



이성호 / 본연합회 수도권 부회장

한양대 환경대학원 석사논문
 대양바이오테크(주) 환경기술연수원 이사
 환경공무원교육원 전임강사
 한국산업기술원 전문위원 및 전임강사
 (사)전국환경관리인연합회 수도권부회장

제지/폐수의 공정별 오염물 발생 및 처리에 관한 연구 (상)

목 차

I. 서론

II. 본론

1. 종이의 정의
2. 종이 제조 공정
3. 초지공정용 주원료의 특성과 종류
4. 펄프·제지공장 폐수의 특성
5. 제지폐수의 이론적 고찰
6. 제지폐수 생산공정별 오염물질 발생 현황
7. 제지폐수 처리의 효율적 운영 방안

III. 결론

※ 참고문헌

I. 서론

국내에서는 펄프, 제지산업이 최근 몇년동안 비약적인 발전을 하였을 뿐만 아니라 그 동안 우리나라에는 없었던 최신 공정이 도입되었다. 제지산업 또한 장족의 발전을 하여 세계 10대 제지 생산국으로 발돋움하고 국민경제에도 지대한 파급효과를 나타내고 있는 것이 현실이다. 그러나 무한경쟁 시대에 제품의 품질, 원가절감은 펄프 제지산업에도 예외가 아니다. 펄프, 제지산업에 있어서 용수 및 폐수처리시설은 생산시설 못지 않게 중요한 시설이다. 원료에서 제품이 생산되기까지 많은 용수가 소요되어 이에 따라 폐수발생량도 많게된다. 따라서 펄프, 제지공장을 설계하고 가동시킬 때에는 가급적 폐수발생량을 극소화하고 또 이들이 환경에 영향을 미치지 않도록 공해요인을 최대한 감소하는 방안은 연구되어야 할 과제이기도 하다. 생산제품의 다변화에 의거 생산지종의 특성에 따라 주원료, 부원료, 약품 및 사용량이 다르기 때문에 성상도 생산지종에 따라 변하게 되므로 제지폐수를 운영하는 여러가지 문제점을 발생시키고 있다. 이러한 문제점의 근본원인은 부원료중 화학적 및 미생물에 직접적인 영향을 주는 특성이 있기 때문에 본 연구에서는 제지폐수가 폐수처리에 미치는 영향에서 제1차 화학처리에 미치는 영향 및 제2차 생물학적 폐수처리에 미치는 영향과 그 대책방안을 연구 검토하고자 한다.

II. 본 문

1. 종이의 정의

종이(Paper)는 라틴어의 Papyrus에서 유래된 말이다. Papyrus는 원래 이집트의 나일강변에 자생하는 일종의 갈대이며 이것으로 제조된 고대의 기록재료의 명칭이기도 하다.

Papyrus는 겉모양이나 용도가 현재의 종지와 같지만 그 제조법은 종이제조법과는 전혀 다르며 다만 어원이 되었을 뿐이다. 「종이라 함은 식물섬유를 원료로 하여 물속에서 엉키게한 다음 건조에 의해 그 탄성을 회복시키는 동시에 섬유의 점착에 의해 형상을 갖게 한 물체이다.」라고도 정의 내려진다. 합성섬유만으로 구성된 제2의 종이, 합성고분자물질의 필름을 사용하여 그 표면을 종지와 같은 용도로 사용하는 폴리스티렌 페이퍼 등의 제3의 종이도 넓은 의미에서 종지에 포함된다.

2. 종이 제조 공정

일반적으로 종이는 인쇄, 필기, 포장 등에 사용할 수 있도록 셀룰로오스섬유가 망상구조를 이루어 시트의 형태로 된 것을 말하며 각종 용도에 알맞은 종이를 제조하는 것을 제지라 한다. 종이를 만드는 공정은 제조되는 용도에 따라 약간씩 다르기는 하나 대체로 다음과 같다.

2.1. 고해공정

물속에서 섬유를 기계적으로 처리하여 초지시에 적당하도록 만들어주는 공정으로 섬유의 절단이 주로 일어날 때는 유리상 고해(free beating), 피브릴화(fibrillation)가 주로 일어나면 점상고해(wet beating)라 한다. 지료조성 공정 중에서 가장 중요하다.

2.2. 사이징 공정

종이에 잉크 또는 물의 침투저항성을 부여하는 공정이며 이때 사용되는 약품을 사이징제라 한다. 사이징에는 표면사이징(surface sizing)과 내침사이징(internal sizing) 두 종류가 있다.

생산지종의 특성에 따라 주원료, 부원료 및 사용량이 다르기 때문에 배출되는 폐수의 성상도 변하게 되므로 제지폐수를 운영하는데 여러 가지 문제점을 발생시키고 있다.

따라서 적정 약품 처리를

통해서 처리효율을 상승시키고자 한다.

그 결과 1차 처리수 COD는 5%,

방류수 COD는 41.4%의 처리 효율 상승을 얻었으며

1차 처리수 SS는 8.1%, 방류수 SS는 17.1%의

처리 효율이 상승하였다.

또한 배출되는 폐수의 성상에 따른

적정한 처리방법의 적용으로 효율상승 및

원가절감의 효과도 얻을 수 있었다.

2.3. 충전 공정

백토(clay) 또는 탄산칼슘 등을 초지시 펄프에 혼합시키는 공정이다. 종이의 불투명도, 인쇄적성 및 평량을 증가시킨다.

2.4. 선별 및 정선 공정

지료를 초지기로 보내기 전에 지료에 섞여 있는 협잡물을 제거하여 제조되는 종이의 성질이 일정하도록 하는 공정이다.

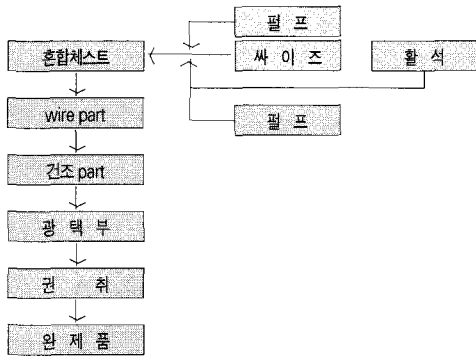
2.5. 조지 공정

필프와 사이즈제, 충전제, 각종 첨가제 등이 지료를 와이어에서 지필(web)을 형성시킨 후 압착, 탈수, 건조하여 종이를 만드는 공정이다. 와이어상에서 지필을 형성하는 방법에 따라 초지기를 장망식, 환망식, 쌍망식으로 구분한다.

2.6. 가공 공정

가공은 제조된 종이를 원지로 하여 도공, 변성, 흡수, 적층 등의 각종 가공처리를 행하는 공정이다.

2.7. 색지 생산 공정도



(그림 1. H백색지 제조 공정도)

3. 초지공정용 주원료의 특성과 종류

3.1. 주원료의 특성

종이를 생산하기 위한 주원료는 거의 모두가 식물성이고 그것은 주로 여러 가지의 목재류이다. 화학적으로 건조된 상태의 목재는 대부분이 셀룰로오스이고 목재의 종류에 따라 셀룰로오스의 함량이 42~51%에 이르며 다른 성분들은 리그닌 22~29%, 헤미셀룰로오스 25~32%, 소량의 수지, 왁스, 지방, 다른 유기물로 이루어졌다. 셀룰로오스는 대단히 많은 쇠허 글루코오스기로 이루어져 있으며 이들 쇠허분자들은 많은 기는 섬유질의 다발로 배열되어 있다. 리그닌은 셀룰로오스의 틈을 채우는 물질인데 섬유질을 뺏아내며 결합시킨다. 헤미셀룰로오스는 단쇄분자로 이루어져 있고, 대부분 이들은 화학적 숙성과정에서 리그닌과 함께 녹아서 제거된다. 외피층이란 말은 셀룰로오스를 제외한 나무의 모든 성분을 말하는데 주로 리그닌과 헤미셀룰로오스이다. 종이와 판지를 만드는 섬유질 재료는 기계적인 처리나 화학적 숙성에 의하여 목재로부터 얻는다.

3.2. 주원료의 종류

3.2.1. 기계펄프

이 펄프는 1~2m로 자란 통나무, 주로 가문비나무를 갈아서 만들며 통나무에 물을 분출시키면서 회전하는 쇠

목기로 압축시켜 섬유질, 섬유질의 다발, 작은 조각들로 만든다. 쇠목공정을 통해서 섬유질은 상당히 짧고, 단단하고 깨어지기 쉬워지며, 리그닌 함량 때문에 열이나 빛에 노출시키면 누렇게 된다. 이 때문에 빛에 바래지 않는 색지 제조용으로는 적당하지 않으나 공업적으로 이용되는 가장 저렴한 펄프이고 다양한 종이와 판지생산 등에 사용된다. 기계펄프는 견고한 종이를 만들지 못하므로 적당한 강도를 지닌 종이를 만들기 위해 적당량의 화학, 반화학, 펄프를 혼합하여야 하는데 예로서 신문지는 10~20%의 화학 펄프를 혼합한다. 색지 제조시는 펄프를 환원염색제나 산화염색제로 처리한다. 아래 [표 1]에서는 정제된 기계펄프의 섬유크기와 수율에 대한 자료를 나타내고 있다.

(표 1. 섬유크기와 수율)

구분	섬유 길이	섬유 폭
흰색의 정제된 기계펄프	0.9m/m	0.026m/m
수율	78~95%	

3.2.2. 화학펄프

리그닌과 다른 비섬유질 성분들을 녹여내는 약품을 함유한 일정한 압력의 액속에서 나무토막이나 다른 섬유질 물질을 끓여서 화학펄프를 만들 수 있다. 주요한 화학펄프로는 아황산펄프와 크라프트펄프가 있으며, 아황산펄프법에 사용하는 중자약액은 알칼리토금속 또는 알칼리 금속의 중아황선염과 유리아황산의 혼합액이며 가장 많이 쓰인다. 이 방법으로 만든 펄프는 섬유가 손상되는 일이 적고 화학순도를 높일 수 있으며 고해가 용이하다.

3.2.3. 미표백 화학펄프

목재가 완전히 숙성되지 않고 필요한 정도에 따라서 약간의 리그닌이 남아 있으며 표백을 하지 않는 펄프를 말한다. 그러므로 이 펄프는 갈색을 띠며 일광에 노출되면 누렇게 된다.

3.2.4. 표백화학펄프

이 펄프는 필요 없는 비섬유질이 없어질 때까지 숙성공

정을 계속하며 펄프를 착색시키고 나머지 물질들을 산화성 염색법에 의해 완전히 제거시킨다. 이것은 가장 일반적인 형태의 펄프이며 양호한 건뢰도를 요구하는 모든 종이에 사용된다.

3.3. 조지공정용 부원료 종류 및 특성

3.3.1. 사이즈제

사이징이란 좁은 뜻에서는 수성잉크의 침투를 방지하는 처리라고 할 수 있다. 사이징 방법으로는 초지시에 펄프 등의 지료와 함께 혼합하여 초지되는 내부사이징과 사이즈프레스 또는 캘린더로 지필상에 도공되는 표면사이징의 두방법이 있다.

1) 내부첨가 사이즈제

① 로진계 사이즈제

원료 로진의 화학구조는 아비에탄산형의 골격을 가지는 것과, 피말산형의 골격을 가지는 것 2가지로 나눌 수 있다. 아비에탄산 타입의 경우, 화학구조중의 공유 2중결합이 무수말레인산 또는 프탈산과 반응하여 강화로진 성분이 된다.

원료 로진의 종류는, 제조방법에 따라서 다음의 3종류로 나누어진다.

- ▶ **검로진**: 생소나무를 상처 내어 채취한다.
- ▶ **토올유로진**: 크라프트 폐액에서 화학처리, 증유하여 얻는다.
- ▶ **우드로진**: 생소나무를 칩으로 만들어 용제 추출하여 얻는다. [표 2]에서는 로진의 종류별 수치산의 조성(%)에 대하여 나타내고 있다.

② 석유 수치 사이즈제

원료 납사를 열분해 하여 얻어지는 각종 유분이 사용된다. C9이상의 것을 중합시킨 방향족계 석유수치와 C5유분으로부터 지방석유수치계의 2가지로 대변된다. 석유수치의 사이즈화 방법은 석유수치와 무수말레인산을 열부가시켜서 말레인화 석유수치를 얻은 후 로진을 가하여 알칼리로 분산시키는 방법이 쓰인다.

[표 2. 로진의 종류와 수치산의 조성]

구 분	단위(%)		
	검 로 진	토올유로진	우드로진
아비에탄산	20	35	45
파라스트린산	18	10	10
다라이드로 아비에탄산	4	20	8
이소피말산	18	7	11
피 말 산	2	3	3
네오아비에탄산	18	4	7
기 타	20	21	16

③ 중성 사이즈제

아니온계의 사이즈제는 정착제 또는 속수화제로서 황산알루미늄이 필요하다. 실제의 적용 가능한 초지 pH는 강화로진 사이즈제일 경우 4~5.5의 범위가 최적 사용조건이다. 또한 로진계 에멀션 사이즈제에 가령 카티온 수지를 범용했다 하더라도 그 초지 pH는 4~7의 범위에 국한되게 된다. 초지 pH가 7이상이 되면 로진은 카르본산을 가지고 있기 때문에 계중에 용해되어 사이즈 자체가 정확하지 않게 된다.

④ 왁스 에멀전 사이즈제

원료는 파라핀왁스와 이소파라핀이 30~50% 함유되어 있는 마이크로크리스탈왁스 2종류를 생각할 수 있다. 일반적으로 파라핀 왁스가 원료로서 사용된다. 사이즈제화의 방법은 에스테르 또는 에틸형이 비이온활성제로 유화되어 있다.

2) 표면 사이즈제

녹말이나 폴리아크릴아마이드와 혼합하여 사이즈프레스에서 도공하여 사이즈효과를 부여한다. 내부첨가 사이즈와의 상승효과를 기대하기도 하고, 표면 지력향상을 가미한 것으로서 사용된다. 표면사이즈의 특징으로는 첫째, 공정이 간단하고 수율이 100%이다. 둘째, 표리차를 방지할 수 있다. 셋째, 내부첨가 사이즈에서는 효과가 나기 힘든 탄산칼슘지 등이 있다. 넷째, 지면 pH를 높일 수 있다. 다섯째, 인쇄적성도 개량되는 점 등을 들 수 있다.

3.3.2. 전료

전료(충전제)의 첨가에 의하여 종이의 광학적 및 물리적 성질이 개선된다. 사용하는 주목적은 불투명도, 백색도, 캘린더 통과 후 평형성의 향상, 종이의 유연성, 잉크의 흡수성 등 인쇄적성의 개량에 있다. 반면에 첨가량의 증가에 따라서 강도, 사이즈도의 저하, 와이어의 마모도의 증가라는 악영향이 나타나게 된다. 또한 펄프에 비해서 밀도가 높고 값이 싸기 때문에 종이 값을 내리는 목적도 있다.

1) 전료의 특성

전료에서 가장 중요한 조건은 경도가 낮아야 한다. [표 3]에서는 각종 전료의 모오스 경도를 나타내고 있는데 경도가 높은 유리 석영을 함유하는 것은 초지기의 와이어, 로울, 캣타 나이프의 마모를 증가시키고 인쇄 평면에 손상을 일으킨다. 그러므로 제조할 종이의 종류에 따라서 적당한 전료를 선정해야 한다. 또한 종이에 따라서 전료의 굳기와 부드러움도 고려하지 않으면 안된다. 종이 제조상 다른 조건이 같다면 전료 수율의 향상을 도모하지 않으면 안되는데, 이것은 그 종류, 입자크기, 침강도 그리고 초지기의 지르나 백수 회수설비의 내용적인 것에 크게 지배를 받는다.

2) 전료의 분석

분석항목으로서는 수분함유율, 입자도 분포(잔사), 백색도, pH값, 알칼리도, 경도, 철함유량 등이 실시되고 있다.

[표 3. 각종 전료의 모오스 경도]

석 영	탄 산 합 습		납 석	카울린	탈 크
	알라고나이트	칼 사 이 트			
7	3.5	3	3	2.5	1.5

(참조) JIS 및 TAPPI의 시험법

3.3.3. 지력증강제

인쇄의 고속화와 더불어 용지의 경량화가 진척되고 있어 그에 대처하는 수단의 한 방법으로서 지력증강제가 가

지는 의미는 종래 이상으로 커다란 비중을 차지하는 것으로 생각된다. 지력증강제는 건조 지력증강제와 건조지를 물에 다시 담근후, 이른바 습윤지의 강도를 증가시키는 습윤 지력증강제로 나눌 수 있다.

1) 건조 지력증강제

첫째, 생녹말(콘스타아치, 포테이토 스타아치 등)은 보통 내부첨가 또는 사이즈 프레스로 도포한다. 둘째, 변성녹말은 효소변성, 산화변성, 카티온화, 알데히드화, 인산화, 하이드록시에틸화 등이 있다. 이들의 변성은 증저 녹말의 노화방지 또는 유동성을 개량하여 사용적성에 개량하기 위한 효소변성, 또는 산화변성 처리에 의하여 녹말분자를 절단하여 그대로 사용하든지, 더욱더 화학변성을 일으켜서 유동성화학물질을 개량하기 위한 변성처리를 할 수 있다. 셋째, 식물검으로부터는 구아빈검 및 그 유도체, 로우커스트빈 검 및 그 유도체가 있다. 각각 구아 빈 및 로우커스트 빈이라 불리우는 다년생 콩과 식물과의 종자배유를 정제한 것으로서 양자의 분자구조는 다소 다르다. 주로 폴심원지, 라이너의 지력 증강제로서 쓰인다.

2) 습윤 지력증강제

멜라민 포름알데히드 수지 등을 펄프 슬러리 중에 첨가하면, 종이를 물속에 담그더라도 건조한 종이가 가지고 있는 강도의 15~30% 정도가 남아 있으며, 거의 이 정도의 효과를 주는 것을 습윤 지력증강제라고 부르고 있다. 이같은 내수 효과는 최근에는 수지와 셀룰로오스간의 화학반응보다는 수지사이의 반응이 우선하여 내수결합이 형성된다고 생각되고 있다.

3) 지력증강 효과의 발현기구

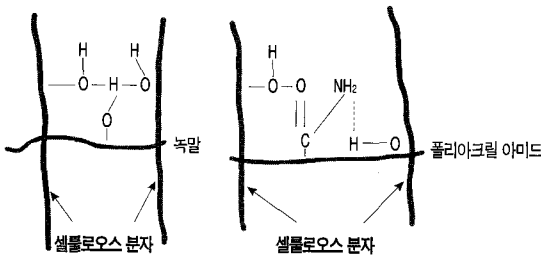
① 건조 지력증강제의 지력증강 효과

녹말이나 식물검 또는 포틸아크릴아미드는 분자내에 수산기나 아미드기를 가지는 고분자 화합물로서 이 수산기나 아미드기는 그 자체가 상호간 또는 셀룰로오스나 헤미셀룰로오스 분자중의 수산기와 수소결합을 형성할 수 있기 때문에 섬유간에 작용하는 수소

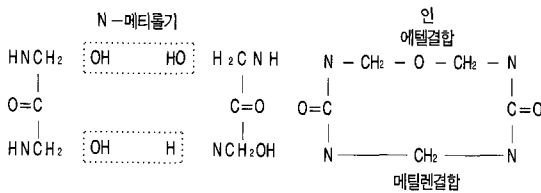
결합의 수효를 증가시키고 다시 고분자 사이에 작용하는 분자간 응집력과 함께 건조강도를 늘려주는 것으로 생각된다.

② 습윤 지력증강제의 지력증강 효과

펄프 슬러리중에 첨가된 수지는 셀룰로오스 분자간에 형성되고 있는 내수성이 빈약한 수소결합 영역을 피복보호하든지 또는 수소결합 영역내에서 수지간의 경화반응에는 3차원 망상구조를 취하여 섬유를 고정함으로써 침입된 물분자에 의한 섬유의 부풀림이나 섬유간의 수소결합이 깨어지는 것을 방지하여 습윤강도를 넘과 동시에 건조강도도 증가한다고 생각하고 있다. 아래 [그림 2]와 [그림 3]에서는 내수화 결합의 생성을 나타내고 있다.



[그림 2. 지력증강제에 의한 수소결합의 보강]



[그림 3. 수소결합의 생성]

3.3.4. 응집제

와이어부에서의 미세섬유, 전료, 안료, 사이즈제, 지력증강제 등의 수율향상에는 응결, 응집작용이 불가결하며, 그 목적에 따라서 응결, 응집의 강도가 달라진다.

- ▶ **응결**: 콜로이드전하의 중화가 주원인이 되어 입자가 들어 붙는 현상
- ▶ **응집**: 주로 가교작용에 의하여 플록을 만드는 현상

상기 현상의 정도에 따라 목적, 효과, 종이의 품질을 크게 좌우한다. 이들 현상에 영향을 미치는 약제가 응집제이며 천연물과 화학물로 나누어진다.

3.3.5. 슬라임 컨트롤제

슬라임은 미생물이 응집 성장하여 만들어내는 불안정 점착성 물질의 총칭으로서 백수순환계의 기벽에 부착 성장한다. 어떤 일정한 크기로 자라면, 유속에 의해 탈락하여 트러블을 야기시킨다. 슬라임 형성균의 성장을 방지시키는 약제가 슬라임 컨트롤제이다.

1) 슬라임 형성균

슬라임 형성균의 주체는 세균류로서, 곰팡이, 효모에 비하여 증식이 빠르고 응집하여 슬라임화한다. 통상 백수중의 생균수가 10⁶개/ml 이상이 되면 응집을 개시한다. 슬라임은 미생물이 원인이 되어 일어나는 현상이다. 종이 펄프의 제조에 있어서는 백수에 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스 및 섬유소에 부수되는 유기물질이 1%전후의 현탁상태로 순환하기 때문에 그것 자체가 미생물에게는 천연의 배양지가 될 수 있다. 슬라임의 형성은 초기단계에는 용수속, 공장내, 원료중의 미생물 종류와 오염상태에 좌우되고, 둘째 단계는 슬라임의 발달단계로 그들 미생물의 생육환경에 좌우된다. 생육환경 인자로서는 수질, 지중, 전료, pH, 온도 등이며 그 조건에 따라 각각 특유한 슬라임을 형성하는 것으로 생각된다.

'환경관리인의 배움마당' 신설

월간 <환경관리인>에서는 공부하는 환경인을 찾습니다. 어려운 현실에도 아랑곳하지 않고 현장을 지키는 환경파수꾼의 배움흔적을 찾아 '환경관리인의 배움마당'에 소개하고자 하오니 환경업무에 종사하면서 석·박사 과정을 이수한 환경인은 학위논문(석·박사)을 보내 주십시오. 여러분의 학위논문을 소중하게 다루어드리기 위해 신설한 '환경관리인의 배움마당'에 환경인 여러분의 많은 참여 바랍니다.

- 원고는 수시로 받습니다.
- 학위논문 발표기간은 상관하지 않습니다.
- 보내주신 원고는 돌려드리지 않습니다.