

부유부상 공정의 마이크로 스틱키 제거 효율에 관한 연구

박 일 · 이학래[†]

(2005년 3월 21일 접수: 2005년 8월 10일 채택)

Removal Efficiency of Microstickies by Flotation Process

Il Park and Hak Lae Lee[†]

(Received on March 21, 2005: Accepted on August 10, 2005)

ABSTRACT

Increase in the utilization rate of recycled paper and closing level of papermaking system increased the problem associated with stickies that include decrease in process runnability and product quality. It is required to establish a process for removing the micro stickies to solve the problems associated with stickies. In this study, the application of flotation process as a method to remove micro stickies was examined. Model micro stickies (MMS) were prepared using microcrystalline cellulose (MCC) and pressure sensitive adhesives (PSA), and the influence of three nonionic surfactants on the removal efficiency of MMS from flotation process was examined. Also the effect of surfactants on the deposition of micro stickies that remaining in the papermaking wet end onto wire was examined. Removal efficiency of MMS by flotation was increased when the proportion of nonionic surfactant with propylene oxide (PO) type hydrophilic tail was increased and stock pH was 7. It was suggested that this nonionic surfactant minimized the increase of surface energy of hydrophobic MMS. The MMS with high hydrophobicity remaining in the paper-making system, however, would cause more serious deposition problems on papermaking wet end. Therefore, it is of great importance to increase the removal efficiency of MMS in flotation process for the prevention of papermaking system contamination caused by stickies deposition.

• 서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부 환경재료과학전공 (Program in Environmental Materials Science, College of Agriculture and Life Sciences, Seoul National University, Seoul 151-921, South Korea)

† 주저자(Corresponding author) : E-mail ; lhakl@snu.ac.kr

Keywords : *stickies, flotation, contact angle, surface energy, dispersive, polar, hydrophobic, deposit, nonionic surfactant.*

1. 서론

고지에 존재하는 점착성 이물질은 재활용 원료를 사용하는 제지공정의 가장 큰 문제점의 하나로 지적되고 있다.¹⁾ 스틱키(stickies)라고 불리는 이들 점착성 이물질은 주로 고지에 함유되어 있는 핫벨트와 점착성 테이프, 라벨 등에 포함된 점착제, 라텍스와 잉크, 복사 토너 등에 기인하는 고분자 물질로 공정을 악화시키고 제품 품질을 저하시키는 결과를 초래한다.^{2,3)} 스틱키는 초지용구나 초지기 부품에 침적되어 지절을 발생시켜 생산성 저하를 유발할 뿐 아니라, 제품 강도 및 가공적성에도 악영향을 미치며 상품가치를 크게 떨어뜨린다. 초지공정 내에 잔존하는 스틱키 물질의 함량은 지류 재활용 비율이 높아지고 초지 공정의 폐쇄화가 진행됨에 따라 크게 증가하고 있는 추세이다.⁴⁾

스�틱키는 크기에 따라 매크로 스틱키와 마이크로 스틱키로 구분된다. 매크로 스틱키는 일반적으로 150 μm 이상의 크기를 가지는 점착성 이물질들, 마이크로 스틱키는 그 이하의 크기를 가지는 점착성 이물질들을 일컫는다.⁵⁾ 초지공정에 존재하는 점착성 이물질은 직경이 20-200 μm 인 것이 대부분이며 표면이 소수성을 띠고 있어 부유부상에 의해 효과적으로 제거될 수 있는 특징을 지니고 있다.⁶⁾ 하지만 아직까지 부유부상에 의한 스틱키의 제거기술이 실제로 적용된 경우는 극히 제한적이며 부유부상공정의 스틱키 제거효과에 대한 기본 연구 역시 초보적인 수준을 벗어나지 못하고 있다.

본 연구에서는 초지공정과 제품 품질에 심각한 저해요인이 되는 점착성 이물질 가운데 가장 비율이 높은 PSA(Pressure sensitive adhesive)를 크기가 균일한 microcrystalline cellulose(MCC)에 코팅시켜 모델 마이크로 스틱키를 제조하고, 이러한 모델 물질의 부유부상 공정에서의 제거 효율에 미치는 비이온성 계면활성제와 pH의 영향을 평가하였다. 또한 비이온성 계면활성제와 pH에 의한 모델 스틱키의 침착성을 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험 재료

Polyvinyl acrylate (PVA) 타입의 라벨 테이프용 점착제를 균일한 입자크기를 가지는 MCC에 코팅하여 전보와 같이 모델 스틱키를 준비하였다.⁷⁾

계면활성제로는 stearyl alcohol(1-octadecanol) 계통의 비이온 계면활성제를 사용하였다. 이 계면활성제의 극성 부분은 ethylene oxide(EO) 또는 propylene oxide(PO)가 중합된 구조를 가지고 있었다. EO/PO형 계면활성제 혼합비는 62:38, 50:50, 25:75인 3 종류를 실험에 사용하였다.

2.2 실험 방법

제조된 MMS(0.072 g과 0.12 g)를 온도가 45°C 인 증류수 4800 mL에 넣은 후 NaOH를 이용하여 pH 7과 pH 11로 조정하고 4분 동안 1800 rpm으로 교반한 다음 계면활성제를 MMS 대비 0.1% 첨가하고 1분간 예비 교반을 실시하였다. 이와 같이 예비 교반된 샘플을 A타입의 Voith Cell을 모델로 부유부상을 실시하였다. 이때 공기 유입량은 5 L/min, 부유부상 처리 시간은 2분으로 하였다. 2분 동안 부유부상 처리 후 얻어진 리젝트를 모두 취하여 전체 부피가 500 mL가 되도록 증류수를 가한 후 Fig. 1에 보인 바와 같이 dynamic drainage jar(DDJ)에 넣고 400 rpm으로 1분 동안 교반한 다음 45°C를 유지하면서 분당 190 mL를 탈수시켜 나일론 와이어에 리젝트된 MMS가 침착되도록 하였다.

MMS가 침착된 나일론 와이어를 상온에서 서서히 건조시키고 와이어 상에 침착된 MMS의 함량을 평가하기 위해 화상 분석을 실시하였다. 화상분석 시 선명한 영상을 얻기 위하여 Fig. 1에서 나타낸 바와 같이 두장의 PET 필름 사이에 물로 적셔진 와이어를 끼운 뒤 스캐닝 하였다.

PET film으로 처리된 나일론 와이어를 Hewlett

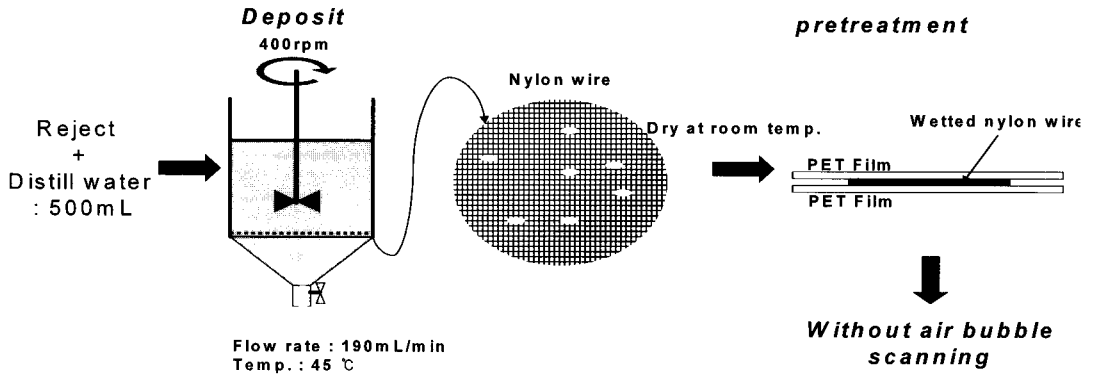


Fig. 1. Image acquisition of MMS deposited on the black nylon wire.

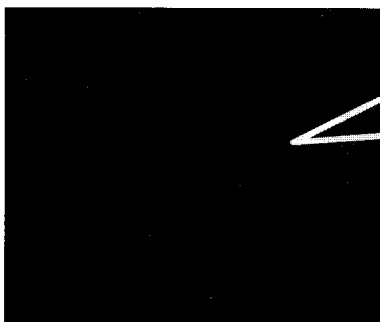
Packard사의 Scan-jet 5400C를 이용하여 그레이 스케일, 600 dpi 조건으로 스캐닝 하였다 (Fig. 2a). 이렇게 얻어진 영상을 ImagePro Plus 4.1 화상분석 프로그램을 이용하여 0에서 65의 값을 검은색으로 표현하였고 66에서 255의 값을 흰색으로 나타내었다. 여기서 66의 값은 검은색 나일론 와이어에 침착된 MMS가 화면에서 가지는 값의 최저치이다 (Fig. 2b).

리젝트되지 않고 계 내에 남아 있는 MMS의 침착성 평가를 위해 부유부상에서 사용된 조건 (Table 1)으로 MMS의 슬러리를 준비하였다.

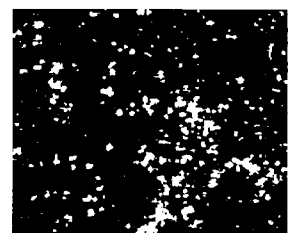
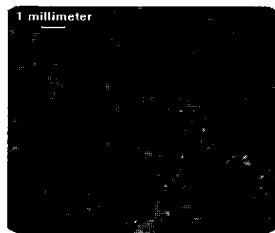
잔류하는 MMS 양에 따른 침착성 변화를 평가하기 위해 MMS의 투입량을 0.01 g, 0.03 g, 0.05 g,

Table 2. Conditions of experiment using deposit cell environmental

		Conditions
MMS		0.01g, 0.03g, 0.05g, 0.07g, 0.09g
Surfactants (EO/PO ratio)	62/38	0.1% (on O.D. MMS)
	50/50	
	25/75	
pH		7, 11
Time		7min
Temperature		45°C



a) Image by pretreatment of deposit nylon wire



b) Intensity range selection

Fig. 2. Image analysis of MMS deposit on the nylon wire.

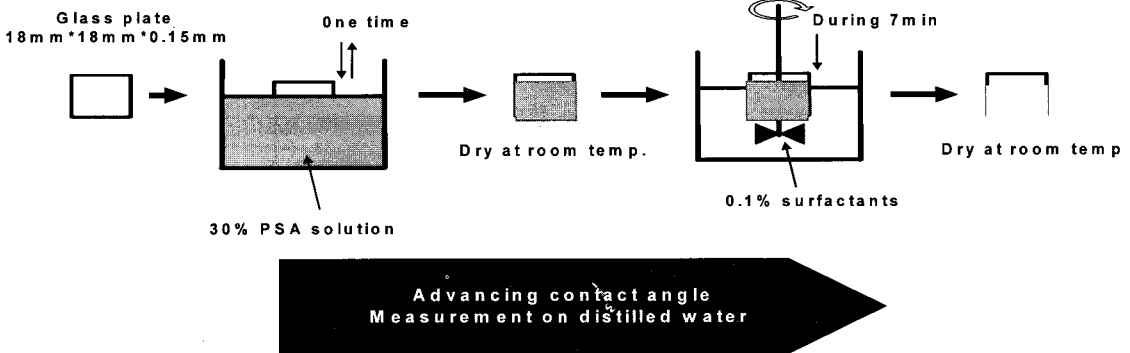


Fig. 3. Surface property change of PSA film by Surfactants and pH.

0.07 g, 0.09 g으로 달리하였으며 EO/PO 비율이 62/38, 50/50, 25/75인 비이온성 계면활성제를 MMS 대비 0.1% 첨가하였다. 그리고 NaOH를 이용하여 pH를 9와 11로 변화된 500 mL의 샘플을 45 °C에서 7분 동안 교반시킨 뒤 DDJ를 이용하여 나일론 와이어에 MMS를 침착시키고 Fig. 1과 같은 방법으로 화상 분석을 실시하여 침착 정도를 평가하였다.

본 실험에 사용된 비이온성 계면활성제 용액의 표면 장력은 Wilhelmy method를 이용한 Krüss사의 Tensiometer K12를 이용하여 측정하였다.

Ethylene oxide와 propylene oxide를 친수성 부분으로 하는 비이온성 계면활성제의 혼합과 pH 변화에 따른 MMS의 표면 특성 변화를 평가하기 위해 Fig. 3에서와 같이 18×18×0.15 mm의 slice glass를 diethyl ether로 세척한 후 30% PSA ether solution으로 코팅 처리하여 상온에서 건조시켰다. 건조된 PSA film을 농도 0.1%인 비이온성 계면활성제에 담가 표면 특성을 변화시킨 다음 다시 건조하여 증류수에서 전진 접촉각을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 부유부상을 통한 MMS 제거 효율

부유부상 시간에 따른 MMS의 제거 효율을 살펴보기 위해 EO/PO의 비율이 다른 세 종류의 계면

활성제를 사용하여 부유부상을 실시하고 부유부상 시간에 따른 리젝트된 MMS의 침착 면적을 측정하였다. 부유부상 시간이 증가할수록 리젝트된 MMS의 침착 면적은 증가하였다. 특히 초기 1분 동안 급격히 증가하였으며 부유부상 시간이 증가할수록 증가율은 감소하였다. 비이온성 계면활성제의 PO 비율이 높을수록 MMS의 소수성을 유지시켜 리젝트된 MMS의 양이 증가하여 침착면적이 크게 나타났다. 또한 투입된 소수화 정도가 높은 MMS양이 증가할수록 침착면적은 증가하였는데 이는 계면활성제에 의해 생성된 거품과 MMS의 충돌 확률이 증가하여 많은 양의 MMS가 기포층과 함께 제거되었기 때문으로 판단된다 (Figs. 4-5).

본 실험에서 부유부상법을 이용한 MMS의 제거

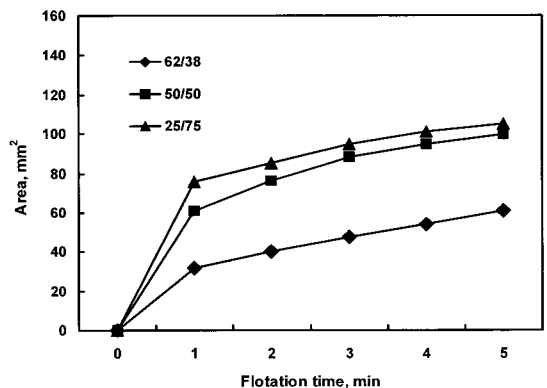


Fig. 4. Flotation efficiency of MMS as a function of flotation time and EO/PO ratio (MMS = 0.072g)

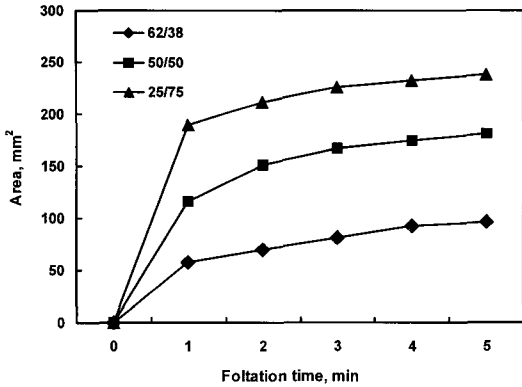


Fig. 5. Flotation efficiency of MMS as a function of flotation time and EO/PO ratio (MMS = 0.120g).

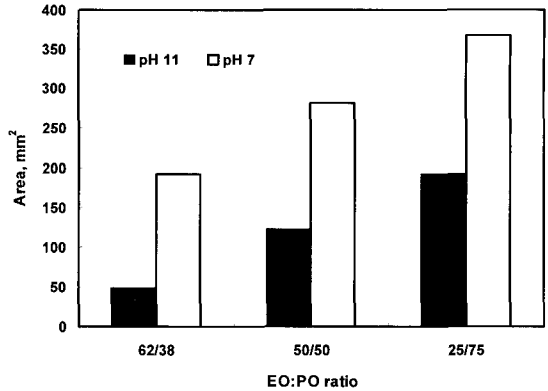


Fig. 6. Effect of pH and EO/PO ratio on flotation efficiency (MMS = 0.072g, flotation time = 2min).

효과 평가에 이어 효과적인 부유부상 시간을 설정하기 위해 5분 동안의 MMS 침착면적에 대한 1분, 2분, 3분, 4분의 부유부상 시 제거된 리젝트의 침착면적을 백분율로 환산하여 Table 2에 나타내었다. 투입된 MMS양이 증가할수록 부유부상 시간에 따른 제거 효과는 증가했으며, 특히 propylene oxide(PO)의 혼합비가 높은 계면활성제를 사용할 경우 70-89%의 증가율이 나타났다. 부유부상 초기에 상당량의 MMS reject가 발생하였으며 수치적으로는 2분 동안 부유부상을 통해 제거된 MMS의 침착면적이 66%-88%를 나타내었다. 이로부터 MMS의 부유부상을 통한 제거는 초기 2분 동안 효과적으로 이루어진다고 판단하여 부유부상 시간을 설정하였다.

부유부상 시 pH와 계면활성제의 구성에 따른 MMS의 제거 효율을 측정한 결과 계면활성제의 소

수성 부분이 PO로 구성된 계면활성제의 혼합비가 증가할수록 리젝트 MMS의 면적은 증가하였으며, 알칼리조건 보다는 중성조건인 pH 7에서 침착된 MMS의 면적이 더욱 크게 나타났다. 반대로 EO의 혼합비가 높은 경우 전체적인 면적은 작았으며 특히 알칼리 조건인 pH 11에서 가장 낮은 면적을 나타내었다 (Fig. 6).

따라서 MMS의 부유부상에 있어서 중성에 가까울수록 그리고 친수성이 PO로 구성된 계면활성제의 비율이 높을수록 높은 제거 효율을 나타낼 수 있었다. 이는 pH 7 조건에서 propylene oxide가 MMS의 소수화 정도를 유지시켜 주었기 때문이다. 결과적으로 부유부상을 통한 마이크로 스틱키의 제거 효율을 높이기 위해서는 중성상태에서 PO비율이 높은 계면활성제를 사용하는 것이 효과적이라고 판단된다.

Table 3. Deposit area of reject MMS as a function of flotation time and EO/PO ratio

	62/38		50/50		25/75	
	MMS 0.072g	MMS 0.120g	MMS 0.072g	MMS 0.120g	MMS 0.072g	MMS 0.120g
1min	52%	60%	61%	64%	72%	80%
2min	66%	72%	77%	84%	81%	89%
3min	78%	84%	88%	93%	90%	95%
4min	89%	96%	95%	97%	96%	98%

3.2 비이온성 계면활성제에 의한 스틱키 필름의 소수성 변화

EO/PO 혼합비가 62/38, 50/50, 25/75인 비이온성 계면활성제를 0.1%로 희석시킨 후 pH를 7과 11의 조건에서 표면 장력을 측정하였다(Fig. 7). 전반적인 표면 장력은 pH 7에서 높은 값을 보여주었다. 특히 EO 비율이 낮고 PO 비율이 증가할수록 pH와는 상관없이 높은 표면장력 값을 나타내고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 8은 slide glass에 PSA film을 형성시키고 pH와 EO/PO 계면활성제의 혼합비가 다른 비이온성 계면활성제로 표면을 변화시켜 증류수에 대한 전진 접촉각 변화를 나타낸 것이다.

비이온성 계면활성제에 PSA film을 7분 동안 처리하여 표면을 변화시킨 후 증류수의 접촉각을 측정한 결과 pH 7에서 EO/PO 비가 62/38, 50/50, 25/75인 경우 접촉각이 95.13°, 98.47°과 107.9°이었으며 pH 11인 경우에는 pH 7의 경우 보다 다소 감소된 90.0°, 96.6°과 103.37°의 접촉각을 나타내었다. 이처럼 PO 혼합비가 증가할수록 증류수의 접촉각이 증가한 이유는 ethylene oxide보다는 propylene oxide가 소수성이 강하여, MMS 표면에 흡착하여도 계면활성제에 의한 소수성 감소가 적게 발생한 때문이라 생각된다. 이것이 PO 비율이 높은 계면활성제가 부유부상된 리젝트를 더 많이 발생시킨 이유라 판단된다.

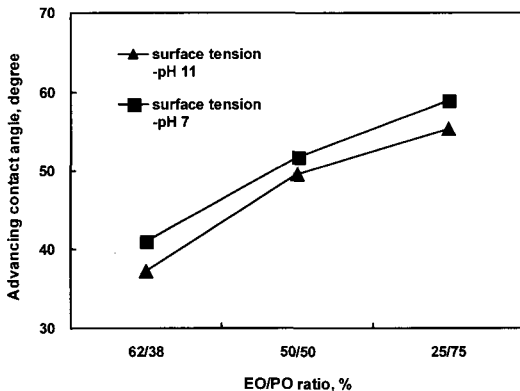


Fig. 7. Surface tension of 0.1% ethylene oxide/propylene oxide solution as a function of pH and EO/PO ratio.

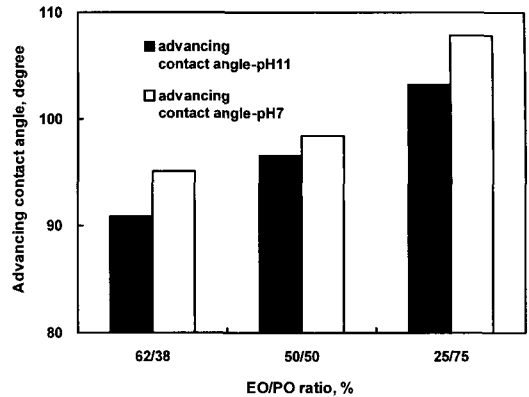


Fig. 8. Advancing contact angle change of PSA film coated by ethylene oxide/propylene oxide as a function of pH and EO/PO ratio.

Ethylene oxide/propylene oxide 혼합물에서 친수성 성질을 지니는 EO 비가 증가할수록 부유부상을 통한 소수성입자의 제거보다는 거품의 발생양이 많아 친수성인 섬유의 손실이 많으며, 소수성인 PO의 비가 증가할수록 부유부상을 통한 섬유의 손실은 적고 소수성입자의 제거효율은 증가하나 거품층이 얇아 쉽게 파괴되어 거품에 부착된 소수성입자의 유지력이 감소한다고 보고된바 있다.^{8,9)}

3.3 MMS의 침착성 평가

부유부상에서 제거되지 않고 남아 있는 MMS의 양을 측정하고 EO/PO 혼합비가 다른 비이온성 계면활성제나 pH에 의한 초지공정 내에 침착 정도를 화상분석으로 평가하여 Figs. 9-11에 나타내었다.

계면활성제를 사용하지 않았을 경우 가장 높은 MMS의 침착 면적을 나타냈으며 계면활성제를 사용할 경우 감소하는 경향을 알 수 있었다. 특히 EO 비율이 큰 계면활성제를 사용할 경우 침착 면적의 더욱 감소함을 나타내었다. 이러한 이유는 친수성 성분인 EO가 MMS의 소수성을 감소시켜 나일론 와이어에 MMS의 침착을 방해하였기 때문이다. 반면 EO 비율이 낮고 소수성 성질을 지니는 PO 비율이 높은 계면활성제를 사용할 경우 침착면적은 다른 계면활성제의 경우보다 증가하였다.

따라서 부유부상 시 제거되지 않고 계 내에 존재

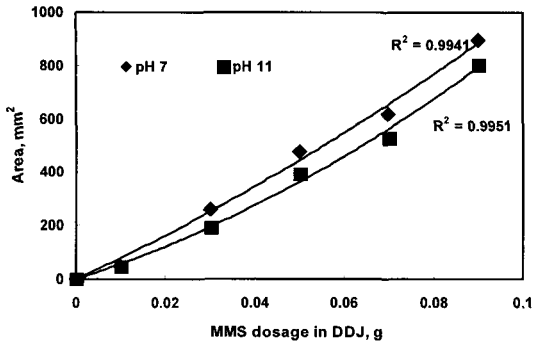


Fig. 9. Deposit area of MMS without surfactant.

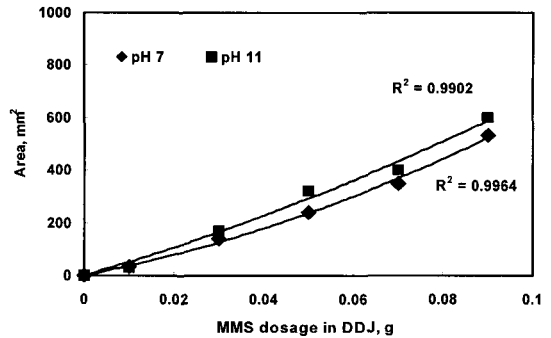


Fig. 11. Deposit area of MMS for 50/50 surfactant.

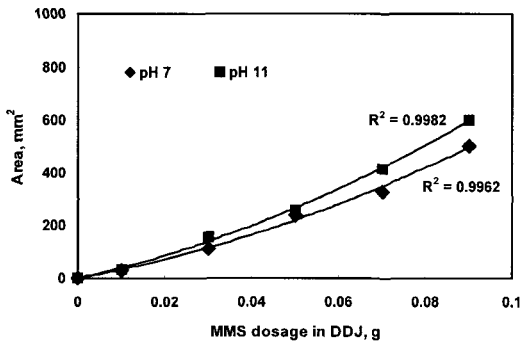


Fig. 10. Deposit area of MMS for 62/38 surfactant.

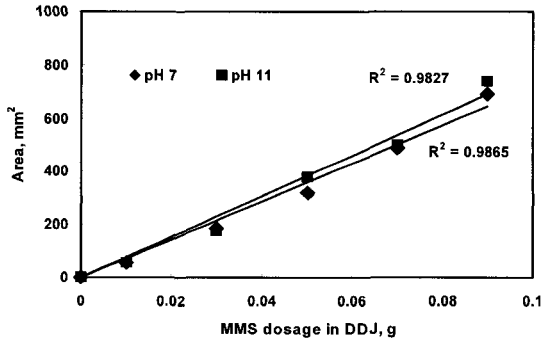


Fig. 12. Deposit area of MMS for 25/75 surfactant.

하는 스틱키의 경우 공정 내에 침착되어 품질과 조업성에 부정적인 영향을 미치지 않도록 하기 위해서는 알칼리조건으로 EO비율이 높은 계면 활성제를 이용하여 부유부상을 실시해야 할 것이라 판단된다.

4. 결론

최근 들어 환경에 대한 인식이 높아지면서 종이 재활용에 따른 환경 친화적인 제품의 생산이 증가하고 있다. 이렇게 종이의 재활용 횟수가 증가하면서 초지 공정 내에는 외부에서 유입된 다량의 점착성 이물질이 축적되어 캔바스롤이나 와이어와 같은 초지 공정에 침착되어 제품의 질적 그리고 강도 저하와 조업성에 악영향을 미치고 있다. 이런 이물질

중 그 크기가 150 μm 이상인 매크로 스틱키는 스크린이나 클리닝을 통해 제거가 가능하나 150 μm 이하의 크기를 가지고 있는 마이크로 스틱키는 제거가 되지 않는 문제를 갖고 있다.

따라서 마이크로 크기의 스틱키를 부유부상 제거 효율과 제거되지 않고 공정 내에 축적되어 문제를 야기한 잔여 스틱키의 침착성을 평가하기 위해 공정을 단순화하고 스틱키의 모델 물질을 선정하여 표면 특성을 분석하였다. 그리고 pH와 ethylene oxide(EO)/propylene oxide(PO) 비율에 따른 비이온성 계면활성제를 이용하여 부유부상 효율과 침착성 정도를 파악하기 위해 나일론 와이어에 침착된 MMS의 면적을 화상분석하여 평가하였다.

그 결과 부유부상에서는 45°C, pH 7과 PO 비율이 높은 계면활성제를 이용할 때 침착되는 MMS의 면적이 다른 조건에서보다 높았다. 이는 PO 비율이

높을수록 모델 스틱키의 소수성을 유지시키므로 부유부상 시 제거 효율을 좋게 하였기 때문으로 해석되었다.

제거되지 않은 모델 스틱키의 침착성은 EO 비율이 높은 계면활성제를 사용할 경우 감소하였다. 따라서 부유부상 공정을 통한 마이크로 스틱키 제거 효율 재고와 초지공정에서의 스틱키에 의한 오염방지는 상반된 경향을 나타내었다.

인용문헌

1. Friberg, T., Cost impact of stickies. Paper Recycling Challenge I, 9-11 (1999).
2. Abubakr. S., Bornett, D., Stickies : problems and solutions. Paper Recycling Challenge II, 40-44 (1999).
3. Abraham, S., Successful approaches in avoiding stickies, TAPPI J., 81(2) : 79-84(1998).
4. Grossmann, I. H., Klein, R., Measurement and control of microdisperse and colloidal stickies. Adhesives in recycling, pp.41-52 (1996).
5. Daniels, J., OCC plant contaminant study. Paper Recycling Challenge I, pp.168-170 (1999).
6. Dyer, J. M. and Doshi, M. R., Micro stickies quantification, Paper Recycling Challenge IV, pp.101-102 (1999).
7. 박일, 이학래, 접촉각 측정을 통한 스틱키의 표면 화학적 특성 분석, 펄프종이기술 37(2):21-29 (2005).
8. Hodgson, K., Surface science and process factors affecting removal of sticky contaminants. Paper Recycling Challenge I, 71-75 (1999).
9. Suwala, D. W. and Feigenbaum, H. N., A study of deinking efficiency of nonionic surfactant, 1983 Pulping Conference Proceedings, TAPPI Press, Atlanta, GA, pp. 533-541 (1983).