

폐 패각류의 소성 및 하소 특성에 관한 연구

윤 철 훈

대진대학교 공과대학 화학공학과
(2004년 9월 23일 접수 ; 2004년 11월 15일 채택)

A Study on the Firing Reaction and Calcination Characteristics of Waste Shellfish

Cheol-Hun Yoon

Department of Chemical Engineering, DaeJin University, Pocheon 487-800, Korea
e-mail : ych520@daejin.ac.kr

(Received September 23, 2004 ; Accepted November 15, 2004)

Abstract : The firing reaction and calcination characteristics of the waste shellfish were examined for the future use as absorbent. The weight variation was measured according to thermal-decomposition using TGA and observed variation of the phase. The qualitative and quantitative analysis of the sample were performed using XRD and the structural analysis, SEM. The results of TGA and XRD experiments showed that the almost all of the raw *Corbicula Japonica* and *Ostrea virginica* were changed from calcite to lime by firing and calcination reaction. The result of SEM experiment showed that the plate type of the raw sample was changed to circle type, so the surface area ratio was increased. Above results suggested that waste shellfish were usable as absorbent in the viewpoint of the reuse of resource and the decrease of environmental pollution.

Keywords : firing, calcination, waste shellfish, absorbent.

1. 서 론

최근 들어 사회적으로 환경 문제에 대한 위기의식이 확산되고 있고 이와 더불어 생활 수준의 질적 향상에 따라 무공해 연료와 쾌적한 환경에 대한 인식이 점차 높아지고 있으며 국지적인 환경오염 문제가 심각하게 대두되고 있는 실정이다. 따라서 발생된 오염 물질을 단순히 처리하는 방법이 아니라 에너지와 자원의 소비를 줄이면서 오염 물질의 발생을 원칙적으로 없애거나 극소화하는 방법으로 환경 문제를 해결

해야 하는 인식 전환이 필요한 실정이다.

한 예로 굴 패각 이용에 있어서 폐화 석회질 비료나 사료 등으로 약간 활용되어 왔으며 최근에 패각을 사용하여 공업 약품용의 초고순도 탄산칼슘을 제조하는 연구 등이 이루어져 패각의 활용에 대한 연구 분위기가 다소 활성화되는 것으로 보여 다행이기는 하나 이러한 이용은 극히 소량의 패각을 활용할 뿐, 극심한 연안 환경문제 개선을 위해서는 다량으로 사용되는 방안을 연구되어야 한다.

패각 및 재첩 등과 같은 담수패류의 발생량

은 전국적으로 년 간 약 360,000톤에 이르며 이는 생굴 생산량의 9배의 부피에 이른다. 이 중에서 종패 접합용으로 약 9.0%, 비료 및 공업용 원료로서 약 1.0%로서, 전체 약 10% 만이 재활용되고 있으며 공유수면 매립이 39%, 해안방치가 51% 등으로 약 90% 정도가 폐기되고 있는 실정이다. 이외의 조개류의 폐각 등까지 고려한다면 그 양은 실로 엄청나다고 할 수 있으며 해안에 야적되어 연안을 오염시키고 자연경관의 훼손 및 위생상 문제 등의 환경 문제를 야기하고 있다.

특히 수질오염은 유기물에 의한 오염과 유독성 무기물에 의한 오염이 일반적이다. 그동안 여러 중금속들에 대한 수질오염 방지에 대한 연구가 광범위하게 연구되어 왔다. 폐수를 처리하는 방법에는 미생물을 이용하는 생물학적 처리법과 산, 알칼리를 이용하는 화학적 처리법, 침전법, 흡착법, 이온교환법 및 역삼투압법 등이 있다[1-4]. 흡착법에 있어서 흡착제로 활성탄, 실리카겔, 이온교환수지 등이 많이 사용되고 있으나 고가이기 때문에 처리능력이 우수함에도 대량 사용되지 않고 특수한 경우에만 이용되고 있는 실정이다. 그 중에서도 활성탄 흡착에 의한 오염물의 제어현상 연구가 주종을 이루고 있으며 실제로 정수 및 폐수의 효과적인 처리제로서 광범위하게 사용되고 있다. 활성탄이 다른 흡착제와 비교하여 흡착능이 크고 여러 오염물질에 대한 작용력을 가지는 장점이 있으나 경우에 따라서는 고가이며 세공 막힘에 의하여 흡착능이 저하되는 단점이 있다. 이와 관련하여 활성탄의 단점을 보완하는 대체 흡착제의 개발에 많은 연구가 시행되고 있는 실정이다[5,6].

한편 유해 물질 소각 시 분진이나 각종 가스상 물질 등의 유해 가스가 발생되며, 이 중에는 다이옥신도 함께 배출되게 된다. 이에 따라 입자상 및 가스상 물질의 제거를 위한 흡착제의 개발 또한 주요 관점이 되고 있다. 흡착제의 일종인 탈황제는 탈황 효율과 경제성 향상을 위하여 여러 종류의 탈황 흡착제가 개발 중에 있고 가스 접촉 방법에 따른 많은 공정들이 상업화되어 있다[7-10].

폐각류는 자연계에서 생성된 탄산칼슘 등의 성분으로 구성되어 있고, 얇은 막으로 여러 겹 둘러싸인 다공질체로서 표면적이 불규칙하고 비표면적이 커서 오염 물질에 대한 흡착 효율이 높을 것으로 예상된다. 이에 본 연구에서는 자

원 재활용의 측면과 환경오염 감소를 목적으로 서해안에서 수집한 굴 폐각과 김포시에 소재한 음식점에서 폐기한 재첩을 수거하여 미래의 흡착제로서 이용가능성을 확인하기 위하여 온도와 소성 시간에 따른 소성 및 하소의 특성을 연구하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

굴 폐각은 경기 화성의 사강지역의 어촌에 야적된 것을 수거하여 사용하였고. 재첩은 김포시 음식점에서 폐기물로 발생하는 것을 수집하여 사용하였다. 수집한 시료는 유기물과 염분을 제거하기 위하여 일차적으로 물로 세척하고 1.0N의 HCl 수용액에 4시간 동안 적체하여 유기물들을 제거하였고. 이차적으로 잔존하는 불순물의 제거를 위해 증류수로 24시간 이상 90℃에서 중탕 가열시켰으며 장시간 수세하였다. 일차과정이 끝난 재료들은 여과한 후 건조기에 넣어 48시간 건조시키고 150 mesh 정도의 크기로 파쇄 시킨 것을 표준 시료로 사용하였다. 그리고 파쇄된 미세 입자의 시료들을 1.0리터 비이커에 담고 다시 한번 잔량 유기물 세척을 위하여 수산화나트륨, 과산화수소 및 에틸에테르 등의 시약을 사용하여 80℃에서 2시간 환류 반응시킨 후 aspirator를 사용하여 여과하고 증류수로 다시 수차례 세정하여 건조기에 넣어 72시간 이상 건조시켜 사용하였다.

2.2. 시료의 소성 특성 관찰

시료를 일정량 취해 열중량 분석기 (thermal gravity analysis. HP TGA-21)에 1000℃까지 분당 40℃의 승온 조건으로 질소 가스만을 주입시켜 열분해에 따른 각 시료의 소성특성을 파악하였다.

2.3. 시료의 정성 및 정량 분석

시료의 성분 분석은 XRD (X-ray diffractometer. Rikaku PMG-52. 30 H#x16 mA)를 이용하여 Ni 필터, CuK α radiation, scan range 10 ~ 80 θ , scan speed 8.0 θ /min의 조건으로 실험하였고, 수집된 자료(d value)를 이용하여 JCPDS file에서 피크를 찾아 각 시료의 정성 분석을 실시하였다. 그리고 정량

분석을 위하여 XRD[Ni 필터, Cu K α radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)]를 이용하였고 scan range 25 ~ 50 θ . scan speed 8.0 θ/min 의 조건으로 실험하였고, 자료 처리는 MgO를 표준 물질로 선택하여 내부 표준법을 이용하여 시료의 정량 분석을 하였다[11,12].

2.4. 시료의 구조 분석

시료의 결정 형태와 크기 등의 구조 분석을 위해 SEM (scanning electron microscope, Hitachi S-2400)을 15 Kv, 5,000배의 배율로 시료를 주사하여 온도 변화에 따른 상변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 소성특성

본 실험에 사용된 재첩과 굴 패각을 중탕 처리하여 건조시킨 후 이들 원 시료가 가지고 있는 소성 특성을 파악하기 위하여 TGA를 사용하여 실험을 하였다. 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 온도를 1000 $^{\circ}\text{C}$ 까지 상승시키며 질소 가스만을 주입하여 고온 소성 반응의 무게 감량에 의한 원 시료들의 소성 특성을 파악하였다.

Fig. 1에 보이는 TGA 곡선과 같이 재첩 원 시료의 경우는 서서히 유기물의 분해가 일어나다가 550~640 $^{\circ}\text{C}$ 에서 갑자기 곡선의 변화가 생겨 1~2 % 정도의 무게 감량이 일어나는 것을 볼 수 있었다. 유기물의 분해 과정 중에 이런 현상이 발생하는 것은 발산을 동반한 것으로 시료의 일부가 외부로 튀어나가면서 갑작스런 무게 변화를 일으키는 일부 튀김효과의 현상이 발생한 것으로 판단된다. 이런 현상은 굴 패각보다 물리적 강도가 강한 재첩에서 발생하는 현상이라 생각되며 필요하다면 500 $^{\circ}\text{C}$ 정도에서 예열을 실시하는 것이 시료의 손실을 막기 위한 한 방법이라 생각된다. 약 640 $^{\circ}\text{C}$ 까지는 이런 현상들을 보이다가 약 700 $^{\circ}\text{C}$ 에 이르게 되면 calcite (탄산칼슘)에서 lime(산화칼슘)으로의 소성 반응이 일어나기 시작하여 800 $^{\circ}\text{C}$ 에서는 소성 반응이 완료 상태에 도달. 무게 감량의 변화 폭이 현저히 줄어드는 것을 볼 수 있었다. 800 $^{\circ}\text{C}$ 이후에는 미약하나마 무게의 변화를 관찰할 수 있는데, 이는 시료가 미반응 핵 모델(unreacted core model)의 이론[12]에 준하여 일정 온도가 되면

시료 외부의 calcite가 lime으로 전환되어 시료의 대부분이 소성 반응을 일으키나 핵 부분은 직접적인 영향을 받기에는 다소 시간이 요구되며 결정의 크기가 큰 시료들은 핵 부분의 반응이 일어나기 어렵게 된다.

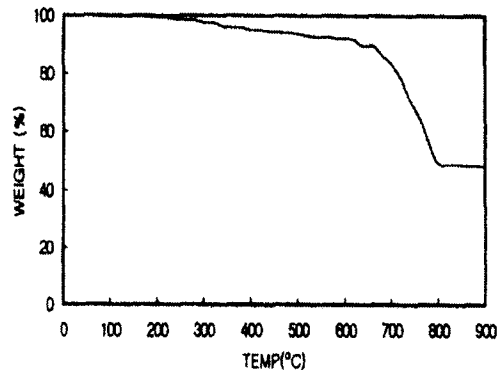


Fig. 1. TGA diagram of raw *Corbicula Japonica* according to thermal decomposition.

3.2. 굴 패각의 소성 특성

Fig. 2는 굴 패각의 고온 소성 반응에 따른 TGA 곡선을 나타내는 것으로 명확한 소성 과정을 보여주고 있다. 일반적으로 유기물의 분해가 시작되는 300~400 $^{\circ}\text{C}$ 의 구간에서 곡선의 변화 폭이 미약한 것으로 보아 전처리가 상당히 잘된 것으로 생각된다. 굴 패각은 약 660 $^{\circ}\text{C}$ 에서 소성 반응이 시작되어 770 $^{\circ}\text{C}$ 부근에서 대부분이 lime으로 소성 전환된 것을 볼 수 있다. 또한 재첩과 동일하게 미반응 핵 모델에 준하여 다소

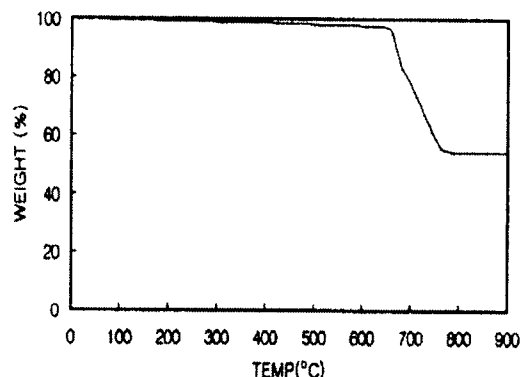


Fig. 2. TGA diagram of raw *Ostrea virginica* according to thermal decomposition.

의 무게 감량을 보이고 있으나 그 변화의 정도는 재첩에 비해 적게 나타나는 것으로 판단된다. 전체적으로 재첩의 경우와 상당히 유사한 반응을 보이지만 재첩과의 차이 즉, 튀김 효과가 발생하지 않았다는 점으로 보아, 이는 굴 패각의 경우 구조 자체가 얇은 막으로 여러 겹 쌓여 있어 표면적이 조금 크게 나타나고 물리적 강도가 떨어지기에 40°C/min의 속도로 상승하는 온도 조건에서는 갑작스런 균열의 발생으로 인한 발산 현상이 생기지 않는 것으로 보인다.

3.3. 소성 전 시료의 특성

재첩과 굴 패각의 원 시료 주성분은 탄산칼슘으로 구성되어 X-ray 회절 스펙트럼에서 나타나는 흡수대 값은 주 흡수대가 29.39로 나타나고 그 외 23.05, 35.96, 39.40, 43.15, 47.50, 45.50, 57.39 등의 흡수대 값이 있었으며 JCPDS file에서 찾은 결과 calcite의 형태임을 확인할 수 있었다.

Fig. 3과 4는 재첩과 굴 패각 원 시료의 X-ray 회절 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이, 두 종류의 패각이 top intensity 값을 달리 하는 것은 성상에 기인하는 것이라 생각되고 순수 물질 외에 이물질이나 결정 구조의 차이 등에 의해 다르게 나타나리라 생각된다. 재첩과 굴 패각의 X-선 회절 스펙트럼의 경우 bottom intensity는 비슷하나 굴 패각의 top intensity가 높은 것으로 보아 굴 패각의 성분이 재첩의 성분보다는 불순물의 함량이 적고 결정성이 좋다는 것을 알 수 있다.

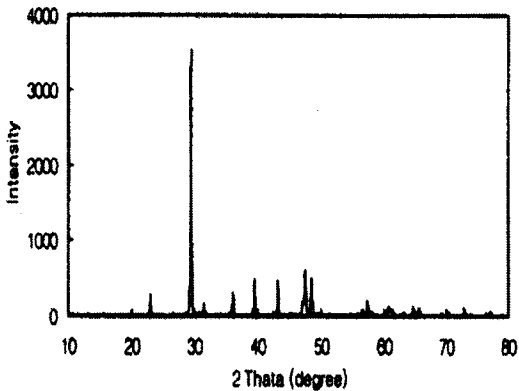


Fig. 3. XRD spectrum of raw *Corbicula Japonica*.

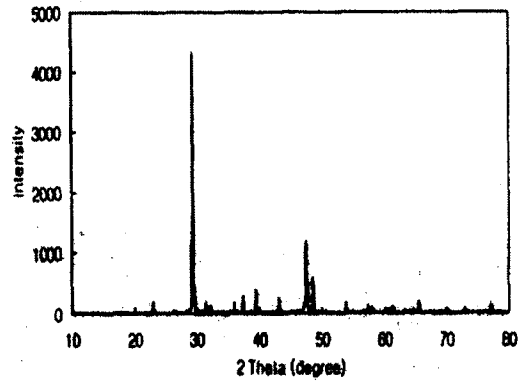


Fig. 4. XRD spectrum of raw *Ostrea virginica*.

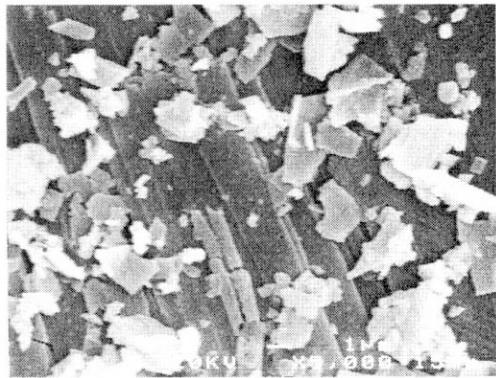


Fig. 5. SEM picture of raw *Corbicula Japonica*.

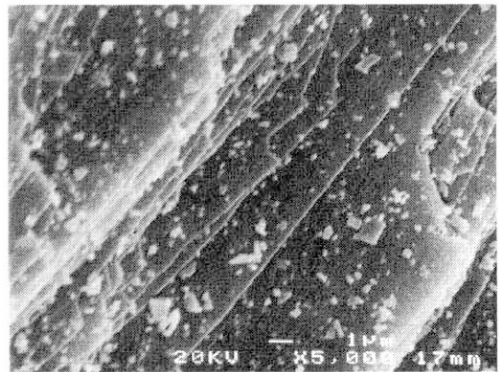


Fig. 6. SEM picture of raw *Ostrea virginica*.

Fig. 5와 6은 재첩과 굴 패각 원 시료의 SEM 사진으로 소성전 두 시료의 특성을 한 눈에 볼 수 있다. 재첩의 SEM 사진은 마치 층층이 쌓아 올린 합판더미의 측면을 조각도로 깎아

넨 모양을 하고 있으며 전처리를 하였음에도 불구하고 불순물이 다량 붙어있는 것을 볼 수 있다[13]. 굴 패각의 SEM 사진은 전형적인 편상의 구조이며 층층의 사이로 약간의 기공을 확인할 수 있으나 edge 부분이 소성과정에서 손상된 것을 확인할 수 있다.

3.4. 소성 후 시료의 특성

재첩의 경우 600°C에서는 소성 시간에 관계없이 calcite의 형태로 남아있고, 700°C에서는 calcite와 lime이 공존하는데 calcite의 흡수대 값이 더 크게 나타나는 것으로 보아 소성 과정이 시작되거나 진행 중인 단계로 판단된다. 800°C에서는 lime의 피크 간이 더 높게 나타나 완료전의 단계로 생각되며, 900°C에서는 반응 온도의 임계점을 넘어서인지 소성 시간에 관계없이 lime의 형태로 완전히 전환된 것을 볼 수 있다.

Fig. 7의 재첩 시료는 900°C에서 2시간 소성시킨 시료로써 완전히 lime의 형태로 전환된 것을 볼 수 있다. 이로써 재첩의 최적소성 조건은 2시간 동안 900°C에서 소성시키는 것이 최적으로 판단된다. 또한 굴 패각과 같은 칼슘계 시료임에도 불구하고 높은 소성 온도가 필요하고 흡수대 값이 적게 나타나는 것은 재첩 원 시료의 TGA 곡선에서 나타났듯이 800°C 부근의 온도에서 대부분의 소성 반응이 종결되었기에 800°C 이상의 온도에서 소성 반응이 쉽게 일어나는 것을 알 수 있다.

또한 재첩은 소량이지만 상대적으로 Mg, Fe, Mn 및 Cu 등의 다른 이물질들이 많이 존재하여 탄산칼슘의 순도가 굴 패각에 비해 떨어진다고 판단된다. 그 외 900°C의 조건에서 소성시킨 시료들의 흡수대 값이 떨어지는 이유는 고온 소성과정에서 발생하는 기공 함몰과 결정 간의 결합으로 결정의 크기가 상대적으로 커졌기 때문이라 생각된다. 굴 패각은 600°C에서 재첩과 마찬가지로 calcite의 형태로만 존재하고 있으나, 700°C에서의 lime 흡수대 값이 calcite의 흡수대 값을 넘어서 재첩의 800°C 흡수대 값과 유사하게 나타난다. 800과 900°C에서는 소성 시간에 관계없이 모든 시료가 lime의 흡수대 값만을 나타내고 있어 다른 시료에 비해 같은 칼슘계 물질이라도 상대적으로 소성 반응이 더 빨리 진행되는 것을 알 수 있다. 그리고 이런 이유로 인해 굴 패각은 800°C의 조건에서 가장 높은 흡수

대 값을 나타내고 있어 결정성과 흡착능이 가장 좋을 것이라 판단된다. 900°C에서 결정성과 흡착능은 800°C에 비해 저하될 것이라 추측된다[14]. 그 이유는 소성 온도의 상승에 따라 결정들이 응집되어 기공 함몰을 초래하여 소성 반응이 느려지며 결정의 크기가 커져서 비표면적이 작아질 것이라 생각되기 때문이다. Fig. 8은 800°C에서 3시간 소성시킨 굴 패각 시료로 완전히 소성되어 lime의 형태로 전환된 X-선 회절 스펙트럼의 결과를 보여주고 있으며 $2\theta=29.35^\circ$ 인 calcite 성분의 회절선은 전혀 찾아볼 수가 없다. 그리고 800°C에서 3시간 소성시킨 시료가 다른 온도와 소성 시간에 비해 더 높은 흡수대 값을 가지는 것은 원 시료의 TGA 소성 곡선에서 보았듯이 약 780°C 정도의 온도에서 대부분의 소성 반응이 완료되었기 때문으로 생각된다.

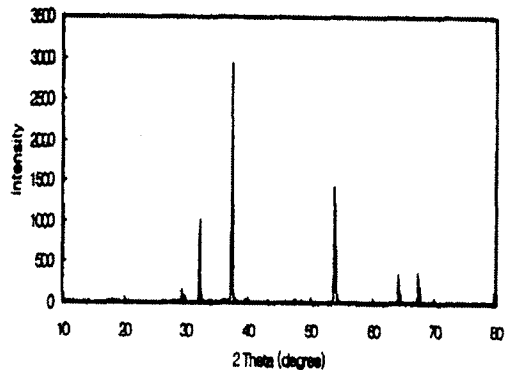


Fig. 7. XRD spectrum of firing *Corbicula Japonica*.

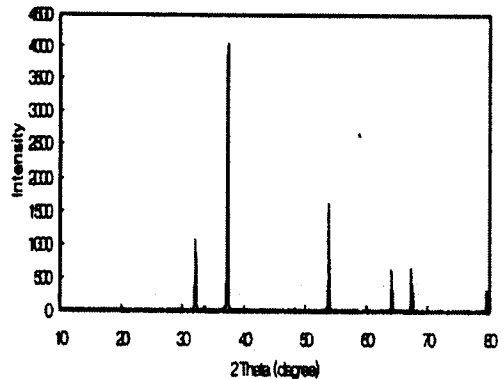


Fig. 8. XRD spectrum of firing *Ostrea virginica*.

Fig. 9는 900℃에서 2시간 소성시킨 채첩으로
원 시료에서 소성되어 결정을 형성하고 있는 상
태를 나타낸 것이다. 초기 원 시료에 비해 결정
간의 neck 형성으로 3차원적인 구조를 가지고
있어 원 시료에 비해 더 많은 비표면적을 가지
게 된 것을 확인할 수 있다.

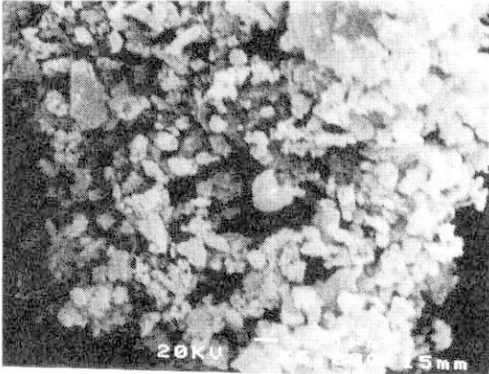


Fig. 9. SEM picture of firing *Corbicula Japonica*.

Fig. 10은 500℃에서 3시간 소성시킨 굴 패각
의 SEM 사진으로 채첩에 비해 결정의 크기가
커진 것을 볼 수 있다. 형태는 대체적으로 원형
에 가까우나 edge 부분에 각진 부분이 일부 존
재하고 있었다.

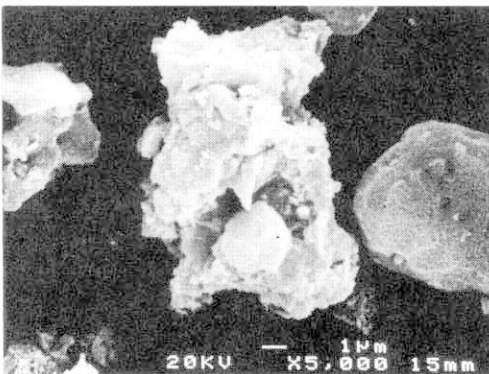


Fig. 10. SEM picture of firing *Ostrea virginica*.

3.5. 시료의 정량 분석

Calcite와 lime를 일정 비율로 혼합하고 MgO

를 표준물질로 선정하여 20개의 표준 시료를 만
들어 내부 표준법으로 계산하였다. 표준물질에
대한 시료물질 calcite와 lime 최대 강도 비율을
구하여 회절분석법으로 구한 결과는 Fig. 11~
12와 같다.

Fig. 11은 Ccao/s에 대한 검량선이고 Fig. 12
는 Ccaco₃/s에 대한 검량선으로 각각의 상관 계
수는 0.9939, 0.9859로 나타났다. 시료에 대한 성
분 분석 결과를 보면 최적 소성 조건을 보인 시
료들, 즉 900℃에서 2시간 소성시킨 채첩 시료
와 800℃에서 3시간 소성시킨 굴 패각 시료는
모두 lime으로 전환되어 100%의 분율을 보였다
[15].

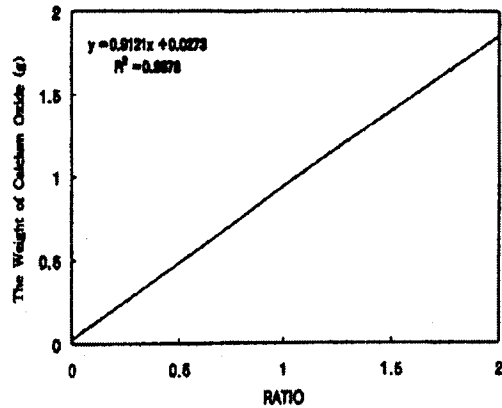


Fig. 11. The intensity ratio of lime for standard materials.

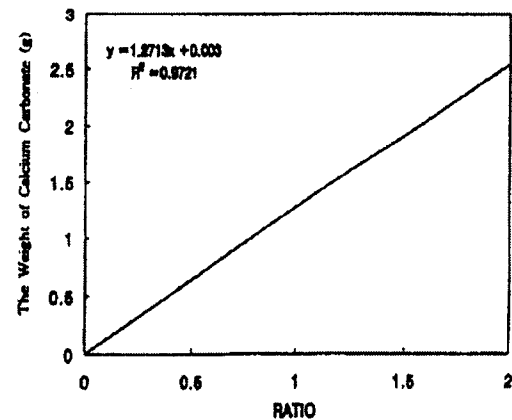


Fig. 12. The intensity ratio of calcite for standard materials.

재첩의 소성 전단계인 800℃에서 6시간 소성시킨 시료의 경우 탄산칼슘이 3.47% 존재하는 것으로 나타났고 굴 폐각의 경우는 800℃에서 2시간 소성시킨 시료에서부터 100% lime 형태를 보였다. 700℃에서 6시간 소성시킨 시료의 경우는 14.53%로 나타났다. 내부 표준법으로 정량 분석을 한 결과는 XRD 자료와 거의 일치한다. 따라서 재첩의 최적 소성 조건은 900℃에서 2시간, 굴 폐각의 경우는 800℃에서 3시간임을 알 수 있었다.

4. 결론

1. TGA와 XRD 실험 결과 재첩과 굴 폐각은 calcite가 주성분으로 소성 반응에 의해 대부분이 lime 형태로 전환되었으며, 각 시료의 XRD 자료에서 top intensity/bottom intensity의 수치가 가장 높은 것은 재첩의 경우 900℃에서 2시간 소성시킨 시료이고, 굴 폐각의 경우는 800℃에서 3시간 소성시킨 시료로 결정성이 좋고 불순물이 적었다.
 2. 각 시료의 SEM 사진은 원 시료에서 소성된 과정을 나타내는 것으로 대체적으로 판상의 원 시료에서 밀집된 원형의 소성 시료로 전환되어 비표면적이 상당히 커진 것을 볼 수 있었으며, 또한 결정의 크기는 굴 폐각, 재첩의 순으로 작아짐을 확인하였다.
- #### 참고문헌
1. N. C. Das and M. Bandyopadhyay, Removal of Copper(II) using Vermiculite, *Water Environment Research*, **64**(7), 852 (1992).
 2. 최경수, 이온교환에 의한 폐수중의 중금속 제거, *대한환경공학회지*, **10**(2), 25 (1988).
 3. 김성수, “천연 제올라이트를 이용한 중금속 흡착제의 개발”, 경북대 석사논문 (1990).
 4. D. Wilkinson and A. Vetzler, “Removal of Heavy metals from Wastewater by Adsorption on Sand”, *Industrial Waste Conference 29th Purdue Univ.*, p. 841 (1984).
 5. 박춘건, 신학기, “화공재료”, p. 105, 문운당, 서울 (1995).
 6. T. Maruyama and S. A. Hannah, Metal Removal by Physical and Chemical Treatment Process, *J. Water Pollut. Control Fed.*, **47**(5), 962 (1975).
 7. 문병현. “폐 굴껍질을 이용한 침적형 생물막법과 활성 슬러지법의 유기물 제거의 비교 연구” 창원대학교 환경문제연구소 논문집. pp. 129 (1995).
 8. 이영우, 노내 탈황에의 소성 반응 고찰, *대한환경공학회지*, **10**, 157 (1994).
 9. H. A. Elliott, M. R. Liberati, and C. P. Huang, Competitive Adsorption of Heavy Metals by Soils, *J. Environ. Qual.*, **15**(3), 214 (1986).
 10. 박도현, 황화수소를 제거한 흡착제의 산화 재생반응, *화학공학*, **30**(6), 700 (1992).
 11. 양은익, “굴 폐각의 콘크리트 잔골재로의 활용성”, 경남대학교 2001년도 봄 학술발표회 논문집, pp. 501-506 (2001).
 12. Island Pearl Oyster Shell Products, “Catalog : Vancouver Island Oyster Shell”, Qualicum Beach British Columbia, Canada (2001).
 13. <http://www.gsnd.net/Planman/budget/2001-1/3130.txt>.
 14. A. Kabata-Pendias and H. Pendias, “Trace Elements in Soils and Plants”. CRC Press. Inc. New York (1984).
 15. A. Tessier, P. G. C. Campbell, and M. Bisson. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals, *Anal. Chem.*, **51**, 844 (1994).