

<研究論文(學術)>

종합염색폐수의 최적 화학응집조건

류원률 · 이호경 · 남범식 · 이영호 · 최장승* · 조무환

영남대학교 공과대학 응용화학공학부

* 한국염색기술연구소

(1999년 12월 20일 접수)

Optimal Conditions for Chemical Coagulation of Dyeing-Complex Wastewater

Won Ryul Ryu · Ho Kyeong Lee · Bum Sick Nam · Yong Ho Lee ·
Jang Seung Choi*, and Moo Hwan Cho

School of Chemical Eng. and Tech., Yeungnam University, Kyongsan, 712-749, Korea

* Korea Dyeing Technology Center, Taegu, 703-010, Korea

(Received December 20, 1999)

Abstract—For the effective treatment of dyeing-complex wastewater, the most effective chemical coagulation method was studied. For the chemical coagulation of dyeing-complex wastewater, polyferric sulfate, $Al_2(SO_4)_3$, PAC, ferrous sulfate, ferric sulfate, $FeCl_2$ and lime were used. It was investigated that polyferric sulfate was the most efficient coagulant. The optimal conditions and results for polyferric sulfate include the followings. When initial COD_{Mn} concentration was 600mg/L, the optimal initial pH, dosage of coagulant, dosage of lime and PAA for COD_{Mn} removal efficiency were 5, 1,200mg/L, 500mg/L and 1mg/L, respectively. The optimal dosage of polyferric sulfate was increased proportionally to the influent COD_{Mn} concentration.

1. 서 론

대부분의 산업폐수처리공정은 前화학응집공정과 後활성오니공정의 결합으로 이루어진다^{1,2)}. 특히 우리 나라의 염색폐수처리공정은 난분해성 COD성 물질을 제거하기 위하여 생물처리 前단계에 화학응집공정을 운영하고 있다³⁾. 그러나 유입되는 폐수의 물리화학적 성상의 변동폭이 매우 커서 前화학응집공정에서 난분해성 COD를 완벽하게 처리하기에는 매우 곤란한 지경에 있다⁴⁾. 前응집공정에서 미처리된 난분해성 COD는 後활성오

니공정으로 유입되어 활성오니에 충격부하를 주어 미생물의 팽화현상을 유발시킨다^{9~13,16)}.

활성오니공정에서 팽화현상이 발생되면 처리수질을 악화시키며 방류수질의 농도를 높여 공공수역의 수질을 악화시키는 경향이 있다. 따라서 산업폐수처리장의 前화학응집공정의 효율 향상 및 응집공정 변수의 최적화는 산업폐수 특히, 염색폐수처리에 매우 중요한 인자이다. 또한 최적화된 응집변수를 前응집공정에 적용할 경우 응집효율을 극대화 할 수 있으며, 활성오니공정의 과부하를 방지할 수 있으며, 약품처리비용의 절감을 유도할

수 있다^{5,6)}.

따라서 본 연구는 T도시 염색산업단지에서 배출되는 종합염색폐수를 대상으로 여러 가지 응집제를 사용하여 최적의 응집제를 도출하고 또한 최적 응집제의 최적 인자를 도출하여 응집효율의 최적화를 도모하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 실험재료 및 사용 약품

실험에 사용한 종합염색폐수는 T도시 염색산업단지의 폐수처리장으로 유입되는 원수를 50L정도 채취하여 모든 실험에 동일하게 적용하였다. 또한 유입되는 폐수의 시간별 및 일간별 그 부하량을 측정하여 본 결과 그 변동폭이 아주 심하였다. 이는 여러 공장에서 조업하는 양이나 그 성분이 매일 다르고 또한 조업시간이 수시로 변동한 결과이다. 따라서 종합염색폐수는 부하변동이 아주 심한 폐수임을 알 수 있었다.

Table 1에서 보는 바와 같이 응집제 중 무기 응집제는 현재 T도시 염색산업단지의 폐수처리장에서 사용하고 있는 폴리황산 제2철 및 각종 응집제를 사용하였으며, 응집보조제로 anion성의 고분자 응집제를 사용하였다^{14,15)}.

Table 1. A variety of Coagulants

Coagulants	Grade
Al ₂ (SO ₄) ₃	First Grade
FeSO ₄	First Grade
Fe ₂ (SO ₄) ₃	First Grade
FeCl ₂	First Grade
[Fe ₂ (SO ₄) ₃] _n	Industrial chemicals
PAC (Polyaluminum Chloride)	Industrial chemicals
Ca(OH) ₂	First Grade
PAA(Polyacryl Amide)	Industrial chemicals
H ₂ SO ₄	First Grade

2.2 실험 방법

모든 실험은 용량 1L의 비이커에 동일한 종합염색폐수 500 mL를 취하여 6개의 paddle을 가진 jar tester를 이용하였고 paddle의 회전속도를 180rpm으로 조정하여 각각 응집제를 투입한 후 2분간 급속교반을 시키고, 다시 회전속도를 20rpm으로 조정한 다음 고분자 응집제를 주입하여 15분간 완속교반을 하여 flocc을 형성시켰다. 그 후 20분간 완전히 침전시킨 후 그 상등액을 분석용 시료로 사용하였다. 측정항목은 COD_{Mn} 등이며, 환경오염공정시험법 및 standard method에 준하여 5회 측정후 평균값을 사용하였다^{7,8)}.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 응집제 종류별 응집효율 조사

현재 공단에서 사용하고 있는 폴리황산 제2철과 황산알루미늄, PAC, 황산 제1철, 황산 제2철, 염화철, 소석회 등을 응집제로 사용하여 jar-tester를 이용하여 응집실험을 수행하였다. 본 실험에 사용한 폴리황산 제2철의 경우는 최적 pH가 3.5~11 정도로 넓게 알려져 있고, PAC, 황산알루미늄 등 Alum계통의 응집제들은 일반적으로 pH 6.0~8.5에서 응집이 일어난다고 알려져 있어 pH는 7로 고정하여 실험하였다. 또한 온도는 실온(25℃)에서 행하였다.

3.1.1 폴리황산 제2철의 응집실험

현재 공단에서 화학응집제로 사용중인 폴리황산 제2철을 다른 응집보조제(소석회, 고분자)를 전혀 사용하지 않고 jar-test를 수행한 결과 Fig. 1과 같은 결과를 얻었다. 종합염색폐수처리장에서 채취한 원수에 폴리황산 제2철의 농도를 300, 600, 900, 1200, 1500, 1800, 2100, 2400, 2700 mg/L로 조정하여 각 약품의 농도별 COD_{Mn}의 제거율을 살펴본 결과 초기 약품의 주입량이 저농도일 경우보다 고농도일 경우의 응집효율이 매우 좋았다. 폴리황산 제2철의 초기 주입량을 300, 600, 900, 1200mg/L로 증가시켰을 경우 COD_{Mn}의 제거율은 5, 20, 30, 35 %로 증가하였다. 그러나 폴리황산 제2철의 주입량을 1,350mg/L 이상으로 증가 시켜 보았으나 COD_{Mn}의 제거율은 증가하지 않고 소폭

감소하는 경향이 나타났다. 따라서 폴리황산 제2철의 최적 주입량은 1,350mg/L이며 과량 주입할 경우 COD_{Mn}의 제거율을 낮추는 결과가 도출됨에 따라 최적량의 주입이 최적 COD_{Mn}의 제거에 기여하며 약품절감을 통한 경제성 확보에 기여함이 밝혀졌다.

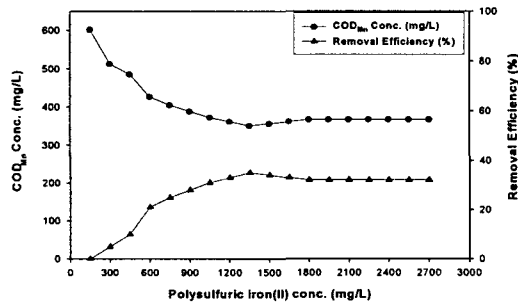


Fig. 1. Effect of dosage of polysulfuric iron(II) on COD_{Mn} removal efficiency.

3.1.2 황산 알루미늄의 응집실험

시약으로 판매되고 있는 황산알루미늄(Alum)을 다른 응집보조제(소석회, 고분자)를 전혀 사용하지 않고 jar-test를 수행한 결과 Fig. 2와 같은 결과를 얻었다.

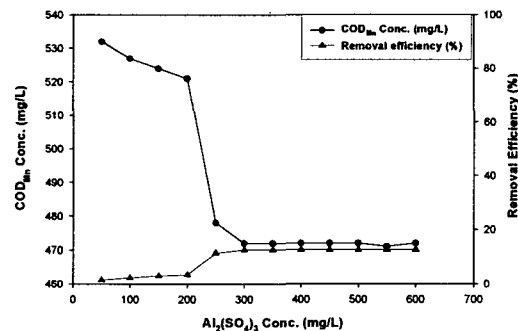


Fig. 2. Effect of dosage of Al₂(SO₄)₃ on COD_{Mn} removal efficiency.

황산알루미늄의 농도를 100, 200, 300, 400, 500, 600mg/L로 조절하여 각 약품 주입량별 COD_{Mn}의 제거율을 조사해 본 결과 100~300mg/L까지는 제거율이 점차 증가하였으나 300~600mg/L의 범위에서는 큰 증가를 보여주지 않았다. 따라서

황산 알루미늄의 최적 주입량은 300mg/L이며 이때 COD_{Mn}의 제거율은 12%였다. 황산알루미늄을 과량 주입할 경우 별다른 효과가 없는 것으로 밝혀졌다.

3.1.3 PAC의 응집실험

PAC을 다른 응집보조제인 소석회나 고분자 응집제를 전혀 사용하지 않고 jar-test를 수행하여 Fig. 3과 같은 결과를 얻었다.

PAC의 농도를 100, 200, 300, 400, 500, 600mg/L로 조절하여 각 약품 주입량별 COD_{Mn}의 제거율을 조사해 본 결과 100~200mg/L까지는 제거율이 0%이었고 250~600mg/L의 범위에서도 최고 제거율이 4.1%를 넘지 않았다. 따라서 PAC의 최적 주입량은 300mg/L이며 이때 COD_{Mn}의 제거율은 4.1%였다. PAC을 과량 주입할 경우 별다른 효과가 없는 것으로 밝혀졌다.

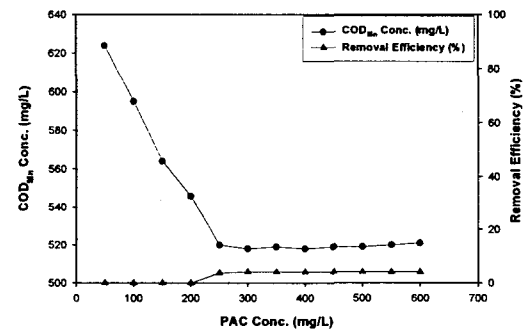


Fig. 3. Effect of dosage of PAC on COD_{Mn} removal efficiency.

3.1.4 황산 제1철의 응집실험

황산 제1철의 농도를 100, 200, 300, 400, 500, 600mg/L로 조절하여 각 약품 주입량별 COD_{Mn}의 제거율을 조사해 본 결과 낮은 pH에서는 황산 제1철이 flocc을 형성하지 않는 것을 알 수 있었으며, 황산 제1철을 과량으로 주입할 경우 별다른 효과가 없는 것으로 밝혀졌다.

3.1.5 황산 제2철의 응집실험

황산 제2철을 다른 응집보조제인 소석회나 고분자 응집제를 전혀 사용하지 않고 jar-test를 수행하여 Fig. 5와 같은 결과를 얻었다.

황산 제2철의 농도를 50, 100, 150, 200, 250,

300mg/L로 조절하여 각 약품 주입량별 COD_{Mn}의 제거율을 조사해 본 결과 50~100mg/L까지는 제거율이 0%이었고 150~300mg/L의 범위에서 최고 제거율이 21.5%를 나타내었다. 따라서 황산 제2철의 최적 주입량은 200mg/L이며 이때 COD_{Mn}의 제거율은 21.5%였다. 황산 제2철을 과량 주입할 경우 별다른 효과가 없는 것으로 밝혀졌다.

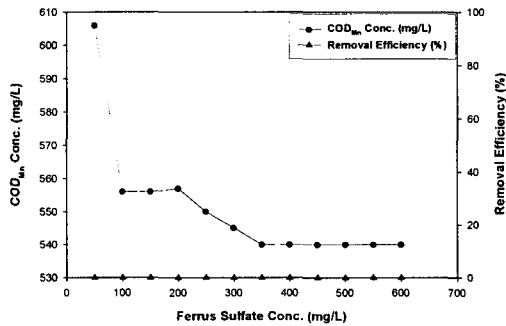


Fig. 4. Effect of dosage of ferrus sulfate on COD_{Mn} removal efficiency.

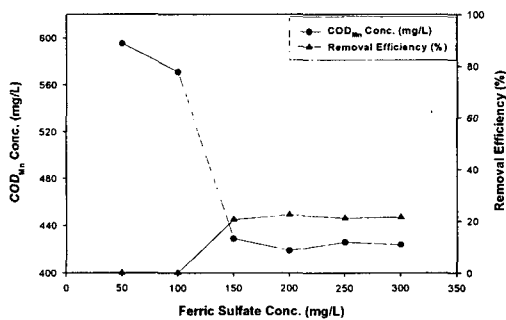


Fig. 5. Effect of dosage of ferric sulfate on COD_{Mn} removal efficiency.

3.1.6 염화철의 응집실험

염화철을 다른 응집보조제인 소석회나 고분자 응집제를 전혀 사용하지 않고 jar-test를 수행하여 Fig. 6과 같은 결과를 얻었다.

염화철의 농도를 100, 200, 300, 400, 500, 600mg/L로 조절하여 각 약품 주입량별 COD_{Mn}의 제거율을 조사해 본 결과 100~500mg/L까지는 제거율이 점차 증가하였으나 500~600mg/L의 범위에서는 같은 제거율을 보여주었다. 따라서 염화철의 최적 주입량은 500mg/L이며 이때 COD_{Mn}의

제거율은 26.8%였다. 염화철을 과량 주입할 경우 별다른 효과가 없는 것으로 밝혀졌다. 염화철의 최대 제거율은 폴리황산 제2철 다음으로 높은 것으로 나타났다.

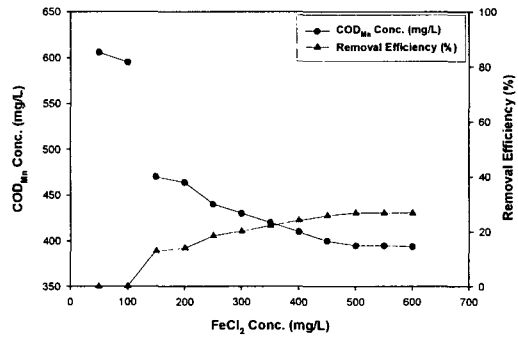


Fig. 6. Effect of dosage of FeCl₂ on COD_{Mn} removal efficiency.

3.1.7 소석회의 응집실험

소석회를 다른 응집보조제나 고분자 응집제를 전혀 사용하지 않고 jar-test를 수행하여 Fig. 7과 같은 결과를 얻었다.

소석회의 농도를 50, 100, 150, 200, 250, 300mg/L로 조절하여 각 약품 주입량별 COD_{Mn}의 제거율을 조사해 본 결과 전범위에서 소석회 주입량이 늘어나면 날수록 제거율이 떨어짐을 알 수 있었다. 200mg/L 이상 주입에서는 오히려 원수의 농도 보다 높은 농도를 나타내었다. 이것은 소석회 주입 농도가 증가할수록 소석회의 입자 성분이 COD_{Mn} 농도를 상승시키는 것으로 생각된다.

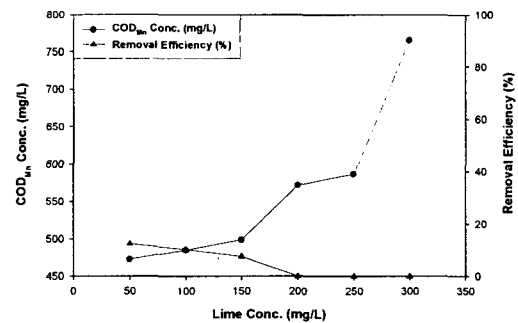


Fig. 7. Effect of dosage of lime on COD_{Mn} removal efficiency.

3.1.8 최적 응집제 도출

상기의 7가지의 무기응집제의 종류별 최고 제거율을 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서와 같이 COD_{Mn} 제거율은 폴리황산 제2철이 35%로서 가장 높게 나타났다.

따라서 이후의 실험은 폴리황산 제2철의 최적 응집 조건에 대해 조사하였다.

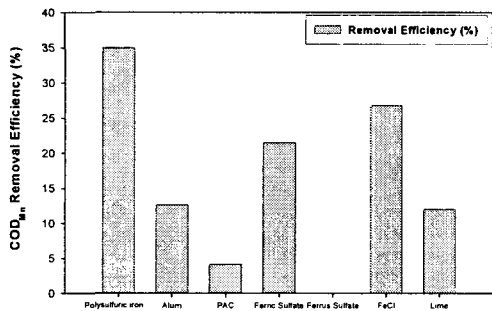


Fig. 8. Comparison of maximum COD_{Mn} removal efficiency for different coagulants.

3.2 폴리황산 제2철의 최적 조건 조사

7종류의 무기응집제를 사용하여 종합염색폐수에 대한 응집시험을 수행한 바 그 중 폴리황산 제2철의 응집력이 가장 우수하여 이에 대한 pH별, 응집제 주입량별, 응집보조제 주입량별 COD_{Mn} 제거율을 살펴본 결과는 다음과 같다.

3.2.1 pH 4에서 주입량별 처리효율

종합염색폐수의 특성상 폴리에스터 가공시 발생하는 TPA가 다량 유입되며 화학처리의 주목적 또한 유기물 부하가 비교적 높은 TPA의 제거에 주안점을 두고 있다. 따라서 유입되는 종합염색폐수 내의 TPA를 공침시키기 위하여 pH의 조절은 필수 불가결한 운전 인자이다. 이론적으로 pH가 낮을수록 TPA의 공침은 증가하는 것으로 알려져 있으나 무작정 pH를 낮출 경우 경제적 요인이 상승시킬 뿐 아니라 장치의 부식도 심각한 문제여서 가장 경제적인 pH 조절점을 찾아내는 것이 필요하다. 따라서, 예비응집 실험을 한 결과 pH가 중성인 경우는 COD_{Mn}의 제거율이 저조하였다. 이는 감량폐수의 주원인인 TPA와 EG가 안정한 용해상태로 반응이 극히 제한되어 있는 까닭이라고 생

각된다. 그러나, 황산으로 산성화하면 응집이 아주 양호하므로 이를 최대화시키기 위해 모든 실험을 pH 4와 5에서 행하였다.

Fig. 9는 pH 4에서 폴리황산 제2철의 응집능을 나타내었다. 응집보조제로는 소석회와 음이온계 고분자 응집제를 사용하였으며 주입량은 각각 500mg/L와 1mg/L 였다. 초기 COD_{Mn}의 농도를 600mg/L로 하여 폴리황산 제2철을 150~2,700mg/L 범위에서 150mg/L씩 순차적으로 증가시켜 응집능을 살펴본 결과 COD_{Mn}의 제거율은 47.6~68.6 %의 범위였다. 또한 최적 폴리황산 제2철의 주입량은 2,250mg/L와 2,700mg/L로 COD_{Mn} 제거율은 각각 67.5%와 68.6%였다.

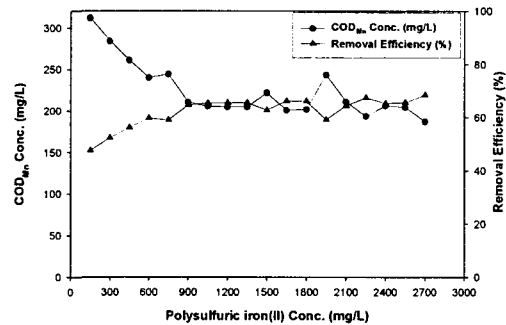


Fig. 9. COD_{Mn} removal efficiency for polysulfuric iron(II) at pH 4.

3.2.2 pH 5에서 주입량별 처리효율

Fig. 10에는 pH 5에서의 폴리황산 제2철의 응집능을 나타내었다.

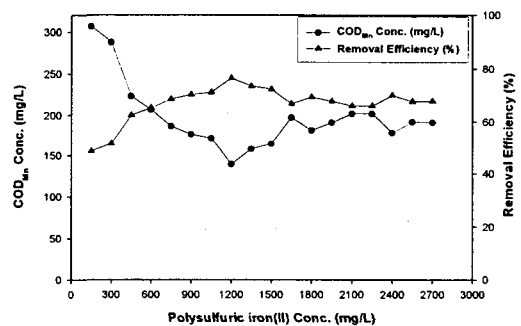


Fig. 10. COD_{Mn} removal efficiency for polysulfuric iron(II) at pH 5.

pH 5에서의 폴리황산 제2철의 응집능을 살펴보기 위하여 폴리황산 제2철의 주입농도를 150~2,700mg/L 사이로 하여 150mg/L 간격으로 순차적 증가를 시켜 본 결과 COD_{Mn}의 제거율은 48.5~76.6%의 범위에 있었다. 최적 주입량은 pH 5에서와는 달리 1,200mg/L로 COD_{Mn}의 제거율은 76.6% 였으며, 처리수의 농도는 139.5mg/L였다. 따라서 COD_{Mn}의 제거능은 pH 4에서보다 pH 5가 더 우수하였으며 보다 경제적인을 알 수 있다.

3.2.3 소석회의 최적 주입량 결정

응집 보조제로 사용되는 소석회는 약품 응집시 응집조에 주입할 경우 응집핵으로 작용하여 응집 floc을 성장시켜 응집을 원활히 해주는 역할을 수행하는 기능과 후단 활성슬러지 폭기조에 pH를 7로 조절하여 미생물의 활성을 최적화 시켜주는 기능을 한다. 본 실험에서는 위 두 가지 기능을 만족시킬 수 있는 최적 소석회 주입량을 결정하기 위하여 원수의 COD_{Mn}을 600mg/L로 하여 pH를 5로 조정 한 후 폴리황산 제2철을 1,200mg/L 투입하고, 소석회 주입량을 변화시켜가며 주입한 후, 음이온 고분자 응집제를 1mg/L 정도 주입하여 소석회 주입량에 따른 COD_{Mn}의 제거율 변화를 살펴보았다. 소석회는 전혀 주입하지 않았을 경우와 0~1,800mg/L 범위에서 100mg/L 단위로 증가시켜 주입하였다. Fig. 13에 소석회의 주입량별 COD_{Mn}의 제거율을 도시하였다. 육안의 관측에 의한 응집 Floc의 크기변화는 소석회의 주입량이 500mg/L 정도에서 최대였으나 전반적으로 소석회를 전혀 넣지 않았을 경우보다 소석회를 많이 넣을 경우

COD_{Mn}의 제거율이 더 저조한 편이었다. 소석회의 주입량이 500mg/L 정도일 경우 처리수의 pH가 6.5 정도로 나타나 활성슬러지 폭기조의 pH 조절을 목적으로 한 소석회 최적 주입량은 약 500~600mg/L의 범위에 있었다.

3.2.4 COD_{Mn}의 농도에 따른 응집제 투입량의 결정

종합염색폐수처리장의 COD_{Mn}은 부하변동이 아주 심하다. 따라서 pH 5에서 각 COD_{Mn} 농도별 폴리황산 제2철, 소석회, 고분자 응집제의 주입량을 산출하여 보았다.

Table 2. Dosage of Coagulants with different COD_{Mn} values

COD _{Mn} (mg/L)	polysulfuric iron(II) (mg/L)	Lime (mg/L)	PAA (mg/L)
300	870	400	0.5
350	930	420	0.6
400	990	430	0.7
450	1,035	450	0.8
500	1,095	470	0.9
550	1,155	480	0.95
600	1,200	500	1
650	1,245	520	1.05
700	1,305	530	1.1
750	1,350	540	1.2
800	1,395	560	1.3
850	1,455	570	1.4
900	1,500	580	1.5

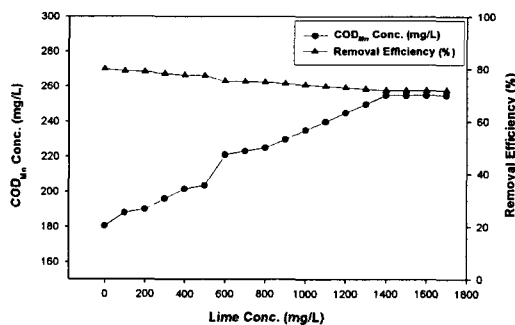


Fig. 11. Effect of dosage of lime on COD_{Mn} removal efficiency.

4. 결 론

종합염색폐수의 1차 前처리공정의 효율적인 응집제를 선정하기 위하여 폴리황산 제2철, 황산알루미늄, PAC, 황산 제1철, 황산 제2철, 염화철, 소석회 등을 사용하여 T도시 염색산업단지의 종합

염색폐수를 대상으로 하여 응집실험을 수행한 결과 응집효율은 폴리황산 제2철이 가장 우수하였다. 또한 가장 경제적이며 효율적인 폴리황산 제2철의 응집조건은 pH가 5, 최적 주입량이 COD_{Mn} 600mg/L 기준으로 1,200 mg/L 그리고 소석회 및 음이온 고분자의 최적 주입량은 각각 500mg/L, 1mg/L 이었다.

또 유입되는 COD_{Mn}의 농도가 증가할수록 최적 응집제 주입량은 비례적으로 증가하였다.

감사의 말씀

본 연구는 한국과학재단 지원 영남대 지역협력센터(RRC)의 연구비 및 한국염색기술연구소에 의해 공동 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 小林高根, 수도협회잡지, **404**, 18(1968).
- D.G. Hill, *Colloid and Polymer Sci.*, 241 (1974).
- 안창호, 영남대 환경대학원 논문집(1984).
- 류원률, 조무환, 최장승, 양용운, *대한환경공학회지*, **20**(7), 927(1998).
- Yung Kyu Park, Chul Heui Lee, Jong Dal Rhee, Moo Kang Lee, and Byeung Rak Cho, *J. Environmental Research Institute*, **1**(1), 4(1981).
- Yung Kyu Park, Chul Heui Lee, and Moo Kang Lee, *J. Environmental Research Institute*, **2**(1), 25(1982).
- 환경오염공정시험법(수질분야), 환경청 (1988).
- "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", AWWA, 15th Edition(1971).
- 박승길, 영남대학교 대학원 석사 논문집(1985).
- 박영규, 백성기, 영남대연구보고, **4**, 15(1976).
- 飯田弘忠, *工化*, **65**, 1589(1962).
- W. Stumm and J. J. Morgan, *J. AWWA*, **54**, 971(1972).
- R. F. Packham, *J. AWWA*, **63**, 99(1971).
- T. R. Camp, "Water Treatment in Handbook of Applied Hydraulics", McGraw-Hill, 945 (1952).
- C. N. Sawyer, "Chemistry for Sanitary Engineers", McGraw-Hill(1960).
- S. Kawamura, *J. AWWA*, 328(1976).