

염료의 탈염/정제/농축처리용 분리막의 제조 및 특성평가

장재영·정연석·이영무·남상용*[†]

한양대학교 화학공학과, *경상대학교 고분자공학과, 공학연구원, 아이큐브사업단
(2006년 8월 10일 접수, 2006년 9월 11일 채택)

Preparation and Properties of Membranes for the Application of Desalting, Refining and Concentrating for Dye Processing

Jae Young Jang, Youn Suk Chung, Young Moo Lee, and Sang Yong Nam*,[†]

Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791 Korea

*Department of Polymer Science and Engineering, Engineering Research Institute, i-Cube Center,
Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

(Received August 10, 2006, Accepted September 11, 2006)

요약: 본 연구에서는 정밀여과 및 나노여과 분리막 시스템을 활용하여 염료 제조 시 필요한 탈염/정제/농축처리 기술을 개발하고 그에 따른 염료의 품질과 품질의 안정성을 향상시키며, 기존공정의 단수를 축소하여 생산성 향상, 인력저감 및 원재료의 비용을 감소하고자 하였다. 염료의 탈염/정제/농축처리 시 염료의 다양한 농도에 적합한 분리막의 제조 및 가압식 막 element를 제작하고, 가압식 분리막 시스템에 맞는 막 모듈의 설계와 pilot-scale 시스템을 통해 염료의 처리수질 분석 및 운전인자를 도출하였다.

Abstract: Microfiltration and Nanofiltration membrane were prepared and properties of the membrane system were studied for the application of desalting/refining/concentrating process of dye production. The membrane system improved the quality of dye produce and productivity was enhanced due to reduction of processing steps and material cost. Membrane and pressure type membrane element in various dye concentration for using desalting/refining/concentrating of dye processing were investigated.

Keywords: nanofiltration membrane, microfiltration membrane, dye processing, desalting

1. 서론

염료 산업은 정밀 화학 산업의 한 분야로 70년대 정부의 섬유산업 육성정책에 힘입어 괄목할 만한 성장을 보였다. 그러나 양적 성장에 비해 기술축적 부분은 취약한 상황이며, 중소기업의 난립으로 품질과 가격이 적정 수준을 갖추지 못하고 있다. 현재 사용되고 있는 염료는 3,500종 이상이고, 국내에서 생산되는 염료의 종류는 약 1,200여 품목에 이르고 있다. 또한, 파급효과가 큰 중간형 산업으로 기술 및 품질의 수준이 염색가공 등 관련 산업의 품질과 생산성 향상 등 경쟁력 재고에

결정적 영향을 끼치고 있다.

세계 염료산업에서 국내 염료업체의 위치는 영국의 ICI, 독일의 BASF, Bayer, Hoechst, 스위스의 Sandos 등 유럽을 중심으로 하는 축과 일본의 Nippon kayaku, Sumitomo, Ciba Geigy 등이 선진그룹을 형성하고 있는데 비해 대만과 함께 후발주자로 시장에 참여하여 외부에 공개되지 않은 염료를 중심으로 시장을 형성, 선진기술의 모방과 변형으로 중진그룹을 형성하고 있다. 최근에는 인디아, 중국, 타이 등의 동남아시아 국가들이 저가의 염료를 중심으로 시장에 침투하면서 시장양상은 세 그룹의 가격경쟁으로 치닫고 있다.

이제 한국 염료업체들은 선진국 염료업체와 중국, 인

[†]주저자(e-mail : walden@gnu.ac.kr)

도 등의 신흥 업체들의 중간에서 수입개방화에 따른 어려움이 가중되고 있으며, 환경규제로 인한 대책 마련에 대한 부담을 안고 있다. 또한, 세계적인 환경규제 강화는 전형적인 공해산업으로 인식되어 있는 염료산업에 상당한 영향을 미치고 있다. 국내 염료 생산업체들은 환경에 대한 피해를 최소화하는 방향의 기술개발에 주력하고 있으나 아직 실질적인 대안 마련은 요원한 실정이다. 현재 연 50만톤 정도의 생산량 중 생산과정에서 2~5%가 환경오염의 원인이 되고 있으며, 염색가공과정에서는 10~50%의 염료가 미염착 되어 폐수에 함유되어 버려지고 있다.

유럽업체 또한 환경규제가 강화되면서 부대비용 발생과 생산을 저하에 따른 염료 중간체 가격상승을 유발하여 중간체를 수입하고 있는 국가들에게는 부담을 가중시키고 있다. 이와 같은 이유로 말미암아 유럽의 생산업체들은 환경규제와 관련하여 부대비용 발생 비율이 낮고 임금이 낮은 중국 등 동남아 지역으로 생산기지를 이전하고 있는 추세이다.

국내 염료 제조회사들은 아직 적절한 생산성을 유지하고 있지만 그 내실을 보면 채산성이 악화되고 있고, 중국, 인도의 저가형 염료에 경쟁력을 잃어가고 있는 것이다. 특히 분산염료(polyester) 등 수용용성 염료는 국내에서 해마다 생산량이 줄어들고 있는 상황이다.

다행히도 반응성염료(면섬유) 등 수용성염료의 경우 생산량이 줄지 않고 있는 상황이며 중국, 인도로의 역수출이 오히려 늘고 있다. 이것은 국내에서 최근 10여년에 걸친 분리막 시스템의 도입으로 생산성을 향상시킴으로써 아직 우리나라가 이 분야에서 중국, 인도와 제품의 격차를 유지하고 있기 때문이다. 수용성 염료 부분에 있어서 분리막 시스템의 적용은 생산성 증대 외에 제조공장의 작업환경 개선, 제품의 품질향상, 공장 자동화 및 기계화를 통한 인력비 절감, 폐수처리 비용 절감 등 부대적인 효과를 보고 있다.

본 연구의 목적은 이와 같은 분리막 시스템의 수용성 염료에의 적용률을 더욱 높이고 그 동안 문제시 되어왔던 기술적 애로사항을 보완 개선하여 중국, 인도산 저가의 염료와 경쟁력을 유지하는데 있다.

2. 실험

2.1. 시료 및 시약

본 연구에서 개발하고자 하는 가압식 평판형 분리막

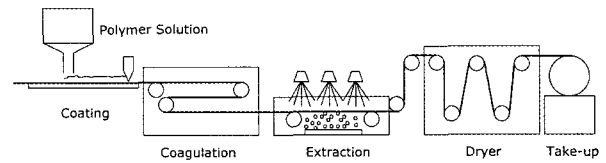


Fig. 1. Process of flat sheet membrane preparation.

은 건·습식공정(wet-dry process)으로 제조된다. 건·습식공정은 방사용액 및 방사조건을 조절함으로써 기공의 크기, 기공의 분포도, 막의 단면구조 등을 자유롭게 조절할 수 있는 장점이 있다.

분리막 제조에 사용되는 방사용액의 조성은 막소재인 polysulfone (PSf), polyethersulfone (PES)와 용매, 첨가제로 구성된다. 막소재인 PSf과 PES는 BASF사의 ULTRASON을 사용하였고, 용매 N-methyl pyrrolidone (NMP)는 ISP사의 상품명 MICROPURE EG (Electronic grade)를 사용하였으며, co-solvent로 DMF를, 첨가제로는 poly(ethylene glycol) (PEG) (분자량 600)을 사용하였다.

2.2. 분리막의 제조

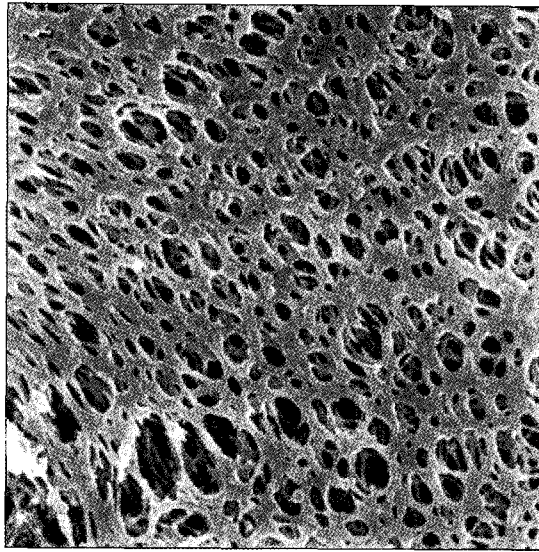
평막을 제조하는 공정은 Fig. 1과 같이 원료인 고분자와 용매를 반응기에서 일정비율로 혼합하고 열을 가하여 고분자 용액을 만든 다음 지지체 위에 도프 용액을 그림과 같이 붓고, 코팅나이프를 이용하여 균일한 두께로 코팅을 시킨다. 코팅된 막은 일정온도 및 일정농도의 응고액과 추출액을 통해 막이 형성되고, 일정크기와 분포를 갖는 기공이 만들어진다. 마지막으로 건조와 친수화 처리를 통해 최종 제품을 얻으며, 막 element화를 위해서 막을 제단하고, 모듈화시킨다.

2.3. 막 성능 테스트

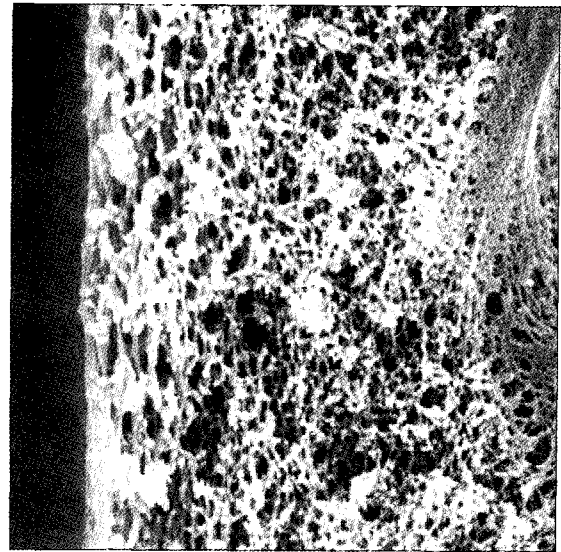
순수(Pure Water) Flux Test를 하기 위하여 Amicon 8050 cell을 이용하여 측정하였으며, 교반을 하면서 상온, 1기압 조건하에서 측정하였다. 분리막은 각각 MF, UF, NF 평막을 측정하였으며, PES와 PSf의 2가지를 각각 3번 측정하여 평균값으로 나타내었다.

Cut-off 테스트는 polystyrene bead (0.54 μm), 0.1 wt% 용액을 Amicon 8050 cell을 이용하여 측정하였으며, 교반을 하면서 상온에서 압변화에(0.5, 1, 1.5, 2기압) 따라 MF 및 UF 평막의 Cut-off 특성을 측정하였다.

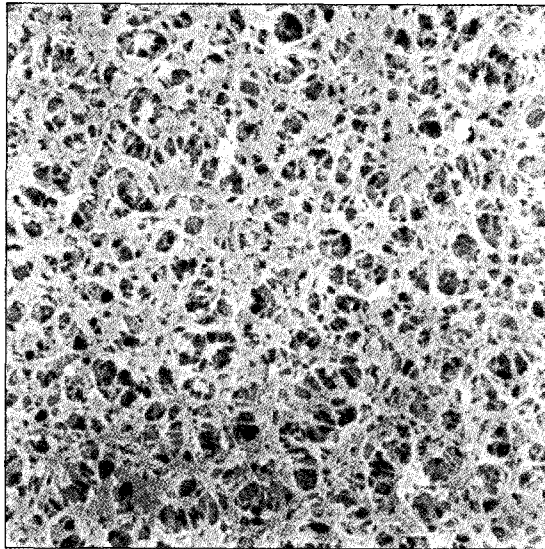
제조한 MF 및 UF 평막의 친수성 특성을 알아보기 위해 접촉각을 측정하였으며, 측정기기로는 SEO사의



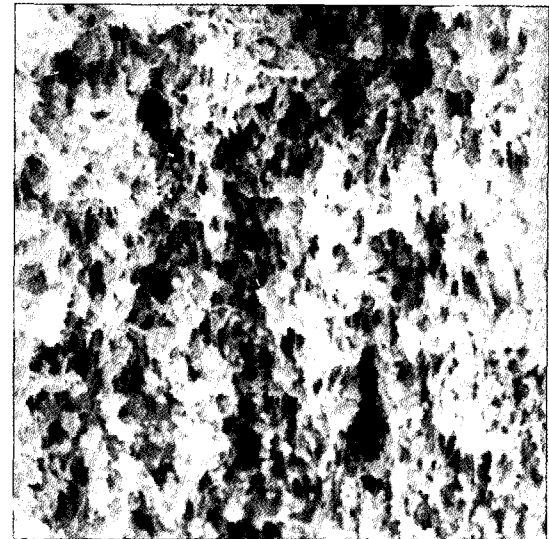
PES : 0.4 μm



PES : 0.4 μm



PSf : 0.4 μm



PSf : 0.4 μm

Fig. 2. Scanning electron microscope for surface of microfiltration membrane ($\times 3,000$).

Fig. 3. Scanning electron microscope for cross-section of microfiltration membrane ($\times 3,000$).

Phoenix 300 series (Contact Angle & Surface Tension Analyzer)를 사용하였다.

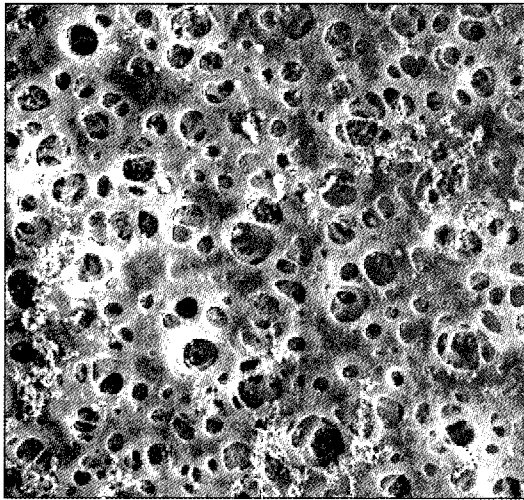
3. 결과 및 고찰

정밀여과용(Microfiltration; MF) 평막은 PSf, PES 2가지 재료를 사용하여 제조하였으며, 기공크기는 0.2 μm 와 0.4 μm 2가지였다. Fig. 2와 3에 제조된 정밀여과막의 표면과 단면을 사용한 고분자 종류에 따라 나타내었

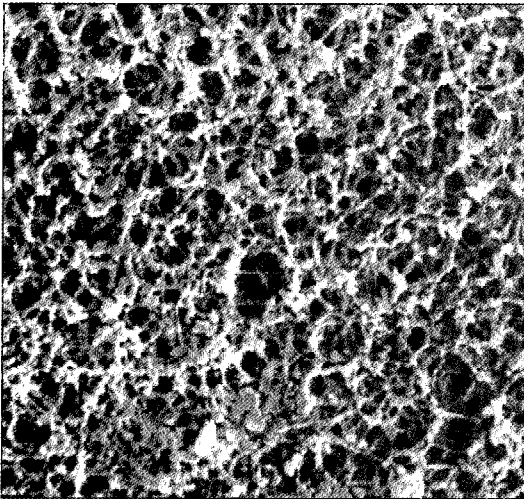
다. 제조된 정밀여과막은 투수량을 고려해 0.4 μm 의 기공크기를 갖는 막을 이용하여 투과실험을 실시하였다.

한외여과용(Ultrafiltration; UF) 평막의 분획분자량(Molecular Weight Cut Off; MWCO)은 염료의 정제/농축에서의 좋은 효율을 얻기 위해 100,000 Dalton으로 조절하였다. Fig. 4에 제조한 한외여과막의 표면을 나타내었다.

나노여과용(Nanofiltration; NF) 평막의 MWCO는 염료의 탈염 및 농축에서 좋은 효율을 얻기 위해 300 Dalton



PES



PSf

Fig. 4. Scanning electron microscope for surface of ultrafiltration filtration membrane (×5,000).

으로 조절하였다. NF 평막은 UF 평막 위에 계면 중합을 이용한 박막층을 형성시켜 제조하며, 사용한 단량체는 trimesoyl chloride가 3개의 반응기를 갖고 있어 3차원의 가교 결합된 폴리아미드(crosslinked polyamide) 구조를 갖는다. Fig. 5에 나노여과용 막의 제조방법을 나타내었으며, Fig. 6에 제조한 나노여과막의 표면을 나타내었다. 제조한 나노여과막은 정밀여과막 및 한외여과막에서 보이는 기공구조가 보이지 않는 것을 볼 수 있다.

순수(Pure Water) flux test를 하기 위하여 Amicon 8050 cell을 이용하여 측정하였으며, 교반을 하면서 상온, 1기압 조건하에서 측정하였다. 분리막은 각각 MF,

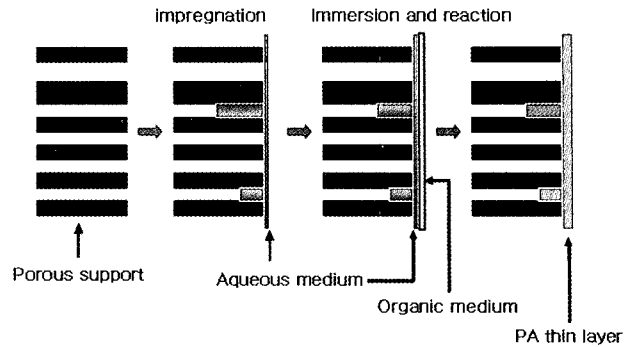


Fig. 5. Process of flat sheet nanofiltration membrane preparation.

Table 1. Pure water flux for membranes used

	MF flat sheet membrane		UF flat sheet membrane		NF flat sheet membrane	
	PES	PSf	PES	PSf	PES	PSf
LMH	8,500	7,200	1,130	1,040	63	58

* LMH ; Liter/m² hr

UF, NF 평막을 측정하였으며, PES와 PSf의 2가지를 각각 3번 측정하여 평균값으로 나타내었다. Table 1에 제조한 분리막의 순수 flux를 나타내었다. 정밀여과막은 PES의 경우에 8,500 LMH, PSf의 경우에는 7,200 LMH를 나타내었다. 한외여과막의 경우에 PES는 1,130 LMH, PSf는 1,040 LMH를 나타내어 정밀여과막보다 훨씬 작은 값을 나타내었다. 나노여과막의 경우에는 PES는 63 LMH, PSf는 58 LMH를 나타내었다.

Cut-off 테스트는 polystyrene bead (0.54 μm), 0.1 wt% 용액을 Amicon 8050 cell을 이용하여 측정하였으며, 교반을 하면서 상온에서 압변화에(0.5, 1, 1.5, 2 기압) 따라 MF 및 UF 평막의 cut-off 특성을 측정하였다. Fig. 7에 압력변화에 따른 cut-off 테스트 결과를 나타내었다. 압력을 0.5기압에서 2기압으로 변화시키기에 따라 cut-off 특성은 변화가 없음을 알 수 있었으며, 가압조건에서 안정적으로 운전이 가능함을 확인할 수 있었다.

제조한 MF 및 UF 평막의 친수성 특성을 알아보기 위해 접촉각을 측정하였으며, 정밀여과막과 한외여과막에 대한 접촉각 측정결과를 Fig. 8과 9에 각각 나타내었다. 접촉각과 시간에 따른 그래프 및 10초 간격으로 찍은 사진을 나타내었다. 0.4 μm의 MF 평막은 기공이 크기 때문에 접촉각이 낮았으며, PES와 PSf에 친수성

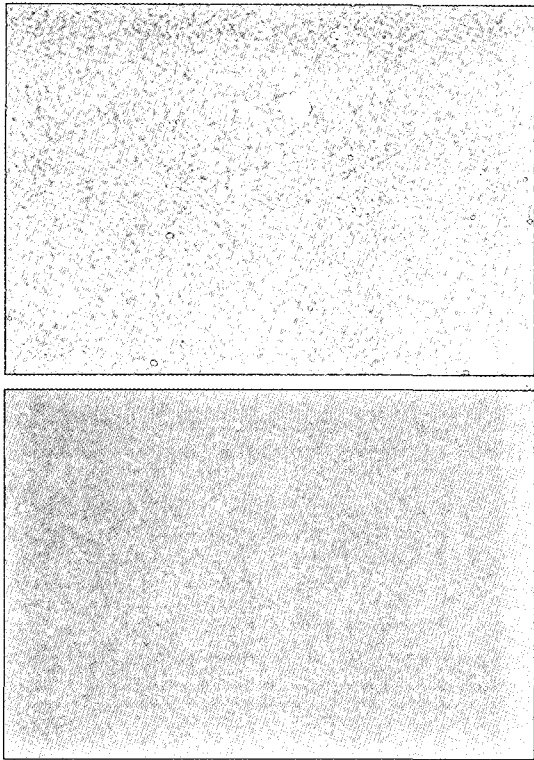


Fig. 6. Scanning electron microscope for surface of nano-filtration membrane (×5,000).

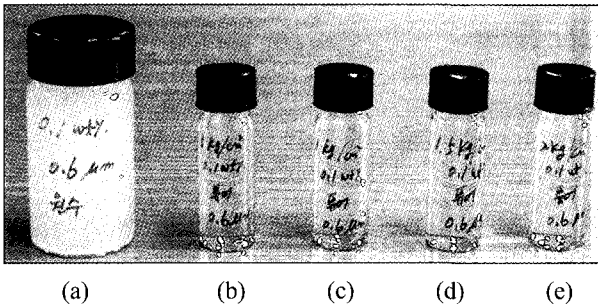


Fig. 7. Results of cut-off test with various pressures; (a) polystyrene bead (0.54 μm), 0.1 wt% dispersion feed (b) permeate at pressure of 0.5 kg/cm² (c) permeate at pressure of 1.0 kg/cm² (d) permeate at pressure of 1.5 kg/cm² (e) permeate at pressure of 2.0 kg/cm².

코팅을 하여 초기 40°로 시작하여 점차 접촉각이 낮아 지면서 53초 후에는 완전히 스며드는 현상을 확인할 수 있었다.

UF는 MF에 비해 기공크기가 작아 접촉각이 더 크고 완전히 스며드는데 걸리는 시간 또한 길었다. PES와 PSf에 친수성 코팅을 하여 초기 100°로 시작하여 점차 접촉각이 낮아지면서 120초 후에는 완전히 스며드는

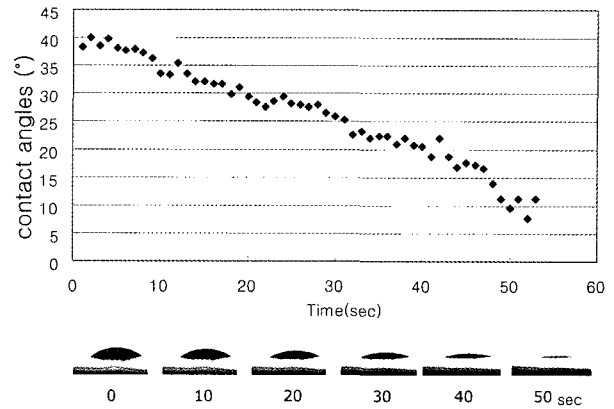


Fig. 8. Changes of contact angles of water onto micro-filtration polyether sulfone membrane (pore size : 0.4 μm).

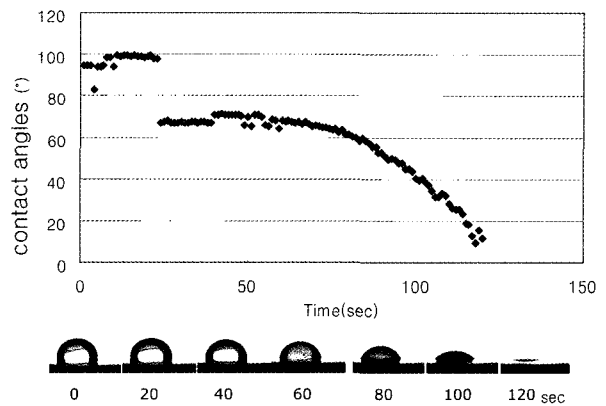


Fig. 9. Changes of contact angles of water onto ultrafiltration polyether sulfone membrane (100,000 Dalton).

현상을 확인할 수 있었다. Fig. 9에 접촉각과 시간에 따른 그래프 및 20초 간격으로 찍은 사진을 나타내었다.

염료공정에 있어서 대부분의 원료는 강한 산성 및 강한 알칼리성을 띠고 있으며, 그에 따라 내약품성이 우수한 재질을 사용하여야 한다. 3일 동안 아래 약품에 침지 후 질량의 변화 및 상태를 확인하여 Table 2에 내약품성 결과를 나타내었다.

염료공정에서 분리막 시스템을 활용할 때 여과방식은 cross-flow로 진행하게 되며, 그에 따른 lab scale의 장치를 제작하여 실험을 하였다. 막에 유입되는 형광염료의 선속도는 일반 청수보다 낮게 1, 1.5, 2 m/sec로 유지하였으며, 각각의 선속도에 해당하는 유입 유량은 5.76, 8.64, 11.5 L/min, 공급되는 염료의 압력은 0.5기압과 1.5기압으로 하여 운전을 하였다.

그 결과 선속도 1 m/sec인 경우는 투과유속이 낮아

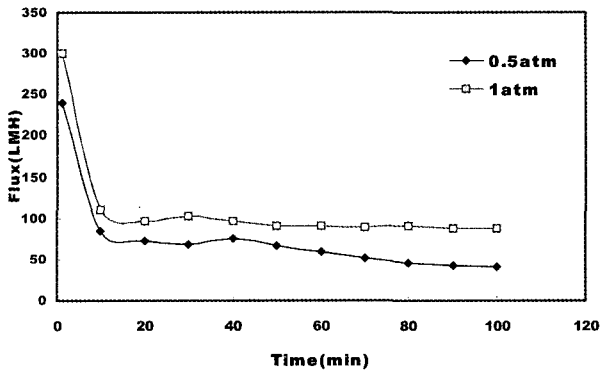


Fig. 10. Effect of operating pressure and time on permeation rate through polyether sulfone microfiltration membrane (pore size : 0.4 μm).

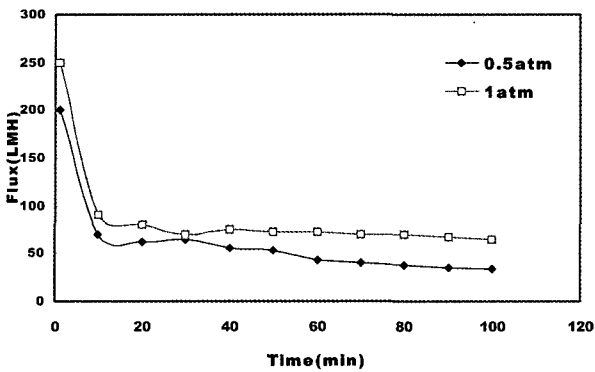


Fig. 11. Effect of operating pressure and time on permeation rate through polysulfone microfiltration membrane (pore size : 0.4 μm).

Table 2. Chemical resistance of flat sheet membranes used

	NaOCl solution			Aqueous acetic acid	NaOH (10%)
	1%	2%	12%		
PES	◎	◎	○	◎	○
PSf	◎	◎	○	◎	○

◎ : Excellent, ○ : good, △ : fair

실용화하기가 어려웠고, 선속도 2 m/sce인 경우는 염료에 섞인 염분에 의해 거품이 발생하여 제대로 실험이 되지 않았다. 따라서 선속도는 1.5 m/sec와 2 m/sec의 사이인 값인 1.82 m/sec, 유입유량 10.5 L/min 일 때 높은 투과유속을 나타내었다. Fig. 10과 11에 압력과 시간에 따른 정밀여과막의 투과유속을 나타내었다. 그림에서처럼 MF 분리막의 투과유속은 PES, PSf 순으로

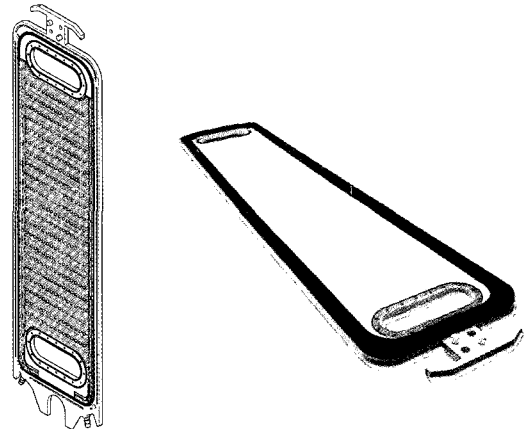


Fig. 12. Drawing and picture of membrane element.

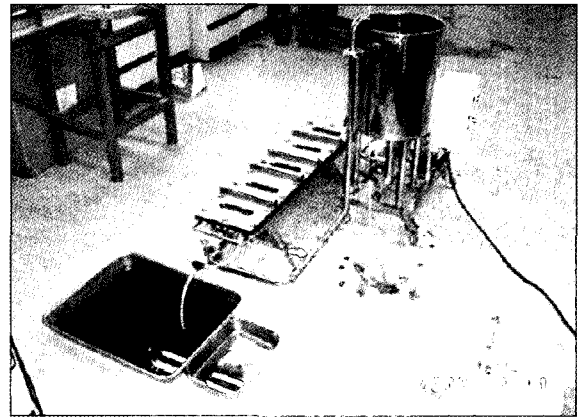


Fig. 13. Apparatus for testing of permeation performance using membrane element.

나타났다. 초기에 높은 투과유속을 보였으나, 10분 동안 투과유속이 급격히 줄어들어 20분이 지난 시점부터는 완만한 곡선을 이루다가 40분 정도가 지난 시간에서야 안정적인 투과유속이 나타났다.

제조한 막을 이용하여 실제 염료공정에 적용 가능성을 실험하기 위해 막 element를 제조하였다. 막 element는 설계그림과 실제 제작을 통해 제품을 제작하였으며 Fig. 12에 제조한 막 element의 설계그림과 제작품을 나타내었다. 제조한 막 element의 사양은 크기는 W185×H975×T6 mm이고, 유효 막면적은 0.2 m², 그리고 지지체 재질은 복합PP를 사용하였다. 난류 발생을 통한 막 오염 저감효과를 얻기 위해 막 element 표면에 돌기를 두었으며, 염료의 정상 및 농도에 따라 고무 가스켓의 두께 조절이 필요하기 때문에 1.5 mm와 3 mm 두께의 고무 가스켓을 만들었다.

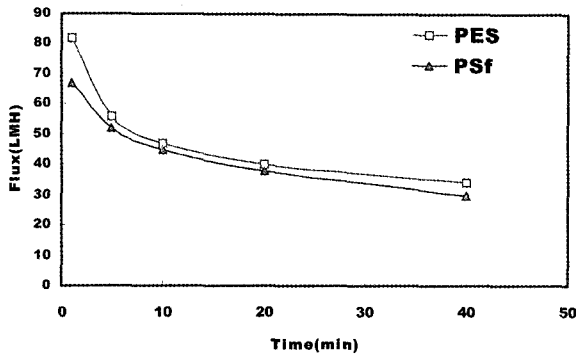


Fig. 14. Effect of operating time on permeation rate of microfiltration membrane element.

제조한 막 element를 이용하여 분산염료에 대한 실험을 실시하기 위하여 Fig. 13과 같이 막 element 1장을 실험할 수 있는 장치를 만들었으며, 분산염료를 가지고 실험을 하였다. 분산염료도 반응 후 1차 필터프레스로 여과한 것으로 저장탱크에 염료를 넣고, 유입압력과 순환압력을 변동하여 측정하고자 하였으나, 저장탱크의 용량이 작고, 압력이 높아 거품이 생겨 압력이 일정하지 않았다. 따라서 MF 분리막으로 가장 안정적인 유입압력 1.5 kg/cm², 순환압력 1 kg/cm²으로 하여, 저장탱크의 염료가 모두 처리될 때까지 시간에 따른 투과유속을 측정하였다. Fig. 14에 시간에 따른 막 element (MF)의 투과유속을 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 정밀여과 및 나노여과 분리막 시스템을 활용하여 염료 제조 시 필요한 탈염/정제/농축처리 기술을 개발하고 그에 따른 염료의 품질과 품질의 안정성을 향상시키며, 기존공정의 단수를 축소하여 생산성 향상, 인력저감 및 원재료의 비용을 감소하고자 하였다.

제조된 분리막의 순수(Pure Water) flux test 결과 정밀여과막은 PES의 경우에 8,500 LMH, PSf의 경우에는 7,200 LMH를 나타내었고, 한외여과막의 경우에 PES는 1,130 LMH, PSf는 1,040 LMH를 나타내어 정밀여과막보다 훨씬 작은 값을 나타내었다.

한외여과막은 정밀여과막에 비해 기공크기가 작아 접착각이 더 크고 완전히 스며드는데 걸리는 시간 또한 길었다. 정밀여과막의 투과유속은 PES, PSf 순으로 나타났다. 또한 초기에 높은 투과유속을 나타냈으나, 10분동안 투과유속이 급격히 줄어들어 20분이 지난 시점

부터는 완만한 곡선을 이루며 40분 정도가 지난 시간에서야 안정적인 투과유속이 나타났다.

막 element를 제조하여, 분산염료에 대한 실험을 실시하였고, 그 결과 정밀여과막을 사용하는 경우 가장 안정적인 유입압력 1.5 kg/cm², 순환압력 1 kg/cm²의 조건에서 저장탱크의 염료가 모두 처리될 때까지 시간에 따른 투과유속은 시간변화에 따라서도 안정적인 막 element (MF)의 투과유속을 나타내었다.

참 고 문 헌

- O. Morin, "Membrane plants in North America", p 42-54, *J. AWWA.*, **86**(12) (1994).
- 황정은, "응집/침전 공정을 이용한 염색 폐수의 전처리 공정 및 분리막 공정 적용", 대한환경공학회 추계학술연구발표회 논문 (2003).
- 한국막학회, "막분리공정을 이용한 재활용 기술" (1999).
- 김인규, "신염색학", 문운당 (1994).
- 염색과 Synozol 염료, 경인양행.
- 이용환, "분리막을 이용한 염색폐수처리", 논문 (2002).
- 윤성훈, "막이용 정수처리공정에서 무기콜로이드와 부식질에 의한 막오염 연구", 서울대학교 박사학위 논문 (1998).
- 한국막학회, "막분리 응용", 자유아카데미 (1996).
- 한국막학회, "막분리 기초", 자유아카데미 (1996).
- A. D. Jonathan, "Membrane technology comes of age-modern membrane are the focus of renews interest from industry", *Magazine Pollution Engineering* (1995).
- M. Cheryan, "Ultrafiltration and microfiltration handbook", Technomic Publishing Company (1998).
- M. R. Hoogland, A. G. Fane, and C. J. D. Fell, "The effect of pH on the crossflow filtration of mineral slurries using ceramic membrane", 1st International Conference on Inorganic Membranes, Montpellier, France, p. 153-162 (1989).
- M. Clark, "Interaction between hydrophobic ultrafiltration membranes and humic substances", AWWA Proceedings: Membrane Technology Conference, Baltimore, Md., p. 259-272 (1993).

14. L. Veronique, M. Wiesner, J. Bottero, and J. Mallevalle, "Coagulation pretreatment for ultrafiltration of a surface water", p. 76-82, *J. AWWA*, **82**(12) (1990).
15. AWWA, "Low Pressure Membrane Filtration for Particle Removal", *AWWA Research Foundation* (1992).
16. S. Vigneswaran and S. Boonthanon, "Crossflow microfiltration membranes in water treatment An experimental study", p. 71-83, *Proceeding of Korea-Australia Joint Symposium on Sensor and Membrane, Seoul, Korea* (1994).
17. C. Ventresque, G. Turner, and G. Bablon, "Nano-filtration from prototype to full scale", p. 65-76, *J. AWWA*, **89**(10) (1997).
18. 염색가공업 현황, 한국염색공업협동조합연합회 (2003).
19. 환경친화적산업구조 구축을 위한 산업별 비전과 발전전략-정밀화학, 국가청정생산지원센터 (2003).
20. 환경백서, 환경부 (2003).
21. 염안료의 국내외 기술현황-특허분석, 특허청 (2002).