

# 石灰를 이용한 펄프工場 廢液의 化學的 處理에 관한 研究

정 병 곤 · 이 현 모 · 윤 중 호\*

군산대학교 해양환경학과 · \* 동의공업전문대학 환경공학과 · \*\* 신성전문대학 환경공학과

## The study of chemical treatment of pulp mill bleaching waste liquor using lime

Byung-Gon Jung · Heon-Mo Lee\* · Jong-Ho Youn\*\*

*Department of Marine Environment, Kunsan National University, Kunsan*

*\* Department of Environmental Engineering, Dongeui Technical Junior College, Pusan*

*\*\* Department of Environmental Engineering, Sinsung Junior College, Chung Nam*

### Abstract

This study was conducted to know the possibility of reducing lime dosage by recycling sludge from bleaching wastewater lime coagulation settlement treatment at pulp mill process.

In case of bleaching wastewater at the pulp mill process, when the lime dosage was increased, the removal efficiency of TSS(Total Suspended Solids) was increased, proportionally, but the organic removal efficiency was increased very slowly. It was concluded that sludge recycling at the lime coagulation settlement process was effective method to reduce the requirment of lime dosage. At the lime coagulation settlement process with sludge recycling, when the recycling number was increased, the organic removal efficieency was decreased, sharply. It was evaluated that the pH could be the basic standard for lime suppliment by sludge recycling.

### I. 서론

최근 인구증가와 도시의 인구집중화, 산업발달로 용수의 사용량이 급증하였으며 이에 따라 심각한 수질오염 문제를 낳고 있다. 그러나 특히 여러 산업체에서 발생되는 산업폐수의 경우 그 배출량이 많을 뿐만아니라 제조 공정에 따라 유

해한 물질들을 함유하고 있는 경우가 많아 그 처리 방법에 대한 연구가 필요하다<sup>1)</sup>.

이러한 여러가지 산업형태중 펄프 제지산업은 현대에 있어 필수적인 기간산업의 하나이나, 에너지 소비량이 크고 또 대량의 폐수를 발생시키므로 이러한 펄프 제지 산업의 효율적인 처리는 대단히 중요하다<sup>2)</sup>. 펄프 제지 공정에서 발생되는

폐액의 경우 공정자체에서 사용하는 염소등의 산화제로 인해 생물학적 처리가 곤란할 뿐만 아니라 주요오염물질인 리그닌 성분은 생물학적 분해속도가 대단히 느려 활성슬러지법과 같은 생물학적 처리의 적용이 어렵다고 알려져 있다. 따라서 표백 폐액의 경우 이들만을 따로 모아 별도 분리시켜 처리하는 것이 바람직한 방법으로 생각된다<sup>3)</sup>.

이러한 표백공정의 폐액처리로는 화학적 응집 침전법이 가능한 대안으로 생각된다. 화학적 응집 침전법으로는 주로 석회나 철염, 황산알루미늄을 이용한 응집침전법 등이 많이 사용되어 진다<sup>4)</sup>.

석회를 이용한 폐수의 응집처리시 부유물질(SS)나 색도 제거에 탁월한 효과가 있다고 알려져 있으나 과량의 석회 주입량에 따른 약품비 등으로 운전경비가 상당히 많이 들며 여기에서 생성되는 많은 양의 슬러지 처리 문제 등이 대두되므로 이에 대한 대안으로 과량의 석회를 주입시켜 응집침전 시키 후 슬러지를 Rotary Kiln 등에서 태워 유기물을 제거한 후 다시 사용하는 방법들이 제안되어져 있다<sup>5)</sup>. 그러나 실제로 이러한 공정의 운전 결과나 이에 대한 타공정의 비교, 연구는 거의 없는 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 석회를 이용한 응집침전 처리시 석회 주입량에 따른 표백 원액의 유기물 및 부유물질 제거특성을 살펴보고, 이를 슬러지 재순환식 과량 석회 주입법과 비교하여 슬러지 재순환식 과량 석회 주입법의 적용 가능성 및 제거효율 변화를 살펴보고자 함에 본 연구의 목적이 있다.

## II. 실험장치 및 방법

### 1. 실험장치

석회를 이용한 응집침전 처리시 석회주입량에 따른 표백 폐액의 유기물 및 부유물질 제거특성을 살펴보고, 이를 슬러지 재순환식 과량 석회 주입법과 비교하여 슬러지 재순환식 과량 석회 주입법의 적용 가능성 및 제거효율을 살펴보기 위하여 경남 울산시에 소재하는 표백 화학 펄프

제조업체에서 생성되는 펄프 폐액 원료를 이용하여 실험을 수행하였다. 본 응집 침전 실험은 6개의 paddle 을 가진 Jar-Test 실험장치를 사용하였으며, Paddle의 크기는 2.54 x 7.6cm이고, paddle 과 shaft는 스테인레스강으로 만들어 졌다. 교반장치에는 tachometer가 부착되어 0 ~ 320rev/min으로 회전수를 조절할 수 있었다<sup>6)</sup>.

### 2. 실험방법

과량 석회 주입시 석회주입량에 따른 유기물 및 SS 제거효율을 관측하기 위하여 먼저, 펄프 공장 폐액을 250ml씩 4개의 비이커에 각각 분취한후 여기에 Ca(OH)<sub>2</sub>를 1,600mg/l, 6,000mg/l, 10,000mg/l, 16,000mg/l 씩 가하였다. Jar-Test 실험장치를 사용하여, 3분 동안 120rpm으로 급속 교반 시킨후, 0.1% polymer 5ml씩을 취하여 각각의 비이커에 넣고, 1분간 완속교반 시키 후, 생성된 플록이 침전되도록 30분간 방치하였다. 30분후 상등수는 COD 및 SS분석을 위하여 사이펀을 사용하여 분취하였고, 생성된 슬러지는 메스실린더를 이용하여 부피를 측정하였다. 실험결과를 슬러지 재순환형 공법과 비교하기 위하여 측정이 끝난 슬러지는 건조후 전기로에서 회화시켜 유기물 성분을 소각시킨 후, 이를 다음 실험에서 소석회 대신 사용하여 슬러지 재순환에 따른 COD 및 SS 제거효율을 측정하였다.

### 3 분석방법

분석항목은 pH, COD, TSS, VSS였고, 모든 실험의 분석 절차는 Standard Method<sup>7)</sup> 및 수질오염공정시험법<sup>8)</sup>에 준하여 실험하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 석회 주입량에 따른 유기물 및 SS 제거효율 변화

석회주입량에 따른 COD 및 SS 제거효율 변화를 살펴보기 위하여 COD 농도 1,140mg/l, TSS농도 630mg/l, VSS농도 480mg/l 인 원폐수에 Ca(OH)<sub>2</sub>를 각각 1,600mg/l, 6,000mg/l, 10,000mg/l, 16,000mg/l 로 변화시켜 주입하여

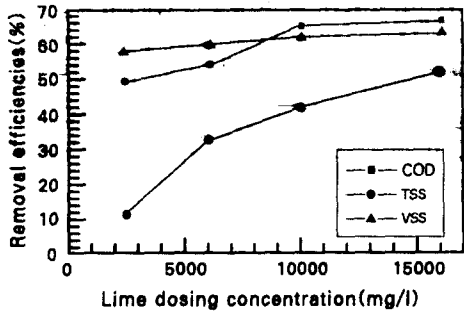


Fig. 1. Variation of COD, TSS and VSS removal efficiencies according to the Lime dosing concentration

실험한 결과 Fig. 1과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

그림에서 알 수 있듯이 석회 주입량을 1,600mg/l에서 10,000mg/l로 약 6.25배 증가시키면서 실험해 본 결과 COD 제거효율은 49%에서 64.9%로 1.32배 증가하였으며, TSS 제거효율은 12.7%에서 42.86%로 3.37배로 증가되었다. 그러나 석회 주입 농도를 16,000mg/l로 10배 증가시켰을때, COD의 경우 49%에서 66.7%로 1.36배 증가하였으며, TSS의 경우는 12.7%에서 50.8%로 4배의 증가를 나타내고 있다. 이와 같은 결과에 기초해 볼때 석회 주입량이 증가할수록 COD, TSS 제거효율은 증가하나, 어느정도 이상(본실험에서는 10,000mg/l)의 농도에서는 증가는 하되 완만하게 증가하는 경향을 보이므로 효율증가는 미미한 것을 알 수 있다. 그러나 TSS 제거효율의 경우는 COD에 비해 석회주입량 증가에 따라 상당히 큰 폭으로 효율이 증가하는 것을 알 수 있었다. 한편, VSS의 경우에는 석회를 1,600mg/l에서 10,000mg/l로 6.25배 증가시켜 주입시켰을때 제거효율이 58.3%에서 62.5%로 1.07배 증가하였고, 10배인 16,000mg/l로 주입시에는 58.3%에서 64.58%로 1.11배의 거의 미미한 증가를 보이고 있다. 이처럼 VSS의 경우는 석회 주입량 변화에 관계 없이 거의 일

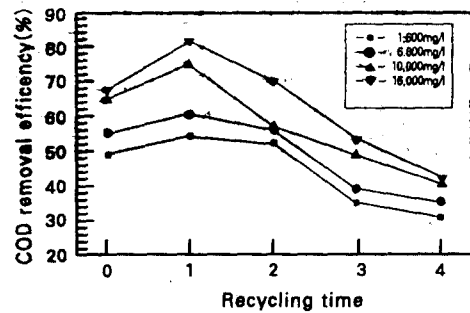


Fig. 2. Variation of effluent COD concentrations and removal efficiencies depending on the sludge recirculation time

정한 제거효율을 나타내고 있다. 이상과 같은 결과로 보아 전체 부유물질 중 유기물 성분은 비교적 쉽게 응집 침전 가능한 물질인 것을 알 수 있고, 석회주입량이 증가할수록 비교적 미세한 부유물질 상태로 존재하는 무기물질의 제거율도 증가한다는 것을 알 수 있었다. 따라서 석회를 이용한 응집침전 처리시 석회 주입량 증가는 일정 범위를 넘어서게 되면 유기물 제거에는 별도로움을 주지 못하나 미세 부유물 입자의 제거효율을 향상시킬 수 있는 것으로 나타나 결국 폐수 내 탁도 성분의 제거효율 향상에 도움을 주는 것으로 생각된다.

## 2. 석회 재순환에 따른 유기물 및 SS 제거효율 변화

펄프 공장 표백 폐액의 석회 응집 침전 처리시 과량의 석회를 주입시켜 처리하게 되면 COD 제거측면에서는 효율성이 별로 없는것 같으나, SS 제거 측면에서는 효율 상승이 기대된다는 것을 알 수 있다. 그러나 이러한 과량 석회 주입은 그 효과에 비해 경제성이 문제가 되므로 과량의 석회를 주입시켜 처리한 후에 이때 생성되는 슬러지를 재순환시켜 COD 및 SS 제거효율 변화를 살펴보기 위하여 새로운 폐수에 석회 주입량별 생성 슬러지를 재순환시켜 실험하였다.

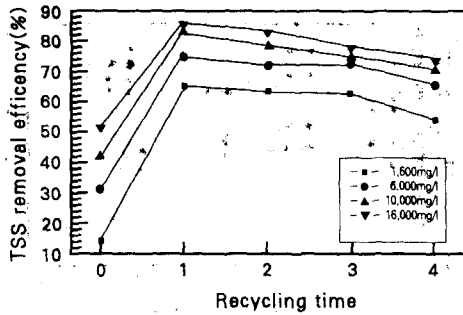


Fig. 3. Variation of effluent TSS concentrations and removal efficiencies depending on the sludge recirculation time

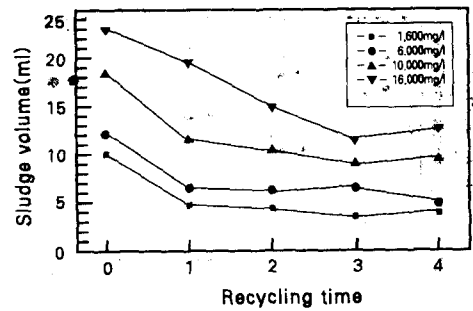


Fig. 5. Variation of sludge volume depending on the sludge recirculation time

그 결과 COD 및 SS 제거효율은 Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4와 같다.

Fig. 2에 나타낸 바와 같이 COD 제거효율은 석회 주입량이 1,600mg/l 인 경우에 생성된 슬러지를 1회 재사용시에는 49%에서 52.63%로 3.63% 증가하였으며, 2회 재사용시에는 50.88%로 1.88% 증가되었으나, 3회 재사용시부터는 49%에서 33.3%, 29.8%로 감소됨을 알 수 있다. 6,000mg/l 인 경우에는 생성된 슬러지를 재순환시에는 1회 재사용시 제거효율이 54.39%에서 36.84%, 33.3%로 점점 감소되고 있다. 또 석회

주입량이 10,000mg/l 인 경우에도 1회 재사용시 제거효율 64.9%에서 75.44%로 10.54%로 증가되었으나, 2회 재순환시부터는 64.9%에서 54.39%, 45.6%, 75.44%로 10.54%로 증가되었으나, 2회 재순환시부터는 64.9%에서 54.39%, 45.6%, 42.1%로 점점 감소하고 있다. 석회 주입량이 16,000mg/l 인 경우에는 생성된 슬러지를 1회 재순환시에는 제거효율이 66.7%에서 80.7%로 14.04%가 증가 하였으며, 2회 재순환시까지도 68.472%로 1.75% 상승되었으나, 3회 재순환시부터는 제거효율이 66.67%에서 50.88%로 점점 감소하였다. Fig. 3, Fig.4의 TSS, VSS 제거효율에서도 알 수 있듯이 1회 재사용시 제거효율 보다 양호하게 나타났다.

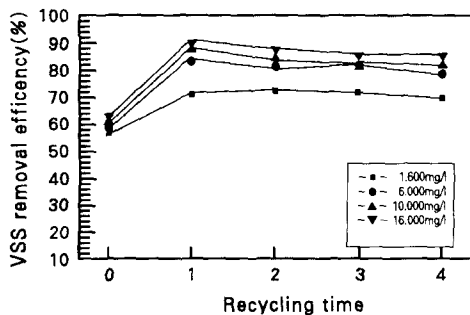


Fig. 4. Variation of effluent VSS concentrations and removal efficiencies depending on the sludge recirculation time

이상과 같은 결과를 통하여 석회 응집 침전 공법을 이용한 펄프 공장 표백 폐액의 화학적 처리시 슬러지 재순환을 시키게 되면 주입 석회량을 상당히 줄일 수 있다는 것을 알 수 있다. 이와 같은 석회 주입량 절감효과는 COD 및 SS 제거효율 측면에서 모두 확인할 수 있는데, 특히 SS의 경우 석회의 재보충 없이 실시한 5회의 재순환에서도 여전히 처음보다는 높은 제거효율을 나타내는 것으로 관측되었다. 이러한 현상이 나타나는 이유는 슬러지 재순환 결과 폐수내 고형물의 초기 농도가 높아짐에 따라 SS 제거효율이 증진된 것으로 생각되며, 이러한 효과는 폐수의

Table 1 Variation of pH values depending on the sludge recirculation time

Lime dosage(mg/l)	Recirculation time				
	0	1	2	3	4
1,600	11.16	10.21	10.11	9.81	9.77
6,000	11.38	10.32	10.16	9.85	9.80
10,000	11.46	11.36	11.18	10.01	9.85
16,000	11.67	11.60	11.51	10.68	9.90

SS 제거를 위한 화학적 처리시 톱밥이나 비산재 등을 투입하여 초기 SS 농도를 증가시켜 높은 SS 제거효율을 얻는 것과 같은 효과인 것으로 생각된다. 이러한 초기 고형물 농도 증가에 기인한 SS 제거효율 향상은 생성 슬러지 재순환비에 따른 슬러지의 부피와 무게를 측정한 Fig. 5와 Fig. 6의 그림에서도 확인할 수 있는데 그림에 나타난 바와 같이 재순환 시킴에 따라 처음 슬러지 무게에 새로 생성된 슬러지 무게가 더해져서 재순환을 거듭함에 따라 슬러지 무게가 증가하는데 반해 슬러지 부피는 오히려 줄어들음을 알 수 있다.

이는 슬러지 재순환이 전체적으로 석회 소요량을 절감시킬 뿐만 아니라 슬러지 자체의 침강성을 향상시킨다는 뜻으로 해석할 수 있다. 즉, 슬러지 재순환을 통해 부유물질 침강특성을 독립 침전 또는 응결 침전의 형태에서 지역 침전

또는 농축 침전의 형태로 바꿀 수 있었다고 생각된다.

이러한 슬러지 재순환에 따른 유기물 및 부유물 제거효율이 1회 재순환시 높았다가 그 이후로 낮아지는 것으로 보아 1회 재순환 이후부터 알카리 첨가량 소모에 대한 보충이 실시되어야 할 것으로 생각되며, 이는 재순환에 따른 pH값을 측정한 Table 1의 값에서도 확인이 가능하다. 따라서 석회 응집침전 처리시 생성 슬러지를 재순환 시켜가며 행한 실험을 통해 불때 슬러지 재순환은 소요 약품비를 감소시킬 수 있을 뿐만 아니라 SS 제거 효율도 상당히 증가시킬 수 있는 것으로 나타났고, 매회 마다 pH를 측정하여 부족분만 보충시키면 될 것으로 판단된다.

#### IV. 결론

펄프 제조 공정에서 생성되는 표백 폐액의 석회 응집 침전 처리시 슬러지 재순환을 시킴으로써 약품소요량을 줄일 수 있는지에 대한 가능성을 실험을 통해 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 펄프 공장 폐액의 경우 석회 응집 침전 처리시 주입 석회량을 증가시키면 TSS 제거효율은 이에 비례해 상승하고, 유기물 제거효율은 아주 완만하게 증가하는 것으로 나타났다.
2. 슬러지 재순환은 석회 응집 침전 공정에 있어서 석회 소요량을 상당히 절감시킬 수 있는 유용한 방법으로 평가되었다.

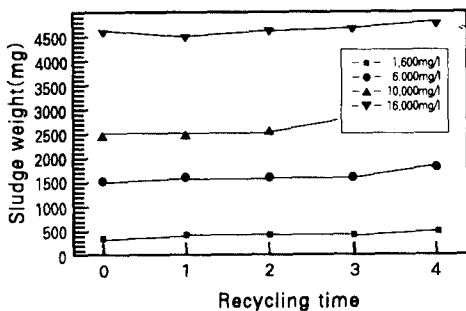


Fig. 6. Variation of sludge weight depending on the sludge recirculation time

3. 슬러지 재순환식 석회 응집 침전 공정에서 재순환 횟수가 증가함에 따라 특히 유기물 제거효율이 상당히 떨어지는 것으로 평가되었다.
4. 슬러지 재순환에 따른 석회 보충은 pH를 판단 기준으로 활용하는 것이 합리적이라고 판단되었다.

### 참고문헌

1. 이규성 : 수질오염개론, 형성출판사, p34, 1986.
2. 유재근, 김종택 : 수질오염방지기술학, 선일문화사, p7, 1987.
3. 신정래 : 수처리약품, 동화기술, pp179-180, 1992.
4. 조영일, 이수구, 정연규, 박영규, 박돈희 : 환경공학, 동화기술, pp121-130, 1987.
5. 김명철, 윤중호 : 환경화학, 문우당, pp448-450, 1992.
6. 이상일, 서인석, 조항문 : 바닷물에 의한 응집처리시 교반인자의 영향, 대한환경공학회지, 제14권, 제2호, pp122-127, 1992.
7. APHA. AWWA. WPCF. : Standard methods for the examination of water and wastewater. 18th. Ed., 1992.
8. 환경청 고시 제 91-97권 : 수질오염공정시험방법, 동화기술, pp173-174, 1994.