

# 보류 시스템이 Floc 특성과 보류에 미치는 영향

김 용 식<sup>†</sup> · 원 중 명<sup>\*</sup>

(2001년 5월 1일 접수; 2001년 8월 20일 채택)

## Effect of Retention System on the Characteristics of Floc and Retention

Yong-Sik Kim<sup>†</sup> and Jong-Myoung Won<sup>\*</sup>

(Received on May 1, 2001; Accepted on August 20, 2001)

### ABSTRACT

The floc characteristics of base paper stock for coating by the retention aid system consisting of polyacrylamide (high molecular weight low charge density, HMLC) and PEI without and with anionic inorganic oxide (IO) were investigated under various shear conditions of MDDA (modified dynamic drainage analyzer).

The floc size was increased with cationic electrolytes dosage whatever inorganic oxide is applied or not. The effect of inorganic oxide on the floc size showed the different result between PAM and PEI. The smaller floc was obtained by PAM without inorganic oxide, but larger floc was obtained by PAM with inorganic oxide. However, the effect of shear force was not observed. Floc formation index was decreased by the addition of cationic electrolytes with or without inorganic oxide. Floc formation index had better correlation for mat formation index than floc size. The relationships between wet web permeability and mat air permeability showed the significant linear correlation ( $R^2 = 0.97 \sim 0.98$ ) for HMLC PAM and PEI. Floc formation index gave more useful information than the retention measurement when the performance of retention aids is evaluated at the laboratory before applying at the paper mill.

**Keywords:** Shear force, MDDA, Floc size, Floc formation index, Mat formation index, Retention, Web permeability, PAM, PEI, Inorganic oxide

---

• 신호제지(주) 중앙연구소(Shinho Paper R&D Center, #141-1, Rueup-Dong, Osan-City, Kyungki-do, 447-160, Korea).  
\* 강원대학교 제지공학과(Dept. of Paper Science & Engineering, College of Forest Sciences, Kangwon National University, Chunchon 200-701, Korea).  
† 주저자(Corresponding author): e-mail: kys108@kornet.net

## 1. 서론

섬유와 결합된 미세섬유와 충전제 함량은 콜로이드와 유체역학적인 힘의 균형에 의한 크고 작은 입자들의 상호작용의 영향을 받으며, 초지공정에서 걸리는 전단력은 섬유와 충전제 결합을 파괴하는 것보다 섬유와 섬유, 섬유와 미세섬유의 floc을 보다 쉽게 파괴한다.<sup>1)</sup> 지료의 보류는 동역학, floc 구조와 강도, 재응집 특성 등의 상호작용의 영향을 받으며, 고속 초지기에서는 이러한 작용들이 수초 내에 이루어진다. Unbehend<sup>2)</sup>는 초지공정에서 전단력에 견딜 수 있는 능력에 따라 floc을 soft와 hard floc으로 구분하였다. Soft floc은 전단력에 약하며, 재응집 효과를 갖으나, hard floc은 전단력에 강하지만 재응집력이 낮다. Soft floc을 형성하는 약품은 염류나 낮은 분자량을 갖는 전해질이며, hard floc을 형성하는 약품은 높은 분자량을 갖는 전해질이나 듀얼 폴리머 시스템 등이다.

Dickinson 등<sup>3)</sup>은 floc 크기가 증가함에 따라 floc 밀도와 강도가 감소하며, Fractal 차원의 유용성을 제시하였다. Kaji<sup>4)</sup>는 Homogenizer를 이용하여 전단력을 변화시켰으며, 싱글/듀얼 폴리머 시스템에서 Fractal 차원으로 floc 형성에 대한 분석을 실시한 결과 듀얼 폴리머 시스템에서 생성된 floc이 평균 입자경이 작고 단단한 floc을 형성하였다. 지료에 미치는 전단력을 변화시킬 때 농도 변동계수와 Fractal 차원의 관계가 싱글/듀얼 폴리머 시스템에서 서로 다른 이유는 보류의 기구가 다르기 때문이라고 생각하였다. Wagberg 등<sup>5)</sup>은 전하밀도가 다른 4개의 고분자 전해질을 이용하여 투입시간에 따른 floc의 크기와 flocculation index를 평가하였고, Wagberg 등<sup>6)</sup>과 Swerin 등<sup>7,8)</sup>은 양이온성 고분자 전해질과 무기 마이크로 파티클을 이용하여 전해질의 투입량과 투입시간

에 따라 floc의 평균 직경과 flocculation index를 평가한 결과 무기 마이크로 파티클은 전하밀도가 낮은 고분자 전해질과 쉽게 floc을 형성하며, 적정 floc 크기에서 높은 flocculation index를 나타낸다고 하였다. 본 연구에서는 도공원지를 제조하는 조성에서 양이온성 보류제인 고분자량 저전하밀도를 갖는 (+)PAM과 탈수축진제인 (+)PEI는 음이온성 무기 보류제인 inorganic oxide(IO)의 유무에 따라 실시하였으며, 지료의 슬러리 특성 및 건조 시트의 특성을 전단력 변화에 따라 평가하였으며, 지료의 슬러리 특성의 분석으로 제품의 특성을 예측하도록 하였으며, 또한 2회에 의한 현장적용으로 지료의 슬러리 특성과의 상관성을 얻고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

본 연구에서 사용된 지료는 도공 원지 제조시 사용되는 원료를 기준으로 하였다. 펄프의 배합비는 SwBKP, HwBKP, BCTMP를 각각 20%, 65%, 15%로 하였으며, 전단력에 따른 탈수 특성을 평가하기 위해 양이온성 보류제로는 고분자량 저전하밀도를 갖는 (+)PAM과 PEI를, 음이온성 무기 보류제로는 inorganic oxide(IO)를 사용하였다(Table 1). 각 약품별 음이온 중화능력은 0.02% 약품 희석용액 10 ml를 0.001 N PES-Na로, 양이온 중화능력은 0.1%(wet) 약품 희석용액 10 ml를 0.001 N PolyDADMAC으로 각각 적정한 결과 Fig. 1과 같다.

**Table 1. Properties of retention and drainage aids**

Chemicals	Solid (%)	Viscosity (cps)	Charge <sup>*3</sup> (mV)	Particle size (nm)	Surface area (m <sup>2</sup> /g)
(+)PAM <sup>*1</sup>	88.0	73.5	783.7		
(+)PEI <sup>*2</sup>	24.2	7.3	674		
(-)IO	9.36		-1,428.7	2.9	1,010
Talc				11,580	
Calcium carbonate				4,930	

\*1 High molecule low charge

\*2 Polymin-SK

\*3 0.02% solid for PAM and PEI. 0.1% wet for IO

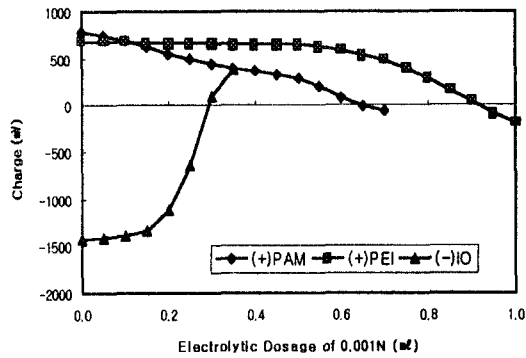


Fig. 1. Titration curve of polyelectrolyte titration for retention and drainage aids.

## 2.2 실험방법

SwBKP와 HwBKP는 실험실용 Valley beater에서 1.5% 농도로 교해하여 여수도를 각각 440 mL, 460 mL로 조절하였으며, BCTMP는 20분 간 해리만 실시하였다(380 mL). 상기 배합 비율로 구성된 펄프에 Talc와 탄산칼슘을 각각 17.5%, 7.5%를 혼합하고, 약품 첨가는 현장에서 일반적으로 사용되는 투입량을 기준하였다. 탈수촉진제의 투입량은 보류제의 3배를 각각 투입하였고, 음이온성 보류제인 inorganic oxide는 전형적으로 사용하는 수준인 0.15%를 사용하였다. floc의 특성은 MDDA(modified dynamic drainage analyzer)에서 탈수시키기 전의 지료에 대하여 Paprican Micro-scanner로 분석하였다. MDDA의 지료 투입량은 900 ml로 일정하게 하여 진공탈수를 수행하였으며, 진공탈수 20초 후 걸린 진공도를 습윤지 필 투기도(wet web permeability)로 하였다.

초지 공정과 유사한 전단력<sup>9)</sup>과 접촉 시간을 제공하기 위하여 탈수 전 4초 간 1,500 rpm으로 지료를 충분히 교반하고, 2초 동안 양이온성 PAM(0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04%)을 전단력(1,000, 2,000 rpm)을 변화시키며 반응시켰으며, 이어서 2초 동안 500 rpm에서 PEI(0, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12%)를 반응시킨 다음 2초 간 교반을 정지한 후 20초 동안 진공탈수를 수행하였다. 탈수 전 지료에 대한 floc 평가는 탈수 전 5 ml를 순간적으로 채취한 후 지료 두께가 682 μm가 되도록 투명 유리 접시에서 균일하게 분산시킨 후 floc 크기와 floc formation index를 측정하였다. 카우치에서의 도공 원지 평량이 152 g/m<sup>2</sup>이므로 진공탈수 실험은 0.133% 농도의 지료를 900 ml 채운 후 0.25 bar에서 실시하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 지료의 floc 특성

Floc의 크기는 Fig. 2와 같이 음이온성 무기 보류제인 inorganic oxide를 투입하지 않은 경우 (+)PAM에 비하여 PEI 사용시 전단력별, 투입량별 유사하거나 약간 큰 경향을 보였으며, 다소의 변이를 나타내기는 했지만 양이온성 보류제의 투입량 증가와 더불어 floc 크기가 조금 증가되었다. inorganic oxide가 0.15% 투입되었을 경우에는 전단력에 따른 floc 크기 변화도 미약하였으나 PEI 첨가에 의하여 형성된 floc 크기가 (+)PAM 사용시보다 작은 경향을 보였다. 이는 inorganic oxide에 대한 (+)PAM의 반응성이

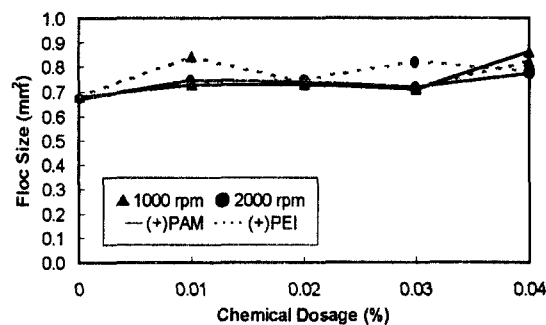


Fig. 2. Effect of chemical dosage on the floc size without inorganic oxide.

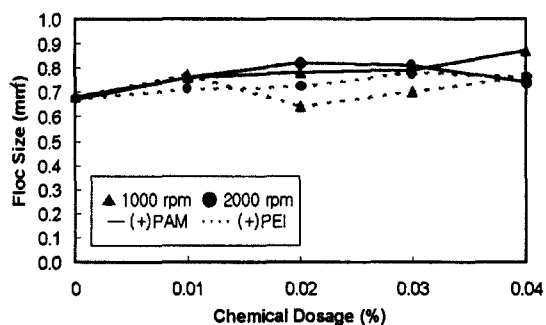


Fig. 3. Effect of chemical dosage on floc size with inorganic oxide.

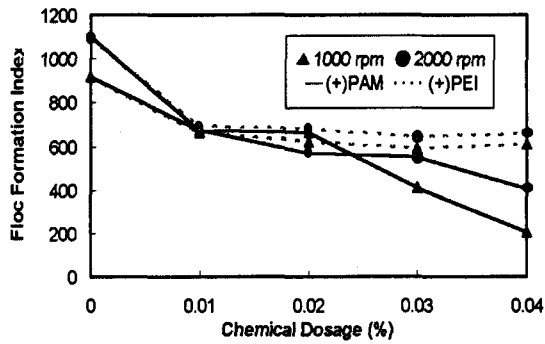


Fig. 4. Effect of chemical dosage on the floc formation index without inorganic oxide.

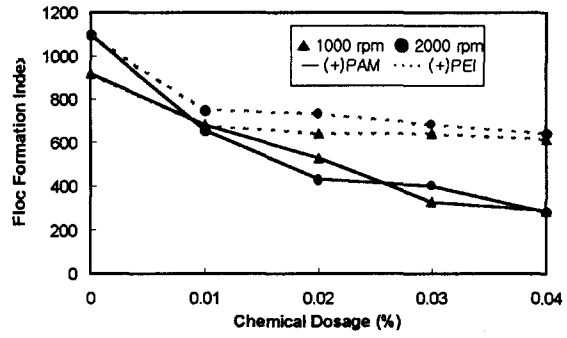


Fig. 5. Effect of chemical dosage on the floc formation index with inorganic oxide.

PEI보다 우수함을 보여 주었다.

PEI는 무기 보류제 IO 사용으로 floc 크기가 상대적으로 감소하였으며, floc formation index도 Fig. 4와 Fig. 5와 같이 감소하는 경향을 보였다. 그러나 (+)PAM의 경우에는 IO 사용으로 floc 크기와 floc formation index가 모두 증가하는 경향을 보여, IO에 대한 반응성이 PEI보다 높은 것을 알 수 있었다. 또한 IO를 사용함으로써 (+)PAM과 PEI 모두 전단력의 영향이 감소하는 경향을 보였다.

력의 영향은 무기 보류제인 IO 투입 여부에 따라 다른 결과를 나타내었다. 즉 PAM의 경우에는 IO를 함께 사용함으로써 전단력의 효과가 현저하게 나타났으며, 높은 전단력을 적용해 줌으로써 mat formation index가 개선되었다. 그러나 PEI의 경우에는 IO를 사용하지 않았을 때 전단력 영향이 확인되었으며, 오히려 낮은 전단력을 적용해 줌으로써 보다 높은 mat formation index를 얻을 수 있었다.

### 3.2 Mat formation

MDDA에서 진공탈수시 형성된 mat의 formation index는 Fig. 6과 Fig. 7에서 보는 바와 같이 전반적으로 floc formation index보다 뚜렷한 차이와 경향을 보여 주었다. mat formation index에 대한 전단

### 3.3 Floc 특성과 mat formation index

Fig. 8과 Fig. 9와 같이 진공탈수 전 치료의 floc 크기와 floc formation index의 mat formation index와의 관계를 나타낸 것으로, mat formation index와 floc formation index와의 관계가 floc 크기의 관계보다 현저히 높은 결정계수를 나타내어,

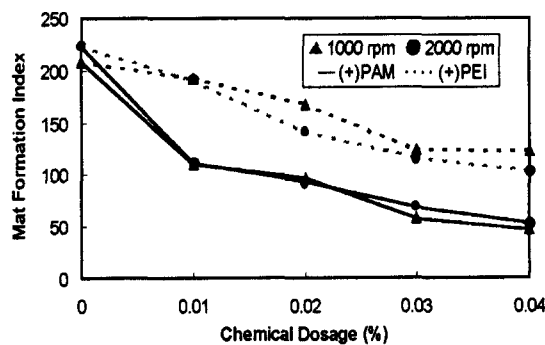


Fig. 6. Effect of chemical dosage on mat formation index without inorganic oxide.

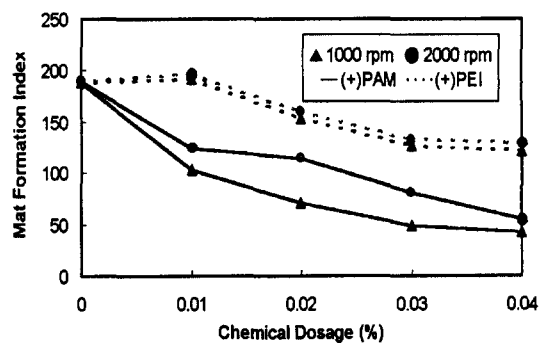


Fig. 7. Effect of chemical dosage on mat formation index with inorganic oxide.

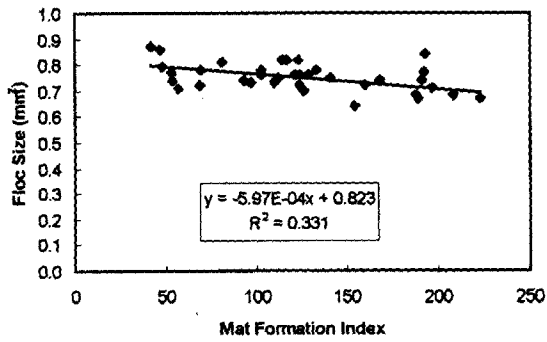


Fig. 8. Relationship between mat formation index and floc size.

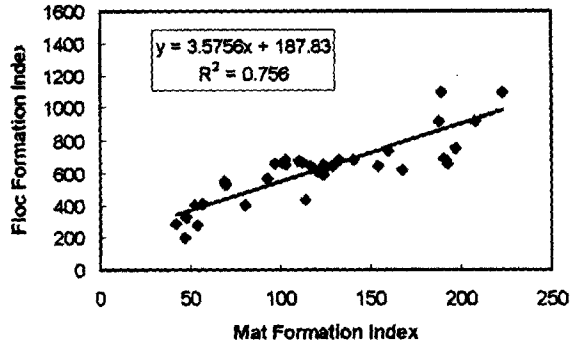


Fig. 9. Relationship between mat formation index and floc formation index.

floc formation index가 지필의 특성을 파악하는 데 더 유용한 것으로 사료된다.

### 3.4 습윤 지필의 투기도

Fig. 10과 Fig. 11은 IO 첨가시와 무첨가시 보류제 투입량 증가에 따른 습윤 지필의 투기도를 나타낸 것으로 IO의 첨가 여부는 큰 영향을 미치지 않았으며, 전단력의 영향도 뚜렷하게 나타나지 않았다. 그러나 보류제 첨가량의 증가는 습윤 지필의 투기도를 개선시켜 주었으며, 이러한 현상은 PAM 사용시에 더 크게 나타났다.

### 3.5 Mat 투기도

Mat의 투기도는 Fig. 12와 Fig. 13에서 나타낸 바

와 같이 습윤 지필의 투기도와는 달리 보류제의 종류에 따른 차이가 그리 크지 않았지만, 보류제 첨가량의 증가와 더불어 투기도가 개선되었다. 이와 같은 결과는 Fig. 2와 Fig. 3에서 보는 바와 같이 floc 크기의 증가에 따른 공극 크기 증가와 관련있는 것으로 사료된다. 한편 PAM이 보류제로 사용되었을 때에는 전단력의 영향이 뚜렷하지 않았으나, PEI의 경우에는 높은 전단력 적용시 높은 mat의 투기도를 나타내었다. Fig. 14는 습윤 지필의 투기도와 mat의 투기도 사이의 관계를 나타낸 것으로 적용된 전단력 및 보류제의 종류와 관계없이 높은 상관관계(결정계수가 약 0.97~0.98)를 나타내었다.

### 3.6 현장 적용

Floc 특성이 보류에 미치는 영향을 조사하기 위해

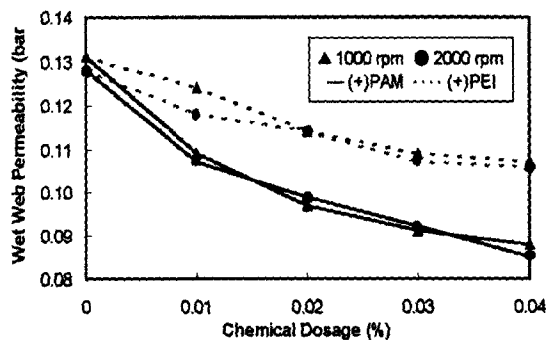


Fig. 10. Effect of chemical dosage on wet web permeability at IO = 0%, 0.25 bar suction.

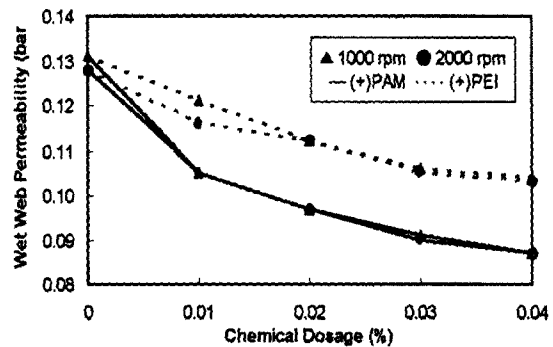


Fig. 11. Effect of chemical dosage on wet web permeability at IO = 0.15%, 0.25 bar suction.

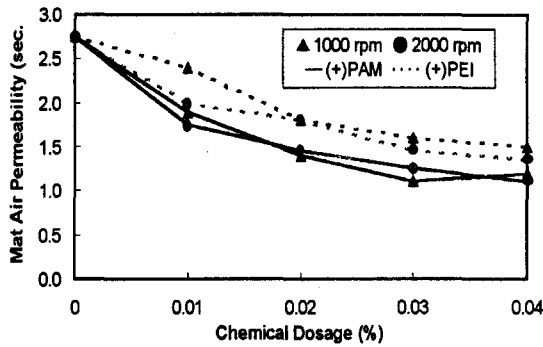


Fig. 12. Effect of chemical dosage on mat air permeability at IO = 0%, 0.25 bar suction.

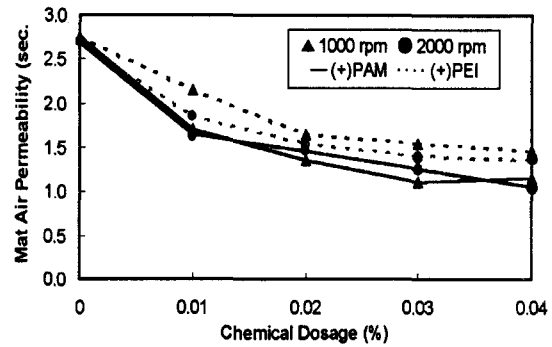


Fig. 13. Effect of chemical dosage on mat air permeability at IO = 0.15%, 0.25 bar suction.

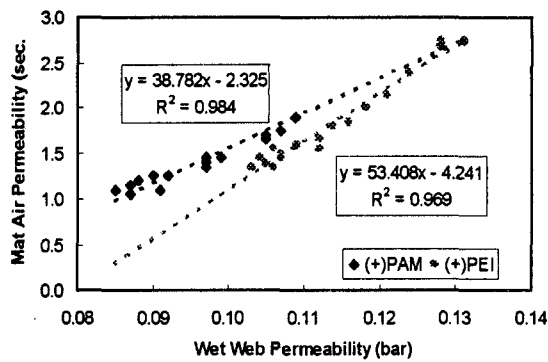


Fig. 14. Relationship between wet web permeability and mat air permeability at 0.25 bar suction.

여 음이온성 보류제 종류별 실험실적 결과와 현장 적용 실험 결과를 조사한 결과 다음과 같다.

### 3.6.1 실험실적 결과

본 연구에 사용된 지료의 구성은 SwBKP, HwBKP, BCTMP를 각각 20%, 50%, 30%로 하였으

며, 충전제는 Talc(11.58  $\mu\text{m}$ )를 30% 사용하였다. 펄프의 여수도는 실험실용 Valley beater에서 1.5% 농도에서 고해하여 SwBKP, HwBKP를 각각 460 ml CSF와 430 ml CSF로 조절하였다. 모든 지료는 고해 전 20분간 해리한 후 실시하였으며, BCTMP는 20분간 해리만 실시하였다(여수도 380 ml). 양이온성 보류제인 (+)PAM은 0.05%를 고정 투입하였으며, 음이온성 보류제의 첨가량은 0.1%, 0.2%, 0.3%로 조절하였다. MDDA의 지료 투입량은 900 ml로 일정하게 하여 진공탈수를 수행하였으며, 진공탈수 20초 후 진공을 흡윤 지필 투기도로 하였다. 본 연구에서 사용된 약품의 처리는 초지 공정의 전단력과 접촉시간을 유사하게 하기 위해서 탈수 전 4초 간 1,500 rpm으로 지료를 충분히 교반하고 그 후 2초 동안 양이온성 고분자인 HMLC를 1,500 rpm에서 반응시킨 후 2초 동안 1,000 rpm에서 음이온성 보류제를 반응시킨 후 2초간 교반을 정지한 후 20초 동안 진공탈수를 수행하였다. 탈수 전 지료의 floc 특성 평가는 적용된 약품별로 탈수 전에 5 ml를 순간적으로 채취한 후 지료 두께가 682  $\mu\text{m}$ 가 되도록 투명 유리접시에 균일하게 분산시킨 후 floc formation index를 측정하였다. MDDA 진공 탈수 실험에서 약품 투입량 효과는 백상지 평량 80 g/m<sup>2</sup>을 기준으로 진공도 0.25 bar에서 평가하였다.

Table 2. Chemical properties of anionic retention aids

Retention aids	Solid (%)	Charge <sup>*1</sup>		Particle size (nm)	Surface area (m <sup>2</sup> /g)
		mV	I.D.		
(-)CS (Colloidal Silica)	16.3	-650	-1.26	4~5	670
(-)IO (Inorganic Oxide)	9.6	-811	-0.62	2.9	1010

\*1 0.1% weight, Mutek PCD 03

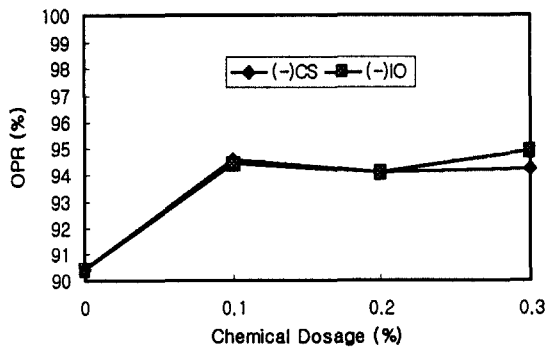


Fig. 15. Effect of chemical dosage on one pass retention at 0.25 bar suction.

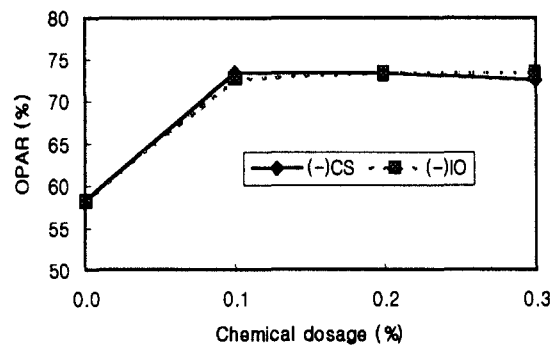


Fig. 16. Effect of chemical dosage on one pass ash retention at 0.25 bar suction.

(1) Retention

상기 방법에 의하여 측정된 OPR과 OPAR은 Fig. 15와 Fig. 16에서 보는 바와 같이 음이온성 보류제의 영향에 있어서 거의 차이가 나타나지 않았으며, 초기 0.1% 투입시에 보류가 증가된 이후 음이온성 첨가제의 증가에 따른 보류 개선 효과가 확인되지 않았다.

(2) Floc 특성

음이온성 보류제의 종류별 및 첨가량별 얻어진 floc formation index는 Fig. 17과 같이 IO 첨가시 낮은 floc formation index를 나타내었고, Fig. 18과 같이 다소 낮은 습윤 지필 투기도를 나타내었다. 이와 같은 결과는 CS 적용시보다 큰 floc이 형성되어 지필도가 악화된 것으로 사료된다.

3.6.2 현장적용 결과

Twin wire former에서 초지 속도, 원료 조성, 공정 조건을 동일하게 한 후 (+)PAM의 투입량을 동일하게 투입한 상태에서 음이온성 무기 보류제 만을 변경하여 2회 적용하였다. 그 결과 Fig. 19와 같이 평량 70 g/m<sup>2</sup>의 백상지에서는 OPR 2.63%, OPAR 6.38% 증가되었다. 또한 Fig. 20과 같이 평량 80 g/m<sup>2</sup>의 백상지에서는 OPR 2.96%, OPAR 6.51% 증가되었다. 실험실적인 실험에서는 IO 첨가에 의한 보류도의 향상이 확인되지 않았으며, 단지 floc formation index의 감소가 확인되었었다. 따라서 각종 보류 시스템 적용에 의한 보류도를 실험실적으로 평가하고자 할 경우 보류도 측정보다는 floc formation index가 보다 유용한 수단으로 활용될 수 있을 것으로 사료된다.

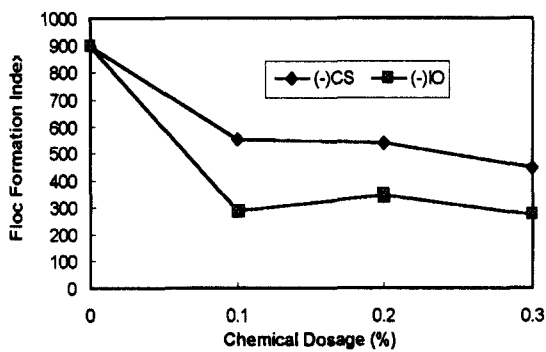


Fig. 17. Effect of chemical dosage on floc formation index.

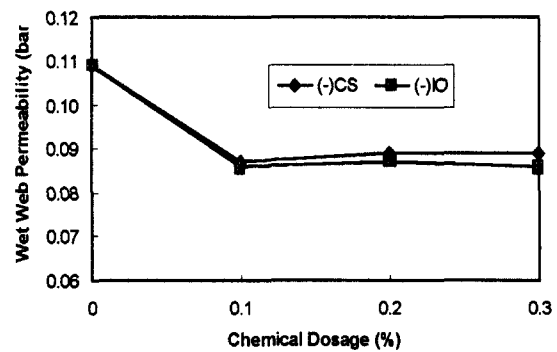


Fig. 18. Effect of chemical dosage on wet web permeability.

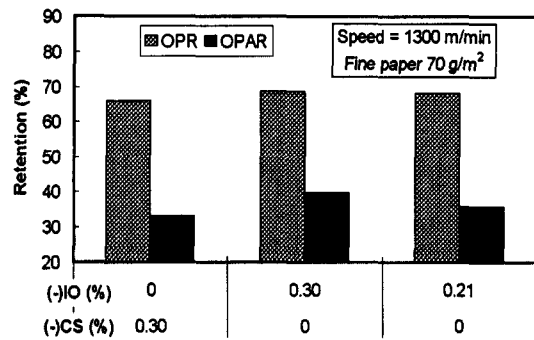


Fig. 19. Effect of anionic retention aids on retention of 70 gsm at twin wire former.

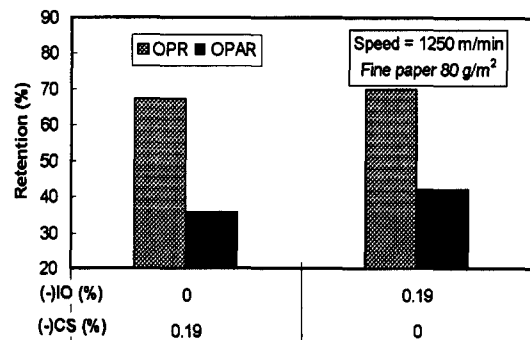


Fig. 20. Effect of anionic retention aids on retention of 80 gsm at twin wire former.

## 4. 결론

도공 원지 제조용 지료를 이용하여 보류 시스템이 floc의 특성 및 보류에 미치는 영향을 조사하기 위하여 고분자량, 저전하밀도를 갖는 (+)PAM과 PEI를 보류제로 사용하였으며, 동시에 inorganic oxide(IO)의 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. IO 첨가 여부에 관계없이 양이온성 전해질의 투입량 증가와 더불어 floc 크기가 증가되었다.
2. IO의 첨가가 floc 크기에 미치는 영향은 PAM과 PEI에서 다른 영향을 나타내었다. 즉 IO가 사용되지 않았을 경우에는 (+)PAM이 PEI 적용시 보다 작은 floc 크기가 얻어졌으나, IO 사용시에는 오히려 큰 floc 크기가 얻어졌다.
3. Floc formation index는 IO 사용 여부와 관계없이 양이온성 보류제 첨가량이 증가됨에 따라 감소되었다.
4. Mat formation index는 floc 크기와의 사이에서 보다 floc formation index와의 사이에서 보다 높은 상관관계를 나타내었다. 따라서 종이의 지필도 평가시 floc 크기보다는 floc formation index가 보다 유용하게 사용될 수 있을 것으로 생각된다.
5. 습윤 지필의 투기도는 적용된 전단력 및 IO 사용과 관계없이 (+)PAM 첨가시 높은 투기도가 얻어졌다.
6. 습윤 지필 투기도와 mat 투기도 사이에서 결정 계수 0.97~0.98의 매우 높은 상관관계가 확인되었다.

7. 음이온성 무기 보류제 성능의 종류별 실험실 평가에서 보류도의 차이가 확인되지 않았으나, 낮은 floc formation index를 나타내었던 inorganic oxide를 현장에 적용하였을 때 높은 보류 효과를 나타내어 보류 시스템의 실험실적 평가시 floc formation index가 유용한 정보를 제공할 수 있음이 확인되었다.

## 인용 문헌

1. van de Ven, T. G. M., Physicochemical and hydrodynamic aspects of fines and fillers retention, *Fundamentals of Papermaking*, vol.1, pp. 471-494 (1989).
2. Unbehend, J. E., Mechanisms of soft and hard floc formation in dynamic retention measurement, *Tappi J.* 59(10):74 (1976).
3. Dickinson, E., and Eriksson, L., *Adv. Coll. Int. Sci.* 34(1):1 (1991).
4. Kaji, H., Monma, K., and Katsura, T., Fractal analysis of flocculation of pulp suspension, *Japan Tappi J.* 47(7):27 (1993).
5. Wagberg, L., and Linstrom, T., Flocculation of cellulose fibers by cationic polyacrylamides with different charge densities, *Nordic Pulp and Paper Research J.* 2(4):152 (1987).
6. Wagberg, L., and Linstrom, T., Some fundamental aspects on dual component retention aid systems, *Nordic Pulp and Paper Research J.* 2(2):49 (1987).
7. Swerin, A., Sjodin, U. and Odberg, L., Flocculation



- of cellulosic fibre suspensions by model microparticulate retention aid systems, *Nordic Pulp and Paper Research J.* 8(4):389 (1993).
8. Swerin, A., Odberg, L., Flocculation of cellulosic fibre suspensions by a microparticulate retention aid system consisting of cationic polyacrylamide and anionic montmorillonite, *Nordic Pulp and Paper Research J.* 11(1):22 (1996).
9. Tam Doo, P. A., Kerekes, R. J., and Pelton, R. H., Estimates of maximum hydrodynamic shear stress on fiber surfaces in papermaking, *JPPS* 10(4):J80 (1984).