Calcium hardness와 pH가 white pitch deposit potential에 미치는 영향

신은주, 최태호, 류정용[1], 조병욱[1]
충북대학교 임산공학과, 한국화학연구원 바이오정밀화학연구센터[1]

1. 서 론

세계 9위권의 종이 생산, 소비국인 우리나라의 전체 종이·판지 생산량은 1996년 768만 톤에서 2006년 약 1055만 톤으로 37%가량이 증가했다. 이 중 도공지의 생산량은 전체 종이판지 생산량의 17%에 달하는 179만 톤이다.아트지의 생산량은 계속적으로 증가해 오고 있는데, 인쇄 적성의 향상과 펄프 자원의 부족으로 무기안료로 펄프 섬유 무게 대비 30-40% 정도 대체하여 생산하고 있다. 우리나라에 풍부한 탄산칼슘 등의 무기안료로 섬유를 대체할 수 있어 생산원단위 절감 측면에서 매우 유리할 것으로 생각된다.

제지공정에서 발생되는 파지는 주로 trimming이나 clipping 과정에서 발생되며 그 외에도 종이 롤의 외피를 벗겨내는 경우나 지종 교체 중에도 발생된다. 파지의 양은 헤드박수 지료의 5-10%에 달한다.

Coated broke가 wet end로 유입될 때에서 펄프 섬유 이외의 무기 안료가 혼입됨에 따라 보류도에 변동이 발생하는 문제가 생기며, 상대적으로 소수성인 SB latex가 기타 pitch 유발 물질과 함께 보류되지 못하고 단기 순환하는 공정수에 잔존하다가 덩어리지며 달라붙어 white pitch를 유발한다.

우리나라에서 사용하는 대표적인 코팅용 합성 접착제는 SB latex이다. 이 SB latex는 파지의 해리 시 무기안료 표면에 소수성 필름을 이루고 있다가 소포제나 wood pitch, 가수분해 된 사이즈제 및 재생펄프의 점착성 이물질 등을 만났을 때, white pitch를 형성하는 특징이 있다. 그리고 이 white pitch는 지절을 유발하는 주요인으로 지목받고 있다. 이러한 white pitch는 다시 지절 및 불량품을 초래하여 파지를 만들고, 특히 coated broke는 white pitch를 조장하는 악순환이 이어진다.

이번 연구에서는 white pitch deposit potential의 정량 방법을 고안하고, 그 방법을 이용하여 white pitch deposit potential의 영향인자 중 대표적인 인자인 calcium hardness와 pH에 따른 영향에 대해 연구하였다.

2. 재료 및 실험 방법

2.1 공시재료

Coated broke(clay 10%, 100g/㎡)와 Hw-BKP를 사용하였다.

2.2 Calcium hardness에 따른 영향

2.2.1 Calcium hardness에 따른 coated broke와 Hw-BKP의 pH, cationic demand(CD), Z-potential의 측정

Coated broke(clay 10%, 100g/㎡)와 Hw-BKP를 calcium hardness 10ppm, 300ppm, 600ppm로 맞춘 물을 사용하여 disintegrator에서 1%로 15분간 해리한 다음 pH, CD, Z-potential을 각각 측정하였다.

2.2.2 Calcium hardness에 따른 white pitch deposit potential의 측정

Coated broke(clay 10%, 100 g/㎡)와 Hw-BKP를 calcium hardness 10ppm, 300ppm으로 맞춘 물을 사용하여 disintegrator에서 1%로 15분간 해리한 다음 PDT(pitch potential deposit test)를 사용하여 측정하였다.

PDT의 실험방법은 아래와 같다.

① 가압 탱크에 3L의 냉수를 넣고 압력 0.35 Mpa의 공압 연결밸브를 열어탱크에 담긴 물에 강제로 공기를 용해시킨다.

② 물을 2,700 mL를 취하여 PDT에 붓고, 펌프를 순환시키며 온도 조절기를 켜서 순환하는 물의 온도가 45 ℃가 되도록 조정한다.

(펌프 순환유량 : 약 15.6 L/min)

③ 면적이 5.5 × 5.5 cm2 필름을 붙인 흡착판을 넣는다.

④ 준비한 가압 공기로 과포화 된 물을 PDT에 10초 동안 150 mL를 도입한 후 2분 동안 순환시킨다.

⑤ 2분 후 펌프를 끄고 3분간 정치시켜서 잔류하는 기포를 제거한다.

⑥ 순환펌프를 다시 켜고 전건중량 8 g의 지료를 PDT에 넣는다.

(전체 양은 3000 mL, 전체 지료 농도는 0.25%이다.)

⑦ 15분간 PDT를 돌린 후, 온도조절기와 순환펌프를 끄고 지료를 배출시킨다.

⑧ 흡착판을 꺼내고 2분 동안 세워서 방치한 다음 물에 살짝 헹군다.

⑨ 헹군 흡착판에서 플라스틱 필름을 떼어내고 말린 다음, GSA Image analyser 프로그램을 이용해서 화상분석을 실시한다.

2.3 pH에 따른 영향

2.3.1 pH에 따른 coated broke와 Hw BKP의 Z-potential의 측정

Coated broke(clay 10%, 100 g/㎡)와 Hw-BKP를 pH를 각각 7과 8로 맞춘 물을 사용하여 disintegrator에서 1%로 15분간 해리한 다음 Z-potential을 측정하였다

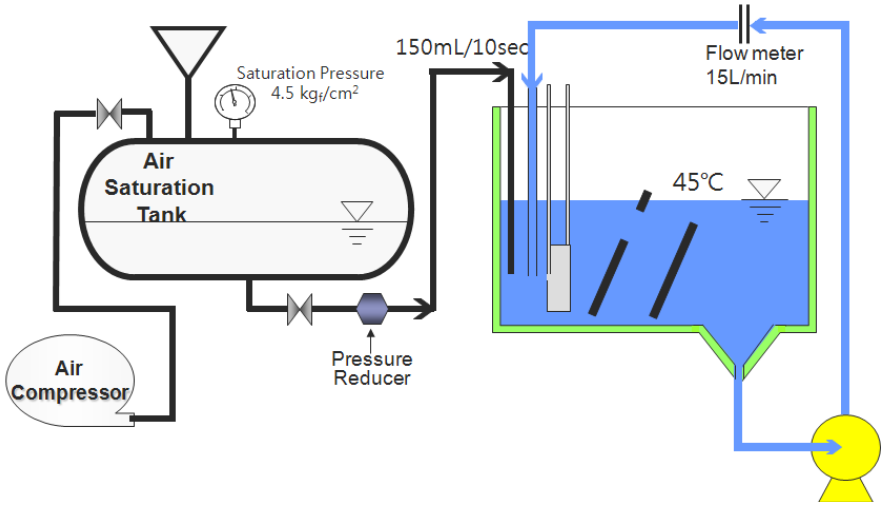

Fig. 1. PDT의 모식도.

2.3.2 pH에 따른 white pitch deposit potential의 측정

Coated broke(clay 10%, 100 g/㎡)와 Hw-BKP를 수돗물로 저농도 해리기에서 4%로 30분간 해리한 다음, EDTA와 NaOH를 이용하여 pH를 각각 6.83, 7.2, 8.39, 9.87로 맞추고 PDT(pitch potential deposit tester)를 사용하여 측정하였다.

PDT실험은 위의 2.2.2에서 설명한 것과 동일한 방법이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Calcium hardness에 따른 영향

3.1.1 Calcium hardness에 따른 coated broke와 Hw BKP의 pH, cationic demand (CD), Z-potential의 측정

Table 1에서 보는 것과 같이 calcium hardness가 증가함에 따라 coated broke의 pH와 CD는 점차 감소하는 반면에, hardness BKP의 pH와 CD는 변화가 없는 것을 알 수 있다.

Coated broke의 pH가 감소하는 것은 칼슘이온이 증가하면 탄산칼슘이 침전되는

쪽으로 반응이 진행되게 된다. 침전되기 위해 필요한 탄산이온은 공기 중의 이산화탄소가 녹아서 생기게 되는 것이다. 이 때, 이산화탄소가 녹으면서 수소이온이 발생하게 되고, 따라서 pH가 감소하게 된다. Hw-BKP의 경우는 용존 칼슘이 적어 pH가 덜 감소하게 되는 것이다.

Table 1. Calcium hardness에 따른 CB와 Hw-BKP의 pH, CD, Z-potential

	Coated Broke			Hardwood BKP		
Calcium hardness (ppm)	10	300	600	10	300	600
pH	8.85	8.12	7.84	6.86	6.86	6.84
Cationic Demand (meq/L)	0.15	0.1	0.08	0.03	0.03	0.03
Z-potential (mV)	-13.8	-8.9	-7.6	-22.1	-15.6	-12.5

3.1.2 Calcium hardness에 따른 white pitch deposit potential의 측정

Calcium hardness가 증가하면 pH가 감소하게 되고 상대적으로 소수성을 띠게 되어 pitch potential deposit area의 면적이 감소하게 된다. 결과를 Fig. 2에 그래프로 나타내었다.

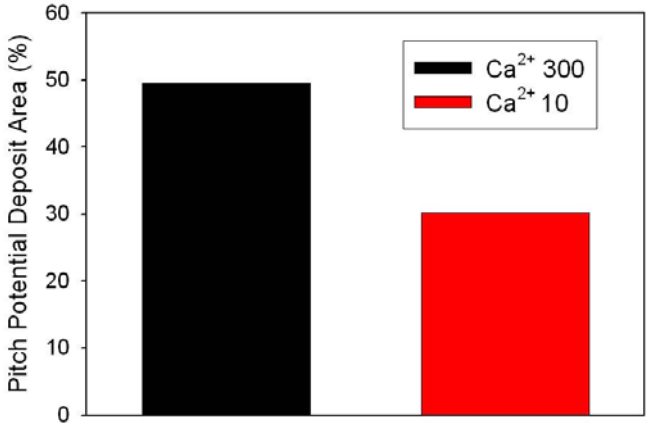

Fig. 2. Calcium hardness에 따른 pitch potential deposit area.

3.2 pH에 따른 영향

3.2.1 pH에 따른 coated broke와 Hw-BKP의 Z-potential의 측정

Coated broke의 경우 pH 7에서 Z-potential은 -11.5 mV이고 pH 8에서는 -14.9 mV이다. 그리고 Hw BKP는 pH 7에서 -23.3 mV이고 pH 8에서는 -24.6 mV로 coated broke의 경우가 pH가 증가함에 따라 Z-potential의 증가가 더 크게 나타난다.

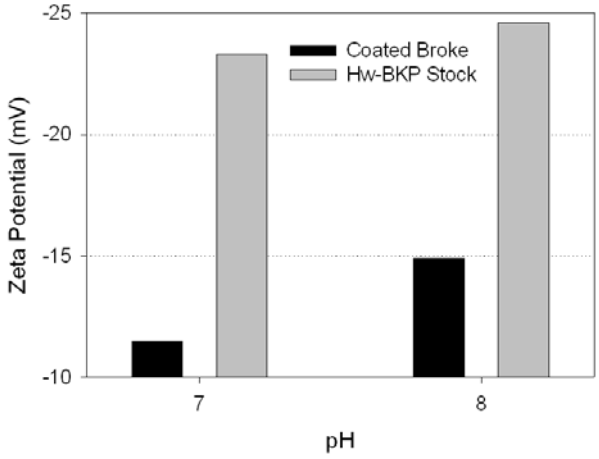

Fig. 3. pH에 따른 Z-potential.

3.2.2 pH에 따른 white pitch deposit potential의 측정

pH가 증가함에 따라 pitch potential deposit area가 감소하게 된다. pH가 증가하면 latex film이 swelling되어 COO^-기가 더 많이 노출되고 친수성이 되기 때문이다.

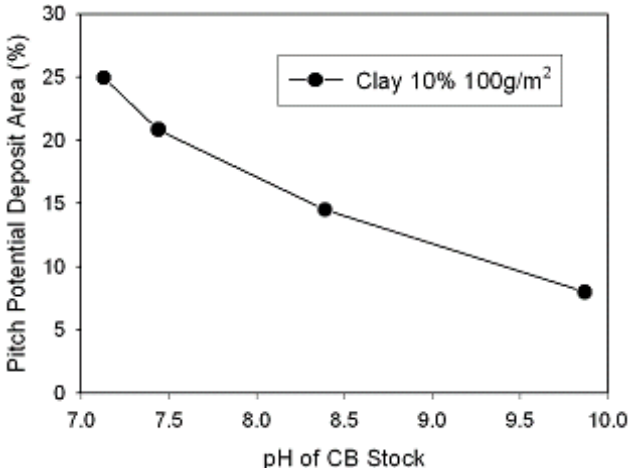

Fig. 4. pH에 따른 pitch potential deposit a.rea.

4. 결 론

1. White pitch deposit potential의 영향인자에는 calcium hardness, pH가 있다.
2. Latex의 hydrophilic한 부분의 노출 정도에 따라 달라진다.
3. Calcium hardness의 증가하면 pH가 감소하게 되고, 상대적으로 소수성을 띠게 되어 white pitch potential deposition을 증가시킨다.
4. pH가 증가하면 swelling되어 친수성기가 더 많이 노출되기 때문에 white pitch potential deposition을 증가시킨다.

5. 참고문헌

1. Lari Jvhasalo, Bjarne R. Holmbom, White pitch deposition and styrene-butadiene-rubber binder content in paper mill process waters, Appita Journal, Vol 59 No 4, p.280-284(2006.7.)
2. 조병묵, 이종만, 서태수, 표면개질 활석분체의 피치콘트롤제에의 적용성 검토 J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry, Vol.6, No.3, p.420-427(1995)
3. 피치 및 sticky 조절용 활석, 제지기술 제8호, No.8, p67-71(1996)
4. Leo Neimo, Papermaking Chemistry, Book 4, p.209, 223-233