

염료폐수의 고도수처리에 관한 연구

박영민 · 배영한* · 이성식
 동아대학교 재료금속화학부
 이양화학(주) 환경기술연구소 R&D팀*

A Study of Advanced Treatment of Dye waste water

Young-min Park, Young-Han Bae* · Sung-Sik Lee
 Division of Metallurgical and Chemical Engineering, College of Engineering,
 Dong-A University
 R&D Team, Environmental Tech. Ins., EYANG Chem. Co., Ltd.*

1. 서 론

일반적으로 염색가공에 사용되고 있는 염료는 섬유의 견뢰도 및 색도를 높이기 위해 중금속이 그 구조 중에 포함되며, 이러한 중금속은 염료분자 자체의 구성요소 또는 반응 중의 촉매로서 함유되어 있으며, 그 역할에 따라 종류와 농도는 다양하게 변한다. 염색 가공후의 중금속 이온 등은 염료와 함께 모직의 표면에서 소모되기도 하지만 대부분의 경우는 폐수에 다량 포함되어 있으며, 직접염료의 경우는 폐 염료액 속에는 소모되지 않은 염료가 5~15%까지 잔류하기도 한다. 이러한 염료폐수 중의 중금속의 제거를 위한 방법은 수화물 등의 형태로의 화학침전, 흡착, 역삼투법, 이온교환 및 응집법 등이 알려져 있으나 그 효율이 높지 않거나 여러가지 전 후처리가 필요한 등 현실적으로 부적합하다. 또는 2차적인 잠재 유독성 분해 생성물이 발생하는 경우가 많다. 염료는 염료자체는 무독성이나 분해 부산물들이 매우 유독한 경우가 많으며 대부분의 경우, 이것은 염료분자중 분자군 부분이 분해되어 착색제가 합성되어 염료중간체와 비슷한 생성물로 변형되어 폐수 중에 함유로 방출된다.[1,2]

이러한 금속함유 염료 폐수 처리에 관한 연구는 많은 연구자들에 의하여 알려져 있으나, 수많은 종류의 염료에 비해 아직까지도 그 자료는 크게 부족한 실정이다. 본 연구는 염료 수용액 중에 존재하는 염료의 유기 및 무기성분의 일반적인 흡착처리의 효율을 높이기 위하여 무기응결제를 사용하여 전처리 한 후 흡착등은 실험하였다. 또한, 부가적인 방법으로 오존접촉이 흡착에 미치는 영향을 조사하였다. 아울러 여러 가지 흡착제를 이용하여 염료화합물의 흡착제거시 이들 물질들에 대한 흡착의 기초자료를 제시하고자 한다 [4].

2. 실험

실험에 사용된 흡착제로는 미국 CALGON사제의 CAL (F-400) 입상활성탄(GAC)과 고실리카제올라이트(HSZ)를 14~20메쉬로 분쇄시켜 증류수로 데칸테이션하여 부유물을 완전히 제거한 후, 건조기(383 K)에서 24시간 건조 후 데시게이터에 보관하여 사용하였으며, 일본 Mitsubishi Chemie사제의 스티렌계 합성수지로서 약염기성 이온교환수지(AES)를 전처리 없이 사용하였다.

흡착질로 사용된 염료는 Nickel (II) phthalocyanine tetrasulfonic acid tetrasodium salt, Fluka Chemie 사제인 C. I. Acid Yellow 54 (C. I. 19010, 2- [[4,5-Dihydro-3-methyl-1-(2-methyl-4-sulfophenyl)- 5-oxo-1H-pyrazol-4-yl] azo]-4-sulfobenzoato(4-)] hydroxy-, disodium), Direc Blue 86(C.I.74180)등을 사용하였다.

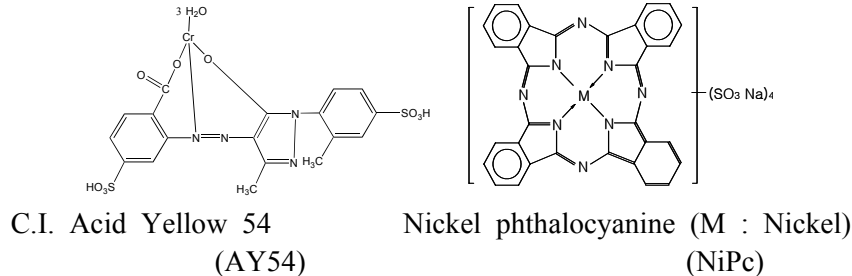


Fig. 1. The structures of a non-biodegradable dyes

흡착질의 농도는 유기물(TOC)의 농도는 총유기탄소분석기 (total organic carbon analyzer, TOC, Model SHIMADZU TOC-5000)로, 금속이온의 농도는 원자분광광도계 (atomic absorption spectrophotometer, AA, Model SHIMADZU AA-6501F)로 각각 측정하였다.[3]

3. 결과 및 고찰

3.1. 흡착 전처리로서의 무기응결제 적용실험

흡착 전처리를 위하여 100ppm의 인공폐수를 제조하여, 무기응결제인 황산 제2철 (Fe₂(SO₄)₃) 이용하여 Jar tester에서 색도 및 탁도의 변화를 확인하였다. 응결실험은 처음 5분간 급속교반 (200 rpm)후 10분간 완속교반 (50 rpm)시켰으며, pH는 0.1, 1, 10 N의 H₂SO₄ 와 NaOH를 이용하여 조절하였다. 전처리로 응결처리 실험 결과는 Table1과 같다.

응결처리효율은 폐수의 pH가 산성영역 (pH < 4.0)에서 최적이었으며, pH가 상승될수록 색도 및 탁도 제거율은 저하되었다. 이는 철의 이온상태 Table.1. Direct Blue 86의 무기응결제 전처리 실험 결과

	처리조건	pH(-)	색도(도)	탁도(도)
Test.1	원폐수	8.52	91	1780
Test.2	Fe ₂ (SO ₄) ₃ :120ppm	5.89	1	154
Test.3	pH 3.42+Fe ₂ (SO ₄) ₃ :120ppm	3.21	-2	61
Test.4	pH 10.7+Fe ₂ (SO ₄) ₃ :120ppm	9.97	42	1100

에 따른 염료 중의 음의 하전과의 반응성에 기인한 것이며, 일반적인 폐수처리 결과와 유사한 결과를 나타내었다.

3.2. 흡착 실험

응결 전 처리한 염료수용액의 효과적인 흡착 처리를 위하여 최적 흡착제를 선정하였다. 일정농도의 흡착질과 일정량의 활성탄을 200ml 삼각플라스크에 넣은 후, 298 K로 항온을 유지하면서 평형에 도달하는 충분한 시간인 48시간동안 접촉하여 흡착시켰다. 평형에 도달한 후, 수용액을 여과시켜 수용액중의 흡착질의 잔류농도를 측정하여 평형 흡착량을 구

하였다. 일반적인 흡착공정에 널리 사용되고 있는 흡착제인 HSZ는 금속 및 유기물에 대한 동시 흡착능이 아주 낮았으나, 스트렌계 이온교환수지인 AES와 입상활성탄의 흡착능은 우수하였다.

각 염료에 대한 흡착제별 흡착능은 AES > GAC > HSZ 순이었으며, 단순 흡착공정의 경우는 AES > HSZ > GAC과는 상이한 결과가 도출되었다. 모든 흡착질에 대해 AES가 가장 큰 흡착능을 나타내었다.

3.3. 고도처리

오존은 공기 공급기를 부착한 실험실 규모의 오존발생기 (laboratory ozone generator, Model- OKANO WORKS. LTD- 70530)를 이용하여 발생시키고, 미리 준비된 염료용액에 30분간 일정농도(1.6 mg/l)로 접촉시켰다. 염료수용액에 용해된 오존의 초기 농도는 indigo blue법을 이용하여 측정하였다. AES를 흡착제로 사용하여 Direc Blue 86중 구리는 92% 흡착처리되었다. 염료중위 구리는 제조과정 중 단지 촉매로서 작용하여 반응이 끝나고 완전 분리제거 되지 않아 남아있는 불순물의 형태로 존재하고 있는 것이다. 그밖에 전체구조중의 한 부분의 관능기로 치환되어져 있는 형태의 크롬이온을 함유한 AY54가 70%, 헤모글로빈 구조의 중간에 질소원자와 각 두개의 공유 결합 및 배위결합을 가진 안정한 상태의 중앙금속으로 니켈이온을 함유한 NiPc가 각각 35% 흡착제거 되었다. AES를 이용하여 염료중의 금속이온의 흡착처리는 염료중의 금속원자와 다른 유기물과의 결합구조에 따라 그 제거율이 결정되는 것으로 실험결과로 알 수 있다. 그리고 이는 pH의 영향으로도 알 수 있는데 이온교환에 의한 금속의 흡착은 pH에 큰 영향을 가지게 되며, AY54의 경우는 pH 변화에 따른 크롬이온의 흡착의 변화를 보이지만 NiPc의 경우는 pH에 따른 니켈이온의 흡착특성의 변화는 거의 없었다. 또한, 흡착 전처리로 오존 처리가 흡착 제거에 미치는 영향을 실험 조사하였다. 전 오존처리 후 흡착시킨 결과는 NiPc는 70~80%, AY54는 90~100%로 흡착 제거율이 30~50% 이상 향상되었다. 각 염료는 금속과 유기물을 동시에 가지고 있으므로 동시 흡착에 의한 결과이며, 금속이온보다는 유기물이 훨씬 더 오존에 의한 영향이 큼을 알 수 있었다.

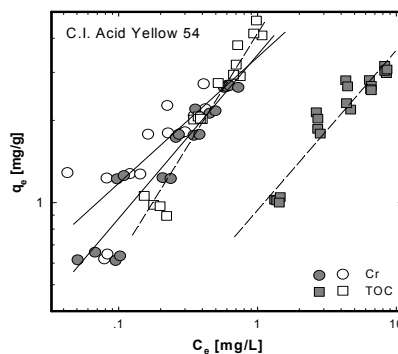


Fig. 2. The simultaneous adsorption isotherms of chromium ion in C. I. Yellow 54 onto AES with and without preozonation.

4. 결론

금속함유 염료폐수의 무기응결제 전처리 결과, pH가 산성영역에서 최적의 처리효율을 나타내었으며, 응결처리 후 여러가지 흡착제의 흡착능은 AES > GAC > HSZ의 순이었으며, 염료의 종류에 관계없이 AES가 가장 우수한 흡착능을 보였다. 전오존 처리 후 염료의 흡착실험 결과, 금속이온보다는 유기물이 훨씬 더 오존에 의한 영향을 많이 받았다.. 전 오존처리는 금속 및 유기물의 흡착능을 동시에 증가시켰으며 전 오존처리 후 흡착시킨 결과, 30~50% 이상 흡착 제거율이 향상되었다.

5. 참고문헌

1. 이성식, 유명호, 최금찬, 최대웅, "킬레이트 흡착제에 의한 구리프탈로시아닌 염료수용액중 구리의 제거", 대한환경공학회지, 19, 12 (1997).
2. J. Hoigne, and H. Bader, "Determination of Ozone in Water by the Indigo Method: A Submitted Method", *Ozone Sci.Eng.*, 4, 169 (1982) Suzuki, M., "Adsorption Engineering", KODANSHA-ELSEVIER, 83 (1990).
3. S. S. Lee, Y. H. Bae, J. E. Sohn, S. K. Jeon, D. O. Shin, "Effect of Pre-ozonation on Metal ions and Organics from Metal Contained Dye Aqueous Solution", 日本吸着, 日本 溶媒抽出學會 連合 講演要旨集, 42 (1999)
4. 박동주, "마그네슘응집과 생물학적 처리를 이용한 피혁폐수처리방법", 충남대학교 박사학위논문, 1999.