

수처리

<KEITI 중국사무소 차목승 연구원>

날염 폐수처리 기술 소개

▶ 개요

현재 중국은 생활수준이 향상되면서 방직물 생산도 양적·질적으로 성장하였다. 이로 인해 날염(textile printing, 印染)¹⁾ 폐수가 증가하고 있다. 날염 폐수는 많은 양, 높은 색도(chromatily, 色度)²⁾, 다양한 유기오염물과 강한 독성을 함유하고 있어, 물 소비량이 많은 것이 특징이다. 또한 날염에 사용되는 PVA(polyvinyl alcohol, 聚乙烯醇)³⁾ 펄프(pulp, 浆料)⁴⁾, 신형 보조제 등은 생물분해(生物降解)가 어려운 유기물이 대량으로 포함되어 있어 처리하기 어려운 공업폐수이다.

현재 날염 폐수처리는 1차 전처리(一级预处理)와 2차 생화학처리(二级生化处理)를 거치지만 안정적인 유출수의 수질을 보장하기 어렵다. 특히, 중국의 에너지절약·감축 정책으로 날염 폐수의 수질에 대한 요구가 더욱 강화되고 있다. 따라서 일반적인 생화학적 처리방법으로는 배출표준에 부합하기 어렵기 때문에 3차 처리가 추가적으로 필요하다.

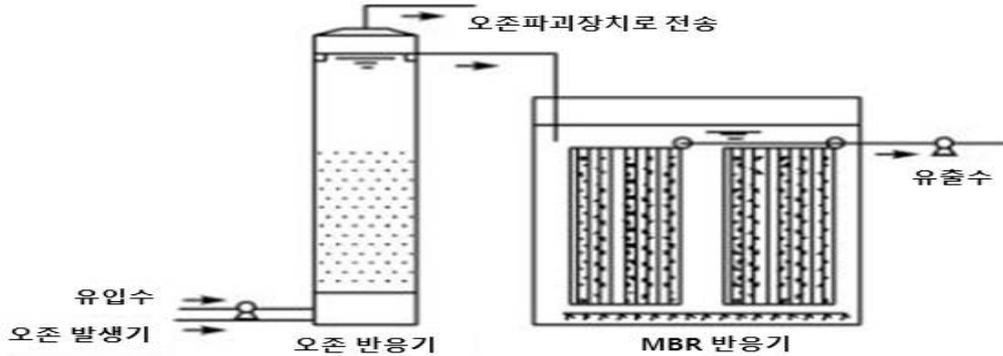
날염 폐수의 3차 처리방식은 물리화학법(흡수법, 막분리법등), 화학적 산화법(Chemical oxidation method, 化学氧化法)⁵⁾·생화학법(Biochemical method, 生化法) 등이 있지만 각 처리방식에서 단점이 분명하게 나타나고 있다. ▲물리화학법은 적용범위가 좁다. 또한 화학적 슬러지가 많이 발생하여 처리에 대한 운영비가 높을 뿐 아니라 2차 오염을 유발한다. ▲화학적 산화법은 산화제의 투입량이 많아 운영비가 높다. ▲생화학법은 설비의 토지사용 면적이 크고 처리시간이 오래 걸려 유기 날염 폐수처리 효과가 떨어진다. 따라서 본 내용은 날염 폐수처리를 위해 오존-MBR공법을 결합한 방식으로 날염 폐수의 3차 처리와 공업용수를 재이용하여 유출수의 수질이 안정적으로 배출되도록 하였다.

▶ 설비 및 분석방법

1) (설비현황) 오존관련 설비는 오존 반응기와 발생기가 있다. 오존 반응기의 규격은 $\Phi 300 \times 4,500 \text{mm}$ 이며, 오존 발생기는 오존의 발생량을 제어한다. MBR 반응기 규격은 $5,000 \times 1,500 \times 4,000 \text{mm}$ 이고, 가스-물 비(gas-water ratio, 气水比)⁶⁾는 15:1로 고정되어 있으며, 중공섬유(hollow fiber, 中空纤维)⁷⁾로 구성된 막을 사용한다.

- 1) 날염(textile printing, 印染) : 피륙에 부분적으로 착색하여 무늬가 나타나게 염색하는 방법. 피륙에다 무늬가 새겨진 본을 대고 풀을 섞은 물감을 발라 물을 들이는 것이다.(네이버 국어사전, 2020.6.24.검색)
- 2) 색도(chromatily, 色度) : 물의 색 정도를 나타낸 것이다. 색도 표준액 1ml를 물1l로 한 경우에 나타나는 색을 1도로 한다.(네이버 지식백과, 2020.6.30.검색)
- 3) PVA(polyvinyl alcohol, 聚乙烯醇) : 폴리비닐 알코올이다. 폴리초산비닐을 메틸알코올 용액으로 수산화나트륨을 가해, 30~50°C로 가수분해 하면, 백색의 고체가 되어 침전된다. 물에 가용성으로 유기용매에는 불용성의 백색 분말이다. 아연도금의 첨가제로써 사용된다. 용도는 폴리비닐 알코올 합성섬유의 원료, 접착제, 호료(糊料), 필름 등에 사용된다.(네이버 지식백과, 2020.6.24.검색)
- 4) 펄프(pulp, 浆料) : 기계적·화학적 처리에 의하여 식물체의 섬유를 추출한 것. 섬유나 종이 따위의 원료로 쓴다.(네이버 국어사전, 2020.6.29.검색)
- 5) 화학적 산화법(Chemical oxidation method, 化学氧化法) : 염소, 오존, 차아염소산 따위를 사용하여 유기물을 산화시켜 없애거나, 세포를 소독할 때 적용하는 화학적 처리 방법이다.(네이버 지식백과, 2020.6.29.검색)
- 6) 가스-물 비(gas-water ratio, 气水比) : 생산과정에서 산출된 가스와 물의 부피 비이다.(네이버 지식백과, 2020.6.29.검색)
- 7) 중공섬유(hollow fiber, 中空纤维) : 내부에 기공(氣孔)을 가진 섬유로서 마카로니 모양처럼 구멍이 뚫린 섬유를 말한다.(네이버 지식백과, 2020.6.29.검색)

<그림1. 오존-MBR공법을 결합한 설비 공정도>



<자료 출처 : 중국오수처리공정망 자료 KEITI 중국사무소 재구성, 2020>

2) (수질 요구사항) 공업용수를 재이용하기 위한 수질의 요구사항은 <도시오수재생이용 공업용수 수질(城市污水再生利用 工业用水水质)>(GB/T 19923-2005)에 따르며 다음과 같다.

<표1. 공업용수 재이용을 위한 수질 요구사항>

| 구분 | 수질지표 | 구분 | 수질지표 |
|-------------------------|---------|-------------------------------|--------|
| pH값 | 6.5~8.5 | 경도 ⁸⁾ (mg/l) | ≤450 |
| 현탁물(mg/l) | - | 총 알칼리도(mg/l) | ≤350 |
| 탁도(NTU) | ≤5 | 황산염(mg/l) | ≤250 |
| 색도(도) | ≤30 | 암모니아성 질소(mg/l) | ≤10 |
| COD(mg/m ³) | ≤10 | 총 인(mg/l) | ≤1 |
| BOD(mg/l) | ≤60 | 총용존 고형물(mg/l) | ≤1,000 |
| 철금속(mg/l) | ≤0.3 | 석유류(mg/l) | ≤1 |
| 망간(mg/l) | ≤0.1 | 양이온계면활성제 ⁹⁾ (mg/l) | ≤0.5 |
| 염소이온(mg/l) | ≤250 | 잔류염소 ¹⁰⁾ (mg/l) | ≥0.05 |
| 이산화규소(mg/l) | ≤30 | 대장균(개/l) | ≤2,000 |

<자료 출처 : 국가표준전문공개시스템(国家标准全文公开), 2005>

따라서 본 공정에서 공업용수를 재이용하기 위한 유입수와 유출수의 수질은 <표2>과 같다.

<표2. 유입수 및 유출수 수질 요구사항>

| 구분 | 국가 표준 | 본 공정 | |
|-----------|---------|-------|-------|
| | | 유입수 | 유출수 |
| pH값 | 6.5~8.5 | 6.5~8 | 6.5~9 |
| 현탁물(mg/l) | - | ≤50 | ≤10 |
| 색도(도) | ≤30 | ≤40 | ≤4 |
| BOD(mg/l) | ≤10 | ≤30 | ≤10 |
| COD(mg/l) | ≤60 | ≤100 | ≤40 |

<자료 출처 : 중국오수처리공정망 자료 KEITI 중국사무소 재구성, 2020>

3) (분석방법) pH값, 현탁물(悬浮物), 색도, BOD, COD는 모두 일반적인 방법으로 측정되며, 오존의 농도는 요오드 적정법(iodometric method, 碘量法)¹¹⁾으로 측정한다.

8) 경도(Hardness, 硬度) : 광물을 단단한 정도이다.(네이버 지식백과, 2020.6.29.검색)

9) 양이온계면활성제(cationic surfactant, 阳离子表面活性剂) : 수용액 속에서 이온화하여 생성된 양이온 부분이 계면활성을 나타내는 계면활성제이다.(네이버 지식백과, 2020.6.29.검색)

10) 잔류염소(residual chlorine, 余氯) : 물을 염소로 소독했을 때 특정한 형태로 존재하는 염소이다.(네이버 지식백과, 2020.6.29.검색)

11) 요오드 적정법(iodimetry, 碘量法) : 요오드의 산화작용 또는 요오드화물 이온의 환원작용을 이용하는 적정의 총칭. 전자를 요오드 산화적정(직접 적정), 후자를 요오드 환원적정(간접 적정)이라 하기도 한다. 이 적정은 할로겐 화합물·과산화물 등의 여러 가지 물질을 정량하는 데 이용된다.(네이버 지식백과, 2020.6.29.검색)

4) (촉매제 제조방법) 망간(Mn), 구리(Cu), 니켈(Ni)과 같은 촉매제는 함침법(impregnation, 浸漬法)¹²⁾으로 제조된다. 제올라이트(Zeolite, 沸石)¹³⁾의 경우 2~3개로 쌓인 형태 운반되며 약 30분간 초음파 진동을 우선적으로 가한다. 그 후, 증류수의 pH값과 같을 때까지 희초산(물을 섞어 농도를 물게 한 아세트산)으로 세척을 반복한다. 깨끗이 세척된 제올라이트는 110°C에서 건조하여, 500°C에서 약 3시간 동안 가열한다.

이렇게 가열된 제올라이트는 pH값이 4~5로 일정한 농도의 활성 금속(reactive metal, 活性金屬)¹⁴⁾ 용액 안에서 12시간 동안 균일한 속도로 회전하면서 증류수로 세척을 반복하게 된다. 2차로 105°C에서 건조 후 마지막으로 다시 500°C에서 5시간 가열하여 실온에서 밀봉장치를 통해 촉매제로 제조된다. 구형(球形) 과립은 증류수로 반복적으로 세척한다. 100°C에서 건조시킨 후 함침법으로 가열하여 촉매제로 제조된다.

▶ **검측결과**

1) (오존 투여량) MBR 반응기에서 폐수의 체류시간이 2시간인 상태에서 오존 투여량에 따른 COD와 색도의 처리효과는 다음과 같다.

<표3. 오존 투여량에 따른 COD 및 색도 처리효과>

| 오존 투여량 (mg/ℓ) | COD(mg/ℓ) | | | COD제거율(%) | | | 색도(도) | | |
|------------------|-----------|------|------|-----------|-----------|-----------|-------|-----|-----|
| | 유입수 | 유출수 | | 오존 | MBR 처리 | 전체 시스템 | 유입수 | 유출수 | |
| | | 오존 | MBR | | | | | 오존 | MBR |
| 0 | 90.4 | 90.4 | 80.7 | - | 10.7 | 10.7 | 32 | 32 | 16 |
| 5 | 90.6 | 87.2 | 78.5 | 3.8 | 10 | 13.4 | 32 | 32 | 16 |
| 10 | 85.1 | 76.8 | 70.1 | 9.8 | 8.7 | 17.6 | 32 | 16 | 8 |
| 15 | 92.6 | 78.5 | 61.4 | 15.2 | 21.8 | 33.7 | 32 | 16 | 8 |
| 20 | 86.9 | 70.4 | 52.8 | 19 | 25 | 39.2 | 32 | 8 | 4 |
| 25 | 85.4 | 68.5 | 52.4 | 19.8 | 23.5 | 38.6 | 32 | 8 | 4 |
| 30 | 90.4 | 71.4 | 54.7 | 21 | 23.4 | 39.5 | 32 | 4 | 2 |
| 35 | 89.1 | 70.5 | 53.8 | 20.9 | 23.7 | 39.6 | 32 | 2 | 2 |

<자료 출처 : 중국오수처리공정망 자료 KEITI 중국사무소 재구성, 2020>

<표3>을 보면, 오존 투여량이 0mg/ℓ일 때, MBR 반응기를 거친 유출수의 COD는 80.7mg/ℓ로 제거율은 10.7%에 불과하며, 색도 또한 16도로 공업용수를 재이용하기 위한 수질 요구에 부합하지 못했다. 하지만 오존을 투여할 경우, 폐수의 COD와 색도의 처리효과가 크게 나타나는 것을 확인할 수 있다.

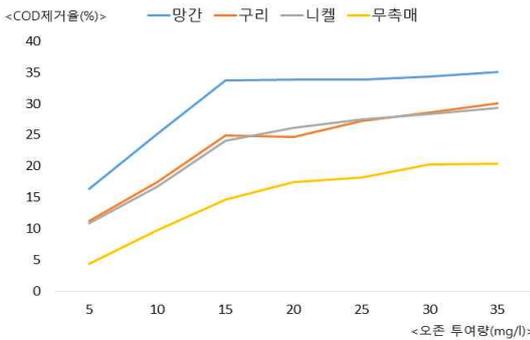
특히, 오존 투여량이 20mg/ℓ일 때(표3. 빨간 표시), 공업용수 회수용수의 수질 요구에 부합하였다.

2) (오존 촉매제) 본 공정에서 주요 운영비는 오존 산화를 위한 전력소모량이다. 오존은 금속 촉매제가 존재할 경우, 산화 효율이 향상되면서 오존 투여량을 감소시킬 수 있고, 폐수처리 효과 또한 우수하다는 연구 결과가 있다. 따라서 서로 다른 금속의 촉매제가 오존 산화 처리효과에 어떤 영향을 미치는지 살펴보고자 한다.

12) 함침법(impregnation, 浸漬法) : 금속 기타의 표면 개재물을 제거하여 다른 금속이나 기타의 물질을 완전히 밀착시키는 방법이다. (네이버 지식백과, 2020.6.29.검색)
 13) 제올라이트(Zeolite, 沸石) : 알칼리 및 알칼리토금속의 규산알루미늄 수화물인 광물을 총칭하는 말이다. (네이버 지식백과, 2020.6.29.검색)
 14) 활성 금속(reactive metal, 活性金屬) : 고온도에서 산소, 수소, 질소에 대하여 강력한 친화성(親和性)을 나타내는 금속으로서 강력한 환원성을 지닌 금속을 말한다. (네이버 지식백과, 2020.6.30.검색)

<표4>를 보면 망간을 이용한 촉매제의 효과가 가장 좋다. 또한 망간은 쉽게 구할 수 있고, 중금속 등 2차 오염을 유발하지 않는다. 따라서 본 실험에서 사용된 오존 산화 촉매제로 망간을 이용하였으며, 오존 투여량이 15mg/ℓ에서 COD제거율은 33.7%를 보였다. 하지만 오존 투여량을 15mg/ℓ 이상 증가시켜도 COD제거율은 크게 떨어지지 않았음을 알 수 있다.

<표4. 촉매제에 따른 COD제거율(%)>

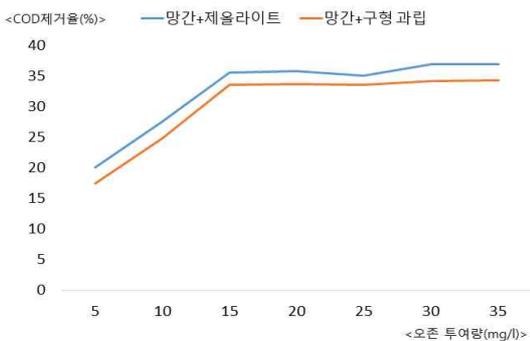


| 오존 투여량(mg/ℓ) | 망간 | 구리 | 니켈 | 무촉매 |
|--------------|------|------|------|------|
| 5 | 16.4 | 11.2 | 10.8 | 4.3 |
| 10 | 25.1 | 17.5 | 16.7 | 9.7 |
| 15 | 33.7 | 24.9 | 24.1 | 14.6 |
| 20 | 33.9 | 24.7 | 26.1 | 17.4 |
| 25 | 33.8 | 27.2 | 27.5 | 18.2 |
| 30 | 34.4 | 28.6 | 28.3 | 20.3 |
| 35 | 35.1 | 30.1 | 29.3 | 20.4 |

<자료 출처 : 중국오수처리공정망 자료 KEITI 중국사무소 재구성, 2020>

3) (촉매제 구성형태) 주요 촉매제로 비교적 쉽게 구할 수 있는 망간을 활용하여 ‘망간+제올라이트’, ‘망간+구형(球形) 과립’ 형태에 따른 오존 산화 처리효과는 다음과 같다. <표5>를 보면, ‘망간+제올라이트’는 ‘망간+구형 과립’보다 처리효율이 약간 높게 나타났는데, 이는 구형 과립의 표면이 다양한 공극 구조(pore structure, 孔结构)¹⁵⁾와 금속 산화물(金属氧化物)이 포함되어 있기 때문이다. 하지만 오존 투여량이 15mg/ℓ 이상일 때, ‘망간+제올라이트’와 ‘망간+구형 과립’ 형태의 COD제거율은 비슷하게 나타났다.

<표5. 촉매제 구성형태에 따른 COD제거율(%)>



| 오존 투여량(mg/ℓ) | 망간+제올라이트 | 망간+구형 과립 |
|--------------|----------|----------|
| 5 | 20.1 | 17.5 |
| 10 | 27.6 | 24.8 |
| 15 | 35.6 | 33.6 |
| 20 | 35.8 | 33.7 |
| 25 | 35.1 | 33.5 |
| 30 | 36.9 | 34.2 |
| 35 | 36.9 | 34.3 |

<자료 출처 : 중국오수처리공정망 자료 KEITI 중국사무소 재구성, 2020>

4) (MBR 반응기 內 폐수 체류시간) 오존 산화로 처리된 폐수는 MBR 반응기에서 생화학처리(生化处理)를 통해 폐수의 생분해성(Biodegradability of sewage, 污水可生化性)¹⁶⁾을 기반으로 측정된다. MBR 반응기에서 폐수의 체류시간에 따른 처리효과는 <표6>와 같다.

MBR 반응기에서 폐수의 체류시간이 4시간 일 때, 유출수의 COD·색도는 각각 35.8mg/ℓ, 2도이며, 이는 공업용수 재이용을 위한 수질 요구에 부합하였다. 또한 폐수의 체류시간을 6시간까지 늘리면 유출수의 COD가 25.4mg/ℓ로 크게 감소한 것을 확인할 수 있었다.

15) 공극 구조(pore structure, 孔结构) : 공극률, 평균공경 등의 특징인 기하(几何) 매개변수와 같이 직간접적으로 측정 가능한 양을 묘사한 것으로 모형을 거쳐 간소화된 구조이다. (바이두 백과, 2020.6.29.검색)

16) 오수의 생분해성(Biodegradability of sewage, 污水可生化性) : 오수의 생분해성능을 뜻한다. 보편적으로 BOD5/COD 지표를 사용한다. (바이두 백과, 2020.6.29.검색)

<표6. MBR 반응기에서 폐수의 체류시간에 따른 수질변화>

| 체류시간(h) | COD(mg/l) | | 색도(도) | |
|---------|-----------|------|-------|-----|
| | 유입수 | 유출수 | 유입수 | 유출수 |
| 2 | 64.7 | 50.2 | 8 | 4 |
| 4 | 61.7 | 35.8 | 8 | 2 |
| 6 | 61.5 | 25.4 | 8 | 2 |

<자료 출처 : 중국오수처리공정망 자료 KEITI 중국사무소 재구성, 2020>

5) (경제성 분석) 처리효과의 최적 조건은 ‘망간+구형 과립’ 형태, 오존 투여량 15~20mg/l, MBR반응기에서 체류시간 4~6시간, 가스-물 비(p1. 각주5 참고) 15:1이며, 이때 각 설비의 전력소모량은 다음과 같다.

<표7. 설비별 전력소모량>

| 구분 | 전력소모량(kW·h/m ³) |
|--------------|-----------------------------|
| 오존 발생기 | 0.15 |
| MBR 반응기 內 폭기 | 0.9 |
| 펌프 | 0.2 |
| 총합 | 1.25 |

<표8. 경제성 분석>

| 구분 | 매개변수 |
|-------------------------------|--------|
| 총 전력소모량(kW·h/m ³) | 1.25 |
| kW·h당 전기가격(한화 원) | 135.84 |
| m ³ 당 전기가격(한화 원) | 169.8 |
| - | - |

<자료 출처 : 중국오수처리공정망 자료 KEITI 중국사무소 재구성, 2020>

전력소모량은 오존 발생기 0.15kW·h/m³, MBR반응기 內 폭기 0.9kW·h/m³, 펌프 0.2kW·h/m³이며, 전기가격은 0.8위안(한화 약 135.84원)/kW·h로 계산된다. 따라서 총 전력소모는 1.25kW·h/m³으로 전체 전기가격은 1위안(한화 약 169.8원)/m³이 된다. 이는 일반적인 공정으로 공업용수를 재이용하여 처리하는 전기가격 2~2.5위안(한화 약 339.6~424.5원)/m³ 대비 대폭 감소한 것으로 확인할 수 있다.

* 1m³당 전기가격은 총 전력소모(1.25)x전기가격(한화 약 135.84원)으로 한화 169.8원이 된다.

▶ 시사점

날염 폐수는 생화학 유기물이 대량으로 포함되어 있어 처리하기가 어렵다. 따라서 1차 전처리, 2차 생화학 처리뿐 아니라 3차 처리를 통해 배출표준에 부합할 수 있다. 일반적으로 날염 폐수처리를 위한 3차 방법은 물리화학법, 화학적 산화법, 생화학법이 있지만 각 방식별 단점이 분명하게 존재하며, 날염 폐수의 처리효과도 떨어진다. 따라서 본 내용은 날염 폐수처리를 위해 오존-MBR공법을 결합한 방식으로 날염 폐수의 3차 처리와 공업용수를 재이용하여 유출수의 수질이 안정적으로 배출되는 것을 확인하였다.

이때, 오염물질 처리의 최적 조건은 오존 투여량 15~20mg/l, MBR 반응기 內 체류시간 4~6시간, 가스-물 비 15:1일 때, 유출수의 COD와 색도가 각각 40mg/l 미만, 2도로 안정적으로 배출하는 것을 확인할 수 있다. 또한, 두 공법을 결합한 후 총 설비의 전력소모량에 따른 전기가격은 1위안(한화 약 169.8원)/m³으로 타 공정을 이용한 공업용수 재이용을 위한 전기가격인 2~2.5위안(한화 약 339.6~424.5원)/m³ 대비 대폭 감소한 것을 확인할 수 있었다. 현재 오존-MBR공법을 이용한 3차 처리 방식은 아직은 시범단계이며, 향후 지속적인 연구개발을 통해 응용범위가 확대될 것으로 전망된다.

<환율적용 : 2020.6.29. 네이버 환율 기준, 1위안=한화 169.8원>

중국오수처리공정망, <https://www.dowater.com/jishu/2019-11-05/1094828.html>, 2020.6.30.접속

※ 기술용어 번역·해석이 일부 상이할 수 있으니 반드시 중문본을 확인하시기 바랍니다.



중국환경산업 주간기술동향

발행

2020년 6월 30일 KEITI 중국사무소

기획총괄

▶ 박재현 소장(korea@keiti.re.kr)

주저자

▷ 차목승(cms0522@keiti.re.kr)

자료제작

▷ 김중균(jaykim@keiti.re.kr)



중국환경산업 주간기술동향은 매주 화요일 발행됩니다.

문의 : +86-10-8591-0997~8