

## 폐쇄화에 따른 제지공정수의 오염 및 변화에 관한 연구 (II) - Contamination of Process Water by System Closure (II) -

조 미 선 · 윤 혜 정 · 류 정 용 · 신 종 호 · 송 봉 근  
한국화학연구소 · 펄프제지연구센터

### 1. 서 론

지난해 우리나라는 연간 782만톤의 종이·판지를 생산한 세계 10위의 지류생산국이지만 그 국제적 위치에 걸맞지 않게 1인당 종이·판지 소비량은 150kg대에 머물면서 구미 선진국에 비해 50%에도 미치지 못하는 낮은 수준의 지류소비량을 기록하고 있어 이는 국내 지류소비가 앞으로 계속 증가할 것이라는 사실을 시사한다. 국민 소득 수준 및 문화생활 향상과 IMF의 종식은 그간 침체되었던 제지업계에 새로운 활력소가 되어 지난해 산업기술정보원의 발표에도 있었듯 제지산업은 2000년 이후 연간 10% 이상의 지속적인 성장세를 구가할 것으로 예측되며 더불어 수요의 고급화 추세가 나타날 것으로 예상된다. 그러나, 환경문제와 용수부족으로 인해 용수가격의 인상, 폐수에 대한 환경부담금 부과 등은 용수 다소비 산업인 제지산업의 생산 원 단위를 상승시키는 요인이 되고 있다. 따라서 공정수 절감 및 폐쇄화로의 전환이 필수 불가결하게 요구된다. 백수 시스템의 폐쇄화율을 높이는 데에는 환경오염의 감소와 폐수처리 비용, 용수 비용, 용수처리 비용이 적게 든다는 경제적인 이점 이외에도 계 내 온도의 상승에 따른 에너지 비용 절감, 슬러지 발생 감소, 섬유, 미세섬유, 충전제 및 약품의 손실이 감소된다는 장점이 있다. 그 외에도 탈수 개선 효과를 얻을 수 있어서 초지 속도 향상과 더불어 원가가 절감된다는 장점이 있다. 그러나 공정수 내의 부유물질(suspended solid)의 축적으로 초지 시 탈수속도가 저하되고 dirt의 증가로 인해 와이어와 펠트가 오염되어 수명이 감소하고 초지설비의 마모와 스케일이 발생하는 등의 문제점을 초래하게 되며 용존물질(dissolved solid)의 축적은 첨가약품의 효과를 저하시키고 초지기를 부식시키며 계 내에서 기포발생을 증가시킬 뿐만 아니라 악취발생, 침전물 및 스케일 형성, 슬라임 성장 등을 야기시키는 문제점을 안고있다. 혐기성 미생물 처리를 활용한 새로운 제지 공정수 처리기술인 상향류 혐기성 소화조 처리(upflow anaerobic sludge blanket, UASB)는 제지업계에 상기한 문제점의 해결을 위한 새로운 가능성을 제시하였다. 이는 용수 내에 잔존하는 전분 등의 유기물을 분해하고 악취를 없애며, 각종 유기산을 제거하여 COD와 BOD 등을 획기적으로 절감하는 효과가 있을 뿐만 아니라 백수 중에 다량 존재하는 저급 유기산, 칼슘이온 등을 제거함으로써 운전성능 및 생산된 종이의 강도적 성질을 크게 개선시키는 효과도 있다. 따라서, UASB 처리 시스템에 대한 국내의 판지 생산업체들의 관심이 고조되고 있고, 실제 공정에 적용될 계획이다.

본 연구는 제지 공정수의 처리에 UASB를 적용하고 용수를 폐쇄화시킴에 따라 예상되는

수온 상승, 알칼리도 증가 및 산도 저감효과가 종이의 품질과 생산성에 다양한 영향을 끼칠 것으로 판단되기에 이를 예측하고 또한 적합한 대비책을 세우기 위해 수행되었다.

## 2. 재료 및 방법

칭수에  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  1000 ppm,  $\text{CaCl}_2$  2220 ppm 및  $\text{CH}_3\text{COOH}$  1000 ppm을 첨가하여 전기 전도도 5000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , 칼슘경도 800 ppm, pH 5.8 수준의 공정수를 조제하였다. 지료는 골판지 원지 생산업체인 D사의 라이너지를 채취하여 사용하였다.

우선적으로 수온상승이 미치는 영향을 파악하기 위하여 공정수온을 20, 35, 50, 60 $^\circ\text{C}$ 로 증가시키면서 저농도 펄퍼를 이용하여 농도 4%로 30분간 해리한 후 10분간 고해하였다. 이때, 지료의 미세분 함량, 여수도, 보수도를 측정하였고, 각 단계별 지료를 원심분리한 후 그 상등액의 화학적 산소요구량, 칼슘경도, Cationic demand를 측정하였다.

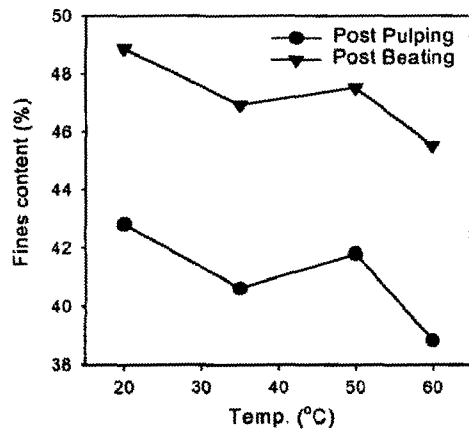
고해한 지료를 이용하여 본 연구소에서 지료 조성 및 초지 조건의 현실화를 구현하도록 고농도의 지료에 첨가제 자동투입, 교반, 탈수 및 백수 채취가 가능하도록 자체 제작한 RDA/HSF (Retention & Drainage Analyzer with Handsheet Former, 한국화학연구소)를 이용하여 전건지료 대비 건조지력증강제 0.1%, 보류향상제용 고분자 0.01%, 벤토나이트 0.05%를 첨가하여 150g/m<sup>2</sup>의 골판지원지를 수초하였다. 백수를 채취해 SS 및 탁도를 측정했으며, 종이의 강도적 성질로 인장강도, 파열강도 및 압축강도를 TAPPI 표준시험법 T494 om-88, T402 om-85, T826 pm-86에 의거하여 측정하였다.

알칼리도 증가 및 Acidity 감소가 미치는 영향을 파악하기 위하여 칭수에  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  1000 ppm,  $\text{NaCl}$  1000 ppm을 첨가하여 전기전도도를 4500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 로 고정시킨 후 50 $^\circ\text{C}$ 를 유지시키고 공정수는  $\text{CH}_3\text{COOH}$ 의 첨가량을 달리하여 pH를 5.8, 7, 8, 10으로 변화시키면서 위와 동일한 실험 및 분석을 수행하였다.

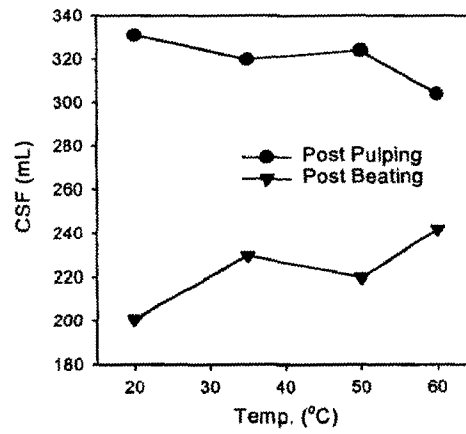
## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 수온상승의 영향

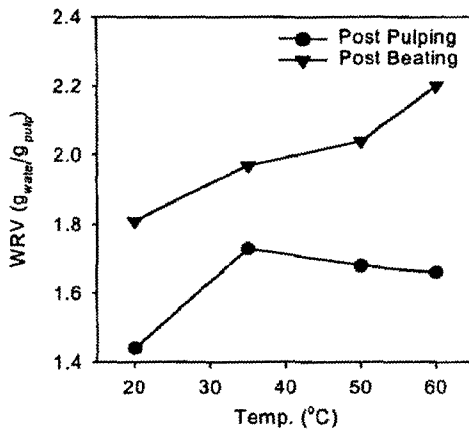
Fig. 1은 공정수의 온도상승에 따른 섬유변화를 나타낸 그래프이다. 공정수온의 증가는 재생펄프의 유연성을 향상시켜 해리 및 고해 시 미세분 발생량이 줄어드는 효과를 보였으며, 미세분 발생량의 감소는 여수도의 증가를 가져왔다. 특히 고해처리 시 재생펄프의 보수도가 증가한 결과로 미루어 볼 때 공정수온의 상승으로 인해 섬유의 팽윤이 촉진되었음을 확인할 수 있다.



(a) Fines content

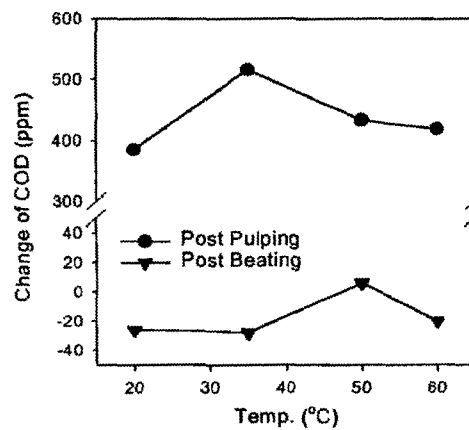


(b) Freeness

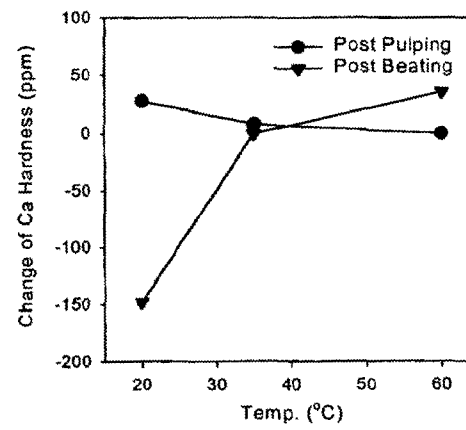


(c) Water Retention Value

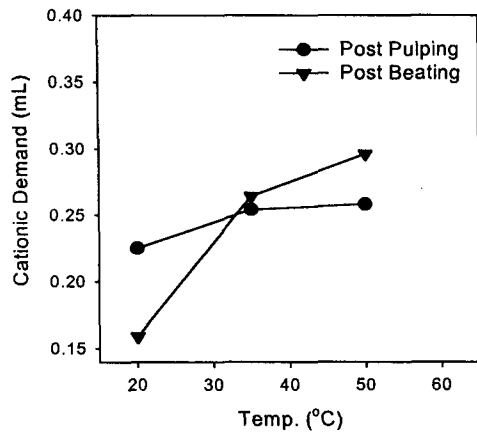
Fig. 1. Effects of temperature of process water on fines content, freeness and WRV of OCC stock.



(a) Change of COD



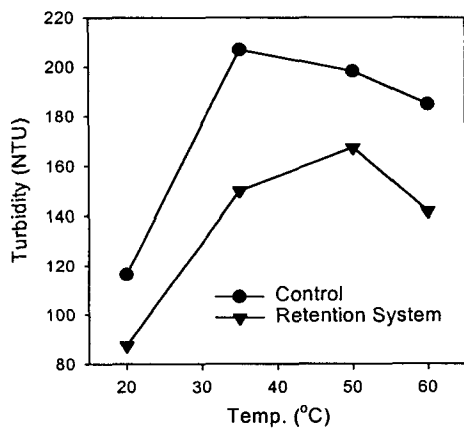
(b) Change of Calcium Hardness



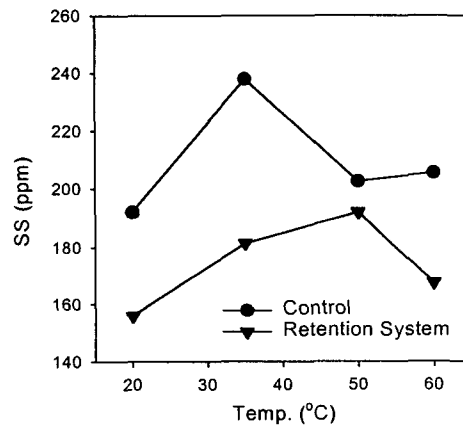
(c) Cationic Demand

Fig. 2. Effects of temperature of process water on COD, Calcium hardness and Cationic demand of Centrifuged White water.

Fig. 2는 지료조성공정 중 지료를 채취하여 원심분리한 후 얻은 상등액의 COD, PCD, 칼슘경도의 변화를 나타낸 것이다. 이는 원지를 해리시키는 과정에서 유기물들이 많이 용출되었으며, pH조건이 낮은 상태이기 때문에 지속적인 COD 증가가 나타나지는 않았다. 고해처리 후 COD가 감소한 것으로부터 섬유유 피브릴화로 인하여 결합면적이 증가하면서 COD 유발물질들이 오히려 섬유유에 흡착되었음을 알 수 있다.



(a) Turbidity



(b) Suspended Solids

Fig. 3. Effects of temperature of process water on Turbidity and Suspended Solids of White water.

Fig. 3은 수온상승에 따라 약품을 첨가하지 않았을 때와 보류시스템을 적용하였을 때의 초지 시 백수의 탁도 및 SS를 나타낸 그래프이다. 수온상승은 물의 점도를 저하시켜 탈수속

도를 증가시킬 뿐만 아니라 Fig. 1에 나타난 것과 같이 미세분 함량의 감소로 미세분 보유도가 저하되었다. 또한, Fig. 4에서와 같이 각종 종이의 강도가 다소 증가하는 경향을 나타내 재생펄프의 경우 고온초지가 유리함을 보여주고 있다.

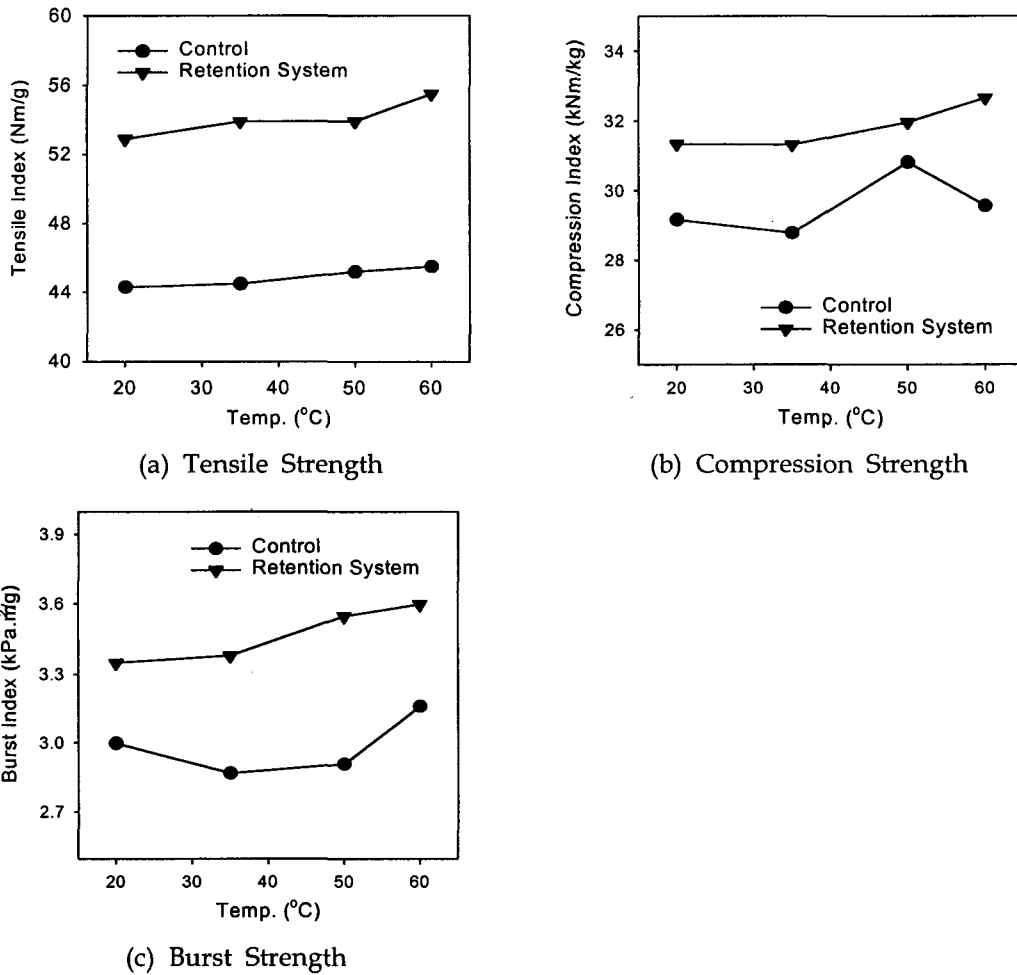
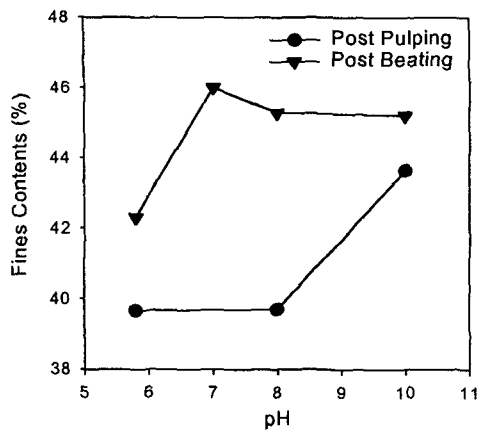


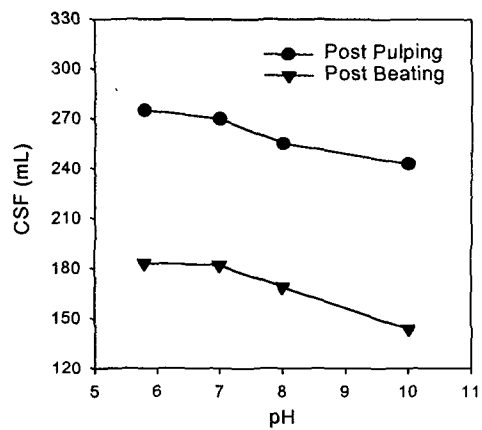
Fig. 4. Effects of temperature of process water on strength of Testliner.

### 3.2 pH의 영향

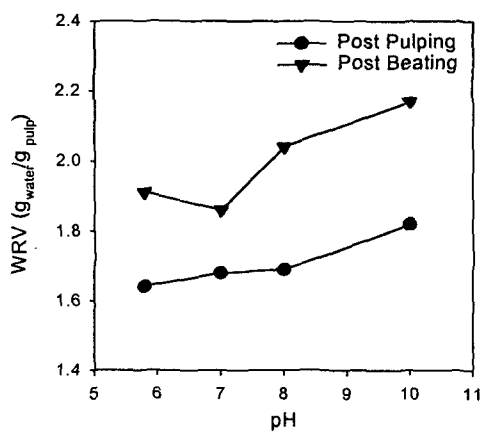
Fig. 5는 pH가 증가함에 따른 지료의 해리 및 고해 시 섬유특성의 변화를 나타낸 그래프이다. pH가 산성일 때는 해리가 어렵고 미해리분들이 존재함에 따라 여수도가 높았으며, 보수도를 통해 섬유의 팽윤도 원활하지 못함을 확인할 수 있다. pH의 증가는 섬유의 해리를 촉진시켜 고해 시 미세분함량이 증가하였고, 보수도가 증가하는 것으로 보아 섬유의 팽윤이 향상되었음을 알 수 있다.



(a) Fines Content

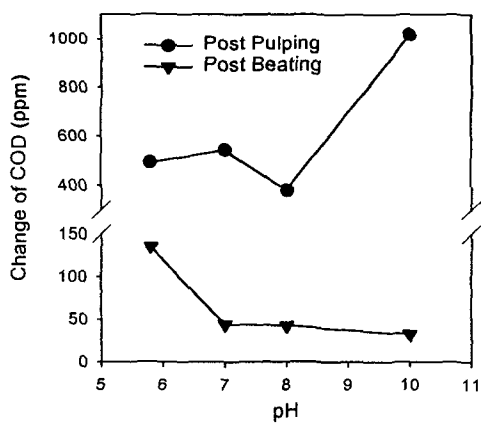


(b) Freeness

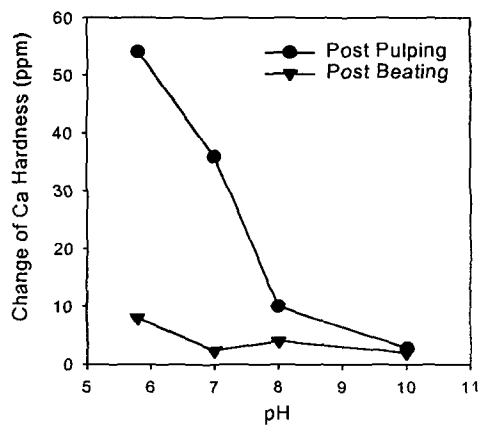


(c) Water Retention Value

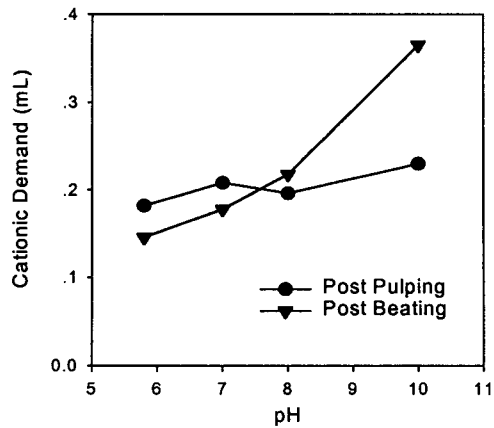
Fig. 5. Effects of pH of process water on fines contents, freeness and WRV of OCC stock



(a) Change of COD



(b) Change of Calcium Hardness



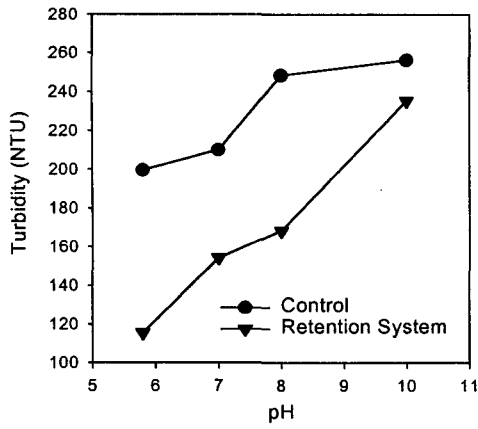
(c) Cationic Demand

Fig. 6. Effects of pH of process water on COD, Calcium hardness and Cationic demand of Centrifuged White water.

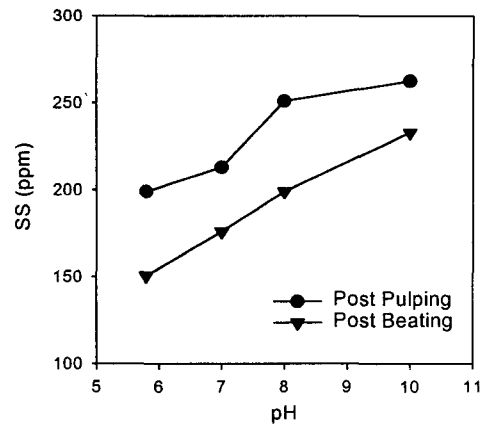
Fig. 6의 해리 시 용출된 COD의 결과를 볼 때, pH가 상승할수록 지료의 해리 시 용출되는 COD 양은 급격히 증가하며 칼슘의 용출은 급격히 감소한다. 그러나, 고해로 인한 추가적인 용출은 거의 없음을 확인할 수 있다. 이러한 사실로 미루어보아 pH가 9.5정도인 UASB 처리수를 곧바로 펄핑단계에 적용하는 것은 높은 COD 부하를 유발시킬 것으로 보이지만 칼슘의 용출은 감소될 것으로 기대된다. 또한, pH 증가에 따라서 고해 시 Anionic trash가 급격히 증가하여 Cationic demand가 상승했다.

Fig. 7은 pH를 증가시키면서 초지하였을 때 얻어진 백수를 채취하여 탁도 및 SS를 나타낸 그래프이다. 두 그래프를 통해서 pH 증가로 Anionic trash가 초지계에 누적되면서 지료 조성분의 응집을 위해 투입된 양이온성 보류향상제가 지료 조성분 입자 표면에 흡착되기 전에 이미 용수 내에 용해되어 있는 음이온성 물질과 반응하여 중화됨으로 인해 보류효과를 제대로 발현하지 못했음을 알 수 있고, pH 10에서의 급격한 변화는 공정수의 알칼리화로 약품 자체의 전하가 중화되어 약품효과가 나타나지 않았기 때문이다.

Fig. 8는 pH증가에 따른 RDA/HSF로 초지한 종이의 강도적 성질을 나타낸 그래프이다. 보류시스템을 적용한 종이의 강도는 알칼리로 갈수록 감소하다가 유지되는 경향을 보이는 데, 이는 섬유가 팽윤으로 인한 강도적 성질의 증가와 지력증강제 효과의 감소라는 두 이유가 복합적으로 작용하여 상쇄되었기 때문이다. 반면에 약품을 투여하지 않은 종이에 있어서는 알칼리조건에서 섬유의 해리가 원활히 이루어짐에 따라 섬유가 팽윤하여 그 강도적 성질도 동반 상승하였다.

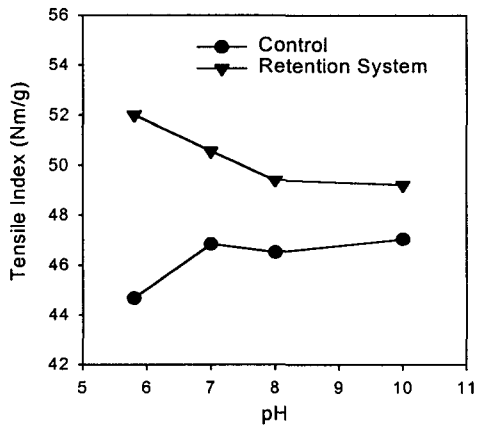


(a) Turbidity

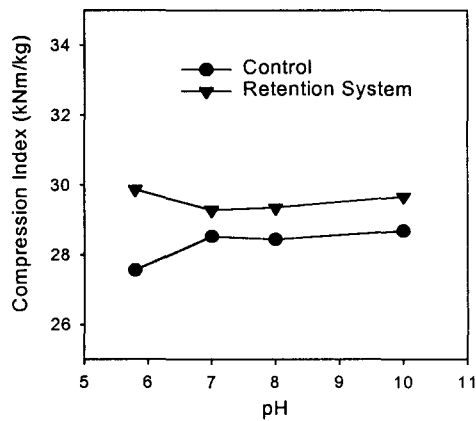


(b) Suspended Solids

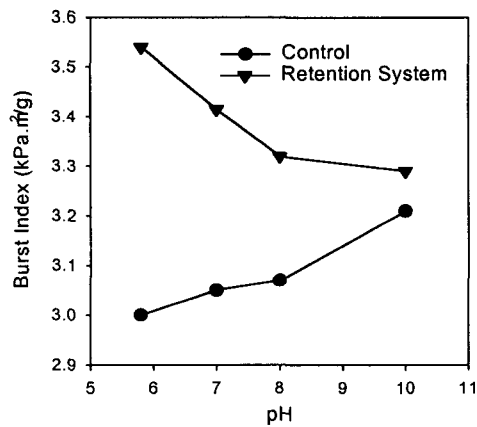
Fig. 7. Effects of pH of process water on Turbidity and Suspended Solids of White water



(a) Tensile Strength



(b) Compression Strength



(c) Burst Strength

Fig. 8. Effects of pH of process water on strength of Testliner.



#### 4. 결 론

본 연구는 UASB 처리수의 도입에 따른 수온상승과 acidity 저감으로 인한 공정변이를 monitoring하기 위해 수행되었는데, 모의실험 결과 공정수의 온도 상승은 미세분 함량을 감소시킬 뿐만 아니라 섬유유의 팽윤을 촉진시켜 강도적 성질을 향상시키고, 탈수속도를 증가시키며 SS를 상승시키는 등의 장점을 가지고 있어 UASB 설치에 따른 공정수의 온도 상승이 다양한 측면에서 유리함을 확인하였다. UASB공정수가 pH 9.5정도임을 감안할 때 UASB공정수의 초지부 도입은 지료의 해리 및 고해 시 공정수내로의 칼슘 용출을 억제시키고, 고해 시 섬유유의 팽윤을 증가시켜 강도적 성질을 향상시킴을 확인할 수 있었다. 그러나, 공정 pH의 증가 시 기존의 첨가제 효율이 급격히 저하되는 점을 감안하여 이에 대한 대비책 마련이 강구되어야 할 것으로 보인다.

#### 5. 참고문헌

- 1) 한국제지공업연합회, 펄프·제지 통계연보 3(2000)
- 2) Pulp & Paper International 41(1) : 22(1999)
- 3) 류정용, Prospectives of Industrial Chemistry. 3(1) : 2000
- 4) 원종명, 제지기술, Paper Technology. No.4 : 1995
- 5) Allan M. S., Jon P. D., T. H. Wegner, TAPPI J. 78-82 : 4(1985)
- 6) DANIEL J. B, LORI G. Pulp and Paper No.4 1996
- 7) 김용환, 1999추계 학술발표논문집, 한국펄프·종이공학회
- 8) 류정용, 1999추계 학술발표논문집, 한국펄프·종이공학회