

## 굴패각의 물리화학적 특성 및 소성가공 특성에 관한 연구

이학수<sup>1</sup>, 박덕원<sup>2</sup>, 우달식<sup>1</sup>

<sup>1</sup>(재)한국계면공학연구소, <sup>2</sup>한국세라믹기술원

### A Study on physicochemical and calcination processed characteristic of oyster shell

Hak-Soo Lee<sup>1</sup>, Deok-Won Park<sup>2</sup> and Dal-Sik Woo<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Korea Interfacial Science and Engineering Institute

<sup>2</sup>Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology

**요 약** 본 연구에서는 버려지는 굴패각을 상수도관 내부의 부식방지를 위한 세라믹 코팅제의 원료물질로 활용하고자 굴패각의 물리화학적 특성 및 소성가공 특성에 관한 연구를 수행하였다. 굴패각은 92.08%가 탄산칼슘( $\text{CaCO}_3$ )으로 이루어져 있었으며, 분쇄된 굴패각 입자의 형태는 대부분 타원형 형태를 나타내었다. 그리고 소성 처리된 굴패각의 특성은 소성온도가 높고 소성시간이 경과할수록 무게감소량 및 칼슘함량이 증가하는 경향을 나타내어 소성온도를 높이고 입자크기를 작고 균일하게 할수록 소성가공이 효율적인 것으로 나타났다. 이에 소성가공 처리된 굴패각은 정수장 및 상수도관의 내부 부식방지를 위한 세라믹 코팅제의 원료물질로써 재활용이 가능할 것으로 판단하였다.

**Abstract** In this study, we secured wasted oyster shells as raw materials in order to applicate it to corrosion preventive ceramic coating reagent in the drinking water pipeline. Then, we investigated physicochemical properties in terms of basic calcination processing. Oyster shell was composed with 92.08% of  $\text{CaCO}_3$  and the shapes of the pulverized particles were mostly oval. The calcined oyster shell showed increasing tendency of weight loss and of calcium content with the lapse of time and increase of temperature. The result indicates that the higher calcination processing temperature and the uniformly smaller particle size give more efficiency during calcination process. Therefore it is anticipated to be a good ceramic material to protect a surface of cleaning bed and inside of a tap water pipes from corrosion.

**Key Words** : oyster shell,  $\text{CaCO}_3$ , calcination processed, physicochemical, coating, ceramic

### 1. 서론

우리나라 남해안 청정해역을 중심으로 연평균 3만2천여톤의 알골을 생산하고 있는 반면 가공부산물로 발생되고 있는 굴패각은 폐기물 발생이라는 점에서 경제 및 환경적인 부분에 많은 문제점을 야기해 왔다.[1-4] 국내 굴패각 발생량은 연간 알골 생산량의 9배에 달하는 28~30만여톤이 발생되고 있으며 이중 15만여톤은 양식장, 가공시설 주변이나 굴패각 간이 집하장에 야적 또는 적재되고 13만여톤은 채묘기, 폐화석비료 등으로 재활용되고 있는 것으로 보고되고 있다.[5] 하지만, 실제적으로 채묘용으로써 사용하는 굴패각은 새로운 굴 양식에 사용된

후 다시 부산물로 남게 되므로 굴패각이 추가 발생하는 것으로 추정할 수 있다. 따라서, 발생하는 굴패각은 대부분 재활용되지 못하고 매립, 방치되거나 주변에 불법으로 야적 처리되고 있는 실정이다. 이처럼 굴패각이 제대로 재활용되지 못하는 이유는 미비한 관리, 굴패각 처리량의 한계성, 처리시 집하장 공간부족 등의 문제로 많은 애로사항을 겪고 있기 때문이다. 이에 정부에서는 2009년도에 굴패각 처리비용을 국비, 도비, 시비 등 정부지원금 12억 8천만원을 지원하고 어업인 자부담금 3억 2천만원을 더한 총 16억원의 사업비를 지원하여 굴패각 8만여톤을 비료 등으로 재활용할 수 있도록 방안을 내놓기도 하였으며, 환경적인 문제를 해소하고 자원을 재활용하는 측면

\*교신저자 : 우달식(ds\_woo@kisei.re.kr)

접수일 09년 11월 02일

수정일 (1차 09년 12월 01일, 2차 09년 12월 10일)

게재확정일 09년 12월 16일

에서 굴폐각의 효율적인 활용에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.[6]

굴폐각은 인과 칼슘이 함유되어 있어 코팅 시 인간의 뼈와 같은 인산칼슘을 생성하여 강도가 매우 높으며, 천연의 다공성 나노무기물로서 열충격에 의한 수축팽창에 매우 안정하여 코팅 시 크랙을 방지할 수 있다.[9-12] 금속소재의 산업설비, 교각, 상수도관, 가스배관 등은 시간이 경과함에 따라 점차적으로 부식이 진행된다. 특히 지하에 매설된 금속소재의 밸브 및 배관의 경우 부식이 심각하여 배관 본연의 기능을 상실하고 있다. 배관의 부식으로 인한 녹물 출수를 억제하기 위해서는 액상에폭시에 의한 상수도 라이닝방법과 PE관의 반전삽입 방법이 있으나, 전자는 경화시간이 24시간 이상 필요하여 시공시간이 길며 무엇보다도 비스페놀A에 대한 안전성 문제가 대두되어 있고, 후자는 시공 후 약 1년 경과시점부터 들뜸 현상이 발생되어 국내 적용이 매우 미미한 실정이다.[7] 따라서, 본 연구는 해안에서 무분별하게 버려지는 굴폐각을 상도관등 수도시설의 코팅제로 재활용하기 위해 굴폐각의 물리화학적 특성 및 소성가공 특성을 연구하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

본 연구에서 사용된 굴폐각은 충남 태안의 X지역에 야적되어 있는 굴폐각을 수거, 운반하여 수돗물로 세척 후 100℃에서 24시간 건조한 시료를 파쇄하여 사용하였다. 굴폐각의 성분 분석은 X선 형광분석기(XRF : X-Ray Fluorescence Spectro meter, S2 Ranger, BRUKER)를 사용하였으며, 결정구조를 확인하기 위하여 X-선 회절장치(XRD : X-Ray Diffractometer System, D/MAX -2500V, Rigaku)를 사용하여 분석을 실시하였다. 또한, 굴폐각의 강열감량 및 상전이 온도를 조사하기 위해 열중량분석(TG : Thermogravimetric, TGA/STDA851eLF, 1600METTLER-TOLEDO)과 시차주사열량계(DSC : Differential Scanning Calorimeter, DSC822e, METTLER TOLEDO KOREA)를 사용하였다. 파쇄한 입자 형태를 알아보기 위해 주사전자현미경(SEM : JSM-840A, JEOL)을 통해 관찰하였으며, 굴폐각의 소성가공 특성을 알아보기 위해 Furnace로 500 ~ 900℃로 10 ~ 240분간 소성처리한 후 무게감소량 및 칼슘함량을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 굴폐각의 성분 분석

굴폐각을 구성하고 있는 성분을 분석하기 위해 그림 1과 같은 원형의 굴폐각을 수돗물로 세척한 후 건조기에 100℃로 24시간 건조하여 70µm크기로 분쇄하여 XRF분석을 실시한 결과 굴폐각의 성분 중량비가 표 1과 같이 나타났다.



[그림 1] 굴폐각 사진

[표 1] 굴폐각의 XRF 분석결과

성분	(%)
SiO <sub>2</sub>	0.06
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.93
CaO	51.56
K <sub>2</sub> O	0.35
Na <sub>2</sub> O	0.98
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.27
SrO	0.57
SO <sub>3</sub>	0.41
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.93
L.I.*	43.40

L.I.\* : loss of ignition

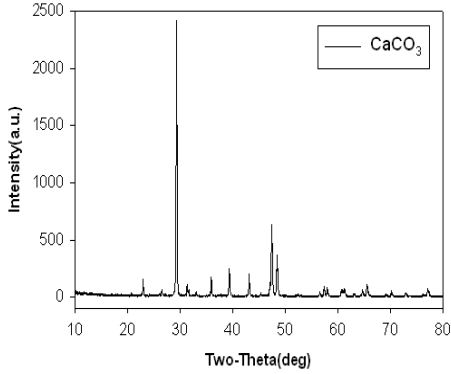
표 1의 결과 굴폐각은 산화칼슘(CaO)성분이 51.56%을 차지하고 있었으며, (1)의 계산에 의해 간접적으로 탄산칼슘(CaCO<sub>3</sub>)의 중량을 계산한 결과 92.08%가 함유되어 있는 것으로 나타났다.

탄산칼슘 중량비(%).....(1)

$$= \frac{CaCO_3 \text{ 분자중량}}{CaO \text{ 분자중량}} \times CaO \text{ 중량비}(\%)$$

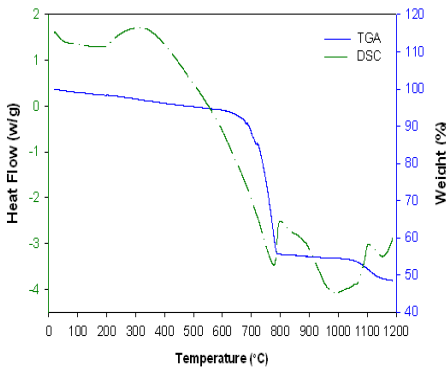
$$= \frac{100}{56} \times 51.56 = 92.08(\%)$$

또한, XRD분석 결과를 통해서도 굴패각의 주요 구성성분이 탄산칼슘(CaCO<sub>3</sub>)임을 그림 2에서 확인할 수 있었다.



[그림 2] 굴패각의 XRD분석 결과

표 1의 손실분 43.40%의 정확한 구성요소와 그 비율을 조사하기위해 TG-DSC 분석을 실시한 결과 그림 3과 같았다.

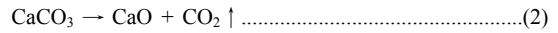


[그림 3] 굴패각의 TG-DSC분석 결과

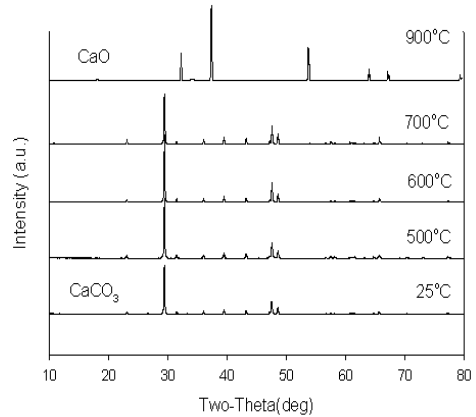
200℃에서 제거된 손실분은 미소량의 수분으로 판단되며, 700℃에서 제거되는 손실분은 굴패각에 부착되어 있던 유기물질의 손실로 판단된다. 따라서, 900℃이상 가열해도 잔존되는 성분은 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)로 판단된다. TG-DSC분석 결과를 XRF분석 결과와 조합하여 판단하면 XRF분석결과에서 손실된 물질의 92.69%, 즉 전체 굴패각 성분의 40.23%가 이산화탄소이며 순수한 유기물은 2.51%, 수분 0.66%로 나타났다. 즉, 굴패각은 92.08%의 탄산칼슘(CaCO<sub>3</sub>)와 4.75%의 무기물, 2.51%의 유기물 및 0.66%의 수분으로 존재하는 것을 알 수 있었다.

### 3.2 굴패각의 결정구조 및 입자형태

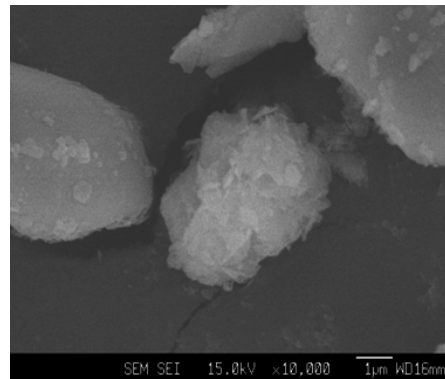
굴패각의 일반적인 열분해 반응메카니즘은 (2)과 같이 900℃부근에서 열분해하여 산화칼슘(CaO)과 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)로 열분해 된다고 알려져 있다.[8]



XRD분석에서 탄산칼슘은 (012), (104), (006), (110), (113), (202), (024), (018)결정면의 X-선 회절각 23.0°, 29.4°, 31.4°, 35.9°, 39.4°, 43.1°, 47.1°, 47.4°에서 나타난다. 그림 4는 굴패각의 소성온도변화에 따른 XRD분석 결과로써 25 ~ 700℃로 소성한 굴패각은 탄산칼슘(CaCO<sub>3</sub>)구조를 나타내었고 900℃로 소성한 굴패각은 산화칼슘(CaO)구조를 나타내었다. 그림 4의 결과로 굴패각은 900℃부근에서 열분해되어 이산화탄소가 발생됨을 알 수 있었다. 그림 5에서 보는바와 같이 굴패각의 입자형태는 타원형 형태를 나타내었다.



[그림 4] 굴패각의 소성온도별 XRD분석 결과

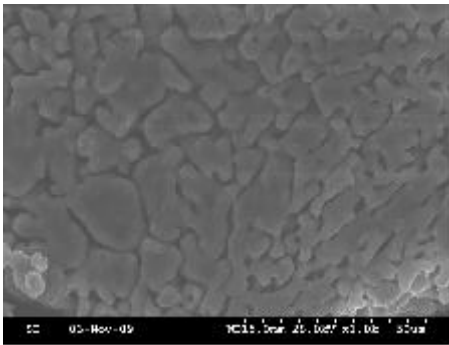


[그림 5] 굴패각 입자의 SEM분석 결과

또한, 소성한 굴패각의 BET분석결과 굴패각은 표 2와 같이 329m<sup>2</sup>/g의 비표면적을 나타내었으며, 그림 6에서 보는 바와 같이 다공성을 띠고 있는 것으로 확인하였다.

[표 2] 소성 후 굴패각의 BET분석 결과

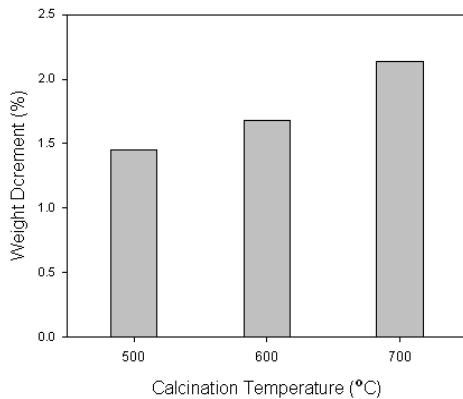
항 목	Volume (cm <sup>3</sup> /g)	Average Pore Diameter(Å)	Surface Area (m <sup>2</sup> /g)
굴패각	0.245	3.444	329.0



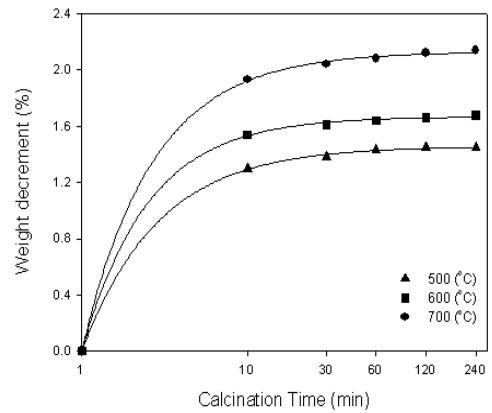
[그림 6] 소성 후 굴패각 SEM분석 결과

### 3.3 굴패각의 소성가공 특성

굴패각을 2mm 크기의 입자로 분쇄하여 소성온도를 500~700℃로 240분간 소성한 결과 그림 6과 같이 500℃ < 600℃ < 700℃순으로 무게감소율이 증가하는 경향을 나타내었고, 소성시간을 10~240분간 소성시킨 굴패각의 무게감소율 측정결과 그림 7에 나타난 바와 같이 소성시간이 경과할수록 무게감소율은 증가하는 것으로 나타났다.

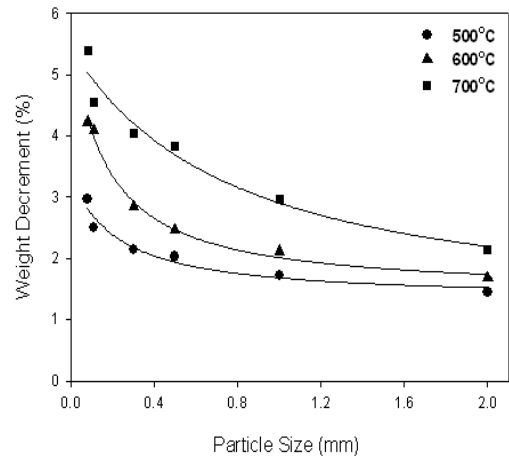


[그림 7] 굴패각의 소성온도별 무게감소율



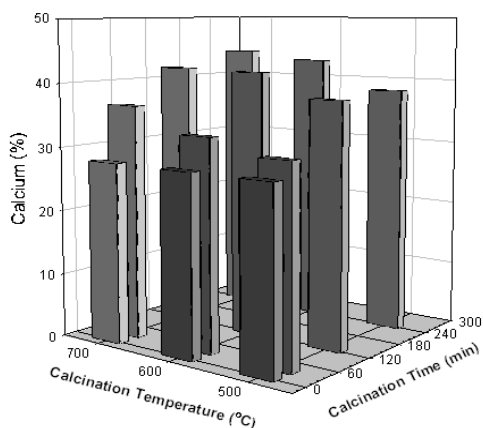
[그림 8] 굴패각의 소성시간별 무게감소율

굴패각 입자크기를 0.08~2.00mm로 각각 분쇄하여 500~700℃로 240분간 소성하여 무게감소율을 측정된 결과 그림 8과 같이 소성온도가 높고 입자 크기가 작을수록 무게감소율은 증가하는 것으로 나타났다.



[그림 9] 소성온도 및 입자크기별 무게감소율

굴패각의 소성시간 및 소성온도 변화에 따른 칼슘함량 변화를 살펴본 결과 그림 9에서 보는 바와 같이 소성시간이 경과할수록, 소성온도가 높을수록 칼슘함량은 증가하는 것으로 나타났다.



[그림 10] 소성온도 및 소성시간별 칼슘함량

#### 4. 결론

본 연구는 재활용되지 못하고 대부분 매립 및 방치되고 있는 굴패각을 상수도관 내부의 부식방지를 위한 세라믹 코팅제의 원료물질로 활용하고자 패각분말에 대한 물리화학적 특성 및 소성가공 특성에 대한 연구를 수행하였으며, 도출된 결론은 다음과 같았다.

- 1) 굴패각은 92.08%의 탄산칼슘( $\text{CaCO}_3$ )로 이루어져 있었으며, 900°C 이상 가열시 산화칼슘 형태로 존재하였다. 또한, 입자형태는 대부분 타원형 형태를 나타내었다.
- 2) 굴패각의 소성온도 및 소성시간에 따른 특성변화는 소성온도가 높을수록, 소성시간이 경과 할수록 무게감소율은 증가하는 경향을 나타냈으며, 소성온도가 높고 입자크기가 작을수록 무게감소율 또한 증가하는 것으로 나타났다.
- 3) 칼슘함량은 소성시간이 경과할수록, 소성온도가 높을수록 산화칼슘함량이 증가하는 것으로 나타나 소성온도가 높고 분말의 입자크기를 작게 할수록 소성가공이 효율적인 것으로 나타났다.
- 4) 굴패각의 성분분석 결과 소량의 인과 칼슘이 함유되어 있어 코팅 시 인산칼슘을 생성하여 강도를 증진시킬 수 있고, 비표면적이  $329\text{m}^2/\text{g}$ 을 갖는 다공성 무기물로서 열충격에 의한 수축팽창에 매우 안정하여 코팅 시 크랙 방지 효과가 있어 소성 가공된 굴패각을 상수도관 내부 부식 방지를 위한 세라믹 코팅제의 원료로써 재활용이 가능할 것으로 기대된다.

#### 참고문헌

- [1] 경상남도, “굴패각 처리대책”, 1991.
- [2] 손태환, 이찬원, 윤준도, 전병세, 권혁보, “폐수중 인 제거를 위한 굴패각 가공 기술에 관한 연구”, 한국폐기물학회 2002 춘계학술연구발표논문집, pp. 421, 5월, 2002.
- [3] 권용삼, 이기호, 박준범, “굴패각과 플라이애쉬에 대한 중금속의 흡착특성”, 한국폐기물학회지, 제20권, 제4호, pp. 337-346, 1월, 2003.
- [4] 문중익, 정유진, 성낙창, “하수슬러지와 굴껍질의 토지주입이 토양오염도에 미치는 영향”, 대한환경공학회지, 제24권, 제4호, pp. 715, 2002.
- [5] 권문선, 박상민, 권혁수, “소성 굴패각을 이용한 축산 폐수의 질소·인 제거특성”, 한국수처리학회지, 제16권, 제4호, pp. 87-96, 12월, 2008.
- [6] 김민진, “굴패각 비용 정부지원”, 한산신문, 2월, 2009.
- [7] 이현동, “상수도의 누수방지 및 저감을 위한 교체공법 및 갱생기술 편람”, 수자원의 지속적 확보기술개발 사업단 기술보고서, 12월, 2008.
- [8] 윤길림, “굴패각을 혼합한 특수콘크리트 개발”, 해양수산부, 2000.
- [9] Bramlage, W.J, M. Darke, and J.H. Baker, "Relationships of calcium content to respiration and postharvest condition of apple" J. Amer. Soc. Hort. Sci. 99(4), pp. 367~378, 1974.
- [10] Faust, M. and J.D. Klein. "Levels and sites of metabolically active calcium in apple fruit", J. Amer. Soc. Hort. Sci. 99(1), pp. 93~94, 1974.
- [11] Faust, M. and C.B. Shear. "The effect of calcium on respiration of apples", J.Amer. Soc. Hort. Sic. 97(4), pp. 437~439, 1972.
- [12] Hardin, B.O. "Crushing of Soil Particles", Journal of Geotechnical Engineering, ASCE, 111(10), pp. 1177~1187, 1985.

**우 달 식(Dal-Sik Woo)**

[정회원]



- 1987년 2월 : 건국대학교 환경공학  
학과 (학사)
- 1988년 2월 : 건국대학교 환경공  
학과 (석사)
- 1998년 2월 : 건국대학교 환경공  
학과 (박사)
- 1999년 4월 ~ 현재 : (재)한국계  
면공학연구소 물환경연구실 (실  
장)

<관심분야>

상수도(관부식 제어, 관세척/갱생, 정수처리), 하수도(관거 보수/보강, 하폐수처리), 수질관리

---

**박 덕 원(Deok-Won Park)**

[정회원]



- 1979년 2월 : 중앙대학교 화학공  
업학과 (학사)
- 1980년 4월 ~ 200년 1월 : 대한  
광업진흥공사 기술연구소 (분석  
과장)
- 2000년 1월 ~ 현재 : 한국세라  
믹기술원 기업지원본부 (센터장)

<관심분야>

세라믹 재료

---

**이 학 수(Hak-Soo Lee)**

[정회원]



- 2003년 2월 : 청운대학교 공업화  
학과 (학사)
- 2005년 2월 : 충남대학교 정밀공  
업학과 (석사)
- 2009년 8월 ~ 현재 : (재)한국계  
면공학연구소 물환경연구실 (주  
임연구원)

<관심분야>

상수도(관부식 제어, 관세척/갱생, 정수처리), 하수도(관거 보수/보강, 하폐수처리), 수질관리