

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)**(11) 공개번호** 10-2020-0097273
(43) 공개일자 2020년08월18일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D21B 1/32 (2006.01) C02F 1/52 (2006.01)
C02F 1/56 (2006.01) D21B 1/06 (2006.01)
D21C 11/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
D21B 1/32 (2013.01)
C02F 1/52 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7016937
(22) 출원일자(국제) 2018년12월14일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2020년06월12일
(86) 국제출원번호 PCT/FI2018/050922
(87) 국제공개번호 WO 2019/115882
국제공개일자 2019년06월20일
- (30) 우선권주장
20176122 2017년12월15일 핀란드(FI)
- (71) 출원인
케미라 오와이제이
핀란드, 헬싱키 00101, 피.오. 박스 330
- (72) 발명자
히타니에미 마티
핀란드 02780 에스포 툴바티 10 에이
발리마키 자이리
핀란드 37140 노키아 로린카투 5
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 용존 기체 부상에 의한 수성 공급물의 처리 방법**(57) 요약**

본 발명은 펄프, 종이, 보드, 재활용 섬유 펄프 또는 유사 물질의 제조와 같은 셀룰로스 기원의 섬유 물질의 공업적인 처리로부터 발생되며 수상과 수상에 현탁된 고체 미립자 물질을 포함하는 수성 공급물의, 용존 기체 부상에 의한, 특히 용존 공기 부상(DAF)에 의한 처리 방법에 관한 것이다. 본 방법은 응집제를 수성 공급물과 접촉시키고, 현탁된 고체 미립자 물질을 응집제와 현탁된 고체 미립자 물질의 상호작용을 통해 플러크로 응집하는 단계, 및 형성된 플러크를 기체 버블과 접촉시켜 부상조에서 부상을 유도하는 단계를 포함한다. 현탁된 고체 미립자 물질을 부상시키기 위해 사용되는 응집제는, 최대 1.7 meq/(건조물) g, 바람직하게는 최대 1.5 meq/(건조물) g, 더 바람직하게는 최대 1.1 meq/(건조물) g의 전하 밀도를 가진 폴리머 조성물을 포함하며, 폴리머 조성물은 pH 2.8에서 적어도 1.0 meq/(건조물) g의 전하 밀도를 가진 제1 양이온성 합성 폴리머; 및 (메트)아크릴아미드의 중합에 의해 수득되는 폴리머인 하나 이상의 제2 폴리머를 포함하고, 제2 폴리머는 제1 양이온성 폴리머의 존재 하에 중합된 것이며, 제1 폴리머는 제2 폴리머 보다 높은 전하 밀도를 가진다.

(52) CPC특허분류

C02F 1/5272 (2013.01)

C02F 1/56 (2013.01)

D21B 1/066 (2013.01)

D21B 1/322 (2013.01)

D21B 1/327 (2013.01)

D21C 11/0042 (2013.01)

D21C 5/02 (2013.01)

(72) 발명자

리칸더 주나스

핀란드 02140 에스포 막슬라텐티 7-9 에이 2

카르셀러 로사

핀란드 02160 에스포 맨린 3

명세서

청구범위

청구항 1

용존 기체 부상 (dissolved gas flotation)에 의한, 특히 용존 공기 부상 (DAF)에 의한 수성 공급물 (aqueous feed)의 처리 방법으로서,

상기 수성 공급물은 펄프, 종이, 보드, 재활용 섬유 펄프 (recycled fibre pulp) 또는 유사 물질의 제조와 같은 셀룰로스 기원의 섬유 물질의 공업적인 처리로부터 발생하는 것이고,

상기 수성 공급물은 수상, 및 상기 수상에 현탁된 고체 미립자 물질을 포함하며;

상기 방법이,

- 상기 수성 공급물을 응집제 (flocculant)와 접촉시키고, 응집제와 현탁된 고체 미립자 물질의 상호작용을 통해 현탁된 고체 미립자 물질을 플럭 (floc)으로 응집하는 단계,

- 형성된 플럭을 기체 버블과 접촉시켜, 부상조 (flotation basin)에서 부상을 유도하는 단계를 포함하며,

현탁된 고체 미립자 물질을 부상시키기 위해 사용되는 상기 응집제가, 최대 1.7 meq/(건조물) g, 바람직하게는 최대 1.5 meq/(건조물) g, 더 바람직하게는 최대 1.1 meq/(건조물) g의 전하 밀도 (charge density)를 가진 폴리머 조성물을 포함하고,

상기 폴리머 조성물은

- pH 2.8에서 적어도 1.0 meq/(건조물) g의 전하 밀도를 가진 제1 양이온성 합성 폴리머,

- (메트)아크릴아미드의 중합에 의해 수득되는 폴리머인 하나 이상의 제2 폴리머로서, 제1 양이온성 폴리머의 존재 하에 중합된, 제2 폴리머를 포함하고,

상기 제1 폴리머가 상기 제2 폴리머 보다 전하 밀도가 높은 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제2 폴리머는 (메트)아크릴아미드와 하나 이상의 제2 모노머의 중합에 의해 수득되고,

상기 제2 모노머의 함량이 상기 폴리머 조성물의 폴리머 물질의 총 건조 중량으로 계산하였을 때 0.2 내지 19 중량%인 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 제1 양이온성 합성 폴리머가 pH 2.8에서 1 - 12 meq/(건조물) g, 바람직하게는 1 - 8 meq/(건조물) g, 더 바람직하게는 1.3 - 8 meq/(건조물) g, 보다 더 바람직하게는 5 - 7 meq/(건조물) g 범위의 전하 밀도를 가지는 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제1 양이온성 합성 폴리머가 폴리아민; 라디칼 중합에 의해 수득되는 제1 양이온성 모노머로 된 호모폴리머; 라디칼 중합에 의해 수득되는 아크릴아미드와 제1 양이온성 모노머의 코폴리머; 또는 이들의 임의 조합으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 제1 양이온성 합성 폴리머가 에피클로로히드린과 다이메틸아민의 코폴리머, 에피클로로히드린, 다이메틸아

민 및 에틸렌다이아민으로 된 코폴리머 및 선형의 또는 가교된 폴리아미도아민으로부터 선택되는 폴리아민인 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 6

제4항 또는 제5항에 있어서,

상기 제1 양이온성 합성 폴리머가 2-(다이메틸아미노)에틸 아크릴레이트 (ADAM), [2-(아크릴로일옥시)에틸] 트리메틸암모늄 클로라이드 (ADAM-C1), 2-(다이메틸아미노)에틸 아크릴레이트 벤질클로라이드, 2-(다이메틸아미노)에틸 아크릴레이트 다이메틸설페이트, 2-다이메틸아미노에틸 메타크릴레이트 (MADAM), [2-(메타크릴로일옥시)에틸] 트리메틸암모늄 클로라이드 (MADAM-C1), 2-다이메틸아미노에틸 메타크릴레이트 다이메틸설페이트, [3-(아크릴로일아미노)프로필] 트리메틸암모늄 클로라이드 (APTAC), [3-(메타크릴로일아미노)프로필] 트리메틸암모늄 클로라이드 (MAPTAC) 및 다이알릴다이메틸-암모늄 클로라이드 (DADMAC)로 이루어진 군으로부터 선택되는 제1 양이온성 모노머로 된 호모폴리머인 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리머 조성물이, 상기 폴리머 조성물의 폴리머 물질의 건조 중량으로 계산하였을 때, 제1 양이온성 합성 폴리머를 0.5 - 35 중량%, 바람직하게는 1 - 15 중량%, 더 바람직하게는 2 - 9 중량%의 함량으로 포함하는 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제1 양이온성 폴리머가 < 500,000 g/mol, 바람직하게는 < 100,000 g/mol, 더 바람직하게는 < 50,000 g/mol, 보다 더 바람직하게는 < 20,000 g/mol의 중량 평균 분자량 MW을 가지는 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제2 폴리머가 양이온성이고,

상기 제2 모노머가 2-(다이메틸아미노)에틸 아크릴레이트 (ADAM), [2-(아크릴로일옥시)에틸] 트리메틸암모늄 클로라이드 (ADAM-C1), 2-(다이메틸아미노)에틸 아크릴레이트 벤질클로라이드, 2-(다이메틸아미노)에틸 아크릴레이트 다이메틸설페이트, 2-다이메틸아미노에틸 메타크릴레이트 (MADAM), [2-(메타크릴로일옥시)에틸] 트리메틸암모늄 클로라이드 (MADAM-C1), 2-다이메틸아미노에틸 메타크릴레이트 다이메틸설페이트, [3-(아크릴로일아미노)프로필] 트리메틸암모늄 클로라이드 (APTAC), [3-(메타크릴로일아미노)프로필] 트리메틸암모늄 클로라이드 (MAPTAC) 및 다이알릴다이메틸-암모늄 클로라이드 (DADMAC)로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제2 폴리머가 단열 겔 중합 (adiabatic gel polymerisation)을 이용하여, 바람직하게는 산성 pH <6에서 수득되는 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리머 조성물이 3 - 6 mPas, 바람직하게는 3.6 - 5.0 mPas 범위의 표준 점도 (standard viscosity)를 가지는 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리머 조성물이 4 - 20 dl/g, 바람직하게는 7 - 15 dl/g 범위의 고유 점도 (intrinsic viscosity)를 가지는 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수성 공급물이 상기 현탁된 고체 미립자 물질을 6000 mg/l 미만, 50 - 5000 mg/l, 바람직하게는 150 - 4000 mg/l의 총량으로 포함하는 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수성 공급물이 0.2 - 10 mS/cm, 바람직하게는 0.5 - 5.0 mS/cm, 더 바람직하게는 1.0 - 4.0 mS/cm 범위의 전도도 (conductivity)를 가지는 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수성 공급물이 20 - 3000 μ eq/l, 바람직하게는 200 - 3000 μ eq/l, 더 바람직하게는 100 - 2000 μ eq/l, 보다 더 바람직하게는 500 - 1500 μ eq/l과 같은 400 - 1500 μ eq/l 범위의 양이온 요구성 (cationic demand value)을 가지는 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수성 공급물의 pH가 4 - 9.5, 바람직하게는 4 - 8 범위인 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 현탁된 고체 미립자 물질이 무기 미네랄 입자 및 셀룰로스 섬유 및/또는 원섬유 (fibril)를 포함하는 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리머 조성물을 포함하는 응집제가, 수성 공급물 체적 당 폴리머 건조 조성물로서, 0.1 - 10 mg/l, 바람직하게는 0.2 - 3 mg/l, 더 바람직하게는 0.2 - 1.0 mg/l의 함량으로 사용되는 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 19

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수성 공급물을 응집제와 접촉시키기 전에, 상기 수성 공급물에 응고제 (coagulant)를 도입하는 것을 특징으로 하는, 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 첨부된 독립항에 따른 용존 기체 부상, 특히 용존 공기 부상 (DAF)에 의한 펄프, 종이, 보드, 재활용 섬유 펄프 또는 유사 물질의 제조로부터 유래되는 수성 공급물의 처리 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 용존 기체 부상은 펄프, 종이 및 보드 제조 공정으로부터 유래되는 다양한 수성 공급물 (aqueous feed)을 청정 처리 (clarify)하기 위해 사용된다. 공급물을 부상조 (flotation basin)로 도입하기 전, 공급물에 존재하는 현

탁된 고체 미립자 물질 (suspended solid particulate material)을 응집시키기 위해, 처리할 수성 공급물에 응집제 (flocculant)를 첨가할 수 있다. 전형적인 용존 기체 부상 공정에서, 분산 수 (dispersion water)가 부상조에 도입되면, 용존 기체가 작은 버블 형태로 방출된다. 플럭 (floc)이 작은 공기 버블과 접촉하여, 형성된 플럭에 공기 버블이 붙게 된다. 버블이 플럭을 표면으로 떠오르게 하여, 표면 슬러지의 부유 층 또는 부유 섬이 형성되며, 이는 예를 들어 스크래퍼 또는 오버플로 유출구 (overflow outlet)를 통해 표면에서 제거할 수 있다. 청징 처리된 물 (clarified water)은 일반적으로 조의 아래 파트에서 제거된다. 전형적으로, 청징 처리된 물의 일부는 분리하여, 기체 용해 후 분산 수로 사용된다.

[0003] 공급물에 현탁된 고체 미립자 물질을 응집시키기 위해 통상적으로 고분자량의 폴리아크릴아미드 응집제가 부상조의 투입하기 전에 사용되어 왔다. 환경에 대한 관심과 규제 강화로 인해, 펄프 및 제지 공정과 같은 산업적인 공정은 점점 더 폐쇄적으로 되었으며, 이는 담수를 적게 사용한다는 것을 의미한다. 그 결과, 처리 수에서 전도도 또는 전체 이온 강도, 즉 염 농도의 증가가 발생한다. 동시에, 제지의 섬유 소스로서 재활용 섬유의 사용도 증가하고 있어, 공정수 (process water)에 음이온성 트레시 (anionic trash)로 지칭되는 용해된 콜로이드 물질의 상당한 부하를 야기한다. 용해된 콜로이드 물질의 부하 증가 및 전도도 증가 둘다 통상적인 응집제 폴리머의 성능을 방해하는 경향을 나타낸다. 결론적으로, 용존 기체 부상 (DAF) 공정에서 현탁된 고체 물질을 제거하는데 사용할 수 있는 새로운 효과적인 방법이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0004] 본 발명의 과제는 선행 기술에서의 문제점을 최소화하거나 또는 심지어 해결하는 것이다.
- [0005] 또한, 본 발명의 과제는, 수성 공급물에서 수성 공급물 내 용해된 콜로이드 물질의 양을 반영하는 전도도 및/또는 양이온 요구성이 증가된, 펄프, 종이, 보드, 재활용 섬유 펄프 또는 유사 물질의 제조와 같이, 셀룰로스 기원의 섬유 물질의 공업적인 처리로부터 생기는 수성 공급물을 처리하는데 또한 효과적인 방법을 제공하는 것이다.
- [0006] 본 발명의 다른 과제는 안정적으로 장기간 유지되는 플럭을 형성하는 방법을 제공하는 것이다.
- [0007] 본 발명의 다른 과제는 현탁된 고체 미립자 물질의 농도 및 탁도가 낮은 청징 처리된 물을 제공하는 방법을 제공하는 것이다.
- [0008] 이들 과제들은 독립항의 특징을 나타낸 부분에서 하기 제시된 특징들을 가진 본 발명으로 달성된다. 일부 바람직한 구현예들은 종속항으로 기술된다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본원에 기술된 구현예들은, 적용가능한 경우, 늘 분리하여 언급되지 않더라도, 본 발명의 모든 측면들과 연관되어 있다.
- [0010] 펄프, 종이, 보드, 재활용 섬유 펄프 또는 유사 물질의 제조와 같은 셀룰로스 기원의 섬유성 물질의 공업적인 처리로부터 생기는 수성 공급물을 용존 기체 부상, 특히 용존 공기 부상 (DAF)에 의해 처리하는 본 발명에 따른 전형적인 방법에서, 수성 공급물은 수상과 수상에 현탁된 고체 미립자 물질을 포함하며, 본 방법은
- [0011] - 응집제를 수성 공급물과 접촉시키고, 응집제와 현탁된 고체 미립자 물질의 상호작용을 통해 현탁된 고체 미립자 물질을 플럭 (floc)으로 응집하는 단계,
- [0012] - 형성된 플럭을 기체 버블과 접촉시키고, 부상조 (flotation basin)에서 부상을 유도하는 단계를 포함하며,
- [0013] 현탁된 고체 미립자 물질을 부상시키기 위해 사용되는 응집제는, 최대 1.7 meq/(건조물) g, 바람직하게는 최대 1.5 meq/(건조물) g, 더 바람직하게는 최대 1.1 meq/(건조물) g의 전하 밀도 (charge density)를 가진 폴리머 조성물을 포함하고,
- [0014] 폴리머 조성물은
- [0015] - pH 2.8에서 적어도 1.0 meq/(건조물) g의 전하 밀도를 가진 제1 양이온성 합성 폴리머,
- [0016] - (메트)아크릴아미드의 중합에 의해 수득되는 폴리머인 하나 이상의 제2 폴리머로서, 제1 양이온성 폴리머의

존재 하에 중합된, 제2 폴리머를 포함하며,

- [0017] 제1 폴리머는 제2 폴리머보다 전하 밀도가 높다.
- [0018] 이제, 용존 기체 부상에서, 특정 폴리머 조성물을 포함하는 응집제를 현탁된 고체 미립자 물질을 응집시키는데 사용할 경우, 수성 공급물의 처리에 예상치 못한 개선을 달성할 수 있다는 것을, 놀랍게도 알게 되었다. 특정 폴리머 조성물을 포함하는 응집제는, 음이온성 콜로이드 입자를 아마도 적어도 일부 포함하여, 현탁된 고체 미립자와 성공적으로 상호작용하여 이를 응집시키고, 구조적으로 안정적이고 오래 유지되는 플럭을 형성시킨다. 이는 이론으로 결부시키고자 하는 것이 아니며, 폴리머 조성물에서 제2 폴리머 보다 전하 밀도가 높은 제1 폴리머가 음이온성 콜로이드 입자 및/또는 음이온성의 용해된 물질과 상호작용하여, 제1 및 제2 폴리머의 물리적으로 얽힌 폴리머 체인을 포함하는 폴리머 조성물을 이러한 물질에 고정시키는 것으로, 보인다. 일반적으로, 수성 공급물의 전도도 증가 및/또는 양이온 요구성 증가는 양이온성으로 하전된 폴리머 체인을 압박하는 힘을 가하게 되지만, 폴리머 조성물, 특히 이의 제2 폴리머의 양이온성 전하는 단지 미미하여, 물리적으로 얽힌 폴리머 체인 들에는 거의 압박이 가해지지 않고, 더 확장된 채 유지된다. 이는 폴리머 조성물의 제2 폴리머를 사용해 현탁된 고체 미립자 물질을 효과적으로 응집할 수 있게 해준다. 이런 방식으로, 얽힌 폴리머 체인의 확장 및 개개 폴리머의 이온 결합 형성능과 정전기적 상호작용에 참여하는 능력을 비롯해, 폴리머 조성물의 응집 능력은, 양이온 요구성 및/또는 전도도 증가에 의해 소비되지 않고, 현탁된 고체 미립자 물질을 위해 유지되어, 강력한 플럭을 형성할 수 있다.
- [0019] 본 발명에서, 특정 폴리머 조성물을 포함하는 응집제의 사용은 플럭의 크기 증가, 플럭 안정성 증가 및/또는 슬러지 케이크 (sludge cake) 밀도 증가를 제공할 수 있다. 특히, 플럭의 안정성 개선은 용존 기체 부상에서 유익한 특징으로, 형성된 플럭을 부상조를 통해 표면으로 이동시키는데 수분 소요될 수 있다. 플럭이 표면에 도달하면, 이는 부상조의 수상으로 다시 용해 또는 분해되지 않는 표면 슬러지를 형성한다. 표면 슬러지의 밀도가 높을수록, 즉, 표면 슬러지의 수분 함량이 낮을수록, 표면 슬러지의 스크래핑 결과가 향상될 수 있다.
- [0020] 본 발명에서, 용어 "고체 미립자 물질"은 수성 공급물에 존재하는 여러가지 유기 및 무기 고체 입자들을 포함한다. 수성 공급물은, 예를 들어, 장섬유 물질 및/또는 단섬유 물질과 같은 섬유 물질, 및/또는 무기 미네랄 입자를 포함할 수 있다. 섬유 물질은 나무 또는 나무가 아닌 소스로부터, 바람직하게는 나무 소스로부터 기원하는 셀룰로스 섬유 물질이다. 장섬유 물질은 100메쉬 금속 와이어 스크린에 체류하는 섬유 분획이고, 단섬유 물질 또는 섬유 단편은 100메쉬 금속 와이어 스크린을 통과하는 섬유 분획을 지칭한다. 장섬유 물질이 응집하기 더 용이하지만, 장섬유가 높은 비율이어야 하는 것은 아니다. 효과적인 응집은, 수성 공급물의 현탁된 고형물 함량으로 계산하였을 때, 수성 공급물이 장섬유 물질을 20 중량% 미만, 심지어 10 중량% 미만으로 포함하는 경우에도, 특정 폴리머 조성물에 의해 달성될 수 있다. 나아가, 수성 공급물은 무기 미네랄 입자를 포함할 수 있으며, 이는 고형물 함량으로 계산하였을 때 20 - 90%, 바람직하게는 20 - 85% 범위의 회분값 (ash content value)을 가질 수 있다. 회분값은 Standard ISO 1762, 온도 525 °C를 사용해 측정한다. 수성 공급물뿐 아니라 표면 슬러지 내 무기 미네랄 입자는 전형적으로 종이 및 보드 제조에 사용되는 충전제 및 코팅 물질로부터 기원한다. 고체 미립자 물질은 하나 이상의 치수가 1 nm - 1 μm인 콜로이드 입자뿐 아니라, 용해된 물질과 응고제 (coagulant)(들) 간의 상호작용에 의해 수득되는 마이크로플럭을 더 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 수성 공급물의 고형물의 함량은 50 - 5000 mg/l, 바람직하게는 150 - 4000 mg/l 범위일 수 있다.
- [0021] 본 발명에서, 용어 "플럭 안정성"은, 플럭의 크기가 유지되거나 및/또는 플럭 크기 감소가 시간에 따라 저해되는 것을 의미한다. 예를 들어, 응집제 첨가 후 1분 내지 5분 사이에 플럭 크기 변화는 20% 미만일 수 있다. 플럭 크기는 예를 들어 DDJ 타입 믹서를 500 rpm에서 사용하여 집속 빔 반사율 측정 (focused beam reflectance measurement, FBRM)에 의해 측정할 수 있다. 특히, 플럭 안정성은 용존 기체 부상에 특히 유익하며, 플럭의 통과/체류 시간이 수분일 수 있고, 때로는 최대 6분 또는 그 보다 길 수 있다. 형성된 플럭은 바람직하게는 부상조 내에서 표면으로 접근할 때 그 크기를 유지한다. 부상 과정 중에 적절한 플럭 크기를 유지하는 것은 부상을 촉진하여, 공급 용량 (feed capacity) 증가 및 통과 시간 단축을 달성할 수 있다. 형성된 플럭은 바람직하게는 기계적 힘을, 예를 들어 부유 층 또는 플럭 섬을 제거하는 동안에 견딜 수 있다. 언급된 폴리머 조성물의 사용은 특히 플럭 안정성에 예상치 못한 개선을 제공한다.
- [0022] 플럭이 표면으로 떠오른 후 표면 슬러지의 두께로 측정할 수 있는 플럭 밀도 증가는 높은 표면 슬러지 컨시스턴시 (sludge consistency)를 제공할 수 있다.
- [0023] 본 발명에서, 용어 "음이온성 트래시 (anionic trash)"는 수성 공급물의 수상에 존재하는 용해된 또는 콜로이드형의 음이온성 물질로서 이해된다. 음이온성 트래시는 다양한 지방 및 수지 산 염, 헤미셀룰로스 및 이의 산화

부산물, 리그닌 유도체 및/또는 과쇄 또는 재활용 종이로부터 유래되는 음이온성 첨가제 (anionic additives), 예를 들어 분산제 및/또는 음이온성 라텍스 입자를 포함할 수 있다. 수성 공급물 내 용해된 및 콜로이드형 음이온성 물질, 즉 음이온성 트레시의 양은, 무텍 적정법 (Mutek titration)으로 측정되는 수성 공급물의 양이온 요구성을 반영한다. 본 발명은 특히 양이온 요구성이 높은 수성 공급물에 적합하다. 수성 공급물은 무텍 적정법으로 측정하였을 때, 20 - 3000 $\mu\text{eq/l}$, 바람직하게는 200 - 3000 $\mu\text{eq/l}$, 더 바람직하게는 100 - 2000 $\mu\text{eq/l}$, 보다 더 바람직하게는 400 - 1500 $\mu\text{eq/l}$, 때때로 보다 더 바람직하게는 500 - 1500 $\mu\text{eq/l}$ 범위의 양이온 요구성을 가질 수 있다.

- [0024] 수성 공급물은 셀룰로스 기원의 섬유와 같은 섬유성 물질을 처리 또는 가공하는 임의의 공업적인 공정으로부터 취득할 수 있다. 이러한 공정의 전형적인 예는 펄프, 종이, 보드 또는 티슈의 제조, 또는 리펄핑 (repulping) 또는 탈묵 (deinking)과 같은, 재활용 섬유 물질을 가공하는 다양한 공정이다. 본 발명의 방법으로 처리할 수성 공급물은 이러한 공업적인 공정으로부터 유래되는 순환 공정수 (circulating process water) 또는 이러한 공업적인 공정으로부터 유래되는 유출액 (effluent), 즉 폐수를 포함할 수 있다. 셀룰로스 기원의 섬유 물질의 공업적인 가공으로부터 유래되는 수성 공급물은 현탁된 고체 미립자 물질을 포함할 수 있으며, 이는 바람직하게는 무기 미네랄 입자, 셀룰로스 섬유 및/또는 원섬유, 및 선택적으로 또한 수상에 현탁된 음이온성 트레시를 포함할 수 있다. 부상조로 도입되는 수성 공급물은 총량에 대해 현탁된 고체 미립자 물질을 6000 mg/l 미만으로, 바람직하게는 50 - 5000 mg/l, 더 바람직하게는 150 - 4000 mg/l로 포함할 수 있다.
- [0025] 일 구현예에서, 용존 기체 부상은 적어도 하기 단계들을 포함한다:
- [0026] (a) 분산 수 (dispersion water)에 압축 기체를 용해하여 분산 수를 취득하는 단계,
- [0027] (b) 수상과 수상에 현탁된 섬유 및/또는 섬유 단편과 같은 고체 미립자 물질을 포함하는, 셀룰로스 기원의 섬유 물질의 공업적인 가공으로부터 유래되는, 수성 공급물을 취득하는 단계,
- [0028] (c) 수성 공급물 및/또는 분산 수에 응집제를 투입하는 단계,
- [0029] (d) 응집제와 현탁된 고체 미립자 물질의 상호작용을 통해 현탁된 고체 미립자 물질을 플럭으로 부상시키는 단계,
- [0030] (e) 수성 공급물과 분산 수를 부상조에 투입하고, 분산 수 내 용존 기체에 대해 감압하여, 기체를 기체 버블 형태로 방출시키는 단계,
- [0031] (f) 기체 버블이 플럭과 상호작용하고, 이의 부상을 유도하여, 청징 처리된 물의 표면 또는 상부에서 표면 슬러지를 형성시키는 단계,
- [0032] (g) 표면 슬러지를 조에서 일부 제거하여, 형성된 표면 슬러지를 적어도 일부 청징 처리된 물로부터 분리하는 단계, 및
- [0033] (h) 조로부터 청징 처리된 물을 제거하는 단계, 바람직하게는 단계 (a)의 분산 수를 취득하기 위해 청징 처리된 물의 일부를 사용하는 단계.
- [0034] 용존 기체 부상에서, 분산 수는 압축 기체, 바람직하게는 물에 공기를 용해하여 취득할 수 있다. 분산 수가 부상조로 도입되면, 분산 수 내 용존 기체에 대해 압력을 신속하게 낮추며, 이로써 용존 기체가 기체 버블 형태로 분산 수로부터 방출된다. 분산 수는 예를 들어 압력 강하 노즐 또는 유사 장치와 같은 압력 강하 장치를 통해 부상조로 공급될 수 있다. 일 구현예에서, 분산 수의 유동 체적은 용존 기체 부상의 부상조로 도입되는 전체 공급물 체적에 대해 약 5 - 10 부피%이다.
- [0035] 수성 공급물은 동시에 분리하여, 또는 하나의 공급물로서 동시에, 분산 수와 동시에 부상조에 도입할 수 있다. 전자의 경우, 부상조는 수성 공급물 및 분산 수에 대한 각각의 공급 커넥션을 구비하며, 후자의 경우 수성 공급물 및 분산 수는 바람직하게는 부상조로의 투입 직전에 조합되어, 하나의 공급 커넥션을 통해 하나의 공급물로서 부상조로 도입된다.
- [0036] 본 발명의 일 구현예에서, 수성 공급물에 기체를 용해하며, 따라서 분산 수로서 기능한다. 이러한 구현예에서, 응집제가 바람직하게는 기체 용해하기 전에, 수성 공급물에 투입된다.
- [0037] 상기 및 본원 도처에서 정의되는 폴리머 조성물을 포함하는 응집제는, 부상조에 공급 커넥션을 통해 공급물을 도입하기 이전에, 수성 공급물에 투입될 수 있다. 다른 예로, 응집제는 분산 수에, 또는 수성 공급물과 분산 수 둘다에, 부상조로의 도입 전에 투입된다. 응집제가 수성 공급물에 투입되는 경우, 부상조에 수성 공급물을 도입

하기 0 s - 10 min, 바람직하게는 1 s - 10 min, 더 바람직하게는 1 - 60 s 전에, 수성 공급물에 투입 또는 첨가할 수 있으며, 이로써 플러이 수성 공급물에서 형성된다. 다른 예로, 응집제를 분산 수에 첨가하는 경우, 플러은 분산 수와 수성 공급물이 서로 접촉할 때, 예를 들어 부상조로의 도입 직전 또는 직후에 주로 형성된다.

[0038] 응집제는 수성 공급물 및/또는 분산 수에 연속적으로 또는 주기적으로 첨가할 수 있다. 응집제를 수성 공급물과 분산 수 둘다에 첨가하는 경우, 응집제는 하나의 흐름으로 연속적으로, 다른 흐름으로 주기적으로 첨가할 수 있다.

[0039] 일반적으로, 폴리머 조성물을 포함하는 응집제는 섬유, 원섬유, 무기 입자 및/또는 음이온성 트레시와 같은 수성 공급물에 존재하는 현탁된 고체 물질을 응집시키고, 최적의 플러 크기 및/또는 부상 안정성을 제공한다. 따라서, 플러은 부상조에서 양호한 부상 속도를 나타내며, 이는 심지어 왕성한 교반과 같은 전단력 또는 기계적 응력 하에서도 또는 표면 슬러지를 제거하는 중에도 쉽게 부서지지 않는다.

[0040] 응집제로서 사용되는 폴리머 조성물은 일반적으로 수성 공급물 및/또는 분산 수에 도입되기 전, 물에 희석하거나 또는 물에 용해한다.

[0041] 부상조에서, 기체 버블은 형성된 플러과 상호작용하여 이의 부상을 유도할 수 있어, 청징 처리된 물의 표면 또는 상부에 표면 슬러지가 형성된다. 기체 버블은 형성된 플러과 접촉하여 이의 부상, 즉 부상조에 존재하는 수상의 표면으로의 부상을 유발할 수 있다. 수상은 동시에 청징 처리된다. 떠오른 플러은 표면 슬러지를 형성하고, 이는 슬러지의 연속 또는 불연속 부유 층의 형태일 수 있거나, 또는 슬러지의 분리된 부유 섬의 형태일 수 있다. 표면 슬러지는 부상조의 상부로부터, 즉 조 내 청징 처리된 수성 액체 상의 표면으로부터 교환 또는 제거될 수 있다. 청징 처리된 물의 흐름, 즉 청징 처리된 여과물은 부상조의 하부로부터 제거할 수 있다. 바람직하게는, 청징 처리된 물의 일부는 분산 수를 수득하는데 사용된다. 이는, 청징 처리된 물의 일부가 부상조로부터 제거되는 청징 처리된 물로부터 분리되는 것을 의미하며; 압축 기체가 청징 처리된 물의 분리된 파트에 용해되어, 다시 분산 수로서 부상조로 재순환된다.

[0042] 폴리머 조성물을 포함하는 응집제는 안정성 및 부상 능력이 양호한 플러을 제공해주며, 이는 청징 처리된 물의 품질을 개선한다. 바람직한 일 구현예에서, 청징 처리된 물은 부상조로 도입되는 비-처리 수성 공급물과 비교해 고체 미립자 물질의 컨시스턴시가 > 70%, 바람직하게는 > 80%, 더 바람직하게는 > 90%로 낮다. 아울러 또는 대안적으로, 청징 처리된 물은 최대 2000 NTU, 바람직하게는 < 200 NTU, 더 바람직하게는 <50 NTU, 예를 들어 1 - 30 NTU의 탁도 값을 가질 수 있으며, 이들 탁도 값은 콜로이드 물질의 함량을 줄이는 폴리머 조성물의 효과를 반영한다.

[0043] 부상조로 도입되는 수성 공급물의 전도도는 0.2 - 10 mS/cm, 바람직하게는 0.5 - 5.0 mS/cm, 더 바람직하게는 1.0 - 4.0 mS/cm 범위일 수 있다. 수성 공급물의 pH는 4 - 9.5, 바람직하게는 4 - 8 범위일 수 있다. 부상조에서 수상의 pH는 4 - 9.5, 바람직하게는 6.0 - 8.5, 더 바람직하게는 7 - 8.5, 보다 더 바람직하게는 7 - 8 범위일 수 있다. 용존 기체 부상 공정은 산성 내지 중성 pH에서 강화될 수 있지만, 수성 공급물의 pH가 8을 넘어서면 응집제의 소모가 전형적으로 증가하고, 일반적으로 pH가 9를 넘어서면 이러한 추가적인 증가가 두드러진다. 그러나, 본 발명에서 응집제로서 사용되는 폴리머 조성물은 높은 pH 및/또는 증가된 전도도에 거의 취약하지 않다. 통상적인 응집제와 비교해, 이의 소비 증가는 높아진 pH 및/또는 높은 전도도 수치에서 미미한 것으로 관찰되었다. 따라서, 특정 폴리머 조성물을 포함하는 본 발명의 응집제의 사용은, 수성 공급물이 양이온 요구성 및/또는 전도도 수준의 증가를 보이더라도, 안정적인 플러을 형성시킬 수 있다.

[0044] 본 발명의 방법에서 응집제로서 또는 응집제의 일부로서 사용하기에 적합한 폴리머 조성물은, 제1 양이온성 합성 폴리머와 제2 폴리머, 즉 (메트)아크릴아미드의 코폴리머를 포함하며, 제2 폴리머는 제1 양이온성 합성 폴리머의 존재 하에 중합된다. 바람직하게는, 제1 폴리머의 존재 하의 제2 폴리머를 중합함으로써, 제1 폴리머와 제2 폴리머의 폴리머 체인들이 물리적인 3차원으로 얽히게 된다. 제1 폴리머와 제2 폴리머는 폴리머 체인들을 파괴하지 않고는 서로 분리할 수 없게 된다. 이러한 타입의 폴리머 조성물의 사용이 플러 형성 및 안정성을 개선하는 것으로 관찰된 바 있다. 또한, 폴리머 조성물은 최적 크기를 가진 플러을 제공하는데, 이는 플러이 표면 슬러리로서 쉽게 제거하기에 충분히 크고 부착된 공기 버블의 도움을 받아 부상조에서 표면으로 효과적으로 떠오르게 하기에 충분히 작다는 것을 의미한다. 이론으로 결부시키고자 하는 것은 아니나, 제1 폴리머와 제2 폴리머의 폴리머 체인들의 얽힘이, 특히, 고 전도도 조건에서 폴리머의 구조를 개선하는 것으로 추정된다. 제2 폴리머는 펼쳐진 (outstretched) 상태로 있을 수 있으며, 바람직한 크기의 플러을 형성할 수 있다.

[0045] 제1 양이온성 합성 폴리머는 라디칼 중합 또는 축합 중합에 의해 수득할 수 있다. 이는 선형 또는 분지형 폴리

머일 수 있다.

- [0046] 제1 양이온성 합성 폴리머는 적절한 모노머의 중합에 의해 중합 반응조에서 제조할 수 있다. 중합 반응이 완료된 후, 제1 양이온성 합성 폴리머는 바람직하게는 그 구조에 탄소-탄소 이중 결합과 같은 중합가능한 반응성기가 존재하지 않는다. 바람직한 구현예에서, 제2 폴리머의 모노머는, 제1 폴리머의 존재 하에 중합할 경우, 상호 반응하며, 중합 매트릭스로서 존재하는 제1 폴리머와 공유 결합을 형성하는 것은 아니다. 제1 폴리머와 제2 폴리머는 물리적으로 얽혀 있고 이들 폴리머 체인들이 분리할 수 없도록 서로 뒤얽혀 있거나 또는 꼬여 있기 때문에, 제1 폴리머와 제2 폴리머 간의 공유 결합이 폴리머 조성물에 3차원 구조를 제공하는데 필수인 것은 아니다.
- [0047] 제1 양이온성 합성 폴리머는 수용성이며, 바람직하게는 이의 구조에는 소수성기가 없다.
- [0048] 제1 양이온성 합성 폴리머는 1000 - 500,000 g/mol 범위의 중량 평균 분자량을 가질 수 있다. 바람직하게는, 제1 양이온성 합성 폴리머는 < 500,000 g/mol, 바람직하게는 < 100,000 g/mol, 더 바람직하게는 < 50,000 g/mol, 보다 더 바람직하게는 < 20,000 g/mol 범위의 중량 평균 분자량 MW를 가질 수 있다. 본 발명의 일 구현예에서, 제1 양이온성 합성 폴리머는 1000 - 250,000 g/mol, 바람직하게는 1500 - 100,000 g/mol, 더 바람직하게는 1500 - 50,000 g/mol, 보다 더 바람직하게는 2000 - 20,000 g/mol 범위의 중량 평균 분자량 MW를 가질 수 있다. 제1 폴리머의 중량 평균 분자량이 낮을 경우, 제1 양이온성 합성 폴리머가 예를 들어 음이온성 트레시와 상호작용하는데 더 효과적인 것으로 관찰되었다. 제1 폴리머의 분자량이 낮을 경우, 증가된 전도도 및/또는 양이온 요구성에 의해 유발되는 압박하는 힘으로부터, 심지어 높은 양이온 전하를 가진 경우에도, 거의 영향을 받지 않는 것으로, 보인다. 중량 평균 분자량은 겔 투과 크로마토그래피와 같은 크기-배제 크로마토그래피 (SEC)를 사용해, 당해 기술 분야의 당업자에게 널리 공지된 공정을 이용해, 폴리에틸렌 옥사이드 표준물질을 이용한 검량을 기반으로, 결정한다.
- [0049] 제1 양이온성 합성 폴리머는 전형적으로 pH 2.8에서 측정하였을 때 적어도 1.0 meq/(건조물) g의 전하 밀도를 가질 수 있다. 바람직한 일 구현예에서, 제1 양이온성 합성 폴리머는 pH 2.8에서 측정하였을 때 1 - 12 meq/(건조물) g, 바람직하게는 1 - 8 meq/(건조물) g, 더 바람직하게는 1.3 - 8 meq/(건조물) g, 보다 더 바람직하게는 5 - 7 meq/(건조물) g, 때때로 심지어 7 - 8 meq/(건조물) g 범위의 전하 밀도를 가질 수 있다. 일부 구현예에서, 전하 밀도는 1.5 - 6.5 meq/(건조물) g일 수 있다. 제1 양이온성 합성 폴리머의 전하 밀도는, 중합시 양이온 전하를 운반하는 구조 유닛의 양을 알 경우, 이론적으로 계산할 수 있다.
- [0050] 제1 양이온성 합성 폴리머의 낮은 중량 평균 분자량 및 바람직한 중간 내지 높은 전하 밀도가 이의 상호작용을 강화하고 부상조 내로의 수성 공급물에 존재하는 음이온성 물질을 방해하는 것으로, 예상치 못하게도 밝혀졌다. 이론으로 결부시키고자 하는 것은 아니나, 제1 양이온성 합성 폴리머는 음이온성 트레시와 같은 작은 음이온성 미립자 물질과 상호작용하는 반면, 제2 폴리머는 플렉 형성에 더 활성을 나타내는 것으로, 추정된다.
- [0051] 본 발명의 일 구현예에서, 제1 양이온성 합성 폴리머는, 폴리아민; 라디칼 중합에 의해 수득되는 제1 양이온성 모노머로 된 호모폴리머; 라디칼 중합에 의해 수득되는 아크릴아미드와 제1 양이온성 모노머의 코폴리머; 또는 이들의 임의 조합으로부터 선택된다.
- [0052] 일 구현예에서, 폴리머 조성물은, 폴리머 조성물의 폴리머 물질의 총 건조 중량으로 계산하였을 때 제1 양이온성 합성 폴리머를 0.5 - 35 중량%, 바람직하게는 1 - 15 중량%, 더 바람직하게는 2 - 9 중량%, 보다 더 바람직하게는 3 - 8 중량%의 함량으로 포함할 수 있다.
- [0053] 제1 양이온성 합성 폴리머는, 에피클로로히드린과 다이메틸아민의 코폴리머, 에피클로로히드린, 다이메틸아민 및 에틸렌다이아민으로 된 코폴리머, 및 선형의 또는 가교된 폴리아미도아민으로부터 선택되는 폴리아민일 수 있다. 이러한 폴리머는 축합 중합에 의해 수득할 수 있다. 폴리아민의 중량 평균 분자량은 1000 - 300,000 g/mol, 바람직하게는 1000 - 120,000 g/mol, 바람직하게는 2000 - 20,000 g/mol일 수 있다. 폴리아민은 높은 양이온성 전하 (cationic charge)를 띌 수 있다.
- [0054] 일 구현예에서, 제1 양이온성 합성 폴리머는 라디칼 중합에 의해 수득할 수 있으며, 제1 양이온성 모노머로 된 호모폴리머일 수 있다. 제1 양이온성 모노머는 2-(다이메틸아미노)에틸 아크릴레이트 (ADAM), [2-(아크릴로일옥시)에틸] 트리메틸암모늄 클로라이드 (ADAM-C1), 2-(다이메틸아미노)에틸 아크릴레이트 벤질클로라이드, 2-(다이메틸아미노)에틸 아크릴레이트 다이메틸설페이트, 2-다이메틸아미노에틸 메타크릴레이트 (MADAM), [2-(메타크릴로일옥시)에틸] 트리메틸암모늄 클로라이드 (MADAM-C1), 2-다이메틸아미노에틸 메타크릴레이트 다이메틸설페이트, [3-(아크릴로일아미노)프로필] 트리메틸암모늄 클로라이드 (APTAC), [3-(메타크릴로일아미노)프로필] 트리메틸암모늄 클로라이드 (MAPTAC) 및 다이알릴다이메틸-암모늄 클로라이드 (DADMAC)로 이루어진 군으로부터 선

택될 수 있다. 구조에 4급 질소를 함유한 열거된 모노머의 경우, 양이온성도 (cationicity)가 pH 의존적이지 않으며, 이는 바람직한 특징이다. 더 바람직하게는, 호모폴리머를 위한 제1 양이온성 합성 모노머는 [3-(아크릴로일아미노)프로필] 트리메틸-암모늄 클로라이드 (APTAC), [3-(메타크릴로일아미노)프로필] 트리메틸암모늄 클로라이드 (MAPTAC) 또는 다이알릴다이메틸-암모늄 클로라이드 (DADMAC)인데, 그 이유는 이들 모노머가 pH 의존적이지 않은 양이온 전하를 제공하기 때문이다. 이는 또한 가수분해로 인한 경시적인 전하 소실을 최소화할 수 있도록 가수분해에 안정적이다. 보다 더 바람직하게는, 제1 양이온성 합성 모노머는 가수분해에 매우 안정적인 다이알릴다이메틸-암모늄 클로라이드 (DADMAC)이다. 바람직하게는, 폴리머 조성물은 전술한 한가지 함량으로 호모폴리머를 포함할 수 있다.

[0055] 다른 구현예에서, 제1 양이온성 합성 폴리머는 라디칼 중합에 의해 수득할 수 있으며, 전술한 리스트에 따른 제1 양이온성 모노머와 아크릴아미드로 된 코폴리머일 수 있거나, 또는 적어도 부분적으로 가수분해된 폴리(N-비닐포름아미드)일 수 있다. 바람직하게는, 제1 양이온성 합성 폴리머는 다이알릴다이메틸 암모늄 클로라이드 (DADMAC)인 제1 양이온성 모노머와 아크릴아미드로 된 코폴리머일 수 있다. 바람직하게는, 폴리머 조성물은 전술한 한가지 함량으로 코폴리머를 포함할 수 있다.

[0056] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 제1 양이온성 합성 폴리머는 폴리아민으로부터, 바람직하게는 에피클로로히드린과 다이메틸아민의 코폴리머, 및 에피클로로히드린, 다이메틸아민 및 에틸렌다이아민으로 된 코폴리머; 라디칼 중합에 의해 수득되는, 제1 양이온성 모노머, 바람직하게는, 다이알릴다이메틸 암모늄 클로라이드 (DADMAC)의 호모폴리머; 및 라디칼 중합에 의해 수득되는, 제1 양이온성 모노머, 바람직하게는 다이알릴다이메틸 암모늄 클로라이드 (DADMAC)와 아크릴아미드의 코폴리머로부터 선택된다.

[0057] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 제1 양이온성 합성 폴리머는 선형 폴리머이다. 양이온성 합성 폴리머가 선형 폴리머일 경우, 폴리머 조성물의 용해성이 향상될 수 있다.

[0058] 본 발명의 일 구현예에서, 제2 폴리머는 (메트)아크릴아미드와 하나 이상의 제2 모노머의 중합에 의해 수득되며, 제2 모노머의 함량은 폴리머 조성물의 폴리머 물질의 총 건조 중량으로 계산하였을 때 0.2 - 19 중량%, 바람직하게는 0.5 - 12 중량%, 더 바람직하게는 1 - 6 중량%이다. 다른 구현예에서, 제2 폴리머는 (메트)아크릴아미드와 하나 이상의 제2 모노머로 된 코폴리머이며, 제2 모노머의 함량은, 폴리머 조성물의 폴리머 물질의 총 건조 중량으로 계산하였을 때 0.1 - 10 mol-%, 바람직하게는 0.3 - 6 mol-%, 더 바람직하게는 0.5 - 3 mol-%이다.

[0059] 바람직하게는, 제2 폴리머는 양이온성 폴리머이며, 이는 제2 모노머가 양이온성이라는 것을 의미한다.

[0060] 제2 폴리머가 양이온성일 경우, 양이온성의 제2 모노머는 2-(다이메틸아미노)에틸 아크릴레이트 (ADAM), [2-(아크릴로일옥시)에틸] 트리메틸암모늄 클로라이드 (ADAM-C1), 2-(다이메틸아미노)에틸 아크릴레이트 벤질클로라이드, 2-(다이메틸아미노)에틸 아크릴레이트 다이메틸설페이트, 2-다이메틸아미노에틸 메타크릴레이트 (MADAM), [2-(메타크릴로일옥시)에틸] 트리메틸암모늄 클로라이드 (MADAM-C1), 2-다이메틸아미노에틸 메타크릴레이트 다이메틸설페이트, [3-(아크릴로일아미노)프로필] 트리메틸암모늄 클로라이드 (APTAC), [3-(메타크릴로일아미노)프로필] 트리메틸암모늄 클로라이드 (MAPTAC) 및 다이알릴다이메틸-암모늄 클로라이드 (DADMAC)를 포함하는 군으로부터 선택될 수 있다. 열거된 모노머 중 일부의 경우, 양이온성도가 pH에 따라 달라지며, 예를 들어, 이는 산성 pH에서 양이온성이 더 높고, 중성 pH에서 양이온성이 낮다. 구조에 4급 질소를 포함하는 모노머는 pH 의존적이지 않은 양이온성 변화를 제공해주므로, 따라서 바람직하다.

[0061] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 제2 폴리머는 아크릴아미드와, [2-(아크릴로일옥시)에틸] 트리메틸-암모늄 클로라이드 (ADAM-C1), [3-(아크릴로일아미노)프로필] 트리메틸암모늄 클로라이드 (APTAC), [3-(메타크릴로일아미노)프로필] 트리메틸암모늄 클로라이드 (MAPTAC), 또는 이들의 조합과의 코폴리머이다. 이들 모노머는, 폴리머 조성물의 플럭 형성 효과에 유익한 고분자량의 폴리머로 중합될 수 있다. 아울러, 이는 pH 의존적이지 않은 양이온성 전하를 제공한다. ADAM-C1, APTAC 및/또는 MAPTAC의 함량은, 폴리머 조성물의 폴리머 물질의 총 건조 중량으로 계산하였을 때 0.1 - 10 mol-%, 바람직하게는 0.3 - 6 mol-%, 더 바람직하게는 0.5 - 3 mol-%일 수 있다.

[0062] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 제2 폴리머는 메틸렌-비스-아크릴아미드와 같은 다관능성 가교제를 모노머 혼합물에 첨가하지 않고 중합된다. 이런 방식으로, 제2 폴리머의 폴리머 체인의 연장 및/또는 길이를 개선할 수 있다.

[0063] 제2 폴리머는 바람직하게는 폴리아민인 제1 폴리머의 존재 하에 중합된다.

- [0064] 제1 양이온성 합성 폴리머는 제2 폴리머 보다 전하 밀도가 높다. 제1 양이온성 합성 폴리머와 제2 폴리머의 양이온성 차이는 적어도 1 meq/(건조물) g, 바람직하게는 적어도 2 meq/(건조물) g, 더 바람직하게는 적어도 3 meq/(건조물) g, 보다 더 바람직하게는 적어도 4 meq/(건조물) g, 때때로 심지어 적어도 5 meq/(건조물) g이다. 양이온성 차이가 클수록, 제1 폴리머와 양이온성 물질 간의 상호작용, 그리고 제2 폴리머의 폴리머 체인 길이 연장이 심지어 증가된 양이온 요구성 및/또는 전도도에서도 증가된다. 최대 양이온성 차이는 제1 폴리머로서 폴리아민 및/또는 양이온성 호모폴리머를, 그리고 아크릴아미드만 포함하거나 또는 소량의 양이온성 모노머를 포함하는 제2 폴리머를 선택함으로써, 달성할 수 있다.
- [0065] 본 발명의 일 구현예에서, 제1 양이온성 합성 폴리머는 호모폴리머이며, 제1 양이온성 합성 폴리머와 제2 폴리머의 양이온성 차이는 적어도 30 mol-%, 바람직하게는 적어도 90 mol-%, 더 바람직하게는 적어도 94 mol-%이다. 이는 응집뿐 아니라 고정을 동시에 강화할 수 있으며, 특히 양이온 요구성이 적어도 800 μ eq/l인 슬러지에도 제공할 수 있다.
- [0066] 바람직하게는, 제1 양이온성 합성 폴리머와 제2 폴리머의 중합에 사용되는 모노머는 서로 상이하다.
- [0067] 폴리머 조성물은 최대 1.7 meq/g, 바람직하게는 최대 1.5 meq/(건조물) g의 총 전하 밀도를 가질 수 있다. 본 발명의 일 구현예에서, 폴리머 조성물의 총 전하 밀도는 0.1 - 1.7 meq/(건조물) g, 바람직하게는 0.1 - 1.5 meq/(건조물) g, 더 바람직하게는 0.7 - 2.0 meq/(건조물) g 범위일 수 있다. 총 전하 밀도 값은 pH 7.0에서 무턱 적정법으로 측정할 수 있다. 폴리머 조성물이 < 1.7 meq/(건조물) g의 총 전하 밀도를 가질 경우, 플럭 형성에 우수한 효과를 제공하고, 양질의 청징 처리된 여과물을 제공하는 것으로 밝혀져 있다. 일반적으로, 폴리머 조성물의 상대적으로 낮은 총 전하 밀도는 플럭의 크기 및 안정성에 유익한 효과를 제공하는 것으로 관찰되었다.
- [0068] 본 발명의 일 구현예에서, 폴리머 조성물은 제1 폴리머를 0.5 - 25 중량%, 바람직하게는 2 - 10 중량%, 더 바람직하게는 3 - 8 중량%로 포함하고, 제2 폴리머를 75 - 99.5 중량%, 바람직하게는 90 - 98 중량%, 더 바람직하게는 92 - 97 중량%로 포함한다. 중량%는 폴리머 조성물의 폴리머 함량으로 계산한다 (건조물/건조물).
- [0069] 폴리머 조성물은 바람직하게는 건조 분말, 미립자 물질 또는 미립자 산물 형태일 수 있으며, 이는 물에 용해하며, 사용전에 바람직한 적절한 공급 농도로 희석한다. 수득되는 폴리머 조성물은 건조할 수 있으며, 선택적으로 적절한 입자 크기로 분쇄할 수 있다. 일 구현예에서, 미립자 산물 또는 미립자 물질 또는 분말 형태의 폴리머 건조 조성물은 고형분 함량이 적어도 80 중량%, 바람직하게는 적어도 85 중량%, 더 바람직하게는 적어도 90 중량%일 수 있다. 미립자 폴리머 건조 조성물은 이동 및 보관하기가 용이하고, 비용-효율적이며, 장기간 안정적으로 유지되며, 미생물 분해에 내성을 나타낸다.
- [0070] 일 구현예에서, 폴리머 조성물 내 폴리머 함량은 적어도 25 중량%, 바람직하게는 적어도 60 중량%, 더 바람직하게는 적어도 80 중량%이다. 폴리머 함량이 낮은 폴리머 조성물, 예를 들어 분산 중합 (dispersion polymerisation) 또는 에멀전 중합에 의해 수득되는 폴리머 조성물은 용해하기 용이한 이점을 가진다. 예를 들어, 겔 중합에 의해 수득되는 폴리머 함량이 높은 폴리머 산물은, 산물의 로지스틱스 (logistics)의 관점에서 보다 비용 효율적이다. 높은 폴리머 함량은 미생물 안정성 개선에 추가적인 이점을 가진다.
- [0071] 바람직한 일 구현예에서, 제1 폴리머는 용액 중합에 의해, 예를 들어 비-라디칼 용액 중합에 의해 수득할 수 있다. 제2 폴리머는 겔 중합에 의해, 예를 들어 단일 겔 중합에 의해, 바람직하게는 산성 pH <6에서, 바람직하게는 pH 2.5 - 5.5, 더 바람직하게는 3 - 4 범위에서 수득할 수 있다. 산성 pH는 특히 제1 폴리머 및/또는 제2 폴리머에 가수분해 측면에서 불안정한 양이온성 모노머를 사용할 경우에 유익하며, 따라서 양이온성 기의 가수분해를 줄일 수 있다.
- [0072] 본 발명의 일 구현예에서, 폴리머 조성물은, NaCl 수용액 (1M)에서 고형분 함량 0.1 중량%로, 25°C에서, 브룩필드 DVII T 점도계와 UL 어댑터를 사용해 측정하였을 때, 3 - 6 mPas, 바람직하게는 3.6 - 5.0 mPas 범위의 표준 점도를 가질 수 있다.
- [0073] 본 발명의 일 구현예에서, 폴리머 조성물은 4 - 20 dl/g, 바람직하게는 7 - 15 dl/g 범위의 고유 점도를 가질 수 있다. 고유 점도 값은 NaNO₃ 수용액 (0.1 M)에서 다양한 폴리머 함량의 연속 희석물을 대상으로, 25°C에서 Ubbelohde 캐필러리 점도계 (OC)를 사용해 평균 흐름 시간을 측정함으로써, 공지된 방식으로 수득가능하며, 고정된 평균 흐름 시간으로부터 비점도를 계산하고, 비점도를 농도로 나누어 각 희석물에 대한 환원 점도를 구하고, 환원 점도를 농도 함수로서 그래프를 작성하여, Y축 절편에서 고유 점도를 구한다. 고유 비점도 (specific intrinsic viscosity) 범위가 폴리머 조성물에 최적의 성능을 제공하는 것으로 관찰되었다. 고유 점도가

낮으면, 응집 성능이 떨어질 수 있으며, 고유 점도 값이 높을수록 용해 시간에 문제가 생기거나 및/또는 폴리머 건조 조성물에 불용성 입자의 양적 증가가 발생할 수 있다.

[0074] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 폴리머 조성물을 포함하는 응집제는, 수송 공급물 체적 당 폴리머 건조 조성물로서, 0.1 - 10 mg/1, 바람직하게는 0.2 - 3 mg/1, 더 바람직하게는 0.2 - 1.0 mg/1의 함량으로, 수성 공급물에 첨가 또는 사용된다. 다른 구현예에서, 폴리머 조성물은, 수송 공급물 체적 당 폴리머 건조 조성물로서, 1 - 5 mg/1의 함량으로 수성 공급물에 첨가될 수 있다. 폴리머 조성물을 포함하는 응집제의 사용량은 통상적인 폴리머 응집제의 양과 동일하거나 또는 바람직하게는 적다.

[0075] 본 발명의 일 구현예에서, 응고제 (coagulant)가 수성 공급물 및/또는 분산 수에 투입될 수 있다. 응고제는, 바람직하게는 수성 공급물을 응집제와 접촉시키기 전에, 즉 응집제를 투입하기 전에, 투입된다. 적합한 응고제는 벤토나이트, 실리카 졸, 폴리알루미늄 클로라이드, 알룸 (alum), 패릭 설페이트, 패릭 클로라이드로부터 선택될 수 있다. 바람직한 일 구현예에서, 응집제는 응고제 투입 직후에, 예를 들어, 응고제의 투여 후 1분 이내에 첨가된다. 응고제는 용해된 물질, 선택적으로 또한 콜로이드형 입자와 같은 다른 입자와 상호작용하여, 마이크로 플록을 형성한다. 이러한 마이크로플록은 이후 응집제에 의해 응집할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0076] 실험

[0077] 본 발명의 일부 구현예들을 아래 비-제한적인 실시예들에 기술된다.

실시예에 사용되는 폴리머 조성물의 제조

[0079] 제1 양이온성 폴리머는 에피클로로히드린과 다이메틸아민의 축합 코폴리머 (condensation copolymer)이다. 최종 폴리머 조성물 내 제1 양이온성 폴리머의 함량은, 폴리머 조성물의 폴리머 물질의 건조 중량을 기준으로 6 중량%이다.

[0080] 제2 폴리머는 아크릴아미드와 [2-(아크릴로일옥시)에틸] 트리메틸암모늄 클로라이드 (ADAM-C1)의 코폴리머이다. 제2 폴리머를 중합하기 전에, 사용 모노머, 제2 폴리머, pH 조절제 (예, 아디프산, 구연산), 체인 전달제 (chain transfer agent), 킬레이트제, 산화환원 개시제 및 열 개시제를 수용액에서 질소로 탈기 처리하였다. 아크릴아미드 및 ADAM-C1 모노머를 제1 폴리머 용액, 즉 호스트 폴리머 용액에 첨가하였다. 사용한 모노머의 mol-%는 표 1에 나타낸다.

[0081] 수득한 반응 용액을 -3°C로 냉각하고, 산화환원 개시제를 첨가하여, 유리 라디칼 중합 반응을 개시하였다. 중합은 배치 반응조에서 수행하였으며, 단열 처리하였다. 중합 반응을 완료한 후, 수득되는 폴리머 겔을 민스미트 프로세서 (mince meat processor)로 가공 처리하고, 오븐에서 밤새 건조하였다. 건조 후, 폴리머를 분쇄하여, 건조물 함량이 약 90 - 93 중량%인 분말을 수득하였다.

[0082] 최종 폴리머 조성물 내 제2 폴리머의 함량은 폴리머 조성물의 폴리머 물질의 건조 중량을 기준으로 94 중량%이었다.

[0083] 참조 폴리머 조성물 REF-5는, 표준 점도 4.8 mPas, 전하 밀도 약 0.6 meq/(건조물) g의, 아크릴아미드 (95 mol-%)과 ADAM-C1 (5 mol-%)의 코폴리머이다,

[0084] 사용한 폴리머 조성물들의 표준 점도 및 전하 밀도를 표 1에 나타낸다.

[0085] 표 1. 사용한 폴리머 조성물들의 표준 점도, 고유 점도 및 전하 밀도

표 1

폴리머	아크릴아미드 함량 [mol-%]	ADAM-C1 함량 [mol-%]	표준 점도 [mPas]	고유 점도 [dl/g]	전하 밀도 [meq/(건조물) g]
C-1.5	98.5	1.5	3.9	11	0.94
C-3	97	3	4.1	10	1.15
C-5	95	5	4.2	12	1.33

[0087] 폴리머들 모두 25°C 탈이온수에 0.4 중량% 농도로 용해하였으며, 사용 전에 0.02 중량% 농도로 추가적으로 희석

하였다.

[0088] 용존 공기 부상 검사

[0089] 검사 장치는 0.4 dm³ 체적의 가압 폭기조 (pressurised aeration vessel) 및 1000 ml 유리 비이커가 장착된 Kemira Flocculator 믹싱 유닛 (Kemira Oyj, Finland)으로 구성하였다. 폭기조에는 물 충전용 밸브, 가압 공기를 투입하기 위한 밸브 및 분산 수를 배출하기 위한 밸브를 설치하였다. 폭기조 하부에는 분산 수를 투입하기 위해 내경 3 mm의 파이프를 사용해 하단 응집 침전 장치 (flocculator) 유닛과 연결하였다. 25℃에서 투명한 여과물 60 ml을 폭기조에 투입하였다. 밸브를 개폐함으로써 가압 공기를 투입하였고, 폭기조를 혼합하여 공기를 용해하였다. 공기 투입 및 혼합을 3회 반복하여, 용존 공기의 양적 평형을 달성하였다. 50℃에서 탁한 여과물 600 ml을 비이커에 넣었다.

[0090] 응집 침전 장치를 사용한 용존 공기 부상 검사 순서를 표 2에 나타낸다.

[0091] 표 2. 용존 공기 부상 검사 절차

표 2

시간	조작
-20 s	비이커에 탁한 여과물 첨가, 응집 침전 장치를 300 rpm으로 작동시킴
-10 s	폴리머 공급
-10...0 s	폭기조의 밸브를 열어 분산 수 공급
0 s	응집 침전 장치의 속도를 20 rpm으로 변경함
0...100 s	시각적으로 떠오르는 시간, 플럭 90%가 표면에 도달하는 시간 측정
75 s	표면 슬러지 층의 두께를 줄자로 측정
90...120 s	300 ml 비이커로부터 100 ml 유리 파이펫을 사용해 2회 여과물 샘플 수득
120 s	응집 침전 장치 혼합 중단
150 s	여과물 탁도 측정

[0093] 여과물에 대한 현탁물 (suspended solid) 측정은 뷰너 진공 깔때기에서 칭량한 백색 리본 문크텔 필터 페이퍼 (tared white ribbon Munktell filter paper)를 사용해 수행하였다. 여과지를 여과 패드 (filtration pad)와 함께 110℃에서 4시간 동안 건조하고, 엑시케이터 (exicator)에서 냉각시킨 후 무게를 측정하였다.

[0094] 기타 장치 및 방법

[0095] 아래 실시예들에 사용된 기타 장치와 방법을 표 3에 나타낸다.

[0096] 표 3. 실시예들에 사용된 장치 및 방법의 특징.

표 3

특성	장치/표준
pH	Knick Portamess 911 pH
양이온 요구성	Mutek Particle Charge Detector
전도도	Knick Portamess 911 Cond
현탁된 고형물	SFS 3008
회분 (525℃)	ISO 1762
탁도	HACH 2100AN IS Turbidimeter// ISO 7027

[0098] 실시예 1

[0099] 처리할 수 샘플은 지난 신문의 탈묵 공정의 2번째 루프로부터 수득하였다.

[0100] 공급물에 사용되는, 탈묵 플랜트 제2 루프 디스크 필터의 탁한 여과물은 하기와 같은 특징을 가진다:

[0101] 현탁물 500 mg/l, pH 7.5, 회분 함량 55%, 전도도 2 mS/cm, 양이온 요구성 300 µeq/l.

[0102] 사용한 분산 수는 다음과 같은 특징을 가진다:

[0103] 현탁물 150 mg/l, pH 7.5, 회분 함량 55%, 전도도 2 mS/cm, 양이온 요구성 300 μ eq/l.

[0104] 표 4의 결과는, 폴리머 조성물을 포함하는 응집제를 사용해, ppm (고형 폴리머/공급액)으로 나타낸, 상응하는 농도의 참조 조성물과 비교해, 플러 부상 시간을 단축하고, 여과물 탁도를 낮추고, 맑은 여과물 내 현탁물의 함량을 줄일 수 있다는 것을 보여준다. 대안적으로, 폴리머 조성물을 더 적은 양으로 사용해 양호한 성과를 달성하는 것도 가능하다. 추가적인 이점은 더 짧은 부상 시간의 결과로, 용존 공기 부상 유닛의 공급 용량을 높일 수 있다.

[0105] 표 4. 용존 공기 부상 검사 프로그램 및 결과.

표 4

[0106]

검사 #	폴리머 첨가량, -10s [ppm]				부상 시간 [s]	탁도 [NTU]	현탁물 [mg/l]
	C-3	REF-5	C-1.5	C-5			
0	0	0	0	0	100	1520	390
1	2	-	-	-	28	580	120
2	1	-	-	-	-	700	94
3	0.5	-	-	-	-	930	200
4	0.3	-	-	-	-	980	170
9	-	2	-	-	34	800	120
10	-	1	-	-	-	1020	170
11	-	0.5	-	-	-	1180	270
13	-	-	2	-	14	460	38
14	-	-	1	-	-	590	41
15	-	-	0.5	-	-	700	43
16	-	-	0.3	-	-	783	58
17	-	-	-	2	26	740	120
18	-	-	-	1	-	900	150
19	-	-	-	0.5	-	1070	190

[0107] 실시예 2

[0108] 처리할 수 샘플은 혼합 사무 폐기물의 티슈 세척 탈묵 공정의 첫번째 루프에서 수득하였다.

[0109] 공급에 사용한 워셔 여과물은 다음과 같은 특징을 가진다:

[0110] 현탁물 1950 mg/l, pH 7.7, 회분 함량 34%, 전도도 0.64 mS/cm, 양이온 요구량 250 μ eq/l.

[0111] 사용한 분산 수는 다음과 같은 특징을 가진다:

[0112] 현탁물 50 mg/l, pH 7.5, 회분 함량 15%, 전도도 0.62 mS/cm, 양이온 요구량 250 μ eq/l.

[0113] 표 5의 결과는, 폴리머 조성물을 포함하는 응집제를 사용하여, ppm (고형 폴리머/공급액)으로 나타낸, 상응하는 농도의 참조 조성물과 비교해, 플러 부상 시간을 단축시키고, 여과물 탁도를 낮추고, 맑은 여과물 내 현탁물의 함량을 줄일 수 있다는 것을 보여준다. 대안적으로, 폴리머 조성물을 더 적은 양으로 사용해 양호한 성과를 달성하는 것도 가능하다. 추가적인 이점은 보다 짧은 부상 시간의 결과로서, 용존 공기 부상 유닛의 공급 용량을 높일 수 있다. 나아가, 표면 슬러지 두께 감소는, 표면 슬러지를 더 높은 컨시스턴스에서 분리할 수 있음을 의미하며, 이는 연속적인 슬러지 처리 단계들에서 유익하다.

[0114] 표 5. 용존 공기 부상 검사 프로그램 및 결과.

표 5

[0115]

검사 #	폴리머 첨가량, -10s [ppm]				슬러지 두께 [mm]	부상 시간 [s]	탁도 NTU]	현탁물 [mg/l]
	REF-5	C-1.5	C-3	C-5				
2-0	0	-	-	-	19	90	650	310
2-1	2	-	-	-	14	45	230	80
2-2	1	-	-	-	14	50	230	110
2-3	0.3	-	-	-	18	60	350	130
2-4	-	2	-	-	10	15	110	30

2-5	-	1	-	-	11	26	100	30
2-6	-	0.3	-	-	15	38	130	22
2-7	-	-	2	-	11	25	91	3
2-8	-	-	1	-	16	37	110	6
2-9	-	-	0.3	-	17	43	160	36
2-10	-	-	-	2	11	20	100	14
2-11	-	-	-	1	14	32	120	28
2-12	-	-	-	0.3	16	35	210	84

[0116]

본 발명이 가장 실행가능하고 바람직한 구현예를 들어 기술되었지만, 본 발명은 전술한 구현예들로 제한되지 않으며, 본 발명이 첨부된 청구항의 범위에서 여러가지 변형 및 등가의 기술적 해법을 포괄하는 것으로 의도되는 것으로 이해된다.