

PVA 호제의 재활용에 대한 현재의 기술

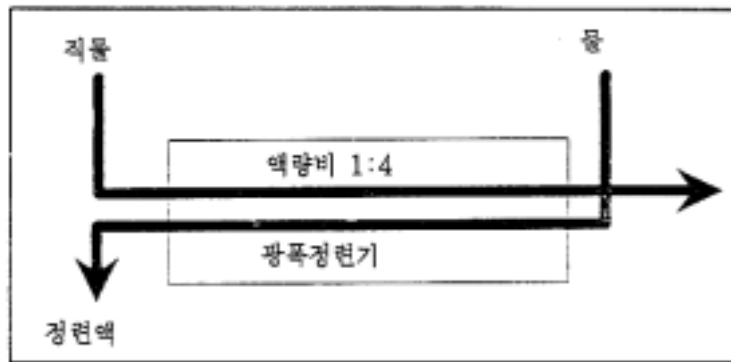
1. 서 론

최근에 한외여과장치에 열추출장치가 결합된 호제회수장치는 호제회수공정의 실용적인 경쟁력을 향상시킨다. 본고에서는 이와 같은 공정에 적합한 호제의 종류와 재생된 물질을 분석하는 방법에 대해서 서술하고자 한다. 최근에는 지금까지 사용되고 있는 2성분계 호제와 유럽지역의 제직공장에서 일반적으로 제조되고 있는 여러 가지 성분을 혼합한 다양한 호제를 새로운 단일성분의 호제로 성공적으로 대체할 수 있다.

한외여과장치를 사용하여 호제를 회수하는 방법은 70년대에 널리 사용되었으며, 환경규제 등의 영향으로 호제회수문제가 더욱 더 중요한 문제로 제기됨에 따라서 한외여과장치를 사용하는 섬유회사가 점점 증가하고 있다. 가공공정에서 발생하는 발수부하량의 50~60%를 호제가 차지하기 때문에 호제를 재활용한다는 것은 매우 중요하다. 호제의 회수와 재활용은 다음과 같은 3단계로 이루어진다.

- ① 호제의 제거
- ② 호제를 함유하고 있는 세정액의 농도를 원한 농도까지 농축시킴
- ③ 재생된 액을 가호와 제직공정에서 일정한 주기로 재사용

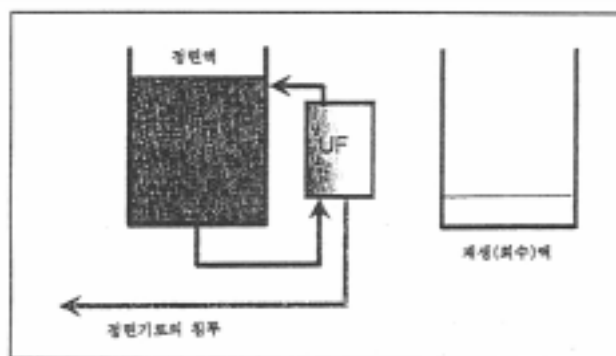
<그림 1>은 수용성 호제를 제거하는 공정을 보여주고 있다. 직물에 일정량의 호제와 불순물이 존재한다. 예를 들어, 이상적인 조건으로 처리하여 직물로부터 수용액조내에서 제거될 수 있는 물질의 5%가 제거된다고 가정하면, 1kg의 직물에서 50g/l의 수용성물질이 제거될 수 있으므로 직물에 존재하는 모든 호제가 제거될 수 있다는 의미이다.



<그림 1> 호제의 제법공정

Hoechst사에서는 많은 실험을 통하여 1kg 식물/4l 물의 액비인 경우에는 식물에 존재하는 호제의 약 95%가 제거될 수 있으며, 식물에 존재하는 호제의 농도에 따라 결정되는 수용성매질의 농도 10~15g/l임을 확립하였다.

경제적인 면에서 용수의 사용량을 더 증가시키는 것은 바람직하지 못하다. 호제의 농도가 낮게 함유되어 있는 많은 양의 정련액은 농도가 높아지도록 더 농축되어야 한다. 한외여과는 정련액을 농축시키는 여러가지 방법 중의 하나이다.



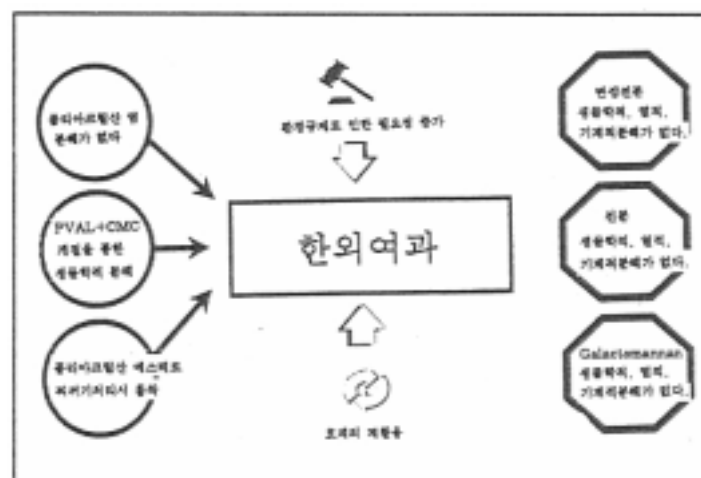
<그림 2> 호제의 농도

<그림 2>는 한층 더 농축된 호제를 만들기 위한 시스템에 대한 개략도를

보이고 있다. 한외여과처리됨에 따라서 관 또는 코일과 같은 형태의 막은 어떤 분자크기 이상의 물질로부터 제거된 분자크기가 작은 물질을 보유한다. 다시말하면, 탈호액은 한외여과막에서 물이 추출됨으로써 더욱 더 농축된 상태의 호액이 만들어 진다.

분자의 크기는 분자량에 의해서 결정된다. 호제는 막의 종류에 따라서 달라질 수 있는 분산영역안에서 어떤 일정한 분자크기로 잔존하며, 분자크기가 너무 큰 호제는 투과할 수 없다는 사실은 매우 중요하다.

막의 분리한계는 핵물리학과 원자로기술에서 사용되는 “Daltons”으로 표현된다. Dalton은 원자량이나 분자량에 대한 측정단위로서 1 Dalton은 $1,6601 \times 10^{-27} \text{kg}$ 과 같다.



<그림 3> 여러가지 종류의 호제에 대한 재생성

<그림 3>은 여러가지 종류의 호제에 대한 재생성을 보여주고 있다. 호제가 회수되는 동안과 그 후 저장되어 있는 동안에 호제에 대한 생물학적 분해, 열분해 또는 기계적 분해가 발생하지 않는다는 점은 중요하다. 폴리비닐알콜 카복시메틸 셀룰로스는 살균온도로 저장되어 있는 동안에 분해가 일어나지

않지만, 처리 찌꺼기의 개질 후에는 용수 처리시설에서 분해가 쉽게 이루어 지므로 이상적인 호제들로 생각된다. 호제가 함유되어 있는 정련액은 한외여과장치에 의해서 재생 된 액이 원하는 농도가 될 때까지 순환된다. 정련액은 80°C, 3bar의 압력조건으로 모듈을 통하여 400회까지 순환한다. 이러한 사실을 통하여, 우리는 호제의 화학적 안정성과 물리적 안정성 평가에 왜 아주 가혹한 조건이 주어지는지를 이해할 수 있다. 호제의 재생(부분적인 재생 또는 한외여과)에 경험이 있는 모든 사람들은 정련, 표백 등의 흡식 가공에서 물에 의해서 부수적으로 호제가 제거됨을 알고 있다<그림 1>. 한외여과처리 함에 따라 결과적으로 잔류하는 호제의 양은 이러한 공정 후에 0.2%이하가 된다. H. Deschler에 의해 진행된 실험결과에 따르면, 좀 더 가혹한 전처리가 가해지더라도 아무런 문제점이 발생되지 않음을 알 수 있다.

2. CMC에 대한 고찰

셀룰로스 에테르의 생산에 경험이 있는 모든 사람들은 Tylose C30NV의 중합도(DP)는 점도변화가 단지 화학적 분해(예를 들면 효소 또는 H_2O_2)에 의해서만 일어날 수 있는 정도라는 것을 알고 있다. Hoechst사의 연구실에서는 이러한 관계를 설명하기 위해서는 몇 가지 방법으로 실험을 하였다.

한편 회수공정중 점도가 손실되는 현상은 한외여과동안에 저분자 물질들이 막의 구멍을 통해 보다 쉽게 통과하기 때문에 고분자 물질보다 더 많은 비율로 투과액 속에 남아있으며, 모든 섬유 잔유물과 겔 입자가 여과되기 때문으로 생각되지만 이는 자주 논의의 대상이 되고 있다. CMC는 중합도의 변화없이 잔류하기 때문에 호제특성을 그대로 보유하고 있다.

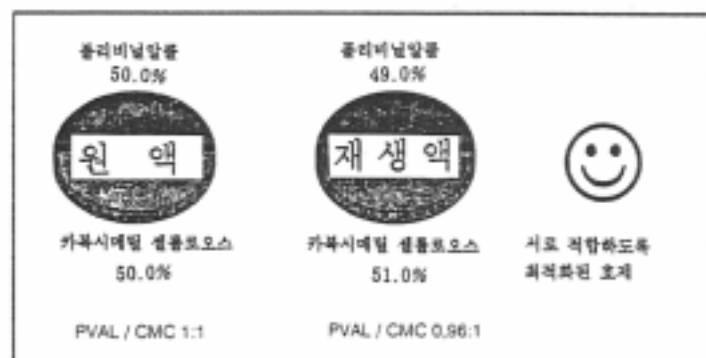
이에 대한 증거로서 유용할 수 있는 또 다른 예로서는 Na-CMC가 석유 시추산업에서 시추장비(깊이 3,000M, 온도 90°C)의 세척을 위해 아주 널리 사

용되고 있는 점이다. 일반적으로 시추작업은 해수(염을 함유함)가 존재하는 연해에서 작업이 이루어지기 때문에 CMC의 전해저항은 전혀 문제가 되지 않는다.

- Tylose C30NV는 최고 4,800 · dH에서 마그네슘을 함유하는 경수에 변화가 전혀없다.
- Tylose C30NV는 최고 7,400 · dH에서 칼슘을 함유하는 경수에 변화가 전혀없다.
- Tylose C30NV는 3% 전해용액(해수)에 저항성이 있다.

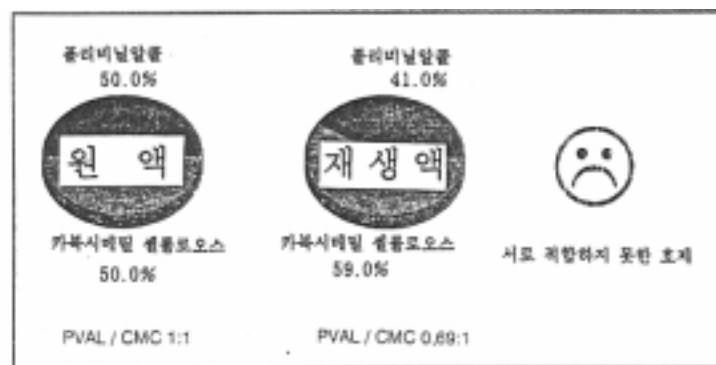
<그림 4> Tylose C30NV 용액의 경수에 대한 저항

<그림 4>는 저중합도의 고분자인 Tylose C30NV가 전해질로서 많은 양이 첨가될 수 있음을 보여주고 있는데, 이는 Ca^{2+} 와 Mg^{2+} 이온들의 효과때문으로 설명될 수 있다. 비록 우리가 농도, 혼합물 그리고 농도가 약간의 편차를 나타낼 수 있다는 사실을 알고 있지만, 위의 예는 Tylose C30NV의 점도변화가 화학적 분해에 의해서만 일어난다는 사실을 뒷받침할 수 있는 대표적인 사례이다.



<그림 5> 한외여과 전과 후에 있어서 혼합물의 최적 조성비

<그림 5>는 PVA/CMC가 서로 적절하게 배합된 호제는 회수 전과 후의 기본 성분의 조성비 차이가 전혀 없음을 보여주고 있다. 이것은 한외여과막을 실제로 사용하는데 있어서 아주 중요한 사실이다. 다음에 행해지는 제직공정에서 아무런 문제점이 발생하지 않고 원할하게 수행되고자 한다면, 접착강도와 내부강도(internal strength)가 조금도 변화되지 않아야 한다는 사실에 의해서 이러한 특성은 강조된다. 또한 원액과 회수액의 유변학(rheology)과 관련된 특성, 필름의 접착과 용해도를 조사하는 방법을 통하여 한외여과장치에 적합한 호제가 어떠한 조건에도 적합하도록 주문상품화되어 공급될 수 있다.



<그림 6> 한외여과 전과 후에 있어서 혼합물의 조성비

<그림 6>은 한외여과후 카복시메틸 셀룰로스 농도가 원액의 농도보다 아주 분명하게 증가함을 보여주고 있다. CMC의 농도가 증가하는 이유는 호제 성분의 여과특성이 서로 전혀 다르기 때문이다. 이러한 경우에는 비상용성 PVA가 사용되었으며, 이 때 체인의 길이는 막의 특성과 상응하지 못하였다. 이와 같은 내용에 대해 더 자세하게 논의하는 것은 본고의 주제에서 벗어나기 때문에 다음 기회로 미루고자 한다.

<그림 7>은 배합된 호제의 조성을 분석하는 방법에 대하여 설명하고 있다. 근본적으로 정량분석법이 사용되고 있지만, 많은 경우에 있어서 적외선 분광

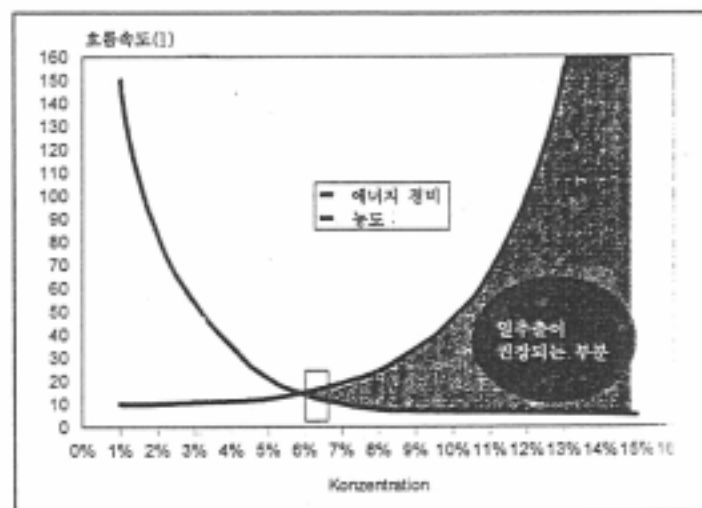
분석(infrared spectroscopy)도 사용되고 있다.

- PVAL = 分光光度計, 요오드-붕산 複合體
690 Nanometer
- CMC = 沈澱反應, 黃酸鹽

<그림 7> 배합된 호제의 성분을 결정하기 위한 분석 방법

3. 가호와 제직중에 재생된 액을 재활용하는 방법에 관한 고찰

재생된 액으로 가호된 경사가 원액으로 가호된 경사보다도 제직효율이 평균적으로 1~2%정도 향상되는 사실은 제직공정중에서 얻은 경험을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 한외여과하는 동안에 개개의 호제로부터 짧은 분자 체인들이 제거되기 때문이다. 이러한 결과들은 투과에 있어서 다시 한번 뒷받침되고 있다. 제직효율의 향상은 호제의 품질이 더욱 더 균일하게 되었기 때문이다. 분자량 분포는 GPC에 의해서 쉽게 확인될 수 있다.



<그림 8> 한외여과장치의 사익비용비(GTV에 의해 특허신청된 공정)

<그림 8>은 이론적인 호제의 흐름속도를 농도의 함수로 관찰한 결과를 보여주고 있다. 재생된 액의 농도가 증가함에 따라서 호제의 흐름속도는 현저하게 감소된다. 이와 같은 관계는 다음과 같은 2가지 요인으로 생각될 수 있다.

- 호제와 불순물로 구성되어 있는 2차막층의 축적
- 물의 양이 감소됨에 따른 호제의 점도 증가

막에서 물리적변화나 화학적변화가 일어나지 않는 한 흐름속도는 사용되는 호제의 화학적인 그룹에 관계없이 호제의 분자량분포에 의해서 결정된다. 한외여과막의 최적편익비용비에 관계되는 문제는 낮은 흐름속도에서 어떤 분기점으로부터 에너지경비가 갑자기 증가하였을 때 발생한다. Hoechst사에서 분기점을 호제의 농도가 5~7%인 점으로 고려하는 것이 적합하다고 생각한다. 열기술은 호액의 농도를 증가시키기 위해서 사용될 수 있다. 이러한 기술에 대한 더 자세한 내용은 GTV-Gesellschaft für Trennverfahren사(분리공정에 대한 전간회사)로부터 얻을 수 있다.

<그림 8>을 이해하기 위해서는 우리가 잘 알고 있는 전형적인 PVA와 셀룰로스 에테르로 구성된 가호시스템에 대해서 서술하고자 하는데, 이와 같은 호제를 선정한 이유는 다음과 같다.

- 어떤 종류의 스테이플 파이버에도 사용할 수 있다.
- 호제가 제직공장내의 기후조건의 변화에 의해서도 영향을 받지 않고 높은 제직효율을 달성 할 수 있다.
- 연속적인 주기로 이루어지는 균일한 재생은 상당한 수준의 기술상태이다.
- 후공정으로 열노출을 하는 한외여과장치에서 점도와 흐름속도가 그렇게 중요하지 않다.

○ 경제성과 생태계가 상호배타적이지 않다.

후공정으로 한외여과를 행하는 현재의 가호기술에서 새로운 면은 단일 성분의 호제의 개발이다. 이와 같이 기본적인 생각은 단순한 것으로 일반적으로 2가지 성분의 호제를 단일성분의 호제로 대체하는 것이다.

한외여과공정의 발달을 주도해 온 연구들은 섬유의 종류가 바뀌어지면 사용된 호제도 다른 조성으로 변화되어 가호에 사용되어야 한다는 가정에 근거를 두고 있다.

예	호제 1	: 호제 2
면	50	50
천연섬유/합성섬유	70	30
폴리에스터/모달	80	20
비스코스	10	90

만약 다양한 조성으로 존재하는 물질이 회수되어 저장탱크에서 함께 혼합된다면, 재생된 호제의 조성이 변화될 수 있다. 이 같은 현상은 재생된 호제가 가호를 위해서 곧 바로 다시 사용될 수 없도록 만든다.

Vinarol UF는 필요하다면 역시 그 자체만으로 사용할 수가 있다. Vinarol UF를 사용하기 위해서는 먼저 가장 중요한 호제품종에 대한 호제조합으로부터 시작된다. 이러한 조합으로 제작하여 좋은 결과가 얻어져야만, 비로서 그 후에 이루어지는 조합은 선행된 조합물을 희석하거나 더욱 농축시키는 방법으로 처방된다.

따라서 Vinarol UF는 어려운 기술적 조건하에서도 모든 종류의 스펀사를 가공하기 위한 좋은 출발점이라고 말할 수 있다. 또한 가공업자들은 Vinarol UF가 알칼리 전처리욕에서 용융되는지에 대해서 상당한 관심을 가지고 있다.

4. 실제적인 면

Vinarol UF는 모든 종류의 스펀사에 대해서 “보편적인 호제”가 될 수 있음을 알 수 있었다.

- 제직효율이 증대되었거나 최소한 동일하였다.
- 한가지 호제만이 재생되었다.
- 균일한 용해도로 열수에서 탈호되었다.
- 수동적인 방법 또는 유동굴석계를 사용함으로써 사이즈박스의 농도를 조사하여 관리되어야 한다. 이것은 자동공정제어로 잘 관리될 수 있다. 단지가 때에는 건조로 인한 호제의 무게와 검정 곡선이 산출되어야 한다.
- 한외여과장치에 의해 회수되는 Vinarol UF의 재활용은 원래 호제와 비교하여 제직중에 작업효율을 다소 증가시킨다.
- 발수부하는 한외여과장치를 사용함으로써 감소될 수 있다.

5. 결 론

적합한 비율의 PVA와 셀룰로스 에테르호제의 중요도는 가호, 제직, 가공공정을 시험해봄으로써 아주 명확하게 판명될 수 있다. 호제의 회수와 재생된 물질의 분석에 대한 수 년 동안의 경험은 환경을 보호하고, 경비절감을 하는데 있어서 아주 큰 도움이 되었다. 이러한 결과들은 유명한 국내 섬유회사와 국제적인 섬유회사들이 지금 이와 같은 공정을 사용하기 위해서 Vinarol/Tylose를 사용한다는 사실로 뒷받침되고 있다.