

진단지도를 통한 고지재활용 공정의 청정화(VIII)

-컵지 공정에서의 첨가제와 EMPB의 상호작용-

이영록 · 류정용 · 성용주 · 송봉근 · 김용환 · 송재광

한국화학연구원 펄프제지연구센터

1. 서 론

다양한 종류의 음료에 유용하게 사용되는 일회용 종이컵의 원료인 컵지에서 그 품질을 결정짓는 특히 중요한 성질로는 내수성, 휨강성, 단열성 등이 있다. 내수성을 부여하기 위해서는 컵지의 주요한 원료인 친수성의 섬유 표면을 소수화 시키는 것이 효과적이다. 그러기 위해서 보편적으로 로진과 알럼을 첨가하여 소수성을 부여한다.¹⁾

또한 일반적으로 다층 초지하여 제조되는 컵지는 층간 결합력을 증가시키기 위해 생전분을 분무하고 있는데 컵지 제조공정 계내에는 보류되지 못한 다양한 첨가물들 특히 로진, 알럼, 전분이 백수 내에 존재하여 공정의 안전성을 떨어뜨리거나 다양한 약품들의 효능을 감소시킬 수 있다.

컵지의 또 다른 중요한 성질인 휨강성과 단열성을 증가시키기 위해서는 벌크를 향상시켜야한다. 벌크를 향상시키는 방법으로는 평량을 높이는 방법이 있지만 가격이 높은 펄프를 추가적으로 사용하게 됨에 따라 경제성이 떨어질 수 있는데 그 대안으로 새로운 벌크개선 첨가제인 EMPB(Expansible Micro Particle Bead)를 적용 실험하여 그 효과를 평가하였다. 또한 다양한 첨가물들이 존재하는 컵지 제조공정에 EMPB를 적용하였을 때 발생할 수 있는 문제점과 그 해결방안을 모색하여 보았다.

2. 재료 및 방법

2.1 공정수 내의 전분 함량이 사이즈도에 미치는 영향

공정수내의 전분함량을 측정하였고, Hw-BKP와 Sw-BKP를 실험실용 Valley Beater

를 이용하여 5:5로 혼합 고해하여 400mL CSF로 여수도를 조절한 후, 지료의 농도를 0.7%로 희석하였다.

수초지기를 이용하여 펄프 전건 대비 로진 1.5%, 알럼 3%를 첨가하고 미호화 전분 1000ppm을 첨가한 종지와 첨가하지 않은 종지를 이용하여 Cobb사이즈도, 접촉각 및 투기도를 측정하였다.

그리고 전분 1%에 로진 1.5%, 알럼 3%를 첨가하여 1분 동안 교반, 반응시킨 다음 세척수를 이용하여 깨끗이 세척한 전분을 준비하고 이것을 첨가한 종지와 미반응 전분을 첨가한 종지의 사이즈도를 측정비교하여 알루미늄레지네이트와 먼저 반응한 전분이 종지의 사이즈도에 영향하는지를 알아보았다.

2.2.2 보류도 개선을 위한 양성-PAM적용

컵 원지의 지료(Filler 층)에 양성-PAM을 100ppm, 200ppm을 첨가하여 초지한 종지의 탈수도, 접촉각 및 지합을 측정하였다.

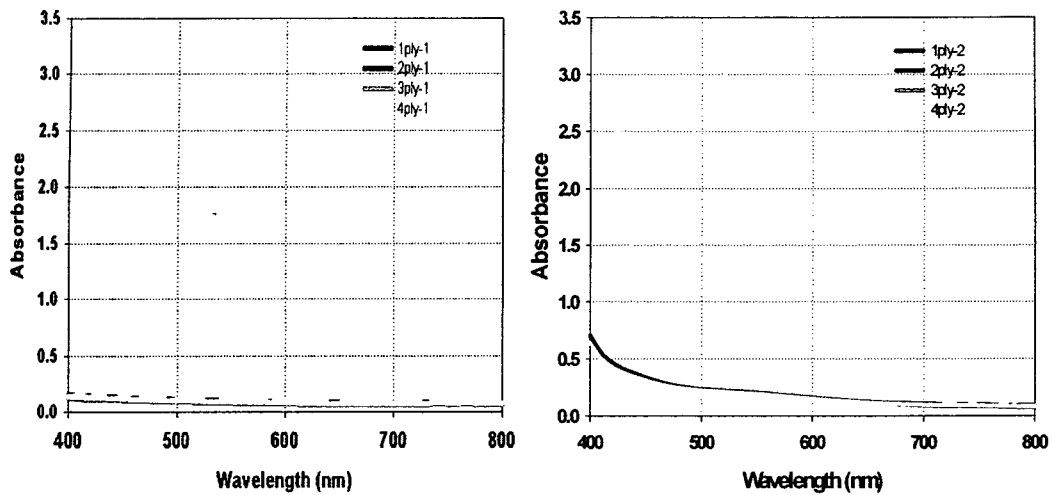
2.2.3 컵 원지의 보류도 개선 및 EMPB적용을 위한 알럼 절감, 양성-PAM적용

현장에서 알럼을 7% 첨가하고 있는 공정을 3% 까지 감소시키고 양성-PAM을 200ppm 첨가하여 지료조건을 측정하고 접촉각 및 탈수도, 스테키히트를 측정하였다.

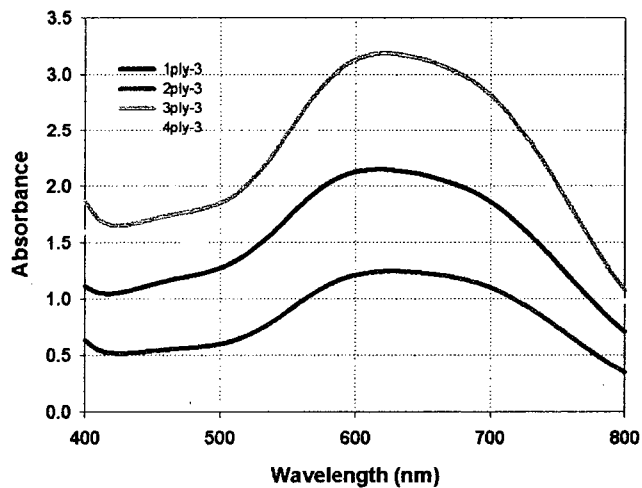
3. 실험결과

3.1 초지 백수내의 전분 함량

Fig. 1 (a)는 컵지 제조공정 백수를 열을 가하지 않고 UV-Spectroscope를 이용하여 흡광도를 측정하였고 (b)는 열을 가하지 않은 백수에 요오드를 첨가하여 흡광도를 측정하였다. 그리고 (c)는 백수에 열을 가한다음 요오드를 첨가하여 흡광도를 측정하였다. Table. 1은 컵지 제조공정 공정수에 존재하는 전분의 함량을 구한 것이다.



(a) Unheated white water (b) Unheated white water with iodine



(c) Heated white water with iodine

Fig. 1. Absorbance of starch in various white water.

Table 1. Starch contents at various points

	Starch Contents (ppm)	
	280g/m ²	220g/m ²
Silo #2	114.1	180.1
Silo #3	250.1	215.8
Silo #4	356.0	303.6
Silo #5	273.1	434.9
Touch #2	424.2	162.6
Touch #3	549.9	262.6
Touch #4	636.3	315.5
Touch #5	587.5	645.2
White Water	210.2	293.1
Thickenner	312.4	227.6
Bottom(Headbox)	212.6	75.4
Top(Headbox)	92.6	118.7

Fig. 1 (a)와 달리 (b)에서는 요오드를 첨가하여 흡광도를 측정하였지만 Absorbance의 차이가 나타나지 않았다. 하지만 (c)를 보면 백수에 열을 가한후 지시약인 요오드를 첨가하였을 때 620nm에서 Absorbance가 증가함을 볼 수 있다. 이것으로 보아 컵지 제조 공정에는 전분이 존재한다는 것을 알 수 있다.²⁾ Table. 1에서 볼 수 있듯이 특히 터치롤에서 나오는 압착수에는 전분이 많이 포함되어 있음을 알수있다.

3.2 전분 함량이 사이즈도 및 투기도에 미치는 영향

Hw-BKP와 Sw-BKP를 5:5로 혼합 고해하여 여수도 400 mL CSF 조절한 지료를 이용하여 전건 중량 대비 로진 1.5%, 알럼 3%를 첨가하고 전분을 1000 ppm 첨가한 지료와 첨가하지 않은 지료를 평량 100 g/m² 으로 수초지한 종이를 이용하여 접촉각, 투기도 및 스테키히트 사이즈도를 측정하였다.

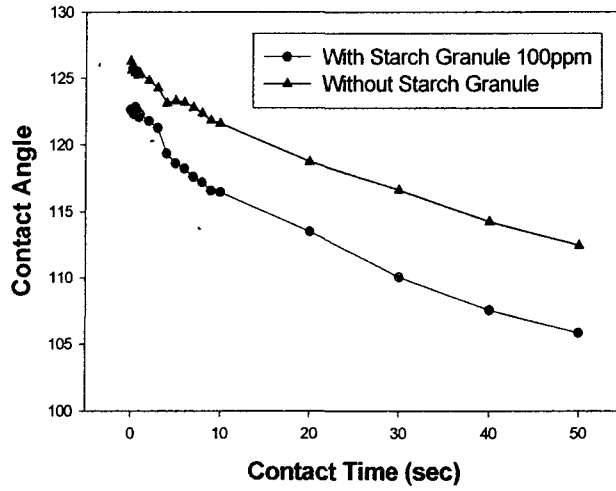


Fig. 2. Effect of granule starch on contact angle.

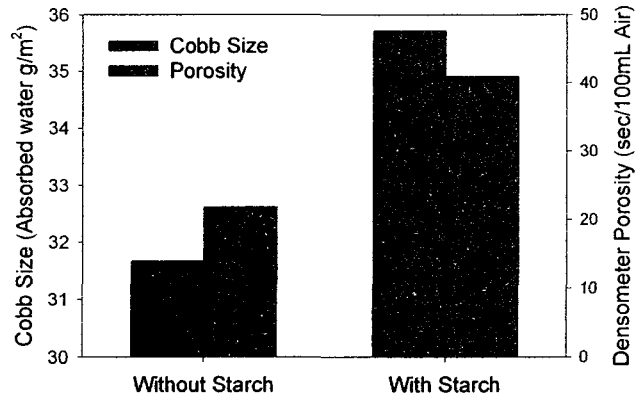


Fig. 3. Effect of granule starch on size and porosity.

Fig. 2에서 볼 수 있듯이 전분 1,000 ppm을 첨가하지 않은 경우의 접촉각이 큰 것으로 보아 전분을 첨가하면 로진 사이징처리를 하는 공정에서는 사이즈도가 떨어진다는 것을 알 수 있다.

Fig. 3은 전분 1,000 ppm을 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우의 콤팩트도와 투기도를 측정된 것으로 미호화 전분을 첨가한 종이의 사이즈도는 떨어지고 투기도는 개선되는 것을 알 수 있다.

이것으로 보아 로진 사이징처리를 하는 공정에서는 미호화 전분이 종이의 공극을 막는 역할을 수행함에도 불구하고 사이즈도는 감소시킨다는 것을 알 수 있다.³⁾

3.2.1 알럼, 로진과 먼저 반응시킨 전분이 사이즈도 미치는 영향

알럼, 로진과 먼저 반응한 전분이 사이즈도에 영향하는지를 알아보기 위하여 Hw-BKP와 Sw-BKP를 5:5로 혼합 고해하여 여수도 400 mL CSF로 조절한 지료에 1%의 전분에 로진 1.5%, 알럼 3%를 첨가하여 1분간 먼저 반응을 시킨 전분을 첨가한 지료와 반응을 시키지 않은 전분을 첨가한 종이의 접촉각을 측정된 결과이다.

그리고 양성-PAM을 이용하여 보류도를 향상시켰을 때의 접촉각 변화를 살펴보았다.

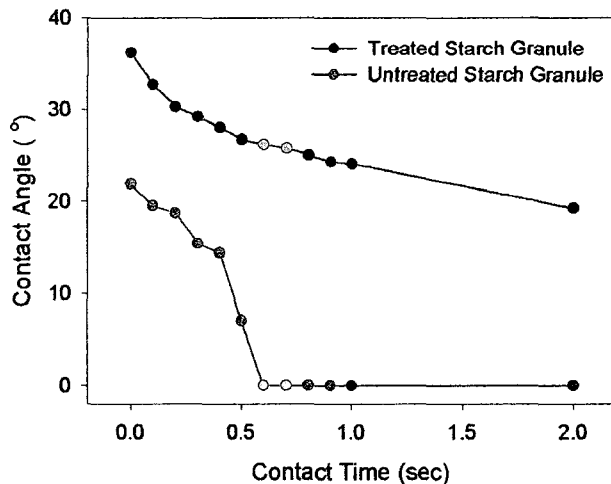


Fig. 4. Effect of pre-treatment on the hydro-phobicity of starch granule.

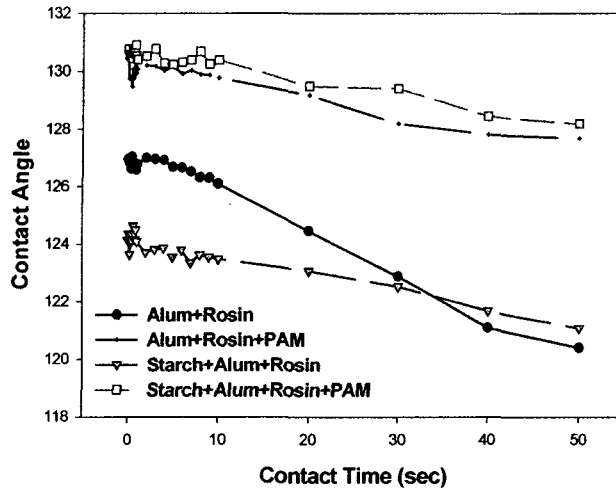


Fig. 5. Effect of starch retention on the hydro-phobicity of paper.

Fig. 4와 같이 알럼, 로진과 전분을 먼저 반응시켜서 투입, 초지한 종이의 사이즈도가 일정수준 발현됨을 볼 수 있는데 이것은 로진 사이즈제가 전분에 흡착하여 소모될 수 있음을 증명하는 결과이다.

또한 Fig. 5에서 볼 수 있듯이 전분이 포함되었는지 그렇지 않은지 간에 보류항상제인 양성-PAM을 첨가한 종이의 사이즈도가 우수함을 알 수 있다.⁴⁾ 이것은 로진, 알럼이 전분이나 미세분등 어디에 흡착되었더라도 양성-PAM에 의해 보류되기만 한다면 사이즈도가 발현될 수 있다는 증거이다.

3.3 컵 원지의 보류도 개선을 위한 양성-PAM적용

컵 원지의 보류도를 향상시키기 위하여 현장의 컵지 지료(Filler 층)에 양성-PAM을 100ppm, 200ppm 첨가한 샘플을 채취하였다. RDA를 활용하여 탈수성을 측정하고 접촉각을 측정하였다. 그리고 화상분석기(F-sensor, Techpap社)를 이용하여 RDA 초지된 종이의 지합 변화를 살펴보았다.

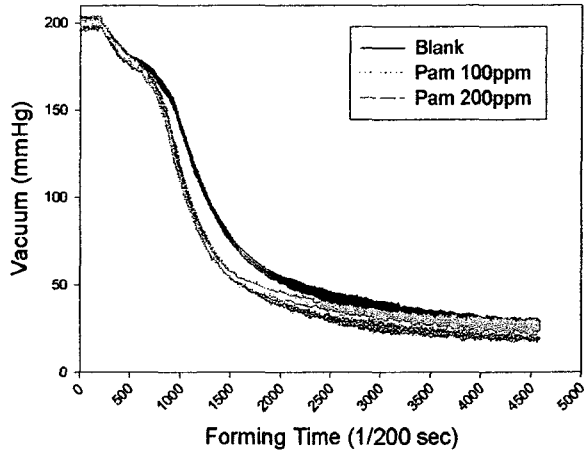


Fig. 6. Drainage curves depending on cationic PAM additives.

Table 2. Formation depending on samples

	1 mm	2 mm	3 mm	6 mm	10 mm	16 mm	L.T
Blank	22.57	16.08	21.25	3.65	6.93	5.71	76.20
Pam 100	22.27	15.59	20.74	2.91	6.92	6.26	74.69
Pam 200	24.04	16.99	22.30	3.38	5.36	4.78	76.85

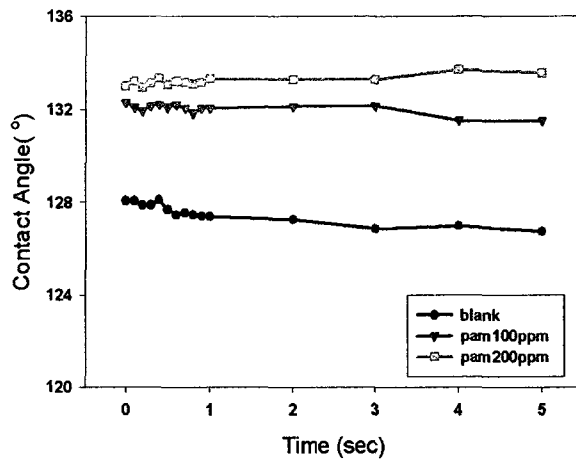


Fig. 7. The effect of cationic PAM additives on contact angle.

Fig. 6에서 볼 수 있듯이 양성-PAM의 첨가량이 증가될수록 지료의 탈수성이 향상지만 Table. 1에서와 같이 지합의 변화는 거의 없었다. 그리고 Fig. 7에서 볼 수 있듯이 양성-PAM의 첨가량이 증가할수록 사이즈도가 증가한다는 것을 알 수 있었다. 즉, 양성-PAM을 이용하여 보류도를 향상시킴으로서 사이즈도가 증가되는 것을 현장실험을 통하여 확인하였다.

3.4 컵원지의 보류도 개선 및 EMPB적용을 위한 알럼 절감 및 양성-PAM적용

3.4.1 1차 현장 실험

현장에서 적용하고 있는 알럼의 첨가량이 로진의 정착에 얼마나 효과를 주는지를 알아보기 위하여 Table. 3과 같이 알럼의 양을 점차적으로 줄이면서 양성-PAM을 200 ppm 첨가한 지료를 Table. 4와 같이 분석하였다. 그리고 현장에서 채취한 지료는 RDA를 이용하여 탈수성을 측정하였고 현장에서 생산된 종이는 사이즈도 및 지합을 측정하였다.

Table 3. Conditions of the 1st mill application

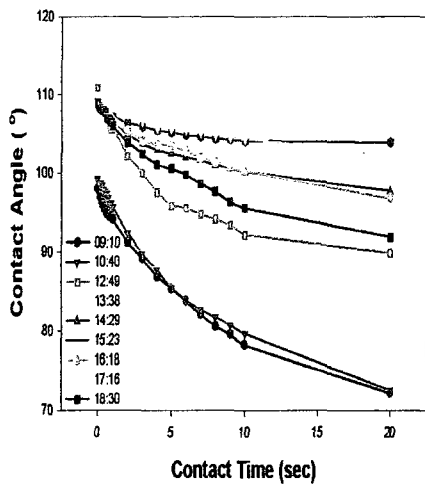
Time	Alum	PAM	Rosin
12:49	7%		
13:38	6.50%		
14:29	5%		
15:23	5%	200ppm	3.5%
16:18	4.50%		
17:16	4%		
18:30	3%		

Table 4. Analysis of the components

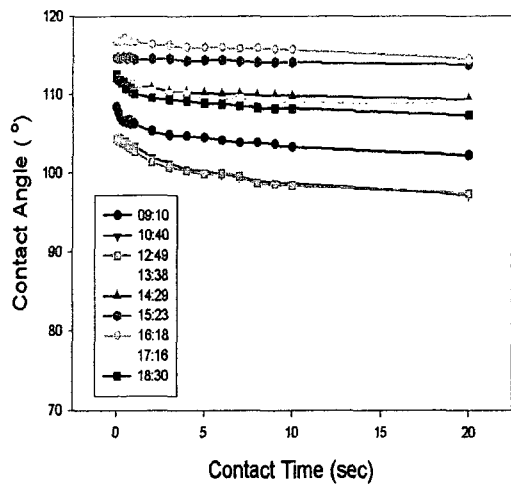
평량(g/m ²)	Time	silo (%)	H/B(%)	PH		PCD		SZP
				H/B	Silo	H/B	Silo	
190	11:37	0.10	0.69	4.23	4.21	1.261	1.128	-5.0
	12:31	0.10	0.70	4.22	4.24	0.807	0.875	-5.5
	13:50	0.10	0.70	4.25	4.26	0.747	0.664	-5.8
220	16:15	0.14	0.79	4.24	4.25	0.739	0.73	-5.3
	19:10	0.14	0.82	4.28	4.30	0.585	0.673	-4.9

Table 5. Formation of sheets and cobb size grades

Time	1 mm	2 mm	3 mm	6 mm	10 mm	16 mm	L.T	Cobb size
12:50	22.96	16.22	21.43	3.31	6.41	5.58	75.91	34.29
13:38	24.20	13.36	20.74	2.95	5.88	8.73	75.86	35.60
14:29	23.78	16.39	20.86	3.50	4.18	6.97	75.67	35.69
15:23	23.63	16.13	22.43	3.46	6.40	7.45	79.49	35.67
16:18	24.09	14.19	21.91	4.24	8.58	5.35	78.36	36.80
17:16	24.75	15.30	23.71	3.69	5.38	7.49	80.32	41.24
18:30	24.79	14.36	22.05	5.06	6.01	6.27	78.54	44.81



(a) Top layer



(b) Bottom layer

Fig. 8. Contact angles.

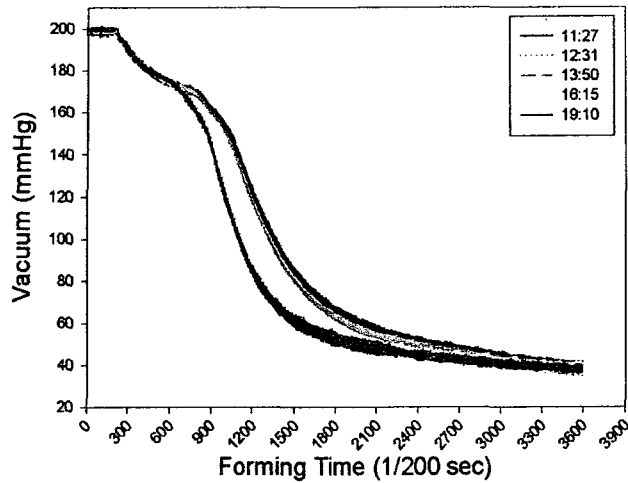


Fig. 9. Drainage curves.

Table. 4를 살펴보면 로진을 3.5%로 고정시켰다. 그리고 알럼의 양을 7%에서 3%까지 점차적으로 줄이고 양성-PAM을 200 ppm 첨가하였지만 제타전위나 양이온성 고분자 요구량(PCD)의 변화가 미미하였고, Table. 5에서 볼 수 있듯이 지합이 나빠지지 않았다.

또 알럼의 양을 점차적으로 줄이고 양성-PAM을 첨가하면 Fig. 8 과 같이 표면이나 이 면에서 사이즈도의 감소가 일어나지 않았고 Fig. 9에서 볼 수 있듯이 탈수성이 향상된 것을 볼 수 있다.

이것으로 보아 컵지 제조공정 계내를 순환하고 있는 공정수에는 알럼이 필요이상으로 많이 존재하고 있으며 알럼의 양을 줄이고 알루미늄 레지네이트(Aluminum Resinate)와 먼저 반응한 미세한 전분입자와 미세분을 양성-PAM을 이용하여 지필에 보류시킴으로서 사이즈도를 향상시킬 수 있을 것으로 판단되었다.

3.4.2 2차 현장 실험

양성-PAM이 보류에 영향하는지를 알아보기 위하여 Table. 4 의 조건으로 약품을 첨가하였고 현장에서 생산된 종이를 이용하여 스테키히트 사이즈도를 측정하였다

Table 6. Conditions of the 2nd mill application

Time	Change	Rosin
12:00	Alum 7% Pam 100ppm (평량 200g/m ²)	
13:40	Alum 5% Pam 200ppm (평량 교체 180g/m ²)	
15:40	Alum 5% Pam 200ppm	3.5%
17:20	Alum 4.5% Pam 200ppm	
19:20	Alum 4.5%	

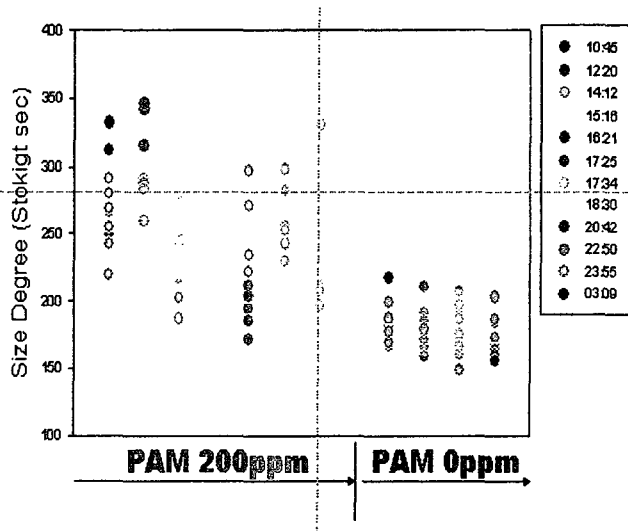


Fig. 10 Stökiht Size Degree.

Table. 6을 보면 20시40분부터 양성-PAM을 첨가하지 않았는데 Fig. 10에서 볼 수 있듯이 종이의 사이즈도가 급격히 저하됨을 볼 수 있다. 이것은 양성-PAM이 알루미늄 레지네이트(Aluminum Resinate)와 반응한 전분이나 미세분을 보류시킴으로서 사이즈도를 유지시키는 작용을 해왔다는 증거이다.

4. 결 론

분무된 입상의 전분이 지필에 보류되지 못하고 공정수에 잔존하면 지료에 이미 전분이 혼입되기에 이후 투입되는 로진, 알럼이 비표면적이 넓은 전분에 상당량 흡착된다. 로진, 알럼이 흡착소모되는 결과를 가져온다. 로진, 알럼이 흡착된 미세한 전분 입자의 보류가 여의치 못한 이유로 결과적으로 사이즈제의 소실이 일어난다. 그러나 사이즈제가 어디에 흡착되었던지 간에 지필에 보류만 된다면 사이즈 효과를 거둘 수 있으므로, 양이온성 PAM을 활용하면 큰 지합의 변화 없이 보류도 개선 및 사이즈도 향상을 기대할 수 있다. 그러나 습부에서 너무 많은 알럼이 존재하여 계내의 제타전위가 역전되어서는 안된다. 그리고, Alum의 투입량을 절감시키더라도 PAM을 활용하여 보류도를 증가시키면 사이즈도를 개선시킬 수 있을 뿐만 아니라 EMPB의 보류로 인한 벌크성도 개선시킬 수 있을 것으로 기대된다.

따라서 알럼과 양성-PAM을 적절하게 첨가한다면 보류도가 증가함에 따라 사이즈의 증가와 더불어 EMPB의 효율을 증가시킬 수 있을 것이다.

감사의 글

본 과제는 청정 생산 이전 확산 사업의 일환으로 수행되었습니다. 현장실험에 많은 도움을 주신 대한필프, BASF, 하상인터캠 관계자 여러분께 감사드립니다.

인용문헌

1. Jarcho Tehomaa, Eero Palokangas, Juha Makimattila, and Martti Tumisto, Tappi J, 79(8) (1992).
2. Barbara J. Hipple, Tappi J., 80(5) (1991).
3. Jinfeng Zhuang and Christopher J. Biermann, Tappi J, 78(4) (1995).
4. Wang F., Hubbe M.A., JPPS, 28(10) (2002).