

Microparticle system에 의한 flocculation

박 성배¹⁾ · 엄 태진^{*1)} · 이종윤¹⁾ · 田中浩雄²⁾

¹⁾ 경북대학교 농과대학 임산공학과 · ²⁾ 일본 구주대학 농학부 임산학과

1. 서론

펄프용재의 부족과 자원의 효과적 이용이라는 측면에서 고지펄프와 기계펄프와 같은 저품질 펄프의 사용량이 증가하고 있는 추세이다. 또한 초기기의 고속화와 백수계의 폐쇄화에 따른 보류·여수성향상제에 대한 인식은 그 어느 때 보다 중요성을 더하고 있다. Cation성 고분자를 사용한 종래의 보류향상 시스템은 Cation성 고분자와 Anion성 미립자를 병용한 Microparticle system으로 변화되고 있는 추세이다. 이러한 Microparticle system에서는 실리카나 수산화알루미늄 미립자를 사용하여 지합과 보류·여수성의 관계에서 지합을 저하시키지 않으면서 보류·여수성을 향상시킬수 있게 되었다.

본 연구는 일반적으로 사용되는 보류향상제 보다 낮은 분자량의 Polymer로 보류도를 높이기 위한 방안을 검토하기 위하여 실험하였다. 본연구에서는 Cation성 polymer로 Cation성 polyacrylamides(C-PAM), Polydiallyldimethylammonium chloride(PDADMAC)을, Anionic 미립자로 입자의 직경이 다른 Polystyrene latex(PSL) 4종을 사용하여 실험하였다. 응집상태는 레이저회절식 입도분포측정장치를 사용하여 측정하였다. 펄프 섬유는 장방형으로 정확한 측정이 곤란하였기 때문에 미세 결정성 셀룰로스인 아비셀을 모델로 하여 응집실험을 실시하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 재료

펄프는 고해한 LBKP(CSF 357 ml)를 사용하였다. 실험에 앞서 0.01M HCl로 세척하고 증유수로 pH 4.3이 될 때까지 세척 후 사용하였다. 미세 결정성 셀룰로스는 시판되고 있는 아비셀을 사용하였다. 펄프와 아비셀의 하전밀도는 유전도법으로 측정하였다(Table 1).

Cation성 폴리머는 Hofmann분해법으로 제조한 C-PAM과 시판되는 PDADMAC을 0.1%로 용해하여 사용하였다. 두 폴리머는 4급 아미노기를 가지고 있다. 하전밀도는 형광지시약을 사용한 콜로이드적정법으로 평균분자량은 Size exclusion chromatography(SEC)를 사용하여 분석하였다. SEC분석에는 TSKgel G6000PWXL과 TSKgel G3000PWXL(TOSOH)를 연결하여 사용하였다. 용리액은 0.3N 초산과 0.3N 초산나트륨을 1대1로 혼합사용하고, 유속 0.6 ml/min, 온도 35℃에서 측정하였다. 검출기는 시차검출계를 사용하였다.

Table 1. 각시료의 특성

시료	하전밀도(μ mq/g)	평균입자경(μ m)
펄프	54.1	-
아비셀	10.1	10
PDADMAC	6,190	1.8×10^6
C-PAM	640	4.8×10^6
PSL-A	17.7	0.22
PSL-B	10.0	0.65
PSL-C	1.55	2.49
PSL-D	1.41	3.64

PSL는 계면활성제를 사용하지 않고 합성한 것을 사용하였다. PSL-A, B, C 및 D 각각은 유전도법으로 하전밀도를 측정하였고, 입도분포계를 사용하여 각각의 평균입자직경을 측정하였다(Table 1).

2.2 방법

2.2.1 흡착실험

펄프 및 아비셀을 증유수에서 충분히 분산시킨 다음 최종농도를 0.5%로 희석($20 \pm 2^\circ\text{C}$, pH 4.3 ± 0.2)하였다. 교반기로 시료를 교반시키면서 Cation성 고분자를 첨가하고 2분 후 원심분리기(3,000 rpm, 10분)하여 상등액을 분리하였다. 형광지시약을 사용한 콜로이드 적정법으로 미흡착 Cation성 고분자를 정량하고 흡착량을 산출하였다.

2.2.2 응집실험

아비셀을 증유수에 충분히 분산시키고 최종농도 0.5%, 50 g이 되도록 조제($20 \pm 2^\circ\text{C}$, pH 4.3 ± 0.2)하였다. 교반에 의한 전단력이 일정하게 되도록 하기 위하여 동일한 회전자를 사용하여 일정한 속도에서 실험하였다. 아비셀 현탁액을 교반기로 교반하면서 소정량의 Cation성 고분자, PSL의 순서로 첨가하고 20-40 ml를 들어 레이저회절식 입도분포 측정장치(SALD-3000, 島윤)의 샘플조에 투입하고 2분 후에 입자경을 측정하였다. SALD-3000의 샘플조는 400 ml정도의 증유수로 채워져 있어 투입한 시료는 10배정도 희석되기 때문에 재응집은 일어나지 않는다고 생각된다. C-PAM을 사용하는 경우는 비교적 커다란 응집피가만 들어지기 때문에 PSL를 첨가하기 전에 고전단력으로 재분산 시켰다. Cation성 고분자를 첨가하지 않았을 때(첨가량 0)의 평균입자직경을 1로 하여 평균입자직경의 증가율을 응집율로 하였다.

$$\text{응집율} = \frac{\text{Cation성 고분자 첨가량시의 평균직경}}{\text{Cation성 고분자 첨가량 0시의 평균입자직경}}$$

Cation성 고분자로 PDADMAC를 사용한 경우

- 1) 직경이 각각다른 PSL을 아비셀에 대하여 50 mg/g 첨가하여 입자경이 응집에 미치는 영향에 대하여 검토하였다.
- 2) PSL-B의 경우는 첨가량을 20, 50 및 100 mg/g으로 하여 첨가량에 따른 영향을 검토하였다.

Cation성 고분자로 C-PAM을 사용한 경우

- 1) 전단력을 가하였을 때의 재분산, 재응집에 의한 아비셀의 응집상태에 미치는 영향에 대하여 검토하였다.
- 2) 직경이 각각다른 PSL 첨가량을 아비셀에 대하여 50 mg/g으로 하여 입자경이 응집에 미치는 영향에 대하여 검토하였다.

2.2.3 PSL의 정착실험

응집실험과 같은 방법으로 흡착, 원심분리하여 아비셀과 PSL를 분리하였다. 미리 만들어진 검량선으로 분리된 PSL 현탁액의 탁도를 측정하여 농도를 구하고 아비셀에 정착된 PSL량을 산출하였다. Free Cation성 폴리머가 존재하는 경우는 아비셀을 제외한 실험으로 PSL 상호 작용에 의한 영향을 보정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 아비셀 및 펄프에의 Cation성 고분자의 흡착

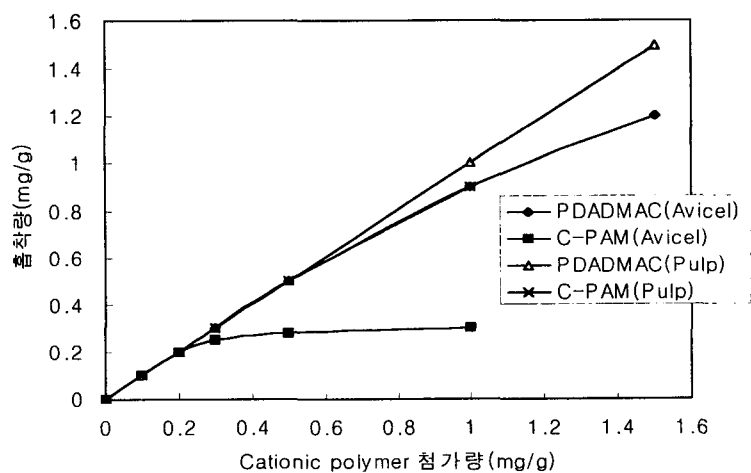


Fig. 1. Avicel과 Pulp에 대한 흡착.

아비셀과 펄프에 대한 PDADMAC, C-PAM의 흡착시험 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 아비셀에서 PDADMAC은 0.2 mg/g까지 100% 흡착하였으나 그 이상 첨가하였을 경우 흡착되지 않는 과량의 PDADMAC가 있는 것으로 보인다. 이에 비하여 C-PAM은 0.5 mg/g까지 100%흡착을 보였다. 펄프의 경우에도 PDADMAC은 0.4 mg/g까지 100% 흡착을 보인 반면 C-PAM에서는 측정된 전 범위에서 100% 흡착을 보여 C-PAM이 높은 흡착력을 보였다. 이러한 원인은 두 고분자의 흡착형태의 차이에 기인 한다고 생각된다. 비교적 하전밀도가 높은 PDADMAC이 평탄한 흡착 상태를 보이는데 비하여, 하전밀도가 낮은 C-PAM은 Loop나 Tail을 많이 가지는 상태의 입체적 흡착을 하기 때문으로 생각된다.

3.2 아비셀의 응집에 미치는 PSL 직경의 영향

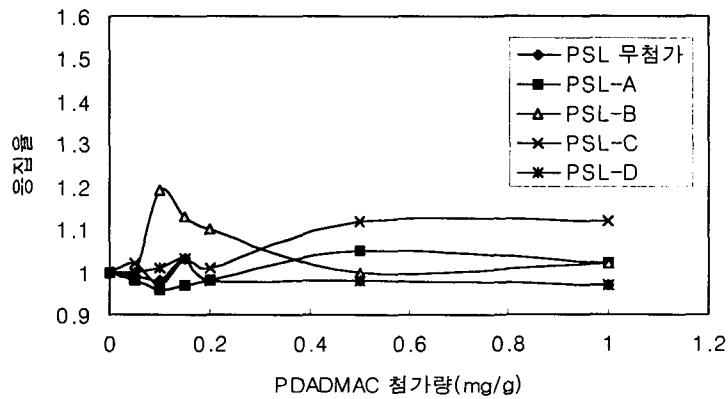


Fig. 2. PSL 직경이 아비셀의 응집에 미치는 영향.

PDADMAC 첨가량에 따른 아비셀 응집체의 직경 변화 및 직경이 다른 PSL의 첨가량에 따른 영향을 Fig. 2에 나타내었다. PSL의 첨가량은 아비셀에 대하여 50 mg/g으로 하였다. PSL를 첨가하지 않은 경우에는 입자경의 변화는 관찰되지 않았다. PSL를 병용하였을 경우 PDADMAC의 첨가량 0.1-0.2 mg/g에서 PSL-B의 첨가에서 가장 높은 Floc 입자경의 증가를 보였다. PSL-A의 경우는 PDADMAC를 0.5 mg/g 첨가시 약간의 증가를 나타내었다. 이들의 경우는 비이커 상에서 눈으로도 관찰되었다.

이때 아비셀에 정착된 PSL의 양을 정량하기 위하여 PSL-A, B의 정착시험을 행하였다. 결과를 Fig. 3에 나타내었다. PSL-C, D는 아비셀과 직경의 차이가 적고 비중이 차이가 크지 않아 분리가 곤란하였다. Free PDADMAC의 작용을 고려하여 결과를 보정 하였다. PSL-B는 PDADMAC 첨가량 0.15-0.2 mg/g에서 정착량이 높은것에 비하여 PSL-A는 0.5mg/g에서 가장 높은 정착량을 보여 응집실험의 결과와 일치하였다. 이상의 결과로 보아 PSL의 정착에 의한 작용으로 아비셀의 응집현상을 설명할 수 있다.

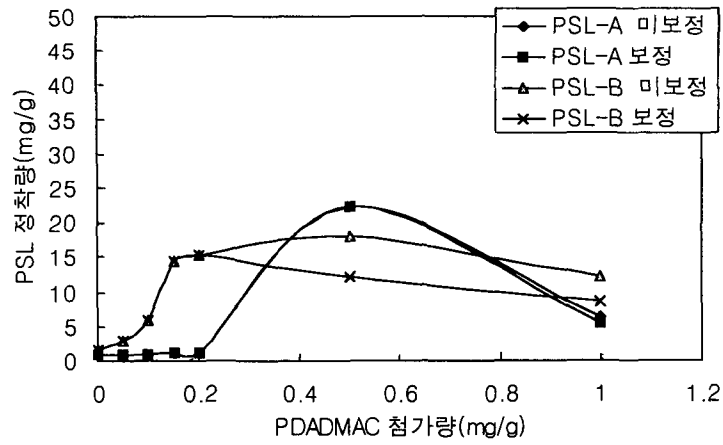


Fig. 3 PSL-A, B의 아비셀에의 정착량

3.3 아비셀의 응집에 미치는 PSL-B 첨가량의 영향

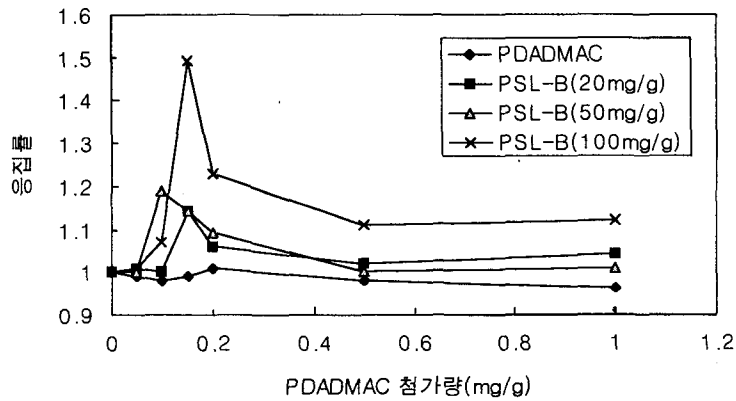


Fig. 4. PSL-B의 첨가량에 따른 아비셀의 응집효과.

4종의 PSL중 가장 높은 응집효과를 보인 PSL-B의 첨가량에 따른 아비셀의 응집효과를 Fig. 4에 나타내었다. PDADMAC을 0.1-0.2 mg/g 첨가하였을 때 최대의 응집효과를 보였고 PSL의 첨가량에 있어서는 100 mg/g 첨가하였을 때 가장 높은 응집효과를 나타내었다.

PSL첨가량에 따른 아비셀에 대한 정착량을 Fig. 5에 나타내었다. 첨가량이 높을수록 정착량도 다소 높아지는 경향을 보였다.

Free PDADMAC이 존재할 경우 모든 PSL 첨가량에서 PSL 상호간의 작용이 나타나 PSL량이 많을수록 그 정착량도 증가하였다. 100 mg/g 첨가의 경우를 보면 아비셀에 대하여 정착량 보다 높은 것을 볼 수 있는데 이는 PSL농도의 증가와 함께 충돌빈도이 증가에 의한 것이라 생각된다.

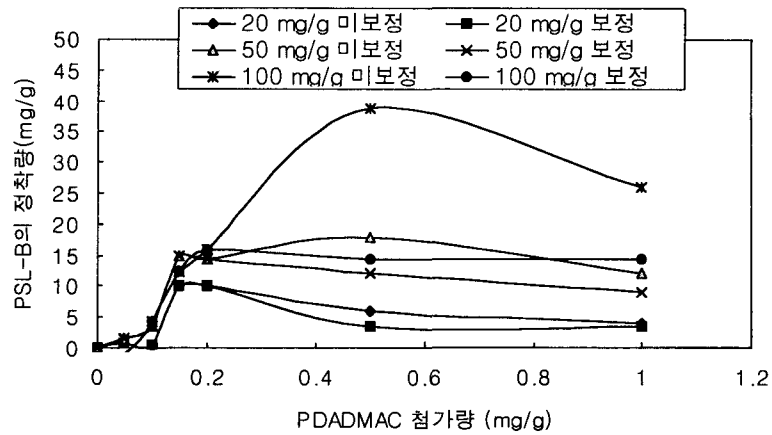


Fig. 5. Avicel로의 PSL-B 정착량(PDADMAC)

3.4 아비셀의 응집에 미치는 PSL의 영향(C-PAM)

C-PAM 첨가량을 변화시킬 경우 아비셀 Floc의 평균직경 변화 및 PSL의 영향, 전단력에 의한 재분산, 재응집의 영향을 Fig. 6에 나타내었다. PSL를 첨가하지 않은 경우에는 전단력을 가하여 재분산, 재응집을 행하였을 경우가 전단력을 가하지 않았을 경우보다도 모든 C-PAM첨가량에서 높은 응집효과를 보이고 있어 C-PAM 첨가량의 증가와 함께 그 차이도 커지고 있다. 전단력을 가하지 않았을 경우 응집효과가 비교적 불균일하게 작용하는 것에 비하여 재분산, 재응집을 행하면 응집효과에 균일하게 영향을 미쳐 효과적으로 응집이 일어난 결과라고 생각된다. 입도분포계를 사용하여 입도분포를 살펴보면 C-PAM의 첨가량을 높이면 Floc의 입자직경이 100 μm 이상의 Fraction의 비율이 높아지고 있는 것을 관찰 할 수 있었다. 또한 PSL를 병용한 경우 입도분포가 전체적으로 높은 쪽으로 Shift되어 PSL에 의한 응집효과를 명확히 관찰할 수 있었다.

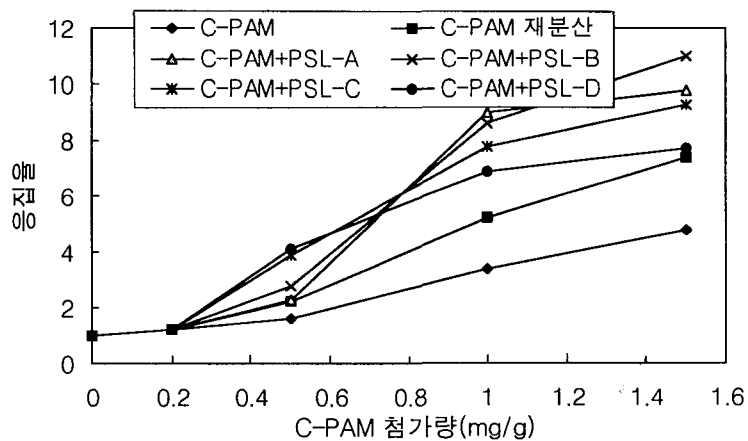


Fig. 6. PSL 직경이 펄프의 응집에 미치는 영향

C-PAM을 사용한 경우도 PDADMAC에서와 마찬가지로 PSL-A, B의 정착량의 변화를 측정하였다. PSL-A의 정착량은 대단히 낮는데 비하여 PSL-B는 C-PAM 첨가량의 증가와 더불어 증가하였다. PSL-A의 정착량이 소량인데도 불구하고 응집작용을 나타낸 것은 PSL-A는 아비셀과 작은 입자로 Floc을 만들기 때문으로 생각되며, 이러한 결과로 보아 PSL-A는 아비셀의 작은 입자에 대하여 미량으로 효과적인 응집을 일으킨다고 생각된다.

3.5 PSL의 작용기구

Cation성 고분자의 응집기구는 일반적으로 전하의 중화에 의한 것과 가교형성에 의한 두 가지로 설명할 수 있다. 가교형성은 분자량이 5백만 이상의 고분자가 효과적이라고 알려져 있어 C-PAM(MW=480만)은 가교형성을 중심으로 응집이 일어난다고 생각된다. 이에 비하여 PDADMAC은 가교형성에 의한 강한 응집체의 형성이 나타나지 않았기 때문에 하전의 중화작용에 의한 응집이라 생각된다.

여기에 PSL의 작용을 생각해 보면 C-PAM계의 경우는 일단 파괴된 응집체가 재응집할 때 아비셀의 사이에 끼여 있는 형태로 응집한다고 생각된다.

4. 결 론

아비셀의 응집에 있어 C-PAM과 같은 분자량이 대단히 큰 Cation성 고분자에서 용이하 게 응집하였다. PDADMAC과 같이 다소 분자량이 낮은 Cation성 고분자에서는 응집현상은 확인 되지 않았다. 그러나 여기에 PSL를 첨가함으로써 작기는 하나 응집을 확인 할 수 있었다. 이것은 표면적 당 하전량이 낮은 PSL가 비교적 쉽게 전기 이중층을 넘어 충돌하여 정착하기 때문에 아비셀-PSL-아비셀의 결합이 형성되기 때문으로 생각된다. C-PAM을 사용하는 경우 조대한 응집체가 형성되거나 전단력을 가함으로써 재분산되고 새로운 형태의 재 응집이 일어나 보다 균일한 응집효과가 나타났다. PSL를 첨가한 경우 입자경이 적은 PSL는 아비셀의 작은 Fraction의 응집에 유효하고, 입자경이 큰 PSL는 300 μm 이상의 크다란 응집체를 형성시키는데 효과적이었다.