

MF-UF 분리막 복합공정에 의한 염색가공 폐수처리

양정목, 박철환, 이병환[†], 김상용*

한국생산기술연구원 청정공정팀
330-825 충청남도 천안시 입장면 홍천리 35-3

[†]계명대학교 화학시스템공학과
704-701 대구광역시 달서구 신당동 1000

(2006년 5월 29일 접수; 2006년 8월 8일 채택)

Textile Wastewater Treatment by MF-UF Combined Membrane Filtration

Jeongmok Yang · Chulhwan Park · Byunghwan Lee[†] · Sangyong Kim*

Green Engineering Team, Korea Institute of Industrial Technology (KITECH), 35-3
Hongchon-ri, Ipjang-myun, Chonan 330-825, Korea

[†]Department of Chemical System Engineering, Keimyung University, 1000 Sindang-dong,
Dalseo-gu, Daegu 704-701, Korea

(Received for review May 29, 2006; Revision accepted August 8, 2006)

요 약

염색폐수 처리를 위해 세라믹 정밀여과막 (MF)과 고분자 한외여과막 (UF)의 복합공정을 적용, 색도 및 유기물 (TOC) 제거율을 통해 공정을 최적화하고, 염색폐수의 분리효율을 조사하였다. 막 회복을 통한 운전 효율향상을 위해 역세척과 화학세정을 수행한 결과, 역세척에 의한 정밀여과막은 2분 주기로 1초 동안 역세척하였을 때 투과수량이 10.3% 증가하였고, 한외여과막은 0.1% 수산화나트륨 용액으로 화학세정하였을 때 97%의 회복률을 나타내었다. 이때, 유기물, 색도, 부유물질(SS)의 제거율은 각각 84.6%, 97.4% 및 100%를 나타내었다. 본 복합공정의 적용은 염색폐수의 색도와 유기물 제거에 효과적임을 확인할 수 있었다.

주제어 : 세라믹 정밀여과막, 한외여과막, 복합공정, 염색폐수

Abstract—Combined membrane process of ceramic microfiltration (MF) and polymer ultrafiltration (UF) was optimized for the removal of color and total organic carbon (TOC) from textile wastewater. Membrane regeneration was performed for the efficient operation by backflushing and chemical cleaning. Flux of 10.3% increased by the pulse backflushing of 1 second every 2 minutes in ceramic microfiltration. Membrane regeneration of 97% was obtained by chemical cleaning with 0.1% sodium hydroxide in polymer ultrafiltration. The removal efficiency of TOC, color and SS (suspended solid) were 84.6%, 97.4% and 100%, respectively. The combined process was found to be suitable for the removal of color and residual organics from textile wastewater.

Key Words : ceramic microfiltration, ultrafiltration, combined process, textile wastewater.

1. 서 론

일반적으로 염색가공 공정에서 배출되는 폐수는 조업시간, 생

산량, 직물의 종류와 공정에 따라 그 성상이 다르며, 다량의 난분해성 물질을 포함하고 있다(Kim et al.[1]). 특히, 부유물질이나 미염착 염료로 인한 폐수의 색도는 가시적 심리적 영향이 강

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail : sykim@kitech.re.kr

하며, 자연생태계로 방류될 경우 확산성이 높고, 일광을 흡수하여 광합성 생물의 생육을 방해하므로 자연 생태계 순환을 저해하는 심각한 환경오염원 중의 하나로 보고되고 있다. 현재 일반적인 염색폐수의 처리는 물리화학적 또는 생물학적 방법에 의해 처리되고 있으며, 색도를 제거하기 위해 흡착제(활성탄, 이온교환수지, 실리카겔 등)나 산화제(염소, 과산화수소, 오존, 표백제 등)에 의한 처리기술이 적용되고 있다(Kim et al.[2]). 그러나 이러한 방법은 막 공정에 비해 폐수수질의 변동(pH, 온도, 염료종류, 화학약품 등)에 따른 대응성이 취약하고, 운전기술이 복잡한 단점을 지니고 있다.

현재 분리막 공정은 약품의 사용량이 적고 슬러지 발생량을 최소화할 수 있을 뿐만 아니라 집적화 및 자동화가 쉽다는 장점 때문에 다양한 공정에 적용되고 있다. 본 실험에 사용된 세라믹막은 기존에 많이 사용되고 있는 고분자막에 비해 열적, 화학적 내구성이 뛰어나 높은 온도, pH, 압력 그리고 잦은 세정을 요하는 공정에 유용하게 적용될 수 있다(Ralph et al.[3]). 또한, 튜브형(tubular) 막은 난류의 성격이 크고 세척이 간단하므로 막 오염에 대한 부담을 줄일 수 있다. 고분자막은 세라믹막에 비해 제조가 쉽고 가격이 저렴하다는 장점이 있으며, 평막일 경우 생산수량은 적으나 막 오염에 쉽게 대처할 수 있는 장점을 가지고 있다.

본 연구에서는 전처리 공정으로 많이 이용되고 있는 응집처리 공정을 세라믹 정밀여과막 공정으로 대체하여 화학제의 사용량을 감소시키고, 주기적인 역세척(backflushing)을 통하여 적절히 파울링을 제어함과 동시에 투과수량을 향상시키고자 하였다. 후단공정으로 채택되는 생물학적 처리나 산화반응을 통한 기존의 처리방식 대신 고분자 환외여과막 공정을 적용하여 고농도 난분해성 폐수처리에 있어 막 복합공정의 분리효율 측정을 통하여 본 공정의 적용가능성을 확인하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 염색폐수 및 분리막

분리막 공정에 있어서 처리대상 물질인 폐수의 성상은 분리효율 및 특성에 영향을 미치는 중요한 인자이다. 본 연구에서는 여러 염색업체에서 배출되는 폐수를 일괄 처리하고 있는 B공단의 혼합 염색폐수를 대상으로 하였다.

합공정에 적용된 막으로는 세라믹막과 고분자막이며, 이들 막의 제원 및 특성은 Table 1에 나타내었다.

2.2 실험장치 및 방법

실험에 사용된 장치구성도를 Figure 1에 나타내었다. 처리흐름은 최초 염색폐수 용액이 담긴 공급탱크(3 L)에서 펌프에 의해 일정한 압력과 유속으로 막모듈에 염료용액을 공급하면, 선택성을 갖는 세라믹막에 의해 투과수와 배제수가 분리된다. 이후 투과수는 다시 고분자막에 의해 여과되며, 배제수는 모두 공급탱크로 순환하도록 하였다. 운전방식으로 세라믹막은 정압운전, 교차흐름방식(cross flow filtration)을 적용하였고, 운전온도는 실제 염색폐수 온도에 가까운 40℃, 운전압력은 1 bar로 유

Table 1. Characteristics of the membranes used in this study

Item	MF ceramic membrane (Pall Co., USA)	UF polymer membrane (Osmonics, USA)
Top layer	Zirconia (TiO ₂)	Polyamide thin film
Sub structure	α-Alumina (Al ₂ O ₃)	
Module type	Tubular	Plate
pH range	1-14	2-12
Typical pressure	1-3 bar	5-35 bar
Max. temperature	100℃	50℃
Filtration area	0.005 m ²	0.0136 m ²
Pore size/MWCO	0.05 μm	2,000 Da

지하였다. 고분자막은 정압운전, 전량여과방식(dead end filtration)을 적용하였고, 운전온도는 상온에 가까운 25℃, 운전압력은 5 bar로 유지하였다. 세라믹막의 물리적 세정은 4 bar의 압력으로 역세척(N₂+water 이용)하였으며, 고분자막의 화학세정은 0.1%와 0.2%의 가성소다를 이용하여 30분간 온라인 세정을 실시하였다.

2.3 분석방법

분리막 공정의 처리 성능은 처리수량(productivity)과 처리수질(selectivity)로 평가될 수 있다. 본 연구에서는 복합공정의 처리수량으로는 투과수량(permeate flux)을, 처리수질로는 색도와 유기물 저감의 관점에서 처리 효율을 평가하였다. 이에 대한 분석방법으로는 UV/Vis spectrophotometer(UNVIKON XS, BIO-TEK Ins., Italy)를 사용하여 염료용액의 최대파장(λ_{max})을 측정하고, 상대적인 흡광도(absorbance)값으로 색도 제거율을 나타내었다. 유기물의 분석은 TOC analyzer(Multi N/C 3000, Analytikjena, Germany)를 이용하여 측정하였다. 온도와 pH값의 측정은 Digital pH-meter(Model 4star, Orion Co., USA)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 염색폐수의 특성

실험에 사용된 혼합 염색폐수의 성상을 분석하여 Table 2에 나타내었다. 측정결과, pH의 경우 12.6으로 강염기를 띄었으며, 이는 대체로 염색공정 중 가성소다 수용액으로 수세하는 머서화(mercerization) 공정에 기인하는 것으로 판단된다(Son and Kim [4]). 배출되는 염색폐수의 수온은 냉각탑을 거쳤음에도 불구하고 44℃로 높게 나타났다. 이는 섬유에 염료를 염착하거나 수세할 때 모두 고온을 요하는 공정상의 특성 때문이다. 부유물의 함량은 74 mg/L로 다소 높아 전처리가 필요한 것으로 판단되었으며, 전기전도도 측정을 통해 이온성 물질의 함량을 간접적으로 예측할 수 있었다.

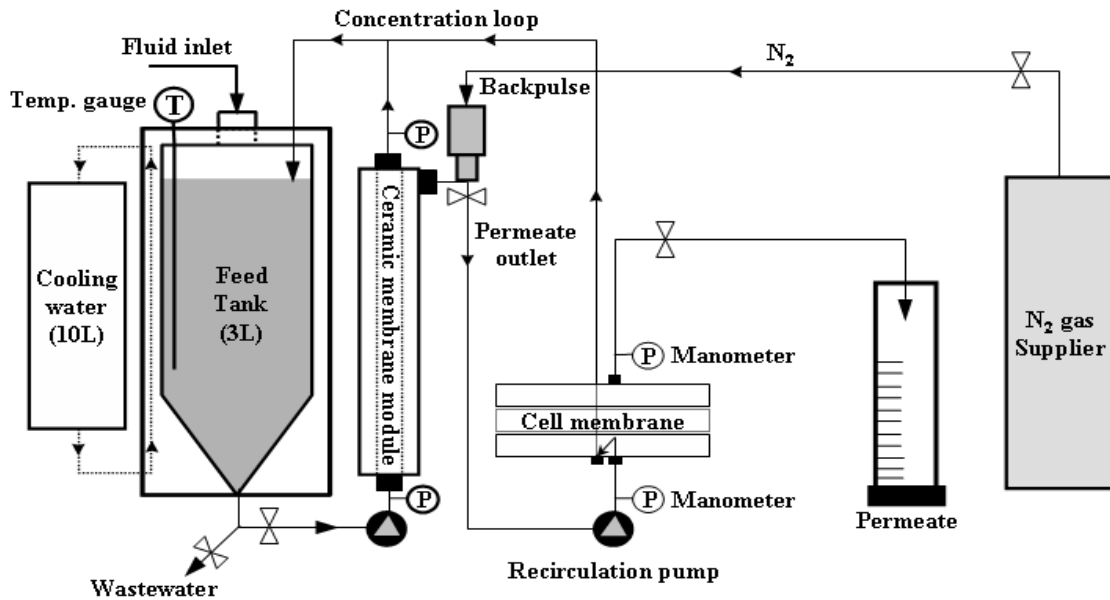


Figure 1. Schematic flow diagram of the experimental system.

Table 2. Characteristics of the dye wastewater from textile industry

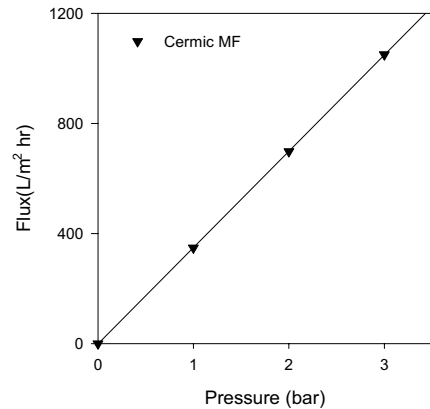
Temp. (°C)	pH	Abs ₂₉₈	TOC (mg/L)	COD _{Cr} (mg/L)	SS (mg/L)	Conductivity (mS/cm)
44	12.6	2.74	284	940	74	4.17

3.2 정밀여과 및 한외여과막의 순수투과수량

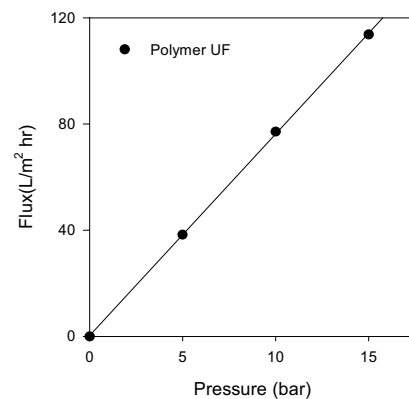
막 여과에서 순수투과수량은 생산수량의 정도를 결정하거나 제조된 막의 성능을 테스트할 때 우선적으로 고려되어야 할 중요한 인자이다. Figure 2에서는 막의 순수투과수량을 알아보기 위해 초순수를 이용하여 압력별로 2시간 동안, 25°C로 운전하였다. 그 결과, 압력이 증가할수록 투과수량이 비례적으로 증가하였고, 막 자체의 고유저항을 제외한, 막 표면에서 발생하는 경계층 저항과 막오염에 대한 저항이 없다고 가정할 때, 정밀여과막 (pore size 0.05 μm)은 1 bar의 압력에서 350 L/m²hr, 한외여과막(MWCO 2,000 Da)은 5 bar의 압력에서 38.3 L/m²hr의 평균투과수량을 나타냄으로써, 기공 크기 및 압력에 따라 투과수량에 큰 차이를 보임을 알 수 있었다.

3.3 세라믹 정밀여과막의 처리 특성

효율적인 막 운전을 위해 정밀여과막의 운전 최적화와 분리효율에 초점을 맞추어 실험을 수행하였다. Figure 3에서는 일정한 구동압력(1 bar)을 가하였을 때 시간에 따른 투과수량의 변화를 조사한 결과, 운전시간이 경과함에 따라 투과수량이 점진적으로 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 운전시간 동안 배제된 부유물질(섬유찌꺼기) 및 염색공정에서 염착되지 못하고 배출되는 불용성 염료 입자들이 막에 의해 투과되지



(a) Ceramic microfiltration



(b) Polymer ultrafiltration

Figure 2. Pure water flux according to the operating pressure.

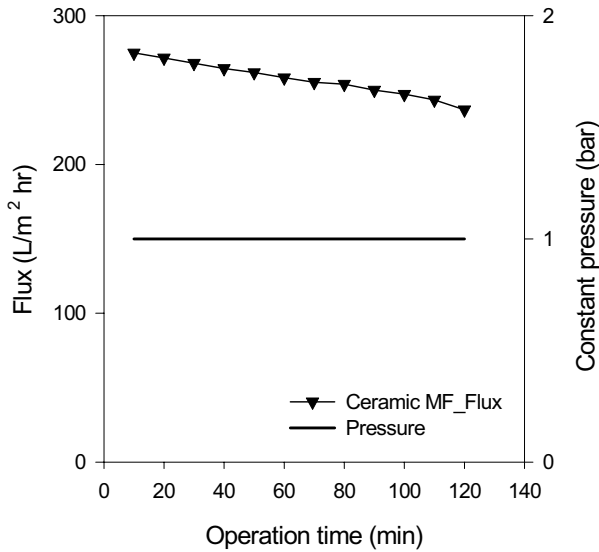


Figure 3. Permeate flux of dye wastewater by ceramic microfiltration (40°C, 1 bar).

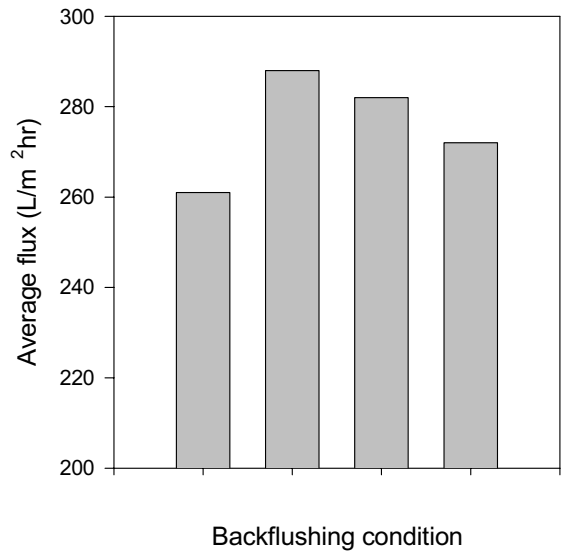


Figure 5. Average flux of dye wastewater according to backflushing condition.

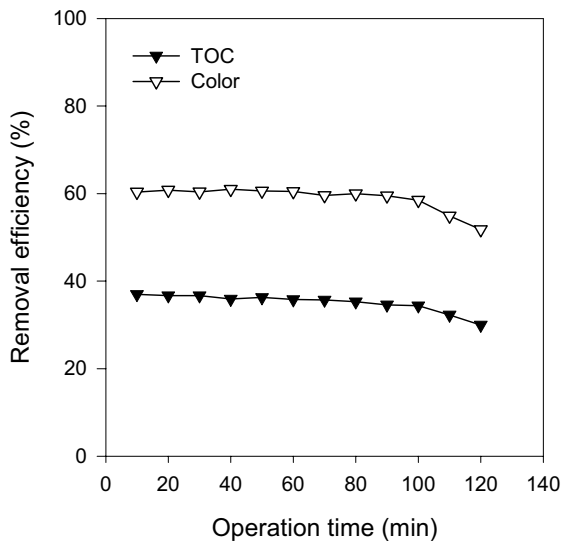


Figure 4. TOC and color removal efficiency of dye wastewater according to operation time using ceramic microfiltration (40°C, 1 bar).

못하고 배제됨으로써, 공급탱크의 농도가 증가하고, 막 표면에는 유기물이 점진적으로 쌓임으로써 막의 오염저항이 커지기 때문인 것으로 확인되었다.

유기물 및 색도제거의 경우, 투과수량이 점진적으로 감소함에도 불구하고 100 분까지는 안정된 처리수질을 유지하였다. 이러한 결과는 막 표면에 오염물질이 쌓여 파울링이 일어나기 전까지는, 저항인자들에 의해 투과수량이 점차 감소되더라도 분리효율에는 큰 영향을 미치지 않음을 보여준다. 그러나 막의 오염물질이 어느 정도 쌓여 압밀화가 일어나면 제거율에도 영향을 미치게 되며, 본 실험 결과에서도 100 분 이후에 분리효율이 저하

됨을 Figure 4를 통해 확인할 수 있었다. 100 분 동안의 평균 유기물 제거율은 약 35.8%였으며, 색도 제거율은 이보다 높은 60.2%로 비교적 높지 않은 처리 효율을 나타내었지만, 부유물질의 경우(SS) 초기 74 mg/L에서 전처리 후 7 mg/L로 약 90.5%의 부유물질 제거효과를 얻을 수 있었다. 이는 본 연구에 사용된 정밀여과막 기공이 0.05 μm로 입자상 물질은 충분히 배제시킬 수 있지만 용해성 물질을 배제시킬 수 없기 때문이다. 결과적으로 세라믹 정밀여과막은 전처리로써 부유물질을 효과적으로 저감시키고, 색도와 유기물의 부하를 줄여줌으로써 후단의 한외여과막의 운전과정에서 발생하는 여과 저항을 줄일 수 있을 것으로 판단된다.

3.4 세라믹 정밀여과막의 역세척

역세척은 침전물이 막 표면에 완전히 형성되거나 압밀화되기 전에 파울링을 예방하거나 저감시키는데 있어 화학세정과 더불어 주로 사용되고 있다. 최적의 역세척을 통해 파울링 주기를 연장함으로써 막의 수명을 연장시키고, 세정주기의 연장에 따른 세정약품 절감에 효과적이다. 이러한 역세척은 파울링 예방에 효과적인 방법일 수 있으나 점진적인 투과수량 감소의 완벽히 제어에는 한계가 있다(Zhao et al.[5]).

역세척이 투과수량 향상에 미치는 기여도를 알아보기 위해 240 분(정치시간을 제외한 순수운전시간) 동안, 역세척 주기를 각각 2 분, 5 분, 10 분으로 변화시켜 각각의 평균 투과수량을 측정하였다. 본 실험에서 정치시간을 운전시간에 포함시키지 않은 것은 운전시간 240 분 동안, 역세척 2 분 주기 1초일 때 정치시간 30분, 5분 주기 1초일 때 정치시간 12 분, 10 분 주기 1초일 때 정치시간 6 분이 소요되기 때문에 역세척의 정확한 효과를 예측할 수 없음에 기인하는 것이다. Figure 5의 결과에서는 역세척을 하지 않았을 경우(261 L/m²hr)와 비교하여 각각 288, 282, 272 L/m²hr(10.3%, 8.0%, 4.2% 증가)로 투과수량

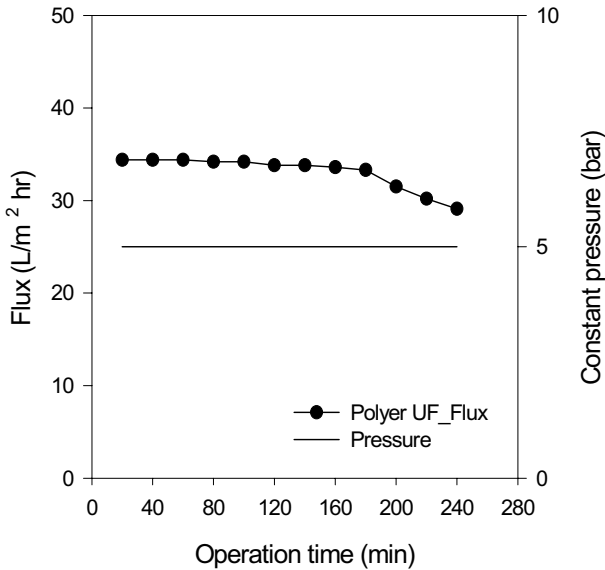


Figure 6. Permeate flux of dye wastewater by polymer ultrafiltration (25°C, 5 bar).

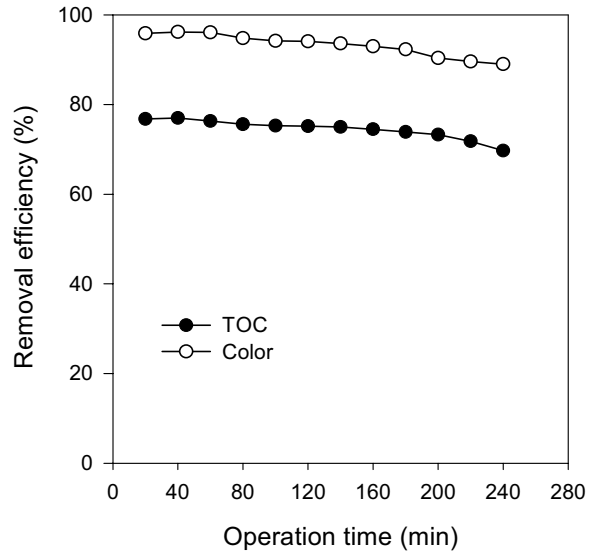


Figure 7. TOC and color removal efficiency of dye wastewater according to operation time using polymer ultrafiltration (25°C, 5 bar).

이 증가하였다. 즉, 본 실험에서는 역세척 주기를 2 분 주기로 1초 동안 역세척 하였을 때 투과수량을 10.3% 향상시킬 수 있었다. 그러나, 회분식 공정이 아닌 연속공정으로 장시간 운전할 경우, 파울링 유발물질들이 물리적 역세척에 의해 막 표면에 쌓이지 못하기 때문에 투과수량의 향상 효과는 더 명확히 나타날 것으로 예상된다.

3.5 고분자 한외여과막의 처리 특성

한외여과막 공정에서는 막 오염의 주요 원인 물질인 불용성 염료 입자 및 기타 입자상 물질 등의 파울링 유발물질을 정밀여과막으로 제거시킨 투과수를 한외여과막에 적용하였다. 그 결과, 세라믹막에서와 유사하게 운전시간이 경과함에 따라 투과수량은 점진적으로 감소하였다. 이는 전단공정에서 투과된 용해성 유기물들이 한외여과막에서는 투과되지 못하고 배제됨으로써, 농축에 의한 점진적인 투과수량 감소로 판단되며, 운전시작 후 180분까지는 안정적인 처리 효율을 보였다. 그러나 180 분 이후의 연속된 분리막 운전에서, 초기 투과수량에 비해 200 분일 때 8.4%, 220 분일 때 12.2%, 240 분일 때 15.4%의 투과수량 감소를 Figure 6에서 보여주고 있다.

Figure 7은 막 운전시간 동안 유기물 및 색도 제거율을 나타낸 것이다. 실험결과 유기물과 색도 제거율에서는 전체 운전시간 동안 비교적 안정적인 처리 효율을 나타내고 있어 투과수량이 저하되는 시점이라 하더라도 분리효율에 미치는 영향은 크지 않았다. 240 분 동안 막 운전 시 평균 유기물 제거율 약 76.1%, 색도 제거율은 약 93.3%로 나타나 유기물 제거보다는 색도 제거에 더 효율적이었다. 이온성 물질의 분리효율을 알아보기 위한 간접지표로 전기전도도를 측정된 결과, 초기 4.17 mS/cm에서 한외여과막 처리 후 3.51 mS/cm로 약 15.8%의 이온성 물질들을 배제시킬 수 있었다.

Table 3. Chemical cleaning results by sodium hydroxide

Cleaning agent	Water flux before cleaning (L/m ² · hr)	Water flux after cleaning (L/m ² · hr)
0.1 % NaOH	38.3	37.2
0.2 % NaOH	38.6	37.5

3.6 고분자 한외여과막의 화학세정

분리막 공정에서 적절한 세정주기는약품비와 운전비용을 줄일 수 있음과 동시에 효과적으로 파울링 물질들을 제거함으로써 막의 수명연장 및 투과수량의 향상을 가져올 수 있다(Mohammadi et al.[6]). 일반적으로 화학약품에 의한 세정시기는 염분 제거율이나 투과수량이 초기 값에 비해 10-15% 정도 감소하거나 압력 손실이 1.5배 이상일 경우 세정시점으로 판단하고 있다. 본 실험에서는 초기 투과수량에 비해 약 12% 감소하는 시점(220 분)을 최적의 세정시점으로 판단하였다. 왜냐하면, 화학세정은 막 오염이 진행된 이후에 하는 것보다 오염 초기단계에서 하는 것이 막 투과 성능 유지에 유리하기 때문이다. 본 실험에서는 220 분 운전 후 증류수로 30 분간 세정 후, 유기물 세정에 주로 사용되는 가성소다 농도를 0.1%와 0.2%를 적용하여 온라인 세정을 30 분간 수행하였다. 그 결과 순수투과수량이 초기 순수투과수량에 비해 모두 약 97.1%의 회복율을 보였다.

3.7 MF-UF 분리막 복합공정

정밀여과막과 한외여과막 복합공정에서의 단계별 처리 효율을 Table 4에 나타내었다. 정밀여과막 공정에서는 유기물이 35.8%, 색도 제거율은 60.2%의 효율을 보였으며, 부유물질의 경우는 초기 원수에 상당량의 부유물질이 존재하였으나 분리막

Table 4. Removal efficiency of unit process and combined process

Parameter	TOC (mg/L)	Color (Abs ₂₉₈)	SS (mg/L)
Raw wastewater	284.0	2.74	74.0
Microfiltration (Permeate)	101.7	1.65	67.0
Ultrafiltration (Permeate)	43.6	0.07	0.0
Total removal (%)	84.6%	97.4%	100%

처리 후 90.5%를 제거할 수 있었다. 또한 240 분 평균 투과수량은 261 L/m²hr였으나 주기적인 역세척을 수행하였을 때 288 L/m²hr로 동일한 시간에 10.3%의 투과수량을 향상시킬 수 있었다. 정밀여과막과 한외여과막 복합공정에 의한 전체 제거율은, 유기물의 경우 84.6%, 색도의 경우 97.4% 그리고 부유물질은 100%의 제거효율을 얻을 수 있었다. 이러한 결과로부터 본 실험의 분리막 결합공정은 유기물 및 색도 제거율에서 만족할 만한 결과를 얻을 수 있었고, 기존공정에 사용되는 응집제나 중화제 그리고 산화제 등의 약품사용량을 최소화할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 기존의 물리화학적 처리의 단점들을 보완하고 처리 효율을 높일 수 있는 대체 방안으로써 분리막 복합공정을 적용하였다. 전처리를 위한 막 선정은 염색폐수가 강염기를 띄고, 높은 부유물질과 고온이란 점을 고려하여 고분자막 보다는 좀 더 대응하기 쉬운 세라믹 정밀여과막을 적용하였다. 실험 결과 입자상 물질의 90% 이상을 제거함으로써 후단공정의 오염 부하를 저감시킬 수 있었고, 역세척을 통해 투과수량을 향상시킬 수 있었다. 이 후 고분자 한외여과막 공정을 적용하여 불용성 염료 입자, 기타 저분자 유기물질 및 콜로이드성 물질들을 분리해냄으로써 처리 효율을 높이고, 운전시작 후 투과수량이 12% 감소 시점에서 화학세정을 해줌으로써 막 오염을 최소화할 수 있었다. 결론적으로 MF-UF 분리막 복합공정을 적용하여 염색

폐수의 부유물질, 색도 그리고 유기물을 효과적으로 처리할 수 있었다. 또한, 폐수처리의 목적보다는 물의 재이용이나 물질회수 측면을 고려한다면, 후단의 한외여과막 공정보다는 이온성 물질을 선택적으로 분리할 수 있는 나노여과막이나 역삼투막의 적용이 더 효과적일 수 있으나, 이 경우 회수의 경제성이나 에너지 비용의 타당성 등의 검토가 필요할 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 과학기술부에서 지원한 국가지정연구실 사업의 결과이며, 이의 재정적 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Kim, T.-H., Park, C., and Kim, S., "Decolorization of disperse and reactive dye solutions using ferric chloride", *Desalination*, **161**, 49-58 (2004).
2. 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. Cleaner Prod.*, **13**, 779-786 (2005).
3. Ralph, W., Horst, C., and Valko, M., "Characteristics and application of new ceramic nanofiltration membrane", *Desalination*, **157**, 113-125 (2003).
4. 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**, 242-250 (1999).
5. Zhao, Y., Zhong, J., Li, H., Xu, N., and Shi, J., "Fouling and regeneration of ceramic microfiltration membranes in processing acid wastewater containing fine TiO₂ particles", *J. Membr. Sci.*, **208**, 331-341 (2002).
6. Mohammadi, T., Madaeni, S. S., and Moghadam, M. K., "Investigation of membrane fouling", *Desalination*, **153**, 155-160 (2002).