

굴폐각을 이용한 제지폐수 처리

조준형[†] · 조정원 · 이용원 · 임택준^{*1}
(2004년 8월 9일 접수: 2004년 10월 29일 채택)

Wastewater Treatment of Papermaking by Using Oyster Shells

Jun-Hyung Cho[†], Jung-Won Cho, Young-Won Lee, and Tawk-Jun Lim^{*1}

(Received on August 9, 2004: Accepted on October 29, 2004)

ABSTRACT

In this paper, oyster shell, diatomaceous earth, and active carbon were used as filter media for treating wastewater produced in paper mills. After filtering, the changes of COD and turbidity were investigated. As the results of estimating the efficiency of wastewater treatment, porous oyster shell having higher specific surface area in powder was more effective than the others in removal of contaminants in wastewater, especially turbidity.

Keywords: oyster shell, wastewater, filter media, turbidity, specific surface area

1. 서 론

우리 나라에서는 폐수 및 하수처리에는 주로 활성슬러지법을 채택하고 있으며 하수처리장의 경우 BOD농도가 64.8~126.1 mg/L범위로 비교적 낮은 편이고 F/M비는 0.06~0.26 kg MLSS/day의 범위지만 대부분 0.20으로 낮게 운전되는 비효율적 상태이다.¹⁾

종이 펄프 산업은 화학공업, 철강업 다음으로 전형적인 용수형 산업이다. 수원별 용수량을 보면 종이 펄프공업에서는 전체 하천수의 약 40%를 차지하고 있는 지표수 및 복류수를 가장 많이 사용하고 있고 다음으로 지하수, 공업용수 순으로 공업용수

도의 사용이 가장 적은 것이 다른 용수형 공업과 다른 점이다.²⁾ 이것은 사용량이 많아도 경제적으로 그 부담이 심하지 않다는 의미이며 다른 공업의 경우에는 사용하는 물의 대부분이 냉각용인데 반하여 종이 펄프 산업에서는 처리수의 대부분이 공정에서 원료처리를 위하여 사용되어지고 있다. 전 산업에서의 원료 사용수와 제품처리 세정용수의 합계는 전 용수에 대하여 22.5%를 넘지 않았지만 종이 펄프산업에서는 85%정도가 공정에서 처리용수로 사용되어지고 냉각용으로 사용되는 것은 겨우 5%정도이다.³⁾ 이 때문에 종이 펄프공업용수의 수질은 매우 중요한 문제이다. 따라서 어떠한 수원의 물이라도 세정설비에 의하여 세정한 후 사용하

• 강원대학교 산림과학대학 제지공학과(Dept. of Paper Science & Engineering, College of Forest Sciences, Kangwon National University, Chunchon 200-701, Korea)

*1 (주)한수 (Hansu Ltd., Ansan-Si, Kyonggi-Do, Republic of Korea)

† 주저자(Corresponding author):E-mail: jhcho@kangwon.ac.kr

는 것이 보통이다.

종이 펄프산업의 폐수는 그 제법이나 처리공정이 서로 다르지만, BOD, COD, 색도 및 SS가 높으며 다른 산업 폐수에 비해 유출량이 많고 오염도가 매우 높은 것이 큰 특징이다.⁴⁾

또한 폐수 처리 방법은 방류수역의 수질 기준에 따라서 다르지만 처리의 기본적인 목적은 고액 분리(SS의 제거), 유기물, 환원성 물질의 산화(BOD, COD의 감소), pH의 조정(중화), 유독 물질의 제거의 4항목으로 요약할 수 있다.⁵⁾

본 실험에서 사용된 여과조제는 굴폐각과 구조토, 활성탄을 사용하여 실험을 실시하였다.

굴폐각은 우리 나라 해안 양식업에서 비중이 높은 굴 양식업으로 인해 다량으로 발생하며 해안 야적으로 인한 연안 어장의 오염과 공유 수면 관리상의 지장 그리고 자연경관의 훼손 등으로 환경문제를 초래하고 있다.⁶⁾ 경상남도의 굴 생산량은 3만1천톤이며, 총 굴폐각 발생량은 28만 톤에 이르고 있고 그 중에서 10%만이 종패부착용(2만5천톤), 비료(2천톤)로 가공 처리되고 있을 뿐이다. 이러한 현황을 감안하여 볼 때, 해양수산폐기물인 굴폐각의 처리방안과 자원으로 재활용하기 위한 연구는 시급하다.⁷⁾

굴 폐각의 주성분은 Figs. 1, 2 에서와 같이 탄산칼슘으로 되어 있으며, 칼슘을 다량 소모하기 위한 제품으로는 탄산 칼슘을 이용한 비료, 양계용 사료로 사용하거나, 염화칼슘 제조, 칼슘카바이드 제조와 석회의 제조⁸⁾로 사용되고 있다. 굴폐각을 이들 제품의 칼슘원으로 활용하려면 많은 경제적 투자와 함께 상품의 질과 경쟁력 및 소비량을 고려해야 하며 활용 가능한 양에도 한계가 있다.⁹⁾ 때문에 굴껍질을 대량 처리할 수 있는 방법이 필요하다.

굴폐각은 다공질체로 비표면적이 커 중금속과 유기물에 대한 높은 흡착성이 기대되고 미생물이 쉽게 부착하여 성장할 수 있는 특성을 가지고 있어 중금속 흡착제나 여과제로 활용 가능성이 크다.^{10,11)} 또한 처리 곤란한 굴폐각을 값싸게 대량으로 처리하기 위한 활용 가능성을 조사하기 위한 기초연구에 목적을 두고 있다.

본 연구에서는 굴폐각 분말, 구조토, 활성탄을 제지 공장에서 배출되는 폐수에 여과처리제로 이용하

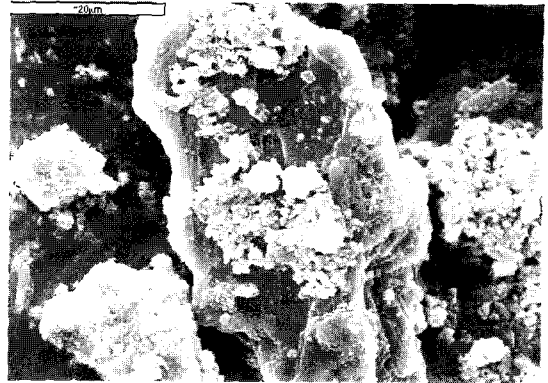


Fig. 1. Oyster shell - 1.

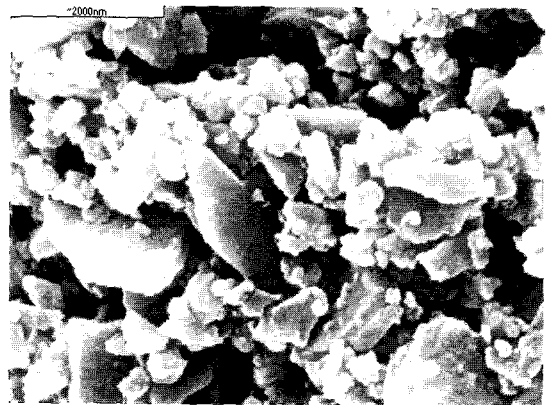


Fig. 2. Oyster shell - 2.

여, 여과후 배출되는 처리수의 COD, 탁도의 변화를 측정하여 폐수처리 효율을 관찰하여 효율적인 여과제를 밝혀냄으로써 실제 폐수 처리에 적용할 수 있는지 알아보았다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시 재료

2.1.1 제지폐수시료

각 지종별(백상지, 골판지, 신문지) 슬러리를 공장의 폐수 처리장에서 균일하게 50 L를 채취하여 5 mm의 와이어 망으로 이물질질을 걸러내어 균질성을 유지한다. 실험 시에는 Jar tester기로 교반을 시키면서 2 L의 균질한 슬러리를 채취하였다.

온도에 따른 시료의 변형을 막기 위해 4℃로 냉장보관을 하였으며, 시간 변화에 따른 시료간의 변질을 막기 위해 시료 채취 후 3일 이내에 실험을 하였다.

실험을 실시할 때 250 mL 버커에 200 mL의 시료를 채취하여 각각의 조건에서 슬러리 상등액을 채취하여 실험을 하였다.

2.1.2 굴껍질 표준시료의 제조

실험에 사용한 굴껍질은 현재 우리나라에서 양식으로 재배한 굴 껍질을 수거하여 흙과 모래같은 큰 불순물을 물로 세척하여 건조시킨 후 이것을 막자와 막자사발을 이용하여 분쇄하고 체를 이용하여 10-20 mesh 이하로 구분하여 분리하였다. Dry-oven에서 105±2℃를 유지하면서 24시간 동안 가열, 증발, 건조시켜 폐굴껍질이 흡습하지 않도록 데시케이터 속에서 항온 보관하여 표준 시료로 사용하였다.

이렇게 분리된 굴껍질 시료를 5% NaOH 용액에 10시간동안 침전시켜 굴껍질 표면의 단백질 성분과 미세한 불순물을 제거하고 증류수로 세척하고 중화제로 염산을 이용하여 pH 7로 조절한다.

실험에 사용된 굴폐각의 금속 성분은 굴폐각의 정확한 양을 취하여 염산과 질산을 첨가한 후 가열 농축하여 유기물을 분리하고, 이를 여과하여 여액을 원자발광 분광기(Baird ICP-200)를 이용하여 분석하고 정량하였다.

Figs. 3, 4 는 굴폐각의 공극을 전자현미경으로

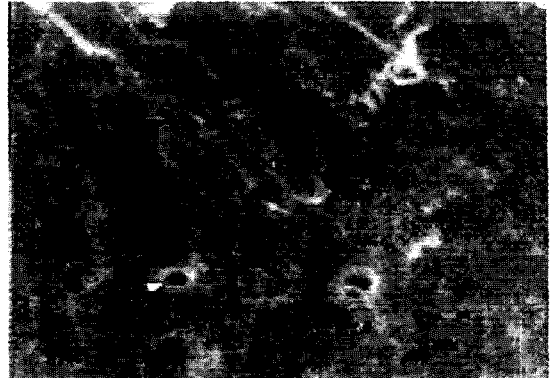


Fig. 3. Porosity of Oyster shell-1.

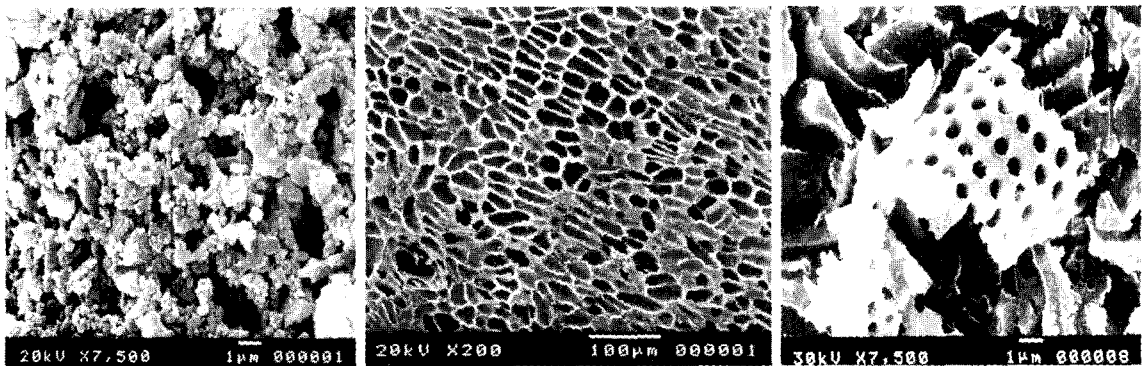


Fig. 4. Porosity of Oyster shell-2.

찍어 나타낸 사진이다.

2.1.3 활성탄 및 규조토 표준시료

굴껍질 분말과 여재성능을 비교하기 위한 활성



Oyster shell

Active carbon

Diatomaceous earth

Fig. 5. SEM pictures of filter media.

탄은 재건약품에서 제조된 것을 사용하였고 구조토는 국내 경북지역에서 채취한 백색구조토를 이용하여, 구조토와 활성탄의 입자의 크기도 140-200 mesh의 시료만을 분급하였다.

Fig. 5는 좌측에서부터 굴폐각, 활성탄, 구조토를 전자현미경으로 찍은 사진이다.

2.2 실험방법

Fig. 6에서 볼 수 있듯이 air compressor와 air tank를 설치하여 압력을 생성시켰으며 각 실험에 필요한 압력은 air filter를 거쳐 압력조절기를 통해 주입된다. 최종 공기의 주입압력은 0.25 kg/cm²으로 조절하였다.

여과기는 설계 제작하여 사용하였으며 이 여과기의 여재 내경은 4 cm, 여실 높이는 9 cm이다. 또한 여과시간 변화에 따른 여액량을 측정하기 위해 전자저울 및 프린터를 설치 사용하였다.

여과방식은 precoating 방식을 사용하였으며, 이것은 폐수처리 전에 미리 여재층을 형성시키고 폐수가 형성된 여재층을 통해 여과되는 방식으로 이루어졌다. 측정 방법은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Analysis item & machinery

| Item | analysis machinery |
|-----------|------------------------------------|
| pH | HANNA pH/mH meter MODEL 15289N |
| COD | TOA COD-55 Digital COD meter |
| SS | DRY oven, Electric Muffle Furnance |
| Turbidity | Turbidity Instrument 21 PE |

처리된 여액은 HF scientific사의 DRT-15CE로 탁도를 측정했고, COD는 수질요염공정시험법에 의거한 산성 과망간산칼륨법을 이용하여 측정하였다.

2.2.1 Pre-coat 여과법

Filter element에서 제거가 완전히 되지 않는 미립자를 여과하기 위하여, filter element 겉면에 celite, silica, activated carbon 등으로 얇은 층인 pre-coat 층을 형성시킨다.

이 층을 여과조제층이라 하며, 불규칙한 형상을 한 다공질 미립자로서 미세한 틈새를 형성하고 있다. 이러한 틈새들이 액의 유통성과 콜로이드, 에멀전 상태의 미세한 이물질 등의 제거에 탁월한 성능을 가지고 있으며 경제적으로도 매우 우수하다.

장치의 기본 구성은 filter chamber, pre-coat tank, recovery filter 등으로 이루어져 있고, filter chamber는 내부에 여과재인 coil spring과 외부에 이를 감싸고 있는 P.P, P.E 여과포로 이루어진 filter element가 수직으로 배치되어 있으며, filter element 겉면엔 여과조제를 부착시킨 pre-coat 층을 형성시켜, 액을 여과하는 내압 tank이며, pre-coat tank는 제 1공정에 있어 pre-coat 층을 형성시키기 위해 있으며, pre-coat tank 상부에 여과조제를 투입시키는 hopper와 feeder를 갖추고 있다.

Recovery filter는 역세시킨 액과 이물질 등을 포함한 여과조제를 탈수, cake화하여 배출하기 위한 보조 filter이다.

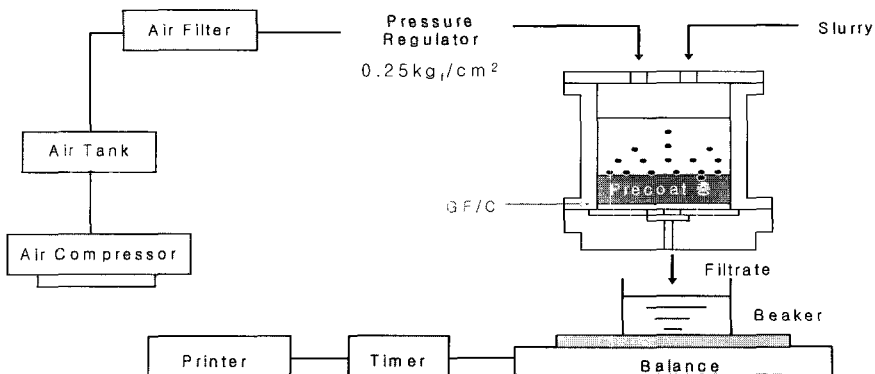


Fig. 6. Method of filtrate.

3. 결과 및 고찰

3.1 원폐수 성분 분석

본 실험에 앞서 원폐수의 COD, 탁도, SS를 분석한 것을 Table 2에 나타내었다.

3.2 굴폐각의 물성조사

굴폐각에 염산과 질산을 첨가하여 산으로 녹인 결과 불용성 성분은 5.2% 정도로 나타났다. 굴폐각의 금속 성분을 분석한 결과는 Table 3과 같다. 주 성분은 칼슘으로 38%정도이며 이를 CaCO₃로 환산하면, 94%가 되어 거의 대부분이 칼슘으로 이루어져 있음을 나타낸다. 이와 Na와 Mg성분을 소량 포함하고 있으며 중금속 성분은 거의 검출되지 않았다.

3.3 지중별 탁도 제거율

Figs. 7-9 은 각 지중별 폐수에는 여과조제(굴폐

각, 규조토, 활성탄)를 2.5g과 5g을 주입하여 Precoat층을 형성시키어 처리한 후 탁도 제거율을 나타낸 값이다. 그림에서 알 수 있듯이 굴폐각을 여과재로 사용했을 경우가 가장 양호한 탁도제거 효율이 나타났다.

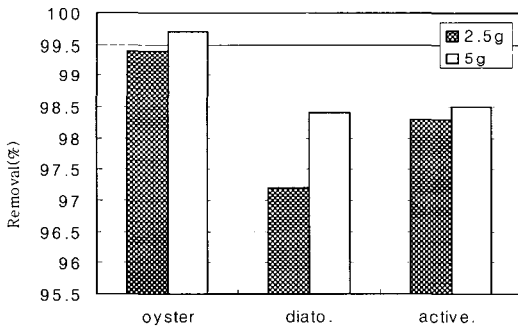


Fig. 7. Removal of newsprint's Turbidity.

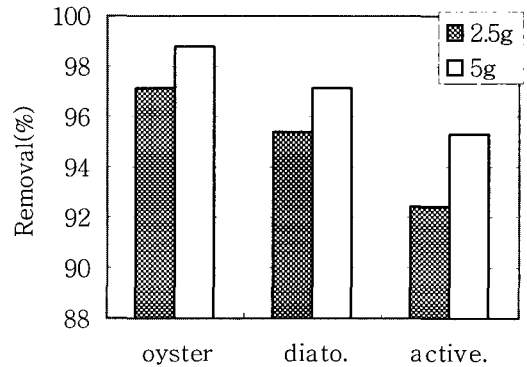


Fig. 8. Removal of corrugated paper's Turbidity.

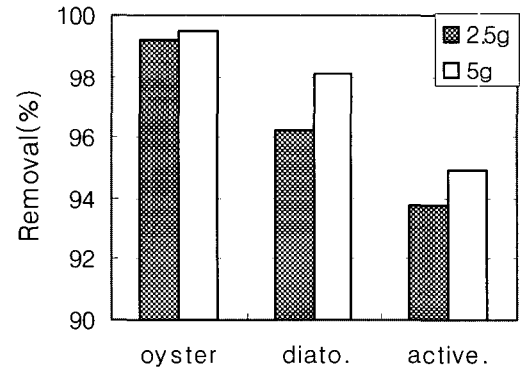


Fig. 9. Removal of print paper's Turbidity.

Table 2. Analysis of waste water

| Item | News paper | Print paper | Corrugated paper |
|----------------|------------|-------------|------------------|
| SS(g) | 800 | 105 | 1070 |
| COD(ppm) | 510 | 94 | 525 |
| Turbidity(NTU) | 620 | 87 | 730 |

Table 3. Metal component of Oyster shell

| Metal component(%) | Ca | Mg | Na | Cu | Fe | Mn | Sr | Zn | Si | K |
|--------------------|----|------|------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|-------|
| | 38 | 0.22 | 0.79 | 0.0003 | 0.061 | 0.0036 | 0.078 | 0.0018 | 0.014 | 0.041 |

3.4 지종별 COD제거율

Figs. 10-12은 여과조제에 따른 각각의 지종별 COD제거 효율을 나타낸 그림이다.

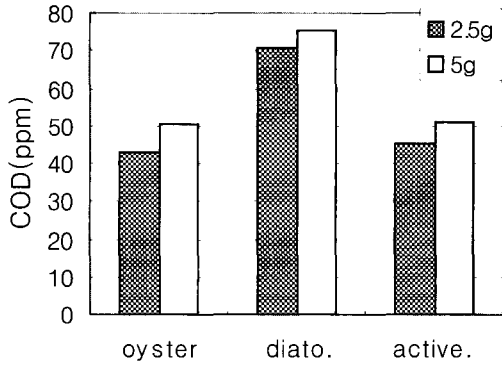


Fig. 10. Removal of newsprint's COD.

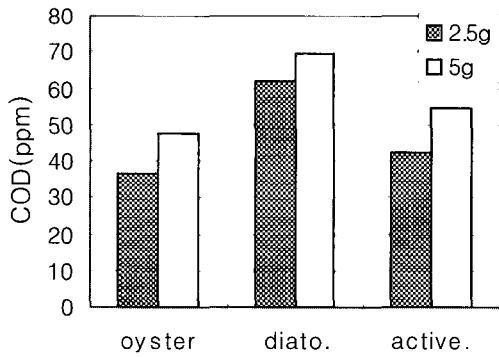


Fig. 11. Removal of corrugated print's COD.

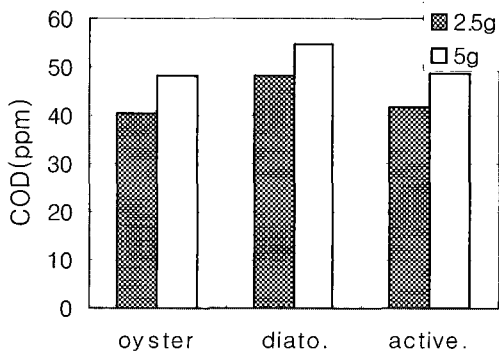


Fig. 12. Removal of print paper's COD.

가장 양호한 COD제거율을 나타내는 것은 구조 토이며, 굴폐각과 활성탄은 서로 비슷한 효능이 나타나는 것을 알수 있었다.

4. 결론

(1) 탁도 제거율에 있어 가장 큰 효과를 나타내는 것은 굴폐각 분말, 활성탄, 구조토의 순으로 나타났다.

(2) COD제거율에 있어 가장 큰 효과를 나타내는 것은 구조토, 활성탄, 굴폐각분말 순으로 나타났는데 활성탄과 굴폐각 분말은 거의 차이가 보이지 않았다.

(3) 골판지, 백상지 폐수의 경우 5.0 g의 여과재를 사용했을 때가 2.5 g의 여과재를 사용했을 때보다 탁도와 COD에서 약간의 더 높은 제거율을 나타냈고 골판지 폐수는 그 반대의 경향을 나타냈다. 그러나 그 차이는 매우 미비했다. 5.0 g의 여과재를 사용했을 시는 여과 시간이 길고 원료소비 측면에서 경제적으로 효율이 떨어진다고 볼 수 있다. 따라서 5.0 g보다는 2.5 g의 여과재를 사용하는 것이 생산성 측면에서 더 효과적이다.

(4) 굴폐각 분말은 다공질체로 비표면적이 커서 폐수의 오염물질을 잡아주므로 탁도 제거에 있어 매우 큰 효율을 나타냈다.

이와 같은 결론으로 볼때 굴폐각분말을 제지폐수 처리장에서 탁도 제거용으로 사용했을 경우 매우 큰 효과를 볼 수 있을것이라 기대된다. 이외의 폐수 처리장에서도 매우 좋은 탁도제거용으로 사용 가능할 수 있을 것이라 본다.

이 외에도 굴폐각 분말을 사용하는 것은 자원의 재활용 차원에서 경제적으로나 효율성 면에서 매우 효과가 클 것이라 기대된다.

사 사

본 연구는 강원대학교 부설 창강제지기술연구소의 일부 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사드립니다.

인용문헌

1. 이무열, 양지원, 방상원, 폐계껍질을이용한중금속제거, 대한환경공지., 16(2): 207~212 (1994).
2. 강지훈, 김진혁, 이희철, 굴폐각으로부터 고급 침강성 탄산칼슘의 제조 공정 개발에 관한 연구, 한국폐기물학회지.,13(2): 320~327 (1996).
3. 황선치, 우용태, 이무강, Oyster(*Crassostrea gigas*) shell에 의한 중금속 흡착 제거 특성에 관한 연구, 경성대학교 환경연보., 4(1): 71~80 (1994).
4. 이재복, 권일, 광복식, 생물학적 슬러지의 여재저항 모형에 관한 연구, 경성대학교 환경연보.,5(2) : 97~107 (1995).
5. 이재복, 정태학, 호기성 소화 슬러지의 케이크여과 특성에 관한 연구, 대한환경학회지., 15(2): 157~175 (1982).
6. 정재기, 서형준, 임성삼, 김미라, Filtration Permeametry 방법에 의한 활성슬러지 여과의 제특성, 대한환경공학회지.,8(2): 75~82 (1986).
7. 김문평, 한종대, 굴껍질을 복토제로 활용하기 위한 중금속과 유기물의 흡착능에 관한 연구, 대한 환경 공학회지.,19(1): 97~110 (1996).
8. Jain,b.k., calcium carbide, meterial balance and quality control, inorganic handbook, Mckeet, J.J.(Ed), Marcel Kekker Inc., New York, pp. 302~309 (1993).
9. Rhew, R. D. and Brrlaz, M.A., Effect of lime-stabilized sludge as landfillcover on refuse decomposition, J. Eniron., 121(7): 499~506 (1995).
10. Cotruvo, J.A. and Vogt, C. P., "Rational for Water Quality Standards and Goals", Water Quality and Treatment, Pontius, F.W. (Eds.), McGraw-Hill Inc., New York, pp.1~62 (1990).
11. Grace, H.D., Structure and performance of filter media, jour. Amer. Inst. chem. Engrns., 1(2): 307-336 (1956).