대한위생학회지. 제16권 제1호(2001)
Korean J. Sanitation. Vol. 16, No. 1, pp40~46(2001)

진동막 분리장치를 이용한 제지폐수의 재이용에 관한 연구

지은상 · 김재우* · 신대윤**
아주환경 주식회사 · 경원전문대학 환경공업과*
조선대학교 환경공학과**

A study on the pulp and paper mills waste water Recycling by VSEP membrane system

Eun Sang Chi · Jae Woo Kim* · Dae Yewn Shin**
AJU Environmental Systems Inc.,
Department of Environmental Hygiene, Kyungwon Junior College,*
*Department of Environmental Engineering, Chosun University**.*

Abstract

Conventional membrane systems was difficults to treatment for pulp and paper mills waste warter. Technological advances in membrane filtration systems have created opportunity for pulp and paper mills to treat effluent streams in order to meet stricter environmental constraints. "Vibratory Shear Enhanced Processing(VSEP)" developed by new logic international makes it possible to filter effluent streams without the fouling problems exhibited by conventional membrane systems. Various kinds of waste water occurred to and paper mills experiment with "VSEP" set up conventional membrane. The results were as followes :

Excepting ultra filter(0.1㎛ Teflon, C-100, G-50), Nano filter(NTR-7450, DS-5, PVD-1)and reverse osmosis(ACM-4) was treated with very excellent weight of treatment, electric conductivity, removal COD, TDS, turbidity.

I. 서 론

국내 제지산업의 경쟁력 강화를 위해서는 특수 제지개발, 폐지 재활용, 해외 경제조림조성, 에너지 차원의 물류비용 절감, 그리고 폐수의 재활용을 위한 기술개발 등등이 당면 과제라고 할 수 있다[1]. 특히 이 중에서 제지폐수의 청정기술은 막분리 기술로써 많은 어려움이 있었다. 즉 생물학적 산소요구량(BOD), 화학적 산소요구량(COD), 총 용존물질(TDS), 총 부유물질(TSS) 그리고 색도(Color) 등의 제거에 있어서 많은 문제점에 대하여 해결책이 요구되어 왔었다. 따라서, 이를 위한 기존의 막분리 기술은 정밀여과(MF : Micro filter), 나노필터(NF : Nano filter), 한외여과(UF : Ultra filter), 역삼투막(RO : Reverse osmosis) 등의 분리막이 있었으나, 이들의 문제점은 파울링(Fouling), 저용량에 적용, 폐수처리 농도한계, 분리막의 수명, 운전비용 등등의 문제점들에 의하여 특히 제지폐수에는 적

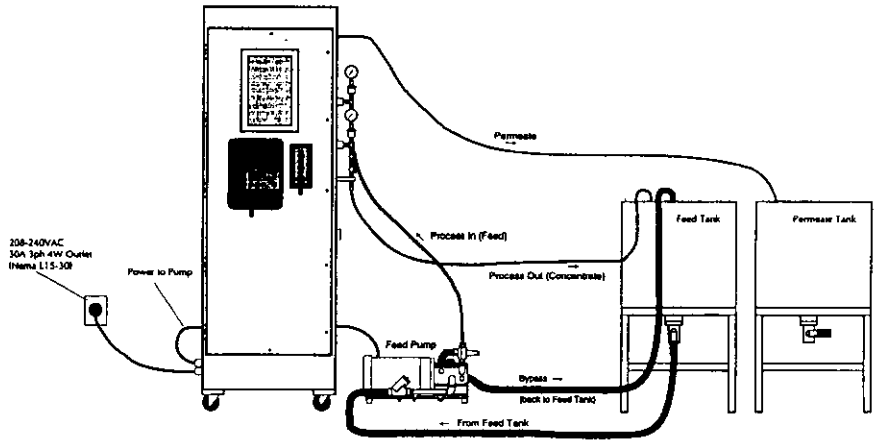

Fig. 1. A development figure of VSEP series L. for experimental equipment.

용을 하지 못하고 있는 실정이다[2]. 따라서 이러한 문제점을 해결하기 위한 기술로써 진동막 분리장치(VSEP : Vibratory shear enhanced processing)를 선정할 수 있다.

진동막 분리장치(VSEP)는 멤브레인 표면에 고진동의 전단파를 부여함으로서 막의 오염이 없어 역세척(Back-washing)이 필요없으며, 기존의 Cross flow filtration에 비해 10배 빠른 여과속도를 나타낼 수 있는 새로운 개념의 여과장치이다. 에너지의 99%가 Shear wave로 전환시켜, 높은 여과 효율을 얻을 수 있는 VSEP은 청결 유지와 분리막의 교체 등에 드는 운전 경비도 절감할 수 있다. 또한 VSEP은 공정수 또는 폐수를 물리적인 여과 공정을 거친 후 고온에서 재사용하는 것이 가능하므로 BC유 및 Steam의 절감효과도 있으며, 원폐수를 여과하여 재사용할 경우 기존의 폐수처리 공정을 거치지 않으므로 폐수처리에 사용되는 약품 사용비와 인건비, 운전경비도 절감할 수 있다[3, 4, 5]. 따라서 본 연구에서는 이러한 문제점을 해결하기 위하여 기존의 분리막 즉 한외여과막 0.1㎛ Teflon, C-100, G-50)과 나노필터 3종류(NTR- 7459, DS-5, PVD-P)와 역삼투막 1종류(ACM-4) 등 7종류의 분리막을 원형으로 제작하여 진동막 분리장치에 장착하여 각각의 분리막에 대하여 기존의 분리막 기술로써 처리가 어려웠던 제지폐수에 대하여 폐수처리량, pH, 전기전도도, 총 용존물질, 칼슘이온(Ca^{+2}), 염소이온(Cl^{-}), 색도(turbidity), 화학적 산소요구량(COD) 등을 측정하여 처리율을 알아보고, 가장 경제적·효율적으로 재이용 할 수 있는 방법을 찾는데 그 목적이 있다.

II. 실험장치 및 방법

본 실험은 D제지공장에 설치된 공정 중 실험 대상의 폐수를 원 폐수와 가압부상을 한 1차처리수,

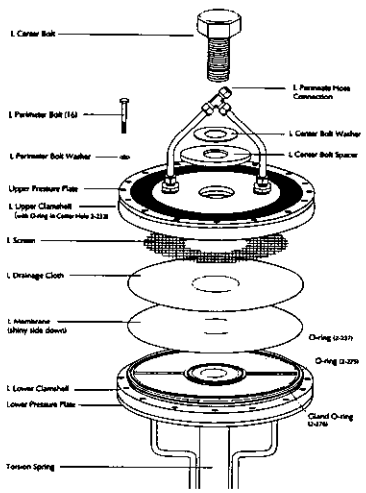

Fig. 2. Assembly figure of series L. filter pack.

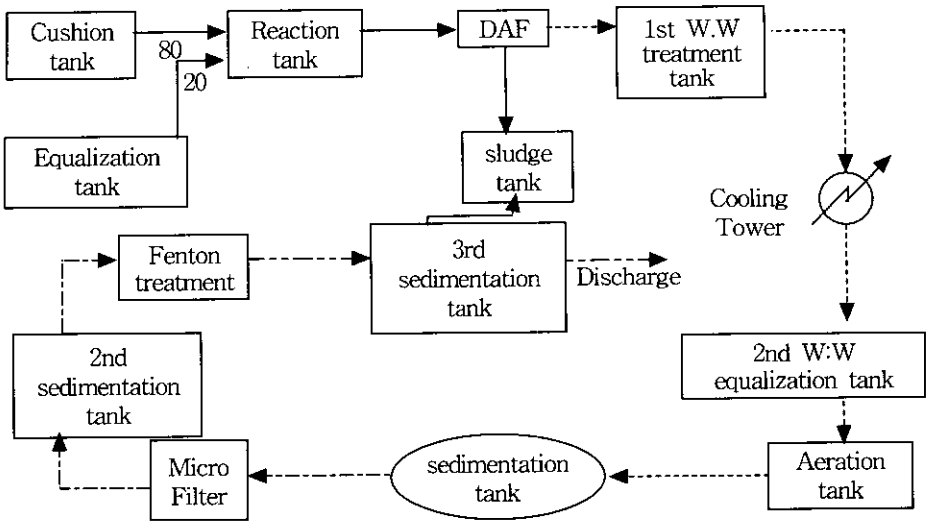

Fig. 3. Schematic Diagram of Existing Waste Water Treatment System.
(___ : Raw waste water, -----: 1st treatment Waste water,
_ _ _ : 2nd treatment Waste water, _._: 3rd treatment Waste water)

생물학적처리를 한 2차 처리수 그리고 2차 처리수를 Fenton법으로 처리한 3차 처리수로 4종류의 폐수를 대상으로 실험하였으며, 4종류 폐수의 온도는 30±10℃로 맞춘 후 실험장치에 유입시켰다. 이특히 나노필터 중 PVD-1(Poly vinyl derivative)은 최고 온도가 45℃이여서 35±5℃로 폐수의 온도를 관리하여 실험하였다. 4종류의 폐수에 한외여과막 3종류(0.1㎛ Teflon, C-100, G-50), 나노필터 3종류(NTR-7450, DS-5, PVD-1), 역삼투막 1종류(ACM-4)를 선택적으로 선정하여 진동막 분리장치(VSEP)에 장착하여 실험한 후 사용한 막의 성능을 비교 평가하였다.

Fig. 1은 본 실험에서 사용한 실험장치인 진동막 분리장치(VSEP series L.)에 대한 대략적인 전개도

Table 1. Characteristics of Using Membranes

	Membranes type	Material	Backing	Pore or Cutoff	pressure (psi)	Max. Temp. (℃)	pH
UF	0.1㎛ Teflon	Teflon	Poly propylene	0.1㎛	50~250	130	1.0~13.0
UF	C-100	Cellulose	Poly propylene	100,000MW	50~250	70	1.0~13.0
UF	G-50	Polyimide	Poly sulfone	8,000MW	150~300	50	2.0~11.5
NF	NTR-7450	Sulfonaed polyether sulfone	N/A	50% NaCl reject	200~450	80	1.0~13.0
NF	DS-5	Proprietary	Polyester	200~300MW	250~450	50	2.0~11.0
NF	PVD-1	Polyvinyl derivative	N/A	180MW 85% reject	250~450	45	2.0~9.0
RO	ACM-4	Fully aromatic polyamide	N/A	98% NaCl reject	350~500	80	4.0~11.0

이며, Fig. 2는 이 진동막 분리 장치(VSEP series L.) 내부에 원형인 기존의 여과막을 장착할 여과장치의 조립도를 대략적으로 나타낸 것이다.

Fig. 3은 본 실험에 처리 대상이 되는 제지폐수를 크게 4종류로 분류하여 시료를 채취한 D제지공장에 설치된 대략적인 공정도이다.

Table. 1은 본 연구에 사용된 분리막 즉 한외여과막 3종류와 나노필터 3종류와 역삼투막 1종류 모두 7종류의 분리막에 대한 특성을 나타낸 것이다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 원 폐수

Table 2는 D 제지 공장에서 배출되는 원 폐수를 기존의 분리막 즉 한외여과막 1종류(0.1㎛ Teflon)와 나노필터 3종류(N-7450, DS-5, PVD-1)와 역삼투막 1종류(ACM-4) 총 5종류의 분리막에 대하여 진동막 분리장치에 장착하여 1,600ft^{2}의 막 면적에 대하여 처리한 후 수질 분석한 결과이다.

Table 2에서 나타낸 것과 같이 한외여과막인 0.1㎛ Teflon은 전기전도도가 4.5%, TDS는 3.4%, COD는 72.7% 제거되었으며, 폐수 처리량은 521 ton/day이며, 탁도는 46이었다. 나노필터인 N-7450은 전기전도도가 52.9%, TDS는 52.8%, COD는 90.0% 제거되었으며, 폐수 처리량은 396 ton/day이며, 탁도는 5이었다. 나노필터인 DS-5는 전기전도도가 72.0%, TDS(MT)는 71.5%, COD는 98.3% 제거되었으며, 폐수 처리량은 279 ton/day이며, 탁도는 6이었다.

나노필터인 PVD-1은 전기전도도가 86.8%, TDS는 86.9%, COD는 96.5% 제거되었으며, 폐수 처리량은 346 ton/day이며, 탁도는 5이었다. 역삼투막인 ACM-4는 전기전도도가 98.6%, TDS는 98.5%, COD는 100% 제거되었으며, 폐수 처리량은 401 ton/day이며, 탁도는 0이었다. 또한 일반적으로 RO와 같은 막 분리를 적용할 때 유체속에 용해되어 있는 기체는 막을 투과하기 때문에 pH가 낮게 나타나게된다. 즉 자연수(지하수, 상수, 하천 등)를 보면 용해된 물질이 중탄산이온이다. 따라서 막이 허용하는 pH 범위가 ACM-4의 경우 4~11이며, pH를 7 이상으로 관리하면 pH의 Drop은 없어진다고 사료된다. 따라서 폐수 처리량은 한외여과막인 0.1㎛ Teflon이 가장 많은 량을 처리하였으나, 물의 재 이용할 수 있는 측면에서 본다면 역삼투막인 ACM-4가 가장 양호하였다. 이는 기존의 분리막 방법으로는 제지 폐수를 처리하기에는 많은 어려움이 있었으나, 본 연구에서 사용한 진동막 분리장치로써는 제지 폐수도 처리 될 수 있음을 보여주었다.

Table 2. Water quality analysis on the kinds of membrane for raw waste water.

Case	Membrane type	Weight of treatment (ton/day)	pH	Electric conductivity (㎲)	TDS (ppm)	Ca^{++} (ppm)	Cl^- (ppm)	Turbidity	COD (Cr) (ppm)
Raw waste water	-	-	6.58	3,580	1,780	336	560	950	3,500
# 1	0.1㎛ Teflon	521	7.00	3,420	1,720	296	570	46	940
# 2	(NF) N-7450	396	7.00	1,684	840	72	292	5	317
# 3	(NF) DS-5	279	6.57	1,001	508	0	288	6	58
# 4	(NF) PVD-1	346	6.38	471	233	0.	109	5	124
# 5	(RO) ACM-4	401	6.30	49.1	26.6	0	116	0	0

2. 1차 처리수

Table 3. Water quality analysis on the kinds of membrane for 1st treatment water.

Case	Membrane	Weight of treatment (ton/day)	pH	Electric conductivity (μs)	TDS (ppm)	Ca^{++} (ppm)	Cl^{-} (ppm)	Turbidity	COD (Cr) (ppm)
1st treatment water	-	-	6.68	3,690	1,841	308	892	345	3,750
# 1	(UF) G-50	442	6.88	2,970	1,486	232	628	1	666
# 2	(NF) DS-5	270	6.62	1,258	630	0	394	0	87
# 3	(RO) ACM-4	406	5.85	68.2	34.2	88	16	0	15

Table 4. Water quality analysis on the kinds of membrane for 2nd treatment water.

Case	Membrane	Weight of treatment (ton/day)	pH	Electric conductivity (μs)	TDS (ppm)	Ca^{++} (ppm)	Cl^{-} (ppm)	Turbidity	COD (Cr) (ppm)
2nd treatment water	-	-	7.66	3,670	1,833	316	724	90	307
# 1	(NF) DS-5	318	7.73	942	472	0	108	5	7
# 2	(NF) PVD-1	325	7.71	471	235	60	264	2	2
# 3	(RO) ACM-4	429	6.11	53.2	27.2	72	0	0	0

Table 3은 D제지 공장에서 배출되는 1차 처리수를 기존의 분리막 즉 한외여과막인 G-50과 나노필터인 DS-5와 역삼투막인 ACM-4, 총 3 종류의 분리막에 대하여 진동막 분리장치에 장착하여 1600ft^2의 막 면적에 대하여 처리한 후 수질 분석한 결과이다.

Table 3에서 나타낸 것과 같이 한외여과막인 G-50은 전기전도도가 19.5%, TDS는 19.3%, COD는 82.2% 제거되었으며, 폐수 처리량은 442 ton/day이며, 탁도는 1이었다. 나노필터인 DS-5는 전기전도도가 65.9%, TDS는 65.8%, COD는 97.7%가 제거되었으며, 폐수 처리량은 270 ton/day이며, 탁도는 0이었다. 역삼투막인 ACM-4는 전기전도도가 98.2%, TDS는 98.2%, COD는 99.6% 제거되었으며, 폐수 처리량은 406 ton/day이며, 탁도는 0이었다. 따라서 폐수처리량은 한외여과막인 G-5이 442ton/day로 가장 많이 처리하였으나, 물의 재 이용할 수 있는 측면에서 본다면 역삼투막인 ACM-4가 가장 양호하였다.

3. 2차 처리수

Table 4는 D 제지 공장에서 배출되는 2차 처리수를 기존의 분리막 즉 나노필터 2종류(DS-5, PVD-1)와 역삼투막 1종류(ACM-4), 총 3종류의

분리막에 대하여 진동막 분리장치에 장착하여 1600ft^{2}의 막 면적에 대하여 처리한 후 수질 분석한 결과이다.

Table 4에서 나타낸 것과 같이 나노필터인 DS-5는 전기전도도가 74.3%, TDS는 74.2%, COD는 97.7% 제거되었으며, 폐수 처리량은 318ton/day이며, 탁도는 7이었다. 나노필터인 PVD-1은 전기전도도가 87.2%, TDS는 87.2%, COD는 99.3%가 제거되었으며, 폐수 처리량은 325 ton/day이며, 탁도는 2이었다. 역삼투막인 ACM-4는 전기전도도가 98.6%, TDS는 98.5%, COD는 100% 제거되었으며, 폐수 처리량은 429 ton/day이며, 탁도는 0이었다. 따라서 모든면에서 역삼투막인 ACM-4가 가장 양호하였다. 또한 2차 처리수를 대상으로 한 실험결과를 원폐수오 비교할 때 2차 처리수의 경우 DS-5와 ACM-4의 경우에는 처리용량이 증가하다가 PVD-1의 경우에는 처리용량이 감소하였는데 이는 PVD-1의 Surface charge가 Neutral함으로서 pH나 그 속에 함유물질에 따라 다소차이가 있을 수 있다고 사료된다.

4) 3차 처리수

Table 5는 D제지공장에서 배출되는 3차 처리수를 기존의 분리막 즉 한외여과막 1종류(C-100)와 나노필터 2종류(DS-5, PVD-1)와 역삼투막 1종류(ACM-4)등 4 종류의 분리막에 대하여 진동막 분리장치에 장착하여 1600ft^{2}의 막 면적에 대하여 처리한 후 수질 분석한 결과이다.

Table 5에서 나타낸 것과 같이 한외여과막인 C-100은 전기전도도가 0.3%, TDS는 0%, COD는 6.4% 제거되었으며, 폐수 처리량은 521 ton/day이며, 탁도는 50이었으며, 거의 효과가 없었다. 나노필터인 DS-5는 전기전도도가 69.3%, TDS는 69.1%, COD는 96.5% 제거되었으며, 폐수 처리량은 396 ton/day이며, 탁도는 12이었다. 또한 나노필터인 PVD-1는 전기전도도가 88.4%, TDS는 88.3%, COD는 98.8% 제거되었으며, 폐수 처리량은 279 ton/day이며, 탁도는 4이었다. 역삼투막인 ACM-4는 전기전도도가 98.3%, TDS는 98.3%, COD는 99.4% 제거되었으며, 폐수 처리량은 346 ton/day이며, 탁도는 2이었다. 따라서 한외여과막인 C-100은 폐수처리량은 498m^3/day처리하였으나 수질 분석결과 처리효율이 거의 없었다. 그러나 나노필터인 DS-5, PVD-1과 역삼투막인 ACM-4는 물의 재 이용할 수 있는 측면에서 본다면 역삼투막인 ACM-4이 가장 제거율이 좋았다.

Ⅳ. 결 론

기존의 막분리 기술로써 처리가 곤란한 제지공

Table 5. Water quality analysis on the kinds of membrane for 3rd treatment water.

Case	Membrane	Weight of tretment (ton/day)	pH	Electric conductivity (μs)	TDS (ppm)	Ca^{++} (ppm)	Cl^- (ppm)	Turbidity	COD (Cr) (ppm)
3rd treatment water	-	-	7.81	3,820	1,900	316	588	106	346
# 1	(UF) C-100	521	8.23	3,810	1,900	288	760	50	324
# 2	(NF) DS-5	396	7.25	1,174	588	0	416	4	12
# 3	(NF) PVD-1	279	7.72	.445	222	0	88	0	4
# 4	(RO) ACM-4	346	6.73	65.2	33.1	0	4	0	2

장에서 발생되는 폐수를 본 연구에서는 진동막 분리장치에 기존의 분리막들을 각각 장착하여 실험한 결과 각각의 수질 분석한 결과가 다음과 같다.

1. 한외여과막을 진동막 분리장치에 장착하여 각각의 폐수를 처리한 결과 원폐수는 0.1㎛ Teflon의 폐수처리량은 520ton/day이고, COD제거율은 72.7%이었고, 1차처리수는 G-50의 폐수처리량은 442ton/day이고, COD제거율은 82.2%이었고, 3차처리수는 C-100의 폐수처리량은 521ton/day이었다.
2. 나노필터를 진동막 분리장치에 장착하여 각각의 폐수를 처리한 결과 원폐수는 N-7450, DS-5, PVD-1의 각각 폐수처리량은 396ton/day, 276 ton/day, 346ton/day이고, COD제거율은 90.0%, 98.3%, 96.5%이었고, 1차 처리수는 DS-5의 폐수처리량은 270ton/day이고, COD제거율은 97.7%이었고, 2차 처리수는 DS-5, PVD-1의 폐수처리량은 318ton/day, 325ton/day이고, COD 제거율은 97.7%, 99.3%이었고, 3차 처리수는 DS-5, PVD-1의 폐수처리량은 396ton/day, 279 ton/day이고, COD제거율은 각각 96.5%, 98.8%이었다.
3. 역 삼투막(ACM-4)을 진동막 분리장치에 장착하여 원폐수, 1차 처리수, 2차 처리수, 3차 처리수의 폐수량이 401ton/day, 406ton/day, 429ton/day, 346ton/day이었고, COD제거율은 100%, 99.6%, 100%, 99.4%로 상당히 양호한 처리율을 나타내었다.
4. 원 폐수, 1차 처리수, 2차 처리수, 3차 처리수를 처리한 결과를 종합해 보면 한외여과막을 제외하고, 나노필터와 역삼투막은 기존의 막분리 기술로써 처리가 곤란한 제지 폐수를 진동막 분리장치를 이용한다면 아주 양호한 제거율로써 처리할 수 있다고 사료된다.

V. 참고문헌

1. Smook G. A. : Handbook for pulp & paper technologies second edition, Angus wilde publications, p98-132, p228-263.
2. Dexter R. J : Industry's efforts at effluent closure must focuson completive innovation, Pulp and paper, February, p2-4, 1996.
3. New logic international, INC : End of pipe effluent treatmemt for pulp and paper mills, January, 1999.
4. New logic international, INC : Black liquor treatmemt for pulp and paper mills, January, 1999.
5. New logic international, INC : White water treatmemt for pulp and paper mills, January, 1999.