



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년06월09일  
(11) 등록번호 10-2260733  
(24) 등록일자 2021년05월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C01B 15/043 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
C01B 15/043 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0084396

(22) 출원일자 2019년07월12일

심사청구일자 2019년07월12일

(65) 공개번호 10-2021-0007625

(43) 공개일자 2021년01월20일

(56) 선행기술조사문헌

JP2005046711 A\*

KR101990797 B1\*

KR1020170087798 A

KR1019970010700 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

경상국립대학교산학협력단

경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

순천향대학교 산학협력단

충청남도 아산시 신창면 순천향로 22, 순천향대학교내

(72) 발명자

권성현

경상남도 통영시 무전7길 135 한진로즈힐비치2차 207동 302호

조대철

충남 아산시 송악면 송악로 380번길 61-18

(74) 대리인

정병홍

전체 청구항 수 : 총 2 항

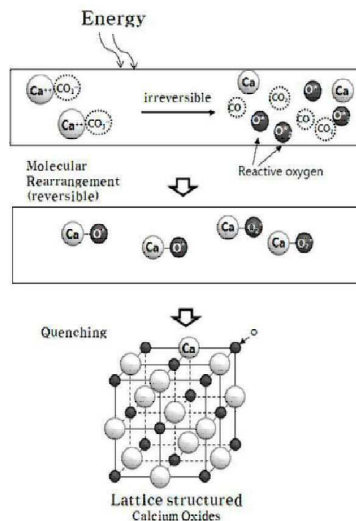
심사관 : 김광철

(54) 발명의 명칭 **폐각 분말기반 과산화칼슘 제조 방법**

(57) 요약

본 발명에 따른 폐각 분말기반 과산화칼슘 제조방법은, 폐각으로부터 탄산칼슘이 함유된 전처리분말을 얻는 단계(s10); 전처리분말을 수용액과 혼합한 후, 초음파를 가하는 단계(s20); 건조하는 단계(s30); 분쇄하는 단계(s40); 수용액을 첨가하고 냉각하는 단계(s50); 산화제를 첨가하는 단계(s60); 건조하는 단계(s70); 및 분쇄하는 단계(s80); 를 포함한다.

대표도 - 도7



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2017R1A2B4008720
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기초연구지원사업(중견과제)
연구과제명	굴 껍각 분말의 산소발생 기능성(sustain oxygen releasing composite)개발을 통한
연안 해역 개선과 빈산소화	발생 기작 규명
기 여 율	100 / 100
과제수행기관명	경상대학교
연구기간	2017.03.01 ~ 2020.02.28
공지예외적용	: 있음

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

폐각 분말기반 과산화칼슘 제조방법에 있어서,  
 폐각으로부터 탄산칼슘이 함유된 전처리분말을 얻는 단계(s10);  
 전처리분말을 수용액과 혼합한 후, 초음파를 가하는 단계(s20);  
 건조하는 단계(s30);  
 분쇄하는 단계(s40);  
 수용액을 첨가하고 냉각하는 단계(s50);  
 산화제를 첨가하는 단계(s60); 건조하는 단계(s70); 및 분쇄하는 단계(s80);를 포함하며,  
 상기 과산화칼슘은 C 9.7중량%, O 51.5중량%, 및 잔부는 기타무기물로 이루어지는 폐각 분말기반 과산화칼슘 제조방법.

**청구항 2**

제 1항에 있어서,  
 상기 초음파를 가하는 단계(s20)는,  
 상기 수용액에 탄산칼슘 이온을 칼슘 이온, 산소 이온 및 일산화탄소로 분해하고,  
 분해된 칼슘 이온과 산소 이온이 결합하여 Ca-O 분자를 형성하고,  
 상기 Ca-O 분자를 켈칭함으로써 정방정계 결정구조를 갖는 CaO를 제조하는 폐각 분말기반 과산화칼슘 제조방법.

**청구항 3**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 폐각을 재활용하여 과산화칼슘을 제조하는 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 산업현장에서 사용 후 버려지는 폐각 분말을 초음파 에너지를 통해 산소발생제인 과산화칼슘을 제조하는 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 토양환경, 호소 및 해양 저질, 지하수 복원 등 자연의 치유과정을 모방하는 환경처리 공정은 산소의 존재에 크게 의존하고 있다. 토착하는 미생물군집에 적절한 산소를 공급함으로써 본래 미생물에 의한 오염물질의 분해과정을 개시하고 또 촉진할 수 있다.

[0003] Bianchi-Mosquera et al.(비특허문헌 1)은 벤젠과 톨루엔으로 오염된 지하수에 산소발생제 투입 시 나타나는 변화를 관찰한 논문으로, 산소발생제 투입 결과 지하수 내에 상당한 산소를 방출하였다. 이러한 용존산소의 향상은 지하수에 용해된 벤젠과 톨루엔의 생분해를 지원할 수 있음을 보여주었다.

[0004] 이러한 목적으로 칼슘과산화물과 마그네슘과산화물이 즉석 산소발생제로 각광받고 있다. 주요 대상 오염물질은 BTEX, 휘발유계 유기탄소(GRO; C6-C10-12), 디젤계 유기탄소(C8-12-C24-26), 일반 유류, 코일 타르, MTBE,

TBA, DCE, VC 등 매우 다양하다. 실제 현장에서 사용되는 PermeOx, RegenOx 또는 PersulfOx, Petrocleanze 등 상용화된 제품들이 그 예이다.

- [0005] 대표적인 산소발생제의 원료는 칼슘으로서 탄산칼슘이나 황산칼슘 형태로 자연에 존재한다.
- [0006] 다른 한편 우리나라 굴 수하식 양식장으로부터는 연간 10만 톤 정도의 굴 폐각-연 28만여 톤 양산/18만 톤 재활용을 칼슘원료(탄산칼슘(CaCO<sub>3</sub>) 94%)로 활용가능하다.
- [0007] 한편 현재의 과산화칼슘의 저질개선 등 활용성에 비해 산소발생제의 체계적 연구는 매우 미진한상황이다. 범용적 산소발생제(Oxygen Releasing Compound; ORC)의 무게 대비 산소함유량은 대개 10% 수준이고 특수제품이 15~18% 수준이며 분말형태나 알갱이로 제품화되어 현장에서는 슬러리 혼합물의 상태로 적용된다. 즉 산소발생제는 산소함유량이 중요하며 또한 방출을 고려한 구조적특성(분말의 다공성과 표면구조 등)이 핵심기술이라 할 수 있다.
- [0008] 산화된 칼슘 등의 정확한 분석이 어렵고 과잉산소를 포함하는 과산화물의 표준화된 제조법이 정립되어있지 않아 대개 로(furnace)에서의 과잉열에 의한 산화법을 주로 사용하고 있다. 여기에 과산화수소 등 화학산화제를 적정하여 과산화화합물을 제조하는 것이 일반적이다.

**선행기술문헌**

**비특허문헌**

- [0009] (비특허문헌 0001) Bianchi-Mosquera, G.C., Allen-King, R.M., Mackay, D.M., 1994, Enhanced degradation of dissolved Benzene and toluene using a solid oxygen-Releasing compound, ground water monit. remed., 14, 65-154

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0010] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 굴 폐각 분말에 초음파를 가하여 칼슘화합물의 분자그룹을 해체하고 산소를 결합시키는 효과를 가지는 과산화칼슘 제조방법을 제공함에 있다.

**과제의 해결 수단**

- [0011] 상기한 목적 달성을 위한 본 발명에 따른 폐각 분말기반 과산화칼슘 제조방법은, 폐각으로부터 탄산칼슘이 함유된 전처리분말을 얻는 단계(s10); 및 전처리분말을 수용액과 혼합한 후, 초음파를 가하는 단계(s20); 건조하는 단계(s30); 분쇄하는 단계(s40); 수용액을 첨가하고 냉각하는 단계(s50); 산화제를 첨가하는 단계(s60); 건조하는 단계(s70); 및 분쇄하는 단계(s80); 를 포함한다.
- [0012] 본 발명의 일 실시예에 따른 폐각 분말기반 과산화칼슘 제조방법에 있어, 상기 초음파를 가하는 단계는, 상기 수용액에 탄산칼슘 이온을 칼슘 이온, 산소 이온 및 일산화탄소로 분해하고, 분해된 칼슘 이온과 산소 이온이 결합하여 Ca-O 분자를 형성하고, 상기 Ca-O 분자를 쉐칭함으로써 정방정계 결정구조를 갖는 CaO를 제조하는 것일 수 있다.
- [0013] 본 발명의 일 실시예에 따른 폐각 분말기반 과산화칼슘 제조방법에 있어, 상기 과산화칼슘은 C 9.7%, O 51.5%, 및 잔부는 기타무기물로 이루어질 수 있다.

**발명의 효과**

- [0014] 본 발명에 따른 폐각 분말기반 과산화칼슘 제조방법은 기존의 열 제조합 공정을 대체할 방법으로 초음파공정을 통한 새로운 과산화칼슘 제조방법을 제공함에 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0015] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 폐각 분말기반 과산화칼슘 제조방법의 공정순서도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 폐각 분말기반 과산화칼슘 제조방법과, 열분해를 이용한 비교예에 따른 과

산화칼슘 제조방법을 각각 도식화한 도면이다.

도 3은 본 발명에 따른 일 실시예 따른 폐각 분말기반 과산화칼슘 제조방법과, 상기 비교예의 과산화칼슘 제조방법에 의해 제조된 과산화칼슘으로부터 산소발생량을 측정하는 실험장치도이다.

도 4는 상기 비교예에 따른 과산화칼슘의 용존산소농도의 변화를 나타낸 그래프이다.

도 5는 상기 비교예에 따른 열분해로 1차 합성된 산화칼슘과 추가 과산화수소 산화에 의해 제조된 과산화칼슘의 산소발생의 비교한 그래프이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 폐각 분말기반 과산화칼슘 제조방법에 의해 제조된 과산화칼슘 시료에 대한 용존산소농도의 변화를 나타낸 그래프이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 고온 또는 초음파 파동에 따른 탄산칼슘의 분해와 산화반응의 메커니즘을 분자모델로 도식화한 도면이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 폐각 분말기반 과산화칼슘 제조방법에 의해 제조된 과산화칼슘의 산소발생량의 변화를 나타낸 그래프이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 폐각 분말기반 과산화칼슘 제조방법과, 상기 비교예에 따른 제조방법을 통해 제조된 과산화칼슘의 시간에 따른 산소발생량을 나타낸 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0016] 이하 본 발명에 관하여 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 실시예 및 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 또한, 본 발명의 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [0017] 굴 수하식 양식장으로부터 연간 수십만 톤 정도의 굴 폐각이 버려지고 있는 실정이다.
- [0018] 산소발생체는 산소함유량이 중요하며 또한 방출을 고려한 구조적특성(분말의 다공성과 표면구조 등)이 핵심기술이라 할 수 있는데, 대부분 과잉열에 의한 산화법을 통해 제조하므로 고품질의 산소발생체를 얻는데 한계가 있다.
- [0019] 본 출원인은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 오랜기간 연구하였고, 사용후 버려지는 굴 폐각을 재활용하면서 고품질의 산소발생체를 제조할 수 있는 획기적인 방법을 개발함으로써, 이를 출원하기에 이르렀다.
- [0020] 도 1은 실시예에 따른 초음파발생기를 사용한 과산화칼슘 제조방법의 공정순서도이다. 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 폐각 분말기반 과산화칼슘 제조방법은 폐각으로부터 탄산칼슘이 함유된 전처리분말을 얻는 단계(s10); 전처리분말을 수용액과 혼합한 후, 고에너지의 초음파를 가하는 단계(s20); 건조하는 단계(s30); 분쇄하는 단계(s40); 수용액을 첨가하고 냉각하는 단계(s50); 산화제를 첨가하는 단계(s60); 건조하는 단계(s70); 및 분쇄하는 단계(s80)를 포함한다.
- [0021] 상세하게, 상기 전처리분말을 얻는 단계(s10);는 폐각을 가공하여 소정의 크기를 가지며, 탄산칼슘을 함유하는 전처리 분말을 얻는 단계일 수 있다.
- [0022] 또한 상기 전처리분말은 고품질의 과산화칼슘 분말을 제조하기 위해 94% 이상의 탄산칼슘을 함유할 수 있으나, 본 발명은 탄산칼슘의 함유량에 한정되는 것은 아니다.
- [0023] 또한 상기 전처리분말의 평균입도는 후술할 초음파를 가하는 단계(s20) 시 반응의 효율성을 고려하여 4~5 um 일 수 있으나, 본 발명은 전처리분말의 평균입도에 한정되는 것은 아니다.
- [0024] 상기 전처리분말을 수용액과 혼합한 후, 초음파를 가하는 단계(s20);는 상기 전처리분말과 수용액을 혼합한 후 고에너지 초음파를 가하여 탄산칼슘을 산화칼슘으로 전환하는 단계이다.
- [0025] 상기 초음파는 50 내지 80 Hz, 바람직하게는 50 내지 60 Hz의 작동 주파수를 갖고, 300W의 출력을 가지며 초음파에 관련된다.
- [0026] 상세하게, 전처리분말을 수용액과 혼합한 후, 초음파를 가하는 단계(S20)는 높은 반응율을 유도하기 위해서 전

처리분말 대비 수용액을 과량으로 넣어주었다. 전처리분말 100중량부 대비 수용액 100 ~ 300 중량부를 투입하였다. 바람직하게는, 상기 전처리분말 100중량부 대비 수용액 200중량부인 것이 높은 반응률을 유도하기에 적합하다.

- [0027] 또한 초음파처리 시간에 따른 과산화탄소의 효율을 비교하기 위하여 5 ~ 60분 동안 초음파처리를 진행하였다. 초음파처리를 5분간 진행한 것이 과산화탄소의 고효율을 유도에 적합하다.
- [0028] 상기 건조하는 단계(s30)는 초음파처리를 통해 생성된 산화칼슘을 건조기에 건조시키는 단계이다.
- [0029] 상쇄하계는 산화칼슘을 건조기에 넣어 80℃ 내지 120℃에서 건조하는 단계로, 건조시간은 온도에 따라 변경이 가능하다.
- [0030] 상기 분쇄하는 단계(s40)는 건조된 산화칼슘 시료를 절구로 분쇄하여 분말을 얻는 단계이다.
- [0031] 상쇄하계는 상기 건조하는 단계에서 완전히 건조되어 굳은 산화칼슘을 절구를 사용하여 분쇄하여 재차 분말화하는 단계이다.
- [0032] 상기 수용액을 첨가하고 냉각하는 단계(s50)는 산화칼슘 분말시료를 얼음욕조에 넣은 후 수용액 4mL와 혼합하는 단계이다.
- [0033] 상쇄하계, 상기 수용액을 첨가하고 냉각하는 단계(s50)는 하기 식 (2)를 만족할 수 있다.
- [0034] [식 (2)]  $CaO \rightarrow Ca(OH)_2$  (수산화반응; 물 첨가)
- [0035] 상기 식 (2)에서 보이는 것과 같이 상기 수용액을 첨가하고 냉각하는 단계(S50)에서 만들어진 굽 패각 슬러리는 수산화칼슘( $Ca(OH)_2$ )의 형질을 가진다.
- [0036] 상기 산화제를 첨가하는 단계(s60)는 수산화칼슘 슬러리에 과산화수소(함량 30%  $H_2O_2$ )를 첨가하여 과산화칼슘을 제조하는 단계이다.
- [0037] 상쇄하계, 과산화수소를 1 ~ 5mL 범위로 용량을 순차적으로 늘려 첨가하여 과산화칼슘을 제조하는 단계이다.
- [0038] 상기 산화제를 첨가하는 단계(s60)는 하기 식 (3)을 만족할 수 있다.
- [0039] [식 (3)]  $Ca(OH)_2 + H_2O_2 \rightarrow CaO_2 + 2H_2O$  (이차산화반응)
- [0040] 상기 식 (3)에서 과산화수소는 산화제로 작용하여 CaO 격자구조에 1개의 산소원자를 추가 결합시켜 과산화칼슘을 제조할 수 있다.
- [0041] 상기 건조하는 단계(s70)는 산화제를 첨가하는 단계를 통해 생성된 과산화칼슘을 건조기에 건조시키는 단계이다.
- [0042] 상기 과산화칼슘 건조하는 단계(s70)의 건조온도와 건조시간은 상기 산화칼슘 건조하는 단계(s30)와 동일하다.
- [0043] 상기 분쇄하는 단계(s80)는 건조된 시료를 절구로 분쇄하여 과산화칼슘분말을 얻는 단계이다.
- [0044] 상기 과산화칼슘 분쇄하는 단계(s80)의 건조온도와 건조시간은 상기 산화칼슘 분쇄하는 단계(s40)와 동일하다. 절구나 분쇄기 등을 사용하여 건조된 과산화칼슘을 분말화하였다.
- [0045] 상기 과산화칼슘의 원소조성분석결과 C 9.7중량%, O 51.5중량%, 기타 무기물로 구성되어있고, 상기 과산화칼슘 분말을 산소발생량 측정 실험에서 시료로 이용하였다.
- [0046] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 패각 분말기반 과산화칼슘 제조방법과, 열분해를 이용한 비교예에 따른 과산화칼슘 제조방법을 각각 도식화한 도면이다.
- [0047] 상기 비교예에 따른 과산화칼슘 제조과정은 패각으로부터 얻은 탄산칼슘이 함유된 전처리분말을 열처리하여 산화칼슘을 제조함으로써 초음파처리를 통하여 산화칼슘을 제조하는 실시예와 차이를 가진다.
- [0048] 이하 본 발명의 구체적인 설명을 위하여 하기의 실시예를 들어 상세하게 설명하겠으나, 본 발명이 다음 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0049] (실시예)

[0050] **실험재료 및 방법**

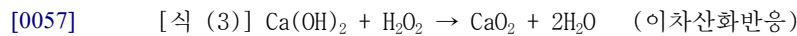
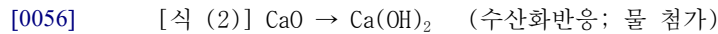
[0051] **1. 굴 폐각 분말 준비**

[0052] 과산화칼슘의 제조 원료로서 국립경상대학교(경남 통영)에서 제공한 분말형태의 굴 폐각을 사용하였다. 굴 폐각 시료의 높은 탄산칼슘 함량을 감안하여 별도의 전처리 없이 모든 제조실험에 사용하였다. micritrac사의 nanotracc150을 사용하여 시료의 입도를 분석한 결과 평균 크기는 4.89 $\mu$ m [최대입경 5.26 $\mu$ m, 최소입경 2.03 $\mu$ m]으로 측정되었다. 시료의 가공과 산소발생 실험에는 모두 2차 증류수를 사용하였다.

[0053] **2. 초음파 발생기를 사용한 과산화칼슘 제조**

[0054] 굴 폐각 50g을 정량하여 물 100mL와 혼합한 뒤 초음파 분쇄기(ULTRA-TURRAX사 T18 basic, USA)를 사용하여 5분, 15분, 60분 동안 초음파 처리하였다.

[0055] 그 다음 건조기에 넣어 건조시킨 후 완전히 굳은 시료를 분쇄하여 얻은 분말을 하기 화학식 (2), (3) 공정에 사용하였다.



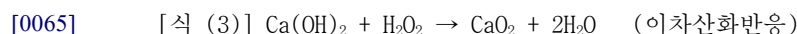
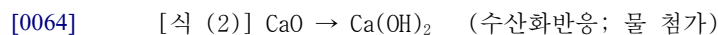
[0058] 초음파 처리 후 건조 및 분쇄한 분말시료를 얼음욕조에서 물 4mL와 혼합하였다. 이 과정에서 만들어진 굴 폐각 슬러리는 위의 식 (2)에서 보이는 수산화칼슘( $Ca(OH)_2$ )의 형질을 가진다.

[0059] 생성된 수산화칼슘 슬러리에 과산화수소(함량 30%  $H_2O_2$ )를 1mL ~ 5mL 범위로 용량을 1mL 씩 순차적으로 늘려 주입하여(적정; titration) 과산화칼슘( $CaO_2$ )을 제조하였다. 적정이란, 산화제 혹은 환원제의 표준용액으로 시료 물질을 완전히 산화 혹은 환원시키는데 소모된 양을 측정하여 시료물질을 정량하는 방법으로 과산화수소는 상기 식 (3)에서 산화제로 작용하여 CaO 격자구조에 1개의 산소원자를 추가 결합시켜 과산화칼슘을 제조한다.

[0060] 제조된 과산화칼슘은 건조기(덕산 과학 DS-D02)에서 80 $^{\circ}$ C로 1차 건조하여 완전히 굳은 그늘상을 절구로 분쇄한 후 120 $^{\circ}$ C온도에서 2차 건조하여 잔여수분을 최대로 제거하였다. 건조된 분말 과산화칼슘을 절구에서 가볍게 분쇄하여 재차 분말화하였다. 이 분말을 차후 산소발생량측정실험에서 시료로 사용하였다.

[0061] **3. 전기로를 사용한 과산화칼슘 제조 (비교예)**

[0062] 일반적인  $CaO_2$ 의 제조는 다음의 3단계 반응으로 완성된다고 알려져 있다.



[0066] 본 실험에서는 먼저 굴 폐각 분말 10g을 정량하여 도가니에 넣어 전기로(furnace; 싸이언사 HY-800S)에서 900 $^{\circ}$ C 온도 하에 10분간 가열하였다.

[0067] 그 다음 가열한 굴 폐각을 상온이 될 때까지 방냉시킨 후 얼음욕조에서 물 4mL와 혼합하였고 이 후 과정은 실시예와 동일하다.

[0068] 위의 두 가지 과산화칼슘 제조과정을 도 2에 간단히 도식하였고 두 가지 방법으로 제조된  $CaO_2$ 의 원소조성을 비교를 위해 Sigma aldrich사의  $CaO_2$  (Ca 55.60%, 44.39%)를 사용하여 비교했다.

[0069] **4. 과산화칼슘으로부터 산소발생량 측정(용존산소; DO)**

[0070] 도 3은 본 발명에 따른 일 실시예 따른 폐각 분말기반 과산화칼슘 제조방법과, 상기 비교예의 과산화칼슘 제조방법에 의해 제조된 과산화칼슘으로부터 산소발생량을 측정하는 실험장치도이다. 과산화칼슘으로부터 산소발생량을 측정하는 실험장치도이다.  $CaO_2$  시료분말을 200mL 바이알 병에 담아 준비하고 여기에 물 50mL를 주입한 후 DO 미터기(DO Meter; Thermo사 Orion 3 Star DO Meter)를 사용하여 용존산소농도 및 산소발생량을 계량하였다. 시료분말에 물을 주입할 때는 미세 분말이 공기 중에 비산하지 않도록 병벽을 따라 천천히 흘려 넣었다. 또한

물 주입과 산소발생 측정직전까지 외부공기가 유입되지 않도록 실험장치와 측정기기를 세심히 배치하였다. 바이알 병뚜껑에 전극(probe; Thermo사 Orion 083005MD)의 지름과 상응하는 크기의 구멍을 뚫어 전극을 삽입\*?고정한 후 틈새를 밀봉하고 연속적으로 산소발생량을 측정하였다.

[0071] **5. 산소발생과 소멸(방출)의 동력학**

[0072] 처음 수중에 존재하는 산소는 포화상태로 가정한다. 또한 시료 CaO<sub>2</sub>의 표면이 물과 접촉(반응)하면 쉽게 O<sub>2</sub>를 해리, 방출하게 된다. 이 때 [O<sub>2</sub>]는 순 발생 산소 즉, [측정산소농도 - 물의 포화산소농도]를 의미한다. CaO<sub>2</sub>의 산소부위가 물과 접촉하면 O<sub>2</sub>가 해리되므로 식(4)가 물질보존에 의해 성립한다. 가장 단순한 랭뮤어(Langmuir)식 개념에 근거하여 현재 CaO<sub>2</sub>농도에 근거하여 일정속도로 산소발생이 이루어진다고 가정하면 다음 식(5)와 같이 쓸 수 있다. 또한 시료로부터 산소발생이 완료되면 과포화 된 상태의 용존산소량은 포화상태를 향하여 1차적으로 감소(산소의 수용액 중 방출)하게 된다.

[0073] [식 (4)]  $[CaO_2]_0 = [CaO_2] + [O_2]$

[0074] [식 (5)] 
$$\gamma_{G/O_2} = \frac{d[CaO_2]}{dt} = -k[CaO_2]$$

[0075] 그러므로 식(5)를 산소농도에 기초하여 다시 쓰면

[0076] [식 (6)] 
$$\gamma_{G/O_2} = \frac{d[O_2]}{dt} = k[CaO_2] = k\{[CaO_2]_0 - [O_2]\}$$

[0077] 와 같다.

[0078] [O<sub>2</sub>]를 간단히 C, [CaO<sub>2</sub>]<sub>0</sub>을 C<sub>a0</sub>라고 하면,

[0079] [식 (6)'] 
$$\gamma_C = \frac{dC}{dt} = k[C_{a0} - C]$$

[0080] 식(6)'을 얻는다. 식(6)'은 적분하여

[0081] [식 (6)"] 
$$\ln \frac{C_{a0} - C_0}{C_{a0} - C} = kt$$

[0082] 식(6)''의 좌변과 시간에 대한 선형그래프를 그려 추세선을 작성하면 그 기울기로부터 산소발생속도상수, k를 구할 수 있다. 그리고 시료에서 발생한 산소의 총량은 식(6)''이 적용되는 구간 t[0, t<sub>s</sub>] 사이에서 다음과 같이 구하였다.

[0083] 즉,

[0084] [식 (7)] 
$$\begin{aligned} \text{부피당 산소 총 발생량} &= \int_0^{t_s} (\gamma_C) dt \\ &= k \int_0^{t_s} (C_{a0} - C) dt = C_{a0}(1 - e^{-kt_s}) \end{aligned}$$

[0085] **결과 및 고찰**

[0086] 열분해법, 초음파분해법으로 제조한 과산화칼슘에 대하여 산소 발생 정도를 조사하였다. 이를 바탕으로 굴 패각 분말의 과산화칼슘으로의 전화율, 과산화칼슘의 산소발생 속도 및 지속시간 등을 예측 또는 계량하였다. 또한 실험결과를 토대로 제조법에 관한 메커니즘적 해석을 제시하고 토의하였다.

[0087] **1. 열분해법에 기초한 과산화칼슘의 산소 발생 거동**

[0088] 열분해 직후 과산화수소의 첨가에 따른 과산화칼슘시료의 용존산소농도변화를 도 4에 도시하였다.

[0089] 산소발생은 물과의 수화(hydration)와 함께 즉각적이었고 30초 이내의 급격한 S자형 상승곡선으로 나타났다. 최고 용존산소농도는 T1 (T0.5: titration H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0.5mL, T1: titration H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1mL, T2: titration H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 2mL, T3: titration H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3mL)의 6.3mg/L로 나타났고, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 첨가량이 적거나 과잉일 때 최저용존산소를 보였고 원소조성분석결과 C 9.7%, O 48.2, Na 0.6%, Si 0.3%, Ca 37.3%로 구성되어있다.

[0090] 또한 산소발생이 멈춘 후 기체의 거동은 단순히 과포화 된 산소가 공기 중으로 방출되어 최종적으로 기-액 평형에 도달하는 것으로 관찰되었다. 현장 산소발생제 투입 시에는 고체 시료에서의 산소방출시간뿐 아니라 액상에 산소가 포화농도 이상으로 잔류하는 시간까지 포함하므로 기대보다 더 장시간 산소공급효과가 지속된다.

[0091] 도 5는 열분해로 1차 합성된 CaO과 추가 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 산화에 의해 제조된 CaO<sub>2</sub>의 산소발생을 비교한 것이다. 흥미롭게도 CaO의 산소발생은 CaO<sub>2</sub> 1/2 수준으로 드러나 분자구조에서 예상된 같은 위치에 1개의 산소가 결합된 CaO가 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 추가산화에 의해 또 다른 산소가 추가결합된 것으로서 본 실험에서 수행한 제조법의 적합성을 대변한다고 판단된다.

[0092] **2. 초음파 분해를 기초로 한 과산화칼슘의 산소 발생 거동**

[0093] 한편 도 6에서는 초음파에너지를 사용한 CaO<sub>2</sub>시료에 대하여 산소발생거동을 살펴보았다.

[0094] 추가 적정한 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 양에 무관하게 최고용존산소 값은 3.5~4.0mg/L에 머물러 열분해 CaO<sub>2</sub>에 비하여 상대적으로 낮은 산소발생량을 보였고 원소조성분석결과 CaO<sub>2</sub>시료는 C 9.7%, O 51.5%, 기타무기물로 구성되어있다.

[0095] 또한 초음파주사의 경우 5분 처리한 경우가 30분, 60분 등 장시간 처리한 시료보다 산소발생량이 많았다. 이는 과도한 초음파주입이 CaCO<sub>3</sub>의 분해과정이나 분해 후 Ca...O의 재배열 과정에서 장애요소로 작용할 수 있음을 시사한다.

[0096] 관찰된 산소발생패턴을 고려하여 도 7과 같은 에너지투입에 따른 탄산칼슘의 분해와 산화반응의 메커니즘을 제시할 수 있겠다. 즉 제시된 공정의 단계를 살펴보면 1차로 고온 또는 초음파파동에 의해 이온결합에 묶여 있던 칼슘과 탄산분자가 분리된다. 동시에 탄산기에서 CO나 CO<sub>2</sub>가 발생되고 유리된 반응성 입자인 O<sup>2-</sup>나 O<sub>2</sub><sup>\*</sup>가 떨어져 나온다. 이 상태를 가역적인 입자들의 재배열과정으로 볼 수 있는데 온도나 압력의 변화로 인해 약한 전기적 인력이 작용하던 칼슘과 산소 간에 좀 더 강한 이온성 결합이 이루어진다. 수용액 중 초음파발생시에는 주위에 풍부한 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> 이온에 의한 산소입자의 소모로 인해 이온성 결합 확률이 저하될 수 있다. 이와 같이 현재 제조실험의 결과로부터 추론한 제시 메커니즘은 향후 연구에서 더 깊이 조사되어야 할 한계성을 갖지만 당 실험결과의 해석에 매우 유용하였다.

[0097] 도 8을 통해 열분해와 초음파분해를 이용한 각 조건에서의 최대 산소발생을 확인할 수 있는데 열분해시료의 경우 초음파분해시료 결과의 약 1.6 ~ 1.8배에 해당하였다. 열분해를 적용하면 CaCO<sub>3</sub>로부터 유리된 산소원자(또는 분자)의 반응성입자들이 담금질(quenching)시 유리된 Ca원자와 빠르게 재결합하여 CaO가 형성될 확률이 높다. 이에 반하여 초음파에 의해 발생한 공동화 에너지(cavity energy)는 상대적으로 CaCO<sub>3</sub>분해를 더디게 진행시키며 아울러 60 ~ 70℃수준의 수용액상에서 유리 산소의 칼슘과의 결합정도도 낮을 것으로 판단된다.

[0098] 그러나 이와 같은 초음파처리 후 제조된 과산화칼슘의 산소발생수준이 900℃ 고온 열분해를 거친 생성물의 1/2 수준에 달한다는 것은 주목할 만하다(참고: 상표화된 CaO의 산소함량이 5~8% 수준임을 감안할 때 초음파 과산화칼슘이 시판 CaO에 필적하는 산소발생수준을 보임은 매우 고무적이다). 표 1에 수록한 각 제조공정에 투입된 열에너지의 비교를 통해 초음파 처리의 과산화칼슘 제조에서의 비용효율성을 알 수 있다.

**표 1**

제조공정	파워(kW)	시간(sec)	에너지(kJ)
열분해	9	600	5400
초음파 분해	0.5	600	300

[0100] **3. 산소 발생의 동력학**

[0101] 식 (6)"을 통해 속도상수 k를 구하고 단위 부피당 총 발생 산소량을 표 2에 정리하였다. 1차 속도식을 가정하여 도출한 산소농도-시간 플롯을 선형화하여 실험 결과와의 부합성을 조사하였다.

[0102] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 폐각 분말기반 과산화칼슘 제조방법과, 상기 비교예에 따른 제조방법을 통해 제조된 과산화칼슘의 시간에 따른 산소발생량을 나타낸 그래프이다. 도 9에 도시된 대로 실험결과는 제안된 속도식과 일치하였고 k값은 에너지투입방식과 무관하게 7 ~ 10 1/min의 일관성을 보였다. 이는 제조된 과산화칼슘의 산소발생패턴이 산소함량과 크게 연관성이 없음을 말하는 바 과산화칼슘의 산소함량을 높일수록 일정량의 산소가 시간 비례적으로 방출됨을 의미한다. 한편 총 산소발생량은 최대산소농도와 같이 열분해공정의 경우가 초음파보다 1.5 ~ 1.7배 정도 높게 계산되었다.

표 2

방법		속도 상수(k)	산소발생량(mg/L)
열분해	T0.5	2.0288	3.94
	T1	10.101	6.28
	T2	7.4601	5.94
	T3	5.7548	5.37
초음파분해 (5min)	T0.5	10.15	3.73
	1	10.549	3.93
	2	10.606	3.88
	3	7.576	3.72

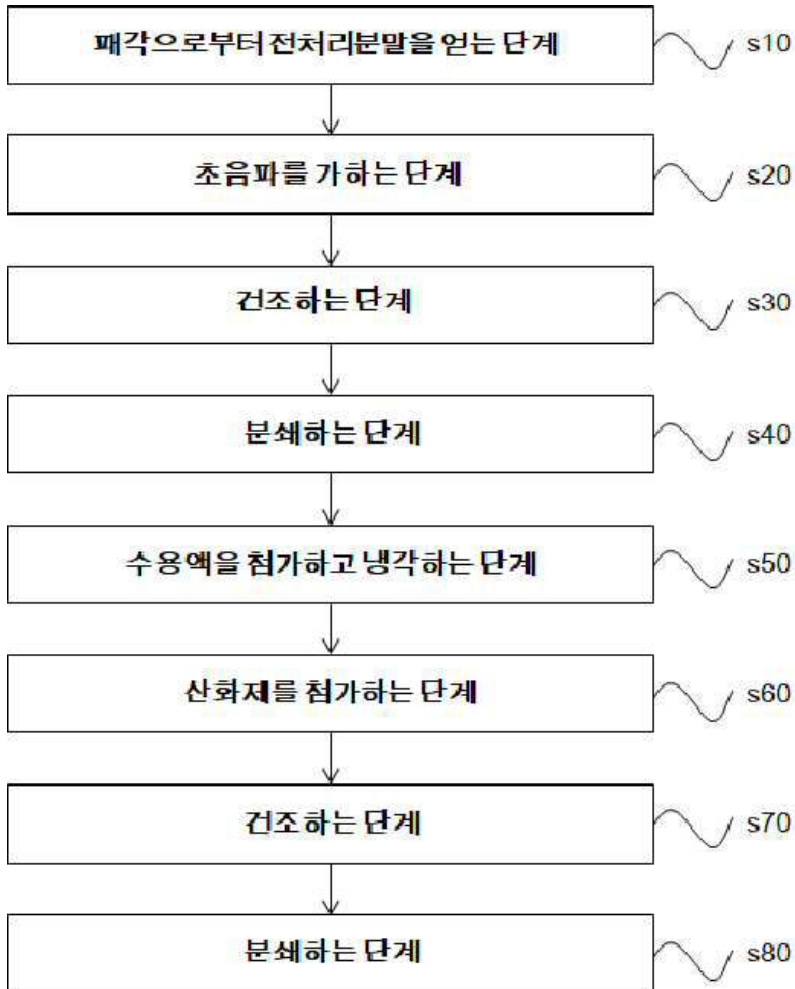
[0104] **결론**

[0105] 굴 폐각 분말을 원료로 칼슘 기반 산소발생제를 제조하는 방법을 새로이 제시하고 그 성능을 시험한 연구로서 다음과 같은 주요 결과를 도출하였다.

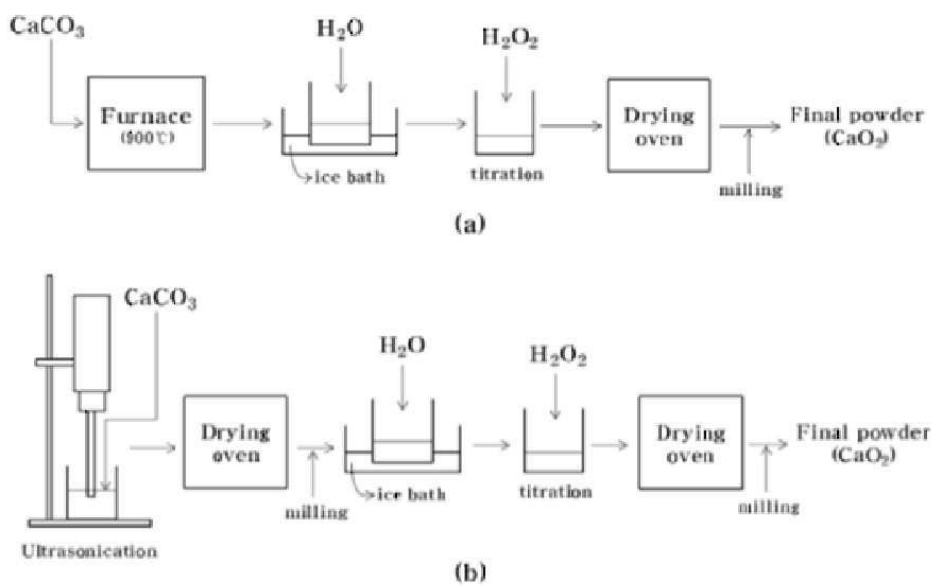
- [0106] 1) 전통적 열분해방식보다 초음파분해방식이 제조편의성이 높고 에너지효율성 측면에서 우수하였다.
- [0107] 2) 산소발생제로부터 산소발생속도와 총량은 열분해(900℃)방법과 적정량의 과산화수소를 첨가했을 때 초음파방식보다 2배 이상 높았으며 액상에서의 산소유지시간도 발생량에 비례하여 늘어났다.
- [0108] 3) 산소발생의 동력학은 발생 산소에 대한 1차 반응으로 파악되며 액상산소농도도 평형에 도달하기까지 느린 지수 함수적 감소 양상을 보였다.
- [0109] 4) 산소발생제 제조단계에서 에너지투입에 의한 칼슘 및 탄산기의 분해, 유리 산소와 칼슘의 결합의 가역성, 담금질(quenching)기술 등이 주요한 조절변수임을 파악하였으나 메커니즘 확인과 중간화합물분석 등 추가연구가 필요할 것으로 사료된다.

도면

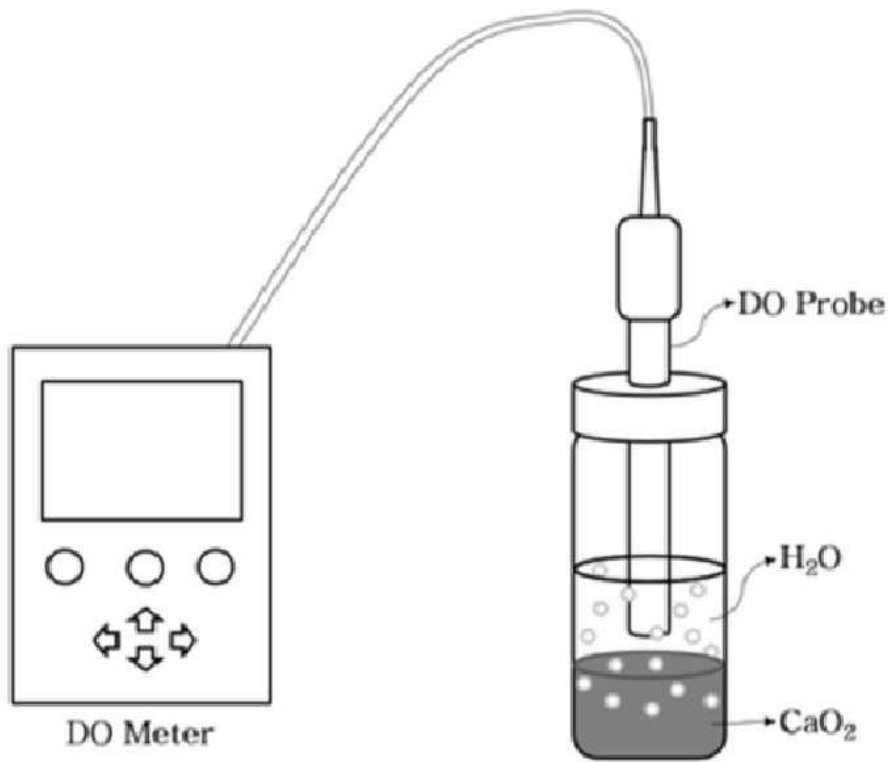
도면1



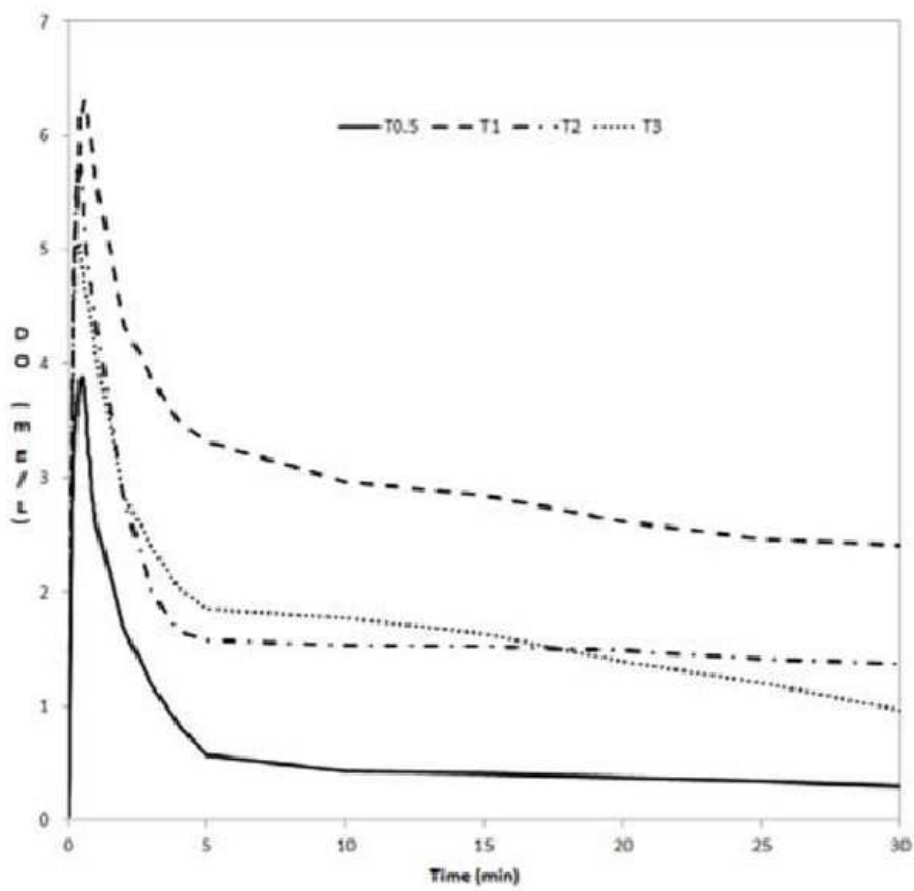
도면2



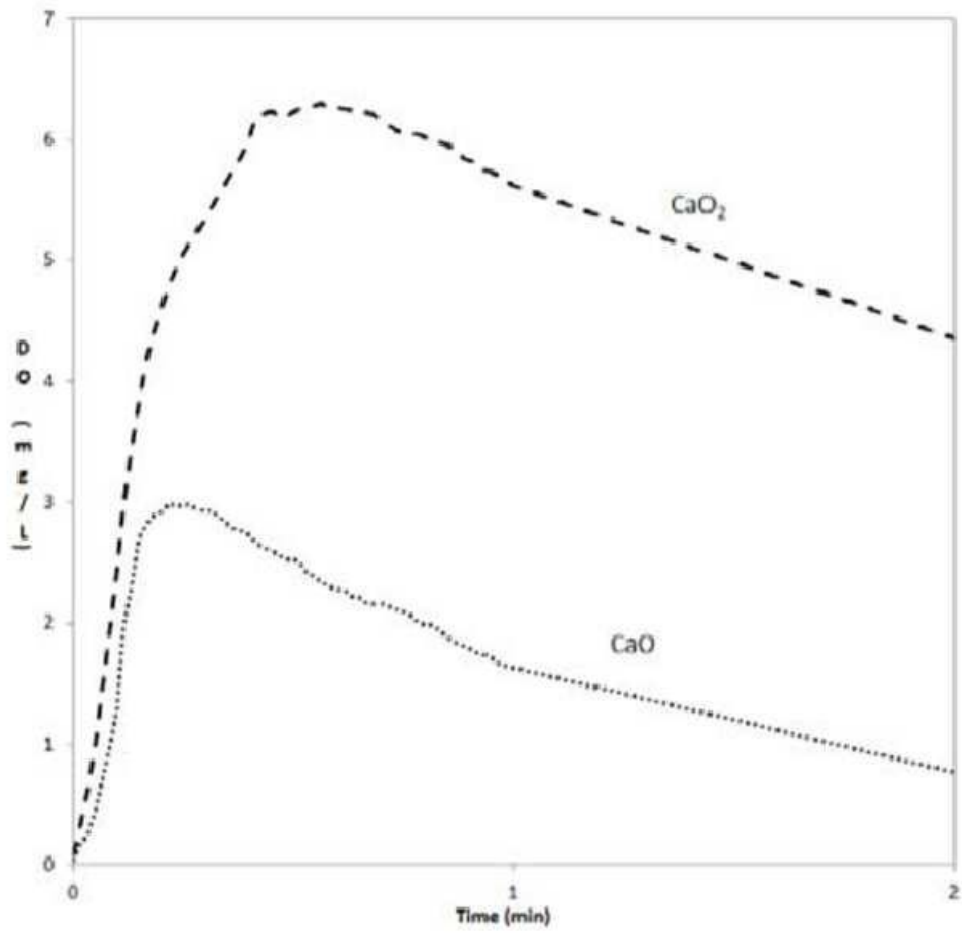
도면3



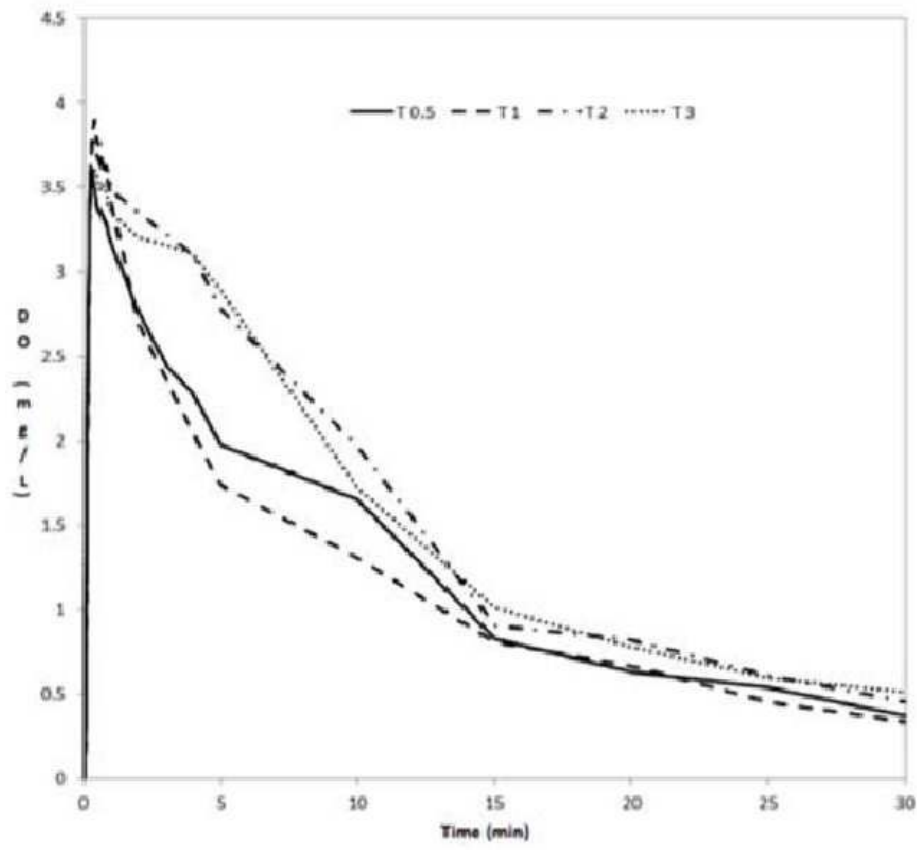
도면4



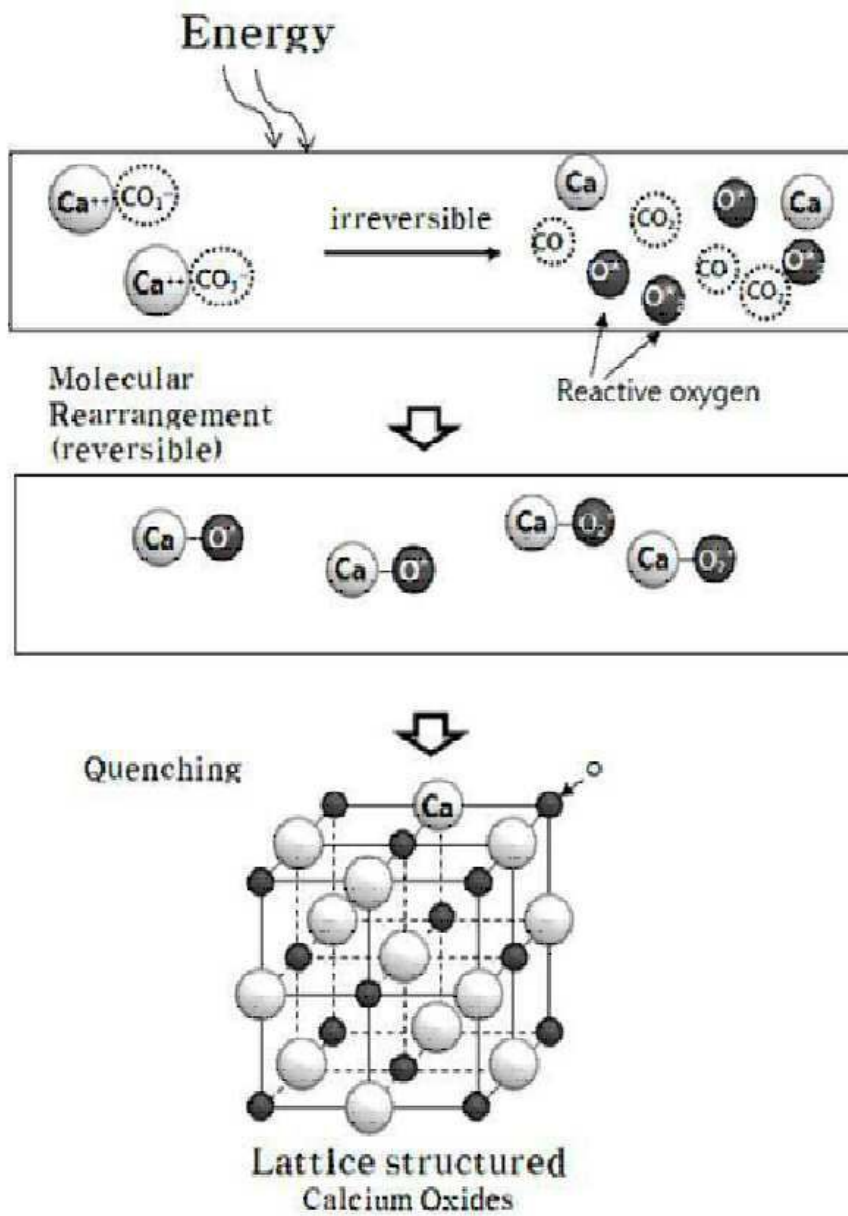
도면5



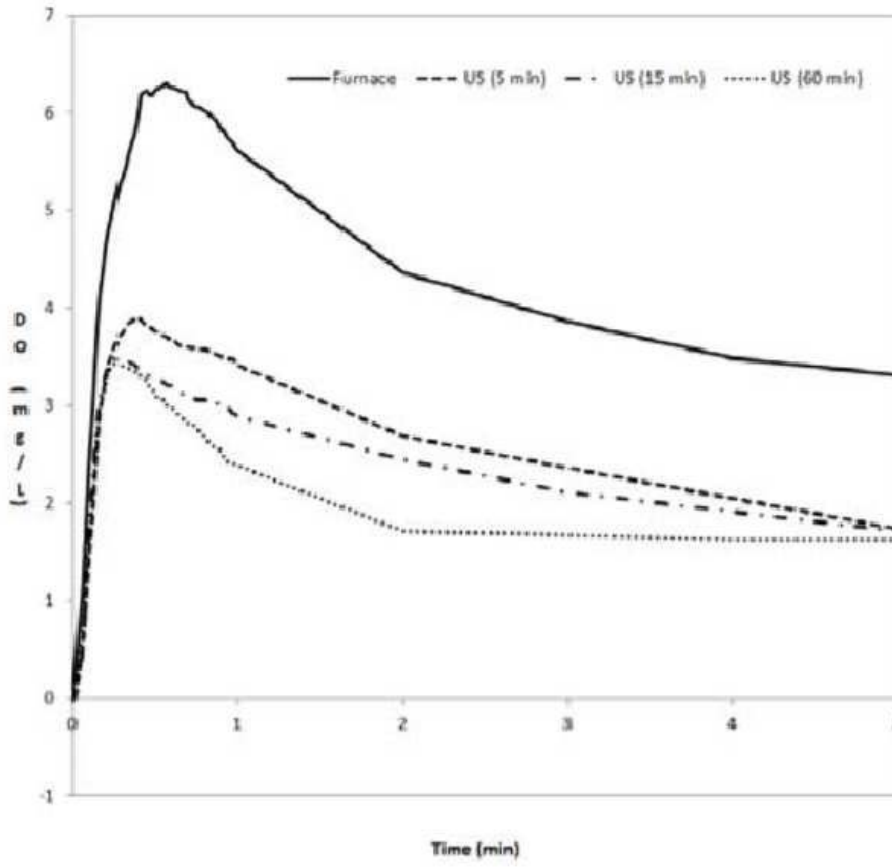
도면6



도면7



도면8



도면9

