

부상공정에 의한 수용액으로부터 색 제거

노 성 희 · 윤 영 재* · 김 진 환** · 김 선 일†

조선대학교 화학공학과, *경원생명과학연구소, **전남대학교 화학공학과
(1999년 3월 13일 접수, 1999년 5월 27일 채택)

Colour Removal from Aqueous Solutions by Flotation Process

Sung-Hee Roh, Young-Jae Yun*, Jin-Hwan Kim**, and Sun-Il Kim†

Department of Chemical Engineering, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

*Kyungwon Life Science Research Institute, Choongbuk 369-830, Korea

**Department of Chemical Engineering, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

(Received March 13, 1999; accepted May 27, 1999)

요 약: Column에 공기를 분사시켜 수용액으로부터 색을 제거하기 위한 연구를 수행하였다. 착색 용액을 제조하기 위해 Basic Yellow 28 및 Direct Orange 31을 사용하였으며, 모든 색은 8분 이내에 제거되었다. Sodium dodecyl sulfate, oleic acid sodium salt 및 amines와 같은 collector는 색 제거에 효과적이었다. 색 제거는 collector의 첨가량과 수용액 pH의 영향을 받는다고 할 수 있으나, 소량의 collector를 첨가하였을 경우에는 pH에 의존하였으나, 많은 양을 첨가하였을 경우에는 pH에 의존하지 않았음을 알 수 있었다.

Abstract: The removal of colours from aqueous solution and/or dispersions has been studied by dispersed-air flotation, in a semi-batch column. Two colours were used for the experiments: Basic Yellow 28(basic) and Direct Orange 31(basic). All two were effectively removed by flotation within 8 min. Sodium dodecyl sulfate, sodium oleate and amines were found to be effective as collectors in the removal of colour, which was found to be related to the pH of the solution and the amount of collector added to it, with high collector dosages causing the process to become pH-independent.

Key words: Flotation, Colour removal, Collector, Reactive dye

1. 서 론

물의 착색은 자연광, 즉 백색광에서 특정한 파장의 빛이 수중으로 흡수되거나 또는 산란됨으로써 그 색을 육안으로 구별할 수 있는 것이다. 착색원인 물질로는 무기질, 유기질, 그리고 이들의 착화합물 등이 있는데 수중에서 콜로이드 또는 에멀전 입자가 현탁상태로 있는 경우와 물에 용해되어 있는 경우가 있다. 일반적으로 현탁물질은 침전, 여과 등의 물리적 처리로 간단하게 제거할 수 있는데 용해되어 있는 착색물질을 제거하는 것은 대단히 어렵다. 착색이란 착색물질의 분자내에 있는 탄소-탄소, 탄소-산소, 탄소-질소, 질소-질소 등의 불포화 결합에 기인하는 현상으로 하수 처리수에서 식물계는 휴민질, 담즙 산화물인 스텔코비린, 유로빌린, 종이 펄프 분야에서는 목재중의 리그닌, 염색에 사용되는 합성염료, 식품에 사용되는 색소, 멜라노이딘이 그 중심을 이룬다[1-4]. 폐수발생량 및 폐수 특성면에서 우리나라의 대표적인 오염산업으로 분류되는 염색공업 관련업체수는 총 폐수 배출업소 중 약 6%를 차지하고 있고, 폐수 배출량은 약 4.5%를 차지하고 있으나 오염부하량(처리전 BOD 농도)은 전체의 약 24%를 차지하고 있어 공공수역에 미치는 영향은 매우 크다고 할 수 있다. 색도 제거기술로는 응집처리법, Fenton 산화법[5,6], Ozone 처리법[7], 전자법에 의한 처

리법[8], 활성탄 흡착에 의한 처리법[9], 막 분리법에 의한 처리법[10-13]이 있고, 그 밖에 많이 사용되는 방법으로는 미생물의 흡착 성능을 이용한 미생물처리법[14]과 유기계 및 무기계 흡착제를 이용하는 방법, 차아염소산나트륨(NaOCl), 아염소산나트륨(NaClO₂), 이산화염소(ClO₂) 등의 산화처리법, 그리고 일반 여과처리법 등 여러 가지 방법이 있다. 염색폐수의 색도 제거기술은 한가지 방법에 의해서는 해결하기 어렵기 때문에 탈색처리를 위해서는 오염원의 정확한 특성 파악 및 기존처리 시설과의 연계처리 문제, 경제성 등을 고려하여 신중하게 결정되어야 한다. 아직까지도 국내에서는 염색폐수의 색도 제거에 대한 뚜렷한 처리방법이 제시되고 있지 않은 상태이므로 선정방법에 어려움을 겪고 있는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 염색폐수중 색도를 제거하기 위한 새로운 방법을 제시하고자 한다. 대부분의 염색공정에 사용되는 염료는 수용성이고, SS의 비중이 물과 거의 비슷하기 때문에 공기를 주입해 미세한 기포로 겹보기 비중을 작게 하여 착색물질을 제거하는 비교적 간단한 부상공정(flotation process)을 이용하여 색도를 제거하고자 한다. 이 공정은 공기의 기포를 용액에 주입하면 소수성물질이 거품의 표면에 달라 붙게 되고, 용액에 거품층이 풍부하게 형성되어 용질이 수용액의 상부에서 제거되는 원리이다. 염료의 소수성을 유도하기 위하여 collector라 명명된 계면활성제(surface-active agents)를 수용액에 첨가하였다. 이 연구는 실험실 규모의 장치를 사용하여 음이온 계면활성제와 아민류 계면활성제를 사용하여 계면활성제(collector)들과 색 용액의 물 농도비에 따른 색 제거율을 조사하

† 주 저자 (e-mail: sibkim@mail.chosun.ac.kr)

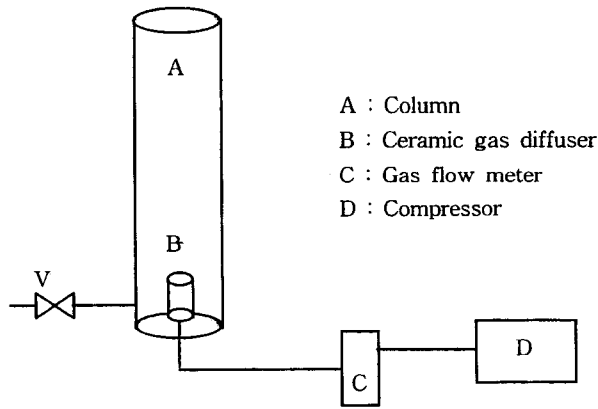
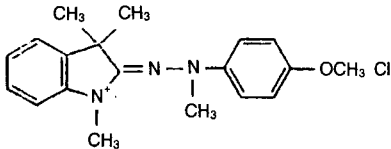


Figure 1. Experimental apparatus of flotation process.

Basic Yellow 28 (C.I. 45048)



Direct Orange 31 (C.I. 23655)

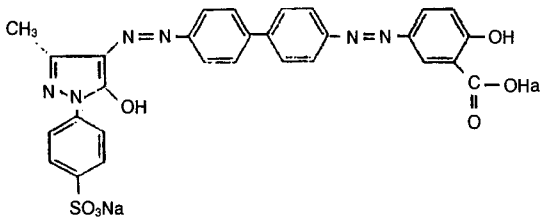


Figure 2. Colours removed from solution by flotation.

여 효율적인 collector의 투여량을 결정하였고, 또한 collectors의 투여량과 용액의 pH에 따른 색 제거율에 미치는 거동을 파악하였다. 아민류 collector들 중에서 가장 색 제거율이 우수한 collector를 조사하고, 모든 pH 범위에서도 사용할 수 있는 임계투여량(critical dosage)을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 재료 및 기기

부상(flotation) 실험은 내경 3.0 cm, 높이 30 cm(Figure 1)인 column을 실험실 규모의 크기로 제작하여 사용하였으며, 세공크기가 10 μm인 원통형 세라믹 기체분출기(gas diffuser)로 공기를 주입하였다. Column에 분사시킨 공기 주입량은 모든 실험에서 기체유량계(gas flow meter)로 조절하여 100 mL/min으로 유지하였다. Sodium dodecyl sulfate(NaLS: 순도 90%)는 Junsei Chemical사, 1-hexadecylamine(순도 99%), dodecylamine(순도 99%), octylamine(순도 99%) 및 sodium oleate(NaOl: 순도 98%)는 Aldrich Chemical사의 제품을 collector로 사용하였다.

착색 수용액을 제조하기 위하여 Sigma사의 염기성 염료인 Basic Yellow 28(BY) 및 직접염료인 Direct Orange 31(DO)을 사용하였으며, 이들의 구조식은 Figure 2에 나타내었다. 염료의 농도를 결정하기 위하여 Shimadzu사의 UV spectrophotometer를 사용

하여 최대흡광도(λ_{max})에서 표준검량선을 작성한 후 결정하였으며, 각 색의 최대흡광도는 440 nm(BY) 및 427.2nm(DO)이다.

용액으로부터 색의 제거율(R%)은 초기농도(C_{init})와 t 시간 후의 농도(C_t)를 구하여 다음 식에 의해 결정하였다.

$$R\% = \frac{C_{init}-C_t}{C_{init}}$$

2.2. 실험방법

염기성 염료인 Basic Yellow 28의 색 제거율을 알아보기 위하여 양으로 하진된 무기입자(mineral particle)를 선별하는데 주로 이용되는 음이온 collector인 sodium dodecyl sulfate(NaLS)와 sodium oleate(NaOl)를 사용하였다. 각각의 용액에 collector를 주입하여 10분 동안 200 rpm으로 교반한 후 각각 300 mL씩 취하여 회분식 반응기인 column에 주입하고 column의 밑부분에서 공기를 불어넣어 색 제거 실험을 수행하였다. 염료용액은 1000 mg/L로 매일 stock solution을 제조한 후 희석하여 실험에 사용하였다. 초기 색 농도를 50 mg/L로 하였으며, collector의 농도에 따른 색 제거율에 미치는 영향을 조사하기 위해 collector의 농도를 염료 용액에 대하여 10, 20, 30 및 50 mg/L로 변화시켜 실험하였으며, collector와 색 농도의 몰비를 0.2~1.8까지 변화시켜 실험을 진행하여 가장 효율적인 몰비를 조사하였다. 또한 NaLS를 용액에 첨가하였을 때 pH가 5~6인 약산성을 띄고, NaOl은 pH가 9.0으로 알칼리성을 띄기 때문에 용액의 pH에 따른 제거율을 조사하였다. Direct Orange 31의 색 제거에 사용된 아민류 collector들은 1-hexadecylamine, dodecylamine, 및 octylamine이다. 염료용액은 1000 mg/L로 매일 stock solution을 제조한 후 희석하여 실험에 사용하였다. 초기 색 농도를 50 mg/L로 하였고, 아민류들은 수용액에 불용성이므로 염료용액에 대하여 0.1%(v/v)의 에탄올에 용해시켜 주입하였다. Collector를 첨가한 용액은 10분 동안 교반한 후 300 mL를 취하여 column에 넣고 색 제거 실험을 행하였다. Collector들의 투여량이 색 제거율에 미치는 영향을 조사하기 위하여 pH를 4.0으로 동일하게 유지시키고 투여량을 2~16 mg/L로 다양하게 변화시키면서 실험을 수행하였다. 또한 용액의 pH가 색 제거율에 미치는 영향을 조사하기 위해 pH를 4.0~8.0으로 변화시키면서 세 가지의 collector 중 dodecylamine의 투여량을 0~16 mg/L의 범위에서 pH에 따른 최대 제거율의 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 음이온 collector들의 투여량과 용액의 pH에 따른 색 제거율에 미치는 영향

NaLS의 투여량과 시간에 따른 색 제거율을 조사한 결과 Figure 3에 나타나 있듯이 첨가량이 10, 20, 30 및 50 mg/L일 때 최대 제거율은 각각 40%, 80%, 96% 및 99%로 NaLS의 투여량이 많을수록 색 제거가 잘 되었으며, 투여한 뒤 8분 이내에 색 제거율이 최대를 나타내었다. Figure 4에서 볼 수 있듯이 NaOl을 주입하여 색을 제거할 경우에도 첨가량이 10, 20, 30 및 50 mg/L일 경우 최대 제거율은 각각 42%, 60%, 85% 및 93%로 투여량이 증가할수록 제거율이 증가하였고, 거의 8분 이내에 최대 제거율에 도달하였다. Collector를 첨가하지 않은 부상실험에서는 최대 제거율이 8% 정도로 매우 낮게 나타났으며, NaOl보다 NaLS를 첨가하였을 경우가 더 효율적으로 색이 잘 제거되었으며, NaLS와 NaOl은 용액에 10~50 mg/L로 첨가할 때 약산성과 알칼리성을 띄었으며, 각각 collector들의 색 제거율은 40~99% 및 42~93%로 유사하게 나타났다. 그러므로 색을 제거하기 위한 부상실험에서 collector 농도는

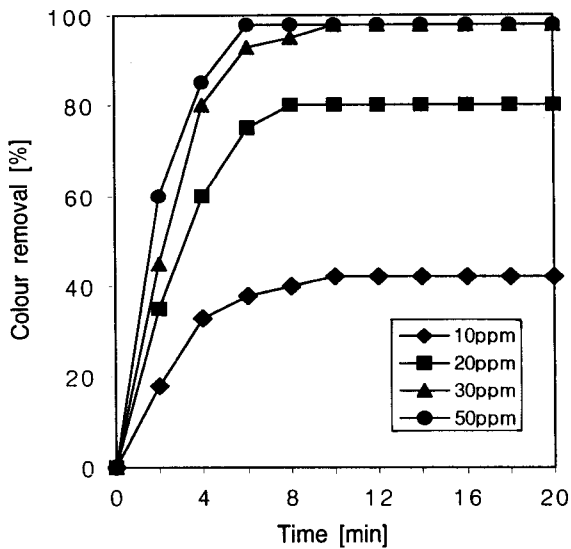


Figure 3. Colour(Basic Yellow 28) removal by flotation as a function of collector concentration[mg/L]. Collector; sodium lauryl sulfate(NaLS, pH 5~6), initial colour concentration; 50 mg/L (1.45×10^{-4} M), gas flow rate; 100 mL/min.

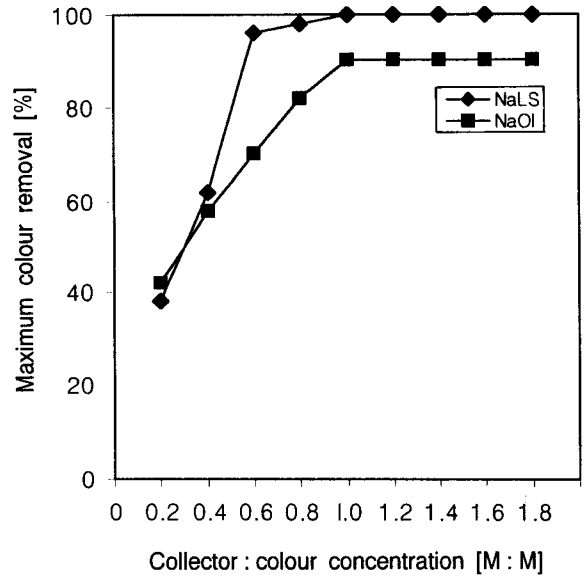


Figure 5. Effect of collector: colour concentration ratio on colour (Basic Yellow 28) removal by flotation. Initial colour concentration; 50 mg/L(1.45×10^{-4} M).

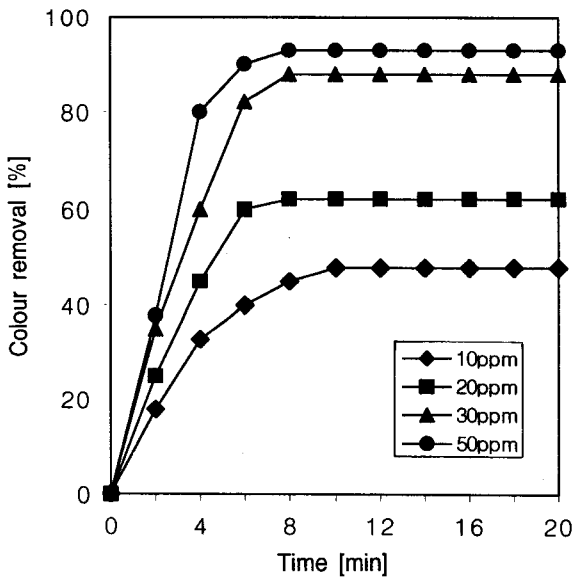


Figure 4. Colour(Basic Yellow 28) removal by flotation as a function of collector concentration[mg/L]. Collector; sodium oleate (NaOI, pH 9.0), initial colour concentration: 50 mg/L(1.45×10^{-4} M), gas flow rate; 100 mL/min.

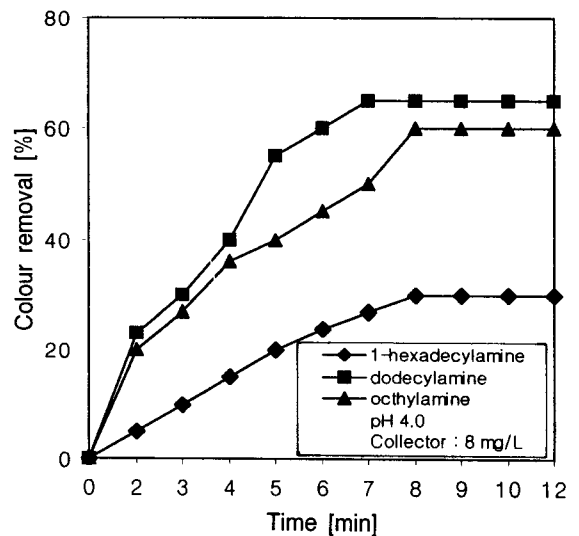


Figure 6. Colour (Direct Orange 31) removal by flotation with various amines as collector.

크게 영향을 미친 반면 pH는 별로 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있었다.

Figure 5에 나타내었듯이 NaLS는 두 인자의 몰비가 0.6에서 96%, 1.0에서 최대 99%까지 제거된 반면, NaOI은 0.6에서 70%, 1.0에서 최대 제거율은 90%로 NaLS가 NaOI보다 색을 완전히 제거하는데 더 효율적이었다. NaLS는 두 인자의 몰비가 0.6~0.7 정도, 즉 색 농도가 50 mg/L일 때 NaLS 투입량은 20~30 mg/L에서 효율적이라는 것을 알았다. 위의 실험결과로부터 수용성인 염료

입자를 소수성으로 유도하기 위해 사용된 음이온 collector를 주입할 경우 column의 상부에서 응집된 침전물이 발생하여 색이 제거된 것으로 보인다.

3.2. 아민류 collector들의 투입량과 용액의 pH에 따른 색 제거율에 미치는 영향

Figure 6에서와 같이 pH 4.0의 수용액에 8 mg/L의 collector를 첨가하는 색 제거 실험에서 octylamine과 dodecylamine을 첨가하였을 때 8분 이내에 최대 제거율은 각각 60% 및 65%로 나타난 반면, 1-hexadecylamine을 첨가한 경우 최대 제거율은 30% 정도로 매우 낮게 나타났다. Figure 7에 나타난 바와 같이 octylamine과 dodecylamine의 경우에는 8분 이내에 최대 제거율이 각각 96%

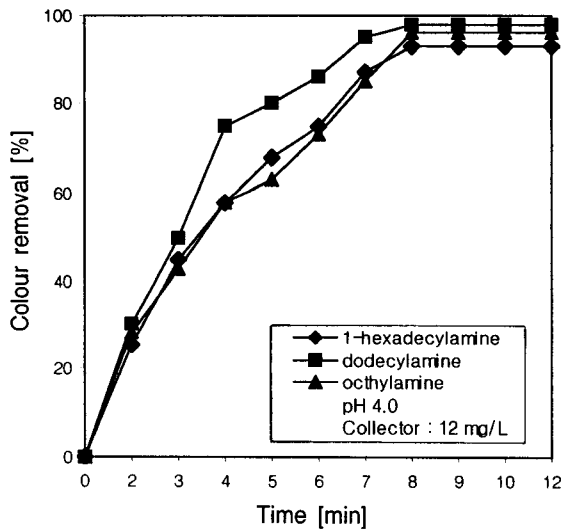


Figure 7. Colour(Direct Orange 31) removal by flotation with various amines as collector.

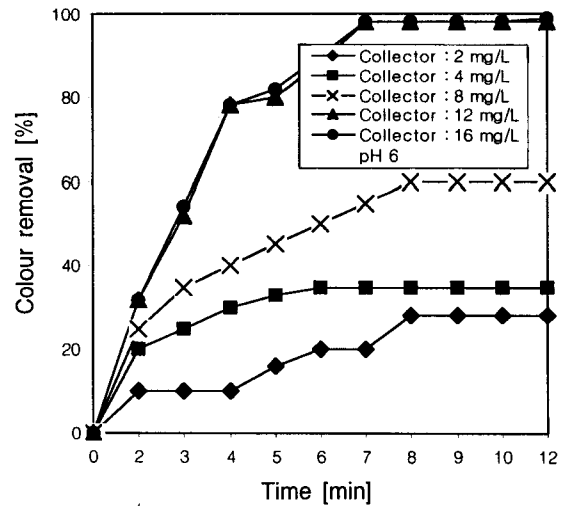


Figure 9. Colour(Direct Orange 31) removal by flotation with dodecylamine.

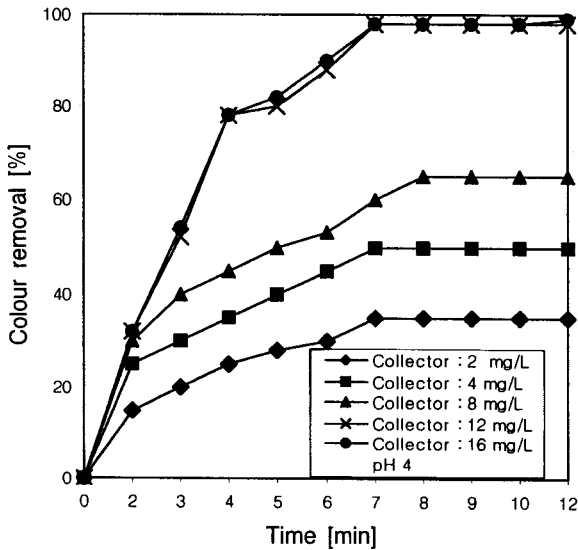


Figure 8. Colour(Direct Orange 31) removal by flotation with dodecylamine.

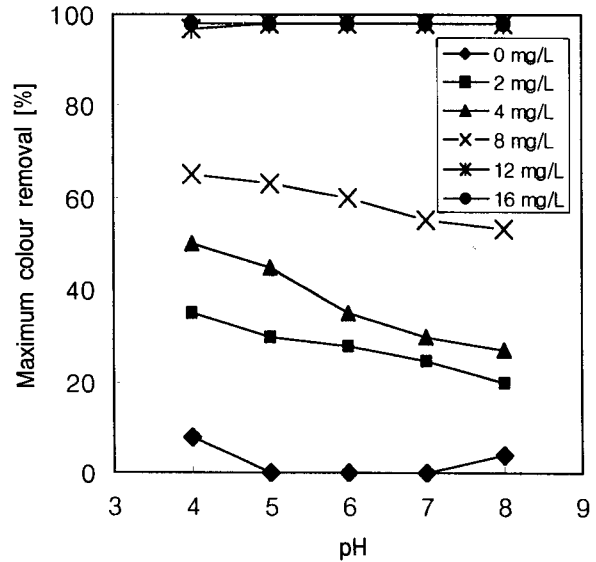


Figure 10. Effects of pH and a dosage of dodecylamine on colour(Direct Orange 31) removal by flotation.

및 98%로 나타났다. 그러므로 동일한 pH 4.0의 용액에 아민류의 투여량을 8 mg/L에서 12 mg/L로 증가시킨 실험에서 색 제거율을 비교하면, octylamine은 60%에서 96%로, dodecylamine은 65%에서 98%로 상당히 증가한 반면, 아민류중 가장 긴 사슬을 가진 1-hexadecylamine을 투여할 때의 제거율은 30%에서 93%로 크게 증가하였다. Figure 6, 7의 실험결과를 토대로 하면 아민류중 가장 색 제거 효율이 좋은 것은 dodecylamine이라 할 수 있으며, 동일한 pH에서 아민류의 투여량이 색 제거율에 큰 영향을 미친 것으로 나타났다. 아민류의 첨가량에 따른 색 제거에 미치는 영향을 보다 세밀히 관찰하기 위해 pH를 4.0으로 일정하게 유지시키고, 색 제거 효율이 가장 우수한 dodecylamine의 투여량을 변화시켜 실험한 결과를 Figure 8에 나타내었다. 투여량이 2, 4 및 8 mg/L일 때 최대 제거율은 각각 35%, 50% 및 65%로 투여량이 증가할수록 증가하였으며, 12~16 mg/L 이상의 많은 양을 첨가할 경우에 최대 제거율이 모두 98% 이상으로 아주 높게 나타나 투여량이 색 제거

율에 커다란 영향을 미치는 것으로 나타났다. 또한 pH 6.0의 용액에서 collector 투여량을 변화시켜 실험한 결과를 Figure 9에 나타내었다. Dodecylamine의 투여량이 2, 4 및 8 mg/L로 증가할수록 최대 제거율은 각각 28%, 35% 및 60%로 증가하였으며, dodecylamine의 투여량이 12~16 mg/L일 때는 모두 최대 제거율이 98% 이상으로 나타났다. Dodecylamine의 투여량이 2, 4 및 8 mg/L이고, 용액의 pH가 4와 6일 때 각각의 제거율 변화는 35%에서 28%, 50%에서 35% 및 65%에서 60%로 pH가 증가할수록 제거율이 감소하였으며, 12 mg/L 이상을 첨가하였을 경우에도 제거율이 pH에 관계없이 모두 98% 이상으로 나타났다. Figure 10에 나타내었듯이 2 mg/L를 첨가하였을 때는 pH가 4에서 8로 증가함에 따라 최대 제거율은 35%에서 20%로, 4 mg/L를 첨가하였을 경우에 50%에서 27%로, 8 mg/L를 첨가할 때는 65%에서 53%로 감소하여 투여량이 2~8 mg/L에서는 색 제거율이 pH에 의존하는 것으로 나타났

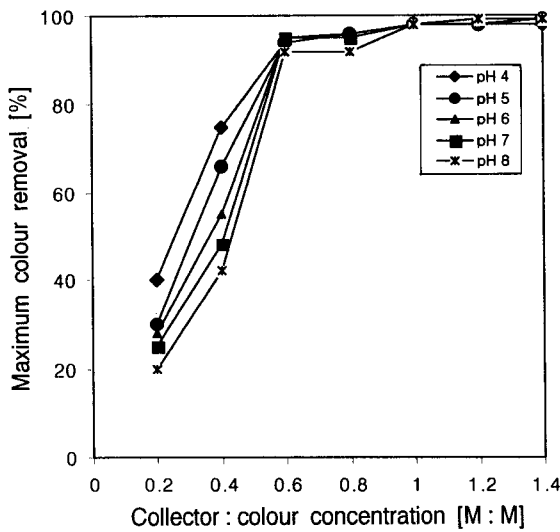


Figure 11. Effect of collector(dodecylamine) concentration on colour(Direct Orange 31) removal by flotation.

고, 12 mg/L 이상을 첨가하였을 때에는 pH에 의존하지 않고 모든 pH 범위에서 98% 이상의 제거율을 나타내었다. Figure 8~10의 결과로 보아 색 제거에 있어서 dodecylamine의 임계투여량(critical dosage)은 12 mg/L라는 것을 알 수 있었고, 임계투여량 이하에서는 색 제거율이 pH에 의존한 반면, 그 이상에서는 pH에 의존하지 않는다는 것을 알 수 있었다. 임계투여량인 12mg/L는 collector와 색농도의 물비가 거의 0.9~1.0에 해당하므로 collector와 direct orange 31(DB)이 $DB + RNH_2 \rightarrow DB-RNH_2$ 의 형태로 반응하여 침전응집되어 색이 제거되는 것으로 생각할 수 있다. Figure 11에 나타나 있듯이 두 물질의 물비가 거의 1.0 이상일 때 모든 pH범위에서 가장 높은 제거율을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

부상공정을 이용한 수용액으로부터 색을 제거하기 위한 실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 음이온 계면활성제인 NaLS를 투여하여 Basic Yellow 28의 색을 제거할 경우에는 투여량이 10~50 mg/L로 증가시켰을 때 제거율은 각각 40~98%로 나타나 collector의 농도에 크게 의존함을 알 수 있었으며, pH의 변화에 대해서는 별로 영향을 미치지 않았다.
- NaLS를 첨가하였을 때 색 제거율은 투여량과 색 농도의 물비가 0.6에서 96%, 1.0에서 99%로 나타났으며, NaOI를 첨가하였을 때는 0.6에서 70%, 1.0에서 90%로 나타났다. NaOI 보다 NaLS를 주입한 경우 색 제거효율이 더 우수하였다.
- 3종의 아민류 계면활성제를 첨가하여 Direct Orange 31의 색을 제거한 실험에서는 dodecylamine이 색 제거 효율이 가장 우수

하였으며, 투여량과 색 농도의 물비가 0.6 미만에서는 pH에 의존하였으나 0.9 이상인 경우에는 pH에 의존하지 않는다는 것을 알았다.

4) Dodecylamine과 색 농도의 물비가 0.9~1.0, 즉 임계투여량인 12 mg/L에서 가장 효율적으로 색이 제거되었다. 이것은 collector와 direct orange 31(DB)이 $DB + RNH_2 \rightarrow DB-RNH_2$ 의 형태로 반응하여 침전 응집되어 색이 제거되는 것으로 사료된다.

감사의 글

본 논문은 1998년도 조선대학교 학술연구비의 지원을 받아 연구되었음.

참 고 문 헌

- I. G. Laing, "The impact of effluent regulations on the dyeing industry". *Rev. Prog. Coloration*, **21**, 56(1991).
- R. Anliker, "Colour chemistry and the environment", *Rev. Prog. Coloration*, **8**, 60(1977).
- S. G. Cooper, "The textile industry, environmental control and energy conservation", Noyes Data Co., Park Ridge, New Jersey (1978).
- W. F. Nolan, "Analysis of water pollution abatement in the textile industry". MSc. Thesis, Clemson University Clemson USA (1972).
- W. G. Kuo, *Water Research*, **26**, 881(1992).
- W. Winiati, et al., "Biological and chemical oxidation treatment of wastewater from a Japanese dyeing and finishing factory", *大阪工業技術試験研究所季報*, **38**, 8(1987).
- E. H. Shinder and J. J. Porter, "Ozone treatment of dye waste", *J. WPCF*, **46**, 884(1974).
- C. P. C. Poon and B.M. Vittimberga, "UV photodecomposition of color in dyeing wastewater", *Proceedings 13th Mid-Atlantic Industrial Waste Conference*, ed. by C. P. Huang, Ann Arbor, MI, 427(1981).
- S. N. Gaeta and U. Fedles., *Desalination*, **83**, 183(1990).
- M. N. Katarzyna, K. K. Malgorzata and W. Tomasz, *Desalination*, **105**, 91(1996).
- S. Sourirajan and T. Matsuura, "Reverse osmosis/ultra-filtration process principles", National Research council Canada, 1(1985).
- S. I. Kim, B. W. Lee and Y. J. Yun, *J. of the Kor. Envir. Sci. Soc.*, **7**, 209(1998).
- S. I. Kim and Y. J. Yun, *J. of the Kor. Envir. Sci. Soc.*, **7**, 74(1998).
- S. I. Abo-Elela, F. A. El-Gohary, H. I. Ali and R. S. Abdel Wahaab, *Environ. Technol. Letts.*, **9**, 101(1988).