

신문지 생산공정의 Deposit 제어를 위한 Fixing Agent의 선정에 관한 연구

이광표 · 류정용[†] · 송봉근 · 정성현¹ · 박종문²

(2010년 6월 15일 접수: 2010년 8월 3일 채택)

Studies on the Screening of Fixing agent for Deposit Control of ONP Stock

Kwang-Pyo Lee, Jeong-Yong Ryu[†], Bong-Keun Song, Seong-hyeon Jeong¹, Jong-Moon Park²

(Received June 15, 2010; Accepted Aug. 3, 2010)

ABSTRACT

A new testing method named pitch deposit tester (PDT) was developed by KRICT in order to evaluate the deposit potential of micro-stickies. The new method involves depositing the potential pitch particles on the air bubble covered plastic film set in the pitch deposit tester (PDT) and analysing the deposited area by an image analyzer. In this study, the effect of fixing agents on potential pitch deposition was elucidated. The effects of some fixing agents (polyamine and polyethyleneimine) on pitch control were investigated by the PDT test of 100% recycled newsprint stock. The study suggested that proper use of the PEI can lead to better pitch control than that of polyamine. The efficiency of novel screening method using the PDT and retention and drainage analyser (RDA) for fixing agents in terms of retention and deposit contamination could be confirmed by above mentioned results.

Keywords : *pitch, Pitch Deposit Tester, fixing agent, retention, Retention and Drainage Analyser*

• 한국화학연구원, 산업바이오화학연구센터 (Chemical Biotechnology Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT), Daejeon, 305-600, Republic of Korea)

1 전주페이퍼 (JEONJU PAPER Corporation, Seoul 100-743, Republic of Korea)

2 충북대학교 목재 종이과학과 (Dept. of Wood and Paper Science, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Republic of Korea)

[†] 주저자(Corresponding Author): E-mail: jyryu@kRICT.re.kr

1. 서론

최근 지구환경의 변화로 온난화, 사막화가 진행되고 있는 가운데 산림의 중요도는 지구 환경 보호의 측면에서 점점 커져가고 있다. 아울러 고정탄소 유지 및 이산화탄소 배출량 감소 정책 등으로 목재 자원의 이용은 갈수록 제한을 받고 있다. 그래서 현 종이(폐지)를 회수하여 재생섬유로 사용하는 것이 중요하겠다. 현 종이 1톤을 재활용하면 30년생 나무 20그루를 벌채하지 않아도 된다.¹⁾ 펄프 1톤을 생산하기 위해 공장에서 사용하는 에너지와 그 에너지를 생산하기 위해 화력발전소에서 발생하는 온실가스까지 계산하면 30년생 20그루를 보호한다는 것 이상의 효과가 있다. 그러나 현 종이를 재활용하는 공정에는 deposit 또는 pitch라 불리는 점착성 이물질이 존재하여 초지공정의 오염을 유발하는 주요인으로 지목받아 왔다. 예를 들면, 종지와 초지기에 오염을 일으키고, 거품을 발생시킨다거나, 압착롤(press rolls)과 건조 실린더(dryer cylinders)에 들러붙었다가 뜯겨서 불량을 만들고, 종이 강도까지 저하시킨다.²⁾ 이러한 점착성 이물질은 다시 지절 및 불량품을 초래하여 파지를 만들고, 특히 도공파지는 점착성 이물질을 조장하는 악순환이 이어진다. 점착성 이물질은 tape, label adhesive, hot melt, wax, ink binder, latex, wet strength agent와 그 밖의 고분자물질로부터 발생한다. 점착성 이물질을 제어하기 위해 wet-end의 경우 일반적으로 fixing agent가 사용되어왔다. 이러한 fixing agent로는 보통 분자량이 작고 cationic charge가 강한 전해질이 사용되는데 wet-end 조건에 따라 다양한 종류가 적용되고 있다. Fixing agent의 종류가 다양한 이유는 처리해야 할 점착성 이물질의 특성이 지료마다 다를 뿐 아니라 초지기의 속도와 평량등 초지조건에 따라 점착성 이물질을 고정, 보류시키고 탈수성을 개선하는 정도에 차이가 있기 때문이다. Fixing agent 적용에 따른 보류, 탈수, 지합의 변화를 실험실 적으로 분석하는 간단한 설비 및 기술이 이미 개발된 바 있으나³⁾, 정작 fixing agent를 적용하는 목적인 점착성 이물질의 제어효율을 파악하는 방법은 아직까지 복잡하고 고가의 분석기기에 의존해야 하는 한계가 있었다.

지금까지 점착성 이물질을 평가하기 위해서 다음과 같은 여러 방법들이 제안되었다. Biermann⁴⁾의 1H-NMR 스펙트럼을 이용한 분석, Sweeney⁵⁾에 의한

FT-IR분석법, Zheng 등⁶⁾에 의한 Pyrolysis-gas chromatography법 등이 그러한 예이다. Biermann 등⁷⁾은 전술한 방법들을 접목해 공정의 펄트나 와이어에서 얻은 샘플을 용매에 녹인 후, 크로마토그래피를 이용해 분자량에 따라 분리하여 화합물을 확인하고, 가스 크로마토그래피를 이용해 휘발성 물질을 분리하고, 1H-NMR법을 이용해 화합물을 정량하거나, FT-IR 분석으로 모든 화합물의 종류를 확인하는 방법을 제안하였다. 그러나 전술한 연구들은 점착성 이물질을 구성하는 화합물의 종류를 확인하는데 중점을 두었기에, 실제 종이 제조 시, 지료 내에 점착성 이물질이 될 가능성이 있는 물질들이 얼마나 함유되어 있는지 아울러 fixing agent를 적용함에 따라 점착성 이물질이 얼마나 효과적으로 제어되는지를 평가하는 데는 한계가 있다.

Gustafsson 등⁸⁾에 의해 개발된 시험방법과 vibromixer를 이용한 실험실 피치 퇴적 실험 (pitch deposition test)⁹⁾은 공정의 지료를 사용하여 직접 퇴적되는 것을 측정하기에는 부적합한 것으로 나타났다. Latimer¹⁰⁾는 종이의 백색 점착성 이물질 반점 (white pitch dirt spot)들을 측정할 수 있는 실험실적 방법을 고안해 냈는데, 현장의 변화를 평가하기 위해서는 도움이 되는 방법이지만, 실제 점착성 이물질이 퇴적되는 정도를 실험하는 방법은 아니었다. Allen과 Filion¹¹⁾는 hobart mixer에 지료를 넣고 고밀도의 polyethylene 판을 붙인 블레이드로 교반하고 난 후, 블레이드에 붙은 피치 퇴적량(pitch deposit)의 무게를 확인하는 방법을 고안했으며, 이 방법을 이용해 hobart mixer에서 무기물과 분산제, 응집제의 양 및 조건을 변화시킨 경우에 쉽게 퇴적된 오염물의 무게를 확인할 수 있다고 하였다. 그러나 전술한 점착성 이물질의 측정방법은 모두 오랜 시간과 복잡한 장비가 요구되거나 재현성이 저조한 것들로서 실제 제지공정의 오염정도를 실시간으로 파악하고 이에 근거하여 대처방안을 수립하기에는 번거로운 단점이 있었다.

따라서 본 연구에서는 보다 짧은 시간 안에 간편하게 지료의 오염 정도파악 및 이의 제어를 목적으로 사용되는 fixing agent의 효능을 파악하는 신기술을 고안하고자 하였다. 이를 위해 한국화학연구원에서 개발한 PDT (pitch potential deposit tester)와 RDA (retention and drainage analyser)를 사용한 분석법을 제안하게 되었으며 그 효과를 확인하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

재활용공정의 점착성이물질이 포함된 공시재료로 재활용 신문지를 생산하는 J사에서 분양받은 DIP (deinked pulp)지료를 사용하였다. J사의 주원료는 KONP 40%와 AONP 10%, EONP 10%, OMG 40%로 구성되었다.

사용한 fixing agent는 B사에서 분양받은 것으로 polyamine계와 분자량이 다른 polyethyleneimine (PEI)계 3종을 사용하였다. Polyamine계 fixing agent의 전하밀도를 PCD로 측정된 결과 4.675 meq/g이고, modified PEI 1, modified PEI 2, high molecular weight PEI 각각의 전하밀도는 2.973 meq/g, 2.722 meq/g, 0.981 meq/g 로서 강한 양이온성을 나타내었다.

2.2 실험 방법

2.2.1 Pitch deposit testing system

Fig. 1에 한국화학연구원에서 개발한 PDT system의 모식도를 나타냈다.¹²⁾

2.2.2 점착성 이물질 퇴적 가능성 평가 방법

본 연구팀이 이미 보고한 사용법에 의거하여 PDT를 활용하였으며 점착성 이물질을 정량하였다.¹²⁾

2.2.3 RDA를 이용한 보류도 측정

보류도에 영향을 미치지 않으면서 점착성 이물질의 퇴적량을 줄이는 fixing agent를 선별하고자 하였다. 보

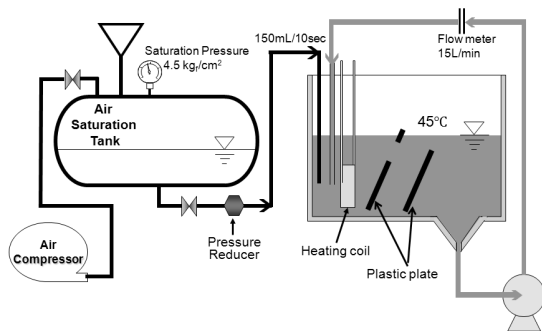


Fig. 1. Schematic diagram of the pitch deposit testing system.

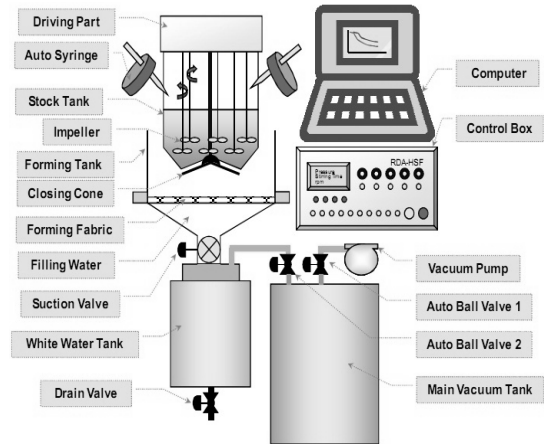


Fig. 2. Schematic drawing of the RDA.

류도를 측정하기 위해 RDA를 사용하여 초지하였다. Fig. 2는 RDA의 구성을 모식화하여 나타낸 그림이다. DIP를 해리한 지료를 사용하여 평량 80g/m²으로 초지하였다. 이때 fixing agent의 첨가수준을 달리하면서 초지하였다. polyamine계의 경우 0, 150, 300, 600 및 1200 ppm을 각각 투입 후, PAM 230 ppm과 bentonite 1000 ppm을 넣어주었고, PEI계통의 경우 0, 250, 500, 1000 및 1500 ppm을 각각 투입 후, PAM 230 ppm과 bentonite 1000 ppm을 넣어주었다. 이때 백수탱크에 채집된 백수의 탁도를 측정하여 각 초지조건에서의 보류도를 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Fixing agent가 점착성 이물질의 침적에 미치는 영향

일반적으로 널리 사용되는 fixing agent로서 polyamine계와 modified polyethylenimine계를 비교해 보았다. DIP 지료를 해리한 후 각각 fixing agent를 250 ppm (polyamine의 경우는 150 ppm) 투입 후, PAM 230 ppm과 bentonite 1000 ppm을 투입 후 PDT를 가동한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에 도시한 바와 같이 fixing agent를 전혀 투입하지 않은 blank보다 fixing agent를 250 ppm 투입한 경우의 pitch potential deposit area(%)가 줄어들음을 확인하였다.

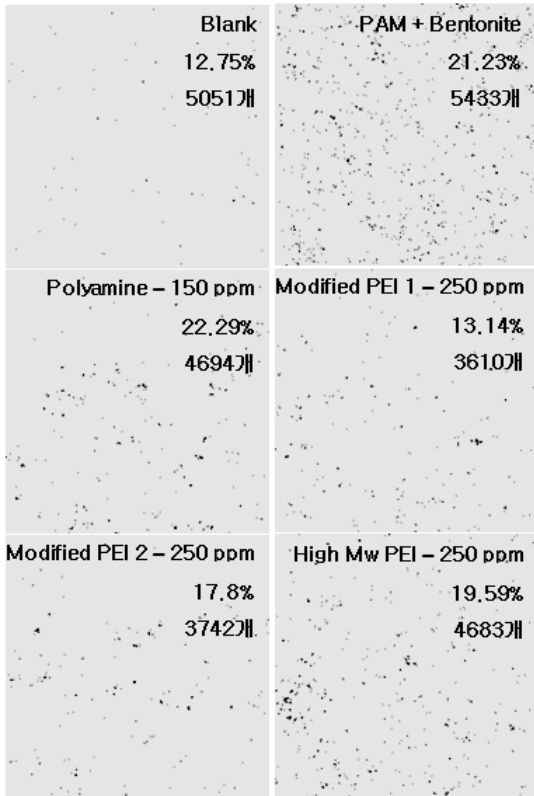


Fig. 3. Scanned and color converted images of the pitch deposited plates.

3.2 보류도와 점착성이물질 침적도의 상관관계

일반적으로 보류향상제인 고분자 전해질을 적용하는 경우 보류도가 높아짐에 따라 pitch deposit 오염은 늘어난다.¹³⁾ 이는 전하밀도가 낮고 분자량이 큰 보류향상용 고분자 전해질에 의해 micro-stickies가 응집되기 때문이다. 이러한 기작을 설명하면 다음과 같다. 보류향상용 고분자가 오염입자 표면에 충돌하여 흡착될 때 고분자의 일부만이 부착되며 나머지 부분은 루프(loop)와 트레인(train)의 모양으로 입자를 감싸고 있는 수층에 돌출되어 존재하는데 바로 이 돌출되어 있는 일련의 루프와 트레인에 다른 오염입자가 충돌할 경우 두 입자 간에 가교가 형성되므로 응집(flocculation)이 발생하게 된다. 만일 분자량이 적고 대신 전하밀도가 높은 양이온성 고분자 전해질을 투입한다면 응집은 적은 반면 점착성 이물질은 섬유 표면에 고정하여 제품과 함께 배출시키는 효과를 얻을 수 있다. 단 분자량이 적은

만큼 섬유 표면에 흡착, 소산되는 위험성이 있고 보류에 큰 도움이 되지 못하는 단점이 있기에 적절한 fixing agent의 선택이 중요하다. 따라서 본 연구에서는 보류도에 영향을 미치지 않으며 응집으로 인한 pitch deposit을 최소화 시키는 fixing agent를 PDT를 통해 선별, 선정하고자 하였다.

Figs. 4-7은 각 fixing agent에 따른 보류도와와의 관계를 나타내었다. 선형의 polyamine계의 경우 첨가량이 증가하면 RDA 백수의 탁도가 현저히 저하되는 것으로 보아 보류도는 개선되었으나, 동시에 PDT의 pitch potential deposit area(PDA)도 늘어남을 알 수 있다. 분자량이 상대적으로 큰 polyamine은 입자간 가교 및 플록 형성 능력이 커서 오염물의 응집을 조장하는데, 그

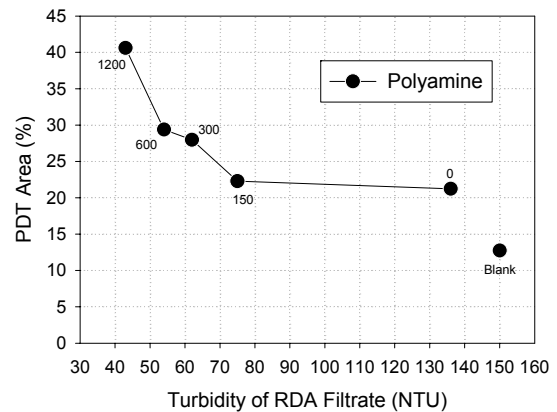


Fig. 4. The effects of polyamine addition on the PDT area and turbidity of RDA filtrate

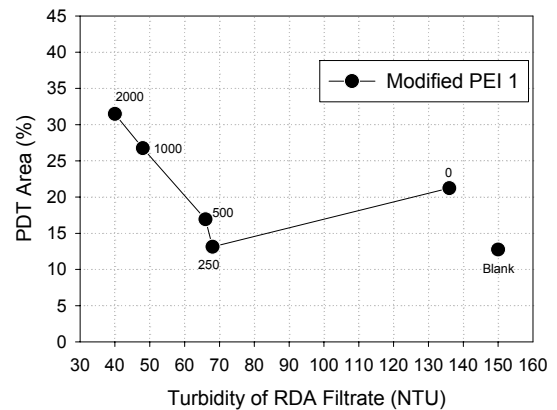


Fig. 5. The effects of modified PEI 1 addition on the PDT area and turbidity of RDA filtrate.

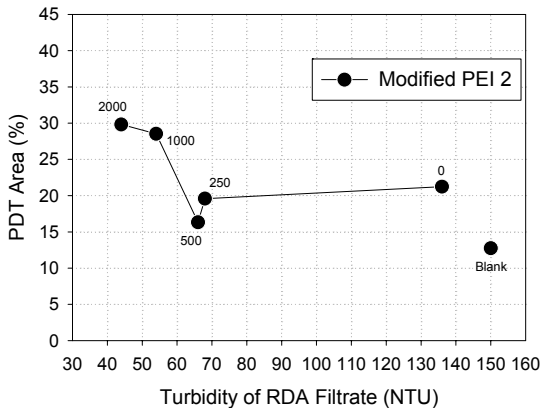


Fig. 6. The effects of modified PEI 2 addition on the PDT area and turbidity of RDA filtrate.

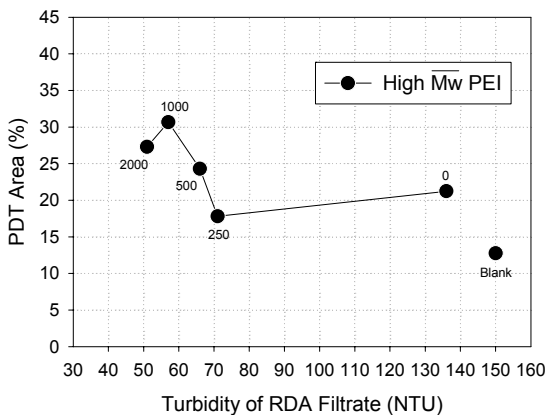


Fig. 7. The effects of high molecular weight PEI addition on the PDT area and turbidity of RDA filtrate.

크기가 점점 커져 결국 PDA(%)를 증가시키는 결과를 초래하였다고 사료된다. 이처럼 polyamine계의 fixing agent에 의해 응집된 오염물들은 쉽게 종이로부터 떨어져 나와 초지용구 및 건조기를 오염시킨다. 따라서 polyamine계 fixing agent는 초지 시 보류에는 도움이 되지만 pitch deposit 오염을 줄이지 못함을 확인할 수 있다.

Figs. 5~7은 PEI계통의 fixing agent들과 보류도와와의 관계를 보여준다. Fixing agent 500 ppm 미만 첨가 시 보류도의 개선과 동시에 PDA(%)가 저하되는 결과를 보여준다. 다분지성인 PEI계통의 고분자는 상대적으로 분자량이 낮고 전하밀도가 높기 때문에 고분자가

오염입자를 과도한 응집 없이 섬유표면에 표면에 단단히 정착시키는 효과를 얻을 수 있다. 즉, 상대적으로 콤팩트한 응집이 가능하며 강하게 fixing 시켜주는 결과를 얻었다.

Fig. 7은 좀 더 보류도를 좋게 하기 위해 분자량을 키운 PEI를 적용한 결과이다. 저분자량의 PEI를 적용한 경우보다 PDA(%)를 줄여주는 못하였는데 상대적으로 분자량이 높은 만큼 오염입자의 응집이 조장된 것이 그 원인으로 추정된다.

4. 결론

이상의 결과로부터 PDT와 RDA를 활용하여, pitch deposit area와 보류도를 비교하여 최적의 fixing agent와 첨가량을 선정할 수 있음을 확인하였다.

그 결과 선형의 polyamine은 보류도 개선효과에 있었으나, pitch particle의 응집을 조장하는 단점이 있었고, PEI 계통의 fixing agent는 500 ppm 미만 첨가 시 오염입자의 과도한 응집 없이 보류도를 개선시키는 것으로 확인되었다. 단, 저분자량의 PEI는 형광염료를 소광시키는 단점이 있다.¹⁴⁾ 따라서 형광염료를 적용하지 않는 ONP 지료라면 deposit 오염의 제어에 PEI가 적합하다고 판단된다.

추후 Pitch particle의 응집을 피하며 보류도를 개선시키는 최적의 fixing agent를 탐색하는데 PDT (Potential Deposit Test)를 활용할 수 있음을 확인하였다.

인용문헌

1. Jong-Yeol Hwang, Seung-Lak Yoon, Type of foreign materials in waste paper used for the manufacture of linerboard and physical, J. KTAPPI, 39(3) 2007
2. Geum-Ja Ma, Bok-Jin Lee, Instrumental analysis of deposits on paper machine and holes/spots in paper, J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry, 9(1) February 1998, 135-140.
3. Won Ho Yoon, Jeong-Yong Ryu., Operating Condition of RDA for The Simultaneous Analysis of Retention, Drainage and Uniformity of Various Kinds of Papers., 펄프·종이기술 국제 세미나 제33권, pp.

- 81-113 (2008).
4. Biermann, C. J., The use of proton NMR for pitch analysis - a case study, *Tappi J.* 71(8) : 135-136 (1988).
 5. Sweeney, K. M., FTIR microscopy of pulp and paper sample, *Tappi J.*, 72(2): 171-174 (1989).
 6. Zheng, H., Uhing, M. C., and Cosper, D. R., A New Method of Analyzing Pitch Deposits in Pulp and Paper Processes, *Journal of Pulp and Paper Science*, 28(6) : 204-210 (2002).
 7. Biermann, C. J., and Lee, M.-K., Analytical techniques for analyzing white pitch deposits, *Tappi J.*, 73: 127-131 (1990).
 8. Gustafsson, C., Tammela, V., and Kahila, S., *Paperi Ja Puu* 34(4a): 121 (1952).
 9. TAPPI UM-223, TAPPI routine control method RC 324, TAPPI PRESS, Atlanta.
 10. Latimer, J. J., Predicting "White Pitch" problems - A new test method, *Tappi J.*, 62(5): 29-31 (1979).
 11. Allen, L. H., and Fillion, D., A laboratory white pitch deposition test for screening additives, *Tappi J.*, 79(2): 226-231 (1996).
 12. Eun-Ju Shin, Tae-Ho Choi, Bong-Keun Song, Byoung-Uk Cho, and Jeong-Yong Ryu, A new test method to evaluate potential white pitch deposit, *J. KTAPPI*, 41(2), pp.26-33. 2009.
 13. Jeong-Yong Ryu, Hyoung-Jin Kim, Byoung-Muk Jo, Trends of Recent Development in Papermaking Additives, *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, 18(6), December 2007, 531-536
 14. Personal communication with BASF.