

제지공정수 폐쇄화 수준이 수질 및 종이 물성에 미치는 영향

이학래[†] · 함충현 · 이지영 · 이상길
(2004년 6월 16일 접수: 2004년 10월 29일 채택)

Effect of the Ontamination of White Water Obtained from Paper Mill on Paper Strength

Hak Lae Lee[†], Choong Hyun Ham, Ji Young Lee, and Sang Gil Lee

(Received on April 16, 2004; Accepted on October 29, 2004)

ABSTRACT

The reduction of paper machine water usage is precursor to the water system closure of any mills. This reduction in water consumption reduces the loss of solids; especially fine particulates and their surface adsorbed chemical additives, from mills, which causes an inevitable increase of fine materials in papermaking systems. Also the reduction of paper machine water usage causes substantial increase of organic and inorganic substances in process water. The deterioration of the papermaking process water quality accompanying the reduction of papermaking system closure can be a prime source of the aggravation of paper quality and process efficiency. It is of great importance for paper mills to investigate the influence of the level of papermaking system closure on the paper properties and process runnabilty before implementing process closure.

To predict the changes in paper properties at different levels of system closure, highly cotaminated white water was prepared using reverse osmosis technology and used to prepare handsheets from fine paper and newsprint stocks. Results showed that the quality of process water affects the strength. Preparation of highly contaminated process water and handsheet forming with headbox stocks provided important criteria to determine the relationship between the qualities of process water and paper products.

Keywords: water system closure, level of papermaking system closure, reverse osmosis technology, contaminated water, fine paper, newsprint

• 서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부 (Department of Forest Sciences, College of Agriculture and Life Sciences, Seoul National University, Seoul, 151-921, Republic of Korea)

[†] 주저자(Corresponding author): E-mail: lhakl@plaza.snu.ac.kr

1. 서론

국내 제지산업은 공업용수의 사용량의 약 7%를 차지하는 대표적인 용수 다소비 산업이다. 현재 제지산업은 날로 심화되고 있는 환경규제에 대처하고 친환경적 청정산업으로 탈바꿈하기 위해 폐수 재활용률을 극대화시키고, 청수 사용을 최소화시키며, 궁극적으로는 공정수를 계외로 전혀 배출시키지 않는 제지공정의 무방류화를 이루기 위해 많은 노력을 하고 있다. 제지공정의 폐쇄화는 폐수 배출로 인한 환경부하를 감소시킬 수 있고, 섬유 및 각종 첨가제의 유출을 방지함으로써 원료의 손실을 절감시키며 용수사용량을 줄일 수 있을 뿐만 아니라 에너지 절감효과를 거둘 수 있는 등 많은 이점을 지니고 있으나 수질악화에 따른 문제점도 지니고 있다.

제지공정의 무방류화에 따른 수질의 악화는 용수 내 미세분 및 이온성 물질의 누적을 통해 이루어지며, 이로 인해 펄프 플러깅, 첨가제의 성능저하, 슬라임 및 악취 발생, 제품의 품질저하 등 여러 제반 문제들이 발생하게 된다.^{1, 3)}

초지 공정의 폐쇄화에 따른 이러한 문제를 해결하기 위해서는 공정의 폐쇄화 수준을 높일 경우 발생할 수 있는 문제점을 과학적으로 분석하고 대책을 강구해야 한다. 이를 위해 인공백수를 제조하거나,⁴⁾ 컴퓨터 시뮬레이션을 활용한 연구⁵⁾ 및 파일로트 초지기로 폐쇄화 공정^{6,7)}을 모사하여 연구된바 있으며, 이외에도 실제 현장의 공정수를 역삼투압 방식으로 처리하여 공정수의 오염도를 높이는 방법이 활용된 바 있다. 이러한 방법은 실제 공정 내에 순환되고 있는 백수의 성상을 유지한 채 농축을 하는 것으로 공정의 폐쇄화를 가장 잘 반영한다고 생각된다.

본 연구에서는 국내 백상지와 신문용지 공장에서 현장 백수를 채취하여 멤브레인 시스템을 사용하여 역삼투압방식으로 처리하여 오염도가 높은 공정수를 제조하였고, 제조된 공정수의 수질을 평가하였으며 일정한 비율로 희석된 공정수의 수질 평가와 동시에 공정수의 수질이 종이 물성에 미치는 영향을 평가하였다. 이러한 연구를 통하여 종이의 강도에 영향을 미치는 공정수의 주요 오염물을 파악하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

공시펄프로는 활엽수 BKP를 사용하였다.

신문용지의 경우 ONP, OMG와 같은 고지를 주원료로 사용한다. 따라서 펄프 내 구성성분의 다양화로 인해 신문용지 공장의 실제 지료를 이용하여 용수의 수질에 따른 종이 물성의 변화를 실험하는데 있어 원료의 불균일성으로 인한 문제가 야기될 수 있다. 이에 신문용지 공정의 폐쇄화에 따른 종이의 물성변화 연구를 위해 공시 펄프로 활엽수 BKP를 사용하였다.

실제 초지공정과 유사한 상황에서 공정의 폐쇄화를 진행하기 위해 백상지의 경우 K사의 백수 사일로에서 공정수를 채취하고 신문용지의 경우 국내 신문용지 생산업체인 D사의 백수 사일로에서 채취하였다. 채취한 백수는 R/O membrane filter를 사용하여 농축하였다.

2.2 실험 방법

2.2.1 공정수의 농축

제지 공정의 백수에는 미세섬유와 충전제와 같은 부유 물질이 존재한다. 이러한 부유물질은 멤브레인 시스템의 파울링을 야기시키기 때문에 부유물질의 제거가 필수적이다. 본 연구에서는 현장 백수를 10 μm , 5 μm , 1 μm 의 필터로 통과시켜 공정수에 남아 있는 부유물질들이 제거하였다. 부유물질이 제거된 공정수를 R/O membrane을 통과시키면 역삼투압에 의해 공정수가 정화되고 정화된 공정수는 밖으로 배출된다. 필터를 통해 배출되지 않은 공정수는 일련의 순환과정을 통해 지속적인 농축이 이루어진다. R/O membrane filter를 이용한 공정수의 농축은 현장 공정수에 대하여 백상지의 경우 10배, 신문용지의 경우 7배로 하였다. 공정수의 농축과정을 Fig. 1에 도시하였다. 공정의 폐쇄화 단계를 조절하기 위하여 농축된 공정수는 순수를 이용하여 희석하였다. 예를 들어 농축수와 희석수의 비가 2:8인 공정수를 폐쇄화 정도 20%인 공정수라 칭하였다. 공정수의 분류는 0%, 20%, 40%, 60%, 80%, 100%로 하였다. 0%는 순수이고 100%는 농축수를

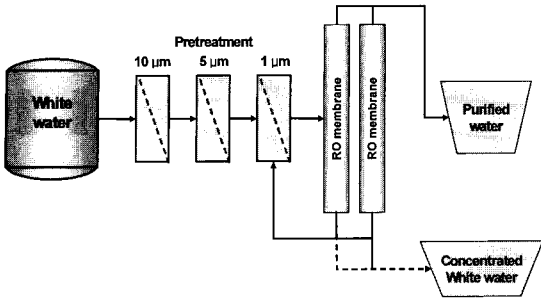


Fig. 1. Flow sheet for concentrating white water.

나타낸다.

2.2.2 수질 분석

폐쇄화 정도에 따른 공정수의 pH를 Thermo Orion model 230을 이용하여 측정하였으며 HI 8633 Conductivity meter를 이용하여 공정수의 전기전도도를 측정하였다. 공정수의 화학적 산소요구량을 Hach社의 COD reactor와 DR-2000 분광광도계를 이용하여 측정하였다. 양이온요구량을 측정하기 위하여 Müteck社의 입자전하측정기인 PCD 03-pH를 이용하였다. 신문용지의 경우 백상지 공정수에 비해 월등히 열악한 수질 조건을 가짐에 따라 양이온요구량은 직접적정 시 상당히 장시간 소요되었으며, 다량의 콜로이드상 물질이 존재함으로 인해 종말점 근처에서 적정액의 지속적인 투입에도 불구하고 측정이 완료되지 않는 현상이 흔하게 발견되었다. 이에 역적정(Back titration) 방식을 도입하여 양이온요구량을 측정하였다. 공정수의 총 용존 물질 함량(Total Dissolved Solids, TDS)을 TAPPI test method T656 cm-83에 의거하여 측정하였다. 공정수의 칼슘경도는 Hach社의 Digital titrator를 이용하여 측정하였다. 표면장력의 측정은 Krüss社의 Processor Tensiometer-12를 이용하여 측정하였다. 25°C 순수의 표면장력인 72 mN/m를 기본값으로 공정수의 표면장력을 평가하였다.

2.2.3 지료 조성

활엽수 BKP를 실험실용 Valley beater로 해리하고 고해하여 여수도를 450 ± 10 mL CSF로 조절하

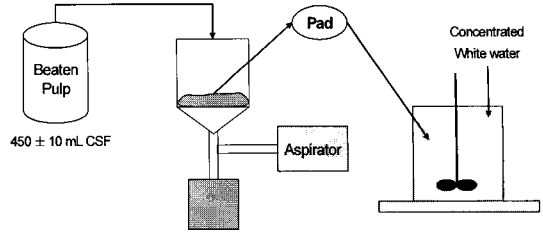


Fig. 2. Stock preparation at different levels of contamination.

였다. 고해된 펄프는 여과하여 섬유만을 거른 후 농축된 백수나 일정 비율로 혼합된 백수에 투입하여 지료를 조성하였다. 지료 조성과정을 Fig. 2에 도시하였다.

2.2.4 수초지의 제작 및 물성 측정

용수의 순환 시스템을 갖춘 실험실용 원형 수초지기를 이용하여 평량 110 ± 5 g/m²의 수초지를 제작하였다. 이 때 공정수를 순환시킬 경우 지료내의 미세분 함량이 변화되므로 균일한 미세분을 함유한 수초지를 얻기 위하여 수초지를 제작하며 순환수의 탁도를 측정함으로써 균일한 값을 가질 때까지 반복하였다 (Fig. 3). 수초지 5장 정도 제작한 이후 순환수의 탁도는 일정한 값을 유지하였으며 이후 제작된 수초지를 물성 평가를 위한 시료로 사용하였다.

제조된 수초지는 3.5 kg/cm²에서 5분간 압착한 후 송풍 건조기로 건조시켰다. 초지된 종이는 물성을 평가하기 위해 조습처리한 후, TAPPI Test

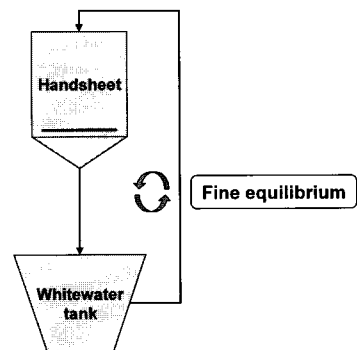


Fig. 3. Forming handsheets with concentrated white water.

Methods에 의거하여 인장지수, 내부결합강도, 광산란계수를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 공정수의 수질 분석

3.1.1 백상지 공정수의 수질 분석

Fig. 1의 방법으로 백상지 공정의 폐쇄화를 통한 공정수의 수질 악화를 실험실적으로 재현하였으며, 이때 공정수의 농축 수준은 현장 공정수의 10배였다. 이는 현장의 공정수 100 L를 R/O membrane을 통과해서 정화된 물의 양이 90 L가 될 때까지 농축하였다는 것을 의미한다. Table 1에서 알 수 있듯이 10배 농축된 공정수의 전기 전도도는 현장 공정수에 대하여 약 6.7배 수준이었으며, COD는 약 6배 수준이었다. 농축 백수의 탁도는 현장 공정수의 약 7.9배 수준이었다. 백상지의 공정의 폐쇄화 수준이 증가할 때 Fig.4-5에서 도시된 전기전도도와 TDS는 폐쇄화 단계가 증가함에 따라 직선적으로 증가하였다. 표면장력은 공정수의 수질이 악화됨에 따라서 소수성을 띤 용존 물질의 축적이 일어나면서 감소하였다(Fig. 6). 현장 공정수의 표면 장력이 59.8 mN/m인 것에 대하여 폐쇄화 정도 100%에서 50.5 mN/m를 나타내었다.

3.1.2 신문용지 공정수의 수질 분석

신문용지 공장의 공정수를 채취하여 R/O membrane을 사용하여 농축시키고 순수를 이용하

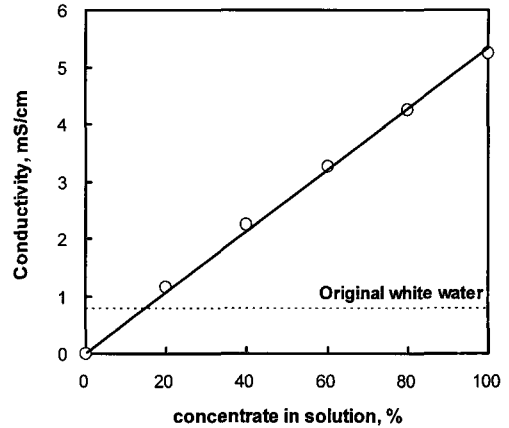


Fig. 4. Conductivity at different levels of contamination of white water obtained from a fine paper mill.

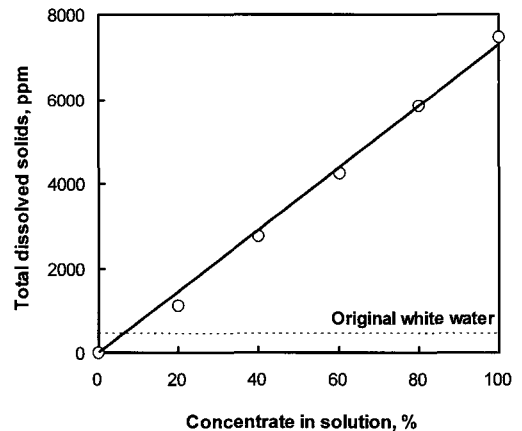


Fig. 5. Total dissolved solids at different levels of contamination of white water obtained from a fine paper mill.

Table 1. Analysis of white water (Fine paper, concentration × 10) W.W. = White Water in the Mill, % = Concentrate in solution

	W.W.	0%	20%	40%	60%	80%	100%
pH	7.62	6.00	7.60	7.51	7.48	7.48	7.46
Conductivity, μ S/cm	780	3	1161	2250	3260	4250	5240
Ca Hardness, ppm	200	0	292	496	748	1036	1224
Turbidity, FTU	116	1	173	325	555	735	920
TDS, ppm	443	0	1123	2781	4261	5858	7466
Ca. Demand, μ eq/L	35.3	1.0	52.0	91.3	489.7	979.5	1151.5
COD, ppm	630	0	1120	2164	2320	3000	3810
Surface tension, mN/m	59.79	72.05	60.57	58.35	55.96	53.05	50.55

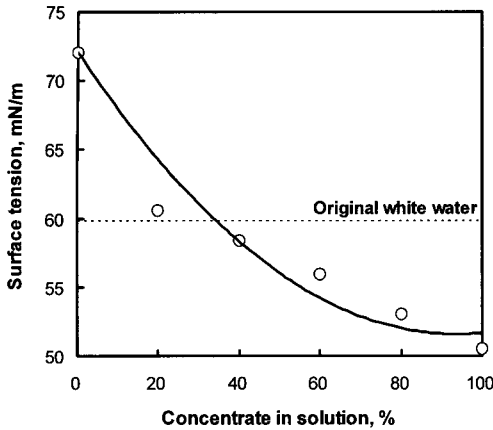


Fig. 6. Surface tension at different levels of contamination of white water obtained from a fine paper mill.

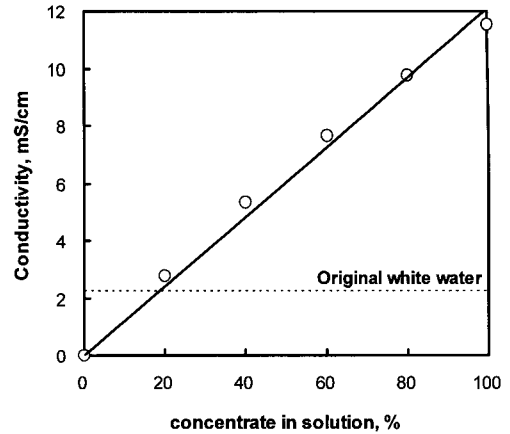


Fig. 7. Conductivity at different levels of contamination of white water obtained from a newsprint mill.

여 희석함으로써 폐쇄화 수준을 달리한 공정수를 준비하였다. 이렇게 준비된 공정수의 수질 분석결과를 Table 2에 나타내었다.

100% 폐쇄화 수준에서 전기전도도는 11.5 mS/cm로 현장 공정수가 2.2 mS/cm인 것에 대하여 약 5.2배 상승하였다. 그리고 현장 공정수에 대하여 폐쇄화 수준 100% 공정수의 COD는 약 5배, 탁도는 약 6.9배였다. 공정의 폐쇄화 수준이 증가할 때 Figs. 7-8에서 도시된 전기전도도와 TDS는 폐쇄화 단계가 증가함에 따라 직선적으로 증가하였다. 신문용지의 경우 ONP나 OMG와 같이 고지를 원료로 사용하기 때문에 필수적으로 탈묵공정이 있다. 따라서 공정수 내 계면활성제가 포함되어 있게

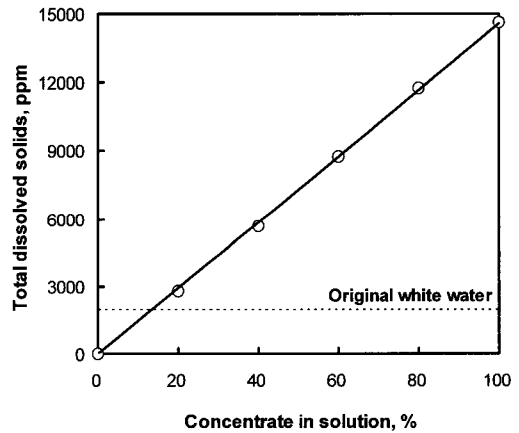


Fig. 8. Total dissolved solids at different levels of contamination of white water obtained from a newsprint mill.

Table 2. Analysis of white water (Newsprint Mill, concentration × 7), W.W. = White Water in the Mill, % = Concentrate in solution

	W.W.	0%	20%	40%	60%	80%	100%
pH	7.85	6.36	8.17	8.20	8.16	8.13	8.10
Conductivity, μ S/cm	2230	3	2760	5330	7670	9770	11520
Ca Hardness, ppm	368	0	500	928	1420	1900	2360
Turbidity, FTU	129	0	175	322	535	705	885
TDS, ppm	1960	0	2760	5640	8760	11760	14630
Ca. Demand, μ eq/L	95	0	145	274	435	609	706
COD, ppm	996	0	1338	1800	2880	3650	5000
Surface tension, mN/m	51.96	72.17	58.56	50.70	47.51	45.31	43.82

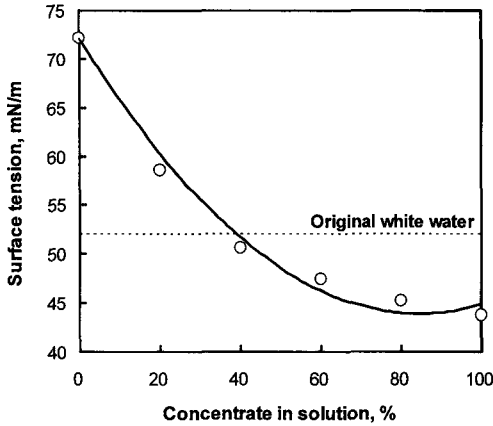


Fig. 9. Surface tension at different levels of contamination of white water obtained from a newsprint mill.

되고, 이들 계면 활성제는 공정수의 표면 장력을 감소시키는 주원인이 된다. Fig. 9에서 볼 수 있듯이 폐쇄화 수준에 따라 큰 감소를 보여 주었으며, 폐쇄화 수준 70% 이상에서는 약 45 mN/m의 유사한 표면 장력을 보여 주었다.

3.2 공정수의 수질에 따른 종이의 물성 변화

3.2.1 백상지 공정수의 수질에 따른 종이 물성 변화

폐쇄화 수준이 증가함에 따라 종이의 인장지수는 Fig. 10과 같이 지속적인 감소를 보여주었다. 폐쇄화 수준 0%에서 45.4 N·m/g이었으며, 폐쇄화 수준 100%에서 37.3 N·m/g를 나타내어 인장지수가 약 18% 감소하였다. 폐쇄화 수준 60% 이상에서는 큰 변화없이 유사한 인장지수를 나타내었다. Fig. 11에서처럼 내부결합강도 결과 역시 공정수의 수질이 악화됨에 따라 지속적으로 감소하였다. 내부결합강도는 인장강도와는 달리 폐쇄화 수준에 따라 직선적인 감소를 나타내었다. Vendries 등⁸⁾도 공정수와 청수의 투입 비율로 폐쇄화 정도를 결정하였고 공정수의 재순환에 따른 인장강도의 감소를 보고하였다. 이러한 강도의 감소는 섬유간 결합의 감소로 설명될 수 있는데 Fig. 12의 광산란계수의 폐쇄화 수준의 증가에 따른 지속적인 증가를 통해 확인하였다⁹⁾.

실제 현장 공정수를 이용한 폐쇄화 수준에 따른

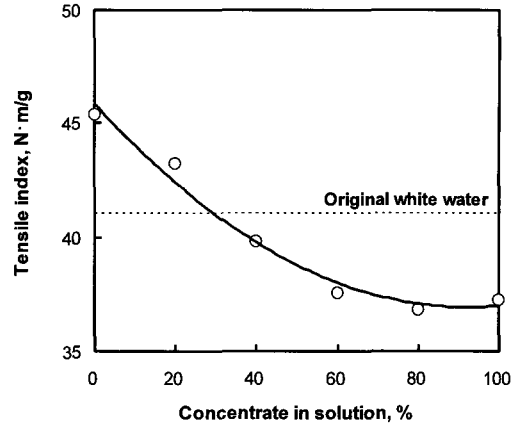


Fig. 10. Tensile index of handsheets formed at different levels of contamination of white water obtained from a fine paper mill.

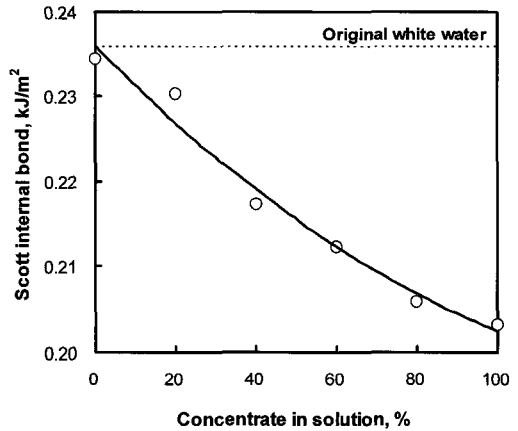


Fig. 11. Internal bonding strength of handsheets formed at different levels of contamination of white water obtained from a fine paper mill.

강도 예측 결과는 공장의 목표 폐쇄화 수준을 결정하는 지표로 활용될 수 있는 가능성을 지닌다. 즉 각 현장 백수의 농축 후 폐쇄화 수준에 따른 현장 원료의 물성 평가 실험을 통해 가능한 폐쇄화 수준을 설정할 수 있다. 예를 들면, 백상지의 경우 생산 제품의 최소 요구 인장지수가 40 N·m/g라면 공장이 실시할 수 있는 폐쇄화 수준은 40%의 폐쇄화 수준에서 갖는 수질조건이 될 것이다.

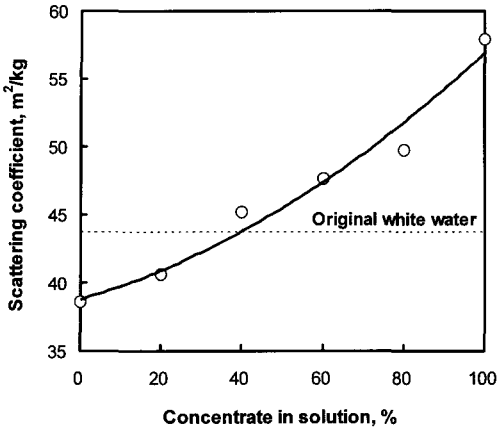


Fig. 12. Light scattering coefficient of handsheets formed at different levels of contamination of white water obtained from a fine paper mill.

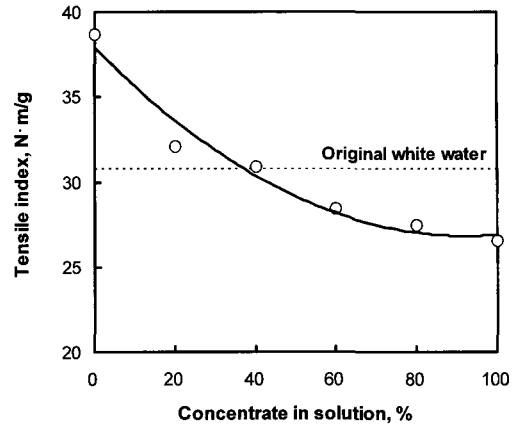


Fig. 13. Tensile index of handsheets formed at different levels of contamination of white water obtained from a newsprint mill.

3.2.2 신문용지 공정수의 수질에 따른 종이 물성 변화

Figs. 13-14 에는 신문용지 공정의 폐쇄화 정도에 따른 종이의 인장강도와 내부결합강도를 나타내었다. 폐쇄화 정도가 높아질수록 종이의 강도가 감소하였다. 인장지수 측정결과와 내부결합강도 측정결과에서 모두 Fig. 9의 표면장력 측정결과와 유사한 경향을 나타내었다. 신문용지의 경우 인장강도와 내부 결합강도와 같은 물리적 물성에 있어 용수의 표면장력이 크게 영향하고 있음을 알 수 있다. 그리고 Fig. 15에서 보는 것과 같이 폐쇄화 정도에 따른 광산란 계수의 증가를 통해 섬유간 결합의 감소에 의한 강도의 저하를 간접적으로 확인하였다.

3.2.3 공정수의 표면장력과 종이의 강도의 상관관계

폐쇄화 수준에 따른 종이의 인장지수변화와 공정수의 표면장력의 상관관계를 Fig. 16에 도시하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 표면장력이 감소함에 따라 종이의 인장지수는 감소하였다. 또한 표면장력과 인장지수의 상관관계를 살펴보면 신문용지의 경우 높은 상관관계를 나타내었고 백상지의 경우는 신문용지의 상관관계에 비해서는 낮은 상관관계를 나타내었으나 표면장력과 인장지수간에 상관관계

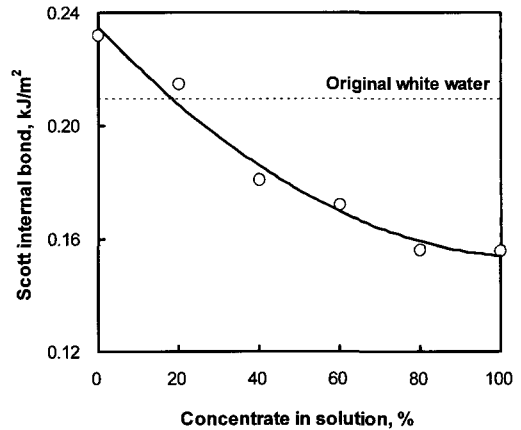


Fig. 14. Internal bonding strength of handsheets formed at different levels of contamination of white water obtained from a newsprint mill.

가 존재하는 것으로 판단되었다. 공정수의 표면장력 감소는 공정수 내에 오염물질의 누적에 의해 나타나고 이러한 표면장력 감소는 결국 종이의 물성 저하에 영향하는 것으로 판단된다. Tay¹⁰⁾는 오염물질이 농축될수록 공정수의 표면장력이 감소하고 섬유간의 결합을 감소시킴과 동시에 광학적 특성은 증가한다고 보고하였다.

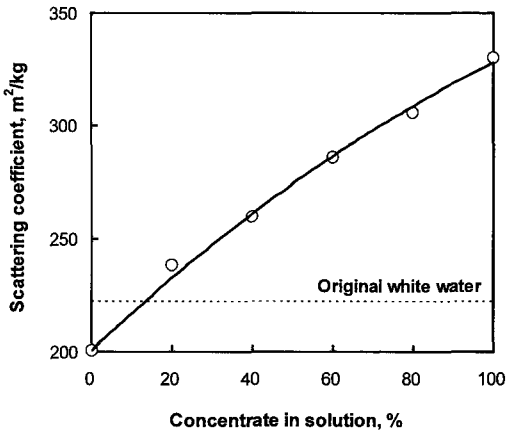


Fig. 15. Light scattering coefficient of handsheets formed at different levels of contamination of white water obtained from a newsprint mill.

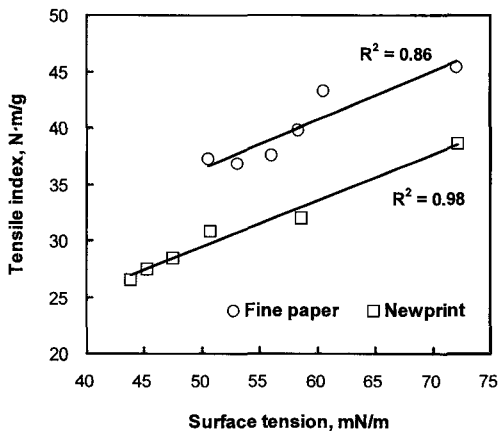


Fig. 16. Relationship between surface tension and tensile index.

4. 결론

멤브레인 시스템을 사용하여 역삼투압방식으로 백상지와 신문용지 공정수를 농축하여 오염도가 높은 농축수를 제조하였고 농축수의 희석 비율을 폐쇄화 정도로 하여 실험실적으로 공정의 폐쇄화를 구현하였다. 이러한 방식으로 제조된 공정수의 수질은 여러 측정항목에 있어서 폐쇄화 수준의 증가

에 따라 증가하였으나 표면장력의 경우 감소하는 경향을 보였으며 일정 수준의 폐쇄화 수준 이상에서는 일정해지는 결과를 나타내었다.

폐쇄화 수준이 증가함에 따라 종이의 인장지수와 내부결합강도의 저하가 나타났다. 종이 물성의 감소는 공정수 수질의 악화에 따른 섬유간의 결합면적 감소에 의해 나타날 것으로 판단하고 이를 수초지의 광산란계수 평가를 통하여 확인하였다. 이러한 결과로 볼 때 폐쇄화가 증가함에 따른 오염물질의 누적은 공정수의 표면장력을 감소시키고, 감소된 표면장력에 의해 섬유간의 결합면적이 감소됨으로써 종이의 강도 저하가 야기되는 것으로 생각되었다.

사 사

이 논문은 2004년도 두뇌한국 21사업에 의하여 지원되었음.

인용문헌

1. Dextor, R., Water closure a unique situation for every mill, *Appita*, 50(5):465 (1997).
2. Pietschker, D. A., The 100% closed water system What to expect, 1996 Papermakers Conference Proceedings, TAPPI Press, Atlanta, pp. 521-528.
3. Webb, L. J., Water and wet-end chemistry, *Paper technology* 33(6): 30(1991).
4. Linhart, F., Auhorn, W. J., Degen, H.J. and Lorz, R., Anionic trash: controlling detrimental substances, *Tappi J.* 70(10):79 (1987).
5. Miyanishi, T. and Motegi, S., The effect of mill closure on the flocculation of various retention aid chemicals, *TAPPI J.* 84(3): (2001).
6. Alexander, S. D. and Dobbins, R. D., The buildup of dissolved electrolytes in a closed paper mill system, *Tappi J.* 60(12):117 (1977).
7. Alexander, S. D. and Dobbins, R. D., The physical and optical properties of paper made at high salt concentrations, *Tappi J.* 60(12):121(1977).
8. Vendries, E. and Pfromm, P. H., Influence of closure on the white water dissolved solids and the physical properties of recycled linerboard, *Tappi J.*

- 81(9):206(1998).
9. Gurnagul, N. Ju, S. and Page, H.D., Fibre-fibre bond strength of once-dried pulps, *J. Pulp Pap Sci.*, 27(3):88(2001).
10. Tay, S., Effect of dissolved and colloidal contaminants in newsprint machine white water on water surface tension and paper physical properties, *TAPPI J.* 84(8): (2001).