

— 기술정보 —

난분해성 후렉소잉크 폐수중 유기물 및 색도제거를 위한 철촉매 공기산화 공정의 적용

— Technical Information —

Application of Iron-Catalyzed Air Oxidation Process for Organics and Color Removals in Recalcitrance Flexographic Inks Wastewater

조용덕^{1,2*} · 윤현희² · 박상준² · 김종성² · 이상화²

Cho, Yong Duck^{1,2*} · Yoon, Hyon Hee² · Park, Sang Joong² · Kim, Jong Sung² · Lee, Sang-Wha²

1 에코하이텍

2 경원대학교 화학생명공학과

Abstract

The oxidation processes of metal catalysis were practically applied into the flexographic inks wastewater treatment to derive the most effective and economical system among all the processes of iron-salts coagulation, iron-catalyzed air oxidation, and coagulation followed by biological treatment. The iron concentration and pH were optimized as 2.8×10^{-3} mol and 5.5~6.0, respectively, for all the oxidation processes. At the optimal reaction conditions, the removal efficiencies of TCOD_{Mn} and Color were as follows for the respective process: i) 75% TCOD_{Mn} and 77% Color removals for iron-salts coagulation, ii) 91% TCOD_{Mn} and 90% Color removals for iron-catalyzed air oxidation, iii) 74~92% TCOD_{Mn} and 81~90% Color removals for coagulation followed by biological treatment. Based on the economical and technological aspects, iron-catalyzed air oxidation was confirmed as the most effective process in the treatment of industrial wastewater.

Key words: Recalcitrance, Flexographic inks, Iron-catalyzed air oxidation, Coagulation, Metal catalysis

주제어: 난분해성, 후렉소 잉크, 철촉매 공기산화, 응집, 금속촉매

1. 서론

판지 및 종이상자의 인쇄에 널리 쓰이고 있는 후렉소 잉크의 주성분은 금속산화 물질인 각종 안료(Pigment), 아크릴계수지 접합제(Binder), 계면활성

제 또는 고분자전해물질인 분산제, 실리콘계 소포제(Antifoamer) 및 방향족화합물 등으로 이루어져 있다(Patter, C.W., 1980).

인쇄용 후렉소 잉크는 미세한 분말형태의 안료입자 상태로 분산되어 있는 콜로이드 특성을 가지고 있다. 콜로이드의 분산제는 입자가 작고 안정되어 있기

*Corresponding author Tel: +82-31-492-1052, FAX: +82-31-495-8920, E-mail: eco-high@hanmail.net (Cho, Y.D.)

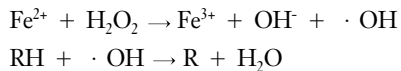
때문에 중력에 의한 침전이 일어나기 어려우나 반대 전하물질 등이 주입되면 입자끼리의 충돌에 의하여 입자의 형태가 커지게 되어 침전 또는 부상이 일어난다. 응집된 고체입자의 침전 또는 부상은 고체입자와 분산매의 비중차에 의하여 결정되며 분산계 콜로이드 입자의 응집에 영향을 줄 수 있는 인자들로서는 공존 이온의 종류와 농도, pH 등 여러가지가 있는데 특히 pH가 분산계에 미치는 영향은 매우 크다(Suss, H.U., et al., 1991).

방향족화합물 등의 난분해성 물질 및 독성물질의 처리방법으로는 산화제를 이용한 화학적처리 방법이 많이 적용되고 있다. 일반적으로 사용되고 있는 산화제로는 염소, 오존, 과산화수소 및 과망간산칼륨 등을 들 수 있으며 염소 및 오존에 의한 처리방법은 국내에서도 정수처리에서 살균이나 공장폐수내 독성물질의 처리 등에 이용되고 있다.

염소처리의 경우 수중의 유기물질과 염소가 반응하여 인체에 해로운 염소화합물을 생성시키는데 특히 정수처리시 발암성 물질인 THM 발생 등이 사회문제화 되어 있다.

오존의 경우 2차 오염물질 등을 만들지는 않으나, 오존 발생기의 설치 및 운전관리에 따른 비용이 많이 든다고 하는 문제점이 있다(환, 1997).

펜톤산화(Kuo, W.G., 1992; Winiati, W., 1987; Sims, A. F. E., 1981; Sedlak, D.L., and Anreen, A.W., 1991)는 과산화수소와 제일철염을 더한 것으로, 이들 반응에 의해 $\cdot\text{OH}$ 라디칼이 생성되고 이 $\cdot\text{OH}$ 기가 강력한 산화력을 가지고 있다. 철염은 촉매역할을 하게 되는데 다음과 같다(D. Swern, D.H.R., 1979; J.C. Mitchell, Rev., 1985; Ullmann's Encyclopedia, 1991).



과산화수소는 철2가 이온과 반응하여 위 식과 같이 $\cdot\text{OH}$ 라디칼을 생성시키고 이 라디칼이 폐수 중의 유기물과 산화반응을 계속적으로 일으켜 결국 유기물을 탄산가스와 물로 분해시키거나 고가의 H_2O_2 를 사용하여야 하는 경제적인 문제점이 있다.

철염에 의한 응집에서 응집제로는 황산제일철(FeSO_4), 황산제이철($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), 염화제일철

(FeCl_2)과 염화제이철(FeCl_3) 등이 있다(Nicolaou, M. and Hadjivassilis, I., 1992). 철염을 이용할 경우는 대개 플록의 침강속도는 빠르다. 이는 중성부근에서의 축중합이온의 작용에 의하기 때문이다. 음이온성 콜로이드입자의 응집에 있어서 철염의 과잉 사용시 표면전하의 역전이 일어난다. 중금속 제거시 공침효과가 얻어질 경우도 많지만 제일철염을 이용할 경우에는 탈색·탈취의 효과가 높을 경우도 있다(환, 1997).

본 연구에서는 판지공장에서 발생하는 난분해성 후렉소잉크 폐수중 유기물과 색도제거 가능성을 타진하고 상기 문제점을 해결하기 위한 대안으로 철염에 의한 응집 및 철촉매 공기산화, 생물학적 처리후 금속산화 공정을 산업현장 폐수처리장에 적용하여 가장 현실적이고 합리적인 기초자료를 제안하고자 하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1. 원수의 특성

본 연구에서는 경기도 시화공단에 위치하고 있는 종이류 골판지를 가공, 인쇄, 제조하는 공장을 대상으로 하였다. Fig. 1은 골판지의 제조공정을 나타낸다. 골판지(Box) 제조시 접착공정에서 전분, NaOH, 봉사를 사용하며 인쇄공정의 잉크는 안료, 아크릴계의 수지, 계면 활성제, 분산제, 실리콘 소포제, 솔벤트, 방향족 탄수화물 등을 포함하고 있다. 근본적인 폐수의 발생은 인쇄공정에서 필름 세척시 다량배출되며 절단작업시 접착공정에서 사용된 물질이 미세먼지의 형태로 소량 폐수처리장에 유입된다. 유입된 인쇄폐수를 폐수처리장 집수조에 집수하여 1차 화학적처리를 하고 2차 생물학적처리, 3차 화학적 처리를 하고 있다.

본 연구는 1차 및 3차 화학적처리에 따른 TCOD_{Mn} 및 색도의 제거특성을 검토하고자 응집 및 철촉매 공기산화 공정과 생물학적 처리후 금속산화 공정을 적용하였다. Table 1은 생산공정에서 발생하는 판지폐수의 특성을 나타낸다. 원수의 분석결과에 의하면 판지폐수는 pH가 7.5~8.5로서 약 알칼리성이고 수온은 23~25°C로 일정하게 배출되고 있었다. TCOD_{Mn} 은 4721~5230mg/l로 매우 높게 나타났다. Color는 1341~2516 unit PtCo 로서 작업공정 또는 제품의 종류에 따라 다양한 값을 나타내며 또한 색도

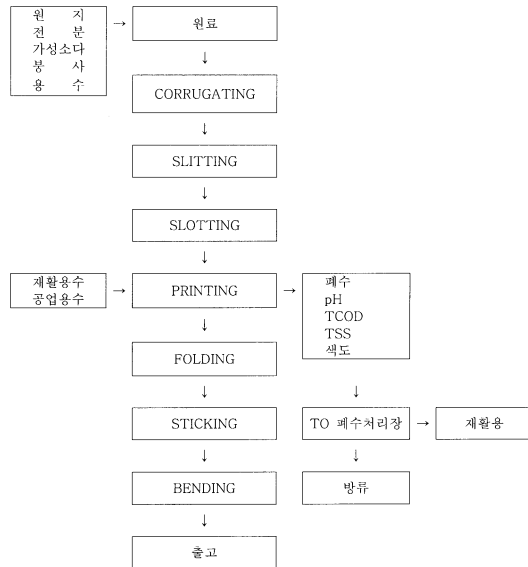


Fig. 1. Box-mill process flow chart.

Table 1. Characteristics of raw wastewater

Compounds	Concentration
pH	7.5~8.5
Temperature(°C)	23~25
TCOD _{Mn} (mg/l)	4721~5230
Color(unit P ₂ C ₆)	1341~2516
TSS(mg/l)	900~1380

Table 2. Characteristics of influent wastewater in 3rd reaction tank

Compounds	Concentration
pH	7.0 ~ 7.8
Temperature(°C)	38~45
TCOD _{Mn} (mg/l)	33~52
Color(unit P ₂ C ₆)	22~40
TSS(mg/l)	26~83

유발시 방향족화합물이 동시에 배출되어 화학적반응을 저해시킬 가능성을 내포하고 있다. TSS는 900~1380mg/l로서 절단작업시 미세먼지의 형태로 폐수처리장에 유입되고 있다. 또한 3차 화학적처리를 위한 3차 반응조에 유입되는 원수의 농도는 Table 2와 같다.

2. 2. 장치 구성

실험에 사용된 장치는 현재 운영중인 산업현장의 폐수처리장을 중심으로 시행하였으며 Fig. 2는 연구에 사용된 산업현장 폐수처리장의 공정에 따른 설계사양을 나타낸다. 현장 폐수처리장은 원수가 발생되면 집수조에서 일정시간 저류 시킨 후 1차 화학적처리, 2차 미생물처리, 3차 화학적처리를 하고 있다. 처리장의 설계사양은 집수조 200m³(T 101), 1차 화학적처리 반응조 31m³(T 102), 1차 여과기 15000 l/cycle(F 102), 1차 처리수조 31m³(WT 01), 미생물 반응조 31m³×4set(T 104 - T 107), 3차 화학적처리 반응조 31m³(T 108), 2차 여과기 10000 l/cycle(F 103), 처리수조 1.0m³(WT 02)로 구성되어 있으며 본 실험은 1차(T 102) 및 3차(T 108) 화학적처리 반응조를 대상으로 시행하였다. 1차 및 3차 화학적처리 반응조에서 철염응집, 철촉매 공기산화, 금속촉매 공기산화 평가실험의 개략도는 Fig. 3과 같다.

2. 3. 운전 방법

2.3.1. 철염 응집

응집실험은 산업현장에서 발생된 폐수를 집수조에서 충분히 균등화시킨후 1차 화학적처리 반응조에 유입시킨다. 유입된 반응조에 FeCl₂(Fe²⁺ion 16%)을 차등화시켜 각각 주입하고 동일조건인 반응용액 pH와 교반속도에서 pH에 따른 TCOD_{Mn}와 색도 제거효율을 조사하였다.

Fe²⁺ 이온의 주입농도는 현재 운영중인 기존 폐수처리장의 응집 실험에서 도출된 적정범위를 고려하여 각각 2.8×10⁻³mol, 3.4×10⁻³mol, 4.0×10⁻³mol로 하였으며, 1차 화학적처리 반응조의 운전조건은 반응용액 pH 3.5, 반응시간 30분, 교반속도 240rpm으로 반응시킨후 Fe²⁺이온의 농도와 pH에 따른 TCOD_{Mn} 및 색도의 제거특성을 조사하기 위하여 NaOH로 1차 화학적처리 반응조의 pH를 3.5에서 7.0까지 증가시키며 시료를 각각 채취하였다. 각각 채취된 시료에 음이온 고분자 응집제(A-101, Sein Company Limited)로 응집침전 시킨 후 TCOD_{Mn}와 색도 제거효율을 검토하였다.

2.3.2. 철촉매 공기산화

FeCl₂(Fe²⁺ion 16%)를 촉매제로 공기(Air)를 산화

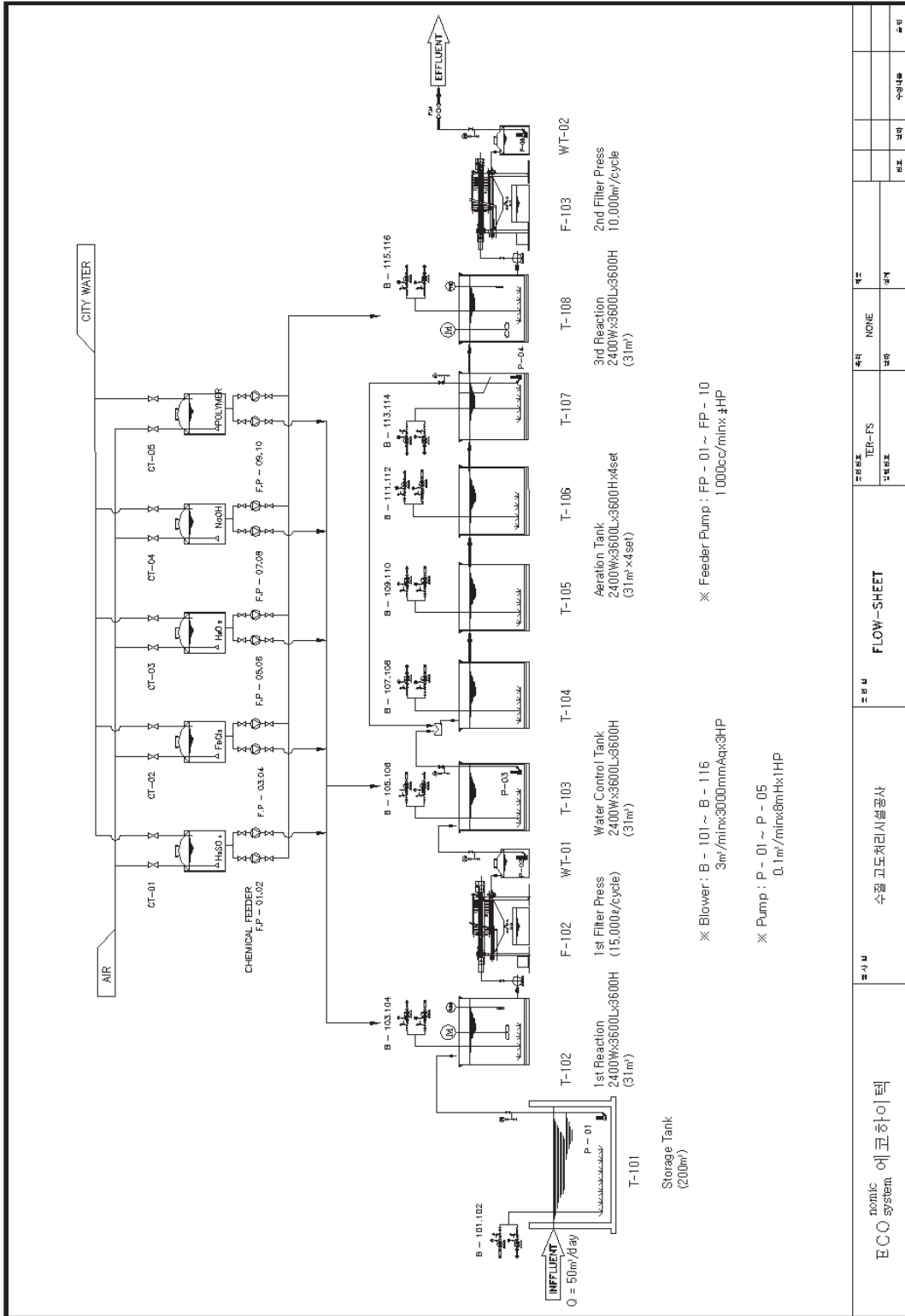


Fig. 2. Schematic diagram of treatment plant.

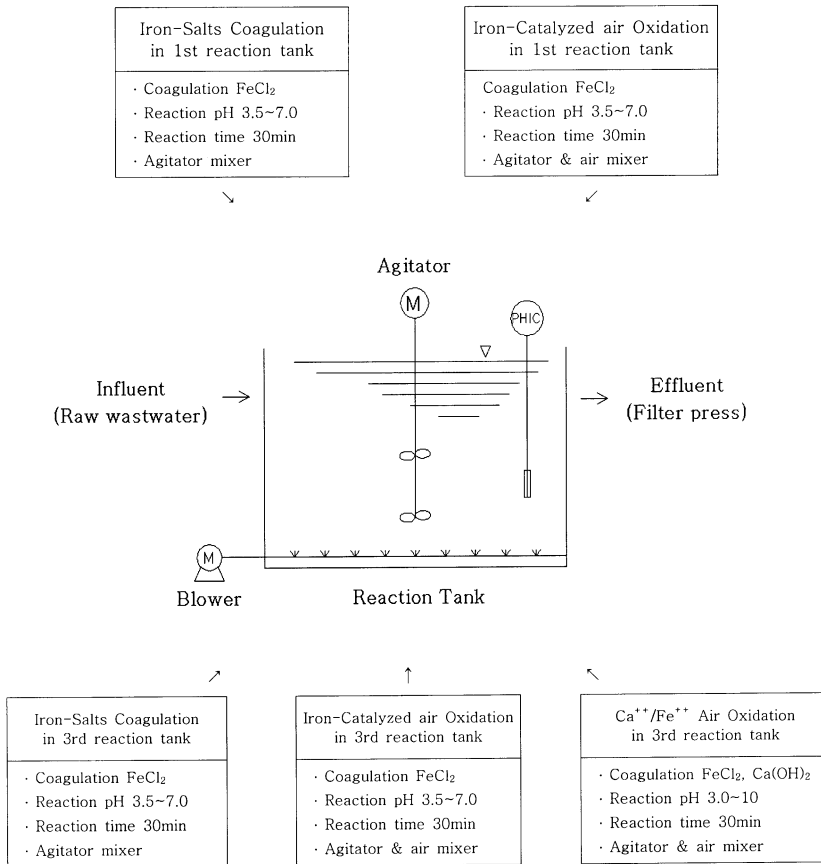


Fig. 3. Experimental procedures of iron-Salts Coagulation and iron-catalyzed air Oxidation test.

제로 사용하여 동일반응 조건에서 Fe²⁺이온의 주입농도에 따른 TCOD_{Mn} 및 Color의 제거효율을 조사하였다.

Fe²⁺이온의 주입량은 앞에서 밝힌 철염에 의한 응집공정의 적정범위를 고려하여 각각 2.8×10⁻³mol, 3.4×10⁻³mol, 4.0×10⁻³mol로 하였으며 반응용액 pH와 반응시간, 공기의 공급량은 Fe²⁺이온의 농도에 따라 동일 조건을 유지하였다.

Fe²⁺이온의 주입농도에 따른 TCOD_{Mn} 및 색도의 제거특성을 조사하기 위하여 반응용액 pH 3.5~7.0의 범위에서 각각 시료채취 후 응집침전 시켰다. 응집침전에 사용된 응집제는 음이온 고분자 응집제를 사용하였으며 시료의 상등수를 TCOD_{Mn} 및 색도제거효율 검토에 사용하였다.

2.3.3. 생물학적 처리후 금속축매 공기산화

본 연구대상 산업현장의 폐수처리장은 1차 화학적처리와 2차 생물학적처리 그리고 미생물처리후 3차 화학적처리를 병행하고 있다. 3차 화학적처리는 생물학적처리가 불안정 하거나 원수의 수질변동이 심하여 미생물의 충격부하로 수질배출허용기준을 초과할 때 한하여 3차 화학적처리를 행하고 있다. 생물학적처리후 금속축매 공기산화 반응인 3차 화학적처리에서는 금속염으로 FeCl₂와 Ca(OH)₂를 사용하였다. 반응조건은 현재 운영중인 산업현장 폐수처리장에서 도출된 적정범위와 Ca(OH)₂의 반응속도 및 Fe²⁺이온의 공기산화속도를 고려하여 반응시간 30분, 공기 주입량을 3.0~3.5m³/min로 하였다. FeCl₂(Fe²⁺ion 16%)의 주입농도는 각각 2.8×10⁻⁴mol, 5.4×10⁻⁴mol, 8.1×10⁻⁴mol에서 pH에 따른 최적 주입량을 도출하고자 하였으며, 도출된 최적 FeCl₂ 농도를 기준으로 Ca(OH)₂

주입량에 따른 $TCOD_{Mn}$ 와 Color의 최대 제거효율을 검토 하고자 하였다. 각 실험에서의 최종 응집은 음이온 고분자응집제를 사용하여 각각의 pH에 따라 응집침전 시킨 후 $TCOD_{Mn}$ 와 Color의 제거효율을 조사하였다.

본 연구의 모든 수질분석은 산업현장 폐수처리장인 점과 수질환경보전법의 규제항목, 규제기준 등을 감안하여 수질오염공정시험법에 따라 시행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 철염 응집공정

응집반응은 응집제의 종류 및 투여량, 교반조건 등에 따라서 달라지지만 폐수중의 온도, pH, 알칼리도 등에 의해서도 효과가 달라지므로 본 연구에서는 철이온의 농도와 응집 pH에 따른 $TCOD_{Mn}$ 와 Color의 제거효율을 조사하였다. Fig. 4과 Fig. 5는 철이온의 농도에 따른 응집 pH가 $TCOD_{Mn}$ 와 Color의 제거효율에 미치는 영향을 나타내었으며 Table 3은 pH변화에 따른 $TCOD_{Mn}$ 및 Color의 농도 변화를 나타내었다. Fe^{2+} ion 2.8×10^{-3} mol을 주입 하였을 때 pH가 증가할수록 $TCOD_{Mn}$ 및 Color의 제거효율은 증가하였으나 pH 6.0 이상에서는 서서히 제거효율이 감소하였다. $TCOD_{Mn}$ 의 제거효율은 pH 5.5~6.0에서 최대로 나타났으며 Color의 제거효율은 pH 5.0~5.5에서 최대로 나타났다. 따라서 $TCOD_{Mn}$ 와 Color의 동시제거를 위한 최적 응집 pH는 5.5~6.0인 것으로 판단된다. Fe^{2+} ion 3.4×10^{-3} mol 주입하였을 때 Fe^{2+} ion $2.8 \times$

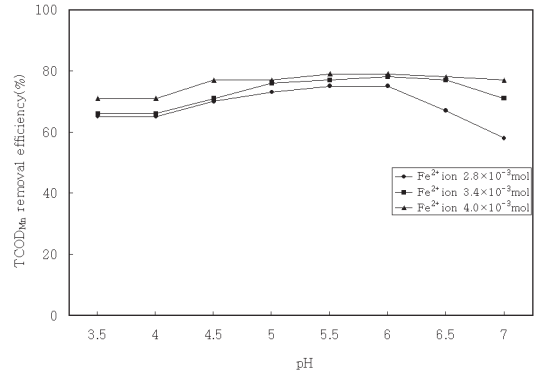


Fig. 4. $TCOD_{Mn}$ removal efficiency of iron-salts coagulation process in 1st reaction tank.

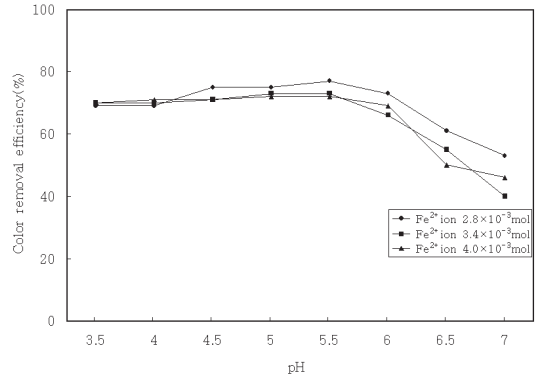


Fig. 5. Color removal efficiency of iron-salts coagulation process in 1st reaction tank.

10^{-3} mol에서와 같이 pH가 증가 할수록 $TCOD_{Mn}$ 및 Color의 제거효율은 증가하였다. $TCOD_{Mn}$ 는 pH6.0

Table 3. Change of $TCOD_{Mn}$ concentration and color at iron-salt Coagulation in 1st reaction tank

Raw	$TCOD_{Mn}$ 4800(mg/l) Color 2516(P_{1C_0})		$TCOD_{Mn}$ 5210(mg/l) Color 2101(P_{1C_0})		$TCOD_{Mn}$ 5136(mg/l) Color 1341(P_{1C_0})	
	Fe^{2+} 2.8×10^{-3} mol		3.4×10^{-3} mol		4.0×10^{-3} mol	
pH	$TCOD_{Mn}$	Color	$TCOD_{Mn}$	Color	$TCOD_{Mn}$	Color
3.5	1680	779	1771	630	1489	402
4.0	1678	776	1767	627	1480	388
4.5	1440	629	1510	609	1181	381
5.0	1296	618	1250	567	1173	375
5.5	1200	571	1198	562	1078	371
6.0	1202	679	1146	714	1080	415
6.5	1584	981	1195	945	1129	663
7.0	2016	1182	1514	1252	1175	724

이상에서 제거효율이 서서히 감소하고 Color는 pH 5.5 이상에서 제거효율이 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 현상은 Fe²⁺이온의 증가에 따른 TCOD_{Mn}의 제거효율은 증가하나 Color의 제거율은 감소하는 경향이 있음을 나타내준다.

Fe²⁺ion 4.0×10⁻³mol 주입 하였을 때 pH가 낮은 상태 즉 pH3.5에서도 TCOD_{Mn}와 Color의 제거효율은 70% 이상으로 나타났으나 TCOD_{Mn}은 pH6.0 이상 Color는 pH5.5 이상에서 제거율이 서서히 감소하였다. 최대 제거효율은 앞에서 밝힌 바와 같이 동일한 pH 영역 즉 TCOD_{Mn}의 경우 pH5.5~6.0이었으며 Color는 pH5.0~5.5에서 최대 제거효율로 나타났다. 그러나 Fe²⁺이온이 증가할수록 Color의 제거율 최적 pH5.0~5.5에서도 색도제거율이 감소하였다. 이것은 Fe²⁺이온이 과잉존재하면 Fe²⁺이온에 의해 오히려 Color를 증대시키는 원인이 되는 것으로 사료된다. Fe²⁺이온의 농도에 따른 TCOD_{Mn} 및 Color의 제거효율을 종합해 보면 Fe²⁺이온의 주입농도가 2.8×10⁻³mol, 3.4×10⁻³mol, 4.0×10⁻³mol 일 때 TCOD_{Mn}의 최대 제거효율은 각각 75%, 78%, 79%였으며 Color의 최대 제거효율은 각각 77%, 73%, 72%로 나타났다. 연구 자료에 의하면 후렉소 잉크를 사용하는 펄프-제지공장 배출수의 색도제거 결과(Olthof, M.G., and W.W. Eckenfelder, 1975) Fe₂(SO₄)₃ 500mg/l 주입, pH 3.5~4.5, 유입수 Color 2250 P_C에서 색도제거율은 92%였다. 발색단의 분자구조는 염료와 안료가 동일하므로 염료를 사용하는 폐수의 연구 자료에 의하면, 직물폐수의 응집에 의한 색도제거율(Olthof, M.G.,

and W.W. Eckenfelder, 1976)은 Fe₂(SO₄)₃ 250mg/l 주입, pH 7.5~11.0에서 90%의 색도제거율로 나타났으며 Al₂(SO₄)₃ 300mg/l 주입, pH 5~9에서 86%의 색도제거율을 제시하였다.

그러나 본 연구와 비교해 볼 때 제거효율에 상당한 차이가 있었다. 이러한 제거효율의 차이는 응집제의 종류, 주입농도 등이 영양인자로 작용할 수 있으나 근본적으로 후렉소잉크 폐수중 분산제, 계면활성제, 방향족 화합물 등의 영향이 큰 것으로 판단된다.

3. 2. 철촉매 공기산화공정

철촉매 공기산화공정의 촉매제로는 FeCl₂(Fe²⁺ion 16%)을 사용하였으며 산화제로는 공기중 산소를 이용하였다. TCOD_{Mn} 및 Color의 농도변화를 조사하기 위하여 Table 4와 같이 Fe²⁺이온의 주입량을 2.8×10⁻³mol, 3.4×10⁻³mol, 4.0×10⁻³mol씩 각각 주입 후 pH에 따른 공기산화 효율특성을 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다. Fe²⁺ion 2.8×10⁻³mol 주입하였을 때 pH 3.5에서 TCOD_{Mn}와 Color는 각각 66%, 72% 제거되었다. pH가 증가할수록 TCOD_{Mn} 및 Color의 제거율이 증가하였으나 pH6.0이상에서는 제거율이 점점 감소하기 시작했다. 그러나 TCOD_{Mn}는 pH 6.0~6.5에서 91%의 제거효율을 나타내었으며 Color는 pH 5.5~6.0에서 90%의 제거효율을 나타내었다. 이러한 제거효율은 앞에서 밝힌 철염응집공정보다 매우 높은 제거효율을 나타내었다. 또한 낮은 pH에서도 철염응집공정보다 높은 제거효율을 나타내는 경향이 있는데 이것은 Fe²⁺이온이 공기중 산소에 의하여 Fe³⁺로 산화

Table 4. Change of TCOD_{Mn} concentration and color at iron-catalyzed air oxidation in 1st reaction tank

Raw	TCOD 4721(mg/l) Color 2232(P _C)		TCOD 5125(mg/l) Color 2011(P _C)		TCOD 5094(mg/l) Color 1755(P _C)	
Fe ²⁺	2.8×10 ⁻³ mole		3.4×10 ⁻³ mole		4.0×10 ⁻³ mole	
pH	TCOD _{Mn}	Color	TCOD _{Mn}	Color	TCOD _{Mn}	Color
3.5	1605	624	1537	603	1375	526
4.0	1600	620	1530	563	1222	456
4.5	1227	558	1076	558	1018	451
5.0	660	334	922	402	622	403
5.5	472	223	411	261	458	386
6.0	424	228	407	257	408	388
6.5	428	245	512	482	611	526
7.0	944	624	973	804	1018	614

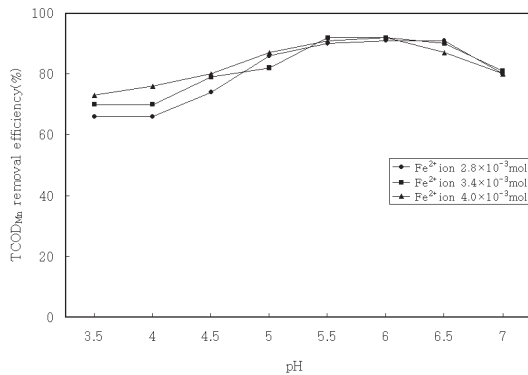


Fig. 6. TCOD_{Mn} removal efficiency of iron-catalyzed air oxidation process in 1st reaction tank.

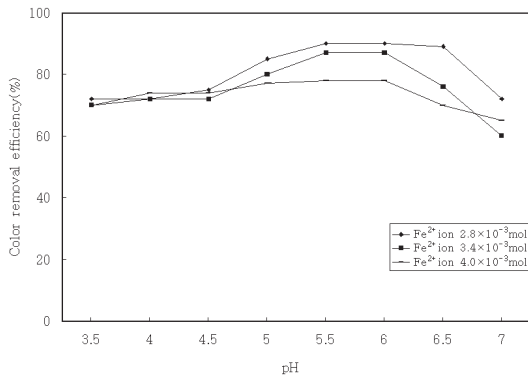


Fig. 7. Color removal efficiency of iron-catalyzed air oxidation process in 1st reaction tank.

되면서 TCOD_{Mn}와 Color 입자가 Fe(OH)₃로 응집침전되어 동시에 제거되는 것으로 사료된다.

Fe²⁺ion 3.4×10⁻³mol 주입 하였을 때 낮은 pH에서 TCOD_{Mn}의 제거효율은 Fe²⁺ion 2.8×10⁻³mol 주입하였을 때 보다 제거율이 다소 증가하는 경향이 있으나 Color의 제거효율은 오히려 감소하는 경향이 있었다. pH가 증가할수록 TCOD_{Mn}의 제거효율은 점점 증가하였으나 pH6.0이상에서는 제거효율이 감소하였으며 Color는 pH5.5~6.0에서 최대 제거효율을 나타내었다. 그러나 Color는 최적 pH5.5~6.0에서도 Fe²⁺ 2.8×10⁻³mol 주입 하였을 때 보다 제거효율은 낮게 나타났다. Fe²⁺ion 4.0×10⁻³mol 주입 하였을 때 pH에 따른 TCOD_{Mn}와 Color의 제거효율은 pH가 증가할수록 TCOD_{Mn}의 제거효율은 증대하나 Fe²⁺ion 3.4×10⁻³

mol 주입 하였을 때 큰 차이는 없었다. Color의 제거효율은 최대 78%로서 Fe²⁺ion 3.4×10⁻³mol 주입 하였을 때 최대 Color 제거효율 87%에 미치지 못하였다. 이러한 결과는 Fe²⁺이온이 높다고 해서 TCOD_{Mn} 및 Color의 제거효율이 높은 것이 아님을 의미한다. 즉 철촉매 공기산화후 응집 플록의 색상을 비교해 볼 때 Fe²⁺ion 2.8×10⁻³mol 주입 하였을 때 플록의 색상은 연한갈색을 띄었으나 Fe²⁺ion 4.0×10⁻³mol 주입 하였을 때의 색상은 연한녹색을 띄고 있는 것으로 볼 때 과잉의 철이온을 사용하면 Fe²⁺이온이 Fe³⁺로 산화가 되지 않고 있음을 간접적으로 알 수 있었다. 따라서 철촉매 공기산화공정의 최적 Fe²⁺이온의 주입량과 pH는 각각 2.8×10⁻³mol, 5.5~6.0인 것으로 판단된다.

Fig. 6와 Fig. 7에서 TCOD_{Mn} 및 Color의 제거효율을 종합해 볼 때 Fe²⁺이온의 주입농도가 증가할수록 TCOD_{Mn}의 제거효율은 증가하고 있으나 Color의 제거효율은 감소하는 것으로 나타났다. 이것은 앞에서 설명한바와 같이 과잉의 Fe²⁺이온이 존재하면 미처 수산화착물을 형성하지 못한 용해성 상태의 Fe²⁺이온이 존재하거나 Fe²⁺이온이 Fe³⁺이온으로 산화되지 않고 있기 때문에 Color는 오히려 증가하는 것으로 사료된다. 따라서 철염을 응집제로 사용하고자 할 때에는 1가 철을 2가 철로, 2가 철을 3가 철로 충분히 산화시킬 필요가 있다는 것을 알 수 있었다.

3.3. 생물학적 처리 후 금속촉매 공기산화공정

본 연구대상 폐수처리장의 2차 생물학적처리 공법은 미생물의 호기성 공동대사원리를 이용하여 후렉소잉크 폐수중 난분해성 물질을 처리하고 있다. 따라서 미생물 반응조 내의 MLVSS를 3000mg/l 이상 유지하고 있어 DO가 매우 낮게 설정되어 운전되고 있다. 생물학적처리후 3차 화학적처리 반응조에 유입되는 오염물질의 농도는 TCOD_{Mn} 및 Color가 각각 33~45mg/l, 22~40unit P_C이다. 이 오염물질은 미생물의 대사산물로 판단되며 미생물에 의한 처리효율은 더 이상 기대하기 어렵기 때문에 3차 화학적처리를 시행하게 되었다. 다시 말해서 이는 근래 많은 학설이 주장하고 있는 미생물의 분해산물 형성이론에 의하면 유출수에서 COD를 유발하는 것이 유입수에서 처리되고 남은 유기물의 잔류 COD가 아니라 미

Table 5. Change of TCOD_{Mn} concentration and color at iron-salts coagulation in 3rd reaction tank

Raw	TCOD 45(mg/l) Color 22(P,C _o)		TCOD 33(mg/l) Color 40(P,C _o)		TCOD 38(mg/l) Color 26(P,C _o)	
Fe ²⁺	2.8×10 ⁻⁴ mol		5.4×10 ⁻⁴ mol		8.1×10 ⁻⁴ mol	
pH	TCOD _{Mn}	Color	TCOD _{Mn}	Color	TCOD _{Mn}	Color
3.5	23	11	16	20	17	13
4.0	22	11	16	20	17	13
4.5	19	10	14	19	15	13
5.0	19	10	13	19	14	13
5.5	16	10	12	19	13	13
6.0	16	10	12	19	14	13
6.5	18	10	12	19	14	14
7.0	25	13	13	24	15	15

생물의 분해산물에서 유발되는 유기물에 의한 COD가 대부분 차지하다는 이론(Grady Williams, 1974; Digger and Grady, 1977; Sykes, 1981)과 이러한 잔류 COD는 생체 미생물의 세포에서 흘러 나왔거나 혹은 죽었거나 파괴된 미생물의 체내에서 유래 되었다는 이론(Baskir and Hansford, 1979). 분해산물은 미생물의 활동에 의한 SOM(Soluble Organic Matter)이라는 이론이 최근 새로운 의견을 내고 있다.

이러한 미생물의 분해산물에서 유발되는 유기물의 제거효율을 검토한 결과 다음과 같이 나타났다. Table 5는 pH 변화에 따른 TCOD_{Mn} 및 Color의 농도변화를 나타내었으며 Fig. 8과 Fig. 9는 TCOD_{Mn}와 Color의 제거효율을 나타내었다. Fig. 8에서 철염 응집에 따른 TCOD_{Mn}는 Fe²⁺이온의 주입율이 증가할수록 제거효율이 증가하였으나 증가폭은 근소한 차이를 나타내었다. 그러나 Fe²⁺이온이 증가할수록 Color의 제거효율은 감소하였다. 이는 Fe²⁺이온이 용해되어 오히려 Color를 유발할 수 있는 것으로 사료된다. 따라서 Fe²⁺이온의 최적 주입율은 2.8×10⁻⁴mole로 판단되었다.

Table 6은 철축매 공기산화 공정에서 pH 변화에 따른 TCOD_{Mn} 및 Color의 농도변화를 나타내었으며 Fig. 10과 Fig. 11은 TCOD_{Mn}와 Color의 제거효율을 나타내었다. 최대 제거효율의 최적 pH 영역은 Fig. 8과 Fig. 9의 철염에 의한 pH 영역과 같았으나 TCOD_{Mn} 및 Color의 제거효율은 상당히 높게 나타났다. 이러한 높은 제거효율은 교반조건 즉 교반기에 의한 혼화 또는 공기에 의한 혼화에 따른 철염의 산

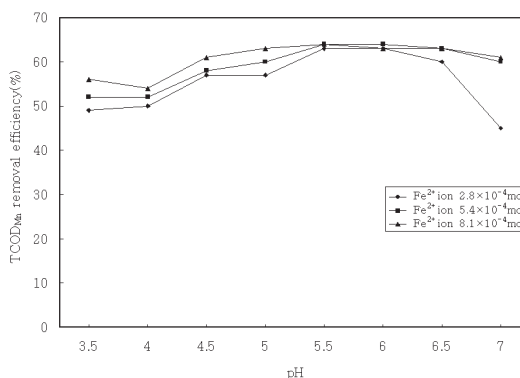


Fig. 8. TCOD_{Mn} removal efficiency of iron-salts coagulation process in 3rd reaction tank.

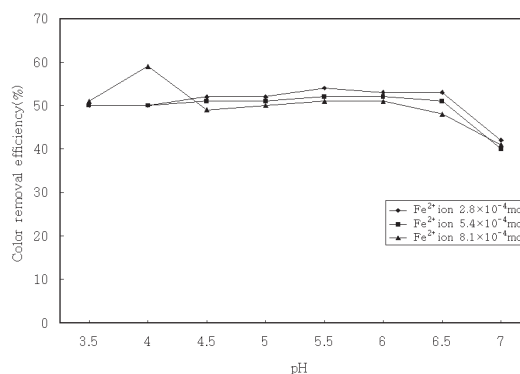


Fig. 9. Color removal efficiency of iron-salts coagulation process in 3rd reaction tank.

화에 기인하는 것으로 사료되었다. Table 7은 금속염으로 철염과 칼슘염을 사용하였을 때의 pH 변화에

Table 6. Change of TCOD_{Mn} concentration and color at iron-catalyzed air oxidation in 3rd reaction tank

Raw	TCOD 47(mg/l) Color 32(P _i C _o)		TCOD 40(mg/l) Color 27(P _i C _o)		TCOD 52(mg/l) Color 31(P _i C _o)	
Fe ²⁺	2.8×10 ⁻⁴ mol		5.4×10 ⁻⁴ mol		8.1×10 ⁻⁴ mol	
pH	TCOD _{Mn}	Color	TCOD _{Mn}	Color	TCOD _{Mn}	Color
3.5	23	14	18	12	21	16
4.0	23	14	18	12	21	14
4.5	19	12	15	9	20	12
5.0	16	10	13	8	15	10
5.5	13	9	11	7	14	9
6.0	13	7	10	7	14	9
6.5	13	7	11	7	13	10
7.0	16	10	12	9	17	10

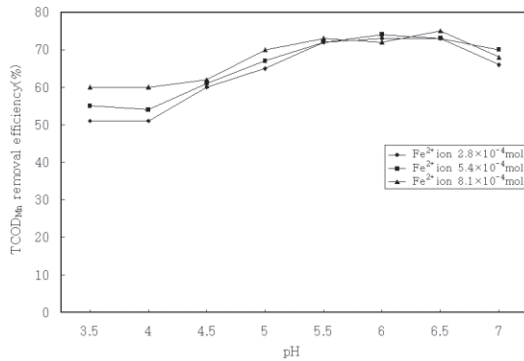


Fig. 10. TCOD_{Mn} removal efficiency of iron-catalyzed air oxidation process in 3rd reaction tank.

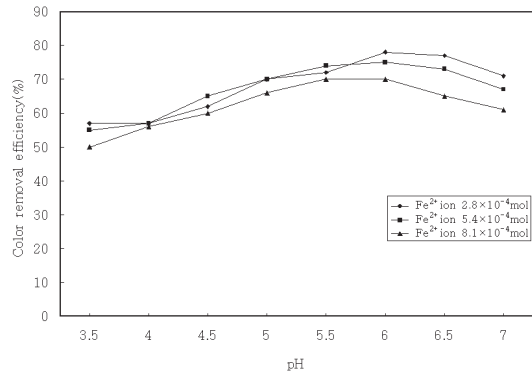


Fig. 11. Color removal efficiency of iron-catalyzed air oxidation process in 3rd reaction tank

Table 7. Change of TCOD_{Mn} concentration and color at Ca⁺⁺/Fe⁺⁺(2.8×10⁻⁴mol) air oxidation in 3rd reaction tank

Raw	TCOD 38(mg/l) Color 22(P _i C _o)		TCOD 48(mg/l) Color 26(P _i C _o)		TCOD 35(mg/l) Color 20(P _i C _o)	
Fe ²⁺	500(mg/l)		1000(mg/l)		1500(mg/l)	
pH	TCOD _{Mn}	Color	TCOD _{Mn}	Color	TCOD _{Mn}	Color
3.5	17	8	21	9	12	7
4.0	16	8	21	9	12	7
4.5	13	7	14	7	10	5
5.0	11	5	13	7	8	4
5.5	11	5	11	6	7	3
6.0	8	4	5	5	5	3
6.5	7	4	5	5	5	3
7.0	10	4	13	5	8	2

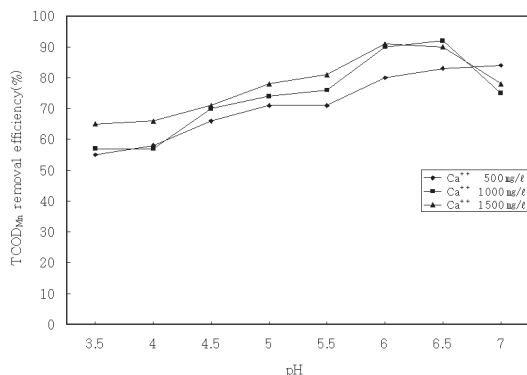


Fig. 12. TCOD_{Mn} removal efficiency of Ca⁺⁺/Fe⁺⁺(2.8×10⁻⁴mol) air oxidation in 3rd reactantank.

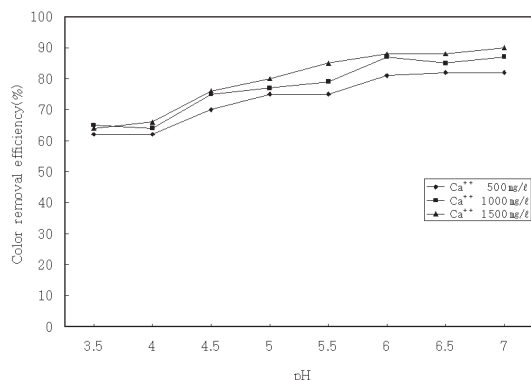


Fig. 13. Color removal efficiency of Ca⁺⁺/Fe⁺⁺(2.8×10⁻⁴mol) air oxidation in 3rd reaction tank.

따른 TCOD_{Mn}와 Color의 농도변화를 나타내었으며 Fig. 12와 Fig. 13은 제거효율을 나타내었다.

Fe²⁺이온의 최적 주입율을 2.8×10⁻⁴mole로 하고 Ca(OH)₂를 500mg/l에서 1500mg/l로 주입율을 증가시켰을 때의 TCOD_{Mn} 제거효율은 최대 92%까지 증가하였다. 또한 Color의 제거효율도 최대 90%까지 증가하는 현상이 나타났으며, 이 시점의 최적 pH는 8.0~10.0으로서 Fe²⁺ion 2.8×10⁻⁴mol일 때 Ca(OH)₂의 최적 주입율은 500~1000mg/l로 판단된다. 이러한 처리효율은 Ca(OH)₂ 주입에 따른 충분한 알칼리도가 Fe²⁺ 또는 Fe³⁺이온과 반응하여 Fe(OH)₂, Fe(OH)₃ 같은 수산화물을 형성할 수 있고, Ca(OH)₂의 흡착에 의하여 TCOD_{Mn} 및 Color의 제거효율이 증가하는 것으로 판단되나, 근본적으로 불 때 반응조

의 색상이 낮은 pH 영역에서는 청색을 띄었으나 높은 pH 영역에서는 갈색을 띄고 있음을 감안할 때 철염이 공기와 Ca⁺⁺에 의하여 쉽게 Fe³⁺로 전환된 결과로 사료된다.

4. 결론

금속촉매 산화공정을 이용한 판지폐수처리의 현장 실험 결과는 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 원수의 오염도는 TCOD_{Mn} 및 Color가 각각 4721~5230mg/l, 1341~2516unit P.C_o으로서 매우 높은 오염도로 나타났다. 이는 원수중에 전분, 안료, 수지, 계면활성제, 방향족 화합물 등의 영향으로 판단된다.

2) 철염 응집공정에서 최적 Fe²⁺ 이온의 농도와 pH는 각각 2.8×10⁻³mole, 5.5~6.0으로서 TCOD_{Mn} 및 Color의 최대 제거효율은 각각 75%, 77%로 나타났다. 또한 철촉매 공기산화공정에서의 최적 Fe²⁺이온의 농도와 pH는 철염 응집공정과 동일하게 나타났으며 이때 TCOD_{Mn} 및 Color의 최대 제거효율은 각각 91%, 90%로써 철염 응집공정 보다 높게 나타났다.

3) 생물학적 처리후 금속염에 의한 응집공정에서 Fe²⁺ion 2.8×10⁻⁴mol일 때 TCOD_{Mn} 및 Color의 최대 제거효율은 철염 응집공정에서 각각 63%, 54%, 철촉매 공기산화 공정에서 각각 73%, 78%였다. 그러나 Fe²⁺ 이온과 Ca⁺⁺이온을 동시에 적용하였을 때의 TCOD_{Mn} 및 Color의 최대 제거효율은 각각 92%, 90%로 증가하였다.

상기 공정을 종합해 볼 때 Fe²⁺이온의 주입량이 증가하면 TCOD_{Mn}의 제거효율은 증가하나 Color의 제거효율은 감소하였으며, Fe²⁺이온 보다는 Fe³⁺이온에 의한 제거효율이 증가하였다. 폐수처리공정 측면에서, 철염에 의한 응집공정은 철촉매 공기산화공정보다 처리효율이 낮았으며 철염과 칼슘염을 동시에 사용한 금속염 공기산화 공정에서는 쉽게 Fe²⁺이온을 Fe³⁺이온으로 전환할 수 있어 최대의 제거효율을 기대할 수 있었다.

따라서 일반적으로 난분해성 폐수처리에 적용되고 있는 펜톤처리, 오존처리, 염소처리 등에서 발생하는 문제점을 해결하기 위한 대안으로 금속염 공기산화

또는 철촉매 공기산화 공정의 적용이 가능할 것으로
사료된다.

참고문헌

1. 환경보전협회, *수질관리* pp. 191-213(1997).
2. Baskir, C.L., and Hansford, G.S. (1979) Product Formation in the Continuous Culture of Microbial Population Grown on Carbohydrates. Dept. of Chemical Engr., Univ of Cape Town, Rondebosch, Cape 7700, South Africa. p. 1857.
3. Daigger, G.T., and Grady, C.P.L., Jr. (1977) A Model for the Bio-Oxidation Process Based on Oproduct Formation Concepts. *Water Research*, **11**(12), p. 1049.
4. D. Swern, D.H.R. Barton and D.W. Ollis eds. (1979) *Comprehensive Org. Chem.*, vol. **1**, p. 909, Pergamon Press Oxford, p. 909.
5. Grady, C.P.L., Jr., and Williams, D.R. (1974) Effects of Influent Substrate Concentration on the Kinetics of Natural Microbial Population in Continuous Culture. *Water Research*, **9**, p. 171.
6. J.C. Mitchell (1985) *Chem. Soc. Rev.*, **14**, p. 339.
7. John Wiley & Sons (1982) New York, Kirt-Othmer *Encyclopedia of Chemical Technology*, **17**, pp. 27-89.
8. Kuo, W.G. (1992) Decolorizing Dye Wastewater With Fenton's Reagent. *Wat. Res.*, **26**(7), pp. 881-886.
9. Nicolaou, M., and Hadjivassilis, I. (1992) Treatment of Wastewater from the Textile Industry. *Wat. Sci. Tech.*, **24**(1), pp. 97-103.
10. Olthof, M.G., and W.W. Eckenfelder (1976) *Textile Chemis and Colorist*, **8**, pt. 7, p. 18.
11. Olthof, M.G., and W.W. Eckenfelder (1975) *Water Res.*, **9**, p. 853.
12. Patter, C.W. (1980) The impact of ecology on the development of flexo/gravuremgs. *JOCCR*, **73**, pp. 290-294.
13. Sedlak, D.L and Andren, A.W. (1991) Oxidation of chlorobenzene with Fenton's Reagent. *Environ. Sci. Technol.*, **25**(4), pp. 777-782.
14. Sims, A.F.E. (1981) Phenol Oxidation with Hydrogen Peroxide. *Effluent and Water Treatment Jour.*, **21**(3), pp. 109-112.
15. Suss H.U., et al. (1991) Zwcistufige alkalisch-saure flotation zur eliminierung schwer entfernbare druckfarben aus altpapier. *PAPIER*, **45**, pp. 89-96.
16. Sykes, R.M. (1981) Limiting Nutrient Concept in Activated Sludge Models. *Jwpcf*, **53**(7), p. 1213.
17. *Ullmann's Encyclopedia*, **19**, pp. 198-233(1991).
18. Winiati, W. (1987) Biological and Chemical Oxidation Treatment of Waste Water from Japanese Dyeing and Finishing Factory. *大阪工業技術 試験所季報*, **38**(1), pp. 8-12.