

고품질의 PCC 제조를 위한 굴패각으로부터 칼슘이온 추출

고현주, 윤유정, *류영복
*한국생산기술연구원
nasug1@kitech.re.kr

Extracting calcium ions from oyster shells for high-quality PCC production

Hyun-Ju Go, Yu-Jeong Yun, *Young-Bok Ryu
*Korea Institute of Industrial Technology

요 약

현재 많은 양의 굴패각이 불법 야적 및 방치되면서 여러 가지의 사회적 문제를 야기하고 있다. 하지만 굴패각은 90% 이상의 칼슘을 함유하기 때문에 칼슘 추출원으로 활용될 수 있다. 본 연구에서는 고순도의 침강성 탄산칼슘(Precipitated Calcium Carbonate, PCC)를 제조하기 위해 폐자원인 굴패각을 이용하여 칼슘을 추출하는 실험을 진행하였다. 먼저 패각과 용출제 간의 고액비, 패각의 입도, 용출 시간 및 농도에 따른 결과를 비교하여 칼슘 이온의 추출효율을 비교하였고, 다양한 추출 용제를 사용하여 칼슘 이온의 용출 조건을 확인하였다. 특성 분석은 XRD, XRF, 이온 선택성 전극을 통해 이루어졌으며, 추출용액의 적절한 반응조건 확보를 위해 pH 변화에 따른 용액상태 변화를 관찰하였다.

1. 서론

탄산칼슘은 제지, 섬유, 고무 및 합성수지 등 다양한 분야에서 사용되고 있으며, 그 종류로는 파쇄 및 분쇄에 의해 얻어지는 중질 탄산칼슘(GCC)과 화학적 침전 반응으로 얻어지는 침강성 탄산칼슘(PCC)으로 나뉘어진다. GCC는 PCC에 비해 입도가 균일하지 않고 입자 형태의 제어 또한 어렵기 때문에 PCC의 수요가 증가하고 있다.

PCC를 제조하는 방법에는 이산화탄소 저감 기술로 알려져 있는 광물 탄산화 방법이 있다. 광물 탄산화 방법은 이산화탄소를 탄산염 광물로 전환시켜 포집 및 저장하는 기술로 직접 탄산화와 간접 탄산화로 구분된다. 직접 탄산화 방법은 단일 공정으로 경제적이지만 탄산화 반응 속도가 느리고 순도가 낮다는 단점이 있다. 반면 간접 탄산화 방법은 원료에서 반응물을 추출한 후 이산화탄소와 반응시키는 방법으로, 고품질의 물질을 생산할 수 있다.

본 연구에서는 간접 탄산화 방법을 통한 고품위의 PCC 제조를 위해 칼슘 추출원으로 굴패각을 활용하여 연구를 수행하였다. 우리나라의 연간 굴패각 발생량이 300,000톤에 달하지만, 시설 부족 및 기술적인 한계로 인해 많은 양이 처리되지 않고 적법하지

않은 상태로 야적되고 있다. 이렇게 방치된 굴패각은 표면에 존재하는 유기 물질의 부패로 인한 심각한 악취와 벌레를 유발하는 등의 사회적 문제를 야기한다. 하지만 탄산칼슘의 형태로 존재하는 굴패각은 90% 이상의 칼슘을 함유하고 있어 칼슘의 추출원으로 적합하며, 폐자원으로써 활용 가치가 충분하다. 이러한 이유로 본 연구에서는 굴패각을 활용하여 칼슘이온을 추출하는 연구를 진행하였고, 패각과 용출제 간의 고액비, 패각의 입도, 용출 시간 및 농도에 따른 추출 효율을 비교하였다. 또한 다양한 추출 용제를 사용하여 칼슘 이온의 용출 조건을 확인하였고, pH-swing을 이용하여 불순물의 제거와 칼슘 이온의 선택도를 높여 고순도의 PCC를 제조하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 칼슘 이온 추출원 및 추출 용제

본 연구에서는 칼슘 이온 추출원으로 유기 물질 제거를 위해 700℃로 소성 후 파쇄된 굴패각을 이용하였다.

칼슘 이온 추출을 위한 용제로는 ammonium

chloride(99.0%, OCL), acetic acid(99.5%, Daejung), oxalic acid(99.0%, Samchun), hydrochloric acid(35-37%, Daejung), phosphoric acid(85%, Samchung) 용액을 사용하였다.

2.2 칼슘 이온 추출 방법

굴패각에서 칼슘을 추출하기 위해 magnetic stirrer를 이용하여 굴패각 파우더와 추출 용제를 300rpm으로 교반하였다. 일정 시간 교반 후 glass filter를 이용하여 고형물과 용액을 분리하여 각각 분석하였다. 추출 실험의 변수로는 패각과 추출 용제의 고액비(1, 3, 5, 10, 20g/100ml)와 패각의 입도(75, 100, 150, 200 μ m), 용출 시간(10, 30, 60, 120, 150분) 그리고 용출제의 농도(0.1, 0.5, 1.0, 1.3, 1.5M)가 있다.

2.3 분석 방법

추출 용제 내 추출된 칼슘 이온의 농도를 분석하기 위해 칼슘 이온 선택성 전극 (Ca-Ion Selectivity Electrode)를 이용하여 농도를 측정하였다.

또한 X-선 형광 분석법 (X-ray Fluorescence Spectroscopy, XRF)과 X-선 회절 분석법 (X-ray Diffraction, XRD)을 이용하여 칼슘 추출 전 후의 굴패각의 성분 분석을 수행하였다.

3. 실험 결과

그림 1의 XRD 분석 결과에서 볼 수 있듯이, 굴패각은 탄산칼슘(CaCO_3)로 구성되어 있으며, 추출 원료로 사용된 700 $^{\circ}\text{C}$ 소성된 패각은 aragonite 형태로 구성되어 있다. 또한 표 1의 XRF 분석 결과 굴패각은 90% 이상의 칼슘과 소량의 규소가 포함되어 있음을 확인하였다.

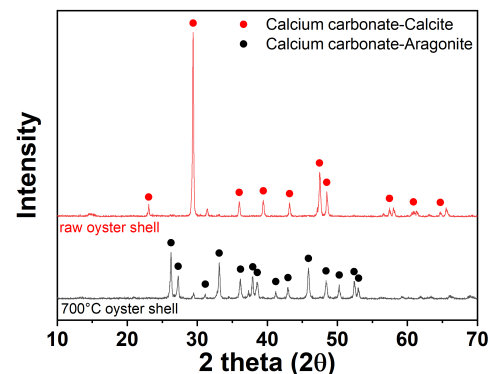
[표 1] 굴패각의 XRF 분석 결과

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	Cl	SO ₃	K ₂ O	SrO	P ₂ O ₅
92.61	3.20	1.30	0.94	0.54	0.42	0.38	0.26	0.25	0.11

먼저 패각에 존재하는 칼슘 추출을 위한 적절한 실험 조건 설정을 진행하였다. 패각과 추출 용제의 고액비에 따라 추출된 칼슘 이온의 농도를 이온 선택성 전극을 통해 측정하였다. 1M의 염산과 아세트산 100ml에 패각 1, 3, 5, 10, 20g을 마그네틱 바를 이용해 300rpm으로 30분동안 반응시킨 결과, 고액비가 5g/100mL 미만인 경우 추출 용제가 과하게 포함되고 10g/100mL 이상인 경우 칼슘 추출 효율이 비례적으로 증가하지 않았다.

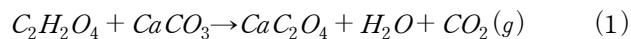
패각의 입도에 따른 칼슘 이온의 추출을 효과를 살펴보았다. 5g의 패각을 1M의 염산과 아세트산 100ml와 300rpm에서 30분 동안 반응시킨 결과, 뚜렷한 차이를 나타내지 않았다. 다만, 입도가 200 μ m 이상의 패각에서는 분리되지 못한 코팅사와 같은 불순물이 다수 발견되었다. 따라서 고품질의 PCC 제조를 위해 먼저 채를 통해 불순물 제거한 후 200 μ m 이하의 패각 파우더를 사용하는 것이 바람직하다. 200 μ m 이하의 패각 5g과 1M의 추출용제 100ml를 용출 시간에 따라 반응시킨 결과, 시간에 따른 용해도차이는 크지 않았다.

용출제의 종류와 농도에 따른 영향을 살펴본 결과, 대부분의 추출 용제에서 농도가 진해질수록 패각의 녹는 양 또한 증가하지만 1M 이상의 농도에서는 크게 차이가 나지 않았으며, 염화암모늄 용액에서는 거의 녹지 않는 것을 확인하였다. 또한, 옥살산 용액에서는 오히려 추출 후 무게가 증가하였는데, 이는 패각에서 추출된 칼슘이 옥살산칼슘염을 형성하기 때문이다(식(1)).



[그림 1] 굴패각의 XRD 분석 결과

추출 후 용제의 칼슘 이온 농도를 측정한 결과, 폐각이 거의 녹지 않은 염화암모늄과 추출 반응 이 후 오히려 무게가 증가한 옥살산 용액에서는 칼슘 이온이 매우 소량 측정되었으며, 염산과 아세트산, 인산의 경우 1M 이상의 농도에서는 큰 차이를 보이지 않았다.



폐각과 추출 용제의 반응 후 여과장치를 이용하여 분리한 고형물의 성분 분석 결과 염산과 아세트산, 인산의 경우 반응 후 칼슘의 함량이 반응 전 폐각의 칼슘 함량에 비해 현저히 줄어들었다. 이는 폐각의 칼슘이 용제에 쉽게 용해됨을 나타낸다.

반응 후 추출 용제별 pH에 따른 영향을 살펴보았다. 염산 추출 후 용제는 pH 11.05에서 붉은 색의 침전물이 형성되었으며, 아세트산 추출 후 용제는 pH 11.50에서 하얀색 침전물을 형성하였다.

참고문헌

- [1] 이진원, “소성에 따른 굴폐각의 광물학적 특성변화: 석회석과의 비교연구”, 자원환경지질학회논문지, 제 51권 6호, pp. 485-492, 11월, 2018년.
- [2] 남근우, “굴 폐각 부산물의 지속 가능한 처리 및 최근 연구 기술”, 에너지공학학회논문지, 제 27권 1호, pp. 1-11, 1월, 2018년.
- [3] 이예환 “PCC 제조를 위한 칼슘이온 추출 조건에 관한 연구”, 공업화학학회논문지, 제 29권 1호, pp. 43-48, 2월, 2018년.
- [4] 황정우, “기포탑 반응기에서 반응 속도에 따른 침강성 탄산칼슘의 모폴로지 변화”, 화학공학학회논문지, 제 47권 6호, pp. 727-733, 12월, 2009년.
- [5] 김다미, “산업부산물을 이용한 광물탄산화”, 폐기물자원순환학회논문지, 제 32권 4호, pp. 317-328, 6월, 2015년.
- [6] 신재란, “레미콘 회수수를 이용한 침강성 탄산칼슘 제조에 관한 연구”, 유화학학회논문지, 제 33권 2호, pp. 232-238, 6월, 2016년.
- [7] 이예환, “슬래그 내 양이온 추출 및 불순물 분리 연구”, 청정기술학회논문지, 제 25권 4호, pp. 311-315, 12월, 2019년.