

양이온성 구아검과 콜로이달 실리카를 이용한 마이크로파티클 보류시스템의 탈수 및 전단안정성

함충현*¹ · 이학래[†]

(2007년 7월 16일 접수: 2007년 12월 20일 채택)

Drainage and Shear Stability of Microparticle Retention Systems Based on Cationic Guar Gums and Colloidal Silicas

Choong Hyun Ham*¹ and Hak Lae Lee[†]

(Received July 16, 2007; Accepted December 20, 2007)

ABSTRACT

The trend of using more hardwood and recycled fibers, and closing more tightly of the paper mill white water system has resulted in build-up of fines as well as organic and inorganic contaminants in the white water. This changes in papermaking wet end requires developing chemical additive system that provides good fiber retention and drainage in closed white water system. In this study the effect of charge densities and chemical characteristics of microparticle systems consisted of cationic guar gums and anionic colloidal silica sols on drainage and retention have been examined. Results showed that higher charge density of cationic guar gum and anionic colloidal silica sol gave better retention and drainage. Particularly highly structured silica gave greater retention efficiency.

Keywords : microparticle retention system, cationic guar gum, colloidal silica, drainage, retention

1. 서론

최근 들어 활엽수 펄프와 재생섬유의 사용이 증대되고, 용수절감을 위한 초지공정 폐쇄화가 진행됨에 따라 초지계 내의 미세분 함량이 증가하고 있으며, 이로 인해 탈수조건은 더욱 악화되고 있다. 탈수현상은 원료조

성, 초지설비의 종류와 공정구성, 화학첨가제의 사용 여부 등 매우 다양한 인자에 의해 영향을 받지만, 일반적으로 어떤 주어진 설비를 이용하여 목표 품질의 종이를 생산하고자 할 경우 초지설비, 운전조건, 펄프 원료, 고해 조건 등은 쉽게 변화시키기 어렵기 때문에 초지계에서의 탈수성을 조절하기 위해서 각종 탈수촉진제가

• 서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부 환경재료과학전공 (Department of Forest Sciences, College of Agriculture and Life Sciences, Seoul National University, 151-921, Seoul, Korea)

*1 대상주식회사

† 교신저자(Corresponding author): E-mail; lhakl@snu.ac.kr

사용되고 있다. 또한, 미세섬유, 충전제 및 첨가제의 보류형상은 탈수 개선과 함께 초지공정의 성공적 운전을 위해서는 절대적으로 필요한 요소라 할 수 있다.

고폐쇄화 초지공정에서 고품질의 종이를 고속으로 생산하기에 적합한 보류 및 탈수 시스템의 하나로 마이크로파티클 보류시스템을 들 수 있다. 마이크로파티클 보류시스템은 보류 및 탈수 개선 뿐 아니라 지합 개선 효과를 동시에 얻을 수 있는 유용한 시스템으로 인식되고 있다.^{1,2)} 이것은 기존의 단순 혹은 이중 고분자 보류 시스템은 조대한 응집체(Macrofloc)를 형성하는 것에 반해 마이크로파티클 보류시스템은 미세한 응집체(Microfloc)를 형성시키기 때문이다. 이러한 마이크로파티클 보류시스템에는 양이온성 PAM과 벤토나이트를 사용하는 Hydrocol 시스템과 양이온성 전분과 음이온성 실리카를 사용하는 Compozil 시스템이 대표적이라 할 수 있다. 특히 Compozil 시스템의 또 다른 구성요소로서, 양이온성 구아 검을 활용하는 마이크로 시스템은 라이너지 및 재생 판지에 적용한 결과 일과보류도를 약 10% 개선함과 동시에 탈수성을 향상시켜 초지속도를 5% 증가시키는 효과를 나타냈다고 보고된 바 있어 고폐쇄화 초지공정에 적합한 시스템으로 인식되고 있다.^{3,4)}

구아 검은 화학적으로 셀룰로오스와 유사하여 셀룰로오스 섬유에 대하여 탁월한 친화성을 가진다.⁵⁻⁹⁾ 구아 검은 평균 분자량이 22만 g/mol 정도로 전분이나 PAM에 비해 상대적으로 작으며, 셀룰로오스와 같이 선형 구조를 가지고 있으나 2번과 3번 탄소에 위치한 하이드록실 그룹이 시스의 배열을 하고 있고, 전분보다 섬유에 대한 흡착성이 강하여 섬유간 결합을 개선하는 효과도 크다.

본 연구에서는 양이온성 구아 검과 음이온성 콜로이드 실리카로 구성된 마이크로파티클 보류시스템을 이용할 경우 양이온성 구아 검의 치환도, 음이온성 실리카의 전하밀도, 구조화 등의 구성성분의 변화가 보류 및 탈수에 미치는 영향을 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

공시펄프로는 침엽수 BKP, 활엽수 BKP, BCTMP를

Table 1. Properties of cationic guar gums

Cationic guar gums	DS	Viscosity (cPs at 0.5%, 25°C)	Charge density (meq/g)
BMB9106 CGG1	0.06	100	0.695
BMB9108 CGG2	0.08	145	0.761
BMB9110 CGG3	0.10	130	0.864

CGG : Cationic guar gum

Table 2. Properties of anionic colloidal silica

Anionic colloidal silica	Specific surface area (m ² /g)	Charge density (meq/g)
BMA 0 ACS1	500	-0.427
BMA 590 ACS2	850	-0.706
BMA 780 ACS3*	850	-0.653

ACS : Anionic colloidal silica sol

* : Structured

이용하였으며, 충전제로는 평균 입도 1.22 μm , ISO 백색도 93.4인 중질탄산칼슘(GCC)과 입도 1.61 μm , ISO 백색도 90.3인 탈크를 사용하였다. 양이온성 구아 검(Cationic Guar Gum, CGG)은 Table 1에서 보는 것과 같이 치환도 0.06, 0.08, 0.10인 Akzo Nobel의 BMB 9106, BMB 9108, BMB 9110을 사용하였다. 마이크로파티클로는 Table 2에 나타난 것과 같이 Akzo Nobel에서 제조된 음이온성 실리카 졸 가운데 BMA-0, BMA-590, BMA 780의 세 종류를 사용하였다. 이중 BMA 780은 BMA 0이나 BMA 590보다 고도로 구조화된 음이온성 실리카 졸이다.

2.2 실험방법

2.2.1 자료조성

침엽수 BKP와 활엽수 BKP를 실험실용 밸리 비터를 이용하여 여수도 450 \pm 10 mL CSF가 되도록 각각 고해하였다. BCTMP는 실험실용 저농도 해리기를 이용하여 해리하였다. 고해를 마친 침엽수 BKP 20%, 활엽수 BKP 70%, 그리고 해리된 BCTMP 10%를 혼합한 후, 미세분보류도 측정을 위해서는 최종 농도가 0.5%가 되도록 희석하였고, 탈수성 측정을 위해서는 최종 농도 0.25%가 되도록 희석하였다. 모든 실험에는 상수

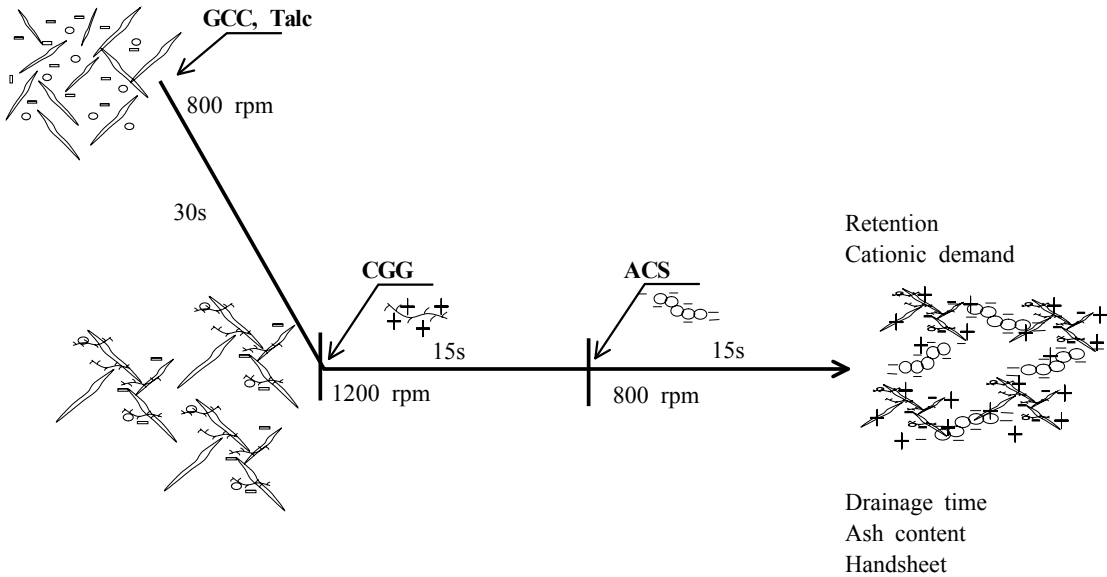


Fig. 1. Flow diagram of the experimental procedure.

를 사용하였다.

2.2.2 양이온성 구아 검의 호화

농도 0.5%인 양이온성 구아 검 슬러리를 상온 상태에서 5분간 팽윤시킨 후, 95 °C에서 30분간 교반시키면서 가열 호화하였다. 호액의 점도는 Brookfield 점도계를 이용하여 25 °C, 60 rpm의 저전단 조건에서 측정하였다.

2.2.3 미세분보류도

TAPPI Test Method T 261 cm-90에 근거하여 미세분보류도를 측정하였다. 2.2.1의 방법대로 준비된 혼합지료에 충전제로 탄산칼슘과 탈크를 전건펄프에 대하여 각각 10%의 비율로 첨가하였다. 이후 CGG와 ACS를 투입하였다. 각 첨가제의 첨가위치 및 교반속도의 변화, 여과액의 채취 순서는 Fig. 1과 같다.

2.2.4 전하밀도 및 탈수성 측정

전하밀도 및 양이온요구량을 측정하기 위하여 Müttek社의 입자전하측정기인 PCD 03-pH를 이용하였다.

탈수성 측정은 Fig. 2와 같은 진공탈수실험장치를

이용하여 측정하였다. 진공탈수실험장치는 DDJ를 변형시킨 것으로, DDJ의 하부에 솔레노이드 밸브와 용량 1.5 L인 진공 탱크를 직렬로 연결하였다. 이 진공 탱크에 아스피레이터를 연결하고 중간에 미터링 밸브를 설치하여 진공도를 조절하였다. 진공도는 진공 탱크에 가깝게 설치한 진공압력계를 이용하여 측정하였다. 진공

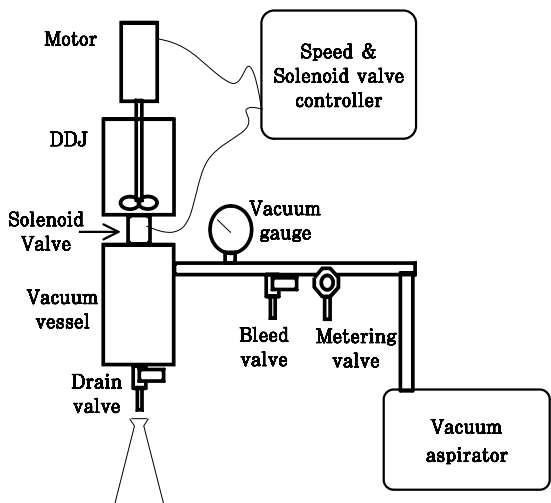


Fig. 2. Schematic diagram of vacuum dynamic drainage tester.

탈수실험 시 형성되어지는 지필의 평량은 90~100 g/m²이 되도록 하였으며, 양이온성 구아 검, 음이온성 실리카의 첨가 순서 및 교반속도의 변화 과정은 Fig. 2의 미세분보류도 측정 시와 같은 방식으로 진행되었다. 진공 탱크에 가해지는 초기 진공압은 20 cm Hg가 되도록 조절하였으며, 반응 종료 시점에서 솔레노이드 밸브를 열어 상부 DDJ 스크린에 순간적으로 진공이 가해지도록 하였다. 탈수가 개시되는 시점에서부터 지필이 형성된 이후 공기의 유입에 의해 진공도가 급격히 강하하는 순간까지의 시간을 측정함으로써 탈수성을 평가하였다.

이러한 탈수성 측정 시 형성된 지필을 채취하여 회화로에서 575 °C를 유지하며 5시간 동안 연소시켜 회분함량을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 탈수성과 회분보류도

Fig. 3은 음이온성 실리카 종의 종류에 따른 탈수성 변화를 나타내고 있다. CGG의 무첨가 시 5.28초 정도의 탈수시간을 나타냈으나, Fig. 3에서 보는 바와 같이 CGG3을 0.5% 첨가한 경우 탈수시간이 감소하여 5.14초를 나타내었다. 이는 CGG를 첨가할 경우 마이크로 파티클 보류시스템 적용시에 겪게 되는 고전단하에서 고분자쇄가 끊어진다 할지라도 단일 보류시스템에서

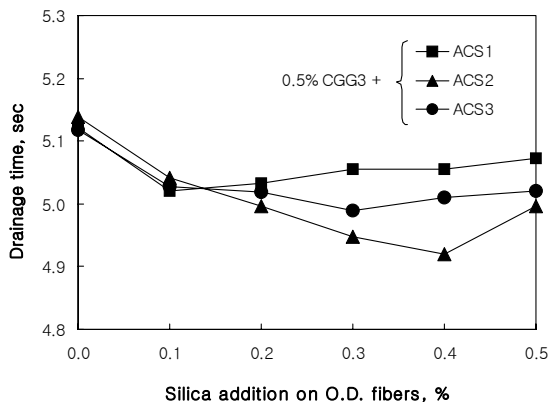


Fig. 3. Drainage time as a function of silica addition.

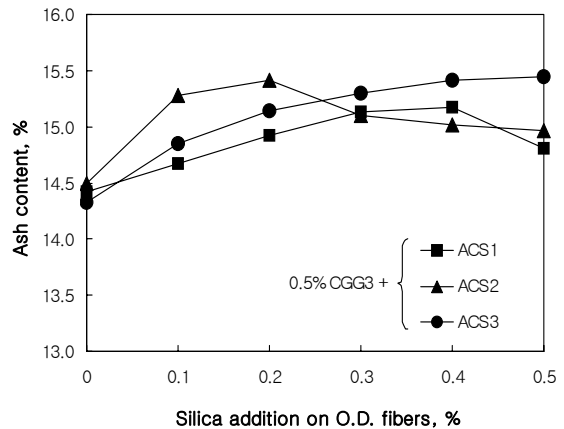


Fig. 4. Ash content as a function of silica addition.

의 미세분보류도 및 탈수성 개선은 얻어질 수 있다는 것을 보여준다.

ACS1을 0.1% 이상 첨가한 경우 탈수성은 향상되지 않았다. 하지만, ACS2는 0.4% 첨가수준까지 지속적으로 탈수성이 개선되었다. 특히 ACS2는 ACS3보다 우수한 탈수성을 나타내었다. 이는 형성된 응집체의 특징과 관련된 것으로 생각된다. 이는 ACS2가 ACS3보다 작은 microfloc을 형성하였으며 이에 따라 진공탈수성이 개선되었기 때문으로 생각된다.¹⁰⁾ 이는 진공 탈수성 개선을 위해서는 과도한 응집은 부적합하다는 것을 보여준다.

Fig. 4에는 회분함량 측정결과를 도시하였는데, ACS2를 적용한 경우 0.2% 첨가수준까지 ACS3보다 높은 회분함량을 나타내었으며, 그 이상에서는 회분함량이 감소하였고, ACS3을 첨가한 경우 첨가량이 증가함에 따라 지속적으로 증가하는 경향을 보여주었다. 이러한 ACS2의 첨가에 따른 회분함량 감소는 전하중화에 의한 것으로 생각된다. 전하밀도가 낮은 ACS1의 경우 0.4%의 첨가수준에서 가장 높은 회분함량을 나타냈다. ACS3의 첨가 시 회분함량의 증가 경향을 유지할 수 있었던 것은, 지필 형성 시 보다 큰 크기의 응집체를 형성하는 microparticle bridging을 통해 충전제 응집체의 보류를 가속화시킬 수 있었기 때문으로 생각된다.

3.2 수초지의 지합과 투기도

Figs. 5-6에는 음이온성 실리카의 종류별로 수초한 종이의 물성평가 결과를 나타내었다. Fig. 5에서 보는

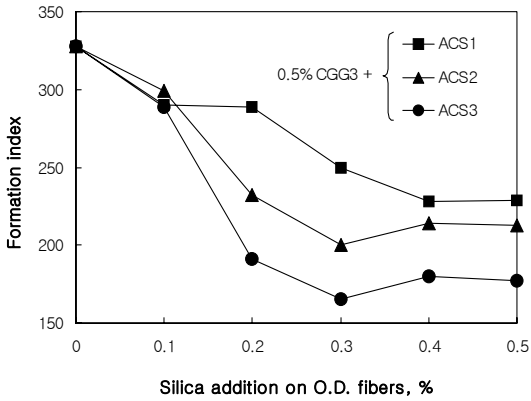


Fig. 5. Formation index as a function of silica addition.

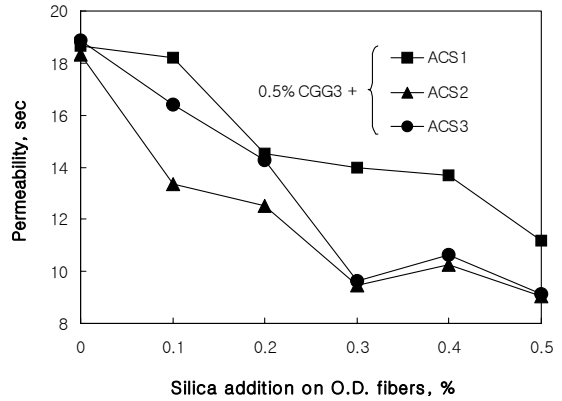


Fig. 6. Permeability as a function of silica addition.

바와 같이 지합지수는 음이온성 실리카의 종류에 따라 큰 차이를 보여주었는데, 이는 음이온성 실리카의 전하 밀도가 높을수록, 구조화된 실리카(ACS3)일수록 큰 응집체를 형성하였기 때문에 이것이 지합지수에 반영된 것으로 생각된다.¹⁰⁾ 또 Fig. 6의 투기성 측정결과에서 알 수 있듯이 전하밀도가 높고, 구조화된 실리카를 적용한 경우, 즉 ACS1보다 ACS2와 ACS3이 우수한

투기성을 나타내었다. 하지만 Fig. 5의 지합지수 결과와 달리 ACS2를 첨가한 경우 ACS3보다 전반적으로 좋은 투기성을 나타내었는데, 이것은 전술한 바와 같이 ACS2가 ACS3에 비해 작은 microfloc을 형성함으로써 지필이 균일한 다공성 구조를 갖게 되었기 때문이며, ACS3의 높은 투기성은 큰 응집체 형성으로 인한 큰 공극에 의한 것으로 생각된다.

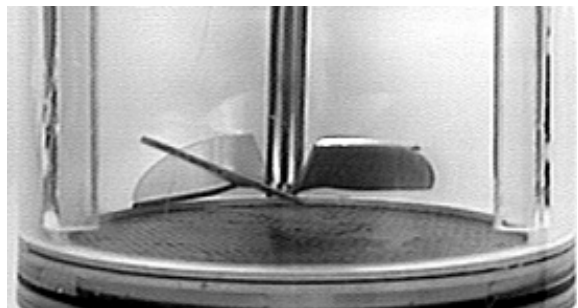
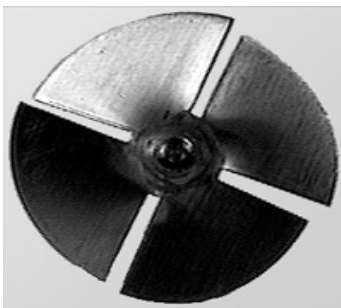
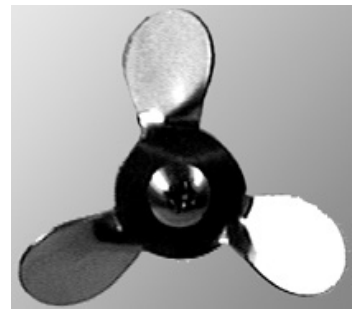
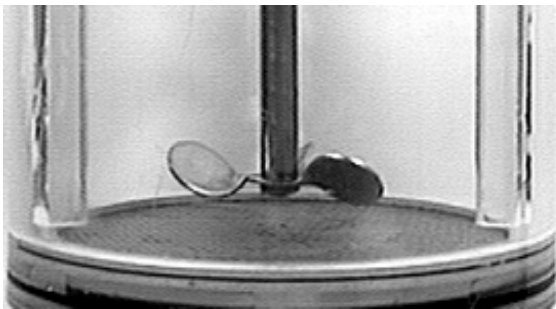


Fig. 7. Impeller type used for DDJ test. (Top side : medium-shear, Bottom side : high-shear)

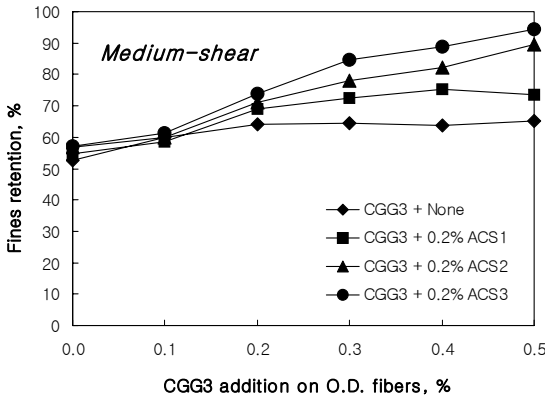


Fig. 8. Fines retention as a function of CGG3 addition at medium-shear.

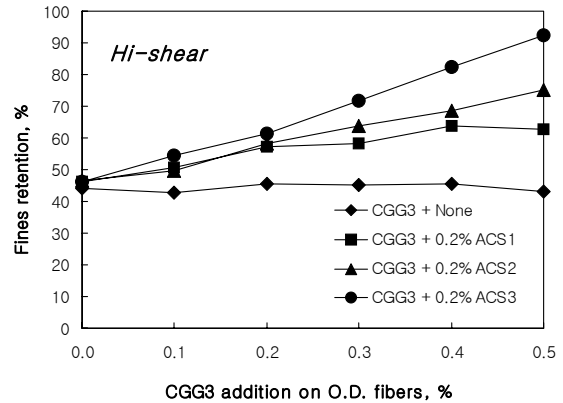


Fig. 9. Fines retention as a function of CGG3 addition at high-shear.

3.3 전단 저항성

Tanaka 등¹¹⁾은 고전단 하에서는 응집체가 파괴될 뿐 아니라 고분자 자체의 길이도 짧아지고 재응집 역시 감소된다고 하였다. 즉, 전단력에 의한 응집체의 분자량 감소는 가교 능력을 상쇄시킨다고 하였다. 따라서 초기 속도의 고속화로 인해 전단력 등 수력학적 힘이 크게 작용하고 있는 초지계에서는 보류시스템의 성능 유지는 더욱 중요하다.

다시 말해서 고전단하에서 미세분보류도를 향상시키기 위해서는 가교능력을 상실한 CGG와 반응하여 강한 응집체를 형성할 수 있는 ACS를 모색하는 것이 필요하다. 따라서 본 실험에서는 기존의 impeller보다 고전단을 부여할 것으로 기대되는 impeller를 사용하여 ACS별로 미세분보류도를 평가하고, 가장 우수한 결과를 나타내는 ACS를 찾고자 하였다. 사용된 impeller의 종류는 Fig. 7에 제시되어 있다.

Figs. 8-9에서 보는 것과 같이 전반적으로 high-shear인 경우 medium-shear인 경우에 비해 미세분보류도가 감소하였다. 또한 실리카 무첨가 시 medium-shear에서는 CGG의 첨가량이 증가함에 따라 어느 정도 미세분보류도가 상승하였지만, high-shear의 경우에는 CGG의 첨가에 의해 미세분보류도는 증가하지 않았다. 이에 반해 실리카가 첨가된 경우에는 모두 미세분보류도가 향상되었으며, ACS 종류에 따라서 미세분보류도 개선 정도도 다르게 나타났다. 특히 ACS3을 적용한 경우에 있어 high-shear상태에서의 미세분보류도가

가장 높게 나타났다. 즉 CGG와 ACS3가 결합된 마이크로파티클 보류시스템이 가장 우수한 전단 저항성을 나타내었다. 즉, CGG를 이용한 마이크로파티클 보류시스템에 있어 전하중화에 의해 결합된 형태(CG + ACS1, ACS2)보다 microparticle bridging에 의해 결합된 형태(CG + ACS3)가 우수한 미세분보류도 및 전단저항성을 나타내었다.

4. 결론

본 연구에서는 양이온성 구아 검을 이용한 마이크로파티클 보류시스템의 구성 성분인 양이온성 구아 검과 콜로이드 실리카의 특성에 따른 미세분보류도 및 탈수성 변화를 검토하였다.

CGG와 ACS의 반응을 통한 미세분보류도 측정에 있어 ACS의 전하밀도가 높을수록 우수한 개선 정도를 나타냈으며, 보다 구조화된 ACS의 경우 microparticle bridging에 의해 탁월한 미세분보류도 개선을 나타내었다.

CGG와 ACS의 반응을 통한 탈수성 평가에 있어 응집현상과 관련하여 전하밀도가 높을수록 탈수성 개선 정도가 컸으며, 상대적으로 보다 작은 응집체를 형성하는 ACS2를 적용할 경우, 진공탈수시 지필에 가해지는 진공도를 높일수 있어 우수한 탈수성을 나타낸 것으로 판단되었다.

CGG와 구조화된 ACS3와의 반응을 통한 응집체는

강한 전단저항성을 나타내었다. 이는 CGG와 구조화된 ACS가 microparticle bridging을 통해 강한 결합을 하기 때문이라고 판단되었다.

인용문헌

1. King, V. M., Dykstra, G. M. : Chemistry holds key to maintaining speed in today's paper machines. Tappi J., 81(7): 58-61 (1998).
2. Bailey, J. : Quality improvements depend on what goes in the wet end. Pulp Paper Canada, 97(10): 17-18 (1996).
3. Swistra, G., Royce, R. D. : The role of paper chemicals in increasing machine speeds. Tappi J., 81(7): 55-57 (1998).
4. Young, J. : Papermaking additive market continues its rapid expansion. Pulp Paper, 63(4): 39-41 (1993).
5. Penniman, J. G. : Unique 'dryness aid'; cationic guar gum. Paper Trade J., 163(5): 62-62 (1979).
6. Reynolds, W. F. : Dry Strength Additives, TAPPI PRESS, 1980, Chapter 3.
7. Seaman, J. K. : Handbook of Water-Soluble Gums and Resins, R. L. Davidson, McGRAW-HILL Book Co., New York, 1980, Chapter 6.
8. Casey, J. P. : Pulp and Paper; Chemistry and Chemical Technology, 3rd Ed., Vol. 3., John Willey and Sons, New York, NY, 1980, 1501-1506.
9. Roberts, J. C. : in Paper Chemistry, Champman and Hall, New York, 1991, 72-73.
10. 함충현, 이학래: 양이온성 구아검과 콜로이드 실리카를 이용한 보류시스템의 응집 및 보류현상, 펄프종이기술 33(4): 1-6 (2001).
11. Tanaka, H., Swerin, A., Ödberg, L. : Transfer of cationic retention aid from fibers to fine particles and cleavage of polymer chains under wet-end paper-making conditions. Tappi J., 76(5): 157-163 (1993).