

보류, 탈수, 지합을 종합적으로 고려한 Retention and Drainage Analyzer (RDA) 활용 보류향상제의 선정사례

전창훈 · 류정용[†] · 송봉근 · 서영범¹ · 정성현²

(2010년 7월 7일 접수: 2010년 8월 11일 채택)

An Instance of Selecting Retention Chemicals Based on Simultaneous Analysis of Retention, Drainage and Formation of RDA (Retention and Drainage Analyzer) Sheets

Chang-Hoon Jeon, Jeong-Yong Ryu[†], Bong-Keun Song, Young-Bum Seo¹, Sung-Hyun Chung²

(Received July 7, 2010: Accepted Aug. 11, 2010)

ABSTRACT

Optimization and control of wet-end process provide a key solution to improve paper quality and production efficiency at the same time. Wet-end of paper machine is to determine three important influencing factors of papermaking i.e., retention, drainage and formation. Good formation of paper could be made at the cost of deteriorated retention or drainage. In the same manner increase of retention aid could cause the bad formation of paper. It is very important to find a proper retention chemical which may satisfy one of three factors without the sacrifice of other two. Laboratory scale analyzing or screening chemical additives of wet-end was reported in this study based on RDA sheet molding. Different from the conventional test method, simultaneous consideration of three important wet-end properties could be made by RDA and consequently more reliable prediction of actual paper machine wet-end could be expected.

Keywords: *Optimization, Wet-end, Retention, Drainage, Formation, RDA*

• 한국화학연구원, 산업바이오화학연구센터 (Chemical Biotechnology Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology(KRICT), P.O. Box 107, Yuseong, Daejeon, 305-600, Korea)

¹ 충남대학교 임산공학과(Department of Forest Products, Chungnam University, Daejeon 305-76, Korea)

² 전주페이퍼(KCCL Building 45 Namdaemunro 4ga. Chung-gu, Seoul 100-743, Korea)

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

1. 서론

제지 공정의 효율적인 운영을 위해서는 공정변수의 파악이 필수적이다. 특히 종이 성형되는 습부(wet-end)는 종이물성을 결정짓는 중요단계로서, 이때의 탈수성, 보류도 및 균일성(지합, Formation) 등을 적절히 조절하는 것은 종이의 생산성과 최종제품의 품질 측면에서 매우 중요하다고 할 수 있다.

보류향상제의 선정은 초지공정의 경제성과 직결되는 항목으로서, 보류시스템이 적절하지 않은 초지 공정에는 보류되지 못한 성분들이 반복적으로 순환, 누적되며 탈수성의 저하, 각종 기능성 첨가제와 공정 조절제의 효율저하 및 종이의 양면성 심화 등 매우 다양한 문제가 발생한다. 이러한 문제는 용수절감을 위해 폐쇄화를 지속적으로 진행하는 경우에 공정수의 온도, 각종 이온의 농도, 전기전도도 등이 급격히 상승함에 따라 더욱 심각해진다. 따라서 적절한 보류향상제를 선정하여 초지 공정의 보류도를 높게 유지하는 것은 공정수 폐쇄화를 달성하는 데 중요한 영향인자가 된다.^{1,3)}

보류시스템은 크게 단순 고분자 전해질을 적용하는 경우와 이중 고분자 시스템 혹은 마이크로파티클 시스템 등을 적용하는 사례로 구분할 수 있다. 일반적으로 보류향상용 고분자 전해질의 투입량을 증가시키는 경우 보류도가 증가할수록 지합이 불균일해지고, 과도한 응집이 형성됨에 따라 진공박스에서의 탈수성이 저하되는 문제점이 발생한다.⁴⁾ 이를 극복하기 위해 최근에는 양이온성 고분자 전해질과 음이온성을 띄는 마이크로파티클로 구성되는 보류시스템이 많이 사용되고 있다. 이 보류시스템은 양이온성 고분자 전해질로 지료 조성분을 응집시킨 후에 강한 전단력을 가하여 이를 파괴하고, 여기에 다시 음이온성 마이크로파티클을 첨가함으로써 지료 조성분의 순간적인 재응집을 유도하는 방법으로 미세 응집체(micro-floc)의 형성을 유도하여 보류도 향상과 종이의 지합 개선이라는 상반되는 효과를 동시에 거둘 수 있는 장점이 있기 때문에 근래 들어 널리 사용되고 있다. 이러한 마이크로파티클 시스템은 양이온성 전분 혹은 구아검과 함께 콜로이드 실리카를 사용하는 콤포질 시스템(Compozil system)과 양이온성 전분과 알루미늄 수산화물을 이용하는 하이드로질 시스템(Hydrosil system), 양이온성 PAM과 벤토나이트를 사용하는 하이드로콜 시스템(Hydrocol system)

등으로 구분할 수 있다.⁵⁾

이 밖에도 다양한 보류시스템이 제안되었으나 어떤 경우도 정도의 차이가 있을 뿐 보류와 탈수, 균일성을 동시에 개선하는 첨가제는 존재하지 않는다. 따라서 각각의 생산조건 별로 최적의 보류시스템을 찾아 안정적으로 적용하는 일은 제지 기술자의 몫이며 이를 최적화하기 위한 적절한 탐색법이 필요하다. 실제 초지기를 활용하여 다양한 보류시스템을 매번 평가할 수 있다면 최선이겠지만 평가기간 동안 고속으로 운전되는 광폭의 초지기에서 생산될 규격미달의 종이 양을 고려한다면 먼저 실험실적인 평가를 통해서 현장에 적용할 보류시스템에 대한 선별작업을 실시하는 것이 필수적이다. 이러한 선별작업을 위해서 본 연구팀은 실험실적인 초지 작업을 자동화한 초지기 RDA(Retention and Drainage Analyzer)를 개발한 바 있다. RDA는 기존의 보류, 탈수성만을 분석하는 보편화된 자연탈수측정 장치와는 달리 지료 조성에서 초지까지 현장 조건에 가까운 종이를 형성하여 물성을 파악할 수 있도록 고안된 장치이며 이는 종이의 균일성을 가늠할 수 있는 시편이 제작된다는 장점이 있다. 그러나 초지기의 초지 농도와 유사한 농도 조건으로 RDA에 의해 초지된 시편의 지합은 실제 종이의 경우보다 불균일하기에 지합의 비교 측면에서 불합리하다는 지적이 있었다.

본 연구팀은 RDA시편의 지합을 개선하기 위해서 pre-filling water를 forming tank에 미리 채워두는 초지 방법을 제안하여 이를 평가 후 보고하고, pre-filling water를 자동으로 도입하는 부대설비를 개발, 제품화한 바 있다. Fig. 1은 그러한 RDA의 운전상황을 모식도로 나타낸 것이다.

본 연구에서는 전술한 RDA를 활용하여 보류, 탈수,

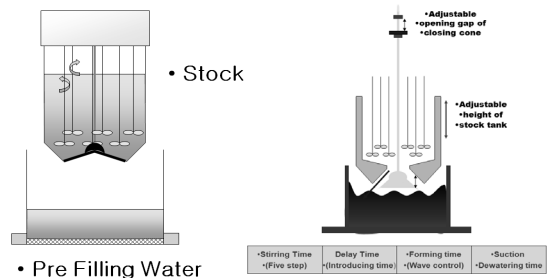


Fig. 1. Schematic diagram of paper making processes by using RDA.

균일성을 측정, 수치화하고 세가지 물성을 종합, 비교하는 방법으로 최적의 첨가제를 탐색하고자 하였다. 아울러 상기한 실험과정을 통해 RDA를 활용한 보류향상 시스템의 실험실적 분석 가능성과 효율에 대하여 알아보고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

본 연구에서는 주원료로서 TMP와 신문지 폐지를 배합하여 재생 신문지를 생산하는 국내 J사에서 Machine Chest(M/C) 지료, Head Box(H/B) 지료 그리고 Silo백수를 제공받아 공시재료로 삼았다. 공시재료의 특성은 Table 1에 나타낸 바와 같다. RDA 초지에 적용한 첨가제는 양이온성 PAM 5종과 음이온성 PAM 2종, micro particle 3종으로 구성된 총 16가지 보류 시스템이었다. 첨가수준과 조합은 Figs. 3~6의 그래프 오른쪽에 별도로 번호를 붙여 표시하였고 각 첨가제의 특성을 Table 2에 나타내었다.

2.2 실험방법

2.2.1 지료조성

J사로부터 제공받은 M/C 지료와 Silo백수를 혼합하여 H/B의 농도로 조성한 후, RDA초지를 실시하였다. 지료의 온도는 현장과 유사하게 45℃로 동일하게 조정하였다. 지료의 농도를 0.2%로 희석하여 평량 70 g/m²로 초지하였다. 이때 H/B 농도의 지료를 0.2%까지 희석하기 위해 CaCl₂를 투입하여 Silo백수의 갈습 정도

Table 2. Types of varied retention aids.

Number	Type
1, 3, 5, 7, 9	Cationic PAM
2, 6, 10	Anionic Micro Particle
8, 4	Anionic PAM

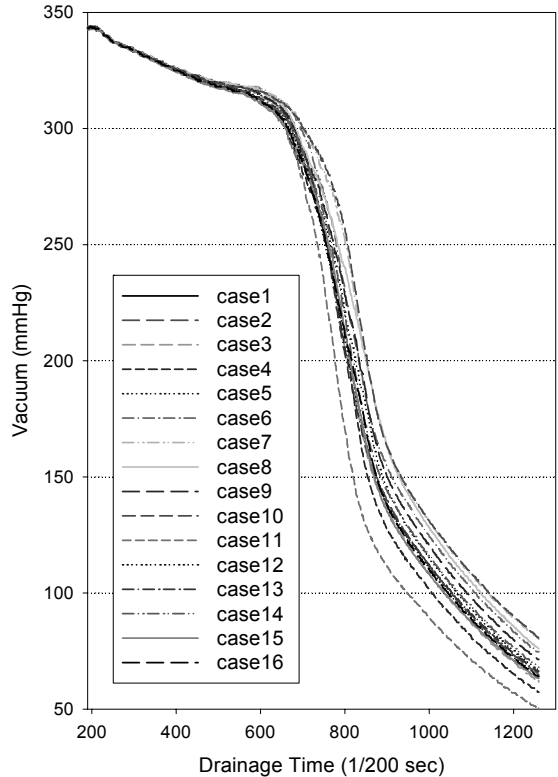


Fig. 2. Effect of varied retention chemicals on dewatering curves of RDA sheets.

Table 1. Characteristics of raw materials.

	Conductivity (mS/cm)	Ca ²⁺ Hardness (ppm)	Cationic Demand (meq/g)	Consistency (%)
M/C	4.03	940	2.007	3.67
H/B	3.86	710	2.017	1.28
Silo	3.92	670	1.88	0.446

Table 3. Operating condition of RDA sheet forming.

	Step 1	Step 2	Step 3	Step 4	Step 5
StringTime (sec)	5	5	10	15	5
StringSpeed (RPM)	1000	1000	1500	1000	2000

* DelayTime 1sec Vacuum Pressure 350mmHg Forming Time 10sec

및 전기전도도로 조정된 청수를 지료에 배합하였다. 이로써 H/B지료의 칼슘경도와 음이온성 전해질량, 전기전도도의 변화없이 농도만 희석된 RDA 초지용 지료를 조성하였다. 나머지 RDA의 교반시간과 교반rpm을 포함한 운전조건은 Table 3에 나타내었다. 초지 시 보류향상용 PAM과 micro particle은 Step 3과 Step 5에 각각 투입되었으며 RDA시편의 지합을 개선하기 위해서 forming tank에 미리 채워두는 pre-filling water의 양은 1000 mL로 설정하였다.

2.2.2 Wet -end 분석 및 평가

각 보류시스템 적용에 따른 지료의 탈수특성은 RDA의 감압탈수 시 얻어지는 탈수곡선(Fig. 2)의 최종 잔존 진공도를 측정, 비교하는 방법으로 평가하였다. 이때 감압 탈수처리는 Main과 Sub tank의 진공압력을 동일하게 350 mmHg로 설정하고 실시하였으며 이때 얻어지는 탈수여액의 탁도를 HACH 社의 탁도계로 측정하여 지료의 보류도를 비교하였다. 성형된 습지필은 압착탈수 후 드림드라이어((주)지스트)를 이용하여 105℃로 건조하였다. RDA 시편의 지합은 2D-F sensor(TECHPAP 社)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 보류와 지합의 관계

Fig. 3은 다양한 보류 시스템 적용에 따른 RDA Sheet의 보류와 지합 변화 및 그 관계를 도시한 그래프이다. 본 그래프를 통해 살펴보고자 하는 바는 각각의

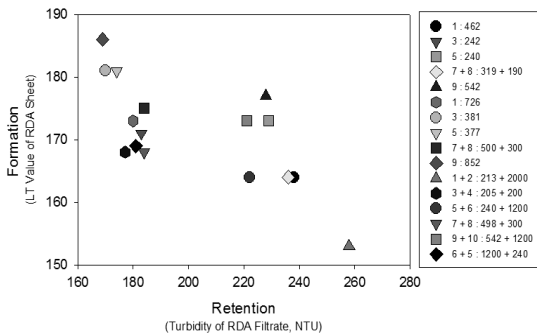


Fig. 3. Relationship between retention and formation of RDA sheets.

양이온성 PAM과 micro particle, 음이온성 PAM의 첨가수준이 달라짐에 따른 보류도, 지합의 변화가 아니라 보류와 지합의 관계이다.

RDA 여과액의 탁도가 낮을수록 보류도는 우수한데 이때 그림에서 보는 바와 같이 RDA Sheet의 지합은 LT 값이 커지는 경향으로 불량해짐을 알 수 있다. 이것은 보류와 지합이 반비례 관계로서 보류를 개선하기 위해 보류 시스템을 조절할수록 섬유유 과다한 응집이 조장되고 지합이 저하됨을 의미하는 결과이다.

3.2 탈수와 지합의 관계

탈수와 지합의 관계를 도시한 Fig. 4 역시 같은 맥락에서 설명할 수 있다. RDA 탈수곡선의 마지막 진공도를 의미하는 final air permeability가 높을수록 습지필의 기공이 막힌 상태로 탈수성이 불량함을 의미하는데, 이처럼 탈수성이 불량할 때 RDA Sheet의 지합 또한 불균일하다는 것을 그래프를 통해 확인하였다. 이러한 결과는 지합이 저하되도록 섬유유 응집이 일어나는 우수한 보류 조건 하에서 미세분의 보류가 개선됨에 따른 choking 현상으로 습지필의 기공이 막히고 탈수성이 저하될 수 있음을 의미한다. 탈수는 종이를 생산하는 과정에서 보류, 지합과 함께 생산효율 및 경제성을 결정하는 중요한 요소이다. 반복적인 재활용 과정을 겪은 재생 신문용지의 경우 섬유유 단섬유화가 조장된 만큼 탈수에 장애가 있다는 사실이 이미 알려져 있다. 만일 현신문지와 같은 재생원료를 사용하여 종이를 생산하는 초지기의 경우에 보류도 개선을 목적으로 과도한 양의 보류향상제를 적용한다면 Figs. 3, 5에 나타난 바와 같이 탈수성과 지합이 저하되는 문제점을 피할 수 없음

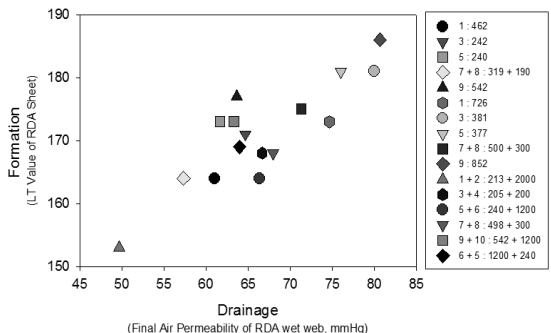


Fig. 4. Final air permeability of RDA wet web Vs. formation of RDA sheets.

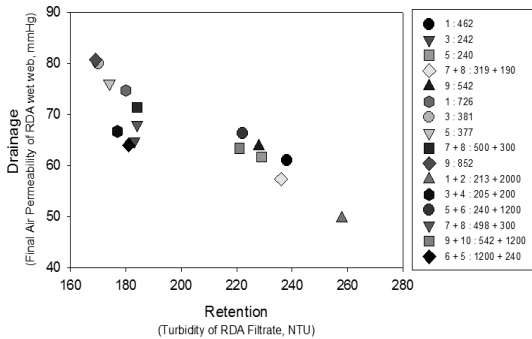


Fig 5. Retention and drainage of RDA sheets according to the addition of varied retention aids.

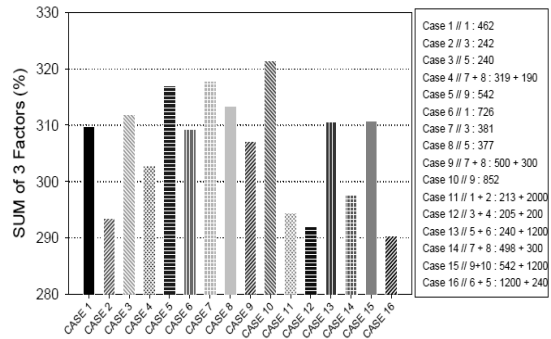


Fig. 6. Sum of 3 Factors (Retention, Drainage, Formation)

을 확인할 수 있다. 즉 보류와 탈수, 지합을 모두 개선하는 만병통치약과 같은 습부 첨가제는 없으며 정도의 차이는 있으나 한 가지 효율이 개선되는 만큼 다른 한, 두 가지 특성은 저하되는 시소와 같은 반비례 관계를 극복할 수 없었다.

따라서 종이를 생산하는 제지 기술자는 보류, 탈수, 지합이란 초지공정의 중요 지표를 종합적으로 고려하여 목적하는 물성을 개선하면서도 다른 특성을 크게 저하시키지 않는 습부 조절 방안을 탐색, 최적화하는 노력을 경주하여야 한다.

3.3 탈수와 보류와의 관계

Fig. 6은 16가지 보류 시스템 적용에 따른 RDA 초지 시 여액의 탁도와 습지필의 final air permeability, RDA sheet의 지합을 종합적으로 분석한 사례를 나타낸 것이다. 세 가지 측정값 모두 그 값이 클수록 물성이 불량함을 나타내기에 세 값의 합이 적은 첨가제가 보류, 탈수, 지합 측면에서 종합적으로 가장 효율적인 보류 시스템이라 할 수 있다. 이때 단순히 탁도와 FAP, LT값을 더하여 그 합이 최소가 되는 경우를 찾는다면 값의 변이가 160-260 NTU인 보류도가 150-190 LT인 지합이나 50-85 mmHg인 탈수성보다 3종의 합에 크게 영향하므로 지나치게 보류도만을 중시한 결정을 내리기 쉽다. 이러한 오류를 피하기 위하여 본 연구에서는 탁도와 FAP, LT값 각각의 평균을 구한 후 각 평균에 대한 백분율로서 보류, 탈수, 지합특성을 환산하여 다시 3종의 총합을 구하는 방법을 사용하였다. 물론 세 가지 초지인자 중 어느 하나가 다른 두 가지보다 중요하게 간주되어

야 하는 경우도 있을 수 있다. 이 경우에는 중요한 정도에 비례하게 가중치를 부여하는 방안을 고려할 수 있는데, 주요 초지인자에 1이상의 수를 곱하여 다른 초지인자의 변이구간 보다 그 폭을 넓혀주는 방법을 예로 들 수 있다.

3.4 실험결과 및 분석

본 연구에서는 Fig. 6에서 확인할 수 있듯이 case 16의 경우 가장 적은 값을 나타내어 16가지 보류 system 중 보류, 탈수, 지합 측면에서 가장 우수한 습부 첨가제로 선택되었다. 1번 양이온성 PAM을 462 ppm 첨가한 Case 1과 동일한 PAM을 726 ppm 첨가한 Case 6을 비교해보면 Table 4에서 확인할 수 있듯이 3 Factor의 총합이 각각 309.7과 309.3으로 유사하였다. 양이온성 PAM의 첨가수준을 57% 이상 증가시켰음에도 불구하고 보류, 탈수, 지합을 종합적으로 고려한다면 아무런 개선효과를 거두지 못한 셈이다. 이러한 결과가 비롯된 원인을 3 Factor의 변화를 기준으로 분석해보면 다음과 같다. 먼저 보류도의 경우 C-PAM의 증가에 따라 RDA 여과액의 탁도 환산치가 113.6에서 85.9로 크게 저하되어 개선되었음을 볼 수 있었으나, FAP와 지합 지수의 경우 각각 97.6, 98.5에서 119.5, 103.9로 증가하면서 저하되었기 때문에 결국 PAM증량에 따른 보류도 개선 정도가 탈수와 지합 저하로 상쇄되었다고 설명할 수 있다. 즉 1번 C-PAM을 증량하는 것은 보류도 개선 측면에서 도움이 될지는 모르나 기타 탈수와 지합은 불량해지는 단점이 있기에 3 Factor를 균등하게 PAM가격으로 인한 생산 원단위 상승만을 가져올 뿐 큰 이득이 없음을 의미하는 결과이다. C-PAM의 투입량을 242ppm

Table 4. Sum of 3 converted Factors (NTU, mmHg, LT)

	Final Air Permeability at 6.3 sec	Turbidity (NTU) of RDA Filtrate	Formation (LT value) of RDA sheet	Sum of 3 Factors
CASE 1	97.6	113.6	98.5	309.7
CASE 2	103.5	87.4	102.7	293.5
CASE 3	98.7	109.3	103.9	311.9
CASE 4	91.7	112.7	98.5	302.9
CASE 5	101.9	108.8	106.3	317.0
CASE 6	119.5	85.9	103.9	309.3
CASE 7	128.0	81.1	108.7	317.9
CASE 8	121.6	83.1	108.7	313.4
CASE 9	114.1	87.8	105.1	307.1
CASE 10	129.1	80.7	111.7	321.4
CASE 11	79.5	123.2	91.9	294.5
CASE 12	106.7	84.5	100.9	292.1
CASE 13	106.1	106.0	98.5	310.6
CASE 14	108.8	87.8	100.9	297.5
CASE 15	101.3	105.5	103.9	310.7
CASE 16	102.4	86.4	101.5	290.3

에서 381ppm으로 증가시킨 Case 2와 Case 7의 사례를 비교해보면 3 Factor의 합이 293.5에서 317.9로 오히려 증가하였음을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 Case 1과 Case 6의 경우에서 설명한 바와 같이 PAM증량에 따른 보류도 개선이라는 이점이 탈수와 지합의 저하로 상쇄되었을 뿐만 아니라 오히려 보류, 탈수, 지합의 전체적인 면에서 악화되는 부작용을 유발하였음을 의미한다. 즉 3번 양이온성 PAM을 single polymer 보류제로 사용할 때에는 투입수준 증가에 따른 보류도 개선효과가 탈수성과 지합의 저하효과보다 미미하며 따라서 과도한 투입을 삼가야 함을 알 수 있다. Case 3과 Case 8에서 확인할 수 있듯이 보류, 탈수, 지합의 전체적인 측면에서 5번 양이온성 PAM의 경우도 240ppm에서 377ppm까지 증량함에 따른 별다른 이득을 볼 수 없었다.

Case 5와 Case 9의 경우 역시 전술한 결과와 마찬가지로, single polymer system을 적용하는 한 투입량 증량 시 보류도는 개선될 수 있으나 탈수, 지합은 저하되는 단점이 있었다. 이러한 결과는 dual polymer system의 투입량을 달리한 Case 4와 Case 9의 경우도 마찬가지이었다.

PAM + Bentonite System인 Case 11과 PAM + Colloidal Silica System인 Case 12는 single polymer의

경우보다 상대적으로 양호한 3 Factor의 총합을 나타내었다. 이는 전술한 바와 같이 micro particle 첨가에 따른 미세 응집체 형성 효과 때문으로 이해된다.

4. 결론

보류, 탈수, 지합으로 대별되는 초지특성을 종합적으로 고려할 때 목적하는 종이물성을 개선하면서도 다른 특성을 크게 저하시키지 않는 보류향상제를 찾는 일은 매우 중요하다. 본 연구에서는 보류 시스템의 선정과 그 사용을 최적화하는 실험실적 분석 방안으로서 RDA 활용사례를 보고하였다.

기존의 실험실적 분석법과 달리 RDA를 활용한 일회의 초지로 보류, 탈수, 지합을 모두 고려한 실험실적 보류향상제 탐색이 가능하며 이를 바탕으로 실제 현장조지기의 운전효율을 개선시킬 수 있을 것으로 기대된다.

사 사

본 연구에 협조해주신 (주)GIST 관계자 여러분께 감사드립니다.

인용문헌

1. Hee-Jae Chae, Retention Drainage Formation and Fracture Toughness Depending on Retention System, Molecular Weights of Polyelectrolytes and Dosage Sequences, J. Korea TAPPI 41(2)(2009).
2. 강진기, 박시한, 이창원, 김정현, 에멀전 표면사이즈 제 현장 적용 사례, 무림페이퍼(주) 연구소. J. Korea TAPPI 2006.(3): 125-130
3. Won-Ho Yoon, Jeong-Yong Ryu, Operating Condition of RDA for the Simultaneous Analysis of Retention, Drainage and Uniformity of Various Kind of Papers, J. Korea TAPPI 33(2)(2008).
4. Dong-Jin Son and Bong-Yong Kim, New Retention System Using Branched Polymer, Pan Pacific Conference. pp 251-256(2006)
5. Byoung-Uk Cho, Dynamic Modeling and Control Strategies for Retention and Formation on a Paper Machine using a Microparticulate Retention Aid System, J. Korea TAPPI Vol 4(2006):103-112