

응집, 오존 및 UV 후처리가 염색폐수의 COD와 색도 제거에 미치는 영향

박영식[†] · 안갑환*

서봉리사이클링(주) · 부산가톨릭대학교 산업환경시스템학부*

Effect of Coagulation, Ozone and UV Post-Process on COD and Color Removal of Textile Wastewater

Young Seek Park[†] and Kab Hwan Ahn*

Seobong Recycling Co., Ltd., *School of Ind. Hygiene & Environ. system.
Eng., Catholic Univ. of Pusan

ABSTRACT

Wastewaters produced in textile industrial processes contain dyes which are not easily amenable to biological treatment. The object of this study is to determine the post-treatment system of biological process for the textile wastewater by comparing three different types of chemical process, which were 1) post-treatment by ozone or UV, 2) post-treatment by coagulation, 3) post-treatment by ozone or UV followed by coagulation. In an application ozone or UV as a post-treatment, color was generally decreased with time, however, SCOD removal effect was not that good. When coagulation was used as post-treatment process, the effluent quality was satisfying. Therefore, the application of coagulation process as a post-treatment of biological process would be more desirable than that as a ozone or UV.

Key Words : Textile wastewater, Coagulation, UV, Ozone, Decolorization, COD removal

I. 서 론

염색가공은 섬유제품 생산공정의 중간 또는 마지막 단계로서 제품에 부가가치를 부여할 뿐만 아니라, 고급화에 필요한 가장 핵심적인 기술분야라 할 수 있다. 또한 색상 디자인, 가공의 종류가 복잡하며, 다양한 기술, 지식 집약적, 에너지 다소비형 산업으로 물을 많이 사용하는 폐수 다량 배출업종 중의 하나이기도 하다.¹⁾

염색관련 업종에서 발생하는 폐수는 BOD, COD, SS 등과 색도가 높고, COD 총량 기준 부하는 28.5%를 차지하고 있으므로 중점관리가 요구되는 업종으로 분류되고 있다.²⁾

염색공장에서 배출되는 폐수는 크게 두 가지 요소

에 의해 영향을 끼치고 있다.

그중 가장 큰 인자는 색도 문제이며, 그 다음이 pH 문제이다.³⁾ 대부분 염색폐수는 특별한 경우를 제외하고는 강산성 또는 강알칼리성이며⁴⁾, 특히 색도는 미관상 불쾌할 뿐만 아니라, 수중의 일광투과를 막아 탄소 동화작용을 저해함으로써 수질생태계에 영향을 미치며, 미생물에 의한 자연정화작용을 방해하여 하천의 오염도를 증가시킬 우려가 있다.⁵⁻⁷⁾

현재 국내 대부분의 염색폐수, 및 안료폐수 공장에서는 주로 응집공정으로 전 처리한 후 활성슬러지 공정이나 순산소활성슬러지 공정 등을 이용하여 처리하고 있다. 그러나 이러한 공법은 슬러지 발생량이 많고 침전조에서 고액분리가 잘 안 되는 단점이 있고, 응집공정과 활성슬러지 공정을 연계하여 처리하여도 처리율이 저조하여 BOD₅, COD_{Mn}이 '가' 지역의 배출허용기준인 60~70 mg/L를 평균적으로 초과하고 있으며, 색도제거에 한계성이 있다.^{8,9)}

최근에는 호기성 공정에 대한 대안으로 혐기성 공

[†]Corresponding author : Seobong Recycling Co., Ltd.,
Tel : 051-518-4785, Fax : 051-518-4785
E-mail : yaparkk@yahoo.com

정을 이용하여 처리하는 방안이 연구되고 있는데, 혐기성 공정은 아조(azo) 결합을 파괴하여 색도를 제거하지만 발암성 물질인 aromatic amine을 생성시키는데, 혐기성 조건에서는 잘 분해되지 않으므로 2단계 처리로 호기성 공정을 추가한 혐기-호기공정을 이용하여 생물학적으로 분해하는 연구가 진행되고 있다.¹⁰⁾

본 연구의 전 단계로 생물학적으로 염색폐수를 처리하기 위하여 혐기성 슬러지 반응기와 *Bacillus* sp.가 우점화된 활성슬러지를 식중독 호기성 고정생물막 반응기의 2단계 처리시스템을 채택하여 실험한 결과 혐기-호기 생물막 공정은 COD와 색도 제거면에서 우수한 성능을 보이지만 생물학적 처리만으로는 배출수 허용기준을 초과하거나 허용기준에 가까우므로 전처리나 후처리 공정이 필요하였다.¹¹⁾

따라서 전처리로 pH만 조절하고 생물학적 반응기의 유출수를 오존과 UV처리하고 색도와 COD 제거율을 고찰하였다. 또한 생물학적 공정의 후처리로 응집 처리하고 다시 오존과 UV를 처리하여 색도와 COD가 방류수 수질기준에 적합한지 고찰하였다.

II. 재료 및 방법

1. 폐수성상

원 염색폐수는 양산시 소재의 T 기업의 폐수를 대상으로 하였으며, 폐수 성상은 Table 1과 같다. T 기업에서 사용하는 염료는 반응성 염료 60%, 유화염료 25~30%, 바트 염료 10% 등이고, 발생하는 폐수의 하루 발생량은 5500 m³/d이며, 공정별 발생량은 염색폐수 3200 m³, 호발폐수 1900 m³, 수세 폐수 200 m³ 및 생활오수 200 m³이다.

T 기업의 폐수처리 공정은 스크린을 거친 폐수를

혼합하여 pH 조정 후 응집, 침전공정을 거치고 활성슬러지 공정에서 HRT 24시간으로 생물학적으로 처리한다. 처리수는 오존처리 및 모래여과조를 거친 뒤 방류되며, 처리수가 불량할 경우 후처리를 위해 활성탄 흡착탑을 두고 있다. 본 실험에 사용한 폐수는 T 기업의 염색폐수를 HRT 24시간에서 운전되는 실험실 규모의 혐기성 슬러지-호기성 고정생물막 반응기의 호기성 고정생물막 반응기의 유출수를 사용하였다.

2. 실험장치 및 운전방법

오존 처리용 반응기는 총 용적이 5 L이며 반응용적은 4 L인 회분식 반응기를 사용하였으며, Fig. 1에 개요도를 나타내었다. 오존발생기는 공기사용시 4 g/hr의 오존을 발생시킬 수 있는 오존발생장치(Triogen, Ozonia)를 사용하였으며, 반응기 시스템 전체를 hood에 넣고 실험하였다. 미처리된 오존을 처리하기 위하여 500 mL의 삼각플라스크에 2% KI용액을 400 mL 투입하여 오존이 흡수되도록 하였으며, KI trap을 거친 오존 함유 공기는 hood를 통해 외부로 배출시켰다.

UV 반응기는 Fig. 2와 같이 500W의 UV램프(파장: 254nm)가 장착되어 있는 회분식 반응기(Metrohm, UV digester 705)이며, 얼음물을 채운 냉각수조에서 펌프를 가동하여 반응기 내부온도를 조절하였다.

오존 반응기는 호기성 고정생물막 반응기 유출수를 4 L채우고 오존을 발생시켜 시간에 따라 시료를 채취하여 색도와 COD를 측정하였다.

UV 반응기는 시료를 석영 cell에 13 mL 씩 투입하고 시간에 따라 시료를 채취하여 색도와 COD_{Cr}를 측정하였다.

응집 실험은 호기성 고정생물막 반응기 유출수를 PAC(polyaluminium chloride)를 사용하여 150 rpm에서 1분간 급속교반시키고, 30 rpm으로 10분간 완속교반 시켰다.

3. 분석 및 측정방법

Ozone 농도와 COD는 Standard methods¹²⁾에 따라 행하였고, American Dye Manufactures Institute(ADMI) color 분석은 UV-Vis spectrophotometer (UV-1201, Shimadzu)를 사용하여 400~800 nm의 파장에서 흡광도를 측정하여 산출하였다.

Table 1. Characteristics of textile wastewater

Items	This study
TCOD(mg/L)	1152 ~ 1321
SCOD(mg/L)	1032 ~ 1315
pH	12.0 ~ 12.5
ADMI color No.(S)	1259 ~ 1854
ADMI color No.(T)	1239 ~ 2341
SS(mg/L)	114 ~ 520
T-N(mg/L)	32.1 ~ 48.3
T-P(mg/L)	5.6 ~ 15.1

Fig. 1. Schematic diagram of ozone reactor.

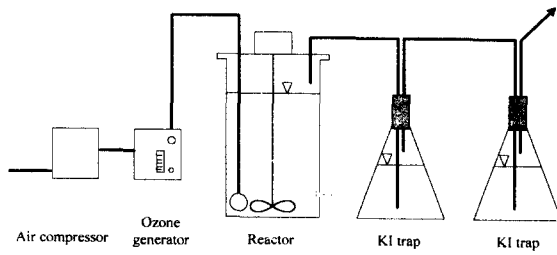
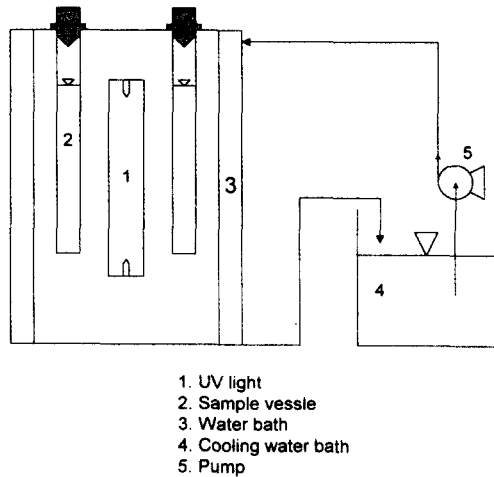


Fig. 2. Schematic diagram of UV reactor.



III. 결과 및 고찰

1. 오존과 UV 후처리에 따른 COD와 색도 제거

Fig. 3에 생물학적 반응기 최종유출수의 오존과 UV 처리에 따른 SCOD 변화를 나타내었다. 오존 처리(21.6 mg/L)시 SCOD는 시간에 따라 서서히 감소하는 경향을 나타내어 초기 253.6 mg/L인 SCOD가 1시간 30분의 오존접촉 후 230.4 mg/L로 나타나 9.1%가 제거되었다. UV 처리의 경우 1시간 처리한 뒤의 SCOD는 185.3 mg/L로 나타나 26.9%의 제거율을 보여 오존과 UV 처리에 의한 SCOD 제거효과는 적은 것으로 나타났다.

이와 같은 결과는 오존 처리 후 색도 제거율은 높지만 COD 제거율이 낮았다는 황규대 등¹³⁾의 결과와 UV를 이용한 염색폐수 처리에서 광촉매가 존재하지 않을 때의 COD 제거율이 낮았다는 김종향 등¹⁴⁾의 연구결과와 비슷한 결과를 얻었다.

Fig. 4에 오존과 UV 처리 후 색도변화를 나타내었다. 생물학적 처리수의 색도는 315.2 도이었으며, 오

존과 UV 처리 모두 비슷한 결과를 나타내었다. 현재 T 기업에서는 60 mg/L의 오존을 1시간 30분의 접촉시간으로 처리하고 있으며, 본 실험에서는 21.6 mg/L의 오존을 1시간 30분의 접촉시간으로 처리하였다.

오존과 UV 처리 모두 40분이 경과하면서 색도가 각각 70.9 도와 88.1 도로 나타났는데, 육안관찰상 색도는 거의 다 제거되었으며, 투명하고 노란빛의 유출수를 나타내었다. 60분 처리 후 오존처리에 의한 색도는 61.3 도이었으며 UV처리에 의한 색도는 60.9 도로 나타났다. 오존을 1시간 30분 동안 접촉시킨 결과 색도가 40.6 도로 나타났다.

Fig. 5에 오존 처리 시간에 따른 흡광도 변화를 나타내었다. 처리 전과 오존 처리 10분 후의 흡광도를 비교한 결과 호기성 고정생물막 반응기 유출수는 600 nm 부근에서 변곡점을 보이지만 오존 처리 10분 후 600 nm 부근의 변곡점은 사라져 오존 처리에 의

Fig. 3. SCODvariation on ozone and UV treatment

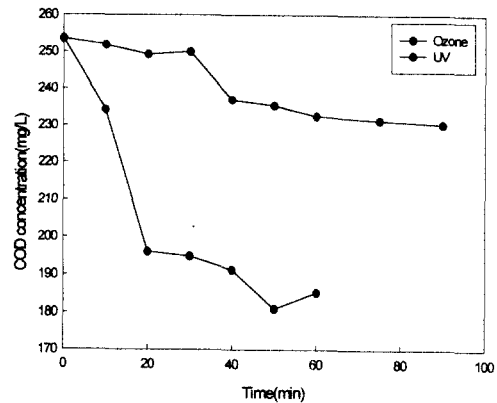


Fig. 4. Change of color on ozone and UV treatment

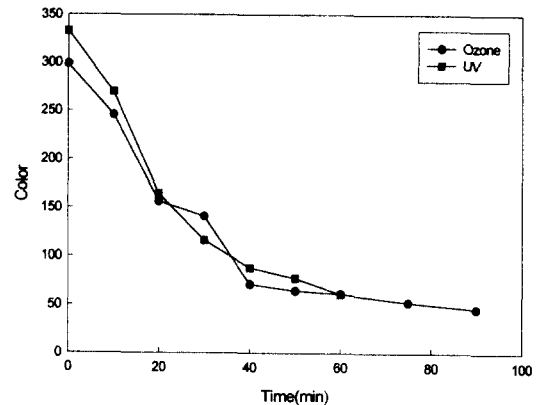


Fig. 5. UV-Vis absorption spectra on ozone treatment

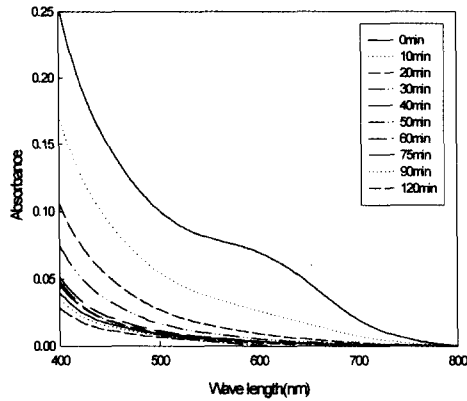
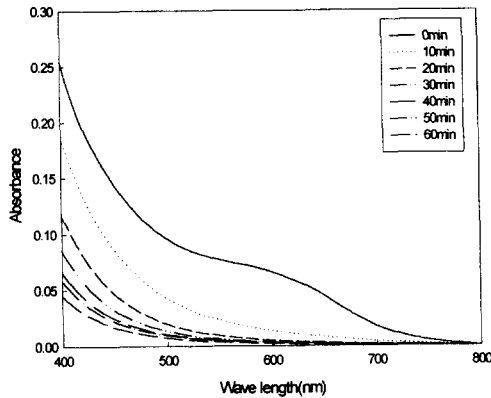


Fig. 6. UV-Vis spectra on UV treatment



해 색을 나타내는 부분이 사라진다는 것을 유추할 수 있었으며 전반적으로 전체 파장에 걸쳐 흡광도가 낮아졌다. 40분까지 흡광도 감소는 뚜렷하지만 50분 이후의 흡광도 변화는 크지 않아 40분의 오존 처리만으로도 충분한 색도제거가 이루어지고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 6에 UV 처리시 시간에 따른 흡광도 변화를 나타내었다. UV처리도 오존처리와 유사한 흡광도 변화를 보여주었으며, 10분 후 높은 영역의 파장이 많이 감소되었으며, 40분 처리 후 대부분의 파장이 감소되어 500 W 정도의 UV 등을 사용할 경우 40분 정도의 처리만 하면 대부분의 색도는 제거된다고 사료되었다.

오존과 UV에 의한 SCOD와 색도 제거율이 차이는 원인은 오존 분자, OH radical 및 자외선이 색도를 나타내는 분자를 선택적으로 공격하거나 염료분자는 하나 혹은 2개의 결합이 끊어져도 색깔을 잃어버리기

때문에 오존 분자, OH radical 및 자외선에 의해 쉽게 공격을 받을 수 있기 때문으로 사료되었다.¹³⁾

본 실험에 의해 색도를 처리한 결과 생물학적 공정의 후처리 공정으로 오존과 UV 공정을 도입할 경우 색도는 배출수 허용기준(“가” 지역 : 300 도 이하, “나” 지역 : 400 도 이하) 이하로 처리할 수 있으나 COD의 경우 배출수 허용기준(“가” 지역 : 70 mg/L 이하, “나” 지역 90 mg/L 이하)에는 미치지 못하므로 생물학적 공정의 후처리 공정으로 오존과 UV 공정을 채택하는 것은 적절하지 않다고 사료되었다.

2. 후 응집에 의한 COD와 색도 제거

응집하지 않은 호기성 고정생물막 반응기 유출수의 색도는 458 도이며, SCOD는 233.6 mg/L이었다. 응집제로는 PAC를 사용하였으며, PAC로 응집 실험한 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

PAC 1 mL/L를 호기성 고정생물막 반응기 유출수에 적용시킨 결과 색도는 138.1 도, SCOD는 40 mg/L로 나타나 배출수 허용기준을 모두 만족하여 오존과 UV 공정을 생물학적 공정의 후처리 공정으로 사용하는 것보다는 응집 공정을 후처리 공정으로 사용하는 것이 더 효과적이라고 사료되었다.

Fig. 8에 호기성 고정생물막 유출수를 PAC로 응집, 침전시킨 후 흡광도를 측정하여 나타내었다. PAC를 0.1 mL/L 첨가하여 응집하였을 때 응집효과는 거의 없었으며 0.2 mL/L 이상 투입하였을 경우 투입량에 따라 흡광도가 감소하였다. 변곡점 변화를 고찰한 결과 변곡점의 모습은 변화하지 않고 흡광도만 감소하였다. 이는 응집으로 인한 발색단의 파괴 같은 현상은 발생하지 않고 색도 성분의 농도가 감소하기 때문에 색도가 감소하는 것으로 사료되었다.

Fig. 7. Change of SCOD and color after coagulation

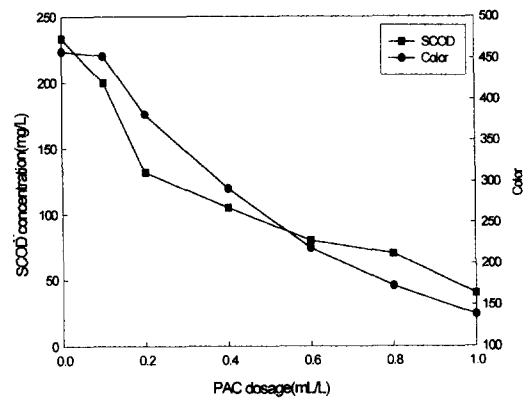
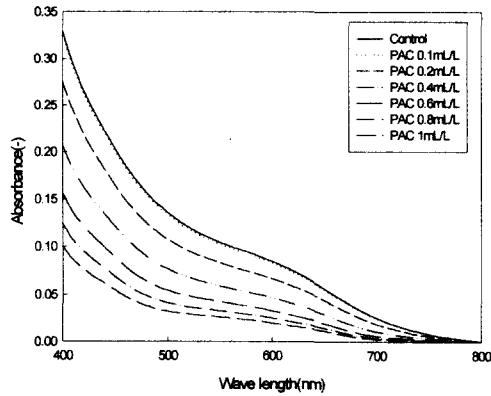


Fig. 8. UV-Vis spectra of coagulation with PAC



생물학적 공정의 후처리 공정으로써 응집공정은 COD와 색도 제거에 효과적이지만 COD 제거에 더 효과적인 공정이라고 사료되었다.

3. 후 응집, 오존과 UV 2차 후처리에 의한 COD와 색도 제거

생물학적 공정 뒤 응집 후처리 공정을 두면 COD와 색도 모두 배출허용기준을 만족시킬 수 있으나 약 140 도 정도의 색도는 외관상 약간의 색을 나타내어 생물학적 처리-응집, 침전 공정 뒤 오존과 UV를 사용하여 2차 후처리하였다.

생물학적 공정을 거친 최종유출수를 PAC를 응집제로 사용하여 응집시킨 뒤의 색도는 138.1 도였으며, 오존과 UV 처리한 뒤의 색도 변화를 Fig. 9에 나타내었다.

Fig. 9에 나타내었듯이 25.2 mg/L의 오존을 20분간 처리수와 접촉시키면 색도는 62.0 도로 떨어져 외관상 색깔을 나타내지 않았다. 30분간 접촉시키면 색도는 38.6 도로 나타나 육안관찰시 거의 색도가 없는 것으로 보인다.

반면 UV를 적용시켰을 경우 20분 반응시켰을 때 색도는 84.2 도로 나타났으며 그 이상의 반응시간에서도 색도는 제거되지 않고 일정하게 유지되는 것으로 나타났다. 이 결과는 Fig. 4의 결과와는 다르게 나타났는데, 정확한 결과는 GC-MASS에 의해 중간분해산물을 측정하여 고찰하여야 할 수 있는 것으로 판단되었으며, 이는 실험시기가 달라 염색폐수의 성상이 다르고, 깨어진 염료 중간생성물이 UV에 의해 다시 합쳐져 일어나는 것으로 사료되었다. Acid dye는 UV 처리시 초기에 색도가 빠르게 감소하지만 색도

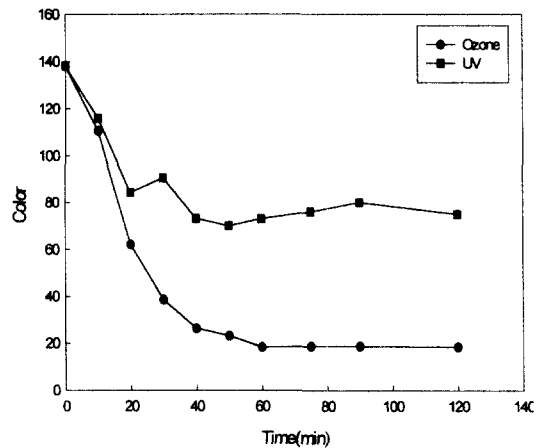
감소와 함께 azo group이 증가하여 탈색효과가 감소한다고 보고한 Suh 등¹⁵⁾의 결과와 염료를 UV로 처리할 경우 노란색과 녹색 반응성 염료는 다른 반응성 염료보다 탈색기간이 오래 걸리며, 푸른색 염료는 탈색이 잘 되지 않았다고 보고한 Pittroff 등¹⁶⁾의 보고로 유출해 볼 때 UV 공정은 염료 종류에 따라 탈색율이 달라지므로 UV에 의한 색도 제거는 적절하지 않은 것으로 사료되었다.

Fig. 10에 응집 침전 후 오존과 UV를 사용하였을 경우 SCOD 변화를 나타낸 것으로 오존 처리와 UV 처리 모두 SCOD를 감소시키지만 효과는 적은 것으로 사료되었다.

Fig. 11과 Fig. 12에 응집처리된 유출수를 오존과 UV로 처리하였을 때 흡광도 변화를 나타내었다. 오존 처리 10분 후 500~700 nm 부근의 파장이 많이 감소되었으며, 20분 처리 후 거의 다 사라졌고 400~450 nm부근의 파장만 남아 있었다.

UV처리의 경우 10분 처리시 700~800 nm의 파장이 처리전보다 높아졌으며, 오존 처리와는 다른 파장변화를 나타내었다.

Fig. 9. Change of color on Ozone and UV treatment after coagulation



IV. 결 론

혐기- 호기성 반응기를 이용한 생물학적 공정으로 염색폐수 처리시 대부분의 COD와 색도가 제거되었으나, 배출수 허용기준을 만족하지 못하므로 전처리 공정이나 후처리 공정이 필요하여 본 연구에서 후처리 공정으로 오존과 UV 후처리, 응집 후처리 및 응집-오존-UV 2차 후처리 공정을 통하여 COD와 색도의 배출허용기준을 만족하는지 고찰하여 다음의

결과를 얻었다.

1. 생물학적 공정의 후처리 공정으로 오존과 UV 공정을 이용할 경우 색도는 배출수 허용기준을 만족하였으나, COD는 제거율이 낮아 허용기준을 만족하지 못하여 오존과 UV 후처리 공정은 적절하지 않은 것으로 사료되었다.

2. PAC를 응집제로 사용한 응집 공정을 후처리 공정으로 채택한 결과 COD와 색도 모두 배출수 허용기준을 만족하였으며 COD 제거율이 더 높게 나타났다.

3. 응집 후 2차 후처리 공정으로 오존과 UV 공정을 적용시킨 결과 색도는 빠른 시간 내에 제거되었으나 COD 제거율은 낮게 나타났으며, UV의 경우 색도 제거율이 낮아 UV 공정은 후처리 공정으로 적절하지 못한 것으로 사료되었다.

4. 본 연구를 통하여 염색폐수 처리를 위해 제안하는 공정은 혐기성 슬러지 반응기나 혐기성 고정생물막 공정 → 호기성 고정생물막 공정 → 응집, 침전 공정이며, 오존 공정은 외관상 미처리된 것으로 보이는 색도를 제거하기 위한 예비공정으로 두면 염색폐수를 처리할 수 있다고 사료되었다.

감사의 글

본 연구는 1999년도 산업자원부의 산업기반기술 개발사업의 사업비로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 1) 임재호 : 염색폐수의 발생원 특성 및 처리공정, *Proceedings 3rd SICHEM Symposium*, 91-124, 1992.
- 2) 환경처 : '91' 폐수배출시설 조사 결과 보고서, 138, 1992.
- 3) Weber, W. J., Jr. : *Physicochemical process for water quality control*, Wiley Interscience, New York, 1973.
- 4) 정재학, 조무환 : 계집질에 의한 각종 염료의 흡착특성, *대한환경공학회지*, 21(7), 1285-1295, 1999.
- 5) 김만구, 류원률, 조무환 : 미생물 흡착·응집에 의한 염색폐수 중 Anthraquinone계 염료의 제거, *한국생물공학회지*, 12(1), 1-7, 1997.
- 6) 민성기 : 염색폐수의 생물학적 처리방법, *Proceedings 3rd SICHEM Symposium*, 144-160, 1992.
- 7) Fouts, V. J., Mckey, G. and Healy, J. J. : The removal of acid dye from effluent using natural adsorbent, *Wat. Res.*, 10, 1061-1070, 1976.
- 8) 이종현, 이현준, 김영규, 박태주 : Fenton산화와 활성슬러지를 연계한 공정에서 전처리 Fenton 산화가 안료폐수의 유기물과 색도제거에 미치는 영향, *대한환경공학회지*, 21(8), 1547-1554, 1999.
- 9) 양용운 : 염색폐수의 색도제거기술현황 및 대책방안", *첨단환경기술*, 11월호, 2-11, 1996.
- 10) Brown, D., and Hamburger, B. : The degradation of dyestuffs, part III. Investigations of their ultimate degradability, *Chemosphere*, 16, 1539-1553, 1987.
- 11) 산업자원부 : 염색폐수의 색도 제거를 위한 Bio-ceramic 담체 개발, 최종보고서, 193-219, 2001.
- 12) APHA, AWWA, WPCF. : *Standard method for the examination of water and wastewater*. 18th ed, 1992.
- 13) 황규대, 윤치웅, 임재호, 최효수 : 생물학적 혐기-호기 공정을 이용한 염색폐수의 처리에 관한 연구, *대한환경공학회 추계학술연구발표회 논문초록집*, 196-199, 1995.
- 14) 김종향, 변종환 : 광화학적 방법을 이용한 염색폐수의 색도 제거, *한국물환경학회지*, 16(2), 159-167, 2000.
- 15) Shu, H. Y. and Huang, C. R. : Ultraviolet enhanced oxidation for color removal od azo dye wastewater, *American Dyestuff Reporter*, 30-34, 1995.
- 16) Piffroff, M. and Gregor, K. H. : Decolorization of textile waste waters by UV-radiation with hydrogen peroxide, *Milliand English 6*, translation of *Melliand Textilberichte*, 73, 526, 1992.