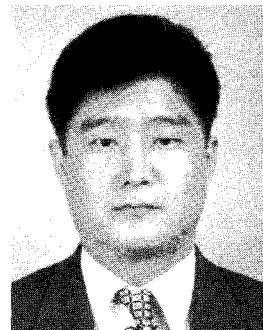


特別寄稿

高強度 골芯紙의 製造技術 開發

(Ⅱ)



국립기술품질원 유기화학과 제지기술연구실
농학박사 최정현

4. 골심지강도와 공정수질

1. 개설

종이의 품질강도를 향상하기 위해서는 공정기술개선을 생각할 수가 있는데, 버진펄프를 주로 사용하는 초자공정에 있어서는 지료를 조성할 때 가장 중요한 고해과정에서 리파이닝(Refining)은 섬유 내부결합을 파괴하고, 이로 말미암아 섬유의 유연성이 급격히 증가하게 된다. 이와 더불어 발생하는 섬유의 외부피브릴화는 표면적을 급격히 증가시키고, 또 리파이닝에 의하여 발생하는 미세섬유는 섬유 사이의 급격한 수소결합 증가를 일으켜 종이의 강도증진이 되나, 골심지제조의 경우는 원료 자체가 국산폐골판지상자(KOCC)가 대부분이어서 재생회수가 수없이 많은 원료이기 때문에 대개 고해공정에 도달하기도 전에 해리공정만으로도 상당한 정도의 고해처리가 빨리 이루어지고 있으며, 고해처리로 품질을 조절한다는 것은 실질적인 의미가 없다고 생각되어, 골심

지제조 공정에서는 고강도 제품의 개발을 기대할 수 없다고 보이며, 강도를 올리기 위한 보조약품의 투입도 실제적인 효과는 별로 없으면서 오히려 폐수처리 공정만 악화하는 사례가 많아 이런 견지에서 골심지의 고강도화 촛점을 공정내의 수질관계를 일고해 보고자 한다.

2. 공정수질의 중요성

먼저 폐수처리법을 설명한 후에 종이의 품질과의 관계를 검토해 보자. 폐수처리법은 <그림 3>과 같다.

폐수처리공정은 아래와 같이 일반적으로 집수처리 후 일정한 pH로 조정된 후, 1차 화학처리, 2차 생물학적 폭기처리, 3차 처리 등을 거쳐 최종 방류되는 과정을 거치게 된다. 여기에서 균등조는 1차처리를 위한 약품의 응집 혹은 침전효과를 극대화하기 위

하여 처리되는 것으로 대개 국내에서 사용되는 응집제가 PAM(Polyacrylamide)이기 때문에 최적의 처리조건인 pH 5.0을 유지하기 위한 전처리 설비라고 할 수 있다.

1차처리는 적용방식에 따라 부상식 혹은 침전식이며, 여러 기종의 설비가 현재 운용되고 있다. 여기에서 수집된 물질은 수율을 높이기 위하여 계내로 다시 이송하여 지료에 넣는 경우도 있고, 혹은 슬러지로 처리하는 경우도 있다. 2차처리는 생물학적처리로서 폭기조를 운용하는 것이 일반적이다.

3차처리는 채택된 공장도 있고, 없는 경우도 있다. 그런데 국내 제지공장의 수질을 연구하다 보니, 무엇보다 폐수처리설비용량의 부족을 느낄 수 있었다.

이것은 여러가지 이유가 있겠지만 근본적으로 기업의 경영진이 폐수처

<그림 3> 폐수처리공정

집수 \Rightarrow 균등조 \Rightarrow 1차 처리(응집·침전) \Rightarrow 2차처리(생물학적 처리)
 \Rightarrow 3차처리 \Rightarrow 방류

〈 표 5 〉 생산 지종별 처리단계의 폐수 부하관계

지종별	집수조			1차 처리수			2차 처리수		
	SS	COD	BOD	SS	COD	BOD	SS	COD	BOD
판지류	300~3000	1550	780	30	1230	700	30	100~150	30~40
인쇄용지류	100~700	200	90	20~25	100~210	55~100	30	50	20
신문용지류	550	2700	1230	150	2500	1100	80	300	60

리가 생산성에 전혀 도움이 되지 않는 부차적인 설비로 인식하고 있다고 본다. 그러나 물을 재활용해야 하는 한 폐수처리설비는 중요한 생산원료 제조기 중의 하나이다.

위 〈표 5〉에 현재 보고되어 있는 국내제지업체의 생산지종별 처리단계의 폐수부하관계를 나타내었다. 이 자료에 의하면 판지류의 경우 COD기준으로 1550 ppm 정도이나 필자 등이 직접 조사한 바에 의하면 이보다 훨씬 높은 수치를 나타내고 있다. 폐수를 다루어 본 사람이라면 자료에 제시된 수치 자체가 잘 맞지 않는다는 것을 금방 알 수 있을 것이다. 이 수치들은 통계에 입각한 것이기 때문에 잘 맞지 않는 것 같다. 어찌 되었든 집수조에서의 수치는 공정내에서의 초기공정의 수질현황과 일치한다고 볼 수 있다. 그렇다면 종이를 제조하는 과정에서 수질이 얼마나 악화될 수 있을까? 제지기술편에서는 종이 제조 공정에서 수질이 오염되는 구체적인 수치를 다음과 같이 제시하였다.

〈 표 6 〉 펄프·제지공정에 따른 BOD 부착

제조공정	BOD ^b (lb/ton)
크라프트펄프 제조	25 ~ 50
기계펄프 제조	15 ~ 25
표백공정	12 ~ 200
판지	25 ~ 50
신문지	10 ~ 20

전국에 비하여 대단히 높으며, 두번째로는 재활용용수의 수질을 제어할 수 있는 적절한 설비의 도입이 이루어지지 않고 있기 때문이다. 따라서 이 분야에 대한 집중적인 연구개발이 필요하다고 생각된다.

일본 기술사협회에서 업종별로 세정용수의 수질오타관계를 조사한 결과, 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다고 한다. 표에서 알 수 있듯이 제지공업은 식료품제조공업이나 섬유공업과 비슷한 수준의 수질특성을 나타낸다고 볼 수 있다. (〈표 7〉 참조)

이렇게 종이제조공정에서 발생하는 오염부하가 그리 높지 않은데도 불구하고 현장의 수질이 극도로 악화되어 있는 이유로서는 첫째, 재활용율이 선

그런데 종이 제조공정에 적합한 수질에 대하여 TAPPI에서는 〈표 8〉과 같은 수치를 제시하였고, 일본에서도 이와 유사한 수치를 제시하였다. 이 수질은 재활용수의 수질기준으로 참고할 수 있다. 〈표 9〉에서 알 수 있듯이 일본의 경우는 용도별로 정확한 수치를 제시하여 수질관리를 엄격히 하고 있음을 알 수 있다. 공정관리에 있어서 국내업체와 선진국 업계의 가장 큰 차이점은 바로 이러한 수질

〈 표 7 〉 일본의 주요업종별 세정용수 사용전후 수질관계

업종	용도	사용 전				사용 후			
		SS	BOD	COD	CI	경도	SS	BOD	COD
식료품	용기	2.5	2.5	2.5	9.9	35.0	51.8	150.0	114.0
섬 유	제품	2.5	2.5	2.5	9.2	21.0	32.2	99.0	86.0
화 학	제품	2.8	2.5	2.8	10.0	32.2	37.8	70.0	75.0
제 지	원료	5.4	4.8	4.8	10.0	37.8	162.0	131.0	150.0
	장치	3.8	4.3	3.8	9.9	32.2	150.0	92.0	86.0

〈 표 8 〉 용수의 성분에 대한 TAPPI 규격

수질항목	지종	상질지	크라프트지		GP사용 하급지	SP 및 KP 표백
			표백	미표백		
탁 도(as SiO ₂)		10	40	100	50	25
색 도(백금단위)		5	25	100	30	5
경 도(as CaCO ₃)	100	100	200	200	200	100
칼슘경도(as CaCO ₃)	50	-	-	-	-	50
마그네슘경도(as CaCO ₃)	-	-	-	-	-	50
M-알칼리도(as CaCO ₃)	75	75	150	150	150	75
철(as ppm)	0.1	0.2	1.0	0.3	0.3	0.1
망 간(as Mn)	0.05	0.1	1.5	0.1	0.1	0.05
잔류염소(as Cl ⁻)	2.0	-	-	-	-	-
실리카(as SiO ₂)	20	50	50	50	50	20
증발잔류물	200	300	300	500	500	250
유리탄산(as CO ₂)	10	10	10	10	10	10
염화물(as Cl ⁻)	-	200	200	75	75	75

관리의 차이점에서 심하게 나타난다고 생각된다. 국내 골심지공장의 공정계 내의 수질은 앞서 말한 바와 같이 외국의 기준치와는 상당히 거리가 있는 높은 수치를 나타내고 있다. 그런데 실제적으로 수질과 관련하여 과연 종이의 품질이 얼마나 달라질 것인가 하는 것을 검토하기 위하여 본 연구실에서는 실험실적인 시험과 현장시험을 수행한 바 있다.

우선 실험실적인 결과를 얻기 위하여 다음과 같이 시험설계를 하였다.

국내 폐골판지상자를 공시재료로 택하여 똑같이 균등분배하였다. 각각의 시료를 A, B군으로 나누어 준비된 용수를 사용하여 나이아가라식 비터로 동일한 고해도에 도달하도록 해석하였다. 이때 각 그룹에 사용한 용수는 COD기준으로 400 ppm, 100 ppm 수준이다. 여기에서 COD 수치는 다음과 같은 근거에 의하여 설정한 것이다. 100 ppm은 TAPPI 및 JIS의 제지용수의 수질관리지침을 참고하여 설정하였고, 400 ppm은 시험에 협조해 준 기업의 1차 응집첨전처리된 용수를 채취하여 사용한 것이다. 또 시험실용 초지도 마찬가지로 준비된 용수를 사용하였다. 여기에 일정 수준의 약품을 첨가하여 수질에 따른 약품첨가효과를 비교하였다. 사용한 약품은 황산반토로 pH를 5.0에 맞춘 후 (-)PAM 1.0%, (+)PAM 0.3%를 첨가하였으며, 약품은 현장에서 사용하는 공업용을 사용하였다. <표 10>에 나타낸 바와 같이 수질개선만으로도 종이품질이 향상됨을 알 수 있다.

그리고 약품첨가의 경우 최소한 계내수질이 COD기준으로 250 ppm을

< 표 9 > 일본의 공업용수 용도별 요망수준

업종별	용도별	탁도 ppm	pH	일칼리도 CaCO ₃ ppm	경도 CaCO ₃ ppm	SS ppm	염소이온 ppm	질 ppm	망간 ppm
식료품	냉각용	10		35	50	75	30		
	세정용	5		35	50	80	20		
	원료용	1	7	60	60	80	20	0.1	0.1
	온도조절	10		50	50	80	30		
	제품처리	1		40	30	80	10		
섬유	냉각용	20		60	50	200	30		
	세정용	20		50	50	200	20	0.1	0.1
	온도조절	20		60	60	150	20		
	제품처리	20		50	50	150	15		
제지	냉각용	10	7.5	50	100	150	30		
	세정용	5	7.5	30	30	100	10		
	원료용	5	7	50	80	80	30	0.05	0.02
	온도조절	2	7	50	50	100	10		
	제품처리	5	7.5	40	50	100	50		

< 표 10 > 수질차이에 의한 종이의 물성비교 (%)

구분	인장강도	인열강도	파열강도	압축강도	내절도
무처리수	100	100	100	100	100
무처리수+약품	115	110	107	108	110
처리수	108	107	105	103	105
처리수+약품	129	120	120	120	120

넘기게 되면 극도로 효과발현이 어렵다고 생각된다. 즉 동일한 약제를 크라프트지에 사용하는 것이 라이너 보다는 우수하고 골심지 보다는 라이너가 우수한 이유는 바로 수질문제에서 비롯된 것이다. 또 약품 공급업체에서 제시하는 약품을 실험실에서 시험하면 우수한 특성을 나타내다가도 막상 현장에 적용하면 효과가 나타나지 않는 이유도 기계설비의 차이 등 여러가지 문제점이 있겠지만, 가장 큰 이유는 바로 이러한 수질문제에서 비롯된 것이라고 생각된다.

여기에서 얻어진 결과를 토대로 현장에서 수질을 최대한 바꾸면서 현장에서도 시험을 시도하였다. 현장시험 결과는 시험한 공장의 폐수처리용량

관계가 한정되어 있어서 의도한 대로 전량 대체는 어려웠으며, 또 얻어진 정보도 연구계약관계로 공개하기 어려우나 앞의 시험실적인 시험과 유사한 경향을 나타내는 결과를 얻을 수 있었다. 이러한 결과는 현장에서도 흔히 경험할 수 있는데, 예를 들어 현장문제로 인하여 기계를 일정기간 세운 후 다시 물을 공급할 경우 어느 정도는 약품의 효과가 나타나면서 종이의 품질이 좋아지다가 수질이 악화되기 시작하면 다시 종전과 같은 경험을 겪게 되는 것이 바로 이러한 이유 때문이다.

이 결과에서 우리는 고강도골심지를 제조하기 위하여 기계설비의 개체보다 우선하는 것이 종래의 공정관리를 개선하는 것이 대단히 중요한 문제이며,

가장 기본적인 출발점은 수질관리라는 결론을 얻을 수 있었다.

3. 수질관리의 문제점

그러면 수질관리가 어려운 이유가 어디에 있을까? 폐수처리체계에서부터 다시 검토해 보자. 현재 보고되어 있는 국내의 지종별 폐수발생현황은 다음 <표 11>에 나타낸 것처럼 지종별로 차이가 있다. 예컨대 원료로 폐지를 사용하느냐, 순펄프를 사용하느냐, 탈목공정이 있는가 없는가, 혹은 백색도가 종이품질의 중요한 평가기준인가 아닌가에 따라 폐수발생량도 현저히 달라지게 된다. 골심지는 종이 1톤을 생산하는데 필요한 발생량이 21.1톤으로 통계가 잡혀 있지만, 실제 필자가 현장에서 얻은 결과로는 이보다도 적은 양의 물을 사용하고 있다고 생각된다.

이러한 현상 때문에 지층을 최종적으로 형성하는 플로우박스(flow box)의 농도가 0.3~최대 0.7%임을 감안한다면 공정 내에서는 대단히 많은 양의 물이 끊임없이 재순환하고 이로 인해서 일정 수준에서 균형이 이루어지고 있다. 이 수준이 선진국의 조업요망기준치를 훨씬 상회하는 수준이기 때문에 결과적으로 약품을 투입하여 고강도 골심지를 개발한다는 것이 기술적으로 어려운 이유라고 할 수 있다.

그런데 기술적으로 많은 양의 물을 사용하고 싶어도 여러가지 문제가 있는데, 첫째, 물사용량 증가 자체가 원가상승에 미치는 부담이 점차 가속화되고 있는 추세이다. <표 12, 13>에서 보면 1997년부터 (6개월간 유보되었지만) 총량규제로 환경정책이 강

< 표 11 > 지종별 폐수발생 현황

지 종	발생량(m ³ /t)	폐수의 부하(최소/최대)		
		BOD(mg/l)	COD(mg/l)	SS(mg/l)
신문용지	48.3	600/1700	800/1900	220/3500
인쇄용지	26.2	80/350	100/300	230/1500
크라프트지	19.9	400/800	350/1200	500/1750
화장지	79.9	190/1500	180/1500	600/3500
백판지	20.2	510/1000	420/1000	390/1800
골판지원지	21.1	400/1500	350/1200	500/1750
기타	42.4	269/1280	506/1340	214/1800

< 표 12 > 배출허용기준

대상규모	1일 폐수배출량 2000m ³ 이상			1일 폐수배출량 2000m ³ 미만		
	형목	BOD (mg/l)	COD (mg/l)	SS (mg/l)	BOD (mg/l)	COD (mg/l)
특례지역	30 이하	40 이하	30 이하	30 이하	40 이하	30 이하
가 지역	60 이하	70 이하	60 이하	80 이하	90 이하	80 이하
나 지역	80 이하	90 이하	80 이하	120 이하	130 이하	120 이하

(자료 : 1996. 7. 31. 일자 관보)

< 표 13 > 방류수 수질기준

구 분	BOD(mg/l)	COD(mg/l)	SS(mg/l)	기타(mg/l)
하수종말 처리시설	20 이하	40 이하	20 이하	총질소 : 60 이하
폐수종말 처리시설	30 이하	40 이하	30 이하	

(자료 : 1996. 7. 31. 일자 관보)

화되었기 때문에 앞으로는 점차 배출수량 자체를 줄여나가야 할 입장이다.

이러한 상황에서 보다 양질의 수질 관리체계를 운영해야 한다는 점에서 현장근무자들도 많은 고충을 겪고 있다. 또 하나 문제점은 대부분의 공장들이 현장에 설비를 보완할 수 있는 충분한 공간확보도 어려운 입장이어서 이중고를 겪고 있는 실정이다. 필자의 연구실에서는 오존처리법에 대한 연구를 수행하였는데, 이에 대한 내용은

다음 회에 간략하게 소개하겠다.

여기에서는 슬라임(Slime)문제를 간략하게 언급하겠다. 슬라임은 펄프제지사전에서는 미생물 혹은 무기물질에 의하여 제지공정 내에 생기는 얇은 막 형태의 젤라틴성의 물질로서 공정관리상 기피대상으로 제지공정의 스톡(stock flow)나 혹은 저장조(storage)에서 발생한다고 되어 있다.

또 슬라임으로 인해 발생하는 구멍(slime hole)은 캘린더 사이를 지나

거나 혹은 고압을 받을 때 슬라임에 의하여 종이표면에 발생하는 구멍을 뜻한다. 이 역시 품질저하의 원인이 된다. 또 종이의 냄새, 오염물질, 기벽의 스케일 등도 미생물의 활동에 의한 것이 많다. 제지업계에서는 최근 중성초자로 전환하게 됨에 따라 특히 이 슬라임 문제가 부각되고 있다.

종래의 산성초자에서 중성초자시스템으로 전환할 경우 현장경험에 의하면 슬라임이 대략 3배 정도 증가한다고 한다. 중성초자는 환경에의 기여도가 크고 무엇보다도 종이의 보존성이 증대되기 때문에 인쇄용지 같은 경우에는 필수적이며, 포장지 쪽에서도 산성초자시스템에서 사용하는 황산반토에 의한 황산기의 유리현상을 방지하기 위하여 일부 기업에서 검토 중인 것으로 알려져 있다.

또 기벽에 부착되는 스케일의 문제, 그러나 슬라임은 국내에서는 중성초자시스템에서 중요시하지만 그 역사적 배경을 따져 보면 포장지 제조공장에서 나온 것이다. 2차 세계대전 때 미국에서 군수물자포장을 위하여 공장을 쉬지 않고 가동한 결과 종전에는 볼 수 없었던 지절현상이 많이 나타나게

되었다. 그 원인을 찾는 도중에 슬라임이 주원인이라는 것이 발견되었다.

필자의 연구실에서도 국내 골심지제조공장의 수질을 분석하는 중 슬라임이 상당히 중요한 문제라는 점을 발견하였다. 그 원인으로서는 첫째, 원료 자체가 미생물의 공격목표가 되는 식물섬유질이며, 둘째, 원료의 장기보관을 통하여 비, 습기, 토양 등의 오염 원에 노출되어 있으며, 셋째, 폐수처리 방법이 생물학적 처리를 하면서 아무런 미생물 제어대책 없이 현장에 재활용하고 있고, 넷째, 특히 하천수나 지하수를 청수로 사용하는 경우 필자의 조사에 의하면 국내 하천수의 대부분이 부영양화가 상당한 정도로 진행되어 있어 결과적으로 슬라임에 무방비상태로 노출되어 있다고 생각된다. 슬라임이 형성되기 시작하면 종이의 강도발현의 기본기구인 섬유간 결합에 방해가 되는 것은 물론이다. 따라서 이 문제도 수질과 관련하여 검토되어야 할 사항이라고 생각된다.

이상에서 국내 골심지 제조공장에서 고강도골심지의 제조가 어려운 이유를 수질분석을 중심으로 설명하였다.

각 연구소에서도 이 부분을 오랫동

안 연구해 왔지만 뚜렷한 성과를 얻을 수 없었다. 이러한 이유 때문에 경영진들은 설비의 개체와 보강을 최우선 목표로 두고 추진해 왔으며, 기술적인 연구 보다는 설비투자가 효과를 본 것도 사실이다. 그러나 수질관리가 향후의 환경규제에 대응하는 대책도 되면서 우수한 종이를 생산할 수 있는 기본적인 도구가 된다는 점을 인식할 필요가 있다.

〈계 속〉

◆ 참고문헌 ◆

- 최정현, 이진희, 정문기, 조병묵, 1996. 제지공장의 수처리공정개선에 관한 연구. 한국목재공학회 추계학술발표대회 요지집
- 和田 洋六, 1992. 水Recycle(기초편). 地人書館
- 한국제지공업연합회 통계자료
- KS M 7610
- 조현정, 윤병호, 전량, 이학래, 1995. 펠프·제지공학, 선진문화사
- 펠프종이기술편람. 1995. 한국제지공업연합회

'97 문화유산의 해

민족의 얼 문화유산
알고 찾고 가꾸자