

계면활성제를 이용한 한지 섬유질 슬러지의 제거

최희선★·김태진*

수원대학교 자연과학대학 화학과, *공과대학 화학공학과
(2001. 1. 10 접수)

Collecting of Hanji Fibrous Sludge with Surfactant

Hee-Seon Choi* and Tai-Jin Kim*

Department of Chemistry, *Department of Chemical Engineering, The University of Suwon, San 2-2,
Wawu-ri, Bongdam-eup, Hwasung-gu, Kyonggi-do, 445-743, Korea
(Received January 10, 2001)

요약: 계면활성제를 이용하여 한지 섬유질 슬러지를 폐수시료로부터 효율적으로 제거하는 방법에 대해 연구하였다. 섬유질 슬러지의 농도가 약 80 mg/L인 실험 시료를 음이온 계면활성제인 sodium oleate를 이용하여 부상시켜 제거하려고 할 때 농도는 10 mg/L, 유리필터 구멍크기는 5-10 μm, 공기 유속은 200 mL/min.이 적당하였다. Sodium oleate는 Ca^{2+} 이온과 같은 다가 양이온에 의해 방해를 받을 수 있는데 Ca^{2+} 이온의 농도가 100 mg/L 이하일 경우에는 영향이 없었다. 양이온 계면활성제인 cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)를 이용하였을 때는 sodium oleate보다 제거율이 좋지 않았으며, 거품도 비교적 많이 생겼다. 전통한지 제조과정에서 분산제로 사용되는 PAMID®를 실험 시료에 1 mg/L 가한 후 CTAB를 1 mg/L 가하더라도 섬유질 슬러지들이 매우 잘 엉겼으며 부상시켰을 때 30초 이내에 95% 이상 제거되었으나 sodium oleate는 효과적이지 못하였다.

Abstract: The technique that could collect efficiently the hanji fibrous sludge from wastewater using surfactants was developed. When fibrous sludge of which concentration was about 80 mg/L, was floated and collected, the optimum concentration of sodium oleate, the pore size of glass filter and the air flow rate were 10 mg/L, 5-10 μm and 200 mL/min., respectively. The behavior of sodium oleate might be interfered by polyvalent cations such as Ca^{2+} . But when the concentration of Ca^{2+} was less than 100 mg/L, the interference effect did not appear. And when a typical cationic surfactant, cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), was used, the collecting yield was less than that of sodium oleate, and the amount of foam was higher than sodium oleate. When 1 mg/L of CTAB was added to the hanji sludge sample contained 1 mg/L of PAMID®, a dispersant, fibrous sludge was effectively coagulated, the flotation time was very short and the collecting yield was above 95%. But in this case, sodium oleate was inefficient.

Key words: fibrous sludge, sodium oleate, cetyltrimethylammonium bromide, surfactants, PAMID®

1. 서 론

* Corresponding author

Phone : +82-(0)331-220-2152 Fax : +82-(0)331-222-9385

E-mail : choih@ mail.suwon.ac.kr

한지는 원료인 닥나무를 물리적 또는 화학적으로 처리하여 만든다.¹ 한지 제조 공정 중 특히 표백 공정

에서 섬유질 슬러지가 많이 발생하고 또한 초지를 뜯 후에도 비교적 많은 섬유질 슬러지가 배출된다.²

계면활성제를 이용한 부상방법은 원래 광석에서 금속황화물을 분리하는 방법³으로 사용되었으며 현재에는 용액 중에 미량으로 존재하는 금속이온들을 예비농축 및 정량하는 방법^{4,5}으로 사용되고 있기도 하다.

섬유질 슬러지를 폐수와 함께 배출하지 않고 재활용하려면 될 수 있는 대로 많은 슬러지를 제거하여야만 한다. 현재 이 과정은 주로 여러 종류의 고분자 응집제를 이용하여 효율적으로 제거하고 있으나, 이 때에는 황산 반토(aluminum sulfate)를 사용하여야만 하고, pH를 조절해야하는 번거러움이 있고, 슬러지를 제거할 때 고분자 응집제가 함께 포함되므로 순수한 섬유질 형태로 얻을 수 없어 재활용을 다양화하기에는 부족한 점이 있다. 이런 점을 보완하기 위하여 음이온 계면활성제인 sodium oleate와 양이온 계면활성제인 cetyltrimethylammonium bromide를 이용하여 실험 한지 슬러지 시료에 체계적으로 적용하여 보다 더 효과적인 계면활성제를 찾아내고, 최적 조건에서 90% 이상의 한지 슬러지 제거율을 얻을 수 있는 방법에 대해 연구하였다.

2. 실험

2.1. 재료

2.1.1. 시료 및 시약

슬러지 실험 시료를 만들기 위하여 국산 덕나무 백피를 원료로 사용하였고, 이 실험에서 NaOH, HCl, Ca(OCl)₂ 및 Al₂(SO₄)₃과 같은 시약은 E.P.급 이상의 것을 사용하였다. 계면활성제로는 시약용 sodium oleate (SO), cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) 등을 사용하였다. Sodium oleate와 CTAB 용액은 3,000 mg/L의 모용액을 만들어 필요한 양을 사용하였고, 고분자 응집제로는 Youngfloc[®]을, 분산제로는 PAMID[®]를 이용하였는데 0.05% PAMID[®] 용액은 1 g의 PAMID[®]을 서서히 2 L 중류수에 가하고 저어주면서 만들어 사용하였다.

2.1.2. 기기 및 기구

부상장치를 Fig. 1에서 보여주는 것처럼 지름은 약 7 cm이고, 높이 약 60 cm, 즉 부피로는 약 2 L 정도 되는 유리용기에 공기 공급장치인 펌프, 유리 필터(구멍

크기, 5-10 μm), 및 유속 조절기를 이용하여 만들었다. 시료용액의 pH를 측정하고 조정하기 위하여 Bantex Model 300A pH 측정기를 이용하였고, Hewlett-Packard 8453 UV-Vis 분광광도계를 사용하여 시료용액에 잔류되어 있는 sodium oleate의 양을 측정하였다.⁶

2.2. 실험방법

2.2.1. 섬유질 슬러지 실험시료 만들기

2 L 비이커에 덕나무 백피 100 g, 물 1,300 mL 및 NaOH 35 g을 넣고, 3시간 동안 삶은 후 잘 씻어 말렸다. 이 말린 덕나무 시료 30 g을 달아서 비이커에 넣고 중류수 2 L를 가하고, 표백제 Ca(OCl)₂ 60 g을 넣은 후 하루동안 방치하여 표백하였다. 표백 시료를 건져내 이를 분쇄기를 이용하여 잘게 잘라 실제 폐수에 들어있던 슬러지의 크기(길이 0.5-1.0 cm)와 같게 한 후 18 L 플라스틱통에 넣고 중류수 10 L를 가하였다. 이것의 고형분량을 측정하여 실제 현장 시료의 고형분 농도(약 80 mg/L)와 같아지도록 물로 묽혀서 실험시료로 사용하였다.

2.2.2. 섬유질 슬러지 제거

Fig. 1의 부상기구에 슬러지 농도가 약 80 mg/L인 실험 시료를 정확히 1.5 L를 넣어 주었다. 여기에 일정량의 계면활성제 또는 PAMID[®]를 가한 후 공기를 일정한 유속(200 mL/min.)으로 흘려보내면서 슬러지를 일정 시간동안 부상시켰다. 용액 위층에 모여있는 슬러지는 감압 거름장치를 이용하여 취하였다. 이렇게 취한 슬러지와 남아있는 용액의 슬러지를 감압 거름장치를 이용하여 따로 거르고, 이들을 잘 건조시킨 후 무게를 달아 슬러지 제거율을 계산하였다.

$$\text{슬러지 제거율}(\%) = \frac{\text{부상시켜 건조시킨 시료 무게(g)}}{\text{취한 실험 시료의 건조무게(g)}} \times 100$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 음이온 계면활성제 sodium oleate

3.1.1. Sodium oleate 양에 따른 제거율

Sodium oleate는 부상시킨 물질을 표면층에서 안정하게 존재하게 하는 역할을 한다.⁷ 이 과정에서도 sodium oleate는 섬유질 슬러지를 잘 감싸면서 서로 몽

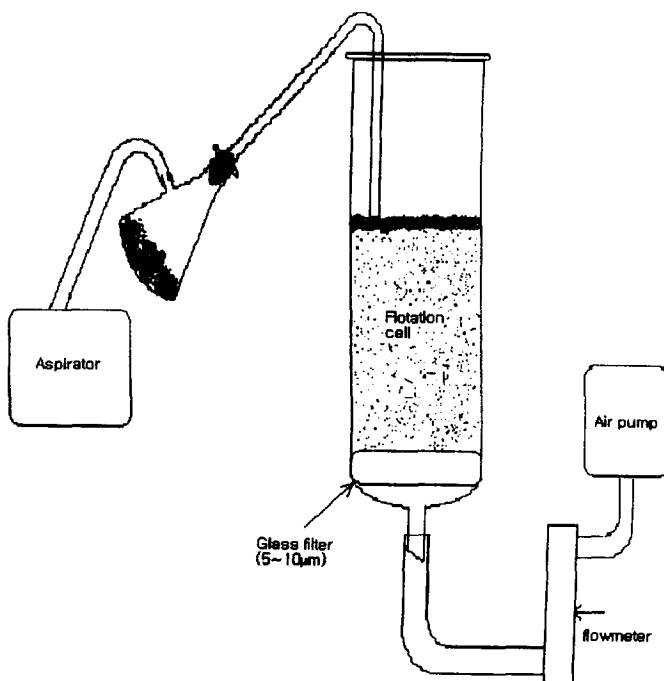


Fig. 1. Apparatus for collecting the fibrous sludge.

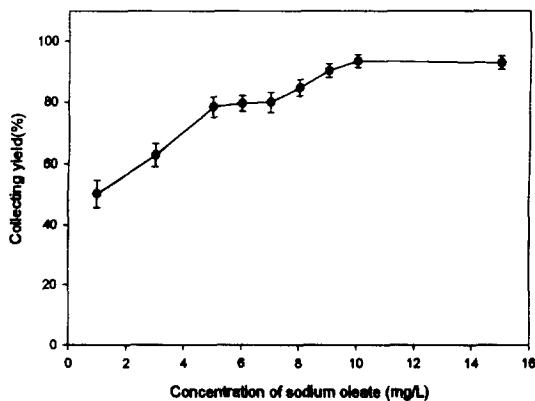


Fig. 2. Effect of the concentration of sodium oleate at air flow rate 200 mL/min. on the collecting process of fibrous sludge.

치게 하는 역할을 하며, 용액 표면층에서 섬유질 슬러지들을 안정하게 존재하게 하며, 거품이 거의 생기지 않는 현상을 관찰할 수 있었다.

실험 섬유질 슬러지 시료 1.5 L에 sodium oleate 농도가 1 mg/L부터 15 mg/L 되게 가한 후 1분 동안 200

mL/min.의 공기유속으로 부상시킨 후 2분 동안 가만히 놓아두어 섬유질 슬러지가 용액 표면 위에 모이게 하여 제거하였다. 이런 방법으로 섬유질 슬러지의 제거율을 구하여 Fig. 2에 나타내었다. Sodium oleate 농도 증가에 따라 제거율이 증가하였고, 10 mg/L 이상에서 90% 이상의 제거율을 얻었다.

10 mg/L의 sodium oleate를 사용하여 슬러지를 제거한 후 시료 용액에 잔류되어 있는 sodium oleate의 양은 약 0.5 mg/L 정도이었다.

3.1.2. 공기 유속 및 공기방울의 크기에 따른 영향

공기 유속은 sodium oleate가 슬러지와 잘 혼합되도록 하고, 섬유질 슬러지를 용액 표면층에 모으고 안정하게 존재하게 하는데 중요한 역할을 한다.⁸ 공기 유속을 10-500 mL/min. 영역에 걸쳐 실험한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 100 mL/min. 이상의 영역에서 약 90% 이상의 슬러지 제거율을 보였으며 특히 200 mL/min.에서 가장 좋은 효율을 보여 주었다. 그러나 100 mL/min. 이하의 유속에서는 공기방울의 양이 너무 작아 부상효율이 별로 좋지 못하였다.

공기방울의 크기는 부상기내에 있는 유리필터의 크

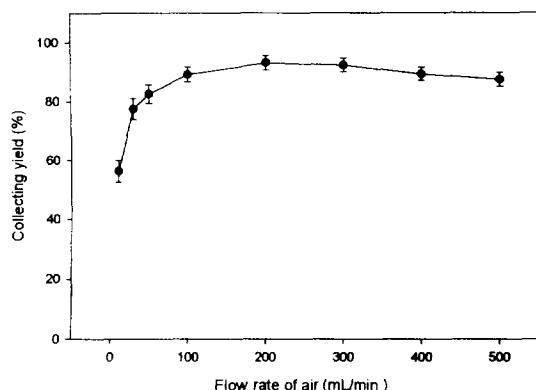


Fig. 3. Effect of the flow rate of air on the flotation of fibrous sludges in the presence 10 mg/L sodium oleate.

기애 의해 크게 좌우되고 공기의 유속에도 어느 정도 영향을 받는다. 공기방울의 크기가 커질수록 슬러지를 떠 받쳐 올리지 못하며, 표면층에 안정하게 존재하던 슬러지도 큰 방울에 부딪힘으로 말미암아 용액으로 재분배되는 현상을 보였다. 따라서 유리필터는 구멍크기가 5-10 μm 인 것을 사용하였고, 공기유속은 200 mL/min.으로 하여 방울크기를 조절하였다.

3.1.3 Ca^{2+} 농도에 따른 효과

실제 현장 슬러지 시료에는 잣물삶기 공정과 표백 과정에서 사용되는 화학물질로 인해 특히 Na^+ , Ca^{2+} 등과 같은 다양한 무기 이온들이 존재하고 있다. 특히 2+ 이상의 다가 이온들은 sodium oleate를 이용하여 섬유질 슬러지를 제거하려고 할 때 sodium oleate가 음이온이기 때문에 정전기적 인력에 의해 계면활성제로서의 역할을 제대로 하지 못하게 할 수 있다. 따라서 슬러지 실험 시료에 sodium oleate를 10 mg/L 되도록 넣어주고, 주된 다가 양이온인 Ca^{2+} 이온의 양을 변화시켜 가면서 섬유질 슬러지 제거율을 구하여 Fig. 4에 나타내었다. Ca^{2+} 이온의 농도가 100 mg/L이 될 때까지는 거의 영향이 없었지만 100 mg/L 이상일 때 제거율이 급격히 감소하였다. 이는 sodium oleate가 Ca^{2+} 이온과 결합하여 계면활성제의 역할을 제대로 하지 못하기 때문일 것이다. 그러나 현장 실제 시료의 금속이온 함량을 측정하여 본 결과 고분자 응집제를 사용할 때만 사용하는 Al^{3+} 을 제외하면 3+ 이온은 거의 없었고, Ca^{2+} 와 Mg^{2+} 와 같은 2+ 양이온의 농도의 합이 100 mg/L 이하이었기 때문에 10 mg/L sodium

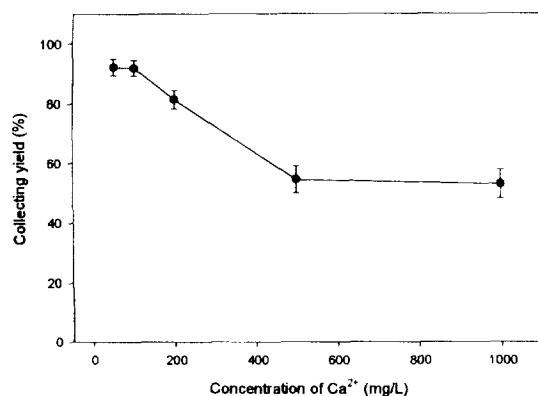


Fig. 4. Effect of the concentration of Ca^{2+} on the flotation of fibrous sludge at air flow rate 200 mL/min. in the presence of 10 mg/L sodium oleate.

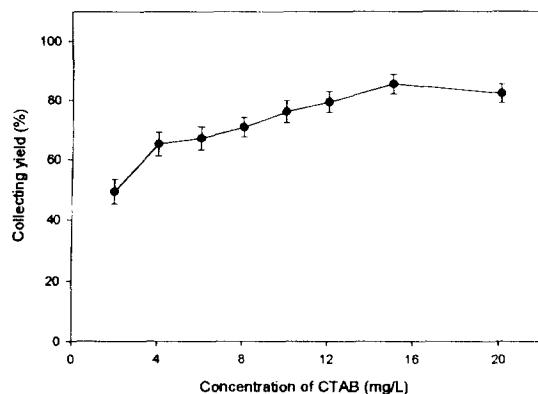


Fig. 5. Effect of the concentration of cetyltrimethylammonium bromide at air flow rate 200 mL/min. in the collecting process of fibrous sludge.

oleate를 이용하여 부상시킬 경우 별 영향이 없으리라고 예상된다.

3.2. 양이온 계면활성제 cetyltrimethylammonium bromide

3.2.1. CTAB 양에 따른 섬유질 슬러지 제거율
음이온 계면활성제는 Ca^{2+} 등과 같은 다가 양이온과 정전기적 인력에 의해 다소나마 영향을 받지만 양이온 계면활성제는 이런 양이온들에 의한 영향을 별로 받지 않으리라고 예상된다. 따라서 대표적인 양이온 계면활성제인 CTAB의 농도를 변화시켜가며 섬유

질 슬러지를 제거한 효율을 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. 제거율은 15 mg/L 이상에서 약 80% 정도로 나타났는데 sodium oleate보다 더 많은 양을 사용하였으면서도 제거율이 좋지 않았다. 이는 CTAB가 sodium oleate 보다 섬유질 슬러지를 감싸는 정도가 작고 거품이 많이 생겨 부상된 슬러지 층을 안정하게 유지하지 못하기 때문이라고 예상된다.

3.2.2. PAMID®를 첨가했을 때의 제거율

전통한지를 만드는 과정에서 분산제로 PAMID®가 사용된다. 1.5 L의 실험 섬유질 슬러지 시료에 PAMID®를 3 mg/L이 되게 넣어주고 여기에 10 mg/L의 여러 계면활성제를 이용하여 제거효율을 측정하여 이를 Fig. 6에 나타내었다. 이중에서 특히 CTAB를 이용할 경우, PAMID®의 농도가 1 mg/L, CTAB의 농도가 1 mg/L 일 때에도 30초 이내에 95% 이상 제거되는 좋은 효율을 보였다. PAMID®가 있을 때 CTAB가 좋은 효율을 보인 이유는 분산제로 사용되는 PAMID®가 음이온성 고분자 물질이므로 양이온 계면활성제인 CTAB와의 상호작용으로 인해 분산제로서의 역할이 감소되면서 슬러지를 잘 감싸고 점성을 크게 하여 서로 잘 엉겨서 슬러지를 잘 띠우기 때문이다. 이때 CTAB 대신 sodium oleate를 사용하였을 때 제거효율은 급격히 감소하였는데 이는 sodium oleate가 음이온이기 때문이다. 그 밖의 여러 음이온성 계면활성제

로 linear alkylbenzene sulfonic acid (LAS), sodium dodecylsulfate (SDS), 그리고 비이온성 계면활성제로 triethanolamine, Tween 20, Triton X-100, nonylphenol (8 mole) ethoxylates (NPE) 등을 사용하여 보았는데 이들도 또한 음이온성 또는 비이온성 계면활성제이므로 PAMID®와 상호작용을 하지 못하고 거품도 많이 생겨서 섬유질 슬러지의 제거율이 약 20% 미만으로 효과적이지 못하였다.

3.3 고분자 응집제, Youngfloc®

고분자 응집제를 적은 양 사용하면 섬유질 슬러지를 정량적으로 제거할 수 없고 과량 사용하면 입자간의 반발로 인하여 물 속에서 안정하게 되어 탁도를 증가시킨다. 섬유질 슬러지를 포함하고 있는 폐수에 NaOH를 이용하여 pH 8 정도의 염기성으로 만들고, 여기에 무기 응집제(황산 반토)를 첨가하면 콜로이드 형태의 침전이 섬유질 슬러지를 감싸면서 표면에는 음전하를 띠는 미세 플록을 형성한다. 그 다음 양이온성 고분자 응집제를 첨가하면 긴 분자사슬에 의하여 미세 플록 입자를 흡착하여 가교작용에 의하여 거대 플록을 형성하면서 섬유질 슬러지를 제거한다.

고형분 농도가 104 mg/L인 슬러지 시료 2 L에 1 M NaOH 용액을 가하여 pH 8.0이 되도록 한 후, 0.3% 고분자 응집제 (Youngfloc®) 용액 100 mL와 0.5 M 황산 반토 용액 10 mL을 넣어 주었더니 모든 섬유질 슬러지가 엉기면서 매우 효과적으로 90% 이상의 부상효율을 보였다.

4. 결 론

고형분의 농도가 약 80 mg/L인 한지 섬유질 슬러지 시료를 부상시켜 제거하는데 sodium oleate 10 mg/L 정도가 적당하였으나, 대표적인 양이온 계면활성제인 CTAB는 sodium oleate에 비해 제거율이 좋지 않았다. 한지 생산과정에서 분산제로 사용되는 PAMID® 1 mg/L과 CTAB 1 mg/L을 가했더니 섬유질 슬러지들이 매우 잘 엉기며 95% 이상의 좋은 제거율을 보였다. 계면활성제를 이용할 경우에는 고분자 응집제를 이용할 때 보다 슬러지 양이 많이 줄어들고, 재활용을 다양하게 하기에 유리한 섬유질 형태의 슬러지를 얻을 수 있으며, 황산 반토를 사용하지 않아도 되며, 가격이 싼 CTAB를 적은 양 사용한다는 면에서 유리하

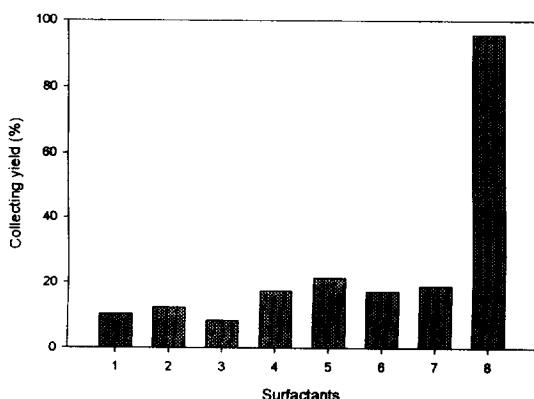


Fig. 6. Collecting yields of fibrous sludges for various surfactants. 1. triethanolamine (TEA), 2. Tween 20, 3. Triton X-100, 4. nonylphenol (8mole) ethoxylates (NPE), 5. sodium dodecyl sulfate (SDS), 6. linear alkylbenzene sulfonic acid (LAS), 7. sodium oleate (SO), 8. cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)

다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 공업기반기술 개발사업의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 깊이 감사드립니다.

참고문헌

1. 정선영, “한국의 종이문화”, p. 168, 국립민속박물관, 1995.
2. H. S. Choi and T. J. Kim, *Anal. Sci. & Tech.*, **13**(3), 351-356 (2000).
3. F. M. Miller, “CHEMISTRY, STRUCTURE AND DYNAMICS”, p. 725, MaGraw-Hill, New York, U.S.A., 1984.
4. Y. S. Kim, S. W. Park and H. S. Choi, *Anal. Sci. & Tech.*, **5**(4), 425-431 (1992).
5. M. A. Kabil, M. A. Aki and M. E. Khalifa, *Anal. Sci.*, **15**(5), 433-438 (1999).
6. 한국산업규격, KS M 9131, 한국표준협회, 1997.
7. E. W. Berg and D. M. Downey, *Anal. Chim. Acta*, **120**, 237-243 (1980).
8. W. S. Sung, H. S. Choi and Y. S. Kim, *J. Korean Chem. Soc.*, **37**(3), 327-334 (1993).