

라이너지 공정수의 구성 성분이 종이의 물성에 미치는 영향

윤혜정[†]· 류정용*· 송봉근*· 조미선**
(2003년 9월 8일 접수: 2004년 1월 19일 채택)

The Effect of White Water Components on Mechanical Properties of Linerboard

Hye Jung Youn[†], Jeong Yong Ryu^{*}, Bong Keun Song^{*}, and Mi Sun Cho^{**}

(Received on September 8, 2004; Accepted on January 19, 2004)

ABSTRACT

Micro inorganic solids and dissolved materials contained in the white water of linerboard process was obtained by centrifugation, and their characteristics were analyzed along with their effects on the mechanical properties of linerboard. Micro inorganic materials had little influence on tensile index and ZDT of UKP sheets. They showed rather a positive effect on mechanical properties of KOCC sheets due to adsorbed polymer. Mechanical properties of KOCC sheets decreased remarkably when the concentration of dissolved materials increased especially above 4000 ppm.

Keywords : *linerboard, white water, mechanical property, micro inorganic solids, dissolved materials*

1. 서론

환경오염과 수자원 부족은 폐수 발생량이 많은

제지산업을 더 한층 어렵게 하고 있지만, 여러 해
전부터 용수 사용량을 줄이고 청정 생산을 가능케
하는 다양한 대처 방안으로서 고가의 폐수 처리

• 서울대학교 농업생명과학대학 임산공학과(Department of Forest Products, College of Agriculture and Life Sciences, Seoul National University, Seoul, 151-742, Republic of Korea)
* 한국화학연구원 펄프제지연구센터 (Pulp and Paper Research Center, KRICT, Daejeon, 305-343, Republic of Korea)
** 태광화학공업주식회사 (Taekwang chemical Co., Chungbuk, 369-905, Republic of Korea)
† 주지자 (Corresponding author): page94@snu.ac.kr

장치를 설치하거나 폐수 재활용을 통해 공정을 극도로 폐쇄화하는 연구 등이 진행되어 왔다. 이 중 용수의 재활용이 가장 경제적인 방법이지만, 재활용이 지속될수록 각종 무기염과 콜로이드성 유기물질이 축적되어 각종 약품의 효능 저하, 탈수 속도의 저하 및 생산 제품의 품질 악화 등의 문제를 유발한다고 알려져 있다.¹⁻³⁾ 이를 해결하고자 하는 노력으로 펄프 원료에 따른 공정수 내 용해성 물질의 분석과 재활용 횟수에 따른 각종 현탁 물질과 이온성 물질의 축적 정도에 대한 연구가 수행되었으며, 고폐쇄화된 공정에서 성능을 발휘할 수 있는 첨가제의 개발과 적용 방법에 대한 연구도 수행된 바 있다.⁴⁾ 특히 재활용 시 공정수에 누적되어 문제를 유발하는 콜로이드성 물질과 용존 물질의 성상과 이들이 종이의 물성에 미치는 영향을 분석하고자 하는 연구가 꾸준히 지속되고 있다.⁵⁻⁹⁾ Wearing 등은 TMP와 SCMP 펄프로부터 유래되는 콜로이드 및 용존 물질(TDCS, Total dissolved and colloidal solids)에 의한 백수 오염이 신문용지 물성에 미치는 영향을 평가한 바 있다.⁵⁾ 이후 Ouchi 등은 콜로이드 물질과 용존 물질의 비율이 다른 용수를 이용하여 수초하고 물성을 평가한 연구를 통해 인장강도는 콜로이드성 물질에 의해 크게 영향받으며 벌크 및 투기도는 백수의 용존 물질에 의해 영향받는다고 밝히고 백수의 선택적 처리를 통해 강도 개선을 이룰 수 있다고 보고하였다.⁶⁾ Tay는 신문용지 공정수의 용존 물질과 콜로이드성 물질을 성분별로 나누어 물성에 미치는 영향을 살피고, 이런 유해한 오염물질을 효과적으로 처리할 수 있는 방안에 대해 연구하였다.⁷⁾ Ouchi 등의 결과와 마찬가지로 fatty acid가 강도 발현에 가장 유해한 영향을 미치는 것으로 밝혀냈으며, 용수의 표면장력과 물성과의 관계에 대해 더욱 심도 깊은 연구를 수행하였다. 이와 같이 원료로부터 콜로이드성 물질의 용출이 가장 많은 것으로 알려진 신문용지 공정에 대해서는 오래 전부터 많은 연구가 이루어지고 있으며 근래에 들어 라이너지 공정 등에 대한 관심도 증가되고 있다. 이⁸⁾는 라이너지 공정 및 백상지 공정의 용수 재활용을 시뮬레이션하고, 각 공정의 콜로이드성 물질과 이온성 물질의 농도에 따라 종이의 물성에 미치는 영향을 평가하였다. 그 결과 콜로이드

성 물질이 다량 존재할 때 물성에 가장 악영향을 미치는 것으로 보고하였다. 또한 이⁹⁾는 스크린을 이용하여 콜로이드성 물질을 크기별로 분리한 후 각 콜로이드 물질의 입도가 라이너지 강도에 미치는 영향을 평가하였다. Gilbert 등¹⁰⁾은 백수 폐쇄화에 따른 리그닌, 탄수화물 및 각종 무기이온의 농도 증가가 라이너지보드의 강도에 큰 악영향을 미치지 않지만 지로 내에 포함된 유기물 또는 지중에 따라 그 영향은 달라질 수 있다고 보고하였다. 이 외에도 각 성분별로 모델 공정수를 제조한 후 각각의 성분이 물성에 미치는 영향을 평가한 연구가 많이 있다. 그러나 이러한 연구는 주로 콜로이드성 유기물질과 용존 물질에 국한되어 연구되어 왔으며, 무기물질에 대한 연구는 적었다. 다만, 회분이 종이 강도에 미치는 연구는 백상지 공정 내에서 다수 진행되어 왔으며, 무기이온에 대한 연구는 수행된 바 있으나, 백수에 존재하는 미세 무기물질에 대한 연구는 거의 없다고 볼 수 있다. 무기이온의 경우 그 영향 역시 조건에 따라 긍정적 또는 부정적 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.⁵⁾ 미세 무기물질은 미세섬유와 같은 현탁 물질로 분리되지 않지만 백수 내에 다량 존재하며 용해되어 있는 무기염이나 고분자 전해질과는 다른 성격을 가지고 있다. 따라서 본 연구에서는 현탁성 물질(SS, Suspended solids)을 제거한 공정수를 원심분리 조건을 달리하여 분획한 후 각 구성 성분을 분석하고 이들이 종이 물성에 미치는 영향을 평가하였으며, 특히 미세 무기물질의 영향을 평가하고자 하였다. 여러 지종 가운데 용수의 재활용률이 상당히 높고 품질이 열악한 저급 원료로부터 각종 다양한 물질이 용출 또는 배출될 수 있는 라이너지 공정수를 대상으로 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 대상 백수

KOCC를 주원료로 하여 평균 87%의 보류도로 일산 600톤의 라이니저를 생산하는 공장의 사일로(silo) 백수를 분석 대상으로 하였다. 본 실험에 사용된 백수의 기본적인 특성과, 함유된 무기이온의 종류 및 농도가 Tables 1과 2에 제시되었다.

Table 1. Properties of white water

Item	Value
pH	6.4
SS (ppm)	1300
TDS (ppm)	6384
COD _{Cr} (ppm)	6813
Ca Hardness (ppm)	780
Conductivity (mS/cm)	5.12

Table 2. ICP-AES analysis of white water

Inorganic material	Concentration (ppm)
Na	820
Ca	935
Mg	35.0
Si	6.00
Al	1.10
Fe	1.03

무기이온은 Jovin-Yvon Ultima-C ICP-AES를 이용하여 분석하였다.

2.2 원심력에 의한 백수의 성분별 분리

라이너지 백수의 미세 무기물질과 이온성 물질의 성상을 분석하고 이들이 종이의 물성에 미치는 영향을 평가하기 위해, 우선 400 mesh 와이어에 라이너지 백수를 통과시킴으로써 SS라 불리는 현탁성 물질을 제거한 백수(P-400WW)를 준비하였다. 본 연구에서는 미세 무기물질에 초점을 맞추어 평가하기 위해 원심분리기를 이용하여 콜로이드성 물질과 용존 물질을 비중차로 분리하였다. 적절한 원심분리 조건을 선정하기 위해 원심력의 크기를 1500, 3000, 4500, 6000, 8000, 10000 g로 달리하여 원심분리하고 침전물과 상등액을 얻었다. 여기서 g는 중력 가속도를 의미한다.

2.3 백수 분획의 성상 분석

원심분리하여 얻은 상등액의 탁도를 측정하였으며, 원백수와 3000 g 상등액, 10000 g 상등액의 양 이온성 요구량과 요오드 시약 처리 후 580 nm에서의 흡광도를 평가하였다. 각 원심분리 조건에서의 침전물의 건량과 회분함량을 측정하였으며, 입도분

석과 X-선 회절분석을 통해 정성 분석을 실시하였다. 회분함량 측정은 TAPPI Test Method T 211에 의거하여 525℃에서 행해졌다.

2.4 수초지 제작 및 물성 평가

미세 무기물질과 이온성 물질이 종이의 강도 특성에 미치는 영향을 파악하고자 수초지를 제작하였다. 수초지는 UKP 섬유와 KOCC 섬유로 각각 평량 150 gsm이 되도록 RDA(Retention and Drainage Analyzer, GIST, 한국)를 이용하여 제조하였다. 본 연구에서는 3000 g의 원심 조건 하에서 채취한 상등액을 10000 g의 원심력 조건으로 원심분리한 후 가라앉은 침전물(Fig. 1)을 백수의 미세 무기물질로 정의하고, 이것이 종이의 물성에 미치는 영향을 살펴보았다. 이온성 물질의 영향을 배제하기 위해 상수(tap water)를 희석수로 이용하여, 이에 콜로이드성 무기물질을 130, 260, 390 ppm 수준으로 첨가하고 수초하였다. 또한 무기물질과 이온성 물질의 영향을 동시에 알아보기 위해, 지료 희석수로 tap water, 3000 g 상등액, 10000 g 상등액을 이용하여 수초하고, 물성을 평가하였다. RDA로 수초하는 경우 기존의 수초지기에 비해 요구되는 희석수의 양이 적기 때문에 본 실험에 유리하였다. 이온성 물질만의 영향을 보기 위해 이온성 물질의 농도를 0~10000 ppm까지 9단계로 달리한 상태에서 수초하고 물성을 평가하였다. 강도적 성질로는 인장강도와 ZDT(Z-directional tensile strength)를 측정하였다.

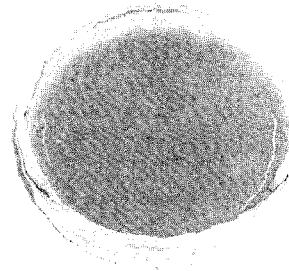


Fig. 1. Precipitate obtained after centrifuging of 3000 g supernatant at 10000 g.

3. 결과 및 고찰

3.1 원심분리 백수 분획 성분의 특성 평가

400 mesh 와이어를 통과한 백수(P-400WW)를 1500, 3000, 4500, 6000, 8000, 10000 g의 중력가속도로 원심분리하여 얻은 상등액의 탁도와 침전물의 누적 고형분량 및 회분 함량이 Fig. 2에 제시되어 있다. 중력가속도가 커질수록 침전물의 양은 비교적 선형적으로 증가하였지만, 상등액의 탁도는 급격히 감소하여 3000 g 이상에서는 탁도의 감소가 거의 없었다. 즉, 탁도를 유발하는 물질은 3000 g 정도의 중력가속도로 원심분리 할 경우 대부분 침전되며, 상등액에는 거의 존재하지 않는다고 볼 수 있다. 이 탁도 유발 물질에는 회분이 상당량 포함되어 있었으며, 특히 3000 g와 6000 g의 중력가속도 사이의 조건에서 탁도에는 크게 영향하지 않지만 회분함량이 급격히 증가하는 것을 볼 수 있는데, 이러한 무기물질을 본 연구에서는 미세 무기물질로 간주하였다. 백수 P-400WW과 이를 1500 g 및 3000 g의 조건에서 원심분리하여 얻은 각 침전물의 입도 분포가 Fig. 3에 나타나 있다. 원심분리 전의 백수와 1500 g 침전물은 유사한 입도 분포를 보였지만, 1500 g의 상등액을 다시 3000 g로 원심분리하여 얻은 침전물의 경우 10-100 um의 크기를 가진 입자는 줄어들고 상대적으로 1 um내외의 콜로이드성 입자의 분포가 증가하였음을 알 수 있다. 백수를 구성하는 무기물질을 정성적으로 평가하

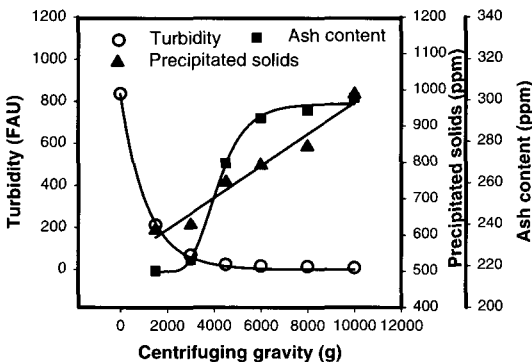


Fig. 2. Supernatant and precipitated solids after centrifugation at various centrifugal gravity.

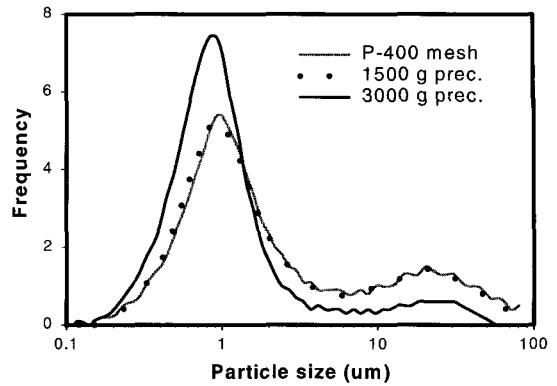


Fig. 3. Particle size distribution of P-400 WW and precipitated solids at 1500 g and 3000 g.

기 위해 원백수, 3000 g 조건에서의 원심분리 침전물 및 10000 g의 원심분리 침전물을 회절분석법으로 분석하였다. 그 결과 세 시료 모두 유사한 형태를 보여주었으며, 주로 탄산칼슘으로 구성된 것으로 판단되었다 (Fig. 4).

Fig. 5는 백수 및 원심분리 상등액의 580 nm에서의 흡광도와 양이온 요구량을 측정하였다. 580 nm에서의 흡광도는 시료를 요오드 시약으로 처리한 후 측정된 것으로, 용수 내 전분의 함량을 나타내는 지표라고 할 수 있으며, 이러한 분석을 통해 용수 속의 고분자 전해질의 영향을 평가할 수 있었다. 원심분리 전 백수의 양이온 요구량과 전분 함량은 매

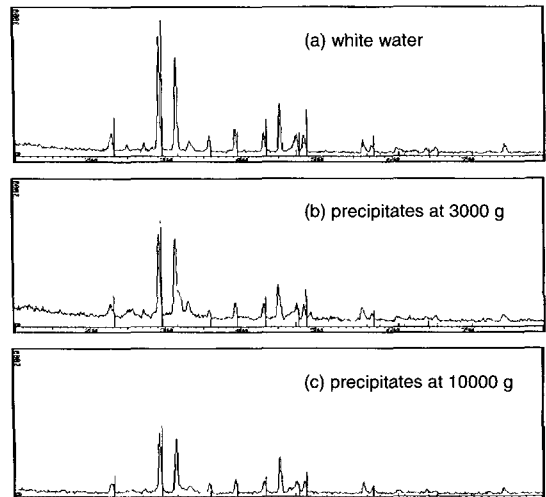


Fig. 4. XRD spectrum of white water and precipitated ashes at 3000 g and 10000 g.

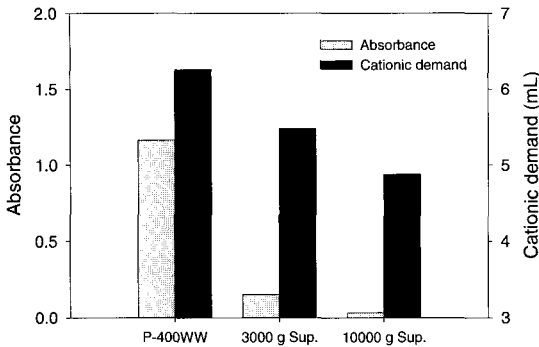


Fig. 5. Absorbance and cationic demand of P-400WW and supernatants obtained at 3000 g and 10000 g.

우 높았으나, 원심분리를 거치면서 감소하는 경향을 보였다. 이로부터 원심분리 시 고분자 전해질의 일부가 침전물에 흡착되는 것으로 판단되었다.

3.2 백수 내 미세 무기물질이 강도에 미치는 영향

3000 g의 상등액을 10000 g 조건으로 원심분리하여 얻은 미세 무기물질을 상수로 희석한 지료에 투입한 후 수초하여 인장강도와 ZDT를 측정된 결과가 Fig. 6에 제시되어 있다. UKP를 380 mL CSF 까지 해리하여 원료로 사용하였다. 본 실험에서 투입한 범위에서는 미세 무기물질이 강도에 뚜렷한 영향을 미치지 않았지만, ZDT의 경우 미세무기물질의 소량 첨가는 오히려 강도에 기여하는 것으로 보였으며 일정 수준 이상의 다량 첨가는 강도 저하를 가져올 것으로 판단되었다. 이와 같이 뚜렷한 경향을 보이지 않은 이유는 투입된 미세 무기물질의 양이 적었기 때문이라고 생각된다. 또한 강도적 성질이 우수한 UKP이기 때문에 미세 무기물질에 의한 영향이 적은 것으로도 판단되며, 이⁹⁾의 연구에서도 UKP의 경우 KOCC보다 백수 오염에 의한 강도 저하가 덜 발생하는 결과를 얻었다.

Fig. 7은 지료의 희석수를 상수, 3000 g 상등액 및 10000 g 상등액으로 달리하여 KOCC로 수초한 종이의 물성을 보여주고 있다. 10000 g 상등액은 Fig. 6에서 살핀 미세 무기물질이 분리, 제거된 것으로 Fig. 5에서 보는 바와 같이 3000 g 상등액에

비해 고분자 전해질의 양이 줄고 탁도도 낮은 용수이다. KOCC를 원료로 하여 10000 g 상등액으로 수초한 경우 인장강도와 ZDT에서 모두 낮은 값을 보였으며 상수로 수초할 때 가장 높은 강도치를 얻었다. 상수에 비해 원심분리 상등액을 이용할 때 강도가 감소함은 용수 내에 존재하는 이물질이 섬유와의 결합을 방해하기 때문이라 생각된다. 또한 10000 g 상등액에 비해 3000 g 상등액의 경우 더 강도가 우수한 것으로부터 원심분리에 의해 침전된 미세 무기물질이 오히려 강도 발현에 도움이 되었을 것으로 유추할 수 있다. Fig. 5에서 전분의 일부가 원심분리 시 침전된 것으로 보였는데, 이로부터 무기물 및 무기물에 흡착된 전분 등이 종이의 강도에 기여한 것으로 판단되었다. 이를 확인하기 위해 3000 g 상등액을 전분을 분해하는 amylase 효소와 레진 성분을 분해하는 resinase 효소로 각각 처리하고 이를 용수로 이용하여 수초한 후 종이의 강도를 측정하였다. 그 결과가 Fig. 8에 제시되어 있는데, resinase로 처리된 물을 이용한 경우 처리 전에 비해 종이의 강도가 거의 감소되지 않았지만, amylase로 처리된 경우 다소 감소된 것을 알 수 있었다. 즉 3000 g 용수 속에 포함되어 있는 전분이 강도에 다소 도움이 되었지만, 레진 성분은 큰 영향을 미치지 않는 것으로 보였다. 예전의 연구에 의하면 레진의 존재는 종이의 강도를 감소시킬 수 있지만 fatty acid 등에 비해서는 큰 영향이 없는 것으로 밝혀진 바 있다.⁷⁾ 따라서 원심분리를 통해 미세 무기물질을 분리할 경우 비중이 높은 무기물질만이

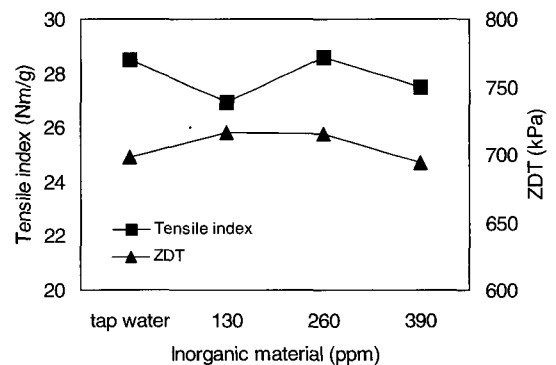


Fig. 6. Effect of inorganic materials on mechanical properties of UKP sheet.

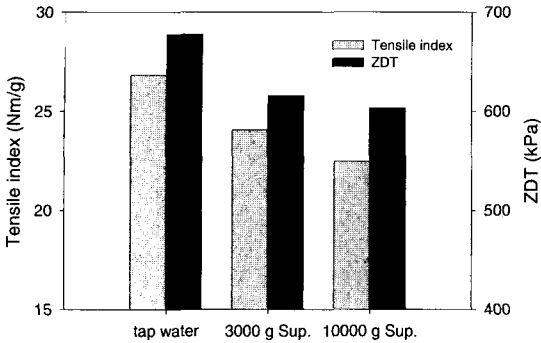


Fig. 7. Mechanical properties of sheets made at the different conditions of water.

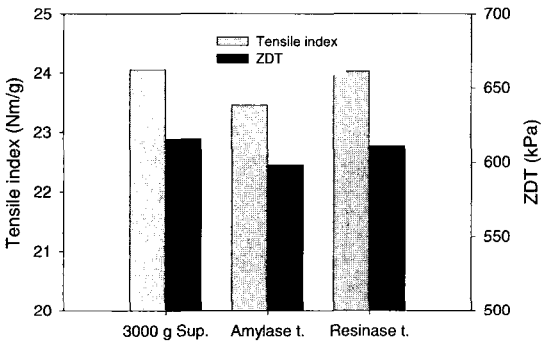


Fig. 8. Mechanical properties of sheets made with 3000 g supernatant and treated waters by amylase and resinase.

분리되는 것이 아니라 일부 고분자가 흡착되어 분리되며, 이와 같이 고분자가 흡착된 미세 무기물질의 경우 종이의 강도에 기여하는 것으로 판단되었다.

3.3 용존 물질이 강도에 미치는 영향

용해되어 있는 이온성 물질이 강도에 미치는 영향을 살펴보기 위해 10000 g 상등액을 저온 evaporator를 이용하여 농축시키고 0-10000 ppm의 범위 내에서 농도를 달리한 후 수초하여 종이의 물성을 평가하였다. 여기서 0 ppm은 증류수의 조건에서 수초한 경우이다. Fig. 9에서 보듯이 인장강도와 ZDT 모두 용존 물질의 양이 증가할수록 꾸준히 감소하였는데, 특히 4000 ppm에서 급격한 강도 감소를 보였으며 6000 ppm이상으로 용존 물질이 과다하게 존재할 경우 강도 감소는 오히려 둔화되는 것으로 보였다. 백수의 콜로이드 및 용존 물질의

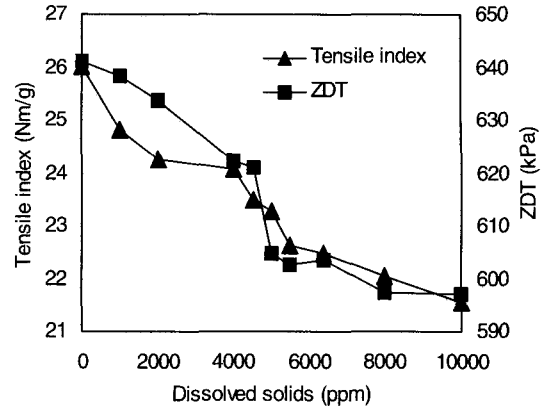


Fig. 9. Effect of dissolved solids content on mechanical properties of sheets.

양인 TDCS가 증가할수록 종이의 강도가 감소하는 것은 이미 널리 알려진 사실이지만¹⁾ 콜로이드 성분과 용존 성분 각각의 영향에 대해서는 연구자마다 다소 다른 결과를 보여주었다. 이 등은 콜로이드성 물질은 강도 저하에 심각한 영향을 미치지 않지만 용존 물질의 경우 강도에는 큰 영향을 미치지 않는다고 보고하였다.³⁾ 이는 용존물질과 콜로이드성 물질이 모두 존재한 상태에서 그들간의 비율이 다른 용수로 측정된 결과이기 때문에 본 연구의 결과와 다른 것으로 생각되었다. 본 연구에서 이용한 10000 g 상등액은 탁도가 매우 낮아 콜로이드성 물질은 거의 제거되었다고 할 수 있으며, 따라서 용존 물질의 단독 영향 평가가 가능한 것으로 생각되었다. 이러한 물로 평가한 결과 용존 물질의 경우도 강도에

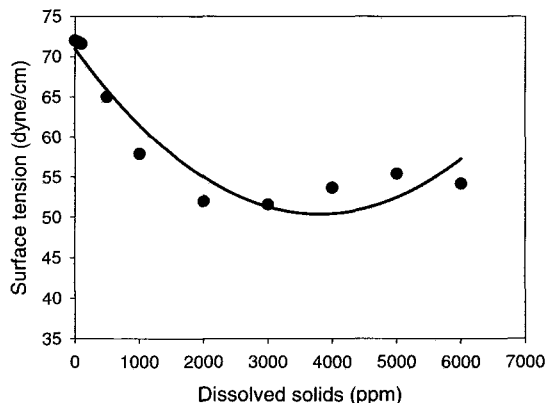


Fig. 10. Surface tension as a function of dissolved solids content.

영향을 미치며 특히 농도가 높을 경우 그 영향은 매우 큼을 알 수 있었다.

용존 물질 함량 증가에 따라 강도가 저하되는 것은 용존 물질이 섬유 표면에 흡착되어 섬유간 결합을 방해하기 때문으로 생각되며, 이는 Fig. 10에서의 결과에서 확인할 수 있다. 용존 물질의 양이 증가할수록 용수의 표면장력은 저하되는데, 이러한 표면장력 저하는 섬유 표면을 소수화시키고 섬유간의 접근을 방해하여 종이의 강도를 떨어뜨리는 것으로 알려져 있다.^{5,7)}

4. 결론

현탁성 고형분을 400 mesh 와이어로 제거한 백수를 원심분리기를 이용하여 미세 무기물질과 용존 물질로 나누어 성상을 분석하고 종이의 강도적 특성에 미치는 영향을 평가하였다. 그 결과 원심분리 3000 g 이상의 원심력으로 분리할 경우 탁도는 상당히 줄어들며, 이 이상의 원심력에 의해 침전되는 물질은 대부분 무기물질이었다. 이러한 미세 무기물질은 강도에 큰 영향을 미치지 않았으며, 오히려 흡착된 고분자에 의해 강도 발현에 다소 기여를 하였지만, 용존 물질은 4000 ppm이상의 농도로 존재할 경우 심각한 종이 강도 저하를 야기했다. 이러한 결과로부터 용수 절감의 목적으로 공정 폐쇄화가 극심하게 진행될 경우 용해된 이온성 물질의 적절한 관리를 실시해야 강도 저하 현상을 억제할 수 있는 것으로 판단되었다.

사사

이 연구의 일부는 2004 Brain Korea 21 핵심사업의 지원을 받아 수행되었습니다.

인용문헌

1. Holmberg, M., Paper machine water chemistry, in Papermaking Chemistry, Ed. by Neimo, L., vol. 4, Fapet Oy, pp.210-213 (1999).
2. Vendries, E. and Pfromm, P. H., Influence of closure on the white water dissolved solids and the physical properties of recycled linerboard, Tappi J. 81(9) :206-213 (1998).
3. Li, H., Ni, Y., and Sain, M., The presence of dissolved and colloidal substances in BCTMP and their effect on sizing, JPPS 28(2):45-49 (2002).
4. Lee, H. L., Sung, Y. J., Youn, H. J., Kim, Y. S., and Oh, J. I., Evaluation and application of retention aids for papermaking system closure, J. of Korea Tappi 30(4):12-17 (1998).
5. Wearing, J. T., Barbe, M. C., and Ouchi, M. D., The effect of white-water contamination on newsprint properties, JPPS 11(4):J113-J121 (1985).
6. Francis, D. W. and Ouchi, M. D., Effect of Dissolved and colloidal solids on newsprint properties, JPPS 27(9):289-295 (2001).
7. Tay, S., Effect of dissolved and colloidal contaminants in newsprint machine white water on water surface tension and paper physical properties, Tappi J. 84(8):43 (2001).
8. 이학래, 상용화된 단위장치의 최적조합에 의한 제지 공정 무방류화 기술 개발, 연구보고서, 산업자원부 (2002).
9. 이상길, 라이너지 공정수의 수질 변화가 라이너지의 물성에 미치는 영향, 서울대학교, 석사학위논문 (2003).
10. Gilbert, C. D., Hsieh, J. S., Yu, Y., and Deng, Y., Effects of white-water closure on the physical properties of linerboard, Tappi J. 83(4):68 (2000).