

Guar gum을 활용한 마이크로파티클 보류시스템

함충현 · 이학래
서울대학교 임산공학과

1. 서론

최근 들어 활엽수 펄프와 재생섬유의 사용이 증대되고, 용수절감을 위해 초지공정이 점차 폐쇄화되어짐에 따라 초지계 내의 미세분 함량이 증가하고 있으며 이로 인해 보류 및 탈수조건은 더욱 악화되어지고 있어 이를 개선하기 위한 여러 가지 방안이 모색되고 있다.

최근 들어 초지속도의 고속화, 초지공정의 고효율화, 고품질 종이 생산 등에 모두 부합되는 유연성을 지닌 보류 및 탈수 시스템으로, 양이온성 구아 검과 콜로이달 실리카졸을 이용하는 마이크로파티클 보류시스템이 관심을 불러일으키고 있다.^{1,2)} 구아 검은 화학적으로 셀룰로오스와 유사할 뿐 아니라 선형 고분자이므로 셀룰로오스 섬유에 대하여 탁월한 친화성을 나타내 섬유간 결합을 증대시키는 효과도 지니고 있으며,^{3,7)} 지합 및 탈수 향상 효과도 나타낸다. 기존의 단순 및 이중고분자 보류시스템이 조대한 섬유 응집체(Macrofloc)를 형성하지만 마이크로파티클 보류시스템은 미세한 섬유 응집체(Microfloc)를 형성시키기 때문에 보류 및 탈수의 개선을 가능케 할뿐 아니라 지합을 악화시키지 않는 매우 효과적인 보류시스템이라 알려져 있다.^{8,9)}

본 연구에서는 보류향상제로 양이온성 구아 검을, 마이크로파티클로 콜로이달 실리카를 이용한 마이크로파티클 보류시스템의 효능을 평가하였다. 특히 양이온성 구아 검의 치환도, 음이온성 실리카의 전하밀도 및 구조화 등이 보류 및 탈수에 미치는 영향을 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 재료

본 연구에서는 공시펄프로 침엽수 BKP, 활엽수 BKP, BCTMP를 이용하였으며, 충전물로는 탄산칼슘과 탈크를 사용하였다. 양이온성 구아 검으로는 치환도 0.06, 0.08 및 0.10인 세 종류를 이용하였다. 음이온성 실리카 졸로는 역시 세 가지 다른 종류를 이용하였으며, 이중 한 종류는 고도로 구조화된 음이온성 실리카 졸이었다(Table 1).

Table 1. Properties of cationic guar gums and anionic colloidal silicas

Polymer	Viscosity (cPs at 0.5%, 25°C)	Charge density (meq/g)
CGG1	100	0.695
CGG2	145	0.761
CGG3	130	0.864
ACS1	-	-0.427
ACS2	-	-0.706
ACS3	-	-0.653*

CGG : Cationic guar gum, ACS : Anionic colloidal silica, * structured

2.2 실험방법

여수도가 450±10 mL CSF가 되도록 고해한 침엽수 BKP 20%와 활엽수 BKP 70%를 BCTMP 10%와 혼합하였다. 여기에 탄산칼슘과 탈크를 각각 10%씩 첨가하였다. 미세분보류도 측정을 위해서는 혼합지료의 농도를 0.5%가 되도록 희석하였으며 탈수성 측정을 위해서는 최종 농도 0.25%가 되도록 희석하였다.

양이온성 구아 검 용액은 농도 0.5%인 양이온성 구아 검 슬러리를 상온에서 5분간 팽윤시킨 후 95 °C에서 30분동안 교반시키면서 가열, 호화하여 준비하였다.

미세분보류도 평가는 DDJ를 이용하여 실시하였다. 각 첨가제의 첨가위치 및 교반속도의 변화, 여과액의 채취는 Fig. 1과 같았다.

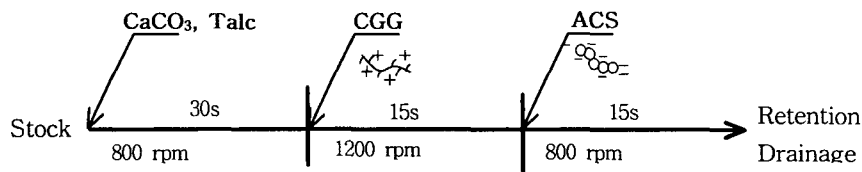


Fig. 1. Flow diagram of experimental detail.

탈수성은 Fig. 2와 같은 진공탈수실험장치를 이용하여 측정하였다. 진공탈수실험 시 형성되는 지필의 평량은 90~100 g/m²이 되도록 하였으며, 양이온성 구아 검, 음이온성 실리카의 첨가 순서 및 교반속도의 변화 과정은 미세분보류도 측정 시와 같은 방식으로 진행되었다(Fig. 1). Vacuum vessel에 가해지는 초기 진공압은 20 cm Hg가 되도록 조절하였으며, 솔레노이드 밸브가 열린 후 탈수가 개시되는 시점에서부터 지필이 형성된 이후 하부의 진공

도가 급격히 강하하는 순간까지의 시간을 측정함으로써 탈수성을 평가하였다. 또 탈수성 측정시 형성된 지필을 채취하여 회분함량을 측정하였다.

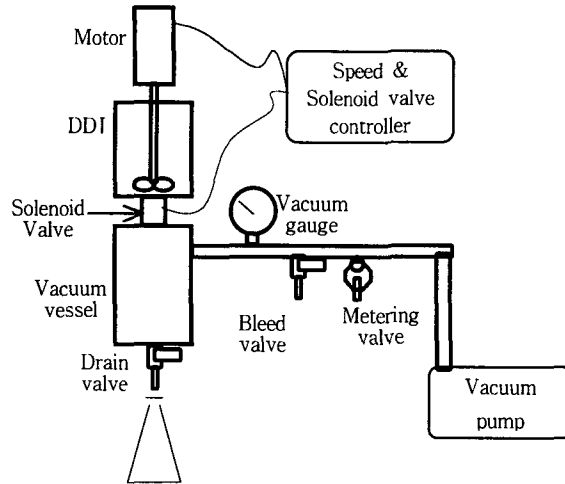


Fig. 2. Schematic diagram of vacuum dynamic drainage tester.

3. 결과 및 고찰

양이온성 구아 검을 이용한 마이크로파티클 보류시스템의 효과 및 반응기작을 파악하기 위해 미세분 보류도, 탈수성을 평가하였다.

3.1 반응시간

마이크로파티클 보류시스템의 적용에 있어 CGG의 첨가 시점에 따른 미세분보류도 변화를 평가하기 위해 1200 rpm으로 교반속도를 상승시키기 전 5초단위로 0초에서 20초까지 첨가시점을 달리하여 미세분보류도를 측정하였다. 이때 CGG3가 0.5% 첨가되었으며, 마이크로파티클로 ACS2가 0.2% 첨가되었다. 그 결과 Fig. 3과 같이 20초까지 시간이 증가함에 따라 보류도가 지속적으로 감소하였다. 이는 교반시간이 증가함에 따라 CGG는 flat configuration을 나타내게 되어 마이크로파티클과의 반응성이 상실되었기 때문으로 생각된다.

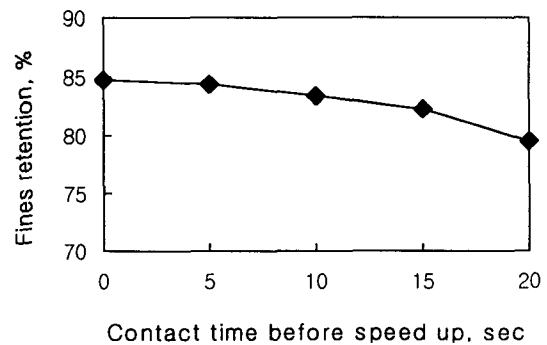


Fig. 3. Fines retention as a function of contact time before speed up.

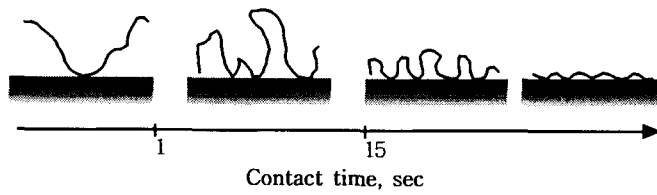


Fig. 4. Change of CGG configuration over time.

3.2 양이온성 구아 검의 치환도

양이온성 구아 검의 치환도에 따른 미세분보류도 및 양이온요구량을 측정하고 이를 Fig. 5-6에 도시하였다. CGG 첨가량이 0.2% 이하일 경우 미세분보류도는 전하밀도가 낮을수록 높은 수치를 나타내었다. 이는 전하밀도가 높은 CGG가 섬유 표면의 전하와 보다 쉽게 반응하여 flatter configuration을 나타내는 것에 비하여, 전하밀도가 낮은 CGG는 loop 형성이 보다 용이하여 ACS와의 반응 가능성이 높기 때문으로 생각된다.

응집현상은 섬유에 흡착된 고분자와 마이크로파티클의 반응에 의해서도 일어나지만, 계내에 존재하는 미흡착된 고분자와 마이크로파티클이 응하여 형성된 복합체가 섬유에 흡착함으로써 일어나기도 한다. 이러한 복합체의 형성은 고분자의 전하밀도가 높을수록 쉽게 일어날 수 있다. 0.2% 이상에서 CGG3가 우수한 미세분보류도를 나타낸 것은 미흡착된 CGG와 ACS의 반응으로 형성된 복합체가 섬유와 반응하여 가교역할을 했기 때문으로 생각된다.

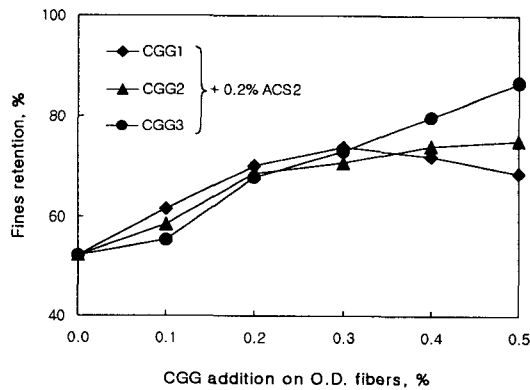


Fig. 5. Fines retention as a function of CGG addition.

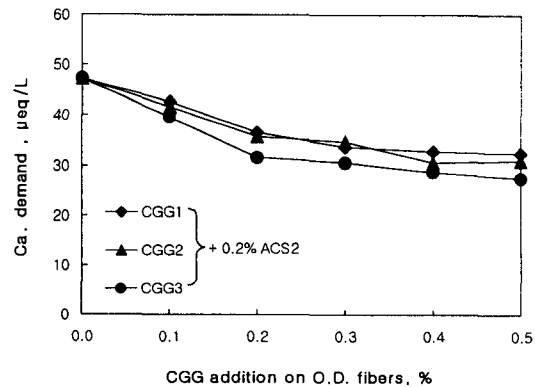


Fig. 6. Cationic demand as a function of CGG addition.

3.3 음이온성 실리카 졸의 투입

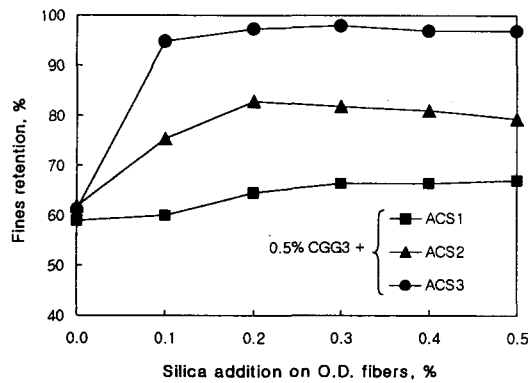


Fig. 7. Fines retention as a function of silica addition.

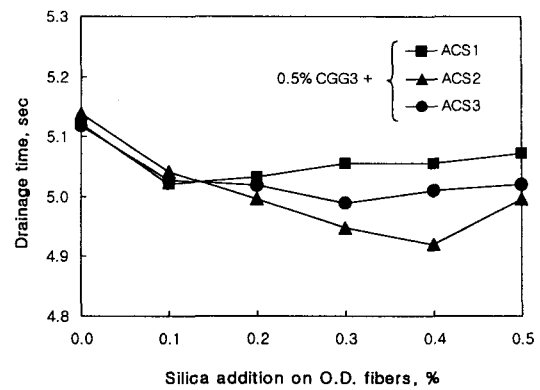


Fig. 8. Drainage time as a function of silica addition.

양이온성 구아 검을 이용한 마이크로파티클 보류시스템의 적용에 있어 마이크로파티클로 사용한 음이온성 실리카 졸의 타입에 따라 나타나는 영향을 파악하기 위하여 치환도 0.10의 CGG3와 전하밀도 및 구조화된 정도의 차이를 갖는 3종류의 ACS를 이용하였다.

미세분보류도 측정결과 Fig. 7과 같이 ACS 특징에 따라 큰 차이를 보였다. 전하밀도가 다른 ACS1과 ACS2를 비교할 때, ACS1의 경우에는 첨가량이 증가함에 따라 보류도가 지속적으로 상승하였지만 그 상승폭은 그리 크지 않았다. ACS2를 적용한 경우에는 0.2% 첨가수준에서 최고의 보류도를 나타내었으며 ACS1보다 전반적으로 우수한 결과를 나타내었다. 이는 CGG와 ACS의 반응이 “전하중화”에 의해 이루어지고 있기 때문이다. 최대의 보류도를 나타내는 ACS 첨가수준은 ACS 간 전하밀도가 높을수록 증가되었다.

전하밀도는 유사하나 구조화 정도가 다른 ACS2와 ACS3를 적용한 경우, ACS3 적용시 0.1% 첨가수준에서부터 우수한 미세분보류도를 나타내었다. 이는 구조화된 ACS3가 섬유 및 충전제 등에 흡착된 선형의 CGG에 대하여 가교(microparticle bridging)를 통해 응집체를 형성하기 때문으로 생각된다.

Fig. 8은 음이온성 실리카 졸의 종류에 따른 탈수성 변화를 나타내고 있다. ACS1을 첨가한 경우 0.1% 이상에서 탈수성의 개선은 획득되지 않았다. 하지만, ACS2의 경우 0.4% 첨가수준까지 지속적으로 탈수성이 개선되어 높은 보류도를 나타내었던 ACS3를 적용한 경우보다 우수한 탈수성 개선을 보여주었다.

3.4 전단 저항성

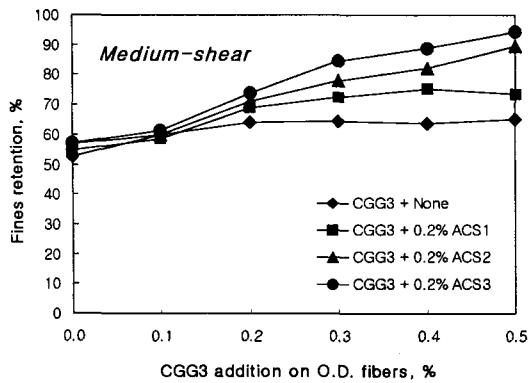


Fig. 10. Fines retention as a function of CGG3 addition at Medium-shear.

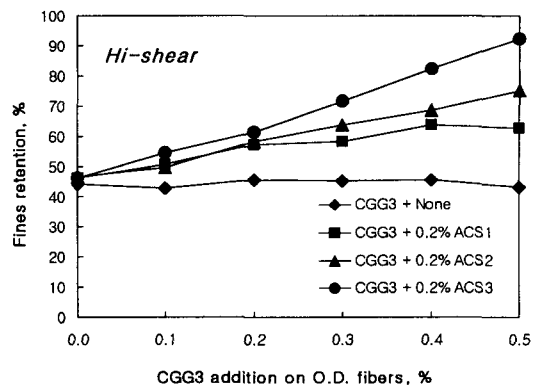


Fig. 11. Fines retention as a function of CGG3 addition at Hi-shear.

Tanaka 등¹⁰⁾은 고전단에 노출되면 응집체의 파괴가 발생할 뿐아니라 고분자 자체의 길이와 재응집 능력 역시 감소한다고 하였다. 이는 초지속도의 고속화로 인해 전단력이 높게 작용하는 초지계에서 보류시스템의 성능 유지는 매우 중요하다는 것을 의미한다.

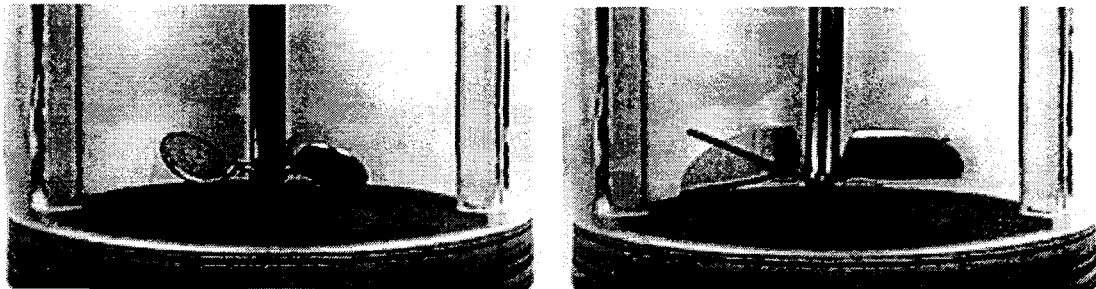


Fig 9. Impeller type used to DDJ test.
(Left side : Medium-shear, Right side : Hi-shear)

본 실험에서는 교반효과가 다른 두 가지 impeller(Fig. 9)를 사용하여 ACS의 미세분보류도 향상효과를 평가하였다.

Fig. 10~11에서 보는 것과 같이 전반적으로 Hi-shear impeller를 사용한 경우 미세분보류도가 감소하였다. 또한 실리카 무첨가시 Medium-shear에서는 CGG의 첨가량이 증가함에 따라 미세분보류도가 약간 상승하였지만, Hi-shear의 경우에는 미세분보류도의 향상효과가 나타나지 않았다. 실리카가 첨가되는 경우 모두 미세분보류도가 향상되었으며, ACS 종류에 따라 그 효과가 달랐다. 실리카 가운데 ACS3을 적용한 경우, Hi-shear상태에서의 미세분보류도 감소폭이 가장 작았다. 이를 통해 CGG3과 ACS3가 결합된 마이크로파티클 보류시스템이 가장 우수한 전단 저항성을 나타낸다는 것으로 보여준다.

4. 결 론

본 연구에서는 양이온성 구아 검과 콜로이달 실리카를 이용한 마이크로파티클 보류시스템의 미세분보류도 및 탈수 향상효과를 파악하고, 응집현상을 검토하였다.

- CGG의 첨가량이 0.2% 이하인 경우에는 치환도가 낮은 CGG일수록 외부로의 loop형성이 용이하여 ACS와의 반응이 확대되고 이를 통해 미세분보류도가 향상되었다. 하지만 그 이상의 첨가수준에서는 치환도가 높은 CGG가 보다 우수한 미세분보류도를 나타내었다.
- CGG와 ACS의 반응을 통한 미세분보류도 향상효과는 ACS의 전하밀도가 높을수록 우수하였으며, 구조화된 ACS의 경우 microparticle bridging에 의해 탁월한 미세분보류도 개선을 나타내었다.
- CGG와 ACS의 반응을 통한 탈수성 개선효과도 전하밀도가 높을수록 높았다.
- CGG와 구조화된 ACS3와의 반응을 통한 응집체는 강한 전단저항성을 나타내었다. 이는 구조화된 ACS가 microparticle bridging을 통해 강한 결합을 형성한 결과라고 판단되었다.

인용문헌

1. Swistra, G., Royce, R. D. : The role of paper chemicals in increasing machine speeds. Tappi J. 81:7, 55-57(1998).
2. Young, J. : Papermaking additive market continues its rapid expansion. Pulp & Paper 63:4, 39-41(1993).
3. Penniman, J. G. : Unique 'dryness aid'; cationic guar gum. Paper Trade J. 163:5, 62-62(1979).
4. Reynolds, W. F. : in Dry Strength Additives, TAPPI PRESS, 1980, Chapter 3.
5. Seaman, J. K. : in *Handbook of water-soluble gums and resins*, R. L. Davidson, McGraw-Hill, New York, 1980, Chapter 6.
6. Casey, J. P. : PULP AND PAPER; Chemistry and Chemical Technology, 3rd Edition Vol 3, 1501-1506.
7. Roberts, J. C. : in *Paper Chemistry*, Champman and Hall, New York, 1991, 72-73.
8. King, V. M., Dykstra, G. M. : Chemistry holds key to maintaining speed in today's paper machines. Tappi J. 81:7, 58-61(1998).
9. Bailey, J. : Quality improvements depend on what goes in the wet end. Pulp & Paper Canada 97:10, 17-18(1996).
10. Tanaka, H., Swerin, A., Ödberg, L. : Transfer of cationic retention aid from fibers to fine particles and cleavage of polymer chains under wet-end papermaking conditions. Tappi J. 76:5, 157-163(1993).