

양이온성 구아 검과 콜로이드 실리카를 이용한 보류시스템의 응집 및 보류 현상

함충현[†] · 이학래

(2001년 8월 20일 접수; 2001년 12월 10일 채택)

Flocculation and Retention Phenomena of Microparticle Retention Systems Based on Cationic Guar Gums and Colloidal Silicas

Choong Hyun Ham[†] and Hak Lae Lee

(Received on August 20, 2001; Accepted on December 10, 2001)

ABSTRACT

Today's paper industry tries to use greater amount of high yield pulp and recycled fiber and to close mill water system, which results in higher fines content and buildup of organic and inorganic contaminants in white water system. Researches are being focused to develop chemical additives that provide good retention and drainage in a closed papermaking system. A microparticle retention system consisted of cationic guar gum and anionic colloidal silica sol has been developed to meet the requirements for improving machine speed and product quality.

The objective of this investigation was to determine the effects of the degree of substitution of cationic guar gums, charge density and structure of anionic colloidal silica sols, and the degree of system closure on the performances of this microparticle retention system. Cationic guar gums and anionic colloidal silica sols with higher charge densities showed better retention performance. Particularly, wider maximum in retention was obtained when structured colloidal silica was used suggesting a mechanism of microparticle bridging is functioning in this system.

Keywords: Microparticle retention systems, Cationic guar gum, Anionic colloidal silica sol, Microparticle bridging

• 서울대학교 농업생명과학대학 임산공학과(Department of Forest Products, College of Agriculture and Life Sciences, Seoul National University Suwon 441-744, Korea).

[†] 주저자(Corresponding author): e-mail: xenon33@snu.ac.kr

1. 서론

최근들어 활엽수 펄프와 재생섬유의 사용이 증대되고, 용수절감을 위해 초지공정이 점차 폐쇄화되어감에 따라 초지계 내의 미세분 함량이 증가하고 있으며, 이로 인해 보류도와 탈수성 저하에 따른 문제점이 크게 대두되고 있다. 더욱이 생산량 증대를 위한 초지속도의 고속화로 인해 습부에서의 보류 및 탈수 여건은 더욱 악화되고 있어 이를 해결하기 위해 여러 가지 방안이 모색되고 있다. 일반적으로 어떤 주어진 설비를 이용하여 목표 품질의 종이를 생산하고자 할 경우 초지설비, 운전조건, 펄프 원료 및 고해 조건 등은 쉽게 변화시키기 어렵기 때문에 초지공정에서의 보류도와 탈수성을 조절하기 위해서 각종 보류 및 탈수촉진제가 사용되고 있다.

최근 초지속도의 고속화와 고품질 종이 생산에 부합될 뿐 아니라 고품쇄화 초지공정에 적합한 보류 및 탈수시스템의 하나로 양이온성 구아 검과 콜로이드 실리카를 이용하는 마이크로파티클 보류시스템이 관심을 모으고 있다. 양이온성 구아 검은 라이너지 및 재생 판지에 적용한 결과 일과보류도를 약 10% 개선함과 동시에 탈수성을 향상시켜 초지속도를 5% 증가시키는 효과를 나타냈다고 보고된 바 있다.^{1,2)}

이런 구아 검은 화학적으로 셀룰로오스와 유사하여 셀룰로오스 섬유에 대하여 탁월한 친화성을 가진다.^{3,4)} 또 구아 검은 평균 분자량이 220,000 g/mol 정도로 전분이나 PAM에 비해 상대적으로 작으며, 2번과 3번 탄소에 위치한 하이드록실 그룹이 트란스 구조를 띠고 있는 셀룰로오스와 전분과 달리 시스의 위치를 가진다. 그리고 나선구조를 띠는 전분과 달리 셀룰로오스와 같이 선형 구조를 가지고 있으며, 전분보다 섬유에 대한 흡착성이 강하여 섬유간 결합을 개선하는 효과도 크다.

마이크로파티클 보류시스템은 보류 및 탈수 개선뿐 아니라 지합 개선 효과를 동시에 얻을 수 있는 유용한 시스템으로 인식되고 있다.^{5,6)} 이것은 기존의 단순 혹은 이중 고분자 보류시스템은 조대한 섬유 응집체(Macrofloc)를 형성하는 것에 반해 마이크로파티클 보류시스템은 미세한 섬유 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.

본 연구에서는 기존 마이크로파티클 보류시스템의 하나인 Compozil 시스템의 전분을 양이온성 구아 검

으로 대체할 경우, 양이온성 구아 검의 치환도, 음이온성 실리카의 전하밀도, 구조화 등의 구성성분의 변화가 보류에 미치는 영향을 평가하였다. 또한 PS-latex를 이용한 응집 실험을 통해 양이온성 구아 검을 이용한 마이크로파티클 보류시스템의 응집기작을 살펴보았다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험재료

2.1.1 펄프 및 충전물

공시펄프로는 침엽수 BKP, 활엽수 BKP, BCTMP를 이용하였으며, 충전물로는 평균 입도 1.22 μm , ISO 백색도 93.4인 중질탄산칼슘(GCC)과 입도 1.61 μm , ISO 백색도 90.3인 탈크(talc)를 사용하였다.

2.1.2 첨가제

첨가제의 특징은 Tables 1~2와 같다. 양이온성 구아 검(Cationic Guar Gum, CGG)은 치환도 0.06, 0.08, 0.10인 세 종류를 사용하였다. 음이온성 실리카 졸(Anionic Colloidal Silica Sol, ACS)은 비표면적과 전하밀도가 다른 세 종류를 사용하였다. 이중 ACS3은 고도로 구조화된 음이온성 실리카 졸이었다.

Table 1. Properties of cationic guar gums

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

CGG: Cationic guar gum

Table 2. Properties of anionic colloidal silica

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

ACS: Anionic colloidal silica sol

*: Structured

2.1.3 플라스틱 안료

보류시스템의 적용시에 나타나는 응집현상을 분석하기 위한 매개체로서 평균입도가 0.175 μm 이고 전하밀도가 -0.202 meq/g 인 polystyrene latex(PS-latex)를 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 지료조성

침엽수 BKP와 활엽수 BKP를 실험실용 벨리 비터를 이용하여 여수도 $450 \pm 10 \text{ mL}$ 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 위해서 최종 농도가 0.5%가 되도록 희석하였다.

2.2.2 미세분보류도

TAPPI Test Method T 261 cm-90에 근거하여 미세분보류도를 측정하였다. 앞절의 방법대로 준비된 혼합 지료에 충전제로 탄산칼슘과 탈크를 전건펄프에 대하여 각각 10%의 비율로 첨가하였다.

이후 양이온성 구아 검과 음이온성 실리카 졸을 투입하였다. 각 첨가제의 첨가위치 및 교반속도의 변화, 여과액의 채취 순서는 Fig. 1과 같았다.

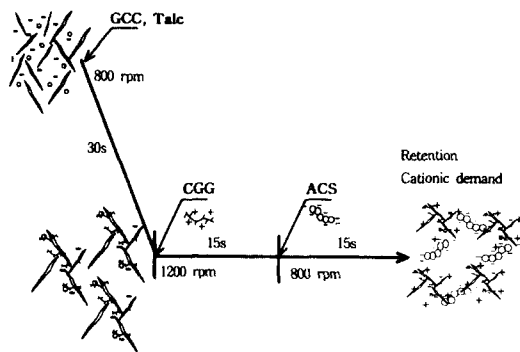


Fig. 1. Flow diagram of the experimental procedure.

2.2.3 응집현상 측정

양이온성 구아 검과 음이온성 실리카 졸의 첨가에 따른 폴리스티렌 라텍스(PS-latex) 현탁액의 입도 변화를 입도 측정기(Malvern, Mastersizer)를 이용하여 측정하였다. 초기에는 교반기와 원심펌프의 속도를 각각 675 rpm과 1,350 rpm으로 조정하였다. 이후 전단력 변화에 따른 마이크로파티클 보류시스템의 효과를 평가하기 위해 양이온성 구아 검을 첨가한 후 20분되는 시점에서 원심펌프의 속도를 2,700 rpm으로 상승시키고 25분되는 시점에 음이온성 실리카를 첨가하였다. 이때 CGG3는 PS-latex 전건량 대비 1.0%, 음이온성 실리카 졸은 0.2% 첨가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 양이온성 구아 검의 치환도

양이온성 구아 검과 콜로이드실리카를 이용한 마이크로파티클 보류시스템에 있어 양이온성 구아 검의 치환도의 영향을 파악하기 위하여 Table 1과 같이 치환도가 0.06, 0.08, 0.10인 3종류의 양이온성 구아 검을 적용하고 미세분보류도 및 양이온요구량을 측정한 결과는 Figs. 2~3과 같았다. 양이온성 구아 검이 0.2% 정도까지 첨가될 때까지는 전하밀도가 낮을수록 미세분보류도는 높게 나타났다. 이는 전하밀도가 높은 양이온성 구아 검이 섬유 표면에 더욱 flatter configuration을 나타내며 흡착되는데, 전하밀도가 낮은 양이온성 구아 검은 루프(loop) 형성이 보다 용이하여 음이온성 실리카 졸과의 반응이 확대될 수 있는 가능

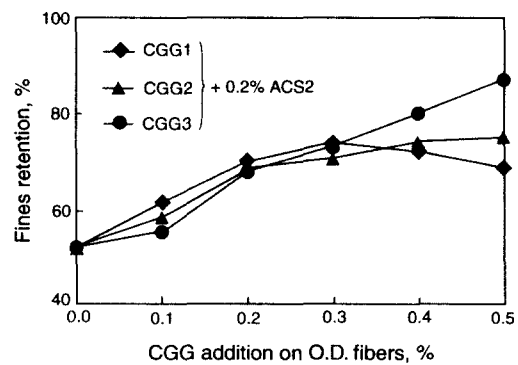


Fig. 2. Fines retention as a function of CGG addition.

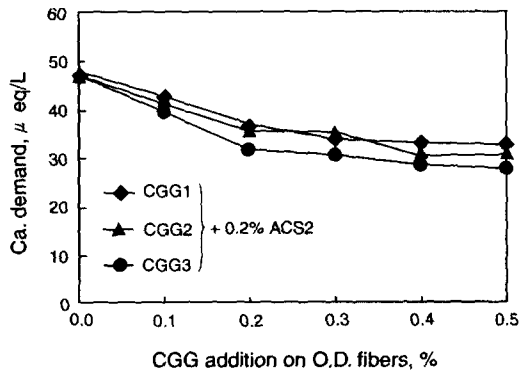


Fig. 3. Cationic demand as a function of CGG addition.

성을 가지기 때문으로 생각된다.

응집현상은 흡착된 고분자와 마이크로파티클의 반응에 의해서도 일어나지만, 계 내에 존재하는 미흡착된 고분자와 마이크로파티클이 반응하여 형성된 복합체가 섬유에 흡착함으로써 일어나기도 한다.⁷⁾ 이러한 복합체의 형성은 폴리머의 전하밀도가 높을수록 쉽게 일어날 수 있으며, 따라서 0.2% 첨가수준 이상에서 높은 전하밀도의 양이온성 구아 검과 음이온성 실리카 졸의 반응으로 형성된 복합체가 섬유와 반응하여 가교역할을 하게됨으로써 이루어진 것으로 생각된다. 이러한 사실은 Fig. 3의 양이온요구량 결과에서 확인되어질 수 있다. 여기에서 보는 바와 같이 양이온성 구아 검의 첨가수준 0.2% 이상에서 감소경향이 다소 낮아졌다. 이는 음이온성 실리카 졸과의 복합체 형성을 통해 양이온성 구아 검의 보류가 향상되었

기 때문이라고 생각된다.

3.2 음이온성 실리카 졸의 종류

양이온성 구아 검과 음이온성 실리카를 이용한 마이크로파티클 보류시스템에 있어 마이크로파티클로 사용한 음이온성 실리카 졸의 종류에 따른 응집현상, 미세분보류도 변화를 파악하기 위하여 3종류의 음이온성 실리카 졸을 이용하였다.

먼저 응집현상을 파악하기 위하여 균일한 입자크기와 전하를 띠는 PS-latex를 이용하여 2.2.3절의 방법에 따라 PS-latex의 입도변화를 측정하였다. 실험 초기 교반속도와 펌프속도는 전술한 바와 같이 각각 675 rpm, 1,350 rpm으로 조정하였으며, 양이온성 구아 검을 첨가한 후 20분되는 시점에서 펌프의 교반속도를 2,700 rpm으로 상승시키고 25분되는 시점에서 음이온성 실리카를 첨가하였다.

음이온성 실리카 졸을 첨가하지 않은 경우에는 Fig. 4에서 보는 바와 같이 양이온성 구아 검의 투입에 의해 PS-latex의 응집체 크기가 증가한 후 일정한 크기를 유지하였으나, 원심펌프의 속도를 상승시킨 이후 응집체의 크기는 저하되었으며, 34분을 지난 시점에서 작은 응집체들간 재응집으로 큰 크기($>38 \mu\text{m}$)의 응집체가 발생하기 시작하였다. Fig. 5는 ACS1을 0.2% 첨가한 경우이다. 음이온성 실리카 졸의 무첨가시에 발생하였던 $38 \mu\text{m}$ 이상의 크기를 갖는 응집체 형성은 보이지 않았으며 일정한 크기를 유지하였다. 하지만 ACS1을 첨가한 직후에는 약간의 입자크기 증가가 관찰되었다.

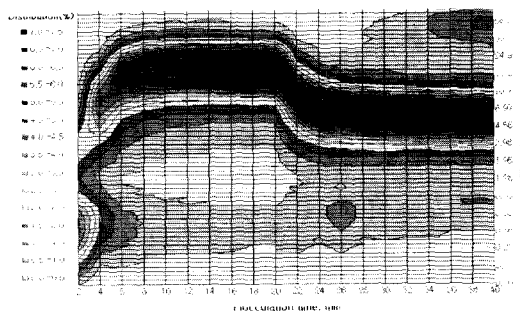


Fig. 4. Floc size distribution of PS-latex as a function of flocculation time. 1.0% of CGG3 was used as retention aids.

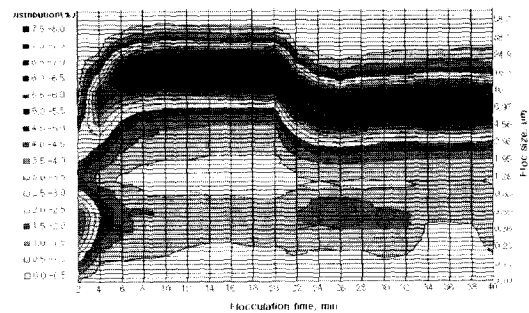


Fig. 5. Floc size distribution of PS-latex as a function of flocculation time. 1.0% of CGG3, and 0.2% of ACS1 were used as retention aids.

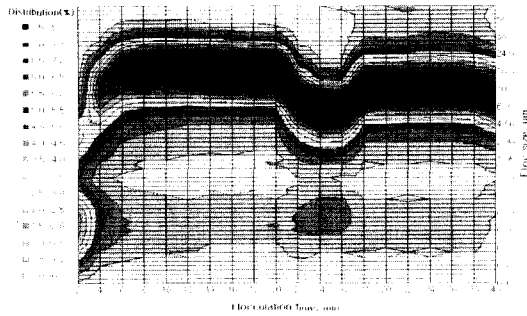


Fig. 6. Floc size distribution of PS-latex as a function of flocculation time. 1.0% of CGG3, and 0.2% of ACS2 were used as retention aids.

이에 비해 ACS2를 첨가한 경우에는 Fig. 6에서 보는 것과 같이 첨가 이후부터 재응집현상이 뚜렷하게 나타나 응집체의 크기가 증가하였으나 전단력을 증가시키기 전의 응집체 크기보다는 작은 응집체 크기를 나타내었다. 이러한 결과는 마이크로파티클 보류시스템의 일반적인 특징이라 할 수 있는 마이크로파티클의 첨가에 의한 마이크로플록의 형성과 관련이 있는 것으로 생각된다.⁸⁾ 그리고 ACS3를 적용한 경우에는(Fig. 7), ACS2를 첨가한 경우처럼 실리카 첨가 이후 재응집현상이 나타났으며, 이때 형성된 응집체의 크기는 상대적으로 더욱 커진 것을 확인할 수 있었다.

위의 사실로부터 양이온성 구아 겜과 반응하는 음이온성 실리카 졸의 전하밀도가 높을수록(ACS1<ACS2, ACS3), 또 음이온성 실리카 졸이 구조화될수록(ACS2<ACS3) 실리카 첨가에 의한 응집체 형성 능력

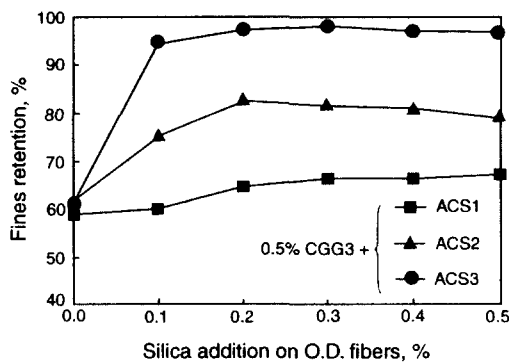


Fig. 8. Fines retention as a function of silica addition.

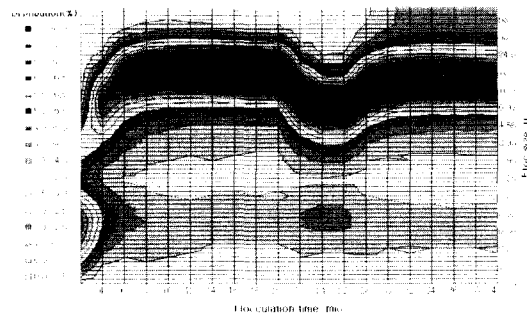


Fig. 7. Floc size distribution of PS-latex as a function of flocculation time. 1.0% of CGG3, and 0.2% of ACS3 were used as retention aids.

이 뛰어나다는 것을 알 수 있었다.

미세분보류도의 측정결과는 Fig. 8에서 보는 것 같이 음이온성 실리카 졸의 종류에 따라 큰 차이를 보여 주었다. 우선 입도가 다른 단일 입자상의 ACS1과 ACS2를 적용한 경우, 입도가 큰 ACS1보다 입도가 작은 ACS2를 적용한 경우 높은 보류도가 얻어졌다. 이는 기존의 연구결과를 볼 때,⁹⁾ 양이온성 구아 겜과 음이온성 실리카 졸의 반응이 전하중화에 의한 것임을 보여주는 것이다.

전하밀도는 유사하나 구조화된 정도가 다른 ACS2와 ACS3를 적용한 경우를 비교해 보면, ACS3 적용시 0.1% 첨가수준에서부터 탁월한 미세분보류도 향상을 나타내었다. 또 ACS2를 적용한 경우 최고점을 나타낸 것과 달리 ACS3은 지속적으로 높은 미세분보류도를 유지하였다. 이는 Fig. 9에 도시된 양이온성 PAM의 사례와 같이 구조화된 ACS3가 섬유 및 충전제 등에 흡착된 선형의 양이온성 구아 겜에 대하여 가교역할(microparticle bridging)을 통해 응집체를 형성하기 때문으로 생각된다.

이와 같은 미세분보류도 실험결과는 위의 PS-latex를 이용한 응집현상과 동일한 것으로 해석된다. 즉 실리카 첨가 후 재응집 현상이 높게 나타났던 ACS2와 ACS3를 첨가한 경우 미세분보류도에 있어서도 우수한 성능을 보여 주었고, ACS3의 첨가에 의한 응집체의 크기가 ACS2의 첨가 경우보다 크게 형성된 것은 미세분보류도 실험을 통해 확인된 microparticle bridging 효과에 의한 것으로 판단되었다.

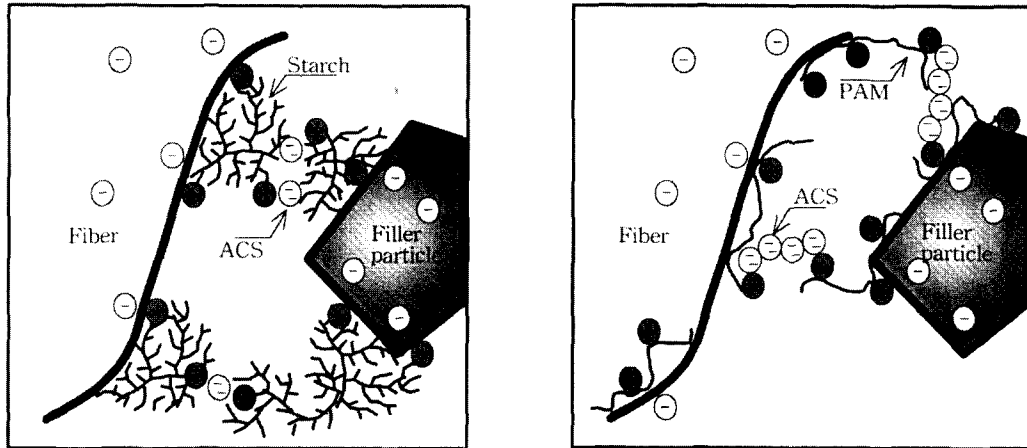


Fig. 9. Schematic illustration of the flocculation phenomena occurring in microparticle systems based on starch-ACS(left) and CPAM-ACS (right)⁹⁾.

4. 결론

본 연구에서는 양이온성 구아 검을 이용한 마이크로파티클 보류시스템의 구성성분인 양이온성 구아 검과 콜로이드 실리카의 특성에 따른 미세분보류도 변화를 검토하고, 그 응집현상을 해석하였다.

0.2% 이하의 낮은 첨가수준에서는 치환도가 낮은 양이온성 구아 검일수록 외부로의 루프형성이 용이하여 음이온성 실리카 졸과의 반응이 확대되고 이를 통해 미세분보류도가 향상되었다. 하지만 그 이상의 첨가수준에서는 상대적으로 높은 치환도의 양이온성 구아 검이 보다 우수한 미세분보류도를 나타내어 계 내에 존재하는 미흡착 양이온성 구아 검과 음이온성 실리카 졸이 결합한 복합체의 흡착이 보류도 향상에 기여하는 것으로 판단되었다.

양이온성 구아 검과 음이온성 실리카 졸의 반응을 통한 PS-latex의 응집체 형성에 있어 보다 전하밀도가 높은 음이온성 실리카 졸일수록 응집형성이 용이하였으며, 유사한 전하밀도를 갖는 단일 입자상의 음이온성 실리카 졸에 비하여 구조화된 음이온성 실리카 졸을 첨가할 경우 상대적으로 크기가 큰 응집체를 형성하였다.

양이온성 구아 검과 음이온성 실리카 졸을 이용한 마이크로파티클 시스템은 음이온성 실리카 졸의 전하밀도가 높을수록 우수한 보류효과를 나타냈으며, 보다 구조화된 음이온성 실리카 졸을 이용할 경우 microparticle bridging에 의해 탁월한 미세분보류도 개선을 나타내었다.

인용 문헌

1. Swistra, G., Royce, R. D., The role of paper chemicals in increasing machine speeds. *Tappi J.*, 81(7): 55-57 (1998).
2. Young, J., Papermaking additive market continues its rapid expansion. *Pulp Paper*, 63(4):39-41 (1993).
3. Penniman, J. G., Unique 'dryness aid' ; cationic guar gum. *Paper Trade J.*, 163(5):62-62 (1979).
4. Reynolds, W. F., *Dry Strength Additives*, TAPPI PRESS, 1980, Chapter 3.
5. King, V. M., Dykstra, G. M., Chemistry holds key to maintaining speed in today's paper machines. *Tappi J.*, 81(7):58-61 (1998).
6. Bailey, J., Quality improvements depend on what goes in the wet end. *Pulp Paper Canada*, 97(10): 17-18 (1996).
7. Swerin, A., Sjödin, U., Ödberg, U., Flocculation of cellulosic fibre suspensions by model microparticulate retention aid systems. *Nordic Pulp Paper Res. J.*, 8(4):389-398 (1993).
8. Lindström, T., in *Fundamentals of Papermaking*, Trans. Ninth Fundam. Res. Symp. at Cambridge 1989, edited by C. F. Baker and V. W. Punton, Mech. Eng. Publ. Ltd., London, p. 311.
9. Andersson, K., Lindgren, E., Important properties of colloidal silica in microparticulate systems. *Nordic Pulp Paper Res. J.*, 11(1):15-21 (1996).