

제지공정의 Scale 제어를 위한 최적조건 규명

권 오 철* · 조 병 목 · 오 정 수 · 홍 상 의
동국대학교 산림자원학과* · 강원대학교 제지공학과 · 자경케미칼(주)

Estimation of Optimum Conditions for Controlling scale Problems in Papermaking Process

Kweon Oh Cheul* · Jo Byung Mook · Oh Jung Soo · Sang Euy Hong
*Department of Forest Resources, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea
Department of Paper Science & Engineering, Chunchon 200-701, Korea
Ja Kyung Chemical CO. LTD., 341-2 Cheonheung-ri, Cheonan, Korea

ABSTRACT

Scale is agglomerate or thin film compounded of soluble salts in papermaking process. It causes many problems such as closing up pipelines, contaminating wire and felt, decreasing efficiency of additives and paper quality. In this study, physical factors related to forming scale in white water are determined and optimum conditions are proposed. To control scale, ACP(Acrylacid Copolymer) was synthesized and compared with conventional chemicals such as EDTA, DTPA and STPP.

1. 서 론

최근의 제지산업은 원가절감 및 환경보호를 위하여 천연화학 펄프의 사용량 절감에 따른 재생섬유의 사용이 확대되고 있으며 제지공정의 용수사용량을 감소시키기 위한 공정 폐쇄화를 활발히 모색하고 있다.

제지 산업에 사용되어지고 있는 용수는 칼슘, 마그네슘, 알루미늄, 철, 망간 및 아연과 같은 다가 용존 금속이온들을 다량 함유하고 있다. 이러한 금속염들이 agglomerate를 형성한 것을 scale이라고 한다. 이러한 scale은 초조 용구를 오염시키고, 제지용고분자 첨가제의 효율을 저하, 초지 설비의 부식시키는 주원인이 되고 있다.

본 연구에서는 공정백수에 영향을 미치는 물리적 요인 (pH, 온도, 원료, 칼슘 정도) 측정 및 공정수의 각 파트별 수질분석을 통한 안정지수, 포화지수 값을 산출하여 계내의 scale을 예측하고 계내의 적정지수 유지 및 적정량의 스케일 억제제 적용시 공정수의 변화를 측정하여 스케일 생성 억제를 위한 공정 최적 조건을 제시하였고, 기존의 금속이온 봉쇄제(Chelating agent)보다 효과가 나은 고분자 억제제 (Acryl acid Copolymer)를 합성하여 보다 개선된 스케일 억제 효과를 보고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공정수 및 채취

본 실험에 사용한 공정수는 미국산 신문고지(AONP), 국산신문고지(KONP), 폐잡지(OMG), TMP를 일정비율로 혼합하여 신문용지 46g/m²을 생산하는 업체의 주요 Section별로 공정수를 Sampling하였으며 공정수의 채취는 공장 폐수 시험방법 (KS M 0111)에 의거하여 청수라인, 농축수라인, 재활용수 라인에서 각각 채취하여 냉장(4℃)보관하였다.

2.2. 실험실적 백수의 제조

신문용지 제조 시 사용되는 원료인 폐잡지(OMG) 10%, 국산 신문고지(KONP) 49%, 미국산 신문고지(AONP) 40%, TMP 1% 비율로 혼합하여 현장조건과 유사하게 실험실적으로 백수를 제조하여 농도 2%의 원료 슬러리를 표준해리기(disintegrator)에서 1시간 동안 교반시킨후 200mesh 와이어를 통해 여과하고 그 여과액을 수집함으로써 백수를 제조하였다.

2.3. pH 조건변화 측정

공정수 와 혼합수(청수 : 재활용수)의 pH조절을 위하여 공정수와 혼합수의 혼합 조건별(7:3, 5:5, 3:7)시료 1000ml를 비이커에 담아 NaOH(Duksan), HCl(Duksan)를 이용하여 pH 4 - 11 까지 조절하여 각 단계별 pH에 따른 공정수 변화를 측정하였다.

2.4. 온도조건 변화 측정

재활용수(Recycle water) 1000ml를 각 온도 조건별로 비이커에 담아 항온수조 (Water bath)를 이용하여 각각 20℃-90℃까지 온도를 조절하였으며 완전한 반응조건을 주기 위하여 각 온도별 방치기간을 5일 기준으로 조절하였다.

2.5. ACP(Acrylacid Copolymer) 의 합성

중류수 250g과 Isopropyl alcohol 0.42mol을 1ℓ 4구 반응 플라스크에 넣고 온도 60℃로 서서히 올리며 교반 시켰다. 그리고 60℃에서 acrylic acid와, crotonic acid를 각각 0.56~0.83mol, 0.47~0.69mol을 첨가한 후, ammonium peroxydisulfate, potassium peroxydisulfate를 각각 0.02mol, 0.02mol 투입하여 80℃에서 3시간동안 서서히 적하 시키면서 반응시켰다. 반응 후 온도를 상온으로 낮추어주고 sodium hydroxide를 가하여 pH를 6.5로 조절하였고 분자량을 변화시키기 위하여 acrylic acid와 crotonic acid의 함량을 변화시켜 분자량을 조절하였다.

2.6. 스케일 생성 억제 효과 분석

합성반응조건(ACP-A, ACP-B, ACP-C), 수처리 온도 및 pH변화에 따른 칼슘경도 측정으로서 스케일 생성정도를 판별하고자 재활용수 라인에서 채취한 공정수에 ACP-A, ACP-B, ACP-C 를 각각 50ppm 투입후 NaOH, HCl를 이용하여 pH를 4~11까지 변화 시켰으며, 시료를 온도 조건별로 항온수조를 이용하여 각각 30℃, 80℃/5일 동안 반응을 시켜 온도를 조절하여 ACP-A, ACP-B, ACP-C 50ppm을 투입한 후 온도 변화에 따른 각 반응조건별 스케일 생성억제효능을 측정하였으며 재활용수에 기존 킬레이트제인 EDTA, DTPA, STPP와 ACP를 합성하여 단계별로 첨가(10-100ppm)후 250ml를 만든 후 항온 수조에 넣어 85℃에서 약 5일간 반응을 시킨 후 상온에 방치하여 유도결합플라즈마 분광분석기(ICP)로 정량 분석하여 칼슘경도의 억제된 정도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 원료폐지에 따른 수질 분석

칼슘경도는 잡지가 55.0ppm으로 가장 높고 국산폐지와 미국산폐지가 27.5ppm로 나타

났으며 TMP가 19.7ppm로 가장 적게 나타났다. 즉, 잡지>국산폐지, 미국산폐지>TMP순으로 높게 나타났다. 본 연구결과, 원료폐지의 pH가 알칼리성이고 충전물에 의한 탄산칼슘의 함량이 높은 잡지, 국산폐지가 원료폐지에 의한 스케일 형성에 영향을 크게 미치는 것으로 나타났다.(Fig. 1. , Fig. 2.)

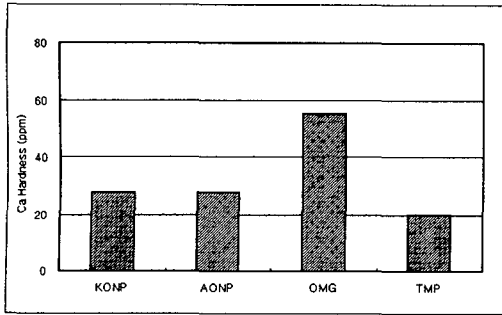


Fig.1. Determination of calcium hardness of white water by recycled pulps.

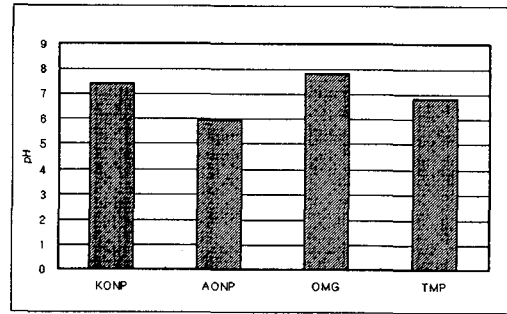


Fig.2. Determination of pH of white water by recycled pulps.

3.2. pH조건에 따른 수질변화 분석

pH변화에 따른 수질변화 분석 결과(Fig. 3.)는 칼슘경도가 낮은 용수는 pH변화에 거의 영향을 받고 있지 않지만 상대적으로 칼슘경도가 높은 공정수와 재활용수는 pH 7 - 8에서 용수 중에 칼슘이온의 용해도가 급격히 감소하여 다량의 스케일 침전을 나타냈다. 본 연구결과, pH가 산성 영역에서는 스케일 침전 경향이 미약하게 나타난 반면 pH7-8 에서는 급격히 스케일 침전경향을 나타낸 결과를 얻었다.

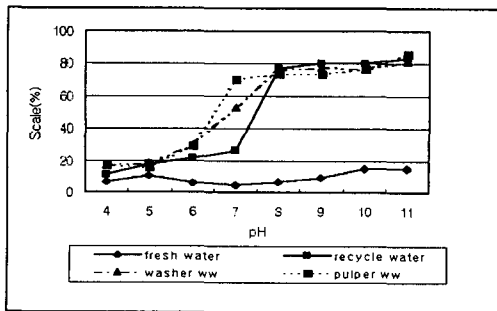


Fig.3. Degree of scale by the change of pH of process water at 85°C for 5 day.

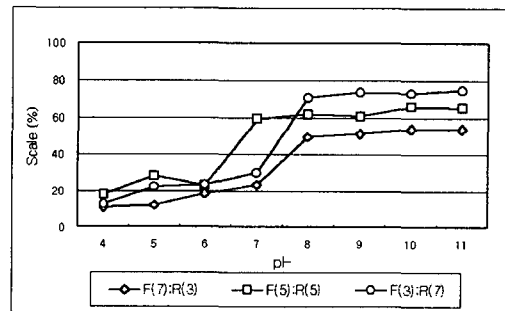


Fig.4. Degree of scale according to the change of pH with the compound water made by mixing ratio.

3.3. 혼합수 비율, pH가 수질변화에 미치는 영향

혼합수(청수 : 재활용수)의 pH를 조절하여 혼합수의 혼합 조건(7:3, 5:5, 3:7)과 pH가 어떤 영향을 미치는가를 시험한 결과(Fig. 4.), 재활용수의 혼합비율이 증가함에 따라 칼슘경도는 높았으며 또한 pH의 영향을 많이 받는 것으로 나타나는 것을 알 수 있으며 혼합수별로 약간의 차이는 있으나 pH6-8사이에서 급격한 스케일 침전경향을 나타내고 있다. 본 연구결과, 재활용수의 혼합비율과 pH가 상승함에 따라 스케일을 생성시킬수 있는 가능성이 높고 청수의 혼합비율이 높으면 상대적으로 pH에 영향을 다소 적게 받는 것으로 판단되며 pH 6-8사이에서 탄산칼슘의 용도가 급격히 감소하여 스케일 침전이 생성되는 것을 알 수 있었다.

3.4. 온도 조건에 따른 수질변화분석

온도조건에 따른 칼슘경도 변화는 Fig. 5와 같이 나타났다. 20℃에서 칼슘의 경도가 312ppm이었으나 온도의 증가에 따라 서서히 감소되었으며, 50℃에서 93.1ppm으로 급격히 감소하였다. 탄산칼슘의 용해도는 50℃에서 급격히 감소되었으며, 이는 수중에 용해되어있는 이온이 일정농도이상 존재하면 온도의 상승에 의해 과포화 상태를 유지하게 되어 이온상의 스케일 성분이 침전물상의 결정으로 석출하게되는 것으로 사료되었다.

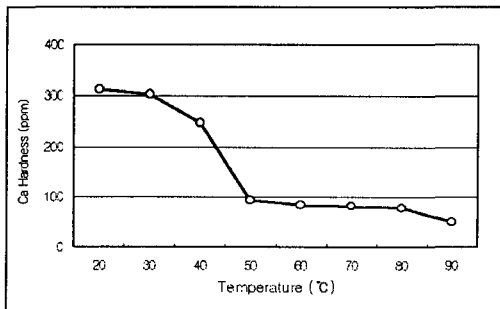


Fig.5. Degree of calcium hardness according to the change of temperature in recycle water.

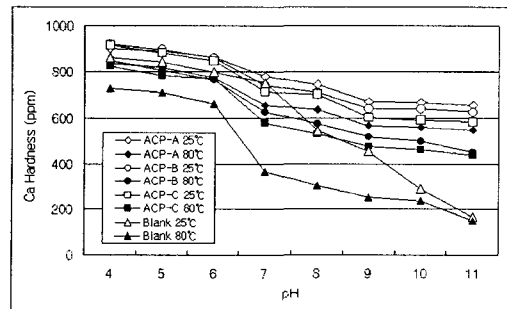


Fig. 6. Changes in calcium hardness by the addition of three kinds of anionic copolymers produced with different pH levels.

4. 스케일 생성 억제 효과 분석

4.1 약품 합성 반응조건 및 pH 변화에 따른 스케일 생성억제효과

합성반응조건(ACP-A, ACP-B, ACP-C), 수처리 온도 및 pH변화에 따른 칼슘경도 측정으로서 스케일 생성정도를 판별하였다. Fig. 6.에 무처리 조건과 비교하여 3 가지 조건별 합성약품 투입시 억제효능이 있는 것으로 나타났으며 3 조건 모두 산성영역에서는 다량의 스케일 형성이 되지 않아 합성조건별로 큰 억제차이를 보이지 않았으나 알칼리 영역에서는 ACP-A, ACP-B, ACP-C 합성조건에 따라 A, B, C 순으로 5-7% 정도 억제 효능에 차이가 있었다. 이러한 결과는 ACP-A가 가장 우수한 스케일 생성억제 효과를 나타낸 것은 합성조건에서 acrylic acid의 함량이 높을수록 높은 anionic charge를 나타낸 결과로 사료되며 , 또한 crotonic acid에 비하여 높은 acrylic acid의 반응성과 점도가 높고 분자량이 높은 것에 기인된 것으로 사료된다.

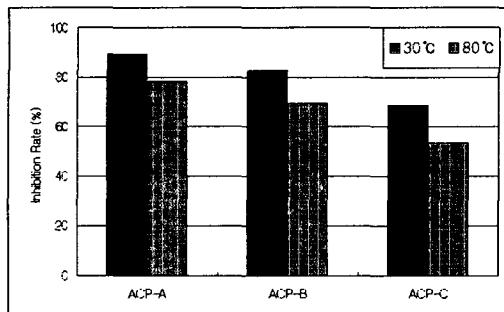


Fig. 7. Changes in scale inhibition rate by the addition of three kinds of anionic copolymers according to recycling water temperature.

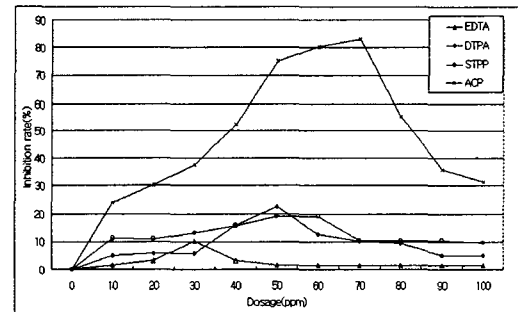


Fig. 8. Inhibition rate of scale according to the addition dosage of chelating agents.

4.2 온도 변화에 따른 반응조건별 스케일 생성억제효과

재활용수를 이용하여 시료를 각 온도 조건별로 항온수조를 이용하여 각각 30°C, 80°C /5일 동안 반응을 시켜 온도를 조절하여 ACP-A, ACP-B, ACP-C 50ppm을 투입하여 온도 변화에 따른 각 반응조건별 스케일 생성억제효능을 측정하였다(Fig. 7.).

각 조건별 약품의 효능은 ACP-A, ACP-B, ACP-C 순으로 억제력을 나타냈고 각 조건별 약품의 효능이 스케일 생성 악조건에서도 각 약품들이 효과가 있는 것으로 나타났다. ACP-A가 가장 우수하게 나타났으나 현장적용에 애로점이 있으며, ACP-C의 경우 acrylic acid의 함량이 낮아 anionic charge가 낮고 반응 특성상 crotonic acid는 acrylic acid에 비해 반응성이 낮아 이온들의 스케일 생성 억제효능이 다른 반응조건에 비하여 떨어지는 것으로 사료된다.

4.3 약품종류에 따른 스케일 생성 억제 효과 비교

Fig. 8.에서 적정반응조건인 ACP-B 를 합성하여 기존의 시판 약품인 EDTA, DTPA, STPP 와 비교하여 억제율 시험을 하였다. 본 연구결과, 합성된 ACP는 스케일 침전을 억제하는 능력이 EDTA, DTPA, STPP 보다 상당히 우수한 것으로 나타났고 투입량은 약 10-20ppm만 투입하면 기존의 약품보다 우수한 효과를 볼 수 있을 것으로 판단된다.

이러한 결과는 기존의 약품 EDTA, DTPA, STPP 반응특성상 화학적 결합만을 갖고 분산능력이 거의 없기 때문에 고분자 킬레이트제 보다는 당량 : 당량의 화학적 결합능력은 강하지만 분산력에서 떨어진다. 일반적으로 킬레이트 결합작용력은 화학적 결합과 분산 능력의 결합에 의해 그 결합력이 좌우된다.

5. 결론

1. 원료폐지의 pH가 알칼리성이고 충전물에 의한 탄산칼슘의 함량이 높은 잡지, 국산 신문고지가 스케일 형성에 영향을 더 크게 미치는 것으로 나타났다.
2. 스케일 생성, 침전의 정도는 pH와 밀접한 관계가 있으며, 청수와 같이 경도가 낮은 용수는 pH 변화에 거의 영향을 받지 않지만 칼슘경도가 높은 재활용수와 농축수는 공정수의 pH가 7-8사이에서 콜로이드 안정성이 감소하고 응집이 증가하여 스케일이 생성 되었다.
3. 50℃에서 칼슘의 용해도가 급격히 감소하여 스케일이 생성, 침전되었다. 이것은 수중에 용해되어 있는 이온이 일정농도 이상 존재하여 온도 상승에 의해 과포화 상태를 유지하게 되어 이온상의 스케일 성분이 침전물상의 스케일로 석출된 것이다.

4. pH변화에 따른 ACP-A, ACP-B, ACP-C의 3 조건 모두 산성영역에서는 다량의 스케일 형성이 되지 않아 합성조건별로 큰 억제차이를 보이지 않았으나 알칼리 영역에서는 ACP-A, ACP-B, ACP-C 합성조건에 따라 A, B, C 순으로 5~7% 정도 억제 효능에 차이가 있었다.
5. ACP억제제는 스케일생성, 침전을 억제하는 능력이 10~20ppm 투입하면 기존의 약품 EDTA, DTPA, STPP보다 2배 이상의 스케일 생성 억제력을 갖는다.

이상의 결과를 통해볼 때 스케일 발생의 주요인자는 칼슘경도, pH, 공정수온도, 원료 등 이라는 것을 알수 있었고, 이러한 공정중에 발생하는 스케일 제어를 위한 최적조건은 물리적 제어 (칼슘경도, pH, 온도, 원료)와 화학적 제어 (고분자 억제제)를 병용할 경우 스케일로 인한 공정문제를 최소화 할 수 있다는 결론을 얻을 수 있었다.

5. 인용문헌

1. Alexander, S. D. and Dobbins. R. J., 1977. The build up of dissolved electrolytes in a closed paper mill system. Tappi J. 60(12):p117
2. Eddy, R.E. 1958. Deposits in paper mill systems, Tappi. J. 41(5):210A-213A
3. Langelier, W. F., 1936. The analytical control of the anti-corrosion water treatment. Journal of the American Water Works Association. 38, p 1500
4. Linhart, F., Auhorn, W.J., Degen, H.J. and Lorz, R. 1987. "Anionic trash" controlling detrimental substances. Tappi J. 70(10) . P79-85
5. Lyman, C.A. and Raymond, L.J. 1973. White water reuse on a fine paper machine. Tappi J.56(3). p92-96
6. Mckinney, R. W. J., 1995. Technology of paper Recycling, p204-243
7. Neville, A., Morizot, A.P.,2000. A Combined bulk chemistry / electrochemical approach to study the precipitation, deposition and inhibition of CaCO_3 . Chemical Engineering , Science(55) :p4737