

제지공정의 무방류화를 위한 보류시스템 탐색

이 학 래[†] · 함 충 현 · 이 지 영 · 황 남 선 · 이 상 길 · 김 종 민

Exploration of retention system for papermaking system closure

Hak Lae Lee[†], Choong Hyun Ham, Ji Young Lee, Nam Sun Hwang, Sang Gil Lee,
and Jong Min Kim

ABSTRACT

Use of high yield pulp and recycled fiber as raw materials and water system closure result in higher fines content and buildup of organic and inorganic contaminants in white water. These are detrimental for the effectiveness of chemical additives including retention aids. Thus it is imperative to employ a retention system that maintains its efficiency in closed papermaking systems for reducing fresh water consumption.

The performance of four different microparticle retention systems including cationic polyacrylamide (C-PAM)/bentonite, highly charged cationic starch (HCS)/silica, C-PAM/micropolymer, cationic guar gum (CGG)/silica was evaluated and compared at three different levels of papermaking system closure.

Buildup of detrimental substances in a closed white water system increased cationic demand and finally reduced the performance of retention systems. Cationic starch and guar gums maintained their effectiveness in retention in closed white water systems contaminated with anionic trashes because of their structural rigidity and hydrogen bonding ability. Particularly, cationic guar gums, due its stiffness of molecular structure, appeared perform better than cationic starch.

Keywords: closure, microparticle, retention, anionic trashes, guar gum

1. 서론

제지공정의 무방류화는 원료 혹은 파지로부터 미세 분 및 각종 음이온성 물질이 유입, 용출되어 초지계 내에 누적되는 문제를 발생시킨다.¹⁻³⁾ 이는 제지용 원

료의 대부분은 음이온성을 띤 교질상 혹은 용해성 물질을 함유하고 있으며 이들은 원료 펄프와 친화성이 뛰어나 생산되는 종이제품과 함께 초지계 밖으로 배출되는 양이온성 물질과 달리 흡착성이 낮아 지속적으로 초지계에 누적되기 때문이다. 이러한 음이온성

* 본 연구는 산업자원부 한국생산기술연구원 청정생산기술사업의 지원에 의해 수행되었음.

• 서울대학교 농업생명과학대학 임산공학과(Department of Forest Products, College of Agriculture and Life Sciences, Seoul National University, Suwon 441-744, Korea).

† 주저자(Corresponding author): e-mail: lhak@plaza.snu.ac.kr

물질의 누적현상은 지료 조성분의 응집을 위해 투입되는 보류제, 습강제 등과 같은 각종 첨가제의 성능을 저하시키는 문제를 야기시킨다.^{4,5)} 이는 이들 첨가제가 지료 조성분 입자 표면에 흡착되기 전에 이미 용수 내에 용해되어 있는 음이온성 물질과 반응하여 중화되기 때문이다.

따라서 제지공정 무방류화의 성공을 위해서는 폐수 처리를 통한 수질개선 및 재활용이 적극 모색되어야 할 것이다. 하지만 제지공정의 막대한 용수 사용량을 고려할 때 공정으로부터 방류되는 공정수를 모두 폐수 처리를 통하여 정화한다는 것은 현재로서는 경제적으로 불가능한 실정이다. 즉 제지공정 폐쇄화를 위해서는 공정수의 오염은 필연적으로 발생될 수밖에 없다. 따라서 수질이 악화된 초지 시스템에서도 성능을 유지할 수 있는 첨가제를 선별 또는 개발하고 그 적용기술을 확립하는 것은 제지공정의 무방류화에 따라 발생할 수 있는 문제점을 극소화하기 위해 필수적이라 할 수 있다.

이에 본 연구에서는 제지공정의 폐쇄화에 따라 나타나는 용수의 수질 악화를 실험실적으로 재현하고, 폐쇄화 정도에 따른 보류시스템의 성능변화를 비교 평가하기 위하여 양이온성 PAM/벤토나이트, 양이온성 전분/음이온성 실리카, 양이온성 PAM/마이크로폴리머 및 양이온성 구아 검/음이온성 실리카로 구성된 4종의 마이크로파티클 보류시스템의 성능을 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험재료

2.1.1 펄프 및 충전제

공시펄프로는 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 백상지와 도공지를 사용하였다.

2.1.2 첨가제

사용된 첨가제의 특징은 Table 1과 같다. 보류 개선제로는 양이온성 구아 검과 고치환 양이온성 전분, 양

이온성 PAM을 사용하였다. 마이크로파티클로는 음이온성 실리카 졸과 음이온성 벤토나이트를 사용하였으며, 마이크로파티클을 대체할 수 있는 첨가제로서 마이크로폴리머를 사용하였다.

Table 1. Properties of polymers and microparticles

Additives	Viscosity (cPs)	Charge density (meq/g)
CGG	130	0.864
HCS	108	0.794
C-PAM1	335	1.093
C-PAM2	820	2.640
ACS1	-	-0.706
ACS2*	-	-0.653
Bent.	-	-0.266
MP	-	-5.953

CGG : Cationic guar gum

HCS : High cationic potato starch

C-PAM : Cationic polyacrylamide

ACS : Anionic colloidal silica sol

Bent : Bentonite

MP : Micropolymer

* : Structured

2.2 실험방법

2.2.1 백수의 제조

실험실적으로 백수를 제조하기 위해 사용된 방법은 Fig. 1과 같았다. 우선 농도 2%의 펄프 슬러리를 60℃에서 1시간 교반한 후, 200 메쉬 와이어를 통해 여과하고 여과액을 수집함으로써 1단계 재활용 백수(이하 Step 1 백수)를 제조하였다. 여과 후 펄프의 건조도는 약 30%였다. 제조된 Step 1 백수로 새로운 BCTMP, 백상지 및 도공지를 해리 희석하여 농도 2%의 펄프 슬러리를 조성하고 위와 같이 60℃에서 1시간 교반한 후, 200 메쉬 와이어를 통해 여과하고 여과액을 수집함으로써 Step 2 백수를 제조하였다. 이 다음 동일한 방법을 반복하여 실시함으로써 Step 5의 백수까지 준비하였다.

재활용 단계에 따른 보류 특성을 평가하기 위한 지료 조성에는 200 메쉬 와이어로 여과시킨 백수를 400 메쉬 와이어로 재여과하여 부유물질을 일부 제거한 백수를 사용하였다.

위의 전과정은 상수를 사용함으로써 유발될 수 있는

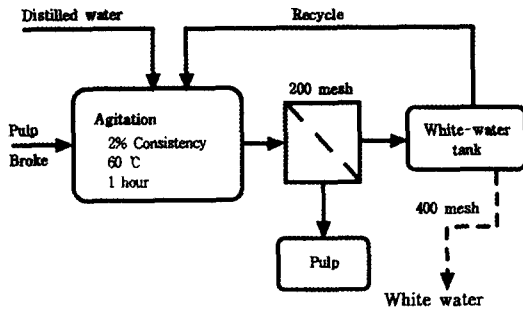


Fig. 1. White water preparation.

미생물 증식과 무기이온의 변이를 제어하기 위해서 증류수를 사용하였다.

2.2.2 백수의 분석

재활용 단계별로 제조된 백수의 pH, 전기전도도, 칼슘 농도, TSS(Total Suspended Solids), TDS(Total Dissolved Solids), 양이온요구량, COD(Chemical Oxygen Demand), TOC(Total Organic Carbon)을 측정하였다. 일반적으로 전기전도도와 칼슘농도는 초지계 내에 존재하는 무기이온의 양을 나타내는 지표이며, TSS는 초지계 내의 부유물질의 함량을, 양이온요구량은 음이온성 저해물질의 상대적인 함량을 나타낸다.

2.2.3 백수를 이용한 지료조성

미세분보류도 측정을 위한 지료는 침엽수 BKP 20%, 활엽수 BKP 70%, BCTMP 10%로 조성하였다. 침엽수 BKP와 활엽수 BKP는 실험실용 벨리 비터를 이용하여 여수도 450±10 mL CSF가 되도록 각각 분리 고해하였다. 고해과정 역시 100% 증류수를 이용하여 실시하였다.

고해된 지료로부터 미세분보류도 측정에 필요한 최종농도 0.5%인 지료의 전건펄프양에 대해 침엽수 BKP를 20%, 활엽수 BKP가 70%가 되도록 지료를 취한 후 혼합하고 여과지를 이용하여 농축시켰다. 농축된 침엽수 BKP와 활엽수 BKP 혼합지료를 2.2.1에서 제조한 백수를 이용해 실험실용 저농도 해리기에서 해리하였고, 나머지 10% BCTMP 역시 백수를 이용해 해리한 후 혼합하였다. 마지막으로 백수를 이용해 지료 농도가 0.5%가 되도록 조절하였다.

이와 같은 방법을 통하여 백수를 이용하여 고해를

실시할 경우에 발생할 수 있는 고해도 변화를 최소화하고, 각 펄프의 해리 및 고해, 희석 과정에서 발생할 수 있는 백수의 손실을 방지하여 실험에 필요한 백수량을 최소화할 수 있었다.

2.2.4 미세분보류도 측정

TAPPI Test Methods T261 cm-90에 근거하여 미세분보류도를 측정하였다. 위의 2.2.3의 방법대로 준비된 혼합 지료에 충전제로 GCC과 Talc를 전건펄프에 대하여 각각 10%의 비율로 첨가하였다.

이후 보류제와 마이크로파티클을 투입하였다. 각 첨가제의 첨가위치 및 교반속도의 변화, 여과액의 채취 순서는 Fig. 2와 같다.

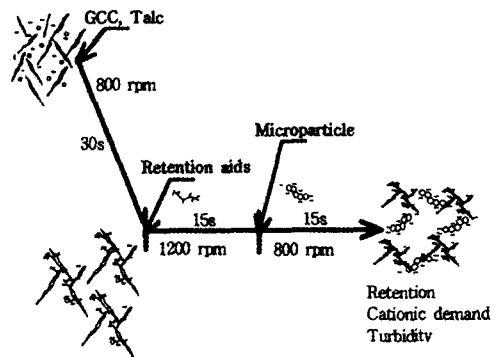


Fig. 2. Flow diagram of the experimental procedure.

3. 결과 및 고찰

3.1 백수의 제조

초지 공정의 무방류화에 따라 초지계 내에는 각종 이온성 물질이 누적된다. 본 연구에서는 백상지 생산 공정의 이온성 물질 누적과정을 실험실적으로 재현하기 위하여 원료 펄프로는 활엽수 BKP, 침엽수 BKP, BCTMP를, 파지로는 백상지, 도공지를 사용하였다. 일반적으로 백상지와 도공원지는 활엽수 BKP, 침엽수 BKP, BCTMP 등을 이용하여 생산되며 파지가 지료의 일부를 차지하게 된다. 따라서 실제 현장과 유사한 특성을 나타내는 백수를 제조하기 위하여 우선 각 펄프 및 파지로부터 제조한 백수를 분석함으로써 미세분 및 이온성 물질의 누적에 크게 영향을 미치는 원료를 살

펴보았으며, 이를 통하여 실험실적으로 백수를 제조하기 위해 요구되는 활엽수 BKP, 침엽수 BKP, BCTMP, 파지의 혼합비를 결정하였다.

각 원료 펄프, 백상지 및 도공지에서 유래된 용존물질의 함량을 측정된 결과를 Fig. 3에 도시하였다. BCTMP가 활엽수 BKP나 침엽수 BKP에 비해 상대적으로 높은 TDS를 나타내었다. 또한 백상지와 도공지의 경우 생산시에 포함되어지는 많은 첨가제에 의하여 높은 TDS를 나타내었다. 특히 도공지의 경우 도공용 첨가제의 영향으로 백상지보다 높은 수치의 TDS를 나타내었다. 이러한 경향은 전기전도도, 양이온요구량, COD 및 TOC 측정 결과에서도 나타났다.

위의 결과를 기초로 하여 이온성 물질과 유기물의 용출 정도를 높이고자 원료 펄프 및 파지의 비율을 BCTMP 20%, 백상지 60%, 도공지 20%로 하여 백수의 재활용 단계에 따른 수질 변화를 파악하였다. 최대 5단계까지 Fig. 1의 방법으로 재활용 백수를 제조하고 이를 분석한 결과를 Table 2에 나타내었다. 각 재활용 단계에서 얻어진 백수의 pH는 약 8.0 수준을 유지하였으며, 전기전도도, 갈슘경도, TDS, 양이온요구량, COD, TOC 모두 재생공정 단계가 늘어날수록 상승하는 경향을 나타내었다.

전기전도도는 최대 433 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 정도로 측정되었는데 이는 실제 공정 백수의 전기전도도 750~1,700 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 에 비해 낮은 값이었다. 이는 실제 공정에서는 공업용수와 사용하는 주부 원료로부터 무기이온이 유입되고, 지료가 수많은 금속 배관을 통과하면서 역시 무기이온이 유입되지만 실험실적으로 공정 백수를 재현할 경우, 재활용 단계가 짧고 무기이온의 유입이 BCTMP, 백상지 및 도공지로부터 용출된 것에 제한되어지기 때문으로 판단된다.

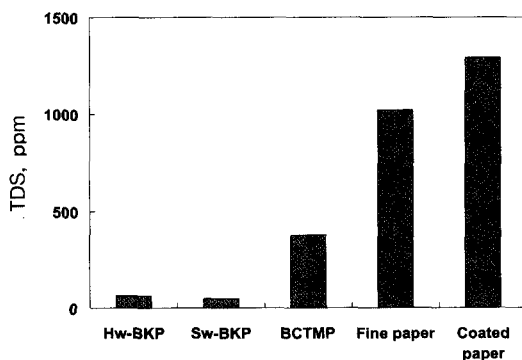


Fig. 3. Total dissolved solids of pulps and brokes filtrate.

Table 2. Analysis of white water after three steps of recycling

	Step 1	Step 3	Step 5
pH	7.93	8.23	8.08
Conductivity, $\mu\text{S}/\text{cm}$	174	285	433
Ca Hardness, ppm	185	457	720
TDS, ppm	825	2,185	3,020
Ca. demand, $\mu\text{eq}/\text{L}$	93	229	365
COD, ppm	660	1,768	2,634
TOC, ppm	227	739	986

3.2 보류시스템의 성능 평가

BCTMP 20%, 백상지 60%, 도공지 20%를 이용하여 재활용 단계별로 제조된 백수 중 Step 1, Step 3 및 Step 5의 백수를 각각 400 메쉬 와이어에 통과시켜 미세분보류도의 측정을 위한 지료조성에 사용하였다. 2.2.3에 기술한 지료를 이용하여 폐쇄화 수준에 따른 양이온성 PAM/벤토나이트, 양이온성 전분/음이온성 실리카, 양이온성 PAM/마이크로폴리머 및 양이온성 구아 검/음이온성 실리카로 구성된 4종의 마이크로파티클 보류시스템의 성능을 평가하였다.

3.2.1 미세분보류도

대개 양이온성 고분자가 지료에 투입되어 그 성능을 발휘하기 위해서는 섬유나 미세분에 흡착되어 전기이중층 외부로 루프를 형성시킴으로써 지료 조성분간이나 응집체간에 가교역할을 할 수 있어야 한다. 하지만 제지공정이 무방류화됨에 따라 계 내에 축적된 이온성 물질의 영향으로 양이온성 고분자의 양이온기는 중화되고 구조적으로는 코일업(coil-up)된다. 이로 인해 지료 조성분에 대한 흡착은 저하되며, 흡착 이후에도 전기이중층 외부로의 루프 형성이 용이하지 않아 응집 형성 능력은 감소하게 된다.

Fig. 4에 제시된 Step 1, Step 3 및 Step 5 백수를 이용한 미세분보류도의 측정 결과를 비교해 보면 양이온성 PAM/벤토나이트 시스템과 양이온성 PAM/마이크로폴리머 시스템은 수질 상태가 악화되어짐에 따라 미세분보류도가 전반적으로 감소하였지만 양이온성 구아 검/음이온성 실리카 시스템의 경우에는 Step 1 백수에서의 결과가 Step 5 백수에서도 유지되었다. 양이온성 전분/음이온성 실리카 시스템의 경우 Step 3 백수에서의 결과와 Step 5 백수에서의 결과가 유사

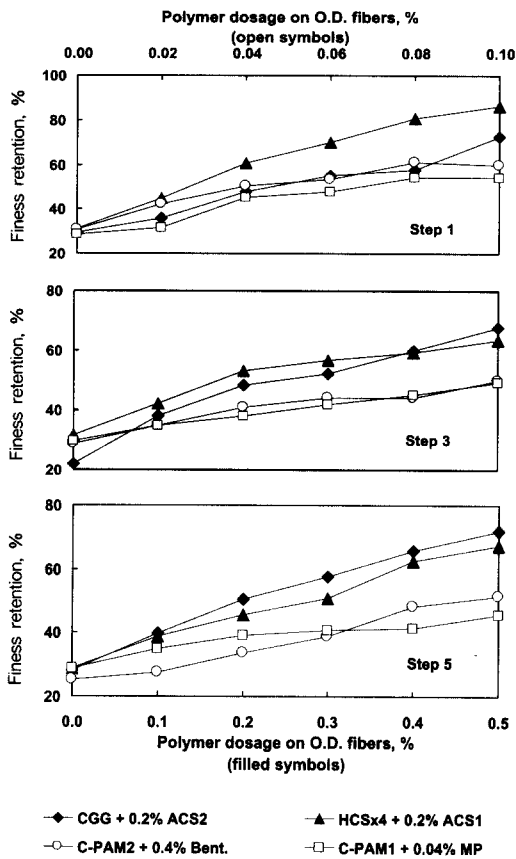


Fig. 4. Fines retention of four retention systems at three steps of closure.

하게 나타났다.

위와 같은 결과를 가져오게 된 원인을 알아보기 위하여 칼슘 이온 농도가 증가함에 따른 양이온성 고분자의 구조적인 변화를 조사하였다. Fig. 5에서 보는 것과 같이 칼슘 이온 농도가 증가함에 따라 양이온성 PAM과 양이온성 전분 용액의 점도는 급속히 감소하였으나, 양이온성 구아 검의 경우는 일정한 점도를 유지하였다. 이는 각 고분자의 분자구조적인 측면에서, 양이온성 PAM과 양이온성 전분은 이온성 물질의 영향으로 코일화가 진행됨에 따라 심각한 구조적인 변화를 갖게 되지만, 분자 자체가 강직한 특징을 갖는 양이온성 구아 검은 코일화가 거의 나타나지 않는다는 것을 의미한다. 이러한 이유 때문에, 양이온성 구아 검/음이온성 실리카 시스템은 Step 1 백수에서 Step 5 백수까지 미세분보류도가 유지되었다고 생각된다.

또한 양이온성 PAM과 달리 셀룰로오스와 분자구

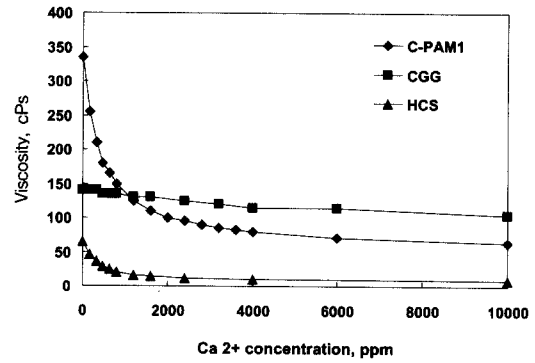


Fig. 5. Deformation of polymer as calcium ion increase.

조가 유사한 양이온성 전분이나 양이온성 구아 검의 화학적 특성도 보류시스템의 성능 유지에 도움을 준 것으로 판단된다.

이로부터 폐쇄화가 진행됨에 따라 분자 자체의 강직성에 의하여 코일업 현상이 나타나지 않으며 셀룰로오스와 구조적 유사성을 지닌 보류제를 사용하는 것이 열악한 용수조건에서 보류시스템의 성능을 유지하거나 개선하는 데 유리할 것으로 생각된다.

3.2.2 양이온요구량과 탁도

Fig. 6에 도시한 바와 같이 Step 1, Step 3 및 Step 5 백수를 이용한 실험에서 양이온성 PAM/벤토나이트 시스템과 양이온성 PAM/마이크로폴리머 시스템은 보류제의 첨가량이 증가함에 따라 양이온요구량을 크게 감소시키지 않았다. 반면에 양이온성 구아 검/음이온성 실리카 시스템과 양이온성 전분/음이온성 실리카 시스템은 지속적인 양이온요구량을 감소시키는 효과를 나타냈다.

또 Fig. 7의 탁도 결과에서 양이온성 구아 검/음이온성 실리카 시스템은 다른 시스템과 달리 Step 5 백수의 고폐쇄화 조건에서도 큰 감소 경향을 보여 주어 부유물질의 제거에 있어서도 탁월한 결과를 나타냈다.

위와 같이 양이온성 PAM/벤토나이트 시스템과 양이온성 PAM/마이크로폴리머 시스템에 비해 양이온성 구아 검/음이온성 실리카 시스템과 양이온성 전분/음이온성 실리카 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 수

질 악화를 더디게 진행시키거나 감소시킬 수 있다고 생각된다.

특히 양이온성 구아 검/음이온성 실리카 시스템의 양이온성 구아 검 첨가량은 양이온성 전분/음이온성 실리카 시스템의 양이온성 전분 첨가량에 비해 1/4 수준임에도 불구하고 유사한 양이온요구량 감소를 보여 주었다. 이것은 Rojas⁶⁾의 연구 결과에 근거할 때, 양이온성 구아 검이 양이온성 전분에 비해 용존 혹은 콜로이드상으로 존재하는 당류나 유기물질의 제거에 탁월하기 때문이라고 판단된다.

이를 통해 초지 공정의 폐쇄화에 의한 계 내에 음이온성 저해물질이 다량 존재하는 경우에 있어, 미세분 보류도 향상, 양이온요구량 감소 및 탁도 개선에 있어 양이온성 구아 검/음이온성 실리카 시스템은 양이온성 전분/음이온성 실리카 시스템, 양이온성 PAM/벤토나

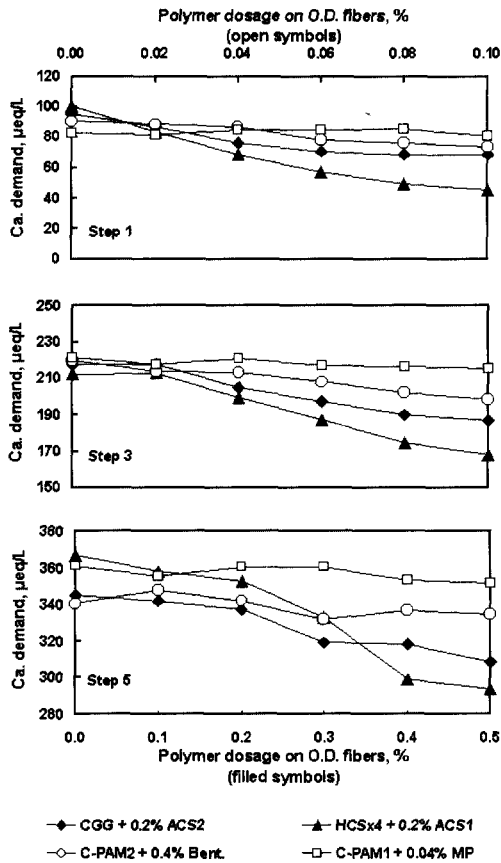


Fig. 6. Cationic demand of four retention systems at three steps of closure.

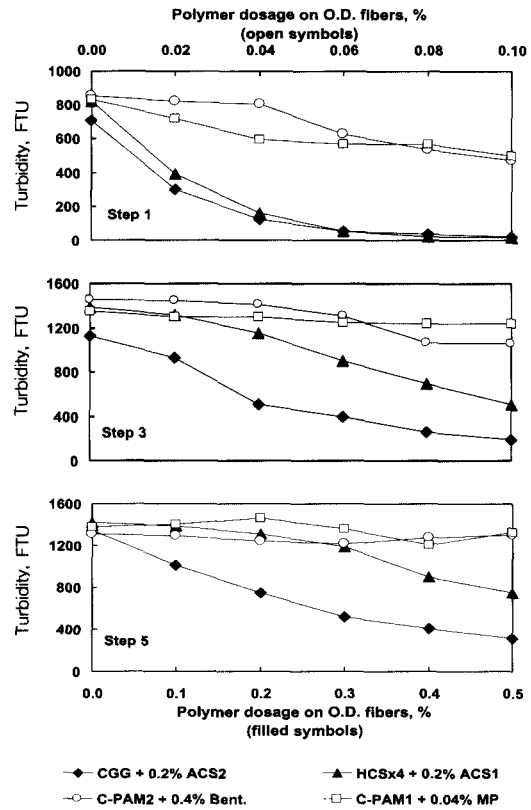


Fig. 7. Turbidity of four retention systems at three steps of closure.

이트 시스템, 양이온성 전분/음이온성 실리카 시스템 및 양이온성 PAM/마이크로폴리머 시스템보다 우수하다고 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 백상지 및 도공지를 생산하는 초지 공정의 고폐쇄화에 따른 제지 공정수, 즉 백수의 수질 변화를 살펴보기 위하여 실험실적으로 백수의 무방류화를 재현하였다. 또한 실험실적으로 재현된 폐쇄화의 정도에 따라 양이온성 PAM/벤토나이트, 양이온성 전분/음이온성 실리카, 양이온성 PAM/마이크로폴리머 및 양이온성 구아 검/음이온성 실리카로 구성된 4종의 마이크로파티클 보류시스템의 성능유지능력을 평가하였다.

폐쇄화가 진행됨에 따라 계 내에 축적된 음이온성 저해물질의 영향으로 4종의 보류시스템 모두 그 성능이 감소하는 것을 확인하였다.

고폐쇄화 조건에서 미세분보류도 향상에 있어 양이온성 PAM/벤토나이트 시스템이나 양이온성 PAM/마이크로폴리머 시스템에 비해 양이온성 구아 검/음이온성 실리카 시스템, 양이온성 전분/음이온성 실리카 시스템이 우수한 성능을 나타내었다. 이는 보류제로 사용된 양이온성 구아 검 및 양이온성 전분이 갖는 셀룰로오스와 구조적으로 유사하여 수소결합에 의한 흡착 능력이 크기 때문으로 생각된다. 특히 양이온성 구아 검/음이온성 실리카 시스템의 경우 양이온성 구아 검이 갖는 강직한 분자 구조적 특징에 의해 고폐쇄화된 공정조건에서도 우수한 성능유지능력을 발휘할 수 있었던 것으로 판단된다.

인 용 문 헌

1. Dextor, R., Water closure a unique situation for every mill. *Appita*, 50(5):465 (1997).
 2. Pietschker, D. A., The 100% closed water system What to expect. 1996 Papermakers Conference Proceedings, TAPPI Press, Atlanta, pp. 521-528.
 3. Webb, L. J., Water and wet-end chemistry. *Paper technology* 33(6):30(1991).
 4. Lagace, P., Anderson, N., Impact of zero-discharge implementation on wet-end retention at recycled fiber board mills. 1997 Environmental Conference & Exhibit, TAPPI Press, pp. 679-686.
 5. Doiron, B., The effects of process closure on the wet-end chemistry and productivity of paperboard machines. 1998 Pulping Conference, TAPPI Press, pp. 1261-1265.
 6. Rojas, O. J., Neuman, R. D., Mills, R. J., Utilization of guar gums for white water BOD reduction. 1995 Papermakers Conference Proceedings, TAPPI Press, Atlanta, pp. 145-152.
- 접수 2001년 3월 15일
 - 채택 2001년 6월 11일
 - Received on March 15, 2001
 - Accepted on June 11, 2001