

# 탁도 측정을 통한 지료의 응집현상 평가

## Evaluation of Stock Flocculation Phenomena Based on Turbidity Measurement

이학래 · 윤혜정 · 이지영 · 안홍모

서울대학교 임산공학과

### 1. 서 론

헤드박스에서 사출된 지료는 와이어상에서 보류 및 탈수 작용을 통하여 지필이 형성된다. 이러한 지층형성과정은 보류도 및 탈수성과 직결되어 있으며 이는 다시 지료의 응집거동과 연관되어 있다. 지료의 응집을 섬유 미세분이나 충전제의 보류가 발생하며 응집을 통해 형성된 습지필의 공극은 탈수 현상에도 영향을 미친다. 이러한 응집 현상은 초지조건에 따라 적절히 조절되어야 한다. 이는 과도한 응집을 통해 보류도 및 탈수성 향상을 꾀하다 보면 생산된 종이의 지합악화에 의한 종이 강도 저하 등과 같은 역효과를 초래할 수 있기 때문이다. 따라서 보류도 및 탈수성인 공정조절 변수들과 생산된 종이의 품질을 적정한 수준으로 유지하기 위해서는 웻엔드에서 지료의 응집거동을 정확하면서도 신속하게 평가하는 것이 중요하다.

일반적으로 충전제나 섬유의 응집거동을 평가할 때는 고분자 첨가에 따른 지료의 특성변화를 측정한다. 고분자 첨가에 따라 나타날 수 있는 지료의 특성변화에는 국부적인 농도 변이, 지료의 점도 변화<sup>1)</sup>, 광산란이나 광투과율 변화<sup>2)</sup>와 응집체의 크기변화<sup>3)</sup>등이 있다. 이러한 고분자 첨가전·후에 지료의 특성변화를 측정함으로써 고분자에 의한 응집거동을 평가할 수 있다. 또한 고분자 첨가에 따라 변화되는 지료의 이미지를 얻고 이를 분석하여 응집여부를 평가하기도 한다<sup>4)</sup>. 그러나 이렇게 다양한 응집 측정 방식 중에서 광투과율이나 광산란 정도를 반영하는 탁도를 통한 응집거동 평가법이 상대적으로 간단하고 빠르게 응집여부를 평가할 수 있다고 판단된다.

본 연구에서는 지료의 탁도변화를 통해 지료의 응집거동을 평가하고자 하였다. 응

집핑가시 상대탁도<sup>5)</sup>와 평균 상대탁도의 개념을 도입하여 지료와 고분자간의 반응시간에 따른 지료의 응집현상을 실시간으로 평가하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

공시 펄프로는 활엽수 BKP를 사용하였다. 활엽수 BKP를  $450 \pm 10$  mLCSF의 여수도를 갖도록 실험실용 밸리비터를 이용하여 고해하였다. 고해된 펄프는 지료의 농도가 0.5%가 되게 희석하여 지료를 준비하였다.

충전제로는 중질탄산칼슘을 사용하였다. 본 실험에 사용된 중질탄산칼슘의 고형분은 59.53%였고 증류수를 이용하여 고형분 10%가 되도록 희석하여 사용하였다. Mavern사의 MasterSizer 2000을 이용하여 측정하였다. 측정결과 충전물의 평균입도가  $1.17 \mu\text{m}$ 이었다.

본 연구에서는 두 종류의 양이온성 PAM을 응집제로 사용하였다. 사용된 양이온성 PAM은 상대적으로 저분자량, 고전하밀도인 coagulant의 성질을 갖는 C-PAM1과 고분자량, 저전하밀도인 flocculant의 성질을 갖는 C-PAM2를 사용하였다(Fig. 1~2). 마이크로 파티클로는 벤토나이트를 사용하였다. 고분자의 농도가 상당히 높을 경우 점도가 높아 투입되었을 때 신속히 분산이 이루어지지 않아 시간에 따른 탁도 변화를 측정하기 힘들다. 따라서 고분자의 분산이 용이하게 이루어지기 위해 두 종류의 C-PAM은 0.1%의 농도로 그리고 벤토나이트는 0.5%로 사용하였다.

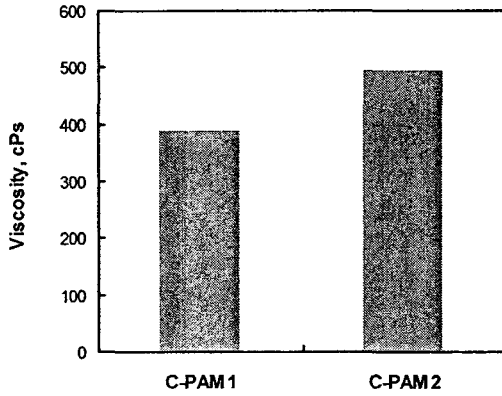


Fig. 1. Viscosity of Cationic PAM.

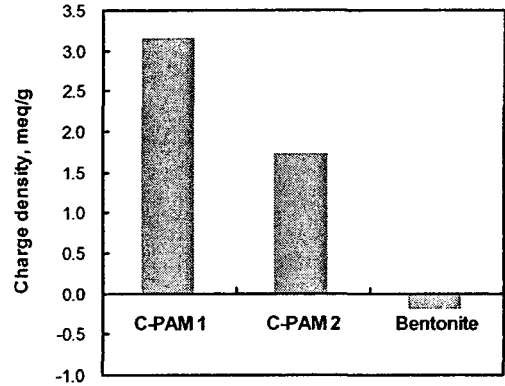


Fig. 2. Cationic demand of Cationic PAM.

## 2.2 실험방법

### 2.2.1 실시간 응집 측정장치

실시간 응집 측정장치를 probe 타입의 탁도계를 이용하여 구성하였다. Probe 타입의 탁도계는 탁도를 측정하는 probe와 측정된 탁도를 전기신호로 변환시켜 주는 transmitter로 구성되어 있다. Probe 타입의 탁도계는 측정하고자 하는 샘플에 바로 적용하여 측정이 가능하기 때문에 실시간 탁도 측정에 유용하나 probe가 탁도를 측정하기 위해서는 일정 규격을 갖춘 probe 케이스가 필요하다. Probe 케이스는 외부의 빛을 완전히 차단시킬 수 있는 무광의 검은색을 띠는 것이어야 하고 probe가 케이스의 벽면과 바닥면에서 일정한 거리를 둘 수 있는 규격을 가져야 한다. 또한 응집 측정에 사용되기 위해서는 지료가 내부에서 혼합될 수 있도록 원형에 가까운 형태를 가져야 한다. 이러한 조건들을 충족시키기 위해서 Fig. 3에 도시된 것과 같이 무광의 검은색 아크릴로 정팔각형의 횡단면을 갖는 probe 케이스를 제작하였다. 그리고 probe는 앞면에서 보았을 때 교반기 왼쪽에 위치하도록 하여 교반기에 의해 지료가 교반되면서 탁도가 측정이 되게 하였다.

실시간 응집 측정 시스템은 위에서 언급한 탁도계와 탁도계 케이스 뿐만 아니라 측정된 탁도신호를 얻을 수 있는 data acquisition system인 LabVIEW 소프트웨어와 transmitter에서 발생된 전류를 디지털 신호로 변환시켜 주는 FieldPoint로 구성되어 있었다(Fig. 4).

## 2.2.2 응집거동 평가

본 연구에서는 고분자가 투입된 후 반응시간에 따른 지료의 탁도변화를 측정하였다. 측정된 탁도를 이용하여 지료의 응집현상을 상대탁도(relative turbidity)와 평균 상대탁도(RTa; average of relative turbidity)를 도입하여 평가하였다.

상대탁도는 고분자가 투입된 후 지료의 탁도를 고분자가 투입되기 전에 측정된 지료의 평균탁도로 나누어 계산되었다. 상대탁도를 적용하면 조금씩 차이가 있는 초기 탁도값을 일정한 값으로 변환하여 고분자가 투입되기 전에 일정한 상대탁도로 하여 고분자 종류나 투입량 변화에 따른 응집효과에 대한 상호비교가 가능하다. 본 연구에서는 상대탁도를 반응시간에 따른 변화를 조사하여 고분자의 투입에 따른 응집현상을 해석하고자 하였다.

응집형성과 응집정도를 나타낼 때는 일반적으로 응집지수(flocculation index)를 사용한다. 이 응집지수는 응집체 크기가 증가함에 따라 증가하는 것이다. 하지만 본 연구에서는 상대탁도를 도입하여 응집을 평가하기 때문에 응집체의 크기와 비례관계를 갖는 응집지수를 사용할 수 없었다. 따라서 본 연구에서는 응집지표로서 평균 상대탁도를 도입하여 응집을 평가하였다. 평균 상대탁도는 일정시간 측정된 상대탁도의 평균값을 나타내는 것으로 하나의 값으로 표현된다. 또한 평균 상대탁도는 상대탁도와 마찬가지로 응집이 형성됨에 따라 감소하는 값으로 응집체의 크기와 음의 상관관계를 가지고 있었다. 그리고 응집현상을 대표하는 값으로 최종 상대탁도(final relative turbidity)도 사용하였다. 최종탁도는 측정시간 마지막의 탁도를 나타내는 것으로 최종 응집효과를 반영한다.

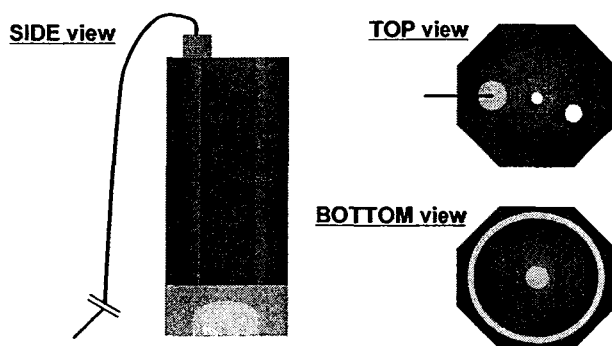


Fig. 3. Turbidity measurement equipment.

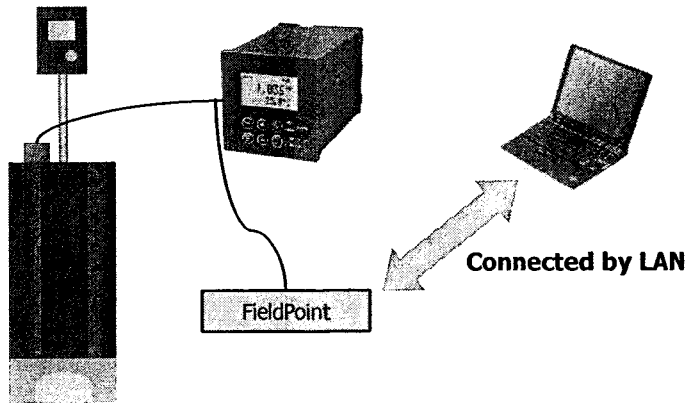


Fig. 4. Data acquisition from the turbidity measurement.

### 2.2.3 실험조건 및 실험방법

BlackBOX 시스템을 이용한 응집실험은 단일고분자 시스템과 마이크로 파티클 시스템을 적용하여 평가하였다. BlackBOX 시스템의 장점은 교반속도를 변화시킴과 동시에 탁도의 실시간 측정이 가능하다는 것이다. 이러한 장점은 마이크로 파티클 시스템과 같이 교반속도를 변화시켜야 하는 첨가제 시스템을 적용할 때 특히 유리한 특성이 있다. 기존의 응집 평가방식은 마이크로 파티클 시스템 적용시 고분자와 마이크로 파티클이 투입된 후의 응집만을 평가하였지만 본 응집 측정장치는 모든 과정을 탁도를 통해 응집현상을 평가할 수 있었다.

단일고분자 시스템 적용시 충전제를 섬유 대비 20% 투입한 후 초기 탁도의 안정화를 위하여 600 rpm의 속도로 일정시간동안 교반을 실시하고 고분자를 투입하였으며 이후 5분동안 탁도를 측정하였다. 마이크로 파티클 시스템의 경우 충전제를 투입한 후 초기 탁도의 안정화를 위해 600 rpm으로 일정시간 동안 교반을 실시한 후 교반속도를 1000 rpm으로 변화시키는 동시에 고분자를 투입하여 1분 동안 탁도를 측정하였다. 이 후 교반속도를 600 rpm으로 변화시킴과 동시에 마이크로 파티클을 투입하였고 4분 동안 탁도를 측정하였다. 탁도계의 transmitter에서 컴퓨터로 신호를 보내는 시간 간격은 200 ms로 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 단일 고분자 시스템에 따른 혼합지료의 응집 평가

고분자의 투입량에 따른 지료의 상대탁도 변화와 평균상대탁도를 Figs. 5~8에 도시하였다. 고분자 전해질이 투입됨에 따라 상대탁도의 감소가 나타나기 시작하여 반응시간이 약 100초 정도까지 지속적인 감소한 이후에는 거의 변화가 없었다. 양이온성 고분자가 투입됨에 따라 섬유 혹은 충전제 표면에 고분자의 흡착과 이에 따른 응집이 발생하여 상대탁도가 감소하지만 투입된 고분자의 응집력이 모두 발현되면 더 이상 응집체가 더 커지지 않기 때문에 상대탁도가 거의 변화가 없었다고 판단된다. 두 종류의 양이온성 PAM을 비교해보면 상대탁도는 거의 차이가 없었다. 하지만 평균 상대탁도와 최종탁도를 살펴보면 투입량이 증가함에 따라 C-PAM2의 상대탁도가 더 낮게 나타났다(Fig. 9~10).

#### 3.2 마이크로 파티클 시스템에 따른 혼합지료의 응집 평가

Fig. 9~10에 마이크로 파티클 시스템 적용에 따른 상대탁도를 나타내었다. 이 때 결과에서 나타낸 시간은 교반시간으로 나타내었는데 이는 교반이 진행되는 동안 교반속도가 변화하기 때문이었다. 교반시간이 30초가 될 때 교반속도를 600 rpm에서 1000 rpm과 동시에 양이온성 PAM을 투입하였다. 이 순간 상대탁도가 급속히 감소하였고 이 후 60초가 지난 후에 교반속도를 다시 600 rpm으로 감소시킴과 동시에 벤토나이트가 투입되었다. 벤토나이트의 투입과 함께 상대탁도가 크게 감소하였다. 동일한 양이온성 PAM의 투입량에서 마이크로 파티클 시스템에 의한 상대탁도 저하가 단일 고분자 시스템에 비해 더 높은 것을 볼 수 있었다. 이는 마이크로 파티클 시스템의 더 우수한 응집효과를 반영한다<sup>6)</sup>고 생각된다. 또한 두 종류의 양이온성 PAM을 비교해보면 단일 고분자 시스템 적용시에는 거의 차이를 보이지 않았던 마이크로 파티클의 경우에는 고분자 투입량이 증가함에 따라 증가하였다. 0.15% 투입량에서 상대적으로 분자량이 큰 C-PAM2에 의한 상대탁도 저하가 C-PAM1에 비해 더 높은 것을 볼 수 있었다. 또한 최종 상대탁도도 동일한 결과를 나타내었다(Fig. 11~12). 이러한 결과는 상대적으로 분자량이 큰 C-PAM2가 C-PAM1에 비해 더 큰 응집체를 형성한다는 것을 보여준다.

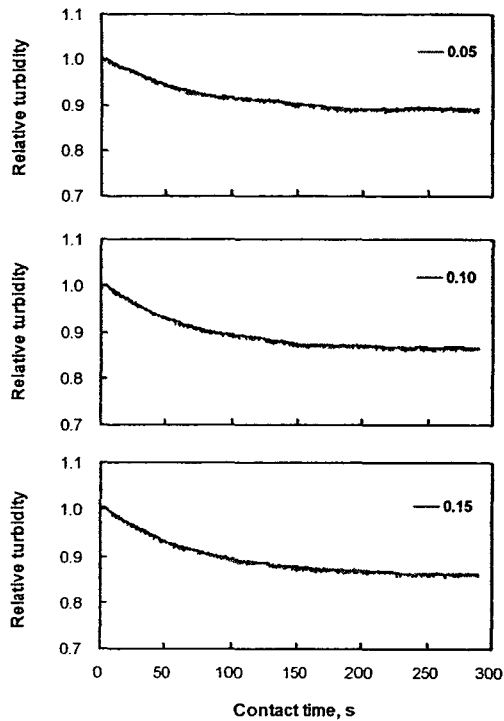


Fig. 5. Relative turbidity of stock as a function of C-PAM1 dosage.

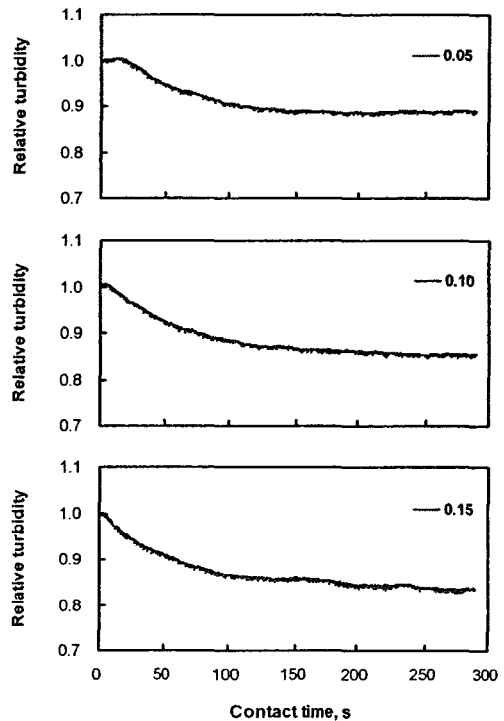


Fig. 6. Relative turbidity of stock as a function of C-PAM2 dosage.

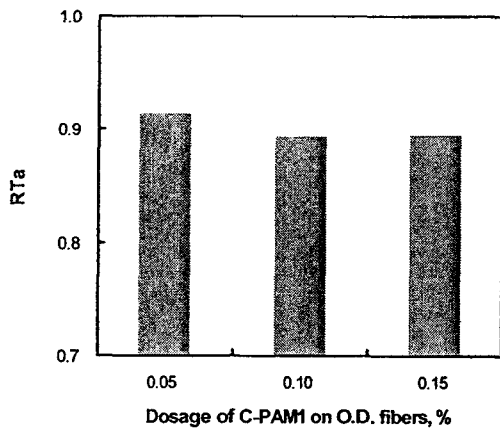


Fig. 7. RTa of stock as a function of C-PAM1 dosage.

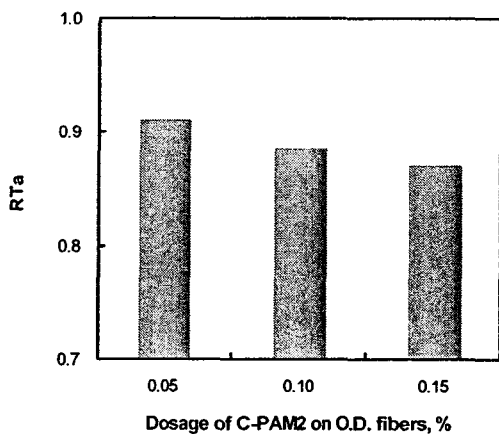


Fig. 8. RTa of stock as a function of C-PAM2 dosage.

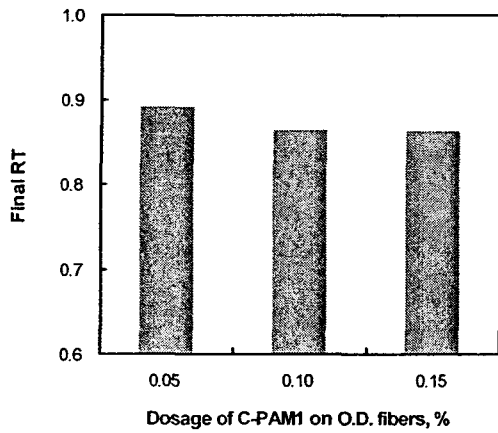


Fig. 9. Final RT of stock as a function of C-PAM1 dosage.

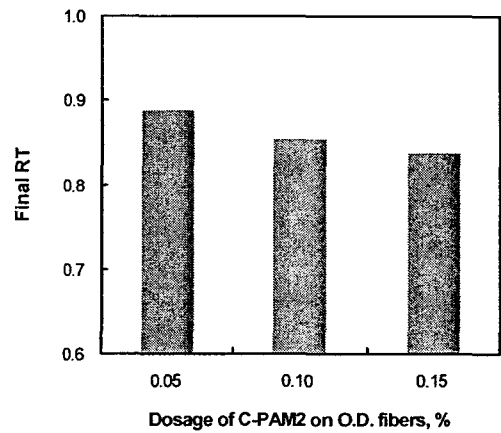


Fig. 10. Final RT of stock as a function of C-PAM2 dosage.

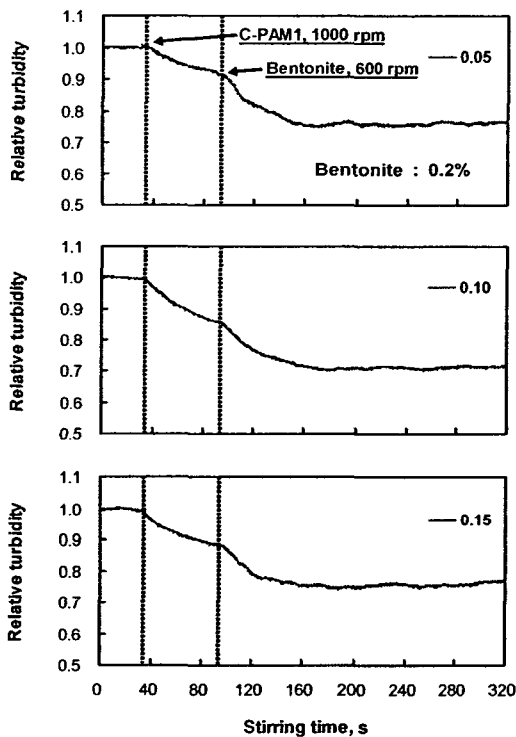


Fig. 11. Relative turbidity of stock applied by microparticle(C-PAM1).

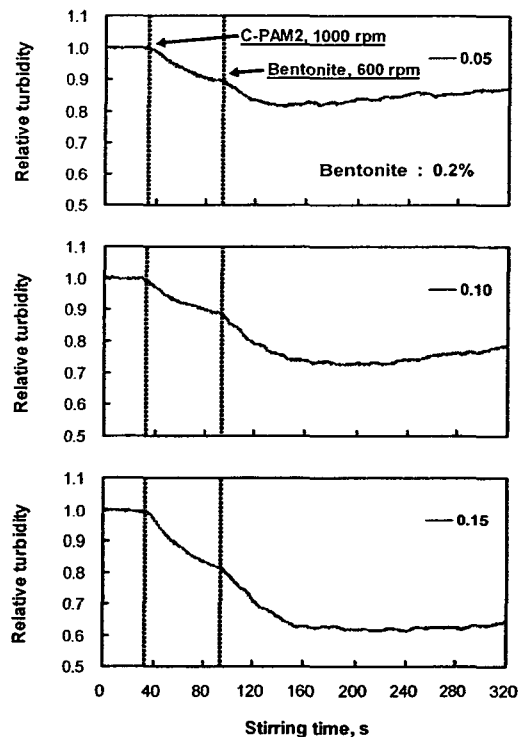


Fig. 12. Relative turbidity of stock applied by microparticle(C-PAM2).



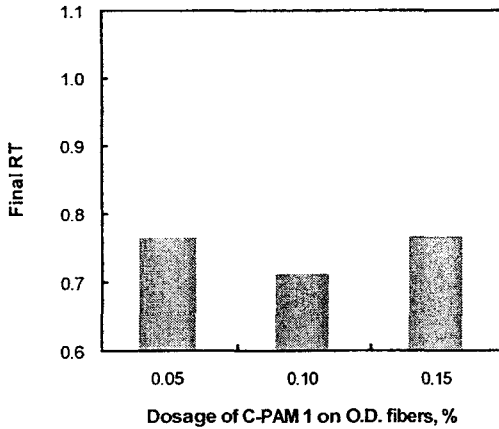


Fig. 13. Final RT of stock applied by microparticle(C-PAM1).

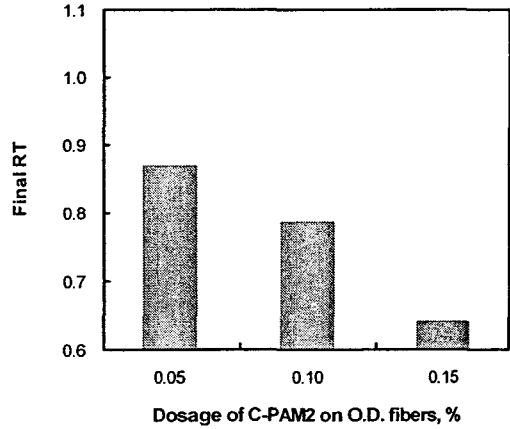


Fig. 14. Final RT of stock applied by microparticle(C-PAM2).

#### 4. 결 론

Probe 타입의 탁도계를 이용한 실시간 응집측정 시스템을 고안하였다. 탁도계를 바로 지료에 적용하여 양이온성 고분자의 투입에 따른 지료의 탁도변화를 거의 실시간으로 측정하였다. 응집 평가 시에는 상대탁도와 평균 상대탁도의 개념을 도입하여 단일고분자와 마이크로 파티클 시스템을 적용한 경우 활엽수 BKP와 중질탄산칼슘이 혼합된 지료의 응집거동을 평가하였다.

양이온성 고분자가 첨가됨에 따라 지료의 응집체가 형성되는 현상을 상대탁도와 평균 상대탁도의 감소를 통하여 판단하였다. 하지만 단일 고분자 시스템의 경우 투입량이 증가함에 따라 상대탁도의 감소폭이 낮았다. 단일고분자 시스템 적용시에는 양이온성 PAM에 따른 응집 특성의 차이를 거의 볼 수 없었으나 마이크로 파티클 시스템 적용시에 분자량이 클수록 상대탁도를 응집효과가 증대되는 것을 확인하였다. 동일한 양이온성 고분자의 투입량에서 마이크로 파티클 시스템 적용시에 단일 고분자 시스템에 비해 더 낮은 상대탁도를 얻을 수 있었다. 이는 마이크로 파티클 시스템이 단일 고분자 시스템에 비해 응집형성에 있어 더 우수함을 보여 주는 것으로 판단하였다.

## 사 사

본 연구는 청정생산사업의 지원에 의해 수행되었음. 일부 BK21 핵심사업의 지원을 받았음.

## 인용문헌

1. Hubbe, A. M. and Wang, F. : Where to add retention aid: issues of time and shear. TAPPI J. 1(1): 28-33 (2002).
2. Burgess, S. M., Curley, E. J., Wiseman, N. and Xiao, H. : On-line optical determination of floc size. Part I: Principles and Technique. J. Pulp & Paper sci. 28(2): 63-65 (2002).
3. Blanco, A., Fuente, E., Negro, C., Monte, C. M., and Tijero, J. : Focused beam reflectant measurement as a tool to measure flocculation. TAPPI J. 1(10): 14-20 (2002).
4. Huber, P., Pierre, C., Bermond, C. and Carré, B. : Comparing the fiber flocculation behavior of several wet-end retention systems. TAPPI J. 3(4): 19-24 (2004).
5. Ovenden, C. and Xiao, H. : Flocculation behavior and mechanisms of cationic inorganic microparticle/polymer systems. Colloids and Surfaces 197: 225-234 (2002).
6. Swerin, A., Sjödin, U. and Ödberg, L. : Flocculation of cellulosic fibre suspensions by model microparticle retention aids systems. Nordic Pulp & Paper J. 1: 22-29 (1996).