

폐달걀껍질을 이용한 실험실폐수처리

김은호 · 정유진 · 김형석*

동아대학교 환경공학과, 신라대학교 환경학과*

Treatment of Laboratory Wastewater Using Waste Egg Shells

Eun Ho Kim, Yoo Jin Jung and Hyeong Seok Kim*

Department of Environmental Engineering, Dong-A University

*Department of Environmental Science, Silla University

ABSTRACT

This study was to examine the utilization of waste egg shells for removal of heavy metals in laboratory wastewater. It was estimated that pH increasing formed heavy metals into a hydroxide and then settled to remove them. Removal rate of heavy metals were increased as increased dosage, low adsorbate concentration and passed reaction time. Average adsorption volumes of Cr, Cu, Mn and Pb per g were about 1.21 mg, 1.1 mg, 0.96 mg and 1.04 mg, respectively. If we reflected the adsorption capacity(k) and adsorption intensity(1/n) of Freundlich isotherm, we couldn't consider waste egg shells as a good adsorbent. It seemed that heavy metals contained in complex wastewater was removed to be influenced by initial pH, solubilities with passed reaction time and competitive reaction.

Keywords : Laboratory wastewater, Waste egg shells, Adsorption

I. 서 론

'95년 현재 P.시에 소재해 있는 초·중·고등학교 약 533여개소에서 '95년 교당 약 1.0~1.5L/Month 정도의 실험실폐수가 발생한다고 보고하고 있다.¹⁾

일부 학교에서는 위탁·수거처리하거나 자체 처리시설 등으로 적법처리하고 있지만 거의 대부분이 미처리 상태로 하수구에 회석·방류되거나 건조 및 소각 등의 형식적인 방법으로 처리하고 있어 다스 미량일지라도 중금속 등을 함유하고 있어 잔류성이 나 독성에 의한 오염이 크게 대두되고 있다.¹⁾

일반적인 중금속 처리에 이용되고 있는 방법으로써는 화학적 응집·침전(Precipitation), 흡착(Adsorption), 이온교환(Ion Exchange), 역삼투압(Reverse Osmosis) 등이 널리 이용되고 있지만, 이들은 처리비용이 필요 이상으로 과다하거나 슬러지 발생량이 많아 심각한 2차 환경오염을 유발할 수도 있어 새로운 방법의 모색이 절실하게 대두되고 있다.²⁾

최근에 고농도의 중금속을 함유하고 있는 폐수처

리를 위하여 폐굴껍질,³⁾ 계껍질,⁴⁾ 폐콘크리트⁵⁾ 등 CaCO₃ 성분을 다량으로 함유하고 있는 폐기물을 재활용하려는 시도가 다양하게 진행되고 있지만, 이와 유사한 특성을 지니고 있는 폐달걀껍질의 처리방안과 자원으로의 재활용에 대한 연구가 거의 전무한 실정으로 이에 대하여 다양한 측면에서의 접근이 이루어져야할 것으로 여겨진다.

'96년 현재 달걀 생산량은 총 469,873 ton/year 정도로써 달걀껍질 발생량은 약 52,626 ton/year으로 산출된다.⁶⁾ 폐달걀껍질은 약 98.2%가 칼슘성분이며 그외 마그네슘 0.9%, 인 0.9% 등으로 구성되어 있어,⁷⁾ 폐수처리에 응용할 경우 CaCO₃의 용해에 의하여 CO₃²⁻ 이온농도의 증가로 인한 pH의 상승으로 중금속을 수산화물 및 산화물로 침전시키므로 흡착효율의 최적화를 위한 pH 조절이 특별히 필요하지 않아 폐수처리 비용절감효과 뿐만 아니라 처리에 곤란을 겪고 있는 폐기물의 재활용이라는 측면에서 매우 바람직하다고 여겨진다.

이와 같이 폐달걀껍질은 산성폐수의 중화능 및 중

금속에 대한 흡착성이 기대되므로 향후 오염물질 저감효과가 클 것으로 여겨져, 본 연구에서는 실험실에서 발생하는 산성의 중금속 성분을 많이 함유하고 있는 실험실폐수처리를 위하여 폐달걀껍질에 의한 중화능을 파악하는 동시에 중금속 제거특성을 규명하여 향후 폐달걀껍질을 비롯한 유사한 성분을 함유하고 있는 폐기물의 재활용 가능성을 고찰해보고자 한다.

II. 실험

1. 실험재료

폐달걀껍질을 수집하여 불순물을 제거하기 위하여 증류수로 깨끗하게 세척한 후에 자연방치하에 48시간 정도 건조시킨 다음에 Ball mill에 넣어 분쇄하여 분말로 조제하였다. 조제된 폐달걀껍질은 Drying Oven (HAN BACK SCIENTIFIC CO.)에서 약 105°C를 유지하면서 약 24시간 가열증발건조시켜 흡습하지 않도록 데시케이터(MUN HWA GASS CO.)속에서 냉각보관한 것을 표준시료로 사용하였다.

본 실험에 사용된 Cr, Cu, Mn 및 Pb 이온의 합성시료는 Junsei Chemical Co. Ltd.의 1,000 mg/L 표준용액을 사용하여 각 이온의 농도에 따라 10 mg/L, 25 mg/L 및 50 mg/L로 조제하여 사용하였다.

pH 완충용액은 일본의 순정화학회사제품인 NaOH(95%)와 HCl(35%)를 사용하여 0.1N-NaOH과 0.1N-HCl를 조제하여 사용하였다.

2. 실험 및 분석

폐달걀껍질 분말시료의 정성분석을 하기 위하여 X-선회절기(Rigaku D/max-III A type)를 이용하였다. 회절조건은 Cu-k α 의 관구를 사용하여 35 kV, 20 mA, scan speed 4°/min., step size 0.05, Slit는 DS°, RS 0.3 mm, 회절범위는 10~90°(2 θ)로 하였다.

폐달걀껍질에 의한 중금속 제거 가능성을 파악하기 위하여 pH 변화의 경우에는 농도 25 mg/L인 합성시료 250 mL을 취하여 500 mL 비이커에 넣고 0.1 N-NaOH과 0.1N-HCl를 사용하여 pH 4, 5, 6, 7, 8 및 9로 각각 조정하였으며, 또한 반응시간의 경우에는 농도 25 mg/L인 합성시료 250 mL을 취하여 500 mL 비이커에 넣고 표준시료 5g을 가한 후에 Jar Tester를 이용하여 약 130 rpm으로 교반시키면서 반응시간 10분, 30분, 60분, 90분, 120분, 150분 및 180분 간격으로 채취하여 원심분리(<HANIL MEDICAL IND. CO., LTD.> Centrifuge Type: H-5)한

후 상등액을 환경오염공정시험법⁸⁾과 Standard Methods⁹⁾에 준하여 중금속 잔류농도를 유도결합플라즈마발광광도기(Inductively Coupled Plasma<ICP>: JOBINYVON, SY 500P)를 이용하여 분석하였다.

혼합용액중 폐달걀껍질에 의한 흡착선호경향을 파악하기 위하여 합성시료 25 mL로 조제한 혼합용액 250 mL을 pH 2로 조정한 후에 pH와 반응시간의 영향과 동일한 방법으로 실험을 행하였다.

폐달걀껍질의 표면특성을 조사하기 위하여 주사식 전자현미경(Scanning Electron Microscopy<SEM>: JEOL, JSM-35CF)를 이용하여 10,000배로 확대하여 중금속의 흡착에 따른 표면상태를 관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

1. X-선 회절분석(XRD)

폐달걀껍질은 약 63.2% 정도의 CaO 성분을 함유하고 있어 중화능과 중금속 제거에 탁월하다고 한다.¹⁰⁾ 따라서, 본 연구에서는 폐기물의 재호려용 측면에서 X-선 회절분석을 통하여 폐달걀껍질의 주구성성분을 재조명한 결과, Fig. 1에 나타난 바와 같이 폐달걀껍질의 대부분이 Calcite, 즉 탄산칼슘의 결정으로 구성되어 있는 것을 알 수 있다.

폐달걀껍질의 주피크는 29.407, 39.402, 43.146, 47.489, 48.512인 3방정계인 것으로 나타났다.

2. pH 변화에 따른 중금속 흡착특성

Fig. 2에서 알 수 있듯이, 대부분의 중금속은 pH 4에서 아주 낮은 제거효율을 보이고 있으나 전반적으로 보면 중금속은 pH가 상승함에 따라 제거효율이 증가하는 것을 알 수 있는데, 이러한 메커니즘은 중금속이 폐달걀껍질내에 존재하고 있는 알칼리성 물질에 의하여 수산화물을 형성함으로써 침전·제거되는 것으로 추정된다.

즉, pH 상승은 수산화이온의 농도를 증가시켜줌으로써 제거효율이 증가하게 된다.

그러나, Fig. 2에 의하면 Cr과 Cu는 약산성 부근

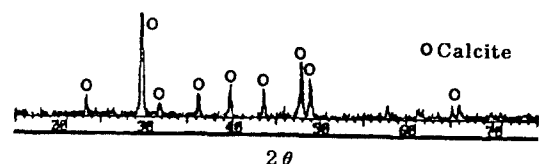


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of waste egg shells.

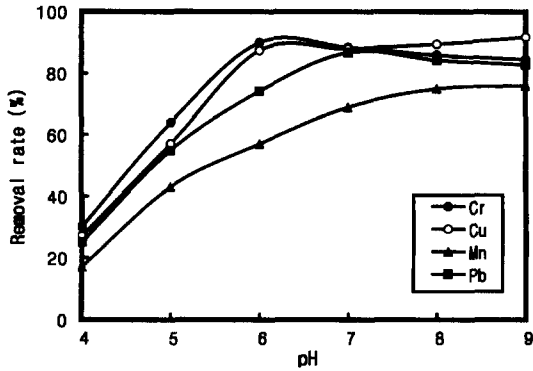


Fig. 2. Removal rate with pH.

에서 각각 90%와 89.5% 정도의 높은 제거효율을 보인 후에 Cr의 경우에는 알칼리성 영역으로 가면서 다소 감소하는 현상을 보이는 반면에 Cu의 경우에는 거의 비슷한 제거효율을 유지하고 있는 것으로 나타났다. Pb의 경우에는 중성 부근에서 87% 정도의 최대 제거효율을 보였으며, Mn의 경우에는 pH 9 정도에서 76% 정도의 최대 제거효율을 보이고 있다. 각 중금속의 최대 제거효율이 Cr과 Cu는 동일하게 약산성 영역에서, 그리고 Mn과 Pb는 알칼리성과 중성 영역에서 일어나고 있는데, 이러한 현상은 이들 중금속의 침전에 미치는 최적 pH 영역¹¹⁾과 거의 일치하는 것을 알 수 있다.

또한, 중금속 함유폐수는 pH가 증가함에 따라 제거효율이 증가하는 것은 pH가 상승함에 따라 OH⁻가 증가하고 폐달갈껍질의 표면에서 외부로 노출되는 H⁺가 해리하여 이것이 OH⁻와 결합하여 H₂O를 생성하게 된다.¹²⁾ 이에 H⁺와 전기적으로 중화되어 있던 음전하는 유리되어 폐달갈껍질의 표면에서 음전하의 근원이 되어 제거효율이 증가하게 되며 pH가 낮아지면 H⁺가 증가하여 음전하량이 본래의 값으로 환원되어 제거효율이 떨어지는 것을 알 수 있다.¹²⁾ 이상의 결과에 의하면 일반적으로 실험실에서 발생하는 폐수가 산성이고 중금속을 함유하고 있다는 점을 감안할 경우에 폐달갈껍질을 이용한 중화 및 중금속 제거에 상당히 바람직한 것으로 사료된다.

3. 반응시간에 따른 중금속 흡착특성

흡착제의 흡착능의 변화는 흡착제와 흡착물질사이의 반응시간에 크게 의존한다.¹³⁾

Fig. 3에서 보는 바와 같이, 반응시간 약 60분까지 급격하게 증가한 후에 거의 평형에 도달하여 완만하

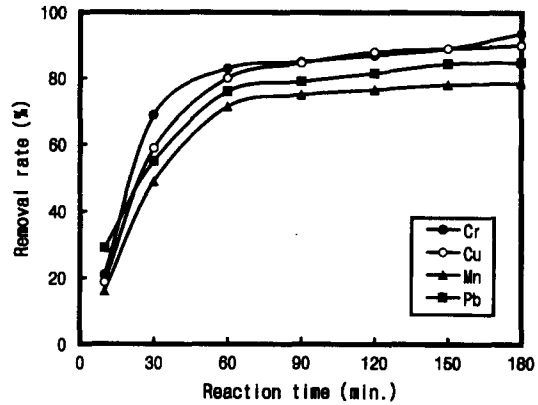


Fig. 3. Removal rate with reaction time.

게 증가하거나 평형상태를 유지하고 있다.

Cr과 Cu의 경우에는 반응시간 60분 이후부터 150분까지 80% 이상의 제거효율을 보이면서 반응 종료 180분 경에 각각 93%와 90% 정도의 아주 높은 제거 효율을 보이고 있다. 반면에, Mn과 Pb의 경우에는 Cr과 Cu와 비슷한 반응시간대에 70% 이상의 제거효율을 보이고 있으나, 반응종료 180분 경에 각각 약 78%와 85% 정도의 제거효율을 나타내고 있다.

반응시간경과에 따른 폐달갈껍질에 의한 중금속 제거효율은 Cr > Cu > Pb > Mn의 순으로 나타났는데, Cr(OH)₃, Cu(OH)₂, Mn(OH)₂ 및 Pb(OH)₂의 용해도¹¹⁾를 보면 각각 6.0×10^{-38} , 1.6×10^{-19} , 1.9×10^{-13} 및 4.2×10^{-15} 로써 중금속 제거효율은 용해도의 순서와 동일한 점을 미루어볼 때 용해도의 영향을 고려하여야 할 것이다. 이들에 의하면, 반응시간이 경과함에 따라 폐달갈껍질의 중금속 제거능력이 점진적으로 감소하지만 반응초기에는 상당히 양호한 중금속 제거효율을 나타내는 것을 알 수 있다.

4. 흡착등온식의 적용에 의한 흡착 특성 분석

흡착제에 영향을 미치는 주요인자인 흡착질에 대해서는 농도, 분자의 크기, 분자구조, 분자공극 및 입체구조 등이 있고, 흡착제에 대해서는 표면적, 표면의 물리·화학적 성질, 흡착제의 물리적 입경이나 형태 등이 있다.¹⁴⁾ 또한, 흡착제의 흡착능에는 온도, pH, 반응시간 및 주입량 등의 영향을 고려해야 할 것이다. 흡착등온식은 고·액계의 접촉이 완성되었을 때, 즉 평형에 도달하였을 때 흡착제의 단위무게당 흡착되는 흡착질량과 용액내에 잔존하는 흡착질의

농도, 온도 및 압력 등에 따라서 다양한 흡착식이 제안되어 왔지만 Freundlich 흡착등온식이 가장 널리 이용되고 있다.¹⁵⁾ 흡착되는 용질의 양과 용액의 농도 사이의 관계를 정량적으로 나타낼 수 있는 Freundlich 흡착등온식은 다음의 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\text{Freundlich isotherm: } \frac{X}{M} = kC^{\frac{1}{n}} \quad (1)$$

여기에서,

X : 흡착제의 흡착된 피흡착물의 양[mg]

M : 흡착제의 양(무게)[g]

k : 흡착용량과 관계된 Freundlich 흡착계수(mg/g) (L/mg)^{1/n}

n : 흡착강도와 관계되는 상수

C : 흡착평형시 용액속에 잔류하는 피흡착물의 농도[mg/L]

식 (1)에 대수를 취하면

$$\text{Log (XM)} = \text{Log k} + 1/n \text{ Log C} \quad (2)$$

식 (2)에 의하여 Log C와 Log (X/M)의 관계를 직선적으로 표현할 수 있다. 직선으로부터 기울기와 절편을 구하여 흡착강도 1/n과 흡착용량 k를 결정할 수 있다.

Fig. 3에 의하면 반응시간 180분 동안 페달갈껍질에 의한 중금속의 제거특성을 파악해본 결과, 서서히 증가하는 현상 등을 보이는 점을 미루어 볼때 반응종료 180분 이후에도 다소 흡착현상이 일어날 것으로 여겨진다.

따라서, Freundlich 흡착등온식을 적용시키기 위하

여 페달갈껍질 3g, 5g, 7g 및 9g으로 변화시켜 반응시간 240분 동안에 약 130 rpm으로 교반시키면서 회분식 실험을 행하여 Cr, Cu, Mn 및 Pb의 잔류 중금속의 농도를 측정 한 후에, Fig. 4~7에 나타내었다.

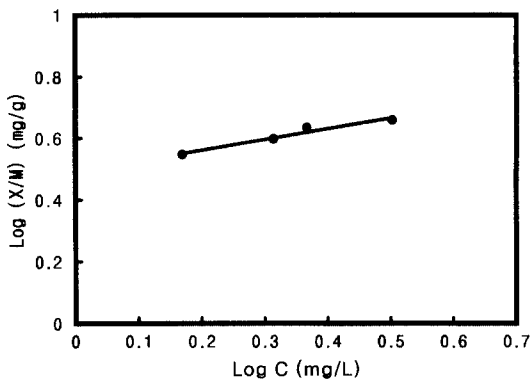


Fig. 4. Adsorption isotherm of Cr.

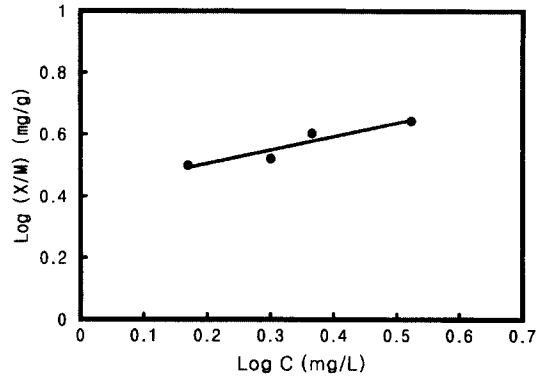


Fig. 5. Adsorption isotherm of Cu.

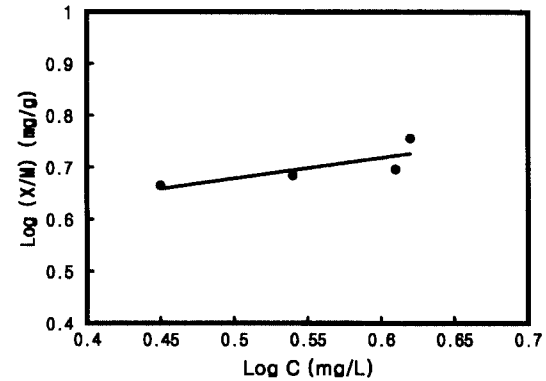


Fig. 6. Adsorption isotherm of Mn.

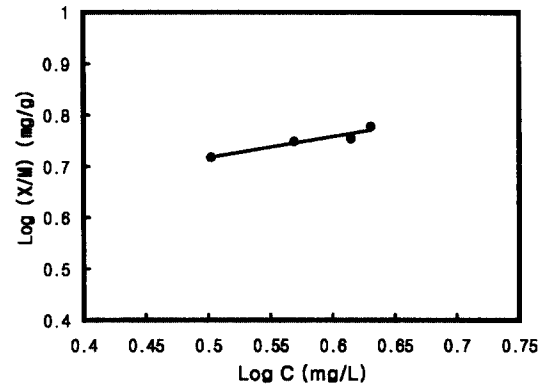


Fig. 7. Adsorption isotherm of Pb.

Table 1. Results of freundlich isotherm

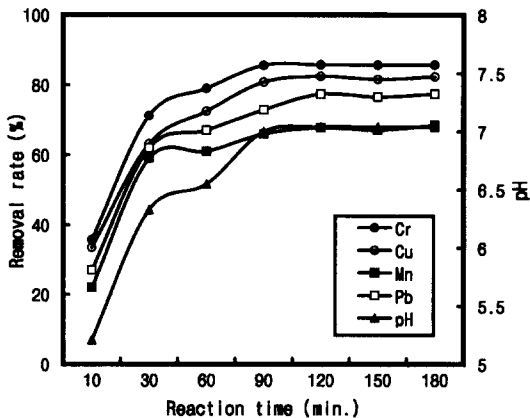
| Heavy metals | 1/n | k | R |
|--------------|------|------|------|
| Cr | 0.35 | 3.11 | 0.98 |
| Cu | 0.44 | 2.61 | 0.94 |
| Mn | 0.40 | 3.02 | 0.80 |
| Pb | 0.41 | 3.26 | 0.95 |

Fig. 4~7로 부터 얻은 결과를 Table 1에 요약하였으며, 폐달걀껍질 단위 g당 Cr, Cu, Mn 및 Pb의 평균 흡착량은 각각 약 1.21 mg, 1.1 mg, 0.96 mg 및 1.04 mg 정도로 나타났다. Cr, Cu, Mn 및 Pb의 상관계수(R)의 범위는 0.80~0.98인데, 상관계수는 일반적으로 $-1.0 \leq R \leq 1.0$ 사이에서 변하게 되며 R = -1.0 또는 1.0인 경우 완전한 상관, R=0인 경우 Y와 X는 서로 상관이 없다고 알려져 있다.¹⁶⁾ 또한, 흡착강도 1/n 값은 0.35~0.44의 범위이며 Cu > Pb > Mn > Cr의 순으로 높게 나타났다.

반면에 흡착용량 k 값은 2.61~3.26의 범위이며 Pb > Cr > Mn > Cu의 순으로 높게 나타내었다. Freundlich 흡착등온식에 의하면 1/n이 0.1~0.5일 때 아주 양호한 흡착제로 평가하고 있다.¹⁵⁾ 이상의 결과로 볼때 폐달걀껍질은 실험실에서 발생폐수의 중화와 더불어 비교적 양호한 중금속 제거제로써 향후 폐달걀껍질을 비롯한 유사한 성분을 함유하고 있는 폐기물의 재활용 가능성이 있을 것으로 여겨진다.

5. 복합시료의 반응시간과 pH 변화에 의한 중금속 흡착특성

실험실폐수는 강산성이고 고농도의 중금속이 용

**Fig. 8.** Removal rate with reaction time and pH.

해되어 있다는 점을 감안하여 폐달걀껍질에 의한 중화능 및 각 성분별 경쟁반응, 즉 흡착선호경향을 파악해본 결과 Fig. 8에 나타난 바와 같다.

Fig. 8에 의하면 반응초기 pH 2에서 시간이 경과함에 따라 성10)의 연구결과와 유사하게 증가하고 있지만 다소 낮은 pH를 보이며 pH 5.21~7.04의 범위를 나타내고 있다.

본 연구대상 중금속 항목인 Cr, Cu, Mn 및 Pb의 침전에 미치는 최적 pH 영역을 보면 Cr과 Cu는 약 산성, Pb는 중성을 그리고 Mn는 알칼리성으로 알려져 있다.¹¹⁾

한편, Fig. 4에서 알 수 있듯이 약산성 영역을 유지하고 있는 반응시간 약 60분까지는 Cr과 Cu가 다른 중금속 Mn이나 Pb에 비하여 다소 높은 제거효율을 보이는 반면에 동일한 pH 영역에서 경쟁흡착반응으로 인하여 Cr이 Cu 보다 다소 제거효율이 높은 것으로 추정된다. 그러나, 반응시간 약 90분 이후부터 반응종료까지 거의 중성을 유지하고 있으며 Pb의 최적 침전 영역이 중성인 점을 감안해볼 때 시간이 경과함에 따라 pH의 영향을 받지 않는 것으로 여겨진다. 이상의 결과와 단일시료 실험의 결과들을 고려해보면 복합성분의 경우에 반응초기에는 pH의 영향을 받으면서 시간이 경과함에 따라 용해도와 경쟁반응에 영향을 받는 것으로 여겨진다.

6. 흡착 전 · 후 폐달걀껍질 표면의 현미경 관찰

중금속 흡착실험 전 · 후 폐달걀껍질의 표면에 흡착된 상태를 전자현미경으로 관찰하여 Photo. 1~5에 나타내었다.

전자현미경 관찰사진으로 부터 폐달걀껍질을 흡착제로 이용하기 전에는 공간이 존재하여 조밀하지

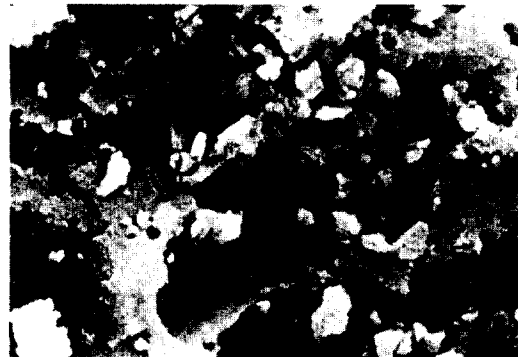
**Photo. 1.** SEM of waste egg shells before adsorption.



Photo. 2. SEM of Cr in waste egg shells after adsorption.

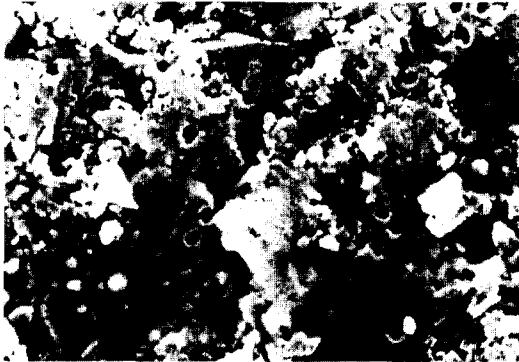


Photo. 3. SEM of Cu in waste egg shells after adsorption.



Photo. 4. SEM of Mn in waste egg shells after adsorption.

못한 표면상태를 지니고 있지만 흡착제로 이용한 후에 표면상태는 대단히 조밀하여 미세돌기입자가 선명하게 표출되지 않고 서로 응집되어 있는 것으로

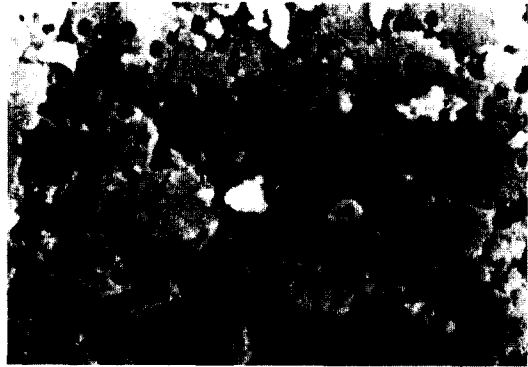


Photo 5. SEM of Pb in waste egg shells after adsorption.

알 수 있다.

그리고, 흡착실험 전·후 폐달걀껍질 표면상태를 확연하게 구분할 수 있으며, 이와 같은 폐달걀껍질 표면의 변화는 다량의 중금속이 흡착되어 있는 것으로 추정된다.

IV. 결 론

폐달걀껍질은 산성폐수의 중화능 및 중금속에 대한 흡착성이 기대되어 실험실에서 발생하는 폐수를 처리하기 위하여 폐달걀껍질에 의한 중화능을 파악하는 동시에 중금속 제거특성을 규명하여 향후 폐달걀껍질을 비롯한 유사한 성분을 함유하고 있는 폐기물의 재활용 가능성을 고찰해 본 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 폐달걀껍질 주입량이 증가하고 합성시료 농도가 낮을수록 반응시간이 경과함에 따라 제거효율이 높은 것을 알 수 있다.

2. 폐달걀껍질 단위 g당 Cr, Cu, Mn 및 Pb의 평균 흡착량은 각각 약 1.21 mg, 1.1 mg, 0.96 mg 및 1.04 mg 정도이고, 흡착강도 $1/n$ 값은 0.35~0.44의 범위로서 $Cu > Pb > Mn > Cr$ 의 순으로 나타난 반면에 흡착용량 k 값은 2.61~3.26의 범위의 $Pb > Cr > Mn > Cu$ 의 순으로 밝혀졌다.

3. 혼합시료의 경우에 반응초기에는 pH의 영향을 받으면서 시간이 경과함에 따라 용해도에 더 영향을 받는 것으로 사료되며, 또한 경쟁흡착반응에도 영향을 받는 것으로 여겨진다.

참고문헌

- 1) 김대오: 부산매일, 1995.
- 2) 이홍근: 응집을 이용한 도금공장폐수의 중금속제거의 최적조건에 관한 연구, 대한환경위생학회지, **9**(2), 39~50, 1995.
- 3) 성낙창: 굴껍질에 의한 산성폐수 중화능에 관한 연구, 동아대학교 환경문제연구소보, **18**(2), 111~118, 1995.
- 4) 이무열: 계껍질을 이용한 납의 생물 흡착 제거, 한국과학기술원 화학공학과 대학원 석사논문, 1995.
- 5) 성낙창: 페콘크리트에 의한 중화능 및 중금속제거에 관한 연구, 한국환경과학회지, 1997.
- 6) 축협중앙회: '96년 축산물가격 및 수급자료, 1997.
- 7) 성낙창: 한국유기성폐자원학회 투고중.
- 8) 환경처 고시 제 91-97호: 환경공정시험법(수질오염·폐기물편), 1991.
- 9) APHA·AWWA·WPCF: Standard methods for the examination of water and wastewater, 17th edition, 1980.
- 10) 김형석: 굴껍질을 이용한 도금폐수의 중화 및 중금속이온 제거, 한국환경위생학회지, **22**(3), 81~87, 1996.
- 11) 송중열: 분석화학, 형설출판사, 596, 1981.
- 12) 송동근: 폐굴껍질에 의한 중금속 흡착특성과 중화능, 동아대학교 대학원 석사 논문, 1997.
- 13) 정경아: 수용액에서 활성탄에 의한 구리(II)의 제거에 관한 속도론적 연구, 성균관대학교 대학원 석사논문, 1991.
- 14) 김용무: 석탄흡착제의 제조와 중금속이온의 흡착특성, 삼척산업대학교 환경논문집, 1996.
- 15) 김용남: 활성탄 수처리기술과 관리, 신평문화사, 1995.
- 16) 선우중호: 수분학, 동명사, 266~267, 1991.