

## 5. 분리막을 이용한 염색폐수 처리

한림대학교 환경시스템공학과 교수 박진용

### 1. 서론

일반적으로 용수형 산업인 염색공업에서는 염료, 염색보조제, 계면활성제 등 생분해되기 어려운 유기물질과 무기염료 등 여러 종류의 용존물질 및 현탁물질을 함유하고 있으며, 착색으로서 성상이 매우 복잡할 뿐만 아니라 높은 COD 값을 가지 폐수를 배출한다.

이러한 염료를 함유한 폐수를 처리하는데 주로 오존산화법과 응집침전법, 생물학적처리법(활성슬러지법)이 주로 이용되고 있으나, 응집침전법에는 다량의 화학처리 약품이 필요하고 발생하는 슬러지 양도 많다. 또한 생물학적 처리법으로 생분해되기 어려운 유기물의 농도가 너무 높아 충분히 처리되지 않는다.

따라서 최근 널리 응용되고 있는 막분리법은 각종 분리성능을 가진 고분자 분리막이 개발되어, 자원 및 에너지 절약형 분리수단으로 급속한 발전을 이루었다. 이러한 막분리법에는 분자량 500~1,000 이상의 용질을 분리하는 한외여과법과 무기염류 등 저분자량 용질을 분리하는 역삼투법 등이 있다.

일반적으로 염료는 분자량이 수백 전후이기 때문에 일정 농도 이상 되면 응집하여 외견상 분자량이 커지는데, 농도에 의한 삼투압 증가는 크지 않기 때문에 한외여과법을 사용한다. 한편 염색폐수에 포함되어 있는 무기염료와 저분자 물질 및 저분자 물질, 저농도 염료는 역삼투법으로 처리할 수 있다.

### 2. 염색가공 공정과 배수

표 1은 염색가공에서 공정용수의 사용 예를 정리한 것인데, 이들 수량은 염색공장 전체 용수 중 20% 전후를 차지하는 양이라고 한다. 또한, 염색가공 공정에서 배출되는 폐수의 성분을 각 공정에 병행시켜 놓은 것이 그림 1이다. 이러한 각 공정에서 나오는 폐수 중에 포함되어 있는 성분은 매우 복잡하고 다양하다.

이렇게 복잡한 폐수가 배출되는 염색공업에서 폐수처리 하는데 다음과 같은 문제점이 있다.

(1) 현행 염색가공 방식을 변경하는 것은 곤란하다.

(2) 염색용수의 수질은 상수도와 같은 정도의 수질이 요구된다.

표 1. 화학섬유의 염색가공 공정별 소요수량의 예

공정별	섬유별	수량 (L/100kg)
정련	나일론	5,000 ~ 6,700
	아크릴	5,000 ~ 6,700
	폴리에스테르	2,500 ~ 4,200
정련 염색	레이온	1,700 ~ 3,300
	아세테이트	3,300 ~ 5,000
염색	나일론	1,700 ~ 3,300
	아크릴	1,700 ~ 3,300
	폴리에스테르	1,700 ~ 3,300
염류욕	레이온	400 ~ 1,300
탕세	아크릴	6,900 ~ 8,000
	폴리에스테르	1,700 ~ 3,300
특수후처리	레이온	400 ~ 1,300
	아세테이트	2,500 ~ 4,200
	나일론	3,300 ~ 5,000
	아크릴	4,200 ~ 5,900
	폴리에스테르	800 ~ 2,500

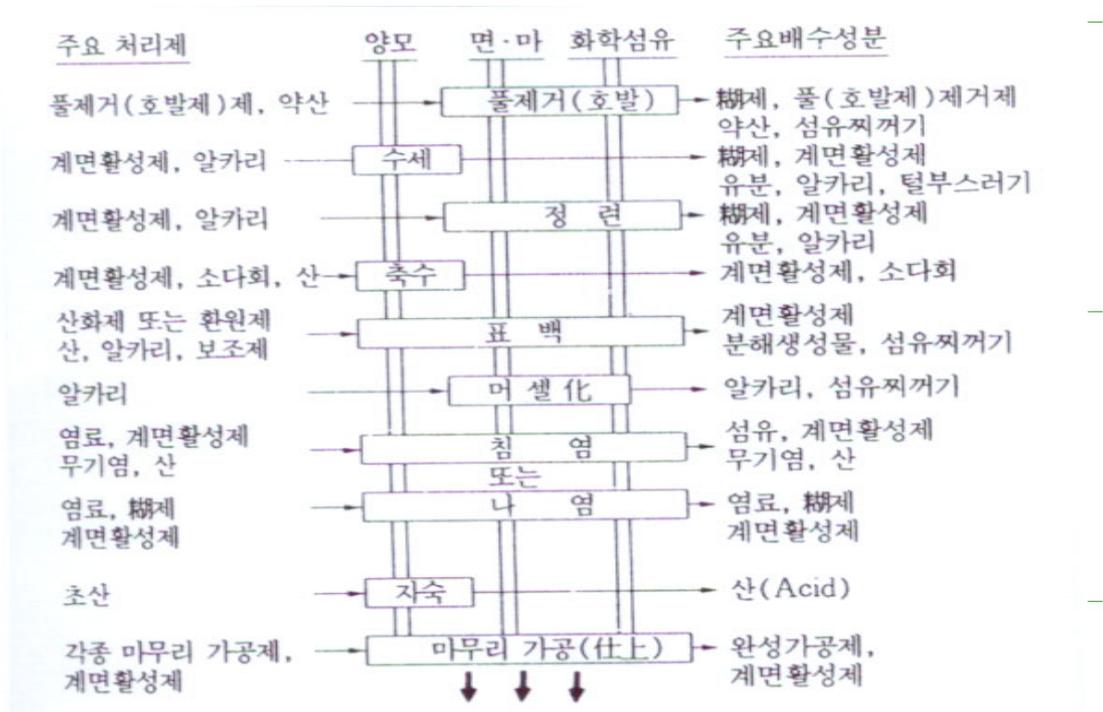


그림 1. 염색가공 공정과 배수 계통

- (3) 염색가공공업의 용수량은 그 생산규모에 비해 매우 많은 양이 필요하다.
- (4) 폐수배출 규제가 점차 강화되어 현행 폐수처리 방법으로는 대응하기가 어렵다.
- (5) 폐수 성분은 대단히 자주 변동되기 때문에 폐수를 완전히 처리하는 것이 곤란하다.

이와 같은 이유로 물을 순환 사용하는 폐쇄공정(Closed Process)을 염색 폐수 처리 공정에 도입되어야 한다.

3. 한외여과법 및 역삼투법에 의한 염료의 분리 특성

각종 염료에 대한 역삼투법의 분리 특성에 대하여 L. Tinghui가 보고한 내용이 표 2와 표 3인데, 모두 높은 분리 성능을 나타내고 있다.

표 2. 역삼투막의 분리 성능 검토에 이용한 염료

염료명	C.I.	분자량
염기성 염료		
1. Acridine Orange	46005	266.36
2. Methylene Blue	52015	284.39
산성 염료		
3. Orange II	15510	327.00
4. Acid Blue	15706	393.38
5. Indigo Carmine	73015	420.36
6. Amaranth	16185	535.56
7. Coomassie Blue	42655	830.90
8. Naphthol Green B	10020	753.63
기타 염료		
9. Alizarine Red S		
10. Eriochrome Black T	58005	319.26
	14645	438.38
11. Alizarol Cyanine RC	43820	467.41
	22120	650.68
12. Congo Red	30235	735.75
13. Chlorazol Black E		

#### 4. 염색폐수처리

전문 학술지에 보고된 염색폐수처리에 막분리법을 이용한 연구 결과를 소개한다. 여기서 사용한 염색폐수는 1일 7,570 m<sup>3</sup> 배출되고, 배출 농도는 BOD 20~125 ppm, COD 125~900 ppm, TDS 600~1,200 ppm, pH 7~10이고 색상은 다양하게 변화한다. 염료는 중성 플레미터라이즈로서 직접염료 및 산성염료가 95%, 기타 분산, 염기성, 반응성 염료가 사용되었다. 이러한 배수에 대해 사용한 막은 관형 및 나권형 아세트셀룰로오즈 막, 중공사형 폴리아미드 막, 관형 산화지르코늄 막을 사용하여 염료의 회수와 재이용에 대한 가능성에 대해 표 4과 같이 검토하였다.

표 3. 염삼투막에 의한 염료의 제거 특성

염료 No.	아세트셀룰로오즈계 막		폴리아미드계 막	
	막-1 (%)	막-2 (%)	막-1 (%)	막-2 (%)
1	76.4	90.8	99.5	99.3
2	55.2	68.4	95.7	94.9
3	92.9	95.7	98.9	98.7
4	93.0	94.6	93.3	93.5
5	96.1	96.6	95.7	94.8
6	96.6	97.1	95.7	95.7
7	92.2	92.8	96.7	93.4
8	94.3	91.4	90.1	89.9
9	89.5	93.3	99.5	98.6
10	98.5	98.6	99.2	98.6
11	95.6	95.3	96.5	97.6
12	97.6	97.6	97.6	98.1
13	96.8	97.4	94.7	91.0
NaCl 제거율(%)	30.2	48.8	70.9	58.6

이 논문에 의하면 아세트셀룰로오즈 막은 시간이 경과함에 따라 분리 성능이 저하되었으나, 화학적 세정을 통해 그 기능이 회복되었다. 또한 폴리아미드 계 중공사형 막도 화학적 세정만으로도 성능이 회복되었다. 나권형 막은 운전개시 초기에 투과속도가 감소하였으나, 그 후 안정적으로 운전되어 순수로 세척만 해 주면 회복 되었다.

표 4. 사용한 분리막 모듈과 시험 결과

제조업체		Westinghouse	Du Pont	Gulf	Selas Flotronics
분리막 재질		아세트셀룰로오즈	폴리아미드	아세트셀룰로오즈	Zr(IV) 산화물PA
투과속도(L/h)		15.8 ~ 237	31.5 ~ 2,366	79 ~ 1,183	A 237 ~ 2,366
고압 제한		막의 압밀화	섬유 압착	막의 압밀화	문제 없음
공급액 중 입자 허용 pH		문제 없음	여과별 필요	여과별 필요	문제 없음
최고온도(°C)		5.5 ~ 7.5	2 ~ 10	5.5 ~ 7.5	4 ~ 11
막형상		38	38	38	93
		내압식 관형	중공사	나권형	외압식 관형
시험시간(h)		1,059	187	804	944
전처리		25 μm	규조토25+1 μm	25 μm	250 μm
pH		카트리지		카트리지	금속망
온도(°C)		5.6 ~ 7.0	6.2 ~ 8.3	5.8 ~ 7.0	6.6 ~ 8.5
압력(kg/cm <sup>2</sup> )		12.8 ~ 32.2	11.1 ~ 32.2	15 ~ 25.6	20 ~ 90.6
		21 ~ 31.6	24.6	28.1	24.6 ~ 73.8
평 균 분 리 율 (%)	총고형물	95	95	96	90
	색	>99	>99	>99	>98
	TDS	92	94	95	85
	COD	96	92	94	95