

Zero discharge process for dyeing wastewater treatment

염색폐수처리를 위한 무방류 공정

초록

본 연구는 염색폐수처리를 위한 생물화학적 공정 후 고도처리 기술인 무방류 공정의 실행가능성에 관한 것이다. 새로운 공정은 역삼투(RO) 기술, 전기화학적 산화(EO)와 양극성 막 전기투석(BMED)으로 구성되어 있다. RO와 BMED에서는 처리수가 배출되고, 혼합산과 염기용액은 BMED로부터 생산되어 재사용된다. 염색폐수의 고도처리과정 중 어떠한 오염물질이나 폐수가 환경으로 배출되지 않는다. 본 연구에서는 RO/EO/BMED를 운전함에 있어 영향을 줄 수 있는 회수율과 비전류, 소비전력에 관하여 나타내었다. RO/EO/BMED 공정에서 폐수의 회수율은 실험결과 97%로 나타났는데, 이는 RO 또는 나노막(Nanofiltration)의 70% 회수율에 비해 높은 수치이다. 폐수 내 83%의 TDS(Total dissolved solids)는 탈염 후 산과 염기 용액으로 전환되었다. 1m³의 폐수를 처리하는데 소요된 전력은 24.6kWh이었고, 0.97톤의 처리수와 1.31kg의 혼합산(0.12 mol/L), 그리고 2.16kg의 염기(0.18mol/L)를 생산해 내었다. 본 연구에서는 RO/EO/BMED 공정에 관한 컨셉을 제시하고, 추후 최적화를 위한 기초 연구를 실행하였다.

Keywords

Reverse osmosis, Electrochemical oxidation, Bipolar membrane electrodialysis, Zero discharge, Reuse

1. 연구개요

염색산업은 용수 소비량이 굉장히 많으며, 많은 양의 COD와 무기물을 포함한 염색폐수를 배출하는 것이 특징이며, 전 세계적으로 주요 오염물질을 배출하는 원인 중 하나이다. 기존의 염색폐수 처리공정은 생물학적 처리와 화학적 처리를 결합한 방법이었다. 염색 폐수 내 약 90%의 오염물질이 이러한 생물화학적 처리로 처리될 수 있으나, 상당히 많은 양의 COD와 TDS가 생물화학적 처리를 거친 후에도 여전히 많이 남아있게 된다. 자연으로 방류되는 오염물질을 줄이기 위한 좀 더 엄격한 수질 기준이 요구되고 있으며, 염색공장에서는 그들의 기존 염색폐수처리 시스템을 개선하는 것이 마땅한 의무라 할 수 있다. 게다가, 염색관련 업체에서는 제한적인 지하수 사용량으로 인해 이용가능한 수자원이 부족함을 실질적으로 느끼고 있다. 가까운 미래에는 많은 염색업체들이 환경적, 경제적 이익을 위해 처리된 방류수를 재사용하게 될 것이다. 더욱 지속가능한 해결방안으로는 폐수를 처리수와 다른 물질로 재사용하거나 변환시켜 '재생 자원'으로 이용하는 것이다. 기존 연구에서는 막여과와 전기화학적 산화가 결합된 형태가 가장 폐수처리에 효과적이며, 에너지 소비 또한 줄일 수 있음을 밝혔다. 또한, 나노막여과와 전해산화를 결합시켜 염색폐수 처리를 진행한 연구도 있었다. 비록 이러한 병합된 시스템이 새로운 기술이기는 하나, 방류수 내 잔류 TDS로 인해 높은 재이용율을 얻을 수 없었다. 따라서 염색폐수처리를 위한 무방류 공정을 개발하는 것은 염색산업의 미래 지속가능성을 위해 매우 중요하다고 할 수 있다.

역삼투(RO)기술은 효과적으로 폐수 내 TDS를 제거하고, 담수를 얻을 수 있어 2차 방류수의 재이용을 가능케 할 수 있다는 점에서 탈염에 널리 사용되고 있으며, 급속한 성장세를 타고 있는 기술이다. 비록 RO가 폐수처리에서 실현가능한 기술이 되었지만, 고도의 색도처리 및 COD와 기타 다른 오염물질을 처리하는 데에는 한계점이 있다.

전기산화(EO)는 친환경적인 기술로 여겨지는데, 이는 주요 사용 물질이 이온이며, 깨끗한 반응물질이기 때문이다. 과학자 및 공학자들은 EO와 다른 기술을 색도와 COD 및 기타 오염물질을 처리하기 위해 사용해 왔다. 농축수는 염의 농도, 즉 전기전도도가 높으므로 전해조의 전력을 감소할 수 있어, 에너지 소비를 줄일 수 있다.

양극성 막 전기투석(BMED)은 액체 상태에서 염을 산과 염기로 분해시키는 기술이다. 이 기술은 환경친화적 기술로 수질오염을 줄일 수 있으며, 지속가능한 발전을 위한 가치있는 물질을 만들어 낼 수 있다. 그러나 폐수내 유기물질과 같은 오염물질은 BMED 운영에 영향을 줄 수 있다.

본 연구에서는, 새로운 염색폐수 고도처리를 위한 무방류 공정을 개발하고, 공정의 효율성을 분석하는 것이 주요 목적이다. 본 공정은 RO, EO와 BMED로 구성되어있다. RO는 폐수 내 오염물질을 제거하고 처리수와 농축수를 생산한다. EO는 농축수 내 유기오염물질을 분해하여, 후단의 BMED과정에서의 유기물의 부정적 효과를 방지한다. BMED는 농축수 내 남아있는 염 성분을 분해하여 산과 염기 혼합용액으로 만들고, 폐수 전처리에 재이용 될 수 있도록 하였다. 요약하자면, 염색폐수처리를 위한 새로운 RO/EO/BMED로 구성된 무방류 공정은 자연으로 배출되는 오염물질이나 폐수가 발생하지 않는다. 여기서는 RO/EO/BMED공정의 회수율, 비전류 및 유입전력과 같은 운영인자들의 영향에 관해 연구되었다.

2. 실험내용

2.1. 염색폐수 특징

중국의 저장성 샤오싱 지역에 위치한 염색공장의 염색폐수 처리장 내 이차 침전지로부터 발생한 염색폐수를 사용하였다. 다양한 생물화학적 처리를 거친 방류수의 성분은 아래 표 1.에 나타내었다. 이차방류수 내에는 높은 농도의 COD, TDS와 색도를 포함하고 있어서 직접방류하거나 수자원으로 재이용되기에는 무리가 있다.

표 1. 생물화학적 처리 후 염색폐수의 주요 성분

Parameters	Units	Raw wastewater
Na ⁺	mg/L	589.80 ± 0.50
Mg ²⁺	mg/L	15.95 ± 0.30
Mn ²⁺	mg/L	1.43 ± 0.05
Fe ³⁺	mg/L	0.25 ± 0.01
SO ₄ ²⁻	mg/L	958.12 ± 3.0
NO ₃ ⁻	mg/L	342.28 ± 0.8
Cl ⁻	g/L	3.48 ± 0.01
Conductivity	mS/cm	12.0
Chromaticity	times	25
COD _{Cr}	mg/L	160 ± 5

2.2 무방류 시스템

새로운 생물화학적 처리 후 염색폐수의 고도처리를 위한 무방류 시스템은 그림 1.과 같이 역삼투(RO) 기술, 전기화학적 산화(EO), 그리고 양극성 막 전기투석(BMED)로 구성되었다.

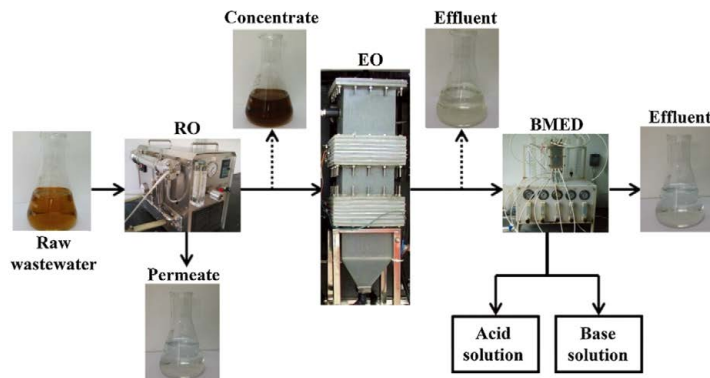


그림 1. 무방류 공정의 개략도

RO 막(모델 명: SG1812)은 GE 제품을 사용하였고, 폴리술폰이 상호결합된 방향족폴리아미드 복합체로 구성된 것을 사용하였다. 막의 표면적은 0.32m²였다. 4L의 효율면적을 가진 폴리프로필렌 재질의 전해조가 사용되었다. 메시 박판의 티타늄을 기반으로 한 이산화 납 전극(Ti/PbO₂)와 티타늄 메시 박판이 각각 음극과 양극으로 사용되었다. 각각의 작동 영역은 0.15m², 전극간의 거리는 2cm로 유지하였다. BMED는 전극 및 염, 산과 염기로 구성하였다. BMED에서 막은 양이온 교환 막(FKB, 독일)과 음이온 교환 막(FAB, 독일) 및 양극성 막(BMP, bipolar membranes)을 사용하였으며, 각각의 효율면적은 189cm²이었다.

생물화학적 공정의 이차침전조에서 발생한 원수는 RO로 공급되어 12 bar, 25℃에서 처리수와 농축수를 생산해 내었다. 삼투막을 거친 처리수는 재이용을 위해 분류되었다. RO공정에서 모인 농축수는 EO로 흘려보내어 주었다. 15 mA/cm²의 전류밀도로 직류전원 공급을 통해 EO공정에서는 유기오염물질을 분해하고, COD농도를 감소시켰다. CODcr값이 60mg/L 이하일 때, 농축수는 BMED로 유입되었다. 혼합 산과 염기 용액이 각각 수집되었으며, 염 성분이 제거된 염색폐수는 재이용을 위해 수집되었다.

2.3 분석 및 계산방법

모든 산업폐수 시료는 분석 전 폴리에틸렌 용기에 밀봉하여 보관한 뒤 실온에 두었다. 폐수 내 양이온 농도는 ICP-MS로 분석하였으며, 음이온 농도는 IC로 분석하였다. BMED로부터 발생한 산과 염기의 농도는 페놀프탈레인과 메틸오렌지를 지시약으로 사용하여 분석하였다. 유입수의 TDS와 전기전도도 및 pH는 각각의 미터기를 이용하여 측정 후 모니터링 하였다.

RO공정의 제거효율 R(%)값은 특정 성분이 막을 통과하기 전과 후의 농도 비로 아래식과 같이 표현되었다.

$$R(\%) = (1 - \frac{C_p}{C_f}) \times 100$$

여기서 Cp와 Cf는 각각 막에 의해 걸리진 용액 내 농도와 주입된 농도를 의미한다. 탈염비율γ(%)은 아래 식을 통해 계산되었다.

$$\gamma = \frac{C_{in} - C_{ef}}{C_{in}} \times 100\%$$

여기서 Cin과 Cef는 각각 유입수와 걸리진 용액 내 염의 농도(g/L)이다. BMED의 소비전력은 아래 식과 같이 계산되었다.

$$P = IU$$

여기서 U(V)는 BMED에 걸리는 전압이며, I(A)는 전류이다.

BMED의 에너지 소비량 E(kWh/kg)는 아래 식과같이 계산되었다.

$$E = \int \frac{UI dt}{(C_t - C_0)VM}$$

여기서 U(V)는 BMED에 걸리는 전압이며, I(A)는 전류이며, Ct와 C0는 t시간일 때와, 초기의 산과 염기의 농도(mol/L)를 의미한다. V는 산과 염기 순환용량(500mL)이며, M은 산과 염기의 몰 질량이다.

모든 실험결과는 3회 반복 결과의 평균값을 사용하였으며, 오차범위는 약 ±5%로 계산되었다.

3. 실험결과 및 토론

3.1. 주요 오염물질의 농도 변화

표 2에서는 RO/EO/BMED 염색폐수 처리 시스템 각각의 공정에서의 주요 오염물질의 농도를 나타내었다.

표 2. 주요 오염물질의 농도 변화

Parameters	Units	Raw wastewater	RO concentrate	RO permeate	After EO	After BMED
Na ⁺	mg/L	589.80	1426.60	14.81	1404.40	46.50
Mg ²⁺	mg/L	15.95	33.31	0.96	21.56	4.09
Mn ²⁺	mg/L	1.43	2.80	0.05	0.05	0.04
Fe ³⁺	mg/L	0.25	0.51	-	0.29	0.07
SO ₄ ²⁻	mg/L	958.12	2499.79	57.70	1428.59	27.13
NO ₃ ⁻	mg/L	342.28	1033.09	30.59	456.52	5.58
Cl ⁻	g/L	3.48	8.86	0.22	8.59	0.80
Conductivity	mS/cm	12.0	27.8	1.9	24.7	2.0
TDS	g/L	6.00	13.88	<1.00	12.00	≤1.00
Chromaticity	times	25	100	-	2	-
COD _{Cr}	mg/L	160	420	45	40	≤30



Renderings -

새로운 무방류공정에 의해 염색폐수 내 COD, TDS, 색도와 같은 주요 오염물질이 효과적으로 제거되었다. 연속적인 RO 및 BMED과정에 의해 재이용에 적합한 처리수를 생산해 낼 수 있었다. 처리수 내 COD_{Cr}과 TDS 및 색도는 각각 45mg/L, 1000mg/L, 무색을 나타냈으며, 처리 효율은 각각 72%, 83%, 100%를 나타내었다. RO/EO/BMED공정의 폐수의 재이용율은 거의 97%에 다달았으며, 이는 약 70% 재이용율을 나타내는 RO단독공정에 비해 높은 수치였다. 폐수 재이용에 두각을 나타내는 RO 공정은 원수 내 유기물질과 TDS를 제거하고 70%의 처리수를 생산해 낸다. 남은 30%에 해당하는 농축수는 EO/BMED공정을 통해 효과적으로 처리되는 것이다. 유기오염물질은 EO공정에서 15 mA/cm²의 60분간 전기분해에 의해 분해되며, COD와 색도의 제거효율이 각각 90%와 98%에 다다른다. BMED공정에서는 농축수 내 높은 농도의 TDS가 산과 염기로 분해된다. 농축수의 탈염 비는 92%정도이며, 87%염을 재사용 할 수 있게 된다. 이러한 염색폐수처리를 위해 연계된 통합 공정은 다른 공정과의 처리효율 비교를 진행하였다. 기존 연구에서는 MF막과 전기산화를 이용하여 염색폐수 내 COD와 색도 및 탁도를 약 90%정도 제거한 경험이 있다. 그러나 이 시스템에서는 염을 포함한 폐수에서 탈염을 진행한다거나, 산과 염기 용액을 생산해 내지 못하였다. 이처럼 다른 실험결과와 비교해 보아도 RO/EO/BMED공정이 염색폐수처리를 위한 새로운 무방류 공정임을 확인할 수 있다.

3.2 재이용에 영향을 주는 인자

3.2.1. RO의 재이용율 영향

RO공정에서 운전에 영향을 끼치는 인자는 역삼투압, 막 재질, 온도, 회수율과 폐수 원수의 농도이다. 본 연구에서는 RO의 회수율에 대해 심도있게 연구해 보았다. 여기서 회수율이란, 사용된 물의 총량과 생성된 처리수의 비율을 의미한다. 12bar, 19 L/(m²·h) 및 25℃ 조건 하에서, 각각의 다른 회수율을 두어 실험해 본 결과 아래 그림 2와 같은 결과를 얻을 수 있었다.

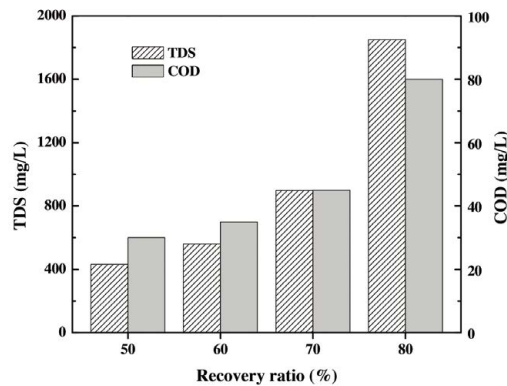


그림 2. RO공정 내 TDS와 COD 제거에 영향을 주는 회수율

이처럼 회수율이 RO생산수 내 TDS와 COD제거에 큰 영향을 주었다. 또한 본 연구의 원수에는 70%의 회수율이 적합함을 확인할 수 있었다. RO에 의한 염색폐수 내 오염물질의 제거효율은 71.88~100%였으며, 각 물질별로 표 3에 나타내었다.

표 3. RO공정의 제거효율

Parameters	R(%)
Na ⁺	97.49
Mg ²⁺	93.98
Fe ³⁺	100 ^a
Mn ²⁺	96.50
SO ₄ ²⁻	93.98
NO ₃ ⁻	91.06
Cl ⁻	93.68
Conductivity	84.17
Chromaticity	100 ^a
COD _{Cr}	71.88

^a The contaminants were completely removed, the concentrations in the permeate were under the detection limit.

3.2.2. 전기산화에서 전류가 제거율에 끼치는 영향

전기산화 공정은 오염물질을 제거하는 환경 친화적이며, 녹색화학 기술이다. 전류는 반응 속도에 직접적인 영향을 미친다. 대전류는 많은 수의 전자를 발생시켜 반응속도를 높이고, 저전류는 상반된 결과를 초래한다. 본 연구에서는 비전류 J 를 전자의 양으로 정의하고, 폐수 1m³를 통과하는 전해질 양을 의미했다. 초기 pH 7.83에서 평균 COD_{Cr}의 농도는 420mg/L였으며, 방류수 내 비전류 별 COD농도는 그림 3에 나타내었다.

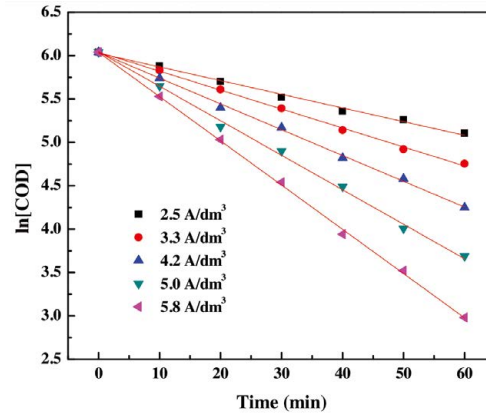


그림 3. 비전류가 COD농도에 미치는 영향

COD농도는 다른 비전류 조건 하에서 전기투석 시간에 따라 감소되는 것을 확인할 수 있었다. 60분 간의 전기투석 시간동안, COD농도의 로그값은 전기투석 시간과 직선으로 비례하여 감소되었다. 따라서 COD감소와 관련된 겉보기 반응속도 상수는 아래 공식을 통해 계산 되었다.

$$\ln [P] = \ln [P]_0 - Kt$$

여기서 $[P]_0$ 와 $[P]$ 는 오염물질(COD)의 초기와 나중 농도를 각각 의미하며, 단위는 mg/L를 사용하였으며, t 는 전기투석 시간으로 단위는 분이며, K 는 겉보기 속도 상수 분-1을 의미한다. 겉보기 속도 상수는 비전류, 폐수의 유속, pH, 와 전해질 구성 및 농도 등 많은 요소에 의해 영향을 받는다. x축을 비전류, y축을 겉보기 반응속도로 두면 아래 그림 4와 같이 표현할 수 있다.

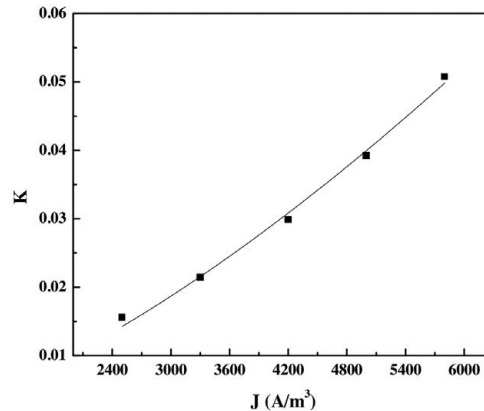


그림 4. 비전류와 겉보기 반응속도 상수의 관계

상관관계식은 지수함수에 맞출 수 있으며, 그 식은 아래와 같다.

$$K_{(COD)} = 1.27 \times 10^{-7} \times J^{1.49}$$

계산된 상관계수는 0.993이며, 이를 COD농도 식에 대입하면 아래와 같은 식을 얻을 수 있다.

$$\ln[\text{COD}] = \ln[\text{COD}]_0 - 1.27 \times 10^{-7} \times J^{1.49} t$$

3.2.3. BMED에서 주입 전력의 영향

BMED의 주입 전력은 주요 운전인자이다. 폐수 내 용해되어있는 음이온(Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- 와 양이온(Na^+ , Mg^{2+})과 연속적으로 염들은 전기력에 의해 형성되며, 이온교환 막을 통과하여 양극성 막에서 H^+ 와 OH^- 생성하여 산과 염기를 재생산 한다. BMED로 공급되는 처리수의 농도는 표 2에 이미 기록을 해 두었다. 전력에 의한 산 및 염기 구역의 농도는 그림 5(a)에 나타 내었 으며, 전력이 증가할수록 산과 염기의 양이 증가함을 볼 수 있었다. 이는 고전력에서는 많은 수의 물분자가 양극성 막에서 분해되기 때문이다. 픽의 확산 제1법칙에 의해 H^+ 이온은 입자가 작아서 산 쪽으로 쉽게 이동할 수 있으며, 수소이온의 이동으로 인해 산의 농도가 감소하게 된다. 그림 5(b)에서는 전력에 따른 TDS농도와 탈염비를 나타낸 것이다. 전력이 높아질수록 방류수 내 TDS농도는 감소하였으며, 탈염비는 증가하였다. 이는 고전력이 H^+ 와 OH^- 생성을 촉진할 뿐만 아니라 용액 내 양이온과 음이온의 확산속도도 증가시키기 때문이다.

3.3 경제적, 환경적 효용성 평가

3.1과 3.2에서 결과를 확인해 본 것과 같이, 새로운 RO/EO/BMED공정은 염색폐수의 무방류를 위한 생물화학적 처리 공정 후단에 고도처리 기술로서의 효용성이 있다. 기본적으로 RO/EO/BMED공정을 통해 1톤의 염색폐수에서 0.97톤의 처리수와, 1.31kg의 혼합 산 및 2.16kg의 혼합 염기를 얻을 수 있다. 산과 염기의 생산은 환경보호 및 화학물질 자원으로 재활용할 수 있는 장점이 있다. 에너지는 전체적으로 1m³의 폐수를 처리하는데 24.6kWh가 소비되었다. 중국의 2013년 연간 통계 자료에 의하면 21.5억 톤의 염색폐수가 방류되며, 그 농도는 평균적으로 COD_{Cr} 80mg/L, TDS 2800mg/L이다. 절반에 해당하는 폐수는 막 기술에 의해 처리되는데 약 7.5억톤의 처리수가 생산된다. 그러나 3.25억톤의 농축수는 여전히 환경으로 방류된다. RO/EO/BMED에서는 농축수가 효과적으로 처리되고, 수자원으로의 재이용까지 가능하다. 처리수의 양도 10.4톤까지 높일 수 있으며, 기존 환경으로 방류되던 톤의 COD와 톤의 TDS도 줄일 수 있다. 마지막으로 산과 염기 자원도 회수가 가능하다. 이를 통해 무방류 공정이 실현될 수 있으며, 폐수와 용해된 염들은 새로운 RO/EO/BMED공정에 의해 재이용 될 수 있음을 확인하였다.

4. 결론

역삼투 기술과 전기화학적 산화 및 양극성 막 전기투석 기술을 통합하여 염색폐수 처리에 있어 기술적으로 환경적으로 효용성이 있음을 밝혔다. 실험결과는 RO기술이 색도제거와 COD 및 기타 오염물질 제거에 효과적이며 그 처리 효율은 70%임을 알 수 있었다. RO처리 후 농축수는 높은 전기전도도를 가져 EO에 적합함을 확인하였다. EO는 효과적으로 COD와 색도를 분해하였다. BMED는 탈염기능 및 산염기 생산에 관한 효용성 성능 입증에 사용되었다. 본 결과를 통해 염색폐수의 무방류를 위한 생물화학 공정 후단 고도처리 기술인 RO/EO/BMED의 효과를 입증하였다. 이 후 지속적인 최적화 공정을 위한 연구가 필요하다.