

전단력이 Floc 특성에 미치는 영향

김용식¹⁾ · 원종명²⁾

¹⁾ 신호제지(주) 중앙연구소 · ²⁾ 강원대학교 제지공학과

1. 서론

섬유와 결합된 단섬유와 충전제 함량은 콜로이드와 유체역학의 힘의 균형에 따라 크고 작은 입자들의 상호작용에 영향을 받는다. 초지공정의 전단력은 섬유와 충전제 결합을 파괴하는 것보다 더욱 쉽게 섬유와 섬유, 섬유와 단섬유의 floc을 파괴한다¹⁾. 보류에서 중요한 특징은 동역학, floc 구조와 강도, 재응집능력 등이다. 이런 상호작용은 고속초지기에서 수 초동안에 이루어지며, 펌프, 스크린, 헤드박스, 탈수소자 등의 매우 강한 전단력을 받는다. Unbehend²⁾는 초지공정에서 전단력에 견딜 수 있는 능력으로 soft와 hard floc으로 구분하였다. Soft floc은 전단력에 약하며, 재응집효과를 갖는다. 그러나 hard floc은 전단력에 강하지만 재응집력이 낮다. Soft floc을 형성하는 약품은 염류나 낮은 분자량을 갖는 전해질이며, hard floc을 형성하는 약품은 높은 분자량을 갖는 전해질이나 이중 고분자 보류시스템(dual polymer system) 등이다. Floc 강도에 관한 연구는 Dickinson 등³⁾이 floc 크기가 증가함에 따라 floc 밀도와 강도가 감소함을 보였고, Fractal 차원의 유용성을 제시하였다. Kaji⁴⁾는 Homogenizer를 이용하여 전단력을 변화시켰으며, floc에 관한 연구를 단일/이중 보류시스템에서 Fractal 차원으로 분석하였다. 그 결과 이중 보류시스템에서 생성된 floc이 보다 작은 평균 입자경으로 보다 단순한 floc을 형성하고, 지료에 미치는 전단력을 변화시킬 때 농도변동계수와 Fractal 차원의 관계가 단일/이중 보류시스템이 다른 이유로서는 보류의 생성기구가 다르기 때문이라고 생각하였다. Wagberg 등⁵⁾은 전하밀도가 다른 4개의 고분자 전해질을 이용하여 투입시간에 따라 floc의 크기와 flocculation index를 평가하였고, Wagberg 등⁶⁾과 Swerin 등^{7,8)}은 양이온성 고분자 전해질과 무기 마이크로파티클을 이용하여 전해질의 투입량과 투입시간에 따라 floc의 평균직경과 flocculation index를 평가하였다. 그 결과 무기 마이크로파티클은 전하밀도가 낮은 고분자 전해질과 쉽게 floc을 형성하며, 적정 floc 크기에서 높은 flocculation index를 보였다. 본 연구에서는 개조된 MDDA를 사용하여 전단력 변화에 따른 floc 특성을 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험재료

본 연구에서 사용된 지료조성은 coating base paper(B.P) 제조시 사용되는 원료를 기준으로 하였으며, 적용 평량은 160 g/m² B.P를 중심으로 하였다. SwBKP는 spruce 100%를 함유한 펄프를 사용하였고, HwbKP와 BCTMP는 aspen 100%를 각각 사용하였다. 배합비는 SwBKP, HwbKP, BCTMP를 각각 20%, 65%, 15%를 사용하였으며, 충전제는 Talc와 탄산칼슘을 각각 17.5%, 7.5%를 사용하였다. 펄프의 고해는 실험실용 Valley beater에서 1.5% 농도로 SwBKP, HwbKP, BCTMP를 440 ml, 460 ml, 380 ml로 각각 고해하였다. 모든 지

료는 고해 전 20분간 해리한 후 실시하였으며, BCTMP는 20분간 해리만 실시하였다. 사용된 충전제의 평균입도크기는 Talc와 탄산칼슘이 각각 11.58 μm , 4.93 μm 였다.

전단력에 따른 탈수특성을 평가하기 위해 동일 지료 조건에서 flocc 크기가 가장 큰 보류제와 탈수촉진제를 선정하였고, 음이온성 보류제는 무기보류제인 Inorganic Oxide를 사용하였다. 사용된 약품특성은 Table 1과 같다. 양이온성 보류제는 고분자량, 저전하밀도를 갖는 (+)PAM인 HMLC를, 탈수촉진제인 PEI는 Polymin SK를, 음이온성 무기보류제는 Inorganic Oxide(IO)를 각각 나타낸다. 약품 투입량 변화는 공정에서 전형적으로 사용되는 투입량을 기준으로 하였으며, 탈수촉진제의 투입량은 보류제의 3배를 각각 투입하였고, 음이온성 보류제인 IO는 전형적으로 사용하는 제품기준 0.15%를 사용하였다.

Table 1. Chemical properties of retention aids and drainage aid

Chemicals	Type	Solid ¹		Viscosity ²		Charge ³			Particle Size		Surface Area	
		%	g/g	mV	mL	mEq/g	mm	μm	m^2/g	m^2/g		
HMC	(+PAM)	88.0	73.5	783.7	0.62	1.62						
Polymin-SK	(+PEI)	24.2	7.3	674	0.916	2.29						
IO	(-Inorganic Oxide)	8.35		-1428.7	0.231	0.74			2.9			100

¹: 100°C, 2hr
²: 1% (100ml = 0.1cc/dil), OFTemp = 1 (acid) \Rightarrow Viscosity = 2min X (EFFM Sludge #0/1, 23°C)
³: 0.02% (acid) for organic chemicals, 0.1% (wet) for inorganic flocculant, M.M.K.F.D.G.

또한 각 약품별 음이온 중화능력은 0.02% 약품 희석용액 10ml를 0.001N PES-Na로, 양이온 중화능력은 0.1%(wet) 약품 희석용액 10ml를 0.001N PolyDADMAC으로 각각 적정한 결과 Fig. 1과 같다.

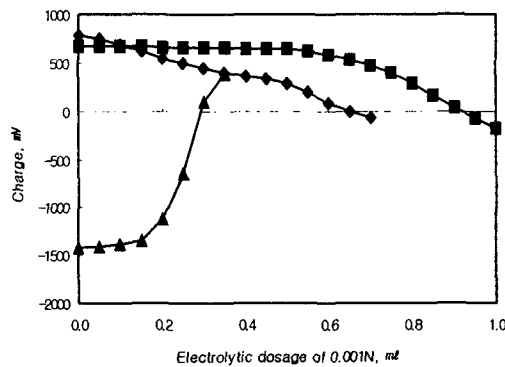


Fig. 1. Titration curve of polyelectrolyte titration for retention aids and drainage aid.
 (◆ HMLC, ■ SK, ▲ IO)

2.2 실험방법

펄프의 고해는 Valley beater를 사용하였고, coating B.P 제조 시 사용되는 충전제와 혼합하여 지료를 조성하였다. 개조된 MDDA(modified dynamic drainage analyzer)를 사용하여 탈수 전 지료의 flocc 평가는 Paprican Micro-scanner로 분석하였다. MDDA의 지료 투입량은 900ml로 일정하게 하여 진공탈수를 수행하였으며, 진공탈수 20초 후 진공을 습윤지 필 투기도(wet web permeability)로 하였다. 본 연구에서 사용된 약품의 처리는 초지공정

의 전단력⁹⁾과 접촉시간을 유사하게 하기 위해서 탈수 전 4초간 1500rpm으로 자료를 충분히 교반하고 그 후 2초 동안 양이온성 고분자를 전단력(1000, 2000RPM)에 따라 반응시킨 후 2초 동안 500RPM에서 음이온성 보류제를 반응시킨 후 2초간 교반을 정지한 후 20초 동안 진공탈수를 수행하였다. 탈수 전 자료의 floc 평가는 적용된약품별 탈수 전 5ml를 순간적으로 채취한 후 자료두께가 682 μ m가 되도록 투명 유리접시에 균일하게 분산시킨 후 floc 크기와 floc 밀도를 나타내는 floc 지합지수를 측정하였다. MDDA 진공탈수 실험에서 약품 투입량 효과는 coating B.P가 카우치에서의 평량이 152 g/ m^2 (O.D)이므로 900ml, 0.133%, 0.25bar에서 평가하였다. 이때 약품 투입량은 초지공정에서 실제 사용하고 있는 투입량을 기준으로 증감하여 실시하였으며, 투입비 기준은 HMLC 고형분 농도로 작성하였다. 탈수촉진제의 투입량은 고형분 투입량 기준으로 공정에서 (+)PAM보다 약 3배 높게 투입되고 있으므로 본 연구에서도 (+)PAM인 HMLC는 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04%로 투입량을 변화시켰고, 탈수촉진제인 SK는 0, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12%를 각각 투입하여 약품효과를 분석하였다. 음이온성 보류제인 IO는 전형적으로 투입하고 있는 약품은 0.15%를 투입하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 자료의 floc 특성

탈수속도는 전하중화에 의한 물과 결합하는 유효용적(effective volume)의 감소와 floc을 크게하여 비여과저항을 감소시키는 정도에 따라 영향을 받는다. 전하중화 효과는 전하밀도가 높은 SK에서 얻을 수 있을 것이다. Floc의 크기는 floc을 형성하는 면적 크기를 나타낸 것이고 floc의 지합지수는 floc의 광학밀도(optical density)로 측정되기 때문에 floc의 밀도와 관련된 특성을 보인다. Floc의 크기는 Fig. 2와 같이 음이온성 무기보류제인 IO를 투입하지 않은 경우에서 SK의 floc 크기는 HMLC에 비해 전단력별, 투입량별 유사하거나 약간 큰 경향을 보였다. 또한 전단력별 floc 크기의 변화는 미약하며, 양이온성 전해질의 투입량 증가에 따라 floc 크기가 증가하였다. 음이온성 무기보류제인 IO = 0.15% 투입에서 전단력에 따른 floc 크기 변화도 미약하였으나 SK의 floc 크기가 HMLC보다 낮은 경향을 보였다. 이는 (+)PAM인 HMLC가 무기보류제인 IO와 반응성이 우수함을 알 수 있었다.

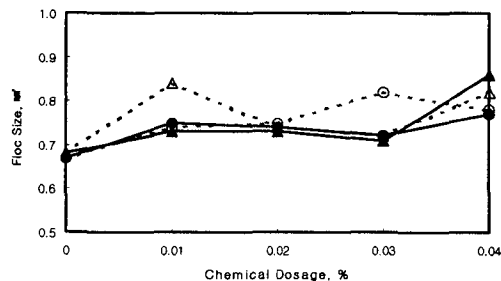


Fig. 2. Floc size as a function of chemical dosages at IO = 0%.

(▲ 1000RPM, ● 2000RPM, — HMLC, ···· SK)

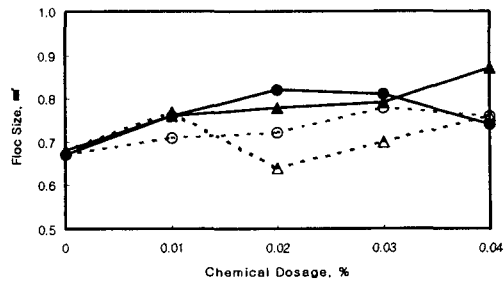


Fig. 3. Floc size as a function of chemical dosages at IO = 0.15%.
 (▲ 1000RPM, ● 2000RPM, — HMLC, ··· SK)

SK는 무기보류제 IO 사용으로 floc 크기가 상대적으로 감소하였으며, floc 밀도도 Fig. 4와 Fig. 5와 같이 감소하는 경향을 보였다. 그러나 HMLC 경우에는 IO 사용으로 floc 크기와 floc 밀도가 모두 증가하는 경향을 보여, IO에 대한 반응성이 SK보다 효과적임을 알 수 있었다. 또한 IO 사용으로 HMLC와 SK 모두 전단력에 영향이 사용하지 않은 경우에 비해 감소하는 경향을 보였다. 이는 무기보류제인 SK의 재응집효과로 사료된다.

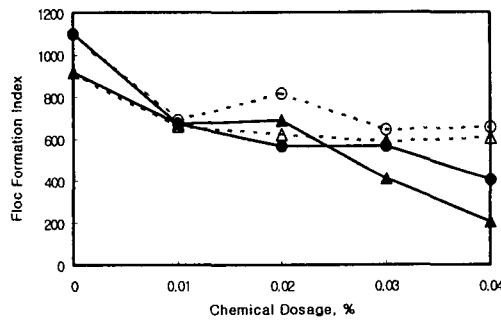


Fig. 4. Floc formation index as a function of chemical dosages at IO = 0%.
 (▲ 1000RPM, ● 2000RPM, — HMLC, ··· SK)

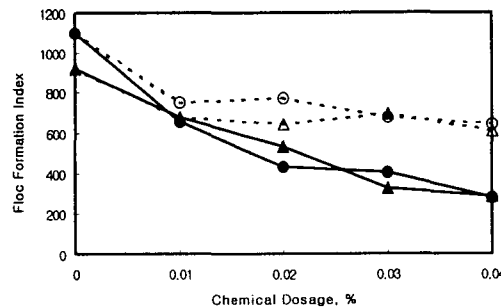


Fig. 5. Floc formation index as a function of chemical dosages at IO = 0.15%.
 (▲ 1000RPM, ● 2000RPM, — HMLC, ··· SK)

3.2 Mat 지필도

MDDA에서 진공탈수시 형성된 Mat 지필도는 Fig. 6과 Fig. 7과 같이 전반적으로 flocculation 밀도의 경향성보다 양호한 결과를 보였다. 저전단력(1000rpm)에서는 무기보류제인 IO 투입에 따른 mat 지필도차는 HMLC와 SK 모두에서 볼 수 없었으나, 고전단력(2000rpm)에서는 IO 투입으로 지필도가 크게 개선됨을 알 수 있었다. 이는 양이온성 전해질로 형성된 큰 flocculation이 어느정도 계의 전단력으로 파괴하여야만 micro flocculation을 효과적으로 형성됨을 알 수 있었다.

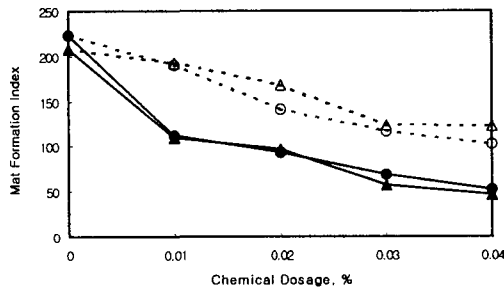


Fig. 6. Mat formation index as a function of chemical dosages at IO = 0%.

(▲ 1000RPM, ● 2000RPM, — HMLC, ··· SK)

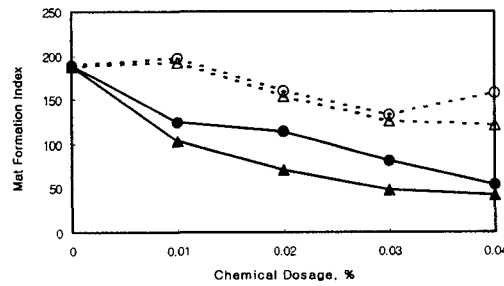


Fig. 7. Mat formation index as a function of chemical dosages at IO = 0.15%.

(▲ 1000RPM, ● 2000RPM, — HMLC, ··· SK)

3.3 Floc 특성과 Mat 지필도

Fig. 8과 Fig. 9와 같이 진공탈수 전 지료의 flocculation 크기와 flocculation 밀도를 나타내는 flocculation formation index는 mat 지필도와 관련성이 있었으며, flocculation 밀도가 flocculation 크기보다 높은 결정 계수를 보여, flocculation 밀도가 지필도의 특성을 파악하는데 더 유용하였다.

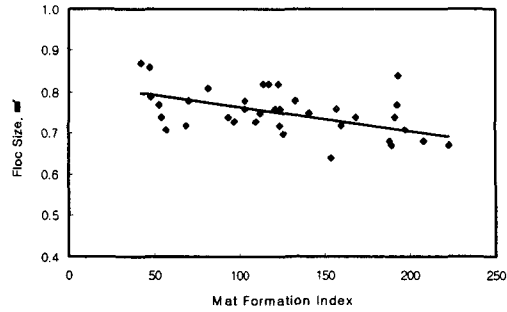


Fig. 8. Floc size as a function of mat formation index.

$$y = -0.0006x + 0.8241, R^2 = 0.3253$$

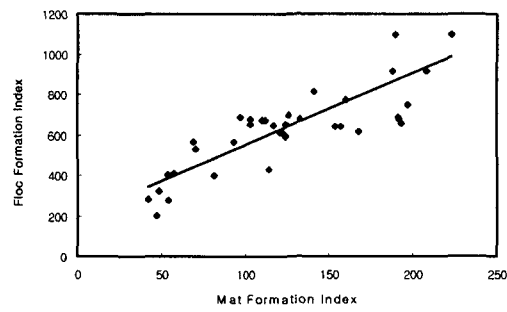


Fig. 9. Floc formation index as a function of mat formation index.

$$y = 3.6401x + 187.24, R^2 = 0.739$$

3.4 습윤지필의 투기도

종이의 투기도와 자료의 microfloc 상태를 알 수 있는 인자와 지필의 실린더 드라이어에서의 건조속도와도 관련성이 깊은 인자로 Fig. 10과 Fig. 11과 같이 전단력과 관계없이 HMLC에서 모두 낮은 투기도를 보였으며, IO 사용으로 전반적으로 약간 낮은 투기도를 보였다.

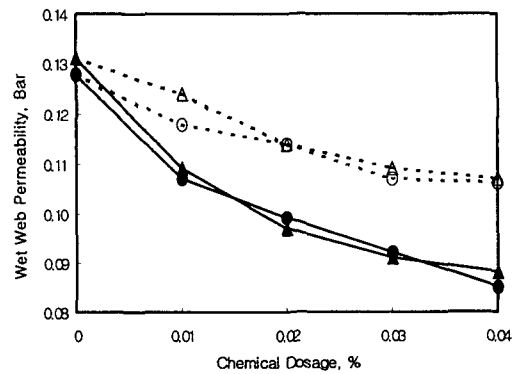


Fig. 10. Wet web permeability as a function of chemical dosage at IO = 0%, 0.25 bar suction. (▲ 1000RPM, ● 2000RPM, — HMLC, ···· SK)

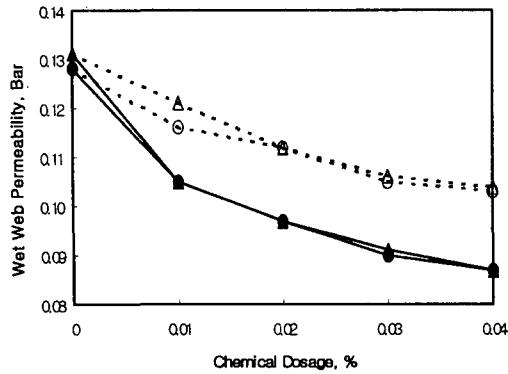


Fig. 11. Wet web permeability as a function of chemical dosage at IO = 0.15%, 0.25 bar suction. (▲ 1000RPM, ● 2000RPM, — HMLC, ⋯ SK)

3.5 Mat 투기도

Fig. 12와 Fig. 13의 Mat 투기도는 습지필 투기도와 우수한 경향을 보였다. 이는 MDDA 에서 얻은 습지필 투기도는 형성된 습지가 압착부를 통과하지 않고 실린드라이어로 건조된 mat 투기도와 결정계수는 전단력과 무기보류제 유무에 관계없이 오직 양이온성 전해질 종류에 따라 0.97~0.98로 Fig. 14와 같이 매우 높은 상관관계를 나타내었다.

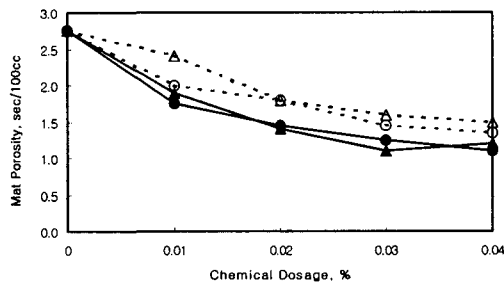


Fig. 12. Mat porosity as a function of chemical dosage at IO = 0%, 0.25 bar suction. (▲ 1000RPM, ● 2000RPM, — HMLC, ⋯ SK)

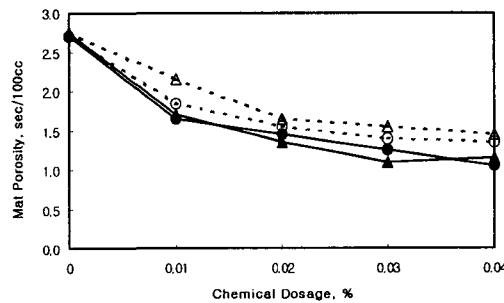


Fig. 13. Mat porosity as a function of chemical dosage at IO = 0.15%, 0.25 bar suction. (▲ 1000RPM, ● 2000RPM, — HMLC, ⋯ SK)

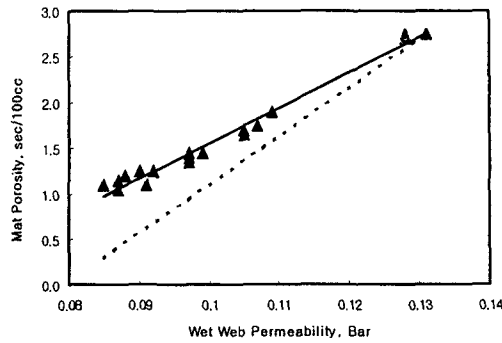


Fig. 14. The relationship between wet web permeability and mat porosity at 0.25 bar suction. (▲ HMLC, ○ SK, — HMLC, ···· SK)

x = wet web permeability[Bar], Y = mat porosity[sec/100cc]

For HMLC $Y = 38.782x - 2.3254, R^2 = 0.9838$

For SK $Y = 53.408x - 4.2412, R^2 = 0.9687$

4. 결론

Coating B.P 조성에서 높은 floc 크기가 큰 고분자량, 저전하밀도를 갖는 (+)PAM인 HMLC와 탈수 촉진제인 SK를 전단력을 사용하여 floc 크기를 조절하였으며, 그 결과 아래와 같은 결론을 얻었다.

- (1) SK는 전단력 증가에 따라 floc의 밀도가 하락하였으나 (+)PAM인 HMLC는 SK보다 강한 전단력 저항을 보였다. HMLC는 무기보류제인 Inorganic Oxide의 사용으로 floc 크기와 floc 밀도를 더욱 크게 하였고, floc은 계의 전단력에 더욱 강한 저항성을 보였다. 또한 IO는 SK보다 HMLC와 더욱 효과적으로 반응하여 floc 밀도를 증가시켰다.
- (2) MDDA에서 진공탈수 시 형성된 mat의 지필도는 floc 크기와 결정계수(R^2) 0.33 보다 floc의 밀도와 결정계수(R^2) 0.74 으로 높은 결정계수를 보여, floc 밀도가 floc 크기보다 지필의 특성을 파악하는데 더 유용하였다.
- (3) 전단력과 관계없이 HMLC에서 모두 낮은 습윤지필의 투기도를 보였으며, IO 사용으로 전반적으로 약간 낮은 습윤지필의 투기도 경향을 보였다.
- (4) MDDA에서 얻은 습지필 투기도는 MDDA에서 형성된 습지가 압착부를 통과하지 않고 실린더드라이어로 건조된 mat 투기도와 결정계수는 전단력과 무기보류제 유무에 관계없이 오직 양이온성 전해질 종류에 따라 0.97~0.98로 매우 높은 상관관계를 나타내었다.

인용문헌

1. van de Ven, T.G.M., Fundamentals of Papermaking 1:471 (1989).
2. Unbehend, J.E., 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., Japan Tappi J. 47(7):27 (1993).
5. Wagberg, L., and Linstrom, T., Nordic Pulp and Paper Research J. no.4:152 (1987).
6. Wagberg, L., and Linstrom, T., Nordic Pulp and Paper Research J. no.2:49 (1987).
7. Swerin, A., Sjodin, U., and Odberg, L., Nordic Pulp and Paper Research J. no.4:389 (1993).
8. Swerin, A., Odberg, L., Nordic Pulp and Paper Research J. no.1:22 (1996).
9. Tam Doo, P.A., Kerekes, R.J., and Pelton, R.H., J. Pulp Paper Sci. 10(4):J80 (1984).