

마이크로 버블 부상 공정에 의한 염료폐수의 색도 제거

김명주[†] · 한신호

한국공학대학교 생명화학공학과
(2022년 10월 6일 접수, 2022년 10월 28일 수정, 2022년 11월 25일 채택)

Colour Removal from Dyestuff Wastewater by Micro Bubbles Flotation Process

Myeng-Joo Kim[†] and Sien-Ho Han

Department of Chemical Engineering & Biotechnology, Tech University of Korea, Shiheung 15073, Korea
(Received October 6, 2022; Revised October 28, 2022; Accepted November 25, 2022)

초 록

수용액에서 수용성 염료를 소수성 염료로 전환시킨 후 마이크로 버블을 이용한 침전 및 부상응집에 의한 염료를 제거하는 연구를 수행하였다. 양이온성 염료에 음이온 collector를 반응시키며, 또한 음이온성 염료에 양이온 collector를 첨가하여 소수성으로 변환시켰다. 소수성으로 전환된 염료 용액을 회분식 반응기에 저장하여 마이크로 버블을 분사시켜 색을 제거하였다. 염료 용액을 제조하기 위해 Basic Yellow 1 및 Direct Orange 10을 사용하였으며, sodium dodecyl sulfate, oleic acid sodium salt 및 amine류와 같은 음이온 및 양이온 collector를 사용하면 색 제거에 효과적이었으며, 모든 색은 8분 이내에 제거되었다. 색 제거는 collector의 첨가량과 수용액 pH의 영향을 받으며, 염료농도에 비해 극히 소량의 계면활성제를 첨가하였을 경우에는 pH에 의존하였으나, 염료농도와 비슷한 collector 양을 첨가하였을 경우에는 pH에 의존하지 않았음을 알 수 있었다. 그 이유는 collector와 염료가 1:1M로 반응하여 소수성이 완전히 부여되어야 제거됨을 알 수 있었다.

Abstract

The purpose of this study is to convert hydrophobic dyestuff to hydrophilic dyestuff by reacting cationic collector with anionic dyestuff and reaction anionic collector with cationic dyestuff. The removal of colors from aqueous solutions and/or dispersions has been studied by dispersed-air flotation in a batch column. In this studies used generated micro bubble by ceramic gas diffuser having micro pore size for air flotation process. In this study, a ceramic gas diffuser with micro pore size was used to generate micro bubbles for the air flotation process. Two colours were used for the experiments: Basic Yellow 1 (cationic dyestuff) and Direct Orange 10 (anionic dyestuff). All two were effectively removed by flotation within 8 mins. Sodium dodecyl sulfate, sodium oleate (an anionic collector), and amines (a cationic collector) were found to be effective as collectors in the removal of color, which was found to be related to the pH of the solution and the amount of collector added to it, with high collector dosages causing the process to become pH-independent.

Keywords: Flotation, Colour removal, Collector, Reactive dye

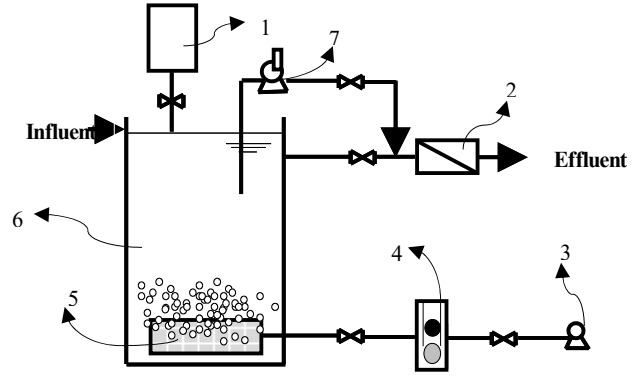
1. 서 론

최근 섬유의 고품질화 및 다양한 수요에 의해 염색공정의 발전과 함께 많은 양의 염색폐수가 발생되고 있으며, 상당한 양의 염료가 이들 염색폐수에 함유되어 배출된다. 현재 염색폐수에 함유된 색도, 난분해성 유기물질의 제거를 위하여 생물학적 처리, 화학적 처리를 행하고 있으나 단일 수처리 공정으로는 완벽한 제거가 어려우며, 특히

화학약품을 이용한 화학적 처리공정은 처리 후에도 2차 오염을 유발하므로 그 효과면에서는 여전히 많은 문제점이 지적되고 있다[1,2]. 폐수 중의 오염물질은 부유성 물질, 콜로이드성 물질 및 용해성 물질의 3가지 형태로 분류할 수 있다. 폐수 중의 이들 입자의 크기와 형태는 폐수처리 공정에 큰 영향을 미치며 비교적 입자가 큰 부유물질은 처리하기 용이하나 콜로이드성 물질 및 용해성 물질은 처리가 어려우므로 단일공정에는 완벽한 제거가 불가능하다[3-5]. 착색이란 착색물질의 분자 내에 있는 탄소-탄소, 탄소-산소, 탄소-질소, 질소-질소 등의 불포화 결합에 기인하는 현상으로 하수 처리수에서 식물계는 휴민질, 담즙 산화물인 스텔코비린, 유로빌린, 종이 펄프 분야에서는 목재의 리그닌, 염색에 사용되는 합성염료, 식품에 사용되는 색소, 멜라노이딘이 그 중심을 이룬다[6-9]. 일반적인 염색폐수 처리방법으로는 활성

[†] Corresponding Author: Tech University of Korea
Department of Chemical Engineering & Biotechnology, Shiheung 15073, Korea
Tel: +82-2-2615-4483 e-mail: kmjshj1804@hanmail.net

탄 흡착, 한외여과, 침전, 펜톤 산화(fenton oxidation)[10,11] 및 생물학적 처리방법 등이 알려져 있으나, 이 방법들은 2차 처리시설이 필요하거나, 높은 설비투자, 느린 반응속도, 다량의 화학약품 사용과 같은 문제점이 있다. 이외에도 오존산화(ozonation)[12], 전자빔 조사공정(electron beam irradiation process)[13], 광촉매 산화법(photocatalytic oxidation)[14], 초임계 산화(supercritical water oxidation), 초음파와 전기분해등 고급산화공정(advanced oxidation processes, AOPs) 등의 다양한 수처리 방법이 연구되고 있다[15-19]. 막 분리법에 의한 처리법[20,21]이 있고, 그 밖에 많이 사용되는 방법으로는 미생물의 흡착성을 이용한 미생물처리법[22,23]과 유기계 및 무기계 흡착제를 이용하는 방법, 차아염소산나트륨(NaOCl), 아염소산나트륨(NaClO₂), 이산화염소(ClO₂) 등의 산화처리법, 그리고 일반 여과처리법 등 여러 가지 방법이 있다. 염색폐수의 색도 제거기술은 한 가지 방법에 의해서는 해결하기 어렵기 때문에 탈색처리를 위해서는 오염원의 정확한 특성 파악 및 기존처리 시설과의 연계처리 문제, 경제성 등을 고려하여 신중하게 결정되어야 한다. 선진국에서는 염색폐수에 함유된 염료를 오존 산화공정을 이용하여 분해시킨 후 여전히 분해되지 않고 남아있는 유기물들은 활성탄 흡착 공정과 병행함으로써 다시 공업용수로 사용하는 적극적 환경오염 대책을 수립하고 있다[24]. 또한 수용액 중의 염료를 산화시킨 후 잔류하는 유기물을 처리하는 단위공정 중 화학적 응집공정은 처리대상 물질의 특성이 소수성이고 비교적 분자량이 큰 염료 물질을 처리할 경우 효과적이라고 보고되고 있다[25]. 아직까지도 국내에서는 염색폐수의 색도 제거에 대한 뚜렷한 처리방법이 제시되고 있지 않은 상태이므로 선정방법에 어려움을 겪고 있는 실정이다[26]. 기존의 염료폐수의 전산화와 약품을 이용한 화학적 처리법 등은 색을 제거하는 데에는 효과가 크지만 COD는 현저히 낮게 나타난다[27,28]. 그 이유는 염료의 구조에 함유한 발색단, 즉 디아조기(-N=N-)의 이중결합이 단일 결합으로 되어 색상은 제거되었지만 여전히 유기물은 제거되지 않고 남는다. 본 연구에서는 염색공정으로부터 배출되는 염색폐수의 난분해성 오염성분인 수용액 중의 염료를 효과적으로 제거하기 위한 방안을 제시하고자 한다. 이 연구에서 사용된 색 제거 방법은 염료의 입자를 소수성으로 만들어 부상 공정을 이용하여 침전된 염료는 반응기 상부에서 제거되어 COD도 함께 제거됨으로써 효과가 매우 우수하다 할 수 있다. 대부분 염색공정에 사용되는 염료는 수용성이고, SS의 비중이 물과 거의 비슷하기 때문에 공기를 주입해 미세한 기포로 겉보기 비중을 작게 하여 착색물질을 제거하는 비교적 간단한 부상 공정(flotation process)을 이용하여 색도를 제거하고자 한다. 이 공정은 공기의 기포를 용액에 주입하면 소수성 물질이 거품의 표면에 달라붙게 되고, 용액에 거품층이 풍부하게 형성되어



1. Collector storage tank 2. Micro filter 3. Compressor
4. Air flow meter 5. Micro pore size ceramic gas diffuser
6. Wastewater storage tank 7. Drain pump

Figure 1. Experimental apparatus of micro bubbles flotation process.

용질이 수용액의 상부에서 제거되는 원리이다. 염료의 소수성을 유도하기 위하여 collector라 명명된 계면활성제(surface-active agents)를 수용액에 첨가하였다. 이 연구는 실험실 규모의 장치를 사용하여 음이온 계면활성제와 아민류 계면활성제를 사용하여 계면활성제(collector)들과 색 용액의 물 농도비에 따른 색 제거율을 조사하여 효율적인 collector의 투입량을 결정하였고, 또한 collectors의 투입량과 용액의 pH에 따른 색 제거율에 미치는 거동을 파악하였다. 아민류 collector들 중에서 가장 색 제거율이 우수한 collector와 모든 pH 범위에서 적용할 수 있는 임계투여량(critical dosage)을 조사하였다.

2. 실험장치 및 재료

2.1. 재료 및 기기

부상 공정을 이용한 색 제거 실험은 Figure. 1에 나타내었으며 컬럼의 크기는 내경 61 mm, 높이 300 mm인 원통형으로 아크릴로 제작하였고 폐수 저장 용기의 바닥에 세공크기가 10 μm인 원통형 세라믹 기체분출기를 설치하여 압축공기를 주입하였다. 공기 주입량은 모든 실험에서 기체 유량계(gas flow meter)로 조절하여 300 mL/min으로 컬럼에 기포가 포화상태로 되게 유지하였다. Sodium dodecyl sulfate (NaLS: 순도 90%)는 Junsei Chemical 사, 1-hexadecylamine (순도 99%), dodecylamine (순도 99%), octylamine (순도 99%) 및 sodium oleate (NaOl: 순도 98%)는 Aldrich Chemical 사의 제품을 collector로 사용하였다. Collector들의 일반적인 성질을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Properties of Collectors

Cationic collectors	Anionic collectors
Dodecylamine - Molecular Formula : CH ₃ (CH ₂) ₁₁ NH ₂ (C ₁₂ H ₂₇ N) - Molecular Weight : 288.38 - pH 7	Sodium dodecyl sulfate(NaLS) - Molecular Formula : CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₂ OSO ₃ Na (NaC ₁₂ H ₂₅ SO ₄) - Molecular Weight : 288.38 - pH 5-6
Octylamine - Molecular Formula : CH ₃ (CH ₂) ₇ NH ₂ (C ₈ H ₁₉ N) - Molecular Weight : 129.24 - pH 7	Sodium oleate(NaOl) - Molecular Formula : CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COONa (C ₁₈ H ₃₃ O ₂ Na) - Molecular Weight : 304 - pH 9
Hexadecylamine - Molecular Formula : CH ₃ (CH ₂) ₁₅ NH ₂ (C ₁₆ H ₃₅ N) - Molecular Weight : 241.45 - pH 7	

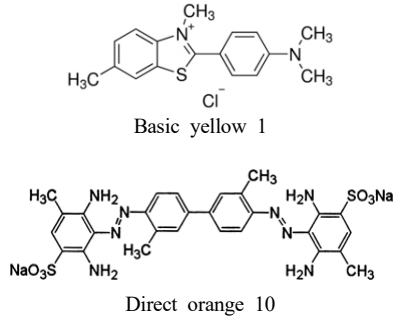


Figure 2. Colours removed from solution by flotation.

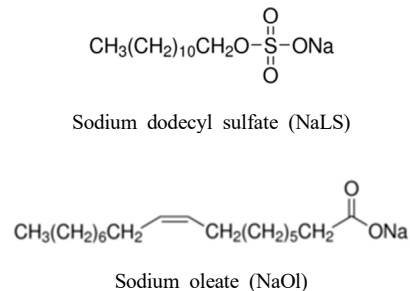
염료 수용액을 제조하기 위하여 Sigma사의 염기성 염료인 Basic Yellow 1 (BY) ($C_{17}H_{19}ClN_2S$, 분자량 318.96, λ_{max} 440 nm) 및 직접 염료인 Direct Orange 10 (DY) ($C_{28}H_{28}N_8Na_2O_6S_2$, 분자량 682.68, λ_{max} 427.2 nm)을 사용하였으며, 이들의 구조식은 Figure 2에 나타내었다. 염료의 농도를 결정하기 위하여 Shimadzu사의 UV spectrophotometer를 사용하여 최대흡광도(λ_{max})에서 표준검량선을 작성한 후 결정하였다.

염료 수용액으로부터 색의 제거율(R%)은 초기농도(C_{mit})와 t 시간 후의 농도(C_t)를 구하여 다음 식에 의해 결정하였다.

$$R\% = \frac{C_{mit} - C_t}{C_{mit}} \quad (1)$$

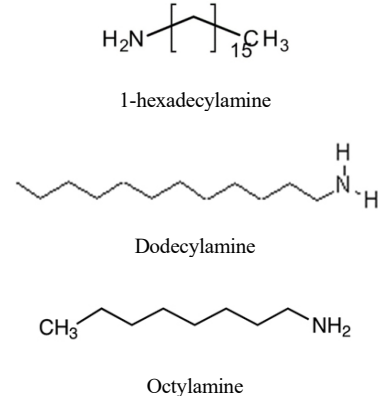
2.2. 실험 방법

염기성 염료인 Basic Yellow 1의 색 제거율을 알아보기 위하여 양으로 하전된 무기입자(mineral particle)를 선별하는데 주로 이용되는 음이온 collector인 sodium dodecyl sulfate(NaLS)와 sodium oleate (NaOl)를 사용하였으며, 그 구조식은 아래와 같다.



염료 용액은 1000 mg/L로 stock solution을 제조한 후 희석하여 실험에 사용하였다. 초기 염료 농도를 50 mg/L로 하였으며, collector의 농도에 따른 색 제거율에 미치는 영향을 조사하기 위해 collector의 농도를 염료 용액에 대하여 10 mg/L, 20 mg/L, 30 mg/L 및 50 mg/L로 변화시켜 실험하였으며, collector와 염료 농도의 물비를 0.2~1.8까지 변화시켜 실험을 진행하여 가장 효율적인 물비를 조사하였다. 또한 NaLS를 용액에 첨가하였을 때 pH가 5~6인 약산성을 띄고, NaOl은 pH가 9.0으로 알칼리성을 띄기 때문에 용액의 pH에 따른 색 제거율을 조사하였다. 용액의 pH는 0.01N NaOH 및 0.01N H_2SO_4 를 사용하여 조절하였다. 또한 색 제거율에 대한 온도의 영향을 조사하기 위해 온도를 25~55 °C 범위에서 실험하였으며, 비이커를 이용하여 염료를

hot plate를 이용하여 조절하여 column에 주입하여 실험을 하였다. 각각 300 ml씩 취하여 회분식 반응기인 column에 주입하고 collector를 투여하여 10분 동안 column의 밑부분에서 공기를 불어 넣어 색 제거 실험을 수행하였다. Direct Orange 10의 색 제거에 사용된 양이온 아민류 collector들은 1-hexadecylamine [$CH_3(CH_2)_{14}CH_2NH_2$], dodecylamine [$CH_3(CH_2)_{10}CH_2NH_2$] 및 octylamine [$CH_3(CH_2)_6CH_2NH_2$]이며, 이들의 구조식은 아래와 같다.



아민류 collector들은 수용액에 불용성이므로 염료 용액에 대하여 0.1% (v/v)의 에탄올에 용해시켜 주입하였다. 염료 용액의 pH가 색 제거율에 미치는 영향을 조사하기 위해 pH를 4.0~10.0으로 변화시키고 아민류들의 투여량을 0~16 mg/L로 다양하게 하여 염료의 제거율을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 온도의 영향

온도에 따른 염료의 색도 제거율의 변화를 알아보기 위하여 염기성 염료인 양이온성 염료 Basic Yellow 1의 농도를 50 mg/L로 하여 색 제거율을 조사하였다. 음이온 collector인 NaLS의 투여량은 염료 용액 농도에 25 mg/L 및 50 mg/L를 주입하여 8분간 마이크로 버블을 분사한 후 색 제거율을 Figure 3에 나타내었다. Collector 첨가량이 0 mg/L, 25 mg/L 및 50 mg/L일 때 각각 모든 온도의 범위에서 색 제거율은 8%, 92% 및 97%로 나타났다. 온도가 25~55 °C 사이에서는 양이온성 염료와 음이온 collector와의 투여량에는 영향을 미쳤으나 온도 변화에 대해서는 전혀 변화하지 않음으로 색 제거시 별도의 온도조절은 필요치 않은 것으로 사료된다. 친수성인 양이온성 염료와 음이온 collector의 결합으로 인한 염료에 소수성이 부여된 부분만 색 제거율이 영향을 미친 것으로 판단된다. 결과적으로 collector의 투여량에만 색 제거율이 의존한다. 또한 음이온성 염료 Direct Orange 10의 농도를 50 mg/L로 하여 색 제거율을 조사하였다. 양이온 collector인 dodecylamine의 투여량은 염료 용액 농도에 2 mg/L, 4 mg/L, 8 mg/L, 12 mg/L 및 16 mg/L를 주입하여 8분간 마이크로 버블을 분사한 후 색 제거율을 Figure 4에 나타내었다. dodecylamine의 투여량이 2 mg/L, 4 mg/L, 8 mg/L, 12 mg/L 및 16 mg/L일 때 각각 모든 온도의 범위에서 색 제거율은 각각 23~28%, 27~32%, 48~53%, 97~98% 및 98~99%로 나타났다. 친수성인 음이온성 염료와 양이온 collector의 결합으로 인한 염료에 소수성이 부여된 부분만 색 제거율이 영향을 미친 것으로 판단된다. 결과적으로 collector의 투여량에만 색 제거율이 의존하였고

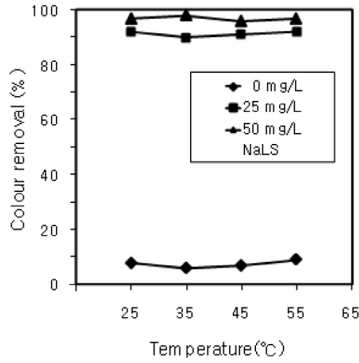


Figure 3. Influence of temperature for the colour removal on cationic dyestuff (Basic Yellow 1 : 50mg/L) and the amount of anionic collector (sodium lauryl sulfate: NaLS).

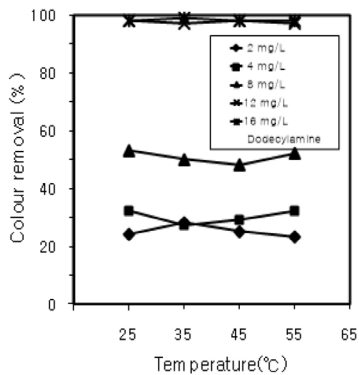


Figure 4. Influence of temperature for the colour removal on anionic dyestuff (Direct Orange 10 : 50 mg/L) and the amount of cationic collector (dodecylamine).

온도와는 색 제거율이 무관하였다.

3.2. 음이온성 collector 투여량과 용액의 pH에 따른 색 제거율에 미치는 영향

염기성 염료는 발색단을 가진 유기염기로서 물속에서 색소가 양이온으로 해리된다. 친수성 염료에 소수성을 부여하기 위해 물에 녹아서 양으로 하전된 염기성 염료에 음이온 collector를 반응시켜 염료를 제거하기 위하여 실험을 수행하였다. 염기성 염료인 Basic Yellow 1의 농도를 50 mg/L로 하여 색 제거율을 조사하기 위해 음이온 collector인 NaLS의 투여량과 시간에 따른 결과를 Figure 5에 나타냈으며, collector 투여한 뒤 8분 이내에 색 제거율이 최대를 나타내었다. Collector 첨가량이 0 mg/L, 25 mg/L 및 50 mg/L일 때 최대 제거율은 각각 8%, 92% 및 98%로 NaLS의 투여량이 많을수록 색 제거가 잘 되었다. Figure 6에서 볼 수 있듯이 NaOl을 주입하여 색을 제거할 경우에도 첨가량이 0 mg/L, 25 mg/L 및 50 mg/L일 경우 최대 제거율은 각각 0%, 80% 및 93%로 투여량이 증가할수록 제거율이 증가하였고, 거의 8분 이내에 최대 제거율에 도달하였다. Collector를 첨가하지 않은 부상실험에서는 최대 제거율이 8%로 나타났으며, NaOl과 NaLS를 첨가하였을 경우가 유사한 제거율이 나타났다. NaLS와 NaOl을 염료용액에 25~50 mg/L로 첨가할 때 약산성과 알칼리성을 띄었으며, 50 mg/L를 첨가하고 반응시간이 2~6분이 경과하였을 때 sodium dodecylsulfate

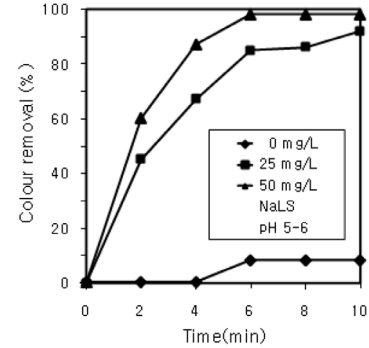


Figure 5. Colour (Basic Yellow 1) removal by flotation as a function of collector concentration [mg/L]. Collector; sodium lauryl sulfate (NaLS, pH 5~6), initial colour concentration; 50 mg/L (1.45×10^{-4} M).

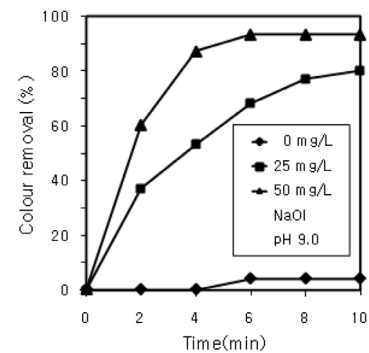


Figure 6. Colour (Basic Yellow 1) removal by flotation as a function of collector concentration [mg/L]. Collector; sodium oleate (NaOl, pH 9.0), initial colour concentration: 50 mg/L (1.45×10^{-4} M).

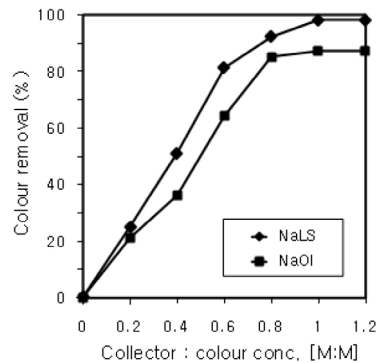


Figure 7. Effect of collector: colour concentration ratio on colour (Basic Yellow 1) removal by flotation. Initial colour concentration; 50 mg/L (1.45×10^{-4} M).

(NaLS, pH 5~6)와 sodium oleate (NaOl, pH 9.0)의 색 제거율은 60~98% 및 60~93%로 나타나 색 제거율에서 NaLS가 최대 98%로 더 효과가 컸다. 그러므로 색을 제거하기 위한 부상실험에서 collector 농도는 크게 영향을 미친 반면 pH는 별로 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있었다.

Figure 7에 나타내었듯이 NaLS는 collector와 염료의 몰비가 0.6에서 93%, 1.0에서 최대 98%까지 제거된 반면, NaOl은 0.6에서 64%, 1.0에서 최대 제거율은 87%로 NaLS가 NaOl보다 색을 완전히 제거하

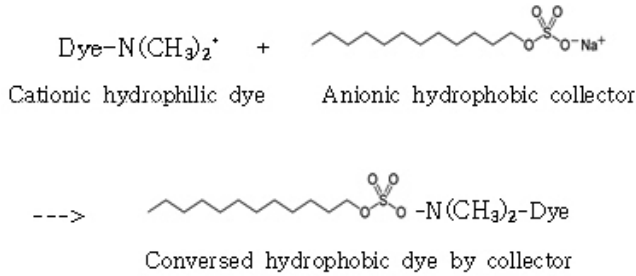


Figure 8. Chemical equation on reaction cationic dye and anionic collector.

는데 더 효율적이었다. NaLS는 두 인자의 몰비가 0.6~0.7 정도, 즉 색 농도가 50 mg/L일 때 NaLS 투여량은 20~30 mg/L에서 효율적이라는 것을 알았다. 위의 실험결과로부터 수용성인 염료 입자를 소수성으로 유도하기 위해 사용된 음이온 collector를 주입할 경우 column 바닥에 설치된 기포발생기에 의한 미세기포에 의해 상부에서 응집된 침전물이 발생함으로써 염료가 제거되었다. 결과적으로 Figure 8에 나타난 화학반응식에 의해 염료 입자에 소수성으로 전환되어서 염료 입자가 마이크로 버블을 붙게 되어 겉보기 비중이 작아짐으로써 침전되어 염료를 제거할 수 있다. 친수성 염료를 소수성 염료로 변화시키기 위해 염료의 농도와 collector의 농도가 1:1M 이상의 상태에서 제거율이 98% 이상으로 나타나게 된 것으로 판단할 수 있다.

3.3. 양이온성 아민류 collector들의 투여량과 용액의 pH에 따른 색 제거율에 미치는 영향

직접염료의 대부분은 아조기(-N=N-)를 주체로 한 장쇄 상 분자와 수용성을 부여하는 술폰산기(-SO₃Na)를 가지고 있어 색소이온이 음이온을 나타낸다. 친수성 염료에 소수성을 부여하기 위해 물에 녹아서 음으로 하전된 직접 염료에 양이온성 collector를 반응시켜 염료를 제거하기 위한 실험을 수행하였다. Figure 9에서와 같이 pH 4.0의 Direct Orange 10 (DO) 수용액에 8 mg/L의 collector를 첨가하는 색 제거 실험에서 octylamine과 dodecylamine을 첨가하였을 때 8분 이내에 최대 제거율은 각각 60% 및 65%로 나타난 반면, 1-hexadecylamine을 첨가한 경우 최대 제거율은 30% 정도로 매우 낮게 나타났다. Figure 10에 나타난 바와 같이 octylamine과 dodecylamine의 경우에는 8분 이내에 최대 제거율이 각각 96% 및 98%로 나타났다. 그러므로 동일한 pH 4.0의 용액에 아민류의 투여량을 8 mg/L에서 12 mg/L로 증가시킨 실험에서 색 제거율을 비교하면, octylamine은 60%에서 96%로, dodecylamine은 65%에서 98%로 증가한 반면, 아민류중 가장 긴 사슬을 가진 1-hexadecylamine을 투여할 때의 제거율은 30%에서 93%로 크게 증가하였다. Figure 9와 Figure 10의 실험결과를 토대로 하면 아민류중 가장 색 제거 효율이 좋은 것은 dodecylamine이라 할 수 있으며, 동일한 pH에서 아민류의 투여량이 색 제거율에 큰 영향을 미친 것으로 나타났다. 아민류의 첨가량에 따른 색 제거에 미치는 영향을 보다 세밀히 관찰하기 위해 pH를 4.0으로 일정하게 유지시키고, 색 제거 효율이 가장 우수한 dodecylamine의 투여량을 변화시켜 실험한 결과를 Figure 11에 나타내었다. 투여량이 2 mg/L, 4 mg/L 및 8 mg/L일 때 최대 제거율은 각각 35%, 50% 및 65%로 투여량이 증가할수록 증가하였으며, 12~16 mg/L 이상의 많은 양을 첨가할 경우에 최대 제거율이 모두 98% 이상으로 아주 높게 나타나 투여량이 색 제거율에 커다란 영향을 미치는 것으로 나타났다. 또한 pH 6.0의 용액에서 collector

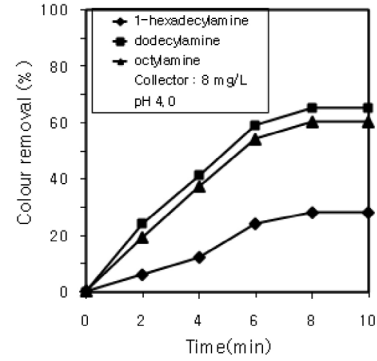


Figure 9. Colour (Direct Orange 10) removal by flotation with various amines as collector (conc. 8 mg/L) in pH 4.

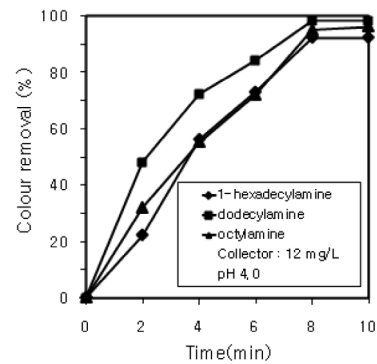


Figure 10. Colour (Direct Orange 10) removal by flotation with various amines as collector (conc. 12 mg/L) in pH 4.

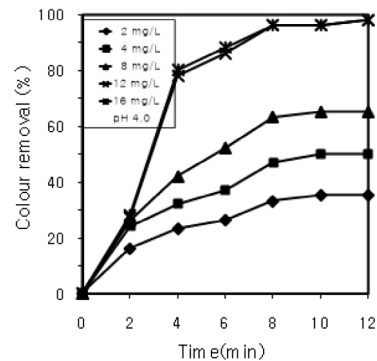


Figure 11. Colour (Direct Orange 10) removal by flotation with dodecylamine in pH 4.

투여량을 변화시켜 실험한 결과를 Figure 12에 나타내었다. Dodecylamine의 투여량이 2 mg/L, 4 mg/L 및 8 mg/L로 증가할수록 최대 제거율은 각각 28%, 35% 및 60%로 증가하였으며, dodecylamine의 투여량이 12~16 mg/L일 때는 모두 최대 제거율이 98% 이상으로 나타났다. Dodecylamine의 투여량이 2 mg/L, 4mg/L 및 8mg/L로 변화하였고, 용액의 pH가 4와 6일 때 색 제거율 변화는 투여량이 2mg/L일 때 35%에서 28%, 투여량이 4mg/L일 때 50%에서 35% 및 투여량이 8 mg/L일 때 65%에서 60%로 pH가 증가할수록 제거율이 감소하였으며, 12 mg/L 이상을 첨가하였을 경우에도 제거율이 pH에 관계없이 모두 98% 이상으로 나타났다. Figure 13에 나타내었듯이 2 mg/L를 첨

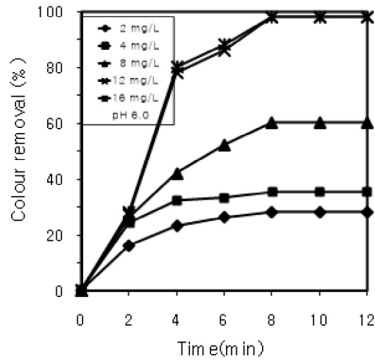


Figure 12. Colour (Direct Orange 10) removal by flotation with dodecylamine in pH 6.

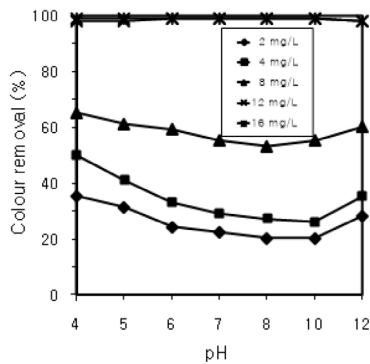


Figure 13. Effects of pH and a dosage of dodecylamine on colour (Direct Orange 10) removal by flotation.

가하였을 때는 pH가 4에서 8로 증가함에 따라 최대 제거율은 35%에서 20%로, 4 mg/L를 첨가하였을 경우에 50%에서 27%로, 8 mg/L를 첨가할 때는 65%에서 53%로 감소하여 투여량이 2~8 mg/L에서는 색 제거율이 pH에 의존하는 것으로 나타났고, 12 mg/L 이상을 첨가하였을 때에는 pH에 의존하지 않고 모든 pH 범위에서 98% 이상의 제거율을 나타내었다. Figure 11-13의 결과로 보아 색 제거에 있어서 dodecylamine의 임계투여량(critical dosage)은 12 mg/L라는 것을 알 수 있었고, 임계투여량 이하에서는 색 제거율이 pH에 의존한 반면, 그 이상에서는 pH에 의존하지 않는다는 것을 알 수 있었다. 임계투여량인 12 mg/L는 collector와 색농도의 물비가 거의 0.9~1.0에 해당하므로 collector와 direct orange 10 (DO)이 $DO + RNH_2 \rightarrow DO-RNH_2$ 의 형태로 반응하여 침전 응집되어 색이 제거되는 것으로 생각할 수 있다. Figure 14에 나타나 있듯이 두 물질의 물비가 거의 1.0 이상일 때 모든 pH 범위에서 가장 높은 제거율을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 실험결과로부터 수용성인 염료 입자를 소수성으로 유도하기 위해 사용된 음이온 collector를 주입할 경우 column 바닥에 설치된 기포발생기에 의한 미세기포에 의해 상부에서 응집된 침전물이 발생함으로써 염료가 제거되었다. Figure 15에 나타난 반응식과 같이 염료입자에 소수성이 부여되며 마이크로 버블 표면에 염료입자가 달라 붙어 포화상태로 유지되어 침전이 발생하게 된다. 그러므로 염료입자의 양과 collector의 양이 1:1M 이상의 상태에서 제거율이 98% 이상으로 나타나게 된 것으로 판단할 수 있다.

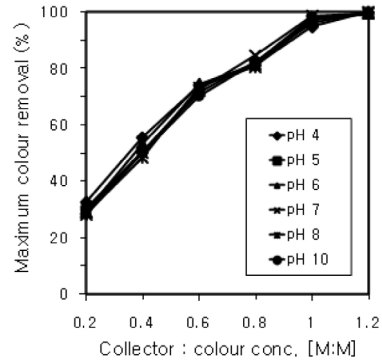


Figure 14. Effect of collector (dodecylamine) concentration on color (Direct Orange 10) removal by flotation.

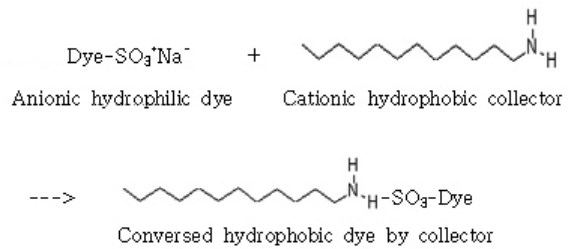


Figure 15. Chemical equation on reaction anionic dye and cationic collector.

4. 결 론

부상 공정을 이용한 수용액으로부터 색을 제거하기 위한 실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 온도가 25~55 °C 사이에서는 양이온성 염료 및 음이온성 염료와 음이온 collector와 양이온 collector는 온도 변화에 대해서는 색 제거율이 전혀 영향을 미치지 않았다. 친수성인 염료와 collector의 결합으로 인한 염료에 소수성이 부여된 부분만 색 제거율이 영향을 미친 것으로 판단된다. 음이온 collector인 NaLS를 투여하여 Basic Yellow 1의 색을 제거할 경우에는 투여량이 10 mg/L~50 mg/L로 증가시켰을 때 제거율은 각각 40%~98%로 나타나 collector의 농도에 크게 의존함을 알 수 있었으며, pH의 변화에 대해서는 별로 영향을 미치지 않았다. NaLS를 첨가하였을 때 색 제거율은 투여량과 색 농도의 물비가 0.6에서 96%, 1.0에서 99%로 나타났으며, NaOI를 첨가하였을 때는 0.6에서 70%, 1.0에서 90%로 나타났다. NaOI보다 NaLS를 주입한 경우 색 제거효율이 더 우수하였다. 3종의 아민류 collector를 첨가하여 Direct Orange 10의 색을 제거한 실험에서는 dodecylamine이 색 제거 효율이 가장 우수하였으며, 투여량과 색 농도의 물비가 0.6 미만에서는 pH에 의존하였으나 0.9 이상인 경우에는 pH에 의존하지 않는다는 것을 알았다. Dodecylamine과 색 농도의 물비가 0.9~1.0, 즉 임계투여량인 12 mg/L에서 가장 효율적으로 색이 제거되었다. 이것은 collector와 Direct Orange 10 (DY)이 $DY + RNH_2 \rightarrow DY-RNH_2$ 의 형태로 반응하여 침전 응집되어 색이 제거되는 것으로 사료된다. 이 실험에 결과로부터 염료입자의 완전한 제거와 COD의 제거에 대해서는 우수한 결과가 기대된다. 향후 염료 폐수처리에 대해 전해산화 및 약품 산화 등과 같은 화학적 산화에서 색도와 COD를 한꺼번에 제거하기 어려움으로 이 연구에서 제안된 장치를 이용하여 전처리한 후 화학적 처리나 생물학적 처리 시 색도와 COD 등을

우수하게 제거할 수 있을 것으로 사료된다.

감 사

본 연구는 경기도의 경기도 지역협력 연구센터(GRRC)사업의 일환으로 수행하였음. [(GRRC한국공대2020-A02),(7)초2]CFRP+Metal접합에 사용되는 접착제 분석 및 적용]

References

1. M. H. Han, M. W. Huh, and J. D. Park, Chemical precipitation treatment for the disperse dyes removal, *Korean Soc. Dyers & Finishers*, **14**, 40-50 (2002).
2. M. Shabir, M. Yasin, M. Hussain, I. Shafiq, P. Akhter, S. Nizami, B. H. Jeon, and Y. K. Park, A review on recent advances in the treatment of dye-polluted wastewater, *J. Ind. Eng. Chem.*, **112**, 1-19 (2022).
3. M. W. Cho, M. W. Huh, M. H. Han, and G. W. Kang, Isolation and culture characteristics of strains for color removal of disperse dyes, *Korean Soc. Dyers & Finishers*, **12**, 25-31 (2000).
4. M. H. Han, B. S. Kim, and M. W. Huh, Ozonation of reactive dyes and control of THM formation potentials, *Korean Soc. Dyers & Finishers*, **16**, 34-40 (2004).
5. M. H. Han, B. S. Kim, and M. H. Ban, Adsorption of the reactive dyes of aqueous solutions and the Changes of THMFPS using activated carbon fiber, *Korean Soc. Water & Wastewater*, **17**, 145-155 (2003).
6. I. G. Laing, The impact of effluent regulations on the dyeing industry, *Rev. Prog. Coloration*, **21**, 56 (1991).
7. R. Anliker, Colour chemistry and the environment, *Rev. Prog. Coloration*, **8**, 60 (1977).
8. S. G. Cooper, *The Textile Industry, Environmental Control and Energy Conservation*, Noyes Data Co., Park Ridge, New Jersey (1978).
9. W. F. Nolan, *Analysis of water pollution abatement in the textile industry*, MSc Thesis, Clemeson University Clemson USA (1972).
10. A. C. Serra, C. Docal, and A. R. Gonsalves, Efficient azo dye degradation by hydrogen prooxide with metaloloporphyryns as catalysts, *Mol. Catal. A-Chem.*, **238**, 192 (2005).
11. W. G. Kuo, Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent, *Water Res.*, **26**, 881 (1992).
12. C. Tizaoui and N. Grima, Kinetics of the ozone oxidation of Reactive Orange 16 azo-dye in aqueous solution, *Chem. Eng. J.*, **173**, 463 (2011).
13. R. Zhang, C. Zhang, X. X. Cheng, L. Wang, Y. Wu, and Z. Guan, Kinetics of decolorization of azo dye by bipolar pulsed barrier discharge in a three-phase plasma reactor, *J. Hazard. Mater.*, **142**, 105 (2007).
14. H. P. Shivaraju, K. Byrappa, M. B. Shayan, T. Runghana, S. Pakamand, V. Kumar, and S. Ananda, Hydrothermal coating of ZnO onto calcium alumino silicate beads and their application in photodegradation of amaranth dye, *Mater. Res. Innov.*, **14**, 73 (2010).
15. D. J. Jang, T. H. Lim, S. B. Lee, Y. S. Lee, and H. Park, Decomposition of ethylene by using dielectric barrier discharge plasma, *Appl. Chem. Eng.*, **23**, 608 (2012).
16. B. Jiang, J. Zheng, Q. Liu, and M. Wu, Degradation of azo dye using non-thermal plasma advanced oxidation process in a circulatory airtight reactor system, *Chem. Eng. J.*, **229**, 9 (2013).
17. M. Tichonovas, E. Krugly, V. Racys, R. Hippler, V. Kauneliene, I. Stasiulaitiene, and D. Martuzevicius, Degradation of various various textile dyes as wastewater pollutions under dielectric barrier discharge plasma treatment, *Chem. Eng. J.*, **229**, 9 (2011).
18. P. M. K. Reddy, B. R. RajP. M. K. Reddy, B. R. Raju, J. Karupiah, E. I. Reddy, and C. Subrahmanyam, Degradation and mineralization of methylene blue by dielectric barrier discharge non-thermal plasma reactor, *Chem. Eng. J.*, **217**, 41 (2013).
19. J. B. Jung, S. H. Lee, and J. U. Bae, Characteristics for refractor organic compounds in aqueous by sonolysis and electrolysis, *J. Korean Chem. Soc.*, **50**, 454-463 (2006).
20. M. N. Katarzyna, K. K. Malgorzata, and W. Tomasz, Capillary membrane for separation of dye particle, *Desalination*, **105**, 91 (1996).
21. S. I. Kim, B. W. Lee, and Y. J. Yun, Effect of salt concentration and temperature in synthetic dyestuff wastewater treatment using plate and frame membrane module, *Kor. Environ. Sci. Soc.*, **7**, 209-215 (1998).
22. S. I. Abo-Elela, F. A. El-Gohary, H. I. Ali, and R. S. Abdel Wahaab, Decolorization azo dyea by biological treatment method, *Environ. Technol. Lett.*, **9**, 101 (1988).
23. Y. S. Jo and Y. S. Jang, A study to analyze the effect of food waste leachate (FWL) injection on the acceleration of waste biocompression, *J. Korea Soc. Waste Manag.*, **37**, 211-218 (2020).
24. M. H. Han, Chemical precipitation treatment for the disperse dyes removal, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **14**, 40-50 (2002).
25. M. H. Han and M. W. Huh, Characteristics of the wastewater treatment processes for the removal of dyes in aqueous solution, *Textile Coloration and Finishing*, **17**, 31-39 (2005).
26. J. Hoigne and H. Bader, The role of hydroxyl radical reactions in ozonization processes in aqueous solution, *Water Res.*, **10**, 377-386 (1976).
27. Y. M. Song, An oxidation treatment of wastewater containing substances, *J. Korea Soc. Waste Manag.*, **37**, 188-193 (2020).
28. K. Azam, N. Shezad, L. Shafiq, P. Akhter, F. Akhtar, F. Jamil, S. Shafique, Y. K. Park, and M. Hussain, A review on activated carbon modification for the treatment of wastewater containing anionic dyes. *Chemosphere*, **30**, 135566 (2022).

Authors

Myeng-Joo Kim; Doctor's course, Graduate student, Department of Chemical Engineering & Biotechnology, Tech University of Korea, Shiheung 15073, Korea; kmjshj1804@hanmail.net

Sien-Ho Han; Dr. rer. nat., Professor, Department of Chemical Engineering & Biotechnology, Tech University of Korea, Shiheung 15073, Korea; han@tukorea.ac.kr