

재첩과 굴 패각의 소성에 관한 연구

이한섭[†]

용인대학교 환경·생명학부

A study on Calcination Characteristics of Corbicula japonica and Ostrea virginica

Han-Seob, Lee[†]

Division of Environment and Life Science, Yong In University
(Received Sep. 25, 2004/Accepted Nov. 25, 2004)

ABSTRACT

The calcination characteristics of the waste Corbicula Japonica and Ostrea virginica shell were examined for the future use as desulfurization sorbent. 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 samples 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 Corbicula Japonica and Ostrea virginica were usable in the viewpoint of the reuse of resource and the decrease of environmental pollution.

Keywords: calcination, waste shell

I. 서 론

최근 들어 사회적으로 환경 문제에 대한 위기의식이 확산되고 있고, 생활 수준이 향상됨에 따라 쾌적한 환경에 대한 욕구가 점차 높아지고 있다. 또한 폐기물의 처분에 있어서도 에너지와 자원을 회수하고 2차 오염 물질의 발생을 줄이는 접근하고 있다.

한 예로 굴 패각 이용에 있어서 패화 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.

재첩이나 굴 등 패각의 발생량은 연간 약 360,000톤에 이며, 이 중에서 종패 집합용으로 약 9.0%, 비료 및

공업용 원료로 약 1.0%가 재활용되고 나머지 90%는 공유수면 매립이나(39%), 해안방치(51%) 등으로 폐기되고 있는 실정이다. 이와 같이 막대한 양의 패각이 해안에 야적됨으로서 연안의 오염, 자연경관의 훼손 및 위생상 문제 등 여러 가지 환경 문제가 야기되고 있다. 따라서 정부와 학계에서도 공업용약품이나 사료화 등 다각도로 노력하고 있으나 적절하게 재활용하거나 최종 처분하는 방법을 모색하지 못하고 있는 실정이다.

패각의 주성분은 탄산칼슘이며, 얇은 막으로 여러 겹 둘러싸인 다공질체로서 표면적이 불규칙하고 비표면적이 커서 적절하게 가공할 경우 오염 물질에 대한 흡착 효율이 높을 것으로 예상된다. 본 연구에서는 폐자원을 재활용하고 환경오염을 감소시키기 위한 목적으로 재첩과 굴 패각을 소성시켜 온도와 소성 시간에 따른 소성특성을 조사하고 이용 가능성을 연구하였다.

II. 실험방법

1. 실험재료

굴 패각은 경기도 화성군의 사간지역의 어촌에 야적된 것을 수거하여 사용하였고, 재첩은 김포시 음식점에

[†]Corresponding author : Division of Environment and Life Science, Yong In University
Tel: 82-31-330-2749, Fax: 82-31-330-2886
E-mail : s210@nate.com

서 폐기물로 발생되는 것을 수집하여 사용하였다. 수집한 시료는 일차적으로 물로 세척하고 1.0N의 HCl 수용액에 4시간 동안 적체하여 유기물과 염분을 제거한 후, 잔존하는 불순물을 제거하기 위해 증류수로 24시간 이상 90°C에서 중탕 가열하고 수세하였다. 불순물이 제거된 시료를 건조기에서 넣어 72시간 건조시키고 일정 크기로 파쇄하여 표준 시료로 사용하였다. 표준시료와 시약(NaOH, H₂O₂, ether)을 2시간 반응시킨 후 건조기에 넣어 다시 72시간 이상 건조시켜 소성에 사용하였다.

2. 소성 실험

시료 일정량을 열중량 분석기(thermal gravity analysis, HP TGA-21)에 넣고 1,000°C까지 분당 40°C씩 승온하고 질소 가스를 주입하면서 열분해에 따른 시료의 소성특성을 파악하였다.

3. 정성, 정량 분석

시료의 정성 분석은 XRD(X-ray diffractometer, Rikaku PMG-52, 30 H#x16 mA)를 이용하여 Ni필터, CuK α radiation, scan range 10~80 θ , scan speed 8.0 θ /min의 조건으로 실험하고, JCPDS file에서 peak를 찾아 해석하였다. 그리고 정량 분석은 XRD[Ni 필터, CuK α radiation($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$)]를 이용하였으며 scan range 25~50 θ , scan speed 8.0 θ /min의 조건으로 실험하고, 자료 처리는 MgO를 표준 물질로 선택하여 내부 표준법을 이용하였다.

4. 시료의 구조 분석

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

III. 결과 및 고찰

1. 재첩패각의 소성특성

Fig. 1에 재첩패각의 TGA 곡선을 나타내었다. 약 200°C 이후부터 진행되고 550~640°C에서 갑자기 곡선의 변화가 생겨 1~2% 정도의 무게 감량이 일어나는 것을 볼 수 있다. 유기물의 분해 과정 중에 이런 현상이 발생하는 것은 발산을 동반한 것으로 시료의 일부가 외부로 튀어나가면서 갑작스런 무게 변화를 일으키는 것으로 판단된다. 약 700°C 부근에서 calcite(CaCO₃)에서 lime(CaO)으로의 소성 반응이 일어나기

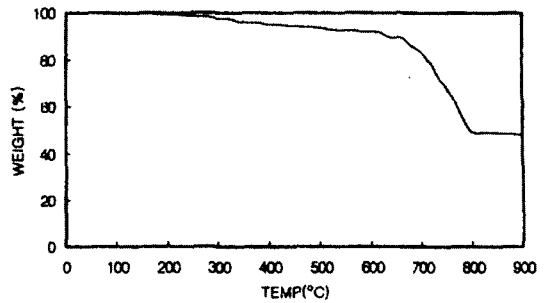


Fig. 1. TGA diagram of raw *Corbicula japonica*.

시작하고 800°C에서는 소성 반응이 거의 완료되어, 무게 감량의 변화 폭이 현저히 줄어들었다. 800°C 이후에서도 미약하나마 무게의 변화를 관찰할 수 있는데, 이는 시료가 미 반응 핵 모델(unreacted core model)의 이론에 준하여 일정 온도가 되면 시료 외부의 calcite(CaCO₃)가 lime(CaO)으로 전환되기 때문이다. 시료의 대부분이 소성 반응을 일으키나 핵 부분이 소성되는 데는 다소 시간이 요구되며 결정의 크기가 큰 시료들은 핵 부분의 반응이 일어나기 어렵다.

2. 굴 패각의 소성 특성

Fig. 2에 굴 패각의 TGA 곡선을 나타내었다. 유기물의 분해가 시작되는 300~400°C의 구간에서는 곡선의 변화 폭이 미약하다. 약 660°C에서 소성 반응이 시작되고 770°C 부근에서 대부분 lime(CaO)으로 소성된 것을 볼 수 있다. 또한 재첩의 TGA 곡선과 마찬가지로 미반응 핵 모델에 준하여 다소의 무게 감량을 보이고 있으나 변화의 정도는 재첩에 비해 미약하다. TGA 곡선형태는 재첩의 경우와 매우 유사하다. 튀김 효과가 발생하지 않았다는 점이 다르다. 이는 굴 패각이 얇은 막으로 여러 겹 쌓여 있어 표면적이 조금 크게 나타나고 물리적 강도가 떨어지기 때문에 40°C/min의 속도로 상승하는 온도 조건에서는 갑작스런 균열의 발생으로

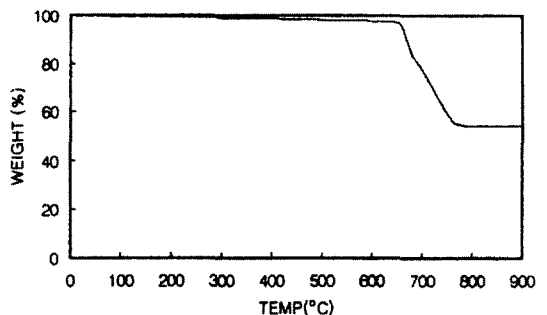


Fig. 2. TGA diagram of raw *Ostrea virginica*.

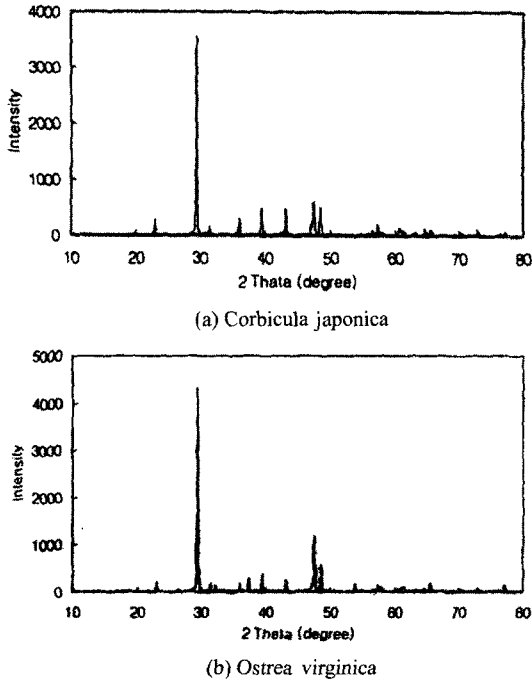
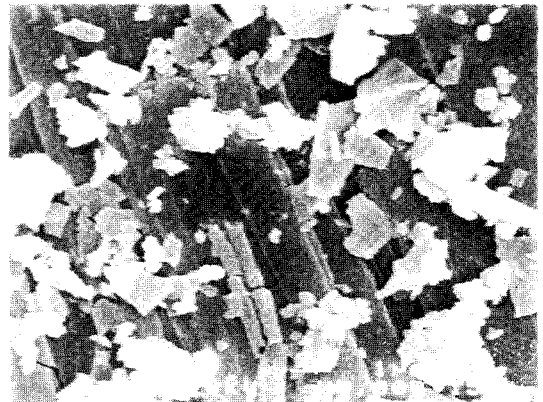


Fig. 3. XRD spectrum of raw *Corbicula japonica* and *Ostrea virginica*.



(a) *Corbicula japonica*



(b) *Ostrea virginica*

Fig. 4. SEM picture of raw *Corbicula japonica* and *Ostrea virginica*.

인한 발산 현상이 생기지 않는 것으로 보인다.

3. 소성 전 시료의 특성

재첩과 굴 패각의 X-ray 회절 스펙트럼에서 주 흡수대가 29.39이고, 그 외 23.05, 35.96, 39.40, 43.15, 47.50, 45.50, 57.39 등의 흡수대가 나타났다. JCPDS file에서 찾은 결과 calcite(CaCO₃)의 형태임을 알 수 있었다.

Fig. 3에 재첩과 굴 패각의 X-ray 회절 스펙트럼을 나타내었다.

두 패각의 top intensity 값이 다른 것은 성상에 따른 차이이며, 이물질이나 결정 구조의 영향이라고 생각된다. 재첩과 굴 패각의 X-선 회절 스펙트럼의 경우 bottom intensity는 비슷하나 굴 패각의 top intensity가 높은 것으로 보아 굴 패각의 성분이 재첩의 성분보다는 불순물이 적고 결정성이 좋다는 것을 알 수 있다.

Fig. 4에 재첩과 굴 패각 원 시료의 SEM사진을 나타내었다. 재첩은 함판을 층층이 쌓아 올린 모양이고 불순물이 다량 붙어있는 것을 볼 수 있다. 굴 패각의 전형적인 편상 구조이고 층간에 기공이 있는 것을 알 수 있다.

4. 시료의 소성

재첩은 600°C에서 calcite의 형태이고, 700°C 이상에서는 calcite와 lime이 공존한다. 800°C에서는 lime(CaO)의 peak가 더 높게 나타나 소성 완료전의 단계로 생각되며, 900°C에서는 lime(CaO)의 형태로 완전히 전환된 것을 볼 수 있다.

재첩은 900°C에서 2시간 소성시킨 시료로써 완전히 lime의 형태로 전환된 것을 볼 수 있다. 또한 굴 패각은 calcium계 시료임에도 불구하고 높은 소성 온도가 필요하고 흡수대 값이 낮게 나타났다. 재첩 원 시료의 TGA곡선에서 나타났듯이 800°C 부근에서 대부분의 소성 반응이 종결되었다.

또 재첩에는 굴 패각보다 Mg, Fe, Mn 및 Cu 등의 이물질이 더 많이 존재함을 알 수 있다. 한편 900°C에서 소성시킨 시료들의 흡수대 값이 떨어지는 이유는 고

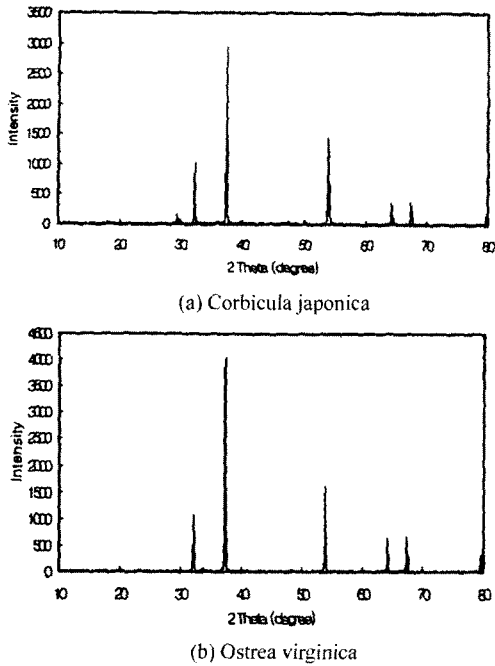


Fig. 5. XRD spectrum of firing *Corbicula japonica* and *Ostrea virginica*.

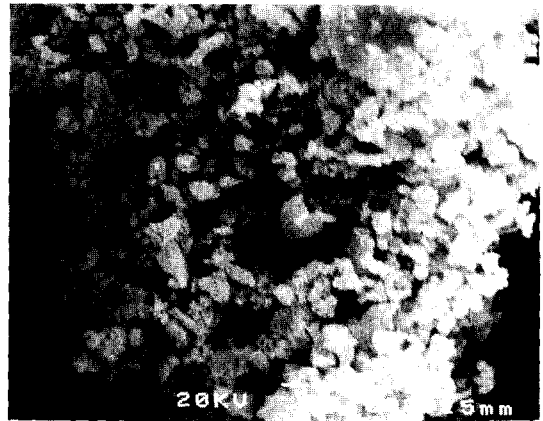
은 소성과정에서 기공 함몰과 결정 간의 결합으로 결정의 크기가 상대적으로 커졌기 때문이라고 생각된다. 굴 패각도 600°C에서는 calcite의 형태로만 존재하고, 700°C 이상에서는 calcite와 lime이 공존하며 800°C 이상에서는 소성 시간에 관계없이 모든 시료가 lime의 흡수대 값만을 나타내었으며 재첩보다도 소성 반응이 더 빨리 진행되었다. 그리고 이런 이유로 인해 굴 패각은 800°C에서 가장 높은 흡수대 값을 나타내고 있어 결정성과 흡착능이 가장 양호한 것으로 추측된다. 그 이유는 소성 온도가 상승함에 따라 결정들이 응집되어 기공이 함몰되고 소성 반응이 느려지며 결정의 크기가 커져서 비표면적이 작아지기 때문이다.

Fig. 6은 소성 시료의 SEM 사진이다. 재첩을 900°C에서 2시간 소성시킨 것으로 결정 간에 neck이 형성되어 3차원적 구조를 갖게 되고 원 시료에 비해 비표면적이 거칠게 된 것을 확인할 수 있다.

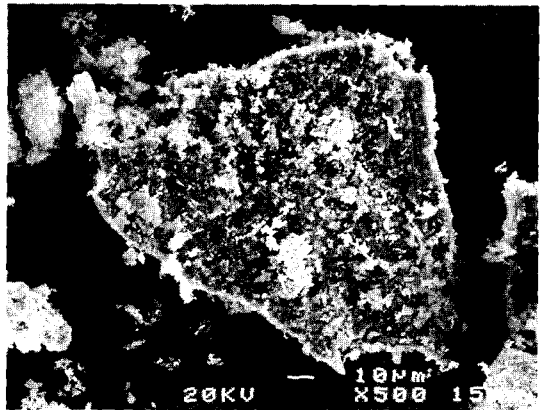
굴 패각은 500°C에서 3시간 소성시킨 것으로 결정의 크기가 재첩보다 큰 것을 알 수 있다. 형태는 원형에 가까우나 edge에는 각진 부분이 있다.

5. 시료의 정량 분석

Calcite와 lime을 일정 비율로 혼합하고 MgO를 표준



(a) *Corbicula japonica*



(b) *Ostrea virginica*

Fig. 6. SEM picture of firing *Corbicula japonica* and *Ostrea virginica*.

물질로 선정하여 20개의 표준 시료를 만들어 내부 표준법으로 계산하였다. 표준물질에 대한 calcite와 lime의 최대 강도를 회절분석법으로 구한 결과는 Fig. 7에 나타내었다.

(a)는 $CCaO/s$, (b)는 $CCaCO_3/s$ 에 대한 검량선이며 각각의 상관 계수는 0.9939, 0.9859이었다. 시료의 성분 분석 결과 재첩패각을 900°C에서 2시간 소성시키고, 굴 패각을 800°C에서 3시간 소성시켰을 때 100% lime으로 전환되었음을 알 수 있다.

한편 재첩 패각은 800°C에서 6시간 소성시켰을 때 $CaCO_3$ 가 3.47% 남아 있었고, 굴 패각을 700°C에서 6시간 소성시켰을 때는 lime이 14.53%이었다. 내부 표준법으로 정량 분석 결과는 XRD data와 거의 일치하였다.

따라서 재첩의 최적 소성 조건은 900°C에서 2시간,

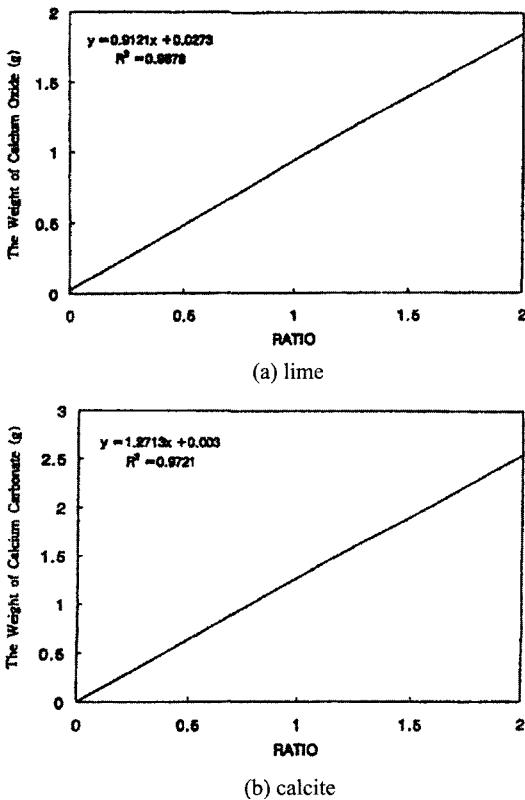


Fig. 7. The intensity ratio of lime and calcite for standard materials.

굴 패각은 800°C에서 3시간을 알 수 있었다.

IV. 결 론

1. TGA와 XRD 실험 결과 재첩과 굴 패각은 Calcite가 주성분으로 소성 반응에 의해 대부분이 lime 형태로 전환되었다. XRD data에서 top intensity/bottom

intensity의 수치가 가장 높았으며 재첩을 900°C에서 2시간 소성시키고, 굴 패각을 800°C에서 3시간 소성시켰을 때 결정성이 좋고 불순물이 적었다.

2. 시료의 표면구조는 소성하기 전에는 판상 층층구조에 불순물이나 가공이 있는 형태였으나 소성함으로써 결정 간에 neck이 형성되어 3차원적 구조를 갖게 되고 표면이 거칠게 되었다.

참고문헌

1. 박춘건 : 신학기, 화공재료, 문운당, 105, 1995.
2. 전지환 : 황화수소 제거를 위한 탈황제의 특성에 관한 연구, 경남대학교 산업대학원 석사학위논문, 1997.
3. 문병현 : 폐 굴껍질을 이용한 침적형 생물막법과 활성슬러지법의 유기물 제거의 비교 연구. 창원대학교 환경문제연구소 논문집, 129-137, 1995.
4. 이영우 : 노내 탈황에의 소성 반응 고찰. 대한환경공학회지, 10, 157-166, 1994.
5. 오광중 : 석회석 특성이 유동층 연소로의 탈황에 미치는 영향. 대한환경공학회지, 13, 37-44, 1991.
6. 박도현 : 황화수소를 제거한 흡착제의 산화 재생 반응. 화학공학, 30(6), 700-709, 1992.
7. 양은익 : 굴 패각의 콘크리트 잔골재로의 활용성. 경남대학교 2001년도 봄 학술발표회 논문집, 501-506, 2001.
8. <http://www.gsnd.net/~Planman/budget/2001-1/3130.txt>
9. Island Pearl Oyster Shell Products, "Catalog : Vancouver Island Oyster Shell", Qualicum Beach British Columbia, Canada, 2001.
10. Kabata-Pendias, A. and Pendias H. : Trace Elements in Soils and Plants. CRC Press. Inc. Sparks, Donald L. Environmental Soil Chemistry, Academic Press, 1984.
11. Tessier, A., Campbell, P. G. C. and Bisson, M. : Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 51, 844-851, 1994.
12. 농촌진흥청, 토양화학분석법, 1998.