

달걀 껍질을 재활용한 탈황제의 제조에 관한 연구

이 병 호 · 이 봉 헌* · 박 흥 재 · 김 우 성**
인제대학교 환경학과 · 부산대학교 화학과 · 부산지방 식품 의약품청
(1998년 6월 12일 접수)

Study on Manufacturing Desulfurization Sorbent using Eggshell

Byung-Ho Lee, Bong-Hun Lee*, Heung-Jai Park, and Woo-Seong Kim**
Dept. of Environmental Sciences, Inje Univ., Kimhae 621-749
*Dept. of Chemistry, Pusan National Univ., Pusan 609-735
**Pusan Local Food and Drug Administration, Pusan 608-080, Korea
(Manuscript received 12 June 1998)

We tried to develop a desulfurization sorbent using eggshell for recycling, practicability, and economic development. The calcination character of the eggshell was examined by thermal gravimetric analysis and qualitative-quantitative character by X-ray diffractometer(XRD) and scanning electron microscope(SEM). The calcination was occurred easily in the case of eggshell and its form was changed from calcite(CaCO_3) to lime(CaO). The grain and pore sizes of the calcined sample after base-treatment were larger and more crystalline. The adsorption ability of the eggshell was two- to six-times in the calcination temperature more than in the grain size. Therefore, the eggshell was thought to be usable as the desulfurization sorbent.

Key words : eggshell, desulfurization sorbent, calcination character, XRD, SEM

1. 서 론

현대 산업 정보화 사회의 발전 원동력은 에너지원의 확보에 크게 의존하므로 선진각국은 에너지원의 다변화 정책과 에너지 절약을 위한 연구 개발에 많은 노력을 기울이고 있다. 석유 자원의 유한성과 지리적 편재성으로 인한 제3의 석유 파동에 대한 대비책과 향후 2천년대를 바라보는 대체 에너지의 개발이라는 관점에서 전세계적으로 매장량이 풍부한 석탄 에너지 이용에 대한 필요성이 강조되고 있다. 이런 석탄 이용의 목적으로 중전의 화력 발전과는 전혀 다른 신기술로 석탄 가스화 복합 발전(IGCC, Integrated Coal Gasification Combined Cycle)은 열 효율, 환경, 경제성 측면에서 유리하게 인식되어 전 세계적으로 첨예하게 경쟁 연구되고 있다(김 영 식, 1998; 박 영성 등, 1992; 최 용진, 1992). 그렇지만 이 공정은 필수적으로 공정상 석탄 가스화 후 발생되는 환경 유해 및 공정상 부식성을 가진 가스의 제거를 위한 흡착제의 개발이 연구 관건이 되었다. 최근 도시 소각 시설은 폐기물 처리로 환경 오염의 극소화와 경제성 있는 물질 회수 그리고 에너지 회수를 통하여 에너지 절약과 쾌적한 생활 환경을 유지하는데 그 목적이 있다. 그러나 소각시 분진이나 각종 가스상 물질 등의 산성 유해 가스가 발생되며, 이 중에는 dioxin도 함께 배출되게 되는데 이에 따라 입자상 및 가스상 물질의 제거를 위한 흡착제의 개발 또한 주요 관점이 되고 있다. 이런 흡착

제의 또 다른 용도로는 방취·탈취제 및 유기물 흡착제, 슬러지 개량제 등으로 사용되고 있다(남 영호, 1991; 이 태진, 1996).

최근 들어 국내·외적으로 환경 문제에 대한 위기의식이 확산되고 있고 이와 더불어 생활 수준의 질적 향상에 따라 무공해 연료와 쾌적한 환경에 대한 인식이 점차 높아지고 있으며 과거의 국지적인 환경 오염 문제가 심각하게 대두되고 있는 실정이다. 따라서 발생된 오염 물질을 단순히 처리하는 방법이 아니라 에너지와 자원의 소비를 줄이면서 오염 물질의 발생을 근원적으로 없애거나 극소화하는 방법으로 환경 문제를 해결해야 하는 인식 전환이 필요하다고 생각된다.

이에 본 연구에서는 장차 폐기물의 재활용과 환경 오염 방지라는 측면에서 칼슘계의 폐기물인 달걀 껍질을 이용하여 탈황제로의 활용 가능성을 타진해 보고자 한다(이 영수, 1991; 전 지환 등, 1997; Grindley 등, 1981). 달걀 껍질은 자연계에서 생성된 순수 탄산칼슘(CaCO_3)으로 구성되어 있고, 얇은 막으로 형성된 다공질체로서 오염 물질에 대한 흡착 효율이 다소 높을 것으로 예상된다. 따라서 자연계에 존재하는 탄산칼슘으로 폐기물로 발생한 달걀 껍질의 물리·화학적 특성을 조사하고, 기존의 탈황제인 석회석에 대하여 달걀 껍질을 이용하여 온도와 소성 시간에 따른 탈황제로서의 최적 조건을 연구하여 향후 탈황제로의 가능성을 파악하

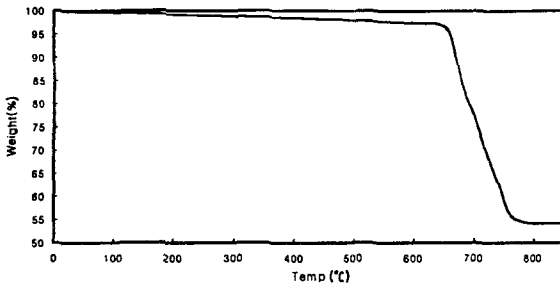


Fig. 1. TGA profile of raw eggshell due to thermal decomposition.

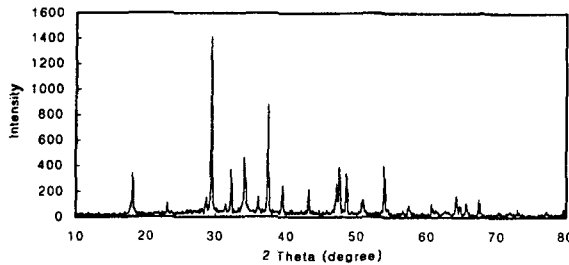


Fig. 2. X-ray diffraction spectrum of eggshell sample.

고자 한다.

2. 재료 및 실험 방법

2.1 재료

본 연구에 사용된 달걀 껍질은 김해시에 소재한 음식점에서 나온 내용물을 시료로 사용하였다. 수거된 시료는 방해 요소인 유기물들을 제거하기 위하여 1차적으로 물로 세척하고 brush로 시료 표면의 유기물들을 제거하였고, 2차적으로 잔존하는 유기물과 방해 물질을 제거하기 위하여 증류수로 12시간 이상 중탕시켰다. 중탕이 끝난 시료들은 여과한 후 dry oven에 넣어 100°C에서 72시간 이상 건조시키고 pot mill로 파쇄시킨 시료만을 표준 시료로 사용하였다. 그리고 파쇄된 일부 표준 시료들은 NaOH로 24시간 이상 반응시킨 후 aspirator를 사용하여 여과하고 dry oven에 넣어 100°C로 72시간 이상 건조시킨 시료를 실험에 사용하였다. 본 실험에서 사용한 시료의 입자 크기는 45mesh 이상, 45mesh, 60mesh, 80mesh, 140mesh로 총 다섯 종류의 입자 크기로 구분하여 실험에 임하였다.

2.2 실험 방법

시료의 조성은 전기로를 이용, 600~800°C의 공기 조건에서 100°C 간격으로 온도를 설정하여 소성하였다(이영우, 1994; 홍성량, 1995). 본 실험에서는 이에 따른 시료의 조성 특성, 시료의 구조와 조성, 열분해에 따른 흡착능을 알아보기 위해 TGA(thermal gravimetric analysis, Perkin Elmer TGA-7 Series)로 50°C/min의 상승률로 600~800°C의 고온에서 5000ppm의 황화수소를 유량 200 l/min의 속도로 통과시켜 시료의 흡착능을 구하였고, X-ray 회절 스펙트럼은 Ni 필터, CuK α

Table 1. Chart list of diffraction spectrum of calcite(CaCO₃)

peak No.	d-value	intensity	2theta
1	3.0355	998	29.398
2	1.8753	232	48.501
3	1.9124	218	47.503
4	2.2846	201	39.406
5	2.0944	160	43.155
6	2.4948	147	35.967
7	1.6041	118	57.394
8	3.8548	89	23.053
9	1.4404	84	64.655
10	1.9274	70	47.111
11	1.1538	68	83.762
12	1.5252	66	60.663

Table 2. Chart list of diffraction spectrum of lime (CaO)

peak No.	d-value	intensity	2theta
1	2.7774	36	32.202
2	2.4059	100	37.345
3	1.7009	54	53.852
4	1.4505	16	64.149
5	1.3888	16	67.370
6	1.2026	6	79.659
7	1.1037	6	88.517

radiation($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$)을 적용한 Rigaku Diffractometer(PMG-S2, 30KV, 16mA)를 이용하여 상온에서 구하였다(강순국, 1995). 또한 SEM(scanning electron microscope, Hitachi S-2400)을 사용, 10KV, 5000배의 배율하에 시료를 주사하여 시료의 상변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 달걀 껍질의 조성 특성

전처리한 원시료의 조성 특성을 알아보기 위해 TGA를 이용하여 50°C/min의 조건으로 900°C까지 소성시킨 결과 약 650°C에서 소성 반응이 일어나기 시작하여 800°C에서는 소성 반응이 대부분 완결되어 상(phase)의 형태 변화가 일어난 것을 알 수 있다(Fig. 1). 전처리 과정에서 유기물과 수분을 대부분 제거하였기에 0~650°C까지는 순수한 탄산칼슘인 CaCO₃의 형태로 결정을 이루고 있다가, 열분해를 통해 CaCO₃는 대부분 CaO의 형태로 전환되어 850°C 이후에는 TGA 곡선이 거의 X 축과 일치하는 것으로 보아 달걀 껍질의 경우 800°C 정도에서는 대부분이 소성 반응을 일으켜 CaO의 형태로 전환된 것으로 생각된다. 이에 따라 달걀 껍질의 경우도 석회석이나 최근 칼슘계 탈황제로 재인식되고 있는 굴패각의 경우와 유사한 형태의 TGA profile을 보이고 있으므로 일차적인 확인 결과, 달걀 껍질의 탈황제로서의 활용 가능성이 짙다고 판단된다.

3.2 시료의 구성 성분 분석 결과

시료의 주성분을 파악하고자 Rigaku Dif-

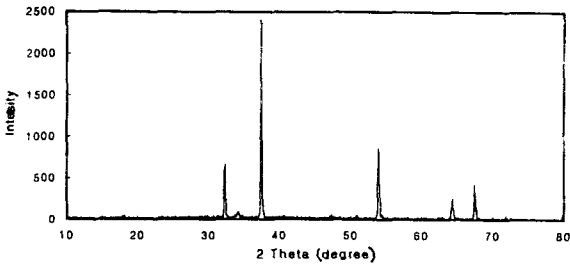


Fig. 3. X-ray diffraction spectrum of sample after calcination for 2h at 800°C.

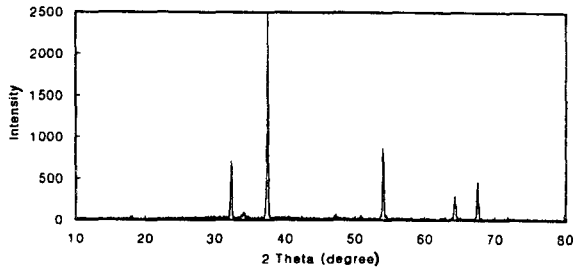


Fig. 4. X-ray diffraction spectrum of base-treated sample after calcination for 2h at 800°C.

fractometer를 이용하여, CuK α radiation($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$)으로 30kV, 16mA, scan speed=8.0 θ /min, scan range=10~90 θ 의 조건하에서 X-ray 회절 스펙트럼을 분석하여 원시료와 소성 후 시료의 주성분을 파악하였다(강 순국, 1995). Fig. 2에서와 같이 원시료에 대한 X-ray 회절 스펙트럼은 $2\theta=29.4$ 에서 주 peak가 나타나고 있으며, 그 외에 23.0, 39.4, 43.2, 47.5, 48.5 등에서 X-ray 회절 스펙트럼이 나타나는 것으로 보아, JCPDS file에서 searching하게 되면, Table 1과 같은 calcite(CaCO₃)의 형태인 것을 알 수 있었다.

다음의 Fig. 3에서 보이는 X-ray 회절 스펙트럼은 달걀 껍질을 800°C에서 2시간 소성시킨 시료를 peak finding 한 것으로 $2\theta=37.3$ 에서 주 peak가 나타나고, 그 외에 32.2, 53.8, 64.1, 67.4 등에서 X-ray 회절 스펙트럼이 나타난다. 역시 JCPDS file에서 searching한 결과 lime(CaO)의 형태로 전환된 것을 알 수 있으며, calcite(CaCO₃)에서 나타나는 주 peak $2\theta=29.4$ 의 값이 전혀 나타나지 않는 것으로 보아 calcite(CaCO₃)에서 lime(CaO)으로의 완전한 소성이 일어난 것을 알 수 있으며, 이는 타시료(굴패각, 석회석 등)에 비해 상당히 빠른 전환율을 보여주고 있다. 이는 달걀 껍질의 경우, 단순한 유기물 제거 과정만 거쳐도 상당히 순수한 물질을 얻을 수 있기에 타 시료에 비해 소성 시간과 온도가 덜 소모되는 것으로 판단된다.

Fig. 4는 달걀 껍질을 염기 처리(NaOH)하여 24시간 방치하였다가 여과후 건조시킨 시료를 800°C에서 2시간 동안 소성시킨 시료의 X-ray 회절 스펙트럼이다. 염기 처리한 시료의 경우 Fig. 3에서와 별다른 차이는 없으나, Fig. 4의 경우 주 peak의 intensity가 Fig. 3에서 보다 다소 높게 나타나고 다른 background peak가 다소 낮은 것으로 보아 염기 처리한 시료의 경우 결정성이

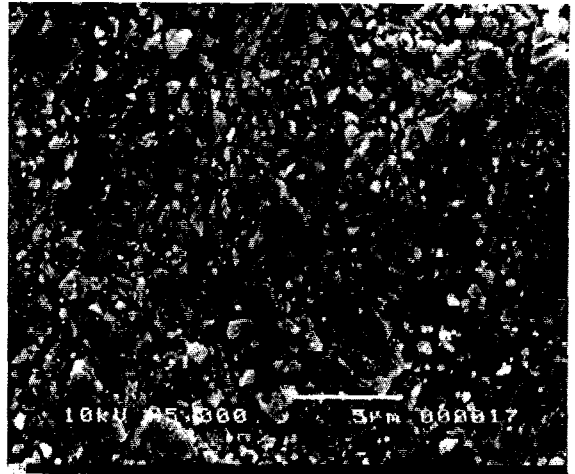


Fig. 5. SEM of eggshell before calcination.

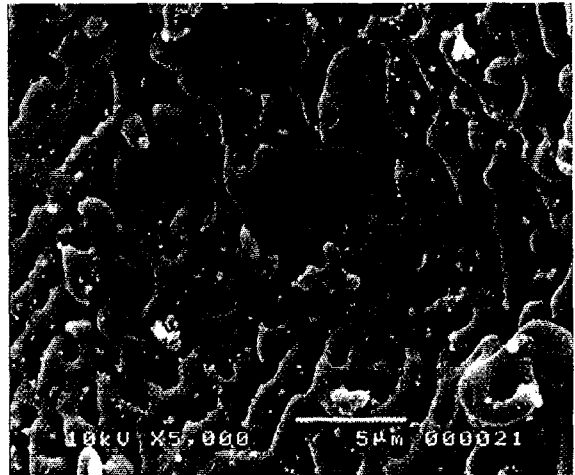


Fig. 6. SEM of eggshell after calcination.



Fig. 7. SEM of base-treated eggshell after calcination.

단순 처리된 시료에 비해 좋은 것으로 생각된다.

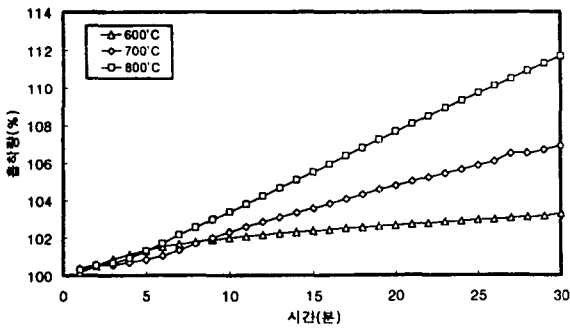


Fig. 8. Change of adsorption amount according to the calcination temperature(60 mesh).

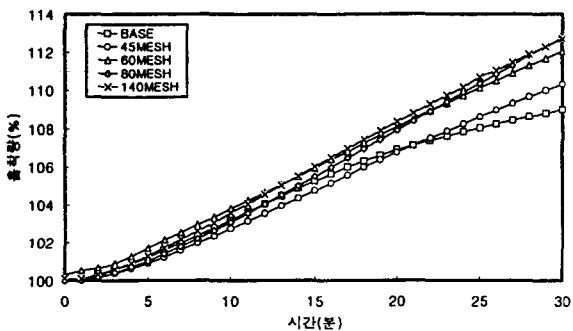


Fig. 9. Change of adsorption amount according to the size(800°C).

다음에 보여지는 SEM 사진이 그것을 뒷받침해줄 좋은 증거라고 생각된다. Fig. 5는 달걀 껍질 원시료를 나타내는 SEM 사진이고, Fig. 6은 800°C에서 2시간 동안 소성시킨 후 변화된 결정 구조를 보여주는 것으로 원시료에 비해 기공이 상당히 발달된 모양을 이루고 있으며, Fig. 7은 열기처리 후 800°C에서 2시간 동안 소성시킨 시료로 단순 열분해만 시킨 시료에 비해 grain 크기와 pore의 크기가 상당히 큰 것을 볼 수 있다. 이는 NaOH의 조해성으로 인해 시료가 부식이 되고 또한 접촉성으로 인한 grain의 응집 현상이 그 원인이라 판단된다.

3.3 시료의 흡착 특성

TGA를 이용하여 유량 200 l /min, 황화수소(H₂S) 농도 5000ppm의 조건에서 열분해에 따른 시료의 H₂S 흡착 효율을 실험하였다(전 영화, 1996). 우선 온도에 따른 최적 흡착 조건을 잡기 위해 600°C, 700°C, 800°C에서 60mesh의 입자 크기로 흡착 실험한 결과 800°C에서 흡착시킨 시료가 600°C에서 흡착시킨 시료의 약 6배, 700°C에서 흡착시킨 시료의 약 2배 정도 더 높은 흡착능을 보였다(Fig. 8). 또한 온도에 따른 시료의 흡착 특성을 바탕으로 시료의 mesh별 흡착 특성을 파악하고자 시료를 45mesh 이상(base), 45mesh, 60mesh,

80mesh, 140mesh의 다섯 종류로 분류하여 입자 크기별 흡착능을 실험하였다. Fig. 9는 입자 크기별 흡착능을 나타낸 그래프로 45mesh 이상의 bulky한 소성 시료의 경우, 가장 낮은 흡착율을 보이고 있는데 이는 고온에서 흡착이 진행될 때 피흡착제가 형성된 외부의 기공을 함몰시켜 중심부에서는 흡착이 어려워지는 현상을 나타내는 것이다. 45mesh 시료의 경우는 45mesh 이상의 시료와 다소 비슷한 결과를 보이고 있으나, 60mesh 이하의 시료들은 bulky한 시료에 비해 다소 우수한 흡착능을 보이며, 60, 80, 140mesh의 순서로 흡착능이 향상되는 것을 볼 수 있다. 그러나 80mesh와 140mesh의 경우는 흡착능이 거의 비슷한 형태를 나타내는 것으로 보아, 80mesh 이하의 시료들은 기공의 함몰에 별다른 영향을 주지 못하고 일정량의 시료와 흡착되는 것으로 보인다. 그리고 달걀 껍질의 경우 입자의 크기에 의한 흡착능보다는 소성 온도에 따른 시료의 흡착능이 더욱 커지는 것으로 나타났다.

참고 문헌

- 강 순국, 1995, 석회석-SO₂반응에 대한 XRD 해석, 대한 환경 공학회지, 17(5), 461-470.
- 김 영식, 황화수소 제거를 위한 칼슘계 고온 탈황제의 황화 반응 속도에 관한 연구, 밀양대학교, 1998.
- 남 영호, 1991, 흡착제의 이론과 실제 응용, 공업 화학 부문위원회 제1회 workshop, 한국화학 위원회, p. 22-25.
- 박 영성 의 8명, 1992, IGCC용 고온 전식 탈황 시스템 개발, 한국전력공사 기술연구원, p. 1-21.
- 이 영수, 1994, SO₂발생이 없는 황화수소 제거 흡착제의 산화적 재생반응, 한국화학공학회지, 32(4), 572-580.
- 이 영우, 1994, 노내 탈황에의 소성 반응 고찰, 대한 환경 공학회지, 16, 157-166.
- 이 태진, 1996, Zinc titanate에서 H₂S 흡수 특성 조사, 영남대학교 환경 연구소, 16(1), 67-75.
- 전 영화, 1996, 유동층 흡착 반응기에서 황화합물의 흡착특성, 부산대학교 환경공학과.
- 전 지환, 1977, 황화수소 제거를 위한 탈황제의 특성에 관한 연구, 경남대학교 산업대학원 석사 학위논문.
- 최 용진, 1992, 고온에서 황화수소 제거를 위한 고정층 반응기의 연구, 한국 화학공학회지. 30(4), 433-439.
- 홍 성량, 1995, CaCO₃를 함유한 폐 제지 슬러지의 유동층 연소에서의 소성반응, 대한 환경공학회지, 17(5), 461-470.
- Grindley, T, Steinfeld, G. 1981, Development and testing of regenerable hot coal gas desulfurization sorbents, Doe/Metc/16545-1125, Metc, Morgantown, W.V.