Regular Article
pISSN: 2287-2396, eISSN: 2287-240X
Journal of Forest Science
Vol. 30, No. 1, pp. 85-90, February, 2014
http://dx.doi.org/10.7747/JFS.2014.30.1.85

제지폐수처리의 고분자 응집제 주입량 간이 결정법

조준형[1,*] · 강미란[2] · 金海兰[3]
[1]강원대학교 산림환경과학대학 제지공학과, [2]국립산림과학원, [3]东北林业大学生物质材料科学与技术教育部重点实验室

Simple Determination Method on Optimal Dosage of Polymer for Papermaking Wastewater Treatment

Jun-Hyung Cho[1,*], Mee-Ran Kang[2] and Hai-Lan Jin[3]
[1]*Department of Paper Science & Engineering, College of Forest and Environmental Science, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Republic of Korea*
[2]*Korea Forest Research Institute, Seoul 130-712, Republic of Korea*
[3]*Key Laboratory of Bio-Based Material Science and Technology of Ministry of Education, Northeast Forestry University, Harbin, Heilongjiang 150040, China*

Abstract

Dewaterability, one of the important properties of wastewater sludge, was investigated using a simple capillary suction time (CST) measurement method. CST and SRF have a very close co-relation. It was convinced that CST method was quite effective, and compensating the time-consuming SRF of conventional drainage measuring 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 tissue paper production at a mill. Since the optimum ratio of flocculants could be determined with the value of CST and COD removal efficiency could be improved with precise ratio of flocculants. Thus, using CST for determining the optimum ratio of flocculants could be economical by reducing the amount of flocculants. Dewaterability might 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.

Key Words: dewaterability, wastewater, sludge, capillary suction time, specific resistance to filtration, flocculants, drainage

서 론

펄프・제지산업은 전형적인 용수형 산업으로 용수 및 폐수처리가 생산 못지않게 중요한 산업으로서 원료에서 제품이 생산되기까지 많은 용수가 소요되기 때문에 폐수 발생량도 방대하다. 따라서 펄프・제지공장에서는 가급적 폐수 발생량을 최소화하고 주위환경의 오염을 초래하지 않기 위해 공정상에서 발생할 수 있는 오염원인을 원천적으로 감소시키기 위한 방법을 모색하고 있다.

폐수처리 중 화학적 처리과정에서 사용하는 응집제는 무기응집제와 유기고분자응집제가 있으며, 이같은

Received: February 6, 2014. Revised: February 10, 2014. Accepted: February 10, 2014.

Corresponding author: Jun-Hyung Cho

Department of Paper Science & Engineering, College of Forest and Environmental Science, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Republic of Korea

Tel: 82-33-250-8354, Fax: 82-33-250-8359, E-mail: jhcho@kangwon.ac.kr

Table 1. Characteristics of papermaking wastewater

Item & Method	Raw material
pH / pH meter	7.17
COD_{Mn} (ppm) / KMnO4 method	420
SS (ppm) / SS filter tester	2,350
Turbidity / Nephelometry Turbity Unit	140

Table 2. Characteristics of PAM

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

약품의 사용으로 발생되는 floc의 여과성(Cho et al. 1998), 침전성, 강도(Cho et al. 1992) 등의 특성을 향상시키고 경제성을 고려하여 사용해야한다.

특히 폐수처리의 가장 마지막 단계라고 할 수 있는 슬러지 처리과정은 전체 폐수 처리비용의 25-50% 정도를 차지하고 있으며, 처리 시 다량의 수분을 함유하고 있는 제지 슬러지는(Cho 1990) 탈수시 필요한 에너지를 절감하고 폐수처리의 효율을 증대시킬 수 있으므로 폐수처리 과정중 슬러지 탈수처리는 매우 중요한 과정이라고 할 수 있다. 이러한 슬러지의 탈수성에 영향을 미치는 요인 중에 하나가 바로 화학적 처리단계에서 사용한 고분자 응집제의 양이라고 할 수 있다. 그러므로 최종적으로 슬러지의 탈수성을 관찰하여 폐수처리의 화학적 처리방법인 고분자 응집제의 적정 사용량을 얻는것이 매우 중요하다. 또한 폐수 여과시 슬러지의 탈수 특성(Shirato et al. 1969)을 정량적으로 나타내는 방법으로는 감압여과에 의한 SRF (Specific Resistance to Filtration) 방식(Derek B. Purchas)이 보편적으로 사용되어 왔으나 실험방법이 복잡하고, 또한 여과시험시 많은 시간과 노동력이 요구되며 실험 수행자의 숙련도가 요구되는 문제점을 안고 있다. 이에 본 연구에서는 좀 더 간단하고 신속・정확한 모관흡인시간(Capillary Suction Time: CST)시험방법(Cho et al. 1990)을 제시하고 기존의 감압여과에 의한 실험 결과와 비교 고찰 함으로서 제지 폐수처리(Cho et al. 2007)의 여과 탈수특성을 평가하여, 최종적으로 폐수의 화학적 처리 시, 보다 간단하고 정확한 고분자 응집제의 최적 주입량을 결정하는 방법을 제안 하고저 한다.

Table 3. Analytical apparatus

Item	Apparatus
Mixing	Jar-tester
CST	Capillary Suction Time tester (Type 304B)
Charge density	Particle Charge Detector 03 (PCD 03)
SRF	Vacuum filter

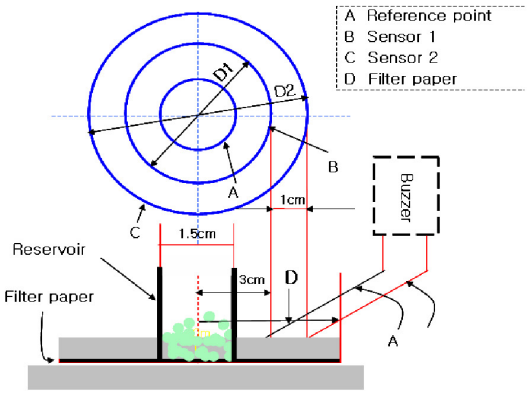

Fig. 1. Capillary Suction Time.

재료 및 방법

공시 재료

본 실험은 재생지를 원료로 하여 화장지를 생산하는 N사의 공장 원폐수를 사용하였으며, 또한 고분자 응집제로는 제지폐수 처리 시에 일반적으로 사용하고 있는 양이온성과 음이온성을 띠는 PAM (Polyacrylamide)을 사용하였다. 원폐수의 성상은 수질공정시험방법(환경부 고시)에 의해 측정하였으며, 고분자 응집제 특성을 Table 1과 2에 표시하였고, 실험장치를 Table 3에 나타내었다.

실험장치 및 방법

모관흡인시간(CST, Capillary Suction Time) 측정 방법

CST (Capillary Suction Time)측정법은 여과지에 모세관 흡인 압력(p=15 kPa)을 가하여 여액이 흡입되어, 일정면적의 여과지가 여액에 의해 포화되는 시간을 측정한다. 여액이 여과지 내에서 확산되는 속도는 슬러지의 여과특성과 밀접한 관계가 있으며 측정되어진 모세관흡입시간에 의해 슬러지의 여과성이 판정된다. 탈수성이 양호한 시료의 경우 CST수치가 낮게 나타나고 불량한 시료의 경우 수치가 높게 나타난다.

CST측정장치는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 내경 1.5

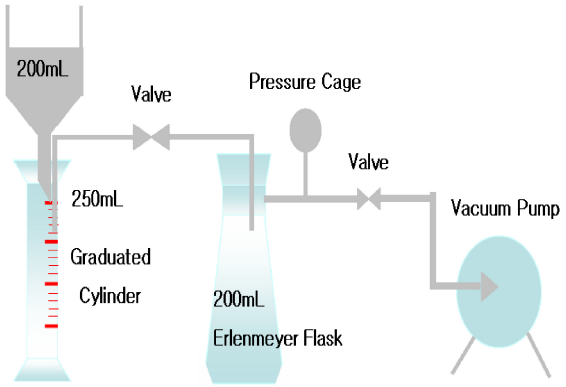

Fig. 2. Specific Resistance to Filtration.

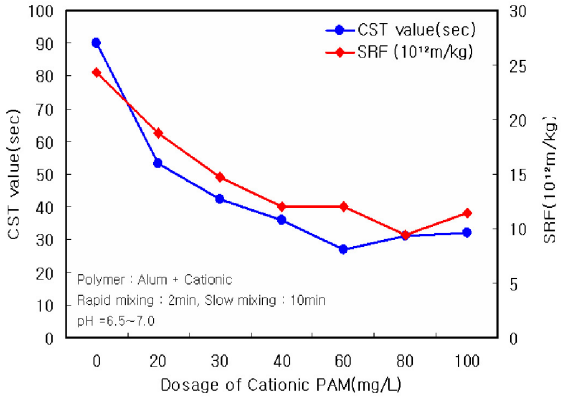

Fig. 3. CST and SRF by dosage of cationic PAM.

cm의 관에 Micropipette를 사용하여 6 mL의 시료를 넣고 수분이 제 1감지기(Sensor 1) 통과 시부터 제 2감지기(Sensor 2)에 도달하여 신호음이 울릴 때까지의 시간을 측정하는 것이다.

측정시료의 부피는 200 mL를 사용하였고, 여과지에 일정한 압력을 가하기 위하여 위쪽 판에 100 g의 추 4개를 액주를 중심으로 네 방향으로 일정한 위치에 놓았다. 시험지는 Whatman NO.17 chromatography (7x9 cm)을 사용하였다. CST에 관한 이론식(Scholz 1996; Scholz 2005)은 다음과 같다.

$$CST = \frac{Va^2}{2P} \cdot rC \cdot \frac{Ra_x^4 - Ra_1^4}{Ra_0^4} \quad (1)$$

Va: 여과지 면적당 여액량, 일정한 값(m^3/m^2), (*P*: 모세관 현상에 의한 여지의 흡인압력(N/m^2),

r: 겉보기 비저항값(m/kg), C: 고형물 농도(kg/m^3),

Ra_0, Ra_1, Ra_2: 슬러지 용기의 내경 및 측정 ring 1, 2의 반경(m)

CST는 슬러지 농도에 크게 영향을 받으며, 고농도의 슬러지에 대해서 낮은 CST 값을 얻으면, 그 슬러지는 여과 특성이 우수하다. 반면 저농도의 슬러지에 있어서도 같은 CST 값을 얻었다면, 그것은 비저항이 매우 높은 난여과성을 의미한다.

SRF (Specific Resistence to Filtration) 측정 방법

여과비저항(SRF, Specific Resistence to Filtration) 측정 방법은 Fig. 2에 유기고분자 함량을 달리하여 교반 시킨 후 여과지의 무게를 측정한 후 Buchner funnel을 여과장치에 부착하고, 100 mL 슬러지를 여과지에 부은 다음 감압여과를 행한다. 진공압력은 15 in・Hg로 일정압력으로 유지한다. 이때부터 시간을 0으로 하여 10 mL 간격으로 실린더에 여과되는 시간을 기록한다. 더 이상 수분이 나오지 않을 때, 진공펌프의 작동을 중단한다. 여과 후 여액의 부피를 측정하고, 온도를 측정한다. 실험 종료 후 여과지를 떼어내어 105°C 오븐에 넣어 5시간 가열한 후 다시 무게를 측정하여 고형물의 함량을 측정하며 다음 아래식으로부터 평균비저항계수 αav값을 구할 수가 있다(Derek B. Purchas).

$$\frac{t}{V} = \frac{\mu \alpha_{av} C}{2PA^2} V + \frac{\alpha_m \mu}{PA} \quad (2)$$

여기서,

V: 여액의 부피(mL), μ: 여액의 점성계수(kg/m· sec, poise),

P: 압력 손실(N/m^2, cmH_2O),

a_{av}: 여액의 평균비저항계수(SRF, m/kg), α_m: 여재의 비저항계수(m/kg),

A: 여과지 면적(m^2), *C*: 고형물의 농도(mg/L)

결과 및 고찰

CST와 SRF의 관계

본 실험에 사용한 고분자 응집제 PAM에 의한 응집 메카니즘은 고형분 입자와 결합함으로서 가교작용에 의해 거대 입자를 형성하여 탈수가 용이하도록 하는 것이다. 따라서 폐수내에 적절한 양의 응집제를 주입함으로서 최적의 탈수 효과를 얻는 것이 중요하다고 할 수 있

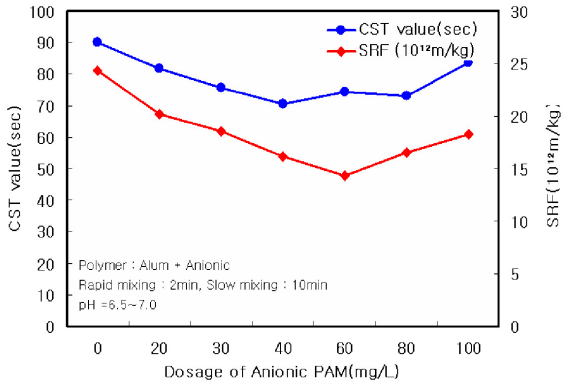

Fig. 4. CST and SRF by dosage of anionic PAM.

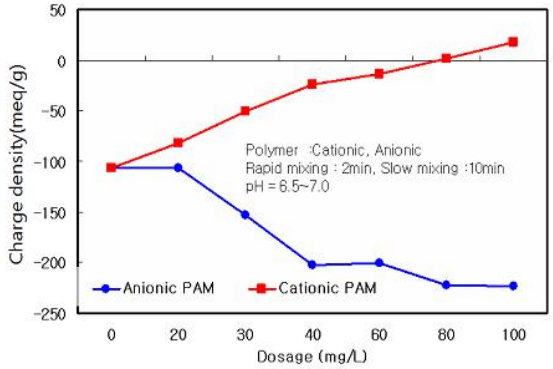

Fig. 6. Charge density by dosage anionic PAM and cationic PAM.

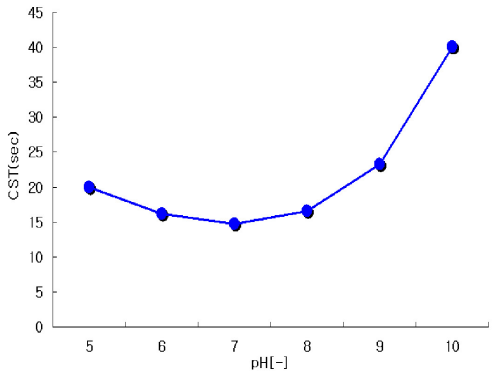

Fig. 5. Relationship between CST and pH.

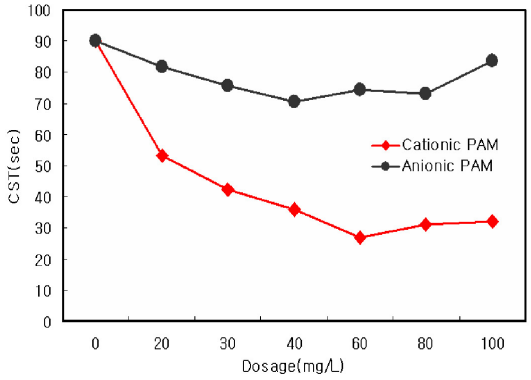

Fig. 7. CST by dosage anionic PAM and cationic PAM.

다. 또한 응집제를 과다 주입했을 경우에는 응집제의 상당량이 폐수 속에 잔류하거나 형성된 floc이 입자만 비대하게 커질 뿐 강도가 상당히 낮아져 탈수효율을 악화 시킬 수도 있다. 폐수의 pH, 응집제, 주입량, 온도를 동등하게 하여 CST와 SRF의 변화값을 측정한 결과, Fig. 3과 Fig. 4에서 보는 바와 같이 유사한 형태의 그래프가 나타났다.

이는 조작이 복잡하고 시간이 오래 걸리는 기존의 여과탈수 측정방법인 SRF법을 좀 더 간편하고 신속하게 측정할 수 있는 CST방법으로 대체하여 사용하는 것이 효율적이라고 사료된다.

pH에 따른 CST 변화

pH는 폐수 속 현탁물질의 응집에 매우 큰 영향을 미친다. 응집제 사용 시 응집제의 특성에 따라 최적의 pH가 있으며 이것은 응집제의 응집효율을 최대로 할 수 있다. Fig. 5에서 알 수 있듯이 pH 7.0 부근에서 CST의 수치가 가장 낮은 영향을 보였으며(Cho 2007), 이 영역에서 폐수처리시 여과효율이 우수함을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서 고분자 응집제를 사용 주입할 때, pH를 6.5-7.0으로 보정하여 실험을 행하였다.

응집제 단독주입에 따른 전하밀도와 CST 변화

음이온성 PAM과 양이온성 PAM의 단독주입에 따른 전하밀도 변화

Fig. 6에 응집제 종류와 주입량에 따른 전하밀도의 변화 값을 나타내었다. 양이온성 PAM을 사용한 경우 적정 주입량 이상에서 폐수의 전하밀도 값이 양전하로 변화하였으며, 음이온성 PAM을 사용한 경우 폐수의 전하밀도가 음전하로 계속해서 증가하는 것을 알 수 있다.

음이온성 PAM과 양이온성 PAM의 단독주입에 따른 CST 변화

응집제 종류와 주입량에 따른 CST 결과를 Fig. 7에 나

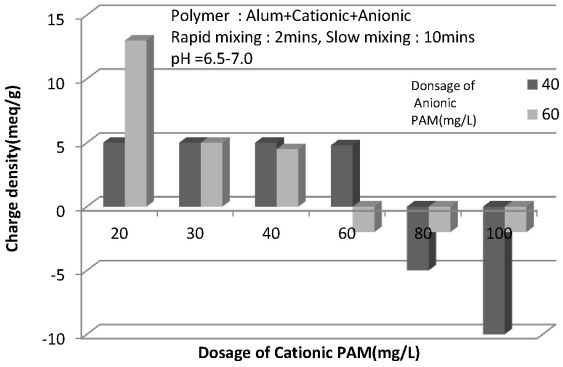

Fig. 8. Charge density by mixing dosage.

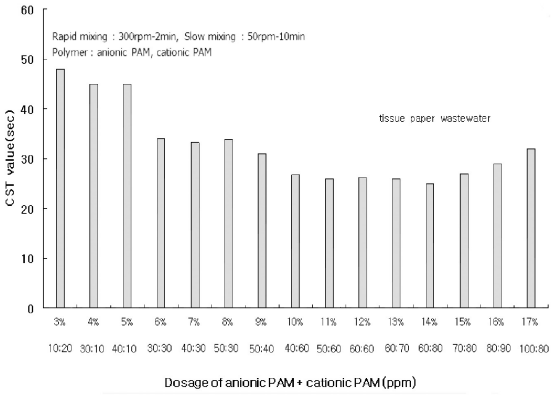

Fig. 9. CST by mixing dosage.

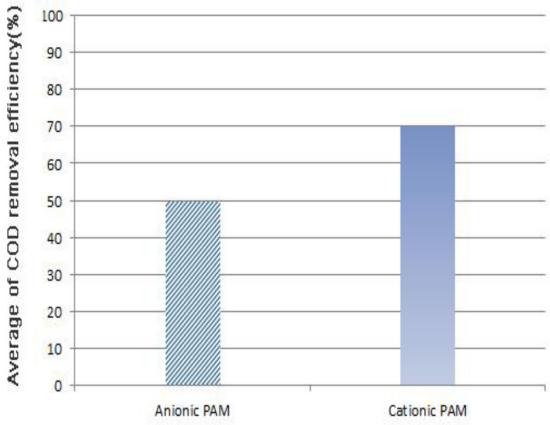

Fig. 10. Average of COD removal efficiency by single dosage.

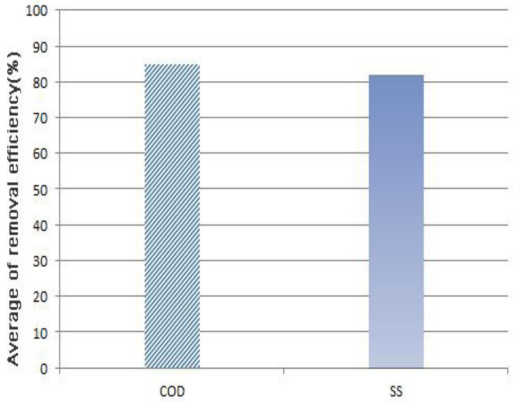

Fig. 11. COD and SS removal efficiency by mixing dosage.

타내었으며, 그림에서 알 수 있듯이 음이온성 PAM보다는 양이온성 PAM이 폐수내 고형분 여과탈수에 효과적인 것으로 나타났다.

응집제 혼합주입에 따른 전하밀도와 CST 변화

음이온성 PAM과 양이온성 PAM의 혼합주입에 따른 전하밀도의 변화

음이온성 PAM과 양이온성 PAM의 혼합주입에 따른 전하밀도값 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 음이온성 PAM 40-60 ppm과 양이온성 PAM 60-80 ppm 범위에서 등전점을 보였으며, 이 범위 부근에서 응집효율이 가장 우수하다고 사료된다.

음이온성 PAM과 양이온성 PAM의 혼합주입에 따른 CST의 변화

폐수 1 L에 대하여 알럼($Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$)과 NaOH로 pH를 조절한 후, 음이온성 PAM을 먼저 주입하여 폐수 속의 입자를 작은 floc으로 만들고, 그 후 양이온성 PAM을 주입하여 floc을 형성하는 방법으로 실험을 행하였다. 혼합투입은 시료에 대하여 음이온성 PAM과 양이온성 PAM의 혼합 투입율을 1%에서 20%까지 늘렸으며, 각 투입율에 대하여 투입량 비를 다르게 하였다. Fig. 9에서 알 수 있듯이 농도 10-12%의 음이온성 PAM 40-60 ppm에 대하여 양이온성 PAM 60 ppm에서 가장 효과적이었다.

응집제 주입에 따른 COD 및 SS 제거효율

응집제 단독 주입에 따른 COD 제거효율

화장지 폐수에 두 종류의 고분자 응집제(음이온, 양이온성 PAM)를 단독으로 투입 했을 때, 각각의 COD 제거효율의 평균값을 Fig. 10에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 평균 COD 제거 효율이 음이온성 PAM의 경

우는 약 50%, 양이온성 PAM의 경우는 약 70%를 보였다.

응집제 혼합 주입에 따른 COD 및 SS 제거효율

고분자 응집제 혼합 주입에 따른 COD 및 SS 제거효율의 경우 양이온성 응집제를 단독으로 사용할 때보다 혼합 주입한 경우가 약 20% 상승하여, 80% 이상의 제거효율을 나타내었다. 그 결과는 Fig. 11에 나타내었다.

결 론

Floc의 특성(크기, 형태, 강도 등)을 평가하여 화학적 응집조건이 floc의 특성에 미치는 영향을 조사함으로서 응집처리 및 슬러지의 탈수 공정의 최적 조건을 찾기 위한 목적과 좀 더 신속하고 정확하게 탈수성을 평가할 수 있는 방법을 제시 하였으며, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 폐수의 pH, 응집제, 주입량, 온도를 동등하게 하여 CST와 SRF의 변화 값을 측정한 결과, 유사한 그래프 형태를 나타냄으로서 조작이 복잡하고 시간이 오래 걸리는 기존의 탈수성 측정방법인 SRF법을 좀 더 간편하고 신속하게 측정할 수 있는 CST방법으로 대체하여 사용하는 것이 효과적이라고 사료된다.

2) pH 변화에 따른 CST 값을 조사한 결과, pH 7.0 부근에서 CST의 수치가 가장 낮은 영향을 보였으며, 이 영역에서 폐수처리 시 여과성 효율이 우수함을 알 수 있었다.

3) 응집제 단독주입에 따른 전하밀도와 CST 변화는 음이온성 PAM보다는 양이온성 PAM이 폐수 내 고형분 여과탈수에 효과적인 것으로 나타났다.

4) 응집제 단독주입에 따른 전하밀도와 CST 변화값은 양이온성 PAM을 사용한 경우 적정 주입량 이상에서 폐수의 전하밀도 값이 양전하로 변화하였으며, 음이온성 PAM을 사용한 경우 폐수의 전하밀도가 음전하로 계속해서 증가하는 것을 알 수 있었으며, CST 결과는 음이온성 PAM보다는 양이온성 PAM이 폐수내 고형분 여과탈수에 효과적인 것으로 나타났다.

5) 고분자 응집제의 단독 사용 시 음이온성 PAM 보다는 양이온성 PAM이 더 효과적이었지만, 두 응집제 모두 CST값은 높아 여과성이 불량하고, COD 제거효율 역시 매우 낮은 것으로 나타났다. 음이론성 PAM과 양이온성 PAM을 혼합하여 사용한 경우, 전하밀도는 음이온성 PAM 40-60 ppm과 양이온성 PAM 60-80 ppm 범위에서 등전점에 가까운 값을 보임으로서 응집효율이 효과적이라고 사료되며, CST값은 음이온성 PAM 40 ppm에 대하여 양이온성 PAM 60 ppm에서 가장 낮은 CST값을 나타내어 적정혼합 주입량이라고 판단되어지며, 고분자 응집제를 단독 주입 시 보다 혼합하여 사용했을 때 COD 및 SS제거효율이 약 20%정도 상승하였다.

References

Cho JH, Jung WK, Kim JH. 1998. Study on flocculation characterics papermaking wastewater. Forest Science Research 14: 101-111.

Lee SH, Lim TJ, Cho JH. 2001. Studies on the determination of optimal flocculation condition in wastewater of recycled paper. Journal of Korean Tappi 33: 44-51.

Cho IH, Yoon TI, Lee MJ, Kim NJ. 1992. A study on the determination of floc break up condition for the floc strength evalution. Journal of KSEE 14: 185.

Cho JH. 1990. Studies on expression operations of filter cakes. Wood Science and Technoogy 18.

Lee TH, Seo JW, Lee SM, Park JW, Song TJ. 1996. Characteristics of sludge dewaterability and viscosity with polymer flocculant addition. Journal of KSEE 18: 1609-1618.

Purchas DB. 1977. Solid/liquid separation equipment scale-up. Uplands Press Ltd., Croydon, Eng.

Shirato M, Sambuichi M, Kato H, Aragaki T. 1969. Internal flow mechanism in filter cakes. AIChE Journal 15: 405-409.

Cho JH. 2007. Pulp and Paper Wastewater Treatment Technology. Kangwon National University Press.

Scholz M, Tapp J. 2006. Development of a Revised Capillary Suction Time (CST) test. Water Conditioning and Purification International, 46.

Scholz M. 2005. Review of recent trends in Capillary Suction Time (CST) dewaterability testing research. Industrial and Engineering Chemistry Research 44: 8157-8163.