제지공정 백수의 U/F 적용 시 최적운전조건을 위한 연구

김형진 · 서진호
국민대학교 임산공학과

1. 서 론

제지공정의 백수는 폐지 재활용에 따라 여러 가지 이물질 및 약품들이 혼합되어 있다. 이에 따라 재활용 시 여러 가지 처리가 필요하며, 이러한 처리로서 screen 및 cleaner system, filtering 등의 분리 및 정제, 농축 과정이 이용된다. 하지만, 이렇게 정제된 백수도 공정 내에 사용 시 부하가 발생하며, 환경적 처리에 어려움을 유발한다.

Ultrafiltration system은 정제, 농축 처리가 가능한 system으로써 제지공정의 백수를 적용 시 오염부하절감에 있어 상당한 효과를 지니고 있다.

본 연구에서는 제지공정 백수에 ultrafiltration system을 시도하고자 최적의 product 및 cleaning time을 탐색하고자 하였다. 또한 fouling 발생 시 사용되는 화학세정용 약품 중 가장 효율적인 약품 및 투입 조건 등을 연구하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시 재료

2.1.1 백수

국내 A사 백상지 공정의 WRDF(Wrinkled Rotary Drum Filter)로부터 백수를 채취하여 전처리로 200mesh screen을 적용하여 SS성분을 제거한 후 ultrafiltration 처리를 실시하였다. 기본적인 백수의 성상은 Table 1과 같다.

Table 1. 백수의 기본 성상

SS(ppm)	COD(mg/l, Mn)	Conductivity(uS/cm)	Turbidity(NTU)	pH
66	526	1369.3(21℃)	2.02	8.08

2.1.2 Membrane

실험에 사용한 membrane의 기본 재질은 PAN(Polyacrylonitrile)이며, 막 자체의 기본 성능은 Table 2와 같다.

Table 2. Membrane의 기본 물성

재 질	MWCO	내경/외경(mm/mm)	막면적(m^2)
Polyacrylonitrile	100,000	0.8/1.5	0.7037

* 순수투과도 측정 시 온도: 25℃, TMP : 1.5kg_f/cm^2으로 설정하였으며 증류수(4L)로 각 3회 세척 후 측정하였음.

2.2 Ultrafiltration system

자동 물리 세정이 가능한 U/F system을 기본으로 하였으며 온도 25℃, TMP 1.5kg_f/cm^2로 고정하였다. 원수의 농도 및 온도 인자를 일정하게 하기 위하여 Fig 1에서와 같이 water bath, stirrer, 온도계 등을 설치하였다.

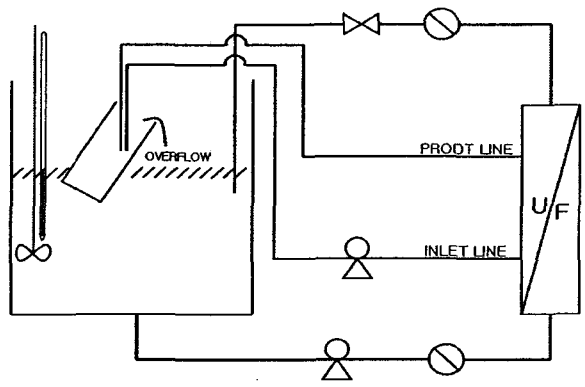


Fig 1. UF system 및 백수 처리계통도

연속식이 가능하도록 원액의 항온조 내에 투과조를 설치하였으며 투과액의 일부를 역세수로 사용하고 여액은 overflow되도록 함으로서 원액의 농도를 조절하였다.

2.3 실험 방법

2.3.1 White water의 ultrafiltration 처리

Membrane의 순수투과도를 측정한 후 U/F system에 장착하여 product time, cleaning time을 실험 조건에 따라 조절하여 여과하였으며, 일정시간마다 1분씩 투과액을 측정하여 flux 효율을 평가하였다. 측정된 flux량을 이용하여 아래식에서와 같이 초기 순수투과도에 대한 flux reduction값을 구하였다.

$$FR_t = (1 - \frac{J_{PF_t}}{J_{WF}}) \times 100$$

FR_t : flux reduction at time t after starting the experiment

J_{PFt} : permeate flux at time t after starting the experiment

J_{WF} : water flux(pure water permeation flux) measured immediately before the ultrafiltration experiment

2.3.2 공정수의 특성 분석

원액과 투과액, 백수의 특성을 비교하기 위하여 HACH DR/2500 Spectrophotometer를 이용하여 COD를 측정하였으며, HACH 2100P turbidimeter를 이용하여 탁도를 측정하였다. 또한, Orion model 120 conductivity meter를 이용하여 전도도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Flux 분석

Fig 2는 cleaning time이 30초로 고정된 상황하에서 product time 변화에 따른 flux 효율을 나타낸 그래프이다. product time이 증가함에 따라 안정화된 flux값은 저하되는 경향을 보였으며, 안정화에 다다르기까지의 시간이 감소하는 경향을 나타냈다. product time 30분의 경우 안정화된 flux 값이 101.06 L/m^2hr로 나타났고, 45분의

경우 68.83 L/m^{2}hr을 나타냈다. product time 60분의 조건에서 안정화된 flux값은 56.72 L/m^{2}hr로 나타났다. 초기에 나타낸 flux값에 있어서 product time 30분 조건은 191.84 L/m^{2}hr, 45분 조건은 247.53 L/m^{2}hr를 나타냈으며, 60분에서 232.22 L/m^{2}hr로 순수투과도와 상관없이 product time 상승에 따라 상승하였지만, 시간이 경과함에 따라 그 감소폭이 더 크게 나타남을 알 수 있었다. product time이 증가함에 따라 막의 pore를 막는 이물질이 역시 증가하였기 때문으로 보여진다. 또한 안정화까지 걸린 시간을 보면 product time 30분 조건에서 8시간, 45분의 조건에서 13시간, 60분 조건에서 14시간으로 product time조건이 증가함에 따라 안정화되기까지의 시간이 증가함을 알 수 있었다. 이는 product time증가에 의해 역세척 전·후의 차이가 커지면서 flux의 안정화에 영향한 것으로 사료되어진다. Fig 3은 product time에 따른 flux reduction 값이다. 막의 순수투과도와의 차를 이용한 flux reduction 값은 초기 순수투과도에 관계없이 UF의 처리조건에 따른 효율 비교에 사용할 수 있다. Fig 3에서 나타낸 바와 같이 product time변화에 따라 안정화된 flux reduction값은 30분 조건에서 71.66%, 40분 조건에서 80.87%. 60분에서 80.96%로 나타났으며, product time이 커질 경우 flux reduction값이 증가하는 것을 알 수 있었으며, 다만 product time이 45분 이상의 조건에서 큰 차이가 없는 것으로 나타났다.

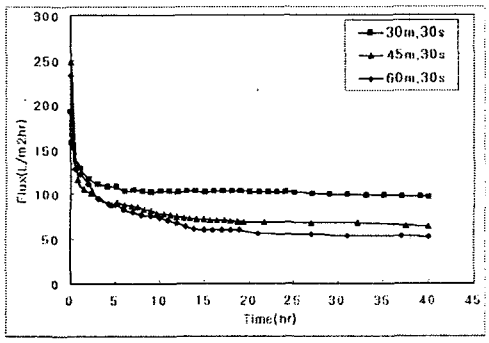


Fig 2. product time 변화에 따른 flux

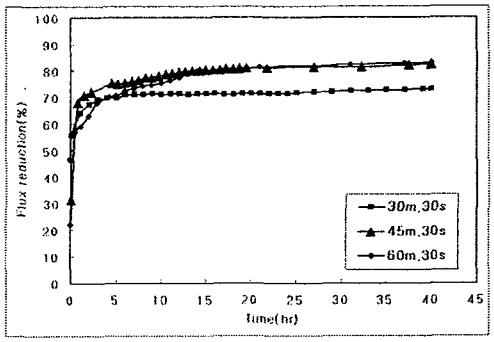
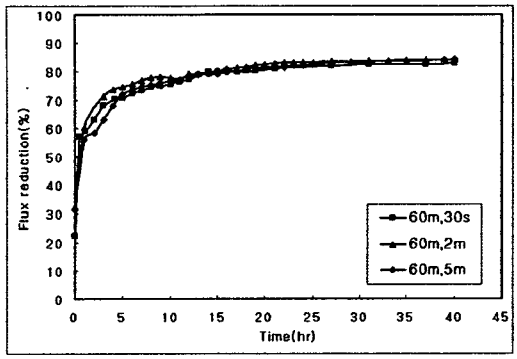


Fig 3. product time 변화에 따른 flux reduction



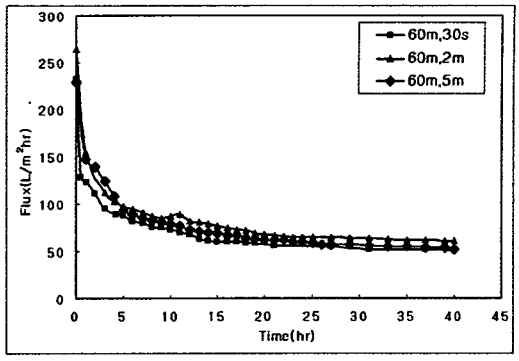


Fig 4. cleaning time 변화에 따른 flux

Fig 5. cleaning time 변화에 따른 flux reduction

Fig 4는 product time을 60분으로 고정한 조건하에서 cleaning time 증가에 따른 flux효율을 측정한 결과이다. 안정화된 flux값은 cleaning time 30초 조건에서 56.72 L/m^{2}hr, 2분의 조건하에서 65.41 L/m^{2}hr로 나타났다. cleaning time 5분의 조건하에서 57.77 L/m^{2}hr로 cleaning time 5분의 조건보다 2분의 조건에서 가장 좋은 효율을 나타냈다. 이는 cleaning time이 5분으로 길어지면서 그에 필요한 투과수의 양 또한 늘어났기 때문에 원수의 농도 변화가 유발된 것으로 보인다. 안정화에 다다른 시간은 30초에서 14시간, 2분에서 17시간, 5분에서 19시간으로 cleaning time 증가에 따라 증가함을 알 수 있었다. 이는 cleaning time증가에 따라 역세척 전·후의 차이가 커지면서 flux의 안정화에 영향한 것으로 사료되어지며, 전체적으로 2분의 cleaning time이 가장 우수한 경향을 나타냈다. Fig 5는 cleaning time 증가에 따른 flux reduction 값으로 역시 시간이 증가함에 따라 flux reduction값은 큰 변화를 보이지 않았으며, 적으나마 cleaning time 30초에서 가장 좋은 성능을 보였다.

3.2 U/F를 통한 백수 처리 시 성상 분석

Fig 6은 원수와 200mesh 여과처리, 그리고 membrane처리한 후의 COD값에 대해 비교한 결과이다. 운전 조건 변화에 따른 COD 변화는 아주 미미한 양으로 나타났으며, membrane처리 시 COD 감소율은 모든 조건의 COD 값의 평균으로 나타내었다. 원수의 COD값에 대하여 200mesh 여과처리 시 0.51%, membrane처리 시 36.93%의 감소율을 나타냈다. Fig 7은 여과조건에 따른 SS 감소율이다. membrane 처리 시 95%이상으로 높은 효율을 나타냈다. Fig 8에 나타낸 conductivity 감소율은 원수에

대해서 2.95%, 3.68%의 효율을 보였다. Fig 9은 turbidity 감소율을 나타낸 것으로 200mesh 여과처리 시 94.61%, membrane 처리 시 99.5%로 큰 감소율을 보였다.

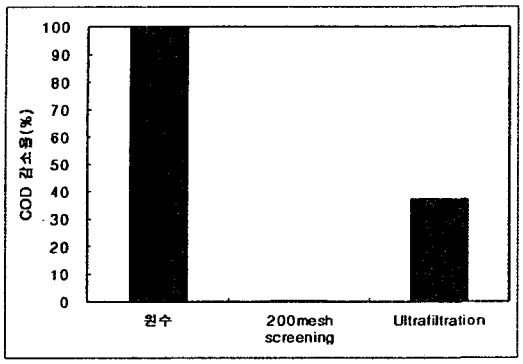


Fig 6. 여과조건에 따른 COD 감소 효율

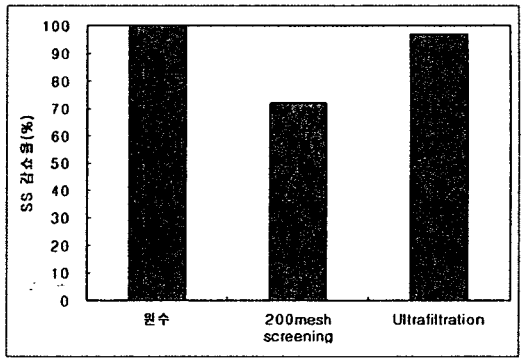


Fig 7. 여과조건에 따른 SS 감소 효율

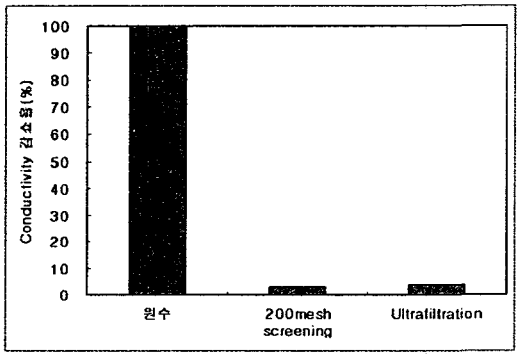


Fig 8. 여과조건에 따른 conductivity 감소 효율

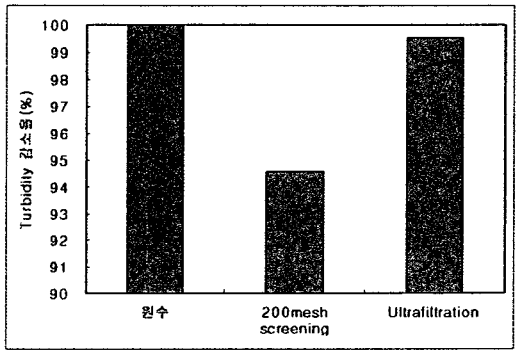


Fig 9. 여과조건에 따른 turbidity 감소 효율

4. 결 론

제지공정 백수의 재활용율을 높이기 위한 방안으로서 UF system을 검토하고자 하였으며, UF system의 제지공정 적용성 및 UF 처리 백수의 수질특성 변화를 평가하고자 하였다. 백수의 flux 효율은 product time 30분과 cleaning time 2분의 조건에서 가장 우수한 값을 나타냈고, product time이 증가함에 따라 flux 효율은 감소하는 경향을 보였으며, 안정화에 걸리는 시간은 증가하는 경향을 보였다. cleaning time 변화

에 따른 flux변화는 2분의 조건에서 가장 우수했으며, 전체적으로 큰 차이는 보이지 않았다. 또한 5분 조건의 경우 2분보다 작은 값에서 flux의 안정화를 보였으며 이는 cleaning time이 길어지면서 그에 필요한 투과수의 양 또한 늘어났기 때문에 원수의 농도 변화가 유발된 것으로 보인다. COD 감소율은 전체적으로 시간 조건 변화에 따른 차이는 보이지 않았다. 전도도의 경우 전체적으로 5%미만의 낮은 효율을 보였으며, 탁도는 전체적으로 UF 적용 시 모든 조건하에서 99%이상의 감소율을 보였다. 이러한 결과로 미루어 볼 때, product time조건과 flux 효율은 반비례적인 관계를 나타냈으며, cleaning time의 경우 어느 정도의 한계선 안에서 비례적인 경향을 나타내는 것을 알 수 있었다. 수질 오염 저감 효율은 조건에 따른 큰 경향을 보이지 않았다. 실질적으로 공정에 적용 시 용수산업인 제지공정상의 적용은 flux효율을 고려했을 때 아직 많은 문제점을 내포한 것으로 여겨진다. 그러나, 다른 정제 장치보다 더 좋은 수질 오염 저감 효율을 가진 것을 고려한다면 앞으로 지속적인 연구가 필요하다고 볼 수 있다.

5. 참고문헌

1. Elefsiniotis, P., Hall, E.R., Johnson, R.M., TAPPI 1995 Environmental Conference Proceedings
2. Roxare Thompson, Michael Paleologou, and Richard M. Berry, TAPPI JOURNAL, November 1996, Vol. 79(11)
3. Paul R. Stuart, TAPPI 1999 Environmental Conference Proceedings
4. Olivier Tardif & Eric R. Hall, TAPPI 1996 Minimum Effluent Mills Symposium
   Proceedings
6. Stridsberg, S., Nyberg, T., and Robinson, L., TAPPI 1992 Environmental Conference Proceedings, TAPPI PRESS, Atlanta, p.737.
7. Pulp Paper Intern. 24(3):41(1992)
8. Jantunen, E., Lindholm, G., Lindroos, L.M., et al., Paper Timber 74: 41(1992)
9. Cloutier, J.N., Azarniouch, M.K., and Callender, D., J. Pulp Paper Sci. 19(6): J244(1993)