

산업 용수로부터의 색소성분 제거에 관한 고찰

- 종합 폐수처리장의 예 -

1. 서 론

직물, 제지, 피혁 및 식품공장들로부터 배출되는 폐수는 합성염료를 함유하고 있는 경우가 많다.

대개의 경우, 이들 폐수는 공장지역내에 있는 완충탱크로 모아지고 그곳에서 중화된 후 하수구를 통하여 종합폐수처리장으로 서서히 배출된다.

이 폐수처리장에서 물리-화학적 처리와 생물학적인 처리를 받은 후, 이들 폐수는 하류쪽으로 배출된다.

착색된 폐수는 폐수처리장에서 다른 폐수와 혼합되어 희석되거나 3단계의 정화처리를 받지만, 폐수처리장에서 배출되는 물은 하류에서 눈에 띄게 상당한 염료가 포함되어 있음을 알 수 있는 경우가 많다.

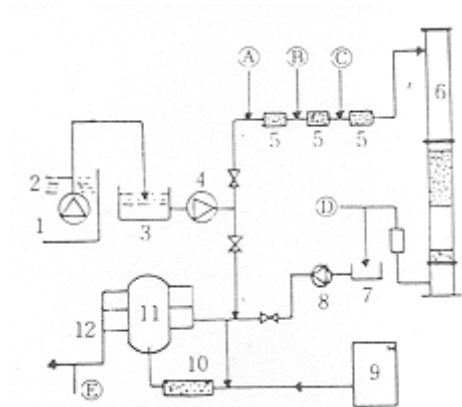
이 글은 폐수처리장으로부터 배출되는 그러한 하수로부터 색소성분을 제거하기 위하여 실험실적으로 연구한 결과를 제보하고자 한다.

특히 여기서는 직접염료라던가, 반응성염료, 혹은 배트염료와 같은 어떤 특수한 염료나 염료군을 제거하거나 파괴하는 문제가 아니라, 그보다는 종합폐수처리장에서의 3단계에 걸쳐 폐수처리공정에서도 제거되지 않고 처리장의 하수구를 통하여 배출되는 하수속에 있는 잔류염료를 제거하는 방법을 소개한다.

이러한 잔류염료들은 그 화학적 구조나 색상에 있어서 서로 다를 수도 있다.

네 가지의 처리방법이 연구되었다.

1. 오존처리 방법
2. 응결 / 여과 방법
3. 응결 / 여과 + 후-오존처리 방법
4. 수산화칼슘을 사용한 알칼리화 + 응결 / 침전 방법



<그림 1> 시험의 처리공정도

- | | |
|-------------|-------------|
| 1: 침전 탱크 | 2: 폐수 펌프 |
| 3: 중간 저수탱크 | 4: 펌프 |
| 5: 정적 혼합장치 | 6: 필터 |
| 7: 여과수 저장탱크 | 8: 펌프 |
| 9: 오존 발생장치 | 10: 정적 혼합장치 |
| 11: 오존 접촉컬럼 | 12: 처리수 |
- A: 계량장치 – product 1
 B: 계량장치 – product 2
 C: 계량장치 – product 3
 D: 연속적인 폐수의 색측정
 E: 연속적인 폐수의 색측정

2. 실험적 시설(pilot plant)의 대략적 설명

그림 1은 4가지 처리방법 중 처음 세가지의 처리방법을 시험하기 위하여 이용된 시험적 시설의 처리공정도이다.

이 시험공장은 다음의 장치들로 이루어져 있다.

- 종합 폐수처리장의 최종 침전탱크로의 흡입장
- 제 1차 폐수펌프
- 중간 저수탱크
- 제 2차 폐수펌프
- 화학약품용 저장탱크 및 계량펌프가 설치되어 있는 세개의 계량장치(A, B, C)와 정적혼합장치(static mixing tract)

따라서 응결제와 두 종류의 보조 응결제를 폐수에 첨가하고 그들을 서로 혼합할 수 있다.

정적 혼합장치는 이들을 신속하게 혼합할 수 있게 해주며 양호한 속도 구배를 얻게 한다.

- 분류층과 상부에 반응실이 설치되어 있는 2단 필터

따라서 $\bar{G} \cdot t$ 값(속도구배 $\times$ 시간)을 적당히 조절함으로써 여러가지로 반응시간을 변화시킬 수가 있다.

필터의 상부층은 높이가 70cm이며 1.5~2.0mm의 경석알맹이로 채워져 있고, 하부층은 높이가 60cm이고 0.7~1.2mm의 날알크기만한 석영모래로 채워져 있다.

- 여과수 저장통
- 여과수 펌프
- 최대 50g/m³의 오존처리를 가능케 하는 오존 발생장치
- 오존을 도입하기 위한 가스 / 액 혼합장치
- 다양한 반응속도에 대처하는 오존 접촉컬럼
- 처리수 파이프

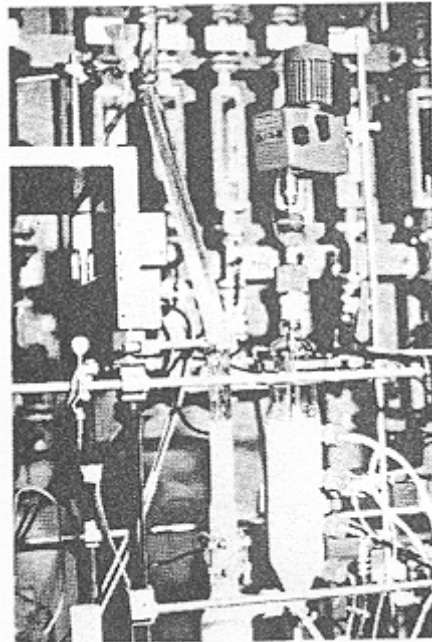
또한 이 시험적 시설에는 여과수나 오존처리수의 색을 연속적으로 측정할 수 있는 연속 색측정장치(D, E)가 설치되어 있다.

이러한 목적으로 분광광도계가 사용되며 이곳에서 여러 파장에서의 물의 빛-흡수계수치가 측정된다.

수산화칼슘을 사용한 알칼리화 처리를 하기 위하여 두가지의 응결 / 침전 장치가 사용됐다.

- 술저회사의 시험용 경사튜브침전기
- 술저회사의 공장용 경사튜브침전기

그림 2는 실험실에서의 시험용 장치를 보여주는 사진이다.



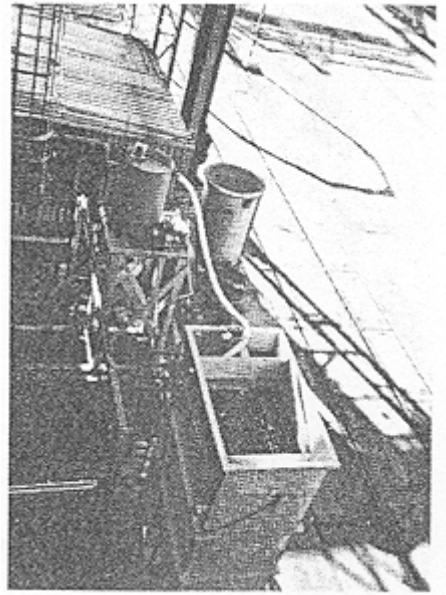
<그림 2> 수산화칼슘을 이용한 실험실용 알칼리화 장치

교반기를 갖춘 반응용기, 약제투입구 및 계량 펌프들이 그림의 오른쪽 부분에 나타나있고 경사튜브침전기가 내장된 농축 탱크를 갖춘 침전장치가 그림 왼쪽부분에 나타나 있다.

폐수는 위로부터 반응용기속으로 보내진다.

날개가 여러 개 달린 속도가변형 교반기에 의하여 에너지는 다양하게 공

급된다.



<그림 3> 수산화칼슘을 사용한 알칼리화 장치-시험공장용

그림 3과 같은 시험공장은 아래와 같은 부분들로 구성되어 있다.

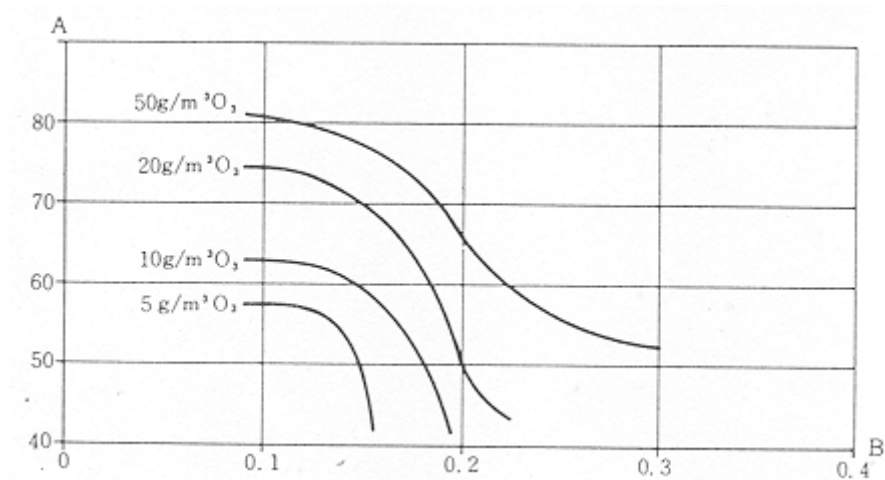
- 저장고
- 교반기를 갖춘 응결제 첨가물 저장탱크
- 교반기를 갖춘 보조 응결제 첨가물 저장탱크
- 경사튜브 침전장치를 갖춘 침전부

물론 이런 시험공장에도 연속 색측정장치가 장치되어 있다.

3. 연구결과

가. 오존 처리방법

그림 4는 장기간에 걸친 실험에서 평균결과치로 표시된 도표이다.



<그림 4> 폐수의 빛-흡수계수치와 오존의 사용량을 함수로 한 탈색률

폐수 : 종합폐수처리장의 최종침전 탱크로부터의 배출수

A : 탈색률(%)

B : 폐수의 빛-흡수계수치

오존사용량에 따른 폐수의 빛-흡수계수치로 표시된 탈색률이나 폐수의 질의 변화를 명확히 볼 수가 있다.

0.2~0.3 정도의 빛-흡수계수치를 갖는 미처리 폐수가 오존의 사용에 의하여 50~60%까지의 탈색률을 얻을 수 있다. 그러나 이러한 결과를 얻기 위해서는 50g/m³의 오존을 필요로 하는데 이것은 경제적으로 적당치 못하다.

폐수의 빛-흡수계수치가 0.15이하인 경우에는 좀더 적은 양의 오존을 사용하더라도 거의 깨끗한 물을 얻을 수 있다.

나. 응결 / 여과 방법

실험실에서의 예비실험결과, 알루미늄이나 철의 3가염을 주성분으로 하는 주응결제를 사용한 응결/여과 방법으로는 충분할 정도의 색소 제거효과를 얻지 못하는 것으로 나타났다.

D-mannuronic acid polymer나 폴리아크릴 유도체와 같은 일반적인 형태의 보

조 응결제를 추후에 계속 첨가하는 것은 탈색률을 증가시켜 주었지만, 전체적인 효과는 여전히 불충분하였다.

시안아미드 유도체와 몇몇 종류의 양이온-수용성 조제를 사용함으로써 탈색률에 있어서 뚜렷한 증가를 가져왔다.

Colfloc 3915(Ciba-Geigy AG)는 가장 높은 색소 제거효과를 보여주었다.

그럼에도 불구하고, 탈색률의 괄목할 만한 증가는 역시 Levogen HW, Levogen FW-N 그리고 Levogen WW(Bayer AG)나 Sandofix WE와 Sandofix TPS(Sandoz)를 사용함으로써 얻을 수 있었다.

표 1은 이들 시험의 결과를 보여주고 있다.

<표 1>

A			B	C
Colfloc 3915	Levogen	Sandofix	g Fe/m ³	%
2			2	75
4			2	85
5			2	86
6			2	90
	6 (LE)		2	24
	6 (BF)		2	78
	6 (HW)		2	80
	6 (FWN)		2	80
	6 (WW)		2	81
		6 (WE)	2	69
		6 (TPS)	2	79

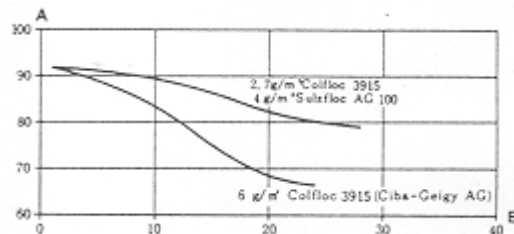
A : 탈색제, B: 응결제, C : 탈색률

이러한 약제들은 6g/m³의 농도하에서 90%까지의 탈색률을 얻을 수 있었다. 사용되는 약제의 비용을 감소시키려는 Sulzer사의 노력은 Sulzfloc AG100이

시험되었을 때에는 성공하지를 못하였다.

이 약제는 X선상으로 볼 때 특수한 구조를 갖는 실리콘의 무기복합물이고 철의 3가염이나, 예를 들어서 Colfloc 3915(Ciba-Geigy AG)와 같은 약제와 함께 사용할 경우에는 응결/여과장치를 사용한 폐수로부터 색소를 제거하는데 아주 훌륭한 성능을 발휘케 하는 콜로이드의 화학적 성질을 갖추고 있다.

그림 5는 응결/여과 방법에 의한 탈색율을 폐수가 필터를 통과하는 시간과 이때 투입된 약제물을 함수로 하여 나타내었다.



<그림 5> 응결 / 여과 방법에서 폐수가 필터를 통과하는 시간과

첨가약제의 양을 함수로 한 탈색율

폐수 : 폐수처리장의 최종 침전 탱크로부터의 배출수

응결제 : $2\text{gFe}^{+++}/\text{m}^3$

A : 탈색율(%)

B : 폐수의 필터 통과시간(h)

이 그림으로부터 응결제($2\text{gFe}^{+++}/\text{m}^3$)와 Colfloc 3915($6\text{g}/\text{m}^3$)를 첨가함으로써 우수한 탈색율을 얻을 수 있다는 사실을 알 수 있다.

이러한 성능은 Colfloc의 투입량을 $2.7\text{g}/\text{m}^3$ 로 줄이는 반면에 Sulzfloc AG100을 $4\text{g}/\text{m}^3$ 정도 추가로 투입함으로써 더욱 증가시킬 수가 있었다.

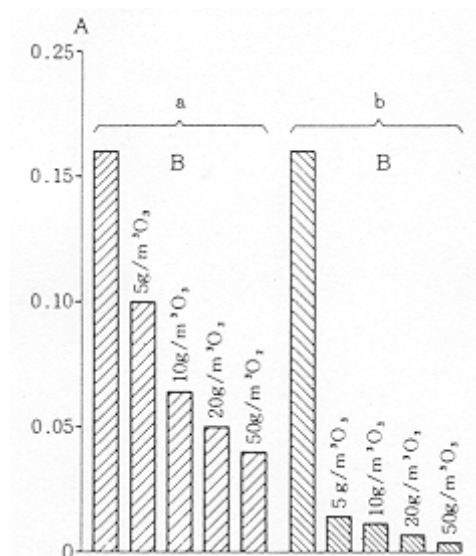
이러한 부화방법의 탈색율은 필터에 축적되는 찌꺼기(sludge)의 양이 증가함에 따라서 다소 감소하게 된다.

또한 여과된 물에 항상 노란색의 옅은 기미가 나타난다는 사실도 주목해야 한다.

다. 응결 / 여과 + 후-오존처리 방법

응결/여과 방법이 전체적으로 매우 높은 정화효과를 나타낸다는 사실은 잘 알려져 있다.

따라서 응결/여과 방법은 폐수로부터 색소성분을 제거 할 뿐만이 아니라 폐수 속에 포함되어 있는 여러가지 물질들 예를 들면 부유물질, 인, 유기화합물, 미생물 등과 같은 물질의 농도를 감소시켜준다.



<그림 6> 다음의 각 처리방법후에 첨가되는 오존량을 함수로 한

폐수의 빛- 흡수계수치의 감소율

a: 오존처리방법

b: 응결 / 여과+오존처리방법

A: 빛-흡수계수치

B: 폐수

따라서 후-오존처리과정에서는 아주 적은 오존소비량으로 상당히 깨끗하게 된 폐수를 처리하게 된다.

색소제거 측면으로 볼 때 이것은 오존의 강력한 산화작용으로 보여진다.

스위스의 Uster 종합폐수처리장에서는 응결/여과 후에 90%에 달하는 호기성 박테리아의 제거율이 기록되었다.

1g/m³의 오존사용량으로도 매우 강력한 살균효과를 얻는 데에 충분하였다.

그러나 이러한 농도의 오존은 침전지로부터 배출되는 폐수를 처리하는 데에 사용했을 때에는 충분치 못한 살균력을 보여주었다.

폐수가 우선 응결/여과 방법으로 처리되었을 때에는 5g/m³ 정도의 오존을 사용하더라도 매우 낮은 빛-흡수계수치 즉, 매우 높은 탈색률이 얻어졌다.

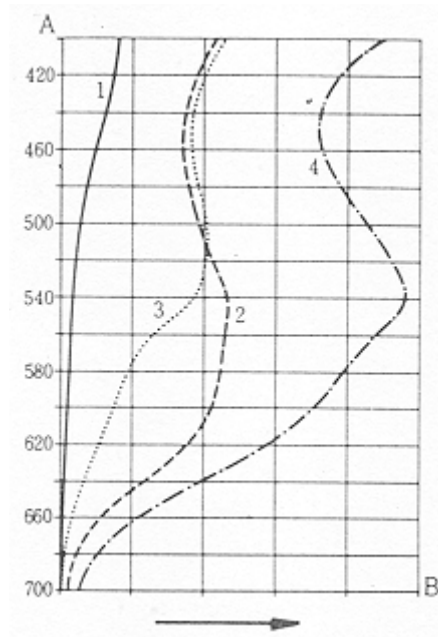
그 후에 오존처리를 함으로써 앞에서 언급되었던 여과수에 옅은 노란색을 띄게 되는 현상은 그 농도가 아주 미약해지거나 심지어는 그 현상이 아주 없어지기도 하였으나 간혹 배출수에 옅은 푸른색을 띄게 되는 현상이 있었다.

라. 수산화 칼슘을 사용한 알카리화+응결/침전 방법

종합폐수처리장으로부터 흘러나오는 배출수에 그대로 남아있는 염료들은 pH가 11.5정도가 될 때까지 수산화 칼슘을 사용하여 알카리화 처리를 한 후에 응결/침전 처리를 함으로써 거의 대부분 제거할 수가 있었다.

그림 7은 400nm~700nm사이의 파장에서 처리된 폐수와 처리되지 않은 폐수의 빛 흡수계수치를 나타내고 있다.

80%~96%의 탈색률이 얻어졌다.



<그림 7> 파장에 따른 빛-흡수계수치의 변화(대표적인 것의 예임)

A : 파장(nm)

B : 빛-흡수계수치→

1: FST 배출수-평균(처리)

2: FST 배출수-평균(미처리 폐수)

3: 저장탱크-평균(처리)

4: 저장탱크-평균(미처리폐수)

응결/침전과 중화처리 후에 폐수에는 단지 노란색의 얇은 기미만이 나타날 뿐이며, 그 농도는 이 물이 배출되게 될 하류의 색상에 눈에 필만한 변화를 전혀 나타내 주지 못할 정도였다.

이러한 폐수는 너무 높은 pH값을 갖고 있기 때문에 침전처리 후에 마지막 중화처리를 필요로 한다.

이것은 이산화탄소와 반응시켜 줌으로써 해결할 수 있었다.

이 방법을 경제적인 측면에서 더욱 매력적으로 사용하게 하기 위해서는 사용약제의 가격을 대폭적으로 낮춤으로써 가능하다.

즉, 이것은 침전되는 탄산칼슘을 회수하여 그것을 다시 재하소공정으로 투

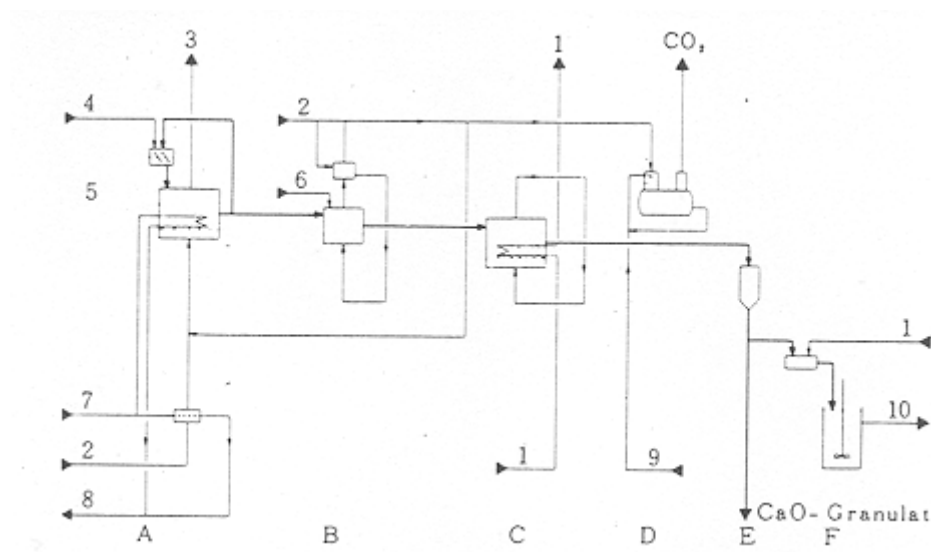
입하는 방법이다.

석회질의 찌꺼기를 처리하는 이 공정으로부터 생성되는 석회와 이산화탄소는 이러한 색소제거작업에 다시 사용된다.

Sulzer Escher Wyss사는 여러 종류의 찌꺼기에 대한 건조 및 분말화 작업에 다년간 경험을 갖고 있다.

소다를 사용하는 공장으로부터 배출되는 석회질의 찌꺼기를 하소하는 Sulzer Escher Wyss제 장치로서 그 작업용량이 건조분말 37ton/h에 달하는 하소장치가 약 2년간에 걸쳐서 가동중에 있다.

그림 8은 석회질의 찌꺼기를 하소하는 공정의 처리 공정도이다.



<그림 8> 석회질 찌꺼기의 재하소공정의 흐름

A: 분말화, 건조	1: 물	6: 코우크스
B: 단 소	2: 공 기	7: 스 팀
C: 냉 각	3: 배기공기	8: 응 축
D: flue 가스의 냉각	4: 찌꺼기	9: 새로운 물
E: 사일로	5: 물의 증발	10: 석회액
F: 비화		

이러한 공정으로부터 생산되는 이산화탄소는 정적 혼합장치가 부착된 혼합 장치에 의하여 침전처리를 거친 폐수 속으로 라인을 통하여 통과하게 된다.

이산화탄소를 이용한 중화처리의 장점은 아주 잘 알려져 있다.

석회분말로부터 제조된 수산화칼슘은 미처리 폐수와 반응탱크에서 접촉하게 된다.

석회질 찌꺼기를 이용한 이러한 처리는 폐기되는 찌꺼기량이 줄어들기 때문에 환경보호법과도 확실히 조화된다.

마. 추가된 성과

미처리된 폐수의 pH치를 2.9~8.0사이로 변화시키면서 20g/m³의 오존으로 처리했을 때 탈색률의 중요한 증가나 감소현상은 전혀 나타나지 않았다.

pH치가 낮을 경우에는, 폐수에서 나타나는 노란색의 옅은 기미의 농도가 짙어졌다.

오존처리는 폐수를 처리하는 데에 필요한 과망간산 칼륨의 소비량을 38%까지 감소시킨다.

오존 접촉컬럼 내에서의 폐수의 정체시간을 3~12분간 변화시킬 때의 효과도 역시 조사되었다.

탈색률과 유기물질의 분해도에 있어서는 실제적으로 아무런 변화도 없었다.

응결/여과+후-오존처리방법을 사용함으로써 과망간 칼륨의 소비량을 28%~51%로 감소시킬 수 있었다.

이러한 방법이 사용되었을 때 오존 접촉컬럼 내에서의 폐수의 정체시간이 미치는 영향은 산화 및 살균에 관한 한 더욱 크며 특히 오존사용량이 많을

경우에는 더욱 그러하다.

수산화칼륨을 사용한 알칼리화는 색소제거의 효과 외에도 부유물질, 인, 미생물, 카보네이트 경도, 중금속 등과 같은 물질에 대한 또다른 정화효과를 발휘한다.

4. 결 론

폐수정화장의 침전지로부터 배출되는 폐수를 오존으로 처리함으로써 섬유, 제지, 피혁 그리고 식품공장의 폐수가 폐수처리공장으로 흘러갔을 때까지도 여전히 남아있는 합성염료가 일부 파괴된다.

이러한 오존처리방법은 응결/여과의 방법으로 전처리를 함으로써 좀더 경제적이고 효과적으로 처리할 수가 있다.

주응결제의 효과는 특수한 유기 및 무기 보조응결제를 사용함으로써 크게 좋아졌다.

수산화칼륨을 사용한 알칼리화 방법은 효과적인 색소제거 및 정화방법이다.

이 방법은 하소공정과의 결합에 의하여 보다 효과적이면서도 환경학적으로도 유익하게끔 만들 수가 있다.