

# 자원화를 위한 굴 패각의 물리·화학적 특성분석

서성규<sup>†</sup> · 임은옥 · 마충곤 · 정현우

전남대학교 환경시스템공학과

## Analysis of Physico-chemical Properties of Oyster Shell for Resource

Seong-Gyu Seo<sup>†</sup> · Eun-Ok Lim · Zhong-Kun Ma · Hyun-Woo Jeong

*Department of Environmental System Engineering, Chonnam National University*

### Abstract

The southern coast of Korea as the clean sea area is actively taking place in the oyster farming which is viewed as the high-income business. However, compared with the shell generation, the shell recycling rate is very low. Annual average of 360,000 tons shell was generated and 70,000 tons was without recycling, they have to be disposed as the industrial waste and caused variety of land and coastal environment issues. Oyster shells can absorb the carbon dioxide in the sea as a significant fixed absorption media. The structure of oyster shell is the pure calcium carbonate with calcite structure as the mineral  $\text{CaCO}_3$ . It can be used in food and calcium supplements as the food and medicine additives due to the pure natural calcium form of shell. However, carbon dioxide can be generated under the high calcination temperature. Therefore, to maintain the form of calcium carbonate, the calcination temperature should be lower than 680 °C. During this process, the pure form of calcium carbonate with removal of organic matter can be utilized. Compared with the reagent  $\text{CaCO}_3$ , The shell had the regular surface and dense multilayer structure and such relatively large surface area can be used as the adsorbent and industrial filler etc.

**Keywords** : Oyster shell, Physico-chemical properties, Resource, Calcium carbonate

### 1. 서론

우리나라 남해안(거제~전남 고흥군 나로도 해역)은 청정해역으로 이를 중심으로 한 수산 양식업 중 고소득 사업으로서 평가 받고 있는 굴 양식업이 활발히 이루어지고 있는 지역이다. 하지만, 발생되는 굴 패각의 처리는 한정적이며, 우리나라에서 연평균 발생되는 굴 패각의 양은 약 36만 톤이나 이중 29만 톤 만이 처리, 나머지 약 7만 톤이 처리되지 못하고 사업장 주변, 농지 및 연안에 야적되고 있다. 이

로 인해 악취 및 우천 시 침출수로 인한 연안 오염과 자연경관의 훼손 등 다양한 환경문제를 초래하고 있는 실정이다<sup>1,2)</sup>.

이러한 문제를 해결하기 위해 탄산칼슘( $\text{CaCO}_3$ )이 주성분인 굴 패각의 특성을 고려하여 재활용률을 높이는 연구가 다양하게 진행 중이다. 현재까지는 비료, 가축사료 등 물리적 가공을 통한 상품만이 개발되고 있으나 소성, 화학적 제조 과정 등을 통한 식품, 의약품, 화장품 등의 고부가가치 상품개발의 다

<sup>†</sup>Corresponding author E-mail: sseo@jnu.ac.kr

양한 연구가 진행 중에 있다<sup>3)</sup>.

패각 분말의 경우 해조칼슘, 난각칼슘과 함께 많이 사용되는 천연칼슘제로 건강보조제 등의 식품에 많이 사용되고 있다. 특히 굴 패각 분말의 경우 패각 중에서도 가장 많이 사용되고 있는 고급 천연 칼슘 원료이다<sup>4)</sup>.

본 연구는 굴 패각으로 인해 발생하는 환경문제를 해결하고 자원화 효율을 높이기 위하여, 바다 속의 이산화탄소( $\text{CO}_2$ )를 고정하는 굴 패각을 천연  $\text{CaCO}_3$ 로 자원화하기 위한 물리·화학적 특성을 분석하였다.

## 2. 연구방법

### 2.1. 실험재료

본 연구에서 사용된 굴 패각은 전남 여수 시 화양면의 굴 양식 어가에서 수집하였으며, 전처리 진행과정은 Fig. 1과 같다. 분석의 방해요소인 염분과 유기물 제거를 위해 일차적으로 굴 패각 표면을 솔로 세척한 후 흐르는 물에 약 48시간 동안 방치하였다. 이를 건조기(Fisher scientific isotemp oven, ENGLAND)에서  $120^\circ\text{C}$ 로 24시간 건조하였다<sup>5)</sup>.

건조한 굴 패각을 막자사발에 분쇄하여 180 mesh의 체에 일정크기의 입자로 구분한 후 사용하였다. 굴 패각의 자원화를 위한 특성 비교 대상으로는 시약  $\text{CaCO}_3$ (Yakuri, EP, 98.0%)로 굴 패각과 동일 조건에서 건조 및 입자 크기를 구분하여 사용하였다.

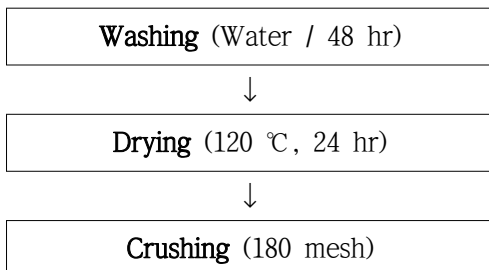


Fig. 1. Processing flow chart for treatment of Oyster shell.

### 2.2. 실험방법

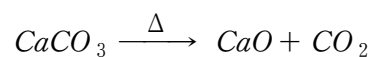
굴 패각의 자원화를 위한 특성을 분석하기 위하여 굴 패각 분말과 시약  $\text{CaCO}_3$ 의 TGA, XRD, SEM, BET, EA 분석을 통해 물리·화학적 특성을 비교 검토하였다.

패각과 시약  $\text{CaCO}_3$ 의 열적 특성을 분석하기 위하여 분위기 가스는 Air  $50^\circ\text{C}/\text{min}$  ( $100\sim 600^\circ\text{C}$  범위), 승온속도  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 열중량분석(TGA: Thermogravimetric analysis, S/TGA/SDT851, Mettler-Toledo, USA)을 실시하였다. XRD(X-ray diffraction analysis, D8 advance, BRUKER AXS GmbH, GERMANY)를 이용하여  $40\text{ mA}$ ,  $40\text{ V}$ ,  $2\theta$  범위는  $5\sim 120^\circ$ 에서 굴 패각의 결정구조를 분석하고, 주사전자현미경(SEM: Scanning electron microscop, S-3000 N, hitachi, JAPAN)을 통해 5,000배 배율에서 굴 패각의 표면구조를 관찰하였다. 비표면적 특성은 BET(Brunauer Emmett Teller, Asap 2020, micromeritics instruments, USA) 분석을 통해 조사하였으며, 원소분석(Elemental analysis, EA-1110, thermo quest, ITALY)은 Furnaces Temperature  $900^\circ\text{C}$ , Oxygen  $250\text{ ml}/\text{min}$ , Carrier  $140\text{ ml}/\text{min}$ 의 조건에서 굴 패각의 원소 함량을 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 패각의 열적 특성 분석

굴 패각과 시약  $\text{CaCO}_3$ 의 경우 일정 온도 이상이 되면  $\text{CaO}$ 로 변하는 특성을 가지고 있다. 이는  $\text{CaCO}_3$ 가 고온 소성되는 과정에서  $\text{CO}_2$ 를 방출하고  $\text{CaO}$ 가 남게 되기 때문이다<sup>6,7)</sup>.



본 연구의 경우 바다 속  $\text{CO}_2$ 를 고정하는 굴 패각이 고온 소성하는 과정에서  $\text{CO}_2$ 를 배

출 하는 현상을 최소화하기 위하여 온도에 따른 열적 특성 분석을 실시하였다. 굴 패각 분말과 시약  $\text{CaCO}_3$  분말의 열적 특성을 분석하기 위해 TGA 분석 결과는 Fig. 2와 같다.

굴 패각과 시약  $\text{CaCO}_3$ 를 가열 속도  $0\sim 1,000^\circ\text{C}$  범위에서  $100\text{ cc/min}$ , Air Gas로 분석하였으며, 소성반응의 승온율은  $10^\circ\text{C/min}$ 으로 하였다. 굴 패각 분말의 경우 약  $680^\circ\text{C}$ 의 온도에서 소성반응이 시작되어 약  $780^\circ\text{C}$  부근에서  $\text{CaO}$ 로 전환되었고, 시약  $\text{CaCO}_3$  분말 경우 약  $600^\circ\text{C}$ 에서 소성반응이 시작되어 약  $820^\circ\text{C}$ 에서 완결되었다. 시약  $\text{CaCO}_3$  분말과 비교 시 굴 패각 분말의 열중량 변화는 시약  $\text{CaCO}_3$  분말에 비해 비교적 낮은 온도에서  $\text{CaO}$ 로 변화되는 것을 알 수 있었다<sup>8)</sup>.

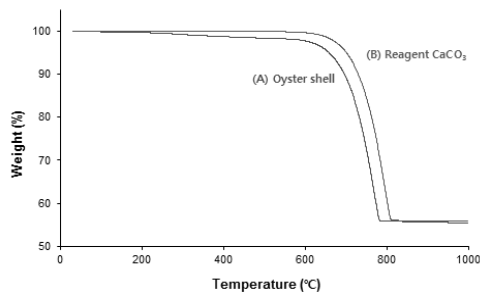


Fig. 2. TGA profiles of the (A) Oyster shell and (B) Reagent  $\text{CaCO}_3$ .

### 3.2. 패각의 결정구조 분석

굴 패각 분말과 시약  $\text{CaCO}_3$ 의 결정구조를 파악하고자 XRD의  $40\text{ mA}$ ,  $40\text{ V}$ ,  $5\sim 120^\circ (2\theta)$ 범위에서 분석하였다. 보통  $\text{CaCO}_3$ 의 결정구조는 calcite, aragonite, vaterite의 세 종류로 나눌 수 있다. calcite 형태는 시약  $\text{CaCO}_3$ 에서 볼 수 있으며 aragonite 형태는 패각류 등의 천연  $\text{CaCO}_3$ 에서 나타나고 vaterite는  $\text{CaCO}_3$ 의 습식 합성 시 생성되는 것으로 불안정상이다<sup>9)</sup>.

결정구조를 분석한 결과 Fig. 3과 같이 굴 패각의 경우  $2\theta$  값이  $29.405$ ,  $48.514$ 로 cal-

cite,  $29.399$ ,  $48.505$ 로 calcite, syn의 구조를 보여 굴 패각이 고순도의 천연  $\text{CaCO}_3$  자원임을 판단할 수 있었다.

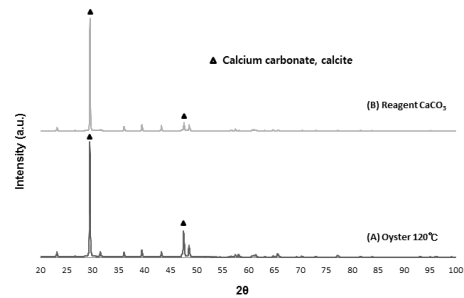


Fig. 3. X-ray Diffraction profiles of (A) Oyster shell and (B) Reagent  $\text{CaCO}_3$ .

### 3.3. 패각의 표면구조 분석

굴 패각과 시약  $\text{CaCO}_3$ 의 표면구조를 조사하기 위하여 SEM으로 time resolution  $3.5\text{ nm}$ (고진공),  $15\text{ KV}$  조건에서 관찰하였으며 그 결과는 Fig. 4와 같다.

$5,000\times$ 배의 배율에서 굴 패각 분말과 시약  $\text{CaCO}_3$ 의 표면구조를 관찰한 결과 얇은 단층이 매끄럽게 여러 겹 쌓여있는 편상구조이고 이 주변에 미세입자들이 붙어있는 형상을 보였다.

비표면적 특성은  $\text{N}_2$  흡착가스 조건에서 BET 분석을 통해 조사하였다. Table 1에서와 같이 굴 패각 분말의 비표면적은  $2.5992\text{ m}^2/\text{g}$ 로 시약  $\text{CaCO}_3$ 의  $0.8337\text{ m}^2/\text{g}$ 에 비해 3배 이상 크며, 세공용적(Pore volume)은 굴 패각이  $0.011244\text{ cm}^3/\text{g}$ , 시약  $\text{CaCO}_3$ 가  $0.002466\text{ cm}^3/\text{g}$ 으로 나타났다. 이는 굴 패각 분말이 시약  $\text{CaCO}_3$ 에 비해 기공 발달이 잘 형성되어 있기 때문으로 여겨진다<sup>10,11)</sup>.

$\text{CaCO}_3$ 의 경우 비표면적이 품질을 평가하는 기준 중 하나로 시약  $\text{CaCO}_3$ 에 비해 비표면적이 크고 단층이 조밀하게 형성되어 있어 흡착제, 기능성 필러 등으로 활용 가능한 고급 천연  $\text{CaCO}_3$ 임을 알 수 있었다. 특히, 탈황

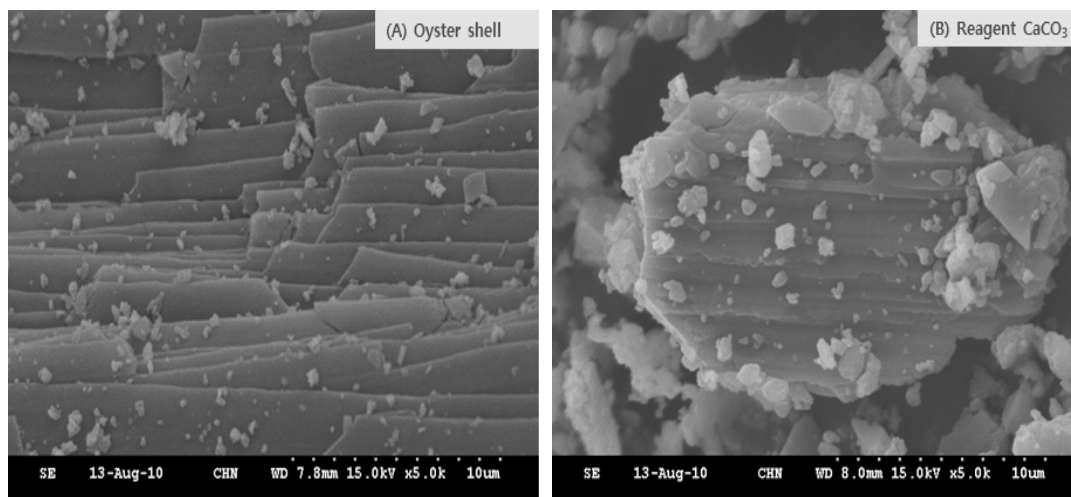


Fig. 4. SEM micrograph of (5,000 $\times$ ) (A) Oyster shell and (B) Reagent  $\text{CaCO}_3$ .

Table 1. Surface area, pore volume, pore size of Oyster shell and Reagent  $\text{CaCO}_3$

|                         | Surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | Pore volume ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) | Pore size ( $\text{\AA}$ ) |
|-------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------|
| Oyster shell            | 2.5992                                 | 0.011244                               | 171.0236                   |
| Reagent $\text{CaCO}_3$ | 0.8337                                 | 0.002466                               | 130.4696                   |

제로 사용 시 굴 패각입자의 표면 및 세공내부에 황산칼슘으로 석출되도록 함으로써 제거 효율이 높은 것으로 알려져 있다<sup>12-14)</sup>.

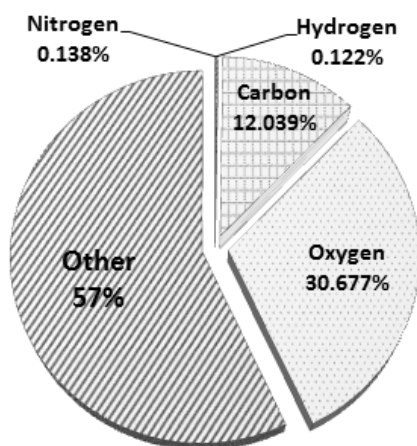


Fig. 5. Elementary analysis of oyster shell.

### 3.4. 패각의 원소 분석

굴 패각의 원소 함량을 분석하기 위해 Furnaces temperature 900  $^{\circ}\text{C}$ , Oxygen 250 ml/min, Carrier 140 ml/min의 조건에서 EA 분석을 행한 결과는 Fig. 5와 같다.

분석 원소는 산소(O), 탄소(C), 질소(N), 수소(H), 황(S) 총 5가지로, 각 원소 별 함량 분석결과  $\text{O}(29.150\%) > \text{C}(10.487\%) > \text{N}(0.676\%) > \text{H}(0.099\%) > \text{S}(0\%)$  순서로 다른 원소에 비해 O와 C가 다량 포함되어 있는 것을 알 수 있다. 나머지 59.588%의 성분은 Ca 등의 무기물(중금속 포함)이 존재하는 것으로 판단된다.

## 4. 결론

본 연구에서는 천연  $\text{CaCO}_3$ 이라는 우수한 자원임에 불구하고 야적되어 환경문제를 일

으키거나 폐기물로 처리되고 있는 굴 패각을 고급 천연  $\text{CaCO}_3$ 로 자원화 하기 위하여 굴 패각의 물리·화학적 특성을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 굴 패각의 고온 소성에 따른  $\text{CO}_2$  발생을 최소화 하기위하여  $\text{CaCO}_3$  형태를 유지하는 680 ℃ 이하 온도에서 유기물의 제거를 통한 순수한 천연  $\text{CaCO}_3$  활용이 가능하다.
- 2) 굴 패각 결정구조는 calcite 형태로 고순도 천연  $\text{CaCO}_3$  자원으로 평가 할 수 있다.
- 3) 굴 패각의 경우 비표면적은 2.5992  $\text{m}^2/\text{g}$ , 일정한 표면구조와 조밀한 단층으로 형성되어 있으므로 흡착제, 기능성 필터 등으로 활용 가능할 것으로 판단된다.
- 4) 굴 패각은 순수한 천연  $\text{CaCO}_3$  형태로 불순물이 적게 함유되어 식제품, 칼슘 보충제 등의 식·의약품용 첨가제로 활용 가능하다.

## 사 사

본 연구는 지식경제부와 한국산업단지공단  
의 전남생태산업단지구축사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## References

1. 김종오, 이상은, 이창호(2007), 굴패각 재활용 방안데 관한 기초연구-굴패각 소성가공특성, 유기성자원학회, 15(1), pp. 143-148
2. 이투뉴스(2010. 03. 22). 굴 패각 가루 오염물질 제거에 효과 입증.
3. 서성규(2010), 패각을 이용한 산업단지 내 자원화 방안, 한국산업단지공단 전남EIP 사업단.
4. 약업닷컴(2004. 06. 17). 패각 이용고순도 천연 칼슘 제품화.
5. 박홍재, 이병호, 이봉현, 정성욱, 정징운, 정운(2001), 재첩과 굴 패각의 소성특성, 대한환경공학회, 23(11), pp. 1835-1842 .
6. Hao-Cheng Tsai, Shang-Lien Lo, Jeff Kuo(2011), Using pretreated waste oyster and clam shells and microwave hydrothermal treatment to recover boron from concentrated wastewater, Bioresource Technology.
7. Choon Hwan Shin, Dong Keun Park, Byeong Il Noh, Myung Chan Jo(1998), Sterilization Effect of Silver Ion-Exchanged Oyster Shell Powder on Underwater Microorganism. Environmental Engineering Research, 3(3), pp. 123-130.
8. Hyok-Bo Kwon, Chan-Won Lee, Byung-Sei Jun, Jon-do Yun, Seung-Yeon Weon, Ben Koopman(2004), Recycling waste oyster shells for eutrophication control, Resources, Conservation and Recycling, 41, pp. 75-82.
9. 해양수산부(2000), 패각자원의 대량처리를 위한 산업적 재활용 기술 개발.
10. Gil-Lim Yoon, Byung-Tak Kim, Baek-Oon Kim, Sang-Hun Han(2003), Chemical-mechanical characteristics of crushed oyster-shell, Waste Management. 23, pp. 825-834.
11. 이한섭(2004), 재첩과 굴 패각의 소성에 관한 연구, 한국환경보전학회지, 30(5), pp. 427-431.
12. 서성규, 김희준(1996), 패각분말을 포함하는 석탄연료조성물 및 그의 제조방법, 1019960049877
13. Eun-Ik Yang, Seong-Tae Yi, Young-Moon Leem(2005), Effect of oyster shell substituted for fine aggregate on

concrete characteristics: Part I.  
Fundamental properties, Cement and  
Concrete Research, 35, pp. 2175-2182.

14. 박윤석, 한 춘, 서강석, 안지환, 박진구,  
전소연(2004), A study on synthesis and  
stabilization of amorphous calcium car-  
bonate, Theories and Applications of  
Chem. Eng. 10(1).