할 뿐만 아니라, #70 체에 남은 재생사의 양이 37.56 g로 원사(27.73 g)보다 높게 나타났다. 2차 재생사의 AFS 입도는 51이었으며, 3차 재생사는 AFS 46이었다. 3차 재생사의 입도 분포는 2차 재생사와 동일한 경향을 나타내었으며, 입자가 굵은 재생사가 더 많이 증가하였다. 재생 횟수가 증가함에 따라 입도가 커지는 이유는 Fig. 4-30에서 확인할 수 있지만, 잔류하는 바인더가 증가하면서 재생사끼리 뭉치는 현상이 발견되었다. 이로 인해 재사용 횟수가 증가함에 따라 입도가 커졌다.

4.3.3.에서 설명한 바와 같이 재사용 과정에서 첨가제의 추가 없이 바인더만 넣고 강도를 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 4-29에 나타내었다. 1차 재생사는 전반적으로 원사보다 강도가 높게 나타났으며, 50분 강도는 175 N/cm<sup>2</sup>이었으며, 잔류된 첨가제가 78%의 역할을 하는 것으로 나타났다. 2차 재생사의 50분 강도는 230 N/cm<sup>2</sup>이었으며, 3차 재생사의 50분 강도는 202 N/cm<sup>2</sup>로 2차 재생사에 비해 강도가 낮아지긴 했지만, 그래도 원사보다 높은 강도를 나타냈다.

1차 재생사는 입자가 뭉치는 현상이 관찰되지 않았고 잔류된 첨가제가 제 역할을 하는 것으로 판단할 수 있으나, 2차 재생사와 3차 재생사는 입자가 뭉치는 현상이 관찰되어 입도가 커짐으로 인해 강도가 증가할 수 있다. 일반적으로 동일한 바인더 함량을 사용할 경우 입자가 커질수록 강도가 증가한다. 따라서 2차와 3차 재생사의 강도가 증가한 것은 입도에 의한 영향이 크다고 판단되며, 첨가제가 제 역할을 하고 있는지는 판단할 수 없다.

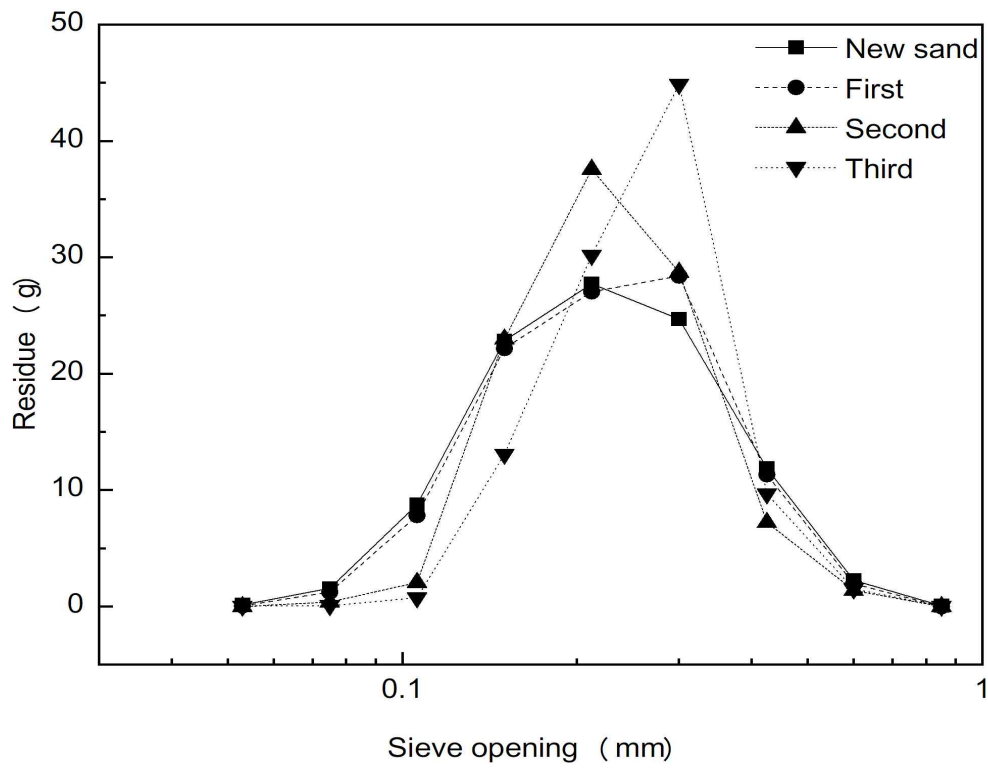


Fig. 4-28. Particle size distributions of reuse of regenerated sand with S-S binder and P additive.

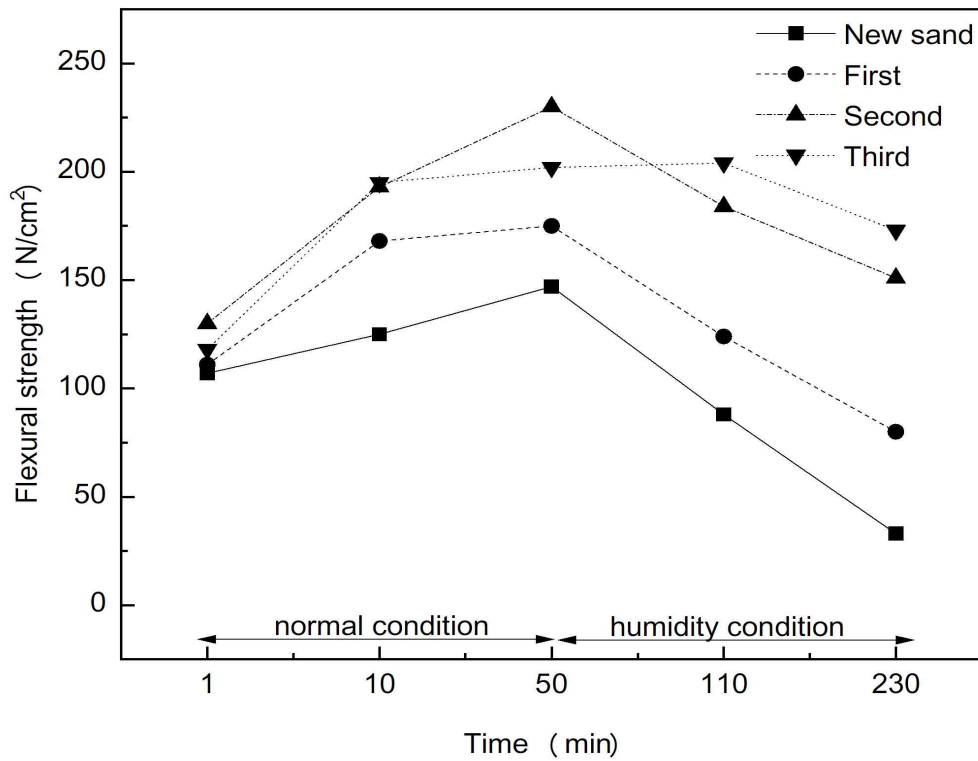


Fig. 4-29. Flexural strengths of reuse of regenerated sand with S-S binder and P additive.

재사용에 따른 횡수별 재생사 표면 사진을 Fig. 4-30에 나타내었다. 1차 재생사 (Fig. 4-30(a))는 사용된 첨가제가 잔류된 것을 확인할 수 있었으나, 2차 재생사 (Fig. 4-30(b))와 3차 재생사 (Fig. 4-30(c))는 첨가제의 추가 없이 재사용함에 따라 구형의 첨가제가 일부 존재하였다. 비표면적 분석 결과 또한 1차 재생사는  $0.306 \text{ m}^2/\text{g}$ 로 원사와 첨가제 1%를 혼합하였을 때의 비표면적  $0.251 \text{ N}/\text{cm}^2$ 보다 높게 나타났으나, 2차 재생사와 3차 재생사의 비표면적은  $0.1956 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $0.1709 \text{ m}^2/\text{g}$ 로 나타나 점차 감소하였다. 이는 첨가제가  $700^\circ\text{C}$ 에 노출되는 횡수가 증가함에 따라 구형의 형상을 유지하지 못하고 뭉쳐서 모래 표면에 붙어있는 것으로 판단된다.

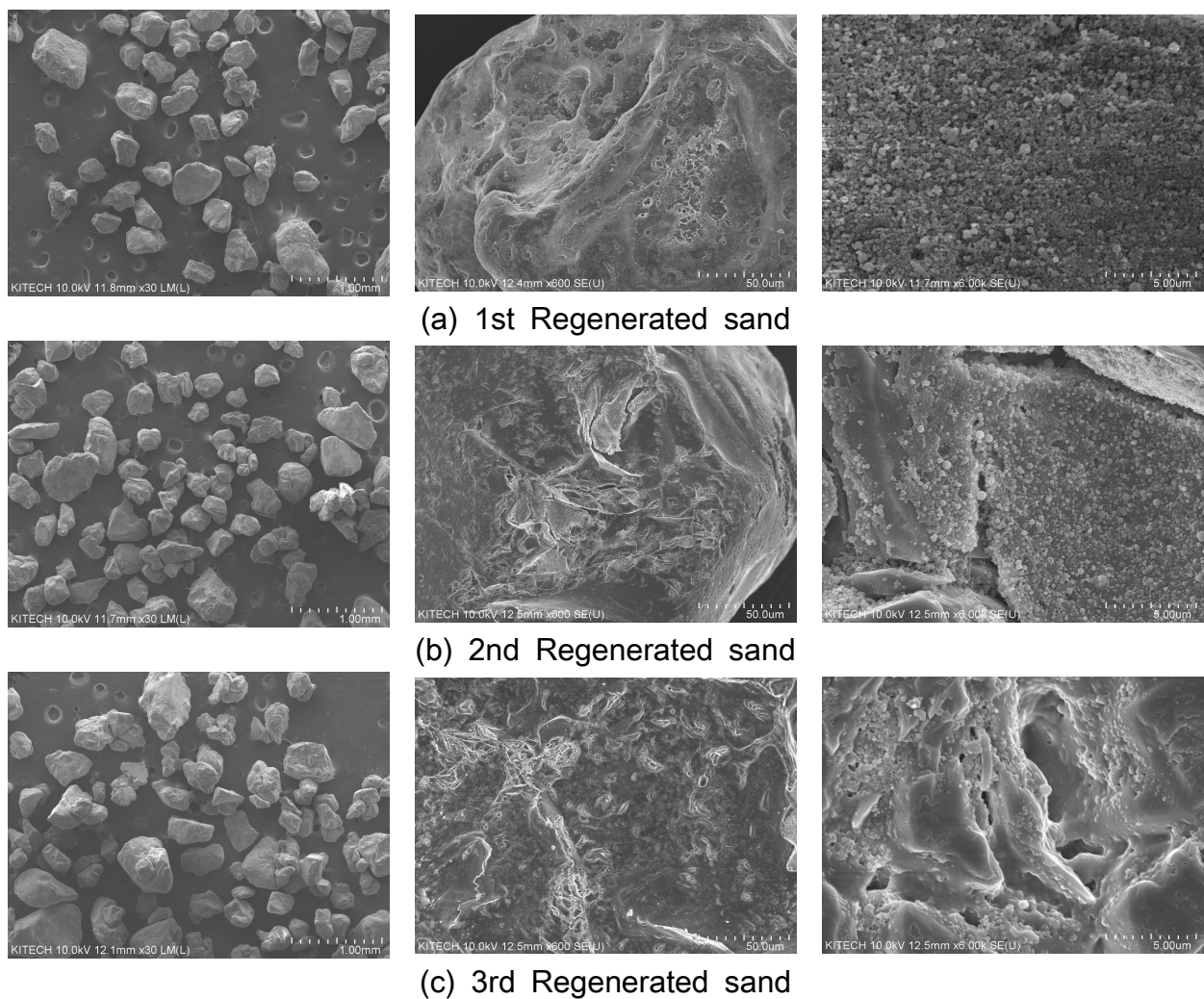


Fig. 4-30. SEM images of reuse of regenerated sand with S-S binder and P additive.

② 화학적 방법과 물리적 방법을 함께 사용한 재생 결과

앞선 실험에서 재생사의 재사용 횟수가 증가함에 따라 멍치는 현상이 발견되어 재생 과정에서 물리적인 힘을 추가하여 실험을 진행하였다. 세척 과정은 동일하게 진행하면서 세척하는 동안 초음파(Q1375, 프로넥스텍)를 주사하면서 재생사 재사용 실험을 진행하였다. 초음파 조건은 150 W로 5초 주사 후 2초 정지하면서 실험을 진행하였다.

재생과정에서 초음파를 함께 사용할 경우, 재생사의 성분 분석 결과를 Table 4-11에 나타내었다. 1차 재생사의 Na<sub>2</sub>O 성분은 0.07%이었으며, 이는 초음파 없이 교반 재생했을 때 0.18%보다 낮게 나타났다. 2차와 3차 재생사의 Na<sub>2</sub>O 성분 또한 각각 0.19%, 0.25%이었다. 하지만 재사용 횟수가 증가함에 따라 Na<sub>2</sub>O 성분이 누적되는 현상은 앞선 실험과 유사하였다. K<sub>2</sub>O 성분은 재사용 횟수가 증가함에 따라 0.22%, 0.23%, 0.33%로 점차 증가하였으나, 초음파 없이 교반 재생했을 때(0.30%, 0.46%, 0.69%)와 달리 전반적으로 낮게 나타났다.

Table 4-11 Chemical compositions of reuse of regenerated sand with ultrasonic

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>
New Sand	98.94	0.40	0.08	0.08	0.02
1st Regenerated casting sand	98.84	0.31	0.07	0.22	0.03
2nd Regenerated casting sand	98.80	0.20	0.19	0.23	0.06
3rd Regenerated casting sand	98.48	0.21	0.25	0.33	0.08

재생사의 입도는 재생 횟수에 상관없이 AFS 52로 유사하였다 (Fig. 4-31). 그러나 원사의 입도 분포와는 다르게 나타났으며, #70 체에 남는 모래의 양이 원사는 27.73 g이었으나, 재생사는 43-44 g이 남았고 입자가 크거나 작은 것들의 양이 전반적으로 감소하였다.

1차 재생사의 1분, 50분 강도는 각각 148 N/cm<sup>2</sup>, 250 N/cm<sup>2</sup>로 나타나 원사의 1분, 50분 강도 (107 N/cm<sup>2</sup>, 147 N/cm<sup>2</sup>)보다 상당히 높았다 (Fig. 4-32). 1차 재생사의 50분 강도 (250 N/cm<sup>2</sup>)는 첨가제를 사용하지 않았을 때의 강도 (231 N/cm<sup>2</sup>)보다 높았다. 1차 재생사의 비표면적은 0.0932 m<sup>2</sup>/g로, 원사의 비표면적 0.085 m<sup>2</sup>/g과 유사하였다. 2차 재생사의 50분 강도는 292 N/cm<sup>2</sup>이었고 3차 재생사의 50분 강도는 336 N/cm<sup>2</sup>이었다. 또한 2차와 3차 재생사의 비표면적은 각각 0.1418 m<sup>2</sup>/g, 0.1487 m<sup>2</sup>/g로 나타나 1차 재생사보다 증가하였지만, 재사용 횟수가 늘어남에 따라 많이 증가하지 않고 유지되는 경향을 나타냈다.

습식 재생 과정에서 초음파를 사용할 경우 재사용 횟수가 증가함에 따라 강도가 크게 증가하였으며, 이는 폐사가 초음파에 노출되면서 잔류하고 있던 바인더와 첨가제를 제거하는 과정에서 표면의 변화가 일어났음을 간접적으로 확인할 수 있는 결과로 판단된다.

재사용 과정에서 교반만 사용하였을 때는 재사용 횟수가 증가함에 따라 재생사가 뭉치는 현상이 관찰되었다 (Fig. 4-33). 특히 Fig. 4-33(c)에 나타난 사진을 보면, 3회 재사용한 후에는 대부분의 재생사가 뭉쳐있는 것이 관찰되었으며, 이로 인해 재사용 횟수가 증가함에 따라 입도가 커진 것으로 판단된다. 반면, 교반과 함께 초음파를 사용한 경우는 재사용 횟수가 증가하더라도 재생사가 뭉치는 현상이 관찰되지 않았다.

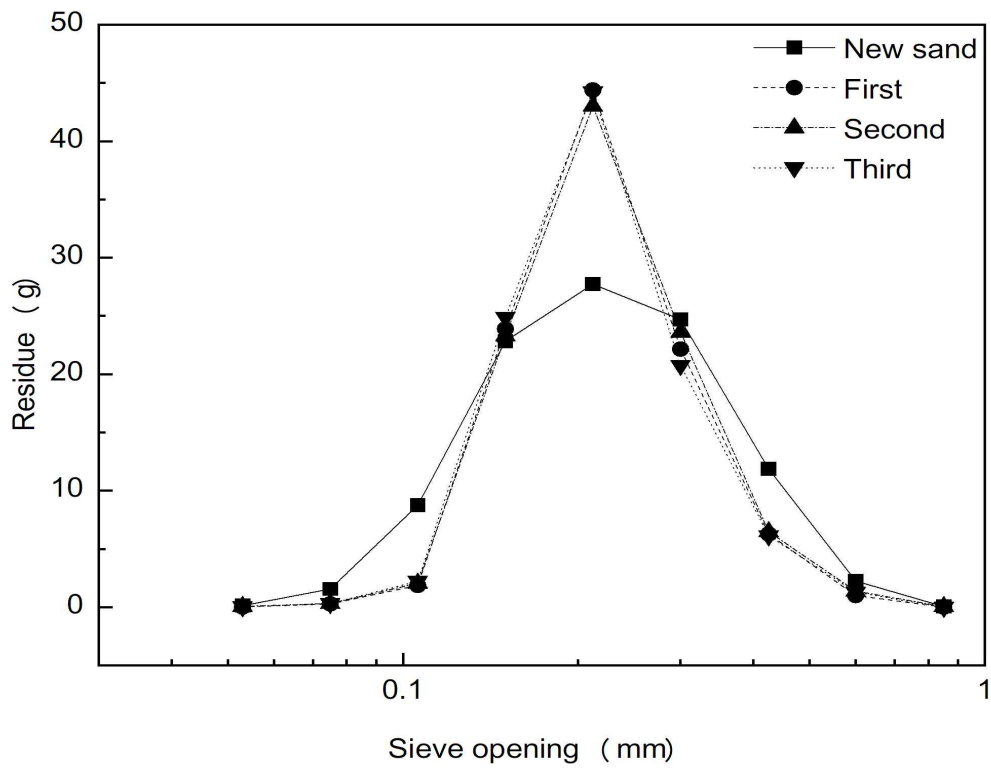


Fig. 4-31. Particle size distributions of reuse of regenerated sand with ultrasonic.

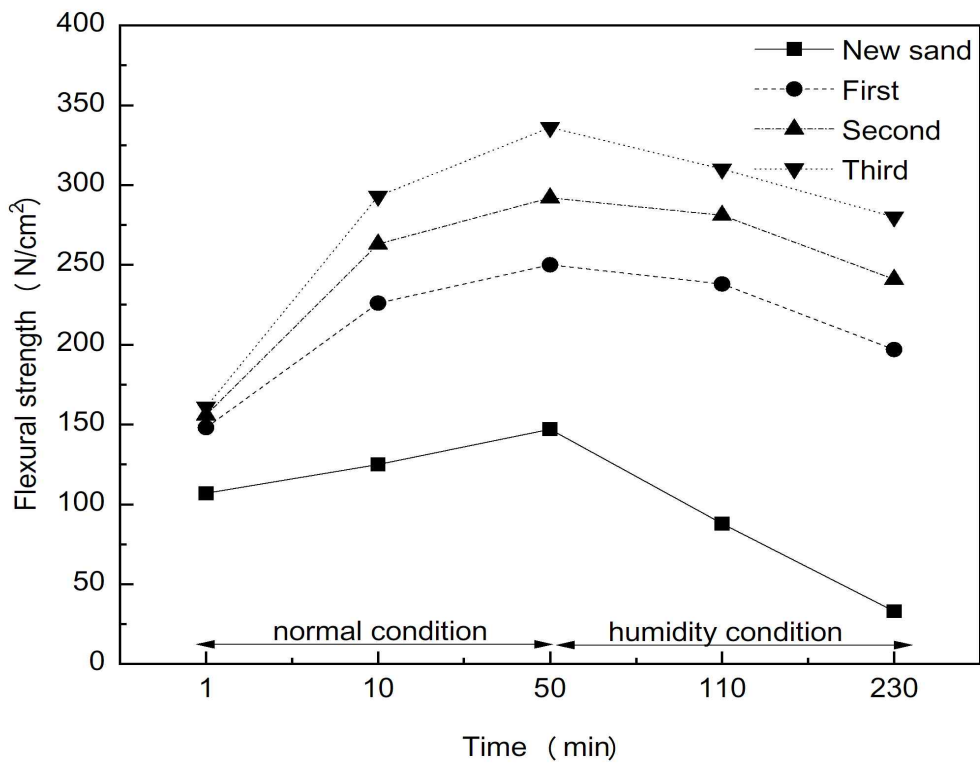
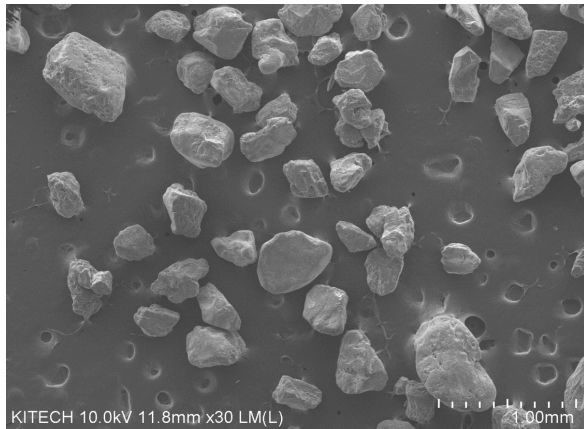
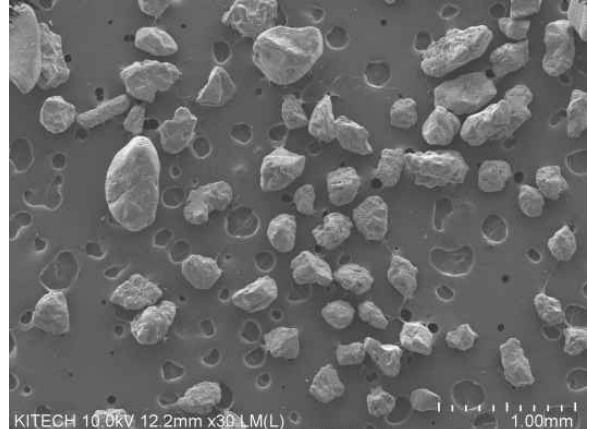


Fig. 4-32. Flexural strengths of reuse of regenerated sand with ultrasonic.

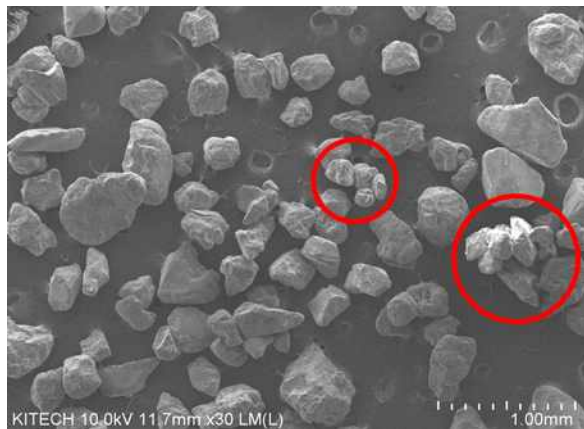


without ultrasonic

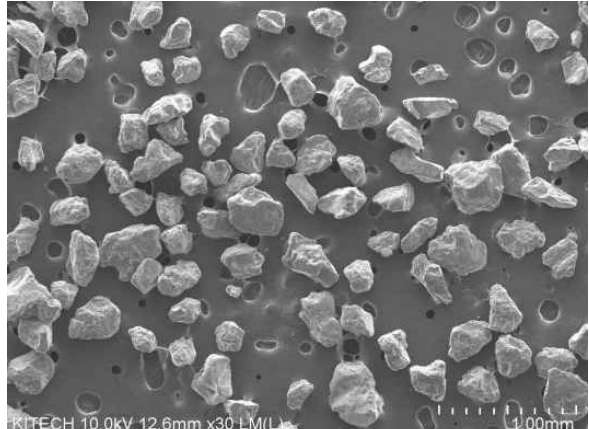


with ultrasonic

(a) 1st Regenerated sand

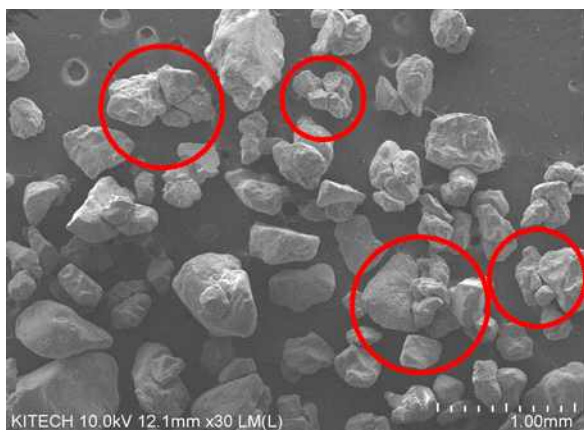


without ultrasonic

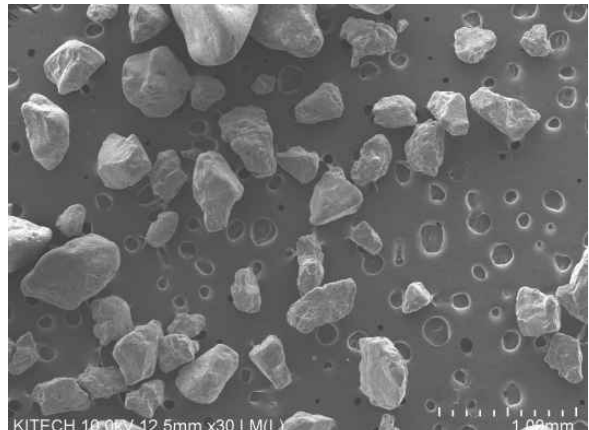


with ultrasonic

(b) 2nd Regenerated sand



without ultrasonic



with ultrasonic

(c) 3rd Regenerated sand

Fig. 4-33. SEM images of reuse of regenerated sand without and with ultrasonic.



화학적 방법과 물리적 방법을 함께 사용하여 재생하면, 1차 재생사는 표면에 붙어있는 첨가제가 일부 관찰되었다 (Fig. 4-34(a)). 2차 재생사와 3차 재생사는 첨가제로 보이는 형태가 관찰되었지만, 구형의 첨가제 형태가 아닌 뭉개진 형태의 첨가제가 관찰되었다.

초음파를 함께 사용한 재생 실험의 2차와 3차 재생사는 FIB와 TEM을 이용해 모래 표면을 분석하였다 (Fig. 4-35). 원사 (Fig. 4-35(a))는 전처리 과정에 사용된 carbon과 Pt 코팅층만 관찰된 반면, 2차와 3차 재생사는 모래 표면에 약 100 nm 크기의 층이 관찰되었다. 다만 교반만 사용했을 때 1차 재생사에서 관찰된 2  $\mu\text{m}$  두께의 기공이 있는 층은 2차와 3차 재생사에서 관찰되지 않았다. 초음파라는 추가적인 힘과 700°C의 열을 반복적으로 받으면서 재생사 표면에 100 nm 두께의 또 다른 층을 형성하였다.

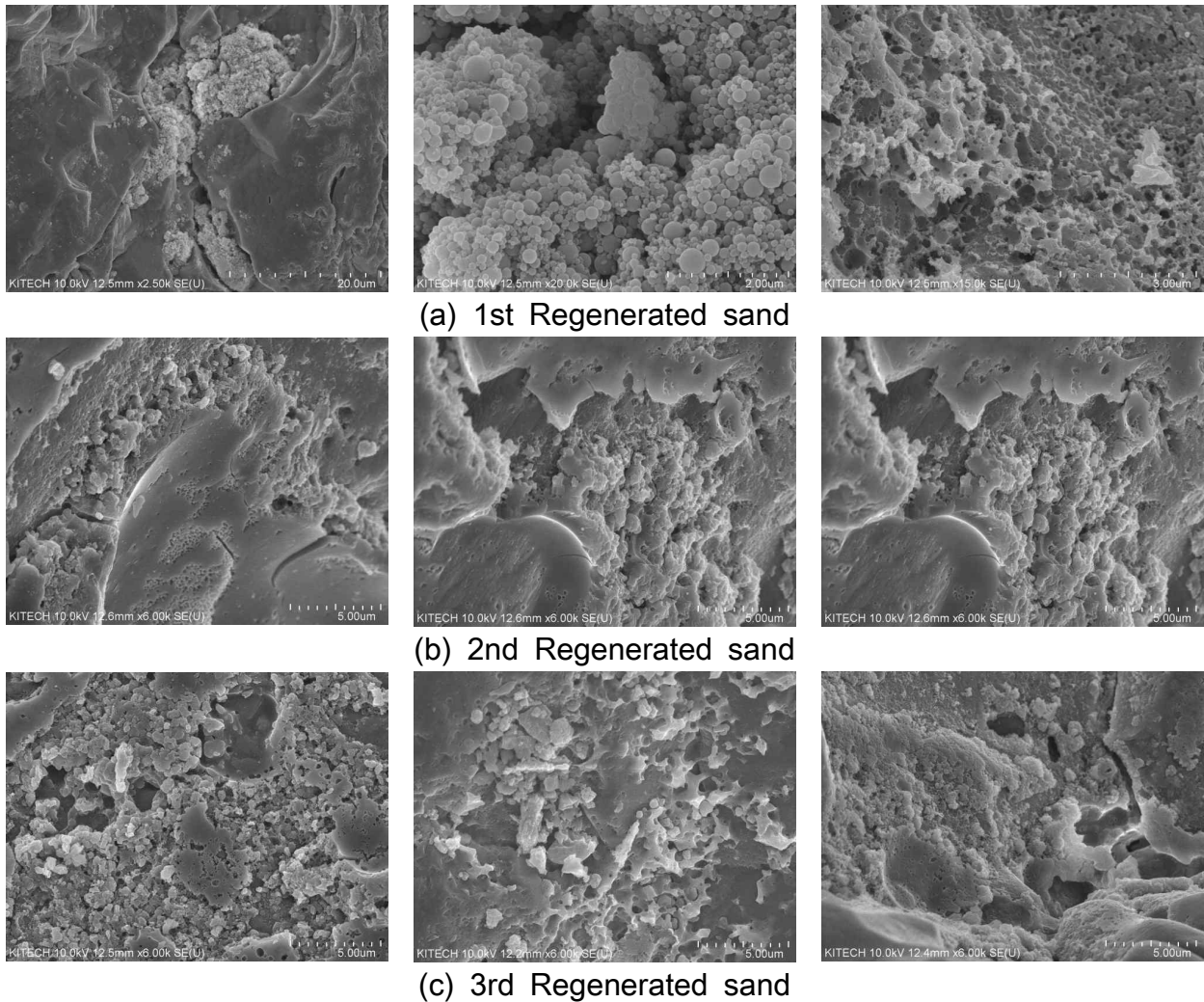
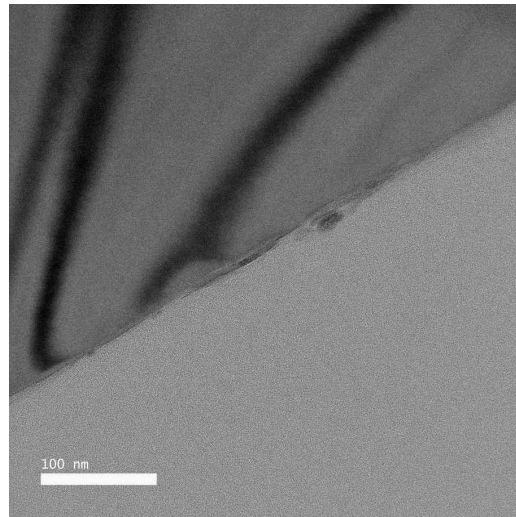
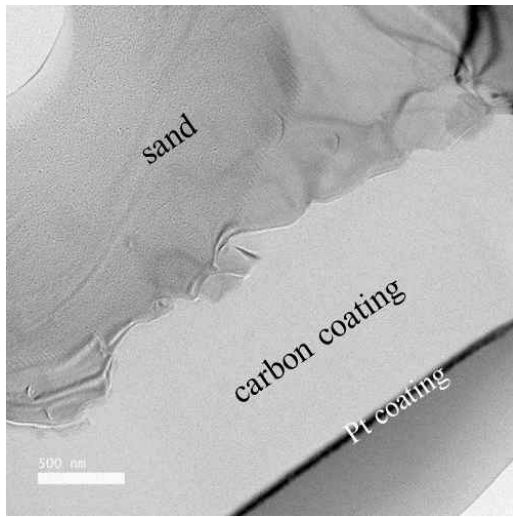
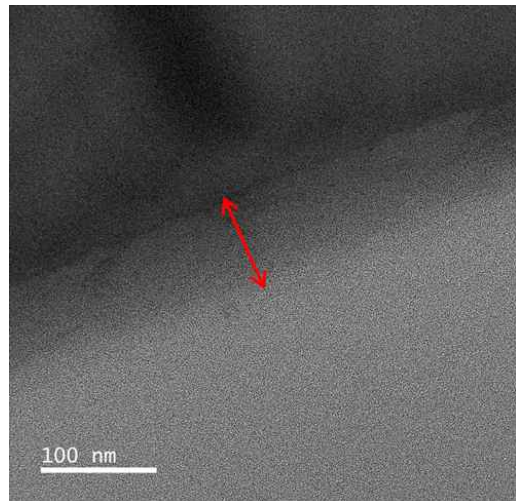
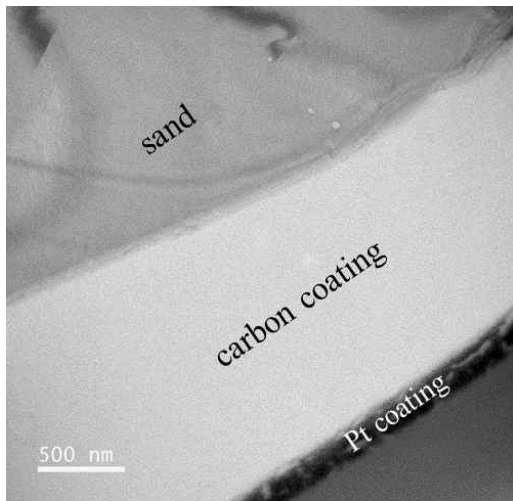


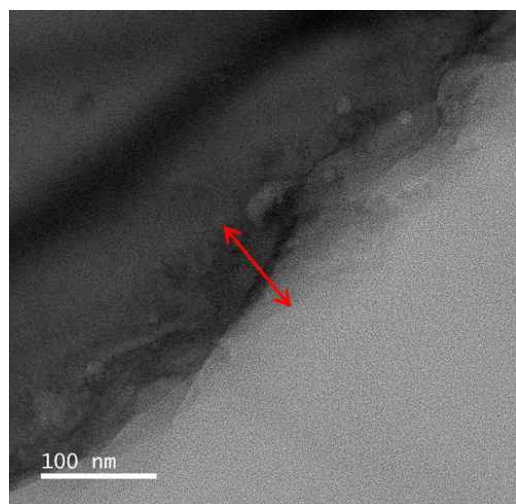
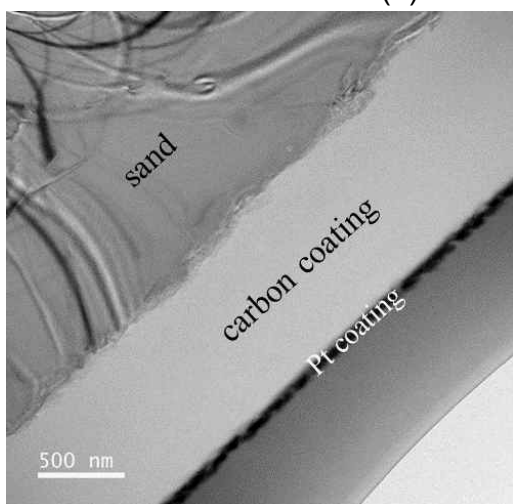
Fig. 4-34. SEM images of reuse of regenerated sand with ultrasonic.



(a) New sand



(b) 2nd Regenerated sand



(c) 3rd Regenerated sand

Fig. 4-35. TEM images of new and regenerated sand.

#### 4.3.5 고상의 첨가제와 무기바인더의 습식 재생 결론

S-S 바인더와 P 첨가제를 포함한 중자 폐사는 0.2M 수산화칼륨과 물 세척 2회로 바인더와 첨가제가 모두 제거되었으나, 주조 폐사는 수산화칼륨과 물로 3회 세척하여도 재생사의 표면에 첨가제가 일부 잔류한 것으로 나타났다. 이는 첨가제가 700°C의 열을 받으면서 재생사 표면에 완전히 흡착되었기 때문이며, 첨가제의 잔류로 인해 재사용 과정에서는 바인더만 추가하여 사용해야 된다. 재생 과정에서 화학적 방법과 물리적 방법을 함께 사용하면, 바인더와 첨가제의 제거율을 높일 수 있으며, 3회 재사용하는 과정에서 표면이 개질되어 재생사의 강도가 증가하였다.

#### 4.4 알루미늄 주조에 사용되는 상용 바인더와 첨가제

독일이나 중국에서는 알루미늄 주조 시장을 중심으로 무기바인더의 상용화가 이뤄지고 있으며, 상용 바인더와 첨가제를 이용하여 습식 재생 실험을 진행하였다.

##### 4.4.1 상용 바인더와 첨가제의 성분 분석

사용된 바인더와 첨가제의 성분은 Table 4-12에 나타내었다. 바인더의 성분은 SiO<sub>2</sub> 61.3%와 Na<sub>2</sub>O 25.0%로 구성되어 있으며, 이는 본 연구에 사용된 바인더의 구성 성분 (Na<sub>2</sub>O 12-13%, K<sub>2</sub>O 12-15%)과는 차이가 있었다. 첨가제 또한 SiO<sub>2</sub> 성분이 88.7%로 나타났으며, 표에 나타내진 않았지만, 그 외의 성분으로 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 4.6%, ZrO<sub>2</sub> 3.8%이었다.

Fig. 4-36에 나타난 바와 같이, 첨가제는 50 nm - 400 nm의 다양한 크기를 가진 파우더로 확인되었다. 첨가제의 표면은 구형의 입자들이 관찰되었으나, 전반적인 모습은 구형이 아닌 모래와 유사한 형태를 가져 본 연구에 사용된 P 첨가제와 다르게 나타났다.

Table 4-12 Chemical compositions of commercial binder and additive

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>
Binder	61.3	0.9	25.0	7.1	5.4
Additive	88.7	0.4	1.1	0.1	0.3

unit : %

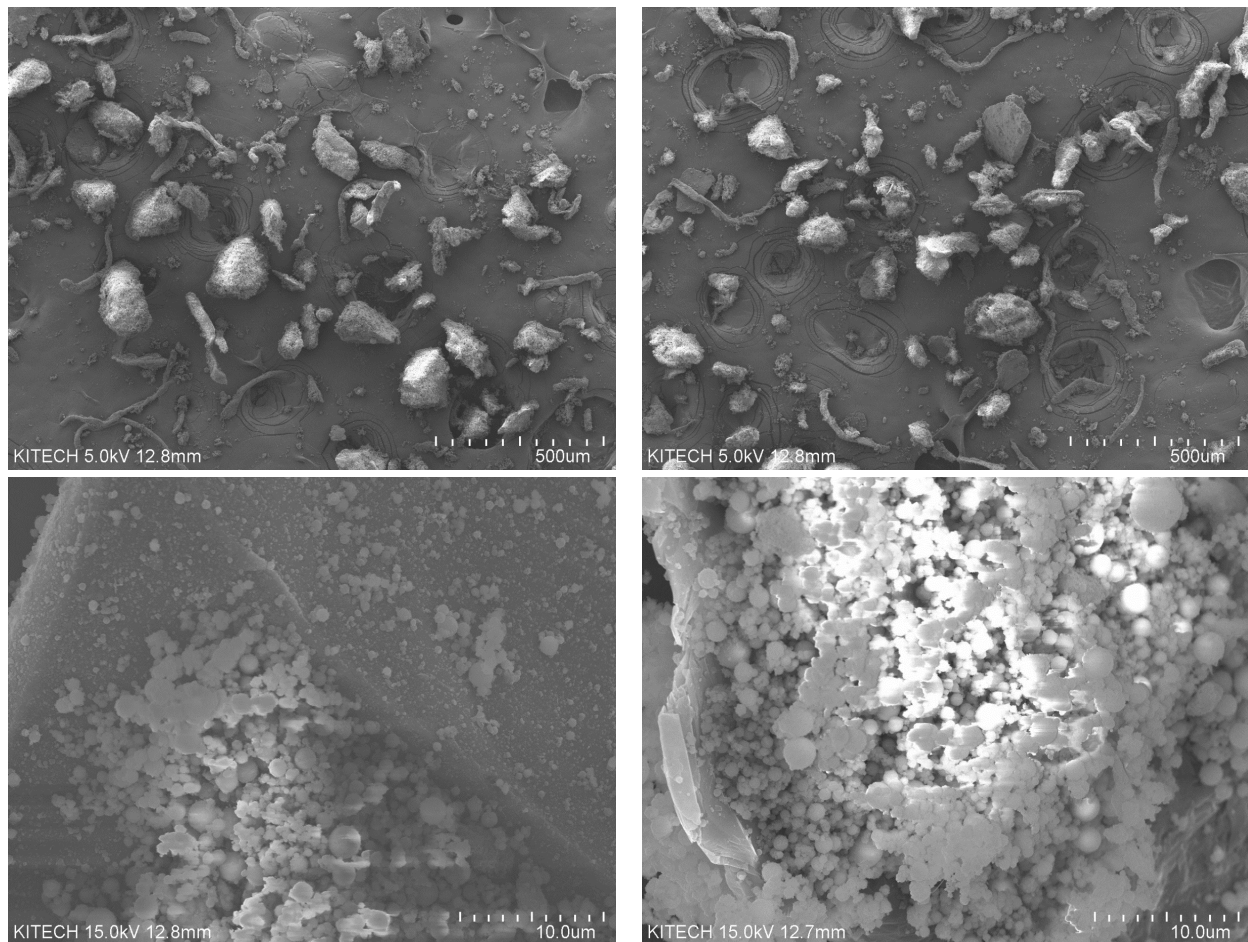


Fig. 4-36. SEM images of commercial additive.

#### 4.4.2 재생 공정

상용 바인더와 첨가제를 포함한 중자 폐사의 재생 공정은 0.2M 수산화칼륨 용액과 물 세척 2회로 물리적 방법을 사용하였으며, 주조 폐사는 화학적 방법과 물리적 방법을 함께 사용하여 강도 결과를 물리적 방법만 사용한 경우와 비교하였다.

#### 4.4.3 재생사 특성 분석

##### ① 성분 분석

재생사의 성분 분석 결과는 Table 4-13에 나타내었다. 중자 폐사와 주조 폐사의 성분은 거의 유사하게 나타나  $\text{SiO}_2$  95%,  $\text{Na}_2\text{O}$  2%  $\text{K}_2\text{O}$  0.2%의 함량을 나타냈다. 중자 재생사는 앞선 4.3의 중자 재생사 결과와 유사하게 나타나,  $\text{Na}_2\text{O}$ 의 함량이 0.02%로 바인더 대부분이 제거되었다. 그러나 주조 재생사의  $\text{Na}_2\text{O}$  성분은 0.54%로 상당히 높게 나타났다.

##### ② 입도 분석

원사의 입도는 AFS 58이었으며, 중자 재생사는 AFS 56이고 주조 재생사는 AFS 55의 입도를 나타냈다 (Fig. 4-37).  $\text{Na}_2\text{O}$ 의 잔류량이 많았던 주조 재생사의 입도는 중자 재생사의 입도와 큰 차이가 없었으며, 재생사의 입도는 원사에 비해 굵은 입자들이 소량 증가하였다.

Table 4-13 Chemical compositions of regenerated sand with commercial binder and additive

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>
New sand	99.27	0.36	0.02	0.03	0.01
Molding sand	95.93	0.19	2.03	0.25	0.11
Casting sand	95.60	0.23	2.13	0.22	0.12
Regenerated molding sand	99.48	0.22	0.04	0.02	0.02
Regenerated casting sand	98.43	0.22	0.54	0.17	0.02

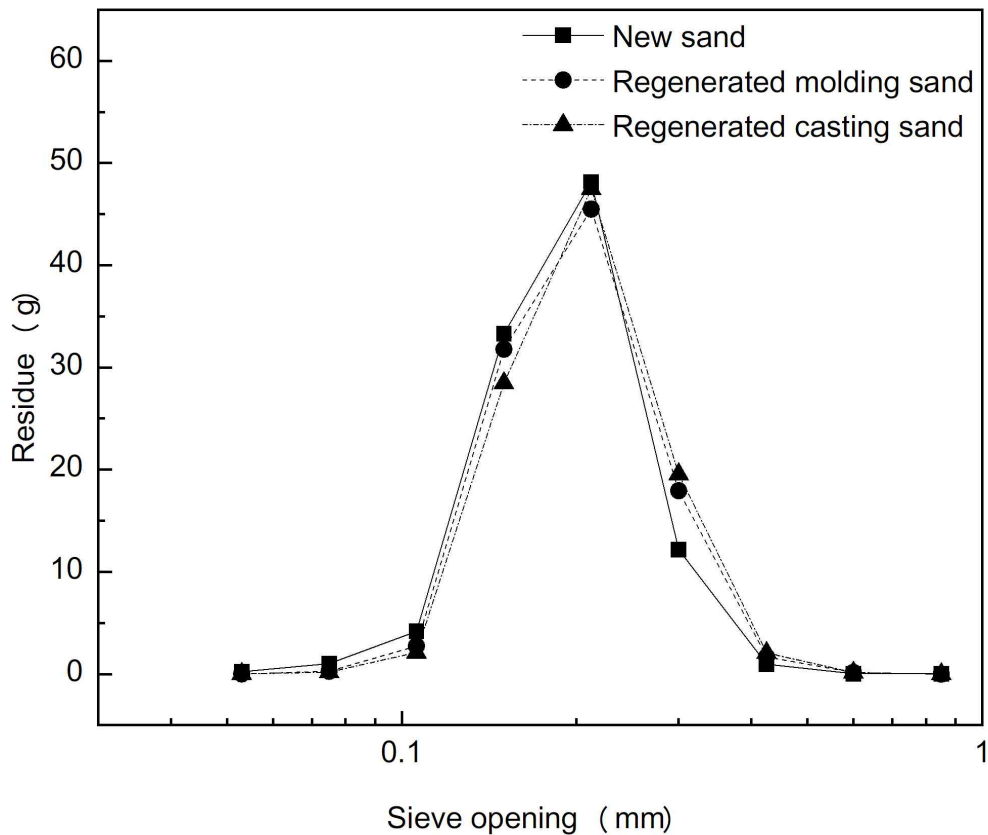


Fig. 4-37. Particle size distributions of regenerated sands with commercial binder and additive.

### ③ 강도 분석

원사의 1분 강도는  $164 \text{ N/cm}^2$ 로 나타나 (Fig. 4-38), 4.3에서 사용했던 S-S 바인더와 P 첨가제의 1분 강도 ( $104 \text{ N/cm}^2$ )보다 높았다. 또한 60분 강도는  $274 \text{ N/cm}^2$ 이었으며, S-S 바인더만 사용하였을 때의 강도인  $247 \text{ N/cm}^2$ 보다 높게 나타났다. 120분 내습 강도는  $211 \text{ N/cm}^2$ 이었으며, 240분 내습 강도는  $58 \text{ N/cm}^2$ 이었다. 내습 강도 또한 S-S 바인더와 P 첨가제를 사용한 강도보다 높게 나타나 첨가제를 사용하였음에도 전반적으로 강도가 높았다. Jina Wang[97]은 물유리 바인더와 함께 사용되는 첨가제의 종류에 따라 24 시간 강도가 39.9% 향상되거나 내습 강도가 20% 증가하였다. 상용화 첨가제 또한 내습 강도를 높이기 위해 사용되었으며, 첨가제를 사용하지 않고 바인더만 사용할 경우 120분 내습 강도는  $68 \text{ N/cm}^2$ , 240분 내습 강도는  $13 \text{ N/cm}^2$ 로 나타나 첨가제를 넣음으로 300% 이상 강도가 향상되었다.

중자 재생사의 1분 강도는 원사와 유사하였으며, 60분 강도는 원사보다 높은  $295 \text{ N/cm}^2$ 로 나타났다 (Fig. 4-38). 그러나 120분 내습 강도는  $195 \text{ N/cm}^2$ 로 나타나, 원사보다 조금 낮게 나타났다. 주조 재생사의 강도는 전반적으로 원사보다 10% 정도 낮게 나타났으며, 60분 강도는  $253 \text{ N/cm}^2$ 이었으며, 내습 240분 강도는  $55 \text{ N/cm}^2$ 이었다. 주조 재생사의 강도가 낮게 나타난 것은 바인더의 잔류 ( $\text{Na}_2\text{O}$  0.54%)로 판단되며, 잔류 바인더를 제거하기 위해 재생과정에서 초음파를 추가하여 실험을 진행하였다.

초음파를 추가하게 되면, 주조 재생사의 60분 강도는  $300 \text{ N/cm}^2$ 로 원사보다 10% 높게 나타났다. 120분과 240분 내습 강도 또한  $270 \text{ N/cm}^2$ ,  $117 \text{ N/cm}^2$ 로 원사보다 월등히 높게 나타났다. 이는 4.3.3의 연구 결과와 동일하며, 화학적 방법과 물리적 방법을 함께 사용함으로써 모래의 표면이 개질되어 원사보다 월등히 높은 강도를 나타낸 것으로 판단된다.



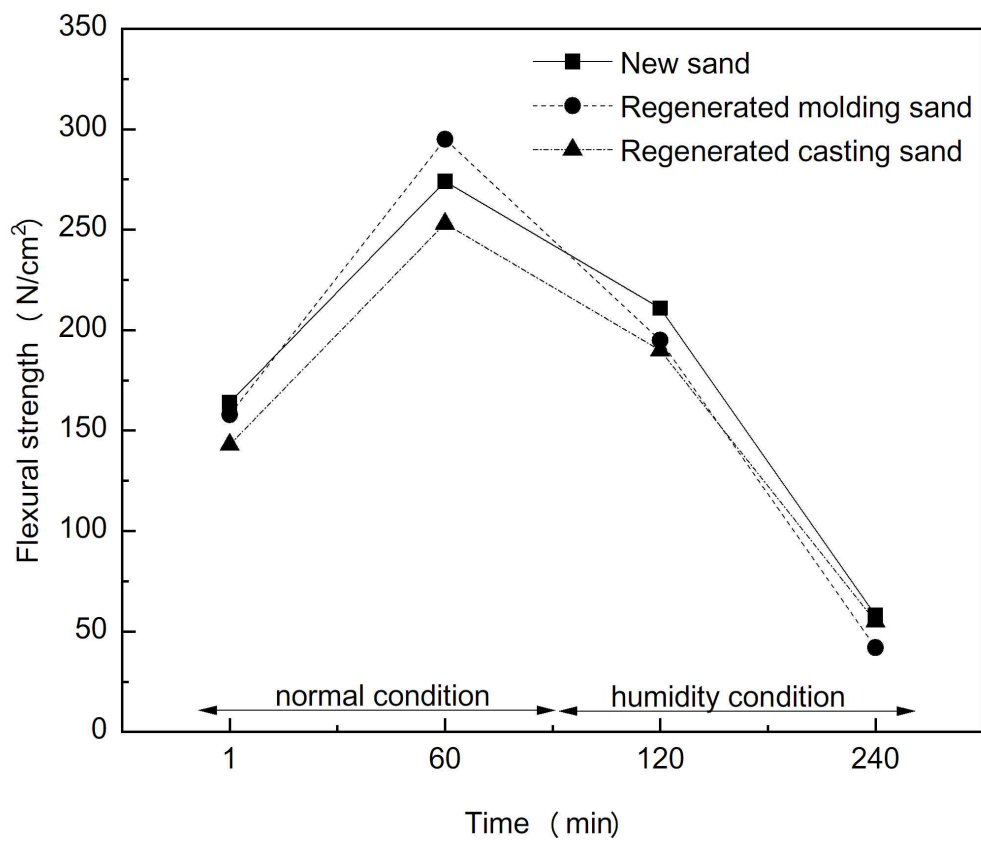


Fig. 4-38. Flexural strengths of regenerated sands with commercial binder and additive.

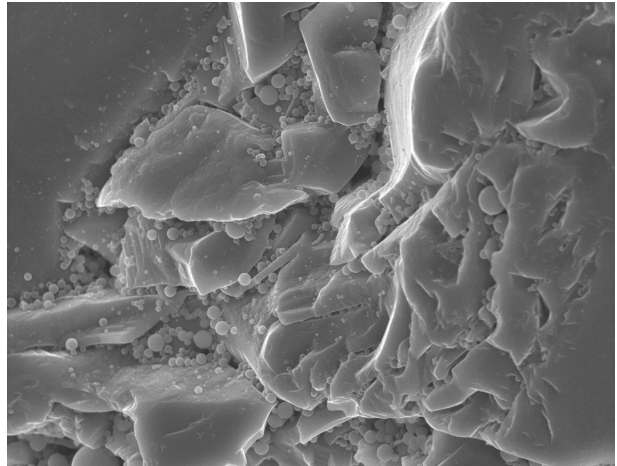
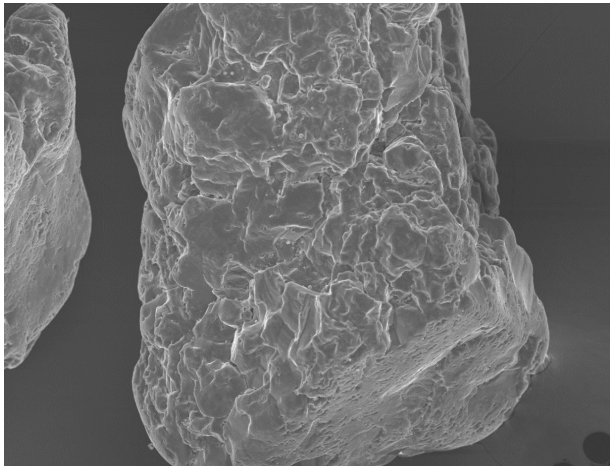


#### ④ 표면 분석

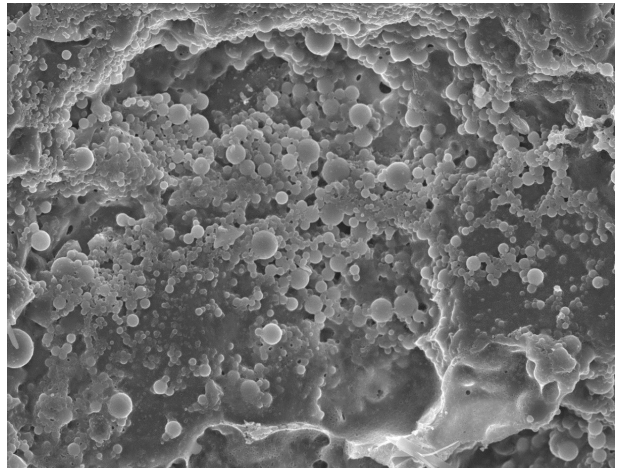
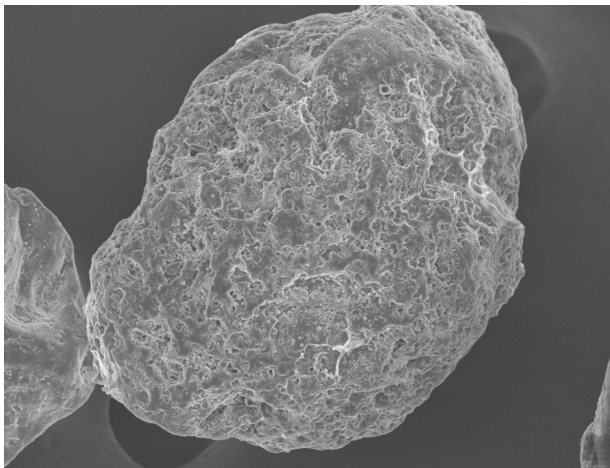
중자 재생사의 표면에는 첨가제가 잔류한 것을 확인할 수 있었으며, 주조 재생사는 표면에 첨가제가 묻쳐있는 것을 확인하였다 (Fig. 4-39). 비표면적 분석 결과를 보면, 파우더만 측정하였을 때  $3.759 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었으며, 원사와 첨가제 1%를 혼합하였을 때는  $0.065 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다. 주조 재생사의 비표면적은  $0.041 \text{ m}^2/\text{g}$ 로 나타나 원사와 첨가제 1%를 혼합하였을 때보다 낮게 나타났다. 이는 주조 폐사를 만드는 과정에서  $700^\circ\text{C}$ 로 소성하였고 재생 후 잔류된 첨가제가 묻쳐있기 때문에 비표면적이 감소한 것으로 판단된다.

#### 4.4.4 상용 바인더와 첨가제의 습식 재생 결론

상용 바인더와 첨가제를 포함한 중자 폐사와 주조 폐사는 0.2M 수산화칼륨과 물 세척을 통해 교반 재생하였으며, 중자 재생사는 바인더와 첨가제가 모두 제거된 반면, 주조 재생사는 바인더와 첨가제가 잔류하였다. 이로 인해 재생사의 강도는 원사보다 낮게 나타났다. 재생과정에서 화학적 방법과 물리적 방법을 함께 사용하게 되면, 재생사의 강도는 원사보다 모두 높았다. 재생사에는 첨가제가 잔류하지만, 재사용 과정에서 첨가제를 사용하지 않으면 강도가 현저히 낮게 나타나, 첨가제의 종류 및 목적에 따라 재사용 과정에서 첨가제를 사용해야 한다.



(a) Regenerated molding sand



(b) Regenerated casting sand

Fig. 4-39. SEM images of regenerated molding and casting sands with commercial binder and additive.

## 제5장 Scale-up 재생 장치와 건조 장치를 이용한 양산성 평가

### 5.1 실험 대상 및 방법

양산성 평가는 실린더 헤드를 제작하는 기업의 도움을 받아 S-S 바인더와 P 첨가제를 포함한 폐중자를 대량으로 받아서 재생 실험을 사용하였다. 양산성 평가를 위한 중자 제조는 55사를 사용하는 Water Jacket (W/J)과 80사를 사용하는 PORT로 구분하였다. W/J은 S-S 바인더 3%와 P 첨가제 1%를 사용하였으며, PORT는 S-S 바인더 4%를 사용하였다. 실제 중자 사진은 Fig. 5-1에 나타내었다. 또한 재생사의 재사용 가능성을 판단하기 위해서 총 3회에 걸쳐 재사용 실험을 진행하였다.



(a) Water jacket



(b) PORT

Fig. 5-1. Molding images of scale-up wet regeneration.

## 5.2 재생 공정

재생 공정은 0.2M 수산화칼륨 용액으로 파쇄와 세척을 진행한 후 물 2회 세척하여 중자 폐사를 재생하였다. 4.3에서 진행된 실험에서 중자 폐사는 물 2회 세척으로 바인더와 함께 첨가제가 완전히 제거되는 것을 확인하였다. 본 실험에 사용된 폐사는 혼련 폐사 또는 중자 폐사임으로 수산화칼륨 세척과 물 2회 세척을 통해 화학적 재생 실험을 진행하였다. 실험에 사용된 공정은 Fig. 5-2에 나타내었다.

## 5.3 Scale-up 실험에 사용된 재생 장치 및 건조 장치

Scale-up 실험에 사용된 재생장치는 Fig. 5-3과 같다[98]. 대량의 폐사를 화학적으로 재생하기 위한 장치는 2단계의 세척 공정으로 구성되어 있다 (Fig. 5-3(a)). 첫 번째 공정은 타공판 위에 폐사를 투입하고 2개의 블레이드에 의해 교반하게 되며, 외부 힘은 최소화한 상태에서 폐사 간의 마찰에 의해 파쇄되고 일정 크기 이하로 부서진 폐사는 타공판을 통해 두 번째 공정으로 투입된다. 두 번째 공정은 X자 형태의 블레이드가 달려있어 천천히 교반하여 충분한 체류시간을 확보하고 폐사를 배출구인 왼쪽으로 보내는 역할을 한다. 최종 배출은 밸브를 통해 이뤄지며, 재생사는 세척액 일부와 함께 배출되고 #200 체를 통해 고액분리를 하였다. 실험에 사용된 재생 장치의 사진을 Fig. 5-3(b)에 나타냈다. 수산화칼륨 용액을 이용해 1차 세척을 진행한 후 재생장치 내 용액을 물로 교체하여 2회 세척을 진행하였다. 세척이 완료된 재생사는 8 kW의 마이크로웨이브가 달린 건조 장치를 이용해 건조하였다.

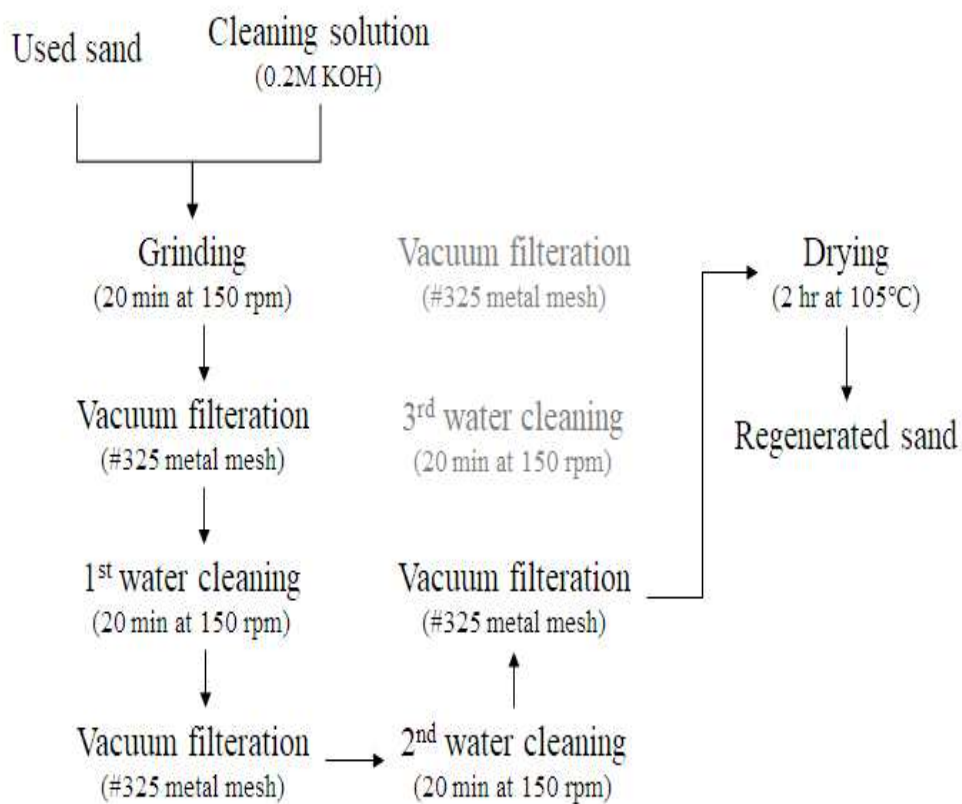
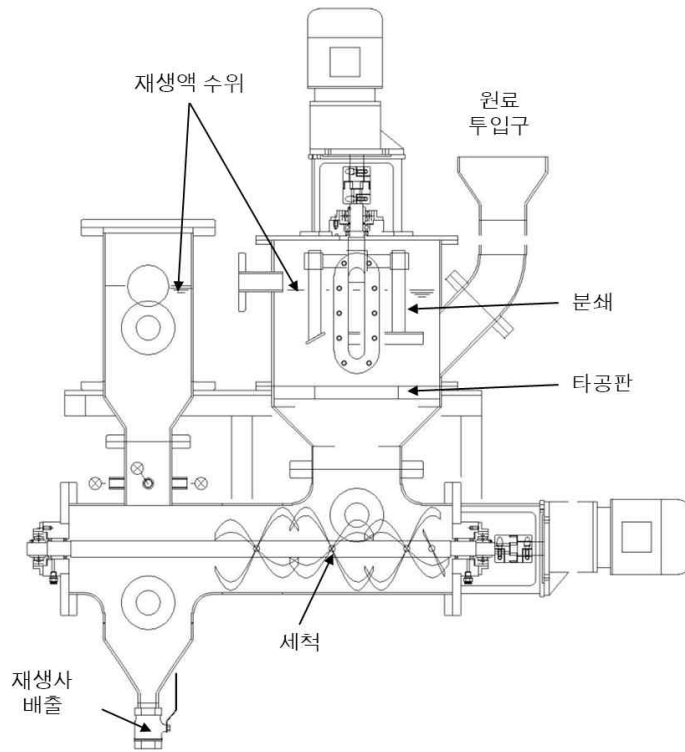


Fig. 5-2. Regeneration process for the evaluation of scale-up wet regeneration.



(a) Concept of recycling machine



(b) Picture of recycling machine

Fig. 5-3. Concept and picture of recycling machine[98].

#### 5.4 폐사 발생 및 재생사 현황

1차 폐사는 55사 370 kg과 80사 107 kg을 사용하였고 화학적 재생을 통해 55사는 267 kg과 80사는 96 kg의 재생사를 회수하였다 (Table 5-1). 55사와 80사의 회수율은 각각 86%, 90%로 나타났다. 55사의 회수율이 86%로 낮게 나타난 이유는 재생사의 특성 평가 (강도, 입도, 유동성 등)를 위한 샘플 10 kg을 제외하였기 때문이며, 이를 포함하면 회수율은 90%이었다. 나머지 10%의 손실은 재생 장치를 통해 연속적으로 재생하는 과정에서 타공판에 남은 잔류 폐사와 건조 과정에서 투입구 옆으로 떨어진 재생사로 인해 발생하였다. 2차 폐사는 55사로 구성된 혼련 폐사 (Mixing sand)와 중자 폐사를 각각 121 kg, 122 kg을 사용하였고 80사는 62 kg을 사용하였다. 혼련 폐사는 모래, 바인더와 첨가제를 혼련한 상태에서 발생한 폐사로 전혀 열을 받지 않은 상태이다. 따라서 2차 재생부터는 혼련 폐사와 중자 폐사를 구분하여 실험을 진행하였다.

Table 5-1 Material flow of regenerated and waste sands

		Waste sand (kg)	Regenerated sand (kg)	Recovery (%)
1st	AFS 55	307	267	86
	AFS 80	107	96	90
2nd	AFS 55 mixing sand	121	104	86
	AFS 55 molding sand	122	114	94
	AFS 80	62	56	92
3rd	AFS 55 mixing sand	109	94	86
	AFS 55 molding sand	35	32	91
	AFS 80	40	35	87

## 5.5 재생사 특성 분석

### 5.5.1 Water jacket 제작을 위한 혼련 폐사의 습식 재생

혼련 폐사와 1차-3차 재생사의 성분 분석은 Table 5-2에 나타내었다. 혼련 폐사의  $\text{Na}_2\text{O}$ 와  $\text{K}_2\text{O}$  성분은 각각 1.36%, 1.01%로 나타났으며, 1차 재생사의  $\text{Na}_2\text{O}$ 와  $\text{K}_2\text{O}$  성분은 각각 0.03%, 0.10%로 나타나 바인더 대부분이 제거되었다. 2차와 3차 혼련 재생사의  $\text{Na}_2\text{O}$  성분은 모두 0.04%로 나타나 혼련 폐사는 수산화칼륨과 물 2회 재생을 통해 대부분 바인더가 제거되었다.

혼련사 재사용 과정에서 발생한 재생사의 입도는 Fig. 5-4에 나타내었다. 1차 재생사는 원사와 동일한 입도 분포를 나타냈으나, 2차와 3차 재생사는 모두 AFS 51의 입도 분포를 나타냈다. 1차 재생사는 #50, #70 체에 남은 모래의 양이 각각 24.20 g, 27.90 g이었으나, 2차 재생사는 #50 체에 남은 모래의 양이 30.04 g로 가장 많았고 #70 체에 남은 모래의 양은 26.89 g로 나타나 입자가 전반적으로 커졌다. 3차 재생사는 #50 체에 남은 모래의 양은 28.98 g로 나타나 2차 재생사와 유사한 입도 분포를 나타내었다. 혼련 폐사는 재사용하는 과정에서 입도가 커지는 경향을 나타내었으며, 2차와 3차 재생사의 입도 분포는 유사하였다.

혼련 재생사의 강도는 Fig. 5-5에 나타내었으며, 1차 재생사는 원사와 유사하게 나타났으나, 50분 강도는  $166 \text{ N/cm}^2$ 로 원사의 강도 ( $143 \text{ N/cm}^2$ )보다 높았다. 2차 재생사는 50분 강도와 110분 강도가 원사보다 높게 나타나 각각  $158 \text{ N/cm}^2$ ,  $97 \text{ N/cm}^2$ 이었다. 3차 재생사는 1분과 10분 강도는 각각  $79 \text{ N/cm}^2$ ,  $119 \text{ N/cm}^2$ 로 원사보다 낮았으나, 50분, 110분, 230분 강도는 원사와 유사하였다.



Table 5-2 Chemical compositions of mixing sand and regenerated mixing sands

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>
New sand	98.23	1.07	0.02	0.09	0.01
Mixing Sand	94.56	1.80	1.36	1.10	0.28
1st Regenerated mixing sand	98.87	0.45	0.03	0.10	-
2nd Regenerated mixing sand	98.71	0.54	0.04	0.16	0.02
3rd Regenerated mixing sand	98.52	0.62	0.04	0.15	0.02

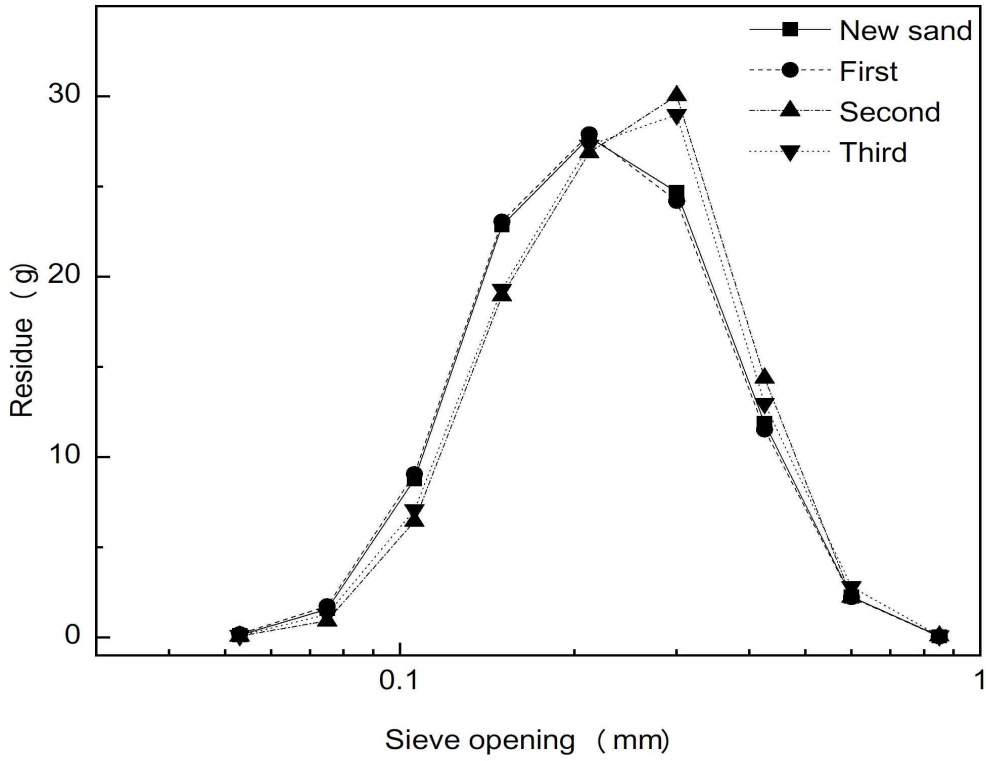


Fig. 5-4. Particle size distributions of regenerated mixing sands.

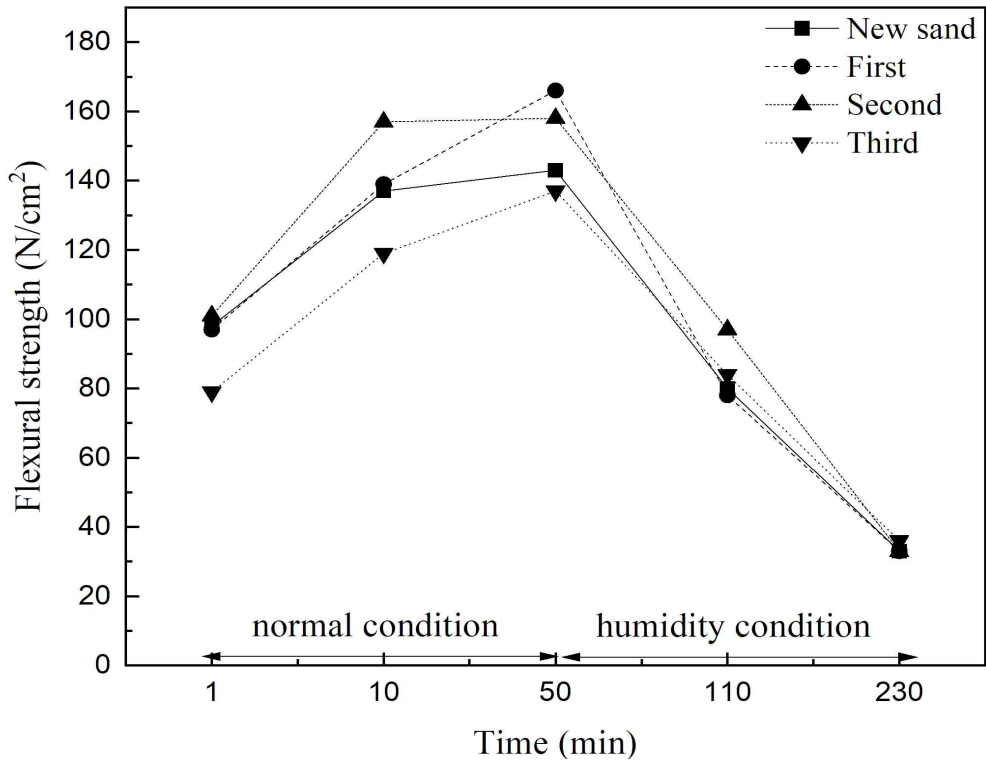


Fig. 5-5. Flexural strengths of regenerated mixing sands.

### 5.5.2 Water jacket을 제작한 중자 폐사의 습식 재생

중자 재생사의 성분 분석 결과는 Table 5-3에 나타내었다. 중자 폐사의  $\text{Na}_2\text{O}$  함량은 1.32%로 나타났으나, 3차 재사용 과정에서  $\text{Na}_2\text{O}$  함량은 원사와 유사한 0.03%-0.06%이었다. 혼련 폐사의 3회 재사용 결과와 유사하게 중자 폐사도 3회 재사용하더라도 바인더 성분이 누적되지 않고 깨끗하게 제거되는 것을 확인하였다.

중자 재생사의 입도 분포는 Fig. 5-6에 나타내었으며, 혼련 재생사의 입도 분포 곡선과 유사한 경향을 나타내었다. 2차 재생사부터 입도 분포가 오른쪽으로 이동하여 입자가 조금 커졌다. 2차 재생사는 #50 체에 남은 모래의 양이 29.32 g로 1차 재생사 (24.20 g)보다 증가하였다. 반면 #70 체에 남은 모래의 양은 28.06 g로 1차 재생사 (27.90 g)와 원사 (27.73 g)와 큰 차이가 없었다. 3차 재생사는 2차 재생사의 거의 동일한 입도 분포를 나타내었으며, 이는 혼련 재생사의 경향과 같았다.

중자 재생사의 강도는 2회 재사용부터 강도가 떨어지기 시작해 3회 재사용 시에는 50분 강도가  $104 \text{ N/cm}^2$ 로 나타나 중자를 생산하기엔 부적합하였다 (Fig. 5-7). 중자로 사용하기 위한 최소한의 강도는 중자를 뽑고 나서 금형에서 취출할 때  $100 \text{ N/cm}^2$  이상이어야 된다. 그러나 3회 재사용 시 1분 강도는  $69 \text{ N/cm}^2$ 로 나타나 충분한 취출 강도를 확보하지 못했다. 재사용 과정에서 계속해서 첨가제를 사용하였기 때문에 누적된 첨가제의 영향으로 강도가 낮아진 것으로 판단된다.

Table 5-3 Chemical compositions of molding sand and regenerated molding sands

unit : %

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>
New sand	98.23	1.07	0.02	0.09	0.01
Molding Sand	94.63	1.85	1.32	1.10	0.25
1st Regenerated molding sand	98.87	0.45	0.03	0.10	-
2nd Regenerated molding sand	98.35	0.77	0.06	0.20	0.02
3rd Regenerated molding sand	98.25	0.85	0.06	0.18	0.02

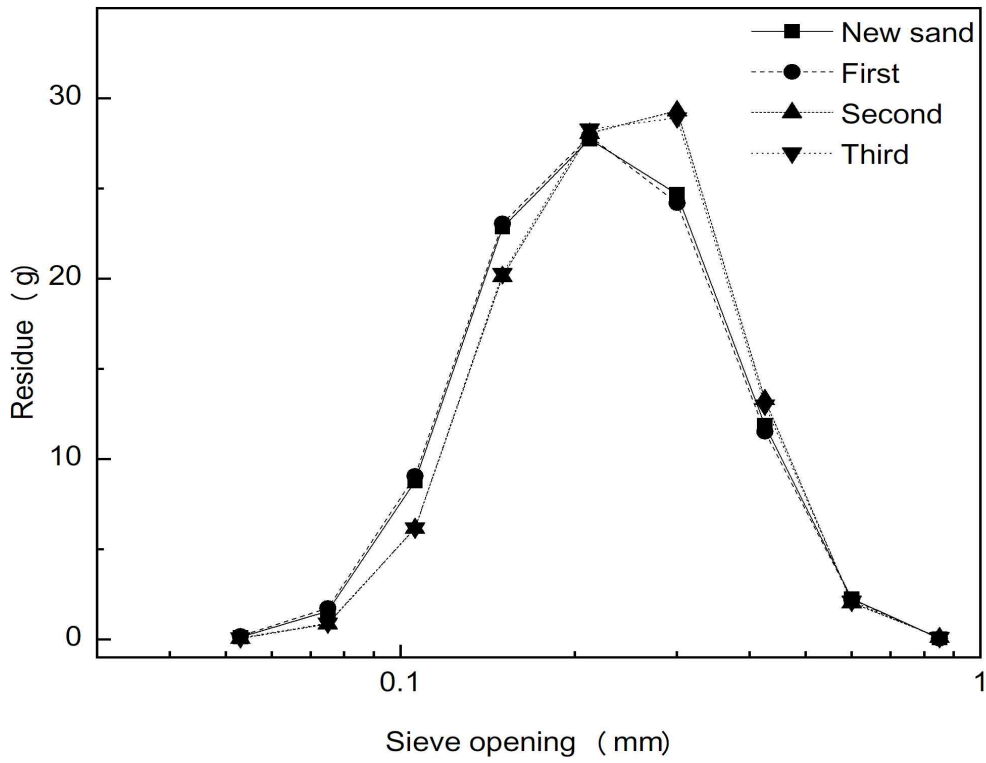


Fig. 5-6. Particle size distributions of regenerated molding sands.

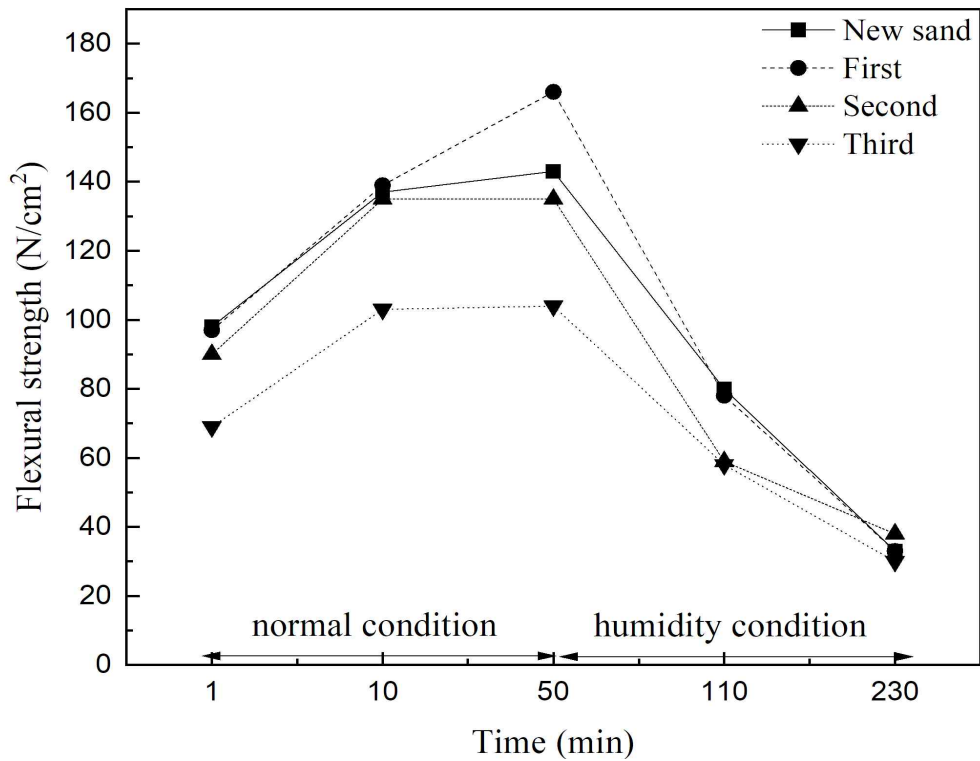


Fig. 5-7. Flexural strengths of regenerated molding sands.

### 5.5.3 PORT를 제작한 80사의 습식 재생

PORT는 제품의 조도가 중요하기 때문에 입자가 고운 AFS 80사를 사용하고 있으며, 재생사의 성분 분석 결과를 Table 5-4에 나타내었다. W/J 제작을 위해 AFS 55사(바인더 3%, 첨가제 1%)를 사용한 혼련 폐사와 중자 폐사의  $\text{Na}_2\text{O}$  성분은 각각 1.36%, 1.32%이었으나, 바인더 4%를 사용한 80사의  $\text{Na}_2\text{O}$  성분은 1.47%로 높았다. AFS 55사를 사용한 혼련 폐사와 중자 폐사의 재생한 결과와 동일하게 80사 재생사의  $\text{Na}_2\text{O}$  성분은 0.03%-0.04%로 나타나, 사용된 바인더가 대부분 제거되었다. 또한 폐사의  $\text{K}_2\text{O}$  성분은 0.96%이었으나, 재생사는 0.06%-0.09%로 바인더 대부분이 제거되었다.

80사의 재사용 과정에서 발생한 입도 변화는 Fig. 5-8에 나타내었다. 80사의 입도는 원사가 AFS 66으로 나타나 성적서에 나타난 AFS 80과는 입도의 차이가 컸다. 하지만 AFS 66사를 사용하더라도 PORT의 조도에는 큰 문제가 없었다. 그러나 재생사의 입도는 모두 AFS 62로 나타났다.

80사의 재사용 과정에서 강도 변화는 Fig. 5-9에 나타내었다. 원사의 강도를 측정하진 못했지만, 1차 재생사의 50분 강도는  $358 \text{ N/cm}^2$ 이었고 2차 재생사의 50분 강도는  $344 \text{ N/cm}^2$ 이었다. 그러나 3차 재생사의 50분 강도는  $320 \text{ N/cm}^2$ 로 낮아져 재사용 횟수가 증가함에 따라 강도 값이 조금씩 낮아졌다. 80사는 강도보다는 입도 분포가 중요하기 때문에 재사용 과정에서 강도가 낮아지는 것은 큰 문제가 되지 않을 것으로 판단된다.

Table 5-4 Chemical compositions of regenerated molding sands (AFS 80)

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>
New sand	98.23	1.07	0.02	0.09	0.01
Molding Sand	96.52	0.12	1.47	0.96	0.13
1st Regenerated molding sand	99.18	0.28	0.03	0.09	0.02
2nd Regenerated molding sand	99.25	0.23	0.03	0.06	0.02
3rd Regenerated molding sand	99.23	0.21	0.04	0.06	0.02

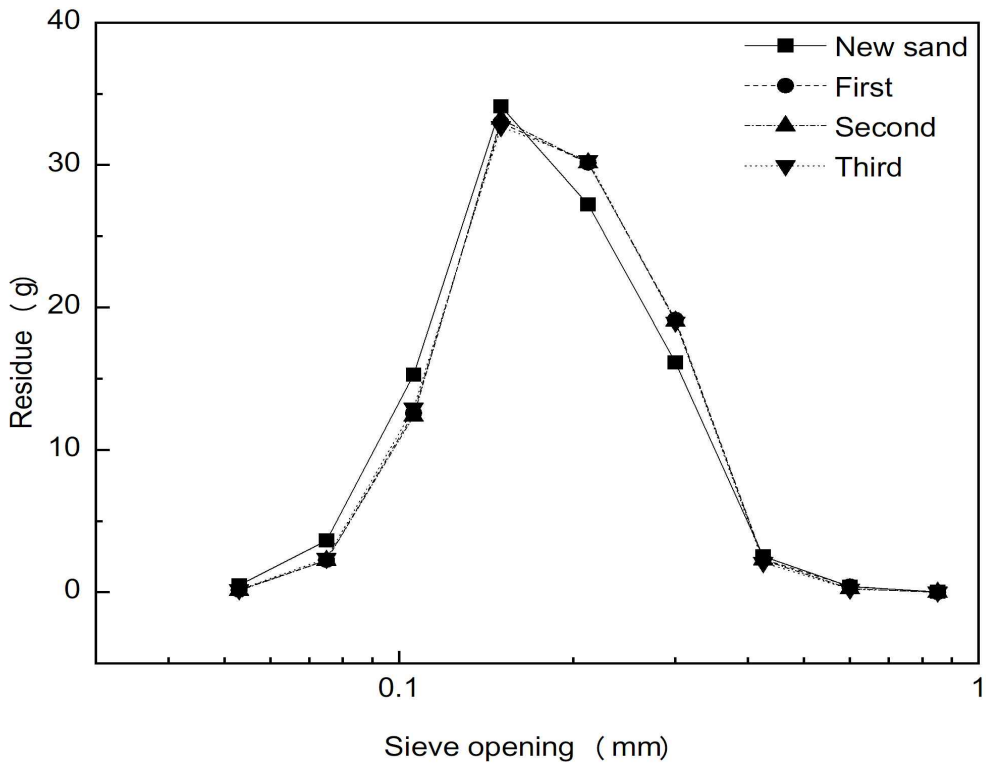


Fig. 5-8. Particle size distributions of regenerated molding sands (AFS 80).

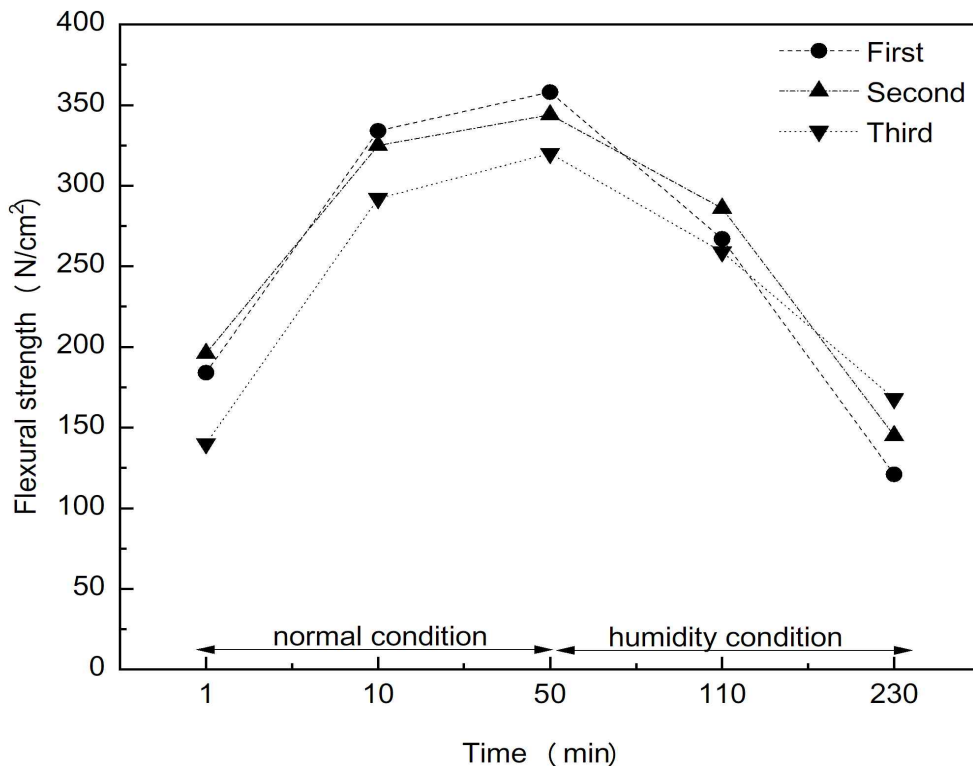


Fig. 5-9. Flexural strengths of regenerated molding sands (AFS 80).



## 5.6 주조 특성 평가

주조 특성 평가는 재생사를 이용해 중자를 제작하여 특성을 평가하고 알루미늄 용탕을 부어 주조품의 특성을 평가하였다. W/J 중자 평가는 중량, 강도, 유동 성능, 금형 소착을 분석하였고 주조 평가는 밴딩, 제품 소착, 탈사 성능을 분석하였다. PORT 중자 평가는 중량과 강도를 평가하고 주조 평가는 소착, 탈사, 조도를 평가하였다.

재생사의 양산 평가 결과는 Table 5-5에 나타내었다. W/J 중자의 중량은 원사를 사용할 경우 1,530 kg이었으며, 1차와 2차 재생사의 중량은 0.7%정도 감소한 1,519 kg과 1,520 kg로 측정되었다. 원사의 강도는 97 N, 98 N이었으나, 1차 재생사의 강도는 86 N, 98 N로 나타나 원사와 유사하거나 조금 낮게 나타났다. 그러나 2차 재생사의 강도는 76 N로 나타나 실험실에서 분석한 결과 (Fig. 5-7)와 같이 강도가 낮았지만, 주조하는데 문제가 되진 않았다. 금형 소착은 원사가 보통으로 나타났지만, 재생사는 모두 양호하게 나타나 원사보다 우수한 성능을 나타내었다.

주조 평가는 가장 중요한 밴딩 부분에서 원사가 0.6 mm, 0.3 mm로 나타났으나, 1차 재생사는 0.6 mm와 0.5 mm로 나타나 원사보단 밴딩이 많았지만, 제품으로 사용하기엔 문제가 없었다. 2차 재생사의 밴딩은 모두 0.4 mm로 나타났다. 앞선 분석에서 혼련 폐사나 중자 폐사를 재사용하는 과정에서 재사용 횟수가 증가함에 따라 강도가 낮게 나타났으며, 이는 재사용 과정에서 사용한 첨가제의 영향으로 판단하였다. 첨가제는 유동성 개선과 주조품의 밴딩 개선을 목적으로 사용하였고 2차 재생사의 주조 평가에서 밴딩이 개선되는 효과가 나타났으며, 이를 통해 바인더는 완벽하게 제거되었지만, 첨가제가 잔류한다는 것을 확인할 수 있었다. 1차와 2차 재생사의 제품 소착과 탈사는 모두 원사와 동일하게 양호하였다.

PORT 중자 평가는 원사의 중량이 1,060 kg, 1,080 kg로 나타났으나, W/J과 달리 재생사는 중량이 증가하였다. 1차 재생사의 중자 중량은 1,019 kg과 1,093 kg이었으며, 2차 재생사는 1,017 kg과 1,082 kg이었다. 또한 1차 재생사의 강도는 200 N과 110 N이었으며, 2차 재생사의 강도는 191 N과 118 N로 나타났다. Fig. 5-9에서 재사용 횟수에 따른 80사의 강도를 측정하였으며, 3회 재사용함에 따라 강도가 낮아지는 경향이 있었지만, PORT 중자의 강도 평가 결과와 같이 2회 재사용하더라도 강도는 전혀 문제가 되지 않았다. 주조 평가에서 1차 재생사의 소착, 탈사와 조도는 모두 보통이나 양호하게 나타났지만, 2차 재생사의 조도는 불량이었다. 이는 2차 재생사의 입도가 커진 것과 연관이 있으며, 재생 장치의 교반 효율을 높일 수 있다면 충분히 해결할 수 있을 것으로 판단된다.

Table 5-5 Results of scale-up experiments through casting evaluation

W/J 종자 평가

	종자 평가						주조 평가				
	중량 (g)		강도 (N)		유동 성능	금형 소착	밴딩 (mm)		제품 소착		탈사
	W/J	O/P	FR	RR			FR	RR	소착	탈사	
원사	1,530	2,640	97	98	4.3	보통	0.6	0.3	양호	양호	
1차 재생사	1,519	2,634	86	98	4.3	양호	0.6	0.5	양호	양호	
2차 재생사	1,520	2,638	76	76	4.3	양호	0.4	0.4	양호	양호	

Port 종자 평가

	종자 평가				주조 평가				
	중량 (g)		강도 (N)		소착	탈사	조도		
	EX	IN	FR	RR			EX	IN	
원사	1,006	1,080	168	95	양호	양호	-	-	
1차 재생사	1,019	1,093	200	110	보통	양호	-	-	
2차 재생사	1,017	1,082	191	118	보통	보통	NG	-	

### 5.7 Scale-up 중자 폐사의 습식 재생 결론

양산성 평가는 S-S 바인더와 P 첨가제를 포함한 중자 폐사를 scale-up 재생 장치와 마이크로웨이브 건조 장치를 사용하여 실시하였으며, 재생사의 중자 특성 평가와 함께 주조 특성도 평가하였다. 재사용 횟수가 증가함에 따라 입도와 강도가 원사보다 증가하거나 감소하여 나타났다지만, 주조하여 제품을 생산하는데 문제는 없었으며, 주조 특성 평가에서도 원사와 1차, 2차 재생사의 특성이 유사하였다. 다만, Scale-up 실험에 사용된 재생장치의 교반 효율이 떨어져, 3차 재생사의 강도가 저하된 것으로 판단되므로, 재생 장치에 초음파 장치 등의 추가를 통해 재생 효율을 높일 수 있을 추가 연구가 필요한 것으로 판단된다.

## 제6장 습식 재생의 경제성 및 환경성 분석

경제성 분석은 습식 재생 과정에서 발생한 폐수를 응집처리하는 실험 결과를 정리하고 습식 재생 과정에 필요한 비용을 산출하여 원사의 구매 비용과 비교하였다. 그리고 환경성 분석은 습식 재생에 필요한 에너지,약품, 용수 등을 계산하여 전과정평가를 진행하였으며, 폐사를 재생하지 않고 매립하는 경우와 원사 구입 절약에 의한 회피영향을 비교하였다.

### 6.1 경제성 분석

경제성 분석은 재생하는 과정에서 사용되는 에너지, 약품 등의 사용량을 기준으로 평가할 수 있으며, 습식 재생에서는 발생한 폐수처리가 중요한 문제이기 때문에 응집제를 이용한 폐수처리 실험을 진행하였다.

#### 6.1.1 세척 과정에서 발생한 폐수처리

S-S 바인더를 포함한 폐사는 0.2M 수산화칼륨을 이용한 바인더 제거와 물 3회 세척을 통해 사용된 세척액과 잔류한 바인더가 완전히 제거하였다. 총 4회의 세척 과정 중에서 가장 고농도 폐수는 1차 세척 과정인 0.2M 수산화칼륨 사용 후에 발생하며, 폐수 처리에 대한 실험은 고농도 폐수를 대상으로 진행하였다.

토목 공사 현장에서 발생한 폐수는 시멘트의 주성분인 석회, 실리카, 알루미나 등의 성분이 미세입자 형태로 다량 존재하여 응집과 혼화 공정을 통해 처리하면 효율이 높고[99], 응집 공정은 응집제 선택, 주입량, 교반 시간 등의 다양한 변수를 최적화할 필요가 있다[100]. 본 연구에서 발생한 1차 폐수의 성상은 pH 13.5, CODcr 786.6 mg/L, T-P 36.8 mg/L이었고 응집제로는 염화 제2철 ( $FeCl_3$ )를 사용하였다. 응집 조건은 150 rpm에서 3분 동안 급속 교반하고 80 rpm에서 15분 동안 완속 교반하였다. 이후 24시간 침전시킨 후 상등액의 CODcr와 T-P를 분석하였다.

#### ① 폐수의 pH에 따른 CODcr와 T-P의 제거율

무기바인더는 pH 12 이상의 강염기이며, 폐사를 재생하는 과정에서 발생한 폐수는 세척액으로 사용된 수산화칼륨의 영향으로 pH 13.5이고 폐수의 pH에 따른 응집 효율을 비교하였다. 황산을 이용해 폐수의 pH를 4-12로 맞춘 후 1,000 ppm의 염화 제2철 100 ml를 넣고 CODcr와 T-P의 제거율을 분석하여 Table 6-1에 결과를 나타내었다. pH가 4일 때 CODcr와 T-P의 제

거율은 각각 58.1%, 82.4%로 나타났다. 그러나 pH가 5일 때 CODcr와 T-P의 제거율은 74.6%와 83.7%로 나타나 제거율이 가장 높았다. pH가 증가함에 따라 CODcr와 T-P의 제거율은 전반적으로 감소하는 경향을 나타내었다.

② 응집제 주입량에 따른 CODcr와 T-P의 제거율

앞선 pH에 따른 CODcr와 T-P의 제거 실험에서 pH가 5일 때 제거율이 가장 높게 나타나, 폐수의 pH를 5로 조정하여 응집제 주입량에 따른 CODcr와 T-P의 제거 실험을 진행하여 그 결과를 Table 6-2에 나타내었다.

응집제를 10 ml 넣을 경우, CODcr와 T-P의 제거율은 각각 33.9%와 14.5%로 매우 낮았다. 그러나 응집제 주입량이 점차 증가함에 따라 제거율도 증가하여 CODcr을 기준으로 응집제의 양을 90 ml 넣었을 때 제거율이 94.9%로 가장 높았다. T-P를 기준으로 보면, 응집제를 60 ml 나 70 ml 넣었을 때 제거율이 91.9%로 가장 높았다. 두 가지 변수를 모두 고려하면 응집제는 80 ml 또는 90 ml를 넣는 것이 제거 효율이 가장 높은 것으로 판단된다.

Table 6-1 Removal efficiency of COD and T-P according to pH

pH	CODcr (mg/L)	removal rate (%)	T-P (mg/L)	removal rate (%)
4	330	58.1%	6.5	82.4%
5	200	74.6%	6.0	83.7%
6	490	37.7%	12.5	66.1%
7	440	44.1%	22.0	40.3%
8	410	47.9%	25.0	32.1%
9	460	41.5%	20.5	44.3%
10	550	30.1%	27.0	26.7%
11	480	39.0%	24.5	33.5%
12	530	32.6%	23.5	36.2%
wastewater	786.6		36.8	

Table 6-2 Removal efficiency of COD and T-P according to the amount of coagulant

coagulant volume	CODcr (mg/L)	removal rate (%)	T-P (mg/L)	removal rate (%)
10	520	33.9%	31.5	14.5%
20	330	58.1%	19.0	48.4%
30	250	68.2%	11.0	70.1%
40	200	74.6%	7.0	81.0%
50	230	70.8%	4.5	87.8%
60	150	80.9%	3.0	91.9%
70	150	80.9%	3.0	91.9%
80	70	91.1%	3.5	90.5%
90	40	94.9%	3.5	90.5%
100	50	93.6%	4.5	87.8%
110	190	75.8%	4.0	89.1%
120	180	77.1%	4.0	89.1%

### 6.1.2 세척 단계별 에너지 및 약품 사용량

본 연구에서 폐사의 습식 재생은 세척액으로 0.2M 수산화칼륨을 사용한 후 남아있는 세척액 및 잔류 바인더를 제거하기 위해 물로 세척하였다. 또한 바인더와 첨가제의 종류에 따라 세척 단계에서 교반과 함께 초음파를 추가하여 재생 실험을 진행하였다. 습식 재생 실험에서는 1 kg 단위로 재생 실험을 진행하였고 이후 scale-up 실험에서는 100 kg 이상의 폐사를 재생하는 실험을 진행하였다. 세척 단계별 약품 및 에너지 사용량은 습식 재생의 경우 화학적 재생 (교반)만 사용한 경우와 물리적 재생 (초음파)을 함께 사용한 경우로 구분하여 정리하였으며, scale-up 실험은 교반 재생에 따른 경제성을 분석하였다. 경제성 분석에 있어 전기 요금은 한국전력 전기요금표, 산업용 고압B, 선택II, 중간부하, 여름철과 겨울철 기준인 108.5 원/kWh를 적용하였고 세척에 사용되는 수산화칼륨은 대정화금, 93% flake 1 kg 가격인 7,500원을 적용하였다. 공업용수 요금은 원수 비용 328원/톤과 물이용부담금 129.5원을 합쳐 457.5원/톤을 적용하였고 폐수처리과정에서 사용되는 염화 제2철은 대정화금, 97% 1 kg 가격인 26,300원을 적용하였다.

#### ① 화학적 방법을 사용한 습식 재생

폐사 1 kg을 교반 재생할 때 각 공정에서 사용되는 전기, 수도, 약품의 사용량은 Table 6-3과 같다. 수산화칼륨 세척 공정에는 130 W의 교반기가 20분간 사용됨으로 ( $130 \text{ W} \times 20 \text{ min} / 60 \text{ min}$ ) = 43.3 Wh의 전기가 사용되며, 물은 폐사 1 kg 기준으로 1:1 비율로 사용됨으로 1 kg을 사용한다. 약품은 0.2M 수산화칼륨이 사용됨으로  $56.11 \text{ g/mol} \times 0.2 \text{ mol} \times 1 \text{ L} = 11.2 \text{ g}$ 의 수산화칼륨이 사용된다. 여과 과정에서는 180 W 용량의 아스피레이터를 2분간 사용함으로  $180 \text{ W} \times 2 \text{ min} / 60 \text{ min} = 6.0 \text{ Wh}$ 의 전기를 사용한다. 건조 과정에서는 1,500 W 용량의 건조기에서 2 시간 건조하지만, 온도를 유지하기 위해 10%의 에너지만 사용한다고 가정하고  $1,500 \text{ W} \times 2 \text{ hr} \times 10\% = 300 \text{ Wh}$ 를 사용한다. 폐수 처리 공정에서는 130 W 용량의 교반기를 150 rpm 급속 교반 3분과 80 rpm 완속 교반 15분을 진행함으로 총 18분간 교반기를 사용함으로 39 Wh의 전기를 사용하고 염화 제2철 0.1 g을 100 ml에 녹여 100 ml를 사용함으로 0.1 L를 물을 사용한다.

Table 6-3 Energy usage in mixing regeneration

	Electricity (Wh)	Water (kg)	Chemical (g)
KOH cleaning	43.3	1	11.2
Vacuum filter	6.0	-	-
Water cleaning-1	43.3	1	-
Vacuum filter	6.0	-	-
Water cleaning-2	43.3	1	-
Vacuum filter	6.0	-	-
Water cleaning-3	43.3	1	-
Vacuum filter	6.0	-	-
Dry	300	-	-
Wastewater treatment	39.0	0.1	0.1
Total	536.2	4.1	11.3



가장 많은 비용을 사용하는 공정은 수산화칼륨을 이용한 세척 공정으로 89.2 원이었으며, 94%의 비용이 수산화칼륨 약품 비용인 것으로 나타났다. 그리고 건조 과정에 사용되는 전기로 인해 건조 공정의 비용이 32.6 원으로 나타나 두 번째로 높았다.

교반을 이용해 폐사 1 kg을 재생할 경우, 총 전기 사용량은 536.3 Wh이고 물 사용량은 4.1 kg, 약품 사용량은 11.3 g이며, 재생에 소요되는 총 비용은 146.7 원으로 나타났다.

- 전기 요금 :  $536.2 \text{ Wh} * 108.5 \text{ 원/kWh} / 1,000 = 58.2 \text{ 원}$
- 수도 요금 :  $4.1 \text{ kg} * (328 \text{ 원/톤} + 129.5 \text{ 원/톤}) / 1,000 = 1.9 \text{ 원}$
- 약품 비용 :  $7.500 \text{ 원/kg (KOH)} * 11.2 \text{ g} / 1,000 = 84 \text{ 원}$   
 $26,300 \text{ 원/kg (FeCl}_3) * 0.1 \text{ g} / 1,000 = 2.6 \text{ 원}$
- 합계 :  $58.2 \text{ 원} + 1.9 \text{ 원} + 84 \text{ 원} + 2.6 \text{ 원} = 146.7 \text{ 원}$

### ② 화학적 방법과 물리적 방법을 함께 사용한 습식 재생

교반과 초음파를 함께 사용하여 재생하는 경우, 교반만 사용하는 재생에 초음파 사용에 대한 부분만 추가하면 된다. 초음파 실험은 1,500 W 용량의 초음파 장치를 사용하였으며, 5초 가동 후 2초 휴식하는 과정으로 사용하였고 10%의 파워로 가동하였으므로 이에 따른 전기 사용량은  $1,500 \text{ W} * 20 \text{ min} / 60 \text{ min} * 5 \text{ s} / 7 \text{ s} * 10\% = 35.7 \text{ Wh}$ 이다. 따라서 교반에 사용되는 전기량 43.3 Wh를 더하면 총 79.0 Wh의 전기를 수산화칼륨과 물 세척 단계에서 각각 사용하였다. 그 이외의 과정은 모두 동일함으로, 폐사 1 kg을 물리적 방법과 화학적 방법을 함께 사용할 경우, 소요되는 비용은 162.2 원이다.

- 전기 요금 :  $679.2 \text{ Wh} * 108.5 \text{ 원/kWh} / 1,000 = 73.7 \text{ 원}$
- 수도 요금 :  $4.1 \text{ kg} * (328 \text{ 원/톤} + 129.5 \text{ 원/톤}) / 1,000 = 1.9 \text{ 원}$
- 약품 비용 :  $7.500 \text{ 원/kg (KOH)} * 11.2 \text{ g} / 1,000 = 84 \text{ 원}$   
 $26,300 \text{ 원/kg (FeCl}_3) * 0.1 \text{ g} / 1,000 = 2.6 \text{ 원}$
- 합계 :  $73.7 \text{ 원} + 1.9 \text{ 원} + 84 \text{ 원} + 2.6 \text{ 원} = 162.2 \text{ 원}$

### ③ Scale-up을 통한 습식 재생

Scale-up 실험에 사용되는 재생 장치와 건조 장치의 용량은 5 kW와 10 kW이며, 이 장치를 이용해 폐사 100 kg을 재생할 경우 필요한 비용을 계산하였다.

수산화칼륨 세척 공정에는 5 kW의 재생 장치가 50분간 사용됨으로 ( $5 \text{ kW} \times 50 \text{ min} / 60 \text{ min}$ ) = 4.2 kWh의 전기가 사용되며, 물은 폐사 100 kg 기준으로 1:1 비율로 사용됨으로 100 kg을 사용한다 (Table 6-4). 약품은 0.2M 수산화칼륨이 사용됨으로 분자량  $56.11 \text{ g/mol} \times 0.2 \text{ mol} \times 100 \text{ L} = 1,122.2 \text{ g}$ 의 수산화칼륨이 사용된다. 여과는 재생장치에 포함된 중력여과 장치를 사용함으로 별도의 비용이 발생하지 않는다. 물 세척 공정의 전기 사용량은 수산화칼륨 세척 공정의 전기 사용량과 같다. 건조 공정은 10 kW 용량의 마이크로웨이브 건조장치를 이용하였고 재생사 100 kg을 건조하는데 4시간이 소요되며, 건조 공정에 사용된 전기는  $10 \text{ kW} \times 4 \text{ hr} = 40 \text{ kWh}$ 가 사용되었다.

대용량으로 발생하는 폐수의 처리는 실험실에서 처리하기 어려워, 폐수 처리에 필요한 비용은 국립환경과학원 보고서인 폐수배출시설의 최적 처리기술 평가기법 연구(I)을 참고하였다 [101]. 폐수처리장 운영에 필요한 항목은 약품비, 에너지, 슬러지, 보수비로 구분하였으며, 폐수 발생량에 따라 운영비는 다르게 산정되었지만, 일 500톤의 폐수가 발생하고 이를 처리할 경우 연간 약품비 95.5 백만원, 에너지 40 백만원, 슬러지 56 백만원, 보수비 25 백만원으로 산정하여 총 216 백만원의 비용이 필요한 것으로 산정하였다. 이를 바탕으로 scale-up 실험에서 발생한 폐수 100 kg을 처리할 경우 필요한 비용은  $216,500,000 \text{ 원/년} / (500 \text{ 톤} \times 365 \text{ 일}) \times 0.1 \text{ 톤} = 118.6 \text{ 원}$ 으로 산정되었다. 따라서 100 kg의 폐사를 재생하는데 필요한 비용은 총 14,880.9원으로 나타났다.

- 전기 요금 :  $56.8 \text{ kWh} \times 108.5 \text{ 원/kWh} = 6,162.8 \text{ 원}$
- 수도 요금 :  $400 \text{ kg} \times (328 \text{ 원/톤} + 129.5 \text{ 원/톤}) / 1,000 = 183 \text{ 원}$
- 약품 비용 :  $7.500 \text{ 원/kg (KOH)} \times 1,122.2 \text{ g} / 1,000 = 8,416.5 \text{ 원}$
- 폐수 처리비 : 118.6 원
- 합계 :  $6,162.8 \text{ 원} + 183 \text{ 원} + 8,416.5 \text{ 원} + 118.6 \text{ 원} = 14,880.9 \text{ 원}$

Table 6-4 Energy usage in mixing regeneration (scale-up)

	Electricity (kWh)	Water (kg)	Chemical (g)
KOH cleaning	4.2	100	1,122.2
Vacuum filter	-	-	-
Water cleaning-1	4.2	100	-
Vacuum filter	-	-	-
Water cleaning-2	4.2	100	-
Vacuum filter	-	-	-
Water cleaning-3	4.2	100	-
Vacuum filter	-	-	-
Dry	40	-	-
Wastewater treatment	-	-	-
Total	56.8	400	1,122.2

### 6.1.3 습식 재생을 통한 경제성 분석 결론

폐수처리 비용을 포함한 폐사의 재생 비용은 화학적 재생 146,700 원/톤, 화학적 재생과 물리적 재생을 함께 사용할 경우 162,200 원/톤이며, scale-up을 했을 때는 148,809 원/톤이었다. 원사의 구매 비용은 업체별로 사용하는 양에 따라 다르지만, 베트남 건조사 기준으로 155,000-195,000 원/톤이며, 폐사의 위탁 처리비용은 15,000 원/톤이다. 원사 구입 및 폐사 처리 비용의 합은 170,000-210,000 원/톤으로, 재생사의 3회 재사용 후 폐사를 위탁처리한다고 가정하면 5,000 원/톤의 비용이 재생 비용에 추가되어야 된다. 폐사의 재생 비용, 위탁 처리 비용과 폐수 처리 비용을 고려하더라도 습식 재생은 톤당 16,000원 (scale-up 기준)의 비용 절감효과가 있다. 알루미늄 주조의 경우 제품 1톤당 0.38톤의 폐사가 발생하며[30], 월 1,000톤의 제품을 생산할 경우, 연간 4,560톤의 폐사가 발생한다. 폐사를 모두 재생할 경우 연간 7,300만원의 비용을 절감할 수 있다.

다만, 재생 및 폐수처리를 위한 장비 구입비, 부지 및 건축비, 인건비 등은 고려하지 않아 정확한 경제성 분석에는 한계가 있으며, 상용화를 위해서는 재생사의 양, 재생사의 혼합 방법, 재생 횟수 등을 고려한 추가적인 경제성 평가가 필요하다.

## 6.2 환경성 분석

환경성 분석은 전과정평가(Life Cycle Assessment)를 이용하여 scale-up 실험 데이터를 바탕으로 환경영향을 평가하였으며, 폐주물사를 재생하지 않고 매립하였을 때와 환경영향을 비교하였다.

### 6.2.1 주조 공정에 대한 환경영향평가

#### ① 주조 금속 종류별 환경영향평가

Durgesh Joshi[102]은 사형주조에 사용되는 주철, 주강, 알루미늄 제품에 따라 전과정평가를 통해 환경영향을 비교하였다 (Fig. 6-1). 기능 단위는 1 kg의 주철 주조품 제조이며, 알루미늄과 주강 주조품의 기능 단위는 참고 문헌을 바탕으로 선정하였다. 주조에 사용된 바인더는 phenol, furan 등의 바인더가 사용되었고 주조에 필요한 원재료의 채취부터 에너지, 약품 등의 영향을 모두 고려하였다. 영향평가 항목별로 주물 종류에 따라 결과가 다르게 나타났지만, 알루미늄 주조의 환경영향은 주강이나 주철 주조보다 작았다.

#### ② 바인더 시스템에 따른 환경영향평가

Ashay Pare[103]은 사형 주조 공정에서 사용되는 바인더 종류에 따른 환경영향을 평가하였다 (Fig. 6-2). 시스템 경계는 원료 채취, 운송, 중자 또는 주형 제작, 사용 후 폐사의 운송까지 고려하였다. 바인더 종류는 phenolic urethane, phenolic ester, phenolic formeldehyde, furan 등을 사용하였고 기능 단위는 20 kg의 모래와 3%의 바인더를 사용해 중자를 만드는 것으로 설정하였다.

영향평가 항목에 따라 결과는 다르게 나타났지만, furan을 사용하는 경우의 환경영향이 가장 낮았다. 이는 다른 바인더보다 furan을 사용할 때 유해가스가 적게 발생하기 때문이다.

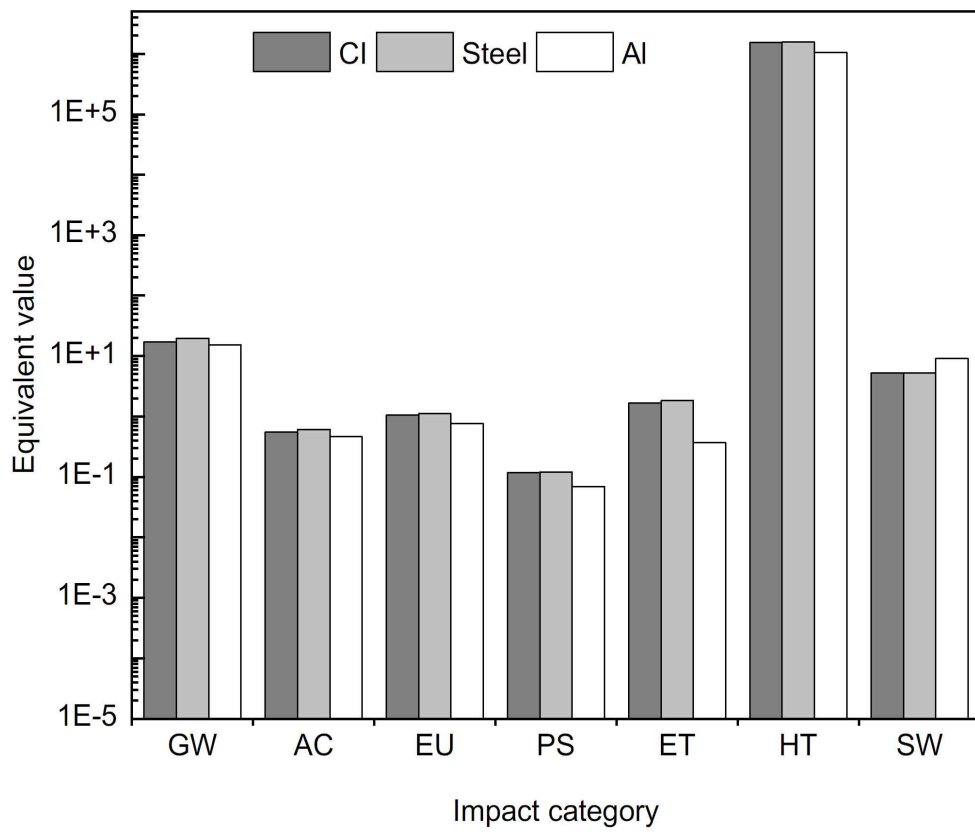
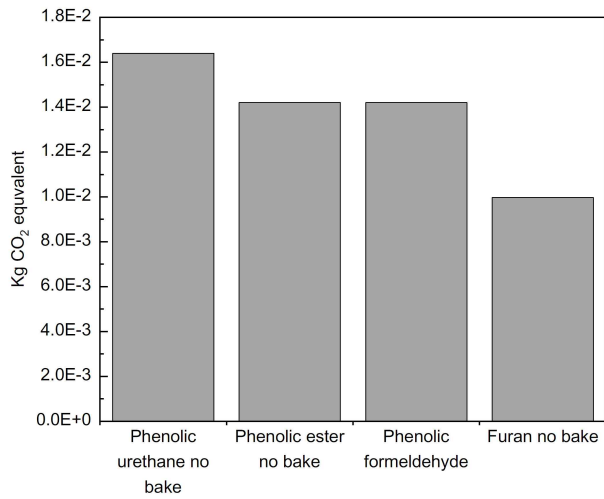
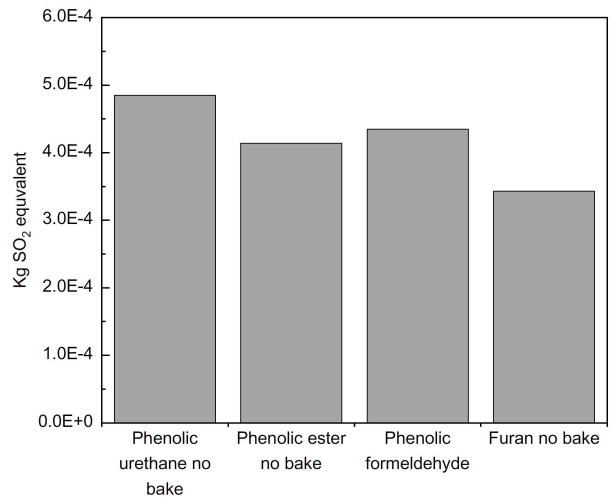


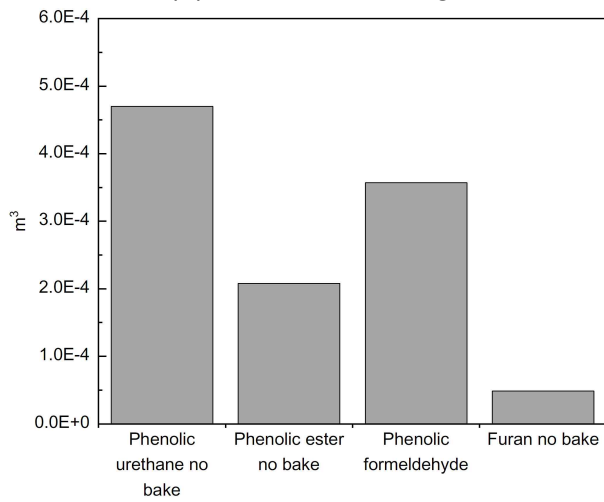
Fig. 6-1. Environmental impacts of three cast metals[102].



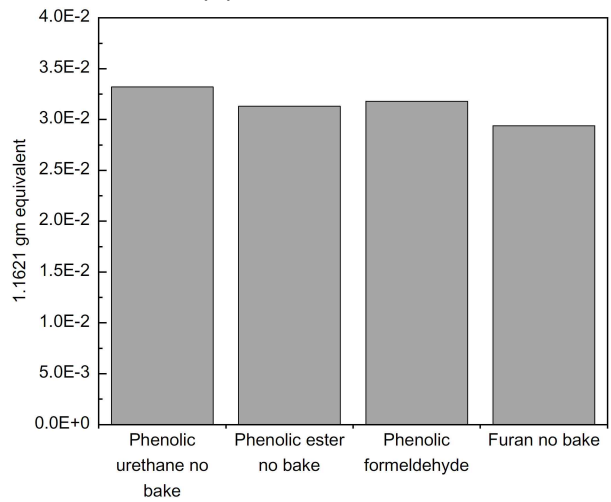
(a) Global warming



(b) Acidification



(c) Ecological toxicity

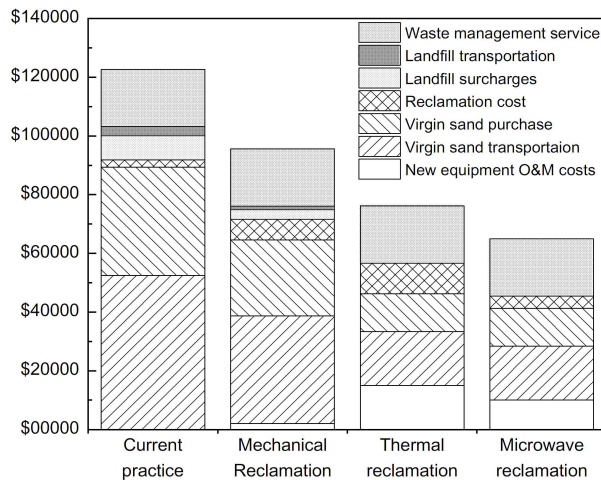


(d) Eutrophication

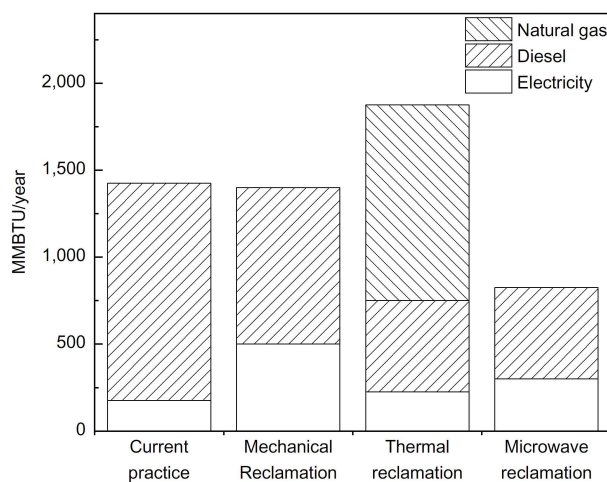
Fig. 6-2. Environmental impacts of binder systems[103].

③ 재생 방법에 따른 환경영향평가

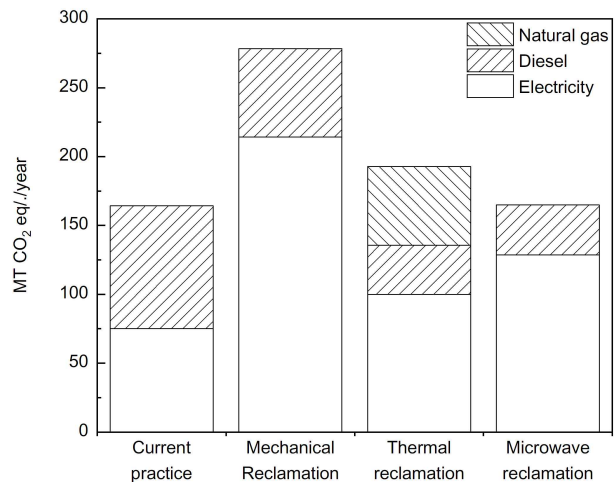
Samuel Keith Ghormley[104]은 매립을 기준으로 물리적, 열적, 마이크로웨이브로 폐주물사를 재생하였을 때 경제성과 환경성을 비교하였다 (Fig. 6-3). 경제성 평가는 폐사의 재생으로 인해 원사 구입과 운송 비용이 감소하여 재생에 의한 비용이 추가되더라도 폐사를 재생하는 것이 경제적이었다. 그러나 환경성 평가는 재생 공정에 의해 추가되는 환경영향으로 인해 현재 매립하는 것보다 재생하는 것이 나쁘게 나타났다. 다만, 현재 매립 공정에 대한 전과정평가 결과는 소규모와 대규모 매립에 대한 평균값을 사용하였기 때문에 매립 규모에 따라 현재 영향이 달라질 수 있다고 판단하였다.



(a) Comparison of annual cost contribution



(b) Total foreground energy



(c) Equivalent GHG emissions

Fig. 6-3. Environmental impacts of regeneration methods[104].

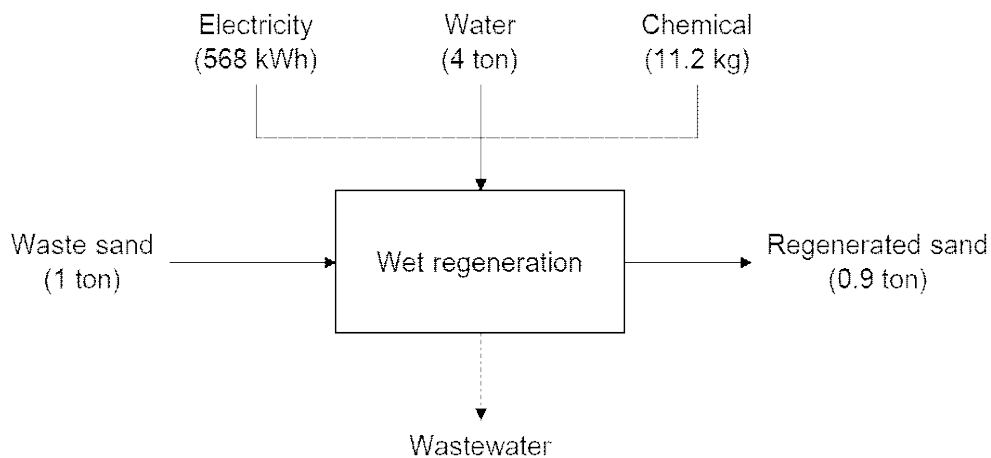


### 6.2.2 습식 재생에 대한 환경영향평가

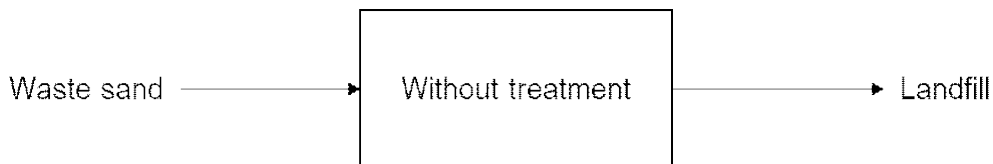
전과정평가의 목적은 폐주물사의 습식 재생 과정에서 발생하는 환경영향을 평가하는 것이다. 습식 재생에서 투입되는 물질은 scale-up 실험 결과를 바탕으로 폐사 1톤 처리를 처리할 때 전기 568 kWh, 수산화칼륨 11.2 kg, 공업용수 4 ton이다.

#### ① 기능단위 및 시스템 경계

시스템 경계는 scale-up 실험에 사용된 폐사 1톤의 습식 재생이며, 기능 단위는 ‘폐사 1톤 처리’로 선정하였다 (Fig. 6-4). 본 연구에서는 폐사 1톤 처리를 위해 필요한 에너지, 약품 등을 고려하였으며, 이에 필요한 원료채취와 가공 및 생산 단계를 고려하였고 습식 재생을 위한 운영단계만 평가하였다. 그리고 폐사를 재생하지 않고 매립하는 경우의 환경영향과 습식 재생에 의한 환경영향을 비교하였다.



(a) wet regeneration of waste sand



(b) landfill without wet regeneration

Fig. 6-4. System boundary of wet regeneration and landfill.

## ② 영향범주 및 영향평가 방법론

전과정평가는 ISO 14042에서 명시한 절차에 따라 수행하였으며[105], 영향평가는 CML 2004를 적용하였다. 영향범주는 자원고갈(ADP, 1/yr), 산성화(AP, kg SO<sub>2</sub> eq./kg), 부영양화(EP, kg PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> eq./kg), 지구온난화(GWP, kg CO<sub>2</sub> eq./kg), 오존층파괴(ODP, kg CFC 11 eq./kg), 광화학 적 산화물 생성(POCP, kg ethylene eq./kg), 인간독성(HTP, kg 1,4 DCB eq./kg), 생태독성(ETP, kg 1,4 DCB eq./kg)을 고려하였으며, 정규화와 가중화는 진행하지 않고 특성화 평가만 수행하여 결과를 비교하였다.

## ③ 가정 및 제한사항

폐사 1톤의 습식 재생에 대한 환경영향평가를 수행함에 있어 가정과 제한 사항은 다음과 같다.

- 습식 재생 시스템 구축에 필요한 장비, 건축, 인프라 등은 고려하지 않았다.
- 습식 재생에 사용되는 전기, 약품, 용수는 scale-up 실험 결과를 바탕으로 산정하였다.
- 습식 재생 공정에서 발생하는 폐수에 의한 환경영향은 고려하지 않았다.
- 전력 생산, 수자원 생산, 수산화칼륨 생산은 국내 DB를 이용하였다.
- 무기바인더를 사용해 발생하는 폐사의 매립에 대한 DB가 없어 국내 DB인 폐지 매립 데이터를 사용하였다.
- 주물사 생산에 대한 DB는 참고문헌[79]을 바탕으로 회피영향을 고려하였다.

## ④ 물질별 영향평가 결과

폐사 1톤을 습식 재생할 경우 영향범주별 결과를 Table 6-5에 나타내었다. 대부분의 영향범주에서 전기 사용에 의한 영향이 90% 이상 높았으며, 오존층파괴 영향에서만 약품 사용에 의한 영향이 99%로 나타났다. 전기 사용은 건조 공정이 차지하는 비중이 70% 이상으로, 건조에 사용되는 전기량을 줄일 수 있다면 폐사 1톤을 습식 재생할 때 발생하는 환경영향을 크게 줄일 수 있을 것으로 판단된다.

Table 6-5 Characterization of environmental impacts in inputs of wet regeneration

	ADP	AP	EP	GWP	ODP	POCP	HTP	ETP
Electricity	9.8E-01	1.4E+00	8.8E-02	2.8E+02	2.0E-07	4.6E-02	8.1E-01	9.6E-02
Chemicals	1.8E-03	7.1E-04	1.3E-04	4.0E-01	6.5E-10	4.2E-06	1.5E-03	3.4E-04
Water	8.5E-02	2.5E-02	3.0E-03	4.9E+00	1.6E-04	4.9E-04	3.2E-02	5.3E-03
Total	1.1E+00	1.4E+00	9.1E-02	2.9E+02	1.6E-04	4.7E-02	8.5E-01	1.0E-01

#### ⑤ 공정별 영향평가 결과

재생 공정은 KOH 세척과 물 세척 3회 그리고 건조 공정으로 구성되어 있다. Scale-up 실험 결과를 바탕으로 공정별 영향평가를 진행하였고 그 결과를 Fig. 6-5에 나타내었다. 대부분의 영향평가 항목에서 건조 공정에 소모되는 전기에 의한 영향이 60% 이상이었으며, 오존층 파괴 항목에서만 수산화칼륨의 영향으로 KOH 세척 공정에 대한 환경영향이 99%이었다.

#### ⑥ 습식 재생과 매립에 의한 영향평가 결과 비교

매립에 의한 영향은 ADP 3.1E-02, AP 2.9E-02, EP 7.9E-03, GWP 5.5E+02, ODP 8.7E-08, POCP 1.1E-01, HTP 5.0E-01, ETP 6.1E-02이었다 (Table 6-6). 매립에 의한 영향은 대부분의 영향범주에서 습식 재생보다 낮게 나타났지만, 지구온난화(GWP) 항목은 습식 재생보다 91% 높았고 광화학적 산화물 생성(POCP) 항목도 135% 높게 나타났다.

#### ⑦ 매립 및 주물사 구입 감소에 대한 회피 영향

폐주물사의 재생은 매립되는 폐사의 감소와 더불어 새로운 주물사의 사용량을 줄일 수 있다. 따라서 습식 재생에 의한 회피 영향은 매립에 대한 영향과 새로운 주물사 구입에 대한 영향 감소를 고려해야 된다. Anamarija Grbeš[79]는 주조 공정에 사용되는 주물사 생산에 대한 환경영향을 LCA를 통해 분석하였다. 다만, 대상 지역은 크로아티아에서 생산하는 공정을 고려하였고 본 연구에 적용된 CML 2004 방법론을 적용하진 않았지만, Anamarija Grbeš가 제시한 결과를 바탕으로 주물사 생산에 대한 회피영향을 고려하였다. 주물사 1톤을 생산하기 위한 영향평가 항목별 결과는 AP 2.8E-01, EP 6.8E-04, GWP 3.0E+01, ODP 4.5E-06, POCP 5.1E-01, HTP 7.3E-01, ETP 4.5E-02로 나타났다. 따라서 매립 감소와 주물사 구입량 감소에 따른 회피 영향을 고려한 습식 재생에 대한 환경영향은 ADP 1.0E+00, AP 1.1E+00, EP 8.3E-02, GWP -2.9E+02, ODP 1.5E-04, POCP -5.7E-01, HTP -3.8E-01, ETP -2.56.1E-03이었다 (Fig. 6-6). 다만, scale-up 실험이 아닌 실제 공장의 1년간 운전 데이터를 수집해 습식 재생에 의한 환경영향과 회피 영향을 고려한다면, 재생사의 재사용 후 버려지는 폐사의 양만큼 회피 영향이 감소하기 때문에 지금의 결과와는 달라질 수 있다.

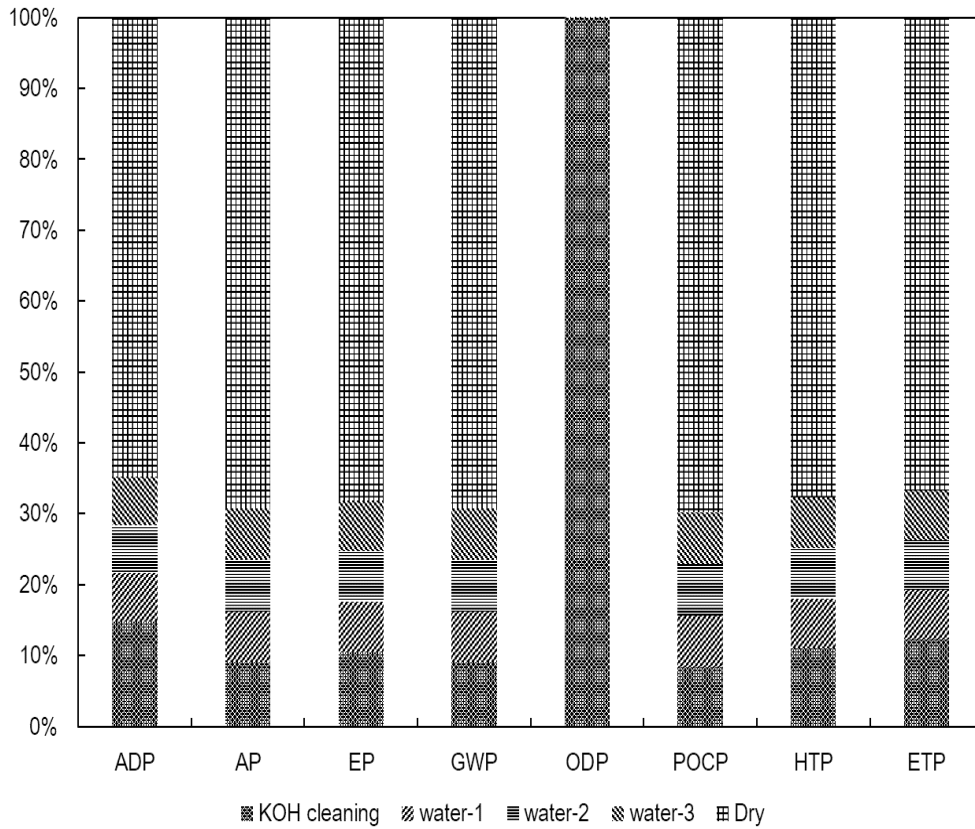


Fig. 6-5. Characterization of environmental impacts in each processes of wet regeneration.

Table 6-6 Characterization of environmental impacts in landfill and wet regeneration

	ADP	AP	EP	GWP	ODP	POCP	HTP	ETP
Landfill	3.1E-02	2.9E-02	7.9E-03	5.5E+02	8.7E-08	1.1E-01	5.0E-01	6.1E-02
Wet regeneration	1.1E+00	1.4E+00	9.1E-02	2.9E+02	1.6E-04	4.7E-02	8.5E-01	1.0E-01

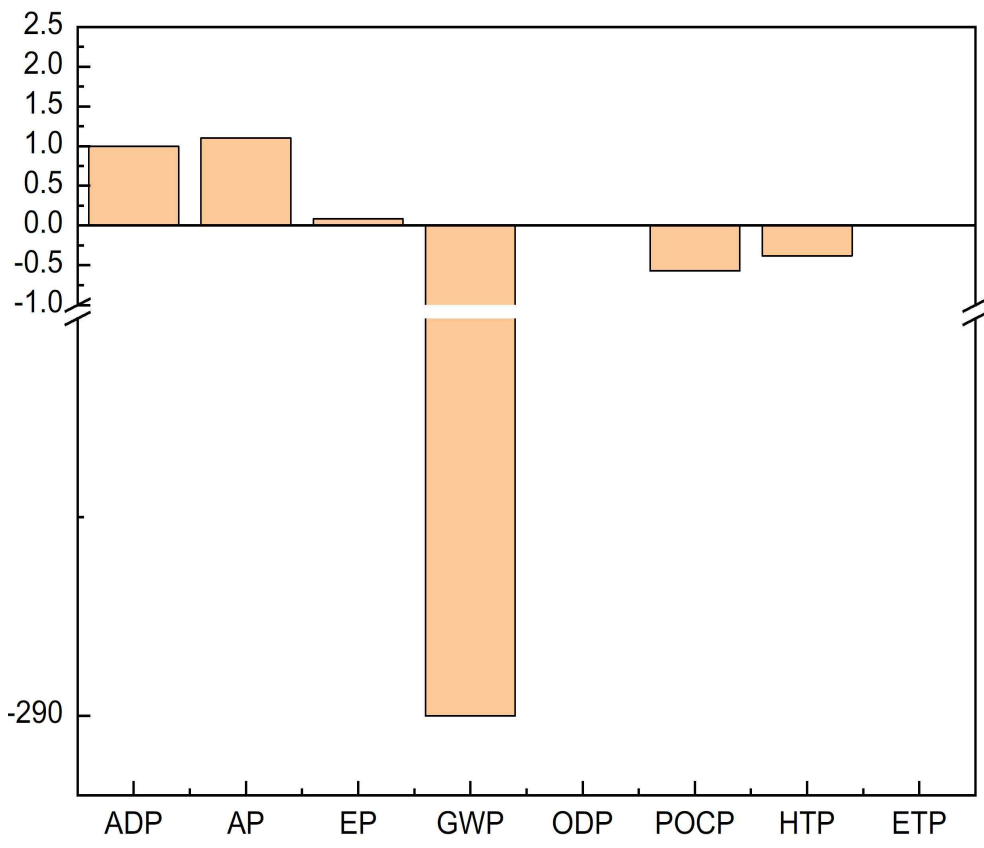


Fig. 6-6. Environmental impacts considering avoided impact.

### 6.2.3 전과정평가를 이용한 습식 재생에 대한 환경영향 평가 결론

습식 재생에 대한 환경영향은 자원고갈, 산성화, 부영양화, 지구온난화 등의 8개 영향범주별로 평가하였으며, 전기 사용에 의한 영향이 90% 이상이었다. 습식 재생 공정에서 건조에 사용되는 전기량이 70% 이상이며, 건조 공정에 사용되는 에너지를 줄일 수 있다면 습식 재생에 의한 환경영향은 크게 감소할 것으로 판단된다.

그리고 매립에 대한 환경영향은 대부분의 항목에서 습식 재생에 비해 낮았지만, 지구온난화와 광화학적 산화물 생성 영향은 매립이 습식 재생보다 높게 나타났다. 재생을 통해 새로운 주물사 구입을 대체할 수 있고 매립하던 폐기물의 양이 감소함으로 이에 대한 회피 영향을 고려해야 된다. 매립 양 감소, 원사 대체 등의 회피 영향을 고려한 습식 재생에 대한 환경영향은 지구온난화, 광화학적 산화물 생성, 인간 독성, 생태 독성 항목에서 마이너스 값을 나타내 환경영향 감소 효과를 확인하였다.

## 제7장 결론 및 제언

본 연구에서는 사형 주조 공정에 사용되는 sodium silicate 기반의 무기바인더와 Si 성분이 99% 이상인 첨가제를 포함한 폐주물사의 화학적 처리를 통해 주조공정에 재사용하기 위한 최적의 습식 재생 방안을 도출하고자 하였다. 실험에 사용된 무기바인더는 자동차의 3기통 실린더 헤드를 만들기 위해 개발된 sodium silicate 기반의 무기바인더 (S 바인더)와 유동성 개선을 위해 계면활성제를 첨가한 무기바인더 (S-S 바인더)를 사용하였으며, 주조품의 밴딩 개선을 위한 파우더 형태의 첨가제 (P 첨가제)를 바인더와 함께 사용하였다. 습식 재생에 적합한 세척액은 중성인 물 또는 알칼리성인 수산화칼륨 용액이었으며, 습식 재생에서 발생한 폐수는 응집 실험을 통해 처리 가능성을 평가하였다. 또한 폐주물사의 재생은 폐사 매립 비용과 원사 구매 비용을 절감할 수 있으며, 이를 바탕으로 습식 재생에 대한 경제성을 평가하고 재생 공정의 환경성을 전과정평가기법으로 분석하였다. 본 연구의 결과를 요약하면 다음과 같다.

S 바인더를 포함한 중자 폐사는 물로 1회 세척하면 바인더가 6% 잔류하고 바인더가 잔류한 재생사는 원사와 20% 섞여 재사용이 가능하였다. 물로 2회 세척한 재생사는 원사와 동일한 강도를 나타내 원사와 섞지 않고 100% 재사용이 가능하였다. S-S 바인더를 포함한 중자 폐사는 0.2M KOH 용액과 물 세척 2회를 통해 사용된 바인더를 모두 제거하였으며, 재생사를 3회 재사용하더라도 입도, 강도, 유동성 등의 특성이 원사와 동일하였다. S-S 바인더에 P 첨가제를 추가한 중자 폐사는 S-S 바인더만 사용한 폐사의 재생 공정과 동일하게 세척하면 되지만, 주조 폐사는 물 세척 공정을 추가하여 0.2M KOH 용액과 물 세척 3회를 통해 재생해야 한다. 그리고 주조 재생사는 P 첨가제가 주물사 표면에 붙어 78% 잔류하여 재사용 과정에서 첨가제를 점검할 수 있음도 확인하였다.

폐사의 처리 비용은 화학적 재생의 경우 151,700 원/톤이었으며, 물리적 방법과 화학적 방법을 함께 사용할 경우 167,200 원/톤이며, scale-up 실험은 153,809 원/톤이었다. 습식 재생에 대한 비용은 원사의 구매비용과 위탁처리비를 포함한 170,000 원/톤보다 낮게 나타나, 경제성을 갖춘 습식 재생 방법을 확인하였다. 습식 재생에 대한 환경성 평가는 전과정평가를 이용해 매립처리와 비교하였으며, scale-up 실험에 사용된 전기, 약품, 용수 등의 데이터를 바탕으로 폐사 1톤 처리에 대한 환경영향을 분석하였다. 자원고갈, 산성화, 부영양화, 지구온난화, 오존층파괴, 광화학적 산화물 생성, 인간 독성, 생태 독성에 대한 환경영향을 분석하였고 습식 재생에 사용되는 전기의 영향이 대부분의 영향평가 항목에서 90% 이상으로 높게 나타났다. 특히 건조 공정에 사용되는 전기량이 전체 전기 사용량의 70%로 나타나, 건조 공정의 효율을 높이면 습



식 재생에 대한 환경영향을 줄일 수 있을 것으로 판단된다. 또한 습식 재생을 통해 원사 구매량 감소와 매립되는 폐사의 양을 줄일 수 있으며, 이에 대한 회피영향을 고려하면, 지구온난화, 광화학적 산화물 생성, 인간 독성, 생태 독성 항목에서 마이너스 값을 나타내 습식 재생에 의한 환경영향 감소를 확인하였다. 따라서 습식 재생은 경제성과 환경성을 갖춘 폐주물사의 친환경적인 재생 방안임을 확인하였다.

본 연구에서는 무기바인더를 포함한 폐주물사의 재사용 가능성을 확인하기 위해 3회 재사용 실험을 진행하였다. 재생사는 원사와 섞지 않고 100% 재생사만 3회 재사용하여도 전혀 문제가 없었으며, 원사와 일부 섞어 사용한다면 재사용 횟수는 증가할 수 있을 것으로 판단된다. 습식 재생 기술의 상용화를 위해서는 대용량으로 재생할 때 재생사의 회수율, 원사와 재생사의 혼합 비율에 따른 재생 특성, 재사용 횟수에 따른 특성 변화 등을 고려한 추가적인 연구가 필요하며, 이에 따른 경제성 및 환경성 분석도 필요하다.

무기바인더의 사용은 유기바인더를 사용할 때 발생하는 유해가스를 줄일 수 있을 뿐만 아니라, 무기바인더를 포함한 폐사의 습식 재생을 통해 원사와 동등한 재생사를 얻을 수 있다. 또한 폐사의 재생은 원사 구입량과 폐사의 매립량을 줄일 수 있어 경제성과 환경성을 동시에 확보할 수 있으므로, 자원 재활용 정책과 제도개선에 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

## References

1. Ministry of Trade, Industry and Energy, "2019 PPURI Industry White Paper", 2019
2. Niels Tiedje, Rudolf Crepaz, Torben Eggert, Niki Bey, "Emission of organic compounds from mould and core binders used for casting iron, aluminium and bronze in sand moulds", *Journal of environmental science and health. Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering*, 45(14), pp. 1866-1876, 2010
3. Yujue Wang, Ying Zhang, Lu Su, Xiangyu Li, Lei Duan, Chengwen Wang, Tianyou Huang, "Hazardous Air Pollutant Formation from Pyrolysis of Typical Chinese Casting Materials", *Environmental science & technology*, 45(15), pp. 6539-6544, 2011
4. Ru Cui, Ma. Y. Liang, "Characteristics of volatile organic compounds (VOCs) emission from electronic products processing and manufacturing factory", *Environmental science*, 34(12), pp. 4585-4591, 2013
5. Ki-Young Kim. Min-Soo Yi, "Quantitative Prediction of Gas Evolved by Shell Core in Permanent Mold Casting of Aluminum Alloy", *Journal of the Korean Foundry Society*, 18(5), pp. 481-487, 1998
6. Min A Bae, Myung Hwan Kim, Jeong-Wook Park, Man Sig Lee, "Effect of Additives on the Sand Burning of Inorganic Binder in Al-Si7Mg Alloy Casting", *Korean Journal of Metals and Materials* 56(4), pp.327-333, 2018
7. Sang Soo Shin, Woo Chun Kim, Eok Soo Kim, Kyoung Mook Lim, Jeong-Wook Park, "Effects of Organic and Inorganic Binder Core on Microstructure and Mechanical Properties of Al Casting Products", *Journal of Korea Foundry Society*, 33(4), pp.147-156, 2013
8. Lichi Wang, Wenming Jiang, Fuchu Liu, Zitian Fan, "Investigation of parameters and mechanism of ultrasound-assisted wet reclamation of waste sodium silicate sands", *International Journal of Cast Metals Research*, 31, pp. 169-176, 2018
9. 허기녕, "Effect of additives and solidification rate on microstructure and mechanical properties in cast Al-Zn alloys", Changwon National University, master thesis, 2019
10. Mariusz Holtzer, Sylwia Żymankowska-Kumon, Angelika Kmita, Rafał Dańko, "Emission of BTEX and PAHs from molding sands with furan cold setting resins containing different contents of free furfuryl alcohol during production of cast iron", *China Foundry*, 12(6), pp. 446-450, 2015
11. A. Kmita, C. Fischer, K. Hodor, M. Holtzer, A. Roczniak, "Thermal decomposition of foundry resins : A determination of organic products by thermogravimetry-gas chromatography-mass spectrometry (TG-GC-MS)", *Arabian Journal of Chemistry*, 11, pp. 380-387, 2018
12. I. Szanda, M. Żmudzińska, J. Faber, K. Perszewsk, "Moulding Sands with new inorganic binders - Ecology assessment in the aspect of work environment", *Archives of Foundry Engineering*, 12(3), pp. 117-122, 2012
13. Eun-Hee Kim, Woo-Ram Lee, Yeon-Gil Jung, "Composite binders for precision

- casting shell molds”, *Ceramics International*, 38, pp. 1205-1209, 2012
14. A. Grabarczyk, K. Major-Gabryś, St. M. Dobosz, J. Jakubski, D. Bolibruchová, M. Brůna, R. Pastirčák, “The influence of molding sand type on mechanical and thermal deformation”, *Archives of Metallurgy and Materials*, 64(1), pp. 347-351, 2019
  15. S. Ramrattan, “Evaluating a ceramic resin-coated sand for aluminum and iron castings”, *International Journal of Metalcasting*, 13(3), pp. 519-527, 2019
  16. Global metal casting market 2015-2019, Technavio, 2015
  17. PR Tech co. Ltd., Daejong factory automation Co. Ltd., “Inorganic binder composition for molding sand”, Korea patent, 10-1614401, 2016
  18. Ask Chemicals GmbH,, “Molding material mixtures containing barium sulfate”, Korea patent, 10-2079164, 2020
  19. Ask Chemicals GmbH,, “Molding material mixtures containing an oxidic boron compound and method for the production of molds and cores”, Korea patent, 10-2159614, 2020
  20. Nematik S.A.B. De C.V., “Method and composition of binder for manufacturing sand molds and/or cores for foundries”, Korea patent, 10-1830081, 2018
  21. Ask Chemicals GmbH,, “Mould material mixture having improved flowability”, Korea patent, 10-1599895, 2016
  22. John T. Fox, Fred S. Cannon, Nicole R. Brown, He Huang, James C. Furness, “Comparison of a new, green foundry binder with conventional foundry binders”, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 34, pp. 38-45, 2012
  23. Ahmad Rabbii, “Sodium silicate glass as an inorganic binder in foundry industry”, *Iranian Polymer Journal*, 10(4), pp. 229-235, 2001
  24. Lai Song, Wei-hua Liu, Ying-min Li, Fang-hai Xin, “Humidity-resistant inorganic binder for sand core making in foundry practice”, *China Foundry*, 16(4), pp. 267-271, 2019
  25. Fang-hai Xin, Wei-hua Liu, Lai Song, Ying-min Li, “Modification of inorganic binder used for sand core-making in foundry practice”, *China Foundry*, 17(5), pp. 341-346, 2020
  26. Jing-ying Sun, Qi-chi Le, Tong Wang, Xu Zhao, Wei-sen Shi, Hong-wei Huo, Chiri Wang, “Investigation on heat-transfer-coefficient between aluminum alloy and organic/inorganic sand mold based on inverse method”, *China Foundry*, 16(5), pp. 336-341, 2019
  27. A. Bobrowski, S. Żymankowska-Kumon, K. Kaczmarska, D. Drożyński, B. Grabowska, “Studies on the gases emission of moulding and core sands with an inorganic binder containing a relaxation additive”, *Archives of Foundry Engineering*, 20(2), pp. 19-25, 2020
  28. I. Vaskova, M. Conev, M. Hrubovčáková, “Technological properties of moulding sands with geopolymer binder for aluminium casting”, *Archives of Foundry Engineering*, 18(4), pp. 45-49, 2018

29. Korea Institute of Science and Technology Information, “주물공장의 발생 폐기물 처리 및 재활용기술“, 2009
30. Chang-Ock Choi, San-Cheol Kil, “The trend of development technology for recycling and re-use of foundry waste”, Journal of the Korean Foundry Society, 30(1), pp.14-21, 2010
31. Sintokogio Ltd., “Apparatus and a method for reclaiming foundry sand”, US patent, 14/384312, 2013
32. Asahi yukizai corp., “Regeneration method of recovered casting sand”, Japan patent, 6445334, 2018
33. Asahi yukizai corp., “Regeneration method of recovered casting sand”, Japan patent, 6445333, 2018
34. Kao corp., “Regeneration method of recovered casting sand”, Japan patent, 5110984, 2012
35. Ningxia Huayuan Machinery Manufacturing Co., Ltd., “Waste foundry sand reusing device”, China patent, 202239480, 2012
36. Sintokogio Ltd., “Casting sand regeneration unit”, China patent, 204657398, 2015
37. Hefei renchuang casting material Co. Ltd., “Waste foundry sand regeneration method”, China patent, 107983907, 2018
38. Pingdingshan shahe machinery processing plant, “Waste foundry sand dealkalizing regenerative production equipment”, China patent, 104959531, 2017
39. Hyundai motor company, “Separation system for binder of waste molding sand using ultrasonic”, Korea patent, 10-1173053, 2012
40. Korea SMEs and Startups Agency, “Moulding sand for CO<sub>2</sub> mold”, Korea patent, 10-0149133, 1998
41. Ho in Jang, “Sand recovery apparatus for regenerating equipment of molding sand”, Korea patent, 10-1198363, 2012
42. Eui Jang Jung, Eui Sang Jung, “Manufacturing method of recycling sand using wastefoundry sand”, Korea patent, 10-0760646, 2007
43. Jang Hong An, “Method and device for reproduction waste molding sand”, Korea patent, 10-0206607, 1999
44. Jong Ha Son, “Processing system of recovery sand for casting”, Korea patent, 10-1428424, 2014
45. Ask chemicals GMBH, “Thermal regeneration of foundry sand”, Korea patent, 10-1548219, 2015
46. Jae Won Lee, “Regenerative apparatus for foundry sand”, Korea patent, 10-1064052, 2011
47. Kao corp., “Process for production of molds”, 10-1421190, 2015
48. I. Izdebska-Szanda, A. Baliński, M. Angrecki, “Evaluation of Reclamability of Molding Sands with New Inorganic Binders”, Archives of Foundry Engineering, 12(2), pp. 35-40, 2012

49. I. Izdebska-Szanda, M. Angrecki, A. Palma, "Recycling of waste moulding sands with new binders", *Archives of Foundry Engineering*, 13(2), pp. 43-48, 2013
50. Meera K. Joseph, Farai Banganayi, D. Oyombo, "Moulding sand recycling and reuse in small foundries", *Procedia Manufacturing*, 7, pp. 86-91, 2016
51. M. Skrzyński, R. Dańko, J. Kamińska. "Reclamation of Mixtures of Spent Sands of Inorganic and Organic Type", *Archives of Foundry Engineering*, 13(4), pp. 93-96, 2013
52. Johny Anderson Severo, Regina Célia Espinosa Modolo, Carlos Alberto Mendes Moraes, Flávia Schwarz Franceschini Zinani, "Thermal regeneration of waste foundry phenolic sand in a lab scale fluidized bed", *REVISTAMATERIA*, 23(1), 2018
53. Ricardo Magnani Andrade, Sergio Cava, Sidiney Nascimento Silva, Luiz Edmundo Bastos Soledade, Claudia C. Rossi, Edson RobertoLeite, Carlos Alberto Paskocimas, José Arana Varela, Elson Longo, "Foundry sand recycling in the troughs of blast furnaces: a technical note", *Journal of Materials Processing Technology*, 159(1), pp.125-134, 2005
54. Senay Balbay, "Recycling of waste foundry sands by chemical washing method", *China Foundry*, 16(2), pp.141-146, 2019
55. Chong-Lyuck Park, Byoung-Gon Kim, Youngchul Yu, "The regeneration of waste foundry sand and residue stabilization using coal refuse", *Journal of Hazardous Materials*, 203-204, pp.176-182, 2012
56. Sinem Cevik, Tugba Mutuk, Basak Mesci Oktay, Arife Kübra Demirbas, "Mechanical and microstructural characterization of cement mortars prepared by waste foundry sand (WFS)", *Journal of The Australian Ceramic Society*, 53(2), pp.829-837, 2017
57. Gurpreet Singh, Rafat Siddique, "Effect of waste foundry sand (WFS) as partial replacement of sand on the strength, ultrasonic pulse velocity and permeability of concrete", *Construction and Building Materials*, 26(1), pp.416-422, 2012
58. Yucel Guney, Yasin Dursun Sari, Muhsin Yalcin, Ahmet Tuncan, Senayi Donmez, "Re-usage of waste foundry sand in high-strength concrete", *Waste Management*, 30(8-9), pp.1705-1713, 2010
59. Deng-Fong Lin, Huan-Lin Luo, Jyung-Dong Lin, Mei-Ling Zhuang, "Characterizations of temperature effects on sintered ceramics manufactured with waste foundry sand and clay", *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 20(1), pp.127-136, 2018
60. Arul Arulrajah, Ehsan Yaghoubi, Monzur Imteaz, Suksun Horpibulsuk, "Recycled waste foundry sand as a sustainable subgrade fill and pipe-bedding construction material : Engineering and environmental evaluation", *Sustainable Cities and Society*, 28, pp.343-349, 2017
61. Anthony Torres, Laura Bartlett, Cole Pilgrim, "Effect of foundry waste on the mechanical properties of Portland Cement Concrete", *Construction and Building Materials*, 135, pp.674-681, 2017

62. Rafat Siddique, Geert de Schutter, Alber Noumowe, "Effect of used-foundry sand on the mechanical properties of concrete", *Construction and Building Materials*, 23(2), pp.976-980, 2009
63. Rafat Siddique, Gurpreet Singh, Malkit Singh, "Recycle option for metallurgical by-product (Spent Foundry Sand) in green concrete for sustainable construction", *Journal of Cleaner Production*, 172, pp.1111-1120, 2018
64. Natt Makul, Gritsada Sua-lam, "Innovative utilization of foundry sand waste obtained from the manufacture of automobile engine parts as a cement replacement material in concrete production", *Journal of Cleaner Production*, 199(20), pp.305-320, 2018
65. M. Lucarz, B. Grabowska, G. Grabowski, "Determination of parameters of the moulding sand reclamation process, on the thermal analysis bases", *Archives of Metallurgy and Materials*, 59(3), pp. 1023-1027, 2014
66. Xiaolong Gong, Fuchu Liu, Shengli Hu, Wenming Jiang, Xinwang Liu, Zitian Fan, "Reclamation of clay-resin mixed waste sand by a hot waste alkaliquor soaking assisted with scrubbing method", *International Journal of Metalcasting*, in press, 2020
67. Sourav Kayal, B.K. Chakrabarti, "Reclamation and utilisation of foundry waste sand", *High Temperature Materials and Processes*, 27(1), pp. 51-60, 2008
68. Mateusz Stachowicz, Kazimierz Granat, "Influence of wet activation of used inorganic binder on cyclically refreshed water glass moulding sands hardened by microwaves", *China Foundry* 13, pp.427-432, 2016
69. Zitian Fan, Naiyu Hung, Huafang Wang, Xuanpu Dong, "Dry reusing and wet reclaiming of used sodium silicate sand", *China Foundry*, 2(1), pp.38-43, 2005
70. Dewi Idamayanti, Ari Siswanto, R. Widodo, Aldy Budhi Iskandar, "Wet Reclamation for Improving Properties of Waste Silica Sand from Foundry", *International Journal of Engineering and Applied Sciences*, 5(5), pp. 19-22, 2018
71. R. Dańko, M. Holtzer, J. Dańko, "Reclamation of alkaline spent moulding sands of organic and inorganic type and their mixtures", *Archives of Foundry Engineering*, 11(4), pp. 25-30, 2011
72. Lichi Wang, Wenming Jiang, Xiaolong Gong, Fuchu Liu, Zitian Fan, "Recycling water glass from wet reclamation sewage of waste sodium silicate-bonded sand", *China Foundry*, 16(3), pp. 198-203, 2019
73. Hefei city tenver precision casting co. LTD., "Water glass waste sand regeneration treatment method used for casting", *China Patent*, 201610354783.2, 2016
74. Tianjin Sigma Innova Technology co., LTD., "Method utilizing ultrasonic technology to regenerate used sodium silicate sand", *China Patent*, 201410632362, 2016
75. Hefei city tenver precision casting co., LTD., "Regeneration treatment method of clay wet type used sand", *China Patent*, 201610354795.5, 2016
76. ISO 14001:2004, "Environmental management systems – Requirements with guidance for use", 2004
77. ISO 14044:2006, "Environmental management – Life Cycle assessment –

- Requirements and guidelines”, 2006
78. ISO 14040:2006, “Environmental management - Life cycle assessment - Principals and framework”, 2006
  79. Anamarija Grbeš, “A Life Cycle Assessment of Silica Sand: Comparing the Beneficiation Processes”, *Sustainability*, 8(1), pp. 1-9, 2016
  80. Matthias Fawer, Martin Concannon, Wolfram Rieber, “Life cycle inventories for the production of sodium silicates”, *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 207(4), pp. 207-212, 1999
  81. Gulnur Maden Olmez, Filiz B. Dilek, Tanju Karanfil, Ulku Yetis, “The environmental impacts of iron and steel industry : a life cycle assessment study”, *Journal of Cleaner Production*, 130, pp. 195-201, 2016
  82. Jozef Mitterpach, Emília Hroncová, Juraj Ladomerský, Karol Balco, “Environmental analysis of waste foundry sand via life cycle assessment”, *Environmental Science and Pollution Research*, 24, pp. 3153-3162, 2017
  83. Stephens Robert D., Wheeler Candace S., Pryor Maria, “Life cycle assessment of aluminum casting processes”, *SAE Technical Paper*, 2001
  84. Ozge Yilmaz, Annick Anctil, Tanju Karanfil, “LCA as a decision support tool for evaluation of best available techniques (BATs) for cleaner production of iron casting”, *Journal of Cleaner Production*, 105, pp. 337-347, 2015
  85. Samuel Ghormley, Robert Williams, Bruce Dvorak, “Foundry Sand Source Reduction Options: Life Cycle Assessment Evaluation”, *Environments*, 7(9), pp. 66-80, 2020
  86. S. Ji, L. Wan, Z. Fan, “The toxic compounds and leaching characteristics of spent foundry sands”, *Water Air and Soil Pollution*, 132, pp.347-364, 2001
  87. Korea Institute of Industrial Technology, “주형종류별 폐주물사의 환경유해성 검토 및 적정 관리 방안 연구”, 1997
  88. SS. Kouassi, MT. Tognonvi, J. Soro, S. Rossignol, “Consolidation mechanism of materials obtained from sodium silicate solution and silica-based aggregates”, *J. Non. Cryst. Solids*, 357, pp. 3013-3021, 2011
  89. Xiaofang Yang, Payman Roonasi, Allan Holmgren, “A study of sodium silicate in aqueous solution and sorbed by synthetic magnetite using in situ ATR-FTIR spectroscopy”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 328(1), pp.41-47, 2008
  90. Iveta Vasková, László Varga, Ingo Prass, Viktoria Dargai, Martin Conev, Martina Hrubovčáková, Marianna Bartošová, Branislav Bul’ko, Peter Demeter, “Examination of behavior from selected foundry sands with alkali silicate-based inorganic binders”, *Metals*, 10(2), pp. 235-250, 2020
  91. Kyeong Ho Kim, Min A Bae, Man Sig Lee, Hung-Suck Park, Jae Ho Baek, “Regeneration of used sand with sodium silicate binder by wet method and their core manufacturing”, *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 23(1), pp. 121-129, 2021

92. N. Ünlü, A. Odabaş, "Development and Evaluation of a New Eco-friendly Sodium Silicate-Based Binder System", *International Journal of Metalcasting*, 12, pp. 765–771, 2018
93. L. Zaretskiy, "Hydrous Solid Silicates in New Foundry Binders", *International Journal of Metalcasting*, 12, pp. 275–291, 2018
94. L. Zaretskiy, "Modified Silicate Binders New Developments and Applications", *International Journal of Metalcasting*, 10, pp. 88–99, 2016
95. Lai Song, Weihua Liu, Fanghai Xin, and Yingmin Li, "Effect of silica fume on humidity resistance of sodium silicate binder for core-making process", *International Journal of Metalcasting*, 14(4), pp. 977-986, 2020
96. I. Izdebska-Szanda, Zb. Stefanski, F. Pezarski, M. Szolc, "Effect of additives promoting the formation of lustrous carbon on the knocking out properties of foundry sands with new inorganic binders", *Archives of Foundry Engineering*, 9(1), pp.17-20, 2009
97. Jina Wang, Zitian Fan, Huafang Wang, Xuan-pu Dong, Naiyu Huang, "An improved sodium silicate binder modified by ultra-fine powder materials", *China Foundry*, 4(1), pp.26-30, 2007
98. Korea Institute of Industrial Technology, "Washing apparatus for waste molding sand", Korea patent, 10-1846507, 2018
99. Yong Tae Kang, Jeong Ho Sohn, Nam Kyong Kim, Keune Kwang Song, "The determination of optimum coagulant for tunneling wastewater treatment", *Materials Science*, 2012
100. Yufeng Wang, Kefu Chen, Lihuan Mo, Jun Li, Jun Xu, "Optimization of coagulation-flocculation process for papermaking-reconstituted tobacco slice wastewater treatment using response surface methodology", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(2), pp.391-396, 2014
101. National Institute of Environmental, "Industrial wastewater & best available technologies : Performance, reliability and economics(I)", 2005
102. Durgesh Joshi, Yashwant Kumar Modi, "Evaluating Environmental Impacts of Sand Cast Products Using Life Cycle Assessment", *Environmental Science*, 2011
103. Ashay Pare, Yashwant Kumar Modi, Harsh Vardhan Rai, "Environmental impact comparison of binder systems for sand moulding process using cradle-to-grave approach", *IOP Conference Series Materials Science and Engineering*. 377(1), 2018
104. Samuel Keith Ghormley, "Life Cycle Assessment in Foundry Sand Reclamation - Comparison of Secondary Reclamation Processes", University of Nebraska-Lincoln, Master thesis, 2017
105. ISO 14042:2000, "Environmental management – Life cycle assessment – Life cycle impact assessment", 2000



## 감사의 글

박사 학위를 마무리하기까지 오랜 시간이 소요되었고 많은 분의 관심과 도움으로 갈무리하게 되었습니다. 지면을 통해 감사한 마음을 전합니다.

건설 현장의 떠돌이 생활이 싫어 진학을 통해 환경공학을 공부하기로 한 저를 흔쾌히 받아주신 박흥석 교수님께 감사드립니다. 석사 과정부터 박사 과정까지 많은 일이 있었지만, 어려움을 헤쳐나갈 방법을 가르쳐주시고 환경공학자가 나아가야 할 방향을 알려주셨고 준비된 자만이 기회를 잡을 수 있다는 신념을 가지게 해주셨습니다. 교수님의 가르침을 머릿속에 새기고 말보다 행동으로 증명할 수 있는 사람이 되겠습니다. 그리고 학과 수업을 통해 환경공학의 기초를 가르쳐 주시고 논문 심사까지 맡아주신 이병규 교수님, 오석영 교수님께도 감사 인사를 드립니다. 학위논문을 준비하면서 처음 뵈었지만, 흔쾌히 심사를 맡아주시고 논문의 질을 높일 수 있는 조언을 해주신 경대승 교수님께도 감사 인사를 드립니다.

연구자의 길을 갈 수 있게 길잡이가 되어준 한국생산기술연구원 이만식 박사님께 감사 인사를 드립니다. 제가 논문을 마무리할 수 있게 응원해주고 힘들 땐 격려의 말을 아끼지 않았고 선임자로서 부족한 저를 잘 이끌어주신 백재호 박사님께 감사 인사를 드립니다. 그리고 연구의 어려움이 있을 때마다 조언을 아끼지 않았던 김명환 박사님, 함께 근무하면서 삶의 본보기가 되어준 류영복 박사님, 지금까지 많은 연구와 고난을 함께한 배민아 연구원에게도 감사 인사를 드립니다. 곧 박사 과정을 마무리할 변미연, 이제 박사 과정을 시작한 김예은, 석사 과정을 잘하고 있는 김판성, 모두에게 감사의 마음을 전합니다. 그리고 여기까지 올 수 있게 도움을 주신 울산본부 박사님들에게도 감사 인사를 드립니다.

아무것도 모르고 연구실에 처음 들어왔을 때 연구에 대한 조언, 인생 상담을 통해 지식과 지혜를 가르쳐 준 이상윤 박사님, 김정훈 박사님께도 감사 인사를 드립니다. 연구 과제를 함께 하면서 많은 조언을 해주신 김수홍 박사님, 많은 일을 함께했고 앞으로 더 많은 일을 함께하고 싶은 김형우 박사, 박준모 박사, 백진웅 박사에게도 감사의 마음을 전합니다. 그리고 환우회를 통해 저를 지도해주시고 사랑해주신 많은 선배님, 후배들에게 감사의 말씀을 드립니다.

진학 시점부터 지금까지 함께 하면서 많은 사랑을 주고 묵묵히 옆에서 지켜보고 응원해준 강미정님, 아무것도 모르지만, 아빠의 노력을 언젠가 이해해주길 바라는 두 아들, 두언, 태우에게도 사랑하고 감사한다는 말을 전하고 싶습니다. 직장을 그만두고 공부를 하겠다고 말씀드렸을 때 반대하지 않고 응원해주시고 도와주신 아버지, 어머니, 장인어른, 장모님께도 감사의 말

씀을 드립니다. 그리고 제가 여기까지 올 수 있게 안내자가 되어준 하나밖에 없는 누나에게도 감사의 말씀을 드립니다.

감사 인사를 드려야 될 분이 너무나 많지만, 한 분씩 언급하지 못해 죄송합니다. 저를 위해 응원과 격려를 해주신 모든 분께 감사 인사를 드리며 마무리하겠습니다.

2021년 1월

김경호 올림