大韓環境工學會誌・論文 - Original Paper - 1273～1280. 2008.

복합 막분리 공정에 의한 섬유가공 공정에서의 가성소다 회수

양정목・박철환*・조진구・김상용†

한국생산기술연구원 청정공정팀・*광운대학교 화학공학과

(2008년 5월 29일 접수, 2008년 12월 24일 채택)

Recovery of Caustic Soda in Textile Mercerization by Combined Membrane Filtration

Jeongmok Yang・Chulhwan Park*・Jin Ku Cho・Sangyong Kim†

Green Engineering Team, Korea Institute of Industrial Technology (KITECH)

**Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University*

ABSTRACT : This study sought to establish the optimum operating condition for the recovery of caustic (NaOH) solution from mercerization in textile process. As main factors, the silt density index (SDI) evaluation of ceramic membrane for the application of nanofiltration/reverse osmosis (NF/RO) membrane, the recovery yield measurement of caustic solution for the application of polymeric membrane, the optimum condition of chemical cleaning for the membrane regeneration, the optimum removal condition of total organic carbon (TOC), turbidity, color, and the permeate flux of ceramic membrane/polymeric membrane combined process were investigated. As results, ceramic ultrafiltration (UF) in the first step and nanofiltration (NF) in the second step were found to be suitable for the removal of total suspended solid (TSS), residual organics, turbidity including color, and the recovery of caustic solution from caustic wastewater stream in mercerization process. When only the ceramic UF membrane was used, the rejection efficiency of both of TSS and turbidity was more than 99.0%, and the color and TOC were rejected about 74.7% and 49.2%, respectively. Meanwhile, the combined membrane precess of UF and NF membranes showed even more efficient removal abilities and thus more than 99.9% of TSS and turbidity, 87.7% of color, and 78.2% of TOC were removed. In particular, 91.3% of NaOH was successfully recovered with 83.7% of total volume in the combined membrane process. With this regard, a clean caustic solution was obtained in a high purity, which can be reused for mercerization process, expecting to offer economical benefits.

Key Words : *Recovery, Caustic Soda, Mercerization, Ceramic Membrane, Combined Membrane Filtration*

요약 : 본 연구에서는 섬유가공공정 중 머서화공정으로부터 가성소다액를 회수하기 위한 최적의 운전조건을 확립하고자 하였다. 주요 인자들로는 NF/RO막의 적용을 위해 세라믹 막을 이용하여 파울링 지수를 평가, 고분자 막의 적용을 위해 가성소다액의 회수율을 측정, 막의 재생율 향상, 화학세정 조건, 유기물부하, 탁도 및 색도의 최적 제거조건, 그리고 세라믹 막과 고분자 막의 복합공정에서의 투과플럭스를 조사하였다. 결과에 따르면, 1단계 공정의 세라믹 한외여과막과 2단계 공정의 나노여과막은 총부유고형물, 잔류유기물, 색도를 포함한 탁도의 제거 그리고 가성소다 용액의 회수에 적합한 공정구성임을 확인하였다. 한외여과막만을 단독으로 사용했을 경우, 총 부유물질과 탁도를 99.0%이상 제거하였고, 색도와 TOC는 각각 74.7%와 49.2%의 제거효율을 얻을 수 있었다. 반면에 세라믹 UF+NF 복합막 공정에서는 총 부유물질과 탁도를 99.9%이상 제거할 수 있었고, 색도는 87.7%, TOC는 78.2%의 제거효율을 얻을 수 있었다. 특히, 복합막 공정에서는 83.7%의 부피회수율일 때 91.3% 가성소다를 성공적으로 회수 할 수 있었다. 이러한 측면에서 복합공정을 통해 가성소다 폐수로부터 순도 높은 가성소다액을 회수할 수 있었으며, 회수된 가성소다액은 공정 내에 재사용이 가능하여 경제적인 이득을 기대할 수 있다.

주제어 : 회수, 가성소다, 머서화, 세라믹 막, 막 결합 공정

1. 서 론

섬유산업에서의 면섬유 가공은 일반적으로 호발(desizing), 정련(scouring), 표백, 머서화(실켓가공), 염색, 마무리가공 등의 과정을 통해 생산되며, 다른 산업에 비해 많은 양의 물과 고에너지 그리고 다양한 보조화학약품을 필요로 한다.[1] 이러한 가공공정에서 발생되는 회수 가능한 유용물질로는 호발공정의 폴리염화비닐(PVA), 폴리에틸렌글리콜(PEG), 전분(starch), 물, 머서화공정의 수산화나트륨(NaOH), 물 염색공정의 염화나트륨(NaCl), 황산나트륨(Na_2SO_4), 염료, 물 등,[2] 각각의 단위공정에서 회수 및 재사용이 가능한 유용물질을 다량 포함하고 있다.

그러나 국내 섬유업체에서는 경제적 부담, 기술력 부재, 인식부족 등으로 설비에 대한 과감한 투자가 이루어지지 않아 유용한 자원이 낭비되고 있는 실정이다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 원천적으로 섬유가공공정에서 발생되는 폐수의 양을 근본적으로 줄이려는 노력과 함께 공정별로 발생하는 폐수에 적합한 공정을 도입하고 개별 처리함으로써 처리효율을 높이고 유용한 물질을 회수 및 재

† Corresponding author
E-mail: sykim@kitech.re.kr
Tel: 041-589-8356 Fax: 041-589-8580

이용할 수 있는 공정개발이 요구된다.

섬유가공공정 중 머서화공정은 가성소다액이 채워져 있는 담금조를 거친 후 수세하는 공정으로 이 공정을 거치게 되면 섬유의 광택뿐만 아니라 기하학적 모형 및 결정화도의 변화로 인하여 염색성능의 향상과 인장강도의 증가 효과가 있는 반면, 배출되는 폐수는 가성소다액의 영향으로 pH 상승의 주원인이 된다.[3)]

머서화가공에서 발생되는 담금조의 알칼리폐액 농도는 약 15～20%로 상당히 높지만, 전체 발생되는 폐수량에 비해 그 양이 매우 작아 처리하기보다는 지정폐기하고 있는 실정이다. 반면 수세조에서 발생되는 알칼리폐수의 농도는 약 3～6%로 담금조의 알칼리폐액 농도에 비해 낮지만 폐수 발생량이 크며, 황산으로 중화 후 여러 단위공정에서 발생되는 배출수와 혼합하여 처리하고 있는 실정이다. 그러나 재이용 측면에서의 머서화폐수는 가성소다 이외에 다른 화학약품이 첨가되지 않고, 부유물 함량과 색도가 낮기 때문에 적절한 막을 선택하여 적용한다면, 공정 운전비 중 가성소다에 기인하는 약품비, 폐수의 중화를 위한 황산 투입 비용을 저감할 수 있을 뿐만 아니라 기타 환경오염 감소 등의 경제적 효과를 얻을 수 있다.

현재 막분리 기술은 정수처리를 비롯하여 하수 및 폐수처리 산업의 전 분야에서 그 성능이 입증되었고 널리 사용되고 있는 실정이며, 단순히 폐수를 처리하는 개념이 아니라 폐수 중에 함유된 유용물질의 회수 및 재사용, 폐수의 오염부하 저감 등의 측면에서 많은 이점을 가지고 있다. 이러한 특징은 각 분야의 제조공정을 무배출공정으로 변경이 가능하며, 환경오염 방지와 더불어 자원의 재활용에 의한 원가절감 효과를 가져 올 수 있다.

본 연구에서는 섬유가공공정 중 머서화공정에서 발생되는 알칼리성 폐수에 복합 막 공정을 적용하여, 폐수처리를 수행함과 동시에 가성소다액을 회수하여 재사용하고자 하였다. 이를 위해 서로 다른 기공크기를 갖는 막을 적용하여 투과플럭스, 부피회수율, 부유물질 및 유기물 제거율, 가성소다회수율, 파울링지수 등을 고려하여 폐수 특성에 맞는 가장 적합한 막을 선정하고, 각각의 막에 대하여 온도조건, 압력조건, 화학세정 등의 운전변수를 최적화하고자 하였다.

2. 실 험

2.1. 실험재료

본 연구에서는 머서화가공 공정 중 1차 수세조 공정에서 발생되는 폐수를 경기도 양평시의 S 섬유가공 업체로부터 공급받아 실험에 사용하였다.

1단계 공정에 사용된 세라믹 막은 튜브타입의 단일채널 막으로 지지체는 알루미나(Al_2O_3)이고, 활성층은 지르코니아(ZrO_2) 또는 타이타니아(TiO_2)로 이루어진 복합막을 사용하였다. 이후 2단계 공정에 사용된 고분자 막은 평판타입의 막으로 지지체는 폴리설폰(PS)이고, 활성층은 폴리아마이드(PA)로 이루어진 복합막을 사용하였다. 막의 자세한 제원은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Characteristics of the membranes

Item	Ceramic membrane (Pall Co., USA)			Polymer membrane (Osmonics Inc., USA)		
	MF	MF	UF	UF	NF	RO
Active layer	Zirconia (ZrO_2)		Titania (TiO_2)	Polyamide (PA)		
Support layer	α-Alumina (Al_2O_3)			Polysulphone (PS)		
Module type	Tubular			Plate		
pH range	1～14			2～12		
Pressure	1～4 bar			1～40 bar		
Temperature	1～100℃			1～50℃		
Filtration area	0.01 m^2			0.0136 m^2		
SDI	-			< 5		< 3
Pore size	0.5 μm	0.1 μm	0.05 μm	1,000 Da	200 Da	< 100 Da

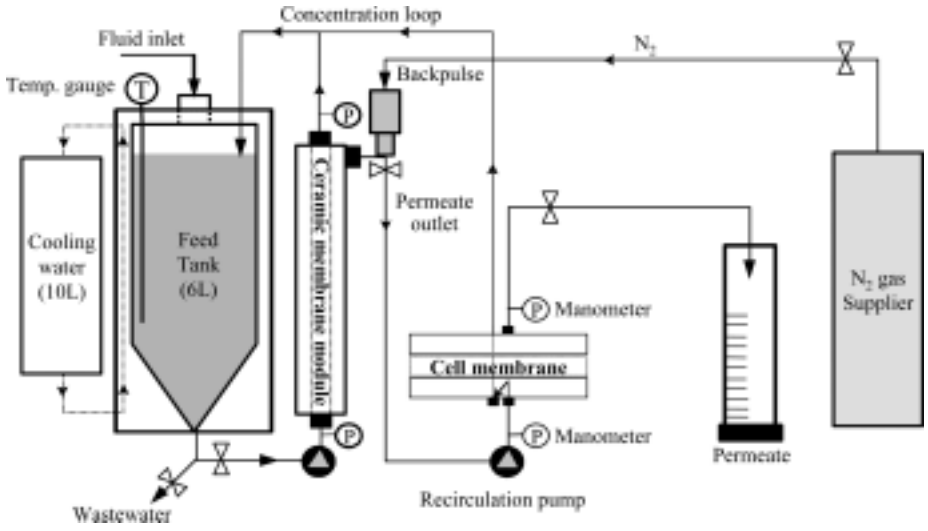


Fig. 1. Schematic flow diagram of the experimental system.

2.2. 막분리 시스템

본 연구에 사용된 장치구성도를 Fig. 1에 나타내었다. 처리흐름은 최초 머서화폐수가 담긴 6 L의 공급탱크에서 펌프에 의해 일정 압력과 유속으로 막 모듈에 머서화폐수를 공급하여, 선택성을 갖는 세라믹 막에 의해 투과수와 배제수가 분리되게 하였다. 이후 투과수는 다시 고분자 막에 의해 여과되며, 배제수는 모두 공급탱크로 순환하도록 설계하였다.

세라믹 막과 고분자 막은 정압운전, 교차흐름방식(cross flow filtration)을 적용하였고, 운전온도는 모두 30°C로 하였다. 세라믹 막의 운전압력은 1～3 bar, 고분자 막의 운전압력은 5～40 bar 사이의 압력을 사용하였다.

2.3. 분석장치 및 방법

색도 분석은 UV/Vis spectrophotometer (UNVIKON XS, BIO-TEK Ins., Italy)를 사용하여 최대파장(λ_{max})을 측정하고, 상대적인 흡광도 값으로 색도 제거율을 나타내었다. 탁도 분석은 0.3 NTU 범위까지 측정 가능한 Turbidity meter (model AQ2010, Orion Co., USA)를 사용하였다. 유기물 분석을 위한 COD값은 standard methods에 따라 COD reactor (model 45600, HACH Co., USA)내에 시료들을 반응시킨 후 colorimetric 방법을 이용하여 분석하였다. 또한, 총유기탄소 및 분획분자량 측정에는 TOC analyzer (Multi N/C 3000, Analytikjena, Germany)를 사용하였다. 머서화폐수 및 투과수의 NaOH 농도의 측정은 Na^+이온전극(4 star, Orion Co., USA)을 사용하였다. 점도의 경우 Viscometer (DV-II$^+$, Brookfield Co., USA)를 사용하였고, 0.151～3,065 cP까지 측정 가능한 Cone spindle (CPE-40)을 사용하였다. 이온농도를 간접적으로 측정하기 위한 전기전도도 측정은 Conductivity meter (Multi 340i, WTW Inc., Germany)를 이용하였으며, 온도 및 pH값은 Digital pH-meter (model 420A, Orion Co., USA)를 사용하였다.

3. 연구결과 및 고찰

3.1. 머서화폐수의 수질 및 분리막 선정

머서화가공 중 1차 수세과정에서 발생되는 폐수를 재활용하기 위해 농도 및 수질을 분석하였다(Table 2). 폐수의 특성으로는 가성소다액 농도가 약 4.6%로 나타나 담금조에서 발생되는 15～20%의 농도에 비해 낮은 값을 보였다. 이는 면섬유가 약 1～5분 가량의 담금 과정을 거치면서 함유된 가성소다액이 수세과정을 거치면서 희석되기 때문이다. 머서화폐수의 수온은 수세공정에서 사용되는 온수 및 열수의 영향으로 약 40～45°C의 비교적 높은 온도를 유지하였다. pH는 가성소다액 첨가의 영향으로 약 13 이상을 나타내었고, 전기전도도 역시 가성소다액의 영향으로 높은 값을 나타내었다.

화학적산소요구량(COD)은 1,180 mg/L, 총유기탄소(TOC)는 620 mg/L로 비교적 높은 유기물 부하를 나타냈는데 이는 전 단계인 호발, 정련 과정에서 첨가된 비누의 유지성분(탄화수소)이 영향을 미친 것으로 판단된다. 그러나 부유고형물(SS) 및 탁도는 각각 140 mg/L, 30 NTU 나타나 일반적인 산업폐수에 비해 부유고형물, 탁도 등은 상대적으로 낮게 나타났다. 이는 직물에 부착되어 있던 다양한 종류의 호제 및 각종 오염물이 정련공정에서 상당부분 제거가 되고 수세공정에서 물에 의해 희석되기 때문이다.

Table 2. The concentration of NaOH and quality of water collected from mercerizing process

TCOD (mg/L)	SCOD (mg/L)	TOC (mg/L)	SS (mg/L)	pH	Turbidity (NTU)	NaOH (w/w %)	Conductivity (mS/cm)
1,180	998	620	140	13<	30	4.6	184

수질분석 결과로 볼 때, 고농도의 알칼리폐수이면서 수온과 pH가 높고, 부유고형물이 존재함으로 1단계 처리공정에서는 세라믹 막을 채택하였다. 왜냐하면, 세라믹 막은 고온에서도 분리공정에 제한을 받지 않는 열적 안정성과 강염기에 장시간 노출시켜도 막이 부식되지 않는 화학적 내구성[5]으로 인해 투과플럭스 및 화학세정 향상에 도움이 되며, 다음 공정의 오염부하를 저감시킬 목적으로 사용하였다. 2단계 공정에서는 세라믹 막에 비해 제조가 쉽고 가격이 저렴하면서도 선택도가 높은 고분자 막을 적용함으로써 가성소다 액의 회수가 가능하도록 공정을 구성하였다.

3.2. 막의 투과플럭스

투과플럭스는 막 성능을 테스트하거나 처리용량 결정 및 공정을 설계하는데 있어 중요하게 고려되어야 할 인자로 본 연구에서는 기공크기가 서로 다른 세라믹 막과 고분자 막의 투과플럭스를 통해 각각의 생산수량을 알아보고자 하였다.

Fig. 2(a)는 운전압력 및 기공크기가 서로 다른 막을 적용하였을 경우 순수 및 머서화폐수의 투과플럭스 변화를 비교한 것으로 막에 작용하는 운전압력 및 기공크기가 커질수록 투과플럭스는 비례적으로 증가하였다. 이는 MF/UF 막에 일반적으로 적용되는 체거름기작(sieve mechanism)에 기초한 여과저항(resistance in series)모델에 따르면, 투과플럭스는 막간의 압력차(TMP)에 비례하고 총 저항(막저항, 막오염층, 표면케이크층 등)의 합과 용액점도에 곱에 반비례한다고 알려진 결과와 일치하였다. 즉, 운전압력이 증가할수록 구동압력이(driving force) 향상되기 때문에 투과플럭스는 비례적으로 증가하게 된다.[6]

세라믹 막의 측정결과에서는 0.5, 0.1, 0.05 μm막에 의한 순수의 평균 투과플럭스는 각각 625.4, 325.9, 104.9 L/m^2・hr로 기공이 가장 큰 0.5 μm막이 0.1, 0.05 μm의 막보다 각각 3.1배 및 6.0배 높은 생산수량을 보였다. 반면, 폐수의 평균 투과플럭스는 각각 347.0, 143.6, 41.6 L/m^2・hr로 0.5 μm막이 0.1, 0.05 μm의 막보다 약 3.4배와 8.3배 높은 생산수량을 보였다. 또한, 0.5, 0.1, 0.05 μm막에 대한 각각의 순수와 폐수의 평균 투과플럭스를 비교해 보면 순수

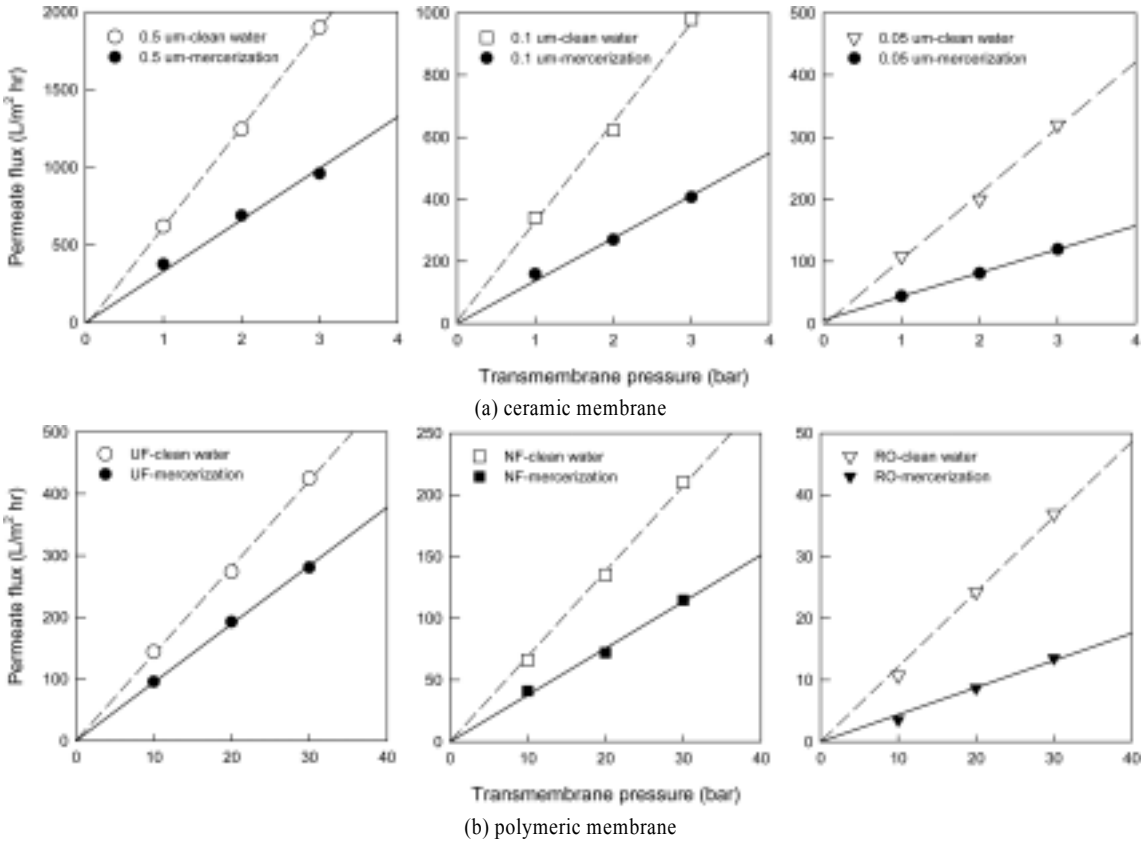


Fig. 2. Dependence of the permeate fluxes of pure water and caustic wastewater on TMP of (a) ceramic membrane(temperature 30℃, velocity 4.4 m/s, initial volume 6.0 L) and (b) polymer membrane(temperature 30℃, velocity 1.6 m/s, initial volume 5.4 L).

가 폐수보다 각각 1.80배, 2.27배 및 2.52배 높은 투과플럭스의 차이를 보였다. 이처럼 같은 운전조건하에서 기공 크기 및 분리대상 물질에 따라 투과플럭스가 큰 차이를 보였는데, 이는 막 표면에 발생되는 여러 인자의 여과저항 때문이다. 머서화폐수는 폐수 내에 존재하는 오염물들로 인해 막 저항, 막 오염층 저항 그리고 표면 케이크 층 저항 등으로 인해 투과플럭스가 점진적으로 감소하지만, 순수는 막의 저항 이외에는 다른 여과저항이 발생되지 않기 때문에 폐수에 비해 높은 투과플럭스를 나타내게 된다.

Fig. 2(b)는 세락믹 막(0.05 μm)에 의해 전처리된 투과수를 분획분자량(MWCO)이 서로 다른 UF, NF, RO막에 적용하였을 경우 순수 및 머서화폐수의 투과플럭스 변화를 비교한 것이다. 세라믹 막에서와 같이 운전압력이 증가할수록 투과플럭스는 비례적으로 증가하였다. UF, NF, RO막에 의한 순수 투과플럭스는 20 bar의 압력조건에서 각각 273.5, 135.2, 24.3 L/m^2 · hr로 분획분자량이 가장 큰 UF막에 NF, RO막보다 각각 2.0, 11.3배 높은 생산수량을 보였고, 폐수의 평균 투과플럭스는 각각 192.6, 72.1, 8.7 L/m^2 · hr로 UF막이 NF, RO막보다 2.67배 및 22.1배 높은 생산수량을 보였다. 또한, 각각의 순수와 폐수의 평균 투과플럭스를 비교해 보면 순수가 폐수보다 각각 1.42배 1.88배 및 2.79배 높은 차이를 보였다. 이처럼 같은 운전조건하에서 기공 크기 및 분리대상 물질에 따라 생산수량은 큰 차이를 보였으며, 분획분자량이 낮을수록 순수와 폐수의 투과플럭스 차이는 더욱 크게 나타났다. 이는 기공이 존재하지 않는 비다공성 막(nonporous membrane)의 경우 막 운전시 농도차이에 의한 농도분극이나 막 표면에서의 삼투압이 커지기 때문에 분획분자량이 낮을수록 투과플럭스는 적어지게 된다.

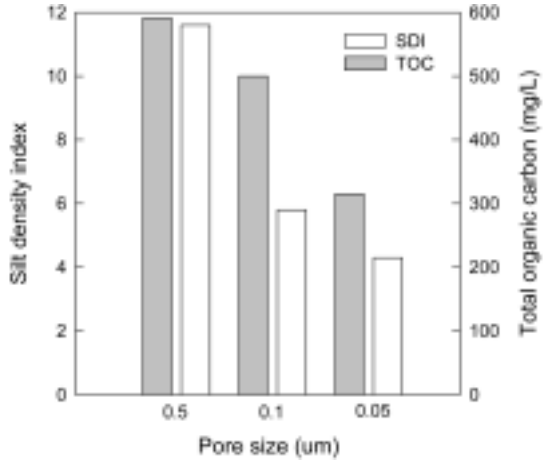
3.3. 세라믹 막의 선택도

막분리 공정은 수질의 높은 신뢰도, 부지면적 및 약품사용량의 감소, 환경친화적 공정이라는 장점을 가지고 있지만 막오염 발생으로 인한 투과플럭스 감소, 생산수량 및 수질저하, 막 수명 감소, 세정 및 유지비용 증가 등으로 경제적 기술로 인정받는데 큰 장애물로 작용하고 있다. 그러므로 근본적인 막의 오염을 최소화기 위해서는 전처리 공정 도입유무의 필요성이 선행되어야 하며, 특히 NF, RO막 공정과 연계된 복합공정의 경우, 처리대상 물질의 특성 및 전처리 막에서의 생산수량이나 선택도를 파악하여 막을 선정하는 것이 바람직하다.

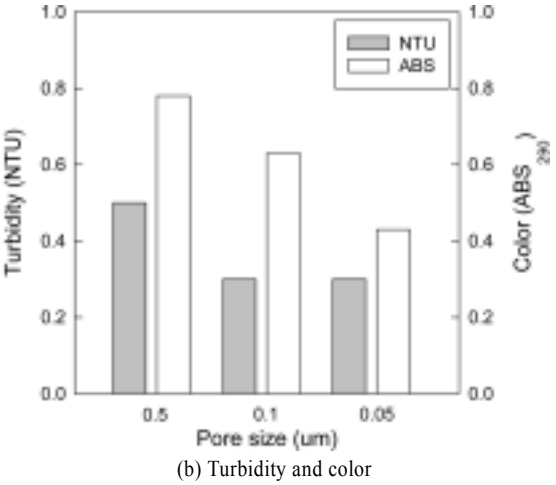
Fig. 3에서는 1단계 공정에서의 가장 효과적인 막을 선정하기 위해 기공 크기가 서로 다른 세라믹 막을 대상으로 TOC, 탁도, 색도 등의 분리효율과 파울링지수의 측정결과를 나타내었다. 0.1, 0.5, 0.05 μm막에 의해 여과된 투과수질의 분석 결과, 각각의 TOC 제거 효율은 초기 값인

620 mg/L에 비해 4.7%, 19.4%, 49.0%로 나타났다. 0.5 μm 막의 경우, TOC 제거율에는 큰 효과가 없는 것으로 나타났는데, 이는 섬유가공공정의 특성상 용해성 유기물질이 많이 포함되어 있기 때문에 입자성 물질을 제거할 수 있는 수준의 막으로는 제거효과가 미비하였고, 0.1 μm 막 역시 만족스러운 제거율을 나타내지 못하였다. 그러나 부유물질성 물질과 관련이 있는 탁도의 경우 초기 값인 30 NTU에 비해 0.5 μm의 막이 98.3%, 0.1과 0.05 μm의 막이 99.0% 이상의 값을 나타내어 모든 막이 탁도 제거에 효과적인 것으로 나타났다. 흡광도에 의한 색도제거율의 경우 0.5 μm의 막이 54.1%, 0.1 μm의 막이 62.9%, 0.05 μm의 막이 74.7%로 나타났다. 그러나 초기의 색도 값이 비교적 낮은 수준이기 때문에 흡광도 값에 의한 제거율의 의미는 크지 않다.

막오염 정도를 결정하는 막오염지수(SDI)의 측정은 0.5, 0.1, 0.05 μm의 막으로 ASTM D4189-95에 제시된 방법으로 수행한 결과 각각 11.6, 5.8, 4.2로 나타났다. 일반적인 NF/RO막 공정에 유입되는 공급수의 SDI 값은 RO의 경우 0～2범위, NF의 경우 0～3범위로 알려져 있으나,[7] 이러한 값은 막의 재질과 모듈의 형태에 따라 달라질 수 있는데 실제 막제조회사에서는 나권형 모듈과 중공사형 모듈의 경우 3～5범위에서 막오염지수 값을 테스트 기준으로 삼고 있고, 무기막 자체의 상용화된 기술수준을 가만할 때 3 이하의 SDI 값을 만족시키기에는 어려움이 있는 실정이다.



(a) SDI and TOC



(b) Turbidity and color

Fig. 3. Changes of SDI, TOC, turbidity and color by ceramic membrane filtration of different pore size (temperature 30℃, velocity 4.4 m/s, initial volume 6 L, TMP 2 bar).

본 연구에서는 막의 분리효율 및 SDI 값에 기준을 두고 TOC 제거율이 49.0%, 탁도 제거율이 99.0%, 색도제거율이 74.4%, SDI 값이 4.2인 UF 세라믹 막을 전처리 막으로 선정하였다.

3.4. 세라믹 막의 화학세정

막 오염은 시스템의 분리 성능 및 운전비용에 영향을 미치기 때문에 파울링을 최소할 수 있는 대안이 필요하다. 이러한 방법 중에는 전처리 공정 도입을 통한 오염부하 감소, 운전조건의 최적화 그리고 적절한 세정주기 등을 들 수 있다.

세정의 방법으로는 물리적 세정과 화학적 세정이 있다. 세정은 막 오염을 방지하거나 저감시키기 위한 대안으로 아주 효과적이지만 막의 사용시간이 증가할수록 투과플럭스나 분리효율은 점진적으로 감소하기 때문에 완전한 제어가 어렵다. 그럼에도 불구하고 세정이 필요한 이유는 막의 사용수명을 연장시키기는 있어 가장 효과적인 대안이기 때문이다.

본 연구에서는 파울링을 감소키고, 막의 사용주기를 연장시키기 위한 방안으로 0.05 μm의 세라믹 막에 대해 물리적 세정과 화학적 세정을 시도하였다. 물리적 세정은 막의 초기 투과플럭스 값과 비교하여 15% 감소한 시점에서 6 bar의 압력으로 역세척(N_2 gas+water)을 시도하였으나 투과플럭스의 회복율은 미비한 수준이였다. 이는 0.05 μm의 세라믹 막이 입자성 물질을 제거할 수 있는 막보다 파울링 저항과 막자체의 저항이 크고, 폐수내의 오염물이 대부분 용해성 물질로 플럭스 감소가 급격히 일어나지 않기 때문에 역세척 의한 효과는 크지 않았다.[8] 그러므로 본 연구에 사용된 막으로 물리적 역세척을 할 경우 효과적인 세정방법이 아님을 확인할 수 있었다.

화학세정에서는 폐수가 알칼리이고, 정련공정에서 사용되는 탄산나트륨이 파울링에 영향을 줄 수 있다는 가정 하에 옥살산(oxalic acid), 인산(phosphoric acid), 구연산(citric acid) 등 3종의 산세정제를 사용하였다. 그 결과 각각의 세정제에 따른 플럭스회복율을 차이는 미비하였으나, 상대적으로 구연산이 가장 좋은 효율을 나타났다(Table 3). Fig. 4는 운전시간에 따른 투과플럭스가 저하되는 360분 시점에서 구연산 3%(w/w)로 30분 동안 온라인 세정을 한 후, 투과플럭스 회복율을 3차례 관찰하였다. 그 결과 1차, 2차, 3차 세정 후 분리효율의 초기 회복은 높았으나 세정회수에 따라 평균 투과플럭스는 점진적으로 감소하는 현상을 보였다. 3차례의 세정을 실시한 막의 투과플럭스는 최초 막분리에 비해 약 13.3% 정도 감소하였고, 유기물제거나 색도제거에 있어서도 효율이 저하됨을 알 수 있었다.

Table 3. Cleaning results of several cleaning agents

Cleaning agent	Water flux before cleanig	water flux after cleaning
Oxalic acid (3%)	89.3 L/m^2 · hr	107 L/m^2 · hr
Phosphoric acid (3%)	82.5 L/m^2 · hr	105 L/m^2 · hr
Citric acid (3%)	89.5 L/m^2 · hr	110 L/m^2 · hr

Transmembrane pressure 1 bar, crossflow velocity 4.4 m/s, temperature 30℃, pore size 0.05 μm, chemical cleaning 0.5 hr.

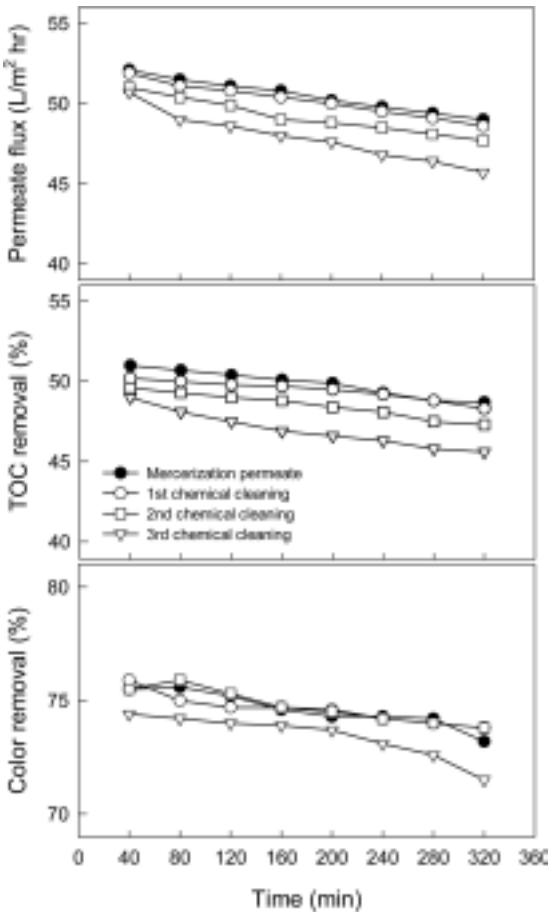


Fig. 4. Permeate flux after chemical cleaning (3% oxalic acid, temperature 40℃, crossflow velocity 4.4 m/s, volume 2 L).

3.5. 고분자의 막의 선택도

세라믹 막으로 전처리된 머서화폐수를 각각의 UF, NF, RO막에 적용하였을 때 막의 선택도에 따른 가성소다액 회수율을 Fig. 5에 나타내었다. 그 결과 95%의 부피회수율일 때 가성소다 회수율은 UF막과 NF막의 경우 90% 이상이였으며, RO막의 경우 30% 정도의 회수율을 보였다. 이는 UF막(1000 Da)과 NF막(<200 Da)이 1가의 이온인 Na^+, OH^- 이온을 배제시키지 못함으로써 투과수로 회수되는 가성소다용액의 회수율이 높은 반면, RO막은 1가의 이온을 상당부분 배제시키기 때문에 회수하고자 하는 원료물질인 가성소다용액의 회수율이 상대적으로 낮았다. 그러므로 RO막의 경우 전처리된 폐수에서의 가성소다액을 회수하기에는 적합하지 않았다. 또한, NF막과 UF막의 경우 가성소

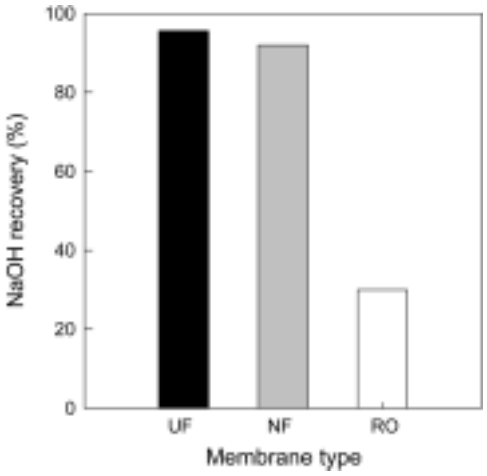


Fig. 5. Caustic recovery according to different membrane type (temperature 30℃, velocity 1.6 m/s, initial volume 5.4 L, operating pressure 10 bar).

다용액의 회수율은 높지만 TOC 제거효율에서는 차이를 보였는데, 세라믹 막에 의해 전처리된 머서화폐수 용액을 UF막에 의해 여과했을 경우 TOC 제거율은 10.2%였으나 NF막에 의해 여과했을 경우 TOC 제거율은 57.1%로 NF막에 의한 TOC 제거율이 높았다. 왜냐하면, UF막의 경우 이온성 물질 이외에 저분자 유기물질을 충분히 배제시키지 못하고 투과수로 나오기 때문이며, NF막은 다가의 이온성 물질 및 저분자 유기물을 충분히 배제시키고 1가의 이온은 투과수로 배출되기 때문에 유기물 제거율은 높고, 가성소다용액의 회수율이 높음을 확인할 수 있었다. 이러한 이유로 2단계 공정으로 NF막을 채택하였다.

3.6. 복합 막 공정

최적 운전조건에서의 복합 막에 의한 투과수를 분석하기 위하여 1단계 및 2단계 공정으로 채택된 세라믹 UF막과 고분자 NF막의 복합 막분리 공정에서의 단계별 처리 효율을 Table 4에 나타내었다. 세라믹 UF막 공정에서의 TOC 제거율은 약 49.2%였으며, 탁도는 99.0%, 부유물질은 100%의 제거효과를 보였고, 복합공정에 의하여 78.2% 이상의 TOC가 제거되었다. 폐수중의 이온성분을 나타내는 전기전도도 값은 각 공정에 가성소다 회수율 값과 유사한 변화

Table 4. Removal efficiencies of unit process(UF) and combined process(NF) at optimum conditions

Item	Caustic wastewater	UF permeate waster	NF permeate water
NaOH	4.6 (w/w) %	4.5 (w/w) %	4.2 (w/w) %
Conductivity	184 mS/cm	175 mS/cm	165 mS/cm
Absorbance (λ_{max290})	1.7	0.43	0.21
TSS	140 mg/L	0 mg/L	0 mg/L
TOC	620 mg/L	315 mg/L	135 mg/L
Tubidity	30.0 NTU	0.3 NTU	0.0 NTU

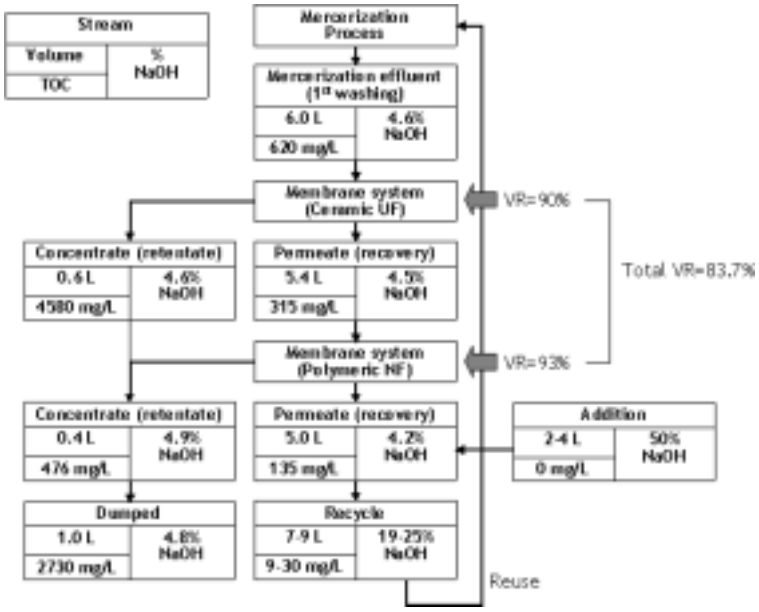


Fig. 6. Mass balances for sodium hydroxide recovery and recycling by combined membrane precess.

경향을 보였다. 전체공정에 의한 가성소다 회수율은 부피 회수율 83.7%일 때, 약 4.2% 농도의 가성소다용액을 91.3% 까지 회수할 수 있었다.

Fig. 6은 가성소다의 물질수지식을 나타낸 것으로 가성소다의 농도가 4.6%인 머서화폐수를 복합 막분리 공정을 통해 회수할 경우 약 4.2%(회수율 91.3%)의 가성소다액을 얻을 수 있었다. 이러한 가성소다액의 농도는 머서화공정의 패딩조에 사용되는 가성소다액의 약 4.5～6.0배 정도로 희석된 농도이다. 이를 패딩조에 재이용하기 위해서는 일정 수준의 농도로 농축하거나 고농도의 가성소다액과 혼합하여 사용이 가능하다. 전자의 경우는 진공증발 농축기를 사용하는 방법으로 회수된 가성소다액을 패딩조의 가성소다 농도인 19～25%로 맞추어 재사용할 수 있으나, 초기의 설치비 부담과 에너지비용 및 운영비용이 많이 드는 단점을 지니고 있다. 후자의 경우는 머서화공정에서 주로 사용되고 있는 50%의 가성소다액과 혼합하여 패딩액에 맞는 농도로 조절하여 사용하는 방법이 가능하다. 본 연구결과를 토대로 복합 막분리 공정에 의해 양질의 가성소다액 회수가 가능함으로, 현장에서 일반적으로 사용되는 50%의 가성소다액과 혼합하여 가공원단에 따라 적당농도(19～25%)로 조절하여 머서화공정의 패딩조에 재사용이 가능하다.

이렇게 회수된 가성소다액은 희석을 통해 공정 내에 호발(0.7%), 정련(3.0%), 표백(1.0%) 공정의 약품으로도 사용될 수 있으므로 공정 내 회수된 가성소다액을 모두 재이용 할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 머서화공정의 알칼리폐수를 대상으로 막의 투과플럭스 및 오염물 제거율을 통해 전처리에 효과적인 세라믹 막과 가성소다액 회수에 적합한 고분자 막을 선정하여 복합 분리막 공정을 구성하고자 하였다. 이에 다른 실험결과들을 요약하면 아래와 같다.

1) 수질분석 결과를 통한 머서화 폐수특징은 낮은 부유물질과 탁도를 가지고 있어 여과공정을 통해 쉽게 제거가 가능하지만 pH와 수온이 높아 일반 막보다는 세라믹 막을 선정하였다.

2) 1단계 세라믹 막의 선정은 막의 SDI측정 결과와 TOC 및 탁도 제거에 효과적이면서, 다음 공정의 오염부하를 줄어줄 수 있는 0.05 μm의 세라믹 막이 가장 적합한 것으로 확인되었다.

3) 세라믹 막의 세정은 물리적 역세척 보다는 화학세정이 더 효과적이였으며, 3종의 산세정 약품 중에서는 구연산이 가장 효과적임을 알 수 있었다.

4) 가성소다액의 회수를 목적으로한 2단계 고분자 막의 선정은 95%의 부피회수율을 기준으로 투과플럭스는 높지만 TOC제거율이 낮은 UF막과 유기물 제거율은 높지만 가성소다 회수율이 낮은 RO막보다는 가성소다 회수율이 93% 이상이면서 TOC제거율이 높은 NF막이 가성소다액의 회수가 가장 적합하였다.

5) 복합막 구성을 통한 부피회수율은 83.7%로 나타났으며, 투과수의 가성소다액의 농도는 4.2%로 나타났다. 또한, 입자성 물질은 모두 제거할 수 있었고 TOC제거율도 초기값에 비해 약 78.2% 저감할 수 있었다.

이러한 결과를 토대로 회수된 가성소다액은 호발, 정련, 표백공정에 사용되거나 기존의 50% 가성소다용액과 혼합하여 머서화공정도 사용될 수 있으며, 이를 통해 환경적 문제를 해결하고, 경제적 효과를 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

향후 연구에서는 본 연구의 결과를 토대로 공정을 스케일 업하여 실제 회수가능성 여부를 재확인할 예정이며, 더불어 경재성 평가도 수행할 예정이다.

사 사

본 연구는 과학기술부에서 지원한 국가지정연구실사업의 결과이며, 이의 재정적 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Allegre, C., Moulin, P., Maisseu, M., and Charbit, F., "Treatment and reuse of reactive dyeing effluents," *J. Membr. Sci.*, **269**, 12～34(2006).
2. Gaeta, S. N. and Fedele, U., "Recovery of water and auxiliary chemicals from effluents of textile dye houses," *Desalination*, **83**, 183～194(1991).
3. Son, E. J. and Kim, J. W., "Pilot scale demonstration of caustic soda recovery from textile mercerization wastewater using nanofiltration membrane," *J. Korean Fiber Soc.*, **36**(3), 242～250(1999).
4. Song, K. H., Yang, J. S., and Hong, Y. K., "A study on the change of physical properties of mercerized cotton treated with alkalies," *J. Korean Fiber Soc.*, **35**(2), 105～110(1998).
5. Weber, R., Chmiel, H., and Mavrov, V., "Characteristics and application of new ceramic nanofiltration membrane," *Desalination*, **157**, 113～125(2003).
6. Kim, T. H., Park, C., and Kim, S., "Water recycling from desalination and purification process of reactive dye manufacturing industry by combined membrane filtration," *J. Clean. Prod.*, **13**, 779～786(2005).
7. Letterman, R. D., Water quality and treatment, 5th ed., McGraw-Hill, New York, pp. 11.45(1999).
8. Zhao, Y., Zhong, J., Li, H., Xu, N., and Shi, J., "Fouling and regeneration of ceramic microfiltration membranes in processing acid wastewater containing fine TiO_2 particles," *J. Membr. Sci.*, **208**, 331～341(2002).