

인쇄용지 생산공정수의 수질 악화에 따른 마이크로파티클 보류 및 탈수 시스템의 성능 변화

이학래 · 함충현 · 김중민 · 박재훈 · 이지영
서울대학교 임산공학과 제지과학연구소

Effect of process water quality on the performance of microparticle retention and drainage systems in fine paper manufacture

Hak Lae Lee, Choong Hyun Ham, Jong Min Kim*, Jae Hoon Park, Jee Young Lee
Lab. of paper sciences, Dept. of Forest Products, Seoul National University

1. 서론

현재 제지산업은 날로 심화되고 있는 환경규제에 대처하고 친환경적 청정산업으로 탈바꿈하기 위해 폐수 재활용률을 극대화시키고, 청수 사용을 최소화시키며, 궁극적으로는 공정수 체계 외로 전혀 배출시키지 않는 제지공정의 무방류화를 이루기 위해 많은 노력을 하고 있다. 국내에서도 용수사용량 절감을 위해 최근 수년간 첨단 멤브레인시스템의 도입, 고편쇄화 초지공정에 대한 습부화학적 연구 등 제지공정의 폐쇄화에 대한 다양한 연구가 진행되어 왔다.

제지공정의 폐쇄화는 폐수 배출로 인한 환경부하를 감소시킬 수 있고, 섬유 및 각종 첨가제의 유출을 방지함으로써 원료의 손실을 절감시키며 용수사용량을 줄일 수 있을 뿐만 아니라 에너지 절감효과를 거둘 수 있는 등 많은 이점을 지니고 있다.¹⁾

그러나 초지공정의 고편쇄화 시 원료 혹은 파지로부터 미세분 및 각종 이온성 물질이 유입, 용출되어 초지계 내에 누적되는 문제가 발생한다. 제지용 원료의 대부분은 음이온성을 띤 교질상 혹은 용해성 물질을 함유하고 있다. 이들은 원료 펄프와 친화성이 뛰어나 종이와 함께 초지계 밖으로 배출되는 양이온성 물질과 달리, 흡착성이 낮아 계속적으로 초지계에 누적된다. 이러한 음이온성 물질을 “음이온성 저해물질(anionic trash)” 이라고 칭한다. 이들 음이온성 저해물질은 파지, 특히 도공파지로부터 다량 유입될 수 있다.²⁾

미세분 및 각종 이온성 물질이 초지계에 누적될 경우 발생하는 문제점은 크게 두가지로 분류되어질 수 있다.^{3),4)} 첫째 제품에 구멍이나 반점이 발생하여 품질이 악화되며 펄트 막힘이나 지절 등 생산성 저하를 야기한다.^{5),6)} 둘째로 지료 조성분의 응집을 위해 투입되는 보류제, 습강제 등과 같은 각종 첨가제가 그 기능을 발휘하지 못하게 된다.^{7),8)} 이는 이들 첨가제가 지료 조성분 입자 표면에 흡착되기 전에 이미 용수내에 용해되어 있는 음이온성 물질과 반응하여 중화되기 때문이다.

따라서 제지공정 무방류화의 성공을 위해서는 폐수의 재처리를 통한 수질개선 및 재활용이 적극 모색되어야 할 것이다. 하지만 제지공정의 막대한 용수 사용량을 고려할 때 공정으로부

터 방류되는 공정수를 모두 정화한다는 것은 현재로서는 경제적으로 불가능한 실정이다. 따라서 제지공정 폐쇄화를 위해서는 공정수의 오염은 필연적으로 발생할 수밖에 없다. 이러한 문제점을 극복하기 위해서는 열악한 공정 상태에서 공정의 생산성을 향상시키는 방안, 제품의 품질저하를 방지하는 방안에 대한 다각적인 모색이 절실히 요청된다.

본 연구에서는 국내에서 대량 생산되고 있는 백상지 공정의 폐쇄화에 따른 음이온성 저해 물질의 축적 양상을 실험실적으로 파악하고, 폐쇄화 단계에 따른 각종 보류 및 탈수 시스템의 효율을 평가하여 최적의 보류 및 탈수 시스템을 모색하고자 하였다.

이를 위해 백상지 생산공정의 원료에 의한 용수의 수질 변화를 모니터링할 수 있는 용수 재활용 과정을 설정하였으며, 진공탈수 현상을 평가할 수 있는 기기를 설계하였다. 또, 이를 이용하여 각 원료의 재활용에 따른 용수 품질 변화를 검토하고 보류 및 탈수성 향상을 위해 사용될 수 있는 다양한 시스템의 효능을 보류도, 탈수성, 양이온 요구량 및 탁도 평가를 통하여 검토하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시재료

펄프로는 침엽수 BKP, 활엽수 BKP, BCTMP를 이용하였으며, 충전제로는 평균 입도 1.22 μm , ISO 백색도 93.4인 중질탄산칼슘(GCC)과 입도 1.61 μm , ISO 백색도 90.3인 탈크(Talc)를 사용하였다. 또한 백수 제조를 위한 파지로서 한솔제지(주)에서 분양받은 백상지와 도공지를 사용하였다.

보류 및 탈수 시스템을 구성하기 위하여 사용되어진 첨가제의 특징은 Table 1과 같다.

Table 1. Properties of polymers and microparticles

Additives		Viscosity (cPs, at 0.5%, 25°C)	Charge density (meq/g)
Cationic guar gums	CGG	130	0.864
High cationic potato starch	HCS	108	0.794
Cationic polyacrylamide	C-PAM1	820	2.640
Cationic polyacrylamide	C-PAM2	335	1.093
Anionic colloidal silica	ACS1	-	-0.706
Anionic colloidal silica	ACS2*	-	-0.653
Bentonite	Bent.	-	-0.266
Micropolymer	MP	-	-5.953

* : Structured

폐쇄화 단계에 따라 비교되어진 보류 및 탈수 시스템의 종류와 구성은 아래와 같다.

Compozil-G : CGG + 0.2% ACS2

Compozil-S : HCS + 0.2% ACS1

Hydrocol : C-PAM1 + 0.4% Bent.

Micropolymer : C-PAM2 + 0.04% MP

마이크로파티클의 첨가량은 기존에 행해진 연구를 통해 결정되었다.

2.2. 백수의 제조

일반적으로 백상지와 도공지는 활엽수 BKP, 침엽수 BKP, BCTMP 등을 이용하여 생산되며 파지가 지료의 일부를 차지하게 된다. 이에 우선 각 원료별 백수를 제조하여 수질 분석을 실시하였으며, Fig. 2에 수질 분석 결과 중 Total dissolved solids를 도시하였다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 이온성 물질을 유발하는 원료는 BCTMP, 백상지, 도공지로 나타났다. 이에 BCTMP, 백상지, 도공지를 20 : 60 : 20의 비율로 혼합하여 실험실적으로 백수를 제조하기로 결정하였다. 실험실적인 백수 제조를 위해 사용된 방법은 Fig. 1과 같았다. 농도 2%의 펄프 슬러리를 60 °C에서 1 시간동안 교반한 후, 200 mesh 와이어를 통해 여과하고 여과액을 수집함으로써 백수를 제조하였다. 여과 후 펄프의 건조도는 약 30%였다.

폐쇄화 단계별 미세분보류도 측정을 위해 200 mesh 와이어를 통해 여과된 여과액을 이용하여 새로운 펄프와 파지의 해리에 사용함으로써 각 리사이클링 단계별로 백수를 제조하였다. 최종적으로 각 리사이클링 단계별 백수의 영향을 평가하기 위해서는 200 mesh 와이어로 여과시킨 백수를 400 mesh 와이어로 재여과하여 부유물질을 일부 제거한 후 사용하였다.

위의 전과정은 상수를 사용함으로써 유발될 수 있는 미생물 증식과 무기이온의 변이를 제어하기 위해서 증류수를 사용하였다.

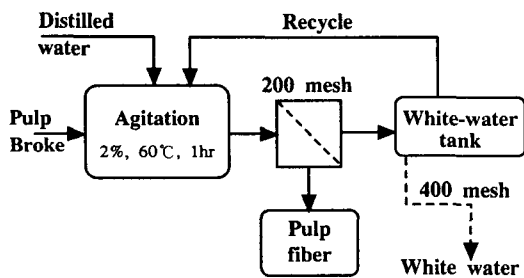


Fig. 1. White water preparation.

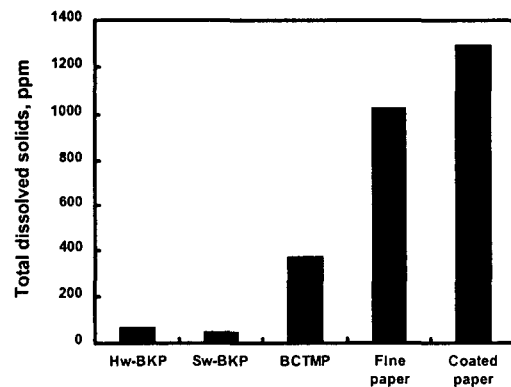


Fig. 2. Total dissolved solids of the filtrate of pulps and brokes.

위와 같은 방식으로 제조된 백수의 pH, 전기전도도, 칼슘 정도, TDS(Total Dissolved Solids), 양이온요구량, COD(Chemical Oxygen Demand), TOC(Total Organic Carbon)을 측정하였다.

2.3. 자료조성

침엽수 BKP와 활엽수 BKP를 실험실용 벨리 비터를 이용하여 여수도 450 ± 10 mL CSF가 되도록 각각 고해하였다. BCTMP는 실험실용 저농도 해리기를 이용하여 해리하였다. 고해를 마친 침엽수 BKP 20%, 활엽수 BKP 70%, 그리고 해리된 BCTMP 10%를 혼합한 후, 상수를 이용하여 미세분보류도 측정을 위해서는 최종 농도가 0.5%가 되도록 희석하였고, 탈수성 측정을 위해서는 최종 농도 0.25%가 되도록 희석하였다. 백수를 이용한 자료조성시는 침엽수 BKP 20%, 활엽수 BKP 70%, 그리고 BCTMP 10%의 비율로 혼합된 지료를 감압농축시킨 후 백수를 이용해 해리시켜 미세분보류도 측정을 위해서는 0.5%, 탈수성 측정을 위해서는 0.25%가 되도록 희석하였다.

2.4. 미세분보류도 및 탈수성 평가

TAPPI Test Methods T 261 cm-90에 근거하여 미세분보류도를 측정하였다. 충전제로 GCC와 Talc를 전건펄프에 대하여 각각 10%씩 첨가하였다. 상세한 실험 진행 순서는 Fig. 3과 같다.

진공탈수실험에는 Fig. 4에 도시한 진공탈수실험장치를 이용하였다. 진공탈수실험 시 형성되어지는 지필의 평량은 $90 \sim 100$ g/m²이 되도록 하였다. 보류제, 마이크로파티클의 첨가 순서 및 교반 속도의 변화 과정은 Fig. 3의 미세분보류도 측정 시와 동일하게 유지하였다. 진공탱크에 가해지는 초기 진공압은 20 cm Hg가 되도록 조절하였으며, 반응 종료 시점에서 솔레노이드 밸브를 열어 상부 DDJ 스크린에 순간적으로 진공이 가해지도록 하였다. 탈수가 개시되는 시점에서부터 지필이 형성된 이후 공기의 유입에 의해 진공도가 급격히 강하하는 순간까지의 시간을 측정하여 탈수성을 평가하였다.

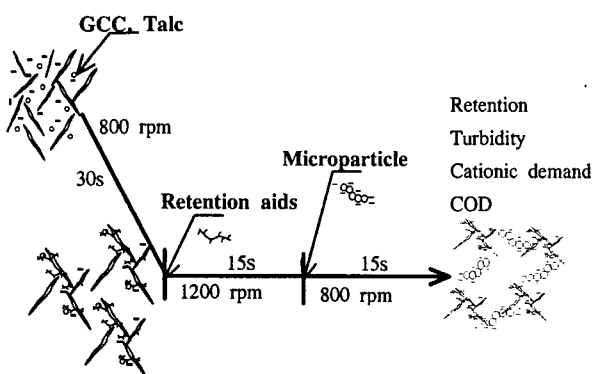


Fig. 3. Flow diagram of experimental procedure.

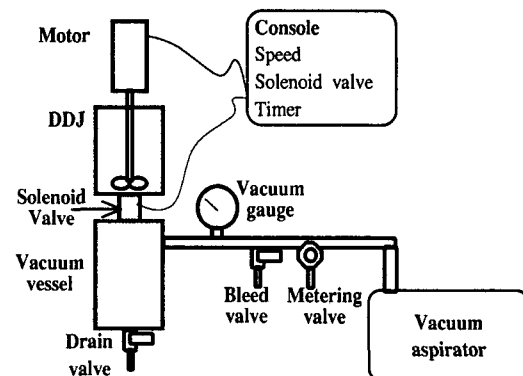


Fig. 4. Vacuum dynamic drainage tester.

3. 결과 및 토론

초지공정의 무방류화 및 파지의 유입에 의한 각종 이온성 물질의 누적을 재현하기 위하여, Fig. 1과 같은 방법을 통해 실험실적으로 재활용 백수를 준비하였다. 이때 이온성 물질의 용출을 위해 사용한 원료펄프 및 파지의 비율은 BCTMP 20%, 백상지 60%, 도공지 20%로 하였다. 백수 제조 시 백수의 리사이클링 횟수에 따른 수질 변화를 파악하기 위해 5회의 리사이클링을 반복하였다.

각 리사이클링 단계에서 얻어진 백수의 수질분석결과를 Fig. 5-8에 도시하였다. 전기전도도, TDS, 양이온요구량, COD 모두 리사이클링 단계가 진행되어짐에 따라 상승하는 경향을 보여줌에 이온성 물질의 누적을 확인하였다.

Fig. 9와 Fig. 10에 상수 조건에서 4종의 보류 및 탈수 시스템이 보류제의 주어진 첨가수준에서 나타내는 미세분보류도 및 탈수성 평가 결과를 도시하였다. 이러한 결과는 실험실적으로

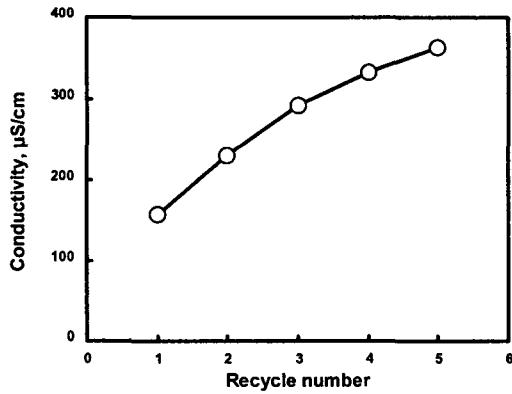


Fig. 5. Effect of white water recycling on conductivity.

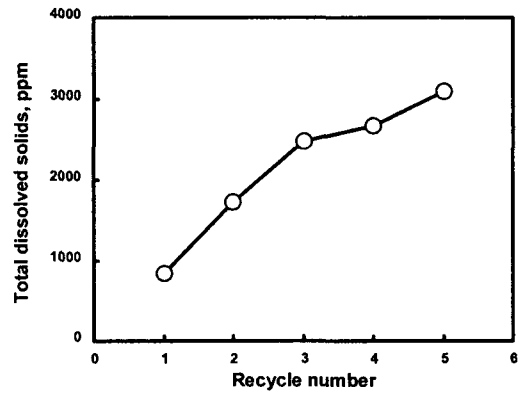


Fig. 6. Effect of white water recycling on total dissolved solids.

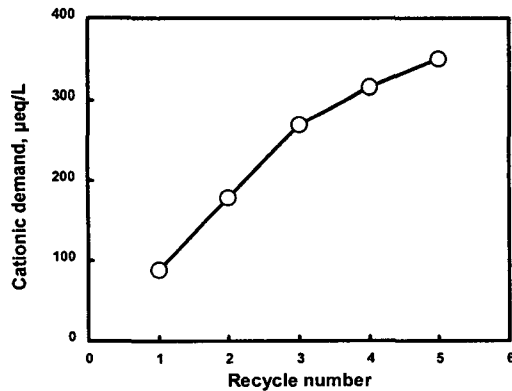


Fig. 7. Effect of white water recycling on cationic demand.

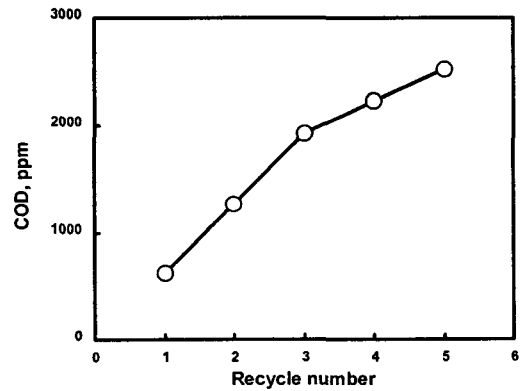


Fig. 8. Effect of white water recycling on COD.

제조한 백수를 용수로 사용한 실험결과와 비교평가하기 위해 사용되었다.

Fig. 11에 제시된 미세분보류도 측정결과를 보면, 1회 리사이클링된 백수를 이용한 경우 4종의 보류시스템 모두 100% 상수를 사용한 Fig. 9의 결과에 비하여 약 20-30%의 감소를 보였다. 이는 음이온성 저해물질이 존재할 경우에 보류제가 투입되면 우선적으로 이들과 반응하여 중화됨에 따라 섬유 및 미세분에 흡착되는 양이 감소하였기 때문이다.

4종의 보류시스템 중 Compozil-S는 Fig. 9에서 본 바와 같이 100% 상수를 사용한 경우 1.2% 첨가 수준 이상에서 미세분보류도가 감소하였지만, 1 단계의 경우에는 첨가량이 증가함에 따라 미세분보류도가 지속적으로 상승하였다. 이것은 100% 상수 사용시에 과량 투입되어 흡착되지 않고 용수 내에 잔존하여 미세분보류도에 악영향을 주었던 HCS가 1 단계에서는 지료내의 음이온성 저해물질과 반응하여 소비된 결과로 생각된다. 즉 이것은 초지공정이 폐쇄화될수록 일정 목표수준의 보류도를 획득하기 위해서는 양이온성 첨가제의 투입량을 증가시킬 필요가 있다는 것을 암시한다.

1회, 3회 및 5회 리사이클링 백수를 이용한 보류도 측정 결과를 비교해보면 Hydrocol과 Micropolymer 시스템은 수질 상태가 악화되어짐에 따라 미세분보류도가 전반적으로 감소하였지만 Compozil-G의 경우에는 1 단계에서의 결과가 5 단계에서도 유지되었다. Compozil-S의 경우 1단계 결과와 비교하여 3단계에서 보류도가 감소하였으며, 3 단계에서의 결과와 5 단계에서의 결과가 같게 나타났다. 이것을 통해 폐쇄화가 진행됨에 따라 투입되는 보류제의 성능을 좌우하게 되는 것은 전하밀도와 같은 이온 결합 능력 이외에 첨가제의 수소 결합 능력도 중요하다고 생각된다. 특히 양이온성 구아 검은 셀룰로오스와 구조적으로 유사하여 강한 수소 결합을 형성함으로써 1 단계에서 5 단계까지 미세분보류도가 유지되었다고 생각된다.^{9),10)}

위의 결과를 통해 무방류화가 이루어짐에 따라 목표로 하는 미세분보류도를 얻기 위해서는 기존보다 많은 양의 보류제를 투입하거나 혹은 양이온성 전분이나 양이온성 구아 검과 같

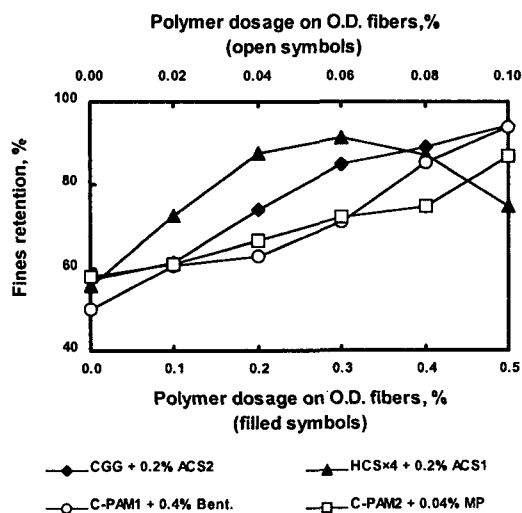


Fig. 9. Fines retention of four retention systems at tap water.

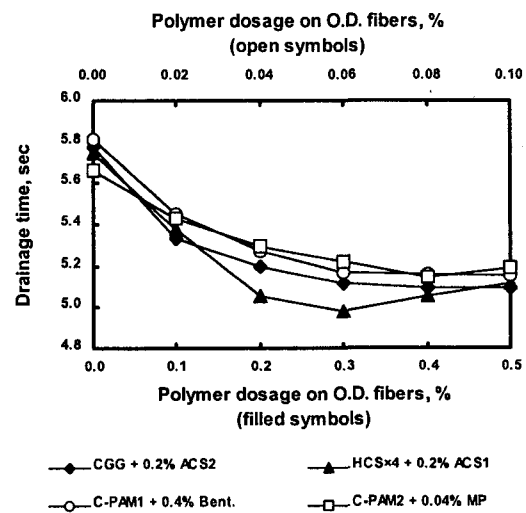


Fig. 10. Drainage time of four retention systems at tap water.

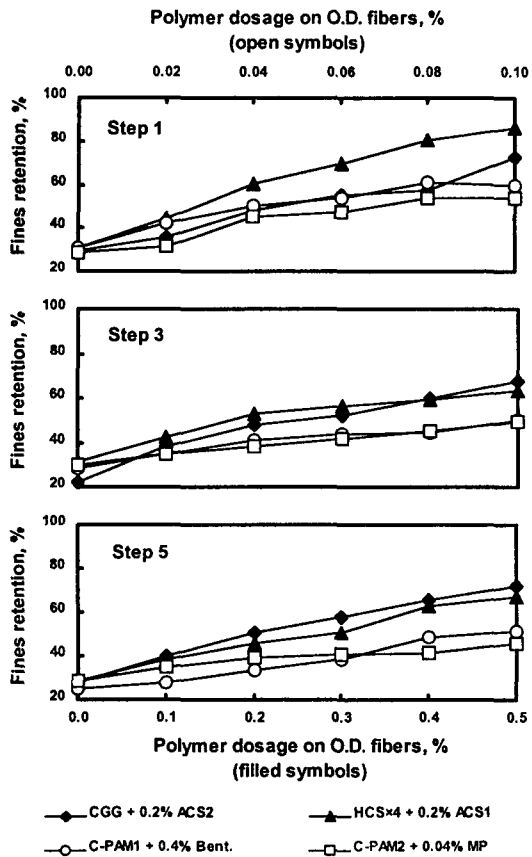


Fig. 11. Fines retention of four retention systems at three steps of closure.

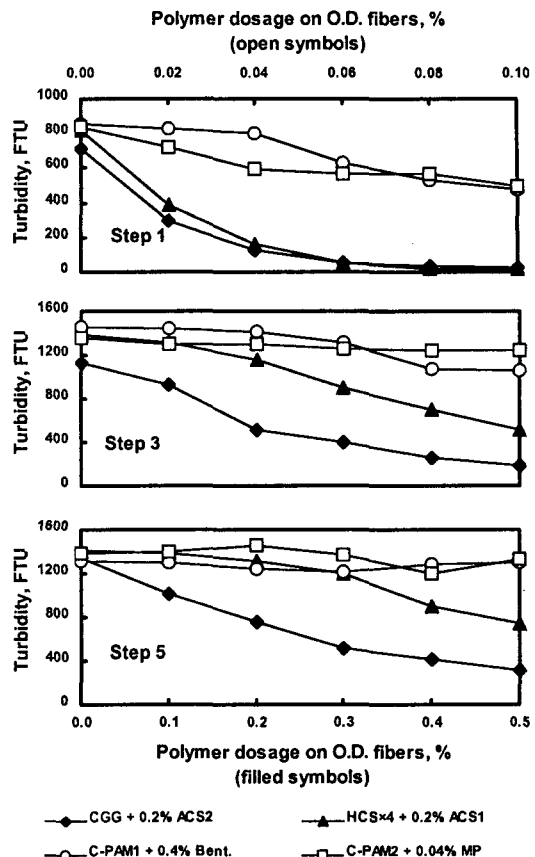


Fig. 12. Turbidity of four retention systems at three steps of closure.

이 강한 수소결합을 형성할 수 있는 보류제를 고려하는 것이 요구된다고 판단하였다.

Fig. 12의 탁도 결과에서 Compozil-G는 다른 시스템과 달리 5 단계의 고평쇄화 조건에서도 큰 감소 경향을 보여주어 부유물질의 제거에 있어서 탁월한 성능을 나타냈다. 그리고 Fig. 13과 Fig. 14에 도시한 바와 같이 1회, 3회 및 5회 리사이클링 백수를 이용한 실험에서 Hydrocol과 Micropolymer 시스템은 보류제의 첨가량이 증가함에 따라 양이온요구량과 COD가 크게 감소되지 않았다. 반면에 Compozil-G와 Compozil-S 시스템은 지속적인 양이온요구량과 COD의 감소를 나타냈다.

위와 같이 Hydrocol과 Micropolymer 시스템에 비해 Compozil-G와 Compozil-S 시스템은 초지계 내 음이온성 저해물질을 지필에 보류시킴으로써 지속적으로 누적되는 현상을 억제하는 능력이 우수하다고 할 수 있겠다. 이러한 보류시스템을 실제 초지 공정에서 지속적으로 사용할 경우, 폐쇄화에 따른 백수의 수질 악화를 더디게 진행시키거나 감소시킬 수 있다고 생각된다.

특히 Compozil-G의 CGG 첨가량은 Compozil-S의 HCS 첨가량에 비해 1/4 수준임에도 불구하고 유사한 양이온요구량, COD 감소를 보여주었다. 이것은 Rojas¹¹⁾의 연구결과에 근거할 때,

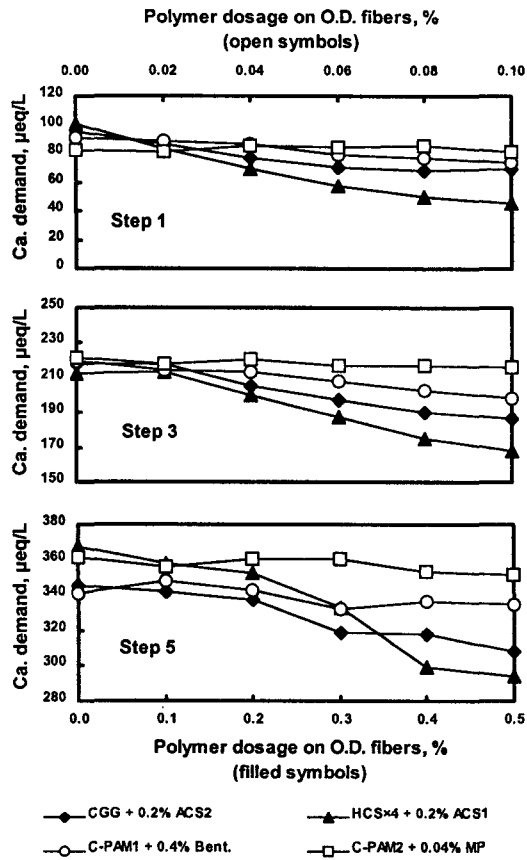


Fig. 13. Cationic demand of four retention systems at three steps of closure.

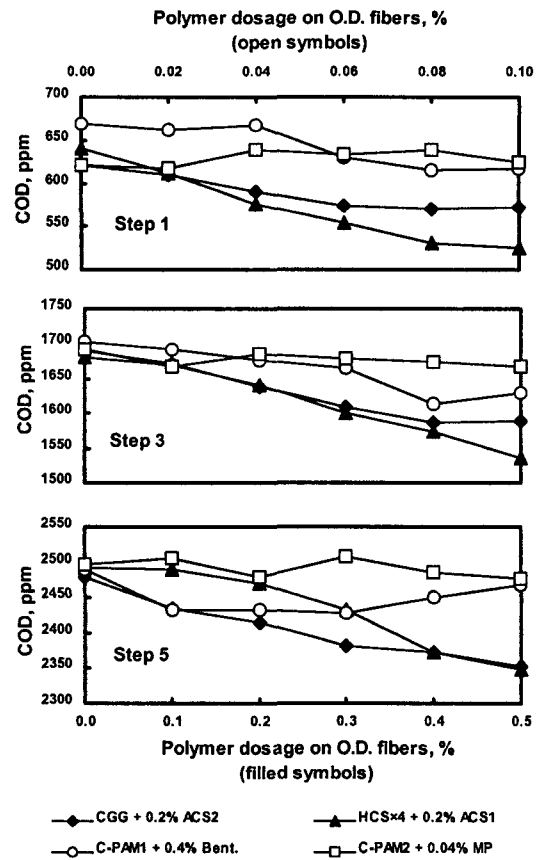


Fig. 14. COD of four retention systems at three steps of closure.

CGG가 HCS에 비해 용존 혹은 콜로이드상으로 존재하는 당류나 유기물질의 제거에 탁월하기 때문이라고 생각된다.

이를 통해 초지공정의 폐쇄화에 의한 계 내에 음이온성 저해물질이 다량 존재하는 경우에 있어, 미세분보류도 향상 및 양이온요구량 감소, COD 감소에 있어 Compozil-G는 Compozil-S, Hydrocol, Micropolymer 보류시스템보다 우수하다고 판단되었다.

4. 결론

본 연구에서는 백상지 및 도공지를 생산하는 초지공정의 고회폐화에 따른 제지 공정수, 즉 백수의 수질 변화를 살펴보기 위하여 실험실적으로 백수의 무방류화를 재현하여 보았다. 또한 실험실적으로 재현된 폐쇄화의 정도에 따라 Compozil-G, Compozil-S, Hydrocol, Micropolymer 보류시스템의 성능유지능력을 평가하여 보았다.

무방류화를 통해 백수내에 누적되는 이온성 물질을 유발하는 주요 자원으로서 원료 펄프인 BCTMP와 파지를 들 수 있는데, BCTMP는 리그닌을, 도공지는 라텍스를 용출시킴으로서 양이온요구량을 상승시키고, 백상지와 도공지는 표면사이징시 사용되는 전분을 용출시킴으로서 COD 및 TOC를 상승시키는 역할을 하게 되는 것을 알 수 있었다.

또한, 100% 청수 사용시에 우수한 성능을 나타내던 보류시스템이, 폐쇄화가 진행됨에 따라 계내에 축적된 음이온성 저해물질의 영향으로 그 성능이 감소하는 것을 확인하였다. 그리고 고폐쇄화 조건에서 미세분보류도 향상에 있어 Hydrocol이나 Micropolymer 보류시스템에 비해 Compozil-G와 Compozil-S가 보다 뛰어난 성능을 나타내었다. 이는 보류제로 사용된 구아 검 및 전분이 섬유와 강한 수소결합을 형성할 수 있었기 때문으로 판단되었다. 특히 Compozil-G의 경우 Compozil-S보다도 우수한 성능유지능력을 발휘하였으며 이를 통해 구아 검 자체가 지니는 셀룰로오스와의 구조적 유사성이 상당한 역할을 하고 있음을 알 수 있었다.

고폐쇄화 조건에서 양이온요구량 및 COD의 감소에 있어 Compozil-G와 Compozil-S가 우수한 효과를 나타냈다. Compozil-G의 경우 양이온성 구아 검의 첨가량이 낮아도 양이온성 전분을 사용하는 Compozil-S와 비슷한 효과를 나타내어 음이온성 저해물질의 제어에 있어 보다 우수하다고 판단되었다.

5. 참고문헌

1. Dexter, R. : Appita, 50(6):465 (1997).
2. Palonen, H. : Papermaking Chemistry, TAPPI PRESS, 1999, Chapter 10.
3. Barnett, D. J., Grier, L. : Pulp Paper, 70(4):89 (1996).
4. Linhart, F., Auhorn, W. J., Degen, H. J., and Lorz, R. : Tappi J., 70(10):79 (1987).
5. Dexter, R. J. : Pulp Paper, 70(2):55 (1996).
6. Nemio, L. : Nor. Pulp Paper Res. J., 8(1):171 (1993).
7. Allen, L., Polverari, M., Levesque, B., Francis, W. : Tappi J., 82(4):188 (1999).
8. Webb, L. J. : Paper technology, 33(6):30 (1991).
9. Burnfield, K. E. : Papermakers Conference Proceedings, TAPPI PRESS, Atlanta, pp209-214(1995).
10. Swistra, G., Royce, R. D. : Tappi J., 81(7):55 (1998).
11. Rojas, O. J., Neuman, R. D., Mills, R. J. : Papermakers Conference Proceedings, TAPPI PRESS, Atlanta, pp145-152(1995).