

## 충전물의 Coagulation이 탈수 및 건조효율에 미치는 영향

윤병태\*<sup>1</sup> · 오세균\*<sup>1</sup> · 전양\*<sup>2</sup>

### Effect of Coagulation of Filler Particles on the Dewatering and Drying of the Particles

Byoung-Tae Yoon\*<sup>1</sup>, Say-Kyoun Ow\*<sup>1</sup> and Yang Jeon\*<sup>2</sup>

#### ABSTRACT

This study was aimed to investigate any improvement of dewatering and energy saving on the papermaking process when the various types of fillers were used, i.e., clay, talc and grounded calcium carbonate (GCC). Cationic polyelectrolyte and alum coagulants neutralized the surface charge of the filler particles and the filler particles were coagulated. The rates of dewatering and drying were investigated.

The results indicated that clay tended to intense anion, while talc and GCC tended to anion trend nearly to neutrality.

Clay and talc added with EPI-DMA, P-DADMAC and alum respectively as optimum levels showed a significant efficiency on the dewatering and the turbidity dissipation. However, the turbidity and dewatering rate of GCC decreased, when GCC was added with EPI-DMA and P-DADMAC respectively.

Drying rate of clay was increased when coagulant added. However drying rates of talc and GCC were not affected by coagulant, while the apparent drying time of talc and GCC in the absence of any coagulant was shorter than the clay in the presence of a coagulant.

The result confirmed that talc or GCC was more efficient than clay on the dewatering and drying, which is consistent with a general knowledge in the collodal science.

#### 1. 서론

제지산업의 충전물 사용량은 지난 10여년동안 고충전지의 개발, 재생섬유의 사용증가, 산성지에

서 중성지로의 전환 등으로 급증하고 있는 추세이다. 이러한 충전물들이 사용하는 주된 목적은 주원료인 펄프를 보다 값싼 재료로 대체한다는 것과 인쇄적성을 개선하기 위한 것이다. 또한, 부가적으로 불투명도, 백색도, 광택도, 평활도, 등 광학

\*1 한국화학연구소 펄프제지연구센터 (Pulp and Paper Res. Center, KRICT, P.O.BOX 107, Yusong, Taejon, 305-600 Korea).

\*2 충남대학교 농과대학 임산공학과 (Department of Forest Products, Chungnam National University, Taejon, 305-764 Korea).

적 성질들을 개선하기 위한 목적이고, 뿐만 아니라 와이어상의 탈수 촉진, 건조 부에서의 에너지 감소효과 등이 무기안료를 사용하는 목적이 되고 있다.

제지산업에서 충전물로 많이 사용되고 있는 무기안료에는 백토, 활석, 중질 탄산칼슘 등이 있다. 백토는 현재 북미에서 연간 100만톤의 양을 소비할 정도로 가장 많이 사용되고 있는 충전물 중의 하나이며, 중질 탄산칼슘은 코팅 성분으로 연간 120만톤이상으로 소비되고 있는 무기안료이다. 그리고 활석은 충전물로서 사용량이 백토와 중질 탄산칼슘보다 못하지만, 입자의 표면특성 때문에 피치(pitch) 조절제로 연간 약 8만톤 정도로 소비되고 있다.<sup>1)</sup>

백토와 활석은 얇은 판상구조로 되어있고, 중질 탄산칼슘의 모양은 불규칙한 무정형 상태를 이루고 있다.<sup>1)</sup> 백토는 물과 수화작용을 할 수 있는 수산기가 면쪽에 위치하고 있으며, 친수성의 성질을 가지고 있다. 백토와는 달리 활석은 수산기가 면쪽에 존재하지 않고, 모서리쪽에 일부 위치하고 있으며, 소수성의 성질을 가지고 있다. 중질 탄산칼슘은 입자의 표면이  $Ca^{2+}$  인하여 양이온을 띠고 있다. 그러나 수화(水和)되면  $Ca^{2+}$ 이 물의 수산기와 반응하여 약 알칼리를 띠면서 중성에 가까운 약한 음이온을 띠는 성질을 가지고 있다.

충전물과 같은 첨가제들이 함유하고 있는 헤드박스 지료내의 교질 입자들은 물과 공존하고 있기 때문에 다양한 종류와 형태를 갖는 물질들이 현탁 혹은 용해된 상태로 존재하면서 입자 표면에 전기적인 전하가 발현된다.<sup>2)</sup> 이러한 하전입자들의 표면전하를 어떻게 조절하는가에 따라 초지공정의 효율화가 결정된다.

하전 입자들이 응집하는 기작은 응고와 응집(응집)이 있는데, 그 중 응고는 염이나 저분자량, 높은 전하밀도인 고분자 전해질이 입자 표면에 흡착하면 제타 전위가 감소되면서 전하를 중화시킨다. 이때 입자간의 반데르 바알스 힘이 정전기적인 반발력보다 커져서 입자들이 서로 밀접하게 접근하여 응집현상이 일어나는 것이다.<sup>3, 4)</sup> 이와 같이 초지 공정에서 제타전위의 값을 0으로 또는, 다른 미리 결정된 값으로 system을 조정하면 최적의 결과를 얻을 수 있다고 보고되고 있다.<sup>5)</sup>

초지 공정은 지료 성분들이 와이어부분, 프레스

부분, 그리고 건조 부분과 같은 과정을 통하여 종이 형성되는 공정이다. 이러한 초지 공정에서 지필로부터 1m<sup>3</sup>의 물을 제거하는데 소모되는 에너지 비율은 와이어 : 프레스 : 건조기 = 1 : 54 : 470이다. 이와 같이 건조부분에서 소모되는 에너지의 양은 전체 공정에서 소모되는 에너지의 양에 대하여 약 80%를 점유하고있다.<sup>6, 7)</sup>

본 연구에서는 섬유를 포함시키지 않은 상태에서 충전물로 가장 많이 사용되고 있는 백토, 활석, 중질 탄산칼슘만을 이용하여, 이들이 수화(水和)시 발현되는 입자의 표면전하를 응고제로 중화시켜서 탈수 및 건조효율에 미치는 영향을 연구하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

#### 2.1.1 충전물

공시재료로서 사용한 충전물은 미국산 백토, 중국산 활석, 국산 중질 탄산칼슘이며, 충전물의 일반적 성질은 Table 1과 같다.

**Table 1. Chemical compositions and general properties of fillers**

Properties	Clay	Talc	GCC
Dp50( $\mu$ m)	6.1	14.1	4.3
Moisture content(%)	1.0	0.9	0.9
Whiteness	86	88	96
BET Surface Area(m <sup>2</sup> /g)	18.8	4.6	3.4

#### 2.1.2 응고제

본 실험에 사용한 응고제는 시약급 알람과 EPI-DMA(Epichlorohydrine-dimethyl amine), 그리고 p-DADMAC(Poly-diallyl dimethyl ammonium chloride)을 사용했다. 응고제의 일반적인 특성은 Table 2와 같다.

**Table 2. General properties of coagulants**

Properties	EPI-DMA	p-DADMAC
Form	Liquid	Liquid
Charge	(+)	(+)
Density(g/cm <sup>3</sup> )	1.15	1.13
Specific gravity	1.14±0.1	1.13
pH	3.0~4.0	4.0~5.0
Viscosity(cPs)(30 rpm, 21 ℃)	400~800	800~1500
Molecular weight	50,000~100,000	50,000~100,000

## 2.2 실험 방법

### 2.2.1 충전물 입자의 크기 측정

공시재료로서 사용한 충전물들의 평균입자경(Dp50)을 알아보기 위하여 Malvern 社의 Master Sizer로 측정하였다. 그 측정 결과를 Table 1에 나타내었다.

### 2.2.2 전하 측정

#### (가) CCT(Colloidal Charge Titration) 측정

PVSK(Polyvinylsulfate-potassium salt), p-DADMAC, 지시약인 toluidine blue Q를 이용하여 각 충전물에 응고제를 0.01~0.2% 범위로 첨가시켜서 충전물 입자표면의 전하 변화를 측정하였다.

충전물 0.5g에 증류수를 첨가하여 0.5%의 농도로 만들었다. 이어서 자석식 교반기로 교반시키면서 적정량의 응고제를 첨가시킨 후, 10분간 교반 시켰다. 이것을 원심 분리기로 4000G 상태에서 5분간 층분리 시킨 다음, 일정량의 상등액을 가지고 0.001N PVSK의 적정제로 적정하였다.

#### (나) 이동도 측정

CCT측정 때와 동일한 방법으로 충전물 0.5g에 증류수를 첨가하여 0.5%의 농도로 만들었다. 이어서 자석식 교반기로 교반시키면서 알람을 0.0~1.5% 범위로 첨가하여 10분간 교반시킨 다음, 20분간 방치시켰다. 이것을 원심 분리기로 4000G 상태에서 5분간 층분리 시킨 후, 일정량의 상등액을 가지고 Mobility Mark II 측정기로 이동도를 측정하였다.

### 2.2.3 탈수도 및 탁도 측정

공시재료인 각 충전물 5.0g에 증류수를 첨가하여 슬러리 농도 5.0%로 만들었다. 이어서 자석식 교반기로 교반시키면서 적정량의 응고제를 첨가한 후, 10분 동안 교반시켰다. 이것을 Whatman #42 여과지가 놓인 깔대기에 가하여 여과액 20mL가 탈수되는데 소요된 시간을 측정하였다. 그리고 DRT-15C 탁도 측정기를 이용하여 여과액의 탁도를 측정하였다.

### 2.2.4 고형분 함량 측정

공시재료인 각 충전물 20g에 증류수를 첨가하여 농도 20%가 되게 하였다. 이어서, 자석식 교반기로 교반하면서 적정량의 응고제를 첨가한 다음, 계속해서 10분동안 교반시켰다. 그후, 교반 상태에서 스포이드로 정확하게 10g을 채취하여 Mettler 社의 LP16 측정기구로 TAPPI T 671 os-74에 준한 105℃의 온도에서 건조시간에 따른 고형분 함량을 측정하였다.

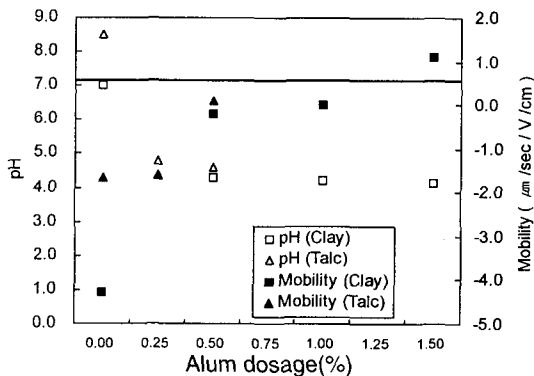
## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 응고제의 첨가에 따른 충전물 입자 표면의 전하 변화

CCT 측정으로 EPI-DMA와 p-DADMAC의 첨가량에 따른 충전물 입자표면의 전하 변화에 대한 결과는 Table 3에 나타내었고, 백토 및 활석에 알람 첨가량에 따른 이동도의 변화는 Fig. 1에 나타내었다.

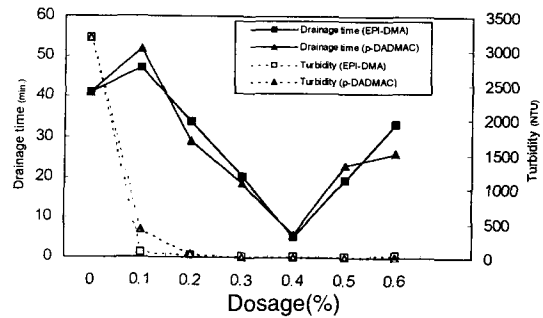
**Table 3. Cationic demand of filler by coagulant addition**

Coagulant	Dosage(%)	Cationic demand(meq/g)		
		Clay	Talc	GCC
EPI-DAM	0.010	-	0.0	0.0
	0.025	-	(-) 0.6	(-) 0.2
	0.050	1.2	(-) 1.0	(-) 1.0
	0.100	0.2	(-) 1.4	(-) 1.6
	0.125	(-) 3.2	-	-
	0.150	(-) 8.2	-	-
	0.200	(-) 9.2	-	-
p-DADMAC	0.010	-	(-) 0.4	0.0
	0.025	-	(-) 0.8	(-) 0.4
	0.050	-	(-) 1.6	(-) 1.2
	0.100	1.2	(-) 2.8	(-) 2.2
	0.150	0.4	-	-
	0.175	(-) 7.2	-	-
	0.200	(-) 8.8	-	-



**Fig. 1. Mobility of clay and talc on different quantity of alum added.**

백토는 활석과 중질 탄산칼슘에 비해서 강한 음이온 전하를 띠고 있는 것으로 나타내고있다. Brown<sup>8)</sup>이 보류에 관한 충전물 입자크기의 영향에 대한 보고에서 중질 탄산칼슘의 입자 표면전하는 아주 약한 음이온 전하를 띠고 있다고 보고한 바와 같이 중질 탄산칼슘은 중성에 가까운 약한 음이온을 띠고 있는 것으로 나타났다. 활석도 중질 탄산칼슘과 같이 중성에 가까운 약한 음이온을 띠고 있는 것으로 나타났다.



**Fig. 2. Variation of drainage time and turbidity when EPI-DMA and p-DADMAC was added on clay.**

**3.2 응고제의 첨가에 따른 탈수속도와 탁도 변화**

Fig. 2는 EPI-DMA와 p-DADMAC 첨가량에 따른 백토의 탈수속도와 탁도 변화를 나타내었다. EPI-DMA와 p-DADMAC의 첨가량이 동일하게 0.4%로까지 증가할수록 탈수속도가 증가되고 탁도의 측정치는 감소되는 것으로 나타내고 있지만, 그 이상 첨가하면 탈수속도는 감소되고 탁도의 측정치는 거의 변함이 없는 것으로 나타났다.

Fig. 3은 알람 첨가량에 따른 백토의 탈수속도와 탁도 변화를 나타내었다. 알람을 0.5%까지 첨가하면 할수록 탈수속도의 증가와 탁도의 측정

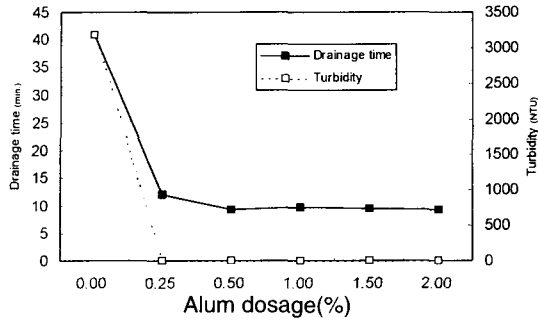


Fig. 3. Variation of drainage time and turbidity when alum was added on clay.

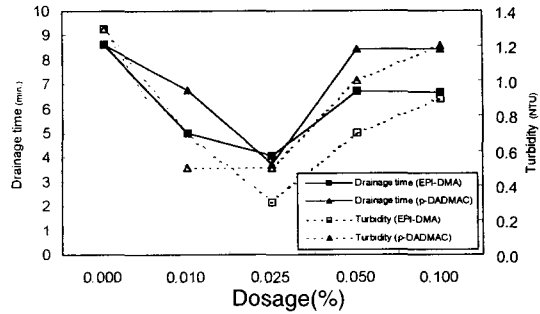


Fig. 4. Variation of drainage time and turbidity when EPI-DMA and p-DADMAC was added on talc.

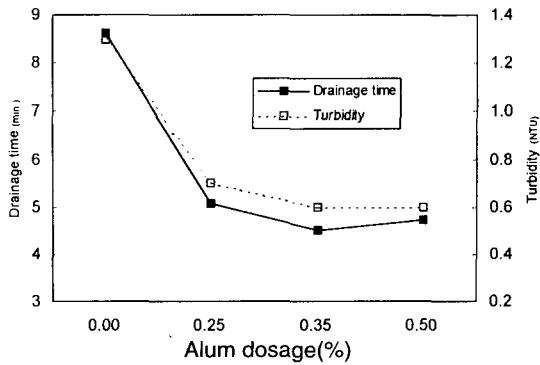


Fig. 5. Variation of drainage time and turbidity when alum was added on talc.

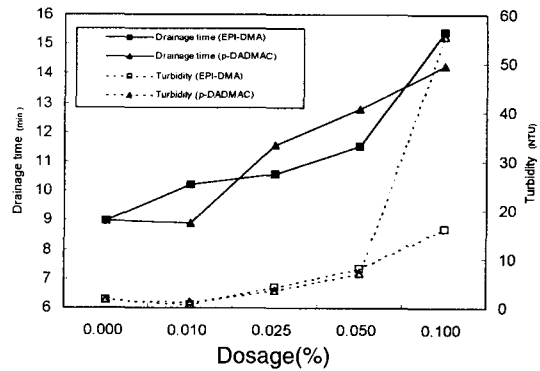


Fig. 6. Variation of drainage time and turbidity when EPI-DMA and p-DADMAC was added on CaCO<sub>3</sub> filler.

치가 감소되는 것으로 나타났으며, 그 이상으로 첨가하면 0.5% 때와 거의 비슷한 경향으로 나타났다.

Fig. 4는 EPI-DMA와 p-DADMAC 첨가량에 따른 활석의 탈수속도와 탁도 변화를 나타내었다. EPI-DMA와 p-DADMAC은 동일하게 0.025%에서 탈수속도가 증가되는 것으로 나타났고, 탁도의 측정치는 EPI-DMA 경우 0.025%에서, p-DADMAC은 0.01%에서 감소되는 것으로 나타났다. 그러나 그 이상으로 첨가하면 점점 탈수속도는 감소되면서 탁도의 측정치는 증가되는 것으로 나타났다.

Fig. 5는 알람 첨가량에 따른 활석의 탈수속도와 탁도 변화를 나타내었다. 0.35%까지 첨가하면 탈수속도는 증가되면서 탁도의 측정치는 감소되는 것으로 나타났고, 0.5%까지 증가시키면 거의 변화가 없는 상태로 나타났다.

Fig. 6은 EPI-DMA와 p-DADMAC 첨가량

에 따른 중질 탄산칼슘의 탈수속도와 탁도 변화를 나타내었다. EPI-DMA와 p-DADMAC을 각각 0.01% 첨가하면 탁도의 측정치는 약간 감소되는 경향을 보였고, 그 이상으로 첨가하면 할수록 증가되는 것으로 나타났다. 뿐만 아니라 탈수속도 면에서도 감소되는 것으로 나타났다.

이상과 같이 응고제가 충전물의 입자표면에 흡착될 때, 흡착된 응고제의 농도가 적절하면 입자들간의 정전기적인 반발력이 감소되어 응고 현상이 일어나면서 탈수효과가 증가된다. 그러나 농도가 높을 경우에는 촘촘한 흡착 층의 입체 반발력에 의하여 입자들이 안정화가 되면서 응고현상에 역효과가 일어나며, 탈수효과가 감소되는 것으로 생각된다.<sup>9)</sup> 백토는 활석과 중질 탄산칼슘보다 응고제의 적정 투입량이 많을 뿐만 아니라, 탈수속도가 저하되는 것으로 나타났다. 이러한 현상은

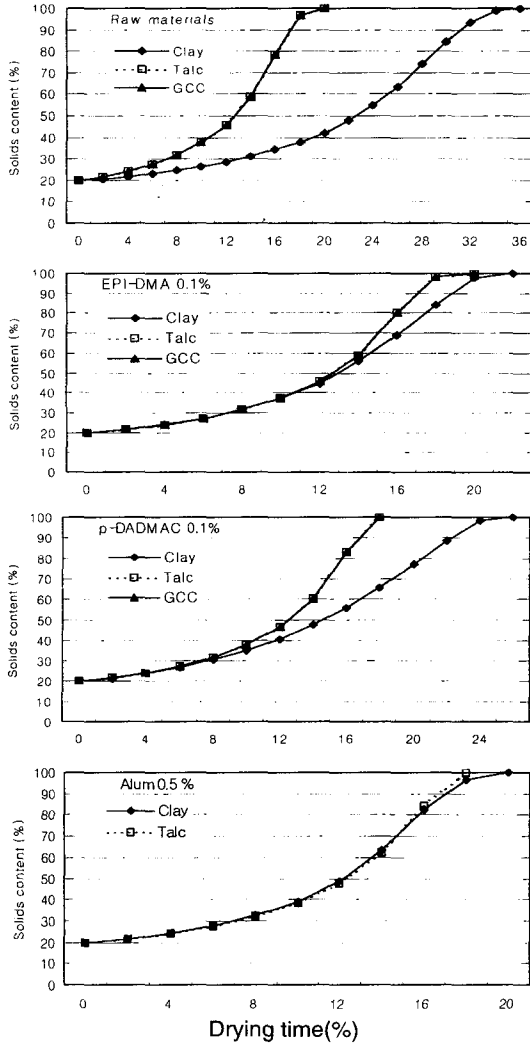


Fig. 7. Comparison of drying rate at various dosage of coagulants on filler(4-7 micron).

충전물의 입자모양에 의한 비표면적이 다르기 때문인 것으로 생각된다.<sup>8)</sup> HSU<sup>10)</sup>는 펄프에 백토가 혼합되는 양이 증가되면 공정 물의 탁도는 증가되며, dual-polymer system으로 이 공정 물을 정화시키는데 필요한 양이온성과 음이온성 응고제 양이 동일하다고 하였다. 이와 반대로 펄프에 혼합되는 중질 탄산칼슘의 양이 증가하면 공정 물의 탁도는 감소되는데, 공정의 물을 정화시키기 위해 필요한 음이온성 응고제의 양은 백토에 비해서 훨씬 더 많다고 보고하였다.

### 3.3 응고제 첨가에 따른 충전물의 건조효율

Fig. 7은 충전물에 응고제 첨가에 따른 건조효율을 나타내었다. 평균 입자경이 4~7 $\mu$ m으로 입자의 크기가 비슷한 세가지 종류의 충전물에 EPI-DMA와 p-DADMAC을 각각 0.1%씩 첨가하고, 덧붙여서 백토와 활석에 알람을 0.5%씩 첨가하였다.

백토는 건조시간이 매우 큰 폭으로 단축되는 것을 볼 수가 있지만, 활석과 중질 탄산칼슘에 대한 건조효율은 거의 응고제에 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 특히, 활석과 중질 탄산칼슘은 응고제를 첨가하지 않아도 첨가한 백토보다 건조시간이 비슷하거나, 단축되는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 Table 1에서 알 수 있듯이 판상모양을 하고있는 백토가 활석 및 중질 탄산칼슘보다 비표면적이 크기 때문인 것으로 생각된다.<sup>8)</sup>

## 4. 결론

본 연구는 제지공정에서 탈수성을 향상시키고, 건조단계에서 에너지를 절감시키는 방안에 대한 기초적인 참고자료를 확립하기 위하여 실험을 실시하였다. 본 실험은 섬유를 포함하지 않은 상태에서 제지산업에서 충전물로 가장 많이 사용되고 있는 백토, 활석, 중질 탄산칼슘만을 가지고 이들이 수화시 발현되는 표면전하를 양이온성 고분자 전해질과 알람 등 응고제로 중화, 응고시킴으로써 이에 따른 탈수와 건조효율에 미치는 영향을 관찰하였다. 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

응고제 첨가에 따른 충전물 입자표면의 전하변화에서 백토 입자는 강한 음이온으로 나타났고, 활석 및 중질 탄산칼슘의 입자는 중성에 가까운 음이온으로 나타났다.

백토와 활석은 각각 EPI-DMA와 p-DADMAC, 그리고 알람의 적정량을 첨가하였을 때 탈수속도의 증가와 탁도의 측정치가 감소되는 것으로 나타났다. 그러나, 중질 탄산칼슘은 각각 EPI-DMA와 p-DADMAC을 첨가함에 따라 탈수속도는 저하되면서 탁도의 측정치는 증가되는 현상을 나타냈다.

응고제의 첨가에 따른 백토의 건조속도는 증가되는 것으로 나타났고, 활석과 중질 탄산칼슘에

대한 건조속도는 응고제에 영향을 받지 않으며, 응고제가 첨가된 백토의 건조속도에 비해서 비슷하거나, 증가되는 것으로 나타났다.

탈수 및 건조측면에서 고려해볼 때 일반적으로 잘 알려진 바와 같이 충전물로서 백토보다 중질 탄산칼슘, 또는 활석을 사용하는 것이 더 효과적이라는 것을 본 실험을 통해서 확인할 수가 있었다

## 인용문헌

1. Scott, W.E., Principles of wet end chemistry, TAPPI PRESS, Atlanta, p. 69, (1996).
2. 이학래, 이복진, 신동소, 임기표, 서영범, 원종명, 손창만, 제지과학, 173, 광일문화사(1996).
3. Scott, W.E., Principles of wet end chemistry, TAPPI PRESS, Atlanta, p. 21, (1996).
4. Marton, J., 1990 Dyes, Fillers & Pigments Short Course, TAPPI NOTES Atlanta, p. 109.
5. Stratton, R.A., and Swanson, J. W., Tappi J. 64(1) : 79 (1981).
6. Manfield, W.H., Paper Technology, 11: 290 (1986).
7. Springer, A., Nabors, L.A., and Bhatia, O., Tappi J., 74(4):221 (1991).
8. Brown, R., Paper Technology, 4 : 20 (1990).
9. 한국과학기술원, 콜로이드 분산기술과 계면활성제, 177 (1994).
10. Hsu, N.N.C., Pulp Paper Canada, 96(2) : 50 (1995).