

제지 폐수처리를 위한 응집제의 최적 혼합주입량 결정 방법

조준형[†] · 강미란

(2007년 11월 29일 접수: 2008년 2월 20일 채택)

Determination of the Optimum Flocculant Mixing Ratio for Paper Making Wastewater Treatment

Jun-Hyung Cho[†] and Mee-Ran Kang

(Received November 29, 2007; Accepted February 20, 2008)

ABSTRACT

In this study, dewaterability, one of the important properties of wastewater sludge, was investigated using a simple capillary suction time (CST) measurement method. It turned out that one could use the results of CST to find optimum flocculants ratio to improve drainage in wastewater treatment for the printing paper, tissue paper, and newsprint paper mill. Since the optimum ratio of flocculants could be determined with the value of CST, COD removal efficiency could be improved and optimum floc strength could be achieved with precise ratio of flocculants. It was thus that using CST for determining the optimum ratio of flocculants could be economical by reducing the amount of flocculants. Dewaterability could be measured within several seconds using the values of CST in a precise way. The dewaterability could also be useful in investigating the optimum ratio of flocculants.

Keywords : CST, floc strength, dewaterability, flocculants, wastewater

1. 서론

경제가 발전하고 생활수준이 향상됨에 따라 생활하수 뿐 아니라 공업폐수의 발생량도 크게 증가되고 있다. 특히 펄프·제지폐수의 경우 그 발생량이 방대하며 고농

도이고, 난분해성 유기물질을 함유하고 있어 폐수처리 시 큰 문제를 초래한다. 또한 발생하는 제지폐수는 성상에 따라 그 처리방법에서 약간의 차이를 나타내기는 하지만, 일반적으로 폐수 속의 부유물을 분리·회수함을 공통의 목적으로 하고 있다.¹⁾ 폐수처리 중 화학적 처리

• 본 논문은 2006년도 산학협동재단 연구비 지원에 의해 수행 되었음.
• 강원대학교 산림환경과학대학 제지공학과(Dept. of Paper Science & Engineering, College of Forest and Environmental Science, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea).

[†] 교신저자(Corresponding Author): E-mail: jhcho@kangwon.ac.kr

는 약품을 사용하여 폐수 속의 부유물을 분리하는 처리법을 말하며, 적정량의 약품의 사용은 발생하는 플럭의 여과성, 침전성, 강도 등의 특성 향상을 기대할 수 있다.¹⁾ 또한 폐수내의 고형분(슬러지)의 처리는 전체 폐수 처리비용의 1/4~1/2 정도를 차지하고 있으며, 처리시 다량의 수분을 함유하고 있는 고형분의 여과속도를 최대로 한다면⁷⁾, 여과시 필요한 에너지를 절감하고 폐수처리의 효율을 증대시킬 수 있다. 이러한 고형분의 여과성에 영향을 미치는 요인 중에 하나가 바로 화학적 처리단계에서 사용한 고분자 응집제의 양이며¹⁰⁾, 따라서 고형분의 여과성을 관찰하여 최종적으로는 고분자 응집제의 적정 사용량을 얻는 것이 매우 필요하다.⁸⁾ 이에 본 논문은 백상지, 화장지, 신문용지를 생산하는 공장의 원폐수에 대해 두 종류의 고분자 응집제를 따로 주입하였을 때와 혼합하여 주입할 때, 폐수 내의 고형분의 탈수성 특성 및 폐수의 COD 제거효율을 조사하였다. 또한 탈수특성을 평가하는 방법으로써 빠르고 간단하게 행할 수 있는 CST (Capillary Suction Time, 모관흡인시간)³⁾ 방법으로 측정하였다. 그리고 응집제 주입에 따른 플럭의 강도⁴⁾를 측정하였으며, 최종적으로 고형분의 탈수성과 플럭 강도를 모두 고려하여, 고분자 응집제의 최적투입량을 결정하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

본 실험은 화장지, 신문용지, 백상지 공장의 원폐수를 사용하였으며, 원폐수의 성상은 Table 1과 같다. 또한 pH 조절을 위해 alum을 사용하였고, 고분자응집제로는 양이온성PAM (polyacrylamide)과 음이온성PAM을 사용하였으며, 두 고분자응집제의 특성은 Table 2에 표시 하였다.

Table 1. Characteristics of wastewater

Item	Tissue	Printing	Newsprint
pH	7.17	7.87	7.27
COD (ppm)	420	432	630
SS (ppm)	2350	1500	1750
CST (sec)	91	54	72
Turbidity (NTU)	140	230	145

Table 2. Characteristics of PAM

Type	Molecular weight (g/mol)	Charge density (meq/g)	Molecular structure
Anionic PAM	$1 \times 10^6 \sim 2 \times 10^6$	-1~1.3	Linear
Cationic PAM	$7 \times 10^5 \sim 9 \times 10^5$	2~2.5	Linear

2.2 실험장치 및 방법

2.2.1 CST(모관흡인시간, Capillary Suction Time) 측정방법^{3,9)}

CST 측정 방법은 소요시료의 양이 적고, 그 측정장치가 간편하다는 장점이 있다. CST는 여지 위 실린더에 개량된 슬러지를 넣어 슬러지로부터 액체가 추출되어 모세관현상에 의해서 여지가 젖게 되는 원리를 이용한 것이다. 이때 여액이 여지 간격 1cm를 흐르는데 소요되는 시간을 CST라고 하며, 단위는 sec로 표시한다.

CST 측정은 여지의 모세관 흡인 압력 (P=15 kPa)에 의해 흡입되어, 일정면적의 여지가 여액에 의해 포화되는 시간을 측정하는 것이다. 여액이 여지 내에서 확산되는 속도는 고형분의 여과특성과 밀접한 관계가 있으며 측정된 모세관흡인시간에 의해 고형분의 여과 탈수성이 판정된다. 측정된 CST 값이 높으면 고형분의 탈수성이 불량하며, CST값이 낮으면 고형분의 탈수성이 양호하다고 판단한다.

CST 측정 장치는 그림에서 보는 바와 같이 내경 1.5 cm의 관에 6 ml의 시료를 넣고 수분이 sensor 1 통과시 부터 sensor 2에 도달했을 때까지의 시간을 측정하는 것이다. 여과지에 일정한 압력을 주기 위해 윗 판에 100g의 추 4개를 액주를 중심으로 네 방향으로 일정한 위치에 놓는다. CST 장치는 Fig. 1과 같으며 CST에 관

Table 3. Analytical apparatus

Item	Apparatus
Mixing	Jar-tester
CST	Type 304B Capillary Suction Time tester(CST)
COD	KMnO ₄
pH	pH meter
Turbidity	Spectrophotometer

한 식은 다음(Eg. [1])과 같다.¹²⁾

$$CST = \frac{V_a^2}{2P} \cdot \frac{r^*}{C^*} \cdot \frac{R_{a2}^4 - R_{a1}^4}{R_{a0}^4} \quad [1]$$

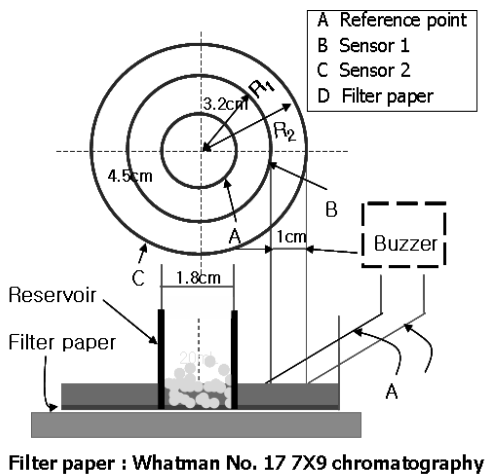
Paper
Suspension
Apparatus block

- V_a : volume of filtrate saturation unit area of the paper
- r^* : specific resistance
- C^* : solid content
- R_{a0}, R_{a1}, R_{a2} : the radii of sludge reservoir and measurement rings 1, 2.

2.2.2 플럭강도 측정방법^{4,6)}

이전의 입자크기를 기초로 한 플럭강도 평가연구는 플럭에 가해지는 전단력에 의하여 점차 파괴되는 입자의 크기변화를 관찰하는 것으로 플럭의 기계적 강도를 평가하는 것이 가장 일반적이었다. 일정한 전단력하에 플럭의 파괴과정을 다음과 같이 구분할 수 있다. 1) 유체 전단력에 의한 순간적인 파괴, 2) 플럭과 플럭사이의 충돌에 의한 동력학적인 파괴를 들 수 있다.

본 논문에서는 다음과 같은 측정방법으로 플럭의 강도를 측정하였다. 현탁액을 응집처리 한 다음 탁도를 측정하고, 형성된 플럭을 500 rpm에서 30초간 파괴하고 30분간 응집체를 침전시킨 후 상등액의 탁도를 다시 한번 측정하여, 파괴 전과 후의 탁도를 비교하였다⁸⁾. 이



Filter paper : Whatman No. 17 7X9 chromatography
Fig. 1. Composition of CST tester.

로써 파괴 전과 후의 차이가 크면, flocc의 강도가 불량하고, 차이가 적으면, flocc의 강도가 양호한 것으로 판단하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 교반시간 및 속도에 따른 CST

3.1.1 급속 교반에 따른 CST 변화

혼화조에서 생성된 미세플럭 (micro flocc)이 거대플럭으로 성장하기 위해서는 플럭의 충돌횟수가 커야 하나, 충돌횟수가 너무 크게 되면 전단력이 커서 응집된 플럭이 오히려 깨지므로 응집지에서는 적당한 교반이 필요하다.^{2,6)} 이 실험은 일정량의 폐수에 응집제를 일정량 가하면서 표준 전단력 교반기를 사용하여 시간과 속도에 따른 CST 변화 값⁹⁾을 알아보았다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 급속교반을 300 rpm에서 10분간 교반했을 시 가장 낮은 CST값이 나타났다.

3.1.2 완속 교반에 따른 CST의 변화

300 rpm에서 10분간 급속교반을 행한 후 30~110 rpm 완속 교반을 하여 CST값의 변화 추이를 알아보았다. CST수치는 50 rpm으로 15분간 교반했을 시 가장 낮은 값을 나타내었으며, 결과 값은 Fig. 3에 나타내었다. 따라서 위의 결과에 의해 본 실험의 모든 교반조건은 급속교반 300 rpm 10분, 완속교반 50 rpm 15분의 조건으로 행하였다.

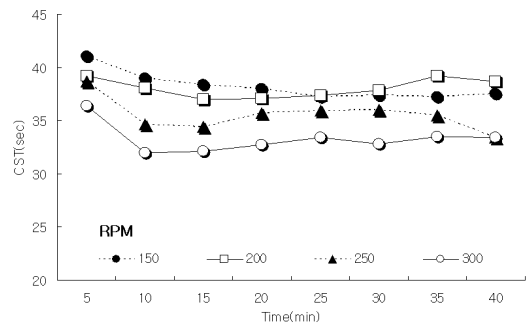


Fig. 2. Relationship between CST and Rapid mixing time.

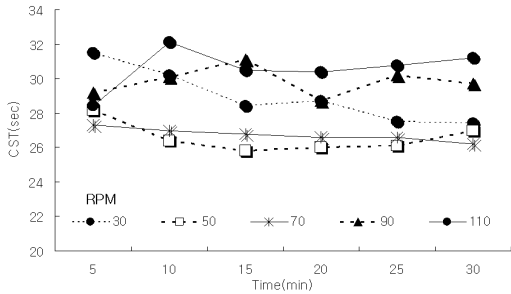


Fig. 3. Relationship between CST and Slow mixing time.

3.2 고분자 응집제 단독 주입 시 CST

Figs. 4 - 6에 지종별 폐수에 두 종류(양이온성 PAM, 음이온성 PAM)의 고분자응집제를 주입 했을 때, 주입 량에 따른 CST의 변화 값을 나타내었다. 세 종류의 폐수 모두에서 본 논문에서 사용한 고분자의 경우 음이온

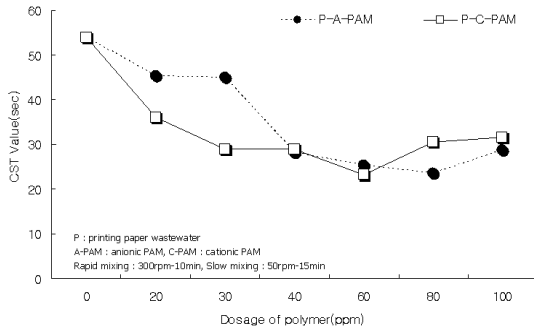


Fig. 4. CST of the tissue paper wastewater by single dosage.

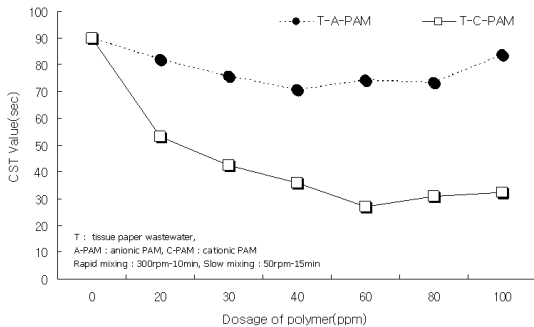


Fig. 5. CST of the printing paper wastewater by single dosage.

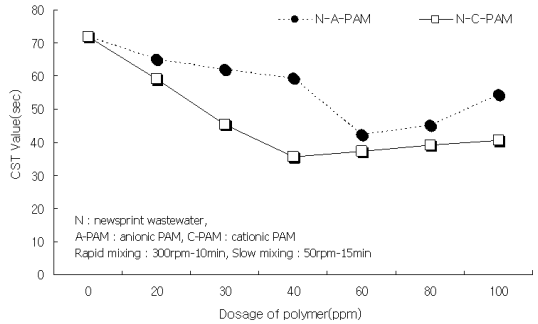


Fig. 6. CST of the newsprint wastewater by single dosage.

성 고분자응집제 보다는 양이온성 고분자 응집제가 폐수 내 고형분 입자 탈수에 더 효과적인 것으로 나타났다. 또한 백상지 폐수의 탈수성이 가장 좋았으며, 화장지 폐수의 탈수성이 가장 불량한 것을 볼 수 있다.

3.3 고분자 응집제 단독 투입 시 COD 제거효율

세 지종의 폐수에 두 종류의 고분자 응집제 (음이온, 양이온성 PAM)를 단독으로 투입 했을 때, 각각의 COD 제거효율의 평균값을 Fig. 7에 나타내었다.

세 지종의 폐수 모두 평균 COD 제거 효율이 음이온성 PAM은 약 50%에 그쳤으며, 양이온성 PAM은 약 70%에 그쳤다.

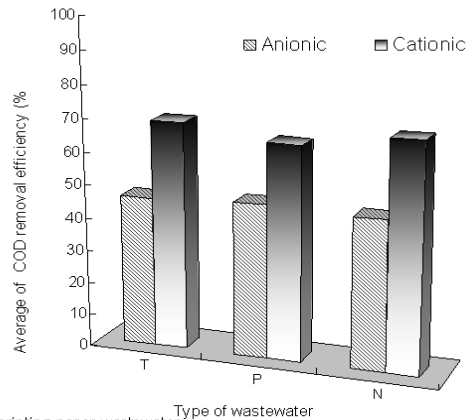


Fig. 7. Average of COD removal efficiency by single dosage.

3.4 고분자 응집제 혼합 주입 시 CST의 변화

혼합투입은 시료에 대하여 음이온성 고분자와 양이온성 고분자의 혼합 투입율을 1%에서 20%까지 늘렸으며, 각 투입율에 대하여 투입량 비를 다르게 하였다. 투입순서는 소량의 알럼 투입 후 음이온성 고분자, 양이온성 고분자 순이다. Fig. 8에서 알 수 있듯이 백상지 폐수의 경우 투입율이 11~15%일 때, 낮은 CST 값을 나타내었으며, 그중에서도 투입율 13%, 투입량 비 60:70에서 가장 낮은 값을 나타내었다. 화장지 폐수의 경우에는 10~15%에서 낮은 CST 값을 나타내었고, 그중 투입율14%, 투입량 비 60:80에서 가장 낮은 CST 값을 나타내었다. 신문용지 폐수는 투입율 17%, 투입량 비 80:90에서 가장 낮은 CST 값을 나타내었으며, 이때 고형분의 여과 탈수성이 가장 양호한 것으로 판단된다.

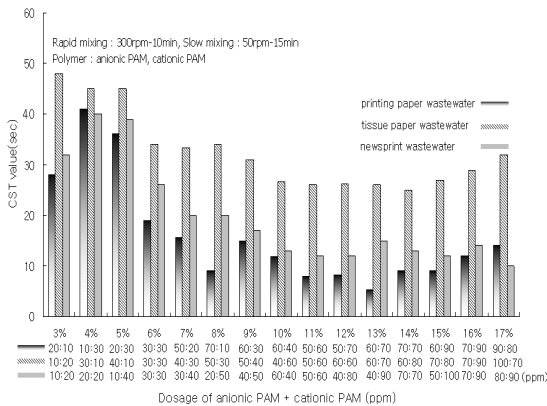


Fig. 8. CST by mixing dosage.

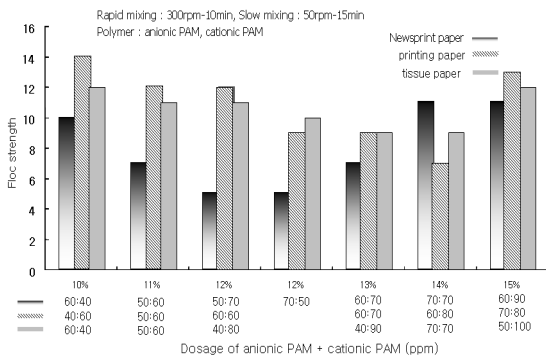


Fig. 9. Floc strength.

3.5 지종별 폐수의 응집제 혼합투입에 따른 플럭강도⁴⁾

두 종류의 고분자 응집제 (음이온성, 양이온성)를 혼합하여 투입하였을 때 플럭 강도를 Fig. 9에 나타내었다.

백상지 폐수의 경우에는 혼합투입비율이 14%일 때, 신문용지 폐수는 12%일 때, 화장지 폐수는 12~13%일 때, 가장 양호한 플럭 강도를 나타내었다.

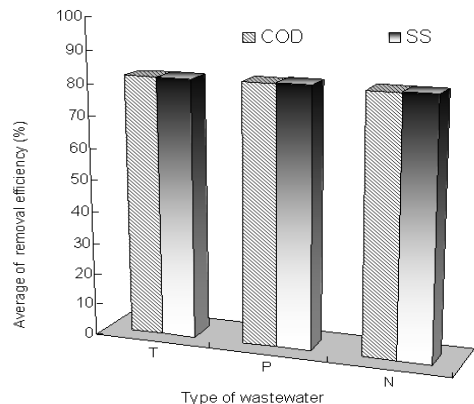
3.6 고분자 응집제 혼합 주입 시 COD 및 SS 제거효율

고분자 응집제 혼합 주입에 따른 COD 및 SS 제거효율의 경우, 세 종류의 폐수 모두 응집제를 단독으로 사용할 때보다 약 15% 상승하여, 83%의 효율을 나타내었으며 그 결과는 Fig. 10에 나타내었다.

4. 결론

본 논문에서는 지종별 폐수의 효과적인 최종 슬러지 처리를 위한 목적으로 고분자 응집제의 사용과 적정 주입량을 결정하여 폐수 및 여과 슬러지의 탈수효과를 증가시키는 방안을 연구하였으며, 실험 내용에 대한 결론은 다음과 같다.

(1) 급속 교반은 300 rpm에서 10분의 교반시간을 주



* P : printing paper wastewater
* T : Tissue paper wastewater
* N : Newsprint paper wastewater

Fig. 10. COD and SS removal efficiency by mixing dosage.

었을 때, 원속교반은 50 rpm 15분의 시간을 주었을 때, CST 값이 가장 낮으며, 이는 폐수 슬러리의 여과 탈수성이 가장 양호한 것으로 판단된다.

(2) 세 지종의 폐수에 두 종류의 고분자 응집제를 단독으로 투입하였을 때 세 종류의 폐수 모두에서 본 연구에서 사용한 고분자중 음이온성 고분자보다 양이온성 고분자가 응집에 더 효과적이었다.

(3) 두 종류의 고분자 응집제를 혼합하여 투입할 경우 세 종류의 폐수에서 첨가량은 약 10~15%일 때 양호한 CST 값을 나타내었고, 투입비의 경우 세 종류의 폐수가 각기 다르게 나타났다. 또한 두 종류의 고분자 응집제를 단독으로 투입하여 사용할 때보다 더 양호한 CST값을 나타내었는데 이는 슬러지의 탈수특성이 더 향상되었음을 의미한다. 약품 소비량은 화장지, 신문용지, 백상지 폐수의 순으로 많았다.

(4) 세 지종의 폐수에 고분자 응집제를 혼합하여 12~14% 투입할 때 양호한 플럭 강도를 나타내었으며, 백상지, 화장지, 백상지 순으로 강도가 높았다.

(5) 두 종류의 고분자 응집제의 혼합사용으로 슬러리의 여과 탈수성 및 플럭강도, COD, SS 제거효율이 향상됨을 확인할 수 있었다. 또한 화장지 공장 폐수의 약품소비량이 가장 많은 것으로 나타났다.

인용문헌

1. 조준형, 정원구, 김준환, 제지폐수의 응집특성에 관한 연구, 삼림과학연구, 14, pp. 101~111 (1998).
2. 원성연, 슬러지 개량시 슬러지성상과 교반상태가 탈

- 수특성에 미치는 영향, pp. 1~17 (1995).
3. Cho Jun Hyung, Studies on the drainage of paper sludge by using CST, Pulp & Paper Technology, 36(1): 43~48 (2004).
4. 윤태일, 화학적 플럭의 기계적 강도의 평가에 대한 연구, 대한환경공학회지, 12(2): 2001~2010 (1990).
5. Cho Jun Hyung, Effect of Residual Polymer Flocculant on the CST Test for Determining Optimum Flocculant Dosage, Pulp & Paper Technology, 21(4): 16~20 (1989).
6. 이면주 외 3인, flocc의 강도평가를 위한 파괴조건 선정에 관한 연구, 대한환경공학회지, 14(3):185~192 (1992).
7. Cho Jun Hyung, Studies on the Determination of Optimal Flocculation Condition in Wastewater of Recycled Paper, Pulp & Paper Technology, 33(3): 44- 51 (2001).
8. 서정원, 이승무, 박진원, 송태준, 고분자 응집제 첨가에 따른 슬러지의 탈수성 및 점도특성, 대한환경공학회지, 18(12): 1609-1618 (1992).
9. Latterman, R. D., et al., Influence of Rapid-Mix Parameters on flocculation. J. AWWA 65, 11: 716 (1973).
10. Bratby, J. R., Optimizing Coagulants and flocculant Aids for Settling J. AWWA 6: 312 (1981).
11. Scholz, M, Review of Recent Trends in Capillary Suction Time(CST) Dewaterability Testing Research, Industrial and Engineering Chemistry Research, 44(22): 8157-8163 (2005).
12. Derek B. Purchas, Uplands press Ltd. Solid/Liquid Separation Equipment Scale-Up, Chapter 3.