

PEO/cofactor 보류 시스템과 PAM/bentonite 보류 시스템에서의 micropolymer 상용성과 백색 점착성 이물질 제어 효과

정철현 · 이진호¹ · 박종문[†]

접수일(2012년 12월 4일), 수정일(2012년 12월 17일), 채택일(2012년 12월 19일)

Controllability of White Pitch and Compatibility of Micropolymer on PEO/Cofactor Retention System and PAM/Bentonite Retention System

Chul-Hun Jung, Jin-Ho Lee¹ and Jong-Moon Park[†]

Received December 4, 2012; Received in revised form December 17, 2012; Accepted December 19, 2012

ABSTRACT

In this work, the non-ionic polyethylene oxide(PEO)/phenolic formaldehyde resin(PFR) retention system, which was less affected by furnish charge, was analyzed for possibility and effectiveness when using recycled stock. When the micropolymer was added at the PEO/PFR retention system and the PAM/bentonite retention system, performance of retention and drainage was improved. When the cationic micropolymer was added on the PEO/PFR retention system, the highest retention was achieved.. The Polyacrylamide(PAM)/bentonite system induced flocculation of white pitch by electrostatic flocculation. On the other hand, the non-ionic PEO/PFR retention system induced less flocculation of white pitch than the PAM/bentonite retention system.

Keywords: Retention system, drainage, polyethylene oxide, cofactor, micropolymer, white pitch

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

1. 주)미보 (Meebo, 724 Suseo-Dong, Gangnam-Gu, Seoul, 135-744, Republic of Korea)

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

1. 서론

현재 제지 산업에서 가장 범용적으로 사용하고 있는 보류 시스템은 고분자의 전하에 따른 응집을 기초로 한 보류시스템으로 지료가 가지는 전하의 상태에 따라 보류 기작이 영향을 받는다. 특히, 지료에 다량의 음이온성 불순물과 음이온성 미세섬유를 함유하는 경우, 음전하의 영향으로 인해 보류용 고분자 전해질의 응집을 저해한다. 다시 말하면, 보류용 고분자 전해질의 정전기적 응집 기작을 통해 지료 조성분의 응집을 유도해야 하지만, 음이온성 불순물과 다량의 미세 섬유는 이러한 고분자 전해질을 수축하게 하여 효율적인 보류능력을 저해하고 공정 운전성과 제품의 품질 저하 및 원가 상승의 원인이 된다.¹⁻³⁾

위와 같은 실정에 맞는 non-ionic 보류 시스템인 PEO (polyethylene oxide)/cofactor 시스템이 소개되었다. Pelton 등⁴⁾은 1980년에 기계 펄프에서 효율적인 보류능력을 발휘하는 PEO를 습부 화학에 소개하였다. 신문 용지 생산 공정에서 일반적으로 사용되는 양이온성 PAM (polyacrylamide)보다 PEO가 신문 용지에 함유된 미세분을 보류하는데 있어 효율적인 보류능력을 발휘하였으며, 백수에 함유된 콜로이드 피치 (colloidal pitch)를 효과적으로 제어한다는 것을 증명하였다. 그리고 PEO를 보조 인자(cofactor)와 함께 사용할 경우, 응집을 향상시켰는데 이 보조 인자를 cofactor라고 하였다.

Trigylidas 등⁵⁾은 PEO/PFR (phenolic formaldehyde resin)보류 시스템에 진분계 정착제를 적용하여 보류를 향상시켰으며, Pigeon 등⁶⁾은 PEO/cofactor 보류 시스템에 벤토나이트를 상용하여 보류를 향상시켰다. 이처럼 여러 보류 향상 첨가제를 PEO/cofactor 시스템과 상용하여 보류와 탈수 향상 효과를 극대화 하는 연구가 진행되고 있다.

일반적으로 보류제인 고분자 전해질을 적용하는 경

우,⁷⁾ 보류도가 높아짐에 따라 pitch deposit 오염은 늘어난다. 이는 고분자 전해질의 micro-stickies가 응집되기 때문인데, 고분자 전해질이 오염입자에 충돌하여 흡착되면서 다른 오염입자와의 흡착도 발생할 가능성이 높기 때문이다. 이렇게 생성된 백색 점착성 이물질은 초지공정의 오염을 유발하는 주요인으로 지목받아 왔다. 예를 들면, 종이와 초지기에 오염을 일으키고, 거품을 발생시킨다거나, 압착롤(press rolls)과 건조기 실린더(dryer cylinders)에 들러붙었다가 뜯겨서 불량을 만들고, picking 등 제품의 강도적 특성까지 저하시킨다. 이러한 백색 점착성 이물질은 다시 지절 및 불량품을 초래하여 파지를 만들고, 특히 도공파지는 백색 점착성 이물질을 조장하는 악순환까지 초래한다.⁸⁾

Micropolymer는 네트워크 구조를 가지는 고분자로 이러한 네트워크 구조는 clay와 탄산칼슘의 보류에 매우 효과적이며 micropolymer는 분자량이 짧고 전하가 매우 강하기 때문에 큰 응집보다 작은 응집을 형성하여 섬유에 흡착되는 기작을 가지고 있다.⁹⁾

이처럼 전하가 강한 네트워크 구조의 첨가제를 PEO/PFR 보류시스템과 상용하여 지료의 물성 악화에 따른 보류 능력의 저하를 방지함과 동시에 보류와 탈수 능력을 향상시키는 방안을 연구하고자 하였다. 그리고 PEO/PFR 보류시스템이 가지는 비이온성 효과를 분석하기 위하여 PDT를 이용하여 PAM/bentonite 보류시스템과 백색 점착성 이물질의 제어 능력을 상대적으로 비교하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

2.1.1 지료

신문용지를 생산하는 국내 A사로부터 DIP(deinked

Table 1. Characteristics of raw materials of A mill

	Conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Consistency (%)	Ash cont. (%)	OPR (%)	AOPR(%)
DIP	2140	8.30	12.4	-	-
White water	1910	0.62	52.2	-	-
H/B stock	1870	1.39	30.9	55.4	23.3

* Ash cont. : 건조된 지료의 회분 함량 * OPR : One pass retention * AOP : Ash one pass retention

Table 2. Properties of polymers

Retention system	Polymers	Polymers composition	Molecular weight(≒g/mol)	Charge density (meq./g)	Charge
Microparticle system	PAM	Cationic polyacrylamide	5×10^6	1.3	Cationic
	Bentonite	Modified bentonite	-	-	Anionic
PEO/cofactor system	PEO	Polyethylene oxide	1×10^7	0	Nonionic
	PFR	Phenolic formaldehyde resin	-	-	Anionic
Functional additives	Cationic micropolymer	Cationic acrylamide	6×10^6	6.5	Cationic
	Anionic micropolymer	Anionic acrylamide	6×10^6	6.5	Anionic

pulp) 지료, 백수(white water), 그리고 head box(H/B) 지료를 제공받아 사용하였다. 공시 펄프의 특성은 Table 1에 나타났다.

2.1.2 보류제 및 보류 향상 보조 첨가제

보류제로 사용한 PAM과 bentonite는 A사에서 사용하는 것을 분양받아 사용하였으며, PEO, PFR, micropolymer는 국내 K사로부터 분양받아 적용하였다. 각각의 고분자 특성은 Table 2에 나타났다.

2.2 실험방법

2.2.1 지료 조성

지료는 A사로부터 분양받은 DIP지료와 백수를 혼합하여 1% 농도로 조절하여 사용하였다.

2.2.2 보류제 투입

양이온성, 음이온성 micropolymer를 선정하여 두 보류 시스템과의 상용성을 실험하였다. PEO는 0.05%로 희석하여 70 ppm, PFR은 0.5%로 희석하여 700 ppm으로 고정 투입하였으며, PAM은 0.3%로 희석하여 300 ppm, bentonite는 1.3%로 희석하여 1400 ppm 고정 투입하였다. Micropolymer는 0.2%로 희석하여 100, 300, 500 ppm씩 투입하여 일과보류도, 회분 일과보류도, 탈수시간을 측정하였다. 보류제가 반응하여 보류 능력을 발휘할 수 있는 충분한 교반 시간과 속도 조건을 적용하였으며 약품 투입 및 DFA 운전조건은 Fig. 1과 같다. 양이온성 micropolymer는 응집을 유도하기 위하여 초지 공정의 팬퍼프 후단의 위치에 맞게 투입하였으며, 음이온성 micropolymer는 작은 응집을

유도하기 위하여 스크린 후단의 위치에 맞게 투입하였다.

PEO/PFR 보류시스템의 비이온성 특징을 비교 분석하기 위하여 일반적으로 사용하는 PAM/bentonite 보류시스템과 비교하였다. 특히 초지 공정에서 문제점을 야기하는 sticky 응집에 대한 효과를 비교하기 위하여 PDT 실험을 실시하였다. 두 보류 시스템의 백색 점착성 이물질 제어 능력을 상대적으로 비교하기 위해 먼저 두 보류 시스템의 보류 능력과 탈수 시간을 비교하였다. PEO/PFR 보류시스템에 사용한 PEO는 0.03%로 희석하여 30, 40, 50, 60 ppm씩 투입하였고, PFR은 최적 조건인 PEO:PFR 1:10 비율로 300, 400, 500, 600 ppm씩 투입하였다.¹⁰⁾ PAM/bentonite 보류시스템에 적용한 PAM은 0.3%로 희석하여 300, 400, 500, 600 ppm씩 투입하였으며, bentonite는 1.3%로 희석하여 1400, 1500, 1600, 1700 ppm씩 투입하였다. 약품 투입

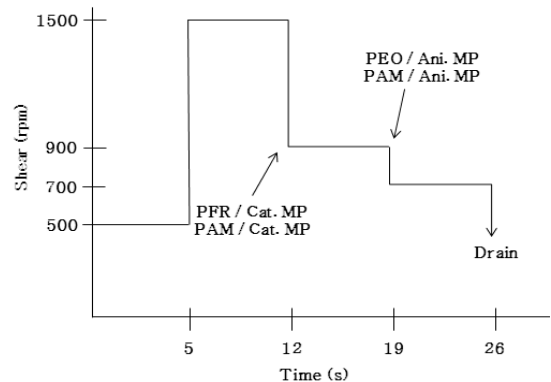


Fig. 1. Test condition and adding points for compatibility test with micropolymer.

Table 3. Addition level of polymers for PDT test

			(unit : ppm)			
			PAM	Bentonite	PEO	PFR
PAM 300 / bentonite 1400	T-1		300	1400	-	-
PAM 400 / bentonite 1500	T-2		400	1500	-	-
PAM 500 / bentonite 1600	T-3		500	1600	-	-
PAM 600 / bentonite 1700	T-4		600	1700	-	-
PEO 30 / PFR 300	T-5		-	-	30	300
PEO 40 / PFR 400	T-6		-	-	40	400
PEO 50 / PFR 500	T-7		-	-	50	500
PEO 60 / PFR 600	T-8		-	-	60	600

조건은 Table 3과 같다. 이와 같은 투입 조건으로 PDT 실험을 실시하였다.

2.2.3 보류, 탈수 분석

2.2.3.1 일과보류도, 회분 일과보류도 측정

조성된 지료의 일과보류도와 탈수 시간을 측정하기 위해 Müttek사의 DFA(dynamic filtration analyzer)를 사용하였다. 1 L의 지료를 미리 운전 조건을 설정해 놓은 DFA에 투입하고 약품을 각각 처리하고 60 mesh 스크린을 빠져나오는 탈수여액을 받아 탈수여액의 농도와 회분 농도를 구하여 일과보류도와 회분 일과보류도를 계산하였다. 이 때, 일과보류도를 측정하기 위한 백수는 DFA의 임펠러가 회전하는 상태에서 250 mL의 여액이 빠지면 멈추는 상태로 설정하였다. 그리고 회분 일과보류도는 작열 감량을 방지하기 위하여 회화로에서 400°C에서 12시간 태운 후 무게를 측정하여 탈수여액의 회분 농도를 계산한 후 회분 일과보류도를 측정하였다. 일과보류도와 회분 일과보류도의 측정은 TAPPI T269 cm-92에 의거하여 측정하였다.

2.2.3.2 탈수 측정

탈수 측정은 위와 같이 운전 조건을 미리 설정해 놓은 DFA에 1 L의 지료를 투입하고 보류제와 반응을 거친 후 빠져나오는 일정 탈수 여액의 시간을 측정하였다.

2.2.3.3 Pitch deposit testing(PDT) system

PEO/PFR 보류시스템과 PAM/bentonite 보류시스템의 백색 점착성 이물질 제어 능력을 비교하기 위하여 PDT 실험을 하였다. 실험을 위해 한국화학연구원에서 개발한 pitch deposit testing system¹¹⁾을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PEO/PFR 보류시스템과 micropolymer와의 상용성 분석

Figs. 2, 3은 두 보류 시스템에 양이온성 micropolymer와 음이온성 micropolymer를 상용할 경우 일과보류도와 회분 일과보류도, 탈수 시간을 비교한 그래프이다. PEO/PFR 보류시스템의 경우, 양이온성 micropolymer가 음이온성 micropolymer에 비해 일과보류도, 회분 일과보류도, 탈수 시간이 상대적으로 향상되는 경향을 나타냈다. 음이온성 micropolymer를 상용하면 회분 일과보류도와 탈수 능력이 상승하였지만, 투입량에 따른 증가는 볼 수 없었다. 탈수 시간도 단축되었지만 투입량 증가에 따른 탈수 시간의 단축은 볼 수 없었다. PAM/bentonite 보류시스템에 양이온성, 음이온성 micropolymer를 상용할 경우, 일과보류도, 회분 일과보류도가 향상되고 탈수 시간 또한 단축되는 경향을 나타냈다. 두 시스템을 비교해보면 일과보류와 회분 일과보류, 탈수 능력은 PEO/PFR 보류 시스템에서 양이온성 micropolymer를 상용할 경우 가장 우수한 능력을 나타내 그 상용성이 우수하였다. 전하가 강하고 네트워크 구조를 가지는 양이온성 micropolymer가 회분의 응집을 유도함과 동시에 PEO/PFR 네트워크 구조에 보류되어 효과적인 보류 능력을 나타낸 것이라 판단된다.

3.2 두 보류시스템의 보류 및 탈수 시간 비교 및 PDT를 활용한 백색 점착성 이물질 제어 능력 비교

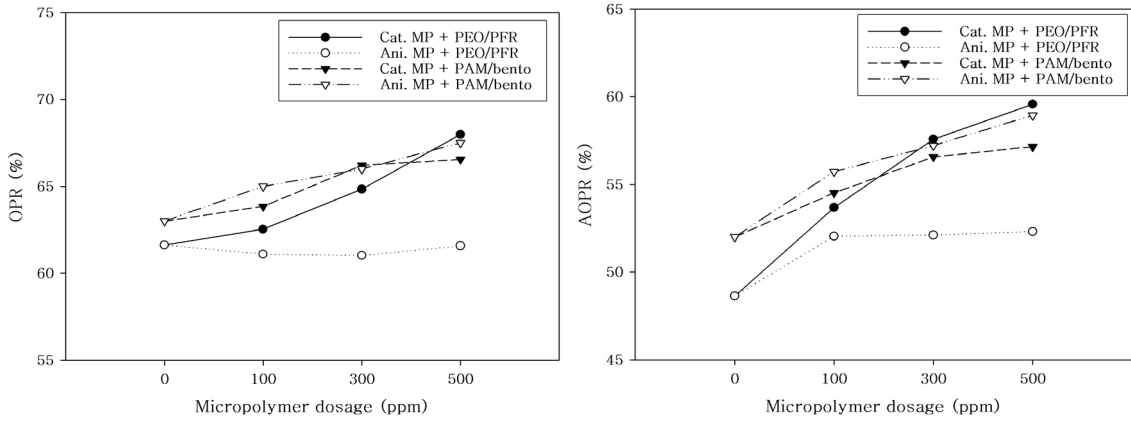


Fig. 2. Comparison of OPR and AOPR of two retention systems according to cationic and anionic micropolymer addition level (Cat. MP : Cationic micropolymer, Ani. MP : Anionic micropolymer).

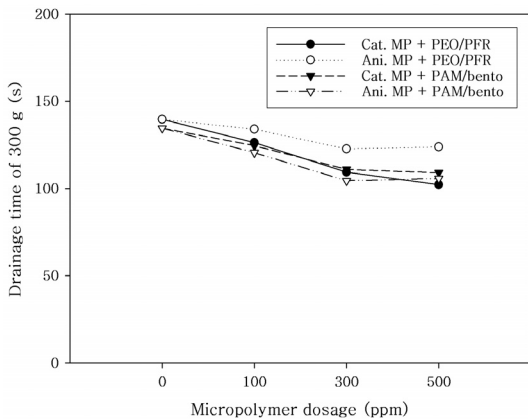


Fig. 3. Comparison of drainage time of two retention systems according to cationic and anionic micropolymer addition level.

Figs. 4, 5는 두 보류시스템에서 투입량에 따른 보류 능력과 탈수 시간을 비교한 그래프이다. 결과와 같이 투입량에 따른 일과보류도와 회분 일과보류도, 탈수 능력이 향상되는 경향을 나타냈다. 두 보류시스템 모두 보류제의 투입에 따른 응집 효과가 나타나는 것을 확인할 수 있었고 PAM/bentonite 보류시스템의 경우, 탈수 시간이 상대적으로 PEO/PFR 보류시스템보다 다소 단축되는 경향을 나타냈다. 이것으로 보아 두 보류시스템의 탈수 기작이 비교적 다른 것으로 판단된다.

Fig. 6은 유사한 보류 능력을 가지는 두 보류 시스템의 투입 조건에서 PDT를 활용하여 백색 점착성 이물질의 퇴적 면적을 비교한 그래프이다. PAM/bentonite 보류시스템의 경우, 보류도가 상승할수록 백색 점착성

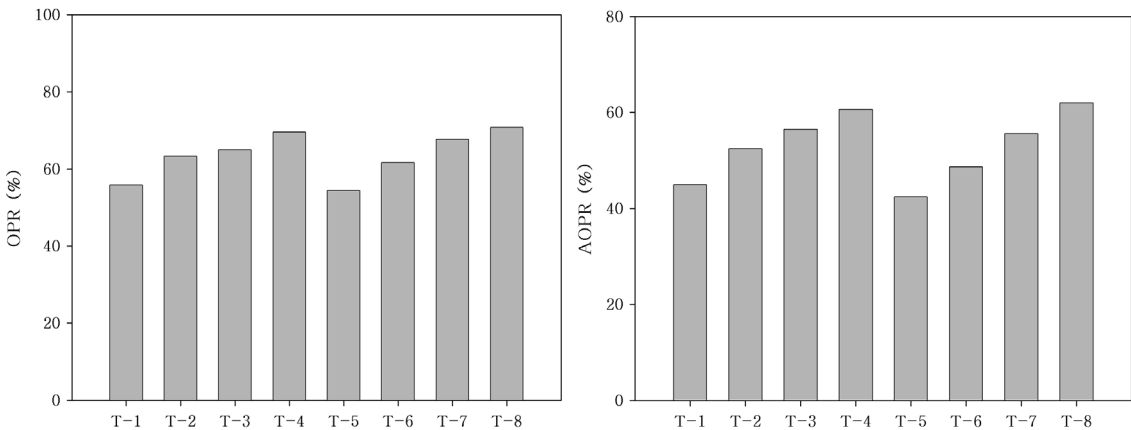


Fig. 4. Comparison of OPR and AOPR of two retention systems according to addition level.

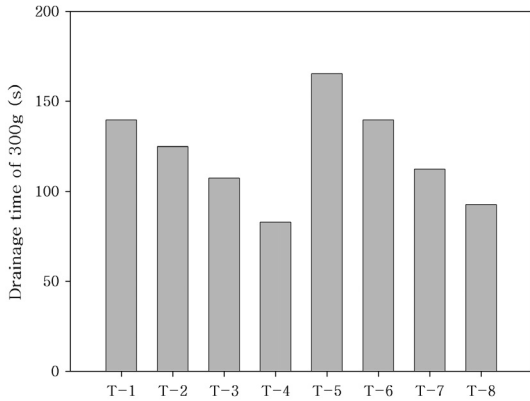


Fig. 5. Comparison of drainage time of two retention systems according to addition level.

이물질의 퇴적 면적이 증가하는 경향을 나타냈으나 PEO/PFR 보류시스템은 상대적으로 백색 점착성 이물질의 퇴적 면적이 낮은 것을 확인할 수 있었다. Fig. 7은 보류제 투입에 따른 백색 점착성 이물질이 퇴적된 PDT tester의 플라스틱 판을 스캔한 이미지의 색반전 사진으로 약 70%의 동일한 보류 조건에서 백색 점착성 이물질의 퇴적된 면적을 비교할 수 있다. PAM/bentonite 보류시스템의 퇴적 면적이 비교적 넓고 응집 크기도 큰 것을 확인할 수 있다.

PAM/bentonite 보류시스템과 PEO/PFR 보류시스템의 가장 큰 차이점은 응집기작으로 PAM/bentonite 보류시스템은 전하를 기초로 하여 전하 응집을 유도하지만, PEO/PFR 보류시스템은 비이온성을 가지고

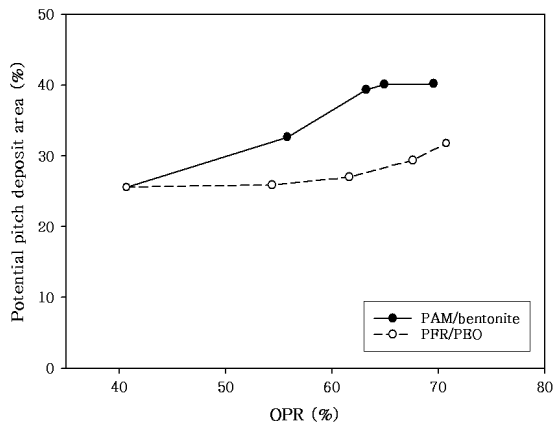


Fig. 6. Comparison of pitch deposition area of two retention systems depending on OPR.

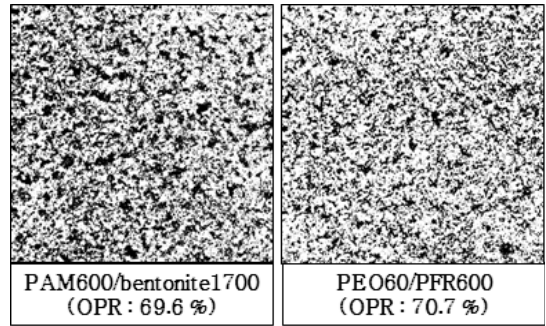


Fig. 7. Images of color conversion of white pitch deposited plate according to retention system (black spot means white pitch deposit).

PFR과 PEO의 수소결합으로 네트워크 구조를 형성하여 섬유의 응집을 유도한다. 백색 점착성 이물질은 tape, label adhesive, hot melt, ink binder, latex, wet strength agent와 같은 고분자 물질로부터 발생된다.¹²⁾ 이러한 점착성 이물질 또한 이온성을 가지고 있기 때문에 분자량이 크고 전하를 가지는 PAM의 경우, 전하 응집을 기초로 하여 가교 및 응집 능력이 커서 micro-sticky와 같은 오염물의 응집을 조장한 것이라 판단된다. 반면, PEO는 비이온성이란 특징을 가지고 있기 때문에 상대적으로 오염물의 응집 능력이 낮은 것으로 나타난 결과로 판단된다. 백색 점착성 이물질이 응집되어 지필에 잔류하면 압착물이나 실린더에 들러붙어 불량을 만들 수 있고, 지절이나 초지 공정의 오염을 유발할 수 있다. 따라서 PEO/PFR 보류시스템이 상대적으로 백색 점착성 이물질의 응집을 억제하여 안정적인 초지 공정을 유지할 것이라 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 국내에서는 많이 알려지지 않은 PEO/PFR 보류시스템을 신문용지 생산 공정에 적용하여 그 효율성을 극대화해보고자 micropolymer와의 상용성을 비교분석하였다. 그리고 기존에 현장에서 범용적으로 적용하고 있는 PAM/bentonite 보류시스템과의 백색 점착성 이물질의 제어 능력을 상대적으로 비교하였다.

양이온성 micropolymer를 PEO/PFR 보류시스템에

적용할 경우, 회분을 응집함과 동시에 PEO/PFR 보류 시스템의 네트워크 구조에 보류되어 뛰어난 보류 및 탈수 능력을 나타냈다. 그리고 기존의 PAM/bentonite 보류 시스템의 경우, 전하를 기초로하는 응집 기작을 가지고 있기 때문에 신문 용지 치료 중의 이물질의 응집을 일으키는 반면, PEO/PFR 보류 시스템은 상대적으로 백색 점착성 이물질의 응집을 억제하였다. 따라서 non-ionic PEO/PFR 보류 시스템을 적용한 결과, 초지공정의 안정적인 생산 공정을 유지시키고 양이온성 micropolymer와 함께 사용할 경우, 생산성을 향상시켜줄 것으로 기대된다.

사 사

본 연구는 한국연구재단에서 시행한 기초 연구 사업(과제번호: 2012-0007648)의 일환으로 수행되었습니다.

인용문헌

- Hubbe, M. A., Nanko, H., and McNeal, M. R., Retention aid polymer interactions with cellulosic surfaces and suspensions : A review, *Bioresources*, 4(2):850-906 (2009).
- Wearing, J. T., Barbe, M. C., and Ouchi, M. D., The effect of white-water contamination on newsprint properties, *J. Pulp Pap. Sci.*, 11(4):J113-J121 (1985).
- Wagberg, L., and Asell, I., The action of cationic polymers in fixation of dissolved and colloidal substances: Part 2, *Colloids Surf. A:Physiochem. Eng. Aspects*, 104(2):169-184 (1995).
- Pelton, R. H., Allen, L. H., and Nugent, H. M., A survey of potential retention aids for newsprint manufacture, *Pulp Paper Can.*, 81(1):54-56 (1980).
- Trigylidas, D., Englezos, P., and Thorburn, I., The use of a fixative in conjunction with poly(ethylene oxide) for enhanced retention, *Tappi J.*, 84(7):1-13 (2001).
- Pigeon, C., Garnier, G., Van De Ven, T. G. M., The performance of a PEO-cofactor-bentonite retention and drainage aid system on a laboratory twin-wire sheet former, *J. Pulp Pap. Sci.*, 30(4):112-116 (2004).
- Ryu, J. Y., Kim, H. J., and Jo, B. M., Trends of recent development in papermaking additives, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 18(6):531-536 (2007).
- Shin, E. J., Choi, T. H., Song, B. K., Cho, B. U., and Ryu, J. Y., A new test method to evaluate potential white pitch deposit, *J. Korea TAPPI*, 41(2):26-33. (2009).
- Lewis, C., Polverari, M., New micropolymer technologies for increased drainage and retention for both wood and non-wood containing furnishes, *Kemira chemicals. Inc.* http://www.kemira.com/SiteCollection/Documents/Solutions_Products/PulpPaper/KemForm%20Technical%20Paper.pdf. (2006).
- Jung, C. H., Lee, J. H., Kil, J. H. and Park, J. M., Application of PEO/cofactor system on process for recycled fibers, *J. Korea TAPPI*, 44(4):25-31 (2012).
- Shin, E. J., Choi, T. H., Song, B. K., Cho, B. U., and Ryu, J. Y., A new test method to evaluate potential white pitch deposit, *J. Korea TAPPI*, 41(2):26-33 (2009).
- Lee, K. P., Ryu, J. Y., Song, B. K., Jeong, S. H., Park, J. M., Studies on the screening of fixing agent for deposit control of ONP stock, *J. Korea TAPPI*, 42(3):1-6 (2010).