(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0096094
(43) 공개일자 2014년08월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C02F 9/08 (2006.01) *C02F 1/42* (2006.01)
C02F 1/52 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7014517
(22) 출원일자(국제) 2011년11월30일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2014년05월29일
(86) 국제출원번호 PCT/CN2011/083226
(87) 국제공개번호 WO 2013/078639
국제공개일자 2013년06월06일

(71) 출원인
롬 앤드 하스 캄파니
미국 19106-2399 펜실바니아, 필라델피아, 인디펜덴스 몰 웨스트 100
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040
(72) 발명자
차이 지앙궈
중국 지앙수 215028 수조우 에스아이피 그랜드 타운 바이 레이크 (III) 넘버 158 룸 1101
장 정
중국 상하이 200136 푸동 보샨 이스트 로드 넘버 811 빌딩 85 룸 602
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **코킹 폐수 처리**

(57) 요 약

본 발명은 코킹 폐수를 응집, 입자 제거, 및 이온-교환 수지에 순서대로 통과시키는 단계를 포함하는 코킹 폐수의 처리 방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

얀 자오휘

중국 상하이 200136 푸동 뉴 디스트릭트 진양 로드 757 롱 넘버 11 룸 602

왕 시안루이

중국 상하이 201210 푸동 난차오 로드 넘버 901 빌딩 148 룸 301

특허청구의 범위

청구항 1

코킹 폐수를

1) 응집,

2) 입자 제거, 및

3) 이온-교환 수지

에 순서대로 통과시키는 단계를 포함하는 코킹 폐수의 처리 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 이온-교환 수지가 음이온-교환 수지인, 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 음이온-교환 수지가 강염기성 음이온-교환 수지인, 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 음이온-교환 수지가 스타이렌계인, 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 입자 제거가 침전, 다중-매질 여과, 한외여과, 또는 이들의 임의의 조합에 의해 수행되는, 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 코킹 폐수가 생물학적 처리에 의해 전처리되는, 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 코킹 폐수를 역삼투에 통과시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 이온-교환 수지를 하기 용액과 순서대로 접촉시키는 것을 포함하는 이온-교환 수지의 재생 단계를 추가로 포함하는 공정:

1) 제1 HCl 용액,

2) 염/알칼리 용액, 및

3) 제2 HCl 용액.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 염이 NaCl 또는 KCl이고; 상기 알칼리가 NaOH 또는 KOH인, 방법.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 염/알칼리 용액이 상기 용액의 총 중량을 기준으로 1 내지 20 중량% 염 및 1 내지 10 중량% 알칼리를 포함하는, 방법.

청구항 11

제 8 항에 있어서,

상기 제1 HCl 용액 및 상기 제2 HCl 용액이 각각 상기 용액의 총 중량을 기준으로 1 내지 10 중량% HCl을 포함하는, 방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 코크스(coke) 산업으로부터 발생된 폐수의 처리 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 화학적 산소 요구량(chemical oxygen demand; COD) 감소를 위한 음이온-교환 수지를 포함하는 코킹 폐수의 처리 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 코크스는 제철 산업에서 널리 이용되는 환원제이다. 중국은 최대 코크스 생산자이고, 중국의 코킹 공장은 2009년에 2억 7백만 톤이 넘는 코킹 폐수를 발생시켰다. 코킹 폐수는 고독성이고 발암성이며, 페놀 화합물, 방향족 화합물, 헤테로환 화합물 및 다환 화합물을 포함하는 많은 무기 및 유기 성분들을 함유한다. 중국 국가 법령(Chinese National Code) GB13456-92인 "제철 및 철강 산업을 위한 오염수의 방출 기준(Discharge Standard of Water Pollutants for Iron and Steel Industry)" 하에서, 코킹 폐수의 제1급 COD 방출 제한은 100mg/L이다.

[0003] 현재는, 응집을 더한 생물학적 분해가 대부분의 코킹 공장에서 코킹 폐수를 처리하기 위하여 사용된다. 그러나, 그러한 복합 공정은 COD를 단지 GB13456-92 하의 제2급 방출 제한(150mg/L)에도 미치는 못하는 300mg/L로 감소시킬 수 있을 뿐이다. 촉매적 산화 또한 처리에 사용된다. CN101781039A는 촉매적 산화, 응집 침전법, 한외여과 및 역삼투를 포함하는 처리 방법을 교시한다. 그러나, 산화 공정은 방출 제한치를 만족하기 위하여 매우 높은 운용 비용(OPEX)을 발생시킨다. GB741232는 티오사이아네이트 및 티오설페이트를 제거하기 위한 통상의 기공 크기를 갖는 음이온-교환 수지, 색소의 음이온의 유입을 허용할 정도로 충분히 큰 기공을 갖는 알칼리-활성화 음이온-교환 수지 및 착색제의 제거를 위한 활성탄을 포함하는 공정을 교시한다. 큰 기공 크기를 갖는 알칼리-활성화 음이온-교환 수지는 활성탄의 전처리로서 사용된다. CN101544430A는 COD를 60mg/L로 감소시키는, 다섯 개의 상이한 이온-교환 수지들을 포함하는 코킹 폐수 처리 방법을 교시한다. 그러나, 다중 수지 공정은 복잡하고, 유지 및 재생의 면에서 고비용이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 저비용으로 방출 제한치를 만족하는 코킹 폐수 처리 방법의 개발이 요구된다.

과제의 해결 수단

[0005] 놀랍게도, 발명자들은 음이온-교환 수지의 사용에 의한 COD 감소 방법을 발견하였고, 따라서 코킹 폐수의 처리 방법을 발견하였다. 그러한 처리 이후의 유출물은 중국 국가 코드 GB13456-92 하의 방출 제한치를 만족시킬 수 있었다.

[0006] 제1 태양에서, 본 발명은 코킹 폐수를 응집, 입자 제거, 및 이온-교환 수지에 순서대로 통과시키는 단계를 포함하는 코킹 폐수의 처리 방법을 제공한다.

[0007] 바람직하게는, 본 발명의 공정은 코킹 폐수를 응집, 침전, 다중-매질 여과, 한외여과, 강염기성 음이온-교환 수지 및 역삼투에 순서대로 통과시키는 단계를 포함한다.

[0008] 제2 태양에서, 본 발명은 코킹 폐수 처리에 사용된 음이온-교환 수지에 관한 재생 공정을 제공하며, 상기 공정은 상기 수지를 제1 HCl 용액, 염/알칼리 용액, 및 제2 HCl 용액과 순서대로 접촉시키는 단계를 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0009] 달리 언급하지 않는한, 본원에 사용된 모든 퍼센트(%)는 용액 또는 조성물의 총 중량을 기준으로 하는 중량%이다. 아래의 다양한 요소들의 기술은 비제한적이다.

[0010] 본문에 사용된 단위/약어는 다음과 같이 설명된다.

[0011]

단위	용어 설명
m	미터
㎛	마이크론
mm	밀리미터
m^2	평방 미터
m^3	입방 미터
MPa	메가 파스칼
min	분
h	시간
L	리터
ml (또는 mL)	밀리리터
ppm	백만분율
및/또는	그리고, 또는 택일적으로

[0012] 이온 교환은 고정된 고체 입자에 부착된 이온이 용액으로부터의 유사하게 하전된 이온으로 교환되는 가역 화학 반응을 의미한다. 이들 고체 이온 교환 입자들은 제올라이트와 같은 천연 무기 물질 또는 합성 유기 중합체 중 하나이다. 합성 유기 중합체는 이온 교환 수지로 명명되고, 오늘날 상이한 분리, 정제, 및 오염 제거 공정에서 널리 이용되고 있다.

[0013] 수지에 의해 발생된 하전된 유동 이온을 기준으로, 이온 교환 수지는 교환에 이용가능한 양으로 하전된 유동 이온을 갖는 양이온-교환 수지 및 음으로 하전된 이온을 갖는 음이온-교환 수지로 분류될 수 있다.

[0014] 염기성 음이온-교환 수지는 OH^- 또는 Cl^-와 같이 음으로 하전된 이온을 교환된 이온으로서 방출할 수 있고, 알칼리와 같은 화학적 행동을 갖는다. 염기성 음이온-교환 수지는 바람직하게는 1급, 2급 또는 3급 아미노기 또는 4급 암모늄염을 교환기로서 갖는 수지이다. 더욱 바람직한 것은 스타이렌/다이비닐벤젠 가교된 수지와 같은 스타이렌계이다. 다른 바람직한 수지는 아크릴/다이비닐벤젠 가교된 수지와 아미노기를 이온 교환기로서 갖는 셀룰로오스 수지를 포함한다. 가장 바람직한 것은 아미노기를 이온 교환기로서 갖는 스타이렌/다이비닐벤젠 가교된 수지로 만들어진 입상(granular) 수지이다.

[0015] 강염기성 음이온-교환 수지는 매우 쉽게 해리되고(dissociated), 교환 가능한 기(예컨대 OH^-)는 전체 pH 범위에 걸쳐 쉽게 교환에 이용가능하다. 결론적으로, 강염기성 수지의 교환 능력은 용액 pH에 의존적이지 않다. 바람직하게는, 강염기성 음이온 교환 수지는 4급 암모늄 작용기를 함유하는 음이온 교환 수지이다. 본 발명의 강염기성 음이온 교환 수지의 예는 기능화된 스타이렌 다이비닐벤젠 또는 4급 암모늄 작용기를 갖는 폴리아크릴 공중합체를 포함하지만 이에 제한되지 않는다. 본 발명에서 사용된 유형의 강염기성 수지의 예는 앰버라이트™(AMBERLITE™) WR60, 앰버라이트™ WR61, 앰버셉™(AMBERSEP™) WR64, 앰버라이트™ WR73, 또는 앰버라이트™ WR77 수지와 같이, 다우 케미컬 컴퍼니(Dow Chemical Company)로부터 입수할 수 있다. 앰버셉 및 앰버라이트는 모두 다우 케미컬 컴퍼니의 등록 상표이다.

[0016] 재생 공정은 수지의 성능을 유지하는데에 중요하다. 본 발명의 공정에서, 무기산 및 알칼리가 수지를 재생하기 위해 사용된다. 바람직하게는, 세 차례의 세척이 사용된다: 처음으로는 무기산 용액이 도입되어 수지와 접촉하고; 두 번째로 염과 알칼리의 용액이 도입되며; 세 번째로 무기산 용액이 도입된다. 두 차례의 세척 사이에, 탈이온수(DIW)가 도입되어 수지를 세척한다. 바람직하게는, 무기산 용액은 0.2 내지 20% 무기산을, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 15% 무기산을, 가장 바람직하게는 1 내지 10% 무기산을 포함한다. 더욱 바람직하게는, 염/알칼리 용액은 0.2 내지 30% 염 및 0.2 내지 20% 알칼리, 보다 더 바람직하게는 0.5 내지 25% 염 및 0.5 내지

15% 알칼리, 가장 바람직하게는 1 내지 20% 염 및 1 내지 10% 알칼리를 포함한다. 더욱 바람직하게는, 무기산 용액은 HCl을 포함하고; 염/알칼리 용액은 KCl 및/또는 NaCl 및 NaOH 및/또는 KOH를 포함한다.

[0017] 응집(응결을 포함) 공정은 응집제의 첨가에 의해 시작되는 폐수 처리에서 물로부터 탁도를 제거하기 위해 주로 사용된다. 그 이유는, 응집제가 물에서 미세 입자들에 의해 형성된 전기적 전하를 중화시킬 수 있으며, 따라서 입자들이 서로 더욱 가까워져서 큰 덩어리나 응결물을 형성하는 것이 가능하기 때문이다. 응집제는 통상 주 응집제 및 응집 보조제를 포함한다. 주 응집제는 물에서 입자들에 의해 형성된 전기적 전하를 중화시킬 수 있다. 응집 보조제는 응결물의 인성뿐만 아니라 밀도를 증가시켜, 뒤따르는 혼합 및 침강(settling) 공정 동안 파괴될 가능성을 감소시킬 수 있다.

[0018] 응집제는 황산제일철($FeSO_4 \cdot 7H_2O$), 황산제이철($FeCl_3 \cdot 6H_2O$), 염화제이철($FeCl_3 \cdot 6H_2O$), 명반(alum), 탄산칼슘, 또는 규산나트륨과 같은 금속염; 및 양이온성, 음이온성, 또는 비이온성 중합체일 수 있다.

[0019] 입자 제거는 폐수 내의 부유 입자들이 제거되는 처리 공정이다. 입자 제거는 다양한 형태로 달성될 수 있다. 본 발명에서, 바람직하게는, 입자 제거는 침전 및/또는 여과에 의해 달성된다.

[0020] 침전은 물의 유속이 부유 입자의 부유 속도 아래로 낮아져서, 입자들이 중력에 의해 가라앉는 처리 공정이다. 이 공정은 또한 정화 또는 침강으로 명명된다. 바람직하게는, 침전은 응집(응결을 포함)에 뒤따르며, 여과에 선행한다. 본원에서 침전은 물에서 부유 입자의 농도를 감소시켜, 뒤따르는 여과의 부담을 줄이기 위해 사용된다.

[0021] 여과는 물이 모래와 같은 매질 또는 멤브레인을 통과하는 것에 의해 부유 입자들이 물로부터 제거되는 처리 공정이다. 본 발명에서, 바람직하게는, 여과는 다중-매질 여과(multi-media filtration; MMF) 및/또는 한외여과(UF)에 의해 달성된다.

[0022] 다중-매질 여과는 활성탄 및 규사와 같은 다중의 매질을 포함하는 다중-매질 필터에 의해 수행된다. 예를 들어, 활성탄은 0.2 내지 5 mm, 바람직하게는 0.5 내지 2 mm, 더욱 바람직하게는 0.8 내지 1.2 mm의 입자 크기를 갖는 무연탄이고; 규사는 0.1 내지 10 mm, 바람직하게는 0.3 내지 3 mm, 더욱 바람직하게는 0.6 내지 0.8 mm의 입자 크기를 갖는다. 다중-매질 필터는 또한 석류석 또는 수지와 같은 다른 매질을 포함할 수 있다.

[0023] 한외여과는 멤브레인 필터인 초미세필터에 의해 수행된다. 바람직하게는 초미세필터는 0.005 내지 0.08 ㎛의 기공 크기, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 0.05 ㎛의 기공 크기를 갖는 멤브레인을 갖고, 가장 바람직하게는, 초미세필터는 0.03 ㎛의 기공 크기를 갖는 PVDF(불화 폴리비닐리덴) 멤브레인을 갖는 중공 섬유의 유형이다.

[0024] 바람직하게는, 폐수 내의 부유 입자들은 이온-교환 수지와 접촉하기 전에 1 ppm 미만으로 감소되어야 한다.

[0025] 역삼투(RO)는 가압 하에서 선택적인 RO 멤브레인에 의해 다양한 유형의 큰 분자들 및 이온들이 폐수로부터 제거되는 처리 공정이다. RO 멤브레인은 다양한 재료로 만들어질 수 있고, 바람직하게는 폴리아미드 복합 멤브레인이다. 본 발명의 공정에서 수지로부터의 유출물의 COD는 낮아져서, GB13456-92 하의 방출 요구조건을 만족한다. RO는 수지에 따라 강한 처리(deep treatment)로서 사용된다. RO의 유출물은 재순환 응축수와 같은 공정 용수로서 사용될 수 있다.

[0026] 생물학적 처리는 폐수가 박테리아의 생물학적 소화에 의해 처리되어 화학적 산소 요구량(COD) 및 생물학적 산소 요구량(BOD)을 낮추는 처리 공정이다. 통상적으로, 이는 혐기성 공정과 통기성 공정으로 분류될 수 있다. 대부분의 경우에서, 양쪽 공정이 모두 사용된다. 생물학적 처리는 연못 또는 생물반응기에서 수행될 수 있다. 본 발명에서, 생물학적 처리는 응집 및 기타 절차들 이전에 전처리로서 사용된다. 바람직하게는, 본 발명에서 사용된 생물학적 처리는 씽 씨앙준(Xing Xiangjun) 등의 문헌["코킹 폐수 처리 시스템에서의 A-A/O 공정의 운용 관리(OPERATION MANAGMENT OF A-A/O PROCEESS IN COKING WASTE WATER TREATMENT SYSTEM)", Environmental Engineering, Vol 23(2), 2005. 4]에 의해 설명된 공정과 같은, A20 공정(또는, 혐기성-무산소성-호산소성(A-A/O)으로 명명됨)이다.

[0027] 시험 방법

[0028] COD는 중국 산업 코드 HJ/T399-2007인 "수질-화학적 산소 요구량의 결정-빠른 소화-분광법(Water Quality-Determination of the Chemical Oxygen Demand-Fast Digestion-Spectrophotometric Method)"하의 COD Cr 시험에 의해 결정되었다.

[0029] 정적 흡착 시험(static absorption test)은 고정된 폐수에서 어떤 수지가 더 나은 흡착 능력을 갖는지를 확인하기 위한 방법이다. 후보 수지는 흡착을 위해 한동안 폐수 용액에 넣어진다. 처리 전과 후의 COD를 기준으로, 흡착 성능이 평가될 수 있었다. 본 공정은 아래의 실시예 1을 참조할 수 있었다.

[0030] 실시예 1

[0031] 상이한 이온-교환 수지들의 COD 제거 성능을 시험하기 위하여 비교 시험을 설계하였다.

[0032] 정적 흡착 시험을 후보 수지들의 성능을 비교하고, 코킹 폐수 내의 유기물에 대한 가장 높은 흡착 능력을 갖는 수지를 선택하기 위해 수행하였다. 2ml의 각 수지들을 정밀하게 측정하여, 100ml의 코킹 폐수가 담긴 250ml 삼각 플라스크로 옮겼다. 상기 플라스크를 완전히 밀봉하고, G25 모델 인큐베이터 쉐이커(뉴 브룬스위크 사이언티픽사(New Brunswick Scientific Co. Inc.))에서 130rpm으로 24시간 동안 흔들리게 하였다. 그 다음, 플라스크 내의 물의 COD를 분석하였다.

[0033] 5개의 상이한 유형의 수지를 정적 흡착 시험으로 테스트하였다. 코킹 폐수 내의 최초의 COD는 152.3mg/L이었다. 정적 흡착 성능을 표 1에 나타내었다.

표 1

[0034] 상이한 유형의 수지들의 정적 흡착 성능

모델	유형	정적 흡착 이후의 COD, mg/L	제거 효율, %
앰버라이트™ WR60	비극성, 흡착성	77.4	49.2
앰버라이트™ WR61	강염기성 음이온(SBA), 아크릴계	61.1	59.9
앰버셉™ WR64	SBA, 스타이렌계	20.4	86.6
앰버라이트™ WR73	약염기성 음이온(WBA)	97.7	35.9
앰버라이트™ WR77	강산성 양이온(SAC)	108.3	28.9

[0035] 앰버라이트와 앰버셉은 모두 다우 케미컬 컴퍼니의 등록 상표이다.

[0036] 강염기성 음이온 수지(앰버셉™ WR64)가 가장 높은 COD 제거 효율을 달성하였다는 것을 확인할 수 있었다.

[0037] 실시예 2

[0038] 중국의 상이한 코킹 공장들로부터의 코킹 폐수들을 여과지와 음이온-교환 수지인 앰버셉™ WR64(다우 케미컬 컴퍼니로부터 입수가능)에 통과시켰다. 시험 결과를 표 2에 열거하였다. 흡착 조건은 다음과 같다: 4:1의 높이 대 직경 비를 갖는 고정상 반응기; 베드 체적 15ml; 흡착 온도 25℃; 유속 6BV(베드 체적)/h. 유입 COD는 150mg/L이고, 144BV 폐수가 각 흡착 공정에 사용되었다.

표 2

[0039] 상이한 공급원으로부터의 코킹 폐수의 처리 성능

	COD, mg/L		외관	
	유입물	유출물	유입물	유출물
코킹 공장 A	70-160	~40	갈색	무색
코킹 공장 B	150-200	~50	갈색	무색
코킹 공장 C	200-300	~75	갈색	무색
코킹 공장 D	250-300	~85	갈색	무색

[0040] 표 2로부터, 음이온-교환 수지는 코킹 폐수 내의 COD를 150 mg/L 초과로부터 100 mg/L 미만까지 상당히 감소시켜, GB13456-92 하의 방출 제한치를 만족시켰다는 것을 알 수 있었다. 동시에, 폐수의 착색제 또한

제거되었다.

[0041] 실시예 3

[0042] 음이온-교환 수지 유닛(90L의 BV를 갖는 앰버셉™ WR64)을 재생 공정에 가하였다. 처음으로 상기 수지에 흡착 공정을 진행하였다: 코킹 공장 E로부터 얻어진 코킹 폐수를 상기 수지에 통과시켰다. 흡착 조건은 다음과 같다: 4:1의 높이 대 직경 비를 갖는 고정상 반응기; 베드 체적 15ml; 흡착 온도 25℃; 유속 6BV/h. 유입 COD는 150mg/L이고, 144BV 폐수가 각 흡착 공정에 사용되었다.

[0043] 상이한 탈착 공정이 25 내지 65℃에서 0.1 내지 4BV/h의 유속으로 수행되었다. 처음으로, 0.5 내지 4BV 1 내지 10% HCl을 상기 수지 컬럼에 통과시켰다. 두 번째로, 0.5 내지 4BV 탈이온수(DIW)를 상기 수지 컬럼에 통과시켰다. 세 번째로, 0.5 내지 4BV 염/알칼리(1 내지 20%/1 내지 10%) 용액을 상기 수지 컬럼에 통과시켰다. 네 번째로, 0.5 내지 4BV DIW를 상기 수지 컬럼에 통과시켰다. 다섯 번째로, 0.5 내지 4BV 1 내지 10% HCl을 상기 수지 컬럼에 통과시켰다. 마지막으로, 0.5 내지 4BV DIW를 상기 수지 컬럼에 통과시켰다.

[0044] 탈착 공정 1: 탈착 온도를 25℃, 유속을 0.1BV/h로 하였다. 처음으로, 0.5BV 1% HCl을 IER 컬럼에 통과시켰다. 두 번째로, 0.5BV DIW를 상기 수지 컬럼에 통과시켰다. 세 번째로, 0.5BV NaCl/NaOH(1%/10%) 용액을 상기 수지 컬럼에 통과시켰다. 네 번째로, 0.5BV DIW를 상기 수지 컬럼에 통과시켰다. 다섯 번째로, 0.5BV 1% HCl을 상기 수지 컬럼에 통과시켰다. 마지막으로, 0.5BV DIW를 상기 수지 컬럼에 통과시켰다.

[0045] 탈착 공정 2: 탈착 온도를 65℃, 유속을 4BV/h로 하였다. 처음으로, 4BV 10% HCl을 IER 컬럼에 통과시켰다. 두 번째로, 4BV DIW를 상기 수지 컬럼에 통과시켰다. 세 번째로, 4BV NaCl/NaOH(20%/1%) 용액을 상기 수지 컬럼에 통과시켰다. 네 번째로, 4BV DIW를 상기 수지 컬럼에 통과시켰다. 다섯 번째로, 4BV 10% HCl을 상기 수지 컬럼에 통과시켰다. 마지막으로, 0.5BV DIW를 상기 수지 컬럼에 통과시켰다.

[0046] 탈착 공정 3: 탈착 온도를 45℃, 유속을 1BV/h로 하였다. 처음으로, 1BV 5% HCl을 IER 컬럼에 통과시켰다. 두 번째로, 1BV DIW를 상기 수지 컬럼에 통과시켰다. 세 번째로, 1BV NaCl/NaOH(15%/5%) 용액을 상기 수지 컬럼에 통과시켰다. 네 번째로, 1BV DIW를 상기 수지 컬럼에 통과시켰다. 다섯 번째로, 1BV 10% HCl을 상기 수지 컬럼에 통과시켰다. 마지막으로, 1BV DIW를 상기 수지 컬럼에 통과시켰다.

[0047] 탈착 공정 4: 탈착 온도를 50℃, 유속을 0.5BV/h로 하였다. 처음으로, 1BV 5% HCl을 IER 컬럼에 통과시켰다. 두 번째로, 0.5BV DIW를 상기 수지 컬럼에 통과시켰다. 세 번째로, 1BV NaCl/NaOH(8%/5%) 용액을 상기 수지 컬럼에 통과시켰다. 네 번째로, 3BV DIW를 상기 수지 컬럼에 통과시켰다. 다섯 번째로, 1BV 5% HCl을 상기 수지 컬럼에 통과시켰다. 마지막으로, 1BV DIW를 상기 수지 컬럼에 통과시켰다.

[0048] 탈착 공정 5: 탈착 온도를 30℃, 유속을 3BV/h로 하였다. 처음으로, 1BV 5% HCl을 IER 컬럼에 통과시켰다. 두 번째로, 1BV DIW를 상기 수지 컬럼에 통과시켰다. 세 번째로, 2BV NaCl/NaOH(10%/10%) 용액을 상기 수지 컬럼에 통과시켰다. 네 번째로, 1BV DIW를 상기 수지 컬럼에 통과시켰다. 다섯 번째로, 1BV 5% HCl을 상기 수지 컬럼에 통과시켰다. 마지막으로, 1BV DIW를 상기 수지 컬럼에 통과시켰다.

[0049] 탈착 공정 6: 탈착 온도를 40℃, 유속을 0.5BV/h로 하였다. 처음으로, 1BV 5% HCl을 IER 컬럼에 통과시켰다. 두 번째로, 0.5BV DIW를 상기 수지 컬럼에 통과시켰다. 세 번째로, 1BV NaCl/NaOH(10%/3%) 용액을 상기 수지 컬럼에 통과시켰다. 네 번째로, 1BV DIW를 상기 수지 컬럼에 통과시켰다. 다섯 번째로, 2BV 5% HCl을 상기 수지 컬럼에 통과시켰다. 마지막으로, 1BV DIW를 상기 수지 컬럼에 통과시켰다.

[0050] 각 탈착 공정 후에, 상기와 같이 흡착 공정을 반복하였다. 유출물(총 144BV) COD를 분석하고, 아래의 표 3에 기록하였다.

표 3

[0051] 상이한 탈착 공정 후 반복된 흡착 공정에서의 유출물 COD

탈착	공정 1	공정 2	공정 3	공정 4	공정 5	공정 6
유출물 COD, mg/L	95.6	98.4	62.3	38.5	58.1	45.7

[0052] 표 3으로부터, 탈착 공정 4에 의해 먼저 처리되었던 수지가 반복된 흡착 공정의 유출물 내에서 가장 낮은 COD를 얻음으로써, 탈착 공정 4가 가장 뛰어난 재생 성능을 달성하였음을 알 수 있었다.

[0053] 실시예 4

[0054] 2달의 시험에서, 코킹 공장 C로부터 얻어지고, A2O 공정(혐기성-무산소성-호산소성)에 의해 전처리된 1000 m^3의 코킹 폐수를 응집, 침전, MMF, UF, 음이온-교환 수지 및 RO에 순차적으로 통과시켰다. 달리 언급하지 않는한, 유속은 1.0m^3/h로 유지하였다. 장치와 운용 조건들을 아래에 열거하였다.

표 4

[0055] 폐수 처리 방법에서의 장치 목록

응집	
응집제	중합성 염화 알루미늄(PAC)
투여량	100mg/L
MMF	
직경	Φ750mm
필터 재료	무연탄(입자 크기: 0.3 내지 1.2mm; 높이: 400mm) 규사(입자 크기: 0.6 내지 0.8mm; 높이: 400mm)
UF	
모델	SFP2660, 다우 케이컬 컴퍼니로부터 입수가능
유형	중공 섬유(외부 압력)
멤브레인 재료	PVDF
기공 크기	0.03㎛
면적	33m^2
섬유 내부 직경	0.70mm
섬유 외부 직경	1.30mm
운용 pH	2~11
운용 온도	1~40℃
최대 유입 압력	0.6MPa
이온-교환 수지 유닛	
수지	앰버셉™ WR64
베드 체적	90L
최대 운용 온도	60℃
최대 베드 깊이	700mm
서비스 유속	120BV/h 이하
공급 속도	0.5m^3/h
흡착 사이클 타임	24h
탈착 유속	45L/h
탈착 운용 온도	50℃
RO	
모델	BW30-365FR, 다우 케미컬 컴퍼니로부터 입수가능
멤브레인 유형	폴리아미드 복합 멤브레인
유효 면적	34m^2
플럭스	13~24L/m^2/h
최대 운용 압력	4.1MPa
최고 유입 유속	19m^3/h
최고 유입 T	45℃
최고 유입 SDI	5.0
최고 유입 탁도	1NTU
잔류 염소	<0.1ppm
운용 pH 범위	2~11
화학적 세정 pH 범위	1~11

[0056] 코킹 폐수를 생물학적 처리에 의해 전처리하였고, 250 mg/L의 COD를 함유하였다. 각 유닛의 유출물 내의 COD 및 부유 물질 함량을 아래의 표 5에 열거하였다.

표 5

[0057] 처리 유닛의 유출물 시험 결과

처리 유닛	COD, mg/L	부유 물질, mg/L
생물학적 처리	250	50
응집 침전	210	10
MMF	200	3
UF	175	0.3
이온-교환 수지	55	0.3
RO	3	0.05

[0058] 음이온-교환 수지 처리 이후 COD가 60mg/L보다 더 낮게 감소된 것을 확인할 수 있었다.

[0059] 본 발명의 음이온-교환 수지 공정(UF 처리 이후의)에 의한 COD 감소의 운용 비용은 산화 공정과 비교하여 훨씬 더 낮은데, 예컨대, 마이크로파 산화 및 펜톤(Fenton) 산화보다 약 24% 더 낮고, O_3/BAF(생물학적 통기성 필터) 산화보다 약 48% 더 낮다.