

## 저가흡착제를 이용한 염색폐수의 색도제거에 관한 기초연구

김은호 · 장성호\*

동아대학교 환경공학과 · 국립밀양산업대학교 환경공학과\*

### A Fundermental Study Color Removal of Dyeing Wastewater using Low Cost Adsorbents

Eun-Ho Kim · Seong-Ho Jang\*

*Dep. of Environmental Engineering, Dong-A University*

*Dep. of Environmental Engineering, Milyang National University\**

#### Abstract

This study deals with an investigation on low cost adsorbents locally available in dyeing wastewater treatment for color removal. Peat, bentonite, slag and fly ash were utilized for this study. Considering that low cost adsorbents contained in  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  compositions, and coagulants were mainly used aluminate and ferrate in color removal. Color of dyeing wastewater was high removed in peat, bentonite and slag except for fly ash with passed time. It could be known that color removal of peat and slag were increased to pH 4, but was hardly changed with advancing to alkaline. Color intended to be high removed with increasing of agitation speed, but to be almost slow after 150rpm. As a result on the experiment of Freundlich adsorption isotherms, adsorption intensity( $1/n$ ) appeared to be peat>fly ash>slag>bentonite and adsorption capacity( $k$ ) came out peat>bentonite>slag>fly ash. Therefore, if low cost adsorbents substituted for existing adsorbents, peat, bentonite and slag could look forward to an expected economical effect.

#### I. 서 론

염색폐수는 다양한 유기물을 함유하고 있으며 색도, 알칼리도, pH 및 수온 등이 아주 높아 적절한 처리없이 주변수계로 방류될 경우에 높은 확산성 때문에 미생물에 의한 자연정화작용을 방해하여 수계오염을 증가시킬 뿐만 아니라 수중 생태계마저 파괴시킬 우려가 있다.<sup>1)</sup> 염색폐수는 주로 착

색공정과 마무리 공정으로부터 발생하며 염료의 종류, 염색방법 및 시간에 따라 폐수의 양과 질이 크게 변화하므로 그 특성을 표준화하기 어려워 여러가지 처리법과 그에 대한 조합이 검토되어져 왔으나 아직까지도 정확한 폐수처리 시스템의 정착이 되지 않고 있는 실정이다.<sup>2)</sup>

기존의 생물학적 처리공정으로는 분해성 유기물은 어느정도 제거가능하지만 처리 후에도 색도는

여전히 제거되지 않아 배출허용기준을 만족시키기가 어려워 최근에 색도제거가 큰 관심으로 대두되고 있다.<sup>3)</sup> 색도제거에 적용되는 진처리공법으로는 활성탄 흡착, 응집·침전, Fenton 산화, 오존산화, 전자빔 조사, 막분리 등이 있다.<sup>4)</sup> 이 중에서 활성탄 흡착은 경제성, 간편성 및 확실성 등으로 색도제거에 아주 효과적인 방법으로 각광받고 있지만 최근에 활성탄 원자재 수입원가가 점차 높아지면서 경제적이고 효율적인 흡착제의 개발이 시급한 과제로 대두되고 있다.

따라서, 본 연구에서는 저가흡착제의 유해성 여부를 검토하고 아울러 염색폐수중 색도제거를 위한 활용 가능성을 파악하고자 한다.

## II. 실험방법

### 1. 염색폐수의 특성

염색폐수는 가공원료 및 방법에 따라 수량과 수질변동이 심하기 때문에 그 처리가 아주 어려울 뿐만 아니라 대부분의 염색폐수처리장은 잘못 설계되어 있거나 비효율적으로 운영·관리되고 있는 실정이다<sup>2)</sup>. Table 1.에 나타난 바와 같이, 염색폐수는 Scouring, Bleaching, Mercerizig 등에서 세척과정에 사용되는 NaOH 또는 Soda ash 등으로 인하여 pH 11 전·후의 강알칼리성을 나타내고 있다.<sup>2)</sup>

또한, Mercerizig을 제외한 이들 공정과 Desizing에서 사용되는 전분 등으로 인하여 유기물질의 농도가 높은 특징을 지니고 있는 반면에 상대적으로 생물학적 영양물질이 부족할 뿐만 아니라 생물학적으로 난분해성 물질을 다량으로 함유하고 있다.<sup>2)</sup> 특히, 색도가 약 2,500 정도로 아주 높아 가시적·심리적 영향이 강한 특성을 지니고 있다.

Table 1. The characteristics of dyeing wastewater

Items	Raw	Treated	Discharge standard
pH	11.4	5.8~8.6	5.8~8.6
COD <sub>Cr</sub> (mg/L)	980	70	80
SS(mg/L)	240	70	80
Color(degree)	2,500	300	400

### 2. 재 료

본 연구에 사용된 저가흡착제를 분리·수집하여 증류수로 깨끗이 세척한 후에 충분히 자연건조시켜 ball mill로 분쇄하여 KS 표준체를 이용하여 600 $\mu$ m로 분리한 다음 Dry Oven에서 약 105°C를 유지하면서 약 24hr 가열증발건조시켜 흡습되지 않도록 데시케이터속에서 냉각보관하면서 표준시료로 사용하였다. 그리고, pH 완충용액은 일본의 순정화학회사제품인 NaOH(95%)와 HCl(35%)를 사용하여 0.1N-NaOH과 0.1N-HCl를 조제하여 사용하였다. 대상시료는 P. 시에 위치해 있는 염색공업공단 공동폐수처리장으로 부터 강알칼리성이고 고농도의 색도를 함유하고 있는 유입수를 사용하였다.

### 3. 방 법

화학적 성상은 표준시료를 약 3~5분 동안에 200mesh 미만으로 분쇄한 후에 약 10초 동안에 20~30ton의 무게로 가압성형하여 Rigaku X-Ray Spectrometer RIX 2000로 형광 X선분석을 행하였다.<sup>5)</sup> 반응시간에 따른 염색폐수의 색도흡착 가능성을 알아보기 위하여 500mL 비이커에 염색폐수 300mg/L를 넣고 비이커에 저가흡착제별로 5g을 가하여 Jar Tester를 이용하여 약 130rpm으로 반응시키면서 반응시간 10분, 30분, 60분, 90분, 120분, 150분, 180분, 240분, 300분 및 360분 간격으로 채취한 후에 이 채취한 시료를 여과하여 검액시료로 사용하였으며, pH 변화에 따른 염색폐수의 색도흡착 특성을 파악하기 위하여 500mL 비이커에 염색폐수 300mg/L를 넣고 비이커에 저가흡착제별로 5g을 첨가한 후에 0.1N-NaOH와 0.1N-HCl을 사용하여 pH 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11로 각각 조정하고 Jar Tester를 이용하여 약 130rpm으로 30분 동안 반응시킨 후에 상등액을 여과하여 검액시료로 사용하였다. Freundlich 흡착등온식을 적용 가능성을 검토하기 위하여 500mL 비이커에 염색폐수 300mg/L를 넣고 저가흡착제별로 3g, 5g, 7g, 9g을 첨가한 후에 Jar Tester를 이용하여 약 130rpm으로 30분 동안 반응시킨 후에 상등액을 여과하여 검액시료로 사용하였으며, 색도는 HP

UV-visible recording spectrophotometer로 측정하였다.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 유해성 검토

최근 국내 강우의 pH가 빈번하게 산성이고 이러한 조건에서 용출 가능성이 그 어떠한 조건 보다 상대적으로 높기 때문에 저가재료를 장기적으로 무단방치할 경우에 극미량일지라도 유해성 물질의 용출량이 증가하여 동·식물이나 자연생태계에 치명적인 영향을 끼칠 수 있는 등 심각한 환경문제를 야기할 수도 있을 것으로 예상된다.

따라서, 저가재료의 활용 가능성과 유해성 여부를 평가하기 위하여 용출시험을 행한 결과, Table 2에 나타난 바와 같으며 Bentonite와 Peat의 경우에 그외 중금속에 비하여 Cu의 농도가 각각 0.376mg/L, 1.496mg/L로써 다소 높은 반면에 Fly ash와 Slag의 경우에는 각각 Cr 0.472mg/L, Cd 0.534mg/L로 높게 용출되었다.

그러나, 모든 저가재료가 함유하고 있는 중금속 성분은 대부분이 용출기준에 비하여 훨씬 낮은 농도임을 알 수 있으며, 이러한 결과를 비추어볼 때 본 연구에서 사용된 저가재료 모두는 색도제거를 위하여 활용 가능성이 충분히 있는 것으로 여겨진다.

Table 2. Dissolution mass of heavy metals for waste resources used in this study

Items	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb
Bentonite(mg/L)	0.07	0.16	0.38	ND	0.05
Fly ash(mg/L)	0.38	0.47	0.23	0.004	0.06
Slag(mg/L)	0.53	0.49	0.07	ND	0.11
Peat(mg/L)	0.26	0.38	1.5	0.002	0.09
Extration standard(mg/L)	0.3	1.5	3.0	0.005	3.0

ND : under 0.001mg/L.

#### 2. 화학적 성상

Table 3.에 나타난 바와같이 저가흡착제의 화학적 성상을 보면 대부분이 SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 성분으로 구성되어 있는데 SiO<sub>2</sub>의 경우에는 Bentonite가 약 60% 정도로 가장 많으며 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 Peat가 약 18% 정도로 높게 나타났다. Zeolite<sup>6)</sup>와 Coal ash<sup>7)</sup>의 성상과 저가흡착제를 비교해보면 Bentonite를 제외한 저가흡착제는 약 두배정도 낮은 것으로 나타났으며, 저가흡착제중 Bentonite와 Peat에 함유되어 있는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 각각 Zeolite와 Coal ash과 비슷한 성상을 보이고 있다. 일반적으로 색도제거를 위하여 응집제로써 알루미늄계제가 사용되고 있다는 점을 감안한다면 Fly ash를 제외한 모든 저가흡착제는 다소 높은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 성분을 함유하고 있어 흡착제로써 재활용 가능할 것으로 여겨진다. 또한, 응집제로써 Alum만을 사용할 경우에 생성되는 슬러지는 농축, 개량 및 탈수성이 불량한 것으로 알려져 있는 바<sup>8)</sup>, 양이온 고분자응집제와 보조제로써 Bente와 Peat를 사용할 경우에 슬러지 처리특성 또한 향상될 것으로 여겨진다.

#### 3. 반응시간에 의한 색도흡착특성

Fig. 1.은 반응시간에 따른 색도흡착특성을 나타내고 있다. Fly ash를 제외한 Bentonite, Slag 및 Peat에 의한 색도흡착효율을 보면 반응시간 30분에 각각 약 56%, 44%, 75% 정도를 보이면서 거의

Table 3. Chemical properties of waste resources

adsorbents Items	Bentonite	Fly ash	Slag	Peat	Zeolite <sup>6)</sup>	Coa lash <sup>7)</sup>
SiO <sub>2</sub> (%)	61.03	24.41	30.0	30.65	65.8	61.6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	13.40	ND	5.98	17.92	13.4	19.5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	5.57	7.46	10.73	3.57	1.2	8.3
MnO(%)	0.05	0.06	3.08	0.11	-	-
MgO(%)	2.08	ND	6.01	1.64	0.56	1.8
CaO(%)	2.68	0.15	29.92	11.24	1.38	2.2
Na <sub>2</sub> O(%)	3.65	0.04	0.86	0.45	1.89	0.9
K <sub>2</sub> O(%)	0.82	0.11	0.27	2.67	1.61	-
TiO <sub>2</sub> (%)	0.79	ND	0.59	0.19	-	0.9
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	0.07	0.03	0.16	4.70	-	0.3

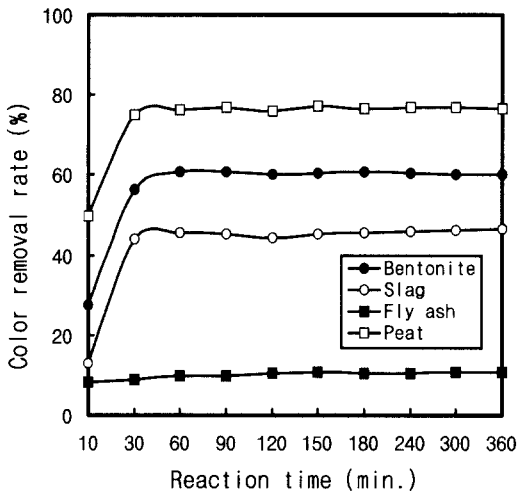


Fig. 1. Color removal rate with reaction time

평형상태에 도달하였으며 최종반응시간 360분에는 각각 약 60%, 46%, 77% 정도를 나타내었다. 또한, 반응종료 360분에 색도흡착효율은 Peat, Bentonite, Slag 및 Fly ash의 순으로 높게 나타났다. 박<sup>6)</sup>과 이<sup>7)</sup>의 연구결과에 의하면 색도흡착을 위하여 사용된 Zeolite와 유연탄 보일러에서 발생하는 Coal ash의 화학적 성상을 보면  $\text{SiO}_2$ 와  $\text{Al}_2\text{O}_3$  성분을 다량으로 함유하고 있는 것을 알 수 있으며, 또한 본 연구에 사용된 Bentonite와 Peat의 경우에 다른 저가흡착제에 비하여  $\text{SiO}_2$ 와  $\text{Al}_2\text{O}_3$  성분이 높으며 상대적으로 다른 저가흡착제에 비하여 색도흡착효율이 높은 것으로 여겨진다. 또한, 염색폐수중 색도는 Alum을 이용한 응집·침전시 반응시간 6hr후에 약 80% 정도의 흡착효율을 나타내었다는 송<sup>8)</sup>과 박<sup>9)</sup>의 연구결과와 비교해보면, Bentonite와 Peat의 경우 다소 효율은 낮지만 저가흡착제의 재활용 측면이라는 점을 고려하면 어느정도 경제성이 있을 것으로 여겨진다.

#### 4. pH 변화에 의한 색도흡착특성

pH 2~11까지 변화시켜 pH 변화에 따른 색도흡착특성을 파악하여 Fig. 2.에 나타내었다. Bentonite는 pH 2에서 색도흡착효율은 약 67% 정도이며 그 후에 약간 감소하여 pH 변화에 거의 관계없

이 약 63% 정도를 나타내고 있다. Peat와 Slag의 경우에는 Bentonite와는 달리 강산성인 pH 2일 경우에 각각 약 56%와 31% 정도인 반면에 중성영역에서는 각각 약 44%와 76% 정도로써 pH가 증가함에 따라 색도흡착효율이 증가하는 것을 알 수 있으며 그후 pH가 알칼리성으로 진행되어도 거의 변화가 없는 것으로 나타났으며, 특히 초기 pH 4까지는 pH가 증가할수록 흡착반응의 활성화 에너지가 점점 작아져 상대적으로 흡착효율이 증가하는 것으로 여겨진다. 따라서, Peat, Bentonite와 Slag를 이용한 색도흡착은 pH가 중성에서도 충분히 이루어질 것으로 생각된다. 또한, Peat는 그 후에 pH 변화에도 불구하고 색도흡착효율에는 거의 일정한 특성을 나타내고 있다.

또한, Bentonite에 의한 염기성과 직접염료는 pH 3~5에서 비교적 색도제거는 효율적이지만 산성염료의 경우에는 pH 11에서 효과적이었다고 한다<sup>10)</sup>. Konduru R.<sup>10)</sup> 등에 의하면 Basic Blue 9에 대한 Bentonite의 색도제거효율은 모든 pH 영역에서 90% 이상으로 나타났으며, 특히 낮은 pH에서 염료는 침전이 용이하기 때문에 pH 2일때 약 99.9% 이상으로 아주 높았다고 한다. 본 연구에서도 Konduru R.<sup>10)</sup> 등의 연구와 유사하게 Bentonite의 경우에 pH 2 정도에서 비교적 높은 색도제거효율을 보이고 있다. 한편, Peat와 Slag의 경우에는 Bentonite와는 달리 강산성인 pH 2일 경우에 각각 약 56%와 31% 정도인 반면에 중성영역에서는 각각 약 44%와 76% 정도로써 pH가 증가함에 따라 색도흡착효율이 증가하는 것을 알 수 있으며 그후 pH가 알칼리성으로 진행되어도 거의 변화가 없는 것으로 나타났으며 특히 초기 pH 4까지는 pH가 증가할수록 흡착반응의 활성화 에너지가 점점 작아져 상대적으로 흡착효율이 증가하는 것으로 여겨진다. 따라서, Peat, Bentonite와 Slag를 이용한 색도흡착은 pH가 중성에서도 충분히 이루어질 것으로 여겨진다.

#### 5. 교반속도에 의한 색도흡착

Fig. 3.은 교반속도의 변화에 따른 색도흡착 가능성을 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있듯이, 저가재료별 색도흡착효율은 상당한 차이를 보이고

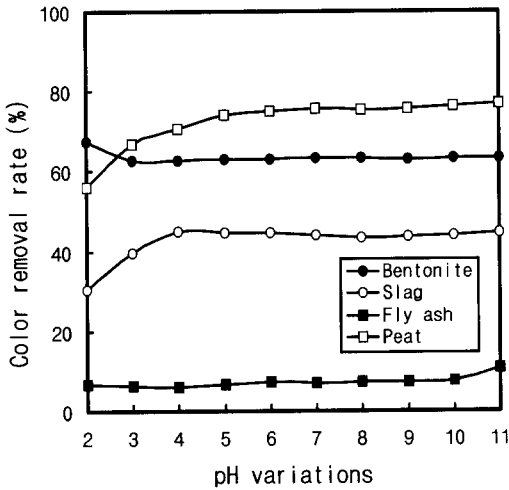


Fig. 2. Color removal rate with pH variations

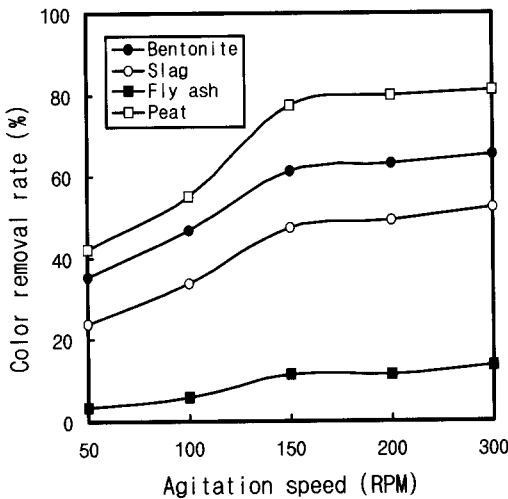


Fig. 3. Color removal rate with agitation speed

있을지라도 교반속도 150rpm까지는 속도가 증가할수록 효율이 다소 높은 경향을 보이고 있으나, 그 이후에는 교반속도가 증가함에도 불구하고 거의 완만한 특성을 나타내고 있다. 이러한 현상은 교반속도 150rpm 이상이 되면 입자의부표면의 물질이 동저항을 무시할 수 있음을 나타내는 것으로 여겨진다.

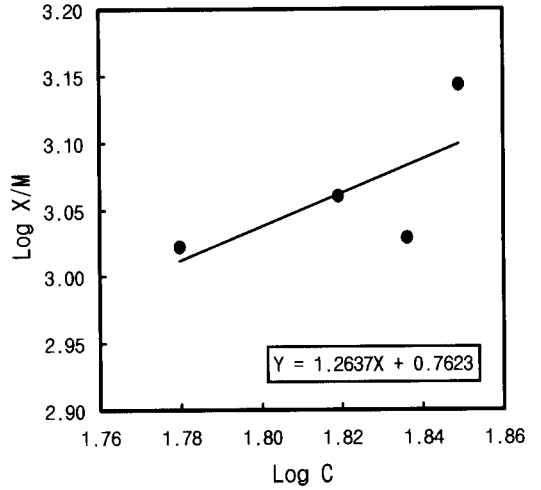


Fig. 4. Freundlich adsorption isotherms for peat

Table 4. Results of Freundlich adsorption isotherms

Adsorbents	Color (degree)	Freundlich	
		1/n	k
Bentonite	2,500	0.1	3.26
Slag		0.11	2.13
Fly ash		0.13	1.53
Peat		0.24	5.54

### 6. Freundlich 흡착등온식

저가재료에 의한 흡착능을 평가하기 위하여 주입량에 따른 색도 흡착실험에서 대체적으로 색도 흡착효율이 우수한 Peat를 대표적으로 Freundlich 흡착등온식에 적용시켜 그 결과를 Fig. 4에 도시하였다. 또한, Freundlich 흡착등온식을 적용시킨 결과를 모는 저가재료에 대한 흡착강도와 흡착용량을 Table 4에 나타난 바와 같으며, 흡착강도는 Peat>Fly ash>Slag>Bentonite의 순이며 흡착용량은 Peat>Bentonite>Slag>Fly ash의 순으로 나타났다. 통상적으로 흡착강도(1/n)은 0.1~0.5, 흡착용량(k)은 클수록 흡착효율이 좋아 아주 양호한 흡착제로써 평가하고 있다.<sup>11)</sup> 이상의 결과에서 흡착강도와 흡착용량을 고려해볼 때 Peat와 Bentonite

는 다른 저가재료에 비하여 색도제거를 위하여 상당히 양호한 흡착제로 판단되며, 향후 저가재료 활용 측면에서 이와 유사한 성분을 함유하고 있는 물질에 확대적용 가능할 것으로 여겨진다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는 저가흡착제의 유효성을 검토하고 염색폐수의 색도흡착 가능성을 조사한 결과, 다음과 같다.

1. 모든 저가흡착제가 함유하고 있는 중금속 성분은 대부분이 용출기준에 비하여 낮아 재활용 가능성이 충분히 있는 것으로 여겨진다.
2. 저가흡착제는 높은  $Al_2O_3$ 를 함유하고 있어 색도흡착을 위하여 응집제로써 알루미늄계를 사용하고 있기 때문에 재활용 가능한 것으로 여겨진다.
3. Peat, Bentonite와 Slag는 중성으로 갈수록 흡착효율이 증가하여 그후 pH가알칼리성으로 진행되어도 흡착효율은 큰 변화가 없어 저가흡착제를 이용한 색도흡착은 pH가 중성에서도 충분히 이루어질 것으로 생각된다.
4. 교반속도가 증가할수록 색도제거효율이 다소 높은 경향을 보이고 있으나 교반속도 150rpm이후 부터는 거의 완만한 특성을 보이고 있다.
5. Freundlich 흡착등온식에 적용해본 결과, 흡착강도는 Peat>Fly ash>Slag>Bentonite의 순이며 흡착용량은 Peat > Bentonite > Slag > Fly ash의 순으로 나타났다. 따라서, Peat는 색도제거를 위한 아주 좋은 흡착제임을

알 수 있다.

#### 참 고 문 헌

1. 양용운, 강해정 : 전자빔 가속기를 이용한 염료의 색도제거, 첨단환경기술, 2-10, 1997.
2. 이준근: 염색가공업에서의 폐수처리에 관한 연구, 계명대학교 교육대학원 석사학위논문, 1991.
3. 양용운: 염색폐수의 색도제거기술현황 및 대책 방안, 2 11, 1996.
4. Yamanaka Nobuyuki: 염료공업폐수 탈색기술의 현황, 21-25, 1996.
5. 고덕주: 형광 X선 분석, 147, 1987.
6. 박재범: 국산천연 제올라이트에 의한 도축장폐수(2차 처리수)의 색도제거, 동아대학교 대학원, 1984.
7. 이종윤: Coal ash에 의한 Tellon Red FRLL 염료의 흡착특성, 영남대학교 환경대학원, 1990.
8. 송창호: 염색폐수처리에 있어서 Alum과 Ferric Chloride를 이용한 복합응집제의 효과, 영남대학교 환경대학원, 1984.
9. 박승길: 염색폐수의 응집처리에 관한 연구, 영남대학교 대학원, 1981.
10. Konduru R. Ramakrishna: Dye removal using low cost adsorbents, Wat. Sci. Tech., Vol. 36, No. 2-3, 189-196, 1997.
11. 北川曉夫, 김용권: 활성탄 수처리기술과 관리, 신광문화사, 79-85, 1995.