

안료폐수의 탈색연구

이병규 · 조성웅

울산대학교 토목환경공학부

(1999년 9월 3일 접수, 1999년 11월 26일 채택)

Color Removal of the Wastewater containing the Pigments using Wastewater Treatment Technologies

Byeong-Kyu Lee · Sung-Woong Cho

Dept. of Civil and Environmental Engineering, University of Ulsan

ABSTRACT

Various wastewater treatment technologies were applied for decolorization and disposal of the wastewater containing the pigments, which consist of Lake Red C(Barium) or/and Lithol Rubine(Calcium) pigments.

In an application of ozonation COD_{Mn} was generally decreased with an increase of amounts of ozone applied, however, the decolorization effect was not that good except for Lithol Rubine series.

In an application of Fenton oxidation and electrochemical process, a good COD_{Mn} removal effect for all the pigment wastewater and a slight decolorization effect for a part of Lithol Rubine series were observed.

In an application of ultra filtration(UF) and reverse osmosis(RO), an excellent COD_{Mn} removal and decolorization(almost 100%) effects of all the pigment wastewater were observed. Thus the water treated by the UF and RO could be reusable and thus save operating costs of the pigment manufacturing plants.

Key Words : Decolorization, Wastewater, Pigment, Treatment Technology, COD_{Mn}

요약문

Lake Red C(바름) 계열 및 Lithol Rubine(칼슘) 계열의 안료나 이들의 혼합물이 포함된 안료폐수에 대하여 여러 가지 폐수처리 및 탈색기법을 적용하였다.

우선, 오존처리법에서는 전체적으로 오존주입량 증가에 따른 폐수의 COD_{Mn} 감소는 다소 있었지만 일부의 Lithol Rubine 계열을 제외하고는 탈색효과는 아주 미미하였다.

Fenton 산화법 및 전기분해법의 적용에 있어서는 폐수시료 모두 좋은 COD_{Mn} 감소효과가 있었고 일부의 Lithol Rubine 계열 안료폐수의 색깔제거 효과도 관찰되었다.

UF와 RO를 이용한 막분리법의 적용에서는, UF 자체만 적용한 여기에 경우에도 상당한 COD_{Mn} 제거효과가 있었고, 약간의 색깔 제거효과가 있었다. UF 적용후 여기에 RO를 적용하였더니 방류수 기준을 충분히 만족할 수 있을 정도로 아주 우수한 COD_{Mn} 제거효과가 관찰되었다. 또한 색깔제거 측면에서도 거의 100%의 색도제거가 확인되었고, 처리수의 pH도 중성에 가까워서 이를 재활용할 수도 있을 것으로 판단된다.

주제어 : 탈색, 폐수, 안료, 처리기술, COD_{Mn}

1. 서론

수질기준의 지속적인 강화와 기업체의 꾸준한 노력에도 불구하고 산업폐수로 인한 수질오염은 계속되고 있다. 특히, 염료나 안료의 생산과정에서 색깔을 띄는 물질들이 많이 발생되어 폐수로 유입되어 폐수의 색상회복(Decolorization)에 많은 어려움을 겪고 있다.¹⁻³⁾ 여러 폐수 처리장치를 거치면서 수처상의 수질은 방류수 기준을 만족하더라도 방류수의 짙은 색깔로 인한 주민들의 민원이 끊이지 않고 있다. 또 짙은 색깔의 방류수에 포함된 물질로 인해 햇빛이 차단되어 수생식물의 생태계에도 큰 악영향을 끼칠 수 있다. 많은 염료나 안료의 생산공장에서는 색상회복을 위해 여러 가지 화학물질을 첨가하여 사용하고 있다.⁴⁾ 그러나 색깔회복을 위해 첨가된 화학물질들이 다른 폐수처리과정의 정상적인 운전에 지장을 초래하고 있고, 또 이들 화학물질에 대한 구입비도 날로 증가하여 기업의 경제적 어려움을 가중시키고 있다.

고농도, 난분해성의 염색 및 안료폐수의 처리에는, 공장내에서 발생한 폐수전체를 통합하여 처리하는 Total-Treatment System을 적용하기에는 비효율적이고 많은 문제점이 있다. 그래서 염색 및 안료폐수의 처리에는 각 공정과 설비에서 발생하는 오염

물질을 적절히 구분하고, 폐수의 성질에 따라 각각의 성분들을 적당한 상태로 분리해서 처리하는 Local-Treatment System을 적용하는 것이 더 바람직하다고 볼 수 있다. 즉, 염료 및 안료의 종류와 공정에 따라 알맞는 탈색 및 탈취처리 기술을 도입할 필요가 있다고 하겠다. 이러한 관점에서 본 연구는 기존에 개발된 폐수처리기술, 특히 염색폐수의 탈색에 적용되던 오존산화법, Fenton 산화법, 한외여과법(UF), 역삼투법(RO), 전기분해법 등을 안료폐수의 탈색에 적용한 연구이다. 이러한 기술들의 색깔제거효과, COD_{Mn} 제거효과, 그리고 각 기술간의 경제성 분석을 통하여 경제적 어려움과 폐수의 색깔로 인한 민원에 시달리고 있는 안료 제조업체에 효과적인 탈색기술을 보급하고자 한다.

2. 탈색기술의 종류

실제 폐수의 탈색은 화학적, 물리적, 전기적인 복잡한 작용으로 이루어지는데, 지금까지 제안된 많은 폐수의 탈색기술을 Table 1에 나타내었다.^{5,6)} 기존의 탈색기술을 요약해 보면, 특정 착색물질에만 적용되거나, 착색물질에 따라 초기비용 또는 운전비용이 많이 들고, 탈색 효율에 대한 명확한 보증이 없으

Table 1. Various technologies for decolorization of wastewater

Method Classification	Decolorization Technology
Chemical Method	Chlorine Oxidation
	Chlorine Oxidation - UV
	Fenton Oxidation
	O ₃ Oxidation
Physical Method	Filtration
	Plain Sedimentation (Plain Flotation)
	Pressure Flotation
Physico-Chemical Method	Flocculation (Sedimentation or Flotation)
	Adsorption : Granule Activated Carbon
	Ion Exchange Reaction
	Reverse Osmosis
	Electrodialysis, Electro Catalysis, Electro Neutralization, Potential Difference
Biological Method	Activated Sludge
	Anaerobic Digestion
	Trickling Filter, Lagoon Method

며, 기술적으로 확립된 내용이 적다고 할 수 있다. 본 탈색 연구에서 적용하였거나 최근에 개발되고 있는 새로운 탈색기술의 특성을 요약하면 다음과 같다.

첫째로, 오존산화법을 들 수 있다.⁷⁻⁹⁾ 오존(O₃)은 산화전위가 2.07 Volt로서 강력한 산화력을 가지고 있고, 처리 후에 슬러지 발생이나 2차 오염이 적고, 자동화 설비가 용이한 특징을 가지고 있다. 따라서 유기물의 분해와 살균, 냄새제거, ABS 및 페놀의 제거, 그리고 폐수에 포함되어 있는 색도의 제거에도 널리 이용되고 있다.

둘째로는, Fenton 산화법을 들 수 있다.^{1,2)} Fenton 산화법은 H₂O₂와 철이온의 공존상태에서 이들을 반응시키면 강력한 산화가 일어나는 현상을 이용하는 방법으로 H₂O₂는 철이온(Fe₂(SO₄)₃, FeSO₄ · 7H₂O)과 반응하여 강력한 산화작용을 나타내는 OH Radical을 발생시킨다. 발생된 OH Radical은 폐수 중에 존재하는 유기물과 색도 유발물질을 공격하여 유기물의 결합을 파괴시켜 최종적으로 색도가 제거된 양호한 처리수를 얻게 된다.

세 번째, 막분리법에 의한 처리를 들 수 있는데,^{1,2)} 일반적으로 폐수처리에 사용되는 막분리법의 종류 및 기능을 Table 2에 나타내었다. 막분리 공정은 상변화를 수반하지 않는 분리법으로 분리 대상물질의 화학적 변화가 없는 특징을 가지고 있다. 따라서, 막소재의 물리·화학적 기능과 화학적 친화성에 따라 입자 크기별 분리 또는 특정화합물의 분리가 가능하다. 특히, 막분리를 통한 처리수는 SS가 1.5 mg/ℓ 이하를 나타내며, 색도는 거의 99%이상 제거가 가능하므로, 완전한 탈색효과를 기대할 수 있다.

네 번째로, 전자빔에 의한 처리법을 들 수 있다.^{10,11)} 전자빔에 의한 폐수처리는 전자빔의 조사(irradiation)를 통해 폐수 속에 존재하는 오염물질을 산화하여 분해시키는 방법이다. 빠르게 가속된 전자를 화학물질에 충돌시키면 고에너지 준위를 갖는 전자에 의해 또는 이때 발생하는 반응성이 큰 Radical에 의해 분자간 결합이 끊어지거나 새로운 결합이 형성되므로써 색도가 제거된다. 전자빔 처리법은 유기물질의 농도가 비교적 낮은 경우의 탈색 또는 살균 등의 목적에 주로 적합하다. 최근에는 각종 염색폐수의 탈색 처리에도 전자빔 처리법이 응용되고 있다.

그 외의 색도 제거방법으로는, 응집처리법, 활성탄을 이용한 흡착 처리법, 미생물의 흡착을 이용한 미생물처리법, 유기계 및 무기계 흡착제를 이용하는

Table 2. Classification of membrane separation

Classification	Size of Membrane (μm)	Operating Pressure (psi)	Materials for Separation
Microfiltration (MF)	0.1 ~ 10	1 ~ 25	Suspended Solid
Ultrafiltration (UF)	0.001 ~ 0.02	25 ~ 200	Suspended Solid
Reverse Osmosis (RO)	0.0005 ~ 0.002	200 ~ 1,000	Ionic Matter

방법, 차아염소산 나트륨(NaClO), 아염소산나트륨(NaClO_2), 이산화염소(ClO_2) 등을 이용한 산화처리법, 그리고 일반 여과처리법 등이 있다. 이러한 색도 제거방법은 각 공정마다 독특한 장·단점을 가지고 있으므로, 염색 또는 안료폐수의 색도 제거시 그 상황에 알맞은 적절한 방법을 적용해야 할 것이다.

3. 실험장치 및 방법

3.1. 폐수의 특성과 조제

연구에 사용된 네 가지 안료폐수의 특성을 요약하면 다음과 같다. 폐수시료 A는 Lake Red C (바륨) 계열(C.I. Pigment Red 53:1)의 안료를 포함하는 폐수로서 색도는 4,037도였으며, 폐수시료 B는 Lithol Rubine(칼슘) 계열(C.I. Pigment Red 57:1)의 안료를 포함하는 폐수로서 색도는 5,628도였다. 또 폐수시료 C는 시료 B와 같은 Lithol Rubine(칼슘) 계열(C.I. Pigment Red 57:1)의 안료를 포함하지만 중간과정과 첨가 물질이 다소 다른 것으로서 색도는 10,217도였다. 연구대상 안료공장에서는 실제로 안료폐수를 A : B : C = 2 : 1 : 1로 혼합하여 폐수처리 및 색도제거를 실시하고 있었기에, 그 혼합비율로 혼합폐수 시료 Mix를 제조하였다.

3.2. 실험항목 및 분석법

3.2.1. 수질분석 및 색도측정방법

수질분석을 위해 사용된 COD_{Mn} 분석은 수질오염 공정시험법(과광간산칼륨법, COD_{Mn})에 따라 분석하였고, pH는 pH-meter를 이용하였다. 색도 분석은 수질오염 공정시험법(ADMI : American Dye Manufactures Institute법)에 따라 분석하였는데, 색도의 측정은 시각적으로 보아 눈에 보이는 색상에 관계없이 단순색도차 또는 단일색도차를 계산하는 아담스-니켈슨(Adams-Nickerson)의 색도공식을 근거로 하였다. 예를 들면, 육안으로 두 개의 서로 다른 색상을 가진 A, B가 무색으로부터 같은 정도로 색도가 있다고 판정되면, 이들의 색도값(ADMI

값)도 같게 된다. 색도 표준원액(500도/mL)은 염화백금산 칼륨(K_2PtCl_6) 1.246g(백금으로서 0.5g에 해당)과 염화코발트($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 1.0g(코발트로서 0.25g에 해당)을 염산 200mL와 물에 녹여 정확히 1,000mL로 한다. 색도 1도(unit)라 함은 1 mg as Pt/ℓ를 의미하는데, 본 실험에서 500도는 500mg/ℓ 또는 500ppm이 된다. 광전분광 광도계를 이용하여 10분할법으로 선정된 각 파장에서 검액과 각각의 농도별 색도표준액의 투과율(%)을 측정하였다. 다음으로 각 표준액의 색차값과 보정계수를 구하고, 시료의 색차값을 구한 후 색도를 계산하였다.

3.2.2. 오존접촉 실험

오존발생장치는 (주)원전기술개발에서 제작한 소형 오존발생기를 이용하였으며, 오존을 발생시키기 위해 순산소나 압축공기를 이용할 수 있도록 하였다. 실험장치는 접촉조(내경 6cm, 길이 100cm, 부피 2.5ℓ), 오존발생장치, 오존발생기, 산소탱크, 질소탱크, 공기압축기 등으로 구성되어 있다. 사용된 오존의 농도측정은 오존을 요오드화칼륨(KI) 수용액에서 반응하여 유리되는 요오드(I_2)를 티오황산나트륨($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)으로 적정하여 오존의 농도를 구한다. 연구 대상 폐수(A, B, C, Mix)에 분당 9.3 mg/ℓ의 오존을 주입하는 방법으로 오존을 접촉시켰다. 오존접촉 전후의 색도, COD_{Mn} 및 pH를 각각 분석하였고, 오존접촉후의 시료에 대한 석도분석은 부유물질을 제거한 후 색도분석을 수행하였다.

3.2.3. Fenton 산화실험

Fenton 산화는 대개 산성조건하에서 산화가 잘 일어나므로, 가장 효과적인 pH를 우선 결정하였다. 적정 pH를 결정하기 위해 황산 99%와 NaOH 50%를 사용하였고, pH 변화에 따른 COD_{Mn} 값을 분석하였다. 산화제로서는 H_2O_2 35% 액체를, 촉매제로는 $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 분말을 사용하였다. COD_{Mn} 값과 색도변화값을 바탕으로 적정 산화제 투입농도와 촉매제 투입농도를 결정하였다. 적정 pH와 적정 산화제, 촉매제 농도가 결정된 후 Fenton 반응을 시켰다. 보통 Fenton 산화는 20분내에 종결

되므로, 금속교반을 30분간 실시한 후 잔류 H_2O_2 를 없애기 위해서 1시간 동안 완속교반으로 반응하였다. 교반이 끝난 다음 중화를 시켰고, 약간의 고분자 응집제(5ppm)를 사용하여 응집시킨 다음 침전을 시켰고, 침전시킨 처리수의 상등액을 취하여 COD_{Mn} , pH 및 색도를 분석하였다.

3.2.4. 전기분해 실험방법

본 연구에 사용된 전기분해를 이용한 산화-환원법은 전처리 시스템과 고도처리시설의 일부를 병행하여 연속장치로 실험하였다. 분해조와 부상조로 되어 있는 전처리 시설에서 철과 알루미늄 전극이 소모되는 가운데 오염물질들을 전기분해 시켰다. 분해조는 원형 파이프 형태로 되어있는데, 외통은 스테인레스였고 내통은 Fe 봉과 Al 봉으로 구성하였다. 전해조에 연결되어 있는 부상조에서 오염물질들을 제거하였다. 전해부상과정에서 부유물질들은 거품형태로 모아졌고 휘발성 물질들은 증발시켰다. 그리고 미세 거된 오염물질들은 침전조에서 침전시켜서 분리하였다. 본 실험에 사용된 고도처리시설로는 자화기, 전해활성탄조 및 제오라이트조가 사용되었고, 전원 공급은 D.C. Power Supply 시스템을 이용하였다. 산화조의 원통내부에 수소화 촉매 전극으로는 니켈을 사용하여 액상전해시에 수소를 활성화시켜 환원 작용을 하게 하였다. 음전극으로는 PbO_2 -니켈을 사용하여 수소(H_2)를 발생하도록 하였고, 양전극으로는 신소재 금속기판에 백금족 산화물을 장착한 백금산화전극을 사용하여 양극에서 많은 양의 산소(O_2)가 발생되도록 하였다. 환원조(제오라이트조)의 내부는 천연 제오라이트를 소성가공하여 만들었다. 소성된 제오라이트조에 전기를 통하게 할 때 이온 교환 반응을 일으키면서 환원반응이 진행되도록 하였다.

3.2.5. 한외여과(UF) 및 역삼투(RO) 실험

침적형 부상분리 장치를 이용하여 여과실험을 실시하였는데, 실험에 사용한 초여과막은 BMF (Back-wash Micro Filter)로 pore size가 $0.01\mu m$ 로 UF와 거의 비슷한 것을 사용하였다. 보통 Lab Scale Pilot 실험에서는 사용된 초여과막에 손상을 주지 않으면서 효과적인 Filtering이 일어날 수 있는 기

본 운전압력이 10~20mmHg 정도였는데, 본 연구에서는 물량을 고려하여 20mmHg의 운전압력에서 여과실험을 실시하였다. 사용된 시스템의 역삼투를 위한 실험온도는 20~25℃가 적절하였는데, 온도가 높을수록 투과율이 높아지므로 최대효율을 위해 25℃에서 실험을 하였다. 운전압력은 소량의 물로도 실험이 가능한 정수지 Module을 사용하였다. 이때 TDS가 100ppm일 때 1psi 정도의 삼투압을 갖기 때문에 더 큰 압력으로 밀어주기 위해서 운전압력을 $6 kg/cm^2G$ 으로 하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 오존(O_3)에 의한 탈색

오존산화에 의한 연구대상 안료폐수에 대한 처리 결과(COD_{Mn} , 색도, pH변화)를 Table 3에 요약하였다. 전체적으로 오존의 농도(접촉시간)가 증가할수록 대체로 색도와 COD_{Mn} 가 점차 감소하였다. 그러나 각 시료마다 매우 독특한 오존처리 특성을 보였다.

Lake Red C(바름)계 안료폐수(A)와 Lithol Rubine(칼슘)계 안료폐수(B, C) 모두가 10분간의 오존접촉에서 색도가 원폐수보다 오히려 증가하였다. 이는 첨가물의 종류와 특성 때문으로 오존에 의한 산화처리에서 첨가물의 분해에 의한 일시적인 색도증가가 관찰된 것으로 판단된다. Lake Red C(바름)계 안료폐수의 경우에는 10분 이후부터 40분까지의 오존접촉에서는 색도가 감소하다가 40분 이상의 오존접촉에서는 오히려 색도가 증가하여 원폐수보다 더 짙은 색도를 나타내었다. 이것으로 보아 Lake Red C(바름)계 안료폐수는 오존에 의한 탈색 효과는 거의 없는 것으로 판단할 수 있다.

한편, 첨가물과 제조공정은 다소 다르지만 둘 다 Lithol Rubine(칼슘)계열인 안료폐수 B와 C의 경우, 오존접촉 10분 이후부터는 접촉시간(또는 오존접촉량)이 증가할 때 폐수의 색도는 감소하였다. 안료폐수 B와 C의 원수의 수질 분석에서, 시료 B의 경우 COD_{Mn} 이 1,980mg/L이었고 색도는 5,628도였지만, 시료 C의 경우 COD_{Mn} 이 682mg/L이고 색

Table 3. COD_{Mn}, decolorization, and pH as a function of ozone contact time

Sample	Ozonation time(min)	COD _{Mn} (mg/ℓ)	Color (degree)	pH	Sample	Ozonation time(min)	COD _{Mn} (mg/ℓ)	Color (degree)	pH
A	Untreated(0)	2295	4037	8.62	B	Untreated(0)	1980	5628	6.44
	10	2228	7376	8.45		10	1386	7672	6.56
	20	2068	5517	8.48		20	814	4853	4.68
	30	1584	4243	8.40		30	716	4090	4.16
	40	1135	4235	8.34		40	594	3287	4.09
	50	1056	4706	8.26		50	471	2897	3.77
	60	970	4920	8.20		60	439	2554	3.38
C	Untreated(0)	682	10217	6.80	Mix (A:B:C= 2:1:1)	Untreated(0)	1547	8842	8.58
	10	669	10439	7.02		10	1163	8163	8.45
	20	594	9472	6.80		20	871	7901	8.30
	30	462	6698	6.43		30	842	7471	8.19
	40	423	4723	6.48		40	823	7304	7.95
	50	387	2070	6.01		50	763	7083	7.86
	60	244	972	5.50		60	742	6718	7.63

도는 10.217도였다. 각 안료제조 업체에서 고유하게 첨가한 첨가물과 특별한 공정에서 함유된 물질 등(수십 ppb 정도의 방향족 및 클로린계 화합물 등)에 따라 원안료폐수의 COD_{Mn}은 3배 이상 차이가 나타났고 색도도 거의 2배 정도 차이가 났다. 또 원수의 색도는 COD_{Mn}보다는 첨가물이나 제조공정에 훨씬 많이 좌우됨을 알 수 있었다. 60분간의 오존 접촉 후 처리수의 수질 분석에서, 시료 B의 경우 COD_{Mn}이 439mg/L이었고, 색도는 2,554도였고, 시료 C의 경우 COD_{Mn}이 244mg/L이고 색도는 972도였다. 즉, 60분간의 오존접촉에서 원수와 비교하여 시료 B의 경우 약 79%의 COD_{Mn} 감소와 55%의 색도 감소가 이루어진 반면, 시료 C의 경우 약 64%의 COD_{Mn} 감소와 약 90% 이상의 색도 감소가 이루어졌다. 똑같은 오존처리를 하더라도 COD_{Mn}이 감소하는 정도와 색도가 감소하는 정도가 아주 많이 달랐는데, 이는 오존처리에 있어서 Lithol Rubine(칼슘)계 안료폐수의 색도감소는 원폐수의 COD_{Mn}의 감소보다는 첨가물이 오존에 반응하는 정도에 따라 주로 의존한다고 판단된다. 또 안료폐수 C의 경우 오존처리 전후에 pH 변화가 별로 없지만, 안료폐수 B의 경우 오존처리 후에 처리수가 3.38 정도로 상당히 산성화되었다. 따라서 처리수의 pH 조절이 필요하다. Lithol Rubine(칼슘)계 안료폐수의

오존처리결과를 요약하면, 색도 제거정도와 pH 변화는 첨가물에 따라 다르지만 상당한 탈색효과가 있다고 판단된다.

연구대상 안료공장에서는 실제로 안료폐수를 A : B : C = 2 : 1 : 1로 혼합하여 폐수처리 및 색도제거를 실시하고 있었다. 그러나 이러한 혼합시료(Mix)에 대한 오존산화처리에서는 오존 접촉시간에 따른 색도의 변화가 수치상으로 약간 있지만 싹 좋은 효과를 나타내지는 못했다. 이는 혼합 시료의 50%가 안료폐수 A를 포함하고있고, A 폐수의 경우에서 오존 접촉시간에 따른 색도 변화효과를 관찰하기가 어려웠던 결과와 거의 일치한다고 볼 수 있다. 따라서 연구 대상 안료공장에서 안료폐수를 혼합하여 탈색처리하던 기존의 방법은 오존을 이용한 산화처리에는 적합하지 않은 것으로 확인되었다.

4.2. Fenton 산화법에 의한 탈색

Fenton 산화에 있어 일반적으로 pH 산성조건하에서 산화가 잘 일어난다고 알려져 있다. 그래서 안료폐수 시료의 pH를 2에서 6까지 변화시켜 보았을 때, pH 2에서 3 및 4로 갈수록 COD_{Mn} 값은 점점 증가하였고, pH 5와 6에서는 침전이 불량하였다. 그러므로 pH 2에서 COD_{Mn} 감소효과가 가장 큰 것

으로 관찰되었다. Table 4는 COD_{Mn} 감소효과가 가장 큰 산성조건(pH 2)에서의 Fenton 산화실험, 즉 적정 H₂O₂와 Fe(SO₄)₃ · 18H₂O의 투입량 변화에 따른 COD_{Mn} 변화를 나타내고 있다.

H₂O₂가 12,800 ppm 및 Fe(SO₄)₃ · 18H₂O가 32,000 ppm에서 Lake Red C(바륨) 계열 안료폐수 A 시료를 제외한 나머지 안료폐수 모두가 COD_{Mn} 값이 가장 낮은 값을 보였다. 그러나 H₂O₂와 Fe(SO₄)₃ · 18H₂O를 너무 고농도로 투입해야 하고, 투입량에 비하여 COD_{Mn} 감소효과는 그렇게 좋지 않았다. 그러므로 실제로는 H₂O₂가 6,400ppm 및 Fe(SO₄)₃ · 18H₂O가 16,000ppm에서 연구대상 안료폐수 모두가 낮은 COD_{Mn}값을 보여주는 조합이라 판단된다. 그래서 H₂O₂의 투입농도를 6,400 ppm으로 고정하고 Fe(SO₄)₃ · 18H₂O를 14,000, 16,000, 그리고 18,000ppm으로 변화하면서, 또 Fe(SO₄)₃ · 18H₂O를 16,000ppm으로 고정하고 H₂O₂의 투입농도를 5,800, 6,400, 그리고 7,000 ppm으로 변화하면서 COD_{Mn} 변화를 측정하였다. 그 결과에서도 역시 H₂O₂ 6,400ppm과 Fe(SO₄)₃ · 18H₂O 16,000ppm의 조합이 본 연구 대상 안료폐수 시료들에 대한 Fenton 산화시험에서 가장 낮은 COD_{Mn} 값(가장 좋은 COD_{Mn} 제거 효과)을 나타냄을 확인할 수 있었다. 이러한 Fenton 산화법에 의한 안료폐수의 COD_{Mn} 감소는 Lake Red C(바륨) 계열(A), Lithol Rubine (칼슘) 계열(B, C), 그리고 Mix에 대하여 각각 80%, 85%, 87%, 그리고 83% 정도로 오존처리보다는 훨씬 우수한 COD_{Mn} 제거효과를 보였다. 가장 큰 COD_{Mn} 제거 효과를 나타내는 조건에서의 Fenton

산화법에 의한 연구대상 안료폐수 시료의 탈색효과를 살펴보면 다음과 같다.

Lake Red C(바륨)계 안료폐수인 A에서는 탈색이 관찰되지 않고 오히려 더 짙은 색깔을 나타내었고, Lithol Rubine(칼슘)계 안료폐수인 B에서는 약 50%의 탈색효과가 관찰되었고, 역시 Lithol Rubine(칼슘)계 안료폐수인 C에서는 약 70%의 탈색이 이루어졌고, Lake Red C(바륨)계와 Lithol Rubine(칼슘)계 안료폐수를 포함하는 혼합시료(Mix)의 경우 약 60%의 탈색효과가 관찰되었다.

4.3. 전기분해법에 의한 탈색

전기분해법에 의한 안료폐수의 탈색시험에서의 처리수의 COD_{Mn} 제거효과와 색도분석 결과를 Table 5에 나타내었다. 전기분해법에 의한 COD_{Mn} 제거측면에서 볼 때, 원폐수와 비교하여 시료 A, B, 그리고 Mix의 경우 약 86~90%의 COD_{Mn} 제거를 보였고, 시료 C의 경우 약 60%의 COD_{Mn} 제거효율을 나타내었다. 즉, COD_{Mn} 제거효과는 오존산화법보다 우수하며 Fenton 산화법과 유사한 정도로 좋았다. 색도 제거효과는 Fenton 산화법의 결과에서와 유사하게 50~70% 정도였다. 즉, Lake Red C(바륨)계 안료폐수인 A 시료는 전기분해를 이용한 처리에서 오히려 색도가 증가하였고, Lithol Rubine(칼슘)계 안료폐수인 B와 C 시료에서는 각각 약 50% 및 70% 정도의 색도 제거효과를 나타내었고, 이들 폐수의 혼합시료에서는 약 64% 정도의 색도 제거효과가 관찰되었다.

Table 4. COD_{Mn} change by the Fenton oxidation as a function of H₂O₂ and Fe(SO₄)₃ · 18H₂O

Added Chemicals		Sample A		Sample B		Sample C		Sample Mix	
H ₂ O ₂ (ppm)	Fe(SO ₄) ₃ · 18H ₂ O(ppm)	COD _{Mn} (ppm)	Color (degree)	COD _{Mn} (ppm)	Color (degree)	COD _{Mn} (ppm)	Color (degree)	COD _{Mn} (ppm)	Color (degree)
Untreated		1,902	3,920	1,558	5,450	820	11,000	1,114	7,500
800	2,000	884		712		288		638	
1,600	4,000	742		559		204		416	
3,200	8,000	476		286		156		348	
6,400	16,000	368	5,200	249	2,830	119	3,200	225	2,970
12,800	32,000	374		230		110		195	

Table 5. COD_{Mn} and color of the treated water by the electrolysis

Sample	A		B		C		Mix	
Treatment Status	Untreated	Treated	Untreated	Treated	Untreated	Treated	Untreated	Treated
COD _{Mn} (mg/ℓ)	2,295	328	1,980	257	682	270	1,947	180
Color (degree)	4,030	6,070	5,370	2,700	9,900	3,010	8,900	3,200

Table 6. Change of COD_{Mn}, conductivity, pH and color by the UF and RO

	Sample A				Sample B				Sample C				Sample Mix			
	Untr*	Dil**	BMF	RO	Untr*	Dil**	BMF	RO	Untr*	Dil**	BMF	RO	Untr*	Dil**	BMF	RO
pH	8.0	8.0	7.9	7.4	7.0	7.0	7.0	6.5	6.3	6.3	6.3	7.3	8.0	8.0	7.6	7.0
Conduct (μs/cm)***	39450	9175	9175	413	22500	8545	8520	373	29600	6000	6000	268	33850	6480	6470	280
COD _{Mn} (mg/ℓ)	2020	516	480	35.6	1093	432	410	27	733	137	112	14.3	1400	270	242	21.4
Color (degree)	3950			18	5370			17	10500			14	8600			16

* Untr - stands for untreated wastewater. ** Dil - stands for diluted water. *** Conduct - stands for conductivity

4.4. 한외여과(UF) 및 역삼투(RO)에 의한 탈색

UF와 거의 유사한 여과기능을 수행할 수 있는 BMF를 이용하여 연구대상 안료폐수 시료(A, B, C, Mix)를 여과한 후, RO를 이용하여 이들 폐수를 역삼투 시켰다. 이러한 일련의 막분리법에 의한 처리과정에 대한 COD_{Mn} 변화, pH 변화, 전도도 및 색도변화 결과를 Table 6에 나타내었다. 원폐수의 COD_{Mn}가 너무 높아 여과막에 대한 손상을 줄 수도 있으므로, 우선 안료폐수 원수를 먼저 회석하였다. 회석에서 pH는 별로 변화가 없었지만 COD_{Mn}는 상당히 감소되었다. 안료폐수 시료 A, B, C 및 Mix에 대하여 회석에 의한 COD_{Mn} 감소효과는 각각 74, 60, 81, 81% 정도로 관찰되었고(Table 6 참조). 다소의 색깔제거 효과도 있었지만 만족할 정도는 아니었다. 즉, 회석법에 의한 COD_{Mn} 결과는 137~516mg/ℓ 정도로 방류수 기준을 만족할 수는 없었다(Table 6 참조).

회석된 안료폐수에 BMF를 이용한 여과에서 COD_{Mn}은 회석법에 의한 방법보다 조금 더 감소하였지만 그 여과 단계 자체에 대한 COD_{Mn} 감소효과

는 아주 미미하였고, 시료 B 및 Mix에 대한 색도 제거효과도 상대적으로 미미하였다. 그러나 시료 A 및 C에서는 처리수의 색깔은 70% 정도 제거되었다. BMF로 여과된 폐수를 역삼투 처리(RO) 장치를 통과시켰다. 회석 및 BMF로 여과된 처리수의 전기전도도 값을 원수와 비교하였을 때 77~81% 정도로 상당히 감소하였다.

Table 6에 나타내었듯이 Lake Red C(바름) 계열 안료폐수와 Lithol Rubine(갈슘) 계열의 안료폐수, 그리고 이들의 혼합 안료폐수 시료 모두에 대하여, 역삼투 장치를 통과한 처리수의 COD_{Mn}값은 14~36mg/ℓ 정도로 모두 특별한 추가적 처리가 없어도 방류수 기준(40mg/ℓ 이하)을 충분히 만족하였다. 즉, 회석, UF 및 역삼투를 이용한 일련의 안료폐수의 처리에서 원수 COD_{Mn} 값의 최소 98% 이상이 제거되었다. 또한 Fig. 1에 나타내었듯이 역삼투를 이용한 안료폐수의 색도처리에서 모든 시료에 대하여 거의 100%의 색도제거를 이룰 수 있었다. 즉, 회석, UF 및 RO와 같은 일련의 처리과정에서 최종적으로 얻어진 처리수는 일반물과 똑같은 거의 완전한 무색을 띄게 되었다. 역삼투 장치로 여과된 처리수의 전기전도도 값을 BMF 여과수와 비교하였을 때, BMF 처리수의 95~96% 이상 아주 크

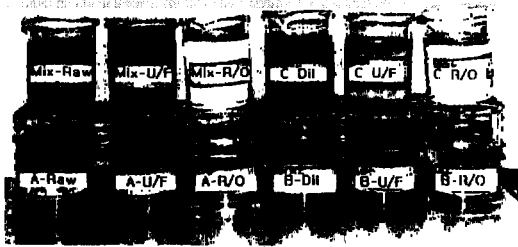


Fig. 1. Color change of the pigment wastewater by the UF and RO.

게 감소하였다. 또한 역삼투 처리 후의 pH 분석에 있어서도 연구대상 안료폐수 모두에 대하여 원수와 비교하여, 시료 B를 제외하면 모두 중성에 가까운 pH 7.3~7.4 정도로 아주 양호한 결과를 나타내었다. 따라서 COD_{Mn}, 색도, pH 등 분석된 모든 수질이 상당히 양호하여 충분히 재활용할 수도 있다고 판단된다. 한편, 안료폐수를 RO로 처리시 원 안료폐수의 5배 정도의 COD_{Mn}와 BMF 처리폐수의 약 5배에 상당하는 전도도를 가진 농축액이 발생되는데, Multi-Dryer로 증발농축시켜서 농축분을 폐기물로 관리하면서 위탁처리하는 방법으로 해결하였다.

따라서 안료폐수를 BMF 여과를 이용한 단독 처리로는 기대수준의 수질을 얻기가 힘들고, 색깔제거 측면과 그 외 COD_{Mn} 감소효과 등을 고려해 볼 때, BMF(UF의 일종)와 RO(Nano Filter)를 조합한 공정이 매우 효과적이라고 판단된다.

4.5. 투자비와 경제적 효과 분석

Table 7에는 오존산화법, Fenton 산화법, UF 및 RO처리법 모두 토목건축비를 포함시키지 않은 상태에서, 각 처리방법에 대한 장비 설치 및 구입에 대한 투자비를 주로 비교하여 나타내었다. 결보기의 투자비 비교에서는 Fenton 산화법, 오존산화법, UF 및 RO처리법의 순서로 증가하고 있다. 그러나 Fenton 산화처리에서는 우리가 원하는 정도의 수질(방류수 기준)을 만족하지 못하고 있고, 색도제거효과도 상대적으로 미미하다. 또 Fenton 산화로 인한 전력비, 산화제, 촉매제, 중화제 비용과 많은 슬러지의 발생에 따른 투자비나 유지비의 과다로 처리 효

과적인 측면과 경제적인 측면을 고려할 때, Fenton 산화에 의한 안료폐수의 탈색방법은 적절하지 않다고 판단된다.

오존산화법의 경우에, 시간당 600ppm의 오존을 발생하고 100m³/day 처리용량을 가지며, 소비전력이 200kWH이고 설치공간을 6×15m를 기초로 한 오존발생장치에 대한 설비투자비를 나타내고 있다. 그러나 오존산화법에 의한 색도제거 및 COD_{Mn} 값이 방류수 기준을 만족하지 못하므로, 색도제거 및 COD_{Mn} 제거를 위한 추가적인 후처리 기술 및 장비, 그리고 후처리 비용이 더 필요하다고 판단된다.

세 가지 탈색 기술 중 가장 COD_{Mn} 제거효과가 크고, 탈색처리 효과가 거의 100%에 이르는 UF와 RO를 이용한 탈색처리법의 투자비는 다음과 같이 분석되었다. 전처리 설비로써는 Sand Filter와 Micro Filter를 이용하는 것을 기초로 하였고, 주처리 설비로써는 UF 설비 및 고압 RO 설비를 기준으로 하였으며, 그 외에 Chemical 설비, Tank류, Pump류, Piping 및 Valve, 전기 계장설비 등을 기초로 하여 투자비를 계산하였다. 다른 탈색방법과 비교해 볼 때 투자비 측면에서 Membrane을 이용하여 안료폐수의 수질만을 개선하고자 한다면, 경제적으로는 다른 탈색방법에 비해 높기 때문에 비효율적으로 보인다. 그러나 UF와 RO를 이용한 탈색처리법은 COD_{Mn} 제거 및 탈색 효과, 즉 처리효율이 다른 방법에 비하여 월등히 우수하다. 또 처리 후에 얻어진 처리수는 방류수 기준을 충분히 만족하고 있어서 추가적인 처리 시설이나 비용이 요구되지 않는다. 그리고 여기서 얻어진 처리수를 재활용한다면 경제적인 이득도 얻을 수 있다. 따라서 UF 및 RO를 이용한 방법이 Lake Red C(바륨) 계열 안료폐수와 Lithol Rubine(칼슘) 계열의 안료폐수, 그리고 이들의 혼합 안료폐수 시료 모두의 탈색에 가장 적합하고 경제적인 처리방법이라고 판단된다. 경제성 검토에 있어서 각 방법에 대한 투자비 외에도 운영에 대한 다각적인 검토도 아울러 이루어져야 한다. 특히, 본 연구에서 안료폐수에 대한 탈색법으로 가장 적절한 것으로 제시된 UF 및 RO를 이용한 처리법의 현장 적용시 원폐수에 대한 회석시설이 요구될 수도 있다. 그러나 이것은 기존의 다른 회석시설을 활용하거나 적절한 회석비율에 대한 자세한 검토를 통해 최소 회석으로 해결할 수도 있을 것이다.

Table 7. Comparison of installment costs of the decolorization technologies

Ozonation (60 min)		Fenton Oxidation		UF and RO	
Avg. 63% COD _{Mn} removal		Average 83% COD _{Mn} removal		Avg. 98.4 COD _{Mn} removal	
Avg. 42% Color removal		Average 42% Color removal		Avg. 100% color removal	
Parts or Items	Cost (Million Won)	Parts or Items	Cost (Million Won)	Parts or Items	Cost (Million Won)
Ozonator Housing	230	Mechanics (Tank, Vessel, Pump, Blower, Agitator, Reducer, Dehydrator, Cake Hopper, Walkway, Had Rail, Erection)	358	Rotary machine	99
Ozonator Ozone Tube	280			Tank	40
Air Dryer (Condensed)	18			UF System	193
Air Dryer (Adsorption)	12	Duct Works (Valve, Chemical Line, Air Line Pitting, Duct Connection, Pipe Rack & Support Temperature Keeping)	80	High Press RO System	290
Air Preparation System	22			Instruments & Control	74
High Transformer	54			Piping & Valves	59
Voltage Regulator	46	MCC & Control Pannels	30	Electrical & Power	56
Control System	45	Instrument & Work	23	Manufacture & Erection	72
Cooling Water System	30	Power, Grounding & Lighting Works	28	Test Run	32
Ozone Destroyer	15				
Total	752		441		915

5. 요약

오존을 이용한 안료폐수의 탈색연구에 있어서 Lithol Rubine(칼슘) 계열의 안료폐수 시료에 대해서는 약간의 탈색의 효과를 나타내었다. 그러나, Lake Red C 계열 안료폐수와 이들의 혼합시료(Mix)에 대해서는 오존산화에 의한 탈색의 효과가 없는 것으로 나타났다. 또 Lithol Rubine 및 Lake Red C 계열의 모든 시료에 대해 60분간 오존을 주입하고 난 후에도 COD_{Mn} 감소효과는 다소 있지만, 방류수 수질기준에는 훨씬 못 미치는 것으로 조사되었다.

Fenton산화법과 전기분해법을 이용한 안료폐수의 색깔제거는 연구대상 안료폐수 시료 모두 육안상으로 보아도 색깔제거 효과가 작았다. 그러나 COD_{Mn} 감소측면에서는 방류수 수질기준에는 만족되지는 않으나, COD_{Mn} 감소효과는 오존처리법보다 훨씬

좋은 것으로 조사되었다.

UF(Ultrafiltration)와 RO(Reverse Osmosis)를 조합한 처리방법을 안료폐수에 적용한 결과 BMF(UF)를 거친 수질은 다소의 탈색효과가 있었고, 여기에 RO를 거친 처리수는 거의 100%의 색깔제거 효과를 나타내었다. 또한 BMF와 RO 처리를 한 후에는 98%이상의 COD_{Mn} 감소효과가 있었다.

경제적인 측면에서는 Fenton 산화법이 좋지만 탈색효과가 미비하였고, 오존처리법에 있어서는 오존주입량 증가에 따른 탈색효과는 다소 있었지만 COD_{Mn} 제거효율은 좋지 않았다. 그래서 Fenton 산화법과 오존처리법에서는 탈색 및 COD_{Mn} 제거를 위한 후처리기술 및 후처리비용이 추가로 요구된다. UF와 RO를 조합한 처리방법은 다소 투자비가 상승하지만, 탈색효과가 완벽하였고(거의 100%), 98%이상의 COD_{Mn} 제거효과도 있었다. 또 처리수는 방류수 기준을 모두 만족하였고 COD_{Mn} 및 색도의 추

가 감소를 위한 후처리비용이 필요없으므로, 처리수를 재활용하면 투자비 상승효과를 다소 극복할 수 있다고 판단된다. 따라서 Lithol Rubine(칼슘) 계열이나 Lake Red C(바륨) 계열, 또는 그들의 혼합 안료폐수 모두에 가장 바람직한 폐수처리 및 탈색 기술은 UF 및 RO를 조합한 처리법이라고 판단된다.

사 사

본 논문은 한국과학재단 지정 환경기술·산업개발연구센터(RRC-IETI)의 지원(과제번호 : 97-10-11-99-B-1)에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Kouba, J. F. and Zhuang, P., "Color Removal for Dye Wastewater," *Book Pap. International Conference Exhibition, AATCC*, pp. 351~355(1994).
2. Kouba, J. F. and Zhuang, P., "Color Removal for Textile Dyeing Wastewater," *Fluid/Particle Separation Journal*, **7**(3), 87~90(1994).
3. Hoyle, P. J., "Color Removal from Dye-house Effluents Using Synthetic Organic Coagulants," *Color Dyehouse Effluent*, Cooper, 171~184(1995).
4. Cook, M. M., "Sodium borohydride dye reduction in wastewater," *Environ. Chem. Dyes Pigm.*, Reife, A. and Freeman, H. S. (Eds.), pp. 33~41(1996).
5. Cooper, P., "Removing from Colour from Dyehouse Wastewaters - a critical review of technology available", *JSDC*, **109**, 97~100(1993).
6. Mishra, G. and Tripathy, M., "A critical review of the treatments for Decolorization of textile effluent," *Pollution Control*, October, 35~38(1993).
7. Strickland, A. F. and Perkins, W. S., "Decolorization of Continuous Dyeing Wastewater by Ozonation," *Reducing Pollution*, **27**(5), 11~15(1995).
8. Matsui, M., "Ozonation (in dye wastewater treatment)," *Environ. Chem. Dye. Pigm.*, Reife, A. and Freeman, H. S. (Eds.), pp. 43~60(1996).
9. Gaehr, F., Heinanutz, F. and Oppermann, W., "Ozonation - an important technique to comply with new German laws for textile," *Water Science Technology*, **30**(3), 255~263(1994).
10. Pulgarin, C. and Kiwi, J., "Overview in photocatalytic and electrocatalytic pretreatment of industrial non-biodegradable pollutants and pesticides," *Chimia*, **50**(3), 50~55(1996).
11. Wilcock, A. E., Brewster, M. D. and Perk, G., "Use of electrochemical technology to remove color and other contaminants from textile mill effluents," *Environ. Chem. Dye. Pigm.*, Reife, A. and Freeman, H. S. (Eds.), pp. 61~74 (1996).