

## 물리, 화학 및 생물학적 방법에 의한 안료폐수의 적정처리 및 재이용 가능성 평가

정 종 식 · 옥 치 상 · 정 재 열 · 황 인 철  
고신대학교 환경관리학과  
(1997년 6월 2일 접수)

### The Appropriate Treatment and Reuse Ability Assessment of Pigment Wastewater by Physical, Chemical, and Biological Process

Jong-Sik Jung, Chi-Sang Ok, Jae-Yeal Jeung, and In-Chul Hwang  
Dept. of Environmental Management, Kosin University  
(Manuscript received 2 June 1997)

This study was conducted to assess the characteristics of pigment wastewater and the removal rates of appropriate treatment by physical, chemical and biological process, and the possibility of reuse for effluent.

Based on the results, the wastewater qualities of pigment were pH  $5.1 \pm 3.4$ , temperature  $43.0 \pm 15.0^\circ\text{C}$ , BOD  $1,431.4 \pm 589.6\text{mg/l}$ , COD  $2,282.8 \pm 466.5\text{mg/l}$ , turbidity  $1,340 \pm 82\text{NTU}$ , color  $243.0 \pm 147.0\text{unit}$ , Pb  $36.5 \pm 9.5\text{mg/l}$  and Cr<sup>+6</sup>  $10.3 \pm 1.3\text{mg/l}$ , respectively.

The removal rates of adsorption by activated carbon and filter process were BOD 40.6%, COD 57.0%, turbidity 89.6%, color 87.2%, Pb 86.0% and Cr<sup>+6</sup> 10.6%, respectively. And the removal rates of reduction, neutralization, coagulation and air floatation process were BOD 18.2%, COD 24.3%, turbidity 74.3%, color 56.7%, Pb 68.6% and Cr<sup>+6</sup> 97.8%, respectively.

The removal rates of activated sludge process were BOD 95.9%, COD 86.0%, turbidity 27.8%, color 25.2%, Pb 26.9% and Cr<sup>+6</sup> 50.0%, respectively.

The total removal rates of treatment by physical, chemical and biological process were BOD 98.0%, COD 95.4%, turbidity 98.1%, color 95.8%, Pb 97.0% and Cr<sup>+6</sup> 99.0%, respectively.

According to the test results for possibility of reuse with coagulation-adsorption by activated carbon process of effluent, COD was higher than that of raw water and others were similar to that of raw water, thus, it is considered to be reused.

Key words : Pigment wastewater, Adsorption, Reduction, Neutralization, Coagulation, Air floatation

#### 1. 서 론

산업이 고도로 다양화되어감에 따라 각 산업장에서 배출되는 폐수는 산업의 종류에 따른 생산과정에서 사용되는 원료에 따라 폐수의 질과 양이 달라진다. 특히 화학물질을 원료로 사용하는 산업장은 열수(熱水), 중금속류, 폐유류, 산·알칼리류, 유기용매류, 유기화합물류(PCB, 농약 등), 무기화합물류 및 유독한 폐액류 등의 유독한 물질을 다량 농후한 상태로 배출되어 폐수처리가 미흡할 경우에 하천수나 해수로 흘러 들어가 수질을 오염시켜 생태계를 크게 위협하게 된다.

무엇보다 이러한 오염의 피해를 줄이는 한가지 방법은 배출된 폐수가 생태계에 안전하도록 처리하는 방법

이다. 일반적으로 폐수처리법은 크게 물리적 처리, 화학적 처리 및 생물학적 처리로 나눈다. 물리적 처리에는 침전, 여과, 부상분리, 흡착, 전기투석 등이 있고, 화학적 처리에는 중화, 응집, 산화, 환원 등이 있으며, 생물학적 처리에는 호기성 처리법(활성슬러지법, 살수여상법, 산화지법)과 혐기성 처리법 등이 있다(권숙표, 1989).

특히 산업폐수는 난분해성 무기 및 유기물질을 다량 함유하고 있어 한가지 폐수처리공정으로는 완전히 처리하기가 어려운 실정이다. 따라서 물리, 화학 및 생물학적 복합 처리 공정이 요구된다. 무엇보다 처리과정의 조작성이 간편하고, 처리비용도 적어야 한다. 또한 처리

후의 수질이 양호하고, 슬러지 발생량도 적어야 한다. 그러나 화학응집공정은 수질변동에 따라 약품을 알맞게 투입하기 곤란하고 슬러지 발생량도 많다. 또한 활성슬러지 공정은 오염부하가 높은 난분해성 폐수를 처리하는 경우 포기시 산소이용효율이 낮고 운전기술이 표준화되지 않아 팽화(bulking)와 거품(scum) 등이 빈번히 발생하는 등 어려움이 많다(김동민, 1988 ; 박영규 등, 1992). 따라서 최근에는 난분해성 폐수를 처리하는 포기조 내에 용존산소농도를 높일 수 있는 산소활성슬러지방법(Mucurdy et al, 1992), 포기조에 분말활성탄을 첨가하여 탈색효과와 유기물제거효율을 높이는 흡착-생물학적 처리방법(Menzel, Rott, 1991) 및 생물학적으로 처리한 유출수에 분말활성탄을 가한 후 응집시키는 흡착-응집방법(Menzel, 1991 ; Austrup, 1990) 등에 관한 연구가 이루어지고 있다.

이제 산업장에서는 고도의 폐수처리시설을 설치하여 방류수의 수질을 더욱 생태계에 안전하게 하여야 하고, 폐수량도 보다 더 줄여야 하는 시점에 이르렀다. 따라서 물사용의 합리화가 더욱 요구되고, 고도의 폐수처리기술을 계속 개발하여 처리수를 재이용할 수 있는 폐수처리 및 관리가 요구되고 있는 실정이다.

특히 안료폐수는 색도의 제거가 요구되고 처리수의 재이용이 요구된다. 그러나 안료폐수를 대상으로 폐수처리 및 재이용 가능성을 평가한 연구자료는 거의 찾아볼 수 없었다. 오로지 염색폐수의 처리연구에서 Gaeta 및 Fedele(1990)는 방류수의 약 80% 이상을 재이용할 수 있었으며, 염료 및 에너지 또한 회수가 가능하다고 보고하였고, 최규석과 장태현(1994)은 염색폐수를 나노여과막(nanofiltration membrane) 과 역삼투막(reverse osmosis membrane)에 의한 역삼투압을 이용하여 처리한 결과 처리수를 염색용 생산수로의 재이용이 가능하였다고 보고하였다.

따라서 본 연구의 목적은 안료제조공장인 U화학(주)의 폐수처리시스템을 통하여 안료폐수의 특성과 물리, 화학 및 생물학적 처리효과를 파악하고 재이용 가능성을 평가하고자 첫째, 안료제조공정 및 사용원료를 조사하고 원폐수를 분석하여 안료폐수의 특성을 파악하였고, 둘째, 활성탄 흡착 및 여과에 의한 물리적 처리효과, 환원, 중화, 응집 및 부상분리에 의한 화학적 처리효과 및 활성슬러지에 의한 생물학적 처리효과를 각각 파악하였으며, 셋째, 최종방류수의 응집-활성탄 흡착공정에 의한 처리수와 현재 U화학(주)에서 공업용수로 사용하고 있는 하천수의 수질을 비교 분석하여 재이용 가능성을 평가하였다.

여기서 도출된 결과는 안료폐수의 공정관리 및 재이용 가능성을 평가하는데 참고자료가 되리라 생각한다.

## 2. 연구방법

### 2.1 실험대상

안료폐수의 물리, 화학 및 생물학적 처리효과를 파악하기 위한 실험은 안료제조공장인 U화학(주)의 폐수를 대상으로 하였다. 시료는 1995년 7월 11일부터 1996년 3월 15일까지 8개월간 매월 2회에 걸쳐 하루

중 고농도의 폐수가 가장 많이 발생하는 오후 2~3시 사이에 각 폐수처리공정에서 채취하였다. 이때 시료의 채취지점은 (1) 유입원수 (2) 흡착·여과 후 (3) 환원, 중화, 응집 및 부상분리 후 (4) 생물학처리 후 (5) 2차 화학적 처리 후의 각각 최종방류수 지점이었다. 또한 재이용 가능성을 평가하기 위하여 최종방류수의 시료를 채취하여 실험실적으로 고도처리 실험을 실시하였다.

## 2.2 실험방법

### 2.2.1 활성탄 흡착 및 여과에 의한 물리적 처리

활성탄 흡착 및 여과에 의한 물리적 처리방법은 이송펌프를 통하여 원폐수를 21,600 l/hr의 유량으로 활성탄 흡착 반응조로 이송시켰다. 이때 활성탄 흡착 반응조의 용량은 10,000 l 이었다. 활성탄 흡착 반응조에 분말활성탄을 200mg/l의 양으로 투입하고 30rpm으로 교반시켰다. 충분히 교반시킨 후 이송펌프를 통하여 40 $\mu$ m 크기의 여과천 50단으로 구성된 탈수기(filter press)로 탈수시켰다.

### 2.2.2 환원, 중화, 응집 및 부상분리에 의한 화학적 처리

환원, 중화, 응집 및 부상분리에 의한 화학적 처리방법은 물리적 처리를 거친 폐수를 환원조로 유입시키고, 환원조에는 Cr<sup>+6</sup>을 Cr<sup>+3</sup>으로 환원시키기 위하여 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)을 투입하여 pH 2~3이하로 유지시켰다. 또한 중아황산나트륨(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)을 400mg/l의 양으로 투입하여 ORP 200~300mV이하로 유지시켰다. 환원조에서 다시 이송펌프를 통하여 중화, 응집 반응조로 이송시켰으며, 중화, 응집 반응조의 용량은 각각 16,800 l 이었다. 중화조에는 가성소다(NaOH)를 투입한 후 90rpm으로 교반시키면서 pH 8~9정도로 유지시켰다. 1차 응집 반응조에는 황산알루미늄(Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 18H<sub>2</sub>O) 200mg/l를 투입하고 90rpm으로 급속교반을 시킨 후, 2차 응집 반응조에는 음이온(anion)계 고분자응집제를 300mg/l의 양으로 투입하고 30rpm으로 완속교반을 시켰다. 그리고 응집반응조에서 플록(floc)을 형성시킨 다음 부상분리조에서 부상분리시켰다.

### 2.2.3 활성슬러지에 의한 생물학적 처리

활성슬러지에 의한 생물학적 처리방법은 화학적 처리를 거친 폐수를 활성슬러지 공정으로 유입시켰다. 이때 포기조는 2단으로 하고 각각의 용량을 550m<sup>3</sup>으로 하여 1,100m<sup>3</sup>이 되게 하였다. 포기조의 각 단 하부에는 산기장치를 설치하고 블로어(blower)에서 발생된 공기를 포기조로 공급하였다. 포기조 내의 DO농도는 2~3mg/l 이상이 되도록 하였다. 온도는 30 $^{\circ}$ C로 유지하였고 겨울철인 12~2월에는 외부에서 스팀(steam)을 공급함으로써 온도를 유지시켰다. 그리고 미생물은 각종 무기물(K<sup>+</sup>, Ca<sup>+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>, Fe<sup>+2</sup>, Zn<sup>+2</sup>, N 등)로 구성된 영양제를 공급하면서 순화배양하였다. BOD : N : P의 비율 100 : 5 : 1로 조정하기 위하여 질소(N)원료 인(P)원료로 요소(urea)와 인산(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)을 사용하였다.

### 2.2.4 재이용 가능성 평가

재이용 가능성 평가를 위한 실험장치는 응집-활성탄 흡착공정(coagulation-adsorption by activated carbon process)이 사용되었다. 응집반응조의 용량은 각각 3 l, 침전조의 용량은 2 l 이었다. 활성탄 흡착탑은 직경 10cm, 높이 1m로 설치하여 입상활성탄을 채우고, 실험 중 광선의 침투를 방지하기 위하여 검게 색칠을 하였다.

재이용 가능성 평가 실험은 활성슬러지에 의한 생물학적 처리 후, 2차 화학적 처리(침전, 중화, 응집, 침전)를 거친 최종방류수를 정량펌프를 통하여 1차 응집반응조로 유입시켰다. 1차 응집반응조에는 황산알루미늄을 200mg/l의 양으로 투입하고 250rpm으로 3분간 급속교반을 시킨 후, 다시 2차 응집반응조에서 음이온계 고분자응집제를 300mg/l의 양으로 투입하고 30rpm으로 15분간 완속교반을 실시하였다. 그리고 응집반응조에서 플록을 형성시킨 다음 침전조에서 침전시켰다. 상등수는 집수조로 이송되어 정량펌프를 통하여 일정한 유속으로 활성탄 흡착탑을 통과시켰다. 흡착탑에서 규정된 압력강하가 생길 경우 처리수 약 200ml를 집수하여 역세척하였다.

### 2.3 수질분석

#### 2.3.1 유기물질의 측정

유기물질은 BOD, COD 및 탁도를 측정하였다. BOD는 환경오염공정시험법(1991)으로 측정하였고, COD는 standard method 방법(1989)에 의거 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>방법으로 측정하였다. 탁도는 photometer SQ118 분석기기(MERCK 제품, germany)로 측정하였다.

#### 2.3.2 색도 및 중금속류의 측정

안료폐수의 색도 및 중금속류의 제거효과를 파악하기 위하여 색도는 백금 코발트법에 의한 흡광도법(422.2nm)으로 측정하였다. 중금속류는 안료제조에 사용되는 원료를 참고하여 Pb와 Cr<sup>6+</sup>을 Photometer SQ118 분석기기(MERCK 제품, germany)로 측정하였다. 이때 Pb는 납이온이 시안화칼륨 공존하에 알칼리성에서 디티존과 반응하여 생성하는 납디티존착염을 사염화탄소로 추출하고 과잉의 디티존을 시안화칼륨용액으로 씻은 다음 납착염의 흡광도를 520nm에서 측정하였고(환경처, 1991), Cr<sup>6+</sup>은 6가크롬에 디페닐카르바지드를 작용시켜 생성하는 적자색의 착화합물의 흡광도를 540nm에서 측정하였다.

#### 2.4 자료처리

측정된 자료는 산술평균과 표준편차(mean±S.D.)를 구하였다. 물리, 화학 및 생물학적 처리효과는 그래프(graph)를 그려 파악하였고, 재이용 가능성 평가는 응집-활성탄 흡착공정을 거친 처리수와 현재 공업용수로 사용하고 있는 하천수를 분석하여 비교하였다. 활성탄 흡착에 의한 COD제거속도(degradation rate)(Holladay et al, 1978)와 활성슬러지의 체류시간(detention time) 및 유기물제거속도계수(coefficient

of specific substrate removal rate)(옥치상, 1987)는 다음식에 의거 산정하였다.

$$DR = Q_L(C_1 - C) / V_R \cdot \epsilon \quad (2.4.1)$$

DR : 제거속도(g/day · l)

Q<sub>L</sub> : 유입량(l/hr)

C<sub>1</sub> : 유입수 농도(mg/l)

C : 유출수 농도(mg/l)

V<sub>R</sub> : 반응조 용량(l)

ε : 공극률

$$F/M = S_0 / X_v \cdot t \quad (2.4.2)$$

F/M : 먹이대 미생물비(kgBOD/kgMLSS · day)

S<sub>0</sub> : 유입수 BOD농도(mg/l)

X<sub>v</sub> : 폭기조의 평균 MLSS농도(mg/l)

t : 체류시간(days)

$$S_r / X_v \cdot t = K \cdot S_e \quad (2.4.3)$$

S<sub>r</sub> : 제거된 BOD량(mg/l)

K : 유기물 제거속도 계수(l/mg · day)

S<sub>e</sub> : 유출수 BOD농도(mg/l)

### 3. 연구결과 및 고찰

#### 3.1 안료폐수의 수질 특성

U화학(주)에서 무기 및 유기안료를 제조하는 제품으로 가장 많이 사용되는 원료는 Yellow G와 Carmine 6BHF-S (Lake Red系)이었다(Table 1). 이때 원료의 주요성분을 보면 Yellow G는 1,320kg Pb/batch, 1,800kg HNO<sub>3</sub>/batch, 800kg Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/batch 및 320kg Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/batch 등이었고, Carmine 6BHF-S는 130kg 4B-Acid/batch, 135kg Bon-Acid/batch, 160kg CaCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O/batch 및 265kg HCl/batch 등이었다.

따라서 안료제조공장에서는 제조공정에 따라 무기안료 및 유기안료폐수가 발생하고 있었다. 무기안료폐수에는 유해 중금속류인 Pb와 Cr<sup>6+</sup> 성분 등이, 유기안료폐수에는 난분해성 방향족 화합물류(aromatic compounds)의 성분이 많이 포함되어 있었다. 또한 안료폐수에는 질산(HNO<sub>3</sub>), 염산(HCl) 및 가성소다(NaOH) 등의 산과 알칼리 성분이 많이 함유되어 있을 것으로 예측된다.

안료제조공정은 일반적으로 원료의 용해, 반응(발색), 여과·수세, 건조공정을 거쳐 분쇄하여 제품으로 포장된다(Fig. 1). 따라서 폐수는 안료제조공정 중 대부분 여과·수세공정에서 발생하고 있었다.

안료폐수의 수질을 조사한 결과(Table 2), 산술평균 pH 5.1±3.4, 온도 43.0±15.0℃로 강산성에 고온이었다. 유기물질의 농도는 BOD 1,431.4±589.6mg/l, COD 2,282.8±466.5mg/l, 탁도 1,340±820NTU이었다. 또한 색도는 243.0±147.0도이었고, 중금속류의 경우 Pb 36.5±9.5mg/l, Cr<sup>6+</sup> 10.3±1.3mg/l이었다. 이 결과 안료폐수는 난분해성 유기물질을 다량 함유하고 있었고, 유해 중금속도 높은 편이었다.

안료제조공업의 특징은 품목당 생산량이 적고 종류별로는 대단히 많은 다품종 산업으로 제조방법이 다양하다는 점이다. 이에 따라 발생하는 안료제조공장 폐수의

Table 1. Raw material using in pigment manufacture process

Inorganic P. (Yellow G)		Organic P. (Carmine 6BHF-S)	
Name	Amount(kg/batch)	Name	Amount(kg/batch)
Pb	1,320	4B-Acid*	130
HNO <sub>3</sub>	1,800	NaOH	174
Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	800	HCl	265
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	320	NaNO <sub>2</sub>	94
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	20	CaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	160
NaOH	192	Bon-Acid <sup>†</sup>	135
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 18H <sub>2</sub> O	220		

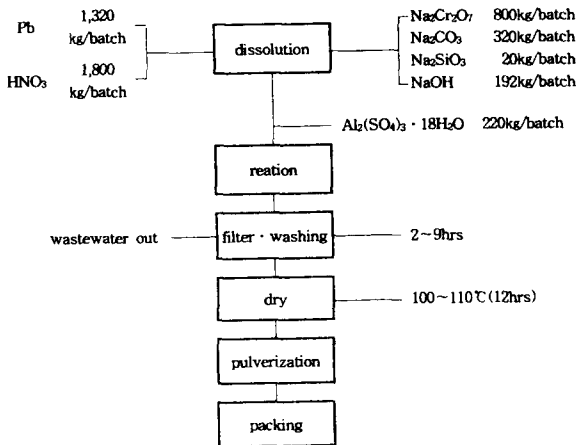
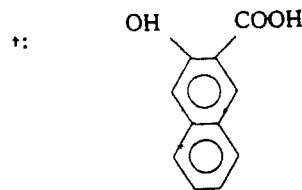
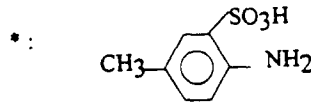


Fig. 1. Manufacture process diagram of inorganic pigment in U Chemical Co., Ltd. (Yellow G)

수질은 원료의 종류와 제조방법에 따라 복잡하고 다양하다. 그러므로 안료폐수의 특성은 각 제조공정에서 사용하는 원료의 종류와 양으로부터 추정할 수 있다. 그러나 원료 및 사용량은 각 공장의 제조기술 및 방법에 따라 다소 차이가 있다. 안료제조공정에서 발생하는 폐수에는 일반적으로 각종 유해 중금속인 6가크롬, 시안, 구리, 아연, 유기 염소화합물 등이 포함되고 있다. 그리고 다양한 제조공정에 따른 유기, 무기폐수가 발생하며 폐수의 양과 성상이 시간과 계절에 따라 변화가 크다. 그리하여 생물, 화학적 분해 폐수뿐만 아니라 고부하, 난분해성 폐수까지 포함된다(포스코개발주식회사, 1996). 그러나 염색폐수의 수질 COD 2,350~4,420mg/l (산술평균 3,314mg/l), BOD 1,412~2,330mg/l (산술평균 1,750mg/l)와 비교해 볼 때(박영규, 이철희, 1993), 본 연구에서의 안료폐수는 COD 2,282.8 ± 466.5mg/l, BOD 1,431 ± 589.6mg/l로 COD는 약간 낮고, BOD는 약간 높은 농도를 나타냈다.

3.2 공정별 처리특성

Table 2. Characteristics of pigment wastewater

Items(Unit)	Concentration
pH	5.1 ± 3.4
Temperature(°C)	43.0 ± 15.0
BOD(mg/l)	1,431.4 ± 589.6
COD(mg/l)	2,282.8 ± 466.5
Turbidity(NTU)	1,340 ± 820
Color(unit)	243.0 ± 147.0
Pb(mg/l)	36.5 ± 9.5
Cr <sup>6+</sup> (mg/l)	10.3 ± 1.3

3.2.1 활성탄 흡착 및 여과에 의한 물리적 처리

활성탄 흡착 및 여과에 의한 유기물질의 제거효과를 보면(Fig. 2), 산술평균 BOD는 유입수농도 1,431.4 ± 589.6mg/l, 유출수농도 797.8 ± 107.3mg/l로 40.6%가 제거되었고, COD는 유입수농도 2,282.8 ± 466.5mg/l, 유출수농도 982.0 ± 118.5mg/l로 57.0%가 제거되었다. 또한 탁도는 유입수농도 1,340 ± 820NTU, 유출수농도 140 ± 48NTU로 89.6%가 제거되었다. 이 결과 활성탄 흡착 및 여과에 의한 물리적 처리는 탁도의 제거효과가 가장 높았고, 다음에는 COD, BOD의 순이었다. 또한 계절별로 제거효과를 보면 BOD와 COD는 봄과 여름철에 높았고 겨울철에 가장 낮았으며, 탁도는 가을과 겨울철에 높았고 봄과 여름철에 낮았다.

색도 및 중금속류의 제거효과를 보면(Fig. 3), 색도는 산술평균 유입수농도 243.0 ± 147.0도, 유출수농도 31.2 ± 6.0도로 87.2%가 제거되었고, 중금속류의 경우 Pb는 유입수농도 36.5 ± 9.5mg/l, 유출수농도 5.1 ± 2.9mg/l로 86.0%가 제거되었으며, Cr<sup>6+</sup>은 유입수농도 10.3 ± 1.3mg/l, 유출수농도 9.2 ± 1.0mg/l로 10.6%가 제거되었다. 활성탄 흡착 및 여과에 의한 색도와 중금속류의 처리효과를 보면 색도와 Pb는 제거효과가 높은 반면 Cr<sup>6+</sup>은 제거효과가 낮았다.

또한 공극률 ε를 0.5라 가정하여 활성탄 흡착에 의한 COD 제거속도를 파악한 결과(Table 3), 활성탄 흡착에 의한 COD 제거속도는 134.9g/day · l이었다. 이때 유입량은 21,600 l/hr이었으며 반응조의 용량은 10,000 l이었다.

이는 유동층 생물학적 활성탄법에 의한 병원폐수의 고도

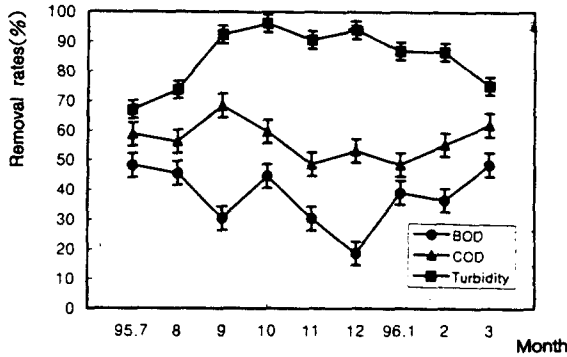


Fig. 2. Removal rates of organic materials in physical process.

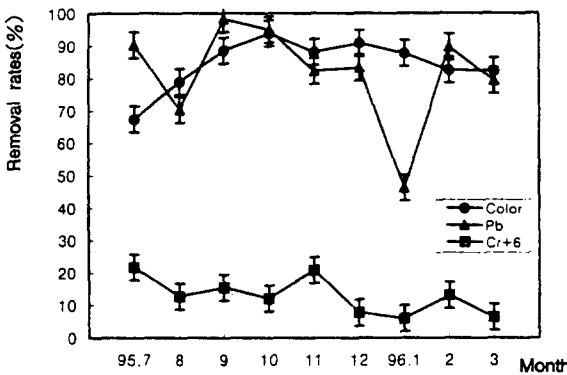


Fig. 3. Removal rates of color and heavy metals in physical process.

처리의 경우(옥치상, 1987), 공극률  $\epsilon$ 를 1이라 가정할 때 0~20일 기간의 COD 제거속도  $70.5\text{g/day} \cdot \text{l}$  보다 높았다. 그러나 분말활성탄의 흡착능력은 시간이 경과함에 따라 흡착능력이 전환되고 입자의 크기 및 온도의 변화에 따라영향을 받아 COD의 제거속도는 달라질 수 있으리라 생각된다.

### 3.2.2 환원, 중화, 응집 및 부상분리에 의한 화학적 처리

환원, 중화, 응집 및 부상분리에 의한 유기물질의 제거효과를 보면(Fig. 4), BOD의 경우 산술평균 유입수농도  $797.8 \pm 107.3\text{mg/l}$ , 유출수농도  $652.6 \pm 79.4\text{mg/l}$ 로 18.2%가 제거되었고, COD의 경우 유입수농도  $982.0 \pm 118.5\text{mg/l}$ , 유출수농도  $743.3 \pm 47.0\text{mg/l}$ 로 24.3%가 제거되었다. 또한 탁도의 경우는 유입수농도  $140 \pm 48\text{NTU}$ , 유출수농도  $36 \pm 4\text{NTU}$ 로 74.3%가 제거되었다. 이 결과 환원, 중화, 응집 및 부상분리에 의한 화학적 처리는 탁도의 제거효과가 가장 높았고, 다음에는 COD, 그리고 BOD의 순이었다. 또한 제거효과를 계절별로 보면 BOD, COD 및 탁도가 공히 여름철에 가장 높았고, 가을철에 가장 낮았으며, 겨울철로 갈수록 높아졌다. 특히 가을철이 가장 낮은 이유는 주야간 수온의 변동이 심하기 때문이라고 생각된다.

색도 및 중금속류의 제거효과를 보면(Fig. 5), 색도는

Table 3. Degradation rate of COD

Variable(Unit)	Result
DR(g/day · ℓ)	134.9
Q <sub>L</sub> (ℓ/hr)	21,600
V <sub>R</sub> (ℓ)	10,000
$\epsilon$	0.5

DR: degradation rate, Q<sub>L</sub>: influent flowrate, V<sub>R</sub>: reactor volume,  $\epsilon$ : porosity rate

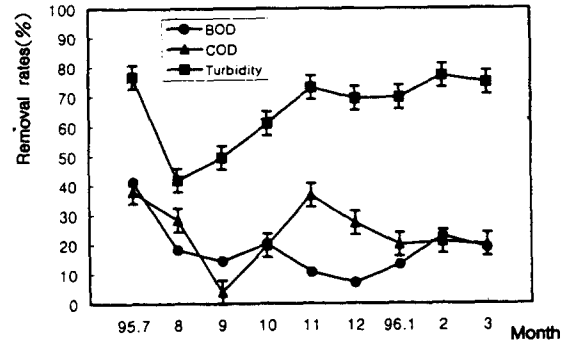


Fig. 4. Removal rates of organic materials in chemical process.

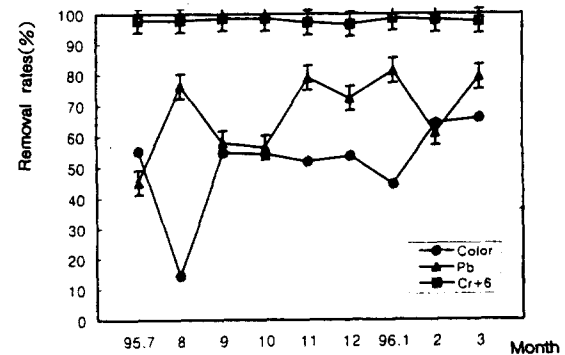


Fig. 5. Removal rates of color and heavy metals in chemical process.

산술평균 유입수농도  $31.2 \pm 6.0$ 도, 유출수농도  $13.5 \pm 1.8$ 도로 56.7%가 제거되었다. 중금속류의 경우 Pb는 산술평균 유입수농도  $5.1 \pm 2.9\text{mg/l}$ , 유출수농도  $1.6 \pm 0.3\text{mg/l}$ 로 68.6%가 제거되었고, Cr<sup>6+</sup>은 유입수농도  $9.2 \pm 1.0\text{mg/l}$ , 유출수농도  $0.2 \pm 0.1\text{mg/l}$ 로 97.8%가 제거되었다. 이상의 결과 환원, 중화, 응집 및 부상분리에 의한 Cr<sup>6+</sup>의 제거효과는 아주 높았고, 색도와 Pb는 여름철보다 겨울철에 제거효과가 약간 높았다.

### 3.2.3 활성슬러지에 의한 생물학적 처리

활성슬러지에 의한 유기물질의 제거효과를 보면(Fig. 6), BOD의 경우 산술평균 유입수농도  $652.6 \pm 79.4\text{mg/l}$ , 유출수농도  $26.9 \pm 7.5\text{mg/l}$ 로 95.9%가 제거되었고, COD의 경우 유입수농도  $743.3 \pm 47.0\text{mg/l}$ , 유출수농도  $104.3 \pm 20.7\text{mg/l}$ 로 86.0%가 제거되었다. 또한 탁도의 경우 유입수농도  $36 \pm 4\text{NTU}$ , 유출수농도  $26 \pm 7\text{NTU}$ 로 27.8%가 제거되었다. 이 결과 활성슬러

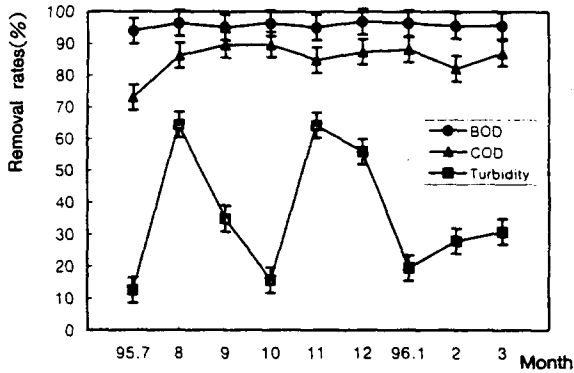


Fig. 6. Removal rates of organic materials in biological process.

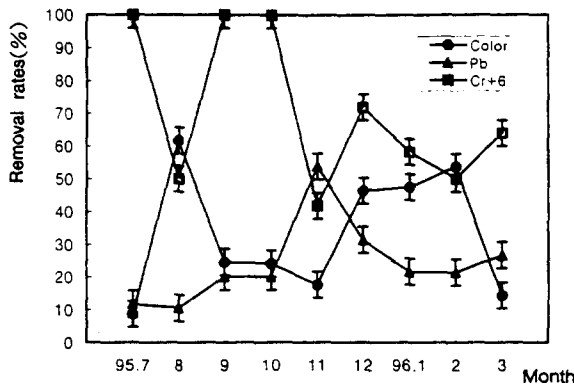


Fig. 7. Removal rates of color and heavy metals in biological process.

Table 4. Operation parameters of activated sludge

Variable(Unit)	Result
F/M(kgBOD/kgMLSS · day)	0.2
BOD(mg/ℓ)	652.6
MLSS(mg/ℓ)	2,500
t(day)	1.3

지에 의한 생물학적 처리는 BOD의 제거효과가 가장 높았고, 다음에 COD이었으며, 탁도는 제거효과가 가장 낮았다. 또한 제거효과를 계절별로 보면 BOD와 COD는 사계절 비슷한 제거효과를 나타냈으며, 탁도는 계절적인 변동이 심하였다.

색도 및 중금속류의 제거효과를 보면(Fig. 7), 색도는 산술평균 유입수농도 13.5±1.8도, 유출수농도 10.1±3.1도로 25.2%가 제거되었다. 또한 중금속류의 경우 Pb는 산술평균 유입수농도 1.6±0.3mg/l, 유출수농도 1.1±0.4mg/l로 26.9%가 제거되었고, Cr<sup>6+</sup>은 유입수농도 0.2±0.1mg/l, 유출수농도 0.1±0.1mg/l로 50.0%가 제거되었다. 이상의 결과 활성슬러지에 의한 색도, Pb 및 Cr<sup>6+</sup>의 제거효과는 계절적인 변동이 심하였다.

활성슬러지의 운전조건을 파악한 결과(Table 4), 포기조 유입수의 산술평균 BOD농도 652.6mg/l, MLSS농도 2,500mg/l이었으며, 먹이대 미생물비 즉, F/M비가 0.2로 유지될 때 활성슬러지의 체류시간은 1.3day이었던

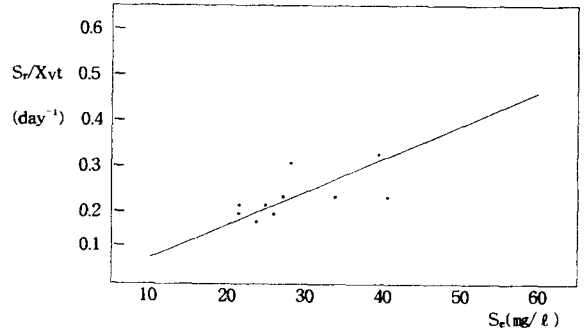


Fig. 8. Relationship between  $S_e$  and  $S_r/X_{vt}$ .

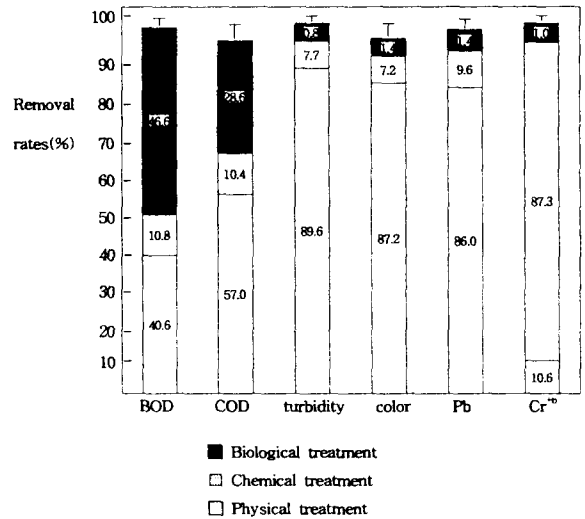


Fig. 9. Removal rates of physical, chemical and biological process.

다.

또한 포기조 유출수 BOD농도  $S_e$ 와 비기질제거속도  $S_r/X_{vt}$ 와의 관계를 보면(Fig. 8), 포기조 유출수의 산술 평균 BOD농도 26.9mg/l에 대하여 비기질 제거속도는 0.193day<sup>-1</sup>이었다. 여기서 유기물 제거속도 계수 K는 0.007 l/mg · day이었다.

이는 산소활성슬러지-응집공정에 의한 염색폐수 처리의 경우 BOD 슬러지부하 0.34~0.89kgBOD/kg MLSS · day에서 BOD 비기질 제거속도 0.33~0.95kgBODremoved/kg MLSS · day와 비교해 볼 때 낮았다(박영규, 이철희, 1993).

3.2.4 물리, 화학 및 생물학적 처리의 통합 제거효과  
안료폐수의 물리, 화학 및 생물학적 처리의 통합 제거효과를 보면(Fig. 9), 유기물질의 경우 BOD가 98.0%, COD가 95.4% 및 탁도가 98.1%이었다. 색도 및 중금속류의 경우 색도가 95.8%, Pb이 97.0% 및 Cr<sup>6+</sup>이 99.0%이었다. 전체적으로 각 성분별 제거효과는 모두 95.0% 이상이었다.

또한 활성탄 흡착 및 여과에 의한 물리적 처리에서는 COD, 탁도, 색도 및 Pb의 제거효과가 높았고, 환원, 중

Table 5. Mean concentration of effluent

Items(Unit)	Concentration
pH	7.36±0.32
Temperature(°C)	25.3±7.2
BOD(mg/ℓ)	15.1±3.5
COD(mg/ℓ)	91.6±14.4
Turbidity(NTU)	24±7
Color(unit)	9.6±2.8
Pb(mg/ℓ)	0.6±0.1
Cr <sup>6+</sup> (mg/ℓ)	N.D.

N.D. : Not detected

화, 응집 및 부상분리에 의한 화학적 처리에서는 Cr<sup>6+</sup>의 제거효과가 높았으며, 활성슬러지에 의한 생물학적 처리에서는 BOD의 제거효과가 가장 높았다.

### 3.3 최종방류수의 재이용 가능성 평가

#### 3.3.1 최종방류수의 수질

최종방류수는 물리, 화학 및 생물학적 처리를 거친 후, 다시 2차 중화, 응집을 실시한 처리수였다. 최종방류수의 수질을 분석한 결과(Table 5), 산술평균 pH 7.36±0.32, 온도 25.3±7.2℃이었다. 유기물질의 경우 BOD 15.1±3.5mg/ℓ 이었고, COD 91.6±14.4mg/ℓ 이었으며, 탁도 24±7NTU이었다. 또한 색도는 9.6±2.8도이었고, 중금속류의 경우 Pb 0.6±0.1mg/ℓ, Cr<sup>6+</sup> 불검출(N.D.)이었다.

#### 3.3.2 응집-활성탄 흡착공정에 의한 재이용 가능성 평가

최종방류수의 재이용 가능성을 평가하기 위하여 최종방류수를 응집-활성탄 흡착공정에 의한 고도처리수와 U화학(주)에서 현재 공업용수로 사용하고 있는 하천수의 수질을 분석한 결과(Table 6), 최종방류수의 응집-활성탄 흡착공정에 의한 처리수의 수질은 산술평균 BOD 2.8±0.2mg/ℓ, COD 31±2.0mg/ℓ 로 U화학(주)에서 현재 공업용수로 사용하고 있는 하천수의 BOD 1.9±0.2mg/ℓ 와 COD 16.0±1.0mg/ℓ 보다 높았고, 탁도는 양쪽 모두 2±0NTU로써 동일하였다. 또한 색도는 처리수가 0.6±0.0도로 하천수의 0.4±0.0도보다 약간 높았고, 중금속류의 경우 Pb와 Cr<sup>6+</sup>은 양쪽 모두에서 검출되지 아니하였다. 이는 처리수와 하천수를 비교해 볼 때 처리수의 COD가 하천수의 COD보다 약간 높은 값을 나타낼 뿐, 나머지 측정항목에 대해서는 큰 차이를 보이지 아니하였다.

최종방류수는 현재 수질환경보전법(환경부, 1996)에

의한 배출허용기준을 보면 1일 폐수배출량 3,000m<sup>3</sup>만의 산업폐수를 처리하고 있는 처리장에서는 처리수를 지역구분 나지역으로 배출하는 경우 COD 130mg/ℓ 이하, BOD 120mg/ℓ, 또한 수질오염물질 배출기준항목 중 Pb 1mg/ℓ 이하, Cr<sup>6+</sup> 0.5mg/ℓ 이하로 규정하고 있다. 따라서 본 연구결과 물리, 화학 및 생물학적 처리를 거친 최종방류수는 배출허용기준에는 적합하였다. 그러나 현재 U화학(주)에서 공업용수로 사용하고 있는 하천수의 수질과 비교해 볼 때 최종방류수를 바로 생산용수로 재활용하기에는 부적합하였다.

따라서 활성탄에 의한 흡착고도처리를 한번 더 처리해 볼 때 생산용수로의 재활용이 가능하였다. 그러나 확실히 제품의 질을 보장을 위해서는 역삼투막 처리법 등의 최신방법으로 고도처리를 실시하는 것이 바람직하다고 사료된다.

한편, 중수도의 수질기준(건설부, 1992)에 의하면 수세식 변소용수, 살수용수 및 조경용수 등에는 COD 10mg/ℓ 이하, 탁도 5도 이하, 외관상 이용자가 불쾌감을 느끼지 아니할 것 등으로 규정하고 있어 처리수를 직접 수세식 변소용수, 살수용수 및 조경용수 등으로의 재이용은 가능하다고 생각된다.

## 4. 결 론

안료폐수의 특성과 활성탄 흡착 및 여과에 의한 물리적 처리, 환원, 중화, 응집 및 부상분리에 의한 화학적 처리 및 활성슬러지에 의한 생물학적 처리의 효과를 파악하고, 재이용 가능성을 평가한 결과는 다음과 같다.

1) 안료폐수의 수질은 pH가 5.1±3.4, 온도가 43.0±15.0℃, BOD가 1,431.4±589.6mg/ℓ, COD가 2,282.8±466.5mg/ℓ, 탁도가 1,340±820NTU, 색도가 243.0±147.0도, Pb이 36.5±9.5mg/ℓ 및 Cr<sup>6+</sup>이 10.3±1.3mg/ℓ 이었다.

2) 활성탄 흡착 및 여과에 의한 물리적 처리효과는 BOD가 40.6%, COD가 57.0%, 탁도가 89.6%, 색도가 87.2%, Pb이 86.0%, Cr<sup>6+</sup>이 10.6% 이었고, 또한 COD 제거속도는 134.9g/day·ℓ 이었다.

3) 환원, 중화, 응집 및 부상분리에 의한 화학적 처리효과는 BOD가 18.2%, COD가 24.3%, 탁도가 74.3%, 색도가 56.7%, Pb이 68.6% 및 Cr<sup>6+</sup>이 97.8%이었다.

4) 활성슬러지에 의한 생물학적 처리효과는 BOD가 95.9%, COD가 86.0%, 탁도가 27.8%, 색도가 25.2%, Pb이 26.9% 및 Cr<sup>6+</sup>이 50.0%이었다. 또한 체류시간은 1.3day이었고, 유기물 제거속도 계수는 0.007ℓ/mg·

Table 6. The test results for possibility of reuse with coagulation adsorption by activated carbon process of effluent

Items(Unit)	Treatment water	Raw water
BOD(mg/ℓ)	2.8±0.2	1.9±0.2
COD(mg/ℓ)	31.0±2.0	16.0±1.0
Turbidity(NTU)	2.0±0.0	2.0±0.0
Color(unit)	0.6±0.0	0.4±0.0
Pb(mg/ℓ)	N.D.	N.D.
Cr <sup>6+</sup> (mg/ℓ)	N.D.	N.D.

N.D. : Not detected

day)이었으며, 포기조 유출수의 평균 BOD농도 26.9mg/l에 대하여 비기질 제거속도는 0.193day<sup>-1</sup>이었다.

5) 물리, 화학 및 생물학적 처리의 통합 제거효과는 BOD가 98.0%, COD가 95.4%, 탁도가 98.1%, 색도가 95.8%, Pb이 97.0% 및 Cr<sup>6+</sup>이 99.0%이었다.

6) 최종방류수를 그대로 생산용수로 재이용하기에는 부적합 하였으나, 응집-활성탄 흡착공정에 의한 고도처리수는 생산용수, 수세식 변소용수, 살수용수 및 조경용수로 재이용이 가능하였다.

7) 앞으로 제품의 질을 보장할 수 있는 고도의 안료폐수 처리기술을 개발하여 처리수를 생산수로 재이용할 수 있는 시스템에 대한 연구가 요망된다.

참 고 문 헌

건설부, 1992, 수도법.  
 권숙표, 1989, 수질오염, 대한의학협회지, 32(11), 1, 158~1,163.  
 김동민, 1988, 폐수처리, 청문각 178pp.  
 박영규, 이철희, 김우항, 1992, 염색폐수처리에서 공기활성오니공정과 산소활성오니공정의 비교, 한국수질보전학회지, 8(3), 167~172.  
 박영규, 이철희, 1993, 염색공단 종합폐수처리기술, 영남대학교 부설 환경문제연구소 환경연구 13(1), 89~105.  
 옥치상, 1987, 유동층 생물학적 활성탄법에 의한 병원 폐수의 고도처리, 고신대학 논문집, 15, 433~442.  
 옥치상 등, 1993, 수질측정 및 수처리실험, 서울, 지구문화사, 361pp.  
 포스코개발주식회사 환경사업본부, 1996, 염료·안료

폐수의 공동처리기술, 한국염료안료공업협동조합, 염료안료, 4, 17~27.  
 최규석, 장태현, 1994, 역삼투압을 이용한 염색폐수의 재활용에 관한 연구, 한양대학교 환경과학연구소 환경과학 논문집, 15, 147~158.  
 환경처, 1991, 환경오염공정시험법.  
 환경부, 1996, 수질환경보전법.  
 APHA-AWWA-WPCF, 1989, Standard methods for the examination of water and wastewater, 17th Ed.  
 Austrup R., 1990, Kinetik der Pulverkohle-Biologie, Chem.-Ing.-Tech., 62(3), 198~201.  
 Gaeta S. N., Fedele U., 1990, Recovery of Water and Auxiliary Chemicals from Effluents of Textile Dye House, Desalination, 83, 183~194.  
 Holladay D. W., et al, 1978, Biodegradation of phenolic waste liquors in stirred-tank, packed-bed and fluidized-bed bioreactors, Journal WPCF, 11, 2,573~2,589.  
 McCurdy M. W., et al, 1992, Chemical reduction and Oxidation combined with biodegradation for the treatment of a textile dye wastewater, Proc. 46th Ind., 229pp.  
 Menzel U., Rott U., 1991, Untersuchungen zum Optimierten Einsatz Pulverisierter Aktivkohle zur Weit ergehenden Abwasserreinigung, Korrespondenz Abwasser, Heft, 1,178~1,191.  
 Menzel U., 1991, "Pilotprojekt Albstadt" Zeitschrift Umwelt Kommual, Marz.