Journal of the Korean Society of Dyers and Finishers
Vol. 9, No. 6, pp.26~32(1997. 12)

〈研究論文(學術)〉

화학적 침전공정에 의한 염색가공폐수의 처리

한명호 · 허만우* · 김정목** · 이진식*** · 임학상****

경일대학교 공과대학 공업화학과
*경일대학교 공과대학 섬유공학과
**대경전문대학 환경계획과
***위덕대학교 생명과학과
****세명대학교 산업건설환경공학부 환경공학과
(1996년 11월 6일 접수)

Treatment of Dye-Processing Wastewater by Chemical Precipitation

Myung-Ho Han, Man-Woo Huh*, Jeong-Mog Kim, Jin-Sik Lee*** and Hak-Sang Lim******

Dept. of Industrial Chem. Kyungil University, Kyungsan, Korea
**Dept. of Textile Eng. Kyungil University, Kyungsan, Korea*
***Dept. of Environmental Planning, Taekyeong College, Kyungsan, Korea*
****Dept. of Life Science, Uiduk University, Kyongju, Korea*
*****Dept. of Environmental Eng., Semyung University, Jecheon, Korea*
(Received November 11, 1996)

Abstract—In order to remove the pollutants effectively in the dye-processing wastewater by chemical precipitation, coagulation and flocculation test was carried out using several coagulants on various reaction conditions. It was found that the Ferric sulfate was best coagulant for the treatment of mixed dye-processing wastewater. When the Ferric sulfate dosage was 1,100mg/ℓ, the COD removal rate was very high(50%), and the color was removed very effectively. The COD was decreased relatively well up to 40%, when Alum was dosed as coagulant. But it was difficult to remove the color effectively. Test results about COD removal for the Ferrous sulfate and the Ferric chloride used were mostly same as those of the Alum used. However, the color removal by the Ferrous sulfate was much better than the case of the Alum or the Ferric chloride. It was found that the COD removal was increased and the sludge yield was decreased by pH control before polymer flocculant addition, during the jar test for the Ferrous sulfate and the Ferric sulfate as a coagulant.

1. 서 론

대구지역의 산업구조는 특징적으로 섬유 및 섬유관련산업이 주종을 이루고 있으며, 100여개의 업체가 밀집되어 있는 대구비산염색공단과 그외의 수많은 섬유관련업체들이 밀집해 있어, 이들업체로부터 배출되는 산업폐수의 양은 엄청나며, 이러한 폐수는 대구시를 가로지르는 금호강을 통하여 1,300만 유

역주민의 상수원인 낙동강으로 유입이 되어, 이들 섬유업체가 낙동강유역 주민의 생활환경에 미치는 영향은 실로 크다. 염색가공공정으로부터 배출되는 악성폐수인 염색가공폐수는 그 성상이 다양하고, 생물화학적 난분해성 유기오염물질을 다량 함유하고 있어 완벽한 처리를 하기가 어렵다.

염색가공폐수의 처리에 관한 연구는 오래전부터 한국과 일본을 중심으로 많은 연구가 수행되어져 왔다[1~4]. 염색가공폐수의 처리는 PET 감량가공, 발호, 날염 등 각각 다른 개별 공정으로부터 배출되는 폐수를 분리하여 처리하는 방안과, 여러공정으로부터 배출되는 폐수를 혼합하여 처리하는 방안이 있으며, 각각 장단점이 있다[5,6]. 염색가공폐수중의 유기오염성분을 처리하는 주 공정으로는 크게 활성탄 흡착, ozone 산화, 응집공정 등의 화학적 처리공정과, 활성오니공정 및 생물막공정과 같은 생물학적 처리공정으로 대별할 수 있다[7~10]. 일반적으로 생물학적 처리가 어려운 COD 성분을 화학적으로 처리한 후 그 처리수를 생물학적 처리공정에 의해 처리하는 것이 보편화 되어 있다. 1차적으로 화학적 처리를 완벽하게 할 수 있다면, 후처리공정인 생물학적 처리공정에 유입이 되는 부하를 삭감시킬 수 있을뿐 아니라, 안정되고 효율적으로 폐수를 처리할 수 있어 방류수가 유입이 되는 공공수역의 수질오염을 막을 수 있다[11].

이 연구에서는, 염색가공공정으로부터 배출되는 염색가공폐수중에 함유된 생물학적 난분해성 유기 및 무기오염물질을 제거하기 위하여, 응집처리공정에 의한 실험을 행하여 최적응집제를 선정하고, 제조건에 따른 수질개선효과, sludge 발생량 등을 조사하여 최적처리조건을 구명함으로서, 염색가공폐수의 효율적 처리방안과 후처리공정인 생물학적 처리공정에 유입되는 부하량의 삭감방안을 제시하고자 한다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 실험장치

이 실험에 사용한 시료는, 대구시 비산염색공단의 개별업체로부터 배출되어 공동폐수처리장에 유입이 되는 혼합폐수를 이용하였으며, 이 혼합폐수는 polyester감량가공공정, 발호공정, 날염공정 등 거의 모든 염색가공공정으로부터 배출되는 공정별 배출폐수를 혼합한 형태의 폐수이다. 실험을 수행한 기간은 1996년 3월에서 1996년 9월까지 6개월간이며, 실험결과를 종합·평균한 수치를 Fig. 1~11에 나타내었다. Jar-test에 사용한 화학반응조는 1ℓ용량의 원형 beaker를 이용하였으며 회분식으로 실험을 행하였다[12]. 급속교반시는 응집제 투여후 paddle 형 교반기의 회전수를 140 rpm으로하여 1분간 교반하였으며, 급속교반이 완료된후 완속교반시에는 회전수를 30 rpm으로 조정하고 필요시 고분자응집제를 투여하여 5분간 반응 시켰다.

실험에 사용한 응집제는 Alum〔$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$〕, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $Fe_2(SO_4)_3$, $FeCl_2$, $FeCl_3$ 및 $Ca(OH)_2$ 이며, floc의 침강성을 향상시키기 위하여 주입한 고분자응집제는 anion 고분자응집제를 사용하였다.

응집반응시 수온 20℃에서 pH는 0.1N H_2SO_4와 0.1N NaOH를 주입하여 조정하였으며, 응집반응이 종료된후 1ℓ용량의 mass cylinder에서 30분간 침강시켜 슬럿지의 침강성 및 발생량을 조사하고 상등액을 취하여 처리수질을 분석하였다. COD측정은 환경오염공정시험법에 의하여 행하였으며, 슬럿지의 침강성 및 발생량을 조사하기 위한 SV_{30}은 응집처리한 슬럿지 혼합폐수를 1ℓ용량의 mass cylinder에서 30분간 침강시켜 침강된 sludge가 차지하는 분율(%)을 나타낸 것이다. sludge 발생량은 응집처리한 sludge 혼합폐수를 일정량 도가니에 취하여 110℃의 건조기에서 건조시킨 후 잔류고형물의 농도를 측정하였다[13].

3. 결과 및 고찰

3.1 Alum〔$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$〕

Alum은 가격이 비교적 저렴하고, 무독성이어서 대량투입이 가능하여 정수처리공정을 비롯한 거의 모든 수처리공정에 이용이 가능하다. 응집 sludge는 부식성이나 자극성이 없고, 취급이 용이하며 철염과 같이 처리시설을 더럽히지 않아서 널리 이용이 되고 있다[14]. Alum에는 액상과 고상이 있으며, 이 실험

에서는 Al_2O_3 농도가 7%인 Alum용액을 사용하여 실험을 행하였다. 응집공정에서 가장 중요한 운전 parameter는 최적응집제의 선정, 최적반응 pH 및 응집제의 최적주입량이며, 이러한 인자에 의하여 수중 오염물의 제거효율, sludge 발생량 등이 크게 영향을 받는다[15].

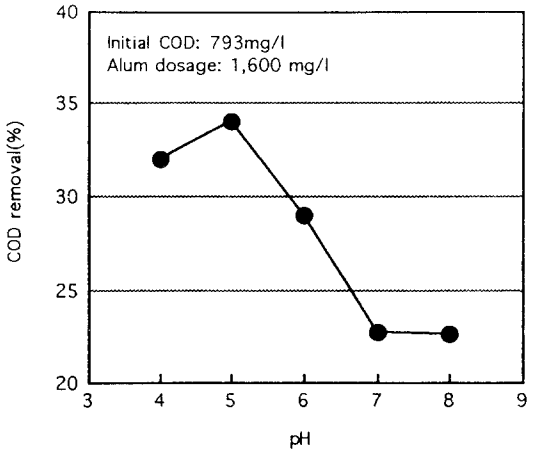

Fig. 1 COD removal rate with various pH using Alum as a coagulant.

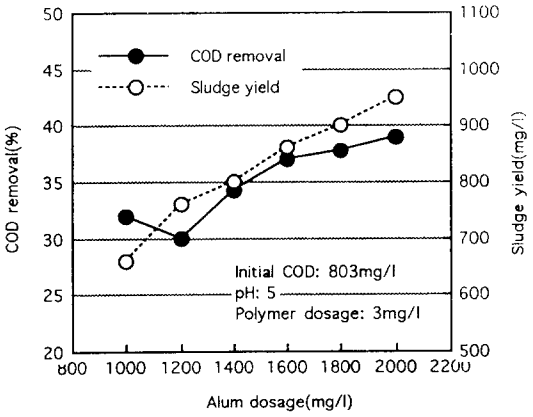

Fig. 2 COD removal rate and sludge yield with Alum dosage(pH : 5).

Alum을 사용하여 시료를 응집처리할 경우 최적 pH를 조사하기 위하여 Alum의 주입량을 일정하게 하고 pH의 변화에 따른 응집효과를 Fig. 1 에 도시하였다. 일반적으로 Alum의 응집반응에서는 pH 5~7 범위에서 우수한 것으로 알려져 있다. 혼합염색폐수를 시료로 하는 이 실험에서는 pH 5에서 가장 우수하고, 이때의 COD제거율은 34%로서 비교적 무난한 응집제임을 알 수 있다.

Fig. 2는 반응 pH를 5로 고정시키고 Alum의 주입농도를 변화시키면서 COD의 제거와 sludge의 발생량을 조사하여 도시한 것이다. 전반적으로 Alum의 주입농도가 증가할 수록 COD 제거율 및 sludge 발생량도 증가하는 것을 알 수 있으며, Alum의 주입농도가 1,600mg/l일 때 COD 제거율은 37%이었으며, sludge 발생량은 859mg/l이었다. Fig. 1에 나타낸 결과와 비교할 때 동일한 Alum 주입농도에서 COD 제거율이 다소 우수한 것은 완속교반시 floc의 생성과 침강성을 향상시키기 위하여 고분자응집제를 주입하였기 때문인 것으로 추정된다. Alum의 주입농도가 2,000mg/l일 경우 COD 제거율은 39%로서 1,600mg/l 주입한 경우와 큰 차이가 없으며, 이때의 sludge 발생량은 950mg/l이다.

Fig. 3에는 Fig. 2에 나타낸 실험과 동일하게 pH 5에서 급속교반을 행한후 0.1N-NaOH를 주입하여 pH를 7로 조정한후 anion 고분자응집제를 주입하여 완속교반을 행한 실과를 나타내었다. Fig. 3을 보면 Alum 주입량 1,600mg/l에서는 COD 제거율이 37%로서 Fig. 2의 실험결과와 동일하지만, sludge발생량은 630mg/l로서 앞의 결과(859mg/l)에 비하여 훨씬

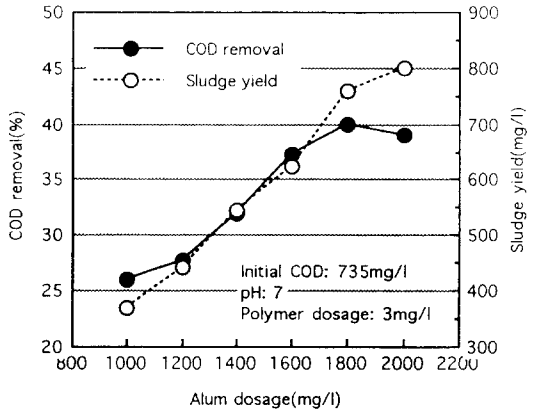

Fig. 3 COD removal rate and sludge yield with Alum dosage(pH : 7).

적은 수치이다. Alum의 주입농도가 1,800mg/l인 경우 COD 제거율은 40%가 되어 매우 우수하였고, 이때의 sludge 발생량은 764mg/l으로서 앞에서 행한 실험결과(Fig. 2)보다 훨씬 우수한 처리효율임을 알 수 있다.

3.2 황산제1철($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)

녹반(Copperas)이라고도 하며, 생성된 floc의 침강속도가 빠르고 alkalinity가 높으며 탁도가 높은 물의 처리에 적합한 것으로 알려져 있다. 일반적 응집반응에 적당한 pH는 8~11이다. 그러나 부식성이 강하므로 약품주입장치 등의 재질에서 내약품성의 재질을 필요로 한다[14]. 이 실험에서는, 시약용 황산제1철($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)을 5%로 희석, 조제하여 사용하였으며, pH의 조건변화에 따른 COD 제거율과 응집반응시 발생되는 응집 sludge의 침강성을 조사하여 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에 나타낸 바와 같이, 동일한 농도의 응집제를 주입한 경우, pH 9~12범위에서 COD 제거율은 32~34%로서 비교적 우수하며, pH 12에서는 COD 제거율 뿐만 아니라 응집 sludge의 침강성도 매우 우수하다.

pH를 조절하지 않은 상태인 pH 9의 조건에서, 황산제1철의 주입량에 따른 COD 제거율 및 sludge 발생량을 조사하여 Fig. 5에 나타내었다. 이 실험에서

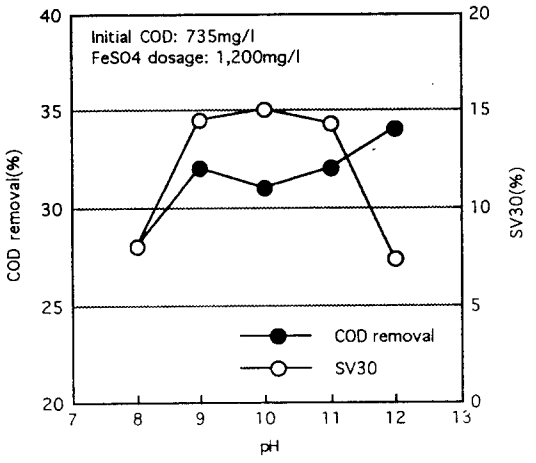

Fig. 4 COD removal rate and SV30 with various pH using Ferrous sulfate as a coagulant.

고분자응집제(K320A) 투여전에 별도의 pH 조절은 하지 않았다. 황산제1철의 주입농도가 1,000mg/l일 때 COD 제거율은 28%이고 sludge 발생량은 899 mg/l이었으며, 응집제 주입농도가 증가 될수록 응집효과도 향상되어 황산제1철을 1,600mg/l 주입한 경우의 COD 제거율은 반응전에 비해 39%가 증가되었으며 이 때의 sludge 발생량은 1,128mg/l이다.

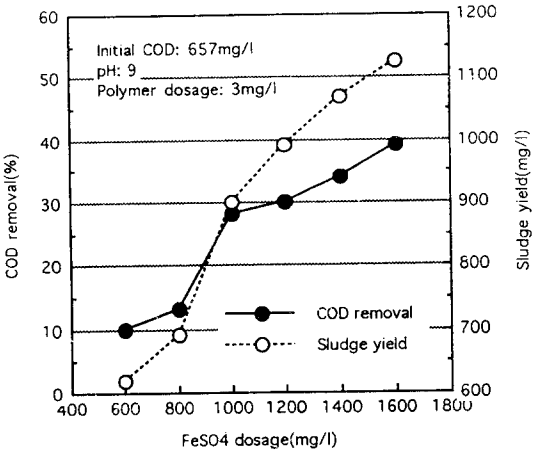

Fig. 5 COD removal rate and sludge yield with Ferrous sulfate dosage(pH : 9).

Fig. 6에는 pH 9에서 황산제1철을 투여하여 급속교반을 행한 후 NaOH를 첨가하여 pH를 11로 조정한 후 고분자응집제(A601P)를 투입한 후 완속교반을 행하여 COD제거율 및 sludge 발생량을 조사하여 나타내었다. 이 결과를 보면 황산제1철을 1,200mg/l 주입한 경우, COD는 34.5%가 제거 되었고, 황산제1철을 1,500mg/l 주입한 경우에는 39%이며, 이때의 sludge 발생량은 1,178mg/l 이어서 앞의 실험결과(Fig. 5)보다 더 우수함을 알 수 있다. 이를 볼 때, 고분자응집제의 선정시 폐수의 처리대상 수질과 무기응집제와의 반응성도 중요하지만, 경제적이고 효율적인 폐수처리를 위해서는 완속교반시 고분자응집제의 반응에 적합한 pH 조정이 매우 중요하다는 것을 알 수 있다.

3.3 황산제2철[$Fe_2(SO_4)_3$]

황산제2철은, 보통 물에는 거의 녹지 않으며, 산

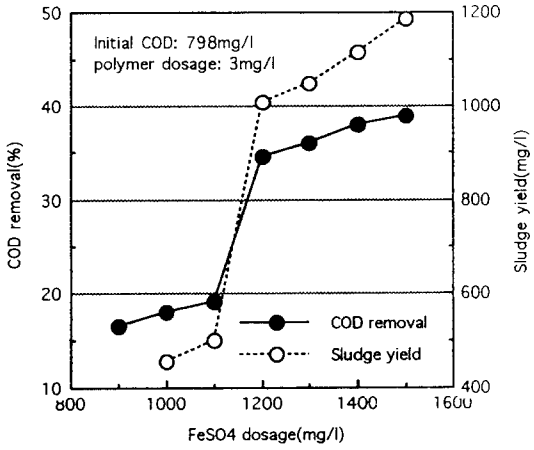

Fig. 6 COD removal rate and sludge yield with Ferrous sulfate dosage by pH control before polymer flocculant addition.

성용액에서 용해하는 성질이 있으며, 염화제2철($FeCl_2 \cdot nH_2O$)과 유사한 반응특성을 갖고 있다. 장점으로는 생성된 floc이 부십고 침강성이 우수하며, 색도제거에 매우 뛰어나다. 그러나 황산제1철과 마찬가지로 부식성이 강하여 설비기계의 재질의 선정에 유의해야 하는 단점이 있다[11]. 이 실험에 사용한 황산제2철은 35% 농도의 원액을 사용하였다. 우선 황산제2철의 pH의 영향을 조사하기 위하여 pH 3~9 범위에서 COD 제거율 및 sludge의 침강성을 조사하여 Fig. 7에 도시 하였다. 이 결과를 보면 pH 5 이상에서는 COD 제거가 거의 되지 않으며, pH 4 이하에서 30% 정도가 제거됨을 알 수 있다(응집제 주입농도 : 700mg/l). 여기에서 pH 4이하에서 응집효과가 우수한 것은 염색가공폐수중의 성분과 응집제와의 반응외에 polyester의 감량가공시 용해된 TPA-Na가 강산성에서 TPA로 석출되는 영향도 있는 것으로 알려져 있다[11]. 위의 결과를 토대로하여 pH를 4로 할 때 황산제2철의 주입농도를 변화시키면서 COD 제거율과 sludge 발생량을 조사하여 Fig. 8에 나타내었다. 이 결과에서 보는 바와 같이 황산제2철 주입량을 700mg/l로 하고 고분자응집제를 투여한 경우, COD는 37%가 제거되고, 이때의 sludge 발생량은 1,400mg/l이다. 또한 황산제2철의 주입농도를 1,100mg/l로하여 반응시킨 경우는 48%의 높은 COD 제거율을 보이며, 이때의 sludge 발생량은 1,728mg/l이었다.

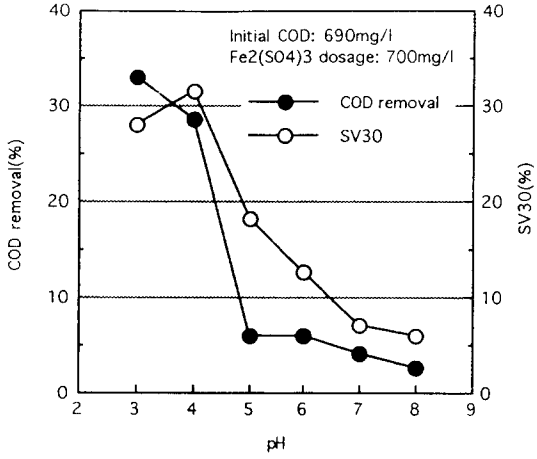

Fig. 7 COD removal rate and SV30 with various pH using Ferric sulfate as a coagulant.

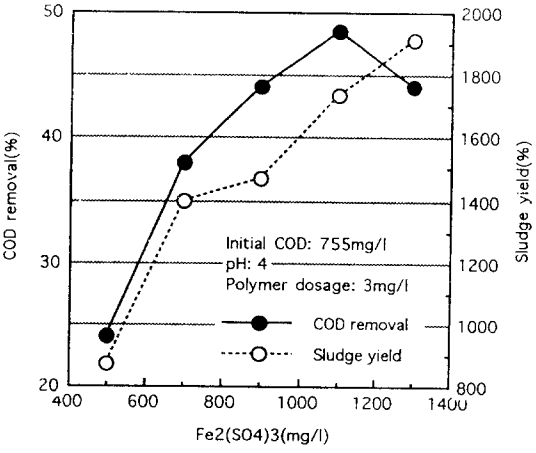

Fig. 8 COD removal rate and sludge yield with Ferric sulfate(pH : 4).

pH 4에서의 응집처리는 응집 sludge의 탈수시 강산성 sludge에 의한 탈수기 등의 장치의 부식이 우려되므로 중성 또는 alkali성에서 효율적 응집처리가 요구된다. 그래서 응집제로서 황산제2철을 주입하여 급속교반을 행한 후, NaOH를 첨가하여 pH를 11로

조정한 후 고분자응집제를 투여한 후 완속교반을 행하여 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9에서 보는 바와 같이 COD 제거율은 앞의 결과(Fig. 8)보다 훨씬 향상되어, 황산제2철 주입량 700mg/l에서는 45% 그리고 주입량 1,100mg/l에서는 50%의 매우 높은 COD제거율을 보이고 있다. 그러나 sludge 발생량은 전반적으로 Fig. 8의 결과와 유사하다.

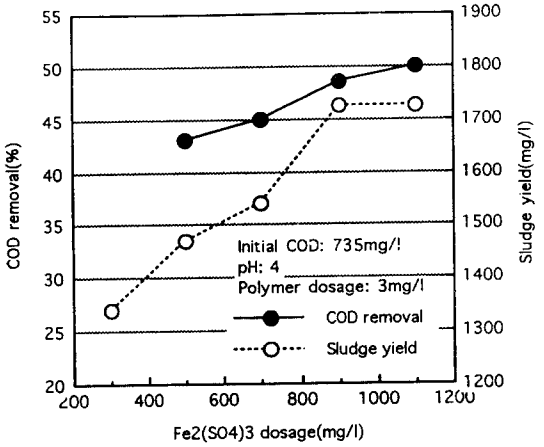

Fig. 9 COD removal rate and sludge yield with Ferric sulfate dosage by pH control before polymer flocculant addition.

3.4 염화제2철($FeCl_3$)

염화제2철은 응집 적정범위가 pH 4~11로서 매우 넓으며 alkali 영역에서도 floc이 용해하지 않으며, 생성된 floc이 무거워 침강이 빠른 장점을 가지고 있다. 또한 탈색성을 가지고 있어 색도제거에 유효한 것으로 알려져 있다. 그러나 부식성이 매우 강하다는 단점을 가지고 있다[14]. 이 실험에서 염화제2철 응집제는 시약용 염화제2철을 5% 농도로 조제하여 응집실험을 행하였다. 염화제2철의 pH 변화에 따른 응집효과를 조사하기 위하여 pH 조건을 6~11로 변화시키면서 COD 제거율을 조사하여 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 실험결과 염화제2철은 pH 7~11의 범위에서 고른 응집효율을 갖고 있다. 그래서 pH 조건을 8로 하여 염화제2철의 주입량에 따른 COD 제거율과 sludge 발생량을 조사하여 Fig. 11에 나타내었다. Fig. 11을 보면 염화제2철을 800mg/l 주입한 경우, COD제거율은 36%로서 비교적 우수하며, 이때의 sludge 발생량은 1,007mg/l로서 비교적 낮은 수치이다. 염화제2철을 1,000mg/l 주입한 경우 COD 제거율은 42%로서 매우 높은 처리효율이나, sludge 발생량이 1,230mg/l로서 비교적 높은 값이다. 현장의 폐수처리장 운전시에는 현장의 상황, COD 제거율 및 sludge 발생량등을 고려하여 적절하게 운전하여야 할 것이다.

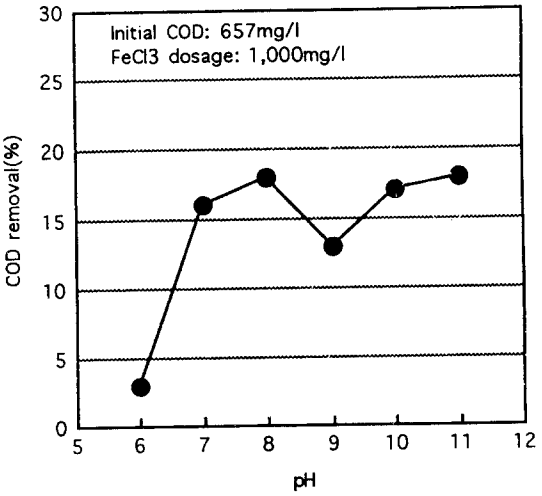

Fig. 10 COD removal rate with various pH using Ferric chloride as a coagulant.

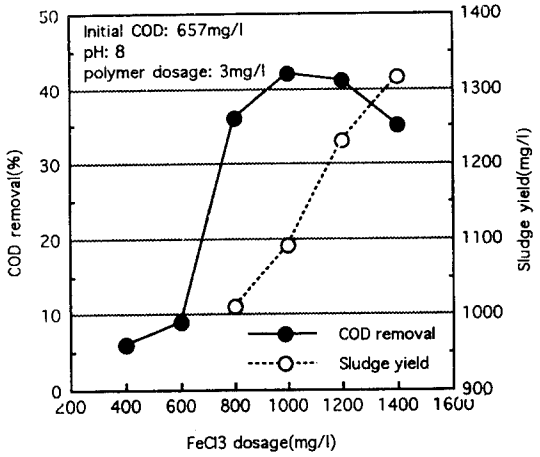

Fig. 11 COD removal rate and sludge yield with Ferric chloride dosage(pH : 8).

4. 결 론

최적응집조건 및 응집제의 선정은 COD 제거효율, 경제성, sludge 발생량, 색도제거율 및 응집제에 의한 장치의 부식등 여러가지 인자를 고려해야하므로, 특정 응집제를 선정하기는 쉽지 않고, 폐수의 수질특성 및 폐수처리장의 현장조건을 감안하여 선택하여야 한다. 이 연구에서는, 염색가공폐수 중에 함유된 오염물질을 화학적 처리공정에 의하여 효율적으로 처리하기 위하여 여러 가지 응집제 및 반응조건에서의 응집실험을 행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 황산제1철($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)과 황산제2철[$Fe_2(SO_4)_3$]을 이용한 염색가공폐수의 응집처리시, 문헌에 보고된 일반적 폐수의 pH 조건의 반응성과는 상이한 결과를 보이며, 완속교반 후 pH 11이상의 강alkali성으로 조정하여도 floc 해체현상이 생기지 않는다.
2. Alum[$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$]을 응집제로 이용한 경우, 주입량을 1,800mg/l로 하였을 때 COD 제거율은 40%이고, sludge 발생량은 764mg/l이다. 실험에 사용한 응집제중에서 sludge 발생량은 가장 적었으나 색도제거에 효과가 미약하다.
3. 황산제1철($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)의 경우, COD 제거율은 Alum으로 처리한 결과와 비슷한 수준이나, 동일한 COD 제거율에서 sludge 발생량이 Alum의 경우에 비해 1.5배정도가 되며, 색도제거는 비교적 양호하다.
4. 황산제2철[$Fe_2(SO_4)_3$]의 경우, COD 제거율이 사용한 응집제중에서 가장 우수하여 주입량 1,100mg/l에서 50%의 매우 높은 제거율을 나타내며, 색도제거면에서도 가장 우수하여 완벽하게 색도를 제거할 수 있다. 그러나 sludge 발생량에서는 실험에 사용한 응집제 중에서 가장 많이 발생이 된다.
5. 염화제2철($FeCl_3$)의 경우, COD 제거율 및 sludge 발생량은 황산제1철을 이용한 실험결과와 유사하고, 색도제거 및 응집floc의 침강성이 불량하다.
6. 전반적으로 실제 폐수처리장에서 운전되고 있는 공정에서의 처리결과보다 1.5~2배 정도의 높은 COD제거효율과 낮은 sludge 발생량을 얻었으며, 이는 동일한 응집제 및 주입량으로 운전을 행하더라도 고분자응집제의 투여시기 및 완속교반 직전의 pH조정이 매우 중요하다는 것을 알 수 있다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 경일대학교 학술연구비에 의해 수행되었으므로 이에 감사 드립니다.

참고문헌

1. 安武重雄, *用水と廢水*, **34**, 315-320(1992).
2. 김삼수, 허만우, 한명호, 윤종호, 조환, 김동권, *한국염색가공학회지*, **8**, 43-55(1996).
3. 박영규, 윤태한, 박영서, 양용운, 이재호, *대한환경공학회지*, **18**, 327-332(1996).
4. 정은정, *분리막공정을 이용한 염색폐수의 고도처리* 영남대학교대학원, 석사학위논문(1995).
5. 성기달, 김정목, 조무환, *한국화학공학회지*, **30**, 339-346(1992).
6. 김정목, 조무환, 조윤래, 정선용, *한국생물공학회지*, **6**, 395-402(1991).
7. 柳井弘, *水處理技術*" **29**, 153-160(1988).
8. 宗宮功, *オゾン利用水處理技術*, 公害對策技術同友會, p.254-260(1989).
9. C. P. L. Grandy Jr. and H. C. Lim, *Biological Wastewater Treatment*, Marcel Dekker, p.509-688(1980).
10. 신진수, *한외여과막을 이용한 호발폐수처리* 영남대학교대학원, 석사학위논문(1993).
11. 김동일, *폴리에스테르 염색폐수처리에 있어서 순산소활성오니-응집공정 pilot plant적 연구* 영남대학교대학원, 석사학위논문(1992).
12. 日本工業用水協會, *水處理實驗法*, コロナ社, p.32-100(1977).
13. 동화기술편집부, *수질오염공정시험방법*, 동화기술, p.129, p.173(1996).
14. 신정래, *수처리약품* 동화기술, p.22-33(1992).
15. Nalco Chemical Company, *The Nalco Water Handbook*, McGraw-Hill Book Company, p.20-1-20-24(1979).