

Heat processed Eggshell에 의한 도축폐수의 혈색소 제거에 관한 연구

박 경 식
동강대학 환경위생과

A study on Blood pigments removal of butchery wastewater by heat processed Eggshell

Kyung-Sik Park

Dept. of Environmental Sanitary Science Dongkang College

Abstract

The purpose of this experimental study examine characteristics of blood pigments removal of butchery wastewater by heat processed eggshell, compare activated carbon with its efficiency. Calcined eggshell were classified into four kinds of mesh as HPES-32(Heat Processed Eggshell 32 mesh=500 μ m), HPES-48(300 μ m), HPES-80(180 μ m) and HPES-150(106 μ m). And two contacting process of CMFA(Complete Mixing Float Adsorption) and FLFA(Fixing Layer Flow Adsorption) were used for getting removal efficiency of blood pigments. In case of using CMFA process, the removal efficiency strength of blood pigments was occurred as HPES-80>HPES-150>HPES-48>HPES-32, but in case of using FLFA process was occurred as HPES-150>HPES-80>HPES-48>HPES-32.

The two results between CMFA and FLFA were differ in strength of removal efficiency of blood pigments.

Key words : Blood pigments removal, Eggshell, HPES, CMFA, FLFA

I. 서 론

도축폐수는 도축과정상에서 매우 높은 BOD와 SS 및 악취를 수반하는 폐수이다. 대개는 활성오니법이나 접촉산화법의 범주에 드는 처리방법으로 BOD를 제거하며, 근래에 들어서는 혐기호기방법에 의한 처리방안이 다양하게 연구되고 있는 중이다. 그러나 영세 도축업자가 난립한 중소도시의 경우 아직 현장적인 여건에서는 난해한 혐기호기 처리법의 적용에 무리가 있기 때문에 처리 System

의 전면적 교체가 아니라면 현재의 여건을 활용하면서 단점을 단계적으로 보완해 나가는 것이 일반적인 관리경향이라고 보아야 할 것이다.

현재 주로 활용되고 있는 활성오니법에 의한 도축폐수의 처리결과에서 보면 처리장마다 정도의 차이는 있으나 가장 문제점으로 대두되는 것은 방류수내에 잔류하는 혈색소의 존재이다. 비록 방류수내의 BOD나 SS등이 법적규제 이내의 적법한 수준이라 할지라도 도축산업체에 대해 주변 거주민들의 민원이 특히 빈발하는 이유도 방류수내 잔

류혈색소에 의한 시각적 혐오감이 큰 때문이다. 현재로서는 방류수에 대해 과잉염소처리법¹⁾ 등으로 폐수내 혈색소를 완전히 탈색시키는 공정이 주로 시행되고 있는데, 그 효과에 반해 방류수내 적잖게 포함되는 염소성분이 방류 하천에 장기적으로 미치는 영향은 하천 수생 생태계를 교란시킬 수 있는 수준이므로 우려되는 바가 크다.

따라서, 현재의 도축폐수처리 공정상으로 불활성탄이나 제올라이트등²⁾ 방류수에 대해 염소처리법이 아닌 적절한 혈색소여과나 흡착의 공정을 추가함이 효과적일 것으로 보이는데, 이러한 공정의 신설이나 유지등은 비용이 적지 않을뿐 아니라 혈색소를 제외한 일반적 배출오염물질 항목의 경우는 규제 농도 이하를 대부분 만족하므로, 혈색소의 제거에 대한 절실한 필요성에도 불구하고 대부분의 도축산업체에서 간과되고 있는 실정이다.

Eggshell은 난가공 식품산업에서 발생하는 주요 폐기물로서 현재는 전량 매립되고 있는 유용폐기물이다. 난각의 주요성분은 대부분이 무기물질로서 외표에는 단백질로 된 Cuticle이 있고 전체의 80%를 차지하는 중층에는 섬유상을 나타내는 단백질 조직사이에 CaCO_3 및 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 의 결정이 있으며 내면에 CaCO_3 및 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 가 유상(瘤狀)의 결정으로 구성되어 있다. 또한 난각 1cm²에 약 129.1±11개의 millipore적 기공이 잘 발달되어 있어 체적에 비한 비표면적이 큰 특성이 있다. 이러한 특징은 Eggshell의 생물활성탄에의 가공조건에도 부합되고³⁾ 여과재나 흡착재로서의 기본여건과 일치하는 부분으로서 Eggshell의 여과재나 흡착재로서의 활용가치를 시사하는 것이다. 특히 1992년 원시림 보호등에 관한 리우선언 이후 대표적인 흡착제인 활성탄의 제조 및 구입여건이 더욱 악화됨에 따라 대체물질의 개발은 어느때 보다도 시급한 시점에 이르고 있다.

본 연구는 주요 난가공산업 폐기물인 Eggshell의 흡착성과 여과성을 적절하게 소성가공하여, 시판중인 국산 석탄계 무정형 입상활성탄(평균입경 = 1mm)을 대조구로하여 도축산업폐수의 난처리성 잔류혈색소를 대체 제거하는 방법을 모색해 보기 위해 고안하였는데, 매립으로 일관되어 악취등 매립지 오염의 문제를 발생시키는 난각의 효과적 활

용방안도 모색하고 기존의 도축산업체에 환경친화적 혈색소처리 추가공정신설에 따른 경제적 부담도 줄이면서 값비싼 활성탄을 대체하여 경제적으로 혈색소를 제거할 수 있는 실험적 방법을 제시하는데 그 목적이 있다.

II. 실험

1. 재 료

가공 원재료는 전량 제빵공장 폐기물로부터 Eggshell을 수집, 세척후 Inner eggshell의 제거를 위해 0.85%의 NaCl용액으로 약 1시간 가열 중탕 이후 105℃에서 24시간 건조하고 항습조건인 Desiccator에 냉각 보관하며 사용하였다.

혈색소 제거 시험에 적용한 폐수 시료는 광주광역시에 소재한 A 도축산업체 최종 침전조 상등수로부터 채수한 후 냉장 수송 및 보관하며 사용하였는데 시료에 현탁물이 있는 경우는 3000rpm으로 20분간 원심 분리하여 제거 후 상등액을 사용⁴⁾하였다.

(1) 분쇄 및 Mesh 분류

원재료를 105℃에서 다시 30여분 가열 건조 후 Mortar과 분쇄기(Isuzu WL-12S/Japan)를 이용하여 분쇄하고 Sieve shaker(D7-SK2425/Korea)에 의해 KS-A-5101 기준에 의한 Tylerscreen mesh 32(500 μm), 48(300 μm), 80(180 μm), 및 150(106 μm)의 4 종류의 Mesh별로 분류하여 소성가공용 재료로 하였다.

(2) 소성가공

위 (1)의 Mesh별 소성가공용 재료 4종류를 Thermo control Muffle Furnace(Thermolyne F48050-26)를 이용⁵⁾하여 800℃에서 2시간 소성시켜 가공한 후 각각 HPES-32(Heat processed Eggshell-32Mesh/이하 표기방법 같음), HPES-48, HPES-80 및 HPES-150으로 호칭하였다. 이는 800℃에서 소성반응이 대부분 완결되어 상(phase)의 형태 변화가 일어났음을 보인 이(1988)⁶⁾ 등의 결과를 참조한 것이다.

2. 혈색소 제거 실험

원 폐수내의 잔류 혈색소는 대부분 용해성 색소로 구성되었고 대상 폐수시료에는 혈색소 이외의 혼합 유기물이 혼재하고 있으므로 Eggshell과의 접촉방식에 따라 제거의 효과는 다르게 나타날 것으로 판단⁷⁾하여 Eggshell의 폐수내 유동 혼합 흡착방식(Complete Mixing Flow Adsorption : 이하 CMFA)과 Fig. 1.에서 보는 바와 같이 고정층 통과 흡착방식(Fixing Layer Flow Adsorption : 이하 FLFA)의 두 가지 환경으로 설정하여 실험하였다.

CMFA 및 FLFA 환경 모두에서 mesh별 HPES의 적용농도는 폐수대비 1%(W/V)로, 반응온도는 20℃로, 그리고 반응 pH는 7.0 ± 0.2 로 통일하였다.

또한 반응 후 검액의 색도는 UV-visible spectrophotometer (Shimadzu UV-1601/Japan)로 측정하였으며, 대조구로서 시판중인 국산 석탄계 부정형 입상 활성탄 (평균입경 1mm)에 의한 혈색소 제거효율 실험을 병행하여 비교하였다.

(1) CMFA 실험

최종 침전지로부터 방류수에 대한 유동혼합 흡착처리 과정임을 고려하여 Jar tester (Hana SJ-10/Korea)를 이용하여 실험하였다. 교반강도 및 교반시간의 설정은 HPES-32, HPES-48, HPES-80, 및 HPES-150 모두 각 50rpm, 100rpm, 150rpm 및 200rpm 의 조건에서 각각 5분, 10분, 30분, 60분,

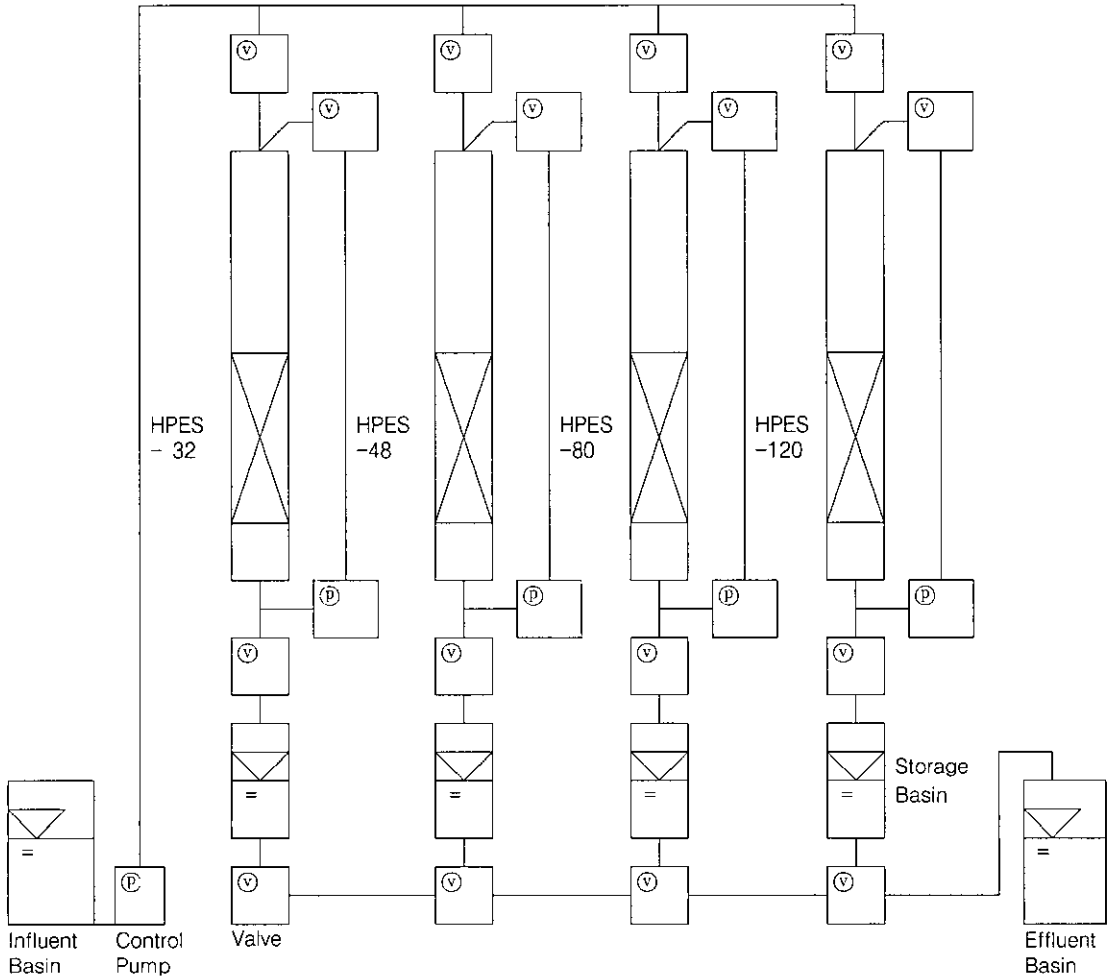


Fig. 1. Blood pigment removal process diagram of lab-scale FLFA reactor

90분 및 120분으로 설정하였다. 교반속도 및 교반 시간의 설정은 김 동(1998)⁸⁾의 결과를 참조하였다.

(2) FLFA 실험

Fig. 1.과 같이 내경 40mm, 유효길이 500mm의 원통형 아크릴관 4조와 정량주입 pump 및 valve등으로 구성된 실험장치를 이용하여 각 mesh별로 구분한 HPES의 혈색소 제거실험을 행하였다. 각 반응조는 흡착여과시의 수두손실을 고려하여 HPES를 선별 세척한 16mesh(1000 μ m)의 Grit와 혼합 충진 하였는데, Grit에 대한 HPES의 혼합용적비가 혈색소제거에 미치는 영향을 알아보기 위해 혼합용적비를 각 0.5, 1.0 및 2.0의 세 조건으로 설정하여 실험하였다. 또한 시료폐수는 정량주입 펌프를 이용하여 Down flow circulating 시켰으며 접촉시간은 CMFA와 같이 각 5분, 10분, 30분, 60분, 90분 및 120분으로 하였다.

3. 대상 폐수시료의 특성

실험에 적용한 광주광역시 「A 도축산업체」 원폐수 및 활성슬러지 처리 후 최종 방류폐수의 일반 분석은 환경오염공정시험법⁹⁾에 따랐으며 그 내용은 Table 1. 과 같았다.

Table 1. Analytical characteristics of butchery wastewater of 「A company」 in kwang-ju city.

Item	Before treatment*	After treatment*
BOD (mg / l)	898	23
COD(mg / l)	292	42
SS(mg / l)	554	15
Color (degree)	4200	240
pH	608	7.3

* mean of 8 samples

III. 결과 및 고찰

1. CMFA 방식에 의한 혈색소 제거

(1) 교반강도가 50rpm의 경우

Fig. 2.에서와 같이 교반강도를 50rpm으로 했을

때, 5분에서는 최소입자인 HPES-150이 활성탄과 동일수준인 20% 정도의 혈색소 제거효율을 보였으나, 10분 이후부터 HPES-80의 효율이 가장 좋게 나타났으며 이러한 경향은 30분까지 나타났다가 90분 이후부터는 70%정도로 서로 대등한 제거효율을 보였다. HPES-48 및 HPES-32 등은 전반적으로 부진하였는데, HPES의 소성가공입자가 커질수록 혈색소 제거 효율이 부진한 것으로 나타난 것은 입자크기별 총 비표면적의 크기와 유관한 것으로 보인다.

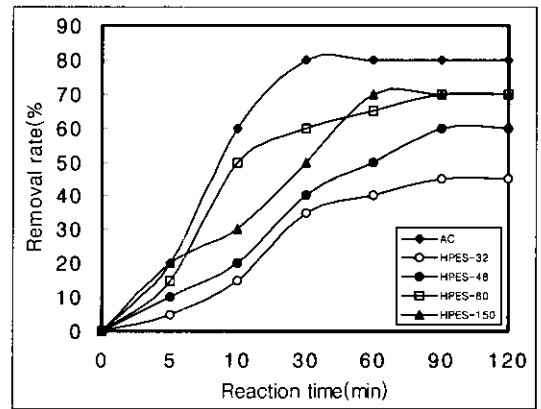


Fig. 2. Blood pigment removal rate with CMFA (Agitation strength of 50 rpm)

(2) 교반강도가 100 rpm의 경우

Fig. 3.에서와 같이 대체로 전 교반시간에 걸쳐 50rpm의 경우와 비슷한 경향이었으나 10분 이후 30분에서 두드러진 혈색소 제거효율 증가를 보인 점이 특이하였다. 한편, HPES-48 및 HPES-32 등의 경우에는 여전히 HPES-80 및 HPES-150에 비해 부진하였으나 그 정도는 50rpm 에 비해 현저히 좁아진 경향을 보인 점이 특징이었다. 이는 50rpm의 경우에 비해 볼 때 교반강도의 증가가 HPES의 흡착능력을 상승시킨 결과로 나타난 것인데 60분 이후의 혈색소 제거효율로 부터는 거의 균일 차이로서 유지되는 것으로 보아, CMFA방식의 혈색소 제거 시스템의 적용시는 적어도 100rpm 이상의 교반강도가 요구됨을 보여주는 것으로 생각된다.

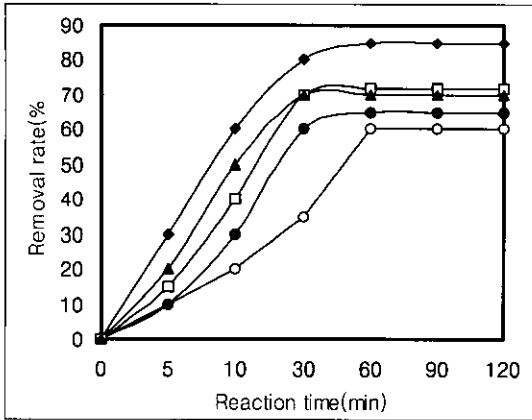


Fig. 3. Blood pigment removal rate with CMFA (Agitation)

(3) 교반강도가 150rpm의 경우

Fig. 4.에서와 같이 50rpm과 100rpm에서 5분까지의 교반에서는 HPES-150의 경우가 가장 좋은 혈색소 제거효율을 보였고 90분(50rpm 경우) 및 60분(100rpm 경우) 이후 HPES-150과 HPES-80이 대등한 제거효율을 보였으나 150rpm에서 부터는 명확히 일관되게 HPES-80의 제거효율이 월등하게 높은 것이 특색이었다. 이런 현상은 200rpm의 경우에서도 같은 성향을 갖는 것으로 보아 교반강도가 강해짐에 따라 가장 안정한 혈색소 제거효율을 보이는 입자의 크기는 HPES-80 (180 μ m)인 것으로 생각된다. 특이한 것은 50rpm과 100rpm의 경우 혈색소제거 효율은 HPES 소성가공입자의 총 비교면

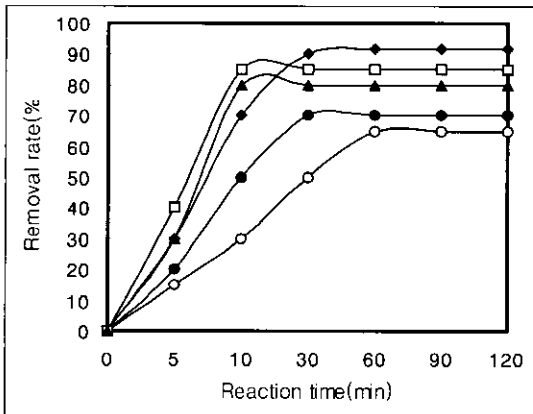


Fig. 4. Blood pigment removal rate with CMFA (Agitation strength of 150 rpm)

적의 크기와 대체로 비례하는 경향이었음에 비해, 150rpm과 200rpm의 경우, HPES-80 (180 μ m)이 HPES-150(106 μ m)보다 명확히 더 큰 제거효율을 보이는 점이었는데, 그것은 150rpm 이상의 교반강도가 HPES-150입자의 흡착능력에 미지의 부담요인으로 작용하지 않았는가 하는 생각된다. 또한 HPES-80의 경우에, 대조구인 활성탄의 흡착능력에 상당히 근접하는 결과를 보인 점도 주목할만한 결과이었다.

(4) 교반강도가 200rpm의 경우

Fig. 5.에서와 같이 대체로 150rpm의 경우와 혈색소 제거 성향이 비슷하였다. 다만, HPES-32의 경우 10분간의 교반강도에서 처음으로 HPES-48과 대등한 흡착효율을 보인 점이 특색이었다.

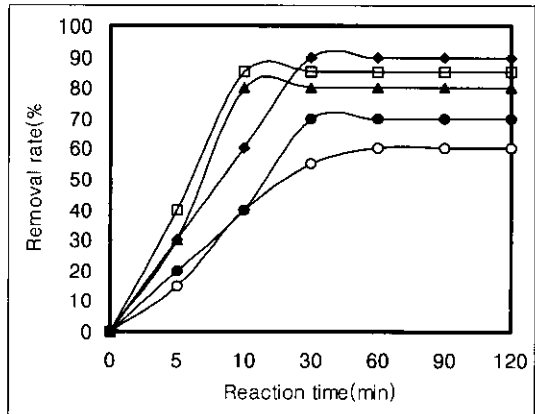


Fig. 5. Blood pigment removal rate with CMFA (Agitation strength of 200 rpm)

이상의 결과에서, CMFA방식의 혈색소제거는 다음과 같은 몇 가지 특징을 가지고 있는 것으로 나타났다.

- 1) 전체적으로 교반시간의 경과할수록 혈색소 제거효율(이하 "제거효율"로 표기)은 HPES-80 > HPES-150 > HPES-48 > HPES-32의 순으로 나타난다.
- 2) HPES-80의 경우, 교반강도가 150rpm 이상으로 유지될수록 활성탄에 상당히 근접하는 효율을 나타낸다.
- 3) 대체로 HPES 소성가공입자 크기가 커질수록

- 제거효율은 저조하다.
- 4) 전체적으로 교반시간이 60분에 도달할때 최고의 제거효율을 보이며, 이후엔 거의 증가하지 않는 경향이다.
 - 5) HPES 소성가공입자의 제거효율은, 전 실험구획에서 대조구인 활성탄의 효율에 비해 낮았다.

2. FLFA 방식에 의한 혈색소제거

(1) HPES/GRIT = 0.5인 경우

Fig. 6.에서와 같이 HPES-150의 경우, 10분간의 접촉시간에서 대조구인 활성탄과 대등한 수준의 혈색소 제거 효율을 보인점이 주목되었으나, 10분의 접촉시간 이후에 그 경향은 감소되어 30분의 접촉 이후로 87.5%의 수준에서 고정되었다. HPES-48, HPES-80 및 HPES-150의 경우는 CMFA 50rpm의 수준과 동일한 제거효율을 보였으며, 특히하게 HPES-32의 경우는 오히려 CMFA 50rpm 보다 더 높은 흡착 제거율을 보였는데, 이런 결과는 CMFA를 비롯해 HPES-32에 관한 전체 실험구획에서 유일한 경우였다. 그러한 결과는 아마도 Grit 입자간 공극에 대해 HPES-32 혼합비(0.5)가 가장 적절하게 적용한 결과로 보이며, 그 결과, 대상 시료폐수의 통과수두가 HPES-32의 흡착에 필요한 체류시간에 가장 이상적으로 상응한데 기인한 것이 아닌가 사료된다. 최종적으로 120간의 접

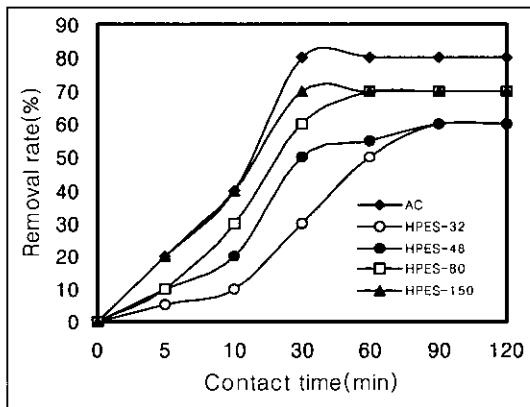


Fig. 6. Blood pigment removal rate with FLFA (HPES/GRIT Mixing Volume rate of 0.5)

촉에서는 HPES-150과 HPES-80이 70% 수준으로, HPES-48과 HPES-32가 각각 60%수준으로 동일한 효율을 나타내었다.

(2) HPES/GRIT = 1인 경우

Fig. 7.에서와 같이 HPES-150의 경우, 거의 20분간의 접촉에서는 대조구인 활성탄을 능가하는 효율을 나타내어 주목되었으나, 최대 제거효율(80%)을 보인 30분 이후부터는 감소하여 활성탄의 최고 88.9 %에 해당하는 혈색소 제거 효율을 보였다. 전체 입자에서 60분의 접촉으로 최고의 제거효율을 보였으나 이후는 접촉시간의 증가에 따라 제거효율이 더 증가하지는 않았으며, 효율별 순위는 HPES-150 > HPES-80 > HPES-48 > HPES-32로서, HPES입자의 크기가 작을수록 효율은 증가되는 경향을 나타내었다.

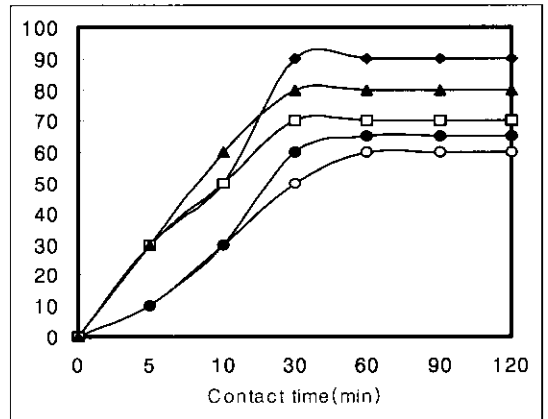


Fig. 7. Blood pigment removal rate with FLFA (HPES/GRIT Mixing Volume rate of 1.0)

(3) HPES/GRIT = 2인 경우

Fig. 8.에서와 같이 HPES/GRIT비의 증가가 위 (2)에서 이미 고찰한 HPES의 입자크기에 따른 혈색소 제거효율의 순위를 변화시키지는 않았으나, 제거효율은 오히려 저하시킨 결과를 나타내었다. HPES 구성비는 더 커졌음에도 불구하고 혈색소 제거효율이 낮아진 것은 투입된 HPES 입자의 증가된 총표면적에 통과 시료폐수가 적절히 접촉흡착되지 않았음을 의미하며, 이는 형성된 고정층이 HPES의 높은 구성밀도로 인해 HPES 입자간 치밀

한 물리적 밀착이 일어났을 가능성에서 그 원인을 유추해 볼 수 있겠다. 결과적으로 HPES는 상당부분에서 거대 입자화 되고 대상 시료폐수는 이러한 거대 침수입자가 형성하는 표면 수막에 의해 흡착이 방해되는 현상이 발생하지 않았나 생각된다.

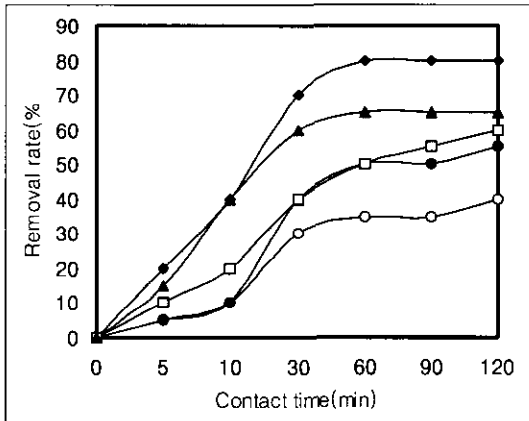


Fig. 8. Blood pigment removal rate with FLFA (HPES/GRIT Mixing Volume rate of 2.0)

이상의 결과에서, FLFA방식의 혈색소 제거는 다음과 같은 몇 가지 특징을 가지고 있는 것으로 나타났다.

- 1) 전체 입자에 걸쳐 HPES/GRIT=1인 경우 혈색소 제거효율(이하 "제거효율"로 표기)이 가장 우수하였다.
- 2) HPES/GRIT비와 무관하게 제거효율의 순위는 HPES-150>HPES-80>HPES-48>HPES-32의 순으로 CMFA의 경우와는 서로 다른 경향을 보였다.
- 3) HPES/GRIT=2 이상으로 커질 경우 제거효율은 현저히 저하되었다.
- 4) 대체적으로 접촉시간이 90분에 도달했을 때

제거효율이 최대치에 도달하는 경향이였다.

- 5) HPES소성가공입자의 제거 효율은 전 실험구획에서 대조구인 활성탄의 효율에 비해 낮았다.

참 고 문 헌

1. 渡辺音二 : 屠殺場 및 畜肉加工場, 用水廢水便覽(下), 699-710, 國際理研社, 1979.
2. 박재범 : 국산 천연 제올라이트에 의한 도축장 폐수(2차 처리수)의 색도처리, 동아대학교대학원, 1984.
3. 芳倉太郎, 西尾孝之, 北野雅昭 : 生物活性炭 附着 細菌による 河川水中の 有機物 分解, 用水と廢水, 39(2), 19-26, 1997.
4. 三好康彦 : 하·폐수의 착색측정방법과 문제점, 첨단환경기술, 10월, 26-34, 1997.
5. 眞田雄三, 鈴木基之, 藤元 薫 : 新版 活性炭(基礎와 應用), 講談社-(朴永泰 譯, 東和技術刊)-1999.
6. 이병호, 이봉현, 박홍재, 김우성 : 달걀껍질을 재 활용한 탈황제의 제조에 관한 연구, 한국환경과학회지, 7(5), 693-696, 1998.
7. Crittenden, J. C., P. Luft, D. W. Hand, J. L. Oravitz, S. W. Loper, and M. Ari : "Prediction of Multicomponent Adsorption Equilibria Using Ideal Solution Theory", Environmental Science and Technology, Vol. 19, 1037, 1985.
8. 김은호, 성낙창, 박출재 : Slag에 의한 염색폐수의 색도제거에 관한 기초연구, 한국환경위생학회지, 24(4), 693-696, 1998.
9. 최규철, 김무식, 유근우, 황재석 : 水質汚染公定試驗註解, 東和技術, 1998.