

칼슘과 마그네슘염을 이용한 염색폐수의 응집처리

김재용 · 서완주
충북대학교 환경공학과

Treatment of Dyeing Wastewater by Flocculation with Calcium and Magnesium salts

Jae-Yong Kim · Wan-Ju Seo
Department of Environmental Eng. Chungbuk Nat'l Univ.

Abstract

The changes of conventional clarification process and an increase in treatment cost are required to meet increasingly stringent regulations related to the treated water quality. Although many enhanced coagulations have introduced to improve organic matter removal, the results to remove color, nitrogen and phosphorus as well as organic material have not been very efficient yet. The removal of waste matters such as SS, organic matter, color and turbidity contained in dyeing wastewater was carried out by using the combination of calcium hydroxide and magnesium sulfate. The flocculation was investigated as a function of coagulant dose, pH, mixing time, settling time and coagulant addition modes such as the sequential addition of the two coagulants and the simultaneous addition of them. The flocculation by the combination of calcium hydroxide and magnesium sulfate was compared with that by aluminum sulfate. The mechanism of flocculation was investigated as well.

About 84% of color in dyeing wastewater was removed by flocculation with combination of calcium hydroxide and magnesium sulfate.

I. 서론

자연수를 정화하여 음용수를 만들기 위해 화학적 응집 및 여과기술이 개발된 이래로, 산업발달과 인구증가의 부산물로 오염물질 과다발생으로 인한 하천을 비롯한 자연환경의 오염을 방지하기 위해, 물리화학적 방법 및 생물학적 방법을 이용한 다양한 폐수처리 기술이 개발되었다. 이중 화학적 응집 처리는 수중의 미세한 현탁입자 제거를 위해, 그리고 미생물을 이용한 생물학적 처리는 생분해성 용

존유기물을 제거하기 위해 널리 사용되어 왔다. BC 850년경 엘리사가 요단강을 건넌 후 오염된 물을 처리하기 위하여 염을 사용한 일화가 응집제 사용의 효시로 알려져 있으나,¹⁾ 자연수 중의 미세한 현탁입자를 제거하여 대량의 물을 능률적으로 처리하기 위한 방편으로 응집제의 사용은 1885년 미국 New Jersey state의 Somerville 정수장에서 황산알루미늄이 적용된²⁾ 것을 시작으로 응집제의 사용은 본격화 되었다.

오 폐수의 발생량이 증가하고 산업폐수의 성상

이 다변화되면서 환경규제가 강화됨에 따라 탁도와 용존유기물, 특히 정수처리의 경우 하천 유역에 있는 동식물의 분해에서 발생하는 NOM(Natural Organic Matter)의 제거를 위한 enhanced coagulation³⁾⁷⁾이 요구되고 있다. 화학약품을 이용한 응집처리에 의한 효과는 폐수의 성상, 응집제의 종류에 따라 다르나 일반적으로 오폐수 중에 전체 부유물질의 80~90%, BOD 30~60%, COD 20~60%, 박테리아의 70~90%의 제거가 가능한 것으로 알려져 있다.⁶⁾

무기계 현탁물질이 주류를 이루고 있는 건설, 토목, 금속공업에서 발생하는 폐수는 무기응집제와 고분자응집제를 사용한 응집처리만으로 양호한 처리수를 얻을 수 있으나, 처리 대상물질이 용존 유기물인 경우에는 유기물의 이온성과 분자량에 의해 처리효과가 다른데, 펄프, 제지공장으로부터 발생하는 리그닌이나, 화학공장으로부터 배출되는 음이온성 계면활성제 등과 같은 음이온성 고분자 유기물은 응집처리가 가능하지만 비이온성이거나 저분자량의 유기물은 응집에 의해서는 처리가 상당히 곤란하다.⁷⁾ 따라서 식품공장 폐수나 분뇨, 염색 폐수 및 도시하수 등의 용존유기물을 다량 함유하는 폐수는 응집처리로는 처리기준을 만족시키기 어렵기 때문에 활성슬러지법과 같은 생물학적 처리를 이용하며 현탁입자와 부유성 유기물을 제거하기 위해 화학적 응집방법을 전처리 또는 후처리로서 적용하기도 한다.

수중에 존재하는 콜로이드 및 오염물질은 표면전하를 갖는다. 표면전하는 주로 선택적 흡착, 이온화, 이종동형치환(isomorphous replacement)등에 의해 생성된다. 단백질이나 미생물 같은 물질은 카르복시기와 아미노기의 이온화에 의해 표면전하를 얻게 된다. 이 현상은 등전점(isoelectric point) 보

다 높은 pH에서는, $R_{NH_2}^{COO-}$ 낮은 pH에서는, $R_{NH_3}^{COOH}$

그리고 등전점에서는 $R_{NH_3}^{COO-}$ 로 표현되며 이때 R은 입자 본체를 나타낸다.⁶⁾ 다시 말해, 수중에 존재하는 많은 종류의 용존된 유기물이 pH에 따라 산 또는 염기의 양쪽성을 나타내는데 낮은 pH에서는 OH⁻ 이온을 뱉으로써 음이온으로 이온화되고, 높은 pH에서는 H⁺이온을 뱉으로써 양이온으로 이온

화 된다. 따라서 Ca이나 Mg과 같이 높은 pH에서 응집이 유효한 양이온계 무기 금속염을 주입할 경우 용존 오염물의 제거효율을 향상시킬 수 있다.

높은 pH에서 응집을 유도할 경우에는 산염기의 양쪽성을 갖는 유기물, 중금속, 카르복시기 또는 아미노기를 갖는 염료, phosphate, 암모니아 등의 제거효율을 향상시킬 수 있음에도 불구하고 이를 위한 체계적인 연구는 거의 수행되지 않았다. 이는 기존의 널리 사용되는 응집제인 황산알루미늄, PAC, 철염 등의 적정 pH가 약산성 또는 중성인 때 문이기도 하다. 마그네슘염을 활용한 응집의 경우에는 고농도의 마그네슘염을 함유하는 농축 바닷물을 사용하여 알칼리성 상태에서 응집 처리한 연구⁸⁻¹⁰⁾가 있긴 하지만 응집메커니즘을 분석하기 위한 보다 상세한 연구는 거의 없었고, 칼슘염은 국내에 풍부하게 존재하고 운송이 용이하며 값이 매우 저렴함에도 슬러지 발생에 따른 우려 때문에 이를 활용한 체계적인 연구는 거의 수행되지 않았다.

칼슘염을 단독으로 응집제로 사용할 경우에는 기존의 상용 무기응집제에 비해 성능이 낮으나 높은 pH에서 마그네슘과 함께 사용될 시에는 응집 성능이 크게 향상됨이 본 연구를 통해 확인되었다.

본 연구에서는 칼슘과 마그네슘염을 응집제로 사용하였고 칼슘원으로는 Ca(OH)₂, 마그네슘원으로는 MgSO₄를 사용하였다. 최근까지 칼슘염과 마그네슘염을 활용한 응집처리에 관한 연구는 거의 없었고 이들에 의한 응집메커니즘은 알려져 있지 않다. 본 연구에서는 이들을 응집제로 그 활용성을 검토하고 응집특성을 모색함과 함께 개략적인 응집메커니즘을 발견하고자 하였다.

II. 이론적 고찰

콜로이드나 입자의 표면이 전하를 띠게 되면 반대전하를 가진 이온들이 표면에 흡착되어 입자 표면의 전하와 반대 전하로 이루어진 전기적 이중층을 형성하게 된다. 이 이온들은 열역학적 교란보다 큰 정전기적 힘과 van der Waals 힘에 의해 계속 붙어있게 된다. 이 이온의 고정층(fixed layer) 주위에는 이온의 분산층(diffuse layer)이 존재하는데 이때 이온이 치밀한 이중층을 형성하지 않는 것은

열역학적 교란 때문이다.⁶⁾ 이중층은 전위가 0에서 s로 감소하는 compact layer와 전위가 s에서 용액 중의 전위가 0으로 떨어지는 분산층으로 구성되어 있다.

표면전하를 띤 입자를 전해질 용액에 넣고 용액에 전류를 통과시키면 표면전하에 따라 입자는 어느 한쪽 전극으로 끌려가게 되는데 이 때 입자 주위의 이온들도 함께 따라 끌려간다. 이처럼 입자와 함께 움직이는 이온의 전단표면(shear surface)에서의 전위를 zeta potential이라고 하며 가끔 하수처리장의 운전 중에 측정되기도 한다. Zeta potential은 입자에 흡착된 이온의 고정층을 포함하는 표면에서 측정된 전위이어야 한다. Zeta potential은 용액 구성 성분의 성질에 따라 변하므로 재현성이 있는 측정치가 되지 못하므로 일반적인 응집처리에 있어서 잘 사용하지는 않는다. 같은 극으로 대전된 두 입자 사이에는 coulomb의 법칙에 따르는 정전기력에 의한 반발력과 입자들 상호간에 끌어당기는 인력인 van der Waals force가 작용한다.

정전기력에 의한 반발력은 입자간의 중심거리 r 의 제곱에 반비례하지만 입자 상호간의 인력인 van der Waals force는 r 의 7제곱에 반비례한다.¹¹⁾ 두입자사이의 거리가 멀 경우에는 정전기력이 지배적이지만, 두 입자가 매우 가깝게 접근할 경우에는 van der Waals force가 정전기력 보다 커지게 되므로 입자 상호간의 브라운 운동에 의한 충돌로 인해 용액 중에 존재하는 입자가 서로 매우 가깝게 접근하게 될 경우 응집이 가능하게 된다. 그러나 콜로이드는 입자 표면의 전하량에 의한 정전기적 이중층에 의해서 입자들 상호간에 접근할 수 있는 거리가 제한적이기 때문에 브라운 운동에 의해서는 콜로이드 입자 상호간의 접근 거리가 van der Waals force와 정전기적 반발력 보다 커지기 위한 값에 도달하지 못하므로 응집이 일어나기 어렵다. 따라서 응집을 유도하기 위해서는 콜로이드 입자의 zeta potential을 감소시키거나 이중층을 압축해야 한다.

양이온이나 양이온기를 가진 물질을 주입할 경우 콜로이드 표면의 전하가 중화되어 zeta potential이 감소하는데 zeta potential이 0으로 접근하는 시점

에서 van der Waals force에 의한 응집이 일어난다. 이때 주입되는 약품을 응집제라 하며 이러한 원리를 이용해 콜로이드를 포함한 현탁물질을 제거하는 공정이 화학적 응집처리 공정이다.

III. 실험 방법

1. 시료준비

본 연구에서는 칼슘염과 마그네슘염을 응집제로 사용하였고, 칼슘염으로는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (98% pure, Shinyo Pure Chemicals Co., Ltd.), 마그네슘염으로는 MgSO_4 (99.5% pure, Shinyo Pure Chemicals Co., Ltd.) 및 MgCl_2 (98% pure, Shinyo Pure Chemicals Co., Ltd.)를 사용하였다. 시료의 pH는 NaOH (Pellets type, 98% pure, Tedia Co., Ltd.), H_2SO_4 (Matsunoen Chemicals Ltd.), HNO_3 (Matsunoen Chemicals Ltd.) 등의 특급시약을 사용하여 조절하였다.

염색폐수는 충북 청주시 공단에 위치한 염색공장의 집수조에서 폐수를 취하였고 수온 30~35°C, pH 6.5~7.5의 약산성 내지는 중성이었다. 채취한 폐수는 즉시 실험실로 이송한 후 10°C 미만의 저온에서 보관하였고 염색폐수는 최대 2주일간 보관 가능하였으나, 염색공장의 폐수 배출 온도를 고려하여 oven에 넣어 30~35°C로 온도를 조절한 후 실험하였다.

2. 실험방법

응집실험은 Jar tester를 이용하였고 270rpm으로 혼합하면서 응집제를 주입하고 1분간 270rpm으로 급속혼합하고, 20rpm으로 6분간 완속혼합 후 30분간 침강시켰다. 그리고 Jar의 바닥에서 5cm 높이에 장치한 벨브에서 처리수를 취하여 pH, COD_Cr , turbidity, color, NH_3 , PO_4^{3-} 등을 측정하였다. Jar tester (C-JT, Chang shin Scientific Co., Ltd.)는 속도(10~300rpm)와 시간 및 바닥면의 온도조절이 가능하고 paddle은 6.5×1.8cm 크기의 SUS304로 구성되었다. Jar는 바닥면적 10×10cm의 표준 Jar로 하였고 폐수 액량은 1L로 하였다. 급속혼합에서 mixing velocity gradient, G값은 500sec⁻¹, 완속교반에서 G값은 11sec⁻¹로 하였다. 염색폐수에대해서

Table 1. Analysis methods used in experiment

pH	pH meter (ionLab pH Level 1, WTW CO., Ltd., Germany)
Alkalinity	Titration method
Turbidity	Turbidimeter (LP2000, Hanna instruments Co., Ltd.)
COD _{Cr}	Closed reflux titrimetric method
Color	ADMI tristimulus filter method
NH ₃ -N	Nessler Ammonia method
Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻	IC (DX-500, Dionex Co., Ltd.) with HNO ₃ digestion
Mg ²⁺ , Ca ²⁺	ICP(JY-38Plus, Jobin-Yvon Co., Ltd.) with acid digestion

황산알루미늄(Al₂(SO₄)₃·14~18H₂O, Shinyo Pure Chemicals Co., Ltd)을 사용하여 응집성능을 비교 검토하였다.

시료의 분석 및 시약조제를 위해 항상 비저항 10MΩcm 이상의 탈이온수를 사용하였고 시료의 성분 분석은 standard method¹²⁾에 준하였다. 이용된 분석방법을 Table 1에 나타냈다. 또한 염색폐수의 물리화학적 특성을 Table 2에 나타냈다.

IV. 결과 및 고찰

염색폐수의 처리를 위해 칼슘염으로서 Ca(OH)₂, 마그네슘염으로서 MgCl₂와 MgSO₄를 사용하였고 각각에 의한 응집효과와 조합적인 사용에 의한 효과를 비교 검토하였다. 염색폐수의 처리에 있어서

Table 2. Characteristics of dyeing wastewater

pH	6.5~7.5	Alkalinity	120~ 220 (mg/L)
TSS	120~400 (mg/L)	NH ₃ -N	60 ~ 100 (mg/L)
Turbidity	50~180 (NTU)	SO ₄ ²⁻ ion	120 ~ 180 (mg/L)
COD _{Cr}	880 ~1100 (mg/L)	Na ⁺ ion	80 ~ 120 (mg/L)
SCOD _{Cr}	690~800 (mg/L)	Ca ²⁺ ion	80 ~ 120 (mg/L)
Color	600~750 (ADMI)	Mg ²⁺ ion	4 ~ 10 (mg/L)

대상 항목은 탁도, COD_{Cr}, 색도로 하였다. Ca(OH)₂와 MgSO₄ 및 MgCl₂의 조합에 있어서 약품 투입은 각각의 고체분말을 혼합하여 동시에 투입하였다. Ca(OH)₂를 투입하지 않고 NaOH를 대체 투입한 경우 및 Ca(OH)₂와 함께 NaOH를 소량 첨가한 경우의 영향을 검토하였다. Ca(OH)₂와 MgSO₄의 투입량에 따른 영향과 완속혼합 조건에 따른 영향을 조사하였다.

1. Ca(OH)₂, MgSO₄, MgCl₂ 의 단독 투입

1) Ca(OH)₂ 단독 투입에 의한 염색폐수 처리

Ca(OH)₂ 고체 분말을 염색폐수에 투입하고 Jar-test를 실시했을 때의 처리수의 COD_{Cr} 및 탁도를 Fig. 1에 나타냈다. Ca(OH)₂ 투입량을 400~1200mg/L로 하였을 때, COD_{Cr} 및 탁도는 각각 26~40%, 30~35%의 제거효과를 나타냈다. Ca(OH)₂ 투입량 1000mg/L 이하에서는 투입량 증가에 따라 제거효율 또한 증가하나 1200mg/L에서는 COD_{Cr} 제거는 일정한 반면, 탁도 제거는 오히려 감소하는 결과를 나타냈다. 이는 Ca(OH)₂의 과다한 투입으로 인하여 수중에 존재하는 CO₃²⁻ion과의 반응에 의해 CaCO₃의 생성 및 용해되지 않고 잔류하는 Ca(OH)₂의 미세한 입자에 의해 탁도가 오히려 증가하는 것으로 생각된다.

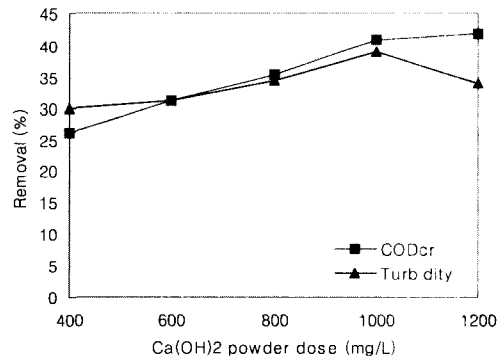


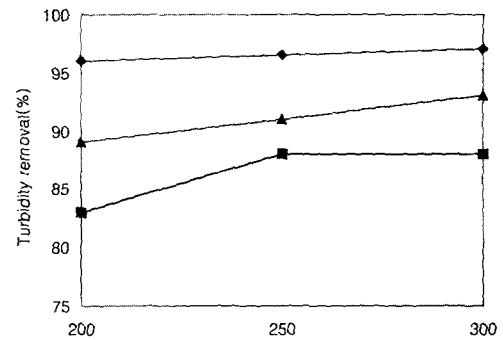
Figure 1. Treatment of dyeing wastewater by Ca(OH)₂

Ca(OH)₂만을 단독으로 사용할 경우에는 플럭의 생성이 원활하지 못하고 미세 플럭이 생성되어 침강속도 또한 매우 느리며 침강시간 30분 이내에 침강되지 않은 잔류플럭과 CaCO₃, Ca(OH)₂ 등의 micro particle의 존재로 인해 양호한 처리 효율을 얻을 수 없었다.

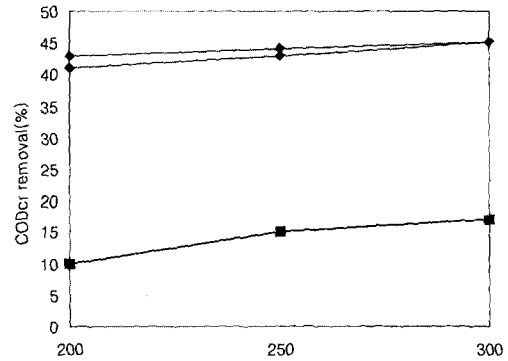
2) MgSO₄ 및 MgCl₂의 단독 주입에 의한 염색폐수 처리

종래의 응집제인 Al계 응집제는 pH 6~7.5, Fe계 응집제는 pH 5~8에서 최적의 응집성능을 나타내는 반면 마그네슘은 pH 9.5 이상의 높은 pH를 요구한다. 따라서 1N NaOH를 이용하여 pH 7~7.5인 염색폐수를 pH 9.5, 10.5, 11.5로 조절한 후 MgSO₄ 분말을 주입하였다. MgSO₄의 주입량에 따른 탁도, COD_{Cr}, color의 처리효율을 Fig. 2-(a), (b), (c)에 나타냈다. MgSO₄ 주입량 200~300mg/L에서 초기 pH 9.5, 10.5, 11.5에서 각각 83.3~88.9%, 89.3~93.6%, 96.7~97.7%의 탁도 제거를 나타내 초기 pH가 높아짐에 따라 탁도제거는 크게 향상되었다. Fig. 2-(b)에서 초기 pH 9.5에서는 9.9~16.2%의 매우 저조한 COD 제거효과를 보인 반면, 초기 pH를 10.5로 했을 때에는 COD_{Cr} 제거율이 42.7~45.6%로 크게 향상되었고 초기 pH 11.5에서는 pH 10.5에서와 거의 유사하였다. Fig. 2-(c)에서 pH가 높을수록 MgSO₄ 주입량이 많을수록 높은 color 제거율을 나타내 탁도제거와 유사한 경향을 보였다. 그러나 MgSO₄ 주입량 300mg/L에서 color 제거는 50% 미만으로 낮은 성능을 나타냈다.

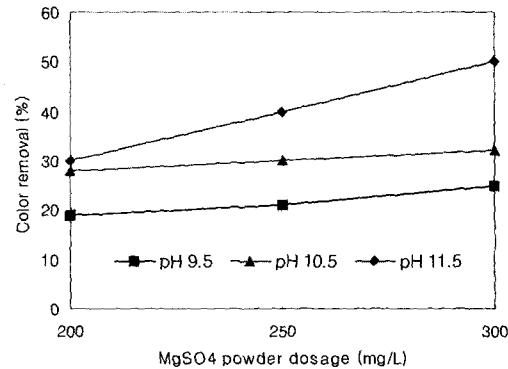
MgSO₄와 MgCl₂의 응집처리 효율을 비교하기 위해 1N NaOH를 사용하여 염색폐수의 pH를 11.5로 조절하고 MgSO₄, MgCl₂를 각각 주입하여 Jar tester를 이용해 탁도, COD_{Cr} 등의 처리 효율을 조사하였다. MgSO₄, MgCl₂의 주입은 Mg의 주입량을 기준으로 20, 40, 60, 80, 100mg-Mg/L에 준하여 MgSO₄ 및 MgCl₂를 각각 주입하였고 이에 따른 결과를 Fig. 3에 나타냈다. 마그네슘을 기준으로 20~100mg-Mg/L에 해당하는 MgSO₄(99~495mg/L), MgCl₂(78~392)를 주입했을 때 탁도는 79.4~98.6%, 72.7~97.5%, COD_{Cr}는 29~54.6%, 1



(a)



(b)



(c)

Figure 2. Effects of MgSO₄ dose with pH control by NaOH

9~53%의 제거효율을 나타냈다. MgSO₄와 MgCl₂ 모두 주입량을 증가함에 따라 탁도 및 COD_{Cr} 제거가 증가하는데, 40mg-Mg/L 이하에서는 MgSO₄

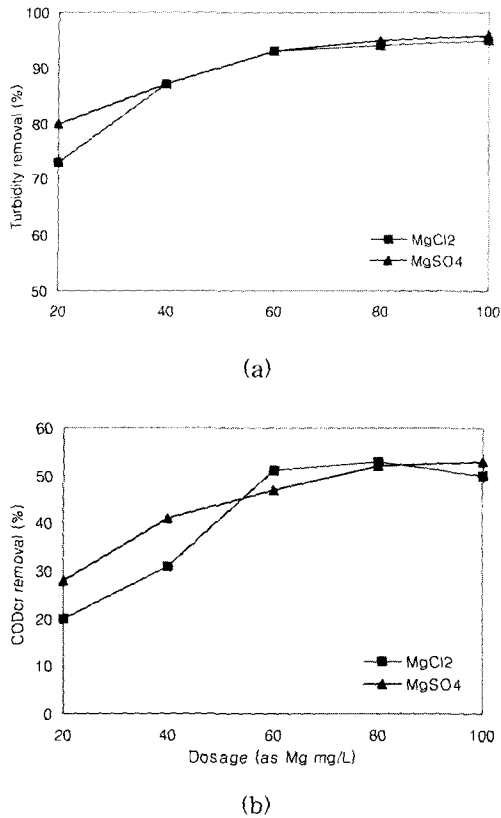


Figure 3. Treatment of dyeing wastewater by each MgSO₄ and MgCl₂ at pH 11.5

가 MgCl₂보다 우수한 효과를 나타내고 60mg-Mg/L 이상에서는 유사한 결과를 나타냈다. 결과적으로 MgSO₄가 MgCl₂ 보다 약간 우수한 응집처리 성능을 나타냈다. 이는 응집제의 음이온인 SO₄²⁻ ion이 Cl⁻ ion보다 우수한 응집보조작용을 하기 때문으로 생각된다.

3) Ca(OH)₂와 마그네슘염의 조합에 의한 처리

Ca(OH)₂와 마그네슘염의 조합에 있어서 MgSO₄와 MgCl₂의 성능비교를 알아보기 위해 Ca(OH)₂ 주입량을 900mg/L로 일정하게 하고 MgSO₄ 및 MgCl₂의 주입량을 각각 20, 40, 60, 80, 100mg-Mg/L로 한 경우의 염색폐수 응집처리 결과를 Fig. 4에 나타냈다.

Fig. 4-(a)에서 Ca(OH)₂ / MgSO₄ 조합이 Ca

(OH)₂ / MgCl₂ 조합에 비해 대체로 우수한 탁도 제거 성능을 나타내며 마그네슘 주입량이 증가할수록 거의 유사한 처리 효율을 나타내 앞의 Fig. 3-(a)와 유사한 경향을 보이고 있다. 반면 Fig. 4-(b)에서 COD_{Cr} 제거에 있어서는 Fig. 4-(a)와는 달리 MgSO₄를 사용한 경우MgCl₂ 보다 6~10% 향상된 성능을 보이고 있다. 한편 1N NaOH를 사용해 염색폐수를 pH 11.5로 조절한 후 마그네슘화합물을 주입한 경우의 Fig. 3-(a), (b)와 NaOH를 주입하지 않고 Ca(OH)₂와 마그네슘염을 혼합하여 주입한 경우의 Fig. 4-(a), (b)의 결과를 비교해 볼 때 탁도제거는 약간 향상되는 반면, COD_{Cr} 제거는 약 20~30% 정도 크게 향상되는 것을 볼 수 있다. 또한 Ca(OH)₂와 마그네슘염을 주입할 경우 플럭 생성속도가 빠르고 보다 견고한 플럭이 생성되어

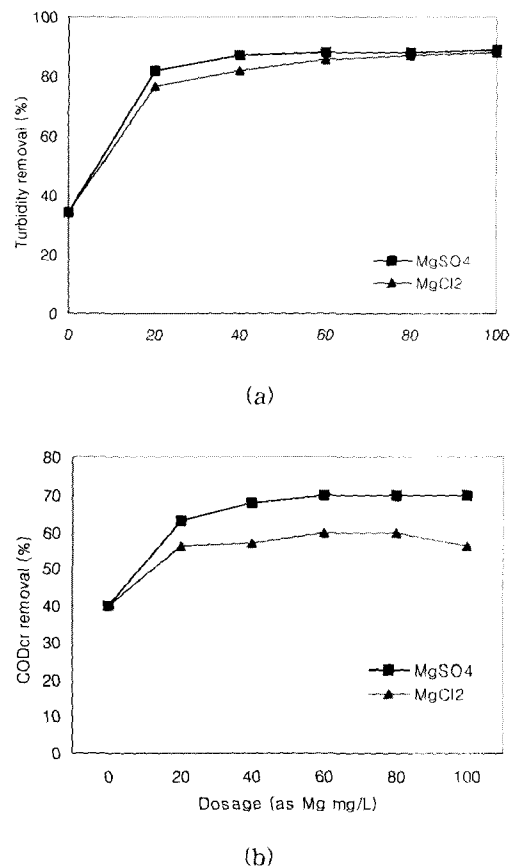


Figure 4. Effects of magnesium salt dose with Ca(OH)₂ 900mg/L

침강된 슬러지 부피가 감소된다. 이처럼 Ca(OH)_2 와 마그네슘염을 혼합하여 함께 주입할 경우 각각 주입의 경우보다 처리 성능이 크게 향상되고 Ca(OH)_2 존재하에서 MgSO_4 의 응집능이 MgCl_2 보다 COD_{Cr} 제거에서 우수함을 알 수 있다. 이러한 이유는 응집과정에 있어서 Ca(OH)_2 와 MgSO_4 의 상호보완적인 상승작용 때문이며 응집제에 함유된 음이온인 SO_4^{2-} 이온에 의한 CaSO_4 생성 등의 작용으로 Cl^- 이온에 비해 우수한 응집보조작용을 수행하기 때문으로 해석할 수 있다.

Fig.5는 Ca(OH)_2 주입량을 750mg/L로 일정하게 하고 MgSO_4 의 주입량을 100~750mg/L로 변화시킨 경우의 탁도, COD_{Cr} , color 제거 및 응집 후 처리수의 pH를 나타낸 것이다. Ca(OH)_2 주입량이 750mg/L인 경우 MgSO_4 주입량이 증가함에 따라 탁도, COD_{Cr} , color 제거는 증가하다가 다시 감소하는 공통된 경향을 보여주고 있으며 공통적으로 MgSO_4 250mg/L에서 최적의 결과를 나타냈다. Ca(OH)_2 750mg/L에서 MgSO_4 주입량이 250mg/L를 초과하면 pH가 11 이하로 감소하고 MgSO_4 750mg/L에서는 pH 9.63으로 저하된다. 칼슘염과 마그네슘염의 조합에 의한 응집작용은 pH에 큰 영향을 받는데 MgSO_4 주입량이 과다하면 pH가 크게 저하되어 유기물의 표면전하가 음으로 하전되

는 경향이 약해짐으로써 유기물의 제거 효과가 약해지고 또한 Mg(OH)_2 의 플럭 생성이 저하되기 때문에 COD_{Cr} 및 color 제거가 크게 감소하는 것으로 생각된다.

다음으로 MgSO_4 주입량을 300mg/L(as 60mg-Mg/L)로 일정하게 하고 초기 pH와 Ca(OH)_2 의 주입량을 변화시켰을 때의 영향을 알아보았다. 실험에 사용한 염색폐수 원수의 pH는 약 7.5이었으며, 1N NaOH를 주입하여 염색폐수의 초기 pH를 7.5, 9.5, 10.5로 조절한 후 응집제를 주입하였다. Ca(OH)_2 의 주입량은 300~1500mg/L로 하였고 이에 따른 탁도 및 COD_{Cr} 의 제거효율을 Fig.6에 나타냈다. MgSO_4 주입량 300mg/L에 대해 Ca(OH)_2 900mg/L에서 대체로 가장 우수한 탁도제거 및 COD_{Cr} 제거효율을 나타냈다. Ca(OH)_2 900mg/L를 경계로 하여 탁도제거율이 증가하다가 감소하는 경향을 나타내는데 이는 Ca(OH)_2 의 주입량을 900mg/L 이상으로 한 경우 과량의 Ca(OH)_2 로 인하여 용해되지 않고 잔류하는 미세한 Ca(OH)_2 입자 때문에 그리고 과량의 Ca^{2+} 이온에 의한 콜로이드 표면전하 중화의 방해작용 때문에 탁도가 오히려 증가하는 것으로 생각된다. pH 7.5인 염색폐수 원수를 그대로 사용한 경우에는 Ca(OH)_2 주입량이 처리 효율에 미치는 영향이 매우 크지만, MgSO_4 와 Ca(OH)_2 의 주입 전에 NaOH를 주입하여 pH를 높인 경우에는 Ca(OH)_2 주입량에 따른 처리 효율의 변화가 감소하며 염색폐수를 pH 10.5로 조절한 후 MgSO_4 와 Ca(OH)_2 를 주입한 경우에는 Ca(OH)_2 주입량에 따른 처리 효율의 변화가 매우 적게 나타났다. 이는 $\text{Ca(OH)}_2/\text{MgSO}_4$ 에 의한 응집작용에 있어서 Ca(OH)_2 의 주요 역할이 Ca^{2+} 에 의한 전하중화 작용과 OH^- 이 해리되어 마그네슘수산화물의 생성에 필요한 pH를 유지하는 것인데, 응집전에 NaOH를 주입할 경우 필요한 OH^- 이온의 일부가 NaOH로부터 공급됨으로써 Ca(OH)_2 의 소요량이 그만큼 감소하기 때문이다. 따라서 NaOH를 pH 조절을 위한 응집보조제로 주입할 경우 보다 적은 양의 Ca(OH)_2 를 주입하고도 양호한 처리 효율을 얻을 수 있다.

이와 같은 상황을 종합해 볼 때, 황산알루미늄(Alum)에 비해 우수한 제거효과와 월등한 침강속

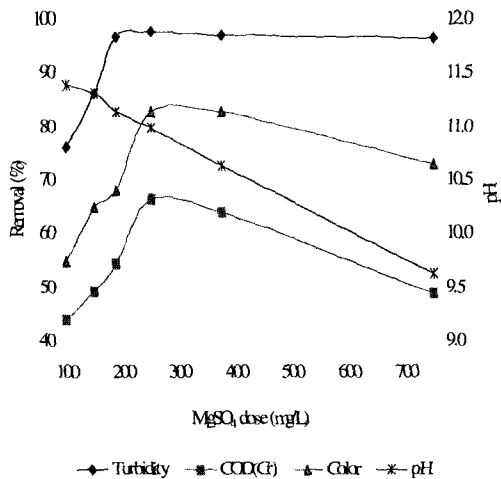
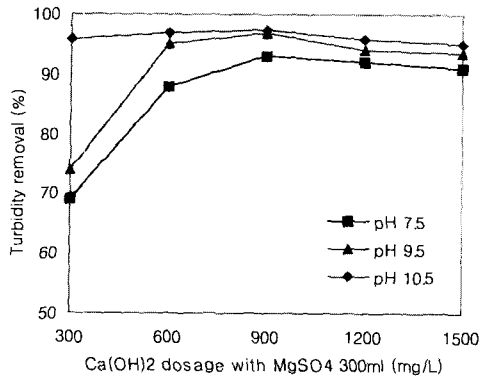
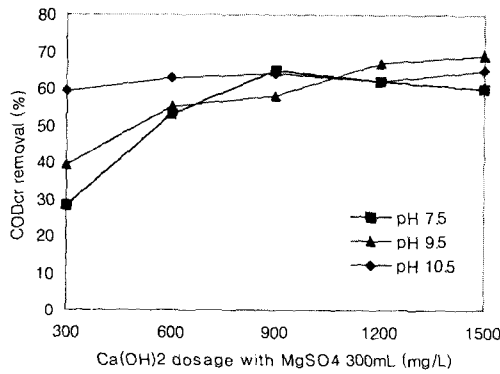


Figure 5. Effects of MgSO_4 dose with Ca(OH)_2 750mg/L



(a)



(b)

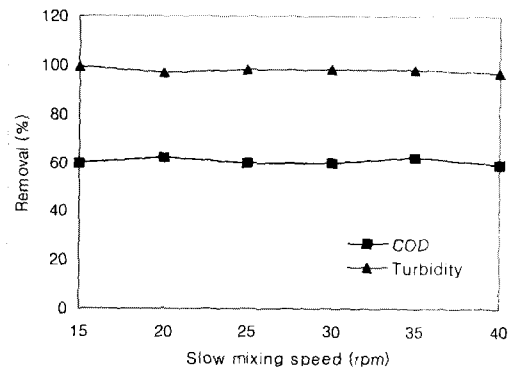
Figure 6. Effects of initial pH and Ca(OH)₂ dose with MgSO₄ 300mg/L

도를 나타냈다. 응집메커니즘을 검토한 결과 Ca(OH)₂는 전하중화에 의해 전기적으로 안정화시키는 coagulant로서 작용하고 Mg(OH)₂는 1차 플러를 2차 거대 플러리로 성장시키는 flocculant로서 작용하는 것으로 생각되었다.

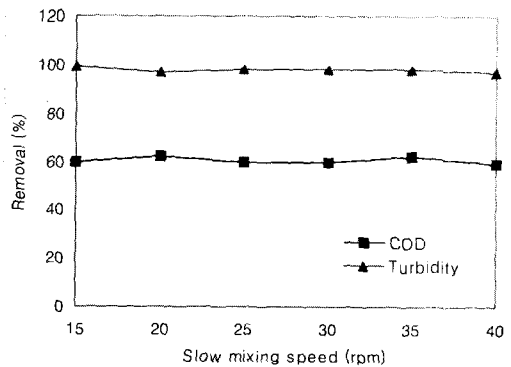
2. 완속혼합 조건에 따른 영향

270rpm으로 1분간 급속혼합 후 플러 형성을 위해 완속혼합을 실행하였으며 완속혼합 조건에 따른 영향을 Fig. 7에 나타냈다. Fig. 7-(a)는 완속혼합 시간을 6min으로 일정하게 하고 혼합속도를 15~40rpm으로 변화시켰을 때의 결과를 나타낸 것이고, Fig. 7-(b)는 혼합속도를 20rpm으로 일정하게 하고 혼합시간을 0~14min으로 했을 때의 결과

를 나타낸 것이다. Fig 7-(a)에서 15~40rpm에서 완속혼합 속도에 따른 영향은 거의 없었다. 완속혼합은 급속혼합에서 전하중화에 의해 coagulation된 미세한 입자들을 입자표면의 점착력이나 가교작용에 의해 보다 큰 플러리로 성장시키는 역할을 하는데 완속혼합 속도가 너무 작으면 영성한 플러리 형성되고, 너무 크면 플러리가 깨지기 때문에 큰 플러리로 성장하지 못한다. 따라서 완속혼합 속도는 플러리가 가라앉지 않고 부유상태를 유지할 정도의 최소한의 속도가 바람직하다. 실험과정에서 15rpm 이하 에서는 플러리의 일부가 부유상태를 유지하지 못하고 가라앉는 것이 관찰되었고 50rpm에서는 너무 큰 혼화강도로 인하여 생성된 플러리가 깨지는 것을 관찰할 수 있었다. 15~40rpm에서는 양호한 플러리가 생성되었으며 처리 효율이 거의 일정한 결



(a)



(b)

Figure 7. Effects of slow mixing conditions

과를 나타냈다.

Fig. 7-(b)에서 완속혼합을 전혀 실시하지 않고 급속혼합 후 바로 침강시킨 경우에도 침강 동안에 1~2분 정도 지속되는 turbulence의 eddy효과에 의해 어느 정도 양호한 처리효과를 얻을 수 있었으나 침강 속도가 상대적으로 느렸다. 완속혼합 시간 0~10min 까지는 처리효율이 점차로 증가하나 그 이상에서는 거의 변화가 없었고 탁도 제거에 있어서는 혼합시간 6min 이상에서는 거의 변화가 없었다.

따라서 경제성을 감안 할 때 완속혼합 조건은 15~20rpm, 6~10min이 적절할 것으로 생각된다.

3. Alum을 이용한 염색폐수 응집효율 비교

응집제로서 황산알루미늄(alum)을 사용하고 동일한 조건(270rpm 1min, 20rpm 6min, 30min settling)으로 Jar test를 실시했을 때의 결과를 Fig. 8에 나타냈다. Alum을 이용한 기존의 응집 조건을 고려하여 0.1N HCl, 0.1N NaOH를 사용하여 응집반응의 pH를 6.5~7로 유지 하였다. Alum 주입량 300~1200mg/L에서 탁도 제거는 93~95%로 거의 변화가 없었고, COD_{Cr} 및 color 제거는 주입량 1000mg/L 이상에서 약간 감소하였으며 전반

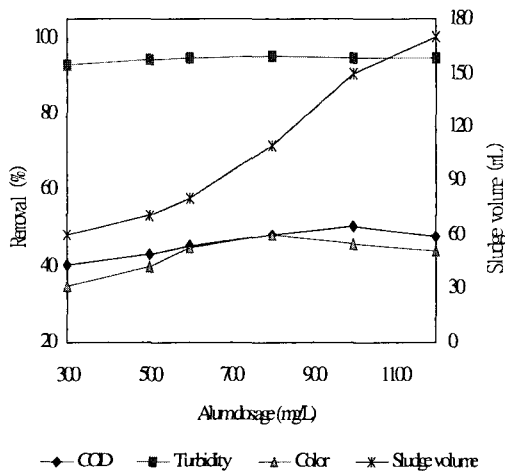


Figure 8. Treatment of dyeing wastewater by Alum

적으로 Ca(OH)₂와 MgSO₄에 의한 처리보다 훨씬 효율이 낮은편이었다. 침강시간 30분에서 침강된 슬러지의 부피는 주입량 증가에 따라 크게 증가하는 결과를 나타냈고 전체적으로 Ca(OH)₂/MgSO₄에 비해 낮은 성능을 보였다. Ca(OH)₂ 750mg/L와 MgSO₄ 250mg/L를 주입한 경우 슬러지 부피가 50mL이었던 것에 비해 alum은 주입량 1000mg/L에서 슬러지 부피가 150mL로서 상당히 많았고 침강속도 또한 상당히 느렸다.

V. 결 론

Ca(OH)₂와 MgSO₄를 이용한 염색폐수의 응집처리에 관한 연구결과를 요약하여 간단히 정리하면 다음과 같다.

Ca(OH)₂와 MgSO₄를 이용하여 염색폐수를 응집 처리 한 결과 주입량 1000 mg/L에서 68%의 COD_{Cr}와 84%의 우수한 색도제거가 얻어졌다.

황산알루미늄(alum)에 비해 비교적 높은 제거효과와 월등한 침강속도를 나타냈다. 응집메커니즘을 검토한 결과 Ca(OH)₂는 전하중화에 의해 전기적으로 안정화시키는 coagulant로서 작용하고 Mg(OH)₂는 1차 플러를 2차 거대 플러으로 성장시키는 flocculant로서 작용하는 것으로 생각되었다.

Ca(OH)₂와 MgSO₄의 조합에 의한 응집은 pH 9.7~12에서 유효하고 최적의 응집을 위해서는 pH 10.3~11.5가 바람직하였다.

폐수에 존재하는 SO₄²⁻ 이온은 응집에 큰영향을 미치지 않으나 CO₃²⁻ 이온은 응집을 방해하는 요소임이 확인되었다.

따라서 Ca(OH)₂와 MgSO₄를 조합하여 사용할 경우 기존의 무기응집제인 황산알루미늄에 비해 우수한 응집성능이 얻어졌으며 또한 Ca(OH)₂와 MgSO₄가 비교적 저렴한 약품임을 고려할 때 각종 폐수의 처리에 있어서 좋은 응집제로 활용될 수 있을 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. 광종윤, 무기응집제의 특성과 수처리응용 (5), 첨단환경기술, 9월호, 1998

2. 정인수, 수처리용 응집제의 기술개발과 특허동향, 첨단환경기술, 5월호, pp. 121 ~ 128, 1998
3. 곽종운, 무기응집제의 특성과 수처리응용 (4), 첨단환경기술, 7월호, 1998
4. 박홍석, 이상윤, 정수장 응집공정 향상을 위한 수처리제의 최적사용, 대한환경공학 회지, Vol. 20, No. 10, pp. 1435~1447, 1998
5. Nava Narkis and Menahem Rebhun, Flocculation in presence of organic macromolecules of natural water and secondary effluents, Water Science and Technology, Vol. 36, No. 4, pp. 85~91, 1997.
6. George Tchobanoglous and Franklin L. Burton, Wastewater Engineering, 3rd edition, McGraw-HillInc., pp.301 ~ 314, 1991
7. 첨단환경기술, 5월호, p. 121, 1998
8. 이상일, 서인석, 조항문, 알칼리성 산업폐수의 해수응집, 대한환경공학회지, Vol. 14, No. 1, pp. 41~46, 1992
9. 이상일, 서인석, 조항문, 바닷물에 의한 응집처리시 교반인자의 영향, 대한환경공학회지, Vol. 14, No. 2, pp. 121~127, 1992
10. 엄인기, 양창환, 연동석, 이상일, 바닷물을 이용한 질소와 인의 결정화에 의한 처리, 대한환경공학회지, Vol. 18, No. 6, pp. 733~741, 1996
11. 이화학사전, 한국사전연구소, p. 1365, 1997
12. Standard method for the examination of water and wastewater, 19th edition, APHA, AWWA, and WEF, 1995