Journal of Korea TAPPI
Vol.37.No.3, 2005
Printed in Korea

골판지 재활용 공정수의 혐기성 분해에 따른 유해 기체의 생성과 부식

박대식 · 류정용† · 송봉근 · 서영범*1 · 성용주*2

(2005년 3월 16일 접수: 2005년 8월 10일 채택)

Generation of Hazardous Gas and Corrosion Originated from Anaerobic Digestion of Process Water in OCC Recycling Mill

Dae-Sik Park, Jeong-Yong Ryu†, Bong Keun Song, Yung Bum Seo*1 and Yong Joo Sung*2

(Received on March 16, 2005: Accepted on August 10, 2005)

ABSTRACT

There are accumulations of remained chemical additives and contaminants in the process water of semi-closed linerboard mill. High temperature of the process water aggravates the anaerobic digestion of contaminated process water and causes the generation of hazardous gases, which are from the biological reaction of varied additives and contaminants. The hydrogen sulfide in the gases easily combine with moisture in the air, and become sulfuric acid, which causes corrosion of paper machinery. This hydrogen sulfide is from the reduction of sulfate ions in the process water, and the sulfate ions are mostly from the alum. We changed the alum to PAC (Poly Aluminum Chloride). The results were preventing generation of hydrogen sulfide, and equivalent sizing effect by the use of PAC.

Keywords : corrosion, paper manufacturing, alum, H_2S, sulfate

• 한국화학연구원 펄프제지연구센터 (Pulp and Paper Research Center (PPRC), Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT)), P.O. Box 107, Yusung, DaeJeon 305-606, Korea
*1 충남대학교 임산공학과 (Department of Forest Products, Chungnam University, Daejeon 305-764, Korea)
*2 한국담배인삼공사(Korea Tomorrow and Global, DaeJeon 305-805, Korea)
† 주저자(Corresponding Author) : E-mail ; jyryu@krict.re.kr

1. 서 론

금속의 부식은 금속표면의 성분들이 어떠한 물질과 결합하여 전자를 잃어버리는 산화현상을 말한다. 이러한 부식현상은 매우 다양한 조건에서 여러 형태로 발생하게 된다.[1)]

제지공정의 상황을 보면 다양한 약품들이 사용되고 있으며 이들은 공정수 내에 잔존된다. 공정수들은 현대의 폐쇄화된 공정 시스템에 의해서 다시 재이용되며 반복적인 순환을 거듭하게 된다. 이러한 공정수의 재사용은 청수의 절감이라는 효과를 가져오게 되지만 한편으로는 오염물의 축적이라는 단점을 가지고 있다.

제지공정의 공정설비들은 고온 다습한 환경에서 운전되고 있다. 이러한 환경에서는 공정수 내에 함유된 화학성분들이 기체화되는 과정이 발생되기 쉬우며 이 같은 현상은 초지기나 구조물에 화학 반응을 유발시키게 된다. 그리고 금속으로 이루어진 구조물의 산화 및 부식을 유발하는 매개체가 된다.

부식을 막기 위한 방법에는 부식을 유발하는 균(Bacteria)이 존재할 수 없도록 금속표면에 부식방지제를 도포하거나 부식이 잘 일어나지 않은 금속으로 설비를 갖추는 방법, 전기적 도공 방법들이 소개되고 있다. 그리고 황 환원균에 의한 피해를 줄이기 위해 황이 함유된 공정수에 대해 선택적인 제거를 위한 공정수 처리방법 또한 많이 소개가 되고 있다. 제지공정의 부식에 관해서는 보일러나 펌프, 밸브 등의 구조에 관하여 부식을 방지하기 위한 방법들이 많이 소개가 되고 있다.[2-3)]

재활용 제지공정에서 황화수소(H_2S)가 발생되기 위해서는 황이 필요한데 주된 공급원으로서 다양한 첨가제 및 약품들을 고려할 수 있다. 대표적으로 황을 함유하고 있는 약품으로는 알럼(Alumina Sulfate : $Al_2(SO_4)_3$)을 들 수 있다. 알럼은 용해되어 Al^{+3}와 SO_4^{-2} 이온으로 분해되는데 이러한 알럼으로 인하여 황화수소가 다량 발생되는 기구는 다음과 같다.

혐기화된 OCC 재활용 공정에서의 가스생성은 공정수 내의 유기물질이 혐기성 박테리아에 의해서 분해되는 과정에서 메탄가스와 황화수소 등의 유해가스가 발생되는 과정으로 설명된다. 특히 공정수 내의 황을 환원시키는 박테리아인 Sulfur Reducing Bacteria는 아래와 같이 혐기성 조건에서 황화수소와 이산화탄소를 발생시킨다.

Sulfate Reduction

: $H_2 + SO_4^{2-} + H^+ = HS^- + H_2O$

$CH_3COO^- + SO_4^{2-} = HS^- + 2HCO_3$

혐기성 박테리아에 의해 발생되는 대표적인 가스인 메탄은 7.0~7.5 정도의 pH에서 가장 많이 발생되며 Sulfur Reducing Bacteria 역시 동일한 혐기조건에서 초산(Acetic acid)과 수소를 기초로 하여 황화수소를 발생시키는 것으로 밝혀져 있다. 이렇게 발생된 황화수소는 아래의 반응을 통하여 황산을 형성하며

$H_2S + O_2 = HS + HO = SO_2 + H_2O$

$SO_2 + O + M = SO_3 + O_2$

$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$

형성된 황산은 암모니아 또는 금속염과 반응하여 황산화물(SO_X)를 형성하는 수순으로 금속의 부식이 이루어진다. 즉, 박테리아에 의한 환원 작용으로 인하여 생성된 황화수소는 대기 중에서 이산화황이나 황산염으로 변화하며 순환하는데 이처럼 발생된 부식가스처럼 산화성이 강한 산성물질이 금속에 접촉하면 급격한 부식현상을 피할 수 없는 것이다.[4)]

본 연구에서는 알럼을 사용하여 산성초지를 실시하고 있는 골판지 재활용 공정을 대상으로 부식가스인 황화수소의 발생으로 인한 문제점을 파악하고 이를 극복하기 위하여 알럼을 PAC로 대체하는 시도를 실시할 때의 부식 방지 효과 및 제품에 미치는 영향을 예측해 보고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 현장조건

골판지 원지를 생산하는 A 사는 라이너지의 파열강도 10 - 15% 개선을 위하여 산화전분을 사이즈 프레스를 사용하여 양면에 도포하고 있다. 이때 전분의 도포량은 한 면당 4 g/m^{2}으로 적용되고 있는데, 이렇게 생산된 평량 180 g/m^{2}의 라이너지가

파지로서 다시 원료로 유입되고 있다. 이 경우 상당한 량의 산화전분이 공정수에 도입되어 공정수 내의 COD 유발 등의 공정수 오염을 발생시키는 결과를 초래하고 있었다.

특히, 공정수 오염으로 인한 폐수처리의 문제점 이외에 공장주위에서의 악취발생 및 현장 근무자들이 결막염에 걸리며, 드라이브 판넬의 IC 회로가 부식으로 인해 누전되어 초지기가 멈추어 서는 등의 심각한 문제점이 발생되고 있었다.

2.2. 대기가스의 분석 및 SRB Test

Fig. 1에 나타낸 gas 측정기를 활용하여 대상기업의 폭기조에서 대기를 채취하여 함유된 황화가스의 양을 평가하였다. 대상기업은 3층 초지를 실시하고 있는데 혐기화된 조건에서의 황화수소 발생 여부를 측정하는 조건으로 알럼을 사용하는 Top 층의 공정수와 알럼을 사용하지 않는 기타 공정수를 각각 채취하여 이로부터 발생되는 가스의 양을 측정, 비교하였다.

SRB Test는 박테리아를 배양하는 SRB tube (Fig. 1)에 공정수를 투입하고 38℃에서 72시간동안 배양한 다음 그 색이 변화되는 정도를 기준으로

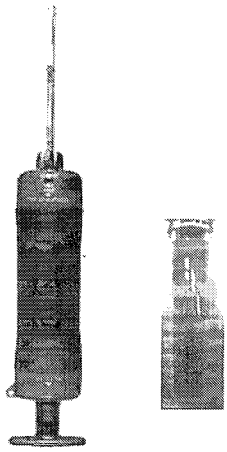


Fig. 1 H_2S gas tester(left) and SRB

sulfur reducing bacteria의 밀도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 공정 중 황화가스의 생성

본 연구팀은 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 A제지

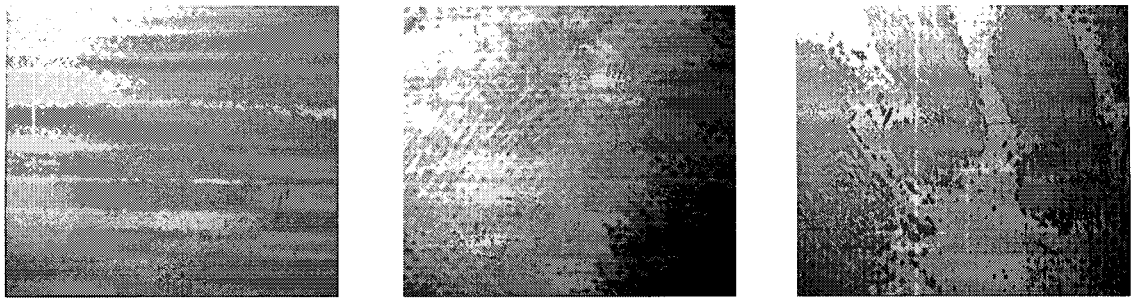
A **B** **C**

Fig. 2. Corrosion test samples from 3 diffirent places.

A : Test Period ; 2003.8.5 - 2003.8.16
Test Place ; Drive Room Nearby Air Conditioning System
Electric Resistance : 0.3 Ω/cm

B : Test Period ; 2003.7.7 - 2003.7.15
Test Place ; Drive Room Nearby Power Pannel
Electric Resistance : 0.3 - 0.8 Ω/cm

C : Test Period ; 2003.6.26 - 2003.7.7
Test Place ; Drive Room Inner Part of Card Drawer
Electric Resistance : 1.3 - 2.8 Ω/cm



A B C

Fig. 3. Magnified images of corrosion test samples.

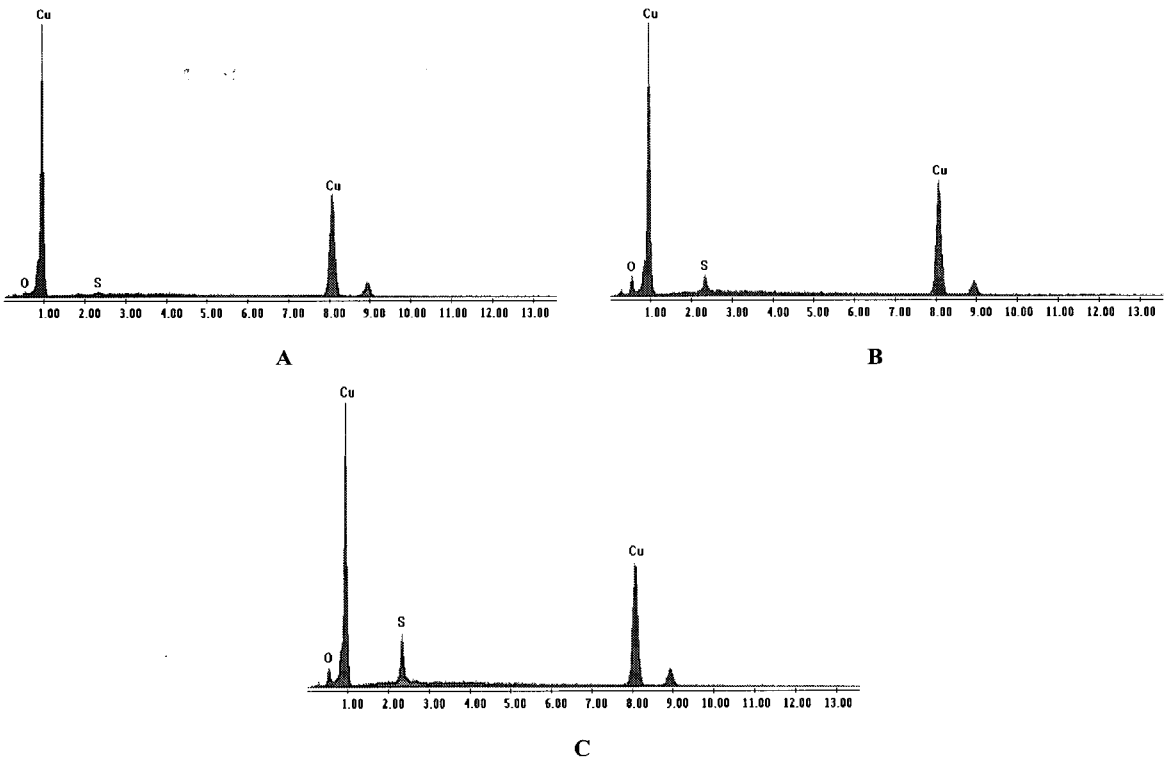
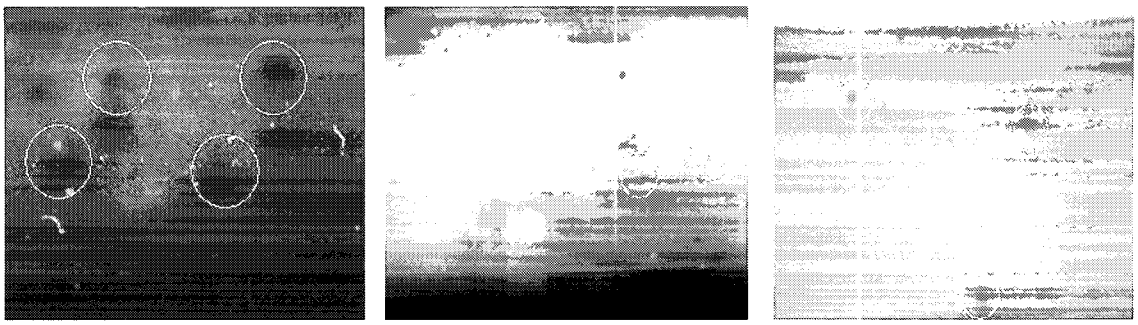


Fig. 4. EDS analysis result of corrosion test samples.

(주)의 드라이브 룸 내의 세 곳에 구리판을 일정기간 동안 방치하고 그 표면에 발생된 부식 상황을 분석하여 부식가스로 인한 문제점을 살펴보았다. 사진에 나타난 바와 같이 상대적으로 건조한 에어컨 부근에 방치했던 구리판보다 습한 card 보관소에 방치했던 구리판이 심하게 변색되며 부식되었음을 확인할 수 있었다.

세 개의 구리판 표면을 확대하여 나타낸 Fig. 3을 보면 구리판의 부식과 습기와의 관계를 더욱 명확히 파악할 수 있는데, 특히 구리판 C의 경우 부식된 검은 표면에서 손가락 지문 모양으로 부식이 진행되었음을 볼 수 있었다. 이를 통해 손가락이 접촉한 면에 상대적으로 수분이 많았으며 그러한 수분에 부식가스가 녹아들면서 부식이 진행되었다는 가정



Top silo Reuse Water Waste Water

Fig. 5. SRB(sulfer reducing bacteria) analysis result of three sample waters.

을 세울 수 있었다.

Fig. 4에는 구리판의 EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometer) 분석 결과를 나타내었는데 부식이 일어나지 않은 A에 비하여 B와 C의 경우 황과 산소의 피크가 뚜렷이 검출되는 것을 볼 수 있었다. 이러한 분석결과는 황산에 의하여 부식이 진행되었음을 증거하는 것으로서 OCC 재활용 공정에서 발생하는 유해가스 중에 황을 함유하고 있는 대표적인 가스로서 황화수소를 들 수 있기에 이것이 황산 생성의 원인일 것이라는 가정을 세울 수 있게 되었다.

3.2 황화가스에 의한 부식평가

본 연구팀은 상기한 가정이 맞는지 확인하기 위하여 실제로 OCC 재활용 공정의 공정수로부터 황화수소가 발생되는지 여부를 측정하였다. 이를 위하여 알럼을 사용하는 제지공정의 공정수를 혐기화된 조건에 방치할 때 발생되는 가스의 종류와 양을 측정하였으며, 아울러 SRB(sulfur reducing bacteria) test tube법을 활용한 측정으로 황의 존재를 규명하기로 하였다. 이를 위하여 먼저 혐기화된 조건에서의 황화수소 발생 여부를 측정하는 조건으로 알럼을 사용하는 제지공정의 공정수와 알럼을 사용하지 않는 공정의 공정수를 이용하여 각각의 발생되는 가스의 양을 측정하였으며 그런 다음 박테리아를 배양하는 SRB tube를 이용하여 38℃에서 72시간동안 배양하고 sulfur reducing bacteria의 밀도를 측정하였다.

그 결과 Fig. 5에 나타난 바와 같이 알럼 첨가가 많은 Top층의 백수에 황환원균이 많이 존재함을 확인하였으며 상대적으로 잔존 알럼의 양이 적을 것으로 추정되는 재활용수나 폐수의 경우는 황환원균이 적게 존재함을 알 수 있었다.

Fig. 6과 7의 결과로부터 알럼을 사용한 공정의 공정수와 알럼을 사용하지 않은 공정수의 황화수소 발생량에 큰 차이가 있음을 확인할 수 있었다. 이로써, 공정설비의 부식에 관한 원인규명 측면에서 황화수소에 의해서 부식이 발생되었음을 확인하였으며 알럼이 투입된 공정수에는 투입되지 않은 공정수보다 많은 양의 황화수소가 발생하는 것으로 비

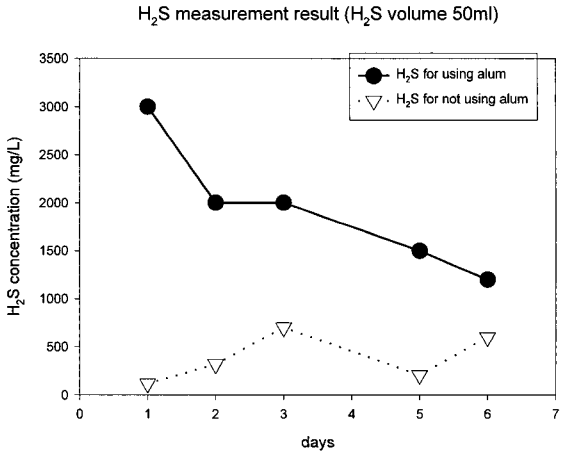


Fig. 6. The effect of alum on the generation of H_2S gas from process water of OCC recycling mill.

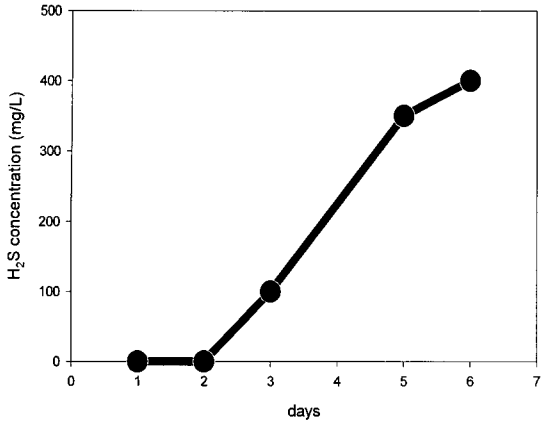


Fig. 7. Generation of H_2S gas from alum added process water according to the reaction time.

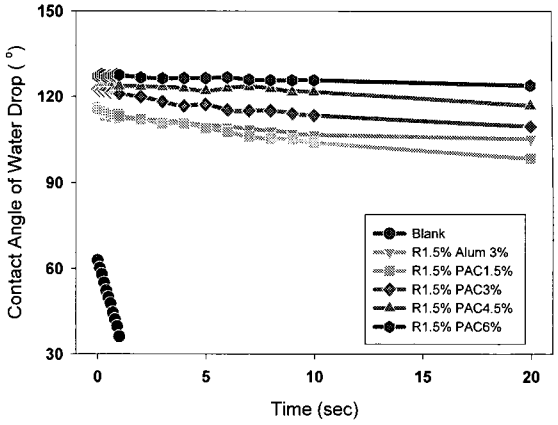


Fig. 8. Contact angle of water drop on the testliner sized with rosin alum and rosin PAC.

추어 볼 때 알럼에 의해서 다량의 황화수소가 발생되며 금속과 반응하여 금속의 산화를 촉진시키는 것으로 밝혀졌다.

특히 OCC 재활용 공정수의 혐기화가 가속화되는 여름철, 공정수의 오염이 심할수록 미생물의 혐기성 소화로 인한 부식 가스의 발생이 조장됨을 고려할 때 wet end에 첨가되는 알럼을 절감하는 노력이 중요함을 확인할 수 있었다.

3.3 PAC 적용 효과

본 연구팀은 부식의 원인인 황을 함유하고 있는 알럼의 대체약품으로 PAC (Poly Aluminum Chloride)를 사용하여 초지를 실시하고 대체 가능성을 탐색하였다. 로진과 알럼의 투입비를 1.5% 대 3%로 고정하고 로진과 PAC의 투입비를 각각 1.5% 대 1.5, 3, 4.5 및 6%의 비율로 달리하여 종이의 사이즈도의 변화를 측정한 결과 Fig. 8의 사이즈도 측정 결과를 얻었다.

알럼을 사용한 로진-사이징에서 알럼을 대신하여 PAC을 사용한 결과 종이에서 동일한 사이징 효과가 발현되었으며 따라서 황화수소를 유발하는 알럼을 대신하여 PAC을 사용하여도 동일한 효과가 있는 것으로 확인되었다. 이를 적극 활용한다면 공정부식을 예방할 수 있는 가능성이 있다고 판단된다.

4. 결 론

제지공정의 공정수 내에는 다양한 첨가 약품이 함유되어 있으며 이러한 공정수는 폐쇄화 되어있는 재활용 시스템을 통해서 다시 공정에서 사용됨에 따라 첨가약품의 축적이 이루어진다. 따라서 회수되는 공정수들이 다시 재사용되는 만큼 공정 내에는 약품의 다양한 성분들이 축적되는 단점이 있다.

이러한 화학성분 중 일부는 혐기성 소화를 거쳐 제지공정의 각 시스템에서 부식을 유발하는 주요한 원인이 되고 있다. 특히 공정수의 온도가 높은 제지공정에서는 다량의 증기와 기체가 발생하며 이들에는 공정수 내에 축적되어 있는 화학성분들이 함유되어 있다. 발생되는 기체 중 특히 황화수소(H_2S)는 공기 중의 수분과 결합하여 황산에 의한 구조물의 산화를 가져오는 것으로 밝혀졌다. 이러한 황화수소는 공정수 내의 함유되어 있는 황 성분에 영향을 받으며 제지공정에서 다량으로 사용되는 약품 중 황을 함유한 것으로 대표적으로 알럼(Alum)을 들 수 있다.

알럼은 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$의 화학식을 갖는 알루미늄 설페이트(alumium sulfate)를 말한다. 알럼은 제지공정에서 매우 다양한 용도로 사용되고 있으며 특히 로진 사이즈 처리 시 정착제로 다량 사용되어지고 있다. 이러한 알럼은 물에 용해되면 Al과

SO_4로 분해된다. 혐기화된 공정수의 황환원균들은 황산이온을 환원시켜 황화수소를 유발한다. 황화수소는 공기 중의 산소에 의하여 쉽게 산화되어 수분에 녹아들며 황산으로 변한다. 상기한 황산에 의한 부식을 방지하기 위하여 알럼의 사용을 줄이는 것이 중요한데 알럼을 대체할 수 있는 약품으로 본 사업에서는 PAC (Poly Aluminum Chloride)이 효과적임을 확인하였다. 상기한 결과를 바탕으로 OCC 재활용 공정수의 혐기화가 가속화되는 여름철, 공정수의 오염이 심할수록 미생물의 소화로 인한 부식 가스의 발생이 조장됨을 고려할 때 황화수소를 유발하는 알럼을 대신하여 PAC을 사용하는 것이 바람직하다고 판단된다.

인용문헌

1. Jari, A., Anja, Klarin., Materials, Corrosion Prevention, and Maintenance, Papermaking Science and Technology (1999).
2. Sharp, W. B. A., Anticipated effects of system closure on corrosion in chemical recovery equipment, Tappi. J, 79(8) : 161 (1996).
3. Ernesto, S. Z., Rocardo, S., Characterization and evaluation of microbiologically included corrosion on water heating networks, Tappi. J, 79(1):147 (1996).
4. Kathy, J., Susan, A. B., The role of sulphate reducing bacteria in copper removal from aqueous sulphate solutions, Water research, 34(3):797 (2000).