

세라믹 고정상 담체를 이용한 염색폐수처리

옥삼복 · 정승원*

대구기능대학 환경화학과, * 경북대학교 고분자공학과

Treatment of Dyeing Wastewater Using Ceramic Fixed Media

Sam-Bok Ok, Seung-Won Jeong*

Dept. of Environmental & Chemical, Taegu Polytechnic College, Taegu, 703-721, Korea

*Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu, 702-701, Korea

Substrate removal efficiency of industrial wastewater from dye plant was investigated with fixed media process which used the porous ceramic media with a circle hole made. The specific substrate removal rate was 0.025 day^{-1} and average BOD removal efficiency was 65-70%, when the wastewater of 600 mg/l was treated in the loading range of 0.005-0.04 (kg BOD removed/kg MLVSS · day) in 50% packing rate. Also, this study suggested retention time and its corresponding optimum loading, and identified the retention time as a determined of treatment efficiency.

Key words: Fixed media process, Ceramic media, Substrate removal efficiency

1. 서 론

국내 염색폐수처리는 1차 응집침전 처리공정과 2차 활성슬러지법을 병행한 처리방법과 단독 활성슬러지법으로 처리하고 있는 실정이며, 최근에는 중소규모 단독 처리보다는 하수처리와 종합적으로 처리하는 대규모 폐수종말처리장이 건설·운전되고 있는 추세이다. 그러나 하천 및 배출시설의 수질기준 강화, 폐수의 양과 질의 변동, 생물학적 난분해성인 신종 화학물질의 개발 등으로 기존 처리시설의 처리 한계성이 문제점으로 대두되고 있다.

나일론섬유의 염색공정에서 발생하는 폐수의 주요염물질이라 할 수 있는 염료는 산성염료, 금속착염 산성염료, 분산염료, 반응성 분산염료 등이 있으며 여기서 난분해성물질을 함유한 유색폐수가 발생하게 된다.¹⁻²⁾ 염색폐수처리문제중 유기물질과 질소성분에 의한 불균형과 이로 인한 미생물의 영양문제를 해결하기 위해서는 부유상태의 미생물을 이용한 기존의 활성오니법에서는 포기조내의 미생물농도가 증가하면 유기물과 영양염류의 제거도 증가하게 되지만 슬러지 별킹현상이 발생하기 쉽고 이로 인하여 고액분리가 어려워지므로

대규모의 최종 침전지가 필요하게 되고, 반송비의 증가로 인해 경제성이 저하되는 문제점을 가지게 된다.³⁻⁴⁾ 이러한 문제점들을 해결하는 방법으로 주목받는 처리 기술 중의 하나가 매체의 부착미생물막을 이용한 처리공법이라 할 수 있다. 미생물이 고정화되므로 슬러지 반송없이도 생물막에 고정된 높은 농도의 박테리아에 의해 긴 SRT(solid retention time)의 유지가 가능하고, 그러므로 안정된 유출수를 얻을 수 있으며, 잉여슬러지 생산량이 감소할 수 있어 최종 침전지의 규모를 현저히 줄일 수 있는 장점을 가진다.⁵⁾ 생물막에는 호기성, 통기성, 혐기성상태의 다양한 미생물을 이용하여 오염물질을 제거할 수 있다. 그러나 매체비용과 반응조내의 지지시설물 등의 초기투자비가 크기 때문에 매체의 충진율이 공정의 주요인자로 작용하게 된다. 또한 일반적으로 생물막여과법에서도 처리능에 가장 크게 영향을 주는 것은 장치내에 유지되는 미생물의 양이라 할 수 있는데 이것은 반응기내에 보존되는 미생물의 양은 여재의 비표면적과 직접적인 관계가 있다.⁶⁻⁸⁾ 여재의 비표면적을 증가시킬수록 여과기내에 보존할 수 있는 미생물막의 양이 증가하여 처리효율을 높일 수 있다. 본 연구에서는 비표면적이 큰 매체를 충진한 pilot 규모의

Table 1. Component of raw wastewater

pH	COD _{Mn} (mg/l)	BOD (mg/l)	TOC (mg/l)	T-N (mg/l)	NO ₃ -N (mg/l)
9.62~10.04	600~800	600~800	350~450	15.0~30.0	ND

반응기를 적용하여 나일론염색 폐수를 발생하는 S염공 폐수를 원수로서 매체투입 전후의 처리성과 질산 화염향을 비교분석하여 폐수처리장의 경제적인 운전조건을 결정하여 환경관계법 기준에 적합한 처리수를 얻을 수 있는 폐수처리방법을 개발하고자 한다.

2. 실험 재료 및 방법

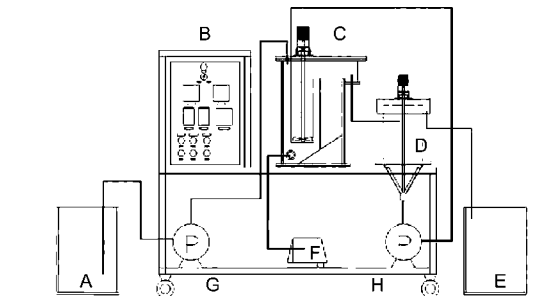
2.1. 원폐수

본 실험에 사용된 염색폐수는 나일론 염색을 하는 S사의 원수로서 그 성분은 다음 Table 1와 같다. 원수의 특성은 온도가 40~60°C로 매우 높고 pH가 9.7~10.3의 범위를 가진 강알칼리성을 가진 폐수로서 SS 250~300 mg/l, 색도 380도, PO₄-P가 5000~10000 mg/l을 나타내었는데, 반응기에 투입되는 폐수온도는 23 ± 1°C로 유지되었으며 질산화를 위한 최적 pH는 9.62~10.04를 나타내었으나 pH 조절없이 그대로 반응조로 유입하여 운전하였다. 이후 예비실험이 종료된 후 pH를 6.5~7.5사이로 조절한 원수를 주입하여 매체충진율과 체류시간을 변화시켜 가면서 실험을 행하였다.

2.2. 실험장치 및 재료

본 실험을 위하여 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 본 실험에 사용한 반응기는 10 L, 침전조 6 L로서 투명아크릴로 제작하였으며 본체는 스텐레스로 고정하여 사용하였다. 미생물식종은 Y공단의 나일론 염색폐수장에서 채취한 것으로 염색폐수로 일주일동안 순용시켰으며, 초기 정성화 단계에서는 식종된 미생물의 환경조건에 대한 적응과 식종된 미생물 담체에 부착형성시키기 위하여 침전된 슬러지를 재순환시켜 슬러지가 담체에 균일하게 부착된 날로부터 분석을 시작하였다.

반응기내 용존산소는 air compressor을 이용하여 압축된 공기를 공기유량계로 조절한 후 산기석을 통하여 포기조에 투입하였으며 포기조에는 길이 30 cm 달하는 원주형 세라믹 고정상 담체를 설치하였다. 실험에 사용한 담체는 원주형 세라믹(일본, kajima사)로서 다수의 직조된 원주형 구조를 가지며 재료로는 벤토나이트(Bentonite) 50%, 제올라이트(Zeolite) 40%, 산화티타늄(Titanium oxides) 5wt% 등으로 구성된 분말을 이



A: Storage tank B: Control pannel C: Reactor
D: Sedimentation tank E: Effluent F: Aerator
G: Feed pump H: Sludge return pump

Fig. 1. The schematic diagram of experimental apparatus.

용하여 제조된 것이다. 원주형 세라믹은 자체 구조상 반응조내에서 지지 할 수 없기 때문에 stainless steel로 만든 지지대를 부착하여 포기조내에 설치하였다. 사용된 담체의 특징은 Table 2에 나타내었다. 유기물 부하가 감소함에 따라 세라믹 담체를 포함한 포기조를 통하여 유출되는 미생물의 양이 극히 적었기 때문에 침전조에 축적되는 양이 거의 없었다. 따라서 유기물 부하가 낮아지는 경우에는 침전조에서 포기조로 반송되는 반송비를 거의 무시할 정도로 매우 낮게 유지하는 상태로 운전하였다.

2.3. 실험방법

예비실험에서 매체충진율을 40%, 체류시간 10시간으로 운전한 결과, 용존산소의 원활한 공급이 어려워 실험장치가 혐기성상태로 진행됨에 따라 처리효율이 저조한 결과를 나타내었다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 용존산소의 공급이 보다 원활히 될 수 있는 구조로 산기관을 새로 설치하고, 매체충진율도 50%로 조절하였으며, 식종슬러지도 염색공단종말처리장의 반송슬러지를 투입하였다. 매체충진율 50%에서 체류시간을

Table 2. Characteristics of ceramic media

Structure	Characteristics
Material	ceramic
Size	φ25 mm×25 mm
Unit weight	6.3 g
Specific gravity	0.58
Surface area (m ² /g)	32 ± 8

10시간, 5시간, 4시간, 3시간으로 변화하여 운전하였으며, 매체충진율 40%, 30%, 20%로 낮추어가면서 최적 충진율을 평가하였다. 또한 원수의 pH를 중성으로 조절 한 후 원수를 주입하여 매체충진율이 50%, 40%, 30%에서 각각 체류시간을 10시간 5시간, 4시간, 3시간으로 하여 실험하였으며, 알카리도의 최적주입율을 결정하기 위해 매체충진율을 30%로 고정한 후 알카리도를 700, 800, 900, 1,000 mg/l로 조절하면서 실험하였다.

2.4. 분석방법

본 실험의 시료 분석방법은 환경오염공정시험법을 기준으로 행하였으며 미생물의 농도측정은 각 채취구에서 일정한 양을 혼합 채취하여 매질로부터 미생물을 완전히 떨어낸 다음 매질을 가리얏힌 후 부유하는 미생물만을 일정한 양 채취하여 행하였다. 원수 및 처리수의 분석항목은 BOD₅, COD_{Mn}, COD_{Cr}, TOC, T-P, T-N, NO₃-N, PO₄-P, Alkalinity, pH, Temp.를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응기내의 수질변화

미생물막에 있어서의 기질의 전달은 미생물막 내의 생화학적 반응에 의해 미생물막내의 기질의 농도가 용액의 농도보다 낮아지게 되면, 그 농도 차이로 인해 기질이 용액으로부터 미생물막 내부로 전달된다.⁹⁻¹¹⁾

Table 3는 먼저 원수의 pH를 조절하지 않은상태로 반응기에 주입하여 체류시간과 충진율에 따른 각각의 농도의 변화를 나타낸 것이고, Table 4는 원수의 pH를 6.5~7.5사이로 조절한 후 반응기에 주입하여 매체충진율과 체류시간에 따른 각각의 농도변화를 나타낸 것이다. pH를 조절하지 않은 원수를 주입한 결과에서는 BOD농도는 매체충진율 50%, 체류시간 10시간에서 COD_{Mn}, COD_{Cr}, TOC농도는 매체충진율 30%, 체류시간 10시간에서 가장 좋은 결과를 얻었다.

반면 pH를 조절한 원수를 주입한 결과에서는 BOD는 pH를 조절하지 않았을 때와 같은 결과를 나타내었으며, COD_{Mn}, COD_{Cr}, TOC농도 모두다 BOD와 같은 조건인 매체충진율 50%, 체류시간 10시간에서 가장 좋은 결과를 얻었다.

pH조절에 관계없이 매체충진율이 같은 조건에서 체류시간만을 고려한다면 체류시간이 가장 긴 10시간에서 가장 좋은 결과를 나타내고 있다. 이러한 결과는 체류시간이 길어지면서 미생물접촉시간이 길어짐에 따라 나타난 것으로 판단된다.

3.2. 담체충진율과 체류시간에 따른 유기물 및 질소 농도 제거 특성

원수의 pH를 조절한 후 매체충진율은 반응기 부피의 50%를 충진한 다음 이에 따른 원수와 처리수의 농도변화와 계속적으로 충진율을 40%, 30%, 20%까지 감소

Table 3. Variation of concentration according to retention time and media charge rate (pH non control)

Item	Media 50%				Media 40%				Media 30%			
	3 hr	4 hr	5 hr	10 hr	3 hr	4 hr	5 hr	10 hr	3 hr	4 hr	5 hr	10 hr
BOD	167.7	132.5	100.5	74.6	153.3	141.4	140.9	93.7	150.5	135.3	131.8	92.3
COD _{Mn}	332	327	322	250	299	307	293	280	292	274	254	121
COD _{Cr}	1216	1249	1125	1123	1203	1194	1173	1108	1207	1174	1120	949
TOC	338	351	386	357	293	286	286	257	324	321	270	185

Table 4. Variation of concentration according to retention time and media charge rate (pH control)

Item	Media 50%				Media 40%				Media 30%			
	3 hr	4 hr	5 hr	10 hr	3 hr	4 hr	5 hr	10 hr	3 hr	4 hr	5 hr	10 hr
BOD	99	86	84	76	102	96	92	86	112	102	92	80
COD _{Mn}	159	151	147	100	266	273	283	241	252	263	352	269
COD _{Cr}	1002	936	913	875	1230	1274	1391	1273	1213	1297	1258	1321
TOC	274	189	151	110	375	377	370	310	345	307	319	340

시켜 가면서 최적의 충진율을 구하기 위하여 체류시간과 충진율에 따른 결과를 Fig. 2에 BOD, Fig. 3에 COD_{Cr} , Fig. 4에 COD_{Mn} , Fig. 5에 T-N, Fig. 6에 T-P, Fig. 7에 TOC의 농도변화를 나타내었다.

Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4, Fig. 7에서 나타난 바와 같이 BOD, COD_{Cr} , COD_{Mn} , TOC농도는 매체충진율 50%에서 처리수의 상태가 가장 양호한 것으로 판단되

며 체류시간은 4시간에서 어느 정도 농도가 떨어짐을 알 수 있다. 특히 BOD는 체류시간 4시간부터 안정적으로 충진율에 상관없이 감소하고 있으나 COD_{Cr} , COD_{Mn} , TOC의 값은 매체충진율 50%에서는 체류시간 4시간부터 값이 상승하는 경향을 보이고 있다. 이것은 부착성 미생물이 보다 많이 존재하는 충진율 50%에서 유기물이 안정적으로 분해되기 때문으로 사료되며, 이것은 실험에 사용된 폐수가 난분해성인 염색폐수인 점에 기인한다고 볼 수 있다.

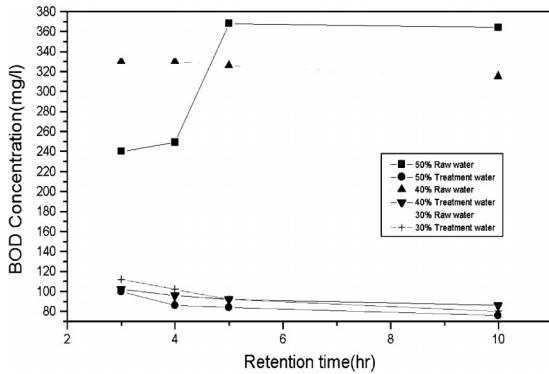


Fig. 2. Variation of BOD concentration.

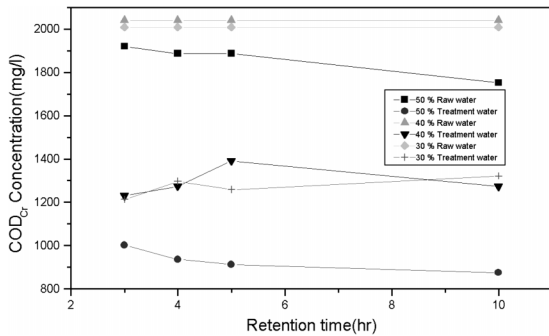


Fig. 3. Variation of COD_{Cr} concentration.

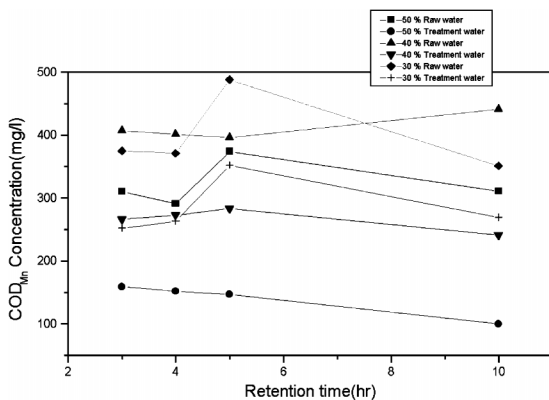


Fig. 4. Variation of COD_{Mn} concentration.

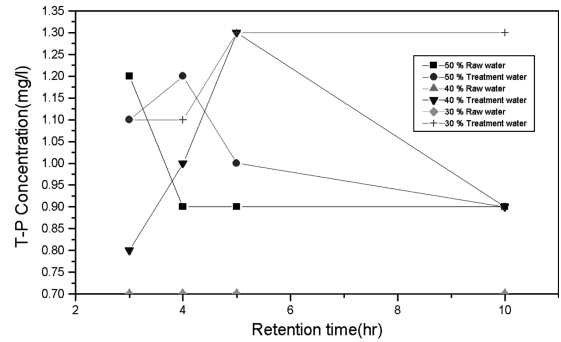


Fig. 5. Variation of T-N concentration.

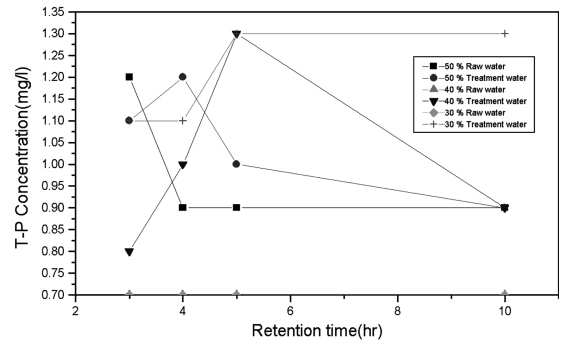


Fig. 6. Variation of T-P concentration.

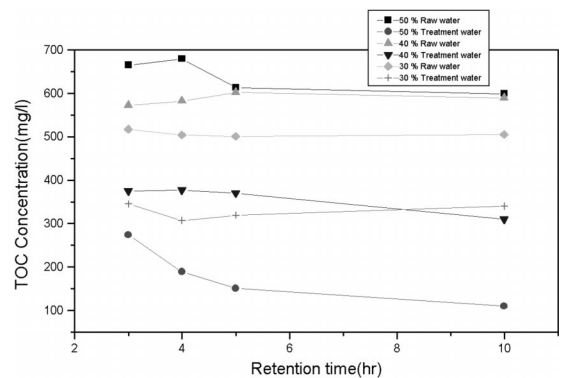


Fig. 7. Variation of TOC concentration.

매체충진율은 매체를 실제 플랜트에 적용할 때 경제적인 측면이 고려되어야 할 것이므로 본 실험에서는 매체충진율을 변화시켜 최적의 매체충진율을 결정하고자 충진율을 30, 40, 50%로 변화시켜 확인한 결과 50%에서 가장 양호한 결과를 얻을 수 있었다. Fig. 5에서는 체류시간에 따른 질소제거 추이를 나타내었다. 질소제거 효과는 체류시간 초기에 빠르게 진행되었으며 6시간 이후부터는 서서히 진행되는 경향이 보였다.

Fig. 6에서는 체류시간에 따른 인제거 추이를 나타내었다. 인제거 효과는 체류시간이 증가되면서 바로 나타났다. Fig. 8은 pH를 조절하지 않은 원수를 사용하여 담체충진율과 체류시간의 변화에 따른 BOD, COD_{Mn}, COD_{Cr}, TOC에 대한 처리효율을 나타내었다. BOD 제거효율은 충진율 30%, 40%, 50%에서 커다란 변화없이 65~70%의 제거효율을 얻었으며, COD_{Mn}과 COD_{Cr}은 담체충진율이 높을수록 체류시간이 길수록 보다 좋은 제거효율을 얻을 수 있었다. 그리고 TOC는 30%의 충진율, 체류시간 10시간에서 급격한 제거효율 상승을 보였다. Fig. 9은 pH를 조절한 원수를 사용하여 담체충진율과 체류시간의 변화에 따른 BOD, COD_{Mn}, COD_{Cr}, TOC에 대한 처리효율을 나타내었다.

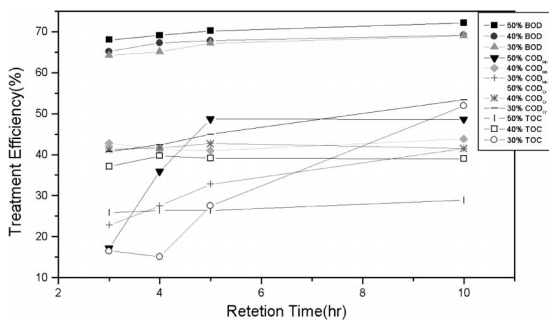


Fig. 8. Treatment efficiency (pH non control).

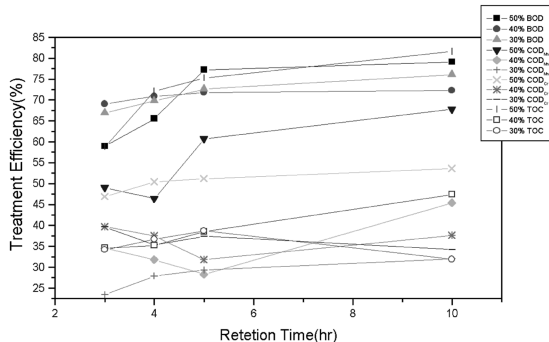


Fig. 9. Treatment efficiency (pH control).

BOD는 매체충진율에 상관없이 모두 pH를 조절하지 않은 것보다 제거효율이 높았으며, TOC는 50%충진율에서 pH를 조절하지 않은 것보다 제거효율이 높은 것으로 나타났으며, 제거효율도 75~80%를 나타내었다. BOD와 TOC의 다른 항목은 pH 조절전후나 변화를 보이지 않았다.

3.3. 운전시간과 알카리도 주입에 따른 질소 제거특성

알카리는 생물학적 반응에 의하여 소모된다. 낮은 pH의 경우 전체적인 질소제거 효율이 떨어지며 질산화 과정에서 처리수의 pH가 높으면 질산화 미생물의 성장에 장애를 받아 중화가 요구된다. 탈질화에 의해 질소 1 mg/l를 제거하는데 생산되는 이론적인 알카리도는 3.57 mg/l이며, 1 mg의 암모니아성질소를 산화시키기 위하여 7.1 mg의 알카리도가 요구된다. 본 연구에서는 알카리도를 700 mg/l, 900 mg/l, 1,000 mg/l를 원수에 주입하여 운전한 결과 NO₃-N의 제거효율을 Fig. 10에 나타내었으며, 900 mg/l에서 가장 좋은 결과를 얻었다. Mynhier, Grady 등은 처리수의 BOD(mg/l)와 비기질 제거율(kg BOD removed/kg MLVSS · day)과의 관계

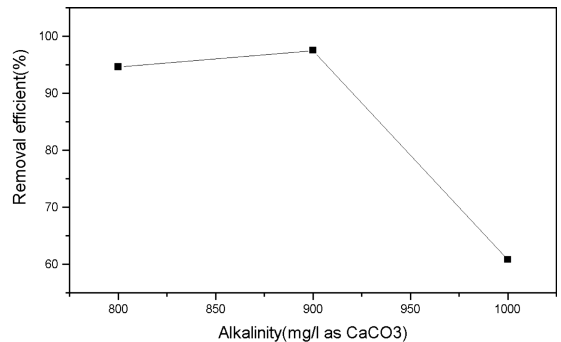


Fig. 10. Removal efficient and alkalinity.

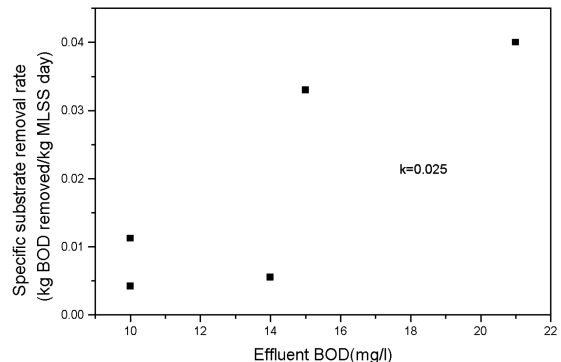


Fig. 11. Determination of organic removal rate

에서 부유매디아 생물막공정으로 염색폐수를 처리한 기질 제거속도상수가 0.7 day^{-1} 와 0.0036 day^{-1} 이었다. 또한 부착미생물의 질화속도는 $\text{g-N} \cdot \text{kg}^{-1}\text{SS} \cdot \text{h}^{-1}$ 으로 나타내는데 본 실험에서 기질 제거속도상수 k 값을 Fig. 11에 나타내었다. 여기서 보면 충진을 50%로하여 BOD 슬러지부하 $0.005\text{-}0.04(\text{kg BOD removed}/\text{kgMLVSS} \cdot \text{day})$ 으로 하여 처리할 때 비기질 제거속도 상수는 0.025 day^{-1} 로 나타내었다.

4. 결 론

다공성 세라믹 담체를 이용하여 염색폐수의 처리 특성을 알아보기 위하여 pilot test를 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. pH를 조절하지 않은 원수를 주입한 결과에서는 BOD농도는 매체충진율 50%, 체류시간 10 hr에서 COD_{Mn} , COD_{Cr} , TOC농도는 매체충진율 30%, 체류시간 10 hr에서 가장 좋은 결과를 얻었으며, 반면 pH를 조절한 원수를 주입한 결과에서는 BOD는 pH를 조절하지 않았을 때와 같은 결과를 나타내었으며, COD_{Mn} , COD_{Cr} , TOC농도 모두다 BOD와 같은 조건인 매체충진율 50%, 체류시간 10 hr에서 가장 좋은 결과를 얻었다.

2. BOD 제거효율은 매체충진율 비율과 관계없이 65-70%의 제거효율을 얻었으며, COD_{Mn} 과 COD_{Cr} 은 충진율과 체류시간이 증가할수록 높은 제거효율을 얻었으며, TOC는 30%의 충진율, 체류시간 10 hr에서 가장 좋은 제거효율을 얻었다. 또한 pH를 조절한 것은 BOD는 매체충진율에 상관없이 그리고 TOC는 50%충진율에서 pH를 조절하지 않은 것보다 제거효율이 높게 나타났다.

3. 알카리도를 700 mg/l, 900 mg/l, 1,000 mg/l를 원

수에 주입하여 운전한 결과 $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 제거효율은 900 mg/l에서 가장 좋은 결과를 얻었다.

4. 충진율 50%로하여 BOD 슬러지부하 $0.005\text{-}0.04(\text{kgBOD removed}/\text{kg MLVSS} \cdot \text{day})$ 으로 하여 처리할 때 비기질 제거속도 상수는 0.025 day^{-1} 로 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 2000년도 산학연 공동연구기술개발 지역 컨소시엄 연구과제로 수행된 것입니다. 이에 감사의 뜻을 표합니다.

참고문헌

- 1) K.H Radeka, Ger., Patent, 1984, 212028.
- 2) Garth R, Parker, J.R, *Adsorption*, 1995, 1, 113-132.
- 3) Bereket, G., A. Z. Aroguz and M. Z. Ozel, *J. Colloid and Interface.*, 1977, 187, 338-343.
- 4) Adamson, A.W, "*Physical Chemistry of Surface*", Interscience Pub, Wiley, New York, Wiley, New York, 1982, 175-200.
- 5) 濟止一良, 上田榮造, "*水質汚濁와 防止技術*", 1983, 58-63.
- 6) 柳井弘, "*活性炭讀本*", 日刊工業新聞社, 1982, 54-70.
- 7) 稿本建治, "*水處理技術*", 1972, 13, 37.
- 8) Angove, M. J., B. B. Johnson and J. D. Wells, *Colloids and Surface A*, 1997, 126, 137-147.
- 9) 박덕수, 원미숙, 정의덕, 심윤보, *대한환경공학회지*, 1999, 21, 669-676.
- 10) 정의덕, 김호성, 원미숙, 윤장희, 박경원, 백우현, *한국환경과학회지*, 1999, 8(4), 497-502.
- 11) 박함용, 신정훈, 김정우, 이창하, 김우식, *한국공업화학회지*, 1999, 37(2), 198-204.