

## 발호공정 폐수에서 발생하는 난분해성 물질의 제거 및 공정수 재활용 기술

김중화, 주영중, 이상화, 박상준  
경원대학교 화학공학과

### Recycling and Removal of Non-biodegradable Materials from Desizing Wastewater

Jong-Hwa Kim, Yong-Joong Joo, Sang-Wha Lee, Sang-Jun Park  
Dept. of Chemical Engineering, Kyungwon University

#### 서론

염색가공공정의 발호폐수에는 생물학적 난분해성(non-biodegradable) 물질인 합성호제(PVA, PAA, CMC)가 다량 함유되어 있어 COD 상승을 유발하는 주요 인자로 작용하며 염색 산업 관련업체에서 발생하는 폐수의 전체 오염 부하량, BOD와 TS의 40%를 발호공정에서 나오는 고농도 폐수가 차지하고 있다. 그럼에도 불구하고 염색가공은 그 재정적인 취약성 때문에 장치 산업화 하지 못하고 업체의 영세성이 지속되고 있어서 난분해성 염색가공폐수가 제대로 처리되지 못하고 있는 실정이다. 현재 국내에서의 염색폐수 처리는 염색공업단지(대구·경북염색단지, 반월염색단지, 동두천염색단지)를 조성하여 업체들을 입주시킨 후 발생하는 폐수를 종합적으로 처리하는 방식을 사후처리 방식을 선택하고 있으나 염색 단지 내에서 처리되는 폐수에는 다양한 오염성분 및 난분해성 합성호제로 구성되어있어서 특히 생물학적 처리효율이 다른 산업폐수에 비해서 상당히 떨어지는 실정이다. 아울러 동두천, 의정부와 같은 경기 북부 지역의 경우는 가뭄시 공업용수가 부족하여 공장 가동이 중단되거나 지하수와 관련된 민원이 발생하고 있다.

본 연구에서는 오염 부하량의 절반가량을 차지하는 발호공정 폐수 내의 고분자 물질을 효과적으로 제거하고 동시에 공정수를 재사용해서 공업용수의 부족현상을 해결하기 위한 연구를 수행하였다. 현재까지 염색가공 발호폐수에서 발생하는 난분해성물질을 회수하고 공정수를 재사용할 수 있는 공정으로는 한외여과법을 이용한 막분리 공정이 경쟁력 있는 기술로 인정받고 있다. 따라서 본 연구에서는 발호폐수처리용 UF 막분리공정의 개발과 오염된 분리막의 세정기술의 설계인자를 확보하기 위해 실험실적 기초실험과 semi-pilot 규모의 UF 실험을 수행하였다. UF 분리막 실험에서는 겔층 형성에 의한 농도 분극현상을 가능한 최소화할 수 있는 한계투과량 조건하에서 막분리공정의 최적화(즉 막투과속도의 증가 및 오염현상을 극소화)를 이룰 수 있는 한외여과 조건에서 실험을 진행해서 경제성 있는 공정을 개발하였다.

#### 실험

분자량분포가 각각 1000 ppm과 6000 ppm인 인공폐수를 제조하여 SK사 UF막을 통한 농축율, 투과유속 및 농도변화 등의 한외여과 기초실험을 진행하였다. 이때 UF모듈의 MWCO는 10,000과 30,000, 운전압력은 2.0 kg/cm<sup>2</sup>, 운전온도는 60 °C로 고정하였다. UF 장치는 제작한 막분리장치를 이용하였는데 탱크용적 20L의 정밀항온조가 부착되어 있으며 펌프의 열 발생 문제 해결 및 다양한 운전온도(25~80°C)에서 실험을 행할 수 있었다. 유량과 압력조절은 by-pass valve와 pressure-control valve를 통해 각각 15~30L/min, 0.5~3.0 kg/cm<sup>2</sup>까지 조절 가능하다. PVA정량은 boric acid 존재 하에서 PVA와 iodine 용액이 반응하여 형성되는 녹색의 반응산물을 690 nm에서 흡광도를 측정하여 결정하는 Finley의 방법을 이용하였다. 실제 폐수의 실험은 평판막 형의 stirred-cell과 공장현장에서의 pilot scale의 장비를 모두 실험에 사용하였다.

## 결과 및 토론

### 1. 실제 발호폐수처리 실험

실제 발호폐수를 사용하여 Lab-scale UF 장치를 이용하여 COD 제거 성능을 조사하였다. 본 실험에서 사용한 prefilter는 pore size가 11 $\mu$ m인 filter paper를 사용하였고 UF 막은 MWCO가 각각 1,000과 5,000인 cellulose acetate 평판막을 사용하였다.

실험에 사용한 발호폐수는 화섬폐수(COD 2,910), 감량폐수(COD 23,300), 직물폐수(COD 5,000), 농축 직물폐수(COD 58,100) 등 네 종류를 사용하였다. Table 1에 나타난 바와 같이 UF 실험의 운전범위에서(압력=3 atm, 온도=25 °C), COD 제거율은 원수의 종류에 따라 32~96%로 측정되었다. 특히 본 실험에서 주안점을 두고 있는 PVA 직물폐수는 90%이상 COD가 제거되었으며, 처리수의 COD는 510 ppm으로 공정수로 재사용이 가능할 것으로 사료된다. 특히 직물(농축) 폐수의 경우에는 COD 제거율이 약 25배 이상 이루어져 폐수 처리 자체의 큰 의미를 가지며, 반면에 투과유속은 매우 낮게 나타났다.

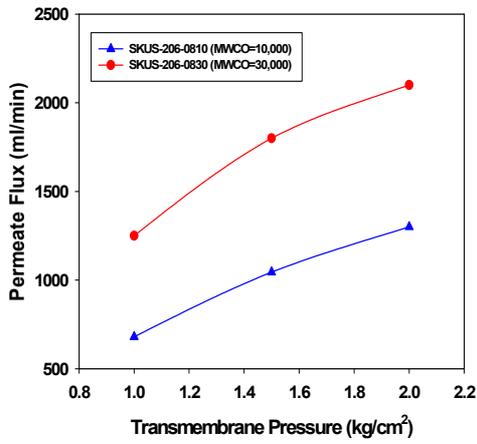
### 2. 인공 발호폐수 처리 실험

60°C의 일정한 온도조건하에서 분획분자량이 10,000인 SKUS-206-0810과 30,000인 SKUS-206-0830 모듈의 수투과도를 압력의 변화에 따라 측정하였다. 기공(pore) 크기가 작은 SKUS-206-0810 (MWCO=10,000)의 수투과도는 SKUS-206-0830(MWCO=30,000)보다 작게 나타났다.(Fig. 1) PVA 용액을 한외여과하는 과정에서 막투과 압력에 따른 투과유속의 변화를 살펴보았다. 60°C 조건하에서 1.0 wt% PVA 인공폐수를 SKUS-206-0830 (MWCO=30,000)에 적용시켜 유량별 압력변화에 따른 투과유속의 변화를 살펴보았다. 투과유속의 증가가 한계압력이상에서 asymptotic behavior를 나타내었는데 이는 바로 농도 분극층의 형성에 기인한 물질전달 저항의 증가효과로 설명할 수 있다. 또한 막내 선속도의 변화에 따라 투과유속도 증가하는 것을 알 수 있었다.(Fig. 2)

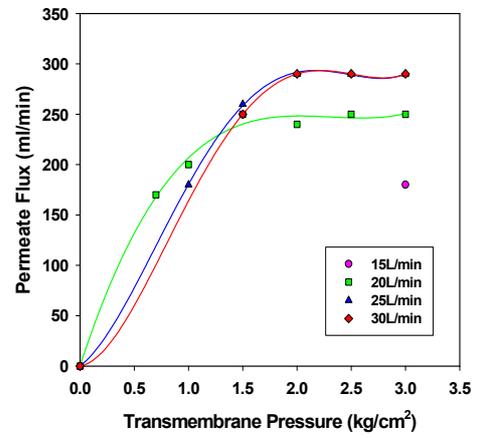
Fig. 3에서는 1000 ppm PVA 인공폐수를 SKUS-206-0830(MWCO =30,000)에 적용시켜 시간에 따른 농축도의 변화를 나타낸 것이다. 80분 이상이 경과한 후에는 약 3배 정도의 농축이 진행되었으며 100분에는 오히려 농도가 감소하였는데 이는 원수탱크내의 농축용액이 한계량보다 작아져서 더 이상 농축이 진행되지 않았기 때문으로 사료된다. Fig. 4에서는 시간에 따른 투과수내의 PVA 농도변화를 살펴본 것인데 농축이 진행됨에 따라 투과

**Table 1.** COD measurements of four different desizing wastewater

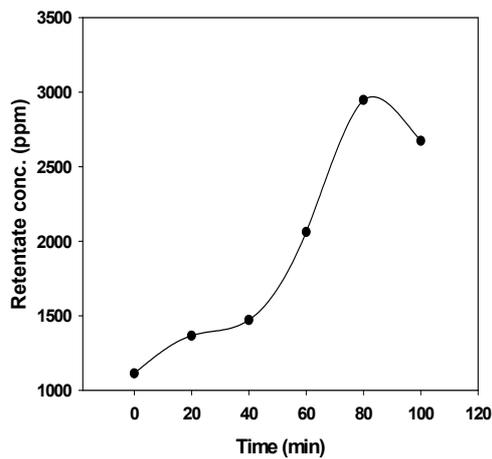
종류	COD 농도(mg/L)				
	원액	Prefilter (11 $\mu$ m)	UF (MWCO 5000)		
			Permeate	Flux (ml/cm <sup>2</sup> min)	pH
화섬	2,910	2,830	720	0.01766	7
감량	23,300	22,400	15,800	0.01932	12.1
직물	5,000	3,500	510	0.01277	7
직물(농축)	58,100	51,100	2,380	0.00357	6.8



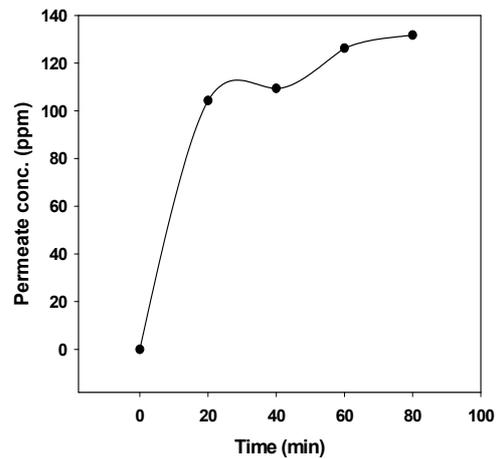
**Fig. 1.** Effect of transmembrane pressure on pure water flux in SKUS-UF modules at 60 °C.



**Fig. 2.** Effect of flow rate on permeate flux of 1.0 wt% PVA (n=1700) in SKUS-206-0830 at 60 °C.



**Fig. 3.** The variation of PVA conc. in retentate through SKUS-206-0830 (MWCO =30,000) at 60 °C.



**Fig. 4.** The variation of PVA conc. in permeate through SKUS-206-0830 (MWCO =30,000) at 60 °C.

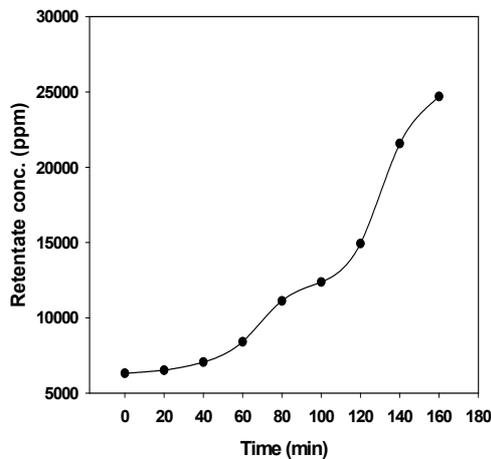


Fig. 5. The variation of PVA conc. in retentate through SKUS-206-0830 (MWCO =30,000) at 60 °C.

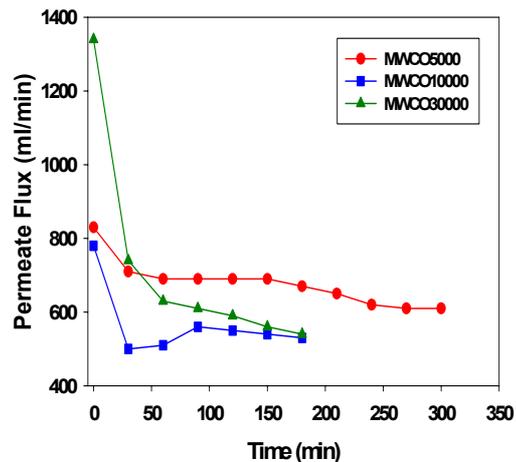


Fig. 6 The permeate flux as a function of time for the pilot scale UF equipment

수 내의 PVA 농도가 약 120 ppm까지 증가함을 알 수 있었다. Fig. 5에서는 6000 ppm PVA 인공폐수를 SKUS-206-0830(MWCO=30,000)에 적용시켜 시간에 따른 농축도의 변화를 나타낸 것이다. 160분 이상 지속적으로 농축이 진행되었으며 약 24000 ppm까지 농축이 진행되었다. Fig. 6은 섬유업체 현장에서 pilot 규모의 UF 실험을 수행한 결과로 처리수를 계속 순환시켜 농축할 때의 시간에 따른 permeate flux의 변화를 보여주고 있다.

결론적으로 중공사형 폴리술폰재질의 UF막을 사용하여 다양한 운전변수들(막모듈의 종류(분획분자량에 따른), PVA 농도, 온도, 압력, 유량)에 따른 한외여과 실험을 진행한 결과 인공폐수 PVA의 한외여과 과정은 막내에 형성되는 겔층에 의한 농도분극현상에 지배받는다는 것을 확인하였다. 또한 겔층이 형성되는 압력은 유량(20~30L/min)에 상관없이 약 1.5kg/cm<sup>2</sup>으로 나타났으며, 겔층 형성 압력 이상에서 나타나는 한계 투과량은 막내선속도(혹은 유량)의 증가에 따라 증가하는 경향을 나타 내었다. 겔층 형성에 의한 농도 분극현상을 가능한 최소화할 수 있는 한계 투과량 조건하에서 막분리공정의 최적화(즉 막투과속도의 증가 및 오염현상을 극소화)를 이루는 것이 중요하며 feed의 점도가 낮게 유지될 수 있는 고온에서 한외여과하는 것이 유리한데 발효 공정수는 온도가 높아 유리한 a면을 가지고 있다. 투과수의 수질을 살펴보면 COD가 200ppm이하로 얻어지며 외국의 현장 자료를 가지고 판단할 때 세척수로 재사용이 가능한 수질을 얻을 수 있었다.

#### 참고문헌

1. Gebr Sucker, and Franz Muller GmbH& Co., "Recovery of size agents," *Melliand Textilberichte*[Eng. Ed.], **73**, 947 (1992).
2. 이정학, "한외여과를 이용한 섬유공장폐수의 처리 및 유효물질 회수," *J. Environ. Res.*, **3**(1), 94(1990).
3. Cheryan, M., "Ultrafiltration Handbook," *Technomic Publishing Company, Inc.*, Pennsylvania (1986).
4. Beaton, M. C., "Application of Ultrafiltration of Textile Effluents," *Textile Institute and Industry*, 361 (1975).
5. Finley, J. H., "Spectrophotometric Determination of Polyvinyl Alcohol in Paper Coatings," *Anal. Chem.*, **33**(13), 1925 (1961).