

Flexo 인쇄폐수의 처리 및 재활용에 관한 연구

전용보¹, 허훈², 조계만, 배우근¹

¹ 우) 426-791 경기도 안산시 상록구 새1동 1271 한양대학교 토목환경공학과

² 우) 330-825 충남 천안시 입장면 홍천리 35-3 한국생산기술연구원 청정화학공정팀

(접수일자 : 2003. 8. 5 / 채택일자 : 2003. 9. 1)

A study on the flexo printing wastewater treatment and recycling

Yong-Bo Jun¹, Hun-Hur², Kemin-Cho², Woo-Kun Bae¹

¹ 1271 Sa-1 dong, Sangnok-gu, Ansan-si, Kyeonggi-do, 425-791, Korea

Dept. of Civil and Environmental Engineering, Univ. of Han Yang

² 35-3, Hongchon-ri, Ibjang-myun, Chonan-si, Chungcheongnam-do, 330-825, Korea

Dept. of Cleaner & Chemical Team, Korea Institute of Industrial Technology

요 약

인쇄 및 출판 산업의 발전으로 인쇄공정에서는 다량의 유독성 폐기물 및 폐수등이 발생한다. 인쇄공정에서 필수적으로 사용되는 각종 환경오염물질에 대한 규제가 강화되고 있기에 환경친화형 청정기술 개발이 필요하며 또한 인쇄업계의 적극적인 환경대응책이 필요한 시점이다. 따라서 본 연구에서는 인쇄폐수에 대한 정밀여과, 한외여과, 역삼투 등의 막분리 시스템의 효율성을 검토하고 공정을 개선할 수 있는 기본 자료를 도출하여 처리수의 재이용 방안을 모색하고 공정의 최적화를 도모하고자 하였다. 그 결과 U/F System의 운전압력은 $2\text{kg}/\text{cm}^2$ 이 적당하였으며, U/F 처리수는 탁도 3NTU 이하로서 인쇄공정 현장에서 기계세척수로 사용가능할 것으로 판단되었다.

ABSTRACT : Printing process generates a vast amount of toxic waste and wastewater by the development of printing and publishing industry. The regulations for various environmental pollution material, which were indispensably used in printing industries, were getting stronger. The printing industries should develop the cleaner technologies in order to avoid the regulations. In this paper, the separation characteristics of microfiltration, ultrafiltration, reverse osmosis were surveyed to make basic data for the optimization of process as cleaner technologies for printing industries. The $2\text{kg}/\text{cm}^2$ of operation pressure were suitable to the U/F system. Because of the permeate of U/F was below 3 NTU as turbidity, which was proved to be possible using the rinsing water in printing process. U/F system,

Key word : Toxical Waste, Printing Process, U/F System, Cleaner Technology

1. 서론

산업발전과 함께 필연적으로 발생하는 환경오염물중 산업폐수의 발생량은 1989년 이후 3배 이상 증가하였으며 최근에는 그 종류 또한 다양해지는 경향을 보이고 있다. 특히 인쇄·출판 분야의 경우 1996년 현재 442곳의 업소에서 1,322m³/일의 폐수를 발생하고 있다. 인쇄공정에서 발생하는 폐기물·폐수 등은 유독성 유기화합물 및 중금속화합물을 자연계로 방출할 수 있기에 문제시된다[1].

인쇄공정(Printing Process)은 사진처리, 제판, 인쇄, 후처리의 네 가지 공정으로 대별되며 이중 인쇄는 플렉소인쇄, 그라비아인쇄, 활판인쇄, 석판인쇄, 스크린인쇄로 나누어진다. 이들 공정에서 발생하는 대표적인 폐기물로는 폐지, 폐필름, 현상액, 정착액, 페잉크액, 페솔벤트, 접착제 및 용매류 등이 있다[2, 3]. 대부분의 인쇄업소는 영세한 규모이기 때문에 적절한 처리를 거치지 않고 폐기물을 처분할 가능성이 크다. 일부에서는 발생 폐기물을 위탁처리하고 있는 실정인데 환경오염에 관한 규제가 강화되는 현 상황을 고려해볼 때 경제적이면서 적절한 처리를 할 수 있는 공정의 개발이 필요하다[4].

인쇄공정에서 발생하는 다양한 폐수에 대하여 분리막을 적용하는 공정은 여러 폐수처리 공정중 효율적이며 적절한 기술로서 평가되고 있으며 적용 가능한 분리막으로는 정밀여과막(Micro Filtration), 한외여과막(Ultra Filtration), 역삼투막(Reverse Osmosis) 등이 있다. 정밀여과막과 한외여과막으로는 부유물질, 박테리아, 고분자물질 등의 제거가 가능하지만 난분해성이며 독성물질이 함유된 인쇄폐수의 처리에는 한계가 있으므로 역삼투막과 같은 추가적인 단위공정의 도입이 필요할 것이다[5, 6, 7].

Flexo 인쇄는 탄성이 있는 수지 또는 고무블로 판을 사용하여 액체 잉크로 인쇄하는 방식으로서 종이 이외에 폴리에틸렌, 알루미늄박 등의 비흡수성 재료에도 인쇄되며 연포장재료, 골판지, 포대가공에 주로 사용된다[1, 2]. Flexo 인쇄업체의 증가와 그에 따른 환경부하증가에 적절히 대처하기 위해서는 수성 잉크 사용등 환경친화형 청정기술 적용이 필요하며 또한 효과적인 폐수처리 및 재이용방법에 관한 연구

를 수행할 필요가 있다[8].

본 연구에서는 인쇄폐수의 경제적이면서 효율적인 처리 방안을 모색하기 위하여 식음료 포장용기 제조업체인 T사, 분리막 제조사인 S사와 공동으로 인쇄폐수에 대한 정밀여과, 한외여과, 역삼투 등의 막분리 시스템의 효율성을 검토하고 공정을 개선할 수 있는 기본 자료를 도출하여 처리수의 재이용 방안 모색 및 공정의 최적화를 도모하고자 하였다.

2. 실험재료 및 실험방법

2.1 대상 시료

본 연구에서는 T업체에서 발생하는 Flexo 인쇄공정에서 발생하는 폐수를 대상으로 실험을 진행하였다. MF에 의한 분리막의 파울링을 최소화하기 위한 전처리후 UF 및 R/O 공정을 적용하여 각각의 운전조건과 세정방법을 달리해 가면서 실험하였다.

실험에 사용된 인쇄폐수의 성상은 일반적으로 높은 농도를 갖는 것으로 알려진 것처럼 COD_{Cr} 값으로 대략 200,000mg/ℓ, TS는 53,600 mg/ℓ, Turbidity는 53,000 NTU이었다. 인쇄폐수의 관리대상 항목으로 n-Hexane, Zn, Cr⁶⁺, Pb, Cu, CN, HF 등이 포함되므로 1차적으로 이들 항목에 대한 분석도 실시하였으며 이중 CN과 HF는 불검출되었다.

Table 1. Characteristics of printing wastewater

| Item | Concentration |
|-------------------|---------------|
| pH | 10.1 |
| COD _{Cr} | 265,700 mg/ℓ |
| TS | 53,600 mg/ℓ |
| Turbidity | 53,000 NTU |
| n-Hexane | 3,533 mg/ℓ |
| Zn | 13 mg/ℓ |
| Cr ⁶⁺ | 0.11 mg/ℓ |
| Pb | 0.29 mg/ℓ |
| Cu | 29 mg/ℓ |

2.2 처리장치

처리장치의 운전조건으로 한외여과시스템은 중공사형 모듈(Hollow Fiber type module)이 장착된 lab scale 장치이며 운전압력은 5kgf/cm²까지 가능하도록 하였다. 세정 방법은 온수를 이용한 세정방법과 NaOH용액을 이용한 세정방법 그리고 막세정용 화학약품을 이용한 세정방법을 각각 적용하였다.

인쇄폐수의 경우 다량의 SS를 포함하고 있으므로 막분리 장치에 응용하기 전에 정밀여과를 실시하였는데 카트리지형의 필터를 사용하였으며 이들의 조합에 의한 비교실험을 하였다. 압력, 유량 등의 변화에 따른 폐수중 고형분의 변화를 비교하였으며 정밀여과막에 의한 입자상물질의 파쇄에 대한 영향을 분석하였다. 한외여과 실험장치는 실험실 규모로 제작하여 사용하였으며 한외여과막을 병렬로 배치하여 흐름방향을 바꿀 수 있도록 하였다. 압력, 운전시간 등에 대한 유량의 변화를 확인하였고 수산화나트륨 용액, 전용 세정제, 온수 등의 여러 세정 방법을 적용함으로써 최적의 운전조건 산출 및 세정방법의 선정이 가능하도록 했다.

다음 Fig. 1은 Lab Scale UF ~ R/O System의 처리공정도를 간략하게 정리한 것이다. 집수조의 잉크폐수 원수는 1단계인 전처리로서 MF를 통과하며 입자 크기가 감소하며 2단계인 UF 처리시 탁도가 제거되어 인쇄공정내 세척수로 이용가능한 수질을 확보할 수 있다. 3단계는 R/O처리인데 추가적인 COD 및 색도제거등이 필요할 경우 적용 가능하며 본 연구에서는 UF 처리수의 R/O 처리 가능성 여부를 확인하고 R/O처리시 얻을 수 있는 장점까지 검토하였다.

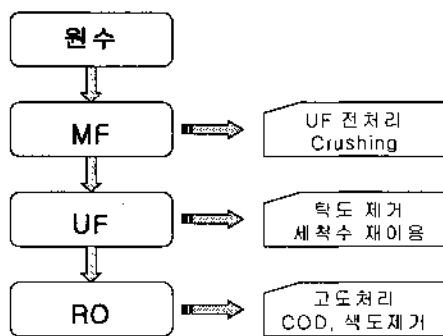


Fig. 1. Schematic diagram of treatment system.

다음 Fig. 2에 실험에 사용한 Lab Scale UF ~ R/O System의 전경을 나타내었다. 그림에서 왼쪽의 장치는 전처리용 MF와 UF를 함께 장착한 것이고 가운데 장치는 R/O를 오른쪽 장치는 고도처리 필요시 적용하기 위한 것이다. 각각의 단위장치는 개별 운전과 연속식 운전이 가능하도록 제작되었다.

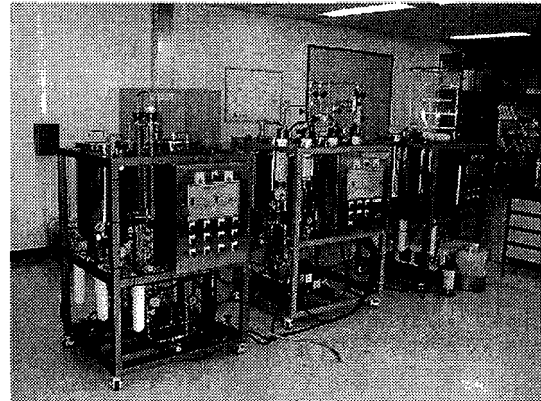


Fig. 2. Lab scale UF - R/O system.

실험에 사용한 분리막의 제원은 아래의 Table 2.와 같다.

Table 2. Characteristics of membrane

| Item | Manufacture | Type |
|-----------|-------------|--|
| Prefilter | Melt Blown | PP, 3 μ m, Depth filter |
| UF | Sambo Globe | MWCO 20000, Hollow Fiber, PSF |
| RO | Film Tec | SW2540, Spiral wound, Composite membrane |

2.3 분석방법

수질분석은 COD_{Cr}, TS는 수질오염공정시험법에 의하여 분석하였다[9]. Turbidity의 경우에는 Hach사의 2100P Turbidity Meter를 이용하여 측정하였다. Particle Size는 Marvern(영국, 1995)사의 Laze Particle Size Analyzer를 이용하여 측정하였으며 이 기기는 입도분석에 있어 0.5 μ m ~ 500 μ m의 신뢰구간을 갖는다.

3. 결과 및 고찰

3.1 MF처리

다음 Fig. 3에 원수의 입자크기분포를 나타내었다. 원수의 입자크기 분포는 대체로 0.1 ~ 1 μ m 및 100 ~ 400 μ m로 분석되었다. UF 처리를 위한 전처리 단계로서 MF처리를 하였는데 3 μ m 공극 크기를 갖는 카트리지형 prefilter를 이용하였다. 다음 Fig. 4에 MF처리후의 처리수의 입자크기분포를 나타내었다. 처리수의 미세입자크기는 대체로 0.1 μ m ~ 10 μ m 분포를 보였다. 이 범위는 일반적으로 안료입자의 크기인 것으로 알려져 있다[10, 11]. 원수의 경우 조대입자의 입경범위가 100 μ m ~ 400 μ m 이었으나 prefilter를 통과한 이후에는 100 μ m ~ 200 μ m의 범위로 감소한 것을 입경분포 측정결과 알 수 있었다. 원수 및 처리수

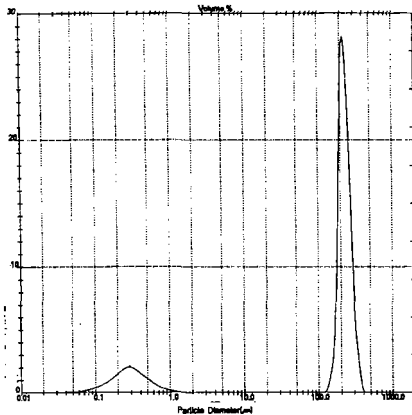


Fig. 3. The particle size distribution of raw water.

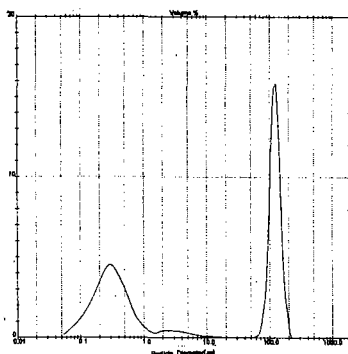


Fig. 4. The particle size distribution of treated water with MF.

의 TS를 측정한 결과 원수는 53,600mg/ℓ 이었고 MF 처리수에서는 48,400mg/ℓ 의 값을 나타내었다.

3.2 UF처리

다음의 Fig. 5는 압력변화시 UF 분리막의 시간 변화에 대한 투과플럭스의 변화를 나타낸 것이다. 압력증가시 일정한 투과플럭스의 증가경향을 보이고 있으며 압력이 높아질수록 막내부의 압밀에 의한 투과플럭스의 증가가 둔화되는 경향이 있다.

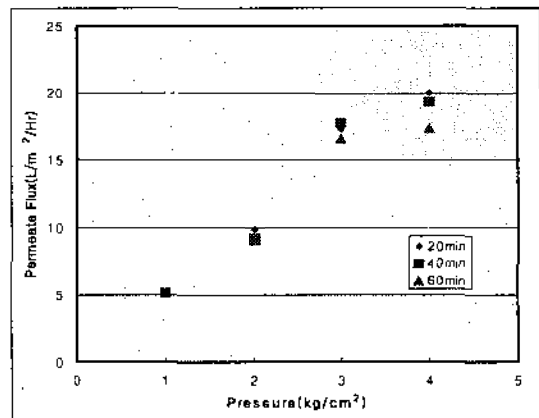


Fig. 5. Variation of permeation flux with pressure.

다음의 Fig. 6은 압력을 달리하여 운전하였을 때 시간에 따른 선속도의 변화를 나타낸 것이다. 1kg/cm² 과 2kg/cm²의 압력에서는 운전시간이 60분 경과시까지 투과플럭스의 변화가 없이 원래의 성능이 유지되었

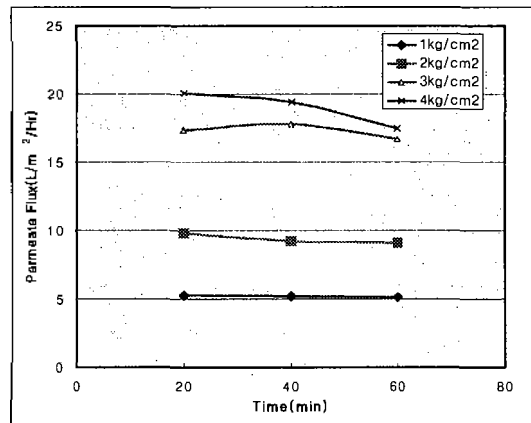


Fig. 6. Variation of permeation flux with time.

고 3kg/cm²과 4kg/cm²의 압력으로 운전하였을 경우 운전시간이 60분 경과시 투과플럭스가 서서히 감소하는 경향을 나타내었다. Table 3에서 보면 5시간까지는 CODCr 과 TS등의 분석값이 유지되는 것으로 나타났고, 다음의 세정실험에서 운전시간을 10시간 정도로 다소 과도하게 설정한 것은 분리막의 한계를 확인하고 세정효과를 극대화하기 위함이다.

다음의 Fig. 7은 세 가지 세정방법을 함께 비교한 것이다. 온수세정에서 최초 높은 투과플럭스를 보이는 것은 분리막이 새것이기 때문에 다소 높은 값을 보였지만 이후 운전과 세정을 반복하면서 일정한 값을 나타내고 있다. 수산화나트륨세정의 경우는 플럭스 회복율은 높지만 운전시간이 다소 짧아지는 경향을 보였고 세정제에 의한 세정은 투과플럭스 회복율은 온수와 비슷하지만 막의 성능한계에 도달하는 시간이 비교적 길었다[12]. 이상의 결과에서 보면 약품비가 들지 않고 세정이 비교적 용이한 온수세정방법을 사용하더라도 막의 성능을 유지하면서 원하는 시스템의 효율을 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

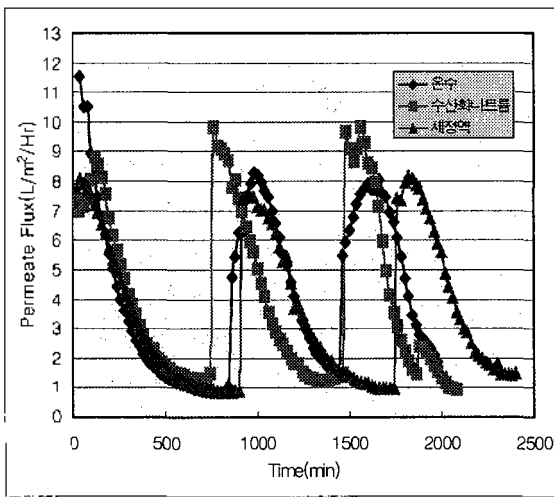


Fig. 7. Comparison of various cleaning methods.

다음의 Table 3에 UF 처리수의 분석결과를 정리하였다. U/F처리수의 수질을 분석한 결과 pH는 거의 변화가 없었으며 CODCr은 원수의 경우 최초 265,700mg/ℓ에서 300분 경과 시 153,500mg/ℓ로 45%의 제거율을 얻었으나 운전시간이 경과하여 막의 성능 한계에 도달할수록 제거율이 감소하는 경향을

보이고 있다. TS는 원수의 경우 최초 53,600mg/ℓ에서 240분 경과시 최고 90%의 제거율을 보이다가 운전시간 후반부에는 급격히 성능이 저하되는 경향을 보였다. 그러나 Turbidity는 분리막이 파울링에 도달한 시점까지 일정하게 5NTU 이하의 값을 유지하였다. 이상의 결과에서 원수의 입자상물질이 상당부분 제거되었음에도 불구하고 CODCr 값이 높게 나타나는 것은 알콜을 주성분으로 하는 세정제가 분리막의 세정단계와 인쇄기계를 세척하는 단계에서 유입되어 혼합폐수로 배출되기 때문이다.

Table 3. Results of treated water with UF

| Time(min) | pH | COD(mg/ℓ) | TS(mg/ℓ) | Turbidity(NTU) |
|------------------|-------|-----------|----------|----------------|
| Raw water | 10.13 | 265,700 | 53,600 | 53,000.00 |
| UF Treatment | 10.00 | 244,000 | 48,480 | 52,000.00 |
| 20 | 9.96 | 147,500 | 5,480 | 3.86 |
| 40 | 9.96 | 148,250 | 5,540 | 1.73 |
| 60 | 9.98 | 152,750 | 5,740 | 2.80 |
| 120 | 9.99 | 145,500 | 5,720 | 2.02 |
| 180 | 10.00 | 154,500 | 6,140 | 1.90 |
| 240 | 9.98 | 154,250 | 7,020 | 1.53 |
| 300 | 9.92 | 153,500 | 7,940 | 1.58 |
| 360 | 9.92 | 156,000 | 9,500 | 1.31 |
| 420 | 9.90 | 159,000 | 4,520 | 1.71 |
| 480 | 9.93 | 164,000 | 13,120 | 1.85 |
| 540 | 9.88 | 167,500 | 15,760 | 1.89 |
| 600 | 9.86 | 169,250 | 18,680 | 1.58 |
| 660 | 9.87 | 174,750 | 21,920 | 1.66 |
| 720 | 9.86 | 179,250 | 25,500 | 2.48 |
| 780 | 9.84 | 184,750 | 28,980 | 2.08 |
| 840 | 9.83 | 198,500 | 32,700 | 2.64 |
| MF Concentration | 9.53 | 774,000 | 221,420 | 282,000.00 |

* CODCr : K₂Cr₂O₇ Closed Reflux Calorimetric Method

* Turbidity : Hach사 2100P turbidity meter. NTU (Nephelometric Turbidity Units)

3.3 R/O처리

다음 Table 4는 UF 처리수의 R/O 처리가능성을 평가하기 위하여 SDI Test 결과를 나타낸 것이다

[13]. SDI(Silt Density Index)는 분리막에 콜로이드 및 부유물질이 미치는 영향을 파악하기 위한 인자로써 Millipore사의 0.45 μ m HAWP Membrane Filter를 이용하여 30psi의 압력으로 초기에 500mL 통과하는 데 소요되는 시간과 15분 경과시 시료 500mL가 통과하는 시간을 측정하여 다음식에 대입하여 계산한다. 4회에 걸쳐 실험한 결과 모두 R/O 처리가 가능한 한계인 5 이내의 값을 나타내었으므로 UF 처리수를 대상으로 R/O 처리가능성을 평가하기 위한 기초 실험을 하였다[13].

$$SDI = \frac{(1 - \frac{T_i}{T_f})}{F} \times 100$$

T₁ : 초기 시료 500ml 투과시간
T_f : f분 경과후 500ml 투과시간
F : 경과시간(min)

Table 4. SDI Test results of treated water with UF

| Item | 1st | 2nd | 3rd | 4th | Average |
|-------|-----|-----|-----|-----|---------|
| SDI | 4.8 | 2.9 | 1.6 | 1.2 | 2.63 |
| PF(%) | 72 | 43 | 23 | 18 | 39 |

다음 Table 5에 R/O test 결과를 정리하였다. R/O test 결과를 보면 CODCr은 약 80% 제거되었고 Color 및 Turbidity는 99.9% 이상 제거되었다. R/O 처리수에서 CODCr은 50,200mg/L로서 여전히 높은 값을 보이고 있다.

Table 5. R/O Test results

| Item | COD (mg/ℓ) | Color [#] | Turbidity (NTU) |
|-------------------|------------|--------------------|-----------------|
| Raw W/W | 264,400 | 2,413,237.00 | 53,000 |
| UF Treatment | 163,000 | 870.76 | 1.59 |
| R/O Treatment | 50,200 | 94.93 | 0.48 |
| RO Concentration* | 283,250 | 1,952.86 | 17.90 |

* 25% 농축

ADMI(American Dye Manufactures Institute)값

4. 결론

Flexo 인쇄폐수의 처리 및 재활용에 관한 연구 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. UF System의 운전압력은 2kg/cm²이 적당하였다. 운전간 분리막이 파울링되었을때 세정방법은 전용세정액을 사용할 경우 가장 운전효율이 높았으나 온수에 의한 세정방법도 적용 가능할 것으로 판단되었다. UF 처리수는 인쇄공정 현장에서 기계세척수로 사용가능할 것으로 판단된다. UF 처리수의 R/O 처리가능성을 평가하기 위한 기초실험결과 CODCr과 Color등의 항목에서 방류수 수질기준을 충족할 수 없으며 Turbidity는 R/O 처리 이전에도 99.9% 이상 제거되었기에 UF 처리만으로도 충분할 것으로 사료된다. 이는 안료포함 공정의 무방류 시스템이 가능하도록 한다.

사 사

본연구는 국가청정생산지원센터에서 지원하는 청정생산기술개발사업의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] 통상산업부 : "선진 청정기술의 사례분석 및 국내적용 청정기술의 도출", (1997)
- [2] 안승렬 : "인쇄공학", 세진사, (1993)
- [3] 박도영 : "인쇄개론", 인쇄계사, (1994)
- [4] 김정학 : "분리막공정을 이용한 재활용 국외기술 사례 및 현황", Membrane Journal Vol.10, No.4, pp175-185, (2000)
- [5] Munir Cheryan, Ph.D. : "Ultrafiltration handbook", Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster, (1986)
- [6] Erik R. Christensen, Kurt W. Plaumann : "Ultrafiltration of industrial and municipal wastewaters", Journal WPCF, Vol. 53, No. 7, (1981)
- [7] Frederick W. Pontius : "Water quality and treatment", American Water Works Association, 4th edition.

- [8] 정영도, 김재용, 김학성 : "후렉소잉크페액의 응집처리에 관한 연구", J. of KSEE Vol. 14, No. 4, (1992)
- [9] 환경부 : 수질오염공정시험법, (2000)
- [10] 김미희, 박진용 : "제지폐수 재활용을 위한 탄소계 세라믹 한외여과장치에서 물 역세척의 막오염 제어효과", Membrane Journal Vol.11, No.4, pp190-203, (2001)
- [11] Nelson Leonard Nemerow : "Zero pollution for industry", John wiley & sons, Inc., (1995)
- [12] 이광현 : Acrylic 폐수의 전처리 및 UF/RO 공정의 적용", Membrane Journal Vol.11, No.4, pp152-160, (2001)
- [13] 이호원, 허목 : "막분리공정을 이용한 분뇨처리 방류수의 고도처리", J. of KSEE Vol. 20. No. 4. pp.477-488. (1998)