

굴껍질을 利用한 鍍金廢水의 中和 및 重金屬이온 除去

성낙창 · 김은호 · 김정권 · 김형석
동아대학교 환경공학과

Neutralization and removal of heavy metal ions in Plating wastewater utilizing Oyster Shells

Nak-Chang Sung, Eun-Ho Kim, Jung-Kwon Kim, Hyeong-Seok Kim
Department of Environmental Engineering, Dong-A University

ABSTRACT

The purpose of this research is to examine the utilization of oyster shells for neutralization and removal of heavy metal ions in plating wastewater, because oyster shells have been known to be very porous, to have high specific surface area and to have alkaline minerals such as calcium and magnesium.

The results obtained from this research showed that oyster shells had a buffer capacity to neutralize an acidic alkali system in plating wastewater.

Generally, it could be showed that the removal efficiencies of heavy metal ions were very influenced by reaction times and oyster shell dosages.

In point of ocean waste, if oyster shells substituted for a valuable adsorbent such as activated carbon, they could look forward to an expected economical effect.

Keywords : Oyster shells, Neutralization, Adsorbent, Heavy metal, Plating wastewater.

I. 서 론

국내 해안 양식업중에 비중이 높은 굴 양식업에서 부산물로 다량 발생하는 굴껍질은 해안에 야적되어 연안어장의 오염, 공유수면 관리상의 지장, 자연경관의 훼손 및 보건위생상의 문제 등으로 환경문제를 초래하고 있다.¹⁾

현재 남해안 일대에서 굴생산량은 총 3만 1천톤 정도이며 굴껍질의 발생량은 28만톤에 달하고 있고 그 중에 약 10%만이 종패 부착용(2만 5천톤), 비료(2천톤)로 가공처리되고 있을 뿐 해양 수산폐기물인 굴껍질의 처리방안과 자원으로 재활용하기 위한 연구가 시급하다.²⁾

굴껍질의 주성분은 CaCO_3 로써 중량비로 약 93% 정도이며 그외 MgCO_3 , CaSO_4 등도 소량 함유되어 있다.³⁾

굴껍질을 폐수처리에 응용할 경우 탄산칼슘(CaCO_3)의 용해에 의하여 CO_3^{2-} 이온농도의 증가로

인한 pH의 상승으로 중금속이온을 수산화물 및 산화물로 침전시킬 수 있으므로 일반적으로 흡착반응을 이용한 처리기술이 저농도 폐수에만 적용이 가능한 한계를 극복할 수 있고 흡착효율의 최적화를 위한 pH 조절이 특별히 필요하지 않으므로 비용절감 효과 뿐만 아니라 처리에 곤란을 겪고 있는 폐기물의 재활용이라는 측면에서 매우 바람직하다고 여겨진다.⁴⁾

굴껍질은 다공질체로써 표면적이 불규칙하고 비표면적이 커서 중금속이온과 유기물에 대한 흡착효율이 뛰어나며 미생물이 쉽게 부착·성장할 수 있는 특성을 지니고 있어 향후 오염물질 저감효과를 기대할 수 있을 것이다.⁴⁾

1970년대 이후 산업의 발달과 다양한 화학약품의 사용으로 인하여 산업폐수 중에는 중금속이온이 다양하게 함유되어 있으며 산업폐수중에 존재하는 중금속이온의 환경에 미치는 영향과 제거기술에 대한 연구가 활발하게 진행되어 오고 있다.

특히, 도금폐수의 경우에 대부분의 도금업체들이 영세하여 적정처리를 하지 못하고 방류되고 있으며,⁵⁾ 동일 종류 및 용량의 도금액조에서 같은 가공품을 처리하여도 혼입되는 불순물, 공정, 작업태도 등 여러 인자에 따라 폐수의 성상도 CN 계, Cr 계, 산,알칼리 계로 구분이 된다.

이중 산세척 과정에 배출되는 산,알칼리 계 폐수는 양적으로 상당히 많으며 Cu, Fe, Cr, Ni, Zn 등의 중금속류를 다량으로 함유하고 있다.

따라서, 본 연구에서는 남해안 일대에서 대량으로 폐기처분되고 있는 굴껍질은 비교적 낮은 용해도를 가진 CaCO₃를 용해시켜 pH를 증가시킴으로써 고농도의 중금속 함유폐수를 처리할 수 있다 점을 착안하여 현재 부산광역시 J. 도금폐수처리장에 유입되고 있는 산,알칼리 계 폐수중 비교적 높은 농도를 유지하고 있으며 독성이 강한 Cr, Fe, Cu를 대상으로 산성폐수에 대한 중화능을 검토해봄으로써 굴껍질의 중화 및 제거제로써의 대체 가능성을 고찰해보고자 한다.

II. 이론적 고찰

1. 도금폐수의 특성

도금공정에서 발생하는 폐수는 크게 Cr 산을 함유하고 있는 폐수, CN 화합물을 함유하고 있는 폐수, 중금속을 함유하고 있는 산,알칼리 폐수와 도금조내의 농후폐액으로 구분되며 그 성상은 세정방식의 차이에 따라 다르며, 특히 입주 업체에서 배출되는 각 성상별 폐수가 혼합되었을 경우에 혼합수질을 결정하기는 상당히 어려운 것이다.

각 성상별 폐수처리방법을 보면 일반적으로 CN 계는 알칼리 염소산화, Cr 계는 환원,중화, 산,알칼리 계는 중화,침전처리지만 도금폐수중에는 CN⁻ 이온이 존재하고 있어 중금속이온등과 착화물을 형성하므로 처리하기에 상당히 어려운 경우가 있어 이들 착화물의 형성을 방지하거나 폐수처리장에 혼입되지 않도록 발생원에서 별도로 처리를 하든지 기존에 적용되고 있는 방법의 개선방안을 검토해야 할 것이다.

Table 1은 최근 5년동안에 부산광역시 J. 도금폐수처리장에 유입되고 있는 도금폐수의 평균수질 및 발생량을 나타내고 있다.

Table 1에서 알 수 있듯이, 산,알칼리 계 폐수의 발생량은 시안 및 크롬계에 비하여 상당히 높으며

Table 1. Water characteristics of J. plating wastewater treatment plant located in Pusan

Items	Sources		
	CN	Cr	Acid-alkali
Volume(tons)	507	1,321	5,215
pH	8.5	2.4	2.7
CN(mg/L)	277	6.2	4.3
T-Cr(mg/L)	31.4	413	80.5
Cu(mg/L)	227.3	56.2	122.9
Ni(mg/L)	86	82.2	128.8
Zn(mg/L)	219	647.5	380.6
Fe(mg/L)	252.1	1,027	674.3
Pb(mg/L)	4.2	7.7	3.9

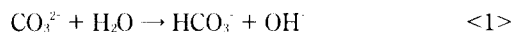
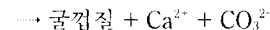
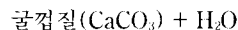
CN 계 폐수에 비하여 강산성이고 비교적 높은 중금속이온의 농도를 함유하고 있는 것을 알 수 있다.

민⁶⁾에 의하면 도금공정에서는 시안화물을 다량으로 사용하는데, 이 시안은 강력한 착화력을 지니고 있어 생물체를 순식간에 질식사시키는 능력을 지니고 있으며 금속이온이 착의되면 유리금속이온으로서의 성질을 상실하여 Cu(CN)₂²⁻, Fe(CN)₆³⁻, Cr(CN)₆³⁻ 등과 같은 착화물을 형성하게 된다.⁷⁾

이러한 착화물은 대단히 안정성이 양호한 수용성 화합물로서 일반적인 pH 조정으로는 금속산화물을 형성하기 어려워 시안이온은 중금속이온의 제거 효율을 저하시키는 하나의 중요한 인자로 여겨진다.

2. 중화 및 중금속이온의 제거 메카니즘

산성폐수 중에 중금속이온이 함유되어 있을 경우 굴껍질을 첨가하면 <1>과 같이 CaCO₃의 용해에 의하여 CO₃²⁻ 이온 농도의 증가와 더불어 pH가 상승하게 된다.⁸⁾



굴껍질은 Ca, Mg, Na 등의 총알칼리도를 지니고 있으며 중금속이온 흡착제로 사용할 경우 CaCO₃의 흡착, 이온교환반응 등의 표면화학적 작용 및 pH 상승효과로 인하여 수중의 중금속이온의 농도가 고농도일때는 <2>의 형태로 침전을 생성하게 되고 저농도에서는 흡착현상이 일어나게 될 것으로 보다 우수한 중금속이온의 제거제로서 가능성이 있을 것으로 여겨진다.



대상 중금속이온의 침전형태를 보면 $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 이다.⁷⁾

특히, Cr^{6+} 은 pH 2~3에서 Cr^{3+} 로 환원되며 pH 7.5~9.5에서 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 로 침전하게 된다.

일반적으로 비교적 중금속이온의 침전시에는 중성범위에서만 일어나는 것이 아니라 금속특유의 고유 pH 범위를 지니고 있다.

이⁹⁾에 의하면 중금속이온의 침전에 미치는 최적의 pH를 보면 Cu^{2+} 는 5.5~8.5, Fe^{2+} 와 Cr^{3+} 는 각각 5.0~7.5, 4.5~8.5에서 효율적이라고 한다.

3. 등온흡착식

일반적으로 용액에서의 성분이 흡착제에 흡착하여 생기는 흡착층은 단분자층이며 Freundlich는 흡착되는 용질의 양과 용액의 농도 사이의 관계를 나타낼 수 있는 실험식을 제시하였다.

Freundlich 등온흡착식¹⁰⁾은 다음과 같다.

Freundlich isotherm

$$: \frac{X}{M} = kC^{\frac{1}{n}} \quad <3>$$

X/M : 피흡착제/흡착제(g/g)

C : 용액내의 용질의 질량(mg/L)

k, n : 경험적 상수

<3>에 대수를 취하면

$$\log X/M = \log k + 1/n \log C \quad <4>$$

<4>에 의하여 log C와 log X/M의 관계를 직선적으로 표현할 수 있다.

직선으로부터 기울기와 절편을 구하여 1/n과 k 값을 결정할 수 있으며, 직선의 기울기가 작을 경우 저농도에서부터 고농도에 걸쳐 흡착이 잘되며 기울기가 크면 고농도에서의 흡착량이 큰 반면에 저농도에서의 흡착량이 작아진다.

III. 실험 및 방법

1. 굴껍질 표준시료

남해안 일대에서 양식 후에 다량으로 폐기처분되고 있는 굴껍질을 수거하여 굴껍질에 묻어 있는 진흙과 같은 불순물을 제거하기 위하여 약 40시간 동안에 증류수로 깨끗이 세척한 후에 충분히 자연건조시켜 ball mill로 분쇄하여 600 μm의 분말가루를 분리한 다음 Dry Oven에서 약 105°C를 유지하면서

약 24시간 가열증발건조시켜 굴껍질이 흡습하지 않도록 데시케이터속에서 냉각보관한 것을 표준시료로 사용하였다.

2. 굴껍질 성분분석

굴껍질의 성분분석을 위하여 표준시료를 정확히 7 g(건조중량 기준)을 취하여 500 mL beaker에 HCl 30 mL와 HNO₃ 10 mL를 첨가하여 유기물을 분해하기 위하여 서서히 가열하여 10 mL 정도까지 농축시켜 잔여 유기물을 분해하기 위해서 HNO₃ 5 mL를 다시 넣어 주었다.

대부분의 유기물은 분해되고 시료용액이 5 mL가 되면 가열을 중지하고 실온까지 냉각시킨 후에 세척용 Polyethylene bottle을 사용하여 세척한 다음 100 mL volumetric flask의 눈금까지 채워서 격렬하게 혼든 후에 정치시켜 기름종이로 침전물을 여과하고 여과액을 적당량 취하여 폐기물 공정 시험법에 준하여 중금속이온을 유도결합 플라즈마 원자흡광분광기(ICP)를 이용하여 분석을 행하였다.

3. 중금속이온 용출시험

굴껍질속에 함유되어 있는 중금속이온의 pH 변화에 따른 용출을 알아보기 위하여 6개의 분액여두에 각각 증류수 200 mL과 표준시료 7 g을 넣고 교반시키면서 0.1N-NaOH와 0.1N-HCl을 사용하여 pH를 4, 5, 6, 7, 8, 9로 각각 조정하고 상온.상압하에서 진폭 4~5 cm인 진탕기를 약 200회/분으로 약 6시간 진탕한 후에 여과(No. 5 A여지)하고 여과액을 적당량 취하여 폐기물 공정 시험법에 준하여 중금속이온을 ICP를 이용하여 분석을 행하였다.

4. 중금속이온의 흡착 및 중화능

굴껍질에 의한 중금속이온 흡착에 미치는 영향인자로써는 크게 물리.화학적 인자(온도, pH, 중금속이온농도, 중금속 용해도, 중금속 원자가, 흡착제 농도, 접촉시간)와 생물학적 인자(세포외 중합체 <Extracellularpolymer>)로 구분할 수 있는데, 굴껍질의 중금속이온 흡착의 주된 역할은 물리.화학적 인자에 의하여 이루어지는 것 같다.¹¹⁾

본 연구에서는 전술한 바와같이 부산광역시에 위치해 있는 J. 공단내 도금폐수 중 산.알칼리 계 폐수를 대상으로 중금속이온의 흡착량을 알아보기 위하여 대상시료 200 mL와 표준시료 3 g, 5 g, 7 g, 9 g(건조중량 기준)을 300 mL 삼각 flask에 넣고 상온.상압

하에서 Jar tester를 이용하여 130rpm으로 교반하면서 10분, 30분, 60분, 90분, 120분, 150분, 180분 간격으로 용액을 분취하여 폐기물 공정 시험법에 준하여 중금속이온을 ICP를 이용하여 분석하고, 또한 굴뚝질에 의한 산성폐수의 중화능을 검토하기 위하여 pH meter를 이용하여 pH를 측정하였다.

IV. 결과 및 고찰

1. 굴뚝질의 성분분석

남해안 일대에서 폐기처분되고 있는 굴뚝질을 세척하여 표준시료로 사용하였다.

표준시료를 폐기물 공정 시험법에 준하여 중금속이온을 ICP를 이용하여 분석한 결과, Table 2에 나타난 바와 같으며 주성분인 Ca의 경우 37.8% 정도로써 Han¹¹⁾과 Kang¹²⁾의 연구에서와 비슷한 양상을 보이고 있다.

이외에 총알카리도 물질인 Mg 및 Na 등의 성분을 소량으로 함유하고 있는 반면에 중금속이온은 미량으로 검출되거나 거의 되지 않았다.

일반적으로 흡착제로써 널리 이용되고 있는 활성탄의 비표면적은 $9.43 \times 10^5 \text{m}^2/\text{Kg}$ 으로써 굴뚝질에 비해 높은 것을 알 수 있다.¹³⁾

한편, 이(1994년)³⁾의 연구조사에 의하면 꽃게껍질의 경우 CaCO_3 성분이 약 49.7% 정도이며, 또한

鈴木(1991년)⁴⁾에 의하면 산호 석회암의 경우 약 97% 정도에 달한다고 보고하고 있어 향후 수산폐기물의 재활용 측면에서 폐기처분되고 있는 굴뚝질과 더불어 꽃게껍질 및 산호 석회암 또한 중화 및 흡착제로써 이용 가능성이 검토되어야 할 것이다.

2. pH 변화에 따른 굴뚝질의 중금속이온 용출 특성

굴뚝질내 중금속이온에 의한 연안 및 토양오염의 가능성을 파악하기 위하여 굴뚝질 속에 함유되어 있는 중금속이온의 pH 변화에 따른 용출시험을 실시하였다. 그 결과를 Table 3에 나타내었다.

굴뚝질 속의 중금속이온의 용출량을 보면 Cu, As, Cr의 경우 pH에 관계없이 ND이며 Zn, Cd, Pb는 알칼리성에서 보다 산성에서 높게 나타난 반면에 Fe 및 Al은 pH가 증가할수록 높은 용출경향을 보이고 있다.

국내의 경우 대표적 인 용출시험기준치¹⁴⁾를 보면 Cu 3 mg/L, As 1.5 mg/L, Cd 0.3 mg/L, Cr⁶⁺ 1.5 mg/L, Pb 3 mg/L로써 본 연구에서의 중금속이온 용출시험결과와 비교할 경우 대부분이 용출기준을 초과하지 않는 것으로 나타났으나 극미량 용출되고 있는 것을 알 수 있다. 또한, 중금속이온 용출시험결과에서 알 수 있듯이 낮은 pH에서 굴뚝질 중 중금속이온이 높은 용출율을 보이고 있어 최근 우리나라의 경우 강우의 pH가 종종 4이하로 나타나고 있는 바, 굴뚝질이 연안해역에 계속해서 장기적으로 무단방치될 경우 중금속이온의 용출량이 많아지게 되어 극미량일지라도 심각한 환경문제를 야기할 수도 있을 것으로 예상된다.

황¹⁶⁾에 의하면 굴뚝질속의 중금속이온 용출량은 알칼리 상태보다 산성 상태에서 높으며 pH가 높을수록 중금속이온 용출량은 감소되었으며 산성을 띄

Table 2. Compositions of the Oyster Shells

Compositions	(Unit : mg/L)		
	Han ¹¹⁾	Kang ¹²⁾	this study
Ca	37.6*	39.64*	37.8*
Mg	2,300	3,490	2,112
Na	7,900	-	540
Cd	-	1.5	5.2
Cu	3.0	11.5	6.3
Pb	-	-	9.8
Al	590	-	769
Cr	-	-	3.2
Fe	610	971	479
K	410	-	-
Mn	36	207	74.4
Ni	-	-	5.6
Si	140	35.2	68.3
Sr	780	1,340	-
Zn	18	12	13.7
Ba	-	17.6	82.0
As	-	50.4	31.1

* : Percentage

Table 3. Dissolution mass of heavy metals with pH variation (Unit : mg/L)

Items	pH					
	4	5	6	7	8	9
Zn	0.05	0.01	0.01	ND	ND	ND
Fe	0.02	ND	0.02	0.02	0.01	0.05
Cu	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Al	0.09	0.12	0.15	0.15	0.13	0.21
As	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Cd	0.002	0.0008	0.0008	0.0007	0.0008	0.0008
Cr	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Pb	0.015	0.006	0.006	0.005	0.006	0.006

ND : under the 0.0001 mg/L

고 있는 수중에 중금속이온 함유물질, 즉 굴껍질이 존재하고 있을 경우에 높은 용출량이 나타나어 상대적으로 동.식물이나 생태계에 치명적인 영향을 끼칠 수 있다고 한다.

3. 굴껍질의 중화능

pH 변화특성을 보면 Fig. 1에서 알 수 있듯이, 원수의 pH가 약 1.74 정도로써 강산성을 나타내고 있으며 반응시간에 따른 pH 변화를 보면 원수의 pH는 약 1.74이며 3g의 경우 pH 3.35~5.23, 5g은 3.82~5.85, 7g은 4.05~6.23, 9g은 4.21~6.24로써 최종 pH는 약산성 부근을 유지하고 있다.

성²⁾에 의하면 pH를 2~5로 조절한 후에 굴껍질에 의한 pH 변화특성에 있어서 본 연구결과와 유사한 양상을 보이지만 pH가 중성부근에서 평형상태를 유지하고 있으며, 한¹⁾에 의하면 굴껍질에 의한 pH의 상승은 약알칼리성 탄산칼슘의 용해작용으로 pH 8.7 정도에서 평형을 유지한다고 보고하고 있다.

또한, pH는 굴껍질 주입량이 증가할수록 상승하는 효과를 나타내는 것을 알 수 있다. 이러한 이유는 굴껍질 자체가 pH 상승효과를 유발할 수 있는 알칼리성 용출물질을 함유하고 있으며, 양이온 교환체로써 폐수 중의 중금속이온 뿐만 아니라 H⁺ 이온도 동시에 흡착교환시키기 때문으로 여겨진다.

이와같이 연구결과로 미루어 볼때, CaCO₃를 다량으로 함유하고 있는 굴껍질은 산성영역에서 중금속이온의 제거효율이 아주 탁월하여 향후 수산폐기물 재활용 측면에서 흡착제로써의 가능성을 보여주는 것으로 생각된다.

4. 중금속이온의 제거특성

Fig. 2~5는 대상폐수 200 mL과 굴껍질 표준시료 3g, 5g, 7g, 9g을 혼합한 후에 반응시간 10분, 30분, 60분, 90분, 120분, 150분, 180분 간격으로 교반하여 중금속이온의 흡착특성을 나타내고 있다.

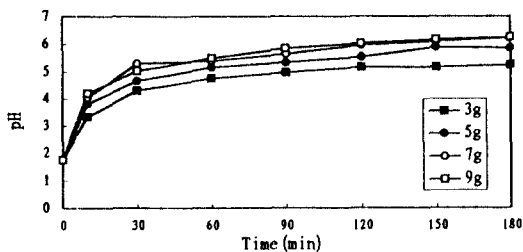


Fig. 1 pH variations with reaction time.

반응시간에 따른 제거효율을 보면 Cr의 경우 3g과 5g일때 반응시간 90분에 각각 약 94.4%와 98.8%의 효율을 나타내며 이후에 거의 평형상태를 보이는 반면에 7g은 반응초기 30분에 약 98.9% 정도의 효율을 보이고 9g은 반응시간 30분에 95.8%의 효율을 보이

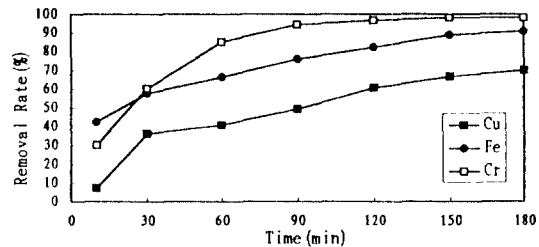


Fig. 2 Removal rate with reaction time(3g).

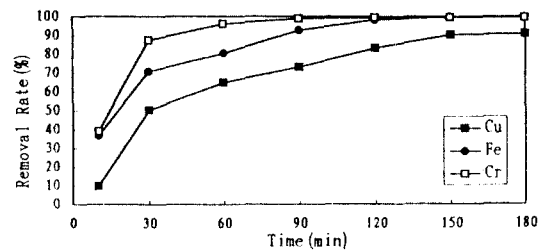


Fig. 3 Removal rate with reaction time(5g).

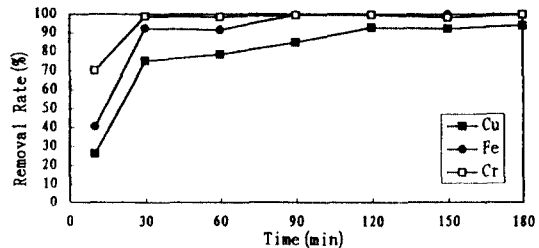


Fig. 4 Removal rate with reaction time(7g).

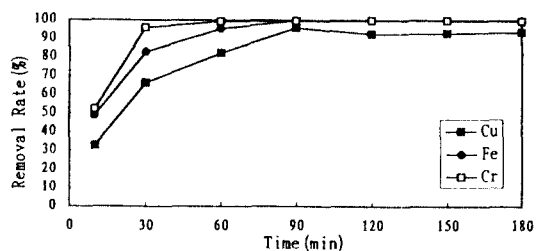


Fig. 5 Removal rate with reaction time(9g).

면서 그 이후에 평형상태를 유지하고 있다.

Fe의 경우 3g일때 완만하게 제거되는 양상을 보이다가 반응시간 150분을 기준으로 약 90% 이상을 나타내며 평형상태를 유지하고 있고 5g의 경우 또한 3g과 유사한 양상을 보이며 반응시간 120분에 약 92%의 효율을 보이며 평형상태를 유지하고 있다.

또한, 7g과 9g일때에 반응시간 10에서 30분까지 급격하게 증가하였으며 특히 7g의 경우 반응시간 60분에 다소 감소현상을 보이다가 그 이후에 약간 증가하여 9g과 더불어 반응시간 90분 부터 평형상태를 유지하고 있다.

Cu의 경우 전반적으로 Cr과 Fe에 비하여 다소 낮은 제거효율을 보이며 3g, 5g 및 7g의 경우 반응시간 10분에서 30분 사이에 가장 심한 변화를 나타내고 그 이후에 3g과 5g에 있어서는 계속해서 제거효율이 증가하는 현상을 보이고 7g의 경우에는 아주 완만하게 증가하는 현상을 보이다가 반응시간 120분 부터 거의 평형상태를 유지하고 있다.

또한, 9g의 경우 반응시간 90분까지 급격하게 증가하여 최대 95.8%의 효율을 나타내고 그 이후에 다소 감소현상을 보이다가 평형상태를 유지하고 있다.

실험의 결과에 의하면 반응시간이 증가함에 따라 효율이 증가하다가 어느 시점에서 다소 감소하는 현상은 굴껍질과 중금속이온 사이의 평형에 도달할때까지는 제거량이 계속적으로 증가하여 효율이 증가하지만 일단 평형에 도달하면 결합력이 약한 물리적 결합된 중금속이온의 일부가 교반강도에 의하여 다시 탈착되기 때문으로 여겨진다

또한, Cu, Fe 및 Cr 이온은 주입량이 증가할수록 제거효율이 증가하는 경향을 나타내고 있지만 주입량을 증가시켜도 제거효율이 직선적으로 증가하지는 않았다.

즉, 굴껍질의 주입량이 증가에 따라 제거효과가 비례적이지는 않았지만 일정농도의 용액에 적절한 주입량의 사용이 효과적임을 알 수 있다.

따라서, 본 연구에서는 굴껍질 주입량이 7g일 경우에 가장 효율적인 제거효과를 나타내고 있다.

5. 등온흡착식

도금폐수중 산·알칼리 계 폐수에 대해 굴껍질의 흡착능을 평가하기 위하여 대상폐수 200 mL에 주입량을 3g, 5g, 7g, 9g으로 변화시켜 약 200 rpm으로 교반시키면서 반응시간30분으로 회분식 실험을 행하여 중금속이온의 농도를 측정하고 Fig. 6~8과

같이 Freundlich 등온흡착식으로 해석하여 그 결과를 Table 4에 요약하였다.

상관계수 R은 $-1.0 \leq R \leq 1.0$ 이 사이에서 변하게 되며, $R=1.0$ 또는 -1.0 인 경우 완전한 상관, $R=0$ 인 경우 y와 x는 서로 상관성이 없다고 판단할 수 있다.¹⁷⁾

Table 4의 상관계수 R에 의하면 굴껍질에 의한 대상중금속이온의 제거를 흡착현상으로 해석하기에는 다소 무리가 따른다.

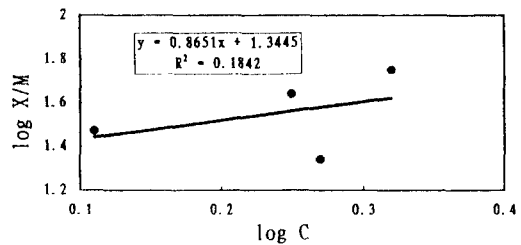


Fig. 6 Adsorption isotherms of Cu.

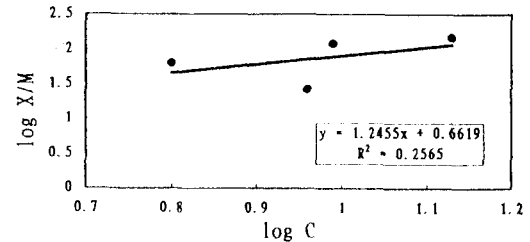


Fig. 7 Adsorption isotherms of Fe.

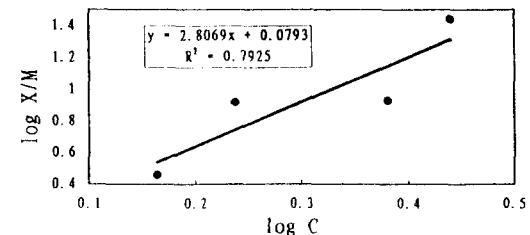


Fig. 8 Adsorption isotherms of Cr.

Table 4. Results of batch test

Heavy metals	Initial con.	Freundlich isotherms		
		k	1/n	R
Cu	162	22.1	1.156	0.43
Fe	968	4.59	0.8	0.51
Cr	68.7	1.2	0.356	0.89

北川¹²⁾에 의하면 흡착평형은 Freundlich 등온흡착 식으로 해석할 경우 $1/n$ 값이 0.1~0.5이고 k 값이 클수록 흡착효율이 양호한 반면에 $1/n$ 이 2 이상이면 난흡착성 물질이라고 한다.

본 연구에서는 Cu와 Fe의 경우 난흡착성 물질이며 Cu는 1.156으로써 황¹⁶⁾의 연구결과 1.792보다 작음을 알 수 있다.

또한, Cr은 다소 양호하게 흡착이 잘 되는 것을 알 수 있다.

이러한 점을 감안한다면 굴껍질은 중금속이온의 제거를 위한 양호한 흡착제로 평가할 수 없지만 폐수내 포함되어 있는 일부 중금속이온을 제거하는데 이용될 수 있을 것으로 여겨진다.

따라서, 굴껍질에 의한 중금속이온의 제거는 반드시 흡착에 의해서만 제거된다는 생각은 잘못일 수도 있으며, 오히려 전술한 바와 같이 굴껍질은 산성폐수를 중화시킴으로써 폐수의 pH를 증가시켜 중금속이온이 불용성의 수산화물로 침전제거될 수 있거나 굴껍질 구성물질의 용해에 의하여 형성되는 양이온에 의하여 교환될 수 있다는 점에도 유의할 필요가 있다.

IV. 결 론

굴껍질을 이용하여 도금폐수중 산·알칼리 계 폐수의 중화 및 중금속이온 흡착제로써의 가능성을 살펴보기 위하여 실험을 행한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 굴껍질속의 중금속이온의 용출은 pH가 높을수록 적은 반면에 낮은 pH에서 높게 나타났다.

2. 굴껍질은 Ca 성분을 약 37.8% 정도 함유하고 있어 산·알칼리 계 폐수를 어느 정도 중화시킬 수 있는 완충능력을 지니고 있는 것으로 설명되었다.

3. 전반적으로 반응시간과 굴껍질 주입량의 증가에 따라 중금속이온의 제거효율도 증가하는 것으로 알 수 있다.

4. 굴껍질에 의한 중금속이온의 제거현상을 Freundlich 등온흡착식으로 해석한 결과 흡착평형상수 값으로 판단할때 Cr을 제외한 Cu와 Fe는 난흡착성으로써 굴껍질은 양호한 흡착제로 평가하기에는 어려움이 따르지만 폐수내 포함되어 있는 일부 중금속

이온을 제거하는데 이용될 수 있을 것으로 여겨진다.

이상의 결과로 보아 굴껍질은 우수한 중화능이 뛰어나며 중금속이온의 제거효율이 높아 향후 수산폐기물의 재활용이라는 관점에서 활성탄 등과 같은 값비싼 흡착제 대신으로 굴껍질을 이용함으로써 소기의 경제적인 효과를 기대할 수 있다.

참고문헌

- 1) 문병현 : 폐굴껍질을 이용한 침적형 생물막법과 활성슬러지법의 유기물제거의 비교연구, 창원대학교 환경문제연구소보, 4, 129~137, 1995.
- 2) 성낙창 : 굴껍질에 의한 산성폐수 중화능에 관한 연구, 동아대학교 환경문제연구소보, 18(2), 111~118, 1995.
- 3) 이성홍 : 꽃게껍질에 의한 중금속의 흡착특성에 관한 연구, 효성여자대학교 대학원 1994.
- 4) 한종대 : 굴껍질의 중금속 제거에 관한 연구, Theories and Applications of Chem. Eng., 1(2), 697~700, 1995.
- 5) 조순행 : 고농도 시안 폐액의 처리, 대한환경공학회지, 15(6), 735~742, 1998.
- 6) 민성기 : 도금폐수의 처리와 관리(여덟번째), 환경관리인, 31~35, 1988.
- 7) 송충열 : 분석화학, 형설출판사, 596, 1981.
- 8) 이무열 : 게껍질을 이용한 남의 생물 흡착 제거, 한국과학기술원 석사학위논문, 1995.
- 9) 이규성 : 특정유해물질중 크롬처리 기술, 환경관리인, 28~29, 1990.
- 10) 김용권 : 활성탄 수처리기술과 관리, 신광문화사, 79~85, 1995.
- 11) 강화영 : 도시하수처리장 폐슬러지의 중금속 흡착 및 탈착특성, 한국폐기물학회지, 13(3), 428~437, 1996.
- 12) 北川睦夫 : 활성탄, 수처리기술과 관리, 일간공업신문사, 1987.
- 13) 강지훈 : 굴폐각으로부터 고급 침강성 탄산칼슘의 제조 공정 개발에 관한 연구, 한국폐기물학회지, 13(2), 1996.
- 14) 정경아 : 수용액에서 활성탄에 의한 구리(II)의 제거에 관한 속도론적 연구, 싱관대학교 대학원, 1991.
- 15) 김삼권 : 폐기물처리공정시험방법해설, 동화기술, 32, 1995.
- 16) 황선치 : Oyster(*Crassostrea gigas*) shell에 의한 중금속 흡착제거 특성에 관한 연구, 경성대학교 환경연구소보, 4(1), 71~80, 1994.
- 17) 선우중호 : 수문학, 동명사, 266~267, 1991.