

폐굴껍질에 의한 酸性鍍金廢水의 連續 中和時 重金屬除去 特性

金炯奭 · 宋東根* · 成樂昌**

新羅大學校 環境學科, *新羅大學校 附設 洛東江研究院, **東亞大學校 環境工學科

Removal Characteristics of Heavy Metals by Continuous Neutralization of Plating Wastewater with Waste-Oyster Shells

Hyeong-Seok Kim, Dong-Keun Song* and Nak-Chang Sung**

Department of Environmental Science, Silla University

*Research Center of Nakdong River, Silla University

**Department of Environment Engineering, Dong-A University

요 약

본 연구에서는 도금폐수의 처리 및 폐굴껍질의 재활용 방안으로 폐굴껍질의 중화능과 중금속 흡착능을 Bohart-Adam 식에 의한 현장적용인자를 도출하여 향후 폐굴껍질과 유사한 성분을 함유하고 있는 수산폐기물의 재활용 가능성을 고찰해보고자 한다. 국내 해안 양식업 중에 비중이 높은 굴양식업은 다량의 폐굴껍질을 부산물로 발생시키며 이 폐굴껍질은 여러 가지 환경문제를 야기시키고 있다. 이러한 폐굴껍질은 약 93% 정도의 CaCO₃ 성분을 함유하고 있어 산성폐수의 pH 상승에 의한 중화능과 다공질체로서 중금속과 유기물에 대한 높은 흡착효율을 기대 할 수 있다. 여기서, 흡착탑의 사용시간과 흡착효율만 비교해 보면, 흡착탑의 사용시간은 Cr>Fe>Cu 순으로 나타났으나, 흡착효율은 Fe>Cr>Cu 순으로 나타났다 이것은 흡착효율면에서 Fe이 Cr보다 우수하지만, Fe이 Cr에 비해 고농도이기 때문에 단시간에 배출기준농도에 도달함을 알 수 있다

주제어: 도금폐수, 폐굴껍질, Bohart-Adams 식, 흡착탑, 재활용

ABSTRACT

Objective of the research is to determine the practical running parameters for neutralization and removal of heavy metals from plating wastewater with waste-oyster shells by the Bohart-Adams equation. Waste-oyster shells discharged from the domestic oyster culturing fields cause a serious ocean environmental pollution. However, it is expected that those are able to be recycled for removal of heavy metals through neutralization of plating wastewater because the shells contain approximate 93% CaCO₃ and have multi-pore voids. By applying the results of the continuous experiments to Bohart-Adams equation, service time decreases in the order of Cr>Fe>Cu, while removal efficiencies of metals become less in the order of Fe>Cr>Cu.

Key words: Plating wastewater, Waste-oyster shells, Bohart-Adams equation. Adsorption tower. Recycling.

1. 서 론

최근의 급속한 산업의 발달로 인하여 산업폐수의 발생량은 증가하고 있으며 이들 대부분은 독성이 매우 크므로 인

체 및 생태계에 치명적인 영향을 미칠 뿐만 아니라 수자원을 날로 심각하게 오염시키고 있어 그 오염방지 대책이 크게 요망되고 있다.¹⁾

'50년대 부터 유럽이나 미국 등지에서는 도금폐수 중에 다양한 중금속이 함유되어 있다는 점을 고려하여 수산화물, 황산화물, 탄산염과 같은 화합물로 침전시키는 화학침전법

*1998년 6월 1일 접수, 7월 24일 수리

*E-mail: khs@lotus.silla.ac.kr

으로 처리하고 있으며 최근에는 처리방법의 발달로 이온교환법, 역삼투법 및 생물학적 처리 등을 이용하여 중금속을 회수하고 재활용하는 단계에 이르고 있다.²⁾

최근에 국내에서도 중금속을 제거하기 위하여 자철광을 이용한 응집,³⁾ Ferrite 방법⁴⁾ 및 공침현상⁵⁾ 등에 관해 많은 연구를 진행하고 있지만 현재 국내 도금업체의 폐수처리공정은 대부분이 물리·화학적 처리인 산화·환원 및 응집 침전을 주로 사용하고 있는 실정이다.

그러나, 대부분의 도금업체는 생산규모의 영세화로 인하여 폐수처리 또는 운영면에서 재정적인 어려움이 많을 뿐만 아니라 처리기술 미숙으로 적절한 처리효과를 얻지 못하는 경우가 많으며 처리시 응집·침전에 필요한 약품을 과다하게 투입함으로써 경제적인 손실과 더불어 심각한 2차 환경오염을 유발하고 있어 새로운 방법의 모색이 시급하게 대두되고 있다.

한편, 국내 해안 양식업중에 비중이 높은 굴양식업에서 부산물이 다량으로 발생하는 폐굴껍질은 해안에 야적되어 연안어장의 오염, 공유수면 관리상의 지장, 자연경관의 훼손 및 보건위생상의 문제 등으로 환경문제를 초래하고 있다.⁶⁾

현재 남해안 일대에서 굴생산량은 총 3만 1천톤 정도이며 폐굴껍질의 발생량은 28만톤에 달하고 있고 그 중에 약 10%만이 종패부착용(2만 5천톤), 비료(2천톤)로 가공처리되고 있기 때문에 수산폐기물인 폐굴껍질의 처리방안과 자원으로 재활용하기 위한 연구 등이 시급하다.⁶⁾

폐굴껍질은 약 93% 정도의 CaCO_3 성분을 함유하고 있기 때문에 폐수처리에 응용할 경우 CaCO_3 의 용해에 의하여 CO_3^{2-} 이온농도의 증가로 인한 pH의 상승으로 중금속을 수산화물 및 산화물로 침전시키므로 흡착효율의 최적화를 위한 pH 조절이 특별히 필요하지 않아 폐수처리 비용절감효과 뿐만 아니라 수산폐기물의 재활용이라는 측면에서 매우 바람직하다고 여겨진다.⁶⁾

폐굴껍질은 다공질체로서 표면적이 불규칙하고 비표면적이 커서 중금속과 유기물에 대한 흡착효율이 뛰어나며 미생물이 쉽게 부착, 성장할 수 있는 특성을 지니고 있어 향후 오염물질 저감효과를 기대할 수 있을 것이다.⁶⁾

따라서, 본 연구에서는 이러한 점을 착안하여 도금폐수중에 강산성이고 비교적 고농도의 중금속을 함유하고 있는 산·알칼리계 폐수를 대상으로 폐굴껍질의 중화능과 중금속 흡착능을 Bohart-Adams 식⁷⁾에 의한 현장적용인자를 도출하여 향후 폐굴껍질을 비롯한 유사한 성분을 함유하고 있는 수산폐기물의 재활용 가능성을 고찰해보고자 한다.

Table 1. Characteristics of acid · alkali plating wastewater used in continuous-flow experiment

Sources Items	Acid alkali plating wastewater		Effluent standard (≤ Ga grade)
	Range	Average	
pH	1.18~3.25	2.20	5.8~8.6
T-Cr(mg/L)	33.4~65.5	49.0	2
Fe(mg/L)	215~432	430	10
Cu(mg/L)	30.1~56.1	32.0	3

2. 시료 및 실험방법

2.1. 시료

2.1.1. 폐굴껍질

남해안 일대에서 양식 후에 다량으로 폐기처분되고 있는 굴껍질을 수거하여 폐굴껍질에 붙어 있는 진흙과 같은 불순물을 제거하기 위하여 40시간 동안에 증류수로 깨끗이 세척한 후 자연건조시키고 Ball mill로 분쇄하여 평균 입경을 4.76 mm로 한 후, Dry Oven에서 $105 \pm 2^\circ\text{C}$ 를 유지하면서 24시간 건조시켜 폐굴껍질이 흡습하지 않도록 데시케이터 속에서 냉각보관한 것을 표준시료로 사용하였다.

2.1.2. 도금폐수

본 실험에서는 P시 J도금폐수처리장에 유입되고 있는 도금폐수 중 발생량이 최대인 산·알칼리계 도금폐수를 대상폐수로 사용하였으며, 대상폐수의 성분과 대상항목 Cu, Fe 및 Cr에 대한 배출기준농도(C_e)를 Table 1에 나타내었다.

2.2. 연속식 흡착탑 운전

본 연구에서는 Bohart-Adams 식의 적용에 의한 현장에서의 설계인자를 도출하기 위해 Fig. 1에 나타난 바와 같이 폐굴껍질을 충전제로 이용한 연속식 흡착탑을 제작하였다.

Fig. 1은 내경 4.5 cm인 Acryl pipe 3개를 1조로 하여 흡착탑 하부에서 5 cm 높이까지 자갈을 채우고 그 위에 표준시료를 각각 H_1 , H_2 , H_3 의 높이로 충전하였다.

그리고, 실험에서의 주입방식은 하향류로써 우선 폐수를 1단에 유입시킨 후에 그 유출수를 순차적으로 2단과 3단을 통과하여 배출되도록 하였다. 흡착탑의 하부에는 각 단을 통과한 폐수를 채수할 수 있도록 bypass를 설치하였으며, 실험은 3단을 통과한 폐수의 농도(C_0)가 배출기준농도(C_e)를 초과하는 순간까지 수행하였다.

연속식 흡착탑의 성능은 Bohart-Adams가 전개한 식(1)으

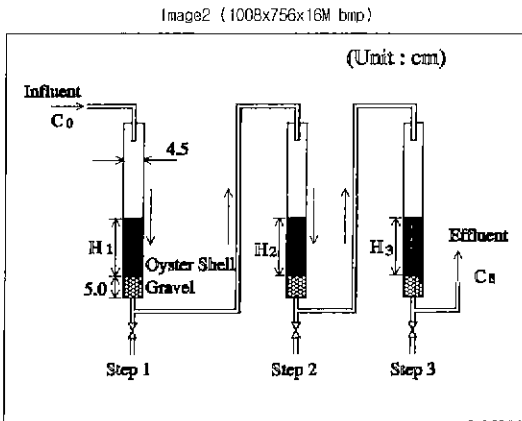


Fig. 1. Schematic diagram of continuous neutralization system.

로부터 산출될 수 있다.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_E} - 1\right) = \ln\left(e^{KN_0DV} - 1\right) - KC_0t \quad (1)$$

여기서,

- t : 운전기간 [hr]
- V : 공탑속도 [cm/hr]
- D : 흡착층의 깊이 [cm]
- K : 속도상수 [L/hr g]
- N₀ : 흡착능력 [mg/L]
- C₀ : 유입수 농도 [mg/L]
- C_E : 유출수 농도(배출기준) [mg/L]

$$t = \left(\frac{N_0}{C_0 V}\right)D - \frac{1}{KC_0} \left[\ln\left(\frac{C_0}{C_E} - 1\right)\right] \quad (2)$$

Table 2. Experimental conditions

Exp. no.	Spatial velocity [cm ³ /hr · cm ²]	Bed height [cm]	Charge volume of shell [L]
1	3.58	D ₁ =10 D ₂ =20 D ₃ =30	0.477
2	8.00	D ₁ =10 D ₂ =20 D ₃ =40	0.636
3	15.0	D ₁ =20 D ₂ =40 D ₃ =60	0.954
4	30.0	D ₁ =20 D ₂ =60 D ₃ =100	1.59

본 연구에서는 Table 2에 나타난 바와 같이 공탑속도 (spatial velocity, cm³/hr · cm²)를 4회, 각 공탑속도에 따라 D₁(=H₁), D₂(=H₁+H₂), D₃(=H₁+H₂+H₃)를 각각 변화시켜 실험하였다.

실험기간동안 사용한 유입수와 각 단계에서의 유출수를 연속식에 의한 중화능을 검토하기 위하여 pH를 측정하고 폐기물공정시험법⁸⁾과 Standard methods⁹⁾에 준하여 중금속이온을 ICP로 분석하였다.

3. 결과 및 검토

3.1. 연속식 흡착탑에서의 중화능 및 중금속흡착능

Fig. 2는 흡착탑에 적용된 공탑속도 변화 각각에 대해 운전기간별 유출수의 pH 변화를 관찰한 것이다.

실험초기에는 pH 2.2의 폐수가 유입되어 pH 6.3 이상의 높은 중화능을 나타내었다 실험 1의 경우 실험초기에 pH 7.8, 실험 2의 경우는 pH 6.89, 실험 3의 경우는 pH 6.39, 실험 4의 경우는 6.41까지 상승하였으며, 시간이 경과함에 따라 점차 감소추세를 나타내고 있다.

유입된 폐수는 충전제로 사용한 폐굴껍질을 통과하는 동안 폐굴껍질내 CaCO₃의 용출로 인해 pH가 상승하게 된다. 실험기간동안 계속적으로 일정한 pH를 유지하지 못하고 감소추세를 나타내는데, 이것은 유입된 폐수내 중금속이 폐굴껍질에 흡착이 일어나면서 폐굴껍질의 표면에 막을 형성시켜 CaCO₃의 용출이 감소하는 것으로 생각된다.

Table 3은 흡착탑에 적용된 공탑속도 변화와 폐굴껍질의 충전층 깊이 변화에 따른 성분별 배출기준농도 도달시간(Service time)을 측정하여 제시한 것이다.

Table 3에 나타난 바와 같이 동일한 충전층 깊이(Cr의 경우)인 20 cm에 대해 비교해 보면 공탑속도가 증가할수록 사용시간이 1250에서 13으로 급속히 짧아지며, 동일한 공탑속도(실험 1의 경우)에서 충전층이 길수록 사용시간이

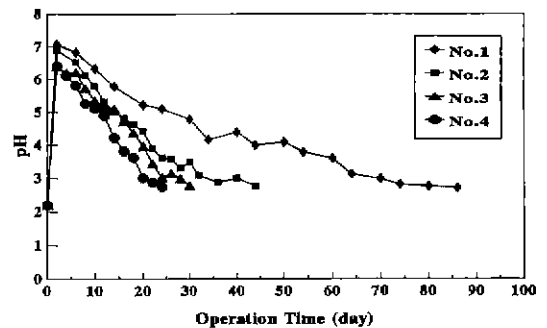


Fig. 2. pH variations with reaction time.

Table 3. Results of experiment no. 1~4

Exp. no.	Bed height [cm]	Service Time [hr]		
		Cu	Fe	Cr
1	D ₁ =10	8	96	438
	D ₂ =20	108	280	1250
	D ₃ =30	216	473	2070
2	D ₁ =10	-	16	71
	D ₂ =20	31	88	389
	D ₃ =40	121	247	1033
3	D ₁ =20	-	29	122
	D ₂ =40	46	104	425
	D ₃ =60	93	184	721
4	D ₁ =20	-	4	13
	D ₂ =60	35	65	290
	D ₃ =100	81	136	562

438에서 2070으로 상당히 길어짐을 알 수 있다. 이는 폐수와 먼저 접촉하게 되는 1단에서 가장 높은 속도로 흡착이 일어나며 2단과 3단으로 갈수록 흡착속도가 둔화되어 사용 시간은 배이상 길어지는 것으로 생각된다.

연속식 흡착탑에서의 흡착능력(NO) 및 속도상수(K)는 층 깊이(D) 대 사용시간(t)을 나타낸 직선에서의 기울기(s)와 절편(i) 값을 이용하여 구할 수 있다.⁷⁾

Fig. 3~5는 Table 3에 나타난 자료를 식(2)에 대입하여 t(사용시간)와 D(층깊이)의 관계를 나타낸 것이다.

Fig. 3~5에 나타난 바와 같이 대상항목 Cr, Fe 및 Cu 에 대해서 t(사용시간)과 D(층깊이)과의 관계가 모두 직선을 나타냄을 알 수 있다.

Fig. 6~8은 Fig. 3~5에 나타난 직선에서의 기울기(s)와 절편(i) 값을 이용하여 공탑속도에 따른 흡착능력(N₀), 속도상수(K) 및 임계깊이(D₀)를 나타낸 것이다.

먼저 Cr의 경우, Fig. 6에서 보는 바와 같이 흡착능력은 공탑속도 3.58에서 14.4 g/L로서 가장 높고 공탑속도 30.0

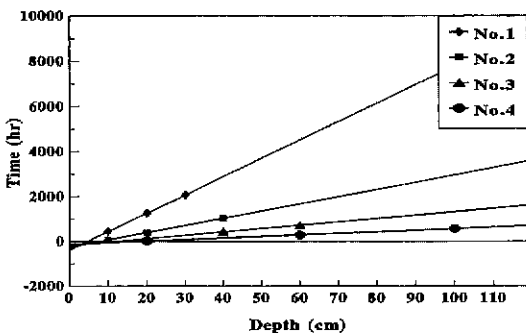


Fig. 3. Service time vs bed height in experiment no. 1~4 for Cr.

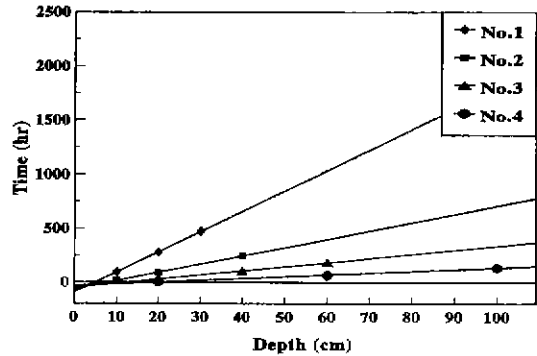


Fig. 4. Service time vs bed height in experiment no. 1~4 for Fe.

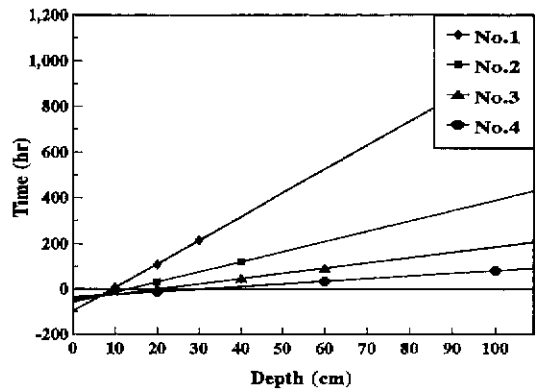


Fig. 5. Service time vs bed height in experiment no. 1~4 for Cu.

에서는 10.1 g/L로 나타나고 있다. 속도상수는 공탑속도에 따라 0.167~0.515 cm/hr · g의 변화를 나타내고 있다 임계 깊이는 각 공탑속도 3.58, 8.00, 15.0, 30.0에서 4.70, 7.77, 11.8, 18.2 cm로서 모두 1단의 층깊이(D₁)보다 작으며, 따라서 1단을 통과한 각 유출수가 배출기준농도를 모두 만족함을 알 수 있다.

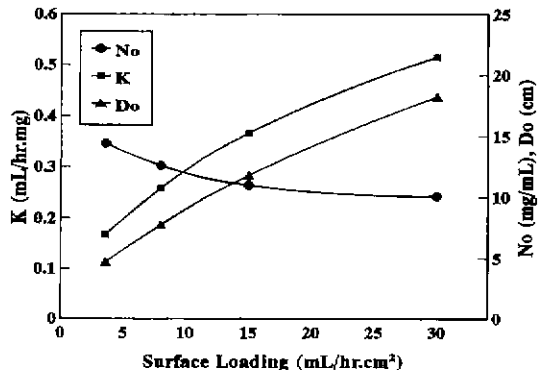


Fig. 6. N₀, K and D₀ variations with surface loading for Cr.

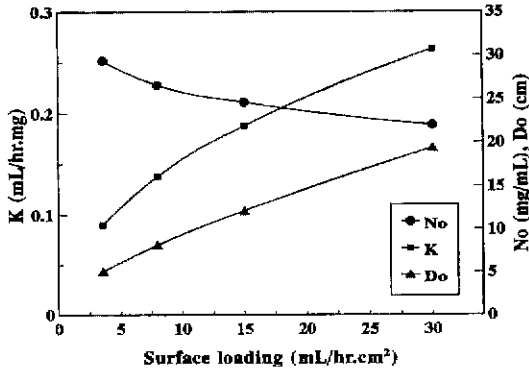


Fig. 7. No, K and Do variations with surface loading for Fe.

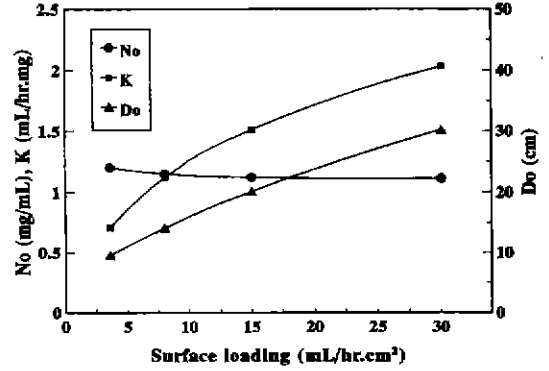


Fig. 8. No, K and Do variations with surface loading for Cu.

Fe의 경우, Fig. 7에서 보는 바와 같이 흡착능력은 공탑 속도 3.58에서 29.4 g/L로서 가장 높고 공탑속도 30.0에서 22.0 g/L로서 공탑속도 증가에 따른 감소폭이 Cu와 Cr에 비해 가장 크게 나타냄을 알 수 있다. 속도상수는 공탑속도에 따라 0.090~0.263 mL/hr · g의 변화를 나타내고 있다. 임계깊이는 각 공탑속도 3.58, 8.00, 15.0, 30.0에서 5.06, 8.16, 12.2, 19.4 cm로서 모두 1단의 층깊이(D_i)보다 작으며, 따라서 1단을 통과한 각 유출수가 배출기준농도를 모두 만족함을 알 수 있다.

Cu의 경우, Fig. 8에서 보는 바와 같이 흡착능력은 공탑 속도 3.58에서 1.20 g/L로서 가장 높고 공탑속도 30.0에서 1.11 g/L로서 공탑속도의 증가에 따라 둔감한 감소를 나타내고 있다. 속도상수는 공탑속도에 따라 0.709~2.03 mL/hr · g의 변화를 나타내고 있다. 임계깊이는 공탑속도 3.58에서 9.55 cm로서 1단의 층깊이(D_i)인 10 cm보다 작고, 따라서 1단을 통과한 유출수가 배출기준농도를 만족하지만, 그 이상의 공탑속도에서는 임계깊이가 1단의 층깊이(D_i)보다 커서 1단 을 통과한 유출수가 배출기준농도 이상으로 나타났다.

이상의 결과를 종합하면, Fig. 6~8에서 보는 바와 같이 흡착능력은 Fe이 가장 높게 나타났으며, 공탑속도에 따른 감소폭 또한 Fe가 가장 크게 나타나 부하변동에 영향을 많이

받음을 알 수 있다.

반면, Cu의 경우는 흡착능력이 가장 낮게 나타났으며, 공탑속도에 따른 감소폭이 가장 적어 부하변동에 영향을 적게 받음을 알 수 있다.

3.2. Bohart-Adams 식을 적용한 설계인자 도출

현장에서의 흡착탑 설계시에는 필요한 설계 인자를 구하는 것이 중요하며, 흡착탑의 성능에 관한 Bohart-Adams 식 으로부터 구할 수 있다.

Table 4에 제시한 사용시간(Service Time, day)은 흡착제가 배출기준농도에 도달하기까지의 경과시간이며, 연간교환횟수(Recharge number for a year)는 배출기준농도에 도달할 때까지 사용되어진 흡착제를 연간 교환하는 횟수를 의미한다. 그리고, 사이클당 제거량(Removed amount by the cycle, g/cycle)은 1회 배출기준농도에 도달하는 시간동안 총유입량에서 제거되는 양이며, 연간제거량(Removed amount for a year, g/year)은 사이클당 제거량과 연간교환횟수의 곱으로 나타낸다. 또한, 흡착효율(Adsorption rate(%))은 총 피흡착제 량에 대한 총 흡착제량의 백분율로 나타낸다.⁷⁾

Table 4에서 보는 바와 같이 사용시간은 Cr>Fe>Cu 순으로 Cr이 월등히 길다는 것을 알 수 있다. 하지만, 제거된량 과 흡착효율의 경우에는 Fe>Cr>Cu의 순으로 Fe이 더 높음

Table 4. Productions of design factor with Bohart-Adams equation in experiment no. 1~4

Design factor	Experiment no. 1			Experiment no. 2			Experiment no. 3			Experiment no. 4		
	Cu	Fe	Cr	Cu	Fe	Cr	Cu	Fe	Cr	Cu	Fe	Cr
Service Time(day)	9	19.8	86.5	4.9	10.2	43.2	3.9	7.6	30.1	3.4	5.7	23.4
Recharge number for a year	41	19	5	76	36	9	94	49	13	109	64	16
Removed amount by the cycle(g/cycle)	0.35	11.4	5.6	0.43	13.2	6.2	0.64	18.3	8.1	1.12	27.5	12.6
Removed amount for a year(g/year)	14.4	216.6	28	32.7	475.2	55.8	60.2	896.7	105.3	122.1	1,760	201.6
Adsorption efficiency(%)	61.7	81.2	77.4	58.7	77.7	77.3	60.3	77.9	77.1	63.3	78.7	78.5

을 알 수 있다. 이것은 흡착효율면에서 Fe이 Cr 보다 좋지만, 유입농도가 Fe은 430 mg/L, Cr은 49.0 mg/L로서 Fe이 Cr에 비해 상대적으로 고농도이기 때문에 단시간에 배출기 준농도에 도달함을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구는 폐굴껍질을 이용한 산성도금폐수의 중화 및 중금속제거를 통한 재활용 가능성을 평가하기 위한 연속식 흡착탑 실험에서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 실험초기에는 pH 2.2의 폐수가 유입되어 pH 6.3 이상의 높은 중화능을 나타냈으며, 표면적 부하율이 가장 낮은 실험 1에서 가장 길게 pH 6.0 이상을 유지하였다.
2. 각 중금속의 흡착능력(N_0)을 비교하면, Fe의 경우는 가장 높은 데 비해 표면적 부하율에 따른 영향을 많이 받았으며 반면, Cu는 흡착능력이 가장 낮게 나타났지만, 표면 적 부하율 변동에 큰 영향을 받지 않았다.
3. 사용시간은 Cr>Fe>Cu 순으로 Cr이 훨씬 길었지만, 제거량과 흡착효율의 경우에는 Fe>Cr>Cu의 순으로 Fe이 더 높음을 알 수 있었다.

본 연구는 단순 물리흡착 이론적인 Bohart- Adams 식으로만 설명하기는 다소 무리는 있으나 실험에 사용한 폐굴껍질 및 그와 유사한 성분을 함유하고 있는 수산폐기물을 도금폐수와 같은 산성이며 중금속을 함유한 폐수의 처리에 재활용한다면 폐수처리에 드는 막대한 비용의 절감과 함께 폐자원의 재활용 측면에서 효과적이라 기대된다.

후 기

본 연구는 1997년 부산여자대학교 교내학술연구비로 수행되었기에 이에 감사드리는 바입니다.

참고문헌

1. 성낙창 외 3명 : "굴껍질을 이용한 도금폐 수의 중금속제거 및 pH 상승효과에 관한 연구", 한국자원공학회지, 34, 414-419 (1997).
2. Janson C.E. : "Treatment of heavy metals in wastewater, Environmetal Progress", 1(3), (1982).
3. 한중석 : "자철광의 응집효율에 관한 연구", 한양대학교 (1988).
4. 유제영 : "Ferrite 법에 의한 산업폐수처리에 관한 연구", 환경보전, 4(1), (1983).
5. 유희찬 : "공침현상을 이용한 중금속 폐수의 처리", 아주대학교 (1983).
6. 김형석 외 3명 : "굴껍질을 이용한 도금폐 수의 중화 및 중금속이온 제거", 한국환경 위생학회지, 22(3), (1996).
7. R.S. Ramalho : "Introduction to Wastewater Treatment Processes", ACADEMIC PROCESS, 489-502 (1983).
8. 김삼권 : "폐기물처리공정시험방법해설", 동화기술 (1995).
9. "Standrd Method for examination of water and wastewater", 18th edition, American Pubhc Health Association, Washicgton D.C. (1992).