

## 섬유산업에서의 분리막기술의 적용방향 및 국내·외 사례소개

손은중, 최은경\*

부천대학 섬유과, 한국생산기술연구원 섬유기술연구팀\*

### The Application of Membrane Technology in the Textile Industry

Eun Jong Son, Eun Kyung Choe\*

Bucheon college, Korea Institute of Industrial Technology\*

#### 1. 서론

다른 산업에 비해 많은 물을 사용하고 오염도가 높아 수질오염이 심각한 섬유산업은 염색공정에서 발생하는 오염물의 양을 근원적으로 줄일 수 있는(source reduction)염료 및 조제 등의 원부재료나 염색기술의 개발과 병행하여 폐수처리와 자원절약이란 두가지 문제를 동시에 해결해야 한다. 염색폐수 처리 및 폐수로부터 유효물질의 재활용 기술 개발은 국내의 환경보호차원의 견지에서 뿐만 아니라, 수출 해당국의 생산라인에 대한 감시 감독은 물론 공해 유발에 대한 책임까지 물을수 있는 유럽환경마크제도나 국제 환경표준인증제, ISO 14000시리즈가 선진국의 주도하에 이루어 질 경우 공해 유발산업으로 평가받고 있는 국내 염색 중소기업체들의 무역장벽으로 인한 타격을 고려할 때 공정개발로서의 중대성을 지닌다고 할 수 있다. 수출규모로 이태리, 중국, 독일에 이어 세계 4위를 차지하는 중요한 섬유생산국의 위치에 있는 우리나라의 지속적인 섬유산업의 성장발전을 위하여 염색가공업의 수질오염은 반드시 극복해야 할 과제임과 동시에 이 기회를 환경관리기술의 국제화와 기술경쟁력 확보의 계기로 만드는 능동적인 대응방안이 시급하다고 볼 수 있다.

분리막 기술에 의한 염색폐수처리는 단순한 처리에서 한 단계 앞선 기술로 공업용수 부족의 타개나 환경관리의 적극적인 대응책으로서, 염색폐수로부터 자원을 회수(recovery)하여 다음공정에 재사용(reuse)하고 더불어 폐수량을 현저히 경감할 수 있는 무방류(zero discharge)개념에 입각한 필

요 불가결한 요소기술이라고 할 수 있다.

본 연구발표에서는 섬유산업에서의 막분리기술의 적용방향, 분획분자량이 RO막과 UF막 사이에 있는 NF막(Nanofiltration Membrane)의 특성을 이용하여 머어서폐수와 폴리에스테르 감량폐수로부터 알칼리(NaOH)를 회수/재사용하는 연구 그리고 섬유산업에서의 분리막 기술을 현장에 적용·실용화시킨 국내·외 사례연구를 중심으로 문제점 파악 및 현 상황에서 실용화 최적 방안을 제안하였다.

## 2. 이 론

Nanofiltration은 0.3-2 nm (3-20Å) 크기를 갖는 용해 상태의 분자나 이온을 분리해내는 막분리 공정으로 NaCl이나 NaOH 등의 1가 염과 물을 선택적으로 통과시키고 염의 배제율 (rejection)은 RO막의 95~100%와 비교하여 0~20%이다. 배제율은 염의 종류, 염의 농도, 그리고 막의 종류와 온도에 따라 막투과량(flux)이 달라짐을 보여준다. UF막이 유기물질을 투과시켜 색도, COD, BOD의 제거가 잘 안되는 반면 NF막은 염료의 배제율이 97 ~ 98% 이상이 되어 거의 맑은 투과액을 얻을 수 있다. RO막과 비교해보면 NF막은 RO막보다 flux가 커서 처리용량이 크고 물외에도 염이 같이 투과되므로 탈염, 혹은 염 및 알칼리의 회수 등과 같은 특수 용도에 사용할 수 있다. 섬유산업에서의 NF 분리막 공정을 유효물질의 회수 및 재사용에 응용할 경우에 갖을 수 있는 장점으로 다음을 들 수 있다:

- ◎ > 95% 회수율
- ◎ > 95% 물 절약
- ◎ 투과량이 큼
- ◎ 설치비의 회수가 빠름
- ◎ 색도의 효율적인 제거
- ◎ 설치 면적이 작음

## 3. 실 험

### 3.1 시료

머서화폐수시료는 경기도 안산시 염색단지에 소재한 먼니트 머어서화 가공업체와 면직물 머어서화 가공업체에서 시료를 채취하여 분리막 실험에

사용하였고, 폴리에스테르 감량폐액은 대구시 비산염색공단에 소재한 염색 폐수처리장의 감량저장조에서 시료를 연속적으로 채취하여 분리막 실험에 사용하였다.

### 3.2 NF 분리막 시스템 및 운전방법

본 연구에 사용된 분리막 시스템은 2종류로 실험실 규모의 장치와 Pilot 규모의 장치(AlkaSave TM2X, MPW Co., 이스라엘)로 모듈에 따른 막면적(Table 1)을 달리하여 실험을 행하였다.

본 연구에 사용한 NF막의 특성을 Table 1에 나타내었다.

장치의 운전방법은 자동유량조절장치에 의해서 분리막 장치의 공급탱크에 시료가 일정 수위를 유지 할수 있도록 자동·수동 방식으로 시료가 공급된다. 시료의 온도는 공급액 탱크내의 열선에 의해서 초기 운전시 일정 온도로 가열된 후 공급되게 한다. 초기의 공급압력을 일정하게 설정한 후, 투과유량이 안정화된 후부터 투과유량을 일정간격으로 측정하였다. 그리고 농축액은 공급탱크로 계속 순환시켜 다시 NF 모듈을 지날 수 있도록 설계되었다.

### 3.3 분리막공정의 특성분석

#### 3.3.1 머서화폐수에서의 알칼리 회수

- ◎ 운전시간, 운전압력, 온도, 전처리조건에 따른 투과량의 변화관찰
- ◎ 공급액과 투과액의 수질분석
  - 가성소다 농도측정
  - 색도, COD, 이온 분석
  - 막오염물질의 분석
- ◎ 장시간 운전에 따른 투과량의 변화관찰

#### 3.3.2 폴리에스테르 감량폐수에서의 알칼리 회수

- ◎ 운전시간, 운전압력, 온도, 전처리조건에 따른 투과량의 변화관찰
- ◎ 공급액과 투과액의 수질분석
  - 가성소다, DST, EG 농도측정
  - 색도, COD, 금속원소분석
  - 막오염물질의 분석
- ◎ 농축비에 따른 투과량, DST, EG, 알칼리농도 변화관찰

## 4. 결과 및 토론

### 4.1. 머서화폐수에서의 알칼리회수

#### 4.1.1 투과액량의 농도의존성

공급액 시료로는 1%, 2%, 4.5%의 가성소다 농도를 갖는 머서화 폐수를 사용하여 앞서와 같이 온도, 압력, 유량 등은 일정하게 유지한 후 투과 특성을 관찰하여 보았다. Fig.1 에서와 같이 저농도(1%)의 경우 Flux 값이 크게는 10 LMH 차를 유지하며 투과특성이 컸으나 운전시간이 경과할수록 점차로 Flux 값의 차를 줄이며 비슷한 거동을 갖는 것을 알 수 있다. 그 이유로서는 저농도의 머서화 폐수에는 상대적으로 용해된 NaOH의 함량이 적으므로 투과량이 큰 것으로 판단된다.

#### 4.1.2 운전시간에 따른 투과액량의 변화

장시간 운전에 따른 투과액량의 변화를 관찰하기 위해서 30시간동안 운전을 연속적으로 진행한 결과(Fig. 2 참조) 투과액량이 초기 5시간의 운전에서는 급격히 감소하다가 다음의 20시간 동안에는 안정된 투과액량을 유지하다가 마지막 단계에선 투과액량이 10 LMH로 감소함을 관찰할 수 있었다.

#### 4.1.3 머서화 폐수에서의 알칼리회수에 따른 NF막의 성능평가

Table 2 에서 볼수 있듯이 부피회수율은 98%, NaOH 회수율은 96%, 평균 투과액량은 13 LMH를 얻을 수 있었다.

### 4.2. 폴리에스테르 감량폐수에서의 알칼리회수

#### 4.2.1 운전시간에 따른 투과유량

Fig. 3은 운전시간에 따른 투과량을 나타낸 것으로 운전초기에는 37 LMH로 시작하여 약 3시간 후 16 LMH로 감소하였고, 그후 감소기울기경향은 줄어들고 21시간후 3 LMH 유지함. 이는 감량폐액의 지속적인 알칼리용액 투과에 따른 DST의 용해가 과포화상태로 되어 탱크바닥에 흰색침전이 관찰됨. 이것이 지속적으로 막표면에 부착되어 투과액의 흐름을 방해한다고 추정됨.

#### 4.2.2 부피농축비에 따른 투과유량

Fig. 4는 부피농축비에 따른 투과유량을 나타낸 그래프로 부피농축비의 증가에 따라서 막투과량이 감소함을 관찰할 수 있음. 부피농축비 3 정도에서 막투과유량은 15 LMH를 나타냄. 실제 현장적용시에는 그래프에서 볼수 있듯이 경제성 있는 농축비의 관찰이 필요함.

#### 4.2.3 부피농축비에 따른 TPA, EG농도

공급수의 TPA 농도는 2% 정도의 값을 나타내고 있으며, 부피농축비의 초기경우에는(1.0~3.6) NF막의 TPA의 제거율이 약 75% 정도이나 부피농축비가 증가함에 따라서 NF막의 TPA의 제거율은 점차 낮아지고 있음을 알 수 있다.

공급수의 EG 농도는 0.7% 정도의 값을 나타내고 있으며, 부피농축비의 초기경우에는(1.0~3.6) NF막의 EG의 제거율이 약 56% 정도이나 부피농축비가 증가함에 따라서 NF막의 EG 제거율은 점차 낮아지고 있음을 관찰할 수 있다.

### 4.3 국·내외 사례

국내 및 국외의 경우 분리막 공정의 섬유산업에의 응용사례 조사 결과는 다음과 같다:

◎ 국외에서 실용화된 분리막 공정을 사용한 유효물질의 회수 및 재사용의 예로는 머어서화 폐수나 폴리에스테르 염색시의 환원세정액에서 알칼리/물의 회수, 반응성 염색폐수에서의 물/염의 회수, PVA호제의 회수(UF막도 사용), 그리고 인디고 염색시 인디고 염료/알칼리의 회수(UF막도 사용) 등이 있고, 그외에 염료합성 폐수 처리와 염료의 탈염 등에 NF분리막 공정을 성공적으로 사용하고 있다.

◎ 국내 섬유관련업체에는 NF분리막 공정이 5개 정도 설치되어 있었는데 그중 염료의 탈염을 위한 염료합성공장에는 설치가 거의 대부분 되어있고 염료합성 폐수 처리, 날염물 수세 및 후가공 폐수 처리, 마방적 폐수(이 경우는 UF막 사용) 처리등에 사용되고 있었고 폐수로부터 유효물질을 회수하여 재사용한 예는 없었다. 설치된 공장은 중소기업으로 단독입지조건이거나 공단내 입주하지만 폐수 내용상 공동폐수처리 시설을 이용하지 못하는 경우였고 부지여건상 설치면적이 작아야 되는 상황이었다.

Table 1. Specifications of NF membrane informed by the supplier

Product name	SeIRO <sup>(M)</sup> MPT-34 membrane
Configuration	12.5 mm diameter tubular
Membrane area	
-TM 203 module	0.024 m <sup>2</sup>
-TM 410 module	0.84 m <sup>2</sup>
-TM 1228 module	5.0 m <sup>2</sup>
Water flux(30 °C, l/m <sup>2</sup> .h)	60
MW cutoff(daltons)	200
Rejection of NaCl(%)	35
Maximum pressure(atm)	40
pH range	0.0 - 14.0
Chlorine tolerance	moderate
Maximum temperature(°C)	70

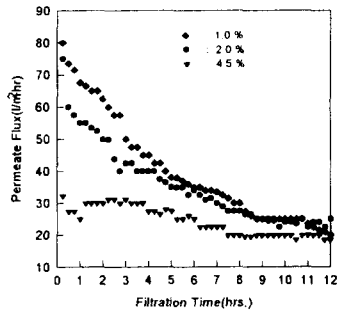


Fig. 1 Effect of caustic soda concentration of feed mercerization wastewater on NF membrane flux

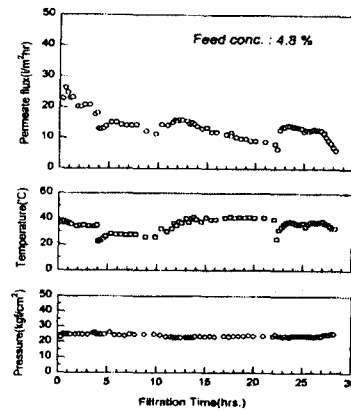
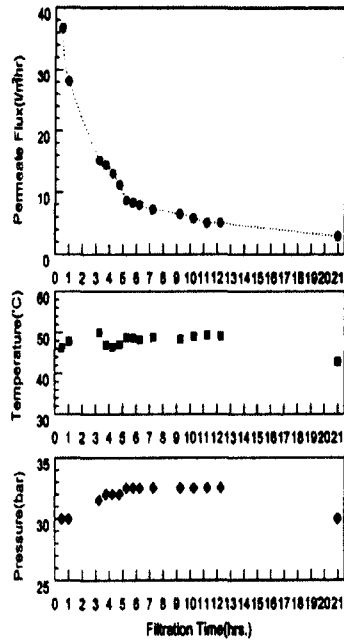


Fig. 2 Flux behavior in the pilot-scale NF membrane process using two TM-1228 modules with membrane area of 5 m<sup>2</sup>

Table 2. Results of pilot-scale NF membrane process for recovery of sodium hydroxide from mercerization wastewater

Membrane system			
Membrane type	MPT-34		
Module name	TM-1228 AS		
Membrane area	5.0 m <sup>2</sup>		
Description	NF tubular 2 modules, 18 memb./module, 3.66 m		
Operating conditions			
Inlet pressure(bar)	23.0 ~ 25.0		
Operating temperature(°C)	22.0 ~ 42.0		
Operating hours(hr.)	28.3		
Prefiltration	5 μm cartridge filter		
Membrane performance			
Average flux( ℓ /m <sup>2</sup> .hr)	13.4		
Feed volume ( ℓ )	1,936		
Permeate volume ( ℓ )	1,896		
Concentrate volume ( ℓ )	40.0		
Volumetric recovery (%)	98		
Mass balance	Feed	Permeate	Concentrate
NaOH (%)	4.80	4.72	8.59
NaOH rejection(%)	3.7		
NaOH recovery(%)	96.3		



Module used : 2 TM 1228-AS(5m<sup>2</sup>)  
 Prefiltration : 5-10 micron cartridge filter  
 Feed concentration : 2.93 % NaOH, 2% TPA

Fig. 3 Flux behavior in the pilot-scale membrane operation for 21.5 hours

### 참고문헌

1. W. A. Christoph., *JSDC*, 111(6), 179(1993).
2. C. W. Aurich., AATCC Symposium, Textile Technology/Ecology Interface, Charlotte, NC, p. 106-111, May, 1975.
3. F. Leonard., "The Design of an Indigo Dye Recovery System", Sixth Seminar on Membrane Filtration Technology, Clemson University, p. 1-12, August, 1981.

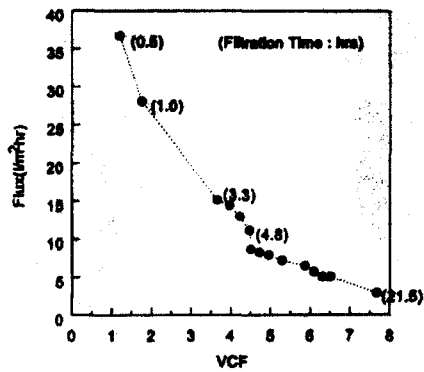


Fig. 4 Effect of VCF on membrane flux in NF membrane process of alkali waste of polyester fabrics