

# 염색폐수 처리시설 운영관리 및 색도처리기술<하>

자료제공 : 청림환경 C&C  
문의 : (0343)469-7665

## 목 차

### 제1장 서론

### 제2장 염색폐수의 성상 및 제조 공정

- 2-1 염료의 구분
- 2-2 염색 가공 공정 및 염색폐수의 특성

### 제3장 염색폐수의 처리

- 3-1 전처리
- 3-2 물리·화학적 처리
- 3-3 생물학적 처리
- 3-4 고차처리
- 3-5 염색폐수의 처리 모델

### 제4장 염색폐수의 색도 제거 기술

- 4-1 탈색기술의 종류
- 4-2 화학적 방법(산화법)
- 4-3 물리적 방법
- 4-4 물리·화학적 방법
- 4-5 생물학적 방법
- 4-6 기타

### 제5장 향후 기대되는 처리 기술

### 제6장 전처리 분해

- 6-1 서론
- 6-2 전기분해의 이론
- 6-3 실험 방법
- 6-4 결과 및 고찰

### 제7장 맺음말

#### 4.4.3 이온교환수지법

착색물질을 가지고 있는 이온과 수지 이온을 2상(Two Phase)사이에 두고 서로 교체시키면 탁색된다. 수지는 재생해 반복 사용할 수 있다.

#### 4.4.4 역삼투막법

반투막을 사용하고 압력을 가해 착색폐수를 유입시키면 반투막의 바깥쪽으로 탈색된 물이 나오고 압력을 가한 쪽에는 농축된 탈색수가 배출된다. 설비비는 비싸지만 유지관리비는 저렴하다.

일반적으로 폐수처리에 사용되는 분리막은 정밀여과(MF), 한외여과(UF), 역삼투막(RO) 등이 있으며 막분리의 종류 및 기능은 표7에 나타내었다.

막분리 공정의 특징은 상변화를 수반하지 않는 분리공정으로 분리 대상물질의 변화가 없다는 점이며, 막소재의 물리·화학적 기능에 의해 입자 크기별, 화학적 친화성에 의해 분리되므로 특정물질의 분리가 가능하다. 또한 설비가 compact하면 운전 및 장치가 간단하여 자동화가 용이하기 때문에 특수한 용도에서 많이 이용되고 있다.

막분리를 통한 처리수는 탁도가 1.5mg/l 이하를 나타내며, 처리수의 색도는 거의 99%이상 제거가 가능하므로 완전한 탈색효과를 기대할 수 있다. 그리고 BOD와 COD의 제거율은 90% 이상, 계면활성제 등도 거의 완벽하게 제거할 수 있는 장점을 가지고 있다.

〈표7〉 막분리의 종류 및 기능

구분	막 세공의 크기(μm)	운전 압력(psi)	분리 대상물질
Microfiltration	0.1~10	1~25	부유물질
Ultrafiltration	0.001~0.02	25~200	현탁물질
Reverse Osmosis	0.0005~0.002	200~1,000	이온성 물질

#### 4.4.5 기타

전기투석법, 전기축매법, 전기중화법, 전위차법 등 전기를 이용한 방법이 있는데 이는 실험실에서 이루어지고 있으며 아직 실용화되지 않았다.

### 4.5 생물학적 방법

#### 4.5.1 활성슬러지법

미생물로 유기물의 탈색물질을 산화·분해하는 방법이며 일반적으로 탈색율이 낮다

#### 4.5.2 혐기성 소화법

혐기성 미생물로 유기물의 착색물질을 혐기 분해하는 방법이다. 고농도 처리로 적합하며 일반적으로 상당한 분해시간이 필요하다.

#### 4.5.3 효소·균

87종류의 염료에 대해 하수처리장의 세균종류를 이용해 그 분해성을 조사한 보고가 있다. 단시간 동안 실시한 호기성 시험에서는 생물 분해가 어렵고 염료가 활성슬러지로 흡수 되어 버렸다. 염색공장의 착색폐수를 하수와 혼합, 활성슬러지로 처리한 다음 생물활성탄의 고정상에서 처리하는 방법도 연구가 이루어지고 있다. 아조염료, 안트라퀴논염료의 실험에서 파일렛 테스트를 실시하기로 결정한 보고내용도 있다.

염료폐수를 대상으로 백부균의 효과를 조사한 예에서는 오렌지 II, 트로페올린O, 콩고레드(Congored), 아줄B염료를 배지에 첨가해 배양액의 탈색을 조사해 보니 이들 염료가 생물분해된다는 점을 확인할 수 있다.

#### 4.6 기타

기타 탈색방법으로는 염색폐수를 대상으로 전기분해하는 연구가 계속 이루어지고 있다. 예를 들어 철양극을 설치한 전해조 내에서 황화염료를 탈색한 경우, 미리 응집제를 사용한 다음 전기화학적 산화를 실시한 쪽이 효과적이라는 사실을 알 수 있었다.

더욱이 직접염료, 반응성염료, 양이온염료, 산성염료 등의 전기분해 조건을 실험실 내에서 조사하거나 분산염료

의 전기화학적 처리로 폐수의 독성을 감소시켜 폐수 재이용을 목적으로 실시한 연구 등도 있다.

막(Membrane)에 대해서는 공업용수, 펄프, 염색, 식품을 이용해 연구가 이루어지고 있다. 예를 들어 바이오매스 가스화 장치에서 나오는 가스화 폐수를 생물화학적으로 처리한 후 역침투막(R/O) 처리함으로써 거의 완전하게 탈색되었다는 사실을 비롯해 프린트 회로판을 제조할 때 나오는 공장폐수의 탈색과 TOC 제거에 있어 한외여과막(UF) 적용성을 검토한 내용 등이 있다.

또 크래프트 펄프폐액의 한외여과막 예에서는 폴리술폰을 사용하면 물의 재사용이 가능하며 모듈(Module)은 관형(Tubular Type)을 사용하면 좋다는 보고와 셀룰로우스 아세테이트 막(CA막)으로 염색폐수를 처리하는데는 각종 염색의 종합폐수를 응집 침전한 다음에 역침투막법으로 처리하면 완전하게 탈색할 수 있다는 점이 보고된 바 있다. 또 분말커피 생산공장에서는 압착액과 착색폐수 모두 역침투막으로 탈색시켜 COD도 저하시켰다.

과산화수소에 의한 처리도 탈색에 이용하고 있는데 pH의 최적화, 늦은 반응, 과산화수소의 잔류 등에 대한 문제도 아직 남아있는 상태이다.

자외선, 빛, 방사선을 조사하거나 오존, 산소, 과산화수소, 차아염소산 등을 첨가해 병용 처리하는 연구도 이루어지고 있다.

## 5. 향후 기대되는 처리 기술

기업, 각 회사와 공공 기관 등에서 각종 폐수처리 기술을 검토하고 있다. 자세한 내용은 다른 보고를 참조하도록 한다. 처리가 어려운 수용성 염료폐수, 염료 중간체·원료 제조폐수에 대한 처리기술에 대해 정리하면 표8과 같다.

(표8) 향후 기대되는 처리 기술

대분류	소분류	특징·문제점
증발	증발농축	전여분처리가 큰 문제, 산업폐기물 처리비
	수중연소	연료비가 고가, NaCl 미스트 대책

흡착	활성탄 흡착	처리 능력이 크다. 재생 또는 보충이 필요
	무기 흡착제	흡착 능력이 낮다.
이온교환	이온교환	무기염이 지나치게 많다.
막농축	R/O 막처리	진액이 많다. 저농도 폐액용
추출	용제 추출	친유성이 적어 아민을 이용한 불용성화 과정이 필요.
	NaOCl	저가로 효과적. 유기염소를 배려
	오존 산화	수중용해도가 낮다. 이용효율이 낮다. 오존의 독성
	Fenton	과산화수소의 가격이 비싸지만 효과는 있다.
	습식 산화	고온·고압장치·부식대책. 유럽에 실시 예정
	전해 산화	NaOCl이 존재해 Cl <sub>2</sub> 탈색이 이루어진다. 에너지 절약 가능
산화	자외선	과산화수소, 오존과 병용해야 한다.
	환원제	효과적으로 약품비가 고가
생물·화학	미생물	일부 염료폐수에 효과적. 효소환원, 미생물 산화

지고 있는 분야는 Fenton산화법, 오존산화법과 전기화학적 방법에 의한 것이다. 전기화학적 처리방법은 비교적 최근인 1970년대 초반에 등장한 기술이며 일본, 러시아 및 중국, 중동국가에서 비교적 활발히 연구되고 있으나 아직 확실한 이론이나 실제 폐수처리에 적용성 등이 아직은 확립되어 있지 않은 분야이다. 전기화학적 방법의 주요 관심 대상은 염색폐수의 색도제거에 관한 것이며 가장 연구가 활발히 진행되는 분야이기도 하며 현재는 그 적용범위를 그 이외의 다른 폐수에도 적용하는 연구가 진행 중이다.

국내외의 연구결과를 종합해 보면 대체로 색도는 전기화학적 방법만으로도 높은 제거율을 얻을수 있으나 COD의 경우에는 전기분해법 하나 만으로는 만족할 만한 제거율을 달성 할 수가 없으므로 화학적 또는 생물학적 처리를 병행해야 하는 것으로 나타났다.

## 6. 전기분해

### 6.1 서론

최근에는 염색폐수의 고차적인 처리를 위하여 여러 가지 공법이 개발되고 있는데 크게 화학적, 생물학적, 물리학적 처리방법으로 나눌 수 있다.

화학적 방법으로는 가장 일반적으로 이루어지고 있는 과산화수소와 황산 철(II)의 혼합용액인 펜톤시약을 이용하는 Fenton 산화법, 생물학적 처리방법으로는 염색폐수를 처리하기 위한 특정 미생물 균주의 개발을 이용한 방법과 혐기, 호기방법을 병행하는 생물학적처리방법이 있으나 특정균주를 실제 폐수에 적용하는 경우 그 균주의 적응성에 문제가 있는 것으로 보고 되었다. 물리적방법은 흡착 처리방법과 오존산화에 의한 방법이 있는데 오존산화법은 비교적 단시간(약10분)에 색도의 제거가 가능하나 COD를 제거하기 위해서는 생물학적 처리 및 화학적 응집처리를 병행해야하며, 색도의 제거가 모든 염료에 가능한 것이 아니라 일부 특정종류에만 효과적이라는 것이 단점이다. 또한 비교적 최근에 등장한 전기분해법이 있다.

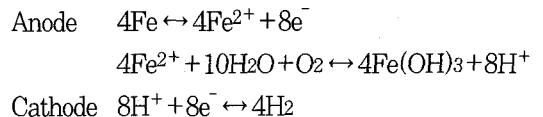
그 중에서도 특히 주목을 받고 많은 연구검토가 이루어

### 6.2. 전기분해의 이론

#### 6.2.1 기본이론

전기분해에 의해서 오염물질이 제거되는 기전은 확실히 이론적으로는 확립되어 있지는 않지만 주로 다음의 반응에 의해서 일어난다고 한다. 즉 전기적응집(Electrocoagulation), 전기적부상(Electrofloatation), 전기적 산화(Electrooxidation), 표면흡착(Surface Complexation), 정전기적 인력(Electrostatic attraction), 화학적 전환(Chemical modification), 화학적 침전(Chemical precipitation) 등이다.

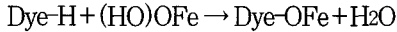
철을 양극으로 이용하는 전기분해 반응시 아래와 같이 양극에서는 산화가 일어나고 음극에서는 환원이 일어난다.



이때 전력량이 충분히 공급된다면 염료분자는 음극에서 작은 유기물 분자로 환원되고 일부 작은 유기물 분자와 부유물질들은 Fe(OH)<sub>3</sub>에 붙잡혀서 침전하거나 수소와 함께 부상하여 제거된다. 이러한 현상은 전기분해 도중에 표

면에 스킴이 부상하고 바닥으로는 침전이 일어나는 현상을 설명해준다.

표면착화 현상은 아직 화학적으로 완전히 이해되어있지 않으며 각각의 경우에 대해서는 다르지만 대체로 다음과 같은 형태로 일어난다고 알려져 있다.



표면에서 일어나는 착화 이외에 나머지 오염물질을 제거하는 기전은 단순한 정전기적 인력에 일어날 수 있다. Hydrous iron oxide는 표면의 여러 가지 화합물과 결합하여 표면에 양전하와 음전하를 동시에 가지고 있다. 따라서 반대전하의 인력에 의해서 폐수중의 몇가지 용해성 성분들이 제거될 수 있다.

화학적 전환은 주로 폐수가 전극을 통과 할 때나 수소가스가 부상 할 때 일어 날 수 있다. 즉 염료 중에 일반적으로 C=C 와 N=N결합이 많이 존재하기 때문에 축매적 수소화나 환원이 일어날 수 있으며 반응기 중에 금속이온과 수소가스가 존재하기 때문에 위의 반응은 충분히 일어날 수 있다고 하겠다.

침전반응은 폐수 중에 존재하는 반대전하를 가진 오염물질이 서로 반응하여 불용성의 물질을 형성하여 침전하는 것으로 폐수에서 중금속을 제거하는데는 가끔 유용하나 염료의 제거에는 한정된 의미만을 가질 것으로 여겨진다.

### 6.2.2 전기분해법의 특징

전해법에 의한 수처리에서는, 화학약품의 소비가 화학적 침전법에 비교하여 대단히 적고 일반적으로는 약품을 사용하지 않는다.폐수의 처리가 효과적으로 행하여 지며 일반적으로 액은이 상온인 상태에서 행해지는 것이 좋으며 액은이 너무 낮고나 높으면 전해효과가 나빠진다. 또한 폐수처리시의 조건과 반응온도 등의 조절은 전압, 전류에 따라 조정하기 쉽고 운전과 정기가 용이하다.

처리시간은 폐수의 종류와 내용, 폐수량에도 의존하지만, 일반적으로 짧은 편이며 처리방식도 batch식, 연속식 어떤 것을 사용하여도 연속적인 처리가 가능하다. 폐수의 pH값은 중성점이나 약간 산성인 7이하로 하여 전해처리

하는 것이 전해효과가 더 크다.

사용하는 전원은 폐수의 성질과 처리목적에 따라, 직류, 교류전원을 적당하게 효과적으로 사용 구분하는 것이 가능하다.

A1극을 채용한 경우에는 알루미늄 극으로 인하여 알루미늄 3가이온이 용출되어 물의 전기분해에 따라 용출된 OH-이온과 반응하여  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 가 생성되어(-)에 하전된 친수 콜로이드 현탁물로 되어 유기물 입자를 응결하여 floc의 큰 것은 침강 침전작용을 하고, 또 미소플락에 음극에서 발생한 수소가스가 부착하여 부상분리가 행해진다. 전기분해에 의한 양극에서 용출한 알루미늄3가이온은 활성이 강해(다른 2가철이온( $\text{Fe}^{2+}$ ), 니켈2가이온( $\text{Ni}^{2+}$ ) 등의 2가나 1가의 금속이온보다 3가의 알루미늄이온이 활성이 강하다.) 약품보다도 대단히 뛰어난 응집력을 갖고 있다. 또한 처리수의 2차처리의 필요성 등 화학적 처리법이 갖고 있는 결점이 없고, 중화조가 필요 없다.

또 음극판도 알루미늄 판을 채용하여, timer에 의해 +, -의 변환을 행할 때에는 극판의 오염을 방지할 수 있다. 이것은 처리효율에 영향이 있다.

### 6.2.3 전기분해의 결점

전기분해 방법은 일반적으로 폐수의 처리반응이 전극과 용액이 접촉하면 계면이라고 하는 2차적인 평면에 한정된다. 따라서 다른 방법에 비해서 처리반응이 일어나는 범위가 작으며 충분한 교반을 하여야 한다. 또한 전극의 오손에 의하여 전극의 성질이 저하와 부식 소비가 일어나기 쉬워서 전해효율이 떨어지거나 용출된 금속이온의 잔류로 인해서 처리효율을 저하시키는 일이 많다.

### 6.2.4 주의점

전극반응속도를 높이기 위해서는 전극반응을 방해하는 각 인자를 가능한 명확히하여 저해인자를 배제하고 최적 처리조건을 찾아내어 적용하여야 한다. 전해조는 폐수유입량( $\text{Qm}^3/\text{min}$ )과 전해조의 크기, 형상, 극판의 형상, 극판면적 및 각부 재질의 선정, 물질수지 등의 기초적 조건을 충분히 검토하여 가장 경제적인 것을 취해야 한다. 처리시 사용할 극판의 선정은 실험적, 경험치에 의해 산출해

내는 것이 좋다.

**6.2.5 전기분해반응의 분류**

직접전기화학반응은 폐수중의 물질이 전극 면에서 직접 전자를 주고받는 전기화학반응이다. 일반적으로 실험에서 일어나는 변화는 전해환원 작용으로 양극에서 일어나는 변화는 전해산화 작용이다. 즉 폐수중의 금속이온 석출, 유기물질, 무기물질의 산화작용과 환원작용 등이 있다.

**6.2.6 전기분해 전극의 조건**

금속수산화물의 응집력은 양극판에 철판, 니켈판, 아연판, 알루미늄판 등을 같은 전해조에 넣어, 비교 검토한 경우 전해에 의한 양극에서 용출한 각 중금속 이온중에 2가의 금속이온 보다도 3가의 알루미늄 이온은 활성이 강하여 수산화알루미늄(Al(OH)<sub>3</sub>)의 응집력이 대단히 우월하다.

전극판의 부식 방지를 위해서는, (전해법에 의한 수처리)에 있어서는 전극의 부식방지의 해결이 전해법의 하나의 중요한 점이다. 전극판의 폐수면 및 공기와의 접촉면에 있어서, 산화알루미늄(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)피복은 알루미늄극판의 공기중에서의 부식을 방지하지만 극판에 전기에너지를 전달하기 위해 양극에서는 전해산화, 음극에서는 환원작용을 일으키는 수소가스가 발생하여 알루미늄의 산화피막을 제거하거나, 산화피막을 만들거나 극판자체에 형성 변화를 일으킨다.

또한 친수콜로이드로 된 물질을 수산화알루미늄(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)이 흡착하여, 슬러지 또는 스크이 된다. 이 스크은 수소가스(H<sub>2</sub>)를 함유해, 부상하여 수면과 양극, 음극과 접촉한다.

또한 알루미늄극판은 알루미늄이온을 용출시켜 극판은 표면적이 커지게 된다. 알루미늄판과 폐수와의 접촉으로 부식이 일어나기 쉽게 된다. 즉, 침식과 부식의 문제를 해결해야 하는 것이다.

**6.3. 실험방법**

**6.3.1 시료의 준비**

본 실험에서 사용한 염료폐수는 실제 현장에서 사용하

는 염료 중 분해가 가장 어렵다고 확인된 산성염료 Red 114를 사용하였다.

염료의 농도는 500mg/L, 2000mg/L로 조제하여 사용하였다.

**6.3.2 실험장치**

본 실험에서 사용한 반응기는 아크릴로 제작한 부피가 3L인 원통형 반응기로서 전원공급은 자체 제작한 DC Power Supply를 사용하여 일정한 전위를 유지하였고 전압은 5volt에서 9volt까지 실험하였으며 전극 간격은 1cm에서 3cm까지 실험하였다.

또한 반응시간은 10분간격으로 최대 60분까지 실험을 수행하였다.

반응기내의 온도와 농도를 균일하게 유지하기 위해서 magnetic spin bar를 사용하여 교반 하였다. 또한 온도와 pH의 측정을 위하여 반응기내 Thermocouple과 pH meter를 설치하여 측정하였다.

**6.3.3 실험방법**

염료의 농도는 500, 1000, 2000mg/L가 되도록 증류수에 녹인 후 조제한 용액을 반응기에 넣고, 전해질의 양에 따른 전해반응효과를 측정하기 위하여 전해질의 농도를 0.05, 0.1, 0.2wt%가 되도록 NaCl을 용해시켰다.

pH는 0.1N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.1N-NaOH 용액으로 반응조건에 따라 조절하였다.

전극과 전극사이의 간격은 실험결과 최적조건인 1cm로 고정하고 양극과 음극에 전원을 연결한 후 일정한 교반속도를 유지하며 전기분해 반응을 시작하였다.

양극으로는 철 전극을 음극으로는 알루미늄전극을 사용하였고 전압은 제거효율이 좋은 7.8volt로 실험하였다.

반응시간은 10분 간격으로 최대 60분 까지 실험하여 반응이 끝난 후 시료를 채취하였다.

**6.3.4 분석**

정확한 pH의 측정을 위해 pH meter(Orion, 520A USA)을 사용하였고 염료의 농도는 UV-visible spectrophotometer(Hewlett packard8452, USA)로 측정하였다.

COD<sub>Mn</sub>은 Standard method로 측정하였으며, TOC는 TOC meter(Shimazu)를 이용하여 분석하였다.

#### 6.4. 결과 및 고찰

##### 6.4.1 전해반응이 염색폐수의 제거효율 변화에 미치는 영향

본 실험에서는 pH, volt, 온도, 전극간격을 변수로하여 각 시료에 대한 제거효율을 구해 본 결과 pH 7, 8volt, 25℃, 전극간격은 1cm에서 최적임을 알 수 있었고 이때의 염색폐수의 제거효율 또한 그림 1과 같이 염색폐수의 초기농도가 낮을 경우 또 전해질의 농도가 높을 경우에 염색폐수의 제거효율이 99%이상 제거되는데 소요되는 시간이 단축됨을 알 수 있었다.

##### 6.4.2 전해반응이 COD에 미치는 영향

위의 실험결과를 바탕으로 최적조건에서 7.8volt 전압을 비교 실험한 결과 전압이 낮고 초기농도가 높을 경우에는 그림. 2에서 보듯이 COD가 감소하다가 30분을 기준으로 증가하는 경향을 보이는데 이는 반응초기의 COD 원인 물질이 아닌 고분자유기물질의 반응이 진행됨에 따라 COD에 큰 영향을 미치는 저분자유기물질로 바뀌기 때문이고 이를 확인하고자 TOC를 분석한 결과 그림. 3에서 보듯이 TOC가 감소하다가 COD가 증가하는 부분에서는 변화가 없는 것을 알 수 있었다. 또한 전압이 높은 8volt에서의 COD제거효율이 7volt보다 우수한 것으로 나타났다.

### 7. 맺음말

이상으로 간단하게 염색폐수의 색도제거기술에 대해 설명하였다. 그러나 무엇보다도 중요한 것은 색도제거라는 하나의 목표를 가지고 폐수처리설비를 운영하기는 무척 어려운 일이다. 따라서 무엇보다도 중요한 것은 오염원의 발생을 감소시키는 일이라 할 수 있다.

염료폐수의 색도제거기술은 폐수처리 과정에서 가장 어렵고 복잡한 기술에 속한다. 특히 염색폐수의 색도제거기술은 한가지 방법에 의해서는 해결하기가 어렵기 때문에 우

리가 하고자 하는 탈색처리를 위해서는 오염원의 정확한 특성 파악 및 기존 처리 시설과의 연계처리문제, 경제성 등을 고려하여 신중하게 결정하여야 한다.

아직까지 국내에는 염색폐수의 색도제거에 대한 뚜렷한 처리방법이 제시되고 있지 않은 상태이므로 선정방법에 어려움을 겪고 있는 실정이다. 그러나 현재 각종 미생물처리법을 이용한 색도제거기술, 전자빔에 의한 색도제거기술 등 여러가지 기술이 활발하게 연구되고 있으며, 또한 연구대상으로서 충분한 가치를 인정받고 있기 때문에 향후 이에 대한 적절한 처리방법이 마련될 것으로 기대된다. ◀

