

# 재생 지료 공정에서의 PEO/cofactor 보류 시스템의 적용

정철헌 · 이진호<sup>1</sup> · 길정하<sup>2</sup> · 박종문<sup>†</sup>

접수일(2012년 7월 23일), 수정일(2012년 8월 2일), 채택일(2012년 8월 6일)

## Application of PEO/Cofactor System on Papermaking Process for Recycled Fibers

Chul-Hun Jung, Jin-Ho Lee<sup>1</sup>, Jung-Ha Kil<sup>2</sup> and Jong-Moon Park<sup>†</sup>

Received July 23, 2012; Received in revised form August 2, 2012; Accepted August 6, 2012

### ABSTRACT

Ionic trash in furnish decreases retention and drainage performance of the microparticle retention system using recycled fibers in closed papermaking system. Two retention systems, such as the microparticle system and the PEO/cofactor system, were compared and analyzed to improve retention. The PEO/cofactor system achieved similar retention performance at low addition level as the microparticle system. Optimum ratio of PEO/cofactor dual polymer system was 1:10. Ash retention was increased when using the fixing agent. As the TMP ratio increased, the PEO/cofactor system was more efficient in retention and drainage than the other system. The high molecular weight and non-ionic polymer retention system had less effect on flocculation hindrance than the traditional electrostatic retention system.

**Keywords** : Retention system, drainage, polyethylene oxide, cofactor, ash retention

### 1. 서론

최근 3년 사이 펄프 사용량이 6%까지 증가하면서,<sup>1)</sup> 제지회사에서는 천연화학펄프의 사용을 절약하고 제생펄프와 기계펄프의 효율적인 사용에 노력하고 있으

며, 공업용수 사용을 줄이고자 고속 폐쇄화 공정 연구 또한 활발히 진행되고 있다. 이러한 저급 원료의 사용과 공정 폐쇄화는 종이의 품질, 공정 안정성, 생산성 등을 악화시킬 뿐만 아니라, 지필을 형성하고 탈수된 백수에는 보류되지 못한 미세분, 충전제, 약품 등 여러 이

• 충북대학교 농업생명환경대학 임산공학과 (Chungbuk National University, College of Agriculture, Life & Environment Sciences, Dept. of Forest Product & Engineering, Cheungju, Chungbuk, 361-763, South Korea)

1. 한국화학연구원 산업바이오화학연구센터 (Korea Research Institute of Chemical Technology, Chemical Biotechnology Research Center, 141 Gaejeongro, Yuseong, Daejeon, 305-600, South Korea)

2. 한국조폐공사 기술연구원, (KOMSCO, Technical Research Institute, 54 Gwahak-ro Yuseong-gu, Deajeon, 305-713, South Korea)

† 교신저자 (Corresponding Author): E-mail: jmpark@cbu.ac.kr

온성 불순물이 축적되어 공정 불안정 및 보류 및 탈수 저하 등의 문제를 야기한다.

현재 범용적으로 사용되는 보류 시스템은 고분자의 전하에 따른 응집을 기초로 한 보류 시스템으로 지료가 가지는 전하의 상태에 따라 보류 기작이 영향을 받게 된다. 특히, 저급 원료의 사용에 따라 지료는 다량의 음이온성 트래쉬(anionic trash)를 함유하여 그의 음전하 영향에 따라 보류용 고분자의 응집 기작을 저해하고 폐쇄화 공정에서 백수의 순환은 칼슘, 마그네슘 등 다양한 무기 물질의 축적을 유발하여 지료의 전도도를 상승시켜 고분자 전해질의 성능을 저하한다.<sup>2,3)</sup> 이로 인한 보류율 저하는 공정 운전성과 생산성 저하의 원인이 된다. 또한 최근 신문용지 생산 효율 증가를 위한 초지기 고속화에 따른 공정 전단력 강화와 기계 펄프 사용에 따른 지료 내 음이온성 트래쉬의 증가와 전도도 상승은 기존의 전하 응집을 기초로 한 보류 시스템보다 효율적인 보류 시스템을 필요로 한다.

이러한 조건에 맞는 non-ionic 보류 시스템인 PEO/cofactor 시스템이 소개되었다.<sup>4)</sup> 일반적인 정전기적 보류 시스템은 음이온성 트래쉬나 전하의 영향으로 보류율이 저하되는 반면, non-ionic 보류 시스템인 PEO/cofactor 시스템은 상대적으로 영향을 덜 받는 특징이 있다.<sup>5)</sup>

Pelton 등<sup>4,6)</sup>은 PEO와 리그닌이 지료의 보류 시스템에 효과적인 것으로 제안하였고, PEO와 리그닌 성분과의 반응에 의한 보류 기작을 발견하였다. Lindström<sup>6,7)</sup>과 Xiao 등<sup>8)</sup>은 PEO와 phenol formaldehyde resin (PFR)의 보류 기작 연구를 통해 PEO와 PFR의 보류 기작은 고분자 브릿징에 의한 네트워크가 아닌 PEO와 PFR간의 삼차원적 고분자 네트워크 형성에 의해 보류가 향상된다고 하였으며, Van de Ven<sup>9)</sup>은 cofactor에 의해 해결된 PEO가 지료 성분과 브릿징 메카니즘에 의해

보류를 향상시킨다고 하였다. PEO/cofactor에 의한 보류 기작은 명확히 밝혀지지 않았으나, Tay<sup>10)</sup>에 의해 많은 cofactor 연구가 진행되고 이를 통해 PEO/cofactor 보류 시스템으로 발전하였다.

따라서 본 연구에서는 유사한 투입 원가를 가지는 microparticle 시스템과 non-ionic 보류 시스템인 PEO/cofactor 시스템을 적용함으로써 음이온성 트래쉬를 제어함과 동시에 지료의 물성 악화에 따른 두 시스템의 효율성을 상호 비교하여 보류율 향상에 따른 신문용지 초지 공정에 생산성 증가 및 공정 안정성을 유도하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

공시 재료는 국내 신문용지 생산 업체로부터 분양받은 DIP지료와 백수, CTMP지료를 사용하였다. DIP와 백수를 사용하여 농도 1% 헤드박스 지료를 조성하였고, 조성된 지료의 전기전도도는 1450  $\mu\text{S}/\text{cm}$  였다.

Microparticle 시스템에 사용한 약품은 현재 흔히 제지회사 현장에서 보류제로 사용하고 있는 고분자 보류제와 bentonite를 사용하였으며, PEO/cofactor 시스템에 사용한 보류제 또한 고분자 보류제로 cofactor와 함께 사용하였다.

PEO/cofactor 시스템과 기능성 첨가제와의 상용성을 시험하기 위하여 정착제를 사용하였으며, 본 실험에서 사용한 약품의 특성은 Table 1에 나타내었다.

### 2.2 실험방법

실험은 Mütek사의 DFA(dynamic filtration analyzer)를 사용하여 일과보류도와 탈수성을 측정하였으며, 실

**Table 1. Properties of polymers**

Retention system	Polymers	Polymer composition	Molecular weight (g/mol)	Charge density (meq./g)	Charge
Microparticle system	CPAM	Cationic polyacrylamide	5,000,000	1.3	Cationic
	Bentonite	Modified bentonite	-	-	Anionic
PEO/cofactor system	PEO	Polyethylene oxide	10,000,000	0	Nonionic
	Cofactor	Phenolic formaldehyde resin	-	-	Anionic
Functional additive	Fixing agent	Polyamine	500,000	4.6	Cationic

험 및 보류제 투입 조건은 Fig. 1과 같다. 일과보류도는 DFA의 임펠러가 회전하는 상태에서 200 mL의 여액을 받아 측정하였으며, 탈수성은 DFA에 약품을 투입한 후 일정 시간 반응 시킨 후 500 g의 백수가 탈수되는 시간을 측정하였다.

2.2.1 Microparticle 시스템과 PEO/cofactor 시스템 비교

현재 흔히 사용하는 보류 시스템인 microparticle 시스템과 근래 들어 적용을 시도하려는 PEO/cofactor 시스템의 일과보류도 및 탈수성을 비교하기 위하여 PEO와 cofactor의 투입 조건을 모색하였다. 약품의 희석 조건은 Table 2와 같으며, CPAM은 310 ppm을 투입하였으며, bentonite는 1400 ppm을 투입하였다. PEO/cofactor의 투입 비율을 1:10으로 하였으며, PEO 투입량을 40, 60, 80, 100 ppm씩 투입하여 유사한 일과보류도 조건을 찾 고자 하였다.

2.2.2 PEO/cofactor 시스템 최적 적용 비율 선정

PEO/cofactor 시스템의 최적 적용 비율을 찾기 위하여 PEO는 100 ppm으로 고정 투입하였으며, PEO : cofactor의 투입 비율을 1:6, 1:8, 1:10, 1:12, 1:14로 증

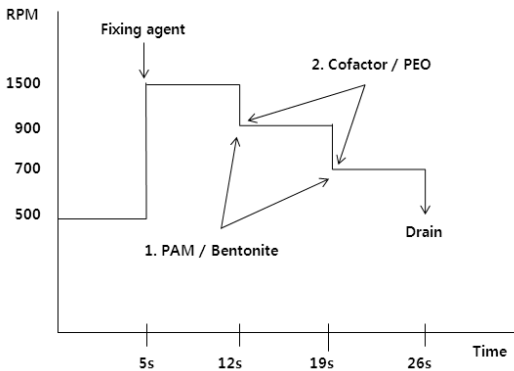


Fig. 1. Test condition and adding points.

Table 2. Dilution of polymers

Polymers	Dilution (%)
CPAM	0.3
Bentonite	1.5
PEO	0.04
Cofactor	0.4

가시키며 투입하여 일과보류도와 탈수성을 측정하였다.

2.2.3 PEO/cofactor 시스템에 대한 기능성 첨가제의 상용성 분석

보류 향상 보조제로 사용하는 정착제(fixing agent)를 선정하여 PEO/cofactor 시스템과의 상용성을 실험하였다. PEO는 70 ppm, cofactor는 700 ppm으로 고정 투입하였으며, 정착제는 0.5%로 희석하여 500, 1000, 1500 ppm씩 투입하여 일과보류도와 탈수성을 측정하였다.

2.2.4 기계펄프 혼합에 따른 보류 시스템간의 효율성 평가

음이온성 트래쉬와 미세분에 따른 microparticle 시스템과 PEO/cofactor 시스템의 일과보류도 및 탈수성의 영향을 비교하기 위하여 CTMP를 헤드박스 전건 섬유 대비 0, 5, 10, 15% 비율로 혼합하여 헤드박스 지료를 조성하였다. 유사한 일과보류도를 발휘하는 조건에서 보류, 탈수의 효율성을 비교하기 위하여, CPAM은 310 ppm, bentonite는 1400 ppm을 투입하였으며, PEO는 90 ppm, cofactor는 900 ppm을 투입하였다. 그리고 CTMP 비율 상승에 따른 microparticle 시스템과 PEO/cofactor 시스템의 효율성을 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Microparticle 시스템과 PEO/cofactor 시스템 비교

Fig. 2는 기존 microparticle 시스템과 PEO/cofactor 시스템의 일과보류도와 탈수성을 비교한 그래프이다. 현재 적용하고 있는 microparticle 시스템은 일과보류도가 약 65% 였으며, PEO/cofactor 시스템의 경우에는 투입량이 증가할수록 일과보류도가 증가하였는데, 약 100 ppm의 투입 조건에서 microparticle 시스템과 유사한 일과보류도를 나타내었다. 탈수성에 있어서는 microparticle 시스템보다 PEO/cofactor 시스템이 크게는 약 75초정도 단축되어 탈수 속도 향상에 매우 긍정적인 효과를 나타내었다. Fig. 2에서 볼 수 있는 바와 같이 동일한 일과보류도를 달성하기 위해 microparticle

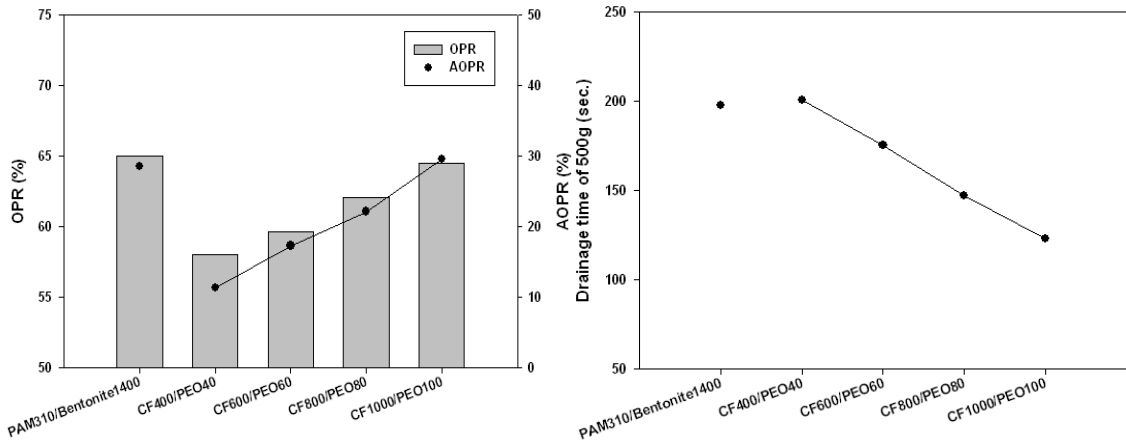


Fig. 2. Changes of OPR(one pass retention) and drainage time according to PEO/cofactor addition.

(PAM310/Bentonite1400 : PAM 310 ppm / Bentonite 1400 ppm, CF400/PEO40 : Cofactor 400 ppm / PEO 40 ppm)

시스템의 PAM은 310 ppm이 필요하고, PEO/cofactor 시스템의 PEO는 100 ppm이 소요되었다. 즉, PEO/cofactor 시스템이 microparticle 시스템보다 적은 투입량으로도 유사한 보류 및 탈수 능력을 발휘할 수 있으므로 microparticle 시스템을 구성하는 PAM과 bentonite의 투입 원가보다 PEO/cofactor 시스템에서 최대 약 30%의 원가 절감이 예상된다.

### 3.2 PEO/cofactor 최적 적용 비율

듀얼(dual) 보류 시스템인 PEO/cofactor 시스템은 PEO와 cofactor간 수소결합을 형성하여 네트워크 구조를 갖는다.<sup>9)</sup> 따라서, PEO와 cofactor 간의 투입 비율이 매우 중요하다. Fig. 3은 PEO와 cofactor의 투입 비

율에 따른 일과보류도와 탈수성을 비교한 그래프이다. 투입 비율을 비교한 결과, cofactor의 비율이 상승할수록 일과보류도가 상승하였다. 이와 같은 결과는 네트워크 구조를 형성하는 PEO/cofactor 시스템에서 cofactor의 비율이 높을수록 cofactor가 파티클 입자에 흡착되어 PEO간의 결합 빈도를 증가시킴으로써 치밀하고 강한 구조를 형성하였다고 사료된다. 그리고 PEO/cofactor 1:10 비율이 가장 최적 비율이라 판단되며, 그 이상의 비율에서는 일과보류도와 탈수성 향상이 미미하였다.

### 3.3 PEO/cofactor 시스템에 대한 정착제의 상용성 분석

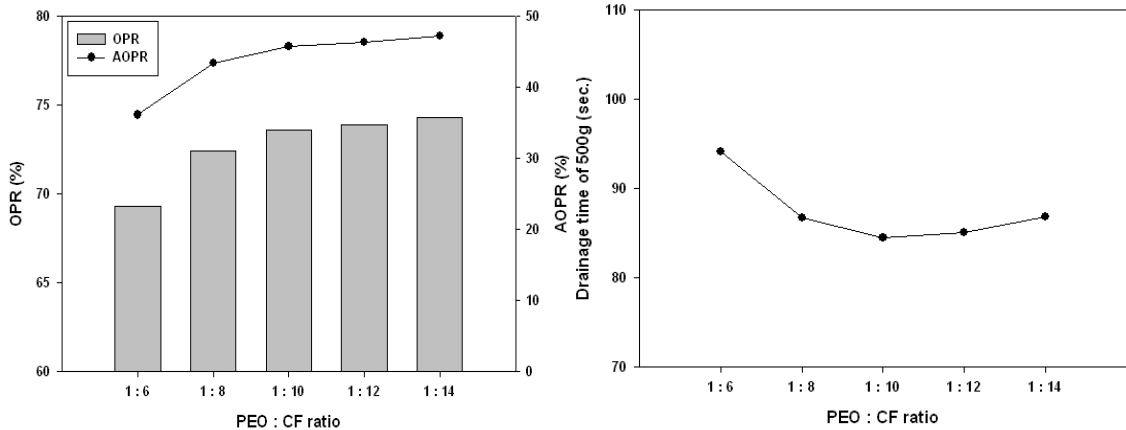
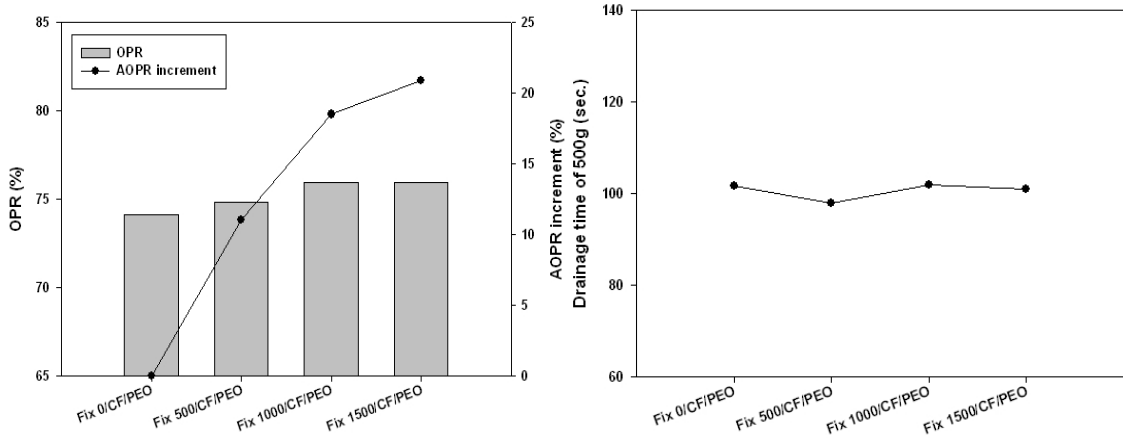


Fig. 3. Changes of OPR and drainage time according to PEO/cofactor ratio.

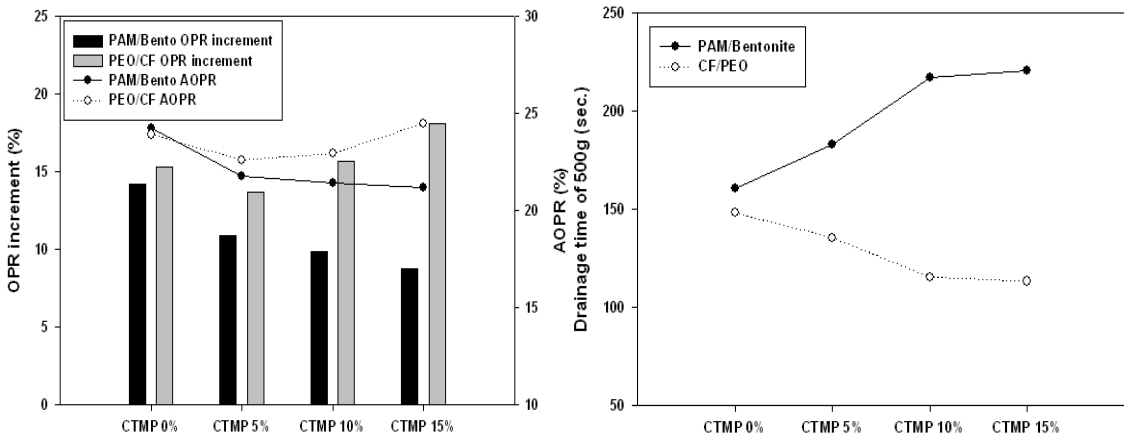


**Fig. 4. Changes of OPR and drainage time according to PEO/cofactor with fixing agent.**  
(Fix 0/CF/PEO : Fixing agent 0 ppm/Cofactor 700 ppm/PEO 70 ppm)

섬유의 재활용 과정에서 발생하는 라텍스나 접착제와 같은 고분자 이물질은 보류제의 효율을 저하시킨다. 이러한 점착성 이물질의 제어를 위해 전하가 강한 정착제를 사용하는데, 이를 통해 지료의 보류와 탈수 효율을 더욱 상승시켜주는 보조 첨가제로 사용된다. Fig. 4는 정착제와 PEO/cofactor 시스템의 상용성을 검토한 결과이다. 실험 결과, 일과보류도와 탈수성에는 큰 영향을 끼치지 않았지만, 회분 일과보류도는 최대 20%까지 상승하였다. 전하가 강한 정착제가 먼저 지료에 투입되면서 충전제 표면에 정착되어 PEO와 cofactor의 응집에 더욱 효과적으로 작용하여 보류되었다고 사료된다.

### 3.4 기계펄프 혼합에 따른 보류 시스템의 효율성 평가

Fig. 5는 지료 내의 기계펄프 비율에 따른 microparticle 시스템과 PEO/cofactor 시스템간의 일과보류도와 탈수성의 효율을 비교한 그래프이다. 두 보류 시스템을 비교한 결과, PEO/cofactor 시스템은 microparticle 시스템보다 상대적으로 일과보류도를 향상시키는 경향을 나타내었다. 탈수성에 있어서도 역시 PEO/cofactor 시스템이 비교적 우수하였다. 기계펄프에는 우드레진(wood resin), 피치(pitch), 미세분 등을 함유하고 DIP는 재활용 탈묵 공정 중 생성되는 스티키(sticky)와 같



**Fig. 5. Comparisons of efficiency on microparticle system and PEO/cofactor system depending on CTMP ratio level.**

은 보류 저해 물질을 많이 함유하기 때문에 정전기적 응집 기작을 유도하는 microparticle 시스템의 보류 및 탈수 효율을 저하시킨 것이라 판단된다. 반면, PEO/cofactor 시스템의 경우, 전하 응집 기작이 아닌 PEO와 cofactor 간의 수소결합으로 형성된 네트워크 구조로 인해 미세분과 충전제를 더욱 효율적으로 보류시킨 것으로 판단된다. 보류시스템 연구에 있어 보류와 탈수는 물론 지합, 강도, 광학적 특성 등이 중요하므로 이들에 대한 실험을 수행 할 필요가 있다.

## 4. 결론

폐쇄화 공정을 통해 축적되는 콜로이드 물질, 음이온성 트래쉬, 접착제 바인더, 라텍스 등은 보류제의 정전기적 응집을 방해한다. 이들은 초지기 운전성, 제품 품질 및 보류제의 효율적인 기능을 저해하기 때문에 효율적인 보류 시스템이 필요한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 폐쇄화 공정에서 적용할 수 있으며, 지료의 전하 영향을 상대적으로 덜 받는 PEO/cofactor 시스템을 적용하여 일과보류도와 탈수성을 분석하였다.

기존의 microparticle 시스템보다 PEO/cofactor 시스템이 소량의 보류제 첨가로도 유사한 보류, 탈수 능력을 발휘하였다. 지나친 탈수 속도 향상에 따라 지합에 악영향을 끼칠 수도 있으므로 지합을 고려한 적절한 투입량이 요구된다. Cofactor의 투입량이 증가할수록 섬유나 지료 내의 파티클에 더욱 많이 흡착되어 차후 PEO와 견고하고 강한 결합을 형성하여 강한 네트워크 구조를 갖는 것으로 사료된다. PEO와 cofactor의 투입 비율은 1:10의 비율이 가장 최적의 비율이라 판단되었다. 보류 향상 보조제로 사용되는 정착제와 PEO/cofactor 시스템의 상용성을 분석한 결과, 일과보류도와 탈수성에는 큰 영향을 끼치지 않는 반면, 정착제를 사용한 경우, 미사용에 비해서 회분 일과보류도가 상승하는 경향을 보였는데 이것은 정착제와 충전제의 결합으로 판단되었다.

우드레진이나 콜로이드 물질, 미세분을 다량 함유하는 기계펄프는 정전기적 응집을 유도하는 microparticle 시스템의 보류, 탈수 효율을 저해하지만, non-ionic 보류 시스템인 PEO/cofactor 시스템의 경우, 전하의 영향을 상대적으로 덜 받아 일과보류도 및 탈수성에 있어 효

율적인 능력을 발휘하였다. 따라서 non-ionic 보류 시스템을 적용한 결과, 신문용지 초지 공정에서 생산성 증가 및 공정 안정성에 긍정적인 효과를 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

## 사 사

이 논문은 2011년 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음 (This work was supported by the research grant of the Chungbuk National University in 2011).

## 인용문헌

1. 한국제지공업연합회, 제지산업 통계연보, 2011.
2. Takanori, M., and Shigeru, M., The effect of mill closure on the flocculation of various retention aid chemicals, 2001 TAPPI Peer Reviewed Paper, 84(3):1-15 (2001).
3. Hulkko, V. M., and Deng, Y., Effects of water-soluble inorganic salts and organic materials on the performance of different polymer retention aids, J. of Pulp and Paper Science, 25(11):378-383 (1999).
4. Pelton, R. H., Allen, L. H., and Nugent, H. M., Novel dual-polymer retention aids for newsprint and ground wood specialities, Tappi J., 64(11):89-92 (1981).
5. Pelton, R. H., Allen, L. H., and Nugent, H. M., Factors affecting the effectiveness of some retention aids in newsprints pulp, Svensk papperstidning, 83(9):251 (1980).
6. Lindström, T., and Glad-nordmark, G., Network flocculation and fractionation of latex particles by means of a polyethyleneoxide-phenolformaldehyde resin complex, J. of Colloid Interface Science, 97(1):62-67 (1984).
7. Lindström, T., and Glad-nordmark, G., Flocculation of latex and cellulose dispersion by means of transient polymer networks, Colloids & Surfaces, 8(4):337-351 (1984).
8. Xiao, H. N., Pelton, R. H., and Hamielec, A. E., The association of aqueous phenolic resin with polyethylene oxide and poly(acrylamide-co-ethylene glycol), J. of

- Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry, 33(15): 2605-2612 (1995).
9. Van de Ven, T. G. M., Mechanisms of fines and filler retention with PEO/cofactor dual retention aid system, J. of Pulp and Paper Science, 23(9):J447-J451 (1997).
10. Tay, S. C. H., New enhancers to improve polyethylene oxide retention performance on deinked newsprint, Tappi J., 80(9):149-156 (1997).