

# 고폐쇄화 제지공정에서의 양이온성 구아 검 활용 효과

함충현\*<sup>1</sup> · 이학래<sup>†</sup>

(2007년 7월 16일 접수: 2007년 12월 20일 채택)

## Performance of Cationic Guar Gums in Closed Papermaking Systems

Choong Hyun Ham\*<sup>1</sup> and Hak Lae Lee<sup>†</sup>

(Received July 16, 2007; Accepted December 20, 2007)

### ABSTRACT

The efficiency of retention systems including compozil-G, hydrocol, compozil-S, and micropolymer under highly closed papermaking system was evaluated using contaminated white waters prepared in the laboratory. Compozil-G and compozil-S performed better in retention than hydrocol and micropolymer systems. This suggested that stronger hydrogen bonding between fiber and guar gum or starch was formed to give stronger flocculation and better retention. Especially compozil-G outperformed compozil-S in retention, and this indicated the presence of stronger interaction between guar and cellulose fibers probably due to their similarity in chemical structure. Two compozil retention systems decreased the cationic demand and COD more effectively than hydrocol and microparticle systems. In particular, compozil-G that uses guar gum was highly effective in decreasing anionic trashes at low dosage.

**Keywords** : guar gum, retention, compozil, hydrocol, micropolymer, white water

### 1. 서론

현재 제지산업은 날로 심화되고 있는 환경규제에 대처하고 친환경적 청정산업으로 탈바꿈하기 위해 폐수 재활용률을 극대화시키고, 청수 사용을 최소화시키며, 궁극적으로는 공정수를 계 외로 전혀 배출시키지 않는

제지공정의 무방류화를 이루기 위해 많은 노력을 하고 있다. 국내에서도 용수사용량 절감을 위해 최근 수년간 첨단 멤브레인시스템의 도입, 고폐쇄화 초지공정에 대한 습부화학적 연구 등 제지공정의 폐쇄화에 대한 다양한 연구가 진행되어 왔다.

제지공정의 폐쇄화는 폐수 배출로 인한 환경부하를

• 서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부 및 농업생명과학연구원 (Dept. of Forest Sciences and Research Institute for Agriculture and Life Sciences, Seoul National University, 151-921 Seoul, Korea)

\*1 주식회사 대상

† 교신저자(Corresponding author): E-mail: lhakl@snu.ac.kr

감소시킬 수 있고, 섬유 및 각종 첨가제의 유출을 방지함으로써 원료의 손실을 절감시키며 용수사용량을 줄일 수 있을 뿐만 아니라 에너지 절감효과를 거둘 수 있는 등 많은 이점을 지니고 있다.<sup>1)</sup>

그러나 초지공정의 고폐쇄화 시 원료 혹은 파지로부터 미세분 및 각종 이온성 물질이 유입, 용출되어 초지계 내에 누적되는 문제가 발생한다. 제지용 원료의 대부분은 음이온성을 띤 교질상 혹은 용해성 물질을 함유하고 있다. 이들은 원료 펄프와 친화성이 뛰어나 종이와 함께 초지계 밖으로 배출되는 양이온성 물질과 달리, 흡착성이 낮아 계속적으로 초지계에 누적된다. 이러한 음이온성 물질을 “음이온성 저해물질(anionic trash)”이라고 칭한다. 이들 음이온성 저해물질은 파지, 특히 도공파지로부터 다량 유입될 수 있다.<sup>2)</sup>

미세분 및 각종 이온성 물질이 초지계에 누적될 경우 발생하는 문제점은 크게 두 가지로 분류되어질 수 있다.<sup>3,4)</sup> 첫째 제품에 구멍이나 반점이 발생하여 품질이 악화되며 펄트 막힘이나 지절 등 생산성 저하를 야기한다.<sup>5)</sup> 특히 도공지를 생산하거나 지료 내에 도공파지의 비율이 높은 공장의 경우 white pitch 침적 문제가 발생하기도 한다. White pitch란 유기 음이온성 물질이나 충전제와 같은 무기 물질과 바인더로 사용되는 라텍스가 결합, 누적하여 발생한다. 이러한 화이트 피치 침전은 와이어파트, 프레스 파트, 건조 파트에서 모두 나타난다.<sup>6)</sup> 둘째로 지료 조성분의 응집을 위해 투입되는 보류

제, 습강제 등과 같은 각종 첨가제가 그 기능을 발휘하지 못하게 된다. 이는 이들 첨가제가 지료 조성분 입자 표면에 흡착되기 전에 이미 용수내에 용해되어 있는 음이온성 물질과 반응하여 중화되기 때문이다.

최근에 음이온성 저해물질이 다량 함유되어있는 공정수에서도 그 성능을 유지할 수 있는 보류향상제 및 탈수개선제를 개발하고자 많은 노력을 하고 있다. 그 한 예로서 변성 구아 검은 기존 첨가제가 그 기능을 발휘할 수 없을 정도로 고폐쇄화되어 미세분이 다량 존재하는 공정에서도 큰 효과를 나타내었다고 보고된 바 있다.<sup>7)</sup>

본 연구에서는 백상지 및 도공지를 생산하는 초지공정의 고폐쇄화 및 무방류화에 따라 나타나는 미세분 및 각종 이온성 물질의 누적 과정을 실험실적으로 재현하고, 폐쇄화 정도를 달리한 초지계에서 양이온성 구아 검을 이용한 마이크로파티클 보류시스템과 기존의 보류시스템의 효과를 비교하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

#### 2.1.1 펄프 및 충전제

공시펄프로는 침엽수 BKP, 활엽수 BKP, BCTMP를 이용하였으며, 충전제로는 탄산칼슘과 탈크를 사용하였다. 또한 백수제조를 위한 파지로서 Table 1과 같은

**Table 1. Paper properties**

	Fine paper	Coated paper
Basis weight	80 gsm	100 gsm (Base paper : 52 gsm)
Composition	Hw-BKP 80% Sw-BKP 10% BCTMP 10%	Hw-BKP 70% Sw-BKP 20% BCTMP 10%
Filler	21% (Talc 50%, CaCO <sub>3</sub> 50%)	11% (Talc 50%, CaCO <sub>3</sub> 50%)
Starch pick up	3% ~ 4%	3% ~ 4%
Additives	AKD 0.1% ~ 0.15% C-PAM 0.017% ~ 0.025% Bentonite 0.18% ~ 0.25% C-starch 0.6% ~ 1.2%	AKD 0.1% ~ 0.15% C-PAM 0.017% ~ 0.025% Bentonite 0.18% ~ 0.25% C-starch 0.6% ~ 1.2%
		* Color composition
		- Clay 40 pph
		- CaCO <sub>3</sub> 60 pph
		- SB latex 6 pph
		- Starch 4 pph

**Table 2. Polymer properties**

Polymer		Viscosity (cPs, at 0.5%, 25°C)	Charge density (meq/g)
BMB 9110	CGG3	130	0.864
HCS 1102E	HCS	108	0.794
Hydrocol CD-5	C-PAM1	820	2.640
Accurac 181	C-PAM2	335	1.093
BMA 590	ACS2	-	-0.706
BMA 780	ACS3*	-	-0.653
Hydrocol OG	Bent.	-	-0.266
Polyflex CP.3	MP	-	-5.953

CGG : Cationic guar gum  
 HCS : High cationic potato starch  
 C-PAM : Cationic polyacrylamide  
 ACS : Anionic colloidal silica sol  
 Bent. : Bentonite  
 MP : Micropolymer  
 \* : Structured

특징을 지니는 백상지와 도공지를 사용하였다.

**2.1.2 첨가제**

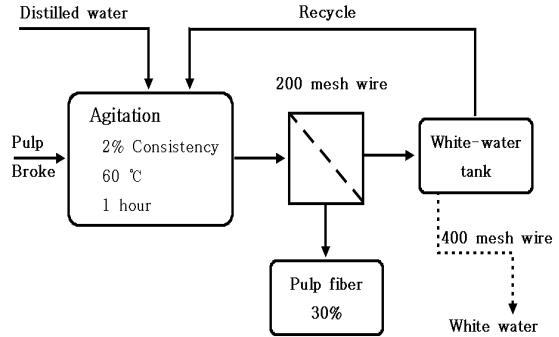
사용된 첨가제의 특징은 Table 2와 같다. 보류 및 탈수개선제로는 양이온성 구아 검과 고치환 양이온성 전분, 양이온성 PAM을 사용하였다. 마이크로파티클로는 음이온성 실리카 졸과 음이온성 벤토나이트를 사용하였으며, 마이크로파티클을 대체할 수 있는 첨가제로서 마이크로폴리머를 사용하였다.

**2.2 실험방법**

**2.2.1 백수의 제조**

일반적으로 백상지와 도공원지는 활엽수 BKP, 침엽수 BKP, BCTMP 등을 이용하여 생산되며 파지가 지료의 일부를 차지하게 된다. 따라서 실제 현장과 유사한 특성을 나타내는 백수를 제조하기 위하여 우선 각 펄프 및 파지로부터 제조한 백수를 분석함으로써 미세분 및 이온성 물질의 누적에 크게 영향하는 원료를 살펴보았으며, 이를 통하여 실험실적으로 백수를 제조하기 위해 요구되는 활엽수 BKP, 침엽수 BKP, BCTMP, 파지의 혼합비를 결정하였다.

실험실적으로 백수를 제조하기 위해 사용된 방법은 Fig. 1과 같았다. 우선 농도 2%의 펄프 슬러리를 60 °C에서 1 시간 교반한 후, 200 메쉬 와이어를 통해 여과하



**Fig. 1. White-water preparation.**

고 여과액을 수집함으로써 백수를 제조하였다. 여과 후 펄프의 건조도는 약 30%였다.

폐쇄화 단계별 미세분 보류도 측정을 위해 200 mesh 와이어를 통해 여과된 여과액을 이용하여 새로운 펄프와 파지의 해리에 사용함으로써 각 리사이클링 단계별로 백수를 제조하였다. 최종적으로 각 리사이클링 단계별 백수의 영향을 평가하기 위해서는 200 mesh 와이어로 여과시킨 백수를 400 mesh 와이어로 재여과하여 부유물질을 일부 제거하여 사용하였다.

위의 전과정은 상수를 사용함으로써 유발될 수 있는 미생물 증식과 무기이온의 변이를 제어하기 위해서 증류수를 사용하였다.

**2.2.2 백수의 분석**

제조된 백수의 pH, 전기전도도, 칼슘 정도, TSS (Total Suspended Solids), TDS (Total Dissolved Solids), 양이온요구량, COD (Chemical Oxygen Demand), TOC (Total Organic Carbon)을 측정하였다. 일반적으로 TSS는 초지계 내 미세분 함량을, 양이온요구량, COD, TOC는 음이온성 저해물질의 상대적인 함량을 나타낸다.

**2.2.3 지료조성**

미세분보류도 측정을 위한 지료는 침엽수 BKP 20%, 활엽수 BKP 70%, BCTMP 10%로 조성하였다. 침엽수 BKP와 활엽수 BKP는 실험실용 밸리 비터를 이용하여 여수도 450±10 mL CSF가 되도록 각각 분리 고해하였다. 고해과정 역시 100% 증류수를 이용하여 실시하였다. 고해된 지료로부터 미세분보류도 측정 시

에 필요한 최종농도 0.5%인 지료의 전건펄프양에 대해 침엽수 BKP를 20%, 활엽수 BKP가 70%가 되도록 지료를 취한 후 혼합하고 여과지를 이용하여 농축시켰다. 농축 후의 농도는 25% 정도였다. 농축된 침엽수 BKP와 활엽수 BKP 혼합지료를 3.2.1에서 제조한 백수에 넣고, 백수를 이용해 실험실용 저농도 해리기에서 해리된 나머지 10% BCTMP를 혼합하였다. 그리고 백수를 이용해 지료 농도가 0.5%가 되도록 하였다. 이와 같은 방법을 통하여 백수를 이용하여 고해를 실시할 경우에 발생할 수 있는 고해도 변화를 최소화하고, 각 펄프의 해리 및 고해, 희석 과정에서 발생할 수 있는 백수의 손실을 방지하며 실험에 필요한 백수량을 최소화할 수 있었다.

2.2.4 미세분보류도

TAPPI Test Methods T 261 cm-90에 근거하여 미세분보류도를 측정하였다. 충전제로 GCC와 Talc를 전건펄프에 대하여 각각 10%씩 첨가하였다. 상세한 실험 진행 순서는 Fig. 2와 같다.

2.2.5 탈수성 평가

진공탈수실험에는 전보<sup>8)</sup>의 실험에서 사용한 진공탈수실험장치를 이용하였다. 진공탈수실험 시 형성되

어지는 지필의 평량은 90-100 g/m<sup>2</sup>이 되도록 하였으며, 보류제, 마이크로파티클의 첨가 순서 및 교반 속도의 변화 과정은 Fig. 2의 미세분보류도 측정 시와 같은 방식으로 진행되었다. 진공탱크에 가해지는 초기 진공도는 20 cm Hg가 되도록 조절하였으며, 반응 종료 시점에서 슬레노이드 밸브를 열어 상부 DDJ 스크린에 순간적으로 진공이 가해지도록 하였다. 탈수가 개시되는 시점에서부터 지필이 형성된 이후 공기의 유입에 의해 진공도가 급격히 강하하는 순간까지의 시간을 측정함으로써 탈수성을 평가하였다.

이러한 탈수성 측정 시 형성된 지필을 채취하여 회화로에서 575 °C를 유지하며 5시간 동안 연소시켜 회분함량을 측정하였다.

2.2.6 수초 및 물성평가

지료를 DDJ에 가하고 Fig. 2와 같은 방식으로 첨가제를 첨가하고, 교반속도를 변화시킨 후, 지료를 원형수초지기로 옮겨 수초하였다. 이후 수초지는 3.5 kg/cm<sup>2</sup>서 5분간 압착탈수한 후 30분간 송풍건조하였다. 이때 수초된 종이의 평량은 80±1 g/m<sup>2</sup>이 되도록 하였다.

수초한 종이의 물성을 평가하기 위하여 23 °C, 상대습도 50%에서 24시간 이상 조습처리한 후 TAPPI Test

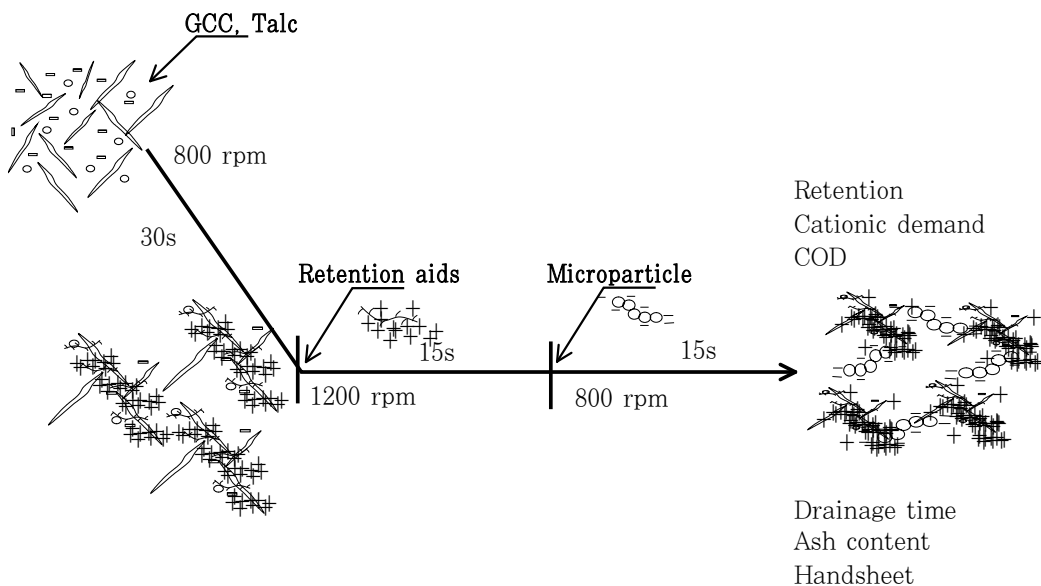


Fig. 2. Flow diagram of the experimental procedure.

method에 의거하여 투기도를 측정하였으며, Paprican Micro Scanner를 이용하여 종이의 지합을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 기존 보류시스템과의 비교

전보<sup>8)</sup>에서 우수한 보류 및 탈수 성능을 나타냈던 CGG3와 ACS3을 이용한 마이크로파티클 보류시스템(Compozil-G)의 보류 및 탈수 개선효과를 양이온성 PAM과 벤토나이트를 이용하는 하이드로콜 시스템(Hydrocol), 양이온성 전분과 음이온성 실리카를 이용하는 콤포질 시스템(Compozil-S), 양이온성 PAM과 마이크로폴리머를 사용하는 마이크로폴리머 시스템(Micropolymer)의 기존 보류시스템과 비교하였다. 이 실험에서는 각 보류시스템의 성능을 상수를 이용하여 음이온성 저해물질이 거의 존재하지 않는 상태에서 평가하였다. 이 중 Compozil-S를 적용한 경우 양이온성 전분의 첨가 수준은 Compozil-G의 양이온성 구아 검의 첨가 수준의 4배였다. 그리고 각 시스템의 마이크로파티클 첨가량은 예비 실험을 통해 결정하였다.

4종의 보류시스템의 구성은 아래와 같이 이루어졌다.

- Compozil-G : CGG3 + 0.2% ACS3
- Compozil-S : HCS + 0.2% ACS2
- Hydrocol : C-PAM1 + 0.4% Bent.
- Micropolymer : C-PAM2 + 0.04% MP

#### 3.2 미세분보류도

Fig. 3-6에는 4가지 보류시스템에 따른 미세분보류도와 양이온요구량의 변화를 도시하였다. Medium-shear 상태와 high-shear 상태의 두 조건에서 보류도와 양이온요구량을 평가함으로써 각 시스템의 전단저항성을 조사하였다.

Fig. 3에 도시된 것과 같이 medium-shear 상태에서 4종의 보류시스템 중 Compozil-G, Hydrocol, Micropolymer는 보류제의 첨가량이 증가함에 따라 지속적으로 미세분보류도가 향상되는 경향을 나타내었다. Compozil-S는 양성전분의 첨가량이 증가함에 따라 지속적으로 상승하다가 1.2%에서 peak를 나타내고 감소하여 2.0%의 첨가수준에서는 0.4%의 첨가수준에서 나타나는 미세분보류도 수치를 보였다. 즉 1.2% 이상의 첨가는 오

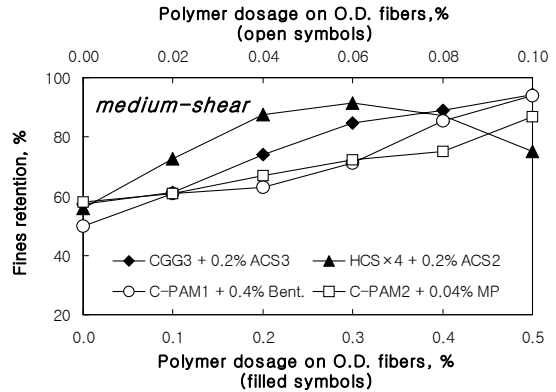


Fig. 3. Fines retention at medium shear.

히려 보류도를 저하시켰다.

Fig. 4에 도시된 것처럼, high-shear 상태에서 Compozil-S를 제외한 모든 시스템이 medium-shear 조건에 비해 미세분보류도가 감소되었다. 그러한 감소 경향은 Micropolymer에서 가장 심한 것으로 보아 상대적으로 낮은 전단저항성을 갖는 것으로 판단되었다. Compozil-S의 경우 다른 시스템과 달리 0.4% 이상의 첨가수준에서 medium-shear 상태에서보다 오히려 미세분보류도가 상승하였다. 이것은 두가지 관점에서 생각해 볼 수 있다. 첫째, 이는 Fig. 5와 Fig. 6의 양이온요구량 결과로부터 유추할 수 있다. medium-shear 상태에서 미흡착 상태로 남아야 했던 HCS가 high-shear 상태에서 더욱 많이 섬유에 흡착되었기 때문이라 생각된다. 둘째, 강한 교반이 가해질 경우 HCS와 ACS의 결합에 의한 복합체 형성이 보다 용이하였기 때문이라고 생각한다.

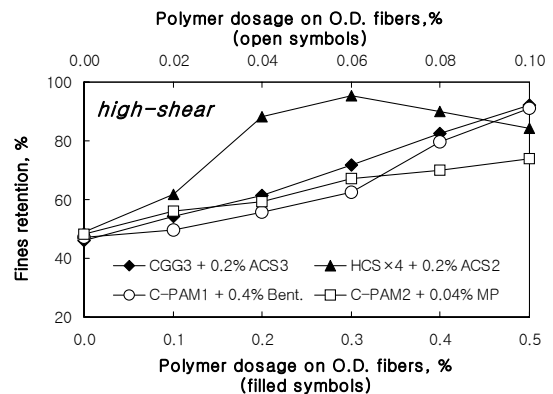


Fig. 4. Fines retention at high shear.

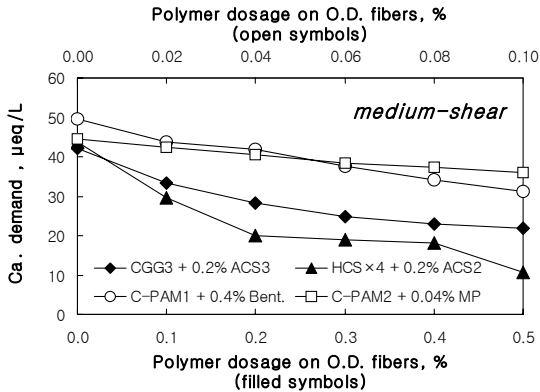


Fig. 5. Cationic demand at medium shear.

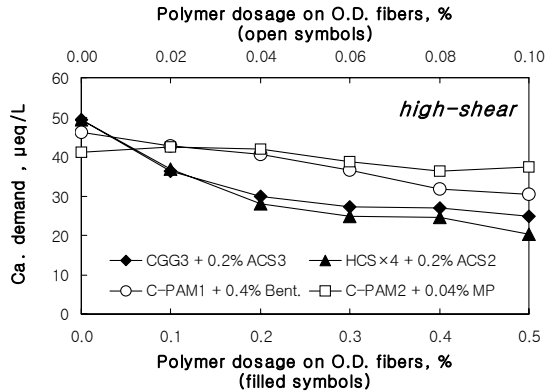


Fig. 6. Cationic demand at high shear.

또한 Figs. 5, 6에 나타낸 바와 같이 양이온요구량은 보류제 및 마이크로파티클의 전하밀도와 첨가량에 따라 다양하게 나타났다. 이 중에서 Hydrocol과 Micropolymer 보류시스템은 높은 수준의 미세분보류도를 나타내었으나 음이온성 저해물질의 제거에 있어서는 불리할 것으로 예상되었다.

### 3.3 탈수성 측정

4종의 보류시스템이 나타내는 탈수성을 평가한 결과를 Fig. 7에 도시하였다. 4종류의 보류시스템 모두 보류제 첨가에 따라 탈수시간이 감소한 후 다시 증가하는 경향을 보였다. 4종의 보류시스템 중에서 Hydrocol, Compozil-S, Micropolymer 시스템은 최대 탈수 개선 이후 탈수성이 급격히 저하되었다. 이 결과를 미세분보류도 결과와 결부시켜 생각해볼 때 일정 첨가수준 이상에서는 미세분보류도의 개선은 가능하나, 탈수성은 약

화된다는 것을 알 수 있다. 특히 Compozil-S는 1.2% 첨가수준 이상에서 미세분보류도 및 탈수성이 함께 감소하였다. 이와 달리 Compozil-G는 0.2% 첨가수준 이후 거의 일정한 탈수성을 나타내 미세분보류도 및 탈수성 개선을 동시에 얻을 수 있는 가능성을 보여주었다.

4종류의 보류시스템의 보류제 첨가에 따른 회분함량의 변화를 Fig. 8에 나타내었다. Hydrocol과 Micropolymer 시스템은 보류제의 첨가량이 증가함에 따라 지속적으로 회분함량이 증가하였으며, Compozil-G와 Compozil-S는 낮은 첨가수준에서 회분함량이 급증한 후 일정하게 유지되었다. 특히 마이크로폴리머는 단독 첨가한 경우에 다른 시스템에 비해 높은 회분함량을 나타내었다. 이것은 마이크로폴리머가 충진제의 보류에 효과적이라는 기존 연구 결과<sup>9)</sup>와 일치하는 것이다. 하지만 마이크로폴리머를 C-PAM2와 병행할 경우 회분함량 증가는 크지 않았다.

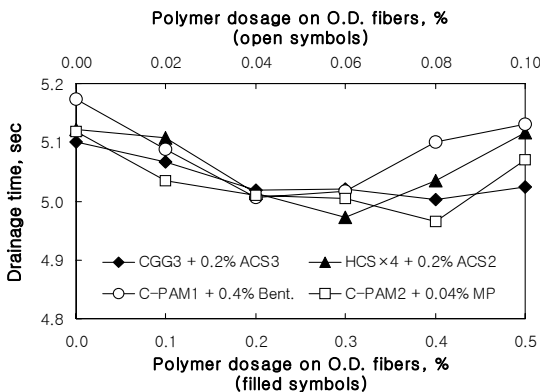


Fig. 7. Drainage time for different retention systems

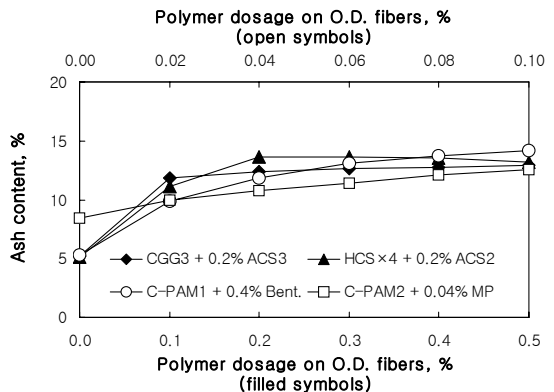


Fig. 8. Ash content for different retention systems.

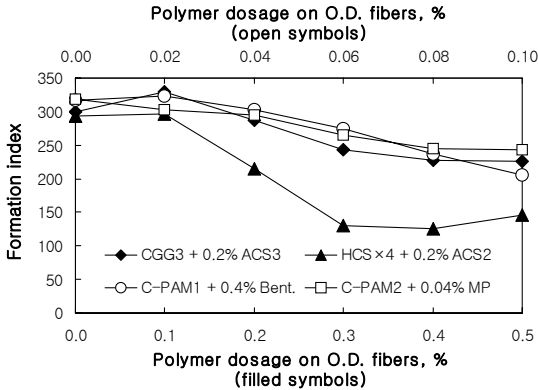


Fig. 9. Formation index for different retention systems.

### 3.4 수초지 물성평가

Fig. 9에 4종의 보류시스템을 적용하여 수초한 종이의 지합 지수 측정 결과를 도시하였다. 보류제의 첨가량이 증가함에 따라 4종의 모든 보류시스템의 지합 지수는 감소하였다. 특히 Compozil-S는 다른 보류시스템의 지합 지수와 큰 차이를 보이며 1.2% 첨가 수준까지 지합 지수의 급격한 감소를 보여주었다. 이로서 Compozil-S는 다른 보류시스템에 비하여 지합 개선 효과는 크지 않다는 것을 알 수 있었다. 이는 보류제로 사용된 양이온성 전분이 분지상 구조를 갖고 있어 상대적으로 큰 응집체를 형성하기 때문이라 생각된다. Compozil-G는 각 첨가 수준에서 Hydrocol과 Micropolymer 시스템과 유사한 지합 지수를 나타내었다.

4종의 보류시스템에 의한 종이의 투기성 변화를 Fig. 10에 나타내었다. 4종의 보류시스템에서 모두 보류제의 첨가량이 증가함에 따라 투기성이 개선되었다. 보류제가 무첨가되고 마이크로파티클만 첨가된 경우 음이온성 실리카에 비해 벤토나이트와 마이크로폴리머는 투기성을 향상시켰다. 이는 이온결합만을 형성하는 실리카와 달리 벤토나이트와 마이크로폴리머는 지료 성분과 수소 결합을 하여 응집체를 형성하였기 때문이다. Compozil-G는 Hydrocol과 Micropolymer 시스템보다 우수한 투기성을 나타내었다. Fig. 9의 지합 지수 결과를 고려할 경우 Compozil-G는 다른 보류시스템에 비해 균일한 다공성 구조를 갖는 종이를 형성한다고 판단된다. Compozil-S가 높은 투기성을 나타내는 것은 큰 응집체 형성에 의해 종이 가 큰 공극을 갖게 되

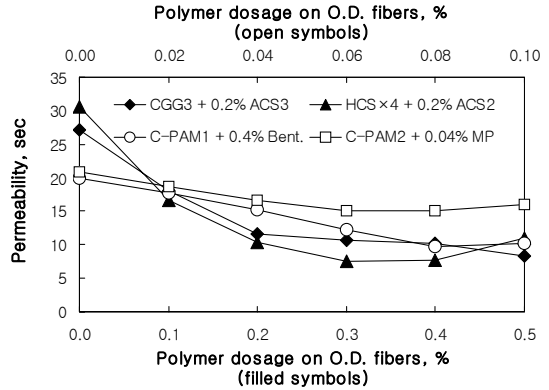


Fig. 10. Permeability for different retention systems.

었기 때문이라고 생각된다.

## 4. 결론

본 연구에서는 백상지 및 도공지를 생산하는 초지공정의 고폐쇄화에 따른 제지 공정수, 즉 백수의 수질 변화를 살펴보기 위하여 실험실적으로 백수의 무방류화를 재현하여 보았다. 또한 실험실적으로 재현된 폐쇄화의 정도에 따라 Compozil-G 보류시스템과 기존의 Hydrocol, Compozil-S, Micropolymer 보류시스템의 성능유지능력을 평가하여 보았다.

고폐쇄화 조건에서 미세분보류도 향상에 있어 Hydrocol이나 Micropolymer 보류시스템에 비해 Compozil-G와 Compozil-S가 보다 뛰어난 성능을 나타내었다. 이는 보류제로 사용된 구아 검 및 전분이 섬유와 강한 수소결합을 형성할 수 있었기 때문으로 판단되었다. 특히 Compozil-G의 경우 Compozil-S보다도 우수한 성능유지능력을 발휘하였으며 이를 통해 구아 검 자체가 지니는 셀룰로오스와의 구조적 유사성이 상당한 역할을 하고 있음을 알 수 있었다.

고폐쇄화 조건에서 양이온요구량 및 COD의 감소에 있어 Compozil-G와 Compozil-S가 우수한 효과를 나타냈다. Compozil-G의 경우 양이온성 구아 검의 첨가량이 낮아도 양이온성 전분을 사용하는 Compozil-S와 비슷한 효과를 나타내어 음이온성 저해물질의 제어에 있어 보다 우수하다고 판단되었다.

## 인용문헌

1. Dexter, R. : Water closure-a unique situation for every mill. *Appita*, 50(6): 465-468 (1997).
2. Palonen, H. : *Papermaking Chemistry*, TAPPI PRESS, 1999, Chapter 10.
3. Barnett, D. J., Grier, L. : Mill closure forces on fines retention, foam control. *Pulp Paper*, 70(4): 89-95 (1996).
4. Linhart, F., Auhorn, W. J., Degen, H. J., and Lorz, R. : "Anionic trash":controlling detrimental substances. *Tappi J.*, 70(10): 79-85 (1987).
5. Dexter, R. J. : Industry's efforts at effluent closure must focus on competitive innovation. *Pulp Paper*, 70(2): 55-59 (1996).
6. Nemio, L., Coagulation of anionic fines and colloids originating in LWC broke. *Nor. Pulp Paper Res. J.*, 8(1): 171-175 (1993).
7. Swistra, G., Royce, R. D. : The role of paper chemicals in increasing machine speeds. *Tappi J.*, 81(7): 55-57 (1998).
8. Ham, C.H. and Lee, H.L., Drainage and shear stability of microparticle retention systems based on cationic guar gums and colloidal silicas, *J. Korea TAPPI* 40(2): 1-7 (2008).
9. Honig, D. S., Turnbull, R. J., Wheeler, C. : Retention systems for highly filled paper. 1999 Papermakers Conference Proceedings, TAPPI PRESS Atlanta.