

계면활성제를 함유한 폐수의 효율적 처리 방법에 관한 연구

申明玉 · 鄭文鎬

서울대학교 保健大學院 環境保健學科

A Study on the Treatment of Wastewater Containing Surfactants

Myoung Ok Shin and Moonho Chung

Department of Environmental Health, Graduate School of Public Health,
Seoul National University

ABSTRACT

The purpose of this study is to evaluate the effectiveness of wastewater treatment containing surfactant. For that, comparative analysis of effectiveness of Fenton Oxidation, Aluminum Sulfate, PAC (Poly Aluminum Chloride) on the treatment of the synthetic wastewater containing LAS (Linear Alkyl Sulfate), a main component of the commercial detergent was carried. Then, the optimum pH, the dosage of reagents, and the concentration of the LAS in each treatment were determined.

The results of the study were summarized as following.

1. In Fenton Oxidation, optimal pH was 3 and 97.92% removal of LAS was achieved. However, the increase of the pH reduced the efficiency of LAS removal. The proper chemical dosages of FeSO_4 and H_2O_2 were 300 mg/l and the increase of dosages didn't affected the removal efficiency. Therefore, it was concluded that the economic chemical dosage was 300 mg/l of FeSO_4 and H_2O_2 .

2. In case of Alum treatment, optimal pH was 11 with 61.13% removal efficiency. At other pH range, the removal efficiency was very low indicating that removal efficiency is greatly influenced by pH. The proper chemical dosage was 200 mg/l with the removal efficiency of 77.65%. The increase of chemical dosage, however, reduced the removal efficiency.

3. In case of using PAC, optimal pH was 6 with 97.99% removal efficiency. The result showed that wastewaters containing surfactant were almost completely removed at pH 6 by PAC. Removal efficiency was decreased by increasing PAC dosage higher than 400 mg/l and dosage over 700 mg/l of PAC abolished the treatment.

4. The comparative analysis of three methods revealed that the effective pH ranges were at pH 2-5 with Fenton oxidation, at pH 6-11 with PAC, and pH 11 with Alum. The removal efficiencies at these pH were 83.95-97.92%, 75.98-97.99% and 61.13%, respectively.

5. Increase in LAS concentration reduced the removal efficiencies of all three methods. In the case of PAC or Alum treatment, treatment abolished at LAS concentration higher than 700 mg/l.

Keywords : Surfactants, LAS, PAC, Aluminum Sulfate, Fenton oxidation

I. 서 론

생활 수준의 향상과 더불어 급격한 산업 발달은 가정과 공장에서의 합성 세제 사용량의 꾸준한 증가를 가져왔다. 합성 세제는 가정에서의 의류·식기 세척, 공장에서의 제품 제조과정, 세척 과정의 세척수, 세차장의 차량 세척제 등 다양한 용도로 사용된 후 폐

수와 함께 배출되어 수질 오염을 일으키고 있다.¹⁾

합성 세제가 하천중에 유입되면 생분해가 잘 일어나지 않는 경우에는 많은 거품이 발생하여 수표면에 피막을 형성시킨다. 이로 인해 물속으로의 공기 전달이 차단되어 수중 생물의 광합성이 억제되며 호기성 산화가 억제되어 수질의 자정 능력을 저하시키게 된다.²⁾ 합성 세제는 0.5ppm 정도의 농도에서도 거

품을 형성하여 산소의 유입을 방해하여 문제를 일으킨다.³⁾ 폐수 처리 과정에서는 유화·분산 작용으로 인해 수중 탁질간의 floc 형성을 방해하고, 침전 과정에서 합성 세제의 농도가 증가할수록 탁도 제거 효율을 감소시킨다.

합성 세제의 주성분은 계면활성제로서 표면의 유지를 유화시키고 오물 등을 용해시켜 제거함으로써 표면을 깨끗이 한다. 계면활성제는 성상별로 구분할 때 수용성, 유용성 계면활성제와 고분자 계면활성제, 불소계 계면활성제 및 유기 금속 계면활성제 등이 있다. 계면활성제를 화학 구조상으로 설명하면 한 분자내에 친수기와 친유기를 공유하고 있는 구조적인 특징을 가진 물질을 총칭한다. 이 중 대표적인 수용성 계면활성제에는 이온성인 양이온 계면활성제와 음이온 계면활성제가 있다.⁴⁾

합성 세제의 주요 부분은 음이온 계면활성제가 차지하며 특히 LAS(Linear Alkyl Sulfate)가 주성분 중의 하나이다. 이전에 세제 제조에 주로 사용되었던 ABS(Alkyl Benzene Sulfonate)가 분해가 제대로 이루어지지 않아 이로 인한 문제를 많이 일으키기 때문에 LAS로 교체되어 현재까지 사용되고 있다.⁵⁾

생활 하수내에서 저농도로 배출되는 합성 세제 함유 폐수는 생물학적 처리법을 이용하여 처리가 가능하다는 여러 논문이 발표되어 있다.^{6,7)} 하지만 공장이나 특수 분야에서 고농도로 사용되어 다량 배출되는 합성 세제 함유 폐수는 생물학적 처리만으로는 제거에 어려움이 발생하여 다량의 희석수가 필요하거나, 처리 효율이 낮아 문제가 되고 있다. 따라서 본 연구에서는 이를 해결하기 위한 방법을 제시하기 위해 화학적인 산화나 응집을 이용하여 생물학적 처리의 전처리 혹은 단독으로 사용되었을 경우 배출 허용 기준내에서 처리가 가능한지를 알아보려고 한다.

본 연구의 목적은 최근에 가정 하수, 공장 폐수 등지에서 다량 배출되어 심미적이나 기술적으로 문제가 되고 있는 합성 세제의 효율적 처리를 위한 방법을 제시하여 수처리에 활용토록 하기 위한 것이다. 이를 위해 최근 우수한 처리 효율로 난분해성 물질 처리나 고농도의 유기성 폐수 처리에 많이 이용되는 Fenton 산화와 정수, 폐수 처리에서 많이 이용되는 응집제인 PAC, Aluminum Sulfate를 이용하여 각각의 최적 반응 조건, 즉 최적의 pH, 약품 투입량, 최적 반응 시간 등을 알아보고 방법들의 장·단점을 비교 분석하도록 한다.

이를 토대로 계면활성제 함유 폐수의 처리를 위한 공정의 설계나 운영의 기초 자료로서 활용토록 한다.

II. 실험 장치 및 방법

1. 실험 장치 및 기구

본 연구를 수행하기 위해 사용된 Jar-Tester (CHUNG ANG Instrument Co. model A-209)는 교반 장치가 부착되어 있으며 6개의 용기를 이용하여 균일한 전력에 의하여 각 용기 안에 있는 물질을 동시에 혼합시키도록 구성되어 있다. Jar-Tester 위에 1l 용량의 beaker 6개를 올려놓고 균일한 조건(동일 rpm)하에서 필요한 반응 인자(pH, chemical dosages)만을 변화시켜 그 효율을 파악하는데 사용하였다.

2. 실험 재료

1) 시료

본 연구에서 사용된 폐수는 3차 증류수에 Sodium Lauryl Sulfate(SIGMA, 95%순도)를 100 mg/l의 농도로 첨가하여 이를 실험 대상 원수로 선정하였다. 계면활성제의 농도는 김 등⁸⁾의 고농도로 배출된 공장 폐수에서의 계면활성제의 농도에 따라 100 mg/l의 LAS를 함유하도록 조제하였다.

2) 처리제 및 시약

Fenton 시약은 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (Shinyo Pure Chemical, First grade)와 H_2O_2 (Junsei, 특급 시약)를 사용하였으며, 입자의 침강성을 좋게 하기 위해 유기 고분자 응집제인 Aronfloc101(Anionic polymer)을 사용하였다.

응집제로서는 무기 응집제인 황산반토($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$)와 무기 고분자 응집제인 10% PAC(Poly Aluminum Chloride)를 사용하였다. pH 조절을 위해 0.01N 가성소오다(NaOH)와 황산(H_2SO_4)을 사용하였다.

3. 분석 방법

Jar-Tester에서 산화, 응집 반응을 시킨 후 30분간 침강시켜 상등액을 채취하여 음이온 계면활성제의 제거 효율을 분석하였다. 본 실험의 모든 분석은 수질 오염 공정 시험법에 준하여 수행하였다. 각 항목별 사용된 분석법을 살펴보면 수온은 Table 1과 같이 100°C 봉상 알콜 온도계로, pH는 pH meter (HANNA HI 8014)로, 탁도(Turbidity)는 탁도계

Table 1. Analyzing methods

Item (Unit)	Analyzing method
Surfactants (mg/l)	UV-Visible spectrophotometer
pH	HANNA pH meter HI-8014
Temperature (°C)	Mercury filled celcius thermometer
Turbidity (NTU)	HACH 16800-00 Turbidometer

(HACH 16800-00)로, 음이온 계면 활성제는 공정 시험법상의 메틸렌블루우로 발색시켜 UV-Visible Spectrophotometer로 분석하였다.⁹⁾

4. 실험 방법

1) Fenton 산화

실험은 크게 원수의 분석, pH 조정, Fenton's reagent를 이용한 산화 반응, 중화 및 응집제 첨가에 의한 응집 침전, 그리고 처리수의 분석¹⁰⁾으로 나눌 수 있다.

가. pH 조정

pH 조정은 과산화수소의 분해 속도를 적절히 조절하여 생성된 radical이 유기물의 산화 반응에 가장 잘 기여할 수 있도록 원수의 초기 pH를 조정하는 것이다.¹¹⁾ Fenton 산화 반응은 일반적으로 pH 3-5 범위인 산성 영역에서 효과적이므로 폐수의 pH를 이에 맞도록 조절할 필요가 있다.¹²⁾ pH 조정 방법은 5l 비이커에 시료를 취한 후 자석식 교반기로 교반하면서 황산 원액(Junsei, 98%)으로 원하는 pH에 가깝게 조정된 후 희석한 황산(0.01N)으로 정확히 pH를 맞춘다. pH 조정이 끝난 시료를 1l 비이커 6개에 500 ml 씩 분취하여 산화 반응 시료로 사용하였다.

Fenton 산화 반응의 최적 pH를 찾기 위하여 pH를 2-12까지 변화시켜 가며 pH 변화에 따른 계면활성제 제거 정도를 관찰하였다.

나. Fenton 산화 반응

- 반응 시간

유기물과 Fenton 산화 반응의 소요 시간은 오염 물질의 종류에 따라 다르므로, 적정 반응 시간을 찾기 위하여 시간 변화에 따른 제거 효율을 관찰하였다. 반응 시간을 0분에서 3시간까지 30분 단위로 변화시켜 가면서 계면활성제 제거율을 관찰하여 적정 반응 시간을 구하였고, 시간 변화에 따라 계면활성제 제거에 변화가 있는지를 조사하였다.

- LAS와 과산화수소의 비

Fenton 산화 반응에 의한 계면활성제 제거율은

과산화수소의 주입량에 따라 변한다. 과산화수소의 주입량이 너무 적을 경우 효과적으로 산화시킬 수 없으며, 많은 양을 주입한 경우에 효율은 증가할지 모르나 경제성이 떨어지며 또한 산화반응 후 잔존하고 있는 과산화수소에 의해 높은 COD값을 나타낼 수 있다고 한다.^{12,13)}

본 실험에서는 과산화수소의 주입량을 0, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000 mg/l까지 변화시켜가며 실험을 수행하였다.

- LAS와 철염의 비

Fenton 산화 반응에 의한 계면활성제 제거율은 철염 주입량에 따라서 변한다. pH 조정이 끝난 시료에 과산화수소를 주입한 후 황산철(II)을 과산화수소의 주입량 변화와 같이 0, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000 mg/l로 변화시키면서 제거 효율을 관찰하였다.

- LAS 양에 따른 처리 효율

가장 우수한 제거 효율을 나타내는 철염, 과산화수소양과 pH, 반응 시간을 고정시킨 후 LAS 양을 100-1000 mg/l까지 100 mg/l씩 변화시키면서 제거 효율을 비교 분석하였다.

다. 중화 및 응집 침전

Fenton 산화 반응은 pH 3-5의 범위에서 진행되며 산화 반응이 완료되면 촉매로 작용한 철이온(Fe^{2+} , Fe^{3+})을 제거하기 위해 pH를 높여주어야 한다. 그 이유는 철이온이 pH 8 정도에서 용해도가 가장 낮아 $Fe(OH)_3$ 의 형태로 석출되기 때문이다.¹²⁾

본 실험에서는 산화 반응 후 시료에 50% NaOH를 조제하여 첨가함으로써 일차적으로 pH를 8 가까이 조절하고 그 후에 5%로 희석된 NaOH를 첨가하여 시료 pH를 8-8.5로 조정하였다. 다음 Jar-Tester를 이용하여 완속(50 rpm)으로 교반하면서 입자의 침강성을 좋게 하기 위해 고분자 응집제를 주입한 후, 20분간 교반후에 30분간 정치시켜 침전물을 침강시켰다. 윗 부분의 상등액을 일정 높이(5 cm)에서 취하여 이를 분석하였다.

2) Alum과 PAC를 이용한 응집 실험

실험은 Jar-Tester를 이용하여 batch식으로 수행하였다. 준비된 6개의 비이커 각각에 계면활성제 100 mg/l를 함유한 폐수를 500 ml씩 취하여 다음과 같이 실험하였다.

가. pH 변화에 따른 처리 효율 실험

최적 pH를 찾기 위하여 pH 변화에 따른 계면활성제 제거 실험을 수행하였다. 계면활성제 함유 폐수

에 NaOH(0.01N), H₂SO₄(0.01N)를 사용하여 pH를 3-12까지 변화시킨 다음 Jar-Tester를 이용하여 100 rpm으로 교반 1분 후에 각각 Alum, PAC 300 mg/l를 주입하였다. 다음 급속 교반(200 rpm) 2분 후에 응집 침전물의 floc이 잘 형성될 수 있도록 완속 교반(50rpm)을 20분 실시한 다음 시료를 30분간 정치시켜 침전물을 침강시켰다. 윗 부분의 상등액을 일정 높이(5cm)에서 취하여 이를 분석하였다.

나. Alum, PAC 양에 따른 처리 효율 실험

응집제 주입량에 따른 반응 효율의 변화를 관찰하기 위해 pH를 고정시킨 후 Alum, PAC양을 0-1000 mg/l로 100 mg/l씩 변화시켜가며 LAS 제거 효율을 분석하였다.

다. LAS 양에 따른 처리 효율 실험

(나)실험에서 관찰된 최적 효율을 나타내는 Alum, PAC 양을 고정시키고 LAS 양을 100-1000 mg/l까지 변화시키면서 제거 효율을 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 폐수의 특성

실험 대상으로 사용한 계면활성제 함유 인공 폐수를 Fenton 산화, 응집제를 이용한 응집 침전 반응전에 수질 분석을 실시하였다. 본 실험에 사용된 인공수의 수질 분석 결과는 Table 2와 같이 수온은 22°C, LAS 농도는 100 mg/l, pH는 7.37, 탁도는 2NTU이다. 즉, 폐수 원수는 100 mg/l의 계면 활성제를 함유하고 있으며 약알카리성을 띠고 있다. 음이온 계면활성제는 메틸렌블루와 발색체를 형성

Table 2. Characteristics of wastewater containing surfactants

Item (Unit)	Value
Water temperature (°C)	23
pH	7.37
MBAS (mg/l)	100
Turbidity (NTU)	2

Table 3. Characteristics of wastewater containing surfactants

Item	pH										
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Conc.(mg/l)	9.40	2.08	14.80	16.06	19.46	23.56	29.32	30.78	59.40	53.94	60.04
Removal(%)	90.60	97.92	85.19	83.95	80.53	76.04	70.68	69.22	38.06	46.06	39.96

*LAS Concentration of synthetic wastewater : 100 mg/l

하므로 이를 MBAS(Methylene Blue Activate Substance)로 나타내어 표기한다.

2. Fenton 산화

1) pH가 처리 효율에 미치는 영향

Fenton 산화로 계면활성제 함유 폐수를 처리할 경우 폐수의 pH가 처리 효율에 미치는 영향을 알아보기 위하여 과산화수소와 철염을 각각 300 mg/l씩 같은 양으로 주입하고 시료의 pH를 2-12 까지 변화시키면서 LAS 제거 실험을 하였다. Table 3과 Fig. 1은 그 결과를 나타낸 것이다.

인공 폐수의 계면활성제 제거율을 보면 pH 3에서 97.92%로 가장 많은 제거가 이루어졌고, 다음으로는 pH 2에서 90.60%의 제거율을 나타냈다. pH가 증가할수록 즉, 염기성 영역에서는 처리 효율이 크게 감소하여 pH 10-12에서는 50% 이하의 낮은 제거율을 보였다. 이 결과는 Fenton 산화를 수행할 경우에 보통 pH 3-5의 산성 영역에서 반응이 잘 이루어진다는 기존의 연구 결과와 일치하는 경향을 나타내고 있다.¹⁰⁾ 하지만 반응이 2-3의 범위에서 더 높은 제거율을 나타냈으므로 계면활성제 함유 폐수는 일반적인 Fenton 산화 공정의 pH보다 더욱 산성인 영역에서 반응이 잘 이루어지는 것으로 판단된다.

2) 반응 시간이 처리 효율에 미치는 영향

계면활성제를 함유한 인공 폐수를 사용하여 과산화수소와 철염을 각각 300 mg/l씩 일정하게 주입하고, 반응 시간을 30분씩 늘려가며 3시간까지 산화

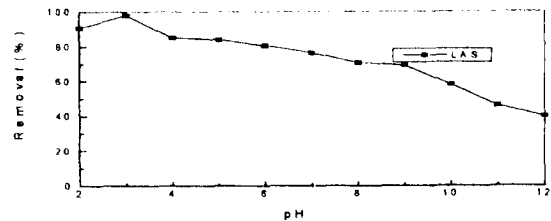


Fig. 1. Effect of pH on LAS removal by Fenton Oxidation.

Table 4. Effect of reaction time on surfactants removal by Fenton Oxidation

Item	Time (min)							
	0	15	30	60	90	120	150	180
Conc.(mg/l)	100	73.4	2.46	2.43	2.40	2.38	2.35	2.0
Removal(%)	0	26.60	97.54	97.57	97.60	97.62	97.65	98.00

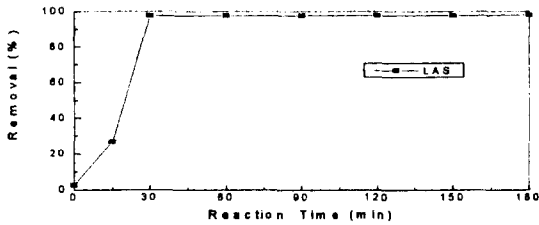


Fig. 2. Effect of reaction time on surfactant removal by Fenton Oxidation.

반응을 수행하여 반응 시간에 따른 처리 효율을 관찰하였다. Table 4와 Fig. 2에 나타난 결과를 보면 산화 반응 30분 후부터는 제거율이 크게 변화하지 않았음을 알 수 있다. 반응 15분 후에는 26.0%의 처리 효율을 보였으나 반응 30분 후에는 97% 이상의 높은 처리 효율을 나타냈다. 따라서 계면활성제 함유 폐수를 처리하기 위한 적정 시간은 30분 정도면 충분한 것으로 관찰되었다.

보통 폐놀을 함유한 폐수의 경우 산화 반응은 매우 빠른 속도로 완료(5분 정도)되는 것으로 알려져 있으나 일반적인 Fenton 산화의 표준 반응 시간은 30분으로 알려져 있다.¹⁴⁾

위의 결과를 토대로 이후의 모든 실험의 산화 반응 시간을 30분으로 고정시키고 폐수 처리 효율을 비교하였다.

3) 철염 주입량이 처리 효율에 미치는 영향

과산화수소의 주입량을 300 mg/l로 일정하게 하고 pH를 3으로 고정시킨 후, 철염 주입량을 0-1000 mg/l로 100 mg/l씩 변화시켜 가면서 30분간 반응시켜 실험한 결과를 Table 5와 Fig. 3에 나타내었다.

제거율은 과산화수소의 주입량과 같은 300 mg/l에서 98.83%의 효율을 나타냈고 철염의 주입량이 증가하여도 반응의 효율은 증가하지 않았고 오히려 제거율이 감소되는 결과를 나타냈다. 즉, 600 mg/l에서 98.45%, 700 mg/l에서 97.37%, 800 mg/l에서 97.71%, 900 mg/l에서 97.83%, 1000 mg/l에서는 94.96%를 나타내었다.

또한 철염 주입량이 500 mg/l 이상인 경우에 상등수는 황색의 색을 나타내었는데 이는 철염이 과량 투입되어 나타나는 일시적 색도인 것으로 생각된다. 상등수의 색은 산화 반응 후 중화 응집시에 철염이 석출됨과 동시에 없어졌으나 슬러지의 발생량이 증가되었고 Jar-Tester의 회전 날개나 비이커의 유리벽을 오염시켰다.

Merz와 Waterz¹⁵⁾는 가능한 Fe²⁺/유기물비를 낮게 유지할 필요가 있다고 제안하였고 철이온을 과량으로 주입하면 OH radical이 과잉의 철이온과 반응하여 역효과를 낸다고 하였다. 위 실험에서 철염의 주입량을 증가시키면 처리 효율이 증가하다가 어느

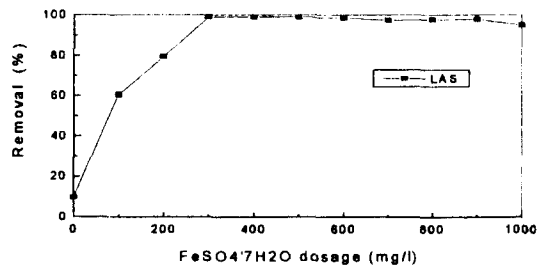


Fig. 3. Effect of iron sulfate dosages on surfactants removal by Fenton Oxidation.

Table 5. Effect of iron sulfate dosages on surfactants removal by Fenton Oxidation.

Item	FeSO ₄ · 7H ₂ O dosage (mg/l)										
	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
Conc.(mg/l)	90.48	39.56	20.68	3.17	3.22	3.18	3.55	3.63	7.29	8.17	15.04
Removal(%)	9.52	60.34	79.32	98.83	98.88	98.84	98.45	97.37	97.71	97.83	94.96

Table 6. Effect of H₂O₂ dosages on surfactants removal by Fenton Oxidation.

Item	H ₂ O ₂ dosage (mg/l)										
	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
Conc.(mg/l)	96.03	34.64	15.37	2.60	2.68	2.62	2.58	2.30	2.26	2.29	2.38
Removal(%)	3.97	65.36	84.63	97.74	97.78	97.76	97.72	97.70	97.66	97.69	97.61

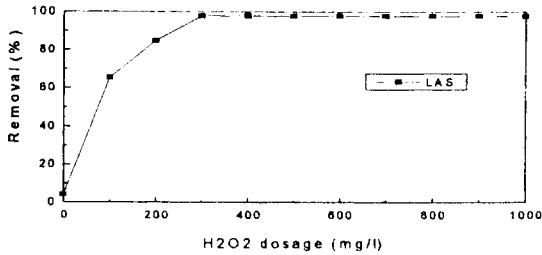


Fig. 4. Effect of H₂O₂ dosages on surfactants removal by Fenton Oxidation.

한계 이상으로 약품이 투입되면 처리 효율이 감소되어 Merz 등의 연구 결과와 일치됨을 알 수 있었다.

4) 과산화수소 주입량이 처리 효율에 미치는 영향
인공 폐수를 pH 3으로 고정시키고 철염 주입량을 300 mg/l씩 일정하게 주입한 후, 과산화수소의 양을 0-1000 mg/l로 100 mg/l씩 변화시키면서 LAS 제거율을 분석하였다. 실험 결과는 Table 6과 Fig. 4에 나타나 있다.

과산화수소 주입량이 0 mg/l인 경우에는 4%의 처리 효율을 나타냈으나 주입량이 증가할수록 처리 효율도 증가하여 과산화수소 양이 300 mg/l인 경우에 97.47%의 처리 효율을 나타냈다. 이는 철염 주입량에 따른 처리 효율 실험과 일치하는 경향을 나타내고 있으며, 과산화수소의 양이 철염과 비슷한 양에서 반응이 잘 일어남을 알 수 있다. 과산화수소의 양을 300 mg/l 이상으로 주입하여도 처리 효율이 크게 변화하지 않으므로 경제적인 과산화수소 주입량은 300 mg/l인 것으로 판단된다.

5) LAS 농도의 변화가 처리 효율에 미치는 영향

이전 실험에서 최적의 효율을 나타낸 과산화수소와 철염의 주입량을 각각 300 mg/l씩 일정하게 유지시키고, LAS 농도를 100-1000 mg/l로 100 mg/l씩 변화시켜가며 처리 효율을 알아보았다. 실험 결과는 Table 7과 Fig. 5에 나타나 있다.

LAS 농도가 100 mg/l인 경우에는 제거율이 97%로 계면활성제 처리가 거의 대부분이 이루어졌으나, LAS 농도가 증가함에 따라 처리 효율은 감소하였다. 즉, LAS 농도가 각각 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000 mg/l인 경우에 처리 효율은 95.09, 80.20, 75.34, 70.11, 62.34, 58.32, 50.95, 43.35, 32.79%로 나타났다.

위 실험 결과를 볼 때 고농도의 LAS 제거를 위해서는 그에 비례하는 Fenton reagent 즉, 황산철, 과산화수소의 첨가가 요구됨을 알 수 있다.

3. Alum

1) pH가 처리 효율에 미치는 영향

응집 반응은 pH의 영향을 많이 받는다.¹⁴⁾ 응집제의 적정 pH를 찾기 위해 pH에 따른 처리 효율 분석

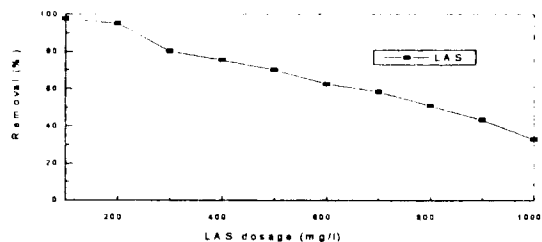


Fig. 5. Effect of LAS concentrations on surfactants removal by Fenton Oxidation.

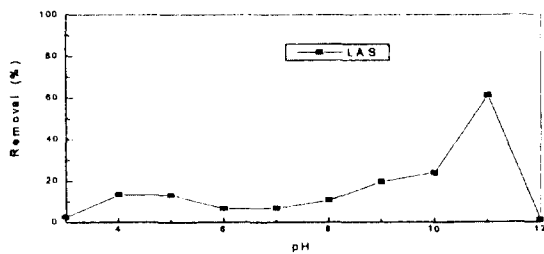
Table 7. Effect of LAS concentrations on surfactants removal by Fenton Oxidation.

Item	LAS concentration (mg/l)									
	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
Conc.(mg/l)	2.47	4.91	19.80	2.66	29.89	37.46	41.68	49.05	56.65	67.21
Removal(%)	97.53	95.09	80.20	75.34	70.11	62.54	58.32	50.95	43.35	32.79

Table 8. Effect of pH on surfactants removal by Alum

Item	pH									
	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Conc.(mg/l)	97.62	86.84	87.06	93.34	93.13	89.40	80.64	76.27	38.87	98.95
Removal(%)	2.38	13.16	12.94	6.66	6.87	10.6	19.36	23.73	61.13	1.05

*LAS concentration of synthetic wastewater : 100 mg/l

**Fig. 6.** Effect of pH on surfactants removal by aluminum sulfate.

실험을 수행하였다.

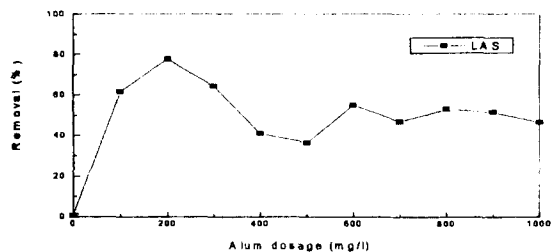
LAS 100 mg/l을 함유한 인공 폐수를 NaOH와 H₂SO₄로 pH를 4-10까지 조정한 후, 황산반토(Al₂(SO₄)₃·18H₂O) 300 mg/l을 투입하였다. Jar-Tester를 이용하여 급속 교반(200 rpm) 2분 후에 완속 교반(50 rpm)을 20분간 실시한 후 30분간 침강시켜 상등수의 계면활성제 함량을 분석하였다. 실험 결과는 Table 8과 Fig. 6에 나타나 있다.

pH 변화에 따른 제거율을 보면 pH 3에서 2.38%, 4에서 13.16%, 5에서 12.94%, 6에서 6.66%, 7에서 6.87%, 8에서 10.6%, 9에서 19.36%, 10에서 23.73%, 11에서 61.13%, 12에서 1.05%를 나타냈다. pH 11에서 가장 좋은 제거율을 나타냈고, pH 12에서의 제거율이 가장 낮았다. 이것은 일반적인 Alum의 적정 pH가 7-9인 것과는 달리 계면활성제를 함유한 폐수의 적정 pH는 강알카리성인 11로 강산성 영역에서 처리 효율이 우수한 Fenton's reagent와 비교될 수 있다.

2) Alum 투입량이 처리 효율에 미치는 영향

인공 폐수를 pH 11로 고정시킨 후 Alum의 양을 0-1000 mg/l까지 100 mg/l씩 변화시켜 가며 약품 투입량의 증가에 따라 처리 효율의 변화를 분석하였다. 실험 결과는 Table 9와 Fig. 7에 나타나 있다.

Alum 양이 증가하면 처리 효율은 증가하여 Alum 양이 200 mg/l인 경우에 가장 우수한 처리 효율을 얻을 수 있었다. 그러나 과량의 Alum을 투입한 경우에는 Alum의 응집 flocc이 잘 생성되지 않았고 그에 따라 처리 효율도 감소하였다. Alum을 200 mg/l 투입한 경우에 처리 효율이 77.65%로 가장 높은 제거가 이루어졌고, 그 이상의 약품 투입시에는 오히려 효율이 감소하였다. Alum양이 800 mg/l 이상인 경우에는 응집 flocc이 잘 형성되지 않았으며, 상등수가 뿌옇게 흐려졌고 flocc의 크기도 작아 생성된 슬러지 양이 200 mg/l 보다 적게 발생하였음을 육안으로 식별할 수 있었다. 따라서 일정 농도 이상의 응집제를 투입할 경우 오히려 응집 효율이 감소될 수 있다는 기존의 연구 결과와 일치된 경향을 나타냈다.^{16,17)}

**Fig. 7.** Effect of aluminum sulfate dosages on surfactants removal by Alum.**Table 9.** Effect of aluminum sulfate dosages on surfactants removal by Alum.

Item	Aluminum sulfate dosage (mg/l)										
	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
Conc.(mg/l)	99.5	38.52	22.35	35.75	59.00	63.50	45.00	53.00	47.00	48.50	53.50
Removal(%)	0.5	61.48	77.65	64.25	41.00	35.60	55.00	47.00	53.00	51.50	46.50

Table 10. Effect of LAS concentrations on surfactants removal by Alum

Item	LAS concentrations (mg/l)									
	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
Conc.(mg/l)	21.60	38.85	49.45	52.75	64.40	64.95	67.90	99.60	99.70	99.90
Removal(%)	78.40	66.15	50.55	47.25	35.6	30.05	32.10	0.40	0.30	0.10

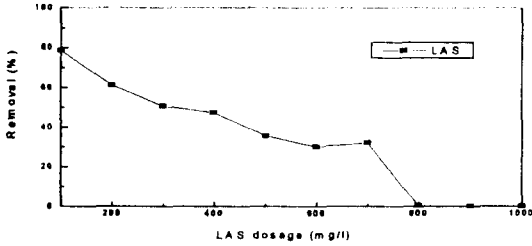


Fig. 8. Effect of LAS concentrations on surfactants removal by Alum.

3) LAS 농도의 변화가 처리 효율에 미치는 영향

최적의 약품 주입량이 결정된 후 처리 가능한 폐수의 농도를 screen하기 위해 LAS의 농도를 변화시켜 가며 처리 효율을 분석하였다. Alum의 주입량을 200 mg/l로 일정하게 유지하고, LAS 농도를 100-1000 mg/l로 100 mg/l씩 변화시켜가며 LAS 제거율의 변화를 관찰하였다. 실험 결과는 Table 10과 Fig. 8에 나타나 있다.

LAS 농도가 100 mg/l인 경우는 78.40%의 처리 효율을 보였으나, LAS 농도가 증가할수록 처리 효율은 감소하였다. 즉, LAS 농도가 각각 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000 mg/l 인 경우에 각각의 처리 효율은 66.15, 50.05, 47.25, 35.6, 30.05, 32.10, 0.40, 0.30, 0.10%로 나타났다. LAS 농도가 증가하면 응집제 주입량도 증가하여야 할 것으로 생각된다. 또한 Alum 200 mg/l를 사용한 경우에 100-300 mg/l 농도의 LAS를 50% 정도의 제거율로 처리할 수 있는 것으로 나타났다.

4. PAC

1) pH가 처리 효율에 미치는 영향

응집을 이용하여 폐수를 처리하는데 있어서 pH는 중요한 인자이다.¹⁶⁾ 따라서 응집제의 적정 pH를 찾기 위해 pH에 따른 처리 효율 분석 실험을 수행하였다.

LAS 100 mg/l를 함유한 인공 폐수를 NaOH와 H₂SO₄를 이용하여 pH를 3-12까지 조정한 후 PAC (Poly Aluminum Chloride) 300 mg/l씩을 투여한 후 급속 교반(200 rpm) 2분 후에 완속 교반(50 rpm)을 20분간 실시한 후 30분간 침강시켜 상등수의 계면활성제 함량을 분석하였다. 실험 결과는 Table 11과 Fig. 9에 나타나 있다.

PAC를 사용하여 처리한 경우 pH 6에서 97.99%로 가장 좋은 효율을 나타냈다. 그 외의 pH에서는 처리 효율이 20% 미만인 경우도 나타나 Alum을 이용하였을 경우와 마찬가지로 pH에 따라 처리 효율이 많이 좌우되는 것으로 나타났다. pH가 12인 강알카리 영역에서는 제거율이 5.52%로 낮게 나타난 것으로 보아, pH 12 이상의 강알카리성을 띠고 있는 계면활성제 함유 폐수에서는 PAC를 사용하여 처리할 경우 처

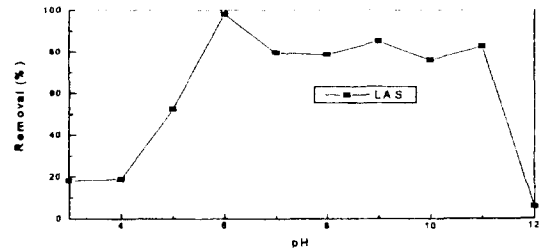


Fig. 9. Effect of pH on surfactants removal by PAC.

Table 11. Effect of pH on surfactants removal by PAC

Item	pH									
	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Conc.(mg/l)	82.00	81.32	47.61	2.01	20.37	21.34	14.85	24.02	17.38	94.48
Removl(%)	18.00	18.68	52.39	97.99	79.63	78.66	85.15	75.98	82.62	5.52

*LAS concentration of synthetic wastewater : 100 mg/l

Table 12. Effect of PAC dosages on surfactants removal by PAC.

Item	PAC dosage (mg/l)										
	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
Conc.(mg/l)	99.5	80.66	45.34	26.10	20.50	15.98	45.42	100	100	100	100
Removal(%)	0.5	19.34	54.66	97.39	97.95	84.02	54.58	0	0	0	0

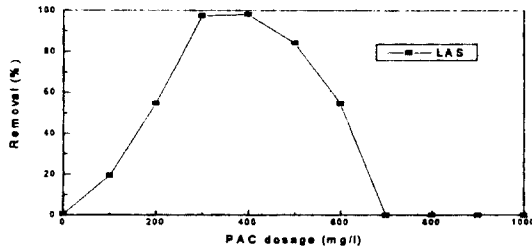


Fig. 10. Effect of PAC dosages on surfactants removal by PAC.

리가 거의 이루어지지 않을 것으로 생각된다.

2) PAC 주입량이 처리 효율에 미치는 영향

인공 폐수의 pH를 6으로 고정화 한 후 PAC의 양을 0-1000 mg/l까지 100 mg/l씩 변화시키면서 약품 투입량의 증가에 따른 처리 효율의 변화를 관찰하였다.

실험 결과는 Table 12와 Fig. 10에 나타나 있다. PAC 양이 증가하면 처리 효율은 증가하여 PAC 양이 400 mg/l인 경우에 처리 효율이 97.95%로 대부분의 LAS 제거가 이루어지는 것으로 나타났다. 그러나 과량의 PAC를 투여한 경우에는 PAC의 응집 floc이 잘 생성되지 않았고 PAC 700 mg/l 이상의 농도에서는 LAS 제거가 이루어지지 않고 상등수가 뿌영계 흐려져 UV 분석 결과 제거가 전혀 이루어지지 않은 것으로 나타났다. 이는 과량의 PAC는 오히려 응집에 방해 인자로 작용하여 응집 floc을 형성하지 않고 탁도만을 유발하기 때문인 것 같다.

각각의 제거율을 보면 PAC 0, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000 mg/l에 따라 제거율은 0.5, 19.34, 54.66, 97.39, 97.95, 84.02, 54.58,

0, 0, 0, 0%인 것으로 나타났다.

3) LAS 농도 변화가 처리 효율에 미치는 영향

최적의 약품 투입량이 결정된 후 처리 가능한 폐수의 농도를 screen하기 위해 LAS의 농도를 변화시켜 가며 처리 효율을 분석하였다. 실험 결과는 Table 13과 Fig. 11에 나타나 있다.

PAC의 주입량을 400 mg/l로 일정하게 유지하고, LAS 농도를 100-1000 mg/l로 100 mg/l씩 변화시켜가며 처리 효율을 실험하였다.

LAS 농도가 100 mg/l인 경우는 97.84%의 높은 처리 효율을 보였으나 LAS 농도가 증가할수록 처리 효율은 감소하였다. 즉, LAS 농도가 각각 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000 mg/l인 경우에 각각의 처리 효율은 96.06, 54.76, 43.95, 33.11, 25.58, 30.28, 15.07, 10.35, 5.31%로 나타났다. 고농도의 LAS 제거를 위해서는 그에 비례하는 PAC의 첨가가 요구됨을 알 수 있다. 또한 PAC 400 mg/l를 사용한 경우에 100-300 mg/l 농도 범위의 LAS를 제거율 50%의 수준에서 처리 가능한 것으로 나타났다.

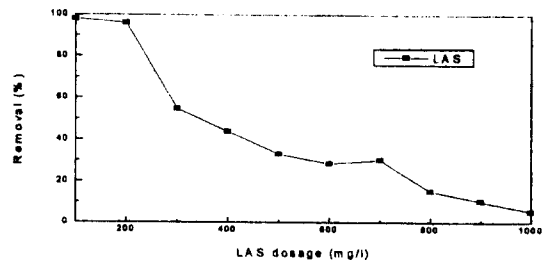


Fig. 11. Effect of LAS concentrations on surfactants removal by PAC.

Table 13. Effect of LAS concentrations on surfactants removal by PAC

Item	LAS concentrations (mg/l)									
	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
Conc.(mg/l)	2.16	3.94	45.24	56.05	66.89	71.42	69.72	84.93	89.65	94.69
Removal(%)	97.84	96.06	54.76	43.95	33.11	25.58	30.28	15.07	10.35	5.31

5. 각 처리 방법의 비교

1) pH에 변화에 따른 각 처리제의 제거율

Fig. 12와 같이 pH 2-3의 산성 영역에서는 Fenton 산화를 이용하여 처리하는 것이 90% 이상의 효율을 얻을 수 있었고, pH 6-7의 약산성·중성의 폐수는 PAC를 이용하여 처리하는 것이 유리한 것으로 나타났다. pH 11의 알칼리 영역에서는 PAC나 Alum이 Fenton 산화보다 효율이 좋은 것으로 나타났다. 즉 pH 2-5의 산성 영역에서는 Fenton 산화법을 이용하고 pH 6이상에서는 PAC를 이용하는 것이 효과적인 것으로 나타났다. 각 폐수의 특성에 맞는 처리 방법 선정에서 위와 같은 pH 특성을 고려하여 반응 조건이나 처리제를 선택해야 할 것으로 생각된다.

2) 처리제 농도 변화에 따른 제거율

각 처리제의약품 주입량에 따른 처리 효율을 비교하여 보면 Fig. 13과 같이 Fenton 산화의 경우에는 철염이나 과산화수소의 농도가 300 mg/l 이상에서 높은 제거율을 나타내었고 이후 약품 주입량이 증가하여도 처리 효율에는 변화가 없었다. 하지만 PAC나 Alum등의 응집제는 일정 농도 이상의 과다한 양의 처리제를 투입하면 처리 효율이 크게 감소하고 응집

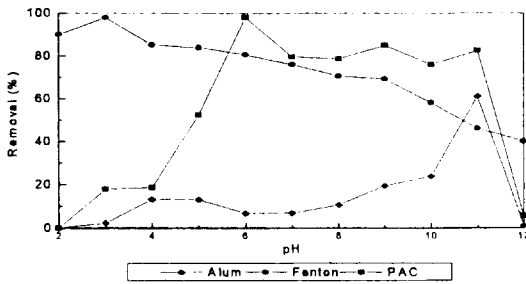


Fig. 12. Effect of pH on surfactant removal by each treatment method.

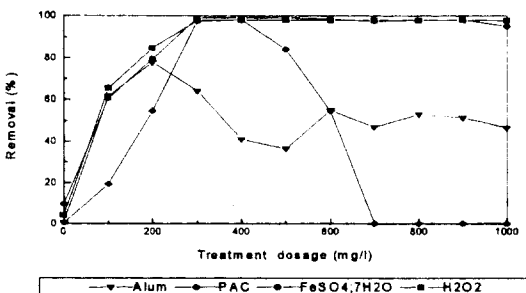


Fig. 13. Effect of variation of treatment dosages on LAS removal by each treatment method.

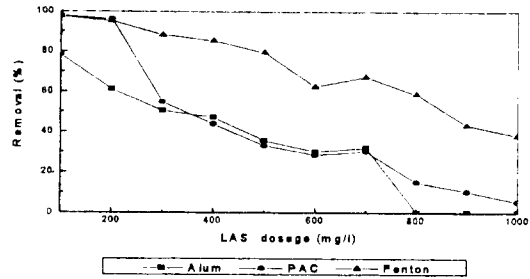


Fig. 14. Effect of LAS concentrations on surfactants by each treatment method.

에 오히려 방해 작용을 하는 것으로 나타났다. 따라서 응집제를 수처리에서 이용시에 일정 농도 이상으로 투여할 경우에는 오히려 운전 과정에서 손실을 가할 수 있다는 사실을 주지하여야 할 것 같다. 또한 Fenton 산화도 일정 농도 이상의 약품을 투입해도 반응 효율에 큰 변화가 없으므로 경제성을 고려하여 과다한 투여를 하지 않도록 하여야 할 것으로 생각된다.

3) LAS 농도 변화에 따른 각 처리제의 제거율

각 방법별로 가장 우수한 처리 효율을 나타내는 농도를 고정시킨 후 LAS 농도 변화에 따른 처리 효율을 분석한 결과 Fig. 14와 같았다. LAS 100 mg/l 즉, 계면활성제 함량이 적을수록 처리 효율이 높았고 LAS 농도가 증가함에 따라 제거율도 감소하는 경향을 Fig. 14에서 볼 수 있었다.

Fenton 산화의 경우는 PAC나 Alum에 비해 처리 효율이 완만하게 감소됨을 볼 수 있었다. 응집제의 경우는 응집을 일으킬 수 있는 적정량 이하로 약품을 주입하였을 경우 반응이 거의 일어나지 않는 것으로 나타났다. 따라서 계면활성제의 농도가 높은 경우에 Fenton 산화를 이용하는 것이 응집제를 사용하는 것보다 적은 약품 소요량으로 우수한 처리 효율을 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

4) 각 처리 방법의 비교

Table 14에 나타내었다.

IV. 요약 및 결론

본 연구는 합성 세제의 주성분인 계면활성제를 함유한 폐수의 효율적 처리 방법을 제시하기 위해, 계면활성제중의 많은 부분을 차지하는 LAS(Linear Alkyl Sulfate)를 함유하는 폐수를 제조하여 Fenton 산화, Aluminum Sulfate, PAC(Poly Aluminum Chloride) 각각에 따른 처리 효율을 비교 분석

Table 14. Comparison of characteristics by each treatment method

Treatment process	Characteristics	
	Advantages	Disadvantages
Fenton Oxidation	<ul style="list-style-type: none"> - OH radical의 강력한 산화 작용으로 유기물과의 반응 속도가 빨라 유기물과 불포화 탄화수소를 효과적으로 산화시킨다.¹¹⁾ - 계면 활성제 제거율이 우수하여 고농도로 배출되는 공장등지에 적용하면 우수한 처리 효율을 얻을 수 있을 것으로 생각된다. 	<ul style="list-style-type: none"> - pH 조작이 까다롭고, pH 2-3에서 반응이 잘 이루어지기 때문에 pH 조정을 위한 약품 소모가 많다. - 철염을 사용하기 때문에 수산화 철의 슬러지가 많이 발생하고, 생성된 슬러지는 반응 기구나 용기를 더럽힌다. - 철염이 모두 석출되지 않으면 상등수가 붉은색을 띠며, 기구 사용 도중 철염으로 오염된 부분을 즉시 닦아 내지 않으면 부식 될 염려가 있다. - 처리 공정이 복잡하다.
Alum	<ul style="list-style-type: none"> - 생성되는 슬러지 양이 Fenton 산화 보다 적다. - 반응 조작이 Fenton 산화에 비해 간단하다. 	<ul style="list-style-type: none"> - 반응 효율이 낮아 계면 활성제 함유 폐수에 적용시킬 경우 유출수에 계면활성제 성분이 함유 될 수 있다. - 적정 주입량 이상의 약품을 주입 할 경우에 처리 효율이 급격히 감소한다.
PAC	<ul style="list-style-type: none"> - 처리 효율이 수처리에 많이 이용되는 Alum에 비해서 우수하다. - 적용되는 pH 범위가 넓은 편이다. - 반응 조작이 간편하다. - 생성되는 슬러지 양이 적다. 	<ul style="list-style-type: none"> - Alum과 마찬가지로 적정 주입량 이상의 약품을 주입 할 경우에 처리 효율이 급격히 감소한다. - 약품 주입량이 너무 많을 경우 상등수가 뿌옇게 흐려져 오히려 처리의 방해 인자로 작용한다.

하였다. 즉, 각 방법별로 최적 pH, 약품 투여량을 구하고, 계면 활성제 농도 변화가 처리 효율에 미치는 영향을 평가하였다.

그 결과는 다음과 같다.

1. Fenton 산화시 최적의 pH는 3으로 97.92%의 제거율을 얻을 수 있었고, pH가 증가할수록 처리 효율이 급격하게 감소하였다. 적정 약품 주입량은 과산화수소와 황산철(II) 모두 300 mg/l씩 주입할 경우 97.74%, 98.83%씩 제거 되었으나, 그 이상의 주입량에서 반응 효율은 크게 변화하지 않았다. 따라서 철염과 과산화수소의 주입량을 같은 비율인 300 mg/l로 주입하는 것이 경제적이며 효율적인 방법인 것으로 나타났다.

2. Alum을 이용하여 폐수를 처리할 경우, 적정 pH는 11로 61.13%의 처리 효율을 나타냈고, 그 외의 pH에서는 반응 효율이 크게 감소하여 pH의 영향을 많이 받는 것으로 나타났다. 적정 약품 주입량은 200 mg/l로 77.65%의 제거율을 나타냈으며, 약품 주입량이 증가할수록 처리 효율이 감소하였다.

3. PAC를 이용하여 폐수를 처리한 경우에 적정 pH는 6이며 이 때의 처리 효율은 97.99%로 대부분의 계면활성제가 제거되었다. PAC는 산성이나 강한 염기성 영역만을 제외하고는 Alum에 비해 고른 범위에서 높은 처리 효율을 나타냈다. PAC 주입량에 따른 제거 효율은 PAC를 400 mg/l 투여한 경우에

97.95%의 제거율을 나타냈으나, 700 mg/l 이상 투여한 경우에는 제거가 거의 이루어지지 않았다.

4. pH 변화에 따른 세 방법의 처리 효율을 비교해 보면 산성인 pH 2-5에서는 83.95-97.92%의 제거율로 Fenton 산화법이, pH 6-11까지의 중성과 알칼리 영역에서는 75.98-97.99%의 제거율로 PAC를 이용하는 것이 효율이 우수한 것으로 나타났다. Alum은 pH 11에서만 61.13%를 나타냈고 pH 3-10, pH 12 등에서는 20% 미만의 낮은 제거 효율을 나타냈다.

5. 계면활성제 양의 변화에 따른 제거 효율을 비교 하면 세 방법 모두 LAS 농도가 증가함에 따라 제거 효율이 감소하여 LAS 농도가 700 mg/l에서는 PAC, Alum 모두 처리가 거의 이루어지지 않았다.

참고문헌

- 1) 정영건, 권오진, 지원대, 정민선, 전진경, 이해경, 김관배: 하수에서 분리한 합성세제 분해균의 특성. Environmental Research, 13(1), 63-69, 1993.
- 2) 홍사욱: 합성 세제에 관한 일반 지식, 한국수질보전학회지, 5(2), 2-18, 1989.
- 3) 堀口: 합성계면활성제, 삼공출판사, 43-65, 1975.
- 4) 아태환경경영연구원, 합성세제의 환경 영향 및 안전성 평가를 위한 조사 연구, 1994, 6.
- 5) 김영배, 이서래: 유이온계 합성세제의 미생물 분해, Korean Journal of Applied Microbiology Bioengineering, 4(3), 117-121, 1976.

- 6) 황동진, 김영배, 유명진, 김동민 : 합성세제가 회전원판법 하수 처리에 미치는 영향에 관한 연구, Korean Society of Water and Sewage, 1(2), 15-19, 1987.
- 7) 신현근 : 합성세제가 활성슬러지 처리에 미치는 영향에 관한 연구, 서울대학교 토목공학과 석사학위 논문, 17-19, 1985.
- 8) 김미정, 이병호, 이학성, 박홍석 : 고농도 LAS가 함유된 세제 공장 폐수의 효율적인 처리, 대한환경공학회지, 16(4), 553-561, 1994.
- 9) 환경처, 수질오염공정시험법, 1990.
- 10) Waste Treatment Information, E. I. Du Pont de Nemours & Company, Wilmington, 1988.
- 11) 연강재단 : 산업 폐수내의 난분해성 물질의 처리기술 개발에 관한 연구, 561-726, 1994.
- 12) 오동규, 윤태일 : Fenton's Reagent를 이용한 염색 폐수의 처리, 대한환경공학회지, 13(2), 123-132, 1991.
- 13) 오동규 : 펜텐 시약을 이용한 유기물의 산화 처리, 인하대학교 박사학위논문, 1993.
- 14) 오동규, 전세진, 박상원, 윤태일 : 펜텐 산화법에서 반응 조건이 폐수 처리 효율에 미치는 영향, 대한환경공학회지, 16(1), 51-59, 1994.
- 15) Merz, J. H. and Waters, W. A. : Some Oxidations Involving the Free Hydroxyl Radical, Journal of Chemical Society, 93, 2427-2433, 1949.
- 16) 이종민 : 응집을 이용한 도금공장 폐수의 중금속 제거의 최적 조건에 관한 연구, 서울대학교 보건대학원, 15-32, 1993.
- 17) Tom, D. R. : Unit Operations and Processes in Environmental Engineering, Brooks/Cole Engineering Division, 15-64, 1982.