

복합응집제를 이용한 염색가공 폐수의 처리 Treatment of Dye-Processing Wastewater with Complex Chemical Coagulants

서명포*, 김병소**
Myung-Po Seo*, Byung-So Kim**

<Abstract>

This study provides the optimal conditions treating with the coagulation process and the other chemical treatment processes for dyeing wastewater, especially various dyeing complex wastewater. The results are shown as follows: 1. Optimum reaction condition of pH for ferrous sulfate was the range of 9 to 12. And when 3,000ppm(mg/l) of ferrous sulfate was dosed, the maximum COD_{Mn} removal rate was approximately 40%. 2. In case of ferrous chloride and Bittern as coagulants, optimum pH range was 10 to 11. And maximum COD_{Mn} removal rate was approximately 46% to 50% for dose of 2,000ppm(mg/l) to 6,000 ppm. 3. It is confirmed that the activated sludge process following coagulation precipitation method provides better treatment efficiency than the coagulation precipitation method following the activated sludge process. 4. The purpose of this study was to produce CGF (Cyanoguanidineformaldehyde resin) by organic compounds. 5. The complex coagulation agent by this study is the most economical coagulant with Alum(aluminum sulfate) and the removal efficiency is approximately 54% with 1,000ppm(mg/l) of pH range 6 to 7.

Key Words: Cyanoguanidine-formaldehyde resin, Alum, Bittern

1. 서론

일반적으로 염색 가공 관련 산업은 용수산업이라 할 정도로 제품 생산량에 비하여 용수가 다량으로 소모되는 경향을 보인다. 또한 많은 현탁물(suspended solid 와 colloidal substance)과 유기물을 포함하고 강알카리성을 나타내며

인체와 자연계에 악영향을 미치는 중금속 및 독성물질을 함유하기도 한다.¹⁾ 이러한 이유로 과도한 부유 현탁 물질과 유기물의 유입 즉, 불규칙적인 충격부하(shock loading)와 생물학적 난분해성 유기물 및 중금속이나 독성 유기물, 특히 유색폐수의 유입 등은 물리적, 화학적 또는 생물학적 처리과정의 흐름을 감소시킨다.^{2,3)}

* 영남이공대학 화장품·화공계열 겸임교수, 工博
영남대학교 대학원 졸업

** 정희원, 영남이공대학 화장품·화공계열 조교수, 工博
영남대학교 대학원 졸업

* Additional Job Professor, Div. of Chemical Industry,
Yeungnam College of Science & Technology

** Assistant Professor, Div. of Chemical Industry,
Yeungnam College of Science & Technology

이들 난분해성 물질을 처리하여 COD를 저감하기 위한 방법으로 물리·화학적 처리방법과 생물학적 처리 방법들이 다양하게 있는데 구체적인 예로는 활성탄흡착법, 펜톤산화법, 오존처리법, 광촉매법, 자외선조사법 등이 있으며 생물학적인 처리방법들로는 고활성 미생물 균주를 이용한 생물학적처리, 일반적인 활성오니법, 혐기성처리법 등이 있다.⁴⁻⁷⁾ 이들 방법 중 난분해성 COD 물질의 처리를 위해 염색폐수처리에 이용되고 있는 펜톤산화법은 1894년 H. J. H. Fenton에 의해 발표되었는데 유기물의 산화반응을 펜톤반응을 이용한 것으로서 2가철이온과 과산화수소를 반응시켜 강력한 산화력을 갖는 하이드록시 라디칼을 생성시킴으로서 오염물질을 산화하는 방법이나 경제성이 저하되는 단점과 함께 투입되는 황산철에 의한 다량의 슬러지가 발생하는 점, pH를 3.5 부근에서 정밀하게 관리해야하는 단점 등이 대두되고 있다. 이에 따라 최근에는 단기간 내에 다량의 난분해성 COD 물질 및 염료에 의한 색도문제가 큰 염색폐수에 대해 비교적 넓은 pH 영역의 응집제를 선정하는 것이 가장 중요한 문제라고 할 수 있다. 이러한 여러 가지의 문제를 해결하기 위해 전처리의 중요성이 대두되며 특히 응집공정을 보다 더 효과적으로 실행하기 위하여 응집제를 사용하는데 이때 일반적으로 사용되는 약품으로서 알루미늄계(Alum, PAC, PAS, PASS)와 철염계(FeSO₄, FeCl₂ 등) 응집제를 주로 사용하며 이들을 복합 혼용하는 공정 및 이들을 주약품으로 하고 보조제를 첨가하는 방법들이 주로 사용된다.⁸⁻¹⁰⁾ 이에 본 연구에서는 이들 화학응집제들과 직접 조제한 유기응집제 및 Alum을 혼용으로 사용하여 기존의 화학응집제와 COD_{Mn} 및 색도제거율을 비교¹¹⁻¹⁴⁾하였으며 2차 활성오니 처리에 도움을 줄 수 있는 종합염색폐수에 대한 최적의 응집제를 도출하고 기존의 무기응집제와 비교하여 본 제품의 응집제를 이용 시 최적의 응집 pH 범위 및 COD_{Mn}, 색도 제거율을 측정하였으며 주입량 비교실험을 병행하였다.

2. 실험

2. 1. 실험재료 및 제조방법

본 실험에서 사용한 원 폐수는 염색가공 폐

수인 D공장의 원수를 사용하였으며, 응집제는 Alum(명반) 및 직접 조제한 CGF를 혼합 사용하였다. 침강성을 향상시키기 위하여 사용한 보조 고분자 응집제는 시중의 KOLON 320 A를 사용하였다. CGF는 공업용 약품을 사용하여 합성하였으며 그 제조과정은 Fig. 1과 같다.

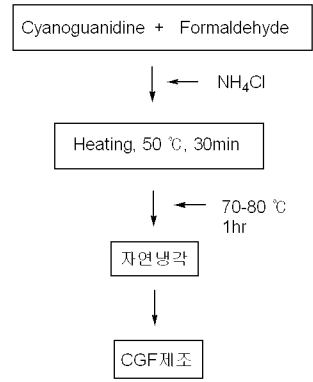
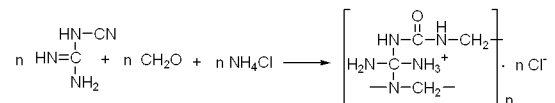


Fig. 1. Manufactured process of CGF

2. 2. 복합응집제(CGf) 제조 및 폐수 분석방법
본 연구에서는 염색폐수의 COD 및 염료에 의한 효율적인 색도제거를 위해 비교적 넓은 pH 영역 범위 및 소량의 응집제 주입으로 처리가 가능한 양이온 응집제를 조제하여 무기응집제인 Alum과 병용 가능한 복합응집제의 사용공정을 이용하였다.

2. 2. 1. 복합응집제의 제조

보통 수용성의 염료 분자식은 A-SO₃⁻Na⁺로 구성되어지며 이에 양이온 응집제를 주입하여 반응시키면 불용성 응집침전물인 A-SO₃⁻N⁺R₄가 생성된다. 양이온 응집제는 formaldehyde 와 cyanoguanidine 및 ammonium chloride의 축합반응체인 cyanoguanidine-formaldehyde수지를 예로 들 수가 있으며 그 화학 반응식은 다음과 같다.



즉 25%의 formaldehyde를 무게비로 32%정도 반응기에 주입하고 교반상태에서 cyanoguanidine 12%와 ammonium chloride 28%를 주입하고

자연용해 시킨다. 여기서 축합반응이 일어나게 되면 온도는 자연적으로 상승하여 50℃ 정도된다. 이 온도 부근에서 부가적인 가열로 70℃ 정도 상승시킨 후 최종적으로 pH 6정도의 활성물질로 고형분 약 50%인 점액물질인 양이온 유기응집제를 제조한다.

2. 2. 2. Jar-Test 순서

Alum 및 CGF의 응집 및 색도제거 효율을 평가하기 위하여 Fig. 2 및 3의 공정과 같이 복합응집제와 무기 단독처리 공정에 따른 실험절차로 Jar-test를 실시하여 상정수에 대해 COD 및 색도 등을 비교 분석하였다.

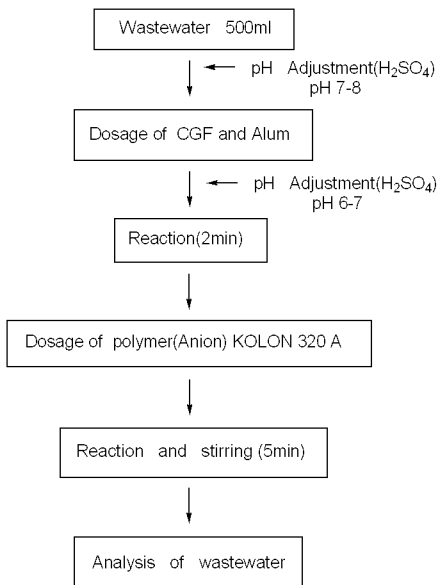


Fig. 2. Process of blended treatment on complex coagulants

2. 2. 3. 분석방법

염색가공 폐수 원수에 대하여 용량 500ml를 각각 취하여 pH를 황산용액으로 7~8까지 조정 한 후 본 연구에서 조제한 일반적인 염료 고착제 성능을 가진 CGF를 일정량씩 투입하여 300rpm으로 2분간 교반한 후 고분자 응집 보조제로는 KOLON(Anion) 320A를 2~3ppm 투입하여 50rpm으로 완속 교반하여 floc을 증대시켜 일정시간 방치한 후 상정수를 취하여 기존의 타 응집제 처리와 비교하여 COD_{Mn} 및 색도 제거율 등을 비교분석 하였다.

색도분석은 UV-spectrophotometer를 사용하였으며 파장은 455nm로 분석하였다. 분석방법은 50, 100, 150, 200, 300, 400, 500으로 조성한 후 흡광도에 따라 검량선을 작성하여 농도를 작성하였으며 기타분석은 KS 분석 방법에 준하여 실험하였다.

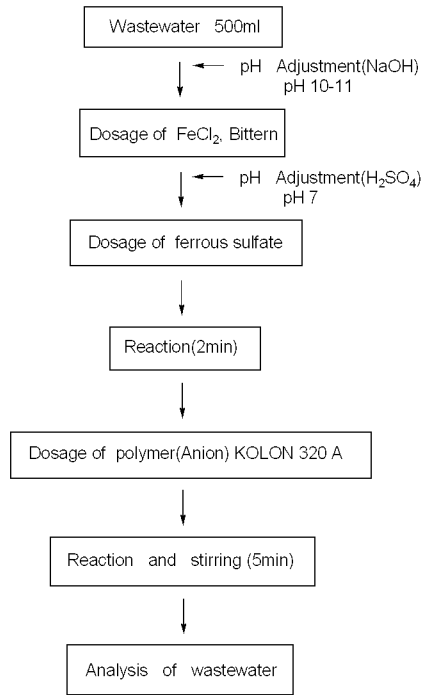


Fig. 3. Process of individual treatment

3. 결과 및 고찰

현재 염색 가공 후 배출되는 폐수처리에서 주로 사용되는 황산제일철, 염화제일철 및 간수와 본 연구에서 제조한 복합응집제 및 Alum을 혼용 사용하였을 경우를 비교하여 응집실험을 한 결과 황산제일철의 경우 주입량이 3,000 ppm일 경우 최대 COD_{Mn} 제거율이 40%, 염화제일철의 경우는 COD_{Mn} 제거율이 최적주입량 2,000ppm에서 43%로 나타났다. 그러나 본 연구에서 제조한 CGF의 경우 90ppm 주입 시 COD_{Mn} 제거율이 54%를 나타냈으며 색도 제거율 또한 94% 이상의 좋은 결과를 보여 주었다. 색도 제거면에서는 황산제일철과 염화제일철의 경우 우수한 색도제거율을 보였으나 정지한 후 약 1시간 후에 철의 산화에 의한 적화현상이 발생하여

상징액이 붉은색으로 변하는 현상을 보였으며 간수처리 공정이나 CGF 및 Alum을 혼용하여 처리한 상징액에서는 24시간 후에도 상징액은 아무런 변화가 발생하지 않았다. 또한 상기 응집제별 주입량을 과량 넣을 경우도 상징액의 변화과정은 같은 양상을 나타내었다.

3. 1. 황산제일철 최적응집조건 및 처리결과

황산제일철을 다른 응집보조제인 K320A를 사용하여 실험해본 결과, 농도를 100, 500, 1,000, 2,000, 3,000, 4,000ppm(mg/l)으로 조절하여 각 농도별 COD_{Mn}의 제거율을 조사하여 table 1에 나타내었으며, 그 결과 3,000ppm에서 최고 제거율이 약 40%를 나타내었다.

Table 1. Treatment results with dose amount of ferrous sulfate

주입농도(ppm)	COD _{Mn} (mg/l)	색도
100	1,140	510
500	940	460
1,000	890	390
2,000	790	360
3,000	765	310
4,000	780	340

(원폐수: COD_{Mn}1270, 색도 3410)

3. 2. 염화제일철의 최적응집조건 및 처리결과

염화제일철을 다른 응집보조제인 K320A를 사용하여 실험해본 결과, 농도를 100, 500, 1,000, 2,000, 3,000, 4,000ppm(mg/l)으로 조절하여 각 농도별 COD_{Mn}의 제거율을 조사하여 table 2에 나타내었으며, 그 결과 2,000ppm에서 최고 제거율이 약 43%로 나타났다.

Table 2. Treatment results with dose amount of ferrous chloride

주입농도(ppm)	COD _{Mn} (mg/l)	색도
100	1,060	370
500	920	360
1,000	810	260
2,000	720	190
3,000	725	190
4,000	690	190

(원폐수: COD_{Mn}1270, 색도 3410)

3. 3. 간수 최적응집조건 및 처리결과

간수의 주성분은 Mg²⁺, Ca²⁺이온으로 최적응집조건은 pH 10.5 이상일 경우이며 표 3에서 보는바와 같이 제거율은 타 응집제와 비교할 때 우수하였으나 색도제거의 경우는 염화제일철 보다 약간 낮은 수치를 보였으며 단점으로는 다량의 약품이 소모되는 점이다. 간수(Bittern)는 국내 S 통상에서 나오는 부산물을 사용하였으며 고분자 응집 보조제로는 K320A를 사용하여 pH를 10.5로 고정후 간수의 주입량을 1,000, 2,000, 3,000, 4,000, 5,000, 6,000ppm으로 조절하여 각 농도별 COD_{Mn}의 제거율을 조사하여 table 3에 나타내었으며, 그 결과 5,000ppm에서 최고 제거율이 약 50%를 나타내었다. 색도제거율은 약 92% 정도로 양호하였으며 정치 후 24 시간이 경과하여도 상징액의 색도 변화는 없는 것으로 나타났다.

Table 3. Treatment results with dose amount of bittern

주입농도(ppm)	COD _{Mn} (mg/l)	색도
1,000	870	370
2,000	810	360
3,000	745	310
4,000	670	290
5,000	640	270
6,000	655	270

(원폐수: COD_{Mn}1270, 색도 3410)

3. 4. 복합응집제의 최적응집조건 및 처리결과

CGF 와 Alum의 적정 pH 및 주입량을 결정하기 위해 100, 200, 300, 500, 1,000ppm을 주입한 후 적정 pH 범위를 선정한 결과 pH 6~7부근에서 가장 양호한 COD_{Mn} 및 색도 제거율이 나타났다. 그러나 CGF 1,000ppm 이상을 사용할 경우는 염색가공 폐수 처리비의 과다 소요로 인한 원가절감에 영향이 있으므로 본 연구에서는 CGF 사용 후 응집보조제로 Alum을 사용하여 pH 6~7로 2차 처리하는 방법을 채택하였다. 본 연구에서 조제한 CGF의 경우 최적의 pH 범위를 찾기 위해 pH를 3, 5, 7, 9, 11의 범위로 CGF 주입량을 500ppm으로 일정하게 주입하여 실험한 결과를 table 4에 나타내었으며, 그 결과 pH 7 부근에서 가장 COD_{Mn} 제거율이 높은 것으로 나타났다.

Table 4. Range of optimum pH on the use of CGF alone

pH	COD _{Mn} (mg/l)	색도
3	790	340
5	590	270
7	570	170
9	670	190
11	840	290

(원폐수: COD_{Mn}1270, 색도 3410)

Table 5. Treatment results with CGF dose amount

주입농도(ppm)	COD _{Mn} (mg/l)	색도
10	890	460
30	790	340
50	740	270
70	610	240
90	590	180
110	590	180
150	580	170
200	580	170

(원폐수: COD_{Mn}1270, 색도 3410)

Table 6. Optimum dose amount on the use of alum alone

주입농도(ppm)	COD _{Mn} (mg/l)	색도
1,000	810	420
2,000	690	320
3,000	620	240
4,000	610	230
5,000	590	230

(원폐수: COD_{Mn}1270, 색도 3410)

Table 7. Optimum dose amount on the use of alum

주입농도(ppm)	COD _{Mn} (mg/l)	색도
250	960	610
500	870	540
750	610	310
1,000	570	170
1,250	560	180
1,500	560	160
1,750	570	150
2,000	550	150
2,250	560	150
2,500	550	160

(원폐수: COD_{Mn}1270, 색도 3410)

CGF의 경우 유기응집제로 제조원가를 고려하여 최적 주입량이 작을수록 원가절감이 되기 때문에 최적 주입량을 구하고 후처리제로 Alum을 사용하여 추가로 응집보조제를 사용하여 본 결과 CGF의 경우 50ppm만 사용하여도 COD_{Mn} 제거효율이 타 무기응집제보다 좋은 것으로 나타났다. Alum을 1,000ppm 으로 사용하고 CGF를 10, 30, 50, 70, 90, 110, 150, 200ppm의 농도로 주입하였을 시 원폐수 COD_{Mn}의 제거효율은 90ppm에서 가장 양호한 약 54%로 나타났다(table 5). Alum의 소비량도 단독으로 사용할 때 보다 훨씬 더 소모량이 적은 것으로 나타났다(table 6). 일반적으로 염색가공 폐수에는 Alum 단독으로 처리 시 효율이 미흡하고 2,000ppm이상 소요되는 경향이 있으나 CGF 혼합사용 시 1,000ppm 정도 주입해도 그 효과가 있는 것으로 나타났다. Table 7에 CGF 100ppm 사용 시 Alum의 주입농도별 결과를 나타내었다.

4. 결 론

종합염색폐수의 1차 화학처리의 효율적인 응집제를 선정하는 것은 상당히 중요한 의미를 갖고 있으며 기존의 철염, 알루미늄, 간수, 유기응집제등이 주종을 이루고 있는데 본 연구에서는 염료고착제를 이용하여 화학처리 하면서 저가의 처리방법으로 기존의 Alum을 주입하여 본 결과 고가의 유기응집제를 비교적 소량 주입하고도 무기응집제인 Alum을 비교적 소량 소모하여도 COD_{Mn} 제거 효율이 상당히 높은 수준을 보였다. 그러므로 본 연구에서는 유기응집제인 CGF와 Alum을 혼합사용하여 염색가공 폐수에 적용시킨 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수가 있었다.

1. 응집제의 경우 황산제일철(FeSO₄ · 7H₂O)을 이용한 염색가공폐수의 응집처리 시 응집 후 상징액의 탁도가 가장 심하게 발생 하였으며 실제 운영 시 비교적 넓은 pH 범위에서 안정한 모습을 보였다.
2. 염화제일철(FeCl₂ · 4H₂O)의 경우 COD_{Mn} 제거율 및 색도제거율은 황산제일철 보다 우수하며 간수보다도 비교적 양호한 것으로 나타났다. 그러나 응집침전 후 상징액의 적수현상이

발생하여 붉은색으로 변화하는 모습을 보였다.

3. 간수의 경우는 단점으로 주입소모량이 타 응집제 보다 약 2배 이상 소요되는 경향이 있었으며 장점으로는 COD_{Mn} 및 색도제거율이 비교적 양호함을 보였으며 정치 후 24시간이 지나도 상징액의 변화가 없는 양호한 결과를 나타내었다.

4. 본 연구에서 조제한 CGF 및 Alum을 혼용 사용한 결과 비교적 적은 주입량으로 COD_{Mn} 및 색도제거율이 있어서 타 응집제보다 양호한 결과를 나타내었다. 응집 침전 후 24시간이 경과하여도 상징액의 변화가 없는 안정된 모습을 나타내었다. 또한 Alum 단독으로는 2,000ppm 이상 주입하여도 염색가공 폐수 처리에 불안정한 공정이나 CGF 와 혼용 사용 시 약 1,000ppm 만 주입하여도 COD_{Mn} 및 색도제거에 상당한 효과가 있는 것으로 나타났다.

5. 특히 염료고착제의 성능을 가지는 CGF 의 경우 염료의 색도제거 면에서 타 무기응집제 보다 우수한 색도제거율을 보였으며 실제 현장 적용 시 후 처리제인 탈색제를 추가로 사용하지 않아도 될 수 있는 것이 장점으로 보여진다.

참고문헌

- 1) Liu Jinqi; Liu Houtian, *Environmental pollution* **1992**, *75*, 273.
- 2) 小林高根, *수도협회잡지*, **1968**, *18*, 404.
- 3) Hill, D. G. *Collid and polymer sci.*, **1974**, 241.
- 4) 松田熙夫, *染料と 藥品(日本)* **1995**, *40*, 283.
- 5) Oh, D. G.; Yoon, T. I. *J. of KSEE* **1991**, *13*, 123-132.
- 6) Kuo, W. G. *Wat. Res.*, **1992**, *26*, 881-886.
- 7) Darlymple, C. W. *Electrocoagulation of Contaminated Waters*, Environmental Restoration, 13.
- 8) John, W.; Einmermann, W. "Decolorization of Industrial Effluents Containing Reactive Dye by Actinomycetes" *FEMS Microbial. Lett.*, **1993**, *107*, 157-162.
- 9) Mou, D. G.; Lim, K. K.; Sen, H. P. "Microbial Agents for Decolorization of Dye Wastewater", *Biotech. Adv.*, **1991**, *9*, 613-622.
- 10) Morais, L. C.; Freitas, O. M. *Wat. Res.* **1999**, *33*, 979-988.
- 11) 이상일, "Mg⁺²을 이용한 알칼리성 산업폐수 처리" 과학기술처, 환경처 기술보고서, 92-B-92.
- 12) 정인수, "수처리용 응집제의 기술개발과 특허동향", *첨단환경기술* **1998**, *5*, 121-128.
- 13) Han, M. H. et al., Treatment of dye processing wastewater by chemical precopitation, *J. of the korean soc. of dyers and finishers*, **1997**, *9*, 26.
- 14) Kim, S. S. et al., A study on the decomposition properties of disperse dye ozon oxidation treatment and the optimum treatment condition(I) *J. of the korean soc. of dyers and finishers*, **1996**, *8*, 43.

(2005년 11월 15일 접수, 2006년 3월 20일 채택)