

새로운 피혁폐수 처리제에 관한 연구;
Ⅲ. 무기 응집제의 COD 효율
A study on New Treatment Chemical for Leather Wastewater;
Ⅲ. COD Efficiency of Inorganic Coagulant

박정희*, 이철재**, 최현국***, 정맹준****
Jung-Hoi Park*, Chul-Jae Lee**, Hyun-Kuk Choi***, Maeng-Joon Jung****

<Abstract>

Usually, flow mediation earth and settling pond etc. of processing plant to handle water or wastewater. Mediation is the wastewater that flowed past settling pond than material of heavy particles, water weight colloid particles that big solids are removed but are suspensibility material settlement exclusion impossible. So, we need flocculation and coagulation action to remove materials from this colloid state. Flocculation and coagulation by addition of chemical agents forms floc settle size. That is, shorten the sedimentation time and quality of processing water because promoting sedimentation doing to do fines or suspended solids and colloid can materials large size and also, flocculation to annex efficiency of filtration augment. Therefore, I executed this research to prove that COD efficiency for wastewater by using inorganic coagulant.

Keywords : COD, Wastewater, Inorganic coagulant, Flocculation

1. 서 론

최근 급속한 산업 발전과 함께 환경오염에 대한 관심이 집중되면서 염색가공의 폐수처리문제는 해결해야하는 중요한 과제 중의 하나이다. 특히 오염물질의 관리 및 방류수 기준이 점점 엄격하게 됨에 따라 기존 산업폐수의 처리공정만으로는 새로운 방류수 기준을 만족시킬 수 없으므로 효율적이고 경제적인 처리 공정 개발이 요구되고 있다. 그리고 자외선에 의한 난분해성 유기물질의 분해는 오래 전부터 알려져

왔으나¹⁾, 유기물질 분해 메커니즘 규명과 실제 산업폐수에의 응용을 위해서는 많은 연구가 요구되는 실정이다.

일반적으로 용수나 폐수를 처리하기 위해서 처리장의 침사지와 침전지 등을 거치게 된다. 침사지나 침전지를 거치게 된 폐수는 무거운 입자들의 물질 즉, 물보다 비중이 큰 고형물들은 침전시켜서 제거할 수 있지만 부유성 물질인 콜로이드 입자들은 침전이 되지 않으므로 제거가 불가능하다. 따라서 콜로이드상의 물질들을 침전시켜 제거하기 위해서는 응집과 응결

* 정희원, 경북대학교 이공대학 응용화학공학부

** 정희원, 경북대학교 사범대학 화학교육과, 理博

*** 정희원, 경북대학교 이공대학 응용화학공학부 교수, 工博

**** 정희원 교신저자, 경북대학교 이공대학 응용화학공학부 교수, 工博, E-mail : jmj@knu.ac.kr

* School of Appli. Chem. Engineering, Kyungpook Nat. Univ.

** Dept. of Chem., Edu., Kyungpook Nat. Univ, Ph. D.

*** School of Appli. Chem. Engineering, Kyungpook Nat. Univ., Prof., Ph. D.

**** Corresponding Author, School of Appli. Chem. Engineering, Kyungpook Nat. Univ., Prof., Ph. D.

작용이 필요하게 된다.

응집과 응결 작용을 위해서는 화학 약품들을 첨가하게 되는데, 화학약품의 첨가는 침전이 될 수 있는 크기의 응집체(floc)를 형성하게 된다. 즉, 미세한 입자나 현탁 물질 그리고 콜로이드 상의 물질들을 대형화시킴으로써 침강을 촉진시켜 침강시간의 단축과 처리수의 수질을 좋게 하고, 또한 응집제 첨가로 여과의 효율을 증대시킬 수 있다.

국내외적으로 피혁 폐수에 관한 많은 연구^{2~4)}들이 진행되었으나 아직 완전하게 효과적인 처리 방법들이 개발되지 않았다고 인식되고 있으며, 보다 효율적인 폐수 처리 방법을 개발하기 위한 연구^{5,6)}가 지속되고 있다.

특히 응집제를 이용한 처리방법에 있어서 종래에는 유기응집제를 선호하는 경향이 있었으나 응집제가 추가적인 환경오염을 유발할지도 모른다는 인식 때문에 최근에는 무기 응집제를 이용한 방법⁷⁾들이 많이 개발되고 있으며, 본 연구실에서는 유,무기 응집제를 이용한 피혁 폐수의 처리방법^{8~10)}에 관한 연구를 진행하고 있다.

본 연구에서는 새로운 무기 응집제를 이용하여 염색이나 피혁 현장에서 발생하는 폐수의 보다 효율적인 처리 방안을 모색하기 위해서 COD의 감소율 등을 시행하여 무기응집제에 대한 폐수의 처리효율과 효율성 높은 처리법에 대한 연구를 진행하였다.

2. 시약 및 COD 측정방법

2.1 시약

COD의 측정에 사용된 과망간산칼륨, 황산은, 그리고 수산화나트륨은 JUNSEI사의 특급시약을 구입하여 더 이상의 정제과정 없이 그대로 사용하였다. 또한 표준용액 제조에는 3차 증류수를 이용하였다.

2.2 COD 측정방법

먼저, 300ml 등근바닥 플라스크에 시료 적당량을 취하여 물을 넣어 전량을 100ml로하고, 황산(1+2; 원액+증류수의 혼합비를 의미) 10ml를 넣고 황산은 분말 약 1g을 넣어 세계 흔들어진 다음 몇 분간 방치하고, 0.025N-과망간산칼

륨액 10ml를 정확히 넣고 등근바닥플라스크에 냉각관을 붙이고 물중탕의 수면이 시료의 수면보다 높게 하여 끓는 물중탕 중에서 30분간 가열한다. 냉각관의 끝을 통하여 물 소량을 사용하여 씻어 준 다음 냉각관을 떼어 내고, 수산화트륨용액(0.025N) 10ml를 정확하게 넣고 60~80℃를 유지하면서 0.025N-과망간산칼륨용액을 사용하여 액의 색이 옅은 홍색을 나타낼 때까지 적정한다.

3. 결과 및 고찰

3.1 피혁 폐수(원수)에 대한 COD 측정 실험

Table 1은 S사에서 배출되고 있는 폐수를 모델로 하여 현재 배출되고 있는 폐수원수에 대한 COD를 여러 횟수를 거듭하여 측정, 기재하였다. S사에서 현재 배출되고 있는 배출 유입수의 경우 COD의 값은 최저 9,000ppm에서부터 최고 20,000ppm에 까지 측정되었다.

Table 1. COD data of leather wastewater

No	회석	시료량 (ml)	적정량 (ml)	COD (ppm)
1	48.33	3.02	5.7	17,603
2	47.49	3.09	6.9	16,316
3	51.02	3.16	6.2	19,372
4	49.61	3.28	4.8	13,914
5	49.26	3.34	6.2	17,698
6	50.52	3.44	4.2	11,748
7	46.32	2.98	5.9	17,721
8	49.29	3.38	5.6	15,748
9	48.33	4.75	5.3	10,378
10	49.26	4.81	5.1	10,036
11	50.02	4.99	5.0	9,623
12	49.91	3.27	5.5	16,178
13	49.30	3.14	6.7	20,411
14	49.50	3.35	6.8	19,508
15	48.80	3.33	7.0	19,930
16	49.51	5.59	6.4	11,983
17	49.58	5.43	6.0	10,592
18	50.04	5.02	6.0	11,561
19	49.04	3.6	4.0	10,353
20	49.77	3.67	5.0	13,017
21	49.92	3.31	4.2	12,065
22	49.28	3.00	3.3	10,841
23	48.34	2.48	6.3	20,058
24	50.07	2.94	4.7	18,168
25	46.73	3.32	5.6	15,200
26	48.31	3.14	5.5	16,308
27	48.34	2.94	4.6	14,468
28	46.76	2.81	3.8	12,647
29	48.83	2.97	4.1	12,825
30	48.79	2.37	3.0	12,351

또한, S사의 유입 원수에 대한 COD 측정치를 Fig. 1에 나타내었다. 위의 측정된 원수 COD의 값에서는 높은 COD의 수치로 시료량에 대해서 희석하여 COD 값을 측정하였다. 이에 측정되는 COD 값에서의 오차는 최고, 최저치의 500ppm으로 범위를 정하여 도식화 하였다.

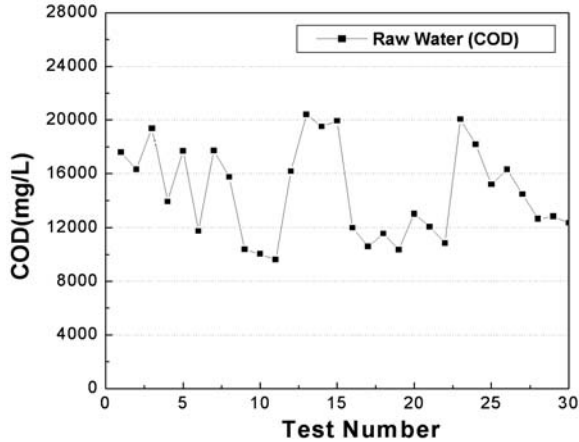


Fig. 1. COD data for leather raw wastewater.

또한 측정된 COD값의 계산은 아래의 식으로 계산하였다.

$$COD (mg/l) = (b-a) \times f \times 0.2 \times 1000/V$$

a : 바탕시험 적정에 소비된 0.025N-과망간산칼륨용액(ml)
 b : 시료의 적정에 소비된 0.025N-과망간산칼륨용액(ml)
 f : 0.025N-과망간산칼륨용액 역가 (factor)
 V : 적정에 사용된 시료의 량(ml)

3.2 피혁폐수에 대한 무기응집제의 응집효과

(1) 염화 제1철의 투입량에 따른 COD 변화

Table 2와 Fig. 2에서는 염화 1철의 투입량에 따른 원수와 2차 처리수의 COD 변화 관계를 나타내었다. 측정된 결과에 따르면 염화 제1철의 투입량 증가로 원수와 2차 처리수의 COD 변화 폭은 그다지 크게 줄어드는 경향은 나타나지 않았다.

Table 2. COD data of (a)raw water and (b) 2'nd treatments water treated by Iron chloride

투입량	0	100	200	300	400	600	800	1000	1200	1400	1600
(a) COD (mg/L)	2319	2280	2220	2190	2110	1910	1850	1768	1522	1456	1400
(b) COD (mg/L)	148	147	146	140	128	110	108	107	104	102	101

Table 2에 나타낸 결과에서 원수 최초의 COD값은 2319 ppm이었으며 소석회를 이용하여 pH값을 4.5~10.3으로 조절하였으며 또한 황산을 이용하여 pH값을 10.3~7.41로 조절하였다.

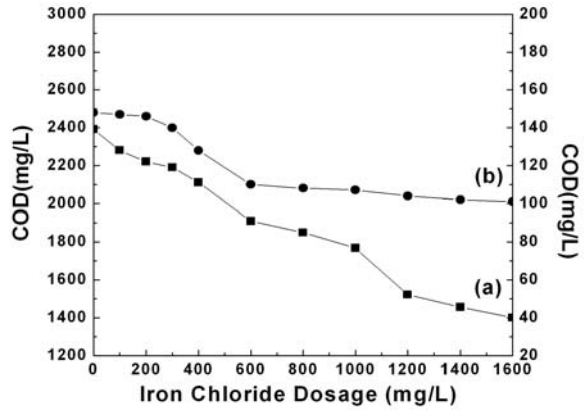


Fig. 2. COD data of (a)raw water and (b) 2'nd treatments water treated by Iron chloride.

(2) 폴리 철의 투입량에 따른 COD 변화

무기 응집제 폴리철을 투입하여 피혁 폐수의 COD의 변화 실험을 측정하였다. Table 3와 Fig. 3에서 보는 바와 같이 무기 응집제 폴리철을 투입한 결과, 2차 처리수의 COD는 투입량에 따라 감소되는 것을 알 수 있었다.

Table 3. COD data of (a)raw water and (b) 2'nd treatments water treated by Poly-iron

투입량	0	100	200	300	400	600	800	1000	1200
(a) COD (mg/L)	2319	2260	2040	1860	1670	1590	1460	1350	1285
(b) COD (mg/L)	146.7	142.5	134.7	132.4	128.6	112.6	106.9	98.8	96.4

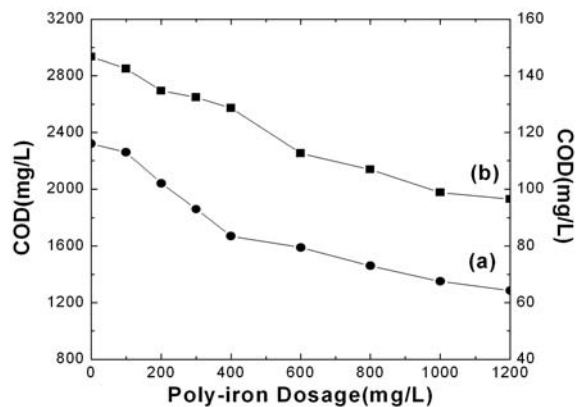


Fig. 3. COD data of (a)raw water and (b) 2'nd treatments water treated by Poly-iron.

여기에서 피혁폐수의 COD를 감소시키기 위해서는 무기 응집제 폴리 철을 많이 투입해야만 한다는 것을 알 수 있었다. Table 3에 나타난 결과에서 원수 최초의 COD값은 2319 ppm 이었으며 소석회를 이용하여 pH값을 4.5~10.7으로 조절하였으며 또한 황산을 이용하여 pH값을 10.7~6.91로 조절하였다.

(3) 황산 제2철의 투입량에 따른 COD 변화

무기 응집제 황산 제2철을 투입하여 피혁 폐수의 COD의 변화 실험을 측정하였다. Table 4와 Fig. 4에서 보는 바와 같이 무기 응집제 폴리 철을 투입한 결과, 2차 처리수의 COD는 투입량에 따라 감소되는 것을 알 수 있었다.

Table 4. COD data of (a)raw water and (b) 2'nd treatments water treated by Iron Sulfate(III)

투입량	0	100	200	300	400	600	800	1000	1150
(a) COD (mg/L)	2319	2280	2210	2060	1640	1520	1430	1420	1390
(b) COD (mg/L)	146.7	144.2	140.5	140.2	126.2	124.5	108.9	108.0	106.8

Table 4에 나타난 결과에서 원수 최초의 COD 값은 2319 ppm 이었으며 소석회를 이용하여 pH값을 4.5~10.65로 조절하였으며 또한 황산을 이용하여 pH값을 10.7~6.67로 조절하였다.

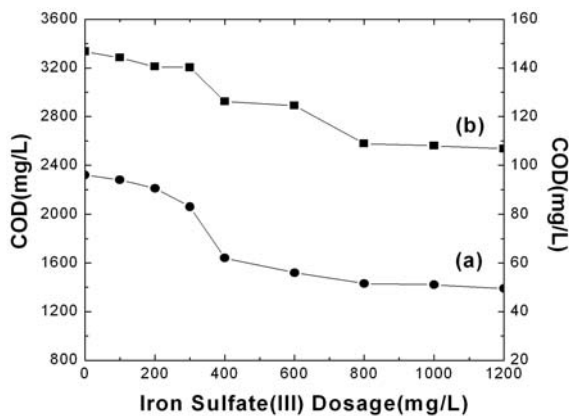


Fig. 4. COD data of (a)raw water and (b) 2'nd treatments water treated by Iron Sulfate(III).

이와 같이 염화1철, 폴리철 그리고 황산 제2철을 사용하여 피혁 폐수에 대한 응집 실험을 한 결과, 최초의 원수 COD 값에서 투입량을 증가시키에 따라 점차적으로 COD가 줄어드는

경향을 알 수가 있었다.

무기 응집제는 미세한 응집의 슬러지를 보다 더 큰 응집의 형성 작용은 좋으나, 무기응집제의 투입량이 계속적으로 많아진다고 해서 COD의 값이 투입량에 따라 줄어드는 것은 아닌 것으로 보인다. 이러한 슬러지의 응집력은 다소 좋은 것으로 보이나, 색도의 제거, 과다 투입량 등의 단점을 이루고 있는 것으로 보인다.

4. 결 론

국내에서는 현재 염료, 염색, 제지공업과 같은 유색폐수의 물리화학적 처리시에 알루미늄염 및 철염계와 같은 무기응집제들이 주로 사용되고 있다. 그러나 이들 무기 응집들을 사용하여 유색 폐수를 응집처리 했을 경우 유기 물질 및 색도의 제거능력에 한계가 있어 처리수의 수질이 배출수의 허용 기준에 도달하지 못하는 경우가 있으며, 또한 장래에 배출수의 기준이 점차 강화될 경우에 기존 폐수처리 시설에 2차적인 타 공정을 설치해야 하는 등 시설의 개선을 필요로 하게 된다. 따라서 좀더 효율적인 응집, 침전을 위해서 유색폐수의 처리에 우수한 성능을 나타내는 효율적인 무기응결제의 개발이 필요하다.

본 연구에서는 개발된 무기응집제는 좋은 폐수처리효과를 나타내었다. 염화 1철의 투입량에 따른 원수와 2차 처리수의 COD 변화 관계를 나타난 것으로 염화 제1철의 투입량 증가로 원수와 2차 처리수의 COD 변화 폭은 그다지 크게 줄어드는 경향은 나타나질 않았다. 무기 응집제 폴리 철을 투입한 결과, 2차 처리수의 COD는 투입량에 따라 감소되는 것을 알 수 있었다.

여기에서 피혁폐수의 COD를 감소시키기 위해서는 무기 응집제 폴리 철을 많이 투입해야만 한다는 것을 알 수 있었다. 무기 응집제의 염화1철, 폴리철, 황산 제2철을 사용하여 피혁 폐수에 대한 응집 실험을 한 결과, 최초의 원수 COD 값에서 투입량을 증가시키에 따라 점차적으로 COD가 줄어드는 경향을 알 수가 있었다.

무기 응집제는 미세한 응집의 슬러지를 보다 더 큰 응집의 형성 작용은 좋으나, 무기응집제의 투입량이 계속적으로 많아진다고 해서 COD의 값이 투입량에 따라 줄어드는 것은 아닌 것

으로 보인다. 이러한 슬러지의 응집력은 다소 좋은 것으로 보이나, 색도의 제거, 과다 투입량 등의 단점을 이루고 있는 것으로 보인다.

이상의 결과를 바탕으로 무기 응집제는 단독으로 사용하는 것 보다 유기 응결제를 병용하여 사용함으로써 슬러지 발생량을 상당히 감소시킬 뿐만 아니라, 슬러지의 탈수 효율을 증대시켜 환경 보존 및 재처리 비용 감소 효과도 기대할 수 있다는 것을 알 수가 있다.

후 기

이 논문은 경북대학교(“2008”) 학술연구지원금에 의해 연구되었음.

참 고 문 헌

- 1) 정남조 외 5인, 폐용제의 적정처리방안에 관한 연구(I), 국립환경연구원, (1989)
- 2) Jan C.외 1인, 산화와 생물학적 처리에 병행한 피혁 폐수의 처리, (1997)

- 3) Reemtsma T., 혐기성처리와 호기성처리를 조합한 피혁 폐수의 처리, (1997)
- 4) Ahn DH외 3인, 고농도 유기물과 불균형한 영양염류를 함유한 피혁폐수의 처리, (1997)
- 5) E. Ates 외 2인, 최적의 피혁폐수처리를 위한 전처리 조건, (1997)
- 6) Milenko Ros외 1인, 피혁폐수처리에 있어서 처리시설 축소에 관한 연구(1998)
- 7) Schenk H 외 1인, 피혁폐수를 호기성 처리 시 고농도 무기염으로 인한 질산화 방해 (1995)
- 8) 박정희, 새로운 피혁폐수 처리제에 관한 연구, 상주대학교 산업대학원 화학공학전공 석사학위 논문, 1-51, (2003)
- 9) 정맹준 외 2인, 한국산업응용학회 논문집, 9, 4, 323, (2006)
- 10) 정맹준 외 3인, 상주대학교 산업과학기술연구소 논문집, 14, 237, (2007)

(2008년 3월 20일 접수, 2008년 8월 22일 채택)