

백수의 수질에 따른 라이너지의 AKD 사이징

이학래 · 서만석 · 신중호*¹ · 윤혜정[†]

(2006년 2월 9일 접수: 2006년 5월 10일 채택)

Effect of White Water Quality on AKD Sizing of Linerboard

Hak Lae Lee, Man Seok Seo, Jong Ho Shin*¹, and Hye Jung Youn[†]

(Received on February 9, 2006; Accepted on May 10, 2006)

ABSTRACT

Neutral sizing is required for linerboard to solve the troubles in strength and process caused by recycled raw materials. AKD sizing efficiency can be influenced by process condition like white water quality, fines retention and so on. Therefore, this study was aimed to evaluate sizing performance of general and fast cure type AKDs using process water obtained from linerboard mill. To evaluate effect of process water quality on AKD sizing, white water was diluted with tap water at the different dilution ratios and UKP slurry was sized using the prepared water. Also, effects of inorganic and organic ion material on sizing were examined. When white water was used for stock forming, UKP sheet showed very low sizing degree. Sizing degree of sheet was increased with increase of dilution ratio because water quality was improved. Especially anionic organic material had a greater influence on AKD sizing than inorganic material. When white water quality was deteriorated, fast cure type AKD showed superior sizing performance to general type AKD.

Keywords : AKD, fast cure, sizing degree, linerboard, process water, anionic organic material, fines

• 서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부 (Dept. of Forest Sciences, College of Agriculture and Life Sciences, Seoul National University, Seoul, 151-921, Korea)

*1 태광화학공업주식회사 (Taekwang Chemical Co., Korea)

† 주저자(Corresponding Author) :E-mail; page94@snu.ac.kr

1. 서론

산성사이징이 주를 이루고 있는 산업용지의 경우 제품 강도, 공정의 청정화, 탄산칼슘을 함유한 재생자원의 활용, 알럼에 의한 침전물 등의 문제를 극복하기 위해서는 초기조건의 중성화가 절실히 요청된다. 이를 위해 지난 연구에서는 AKD 사이징의 가능성을 검토하였으며, 특히 사이징 발현 속도가 빠른 급속경화형 AKD 사이즈제의 적용 가능성과 건조 조건의 영향을 살펴보았다.¹⁾ 급속경화형 AKD는 일반형에 비해 삼유로의 높은 정착성을 보여줌으로써 산업용지에 적용이 가능할 것으로 보였다. 그러나 기존 연구는 상수(tap water)로 실시한 결과이므로 실제 공정수 조건에서는 다른 양상을 나타낼 수 있다. 대부분 산업용지 공정은 저급 재활용 원료를 사용하기 때문에 백수의 수질이 백상지 지중에 비해 매우 열악하다. 즉, 전기전도도, 경도, 유기물 함량 등이 백상지 공정의 백수에 비해 보통 6-7배 정도로 높은 편이다. 따라서 동일한 약품을 적용한다 하여도 그 효과는 적을 것으로 보이며, 이러한 결과는 공정폐쇄화가 진행됨에 따라 품질과 공정 제반 특성에 악영향이 발생하는 과거 연구 결과로부터 유추할 수 있다.^{2,3)} 따라서 이러한 공정수 조건에서 중성사이징 기술의 적용이 가능할지와 산업용지 공정에 적절한 사이즈제의 타입에 대한 연구가 필요하다. 본 연구에서는 AKD 사이즈제의 사이징 효과를 현장의 공정수를 이용하여 평가함으로써 좀 더 실제적 상황에서 사이즈제의 효율과 사이즈도 발현에 영향하는 인자를 분석하고자 하였다. 또한 미세분에 대한 사이즈제 반응여부에 대하여 접촉각 측정을 통해 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

2.1.1 공시펄프

수초지 제작을 위해 Sw-UKP (Softwood Unbleached Kraft Pulp)를 공시펄프로 사용하였다.

2.1.2 AKD 사이즈제 및 정착제

T사(주)에서 분양받은 기존의 일반형 AKD 사이즈제 (AKD-G)와 급속경화형 AKD 사이즈제 (AKD-F)를 사용하였으며, 정착제로서 B사(주)에서 분양받은 poly-DADMAC (poly diallyldimethylammomium chloride)을 사용하였다. 일반형 AKD 사이즈제는 +9.5 mV, 급속경화형 AKD 사이즈제는 +13.9 mV의 제타전위를 나타내었다.

2.2 실험방법

2.2.1 UKP 펄프의 사이징

UKP를 펄프를 해리기를 사용하여 30000 rev으로 해리한 후 Valley beater에서 펄프의 여수도가 450±10 mL CSF가 되도록 고해하였다. 이때 용수로는 공정수 또는 상수를 사용하였으며, 해리 시 농도는 5%로 하였다. 고해를 마친 지료의 농도를 0.5%로 희석한 후 DDJ를 이용하여 600 rpm으로 교반하면서 15초 간격으로 정착제와 AKD 사이즈제를 첨가하였다. 약품 첨가 후 30 초간 지료를 DDJ 내에서 600 rpm으로 더 교반한 후 수초지하였다.

2.2.2 공정수의 준비 및 분석

(가) 현장 공정수 영향 평가

라이너지를 생산하는 공장의 back line 사일로로부터 채취한 공정수를 400 mesh 와이어로 여과하여 부유 물질을 제거하고 사용하였다. 이 때 사용한 공정수의 수질이 Table 1에 나타나 있다. 또한 공정수 수질의 영향을 평가하기 위해 분양받은 공정수를 일정 비율(2배, 4배, 6배) 상수로 희석하여 조제하였으며, 이를 이용하여 지료 조성 및 수초지를 제작하였다. 수질 영향 평가를 위해 사용된 백수는 Top층에 UKP지료와 산성사이징을 하는 고급 라이너지 생산 시 채취한 것이기 때문에 낮은 pH를 보였다. 각 공정수의 pH, 전기전도도, 양이온 요구량, 칼슘경도, TDS (Total Dissolved Solids), COD (Chemical Oxygen Demand)를 측정하였다. 전기전도도와 칼슘 경도는 초지계 내에 존재하는

Table 1. Analysis of white water obtained from a linerboard mill

Item	Value
pH	6.01
Cationic demand	979 $\mu\text{eq/L}$
Electrical conductivity	7.25 mS/cm
Ca ²⁺ hardness	1,583 mg/L
TDS	10,520 mg/L
COD	8,010 mg/L

무기이온의 양을 나타내는 지표이며, 양이온 요구량과 COD는 음이온성 저해물질의 함량을 나타낸다.

(나) 백수의 무기이온 및 유기이온의 영향 평가
백수 내 여러 성분 중 무기이온과 유기이온의 영향을 독립적으로 평가하기 위해 실험실적으로 백수를 조제하였다. 우선 무기이온의 영향을 평가하고자, 2 M CaCl₂ 용액을 증류수에 첨가하여 2000, 4000, 6000 $\mu\text{S/cm}$ 의 전기전도도를 갖는 공정수를 조제하여 사용하였다. 또한 유기이온 즉, 음이온성 저해물질의 영향을 평가하고자 제지공정의 대표적인 음이온성 물질인 산화전분을 호화하여 사용하였다. 산화전분은 브로코로부터 분리되어 공정수 내 존재할 수 있다. 95°C에서 호화한 산화전분을 증류수에 첨가하여 양이온 요구량을 100, 200, 300 $\mu\text{eq/L}$ 로 조절하였다.

2.2.3 미세분배 의한 영향 평가

수질에 따른 미세분배에 대한 사이즈제의 정착 특성을 평가하고자 준비된 미세분배를 사이즈제와 반응시킨 후 형성한 패드의 접촉각을 측정하였다. 미세분배는 실험실적으로 조제하였다. UKP를 5%의 조건으로 Valley beater에서 3시간 고해한 후 진동스크린의 200 mesh를 통과시켰으며, 이 때 와이어를 통과한 미세분배를 농축하여 사용하였다. 0.5%의 미세분배 지료를 사이즈제와 반응시키고 여과지로 여과한 후 얻은 미세분배 패드의 접촉각을 측정하였다. 사이즈제 반응을 돕기 위해 양이온성 정착제를 사용하였으며, 접촉각은 SEO사의 Phenoix 300을 사

용하여 측정하였다.

2.2.4 수초 및 건조방식

사각수초기를 이용하여 평량 100 g/m²의 종이를 수초하였으며 압착한 후 130°C의 실린더 드라이어에서 건조하였다.

공정수를 이용하여 조성된 지료를 수초지할 때에는 수초지기에 필요한 양의 물을 상수로 사용한 경우와 지료조성과 수초지 전 과정에 걸쳐 공정수만을 사용한 경우의 두 가지로 분리하여 실험을 실시하였다.

2.2.5 사이즈도 측정

실린더 건조된 종이의 사이즈도를 T 441 om-98에 의거하여 콤파 사이즈도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 공정수의 영향 평가

3.1.1 현장 공정수의 영향 평가

라이너지를 생산하는 공정은 재활용 섬유의 활용 등으로 인해 수질이 백수지에 비해 매우 열악하다. 이러한 특성으로 인해 동일한 약품을 투입하여도 그 효과가 떨어지거나 나타나지 않는 경우가 많다. 따라서 산업용지 생산 공정에 중성 사이즈제를 효율적으로 적용하기 위해서는 수질에 대한 영향 평가가 수행되어야 한다. 이를 위해 실제 라이너지 생산공정으로부터 백수를 채취하여 실험에 이용하였다.

Fig. 1은 지료조성은 공정 백수로, 수초 시 희석 수로는 상수를 사용하여 제작한 종이의 사이즈도 평가 결과를 보여주고 있다. AKD 사이즈제 첨가량이 증가함에 따라 사이즈도가 향상되었으나, 일반형의 경우 사이징이 발현되었다고 보기 어려우며, 급속경화형의 AKD도 0.15% 이상으로 첨가해야만 사이징 효과가 발현되었다. Fig. 2는 지료 조성 및 수초 시 모두 공정수를 사용한 경우를 보여주고 있다. 이 때 사이즈제는 섬유대비 0.2% 투입되었다. Fig. 1과는 달리 공정수만이 사용된 경우에는 0.2%의 투입조건에서는 사이즈제의 종류와 상관없이 모

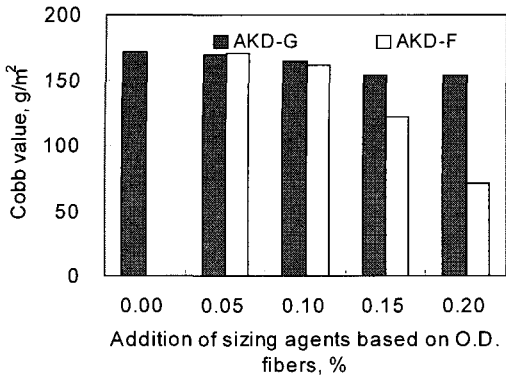


Fig. 1. Effects of AKD sizing agents on sizing development when tap water was used for stock dilution in sheet forming.

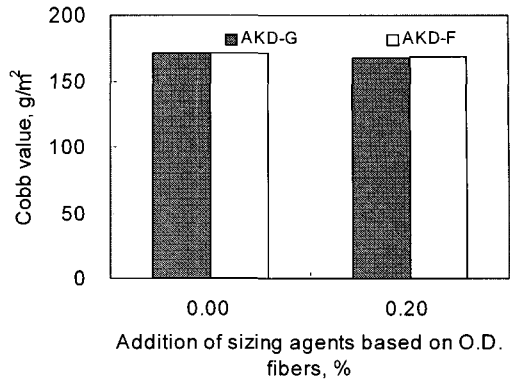


Fig. 2. Effects of AKD sizing agents on sizing development when process water was used for sheet forming.

두 사이징 효과가 나타나지 않았다. 즉, 공정수 수질이 악화됨에 따라 모든 사이즈제의 효율이 떨어짐을 알 수 있으며, 실제 중성 사이즈제를 산업용지에 적용할 경우 이러한 문제를 극복할 수 있는 방안이 마련되어야 할 것이다.

공정수의 수질에 따른 영향을 더욱 세밀하게 조사하기 위해, 현장 공정수를 희석하여 Table 2와 같은 수질을 갖는 공정수를 제조하였다.

이를 이용하여 종이를 제조하고 콤파이즈도를 측정한 결과가 Fig. 3에 제시되어 있다. 이 때 AKD 첨가량은 0.15%로 고정하였다. 공정수의 희석 비율이 2배, 4배, 6배로 증가함에 따라 수질이 개선되어 AKD 사이즈제의 효율이 높아졌으며, 일반형 AKD의 경우 4배 이상으로 희석할 때 사이징 효과가 점차 발현되기 시작했다. 이는 공정수를 상수로 희석함에 따라 무기이온과 음이온성 유기물질 등

AKD 사이징 저해물질이 감소하였기 때문에 생각된다. 그러나 6배 희석한 경우에도 일반형 AKD 사용 시 100 g/m² 정도의 비교적 낮은 사이즈도를 나타냈기 때문에 더 좋은 효과를 얻기 위해서는 양이온 요구량이 100 µeq/L 이하 및 전기전도도 1 mS/cm 이하로 관리해야 할 것이다 (Fig. 4). 이러한 조건이 충족되지 못한다면 일반형 AKD는 섬유로의 정착을 도와줄 별도의 정착제의 사용이 필요할 것이다. 반면, 급속경화형 AKD의 경우 수질이 열악한 조건에서도 비교적 좋은 사이징 효과를 나타내었으며, 용수의 수질이 개선됨에 따라 사이징 효과도 더욱 개선됨을 알 수 있었다. 섬유로의 정착 특성이 좋았던 급속 경화형의 특징이라고 할 수 있다.¹⁾ 이상의 결과 용수의 양이온 요구량 및 전기전도도 등이 일정 기준 이상으로 높을 경우 사이즈제는 섬유와 반응이 되지 못하여 효과가 미미하지만,

Table 2. Analysis of white water from a linerboard depending on dilution ratio

Dilution ratio	0	2	4	6
pH	5.34	5.50	5.66	5.88
Cationic demand, µeq/L	281	216	138	111
Electrical conductivity, mS/cm	3.00	2.04	1.17	0.85
Ca ²⁺ hardness, mg/L	449	339	194	158
TDS, mg/L	4833	2667	1333	1006
COD, mg/L	3903	2540	1014	657

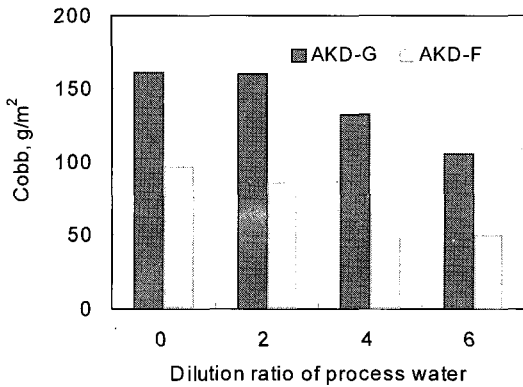


Fig. 3. Effects of process water quality on sizing development.

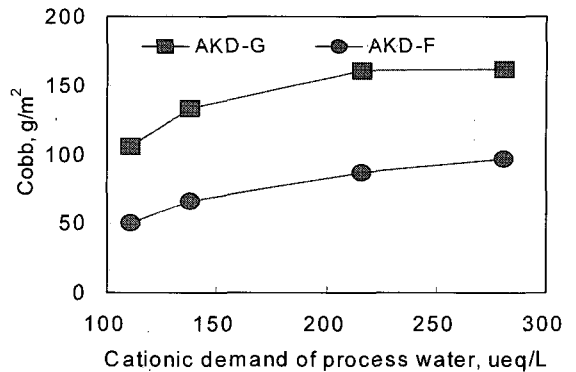


Fig. 4. Effects of cationic demand on AKD sizing development.

급속경화형과 같이 적절한 사이즈제의 선택은 사용 용수의 수질 한계를 높일 수 있을 것으로 보인다.

3.1.2 백수 내 무기 및 유기 이온의 영향

현장 공정수를 이용한 실험을 통해 백수 내 유기 이온이 사이징 발현에 영향을 미치는 것으로 파악되었다. 공정수 내 무기 이온과 유기 이온 중 어떤 물질이 사이징 발현에 더 큰 영향을 미치는지 알아보기 위해 실험적으로 백수를 제조하여 무기 혹은 유기이온 단독의 영향을 평가하였다. 무기 이온의 농도는 염화칼슘의 양을 달리하여 전기전도도로 조절하였으며, 이 때 유기이온에 의한 영향을 배제하기 위해 UKP를 상수로 희석하여 지료를 조성하였다. Fig. 5는 일반형과 급속경화형 AKD를 각각 0.1% 첨가한 경우 공정수의 전기전도도가 중

이의 사이즈도에 미치는 영향을 보여주고 있다. 무기 이온을 첨가하지 않은 물을 사용한 경우 일반형과 급속경화형 AKD에 대해 콕 사이즈도가 각각 98 g/m²과 47 g/m²였으며, 일반형과 급속경화형의 차이가 뚜렷하였다. 전기전도도가 2,000, 4,000, 6,000 μ S/cm로 증가함에 따라 일반형과 급속경화형 AKD의 사이즈도가 개선되었으나 특히 일반형 AKD의 사이즈도 향상 폭이 컸다. Lindström에 의하면 전기전도도가 높은 경우 전기이중층의 수축과 정전기적 반발력으로 인해 AKD 보류가 감소하며 따라서 사이즈도가 낮게 나오는 것으로 알려져 있다.⁴⁾ 그러나 본 실험에 있어서는 오히려 적당한 무기 이온의 존재가 사이징 효과를 다소 향상시키는 것으로 나타났다. 지필 건조도의 경우 수초 시 백수의 수질은 종이 건조에 거의 영향을 미치지 않았다.

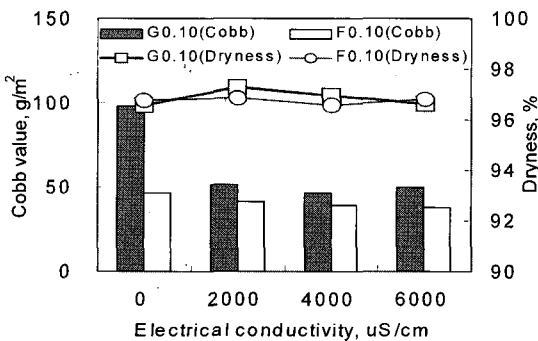


Fig. 5. Effects of electrical conductivity on sizing development and sheet dryness.

유기 이온성 물질 즉, 음이온성 저해물질에 의한 AKD 사이즈제의 효과 변화를 살펴보기 위하여 호화된 산화전분을 증류수에 투입하여 양이온 요구량을 100, 200, 300 μ eq/L로 조절한 후 이를 이용하여 지료를 준비하고 초지하였다. Fig. 6은 일반형과 급속경화형 AKD를 0.15% 첨가하였을 때 용수 내에 존재하는 산화전분에 의한 양이온 요구량 변화에 따른 사이즈도를 나타낸 것이다. 산화전분이 첨가되지 않았을 때 일반형과 급속경화형의 콕 사이즈도는 각각 60 g/m²과 38 g/m²로 급속경화형 AKD의 사이즈도가 높게 나타났다. 산화전분의 첨가에 의해서 양이온 요구량이 증가함에 따라 일반형과 급

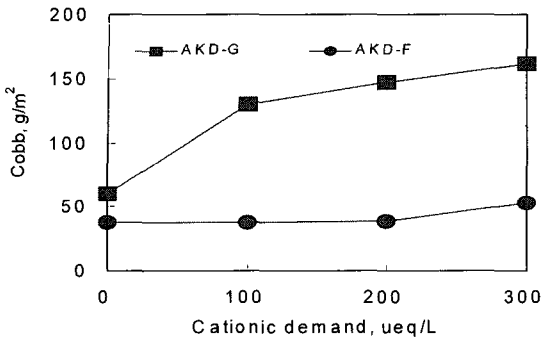


Fig. 6. Effects of anionic organic material on sizing development.

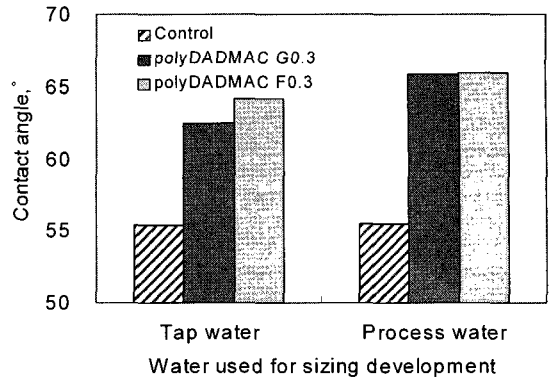


Fig. 7. Contact angles of fines pad with addition of AKD and poly-DADMAC.

속경화형 사이즈제의 효과는 감소하였다. 일반형의 경우 양이온 요구량이 100 ueq/L인 경우 콤파이즈도가 60 g/m²에서 130 g/m²으로 급격히 저하되었으며, 200 ueq/L와 300 ueq/L에서도 각각 147 g/m², 161 g/m²으로 지속적으로 감소하였다. 더욱이 양이온 요구량이 300 ueq/L인 경우 일반형은 사이즈도를 전혀 발휘하지 못하였다. 급속경화형은 양이온 요구량이 200 ueq/L까지 증가하더라도 초기의 38 g/m²의 콤파이즈도를 유지하였으며, 양이온 요구량이 300 ueq/L로 증가하면 콤파이즈도가 53 g/m²으로 저하되었지만 일반형과 비교하면 감소폭이 적었다. 높은 유기 이온 농도, 즉 많은 음이온 저해물질의 존재 하에서도 급속경화형 AKD 사이즈제가 사이징 효과를 나타내는 것은 에멀션의 제타 전위가 일반형보다 높아 섬유에 정착이 용이하기 때문으로 판단되었다. 이상의 산화 전분 모델링 실험을 통하여 백수 내 존재하는 음이온성 유기 물질이 AKD 사이즈제와 섬유와의 반응을 방해하고, 이는 높은 양이온성을 띠는 사이즈제를 선택함으로써 어느정도 극복할 수 있음을 알 수 있었다. 특히 라이너지의 경우 백수상에 비해 매우 높은 COD와 양이온 요구량을 나타내기 때문에 적절한 사이즈제의 선택이 매우 중요하다고 판단된다.

3.2 미세분배에 의한 영향

라이너지 공정은 상기한 바와 같이 재활용 섬유를 주원료로 이용함에 따라 무기 이온 및 음이온성 유기 물질이 많고 미세분 함량이 높다는 특징을 갖고 있다. 따라서 라이너지 생산 공정에서 중성 사이

즈제를 효과적으로 사용하기 위해서는 그 공정 특성의 영향을 살펴봐야 한다. 기존의 연구에 따르면 미세분의 사이즈제 흡착이 크기 때문에 미세분 보류를 증가시키는 것이 종이의 사이즈제를 향상시킬 수 있다고 알려져 있다.⁵⁾ 그러나 백수의 수질이 열악해질 경우 미세분으로의 정착 역시 불량해질 수 있으며, 이는 사이즈도 저하의 한 원인이 될 것이다. 현장 백수 및 상수를 이용하여 조성된 미세분 지료를 사이즈제와 반응시킨 후 형성한 미세분 패드의 접촉각 측정 결과가 Fig. 7에 도시되어 있다. AKD 사이즈제와 정착제를 첨가하지 않고 상수와 백수를 이용하여 미세분 패드를 형성시킨 경우의 접촉각은 각각 55.4°, 55.5°로 차이가 없었으며, 수분에 대한 저항성도 나타나지 않았다. 상수로 희석된 미세분 지료에 poly-DADMAC과 일반형 및 급속경화형 AKD를 첨가했을 때 접촉각은 각각 62.5°와 64.2°로 증가하였다. 이는 미세분에 소수성의 AKD가 반응하였음을 의미한다. 현장 공정수로 희석된 미세분 지료에 사이징을 실시한 경우에도 접촉각이 65.8°, 65.9°로서 사이징을 하지 않은 미세분 패드보다 더 높은 값을 나타내었다. 미세분 패드의 접촉각 측정을 통하여 양이온 요구량과 COD가 높은 현장 공정수에서도 AKD 사이즈제가 미세분에 정착이 가능함을 확인하였다. 공정수 조건에서 접촉각이 높게 나온 것은 사이즈제와 정착제를 적절하게 사용하였기 때문으로 생각되며, 이렇게 정착된 사이즈제가 종이에서 더 큰 사이징 효과를 나타내기 위해서는 미세분의 보류가 촉진되어야 할 것

으로 생각된다.

4. 결론

일반형 AKD와 급속경화형 AKD를 이용하여 라이너지 중성사이징을 실시하였다. 중성사이징이 효과적으로 발현되는 조건을 탐색하기 위해 공정수 수질을 달리하여 사이징을 실시하였으며, 음이온성 유기물질과 무기 이온의 존재가 사이징에 미치는 영향을 살펴보았다. 또한 미세분으로의 AKD 사이즈제 정착성도 평가하였다. 그 결과 재활용 원료의 활용이 높은 라이너지 공정수에서는 AKD 사이즈제가 0.2% 투입되더라도 사이징 효과가 발현되기 어려웠으며, 정착제와 혼용 사용 시 그 효과가 나타났다. 급속경화형 AKD의 경우 일반형보다 열악한 수질에서 더 나은 효과를 보였다. 희석비율을 높여 수질을 개선시키자 종이의 사이즈도가 증가되었으며, 일반형의 경우 일정 기준 이하로 오염물질이 존재해야만 사이즈도가 발현되었다. 무기 이온과 유기 이온 중 사이즈도에 직접적으로 악영향을 미치는 것은 음이온성 유기 물질이었으며, 무기 이온은 그 영향이 미비하였다. 열악한 공정수 조건에서도 미세분으로 사이즈제의 반응이 크기 때문에 미세분의 보류가 매우 중요할 것으로 판단되었다. 이상으로부터 급속경화형 AKD가 열악한 공정수질을 보이는 라이너지 중성 사이징에 적합할 것으로 판단

되었다.

사 사

본 연구는 산업자원부 청정생산기술개발사업의 일환으로 수행되었습니다. 또한 이 연구의 일부는 Brain Korea 21의 지원을 받아 수행되었습니다.

인용문헌

1. Lee, H.L., Seo, M.S., Shin, J.H., and Youn, H.J., Neutral sizing of linerboard using fast cure type AKD, J. of Korea TAPPI, 38(1):1-8 (2006).
2. Yeo, S.-K., Ryu, J.-Y., Shin, J.-H., Song, B.-K., and Ow, S.-K., Recycling of wastepaper (VIII) - Contamination of process water by system closure, J. of Korea TAPPI, 31(4):1-7 (1999).
3. Lee, H.L., Ham, C.H., Lee, J.Y., and Lee, S.G., Effect of the contamination of white water obtained from paper mill on paper strength, J. of Korea TAPPI, 36(4):16-24 (2004).
4. Lindstrom, T. and Soderberg, G., On the mechanism of sizing with alkyl ketene dimers, Parts 3-4, Nordic Pulp and Paper Research Journal (2):31-45 (1986).
5. Neimo, L., Internal sizing of paper, in Papermaking Chemistry, Papermaking Science and Technology, Vol. 4, pp.190-192, Fapet Oy, Helsinki (1999).