

양이온 계면활성제 Cetyltrimethylammonium Chloride를 이용한 한지 슬러지의 제거

김태영 · 최희선*
수원대학교 자연과학대학 화학과
(2001. 10. 22 접수)

Application of Cationic Cetyltrimethylammonium Chloride Surfactant to Collecting of Hanji Sludge

Tae-Young Kim and Hee-Seon Choi*

Department of Chemistry, The University of Suwon, San 2-2, Wawu-ri, Bongdam-eup, Hwasung-si, Kyonggi-do, 445-743,
Korea

(Received Oct. 22, 2001)

요 약 : 전통한지 섬유질 슬러지 및 기계한지 섬유질 슬러지를 양이온 계면활성제 cetyltrimethylammonium chloride(CTAC)를 이용하여 효과적으로 제거하는 방법에 대해 연구하였다. 전통한지 슬러지 시료일 경우 고형분의 양이 약 0.08 g/L 일 때 CTAC의 농도가 1 µg/mL 되면 제거율이 95% 이상 되었으며, 이 때 걸리는 시간은 30초 이내이었다. 기계한지 슬러지에 대해 CTAC만을 이용하여 슬러지를 제거하였을 때 15 µg/mL 이상에서 90% 정도의 제거효율을 보였으나 슬러지 층이 안정하지 못하고, 부상시간이 비교적 오래 걸렸다. 5 µg/mL의 CTAC에 PAMID[®]를 첨가하여 부상시켰을 때는 CTAC만을 이용하였을 때 보다 제거율이 증가하였으며 슬러지 층도 또한 안정하였다. 기계한지 슬러지보다 전통한지 슬러지를 제거할 때 더 효율적이었다.

Abstract : A technique which could collect the traditional and the industrial hanji fibrous sludge efficiently from wastewater using a cationic surfactant cetyltrimethylammonium chloride (CTAC) was developed. When the concentration of CTAC was 1 µg/mL in wastewater that the amount of the traditional hanji fibrous sludge was about 0.08 g/L, the collecting yield was more than 95% and the collecting time was less than 30 sec. When only CTAC was used to collect the industrial hanji fibrous sludge, about 90% of collecting yield was obtained at more than 15 µg/mL CTAC. But the sludge layer at the surface of solution was not stabilized and the flotation time was relatively longer. And, when 5 µg/mL CTAC and various amount of PAMID[®] was added to the industrial hanji sludge, the collecting yield was increased and sludge layer also was more stabilized. But the collecting yield was higher in the traditional hanji sludge than in the industrial hanji sludge.

Key words : CTAC, traditional hanji fibrous sludge, industrial hanji fibrous sludge, collecting yield

★ Corresponding author
Phone : +82+(0)31-220-2152 Fax : +82+(0)31-222-9385
E-mail : choihs@mail.suwon.ac.kr

1. 서 론

전통한지는 주로 책을 만드는 종이로 가장 많이 사용되어 왔으며, 표주박이나 바구니 등의 생활용기 또는 창호지나 장판지와 같은 생활용품으로도 많이 사용되고 있다. 그러나 전통한지 산업은 최근 들어 기능인력이 부족하고, 중국 등으로부터 싼 가격으로 한지가 수입되는 문제와 아울러 제조공정에서 발생하는 슬러지 문제로 심각한 어려움을 겪고 있다.

한지를 만드는 공정 중 특히 표백 공정에서 섬유질 슬러지가 많이 발생하고 또한 종이를 뜬 후에도 많은 섬유질 슬러지를 배출한다.¹ 이런 섬유질 슬러지를 폐수와 함께 배출하면 환경을 오염시키는 심각한 문제에 부딪히므로 될 수 있는 대로 많은 슬러지를 제거하여 모은 후 재활용하는 것이 바람직하다. 현재 슬러지는 발생하는 슬러지의 성상 및 특성에 따라 다양한 종류의 고분자 응집제를 이용하여 효율적으로 제거하고 있으나,² 슬러지를 제거할 때 고분자 응집제가 함께 포함되므로 순수한 섬유질 형태로 얻을 수 없어 재활용할 수 있는 분야의 폭이 좁아지고, 황산 반토를 사용하여야만 한다는 단점이 있다.

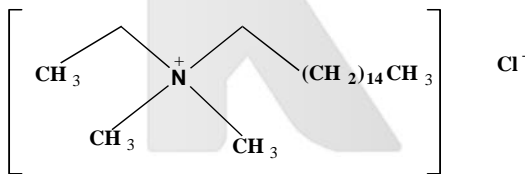


Fig. 2. Structural formula of cetyltrimethylammonium chloride

이런 부족한 점을 보완하기 위하여 양이온 계면활성제인 cetyltrimethylammonium chloride(CTAC)를 사용하는 부상방법을 이용하였다. 계면활성제를 이용한 부상방법은 원래 광석에서 금속 황화물을 분리하는 방법³으로 사용되었으며 현재에는 용액 중에 미량으로 존재하는 금속이온들을 예비농축 및 정량하는 방법^{4,5}으로 사용되고 있기도 하다. 계면활성제를 사용할 경우 황산 반토를 사용하지 않아도 되고, 슬러지도 섬유질 형태로 얻을 수 있으며, 고분자 응집제보다 가격이 더 싸고, 또 적은 양을 사용하여도 된다는 점에서 매우 유용하다. 또 분산제인 PAMID[®]와 함께 분리할 수 있기 때문에 유기물질에 의한 오염도 줄일 수 있다.

CTAC를 이용하여 섬유질 슬러지를 부상 분리한 후 슬러지를 짜서 회수되는 CTAC를 재활용하면 경제적으로 유리하고, 2차 오염을 방지할 수도 있다. 따라서 양이온 계면활성제 CTAC를 이용하여 현장 실제 시료에 대해 좀 더 체계적으로 적용하여 최적 조건에서 보다 높은 제거율을 얻을 수 있는 방법에 대해 연구하였다.

2. 실험

2.1. 재료

2.1.1. 시료 및 시약

계면활성제로 Tween 20(Hayashi Co.), sodium oleate(Junsei Co.), sodium dodecylsulfate(Yakuri Co), Triton X-100(Junsei Co) 등의 시약은 시약용을, cetyltrimethylammonium chloride(CTAC), linear alkylbenzenesulfonic acid, triethanolamine, nonylphenoethoxylates 등의 시약은 공업용을 사용하였다. CTAC 용액은 3000 µg/mL의 표준용액을 만들어 필요한 양을 사용하였고, 분산제로 사용되는 0.05% PAMID[®]용액은 1 g의 PAMID[®]을 서서히 2 L 증류수에 가하고 저어주면서 만들어 사용하였다.

2.1.2. 기구

부상기구(Fig. 2)는 지름이 약 7 cm이고, 높이가 약 60 cm, 즉 부피로는 약 2 L 정도 되는 유리용기에 공기 공급장치인 펌프, 유리 필터(구멍크기, 5~10 µm), 및 유속 조절기를 이용하여 만들었다.

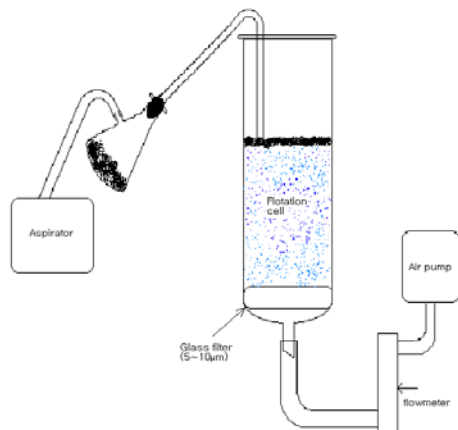


Fig. 3. Apparatus for collecting the fibrous sludge.

2.2. 전통한지 슬러지 제거 실험방법

부상기구에 고형분 양이 0.08 g/L인 실제 한지제조 현장(전주소재, H 단지)시료를 정확히 1.5 L를 취하고, CTAC를 1µg/mL가 되도록 가하였다. 공기를 100 mL/분의 유속으로 흘려 보내면서 슬러지를 15초 동안 부상시킨 후 15초 동안 방치하였다. 부상되어 용액 위층에 모여있는 슬러지를 감압 거름장치를 이용하여 취하였다. 이렇게 취한 슬러지와 남아있는 용액의 슬러지를 감압 거름장치를 이용하여 따로 거르고, 이들을 잘 건조시킨 후 무게를 달아 슬러지 제거율을 계산하였다.

슬러지 제거율(%)

$$= \frac{\text{부상시켜 건조시킨 시료 무게}(g)}{\text{취한 실제 시료의 건조무게}(g)} \times 100$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 전통한지 섬유질 슬러지 시료

3.1.1 계면활성제의 종류에 따른 제거율

전통한지 섬유질 슬러지를 제거하기 위하여 여러 계면활성제 즉 음이온 계면활성제로 sodium oleate, linear alkylbenzene sulfonic acid, sodium dodecyl sulfate 그리고 비이온성 계면활성제로 triethanolamine, Tween 20, Triton X-100, nonylphenoethoxylates 및 양이온 계면활성제로 cetyltrimethylammonium chloride 등을 각각 10 µg/mL 씩 가하고 부상시켰는데 대부분의 계면활성제들에 의한 제거율이 20% 이하로 좋지 못하였으나, CTAC는 95% 이상의 높은 제거율을 보였다.(Table 1)

Table 1. Collecting yields of traditional hanji fibrous sludge according to the type of surfactants

Types of surfactant	Collecting yields(%) ^a
Triethanolamine	5.2
Tween 20	10.3
Triton X-100	8.3
Nonylphenoethoxylate	12.5
Sodium dodecylsulfate	18.8
Linear alkylbenzenesulfonate	17.2
Sodium oleate	19.8
Cetyltrimethylammonium chloride	95.4

^a the average values were obtained from seven samples.

이는 분산제로 사용되는 PAMID[®](Fig. 3)가 음이온성 고분자 물질이므로 양이온 계면활성제인 CTAC와의 상호작용으로 인해 분산제로서의 역할이 감소되면서 슬러지를 감싸고 점성을 크게 하여 서로 잘 엉켜서 슬러지를 잘 띄우기 때문이다.

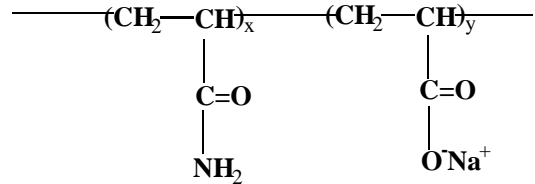


Fig. 4. Structural formula of PAMID[®] (Y/X+Y : 5~25%)

그러나 특히 실험실 시료에 대해서 PAMID[®]를 사용하지 않았을 때 90% 이상의 제거율을 보여주었던 sodium oleate⁶는 현장시료에 대해서 약 20% 정도로 좋지 않았다. 이는 sodium oleate가 음이온 계면활성제이므로 PAMID[®]와 상호작용을 하지 못하기 때문에 오히려 효율이 좋지 못하게 된 것이다.

이런 실험결과를 통해 분산제로 사용되는 유기물질의 종류에 따라 계면활성제를 적절히 선택하면 여러 종류의 슬러지를 종류별로 좋은 제거효율을 보이리라 예상된다.

CTAC를 이용하여 섬유질 슬러지를 부상 분리하고 난 후 슬러지를 짜서 다시 나오는 계면활성제를 재활용하면 경제적으로 유리하고 계면활성제로 인한 2차 오염을 방지할 수도 있다. 고형분 양이 약 0.20 g/L인 시료에 CTAC 3 µg/mL으로 7번 부상하여 얻은 슬러지를 짜서 얻은 용액의 부피는 85 mL이었는데 이는 CTAC 1.5 µg/mL 정도의 효과가 있었다.

3.1.2. CTAC의 양의 변화에 따른 제거율

고형분 양이 약 0.08 g/L인 현장 시료 1.5 L에 CTAC의 농도를 변화시키면서 제거율을 구하여 Fig. 4에 나타내었다. 0.1 µg/mL인 경우 슬러지 끼리는 엉기는 하나 CTAC의 양의 부족으로 용액 표면으로 잘 띄우지 못하였다. 0.5 µg/mL과 1.0 µg/mL일 때 모두 엉기는 것은 비슷했지만 부상속도에 차이가 있었다. 0.5 µg/mL일 때 처음에는 슬러지들이 잘 엉기지는 않았지만 공기를 불어넣어 부상시켰을 때 막이 형성될 정도로 잘 엉겼다. 1.0 µg/mL 이상 가하게 되면 제거율이 95% 정도 되었다. 이 때 유속은 100 mL/분으로,

15초 정도 부상시킨 후 15초 정도 잠시 방치하면 약 95%의 제거율을 보였다. 여기에 CTAC를 더 첨가하지 않고 다시 30초 부상하고 30초를 기다리면 98%이상의 효율을 얻을 수 있었으며, 과량으로 남아있는 PAMID[®]도 더 제거하는 효과도 얻을 수 있어서 유기물로 인한 폐수의 오염정도를 낮추는데도 큰 역할을 하리라고 예상된다. 그리고 CTAC의 양이 많을수록 더 빨리 그리고 더 효과적으로 부상되었으나 CTAC가 5 µg/mL 이상 되면 부상기에 넣기 전에 CTAC가 잘 혼합되도록 저어줄 때 거품이 발생하였다. CTAC의 양이 작아질수록 부상된 슬러지 층이 안정하지 못하였다.

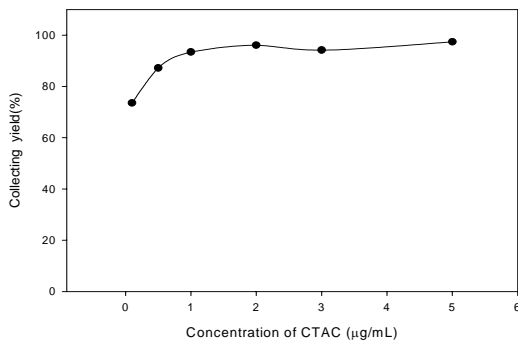


Fig. 5. Effect of the concentration of cetyltrimethylammonium chloride in the collection of the traditional hanji fibrous sludge. air flowrate: 100 mL/min.

3.1.3 슬러지 양의 변화에 따른 제거율

현장 시료의 고형분의 양을 변화시키면서 일정한 양의 CTAC에 의해 제거되는 효율에 대해 조사하여 Fig. 5에 나타내었다. 고형분양이 0.07 g/L인 경우 CTAC를 1 µg/mL 정도만 넣어주어도 슬러지 층이 매우 안정하였으며, 거품도 발생하지 않았으며, 5 µg/mL을 첨가하였을 경우 막이 안정화되고 슬러지들이 용액 속으로 재분배되지 않았고, 공기방울을 약간만 붙여 넣어 주더라도 거의 모두 부상시킬 수 있었다. 고형분양이 0.13 g/L인 경우 CTAC를 3 µg/mL 넣어 주었을 경우 엉긴 슬러지가 처음에는 뜨지 않았지만 공기로 부상시키면 잘 떠올랐다. 0.20 g/L인 경우 0.5 µg/mL의 CTAC를 이용할 경우 슬러지 층이 안정한 막을 형성하지 못하고 매우 불안정하였다. 0.25 g/L이상인 경우 CTAC의 양이 5 µg/mL가 되어야 제거율이 90%

이상 됨을 보였다.

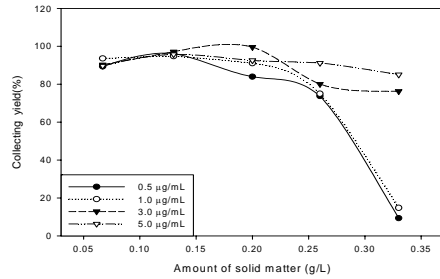


Fig. 6. Collecting yields according to the amount of solid matter in the traditional fibrous sludge. air flowrate: 100 mL/min.

그리고 공기방울의 크기는 섬유질 슬러지를 용액 표면층에 모으고 안정하게 존재하게 하는데 중요한 역할을 한다⁶. 부상기의 필터의 구멍의 크기가 5~10 µm인 것대신에 이보다 더 큰 40~50 µm정도 되는 것을 이용하여 부상효율에 대해 조사하였다. 0.07 g/L인 슬러지 용액에 CTAC를 2 µg/mL되게 가하고 부상시켰을 때, 처음에는 슬러지가 잘 부상되어 표면층에 모이지만 방울의 크기가 너무 커서 표면층에 있는 슬러지에 부딪혀 표면층이 깨어지면서 슬러지가 용액으로 재분배하였다. 따라서 공기방울의 크기는 작은 것이 효율적이므로 필터의 구멍이 작은 것을 사용할수록 더 효율적이었다. 또한 CTAC의 양이 많으면 공기 방울의 크기가 작아지는 경향성이 있지만 CTAC를 너무 많이 사용하면 거품이 생기거나 계면활성제로 인한 2차 오염이 생길 수 있어 좋지 않았다.

3.2. 기계한지 섬유질 슬러지 시료

3.2.1. CTAC 양에 따른 제거율

현장의 시료를 일주일 간격으로 4번 채취하여 실험한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 대부분의 시료가 CTAC 15 µg/mL에서 90% 정도의 제거율을 보였지만 시료 B는 이보다 약간 적은 제거율을 보였다. 이렇게 차이가 나는 것은 시료내의 슬러지의 크기가 다르고, 기계한지 슬러지내에 존재하는 유기물과도 관련이 있으리라고 예상된다. 슬러지의 크기가 작을수록 제거효율은 좋지 않았다. CTAC를 5 µg/mL 이상 가할 경우

거품이 너무 많이 생겼고, 생긴 후 용액 표면 위에 떠 있는 슬러지 층이 안정하지 못하였으며, 부상시간과 방치시간이 각각 5분 정도로 매우 길었다. 시료 C인 경우에는 섬유질 슬러지의 크기(길이 ~0.5 cm)가 다른 것에 비해 컸기 때문에 좀 더 빠른 각각 3분 정도에서 제거할 수 있었다. CTAC를 넣어줄 경우 섬유질 슬러지들끼리 엉겼다가도 공기를 불어 넣어줄 때 다시 깨지는 현상을 보였다. 따라서 기계한지 슬러지를 제거할 때 계면활성제인 CTAC 만을 이용할 경우 비록 제거율은 90%에 가까웠지만 부상시간과 방치시간이 길었고 또 CTAC의 사용양이 많아 거품이 많이 생기고 표면 위에 부상되어 있는 슬러지도 안정하게 있지 못하다는 문제점이 있었다.

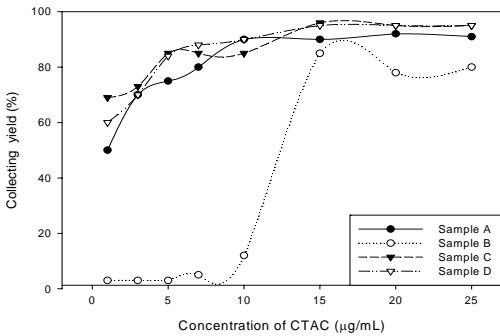


Fig. 7. Collecting yield of fibrous sludge in industrial hanji wastewater at various concentration of CTAC. air flowrate: 100 mL/min.

3.2.2. PAMID[®] 양에 따른 제거율

전통한지 제조공정에서 분산제로 사용되는 PAMID[®]가 CTAC를 이용한 섬유질 슬러지 제거에 매우 효과적인 역할을 하므로 기계한지에 대해서도 5 µg/mL의 CTAC(시료 C는 3 µg/mL)가 들어있을 때 PAMID[®]의 첨가효과에 대해 조사하여 Fig. 7에 나타내었다. 일반적으로 PAMID[®]가 첨가됨으로 5 µg/mL의 CTAC만을 이용하였을 때 보다 제거 효율이 증가하였고 PAMID[®]로 인해 슬러지층이 매우 안정하게 되었으며, 슬러지를 모으는데도 효과적이었다. 그러나 부상시간과 방치시간이 약 5분 정도 씩(시료 C는 각각 3분)으로 전통한지 섬유질 슬러지 시료에서 보다 상당히 길었으며, PAMID[®]의 양이 증가함에 따라 거품의 양도 증가하는 문제점이 있었다.

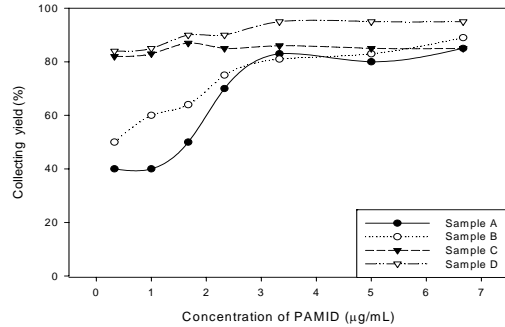


Fig. 8. Effect of amount of PAMID[®] on the collecting process of fibrous sludge in industrial hanji wastewater. air flowrate: 100 mL/min. the concentration of CTAC: 5 µg/mL for sample A, B and D., and 3 µg/mL for sample C

4. 결론

전통한지 섬유질 슬러지 시료에 대해 부상 제거 효율은 사용한 대부분의 계면활성제는 20% 이하의 제거 효율을 보였지만, cetyltrimethylammonium chloride는 95% 이상의 제거효율을 보였다. 이는 분산제로 사용되는 PAMID[®]가 CTAC에 의하여 분산제로서의 역할이 감소되면서 슬러지를 잘 감싸면서 점성을 크게 하여 서로 잘 엉겨서 슬러지를 잘 띄우기 때문이다.

기계한지 슬러지에 대해 CTAC만을 이용하여 슬러지를 제거하였을 때 15 µg/mL 이상에서 90% 이상의 제거효율을 보였다. 5 µg/mL의 CTAC에 PAMID[®]를 첨가하여 부상시켰을 때는 CTAC만을 이용하였을 때 보다 제거효율이 증가하였으며, 슬러지 층도 안정하였다. 그러나 전통한지 섬유질 슬러지의 제거율에 비하면 좋지 않았다.

고분자 응집제보다 계면활성제 CTAC를 이용할 때 전통한지 슬러지는 매우 효과적으로 분리할 수 있었으며, 기계한지 슬러지 제거는 효율적이지 못하였다.

감사의 글

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

참고 문헌

1. T. J. Kim and H. S. Choi, *Anal. Sci. & Tech.*, **12**(4), 318-325(1999).
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, McGraw-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. W. S. Sung, H. S. Choi and Y. S. Kim, *J. Korean Chem. Soc.*, **37**(3), 327-334(1993).

K C I