

# 응집제를 이용한 염색 폐수 처리 방법

## 1. 서론

텍스타일 산업은 물 소비와 염료의 사용으로 인해 많은 양의 폐수를 배출하는 산업 중 하나이다. 염색 공정 후 대략 10 ~ 15 %의 염료가 폐수에 잔류하며, 1 ppm 이하의 염료가 폐수에 남아있어도 식별이 가능해 심미적인 측면에 좋지 않을 뿐만 아니라 수중 생물의 성장도 저해한다. 또한 대부분의 염료들은 나프탈렌이나 아릴 아민과 같은 방향족 화합물로 합성되었기 때문에 독성을 지니고 있다. 그러므로 환경을 위해 폐수에 잔존하는 염료를 제거하는 것이 중요하다.

폐수 처리 방법은 생물학적 또는 물리화학적 또는 고급산화법(advanced oxidation processes, AOPs) 등이 있다. 생물학적 처리 방법은 가장 간단하고 저렴한 방법으로 친환경적인 처리방법이나 효율성이 떨어지는 단점이 있으며, 고급산화법은 효율성이 높은 처리 방법이다. 그러나 이 대부분의 처리 방법은 효율성이 높지 않고 가격과 장소 측면에서 많은 단점이 있다.

응집제를 사용하게 되면 염료분자가 완전히 분해되기 때문에 독성을 지닌 중간체가 형성되지 않는다. 응집제 처리 공정은 FO산화법(Fenton's oxidation)과 COD(chemical oxidation demand) 환원법과 처리 방식이 유사하다. 응집제 처리법은 가격이 저렴하기 때문에 가장 많이 사용하는 방법 중 하나이다.

여러 학자들이 석회(lime), 백반(alum), 철 기반 염을 사용한 폐수처리법을 연구해왔다. 특히  $MgCl_2$ 는 염

기성 조건하에 반응성 염료를 제거할 수 있는 응집제이다.  $MgCl_2$ 를 이용한 원리는 마그네슘 이온( $Mg^{+2}$ )이 염기 조건에서 마그네슘 하이드록사이드(hydroxide)로 침전된다는 것이다. 이 침전물은 흡수할 수 있는 넓은 표면적을 가지고 있고 양이온성을 띄기 때문에 폐수 속에 있는 음이온 입자들을 잡아당긴다.

현재 철과 마그네슘 응집제의 효율성에 관한 연구가 많지 않다. 따라서 이 연구에서는  $MgCl_2$ 와  $FeSO_4$ 를 알칼리와 조합한 응집제의 염료 제거 효율성을 응집제의 사용량과 pH에 따라 비교하였다. 응집제 처리 폐수는 재사용했으며, 색차와 건뢰도 또한 평가하였다.

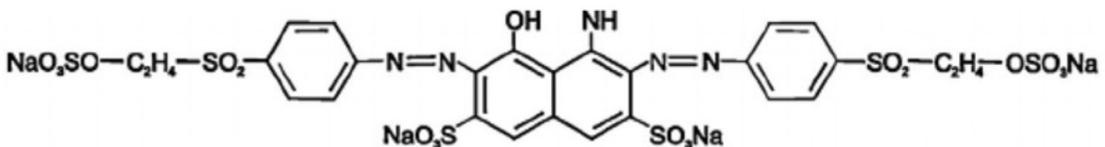
## 2. 실험

### (1) 시약

마그네슘 클로라이드,  $FeSO_4$ , NaOH,  $Ca(OH)_2$  등의 모든 시약은 추후 정제 없이 사용하였다. C.I Reactive Black 5 염료는 KIS-CO DYES-Korea에서 제공받았으며 구조는 <그림 1>과 같다. 표백면 5 g를 액비 1:10으로 사용했으며 염료 농도는 100 ppm으로 증류수를 사용하였다.

### (2) 응집제 사용방법

최적 사용량을 결정하기 위해 응집제  $MgCl_2$ 와  $FeSO_4$ 를 100 ~ 600 ppm 농도로 사용했다. 각 실험은 120 rpm으로 3분 동안 빠른 속도로 교반한 다음 50

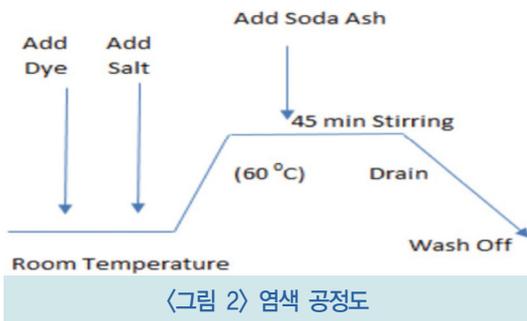


<그림 1> C.I. Reactive Black 5 염료의 구조

rpm으로 15분 동안 천천히 교반시켰다. 이 상태를 30분 동안 유지한 후 필터링으로 상층액을 분리했다. 모든 실험은 동일한 시료와 물을 사용하여 실험하였다.

**(3) 염색 및 수세 방법**

염색은 액비를 1:10으로 하여 망초 80 g/L과 소다회 20 g/L을 넣고 IR 염색기로 염색하였다. 모든 염색은 60 °C에서 45분간 진행하였으며 염색 조건은 <그림 2>와 같다. 염색 후 하나의 샘플은 수세하여 표준 샘플로 하였다. 남은 샘플은 응집제를 넣은 폐수와 함께 수세하였으며 대표적인 수세과정은 <표 1>과 같다. 폐수 처리 샘플은 표준 샘플과 색차와 건뢰도 비교 실험을 진행하였다.



<그림 2> 염색 공정도

<표 1> 수세 과정

단계	과정	온도 (°C)	시간 (min)
1	냉수세	25	5
2	중화	25	5
3	온수세	50	5
4	고온 수세	80	5
5	온수세	50	5
6	냉수세	25	5

각 샘플은 500 mL액에 직물 5 g 투입

**(4) 색 제거율 계산**

염료 농도는 UV-Visible spectrophotometer DR/4000 (Hach-USA)로 측정하였으며 색 제거율은 <공식 1>로 계산하였다.

$$E(\%) = (C_i - C_t/C_i) \times 100$$

(공식 1)

E(%)는 제거율, C는 미처리 샘플의 염료 농도, C<sub>t</sub>는 처리 샘플의 염료 농도이다.

**(5) 색차 및 염색건뢰도 분석**

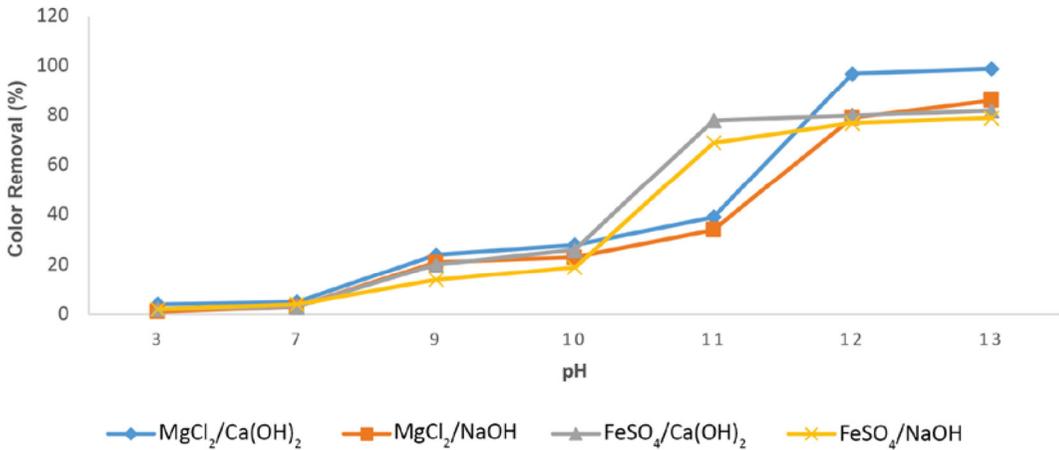
색차는 Spectraflash 600 PLUS-CT (Datacolor) spectrophotometer로 측정하였다. 염색건뢰도는 ISO 105-C06법으로 진행했으며, 모든 염색 샘플과 표준 샘플을 비교 분석하였다.

**3. 결과**

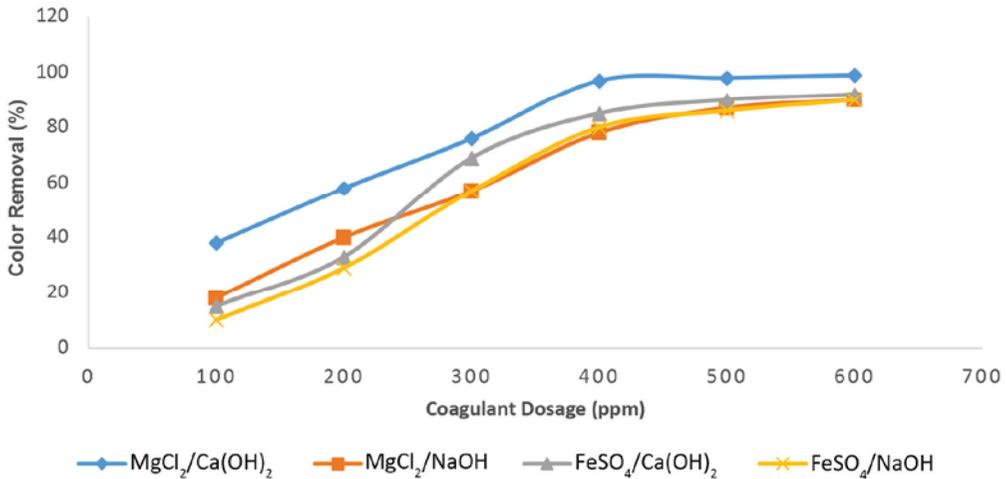
**(1) pH 변화에 따른 영향**

마그네슘과 철 기반 염에 의한 반응성 블랙 염료의 제거 속도는 pH에 큰 영향을 받았다. pH 변화는 화합물의 가수분해 정도와 금속 하이드록사이드 침전물의 형성에 영향을 준다. 그러므로 응집제를 사용하는 공정에서는 pH 조절에 주의해야 한다. <그림 3>에서와 같이 MgCl<sub>2</sub>와 FeSO<sub>4</sub>를 사용했을 때 pH가 3에서 12로 증가할수록 염료 제거율 또한 증가하였다. pH 12에서 MgCl<sub>2</sub>/Ca(OH)<sub>2</sub>의 염료 제거율은 약 97 %이다. 또한 여러 논문에서도 응집제 MgCl<sub>2</sub>의 최적 pH는 12라고 보고된 바 있다. 염기성 조건에서 마그네슘 이온은 불순물과 격렬하게 반응하여 마그네슘 하이드록사이드 침전물을 형성한다. pH 12에서 MgCl<sub>2</sub>/Ca(OH)<sub>2</sub>는 전기적인 중화와 흡입 두 가지 반응으로 염료를 제거한다.

같은 조건에서 응집제 FeSO<sub>4</sub>의 제거율은 85 %이고 FeSO<sub>4</sub>/NaOH와 MgCl<sub>2</sub>/NaOH의 제거율은 80 %이하로 계산되었다. pH 12이상에서는 모든 응집제의 제거율이 크게 상승하지 않았으며, 12이하에서는 오히려 제거율이 크게 감소하는 경향을 보였다. 이는 금속이온이 침전했기 때문으로 생각된다. 최적 pH에서 MgCl<sub>2</sub>/Ca(OH)<sub>2</sub>는 여러 응집제 중 가장 좋은 염료 제거 성능을 보였다.



〈그림 3〉 pH에 따른 4가지 응집제의 염료 제거율



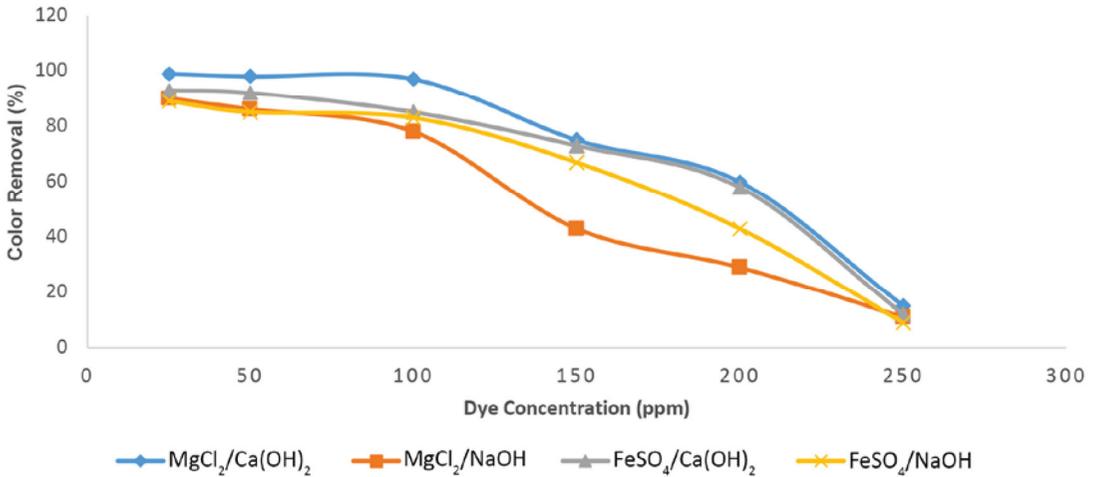
〈그림 4〉 응집제 사용량에 따른 4가지 응집제의 염료 제거율

## (2) 응집제 사용량

최적 사용량을 얻기 위해 응집제를 100 ~ 600 ppm 농도로 사용하였다. 응집제의 최적 사용량은 응집제의 종류와 최적 pH뿐만 아니라 알칼리에 따라 다르게 나타났다. 〈그림 4〉는 거의 모든 응집제-알칼리 조합에서 응집제의 사용량이 증가할수록 제거율 또한 증가하는 것을 보여준다. MgCl<sub>2</sub>는 Ca(OH)<sub>2</sub>로 최적 pH를 유지하면서 400 ppm 사용했을 때 블랙 염료 제거율은 약 97%로 측정되었다. FeSO<sub>4</sub>/Ca(OH)<sub>2</sub>와 FeSO<sub>4</sub>/NaOH도 400 ppm 사용하면 각각 85%와 80%이상의 제거

율을 보였다.

그러나 같은 농도에서 NaOH를 pH 조절제로 사용하면 제거율이 78%로 감소되었다. NaOH보다는 Ca(OH)<sub>2</sub>가 pH 조절제로서 더 좋은 효과를 보였으며, Ca(OH)<sub>2</sub>는 응집제의 역할에 도움을 줄 뿐만 아니라 색 감소에 영향을 주는 것으로 생각된다. 600 ppm에서 MgCl<sub>2</sub>/NaOH와 FeSO<sub>4</sub>/NaOH는 90% 이상의 제거율을 보였고 400 ppm이하에서는 모든 조합에서 낮은 제거율을 보였다.



〈그림 5〉 염료 농도에 따른 4가지 응집제의 염료 제거율

〈표 2〉 응집제 처리 후 색차

구분	응집제			
	MgCl <sub>2</sub> /Ca(OH) <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub> /NaOH	FeSO <sub>4</sub> /Ca(OH) <sub>2</sub>	FeSO <sub>4</sub> /NaOH
색차	0.51	1.14	1.75	0.96

(3) 염료 농도

〈그림 5〉는 응집제를 25 ~ 200 ppm 사용했을 때 염료 농도에 따른 색 제거효과를 나타낸 그림이다. 염료 농도 100 ppm에서는 응집제 모두 우수한 제거율을 보였으나 그 이상에서는 급격히 감소하는 경향을 보였다. MgCl<sub>2</sub>/Ca(OH)<sub>2</sub>는 염료 농도 100 ppm에서 제거율이 90% 이상이지만 200 ppm에서는 60%로 감소했

다. 이러한 경향은 염료 농도 250 ppm에서 뚜렷하게 관찰되었으며 모든 응집제가 같은 경향을 보였다. FeSO<sub>4</sub>/Ca(OH)<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>/NaOH, FeSO<sub>4</sub>/NaOH는 각각 대략 12, 11, 9%의 제거율을 달성했다. 이를 통해 염료의 농도가 높을수록 응집제가 더 많이 필요하다는 것을 확인할 수 있었다.

(4) 색차와 견뢰도

〈표 2〉는 4가지 응집제 처리 샘플의 색차를 보여주는 표이다. MgCl<sub>2</sub>/Ca(OH)<sub>2</sub>와 FeSO<sub>4</sub>/NaOH의 색차는 1.0이하로 상업적으로 사용이 가능한 것으로 생각된다. MgCl<sub>2</sub>/NaOH와 FeSO<sub>4</sub>/Ca(OH)<sub>2</sub>는 각각 1.14, 1.75의 색차를 보였다.

〈표 3〉 세탁견뢰도

C.I Reactive Black 5 Dye	염색 type	Multi-Fiber 오염 등급					
		Acetate	Cotton	Nylon	Polyester	Acrylic	Wool
MgCl <sub>2</sub> /Ca(OH) <sub>2</sub>	Reference	5	5	5	5	5	4.5
	Sample	5	5	5	5	5	4.5
MgCl <sub>2</sub> /NaOH	Reference	4.5	3	5	4.5	5	4.5
	Sample	4.5	3	4	5	4.5	4.5
FeSO <sub>4</sub> /Ca(OH) <sub>2</sub>	Reference	4.5	3	4.5	5	5	4.5
	Sample	4.5	3	4	4	5	4.5
FeSO <sub>4</sub> /NaOH	Reference	5	4.5	5	5	5	4.5
	Sample	5	4.5	4.5	4.5	5	4.5

〈표 3〉은 모든 처리 시료의 견뢰도를 나타내었다. 응집제 처리 시료의 견뢰도는 4.5 ~ 5.0으로 우수한 견뢰도를 보였다. 우수한 견뢰도를 통해 응집제를 처리한 폐수를 재사용할 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결론

이 연구에서는 반응성 블랙 염료를 제거하기 위해 응집제를 이용한 폐수 처리에 관한 연구를 진행하였다. 실험 결과 pH 12에서 응집제가 가장 좋은 제거율을 보인다는 것을 확인할 수 있었다.  $MgCl_2$ 는  $Ca(OH)_2$ 를 pH 조절제로 사용하면  $FeSO_4$ 보다 더 좋은 응집 성능

을 보였다. 색차는 1.0이하이고 세탁견뢰도 또한 우수한 등급으로 평가되었다. 응집제를 처리한 폐수의 재사용은 수세 비용을 절감할 수 있을 뿐만 아니라 오염도 감소시킬 수 있다.

$MgCl_2$ 를 이용한 폐수 처리를 통해 응집제가 염료 제거에 큰 효과를 준다는 것을 확인할 수 있었다. 이 방법은 수세기 사용하는 물의 사용을 줄일 수 있어 결론적으로 전체 공정 중 물의 소비와 에너지 사용량을 절약할 수 있다. 추후에는 반응성 염료뿐만 아니라 다른 유기염료, 가공제, 염, 계면활성제 등도 제거할 수 있는 처리 방법에 관한 연구를 진행할 예정이다.

AATCC(Vol. 5, No 5, 2018)