

신공정을 통한 판지 공정수 처리 및 제지품질 향상

김용환¹⁾ · 한기철¹⁾ · 이원권¹⁾ · 류정용²⁾ · 김진두³⁾

¹⁾삼성엔지니어링 기술연구소, ²⁾한국화학연구소 · ³⁾동일제지(주)

서론

최근 많은 제지회사들이 용수 재이용을 통하여 용수 사용량을 절감해가고 있다. 그러나 이러한 용수 재이용 증가는 공정백수내의 오염물의 농도를 크게 증가시키는 결과를 가져온다. 고지를 이용하여 골판지 원지를 만드는 제조업체의 경우 단순한 유기오염물의 증가 외에 칼슘경도의 증가를 가져온다. 이러한 유기오염물과 칼슘경도는 제지공정중에 많은 악영향을 미치는 것으로 알려져 있다(1). 백수중에서 축적된 유기오염물은 피치를 형성하게 되며 이러한 피치는 wire의 막힘현상을 유발하여 결과적으로 탈수속도의 저하를 가져온다. 여러 유기오염물중 특히 초산과 같은 휘발성 지방산 성분은 제품에 잔류할 경우 여러 가지 제품 품질에 악영향을 미친다(2). 칼슘성분이 유발하는 스케일 형성은 고지를 원료로 사용하는 제지업체의 경우 가장 큰 문제로 알려져 있다. 용수 사용량을 절감할 경우 이러한 스케일 형성 문제는 더욱 악화되며 이러한 스케일이 여러 fabric, 세척수 노즐 등에서 축적되어 유발하는 막힘현상은 용수 사용량을 절감하는 것을 가로막는 주요한 원인이다.

현재 국내 골판지 원지 제조업체의 경우 폐수처리를 위하여 일반적인 활성슬러지 공법을 채택하고 있다. 익히 알려진대로 활성슬러지 공법은 고농도의 유기물을 포함하는 폐수를 처리하는데 있어서 적당하지 못하다. 또한 여름철 폐수의 온도가 상승할 경우 산소용해율의 감소로 인하여 슬러지 벌킹과 같은 슬러지 침강 불량 문제를 일으킨다(3). 또한 이러한 활성슬러지 공법은 칼슘경도를 전혀 제거할 수 없다. 전통적인 연수화 공법을 이용하여 제지 공정수중의 칼슘경도를 제거하는 방법은 상당량의 석회와 가성소다를 필요로 하므로 경제성에 문제가 많아 실적이 불가능하다. 또한 이과정중에 나트륨이나 칼륨이온과 같은 양이온 성분 등은 수중에 용해된 상태로 잔존하므로 결과적으로 수중의 전기전도도를 증가시키는 결과를 가져와 보류제와 같은 제지약품의 효율을 감소시키는 문제를 야기한다(4). 본 논문에서는 골판지 원지 제조업체의 공정수를 대상으로 유기오염물과 칼슘경도를 동시에 제거하는 새로운 공정을 소개한다. 또한 이러한 공정을 이용하여 처리된 용수를 초지에 이용할 경우 처리용수가 제품 품질 및 운전성에 미치는 영향 결과를 보고한다.

실험방법 및 재료

● 반응기 구성

그림 1은 본 실험에 사용된 상향류 혐기반응기(UASB)와 이산화탄소 탈기장치의 실험개략도를 보여주고 있다. 본 실험에서 사용된 상향류 혐기반응기의 실용적용량은 4.8 L 였으며 운전온도는 섭씨 38도에서 40도 사이였다. 이산화탄소 탈기장치의 실용적용량은 0.7 L 였으며 생성된 탄산칼슘의 침전을 막기위하여 교반기가 설치되어있다. 이산화탄소 탈기조에는 pH 모니터링 기기가 있으며 필요시 pH 제어를 위하여 1.0 N NaOH 용액을 주입할 수 있도록 정량 펌프가 설치되어있다. 폐수에는 미생물의 성장에 필요한 질소, 인 성분이 부족하므로 유입 BOD 에 대하여 다음과 같은 질량비로 질소, 인을 추가로 투입하였다(BOD : N : P = 100 : 2.5 : 0.5).

본 실험에서 사용된 UASB 그라놀은 맥주회사 폐수를 처리하는 실 처리장의 그라놀을 이용하여 성장시켰으며 반응기내의 수리학적 체류시간(HRT)를 감소시켜 유기물 용적부하를 증가시키면서 처리효율 및 바이오 가스 발생량의 변화를 측정하였다.

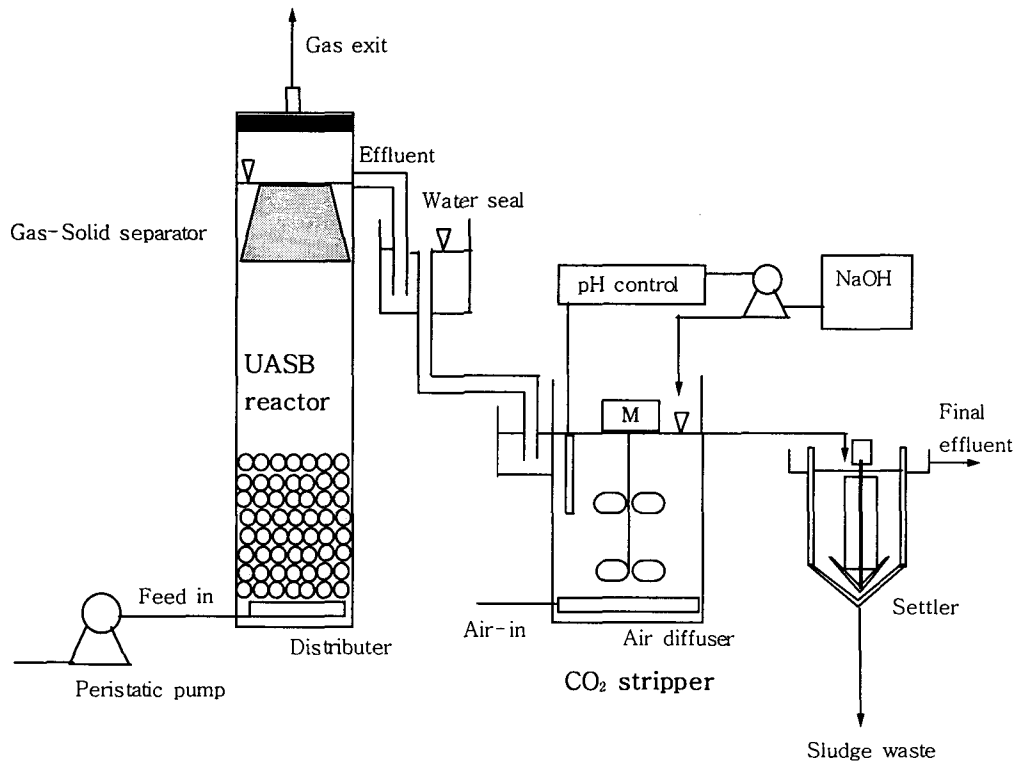


그림 1. 실험실 규모의 UASB-CO₂ 탈기조 개략도.

● 분석방법

수중의 유기물 농도는 COD 분석장비(DR 2000 Hach Co., USA)를 이용하여 측정하였으며 발생하는 바이오가스의 성분은 가스분석장비(Gastec kit, Gastec Co., Japan)를 이용하

여 결정되었다. 자외선분광검출기가 탑재된 고성능 액체크로마토그래피(Start #1 Varian Co., USA)를 이용하여 폐수중의 저급 지방산의 종류 및 농도를 측정하였다. 본 실험에서 칼슘농도는 ICP 분광기(JY 138 Ultrace, Jobin Yvon Co., France)를 이용하여 측정하였다. UASB+이산화탄소 탈기조를 이용하여 처리한 처리수의 제지 품질에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 수초지 실험장치를 이용하였다. 주요한 측정변수는 초지시 측정되는 탈수속도와 보류도였으며 제조된 종이의 기계적 물성(인장강도, 파열강도, 압축강도)이 측정되었다.

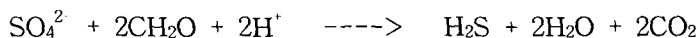
결과 및 토론

● UASB 반응기를 이용한 골판지 원지 제조업체의 폐수 처리

그림 2(a)는 UASB 그라놀 식종후 180일 까지의 반응기 운전상황을 보여주고 있다. 본 실험에서 유기물 용적부하를 체류시간을 감소시키는 방법으로 증가시켰다. 체류시간을 감소시키는 기준은 유출되는 저급 지방산의 농도가 200 mg/l 이하였다. 그림 2(b)에서 볼 수 있듯이 유입 COD는 약 5,000 mg/l 였으며 용적부하가 약 18 kg COD/m³ d 정도로 높아질 경우에도 COD 제거율은 70 %를 상회하였다. 그림 2(c)에서 볼 수 있듯이 메탄가스 발생량은 COD 용적부하와 비례하였으며 그 비는 약 0.15에서 0.25 g CH₄/g 제거된 COD 의 범위를 보였다. 그림 2(d)는 겨울철(운전시간 = 0 ~ 40 일)에 절대적인 저급 지방산의 양이 여름철(운전시간 = 100 ~ 160 일)에 비하여 상당히 낮았으며 특히 전체 COD에서 차지하는 비율도 작음을 보여주고 있다. 골판지 원지를 생산하는 시설의 경우 여름철 백수의 온도는 섭씨 40 도를 상회하였으며 이러한 고온조건은 산생성균이 백수에 존재하는 유기물을 저급 유기산으로 변화시키기에 알맞은 조건이기 때문이라 판단된다. 일반적으로 여름철 제지 산업체의 호기성 폐수처리에 어려움이 많은데 이는 이러한 유기산이 과량 생산, 배출되어 폐수처리장에 유입되며 동시에 고온이기 때문에 충분한 산소를 공급하는 것이 불가능하기 때문이다. 그러나 본 논문에서 실험한 고속 혐기반응조(UASB)는 산소를 필요로 하지 않으며 동시에 최적 처리 온도가 40 °C 부근으로 일반적인 활성슬러지에 비하여 아주 안정하게 유기물을 처리할 수 있는 것으로 나타났다. 또한 저급지방산과 같이 쉽게 분해되는 유기물은 호기처리할 경우 슬러지 벌킹과 같은 슬러지 침강 문제를 일으키나 본 실험에서 사용된 UASB 반응기에서는 쉽게 메탄가스로 전환될 수 있어 어떠한 문제도 유발하지 않는다.

● 고속 혐기반응조와 이산화탄소 탈기장치를 이용한 칼슘 경도 제거

혐기조건에서 황산염의 환원반응은 알칼리도의 증가의 결과를 가져온다고 알려져 있다. 아래 반응식과 같이 황산염 환원균(SRB)은 수중의 황산염을 황화수소 가스로 전환하면서 당량비로 약 2개의 알칼리도 증가를 가져온다(6).



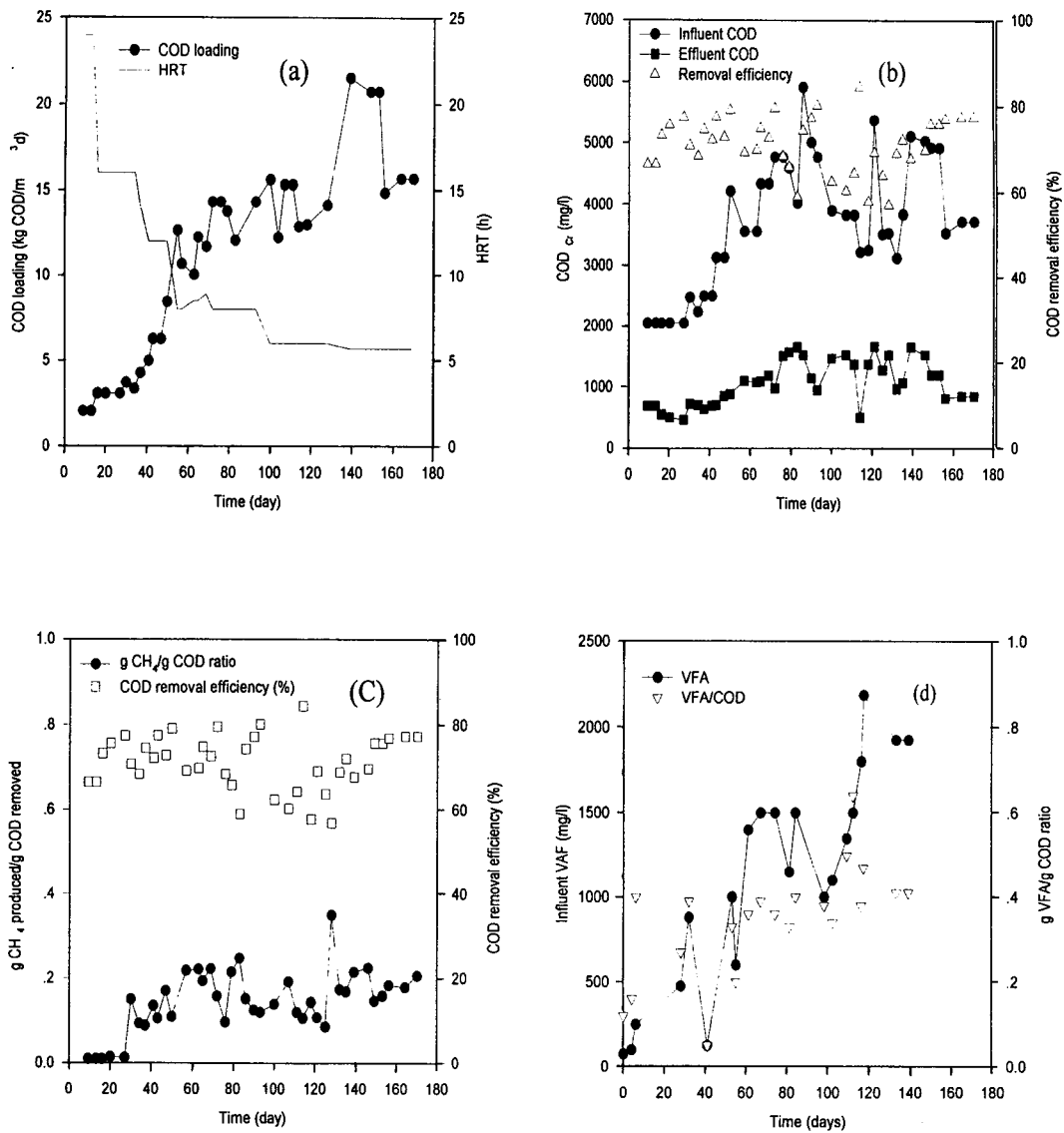


그림 2. 고속 혐기반응조(UASB)를 이용한 골판지 원지 폐수 처리

- (a) 운전기간중의 COD 용적부하와 HRT 변화
- (b) 운전기간중의 유입, 유출 COD 변화와 처리 효율변화
- (c) 운전기간중의 제거 COD와 생성 메탄가스량 관계
- (d) 운전기간중의 저급지방산과 COD 관계

그림 3은 고속 혐기반응조(UASB)를 이용할 경우 이러한 황산염 환원에 의하여 감소되는 양과 알칼리도 증가의 관계를 보여주고 있다. 그림 3에서 볼 수 있듯이 기율기가 약 1.4로서 이론적인 기율기인 2.0 에는 미치지 못한다. 이것은 일부 칼슘경도가 UASB 반응조 자체에서도 제거되면서 이때 일정비율의 알칼리도(탄산염 이온)가 소모되었기 때문이라고 판

단된다. 즉 UASB 반응조에서 형성된 탄산칼슘을 고려하면 그림 3에서 볼 수 있듯이 기울기 값이 2.0 으로 이론적인 당량비에 접근하게 된다.

표 1에서 볼 수 있듯이 유입되는 칼슘농도는 약 700 mg/l 였으며 이러한 칼슘중 약 50 %는 UASB 반응조에서 제거되는 것을 알 수 있다. 그러나 UASB 반응기 자체 유출수의 pH는 탄산칼슘염이 형성되기에는 약간 낮은 6.0 정도를 보이므로 잔류 칼슘이온을 제거하기 위해서는 pH 값을 증가시킬 필요가 있다. 본 연구에서는 유출수에 다량 존재하는 과포화 이산화탄소를 탈기시킴으로써 pH 값을 증가시키는 것이 가능하였다. 과포화 이산화탄소의 제거는 수중의 pH 값의 증가를 가져오며 이러한 pH 증가는 수중 다량 존재하는 탄산이온과 칼슘이온의 반응을 통한 탄산칼슘 침전물 형성의 결과를 가져온다. 표 1에서 볼 수 있듯이 반응조건의 변화(HRT 변화)는 전체 칼슘이온의 제거에 큰 영향을 미치지 않았으며 추가적인 외부 약품(가성소다, 중조)의 투입없이 효과적으로 칼슘이온을 제거하여 결과적으로 전기전도도 값을 크게 감소시킬 수 있었다.

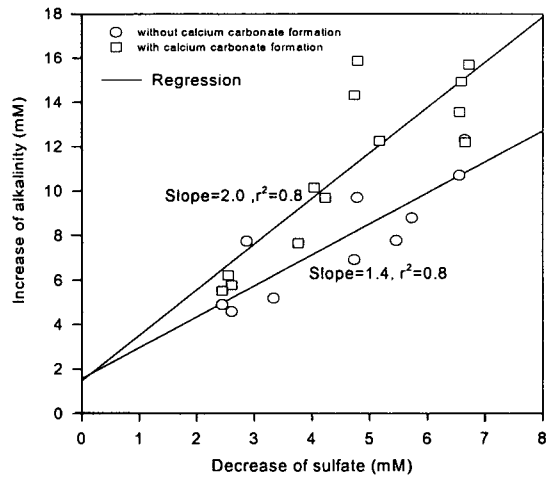


그림 3. 황산염환원량과 알칼리도 증가량과의 상호관계.

표 1. UASB 반응기와 이산화탄소 탈기조를 이용한 칼슘이온 제거

	Fresh tap water	Dongil white water	UASB+CO ₂ stripper effluent
Tensile Index (Nm/g)	40.5	35.4	41.3
Burst Index (kPa m ² /g)	2.7	2.3	2.7
Ring crush index (N m ² /g)	0.82	0.63	0.72
Retention (%)	86	71	82
Drainage time (sec)	39	54	42

● UASB 반응기 및 이산화탄소 탈기조 처리수의 종이품질에 미치는 영향

표 2는 수초지 설비를 이용하여 처리수가 수초지 조건하에서 운전, 제품 품질에 미치는 영향을 실험, 추론하였다. UASB 반응기 및 이산화탄소 탈기조를 이용할 경우 처리수에는 백수중에 다량 존재하는 저급 유기산, 칼슘이온 등이 제거되었기 때문에 운전성능 및 생산 종이의 기계적 물성이 크게 개선되었음을 볼 수 있다. 표 2에서의 실험에서는 청수, 백수, 공정처리수의 pH에 의한 효과를 배제하기 위하여 동일한 pH로 유지시켰다. 이러한 조건하

에서도 공정처리수하에서의 기계적 강도가 청수를 사용할 경우와 거의 유사하게 나타났다. 따라서 본 공정처리수를 종이원료인 섬유소와 직접적으로 접촉하게 하면 처리수의 pH가 높기 때문에 섬유소의 팽윤을 크게 촉진할 수 있을 것으로 기대된다.

표 2. 용수 종류에 따른 제품 품질 영향

HRT (rs) (UASB : CO ₂ stripper)	유입 칼슘 농도 (mg/l)	UASB 반응기 유출 칼슘농도 (mg/l)	CO ₂ 탈기조 유출 칼슘농도 (mg/l)	유출수 pH
(7.6 : 1.2)	712	348	h75.4	8.5
(16.4 : 2.6)	642	332	70.2	8.6
(20.0 : 3.2)	712	296	62.8	8.6

결론적으로 본 공정은 기존 활성슬러지 공법을 대체하여 골판지 원지 폐수를 효과적으로 처리할 수 있을 뿐만 아니라 활성슬러지 공법에서는 제거가 안되는 칼슘이온을 제거하면서 동시에 알칼리도를 증가시켜 결과적으로 제품 품질을 향상시킬 수 있다. 따라서 본 공정은 전반적인 공정 백수의 오염농도를 낮추면서 동시에 섬유소의 팽윤 증대 효과를 기대할 수 있는 신공정이라 할 수 있다.

참고문헌

1. Vendries, E. and Pffomm, P., Influence of closure on the white water dissolved solids and the physical properties of recycled linerboard. *TAPPI J.*, **81**, 206 (1998).
2. Springer, A.M., Dulforce J.P. and Wegner T.H., The effects of closed white water system contaminants on strength properties of paper produced from secondary fiber. *TAPPI J.*, **68**, 78 (1985).
3. Jenkins D., Richard, M.G. and Daigger, G.T., *Manual on the Causes and Control of Activated sludge Bulking and Foaming*, 2nd ed. Lewis Publishers, Boca Raton (1993).
4. Barnett, D.J. and Grier, L. Mill closure forces focus on fines retention, foam control. *Pulp & Paper*, **70**, 89 (1996).
5. Habets, L.H. and Knelissen, J.H., Application of the UASB reactor for anaerobic treatment of paper and board mill effluent. *Wat. Sci. Tech.* **17**, 61 (1985).
6. Morel, F.M.M. and Hering J.G. *Principles and applications of aquatic chemistry.* JOHN WILEY & SONS, Inc. New York (1993).