



ORIGINAL PAPER

원저

굴폐각 재활용 방안에 관한 기초연구 -굴폐각 소성가공특성-

김종오[†], 이상은*, 이창호**

경상대학교 건설공학부(도시)/환경지역발전연구소, 고성군청*, 양산대학 기업시스템계열**

(2007년 12월 10일 접수, 2007년 1월 16일 채택)

A Study on Calcination Characteristics of Powdered Oyster Shell

Jong-Oh Kim, Sang Eun Lee*, Chang-Ho Lee**

Division of Construction Eng./EDRI, Gyeongsang National Univ., Go Seng Gun*, Yangsan College**

ABSTRACT

The objective of this study was to investigate the proper conditions of calcination and calcium extraction from powdered oyster shell. The physical characteristics such as particle size distribution, surface morphology, and thermal gravity were examined. The following results were obtained. As the powdered oyster shell was ignited in high temperature of 650°C to 950°C, the calcination reactions was effectively progressed. The amount of weight loss during calcination would be matched with the generation of carbon dioxide gas. In the calcination of powdered oyster shell, the amount of weight loss increased according to the increased of calcination temperature and the decrease of mean particle size. It was founded that the proper temperature and retention time of calcination was 850°C and 40 minute. In the extraction of calcium into liquid form using acid addition, the calcinated oyster shell was more effective than the non-calcinated shell. The liquid calcium extraction technique using the calcinated oyster shell needed more researches considering cost evaluation.

Keywords : oyster shell, particle size distribution, CEC, Recycling

초 록

본 연구는 대부분 매립 처분되고 있는 굴폐각을 소성가공을 통한 액상 칼슘제 추출을 목적으로 굴폐각의 이화화학적 특성과 열적특성 및 소성가공 후 폐각의 특성 등 액상 칼슘제 추출을 위한 기초연구를 수행한

[†]Corresponding author (kjo1207@gsnu.ac.kr)

결과 굴폐각 분쇄시 입자특성은 시료에 따라 입경의 차이가 큰 차이가 나타났으며, 소성온도에 따른 특성변화는 소성온도가 높을수록, 소성시간이 경과 할수록 무게감소량이 큰 것으로 나타났다. 또한 칼슘함량은 소성시간이 경과 할수록, 소성온도가 높을수록 칼슘함량이 증가하는 것으로 나타나 소성온도가 높고, 분말의 입자크기를 작게 할수록 소성가공이 가장 효율적인 것으로 나타났다. 아울러 소성가공된 폐각은 식물이 이용할 수 있는 양이온치환능력(CEC) 함량이 30~60배까지 증가하는 하는 것으로 나타나 소성 가공된 굴폐각을 식물에 유익한 영양소원으로 재활용 가능한 것으로 판단된다.

핵심용어 : 굴폐각, 입자크기, 양이온치환능력, 재활용

1. 서론

남해 청정해역을 중심으로 한 수산 양식업중 고소득 사업으로 평가 받고 있는 굴 양식업은 다량의 폐기물 발생으로 환경적 관점에서 많은 문제점을 나타내고 있다. 우리 나라에서 발생하는 굴폐각은 약 28만톤/년이 발생되어 18만톤/년이 굴이나 김(사상체) 채묘용 자재, 폐화석 비료 및 폐기물 처리업체 위탁처리 등으로 재활용되고 있으며, 나머지 미처리 10만톤/년은 사업장 주변 및 불법농지 전용 등으로 연안어장의 오염과 공유수면 관리상의 지장, 자연경관의 훼손 등으로 심각한 환경문제를 초래하고 있는 실정이다.¹⁾

천연의 폐각은 CaCO_3 가 주성분으로서 옛부터 비료, 사료로 소량 사용되어 왔고 습식합성법에 의한 화학적 제조에 의해 만들어지고 있는 CaCO_3 는 현재 각종 충전제, 종이코팅제, 안료, 화장품 및 의약품등으로 많이 사용되고 있다.²⁾ 또한 굴폐각은 소성 가공하여 생석회나 소화제 및 산성중화제 등으로 이용 가능하며 습담의 암거배수자재로 활용하거나 분쇄 가공하여 산성토양개량제로 이용할 수 있다.³⁾ 최근에는 흡착, 항균기능에 의한 수처리제로서의 활용, 수처리 접촉여재 활용, 탄산칼슘의 제조, 탈황제, 본차이나용 고품위 인산칼슘의 제조 및 복토재 활용등 여러 가지의 연구가 활발하게 진행되고 있다.^{4, 5)}

이에 본 연구는 대부분 매립처분 되고 있는 굴폐각을 소성가공을 통한 액상 칼슘제 추출을 목적으로 폐각의 이화학적인 특성과 열적특성, 소성가공 후 폐각의 특성을 통하여 액상 칼슘제 추출을 위한 기초연구를 수행하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 실험재료

본 연구에서 실험에 사용한 폐각은 사천시에 소재한 녹색화학에서 수거, 운반하여 수돗물에 세척하여 250℃에서 건조한 후 방냉한 1차 파쇄와 2차 파쇄과정의 시료를 채취하여 사용하였다.

2.2 실험방법

굴폐각의 체분류에 따른 입자특성실험은 2,000 μm , 850 μm , 150 μm , 63 μm , 53 μm , 45 μm , 38 μm , 26 μm 크기의 체를 이용하여 분리 후 분말도를 측정하였으며, 소성온도에 따른 입자별 무게감소는 생산 공정에서 채취한 시료와 수분 및 유기물로 인한 무게감소의 영향을 없애 주기 위해서 전기로에서 600℃에서 30분간 가열한 시료를 데시케이트에 보관 후에 실험하였다. 시료의 유기물, 무기물 측정은 폐기물 공정시험법에 준하여 측정하였으며, 칼슘함량은 폐기물공정시험법에 준하여 폐각 1g을 질산-염산에 의한 분해를 실시한 후 단계적으로 희석하여 ICP를 사용하여 측정하였다.

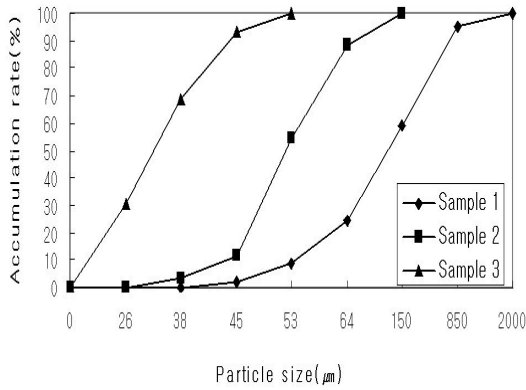
3. 실험결과 및 고찰

3.1 체분류에 의한 입자분포 특성

폐각분말의 체분류 실험 결과 [Fig. 1]에 나타난 바와 같이 각각의 시료에서 입자 크기가 큰 차이를 나타내고 있다. 시료1은 150 μm 체에서 55.16%로 가장 많이 분리 되었고, 850 μm 체에서 31.83%가 분리되었다. 시료2는 53 μm 체에서

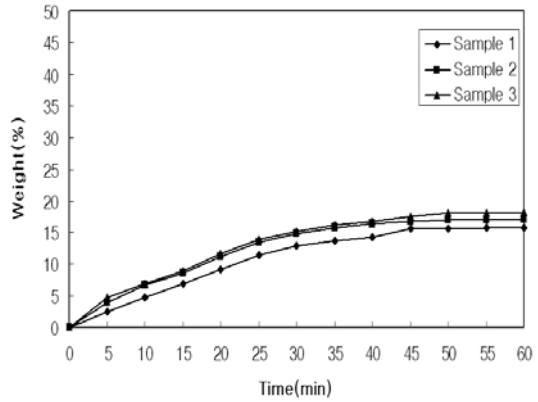
42.65%, 63 μm 체에서 34.37%가 분리되었고, 시료3은 26 μm 체에서 분리된 양이 38.15%로 가장 높게 나타났다. 또한 26 μm 체를 통과한 양 또한 30.32%로 분리되어 입경이 아주 작음을 보여주고 있어 각 시료에 따라 입경의 차이가 상당히 높게 나타나고 있다. 이는 향 후 폐각의 자원화시 공정에 따른 입자분포에 대한 경제성 고찰이 필요할 것으로 판단된다.

3.2 소성온도 및 시간에 따른 입자별 무게 감소율

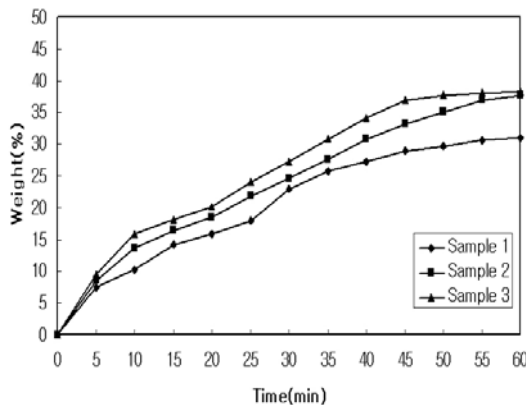


[Fig. 1] Particle size characteristics of powdered oyster shell.

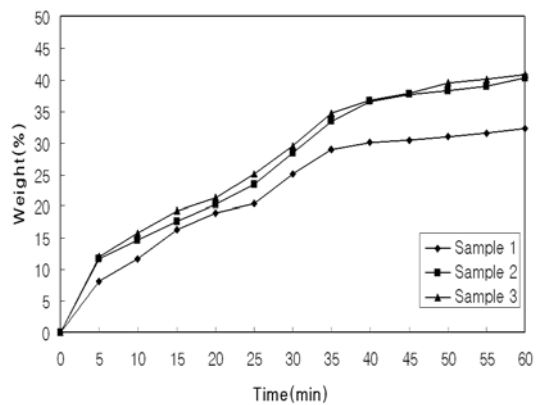
생산공정에서 채취한 각각의 Sample에 소성온도를 750 $^{\circ}\text{C}$, 800 $^{\circ}\text{C}$, 850 $^{\circ}\text{C}$, 900 $^{\circ}\text{C}$, 950 $^{\circ}\text{C}$ 로 달리 하여 시간경과에 따른 무게변화 측정된 결과 [Fig. 2], [Fig. 3], [Fig. 4], [Fig. 5], [Fig. 6]에 나타난 바와 같이 무게 감소율(%)는 Sample 1 < Sample 2 < Sample 3의 순으로 나타났다. 또한 소성온도에 따른 무게 변화는 750 $^{\circ}\text{C}$ < 800 $^{\circ}\text{C}$ < 850 $^{\circ}\text{C}$ < 900 $^{\circ}\text{C}$ < 950 $^{\circ}\text{C}$ 순으로 나타나 소성온도가 높을수록 소성시간이 경과할수록 무게감소량이 큰 것으로 나타났다. 일반적으로 굴폐각은 660 $^{\circ}\text{C}$ 에서 소성반응이 시작되어 770 $^{\circ}\text{C}$ 부근에서 대부



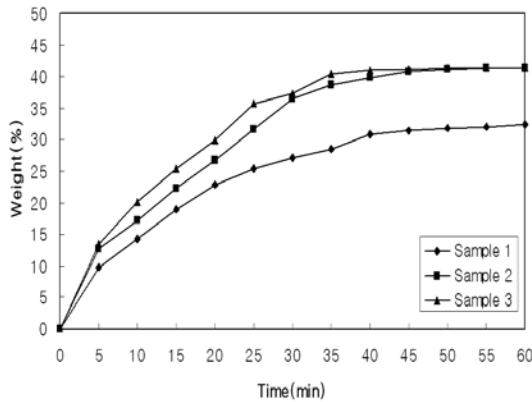
[Fig. 2] Weight variation according to calcination under the heating condition of 750 $^{\circ}\text{C}$.



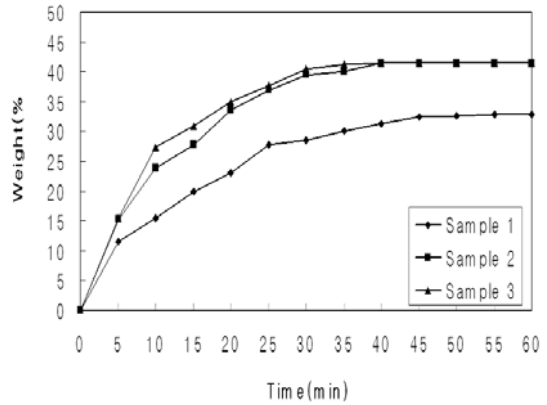
[Fig. 3] Weight variation according to calcination under the heating condition of 800 $^{\circ}\text{C}$.



[Fig. 4] Weight variation according to calcination under the heating condition of 850 $^{\circ}\text{C}$.



[Fig. 5] Weight variation according to calcination under the heating condition of 900°C.



[Fig. 6] Weight variation according to calcination under the heating condition of 950°C.

분이 lime (CaO)으로 소성 전환되는 것으로 알려져⁶⁾ 굴폐각 소성시 750°C~800°C의 온도가 가장 적절한 범위로 판단된다.

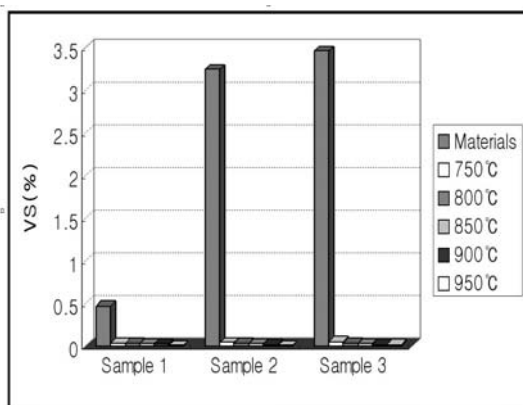
3.3 소성 전 후의 유·무기물 함량 변화

굴폐각은 구조자체가 얇은 막으로 여러 겹 쌓여 있어 표면적이 불규칙하고 비표면적이 높아 오염 물질에 대한 흡착효율이 높은 것으로 알려져 있다⁷⁾. 그러나 본 연구에서는 굴폐각의 흡착 효율성 보다는 소성분말에 대한 특성연구를 목적으로 행한 실험을 각각의 온도에서 10min, 40min동안 소성한

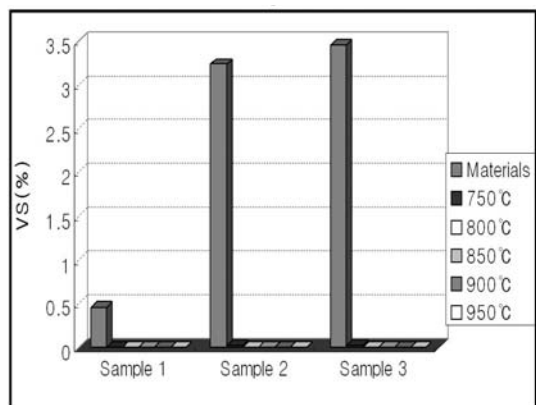
결과 [Fig. 7], [Fig. 8]에 나타난 바와 같이 유기물 함량이 0.46%~3.5%에서 소성 후에는 0.1% 이하로 감소되는 것으로 나타났다 그러나 소성시간에 따른 변화는 작은 것으로 나타나 굴폐각 분말 시 유기물 함량조절을 위한 소성시간은 적을수록 경제적으로 것으로 나타났다. 한편 무기물은 대부분 온도에서 99%이상으로 나타났다.

3.4 소성 전 후의 칼슘함량

소성시간과 온도에 따른 칼슘함량 변화를 살펴보기 위하여 750, 850, 950°C에서 각각 10, 40분



[Fig. 7] VS variation according to calcination under the heating condition of 10 minute.

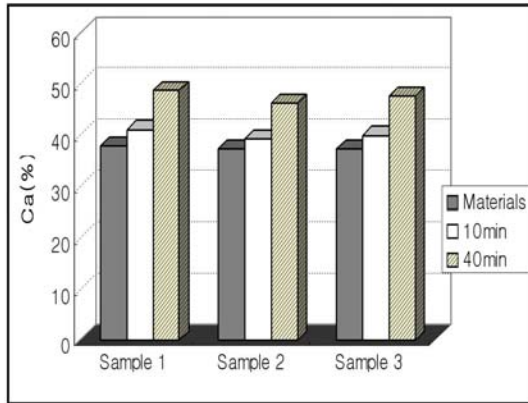


[Fig. 8] VS variation according to calcination under the heating condition of 40 minute.

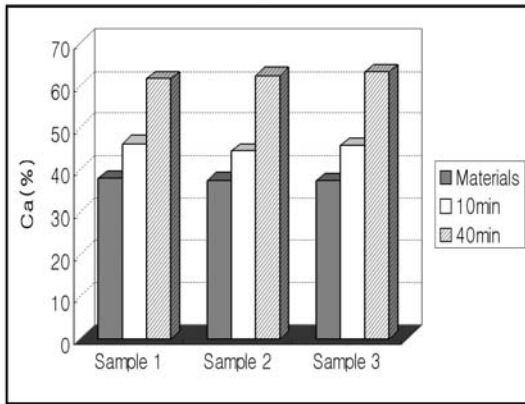
동안 소성한 시료의 칼슘함량 변화 측정 결과 [Fig. 9], [Fig. 10] [Fig. 11]에 나타난 바와 같이 소성시간이 경과할수록, 소성온도가 높을수록 칼슘함량이 증가하는 것으로 나타났다.

3.5 소성전 후 작물에 필요한 무기성분 함량

식물에 필요한 무기성분이 소성온도와 소성시간에 따라 변화를 측정 한 결과 [Table 1]에 나타난 바와 같이 소성온도 및 소성시간이 길어질수록 P₂O₅ 및 OM의 함량은 감소하는 반면 pH는 상승하고 알칼리분이 증가하고 있다. 따라서 소성 후에 알칼리분 및 pH의 증가로 토양개량의 효과가 증가



[Fig. 9] Ca variation according to calcination under the heating condition of 750°C.



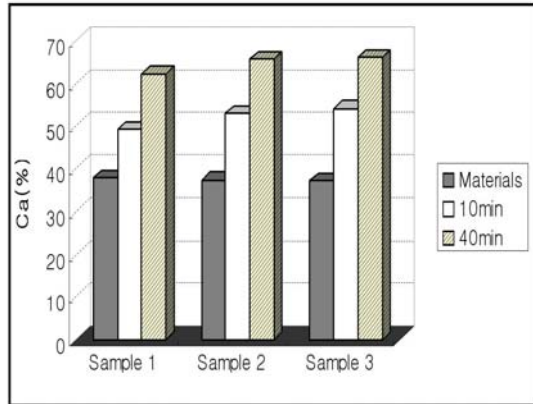
[Fig. 10] Ca variation according to calcination under the heating condition of 850°C.

할 것이라고 판단되며, 특히 식물이 현재 이용 가능한 무기성 양이온을 나타내는 양이온 치환용량(CEC)이 30~60배까지 증가하여 작물재배 효과가 향상될 수 있을 것으로 판단된다⁸⁾.

4. 결론

본 연구는 다량의 칼슘화합물을 함유하고 있으나 자원화 되지 못하고 대부분 폐기되고 있는 굴폐각을 소성, 가공을 통하여 액상 칼슘제로 활용하고자 폐각분말의 소성가공 특성에 대한 기초연구를 수행한 결과 다음과 같다.

- 1) 굴폐각 분쇄시 입자특성은 시료에 따라 입경의 차이가 큰 차이가 났으며 소성온도에 따른 특성변화는 소성온도가 높을수록, 소성시간이 경과 할수록 무게 감소량이 큰 것으로 나타났다. 또한 유기물함량은 소성전이 낮고 무기물은 대부분의 온도에서 높은 것으로 나타났다.
- 2) 칼슘함량은 소성시간이 경과할수록 소성온도가 높을수록 칼슘함량이 증가하는 것으로 나타나 소성온도가 높고, 분말의 입자크기를 작게 할수록 소성가공이 가장 효율적인 것으로 나타났다.
- 3) 소성가공된 폐각은 식물이 이용할 수 있는 양이온 치환용량(CEC) 함량이 30~60배까지 증가하는 것으로 나타나 소성 가공된 폐각을



[Fig. 11] Ca variation according to calcination under the heating condition of 950°C.

[Table 1] Inorganic Compound Variation According to Calcination under the Heating Condition of 750°C, 850°C, 950°C

Item	Temp.	Time	pH (1:5)	P ₂ O ₅ (mg/kg)	OM (g/kg)	EX.Cations(meq/100g)				CEC (meq/100g)	EC (dS/m)	Alkalinity (%)
						K	Ca	Mg	Na			
Material	-	-	9.93	20	4.3	0.20	6.42	0.27	3.18	3.30	10.07	50
Calcination	750°C	10min	11.23	9.8	2.3	0.26	78.45	0.25	3.25	82.21	6.45	54
		40min	11.45	4.5	1.3	0.31	223.51	0.12	3.20	227.14	6.84	68
	850°C	10min	12.62	3	1.1	0.41	422.57	0.02	3.31	426.31	25.89	72
		40min	12.48	6.5	2.1	0.31	143.21	0.13	3.57	147.22	24.68	56
	950°C	10min	12.20	6.6	2.8	1.01	153.41	0.02	4.98	159.48	27.89	57
		40min	12.78	1.8	1.3	2.05	424.54	0.02	5.74	432.35	42.87	74

식물에 사용시 유익한 영양소로 재활용가능한 것으로 판단된다.

참고문헌

1. 국립수산물품질관리원, “굴패각의 활용과 제도 개선 방안”, 굴패각의 활용과 제도 개선방안 심포지움 (2004).
2. Bramlage, W.J., M. Darke, and J.H. Baker, “Relationships of calcium content to respirations and postharvest condition of apple” J. Amer. Soc. Hort. Sci.97(5), pp.679 ~682 (1972).
3. Bramlage, W.J., M. Darke, and J.H. Baker, “Relationships of calcium content to respirations and postharvest condition of apple” J. Amer. Soc. Hort. Sci.99(4), pp. 376~378 (1974).
4. Faust, M. and J. D. Klein. “Levels and site of metabolically active calcium in apple fruit”, J. Amer. Soc. Hort. Sci.99(1), pp. 93~94 (1974).
5. 김종균, 이한생, 조재규. “패각석회의 산성중화능 및 패각의 암거재료 활용 시험” 경남농시연보 : 535~545 (1994).
6. 박홍재, 이병호, 이봉현, 정성욱, 정정운, 정운, “재첩과 굴 패각의 조성 특성”, 대한환경공학회지 23(11), pp. 1835~1842 (2001).
7. 한중대, 김문평, “건식탈황을 위한 굴껍질의 아황산가스 흡수능에 관한 연구”, 대한환경공학회지. 19(12), pp. 1579~1590 (1997).
8. Faust, M. and C. B. shear, “The effect of calcium on respiration of apples”, J. Amer. Soc. Hort. Sci.97(4), pp. 437~439 (1972).