

〈研究論文(學術)〉

간수 + 염화일철을 이용한 염색폐수 색도처리에 관한 연구

김만구 · 서명포

감염기술연구소
(2000년 4월 7일 접수)

A Study on Color Treatment of Dyeing Wastewater with Bittern+Iron(II) chloride

M. G. Kim and M. P. Seo

Kabool Research Center, Taegu 703-047, Korea

(Received April 7, 2000)

Abstract—Color removal of dyeing wastewater is becoming more important due to intensive limitation on color unit of effluent water, so this study was to investigate an efficient color removal of dyeing wastewater. We found that bittern+iron chloride(II) inorganic coagulant developed by Kabool research center is much higher than any other inorganic coagulants for color removal. Optimum pH of this coagulant was 10.5 and removed more than 90% for color removal efficiency. The results showed that COD and color unit of effluent water was average 60mg/L and 200~250 units when continuous activated sludge test after coagulation with this coagulant has done. From the results of the experiments, the application of bittern+iron chloride(II) inorganic coagulant can save the operating cost of wastewater treatment plants.

1. 서 론

염색공업은 사용수량이 전산업의 8%를 차지하는 용수 다소비형 산업이라고 할 수 있으며 염색공장에서 배출되는 폐수에서 가장 중요한 인자로는 COD 및 색도문제이다. 염색공업의 발달에 따라 염료는 화학적으로 매우 다양하고 안정하여 종래의 폐수처리 방법으로는 거의 제거되지 않고 그대로 배출되고 있는 실정인데 이들은 생물학적으로 독성을 나타낼 뿐만 아니라 인체에 암을 유발시킨다는 보고도 있다^{1,2)}. 특히 염료로 인한 색도 문제는 수중의 일광투과를 막아 탄소동화 작용을

저해함으로써 수질 생태계에 영향을 미친다. 또한 섬유염색의 염색은 천의 재질에 따라 염색법도 다양하며 염료 및 기타 매염제등도 종류가 달라지기 때문에 작업공정의 가동현황에 따라 수질의 일간변동이 매우 큰 특징을 가진 산업이라 할 수 있다. 그러므로 염색폐수는 성분조성이 복잡하고 수질변동이 크기 때문에 여러 가지 처리법과 그에 대한 조합이 검토되어 왔으나 아직도 정확한 폐수처리 시스템이 정착되지 않고 있는 실정이다. 현재 염색폐수 색도제거에 대한 기존의 처리방법³⁾으로는 응집처리, 활성오니 처리, 흡착처리, 산화처리^{4,5)} 등 여러 가지 방법이 있으나 단독으로는 충분한

처리가 곤란하여 대부분 복합공정으로 처리되고 있는 실정이며 그 중 최근에 오존산화, 활성탄 흡착, 전자빔 처리, 전기분해⁶⁷⁾에 의한 고차처리를 이용한 색도처리가 있으나 처리비용이 많이 들어 소규모가 대부분인 염색공장에서 적용하기에는 아직까지 어려운 상황이다. 가장 경제적인 처리로는 활성오니 처리⁸⁻¹⁰⁾이지만 아직까지 현장적용을 실시한 예는 보고되지 않고 있으며 대부분 실험실 규모의 Pilot test로 끝나고 있다. 가장 보편적으로 현장에서 적용중인 처리방법으로는 무기응집제¹¹⁾에 의한 응집처리 방법으로 응집처리시 사용되는 약품으로는 철, 알루미늄, 간수¹²⁻¹⁴⁾등의 무기응집제를 사용하나 단독으로 색도를 제거하기에는 한계가 있어 대부분 고분자 탈색제¹⁵⁾를 혼용하여 사용하고 있는 실정이다. 염색폐수 처리장에서 가장 보편적으로 사용되는 무기응집제로는 철 계통으로 황산 제2철, 염화 제2철, 황산 제1철, 염화 제1철, 폴리황산 제2철 등이 있으나 황산 제1철 및 염화 제1철은 단독으로 사용하기에는 많은 문제점이 우려되어 2철계통의 무기응집제와 혼용하여 많이 사용하고 있으며 또한 2철 계통의 응집제는 COD 제거율은 양호하지만 색도 제거에는 큰 효과를 얻을 수 없으므로 별도로 색도 제거제를 사용하여 처리한다.

본 연구에서는 색도제거를 주목적으로 갑을기울 연구소에서 조제된 약품과 기존 사용되는 무기응집제와 비교실험을 통하여 각 무기응집제의 처리 효율 등을 검토하였다. 실험에 사용된 간수+염화 제1철의 약품은 기존에 나와있는 무기응집제와는 차별화가 되며 염색폐수처리장에서 다량 사용되고 있는 탈색제 사용을 줄여 폐수처리비 절감에 따른 경제적 이익과 염소계통의 무분별한 탈색제 사용을 줄일 수 있어 방류수역의 수질을 안정화 시킬 수 있을 것으로 판단된다.

2. 실험재료 및 방법

실험에 사용한 응집제는 염화 제1철, 간수, 조제된 약품(간수+염화 제1철)이며 염화 제1철과 간수의 약품성상은 다음과 같다. 염화 제1철의 함량은 평균 28.4%, Cu 0.002%, Zn 0.002%, Pb 0.041%, 비중(20°C) 1.300이었으며 간수의 주성분인 Mg²⁺의 평균함량은 4%, Ca²⁺ 2.5%, K 1.2%,

Na 2.5%, Cl⁻ 1.4, 비중(20°C) 1.16으로 나타났다. 염화 제1철의 함량분석은 한국화학시험연구원서 분석한 data이며 간수는 (주)한주소금 및 본 연구소에서 분석한 data이다. 염화 제1철은 시중에 폐수처리용 응집제로 판매되는 제품이며, 간수는 울산 (주)한주소금에서 NaCl을 정제하고 남은 부산물로서 D시 K염공 폐수처리장에서 1차 화학처리제로 사용되는 약품이다. 본 연구에서 사용한 주응집제는 간수+염화 제1철로 본 연구소에서 조제한 약품으로 염화 제1철과 간수를 부피비로 1:1로 혼합하여 제품을 조제하였으며 실험대상 폐수는 D시 K공장에서 염색후 발생하는 폐수이다. K공장에서 주로 염색하는 천의 재질은 면, T/C, Rayon 계통으로 주로 사용되는 염료는 반응성염료이며, 이는 염색폐수 중 색도제거에 있어서 가장 힘든 염료 중의 하나로 간주되고 있다.⁵⁾ 응집 실험은 용량 500mL 용기에 원수 500mL를 각각 취하여 pH를 조정후 무기응집제를 일정량씩 투입하여 300rpm으로 1분간 급속교반한 후 Polymer(Anion)를 2~3ppm주입하여 50rpm으로 2분간 완속교반하여 flocc을 증대시켜 일정시간 방치한 후 상정수를 취하여 처리효율등을 비교분석하였고 미생물 실험장치로 사용한 반응기의 용량은 3L반응기로서 실험하였고 미생물은 D시 K염공 폐수처리장 포기조 활성오니를 1L정도 반응기에 투입하여 순응시킨 후 1차 무기응집제(간수+염화 제1철)로 처리된 처리수 2L를 pH 7~8로 중화시킨 후 반응기에 투입하여 20Hrs 포기시킨 후 상정수를 대상으로 수질분석을 실시하였다.

염색폐수의 성상이 일별, 시간대별로 변화가 심해 폐수 균일화를 목적으로 시간대별로 폐수를 채취해 실험을 실시하였다. 반응조의 미생물은 평균 2,000~3,000mg/L정도 유지시켜 실험하였고 DO는 2mg/L이상 유지하였다. 미생물 실험은 폐수를 일정량씩 연속주입이 아닌 Repeted-Batch방식으로 폐수를 반응조에 투입하여 처리효율을 파악하였는데 이 방식은 활성오니 처리의 변법으로 염색폐수 성상에 따른 간수+염화 제1철 무기응집제에 대한 미생물 성장변화를 단기간내에 파악하기 적절한 방법인 것으로 사료되어 본 미생물처리방식을 채택하여 실험하였다. 수질분석 항목으로는 COD_{NH}, 색도, MLSS등을 분석하였으며 색도분석은 UV-

spectrophotometer를 사용하였으며 파장은 455nm로 분석하였다. 분석방법은 먼저 색도 표준액을 50, 100, 150, 200, 300, 400, 500으로 조성한 후 흡광도에 따라 검량선을 작성하여 색도를 산정하였으며 기타 분석은 KS분석방법에 준하여 실험하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 무기응집제 종류별 처리효율 조사

무기응집제 종류별 응집실험을 하여 본 결과 Fig. 1, 2와 같은 결과를 알 수 있었다. 염화 제1철의 경우 색도제거율은 간수보다 우수함을 알 수 있었고 COD 제거율은 간수와 간수+염화 제1철과 비슷한 응집처리 결과를 보였다. Fig. 1, 2의 염화 제1철의 응집 pH 조건은 10.0~10.5로 조정하여 실험한 결과이다. Data화 시키지는 않았지만 여러번의 실험결과로 볼 때 염화 제1철 응집실험 시 pH를 7~9로 응집할 경우 응집된 sludge에서 철이 산화되어 처리수의 색도 및 탁도가 높아져 응집효율이 좋지 않다는 사실을 알 수 있었다. 그러나 일반적으로 폐수처리장에서 염화 제1철로 응집처리할 경우 pH 7.0~9.0정도로 응집하는데 이런 조건으로 처리할 경우 처리수 색도 및 철 산화로 인해 후단 미생물처리에 상당한 충격을 주어 적절한 처리가 되지 않을 것으로 사료된다. 응집 pH 10.0~10.5정도로 응집할 경우 sludge에서 철 산화를 방지할 뿐만 아니라 응집처리수의 탁도 및 색도제거가 우수함을 알 수 있었다. 그러나 현장 적용시 철 산화로 인한 포기조 적수발생의 요소가 많아 적용하기에는 많은 어려움이 있는 무기응집제이다. 간수의 경우 주성분은 Mg^{+2} , Ca^{+2} 이온으로 최적 응집조건은 pH 10.5이상 일 경우이며 Fig. 1, 2에서 보는바와 같이 COD 제거율은 타 응집제와 비교할 때 우수하였으나 색도제거에는 염화 제1철이나 간수+염화 제1철보다 효율이 낮다는 것을 알 수 있었다. 간수의 단점으로는 응집시 다량의 약품이 소요되고 색도제거에 한계가 있음을 알 수 있었다. 기존 염색폐수 처리에 대한 색도기준의 강화로 Final 처리에 탈색처리를 하지 않을 경우 색도 방류기준 초과가 우려된다. 간수를 감염공 폐수처리장에 적용할 당시 폐수처리 전문가 및 현장 관리자가 우려했던 사항인 간수중에 포함된 다

량의 Cl^- 이온이 미생물 활성을 저하시켜 폐수처리가 어려울 것으로 생각하였으나 감염공 폐수처리장에서 5년간 적용하여 본 결과 미생물 처리에 별 문제가 없으며 오히려 타 무기응집제를 사용할 경우 보다 양호한 처리수의 수질을 보였으며 그 원인은 간수에 포함된 미량원소로 인한 미생물 성장에 영향을 미친 것으로 사료된다. 조제한 간수+염화 제1철 무기응집제의 처리효율은 간수 및 염화 제1철의 단독 사용효과와 비교하여 볼 때 COD제거율면에서는 비슷한 결과를 보였으며 색도제거율면에서는 간수 단독 사용보다 우수한 결과를 얻을 수 있었다. 응집 pH조건은 염화 제1철의 응집범위인 pH 10.0~10.5로 조정하여 실험하였으며 K염공 염색폐수에 대한 간수+염화 제1철 무기응집제의 응집처리 후 색도제거 효율을 검토하기 위해 폐수 성상별로 응집실험을 하여 본 결과 Fig. 3과 같은 결과를 얻을 수 있었다. Fig. 3에서 보는 바와같이 원수의 색도는 2,150~4,780으로 성상변화가 많음을 알 수 있었는데 간수+염화 제1철 무기응집제로 응집처리된 처리수의 색도는 90~210정도로 일정한 처리효율을 보였다. 이상과 같은 결과에서 무기응집제별 처리에서 비교한 바 간수 및 염화 제1철을 혼합하여 처리하는 것이 색도제거율면에서는 원수대비 90~95%이상의 높은 제거효율이 나타남을 알 수 있었다.

3.2 간수+염화 제1철 무기응집제 최적 pH조사

본 연구소에서 조제한 간수+염화 제1철의 혼합 사용에 대한 최적 pH를 조사하기 위해 응집 pH 조건을 7.5, 8.5, 9.5, 10.5, 11.5, 12.5로 단계별로 조

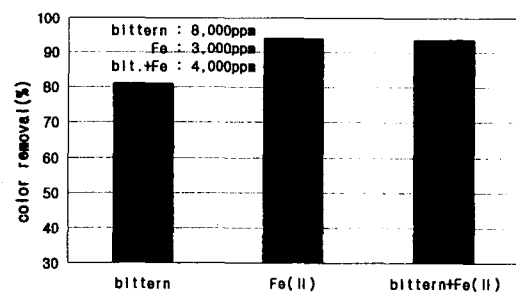


Fig. 1. Average color removal(%) of inorganic coagulants.

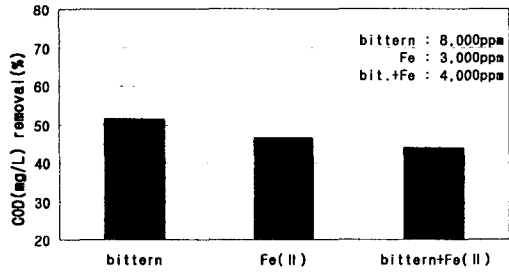


Fig. 2. Average COD removal(%) of inorganic coagulants.

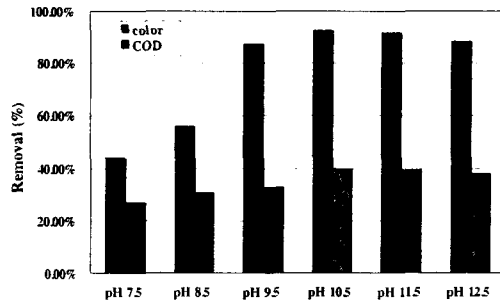


Fig. 4. Effect of pH variation on color and COD(mg/L) removal efficiency(%).

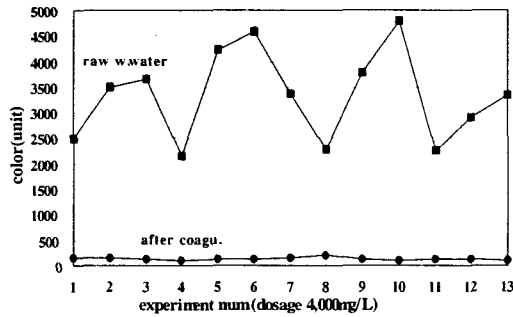


Fig. 3. Effect of bittern + Fe(II) coagulant on color(unit).

정하여 응집실험하여 본 결과 Fig. 4와 같은 결과를 알 수 있었다. 먼저 pH 9.5~12.5로 응집한 결과와 pH 7.5, 8.5로 응집한 결과를 비교하여 볼 때 COD 및 색도제거율면에서는 pH 9.5~12.5가 높다는 사실을 알 수 있었다. 본 응집제의 응집 pH 조건을 9.5이상 알칼리성 조건으로 응집할 경우 양호한 응집처리 효율을 얻을 수 있었으나 그중 가장 우수한 COD와 색도제거 효율을 보인 응집 pH 조건은 10.5인 것으로 나타났다. 따라서 본 무기응집제 응집실험시 최적 pH조건은 10.5임을 알 수 있었다. 실험 data화 시키지는 않았지만 본 응집제에 대한 응집실험시 약품주입량은 폐수의 성상에 따라 변화가 있었으나 평균 4,000ppm정도 주입할 경우 양호한 결과를 얻을 수 있었다. 염색공장에서 배출되는 염색폐수의 pH는 강알칼리성이므로 본 무기응집제의 pH조건과 유사함으로 인해 별도의 pH조정 약품없이 응집처리가 가능하므로 염색폐수 응집처리에 경제적인 응집제임을 알 수 있었다.

3.3 미생물처리 결과

미생물 실험대상 폐수로는 먼저 본 연구소에서 조제한 약품(간수+염화 제1철)으로 1차 응집처리한 처리수를 미생물 반응조에 투입하여 실험하였으며 미생물 실험결과에 따라 현장적용 가능한 약품인지를 검토하여 보았다. 또한 본 미생물 실험은 1철 단독으로 사용할 경우 문제점으로 인식되고 있는 적수발생 요소가 있는지를 확인하기 위해 약 2개월 가량 미생물 실험을 진행하여 처리결과를 관찰하였다. 미생물 실험은 연속주입이 아닌 Repeated-Batch방식을 사용하였으며 본 방식은 SBR방식과 유사하며 폐수의 성상에 따라 미생물의 활성을 관찰하기에는 좋은 방법인 것으로 판단되어 본 처리방식을 채택하여 실험하여 보았다. 그 결과 Fig. 4, 5에서 보는 바와 같이 염색폐수의 성상이 일별로 많은 변화가 있음을 알 수 있었다. 또한 처리조건은 미생물 처리전 간수+염화 제1철 무기응집제를 평균 4,000ppm주입하고 pH를 10.0~10.5정도로 조정한 후 응집하였으며 응집처리된 상정수를 pH 7~8.0으로 중화시킨 후 미생물 반응조에 투입하여 관찰하였다. 그 결과 미생물 처리후의 COD, 색도결과를 볼 때 COD 평균 60mg/L, 색도 250정도로 안정적인 처리를 보였다. 이 과정에서 응집처리된 1차 처리수의 색도보다 미생물처리수의 색도가 높아진 원인을 알 수 있었는데 이는 미생물대사로 인한 처리수의 색도증가와 미반응된 철이 산화되어 처리수의 색도가 증가한 것으로 판단된다. 그러나 1철 단독으로 사용할 경우 문제가 되는 포기조 미생물 및 처리수의 적수발생 요인과 같은 현상은 발생하지 않았으며 본

미생물 처리방법을 현장과 동일한 연속주입 방법으로 현장에 적용할 경우 포기조의 적절한 미생물량을 조절한다면 본 미생물 실험결과보다 COD 제거율에 있어서 다소 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.

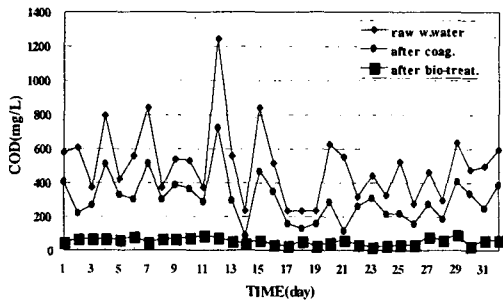


Fig. 5. Results of continuous test on COD (mg/L).

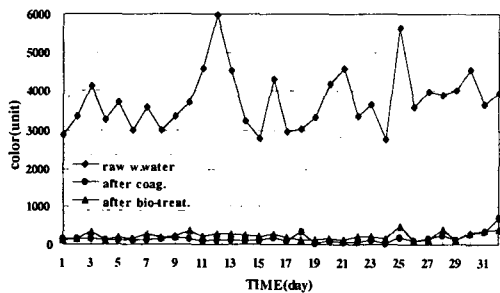


Fig. 6. Results of continuous test on color(unit).

4. 결 론

염색폐수의 색도제거 방법으로 기존 폐수처리장에서 사용하고 있는 약품으로는 철, 알루미늄, 간수등의 무기응집제로 1차 응집처리하여 색도제거를 하고 있으나 단독으로 색도제거를 하기에는 한계가 있고 처리효율이 좋지 않았다. 그러므로 본 연구소에서 염색폐수 색도제거를 위해 간수와 염화 제1철을 혼합하여 새로운 무기응집제를 개발하였으며 본 약품이 염색폐수 색도제거용으로 적합한 약품인지를 검토하여 본 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

실험결과에서 나타난 바와 같이 본 무기응집제의 최적 pH조건은 10.5, 주입량은 폐수의 성상에

따라 변화가 있었으나 평균 4,000ppm정도 주입하여 응집처리한 결과 색도제거율은 90%이상 높은 제거효율을 보였으며 미생물 처리후 COD는 평균 60mg/L로 양호한 처리수질 결과를 보였다. 본 무기응집제에 포함된 염화 1철 사용으로 인한 포기조 및 방류수에 적수발생과 같은 현상이 우려되었으나 약 2개월 가량 미생물 실험한 결과 포기조 미생물 및 방류수에 적수발생과 같은 문제는 발생하지 않았으며 본 조제된 무기응집제를 현장에 적용할 경우 문제가 없다는 것을 알 수 있었다. 본 무기응집제는 기존에 나와있는 무기응집제와 비교하여 불 때 첫째, 색도제거가 우수한 응집제임을 알 수 있었고, 둘째, 시중에 나와있는 응집제와는 차별화가 되며, 셋째, 가격면에서 다른 무기응집제와 비교하여 불 때 경쟁력이 있으며, 넷째, 처리후 색도가 방류기준에 적합하여 기존 염색 폐수처리장에서 색도제거용으로 많이 사용되고 있는 탈색제 사용을 대폭 절감 할 수 있으며, 다섯째, 폐수 처리비 절감은 물론 무분별한 탈색제 사용으로 인한 방류수역의 수질악화를 줄일 수 있을 것으로 사료된다. 본 연구소에서 실험한 미생물 처리방법 즉 Repeated-Batch방식을 현장과 동일한 연속주입 방식으로 현장에 적용할 경우 포기조 미생물량 조정 즉 SRT 조정을 일정하게 유지시켜 운전한다면 연구소 미생물 실험결과보다 COD 제거율에 있어서 다소 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.

참고문헌

1. U. Meyer, *FEMS/Symp.* **12**, 371(1981).
2. T. Leisinger and W. Brunner, *Biotechnology*, Weinheim, Federal Republic of Germany, **8**, 497(1986).
3. 松田 照夫, *染料と薬品(日本)*, **40**(11), 283 (1995).
4. D. G. Oh and T. I. Yoon, *J. of KSEE*, **13**(2), 123(1991).
5. W. G. Kuo, *Wat. Res.*, **26**(7), 881(1992).
6. C. W. Darlymple, "Electrocoagulation of Contaminated Waters", *Environmental Restoration*, 13.
7. Jinping Iia, J. Y, J. L, W. W., *Wat. Res.* **33**(3),

- 881(1999).
8. W. Zhon, and W. Einmermann, *FEMS Microbial. Lett.*, **107**, 157(1993).
 9. D. G. Mou, K. K. Lim, and H. P. Shen, *Biotech Adv.*, **9**, 613(1991).
 10. L. C. Morais and O. M. Freitas, *Wat. Res.*, **33**(4), 979(1999).
 11. 곽 중운, “무기응집제의 특성과 수처리 응용”, *첨단환경기술*(1998).
 12. 이 상일, “ Mg^{2+} 을 이용한 알칼리성 산업폐수 처리” 과학기술처, 환경처 기술보고서, 92-B-92.
 13. G. M. Ayoub, F. Merhebi, A. Acra, M. EL., and B. Koopman, *Wat. Res.*, **34**(2), 640(2000).
 14. B. H. Tan, T. T. Teng, and A. K. Mohd Omar, *Wat. Res.*, **34**(2), 597(2000).
 15. 정 인수, “수처리용 응집제의 기술개발과 특허 동향”, *첨단환경기술*, 121(1998).