

Bohart-Adams 식을 이용한 폐굴껍질 충전탑의 설계

김은호 · 김석택 · 김일배 · 김형석¹⁾
동아대학교 환경공학과, 신라대학교 환경학과

Packing Tower Design of Waste Oyster Shells using Bohart-Adams Equation

Eun-Ho Kim · Il-Bae Kim · Seok-Taek Kim · Hyeong-Seok Kim¹⁾ (Department of Environmental Engineering, Dong-A University, Department of Environmental Science, Silla University)

ABSTRACT : Objective of the research is to estimate neutralization capacity and to determine practical running parameters required in packing tower design of waste oyster shells using Bohart-Adams equation. It is expected that waste oyster shells are able to be recycled for removal of heavy metals through neutralization of plating wastewater because those contain approximate 93% CaCO₃. By applying the results of the continuous experiment 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.

서론

'50년대부터 유럽이나 미국 등지에서는 도금폐수 중에 다양한 중금속이 함유되어 있다는 점을 고려하여 수산화물, 황산화물, 탄산염과 같은 화합물로 침전시키는 화학침전법으로 처리하고 있으며 최근에는 처리방법의 발달로 이온교환법, 역삼투법 및 생물학적 처리 등을 이용하여 중금속을 회수하고 재활용하는 단계에 이르고 있다¹⁾. 최근에 국내에서도 중금속을 제거하기 위하여 자철광을 이용한 응집²⁾, Ferrite 방법³⁾ 및 공침현상⁴⁾ 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 경제적 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 있다⁵⁾. 현재 남해안 일대에서 굴생산량은 총 3만 1천톤 정도

이며 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 시급하다⁵⁾. 폐굴껍질은 약 93% 정도의 CaCO₃ 성분을 함유하고 있기 때문에 폐수처리에 응용할 경우 CaCO₃의 용해에 의하여 CO₃²⁻ 이온 농도의 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 여겨진다⁵⁾. 폐굴껍질은 다공질체로서 표면적이 넓고 비표면적이 커서 중금속과 유기물에 대한 흡착효율이 뛰어나며 미생물이 쉽게 부착·성장할 수 있는 특성을 지니고 있어 향후 오염물질 저감효과를 기대할 수 있을 것이다⁵⁾. 따라서, 본 연구에서는 이러한 점을 착안하여 도금폐수중에 강산성이고 비교적 고농도의 중금속을 함유하고 있는 산·알칼리계 폐수를 대상으로 폐굴껍질의 중화능을 파악하고 Bohart-Adams 식⁶⁾에 의하여 현장에서의 폐굴껍질 충전탑 설계시 필요한 인자를 도출하여 폐굴껍질의 재활용 가능성을 고찰해보고자 한다.

재료 및 방법

재료

남해안 일대에서 양식 후에 다량으로 폐기처분되고 있는

Table 1. Characteristics of acid · alkali plating wastewater used in this study

Items	Sources Acid · alkali plating wastewater		Effluent standard (\leq 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

굴껍질을 수거하여 폐굴껍질에 묻어 있는 진흙과 같은 불순물을 제거하기 위하여 40시간 동안에 증류수로 깨끗이 세척한 후 자연건조시키고 입경 4.76mm가 되도록 Ball mill로 분쇄한 후에, Dry Oven에서 $105 \pm 2^\circ\text{C}$ 를 유지하면서 24시간 건조시켜 폐굴껍질이 흡습하지 않도록 데시케이터 속에서 냉각보관한 것을 사용하였다.

도금폐수

본 실험에서는 P시 J. 도금폐수처리장에 유입되고 있는 도금폐수 중 발생량이 최대인 산·알카리계 폐수를 대상으로 하였으며, 대상폐수의 성상과 대상항목 Cu, Fe 및 Cr에 대한 배출기준농도(CE)를 Table 1에 나타내었다.

연속식 충전탑 운전

본 연구에서는 Bohart-Adams 식의 적용에 의한 현장에서 설계인자를 도출하기 위해 Fig. 1에 나타난 바와 같이

폐굴껍질을 충전제로 이용한 연속식 충전탑을 제작하였다. Fig. 1은 내경 4.5cm인 Acryl pipe 3개를 1조로 하여 충전탑 하부에서 5cm 높이까지 자갈을 채우고 그 위에 표준시료를 각각 H1, H2, H3의 높이로 충전하였다. 그리고, 실험에서의 주입방식은 하향류로써 우선 폐수를 1단에 유입시킨 후에 그 유출수를 순차적으로 2단과 3단을 통과하여 배출되도록 하였다.

충진탑의 하부에는 각 단을 통과한 폐수를 채수할 수 있도록 bypass를 설치하였으며, 실험은 3단을 통과한 폐수의 농도(CO)가 배출허용기준(CE)을 초과하지 않도록 주의해야 한다.

시간이 경과함에 따라 흡착탑은 포화되고 결국 유출수의 농도는 CE값에 도달하게 되는데, 이런 상태를 파과점(breakthrough point)라고 한다. 이 파과점에 도달하는데 경과된 시간, t를 사용시간(service time, hr)이라 한다. 시간 0에서 ($t=0$) 유출수의 농도가 CE를 초과하지 않도록 하기에 충분한 이론적인 충전층의 깊이를 임계깊이, DO(cm)라 한다. Fig. 1과 같이 분명히 $DO < D$ 이며 여기에서 D는 실제 층깊이(cm)이다.

연속식 흡착탑의 성능은 Bohart-Adams가 전개한 식 (5)로부터 산출될 수 있다.

식(a)에서 t : 실험시간(hr)

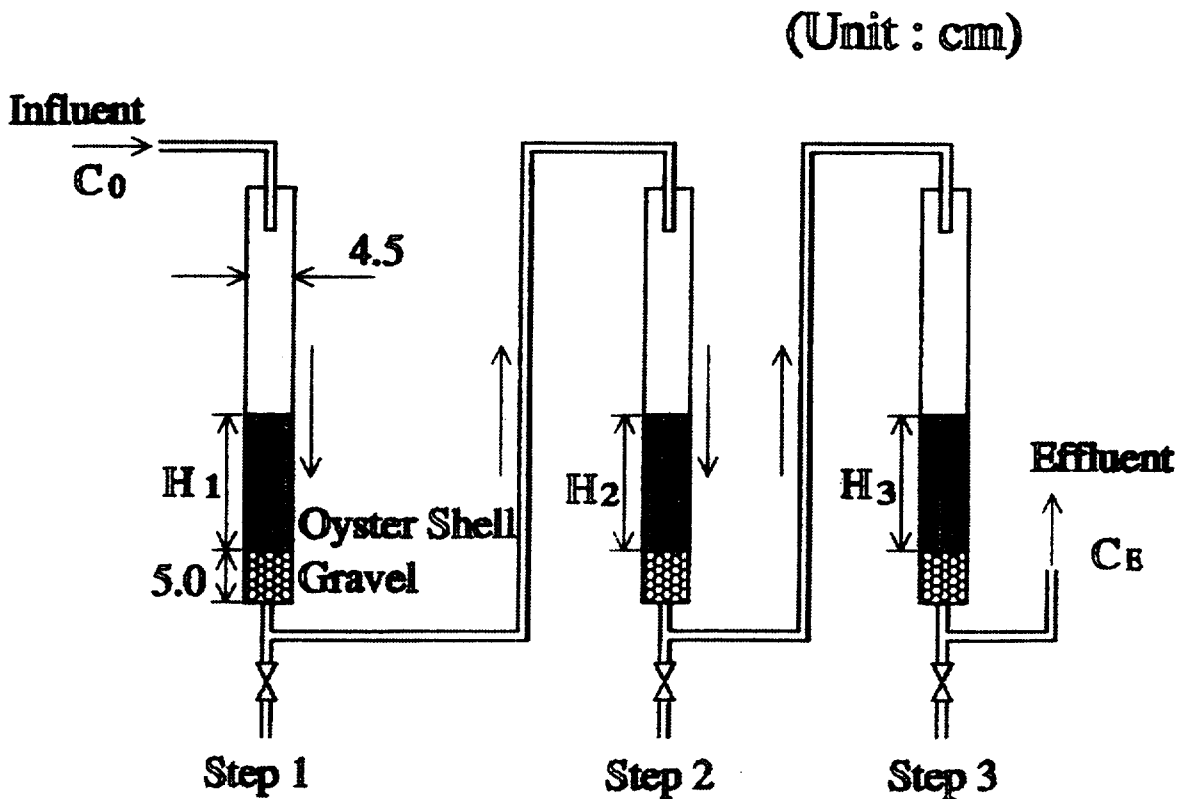


Fig. 1. Schematic diagram of continuous experiment.

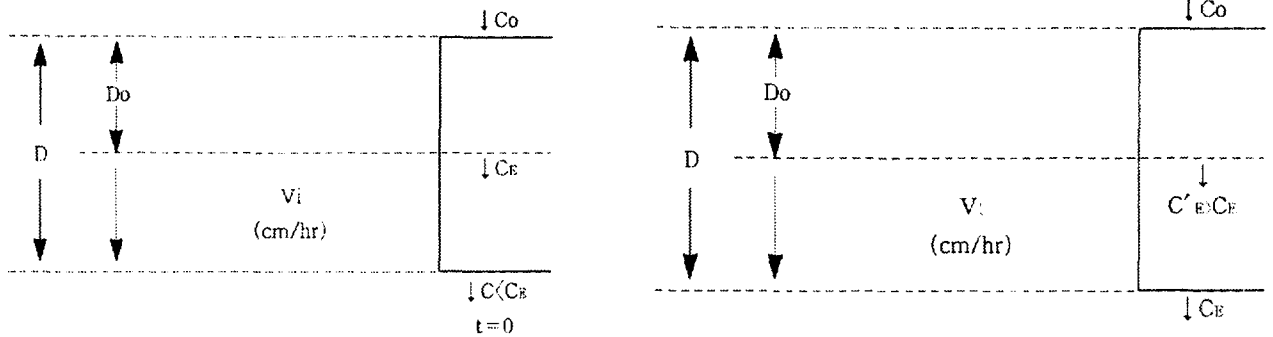


Fig. 2. A conception of critical depth

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_E} - 1\right) = \ln(e^{KN_0D/V} - 1) - KC_0t \quad \dots \dots \dots (5)$$

- V : 유속(cm/hr)
- D : column의 깊이(cm)
- K : 속도상수(L/hr · g)
- N₀ : 흡착능(g/L)
- C₀ : 유입농도(mg/L)
- C_E : 배출기준(mg/L)

$$t = \left(\frac{N_0}{C_0V}\right)D - \frac{1}{KC_0} \left[\ln\left(\frac{C_0}{C_E} - 1\right)\right] \quad \dots \dots \dots (8)$$

$$s = N_0/C_0V$$

$$\therefore N_0 = C_0Vs \quad \dots \dots \dots (9)$$

$$i = \ln[(C_0/C_E) - 1]/KC_0$$

$$\therefore K = \ln[(C_0/C_E) - 1]/iC_0 \quad \dots \dots \dots (10)$$

이 식에서 대부분의 경우 e^{KN₀D/V}가 1보다 훨씬 크므로 식 (5)는

t=0에서 유출농도가 C_E를 초과하지 않으므로, 식 (6)은

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_E} - 1\right) = \ln(e^{KN_0D/V}) - KC_0t$$

$$= KN_0D/V - KC_0t \quad \dots \dots \dots (6)$$

로부터 D₀(column의 임계깊이, cm)에 관한 식을 정리하면,

식 (6)에서

$$D_0 = \left(\frac{V}{KN_0}\right) \ln\left(\frac{C_0}{C_E} - 1\right) \quad \dots \dots \dots (7)$$

식 (8)는 t와 D사이의 직선그래프를 나타내고 그 기울기 (s)와 절편(i)은

Table 2. Experimental conditions.

Experiment no.	Surface loading [mL/hr · cm ²]	Bed height [cm]	Charge volume of shell [L]
1	3.58	D1 = 10	0.477
		D2 = 20	
		D3 = 30	
2	8.00	D1 = 10	0.636
		D3 = 40	
3	15.0	D1 = 20	0.954
		D3 = 60	
4	30.0	D1 = 20	1.59
		D2 = 60	
		D3 = 100	

변수 N₀와 K값은 각각 식 (9)와 식 (10)으로부터 결정된다. 본 연구에서는 Table 2에 나타난 바와 같이 표면적부하율(Surface loading)을 4회, 각 표면적부하율에 따라 D₁(=H₁), D₂(=H₁+H₂), D₃(=H₁+H₂+H₃)를 각각 변화시켜 실험하였다.

실험기간동안 사용한 유입수와 각 단에서의 유출수를 연속식에 의한 중화능을 검토하기 위하여 pH를 측정하고 Standard methods⁷⁾에 준하여 중금속이온을 ICP로 분석하였다.

결과 및 고찰

연속식 충전탑에서의 중화능

Fig. 3은 충전탑에 적용된 표면적부하율 각각에 대하여 운전기간별 유출수의 pH 변화를 나타내고 있다.

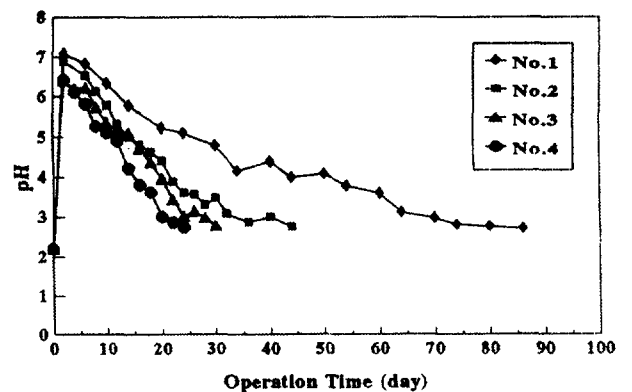


Fig. 3. pH variations with reaction time.

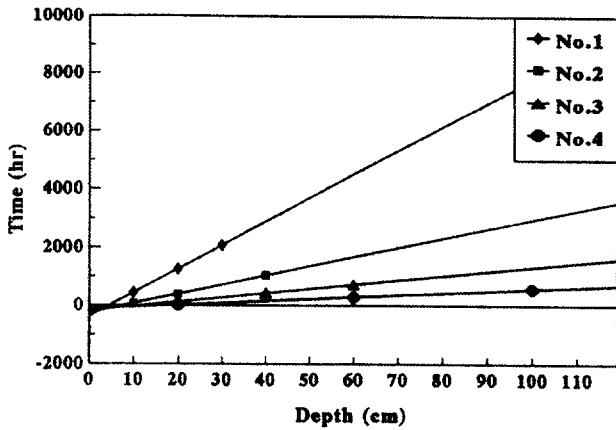


Fig. 4. Service time vs bed height in experiment no. 1~4 for Cr.

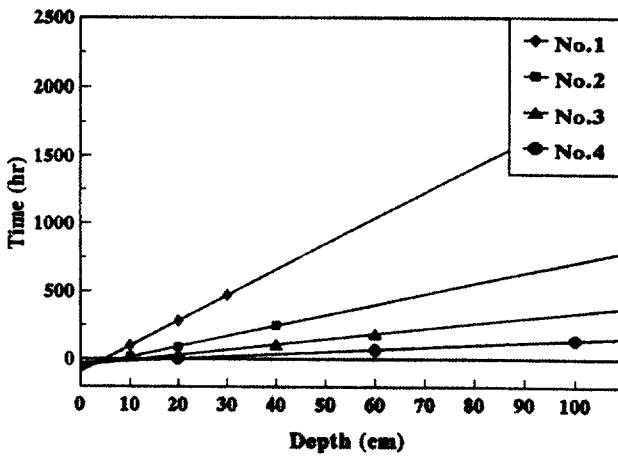


Fig. 5. Service time vs bed height in experiment no. 1~4 for Fe.

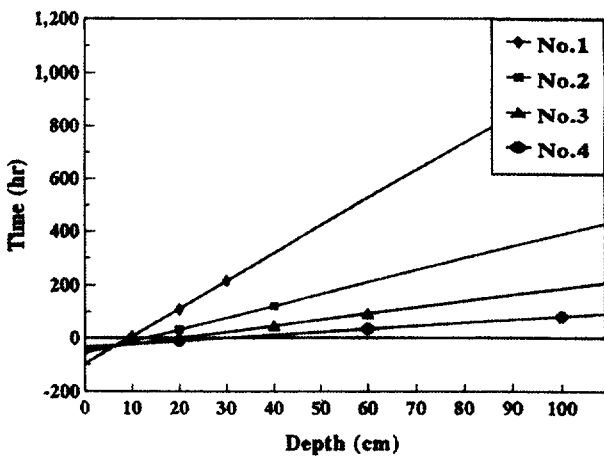


Fig. 6. Service time vs bed height in experiment no. 1~4 for Cu.

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 상승하였으나, 시간이 경과함에 따라 점차 감소추세를 나타내고 있다. 유입된 폐수는 충전제

로 사용한 폐굴껍질을 통과하는 동안 폐굴껍질내 $CaCO_3$ 의 용출로 인해 pH가 상승하게 된다. 실험기간동안 계속적으로 일정한 pH를 유지하지 못하고 감소추세를 나타내고 있는데, 이는 유입된 폐수내 중금속이 폐굴껍질에 흡착이 일어나면서 폐굴껍질의 표면에 막을 형성시켜 $CaCO_3$ 의 용출이 감소하는 것으로 생각된다. Table 3은 충전탑에 적용된 표면적부하율 변화와 폐굴껍질의 충전층 깊이 변화에 따른 성분별 배출허용기준 도달시간(Service time)을 측정하여 제시한 것이다.

Table 3에 나타난 바와 같이 동일한 충전층 깊이(Cr의 경우)인 20cm에 대해 비교해 보면 표면적부하율이 증가할수록 사용시간이 1,250에서 13으로 급속히 짧아지며, 동일한 표면적부하율(실험 1의 경우)에서 충전층이 길수록 사용시간이 438에서 2,070으로 상당히 길어짐을 알 수 있다. 이는 폐수와 먼저 접촉하게 되는 1단에서 가장 높은 속도로 흡착이 일어나며 2단과 3단으로 갈수록 흡착속도가 둔화되어 사용시간은 배이상 길어지는 것으로 생각된다.

연속식 충전탑에서의 흡착능력(N_0) 및 속도상수(K)는 충전 깊이(D)대 사용시간(t)을 나타낸 직선에서의 기울기(s)와 절편(i) 값을 이용하여 구할 수 있다⁶⁾.

Fig. 4~6은 Table 3에 나타난 자료를 식 (8)에 대입하여 t(사용시간)과 D(충전층 깊이)의 관계를 나타낸 것이다.

Fig. 4~6에 나타난 바와 같이 대상항목 Cr, Fe 및 Cu에 대해서 t(사용시간)과 D(충전층 깊이)과의 관계가 모두 직선을 나타냄을 알 수 있다. Fig. 7~9는 Fig. 4~6에 나타난 직선에서의 기울기(s)와 절편(i) 값을 이용하여 표면적부하율에 따른 흡착능력(N_0), 속도상수(K) 및 임계깊이(D_0)를 나타낸 것이다.

먼저 Cr의 경우, Fig. 7에서 보는 바와 같이 흡착능력은 표면적부하율 3.58에서 14.4g/L로서 가장 높고 표면적부하율 30.0에서는 10.1g/L로 나타나고 있다. 속도상수는 표면적부하율에 따라 0.167 ~ 0.515cm/hr · g의 변화를 나타내고 있

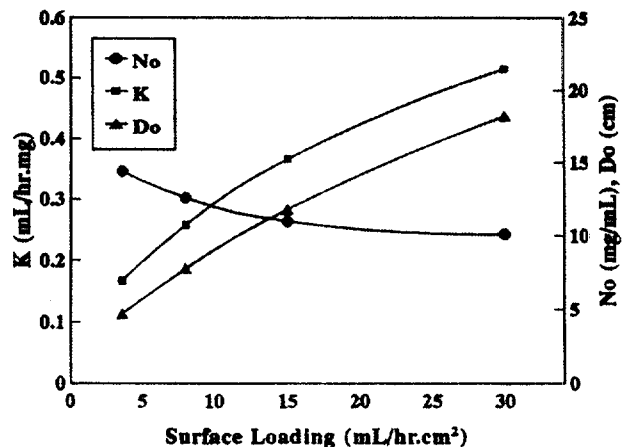


Fig. 7. NO, K and DO variations with surface loading for Cr.

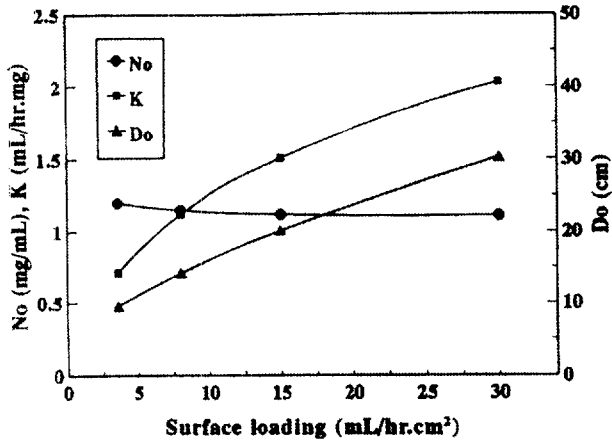


Fig. 8. NO, K and DO variations with surface loading for Fe.

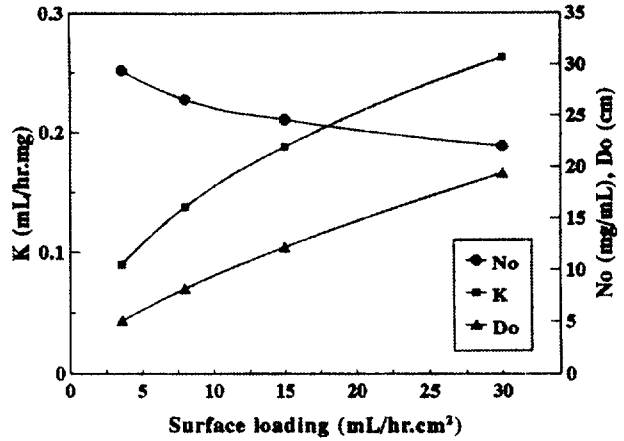


Fig. 9. NO, K and DO variations with surface loading for Cu.

다. 임계깊이는 각 표면적부하율 3.58, 8.00, 15.0, 30.0에서 4.70, 7.77, 11.8, 18.2cm로서 모두 1단의 총깊이(D₁)보다 작으며, 따라서, 1단을 통과한 각 유출수가 배출기준농도를 모두 만족함을 알 수 있다.

Fe의 경우, Fig. 8에서 보는 바와 같이 흡착능력은 표면적부하율 3.58에서 29.4g/L로서 가장 높고 표면적부하율 30.0에서 22.0g/L로서 표면적부하율 증가에 따른 감소폭이 Cu와 Cr에 비해 가장 크게 나타냄을 알 수 있다. 속도상수는 표면적부하율에 따라 0.090~0.263mL/hr·g의 변화를 나타내고 있다. 임계깊이는 각 표면적부하율 3.58, 8.00, 15.0, 30.0에서 5.06, 8.16, 12.2, 19.4cm로서 모두 1단의 총깊이(D₁)보다 작으며, 따라서 1단을 통과한 각 유출수가 배출허용기준을 모두 만족함을 알 수 있다.

Cu의 경우, Fig. 9에서 보는 바와 같이 흡착능력은 표면적부하율 3.58에서 1.20g/L로서 가장 높고 표면적부하율 30.0에서 1.11g/L로서 표면적부하율의 증가에 따라 둔감한 감소를 나타내고 있다. 속도상수는 표면적부하율에 따라 0.709~2.03mL/hr·g의 변화를 나타내고 있다.

임계깊이는 표면적부하율 3.58에서 9.55cm로서 1단의 총깊이(D₁)인 10cm보다 작고, 따라서 1단을 통과한 유출수가 배출기준농도를 만족하지만, 그 이상의 표면적부하율에서는 임계깊이가 1단의 총깊이(D₁)보다 커서 1단을 통과한 유출수가 배출허용기준 이상으로 나타났다.

이상의 결과를 종합하면, Fig. 7~9에서 보는 바와 같이

흡착능력은 Fe이 가장 높게 나타났으며, 표면적부하율에 따른 감소폭 또한 Fe가 가장 크게 나타나 부하변동에 영향을 많이 받음을 알 수 있다. 반면에 Cu의 경우는 흡착능력이 가장 낮게 나타났으며, 표면적부하율에 따른 감소폭이 가장 적어 부하변동에 영향을 적게 받음을 알 수 있다.

Bohart-Adams 식을 적용한 설계인자 도출

현장에서의 충전탑 설계시에는 필요한 설계인자를 구하는 것이 중요하며, 충전탑의 성능에 관한 Bohart-Adams 식으로부터 구할 수 있다.

Table 4에 제시한 사용시간(Service Time, day)은 흡착제가 배출허용기준에 도달하기까지의 경과시간이며, 연간교환횟수(Recharge number for a year)는 배출허용기준에 도달할 때까지 사용되어진 흡착제를 연간 교환하는 횟수를 의미한다.

그리고, 사이클당 제거량(Removed amount by the cycle, g/cycle)은 1회 배출허용기준에 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 피흡착제량에 대한 총흡착제량의 백분율로 나타낸다⁶⁾.

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

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

Design factor	Items	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

음을 알 수 있다.

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

요 약

본 연구에서는 폐굴껍질의 중화능을 파악하고 Bohart-Adams 식에 의하여 현장에서의 폐굴껍질 충전탑 설계시 필요한 인자를 도출하여 폐굴껍질의 재활용 가능성을 검토해본 결과, 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(No)을 비교하면, Fe의 경우는 가장 높은 데 비해 표면적 부하율에 따른 영향을 많이 받는 반면에 Cu는 흡착능력이 가장 낮게 나타났지만 표면적 부하율 변동에 큰 영향을 받지 않았다.

3. 사용시간은 Cr>Fe>Cu 순으로 Cr이 훨씬 길었지만, 제거된 량과 흡착효율의 경우에 Fe>Cr>Cu의 순으로 Fe이 더 높음을 알 수 있었다.

본 연구는 단순 물리흡착 이론식인 Bohart-Adams 식으로만 설명하기는 다소 무리는 있으나 폐굴껍질에 의한 도금 폐수와 같은 산성이며 중금속을 함유한 폐수처리시 막대한 비용의 절감과 더불어 폐자원의 재활용 측면에서 아주 효과적일 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

1. Janson C. E., 1982, Treatment of heavy metals in wastewater, Environmetal Progress, 1(3).
2. Joong-Suk Han, 1988, A study on coagulation efficiency of magnetite, Hanyang university, Dep. of Environmental Engineering, Graduated School.
3. Jan-Young Yoo, 1983, A study on industrial wastewater treatment by ferrite method, Bulletin of Korea Environmental Preservation Association, 4(1).
4. Hee-Chan Yoo, 1983, Treatment of heavy metal in wastewater using coprecipitation, Ajou university, Dep. of Environmental Engineering, Graduated School.
5. Eun-Ho Kim, 1996, Neutralization and removal of heavy metal ions in plating wastewater utilizing oyster shells, Kor. J. Env. Hlth. Soc., 22(3)
6. R. S. Ramalho, 1983, Introduction to Wastewater Treatment Processes, ACADEMIC PROCESS, pp. 489~502.
7. American Public Health Association, 1992, Standard Method for examination of water and wastewater, 18th edition, Washington D. C.