

## 폐각을 활용한 액상칼슘추출 연구

최연돈, 이상은\*, 김종오\*\*

경상대학교 환경보건학과, 대호산업(주)\*, 경상대학교 건설공학부 및  
생산기술연구소\*\*

### I. 서론

남해 청정해역을 중심으로 한 수산 양식업중 고소득 사업으로 평가받고 있는 폐각류 양식업은 다량의 폐기물 발생으로 많은 문제점을 안고 있으며 발생량은 점차적으로 증가하고 있는 추세이다. 발생된 폐각은 70%이상이 폐기처분 되고 재활용 비율은 30% 정도에 그치고 있다. 이에 폐각의 해안야적으로 인한 연안어장의 오염과 공유수면 관리상의 지장, 자연경관의 훼손 등으로 심각한 환경문제를 초래하고 있는 실정이다.

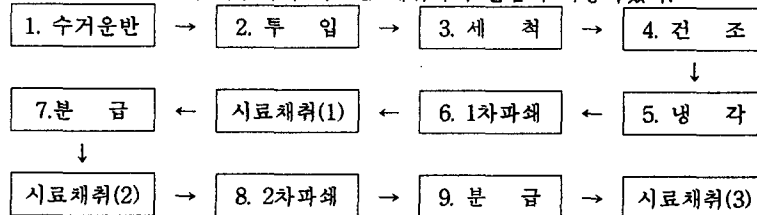
천연의 폐각은 CaCO<sub>3</sub>가 주성분으로서 예로부터 비료 및 사료로 소량 사용되어 왔고, 습식합성법에 의한 화학적 제조에 의해 만들어지고 있는 CaCO<sub>3</sub>는 현재 각종 충전제, 종이코팅제, 안료, 화장품 및 의약품 등으로 많이 사용되고 있다.<sup>1~2)</sup> 특히 오늘날 비료로 사용 시에는 액상칼슘화합물의 형태로 사용하여 수관살포시 작물 내 칼슘 축적량이 증가되고, 몇 가지 농약과의 혼용이 가능하여 실용화가 되고 있다.<sup>3~4)</sup>

따라서 본 연구에서는 고농도의 칼슘 화합물을 생산하기 위하여 소성한 폐각과 소성하지 않은 폐각과의 차이, 산의 농도 및 반응시간에 따른 차이를 연구하는데 주목적이 있다.

### II. 실험재료 및 방법

#### 1. 실험재료

본 실험에 사용된 폐각은 사천시에 소재한 녹색화학에서 수거 운반하여 수돗물에 세척한 후 250℃에서 건조하여 1차 파쇄와 2차 파쇄과정을 거치는 과정에서 분급된 시료를 사용하였다. 이때 <그림 1>에 나타난 바와 같이 3개 지점에서 시료를 채취하여 실험에 사용하였다.



<그림1> 폐각비료 생산 공정도 및 시료 채취지점

[연락처] (우)660-701 경남 진주시 가좌동 900번지 경상대학교 건설공학부

김종오 Tel : (055)751-5323, Fax : (055)761-1650, E-mail : kjo1207@nongae.gsnu.ac.kr

## 2. 실험방법

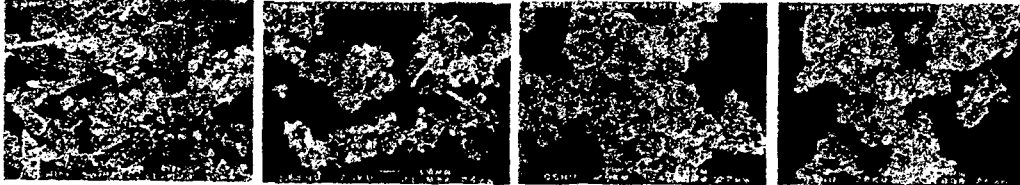
생산 현장에서 채취한 시료1을 분말입자의 크기를 500~1000 $\mu$ m 이하로 분리한 시료와 이 시료를 850 $^{\circ}$ C에서 40분간 소성한 시료를 시험의 원료로 이용하였다. 원료에 함유되어 있는 칼슘을 산으로 추출하기 위하여 염산을 주입하여 반응시킨 후 얻어진 용액의 물리화학적 특성을 조사하였다. 원료와 투여된 산과의 반응시 소포제로 실리콘오일을 소량 첨가하였다. 산 반응에 의하여 얻어진 용액을 여과하여 pH는 pH meter로, 칼슘 함량은 ICP(THERMO JARRELL ASH ATOMSCAN 25)를 사용하여 측정하였다.

산 반응 과정은 산의 농도에 따른 칼슘 추출량에 영향을 미치는 정도를 규명하기 위하여 염산 농도를 5, 15, 25, 35%로 달리하여 산의 투여량을 무게비로 원료 50g당 100(1:2), 125(1:2.5), 150g(1:3)을 각각 투여하고, 1hr, 3hr, 6hr, 12hr 동안 진탕기에서 25 $^{\circ}$ C로 진탕시킨 후 No. 7(Advantec 제품) 185mm 여과지로 여과하여 여액의 pH와 칼슘 추출량을 분석하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 소성온도에 따른 폐각 분말의 표면특성

<그림2>에서 알 수 있듯이 시료3의 SEM 사진(1000배율)을 살펴보면 입자의 크기를 알 수가 있었고, 소성온도가 높아지면 응집 특성을 보이는 것이 나타났다.



(a) 원시료

(b) 750 $^{\circ}$ C

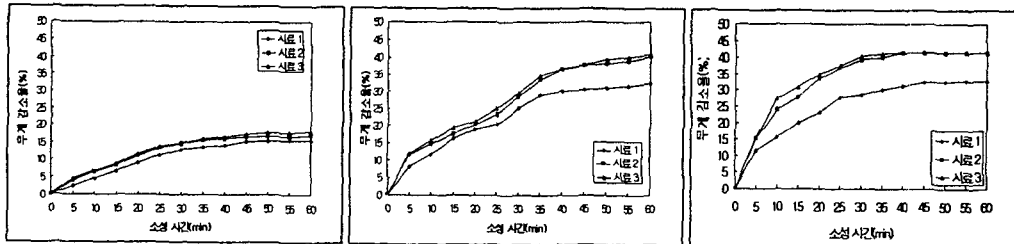
(c) 850 $^{\circ}$ C

(d) 950 $^{\circ}$ C

<그림2> 소성온도에 따른 폐각분말의 SEM 사진(1000배율)

### 2. 소성온도 및 소성시간에 따른 입자별 무게 감소율

생산공정에서 채취한 시료1, 2, 3에 소성온도를 750 $^{\circ}$ C, 850 $^{\circ}$ C, 950 $^{\circ}$ C로 달리하여 시간경과에 따른 무게변화를 측정하여 무게감소율을 구하였다. 무게 감소율은  $CO_2$ 가 발생하여 공기 속으로 날아가 줄어든 무게를 말한다. 무게 감소율(%)은 <그림3>에 나타난 바와 같이 시료1 < 시료2 < 시료3의 순으로 크게 나타났으며, 소성온도 역시 750 $^{\circ}$ C < 850 $^{\circ}$ C < 950 $^{\circ}$ C순으로 크게 나타났다. 소성온도가 높을수록 그리고 소성시간이 길수록 무게감소량이 큰 것으로 나타났다.



(a) 750 $^{\circ}$ C

(b) 850 $^{\circ}$ C

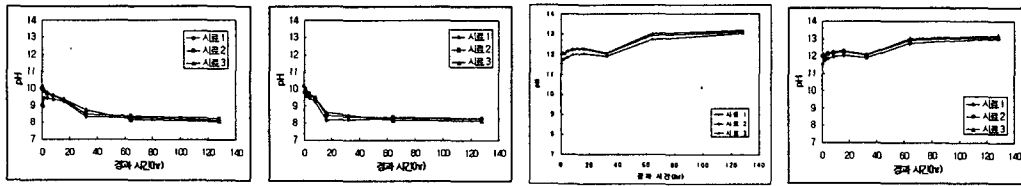
(c) 950 $^{\circ}$ C

<그림3> 소성온도 및 소성시간에 따른 무게 감소율 변화

3. 패각으로부터의 칼슘화합물의 추출

1) 증류수 첨가에 따른 pH 변화

패각이 물에 용해시 pH변화를 예상해 보면 pH=8.3 정도로 나타낼 것으로 추정된다. 소성패각은 대부분이 CaO형태로 나타나기 때문에 강알칼리성을 나타낼 것으로 예상된다. 패각분말과 소성후 패각분말 시료 1, 2, 3을 증류수에 첨가하여 시간 경과에 따른 pH변화를 측정하였다. 패각분말을 0.1, 1.0%수용액(g/100ml)으로 하여, 0, 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128hr 경과시 pH변화를 측정한 결과와 소성 패각(850°C/40min)에 증류수 첨가(0.1%, 1.0%)후 시간 경과에 따른 pH변화를 측정한 결과를 <그림 4>에 나타내었다.

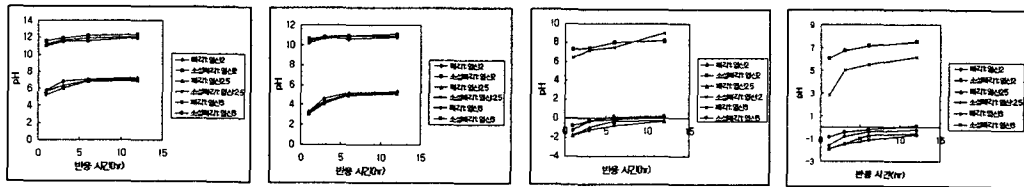


(a) 패각분말에 증류수 첨가(0.1%)후 pH변화 (b) 패각분말에 증류수 첨가(1.0%)후 pH변화  
(c) 소성패각에 증류수 첨가(0.1%)후 pH변화 (d) 소성패각에 증류수 첨가(1.0%)후 pH변화

<그림4> 패각에 증류수 첨가에 따른 pH변화

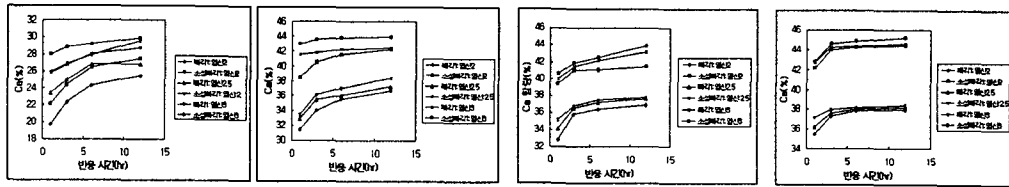
2) 염산 첨가에 따른 pH 및 칼슘 추출량 변화

<그림5>에 나타난 pH 변화를 보면 소성전 패각분말에서는 약산성에서 시간 경과에 따라 중성으로 변하고 있고, 소성후 패각분말에서는 강염기의 특성을 보여주고 있으며 <그림6>에서는 소성전 보다 소성후가 염산의 주입비가 많을수록 칼슘 추출량이 많은 것으로 나타났다.



(a) 패각과 염산(5%)의 주입비에 따른 pH변화 (b) 패각과 염산(15%)의 주입비에 따른 pH변화  
(c) 패각과 염산(25%)의 주입비에 따른 pH변화 (d) 패각과 염산(35%)의 주입비에 따른 pH변화

<그림5> 패각에 염산 주입에 따른 pH변화

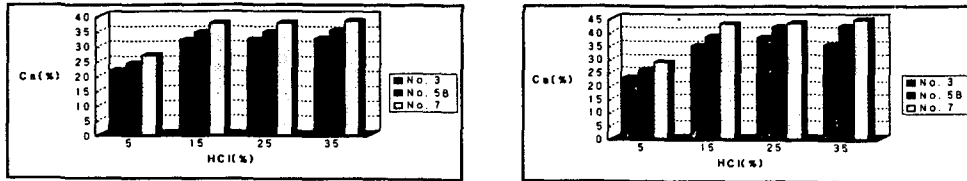


(a) 패각과 염산(5%)의 주입비에 따른 칼슘함량변화 (b) 패각과 염산(15%)의 주입비에 따른 칼슘함량변화  
(c) 패각과 염산(25%)의 주입비에 따른 칼슘함량변화 (d) 패각과 염산(35%)의 주입비에 따른 칼슘함량변화

<그림6> 패각에 염산 주입에 따른 칼슘함량변화

**3) 여과지의 종류에 따른 칼슘 추출량 변화**

패각과 소성패각(850℃/40min) 염산 주입비가 1:2.5일 때 염산 주입농도를 5, 15, 25, 35%의 조건에서 12시간 반응시켜 여과지의 종류(No. 3, No. 5B, No. 7)를 달리하여 칼슘 추출량을 분석하여 <그림 7>과 같은 결과를 얻었다.



(a) 패각분말 (b) 소성한 패각분말  
 <그림 7> 여과지 및 염산농도에 따른 칼슘추출함량 변화

**IV. 결론**

1. 소성가공시 소성온도를 높일수록 그리고 패각분말의 입자크기를 작게 할수록 소성가공을 효율적으로 실시할 수 있었다. 패각분말의 적정소성조건은 소성온도를 850℃ 이상으로 40분 이상 유지해야 하는 것으로 나타났다.
2. 분말정도가 미세하고 소성전 패각분말보다 소성한 패각분말이 산의 반응성이 양호하여 칼슘의 추출량이 많은 경향을 보였다. 또한 원료와 염산의 비율에서 염산의 주입비가 많을수록 칼슘의 추출량이 많은 경향을 보였고, 추출된 용액은 염산의 주입비 또는 주입농도가 높을수록 강한 산성을 보였다. 한편 패각과 염산의 비율 1:2 이하로 하면 추출되는 액상칼슘화합물의 양이 작아서 적당하지 않은 것으로 판단된다.
3. 액상칼슘화합물의 추출시 소성한 패각의 적정 반응소요시간이 소성가공을 실시하지 않은 패각보다 짧았으며 이를 바탕으로 향후 액상칼슘제 생산기술의 현장화를 수행하는데 도움이 있을 것으로 기대된다.

**V. 참고문헌**

1. 김영일. 1985. 비료 분석법 해설. p.236~237. 중앙문화사.
2. 공업교재 편찬위원회. 1987. 무기공업화학. p. 158~194. 동명사.
3. Moon, B.W., J.S. Choi, and J.K. Kim. 1998. Effect of surfactant and calcium compounds extracted from oyster shell on calcium concentration of apple fruit treated singly or with agrochemicals. J. Kor. Soc. Hort. Sci. 39 : 454-459.
4. 문병우, 최중승, 박무용. 1998. 굴껍질로부터 추출한 칼슘화합물 처리가 사과 과실의 칼슘 축적에 미치는 영향. 코셀 연구소, 배재대학교 원예학과, 대구사과연구소.