KOCC에 적합한 탈수촉진제의 개발

임주현, 류정용[1)]
송강산업(주), 한국화학연구원 산업바이오화학연구센터[1)]

탈수를 향상시키기 위해서 사용되는 탈수촉진제는 생산성 향상, 종이 균일성 향상, 건조 시 스팀 소비량 감소 등에 효과가 있는데, 특히 탈수의 한계로 생산속도에 제약이 있는 초지기의 경우 탈수촉진제 적용에 따른 현저한 생산성 개선 효과를 볼 수 있다. 또한 종이 균일성도 개선되는데 이는 탈수가 개선된 만큼 헤드박스의 펄프섬유 농도를 낮게 유지시킬 수 있기 때문이며, 섬유의 응집이 감소되는 만큼 감압탈수 구간의 지필 건조도도 향상되는 효과를 거두게 된다.

탈수촉진제로 사용되는 약품은 보류향상제와 전하중화제로 나뉘는데 알람(Alum), PAC, 칼슘염(calcium salts) 등은 전하중화와 응결에 의하여 탈수를 촉진시키고, 양이온성 전분은 단독으로 사용될 때, 섬유표면에 미세분을 결합시켜 탈수성을 향상시키는 특징이 있다. 전하중화와 응결에 의한 종이원료의 뭉침(floc)은 그 크기가 크지 않으며 물도 쉽게 빠지는 특징이 있다. 일반적으로 합성 전하조정제는 저분자량으로 전하밀도가 크며 작고 강한 floc을 생성하며, 물의 배수가 용이하여 탈수력 향상에 효과가 있으나 floc이 전단력에 약한 단점이 있다. 이와 달리 보류향상제는 흔히 보통 높은 분자량과 낮은 전하밀도를 갖는 polyacrylamide로 이루어져있으며, 큰 floc을 형성하고 배수가 어려워 효과적으로 탈수를 개선시키지 못한다. 그러므로 polyacrylamide를 탈수촉진제로 사용할 경우에는 저분자량과 고전하밀도를 갖는 것이 선택되곤 한다.

마이크로 파티클시스템(microparticle system)은 보통 양이온성 고분자와 매우 작은 음이온성 피그먼트로 구성되며, 탈수, 균일성 및 보류도의 향상 등을 목적으로 사용된다. 이는 높은 분자량과 낮은 전하밀도를 갖는 polyacrylamide를 단독으로 사용하는 경우에 비하여 작고 강한 floc을 형성하고 floc의 배수가 용이하다는 특징이 있다.

전술한 자연탈수와 달리 초지기 진공탈수 구간에서의 탈수특성은 다음과 같다. 감압 탈수소자 위로 자연 탈수된 습지필이 스쳐 지나게 되면 일차적으로 진공이 걸리면서 지필이 와이어 쪽으로 치밀하게 압착, 탈수된다. 그 후 지필을 통과하는 공기에 의해 모세관 내의 물이 끌어내지고, 진공박스 탈수구 쪽으로 지필로부터 탈수된 물이 걷혀지는 등의 3가지 메커니즘으로 탈수가 이루어진다. 이러한 과정을 통해 진공탈수

후 재흡수(rewet)가 방지될 수 있다. 탈수성 개선을 위해 고분자전해질을 탈수촉진제로 적용하는 경우 테이블 롤과 hydrofoil에서 양호한 탈수성을 보이다가도 카우치에서 지필로 물이 재흡수되는 경우가 있기에 주의가 요구된다. 이러한 카우치에서의 건조도 감소는 지필의 투기도의 변화 때문이다.

일반적으로 고분자전해질에 의해 형성된 floc은 미세분을 붙잡고 있으며 따라서 물과 공기는 지필을 통해 더욱 자유스럽게 통과할 수 있다. 만약 거대 folc을 파괴하여 더 작고, 단단한 구조로 다시 구성시킨다면 건조도를 향상시킬 수 있다. 그러므로 진공탈수 시 지필의 기공은 물이 자유롭게 흐르도록 커야하며, 지필은 진공탈수에 적합하도록 충분히 압밀화(consolidation)되어야 한다.

압착부 전후 지필의 건조도는 오픈드로우를 갖는 공정에서 지절과 밀접한 관계를 갖고 있으므로 매우 중요하다. 이는 지필의 건조도에 따라 지필의 인장강도가 급격하게 증가하기 때문이다. 압착부에서 지필의 기계적 압착과 탈수는 압착부의 구성, 소모품, 유입되는 지필의 함수율, 지필의 수분 균일성 등에 영향을 받는다.

Klungness는 양성전분이 카우치와 압착부 통과 후 건조도를 향상시킨다고 하였으나 Stratton은 정반대의 결과를 보고한 바 있다. Stratton은 어떤 고분자는 압착부에서 효과를 보이나 그 밖의 것들은 방해를 한다는 주장을 하였는데 이는 지필 내의 미세분 함량 및 분포와 관계가 있다. 미세분은 지필의 macrostructure와 관련 있는데 만약 보류제 첨가로 미세 folc이 형성된다면 미세분이 부동화되고 매크로 스케일에서 양호한 지필도를 얻어 압착부의 탈수가 촉진될 수 있으나, 보류제가 거대 floc을 형성한다면 압착부의 탈수성은 불량해진다. 이것은 압착 작용에 의해 섬유 floc이 눌릴 때 섬유가 밀집된 곳은 강하게 눌리면서 섬유가 적은, 낮은 평량 부분보다 많은 탈수가 일어나지만, 압착부 닙(nip) 출구에서 다시 압력이 감소할 때 floc이 팽창되면서 인접한 영역으로부터 물을 끌어당기는 이유로 재흡수 현상을 초래하기 때문이다. 전술한 이유로 탈수촉진을 목표로 투입된 고분자 전해질이 전체적인 압착부의 탈수 효율을 저하시키는 것이다.

탈수촉진제 이외에 기본적인 원료의 특성 역시 초지기의 탈수특성에 영향하는데 물에 분산된 상태에서 섬유가 갖는 유체역학적 비용적(hydrodynamic specific volume)의 경우 압착부에서의 탈수 효율과 반비례 경향을 보이며, 보수성(WRV)으로 평가되는 섬유포화점(fiber saturation point, fsp)이 높을수록 압착부에서의 탈수 효율을 저해한다.

이상에서 알 수 있듯이 탈수촉진제로 활용되는 양이온성 전해질은 적절히 적용되었을 때 습부의 탈수성 향상, 압착부의 고형분 향상 및 건조부에서 스팀 소모량 감소 등에 효과가 있으나 적절치 못한 탈수촉진제가 적용된다면 오히려 진공 및 압착 탈수

효율을 저해하는 부작용을 초래할 수도 있다. 따라서 각각의 제지공정의 특징에 맞는 적합한 탈수촉진제의 개발, 선정과 적용이 중요하다. 기존의 탈수촉진제 및 작용기작을 살펴보면 다음과 같다.

제지공정은 다량의 물을 사용하고 있으며, 원료로 혼합된 펄프, 충전제, 미세섬유, 각종 첨가제 등이 모두 교질입자로 이루어져 있다. 대부분의 교질입자들은 수분산 상태에서 표면에 전하를 띠고 있으며, 전하의 정도에 따라 탈수성, 지필의 밀도, 균일성 등이 좌우된다. 교질입자의 응집과 분산은 정전기적 반발력과 반데르 바알스 힘에 의한 인력의 합으로 평가되는데, 반발력이 인력보다 크면 분산상태를 유지한다. 이 이론은 DLVO 이론이라 부르며, 두 입자가 반대로 하전된 경우, 두 입자는 거리가 가까울수록 정전기적인 인력이 발생하여 응집이 발생한다. 전하조정제를 사용하여 전하를 조정할 경우 제타전위가 "0" 부근으로 근접할수록 입자간의 충돌확률이 증대되는데, 이때 이중층에 의한 반발력 에너지를 극복하고 입자끼리의 뭉침이 일어난다. 용액 중의 이온농도를 증가시키면 표면 전하를 중화시키거나 이중층의 두께를 감소시키므로 반발력이 줄어드는 만큼 반데르 바알스 힘이 우세하게 되고 충돌을 통해 뭉침이 일어난다. 그러나 전해질의 농도가 계속 증가하면 대이온이 입자표면에 흡착되어 전하역전이 발생되므로 분산액이 다시 안정화될 수도 있다.

탈수촉진제로는 보류향상제와 전하조정제를 들 수 있는데 전하조정제를 중심으로 살펴 보면 다음과 같다.

전하조정제는 무기염류 (알람, $CaCl_2$), 천연고분자, 합성고분자 등으로 구분할 수 있으며, 가장 중요한 무기 전하조정제는 alum, polyaluminum chloride, calcium chloride 등을 들 수 있다. 무기응결제는 2000년전 중국에서 명반을 사용한 이래 명반의 유효성분만을 분리 이용한 황산알루미늄 등이 오늘날 널리 사용되고 있다. 무기응결제는 Aluminum Hydroxide [$Al(OH)_3$] 형태의 원광석을 황산이나 염산에 용해하여 제조된다. 이들 알루미늄을 기초로 가온 가압반응으로 PAC, PAS가 제조되며, SiO 이온을 미량 첨가시켜 PASS 등이 제조된다. 이들은 모두 Aluminum ion에 의한 전하 중화에 근거해서 응결을 유도한다는 점에서 작용기구가 동일하다. 제지공정에서의 알람은 보류, 탈수, 지필도, 전하조정, pH 조정, 용수처리, 피치제어, 중성초지에서의 white pitch 제어, 로진사이징, 습윤지력제의 경화촉진 등 매우 다양하게 사용된다.

고분자전해질은 비이온성, 양이온성, 음이온성 및 양쪽성으로 대별할 수 있으며, 수용액 상태에서 전하를 띄는 작용기에 따라 나뉜다. 비이온성 작용기는 수산기, 아미드기, 에테르기, 에스테르기 등을 들 수 있고, 양이온성 작용기는 아민계통으로 일차/이차/삼차/사차 아민으로 분류할 수 있다. 음이온성 작용기로는 주로 카르복실기가 이

용된다. 고분자전해질은 천연 고분자전해질과 합성 고분자 전해질로 구분되는데, 천연 고분자전해질은 전분이나 식물성 검류와 같이 자연에서 얻을 수 있는 고분자전해질을 말한다. 제지용으로 많이 사용된 천연 고분자 전해질은 전분, 식물성 검류, 카제인 등이다. 천연고분자를 고분자전해질로 변화시키기 위해서는 에테르기나 에스테르기 등과 화학반응을 수행한다. 이온성 작용기 정도는 치환도(degree of substitution)로 나타낸다.

합성 고분자전해질은 분자구조, 이온정도, 분자량을 요구수준으로 조절할 수 있는 장점이 있다. 중합방법에는 부가중합과 축합중합이 사용된다. PAM(polyacrylamide)는 acrylamide 단량체로부터 제조되며, 음이온성이나 양이온성 단량체를 혼합하여 공중합 시키면 다양한 기능의 이온성 전해질이 제조된다. 양이온성 PAM은 아크릴 또는 메타크릴의 에스테르 혹은 아미드로 삼차나 사차 아민이 작용기로 포함되어 있으며, 가장 많이 사용되는 단량체는 METAC (methacryloyloxyethyl triethylammonium chloride)이다.

삼차 아민은 산성조건 하에서 수소이온과 결합하여 양성을, pH8 이상에서는 전하를 띄지 않는다. 사차 아민은 pH에 관계없이 양전하를 띤다. 양이온성 PAM은 분자량이 4,000,000 - 10,000,000 g/mol이며, 이온도가 높을수록 분자량이 저하된다. 이온도가 높을수록 전하조정 및 탈수성이 유리하며, 분자량이 높고 이온도가 낮을수록 보류율 향상에 유리하다.

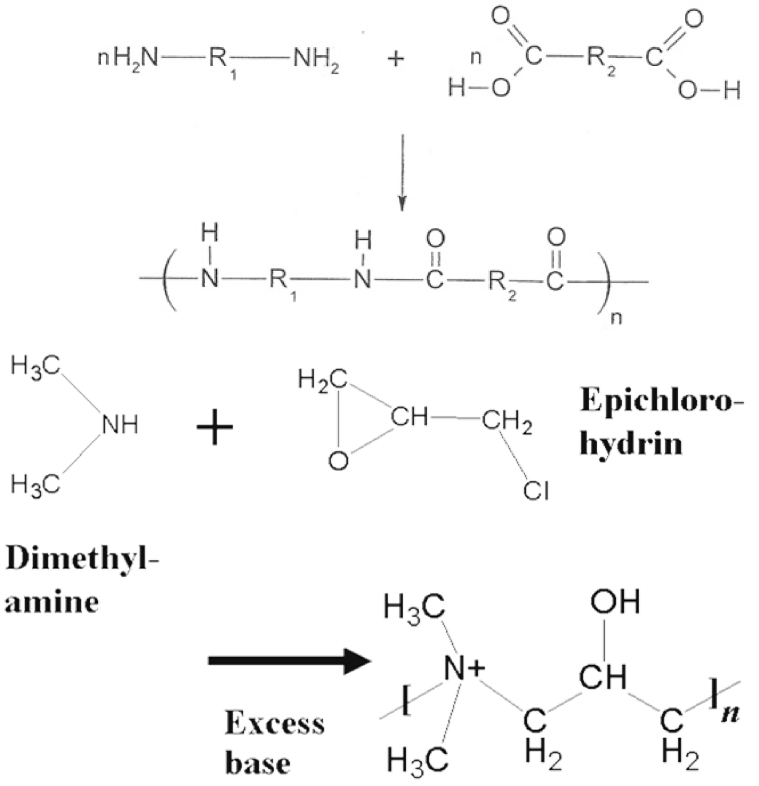
음이온성 PAM은 비이온성 PAM을 가수분해하여 제조되기도 하는데, 카르복실기를 작용기로 한 음이온성 PAM은 이온도가 pH에 영향을 받아 pH 4에서 시작되어 pH 6 이상에서 이온화가 완료된다. 전하밀도는 10 mol% 이하이며, 이온도 1.35 meq/g 이하의 것이 대부분이다. 특히 음이온성 PAM은 투입량을 늘릴수록 보류율을 크게 향상시킬 수 있으나 탈수성은 크게 저하시키는 단점이 있다. 비이온성 PAM은 pH 4-8 범위에서 전하를 띠지 않으며, 수소결합과 반데르 바알스 힘에 의해서 섬유와 충전제에 흡착된다. 그러나 흡착력이 약해 초지공정의 전단력에 취약하여 널리 사용되지 않고 있다.

PEO(polyethylene oxide)는 분자량이 5,000,000~6,000,000 g/mol 정도이며, 선상 비이온성 고분자이다. 이는 수소결합과 반데르 바알스 힘에 의해서 섬유와 충전제에 흡착된다. PEO의 에테르기는 미표백 펄프의 리그닌에 함유된 페놀성 수산기와 수소결합으로 흡착된다. 최근에는 PAM back bone에 PEO를 분기형으로 결합시켜 고속초지형 신문용지 보류 및 탈수개선을 위해 사용되며, 페놀성 수지의 적정 배합비일 때 가장 우수한 효과를 보인다.

PEI (polyethylene imine)는 ethylene imine을 산 촉매 하에서 중합하여 얻어진 수용성고분자이며, 최대 분자량은 600,000 g/mol 정도이다. PAM에 비해 분자량이 작고

다분지 상이며, pH가 낮은 경우 매우 강한 양전하의 밀도를 갖는다. 일반적으로 linerboard machine에서 주로 사용되고 있으며, 습윤지력증강제, 보류향상제, 탈수촉진제 등으로 폭넓게 사용된다.

PAMAM(polyamide amines)은 아래 그림과 같이 지방족 아민과 지방족 이가산(aliphatic dicarboxylic acid)의 중합으로 얻어지며, AKD의 반응촉진제로 사용된다. PAMAM-EPI는 습윤지력제증강제로 사용되며, PAMAM와 같이 보류향상제, 탈수촉진제로 사용된다.



PoJy-DADMAC(diallyldimethylammonium chloride)는 분자량이 100,000-1,000,000 g/mol 범위이며, 분자쇄 내에 사차 암모늄염 형태의 양이온 작용기를 다량 함유하고 있으며, 정착제, 보류향상제, 전하조정제 등으로 사용된다.

PVAm(polyvinylamine)은 PAM과 같이 분자량이 크며, PEI와 같이 전하밀도가 높다. 다른 고분자 전해질과 비교할 때, 적용범위가 넓으며, 분자량과 전하밀도에 따라 다용도로 사용될 수 있다.

탈수촉진을 위해 적용되는 microparticle은 최근 입도크기가 1-2 nanometers로 초기제품보다 더 작아져 거의 50% 입도크기가 감소하는 경향을 보이고 있다. 기능성 면에서는 보류율과 탈수성을 더욱 향상시키는 방향으로 개발되고 있다.

폐지사용 시 탈수성 향상을 위해 효소를 사용하는 예가 늘고 있는데, 특히 OCC와 같이 탈수성이 불량한 재생 섬유의 경우 효과적이며 탈수성 개선과 함께 고해 전 섬유처리용으로도 사용된다.

비록 전술한 바와 같이 다양한 탈수촉진제가 개발되어 사용돼왔으나 현대 제지산업 특히 거듭된 재활용 처리를 겪은 폐지를 원료로 한 재생지를 생산하는 산업용지 생산공정은 원료의 탈수성이 지속적으로 저하되는 만큼 이에 대응하는 새로운 탈수촉진제의 개발 및 적용기술 확립이 절실히 요구되고 있다.

용수 및 에너지 다소비 산업으로 구분되는 제지공정의 용수 폐쇄화를 촉진하고 이를 통한 에너지 절감을 이루기 위해서는 청수의 사용량을 줄이고 재활용수를 더 활용할 수 있도록 도모해야 하나, 공정 조절제로 사용되는 각종 고분자 전해질의 용해와 희석에 재활용수를 사용하는 경우 그 효능이 급격히 저하되는 문제점이 있기에 현재 불가피하게 많은 청수를 소비하고 있다.

기존의 고분자 전해질은 일반적으로 고 경도, 고 전기전도도의 용수에 용해될 때 그 배좌가 압축되는 단점이 있어 이의 투입에 따른 지료의 응집, 응결 효율이 현저히 저하되기에, 투입량을 늘리거나 용해 및 희석에 깨끗한 청수를 사용해야 하는 단점이 있다. 본 사업에서는 고분자전해질인 탈수촉진제의 monomer 및 중합방법을 달리하여 오염된 공정수로 용해하거나 희석하는 경우에도 stretching된 conformation을 유지하고 그 응집 및 응결 효능이 충분히 발현되는 첨가제를 개발하고 그 최적 활용법을 확립하여 제지공정의 용수 폐쇄화를 촉진함과 동시에 이를 통한 에너지 절감을 이룰 수 있도록 도모하고자 한다.