

## 막-생물반응조 공정을 이용한 염색폐수의 처리

강민수·김성수·\*황규대·\*강종림

경희대학교 재료과학기술연구소, 공과대학 화학공학과  
\*경희대학교 환경과학기술연구소, 자연과학대학 환경학과  
(1997년 8월 24일 접수, 1997년 12월 3일 채택)

### Treatment of Textile Wastewater by Membrane-Bioreactor Process

Min Soo Kang, Sung Soo Kim, \*Gye-Dae Hwang, and \*Jong Lim Kang

Institute of Material Sci. & Tech., Department of Chemical Engineering  
Institute of Environmental Sci. & Tech.,

\*Department of Environmental Science Kyunghee University, Korea

(Received August 27, 1997, Accepted December 3, 1997)

**요약** : 혐기-호기의 생물반응조 공정과 막분리 공정을 조합한 막-생물반응조 공정을 이용하여 염색폐수 중의 난분해성 물질들을 제거하였다. 염색폐수 원수를 직접 막분리공정에 적용한 결과 심각한 fouling을 초래하였다. 반면 생물반응조로 1차 처리한 후 막분리공정에 적용한 경우 생물반응조가 막의 오염원을 상당부분 제거하여 fouling현상이 현저히 감소하였으며, 막의 수명도 연장시킬 수 있었다. 염색폐수의 처리효율 및 fouling현상은 막의 기공 크기나 구조보다는 막의 재질에 더욱 의존함을 확인하였다. 중공사막 module의 사용 방법 및 중공사막 내부의 유속에 따라서 제거효율 및 투과유량이 변화하였다. 생물반응조나 막분리 단독공정보다 두공정을 조합한 공정이 보다 효과적으로 염색폐수 처리능력을 보였다.

**Abstract** : Membrane-bioreactor process which combines anaerobic-aerobic bioreactor and membrane process, was used to remove refractory organic substances and dye molecule in textile wastewater effectively. Direct feeding of raw feed water to membrane process caused serious fouling on membrane. On the other hand, pretreated feed by bioreactor before the membrane process remarkably reduced the fouling and prolonged the membrane life. Removal efficiency and fouling were more dependent on the material property of the membrane rather than the membrane pore size and structure. Operation mode of hollow fiber membrane module and linear velocity in the hollow fiber influenced the removal efficiency and the water flux of the membrane. The combined membrane-bioreactor process was more effective in treating the textile wastewater than each single process.

### 1. 서론

산업이 고도화되고 경제성장을 거듭하면서 다양한 공업단지가 조성되어 각종 산업체에서 발생하는 산업폐수의 양적 증가와 질적 다양화가 초래되었다. 이러한 산업폐수 중에서 염색폐수는 식품산업폐수에 이어

상당히 많은 양을 차지하고 있다. 염색폐수는 섬유염색, 표백, 염색, 풀먹이기, 완성, 가공 등의 각 공정 [1]을 통하여 생성되고, 날로 새로운 섬유 가공법과 공정 변화 및 공정 개선이 이루어져 양적, 질적으로 그 성상이 다양해져 가고 있다. 또한 염색폐수는 높은 색도와 온도, pH가 높은 강알칼리성을 띠고 있으며,

PVA(polyvinyl alcohol), CMC(carboxylic methyl-cellulose), polyacrylate, starch, gelatin glue, gum 그 밖에 유·무기 화합물, 중금속 등을 포함하고 있어 이를 처리하기가 어려운 실정이다[2].

이러한 성상의 폐수를 처리하기 위하여 alum, ferric, PAC(polyaluminium chloride) 등의 응집제와 활성탄, zeolite와 같은 흡착제, 그리고  $KMnO_4$ ,  $Cl_2$ ,  $NaOCl$ ,  $ClO_2$ , 및 ozone, fenton's reagent( $H_2O_2$ ), UV/ $TiO_2$ 와 같은 강력한 산화제를 이용한 물리·화학적 폐수처리 공정을 이용해 왔는데, 이 경우 운전이나 관리가 손쉬운 반면에 다량의 처리 부산물이 발생하고, 많은 처리비용이 소요된다는 단점이 있다.

또한 염색폐수를 처리하기 위하여 물리·화학적 공정과 호기성 생물학적 공정을 조합한 방법들을 사용하고 있는데, 호기성 생물학적 공정은 난분해성 물질의 제거능력이 낮고 염색폐수의 주된 오염원인 염료 분자가 호기성 미생물에 대한 에너지원으로 적합하지 않아 분해되기 어려우며, 물리·화학적 공정을 이용한 처리방법으로도 높은 처리효율을 얻을 수가 없다.

이러한 문제점을 극복하기 위하여 염색폐수 처리에 혐기-호기공정을 이용한 생물반응조 공정을 이용하면 혐기성 공정에서 생물학적으로 분해되기 어려운 고분자 물질들을 가수분해하여 생물학적으로 분해가능한 저분자물질로 전환시키고[3-7] 호기성 공정에서 저분자 물질을 효과적으로 처리할 수 있기 때문에 기존의 염색폐수 처리공정에 비하여 훨씬 높은 처리효율을 얻을 수 있다.

혐기성 소화에 의해 염색폐수 내에 존재하는 난분해성 고분자 물질들이 가수분해되어 저분자 물질로 전환되게 되는데, 다양한 미생물들이 분비하는 cellulase, amylase, protease, lipase 등의 효소에 의해 다당류, 단백질, 지방 등의 고분자량 유기 물질들이 단당류, peptide, 아미노산, 글리세롤, 지방산 등의 저분자 유기물질로 가수분해되며 이때 생성된 저분자 화합물들은 휘발성 지방산(volatile fatty acids)과 같은 저분자 지방산과 알콜로 전환된다. 혐기성 미생물은 호기성 미생물에 비하여 염색폐수내에 존재하는 난분해성 물질에 대한 분해력이 높고 생물 독성 물질에 대한 내성이 강하기 때문에 수중생물에 유해한 염료를 함유한 염색폐수의 색도제거에 효과적인 것으로 판단된다. 그러나 생물학적 공정의 경우 반응기 내의 미생물과 저분자 유기물질들이 제거되어야 하며 이를 위하여 효과적인 분리 공정이 강구되어야 한다.

현재 여러 분리 공정들이 고려되고 있는데 그 중 에너지 소비가 적고 공간을 효율적으로 이용할 수 있는 분리막 공정이 가장 유리한 것으로 평가되고 있다.

최근 환경오염의 문제가 부각되면서 분리막 공정의 지속적인 성장이 더욱 더 이루어져 왔다. 그러나 분리막 공정만을 사용할 경우, 특히 염색폐수를 처리해야 하는 경우에는 폐수 내에 존재하는 다양한 유기물질과 각종 화학약품, 염료분자, 미생물 등이 막표면에 축적, 증식함으로써 투과유량이 급격히 감소하고 fouling현상을 초래하게 된다. 역세척등의 물리적인 방법이나 화학약품을 이용한 화학적 세척 방법 등이 시도되고 있지만 종종 투과유량의 회복이 불가능한 상태가 발생하게 되고 막의 수명도 단축되므로 혐기와 호기 공정을 조합한 생물반응조 공정과의 혼합공정이 더 유리하다. 색도 성분 제거 및 fouling의 원인이 되는 유기물 및 용존성 고형물을 생물반응조에서 제거하여 fouling을 감소시키고 막 수명을 연장시키며 또한 염색폐수 처리효율 향상에도 크게 기여할 수 있을 것으로 판단된다.

## 2. 실험

### 2.1. 염색폐수의 성상 및 분석

본 연구에서는 만월 염색 사업 협동조합의 공동 폐수처리장의 저류조로 유입되는 폐수를 채취하여 4°C 이하의 온도에서 보관하여 실험을 진행하였고 유입수의 성상은 Table 1과 같다. 본 실험에 사용된 항목별 분석 방법은  $SCOD_{Cr}$ ,  $SCOD_{Mn}$ ,  $PO_4^{3-}-P$ , color density,  $NH_3-N$ ,  $BOD_5$  이며 환경오염공정 시험법 [10]과 Standard Methods[11]에 준하여 실시하였다.

Table 1. Characteristics of Textile Wastewater

Item	Average	Range
$SCOD_{Cr}$	565	331.9-703.46
$SCOD_{Mn}$	193	102.8-292
$PO_4^{3-}-P$	2.65	0.3-12.65
Color density	1049.6	545-1427.3
$BOD_5$	221.67	136.5-255.7

### 2.2. 혐기-호기 공정

본 실험에 사용된 혐기-호기 공정장치를 Figure 1에 나타내었다. 채취한 염색폐수의 원수 중 비교적 큰 고형 물질들을 100 Mesh standard testing sieve를 사용하여 제거한 후 원수 저장탱크에 주입하였다. 주입된 원수를 GAC(granular activated carbon)이 5% 충전된 혐기반응조의 하부로 유입시켜 상부로 유출되는 상향류식 방법을 채택하였다. 혐기성 반응조는 탄

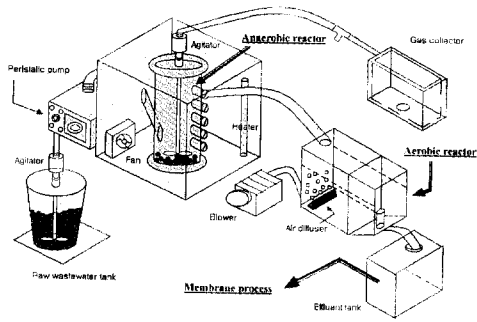


Fig. 1. A schematic diagram of the bioreactor system.

소봉 히터, 온도센서와 팬을 이용하여 40℃의 일정한 온도로 유지되었고 교반기를 통해 슬러지의 완전 혼합이 이루어지게 하였으며 HRT(hydraulic retention time)는 4시간으로 유지시켰다. 혐기성 반응조의 상부로 유출된 처리수는 다시 호기반응조를 거치게 되며 호기반응조에는 반응조 내 미생물의 성장에 필요한 산소의 공급, 슬러지 및 유입원수의 완전 혼합을 위하여 air blower와 fine bubble diffuser를 설치하였다. 온도는 20℃로 일정하게 유지하였으며 HRT 4시간, SRT(solid retention time)는 7일로 유지하였다.

### 2.3. 막분리 공정

본 실험에서는 세 가지의 서로 다른 재질의 중공사막을 사용하였다. 정밀여과막 범주에 속하는 Enka사의 PILX polypropylene(PP) 중공사막(기공크기=0.5μ, 내경=330μ, 막두께=150μ)과 한외여과막인 Amicon사의 Diafilter-30 polysulfone(PSf) 중공사막(분획분자량=200,000, 내경=250μ, 막두께=40μ), Enka사의 PF-100 cellulose acetate(CA) 중공사막(분획분자량=600,000, 내경=350μ, 막두께=85μ)을 사용하여 염색 폐수 원수와 생물반응조에서 1차 처리한 원수를 처리하였다. 각 중공사막들은 acryl tube에 epoxy resin으로 potting 하여 유효 막면적은 0.023m<sup>2</sup>인 membrane

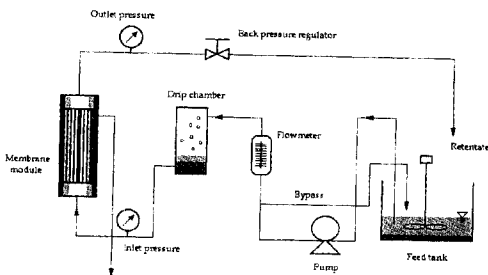


Fig. 2. A schematic diagram of membrane process.

module로 제작하였고, Figure 2에 나타난 장치를 사용하여 transmembrane pressure는 0.5 kg/cm<sup>2</sup>으로 일정하게 유지하며 조업하였다. 원수가 중공사막의 내부로 유입되는 tube side feed operation mode가 주로 사용되었고 중공사막의 외부로 유입되는 shell side feed operation mode도 적용하여 그 결과를 비교하였다[12].

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 생물반응조의 처리 효과

염색폐수 원수를 생물반응조로 처리하지 않고 직접 분리막 공정으로 처리한 결과를 Figure 3에 나타내었다. CA막은 비교적 투과유량의 감소가 없는데 비해서 PSf막과 PP막은 시간에 따라 투과유량이 점차 감소하는 경향을 나타내었다. CA막은 친수성막으로서 fouling 현상이 두드러지지 않은데 비하여 PSf막과 PP막은 소수성 막으로서 fouling 현상이 심하였다. 소수성 막을 사용할 경우 폐수 내에 존재하는 여러 가지 유기물질들과의 강한 hydrophobic interaction에 의하여 심각한 fouling현상을 초래한다. 특히 PP막은 가장 소수성이 큰 것으로 fouling현상에 의하여 CA막이나 PSf막에 비해 초기에 급격한 투과유량의 감소가 있었다. 또한 다른 막에 비해 pore size가 가장 큰 것임에도 불구하고 세가지 막 중에서 가장 작은 투과유량을 나타내었다. 한편 PP막의 fouling 현상이 두드러진 것은 막의 소수성 이외에도 정밀여과막이라는 특성 때문에 초기 투과량이 낮고 이로 인한 fouling 현상의 증가로도 설명될 수 있다.

염색폐수 원수를 생물반응조로 1차 처리한 후 분리막 공정으로 처리한 결과, Figure 4에서 보는 바와 같이 생물반응조로 처리하지 않은 원수와 비교할 때 세가지 막 모두 초기 투과유량이 증가하였고 투과량 감소현상도 개선되었음을 확인할 수 있었다. 이는 생물반응조를 이용하여 염색폐수 원수를 처리하였기 때문에 분리막의 오염원인 고분자량 유기물질 및 염료들이 분해 제거되어 이들이 막표면에 축적, 증식되는 것을 방지한 결과이다.

CA막은 염색폐수 원수나 생물반응조에서 1차 처리한 원수의 경우를 비교해 볼 때 투과유량이 거의 차이가 나지 않았고 시간에 따른 투과유량의 감소도 거의 없었다. PSf막은 염색폐수 원수보다는 생물반응조에서 1차 처리한 원수의 경우가 투과유량도 많았고 투과유량의 감소도 완만하였다. PP막의 경우 염색폐수 원수를 그대로 유입한 경우에는 초기 투과유량이

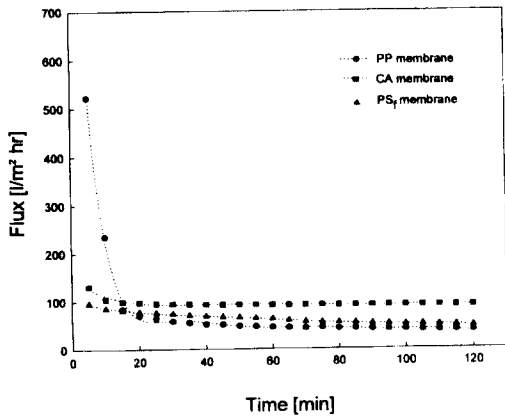


Fig. 3. Fluxes through various membranes using raw feed wastewater in tube side feed operation mode.

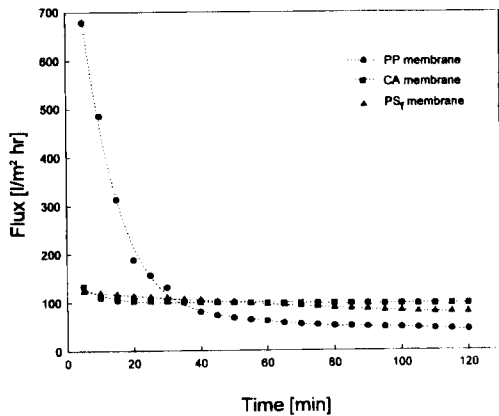


Fig. 4. Fluxes through various membranes using feed wastewater pretreated by bioreactor process in tube side feed operation mode.

작고 또한 투과유량의 감소 경향이 현저하게 나타났다. 생물반응조에서 1차처리한 경우에는 분리막의 오염원이 제거되어 초기 투과유량이 증가하였고 투과유량의 감소 경향이 다소 나아졌음을 알 수 있었다. 그러나 일정한 시간이 경과한 후에는 두가지 경우 모두 fouling 현상이 심각해지면서 투과유량의 차이가 별로 없었다.

### 3.2. Operation mode에 따른 변화

본 연구에서는 주로 tube side feed operation mode를 사용하였고 shell side feed operation mode

로도 조업하여 그 결과를 비교하였다. Shell side feed operation mode로 생물반응조에서 1차 처리한 원수를 투과시켜 본 결과를 Figure 5에 나타내었으며 tube side feed operation mode(Figure 4)의 경우보다 세 가지 막 모두 다 투과유량이 다소 감소되었으며 전체적인 경향은 tube side feed operation mode의 경우와 같았다. 투과유량이 감소된 이유로는 shell side로 원수가 흐를 경우 channeling 현상에 의하여 유효막면적이 감소한 것과 원수의 유속저하로 인한 fouling 현상의 심화를 들 수 있다.

PP막의 경우 가장 낮은 투과유량을 나타내었고 Figure 6에서 보는 바와 같이 operation mode에 따

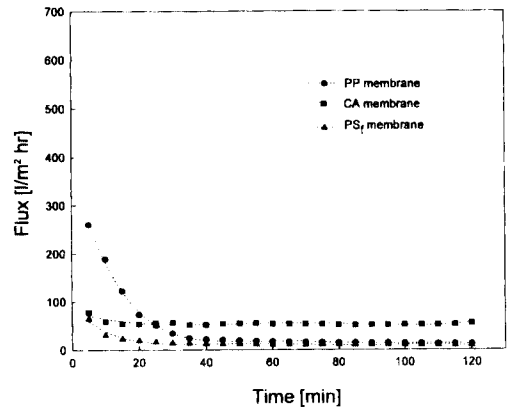


Fig. 5. Fluxes through various membranes using feed wastewater pretreated by bioreactor process in shell side feed operation mode.

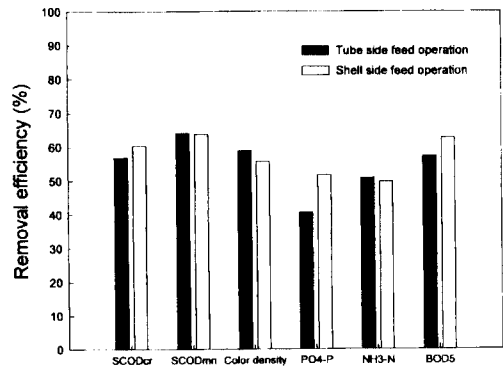
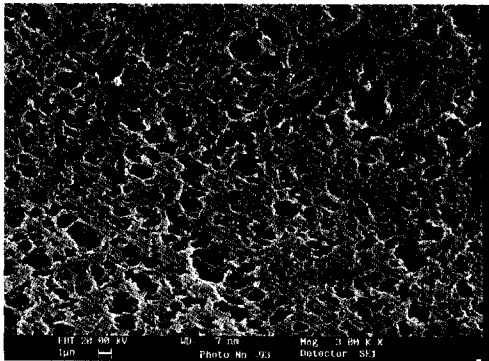
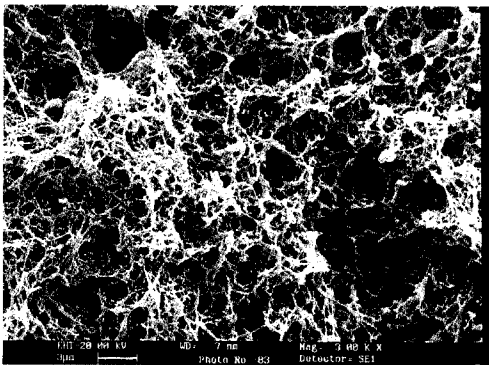


Fig. 6. Comparison of tube side and shell side feed operation in terms of removal efficiency using PP membrane.

른 제거율의 차이가 거의 없었다. Figures 7에 나타난 바와 같이 PP막의 경우 inner surface와 outer surface가 서로 비슷한 막 구조를 나타내고 있으며 따라서 operation mode 변화에 크게 의존하지 않았다. PS<sub>f</sub>막의 경우 shell side feed operation mode가 다소 높은 제거율을 나타내고 있는데(Figure 8) 이는 PS<sub>f</sub>막의 fouling 현상이 shell side feed operation mode에서 더욱 심하여졌기 때문이라고 생각된다. CA막의 경우 shell side feed operation mode보다 tube side feed operation mode가 높은 제거율을 나타내고 있는데(Figure 9), 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 확인한 결과 CA막과 PS<sub>f</sub>막은 모두 isotropic 구조를 갖는 한외여과막으로 내부 및 외부 표면의 구조가 거의 차이가 나지 않았다.



(a)



(b)

Fig. 7. SEM micrographs of the surfaces of original PP hollow fiber membrane.  
(a) inner surface (b) outer surface

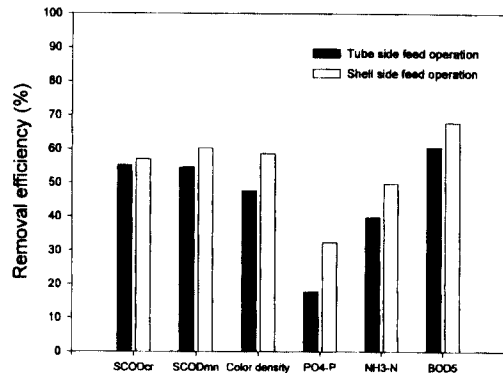


Fig. 8. Comparison of tube side and shell side feed operation in terms of removal efficiency using CA membrane.

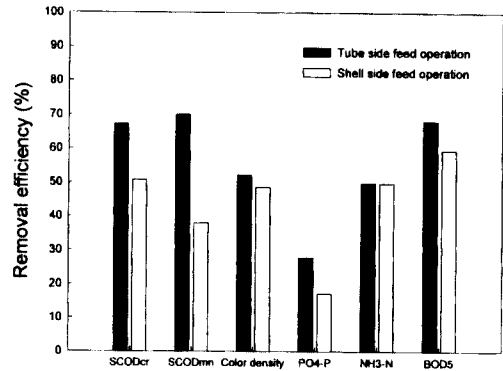


Fig. 9. Comparison of tube side and shell side feed operation in terms of removal efficiency using PS<sub>f</sub> membrane.

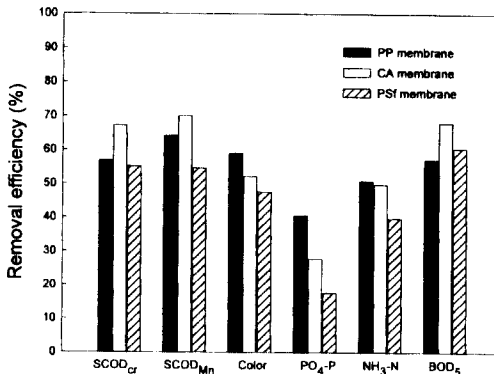


Fig. 10. Removal efficiency of each membrane in tube side feed operation mode.

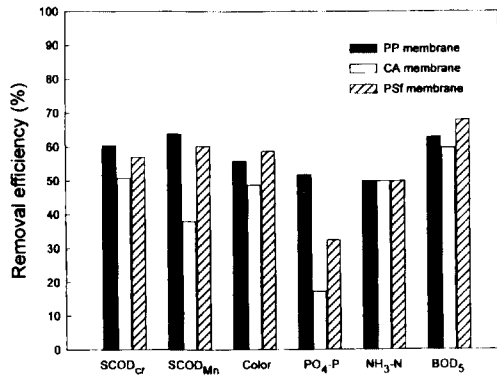


Fig. 11. Removal efficiency of each membrane in shell side feed operation mode.

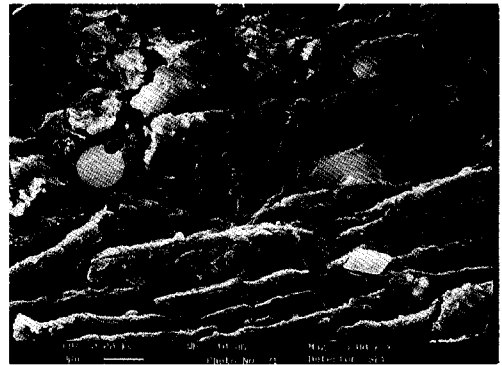
세가지 분리막의 제거율을 operation mode 별로 비교하였다(Figure 10-11). 일반적으로 membrane의 pore size가 작아질수록 제거율이 증가하는데 PP막은 본 연구에서 사용된 분리막 중 가장 pore size가 가장 큰 것임에도 불구하고 비교적 높은 제거율을 나타내고 있다. 이는 다른 막과는 달리 PP막의 소수성 성질 때문에 강한 hydrophobic interaction이 작용하여 유기물질 및 여러 가지 오염원이 막의 inner surface와 outer surface에 흡착, 축적되어 fouling이 유발되어 막 표면에 dense layer를 형성하였기 때문이라고 사료된다.

### 3.3. 막 fouling 관찰

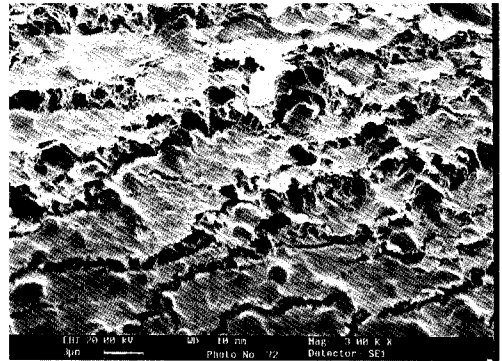
PP 중공사막을 사용하여 조업한 후 이를 회수하여 진공 건조한 후 막표면의 fouling 정도를 SEM으로 비교 관찰하였다. 염색폐수 원수를 여과시킨 경우와 생물반응조에서 1차 처리한 경우의 막표면의 fouling 정도를 비교하였다. Figure 12에서 보는 바와 같이 염색폐수 원수를 여과시킨 경우가 생물반응조에서 1차 처리한 경우보다 막표면에 더 많은 fouling layer가 형성되어 있었다. 또한 shell side operation mode를 적용한 후 외부 표면에도 fouling layer가 형성된 것을 확인하였고 이는 tube side operation mode를 적용한 경우의 내부 표면과 거의 유사한 fouling 정도를 나타내고 있다.

### 3.4. Hollow fiber 내부 유속에 따른 변화

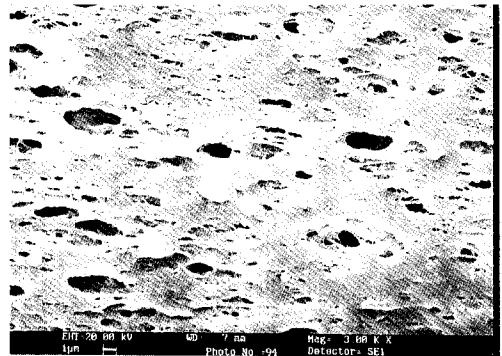
Tube side operation mode에서 hollow fiber 내부의 선속도가 fouling에 미치는 영향을 조사하기 위해 PSf막을 사용하여 선속도를 달리하여 조업을 하였다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 12. SEM images of the surface fouling of the PP membrane.

- (a) Inner surface treated with raw wastewater feed
- (b) Inner surface treated with wastewater feed pretreated by bioreactor
- (c) Outer surface treated with wastewater feed pretreated by bioreactor

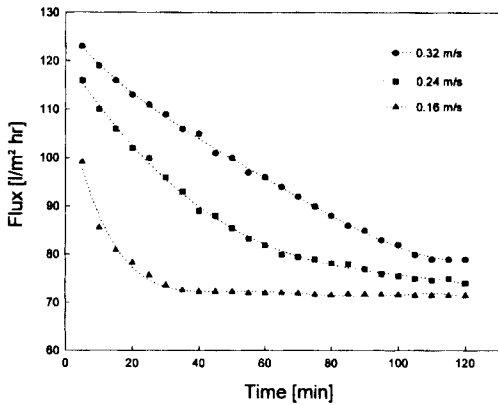


Fig. 13. Flux variation with the different velocity at the inside of the PSf hollow fiber membrane in tube side feed operation mode.

중공사막 내부의 유속이 증가할 수록 막 표면 부근의 shear rate가 커지고 fouling 현상이 적어져서 투과유량의 감소도 둔화된 것을 확인하였다(Figure 13).

### 3.5. 막-생물 반응조 공정의 제거율 평가

Figures 14~16은 막분리 공정, 생물반응조 공정 중 한 공정만을 이용한 경우와 두가지 공정을 조합한 공정의 제거율을 비교한 것이다. 제거 효율은 원수대 각 공정의 최종 처리수와 비교한 것을 나타내었다. 한 외여과막의 범주에 속하는 CA막과 PSf막을 사용하여 막분리 공정만을 이용한 경우에는 생물반응조 공정만을 이용한 경우보다 다소 높은 제거율을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 정밀여과막의 범주에 속하는 PP

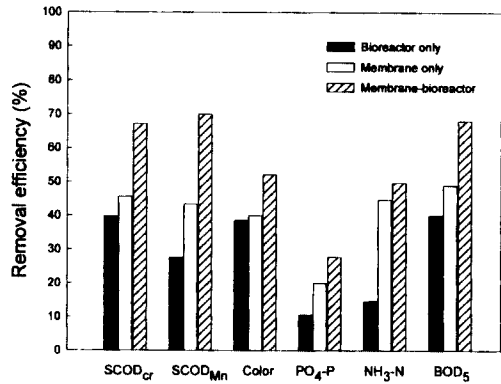


Fig. 15. Comparison of removal efficiency of each process using CA membrane.

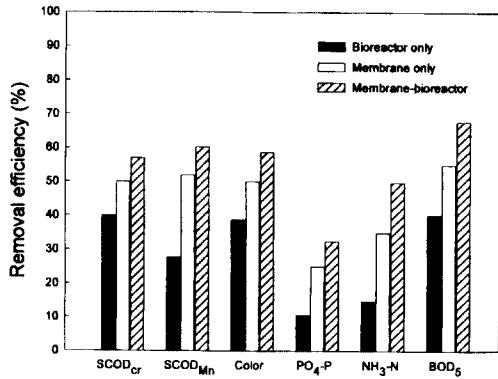


Fig. 16. Comparison of removal efficiency of each process using PSf membrane.

막의 경우 막분리 공정과 혐기-호기조만을 사용한 생물반응조 공정의 경우를 비교하여 본다면 PP막은 생물반응조 공정만을 이용한 경우보다는 낮은 제거율을 나타내고 있다. 이는 PP막이 다른 막에 비해 pore size가 크기 때문에 효과적인 제거가 일어나지 않았기 때문이다. 그러나 PP막의 경우 분리막의 소수성 특성으로 인해 폐수 내에 존재하는 단백질의 주 성분인 P,N이 분리막에 쉽게 흡착되어 PO<sub>4</sub>-P와 NH<sub>3</sub>-N의 제거율이 가장 높게 나타난 것으로 사료된다.

분리막의 종류와는 상관없이 세 가지 경우 모두 막분리 공정과 생물반응조 공정을 조합한 막-생물반응조 공정을 이용한 경우가 가장 높은 제거율을 나타내고 있다. 특히 PP막의 경우 막분리 공정만을 사용하였을 경우 제거율이 다른 막들에 비하여 낮았지만 생물반응조 공정과 조합한 경우는 PSf막보다도 높은 제

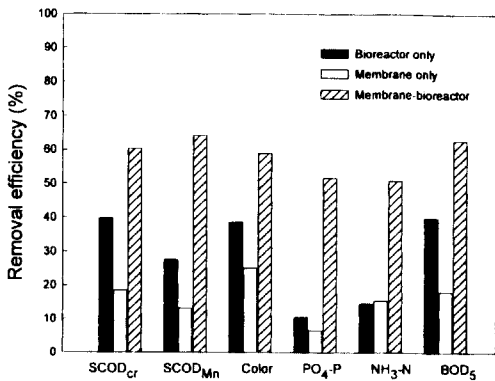


Fig. 14. Comparison of removal efficiency of each process using PP membrane.

거울을 보였다.

#### 4. 결 론

염색 폐수의 원수는 생물 반응조를 거친 처리수보다 막에 심각한 fouling을 유발하였고 막재질의 소수성이 증가함에 따라 fouling이 심하게 일어났으며 이로 인하여 투과량의 감소가 초래되었다. 특히 정밀여과막인 PP막의 경우 fouling layer의 형성으로 인하여 급격한 투과량의 감소가 있었지만 fouling layer가 제거효율을 한외여과막 수준으로 향상시켰다. 중공사막 module의 사용 mode 및 중공사막 내부의 유속에 따라서 제거효율 및 투과유량이 변화하였다. 혐기-호기의 생물반응조 공정과 막분리 공정을 조합한 막-생물반응조 공정을 이용하여 염색폐수를 처리하면 단독 공정에 비하여 염색폐수 내에 존재하는 다양한 오염물질들의 제거효율이 향상되었다.

#### 감 사

본 연구는 1995년도 경희대학교 교내 연구소 지원 연구비에 의하여 수행되었으며 이에 감사를 표합니다.

#### 참 고 문 헌

1. "환경보전형 염색가공 기술", 한일산업협력 세미

- 나, 생산기술 연구원 섬유기술실용화 센터(1994).
2. M. M. Horning, *Textile Chemist & Colorist*, 9(3), 75(1977).
3. D. F. Toerien, W. H. J. Hattingh, *Wat. Res.*, 3(3), 386(1969).
4. G. Lettinga, "Upflow sludge blanket process", *Proc. 3rd Int'l Symp. on Anaerobic digestion*, 139(1983).
5. D. Brown, P. Laboureur, *Chemo.*, 12(3), 397 (1983).
6. M. T. S. Narayanan, *Wat. Res.*, 27(1), 181 (1993).
7. Y. T. Wang, M. T. Suidan, J. T. Pfeffer, *JWPCF.*, 56(12), 1247(1984).
8. P. L. McCarty, J. S. Jeris, *JWPCF.*, 35, 1501 (1963)
9. J. F. Malina, F. G. Pohland, "Design of anaerobic processes for the treatment of industrial and municipal wastes", 7, Technomic pub.(1992).
10. 公定試驗方法, 東和技術(1994).
11. A. D. Eaton, L. S. Clesceri, A. E. Greenberg, "Standard methods for the examination of water and wastewater", 19, Ann. Public Assoc., Washington D.C.(1995).
12. M. Mulder, "Basic principles of membrane technology", Kluwer academic publishers, Netherlands(1991).