

## 고지재생연구(제5보)

- 공정수 폐쇄화를 위한 칼슘경도 조절 -

지 경 락 · 류 정 용<sup>†</sup> · 신 중 호<sup>†</sup> · 송 봉 근 · 오 세 균

### Recycling of Wastepaper(V):

- Calcium Hardness Control of Process Water for Zero-Discharge System -

Kyoung-Rak Ji, Jeong-Yong Ryu<sup>†</sup>, Jong-Ho Shin<sup>†</sup>,  
Bong-Keun Song and Say-Kyoun Ow

#### ABSTRACT

A new technique for recycling of white water was developed in order to reduce the calcium hardness in a closed OCC recycling system. Calcium ions present in the white water were precipitated as calcium carbonate by reacting with sodium carbonate, and the precipitated  $\text{CaCO}_3$  was removed from the system using a flotation fractionation method, which has been commonly used in deinking process. In the flotation stage, a mixed gas of  $\text{CO}_2$ -air was purged into the flotation cell because the pH of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -treated white water was reduced to neutral by  $\text{CO}_2$  gas. Since  $\text{CaCO}_3$  precipitate tends to stick onto fine fiber surface and then selectively removed from the white water, a proper amount of suspended solid in white water acts as an important factor for deciding the removal efficiency. By the application of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  addition- $\text{CO}_2$  flotation to the short circulated white water, the calcium hardness was significantly reduced by 87% and more. Removal of calcium ions with fine fibers led to a drainage improvement, reduction of fresh water consumption, and enhanced efficiency of wet-end chemicals.

#### 1. 서 론

현재 제지산업의 용수 사용량 및 폐수 배출량은 생산량의 증가에 비례하여 계속적으로 증가하는 추세이다. 그러나, 갈수록 심화되는 용수의 부족

및 가격 인상과 함께 폐수의 화학적 산소 요구량 기준 강화조치 등으로 인해 제지 공정에 사용되는 용수의 재활용률을 높여 용수 사용량 및 폐수 방류량을 줄이고, 나아가서는 무방류 시스템을 확립 시키고자 하는 노력이 그 어느 때보다 절실히 요구되고 있다.

• 한국화학연구소 펄프제지연구센터 (PPRC), Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT), P. O. Box 107, Yusung, Taejeon 305-606, Korea).

<sup>†</sup> 주 저자 (corresponding authors): e-mail: jyryu@pado.kRICT.re.kr, jhshin@pado.kRICT.re.kr

제지 공정수의 폐쇄화를 통하여 무방류 시스템이 확립되었을 때에 얻을 수 있는 장점으로는 먼저, 폐수 배출로 비롯되는 환경오염을 줄이고 공정수를 절약할 수 있을 뿐만 아니라, 계 내에 투입되는 에너지를 절약하면서 주원료인 섬유 및 각종 첨가제의 유출을 방지한다는 점 등을 들 수 있다. 그러나, 폐수를 배출하지 않는 공정수의 폐쇄화는 공정수 내의 부유물질(suspended solid, SS) 및 용존물질(dissolved solid, DS) 등의 축적으로 인해 각종 문제점들<sup>1,2)</sup>이 유발된다. 현재 공정수의 일부 폐쇄화로 인해 문제가 되고 있는 부유물질과 유기 용존물질의 처리에 대해서 많은 연구가 이루어지고 있으나, 무기 용존물질의 처리법에 대한 연구는 아직까지 초기 단계에 머무르고 있다.

부유물질이나 유기 용존물질은 부상부유나 침전 처리로 여과하고 생화학적으로 분해함에 따라 제어할 수 있으나, 각종 금속이온으로 구성되는 무기 용존물질은 현재까지는 금속이온 봉쇄제(chelating agent)를 이용하는 방법 이외에 적합한 처리법이 개발되지 못하였다. 그러나 금속이온 봉쇄제 역시 일정 시간이 지나면 그 활성이 소실되므로 무기이온을 영원히 봉쇄하지 못하는 문제점이 있기 때문에, 완전히 폐쇄화된 무방류 시스템 내의 무기 용존물질을 제어하기에는 적합하지 않다.

일반적으로 무기 용존물질은 주로 주원료와 청수를 통해서 공정수에 유입된다. 특히, 저급의 혼합고지를 주원료로 하는 골판지 원지 생산공정의 경우, 코팅안료나 충전물로서 포함된 탄산칼슘이 고지와 함께 다량 유입되기 때문에 공정수 내의 칼슘이온의 축적이 심각한 실정이다.

제지 공정수에 축적되는 무기 용존물질은 그 화학적 특성에 따라 이온의 크기가 크고 전하밀도가 낮은 Ti, Si, Fe, Al 등과, 크기가 작고 전하밀도가 높아 쉽게 수화되는 Na, Ca, Mg, K 등으로 크게 구분할 수 있다. 크기가 큰 무기 용존물질은 비교적 셀룰로오스 섬유와의 친화력이 우수하여 초지 시 종이와 함께 배출되므로 비록 공정수의 재활용률이 높아지더라도 계 내에 심하게 축적되지 않으나, 크기가 작은 무기 용존물질은 공정수를 100% 재활용할 경우 전혀 재활용하지 않을 때와 비교하여 160배 이상 공정수에 축적되는 문제점이 있다.<sup>3)</sup>

특히, 무기 용존물질의 절반 이상을 차지하는

칼슘이온은 각종 스케일과 지방산 칼슘염을 형성하여 초조용구를 오염시키고, 보류와 탈수촉진 및 지력증강을 목적으로 투입된 제지용 고분자 첨가제와 경쟁적으로 셀룰로오스 섬유 표면에 흡착하면서 첨가제의 효율을 저하시키는 주원인이 되고 있다.<sup>4,5)</sup> 칼슘 스케일 및 지방산 칼슘염으로 인한 제지설비의 오염은 공정수의 재활용률이 높아질수록 심각해져 제지공정의 모든 배관과 각종 정선설비, pump, forming blade, suction box, couch roll 및 기타 suction roll 등의 초조설비와 forming fabric, press felt 등의 초조용구에 이르기까지 다양하게 발생되고 있다. 오염된 설비 및 용구를 보수하거나 교체하기 위해서는 막대한 시설 유지비가 필요할 뿐만 아니라, 이에 소요되는 다운타임(down time)으로 인해 광폭화 및 고속화되고 있는 최신 초지기의 생산성은 현저히 저하될 수밖에 없다. 예컨대, 미국의 골판지 원지 업체가 전술한 다운타임으로 인한 생산성 저하로 매년 1억 5천 6백만 달러의 손실을 입고 있다는 보고가 있다.<sup>6)</sup> 또한, 칼슘경도가 높은 지료에 기존의 저 전하밀도 고분자 첨가제를 투입한 경우, 첨가제의 보류가 저조합에 따라 그 효능이 급격히 저하되는 문제점이 있기 때문에 첨가제의 첨가수준을 높이거나 또는 고 전하밀도의 양이온성 고분자 전해질을 적용해야 하는 제한이 있다. 특히, 무방류 시스템 하에서 과량으로 첨가된 약품이 종이에 보류되지 못한 채 공정수에 잔존하게 되면 폐쇄화된 공정수의 오염이 더욱 심화되는 악순환을 겪게 된다.

본 연구팀이 방문한 바 있는 독일의 Zülpich Papier사는 혐기성 소화조(upflow anaerobic sludge blanket, UASB)와 활성 슬러지(activated sludge) 처리를 조합하여 완전히 폐쇄화된 무방류 시스템을 구축하였으나, 탄산칼슘 스케일로 인해 재활용수의 용도가 제한되는 이유로 공정 운영상에 어려움을 겪고 있었다.<sup>7)</sup> 공정수를 폐쇄화시키기 위해서는 가장 먼저 청수의 효율적인 사용방안을 모색해야 하는데, 결국 청수의 사용량이 종이 건조부에서 증발되는 양만큼으로 제한되므로 부족한 청수 사용량을 적절히 배분해야 한다. Zülpich Papier사의 경우 비록 부유물질과 유기 용존물질을 전술한 수처리 과정을 통해 효과적으로 제거시킬 수 있었지만, 무기 용존물질, 특히 칼슘이온의 축적에 따른 미립자상의 침전 탄산칼슘으로 인해 펄프 세척 시 청수를 대신하여 재

활용수를 사용할 수 없는 제약이 있다. 따라서, 현재 전체 청수 사용량의 50%이상을 차지하고 있는 세척수를 재활용수로 대체할 수 있다면, 보다 효율적인 청수의 배분과 안정적인 공정 운영이 가능할 것으로 판단된다.

이러한 측면에서, 장차 제지공정의 공정수 재활용률을 높여 무방류 시스템을 구축하기 위해서는 기존의 부유물질 및 유기 용존물질의 처리기술을 보완하는 무기 용존물질, 특히 칼슘경도의 제어기술 확립이 필수적이며, 이러한 처리 기술을 실제로 제지공정에 적용시키려는 노력이 그 어느 때보다 절실히 요구되고 있다 하겠다.

## 2. 탄산나트륨 첨가-부상부유 처리에 의한 칼슘경도 조절

본 연구팀은 제지공정수의 칼슘경도를 조절하는 새로운 방법으로서, 단기순환(short circulation)되는 백수(white water)에 탄산나트륨을 첨가하여 탄산칼슘 침전물을 형성시키고, 침전된 탄산칼슘이 미세분에 쉽게 흡착되는 점에 착안하여, 인쇄고지의 탈묵에 적용되어 온 부상부유 처리를 통해제지 공정수로부터 탄산칼슘을 리젝트로서 제거하는 기술을 개발하였다.<sup>8)</sup> 이러한 기술을 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같다.

칼슘이온을 탄산칼슘으로 침전시키기 위하여 백수에 탄산나트륨을 첨가함에 따라, 탄산이온과 나트륨이온이 형성된다. 칼슘은 탄산칼슘이 아닌 황산칼슘 등의 형태로도 침전될 수 있으나 탄산이온( $\text{CO}_3^{2-}$ )은 황산이온( $\text{SO}_4^{2-}$ ) 등의 다른 음이온에 비하여 칼슘이온과 반응하여 물에 대한 용해도가 낮은 침전물을 생성하므로 공정수로부터 침전물을 용이하게 제거할 수 있으며, 황산이온 등에 비하여 혐기성 소화조용 미생물의 생장에 영향을 미치지 않는 장점이 있다. 또한, 주기율표상의 2A족 금속이온이 일반적으로 스케일 형성이 용이한 특성이 있는데 반하여, 본 발명에서 칼슘이온과 대체되는 나트륨이온( $\text{Na}^+$ )은 공정수에 잔존하게 되어도 다른 이온과 반응하여 스케일을 형성하거나 지방산 염을 유발할 염려가 없으며 칼슘이온으로 인해 비롯되는 각종 첨가제의 효율 저하 역시 나트륨이온으로 대체됨에 따라 경감된다.

또한, 탄산나트륨의 첨가로 인해 형성된 탄산칼

슘 침전물을 공정수 밖으로 제거하는 방법으로서 적용된 부상부유 처리의 장점으로 다음의 사항을 고려할 수 있다.

탄산칼슘 침전물은 통상적으로 사용되는 침전조(sedimentation chest)를 이용한 침전법으로도 쉽게 제거할 수 있으나 침전법은 부피가 큰 침전조를 설치하여야 하며, 침전을 촉진시키기 위한 응집처리가 필요하고 공정수의 수소이온 농도를 알칼리 상태로 조치하여 탄산칼슘을 침전시킨 후, 다시 중화시키기 위한 별도의 처리설비가 요구되는 단점이 있다.

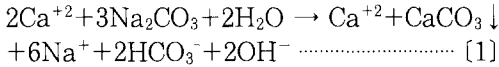
상기한 침전법 이외에 부상부유 처리법 또는 가압부상 처리법을 수행하게 되면 공기 대신에 이산화탄소를 혼입시킴에 따라 침전된 탄산칼슘을 제거함과 동시에 공정수의 수소이온 농도를 조절할 수 있는 장점이 있을 뿐만 아니라, 공정수 내에 탈수 저해물로서 잔존하는 미세분까지도 제거할 수 있는 부가효과를 얻을 수 있다.<sup>9,10)</sup> 그러나, 부상부유 처리의 경우 부상조가 다단으로 구성되어 이산화탄소의 혼입시기와 양을 신축적으로 조절할 수 있는 반면, 가압부상 처리는 전술한 조치가 불가능한 단점이 있다. 전술한 사항들을 감안할 때, 공정수의 칼슘경도 감소를 위한 탄산칼슘 침전 및 제어의 처리효과와 시설비 측면에서 부상부유 처리가 가장 적합하다고 판단된다.

부상부유 처리공정은 종전에 인쇄물의 탈묵처리에 적용되어 왔던 것으로서, 섬유와 표면화학적 성질이 다른 잉크 입자를 치료로부터 분리시키는 목적으로 수행되며, 이때 목재 섬유의 부상율을 줄이고 잉크 입자의 탈착과 기포의 형성 및 안정화를 촉진시키는 용도로서 계면활성제류의 각종 탈묵제를 첨가해야 한다. 그러나 공정수에 대한 부상부유 처리과정은 탄산나트륨을 첨가한 후 탈묵공정보다 비교적 낮은 유속, 농도 및 공기 유량 조건하에서 그 밖의 화학 첨가제를 전혀 첨가하지 않고, 단기순환되는 백수를 부상부유 처리하여 미세분에 흡착된 칼슘이온을 제거하고자 하는 목적으로 수행된다는 점에서 탈묵공정과 근본적인 차이가 있다.

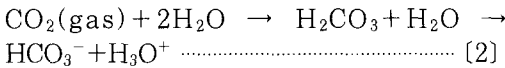
이상에서 설명한 바와 같은 칼슘경도 조절방법은 탄산칼슘 침전공정 및 침전물 제거공정으로 이루어지며, 이는 다음 반응식 [1]~[3]에 의해 설명될 수 있다.

다음 반응식 [1]은 공정수에 포함되어 있는 칼슘이온이 탄산나트륨의 첨가에 따라 탄산칼슘의

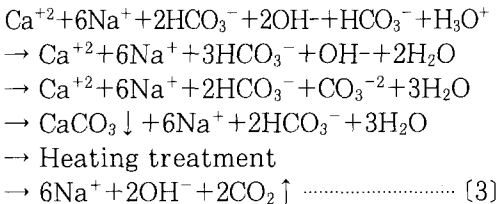
형태로 침전되는 과정을 나타낸 것이다.



상기 반응식 [1]에 의하면, 탄산나트륨의 첨가에 따라 수산화(OH)가 형성되어 공정수의 수소이온 농도는 증가하게 되며, 이에 부상부유 혼입가스로서 공정수에 이산화탄소를 혼입시켜 중화되도록 한다. 다음 반응식 [2]에 의하면, 이산화탄소가 혼입되어 부가적으로 탄산이온이 형성되고, 이에 칼슘이온은 탄산칼슘의 형태로 침전되어 부상부유 처리 시 제거된다.



또한, 미반응 이산화탄소가 공정수 내에 잔존하게 됨에 따라 전기전도도가 상승하고 추후 공정수 원류와 합쳐질 때 탄산칼슘 스케일이 발생하는 문제가 발생할 수도 있으므로, 본 처리에서는 남아 있는 이산화탄소를 기화시키고 공정수의 수소이온 농도를 약알칼리성으로 변화시키기 위해 반응식 [3]에 나타낸 바와 같이, 공정수의 가열처리를 실시한 결과 공정수의 수소이온 농도를 약 7.4 정도로 조절할 수 있다.



만약, 공정수의 수소이온 농도를 조절하기 위하여 이산화탄소를 혼입하는 대신에 염산이나 황산 등의 무기산, 혹은 기타 유기산을 투입하게 되면, 탄산칼슘 침전물이 급속히 용해되면서 칼슘경도가 다시 증가할 뿐만 아니라 각종 이온이 축적되며 전기전도도가 증가하는 문제점이 발생한다.

이상의 탄산칼슘 침전 및 침전물 제거공정을 연속적으로 적용함에 따라 공정수는 궁극적으로 수소이온 농도의 변화 없이 칼슘경도만을 효과적으로 제어하는 효과를 거둘 수 있으며, 동시에 탈수 저해물로서 공정수에 잔존하며 지속적으로 단기순

환되는 미세분을 부상부유 처리로 제거함에 따라 초지 시 탈수성까지 개선되는 효과를 거둘 수 있다. 또한, 탄산칼슘 침전 및 침전물 제거공정을 거친 공정수가 약알칼리 상태로 다시 원류에 혼합됨에 따라 전체 공정수의 산성화를 방지하는 효과가 있다. 특히, 탄산나트륨 첨가에 따라 형성되는 탄산칼슘 침전물은 약한 결정구조를 지니는 이유로 산성조건에서 급속히 용해되는 특성이 있기 때문에, 공기를 혼입하는 알칼리 상태의 초기 부상부유 처리로 먼저 제거해낸 후 이산화탄소를 혼입시켜 공정수의 수소이온 농도를 중화시키면서 잔존 탄산칼슘을 제거하는 순차적인 처리가 이루어져야 하며 이것이 매우 중요하다.

아울러 전술한 칼슘경도 조절방법은 고지 재사용률과 공정수의 재활용률이 높은 골판지나 판지 등의 산업용지 재생과정에 적용하는 것이 바람직하며, 특히 단기순환되는 백수(white water)에 적용하는 것이 효과적이다. 단기순환되는 백수의 경우 탄산나트륨 첨가에 따라 침전되는 탄산칼슘이 백수 내에 포함된 미세분에 흡착되어 부상부유되면서 제거되고, 미처 제거되지 못한 잔존 탄산칼슘 흡착 미세분이 종이 내에 보류되어 초지계 외로 배출될 수 있는 장점이 있는 반면, 장기순환되는 공정수에 동일한 처리를 실시할 때에는 우선 미세분 함량이 일정치 못하고 부상부유 처리로 제거되지 못한 탄산칼슘이 초지설비에 침적되며 스케일을 유발시키는 문제점이 있어 바람직하지 않다.

이러한 칼슘경도 조절방법에 따른 칼슘경도 저감효과는 공정수의 미세분 함량에 따라서 상당한 차이를 나타낼 수 있는 바, 미세분 함량이 과다하면 이의 제거를 위한 부상부유 처리시간이 연장됨에 따라 설비비용이 증가되는 문제점이 있는 반면, 미세분 함량이 너무 적으면 침전되는 탄산칼슘이 흡착될 표면적이 부족함에 따라 미처 흡착되지 못한 탄산칼슘이 발생하고 이로 인하여 탄산칼슘의 제거 효율이 저하되는 문제점이 발생할 수 있다. 따라서, 탄산나트륨 첨가-부상부유 처리에 의한 칼슘경도 절감법이 효율적으로 적용되기 위해서는 전술한 처리법에 적합한 미세분 함량을 선정하는 작업이 선행되어야 한다.

본 연구는 먼저, 전술한 탄산나트륨 첨가-부상부유 처리에 의한 칼슘경도 조절법의 효과를 확인하고, 단기순환되는 백수의 미세분 함량에 따른 칼슘경도 저감효과를 분석하기 위하여 실시되었다.

### 3. 재료 및 방법

골판지 원지 생산업체인 동일제지(주)에서 단기 순환되는 백수를 채취하여 사용하였으며, 백수의 칼슘경도는 600ppm, 부유물질 함량은 2160ppm 이었다. 백수의 부유물질 함량에 따른 부상부유 처리 시의 탄산칼슘 제거효율을 파악하기 위하여, Table 1에 나타낸 바와 같이 부유물질 함량이 다른 세 가지 종류의 백수를 조성하였다.

부상부유 처리에는 독일 Voith사에서 제작한 E-18 type flotation cell을 사용하였으며 처리 온도는 45℃이었다. 부상부유 처리 시 백수 속에 용존하는 칼슘이온과 탄산이온을 반응시켜 탄산칼슘으로 침전시키기 위해 탄산나트륨을 첨가하는데 이때, 첨가되는 탄산나트륨은 백수 내 용존하는 칼슘이온에 상응하는 탄산이온을 발생시키기 위해 2500ppm을 첨가하였다. 그리고 분당 15리터의 공기를 2분 동안 혼입시켜 순환 유량 대 혼입공기 부피비를 100 : 15로 유지하며 미세분과 함께 침전된 탄산칼슘을 제거하였다. 2분간의 공기 혼입에 이어, 이산화탄소 가스를 20초간 주입하여 알칼리 상태에 있는 백수의 pH를 9.5에서 약 7까지 중화시켰다.

이러한 처리를 거친 공정수에는 이산화탄소가 과량 존재하여 추후 칼슘경도가 높은 원류와 합쳐질 때 탄산칼슘 스케일이 발생할 수 있으므로, 공정수를 65℃까지 가열시켜 용존 이산화탄소를 기화시켰다. 그 결과, 공정수의 수소이온 농도는 약 알칼리인 7.4로 조정되었다.

부상부유 역셉트의 칼슘경도, 부유물질 함량 등을 측정하였으며, 리젝트는 400℃에서 48시간 동안 회화시켜 회분함량을 구하고<sup>11)</sup> 700℃로 4시간을 추가로 연소시켜 잔열감량을 측정하였는 바, 이는 리젝트 내에 다양한 무기물이 존재하기 때문이다. 이 잔열감량을 역 추산하여 회분에 포함된 탄산칼슘의 양을 정량하였다. 리젝트의 무기물은

Table 1. Suspended solid of short circulated white water

	Suspended Solid(ppm)
A	760
B	2160
C	3800

X-ray 회절기(Rigaku D/MAX-3B X-ray Spectrophotometer, Japan)를 사용하여 5-80° (2θ)의 범위에서 정성분석하였다.

### 4. 결과 및 고찰

#### 4.1 새로운 칼슘경도 조절법의 효과

Fig. 1은 2160ppm의 부유물질을 함유하고 있는 백수에 탄산나트륨을 칼슘이온과 같은 당량비로 첨가함에 따라 각 처리별로 칼슘경도가 저하되는 양상을 나타낸 그래프이다. 탄산나트륨 첨가에 따라 600ppm이던 백수의 칼슘경도가 45ppm까지 급격히 저하되는 효과를 거두었으나, 수소이온 농도가 9.5 이상으로 증가되었기 때문에 이의 중화를 위해 이산화탄소 가스를 혼입시켰으며 이에 따라 칼슘경도가 다시 220ppm까지 증가되었다. 이렇게 용출된 칼슘이온은 다시 계 내에서 스케일을 발생시키는 등 여러 가지 문제들을 초래하게 된다. 하지만, 부상부유 처리로 침전되었던 탄산칼슘을 일부 제거한 다음 이산화탄소를 혼입시키면 용출되는 칼슘의 양을 35ppm으로 줄이면서 백수의 칼슘경도를 80ppm 까지 낮출 수 있었다.

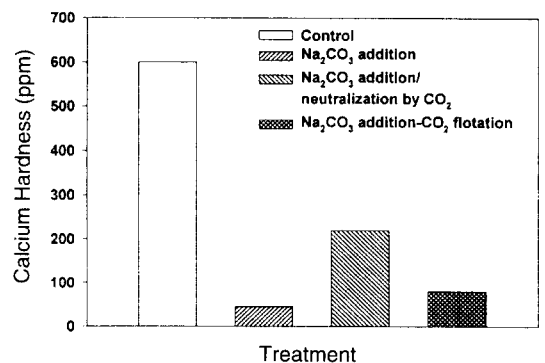


Fig. 1. The effects of various treatments on calcium hardness in recycled white water.

#### 4.2 백수의 미세분 함량이 칼슘경도 조절에 미치는 영향

Fig. 2에 도시한 바와 같이, 백수의 미세분 함

량은 부상부유법에 의한 칼슘경도조절에 많은 영향을 미친다. 부유물질 함량변화에 따른 칼슘경도의 저하 정도를 살펴보면, 부유물질 함량이 다른 Table 1의 백수 A, B, C는 각각 86.7, 87.3, 80%의 칼슘경도 절감효과를 나타내었다. 이처럼 백수의 부유물질 함량에 따라 칼슘경도의 변화정도가 다른 결과를 설명하기 위해 다음과 같은 인자들을 고려할 수 있다.

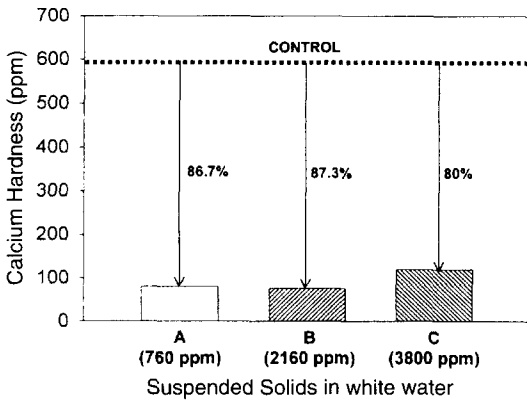


Fig. 2. The dependence of calcium hardness on Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> addition - CO<sub>2</sub> flotation process in terms of the the suspended solid in white water.

첫째로, 침전 탄산칼슘의 제거율을 들 수 있다. 탄산나트륨 첨가에 따라 형성되는 탄산칼슘이 효과적으로 제거되기 위해서는 백수 내에 존재하는 미세분에 먼저 흡착된 후 미세분과 함께 부상·제거되어야 한다. 이때, 흡착될 미세분이 충분하지 않은 백수A는 Fig. 3에 나타난 바와 같이 가장 저조한 탄산칼슘 제거율을 보였으며, 따라서 이산화탄소 가스의 혼입 시 잔존 탄산칼슘으로부터 칼슘이온이 용해됨에 따라 탄산칼슘 제거율이 높은 백수B보다 칼슘경도 감소율이 낮았다고 판단된다. Fig. 4는 탄산나트륨 첨가 후 생성된 탄산칼슘이 더해져서 총 부유물질 함량량이 2280, 3680, 5320ppm으로 각각 증가된 백수A, B, C를 부상부유 처리함에 따라 역세트의 부유물질 함량이 각각 861, 1568, 3510ppm으로 감소됨을 보여주는 그래프이다. 이것을 통해 칼슘경도 감소효과가 가장 우수했던 백수B의 부상부유 처리 시 부유물질이 가장 많이 제거되었음을 알 수 있다.

둘째로, 침전 탄산칼슘의 산에 대한 안정성을

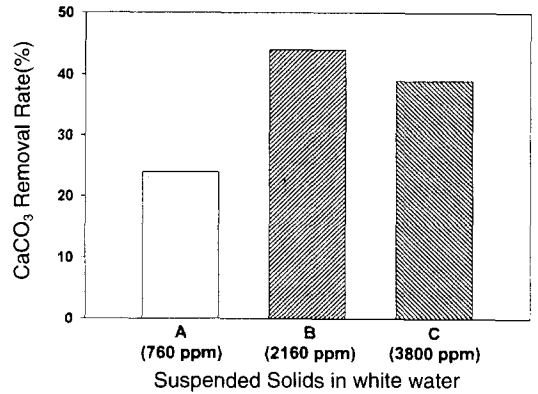


Fig. 3. The total CaCO<sub>3</sub> removal rate of white waters according to their suspended solid contents.

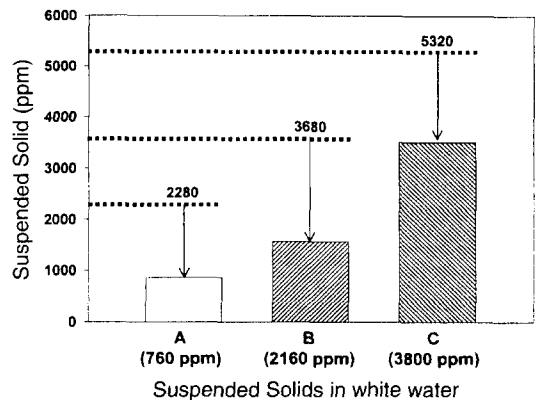


Fig. 4. The change of suspended solids in white water through the Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> addition-CO<sub>2</sub> flotation process.

들 수 있다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 부유물질 함량이 높은 백수C는 백수A보다 부상부유 처리에 의한 탄산칼슘의 제거율이 높았음에도 불구하고, 최종 칼슘경도의 저하 폭이 상대적으로 탄산칼슘을 많이 함유하고 있는 백수A의 경우 보다 적었다. 이러한 결과는 전술한 탄산칼슘 제거율의 영향과 상치되는 것으로서, 탄산나트륨 첨가 시 백수C의 부유물질 함량이 높은 만큼 침전체의 핵이 되는 미립자가 많았기에, 침전 탄산칼슘의 크기가 상대적으로 작고 비표면적이 증가함에 따라서 침전 탄산칼슘의 산에 대한 안정성이 A백수의 경우보다 낮기 때문에, 비록 백수C의 경우에 최종

탄산칼슘의 함량은 적었지만 이산화탄소 혼입 시 더 많은 칼슘이 용해됨에 따라 빗어진 것으로 추측된다.

이상의 고찰로부터, 백수 내의 부유물질이 적절하게 함유되어 있어야만 침전된 탄산칼슘이 미세분에 충분히 흡착되어 부상부유 처리 시 효과적으로 제거될 뿐만 아니라, 침전된 탄산칼슘의 산에 대한 안정성이 우수하여 백수 내의 칼슘이온 조절에 바람직하다는 것을 알 수 있었다.

### 4.3 침전된 탄산칼슘의 거동

상기한 결과들을 종합하여 볼 때, 탄산나트륨 첨가-부상부유 처리에 의한 공정수의 칼슘이온 제거 기작을 정리하면 Fig. 5와 같이 나타낼 수 있다. Fig. 5는 백수 내에 용존하는 칼슘이온과 탄산나트륨으로부터 비롯되는 탄산이온이 반응하여 탄산칼슘으로 침전됨과 동시에, 그것들이 미세분 주위에 흡착되고 이러한 미세분이 부상부유 처리 시 혼입되는 공기 방울에 부착되어 제거되는 과정을 보여준다.

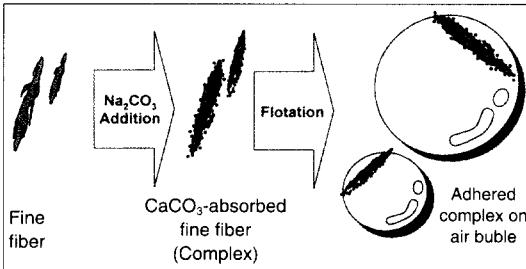


Fig. 5. Schematic drawing for the removing mechanism of calcium ions in white water through the  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  addition- $\text{CO}_2$  flotation process.

실제로 Fig. 6은 부상부유 리젝트의 주사 전자현미경 사진으로서, (A)항에 나타난 무처리 백수의 리젝트와 달리, (B)항에서는 탄산칼슘의 결정들이 미세분 주위에 흡착되어 있는 모습을 확인할 수 있었고, 이것들을 10,000배와 35,000배율로 각각 확대한 (C)와 (D)항의 사진들을 통해 부상부유 처리 시 이산화탄소를 혼입함에 따라 부분적으로 용해되어 층상 구조를 보이는 탄산칼슘 결정입자들이 섬유에 흡착되어 있는 모습을 자세히 관

찰할 수 있다. Fig. 7은 X-ray 회절 실험을 행하여 얻어진 회절스펙트럼으로서, 스펙트럼 상에 도시한 화살표들은 탄산칼슘의 결정구조에 기인하는 peak을 나타내고 있으며, 이를 통해 부상부유 리젝트로 제거된 탄산칼슘의 존재를 다시 한번 확인할 수 있다.

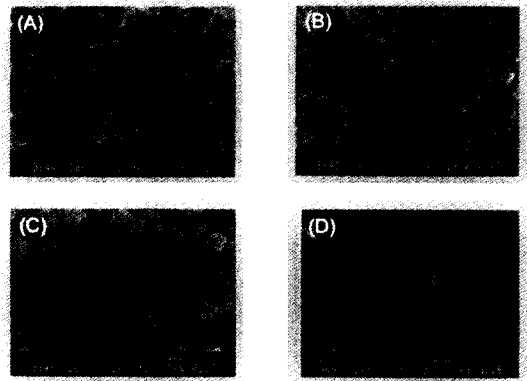


Fig. 6. Scanning electron microscopic(SEM) images of  $\text{CaCO}_3$  in flotation rejects: (A) Simple flotation reject; (B) Reject including  $\text{CaCO}_3$  precipitate by  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  addition- $\text{CO}_2$  flotation process; (C) Adhered  $\text{CaCO}_3$ -precipitant onto fine fibers in flotation reject ( $\times 10,000$ ); (D) Partially dissolved  $\text{CaCO}_3$  precipitate with layered structure ( $\times 35,000$ ).

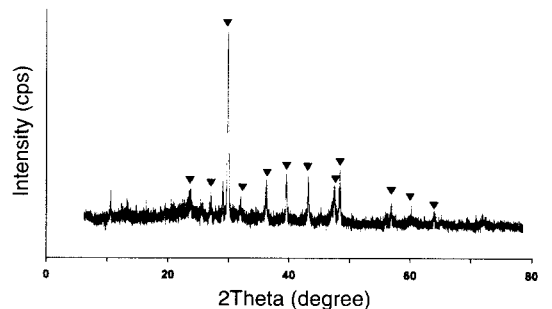


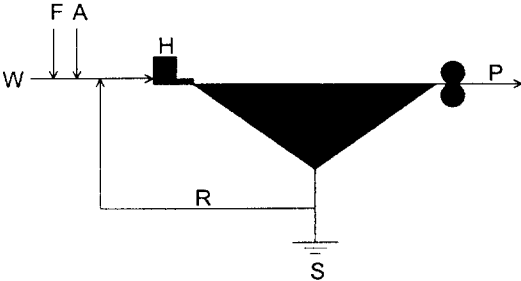
Fig. 7. Wide angle X-ray diffraction(WAXRD) spectrum of inorganic substances in the flotation rejects.

4.4 폐쇄화된 공정에서의 칼슘경도 조절 효과

공정수의 재활용에 따른 무기 용존물질의 축적 양상 및 탄산나트륨 첨가-부상부유 처리에 의한 칼슘경도 조절 효과를 물질수지를 바탕으로 예측하기 위해, Dobbins등<sup>3)</sup>이 보고한 바와 같이 공정수를 초지계 내로 유입되는 유량과 초지계 외로 배출되는 유량으로 대별하여 각각 4 종류와 3 종류의 요소로 구분하였으며 이를 Fig. 8의 (a)항에 도시하였다.

〈초지계 내로 유입되는 유량〉

- F = 팬 펌프의 실링수나 고압 세척수로서 초지계로 직접 유입되는 청수량
- A = 제지용 첨가제의 희석 및 용해수
- R = 재활용되는 백수
- W = 치료와 함께 유입되는 유량



〈초지계 외로 배출되는 유량〉

- P = 압착탈수된 습지필에 함유되어 건조부로 유입되는 유량
- S = 초지계 외로 버려지는 유량
- R = 재활용되는 백수로서 초지계 내에 잔존하는 유량

전술한 초지계 내로 유입되는 유량의 합과 초지계 외로 배출되는 유량의 합은 다음과 같이 헤드 박스를 통과하여 분사되는 전체 유량과 같으며, 또한 일정하다고 가정할 수 있다. 아울러 공정수의 재활용률과 일정 재활용률에서의 칼슘이온 농도를 다음과 같이 정의할 수 있다.

H = 헤드 박스를 통과하여 분사되는 유량으로서 일정한 유량으로 가정

r = 공정수의 재활용률, 전체 유량(헤드박스 유량)으로 재활용되는 유량을 나눈 값,  $r = R/H$

Y = 청수나 고지를 통해 공정으로 유입되는 칼슘이온의 양

(y)<sub>i,r</sub> = I부, 즉 각 공정별 공정수의 칼슘이온 농도, 재활용률이 r인 경우에 (y)<sub>i,r</sub>로 표기

전술한 정의에 따라 전체(헤드박스) 유량 H는 초지계로 유입되는 유량이나 초지계 외로 배출되는 유량과 같으므로 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$H = F + R + W + A = P + S + R$$

이때, 재활용되는 유량 R을 양변에서 제하면 다음에 나타낸 바와 같이 보다 간단한 등식이 성립된다.

$$F + W + A = P + S$$

상기한 등식에 따라 팬 펌프의 실링수나 고압 세척수로서 초지계로 직접 유입되는 청수량(F)과 각종 첨가제의 희석 및 용해수로 유입되는 유량(A) 및 치료와 함께 유입되는 유량(W)을 합한 양은 압착된 습지필에 함유되어 건조부로 유입되는 유량(P)과 초지계 외로 버려지는 유량(S)을 합한 경우와 같다. 고분자 첨가제와는 달리 칼슘이온은 섬유나 기타 고형분에 대하여 친화력을 갖

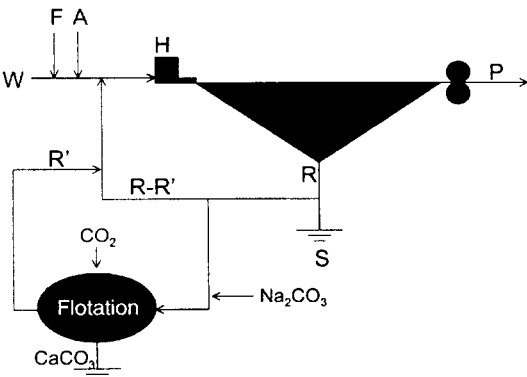


Fig. 8. Simplified water flows in wet-end part.



지 못하므로 초지계가 평형상태에 이르렀을 때에는 그 농도가 모든 종류의 공정수에서 같게 된다. 또한, 평형 상태의 초지계는 계 내로 유입되는 칼슘이온의 양과 배출되는 양이 같으므로 그 양을 다음과 같이 표기할 수 있다.

$$(y)_{H,r} = (y)_{P,r} = (y)_{S,r} = (y)_{R,r}$$

$$Y = P(y)_{P,r} + S(y)_{S,r} = P(y)_{H,r} + S(y)_{H,r}$$

따라서, 헤드 박스의 칼슘이온 농도는 칼슘이온의 유입량과 헤드 박스 유량 및 공정수의 재활용률의 관계로 표현할 수 있으며, 이때 공정수를 전혀 재활용하지 않는 조건의 칼슘이온 농도에 비하여 r의 비율로 공정수를 재활용함에 따른 칼슘의 농축비를 다음 식 [4]와 같이 축적배수(enrichment factor, EF)로 정의하고 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$(y)_{H,r} = \frac{Y}{(P+S)} = \frac{Y}{(H-R)} = \frac{Y}{(H-Hr)} = \frac{Y}{H(1-r)}$$

$$EF_r = \frac{(y)_{H,r}}{(y)_{H,r=0}} = \frac{1}{(1-r)}$$

$$(y)_{H,r} = [EF_r][(y)_{H,r=0}] \dots\dots\dots [4]$$

상기한 식 [4]에 의하면, 공정수의 재활용률이 50%로 r이 0.5라면 전술한 축적배수는 2가 되며, r이 0.75, 0.95, 0.994로 증가함에 따라 EF<sub>r</sub>은 4, 20, 160으로 급격히 증가하게 된다. 공정수의 재활용률 r이 0.994라는 것은 압착된 슬러지에 포함되어 건조부에서 증발되는 수분 이외에 모든 공정수가 재활용되는 것 즉, 100% 무방류 시스템을 의미한다. 이때, 칼슘이온은 Fig. 9에 나타낸 바와 같이 제지 공정수의 재활용도가 증가함에 따라 그 축적배수가 분수 함수적으로 증가하기 때문에 완전 폐쇄화된 무방류 시스템에 가까워질수록 공정수를 전혀 재활용하지 않는 조건의 칼슘이온 농도에 비하여 160배 이상 농축되어 칼슘경도가 급격히 증가함을 알 수 있다.

상기한 칼슘경도 축적배수의 급격한 증가를 방지하기 위해서, 재활용되는 공정수의 일부를 탄산칼슘 침전-부상부유 방법으로 처리할 경우에는, 초지계 외로 배출되는 양을 Fig. 8(b)에 나타낸 바에 의하여 다음과 같이 표기할 수 있다.

$$Y = P(y)_{P,r} + S(y)_{S,r} + R'(y)_{R,r} = P(y)_{H,r} + S(y)_{H,r} + R'(y)_{H,r}$$

이때, 재활용 공정수의 일부분인 R'을 전체 재활용수의 10%로 설정한다면 R'은 0.1R이므로 헤드 박스의 칼슘이온 농도 및 이때의 축적배수를 다음 식 [5]와 같이 표현할 수 있다.

$$(y)_{H,r} = \frac{Y}{P+S+0.1R} = \frac{Y}{H-0.9R} = \frac{Y}{H-0.9Hr}$$

$$= \frac{Y}{H(1-0.9r)}$$

$$EF_r = \frac{(y)_{H,r}}{(y)_{H,r=0}} = \frac{1}{1-0.9r}$$

$$(y)_{H,r} = [EF_r][(y)_{H,r=0}] \dots\dots\dots [5]$$

상기한 식 [5]에 의거하면 공정수 재활용률이 50%로 r이 0.5일 때 전술한 축적배수는 1.8이 되며, r이 0.75, 0.95, 0.994로 증가함에 따라 EF<sub>r</sub>은 3, 6.9, 9.5로 식 [4]의 경우보다 완만히 증가함을 확인할 수 있다. 즉, 무처리 공정수의 칼슘이온 축적배수 증가 경향보다 크게 낮아진 결과로서, 탄산칼슘 침전-부상부유 방법으로 재활용되는 배수의 일부를 처리함에 따라 Fig. 9에 도시된 것처럼 공정수에 농축되는 칼슘이온을 현저히 절감시킬 수 있음을 의미하는 것이다. 특히, 탄산칼슘 침전-부상부유법으로 전체 재활용수의 2%만을 처리하더라도 완전 폐쇄화된 공정수의 칼슘이온 축적배수를 무처리의 1/4 수준으로 절감시킬 수 있다.

상기한 수처리 과정을 통해 칼슘 이온을 효과적으로 제거시킨다면 독일의 Zülpich Papier사의 경우와 같이 혐기성 소화조(UASB)와 활성 슬러지(activated sludge) 처리를 조합하여 완전히 폐쇄화된 무방류 시스템을 구축하였을 경우 탄산칼슘 스케일로 인해 재활용수의 용도가 제한되는 어려움을 극복하여, 펄트 세척 등에 청수를 대신하여 재활용수를 사용할 수 있으며, 청수의 효율적인 활용에 큰 도움이 될과 아울러, 보다 효율적인 청수의 배분과 안정적인 공정 운영이 가능할 것으로 예측된다.

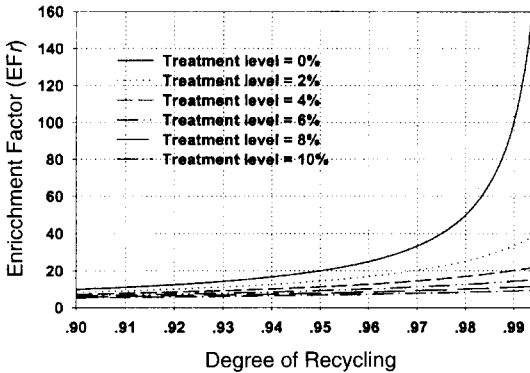


Fig. 9. The effects of recycling degrees on calcium hardness enrichment factor at the varying levels of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  addition- $\text{CO}_2$  flotation treatment.

## 5. 결론

기존의 부유물질 및 유기 용존물질의 처리기술로 제어할 수 없었던 백수 내 무기 용존물질, 특히 칼슘이온의 제거를 위해 탄산나트륨 첨가-부상부유 처리에 의한 칼슘경도 조절법을 개발하였으며 그 효과를 확인하였다. 탄산나트륨 첨가-부상부유 처리에 의한 칼슘경도 조절에는 백수 내의 부유물질의 함량이 중요한 영향인자로서, 처리과정 중에 생성되는 탄산칼슘이 미세분에 효과적으로 흡착되어 제거되어야 하기에 칼슘경도 조절에 적당한 양의 부유물질이 요구됨을 확인하였다.

제지 공정수의 무방류화를 위한 본 연구의 칼슘경도 제어기술이 확립됨에 따라 칼슘이온 축적에 따른 각종 문제점이 해결됨은 물론, 폐쇄화된 공정에서 재활용 용수의 용도 확대와 청수의 효율적

사용이 가능할 것으로 생각된다.

## 인용문헌

1. H. A. Simons Ltd., NLK Consultants Inc., and Sandwell Inc., Vancouver, British Columbia, Water reduction in the pulp and paper industry, 1-9, 30-32 (1994).
2. Michalowski, R., Tappi. J., 76(7): 265 (1993).
3. Alexander, S. D., and Dobbins, R. J., Tappi. J., 60(12): 117 (1977).
4. Hedborg, F., and Lindström, T., Nordic Pulp and Paper Res. J., 2: 258 (1993).
5. Malton, S., Kuys, K., Parker, I., and Vanderhoek, N., Appita J., 51(4): 292 (1998).
6. Friberg, T., Progress in Paper Recycling, 6(11): 70 (1996).
7. Personal Communication with H. Trowski, Factory Manager of Zülpich Papier GmbH.
8. Ryu, J.-Y., Ji, K.-R., Kim, J.-D., Shin, J.-H., Song, B.-K., and Ow, S.-K., Korea Patent Appl. No., 98-53566 (1998).
9. Ryu, J.-Y., Seo, H.-I., Ji, K.-R., Kim, J.-D., Shin, J.-H., Song, B.-K., and Ow, S.-K., Korea Patent Appl. No., 98-24526 (1998).
10. Ryu, J.-Y., Seo, H.-I., Ji, K.-R., Kim, J.-D., Shin, J.-H., Song, B.-K., and Ow, S.-K., Korea Patent Appl. No., 98-24525 (1998).
11. Shin, J.-H. and Lee, J.-M., Proceedings of Kor. Soc. Ind. Eng. Chem., p. 209, p. 210 (1997).