

## 분산성 염료의 제거를 위한 응집처리

<sup>1</sup>한명호 · 허만우\* · 박종득

경일대학교 공과대학 공업화학과

\*경일대학교 공과대학 섬유패션학과

(2002. 2. 16. 접수/2002. 3. 16. 채택)

## Chemical Precipitation Treatment for the Disperse Dyes Removal

<sup>1</sup>Myung Ho Han, Man Woo Huh, and Jong Duk Park

*Dept. of Industrial Chemistry, Kyungil University, Kyungsan, Korea*

*\*Dept. of Textile & Fashion Technology, Kyungil University, Kyungsan, Korea*

(Received February 16, 2002/Accepted March 16, 2002)

**Abstract**—In order to remove the pollutants effectively in the dye wastewater by chemical precipitation process, coagulation and flocculation test were carried out using several coagulants on various reaction conditions. It was found that the Ferrous sulfate was the most effective coagulant for the removal of disperse dye(B79), and we could get the best result for the removal of disperse dye(B56) in the aspects of TOC removal efficiency and sludge yield. When the Ferrous sulfate dosage was 800mg/ℓ, the sludge settling velocity was very fast(SV<sub>30</sub>=4%), and the color was effectively removed in the disperse dye(B79) solution. Although the color removal was ineffective when the Alum was used as a coagulant, the sludge yield was decreased in comparison with the Ferrous sulfate or the Ferric sulfate was used in the disperse dye(B56) solution. The general color removal effect for the disperse dye(B56 and B79) solutions, the Ferric sulfate was more proper coagulant than the Alum. It was showed that TOC removal was improved 5% and over by the addition of Calcium hydroxide, and 30 mg/ℓ of sludge yield was decreased(B79). When Alum or Ferric sulfate was used as a coagulant, pH condition for most effective color removal was 5 in B56 solution. In case of Ferrous sulfate as a coagulant, most effective pH condition for color removal was 9. When Ferric sulfate or Ferrous sulfate was used as a coagulant, pH condition for most effective color removal was 9 in B79 solution.

**Keywords** : *disperse dyes, chemical precipitation, coagulant, ferrous sulfate, color removal.*

### 1. 서 론

심각한 환경오염으로 대두되는 수질오염은 대부분이 가정폐수 및 공장폐수들로서 염색공정에서

배출되는 악성폐수인 염색폐수는 그 성상이 다양하고 생물학적 난분해성 유기오염물질을 다량 함유하고 있기 때문에 완벽한 처리를 하기가 어렵다. 그래서 염색폐수의 처리에 관한 연구는 오래전부터 한국과 일본을 중심으로 많은 연구가 수행되어져 왔다<sup>1-5)</sup>.

염색폐수중의 유기오염성분을 처리하는 주 공

<sup>1</sup>Corresponding author. Tel : +82-53-850-7186 ; Fax : +82-53-851-9523 ; e-mail : mhhan@kiu.ac.kr

정으로는 크게 활성탄 흡착, 오존산화, 응집공정 등의 물리화학적 처리공정과 활성오니공정 및 생물막 공정과 같은 생물학적 처리공정으로 대별된다<sup>6-9)</sup>. 응집침전 공정은 여러 가지 수처리 단위공정 중 오염물질들의 제거효율 면에서 상당한 비중을 차지하고 있는 것으로 나타났다. 이러한 응집공정은 물리·화학적 작용으로 이루어지는데, 이것은 급속혼합과 완속혼합을 통하여 flocc들을 형성시킨 후, 침전을 통해 여러 가지 수중 오염물질들을 제거하는 공정으로 이루어진다. 이런 응집공정을 최적화하기 위해서는 응집제 종류, pH, 슬러지 발생률, 슬러지 침강성(SV<sub>30</sub>), 수온 등 여러 가지 인자들에 의해 좌우될 수 있다<sup>1)</sup>.

응집처리 공정에서는 응집을 보다 효과적으로 실행하기 위하여 응집제를 사용하는데, 응집제는 슬러지의 원인인 미세한 현탁입자를 물로부터 효율적으로 분리하는데 사용되는 시약으로서, 수중의 미세한 입자를 제거하기 위해 황산알루미늄(Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O)이 사용되기 시작한 것은 1885년 미국 New Jersey주의 Somerville 정수장이 건설되어 대량의 물을 능률적으로 정화하기 위해 적용하기 시작한 것으로 그 후 현재까지 적용되고 있다.

응집제는 무기염계와 합성고분자의 두 종류로 크게 분류하여, 이들을 각각 응집제(Coagulant)와 응결제(Flocculant)로 호칭된다. 즉, 응집제는 입자를 응결하여 flocc를 형성시키는데, 이때 사용되는 약품으로서 일반적으로 알루미늄계(Alum, PAC, PAS, PASS)와 철염계(FeSO<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>) 응집제를 의미하며, 응결제는 이들 응집제를 이용하여 형성된 flocc의 결합을 강하게 하고, 침강성(SV<sub>30</sub>)을 향상시켜 응집 처리효율을 증대시키는 고분자응집제를 의미한다<sup>10)</sup>.

현재 용수처리에서는 주로 황산알루미늄이 많이 쓰이고, 폐수처리에서는 황산알루미늄, 황산제1철, 황산제2철 등이 사용되고 있다. 황산알루미늄을 단독으로 사용하여 생성된 flocc는 비교적 쉽게 파괴되는 반면, 보조 응집제인 소석회를 사용할 경우 pH 조절뿐만 아니라 flocc를 보다 단단하게 하여 침강성(SV<sub>30</sub>)을 향상시킬 수 있다<sup>11)</sup>. 응집공정은 pH와 응집제 주입량 뿐만 아니라 온도, 알칼리도, 급속교반 속도, 급속교반 시간, 완속교반 시간 및 속도, 탁도, 유기물 농도, 이온강도 등에 의해서도 제거효율이 달라진다고 보고되고 있다<sup>12,13)</sup>. 일반적으로 생물학적 처리가 어려운 COD 성분은

화학적으로 처리한 후 그 처리수를 생물학적 처리공정에 의해 처리하는 것이 효과적이다. 1차적으로 화학적 처리를 완벽하게 할 수 있다면 후처리 공정인 생물학적 처리공정에 유입이 되는 부하를 삭감시킬 수 있을 뿐 아니라, 안정되고 효율적으로 폐수를 처리할 수 있어 방류수가 유입이 되는 공공수역의 수질오염을 막을 수 있다<sup>14)</sup>.

본 연구에서는 염색공정으로부터 배출되는 염색폐수의 생물학적 난분해성 오염성분인 수용액 중의 분산염료를 효과적으로 제거하기 위하여 화학적 응집처리공정에 의한 실험을 행하여 최적응집제를 선정하고, 제 조건에 따른 수질개선효과, 슬러지 발생률 등을 조사하여 최적처리조건을 구명함으로써 염색폐수 중 분산염료의 효율적 처리방안과 후처리 공정인 생물학적 처리공정에 유입되는 부하량의 삭감방안을 제시하고자 한다.

## 2. 실험

Fig. 1은 처리대상물질의 특성과 수처리 단위공정과의 관계를 나타낸 것이다.

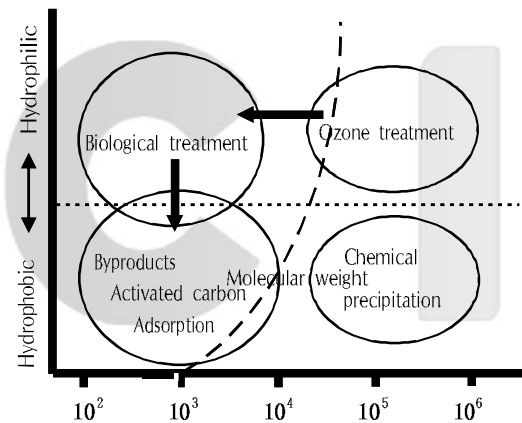


Fig. 1. Treatment characteristics of unit operation.

수중의 염료와 같이 분자량이 비교적 크고, 친수성이 강한 물질은 강한 산화력을 가진 오존을 이용하여 분해시키면 매우 좋은 처리효율을 얻을 수 있으며, 오존산화에 의하여 완벽히 분해되지 않고 잔류하는 저분자성 반응생성물은 생물학적 처리 또는 활성탄 흡착공정에 의하여 완벽하게 처리할 수 있고, 이러한 수처리 단위공정 중 화학적 응집공정은 처리대상 물질의 특성이 소수성이고, 비교적 분자량이 큰 고분자 물질을 처리할 경우

효과적이라고 보고되고 있다.<sup>2)</sup>

## 2.1 재료 및 장치

본 실험에 사용된 응집제로는 Alum [ $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ](순도: 57% Junsei Chemical Co. 日本) 특급 시약을 사용하였고, 황산제1철 [ $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ](순도: 98% Junsei Chemical Co. 日本) 특급 시약을 사용하였으며, 황산제2철 [ $Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ ](순도: 60% Kanto Chemical Co. 日本) 특급 시약을 사용하였다. 보조 응집제로는  $Ca(OH)_2$  (순도: 95% Junsei Chemical Co. 日本) 1급시약을 사용하였다. 본 실험에 사용된 분산염료는 상용되는 C.I. Disperse Blue 56(이하 B56)과 C.I. Disperse Blue 79(이하 B79)를 사용하였다. 이들 염료의 특성은 Table 1.에 나타내었다. 일반적으로 분산염료는 Sulfonic acid( $-SO_3H$ )기를 갖지 않고, 유리된 염기성기인 Amino-azo, Amino-anthraquinone 화합물을 갖는 염료로서 Acetate, Polyamide, Polyester 등의 합성섬유에 사용되는 염료이다. 분산염료는 물에 용해되지 않는 불용성이므로 분산제 등을 사용하며, 이러한 물리적 특성으로 인하여 폐수에 함유되어 배출될 경우 콜로이드 상태로 존재하므로 화학적 응집·침전에 의하여 효율적 제거가 가능한 염료이다.<sup>15)</sup>

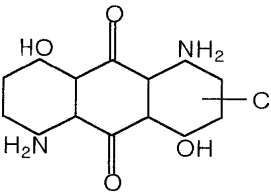
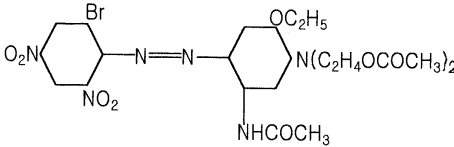
본 실험에서의 교반장치는 Jar tester를 사용하였고, 응집 및 교반 효율을 증대시키기 위하여 아크릴판으로 제작한 1ℓ용량의 사각형 응집반응기(10×10×10cm)를 이용하여 실험을 하였으며, TOC 제거율을 측정하기 위하여 Total Organic

Carbon Analyzer(Shimadzu, Model 5000A)를 사용하였고, 응집 처리후 처리수의 색도를 분석하기 위하여 UV - spectrophotometer(Shimadzu, Model 2201)를 사용하였으며, pH meter(Orion, Model 470A)를 이용하여 pH를 측정하였다.

## 2.2 실험 방법

본 실험에 사용된 분산염료는 B56(Blue color)과 B79(Blue color)를 각각 증류수에 용해시켜 100mg/ℓ로 조제하였다. Jar test조건으로는 실제 처리장과 동일한 조건을 위하여 투명아크릴로 제작한 1ℓ 용량의 장방형 반응조에서 실험을 행하였는데, 급속교반시 응집제 투여 후 paddle형 교반기의 회전수를 150RPM으로 하여 2분간 교반하였으며, 급속교반이 완료된 후, 완속 교반시에는 회전수를 40RPM으로 조정하고 필요시 보조 응집제를 투여하여 일정시간 반응시켰다. 응집반응시 수온은 20℃로 하였고, 응집반응이 종료된 후 1ℓ용량의 Mass cylinder에서 30분간 침강시켜 슬러지의 침강성( $SV_{30}$ )과 발생률을 조사하고 상등액을 GF/C 여과지로 여과한 후 처리수질을 분석하였다.  $COD_{Mn}$  측정은 환경오염공정시험법에 의하여 행하였으며, 슬러지의 침강성( $SV_{30}$ )을 조사하기 위한  $SV_{30}$ 은 응집처리한 슬러지 혼합폐수를 1ℓ용량의 Mass cylinder에서 30분간 침강시켜 침강된 슬러지가 차지하는 부피를 분율(%)로 나타낸 것이다. 슬러지 발생률은 응집처리한 슬러지 혼합폐수 100ml를 증발접시에 취하여 110℃의 건조기에서 건조시킨 후 잔류고형물의 농도를 측정하였다.<sup>16)</sup>

Table 1. Characteristics of dyes used in this experiment

Color index classification/ trade name	Chemical structure	Wavelength of maximum absorption $\lambda_{max}(nm)$	Molecular weight(g)
C.I. Disperse Blue 56 (이하 B56)		560.4	287.7
C.I. Disperse Blue 79 (이하 B79)		541.1	635.4

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 응집제의 특성

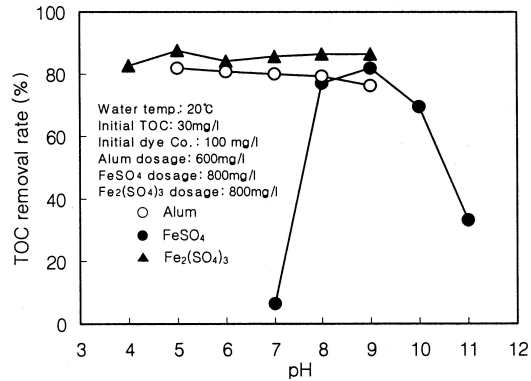
본 연구에 사용된 응집제의 특성을 보면 Alum은 가격이 비교적 저렴하고, 무독성이어서 대량투입이 가능하며, 응집슬러지는 부식성이나 자극성이 없고, 취급이 용이하며 철염과 같이 처리시설을 더럽히지 않아서 널리 이용이 되고 있고, 황산제1철은 녹반(Copperas)이라고도 하며, 생성된 floc의 침강속도가 빠르고, 알카리도가 높으며 탁도가 높은 물의 처리에 적합한 것으로 알려져 있다. 일반적인 응집반응에 적당한 pH는 8~11이다. 그러나 부식성이 강하므로 약품주입장치등의 재질에서 내약품성의 재질을 필요로 한다. 황산제2철은 보통 물에는 잘 녹지 않으며, 산성용액에서 용해하는 성질이 있으며, 염화제2철( $FeCl_2 \cdot nH_2O$ )과 유사한 반응특성을 갖고 있다. 장점으로서는 생성된 floc이 무겁고 침강성이 우수하며, 색도제거에 뛰어나다. 그러나, 황산제 철과 마찬가지로 부식성이 강하여 설비기계의 재질의 선정에 유의해야 하는 단점이 있다.<sup>17)</sup>

#### 3.2 최적 pH 선정

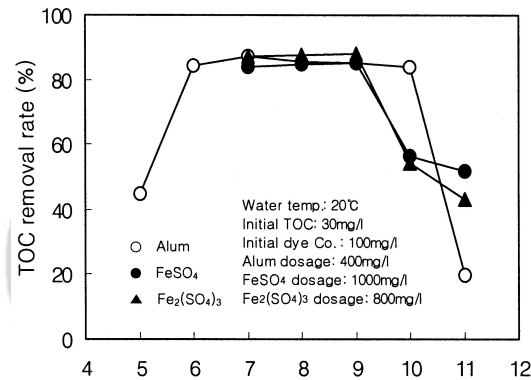
최적 pH의 선정은 응집공정 중 가장 중요한 parameter로서, 각 응집제를 일정량 투입하고 pH를 변화시켜 TOC 제거율, COD 제거율, SV<sub>30</sub>, 슬러지 발생률을 조사하였다.

먼저 각 응집제의 주입량을 고정시키고, pH 4~11 범위에서 TOC 제거율을 조사하여 Fig. 2(a,b)에 도시하였다. Fig. 2(a)는 분산염료 B56을 사용한 것으로서, 모든 응집제의 TOC 제거율은 아주 우수하였다. Alum의 주입량이 600mg/l일 때 pH 5에서 매우 우수한 TOC 제거율을 나타내었으며, 이때 TOC 제거율은 82%이었다. 황산제1철과 황산제2철의 주입량을 800mg/l로 하였을 때 황산제1철은 pH 9에서 TOC 제거율이 82%이었으며, 황산제2철을 주입한 경우는 pH 5에서 TOC 제거율이 88%로서, 이들 3종류의 응집제 중에서 TOC 제거율면에서 볼 때 가장 효과적인 것으로 나타났다. Fig. 2(b)는 분산염료 B79의 수용액을 사용한 경우를 도시한 것으로서, Alum의 주입량이 400mg/l일 때 pH 7에서 TOC 제거율이 87%이었고, 황산제1철의 주입량이 1000mg/l일 때 pH 9에서 TOC 제거율이 85%이었으며, 황산제2철의 주입량을 800mg/l로 하였을 때 pH 9에서 TOC 제거율은

88%로, 이들 응집제중 TOC 제거율이 가장 높은 것으로 나타났다. Alum은 통상 적용 pH범위가 5~7로 알려져 있으나, Fig. 2에 나타난 바와 같이 분산염료를 응집처리한 경우, 산성 및 알카리성에서도 비교적 TOC 제거율이 우수함을 알 수 있다.



(a)



(b)

Fig. 2. TOC removal rate with various pH using several coagulants((a)-B56, (b)-B79).

Fig. 3(a,b)은 각 응집제를 이용하여 분산염료 B56 및 B79를 pH 4~11 범위에서 처리할 경우, COD<sub>Mn</sub> 제거율을 조사하여 도시한 것이다. Fig. 3(a)의 경우는 Fig. 2(a)의 결과와 마찬가지로 Alum과 황산제2철은 약산성에서 COD<sub>Mn</sub> 제거율이 우수한 것으로 나타났고, 황산제1철은 약염기성에서 우수한 반면, 중성에서는 처리수의 색도가 제거되지 않아서 COD<sub>Mn</sub> 제거가 비효과적인 것으로 나타났다. Alum을 응집제로 이용한 경우는 600mg/l를 주입하였을 때 pH 5에서의 COD<sub>Mn</sub> 제거율은 73%로 비교적 우수한 것으로 나타났고

황산제1철의 주입량이 800mg/l일 때 pH 9에서의 COD<sub>Mn</sub> 제거율은 42%로 나타났으며, 황산제2철을 800mg/l 주입하였을 경우는 pH 5에서 COD<sub>Mn</sub> 제거율이 82%로서 매우 우수한 처리율을 보였다. Fig. 3(b)의 경우는 Alum을 400mg/l 주입하였을 때 pH 7에서 COD<sub>Mn</sub> 제거율이 64%로 나타났고, 황산제1철의 주입량을 1000mg/l 주입하였을 경우, pH 9에서의 COD<sub>Mn</sub> 제거율은 64%로 나타났으며, 황산제2철을 800mg/l 주입하였을 경우는 pH 9에서 COD<sub>Mn</sub> 제거율이 72%로서 가장 우수한 것으로 조사되었다. Fig. 3(a,b)은 TOC 제거율에 비해 COD<sub>Mn</sub> 제거율이 저조한 경향을 볼 수 있는데 이는 미량의 무기성분들이 잔류하는 것으로 판단된다. Alum은 비교적 넓은 pH범위에서 COD<sub>Mn</sub> 제거율이 효과적임을 알 수 있었고, 황산제1철은 전반적으로 다른 응집제에 비해 COD<sub>Mn</sub> 제거율이 비효과적인 것으로 나타났다.

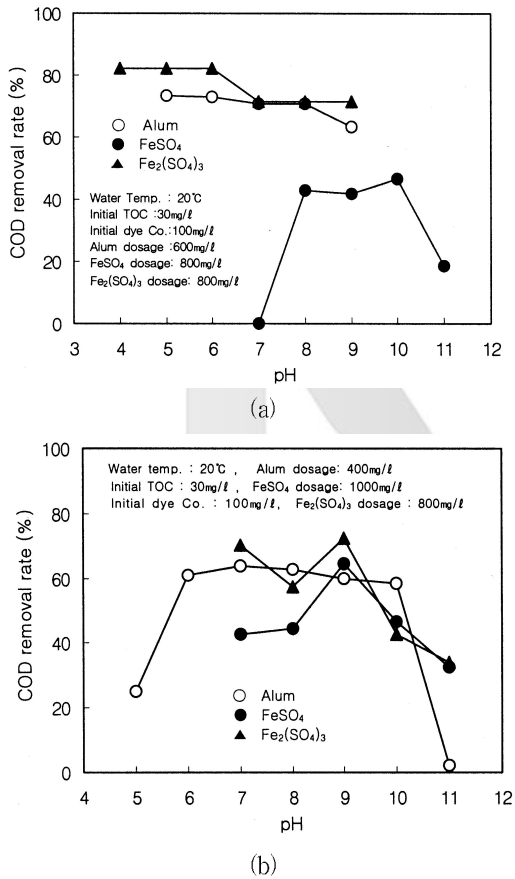


Fig. 3. COD<sub>Mn</sub> removal rate with various pH using several coagulants((a)-B56, (b)-B79).

이 결과들을 바탕으로 각 응집제로 pH 4~11 범위에서 처리하였을 때의 슬러지 발생률을 Fig. 4(a,b)에 도시하였다. Fig. 4(a)는 B56을 사용한 결과로서, 전반적으로 Alum보다 황산제2철에서의 슬러지 발생률이 많이 발생하였다. Alum의 경우 pH 5에서 530mg/l로 가장 적은 슬러지 발생농도를 나타내었으며, 황산제1철은 pH 9에서 690mg/l로 비교적 적게 발생하였고, 황산제2철은 pH 5에서 1,100mg/l로 나타났다. Fig. 4(b)는 B79 수용액을 사용한 결과로, Alum이 pH 7에서 슬러지 발생률이 420mg/l로 가장 적게 발생하였고, 황산제1철은 pH 9에서 890mg/l로 나타났으며, 황산제2철은 pH 9에서 970mg/l로 나타났다. 이와 같은 결과들은 슬러지처리 비용 면에서 가장 경제적인 것을 알 수 있다.

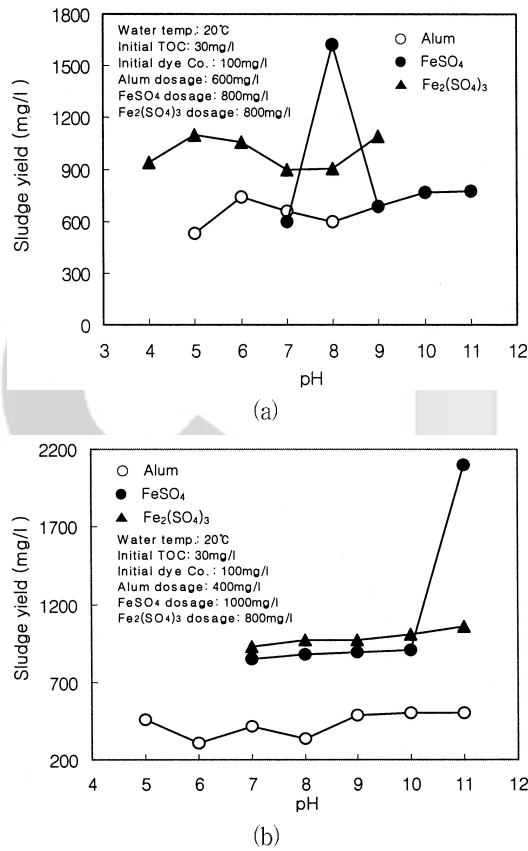
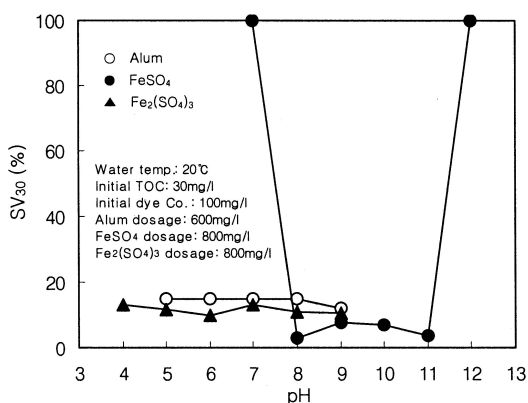


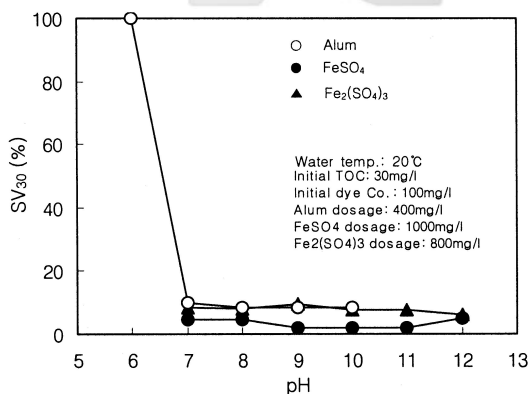
Fig. 4. Sludge yield with various pH using several coagulants((a)-B56, (b)-B79).

각 응집제별 pH 4~11 범위에서 조사된 슬러지 침강성(SV<sub>30</sub>)을 Fig. 5(a,b)에 나타내었다. Fig.

5(a)는 B56에 대한 결과로서, 황산제1철과 황산제2철을 응집제로 사용한 경우 전반적으로 우수한 슬러지의 침강성(SV<sub>30</sub>)을 나타내었다. Alum을 응집제로 하여 처리한 경우 pH 5에서 슬러지 침강성(SV<sub>30</sub>)이 15%로 나타났고, 황산제1철의 경우 pH 9에서 슬러지 침강성(SV<sub>30</sub>)이 7.5%로 나타났으며, pH 7 및 12에서는 슬러지 침강성(SV<sub>30</sub>)과 색도제거가 아주 저조하였고, 황산제2철의 경우 pH 5에서 슬러지 침강성(SV<sub>30</sub>)이 11.5%로 조사되었다. Fig. 5(b)는 B79를 사용한 결과로 모든 응집제가 슬러지 침강성이 좋은 것으로 나타났으나, Alum은 pH 6에서 슬러지 침강성(SV<sub>30</sub>)이 아주 저조하였다. Alum의 경우 pH 5에서 슬러지 침강성(SV<sub>30</sub>)이 10%로 나타났고, 황산제1철은 pH 9에서 슬러지 침강성(SV<sub>30</sub>)이 2%로 나타났으며, 황산제2철은 pH 9에서 슬러지 침강성(SV<sub>30</sub>)이 9.5%로 조사되었다.



(a)



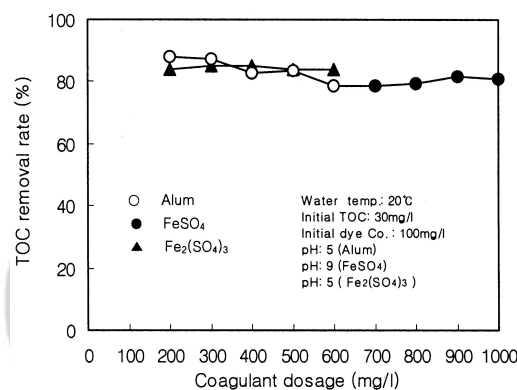
(b)

Fig. 5. SV<sub>30</sub> with various pH using several coagulants((a)-B56, (b)-B79).

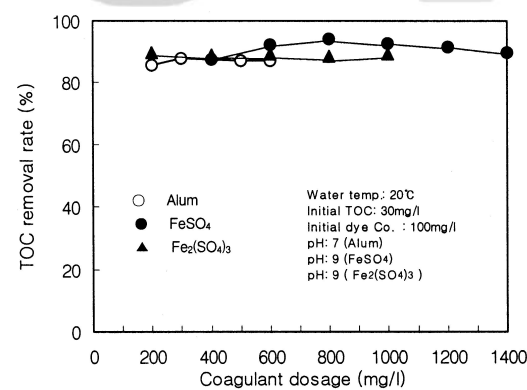
### 3.3 최적 응집제 주입량 선정

본 연구에서는 위의 결과를 바탕으로하여 각 응집제의 주입농도를 변화시키면서 최적 pH에서 TOC 제거율 및 COD 제거율, 슬러지 발생량과 침강성(SV<sub>30</sub>)을 분석하였다

Fig. 6(a,b)은 각 응집제 주입량에 따른 TOC 제거율을 나타낸 것이다. 이 결과는 분산염료 B56 수용액을 응집에 의하여 처리한 것으로서, 전반적으로 매우 우수한 TOC 제거율을 나타내고 있다. Alum을 응집제로 사용하였을 때 pH 5에서 응집제 주입량을 300mg/l 투입하였을 경우, TOC 제거율은 87%이었고, Alum의 주입량을 200 mg/l 투입하였을 경우는 flocc이 거의 생성되지 않아서 상등수의 처리수의 색도가 거의 제거되지 않았다. 이것은 Alum이 수중에서 가수분해 반응을 일으켜서 금속수산화물이온 착염인 Al(OH)<sub>3</sub>을 형성하게 되는데, 이 금속수산화물이 입자들과 완전한 반응



(a)



(b)

Fig. 6. TOC removal rate with various coagulant dosage using several coagulants((a)-B56, (b)-B79).

을 이루지 못하여  $Al(OH)_3$ 의 flocc 크기가 성장하지 못하여 침강성( $SV_{30}$ )이 저조하였던 것으로 판단된다.<sup>18)</sup> 황산제1철의 경우는 pH 9에서 응집제 주입량을 600mg/l 투입하였을 때 TOC 제거율이 79%이었으며, 황산제2철의 경우는 pH 5에서 응집제 주입량이 400mg/l 이었을 때 TOC 제거율이 85%로 조사되었다. Fig. 6(b)는 분산염료 B79 수용액을 처리한 결과로서, Alum의 경우 pH 7에서 응집제 주입량을 300mg/l로 나타났으며, 황산제2철의 경우는 pH 9에서 응집제 주입량을 400mg/l 주입하였을 때 TOC 제거율이 89%로 측정되었다. 이와 같은 결과를 볼때 Alum은 황산제1철보다 응집제의 양을 적게 투입하여도 동일한 TOC 제거율을 얻을수 있는 것으로 나타났다. 일반적으로 분산염료는 오존산화에 의해서 처리될 경우 TOC 제거율이 약 25~30% 인 것으로 보고되어 있으나, 황산제1철을 응집제로 이용한 응집공정에서는 TOC 제거율이 최고 94%로서, 매우 우수한 응집공정임을 확인하였다<sup>3)</sup>.

Fig. 7(a,b)는 분산염료 B56 및 B79를 이용하여 각 응집제 주입량에 따른  $COD_{Mn}$  제거율을 나타낸 것이다. Fig. 7(a)는 B56을 사용하여 응집처리한 결과로서 전반적으로 Alum과 황산제2철이 황산제1철보다  $COD_{Mn}$  제거율면에서 더 우수한 것을 알 수 있다. Alum을 300 mg/l 주입하였을 경우  $COD_{Mn}$  제거율은 87%로서 3종류의 응집제 중  $COD_{Mn}$  제거율이 가장 높았고, 황산제1철을 600mg/l 주입하였을 경우는  $COD_{Mn}$  제거율이 67%이었으며, 황산제2철을 400mg/l 주입하였을 경우는  $COD_{Mn}$  제거율이 85%로서 비교적 우수한 제거효율을 나타내었다. Fig. 7(b)는 분산염료 B79를 처리한 경우로서 황산제1철이  $COD_{Mn}$  제거율면에서 가장 높았다. Alum을 300 mg/l 주입하였을 경우  $COD_{Mn}$  제거율은 64%이었고, 황산제1철을 800 mg/l 주입하였을 때는  $COD_{Mn}$  제거율이 76%이었으며, 황산제2철을 400 mg/l 주입하였을 경우는 75%로 나타났다. Fig. 7(a,b)를 보면 전반적으로 응집제의 주입량이 증가할수록  $COD_{Mn}$  제거율이 서서히 감소하는 경향을 보이고 있는데, 이것은 응집 반응시 주입된 과량의 응집제중 헤파입자와 반응하지 않고 수중에 잔류하고 있는 미량의 성분들이  $COD_{Mn}$ 를 상승시키는 원인으로 사료된다.

Fig. 8(a,b)은 각 응집제의 주입량에 따른 슬러지 발생률을 나타낸 것이다. Fig. 8(a)는 B56수용액을 응집처리한 결과로서 Alum을 300 mg/l 주입하였을 경우 슬러지 발생률이 390mg/l이었고, 황

산제1철을 600mg/l 주입하였을 때 슬러지 발생률이 600mg/l이었고, 황산제2철을 400mg/l 주입하였을 경우는 슬러지 발생률이 580mg/l로 나타났다. Fig. 8(b)는 분산염료 B79를 사용한 결과로서 Alum을 300mg/l 주입하였을 때 슬러지 발생률이 320mg/l이었고, 황산제1철을 800mg/l 주입하였을 때 슬러지 발생률은 390mg/l으로 나타났으며, 황산제2철을 400mg/l 주입하였을 경우는 슬러지 발생률이 570mg/l으로 조사되었다. Fig. 8(a,b)에서 보는 바와 같이 전반적으로 응집제의 주입량이 증가할수록 슬러지 발생률도 증가함을 알 수 있다. 이것은 응집제가 침출수 중에 부유하고 있는 미세입자에 접촉하기도 하고 응집제 내의 기능원자단이 입자표면에 흡착됨으로서 응집제 분자가 다수의 입자표면에 흡착하고 남은 입자들이 수중에 부유하여 슬러지의 발생률을 증가시키는 것으로 사료된다<sup>19,20)</sup>.

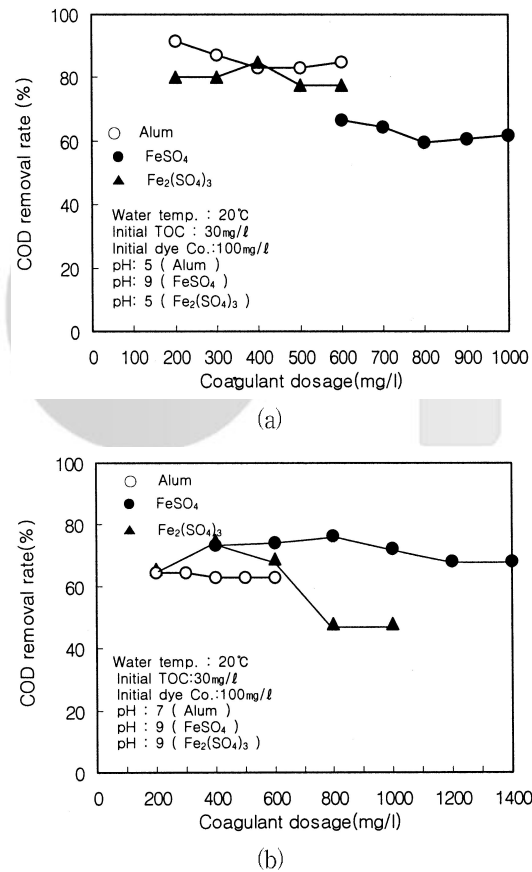


Fig. 7.  $COD_{Mn}$  removal rate with various coagulant dosage using several coagulants((a)-B56, (b)-B79).

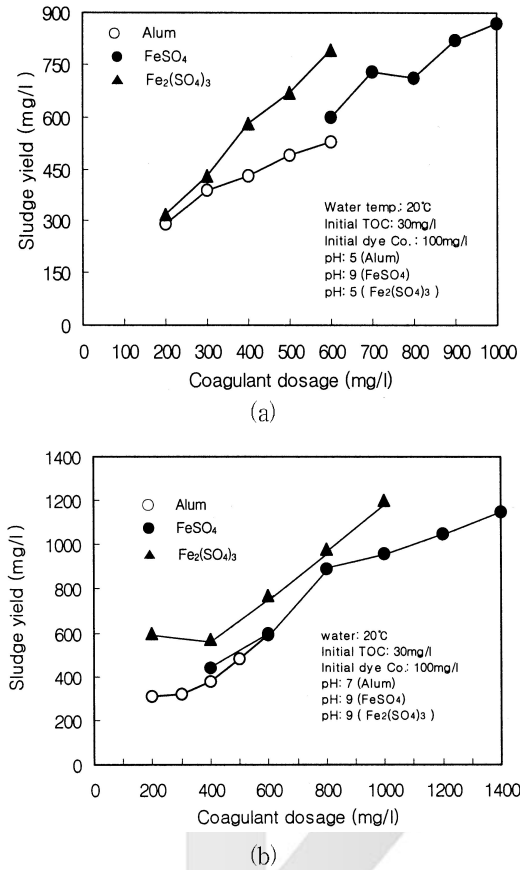


Fig. 8. Sludge yield with various coagulant dosage using several coagulants((a)-B56, (b)-B79).

각 응집제 주입량에 따른 슬러지 침강성을 조사하여 그 결과를 Fig. 9(a,b)에 도시하였다. Fig. 9(a)는 분산염료 B56을 사용한 결과로서 전반적으로 황산제1철과 황산제2철을 응집제로 사용한 경우의 슬러지 침강성(SV<sub>30</sub>)이 매우 우수하였다. 최적 pH조건에서 Alum을 300mg/l 주입하였을 때 슬러지 침강성(SV<sub>30</sub>)은 7.5%로 나타났고, 황산제1철을 600mg/l 주입하였을 경우는 슬러지 침강성(SV<sub>30</sub>)은 9%이었으며, 황산제2철을 400mg/l 주입하였을 경우는 슬러지 침강성(SV<sub>30</sub>)이 8%로서 비교적 우수한 슬러지 침강성을 나타내었다. Fig. 9(b)는 B79수용액에 대한 응집처리 결과로서 최적 pH조건에서 Alum을 300mg/l 주입하였을 경우는 슬러지 침강성(SV<sub>30</sub>)이 7.5%이었고, 황산제1철을 800mg/l 주입하였을 경우는 슬러지 침강성(SV<sub>30</sub>)이 4%로서 가장 우수한 슬러지 침강성을 나타내었고, 황산제2철을 400mg/l 주입하였을 경

우는 슬러지 침강성(SV<sub>30</sub>)이 5%로서 비교적 우수한 침강성을 보였다. Fig. 9(a,b)는 Alum 및 황산제2철의 주입량이 증가할수록 침강성이 저조하여지는 반면 황산제1철은 슬러지의 침강성이 향상됨을 알 수 있다.

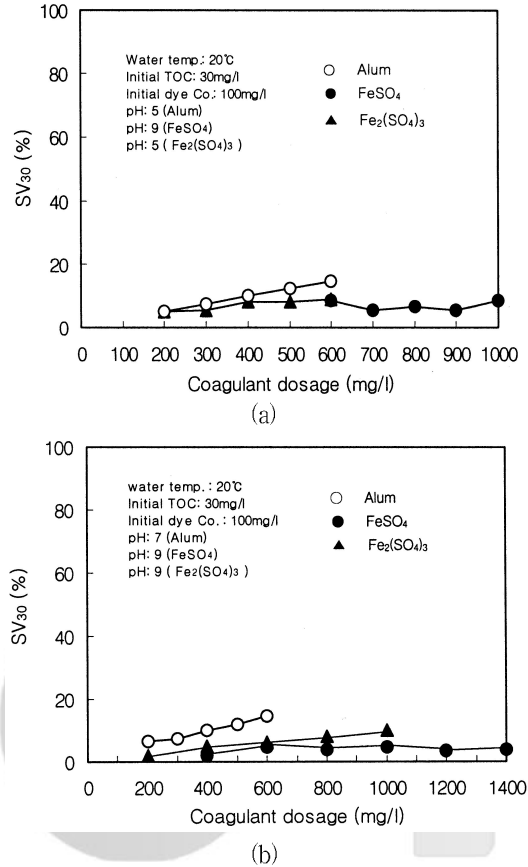


Fig. 9. SV<sub>30</sub> with various coagulant dosage using several coagulants((a)-B56, (b)-B79).

### 3.4 최적 보조 응집제 주입량 선정

Fig. 10(a,b)는 Alum 300mg/l를 투여한 직후 완속교반을 하면서 주입한 Ca(OH)<sub>2</sub>의 농도에 따른 TOC 제거율과 슬러지 발생률을 도시한 것이다. Fig. 10(a)는 분산염료 B56수용액을 처리할 경우 Ca(OH)<sub>2</sub>를 30mg/l 주입하였을 경우에는 TOC 제거율이 Ca(OH)<sub>2</sub>를 주입하지 않은 경우와 유사한 결과를 나타내었으나, 슬러지 발생률은 감소되었다. 이때의 TOC 제거율은 85%이었고, 슬러지 발생률은 320mg/l로 조사되었다. Fig. 10(b)는 B79수용액에 대한 실험결과로서 Ca(OH)<sub>2</sub>를 30mg/l

주입하였을 경우 TOC 제거율이 85%로 나타났고 슬러지 발생률은 290mg/l로서 가장 경제성이 좋은 것으로 나타났다.

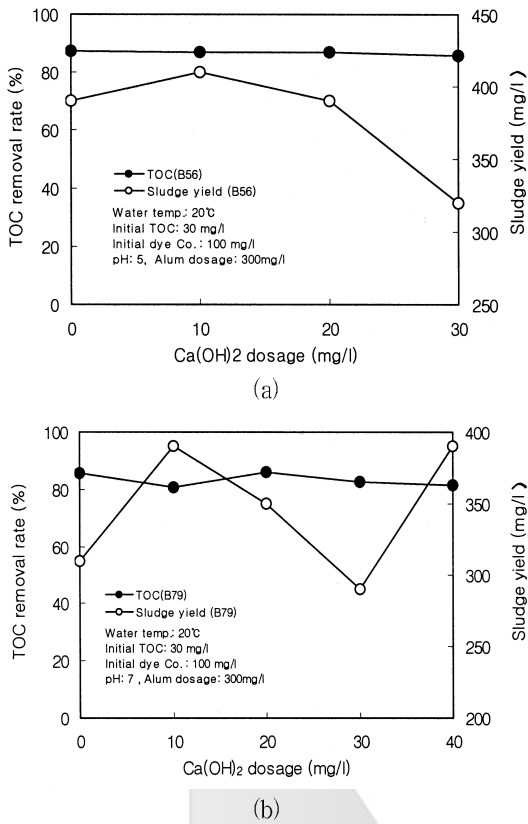


Fig. 10. TOC removal rate and Sludge yield with Calcium hydroxide dosage((a)-B56, (b)-B79).

3.5 색도 제거에 대한 흡광도

본 연구에서는 최적 pH 선정에 대한 실험을 수행하면서 상등수의 색도제거를 조사하기 위하여 원수 및 처리수는 UV-spectrophotometer를 이용한 흡광도를 측정하였다. Fig. 11(a,b)는 각 응집제 주입률에 따른 pH 변화에 대한 흡광도를 나타낸 것이다. Fig. 11(a)는 분산염료 B56수용액을 처리한 결과로서, Alum을 응집제로 사용한 경우, pH 5~9 범위에서의 처리수에 대한 흡광도는 0.04 미만으로 색도가 대부분 제거되는 반면, pH 4 및 10에서는 흡광도가 0.04이상으로 나타나 색도제거가 완벽히 이루어지지 않았으며, 황산제1철의 경우 pH 8~9의 범위에서 흡광도는 0.03이하로서 색도가 거의 완벽하게 제거되는 반면, pH 7 및 10에서

는 색도제거가 효과적으로 이루어지지 않았으며, 황산제2철의 경우 pH 4~11 범위에서의 흡광도는 0.035미만으로서 색도가 매우 잘 제거되었고, pH 3 및 12에서는 색도제거가 매우 저조하였다. Fig. 11(b)는 분산염료 B79수용액을 처리한 결과로서 Alum에 의하여 처리한 경우 pH 6~10 범위에서의 색도는 대부분 제거되는 반면, pH 5 및 11에서는 색도제거가 거의 이루어지지 않았으며, 황산제1철을 응집제로 사용한 경우 pH 8~9의 범위에서의 흡광도는 0.03미만으로 색도가 거의 완벽하게 제거되는 반면, pH 7 및 10에서는 색도 제거가 거의 이루어지지 않았다. 황산제2철을 사용한 경우 pH 6~11의 범위에서의 흡광도가 0.035미만으로서 색도가 효과적으로 제거되는 반면, pH 5 및 12에서는 색도제거율이 저조하였다. 따라서 이를 종합해 볼 때 동일한 양의 응집제를 주입하여도 pH조건의 변화에 따라서 색도제거는 다양한 결과

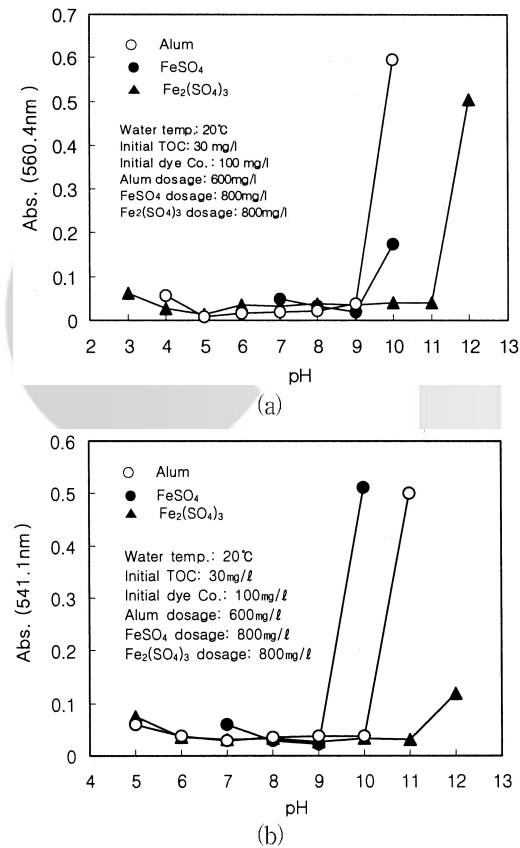


Fig. 11. UV absorption for color removal with various pH using several coagulants((a)-B56, (b)-B79).

를 나타내며, 본 연구에서의 실험결과, 분산염료의 색도제거면에서는 황산제1철과 황산제2철을 응집제로 사용한 경우 가장 효과적인 것으로 나타났다.

#### 4. 결 론

생물학적 난분해성 오염물질인 수용액중의 분산염료를 화학적 응집공정에 의하여 효과적으로 제거하기 위하여 TOC 제거율, COD 제거율, 경제성, 슬러지 발생률, 색도 제거율 등을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Alum( $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ )을 사용하여 수용액중의 분산염료 B56을 처리한 경우, 시험대상 응집제 중 가장 낮은 응집제 주입농도( $300mg/l$ )에서 88%의 높은 TOC 제거율을 얻을수 있었다. 슬러지 발생률( $310mg/l$ )은 가장 낮았으나, 색도 제거면에서는 비효과적이었다.
2. 황산제1철( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ )을 응집제로 사용하여 분산염료 B79를 응집처리한 경우, TOC 제거율을 볼때, Alum으로 응집처리한 결과와 비슷하였으나, 최적응집제의 주입농도는 Alum( $300mg/l$ )보다 약 2배이상( $800mg/l$ ) 소요되는 것으로 나타났으며, 슬러지 침강성( $SV_{30}=4\%$ )은 이론 시험대상 응집제 중에서 가장 우수한 것으로 나타났다.
3. 황산제2철( $Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ )을 응집제로 사용하였을 경우, 색도 제거면에서는 가장 우수한 것으로 나타났으나, 응집제 주입량  $400mg/l$ 에서 슬러지 발생률이  $570mg/l$ 로서 시험대상 응집제 중에서 가장 높은 슬러지 생성률을 나타내었다. TOC 제거율 및 슬러지 침강성( $SV_{30}$ )은 각각  $400mg/l$  및 5%로서 시험응집제 인 3가지 응집제(Alum,  $FeSO_4$ ,  $Fe_2(SO_4)_3$ )중에서 중간적인 처리 효율을 나타냈다.
4. B56 및 B79 수용액에 Alum을 주입한 후 보조 응집제로서  $Ca(OH)_2$ 를  $30mg/l$ 을 각각 주입하였는데, TOC 제거율 및 슬러지 발생률은 B56수용액의 경우는 각각 86% 및  $320mg/l$ 이었으며, B79 수용액의 경우는 각각 83% 및  $290mg/l$ 로서  $Ca(OH)_2$ 를 주입하지 않은 경우보다 5% 이상의 TOC 제거율을 향상시킬 수 있었고,  $30mg/l$ 의 슬러지 발생률을 줄일 수 있었다.
5. 색도 제거를 위한 최적 pH를 조사한 결과, B56수용액에 대하여 Alum 및 황산제2철을

사용한 경우는 pH 5에서 완벽하게 색도가 제거 되었으며, 황산제1철의 경우는 pH 9에서 색도 제거능이 가장 우수하였다. B79수용액의 경우, 황산제1철 및 황산제2철은 pH 9에서 완벽하게 색도를 제거 시킬 수 있었으며, Alum은 pH 7에서 색도제거가 우수하였다.

6. TOC 제거율, pH, 슬러지 발생률, 침강성( $SV_{30}$ )을 조합하여 고려한 결과 분산염료를 처리하기 위한 최적 응집제는 B56수용액의 경우는 Alum이었으며, B79수용액의 경우는  $FeSO_4$ 로 조사되었다.

#### 감사의 글

본 연구는 2001년도 경일대학교 학술연구비에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. M. H. Han, et al., Treatment of Dye-Processing Wastewater by Chemical Precipitation, *J. of the Korean Soc. of Dyers and Finishers*, **9**, 6, 26-32(1997).
2. 安武 重雄, 排水處理におけるオゾンの利用, *用水と廢水*, **34**, 4, 31(1992).
3. S. S. Kim et al., A Study on the Decomposition Properties of Disperse Dye Ozone Oxidation Treatment and the Optimum Treatment Condition( I ), *J. of the Korean Soc. of Dyers and Finishers*, **8**, 1, 43-55(1996).
4. Y. K. Park et al., Treatment of Dyeing Complex Wastewater by Polyurethane Fluidized Bed Biofilm Process, *J. of Korean Soc. of Env. Eng.*, **18**, 3, 327-332(1996).
5. E. J. Cheong, "Advanced Treatment of Dyeing Wastewater by Membrane Process", Graduate School of Yeungnam University, M. S. Thesis(1995).
6. 佐藤敦久, "水處理-その新しい展開", 技報堂出版(1992).
7. 宗宮 功, "オゾン 利用水處理技術", 公害對策技術同友會, p.254~260(1989).
8. C. P. L. Grandy Jr. and H. C. Lim, "Biological Wastewater Treatment", Marcel

- Dekker, p.509~688 (1980).
9. J. S. Shin, "Desizing Wastewater Treatment Discharged from Textile Mills by Ultrafiltration Membrane Separation", Graduate School of Yeungnam University, M. S. Thesis(1993).
  10. I. S. Jeong, Technology Development and Patent Trend about Coagulants for Water Treatment, *J. Env. Hi-Tec.*, **5**, 121-128 (1998).
  11. S. H. Sin and D. S. Kim, "Proc. Korean Soc. of Env. Eng. Conf. Spring of 1996", p.301 (2001).
  12. W. Stumm and J. J. Morgan, "Aquatic Chemistry", 2nd ed., John Wiley & Sons(1981).
  13. M. H. Han and J. S. Lee, Velocity Gradient and Mixing Time on Coagulation for Drinking Water Treatment, *Research Review of Kyungil University*, **13**, 251-259 (1996).
  14. D. I. Kim, "Pilot Plant Scale Treatment of Dye Industrial Complex Wastewater Containing Polyester Reduction Waste by The Oxygen Activated Sludge-Coagulation Process", Graduate School of Yeungnam University, M. S. Thesis(1992).
  15. Y. Y. Yang and H. J. Kang, Color Removal of Dyes Using Electro-beam Accelerator, *J. Env. Hi-Tec.*, **10**, 2(1997).
  16. Editorial Dept. of Donghwa Pub., "Examination of Water and Wastewater", Donghwa Pub., p.129, 173(1996).
  17. J. R. Shin, "Chemicals for Water Treatment", Donghwa Pub., p.22-33(1992).
  18. J. W. Kwak, Characteristics of Inorganic Coagulants and The Application for Water Treatment, *J. Env. Hi-Tec.*, **5**, 90(1998).
  19. D. G. Ra and D. G. Her, Colour Removal of Landfill Leachate by Coagulation, *J. of Korean Soc. of Env. Eng.*, **20**, 5, 701-710(1998).
  20. 遊佐 美津雄, "凝集理論の限界", 浮選 p.123 (1973).

