

굴 폐각 부산물의 지속 가능한 처리 및 최근 연구 기술

남근우¹ · 이남주² · 안지환[†]

¹한국지질자원연구원 탄소광물화사업단

²과학기술연합대학원대학교 자원순환공학화

(2017년 12월 28일 접수, 2018년 1월 29일 수정, 2018년 1월 31일 채택)

Sustainable Management of Oyster Shell By-Products and Recent Research Techniques

Gnu Nam¹ · Namju Lee² · Ji Whan Ahn^{1†}

¹Center for Carbon Mineralization, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources

²Department of Resources Recycling, University of Science & Technology

(Received 28 December 2017, Revised 29 January 2018, Accepted 31 January 2018)

요 약

굴은 한국뿐만 아니라 전 세계 곳곳에서 매년 지속적으로 생산되고 있다. 그에 따라 발생하는 부산물인 굴 폐각은 처리하기 위한 방안이나 기술적인 한계점으로 인하여 사회, 환경적으로 문제가 되고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해서 버려지는 굴 폐각을 재활용하기 위한 다양한 연구가 진행되고 있으며, 특히 저렴한 친환경 소재가 될 수 있어 최근까지 연구가 활발히 진행되고 있다. 본 논문에서는 전 세계적으로 발생하는 굴 폐각의 현황을 분석하고, 굴 폐각의 물리, 화학적인 특성을 분석하였으며, 현재까지 전 세계적으로 연구되어 온 굴 폐각을 활용한 지속 가능성 있는 자원화 방안에 대하여 최근 연구 동향에 대하여 논의하였다.

주요어 : 굴 폐각, 굴 폐각 부산물, 재활용, 지속가능성

Abstract - Oysters have been continuously produced from all around the world including South Korea every year. The oyster shell by-products accompanied by the oysters have caused the social and environmental problems due to the absence of any method or technique to deal with the by-products. In order to solve those problems, diverse researches and environmental friendly methods using the oyster shells are in development by now due to the possibility as cheap materials. In this review, we discuss the worldwide status of oyster shells and investigate the physical and chemical characteristics of the oyster shells. In addition, we discuss the recent trends about the sustainable methods to utilize the oyster shells.

Key words : Oyster Shell, Oyster shell by-product, Recycling, Sustainability

1. 서 론

과거에서부터 현재까지 인기 있는 식품 중 하나인 굴은 전 세계적으로 음식에 이용되고 있으며 생산국 또한 다양하게 분포되어 있다. 프랑스의 경우 유럽에

서 전체 굴 생산의 90 %를 차지하고 있는 가장 큰 굴 생산국이자 소비국으로 알려져 있으며, 연간 약 13만 톤의 생산량을 보유하고 있다. 미국 또한 주요 굴 생산 국가이며 연간 약 2만 톤의 굴 생산량을 보유하고 있다. 하지만 굴의 경우 아시아에 속해있는 국가들이 가장 많은 굴 생산을 기록하고 있는데 한국과 일본 그리고 중국이 아시아의 주요 굴 생산국이다. 일본의 경우 약 20만 톤의 굴을 매년 생산하고 있으며, 한국의

[†]To whom corresponding should be addressed.

Tel : +82-42-868-3573 E-mail : ahnjw@kigam.re.kr

경우 연간 약 30만 톤 정도를 생산하고 있다. 반면 중국은 세계 최대 굴 생산국이며 매년 약 350만 톤의 굴을 생산하는 것으로 보고되고 있다.

한국의 굴 양식은 1960년대부터 시작되었으며, 일본, 미국, 홍콩 등 다양한 국가로 수출을 하고 있다. 주요 굴 양식지는 통영, 거제, 고성 등의 남해지역을 중심으로 생산이 되고 있으며, 일부 서해안 지역 또한 굴 생산 지역에 해당이 된다. 특히 남해의 경우는 한국 내 전체 굴 생산량의 약 90% 이상을 차지하고 있다.

굴 생산량에 따라 많은 양의 굴 폐각(굴 껍질) 또한 발생하게 된다. 굴 폐각의 경우 생분해성 물질이 아니고 물에 녹거나 변형이 되지 않은 채로 남겨지며, 껍질의 크기 및 부피 또한 크기 때문에 소비 후 처리되지 않은 채로 버려지는 폐각이 한국의 경우 매년 25만 톤 이상에 달한다. 한국뿐만 아니라 대만의 경우도 매년 20만 톤 이상의 굴 폐각이 처리되지 않은 채로 버려지거나 매립이 된다. 이렇게 버려진 폐각은 매립지에 보관되어 처리되거나 매립지와 적재지를 관리하는데 있어서 경제적 비용이 크게 발생하며 턱없이 부족한 매립지로 인하여 대부분은 인근 해당 지역의 해안가 주변에 매년 방치되거나 불법 매립되고 있다. 또한 폐각의 재활용 방안도 논의 되고 있으나 많은 양의 굴 폐각을 처리하기에는 기술적으로 한계가 있는 상태이다. 현재 굴 폐각의 경우 제도적인 관점에서는 사업장쓰레기로 분류되기 때문에 차량으로만 운송이 가능하고 허가를

받은 업체에 위탁 처리를 해야만 한다는 단점을 갖고 있으며 처리 시 비용이 들기 때문에 불법적으로 버리는 경우가 빈번히 발생하고 있다. 사회적으로는 쌓여가는 굴 폐각의 방치로 인해 주변 지역의 경관이 훼손되고 있으며 해당 지역의 이미지 또한 손상을 줄 수 있다. 또한, 환경적으로는 방치된 굴 폐각의 껍질에 붙어 있는 유기물질로 인해 시간이 지날수록 악취가 심해져 인근의 지역 주민들에게 피해를 주고 있으며, 부패한 유기물질이 바닷가로 떠내려가 수질오염의 원인이 되기도 한다. 또한, 껍질에 붙어있는 굴 찌꺼기는 모기나 기타 생물체의 먹이가 되어 인간의 건강에 문제를 일으킬 수 있으며, 굴에 포함되어 있는 소량의 중금속들이 토양에 스며들어 환경 문제를 발생시킬 수 있다.

현재까지 무분별하게 버려지는 굴 폐각의 처리를 위하여 다양한 연구가 행해지고 있다. 폐각을 매립재로 활용하거나 건설용 자재 또는 비료로 활용하는 것이 폐각을 활용하기 위한 현재까지 추진되어 온 주요 기술이다. 이러한 기술을 통하여 굴 폐각을 처리하고 있지만, 각각의 기술에 대한 단점 및 한계로 인하여 폐각의 일부만 처리되고 있으며 더욱 효과적인 방법이 요구되고 있는 시점이다. 본 리뷰 논문에서는 굴 폐각의 물리, 화학적인 특성을 이해하고, 굴 폐각을 처리하기 위해 연구되어 온 다양한 기술에 대하여 분석하고 굴 폐각을 활용한 최근의 연구 동향을 소개하였다.

주요 굴 생산국의 연간 생산량(단위: 만톤)

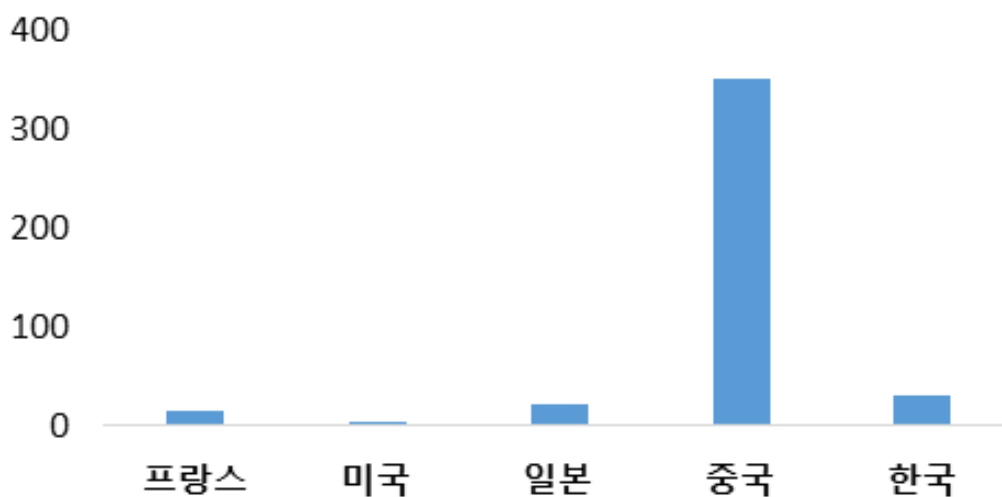


Fig. 1. 주요 굴 생산국에 따른 연간 굴 생산량을 나타낸 그래프

2. 굴 패각의 특성

굴 패각의 주요 구성 성분은 탄산칼슘 (CaCO_3)으로 되어 있다. 패각을 구성하고 있는 성분을 X-선 형광분광분석법 (XRF : X-Ray Fluorescence Spectrometry)으로 분석한 결과를 보면 굴 패각의 경우 90% 이상이 칼슘 성분으로 이루어져 있음을 알 수 있고 일부 규소와 마그네슘도 포함이 되어 있음을 알 수 있다⁽¹⁾.

또한 분말 X-선 회절 분석 (PXRD : powder X-ray diffraction) 을 통해서 굴 패각의 구조를 분석한 결과를 보면 거의 모든 구성 성분이 순수한 탄산칼슘으로 이루어져 있다는 것을 알 수 있으며, 소량의 산화칼슘이 존재한다는 것을 알 수 있다⁽²⁾. 또한 에너지 분산형 분광분석법 (EDS : Energy dispersive spectroscopy)을 통해서 굴 패각의 표면을 분석한 결과를 보면 칼슘, 탄소, 산소가 주요 구성 성분임을 알 수 가 있으며⁽³⁾, 이는 분말 X-선 회절 분석 결과를 통하여 볼 때 탄산칼슘 (CaCO_3)에 해당이 된다는 것을 예측 할 수 있다.

아래의 그림은 주사전자현미경 (SEM : Scanning electron microscope)을 통한 굴 패각의 표면 구조 분석 결과이다⁽³⁾. 굴 패각의 경우 내부, 외부 그리고 단

면의 구조가 다르다는 것을 알 수 있다. 외부 표면 내부 표면의 경우 얇은 판 형태가 층을 이루는 구조를 갖고 있으며, 외부의 경우 육각형 또는 사각형의 판상의 면이 서로 조밀한 형태로 공유하고 있는 패턴을 갖고 있다. 또한 단면이 경우 나노 크기의 두께를 갖는 층과 층 사이에 빈 공간이 존재한다는 것을 알 수 있다.

굴 패각의 열적 안정성을 평가하기 위하여 Huh 그룹에서 굴 패각을 이용하여 시차열분석 (DTA : Differential thermal analysis)과 열중량분석법 (TGA : Thermogravimetric analyzer)을 실시하였다⁽³⁾. 분석된 결과를 보면 300 ~ 800 °C에서 흡열반응이 진행되고 있음을 알 수가 있으며, 약 700 °C 전후로 커다란 흡열반응을 보이는 것을 확인할 수 있다. 이 구간에서 서서히 분해되던 패각의 껍질이 한순간에 열분해 되어 약 40 %의 중량을 잃게 되는 것을 알 수 있다. 이 때에 CO_2 가 방출되며 탄산칼슘 (CaCO_3)이 산화칼슘 (CaO)으로 변하는 구간임을 알 수 있다. 이에 해당하는 반응식은 아래와 같다.

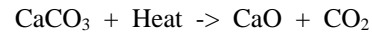


Table 1. 굴 패각의 X-선 형광 (XRF) 분석 결과(1)

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2	MnO	P_2O_5	Igloss
Oyster shell	0.45	0.12	0.06	53.66	0.26	0.06	0.55	<0.01	0.01	0.16	44.56

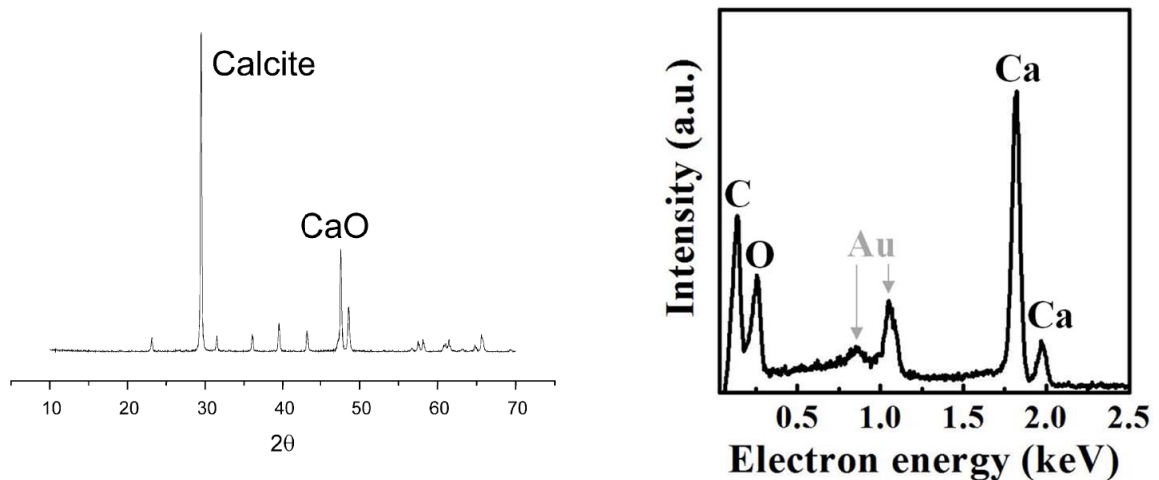


Fig. 2. 굴 패각의 분말 X-선 회절분석 (PXRD) (좌) 및 에너지 분산형 분광분석 (EDS) (우)의 결과를 나타낸 그래프^(2,3)

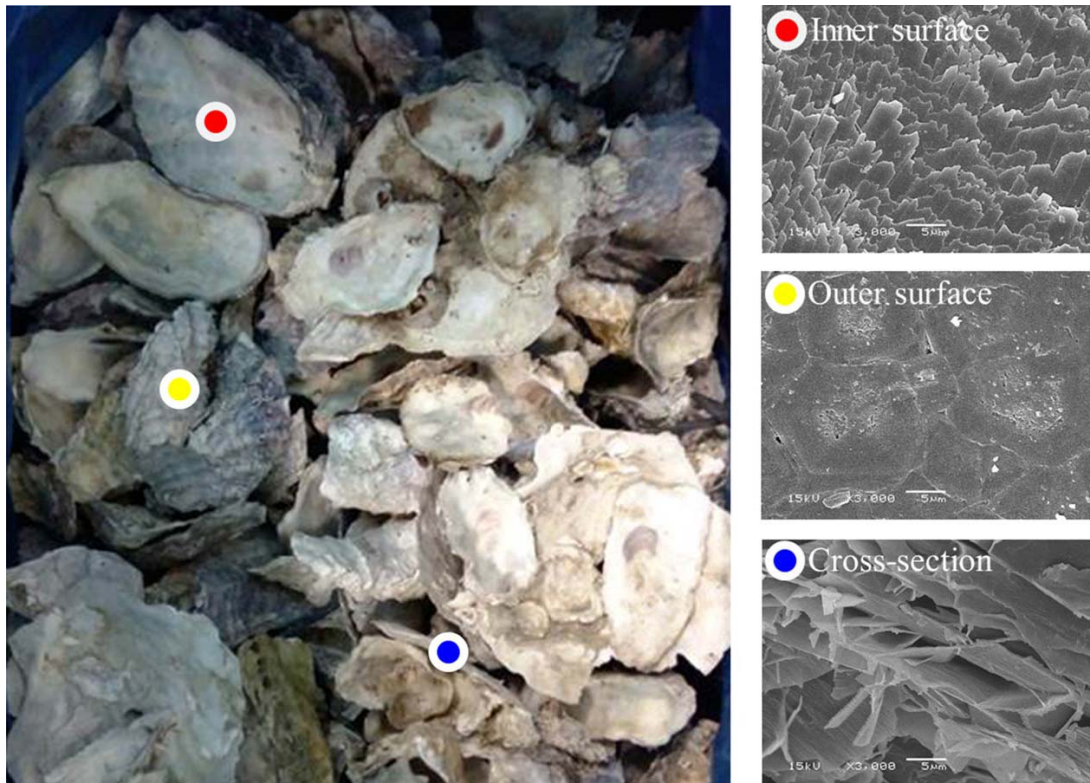


Fig. 3. 주사전자현미경 (SEM)으로 분석한 굴 패각의 내부, 외부 그리고 단면의 표면 구조⁽³⁾

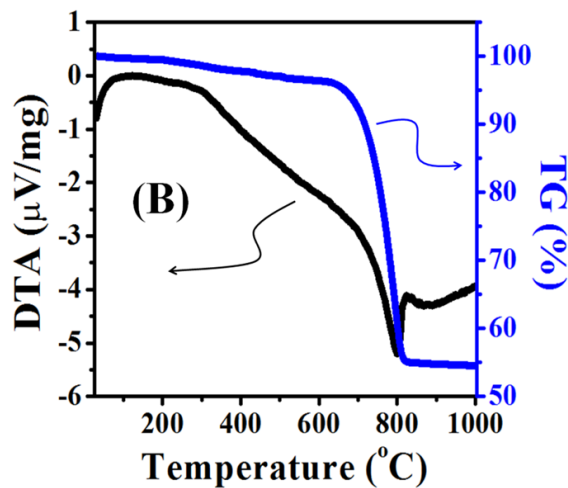


Fig. 4. 열분석 (TG-DTA)을 통한 온도에 따른 굴 패각의 변화⁽³⁾

3. 굴 패각 활용 기술

굴 패각의 경우 앞서 언급 하였듯이 90% 이상이 탄산칼슘 (CaCO_3)으로 이루어져 있다. 탄산칼슘이 주 성분인 석회석의 경우 건축, 화학공업, 농업 등 다양한

분야에 있어서 활용 되고 있으며, 이에 따라 굴 패각을 자원화 하여 석회석 대체제로 활용할 수 있는 다양한 응용 분야를 찾기 위한 연구 개발이 활발히 수행되고 있다. 본 논문에서는 굴 패각을 활용한 연구 분야 및 최근의 다양한 기술개발 동향에 대하여 분석하고자 한다.

3-1. 발전소 탈황 소재

한국의 경우 산업의 발전과 경제의 성장으로 인해 전력요구량이 지속적으로 증가하고 있으며, 이에 따라 발전용 연료로 사용되는 석탄의 사용량이 증가하고 있다. 석탄 사용 시에 배출되는 산성가스 및 아황산가스의 경우 오염물질로 작용하기 때문에 환경 문제에 대한 위험성이 제기되고 있다. 최근 한국의 서부발전 및 군산대학교는 굴 패각을 활용해 탈황 물질을 제조하는 기술을 개발하고 있다⁽⁵⁾. 해당 기술은 굴 패각을 열처리한 뒤 분쇄하여 슬러리를 제조 한 뒤 배기가스와 반응을 시켜주게 되면 탈황이 진행된다. 탈황된 물질은 침전이 되며 이렇게 침전된 물질은 석고로 만들 수 있다. 탈황 반응의 경우 아래의 반응식에 따라 두 가지 메커니즘으로 발생하게 된다. 석탄 사용 시 발생한 황이 물에 들어가면 황산이 되며 이때 굴 패각 성분인

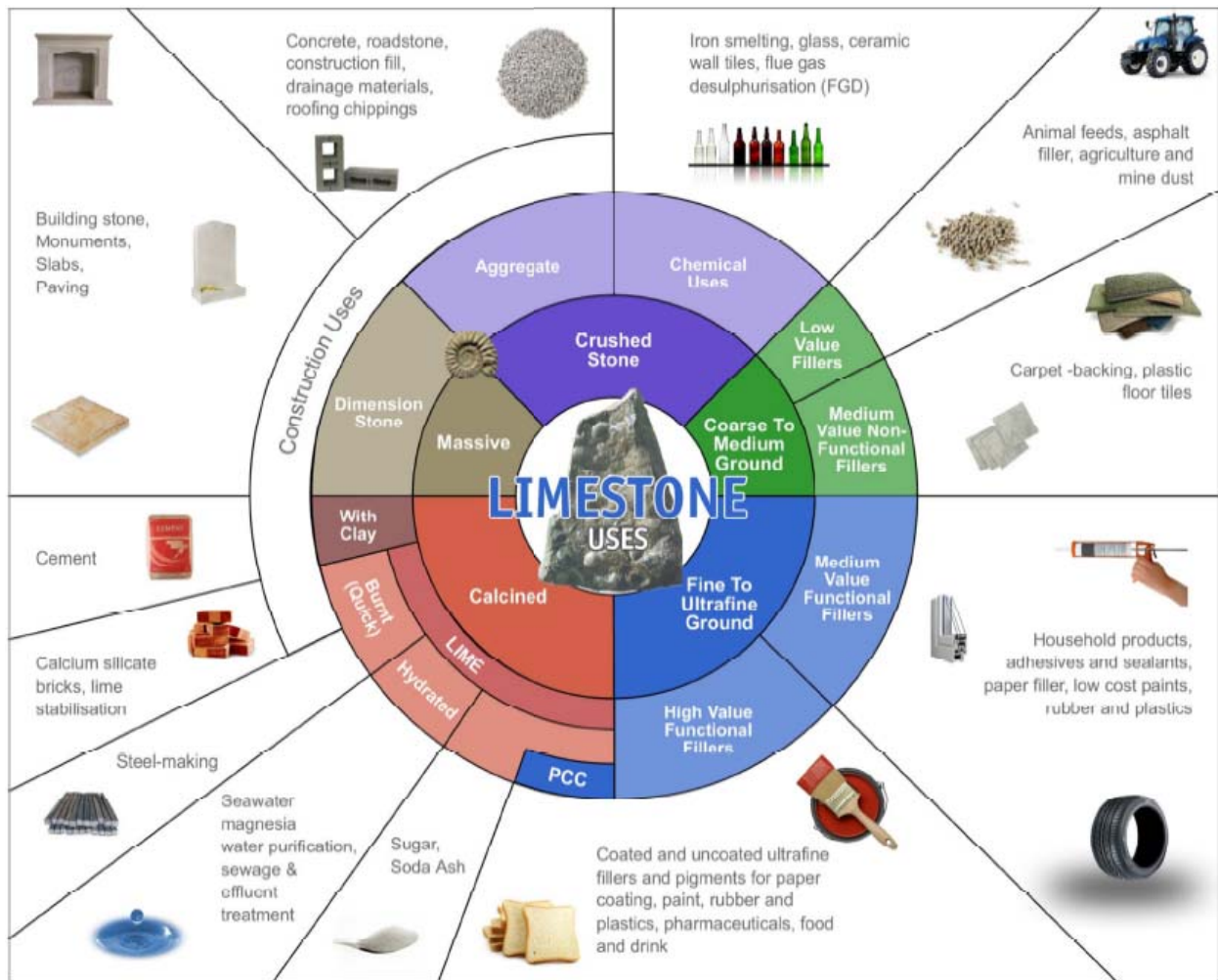
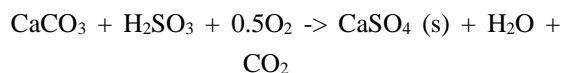
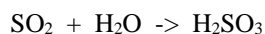


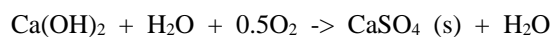
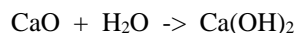
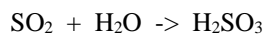
Fig. 5. 석회석을 활용한 다양한 응용 분야를 나타내는 그림⁽⁴⁾

탄산칼슘 또는 산화칼슘이 물에 녹아있는 황과 만나 황산칼슘으로 합성이 되면서 석고 형태로 침전하게 된다.

반응식 1



반응식 2



굴 폐각을 탈황에 이용할 경우 기존의 탈황물질 보다 성능이 우수하며, 폐기물의 재활용으로 인한 자원

절약 효과 및 환경오염을 완화시키는 데 도움을 줄 수 있다는 장점을 갖고 있다.

3-2. 시멘트 생산

석회석의 경우 시멘트 산업에 이용될 수 있다. 시멘트의 원료에는 실리카, 알루미나를 비롯한 석회 (CaO)가 들어가게 되며, 이러한 원료들을 적당한 비율로 혼합하여 시멘트를 만들게 되며, 지하공동의 충전재나 하폐수의 슬러지를 고형화시키기 위한 목적으로 사용될 수 있다. 특히 석회의 경우는 전체의 약 70 % 정도를 차지할 정도로 큰 비중을 차지하고 있다. 최근 굴 폐각을 활용하여 시멘트 원료로 쓰고자 하는 연구가 진행되고 있다. 2005년 Yang 그룹에서는 굴 폐각을 재활용한 미세 골재의 가능성에 대한 논문을 발표하였다⁽⁶⁾. 해당 연구에서는 파쇄한 굴 폐각을 활용하여 치환

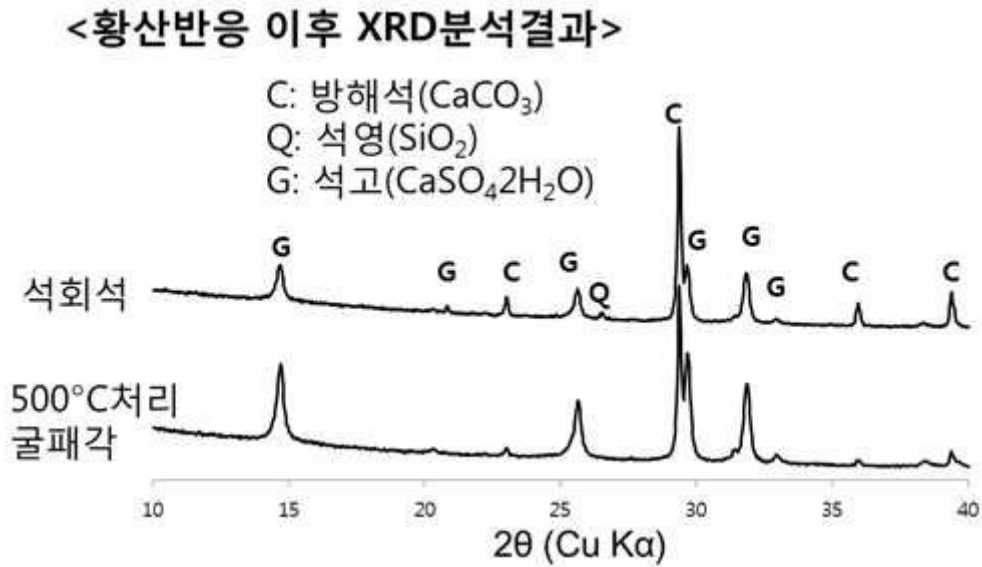


Fig. 6. X-선 회절 분석법 (XRD)을 통한 굴 패각과 황산 가스의 탈황 반응 전 후의 그래프⁽⁵⁾

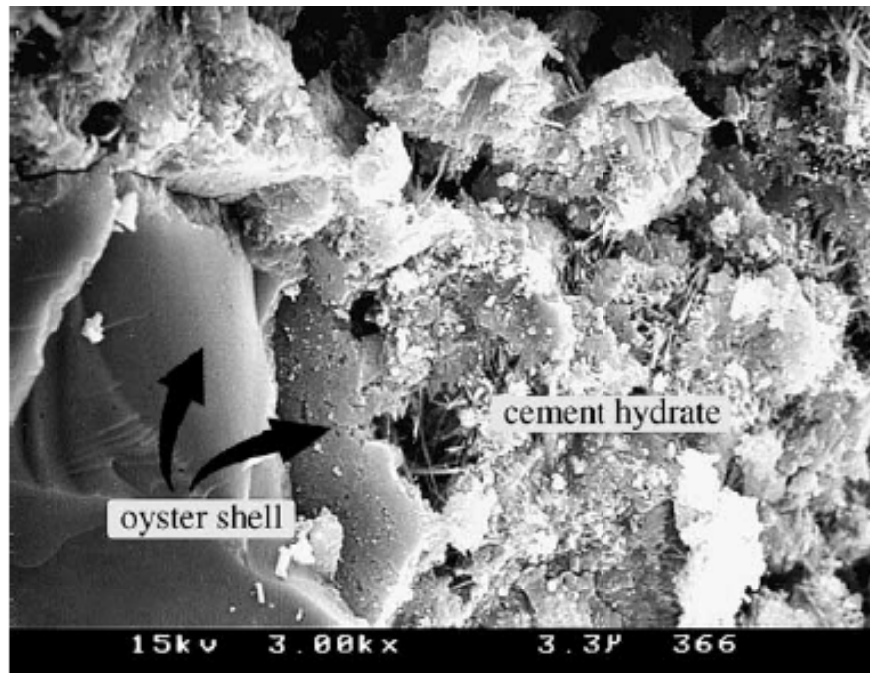


Fig. 7. 굴 패각과 시멘트가 혼합된 물질의 SEM 이미지⁽⁶⁾

비율을 조절해가며 콘크리트의 기계적인 특성을 측정하였다. 또한 제조한 콘크리트의 상태를 1년 동안 관찰함으로써 굴 패각을 활용한 시멘트 콘크리트 제조의 가능성을 연구 하였다. 결과적으로 굴 패각이 혼합된 시멘트의 경우 28일 동안에 압축강도가 떨어지지 않았으며, 치환 비율에 따라서 물리적인 특성이 다르게 나

타남을 확인 하였다. 2014년 Chiou 그룹에서는 굴 패각이 도입된 벽돌을 이용하여 재활용된 빗물의 산성도를 낮추는 연구를 수행하였다⁽⁷⁾. 굴 패각을 소성시키게 되면 물과 반응하여 염기성을 띄기 때문에 산성 물질과 반응하여 중화를 시킬 수 있게 된다. 여기에 시멘트 물질과 굴 패각을 혼합해 벽돌 형태로 만들어 주게 되

면 다공성의 염기성 벽돌이 빗물의 산성을 중화시키는 역할을 하게 된다. 2015년 Li 그룹에서는 굴 패각을 활용한 시멘트 벽돌을 제조하고 이에 대한 특성을 규명한 연구를 보고하였다⁽⁸⁾. 해당 연구에서는 굴 패각을 20%까지 넣어 기계적인 강도를 비롯한 물리적인 특성을 분석하였다. 굴 패각을 벽돌의 제조에 도입을 할 경우 약 28일 동안 그 강도가 유지 되었으며, 습-건식 환경에서의 실험에서도 그 강도가 유지됨을 확인함으로써 사회 경제적으로 이익이 될 것으로 판단하였다. 또한 2016년 Ez-zaki 그룹에서도 시멘트 첨가 물질로 굴 패각을 활용하였다⁽⁹⁾. 굴 패각 파우더와 시멘트의 혼합물의 비율을 달리 하여 연구를 수행하였고 수화도 테스트를 수행하였다. 결과 적으로 약 굴 패각 16%를 첨가 하였을 때 압축 강도와 탄소 저항도가 향상됨을 확인 하였다.

3-3. 부영양화 조절

굴 패각의 경우 앞서 언급 하였듯이 탄산칼슘으로 이루어 졌으며, 이를 소성 시켜주게 되면 산화칼슘이 된다. 산화칼슘의 경우 물속에서 Ca^{2+} 로 남게 되어 특정 음이온 물질과 반응할 수 있는 조건이 형성된다. 예를 들어 Ca^{2+} 는 물속에 존재하는 부영양화물질인 질소나 인과 같은 음이온 물질과 침전반응을 형성해 부영양화물질을 제거해주는 역할을 할 수 있다. 2003년 Lee 그룹에서는 굴 패각을 750 °C에서 소성시켜 부영양화 물질인 인을 약 98 %의 효율로 제거하였으며 다른 인 제거 물질과 충분히 견줄만한 결과임을 언급하

고 있다⁽¹⁰⁾. 2005년 Namasivayam 그룹에서도 마찬가지로 인 제거를 위하여 농도, pH, 온도 그리고 반응속도를 조절하여 인 제거 연구를 수행하였다⁽¹¹⁾. 해당 연구에서는 굴 패각을 소성시키지 않은 채로 연구를 진행하였으며, 최고 약 50% 정도의 인 제거율을 달성하였다. 또한, 2008년 Park 그룹에서는 굴 패각을 이용하여 인 제거 뿐만 아니라 또 다른 부영양화 물질인 질소의 제거와 생물학적산소요구량 (BOD)도 개선한 연구결과를 발표 하였다⁽¹²⁾.

2009년 Yamamoto 그룹에서는 황화수소로 인해 발생하는 청조 (blue tide)의 발생으로 인한 부영양화를 줄이기 위해 굴 패각을 활용한 연구를 보고 하였다⁽¹³⁾. 해당 연구에서는 굴 패각을 활용하면 황화수소를 최대 12 mg-S/g 만큼 흡착할 수 있으며 용존산소량 (DO)의 감소를 막을 수 있다고 보고하였다. 게다가 2010년 Yang 그룹에서는 굴 패각과 플라스틱 공을 이용하여 부영양화물질 정화 필터를 개발하였다⁽¹⁴⁾. 해당 필터를 이용하면 인뿐만 아니라 질소의 제거율을 90 % 이상 까지 달성하였다. 최근 우리그룹의 연구 결과도 소성된 굴 패각을 활용하여 인을 제거한 연구 결과를 보고한 바가 있으며, 해당 연구를 통하여 수확시킨 소성된 굴 패각을 이용하면 90% 이상의 인 제거율을 달성할 수 있음을 보고 하였다⁽¹⁾.

3-4. 중금속 제거

2009년 Hsu 그룹에서 처음으로 굴 패각을 활용한 폐수 내 중금속 제거를 수행한 연구결과를 보고하였다⁽¹⁵⁾.

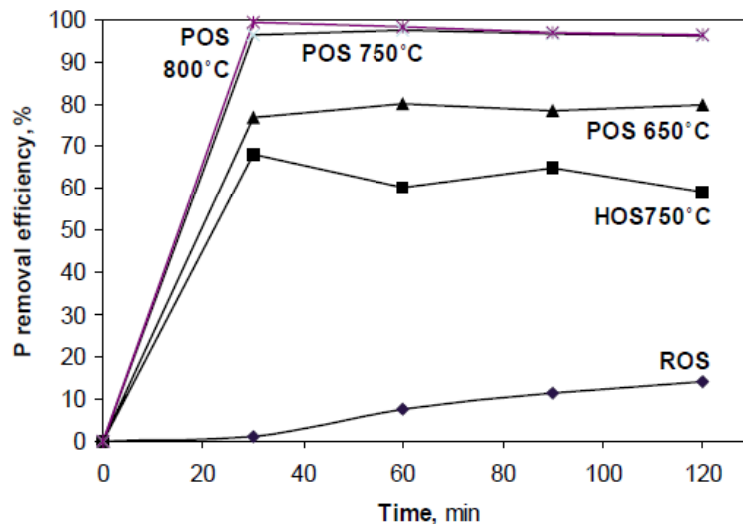


Fig. 8. 시간과 굴 패각의 소성 온도에 따른 인 제거율⁽¹⁰⁾

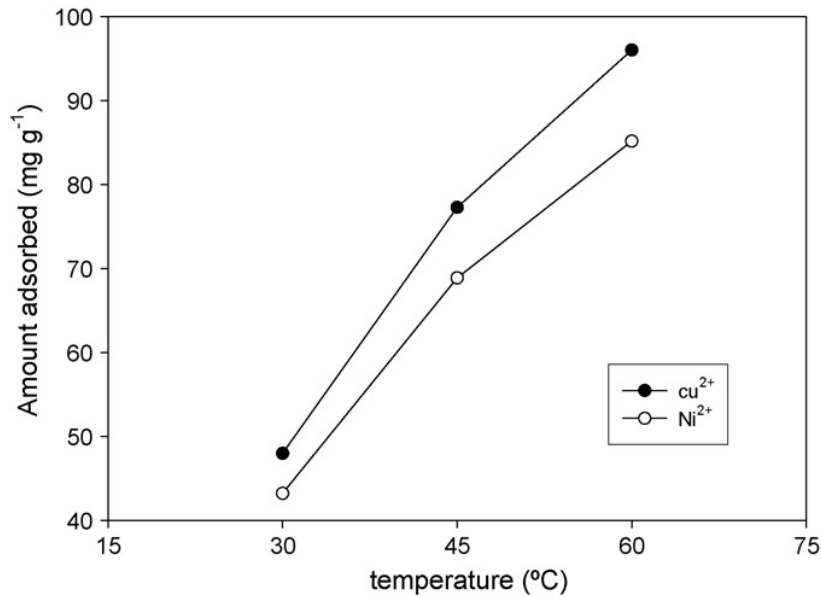


Fig. 9. 온도에 따른 폐수 내 구리 (Cu^{2+})와 니켈 (Ni^{2+})이온의 흡착량을 나타낸 그래프⁽¹⁵⁾

굴 패각 분말의 경우 평균 0.46 nm 크기를 갖는 공극을 갖고 있어 특정 물질을 물리적으로 흡착할 수 가능성을 갖고 있다. 해당 연구에서는 이러한 굴 패각의 특성을 활용하여 별도의 전처리 없이 폐수 내 중금속의 일부인 구리와 니켈을 제거하는 연구를 수행하였다. 해당 연구를 통하여 구리와 니켈 각각 49.26-103.1 mg/g과 48.75-94.3 mg/g의 흡착량을 보이는 결과를 보여주었다. 2011년 Ok 그룹에서는 토양 내에 존재하는 중금속인 납과 카드뮴을 제거하는 연구를 수행하였다⁽¹⁶⁾. 해당 연구를 통하여 1~5 wt%의 파쇄한 굴 패각을 활용하여 15 mg/kg의 카드뮴과 1246 mg/kg의 납을 흡착한 연구결과를 보여줌으로서 토양의 질을 향상시킬 수 있는 친환경적인 방법을 개발하였다.

3-5. 생체모방

생체모방이란 자연계에 존재하는 동식물 및 물질을 탐구하여 이를 모방할 수 있는 기술을 의미하며, 해당 기술을 이용하여 산업에 적용하는 일련의 과정을 나타낸다. 생체모방기술은 21세기에 들어서 가장 관심 받는 연구 분야 중 하나이며, 최근까지도 다양한 생물을 이용한 생체모방 연구가 진행되고 있다. 다양한 생체모방기술 중에서 패각의 껍질의 미세 구조 분석을 통한 생체모방기술을 통해서 신규 물질로의 응용을 하기 위한 연구는 최근까지 활발하게 진행되고 있다. 특히, 껍질 내 진주층의 나노기계구조의 생체 모방기술을 이

용하여 철보다 강하고 탄력성 있는 가벼운 나노복합체를 개발할 수 있다. 패각의 경우 전 세계적으로 다양한 종류의 패각류가 분포하고 있으며, 같은 종류의 패각이라도 지역별로 특성이 조금씩 다르기 때문에 생체모방을 위한 패각의 연구는 자동차의 내/외장재, 건축자재, 항공우주 신소재와 같은 친환경 재료로 응용이 가능하다. 2012년 Steiner 그룹에서는 전복 껍질과 가장 유사한 구조의 탄산칼슘 다중층을 연속적인 방법으로 모방한 결과를 Nature communication에 보고하였다⁽¹⁷⁾. 전복뿐만 아니라 굴 패각을 활용한 생체모방 기술 마찬가지로 연구가 진행되고 있다. 1996년 Miyamoto 그룹에서는 굴 패각의 진주층으로부터 탄화무수화효소 (carbonic anhydrase)를 모방하는 연구를 수행하였다⁽¹⁸⁾. 해당 연구는 껍질에 존재하는 단백질에 의해 진주층이 형성되는 모델을 제시 하였다. 호흡 중에 발생하는 이산화탄소와 물이 만나면 탄산수소 (HCO_3^-)를 형성하게 되며 이때 칼슘 이온 (Ca^{2+})과 반응하여 탄산칼슘 (CaCO_3)을 형성하게 된다. 이렇게 형성된 탄산칼슘은 껍질을 구성하게 된다. 또한 2012년 Marie 그룹에서는 굴 패각의 진주층과 진주층의 색을 결정하는 80가지의 껍질 구성 단백질을 규명하였다⁽¹⁹⁾. 해당 연구에서는 이러한 80가지의 단백질 목록들이 서로 다른 조합을 통해서 다른 특성을 보이는 진주층과 진주층의 색을 결정한다고 보고 하였으며, 이를 통하여 진주층과 진주층의 색이 형성되는 기원을 확인할 수 있

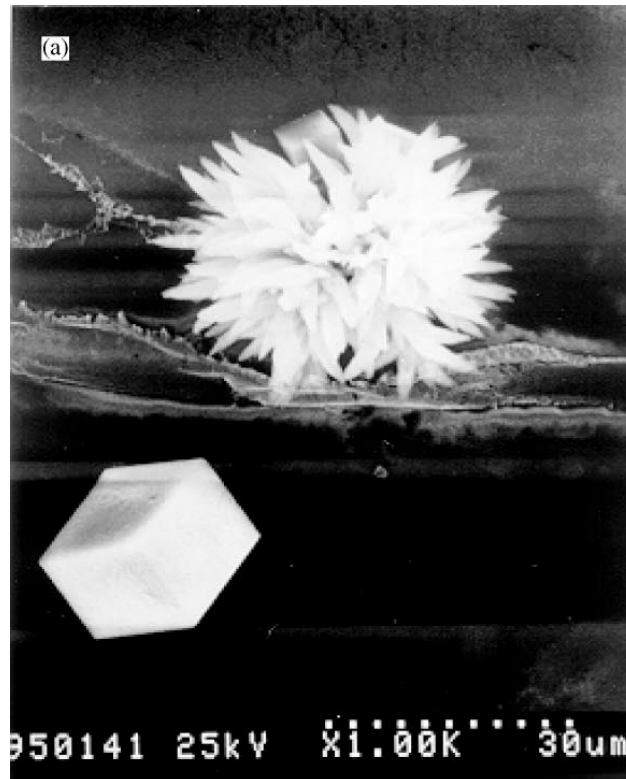


Fig. 10. 패각의 생체 모방을 통해 만들어진 칼사이트 (Calcite)와 아라곤나이트 (aragonite) 나노 결정⁽²⁰⁾

었다. 2000년 Choi 그룹에서는 굴 패각의 겹질을 구성하는 유기 매트릭스와 탄산칼슘 나노물질과의 관계를 밝히는 연구를 수행하였다⁽²⁰⁾. 해당 연구에서는 X-선 회절 분석과 전자 현미경을 통한 표면 구조분석을 수행하였고 유기층인 단백질 구조를 규명하였으며, 이러한 연구를 통하여 굴 패각의 나노구조층을 제조할 수 있는 가능성을 제시하였다.

3-6. 비료

굴 패각을 활용하기 위한 다양한 분야 중에서 현재 가장 많이 상용화 되어 있는 분야는 친환경 굴패각 비료이다. 굴 패각의 주성분인 탄산칼슘은 알칼리성분으로서 토양에 사용하게 되면 토양의 산성화를 막을 수 있으며 작물에게 필요한 구성 성분을 제공해 작물의 품질 향상을 야기 시킬 수 있다. 2008년 Kim 그룹의 경우는 굴 패각을 비료로 제조하여 양배추 생산성을 향상시킨 연구를 진행하였다⁽²¹⁾. 해당 연구에서는 굴 패각을 비료로 활용하는데 가장 큰 문제인 염화소듐 (NaCl)의 양을 최소화 시켰으며, 토양의 pH를 증가시키는 연구를 수행하였다. 또한, 토양의 영양 균형을 향

상시켜 양배추의 생산성을 향상시키는 결과를 보고하였다.

4. 결 론

본 논문에서는 전 세계적으로 사회, 환경적인 문제가 되고 있는 굴 패각의 현황을 파악하고, 굴 패각의 물리, 화학적 특성을 이해하였다. 굴 패각의 현황 분석 결과 중국이 전 세계 적으로 가장 많은 굴 생산국임을 확인 할 수 있었으며, 한국 또한 주요 굴 생산국임을 확인할 수 있었다. 굴 패각의 화학적으로 칼슘이 주 성분임을 알 수가 있으며, X-선 구조 분석을 통해서 대부분 탄산칼슘으로 이루어졌다는 것을 확인할 수 있었다. 또한 물리적인 특성으로 굴 패각은 열에 의해서 약 700°C 전후로 탄산칼슘에서 산화칼슘으로 열분해가 일어나 상전이가 일어남을 알 수 있다.

이러한 굴 패각의 물리, 화학적인 특성을 바탕으로 버려지는 굴 패각을 자원화 시키고자 하는 연구가 활발히 진행 중임을 확인하였다. 굴 패각을 탈황 소재로 응용을 하면 발전소에서 발생하는 유해가스를 제거할

수 있으며, 시멘트 소재로 사용을 하면 시멘트 보다 우수하거나 동일한 물성을 갖는 시멘트를 제조할 수 있다. 또한 굴 폐각의 칼슘 성분과 폐각 자체의 흡착능을 활용하여 부영양화 물질인 인이나 질소를 제거할 수 있으며, 폐수 내 중금속을 흡착할 수 있는 소재로 응용이 가능하다. 게다가 폐각의 겉질을 모방하여 나노소재화 하면 고강도 경량화 복합 소재로서의 응용 또한 가능하다.

하지만 현재까지의 처리 및 재활용 기술은 연구용이 아닌 상용화를 위하여 심도 깊은 연구기술 개발이 필요한 시점이다. 굴 폐각 처리 기술은 그 해결 방안이 모색될 때까지 계속적으로 문제제기가 이루어 질 것으로 예상되며, 최근까지도 연구 개발이 진행되고 있음을 미루어 봤을 때 가까운 미래에 지속가능성 있는 굴 폐각 처리 기술이 개발될 것으로 예상된다.

Acknowledgement

본 연구는 한국 환경부의 재원으로 유용자원재활용 기술개발사업단 (R&D Center for Valuable Recycling)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다 (No. 2016002230004).

References

- Nam, G., et al., 2017, Effect by Alkaline Flocculation of Algae and Phosphorous from Water Using a Calcined Waste Oyster Shell, *Water*, Vol. 9, pp. 661-671
- Yoon, G.-L., et al., 2003, Chemical-mechanical characteristics of crushed oyster-shell, *Waste Manage.*, Vol. 23, pp. 825-834
- Huh, J.-H., et al., 2016, The Use of Oyster Shell Powders for Water Quality Improvement of Lakes by Algal Blooms Removal, *J. Korean Ceram. Soc.* Vol. 53, pp. 1-6
- Longcliffe, <http://www.longcliffe.co.uk/limestone/limestone-uses.asp>
- 김유성 외, 2017, 폐각을 습식 탈황에 이용하여 고품위의 탈황 석고를 생산하는 방법, 특허청, pp. 1-10
- Yang, E.-I., et al., 2005, Effect of oyster shell substituted for fine aggregate on concrete characteristics: Part I. Fundamental properties, *Cement and Concrete Research*, Vol. 35, pp. 2175-2182
- Chiou, I.J., et al., 2014, Using oyster-shell foamed bricks to neutralize the acidity of recycled rainwater, *Constr. Build. Mater.*, Vol. 64, pp. 480-487
- Li, G., et al., 2015, Properties of cement-based bricks with oyster-shells ash, *J. Clean Prod.*, Vol. 91, pp. 279-287
- Ez-zaki, H., et al., 2016, Composite cement mortars based on marine sediments and oyster shell powder, *Mater. Constr.*, Vol. 66, PP. 1-12
- Kwon, H.-B., et al., 2004, Recycling waste oyster shells for eutrophication control, *Resour. Conserv. Recycl.* Vol. 41, pp. 75-82
- Namasivayam, C., et al., 2005, Removal of phosphate by adsorption onto oyster shell powder—kinetic studies, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, Vol. 80, pp. 356-358
- Park, W.H., et al., 2008, Roles of oyster shells in an integrated constructed wetland system designed for P removal, *Ecol. Eng.*, Vol. 34, pp. 50-56
- Asaoka, S., et al., 2009, Removal of hydrogen sulfide using crushed oyster shell from pore water to remediate organically enriched coastal marine sediments, *Bioresour. Technol.*, Vol. 100, pp. 4127-4132
- Liu, Y.-X., et al., 2010, Study of municipal wastewater treatment with oyster shell as biological aerated filter medium, *Desalination*, Vol. 254, pp. 149-153
- Hsu, T.-C., 2009, Experimental assessment of adsorption of Cu^{2+} and Ni^{2+} from aqueous solution by oyster shell powder, *J. Hazard. Mater.*, Vol. 171, pp. 995-1000
- Ok, Y.S., et al., 2011, Stabilization of Pb and Cd contaminated soils and soil quality improvements using waste oyster shells, *Environ. Geochem. Health*, Vol. 33, pp. 83-91
- Finnemore, A., et al., 2012, Biomimetic layer-by-layer assembly of artificial nacre, *Nat. Commun.*, Vol. 3, pp. 1-6

18. Miyamoto, H., et al., 1996, A carbonic anhydrase from the nacreous layer in oyster pearls, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., Vol. 93, pp. 9657-9660
19. Marie, B., et al., 2012, Different secretory repertoires control the biomineralization processes of prism and nacre deposition of the pearl oyster shell, PNAS., Vol. 109, pp, 20986-20991
20. Choi, C.-S., et al., 2000, A study of the correlation between organic matrices and nanocomposite materials in oyster shell formation, Biomaterials, Vol. 21, pp. 213-222
21. Lee, C.H., et al., 2008, Effects of oyster shell on soil chemical and biological properties and cabbage productivity as a liming materials, Waste Manage., Vol. 28, pp. 2702-2708