

오존산화에 의한 염색폐수의 색도 제거에 관한 연구

정순형 · 최준호*

대구보건대학 보건환경과 · 계명대학교 화학공학과*

A Study on Removal of Color in Dyeing Wastewater by Ozone Oxidation

Soon-Hyung Chung · Joon-Ho Choi*

Department of Health and Environment, Taegu Health College, Taegu 702-222, Korea

*Department of Chemical Engineering, Keimyung University, Taegu 704-701, Korea

Abstract

This study was conducted to remove the color in dyeing wastewater by ozone oxidation process, and the results were summarized as follows ;

The 18.3% of BOD and 56.3% TOC were removed as decreasing with pH 1 in dyeing wastewater, containing the polyester reducing process. It showed that terephthalic acid was precipitated at low pH. The color of dyeing wastewater was removed by the first order reaction, and the reaction rate constants at pH 3, 7, 12 were investigated 0.234 min^{-1} , 0.215 min^{-1} and 0.201 min^{-1} respectively. It showed that color was more effectively removed with direct reaction of ozone than radical reaction(non-direct reaction). As increasing of the water temperature, the reaction rate constants were increased slightly. It indicated that activity of ozone was improved at high water temperature.

Key words ; dyeing wastewater treatment, ozone oxidation, color removal.

I. 서 론

오늘날 염색공업은 소비자의 요구에 적극 부응하기 위하여 소량, 다품종의 제품을 생산하고 있는 실정이다¹⁾. 특히 염색공정에서는 섬유에 부착되어 있는 호제 및 불순물을 제거한 후 각종 염류 및 보조 약품류를 첨가하여 가공하는 과정에서 많은 양의 물을 필요로 하며, 피 가공물인 섬유에 미 부착된 상태의 염료 및 각종 호제 등이 사용된 용수와 함께 배출됨으로 폐수 발생량 및 폐수의 수질

은 계절, 일 및 시간 별로 큰 변동이 있는 것으로 널리 알려져 있다¹⁾. 특히 폴리에스테르 감량공정이 포함된 염색폐수의 경우 고농도의 Terephthalic acid (T.P.A.) 및 Ethylenglycol(E.G.)를 함유하고 있으며, Ethylenglycol은 생분해가 되는 반면, Terephthalic acid는 생물학적 난분해성 물질로 알려져 있다¹⁾.

따라서 Terephthalic acid를 제거하기 위하여 pH를 2-3으로 조절하여 Terephthalic acid를 침전 제거한 후 중화시켜 활성슬러지공법으로 처리하고

있는 실정이다¹⁾. 이러한 염색폐수의 경우 섬유에 미 착염된 염료 등에 의하여 높은 색도를 띄고 있으며, 색도의 적절한 제거 없이 배출되는 경우 하천의 생태계에 악영향을 미칠 뿐 아니라 미관상으로도 혐오감을 가져오며, 이러한 염색폐수의 색도 제거를 위하여 오존산화공정의 도입에 관한 연구가 여러 연구자들에 의하여 진행되고 있다^{2,3)}. 일반적으로 오존은 carbonyl, halogens, nitro acid, sulfonic acids 등과 같은 electron-withdrawing substituents가 있는 화합물과의 반응은 현저히 느린 반면, 방향족 고리를 함유하는 화합물과는 매우 빠른 반응을 일으키는 것으로 알려져 있다^{4,5,6)}.

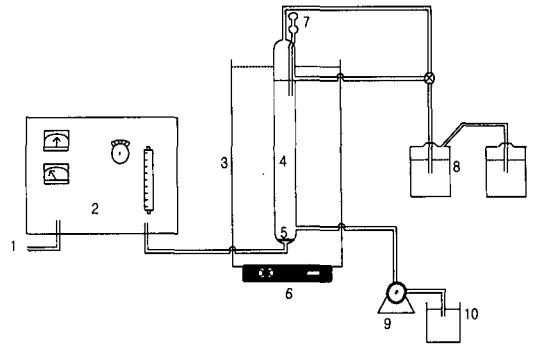
특히 오존을 이용한 폐수처리에서 오존이 폐수 중의 유기성 오염물질을 직접 산화시키는 것보다는 오존의 자기분해 과정에서 생성되는 강력한 산화성을 띤 hydroxyl radical($\cdot\text{OH}$)에 의하여 폐수 중의 유기성 오염물질이 제거되는 것으로 알려져 있다^{7,8)}. 이러한 hydroxyl radical은 매우 반응성이 높아서 오존과 같이 수중에서 선택적으로 반응하는 것이 아니라 용액상에서 충돌하는(encounter) 거의 모든 유기물과는 물론 무기물과도 무차별적으로 반응하며, 반응한 유기물들은 먼저 산소가 쉽게 더해지는 구조를 가진 radical로 바뀐 후 산소와 반응하여 산화되는 것으로 알려져 있다^{9,10,11)}.

본 연구에서는 염색폐수내의 색도 유발물질을 오존산화로 제거하기 위하여 수행되었으며, pH 및 수온의 변화에 따른 색도 유발물질의 제거경향을 연구하고자 수행되었다.

II. 실험

2.1 실험장치

본 실험에 사용된 오존발생기는 산소를 원료로 하고, 코로나 방전에 의하여 오존을 발생시키는 Fisher ozone사의 ozone generator-500을 사용하였다. 전압은 2 A, 유량은 15 L/min으로 실험 전반에 걸쳐 일정하게 하여 오존 발생량을 83 mg O_3/min [± 5.0 mg O_3/min]으로 유지하였으며, 오존반응기는 온도조절이 가능하도록 water bath 내부에 1.5 L용량이 되게 유리로 제작하였다. 그리고 반응기 내에서 기-액 접촉효율을 높이기 위해



- | | |
|----------------------------|------------------------------|
| 1. O ₂ injector | 6. Temp. controller |
| 2. Ozone generator | 7. Sampling tube |
| 3. Water bath | 8. Scrubber(2% KI solution) |
| 4. Reactor | 9. Pump |
| 5. Glass filter | 10. Feed reservoir |

Fig. 1. Schematic diagram of experimental reactor for ozone oxidation process.

glass filter G₃을 가공한 기체분산노즐을 반응기 저부에 설치하였으며, 폐 오존은 2% KI용액이 든 2개의 스크러브를 통과한 후 대기 중으로 배출시켰다. 그리고 시료 채취를 위한 시료채취튜브를 설치하였으며, 장치도면을 Fig. 1에 나타내었다.

2.2 실험방법

본 연구에 사용된 염색폐수는 대구시 이현공단 Y염직에서 발생하는 염색폐수를 대상으로 실험을 수행하였으며, 채취한 시료는 20 L 용기에 가득 담아 teflon tape로 밀봉하고, screw cap으로 막아 연구실로 운반하여 4 °C로 유지되는 냉장고에 보관하면서 실험시 필요량을 분취하여 실험을 실시하였다. 그리고 오존산화에 의한 염색폐수의 색도 제거실험을 위하여 시료의 pH를 3, 7, 12로 H₂SO₄와 NaOH를 사용하여 조절하여 실험을 수행하였으며, 수온의 변화에 대한 색도의 제거동향을 조사하기 위하여 수온을 15°C, 25°C, 35°C로 변화시키면서 실험을 실시하였다.

2.3 분석방법

본 연구에 사용된 염색폐수 및 처리수의 수질을 분석하기 위하여 색도, COD_{Mn}, COD_{Cr}, BOD,

Table 1. Characteristics of the dyeing wastewater qualities

	BOD (mg/L)	COD _{Mn} (mg/L)	TOC (mg/L)	COD _{Cr} (mg/L)	Color (Pt-Co mg/L)	pH
Max.	2,600	1,200	1,600	4,800	3,500	13.5
Min.	1,800	800	860	2,600	2,800	11.6
Mean	2,200	940	1,200	3,400	3,200	12.6
S.D*	255	112	230	490	420	0.3

S.D* : Standard Deviation(sample numbers : 6)

TOC 및 pH를 조사하였다. 특히 색도는 visual comparison method(platinum-cobalt)로 실시하였으며^{12,13)}, 이때 탁도에 의한 색도의 유발을 차단하기 위하여 유리섬유여과지로 여과한 여액의 색도를 70 units를 초과하지 않게 증류수로 희석하여 색도를 측정하였다¹³⁾.

COD_{Cr}은 closed reflux method로 그리고 TOC는 TOC-5000(Shimadzu Co.)을 사용하여 분석하였으며, 수중의 오존농도 측정에는 iodometric method에 준하여 분석하였다¹³⁾.

III. 결과 및 고찰

3.1 오존산화에 의한 유기성 오염물질 제거

본 연구에 사용된 염색폐수의 수질을 분석하기 위하여 2003년 5월부터 10월까지 총 6회에 걸쳐 폐수를 회수하여 수질을 분석한 결과 Table 1과 같은 결과를 얻었다.

Table 1에서 보는 바와 같이 평균 pH가 12.6으로 강알칼리를 나타내는 것으로 조사되었으며, 이는 폴리에스테르 감량공정에 사용된 NaOH에 기인된 결과로 판단되었다¹⁾. 그리고 BOD/COD_{Cr}의 비가 0.647로 조사되어 생물학적 처리공법인 활성슬러지공법의 적용이 타당한 것으로 판단되었으며, 생물학적 난분해성 물질이 전체 유기성 오염물의 약 35%를 차지하는 것으로 나타나 생물학적 난분해성 물질들의 제거를 위한 화학적 응집공정이 필요한 것으로 판단되었다. 그리고 평균 COD_{Mn}/

COD_{Cr}의 비가 0.276으로 조사되었으며, 이는 폴리에스테르의 원료로 사용되는 T.P.A.가 K₂Cr₂O₇에 의하여 산화되지만 산화환원전위(Oxidation Reduction Potential : ORP)가 낮은 KMnO₄에는 산화되지 않기 때문에 판단되었다.

따라서 폴리에스테르의 감량공정이 포함된 염색폐수의 경우 COD_{Mn}법의 측정은 큰 의미가 없는 것으로 판단되었으며, 염색폐수의 외형상 색깔은 짙은 옅 갈색을 띄고 있었으며 평균 색도는 3,200 Pt-Co mg/L로 매우 높은 것으로 조사되었다.

pH조절에 의한 염색폐수의 수질을 조사하기 위하여 pH 13.5, BOD 1,200 mg/L 그리고 TOC 1,600 mg/L인 폐수원수에 H₂SO₄를 사용하여 pH를 1-12로 조절하면서 BOD 및 TOC를 조사한 결과 Fig. 2와 같은 결과를 얻었다.

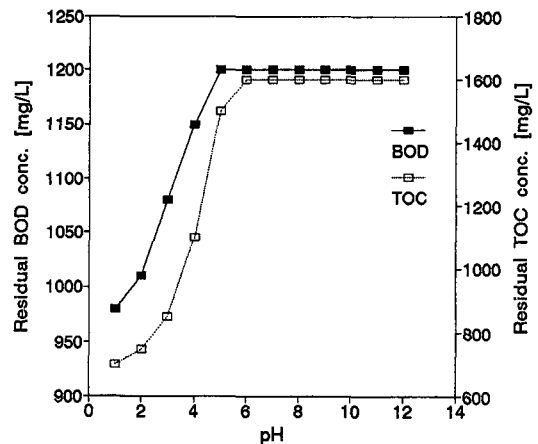


Fig. 2. Variations of BOD and TOC in various pH.

T.P.A.는 생물학적 난분해성 물질이므로 BOD로는 측정이 불가능한 반면, E.G.는 생분해성임으로 BOD로 측정이 가능한 것으로 널리 알려져 있다^{1,14)}. Fig. 2에서 보는 바와 같이 pH 1에서 BOD 및 TOC는 각각 18.3%, 56.3%가 제거된 것으로 조사되었으며, TOC의 높은 제거효율은 낮은 pH에서 T.P.A.성분이 침전 제거된 결과로 판단되었다¹⁾. 그러나 낮은 BOD 제거효율은 BOD로 측정이 가능한 E.G.성분은 낮은 pH에도 침전 제거되지 않기 때문이며, T.P.A.의 침전 제거에 따라 일부의 BOD성분이 제거된 것으로 판단되었다.

그리고 pH 5이상에서는 원 폐수 수질과 동일한 것으로 조사되어 T.P.A.의 침전 제거가 전혀 일어나지 않은 것으로 조사되었다. 이러한 결과를 바탕으로 폴리에스테르 감량공정이 포함된 염색폐수를 적절히 처리하기 위해서는 pH를 2이하로 낮추어 T.P.A.성분을 제거한 후 중화하여 활성슬러지공법을 적용함이 타당한 것으로 판단되었다.

오존산화에 의한 염색폐수의 처리경향을 연구하기 위하여 폐수의 수온을 25 °C, pH 7 그리고 오존주입량을 83 mg O₃/min [± 5.0 mg O₃/min]으로 일정하게 유지하면서 실험을 수행한 결과 Fig. 3, 4와 같은 결과를 얻었다.

Fig. 3에서 보는 바와 같이 TOC 농도는 오존접촉시간이 증가함에 따라 TOC농도는 감소하였으나 60분간의 오존주입에도 불구하고 약 59%의 TOC 성분만이 제거되어 오존생산에 소요되는 높은 단가를 감안할 때 염색폐수 내 유기성 오염물질의 제거를 위한 오존산화는 경제적으로 타당하지 못한 것으로 판단되었다. 그리고 COD_{Mn}의 경우 60분간의 오존주입으로 약 47%의 제거효율을 얻었으며, 오존주입시간 10분까지는 COD_{Mn}의 농도가 증가한 것으로 조사되었으며, 이는 KMnO₄에 산화되지 않은 물질이 강력한 오존의 산화력에 의하여 KMnO₄에 의해 산화될 수 있는 물질로 전환된 결과로 판단되었다.

그리고 BOD가 2,600 mg/L, COD_{Cr}이 4,800 mg/L인 염색폐수 원수를 대상으로 60분간 오존을 주입한 결과 BOD는 약 38% 그리고 COD_{Cr}은 약 49%가 산화 제거된 것으로 조사되었다. BOD의 경우 COD_{Mn}과 같이 오존주입 10분까지는 농도가 상승한 것으로 나타났는데 이는 짧은 오존접촉시간으로 염색폐수 내의 생물학적 난분해성 물질이 생분해성물질로 전환된 결과로 판단되었다¹⁴⁾.

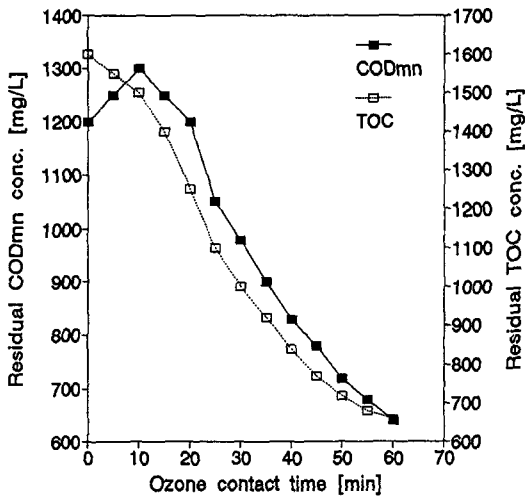


Fig. 3. Variations of CODMn and TOC with ozone oxidation [initial pH : 7, ozone dose : 83 mg O₃/min, water temp. : 25°C].

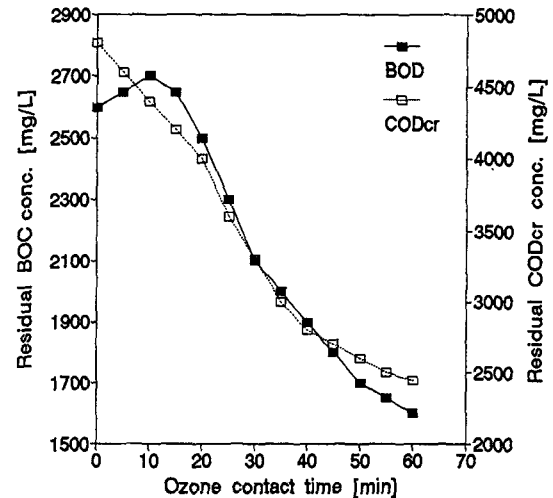


Fig. 4. Variations of BOD and CODCr with ozone oxidation [initial pH : 7, ozone dose : 83 mg O₃/min, water temp. : 25°C].

3.2 pH변화에 따른 색도 제거

오존산화에 의한 염색폐수의 색도 제거경향을 조사하기 위하여 3,500 Pt-Co mg/L인 염색폐수의 pH를 3, 7, 12로 조절하여 실험을 수행하였다. 이때 폐수의 수온은 25 °C, 그리고 오존주입량은 83 mg O₃/min [± 5.0 mg O₃/min]로 일정하게 유지하면서 20분간 반응시킨 결과 Fig. 5와 같은 결과를 얻었다.

Fig. 5에서 보는 바와 같이 20분간의 오존주입으로 pH 3, 7, 12에서 각각 98.8%, 98.2% 97.6%의 높은 제거효율을 얻을 수 있었다. 이렇듯 높은 제거효율은 색도 유발물질의 대부분이 aromatic compounds로 구성되어 있으며^{8,10)}, 이러한 불포화 결합은 오존에 의하여 선택적으로 공격받아 파괴되기 때문으로 판단되었다^{8,14)}. 그리고 오존산화에 의한 색도 제거는 낮은 pH에서 제거효율이 높게 나타났는데, 이는 염색폐수 중 색도 유발물질이 높은 pH에서 오존의 자기분해 과정에서 생성되는 hydroxyl radical(·OH)에 의하여 제거되는 간접반응(radical reaction) 보다는 오존과의 직접반응(direct reaction)에 의하여 제거된 결과로 판단되었다. pH변화에 따른 색도 제거 반응차수 및 반응속도상수 값 k를 결정하기 위하여 시간의 변화에 따른 색도의 변화를 조사한 결과 Fig. 6과 같은 결과를 얻었다.

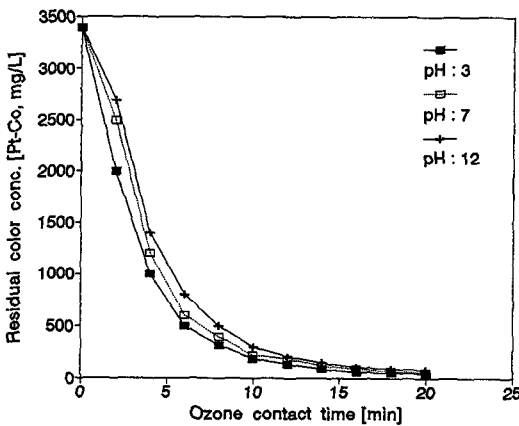


Fig. 5. Removal of color with ozone oxidation [ozone dose : 83 mg O₃/min, water temp. : 25°C].

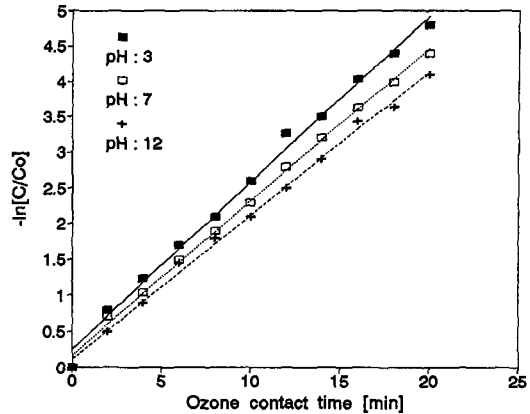


Fig. 6. Determinations of the reaction order and reaction rate constants[ozone dose : 83 mg O₃/min, water temp. : 25°C].

Fig. 6에서 보는 바와 같이 색도 유발물질은 오존에 의하여 1차 반응으로 제거되는 것으로 조사되었으며, 이때 각각의 pH에 따른 반응속도상수 값 K는 pH 3에서 0.234 min⁻¹, pH 7에서 0.215 min⁻¹ 그리고 pH 12에서 0.201 min⁻¹로 조사되어 염색폐수내의 색도 유발물질은 오존에 의하여 낮은 pH에서 보다 빨리 제거되는 것으로 조사되었다. 이러한 결과 또한 염색폐수 내 색도 유발물질이 hydroxyl radical(·OH)에 의한 간접반응 보다 오존에 의한 직접반응에 의하여 더 효과적으로 제거되는 것으로 판단되었다.

3.3 수온의 변화에 따른 색도 제거

수온의 변화에 따른 색도의 제거경향을 조사하기 위하여 염색폐수의 수온을 15°C, 25°C 그리고 35°C로 변화시키면서 실험을 수행하였으며, 이때 오존 주입은 83 mg O₃/min [± 5.0 mg O₃/min]으로 일정하게 유지하였다. 염색폐수의 pH를 3으로 조절하고 수온을 15°C, 25°C 및 35°C로 하여 오존을 주입한 결과 Fig. 7과 같은 결과를 얻었다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 수온이 높을수록 반응속도상수 값의 경미한 증가가 관측되었는데, 이는 수온이 높을수록 오존의 반응성이 향상되기 때문으로 판단되었다^{2,7)}. pH 3에서 수온 별 색도 제거 속도상수 값 K는 15°C에서 0.230 min⁻¹, 25°C에서 0.235 min⁻¹ 그리고 35°C에서 0.244 min⁻¹로 조사되었으며, 수온상승에 따른 색도 제거속도상수

값의 높은 증가는 없는 것으로 조사되었다.

그리고 Fig. 8과 9에는 pH 7 및 12에서의 수온에 따른 색도 제거반응속도상수 값의 변화를 나타내었다. Fig. 8에서 각 수온별 반응속도상수 값을 살펴보면 15°C에서 0.212 min⁻¹, 25°C에서 0.214 min⁻¹ 그리고 35°C에서 0.217 min⁻¹로 조사되어 pH 3에서 보다 다소 낮은 것으로 나타났으며, 수온의 상승에 따라 경미한 반응속도상수 값의 증가를 확

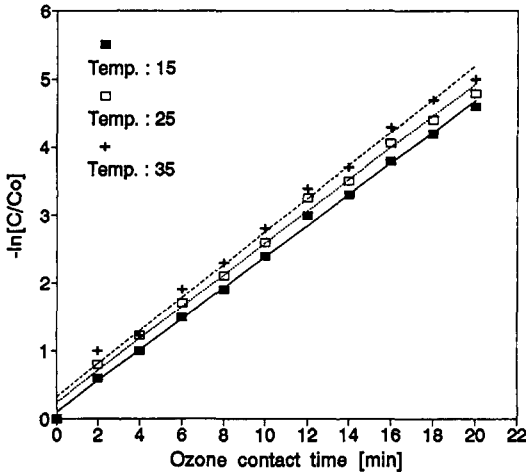


Fig. 7. Variations of the reaction rate constants according to water temperature[pH : 3, ozone dose : 83 mg O₃/min].

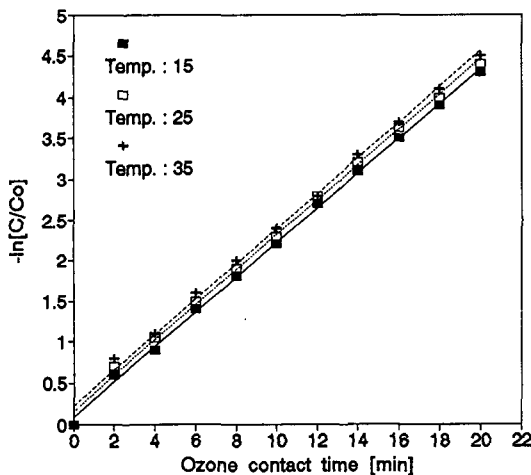


Fig. 8. Variations of the reaction rate constants according to water temperature[pH : 7, ozone dose : 83 mg O₃/min].

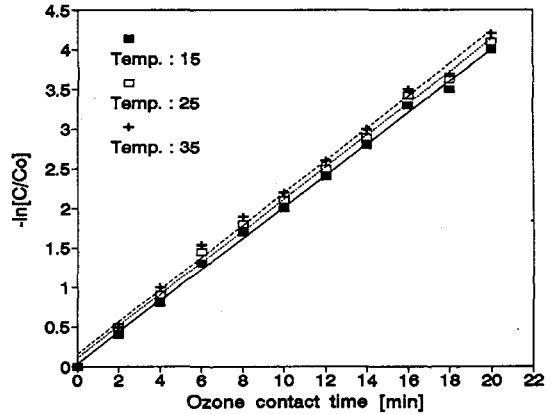


Fig. 9. Variations of the reaction rate constants according to water temperature[pH : 12, ozone dose : 83 mg O₃/min].

인할 수 있었다. 또한 pH 12에서는 15°C에서 0.198 min⁻¹, 25°C에서 0.201 min⁻¹ 그리고 35°C에서 0.204 min⁻¹로 조사되어 알칼리에서 색도 제거상수 값이 현저히 낮은 것으로 조사되었다.

IV. 결론

본 연구는 폴리에스테르 감량공정이 포함된 염색폐수의 색도 유발물질 제거하기 위하여 오존산화공법을 적용한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 폴리에스테르 감량공정이 포함된 염색폐수의 pH를 1로 조절함으로써 BOD와 TOC가 각각 18.3%, 56.3%가 제거되었으며, 이는 낮은 pH에서 T.P.A.성분이 침전 제거된 결과로 판단되었다. 그리고 염색폐수 내 유기성 오염물질 제거를 위한 오존산화공법은 낮은 제거효율 및 과도한 오존주입을 고려할 때 경제적으로 타당하지 못한 것으로 판단되었다.
2. 염색폐수내의 색도 유발물질은 오존에 의하여 1차 반응으로 제거되었으며, 반응속도상수 값 K는 pH 3에서 0.234 min⁻¹, pH 7에서 0.215 min⁻¹ 그리고 pH 12에서 0.201 min⁻¹로 조사되어 낮은 pH에서 보다 빨리 제거되는 것으로 조사되었다. 이러한 결과는 염색폐수내의 색도 유

발물질이 hydroxyl radical($\cdot\text{OH}$)에 의한 간접 반응 보다 오존에 의한 직접반응에 의하여 더 효과적으로 제거되기 때문에 판단되었다.

- 오존산화에 의한 색도 제거실험에서 폐수의 수온변화에 따른 색도 유발물질의 제거경향을 조사한 결과, 수온의 상승에 따라 경미한 반응속도상수 값의 상승이 관측되었으며, 이는 수온상승에 따른 오존의 반응성이 향상된 결과로 판단되었다. 그러나 수온상승에 따른 반응속도상수 값 K의 경미한 향상을 고려할 때 인위적 온도 상승은 필요 없을 것으로 판단되었다.

References

- 尹泰漢 : 浮上메디아 生物膜-凝集工程에 의한 染色廢水處理, 嶺南大學校 環境工學科 碩士學位論文, 1993.
- 李東水 : Chemical Oxidation에 의한 有機性廢水의 處理, Chemical Industry and Technology 11(3), 19-32, 1993.
- Jack Musterman : Ozonation of Volatile and Semi-Volatile Compounds for Groundwater Treatment, *Chemical Oxidation*, Proceeding of the First International Symposium, 1, 130-136, 1991.
- H. Sugimitsu, S. Okazaki, T. Moriwaki : Decomposition of Ozone in Aqueous Solution, Preceeding of the 9th Ozone World Congress, 1, 97-107, 1989.
- R. G. Rice : Mechanisms, Rates and Selectivities of Oxidation of Organic Compounds Initiated by Ozonation in Water, *Handbook of Ozone Technology and Application*, 1, 147-158, 1981.
- B. L. David, A. Reckhow, R. B. Deborah : Reaction with Aquatic Humic Substances, *Ozone in water Treatment*, Cooperative Research Report, 55-76, 1991.
- R. A. Sierka, G. L. Amy, J. Renna : Molecular Weight Characterization of Color Constituents and Subsequent Removal by Ozone and Activated Carbon Adsorption, Preceeding of the 9th Ozone World Congress, New York, Ny, USA, 1, 1, 1989.
- B. L. David, A. Reckhow, R. B. Deborah : Treatment for Color Removal, *Ozone in water Treatment*, Cooperative Research Report, 87-96, 1991.
- B. L. David, A. Reckhow, R. B. Deborah : Oxidation of Synthetic Chemicals, *Ozone in water Treatment*, Cooperative Research Report, 31-43, 1991.
- E. R. Lehan, D. A. Reckhow : The Effect of Low-Level Pre-ozonation on Organohalide Formation Potential in Three Municipal Effluents, Preceeding of the 9th Ozone World Congress, New York, Ny, USA, 2, 177-186, 1989.
- Y. Richard, P. Jacq : Advantages of Preozonation in the Upgrading of the Mont Valerien Plant in France, Preceeding of the 9th Ozone World Congress, New York, Ny, USA, 1, 113-121, 1989.
- 東和技術 : 公定試驗方法(水質編), 1995.
- Standard Methods For Examination of Water and Wastewater, 17th, 1996.
- H. Paillard, E. LeFebvre, B. Legube : Effect of Ozonation on Organics Removal by Coagulation-Flocculation, Preceeding of the 9th Ozone World Congress, New York, Ny, USA, 1, 348-356, 1989.