보안과제( ), 일반과제(○) 과제번호 : 20070446

김치공장 절임공정 염수 재사용을 위한 광촉매 고도산화 시스템 개발에 관한 연구

(Development of pressurized photo-catalyst advanced oxidation process system for recycling saltwater in Kimchi plant)

S&P환경기술

농 림 수 산 식 품 부

제 출 문

농림수산식품부 장관 귀하

이 보고서를 “김치공장 절임공정 염수 재사용을 위한 광촉매 고도산화 시스템 개발에 관한 연구” 과제의 보고서로 제출합니다.

2009 년 5 월 30 일

주관연구기관명 : S&P 환경기술
주관연구책임자 : 심 종 섭
연 구 원 : 이 금 권
연 구 원 : 차 충 호
연 구 원 : 손 순 옥
연 구 원 : 유 승 준
위탁연구기관명 : 전 남 대 학 교
위탁연구책임자 : 최 영 수
연 구 원 : 구 경 본

요 약 문

Ⅰ. 제 목

김치공장 절임공정 염수 재사용을 위한 광촉매 고도산화 시스템 개발

Ⅱ. 연구개발의 목적 및 필요성

가 연구개발의 필요성

최근 우리나라에 있어 김치는 생활여건 변화에 따라 주부에 의해 가정에서 가정용으로 소량 제조되어 오던 방식에서 대량 생산시스템에 의해 생산 유통되는 방식으로 급격히 변화되고 있다. 2000년도 초부터 중국에서 값싼 수입김치가 대거 유입됨으로써 김치 종주국인 우리나라의 김치산업이 위협받고 있으며, 2006년 12월 관세청과 무역협회 통계에 의하면 동년 1월~10월 김치수입액은 7,302만 달러인 반면 수출액은 5,837만 달러에 그쳐 1,465만 달러 적자를 기록한 것으로 나타났다. 더구나 이제 국내시장에서 중국산 김치 점유율이 30%에 육박하고 있다.

이와 같이 국산 김치가 경쟁력을 상실해가는 주요 이유로는 국산 김치의 제조경비 중 인건비와 재료비가 차지하는 비율이 높아 중국산에 비해 제조원가가 2배정도에 달하기 때문이다. 따라서 국산 김치의 중국산 김치에 대한 경쟁력 제고 방안이 절실한 실정으로 김치제조공정의 자동화와 더불어 재료비를 절감하는 방안이 우선적으로 요구되고 있다.

김치 제조에서 필수적인 절임공정에서 사용되는 소금은 일반적으로 재활용되지 못하고 폐기되고 있어 폐기되는 염수 속에 남아있는 소금으로 인해 경제적, 환경적 손실이 초래되고 있다. 따라서 한번 사용된 염수를 다시 깨끗한 염수로 다시 재사용하는 방안이 필요하다. 염수의 재사용은 김치공장의 절임공정에 사용되는 소금의 양을 줄여 김치 제조비용을 감소시킬 수 있어 경제적일 뿐만 아니라 염분을 포함한 폐수 발생을 최소화할 수 있어 친환경적인 방안으로 평가받고 있다.

김치공장 염수 중의 COD, 탁도, 색도, 일반세균을 제거하는 기술로는 기존의 단순 여과공정, 활성탄 흡착공정, 오존 산화공정 등을 이용한 절임염수 재사용 기술보다 산화력이 강력한 OH라디칼을 이용하는 고도산화기술을 이용하는 기술과 같은 절임 염수 중의 오염물질을 빠르게 제거할 수 있는 친환경적인 기술이 요구되고 있다.

김치 제조원가 절감의 측면에서 일부 김치공장에서는 절임공정에서 사용한 염수를 단순 여과 처리하여 재이용함으로써 절임 염수 중 이물질 및 미생물의 오염으로 인해 절임 배추의 품질 및 김치의 맛, 향, 저장성에 영향을 미칠 수도 있다. 따라서 김치 생산 공정에 적용 가능한 효율적인 절임 염수 재사용 시스템을 개발하여 염수 재사용에 따른 경제적인 효과, 위생적 김치 생산을 통하여 수출 및 소비확대, 식품위생 인증기준인 HACCP 인증에 기여할 수 있는 염수 재사용 기술 개발이 필요하다. 본 연구 개발의 목적은 김치공장 절임공정 연수재활용을 위한 광촉매고도산화 시스템 개발에 있다.

Ⅲ. 연구개발 내용 및 범위

1. 염수 재사용 관련기초조사 및 김치 품질에 영향이 없는 재사용 염수 수질목표 확립

2. 염수 재사용 시스템 설계 인자 도출 및 단위공정 최적화

3. 염수 재사용 Pilot plant 시운전 및 성능평가

4. 염수 재사용 시스템 현장 적응성 평가 및 경제성 검토

Ⅳ. 연구개발결과

김치공장 절임 염수 재사용시스템은 염수 중에 함유된 냄새, 색상 및 탁도 유발물질, 세균류를 제거하는 목적으로 산화력이 강력한 OH라디칼의 생성량을 극대화할 수 있는 가압 광촉매 고도산화공정 기술은 미세입자 등의 부유물질로 이루어진 탁도 유발물질을 제거하는 전처리공정과 배추 절임과정에서 조직으로부터 유출된 유기물질 등의 색도 유발물질을 제거하는 광산화분해반응공정, 오존을 염수와 함께 가압시켜 용해시키는 용해공정

및 미반응 오존을 분해하여 대기로 배출시키는 폐오존 분해공정으로 구성하였다.

가압 고도산화반응공정의 가압된 반응물을 상압으로 떨어뜨리는 부수적인 반응공정을 이용하는 미반응 용존 오존부상법에 의해 1㎛ 필터로도 탁도가 개선되지 않는 미세입자를 제거하는 전처리 공정에서 염수 탁도의 50% 까지 제거할 수 있는 공정 기술을 개발하였으며, 이는 마이크로 필터를 사용하는 공정이 필터를 자주 교환해주어야 하는 등의 불편함 없이 연속적으로 사용할 수 있는 이점이 있다.

개발된 염수 재사용공정을 거친 염수는 모든 조건에서 세균과 냄새가 거의 완벽하게 제거되었으나 탁도 및 색도, COD 제거 성능은 작동조건에 영향을 받는 것으로 나타났다. 투입된 오존량과 반응시스템 내부에 체류하는 시간이 증가될수록 효율이 증가됨을 확인하였으나, 이는 염수 재사용시스템의 용량 증대 또는 염수 처리량과 밀접한 상관성을 가지기 때문에 냄새와 세균을 제외한 탁도 및 색도, COD 등에 대해서는 김치 품질에 영향을 주지 않는 범위로 목표치를 설정하여 김치 공장별로 조절할 수 있는 시스템을 개발하였다.

개발된 시스템의 성능을 평가하기 위하여 김치공장에서 현장 성능평가 실험을 실시하였으며, 염수 재사용공정을 통과한 염수의 성분 분석 결과는 염수의 탁도, 색도, COD 등에서 모두 우수한 결과를 나타내었다. 또한 김치공장의 4회 절임에 사용한 절임 염수(탁도 80, 색도 700, COD 45)를 고도산화공정으로 처리한 절임 염수(탁도 20, 색도 200, COD 40)와 단순여과공정으로 처리한 염수를 이용하여 절인 절임배추와 이 절임배추로 담근 김치의 맛을 평가하였다. 이를 위해 기존의 방식과 재사용시스템을 이용한 김치와 절임배추 각각 1kg 씩을 준비하여 10개 가정에 품질 평가를 요청한 결과 단순여과처리 염수로 절인 배추김치보다 고도산화공정에 의해 정제된 염수로 절임한 김치의 선호도가 90%이상 높게 나타났다. 따라서 광촉매 고도산화 시스템을 사용한 염수가 절임배추 및 김치 품질 향상에 긍정적 영향을 미치는 것으로 판단되었다.

Ⅴ. 연구 성과 및 성과활용 계획

본 연구에서는 김치 공장의 김치 제조공정 중 배추절임공정에 사용되는 염수의 재활용을 위해 2 ton/day 생산규모의 광촉매 고도산화 시스템을 개발하였다. 개발된 시스템은 냄새, 색도, 탁도, 세균수 등의 분석과 관능검사를 통해 그 성능을 평가하였다. 성능평가 결

과 개발된 시스템을 사용한 염수의 성분분석에서 우수한 결과를 나타내었을 뿐 아니라 절임배추 및 김치 품질 평가에서도 긍정적 영향을 미치는 것으로 나타나 염수재활용으로 인한 소금사용 절감에 따른 김치 제조업체의 원가절감과 HACCP 인증과 같은 품질인증에 필수적인 공정으로 사용이 가능한 것으로 판단되었다. 개발된 시스템은 김치공장 규모로 개발되어 바로 현장 보급이 가능하므로 지속적인 홍보를 통한 실용화를 적극 추진할 계획이다.

SUMMARY

Saltwater is usually disused after one time use in Kimchi plants. Wasted saltwater causes salt loss and environmental pollution. A recycling system of used saltwater for salting cabbages is necessary to prevent economical loss in case of mass production of Kimchi. The saltwater recycling technology consisted of conventional processes such as filtering process, absorption process of activated carbon, and ozone oxidation process can be used for controlling COD, bacteria elimination, APHA color unit, turbidity, and odorimetry. However, an echo-friendly technology such as the advanced oxidation technology is considered as a more effective technology for the saltwater recycling. The advanced oxidation technology taking advantage of OH radicals can remove pollutants in recycling saltwater.

An effective saltwater recycling system is expected to help reduce the large amount of salt in salting process and strengthen price competitiveness of KImchi enterprise. Consequently, the system can also make important contributions to consumption promotion, booming exports and HACCP certification. Therefore, this study was carried out to develop an advanced oxidation photo-catalyst system for recycling saltwater in the Kimchi plant.

Processes of the developed saltwater recycling system are consisted of pre-treatment process, pressurizing process, photo-oxidation decomposition reaction process, and wasted ozone decomposition unit. The pre-treatment eliminates turbidity-causing materials consisted of suspended particles. The photo-oxidation decomposition reaction removes organic matters from cabbages during salting process. The pressurizing process makes dissolved ozone into saltwater by pressurization. The wasted ozone decomposition decomposes unreacted ozone and discharges it to the air.

The developed pre-treatment process reduced the turbidity of wasted saltwater up to 50% from 80% of the turbidity. Generally, the minute particles in the saltwater can not be removed with 1㎛-filter by air flotation process. This developed process enables continuous the pre-treatment operation without periodic replacement of filters.

Bacteria and smell of recycled saltwater were mostly removed in all operational conditions after going through the advanced oxidation photo-catalyst system. On the other hand, turbidity, APHA color unit, and COD were influenced by operational conditions. The efficiency of those indices were increasing as residence time is increasing. Because those have close relations with the capacity of the system and the flow rate of recycling saltwater, the recycling system was designed so that the control performance of turbidity, APHA color unit, and COD could satisfy the level that did not deteriorate the quality of Kimchi made with the recycled saltwater.

Performance tests for the developed system were carried out in Kimchi manufacturing plants. The results showed excellent filtering performances for all indices of turbidity(NTU), APHA color unit(CU), and COD. Also, cabbages and Kimchi salted with recycled saltwater(turbidity: 20, APHA color unit : 200, COD: 40) were compared with other cabbages and Kimchi salted with un-recycled saltwater(turbidity: 80, APHA color unit : 700, COD: 45) by sensory tests. The results of the sensory tests showed that 90% of tasters gave preference to salted cabbages and Kimchi made with recycled saltwater. Therefore, it was concluded that the developed system of the advanced oxidation photo-catalyst system could help improve the quality of salted cabbages and reuse saltwater for cutting down the cost of production.

CONTENTS

Chapter 1 General scope of the study

Section 1 Objectives

Section 2 Background

1. Necessities of the study
2. Economic and industrial importance of the study
(1) Economic importance
(2) Industrial importance

Section 3 General scope for the recycling system of salt water

1. Review of related systems and target quality of recycling salt water
2. System design and optimization of unit processes
3. Scale up of the oxidation system by photo-catalysis
4. Practical applications and feasibility analysis
5. Development of an advanced oxidation system by photo-catalysis

Chapter 2 State of the arts

Chapter 3 Contents and results of the study

Section 1 Theoretical review

1. Specifications of wasted saltwater according to types of Chinese cabbages
2. Specifications of saltwater for Kimchi
3. Advanced oxidation process
(1) Advanced oxidation process

(2) Advanced oxidation photo-catalyst technology
(3) Photo-catalyst supporter and coated photo-catalyst supporter
4. Photo-oxidation reaction system
(1) Quartz tube
(2) Ultraviolet lamp
(3) Photo-catalyst supporter
(4) High pressure reactor

Section 2 Design of the advanced oxidation process

1. Pre-treatment process and post-treatment process
2. Pressure process
3. Photo-oxidation decomposition reaction
4. Wasted ozone decomposition

Section 3 Experimental designs

1. Materials and methods of the experiment
2. COD(Chemical oxygen demand)
3. Bacteriological examination
4. APHA color unit
5. Turbidity
6. Odorimetry
7. Estimation of Kimchi and salted Chinese cabbages

Section 4 Results and discussions

1. Specifications of saltwater recycling systems
(1) Pre-treatment of air flotation process
(2) Effects of saltwater recycling process by ozone oxidation reaction
2. Development of a saltwater recycling system with advanced oxidation process

for Kimchi
(1) Small-sized saltwater recycling system with advanced oxidation process
(2) Pressure effect
(3) Effect of flow rates of saltwater
(4) Effect of density and flow rates of ozone
3. Performances of the developed system
4. Control system of advanced oxidation photo-catalyst system

Chapter 4 Achievements and contributions

Chapter 5 Scheme to utilize research results

Chapter 6 References

목 차

제 1 장 연구개발과제의 개요

제 1 절 연구개발의 목적

제 2 절 연구개발 필요성

1. 연구개발의 필요성 및 경제적·산업적 중요성

가 연구개발의 필요성
(1) 식문화의 급속한 변화
(2) 중국산 수입김치의 대량 유통으로 김치 종주국 위협
(3) 국내 김치산업의 높은 제조 원가
(4) 염수 재사용 처리시설 가동에 따른 비용 증가
(5) 폐 염수 방류에 따른 환경오염 및 농작물 피해예상
(6) 현장에 적용하기 곤란한 기존 전기투석을 이용한 염 회수법
(7) 다량의 오존을 필요로 하는 오존 단독 염수 재사용 시스템
(8) 광산화분해반응의 OH라디칼을 이용한 절임 염수 재사용 시스템이 최적

나. 기술의 경제적 중요성
(1) 중국산 저가 수입김치 증가로 국내 김치 제조회사 가격경쟁력 강화 필요
(2) 절임공정에 사용하는 소금 및 용수 재사용으로 인한 비용절감
(3) 김치공장의 무한한 시장 잠재력

다. 기술의 산업적 중요성
(1) 중국산 수입김치로 인해 침체된 국내 김치산업 활성화에 기여
(2) 기타 장 및 염장 식품 산업에 기여
(3) 염분 축적으로 인한 작물피해 등 환경오염 발생 최소화
(4) 위생적인 김치식품 제조에 기여

제 3 절 연구개발 범위

1. 염수 재사용 관련기초조사 및 수질목표 확립
2. 염수 재사용 시스템 설계 인자 도출 및 단위공정 최적화
3. 염수 재사용 광산화분해반응 장치 Scale up
4. 염수 재사용 시스템 현장 적응성 평가 및 경제성 검토

제 2 장 국내·외 기술개발 현황

제 1 절 절임 염수 재사용 기술의 국내·외 현황

1. 오존을 이용한 염수재사용 시스템
2. 전기투석법을 이용한 염제거 공정
3. 단순여과 처리에 의한 염수 재사용
4. 여과 및 활성탄 흡착에 의한 염수 재사용
5. 오존산화공정을 이용한 절임 염수 재사용
6. 역삼투막 여과 공정을 이용한 절임수 재사용 공정

제 2 절 연구개발 대상 기술의 국외 현황

제 3 장 연구개발 수행 내용 및 결과

제 1 절 이론 및 문헌연구

1. 채소종류에 따른 김치절임 염수 특성분석
2. 김치 절임수 관련 자료조사
3. 고도산화공정(AOP, Advanced Oxidation Process) 특성
 가. 고도산화공정이란?
 나. 광촉매 고도산화공정 기술
 다. 광촉매 및 광촉매코팅 담체
4. 광산화반응 시스템
 가. 광촉매 고압 반응장치
5. 절임 염수의 고도산화반응(AOP)에 의한 재사용공정 개요
 가. 전처리 및 후처리 공정
 나. 가압 공정
 다. 미반응 폐오존 분해시스템

라. 광산화분해반응 시스템
마. 폐오존 분해공정

제 2 절 실험 개요 및 방법

1. 김치 절임 염수 재사용 공정 실험 개요
2. COD(Chemical oxygen demand; 화학적 산소요구량) 분석
가. 실험개요
나. 실험방법
(1). 일반세균수
(2). 색도
(3). 탁도
(4). 냄새
(5). 김치 및 절임배추 평가

제 3 절 실험결과 및 고찰

1. 기존 절임 염수 재사용 시스템 비교
가. 공기/오존 부상법(Air Flotation)에 전처리 공정
나. 오존산화반응에 의한 김치 절임폐수 재사용 공정 효과 비교
다. 미반응 배출 오존 분해장치 개발

2. 고도산화공정 기술에 대한 김치 절임 염수 재사용 시스템 개발
가. 소형 Pilot 고도산화공정 시스템에 의한 절임 염수 재사용 연구
나. 기타 김치 절임수의 탁도 및 색도 제거 효과

3. 염수 재사용 광촉매 고도산화공정 제어시스템 개요
가. 장치의 구성
나. 전기, 전자 제어부 구성

4. 고도산화설비 실용화 시운전 결과로 부터 상용화 설비 설계자료 확보
가. 각 단위공정별 최적 설계조건 규명 및 확립
나. 개발 시스템 상용화 설계 기술 확보

5. 실용화 염수 재사용 시스템 현장 적용성 평가

가. 시스템 구성
나. A 김치공장 현장 적용 평가
다. A 김치공장 2차 평가
라. B 김치공장 평가
마. 절임 배추 및 김치 소비자 평가

제 4 절 결론

제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

제 1 절 연구개발 목표의 달성도
1. 김치공장 절임 염수 재활용 수질 목표 확립 및 소형 고도산화시스템 개발
가. 분석방법 조사와 염수폐수 성상 및 재활용 염수 수질목표 확립
나. 염수 재활용 오존 시스템의 성능 분석
다. 염수 재활용 광산화반응 시스템 재발
라. 광산화반응 오존 용해 시스템 개발
마. 염수 재활용 광산화 반응 0.2톤/일 시스템 개발

2. 염수 재활용공정 전처리공정 및 광산화반응 실용화 시스템 개발
가. 실용화 시스템 제어시스템 개발
나. 미반응 배출 오존 분해 장치개발
다. 용존오존부상법 적용 전처리 공정개발
라. 염수 재활용 실용화시스템 (2ton/day) 성능평가 및 경제성 분석
마. 상용화 시스템(10～20ton/day) 설계자료 확보

제 2 절 관련분야의 기술발전에의 기여도

제 5 장 연구개발 성과 및 성과활용 계획
1. 실용화·산업화 계획
2. 교육·지도·홍보 등 기술확산 계획
3. 특허, 논문 등 지식재산권 확보계획
4. 추가연구, 타 연구에 활용 계획

제 6 장 참고문헌

제 1 장　연구개발과제의 개요

제 1 절　연구개발의 목적

김치공장 절임공정 염수 재사용을 위한 광촉매 고도산화 공정 실용화 시스템 개발

제 2 절　연구개발 필요성

1. 연구개발의 필요성 및 경제적·산업적 중요성

가 연구개발의 필요성

(1) 식문화의 급속한 변화

우리나라에 있어서 김치는 식탁에 가장 기본적으로 올라가는 전통 식품으로 생활여건 변화에 따라 가정에서 주부에 의해 가용으로 제조, 식용되어오던 방식에서 현대의 기술과 접목된 대량 생산시스템에 의해 생산 유통되는 방식으로 전환되고 있으며 이와 같은 추세는 더욱 심화될 것으로 추정되며, 이에 따라 김치의 경우도 가정 소량 제조하던 패턴이 점차 대량 김치 제조업체의 제품을 사용하는 추세로 급속하게 변화되어가고 있음.

(2) 중국산 수입김치의 대량 유통으로 김치 종주국 위협

2000년도 초부터 중국에서 값싼 수입김치가 대거 유입됨으로써 김치 종주국인 우리나라의 김치가 위협을 받고 있으며, 특히 급식소, 요식업소와 같이 다량의 김치를 소비하는 업체의 경우 국산 김치가 안전성 및 맛 등의 품질에서 월등하지만 가격경쟁력에 있어서 국산 김치가 중국산 김치에 밀려 김치 시장 점유율 하락을 가속시키고 있다. 김치 종주국으로서 김치산업을 발전시키기 위한 대한 대응방안이 절실한 실정임.

(3) 국내 김치산업의 높은 제조 원가

국산 김치는 중국산에 비해 제조원가가 2배정도 비싸 가격 경쟁이 어려운건 당연한 현실로 김치산업이 침체되는 가장 큰 이유는 김치의 가격경쟁력이 낮다는 점이며, 김치의 제조경비 중 인건비와 재료비가 차지하는 비율이 높아 김치제조공정의 자동화와 더불어 재료비를 절감하는 방안이 우선적으로 개선되어야 할 필요성이 있음.

(가) 염수 재사용 처리시설 가동에 따른 비용 증가

염수 재사용 처리시설이이 없는 경우 단순여과 처리하여 재사용함에 따라 절임 염수 중 이물질 및 미생물의 오염으로 인해 절임배추의 품질 및 김치의 맛, 향, 저장성에 영향을 미칠 수 있고, 염수는 폐기처분하고 다시 깨끗한 염수를 제조하여 사용하여야 하므로 이에 대한 비용은 막대함으로 김치 생산 공정에 적용 가능한 효율적인 절임 염수 재사용 시스템을 개발하여 염수 재사용에 따른 경제적인 효과와 아울러 위생적 김치 생산 기술 확보 시급.

(나) 폐 염수 방류에 따른 환경오염 및 농작물 피해예상

영세한 김치가공업체의 경우 많은 염수처리 비용과 처리가 가능한 공간을 확보하여야 함으로 처리시설을 갖추고 있는 경우가 드물어 적절한 희석을 통해 방류함으로써 농작물 및 환경에 악영향을 미칠 수 있음.

(4) 김치의 가격경쟁력을 높이기 위한 김치공장 염수 재사용 기술 개발 필요

김치 절임공정에 사용되는 소금 및 용수의 비용을 줄이고 처리시설 설치 및 유지에 따른 비용 및 공간을 최소화할 수 있는 친환경적인 기술개발이 필수적임.

(5) 현장에 적용하기 곤란한 기존 전기투석을 이용한 염 회수법

(가) 전기투석을 이용한 염 회수법 현장 적용 불가

김치공장에서 발생되는 절임폐수를 정밀여과를 통해 전처리한 후 이온에 대한 선택성을 가지고 있는 막과 직류전원의 전위차를 이용하여 전기 화학적으로 이온을 분리하는 전기투석 방법으로 염을 분리하여 다시 절임수로 재이용하는 기술로서 비용 문제와 복잡한 운전변수로 상용화가 되지 못하고 있음.

(나) 정밀여과공법에 의한 염수 재처리 한계성

정밀여과를 이용하였다 하더라도 막 fouling의 우려가 있으며 현장 적용시 잦은 필터 교체와 세균 및 냄새 등에 대한 문제점으로 현장 적용이 어려움

(6) 다량의 오존을 필요로 하는 오존 단독 염수 재사용 시스템

(가) 설치비용과 유지비용이 많아 현장 적용 어려움

염수 재사용을 위한 냄새, 세균, 색상 등의 오염물질 제거에 오존의 산화력을 이용한 시스템으로 다량의 오존이 소모되는 특징으로 대형 오존발생장치가 필요하기 때문에 이에 대한 설치비용과 유지비용이 많아 현장 적용에 문제가 있음.

(나) 오존 단독 시스템 저효율성

오존만 이용하였을 경우 투입된 오존량에 비해 COD, 탁도, 색도 등 높은 제거율이 낮아 운전비용 및 투자비가 높고, 또한 대기 중으로 배출되는 미반응 오존이 많아 이를 분해하는 장치에 상당한 에너지가 소모되어 이에 대한 비용을 고려 해야하는 문제점이 있음.

(7) 광산화분해반응의 OH라디칼을 이용한 절임 염수 재사용 시스템이 최적

(가) OH라디칼의 산화력을 이용한 광산화반응이 효과적

산화력이 강력한 OH라디칼을 이용하여 절임 염수 중의 오염물질을 빠르게 제거할 수 있는 광촉매 광산화반응시스템은 김치공장 염수 중의 COD, 탁도, 색도, 일반세균 등의 제거에 효과적임.

(나) 염수 재사용을 통한 김치공장 절임공정 비용절감 가능

오존의 산화력보다 강력한 OH라디칼을 이용함으로 분해반응 효율이 높고, 미반응 오존 재사용 시스템을 도입하여 부유물질과 오염물질을 한번 더 처리하여 높은 제거효과를 기대할 수 있고, 고가의 오존발생장치 및 분해장치 등의 비용절감의 효과와 체류시간을 단축으로 처리공간 최소화의 효과도 기대 가능.

(다) 미반응 오존을 이용한 오존 효율 극대화를 통한 처리비용 절감

미반응 오존을 이용하여 공기 부상에 의한 전처리를 이용하여 오염물 부하를 줄일 수 있으므로 오존 효율을 극대화하고 대기 배출오존량도 최소화가 가능

(라) 폐수발생 최소화로 친환경적인 재사용 기술

경제적으로 염수를 재사용함으로써 김치공장의 절임공정에 사용되어지는 소금의 양을 줄여 경제적일 뿐만 아니라 이로 인해 발생되는 고농도의 염분이 포함된 폐수 발생을 최소화할 수 있는 친환경적인 기술로 침체되어 있는 김치산업 활성에 기여.

나. 기술의 경제적 중요성

(1) 중국산 저가 수입김치 증가로 국내 김치 제조회사 가격경쟁력 강화 필요

(가) 값싼 중국산 김치 유입에 따른 국내 김치산업 보호 절실

값싼 중국산 김치의 대량 유입으로 인해 많은 국내 김치공장들이 채산성 악화로 도산 위기를 맞고 있는바, 국산 김치의 경제적 생산, 품질 향상을 통한 대내외 경쟁력 강화를 위해 염수 재사용 설비와 같은 설비 도입이 필수적임.

(나) 국산 김치제조 회사의 원가 절감 기술개발 필요

값싼 농산물과 인건비를 활용한 중국의 저가 김치 다량 수입에 따른 국내 김치제조 회사의 원가 절감을 통해 가격 경쟁력을 확보하는 것이 시급한 실정.

(다) 국내시장에서 중국산 김치점유율 증가에 대한 대책 필요

2006년 12월 관세청과 무역협회 통계에 의하면 동년 1월~10월 김치수입액은 7,302만 달러인 반면 수출액은 5,837만 달러에 그쳐 1,465만 달러 적자를 기록한 것으로 나타났을 뿐 아니라, 국내시장에서 중국산 김치점유율이 30%에 육박하고 있는 실정임.

(2) 절임공정에 사용하는 소금 및 용수 재사용으로 인한 비용절감

(가) 김치 제조에 필요한 다량의 소금을 사용

김치를 제조에 다량의 소금을 사용하는 절임 및 세척공정은 필수공정으로 배추 1톤을

절이기 위해서는 약 100kg의 소금이 사용되어 이에 대한 비용이 상당히 높음.

(나) 소금으로 인한 비용절감 효과 큼

김치를 1일 10톤 생산업체에서는 염수 재사용율을 최소 50%로 할 경우 년간 약 7천만원 이상의 비용절감 효과가 있음.

(다) 절임수 재사용 비용절감 효과 큼

국내 김치생산량이 2005년 통계(인천일보, 9월)에 의하면 약 152만톤으로, 집에 직접 담그는 89만톤을 제외하면 김치업체에 의해 상품으로 유통 되는 김치는 63만톤 임으로, 이 경우 연간 172억원의 비용절감이 가능함.

(라) 염수를 재사용함으로서 김치업체의 경쟁력 강화

본 기술 개발을 통해 염수를 재사용함으로써 소금으로 인한 비용을 획기적으로 줄일 수 있어 어려움에 직면한 김치업체의 경쟁력 강화

(3) 김치공장의 무한한 시장 잠재력

2006년 국내 김치 시장의 규모는 5,000억 정도로 추산되며 업체는 영세업체를 포함하여 500여개정도로 알려져 있음.

특히 현재는 가내에서 김치를 직접 담구기보다는 시판 제품을 구입하여 먹는 추세로 김치 생산이 증대될 것으로 사료됨

나. 기술의 산업적 중요성

(1) 중국산 수입김치로 인해 침체된 국내 김치산업 활성화에 기여

값싼 중국산 수입김치가 학교 및 구내식당으로 대거 유입됨으로서 상대적으로 제조원가가 비싼 국산 김치가 설 자리를 잃어가고 있으며, 2006년 8월 농림부와 농수산물유통센터의 보고에 따르면 수입이 수출을 처음으로 앞지르면서 수입김치로 인한 김치산업이 타격을 입고 있음.

국내 김치공장에 사용되어지는 소금은 깨끗한 천일염을 사용하고 있어 제조원가에서

차지하는 비중이 커 염수를 재사용함으로써 제조원가를 줄일 수 있어 경제적인 효과가 높을 것으로 예상되고 이렇게 제조원가를 중국산 수입김치와의 격차를 줄임으로써 침체되어있는 김치산업 활성화에 기여할 수 있음.

(2) 기타 장 및 염장 식품 산업에 기여

생활문화가 발달함에 따라 가내에서 직접 장류나 염장식품을 제조하는 경우는 줄어들고 식품회사에서 생산되는 장 및 염장 식품을 소비자들이 선호하고 있는 추세이다. 소금을 주원료로 사용하는 장 및 염장식품 제조 공장에도 많은 양의 염수를 사용하고 있으며 적용이 가능하기 때문에 김치산업 뿐만 아니라 이러한 염장식품 산업에도 기여할 수 있을 것으로 생각됨.

(3) 염분 축적으로 인한 작물피해 등 환경오염 발생 최소화

영세한 김치공장의 경우 폐수처리장 운영에 대한 많은 비용과 면적이 소요되며 시설의 가동을 위해서 전문 인력과 많은 운전비용이 필요할 뿐만 아니라 염수의 염농도에 대한 환경부의 수질기준이 없어 적당히 희석하여 방류를 하는 경우가 많음.

염성분이 희석·방류되어 농업용수로 사용될 경우 농경지에 염분이 계속 축적되어 작물재배에 악영향을 미칠 우려가 있으며, 염수를 재사용함으로써 외부로 유출되는 염분의 양을 줄여 수질 환경 및 토양환경에 염분으로 인한 오염을 최소화 할 수 있을 것으로 생각됨.

(4) 위생적인 김치식품 제조에 기여

김치 제조원가 절감의 측면에서 일부 김치공장에서는 절임공정에서 사용한 염수를 아무런 처리 없이 재이용함으로써 절임 염수 중 이물질 및 미생물의 오염으로 인해 절임배추의 품질 및 김치의 맛, 향, 저장성은 물론 이물질과 오염 미생물로 인한 인체에 악영향을 미칠 수도 있음.

본 연구 과제를 통해 최소화된 처리시설과 비용으로 누구나 쉽게 운전이 가능한 시스템을 개발하여 김치가공업체에서 염수를 재사용함으로써 염수재사용에 따른 경제적인 효과와 아울러 위생적 김치 생산을 통하여 수출 및 소비확대와 식품위생 인증기준인 HACCP 인증 획득에도 기여할 수 있음.

제 3 절 연구개발 범위

1. 염수 재사용 관련기초조사 및 수질목표 확립

가. 관련 문헌 및 염수폐수 성상과 분석방법 조사
나. 김치 품질에 영향이 없는 재사용 염수 수질목표 확립

2. 염수 재사용 시스템 설계 인자 도출 및 단위공정 최적화

가. 염수 재사용 극대화를 위한 램프 및 광촉매 반응 시스템 개발
나. 염수 재사용 Pilot plant 개발 및 공정 최적화
다. 미반응 배출 오존 분해장치 개발
라. 광산화반응 효율향상을 위한 오존 용해 시스템 개발
마. 오존 사용 효율 증대로 고효율 광산화분해반응 시스템 개발
바. 막 여과를 이용한 전처리공정 검토
사. 제어시스템 제어로직 및 유닛 개발

3. 염수 재사용 광산화분해반응 장치 Scale up

가. 오존 단독 시스템의 분석 및 광산화분해반응시스템 기초 설계인자 도출
나. 소형 광촉매 광산화분해반응시스템(50 L/day) 및 제어시스템 설계
다. Pilot plant(200 L/day) 및 제어시스템의 제작 및 시운전
라. 염수 재사용 실용화 시스템(2ton/day) 설계 및 제작
마. 공정 최적화를 위한 염수 재사용 Pilot 시스템 시운전 및 성능평가

4. 염수 재사용 시스템 현장 적응성 평가 및 경제성 검토
가. 시운전을 위한 공간 검토 및 실용화 시스템 현장 시운전
나. 실용화 시스템 최적 설계조건 규명 및 최적화
다. 실용화 시스템 현장 적용성 평가를 통한 경제성 분석
라. 염수 재사용 상용화시스템(10～20ton/day) 설계 기술 확보

제 2 장　국내·외 기술개발 현황

제 1 절　절임 염수 재사용 기술의 국내·외 현황

연구수행 기관	연구개발의 내용	연구개발성과의 활용현황
한국식품기술개발연구원	김치의 고품질 상품화 기술개발	- 연구 보고서 제출
광주과학기술원	김치 절임 폐수에서 염회수를 위한 전기투석에 관한 연구	- 논문 발표(대한환경공학회)
서울대학교	화학침전과 막분리를 이용한 김치산업의 무방류 시스템 개발	- 포스터 발표(대한환경공학회)
라이스코리아	오존을 이용한 염수 재사용 시스템	- 보급 준비 단계

1. 오존을 이용한 염수재사용 시스템

오존 발생장치를 통해 오존을 이용하여 염수의 오염물질 제거하는 방법으로 막대한 오존 소비되는 특성상 다량의 오존을 발생시키기 위한 대형 오존 발생장치가 필요하기 때문에 이에 대한 설치비용 및 소요 면적도 만만치 않고, 운전비용이 높아 사업화가 어려울 수도 있음.

오존만 이용하였을 경우 COD, 탁도, 색도 등 높은 제거율을 기대하기 어렵고 배출되는 미반응 오존을 분해하는 시스템 또한 에너지가 소요되기 때문에 미반응 오존 발생량을 최소화할 수 있는 기술이 필수적임.

2. 전기투석법을 이용한 염제거 공정

정밀여과를 통해 전처리한 후 이온에 대한 선택성을 가지고 있는 막과 직류전원의 전위차를 이용하여 전기 화학적으로 이온을 분리하는 전기투석 방법으로 염을 분리하여 다시 절임수로 재이용하는 기술로서 정밀여과를 이용하였다 하더라도 막 fouling의 우려되고 현장 적용시 전기 투석장치가 상당히 커져야하므로 이에 대한 비용이 막대함.

3. 단순여과 처리에 의한 염수 재사용

절인 염수를 재사용하고 있는 국내 김치공장 대부분이 사용하는 방법으로 가장 간편하고 비용이 적다는 장점이 있지만 엄밀히 말하면 눈에 보이는 큰 협잡물 수준의 큰 고

형물질만 제거하는 수준으로 재사용을 위한 기술로서는 적합하지 않다.

절임수는 사용 횟수가 증가될 수 록 미생물이 증식되어 가고, 또한 절임수에 함유된 유기물질 등이 미생물에 의해 부패되어 냄새가 발생하고, 색상이 연노란색 계열 색상이 짙어가는 등 위생적으로 적합하지 않다.

4. 여과 및 활성탄 흡착에 의한 염수 재사용

절임수를 단수 여과처리 후 재사용하는 방법의 염수의 냄새 및 색상에 대한 문제점을 해결하기 위해 모래여과 등을 통한 정밀여과와 활성탄 흡착공정을 통하여 냄새 및 색상을 제거하여 절임수 정제에 대한 진일보한 공정이지만 세균의 오염문제를 확실하게 해결하지 못하였으며, 필터와 흡성탄을 교체하는데 2차 오염이 발생하는 등 문제점이 있다.

5. 오존산화공정을 이용한 절임 염수 재사용

오존은 산화력이 강력하여 색상 유발 오염물질을 효과적으로 제거할 수 있는 장점과 세균을 완벽하게 살균처리 가능하고, 또한 냄새 유발 물질들에 대해서도 동시에 처리할 수 있다. 그러나 염수 중에 용존된 오염물질이 오존과 접촉하여 반응하기 위해서는 오존이 염수 중에 용해되어야 하는데 오존의 수중 용해도가 낮아 투입된 오존의 극히 일부분만이 용해되어 반응하고 대부분이 대기중으로 미반응 오존으로 배출되어 오존의 소모량이 많다는 단점이 있다.

또한 대기중으로 배출되는 미반응오존은 인체에 악영향을 미치는 공해물질이기 때문에 환경기준치에 맞도록 오존분해장치를 설치하여 분해시켜 폐기하여야 한다. 이러한 이유로 오존산화장치는 대용량의 오존발생기를 필요로 하고, 대용량의 기체 액체 접촉반응조를 팔요로 하여 설치비 및 운전비가 많이 드는 문제점으로 일부 기업에서 사업화를 진행 중에 있지만 어려움이 있다.

6. 역삼투막 여과 공정을 이용한 절임수 재사용 공정

절임 염수를 역삼투막을 이용 정제하는 기술은 절임 염수 중에서 소금물을 농축시킬 수 있는 기술이지만 농축된 소금물에는 냄새, 색상, COD 관련 오염물질 등이 혼재되어 있어 오염된 농축 소금물을 이용하기 위해서는 별도의 정제시설이 필요하다. 이러한 공정은 염수를 폐수처리 개념에서 농축시켜 폐기하는 개념으로 응용할 수 있다.

제 2 절 연구개발 대상 기술의 국외 현황

김치 절임수와 관련한 기술에 대한 국와 연구현황은 대한민국이 종주국으로 김치와 관련한 국외의 기술은 별로 없는 것으로 조사 되었으며, 중국의 경우는 현재 김치를 제조함에 있어서 절임수를 정제하여 재사용 하는 것에 대한 연구는 가격 경쟁력 우위에 있는 현재는 필요성이 없다고 생각된다.

제 3 장　연구개발 수행 내용 및 결과

제 1 절 이론 및 문헌연구

1. 채소종류에 따른 김치절임 염수 특성분석

가. 배추 절임 염수

배추절임수는 통상적으로 간단한 여과과정과 염도를 조절후 수회 재사용하고 있으며 재사용 하는 횟수에 따라 탁도, 색도, 염도, COD, 미생물 총균수, 냄새 등이 점차 증가되기 때문에 계속적으로 사용하지 못하고 김치 제조회사의 경험에 의해 재사용 횟수를 정하여 있다.

배추를 절임후 세척공정에서 깨끗하게 세척되어지는 특성과 배추의 절임과정이 농도가 낮은 배추 조직 내에서 외부 염수 측으로 수분이 이동하는 탈수공정이기 때문에 반대로 기타 오염물질이 배추 조직내부로 침투되는 것이 현저히 낮지만, 오염물질이 농도가 증가되고 배추의 절임시간이 8~12 시간으로 장시간임을 감안하면 절임공정에서 배추가 오염된 절임염수 속에서 오염될 수 있는 가능성이 증가되어 재사용 빈도가 증가 될수록 절임배추에 영향을 줄 수 있는 가능성이 높다.

나. 무

일반적으로 무는 깍뚝 썰기하여 소금으로 직접 절임하는 특성상 무 조직이 절임수로 유출되어 절임한 염수는 고형성분이 많은 특징이 있으며, 배추 등과 달리 소량으로 직접 절임하기 때문에 염수양이 적어 대부분 폐기되고 있다. 탁도 및 COD가 높게 상대적으로 무의 조직이 절임염수 측으로 유출되어 고형성분이 많아 높았다. 화학적산소요구량(COD, Chemical Oxygen Demend) 90ppm, 탁도는 66NTU, 색도는 500으로 분석 되었다. 이러한 이유에서 본 연구에서도 무 절임 염수에 대해서는 재사용을 위한 정제를 검토대상으로 하자 않았다.

다. 열무

열무 또한 무와 마찬가지로 소금으로 소량씩 직접 절임하는 특성상 절임 염수의 양이 적어 대부분 폐기되고 있다. 열무김치는 다른 채소와 달리 약간 황토색이 나며, 바닥에는 황토 흙이 있으며, 하지만 COD, 탁도, 색도, 염분 등 오염 농도는 높지 않은 것으로 조사되었다.

라. 돌산 갓

여수 지역의 특산물인 돌산 갓도 재래종의 갓과 같이 색도가 상당히 높을 것이라고 생각하였으나 색도는 일반 배추 절임 염수와 크게 다르지 않았으며 오염 농도가 낮게 분석 되었다.

2. 김치 절임수 관련 자료조사

김치에 관련된 논문들은 주로 배추의 절임 조건에 관한 연구와 절임배추 및 김치의 포장 방법에 대한 것들과 절임 공정중 염수의 특성 분석, 김치의 배추 절임수 재사용 가능성, 절임 염수 반복사용, 절임 염수의 여과처리 방법 등에 대한 것 들로서 여과방식 등 재이용 기술에 대한 연구가 빈약하다.

가. 특허자료

(1) 배추 절임 염수와 세척수의 처리방법(특허 2002-0023440)

김치 제조시 발생되는 폐수를 간편하고 경제적인 여과처리방법을 거쳐 재사용할 수 있다는 것이 특징 또한 염수 재사용 시스템에 있어서 배추 절임시 발생되는 폐수와 절임배추의 세척시 다량으로 발생하는 세척수를 별도로 분리 회수하여 적절히 여과처리 하여 절임염수 및 세척수롤 재사용할 수 있다. 그리고 처리과정을 거친 여과수는 미생물 살균장치인 오존을 통해 살균처리 되어 배출.

(2) 절임용 염수의 재사용시스템(특허 2005-0113775)

다양한 야채류로부터 염장처리시 발생되는 각종 불순물을 제거하여 염수가 연속 반복적으로 재순환될 수 있도록 하는 것이 특징이며, 오존에 의한 염수 중의 각종 유기물이나 미생물들을 살균 및 탈색처리를 거치도록 하고, 각종 유기무기형태의 부유물은 별도의 여과장치를 이용하여 제거하여 염수의 재사용을 가능하게 함. 또한 오존을 외부공기로부터 직접 생산하여 염수의 오염도에 띠라 임의로 그 공급농도를 조절하고, 오존에 의한 염수의 살균 및 정화처리, 필터처리를 처리수의 상태에 따라 반복적하여 청정한 염수로 재사용.

(3) 오폐수 정화처리방법 및 그 장치(특허 2004-0009452)

광촉매 산화 반응장치 및 바이오칩 여과장치를 이용하여 오폐수에 포함된 난분해성 물질을 용이하게 분해한 후 깨끗한 물을 얻을 수 있도록 하는 것이 특징, 광촉매 산화 반응장치와 바이오 칩 여과장치를 이용하여 광촉매 화학반응에서 문제시 된 광촉매 분리 및 회수 재생문재를 극복할 수 있음은 물론, 빠른 반응시간으로 체류시간을 단축시킬 수 있다.

또한 오폐수 처리조의 광촉매 산화 반응장치 내부에 포함된 담체는 산기장치에서 발생되는 공기에 의해 유동화되어 오폐수와 섞임으로 써 광촉매 담체는 화학작용을 일으켜 오폐수에 포함된 유기물질들을 분해함과 동시에 광촉매 산화 반응 장치에 설치된 자외선 램프는 광촉매 산화 반응장치에 공급된 담체의 띠 에너지보다 높은 빛에너지를 조사하여 상기 담체의 유동화를 극대화 시켜 난분해성 유기물을 빠르게 분해시킴.

(4) 고도산화공정을 이용한 수처리 장치 및 그 수처리 방법(특허 541,573)

원수의 정화효율을 증가시킬 수 있을 뿐만 아니라 오존 기체의 공급량 및 수처리 장치의 규모을 최소화할 수 있는 것으로 특징으로 함, 오존 기체의 용존율 및 수산화라디칼의 생성율이 향상되도록 하여 원수의 정화효율을 증가시킬 수 있음. 원수에 용해되지 않은 오존 기체의 기포는 산기기를 통과하는 과정에서 미세한 기포로 쪼개지게 되면, 이 과정에서 오존 기체의 기포와 원수의 접촉 면적이 증가하게 되므로 오존 기체의 용존률을 증가시킬 수있음. 수산화라디칼을 발생시키기 위해 고도산화수단이 구비딘다.

이 수산화라디칼은 강산화제로서 반응조에 수용된 오염물질을 분해 원수의 정화효율을 향상시킴.

나. 김치 절임수 관련 논문 자료조사

(1) 충주대학교 식품생명공학부 이경행
“ 배추 및 절임배추의 위생화를 위한 오존살균기술의 이용”

김치가 갖는 신서한 맛과 향을 지니면서 저장을 유지시키기 위하 기초실험으로서 냉온살균기술의 하나인 오존살균기술을 이용하여 김치 원부재료 중에 가장 함유량이 많은 배추 또는 절임배추에 오존을 처리하였을 때 이들의 미생물학적 및 화학적 특성 변화을 저장기간별로 측정하였다.

배추 및 절임배추에 부착된 총균수는 각각 1.3×10^{7} CFU/g, 7.1×10^{6}CFU/g 이었으나, 오존처리를 한 경우에는 대조군보다 맞은 균수를 보였으며 저장기간이 증가하는 동안에도 대장군보다 낮은 균수를 유지하였다. 효모 및 곰팡이 수는 대장군의 경우 각각 6.0×103 CFU/g, 1.2×103 CFU/g 으로 나타났으나 오존 처리시 감균 되었으며 저장기간 내내 낮은 균수를 유지하였다. 또한 배추 및 절임배추에 존재하는 성분(ascorbic acid 및 환원당)의 함량 변화 변화와 색도 및 경도의 변화에서는 오존처리에 의한 변화는 대조군과 비교하여 크게 차이가 없는 것으로 나타났다.

(2) 경희대학교 조리학과, 환국식품개발연구원 윤혜현, 김동만
“ 배추 절임 중 반복사용 염수의 여과처리 효과”

김치 공장에서 배추 절임염수의 반복사용으로 인해 발생하는 고농도 염수에 의한 환경오염을 방지하고 이를 공업용수로 재사용하는 방법을 모색하고자 모래와 활성탄을 여과장치에 활용하는 방법을 가능성을 조사, 배추를 5회 반복절임수 사용 방식으로 절임하면서 발생하는 염수의 특징을 염도, 가용성 고형물, pH, 혼탁도, COD, 미생물 총균수에 대해 측정하였다. 그리고 3회, 5회 절임에 사용한 염수를 모래, 활성탄으로 통과시켜 여과한 다음 여과전과 후를 비교분석함, 그결과 염도, 가용성 고형물, 혼탁도, COD는 절임을 반복함에 따라 증가하는 경향, 여과처리에 의해 그 수치들이 현저히 낮아져다.

(3) 전복대학교 응용생물공학부 신동화, 홍재식, 오진아, 인용선

“ 김지용 절임 염수의 재사용 가능성 평가”

김치 공장에서 배추 절임시 사용하는 염수의 재사용 가능성을 확인하기 위하여 염지 후 배출되는 연수의 염농도를 제조정하여 6회 까지 재사용하면서 연수의 성분과 미생물 변화 및 매회 절임 배추로 담근 품질을 평가하였다.

배추 절임 후 염수의 농도는 1.35～2.49% 감소하였으며, 재 사용횟수에 따라 절임후 염수의 pH는 4회 까지 유의적 변화를 보였고 절임 전 염수의 pH는 4회 까지는 통계적으로 유의차가 없었으며 산도도 절임 횟수에 따라 증가하는 경향을 보였다.

염수 중 미생물수는 1회 1.58×10에서 4회 사용시 2.25×107으로 최고에 달하여 10배 정도 상승하였다. 염수중 염을 제외한 순 가용성 고형분은 6회 사용시 0.93%로 미미하게 증가하는 경향이었고 비타민 C함량은 6회 사용 후 0.55mg로 재사용에 따라 상승하는 경향을 보였다. 6회 까지 염수를 재사용하여 절임한 배추로 담근 김치의 pH와 산도, 그리고 관능적 품질은 유의적 차이를 보이지 않아 염수의 재사용가능성을 확인하였다.

(4) 농협대학 식품제조과 농협 농산물가기술연구소한응수, 석문식, 박지현, 조재선, 이호재

“ 고랭지 배추의 염수절임 중 염수의 품질변화”

고랭지 배추의 염수절임과정과 염수를 반복 사용하여 절인 후 염수의 저장과정에서 염수의 품질변화를 염도, pH, 색도, 총균수로 분석 조사함, 염도는 매 1회당 절임과정에서 0 4～09%씩 낮아졌으나 쉽게 조절할 수 있었고, pH는 초기 8.0에서 6회 절이는 과정에서 6.3까지 낮아져다가 4주간 정장하면서 다시 증가하여 7.3수준이 되었으며, 총균수는 12% 염수에서는 초기 2,000CFU/ml 수준이었으며 24%염수에서는 초기에 거의 없던 것이 1회 절임시 8,000수준으로 증가하여 3회 절임 후에는 10,000수준을 유지하였고, 산도는 명도가 절임과정에서 감소하고 저장기간 동안에도 계속 감소하였는데 24%보다 12% 염수에서 더 많이 감소하였고, 적색도는 전과정에서 변화가 없었으며 황색도는 절임횟수에 따라 계속 증가하였고 저장기간 동안에도 계속 증가하였으며, 명도와 황색도는 반대의 경향을 보였다.

(5) 경희대학교 조리학과 윤혜현, 이숙영

“ 재사용 절임수로 제조한 배추김치의 특성”

배추 김치 제조 과정에서 절임염수를 재사용하기위해 5회 반복 사용 폐절임수(F), 5회 사용한 염수를 가는 모래로 처리한 1차 처리수(F1), 1차 처리수를 활성탄으로 여과한 2차 처리수(F2)를 절임염수로 김치를 제조하여 김치 숙성중의 특성을 조사함, 염도와 가용성 고형물의 김치 숙성중 변화 양상은 시료사이에 큰 차이는 없었지만 5회 사용염수김치(F)의 염도와 가용성고형물이 다른 시료나 대조군에 비해 약간 높았다. 김치 숙성 동안의 pH와 적정선도는 대조군과 F1김치는 비슷한 pH와 산도 변화를 보였고, F김치는 가장 빠르게 숙성되는 변화를 나타낸 반면 F2는 가장 느린 숙성속도를 나타내었다.

총균수는 F시료가 가정 높았으며, F2시료가 가장 낮았으며, 젖산균수는 F시료에서 가장 낮은 수를 나타내었고 대종군과 F1시료는 비슷하였다. 숙성적기의 관능평가 결과 외관, 냄새(신냄새, 부패냄새), 맛(신맛, 전제적 맛)과 질간(질감정조, 아삭함)에서 F시료에 대하여 가장 바람직하지 않은 점수를 나타냄, F1과 대주군은 유사한 점수를 받았으며 F2는 가장 신냄새와 신맛이 약하고 질긴정도가 높은 김치로 평가된었다.

김치의 특성과 관능평가 결과 반복 사용한 염수는 재사용한 경우 김치 품질이 나빠질 것으로 판단된는 반면 가는 모래나 활성탄으로 여과처리한 후 절임염수로 재사용하응 경우는 대조군 김치와 품질에 유의한 차이가 없는 것으로 나타 절임염수로서의 재사용 가능성을 보여주었다.

(6) 경북과학대학 첨담발효식품과, 우리들 식품(주), 경북과학대학 전통식품연구소, 계명문학대학 식품과학과, 경북대학교 식품공학과 이명희, 이기동, 손광진, 윤성란, 김정숙, 권중호

“ 배추의 절임조건에 따른 관능적 특성 및 물성변화”

절임은 배추의 맛을 결정하는 중요한 공정이므로 배추의 소금 절임시 가장 중요한 영향인자인 소금농도, 절임시간 및 절임온도에 따른 관능적 특성 및 물리적 특성에 대하여 반응 표면분석을 실시하였다.

절임배추의 오관에 대한 관능평점은 소금농도 11.28%, 절임시간 9.5hr 및 절임온도℃에서 가장 높았으며, 맛에 대한 관능평점은 소금 농도 11.19%, 절임시간 11.38hr 및 절임온도 13.58℃에서 가장 높게 나타났다. 조직감에 대한 관능평점은 소금농도 11.24%, 절임시간11.71hr, 절임온도 13.57℃에서 가장 높게 나타났다.

전반적인 기호도에서 소금농도 11.25%, 절임시간 12.86hr, 절임온도 13.07℃에서 가장

높은 관능평점을 나타냈었다. 물리적 특성으로 견고성과 씹힘성은 소금의 농도가 증가 할수록 값이 낮아지는 경향을 보였으며 소금의 농도가 증가할수록 값이 낮아지는 경향을 보였으며 소금의 농도에 가장 영향을 많이 받고 절임시간, 절임온도의 순으로 영향을 받는 것으로 나타났다.

(7) 충남대학교 식품영양학과, 한국식품개발연구원 윤혜현, 김동만
“ 계절별 배추 절임염수의 특성변화”

배추의 생산시기별(월동배추, 봄배추, 고랭지 배추)로 절임공정에서 발생하는 절임염수의 특성변화를 조사함, 말기 염수의 가용성 고형물 함량은 초기염수의 87～90%의 함량을 보였는데, 봄배추에서 가장 높았고 월동배추에서 맞아 배추 간에 다소 차이가 있었다.

pH는 초기 8.40～8.63에서 말기염수의 pH 6.03～6.24로 배추 간에 차이 없이 감소하였다. 말기염수의 염도는 초기연수 14～16.1%보다 1.4～2.1% 감소한 14～12.4로서 방류 전에 희석처리하거나 재사용하는 것이 필요하였다. 월동배추, 봄배추, 고랭지배추의 말기염수의 COD는 39.6ppm, 521ppm, 3737ppm으로, 초기염수에 비해 증가하였고, 수질을 고려할 때 그대로 방류할 수 없는 수준임을 보여주었다. 미생물 총균수를 측정한 결과 초기염수보다 말기염수에서 총생균수는 10배 정도 증가함.

(8) 인하대학교 식품영양학과 우경자, 고경희
“ 절임정도에 따른 배추김치의 질감과 맛에 관한 연구”

통배추 김치를 담금에 있어 절임시간을 2시간과 8시간으로 달리한 김치 Ⅰ(1.8% NaCl) 김치, Ⅱ(3.1% NaCl)김치의 경우 생배추로 담근 김치 Ⅲ(2.9% NaCl)을 만들어 21℃의 항온기에서 발효시키고 숙성기간동안 pH,산도, 염고, 미생물, 조직감 등의 측정과 관능검사를 실시하여 김치의 맛과 질감을 조사하였으며 그 결과 는 다음과 같다.

첫째, 숙성중 pH의 변화는 숙성초기에 급속히 내려가고 숙성적기부터 서서히 감소하였으나 Ⅰ,Ⅱ,Ⅲ사이에서는 큰 차이가 없었으며, 둘째, 숙성중 산도의 변화는 숙성초기부터 8일 까지 급격히 증가했으며 저염김치 Ⅰ이 제일 높았고 다음이 고염절임 김치Ⅱ, 고염안절임 김치 Ⅲ의 순 이였다.

셋째, Lactic acid bacteria의 생육은 숙성초기엔 숙성과 더불어 급격히 증가하고 2일 후엔 서서히 감소하였다. 젖삼균 생육은 저염가 김치(Ⅰ)가 고염김치(Ⅱ, Ⅲ) 보다 높았고,

젖산균의 death rate constante는 저염김치 Ⅰ이 고염김치 Ⅱ, Ⅲ보다 낮아 젖산균이 서서히 사멸하여 숙성후기 까지고 저염김치의 산도가 높았다.
넷째, ①관능검사 점수는 숙성일수에 따라 신맛, 익은 정도, 매운맛, 종합적인 맛은 1%수준으로 유의적인 차이가 인정됨, 짠맛과 조직감은 유의적 차이가 없었다.
② 김치의 숙성적기는 김치 Ⅰ,Ⅱ는 3일, 김치 Ⅲ는 4일임, 즉 안절임 김치 Ⅲ은 절임김치(Ⅰ,Ⅱ)보다 약간 천천히 숙성하였다.
③ 초기에 김치 Ⅰ과 Ⅱ 사이에는 익은 정도(5%), 짠맛(1%), 매운맛(1%), 김치 Ⅱ와 Ⅲ 사이에는 익은정도 (5%), 짠맛(1%), 매운맛(1%), 종합평가(5%)에 유의차가 있음,
④ 숙성 3일에는 김치 Ⅰ, Ⅱ 사이에는 짠맛(1%)에 유의차가 있었고, 김치 Ⅱ, Ⅲ 사이에는 매움 맛(1%), 종합평가(5%)에 유의차가 있었다.
⑤ 6일째에는 김치 Ⅰ, Ⅱ, Ⅲ이 모두 유의차 없었으며, 조직김 에서만 김치 Ⅱ, Ⅲ사이에 5%의 유의차로 김치 Ⅰ, Ⅱ가 김치 Ⅲ보다 약간 무르게 나타났다.
다섯째, 김치의 조직감을 Rheometer로 Cutting force를 측정한 결과 숙성기간이 갈수록 Cutting force가 높아져 1%수순으로 유의차가 인정됨, 김치시료 사이를 Duncan의 다범위 검정을 한 결과로는 저염김치(Ⅰ)가 고염김치 Ⅱ, Ⅲ보다 낮았다
여섯째, Cutting force와 염농도와의 상관관계를 보면 상관계수 r은 김치 Ⅱ▷김치 Ⅰ▷김치Ⅲ 순으로 김치 Ⅱ의 상관계수가 가장 커으며, 김치 Ⅰ은 5%수준, 김치 Ⅱ는 0.1%수준이며, 김치 Ⅲ은 상관관계가 없다.

(9) 영남대학교 생활과학대학 가정관리학과 송주은 김명선, 한재숙
“ 배추 절임 방법이 김치의 맛과 숙성에 미치는 영향”

배추 절이는 방법을 소금처리방법, 소금의 종류 및 절이는 시간에 대하여 단계별로 각 군마다 5포기씩의 김치를 담그고 10℃에 저장하면서 각각에 대한 염도, pH, 산도 및 관능검사를 실시하여 맛있는 김치의 최적조건을 조사한 결과
(1) 소금처리방법은 소금물에 담가 절이는 방법, 소금을 뿌리는 방법 및 소금물에 담그고 일부의 소금을 뿌리는 병행하는 방법을 실시한 결과 소금물에 담가 절이는 방법이 가장 좋은 결과를 나타내었다.
(2) 소금의 종류에 대하여는 시판 일반소금, 한주정 세염, 무공해 천일염을 사용하여 소금물에 절이는 방법으로 실험한 결과 무공해 철임염을 사용한 김치가 가장 맛있는 것으로 판단됨

(3) 소금절이는 시간은 3, 5, 8, 12시간의 4종류에 대하여 무공해 천일염을 사용하여 소금물에 담그어 절이는 방법으로 김치를 담근 결과 5시간 절이는 것이 가장 좋은 결과를 나타냄
(4) 각 김치는 저장 7일째가 가장 맛있게 평가되었고 7일째의 pH는 4.17～4.36, 산도는 0.45～ 0.52, 염도는 1.89～3.36임, 저장 21일째부터는 맛에 대한 평가가 낮아졌으며 26일째는 pH, 산도, 염도가 각각 3.64～4.01, 0.68～0.74, 1.59～2.62로서 관능검사 결과는 매우 낮은 성적을 나타냄.

(10) 서울여자대학교 자연학과부 식품영양학과 심영현, 안기정, 유창희
" 배추 절임시 염수농도와 침지온도 및 시간에 따른 특성 변화"

오늘날 우립의 김치제조는 가장 내 소규모 제조보다는 산업화, 공장화 제품으로 변화되어 가는 추세임, 현장에서 도움이 되면서도 질적으로 우수한 김치 제조를 위한 가장 기초라 할 수 있는 절임 공정은 무시 될수 없는 부문이기에 본 실험에서도 배추 절임시 가장 중요한 염 용액의 농도와 절임시 온도변화 절임 시간을 달리해 절임 배추의 조직감에 대한 기초자료 확립에 목적을 둠
최적염도 2.8 도달점과 조직감을 살펴보면 10% 염용액 25℃ 10시간째, 15% 염용액 25℃, 6-8시간대에 가장 빨리 도달했다, 조직감은 10-15% 염용액에서 6-10 시간에 우수한 질감으로 조사됨, 결과적으로 온도가 올라갈수록 적정 염농도인 2.80에 도달하는 시간이 각 시료마다 다르고 조직감에 서는 질긴 조직감 보다는 신선하고 청량감을 줄수 있는 조직감을 보이는데 가료가 10% 염용액, 25℃, 10시간째, 15%, 25℃, 6-8시간째로 염농도 도달점, 조직감이 일치하므로 질정시간과 온도, 염용액의 염도를 보정함이 맛과 영양적으로 우수할 뿐만 아니라 시간적, 경재적인 부문에서도 많은 경감효과를 가지고 올수 있다고 본다.

(11) 환경부 저오염/ 무공해 공정기술, 서울대학교 환경안정연구소 이정학 외 10
" 김치사업에서의 염수 재이용기술개발"

폐세척수 재이용 시스템으로는 염 배제율이 98% 이상 역삼투공정이 적합한 것으로 판단되었고 전처리로는 1㎛의 cartridge filter 가 선정되었다. 폐염적수와 폐세척수의 발생량을 토대로 전체적인 공정의 물질수지를 수립하여 계절에 따른 역삼투 공정의 최적 농

축도를 결정하였다.

세계적으로 상용화된 BW-30(Filmtec) 역삼투막과 최근 국내에서 개발된 CSM-BW(Saehan) 막의 성능을 비교한 결과 BW-30이 폐세척수 재이용 시스템에 적합한 것으로 밝혀졌고 막오염을 완화하기 위하여 주기적인 압력강하를 도입하였다.

실제 공정에 적용되는 막 면적 2.1m^2 인 spiral wound 역삼투막을 운전하였고 농축액을 폐염적수와 합쳐서 처리하는 공정을 고안하여 발생되는 슬러지의 총량을 줄일 수 있음을 확인하였다.

폐세척수의 발생량을 줄이기 위하여 제품의 품질에 영향을 미치지 않는 범위에서 세척수의 사용량을 줄이는 시도를 하여 기존 사용량의 18%를 절감하더라도 제품 품질에 이상이 없음을 관능테스트를 통하여 확인하였다.

(12) 동국대학교 식품공학과, 농협대학 유하나, 이승주, 한응수, 이광근

“ 김치 절임과정에서의 진공함침 기술 이용”

김치 제조 공정에서의 절임 과정은 김치의 생산성과 품질에 중요한 영향을 끼치는 요소임, 그런데 김치 제조 공정의 품질관리에서 가장 중요하게 인식되는 절임공정은 여전히 그 개선의 여지를 갖고 있다.

따라서 김치 제조 과정의 과학화 및 생산성 향상을 위한 계속적인 연구가 진행되어야 한다. 이러한 관점에서 김치의 절임과정에 있어서 진공함침기술의 효과적인 도입의 가능성이 본 연구에서 제시됨, 진공함침기술은 진공과 상압으로의 복원으로 발생하는 압력 차이에 의한 hydrodynamic 기작이 다공성 생산물의 공극 안으로 생산물 세포 내부의 기체와 외부 함침액의 교환을 일으켜 효과적인 물질교환을 가능 하게함.

이연구에서는 김치 제조에 쓰이는 배추를 이용하여 초기 진공 압력, 진공 유지 시간, 상압 유지 시간과 같은 진공 함침 조건이 배추의 진공 함침 절임에 미치는 영향을 살펴보면, 배추를 이용한 진공함침 절임의 효과는 함침액 침투율인 X와 시료 변행율인 r로 분석하였는데, 함침액의 농도와 진공 유지시간이 증가 할수록 X와 t값은 감소함, 이는 진공함침이 고농도의 함침액에서 수행되어 함침 효과를 상쇄시키는 삼투 현상이 수반되기 때문이다. 각 함침조건별로 얻어진 결과를 보면 진공 유지 시간(t_1)과 진공 해제시간(t_2)이 각각 15분일 때가 평균적으로 시료 변형율과 함침액 침투율, 유효공극률이 작았다.

(13) 충남 대학교 식품영양학과, 한국식품개발연구원 “배추의 절임공정 중 염수의 특성”

윤혜현, 전은재, 성숭정, 김동만

김치 제조공정 중에 발생하는 고농도 염적수에 의한 환경오염방지 및 수자원과 천일염 재사용연구의 기초연구로서, 통배추와 세절배추의 절임과정 중에 발생하는 염수의 염도, pH, 가용성 고형물, 미생물 생균수를 측정하여 절임공정의 단계별로 비교 조사하였다. 염도는 초기염수와 절임염수에서 14～16%, 세척 과정후에는 0～2%, 탈수액는 4%정도이고, 절임공정에서 배출되는 혼합수는 6～8%의 염도를 나타내고 있다.

초기염수, 절임염수, 탈수액 그리고 혼합수는 절임공정 횟수를 반복할수록 염도가 증가하였고, pH는 점점 낮아졌다. 가용성 공형물의 함량은 혼합수가 8oBrix이며 초기염수와 절임염수에서 15oBrix를 넘는 높은 경향을 오였고, 절임횟수를 반복함에 따라 증가하였으며 통배추의 염수가 세절배추보다 전반적으로 높게 나타남.

COD는 탈수액에서 약 50ppm, 혼합수는 초기염수와 절임염수와 비슷한 약 40ppm의 수치를 보였고, 절임횟수 간에 큰폭의 차이를 보였으며 통배추보다 세절배추의 염수의 COD가 높은 수지를 나타냄, 미생물 총균수는 탈수액을 제외한 염수에서 4×10^6 CFU/ml 이하의 수치를 나타내었고, 전체적으로 세절배추의 시료에서 통배추보다 더 높았다.

(14) 원예연구소, 연세대학교 패키징학과, 상지대학교 농업과학교육원, 서울대학교 식물생산과학부 이정수, 박수형, 이윤석, 임병선, 임상철, 전창후

“ 봄배추 재배방법 및 품종에 따른 생육 및 절임 특성”

김치는 절임 발효 식품으로서 염장이 품질에 영향을 미치는 중요한 요인이다. 이러한 영향에 대해 주재료인 배추의 품종 및 재배 방법의 차이를 구명하고자 한다. 배추의 재배방법(노지, 하우스재배) 및 품종(쌈노랭이, 매력, 춘황, 춘광, 고령지 여름, 옥황씨알)에 따른 수확적인 요인(생육 특성)과 수확후에 나타나는 절임특성을 조사함.

그중, 결구지수(크기), 엽수, 엽두께, 삼투물 농도, 염함량, 탈염율, 경도를 측정함. 수확후 생육면에서 시설내의 하우스에서 재배한 배추가 구중 및 결구크기, 엽두께, 함수량 등 면에서 높은 경향을 보였으며, 품종에 차이는 보이나 전반적으로 노지에서 재배한 배추의 경도, 삼투몰 농도가 높은 경향을 보였다.

배추를 절임시 염함량은 재배방법과 그에 따른 품종에 의해서도 차이가 나타났는데, 탐염률이 낮은 것들에서 염함량이 다소 높은 경향을 보였으며, 삼투물 농도에서도 비슷한 경향을 보였다, 본 실험의 결과 동일힌 품종이라는 재배 방법의 차이에 따라 배추를 절였

을 경우 나타나는 특성이 달라질수 있음을 확인하였다.

배추는 주년 생산 작물이므로 봄철뿐만 아니라 앞으로 다른 생산시기도 확인이 필요할 것으로 생각 이러한 재료의 차이에 따라 김치를 담갔을 때 대한 나타나는 고찰이 보다 필요 할 것이다.

(15) 마산대학 식품영양과, 부경대학교 식품공학과 박우포, 박규동, 김종현, 조용범, 이미정

“ 절임 배추의 세척 조건에 따른 김치의 숙성중 품질 변화”

김치의 저장성을 연장하기 위한 시도의 하나로 1,000ppm 농도의 자몽종자출물(GFSE)과 구연산 용액에 절임 배추를 각각 씻어서 김치를 담근 다음 숙성시키면서 품질 특성의 변화를 측정하였다. GFSE 및 구연산에 세척한 배추로 담근 김치는 대조구에 비하여 pHwj 하 미 적정산도의 증가가 늦어지는 것으로 나타냄.

숙성 기간의 연장 효과가 있는 것으로 타나냄, 또한 환원당은 GFSE로 처리한 시험구가 숙설 20일 까지 가장 높은 값을 나타내어 발효가 억제되는 것으로 나타냄, GFSE를 처리한 시험구는 숙성 10일까지 대조구에 비하여 총균수 및 유산균수가 낮은 것으로 나타남, 구연산 처리구응 대조구와 큰 차이를 나타내지는 않음

(16) 김치공장 폐수에서 염회수를 위한 전기투석 타당성 조사(문승현, 최재환 “ 김치공장 폐수에서 염회수를 위한 전기투석 타당성 조사”, 광주과학기술원 환경공학과)

전기투석 장치는 일본의 Tokuyama Soda CO.에서 제작한 TS-2-10 전기투석기를 이용함, TS-2-10은 탈염색, 농축액, 전극액을 순환시키기 위한 저장조, 펌프와 전류-전압을 조절 할 수 있는 조절판 등으로 구성되어 있다.

결과는 0.1um의 세공크기의 정밀여과기로 정밀여과한 결과 고형물과 탁도가 각각 100%, 97.3%제거 , 여과 후 투과수를 전기투석한 결과 염회수율은 96%, 여과 후 총유기탄소는 58%제거됨

(17) 재사용 절임수를 제조한 배추 김치의 특성(윤혜현, 이숙영 “재사용 절임수를 제조한 배추 김치의 특성”, 경희대학교 조리학과)

실험방법은 모래 여과 및 활성탄 여과 하여 김치 염폐수(5회)를 제사용 하였음, 실험결과로는 김치의 특성과 관능평가 결과 반복 사용한 염수는 재사용할 경우 김치 품질이 나빠질 것으로 판단되지만 모래, 활성탄으로 여과 후 김치와 품질에 유의한 차이가 없는 것으로 조사됨,

(18) 김치용 배추 절임 염수의 재사용 가능성 평가(신동화, 홍재식, 오진아, 안용선 " 김치용 배추 절임 염수의 재사용 가능성 평가" 전복대학교 응용생물공학부)

배추 절임수를 재사용하기 위하여 6회 까지 시용한 염수를 성분 분석함, 배추 절임 후 염수의 염농도는 1.32~2.49% 감소하였고, 재사용 횟수에 따라 절임 후 염수의 pH는 4회까지 유의한 변화를 보였고, 미생물은 1회 시용 시 1.58X10 CFU/mL, 4회 사용 시 2.25 X10^7 CFU/mL로 10^6상승함,

(19) 김치사업에서의 염수 재이용 기술(서울대학교, 환경안전연구소)

(1) 화학침전

화학침전은 폐수의 다양한 오염물질을 제거할 수 있는 처리공정으로써 황산반토, 황산제1철, 황산제2철, 소석회, 등 다양한 화학물질이 응집제로 쓰여지게 된다. 이외에도 활성실리카 등 응집 보조제, 비이온계 고분자, 음이온 고분자, 양이온계 고분자 응집제들이 활용되어지고 있다.

(2) 마그네슘 침전

수산화마그네슘은 경수의 소석회 연수과정에서 탄산칼슘와 함께 응집 플록을 형성하여 경도를 제거하는 응집제로써 주로 이용함

(3) 막분리 공정

정밀여과은 세공 크기가 0.1-10um으로써 입자 부유물질, 미생물, 콜로이드 등 제거 가능, 한외여과막은 세공 크기가 0.001-0.1um 으로 1,000-수10만의 분리대상으로 한다.

(20) 배추 절임 중 반복사용 염수 여과처리 효과(윤혜현, 김동만, 경희대학교 조리학과)

(1) COD: 일반적으로 해수 또는 염소이온이 다량으로 함유된 시료는 알칼리성 산화-환원 적정법 사용함 3회 반복하여 COD을 측정, 절임회수에 따라 초기염수 23.6ppm에서 1회~5회 COD값은 47.9, 52.2, 53.0, 59.7, 63.2ppm으로 분석됨.
(2) 미생물 총 균수는 각 시료 염수 1ml를 취해서 적절히 희석한 후 배지를 이용하여 30℃에서 3일간 배양함, 배추 절임 공정 후 발생하는 염수의 미생물 오염도와 여과처리 효과를 조사한 결과 초기에는 0.87×10^6 CFU/mL, 1회에서는 총균수는 7.7×10^6 CFU/mL, 5회에서는 26.1×10^6 CFU/mL으로 증가함, 모래여과 후에는 3회절임수 9.8×10^6 CFU/mL로 각각 감소, 활성탄에서는 3회 0.70×10^6 CFU/mL, 5회 0.40×10^6 CFU/mL 분석함
(3) 탁도는 배추절임공정 중 발생하는 염수의 오염도를 염수의 혼탁한 정도로 측정한 결과 초기염수 0.031, 1회 0.054, 2회 0.070, 3회 0.081, 4회 0.089, 5회 0.104의 증가로 분석

(21) 배추의 절임공정 중 염수의 특성 (윤해현, 전은재, 성순정, 김동만 충남대학교 식품영양학과)
(1) COD 알칼리성 산화-환원 적정법 사용, 실험 결과로는 초기 COD값은 24ppm, 1회 7.5ppm, 2회 9ppm, 3화 2.6ppm으로 증가함, 세절배추에서는 1회 11.9ppm, 2회 7ppm, 3회 9.4ppm씩 증가함
(2) 미생물 총균수는 각 시료 염수 1ml를 취해서 적절히 희석한 후 배지(tryptne glucose extract agar)를 이용하여 30℃에서 24시간 배양함, 통배추에서는 전혀 측정되지 않고, 세절배추에서는 33×10^4 CFU/mL 나타났으며, 2회, 3회에서는 세척수에서도 거의 미생물이 나타나지 않았다.

3. 고도산화공정(AOP, Advanced Oxidation Process) 특성

가. 고도산화공정이란?

고도산화공정(AOP, Advanced Oxidation Process)이란 오존이나 과산화수소와 같은 산화제를 사용하거나, 상기의 산화제에 자외선을 조사하여 강력한 산화력을 가지는 화학종인 OH라디칼(OH°, Hydroxy radical)을 중간생성물질로 생성하여 오폐수 중의 유기오염물질을 산화하여 분해하는 기술로서 일반적인 산화공정으로 잘 분해가 되지 않는 합성세제, 농약 등의 난분해성 물질을 분해하거나, 고농도의 오염물질을 단시간에 처리하기 위해 개발된 보다 진보된 수처리 기술이다.

최근 환경오염이 심화되고 기존의 처리방법으로 처리할 수 없는 새로운 물질의 출현과 이러한 난분해성 물질이 오폐수에 유입되는 양의 증가로 보다 처리효율이 우수한 오폐수 처리방법에 대한 기술개발에 대한 수요가 있었다.

또한, 개정된 법률에 의해 일정규모 이상의 건축물에 중수도 시설이 의무화됨에 따라 생물학적 처리방법을 적용하기 어려운 도심건물의 중수처리시설과, 또는 오폐수처리 용량 증설이 어려운 기존 공장의 경우 한정된 처리공간에서 처리대상이 증가한 오폐수를 처리해야하는 경우, 오폐수의 처리효율이 높고, 적은 부지에서 악취발생 없이 단시간에 많은 양을 처리할 수 있는 고도산화공정 기술을 이용한 수처리 방법에 대한 수요가 확대되고 있다.

최근에는 고도산화공정의 분해효율을 향상하기 위한 다양한 시도가 있었는데, 오존의 접촉면적을 향상시키기 위해 다중의 반응조를 설치하거나, 용해도를 향상시키기 위해 먼저 오존을 압축기로 가압하여 고압으로 가압시킨 오폐수에 투입한 후 상압의 오폐수에 배출하여 미세한 오존 기포를 형성시켜 부상시키면서 오염물질과 미세 오존을 반응시키는 용존오존부상(DOF, Dissolved Ozone Flotation)법을 이용하는 방법이 시도되었다.

상기의 용존 오존부상법은 기존의 이젝터 등에 의한 기포 발생시보다 기포 크기는 작고 표면적은 크게 하는 방식으로 오존의 접촉효율 증가로 분해반응 효율의 증가를 기대할 수 있는 방법이다.

그림 1. 자외선 및 오존의 특성

또한, 자외선은 오존을 생성하기도 하고 분해하는 특성을 이용하여 오존에 자외선(UV)를 조사시키고, 자외선과 오존의 접촉효율을 높이기 위해 자외선램프 주변에 다공판을 설치하여 램프주변으로 오존이 통과하여 수중침투력이 낮은 자외선(254nm)의 특성을 고려하여 램프 가까운 지역에서 오존의 분해반응을 유도하는 방법 등이 검토되고 있다.

나. 광촉매 고도산화공정 기술

자외선을 이용하는 고도산화공정 기술은 자외선이 오존을 분해하여 산화력이 강력한 OH라디칼 생성시키고, 생성된 OH라디칼에 의한 오염물질을 분해하는 방법으로 오존+과산화수소(H2O2), 오존+자외선, 오존+초음파 등의 고도산화공정이 있으나, 오존을 분해하여 OH라디칼을 생성시키는 자외선이 수중 침투력이 낮아 자외선램프를 보호하는 석영관 주변에서만 반응이 집중되는 특징이 있어 효율이 낮다는 단점이 있다.

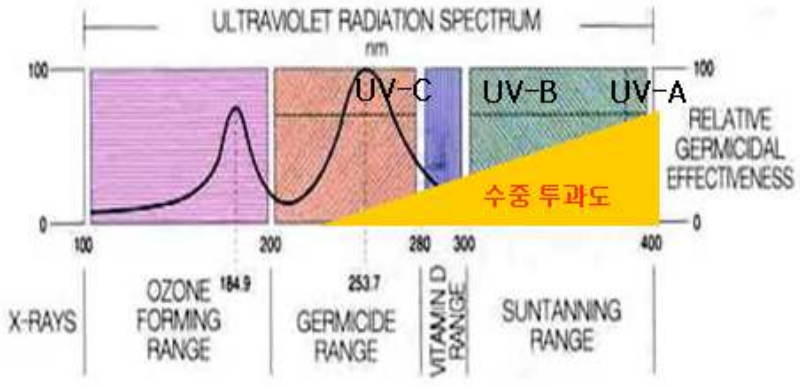

그림 2. 자외선 파장 특성도 및 수중 자외선 투과도

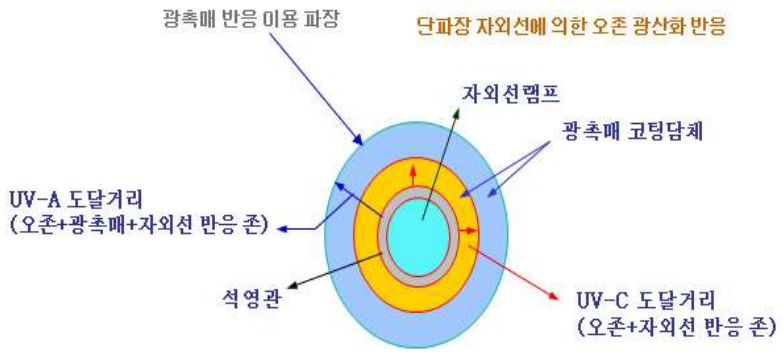

그림 3. 자외선 투과도에 따른 광산화반응 영역

상기의 그림에는 자외선이 파장에 따라 UV-A, B, C로 구분함과 각각의 파장대별 수중 투과력이 단파장 역역으로 갈수록 낮아짐을 을 상징적으로 나타내었다.

단파장 자외선의 수중 투과도가 낮음에 따른 광산화분해반응 효율이 낮음을 보완해 줄수 있는 방법으로 오존+광촉매+자외선을 이용한 공정이 필요하다. 오존+광촉매+자외선을 이용한 고도산화공정은 석영관 주변 즉 단파장 자외선에 의해 오존의 광산화반응이 진행 되는 영역과 비교적 수중 투과도가 좋은 UV-A, B 영역의 자외선과 광촉매에 의한 오존의 광산화반응이 진행하여 기존의 오존 + 자외선 고도산화공정의 효율보다 상대적으로 효율이 우수하다.

자외선램프에서 방출되는 자외선은 파장에 의해 산소와 반응하여 오존을 생성시키는 진공 UV와, 살균작용 및 오존을 분해하는 UV-C(200~280nm)와, 광촉매 반응에 주로 활용되는 UV-A,B(280~400nm)로 구분하는데, 이 중에서 UV-C(200~280nm) 자외선을 용해된 오존에 조사하면 오존이 자외선을 흡수하여 광분해하여 중간생성물로 과산화수소(H_2O_2)가 생성되고, 과산화수소가 분해하면서 생성된 OH라디칼에 의해 오염물질을 분해하는 반응에 활용하고 있다.

자외선 + 오존 + 광촉매를 이용한 고도산화공정에서 오존을 분해하여 OH라디칼을 생성시키는 반응에 사용되는 자외선은 오존을 분해하는 주로 254nm 파장을 발산하는 저압 또는 고압 수은 자외선램프와 UV-C부터 UV-A까지 다양한 파장대의 자외선을 방출하는 중압램프를 사용할 수 있다.

파장이 짧은 254nm 자외선은 수중 침투력이 2~3mm에 불과하여 자외선램프가 삽입

되는 석영관 주위의 오존만 반응하기 때문에, 기존의 광산화반응기에 자외선램프가 삽입된 석영관 주위로 오존 기포가 통과할 수 있도록 하고, 자외선램프 가까이 오존이 통과하면서 자외선에 의해 오존을 분해하여 OH라디칼의 생성량을 증대하여 오염물질의 분해반응효율을 높이고자 시도하였다.

이러한 관점에서, 광촉매 광산화반응장치로 구성된 고도산화공정에 사용하는 자외선램프가 자외선부터 가시광선 영역까지 다양한 파장대의 빛을 발산하는 중압 자외선램프를 사용하게 되면, 석영관 가까운 곳에서는 투과력이 약한 UV-C(254nm) 파장대 자외선에 의한 광산화분해반응에 의한 OH라디칼을 생성시키는 반응과, 석영관에 비교적 먼 거리에 위치한 광촉매는 UV-C 보다 장파장으로 수중 침투력이 상대적으로 좋아 비교적 멀리 도달할 수 있는 UV-A와 B(280~400nm) 파장대 자외선에 의한 광산화반응으로 오존을 분해하여 OH라디칼을 생성시켜 보다 더 효과적으로 오염물질을 분해하는데 활용할 수 있다.

자외선에 의한 오존의 분해반응과 자외선과 광촉매에 의한 오존 분해반응에 의해 생성된 OH라디칼이 오염물질을 분해하는 반응이 동시에 진행되어 오염물질의 분해속도를 획기적으로 증가시킬 수 있어 분해효율을 극대화할 수 있는 장점이 있다.

다. 광촉매 및 광촉매코팅 담체

(1) 광촉매란?

촉매란 어떤 화학반응에서 자신은 변화하지 않고 반응속도를 변화시키거나 반응을 개선시키는 등의 역할을 수행하는 것이다. 광촉매란 촉매의 한 종류로서 광을 에너지로 이용하여 광화학반응을 촉진시키는 물질로서 광을 받으면 활성을 띠나, 그렇지 않을 경우에는 비활성인 물질을 말한다.

광촉매에 사용할 수 있는 물질로는 TiO_2, ZnO, CdS, ZrO_2, SnO_2, V_2O_2, WO_3 등과 페롭스카이트형 복합금속산화물($SrTiO_3$) 등이 있다. 그러나 실제 광촉매 반응에 사용할 수 있는 반도체 물질은 우선, 광학적으로 활성이 있으면서 광부식이 없어야한다. 또한 생물학적으로나 화학적으로 비활성이어야 하며, 가시광선이나 자외선 영역의 빛을 이용할 수

있어야 할 뿐만 아니라 경제적인 측면에서도 저렴해야 한다.

티탄은 지각 중에 아홉 번째로 많은 원소로, 흔히 화장품에 사용하는 백색안료나 백색 페인트는 주로 산화티탄으로 제조한 것이다. 단지, 안료로서는 가능하면 빛에 의해 반응하지 않는 산화티탄이 주로 사용되고 있지만, 공기청정기 등의 광촉매 응용제품에는 광반응성을 높이 산화티탄이 사용된다. 또한, 산화티탄은 자원적으로 매우 풍부하기 때문에 가격도 저렴하고, 광촉매로서 내구성, 내마모성이 우수하며, 그 자체는 안전·무독물질로 폐기하여도 2차 공해에 대한 염려가 없어, 요즈음 흔히 미래 산업이라는 나노산업의 제품 중 한 품목이다.

(2) 광촉매 반응원리

(가) 광촉매에 의한 산화반응

일반적으로 광촉매 반응의 원리는 TiO_2 표면에 Band gap 이상의 에너지를 가지는 파장 ($\lambda < 400$ nm) 의 UV를 조사할 경우 TiO_2 표면에 전자 (electron) 는 Valence band 에서 Conduction band 로 전이가 일어나게 되고 이로 인하여 Valence band 에는 hole 이 생성된다.

이렇게 생성된 전자와 hole 은 TiO_2 표면으로 확산 이동하게 된다. TiO_2 표면에 흡착된 물이나 OH^- 과 Hole 이 반응하여 OH Radical을 생성하기도 하며 수중에 존재하는 산소의 경우에는 전자와 반응하여 O_2^- Radical을 생성하여 더 많은 OH Radical을 생성시켜 TiO_2 표면의 유기물질 등을 분해하게 되는데 이를 광촉매 반응이라고 한다. OH 라디칼과 O_2라디칼은 또한 반응의 중간 생성물로 생성되는 H_2O_2에 의하여도 생성된다.

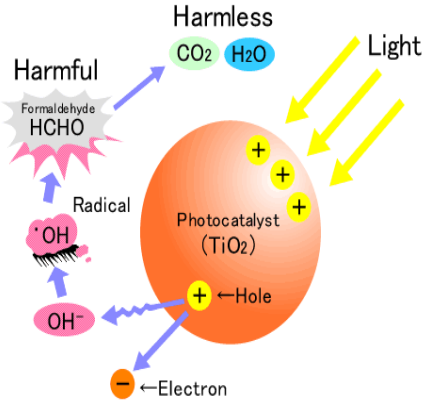

그림 4. 광촉매의 반응원리를 설명하는 그림

특히, 광촉매는 빛을 받아도 자신은 변화하지 않아 반 영구적으로 사용할 수 있고, 광반응에 의해 생성되는 활성산소(·OH, OH라디칼)는 염소(Cl_2)나 오존(O_3)보다 산화력이 월등히 높아 산화력이 뛰어나며, 모든 유기물의 결합을 끊어 산화시킬 수 있는 에너지를 가지고 있어 이산화탄소와 물로 분해하며, 이중 산화티탄은 대표적인 광촉매 물질로 널리 사용되고 있다.

표 1. 산화제별 산화력 비교

산화제	·OH	O^-	O_3	H_2O_2	Cl_2
산화력 (eV)	2.80	2.42	2.07	1.77	1.39

표 2. 유기화합물 결합에너지

결합에너지	·OH	C-H	O-H	C-Cl	C-C
kcal/mol	120	89	111	81	83

(나) 광촉매에 의한 살균

광촉매 표면에서 발생하는 자유전자와 정공은 공기 중의 산소나 물과 반응하여 강한 산화력의 활성종(OH Radical)을 형성하여 이 활성종이 기재의 표면에 부착되어 있는 박테리아, 세균 등을 분해하는 능력이 있다.

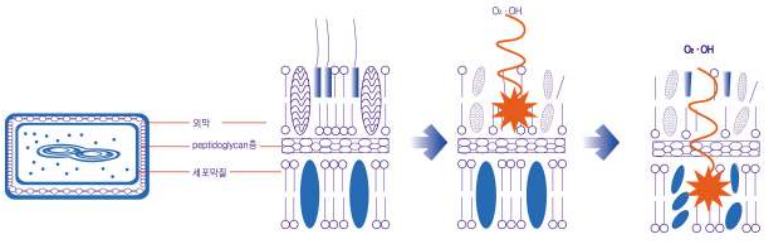

그림 5. 광촉매 표면에서의 살균과정을 설명하는 그림

이와 같은 강한 살균력을 이용하여 유기물의 농도가 적은 수영장 수나 먹는 물에 적용이 용이하고 타일에 광촉매를 코팅(항균타일)하여 오염되기 쉬운 화장실 바닥, 벽면에 이용하는 방법과 무균상태를 중요하게 여기는 병원의 수술실이나 의료장비 등에 적용할 수 있다. 아울러 다른 항균제와 다른 차이점의 하나는 광촉매는 살균과 동시에 세균으로부터 나오는 독소도 분해가능한 점이다.

예를 들어, 대장균은 균이 죽은 후에 「endotoxin」이라는 독소가 나와 발열을 일으키는 경우가 있다. 최악의 경우에는 죽음에 이르는 경우도 있으나, 광촉매는 이 독소도 분해한다는 것을 알게 되었다. 이것은 다른 항균제에는 없는 기능이며, 대단히 주목을 모으고 있다.

이산화티탄의 광조사에 의해 생성된 OH라디칼은 강력한 산화력을 가지고 있고, 그 산화력에 의해 균의 세포내의 Coenzyme A등의 보조효소 및 호흡계에 작용하는 효소 등을 파괴하고 항균작용을 발휘하여 균과 곰팡이의 번식을 방지 할 수 있다. 이 이산화티탄 광촉매의 항균제는 이전의 항균제와는 다른 다음과 같은 특성을 가지고 있다.

(다) 광촉매의 적용상 이점

기존의 항균제는 약효성분을 방출하여 이로 인해 균의 발육을 억제 혹은 사멸시키는 것과는 달리 이산화티탄은 식기로부터의 납 용출시험과 같은 시험을 수행하여도 어느 것도 용출되지 않는다.

이산화티탄 광촉매의 경우에는 이산화티탄에 빛이 도달하여 항균작용을 일으켜 내성균이 발생하지 않는다. 그래서 이산화티탄은 그 자체가 안전하고 독성이 없는 물질이다. 또 이산화티탄은 촉매(광촉매)로써 작용할 뿐 자신은 변화하지 않아 이론적으로는 반영구적으로 사용이 가능하며 빛이 있으면 효과가 반영구적으로 지속된다. 더욱이 균과 곰팡이의 배지 유기물의 분해, 균과 곰팡이에서 나온 독소의 분해도 가능하다.

표 3. 살균설비의 장단점 비교

살균 방식	UV(자외선)	염소	오존	멤브레인	광촉매
비용** (cent/㎥)	3~5	4~6	5~8	20~82	2~4
특징	➢고 에너지소모 ➢2차오염 없음 ➢장비 세척필요 ➢ 독소분해못함	➢발암성 THMs ➢살균력 낮음 ➢유기질소-악취 ➢ 탈염소 공정	➢전문요원 ➢누출 방지책 ➢2차오염 없음	➢간편/집약 ➢2차 오염 발생 ➢고농도 폐수	➢ **간편/집약** ➢ **저 에너지소모** ➢ **2차오염 없음** ➢ **독소분해가능**
적용처	음용수 살균 간이•상수도 살균 하수 방류수 살균	음용수 살균 간이•상수도 살균 수영장	수영장 중수도 정화	음용수 살균 간이•상수도 살균 수영장 중수도 정화 하수 방류수 살균	**음용수 살균** **간이•상수도 살균** **수영장** **중수도 정화** **하수 방류수 살균**

주) ** "첨단환경기술" 1, 2002(merkblatt ATV-M205 Desinfektion von Biologsch Gereinigtem Abwasser(July 1988)

상기 표에 언급된 여러 종류의 살균방식이 있지만 다량의 물을 살균 처리함에 있어서 경제성과 효율이 우수한 살균 설비임을 알 수 있다.

또한 이산화티탄 광촉매는 새로운 항균제로서 주목받고 응용되어지고 있다. 이미 항균 타일이 개발되어진 상태이고, 위생도기, 도마 및 건자재 등의 개발이 진행되어지고 있다. 또 MRSA (Methicillin 내성 황색포도구균)등에 의한 병원 내 감염방지로의 응용이 이루어지고 있다.

(3) 광촉매로 이산화티탄이 주로 쓰이는 이유

이산화티탄이 광촉매로 사용되는 가장 큰 이유는 대부분의 산, 염기, 유기용매에 침식되지 않는 화학적 안정성 때문이다. 다른 물질의 경우를 보면 산화아연은 에너지 밴드가 이산화티탄과 유사하고 높은 활성을 가지고 있으나 수용액에서 광조사하면 녹아버리며, 염산, 질산 등의 일반 산에도 쉽게 녹는 성질이 있다. 금속 황화물, 금속 칼코겐나이트는 가시광을 사용할 수 있지만, 대부분의 경우 산화아연처럼 물속에서는 이온형태로 물에 녹아 버린다.

또한 Cd, Se, As등은 독성이 있으나 광촉매로 사용되는 이산화티탄은 식품첨가물로 미국에서는 1968년, 일본에서는 1983년에 인증 받았으며 식품(화이트 초콜릿 등), 화장품(기능성 화장품 및 립스틱)등에 널리 사용되고 있다.

특히 일본의 경우 T사에서 광촉매를 코팅한 타일을 일본식품분석센타 및 미쯔비시 화학안전과학연구소(2000년 4월24일)에서 피부 일시 자극시험 및 급성경구독성시험을 통해 그 안전성이 입증되었다. 더불어 이산화티탄은 중독성, 발암성이 없는 생체 적합성을 가지고 있다.

(4) 광촉매(이산화티탄)의 응용분야

그림 6. 광촉매를 이용한 환경정화 활용을 설명하는 그림

(가) 대기 정화

① 대기 중의 아황산가스 및 질소 산화물 제거

공기 중의 황산화물과 질소산화물이 광촉매 표면에서 대기 중의 산소나 수분과 결합하여 생성된 OH 라디칼 등의 활성산소와 반응하여 황산 또는 질산으로 변화되어 제거되는 방법으로, 제거된 황산화물과 질소산화물이 저농도의 황산 또는 질산으로 변하여 광촉매 표면에 남아 있게 됨으로 정기적인 세척하여 광촉매의 효율을 높여야 한다.

광촉매를 이용한 대기정화를 위해서는 대도시에 광촉매 반응을 시킬 수 있는 장소가 필요하여 도시에 산재한 건물을 이용하게 되는데, 광촉매 코팅한 보도블록, 경계석, 차

도, 주변 건물 외장재, 도로 방음벽 등에 사용하여 대표적인 대기오염 물질중의 하나인 질소산화물과 황산화물을 저감할 수 있다.

② 탈취

광촉매는 반응원리상 나타나는 강력한 산화제인 OH 라디칼에 의해 유기물을 이산화탄소(CO_2)와 물(H_2O)로 분해하는 기능을 함으로써 새집증후군(Sick House Syndrome) 및 빌딩증후군(Sick Building Syndrome)의 원인물질중의 하나인 포름알데히드(HCHO) 및 휘발성유기화합물 (VOCs) 등의 난분해성 원인물질을 제거하여 실내공기 정화기능을 할 뿐만 아니라 주방, 화장실 등의 음식 냄새를 비롯한 생활 악취 및 곰팡이 냄새, 지하실냄새, 찌든 담배냄새 등의 탈취기능을 수행하게 된다.

또한 이러한 광촉매의 탈취 특성을 이용한 기타 응용 기술로 가축 사육장, 분뇨 처리장, 흡연실, 등과 같이 악취가 발생하는 곳의 냄새 제거에 응용이 되고 있다.

악취 제거에 주로 활성탄 흡착방법이 주로 사용하였으나, 탈취후 활성탄이 버려지기 때문에 공해물질을 제거하기 위해 또 다시 오염물질을 배출한다는 문제점으로 인해 대체기술에 대한 수요가 증가되어 광촉매를 이용한 악취제거에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

광촉매가 표면반응이라는 제약조건으로 인해 반응면적을 확대하는데 비용적인 문제가 수반되어 고농도의 오염물질을 제거하는 분야에는 제한이 있다. 이러한 이유에서 산업용보다는 비교적 오염물질의 농도가 낮은 가정용 공기정화 분야에 집중되고 있다.

(나) 더러움방지-셀프크리닝(self-cleaning) 효과

셀프크리닝 효과란 내리는 빗물에 의해 자연적으로 더러운 것이 씻겨 내릴 수 있도록 유기오염물질을 분해 시킨다는 의미로 광촉매의 표면에 태양 등의 자외선이 닿으면 표면이 친수성이 됨과 동시에 강한 산화력이 생겨서 표면에 있는 유기물 등을 분해하게 된다.

건축물의 외표면 오염은 대기 중의 유기물이 먼지등과 함께 고착되어 빗물에 의해서 자연적으로 청소가 되지 않기 때문으로 표면에 코팅된 광촉매 유기물을 분해하면 먼지 등은 부착력이 없기 때문에 바람, 빗물 등에 세정되어 깨끗한 상태를 유지한다.

따라서 이런 셀프크리닝 효과를 이용하여 건물 외벽에 칠하는 페인트, 고층빌딩의 벽 유리, 터널내의 조명용 보호 유리 등은 자정작용을 이용한 가장 큰 응용시장이다.

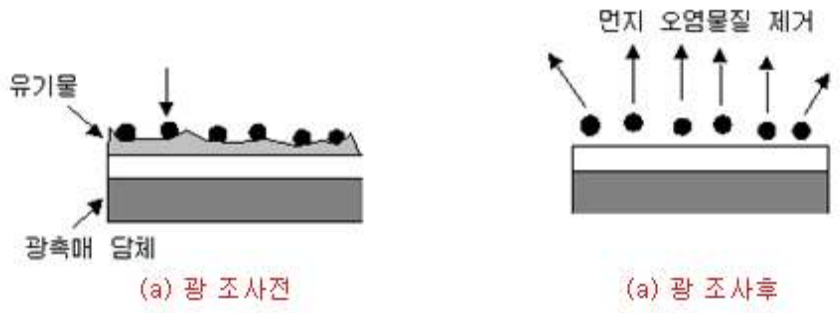

그림 7. 광촉매 반응에 의한 셀프크리닝 기작을 설명하는 그림

(다) 초친수성

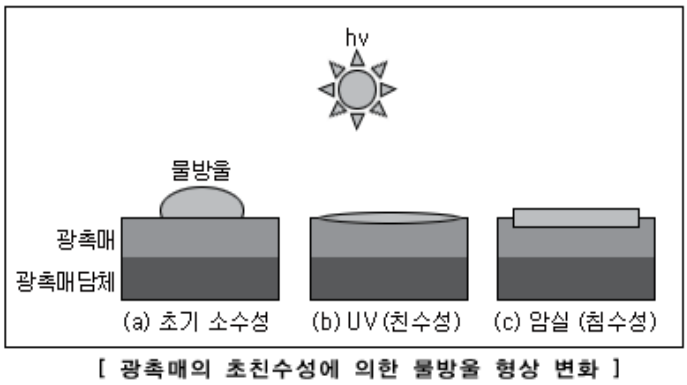

그림 8. 광촉매 반응에 의한 초친수성 기작을 설명하는 그림

광촉매의 다른 특징으로 초친수성(Super hydrophilic)으로 이는 대기 중의 물 분자가 이산화티타늄 표면에 접근하게 되면 물분자가 이산화티타늄 표면에 물리적으로 흡착하게 된다. 산소 원자와 수소 원자의 인력과 수소 원자 사이의 전기적 반발력에 의하여 OH 라디칼이 생성되게 되며, OH 라디칼이 물분자와 수소결합을 형성함으로써 친수성을 발휘하게 된다.

이러한 초친수성을 이용한 응용 상품이 자동차와 욕실, 건물 외벽 등에 널리 사용되고 있다. 일반 자동차 유리에 빗물 등이 떨어진 경 우 물의 표면 장력으로 물방울이 유리 표

면에 달라붙어 진동이나 와이퍼, 공기로 제거하여야 하지만 초친수성인 광촉매를 코팅한 경우, 표면에 얇게 퍼져 빗물이 유리에 붙지 않고 바로 흘러 시야를 확보할 수 있다.

또한 욕실 등에 더운 공기가 발생한 경우 상대적으로 온도가 낮은 유리 등의 표면에 수분이 달라붙어 거울의 기능을 상실한다. 여기에 광촉매를 코팅할 경우 수분의 표면 장력을 제거하여 거울표면에 수분이 얇게 퍼져 거울의 기능을 할 수 있다.

이러한 초친수성 특성은 빛이 사라지면 함께 사라지므로 빛이 없는 곳에 서는 사용하기가 어려웠으나 실리카 같은 수분을 담지할 수 있는 담체를 사용하는 경우 그 특성을 빛이 사라진 이후에도 유지할 수 있게 되어 자동차 전면 유리, 리어뷰 미러(rear view mirror), 욕실 등의 유리 상품으로 시판되고 있다.

(라) 의학 분야

이산화티탄 광촉매는 인체에 무해하다는 점과 자외선 영역의 빛을 받을 경우에도 강력한 산화력을 발현한다는 원리를 이용하여 특정한 부위에 광촉매를 투여한 후 광파이버를 이용하여 자외선을 조사하여 특정부위의 질병을 치료하는데 활용하고자 연구 중에 있다. 현재 일본에서 시도되고 있는 방법은 암세포에 광촉매를 주입하고 여기에 광파이버를 이용하여 UV 빛을 조사하여 암세포를 분해하는 방법으로 임상 시험 중에 있다.

3. 광산화반응 시스템

가. 광촉매 고압 반응장치

광촉매 고압 반응장치는 절임 염폐수의 부식성으로 인하여 스텐레스 스틸 소재를 사용하지 못하고, 염수에 내부식성이 우수한 고분자 수지를 사용하여 압력에 견딜 수 있는 구조로 가공하였다.

(1) 석영관

석영관은 고압에 견딜 수 있도록 두께가 2.5mm 이상과 자외선 투과율이 우수한 GE 214 재질을 사용하였으며, 한쪽 끝을 둥글게 밀봉 마감 처리하였다. 기밀을 위해 자외선과

오존에 노화되지 않는 테프론 재질의 패킹을 가공하여 고압 반응에 잘견딜 수 있게 하였다.

(2) 자외선램프

자외선램프는 저압수은램프로 30~150W 출력으로 다양한 종류를 사용하여 자외선 출력에 대한 반응 변수를 조사하였으며, 국내에서 생산되지 않는 특성을 감안하여 범용램프를 우선적으로 검토하였다.

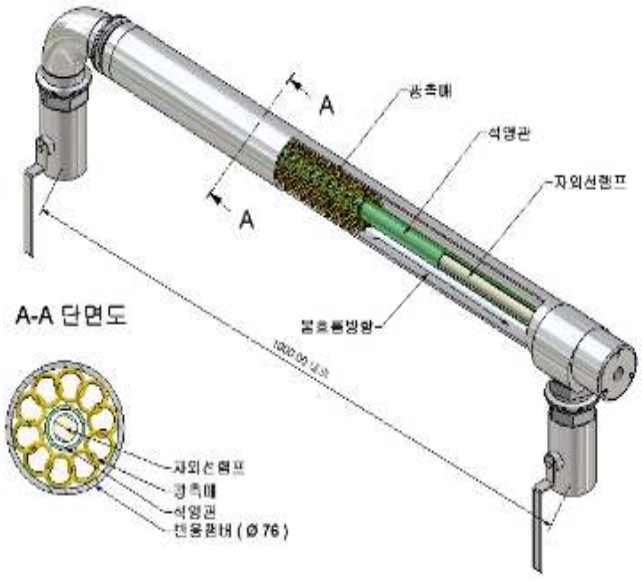

그림 9. 광촉매 반응장치의 구조를 설명하는 그림

(3) 광촉매 담체

광산화반응장치에 충전되는 광촉매 코팅 담체는 코일스프링 형태로 가공함에 있어서, 와이어의 지름은 0.1 ~ 5mm 이고, 재질은 스테인리스스틸, 티타늄, 알루미늄 등의 금속 소재이고, 코일스프링 지름은 5~70mm 으로 하고, 코일스프링 모양을 장구형으로 하고, 상기 코일스프링의 피치가 와이어의 지름보다 작게 하고, 스프링의 시작 지점 및 끝 부분의 피치가 인접하는 피치에 근접하게 가공함으로써, 코일 스프링형 광촉매 코팅 담체가 고압 광산화반응장치에 충전시 서로 겹치지 않도록 하였다.

또한 광촉매 표면을 금강사 등으로 샌딩 처리 하거나, 산 등의 약품에 의해 부식시켜 광촉매 담체 표면을 거칠게 처리하여 광촉매의 부착력을 향상시키고, 코팅된 광촉매의 표면적을 크게 할 수 있도록 하였다.

상기의 광촉매 코팅 담체는 와이어를 감아 코일 스프링형으로 가공하여 넓은 표면적을 보유하도록 와이어표면을 거칠게 가공한 후 코팅하여 800℃ 이하의 온도로 열처리하여 광촉매를 와이어표면에 견고히 부착시킨 광촉매 코팅 담체는 코일스프링의 와이어와 와이어 사이 공간, 즉, 피치 사이의 공간과 코일스프링 담체 간의 사이의 공간으로 자외선조사가 원활하게 되어, 자외선램프가 삽입된 석영관에서 비교적 먼거리에 위치한 광촉매에도 자외선이 도달될 수 있다.

오염물질이 함유된 오폐수가 쉽게 통과할 수 있어 압력손실을 줄일 수 있고, 다공판에 광촉매를 코팅하여 사용하는 경우보다 월등히 넓은 표면적과 압력손실이 현저하게 작아 오폐수를 처리함에 있어서 분해반응 효율이 높고, 처리용량을 크게 할 수 있는 장점이 있다.

또한 상기의 코일스프링형 광촉매 코팅 담체를 고압 광산화반응장치에 충전시에, 상기의 코일스프링형 광촉매 코팅 담체를 스프링 담체의 탄성을 이용하여 압축하여 충전함으로써, 금속재질의 광촉매 코팅 담체와 자외선램프를 보호하는 유리재질의 석영관 사이에 빈 공간이 생기게 되면 광촉매 코팅담체가 물이 흐름에 의해 유동하게 되어 상호 충돌에 의해 석영관이 파손되는 문제점을 코일스프링의 장력에 의해 광촉매 코팅 담체 상호간에 견고히 고정함으로 물의 흐름에도 움직이지 않도록 고정되어 석영관 파손 문제를 해결할 수 있다.

4. 절임 염수의 고도산화반응(AOP)에 의한 재사용공정 개요

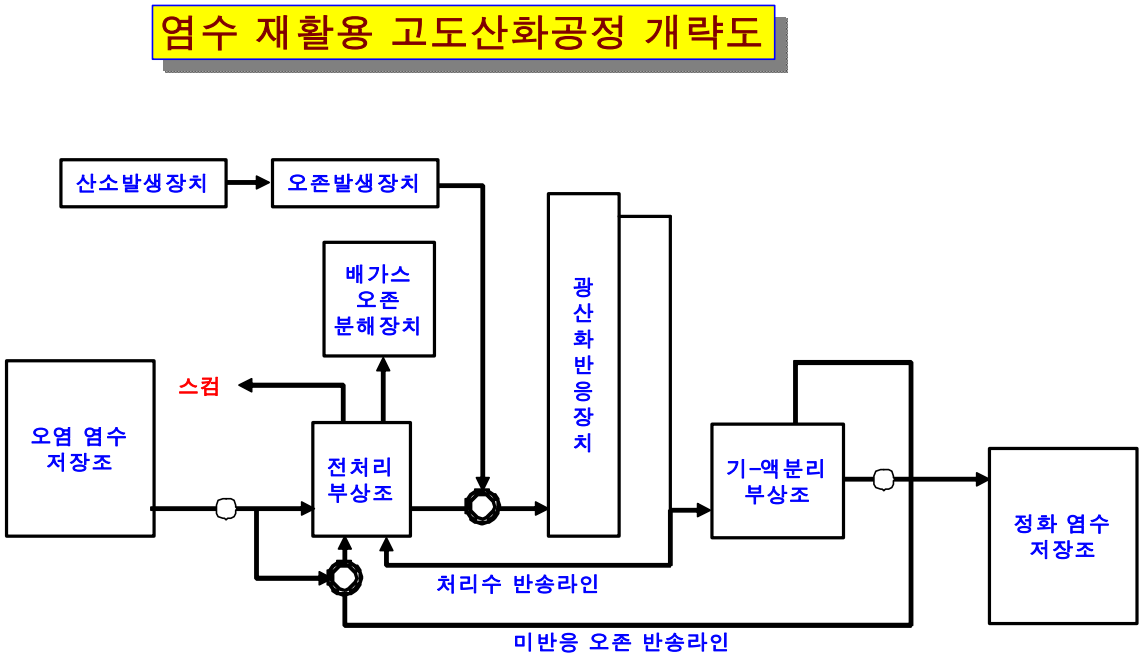

그림 10. 염수 재사용 고도산화공정 개략도

김치 제조공정은 절임공정을 필수적으로 수반해야 하는 공정 특성상 절임 염수는 고농도의 염과 유기물을 포함하고 있어 환경 기준치에 맞게 처리후 배출하는 것은 처리에 어려움이 크고 여러 단계의 수처리 기술이 요구되고 있다.

국내의 김치공장에서의 단순 여과처리에 의한 염수의 재사용은 알게 모르게 공공연하게 이용되고 있으나 재사용을 위한 정제 기술은 초보적인 단계를 벗어나지 못하고 있는 것이 현실이다.

스크린필터에 의해 협잡물이 제거된 상태로 오염염수 저장조로 이송하여 정화를 위해 준비 시키고, 전처리 부상조 하부로 오염 원수를 기-액 분리조 상부에서 포집된 미반응 오존을 원수와 함께 가압시켜 투입하여 발생된 미세기포가 부상되면서 탁도유발 물질인 부유물질 등의 미세 고형물질을 제거 시킨다.

오존과 전처리 부상조 처리수를 오존과 함께 가압하여 광산화반응장치로 투입하여 광촉매와 자외선에 의한 광산화분해반응으로 냄새 및 색상을 유발시키는 오염물질 분해 제거한다.

광산화반응물을 기-액분리 부상조 하부로 투입하여 압력을 제거하는 과정에 생성되는 미반응 오존을 함유한 미세기포와 잔여 오염물질과 접촉 반응하여 제거 되고, 이과정에서 잔여 부유물질이 스컴의 형태로 상부로 제거된다.

잔여 미반응 오존은 전처리 부상조로 이송하여 사용 되어진후 전처리 부상조 상부로 배출된 미반응 오존은 배가스 오존 분해장치에서 광산화분해반응에 의해 분해하여 배출되는 오존 농도가 환경기준에 적합하도록 한다.

광산화분해반응이 종료된 광산화반응물 중 일부를 오염물질 부하량 조절 및 전처리 부상조 효율 증대 목적으로 전처리 부상조로 환류 시킬 수 있다.

가. 전처리 및 후처리 공정

기존의 고도산화공정은 기포 크기를 작게 하는 기술과 관련이 있으며, 대부분이 기체-액체 계면에서 반응을 주도하는 용존오존부상법(DOF, Dissolved Ozone Flotation)에 의한 오폐수를 처리방법은 오존과 오염물질 간의 접촉효율을 향상시켜 대부분의 유기오염물을 산화하여 분해할 수 있는 오존의 고유한 산화력을 이용하는 방법으로 생물학적 분해방법보다 빠르고 효율적이지만, 실제 많은 오염물질에 있어서는 분해반응 속도가 느려 반응장치의 부피가 커지게 되는 문제점과, 전혀 반응하지 않는 물질이 존재하여 오존으로만 처리하는 데는 한계가 있다.

또한, 기존의 용존오존부상법(DOF)을 이용한 고도산화공정에서는 오존을 압축기로 높은 압력으로 가압시키고, 오염 원수를 가압펌프로 가압시킨 다음 상기의 고압의 오존을 고압의 오염수 투입하여 용해시킨 다음 상압으로 방출하여 초미세 크기의 오존 기포를 형성하여 상부로 부상되면서 부유물질을 부상시켜 제거하는 용존공기부상법(DAF, Dissolved Air Flotation)에서 공기 대신 오존을 투입하여 미세기포 형태의 오존이 오염물질과 반응하여 오염물질을 제거하는 과 DOF 공정이라는 명칭의 수처리 방법이다.

그러나 오존기포 크기를 감소로 접촉 면적이 증가되어 분해반응이 다소 증가되는 효과는 있지만, 투입된 오존이 물 위로 금방 부상되면서 빠져나가기 때문에 기체 상태의 오존이 분해반응에 참여하는 것은 상대적으로 작아 반응효율을 증가시키는 데는 한계가 있다.

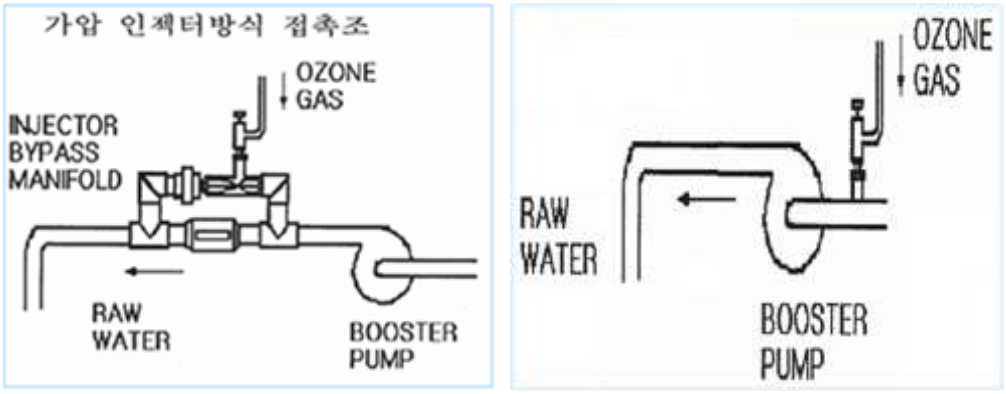

그림 11. 기존의 오존 용해방법 및 본 연구 가압방법 비교

공기 부상법은 부유물질을 미세 기포와 접촉시켜 상부로 부상시켜 제거하는 것으로 알려져 있는데, 공기 부상법의 효율을 향상시키기 위해 많은 양의 공기를 고압으로 용해시켜 상압의 오염수로 투입하여 초미세 기포를 형성하여 부유물질 부상제거 효율을 향상시키는 방법으로 특별히 고안된 용존공기부상(DAF) 전용 펌프를 사용하거나, 가압펌프로 가압된 고압의 오폐수에, 압축기로 압축된 고압의 공기를 혼합하여 용해시킨 다음 부상조에 투입하는 방법은 공기 압축용 압축기나, 전용 DAF 펌프를 사용하는 번거로움이 있었다.

나. 가압 공정

기존의 오존산화 공정기술은 오폐수를 정화시키기 위해 오존을 압축기를 이용해 가압시키고, 펌프로 가압시킨 오폐수에 가압된 오존을 투입하여 용해시킨 다음, 상압하의 오폐수에 투입하여 초미세 기포 오존을 발생시켜 접촉면적을 크게 하는 용존오존부상법은 오존 기포 방울이 상대적으로 컸던 이젝터 등에 의한 부상법보다 오존 기포가 작아 오염물질에 접촉효율 증가로 분해반응 효율을 증가시킬 수 있었다.

그러나 상기의 반응은 상압하에서 오존이 수중에 용해할 수 있는 양이 한계가 있어, 투입된 오존의 대부분이 기포형태로 존재하여 기체-액체 형태의 계면을 통해 오존과 오염물질의 분해반응이 진행되는 특성으로 인해 반응속도가 작았다.

아래의 그림에서 가압공정과 상압공정의 차이가 시스내부를 흐르는 기포량을 차이로서 확실히 구분 가능하다. 가압된 경우가 기포량이 확연히 적음을 확인할 수 있다.

그림 12. 기존 오존용해 방법(좌)과 가압오존 용해방법(우) 비교

다. 미반응 폐오존 분해시스템

염수재사용 공정에 투입된 오존은 반응 종료후 반응 시스템에서 미반응 오존을 함유한 상태로 배출된다. 오존은 대기 공해물질로서 이체에 독성을 가지고 있기 때문에 환경기준치에 맞게 10ppb이하로 분해 처리하여 배출하여야 한다.

오존은 자외선(200nm이하)에 의해 생성되기도 하지만 자외선(254nm)에 의해 분해되는 특성이 있는 물질로서 본 연구에서는 광산화반응에 의해 오존을 기준치이하로 분해 하였다.

라. 광산화분해반응 시스템

오존과 자외선의 반응을 향상시키기 위해 자외선램프가 관통하는 광촉매가 코팅된 다공판이 구비된 수처리 장치가 설치되어 있으나, 설치할 수 있는 다공판의 수가 압력손실 등의 이유로 인해 한계가 있고, 오존 기포로 인한 자외선 조사의 방해로 자외선 분해반응과 광촉매 반응에 따른 OH라디칼의 생성을 증대할 수 없다.

결과적으로 설치한 다공판에 의한 압력손실 증대로 광촉매 코팅 표면적을 증대할 수 없어 처리 용량이 한계가 있고, 기포 형태로 투입된 오존의 용해도가 낮고 자외선의 투과를 방해하여 분해반응 효율을 향상시키는 것에는 한계가 있다는 문제점이 있다.

상기의 고압 광산화반응장치에서 오존에 반응을 4단계로 구분하여 설명할 수 있다.
1)오존이 오염물질과 직접 반응하는 단계와,
2)오존이 254nm 파장의 빛을 흡수 OH라디칼을 생성하여 오염물질과 반응 단계와,
3)오존이 자외선과 광촉매 반응에 의한 OH라디칼 생성하여 오염물질과 반응하는 단계와,
4)자외선과 광촉매 반응으로 OH라디칼 생성하여 오염물질과 반응하는 단계로
4단계의 반응이 동시에 진행될 수 있다.

상기의 2, 3, 4단계 반응에 필요한 자외선은 254nm 파장을 선택적으로 방사하는 저압 및 고압 수은램프 사용이 가능하지만, 3단계 및 4단계 광촉매반응에 있어서는 자외선 방출 파장의 폭이 넓은 중압램프가 바람직하다. 왜냐하면, 파장이 짧은 254nm 자외선은 수중 침투력이 수 mm에 불과하여 침투력을 크게하기 위해 고출력 램프를 사용해야 하는 문제점과, 자외선램프를 보호하는 석영관 가까운 영역만 반응에 참여할 수 있으므로 자외선램프 배치를 촘촘하게 많이 사용해야하는 단점이 있다.

라. 폐 오존 분해공정

기존의 고도산화공정에서 미반응 오존을 마땅히 활용하지 못하고 대기중으로 방출하거나, 분해 장치에서 분해하여 방출하기 때문에 오존의 사용효율이 대단히 낮아 고가의 오존발생장치와 미반응 오존 분해장치의 용량 증대로 인한 비용 증가와 오염물질의 분해반응 효율을 높이고자 접촉면적을 크게 하기 위한 고도산화공정의 장치크기를 크게 함에 따른 설치 및 운전비용이 증가하는 문제점이 있었다.

상기의 전처리 공정에서 배출된 배가스는 미량의 오존이 함유될 수 있다. 성층 권의 오존은 유해한 자외선을 흡수하기 때문에 유익하나 지상에 가까운 곳에서의 오존은 호흡기 질환을 야기하고 VOC와 질소산화물과의 반응을 통하여 광화학 스모그 발생을 향상시킨다. OSHA(Occupational Safety and Health Adminstration)에 의하면 8시간 동안 허용가능한 노출량은 약 0.1ppm이다. 0.1-1 ppm의 범위에서 오존은 두통, 목 건조를 야기하고 mucousmembrane에 해를 끼친다.

기상 오존 분해에 관한 대부분은 촉매와 관련되어 있다. TiO2 위에서 오존의 광촉매 분해와 활성탄, naturaland iron sand, 실리카겔, 알루미나, NaCl, calcite, Saharan Sand,

wood ash, MnO2, Fe2O3, CuO 등을 이용한 분해반응이 알려져 있다. 촉매를 이용한 분해반응의 활성 성분은 주로 Pt, Pd, Rh 등의 금속과 Mn, Co, Cu, Fe,Ni, Ag 등을 포함한 금속산화물이고 사용된 촉매담체는 γ-Al2O3, SiO2, TiO2, 활성탄 등이다. 귀금속의 높은 가격은 금속 산화물의 사용을 선호하게 하였다. 오존은 비교적 낮은 온도에서 분해되기 때문에 석영이 충전된 반응기를 가열하여 미반응 오존을 통과시켜 분해하는 방법을 사용하고 있다.

제 2 절 실험 개요 및 방법

1. 김치 절임 염수 재사용 공정 실험 개요

저가의 수입 농산물과 이를 활용한 수입 김치류에 대한 내수시장과 국제 시장에서의 국내 김치산업의 경쟁력 제고를 위해서는 위해 절임 염수 중의 미생물 및 기타 오염물질로부터의 안전성 확보하고 더불어 김치공장에서는 절임공정에서 사용한 염수를 단순 여과 처리하여 재사용함으로써 절임 염수 중 이물질 및 미생물의 오염으로 인해 절임배추의 품질 및 김치의 맛, 향, 저장성에 영향을 미칠 수도 있기 때문에 사용한 절임수를 효율적으로 재처리하여 경제적인 효과와 아울러 위생적 김치 생산을 통하여 수출 및 소비 확대와 식품위생 인증기준인 HACCP 인증에 활용할 수 있는 염수 재사용 기술을 개발하고자 하였다.

김치공장에서 절임 후 재사용 또는 폐기되는 절임 염수를 DOF 공정과 OH라다칼을 이용하는 고도산화공정 기술을 이용하여 절임 염수 중의 COD, 일반세균, 색도, 탁도, 냄새의 등의 제거를 위해 오존 농도 및 투입량, 염수 유입량, 반응압력, 자외선 강도 등 광산화반응 공정 변수에 대해 조사하여 염수 재사용을 위한 상용화를 위한 자료를 확보하고자 한다.

2. COD(Chemical oxygen demand; 화학적 산소요구량) 분석

가. 실험개요

COD(Chemical oxygen demand; 화학적 산소요구량)와 BOD(Biochemical oxygen demand)는 일반적으로 하·폐수의 유기물 정도를 간접적으로 측정하여 오염정도를 알아보기 위한 인자로 많이 사용되어지며 또한 유기, 무기물질은 미생물의 성장인자로 작용하기 때문에 이에 대한 실험은 필수적이다. 일반적으로 생활하수의 경우 BOD와 CODmn을 많이 사용하나 본 실험에서는 김치 절임수의 염도가 높은 관계로 알칼리성 CODmn로 측정하였다.

나. 실험방법

수질공정시험법 알카리성 CODmn 실험방법으로는 수산화나트륨 1ml, 과망간산칼륨 10ml,을 넣은 다음 수욕조에서 60분간 가열한 다음 냉각시킨 후 황산 5ml, 녹말 지시약 2m 넣고 티오황산나트륨액으로 무색이 될 때까지 적정한다. 다음과 같이 실험한 결과 광촉매 AOP와 오존만 반응 시켰을 경우 통과 전·후의 CODmn를 분석하였다. 분석시료는 미지의 시료로 몇 가지 경우로 희석하여 분석을 수행하였다.

3. 일반세균수

가. 실험개요

김치절임 염수 중의 호염성 미생물의 오염으로 인해 절임배추의 품질 및 김치의 맛, 향, 저장성에 영향을 미칠 가능성이 있으며, 김치가 식품으로서 미생물에 대한 안전성 확보차원에서 관리되어야할 중요 인자 중의 하나로 절임 염수의 청결도 및 추후 김치의 맛이나 식품으로서 품질 기준에 악영향을 미칠 수 있으므로 반드시 살균공정 도입이 필요하다.

김치 제조원가 절감의 측면에서 일부 김치공장에서는 절임공정에서 사용한 염수를 정밀여과 공정 및 활성탄 흡착공정 등으로 처리하여 절임 염수를 재사용하는 보고가 있지만 절임 염수 중 미생물을 제거할 수 있는 공정이 아니기 때문에 본 연구에서는 김치 생산 공정에서 HACCP 인증에 필수적 요소 중의 하나인 미생물의 살균처리를 관리하고자 한다.

나. 실험방법

일반적으로 미생물 배양 및 검출에 사용되어지는 LB배지는 실험하고자 하는 김치공장의 절임 염수에서 생육하는 호염성 미생물을 배양시키기 위해 절임공정에서 사용되는 소금의 농도(8~11%)를 천일염으로 조절하였으며, 35℃에서 48시간 배양을 수행한 후 개체수를 고도산화공정 통과 전·후의시료를 접종하여 LB배지의 콜로니 개체수를 측정하여 미생물의 개체수를 확인하였다.

4. 색도

가. 실험개요

색도는 절임 염수 중에 함유된 색상을 LaMotte 사 TC-3000 색도계를 이용하여 측정하였다. 절임 염수의 특징은 색도 유발 물질과 탁도 유발물질인 미세 부유물질이 공존하기 때문에 비색법에 의한 색도 측정 방법은 부유물질 즉 탁도에 영향을 많이 받을 수 있다.

배추 등에 함유된 용해성 혹은 콜로이드성 물질이 절임과정에서 염수 측으로 추출된 성분에 의한 유기성 물질로서 역삼투막 및 활성탄 흡착 공정 외에 일반적으로 정밀여과 공정에 의해 제거되지 않는 특징이 있으며, 절임 염수의 재사용 빈도에 비례하고 절임 염수를 재사용함에 있어서 유관에 의해 청결성을 식별하여 폐기 여부를 결정하는 기준 중에 하나이다.

김치공장 절임 염수는 배추에서 나오는 클로로필 성분 등이 절임과정 동안 염수에 우러나와 녹색을 띨 것으로 생각되지만 배추에서 최외곽 부분을 제외한 부분이 노란색에서 흰색을 띄어 일반적으로 절임 염수의 색상은 녹색 보다는 누런색를 나타내었다. 이러한 누런색은 절임과정동안 미생물 등에 의한 발효 등의 일련의 과정에 의해 색상이 변화되어 나타난다고 보여 지며, 재사용 시스템을 통하여 절임 절임염수의 색상 변화를 측정하고자 한다.

나. 실험방법

김치공장 염수의 색도를 확인하고자 LaMotte 사의 탁도, 색도, 염소를 측정가능한 TC-3000을 이용 375nm APHA 표준물질로 보정하여 측정하였다. 부유물질이 함유된 김치 절임 염수의 색상은 탁도 유발물질인 부유물질이 없이 측정하여야 하나, 색도라는 수치에 의미를 두기 보다는 탁도와 어우러진 상태로 유관에 측정되는 현장 평가에 근접하게 측정한다는 의미에서 탁도물질을 인위적으로 제거함 없이 측정장치로 염수 재사용 시스템으로 처리 전후의 염수를 측정하였다.

5. 탁도

가. 실험 개요

물의 탁도 원인물질로는 무기·유기물, 미생물 및 진흙 등이 있다. 김치 절임수에서는 배추에 서식하는 미생물, 미세한 부유성 물질 또는 미세한 진흙 등이 탁도의 원인 물질임을 알 수 있다. 또한 탁도는 물의 흐림 정도를 나타내는 단위로 콜로이드상 물질에서부터 굵은 부유물질까지의 혼탁도를 이르는 말로 일반적으로 NTU의 단위를 사용한다.

나. 실험 방법

탁도계(LaMotte사 TC-3000)를 이용하여 탁도 측정을 수행하였다.

6. 냄새

가. 실험 개요

냄새는 절임 염수 중에 함유된 배추 조직과 배추 추출 유기물질 등이 배추에서 서식하고 있는 미생물에 의해 일종의 부패되는 과정에서 발생하는 것으로 추정되며, 온도가 높은 하절기에는 심하게 나타나는 경향이 이를 뒷받침해 주고 있다. 광산화반응을 거친 절임 염수는 측정자 또는 종사자들의 경험치와 처리 전후의 시료를 비교 측정을 통해 거의 완벽하게 제거됨이 확인할 수 있었다.

반응 조건에 따라 냄새의 정도가 달라지는 것이 아니고 거의 냄새가 나타나지 않는다는 점에서 일반적인 냄새 측정방법과 같이 단계별로 구분하여 측정하는 것이 큰 의미가 없었다.

나. 실험 방법

김치공장에서 절임 염수에 대해 광촉매 고도산화시스템 처리 전후의 시료에 대해 측정자 또는 종사자들 냄새를 측정하였다.

7. 김치 및 절임배추 평가

가. 실험 개요

절임 염수의 재사용과 관련한 절임 염수의 품질의 평가는 일차적으로 물리화학적인 방법에 의해 진행하지만 궁극적인 평가는 배추를 절임 단계에서부터 동일한 방법에 의해 김치를 담궈 맛을 상대 비교해보는 방법으로 절임수 재사용 가능성을 평가하였다.

나. 실험 방법

김치공장에서 단순 여과처리 공정만으로 4～5회 재사용한 절임수와 고도산화공정 기술로 정제한 절임수를 이용하여 동일한 방법으로 절임과 세척 공정을 거친 절임 배추를 각각 1Kg으로 구분하여 각각 10개씩 포장하였다.

또한 각각의 절임배추를 동일한 양념과 동일한 장소, 사람, 방법에 의해 김치를 제조 후 각각 1Kg으로 구분하여 각각 10개씩 포장하였다. 절임배추 및 김치에는 단순 여과처리 공정만으로 4～5회 재사용한 절임수에는 “B"로, 고도산화공정 기술로 정제한 절임수는 ”A"로 표기하여 평가자들이 알 수 없도록 하여 평가에 선입관이 없도록 하였다.

다. 평가방법

대조군 단순여과 염수 5회 반복사용 절임염수 : B, 단순여과 염수 5회 반복사용 절임염수를 고도산화공정 기술로 정제 : A로 하여 절임배추 및 김치에 대해 관능검사를 실시하였다. 절임배추 및 김치의 관능검사 평가자들은 10 개 가정 주부 및 가족을 대상으로하였다.

각각의 평가자에게 “A" 및 ”B" 절임배추 및 김치에 대한 차이점은 절임방법이 다르다는 사전 정보만 주어 일반적인 김치 평가로 흐르지 않도록 하였으며, 냄새, 맛, 전체적인 기호도에 대해 개인적인 평가를 하도록 하였다.

제 5 절 실험결과 및 고찰

김치 절임공정 폐수를 재사용하기 위해 위해서는 절임수 중에 세균, 냄새는 완벽하게 제거되어야 하는 필수조건이고, 탁도 및 색도는 김치절임 염수를 재사용 하기 위한 최적의 상태를 규정하기 위한 재사용 공정에 대한 특성을 절임 염수의 대상별로 제거 방법에 대한 연구를 실시하였다.

절임수의 재사용에 대해 신 등(식품위생학회지, 15(1), 2000년)은 23℃ 절임수온에서 실험적으로는 최대 6회까지 사용가능하다고 하였으나, 박 등(ARPC 보고서, 2000년)에 의하면 조사한 김치공장의 47.4%가 3회 재사용을, 4회 이상은 15.7%였다고 하였다.

또한 한 등(식품산업과 영양, 1, 1996)은 평균 재사용은 봄과 가을에는 1.6회, 여름 1.1회, 겨울 2.2회로 재사용 회수는 매우 낮다고 보고한 바 있다. 현재 실제 가공공장에서의 절임수 재활용 횟수는 계절인인 차이가 매우 크지만 대체적으로 평균 2-4회 재사용 하는 것으로 보고 하였다. 이처럼 많은 김치공장에서 절임 염수 재사용은 일반화 되어 있는 공공연한 비밀처럼 여겨지는 현실에서 보도 안전하고 위생적인 재사용 기술개발은 충분히 당위성이 있다.

1차년도 실험은 50 L 순환 반응기와 200L/일 처리용량을 갖는 연속반응장치를 통해 고도산화반응에 의한 김치 절임 염수 재사용 실험을 하여 세균, 냄새, 탁도, 색도를 제거하여 절임 염수를 재사용 하는 시스템의 공정변수에 대한 고도산화반응 특성을 조사하였다.

2차년도 실험은 고도산화공정에 의한 김치 절임 염수 재사용시스템을 구성하여 상용화를 위해 2,000L/일 처리용량을 갖는 규모로 주로 1차년도 실험 결과를 현장에서 확증할 수 있는 규모로 시스템을 제작하는 것과 제작된 시스템을 김치공장에 적용하여 현장 적용성 평가를 하였으며, 김치 절임 염수 재사용시스템에 의한 재사용 염수로 절임한 김치를 담아 김치 맛 등 선호도를 평가하였다.

전처리장치에서 미세기포에 의한 부유물질을 부상제거한 다음 고도산화반응기로 유입시켜 오존의 반응물과의 접촉에 의한 반응 효과를 다양한 변수를 변화시켜 가며 색도, 냄새, 세균을 제거하는 반응에 의해 절임 염수 정제특성을 검토하였다.

1. 기존 절임 염수 재사용 시스템 비교

가. 공기/오존 부상법(Air Flotation)에 전처리 공정

그림 13. 공기부상법 및 용존공기부상법에 의한 미세기포 크기 비교

(1) 탁도 개선효과

김치 절임폐수 중의 고형물질 제거 및 색상제거 효과를 알아보기 위해 공기 300ml, 600ml를 각각 투입하여 공기부상법(DAF)에 의한 고형물질 및 색상 제거 효과를 조사하였다.

공기부상법에 의한 김치절임 폐수의 고형물 제거 효과는 약 10~20% 정도로 낮아 공기부상법에 의한 탁도 개선 효과가 낮게 나타났다.

(2) 색도 개선효과

동일한 방법으로 부상공정에 의한 김치 절임폐수의 색상 제거 효과를 분석하였으나, 색도 제거 효과가 10% 이하로 낮아 일반적인 방법으로 처리할 수 있는 필터나 물리적인 방법에 의해서는 색도제거 효과가 미미할 것으로 예상 되었다.

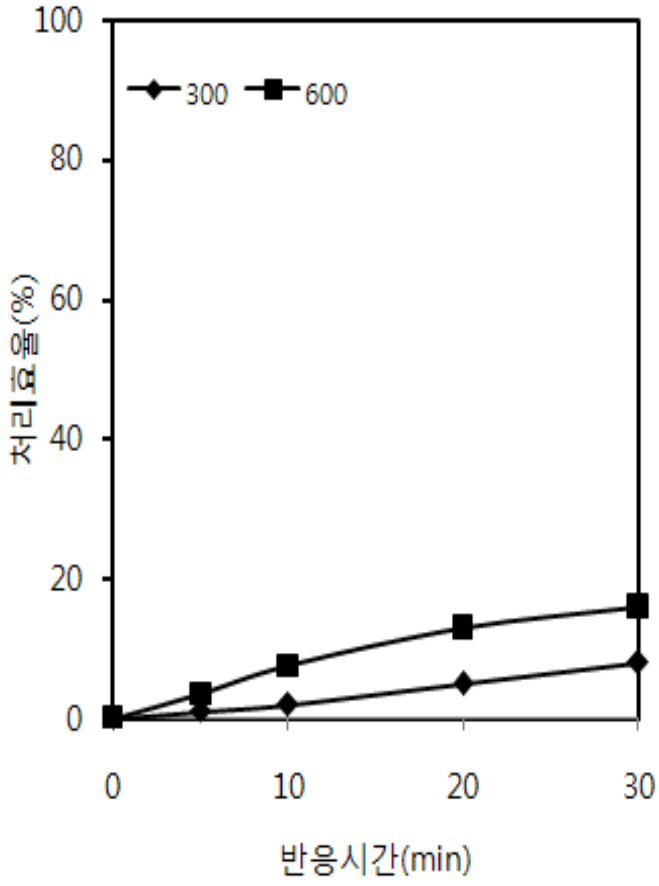

그림 14. 김치 절임폐수 용존공기부상법(DAF)에 의한 탁도 개선효과 분석

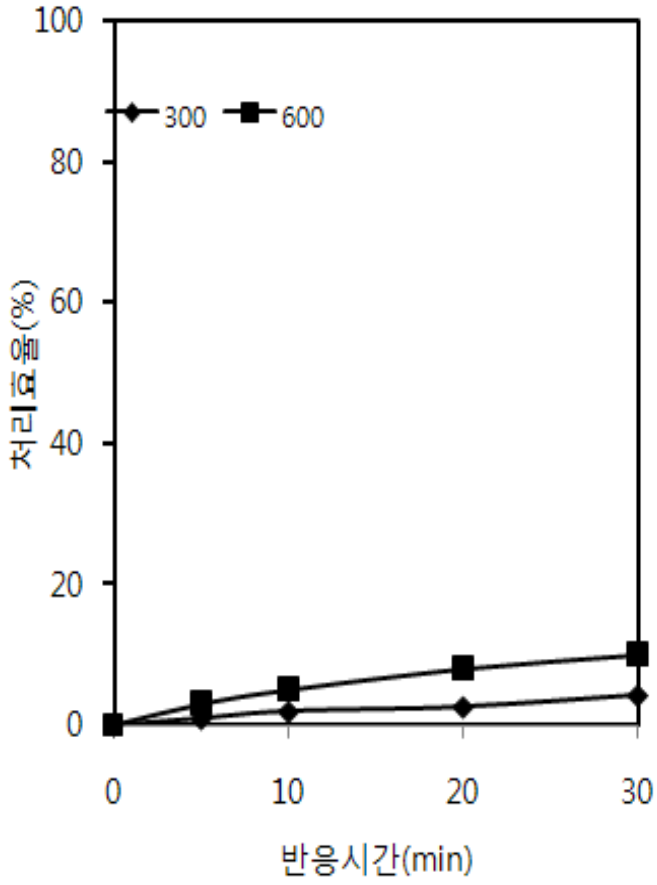

그림 15. 김치 절임폐수 용존공기부상법(DAF)에 의한 색도 개선효과 분석

나. 오존산화반응에 의한 김치 절임폐수 재사용 공정 효과 비교

기존의 오존 산화법에 의한 김치 절임 염수를 정제하여 재사용 공정에 대한 효과를 비교하기 위해 순환반응기와 연속반응기에 대해 반응효율을 비교하였다.

절임 폐수를 오존 투입량을 변화 시키면서 절임 염수의 탁도, 색도, 미생물, 냄새 등의 개선 효과를 조사하였다. 공기만을 투입한 경우 보다 개선 효과는 좋게 나타났지만 전반적으로 처리효율이 낮아 반응시간이 길어져야 함과 오존의 소모량이 많다는 것을 알 수 있었다.

(1) 순환반응기에서 오존산화반응 비교

① 탁도 개선 효과 비교

상압 조건에서 오존 산화반응 결과는 탁도 개선 효과가 공기만 주입 했던 것보다 증가되었지만 오존 사용량에 비해 효율이 낮게 나타났다.

② COD 제거효율 비교

상압 조건에서 오존 산화공정 실험결과는 COD 제거는 AOP 보다 나게 나와 기존 오존산화 공정을 적용한 염수 재사용 시스템 보다 기술적인 우위를 선점할 수있음을 확인할 수 있었다.

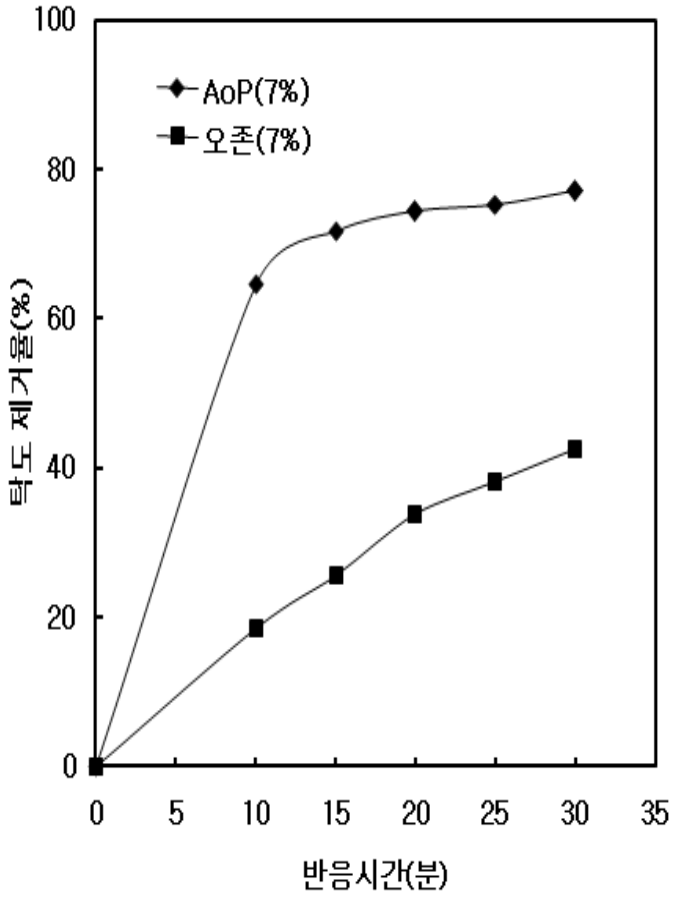

그림 16. 오존산화반응과 AOP 시스템의 절임 염수 중 탁도 제거 효과 비교

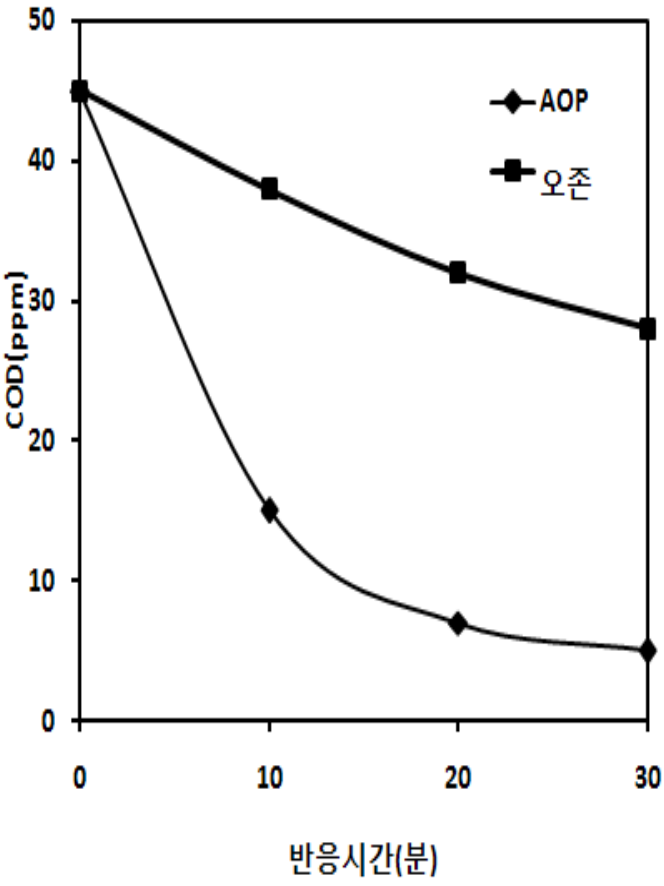

그림 17. 오존산화반응과 AOP 시스템의 절임 염수 중 COD 제거 효과 비교

(2) 연속반응기 형태에서 오존산화반응 비교

① 탁도 개선 효과

연속형 반응장치에서 상압 조건에서 오존 투입량을 변화시키면서 실험한 결과는 탁도 개선 효과가 공기만 주입 했던 것보다 증가되었지만 오존 사용량에 비해 증가되는 제거효율이 작아 운전비 증가로 인한 AOP 시스템을 이용한 절임염수 재사용 시스템의 사업화 단계에서 경쟁력 우위를 점할 수 있을 것으로 판단된다.

당사의 김치 절임폐수의 고도산화공정에 의한 절임수 재사용 공정 개발에 대한 경쟁기술로서 당사 개발 시스템의 경쟁력이 있음을 확인할 수 있다.

② 색도개선 효과

상압 조건에서 오존 투입량을 변화시키면서 실험한 결과는 색도 개선 효과 또한 탁도의 경우와 마찬가지로 공기만 주입 했던 부상공정보다는 증가되었지만 오존 사용량에 비례하여 오존처리장치의 경우 오존발생기의 용량이 비대해져 설치비 및 운전비 증가가 사업화 단계에서 경쟁력이 낮을 것으로 판단된다.

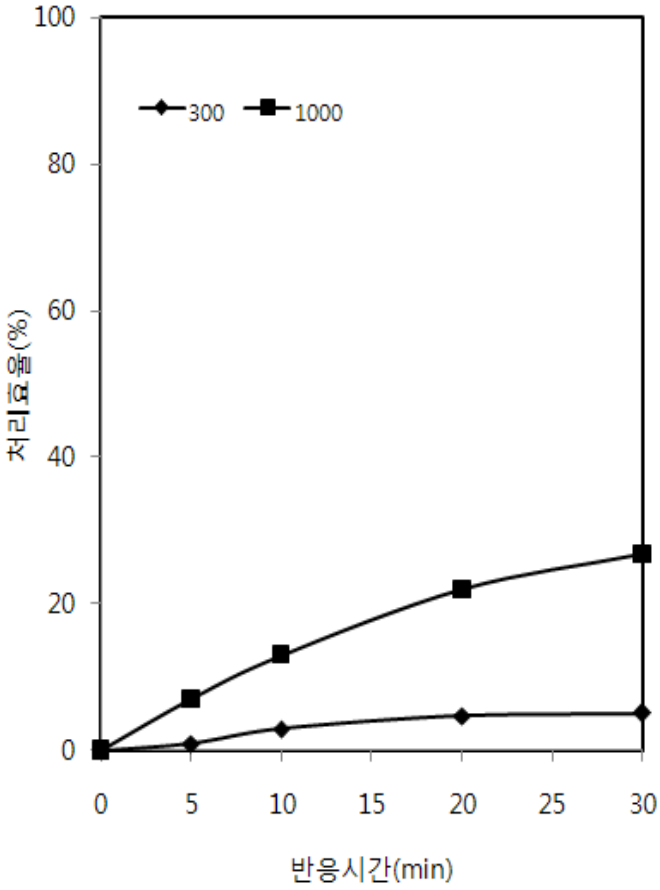

그림 18. 상압조건에서 김치절임 폐수의 오존 투입량에 따른 탁도 개선 효과

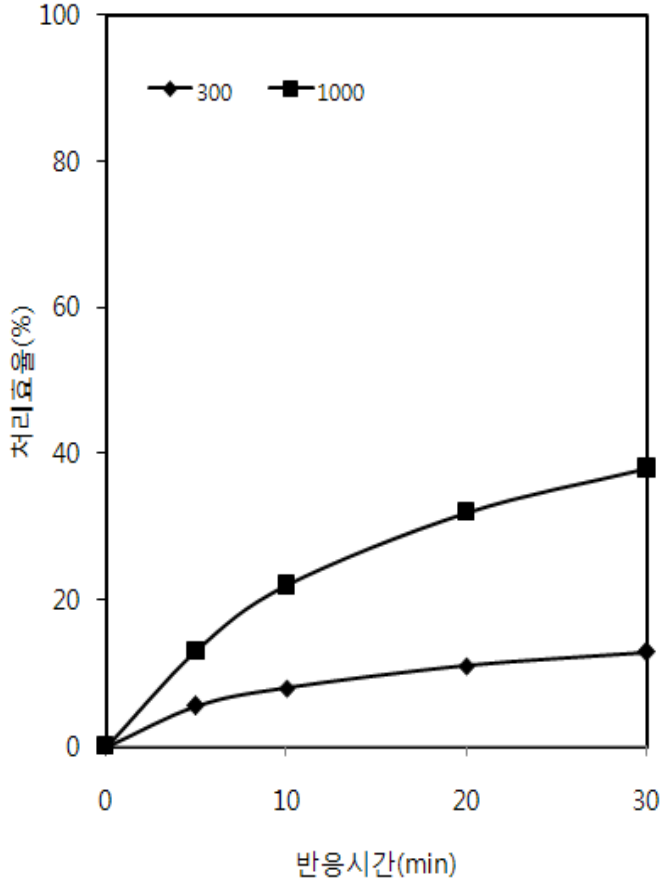

그림 19. 상압조건에서 김치절임 폐수의 오존 투입량에 따른 색도 개선 효과

다. 미반응 배출 오존 분해장치 개발

(1) 반응 후 미반응 오존을 기준치 이내로 분해하여 대기로 방출하는 분해 시스템 개발

(가) 고온 열분해 방식 폐가스 오존 분해

폐가스 오존을 400℃이상에서 열처리하면 비교적 분해가 잘되나, 부식에 의한 감전사고 위험이 높고 에너지 소모가 많으며, 관리하기 어려운 문제점이 있어 본 반응에 적용하고 있는 미반응 오존을 분해 방식은 광촉매 분해반응을 채택하였다.

(나) 광산화분해 폐가스 오존 분해

자외선 중 200nm 파장대는 오존을 생성하지만 254nm 대역의 자외선은 오존을 분해하는 특성을 활용하여 반응 중 대기 중으로 폐기되는 오존을 분해하는 장치를 구성 하였다. 열분해 장치에 비해 취급이 쉽고 에너지 손실적은 장점과 고압 고도산화공정에서 발생하는 수백 ppm의 오존 농도를 처리하는데 적합한 장치이다.

그림 20. 광산화분해반응에 의한 배가스 오존 분해 실험장치

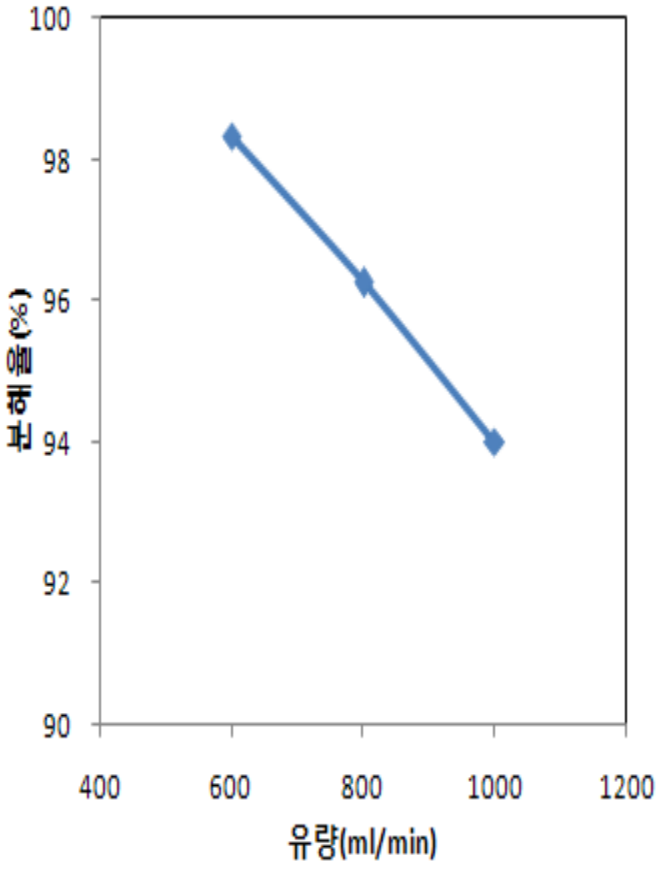

그림 21. 광산화분해장치에서 폐가스 오존 분해 특성

(2000ppm 오존, 75Watt 광산화반응장치)

폐오존가스 유량은 반응 중에 투입하는 오존 가스량과 동일 이상으로 하였고, 오존의 농도는 고압 고도산화반응 중에서 배출될 수있는 농도의 2배로 투입하였을 때 반응기 1개 사용시 92% 이상분해 되었으며, 반응기 2개를 사용하였을 경우 100% 분해 되었음을 확인하였다.

2. 고도산화공정 기술에 대한 김치 절임 염수 재사용 시스템 개발

가. 소형 Pilot 고도산화공정 시스템에 의한 절임 염수 재사용 연구

그림 22. 소형 Pilot 고도산화공정 시스템

(1) 재사용 시스템 개요

김치절임 염수의 고도산화반응 변수인 색도, 탁도, 냄새 세균 등의 제거효과를 조사하기 위해 고도산화반응공정의 시스템 압력은 1～5기압으로 통상의 펌프를 사용하여 운전이 가능한 범위에서 조절하였으며, 광산화반응기로 순환하는 염수의 양은 1L/min, 오존 투입량은 300～1,000 ㎖/min으로 조절 하였으며, 20～75W 저압수은 램프를 사용하였다.

(가) 냄새제거 효과

절임 염수는 재사용 횟수와 온도에 따라 대부분 냄새가 있었으며, 겨울철 보다는 여름철 염수에서 냄새가 심하게 나타났다. 그러나 반응 후에는 모든 조건에서 냄새가 완벽하게 제거되어 거의 나지 않게 되어 냄새제거와 관련한 자료는 별도로 정량화하지 않았다.

(나) 세균제거 효과

절임폐수의 세균은 계절적인 요인과 공장에서 재사용 횟수에 따라 차이가 있지만 반응 후에는 모든 실험조건에서 세균이 사멸됨은 공통적으로 관찰되어 각각의 실험조건에서 미생물 분석결과는 대표적인 경우에만 제시하였다.

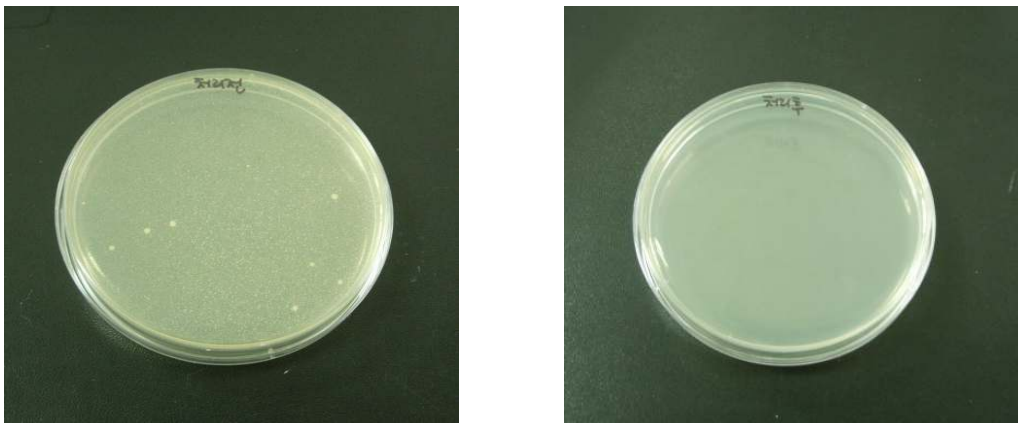

그림 23. 재사용 시스템 통과전·후의 일반세균수

(2) 시스템 압력효과 분석

(가) 탁도 개선 효과

압력을 달리한 고도산화반응에 있어서 탁도 개선효과는 우수하게 나타났으며, 압력이 증가 될수록 탁도 개선효과가 있는 것으로 나타났다. 시스템의 압력이 증가 될수록 오존 및 산소 용해량이 증가되어 용존 산소 및 오존량 증대로 전처리 공정에서 용존가스부상 공정(DOF 또는 DAF)에 사용되는 미세오존 기포 발생량이 많아져 미세 고형물질을 부착하여 부상제거 되는 효율 증가에 따른 탁도개선 효과가 높게 나타난 것으로 판단된다.

(나) 색도개선 효과

시스템의 압력이 증가되면 오존의 용해량이 증가되어 오존에 의한 산화반응 효과 및 용존 오존의 광산화반응에 의해 생성된 OH라디칼의 생성량 증대로 색도 유발 물질의 제거효율이 증대되어 염수 중의 색상을 유발하는 오염물질의 제거 효과도 함께 증가되는 것으로 나타났다. 탁도가 있는 상태에서 비색법에 의해 측정하는 방법은 탁도 유발물질에 의해 색도 측정치에 영향을 미치는 것으로 생각되나 현재 색도를 마땅히 측정할 수 있는 방법이 없기 때문에 TC-3000 색도계 의한 측정값을 적용하기로 하였다.

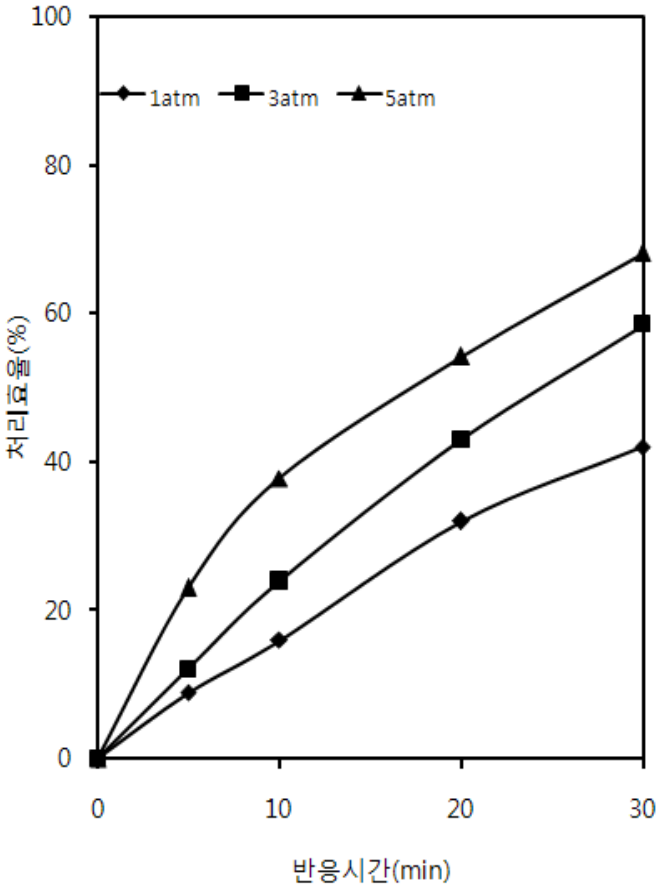

그림 24. 반응 압력에 따른 고도산화공정의 김치절임 폐수의 탁도 개선효과

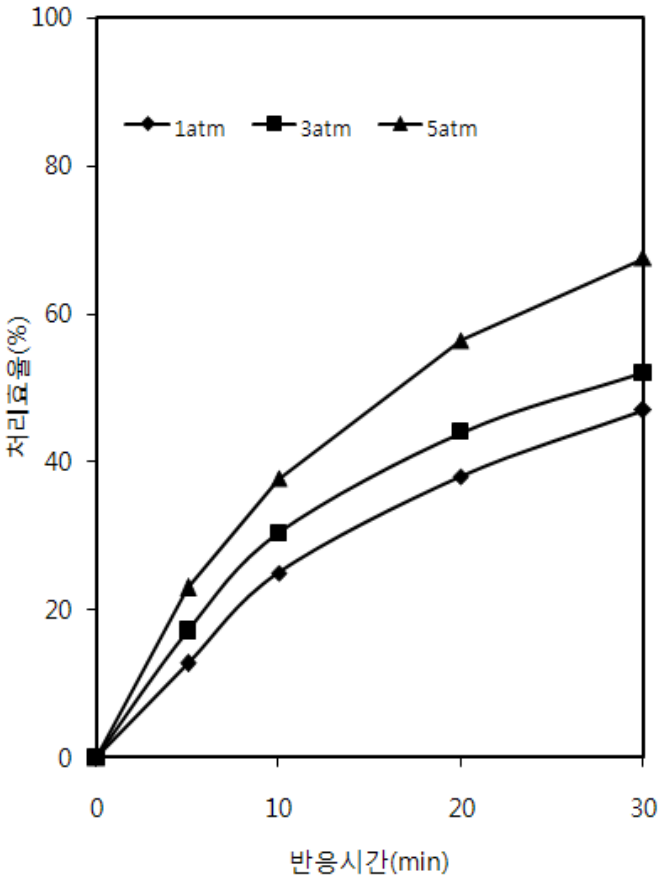

그림 25. 반응 압력에 따른 고도산화공정의 김치절임 폐수의 색도 개선효과

(3) 염수 환류량에 따른 효과 분석

광산화반응 후의 반응물을 전처리반응조로 순환하는 순환량에 대한 효과를 비교하였다. 순환하는 순환량은 전처리공정의 처리 용량과 밀접한 상관관계가 있어 일정량 이상은 의미가 없지만 공정 효율을 확인하고자 시도하엿다.

(가) 탁도 및 색도개선 효과

고도산화반응장치의 반응물을 순환유량 변동에 따른 탁도 제거 효과는 별다른 차이가 없는 것으로 나타났다. 전처리공정에서 미세기포의 상승속도는 염수의 하강속도 보다 커야만 하강 염수와 상승 미세기포가 접촉을 하면서 탁도 유발물질을 응집하여 부상되어 제거될 수 있다.

환류량이 증가 될수록 전처리 부상조에서 환류되는 용존 오존 및 기포상태의 오존량이 증가되어 일정하게 하강되는 염수의 속도에 비해 미세기포 및 기포의 상부로 상승되는 속도가 증가되기 때문에 전처리 공정의 처리 효율이 저하되어 환류 투입된 오존량에 증가되지 않는 것으로 추정된다.

비교적 상승속도가 큰 기포가 상부로 부상 하면서 미세기포를 동반 상승하므로 미세고형물질의 제거 효과는 감소하기 때문에 전처리 부상조의 용량 변경없는 환류량 증대는 탁도유발물질 제거 효과가 낮다고 판단된다.

(나) 색도개선 효과

반면 환류량에 따른 색도는 순환유량이 증가될 수 록 약간 증가되는 것으로 나타났다. 이러한 현상은 탁도 유발 물질이 제거되는 방법과 색도 유발물질이 제거되는 원리가 다르기 때문에서 오는 차이로보여진다.

탁도 유발물질 제거효과는 낮지만 환류량 증가에 따라 시스템 내부에서 체류하는 시간이 증가되어 오존과 색도 유발물질과의 접촉시간이 증대되어 분해효울이 증가되는 것으로 생각할 수 있다.

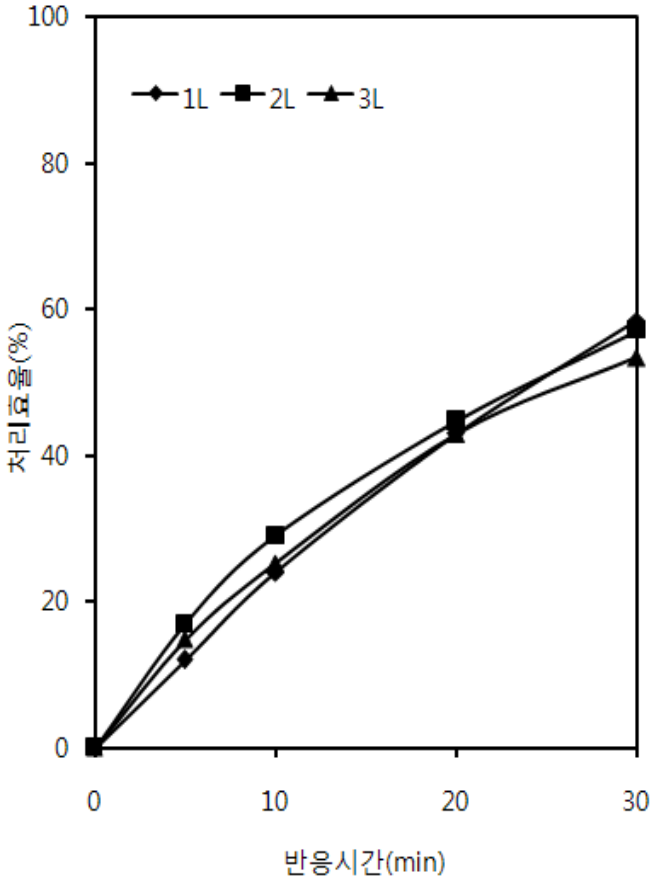

그림 26. 순환유량에 따른 고도산화공정의 김치절임 폐수의 탁도 개선효과

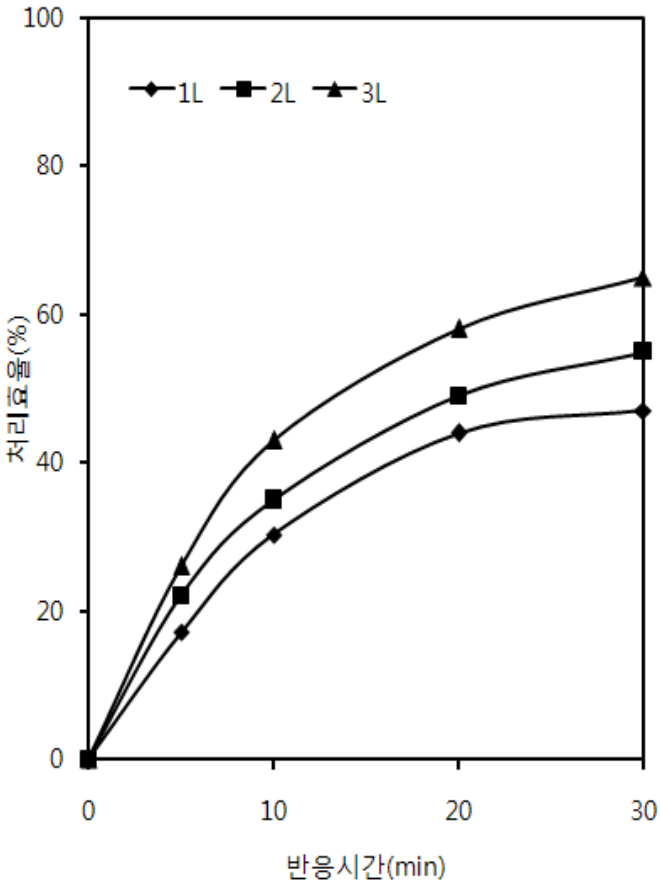

그림 27. 순환유량 따른 고도산화공정의 김치절임 폐수의 색도 개선효과

(4) 투입 오존농도 및 오존 유량에 따른 효과

오존발생장치에서 생성된 오존을 반응장치로 유입시키는 오존량은 오존유량을 얼마로 하고, 농도를 얼마로 하느냐에 따라 달라질 수 있고, 총 투입량 개념에서 보면 동일할지라도 반응조건 측면에서 보면 다를 수 있다.

오존의 절대량은 같을지라도 농도와 유량을 어떻게 조절하느냐에 따라 투입 유량은 달라진다. 고도산화반응에 투입하는 오존의 농도가 높으면 가압하여 오존을 용해시키는 단계에서 통상 적으로 오존은 산소와 경쟁하며 용해되기 때문에 폐수로 녹아드는 오존의 양을 증대시키려면 투입하는 오존의 농도를 높여 상대적으로 오존의 분압을 높게 유지하는 것이 유리하다.

본 연구에서는 고농도의 오존을 투입하는 것이 산소의 분압을 상대적으로 낮추어 오존의 용해량을 증대시킬 수 있지만 고농도 오존발생장치는 고순도 산소를 사용해야하는 부담과 발생장치의 가격이 비싸고, 고농도의 오존은 방전관에 상대적으로 고전류를 흘려주어야 하는 이유로 오존발생장치의 방전관의 수명이 단축되는 현상이 있다. 사업화 측면에서 낮은 농도의 오존을 사용할 수 있는 가능성에 대한 조사가 필요하다.

(가) 오존 농도에 대한 효과

오존 유량을 일정하게 고정하고 오존 농도을 3, 6, 9%로 증대하는 경우 오존 증가에 따라 탁도 및 색도 유발물질 제거효과가 증가되는 것으로 나타났다.

절임 염수는 색도 및 탁도 유발물질이 공존하는 특성상 분광도법에 의한 색도 및 탁도 측정 방법은 상호 영향을 받을 수 있다.

(나) 오존 유량에 따른 효과

오존 농도을 일정하게 고정하고 오존 유량을 300, 600, 900ml로 증대하는 경우 오존 투입 유량 증가에 따라 탁도 및 색도 유발물질 제거효과 또한 증가되는 것으로 나타났다. 투입 유량이 증가 시 용존되지 못한 오존 및 산소가 증가되어 미세기포 생성량에 비해 기포 생성량이 상대적으로 증대되어 일정수준을 넘어서게 되면 오히려 접촉시간 및 효율을 감소시킬 수 있어 탁도 및 색도 제거 효율을 감소할 수 있는 가능성이 있다.

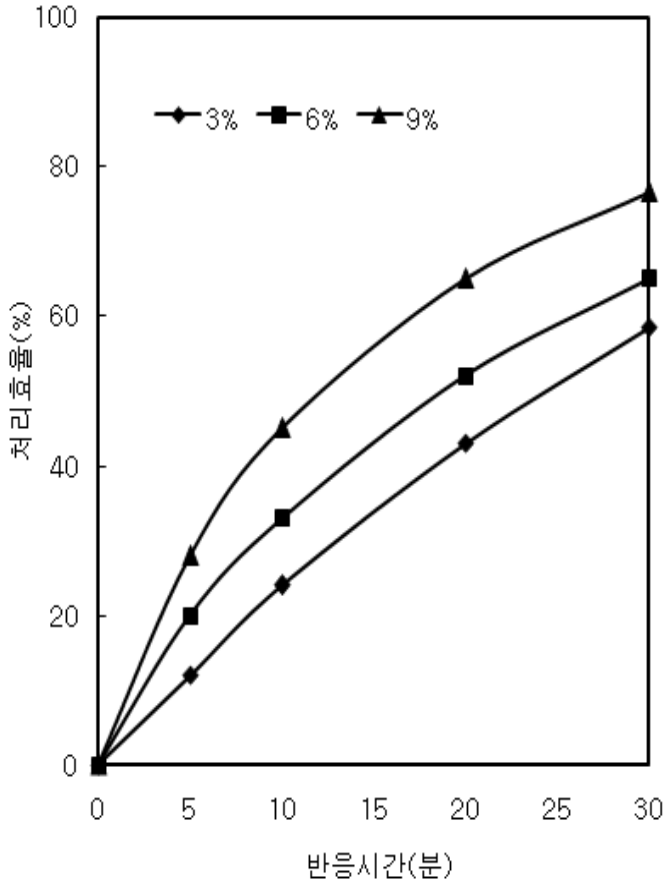

그림 28. 투입 오존농도에 따른 고도산화공정의 김치절임 폐수의 탁도 개선효과

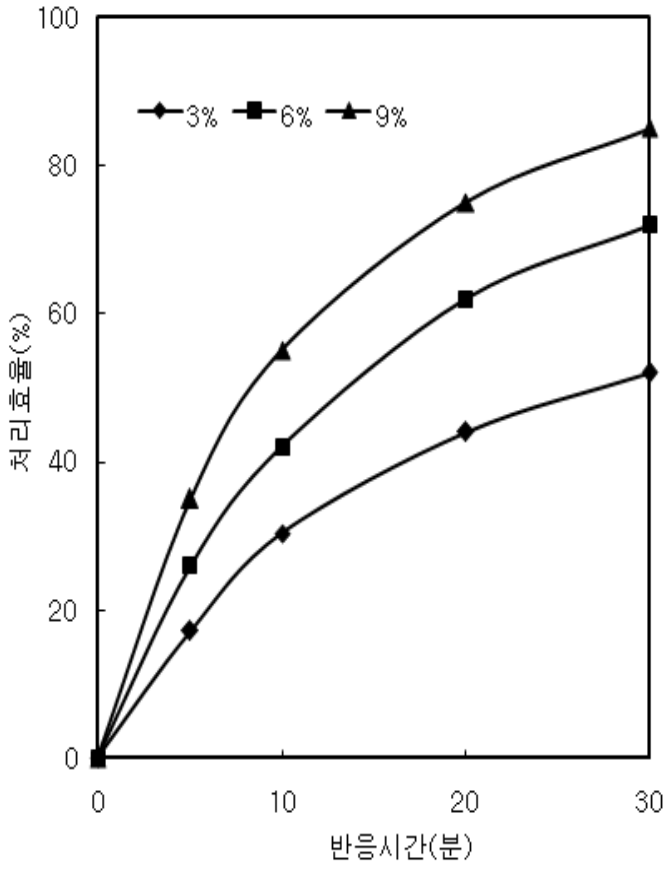

그림 29. 투임 오존농도에 따른 고도산화공정의 김치절임 폐수의 색도 개선효과

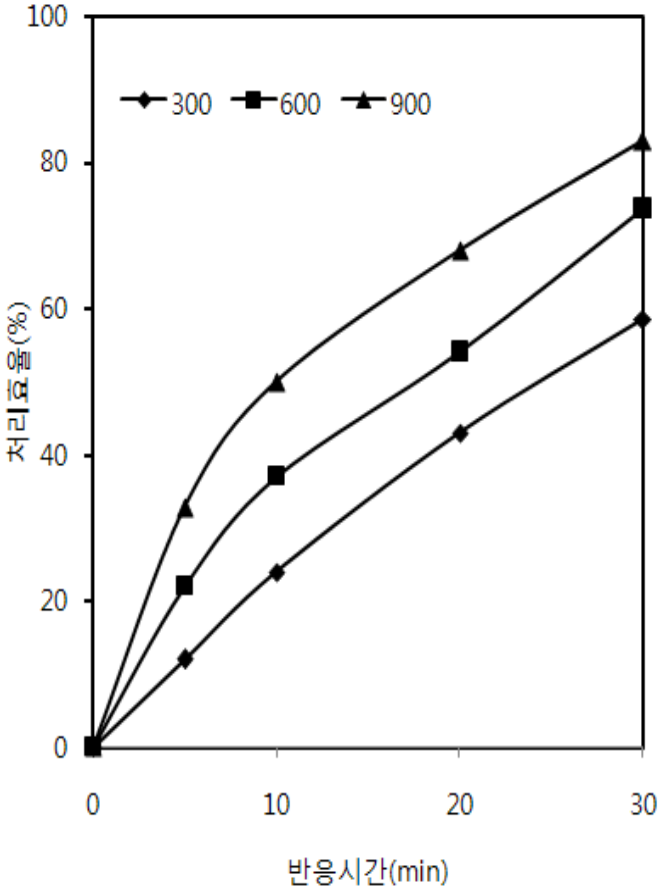

그림 30. 오존투입 양에 따른 고도산화공정의 김치절임 폐수의 탁도 개선효과

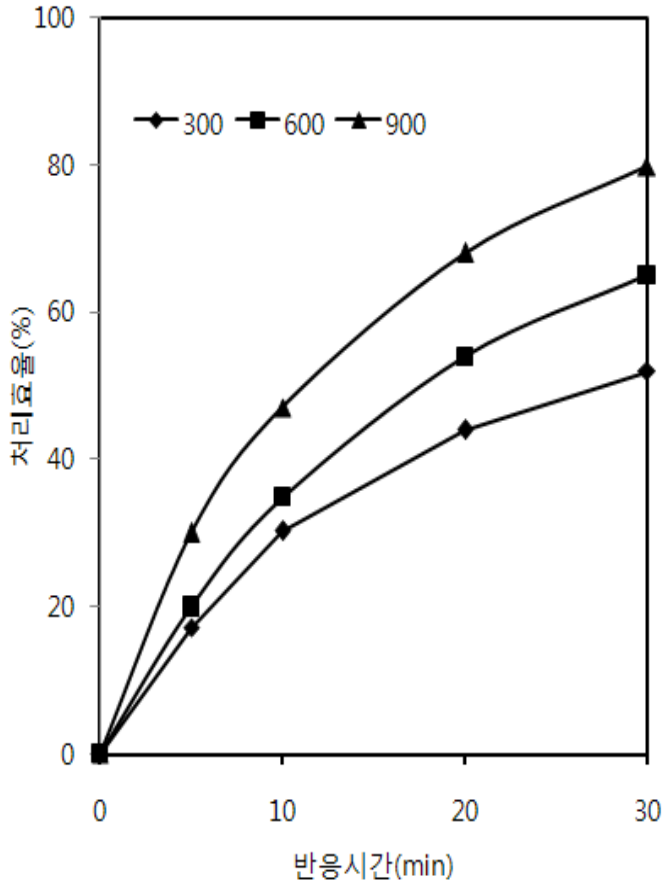

그림 31. 오존 투입량에 따른 고도산화공정의 김치절임 폐수의 색도 개선효과

2. 기타 김치 절임수의 탁도 및 색도 제거 효과

각각의 채소별 절임 폐수의 COD(ppm)는 무가 가장 높게 나타났으며, 의외로 높을 것으로 생각했던 돌산 갓 김치 절임수의 COD가 낮게 나왔다. 배추 45~50, 무 110~120, 갓김치 45~50, 열무김치 15~20 이였다

외관상으로 배추 이외의 절임폐수의 성상이 다를 것으로 생각하여 각각의 절임수폐수를 독립하여 반응시킨 결과는 배추 절임 염수에 비해 특이점은 없었다.

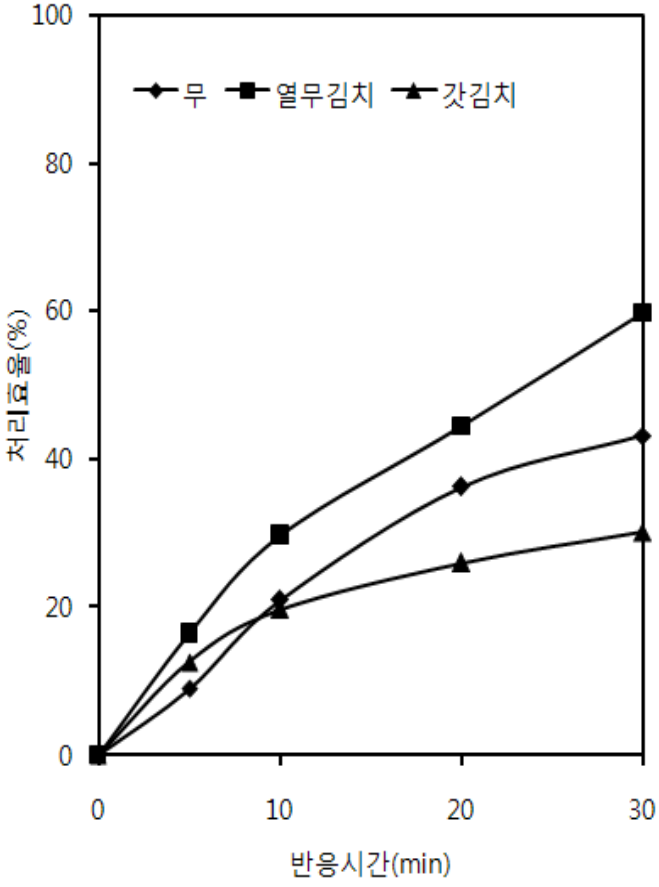

그림 32. 오존 투입량에 따른 고도산화공정의 김치절임 폐수 탁도 개선효과

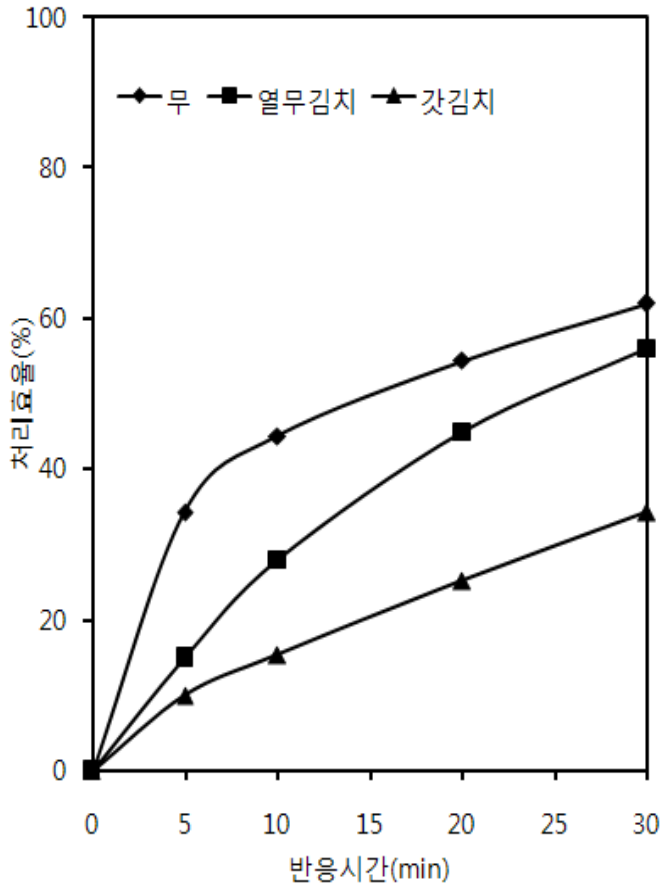

그림 33. 기타 절임폐수 고도산화공정의 김치절임 폐수의 색도 개선효과

5. 염수 재사용 광촉매 고도산화공정 제어시스템 개요

상용화 시스템의 제어방식은 시스템 유량/압력을 가변으로 조절하거나 설정치를 입력하면 고도산화반응공정의 압력/유량이 일정하게 설정된 압력으로 조절되는 제어로직의 시스템이다.

가. 장치의 구성

(1) Data 측정 point

- 온도측정 : 2곳 (입구, 출구온도)
- 유량측정 : 2곳 (product , recycle)
- 압력측정 : 2곳 (product , recycle)

(2) 제어 point

- 압력과 유량의 상호 연동 제어

(3) 도면

다음은 제어시스템의 외관 도면이다.

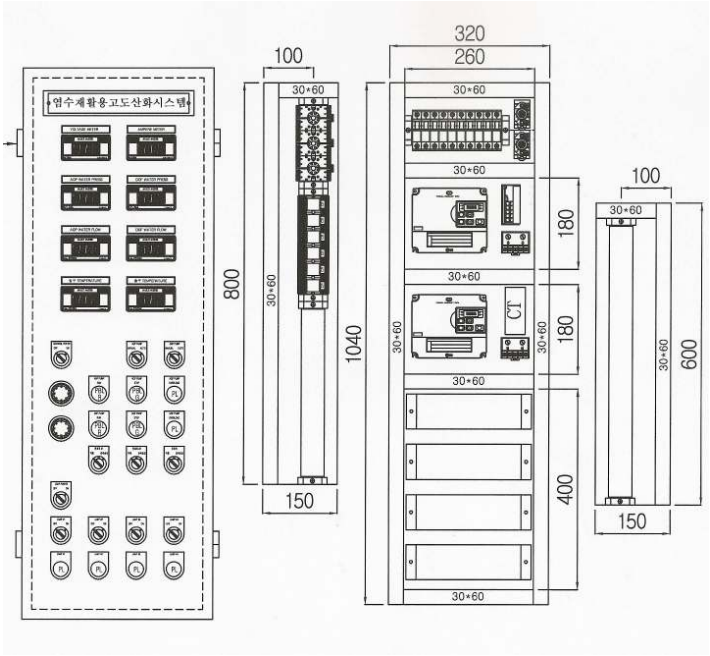

그림 34. 제어시스템 외관 및 개괄도

나. 전기, 전자제어부 구성

다음은 제어부와 압력과 유량센서와의 전기/ 전자적 연결을 도식화한 것이다.

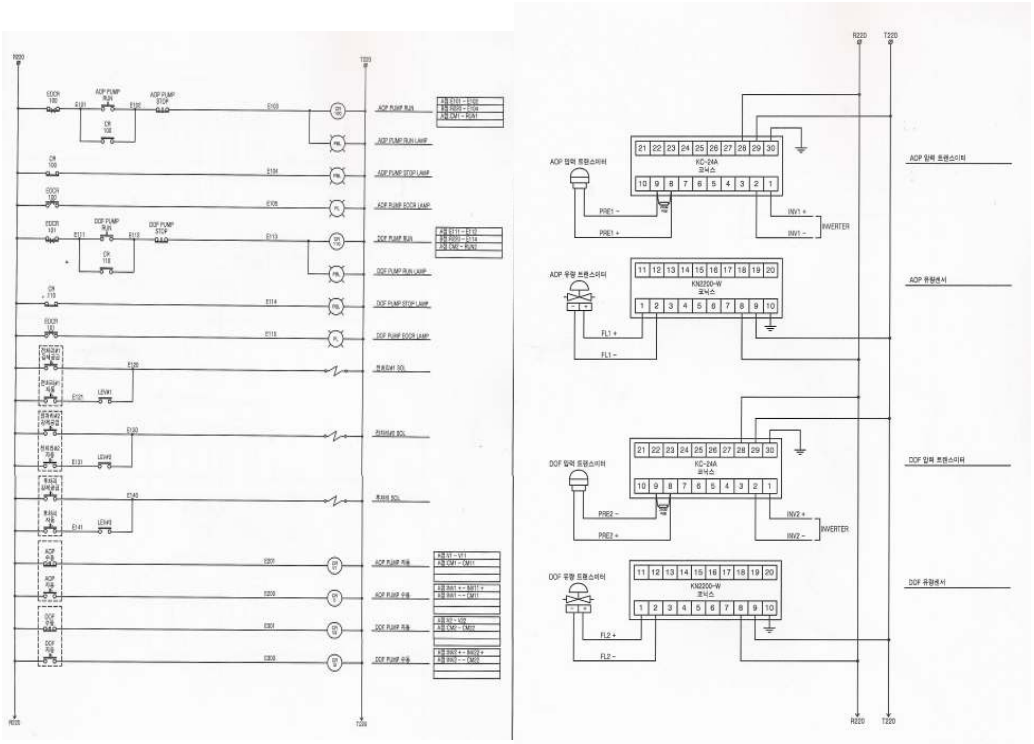

그림 35. 제어시스템 개괄 회로도

6. 고도산화설비 실용화 시운전 결과로 부터 상용화 설비 설계자료 확보

가. 각 단위공정별 최적 설계조건 규명 및 확립

(1) 전처리공정 시스템 – 유입농도 및 유량 고려

(가) 1단계

미반응 폐가스 DOF 기술 적용시 DOF시스템 증대 문제로 1차 전처리 반응조에서 사용 가능한 후처리 반응조 미반응 폐가스를 가압하여 1차 전처리 반응조 하부로 투입하여 1차 전처리 반응조에서 부유물질 제거를 주요 목적으로 하는 DOF 공정으로 전환 검토

(나) 2단계

1차 전처리 하부로 후처리 반응조 미반응 폐가스를 가압하여 투입하지 않고, 고압 처리수 일부를 1차 전처리 반응조 하부로 환류하여 1차 전처리 반응조에서 부유물질 제거를 주요 목적으로 하는 DOF 공정으로 전환 검토

고압 고도산화반응 후 반응물 일부(50%이하) 까지 전처리 공정 하부로 환류시켜 전처리 반응조에서 DOF/DAF 반응을 구현하여 실제 김치공장의 다양한 염수에 적용 할 수 있는 전처리 부상 반응조 설계자료 확보

(다) 후처리 반응조

고압 반응시스템의 압력을 제거하기위한 공정으로 DOF 공정 적용하되 처리량의 5배 이상으로 체류시간이 5 분이상 유지 되는 조건으로 설계

(2) 광촉매 반응시스템 – 광량조건, 광촉매 활성도 등

광촉매 반응시스템과 오존산화반응 시스템의 배치를 색도 유발물질을 우선적으로 제거하기 위해 반응 전반부에 오존산화 반응조를 배치하고, 이후에 광산화반응 시스템을 배치하여 분해가 어려운 물질을 산화력이 강한 OH 라디칼에 의해 분해한 다음 반응 부산물을 오존에 의해 처리하는 반응 장치로 적용하고자 함. 염분에 내부식성이 있는 PE 및

PP 재질을 사용하여 장치의 수명처리 용량 따라 1~4깨 까지 직 병렬로 연결 운전할 수 있도록 설계 반영.

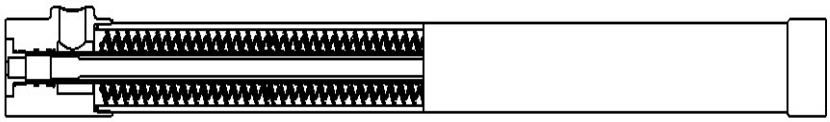

그림 36. 내압형 광산화반응장치 구조도

(3) 오존 용해시스템 - 오존농도 및 주입량

통상으로 오존을 물에 가압하여 용해 시키기 위해서는 오존을 가압시키는 압축 펌프와 압력탱크를 필요로 한다. 오존을 압축기를 이용하여 가압하는 방식은 오존이 압축기의 윤활유와 접촉하여 오존을 소모시킴은 물론이고 윤활유의 성능을 떨어뜨러 압축기의 고장을 유발하는 문제점 등으로 압축 시스템 등 장치의 유지관리에 있어 문제가 있다.

미세한 윤활유 방울이 오존 측정 장치를 오염시킬 수 있기 때문에 고압고도산화반응 시스템에 있어서 별도의 오존 가압시스템으로 운전하는데 문제점을 해결하기 위해 고도산화시스템 물을 가압시키는 가압펌프를 이용하여 물과 오존을 동시에 가압시킴으로서 오존 가압용 압축펌프와 압축탱크가 필요없게 되어 설치비 및 관리가 쉬운 장점을 최대한 살릴 수 있도록 설계하였다.

오존의 공급은 산소발생기 또는 액체산소를 기화시켜 공급받을 수 있으며, 산소 공급 압력을 이용하여 고도산화시스템 가압 펌프 흡입단에 공급하여 원하는 유량을 제어하여 공급할 수 있도록 하였다.

오존 농도 조절은 오존발생기의 방전전류 값과 산소유량 조절을 통해 원하는 농도의 오존을 고도산화시스템에 투입할 수 있으며, 실시간으로 농도를 모니터링 할 수 있도록 설계하였다.

(4) 이송시스템 – 유량 및 Fitting 부품 선정

고도산화공정 배관 및 펌프 시스템은 향후 용량 증대 및 반응 특성 최적화를 위하여 2톤/일 보다 2배이상의 용량 증설과 고압의 반응 조건에서 사용이 가능한 내압성을 고려하여 제작하였으며, 현장에서 설치 및 분해 조립이 가능하도록 플렌지 또는 유니온 등 탈부착이 가능한 배관자재를 활용하여 다목적으로 활용 가능하도록 제작하였다.

(5) 제어시스템 – 유량 등 자동제어 여부

시스템 압력이 일정하게 유지되면서 유량 변동이 가능한 유량 및 압력 제어 시스템을 설계하였다. 현장에서 유량 조절시에 압력이 변화되면 오존 투입 바란스가 달라져서 안정화되는데 오래 걸리게 되는 특성이 있기 때문에 압력이 일정하게 유지할 수 있는 제어시스템이 필수적이다.

나. 개발 시스템 상용화 설계 기술 확보

(1) 실증화 시스템 현장 적용성 평가를 통해 상용화설비 적용 검토

(가) 개발 시스템 상용화 설계 기술 확보

10~20톤/일 처리 가능한 실용화 Plant 설계를 할 수 있는 기술로서 전처리 반응조 및 배관크기의 등의 계산과 펌핑 시스템, 압력 및 유량관련 부품 선정과 고압고도산화시스템을 이동이 부분품으로 현장에서 조립 가능하도록 모듈화된 설계 개념을 도입하고자 한다.

① 전처리 시스템

고압 반응물을 이용 DOF/DAF 반응을 이용한 부유물질 제거 공정이 현장에서 실현될 수 있는 환류비 최적화는 현장의 유입 부유물질 조건에 맞게 조절할 수 있고, 처리 용량에 맞는 상승 및 하강 속도비에 맞는 크기로 제작할 수 있는 설계 기술 확보.

② 광산화반응시스템

내압형 광산화반응장치를 개발하여 각각의 반응기에 적절한 체류시간을 고려하여 광산화반응기의 연결방식과 수량을 결정할 수 있으며, 폐기되는 미반응 오존을 완벽하게 분해 처리할 수 있는 분해시스템도 광산화반응기를 이용하여 효율적으로 분해할 수 있는 기술이 개발

되었다.

③ 펌핑 시스템 및 오존 유입 시스템

색도, 탁도, 냄새 유발 오염물질이 함유된 절임염수를 처리용량에 맞도록 펌핑하는 시스템은 흡입력이 없는 펌프로 시스템 압력을 조정하고, 흡입력이 있는 펌프를 이용하여 오존을 투입 할 수 있는 2단계 펌핑 시스템으로 사용화 시스템을 설계하고자 한다.

4. 실용화 염수 재사용 시스템 현장 적용성 평가

가. 시스템 구성

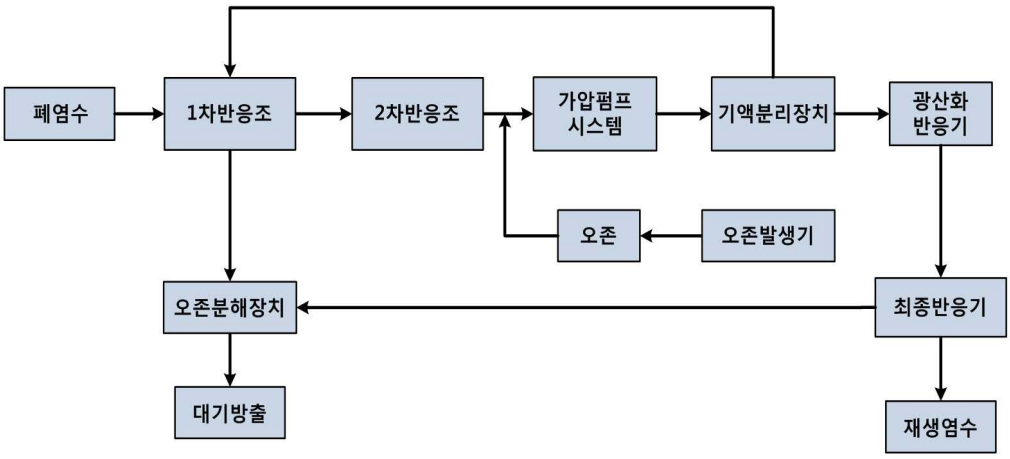

그림 37. 광촉매 고도산화공정 흐름도

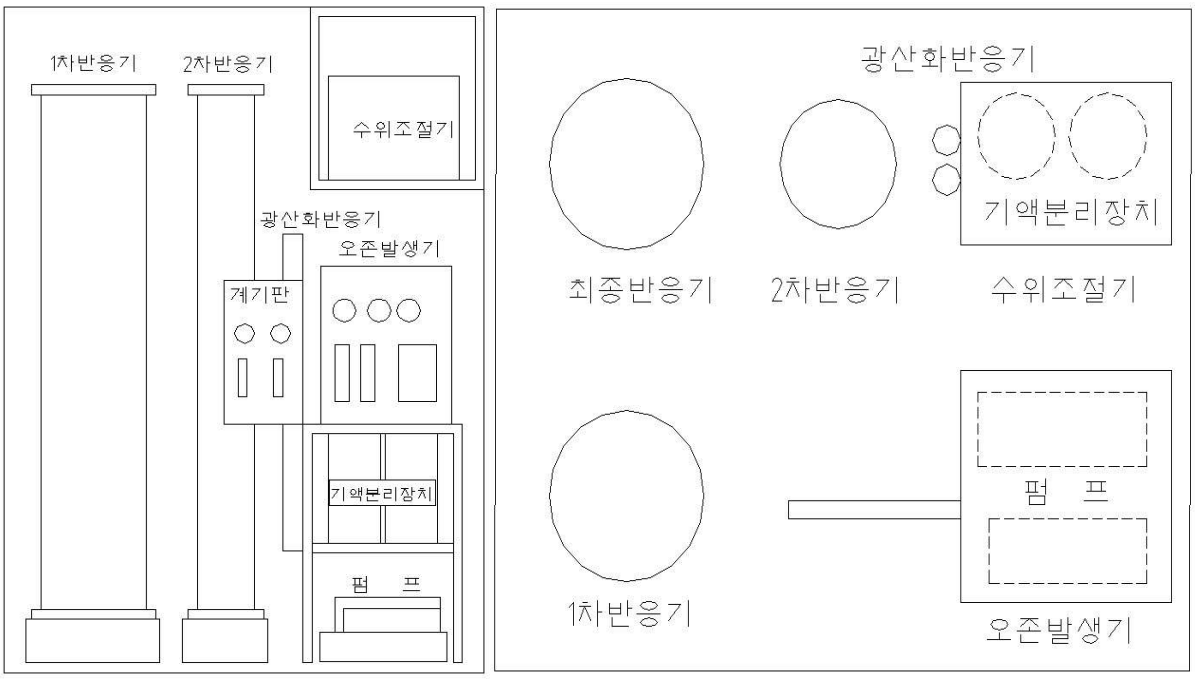

그림 38. 광촉매 고도산화공정 정면도 및 평면도

나. A 김치공장 현장 적용 평가

(1) 1차 현장평가 개요

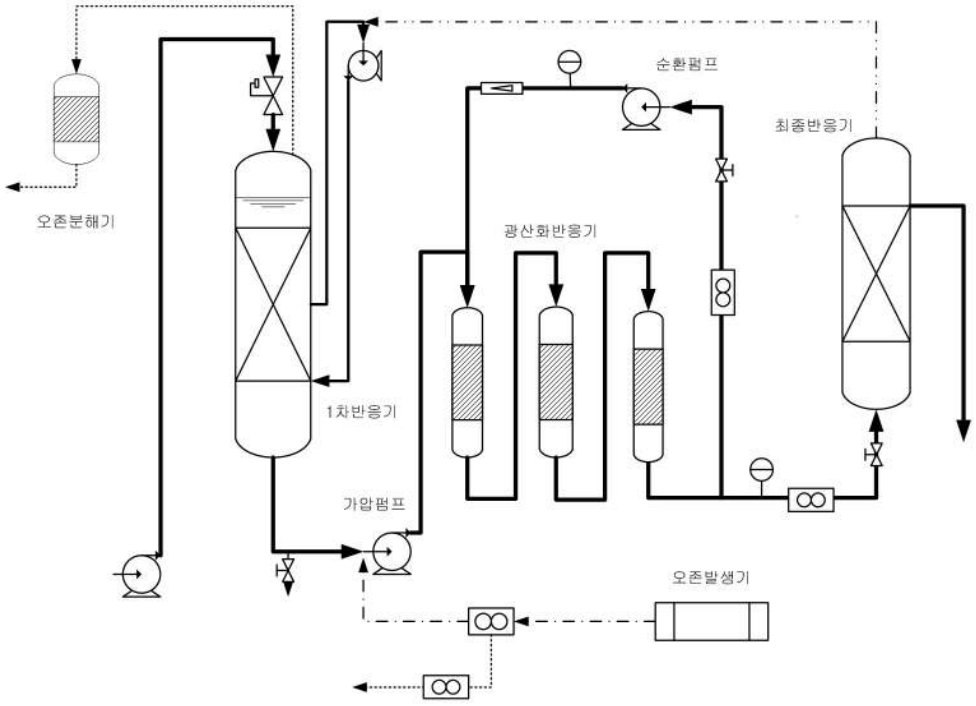

그림 39. 고압 광촉매 고도산화시스템 흐름도

A 공장은 김치를 제조시 절임 염수의 재사용 횟수는 명확하게 정해지지는 않았지만 현장 상황에 따라 가변적으로 절임 염수를 여과하여 재사용 하고 있었다. 재사용 횟수는 계절별로 차이가 있어 기온이 낮은 동절기에는 3 ~ 5회, 하절기에는 2번정도 재사용한 후 폐기하고 있었으며, 절임 염수의 품질은 탁도는 30~90NTU, 색도는 60~150, 일반세균은 40,000CFU/ml 정도이였다.

A 김치공장의 절임 염수는 절임효율을 증가시킬 목적으로 절임과정 동안 절임조 하부로 공기를 공급하여 염수가 배추와 골고루 접촉되게 하는 방식을 사용하고 있었다.
A 김치공장 절임 염수 중의 미생물의 양이 다른 염수에 비해 상대적으로 높게 나온점은 공기가 절임과정 동안 공급됨으로 인해 미생물의 생장에 촉진되었을 것으로 추정한다. 공기가 절임과정동안 공급되면서 발생되는 기포에 의해 탁도 유발물질이 어느정도 제거되어 재사용 되는 염수중의 탁도는 낮았으나, 색도는 누런색을 나타내는 특징이 있었다.

그림 40. A 김치공장 1차 현장 평가 시스템

(가) 탁도 및 색도 개선 효과

사용된 오존은 8.5% 1L/min 을 투입하였으며 시스템 압력은 5기압을 유지하였다. 절임 염수 처리 유량을 5L/min에서 탁도 변화가 없는 1시간 경과 후부터 염수를 별도 저장하여 보관하였다.

용존가스부상법에 의한 부유물질 제거를 위해 전처리반응조 하부로 투입되는 미반응 오존을 함유한 고압 반응물에 기포로 존재하는 오존이 포함되어 부상반응조 내부에서 미세기포의 점진적인 상승을 방해하여 효율을 저하시키는 결과를 초래하여 탁도 제거 효과가 만족스럽지 못하였다.

전처리 부상공정에서의 탁도제거 효율이 20% 정도 불과하여 전처리 공정의 운전조건 조절 및 장치 설계의 중요성을 실감할 수 있는 좋은 경험을 하게 되었다.

본 실험에 사용하는 측정장치의 특성상 색도 물질이 탁도 수치와 연동하여 움직이는 특성으로 인해 색도 또한 탁도와 비슷한 경향으로 나타났다.

반응에 투입되는 오존량과 반응압력 등 고도산화반응공정의 변수를 조절하여도 탁도 제거 효과가 30～50% 정도로 많이 달라지지 않아 탁도 제거효과가 낮게 나왔다.

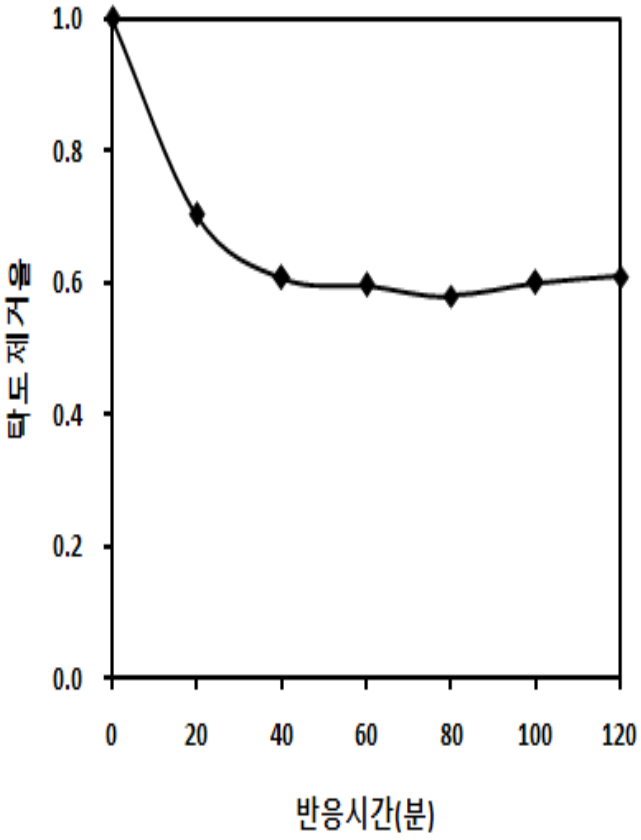

그림 41. A 김치 공장 1차 현장 적용 평가에의 탁도제거 효과

(나) 미생물 제거 효과

1차 현장 적요성 평가에서 모든 조건에서 미생물은 대부분 사멸한 것으로 소형 pilot 장치의 결과와 크게 달라지지 않았다.

A 김치공장의 경우는 절임공정의 특이성으로 인해 미생물 수치가 높으나 절임수의 미생물 함량이 재사용 횟수에 비례하고 계절별로 다르게 나타난다는 연구결과들이 보고되어 있어 이에 대한 논의는 하지 않고자 한다.

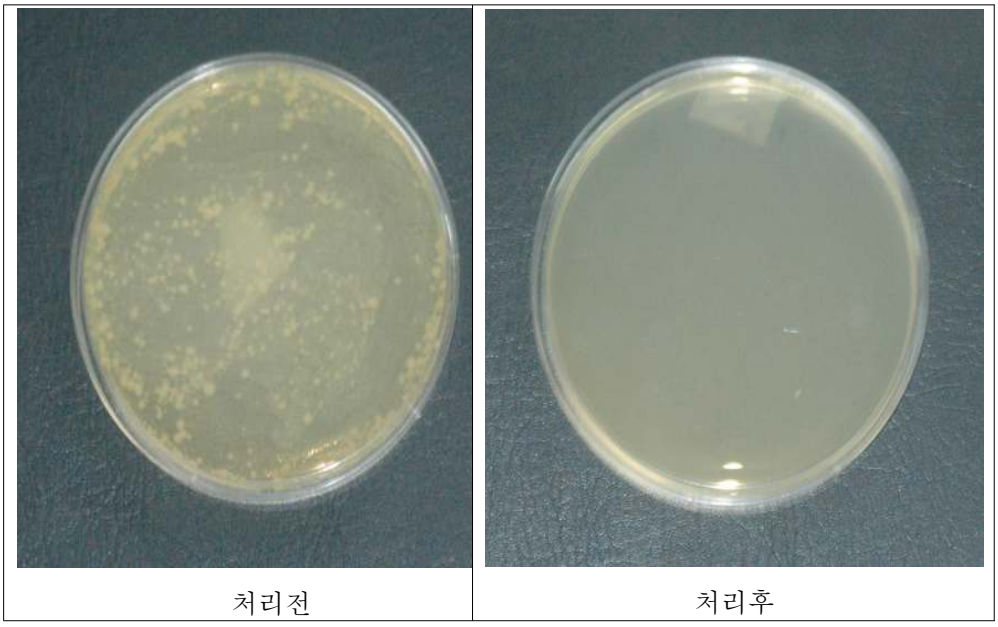

그림 42. 절임염수 처리 전후 미생물의 변화

(다) 냄새 제거 효과

미생물 제거효과와 마찬가지로 A공장 1차 현장 적용성 평가의 모든 조건에서도 냄새는 거의 완벽하게 제거됨을 실험자 및 근무자들로부터 확인 할 수 있었다.

(라) 1차 현장 평가용 염수 재사용설비 개선

광산화분해장치 전단에 기액분리장치를 설치하여 미반응 오존 기포가 포함된 고압 반응물에서 기포를 제거시켜 전처리 부상반응조 하부로 용존 오존 함유 고압반응물만 융비시켜 미세기포 오존에 의한 부상반응이 진행될 수 있도록 하였다.

또한 전처리 부상반응조의 수위는 스컴 제거 효율에 매우 민감하여 반응 특성 따라 부상조의 수위를 임으로 조절할 수 있도록 가변형 수위 조절기 형태로 재사용 시스템의 공정을 개선하였다.

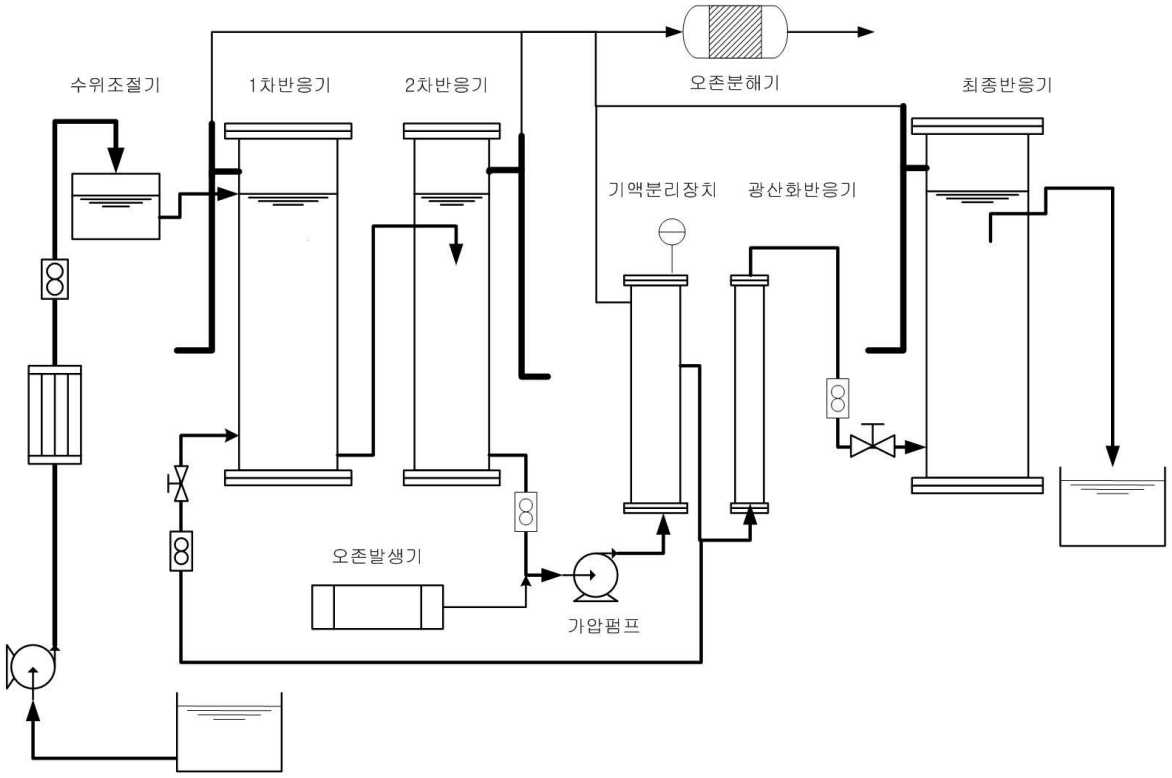

그림 43. 개선도 광촉매 고도산화 실용화시스템 흐름도

(2) A 김치공장 2차 평가

평가를 위해 A공장의 배추 하치장에 실용화시스템을 설치하고 절임 탱크에서 사용한 염수를 100㎛ 망필터로 단순 여과처리 후 평가 시스템에 유입하여 1차 현장 평가로부터 획득한 자료를 바탕으로 실용화시스템을 최적화 개선을 실시한 후 2차 적용 평가를 실시하였다.

반응조건은 1차 평가 시험 때와 동일하였으며, 오존은 8.5% 1L/min을 투입하여 시스템 압력은 5기압을 유지하였다. 절임 염수 처리 유량을 5L/min까지 변화시켜 탁도 변화가 없는 1시간 경과 후의 염수를 별도 저장하여 보관하였다.

1차 평가 운전 자료로 부터 염수 재사용 시스템의 성능을 개선하기 위해 전처리 반응조의 수위를 임의로 현장 운전 조건에따라 조정할 수 있도록 하였으며, 전처리 반응조 유출입구 위치 높이를 조정하였다. 전처리 반응조 유입구 전단에 기액 분리장치를 설치하여 용존 오존만 하부로 유입될 수 있도록 변경하였다.

이러한 개선을 통하여 조 운전 결과로부터 염수 처리 유량을 5L/min까지 증대시킨 실용화 시스템에서도 탁도 개선효과가 높게 유지할 수 있음을 확인할 수 있었다. 향후 상용화시스템 설계 및 제작에도 성능과 관련한 별다른 문제점은 없을 것으로 기대된다.

전처리 공정에서 미세기포 부상공법으로 스컴 형태로 제거되는 탁도 유발물질들은 기포 량 보다는 기포크기가 작을수록 제거 효과가 높게 나왔다. 전처리 반응조 하부로 투입되는 반응물을 미반응 오존 기포와 함께 투입하는 경우에는 투입량이 증가에도 탁도 제거 효과가 개선되지 않았으며, 오히려 나빠지는 경우도 있었다.

이러한 결과는 용존되지 않고 기포상태로 전처리공정으로 투입되는 기포는 크기가 크기 때문에 미세기포에 비해 상승속도가 빨라 미세기포 사이를 빠르게 상승하면서 미세기포와 동반 상승하여 접촉시간을 작게하거나 미세고형물질을 부착한 기포에 충격을 가해 다시 분리되는 등등에 의해 제거 효율이 감소되는 것으로 추정해 볼 수 있다.

그림 44. B 김치공장 재선된 실용화 시스템 시운전

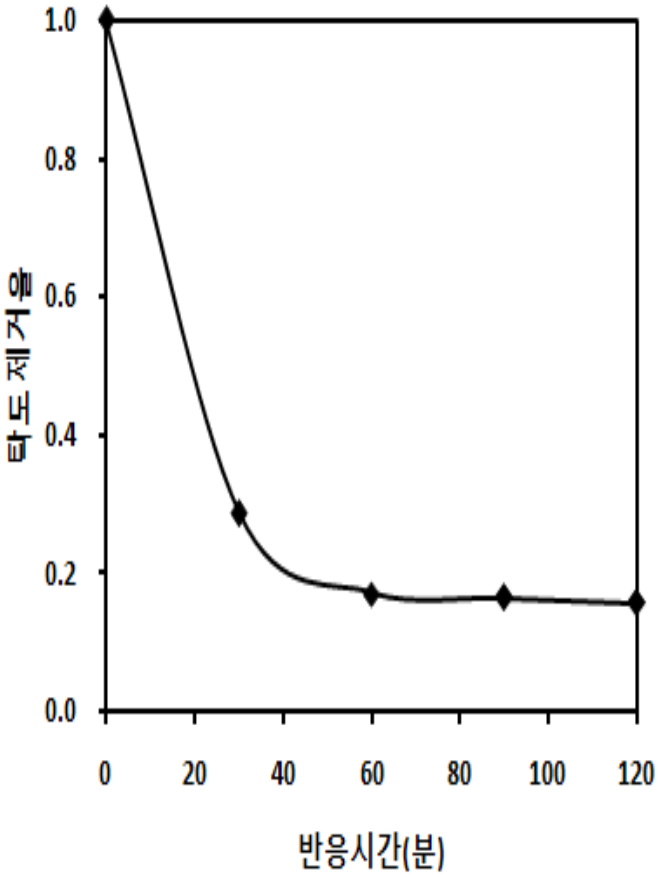

그림 45. B 김치공장 탁도제거 효과분석

전처리 공정에서 제거되는 스컴의 형태는 용존 오존만 투입할 경우에는 기포의 크기가 일정하고 점성이 있는 반면 기포와 함께 투입된 경우에는 기포의 크기가 일정하지 않고, 상대적으로 점성이 적고 스컴 크기가 커서 탁도 제거효율이 낮게 나왔다.

그림 46. 오존기포에 의한 부상공정의 스컴 형태(기포가 큼)

그림 47. 오존 미세기포에 의한 스컴 형태(기포 크기가 작고 점성이 있음)

다. B 김치공장 평가

(1) B 공장 염수 재사용 현황

그림 48. 공기 주입에 의한 염수 정화처리

B 공장은 재사용 하는 염수의 염도를 조절하는 과정에서 다량의 공기를 분사하여 거품과 함께 재사용 염수 중의 탁도 유발물질의 일부를 제거하고 있었으며, 본 실용화시스템이 가동되던 시점의 염수는 2~3회 사용된 염수로 탁도가 50 NTU로 상대적으로 낮았다.

그림 49 B김치 공장 현장 적용 평가

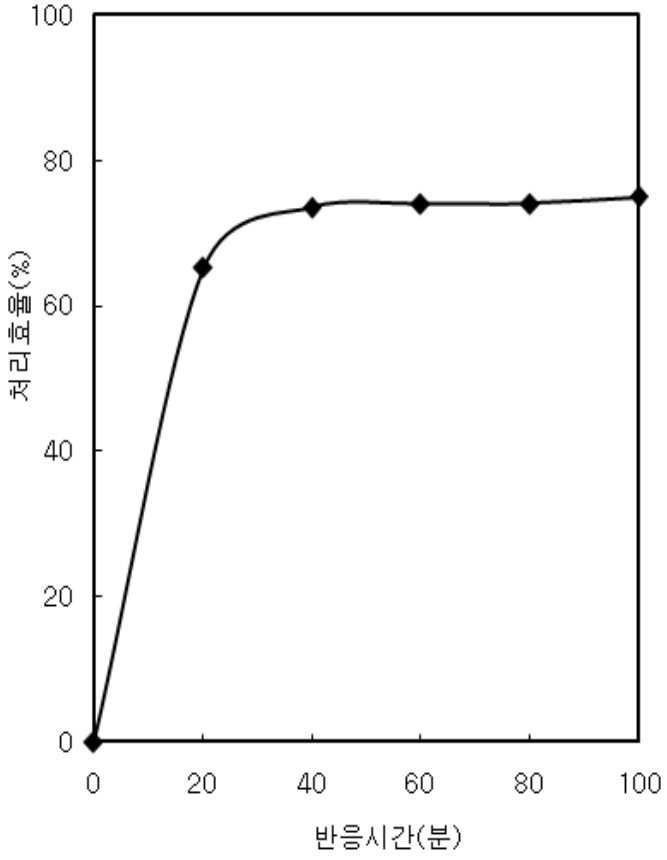

그림 50. B 김치 공장 절임염수 탁도 제거율

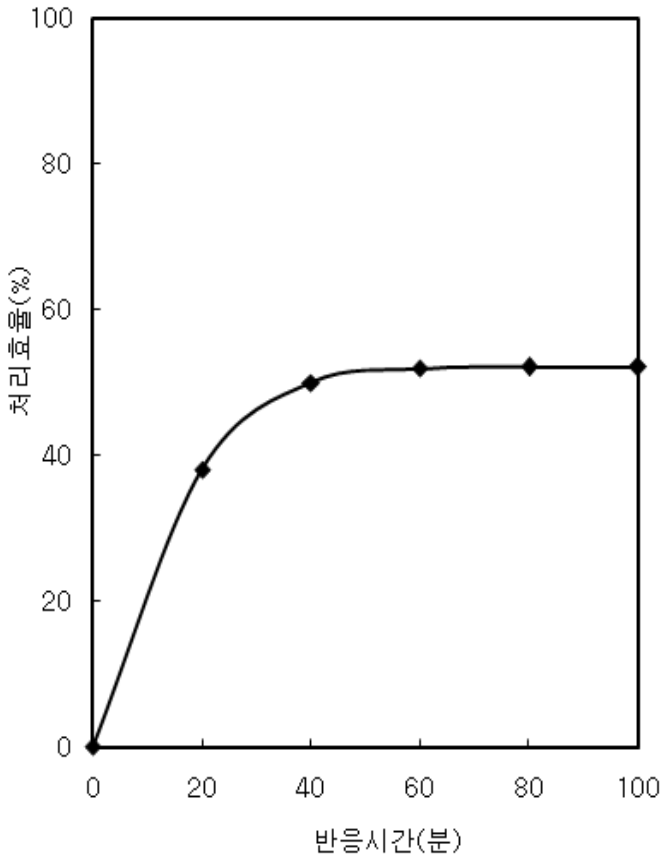

그림 51. B 김치 공장 절임염수 색도 제거율

B 공장의 절임수는 재사용 횟수가 2～3회로 적어 절임 염수 중의 탁도가 상대적으로 낮아 본 고도산화시스템으로 처리시에 탁도 유발물질 처리효율이 높게 나타났다.

이러한 관점에서 본 개발 시스템이 김치공장에서 적용시에는 염수를 일정기간동안 사용한 후 정제하는 방식 보다는 사용하고 난 후 바로 정제처리 하여 다음 절임에 사용되는 공정으로 운전이 된다면 실제 재사용 시스템으로 유입되는 염수의 수질은 여러번 사용했을 경우처럼 탁도, 색상, 냄새, 세균 등의 수치가 높지 않기 때문에 재사용 시스템의 오염물질 부하량이 적어 처리량을 늘려서 운전할 수 있으며, 항상 양질의 염수가 절임공정에 투입될 수 있을 것으로 생각된다.

라. 절임 배추 및 김치 소비자 평가

(1) A 짐치공장 절임수 재사용 현장 적용성 1차 평가

① 배추 절단 및 소금치기

단순여과 절임 배추	고도산화공정 처리 염수
단순여과 절임 배추	고도산화공정 처리 염수

② 김치 절임

5회 재사용 염수	고도산화공정 처리 염수
단순여과 절임 배추	고도산화공정 처리 염수

③ 세척

단순여과 절임 배추	고도산화공정 처리 염수
단순여과 절임 배추	고도산화공정 처리 염수

④ 탈 수

단순여과 절임 배추	고도산화공정 처리 염수
단순여과 절임 배추	고도산화공정 처리 염수

⑤ 양념

단순여과 절임 배추	고도산화공정 처리 염수
단순여과 절임 배추	고도산화공정 처리 염수

⑥ 소포장

단순여과 절임 배추	고도산화공정 처리 염수
단순여과 절임 배추	**고도산화공정 처리 염수**

(2) B 김치공장 절임수 재사용 현장 적용성 1차 평가

① 배추 절단 및 소금치기

단순여과 절임 배추	고도산화공정 처리 염수
단순여과 절임 배추	**고도산화공정 처리 염수**

② 김치 절임

5회 재사용 염수	고도산화공정 처리 염수
단순여과 절임 배추	고도산화공정 처리 염수

③ 세척

단순여과 절임 배추	고도산화공정 처리 염수
단순여과 절임 배추	고도산화공정 처리 염수

④ 탈 수

단순여과 절임 배추	고도산화공정 처리 염수
단순여과 절임 배추	고도산화공정 처리 염수

⑤ 양념

단순여과 절임 배추	고도산화공정 처리 염수
단순여과 절임 배추	고도산화공정 처리 염수

⑥ 소포장

단순여과 절임 배추	고도산화공정 처리 염수
단순여과 절임 배추	**고도산화공정 처리 염수**

제 4 절 결론

절임 염수를 재사용할 수 있는 광촉매 고도산화시스템은 오존을 절임 염수와 함께 가압 용해시키는 오존 용해공정, 부유물질 및 미세 고형물질을 미세기포로 포집 스컴으로 제거하여 탁도를 개선시키는 전처리 부상공정, 미반응 가스상 오존을 재사용하는 오존산화공정, 용존 오존을 광산화분해하여 OH라디칼을 발생시켜 냄새 및 색도 유발물질을 제거하는 광산화분해공정, 가압된 시스템의 압력을 제거하면서 절임수 중에 함유된 부유물질 및 미세 고형물질을 다시 한번 스컴으로 제거하는 후처리부상공정, 대기로 방출되는 오존을 분해시키는 폐오존 분해장치로 구성하였다.

가압 고도산화반응공정의 가압된 반응물을 상압으로 떨어뜨리는 부수적인 반응공정을 이용하는 미반응 용존 오존부상법에 의해 1㎛ 필터로도 탁도가 개선되지 않는 미세입자를 제거하는 전처리 공정에서 염수 탁도의 50% 까지 제거할 수 있는 공정 기술을 개발하였으며, 이는 마이크로 필터를 사용하는 공정이 필터를 자주 교환해주어야 하는 등의 불편함 없이 연속적으로 사용할 수 있는 이점이 있다.

개발된 염수 재사용공정을 거친 염수는 모든 조건에서 세균과 냄새가 거의 완벽하게 제거되었으나 탁도 및 색도, COD 제거 성능은 작동조건에 영향을 받는 것으로 나타났다. 투입된 오존량과 반응시스템 내부에 체류하는 시간이 증가될수록 효율이 증가됨을 확인하였으나, 이는 염수 재사용시스템의 용량 증대 또는 염수 처리량과 밀접한 상관성을 가지기 때문에 냄새와 세균을 제외한 탁도 및 색도, COD 등에 대해서는 김치 품질에 영향을 주지 않는 범위로 목표치를 설정하여 김치 공장별로 조절할 수 있는 시스템을 개발하였다.

개발된 시스템의 성능을 평가하기 위하여 김치공장에서 현장 성능평가 실험을 실시하였으며, 염수 재사용공정을 통과한 염수의 성분 분석 결과는 염수의 탁도, 색도, COD 등에서 모두 우수한 결과를 나타내었다. 또한 김치공장의 4회 절임에 사용한 절임 염수(탁도 80, 색도 160, COD 45)를 고도산화공정으로 처리한 절임 염수(탁도 20, 색도 35, COD 40)와 단순여과공정으로 처리한 염수를 이용하여 절인 절임배추와 이 절임배추로 담근 김치의 맛을 평가하였다. 이를 위해 기존의 방식과 재사용시스템을 이용한 김치와 절임배추 각각 1kg 씩을 준비하여 10개 가정에 품질 평가를 요청한 결과 단순여과처리 염수로

절인 배추김치보다 고도산화공정에 의해 정제된 염수로 절임한 김치의 선호도가 90%이상 높게 나타났다. 따라서 광촉매 고도산화 시스템을 사용한 염수가 절임배추 및 김치 품질 향상에 긍정적 영향을 미치는 것으로 판단되었다.

오존을 절임 염수와 함께 가압펌프를 이용하여 가압 용해시킴으로서 시스템의 간편화로 원가절감과 시스템의 간편화를 기할 수 있었다. 시스템에 투입되는 유량을 고정하고, 가압펌프의 회전수를 조절하여 시스템 압력을 조절하는 제어시스템을 구성하여 운전 시간내내 안정된 운전을 할 수 있는 안전성을 확보하였다.

오존을 가압하여 염수에 용해시켜 반응시킴으로 기존 상압 오존산화공정은 투입된 오존의 대부분이 용해되지 못하고, 기포상태로 존재하여 반응에 직접 참여 하지못해 외부로 배출되는 문제점으로 오존의 사용효율이 낮은데 비해 가압된 상태에서 반응하는 본 연구에서는 용존 오존량이 많아 반응효율이 높았다. 본연구에서는 오존의 사용효율이 높아 폐기되는 오존량이 적어 비용절감 효과가 클 것으로 생각되고 오존 사용량을 30%이상 절감할 수 있는 것으로 생각된다.

절임 염수의 전처리공정은 1㎛ 필터로 제거되지 않는 미세 오염물질을 효과적으로 제거할 수 있는 용존오존부상공정을 확립하여 절임 염수의 탁도개선을 30～50%까지 향상하여 다음공정의 부하를 낮추어 재사용 공정의 안정적인 운전을 확보할 수 있었다.

광산화분해반응공정의 효율성을 위해 염수에서도 사용할 수 있는 광촉매 시스템을 적용하여 OH라디칼 생성의 최적화를 이루어 색도유발 물질을 효과적으로 제거할 수 있었다.

재사용공정을 거친 염수는 세균 및 냄새가 거의 제거되어 냄새를 측정함에 있어 단계별로 제시하지 않아도 될 정도로 충분히 제거됨을 확인하였다.

실제 적용시에는 김치공장에서 절임이 끝난 절임 염수를 몇 차례 재사용하다가 고도산화공정시스템으로 투입한 방식이 아닌 절임 후 바로 고도산화공정시스템으로 투입하는 방식으로 전환하여 사용한다면 본 연구개발 시스템으로 유입되는 절임 염수의 오염물질 부하량이 적어 본 연구에서 4～5회 재사용한 염수를 처리하였을 때보다 처리량을 증대시킬 수 있고, 보다 처리효율 우수한 상태의 염수를 생산할 수 있을 것으로 생각된다.

제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

제 1 절 연구개발 목표의 달성도

본연구의 1차년도 연구목표는

1. 김치공장 절임 염수 재활용 수질 목표 확립 및 소형 고도산화시스템 개발

가. 분석방법 조사와 염수폐수 성상 및 재활용 염수 수질목표 확립

배추 절임수는 일반 폐수와 달리 다량의 소금이 포함되어있어 COD는 알카리성 COD(Mn)법으로 색도와 탁도는 비색법으로, 총균수 또한 고염도(10～12%)의 조건에서 2일간 배양 조건으로 확립하였다.

절임염수를 재사용하기 위한 염수의 수질은 세균 및 냄새가 제거된 상태의 염수는 탁도, 색도, COD 등의 염수 수질을 결정할 수 있는 항목들이 있지만 김치의 맛에 영향을 미치는 항목은 단연 냄새와 세균수라고 판단된다.

① 절임 염수 중의 세균수는 배추가 장시간 머무르기 때문에 절임과정에서 세균수가 많으면 절임 배추 세척과정에서 세척되어 제거될 수 있지만 세균수는 절임수 중의 세균수에 비례할 수 있어 김치가 발효되는 과정에 유산균류가 아닌 잡균들에 의해 김치 맛에 영향을 미칠 수 있고, 절임후 맑은 물로 세척공정을 거친다고는 하나 김치가 식품이라는 점에서 김치제조 과정이 보다 청정상태에서 제조되어야 함과 절임 공정의 원가절감 목표를 달성하기 위해서 절임 염수 살균처리는 가장 필수적이라 할 수 있으며 고도산화공정을 거친 절임 염수는 완벽하게 살균처리 됨을 확인 할 수 있었다.

② 절임 염수의 냄새는 재사용 과정에서 배추에서 유출된 유기물, 미세 고형물질 등에 광의의 부패 일환으로 발생되는 것으로 볼 수 도 있다. 냄새 유발물질의 성분을 규명할 수 없으나 고도산화공정을 거친 절임염수에서는 냄새를 단계별로 구분하여 측정할 정도로 거의 완벽하게 제거됨을 확인 하였다.

단순여과 공정만 거친 절임 염수를 사용한 경우 김치 및 절임배추 시식 평가자들로 부터 양념을 하기전단계인 절임 배추에서 세척을 덜한 것 같은 느낌이 있다는 평가자들이 많았으며, 최종적으로 선택한 김치 또한 정제처리된 김치에 대한 선호도가 높음을 확인하여 김치 절임수의 냄새 또한 학실하게 제거되어야할 항목임을 확인할 수 있었다.

③ 탁도, 색도, COD에 대한 절임 염수의 기준에 대한 수질 기준은 낮으면 낮을수록 좋지만 이들에 대한 수치를 낮게 처리하기 위해서는 재처리 공정내에서 많은 양의 오존과 체류시간을 길게 즉 처리량이 적게 유지하는 등 재처리 비용 증가와 직접적인 영향을 미치기 때문에 적당한 수준 즉 김치 맛에 영향을 주지 않는 정도로 결정해야한다.

통상적으로 4~5회 재사용한 염수로 절임 처리하여 제조한 김치가 김치의 품질상 하자없이 판매되고 있음을 감안하면 중요한 인자는 아닐 수 있다고 판단된다.

염수 재사용시스템이 설치되는 김치제조 회사는 기존처럼 수회 사용한 염수를 정제하는 방식이 아닌 절임하고 나온 절임 염수를 바로 정제 처리하여 염도를 맞춰 염수 저장조로 보내 다음 절임에 사용할 수 있도록 하기 때문에 탁도, 색도, COD 항목이 기존처럼 높게 유지되지 않을 것으로 생각된다.

나. 염수 재활용 오존 시스템의 성능 분석

오존 산화공법 및 고도산화공정 시스템에 의한 절임염수 재사용 시스템을 비교하여 본 연구과제에서 개발한 광촉매 고도산화시스템의 경제성과 고효율 시스템임을 확인할 수 있었으며, 기존 오존 시스템은 오존 투입량 및 처리시간 과다로 당사 개발기술에 비해 효율성이 떨어져 사업화 시 경쟁력이 있고, 운전비 절감이 예상됨

다. 염수 재활용 광산화반응 시스템 개발

절임 염수 중에 함유된 색도 및 냄새 유발물질을 산화력이 강력한 OH라디칼의 산화반응에 의해 분해 제거하는 광산화반응시스템이 염분이 많은 절임수에 부식되지 않고 사용할 수 있는 고압반응 장치 및 광촉매 시스템을 개발하여 김치산업의 절임 염수의 재사용 공정 외에 염 폐수처리분야, 양식장 등 해양 환경보전분야의 오염물질 처리에 활용할 수 있는 기반을 확립함

라. 광산화반응 오존 용해 시스템 개발

오존을 일반 펌프시스템을 이용하여 염수와 함께 가압하여 염수 중에 용해시키는 시스템을 개발하였으며, 용해되지 않은 기포를 효율적으로 분리하거나 반응시킬 수 있는 반응시스템을 개발하였다. 오존을 오존 가압 펌프를 사용하지 않고 원수와 함께 광산화 반응장치에 투입하여 가압시키는 오존 용해시키는 시스템 개발로 오존 가압시스템을 별도로 구비하지 않아도 되는 특징이 있음.

마. 염수 재활용 광산화 반응 0.2톤/일 시스템 개발

일 200리터의 염수를 재사용할 수 있는 소형 고도산화반응시스템을 제작하여 오존투입량 및 농도, 반응압력, 투입된 자외선 강도 등 다양한 실험 변수에 대한 정리하여 절임염수의 고도산화반응의 특징을 정리하여 용량증대 및 실증화 시스템 제작에 필요한 설계자료를 확보하였다.

본연구의 2차년도 연구목표는

2. 염수 재활용공정 전처리공정 및 광산화반응 실용화 시스템 개발

가. 실용화 시스템 제어시스템 개발

유량을 변수로하고, 압력을 일정하게 유지하는 반응 제어시스템으로 처리량 조정 및 반응압력 조정이 자유롭게 하고 시스템 운전을 자동화 할 수 있도록 하였다.

나. 미반응 배출 오존 분해 장치개발

고도산화반응을 종료 후에 대기 중으로 배출되는 미반응 오존에 의해 인체에 미치는 악영향을 방지하기 위해 광촉매 광산화반응시스템을 이용한 미반응 오존 분해장치를 개발하여 적용하여 대기중으로 배출되는 오존을 제거하였다.

다. 용존오존부상법 적용 전처리 공정개발

절임 염수 중에 함유된 부유물질 및 미세입자는 염수의 투명도를 떨어뜨리는 탁도 유발물질로서 미세 기포로 흡착하여 스컴 형태로 제거하는 시스템을 개발하여 탁도제거 효율이 높았다.

라. 염수 재활용 실용화시스템 (2ton/day) 성능평가 및 경제성 분석

배추 절임수를 단순여과만을 거친 후 4～5회 재사용한 김치공장 절임 염수를 김치 절임 폐수의 냄새, 탁도, 색도처리효율이 우수하고, 미반응 오존 재활용으로 오존 사용효율이 높아 운전비 및 설치비가 절감된 시스템 사업화가 가능할 것으로 예상

마. 상용화 시스템(10～20ton/day) 설계자료 확보

실용화 시스템의 김치공장 현장 운전을 통해 얻어진 실험 결과로부터 상용화시스템 설계 및 제작에 필요한 자료를 확보하였으며, 김치공장 현자의 요구사항을 반영하여 상용화 염수 재사용시스템 제작에 필요한 설계자료를 확보하였음.

본 연구개발 목표를 모두 성공적으로 달성하였다.

제 2 절 관련분야의 기술발전에의 기여도

본 연구 결과로부터 고도산화공정 기술을 이용한 김치절임 염수를 위생적으로 재이용할 수 있게 됨으로 중국의 값싼 김치에 밀려 위축받는 국산 김치산업의 고품질화 및 원가절감으로 대외 경쟁력을 갖추게 하는데 기여할 수 있을 것으로 생각된다.

또한 김치산업에 HACCP 품질인증 도입에 필수적인 청청기술 구현에 본 연구 결과물을 활용하여 김치의 고급화 및 기여하고, 김치 및 관련산업에 있어서 새로운 청정기술의 유용성 및 가능성을 확인할 수 있었고, 김치산업에서 발생하는 폐수발생량을 줄이는데 큰 도움이 될 것이다.

절임 염수 재사용 시스템을 개발함으로써 김치 절임 공정에서 발생하는 절임 염수를 재사용 하기위한 것으로 개발된 시스템은 설치면적이 작고 조작이 용이하며 자동화가 가능하여 생산업체서도 용이하게 적용 가능하며, 해양 오염방지와 관련한 정화시설에 응용이 가능하여 그 활용범위가 매우 다양할 것으로 예상됨.

제 5 장 연구개발 성과 및 성과활용 계획

1. 실용화·산업화 계획

연구개발이 종료되는 2009년 6월부터는 김치공장에 당사가 개발한 실용화시스템을 다양한 현장에서 운전할 수 있는 편의성을 보완하여 김치공장 현장에서 재사용 시스템을 직접 시연회를 통하여 당사 개발 시스템에 대한 효용성을 홍보하고 아울러 김치공장 현장의 요구조건을 수용할 수 있는 절임 염수 재사용 시스템의 완성도를 높혀 본 개발제품의 사업화를 진행하고자 한자.

2. 교육·지도·홍보 등 기술확산 계획

김치공장의 HACCP 품질인증에 당사의 김치 절임염수 재사용 시스템을 도입할 수 있도록 적극 홍보하고 실용화시스템의 시연을 통해 입증해 나아가겠음.

3. 특허, 논문 등 지식재산권 확보계획

본 연구결과를 토대로 김치 절임 염수 재사용 시스템에 대한 실용신안을 출원 및 논문을 제출하겠음.

4. 추가연구, 타연구에 활용 계획

해수관련 정화시스템 응용 분야에 추가 연구가 필요함.

제 6 장　참고문헌

이경행 “ 배추 및 절임배추의 위생화를 위한 오존살균기술의 이용” 충주대학교 식품생명공학부, 한국식품영양 학회지, 37(1),90～96(2008)

윤혜현, 김동만 “ 배추 절임 중 반복사용 염수의 여과처리 효과” 경희대학교 조리학과, 환국식품개발연구원 pp. 444～448(2002)

신동화, 홍재식, 오진아, 인용선 “ 김지용 절임 염수의 재사용 가능성 평가” 전복대학교 응용생물공학부 J. Fd Hyg. safety 15(1), 25-29(2000)

석문식, 박지현, 조재선, 이호재 “ 고랭지 배추의 염수절임 중 염수의 품질변화” 농협대학 식품제조과 농협 농산물가기술연구소한응수 Food Engineering prdgress vol. 2, No 2, pp. 85～89(1998)

윤혜현, 이숙영 “ 재사용 절임수로 제조한 배추김치의 특성” 경희대학교 조리학과 KOREAN J. SOC. FOOD COOKERY SC VOL. 19, NO. 5, OCTOBER, 2003

이명희, 이기동, 손광진, 윤성란, 김정숙, 권중호 “ 배추의 절임조건에 따른 관능적 특성 및 물성변화” 경북과학대학 첨담발효식품과, 우리들 식품(주), 경북과학대학 전통식품연구소, 계명문학대학 식품과학과, 경북대학교 식품공학과 J. Korean Soc. Food Sci Nutr. 31(3), 417～422(2002)

윤혜현, 김동만 “ 계절별 배추 절임염수의 특성변화” 충남대학교 식품영양학과, 한국식품개발연구원 J. Korean Soc. Food Sci Nutr. 29(1), 26～29(2000)

우경자, 고경희 “ 절임정도에 따른 배추김치의 질감과 맛에 관한 연구” 인하대학교 식품영양학과, Korean J. Soc Food Sci. VOI 5, NO. 1, June 1989

송주은 김명선, 한재숙 “ 배추 절임 방법이 김치의 맛과 숙성에 미치는 영향” 영남대학

교 생활과학대학 가정관리학과 Korean J. Soc Food Sci. VOI 11, NO. 3, June 1995
심영현, 안기정, 유창희 “ 배추절임시 염수농도와 침지온도 및 시간에 따른 특성 변화” 서울여자대학교 자연학과부 식품영양학과 Korean J. Soc Food Sci. VOI 19, NO. 2, APRIL 2003

이정학 외 10 “ 김치사업에서의 염수 재이용기술개발” 환경부 저오염/ 무공해 공정기술, 서울대학교 환경안정연구소 (1997)

유하나, 이승주, 한응수, 이광근 “ 김치 절임과정에서의 진공함침 기술 이용” 동국대학교 식품공학과, 농협대학 Food Engineering prdgress vol. 9, No 1, pp. 59～64(2005.2)

윤혜현, 전은재, 성숭정, 김동만 “배추의 절임공정 중 염수의 특성” 충남 대학교 식품영양학과, 한국식품개발연구원 Korean J. FOOD SCI. TECHNOL, VOi. 32, No. 1, pp. 97～101(2000)

이정수, 박수형, 이윤석, 임병선, 임상철, 전창후 “ 봄배추 재배방법 및 품종에 따른 생육 및 절임 특성” 원예연구소, 연세대학교 패키징학과, 상지대학교 농업과학교육원, 서울대학교 식물생산과학부 Korean J. FOOD Preserv. Vol. 15, No. 1. pp. 43～48. February 2008

박우포, 박규동, 김종현, 조용범, 이미정 “ 절임 배추의 세척 조건에 따른 김치의 숙성중 품질 변화” 마산대학 식품영양과, 부경대학교 식품공학과 J. Korean Soc. Food Sci Nutr. 29(1), 30～34(2000)

문승현, 최재환 "김치공장 폐수에서 염회수를 위한 전기투석 타당성 조사" 광주과학기술원 환경공학과 大韓本草學會誌, Vol.22 No.4, (2007)

윤혜현, 이숙영 “재사용 절임수를 제조한 배추김치의 특성” 경희대학교 조리학과 한국조리과학회지 제19권5호 609-615

신동화, 홍재식, 오진아, 안용선 “ 김치용 배추 절임 염수의 재사용 가능성 평가” 전복대학교 응용생물공학부, 한국식품위생안전성학회지, 15권, 1호, 시작쪽수 25p, 전체쪽수 5p

윤혜현, 김동만, “배추 절임 중 반복사용 염수 여과처리 효과” 경희대학교 조리학과 한국식품과학회지 ; 제34권제3호 ; 시작쪽수 444p.