

ORIGINAL ARTICLE

## 개질한 sericite를 이용한 염색공장 폐수처리

최희정\*

가톨릭관동대학교 에너지 환경융합학과

## Application of Modified Sericite for Dyeing Wastewater Treatment

Hee-Jeong Choi\*

Department of Energy and Environment Convergence, Catholic Kwandong University, Gangneung 210-701, Korea

### Abstract

The aim of this study was to investigate the nutrient removal using Mg-Sericite flocculant in the dyeing wastewater. Mg-Sericite flocculant was removed successfully > 98% of the Color, SS, COD and BOD in the dyeing wastewater at the following optimal Mg-Sericite dosage: 100 mg/L for Colour and SS, 300 mg/L for BOD and COD. The removal of TN and TP was obtained 92.00% with 50 mg/L and 87.80% with 100 mg/L Mg-Sericite dosage, respectively. These results was indicated that the amount of 0.79~1.31, 0.22~0.37, 0.5 and 0.16 mg/L Mg-Sericite was necessary for 1 mg/L removal BOD, COD, TN and TP, respectively. The biopolymer, Mg-Sericite, can be a promising flocculants due to its high efficiency and low dose requirements. In addition, Mg-Sericite does not contaminate treated wastewater, which can be recycled to reduce not only the cost and the demand for water but also the extra operational costs for reusing wastewater. This flocculation method is helpful to lower the wastewater treatment cost.

**Key words** : Dyeing wastewater, Flocculation, Mg-Sericite, Nutrient removal, Wastewater treatment

### 1. 서론

염색과 관련된 국내 섬유산업의 업체 수는 2013년 현재 360,616 (제조업)개소로 전체 폐수배출업소의 3.6%에 불과하지만, 배출되는 유기물질 부하량이 2,134,429 kg/d로 전체 폐수발생량의 24.3%에 달하여 폐수발생량 및 폐수의 특성 면에서 대표적인 오염산업으로 분류되고 있다(Ministry of Environment, 2013). 염색가공 공정에서 발생하는 폐수는 섬유의 특성에 따라 사용되는 염료 및 공정들이 달라지므로 공정에 따라 발생하는 폐수의 성상이 다르고, 가공방법 및 소재 등이 계절별, 시대별

로 변화하여 폐수의 성상의 변동이 심하고, 오염 부하량의 변화가 심하여 폐수처리의 최적상태를 유지하는데 상당한 문제점을 안고 있다. 또한, 하절기에는 40℃를 넘는 고온이고 pH가 11.5~12.0인 강알칼리성으로 전반적인 처리효율이 낮으며 BOD, COD, 색도 등의 배출농도가 높다(Soares 등, 2015). 또한, 미생물에 의해 분해가 되지 않거나 분해속도가 느린 염료와 각종 고분자 유기화합 물질을 다량 함유하고 있어 처리에 큰 어려움을 겪고 있다(Lin 등, 2015; Lotito 등, 2012).

염색폐수의 대표적인 처리방법으로는 응집-침전법 (Rong 등, 2014), 펜톤산화법 (Blanco 등, 2014) 등의

Received 3 August, 2015; Revised 4 September, 2015;

Accepted 9 September, 2015

\*Corresponding author : Hee-Jeong Choi, Department of Energy and Environment Convergence, Catholic Kwandong University, Gangneung 210-701, Korea  
Phone: +82-33-649-7297  
E-mail: hjchoi@cku.ac.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.

© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

물리·화학적 방법과 생물학적 처리기술인 활성슬러지법이 주로 이용되고 있으나, 물리·화학적 처리방법의 경우 처리효율은 좋으나 처리비용의 증가와 2차 오염물질이 생성될 수 있는 문제점이 있으며, 활성슬러지법(4)의 경우 슬러지 팽화 현상이 자주 발생하고 부하변동에 대처하기 어렵고 잉여슬러지가 다량 발생하는 등의 단점을 가지고 있다(Ying 등, 2011). 활성탄 흡착은 불용성 염료에는 적합하지 못한 것으로 보고되고 있으며(Sathian 등, 2014), 생물학적 처리의 경우는 염색공정에 사용되는 상업용 염료의 대부분이 미생물에 독성을 가지고 있으므로 색도제거에 효과적이지 못한 것으로 나타나 있다(Rodrigues 등, 2014). 오존처리의 경우는 분산염료를 제외한 거의 모든 염료의 색도제거에 효과적이지만 COD는 잘 제거하지 못하며, 또한 폐수에 불순물 등이 존재하는 경우에는 그 효율성이 떨어지고 오존의 사용량 및 처리비용이 증가하게 된다(Wang 등, 2011). 따라서 고효율 저비용의 환경 친화적인 염색공장폐수의 처리방법이 필요하다.

물리/화학적 공정으로 Brownian motion (perikinetic coagulation) 또는 작은 입자를 큰 응집체를 형성한 후 침강, 부유 또는 여과와 같은 방법으로 탁도와 색도의 주요 원인이 되는 콜로이드물질을 쉽게 제거하는데 사용되는 기존의 응집처리 방법은 분산염료와 같은 불용성 염료의 색도제거에는 효과적이지만 용존성 염료에 대해서는 효과적이지 못하다(Lu 등, 2010). 철염을 응집제로 사용하는 경우 폐수중의 유기물에 대한 제거효과는 비교적 높은 편이나, 처리 후 잔류 철염에 의해 폐수가 착색되는 문제가 있다(Kyzas 등, 2011). 이와 같은 문제는 우선 법규상의 규제 문제도 있지만, 처리 후의 폐수를 재활용하고자 하는 경우 추가적으로 재처리의 비용이 사용된다. 또한, 알루미늄염을 응집제로 사용하는 경우는 처리 후 폐수의 색도가 양호하고, 후 공정에서 pH를 중성으로 맞추기 위한 화학 약품의 사용량을 줄일 수 있으나, 유기물에 대한 제거효율은 낮다(Chen 등, 2010). 이러한 무기 응집제는 폐수의 양이 많은 경우 응집효율이 낮아 다량의 응집제를 투여해야하고, 재처리의 문제와 높은 부식성을 가지고 있다(Wang 등, 2011). 이러한 기존의 응집제의 대량사용은 인간의 건강에 심각한 부작용을 일으킬 수 있기 때문에 고효율의 경제적이며 환경 친화적인 응집제의 개발이 필요하다.

Mg-Sericite 응집제는 환경 친화적인 새로운 응집제의 대안이 될 수 있다. Mg-Sericite 응집제는 다양한 유기오염물질, 불소 등의 무기오염물질 및 중금속에 대한 흡착효율이 뛰어난 것으로 알려져 있다(Lee and Tiwari, 2012). Mg-Sericite 응집제는 이온성 물질을 반-데르-발스의 힘(van der Waals force) 및 수소결합에 의하여 결합하며 floc을 크게 형성하여 침전속도를 높여준다(Abidi 등, 2015; Guo 등, 2008). Mg-Sericite 응집제를 사용하는 이유는 좀 더 신속한 응집효과와 무기염의 사용량을 감소시키기 위함이다. 무기응집제는 최대한 적은 양을 사용하여 폐수의 추가 처리에 대한 문제를 일으키지 않아야 한다. 따라서 본 연구는 Mg-Sericite 응집제를 이용하여 염색공장 폐수를 응집 처리하고자 하였다.

## 2. 재료 및 연구방법

### 2.1. 염색공장폐수의 성상 및 실험재료

#### 2.1.1. 폐수의 성상

실험에 사용된 염색공장폐수는 대구의 D사의 2차 응집조 폐수를 사용하였으며 폐수 발생량은 평균 1,800 m<sup>3</sup>/day 이다. D사의 구체적인 폐수처리공정은 Fig. 1에 나타내었다. 유입된 하수는 스크린과 집수조를 거쳐 냉각탑에서 폐수를 냉각시킨다. 냉각된 폐수는 유량 조절조를 거쳐 pH 조절조에서 NaOH/HCl을 이용하여 pH를 조정한 후 1차 응집조에서 응집처리 후 침전시킨 후 폭기조를 거쳐 2차 침전 시킨다. 2차 침전된 폐수는 탈색조에서 색도를 제거한 후 2차 응집처리를 하여 가압 부상조를 거쳐 배출하게 된다. 본 실험은 탈색조와 2차 응집에 사용되는 비용을 감소시키고자 1차 응집조의 폐수를 가지고 실험하였다. 1차 응집조에서 응집효율이 높을 경우 탈색조와 2차 응집과정을 생략하고 1차 침전조와 폭기조를 거쳐 2차 침전 후에 바로 방류할 수 있다.

염색폐수는 섬유 종류에 따라 염색방법과 염색공정이 다르기 때문에 섬유의 종류에 따라 발생하는 폐수의 성상도 다르다. 땀, 비누, 물, 빛, 산화제 등에 노출이 되었을 때 탈색을 방지하기 위하여 사용되는 염료는 합성물이며 주로 복잡한 aromatic 분자구조이므로 매우 안정적이고 생분해하여 처리하기가 어렵다. 구체적인 염색폐수의 성상은 Table 1에 나타내었다. 유입수의 염색폐수는 일반적으로 강알칼리성이고 생물학적 처리에 필요한

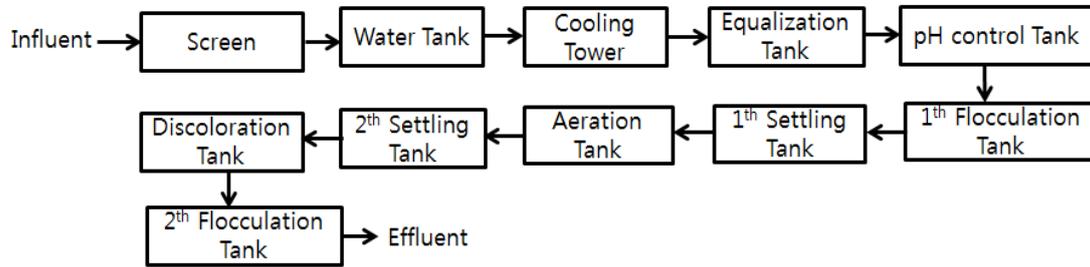


Fig. 1. Process of dyeing wastewater.

Table 1. Characteristics of dyeing wastewater

pH	BOD [mg/L]	COD [mg/L]	SS [mg/L]	Color [°]	TN [mg/L]	TP [mg/L]
7.1 (6.5~7.9)	382 (320~450)	1,370 (1,100~1,554)	190 (130~238)	232 (205~270)	25 (11~32)	8.2 (6.6~11)

영양염류가 부족하며 상대적으로 COD와 색도가 높다. 특히 난분해성물질이 다량 함유되어 있으며 중금속 등 미생물의 성장에 영향을 미치는 독성물질이 함유되어 있는 특성을 가지고 있다. 본 실험에 사용된 1차 응집조의 폐수는 pH 조정조를 거쳐서 pH는 높지 않았으나 COD와 색도는 높았다.

2.1.2. 실험재료

본 실험에서 점토광물로 사용한 sericite는 325 mesh의 분말(주) 삼경광업을 사용하였으며 구체적인 성분 함유량은 Table 2에 나타내었다. Sericite는 SiO<sub>2</sub> 주성분의 판상 구조속에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 같은 성분들이 사면체 또는 팔면체의 구조로 사슬모양으로 연결되어 있고, 이 구조속에 각종 알칼리금속 및 알칼리 토금속 이온을 포함하고 있다(Lee and Tiwari, 2012). Sericite는 칼륨을 주요한 양이온으로 하는 규산알루미늄 점토이다. 기본적인 결정구조는 스멕타이트처럼 두 개의 사면체 층과 한 개의 팔면체 층을 포함한 세 개의 층으로 이루어져 있으며, 층과 층 사이에는 K<sup>+</sup>과 OH<sup>-</sup>, Fe과 Mg이 들어있다. Sericite의 층 사이에 존재하는 K<sup>+</sup>는 양이온 교환능력을 가지고 있으며, 또한 사면체 위치의 Si<sup>4+</sup>를 Al<sup>3+</sup>이 어느 정도 치환을 하면 전기적으로 음성을 띠기 때문에 여기에 양이온이 결합을 하게 된다(Zhou 등, 2014). 그리고 이러한 구조특성상 입자의 내부에도 H<sub>2</sub>O가 출입하는 현상이 일어나기 때문에 외부표면과 내부표면을 둘 다 포

함하는 단위질량 당 표면적이 대단히 커서 1 g 당 표면적이 500~1,000 m<sup>2</sup>에 달한다. 이들의 표면은 (-) 또는 (+)의 전하를 갖고 있고 반대부호의 전하를 가진 이온을 끌어당기는 등 다양한 현상을 일으킨다. 이러한 성질들은 충전하와 비표면적, 입자의 크기나 물과의 친화력 등에 의하여 결정되며 (Rahman 등, 2013; Hadjltaief 등, 2014), sericite의 판상구조와 알칼리 토금속들의 이온 흡착, 교환과정에서 중금속 및 유기물질이 제거된다(Guo 등, 2008).

Table 2. Composition of sericite by XRD

Compound	Natural [weight %]
SiO <sub>2</sub>	57.9~59.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.0~18.5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.9~7.0
K <sub>2</sub> O	2.8~3.5
MgO	1.5~2.6
Na <sub>2</sub> O	0.9~1.5
TiO <sub>2</sub>	0.6~1.0
CaO	0.25~0.35
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.09~0.15
Other	8.9~10.5

본 연구에 사용된  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  (>98%)는 Junsei Chemical Co. Ltd (Tokyo, Japan)의 제품을 사용하였다. 양이온의 수가 높을수록 폐수의 유기물질을 잘 응집할 수 있으며, 2가 혹은 다가의 양이온이 첨가되면 최소한 하나의 점토광물과 적어도 하나의 양이온이 결합하거나 또는 점토광물과 혼합하여 혼합물이 생성된다(Abidi 등, 2015; Rahman 등, 2013).  $Fe^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  그리고  $Al^{3+}$  등은 다가의 양이온 그룹에 속하는데 이러한 다가의 양이온을 점토광물과 혼합하면 Mg-Sericite-유기물 응집을 형성하여 침전된다(Li 등, 2011). Sericite는 폐수의 유기물과  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 의 응집에 가교역할을 하여 상대적으로 빠르게 응집/침전되는 것이다. 이러한 Mg-Sericite 응집제는 미세한 작은 입자까지도 응집할 수 있다(Guo 등, 2008).

### 2.1.3. 실험방법

Mg-Sericite는 아래와 같이 제조하였다. 불순물 제거를 위하여 증류수에 수차례 세척한 sericite 분말(325 mesh)을 100°C에서 24시간 동안 건조하여 sericite에 함유되어 있는 수분을 완전히 제거 하였다. 250 mL 삼각플라스크에 전처리한 sericite 분말 2 g과  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  (1M) 200 mL를 넣은 후 수평 진탕기를 사용하여 250 rpm으로 24시간 동안 교반하였다. 24시간 후에 반응한 상등액을 버리고 새로운  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  (1M)를 교체하였고 위의 과정을 3번 반복하였다. 반응 후 sericite는 증류수로 수차례 세척한 다음 85°C에서 24시간 건조하여 데시게이터에 보관하여 실험에 사용하였다. 실험은 batch-test의 형식으로 실행하였으며, 염색폐수 1 L에 제조된 Mg-Sericite 응집제를 실험의 계획에 따라 다양한 양을 (0~500 mg/L) 투입하여 5분간은 150 rpm 으로 급속교반 후, 20분간은 80 rpm으로 완속교반 교반하였다. Mg-Sericite 와 혼합한 염색폐수는 2,500 rpm으로 20분간 원심분리한 후 상등액을 샘플링하여 염색폐수에 함유되어 있는 유기물의 제거율을 측정하였다.

### 2.2. 분석방법

Sericite에 함유되어 있는 무기 성분의 질적 양적 분석은 X-ray fluorescence (XRF-1500, Shimadzu, Japan)을 사용하여 분석하였고 표면 분석을 위한 SEM (Scanning Electron Microscope) 이미지는 (SM-300, Topcon, Japan)을 사용하였다. Sericite 입자의 크기는

입도분석기(Laser Diffraction Master class 3 & 4, Malvern, England)를 이용하였고, sericite의 양은 전자저울(XP26, Mettler Toledo, Swiss)로 측정하였다. pH는 pH meter (SevenGO pro, Mettler Toledo)를 이용하여 측정하였으며, 색도는 UV/Vis (JASCO V-550)을 사용하여 파장 200 nm에서 900 nm 까지 scanning하여 흡광광도의 변화로 측정하였다. SS (Suspended solid), COD (Chemical Oxygen Demand), BOD (Biological Oxygen Demand), TN (Total Nitrogen) 그리고 TP (Total Phosphorus)는 수질오염공정시험법을 이용하여 측정하였다(APHA, 2012). 실험은 5번 반복하였으며 평균 데이터를 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Mg-Sericite 의 양과 교반시간에 따른 pH의 변화

폐수에서 유기물질을 응집하기 위한 주요 영향인자는 수온, pH, 알칼리도, 교반조건 및 공전물질 등이다(Moghaddam 등, 2010). 특히, 폐수의 pH는 유기물의 제거에 많은 영향을 미친다. Fig. 2에 교반시간과 Mg-Sericite 농도에 따른 pH의 변화를 나타내었다. 실험결과 초기 pH 6.5에서 Mg-Sericite 10 mg/L까지는 지속적으로 pH가 상승했으나, Mg-Sericite 10 mg/L 이상에서는 pH가 7.7~7.8로 농도에 관계없이 일정하였다. Sericite는 그 자체만으로도 약알칼리(pH 8~9)를 나타내며, 입자가 고와질수록 pH가 약간 상승한다. 이는 이온치환능력이 입자 표면적과 비례적으로 작용하기 때문이다(Li 등, 2011). 또한 sericite는 산성폐수를 중화시킬 수 있는데 이는 sericite의 층 사이에 함유되어 있는 OH 이온이 산성폐수의 H<sup>+</sup>이온과 결합하면서 물이 형성되고, 이러한 반응들에 의해 sericite는 pH를 중성화시킬 수 있다(Rahman 등, 2013; Hadjltaief 등, 2014). 선행 연구에 의하면 취급이 용이하여 주로 정수처리에 많이 사용되는 알루미늄염( $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ,  $NaAlO_2$ ,  $Al_n(OH)_mCl_{3n-m}$  등)은 pH 6~8 그리고 넓은 pH에 적용이 가능하여 주로 해수의 담수화에 많이 사용되는 철염( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$  등)의 응집제는 5~11이 적정 pH이다(Yang 등, 2012). Mg-Sericite의 양에 따른 pH는  $7.5 \pm 0.3$ 로 나타나 Mg-Sericite의 응집제 사용을 위한 적정 pH이다. 교반시간에 의한 pH

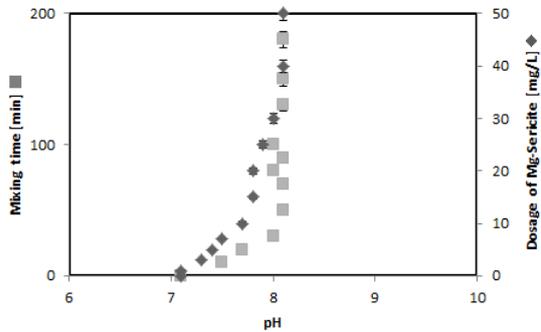


Fig. 2. pH change process by various Mg-Sericite dosage and different mixing time (mean values  $\pm$  SD;  $N = 5$ ).

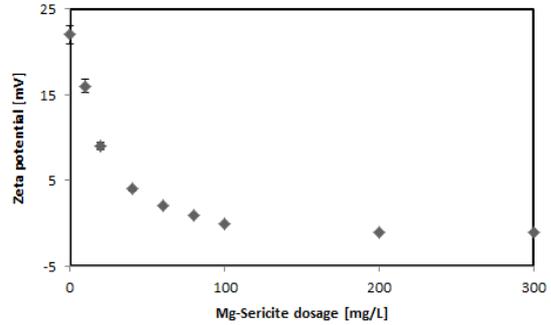


Fig. 3. Variation of zeta-potential with Mg-Sericite dosage.

의 변화는 초기 pH 6.5에서 30 분 교반까지 7.8까지 상승하였으나 30분 후부터 180분까지의 교반시간동안 pH는 변화가 없었다. 따라서 30분안에 Mg-Sericite와 하수가 충분히 혼합되었음을 알 수 있었다.

제타 전위(zeta potential)란 입자 사이의 반발력이나 인력의 크기에 대한 단위로, 제타전위 측정은 분산 메커니즘을 자세히 이해할 수 있도록 해주며 정전기 분산을 제어하는 데 중요한 요소이다. 제타전위 값이 크다면 입자들 사이의 반발력이 큰 것이고, 작으면 응집력이 큰 것이다(Yang 등, 2013). 즉, 제타전위의 절대값이 크다면 안정하다고 할 수 있다. 따라서 제타 전위 측정은 하폐수처리, 정수 처리 등 광범위한 분야에서 매우 중요하게 사용되는 파라미터이다. Fig. 3에 Mg-Sericite의 양에 따른 제타전위의 변화를 나타내었다. 초기  $22.3 \pm 2.4$  mV에서 점차 감소하여 Mg-Sericite 300 mg/L의 양에서는  $-1.23 \pm 0.4$  mV를 나타내었다. 제타전위는 전단면에서의 전위를 말하며, 콜로이드 표면의 전기적 성질을 나타내는데, 응집을 촉진시키기 위해서는 제타전위가 0 부근이 가장 좋다(Abidi 등, 2015; Rahman 등, 2013). 제타전위의 값이 + 또는 -로 크면 입자 상호간의 전기적 반발력이 크게 작용한다. Moghaddam 등(2010)은  $\pm 10$  mV가 되도록 전하를 중화하면 van der Waals의 힘에 의해 콜로이드가 결합이 가능하며, Ying 등(2011)은 응집에 가장 좋은 최적 제타전위는  $\pm 3$  mV이라 하였다. 본 실험에서는 60 mg/L에서  $2.0 \pm 0.2$  mV, 80 mg/L에서  $1 \pm 0.05$  mV 그리고 200 mg/L에서  $-1 \pm 0.02$  mV를 나타내었으며 300 mg/L에서  $-1.2 \pm 0.05$  mV를 나타

내어 200 mg/L 이상에서는 제타전위가 크게 변하지 않아, Mg-Sericite 60 mg/L이상의 양이 응집을 하기 위한 최적의 제타전위임을 알 수 있었다.

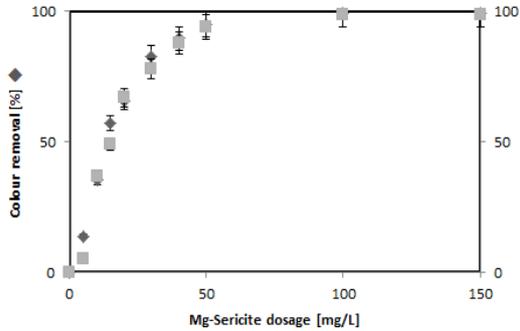
### 3.2. Mg-Sericite 양에 따른 SS와 색도 제거율

응집제는 장시간 정치하여도 침강이 어려운  $1 \mu\text{m} \sim 1 \text{mm}$ 크기의 콜로이드 입자 제거위해 사용하며, 응집제를 주입하여 콜로이드 입자를 큰 플록으로 만든 후 침전이나 여과로 분리한다(Moghaddam 등, 2010). Fig. 4에 Mg-Sericite의 양에 따른 SS와 색도 제거율을 나타내었다. SS와 색도는 비슷한 제거 양상을 나타내었으며 50 mg/L의 Mg-Sericite 양에서 각각 94.21과 94.83%의 제거율을 나타내었다. Mg-Sericite 농도 100 mg/L와 150 mg/L에서의 제거율을 차이가 없었으며 SS와 색도는 각각 99.14%와 98.98%의 최고 제거율을 나타내었다. 따라서 경제적인 면을 고려한다면 SS(초기농도 190 mg/L)와 색도(초기색도 232) 제거를 위해서는 100 mg/L의 Mg-Sericite의 농도가 최적이었다.

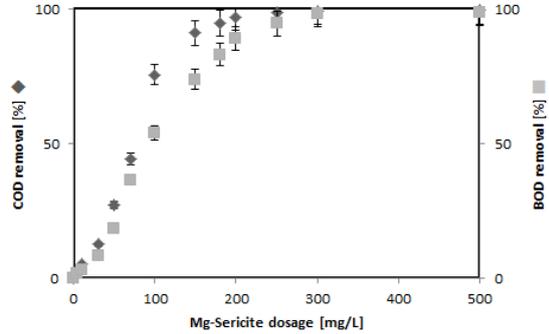
다가의 양이온을 점토광물과 혼합하면 Mg-Sericite-유-무기물 응집을 형성하여 침전되는데, Sericite는 폐수의 유기물 및 색도와  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 응집에 가교역할을 하여 상대적으로 빠르게 응집/침전되는 것이다(Lee 등, 2011). 따라서 Mg-Sericite 응집제는 적은 양으로도 작은 입자까지 응집처리할 수 있다.

### 3.3. Mg-Sericite의 양에 따른 COD와 BOD 제거율

다양한 Mg-Sericite의 양에 따른 COD와 BOD 제거율을 Fig. 5에 나타내었다. 1,370 mg/L의 초기농도



**Fig. 4.** Removal of SS and colour with Mg-Sericite dosage (at pH  $7.5 \pm 0.3$ , mixing time 30 min, mean values  $\pm$  SD;  $N = 5$ ).



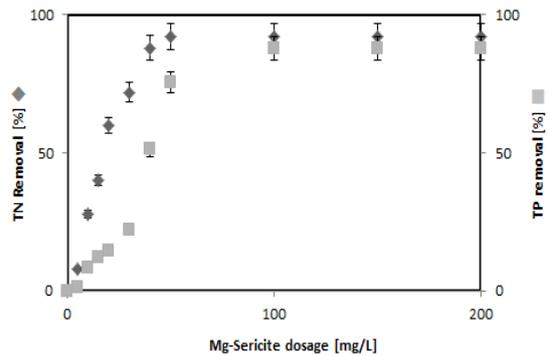
**Fig. 5.** COD and BOD removal by various Mg-Sericite dosage (at pH  $7.5 \pm 0.3$ , mixing time 30 min, mean values  $\pm$  SD;  $N = 5$ ).

COD는 300 mg/L Mg-Sericite에서 99.12%, 500 mg/L의 Mg-Sericite양에서는 99.42%의 제거율을 나타내어 300 mg/L와 500 mg/L의 Mg-Sericite양에서의 제거율의 차이는 크지 않았다. 따라서 COD 1,370 mg/L의 농도를 제거하기 위해서는 300~500 mg/L의 양이 최적이었으며, 이는 1 mg/L의 COD를 제거하기 위해서는 Mg-Sericite의 양은 약 0.22~0.37 mg/L가 필요했다. BOD는 초기농도 382 mg/L에서 300 mg/L와 500 mg/L의 Mg-Sericite의 양에서 각각 98.16%와 98.69%의 제거율을 나타내어 COD와 비슷하게 300 mg/L와 500 mg/L의 Mg-Sericite의 양에서의 제거율의 차이는 크지 않았다(Fig. 5). 염색공장폐수에서 초기농도 382 mg/L의 BOD 1 mg/L를 제거하기 위해서는 0.79~1.31 mg/L의 Mg-Sericite의 양이 필요해 COD의 제거율과 비교하면 BOD를 제거하기 위해 더 많은 양의 Mg-Sericite 응집제가 필요했다. 또한 Mg-Sericite의 양과 COD 제거율과의 상관관계는 0.6647 그리고 BOD 제거율과의 상관관계는 0.7604를 나타내어 Mg-Sericite와 COD제거율과의 상관관계는 BOD제거율과의 상관관계와 비교하여 낮았다.

**3.4. Mg-Sericite의 농도에 따른 TN과 TP 제거율**

TN와 TP의 Mg-Sericite의 양에 따른 제거율을 Fig. 6에 나타내었다. TN은 초기농도 25 mg/L에서 15 mg/L의 Mg-Sericite에서 40%의 제거율을 나타내어 Mg-Sericite의 낮은 양에서는 제거율이 낮았다. 그러나 50 mg/L의 Mg-Sericite의 양에서 92%의 제거율을 나타내었고, 그

이상의 양에서는 제거율의 변화가 없었다. 따라서 TN을 92% 제거하기 위해서는 TN 1 mg/L 당 0.5 mg/L의 Mg-Sericite의 양이 필요했다. Ismail 등(2012)은 ferric과 ferrous sulfates를 혼합하여 50 mg/L의 양으로 일반하수를 응집처리한 결과 75% TN의 제거율을 보고하였으나, Amuda와 Alade (2006)은 염색공장폐수에서 Alum을 750 mg/L을 이용하여 48%의 낮은 TN 제거율 보고하였다. 위의 선행실험 결과들을 보면 산업폐수가 일반하수와 비교하여 많은 양의 응집제 사용과 낮은 처리율을 나타내는데 이는 유무기물의 농도와 밀접한 관련이 있다.



**Fig. 6.** TN and TP removal by various Mg-Sericite concentration (at pH  $7.5 \pm 0.3$ , mixing time 30 min, mean values  $\pm$  SD;  $N = 5$ ).

TP의 제거율은 30 mg/L의 Mg-Sericite의 양에서

21.95% 의 낮은 제거율을 나타내었으나, 50 mg/L에서 75.61% 그리고 100 mg/L에서 87.8%의 제거율을 나타내었다. 100 mg/L의 Mg-Sericite양에서는 제거율의 변화가 없었다. Alhamad 등 (2005)은 염색공장폐수에서 Alum, FeCl<sub>3</sub> 그리고 PAC 의 응집제를 각각 150 mg/L 사용하여 69.2%, 53.8% 그리고 69.2%의 낮은 TP 제거율을 보고하였다. 본 실험결과 염색공장폐수에서 1 mg/L의 TP (초기농도 8.20 mg/L)를 Mg-Sericite 응집제를 이용하여 87.80% 제거하기 위해서는 0.16 mg/L의 Mg-Sericite의 양이 필요했다.

기존의 응집제를 이용한 하폐수처리는 철염 혹은 알루미늄염의 응집제를 단독으로 사용하거나, 응집보조제를 사용하거나 또는 전자선을 조사한 후 금속염을 단독으로 사용하여 왔다. 철염을 응집제로 사용하는 경우 폐수중의 유기물에 대한 제거효과는 비교적 높은 편이나, 처리 후 잔류 철염에 의해 폐수가 착색되는 문제가 있다 (Lee and Tiwari, 2012). 이와 같은 문제는 우선 법규상의 규제 문제도 있지만, 처리 후의 폐수를 재활용하고자 하는 경우 추가적으로 재처리의 비용이 사용된다. 또한, 알루미늄염을 응집제로 사용하는 경우는 처리 후 폐수의 색도가 양호하고, 후 공정에서 pH를 중성으로 맞추기 위한 화학 약품의 사용량을 줄일 수 있으나, 유기물에 대한 제거효율은 낮다(Rong 등, 2014). 이러한 무기 응집제는 하폐수의 양이 많은 경우 응집효율이 낮아 다량의 응집제를 투여해야하고, 재처리의 문제와 높은 부식성을 가지고 있다. Cationic poly acryl amide, cationic starch 및 chitosan 등의 유기 응집제는 독성이 낮고 생분해가 높은 반면 키토산의 가격은 10 \$/kg, 전분은 1~3 \$/kg로 비용이 다(Choi, 2015). 그러나 본 연구에서 사용한 Mg-Sericite 응집제는 약 0.18 \$/kg 으로 비용이 저렴하고 환경 친화적이다. Mg-Sericite 응집제는 물리-화학적 응집형태로 작은 콜로이드 입자까지 응집처리 할 수 있다. 이는 화학적인 응집보다는 반 데르 발스 힘(van der Waals force)에 의한 물리적인 흡착이 더 크게 작용하기 때문이다. Mg-Sericite 응집제는 기존의 응집제와 비교하여 적은 양으로 고효율의 처리를 할 수 있으며 가격이 저렴하고 하폐수를 오염시키지 않아 하폐수의 처리비용을 절감할 수 있다.

#### 4. 결론

Sericite를 MgCl<sub>2</sub>로 개질한 Mg-Sericite 응집제를 이용하여 염색공장폐수를 처리한 결과 색도와 SS는 100 mg/L Mg-Sericite의 양에서 각각 99.14%와 98.95% 높은 제거율을 나타내었으며, COD와 BOD는 300 mg/L의 Mg-Sericite에서 각각 99.12%와 98.16%의 높은 제거율을 나타내었으며, 500 mg/L에서 99.42%와 98.69%의 제거율을 나타내어 300 mg/L와 500 mg/L의 제거율의 차이는 적었다. TN 은 50 mg/L에서 92.00%, TP 는 100 mg/L의 Mg-Sericite의 양에서 87.80%의 제거율을 나타내었다. 염색공장폐수에서 BOD (98.16~98.69%), COD (99.12~99.42%), TN (92.00%) 그리고 TP (87.80%)를 1 mg/L 제거하는데 필요한 Mg-Sericite의 양은 각각 0.79~1.31, 0.22~0.37, 0.5 그리고 0.16 mg/L였다. Mg-Sericite 응집제는 적은 양으로 고효율의 응집효과를 나타내어 고농도의 폐수처리에 사용할 수 있으며 처리비용을 절감할 수 있다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국연구재단의 여성과학자 지원사업(2013 006899)으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

#### REFERENCE

- Abidi, N., Errais, E., Duplay, J., Berez, A., Jrad, A., Schäfer, G., Ghazi, M., Semhi, K., Trabelsi-Ayadi, M., 2015, Treatment of dye-containing effluent by natural clay, *J. Cleaner Prod.*, 86, 432-440.
- Alhamad, A. L., Ismail, S., Bhatia, S., 2005, Optimization of coagulation-flocculation process for plam oil mill effluent using response surface methodology, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 2828-2834.
- Amuda, O. S., Alade, A., 2006, Coagulation/flocculation process in the treatment of abattoir wastewater, *Desalination*, 196, 22 - 31.
- APHA, 2012, Standard methods for the examination of water and waste water, 22th ed. American Public Health Association Publ., Wachington, D.C.
- Blanco, J., Torrades, F., Morón, M., Brouta-Agnésa, M., García-Montaño, J., 2014, Photo-Fenton and sequencing batch reactor coupled to photo-Fenton processes

- for textile wastewater reclamation: Feasibility of reuse in dyeing processes, *Chemical Eng. J.*, 240, 469-475.
- Chen, T., Gao, B., Yue, Q., 2010, Effect of dosing method and pH on color removal performance and floc aggregation of polyferric chloride-polyamine dual-coagulant in synthetic dyeing wastewater treatment, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 355(1-3), 121-129.
- Choi, H. J., 2015, Effect of Mg-Sericite flocculant for treatment of brewery wastewater, *Appl. Clay Sci.*, 115, 145-149.
- Guo, X., Yao, Y., Yin, G., Kang, Y., Luo, Y., Zhuo, L., 2008, Preparation of decolorizing ceramsites for printing and dyeing wastewater with acid and base treated clay, *Appl. Clay Sci.*, 40(1-4), 20-26.
- Hadjltaief, H. B., Costa, P. D., Beaunier, P., Gálvez, M. E., Zina, M. B., 2014, Fe-clay-plate as a heterogeneous catalyst in photo-Fenton oxidation of phenol as probe molecule for water treatment, *Appl. Clay Sci.*, 91 - 92, 46-54.
- Ismail, I. M., Fawzy, A. S., Abdel-Monem, N. M., Mahmoud, Mohamed A., El-Halwany, M. A., 2012, Combined coagulation flocculation pre treatment unit for municipal wastewater, *J. Adv. Res.*, 3, 331 - 336.
- Kyzas, G. Z., Kostoglou, M., Vassiliou, A. A., Lazaridis, N. K., 2011, Treatment of real effluents from dyeing reactor: Experimental and modeling approach by adsorption onto chitosan, *Chemical Eng. J.*, 168(2), 577-585.
- Lee, S. M., Tiwari, D., 2012, Organo and inorgano-organo-modified clays in the remediation of aqueous solutions: An overview, *Appl. Clay Sci.*, 59-60, 84-102.
- Lee, Y. C., Park, W. K., Yang, J. W., 2011, Removal of anionic metals by amino-organoclay for water treatment, *J. Hazard. Mat.*, 190, 652-658.
- Li, Z., Chang, P. H., Jiang, W. T., Jean, J. S., Hong, H., 2011, Mechanism of methylene blue removal from water by swelling clays, *Chemical Eng. J.*, 168(3), 1193-1200.
- Lin, P. J., Yang, M. C., Li, Y. L., Chen, J. H., 2015, Prevention of surfactant wetting with agarose hydrogel layer for direct contact membrane distillation used in dyeing wastewater treatment, *J. Membrane Sci.*, 475, 511-520.
- Lotito, A. M., Fratino, U., Mancini, A., Bergna, G., Iaconi, C. D., 2012, Effective aerobic granular sludge treatment of a real dyeing textile wastewater, *International Biodeterioration Biodegradation*, 69, 62-68.
- Lu, K., Zhang, X. L., Zhao, Y. L., Wu, Z. L., 2010, Removal of color from textile dyeing wastewater by foam separation, *J. Hazard. Mat.*, 182(1-3), 928-932.
- Ministry of Environment, 2013, *Environmental Statistics Yearbook*, 26.
- Moghaddam, S. S., Alavi Moghaddam, M. R., Arami, M., 2010, Coagulation/flocculation process for dye removal using sludge from water treatment plant: Optimization through response surface methodology, *J. Hazard. Mat.*, 175, 651 - 657.
- Rahman, A., Urabe, T., Kishimoto, N., 2013, Color removal of reactive production dyes by clay adsorbents, *Procedia Environ. Sci.*, 17, 270-278.
- Rodrigues, C. S. D., Madeira, L. M., Boaventura, R. A. R., 2014, Synthetic textile dyeing wastewater treatment by integration of advanced oxidation and biological processes - Performance analysis with costs reduction, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2(2), 1027-1039.
- Rong, H., Gao, B., Li, R., Wang, Y., Yue, Q., Li, Q., 2014, Effect of dose methods of a synthetic organic polymer and PFC on floc properties in dyeing wastewater coagulation process, *Chemical Eng. J.*, 243, 169-175.
- Sathian, S., Rajasimman, M., Rathnasabapathy, C. S., Karthikeyan, C., 2014, Performance evaluation of SBR for the treatment of dyeing wastewater by simultaneous biological and adsorption processes, *J. Water Process Eng.*, 4, 82-90.
- Soares, P. A., Batalha, M., Selene, M. A., Souza, G. U., Boaventura, R. A. R., Vilar, V. J. P., 2015, Enhancement of a solar photo-Fenton reaction with ferric-organic ligands for the treatment of acrylic-textile dyeing wastewater, *J. Environ. Manage.*, 152, 120-131.
- Yang, Q., Wang, J., Wang, H., Chen, X., Ren, S., Li, X., Xu, Y., Zhang, H., Li, X., 2012, Evolution of the microbial community in a full-scale printing and dyeing wastewater treatment system, *Bioresour. Technol.*, 117, 155-163.
- Yang, Z., Liu, X., Gao, B., Zhao, S., Wang, Y., Yue, Q., Li, Q., 2013, Flocculation kinetics and floc charac

- teristics of dye wastewater by polyferric chloride-poly-epichlorohydrin-dimethylamine composite flocculant, *Separation and Purification Technol.*, 118, 583-590.
- Ying, F., Gao, B. Y., Zhang, Y. F., Zhang, X. Y., Shi, N., 2011, Organic modifier of poly-silicic-ferric coagulant: Characterization, treatment of dyeing wastewater and floc change during coagulation, *Desalination*, 277 (1-3), 67-73.
- Wang, J. P., Chen, Y. Z., Wang, Y., Yuan, S. J., Yu, H. Q., 2011, Optimization of the coagulation-flocculation process for pulp mill wastewater treatment using a combination of uniform design and response surface methodology, *Water Res.*, 45 (17), 5633 - 5640.
- Wang, Y., Gao, B., Yue, Q., Wang, Y., 2011, Effect of viscosity, basicity and organic content of composite flocculant on the decolorization performance and mechanism for reactive dyeing wastewater, *J. Environ. Sci.*, 23(10), 1626-1633.
- Zhou, K., Zhang, Q., Wang, B., Liu, J., Wen, P., Gui, Z., Hu, Y., 2014, The integrated utilization of typical clays in removal of organic dyes and polymer nanocomposites, *J. Cleaner Prod.*, 81, 281-289.