

Scale Control with Terpolymers in High Hardness Water Systems

터폴리머를 이용한 고경도 수계내의 스케일 생성제어

Kyoung-Hwan Kim

김 경 환

Ja Kyung Chemical Co., Ltd.

자경케미칼(주)



제31회 펄프·종이기술 국제세미나

터폴리머를 이용한 고경도 수계내의 스케일 생성제어

자경케미칼(주) 기술연구소
김경환 선임연구원

1. 서론

제지계를 포함함 일반 산업계에서 사용 중인 산업용수에는 Ca^{2+} , Mg^{2+} 과 같은 양이온과 CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 등의 음이온을 함유하고 있다. 이들 이온들의 결합은 물에 대한 용해적이 매우 낮은 난용성의 염들, 즉 CaCO_3 , CaC_2O_4 등을 형성하는데, 이들 생성염의 물에 대한 용해적 보다 양이온과 음이온의 농도가 높으면 이 염들은 침전을 일으킨다. 침전된 염들은 금속표면 등에 점착하기 시작하여 스케일을 형성하는데, 이렇게 형성된 스케일 들은 유체의 흐름을 방해하며, 설비의 능력저하, 부식의 촉진 및 세균의 증식을 일으켜 생산성을 크게 감소시키고, 결과적으로 생산원가의 상승을 초래하여 제품의 경쟁력을 저하시키는 요인이 된다. 이러한 현상들은 산업용수의 재활용율이 높아지면서, 산업용수내의 양이온과 음이온의 농도가 크게 증가되어, 각 산업체에서는 이 스케일의 방지에 대단한 관심을 기울이고 있으며 스케일 방지에 대한 해결책을 찾고자 노력하고 있다.

국내·외에서 현재 스케일 방지를 위해 개발되어 사용되는 물질들은 유기 인산 화합물들과 아크릴레이트 또는 아크릴산의 모노폴리머(monopolymer) 또는 아크릴산과 말레인산의 코폴리머(copolymer) 들이다. 이들 화합물들은 수계에 존재하는 알칼리 토금속 이온과 킬레이트 결합을 형성하여 스케일의 생성을 억제한다. 그러나 이들 화합물들의 단점은 수계의 경도가 낮은 (Ca^{2+} 경도(as CaCO_3) < 1,000 ppm) 용수 내에서는 그 능력이 발휘되나 수계의 경도가 높은 (Ca^{2+} 경도 (as CaCO_3) > 1,000 ppm) 재활용수에서는 스케일의 생성을 억제하지 못한다. 또한 기 사용되는 폴리머나 유기인산 화합물들은 스케일 생성을 억제하기 위해 다량 사용할 경우 오히려 킬레이트된 유기인산 염들의 석출을 일으켜 스케일 생성을 촉진시키며, 그 본래의 기능을 상실하고, 사용량의 증가로 인해 제품원가의 상승을 초래한다. 최근 업계에서는 산업용수의 재활용율이 높아짐에 따라 물의 경도가 높아짐으로서, 기존 사용되는 유기 인산계와 폴리아크릴레이트(polyacrylate) 는 그 한계점에 도달하였다.

2. 본론

자경케미칼(주)이 개발한 스케일 생성제어 기술은 생성되어 있는 스케일 등의 오염물질을 공정세정(Boil-out)을 이용하여 제거하고, 조업 중에 오염방지제를 투입하여 오염을 억제시키는 시스템이다. 이를 도식화하면 Fig. 1과 같다.

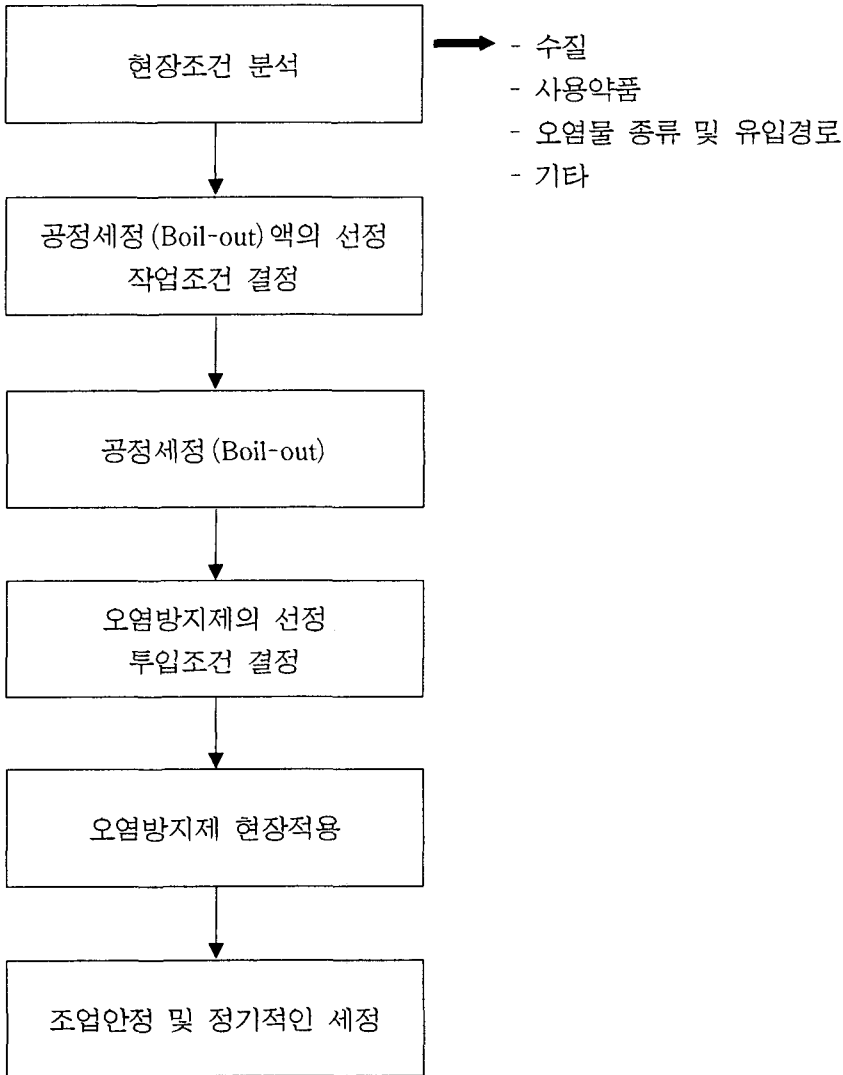


Fig. 1 스케일 생성제어방법

2.1 공정세정 (Boil-out)

원질이나 초지공정을 효과적으로 세정하기 위해서는 다음과 같은 중요한 점을 고려해야만 한다.

- 1) 작업의 안정성
- 2) 정비시간
- 3) 세정온도
- 4) 세정액의 농도
- 5) 세정액의 알칼리도

작업의 안정성은 항상 공정세정시 가장 우선되어야 하는 사항으로 화학적 안정성, 인체 유해성, 용구품의 손상 등을 고려해야만 하며 이에 따른 모든 사항들에 대해서 공정세정 전에 충분한 검토가 이루어져야 한다. Fig. 2는 최적의 공정세정을 위한 추가적인 고려사항을 나타낸 것이다.

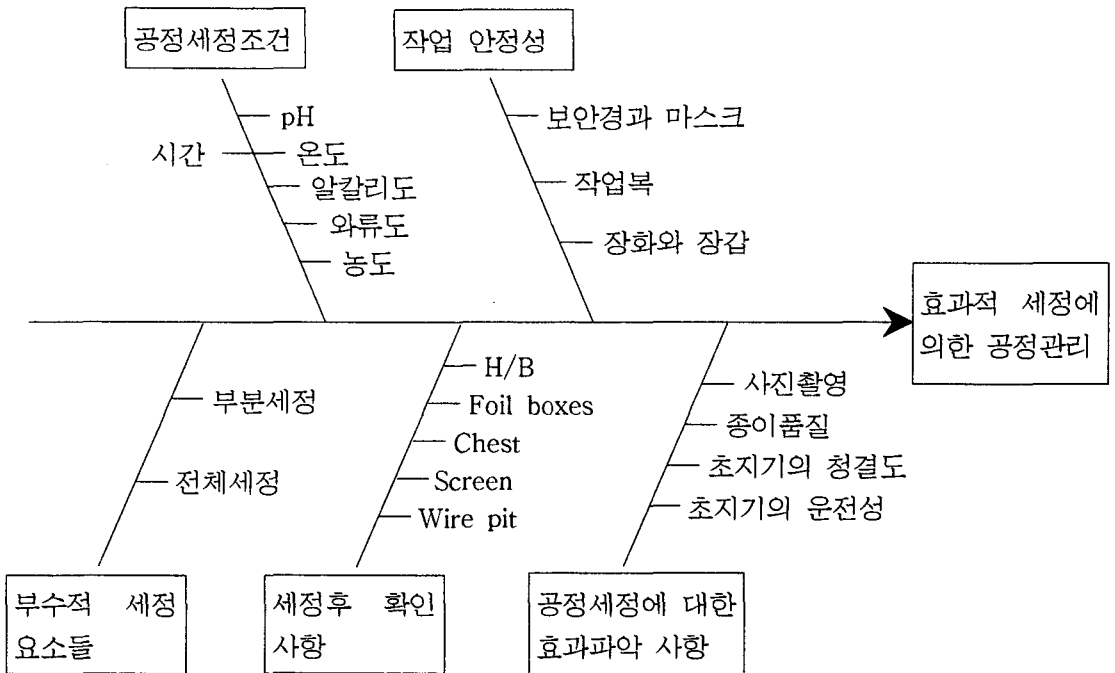


Fig. 2 공정세정의 최적화를 위해 고려해야 할 사항들

만약 이러한 고려사항들 중 부분적으로 만족할 만한 세정조건을 줄 수 없는 사항들이 발생된다면 효과적이고 완벽한 세정은 이루어질 수 없다. 그러므로 공정에 맞는 약품선정과 선정조건을 찾는 노력이 필요하다.

반면에 엄선된 우수한 기재나 좋은 세정시스템을 가지고 있는 회사는 발생 될 수 있는 여러 가지 어려운 작업조건에서도 이를 극복 할 수 있는 좋은 해결책을 갖추고 있는 것과 같다.

정기적인 공정세정작업은 작업시 작업의 유연성과 융통성을 필요로 한다. 한 예로 충분한 세정온도로 작업할 수 없다면 통상의 세정액 농도보다 높게 작업하고 세정시간을 늘림으로써 최적의 세정효과를 만들어 낼 수 있다.

2.2 오염방지제

일반적으로 오염방지제는 아래와 같은 3가지 작용 기작에 의해서 스케일 생성을 방지한다.

1) Chelating effect

다가 금속이온은 수중에 존재하는 다양한 음이온과 만나 스케일을 형성하게 된다. 스케일 생성을 원천적으로 막기 위해서는 스케일 생성의 원인이 되는 금속이온(양이온) 혹은 음이온 성분을 봉쇄하여 결합이 일어나지 않도록 방지하여야 한다. 킬레이트제는 양이온을 여러자리의 리간드가 잡아 킬레이트 화합물을 형성하여 스케일로의 생성을 방지하는 기능이다.

2) Threshold effect

기존 화학결합 할 수 있는 물질들은 당량비에 의해 결정되지만, 당량비보다 적은 사용량(약 1/10~1/20)으로 생성되는 물질의 결정형태를 변경시킴으로써 그 결정이 성장하지 못하게 하는 것을 Threshold effect라 한다.

3) Dispersion effect

Dispersion effect는 침전된 물질을 수계에 잘 분산시키는 능력을 말하며 이는 생성된 스케일 입자의 크기에 좌우된다. 따라서 분산력이 뛰어난 제품은 스케일 입자의 크기가 매우 작게 형성되며 서로 응집됨이 없이 계의 전체에 분산되어 있어 탁도를 측정함으로써 그 능력을 평가할 수 있다.

기존 스케일 생성억제를 위해 사용되는 약품은 유기 인산화합물과 아크릴산의 호모폴리머(Homopolymer)나 아크릴산과 말레인산의 코폴리머(Copolymer) 등을 사용하고 있

다. 이를 기존 약품들은 수계의 칼슘경도가 낮은 청수(경도 500 ppm 이하)에서는 우수한 threshold effect와 분산력을 나타낸다. 그러나 최근 업계에서 재활용수의 사용을 증가시키면서 수계의 칼슘경도는 1,000 ppm에서 높게는 2,000 ppm에 근접하고 있다. 이렇게 높은 경도를 지닌 공정수에서, 유기 인산화합물들은 스케일 생성을 억제하지 못하고, 또한 그 사용량을 증가시킬 경우는 오히려 스케일 생성을 일으키는 인산칼슘(calcium phosphate)와 같은 난용성 염을 형성하게 되는 문제점으로 그 사용이 제한되어 있다. 아크릴산계의 폴리머와 코폴리머의 사용에도 수계의 경도가 높아짐에 따라 그 사용량이 증가하고, 고경도 및 고온 조건에서 안정성이 부족하다.

자사의 오염방지 조성물의 주 성분은 2-acrylamido-2-methyl propanesulfonic acid (AMPS)를 일정비율 포함하는 터폴리머(Terpolymer)로서, 탄산칼슘에 대하여 칼슘경도 2,000 ppm 인 수계에서 소량 첨가(10~20 ppm)로도 우수한 스케일억제력을 보이는 기재이다. 본 터폴리머는 수계 내에서 스케일을 형성하는 핵의 생성을 chelating effect를 이용하여 억제하고(Table. 1), 기 생성된 스케일의 성장을 threshold effect와 dispersion effect를 통해 방지한다(Table. 2).

제품	고형분(%)	Calcium Binding Capacity(mg CaCO ₃ /g)	비고
A사	40.8	266	Copolymer
B사	22.3	112	Copolymer
N-A8004	40.1	337	Terpolymer
N-A8008	22.0	450	Terpolymer

Table. 1 폴리머 제품들에 대한 칼슘이온 결합능 비교표(25℃)

※Calcium binding Capacity(mg CaCO₃/g)
 = (0.25M-Ca(C₂H₃O₇)₂ 투입량 * 25) / Sample 무게

제품		제품				
		A사	B사	N-A8004	N-A8008	
분산도 (%)	농도(ppm)	30	25	33	30	27
	50	82	83	95	97	
	100	95	97	98	98	

Table. 2 폴리머 제품들에 대한 분산력 비교

※분산력 (%) = |초기탁도 (FAU) - 최종탁도 (FAU) / 초기탁도 (FAU)| × 100

3. Case study

3.1 공정세정 (Boil-out)

대부분의 공장에서의 공정세정은 NaOH에 의한 고농도 세척이나 산 알칼리 세척을 병행하여 시행하는 경우가 대부분이며 신문지 지종이나 고지 사용 비율이 높은 제지 회사의 경우는 환경 부하가 큰 용제에 의한 세척을 시행해왔다. 당사의 공정세정 시스템은 기존 약제와의 호환성뿐 아니라 안전하고도 효과적인 세척 시스템을 개발코자 오랫동안 축적된 현장 경험을 통해 개발된 기술이다.

당사의 공정세정의 특징은 다음과 같다.

- 1) 단일 기재 사용에 따른 작업시간의 단축(고농도 적용시 1-2시간 내에 작업종료)
- 2) NaOH등 기존 약제와 병행사용 가능
- 3) 중성 pH에 가까운 약제 사용에 따른 line 부식 억제와 작업 안정성 확보
- 4) 난용성 침전물 처리 용이 ($BaSO_4$, CaC_2O_4 , $CaCO_3$ 등)

공정세정을 위한 약품적용은 Approach cleaning 인 경우 Silo에 첨가하여 순환시켰으며 그 적용에 대한 공정도는 Fig. 4와 같다.

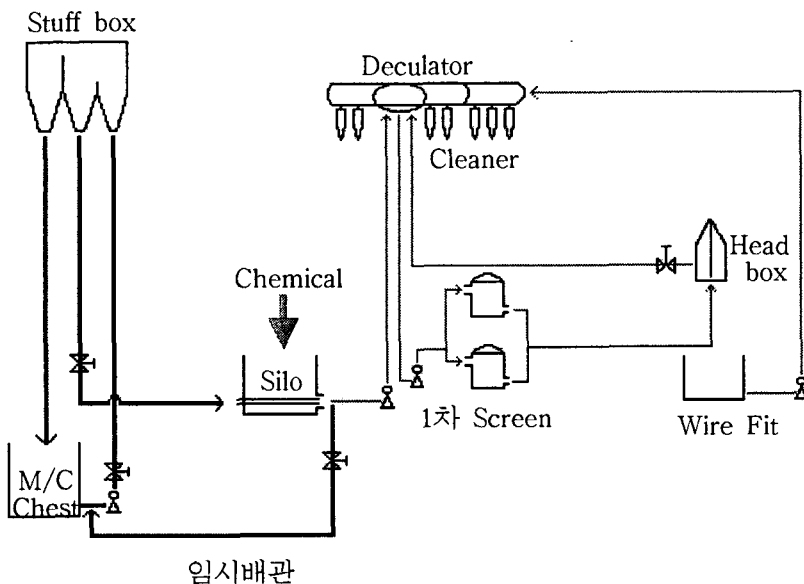
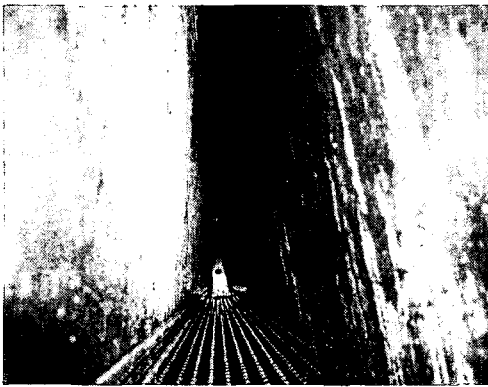


Fig. 3 Approach Line 약품적용 공정도

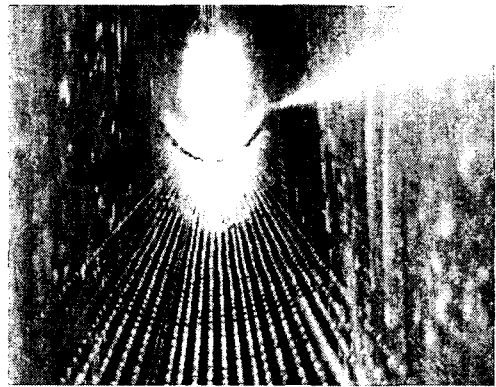
Case Study 1 신문지

Table. 3 현장적용 방법 (신문지)

	P사 (중국 상해)	비 고
적용약품	NIOPOL-C5004	
적용위치	SILO	
적용농도	20 %	pH 12.5 - 13
공정수량	55 ton	
약품 량	15 ton	
적용온도	65~70 °C	
적용시간	Head Box : 4시간, Stuff Box : 4시간	



약품적용 전



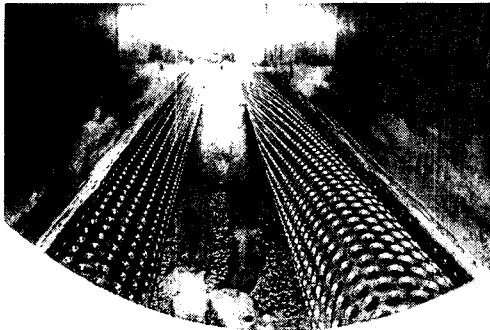
약품 적용 후

Fig. 4 약품사용 후 결과 (Head Box 내부)

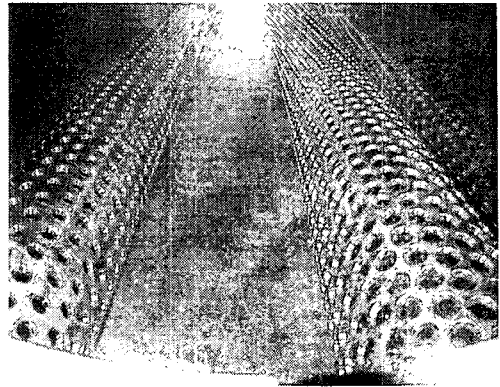
Case Study 2 - 판지

Table. 4 현장적용 방법 (판지)

	S사 PM1	비 고
적용약품	NIOPOL-C5002	
적용위치	#1 Former 백수 Tank	
적용농도	10 %	pH 12.5 - 13
공정수량	10 ton	
약품 량	1 ton	
적용온도	40~50 °C	온도가 낮음
적용시간	4 시간	



약품적용 전



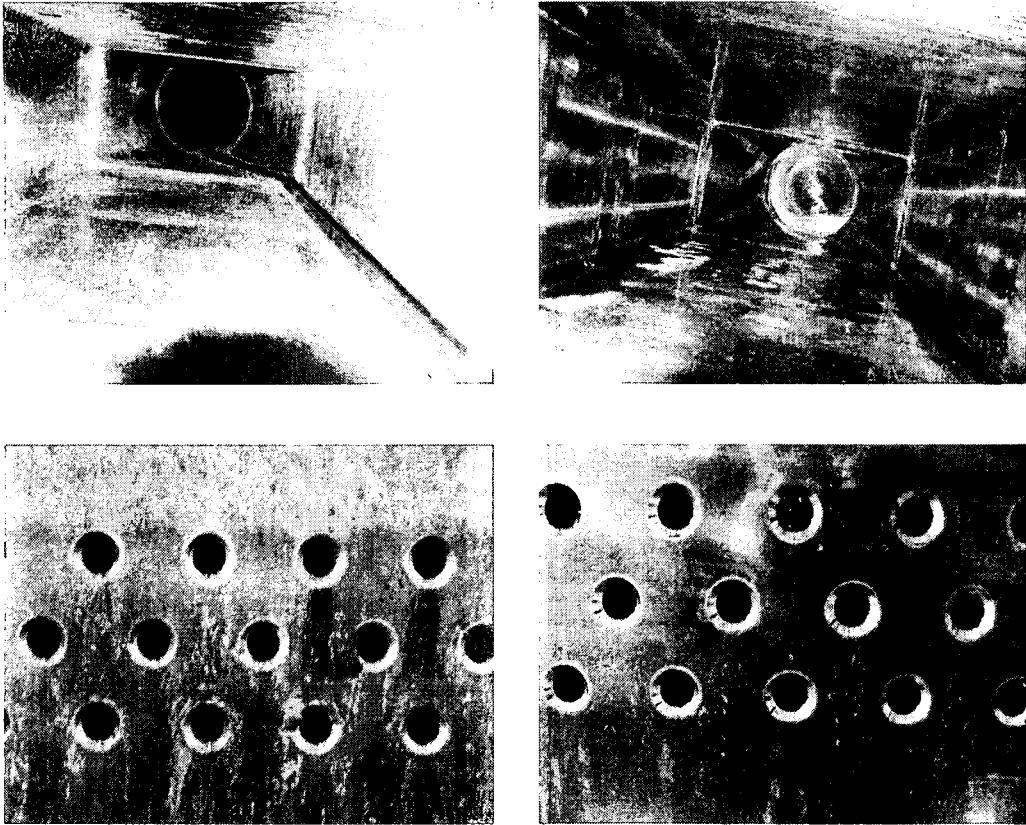
약품 적용 후

Fig. 5 약품사용 후 결과 (Head Box 내부)

Case Study 3 - 라이너지

Table. 5 현장적용 방법 (라이너지)

	A사 PM3	비 고
적용약품	NIOPOL-PCI3	
적용위치	Save all	
적용농도	13 %	pH 12.5 - 13
공정수량	Top M/C : 20 ton, Middle M/C : 20 ton	
약품 량	Top M/C : 3 ton, Middle M/C : 2 ton	
적용온도	40~50 ℃	온도가 낮음
적용시간	2 시간 (각각)	



약품적용 전

약품 적용 후

Fig. 6 약품사용 후 결과 (Head Box 내부 및 Distributor)

3.2 오염방지

자사의 오염방지제는 강력한 chelating효과와 분산력 및 threshold효과를 이용하여 계 (System)내에 오염물의 생성 및 점착을 방지한다. 앞서 설명했듯이 기존 오염방지제는 고경도조건 및 고온조건에서 콤플렉스 (complex)를 형성하여 그 자체가 오염물이 되거나, 현저한 성능저하를 보여 오염방지능력이 발휘되지 못하였다. 이에 당사는 새로운 터폴리머를 이용하여 고온 및 고경도 조건에서도 안전하고도 효과적인 스케일 생성 억제력을 확인하였다.

자사의 오염방지제 특징은 다음과 같다.

- 1) 고경도(Ca^{2+} 경도 (as CaCO_3) > 1,000 ppm) 조건에서도 성능 저하 없이 뛰어

- 난 cheating 효과를 보인다.
- 2) 고온(80 ℃이상) 조건에서도 안정하다.
 - 3) 소량(10 ~ 30 ppm) 투입으로도 뛰어난 효과를 나타낸다.
 - 4) 공정이 안정화 되며, 생산효율을 증가 시킨다.

Fig. 7에 약품 적용 60일 경과 후의 사진을 정리하였다.

Case Study 4 - 신문지

Table. 6 현장적용 방법(신문지)

	P사 PM4
적용약품	NIOPOL-A8004
적용위치	Stuff box
적용농도	10 ppm/white water
적용기간	60일

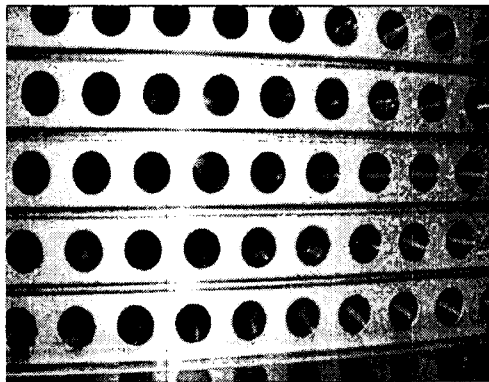


Fig. 7 약품사용 60일 후 (Head Box hole)

Case Study 5 - 신문지

Table. 7 현장적용 방법 (신문지)

	P사 (중국 상해)
적용약품	NIOPOL-A8004
적용위치	Stuff box/silo
적용농도	10 ppm/white water
적용기간	6개월



Fig. 8 약품사용 후 결과 (Screen)

그림에서 알 수 있듯이 오염물에 의한 침적이 일어나지 않음을 알 수 있다.

4. 결론

어느 공장에서도 정기적으로 공정세정을 시행하고 있다. 그러나 공정세정시 대부분의 경우 약품 사용에 의한 장비의 부식 문제와 용구품 손상 등의 문제로 인해 산 사용을 억제하고 알칼리 세척제 위주로 작업을 시행해 오고 있어 scale 등의 오염물에 대해서는 세척 효과가 매우 낮은 실정이나, 자사의 공정세정 제품은 높은 세정효과로 큰 호응을 얻고 있다.

또한, 용수의 수질악화로 인해 기존 약품으로는 효과가 미약했던 배관 및 Head box 등의 미세장비에 대한 오염방지를 소량의 오염방지제 적용으로서 공정이상 없이 장기간 사용가능함을 알 수 있다.

제지공정을 안정화시키기 위해서 오염물의 제거 및 오염방지가 필수적이다. 최근 제지계의 폐쇄화로 인한 수질의 악화로 공정내 오염물의 문제는 나날이 커지고 있다. 이러한 추세 속에서 자사의 공정세정 → 오염물 방지 시스템은 큰 각광을 받고 있다.