

반응성 염료폐수 처리를 위한 화학응집, 펜톤산화, 세라믹 분리막 복합공정의 최적화

양정목 · 박철환 · 이병환* · 김탁현** · 이진원*** · 김상용†

한국생산기술연구원 청정공정팀 · *계명대학교 화학시스템공학과 · **한국원자력연구소 방사선이용연구부 · ***서강대학교 화공생명공학과

(2005년 3월 7일 접수, 2006년 2월 16일 채택)

Optimization of Hybrid Process of (Chemical Coagulation, Fenton Oxidation and Ceramic Membrane Filtration) for the Treatment of Reactive Dye Solutions

Jeongmok Yang · Chulhwan Park · Byunghwan Lee* · Tak-Hyun Kim** · Jinwon Lee*** · Sangyong Kim†

Green Engineering Team, Korea Institute of Industrial Technology(KITECH)

*Department of Chemical System Engineering, Keimyung University

**Division of Radiation Application, Korea Atomic Energy Research Institute (KAERI)

***Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Sogang University

ABSTRACT : This study investigated the effects of hybrid process(chemical coagulation, Fenton oxidation and ceramic UF(ultrafiltration)) on COD and color removals of commercial reactive dyestuffs. In the case of chemical coagulation, the optimal concentrations of Fe^{3+} coagulant for COD and color removals of RB49(reactive blue 49) and RY84(reactive yellow 84) were determined according to the different coagulant dose at the optimal pH. They were 2.78 mM(pH 7) in RB49 and 1.85 mM(pH 6) in RY84, respectively. In the case of Fenton oxidation, the optimal concentrations of Fe^{2+} and H_2O_2 were obtained. Optimal $[Fe^{2+}] : [H_2O_2]$ molar ratio of COD and color removals of RB49 and RY84 were 4.41 : 5.73 mM and 1.15 : 0.81 mM, respectively. In the case of ceramic UF, the flux and rejection of supernatant after Fenton oxidation were investigated. After ceramic UF for 9 hr, the average flux of RB49 and RY84 solutions were 53.4 $L/m^2 hr$ and 67.4 $L/m^2 hr$ at 1 bar, respectively. In addition, the permeate flux increased and the average flux recovery were 98.5-99.9%(RB49) and 91.0-97.3%(RY84) according to adopting off-line cleaning(5% H_2SO_4). Finally, COD and color removals were 91.6-95.7% and 99.8% by hybrid process, respectively.

Key Words : Reactive Dye, Chemical Coagulation, Fenton Oxidation, Ceramic Membrane

요약 : 본 연구에서는 화학응집, 펜톤산화, 세라믹 분리막 복합공정을 적용하여 상업적으로 이용되고 있는 반응성 염료의 유기물 및 색도제거 영향을 조사하였다. 화학응집의 경우, Fe^{3+} 응집제 농도를 결정하기 위해 각각의 최적 pH에 따른 응집주입량을 변화시켜 결정하였다. 이때의 최적 값은 RB49(reactive blue 49)가 pH 7에서 2.78 mM, RY84(reactive yellow 84)가 pH 6에서 1.85 mM로 나타났다. 펜톤산화의 경우, H_2O_2 와 Fe^{2+} 의 최적의 주입농도를 선정하고 펜톤시약 주입비율을 결정하였다. 이때의 최적 주입비율($[H_2O_2] : [Fe^{2+}]$)은 RB49가 4.41 : 5.73 mM, RY84가 1.15 : 0.81 mM로 결정되었다. 세라믹 한외여과막의 경우, 펜톤산화 이후 상등액의 투과플럭스와 배제율을 조사하였다. 전체 운전시간인 9시간 동안 RB49와 RY84의 평균 투과플럭스 값은 1 bar일 때, 각각 53.4 $L/m^2 hr$ 와 67.4 $L/m^2 hr$ 이었다. 부가적으로 펜톤산화 상등액을 오프라인 화학세정(5% H_2SO_4) 결과, RB49의 평균 투과플럭스 회복율은 98.5-99.9%, RY84는 91.0-97.3%로 나타났다. 복합공정의 전체 COD 제거율은 91.6-95.7%, 색도제거율은 99.8% 이상으로 나타났다. 결론적으로, 복합공정 구성을 통하여 반응성염료가 주성분인 염료폐액의 효율적 처리를 위한 공정중의 하나가 될 수 있음을 확인하였다.

주제어 : 반응성 염료, 화학응집, 펜톤산화, 세라믹 분리막

1. 서론

염료제조공정은 다량의 물을 사용하는 공정으로 1 kg의 염료제품을 생산하기 위해서는 일반적으로 1-700 L의 폐수가 발생하며,¹⁾ 여러 단계의 공정중에서 상당량의 부유물질, 분산제, 염 그리고 미량의 금속성분 등을 포함한다. 또한, 염

료의 종류, 첨가되는 화합물의 농도, 시간 등에 따라 서로 다른 성상의 폐수가 배출되기 때문에 처리하기 힘든 폐수로 알려져 있다.²⁾

염료제조공정에서 발생하는 폐수의 전통적인 처리방법으로는 생물학적 처리, 화학응집 등의 방법이 있다. 일반적으로 생물학적 처리 방법은 비용이 저렴하고, 적용하기 쉬워 염료 및 염색폐수의 색도나 유기물을 제거하는데 이용되고 있지만, 대부분 염료자체의 화학구조가 복잡한 난분해성이고, 독성물질을 함유하고 있어 쉽게 분해시키기 어렵다.³⁾ 화학응집은 현재 가장 많이 이용되고 있는 물리화학적 처리 방법으로서

† Corresponding author
E-mail: sykim@kitech.re.kr
Tel: 041-589-8356

Fax: 041-589-8580

무기응집제나 고분자 응집제를 사용하여 염료폐수의 부유입자 불안정화를 통해 효과적으로 오염물 부하를 줄일 수 있다. 하지만 반응성 염료와 같은 용해성 염료의 경우, 처리효율이 낮으나 sweep 플럭(floc)에 의해 일부 용해성 물질을 제거할 수 있고, 염료폐수 원수 자체의 색도가 매우 높기 때문에 전처리로써 좋은 대안이 될 수 있다. 최근 섬유제조공정이나 염료생산공정에서 발생하는 색도유발물질을 제거하기 위해 개발된 습식산화법과 고급산화방식의 H₂O₂/UV,^{4,5} O₃,⁶ 활성탄을 이용한 흡착,^{7,8} Al 또는 Fe 용해성 전극(soluble electrodes)을 이용한 전기적 응집방법⁹에 의해 효과적으로 색도나 유기물을 제거할 수 있지만, 아직까지 이러한 방법들은 처리 비용이 높은 단점을 지니고 있다. 이에 반해 펜톤산화는 다른 산화공정인 UV/H₂O₂와 비교했을 때 상대적으로 경제적이며,¹⁰ 생물학적 처리 이전에 생분해율을 향상시키거나, 독성을 제거하는 등 유기물 전처리 공정으로 이용할 수 있고,^{11,12} 산화력이 높은 OH 라디칼 반응을 통해 대부분의 유기오염물을 빠르고 비선택적으로 산화시킬 수 있다. 섬유공정과 관련한 펜톤산화 처리의 성공적인 사례들로는 염색과 염료폐수처리, 상업적인 염료용액처리, 호발공정 폐수 처리, EG(ethylene glycol) 처리 등이 있다. 분리막 공정은 반투과성(semi-permeable)막을 이용하여 물질을 선택적으로 분리할 수 있는 기술로 입자의 크기, 전하반발력, 용해도, 확산률 등의 성질을 이용하게 된다.¹³ 현재 분리막 기술은 정수 및 하·폐수 처리에 활발히 적용되고 있으며, 염료폐수 처리에 분리막을 적용했을 경우, 전통적인 처리 방법을 쉽게 대체하거나 결합(hybrid)시킬 수 있다. 또한, 다른 공정에 비해 약품 사용이 적고, 슬러지를 발생이 적으며, 점차 강화되는 법정 처리수 기준을 만족시킬 수 있는 장점이 있다.¹⁴

본 연구에서는 염료 및 염색폐수에서 발생하는 높은 색도 및 유기물 부하량을 저감하기 위하여 화학응집-펜톤산화-분리막의 복합공정을 구성하였다. 펜톤산화는 폐수 내 부유고형물이 존재할 경우에 펜톤산화반응이 제한적일 수 있기 때문에 오염물 부하를 낮추기 위해 화학응집공정을 전처리로 적용하였다. 최종적으로, 화학응집, 펜톤산화, 세라믹 막분리 각 공정에서의 반응성염료용액의 효율적 처리를 위한 반응조건들을 최적화하였고, 각 공정들을 연계한 복합공정에 의한 반응성 염료폐수의 처리효율을 극대화시키고자 하였다.

2. 실험

본 연구에서는 반응성 염료폐수의 효율적인 처리를 위하여 화학응집-펜톤산화-분리막의 복합공정을 구성하였다. 펜톤산화는 폐수 내 부유고형물이 존재할 경우에 펜톤산화반응이 제한적일 수 있기 때문에 오염물 부하를 낮추기 위해 화학응집공정을 전처리로 적용하였다. 응집제로는 펜톤산화의 촉매로도 사용될 수 있는 Fe³⁺ 응집제를 사용하였고, 최적의 pH와 입자를 불안정화하기 위한 최적 응집주입량을 결정하였다. 펜톤산화 공정에서는 문헌고찰과 함께 산화반응이 효율적으로 일어날 수 있는 pH를 결정하였고,^{12,15,16} 실험을

통해 최적의 반응시간, 화학약품의 최소화, 처리효율의 극대화를 위한 펜톤시약의 주입비율을 최적화하였다. 분리막 공정에서는 화학응집과 펜톤산화를 거친 처리수를 대상으로 세라믹 막의 적용 가능성을 알아보기 위해 처리효율과 화학세정을 통한 막의 투과플럭스 회복율을 알아보았다.

2.1. 실험재료

본 연구에서는 반응성 염료인 Reactive Blue 49(RB49)와 Reactive Yellow 84(RY84)를 O염료 제조업체로부터 제공받아 각각 500 mg/L의 염료용액을 제조하여 사용하였다. 이들 염료에 대한 화학구조식은 Fig. 1에 나타내었다. 응집제는 FeCl₃·6H₂O(Sigma, 98%), 펜톤산화 시약은 H₂O₂(Aldrich, 30 wt%)와 FeCl₂·4H₂O(Sigma, 99%), pH 조절은 1 N NaOH(Sigma, 99%)와 1 N H₂SO₄(Duksan, 95%)를 사용하였다. 사용된 UF 세라믹 분리막(Pall Co., USA)은 5,000 dalton의 기공을 갖는 튜브타입의 단일 채널 막으로, 분리층의 재질은 TiO₂, 지지층은 Al₂O₃이며, 막 면적은 0.005 m², 기공의 크기는 5 nm이다.

2.2. 실험조건

응집공정에서의 최적 pH 및 Fe³⁺ 응집제 주입량은 Jar-tester로 결정하였으며, 운전조건은 응집제를 빠르게 분산시키기 위해 2분 동안 250 rpm에서 급속교반한 후 입자의 플럭 형성을 위해 15분 동안 40 rpm으로 완속교반 한 후 30분간 침전시켰다. 펜톤산화에서는 처리된 응집 후 상등액을 취하여 1 N H₂SO₄용액으로 pH를 산성조건으로 조절한 후 Jar-tester를 이용하여 Fe²⁺와 H₂O₂의 주입량을 변화시켜가며 최적 주입량과 주입비율을 결정하였다. H₂O₂가 폐수 내에 잔류하지 않고 충분히 소모되도록 20분 동안 250 rpm으로 반응시킨 후 30분간 침전시켰다. 이 후 연속공정으로 펜톤산화 후 상등액을 취하여 분리막 공정에 적용하였다. 운전방식은 정압운전 방식으로 일정하게 1 bar의 압력을 유지시켰으며, 파울링(fouling)의 영향을 최소화하기 위해 교차흐름방식(cross flow membrane)을 채택하였다. 또한, 파울링을 저감시키고, 분리막의 생산성(productivity)을 높이기 위해 화학세정을 적용하였다. 전체적인 공정도는 Fig. 2에 나타내었다.

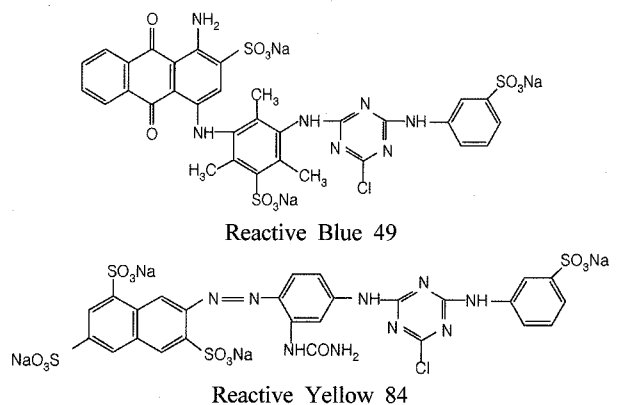


Fig. 1. Chemical structures of two reactive dyes.

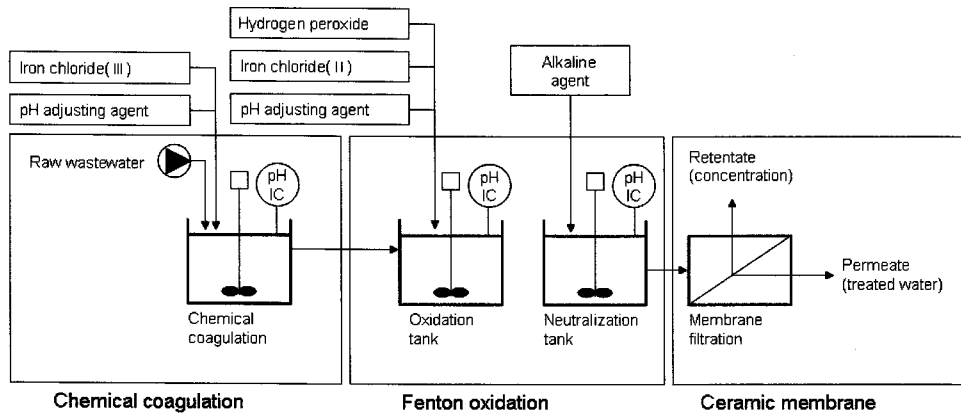


Fig. 2. Schematic diagram of hybrid process.

2.3. 분석장치 및 방법

염료용액의 최대 파장 측정과 상대적인 색도 제거율을 나타내기 위하여 UV-Vis spectrophotometer(UNVIKON XS, BIO-TEK Ins., Italy)를 사용하여 흡광도를 측정하였다. 온도조절과 pH 값의 측정은 Digital pH-meter(Model 420A, Orion Co., USA)를 사용하였다. COD는 Standard methods에 따라서 COD reactor(Model 45600, HACH Co., USA)에 샘플들을 반응시킨 후 colorimetric method을 이용하여 분석하였다. SCOD는 GF/C 여과지로 샘플을 먼저 여과한 후 COD를 측정하였다. 입자의 제타전위는 Zeta meter(A.S.T. Co., USA)로 측정하여 응집 경향을 해석하는데 이용하였다. 염료의 입도분포 분석을 위해 Particle size analyzer(Beckman Coulter LS 13 320, USA)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응성 염료의 특성

RB49와 RY84 염료용액의 흡광도에 의한 최대 파장(λ_{max})은 각각 428 nm, 419 nm로 나타났다. 염료용액에서의 농도에 따른 TCOD(total COD)와 SCOD(soluble COD)를 측정하여 비교한 결과, 측정값의 차이가 크지 않아 염료가 수용액 상에서 대부분 용해성으로 존재한다는 것을 알 수 있었다(Table 1). 이는 일반적으로 반응성 염료가 아조결합(N=N)과 $-SO_3^-$, $-COO^-$, $-OH$ 등의 작용기를 가지고 있어 수용액 상에서 안정하고 용해도가 높다고 알려진 특성과 일치한다.¹⁷⁾ 분말상태의 평균입자 크기 측정에서는 RB49가 24.9 μm , RY84가 47.0 μm 값을 보였으며, 미미한 차이지만 평균입자 크기가 작을수록 TCOD와 SCOD 값의 차이가 작았다.

Fig. 3에서는 염료입자의 농도 변화량에 따른 전기전도도와 제타전위의 분포도를 나타내었다. 두 반응성 염료 모두 제타전위 값은 음전하를 나타내었고, 농도가 증가할수록 제타전위는 음전하로 증가하였다. 일반적으로 자연수계에 존재하는 pH 6-8 범위의 점토, 휴믹산, 박테리아, 염료 입자들은 대부분 음전하를 띠는 것으로 알려져 있다.¹⁸⁾ 또한, 염료의 농도가 증가할수록 전기전도도 값은 비례적으로 증가함을 알 수 있었다.

Table 1. Comparison of TCOD and SCOD according to dye concentration

Dye concentration (mg/L)	Reactive Blue 49		Reactive Yellow 84	
	TCOD	SCOD	TCOD	SCOD
50	37	35	38	27
100	78	72	52	47
500	361	353	250	242
1000	724	710	489	474

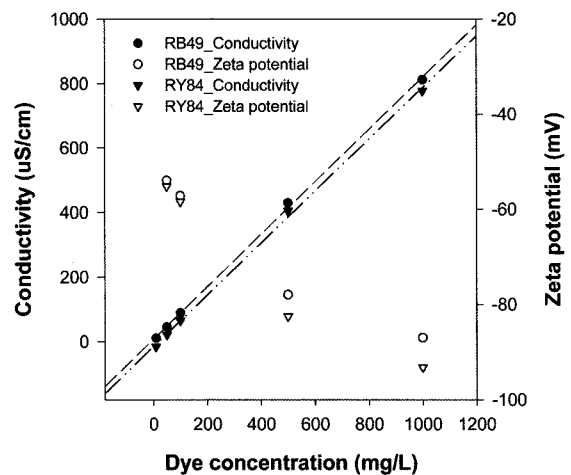


Fig. 3. Distribution of zeta potential and conductivity according to the dye concentration.

3.2. 반응성 염료용액의 화학응집 공정 최적화

위의 실험결과로부터 반응성 염료는 수용액 상에서 대부분 용해성 상태로 존재하고 높은 제타전위로 인해 상당히 안정하게 존재한다는 것을 확인할 수 있었다. 그럼에도 불구하고 본 연구에서 화학응집공정을 도입하여 최적화한 이유는 실제 염색공정시 다양한 종류의 염색폐수가 배출되며, 각 단위공정을 거치면서 다량의 화학물질과 상당량의 부유물질을 가지기 때문에 전체적인 공정을 실제 공정과 유사하게 운전하기 위해서이다.

본 실험에 사용된 Fe^{3+} 철염응집제는 염료폐수 처리 공정에서 주로 사용되고 있는 무기 응집제로 가격이 저렴하며,

후단에 펜톤산화 공정이 적용되었을 경우 잔류 철염이 펜톤시약의 촉매로도 사용될 수 있다. 이 철염응집제의 특성은 pH 4-8 사이에서 대부분 불용성이고, 염화철의 경우 수산화철(Fe(OH)₃) 입자를 형성한다. 이러한 입자들은 비교적 큰 플러크(macrosopic flocs)의 입자를 형성하며 콜로이드에 의해 쉽게 흡착되기 때문에 대체로 넓은 pH 범위에서도 응집이 일어날 수 있다.

본 연구에서 최적의 응집제량을 결정하기에 앞서, 최소 응집주입량과 최적의 pH를 결정하였다. 첫 번째, 실험에 의한 방법으로는 Jar-tester를 이용하여 각각의 염료에 Fe³⁺ 철염 응집제를 1 mL씩 5분 간격으로 주입하여 미세플러크가 형성되는 최초 시점을 관찰하였다. 그 결과 최소응집제 주입량은 RB49와 RY84 모두 0.5 mM로 나타났다. 이후 각 염료용액 샘플에 응집최소 주입량인 0.5 mM의 Fe³⁺ 응집제를 동일하게 주입하고 pH를 4-9로 변화시켜 실험한 결과 RB49는 pH 7일 때 RY84는 pH 6일 때 최적의 값을 나타내었다. 이러한 값은 약품의 주입량과 COD 및 색도 제거율을 고려하여 결정하였다. 또한, 두 반응성 염료 모두 pH 4-9 범위에서 제거율 변화폭은 크지 않았다(Fig. 4).

두 번째로, 분석에 의한 최적화 방법으로는 제타전위를 측정하여 Jar-tester의 실험 값과 비교하였다. 제타전위의 결과

에서는 등전위점에 가장 가까운 pH 값은 RB49가 pH 7일 때 -6.48 mV, 그리고 RY84가 pH 6일 때 -15.80 mV로 나타났다. 이는 실험에 의한 최적의 pH와 제타전위 분석에 의한 최적 pH 값이 일치함을 알 수 있었다(Table 2).

pH를 최적화한 후, 응집제 주입량을 변화시키면서 Jar-tester로 최적 응집제 주입량을 결정하였다. 응집제량의 최적화는 제타전위를 등전위점에 가깝게 만들어 효과적으로 입자를 불안정화시키고, 공정 중 응집제의 과다한 사용량을 줄임과 동시에 철염슬러지의 발생량도 줄일 수 있기 때문에 경제성 및 처리효율 측면에서 중요하다. Fig. 5로부터, 최적 응집제 주입량은 RB49의 경우 pH 7일 때 1.85 mM, RY84의 경우 pH 6일 때 2.78 mM로 각각의 COD 제거율은 25.0%와 33.5%, 색도 제거율은 60.9%와 71.3%로 나타났다. 최적 응집제량 이상을 주입한 경우 RB49는 제거율의 큰 변화가 없었고, RY84의 경우는 오히려 효율이 감소하였는데 이는 과다한 응집주입량으로 인해 전하역전이 일어나기 때문으로 판단된다.

3.3. 반응성 염료용액의 펜톤산화 공정 최적화

대부분의 펜톤산화는 산성 조건에서 분해가 잘 일어나며, 특히 pH 2와 4 사이에서 분해반응이 가장 효과적인 것으로 알려져 있다.^{12,14,15} 그러나, pH 8 이상의 알칼리 용액에서 철 이온을 주입하게 되면 침전과 플러크 형성이 진행되기 때문에 COD제거율이 감소하여 펜톤산화의 적용이 효과적이지 못하다.¹² 본 연구에서는 전처리 공정에 의해 최적화 처리된 화학응집공정의 상등액을 취하여 산성조건(pH 3)으로 조절하였다. 반응시간은 RY84를 펜톤산화한 결과, 염료 제거율이 5분일 때 초기 값의 약 88%, 10분일 때 96%, 15분일 때 99%로 나타나 반응시간 15분 이상이면 산화반응이 대부분 종료됨을 확인할 수 있었다. 본 실험에서는 H₂O₂를 완전히 소비하기에 충분한 20분을 반응시간으로 선정하였다.

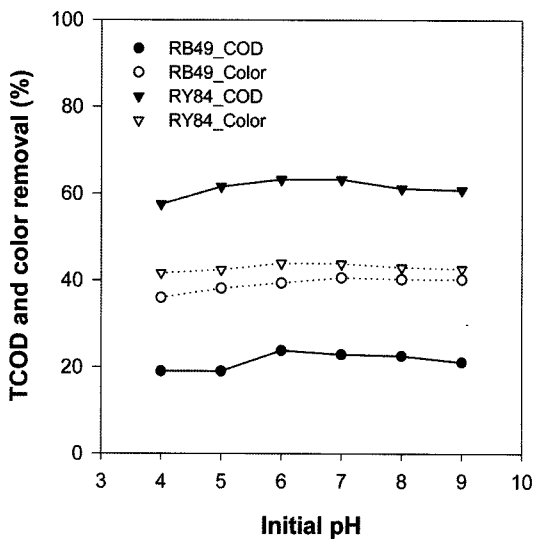


Fig. 4. COD and color removals by the Fe³⁺ coagulant according to initial pH(CFe³⁺ = 0.5 mM).

Table 2. Zeta potential of RB49 and RY84 according to initial pH

Initial pH	Zeta potential (mV)	
	Reactive Blue 49	Reactive Yellow 84
4	-11.60	-41.4
5	-9.69	-34.3
6	-9.07	-15.8
7	-6.48	-18.7
8	-6.78	-19.6
9	-7.04	-24.4

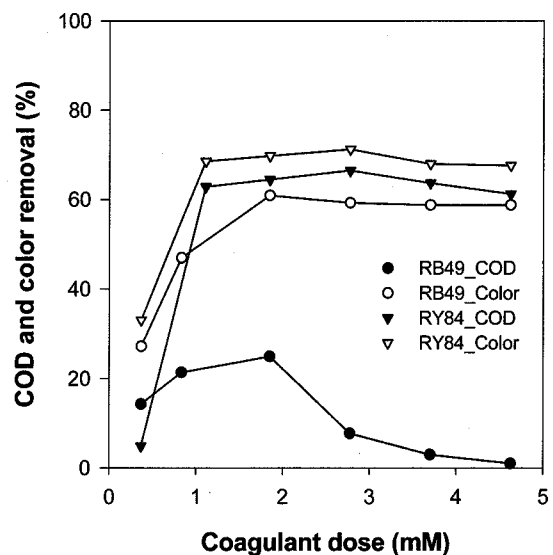


Fig. 5. COD and color removals according to Fe³⁺ coagulant dose(RB49 at pH 7 and RY84 at pH 6).

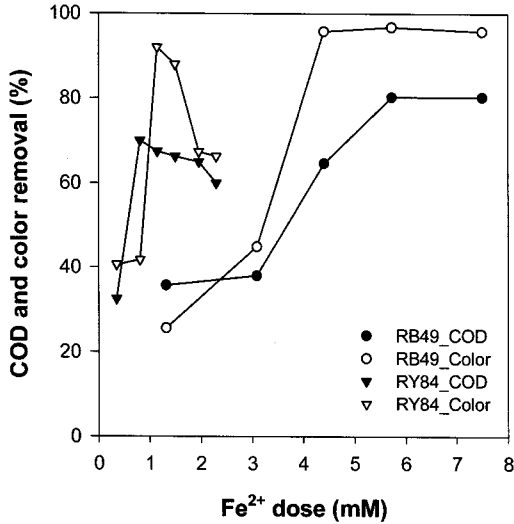


Fig. 6. COD and color removals according to Fe²⁺ dose(CH₂O₂ = 4.41 mM at pH 3 for RB49 and CH₂O₂ = 1.15 mM at pH 3 for RY84).

최적의 펜톤시약 주입비([H₂O₂:Fe²⁺])를 결정하기 위해 COD 값의 0.5배에 해당하는 H₂O₂ 농도를 결정하여(RB49 4.41 mM, RY84 1.15 mM) 고정시킨¹⁹⁾ 후 철염 주입량을 물 비로 0.3-1.7로 변화시켜 주입량을 결정하였다. 펜톤산화 공정시 Fe²⁺의 주입입량을 최적화해야 하는 이유는, Fe²⁺ 자체가 폐수 내에 탁도물질(brown turbidity)을 유발시키고, 필요이상으로 주입되면 OH 라디칼을 재결합시킬 뿐만 아니라 Fe²⁺ 이온이 방해물질(scavenger)로써 OH 라디칼과 반응하기 때문이다.^{14,17)} 그러므로 최적농도의 Fe²⁺를 주입 하였을 때 효과적인 라디칼 생성시키고 분해효율을 높일 수 있다. Fig. 6은 Fe²⁺ 농도 변화량에 따른 COD와 색도 제거율을 보여주고 있다. 최대 COD와 색도 제거율을 보이는 Fe²⁺의 농도는 RB49와 RY84 각각에 대하여 5.34 mM과 0.81 mM이었다. 이것은 H₂O₂와 Fe²⁺의 물 비율이 각각 1:1.3, 1:0.7인 것을 의미하며, 최적 조건에서 펜톤산화에 의한 반응성 염료의 COD 최대 제거율은 70.0-80.3%, 그리고 색도 제거율은 최대 92.0-95.8%이었다.

H₂O₂ 주입량에 따른 COD 및 색도 제거율을 Fig. 7에 나타내었다. 펜톤산화 공정에서 폐수내 H₂O₂의 농도가 높으면 유기물질과 H₂O₂가 서로 경쟁하게 된다. 이때 과량의 H₂O₂는 오히려 OH 라디칼의 방해물질로 작용하여 OH 라디칼보다 산화력이 약한 HO₂ 라디칼(perhydroxyl radical)을 생성하므로 펜톤산화의 효율과 경제성 측면에서 H₂O₂의 양을 최적화하는 것이 중요하다.¹⁴⁾ 최적의 H₂O₂의 농도를 결정하기 위해 전 단계에서 일정 비율로 고정된 H₂O₂:Fe²⁺의 비율을 유지(RB49에서 1:1.3, RY84에서 1:0.7)하면서 H₂O₂와 Fe²⁺의 농도를 0.3-1.7배로 변화시켰다. 그 결과 COD와 색도의 최대 분해율을 보이는 최적의 주입량은 RB49와 RY84에서 H₂O₂의 농도가 각각 4.41 mM, 1.15 mM이었다. 그러므로 본 실험에서 염료용액 제거에 최적 펜톤시약([H₂O₂:Fe²⁺]) 주입량은 RB49가 4.41:5.73 mM, RY84는 1.15:0.81 mM로 나타났고, 이때의 최대 COD제거율은 각각 80.3%와 70.0%, 그리고 색도 제거율은 97.9%와 92.0%이었다.

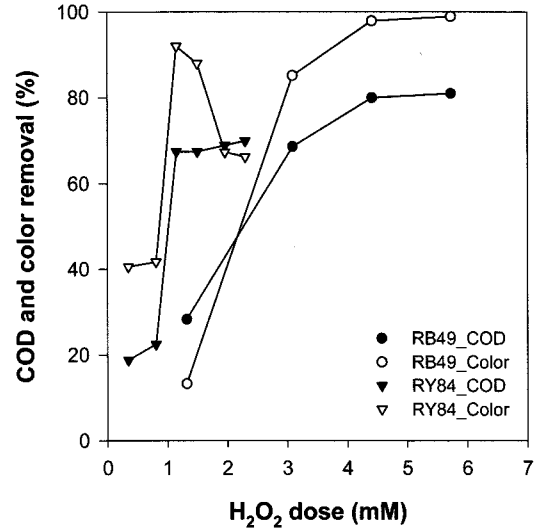


Fig. 7. COD and color removals according to H₂O₂ dose.

3.4. 반응성 염료용액의 세라믹 분리막 공정 최적화

본 연구에 사용된 막은 분획분자량이 5,000 dalton으로 순수의 평균 투과플럭스는 1 bar일 때 88.0 L/m²·hr를 나타내었고, 펜톤산화 상등액의 평균 투과플럭스는 RB49가 53.4 L/m²·hr, RY84가 67.4 L/m²·hr로 나타났다. 1 bar의 압력 조건에서 9시간 동안 운전하였을 경우 투과플럭스는 점진적으로 감소하였다. 이는 회분식 시스템에서 배제되는 오염물질이 공급탱크에 계속해서 농축되기 때문이며, 막 표면에 젤이나 케이크 층을 형성하고, 운전 시간이 경과함에 따라 가속화된다. 그러므로 적절한 주기에 화학세정이나 물리적 세정을 하지 않는다면 점차 기공의 크기는 감소하고, 젤 층은 더욱 압밀화되어 농도분극과 파울링 현상을 일으킬 수 있다.²⁰⁾ 9시간 운전시점의 투과플럭스는 초기 값과 비교하여 RB49는 16.9%, RY84에서 17.5%로 감소하였다(Fig. 8). 일반적으로 막의 세정시점은 대상물질과 막의 종류에 따라 다르지

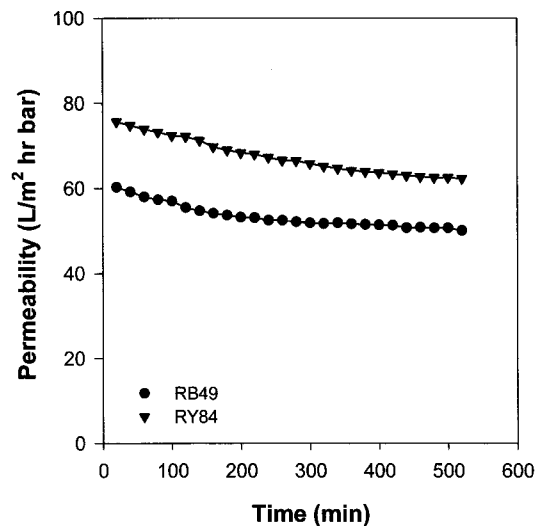


Fig. 8. Permeability of reactive dye solutions by UF ceramic membrane filtration(1 bar and room temp.).

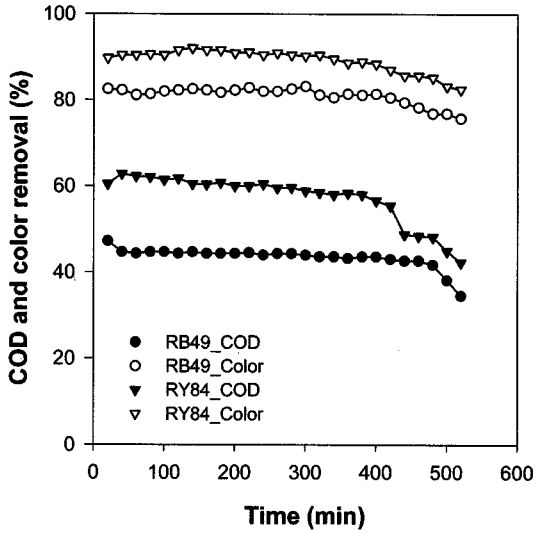


Fig. 9. COD and color removals of reactive dye solutions by ceramic membrane filtration process.

만 RO막의 경우, 초기 분리효율에 비해 염 제거율이 15% 감소하거나 차압이 15% 증가하였을 때를 적절한 세정주기 시점으로 보고 있다. 본 실험에서는 투과플럭스가 안정적으로 유지되는 최대시간인 7시간 정도(투과플럭스가 15% 감소하는 시점)가 적절한 세정 시점으로 판단되었다. 세라믹 막에 의한 펜톤산화 상용액의 평균 COD 제거율은 40-60%이었으며, 평균 색도 제거율은 모두 80% 이상이었다. RB49의 COD 및 색도 제거율은 약 490분 이후부터 급격히 감소하였고, RY84의 경우 430분 이후부터 감소폭이 크게 증가하

기 시작하였다(Fig. 9).

Fig. 10은 막 운전시 투과플럭스가 15%정도 감소 시점인 7시간을 세정주기 시점으로 선택하여 5%의 H₂SO₄으로 5시간 동안 오프라인 세정을 실시하였다. 그 결과 1차 세정에서부터 3차 세정까지 초기 투과플럭스 값은 모두 99%의 회복율을 보였으나 7시간 동안의 평균 투과플럭스 값은 세정 횟수가 증가할수록 감소한다는 것을 알 수 있었다. RB49의 경우 7시간 동안 평균 투과플럭스는 1 bar의 압력에서 53.4 L/m²·hr이었으나, 1차 세정시 53.3 L/m²·hr, 2차 세정시 52.7 L/m²·hr, 3차 세정시 52.6 L/m²·hr로 감소하였고, RY84의 경우 평균 투과플럭스 67.4 L/m²·hr이었으나 1차 세정시 65.6 L/m²·hr, 2차 세정시 63.1 L/m²·hr, 3차 세정시 59.7 L/m²·hr로 감소하였다.

3.5. 공정별 제거효율 비교

최적 조건에서의 화학응집, 펜톤산화, 분리막에 의한 COD와 색도 제거율을 각 단계별로 남아있는 양과 함께 Table 3에 나타내었다. 본 실험에서 COD는 주로 펜톤산화에 의해 제거되었으며, 색도는 상대적으로 펜톤산화보다 화학응집공정에서 더 많이 제거되었다. 화학응집과 펜톤산화 공정만으로도 COD 제거율은 85-90%, 색도 제거율은 97-99%로 나타났다. 하지만 색도 제거율은 초기 원수 색도 값의 상대적 값으로 펜톤산화 후에도 수계에 방류할 만큼 색도제거는 이루어지지 않았다. 분리막을 적용했을 경우 잔류하는 미세 철염 플러를 제거함으로써 색도 제거율을 99.7% 이상 높일 수 있었고, COD의 경우 91-95%까지 향상시킬 수 있었다.

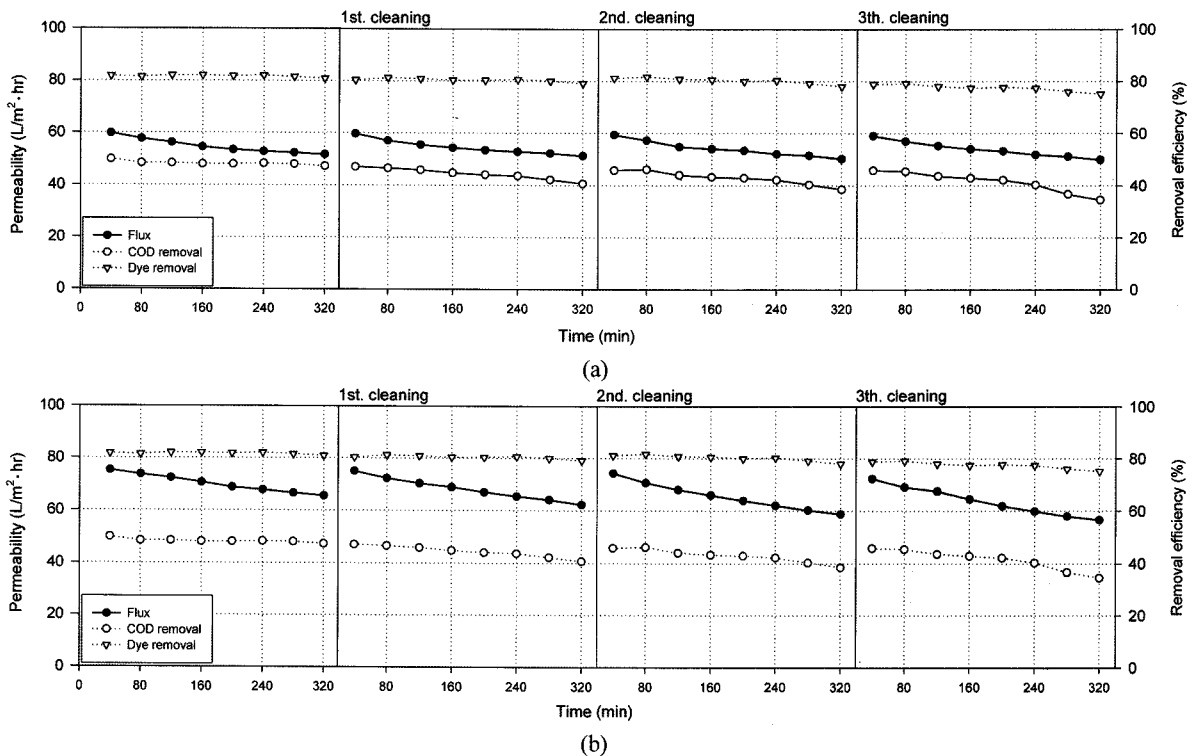


Fig. 10. Flux recovery of RB49 (a) and RY84 (b) solution filtration by off-line cleaning using 5% H₂SO₄.

Table 3. Summary of COD and color removals by the hybrid process

Dye Type		Reactive Blue 49	Reactive Yellow 84
Dye concentration (mg/L)		500.0 mg/L	500.0 mg/L
Raw wastewater	COD	361.0 mg/L (100%)	250.0 mg/L (100%)
Chemical coagulation	Removal ^a	90.2 mg/L (25.0%)	83.8 mg/L (33.5%)
	Residual ^b	270.8 mg/L (75.0%)	166.2 mg/L (66.5%)
Fenton oxidation	Removal ^a	217.4 mg/L (80.3%)	141.0 mg/L (84.8%)
	Residual ^b	53.4 mg/L (19.7%)	25.2 mg/L (15.2%)
Membrane filtration	Removal ^a	23.1 mg/L (43.3%)	14.4 mg/L (57.1%)
	Residual ^b	30.3 mg/L (56.7%)	10.8 mg/L (42.9%)
Total removal efficiency of hybrid process		330.7 mg/L (91.6%)	239.2 mg/L (95.7%)
Dye Type		Reactive Blue 49	Reactive Yellow 84
Dye concentration (mg/L)		500.0 mg/L	500.0 mg/L
Raw wastewater	Color	5.970 abs ₄₂₈	8.980 abs ₄₁₉
Chemical coagulation	Removal ^c	3.636 abs ₄₂₈ (60.9%)	6.403 abs ₄₁₉ (71.3%)
	Residual ^d	2.334 abs ₄₂₈ (39.1%)	2.577 abs ₄₁₉ (28.7%)
Fenton oxidation	Removal ^c	2.285 abs ₄₂₈ (97.9%)	2.371 abs ₄₁₉ (92.0%)
	Residual ^d	0.049 abs ₄₂₈ (2.1%)	0.206 abs ₄₁₉ (8.0%)
Membrane filtration	Removal ^c	0.040 abs ₄₂₈ (81.6%)	0.184 abs ₄₁₉ (89.3%)
	Residual ^d	0.009 abs ₄₂₈ (18.4%)	0.022 abs ₄₁₉ (10.7%)
Total removal efficiency of hybrid process		5.961 abs ₄₂₈ (99.9%)	8.958 abs ₄₁₉ (99.8%)

^a COD removal of unit process.
^b Residual COD after unit process.
^c Color removal of unit process.
^d Residual color after unit process.

4. 결론

본 연구에서는 화학응집, 펜톤산화, 세라믹 분리막 공정을 단계적으로 결합하여 반응성염료용액의 처리를 위한 최적화 공정을 마련하였다. 화학응집과 펜톤산화에서는 화학응집제 및 펜톤시약 주입량을 최적화함으로써 화학약품으로 소요되는 비용을 최소화 줄임과 동시에 방류수 기준에 적합한 처리효율을 얻을 수 있었다. 후처리 공정으로 적용한 세라

믹 분리막 공정은 COD와 색도를 유발시키는 잔류 철염 플럭을 처리함으로써 제거율을 높일 수 있었다. 또한, 세라믹 분리막은 침전탱크와 고액분리 탱크를 대체할 수 있어 경제적인 것으로 판단되며, 고분자막에 비해 열적 화학적 내구성이 뛰어나 높은 온도, pH 그리고 염에 의한 스케일이나 유기물에 의한 파울링에 쉽게 대처가 가능하기 때문에 앞으로 적용 가능성이 기대된다. 물의 재이용 및 원료물질의 회수 측면에서는 NF(nanofiltration) 혹은 RO(reverse osmosis) 막의 적용이 더 타당할 것으로 판단되나 아직은 무기막의 상용화가 MF(microfiltration), UF 수준에 머물러 있기 때문에 물질회수 목적이 아닌 처리효율 향상에 초점을 맞추어 세라믹 막을 적용하였고, 경제성을 갖춘 세라믹 분리막 공정이 확립된다면 더 다양한 분야로의 적용이 확산될 것으로 기대된다.

사 사

본 연구는 과학기술부에서 지원한 국가지정연구실사업의 결과이며, 이의 재정적 지원에 감사드립니다.

참고문헌

- World Bank Group. Pollution prevention and abatement handbook(1998).
- Al-Degs, Y., Khraishen, M. A. M., Allen, S. J., and Ahmad, M. N., "Effeect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent," *Water Res.*, **34**, 927~935(2000).
- Ahn, D. H., Chang, W. S., and Yoon, T. I., "Dyestuff wastewater treatment using chemical oxidation, physical adsorption," *Process Biochem.*, **34**, 429~439(1999).
- Dhale, A. D. and Mahajani, V. V., "Studies in treatment of disperse dye waste: membrane-wet oxidation process," *Waste Manage.*, **20**, 85~92(2000).
- Chen, G., Lei, L., and Yue, P. L., "Wet oxidation of high-concentration reactive dyes," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 1837~1843(1999).
- Arslan, I. and Balcioglu, I. A., "Effect of common reactive dye auxiliaries on the ozonation of dyehouse effluents containing vinylsulphone and aminochlorotriazine dyes," *Desalination*, **130**, 61~71(2000).
- Lin, S. H. and Lai, C. H., "Kinetic characteristics of textile wastewater ozonation in fluidized and fixed activated carbon beds," *Water Res.*, **34**, 763~772(2000).
- Sun, G. and Xu, X., "Sunflower stalks as adsorbents for color removal from textile wastewater," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 808~812(1997).
- Kim, T. H., Park, C., Shin, E. B., and Kim, S., "Decolorization of disperse and reactive dyes by continuous

- electrocoagulation process," *Desalination*, **150**, 165~175 (2002).
10. Dutta, K., Mukhopadhyay, S., Bhattacharjee, S., and Chaudhuri, B., "Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction," *J. Hazard. Mater.*, **84**, 57~71(2001).
 11. Sarria, V., Deront, M., Peringer, P., and Pulgarin, C., "Degradation of a biorecalcitrant dye precursor present in industrial wastewaters by a new integrated iron(III) photoassisted-biological treatment," *Appl. Catal. B: Environ.*, **40**, 231~246(2003).
 12. Zhu, W., Yang, Z., and Wang, L., "Application of ferrous hydrogen peroxide for treatment of DSD-acid manufacturing process wastewater," *Water Res.*, **35**, 2087~2091(2001).
 13. 조재원, 멤브레인공학, 초판, 신광문화사, 서울, pp. 29~42(2004).
 14. Yu, G., Zhu, W., and Yang, Z., "Pretreatment and biodegradability enhancement of DSD acid manufacturing wastewater," *Chemosphere*, **37**, 487~494(1998).
 15. Sheng, H. L. and Cho, C. L., "Fenton process for treatment of desizing wastewater," *Water Res.*, **31**, 2050~2056(1997).
 16. Walter, Z. T. and Rena, Z. C., "Decolorization kinetics and Mechanisms of commercial dyes by H₂O₂/Iron powder system," *Chemosphere*, **32**, 947~958(1996).
 17. Shen, Z., Wang, W., Jia, J., Ye, J., Feng, X., and Peng, A., "Degradation of dye solution by an activated carbon fiber electrode electrolysis system," *J. Hazard. Mater.*, **84**, 107~116(2001).
 18. Montgomery, J. H., *Water treatment principles and design*, Wiley Interscience Publication, New York, pp. 119~126 (1985).
 19. 이종현, 이형준, 남해욱, 박태주, "Fenton 산화를 이용한 안료폐수의 유기물, 색도제거 특성," *대한환경공학회지*, **21**(5), 1013~1021(1999).
 20. AWWA Research Foundation, *Water Treatment Membrane Processes*, ch.2(1996).