

폐달걀껍질의 활용을 위한 물성조사 및 폐수처리 응용에의 기초연구

구성은 · 김동수

이화여자대학교 환경공학과

(1999년 12월 16일 접수, 2000년 1월 28일 채택)

Materialistic Characterization of Waste Egg Shell and Fundamental Studies for Its Application to Wastewater Treatment

Sung-Eun Kuh · Dong-Su Kim

Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University

ABSTRACT

Fundamental materialistic characterization and adsorption/neutralization behavior of waste egg shell for heavy metal ion have been studied for its application to wastewater treatment. To investigate the structural change and thermal decomposition characteristics of egg shell, X-ray diffraction and FT-IR analysis were conducted for egg shell treated at 105°C and 700°C, respectively. For the result of FT-IR analysis, the sample treated at 700°C showed a reduced C-O absorption band compared with that of egg shell treated at 105°C, which may be due to the CO₂ release. Unlike to the result of FT-IR analysis, the XRD patterns of egg shell were almost similar for the cases of 105°C and 700°C treatment, however, characteristic diffraction pattern of CaO was observed for 850°C treatment, at which CaCO₃ is known to be completely converted to CaO. TGA/DTA analysis showed a slow decline in weight loss up to 600°C and, for 600~800°C range, the weight loss became drastic by reason of CO₂ discharge, which was accompanied by an appearance of major endothermic peak. The ratio of practical breakthrough time to ideal one, total transfer unit, and mass transfer coefficient were observed to be increased as the adsorption was progressed in a multiple-column fixed-bed reactor using egg shell as an adsorbent, which signified the distribution effect of mass transfer for continuous adsorption reaction. The neutralization effect of egg shell for several types of acidic wastewater made of different mineral

acids was not much different from each other except for the case of H_2SO_4 , for which the neutralization reaction was thought to be retarded by the formation of gypsum.

Key Words : Egg Shell, X-ray Diffraction, TGA/DTA, Continuous Adsorption, Neutralization

요 약 문

일상에서 그대로 폐기되고 있는 달걀껍질을 폐수처리에 이용하기 위하여 물성조사와 기초적인 흡착 및 중화실험을 수행하였다. 달걀껍질의 특성파악 및 온도에 따른 물성 변화를 검토하기 위하여 각각 105℃와 700℃에서 처리한 시료의 온도에 따른 구조변화를 FT-IR 분석법 및 X-선 회절법을 이용하여 검토하였다. FT-IR 분석결과, 700℃에서 달걀껍질의 주성분인 $CaCO_3$ 의 열분해에 따른 CO_2 의 방출로 인해 105℃의 경우와는 달리 C-O absorption band의 감소가 관찰되었고, X-선 회절분석에서는 700℃에서는 105℃의 경우와 거의 유사한 $CaCO_3$ 특성 peak가 나타났으며 $CaCO_3$ 가 CaO 로 완전히 전환되는 온도인 850℃에서 처리한 시료에 대해 CaO 특성 회절스펙트럼이 관찰되었다. TGA/DTA 분석에 있어서는 약 600℃에 이르기까지는 무게감량이 서서히 진행되다가 600~800℃의 온도범위에서 무게감량이 급격히 진행되었으며 그 이상의 온도에서는 무게감량이 더 이상 진행되지 않았다. 또한, 무게감량이 급격히 진행되는 온도 구간에서 주된 흡열 peak가 형성되어 CO_2 방출에 따른 열적 특성이 파악되었다. 달걀껍질의 고정층에 의한 연속흡착 실험 결과, 파과시간의 비, 총괄 이동 단위수, 그리고 물질전달계수 등이 column이 진행됨에 따라 그 값이 증가함이 관찰되어 연속흡착에 따른 물질전달의 분배효과를 관찰할 수 있었다. 산성폐수에 대한 중화효과의 경우에 있어서는 각 무기산의 경우 상호 유사한 경향이 나타났으나 H_2SO_4 의 경우 중화산물인 $CaSO_4$ 의 형성으로 인해 중화효과가 감소되는 것으로 사료되었다.

주제어 : 달걀껍질, X-선 회절법, TGA/DTA, 연속흡착, 중화

1. 서 론

달걀은 인류에게 중요한 단백질과 지방질 자원이 되어 왔으며, 그 소비량이 점차 증가할 것으로 보여 지는데 '98축산관측연보에 의하면 국내 1995년의 달걀수요량은 454,400톤이었고 1998년의 경우에는 477,137톤이었으며, 2000년 달걀수요량의 추정치는 약 510,000톤으로 점차 증가하는 추세를 나타낼 것으로 보고되었다.¹⁾ 이러한 수요의 증가와 함께 달걀껍질 폐기량도 점차 늘어날 것으로 예상된다. 달걀껍질은 달걀 전체의 중량에 대해 약 11%의 무게비율을 나타내고 있는데, 1998년도에 발생한 달걀껍질의 발생량을 기준으로 하여 1일 발생하는 달걀껍질의 양을 산출해 보면 전국적으로 약 144톤에

이르는 것으로 추정할 수 있다. 또한, 평균 0.2~0.4mm의 두께를 가지는 달걀껍질은 그 내부에 많은 기공이 존재하므로 다공성 구조를 보이고 있는데 (Fig. 1), 문헌에 의하면 1개의 달걀에 약 7,000~17,000개의 기공이 있는 것으로 보고되고 있다. 이들 기공은 외부로부터 미생물의 침입을 방지하기 위해 단백질섬유로 채워져 있다. 달걀껍질은 단백질섬유가 matrix를 형성하고 그 사이를 탄산칼슘 결정체가 성장하여 형성된 것이며, 그 표면을 cuticle 층이 덮고 있는데 이들 cuticle은 수세나 마찰에 의해 간단히 제거된다.²⁾

현재까지 달걀껍질의 대부분은 그대로 폐기되고 있으며 발생량의 극히 일부가 비료나 양계용 사료로 사용되어 왔다.³⁾ 또한 부분적으로 폐달걀껍질이 탄

2. 재료 및 방법

2.1. 전처리

현재 그대로 폐기되고 있는 달걀껍질을 자체 수거하여 내부막(Shell Membrane)을 제거한 후, 달걀껍질 표면에 붙어있는 조성과 양이 일정하지 않은 유기물질 등을 제거하기 위하여 3차 중류수로 깨끗이 세척하여 105℃에서 10분간 건조시킨 후 35~60 mesh의 일정 크기로 분쇄하여 사용하였다.

2.2. 온도에 따른 달걀껍질의 물성조사

달걀껍질의 기초적인 물성조사를 위해 vernier caliper(Mitutoyo Corporation, CD-15C)와 비중병을 사용하여 달걀껍질의 두께와 비중을 측정할 결과, 두께는 평균 약 0.35mm, 비중은 2.94 정도의 값을 보였으며 이러한 특성을 가지는 달걀껍질을 본 실험에서 사용하였다. 또한 dry oven을 이용하여 측정된 달걀껍질의 수분함유량은 약 1.5% 정도의 값을 보이는 것으로 파악되었다.

달걀껍질의 온도에 따른 물성변화를 알아보기 위하여 105℃에서 건조시킨 달걀껍질의 물성을 700℃에서 10분간 처리한 경우와 비교하였다. 그리고, 이들 온도에서 달걀껍질의 구조 및 정성적인 특성을 파악하기 위해 FT-IR Spectrometer(Fourier Transform Infrared Spectrometer, JASCO Co., FT-IR 300E)를 사용하여 분석실험을 수행하였다. 또한, 105℃와 700℃에서 처리한 달걀껍질의 성분분석을 위하여 이들을 미분말로 분쇄한 후 XRD(X-ray Diffraction, RIGAKU, X-RAY DIFFRACTOMETER SYSTEM "GEIGERFLEX," D/MAX-RB)로 측정하였고, 이를 달걀껍질의 주성분으로 파악되고 있는 CaCO₃의 XRD 스펙트럼과 비교하였다. 한편, 105℃와 700℃에서 처리한 달걀껍질의 비표면적 변화를 파악하기 위하여 BET법(Micromeritics Co., ASAP 2010)을 이용하여 각 온도에서의 표면적을 측정하였다. 그리고, 달걀껍질의 온도에 따른 무게변화 및 분해특성을 살펴보기 위하여 35~60 mesh의 달걀껍질을 각각 아르곤과 공기 분위기에서 상온에서 1,000℃까지 승온속도 10℃/min

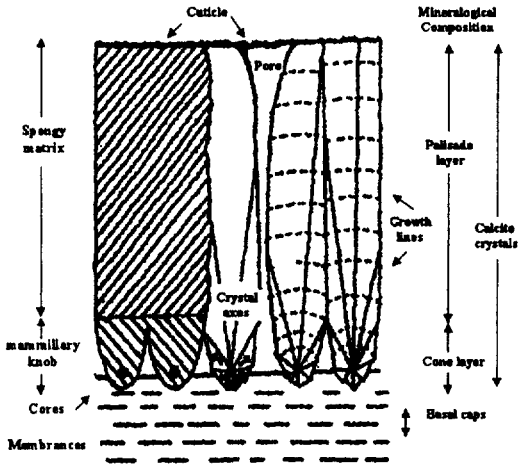


Fig. 1. Diagram of the radial section of an egg shell.

산칼슘을 함유하고 있는 관계로 이를 이용하여 칼슘을 다량으로 소모하는 제품의 제조에 이용되기도 하였는데 염화칼슘 제조, 칼슘카바이드 제조와 석회의 제조 등에 사용되었다. 그러나 이러한 이용들은 경제적인 효율성 저하와 상품의 질에 있어서 경쟁력이 떨어지는 한계를 보여 이용이 미흡한 실정이다.²⁾

달걀껍질과 유사하게 그 주성분이 탄산칼슘으로 이루어진 폐기물 중 계껍질이나 굴껍질 등이 수처리제로 활용될 수 있다는 가능성을 검토한 연구들이 이미 국내외적으로 수차례 발표된 바 있다.^{4~8)} 이들 연구에서 살펴보면 탄산칼슘이 함유된 폐기물들이 비교적 짧은 평형시간에서 높은 효율을 나타내면서 중금속과 유기물 등을 제거하고 있음이 실험을 통해 입증되었다. 따라서 본 연구에서는 이들과 유사한 조성을 가지고 있으며 다공성 구조로 이루어진 달걀껍질을 폐수처리에 응용하는 방안을 검토해 보고자 이에 대한 물성조사를 수행하였으며 현재 국내에서 연구가 이루어지지 않은 달걀껍질을 수처리제로 사용하는 방안에 대한 가능성을 검토해 보고자 다단계 흡착칼럼을 이용한 흡착특성 및 중화제로서의 가능성에 대한 기초조사를 수행하였다.

의 조건에서 TGA/DTA(Thermal Gravimetric Analysis/Differential Thermal Analysis, PL Science, STA-1500) 분석을 수행하였다.

2.3. 고정층 흡착

2.3.1. 흡착이론

고정층 흡착에서는 물질전달 속도, 유량, 그리고 흡착 평형에 따라서 변화하는 물질전달 양상이 중요한 요인으로 작용할 수 있다. 즉, 고정층 흡착장치의 개략적인 성능은 물질전달 계산 등으로부터 산출할 수 있는데, 흡착층의 dL 부분에 대한 물질수지는 유체와 고체에서의 누적속도가 유입속도와 유출속도의 차와 같다고 가정했을 때 다음 식으로 표현될 수 있다.⁹⁾

$$\begin{aligned} \epsilon dL \frac{\partial c}{\partial t} + (1-\epsilon)dL\rho_s \frac{\partial W}{\partial t} \\ = u_o c - u_o(c+dc) \end{aligned} \quad (1)$$

여기에서, ϵ 은 흡착층의 외부공극률이며, L 은 흡착층의 길이, u_o 는 흡착층에 공급되는 원료유체의 공급속도, c 는 유체중 용질의 몰농도, 그리고 W 는 흡착층의 흡착량(고체에서의 평균농도)을 각각 나타낸다.

카드뮴 용액내에서 달걀껍질로의 카드뮴 이온의 전달기구는 달걀껍질 입자 주변의 카드뮴 용액막을 통한 확산, 기공을 통한 내부 흡착점까지의 확산, 그리고 달걀껍질 표면에서의 흡착의 3가지 단계로 나누어지는데, 달걀껍질 표면에서 물리적 흡착은 순간적이고 달걀껍질 입자 내부의 각 점에서는 흡착제의 표면과 카드뮴 용액 사이에 평형이 존재한다고 가정하면, 카드뮴 이온의 전달속도는 물질전달계수와 총괄추진력을 사용하여 근사적으로 아래와 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$\rho_s(1-\epsilon) \frac{\partial W}{\partial t} = K_c a(c-c^*) \quad (2)$$

여기서, $K_c a$ 는 물질전달계수, W 는 달걀껍질 표면에서의 카드뮴 이온의 평균농도, 그리고 c^* 는 용액에서의 카드뮴 이온의 평형농도이다. 식 (1)과 (2)에 대한 해는 여러 가지 형태로 표현될 수 있는데, 일반적

인 해는 다음과 같이 정의되는 무차원 시간 τ 와 총괄 이동단위수 N 으로 나타낼 수 있다.

$$\tau \equiv \frac{u_o c_o(t-L\epsilon/u_o)}{\rho_s(1-\epsilon)L/W_{sat}} \quad (3)$$

$$N \equiv \frac{K_c a L}{u_o} \quad (4)$$

식 (3)에서 $L\epsilon/u_o$ 항은 흡착층의 외부공극을 용액으로 채우는 데 걸리는 시간, $u_o c_o t$ 는 t 시간 동안 흡착층의 단위면적당 공급된 총 용질, 그리고 분모의 항은 전체 흡착층이 용액과 평형에 도달했을 때의 흡착된 용질의 양이다. 따라서, τ 는 주어진 이상적 파과시간에 대한 실제 파과시간의 비를 나타낸다. 만약 물질전달 저항이 없다면 흡착장치는 $\tau = 1.0$ 까지 용질을 제거할 수 있으며, 농도는 0에서 $c/c_o = 1.0$ 까지 변화된다. 일반적인 경우에는 흡착층의 파과가 $\tau < 1.0$ 에서 일어나며, 파과곡선의 전체적인 형태는 식(4)의 매개변수 N 에 의존한다. 한편, 모든 저항이 외부막에 존재하고 이때를 물질전달계수가 일정한 비가역적 흡착으로 가정하면, 식 (1)과 (2)를 결합하여 적분시 농도분포곡선을 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$\ln \frac{c}{c_o} = - \frac{K_c a L}{u_o} = -N \quad (5)$$

2.3.2. 다단계 고정층 흡착칼럼 실험

폐수처리에서 달걀껍질을 흡착제로 사용하는 방안을 검토하고자 내경 1.0cm의 칼럼에 35~60 mesh 크기의 달걀껍질 25cm를 충전한 3단의 흡착칼럼(충전층의 충전밀도: 1.2g/cm^3)을 연속적으로 연결하고 여기에 50ppm 카드뮴 인공폐수를 정밀펌프(CHEON SEI Ind. Co., AX 1-32-PFC-K)를 사용하여 60ml/min의 유량으로 주입시키면서 25°C에서 시간에 따른 유출수의 농도 변화를 관찰하였다(Fig. 2). 카드뮴 이온의 농도는 AAS(Atomic Absorption Spectrophotometer, PERKIN ELMER Co. LTD, ANALYST 100)를 사용하여 분석하였으며, 인공 카드뮴 폐수는 시약급 질산카드뮴($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Duksan Pure Chemicals Co., Ltd.)을 이용하여 조제하였다.

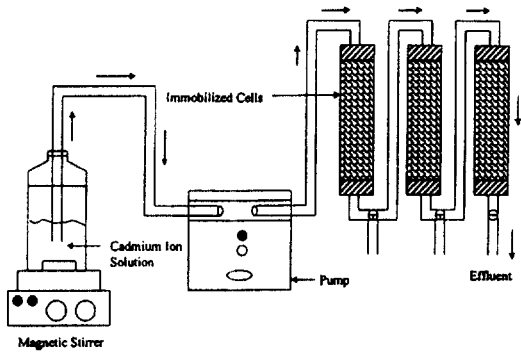


Fig. 2. Layout of a serial fixed-bed adsorption process.

2.4. 산성폐수의 중화실험

달걀껍질의 주 구성성분이 탄산칼슘인 것에 착안하여 산성폐수의 중화효과를 살펴보기 위한 실험을 수행하였다. 이를 위하여 10, 30 그리고 70g/l의 달걀껍질(35~60 mesh)과 pH가 조절된 인공 산성폐수 50ml를 100ml 삼각 플라스크에 넣고 25℃에서 200rpm으로 교반하면서 30분 간격으로 pH의 변화를 측정하였다(pH meter: ORION, 420A). 인공 산성폐수는 산의 종류에 따른 중화특성의 차이를 관찰하기 위하여 각각 1N의 HCl, H₂SO₄, HNO₃를 사용하여 제조하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 온도에 따른 달걀껍질의 물성 변화

달걀껍질을 흡착제로 이용하기 위한 준비 과정에서 처리온도에 따른 달걀껍질의 물성변화를 관찰하고자 내막 제거 및 수세만을 거친 달걀껍질을 105℃와 700℃에서 열처리하여 이들의 물적특성을 비교 검토하였다. 먼저 각 온도에서의 구조적인 특성을 조사하기 위하여 FT-IR 분석을 수행하였다(Fig. 3). 그 결과를 살펴보면 두 spectrum이 전체적으로 거의 유사한 형태를 보이고 있으나, 1,080cm⁻¹의 wavenumber 부근에서 상호 다른 형태의 absorption band가 나타난 것으로 관찰되었다. 즉 처리 온도가 105℃의 경우에 비해 700℃일 때 이 wave-

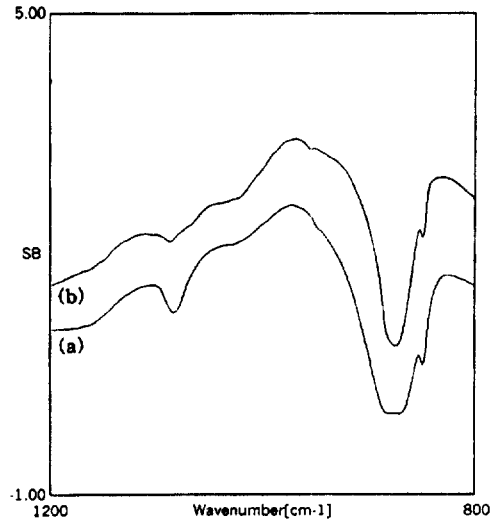


Fig. 3. FT-IR spectra of egg shell conditioned at (a) 105℃ and (b) 700℃ for 10min.

number에서 absorbance가 감소하는 것으로 파악되었는데, 이는 열처리 온도에 따라 달걀껍질의 구조 및 조성에 있어서 변화가 초래된 결과로 사료된다. 즉, 1,080cm⁻¹에서 나타난 band는 C-O bond의 symmetrical stretching mode에 기인한 것으로 파악되었는데,¹⁰⁾ 이는 700℃의 조건에서 달걀껍질의 주성분인 CaCO₃가 일부 CaO와 CO₂로 열분해되고 CO₂는 달걀껍질로부터 방출되기 때문인 것으로 보인다. 실제로 CaCO₃가 열분해되어 CaO로 전환되는 반응은 본 실험에서의 처리온도인 700℃보다 약간 낮은 온도에서 시작되는 것으로 알려져 있는데,¹¹⁾ 700℃에서 처리된 달걀껍질에 대한 FT-IR spectrum에서 미약하나마 여전히 C-O absorption band가 나타나고 있음은 달걀껍질중의 CaCO₃가 완전히 CaO로 전환되지 않았음을 의미하는 것이라고 간주된다. 따라서, 700℃에서는 달걀껍질의 주성분인 CaCO₃가 CO₂를 방출하면서 CaO로 전환되는 과정의 반응이 진행되고 있는 것으로 생각된다.

한편, 달걀껍질을 흡착제로서 이용하기 위해서는 그 비표면적이 중요한 factor이므로 일반적인 건조 온도인 105℃에서 BET 법을 사용하여 표면적을 측정하고, 이와 비교하기 위하여 700℃로 열처리한 후의 표면적 변화를 함께 조사하였다. 실제 폐수처리 공정에서 흡착제로 가장 널리 사용되고 있는 활

성탄의 경우 powder형과 granule형이 있는데, 이들 가운데 granule형의 활성탄은 그 잔류효과가 강해서 지속적으로 사용가능하며 또한 운반 및 취급 등이 용이하기 때문에 수처리공정에 더 많이 적용되고 있는 실정이다.^{12,13)} 따라서 현재 산업적으로 이용되고 있는 입상활성탄의 크기를 참고하여 달걀껍질을 35~60 mesh의 범위로 조절하였다. 35~60 mesh 범위에서 달걀껍질을 105°C와 700°C로 열처리한 경우, 각각 0.7351m²/g 및 0.7624m²/g의 비표면적이 관찰되었다. 이는 활성탄의 경우에 비해서는 상대적으로 작은 값이나, 이와 유사한 크기의 금속분말의 경우와 비교해 볼 때는 매우 높은 값을 알 수 있다. 이는 앞서 언급하였듯이 달걀껍질의 구조가 다공성의 형태이기 때문인 것으로 사료되며 따라서 효율적인 흡착을 위한 site를 충분히 제공할 수 있을 것으로 여겨진다. 700°C에서 처리한 경우 105°C의 경우보다 그 비표면적이 약간 증가한 것으로 나타났는데, 이는 고온에서의 국부적인 thermal cracking 및 CO₂의 방출로 인한 표면적의 변화에 기인하는 것으로 판단된다.

3.2. X-ray 회절분석 및 TGA/DTA 분석

달걀껍질의 구성성분이 대부분 CaCO₃로 되어 있다는 점을 감안하여 합성된 CaCO₃와 달걀껍질을 각각 X-ray Diffraction(XRD)으로 분석하여 비교하였다(Fig. 4). 우선 105°C에서 처리한 달걀껍질의 XRD 결과를 살펴보면, 2θ 값이 23.2°, 29.3°, 36.2°, 39.3°, 43.2°, 47.3°, 47.8°, 48.6°, 그리고 57.6° 등에서 peak가 나타나고 있음이 관찰되었는데 이는 CaCO₃의 XRD 특성 peak들과 거의 일치하는 것으로 파악되었다(Fig. 4(b)). 한편, 열처리 시 온도에 따른 성분의 변화를 검토하기 위하여 FT-IR 분석에서의 결과를 참고하여 700°C에서 처리한 달걀껍질의 XRD를 측정하였다(Fig. 4(c)). 그 결과 105°C의 경우와 거의 유사한 형태의 peak가 관찰되었는데, 이는 FT-IR 분석결과와 다소 차이를 나타내는 결과이다. 즉, FT-IR 분석의 경우는 700°C에서 달걀껍질의 CaCO₃의 일부가 분해되어 CaO로 전환되고 있음을 보이고 있었는데, XRD의 결과로는 이 온도에서 CaO의 존재를 파악할 수 없었다. 이는 두 분석방법의 특성에 기인하는 결과라

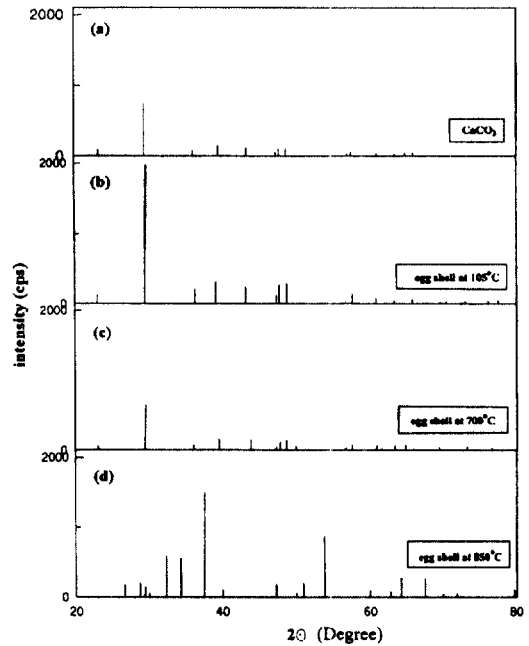


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of (a) CaCO₃ and egg shell powder conditioned at (b) 105°C, (c) 700°C, and (d) 850°C.

고 사료되는데, FT-IR의 경우는 시료의 양이 미량 사용되며 또한 시료를 감지하는데 있어 민감도가 큰 분석법으로 알려져 있다. 이에 반해 XRD는 시료가 상대적으로 많은 양이 필요하고 감지도 면에 있어서도 FT-IR의 경우에 비해서 낮은 것으로 파악되고 있으므로, 본 실험의 결과에서 보여지는 것처럼 열분해시의 미약한 변화가 peak로 관찰되지 않은 것으로 사료된다. 따라서 달걀껍질의 열분해에 따른 CaO로의 변화양상을 파악하기 위하여 실제로 TGA/DTA 분석에서 CaCO₃가 CaO로 완전히 전환되는 온도라고 간주되는 850°C에서 처리한 달걀껍질의 XRD pattern을 검토한 결과, CaO의 특성 peak와 거의 일치하는 것으로 나타났다(Fig. 4(d)).

한편, 온도에 따른 달걀의 열분해 특성 및 무게변화를 측정하고, 열처리 과정에서 열역학적 반응의 양상을 파악하기 위하여 TGA/DTA분석을 수행하였다. 먼저 Ar 분위기 하에서 측정된 결과를 살펴보면(Fig. 5), TGA 분석에서 상온에서 약 600°C에 이르기까지는 무게감량이 서서히 진행되는 것으로 나타났는데 이는 달걀껍질의 표면 및 내부구조에 잔

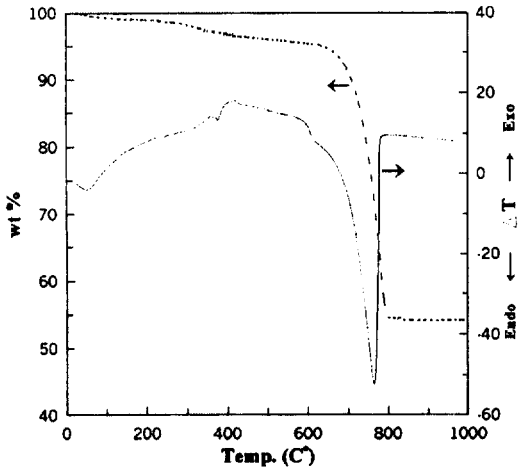


Fig. 5. TGA(---)/DTA(—)s for egg shell heated at 10°C/min rate in Ar gas condition.

류하는 미량의 유기물 분해에 의한 것으로 사료된다. 그 이상의 온도에서는 무게감량이 급격히 진행되며 약 800°C 정도의 온도에서 일정한 무게를 유지하는 것으로 관찰되었다. 이렇게 무게가 급격히 감소함은 달걀껍질의 열분해에 따른 CO₂의 탈리에 기인하는 것으로 사료된다.

달걀껍질의 주성분인 CaCO₃의 온도에 따른 열분해시 CO₂의 방출로 인한 이론적인 무게감량을 계산해 보면, 약 660°C에서 분해가 시작되어 CO₂가 완전히 방출되기까지의 무게감량은 약 43.97% (MW of CO₂/MW of CaCO₃=44.01/100.09=0.4397) 정도일 것으로 예측된다. 실제 Fig. 5에서 관찰되는 무게감량은 감량이 끝나는 지점의 초기 달걀껍질의 무게대비 54% 대 무게감량이 급격하게 시작되는 지점에서의 무게대비 95.5%의 비율로 실험결과로부터의 계산값은 이론상의 값과 거의 유사한 43.5% 정도인 것으로 나타났다.

이와 함께 고려한 DTA 분석의 결과는 약 600°C의 온도까지는 상대적으로 불규칙한 형태를 보이다가 약 660°C~800°C 사이에서 주된 흡열반응 peak를 형성하고 있음을 보이고 있는데, 이는 TGA의 결과와 함께 고려해 볼 때 CO₂의 방출에 의한 것으로 해석될 수 있으며 그 반응온도가 상호 일치하는 것으로 나타났다. 일반적으로 DTA에서 관찰되는 peak는 물질의 용해 및 비등, 그리고 고체물질의 구

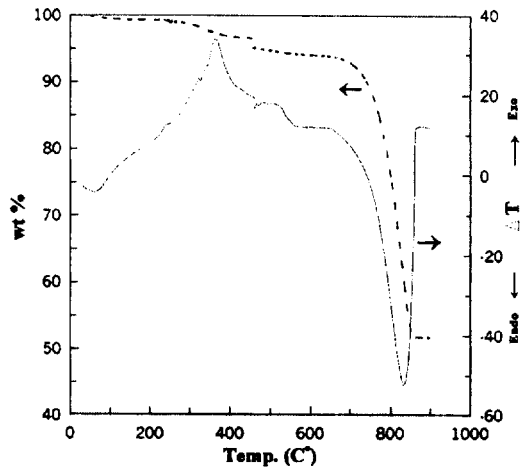


Fig. 6. TGA(---)/DTA(—)s for egg shell heated at 10°C/min rate in air condition.

조적인 전이 등을 포함하는 물리적인 변화와 함께, 물질 자체에서 일어나는 반응 및 물질과 분해된 산물과의 2차적인 반응을 포함하는 화학적 변화를 의미하는 것으로 생각할 수 있다.¹⁴⁾ 이러한 점을 고려해 볼 때, 본 실험에서 관찰되는 CO₂ 방출 이전의 온도에서의 복잡한 peak는 달걀껍질에 잔류해 있던 소량의 유기물 분해 등에 기인하는 것으로 사료된다.

Ar 분위기 하에서의 달걀껍질의 열분해 특성을 air 분위기에서의 분해양상과 비교 검토해보기 위해 air가 존재하는 상태에서 TGA/DTA 분석을 수행하였다(Fig. 6). 그 결과를 살펴보면, CO₂ 방출로 인한 무게변화가 약 660°C(초기 무게대비 93.5 wt%)와 850°C(초기 무게대비 51 wt%) 범위의 온도에서 관찰되는데 이에 따른 무게감량 정도는 약 45.5%인 것으로 나타났다. 이렇게 Air 분위기에서 무게감량이 더 증가하는 현상은 산소에 의한 달걀껍질내의 일부 고온 난분해성 물질 및 기타 유기물질들의 산화분해에 의한 것으로 사료된다.

3.3. 고정층에 의한 연속흡착

달걀껍질로 충전되어 있는 고정층에 50ppm 카드뮴 인공폐수를 연속적으로 통과시켜 각각의 흡착층 출구에서 폐수의 농도변화를 시간에 따라 측정하였

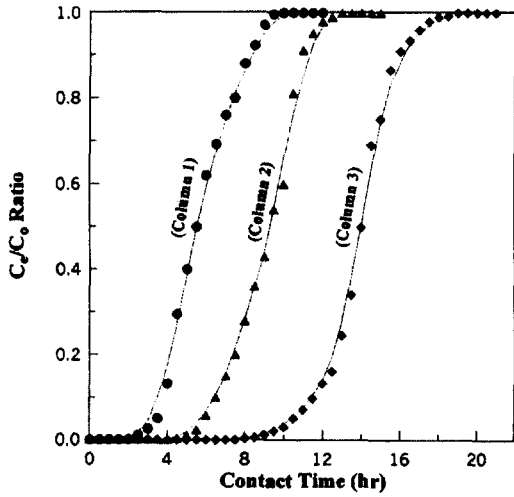


Fig. 7. The breakthrough curves of cadmium ion adsorption on egg shell in multiple fixed-bed process (conc. of Cd^{2+} : 50 ppm, size of egg shell: 35~60 mesh, temp.: 25°C).

다. Fig. 7의 결과를 살펴보면 반응시간이 증가할수록 유출수내의 카드뮴 이온의 농도(C_0) 대 초기 카드뮴 이온의 농도(C_0)의 비가 증가하여 일정시간이 경과한 후에 평형에 이르고 있음을 알 수 있다. 또한, 첫 번째 칼럼에서 차후의 칼럼으로 흡착이 진행됨에 따라 파과점에 도달하는 시간이 더 증가하는 양상을 보였다.

달걀껍질 충전층에 인공폐수를 통수하여 카드뮴 이온을 흡착시키면 액이 통과한 초기에는 순도가 좋은 처리수를 얻을 수 있다. 그러나, 처리수량의 증가에 따라서 column 유출수의 카드뮴 농도는 증가하여 파과점(breakthrough point)에 이르게 된다. 파과점을 넘어서 통수를 계속하면 처리수의 카드뮴 이온의 농도는 급격히 증가하여 원수의 농도에 가까워진다.¹⁵⁾

달걀껍질을 흡착제로 하여 카드뮴 이온을 흡착시킨 결과를 바탕으로 위의 관계식들을 이용하여 τ , N , 그리고 K_{ca} 를 도출하면 각 column에서의 값을 Table 1과 같이 정리할 수 있다.

다음의 결과에서도 보여지듯이 주어진 이상적 파과시간에 대한 실제 파과시간의 비(τ), 총괄 이동단위수(N), 그리고 물질전달계수(K_{ca})의 값이 column 1에서 column 3으로 진행됨에 따라 증가하고 있음

Table 1. Values of τ , N , and K_{ca} for each column

	τ	N	K_{ca} (s^{-1})
column 1	0.627	4.29	0.17
column 2	0.638	4.42	0.18
column 3	0.749	6.37	0.25

이 관찰되었다. 먼저, τ 값은 물질전달속도를 일정하게 하였으므로 모든 경우에 있어 1보다 작은 값으로 나타났고, 카드뮴 이온의 흡착이 차후 단계의 column으로 이동함에 따라 물질전달저항은 줄어들어 실제 파과시간이 더 길어짐으로써 그 값이 점차 증가하는 것으로 사료된다. 또한, 총괄 이동단위수(N)와 물질전달계수(K_{ca})값도 흡착 column의 수를 거듭할수록 증가하고 있는 것은 연속흡착에 따른 물질전달의 분배효과에 의한 것으로 파악할 수 있다.

한편, 전체 흡착층에 대한 실제 물질전달에 사용된 층의 분율을 각 column에 대해서 산출해 보면 62.8%(column 1), 63.8%(column 2), 75.0%(column 3)인 것으로 나타났다. 물질전달 영역이 흡착층의 길이에 비하여 상대적으로 좁으면 파과곡선의 기울기가 커지며 파과점에서 흡착제 용량의 대부분이 이용된다. 반면에 물질전달 영역이 확장되면 곡선의 기울기가 완만해지고 파과점까지의 흡착제 이용량이 감소하게 된다. Fig. 7의 결과를 살펴보면 column이 진행될수록 흡착곡선의 기울기가 점차 완만해지고 있는 바, 이는 물질전달 영역이 증가되고 있음을 의미하는 것으로 생각할 수 있다. 따라서, column의 재생에 소요되는 에너지비용의 절감 및 흡착효율의 증가를 위해서는 column의 수를 감소시키는 것이 바람직하나 폐수의 처리효과만을 고려할 때 적절한 수 이상의 column이 요구될 것으로 사료된다.^{15,16)}

3.4. 폐달걀껍질의 중화효과

중금속을 함유하고 있는 폐수 중에는 산성을 나타내는 경우가 많을 것으로 여겨지는데, 폐달걀껍질은 약 95% 이상이 $CaCO_3$ 로 구성되어 있으며 이들 $CaCO_3$ 는 비교적 낮은 용해도를 가지기 때문에¹⁷⁾ 이를 폐수처리에 이용시 식 (6)~(7)에 나타난 바와

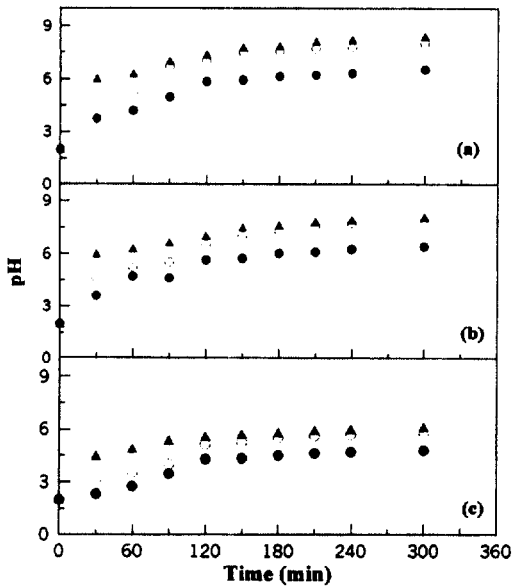


Fig. 8. Variation of pH as a function of time for different mineral acid solutions: (a) HCl, (b) HNO₃, and (c) H₂SO₄ (conc. of Cd²⁺: 25 ppm, size of egg shell: 35~60 mesh, amount of egg shell: 10g/l(●), 30g/l(○), and 70g/l(▲), temp.: 25°C).

같이 CO₂를 포함하고 있는 물과 반응하여 알칼리를 생성하므로⁵⁾ 산성폐수를 중화시킬 수 있는 효과를 얻을 것으로 사료된다.

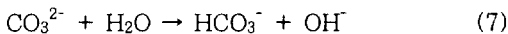
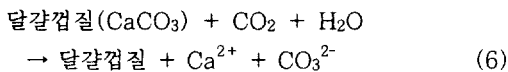


Fig. 8(a)~(c)는 폐달걀껍질의 양에 따른 산성폐수의 pH변화를 나타낸 것이다. 실험에 사용된 산성폐수는 HCl, H₂SO₄, 그리고 HNO₃를 사용하여 제조되었는데, 각 반응시간에서 카드뮴 산성폐액은 폐달걀껍질(CaCO₃)의 용출로 인해 pH가 상승하는 현상이 관찰되었다. 이들 산성폐수의 중화 정도의 차이를 살펴보면 HCl과 HNO₃의 경우 거의 비슷한 양상을 나타낸 반면, H₂SO₄에 대해서는 pH 상승 정도가 상대적으로 낮게 나타난 것으로 관찰되었다. 이는 H₂SO₄와 CaCO₃의 반응에 의한 CaSO₄의 생성에 의한 것으로 사료되는데, 즉 CaSO₄가 미반응

달걀껍질의 표면에 불용성 피막을 형성하여 그 중화효과를 감소시키기 때문인 것으로 생각된다. 또한, 각 산성폐수의 경우에 대해 달걀껍질의 양이 증가할수록 더 높은 중화효과를 보였으며 중화반응시간이 경과함에 따라 pH 증가율은 감소하는 것으로 관찰되었다.

4. 결론

본 연구에서는 폐달걀껍질의 재활용을 위한 기초자료로서 그 물성을 조사하고 이를 폐수처리에서 중화 및 흡착제로 이용하기 위한 가능성을 평가하기 위하여 칼럼식 흡착실험과 회분식 중화실험을 수행하였으며, 이를 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 처리온도에 따른 달걀껍질의 구조변화 및 열분해 특성 등을 검토해보기 위하여 105°C와 700°C에서 각각 FT-IR, BET, XRD, 그리고 TGA/DTA 분석을 수행한 결과, 각 온도에서 다소 물성이 변화되는 양상을 나타냈으며 이를 통해 전처리나 열분해시 달걀껍질의 특성 변화를 예측할 수 있었다.
- 2) 3단계 연속 흡착칼럼을 이용한 파과 및 흡착 실험을 통하여 흡착시간에 따라 일정 농도의 카드뮴 폐수의 흡착 정도와 파과시간을 관찰하였으며, 흡착칼럼이 진행됨에 따라 파과점이 연장되는 현상이 나타났다.
- 3) 달걀껍질의 흡착층에 대한 카드뮴 이온의 물질전달의 정도를 산출하기 위하여 각 흡착칼럼 당 물질전달계수를 측정하였으며, 흡착층의 분배효과에 의하여 흡착칼럼이 진행됨에 따라 물질전달 영역이 확장됨을 파악하였다.
- 4) 달걀껍질의 주성분이 CaCO₃로 이루어져 있음에 착안하여 중화효과를 검토해 본 결과, 중화제로서의 효과가 있는 것으로 확인되었으며 산의 종류에 따라서 중화양상이 다르게 나타나는 것으로 관찰되었다. 이를 통해 중금속을 함유한 산성폐수에 달걀껍질을 수처리제로 적용시 중화와 흡착의 효과를 동시에 얻을 수 있고 폐기물을 활용할 수 있다는 점에서 의의가 있을 것으로 사료된다.

기 호 설 명

- ϵ : external porosity of adsorbent
 L : length of adsorption fixed-bed(m)
 c : molar concentration of adsorbate(mol/l)
 t : reaction time(hr)
 ρ_p : density of adsorbent particle(mg/cm³)
 W : amount of adsorbate adsorbed at equilibrium(mg/g)
 u_0 : volumetric flow rate of solution(ml/min)
 K_{ca} : mass transfer coefficient(sec⁻¹)
 c^* : equilibrium concentration of adsorbate (mg/l)
 τ : the ratio of practical breakthrough time to ideal breakthrough time
 N : total transfer unit
 W_{sat} : saturated amount of adsorbate adsorbed (mg/g)
 c_0 : initial concentration of adsorbate(mg/l)

참 고 문 헌

1. 축협중앙회, 조사보고서 98-7, 98년도 축산관측연보(1998).
2. William, J. S., Owen, J. C., Egg Science and Technology, Food products Press, pp. 105~109(1995).
3. Haresign, W., Cole, D. J., Recent Advances In Animal Nutrition, Butterworths, pp. 39~47(1987).
4. 栗田惠輔, "Chitin 誘導體의 調製," 化學工業, **10**, 9~17(1991).
5. 이무열, 계겹질을 이용한 납의 생물체거, 한국과학기술원 석사학위논문(1995).
6. 김형석, 송동근, 성낙창, "폐굴겹질에 의한 산성도금폐수의 연속 중화시 중금속 제거 특성," 자원리싸이클링학회지, **7**(3), 36~41(1998).
7. Jha, I. N., Iyengar, L., "Removal of cadmium using chitosan," *J. Envir. Eng.*, **114**(4), 962~974(1988).
8. Muzzarelli, R. A. A., Tubertini, O., "Chitin and chitosan as chromatographic supports and adsorbents for collection of metal ions from organic and aqueous solutions and seawater," *Talanta*, **16**, 1571~1577(1969).
9. 김승재, 김진환, 김영주, 단위조작, 동화기술, pp. 309~325(1996).
10. Hair, M. L., Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry, Marcel Dekker, Inc., New York, p. 206(1967).
11. Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., Fundamentals of Analytical Chemistry, Saunders College Publishing, New York, pp. 84~85(1992).
12. 北川陸夫, 活性炭水處理技術と管理, 日刊工業新聞社(1987).
13. Tsai, W. T., Chang, C. Y., Ho, C. Y., Chen, L. Y., "Simplified description of adsorption breakthrough curves of 1,1-dichloro-1-fluoroethane(HCFC-141b) on activated carbon with temperature effect," *J. Colloid & Interface Science*, **214**, 455~458(1999).
14. Pope, M. I., Judd, M. D., Differential Thermal Analysis, Heyden & Son Ltd., pp. 30~43(1977).
15. Mcketta, J. J., Unit Operations Handbook, Marcel Dekker, Inc., New York, pp. 133~279(1993).
16. Chang, J. S., Huang, J. C., "Selective adsorption/recovery of Pb, Cu, and Cd with multiple fixed beds containing immobilized bacterial biomass," *Biotechnol. Prog.*, **14**, 735~741(1998).
17. Ziemkiewicz, P. F., Brant, D. L., Skousen, J. G., "Acid mine drainage treatment with open limestone channel, successes and failures : applying research results to insure reclamation success," in *Proc. of 13th Annual Meeting, Amer. Soc. Surface Mining & Reclamation*, pp. 367~374(1996).