

## 펜턴반응후 후처리로서 막분리에 의한 염색폐수처리

김 선 일 · 윤 영 재  
조선대학교 화학공학과  
(1997년 8월 9일 접수)

### Dyestuff Wastewater Treatment by Membrane Separation as Post-treatment after Fenton's Reaction

Sun-Il Kim and Young-Jae Yun

Dept. of Chemical Engineering, Chosun University, Kwangju, 501-759, Korea  
(Manuscript received 9 August 1997)

Because permeate flux was very low as it has the suspension solid of high concentration in the ultrafiltration membrane separation treatment of dyestuff wastewater, pre-treatment of Fenton reaction was carried out. In the case of pH 3, COD removal rate was the highest of 58%. When PAC was added into the pre-treatment supernatant, the COD removal rate was found to be 53%, and when COD was 153mg/L, the removal rate was 92.3% in the ultrafiltration separation. In addition, the effect of the addition of PAC on the permeate flux was also investigated. The decrease of permeate flux in the presence of PAC was higher than in the absence of PAC, but the recovery of permeability by cleaning was better in the case of PAC system.

Key words : Fenton reaction, Ultrafiltration, PAC, Membrane separation, Permeate flux

#### 1. 서 론

최근에 개발된 염색, 염료폐수의 처리방법은 활성탄(齊藤俊英, 1986) 제올라이트 등의 흡착제나 염소, 과산화수소(펜턴 시약)(W.G. Kuo, 1992; W. Winiati, *et al.*, 1987) 등의 산화제에 의한 처리방법과 오존(E.H. Sinder, and J.J. Porter, 1974) 및 고분자 막에 의한 처리기술 등이 있다. 특히 과산화수소와 제일철염의 반응에 의해 강력한 산화력을 지닌  $\cdot\text{OH}$  라디칼이 생성되는 펜턴산화반응은 난분해성 물질의 제거에 의한 생분해성 향상, 색도물질 제거등 다양한 처리효과를 보이고 있다. 또한 수원수질을 포함하는 주위환경의 악화에 기인하는 수량 감소문제의 해결과 안정적이고 경제적으로 효율이 높은 물을 공급하기 위해서 수처리에 대한 새로운 접근방식이 필요한 상황이다. 현재 이러한 상황에서 가장 주목받고 있는 대체기술이 막분리 기술이다(R. Singh, 1996; J.M.K. Timmer *et al.*, 1994; D.N. Freeman and O.J. Morin, 1995; S.S. Madaeni *et al.*, 1995; M. Masson and G. Deans, 1996; D. Mukherjee *et al.*, 1994; R. Molinari *et al.*, 1989; T. Oe *et al.*, 1996; P.V. Shanbhag *et al.*, 1996; Y. Suwa *et al.*, 1992; S. Vigneswaran *et al.*, 1996; M. Williams *et al.*, 1990; U. Daiminger *et al.*, 1995). 그 중 한외여과법은 분자크기가 10~1000 Å에 달하는 macromolecule이나 콜로이드 입자를 분리하는 막분리 공

정으로 막의 공경은 20~500 Å 범위이다. 이 법은 역삼투법과 유사한 분리조작법으로 압력차를 분리 추진력으로 사용한다. 한외여과에서 사용하는 압력차는 대개 10~100psig 범위인데, 이는 분자량이 큰 입자는 상대적으로 삼투압이 낮기 때문에 삼투압 이상의 압력을 가하는데 고압을 요하지 않기 때문이다. 한외여과는 수학적 모델링(modeling)이 역삼투압과 같으나, 근본적으로 역삼투법과 분리조작이 상이하다. 역삼투법의 분리 조작은 막과 용존염과의 상관성에 의해 주로 지배되는 반면, 한외여과법은 용질 및 공경의 크기에 의해 거의 지배된다. 즉, 한외여과는 미세공 입구에서 입체장애(steric hindrance)와 세공내에서 용질과 세공벽간의 마찰저항에 의해 분리효과가 나타난다. 한외여과법은 분자량절단(Mwt. cutoff)은 중요한 항목이다. 한외여과는 분리대상물의 크기면에서 볼 때 역삼투압법과 정밀여과법의 중간으로 산업 이용분야가 광범위하고, 막재질은 친수성이 있어야 한다는 측면에서 볼 때 역삼투압막의 재질과 같으나, 단지 세공의 크기가 클 뿐이다. 그러나 실용화에 가장 큰 저해요인으로 되고 있는 것은 막폐색으로 인한 급격한 투과플럭스의 감소와 이로 인한 잦은 막교체 및 비용의 증가이다. 그러므로 전처리는 막의 성능과 수명을 유지시키기 위한 매우 중요한 공정으로서 막유입수 중의 부유물질과 스케일 형성 물질 그리고 기타 막을 손상시킬 수 있는 물질의 제거를 목적으로

Table 1. Characteristics of dyeing wastewater

Item	Temperature (°C)	pH	BOD (mg/L)	COD (mg/L)	SS (mg/L)	Conductivity (mS/cm)
Water Quality	32	7.2	16.120	10.060	2.040	8.62

Table 2. Specification of powdered activated carbon

Items	Values
Loss on drying (at 105°C)	max 10.0 %
Residue after ignition	max 2.0 %
pH of 5 w/v % slurry at 25°C	5.0-8.0

한다(Kim, J.S., 1995; N.G. Vorus et al., 1996). 과도한 부유물질은 막의 막힘(Plugging)을 촉진시키고 플럭스를 저하시킬 수 있으므로 정화법(Clarification), 소석회 연수법(Lime softening), 응집(Coagulation-flocculation), 전여과(Prefiltration) 등을 사용하여 제거한다(W.B. Suratt, 1993; 金南天, 1989). 분리막 이용을 기조로한 집합공정은 증류, 용매추출 등과 같은 기존 공정과 역삼투, 한외여과, 정밀여과 공정 등과 같은 분리막 공정을 병용하는 것이다. 집합공정을 이용하는 것은 집합되기 전의 두 공정 즉 기존공정과 분리막 공정을 각각 단독으로 이용할 때보다 처리효과 등이 훨씬 우수하거나 경제적이다. 특히 고농도의 COD, 부유물질이 함유된 경우 한외여과막으로 처리하는 경우의 막 폐색은 유기물 및 미생물이 막 표면에 축적, 증식함으로써 물리적인 방법으로는 투과플럭스의 회복이 불가능한 상태를 유발하므로 막의 수명을 단축시키는 원인이 된다. 따라서 부유물의 농도가 높은 염색폐수를 막분리 공정을 실용화할 경우, 막 수명 연장을 위한 막 폐색 억제에 해결해야 할 중요한 과제이다. 본 연구에서는 평판형 모듈(plate and frame module)의 한외여과(ultrafiltration; UF)막분리 염색폐수 시스템 실용화를 위한 막 폐색 억제를 목적으로, COD와 부유물질의 농도가 높은 원수를 전처리하여 펜탄산화시켜 부유물질 및 COD<sub>cr</sub>의 농도를 낮추어 막분리를 수행할 경우 분말활성탄(powdered activated carbon; PAC)을 첨가하였을 때와 첨가하지 않았을 때 투과플럭스에 미치는 영향을 알아보았다.

2. 재료 및 방법

2.1 재료 및 기기

본 연구에서는 00공장의 염색처리공정 후 저류조에 유입된 원수를 1996년 8월 13일 오전 11시에 취수하여 사용하였으며, 폐수의 수질은 Table 1에 나타내었다.

분말활성탄(PAC)은 Dong Yang Active Carbon Co.

Table 3. Characteristics of membrane

Type	MWCO	Water flux (L/m <sup>2</sup> ·h)	Recommended operating limits		
			pH	°C	bar
GR61PP	20,000	275~475	1~13	0~75	0~10

\* The operating limits for the modules may be different from the membrane data. Always consult module specification sheet before operating the membranes.

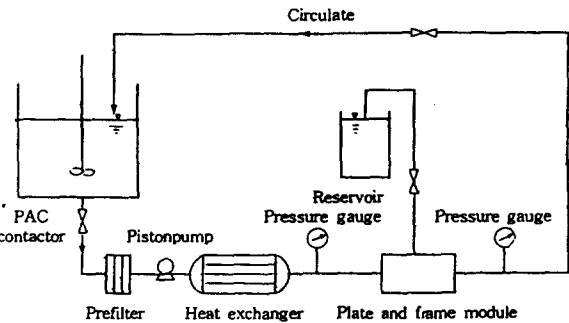


Fig. 1. Schematic diagram of PAC-UF system.

의 것을 사용하였으며 그 특성을 Table 2에 나타내었다. 이 실험에서 전도도는 SUNTEX Co. Conductivity meter SC-170을, COD<sub>cr</sub>(이하 COD로 표기)는 HACH Co.의 COD DR/2000을 사용하여 측정하였다.

2.2 막분리 장치

막분리 실험장치는 Fig. 1과 같이 8L의 PAC contactor와 PAC와의 고른접촉을 위해서 교반기를 설치하였으며, 8L/min의 유속으로 용액을 공급하는 피스톤 펌프, 막모듈 입구에 부착되어 있는 열교환기(counter current heat exchanger), 평판형 모듈(plate and frame module), 모듈의 입구와 출구에 있는 압력계 그리고 모듈 출구쪽에서 역삼투막에 높은 압력을 제공하는 압력밸브(back pressure valve)로 구성되어 있다. 막에서의 농도분극 현상을 최소화하기 위한 디스크형의 spacer와 막을 지지해주고 투과수의 통로가 되는 지지판으로 구성되어 있다. Table 3의 특성을 갖는 유효면적이 0.018m<sup>2</sup>인 Dow Danmark Co.의 polypropylene/polysulfone 계통의 복합소재막을 사용하였으며, 매 실험때마다 분리막 6장씩을 사용하였다.

2.3 Fenton 반응

고농도의 COD와 부유물을 함유한 폐수의 경우 전처리 없이 막분리를 수행할 경우 농도분극에 의한 막오염 현상이 심하기 때문에 막분리 이전에 Fenton 반응시켜 전처리를 수행하였다. 염색폐수 처리시 Fenton 반응의 최적조건을 찾기 위하여 pH, 온도, hydrogen peroxide 및 ferrous sulfate의 투여량을 변화시켜 COD 제거에 미치는 영향을 조사하였다. 염색폐수 일정량을 1L의

Table 4. Specification of detergent

Composition	Surfactant: $\alpha$ -sulfo fatty acid ester Lipid decomposition enzyme: Lipase Cellulose decomposition enzyme : Cellulase
pH	about 8.5 in 1% solution
Temperature range	30~50℃
Dosing range	0.5~2.0 % w/v

비이커에 넣고 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 각 시료에 pH를 조정한 후 일정량의 FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O를 가하여 혼합하고, 각 시료를 사용온도 범위가 되도록 열탕기에서 온도를 맞춘 후 Jar tester를 사용하여 200rpm에서 교반하면서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 순간적으로 투입하여 2시간 동안 반응시켰다. 반응이 완료된 후 각 시료에 곧 바로 NaOH 수용액을 가하여 pH 8로 조정하여 반응을 정지시켰으며, 동시에 반응시 생성된 Fe<sup>3+</sup>를 Fe(OH)<sub>3</sub>로 침전시킨 후 상등액을 UF 및 UF-PAC 공정에 사용하였다.

### 2.3.1 pH의 영향

Fenton 반응시 최적 pH 반응조건을 찾기 위하여 pH를 1~11의 범위로 변화시켜 실험을 수행하였다. FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O를 500mg/L, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 1,167 mg/L가 되도록 투여하였으며, 이외의 반응 조건은 반응시간 30min, 반응온도 50℃ 및 교반속도 200rpm의 동일한 조건에서 실험을 행하였다.

### 2.3.2 Hydrogen peroxide의 투여량에 관한 영향

Hydrogen peroxide의 투여량에 따른 최적반응조건을 찾기 위하여 실험을 행하였다. 반응조건은 pH 3, ferrous sulfate의 투여량은 500mg/L으로 모두 동일하게 유지시켰으며, 반응시간, 온도 및 교반속도는 각각 30min, 50℃ 및 200rpm으로 모두 일정하게 유지시켰다. 이 때 hydrogen peroxide 투여량은 292~2,718mg/L로 다양하게 하였다.

### 2.3.3 Ferrous sulfate의 투여량에 관한 영향

Fenton 산화반응에 있어서 ferrous sulfate의 투여량에 따른 최적반응조건을 찾기 위하여 반응조건은 pH 3, hydrogen peroxide의 투여량은 1,167mg/L으로 모두 동일하게 유지시켰으며, 반응시간, 온도 및 교반속도는 각각 30min, 50℃ 및 200rpm으로 모두 일정하게 유지시켰다. 이 때 ferrous sulfate 투여량은 83mg/L부터 833mg/L까지 다양하게 하였다.

### 2.3.4 온도의 영향

Fenton 산화반응에 있어서 온도 변화에 따른 최적반응조건을 찾기 위하여 실험을 행하였다. 반응조건은 pH 3, hydrogen peroxide 및 ferrous sulfate의 투여량은 각각 1,167mg/L 및 500mg/L로 유지시켰으며, 반응시간, 온도 및 교반속도는 각각 30min 및 200rpm으로 모두 일정하게 유지시켰다. 이 때 반응온도는 20℃에서 70℃로 변화시켜 실험을 수행하였다.

### 2.4 분말활성탄 주입량 결정

막분리시 최적의 분말활성탄 주입량을 조사하기 위하여 분말활성탄 주입량을 100, 400, 800 및 1,200mg PAC/L로 변화시켜 20~120분 동안 교반한 후 각각의 COD 변화를 비교하였다.

### 2.5 막의 세척

Table 4의 구성성분을 갖는 효소세제를 사용하여 2.0% w/v 세제 용액의 온도를 40℃로 유지하여 막을 1시간 동안 담근후 증류수로 세제용액을 완전히 제거하여 막을 세척하였으며, 실험전 후와 세척후의 용매플럭스를 측정하여 막의 오염 정도와 세척 효과를 측정하였다.

### 2.6 PAC 첨가가 투과플럭스에 미치는 영향

본 연구에서는 전처리한 시료의 상등액에 대한 분말활성탄의 유무가 한외여과시 투과플럭스에 미치는 영향을 비교하기 위해 동일시료에 대해서 활성탄의 사용여부를 제외한 막 분리 운영인자는 동일한 조건하에서 30분간을 각각 처리한 후의 결과를 비교하였다. 전처리한 시료의 상등액을 직접 한외여과막으로 처리한 경우와 분말활성탄을 주입한 후 한외여과한 경우의 투과플럭스 및 막 세정 후의 투과플럭스를 비교하였다. 이들 각각 시료의 여과 30분 후의 최종 투과플럭스(J: final water flux)를 측정하고, 새 막에 증류수를 통과시켰을 때 해당 압력에서의 투과플럭스(J<sub>0</sub>: pure water flux)를 측정하였으며, 실험이 완료된 후 막을 세척하여 투과능이 회복된 후의 투과플럭스(J<sub>r</sub>: recovered water flux)를 조사하여 막의 투과능 감소 및 세정으로 회복되는 막 투과능의 정도를 알아보았다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 Fenton 반응

#### 3.1.1 pH의 영향

Fig. 2에 나타난 것처럼 pH가 1~2 사이에서는 COD 제거율이 38-40%로 저조하였고, pH 3, 3.5, 4 및 5에서는 각각 62, 60, 58 및 51%로 나타났다. 또한 pH 7~11의 범위에서는 35~45%의 COD가 제거됨을 알 수 있었다. 이와같이 고농도의 부유물과 COD를 함유한 염색폐수의 경우에 있어서 Fenton 반응시 최적의 pH는 3으로 나타났다. 이것은 오 등(오동규와 윤태일, 1991)이 용액의 pH가 증가하면 Fe(OH)<sub>3</sub>와 Fe(OH)<sub>2</sub>의 생성에 의해 Fe<sup>3+</sup>이온의 농도가 감소하게 되나 전위는 pH가 증가할수록 OH 라디칼이 생성되는 전위는 증가

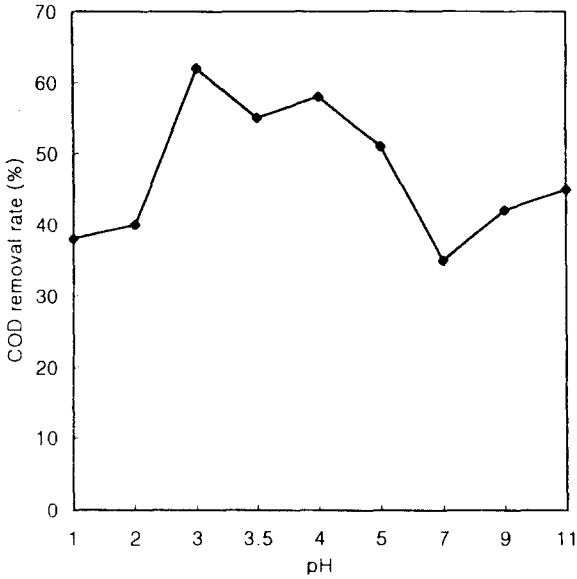


Fig. 2. Effect of pH on COD removal. (conditions: temperature, 50°C; stirring, 30min at 200rpm)

하여 좋으나  $Fe(OH)_3$ 의 침강에 의해 촉매의 양이 감소하게 되어 처리효율이 떨어진다고 보고되었다. 반대로 pH가 0쪽으로 감소하면 OH 라디칼이 발생하는 반응의 전위값이 작아져 OH 라디칼의 생성이 어렵게 되어 촉매의 기능은 떨어지는 것으로 보고되었다. 이러한 결과로 부터 염색폐수의 Fenton 산화반응에 있어서의 최적의 pH는 3근처이고 범위로 나타내면 pH 3~5에 해당하므로 문헌치와 잘 일치함을 알 수 있었다.

### 3.1.2 Hydrogen peroxide 양의 영향

Fig. 3에서와 같이 hydrogen peroxide 투여량이 292mg/L일 때 COD 제거율은 52%이고, 584, 875, 1,167 및 1,459mg/L일 때는 61-62%로 거의 일정하게 나타났다. 또한 1,750, 2,042, 2,334 및 2,718mg/L일 때는 각각 58, 50, 40 및 32%로 투여량이 증가할수록 제거율이 감소하였다. 이들 결과로부터 염색폐수의 Fenton 반응시 hydrogen peroxide 투여량은 292mg/L부터 875mg/L까지는 투여량이 증가할수록 COD 제거율이 증가함을 보였고 875mg/L부터 1,459mg/L까지 투여량을 증가시켰을 때 모두 동일한 COD 제거율을 보였으며, 이 범위에서 가장 높은 COD 제거율을 나타냈다. 또한 1,459mg/L부터 2,718mg/L까지 투여량을 증가시켰을 때에는 오히려 COD 제거율이 현저하게 떨어졌으며, 염색폐수의 Fenton 반응시 너무 과량의 hydrogen peroxide는 반응의 효율을 떨어뜨리는 결과를 초래하고, 최적의 투여량의 범위는 875~1,459mg/L였다.

### 3.1.3 Ferrous sulfate 양의 영향

이 실험의 결과를 Fig. 4에 나타내었으며, ferrous

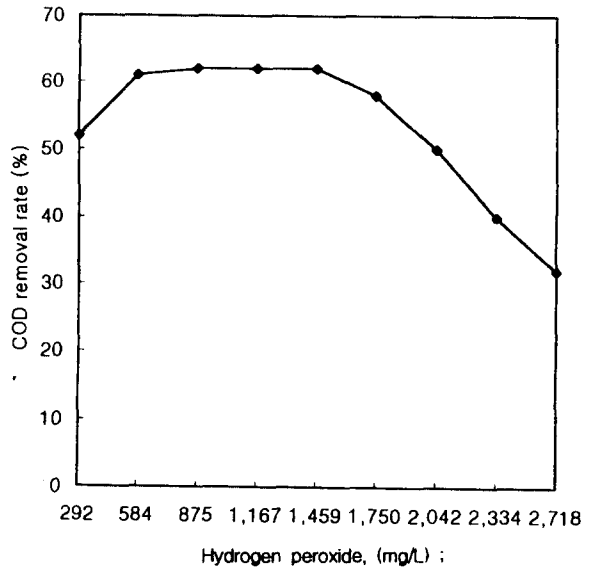


Fig. 3. Effective amount of hydrogen peroxide on COD removal. (conditions: temperature, 50°C; stirring, 30min at 200rpm)

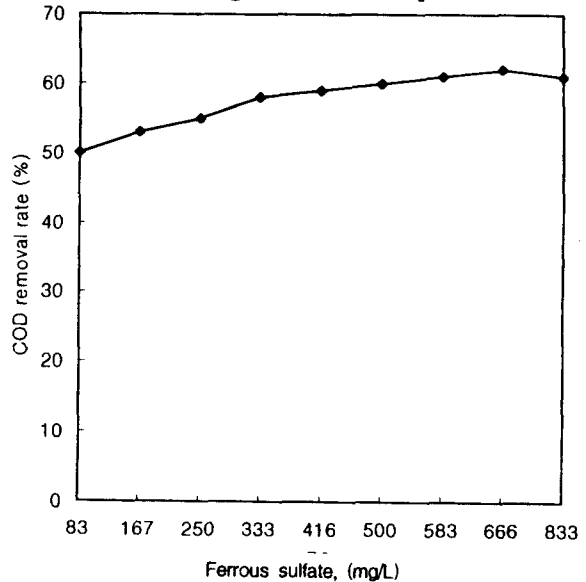


Fig. 4. Effective amount of ferrous sulfate on COD removal. (conditions: temperature, 50°C; stirring, 30min at 200rpm)

sulfate 투여량이 83~250mg/L일 때 COD 제거율은 52~55%이고, 333~416mg/L일 때는 58~59%, 500 및 583mg/L일 때는 60~61%로 거의 일정하게 나타났다. 또한 666 및 833mg/L일 때는 각각 62 및 61%로 나타났다. 이들 결과로부터 염색폐수의 Fenton 반응시 ferrous sulfate 투여량은 이 실험에서 사용한 전 범위인 83mg/L부터 833mg/L까지 증가할수록 COD 제거율이 약간씩 증가함을 보였다. 그러므로 이 실험에서 사용한 염색폐수의 Fenton 반응시 최적의

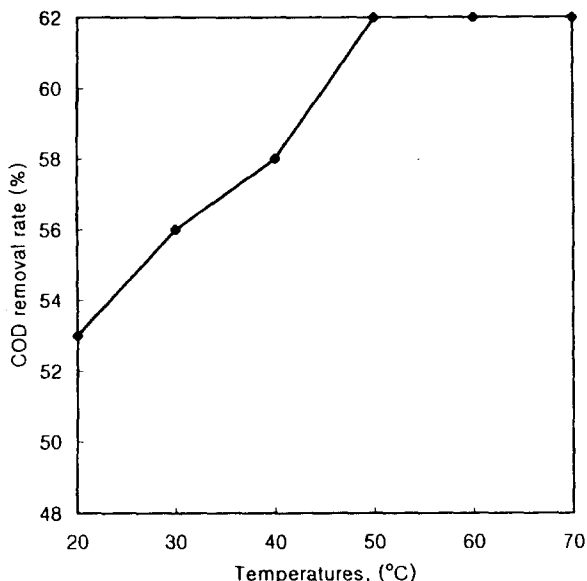


Fig. 5. Effect of temperature on COD removal. (conditions: stirring, 30min at 200rpm)

ferrous sulfate 투여량의 범위는 500~666mg/L였다.

### 3.1.4 온도의 영향

Fenton 반응 온도를 20~40°C 범위에서는 COD 제거율이 53~58%로 다소 증가하였고, 50~70°C로 증가시켰을 때의 COD 제거율이 62%로 동일하게 나타났으며, 이 실험 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

### 3.2 막분리 공정

#### 3.2.1 PAC 주입량 및 막분리에 따른 COD 제거율

전처리한 시료의 상등액을 이용하여 분말활성탄 주입량에 대한 COD 제거율을 조사하였다. Fig. 6에 나타난 것 처럼 초기 COD 농도를 500mg/L으로 하고, 분말활성탄 주입량을 100, 400, 800 및 1,200mg PAC/L로 변화하였을 때 2시간 동안 교반한 후 COD는 각각 397, 285, 235 및 185mg/L이었고, 분말활성탄 주입량이 증가할수록 COD 제거율이 높게 나타났다. 이 실험결과를 토대로 분말활성탄의 주입농도를 800mg PAC/L로 전처리한 시료의 상등액에 주입하여 실험을 행하였다. 원폐수 및 전처리된 폐수를 막분리를 수행하여 제거된 COD의 변화를 살펴본 결과 Table 5와 같이 COD가 10,060mg/L(O/W)인 것이 Fenton 반응후 4,250mg/

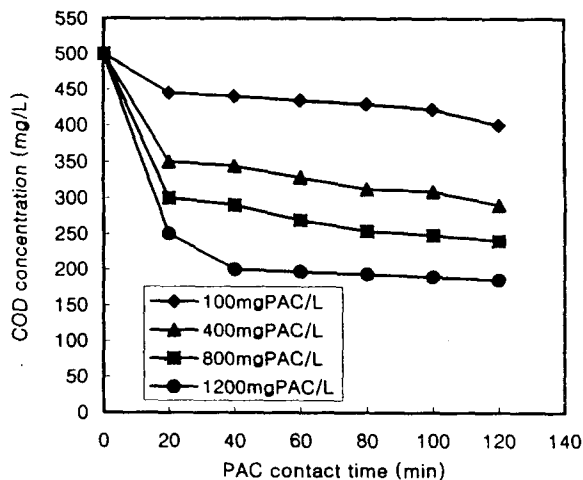


Fig. 6. Change of COD with contact time in various concentration of PAC.

L으로 58%의 제거율을 보였고, 이것을 분말활성탄으로 처리하였을 때 1990mg/L(제거율: 81%)까지 줄일 수 있었다. 그러나 여전히 높은 COD가 잔존하여 막분리를 수행한 결과 잔여 COD는 153mg/L(제거율: 92.3%)이었다. 전 처리전의 원폐수(O/W), 전처리후 분말활성탄을 첨가하지 않았을 때(w/o PAC)와 첨가(w/PAC)한 후 2시간 동안 교반하여 이들을 각각 한외여과 막분리를 행하였을 때 각각 1,650, 510 및 153mg/L의 COD가 잔존하여 한외여과 막분리시 분말활성탄 처리공정과 결합한 공정이 필요한 것으로 사료된다.

#### 3.2.2 PAC 첨가가 투과플럭스에 미치는 영향

일반적으로  $J/J_0$ 는 막의 투과능 감소의 정도를 나타내는 인자이고,  $J_r/J_0$ 는 세정으로 회복되는 막 투과능의 정도를 나타내는 인자이며 이들 인자들은 막 특성이나 운전조건에 따른 효율평가 인자로 사용된다. 막분리 조 작조건은 압력 6bar, 온도  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 동일하게 유지하였고, 이때 증류수 투과플럭스는  $85.07\text{L/m}^2 \cdot \text{h}$ 였다. 이 실험은 매 30분마다 3회 반복하여 실험을 행하였다. Fig. 7에서 볼 수 있듯이 전처리하지 않은 원폐수의 경우(W/O)에는 1회 때의 최종 투과플럭스는  $22.22\text{L/m}^2 \cdot \text{h}$ 이고 세정한 후 증류수를 사용하여 투과플럭스를 측정된 결과  $39.07\text{L/m}^2 \cdot \text{h}$ 로 나타났고, 2회 및 3회 최종 투과플럭스 및 세정후 증류수 투과플럭스는 각각  $22.34, 38.51\text{L/m}^2 \cdot \text{h}$ 과  $22.12, 36.54\text{L/m}^2 \cdot \text{h}$ 로 측

Table 4. Removed COD by UF membrane separation

Before pretreatment (O/W) COD (mg/L)		After pretreatment (w/o PAC) COD (mg/L)		After pretreatment (w/PAC) COD (mg/L)	
Before membrane separation	After membrane separation	Before membrane separation	After membrane separation	Before membrane separation	After membrane separation
10,060	1,650	4,250	510	1,990	153

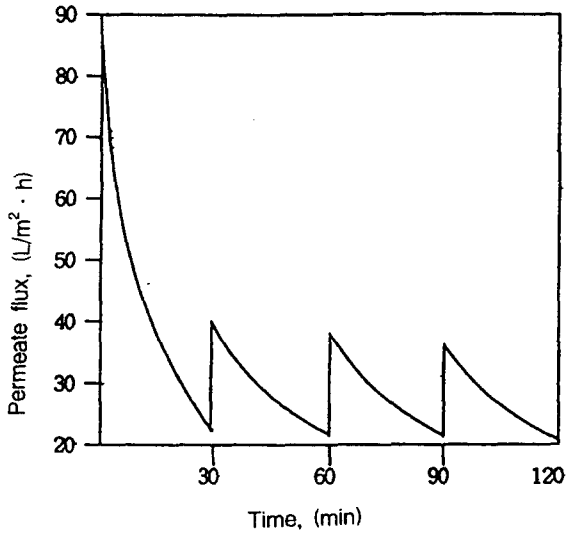


Fig. 7. Flux change for membrane cleaning before pretreatment(O/W).

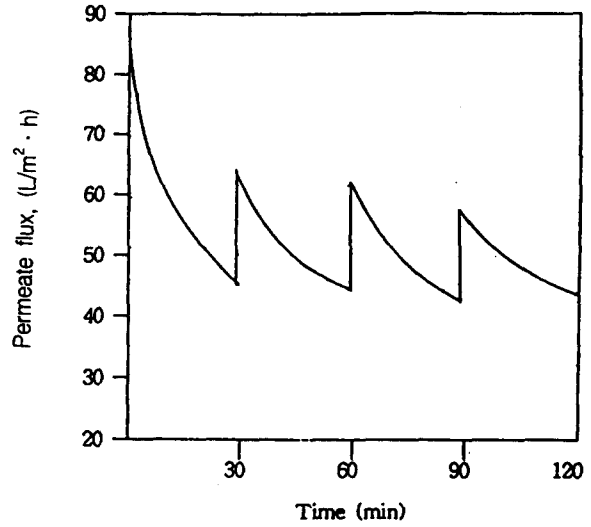


Fig. 8. Flux change for membrane cleaning after pretreatment(W/O PAC).

정되었다. 이와같이 고농도의 부유물을 함유한 원폐수의 경우에는 한외여과막 분리시 내부세공막힘 현상이 심하여 투과플럭스가 현저히 저하되었으며, 이로 인하여 세정한 후에도 투과능이 별로 향상되지 못하였다. Fig. 8에 나타난 바와같이 전처리한 후 분말활성탄을 주입하지 않고 막분리를 수행하였을 경우 1회 때의 최종 투과플럭스는 45.62 L/m<sup>2</sup>·h였고, 세정한 후 증류수 투과플럭스는 63.50 L/m<sup>2</sup>·h이었다. 2회 및 3회 때의 최종 투과플럭스 및 세정한 후 증류수 투과플럭스는 각각 44.21, 62.03 L/m<sup>2</sup>·h와 42.42, 56.50 L/m<sup>2</sup>·h로 나타나 부유물을 상당량 제거한 후에는 원폐수의 경우보다 투과플럭스가 약간 향상되었지만 여전히 세정에 의한 투과능은 크게 개선되지 못하였다. Fig. 9에 나타내었듯이 전처리된 폐수에 분말활성탄을 주입하여 막분리를 수행하였을 경우 1회때의 최종 투과플럭스는 35.12 L/m<sup>2</sup>·h였고, 세정후 증류수 투과플럭스는 77.50 L/m<sup>2</sup>·h였다. 그리고 2회 및 3회 때의 최종 투과플럭스 및 세정후 증류수 투과플럭스는 각각 34.82, 77.56과 35.31, 76.42 L/m<sup>2</sup>·h로 나타났다. 그러므로 분말활성탄을 주입하였을 경우에는 주입하지 않는 경우에 비하여 최종 투과플럭스가 더 낮았다. 이것은 분말활성탄이 투과능을 감소시킨 결과를 초래한 반면, 세정후 증류수 투과플럭스는 분말활성탄을 주입하였을 때가 훨씬 더 높게 나타났다. 고농도의 부유물을 함유한 원폐수의 경우(O/W) 막 투과능 감소의 정도( $J_t/J_0$ )와 세정으로 회복되는 막 투과능의 정도( $J_r/J_0$ )는 1회때 각각 26.12 및 45.93%로 측정되었으며, 전처리하여 분말활성탄을 주입한 경우(w/PAC)  $J_t/J_0$ 는 41.28%,  $J_r/J_0$ 는 91.10%였다. 분말활성탄을 주입하지 않는 경우(w/o PAC)에는  $J_t/J_0$ 는 53.63%,  $J_r/J_0$ 는 74.64%로 나타나 세정으로 회복되는 막 투과능은 분말활성탄을 주입하였을 때가 가장 높았다. 결과적으로 분말활성탄을 첨가한 경우는 첨가하지 않은 경우보다 투과플럭스의 감소는 급격한

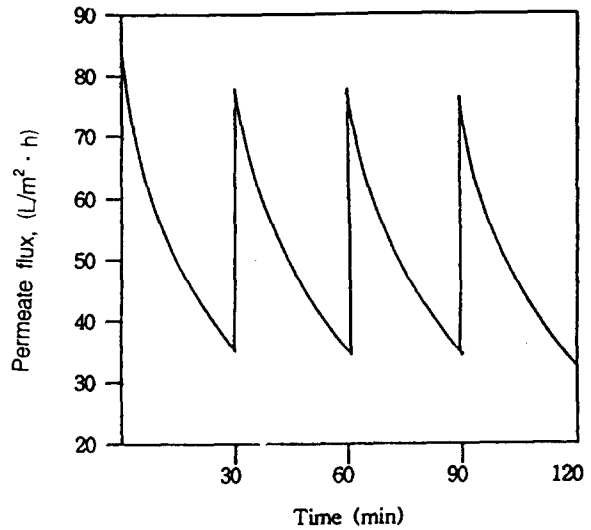


Fig. 9. Flux change for membrane cleaning after pretreatment(W/ PAC).

반면 세정에 의한 투과능의 회복은 상대적으로 크게 나타났다. 이것은 용존성 유기물이 분말활성탄으로 흡착되어 내부세공막힘이 적었기 때문에 투과능의 복원력을 나타내어  $J_r/J_0$  값이 크게 나타난 것으로 보인다. 그러므로 고농도의 부유물을 함유한 경우에는 반드시 전처리를 행한후에 분말활성탄을 주입하여 막분리를 수행할 경우 막의 성능과 수명을 연장할 수 있다 하겠다.

#### 4. 결 론

고농도의 부유물 및 COD를 함유한 염색폐수를 막분리를 이용하여 처리하였을 때 분말활성탄 첨가가 투과플럭스에 미치는 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 고농도(COD; 10.060mg/L)의 염색폐수를

이용하여 전처리 공정없이 한외여과막 분리를 수행할 경우 COD 제거율은 83.6%로써 COD 잔여량이 1,650mg/L으로 여전히 높았다. 또한 고농도의 부유물(2,040mg/L)을 함유하고 있어 투과플럭스가 현저히 낮아 Fenton 반응시켜 전처리를 하였다. pH 2~7 범위에서 Fenton 반응시켰을 때 pH 3의 조건에서 COD 제거율이 58%로 가장 높았다. 전처리한 상등액을 분말활성탄을 첨가했을 때 53%의 COD 제거율을 보였으며, 이 시료를 한외여과막 분리시 153.23mg/L의 COD가 잔존하여 92.3%의 제거율을 보였다. 또한 분말활성탄을 첨가하지 않고 막분리를 수행하였을 경우 510mg/L(제거율 88%)이 잔존하였으며, 분말활성탄을 첨가한 경우가 제거율이 높았다. 분말활성탄을 첨가하였을 때와 첨가하지 않았을 때에 투과플럭스에 미치는 영향을 조사한 결과 분말활성탄을 첨가한 경우는 첨가하지 않은 경우보다 투과플럭스의 감소는 급격한 반면 세정에 의한 투과능의 회복은 상대적으로 크게 나타났다. 전처리한 시료에 분말활성탄을 첨가한 경우의  $J_t/J_0$ 는 약 41.28%로 분말활성탄을 첨가하지 않는 경우의 53.63% 보다 낮은 값을 보인 반면,  $J_r/J_0$ 는 약 91.10%로 분말활성탄을 첨가하지 않는 경우의 74.64% 보다 높은 값을 보였다.

#### 감사의 글

본 논문은 1995년도 조선대학교 학술연구비의 지원을 받아 연구되었음.

#### 참 고 문 헌

金南天, 1989, 環境工學實驗, 東化技術, 229pp.  
 오동규, 윤태일, 1991, Fenton Reagent를 이용한 염색 폐수처리, 대한환경공학회지, 13(2), 123~132.  
 齊藤俊英, 1986, 活性炭吸着法による染色廢水處理, 水處理技術, 27, 757.  
 D. Mukherjee, A. Kulkarni and W.N. Gill, 1994, Flux enhancement of reverse osmosis membranes by chemical surface modification, J. Membrane Sci., 97, 231~249.  
 D.N. Freeman and O.J. Morin, 1995, Recent developments in membrane water reuse projects, Desalination, 103, 19~30.  
 E.H. Sinder and J.J. Porter, 1974, Ozone treatment of dye waste, WPCF, 46, 884~896.  
 J.M.K. Timmer, J. Kromkamp and T. Robbertsen, 1994, J. Membrane Sci., 92, 185~197.  
 Kim, J.S., 1995, Removal of trace organics by PAC-UF system, M.S. Thesis, Seoul Natl. Univ. 84pp.  
 M. Masson and G. Deans, 1996, Membrane filtration reverse osmosis purification of sewage, Desalination, 106, 11~15.

M. Williams, R. Desmukh and D. Bhattacharyya, 1990, Separation of hazardous organics by reverse osmosis membranes, Environmental Progress, 9(2), 118~129.  
 N.G. Vorus, Z.B. Maroulis and D. Marinos-Kouris, 1996, Salt and water permeability in reverse osmosis membranes, 104, 141~154.  
 P.V. Shanbhag, A.K. Guha and K.K. Sirkar, 1996, Membrane-based integrated absorption-Oxidation reactor for destroying VOCs in air, Environ. Sci. Technol., 30, 3435~3440.  
 R. Molinari, E. Drioli and G. Pantano, 1989, Stability and effect of diluents in supported liquid membranes for Cr(III), Cr(IV) and Cd(II) recovery, Separation Science and Technology, 24(12, 13), 1015~1025.  
 R. Singh, 1996, Removal of volatile organic compounds by ultrafiltration, Desalination, 104, 203~214.  
 S.S. Madaeni, A.G. Fane and G.S. Grohmann, 1995, Virus removal from and wastewater using membranes, J. Membrane Sci., 102, 65~75.  
 S. Vigneswaran, S. Boonthanon and H. Prasnathi, 1996, Filter backwash recycling using crossflow microfiltration, Desalination, 106, 31~38.  
 T. Oe, H. Koide, H. Hirokawa and K. Okukawa, 1996, Performance of membrane filtration system used for water treatment, Desalination, 106, 107~113.  
 U. Daiminger, W. Nitsh, P. Plucinski and S. Hoffmann, 1995, Novel techniques for oil/water separation, 99, 197~203.  
 W.B. Suratt, 1993, Pretreatment for Membrane Processes, AWWA Proceedings : Membrane Technology Conference, Baltimore, MD., 9~45.  
 W.G. Kuo, 1992, Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent, Water Research, 26, 881~887.  
 W. Winiati, et al., 1987, Biological and chemical oxidation treatments of wastewater from a Japanese dyeing and finishing factory, 大阪工業技術試験所季報, 38, 8~15.  
 Y. Suwa, T. Suzuki, H. Toyohara and T. Yamagishi, 1992, Single-stage, single-sludge nitrogen removal by an activated sludge process with cross-flow filtration. Wat. Res., 26, 1149~1157.