

공정수 내의 오염물질이 종이의 물성에 미치는 영향

이학래[†] · 함충현 · 이지영
(2003년 10월 5일 접수, 2004년 1월 19일 채택)

Effects of the Contaminants in Papermaking Process Water on Physical Properties of Paper

Hak Lae Lee[†], Choong Hyun Ham, and Ji Young Lee
(Received on October 5, 2003, Accepted on January 19, 2004)

ABSTRACT

Recently the increased concerns about the cost reduction and environmental protection make the paper industry increase the closure level of papermaking system, which results in the buildup of organic and inorganic materials in the papermaking process water. Increase of the system closure causes deterioration of additive performance and provokes diverse problems in papermaking process and product quality. To investigate the effects of process water quality on the physical properties of fine papers handsheets were prepared with process water containing various amounts of inorganic and organic contaminants including calcium or sodium ions and oxidized or cationic starches. Inorganic and organic materials did not show any significant effect on the physical properties of handsheets. Recycled GCC showed the same trends as inorganic and organic materials. The performance of cationic starch was deteriorated, however, in the recycled white water, which resulted in the reduction of tensile index of handsheets.

Keywords : *Papermaking system closure, inorganic, organic, GCC, oxidized starch, cationic starch*

• 서울대학교 농업생명과학대학 임산공학과 (Department of Forest Products, College of Agriculture and Life Sciences, Seoul National University, Seoul 151-742, Republic of Korea)

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

1. 서론

용수 다소비 산업인 제지산업은 날로 심해지는 환경규제에 대처하기 위해 청수 사용량을 줄이고 백수의 재활용을 극대화하여 궁극적으로 폐수를 배출시키지 않는 무방류화를 지향해야만 한다. 제지공정의 폐쇄화를 성공적으로 이루기 위해서는 폐수 처리를 통한 수질 개선 및 이의 적극적 재활용을 고려해 볼 수 있을 것이다. 하지만 제지공정의 막대한 용수 사용량을 생각할 때 방출되는 공정수 모두를 완전히 정화하여 재활용한다는 것은 경제적으로나 현실적으로 불가능하다. 따라서 이와 같은 방식을 통한 제지공정의 무방류화는 쉽게 성취될 수 있는 기술이 아니라 할 수 있다. 그러므로 용수 사용량 저감을 위해서는 현실적으로 오염된 공정수를 공정 내에서 재이용하는 방안을 활용할 수밖에 없다. 결과적으로 용수사용량 저감을 위해서는 공정수의 수질 악화는 피할 수 없는 현실로 나타날 수밖에 없으며, 따라서 어느 정도의 공정수 오염이 수용될 수 있는지 파악하는 것은 용수사용량 저감을 위한 매우 기초적이며 중요한 사항이 된다고 할 수 있다.

제지공정의 무방류화에 따른 수질의 악화는 용수 내 미세분 및 이온성 물질의 누적을 통해 이루어지며, 이로 인해 펄트 플러깅, 첨가제의 성능저하, 슬라임 및 악취 발생, 제품의 품질저하 등 여러 제반 문제들이 발생하게 된다.^{1, 3)}

본 연구에서는 백상지 공정의 폐쇄화를 실험실적으로 재현하고 이에 따른 종이의 품질 변화를 평가함으로써 공정 폐쇄화 시 발생하는 각종 이온성 물질 및 회분성분의 누적이 백상지의 실제적 품질에 어떠한 영향을 미치는지 평가하고자 하였다. 본 연구에서는 이온성 물질의 대상으로 칼슘 정도 및 전기전도도에 영향을 미치는 무기 이온성 물질과 COD 및 BOD에 큰 영향을 미치는 유기 이온성 물질을 구분하여 평가하였다. 또한 백상지 공정수 내에는 도공파지의 유입과 다량의 충전제 사용에 의하여 상당량의 회분이 존재하고 있으므로 백상지 공정의 폐쇄화 단계에 따라 용수 내 누적되는 회분성분이 종이 물성에

미치는 영향도 함께 검토하였다. 아울러 공정수 수질 변화에 따른 지력증강제의 효과 변화를 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험재료

공시펄프로는 활엽수 BKP를 이용하였으며 실험실적으로 백수를 제조하기 위하여 백상지, 도공지 및 BCTMP를 사용하였다. 충전제로는 평균 입도 1.22 μ m인 중질탄산칼슘(GCC)을 사용하였다. 무기이온성 물질로 CaCl₂와 NaCl을 사용하였고 유기이온성 물질로는 산화전분을 사용하였다. 지력증강제로는 양성전분을 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 공정수 제조 및 수질 평가

백상지 공정수를 실험실적으로 제조하기 위하여 백상지, 도공지, 그리고 BCTMP를 사용하여 공정수를 제조하였다. Fig. 1에 도시한 것과 같이 백상지, 도공지, BCTMP를 6:2:2의 비율로 고농도 펄퍼에서 2%의 농도로 해리한 후 약 60°C의 조건에서 1시간 동안 교반하여 용해성 물질이 용출되도록 하였다. 이 다음 여과하여 여과액을 수집하고 이를 다음 원료를 해리하기 위한 용수로 사용하였다. 여과 과정에서 손실되는 소량의 용수는 신수로 보충하였으나 그 양은 매우 미미한 수준이었다. 이와 같은 방법을 반복하여 1-7회 재순환시킨 백수를 준비하였으며, 이

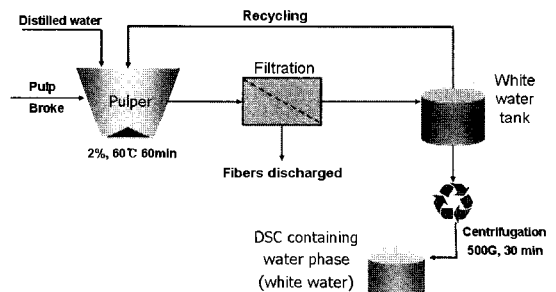


Fig. 1. White water preparation.

를 이용하여 수초지하였다. 수초지 직전 용수 내에 존재하는 회분과 미세분을 제거하기 위하여 원심분리를 실시하였다. 제조된 백수의 수질은 pH, 전기전도도, 칼슘경도, COD, TDS를 측정하여 평가하였다.

2.2.2 수질에 따른 종이의 물성 변화 평가

Hw-BKP를 벨리비터를 이용하여 450 mL CSF까지 고해한 후 진동스크린을 이용하여 분급하였다. 분급 시 50 메쉬와 100 메쉬 스크린을 이용하였으며, 50 메쉬 스크린을 통과하고 100 메쉬 스크린을 통과하지 못한 섬유를 취하여 수초지하였다. 고해된 펄프를 분급한 이유는 섬유장의 불균일성에 의한 종이 물성변화를 최소화하기 위해서였다. 분급된 섬유를 제조된 백수에 투입하여 농도 0.5%인 펄프 슬러리를 제조한 다음 800 rpm으로 교반하면서 1시간 동안 반응시킨 후 사각수초지기를 이용하여 수초지하였다. 수초지의 평량은 80 g/m²이었다. 실험방법을 Fig. 2에 도시하였다.

무기이온에 따른 종이 물성 변화를 파악하기 위하여 분급된 섬유와 증류수로 조성된 0.5% 펄프 슬러리에 초지계 내에 다량 존재하는 무기이온인 나트륨이온과 칼슘이온⁴⁾을 투입하고 800 rpm의 교반 조건에서 1시간 동안 반응시킨 후 수초지하였다.

유기물질에 의한 종이 물성변화를 평가하기 위하여 대표적인 유기 이온성 물질로 산화전분을 선택하였다. 그 이유는 산화전분이 백상지나

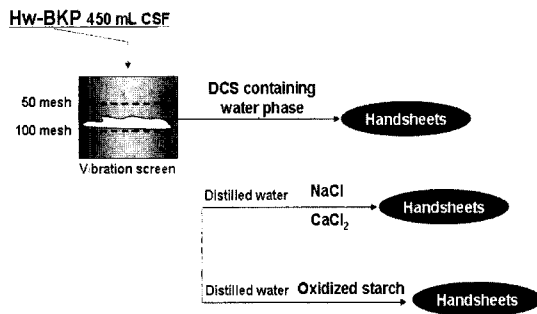


Fig. 2. Handsheet forming procedure for physical testing.

도공지 제조 시 표면사이즈제나 바인더로 많이 사용되고 있으며, 음이온성을 띠고 있기 때문에 파지 해리 시 상당량이 용수로 용출되어 초지계의 주된 유기성 오염물을 구성하기 때문이었다.⁵⁾ 섬유와 증류수로 조성된 0.5% 펄프 슬러리에 산화전분을 투입하고 800 rpm의 조건에서 1시간 동안 반응시킨 후 수초지하고 그 물성을 평가하였다.

2.2.3 백수 조건에서 리사이클링된 충전제가 종이의 물성에 미치는 영향 평가

백상지 공정에서 백수 내에 누적되는 회분은 대부분 충전제나 도공지에서 유래하는 도공안료들이다. 이러한 회분성분들은 계 내에 누적되면서 백수 내에 존재하는 여러 이물질들과 반응함으로써 자체의 성질이 변화하게 될 수 있을 것으로 생각되어, 회분의 이러한 변화가 종이의 물성에 미치는 영향을 평가하였다.

리사이클링 1회의 백수에 충전물로 사용되는 중질탄산칼슘(GCC)을 투입하여 원심분리를 통하여 다시 고형분 4%의 상태로 회수하고 리사이클링 3회 백수에 다시 투입하는 방법으로 리사이클링 7회 백수까지 반복하여 처리하였다. 이와 같이 중질탄산칼슘의 오염수준을 조절한 농도 4%의 GCC 슬러리를 분급된 섬유와 증류수로 제조된 0.5% 펄프 슬러리에 전건 펄프 대비 20% 투입하여 수초지를 제작하고 그 물성 변화를 평가하였다 (Fig. 3).

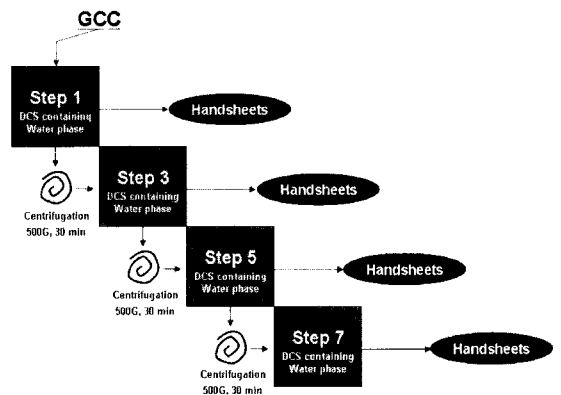


Fig. 3. Procedure of GCC recycling GCC and handsheet forming.

2.2.4 백수 조건에서 지력증강제의 효과 변화 평가

용수조건 변화에 따른 양성전분의 지력증강 성능을 검토하기 위하여 리사이클링 단계별로 제조된 백수를 이용하여 0.5% 펄프 슬러리를 조성하고 양성전분을 섬유대비 1%를 투입한 후 1 시간 동안 800 rpm의 조건으로 반응시킨 후 수 초지를 제작하고 물성을 평가하였다.

2.2.5 물성 측정

각각의 수초지를 향한 합습조건에서 조습처리 한 후 인장지수, 불투명도, 백색도를 TAPPI Standard T404, T425, T452에 의거하여 측정 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 공정수의 리사이클링에 따른 수질 평가

실험실적으로 제조된 공정수의 pH, 전기전도도, 칼슘 농도, COD, TDS를 Table 1에 나타내었다. 리사이클링의 횟수에 관계없이 pH는 일정 수준으로 유지하였으며 전기전도도, 칼슘농도, COD, TDS 모두 리사이클링의 횟수가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 용수의 재활용이 증가함에 따라 용수 내에 무기 및 유기이온성 물질의 함량이 증가하기 때문이다. 하

지만 전기전도도의 경우 실제 공정수의 전기전도도에 비해 적은 값을 나타내었다. 이는 실험실적으로 공정 백수를 제조할 때 증류수를 사용하였으며, 기타 첨가제를 전혀 추가 투입하지 않았기 때문에 무기이온의 유입이 백상지, 도공지 및 BCTMP로부터 용출된 것에 제한되어 나타난 현상이라고 생각된다.

Table 1. White water quality

	Step 1	Step 3	Step 5	Step 7
pH	7.26	7.22	7.22	7.29
Conductivity, $\mu\text{S}/\text{cm}$	240	366	707	1001
Ca Hardness, ppm	60	170	254	278
Ca. demand, $\mu\text{eq}/\text{L}$	89	269	350	453
COD, ppm	783	1979	3118	4188
TDS, ppm	860	2180	2660	3500

3.2 백수의 리사이클링에 따른 종이의 물성 평가

Fig. 4-6에는 백수의 리사이클링에 따른 종이의 인장지수, 불투명도 및 백색도를 나타내었다. 인장지수는 리사이클링이 증가하여도 거의 변화가 없었으나 백색도는 백수의 리사이클링이 증가함에 따라 지속적으로 증가하였다. 불투명도는 리사이클링 1회에서 가장 높은 값을 나타내다가

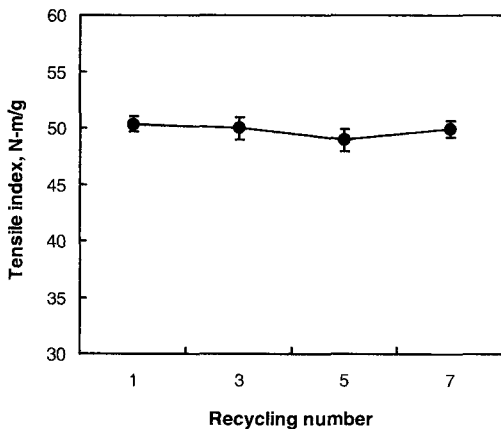


Fig. 4. Effects of white water recycling on tensile strength of handsheet.

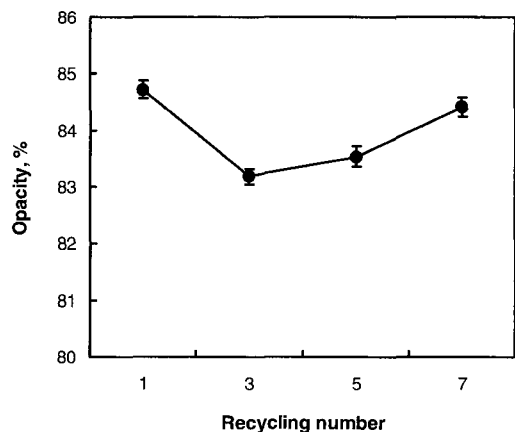


Fig. 5. Effects of white water recycling on opacity of handsheet.

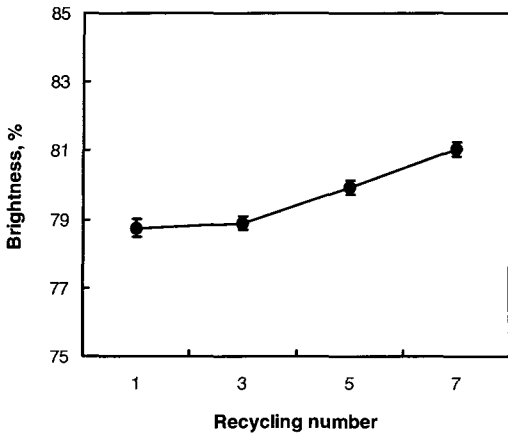


Fig. 6. Effects of white water recycling on brightness of handsheet.

리사이클링 3회에서 감소하였으나 그 이후로는 다시 계속하여 증가하였다. 불투명도와 백색도가 백수의 리사이클링이 증가함에 따라 대체로 증가하는 경향을 보인 것으로 보아 섬유 표면에 백수 내에 존재하는 물질의 흡착이 광학적 성질을 변화시킨 것으로 판단된다. 그러나 섬유 표면에 흡착된 물질은 섬유간 결합을 방해할 수준의 크기나 성질을 갖지 못하는 것으로 판단된다.

3.2 수질에 따른 종이의 물성 평가

3.2.1 무기이온성 물질에 의한 종이의 변화

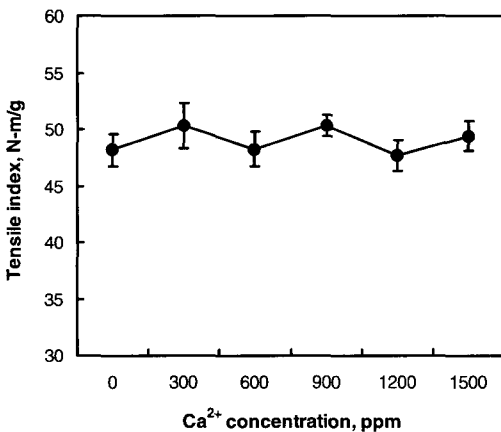


Fig. 7. Effects of calcium ion concentration on tensile strength of handsheet.

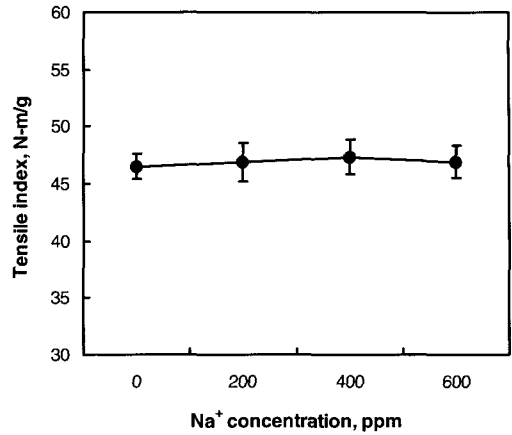


Fig. 8. Effects of sodium ion concentration on brightness of handsheet.

무기이온의 농도에 따른 종이의 인장지수 변화를 Fig. 7-8에 도시하였다. 칼슘이온과 나트륨이온의 농도가 변화함에 따라 종이의 인장지수는 유의한 변화를 나타내지 않았다. 용수 내의 무기이온 농도가 증가함에 따라 펄프 섬유의 제타포텐셜이 변화되어 등전점으로 접근하게 되지만⁶⁾ 섬유의 이러한 변화는 섬유간 결합을 변화시키는 수준으로 영향을 미치지 못하는 것으로 판단된다. 이러한 결과는 나트륨이온과 칼슘이온의 농도가 높은 조건에서 각각 1, 3%의 낮은 강도저하를 보였다고 보고한 Springer 등⁴⁾의 연구결과나 동일한 회분 함량에서 무기이온은 종이의 물리적 광학적 성질에 영향하지 않는다고 보고한 Dobbines 등⁷⁾의 결과와 일치한다.

3.2.2 유기이온성 물질의 농도에 따른 종이 물성 변화

Fig. 9에는 산화전분의 농도에 따른 종이의 인장지수 변화를 나타내었다. Fig. 9에서 볼 수 있듯이 산화전분의 농도가 증가함에 따라 종이의 인장지수가 약간 증가되었다. 이는 산화전분의 농도가 증가함에 따라 산화전분의 흡착이 소량이나마 일어나게 되고, 이에 의해 섬유간 결합이 촉진되었음을 의미한다. 따라서 백수 내에 누적되는 산화전분이 종이의 강도를 개선시킬 것으로 결론을 내리기에는 무리가 있으나 종이의 강도에 악영향을 주지는 않을 것으로 판단된다.

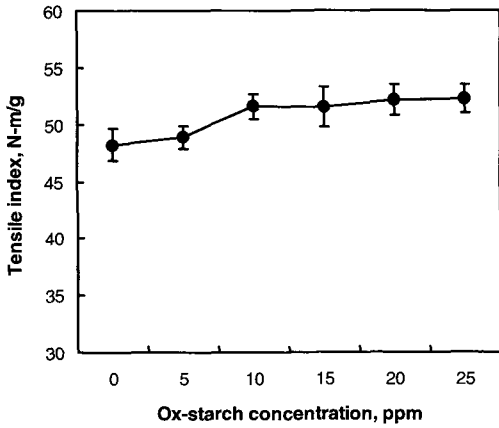


Fig. 9. Effects of oxidized starch concentration on tensile strength of handsheet.

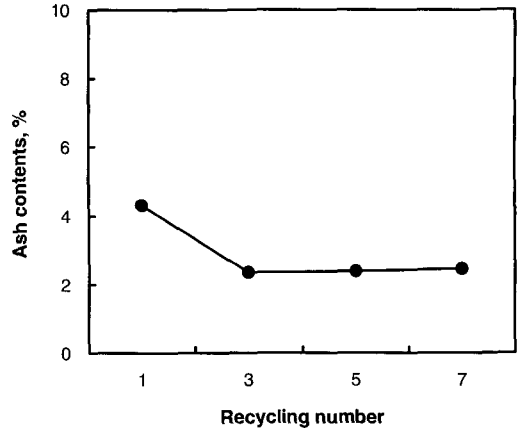


Fig. 11. Effect of recycled GCC on ash content of handsheet.

3.3 리사이클링된 충전제가 종이의 물성에 미치는 영향

Fig. 10에는 리사이클링 과정을 통하여 변화된 회분의 첨가가 인장지수에 미치는 영향을 도시하였다. 여기에서 보는 것과 같이 초기에는 회분의 처리횟수가 증가함에 따라 인장지수가 증가하였으나 7회에는 약간 감소하였다. 이와 같은 변화는 종이 내의 회분 함량 변화에 의해 나타난 결과로 해석된다. Fig. 11에 도시된 종이의 회분함량을 보면 리사이클링 1회에서 4%를 상회하여 가장 높은 값을 나타내었으나 리사이클링 횟수가 3회에서 7회까지는 2% 수준으로 낮

아진 후 거의 변화가 없이 일정하게 유지되었다. 이 실험에서는 펄프 슬러리에 회분만을 20% 첨가하였기 때문에 보류도가 매우 낮은 결과를 나타내었다.

이와 같은 보류도 변화는 다음과 같은 이유로 설명할 수 있다. 먼저 오염된 공정수 내에 존재하는 다량의 음이온성 저해물질은 용수의 리사이클링 횟수가 3회에 이를 경우 중질탄산칼슘의 표면을 거의 완전하게 피복시키지만 그 이전 단계에서는 비교적 오염정도가 낮은 것으로 추정된다. 즉 3회 이상 리사이클링된 중질탄산칼슘은 더 이상 변화되지 않는 상태로 존재한다고 볼 수 있다. 이는 음이온성 물질의 흡착 속도가 늦

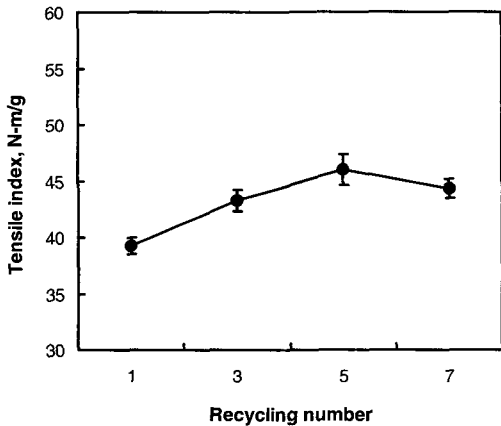


Fig. 10. Effect of recycled GCC on tensile strength of handsheet.

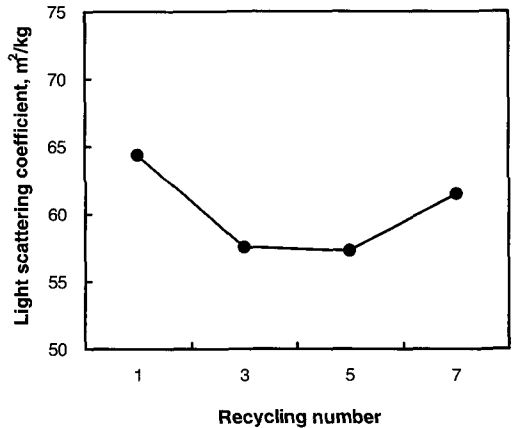


Fig. 12. Effect of recycled GCC on light scattering of handsheet.

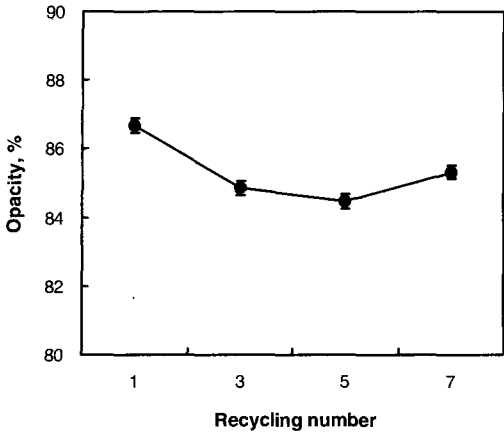


Fig. 13. Effect of recycled GCC on opacity of handsheet.

기 때문에 1회 리사이클링된 경우에는 중질탄산칼슘 표면에 덜 흡착된 때문일 수도 있으며, 또는 용수 내의 음이온성 물질의 함량이 일정 수준 이상일 경우에만 중질탄산칼슘 표면이 음이온성 저해물질에 의해 포화 흡착되기 때문이라고도 볼 수 있다.

회분의 리사이클링에 따른 수초지의 광산란계수, 불투명도 및 백색도를 Figs. 12-14에 도시하였다. 불투명도와 광산란계수는 리사이클링 1회 시 가장 높았으며 3-5회에는 낮았다. 하지만 7회 리사이클링된 경우에는 다시 상승하는 경향을 보였다. 광산란 계수는 종이 내에 함유된 회

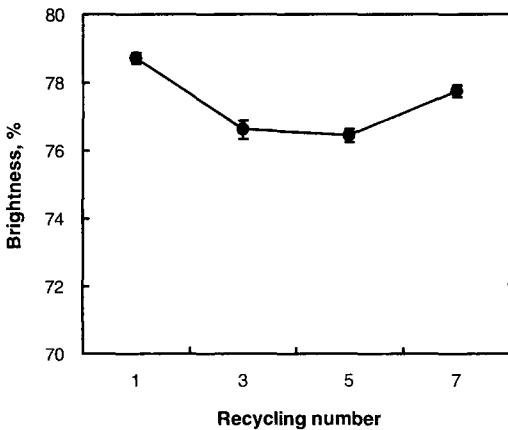


Fig. 14. Effect of recycled GCC on brightness of handsheet.

분의 양에 의하여 가장 크게 변화되므로 Fig. 11의 회분 함량 변화와 비교적 같은 경향을 보인다고 판단된다. 하지만 7회 리사이클링된 경우에는 회분 함량이 거의 같았으나 광학적 성질이 변화되어 섬유간 결합에도 영향이 있었음을 시사하고 있다. 광산란이란 굴절율이 다른 두 접촉면에서 일어나게 되므로 섬유와 섬유의 결합면적이 많으면 많을수록 광산란 계수는 감소하게 된다.⁸⁾ 다시 말하면 리사이클링 7회의 경우에는 섬유간 결합이 적게 발생하였다고 추정된다. 이에 따라 광산란계수가 증가하고 인장지수가 감소된 것으로 해석된다 (Fig. 10).

3.4 백수 조건에서 지력증강제 효과 평가

Fig. 15에서 볼 수 있듯이 백수의 리사이클링 횟수가 증가함에 따라 양성전분을 지력증강제로 사용한 종이의 인장지수가 지속적으로 감소하였다. 상수조건에서 1.0%의 양성전분을 지력증강제로 투입한 경우에는 35% 가량의 인장지수 개선 효과가 얻어졌으나, 백수 조건에서 양성전분을 투입한 경우에는 리사이클링 단계에 따라 지속적으로 지력증강제의 효과가 감소되는 경향을 보였다.

이는 백수의 재순환이 이루어짐에 따라 백수 내에는 음이온성 물질이 누적되어 투입되는 양

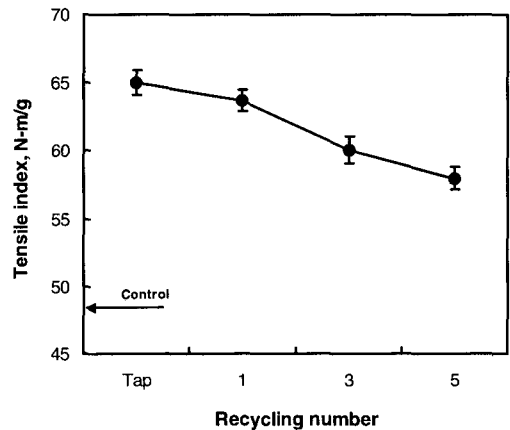


Fig. 15. Effect of white water recycling on the efficiency of cationic starch as the dry strength agent.

이온성 첨가제의 전하를 중화시킴으로써 첨가효과를 크게 저하시키기 때문으로 판단된다. 이는 전하중화현상에 의해 투입되는 양이온성 첨가제의 섬유상 흡착이 저하되기 때문으로 해석된다.⁹⁾ 즉 공정수의 수질이 악화되어짐에 따라 지력증강제로 투입되는 양성전분의 흡착이 감소하게 되고 따라서 종이의 강도는 저하된 것으로 판단된다.

4. 결 론

실험실적으로 제조된 백수의 리사이클링의 횡수가 증가함에 따라 백수의 수질은 백상지, 도공지 및 BCTMP에서 유래하는 여러 무기 및 유기 이온성 물질에 의해 악화되었다. 그러나 이러한 수질악화는 종이의 강도 저하로 나타나지는 않아 섬유간 결합을 저해시키지는 않는 것으로 판단되었다. 수질에 영향을 미치는 무기 및 유기 이온성 물질을 분리하여 종이의 강도에 미치는 영향을 평가한 결과 역시 종이의 강도가 크게 저하되지 않는 것으로 나타났다. 공정수 내에서 리사이클링이 진행되는 충전제의 경우에도 전체적으로는 강도에 큰 영향을 주지 못하는 것으로 판단되었다.

그러나 지력증강제인 양성 전분의 성능이 백수의 리사이클링 횡수의 증가에 따라 악화되는 현상이 발생되었으며, 종이의 인장지수가 크게 저하되었다.

이러한 결과들로 볼 때 공정의 폐쇄화에 따라 수질 내에 존재하는 여러 오염물질이 섬유나 충전제에 직접적으로 영향하여 종이의 강도저하를 보이는 것이 아니라 전하중화 현상을 통하여 각종 양이온성 첨가제의 성능을 저하시킴으로써 결국 기대하는 만큼의 강도를 얻지 못하게 하는 것으로 판단되었다.

감사의 글

이 논문은 2003년도 두뇌한국 21사업에 의하여 지원되었음.

인 용 문 헌

1. Dextor, R., Water closure a unique situation for every mill, *Appita*, 50(5):465 (1997).
2. Pietschker, D. A., The 100% closed water system What to expect. 1996 Papermakers Conference Proceedings, TAPPI Press, Atlanta, pp. 521-528.
3. Webb, L. J., Water and wet-end chemistry, *Paper technology* 33(6): 30(1991).
4. Springer M., A., Dullforce P., J., Wegner, H., T., The effects of closed white water system contaminants on strength properties of paper produced from secondary fiber, *Tappi J.*, 68(4):78(1985).
5. Glittenberg, D. and Becker, A., Cationic starches for surface sizing: The better solution, *Paperi Ja Puu-Paper and Timber*, 79(4):240(1997).
6. Wang, F., and Hubbe, A., M., Charge properties of fibres in the paper mill environment. Part I: Effect of electrical conductivity, *J. Pulp Pap Sci.*, 28(10):347 (2002).
7. Dobbins, R., J. and Alexander, S., D., The physical and optical properties of paper made at high salt concentrations, *Tappi J.*, 60(12):121(1977).
8. Gurnagul, N. Ju, S. and Page, H.D., Fibre-fibre bond strength of once-dried pulps, *J. Pulp Pap Sci.*, 27(3):88(2001).
9. Linhart, F., Auhorn, J. W., Degen, J. H., and Lorz, R., "Anioinc trash": controlling detrimental substances, *Tappi J.* 70(10):79(1987).