

ORIGINAL ARTICLE

패각 분말기반 과산화칼슘 제조와 산소 유리 특성

유길선 · 안지은 · 조대철* · 권성현¹⁾

순천향대학교 에너지환경공학과, ¹⁾경상대학교 해양환경공학과(공학연구원)

Preparation of Calcium Peroxide Originated from Oyster Shell Powder and Oxygen Releasing Ability

Gilsun Yoo, Jieun An, Daechul Cho*, Sung Hyun Kwon¹⁾

Department of Energy and Environmental Engineering, Soonchunhyang University, Asan 31538, Korea

¹⁾Department of Marine Environmental Engineering/Engineering Research Institute(ERI), Gyeongsang National University, Tongyoung 53064, Korea

Abstract

Bioremediation in situ is heavily dependent on the oxygenic environment which would provide the dwelling microorganism with sufficient oxygen. The situation could be easily resolved with supply of an Oxygen Releasing Compound (ORC). In this paper we prepared that sort of material out of oyster shell powder (mostly calcium carbonate) that prevails every shore areas of the country. We used two different oxidizing methods in the first step of the whole manufacturing process—conventional heating in a furnace and an ultrasound generator to obtain calcium oxide. Then that calcium oxide was further oxidized into calcium peroxide which may release oxygen under a moisturized condition. The oxygen releasing experiments were run to test the performance of our products, and to determine the gas kinetics during the experiments. Interestingly, calcium peroxide derived from ultrasound treatment was much more energy-effective as ORC than that from furnace heating although the heat derived process was better than that of ultrasound in terms of oxygen content and its releasing rate. We also found that most of the data collected from the gas releasing experiments fairly supported an ordinary 1st order kinetics to oxygen concentration, which shaped a sharp discharge of oxygen at the very early moment of each test.

Key words : Bioremediation, Oxygen releasing compound, Calcium peroxide, Ultrasonication

1. 서론

토양환경, 호소 및 해양 저질, 지하수 복원 등 자연의 치유과정을 모방하는 환경처리 공정은 산소의 존재에 크게 의존하고 있다. 토착하는 미생물 군집에 적절한 산소를 공급함으로써 본래 미생물에 의한 오염물질의 분

해과정을 개시하고 또 촉진할 수 있다. 이러한 목적으로 칼슘 과산화물과 마그네슘 과산화물이 즉석 산소 공급제로 각광받고 있다(Bianchi-Mosquera et al., 1994). 주요 대상 오염물질은 BTEX, 휘발유계 유기탄소(GRO; C₆-C₁₀₋₁₂), 디젤계 유기탄소(C₈₋₁₂-C₂₄₋₂₆), 일반 유류, 코울타르, MTBE, TBA, DCE, VC 등 매우 다양하다. 실제

Received 30 April, 2018; Revised 3 July, 2018;

Accepted 20 July, 2018

*Corresponding author: Daechul Cho, Department of Energy and Environmental Engineering, Soonchunhyang University, Asan 31538, Korea

Phone: +82-41-530-1341

Email : daechul@sch.ac.kr

The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.

© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

현장에서 사용되는 PermeOx, RegenOx 또는 PersulfOx, Petrocleanze 등 상용화된 제품들이 그 예이다 (PeroxyChem Inc.; Regenesis Inc.). 대표적인 산소공급제의 원료는 칼슘으로서 탄산칼슘이나 황산칼슘 형태로 자연에 존재한다. 다른 한편 우리나라 굴 수하식 양식장으로부터는 연간 10만톤 정도의 굴 폐각-연 28만여톤 양산/18만톤 재활용(Bhang et al., 2007; Lee et al., 2009)을 칼슘원료(탄산칼슘(CaCO₃) 94%)로 활용 가능하다. 한편 현재의 과산화칼슘의 저질 개선 등(Aelion et al., 1991; Acton et al., 1992; Adams et al., 1992) 활용성에 비해 산소공급제의 체계적 연구는 매우 미진한 상황이다. 범용적 Oxygen Releasing Compound (ORC)의 무게 대비 산소 함유량은 대개 10% 수준이고 특수 제품이 15~18% 수준이며 분말 형태나 알갱이로 제품화되어 현장에서는 슬러리 혼합물의 상태로 적용된다. 즉 ORC는 산소 함유량이 중요하며 또한 방출을 고려한 구조적 특성(분말의 다공성과 표면 구조 등)이 핵심 기술이라 할 수 있다. 산화된 칼슘 등의 정확한 분석이 어렵고 과잉 산소를 포함하는 과산화물의 표준화된 제조법이 정립되어 있지 않아 대개 furnace에서의 과잉열에 의한 산화법을 주로 사용하고 있다(Lyman et al., 1985). 여기에 과산화수소 등 화학 산화제를 적정하여 과산화 화합물을 제조하는 것이 일반적이다. 과잉 산소 포함 분자그룹의 열분해/열적 재조합과 산소를 부착하는 방법인 과산화 반응을 적절히 '조절' 가능한 제조법의 혁신이 요구된다 하겠다. 본 연구그룹은 강열방식의 전통적 열 재조합 공정을 대체할 방법으로 초음파 적용을 고려하여 보았다. 초음파 발생기로 cavity 효과를 발생시켜 칼슘화합물의 분자그룹을 해체하고 산소를 결합시킴으로써 산화칼슘을 제조하고자 한다. 그 이후의 공정은 전통 표준 공정에 따라 과산화수소를 가하는 2차 산화 공정을 진행시켰다. 이와 같이 에너지 효율과 공정의 단순성을 제고하여 과산화칼슘을 제조한 후 산소발생 효율을 비교하였다. 또한 산소발생 시험을 통하여 산소 발생의 동력학과 수용액중 포화 산소의 동적 거동도 함께 조사하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 굴 폐각 분말 준비

과산화칼슘의 제조 원료로서 국립경상대학(경남 통

영)에서 제공한 분말형태의 굴 폐각을 사용하였다. 굴 폐각 시료의 높은 탄산칼슘 함량을 감안하여 별도의 전처리 없이 모든 제조실험에 사용하였다. micritrac사의 nanotrac150을 사용하여 시료의 입도를 분석한 결과 평균 크기는 4.89 μm [최대입경 5.26 μm , 최소입경 2.03 μm]으로 측정되었다. 시료의 가공과 산소발생 실험에는 모두 2차 증류수를 사용하였다.

2.2. CaO₂ 제조 방법

2.2.1. 전기로를 사용한 CaO₂ 제조

일반적인 CaO₂의 제조는 다음의 3단계 반응으로 완성된다고 알려져 있다.

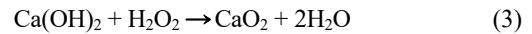
(열 분해 및 일차 산화)



(수산화 반응; 물 첨가)



(이차 산화)



본 실험에서는 먼저 굴 폐각 분말 10 g을 정량하여 도가니에 넣어 전기로(furnace; 싸이언사 HY-800S)에서 900°C 온도 하에 10분간 가열하였다. 그 다음 가열한 굴 폐각을 상온이 될 때 까지 방냉시킨 후 얼음 bath 하에서 물 4 mL와 혼합하였다. 이 과정에서 만들어진 굴 폐각 슬러리는 위의 식 (2)에서 보이는 수산화칼슘(Ca(OH)₂)의 형질을 가진다. 생성된 수산화칼슘 슬러리에 과산화수소(함량 30% H₂O₂)를 1 mL~5 mL 범위로 용량을 1 mL 씩 순차적으로 늘려 주입하여 과산화칼슘(CaO₂)을 제조하였다. 과산화수소는 이 과정(식 3)에서 산화제로 작용하여 CaO 격자구조에 1개의 산소원자를 추가 결합시킨다. 제조된 CaO₂는 건조기(덕산 과학 DS-DO2)에서 80°C로 1차 건조하여 완전히 굳은 그레놀 상을 절구로 분쇄한 후 120°C 온도에서 2차 건조하여 잔여 수분을 최대한 제거하였다. 건조된 분말 CaO₂를 절구에서 가볍게 milling하여 재차 분말화 하였다. 이 분말을 차후 산소발생량 측정 실험에서 시료로 사용하였다.

2.2.2. 초음파 발생기를 사용한 CaO₂ 제조

굴 폐각 50 g을 정량하여 물 100 mL와 혼합한 뒤 초음파 분쇄기(ULTRA-TURRAX사 T18 basic, USA)를

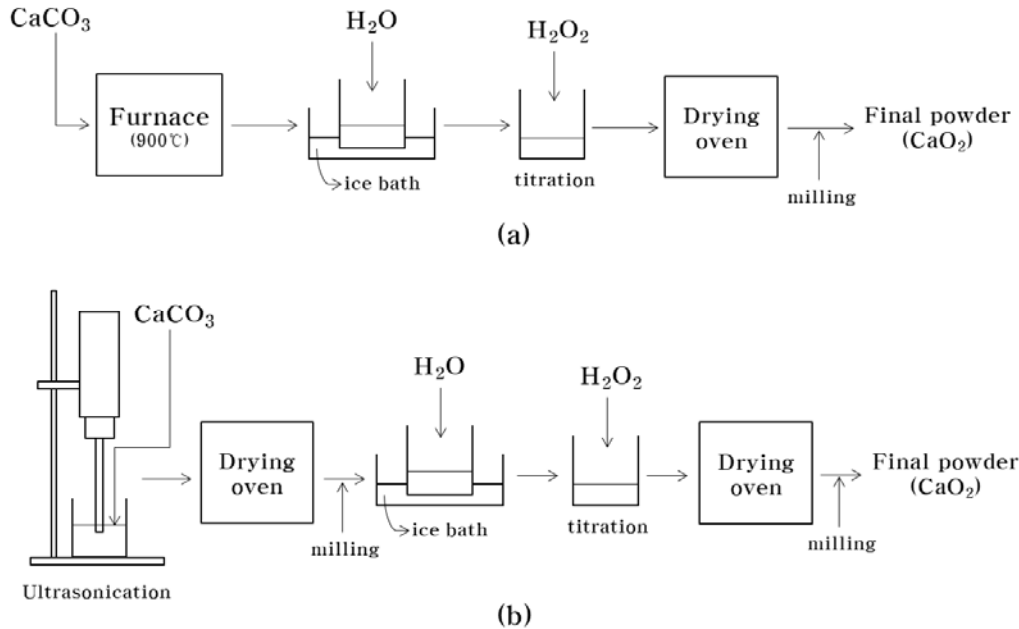


Fig. 1. Schematic diagram of two CaO₂ preparation procedures using (a) Furnace (b) Ultrasonication (US).

사용하여 5분, 15분, 60분 동안 초음파 처리하였다. 그 다음 2.2.1에서와 같이 건조기에서 완전히 굳은 시료를 절구로 분쇄하여 얻은 분말을 다음 공정 식(2),(3)에 사용하였다. 위의 두 가지 CaO₂ 제조과정을 Fig. 1에 간단히 도식하였고 두 가지 방법으로 제조된 CaO₂의 원소조성을 비교를 위해 Sigma aldrich사의 CaO₂ (Ca 55.60%, 44.39%)를 사용하여 비교했다.

2.2.3. CaO₂로 부터 산소발생량 측정(DO)

CaO₂ 시료분말을 200 mL 바이알병에 담아 준비하고 여기에 물 50 mL를 주입한 후 DO 미터기(DO Meter; Thermo사 Orion 3 Star DO Meter)를 사용하여 용존산소 농도 및 산소발생량을 계량하였다. 시료분말에 물을 주입할 때는 미세 분말이 공기중에 비산하지 않도록 병벽을 따라 천천히 흘려 넣었다. 또한 물 주입과 산소발생 측정직전까지 외부 공기가 유입되지 않도록 실험장치와 측정기기를 세심히 배치하였다. 바이알병 뚜껑에 전극(probe; Thermo사 Orion 083005MD)의 지름과 상응하는 크기의 구멍을 뚫어 전극을 삽입·고정한 후 틈새를 밀봉하고 연속적으로 산소발생량을 측정을 하였다. 실험장치도는 Fig. 2에 나타내었다.

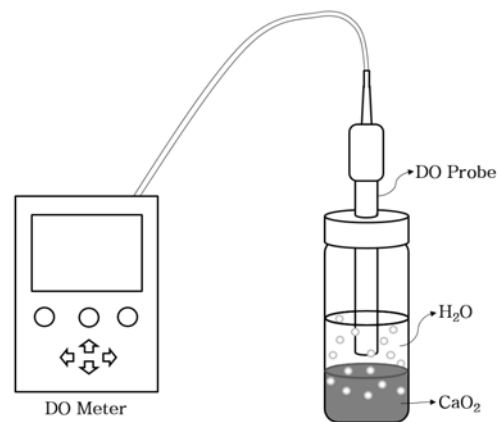


Fig. 2. Experimental apparatus for measurement of dissolved oxygen concentration in a continuous mode.

2.2.4. 산소발생과 소멸(방출)의 동력학

처음 수중에 존재하는 산소는 포화상태로 가정한다. 또한 시료 CaO₂의 표면이 물과 접촉(반응)하면 수이 O₂를 해리, 방출하게 된다. 이 때 [O₂]는 순 발생산소 즉, [측정 산소농도 - 물의 포화산소농도]를 의미한다. CaO₂의 산소부위가 물과 접촉하면 O₂가 해리되므로 식(4)가

물질보존에 의해 성립한다. 가장 단순한 langmuir식 개념에 근거하여 현재 CaO_2 농도에 근거하여 일정 속도로 산소발생이 이루어진다고 가정하면 다음 식(5)와 같이 쓸 수 있다. 또한 시료로부터 산소발생이 완료되면 과포화된 상태의 용존산소량은 포화상태를 향하여 1차적으로 감소(산소의 수용액중 방출)하게 된다(Chevalier and McCann., 2008; Wang et al., 2016).

$$[\text{CaO}_2]_0 = [\text{CaO}_2] + [\text{O}_2] \quad (4)$$

$$r_{\text{CaO}_2} = \frac{d[\text{CaO}_2]}{dt} = -k[\text{CaO}_2] \quad (5)$$

그러므로 식(5)를 산소농도에 기초하여 다시 쓰면

$$r_{\text{O}_2} = \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k[\text{CaO}_2] = k\{[\text{CaO}_2]_0 - [\text{O}_2]\} \quad (6)$$

와 같다.

$[\text{O}_2]$ 를 간단히 C , $[\text{CaO}_2]_0$ 을 C_{a0} 라고 하면,

$$r_C = \frac{dC}{dt} = k(C_{a0} - C) \quad (6)'$$

식(6)'을 연는다. 식(6)'은 적분하여

$$\ln \frac{C_{a0} - C}{C_{a0} - C_0} = kt \quad (6)''$$

식(6)''의 좌변과 시간에 대한 선형 그래프를 그려 추세선을 작성하면 그 기울기로 부터 산소 발생속도 상수, k 를 구할 수 있다. 그리고 시료에서 발생한 산소의 총량은 식(6)''이 적용되는 구간 $t[0, t_s]$ 사이에서 다음과 같이 구하였다.

즉,

$$\begin{aligned} \text{부피당 산소총 발생량} &= \int_0^{t_s} (r_C) dt \\ &= k \int_0^{t_s} (C_{a0} - C) dt = C_{a0} (1 - e^{-kt_s}) \end{aligned} \quad (7)$$

3. 결과 및 고찰

2절에서 열 분해 산화법, 초음파 산화법으로 제조한 CaO_2 에 대하여 산소 발생 정도를 조사하였다. 이를 바탕으로 골짜기 분말의 CaO_2 로의 전화율, CaO_2 의 산소발생 속도 및 지속시간 등을 예측 또는 계량하였다. 또한 실험 결과를 토대로 제조법에 관한 메커니즘적 해석을 제시하고 토의하였다.

3.1. 열 분해법에 기초한 CaO_2 의 산소 발생 거동

열 분해 직후 과산화수소의 첨가에 따른 CaO_2 시료의 DO 변화 농도를 Fig. 3에 도시하였다. 산소 발생은 물과의 수화(hydration)와 함께 즉각적이었고 30초 이내의 급격한 S자형 상승곡선으로 나타났다. 최고 용존산소 농도는 T1 (T1: titration H_2O_2 1 mL T2: titration H_2O_2 2 mL, T3: titration H_2O_2 3 mL)의 6.3 mg/L로 나타났고 H_2O_2 첨가량이 적거나 과잉 일 때 최저 DO를 보였고 원소조성분석결과 C 9.7%, O 48.2, Na 0.6%, Si 0.3%, Ca 37.3%로 구성되어있다. 또한 산소 발생이 멈춘 후 기체의 거동은 단순히 과 포화된 산소가 공기 중으로 서방되어 최종적으로 기-액 평형에 도달하는 것으로 관찰되었다. 현장 ORC 투입 시에는 고체 시료에서의 산소 방출

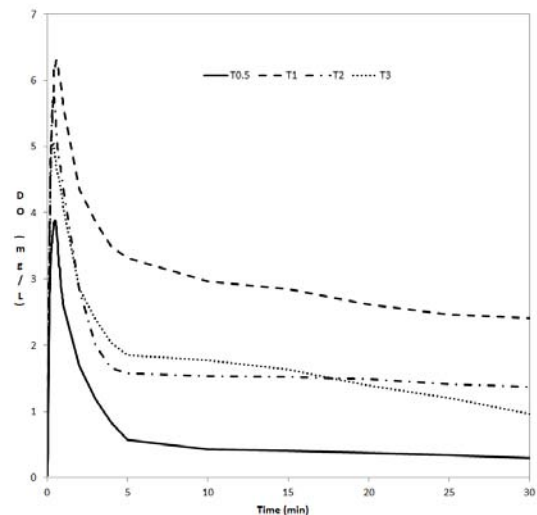


Fig. 3. Oxygen generation in terms of dissolved oxygen concentration from CaO_2 sample prepared with excessive heating (legends represent amount of H_2O_2 added).

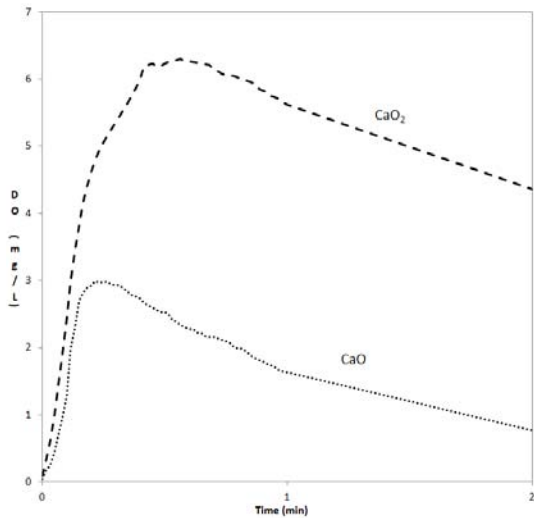


Fig. 4. Comparison of oxygen generation from each sample of CaO and CaO₂ prepared with excessive heating.

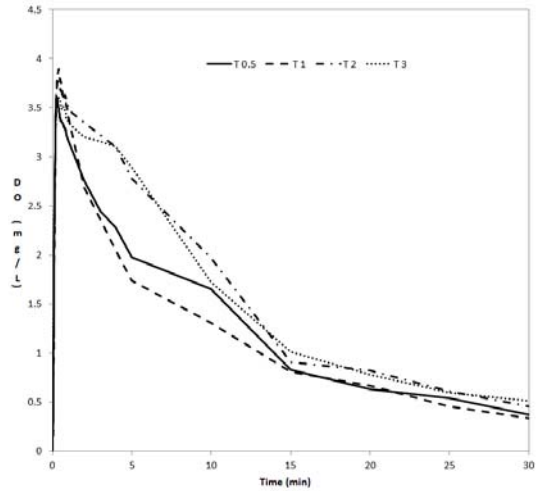


Fig. 5. Oxygen generation from CaO₂ sample prepared with ultrasonication in terms of DO.

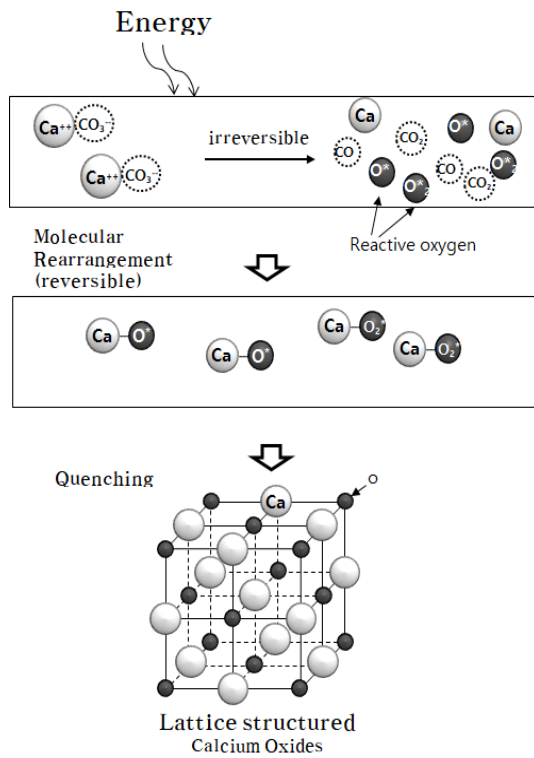


Fig. 6. Feasible molecular changes during CaO manufacturing process with an external energy input.

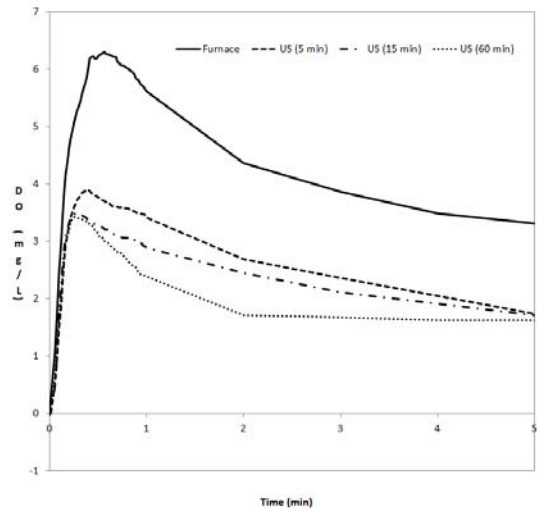


Fig. 7. Comparison of oxygen generation of CaO₂ samples from different preparation methods (Furnace means 'heating' and US legends denote ultrasound treatment with applied time).

Table 1. Energy consumption for CaO₂ manufacturing methods

Method	Power (kW)	Time (sec)	Energy (kJ)
Heating	9	600	5400
Ultrasound	0.5	600	300

출 시간 뿐 아니라 액상에 산소가 포화농도 이상으로 잔류하는 시간까지 포함하므로 기대보다 더 장시간 산소 공급효과가 지속된다. Fig. 4는 열 분해로 1차 합성된 CaO와 추가 H₂O₂ 산화에 의해 제조된 CaO₂의 산소발생을 비교한 것이다. 흥미롭게도 CaO의 산소발생은 CaO₂ 1/2 수준으로 드러나 분자 구조에서 예상된 같은 site에 1개의 산소가 결합된 CaO가 H₂O₂ 추가 산화에 의해 또 다른 산소가 추가 결합된 것으로서 본 실험에서 수행한 제조법의 적합성을 대변한다고 판단된다.

3.2. 초음파 분해를 기초로 한 CaO₂의 산소발생 거동

한편 초음파 에너지를 사용한 CaO₂ 시료에 대하여 산소 발생 거동을 살펴보았다(Fig. 5). 추가 적정한 H₂O₂의 양에 무관하게 최고 DO 값은 3.5~4.0 mg/L에 머물러 열 분해 CaO₂에 비하여 상대적으로 낮은 산소발생량을 보였고 원소조성분석결과 CaO₂ 시료는 C 9.7%, O 51.5%, 기타무기물로 구성 되어있다. 또한 초음파 주사의 경우 5분 처리한 경우가 30분, 60분 등 장시간 처리한 시료보다 산소 발생량이 많았다(그림생략). 이는 과도한 초음파 주입이 CaCO₃의 분해 과정이나 분해 후 Ca·O의 재배열 과정에서 장애 요소로 작용할 수 있음을 시사한다. 관찰된 산소발생 패턴을 고려하여 Fig. 6과 같은 에너지 투입에 따른 탄산칼슘의 분해와 산화반응의 메커니즘을 제시할 수 있겠다. 즉 제시된 공정의 단계를 살펴보면 1차로 고온 또는 초음파 파동에 의해 이온결합에 묶여 있던 칼슘과 탄산 분자가 분리된다. 동시에 탄산기에서 CO나 CO₂가 발생되고 유리된 반응성 입자인 O*나 O₂*가 떨어져 나온다. 이 상태를 가역적인 ‘입자들의 재배열’ 과정으로 볼 수 있는데 온도나 압력의 변화

(quenching)로 인해 약한 전기적 인력이 작용하던 칼슘과 산소 간에 좀 더 강한 이온성 결합이 이루어진다. 수용액 중 초음파 적용 시에는 주위에 풍부한 H₃O⁺ 이온에 의한 산소 입자의 소모로 인해 이온성 결합 확률이 저하될 수 있다. 이와 같이 현재 제조 실험의 결과로부터 추론한 제시 메커니즘은 향후 연구에서 더 깊이 조사되어야 할 한계성을 갖지만 당 실험결과와 해석에 매우 유용하였다. Fig. 7를 통해 열 분해와 초음파 분해를 이용한 각 조건에서의 최대 산소발생을 확인할 수 있는데 열 분해 시료의 경우가 초음파 결과의 약 1.6~1.8배에 해당하였다. 열 분해를 적용하면 CaCO₃로부터 유리된 산소 원자(또는 분자)의 반응성 입자들이 quenching시 유리된 Ca 원자와 빠르게 재결합하여 CaO가 형성될 확률이 높다. 이에 반하여 초음파에 의해 발생한 cavity 에너지는 상대적으로 CaCO₃ 분해를 더디게 진행시키며 아울러 60~70℃ 수준의 수용액상에서 유리 산소의 칼슘과의 결합 정도도 낮을 것으로 판단된다. 그러나 이와 같은 초음파 처리 후 제조된 ORC의 산소 발생 수준이 900℃ 고온 열 분해를 거친 생성물의 1/2 수준에 달한다는 것은 주목할 만하다(참고: 상온화된 CaO의 산소함량이 5~8% 수준임을 감안할 때 초음파 ORC가 시판 CaO에 필적하는 산소 발생 수준을 보임은 매우 고무적이다). 초음파 처리의 ORC 제조에서의 비용효율성은 각 제조공정에 투입된 에너지의 비교를 통해 분명히 드러난다(Table 1).

3.3. 산소 발생의 동력학

2.2.4에서 도출한 산소발생 속도식에서 속도상수 k 를 구하고 단위 부피당 총 발생 산소량을 Table 2에 정리하였다. 1차 속도식을 가정하여 도출한 산소농도-시간

Table 2. Rate constant for oxygen generation and volumetric oxygen releases out of CaO₂ samples

Method	Rate constant (k)	O ₂ Generation (mg/L)
Heating		
T0.5	2.0288	3.94
T1	10.101	6.28
T2	7.4601	5.94
T3	5.7548	5.37
Ultrasound (5 min)		
T0.5	10.145	3.73
T1	10.549	3.93
T2	10.606	3.88
T3	7.576	3.72

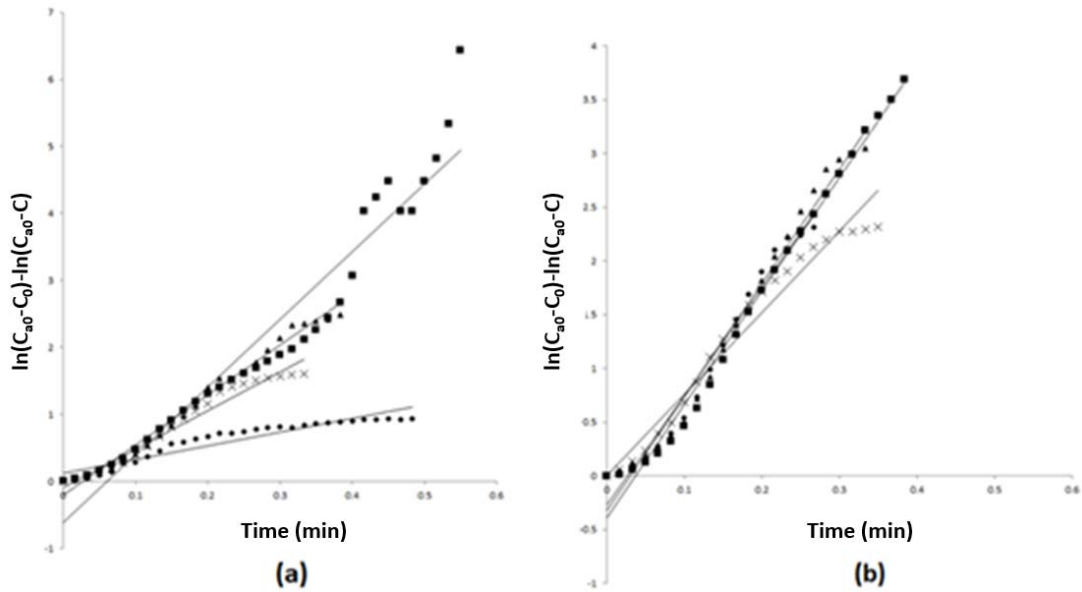


Fig. 8. Kinetic analysis of oxygen generation for given data out of (a) excessive heating and (b) ultrasound treatments (1st order was presumed).

plot을 선형화하여 실험 결과와의 부합성을 조사하였다. Fig. 8에 도시된 대로 실험결과는 제안된 속도식과 일치하였고 k 값은 에너지 투입 방식과 무관하게 7~10 1/min의 일관성을 보였다. 이는 제조된 ORC의 산소발생 패턴이 산소 함량과 크게 연관관계성이 없음을 말하는 바 ORC의 산소함량을 높일수록 일정량의 산소가 시간 비례적으로 방출됨을 의미한다. 한편 총 산소발생량은 최대 산소 농도와 같이 열 분해 공정의 경우가 초음파 보다 1.5~1.7 배 정도 높게 계산되었다.

4. 결론

굴 패각 분말을 원료로 칼슘 기반 ORC를 제조하는 방법을 새로이 제시하고 그 성능을 시험한 연구로서 다음과 같은 주요 결과를 도출하였다.

- 1) 전통적 열 분해 방식보다 초음파 분해방식이 제조 편의성이 높고 에너지 효율성 측면에서 우수하였다.
- 2) ORC로부터 산소발생 속도와 총량은 열 분해 (900℃)방법과 적정량의 과산화수소를 첨가했을 때 초음파 방식보다 2배 이상 높았으며 액상에서의 산소 유지 시간도 발생량에 비례하여 늘어났다.

3) 산소발생의 동력학은 발생 산소에 대한 1차 반응으로 파악되며 액상 산소 농도도 평형에 도달하기까지 느린 지수 함수적 감소 양상을 보였다.

4) ORC 제조 단계에서 에너지 투입에 의한 칼슘 및 탄산기의 분해, 유리 산소와 칼슘의 결합의 가역성, quenching 기술 등이 주요한 조절 변수임을 파악하였으나 메커니즘 확인과 중간 화합물 분석 등 추가 연구가 필요할 것으로 사료된다.

감사의 글

이 논문은 순천향대학교 학석사 연계프로그램 (유길선, 안지은)의 장학금 지원과 2017년 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 (2017R1A2B4008720)으로 수행되었음에 감사드립니다.

REFERENCES

Acton, D. W., Barker, J. F., 1992, In situ biodegradation potential of aromatic hydrocarbons in anaerobic ground waters, *J. Contam. Hydrol.*, 9, 325-352.
 Adams, W. J., Kimerle, R. A., Barnett, J. W., 1992,

- Sediment quality and aquatic life assesment, Environ. Sci. Technol., 26, 1864-1875.
- Aelion, C. M., Bradley, P. M., 1991, Aerobic biodegradation potential of subsurface microor-ganisms from a jet fuel-contaminated aquifer, AEM, 57, 57-63.
- Bhang, S. S., Bea, J. H., Jung, W. G., Kim, M. C., Jung, Y. G., 2007, Development of system for separating fixing code for sell having shell pulverizer, Journal of the Korea Society For Power System Engineering, 2007, 167-172.
- Bianchi-Mosquera, G. C., Allen-King, R. M., Mackay, D. M., 1994, Enhanced degradation of dissolved Benzene and toluene using a solid oxygen-Releasing compound, ground water monit. remed., 14, 65-154.
- Chevalier, L. R., McCann, C., 2008, Feasibility of calcium peroxide as an oxygen releasing compound in treatment walls, Int. J. Environ. Waste Manag., 2, 245-256.
- Lee, H. S., Park, D. W., Woo, D. S., 2009, A Study on physicochemical and calcination processed characteristic of oyster shell, Journal of academia-industrial technology., 10, 3971-3976
- Lyman, W. J., Glazer, A. E., Ong, H., Coons, S. F., 1985, An Overview of sediment-sorbed contaminants tested in the national status & trends program, NOAA technical memorandum, NOAA, Seattle, WA.
- PeroxyChem Inc., 2018, <http://www.peroxychem.com/chemistries/calcium-peroxide/products/permeox-ultra>
- Regenesis Inc., 2018, <https://regenesis.com/en/treatable-contaminants/>
- Wang, H., Zhao, Y., LI, T., Chen, Z., Wang, Y., Qin, C., 2016, Properties of calcium peroxide for release of hydrogen peroxide and oxygen: A Kinetics study, Chem. Eng. J., 303, 450-457.