

# NF분리막에 의한 머어서폐수에서의 알칼리 회수 및 국내 실용화 방안 연구 (Semi-Industrial Scale Data)

손은중, 최은경, 김진우\*

한국생산기술연구원 섬유·청정기술개발센터, \*한양대학교 섬유공학과

## 1. 서론

본 연구에서는 분획분자량이 RO막과 UF막 사이에 있는 NF막(Nanofiltration Membrane)의 특성을 이용하여 앞서의 기초연구<sup>1)</sup>를 바탕으로 현장적용을 위한 소현장규모의 실험을 수회 진행하여 실제로 NF막 공정기술의 현장실용화를 위해 검토되어야 할 사항 및 운전시간에 따른 막투과량 거동의 변화 및 온도의존성 등을 검토하였고, 이와 병행하여 염색공장, 염색공단조합, 폐알칼리 수거회사와의 면담을 통하여 머어서 공정 및 머어서 폐수 관련 현황을 조사하여 이를 토대로 분리막 공정의 경제성에 주요 역할을 하는 고농도 가성소다 폐수 수집을 위한 수세방법을 소개하였고 본 기술의 국내 실용화를 위한 문제점 파악 및 현 상황에서의 실용화 최적 방안을 제안하여 보았다.

## 2. 실험

### 2.1 NF 분리막 장치

본 연구에 사용된 NF 분리막장치의 모델명은 AlkaSave TM2X(MPW社, 이스라엘소재)로 2개의 Membrane Module (모델명: TM1228-AS, 막면적 ;  $2 \times 2.5 = 5\text{m}^2$ ), Buffer/Rinse Tank(용량 : 150 ℓ), Permeate Tank, Pumping system, Control panel이 주요 구성부분으로 되어 있다.

사용한 분리막은 pH 1 - 14 범위에서 안정한 MPW사의 시판품인 MPT34 (분획분자량 : 200, Maximum Temperature 70℃)를 사용하였고 길이 3.6m 인 TM1228-AS 한 개의 모듈안에 18개의 분리막이 안착되어 있다.

소현장규모의 실험을 위해서 Buffer/Rinse Tank에 지속적인 시료 공급을 위해서 시료자동공급장치를 자체 설계·제작하여 Buffer/Rinse Tank수위변화에 따라 자동·수동으로 시료공급이 가능하도록 하였다.

각 실험의 운전의 초기조건은 Table1-1과 같이 설정하여 실험을 진행하였다.

Table 1-1 Operating Conditions of NF Membrane System

Inlet Pressure	25 bar
Inlet Temperature	10.4 ~ 43.8 ℃
Heating Method	5kw heating coil immersed in Feed Tank
Feed Appearance	Cloudy with faint yellow color
Permeate Appearance	Clear, Colorless

## 2.2 분리막실험방법

자동유량조절장치에 의해서 분리막장치의 buffer/rinse tank에 시료가 일정 수위를 유지할 수 있도록 자동·수동 방식으로 실온의 폐알칼리 시료가 공급되며, by-pass-valve와 back-pressure-valve를 조절하여 초기의 inlet pressure indicator가 25bar가 되도록 한후 투과액(permeate)의 막투과량(flux)이 안정화가 된후 막투과량을 5 - 15분간격으로 측정하였으며 투과되지 못한 액은 buffer/rinse tank로 계속 순환되어 다시 분리막 모듈(module)를 지날 수 있도록 하는 closed type system으로 실험을 진행하였다.

분리막 막투과량의 온도의존성 실험을 위하여 coil형 heater를 사용하여 분리막 운전에 앞서 공급액을 일정온도로 승온후에 실험을 진행하였다.

분리막장치의 공급액은 자동유량조절장치내의 5 micron의 전처리카트리지 필터를 거쳐서 buffer/rinse tank에 공급이 되도록 하였으며, 막세정은 각 batch실험 필요성에 따라 P3 Ultrasil-93를 이용하여 세정공정을 거쳤으며 세정액의 온도의존성도 검토하였다.

## 2.3 머어서 폐수채취방법

본 실험에 사용된 시료는 경기도 안산시 반월공단에 소재를 둔 O 사 업체(알칼리 폐액 재 활용 업체)에 협조를 얻어 면직물 염가공업체에서 수거된 폐알칼리시료를 공급받아 본 분리막 소현장규모 실험에 사용하였다.

## 2.4 분리막공정 특성분석

- 2.4.1 운전시간에 따른 막투과량(Flux) 거동 분석
- 2.4.2 원수·투과수 및 농축수의 수질항목분석  
비 중, COD, SS , Color Density
- 2.4.3 막투과량(Flux)의 온도의존성 분석
- 2.4.4 부피회수율 및 알칼리 배제율 분석

### 3. 결과 및 토의

#### 3.1 소현장규모의 실험결과

##### 3.1.1 운전시간에 따른 막투과량(Flux)의 변화

Fig 1-1의 경우는 경우는 각각 머어서 폐수를 5 micron cartridge filter로 전처리하여 공급

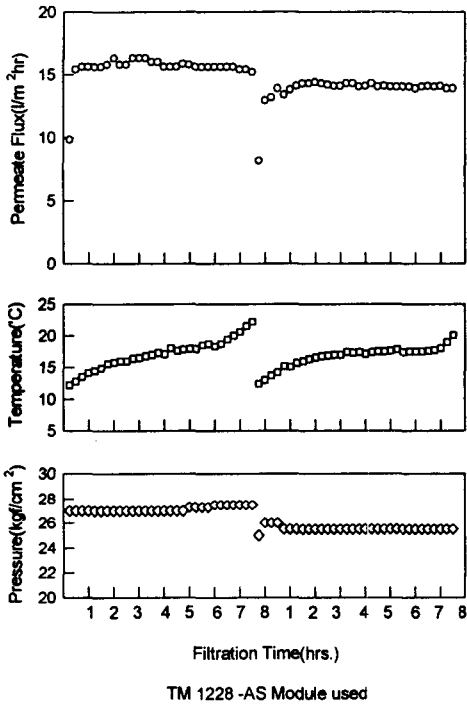


Fig. 1-1 Plot of Flux Change vs. Filtration Time in Two Continuous NF Membrane Operations for Recovery of Caustic Soda from Mercerization Wastewater

하고 압력은 25 ~ 27 bar, 운전은 도는 실온에서 공급액의 순환에 따른 마찰에 의해서 자연 승온 시 키고, 연속적으로 7.5 ~ 8시간씩 운전을 하는 동안 측정된 flux변 화를 보여주는 것으로 운전초기의 flux값이 운전후 약 40분이 경과 후에 15 LMH값을 유지하면서 첫 번째 운전결과는 최대 16.3 LMH 값을 나타내었고, 공급액의 순환 에 따른 마찰에 의해서 운전초기 의 공급액의 온도가 12.2℃에서 운전이 종료되는 시점인 7.5시간 경과후에는 22.2℃로 상승하였지 만 이에 따른 투과액의 flux거동 에는 큰 영향을 받지 않음을 알수 있다.

또한 두 번째 운전시는 앞서의 flux값보다 2~3LMH 정도 작은 값을 나타냄을 알수 있는데 이는 실험의 조건을 앞서의 실험이 끝 난후 세정을 하지 않은 상태로 막 투과 실험을 하여 앞서 실험에 의 한 막 오염에 따른 영향인 것으로 생각된다.

### 3.1.2 막투과량(Flux)의 온도의존성

앞서 실온에서의 운전시간에 따른 flux의 거동(fig.1-1)을 관찰하여 보았다. 하지만 막투과량이 예상 기대값과는 차이가 커서 막투과량의 온도의존성의 영향이 크리라 생각

이 되어 공급액을 열선을 사용하여 분리막이 안정한 온도영역 범위에서 38°C와 44°C로 온도를 승온한 후 분리막운전을 시작함과 동시에 공급액의 가열은 중지시켜, 공급액온도는 분리막 장치 순환에 의한 마찰에 의해 자연 승온·강하에 온도조절을 하도록 조건을 설정하였다.

실험 결과(fig. 1-2), 막투과량의 온도 의존성은 앞서의 실온에서의 막투과량 거동과는 상이한 차이를 가져왔다. 즉 실온(19°C)에서의 평균 flux 값이 15 LMH 정도를 나타내는 것과는 달리 공급액의 온도가 38°C에서 시작한 경우는 짧은 운전시간임에도 불구하고 평균 flux가 28 ~ 30 LMH값을 유지하였고 44°C인 경우는 초기 flux가 35LMH에서 시작하여 온도하강기울기에 따라 flux 거동도 같은 경향으로 떨어져 온도의존성을 갖음을 알 수 있었다.

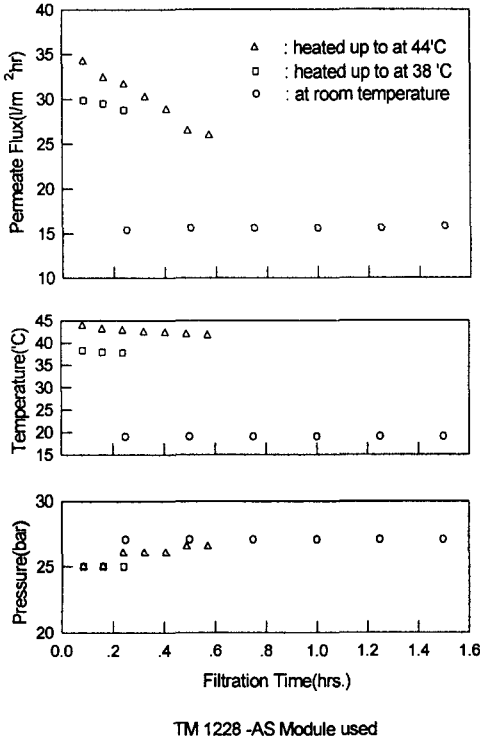


Fig. 1-2 Effect of Operating Temperature on Membrane Flux in NF Membrane Process for Recovery of Caustic Soda from Mercerization Wastewater

### 3.2. 고농도 가성소다 폐수를 모으는 방법

NF 분리막공정을 적용시에 연간 이익금은 회수된 NaOH금액에 의해 크게 좌우되고 머어서 폐수의 알칼리 농도가 높을수록 가성소다 회수로 인한 경제적 이득이 커지므로각 공장내에서 고농도의 가성소다 폐수를 모으는 것이 매우 중요하다. 패딩후 수세가 되풀이 될 때 고농도의 수세액을 모을 수 있는 수세방법을 고안하는 것이 분리막 공정의 효율을 높이는 중요한 요소가 되는데 현재 소수의 염색공장에서 알칼리 고농도를 얻기 위해 쓰고 있는 수세법은 다음과 같다:

- 실례 1: 패딩후 첫 수세조를 분획하여 따로 모은다<sup>2)</sup>.
- 실례 2: 머어서 폐수를 3단계로 구분하여 2,3번째 수세는 물로하고 첫 수세는 2번째 수세수를 사용한다<sup>3)</sup>.
- 실례 3: 첫 수세후 진공흡착기를 부착하여 천에 남아 있는 액을 짜낸다<sup>5)</sup>

### 3.3 국내 실용화를 위한 최적 방안 - 환경회사 주도의 분리막 운영<sup>4)</sup>

본 기술의 실용화를 위하여는 환경회사 혹은 염색조합에서 여러 섬유공장의 머어서 폐수를 수거, 알칼리 회수, 재분배하는 방식과 섬유 회사 자체에 설치하여 운영하는 방식을 고려할 수 있다. 섬유회사에 설치하는 문제는 현재의 환경규제하에서 머어서 폐수 때문에 황산중화비, pH 부담금 등의 비용이 있고 가성소다비를 절약할 수 있어 본 기술에 대해 관심을 갖고 있으나(특히 염색공단내 입주 공장보다는 단독 입지의 공장에서 관심을 갖는 편임) 설치비의 payback 기간이 길며 전량 회수를 위하여 농축 시스템까지 구비하기에는 중소기업의 부담이 큰 편이라 섬유산업이 好경기를 이루고 환경규제가 지금보다 더 강화되면 실용화되리라 전망되고 있다. 환경회사에 분리막을 설치하여 운영하는 방법은 폐수를 운반해야 하는 부수적인 경비가 드는 대신에 처리규모를 임의로 조정할 수 있고 회수된 알칼리를 머어서화용이 아닌 다른 용도로도 타산업체에 재분배할 수 있고 용도에 따라서는 진공증발농축기를 사용할 필요가 없다는 장점이 있다.

## 4. 결론

NF분리막을 이용한 폐알칼리(머어서폐수)에서 소현장규모의 알칼리회수실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 현장적용을 위한 NF 분리막 운전조건 설정
  - 운전압력 : 25 bar
  - 운전온도 : 30 ~ 40 °C (경제성 있는 막 분리공정을 위해, 즉 membrane productivity 증가를 위해 분리막의 온도의존성을 반드시 고려해야함)
- 막투과량의 온도의존성 검토 및 분리막 성능 측정
  - 막투과량(flux)과 운전시 온도와의 사이에 정비례 관계가 있음
  - 막투과량(flux): 운전온도 15 ~ 20 °C에서 15 LMH

- 막투과량(flux): 30LMH이상 유지하려면 45 °C 이상 온도 유지 필요
- 가성소다 배재율: 0, 부피회수율: 95%, 알카리 회수율 > 95%

○ 투과액의 수질 분석

- COD 허용 규제치 이하
- SS(mg/ℓ) < 15도
- 색도(mg/ℓ) < 10 도

○ 고농도 가성소다 폐수 수집을 위한 수세방법 소개

○ 국내 실용화 최적 방안으로 환경회사 주도의 분리막 운영 시스템 제안

## 참고문헌

1. 최은경, 손은중, & 이범수, “NF 분리막을 이용한 염색폐수중 NaOH회수 및 재사용기술개발(1차년도 보고서)”, 통상산업부, 1996
2. 장승훈, Private Communication, 수도염직공업(주), Fax:0345-492-8314.
3. 권오은, Private Communication, (주)경방, Fax: 0345-492-8314
4. (주)오륜화성, 경기도 안산시 성곡동 632-2 , Fax: 0345-494-8520
5. 조병동, Private Communication, 동환물산, Fax: 0345-493-0937