

# 굴껍질을 재활용한 코팅제의 여과지 코팅 성능평가에 관한 연구

이학수\*, 우달식\*, 최명수\*\*, 박덕원\*\*\*, 양재식\*\*\*\*, 조윤성\*\*\*\*\*

<sup>\*</sup>(재)한국계면공학연구소

<sup>\*\*</sup>프론티어산업연구소

<sup>\*\*\*</sup>한국세라믹기술원

<sup>\*\*\*\*</sup>(주)칠성고분자

<sup>\*\*\*\*\*</sup>(주)피앤아이

e-mail:haktop100@kisei.re.kr

## Research of Oyster Shell Recycled Coating Material and its Application to Filter Bed

Hak-Soo Lee\*, Dal Sik Woo\*,

Myung-Soo Choi\*\*, Duck-Weon Park\*\*\*, Jae-Sik Yang\*\*\*\*, Yun-Sung Cho\*\*\*\*\*

<sup>\*</sup>Korea Interfacial Science and Engineering Institute,

<sup>\*\*</sup>Frontier Industry Research Institute

<sup>\*\*\*</sup>Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology

<sup>\*\*\*\*</sup>CHILSUNG POLYMER

<sup>\*\*\*\*\*</sup>P&I Inc.

### 요 약

현재 남해안 굴양식산업은 어업인들의 중요한 소득원이 되고 있으나, 굴양식장에서 발생하는 굴폐각은 처리곤란 및 악취발생으로 인해 또 다른 해양오염원으로 그 문제성이 심각하게 대두되고 있는 실정이다. 굴양식장에서 연간 약 28~30만여톤의 굴폐각이 발생되고 있으며, 그 중 10~20%는 종패부착용이나 비료로 재활용되고 있고, 80~90%는 매립되거나 야적 방치된다고 보고되고 있다.

본 연구에서는 굴폐각을 재활용하고자 굴껍질의 성분분석을 실시하여 나노고분자세라믹 코팅제의 세라믹 소재로서의 적용 가능성여부를 확인하였고, 경기도 P정수장 내 여과지 콘크리트 벽면에 코팅처리하여 그 성능을 확인하였다. 그 결과 폐각의 굴껍질은 90%이상 탄산칼슘(CaCO<sub>3</sub>)로 이루어져 있었으며, 굴껍질을 재활용한 나노고분자세라믹 코팅제는 pH 7.5~8.5로서 일반수도를 측정할 pH 7.3~7.8과 유사한 결과를 보였다. 또한, 나노고분자세라믹 코팅제의 콘크리트 벽면에 대한 부착강도는 한국산업규격에 제시된 폴리머의 방수재료 부착강도인 8~10(kg.f/cm<sup>2</sup>)이상의 값이 나타남에 따라 폐각의 굴껍질을 재활용한 나노고분자세라믹 코팅제의 경기도 P정수장 내 여과지 콘크리트 벽면 코팅제로써 적용이 가능한 것으로 확인 되었다.

### 1. 서론

굴수하식은 남해안 청정해역을 중심으로 총 845건(5,057ha)의 굴 면허에 평균적으로 3만2천여톤의 알굴을 생산하고 있으나 가공부산물로 발생되고 있는 굴폐각은 폐기물 발생이라는 점에서 경제 및 환경적인 부분에 많은 문제점을 야기해 왔다. 국내 굴폐각 발생량은 연간 알굴 생산량의 9배에 달하는 28~30만여톤에 달하며 이중 15만여톤은 양식장, 가공시설 주변이나 굴폐각 간이 집하장에 야적 또는 적재되고 있는 것으로 확인되었고 나머지 13만여톤은 채묘기, 패화석 비료 등으로 재활용 되고 있으나 실제적으로 채묘용으로 사용하는 굴폐각은 새로운 굴 양식에 사용된 후 다시 부산물로 남게 되므로 굴폐각이 추

가 발생하는 것으로 추정할 수 있다.<sup>1)~2)</sup> 따라서, 양식되는 대부분의 굴폐각은 재활용되지 못하고 매립되거나 주변에 불법으로 야적 처리되고 있는 실정이다. 이처럼 굴 폐각이 제대로 재활용되고 있지 못하는 이유는 미비한 관리, 굴폐각 처리량의 한계성, 처리시 집하장의 공간부족 등의 문제로 많은 애로사항을 겪고 있기 때문이다. 이에 정부에서는 2009년도에 굴폐각 처리비용을 국비, 도비, 시비 등 정부지원금 12억 8천만원을 지원하고 어업인 자부담금 3억 2천만원을 더한 총 16억원의 사업비를 지원하여 굴폐각 8만여톤을 비료 등으로 재활용할 수 있도록 방안을 내놓기도 하였으며, 환경적인 문제를 해소하고 자원을 재활용하는 측면에서 굴폐각의 효율적인 활용에 대한 연구가 각종 산학기관에서 활발이 진행되고 있

다.<sup>31~41</sup>

현재 지하저수조에 적용되고 있는 방수 또는 코팅 재료가 대부분 유기계 재료를 사용하고 있어 내구성이 짧고, 외부 환경조건 변화에 따른 안정성이 부족하며, 2차 오염물질을 발생하는 등 음용수를 관리하는데 많은 문제점이 있다. 굴폐각은 인과 칼슘이 함유되어 있어 코팅 시 인간의 뼈와 같은 인산칼슘을 생성하여 강도가 매우 높으며, 또한 굴폐각은 천연의 다공성 나노 무기물로서 열충격에 의한 수축팽창에 매우 안정하여 코팅 시 크랙을 방지할 수 있다. 따라서, 인체에 무해하고 내구성 및 안정성이 우수한 환경친화적인 나노고분자세라믹 코팅기술 개발이 시급하다. 본 연구에서는 굴폐각을 재활용하고자 굴껍질의 성분분석을 실시하여 나노고분자세라믹 코팅제의 세라믹 소재로써의 적용 가능성여부를 확인하였고, 개발된 세라믹코팅제의 경기도 P정수장 내 여과지 콘크리트 벽면에 코팅처리 가능성 및 그 성능에 대한 평가를 실시하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

본 실험에 사용된 굴폐각은 태안 신두리지역에 야적되어 있는 굴폐각을 수거, 운반하여 수돗물로 세척한 후 100℃에서 48hr 건조한 시료를 과쇄하여 사용하였다. 채취한 시료의 수분 및 유기물로 인한 무게감소 등의 영향을 없애 주기 위해서 Furnace를 이용하여 600℃에서 120분간 소성처리한 시료를 원료 사용하여 나노고분자세라믹 코팅제를 제조하여 경기도 P정수장 여과지 내 콘크리트 벽면에 코팅처리하여 그 성능을 확인 하였다.

굴폐각의 세라믹 원료로써의 재활용이 가능한지의 여부를 판단하기 위해 X선 형광분광분석(XRF: X-Ray, Fluorescence Spectrometry)시험을 통해 굴폐각의 성분분석을 실시하였고 굴폐각의 결정구조를 알아보기 위해 XRD(X-Ray, Diffraction) 분석기를 사용하였다. 또한, 굴폐각을 원료로 사용하여 제조된 세라믹코팅제의 코팅 성능을 확인하기 위하여 유리면에 도포한 시편을 250ml의 비이커에 넣은 후, 장기간 방치하여 pH 변화를 측정하였고 모르터 상부에 코팅시료를 40×40×5mm의 크기로 도포 후, 온도20±3℃, 습도 80%조건하에 24시간 건조하여 부착강도를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 굴폐각의 성분 분석

굴폐각은 주성분이 CaCO<sub>3</sub>(약 90%)이고 그 외 무기물과 유기물로 이루어져 있다. 굴폐각을 구성하고 있는 성분을 분석하기 위해 X선 형광분광분석(XRF: X-Ray, Fluorescence Spectrometry)시험을 실시하였다. XRF 실험을 위해서 Fig. 1과 같은 원형의 굴폐각을 수돗물로 세척한 후 건조기에 100℃로 48시간 건조하여 70μm크기로 분쇄하였다.

굴폐각의 XRF분석 결과를 Table. 1에 정리하였다. Table. 1에 따르면 각 구성 성분의 중량비를 항목별로 알 수 있다. 직접적인 탄산칼슘의(CaCO<sub>3</sub>) 중량을 Table. 1에서는 알 수 없지만 탄산칼슘의 구성 분자식을 사용하면 간접적으로 탄산칼슘의 중량을 알 수 있으므로 다음의 방법을 이용하여 탄산칼슘의 중량을 구하였다.



[그림 1] Photographs of circular oyster shell

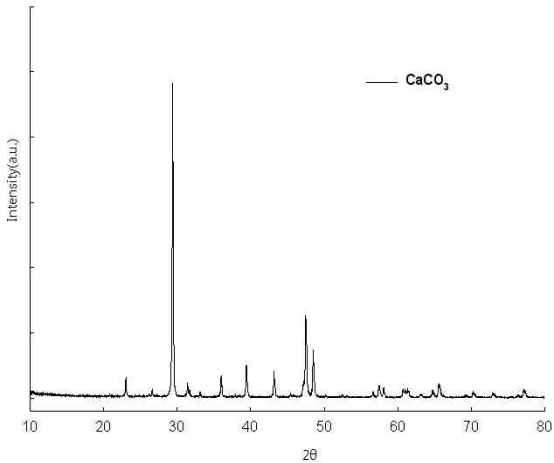
[표 1] Results of XRF Analysis of Oyster Shell (%)

구분	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SrO	SO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	L.L.*
(%)	0.60	0.93	51.56	0.35	0.98	0.27	0.57	0.41	0.93	43.40

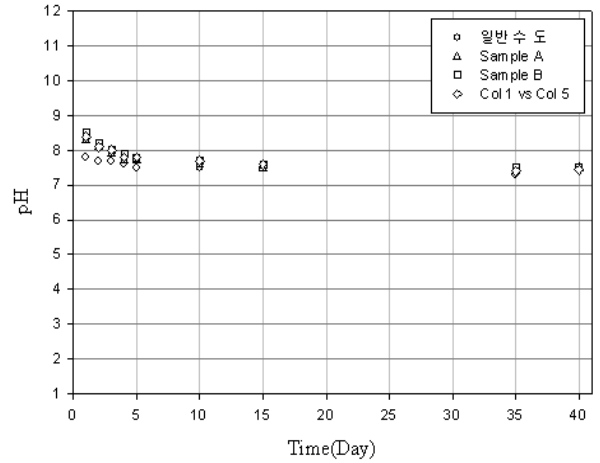
탄산칼슘 중량비(%)

$$\begin{aligned}
 &= \frac{CaCO_3 \text{ 분자중량}}{CaO \text{ 분자중량}} \times CaO \text{ 중량비}(\%) \\
 &= \frac{100}{56} \times 51.56 = 92.08(\%)
 \end{aligned}$$

XRD분석 결과를 통해서도 굴폐각의 주요 구성성분이 탄산칼슘이 주성분임을 Fig. 2에서 확인할 수 있다.



[그림 2] 굴패각의 XRD 분석 결과



[그림 3] pH variation as time passed

3.2. 여과지 코팅 성능평가 결과

굴패각을 원료로 사용한 나노고분자세라믹 코팅제를 경기도 P정수장 내 여과지 콘크리트 벽면에 코팅 처리하여 그 성능을 평가하였다.

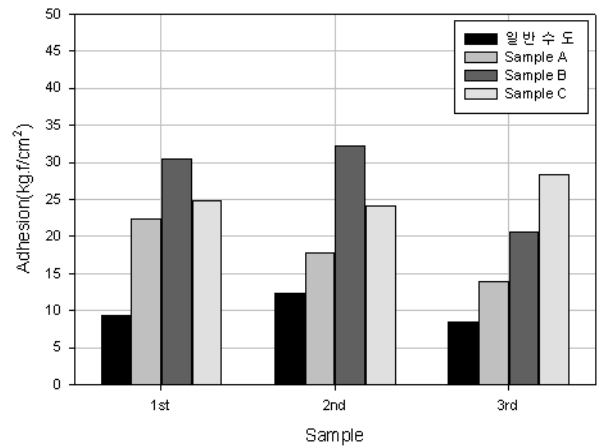


3.2.1. pH측정 결과

코팅된 시편의 시간변화에 따른 pH측정 결과 Fig. 3와 같이 코팅된 시편은 pH 7.5~8.5를 나타내었으며, 일반수돗물은 pH 7.3~7.8을 나타내어 일반수돗물보다 약간 높은 수준을 나타냈지만 안정된 시점에서는 일반수돗물의 pH값과 약 0.1~0.5의 차이를 두고 일정한 값을 유지하였다.

3.2.2. 부착강도 측정결과

일반적으로 한국산업규격에 제시된 폴리머계 방수재료의 부착강도는 약 8~10 kg.f/cm<sup>2</sup> 이상으로 규정하고 있는데, 본 실험에서는 Fig. 4의 폴리머계 코팅제보다 세라믹코팅제가 13~22 kg.f/cm<sup>2</sup> 높아 표면접착력이 우수한 것으로 판단된다.



[그림 4] Result of the adhesion test

4. 결론

본 연구는 다량의 탄산칼슘(CaCO<sub>3</sub>)를 함유하고 있으나 재활용되지 못하고 대부분 매립 및 방치되는 굴패각을 수도시설의 세라믹코팅제로 재활용하고자 패각분말에 대한 기초연구 및 개발된 세라믹코팅제의 경기도 P정수장 내 여과지 콘크리트 벽면에 코팅처리 가능성 및 그 성능에 대한 평가를 실시한 결과 다음과 같았다.

- 1) 굴패각은 92.08%가 탄산칼슘으로 이루어져 있어

세라믹 소재로써의 가능성을 확인 하였다.

- 2) 개발된 세라믹코팅제의 경기도 P정수장 내 여과지 콘크리트 벽면에 코팅처리하여 pH측정 결과 코팅된 시편은 pH 7.5~8.5를 나타냈으며, 일반수도는 pH 7.3~7.8로 약 pH 0.1~0.5의 오차를 나타냈으나, 시간이 경과할수록 안정된 pH값은 7.3~7.5로 일반수도와 큰 차이가 없는 일정한 값을 유지하였다.
- 3) 또한, 굴폐각을 활용한 세라믹코팅제의 부착강도 측정결과 일반 폴리머계 방수재료의 기준 부착강도인 8~10 kg.f/cm<sup>2</sup> 이상 규정하고 있는 반면 세라믹코팅제의 경우 13~32 kg.f/cm<sup>2</sup>으로써 폴리머계 방수재료의 부착강도보다 5~22 kg.f/cm<sup>2</sup> 높은 것으로 측정되었다.

### 참고문헌

- [1] 경상남도, “굴폐각 처리대책”, 1991
- [2] 손태환, 이찬원, 윤준도, 전병세, 권혁보. “폐수중 인 제거를 위한 굴폐각 가공 기술에 관한 연구”, 한국폐기물학회 2002 춘계학술연구발표논문집, p421, 2002
- [3] Faust, M. and J.D. Klein. “Levels and sites of metabolically active calcium in apple fruit”, J. Amer. Soc. Hort. Sci. 99(1), pp. 93~94 (1974)
- [4] Faust, M. and C.B. Shcar. “The effect of calcium on respiration of apples”, J.Amer. Soc. Hort. Sic. 97(4), pp. 437~439 (1972)