도공파지로부터 유래된 음이온성 트래쉬의 제어를 위한 ATC의 효능 평가

이 학 래 · **김 태 영** · 안 현 견 · 함 충 현 · 전 대 구
서울대학교 임산공학과

1. 서 론

우리나라는 화학펄프자급율이 약 20% 수준에 불과하여 원료수급에 있어 해외의존도가 매우 높은 실정이다. 따라서 국내 제지산업은 고지재활용을 통한 자원절감과 폐수배출량 감소를 통한 환경보전을 위해 공정의 폐쇄화를 진행시키고 있다. 초지공정의 폐쇄화는 공정수의 변화를 유발하고 있으며, 이러한 공정수의 변화는 주로 파지재활용율과 폐쇄화율에 따라 달라진다. 국내 백상지업체의 원료 내 파지함량은 약 20%에 이르고 있으며 이 가운데 약 5% 정도를 도공파지가 차지하고 있다. 백상지와 도공파지의 재사용은 백수의 재활용율의 증가와 함께 공정수의 전기전도도, 경도 및 각종 이온농도를 증가시켜 첨가제의 효율을 저하시키며, 백수의 COD를 증가시킨다. 특히 도공파지의 재사용은 바인더로 사용된 라텍스가 도공안료 및 가타성분들과 white pitch라는 점성의 응집체를 형성하여 공정에 악영향을 미치게 된다. 초지 원료 및 파지에서 용출되는 산화전분, 라텍스 및 분산제등은 대부분이 음이온성을 띄고 있어 '음이온성 저해물질'이라고 칭하며 이들을 제어하기 위해서는 일반적으로 분자량이 작고 전하밀도가 높은 anionic trash catcher(ATC)가 이용되고 있다. 본 연구에서는 백수재활용 증대를 위한 ATC 활용효과를 파악하기 위하여 백상지 및 도공파지의 재사용에 기인하는 음이온성 물질들의 제어효과를 분석하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

활엽수 및 침엽수 표백크라프트펄프와 파지 용도로 평량 80g/m2과 100g/m2인 백상지와 도공지를 원료로 사용하였다. 백수순환에 따른 음이온성 트래쉬를 제거하기 위한 ATC는 표1에 나타낸 다섯 종류를 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 실험실적 백수제조 및 분석

실험실적으로 백수를 제조하기 위해 그림 1의 방법을 이용하였다. 백수 제조 시에는 각종 이온성 물질 및 음이온성 트래쉬의 용출이 많은 백상지, 도공파지와 CTMP를 6 : 2 : 2으로 혼합하여 해리하였다.

표 1. 각종 Anoinic trash catcher의 특성

	전하밀도 I (meq/g)	전하밀도 II (meq/g)	고형분 함량 (%)	pH
Poly-DADMAC	3.24	3.45	20	5.77
Raifix	3.17	3.18	30	5.70
Polyamine	10.12	10.10	40	5.58
PAC	12.33	1.14	13	4.94
PEI	11.44	10.06	24	5.40

첫회 백수제조 시에는 100% 청수를 사용하여 원료를 처리한 다음, 200메쉬로 펄프슬러리를 농축분리하여 백수를 채취하였다. 이후 리사이클링 단계에서는 전단계에서 얻어진 백수를 이용하여 새로운 원료를 해리하였다. 이때 전체 지료의 농도를 2%로 유지하기 위해 필요한 용수는 청수로 추가하였다. 각 백수 리사이클링 단계의 pH, 전기전도도, 양이온요구량, COD, TOC, TDS, 칼슘 경도 등을 분석하였다. 보류도 평가를 포함한 모든 실험에는 3회 리사이클링하여 제조된 백수를 이용하였다.

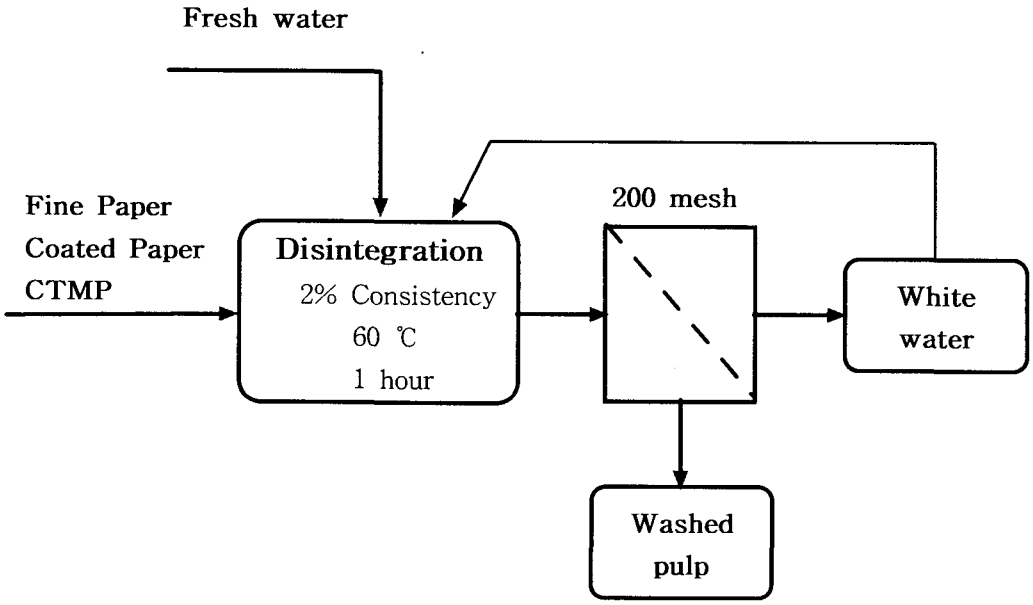

그림 1. 백수 제조 과정.

2.2.2 ATC와 지료성분과의 반응

ATC와 지료성분의 반응을 살펴보기 위하여 백수를 100, 200, 400 메쉬로 걸러 여과액을 얻었다. 또 400메쉬로 여과된 여과액을 원심분리하여 상등액을 취하였다. 이렇게 준비된 3종류의 여과액과 1종류의 상등액을 ATC로 적정하여 전하 중화에 필요한 ATC의 양을 구하였다.

2.2.3 보류도, 탁도, 양이온요구량

DDJ를 이용하여 ATC 단독 혹은 보류제 병용 시 미세분보류도를 평가하였으며 DR/2000 및 PCD를 이용하여 여과액의 탁도 및 양이온요구량을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 실험실적으로 제조된 백수의 분석

아래 표 2에는 3회 리사이클링 후 얻어진 백수와 실제 현장백수의 측정결과를 제시하였다.

표 2. 백수분석결과

	Mill A	Mill B	Recycled White Water
pH	7.63	7.27	8.23
Conductivity, μS/cm	750	1722	285
TSS, ppm	14	151	175
TDS, ppm	455	1547	2200
Cationic demand, mL	1.166	0.235	2.300
COD, ppm	456	909	1768
TOC, ppm	270	157	739

3회 리사이클링을 통하여 실험실적으로 준비된 백수는 현장백수와 비교하여 전기전도도를 제외하고는 모두 높은 수치를 보여 현장보다 악화된 백수가 제조되었음을 확인하였다.

3.2 ATC와 지료성분과의 반응

3회 리사이클링된 백수를 100, 200 및 400메쉬 와이어로 여과한 백수와 400메쉬를 통과한 여과액을 원심분리한 상등액 총 4종류의 여과액을 만들고 이를 5종의 ATC를 0.01%로 희석하여 중화 적정하였다. 그림 2에는 PAC와 Poly-DADMAC으로 적정한 결과를 제시하였다. 두 경우 모두 원심분리한 상등액, 400, 200 및 100메쉬 여과액의 순으로 중화시키는데 소모되는 ATC의 양이 증가하였다. 이는 음이온성을 띠는 물질의 총량이 증가했기 때문이다. 200과 400메쉬를 통과한 여과액의 경우는 전하를 중화시키는데 소모되는 양에 있어 큰 차이는 없었다. PAC의 경우에는 원심분리하여 얻어진 상등액과 400메쉬를 통과한 여과액을 중화시키는데 필요한 양이 차이를 나타내었다. 상등액과 400메쉬를 통과한 여과액 간의 차이는 콜로이드상의 미세분량과 밀접한 관계를 가진다. 이는 또 PAC이 Poly-DADMAC에 비하여 미세섬유의 공극으로 침투되는 양이 더 많음을 시사하고 있다. 적정곡선의 형태 역시 PAC과 고분자 ATC간에 큰 차이가 있었다. PAC의 경우 첨가량이 증가함에 따라 유동전위가 변곡점없이 감소하는 반면 Poly-DADMAC을 포함한 4종류의 고분자는 변곡점을 가지는 적정곡선이 얻어졌다.

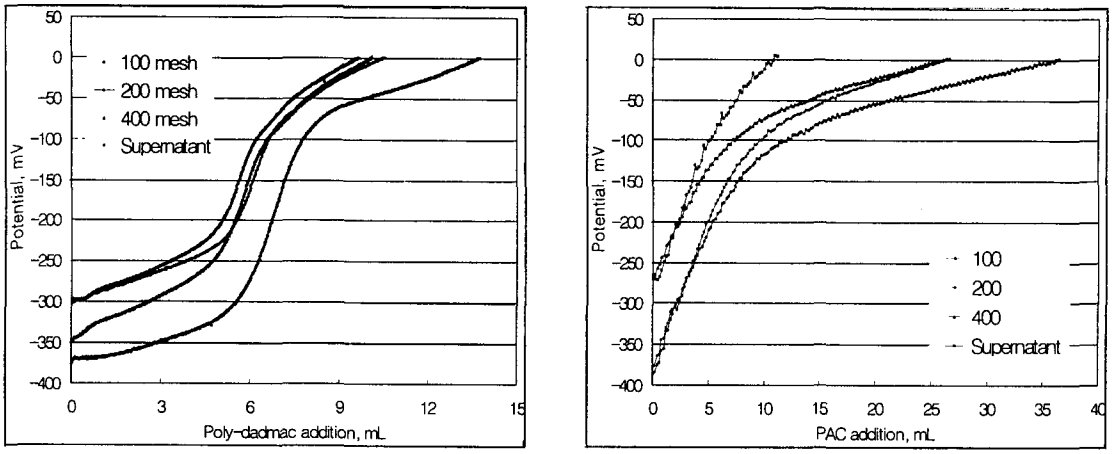

그림 2. ATC첨가량 변화에 따른 전위의 변화.

3.3 보류도, 탁도, 양이온요구량

백수적정 실험결과를 바탕으로 전체 전하의 80%를 중화시킬 수 있는 양을 정량한 결과 PAC 2.34%, Polyamine 0.44%, PEI 0.72%, Poly-DADMAC 1.12%, Raifix 1.24%를 첨가할 필요가 있는 것으로 나타났다. 전체 전하의 80%를 중화시킬 수 있는 ATC를 첨가하고 보류제로 양이온성 폴리아크릴아미드와 벤토나이트를 첨가하고 보류실험을 한 결과 PAC를 첨가한 경우에는 보류도의 향상을 볼 수 없었으나 나머지 ATC가 첨가된 경우에는 ATC가 첨가되지 않았을 때 보다 미세분보류도가 약 20%정도 향상 되었다.

보류도 측정 시 받은 여과액의 양이온요구량을 측정한 결과 PAC, Polyamine, PEI, Poly-DADMAC 및 Raifix순으로 19.0, 77.8, 91.5, 67.1 및 68.6 μeq/L의 값을 보여 PAC첨가 시 가장 낮았다. 전체전하의 80%를 중화시킬 수 있는 동일한 양을 첨가했음에도 고분자 ATC의 경우가 PAC에 비하여 높은 양이온요구량을 나타내는 결과로부터 고분자 ATC는 첨가 시 섬유나 충전물과 반응하는 양이 적지 않음을 예측할 수 있다. 또한 탁도도 PAC의 경우 가장 낮았다. PAC의 경우 미세분보류도가 낮은 반면 여과액의 양이온요구량과 탁도가 낮은 결과를 나타내어 첨가된 PAC의 대부분이 콜로이드상 또는 용해된 상태의 물질들의 전하를 감소시키고 더 나아가 이들의 응집을 유도함을 확인할 수 있었다.

Poly-DADMAC과 PAC를 2.5% 수준까지 첨가하면서 보류도, 탁도 및 양이온요구량을 측정한 결과는 그림 3과 같았다. Poly-DADMAC의 경우 미세분보류도와 양이온요구량 모두 Poly-DADMAC의 첨가량이 증가함에 따라 감소하다 일정해지는 경향을 나타내었다. 양이온요구량이 감소하는 결과로 Poly-DADMAC이 음이온성 트래쉬와 반응함을 확인할 수 있었으며 또한 미세분보류도가 변화하는 결과로부터 Poly-DADMAC은 소량 첨가 시부터

음이온성 트래쉬 뿐만 아니라 섬유성분과도 반응함을 알 수 있었다. PAC의 경우 보류도는 첨가량 1.8%까지는 변화가 없다가 그 이상이 첨가되면서 감소하기 시작한 반면 양이온요구량은 0.2%첨가시 현저한 감소를 보였고 그 이상 첨가 시에는 완만하게 계속적으로 감소하였다. 이러한 결과로 첨가된 PAC의 대부분이 섬유성분이 아닌 콜로이드 상태나 용해된 상태로 존재하는 음이온성 물질과 반응함을 예측할 수 있었다.

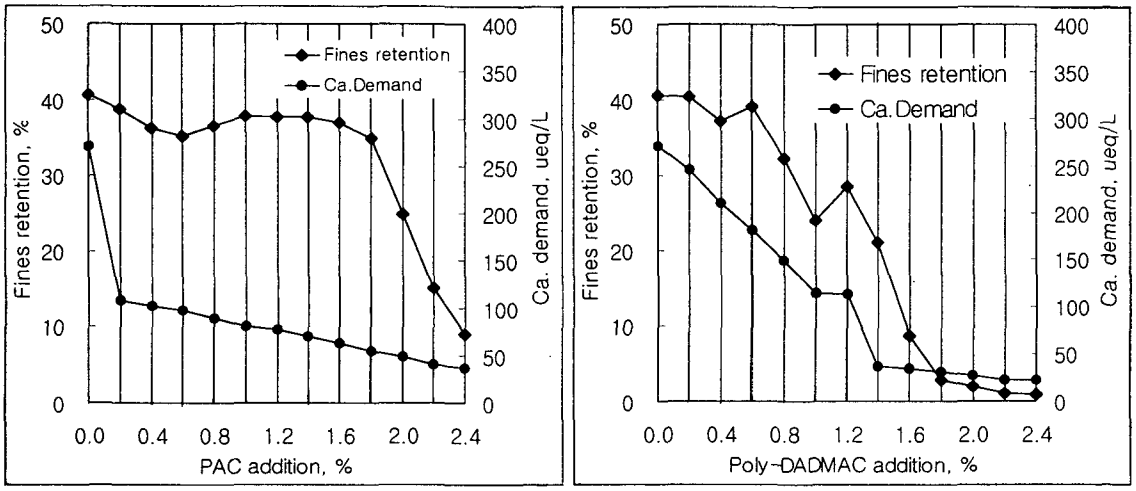

그림 3. ATC첨가에 따른 미세분보류도 및 양이온요구량의 변화.

4. 결 론

5종류의 ATC를 백상지 및 도공파지가 포함된 지료에 대하여 평가한 결과 PAC이 고분자 ATC와는 다른 성질을 나타냈다. 고분자 ATC의 경우 전체전하를 80%감소시킬 수 있는 동일한 양을 첨가했음에도 여액의 양이온요구량은 PAC보다 높은 반면 미세분보류도는 PAC보다 높은 수치를 보였다. 이러한 결과로부터 PAC은 첨가량의 대부분이 콜로이드상이나 용해된 상태로 존재하는 음이온성 저해물질과 주로 반응하는 반면 고분자 ATC는 첨가량의 적지 않은 양이 섬유나 충전물과 반응하여 미세분보류도의 상승을 가져왔다고 판단된다.

계내에 존재하는 음이온성 트래쉬를 제거하기 위한 ATC의 첨가량 결정에 ATC를 이용한 백수의 적정을 통하여 접근할 수 있음을 알 수 있었다. ATC를 이용한 백수적정곡선은 각 ATC마다 특성이 있었고 이는 백수 내 다양한 성분과의 반응에 있어 ATC마다 차이가 있음을 의미하며 이러한 성분에 따른 반응특성을 설명할 수 있다면 보다 효율적으로 ATC를 사용할 수 있고 대상성분에 따라 2종류 이상의 ATC를 병용하는것도 가능하리라 생각된다.