

점탄성적 성질을 이용한 펄프 섬유 현탁액의 네트워크 강도 구명

윤해정 · 이학래

서울대학교 대학원 임산공학과

1. 서론

우수한 지합과 균일한 평량 프로파일을 얻기 위해서는 펄프 현탁액의 분산이 무엇보다 중요하다. 균일한 펄프섬유의 분산을 위해 헤드박스의 농도를 1% 이하로 유지하여 플록 형성을 억제하거나, 다양한 디자인의 헤드박스를 이용하여 플록을 파괴하는 것이 일반적이다. 이 중 농도를 낮게 유지하는 방법은 섬유 분산의 최적화를 위해서는 매우 효과적이지만 과도한 용수 사용을 유발하고 펄핑과 교반 등의 공정에 많은 에너지를 요구하는 문제점을 안고 있다. 고농도 초지 기술을 이용할 경우 이러한 문제점은 극복할 수 있으나 섬유의 응집이 과도하게 발생하므로, 균일한 분산을 유발할 수 있는 효과적인 난류발생장치의 개발이 요청되며 이를 위하여 섬유 네트워크의 구조와 강도에 관한 다양한 연구가 요구된다.

섬유 네트워크 강도는 지료의 농도와 섬유의 물리적 성질, 즉 섬유장 대 직경 비, 섬유 스티프니스, sediment concentration 등에 따라 변화된다. 플록 또는 섬유 네트워크 강도에 관한 연구가 1960년대 중반부터 진행되었으며, 네트워크 강도 평가를 위해 열단장, 탄성 전단계수, 항복응력 측정 등의 다양한 방법이 제시된 바 있다. 본 연구에서는 1.0 - 3.0%까지 농도를 달리하여 재활용 펄프인 DIP와 KOCC, 그리고 버진 펄프인 Sw-UKP와 Sw-BKP 현탁액의 네트워크 강도를 점탄성적 성질을 측정하여 평가하였다. 또한 고해와 니딩 등의 기계적 처리와 단섬유 함량이 펄프 섬유 네트워크 강도에 미치는 영향을 구명하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

표백 침엽수 크라프트펄프(Sw-BKP), 미표백 침엽수 크라프트펄프(Sw-UKP), DIP 및 KOCC를 공시재료로 사용하였다. Sw-BKP와 Sw-UKP는 해리 후 실험실용 벨리비터로 고해하였으며, 디스퍼져 출구에서 취한 DIP는 해리기로, KOCC는 고농도 펄퍼로 해리하여 사용하였고, 각 펄프의 섬유장, WRV, sediment concentration 등의 기본적 특성을 측정하였다.

2.2 Sw-UKP와 Sw-BKP의 기계적 처리 및 지료 조성

기계적 처리가 섬유 플록의 네트워크강도에 미치는 영향을 살펴보기 위해 고해, 니딩 및 단섬유(crill) 제거 처리를 한 지료를 준비하였다. 단섬유가 제거된 Sw-UKP 일부는 벨리비터를 이용하여 450 mL CSF로 고해한 후 다시 미세분을 제거하였으며, 일부는 20%의 농도로 60°C에서 실험실용 니더를 이용하여 니딩처리하였다. Sw-BKP는 540 mL CSF로 고해하여 지료를 조성하였으며, 그 중 일부는 단섬유를 제거하여 시료를 조성하였다.

기계적 처리 후 농축된 펄프 섬유 현탁액의 점탄성적 성질을 측정하기 위해 증류수로 무게농도(mass concentration, C_m) 1.0%에서 3.0%까지 0.5%의 간격으로 희석하였다. 또한 농도에 따른 점탄성적 성질의 영향을 효과적으로 알아보기 위해 식 [1]과 같이 섬유 현탁액의 무게 농도와 섬유에 수착된 물의 양으로부터 부피 농도(volume concentration, C_v)를 계산하여 평가하였다. 이 때 지료 내 존재하는 공기양은 무시하였다.

$$C_v \approx \frac{V_{sf}}{V_{sf} + V_{fw}} = \frac{1 + X_w \left(\frac{\rho_f}{\rho_w} \right)}{1 + \left(\frac{1 - C_m}{C_m} \right) \left(\frac{\rho_f}{\rho_w} \right)} \quad [1]$$

where, X_w = water responsible for fiber swelling (g water / g fiber)

V_{sf} = volume of swollen fiber

V_{fw} = volume of free water

ρ_f = density of fiber

ρ_w = density of water.

2.3 단섬유 함량을 달리한 현탁액 조성

단섬유 함량에 따른 섬유 플록의 영향을 평가하기 위해 100-mesh 와이어를 통과하는 단섬유를 분리, 수집하였다. 지료의 측정 농도별로 수집된 단섬유를 10, 20, 30, 40 및 50%로 함량을 달리하여 장섬유분에 혼합하여 시료를 준비하였다.

2.4 펄프 현탁액의 점탄성적 성질 측정

진동형 타입인 ARES (Advanced Rheometric Expansion System) rheometer(Rheometric Scientific Inc., USA)를 이용하여 탄성 전단계수 (G'), 소성 전단계수 (G''), 복합 전단계수 (G^*), 항복응력 (τ) 등의 점탄성적 성질을 측정하였다. 간격이 10 mm인 Couette cell에 시료를 넣고 점도계의 토오크를 0으로 조절한 후 1 Hz의 진동수로 0.02에서 100까지의 변형률을 가하여 측정한 점탄성적 성질 중 임계 변형률에서의 G' 와 τ 를 섬유 현탁액의 네트워크강도로 평가하였다. 실험 중 온도는 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 유지시켰으며, 각 지료당 5회 이상의 반복실험을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 현탁액 농도의 영향

점탄성적 성질, G' 또는 τ 와 펄프 섬유 현탁액의 농도와의 관계를 Fig. 1에 제시하였다. 현탁액의 농도가 증가함에 따라 G' 은 식 [2] 및 [3]과 같이 파워법칙을 따르며 증가하였으며, G' 와 τ 에 대한 결정계수(coefficient of determination)는 무게 농도 및 부피 농도 모두 0.991과 0.993으로 매우 높은 상관성을 나타내었다. 이는 농도가 높아짐에 따라 현탁액의 단위 부피에 포함된 섬유의 수가 증가하여 섬유간 접촉, 즉 플록 형성이 더욱 촉진되기 때문이다. Meyer와 Wahren에 의하면 섬유당 접촉빈도(n_c)가 3 이상일 경우 형성된 네트워크는 외력에 저항할 수 있는 기계적 강도를 갖는 것으로 알려져 있는데, 본 실험에 사용된 단섬유가 제거된 Sw-UKP 현탁액은 1.0%의 농도에서 이미 7정도의 n_c 를 나타내어 저농도에서도 충분한 네트워크 강도를 지니고 있음을 알 수 있었다. 식에서의 계수와 지수는 펄프 종류, 전처리 방법 및 섬유의 물리적 성질에 영향받는 것으로 나타났다.

$$G' = 1176.9 C_m^{1.7844}, \quad r^2 = 0.991 \quad [2-1]$$

$$\tau = 4.2838 C_m^{1.8735}, \quad r^2 = 0.993 \quad [2-2]$$

$$G' = 463.23 C_v^{1.7737}, \quad r^2 = 0.991 \quad [3-1]$$

$$\tau = 1.6094 C_v^{1.8622}, \quad r^2 = 0.993 \quad [3-2]$$

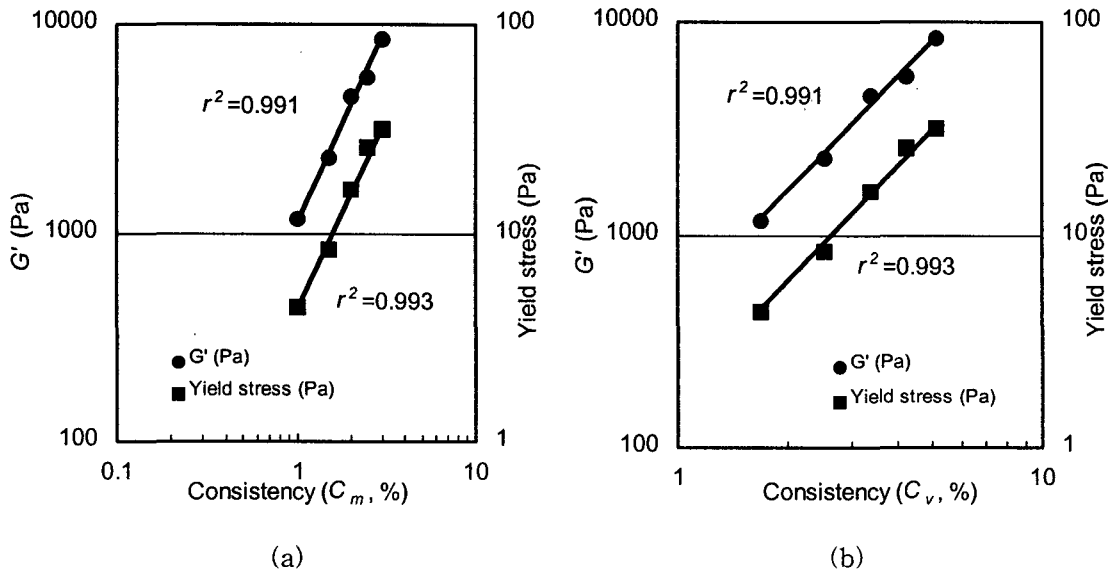


Fig. 1. Fiber network strength vs. consistency of decrilled UKP suspension.

3.2 기계적 처리의 영향

리파이닝, 니딩, 스크리닝, 펄핑 등의 기계적 처리는 펄프 섬유 물리적 성질을 변화시킬 뿐 아니라 형성되는 플록의 특성 또한 변화시킨다. 단섬유가 제거된 Sw-UKP에 고해 또는 니딩 처리를 가한 후 형성된 펄프 섬유 네트워크의 강도를 측정된 결과, Fig. 2에서 보는 것과 같이 기계적 처리를 받은 펄프 섬유 현탁액이 미처리 펄프보다 낮은 강도를 가짐을 알 수 있었다. 이는 고해와 니딩 처리가 섬유의 스티프니스를 낮추고 섬유장을 감소시키기 때문으로 생각된다. 식 [4]에 제시된 회귀식과 결정계수에서 보는 것과 같이 기계적 처리는 이들 계수를 감소시키는 효과를 나타내었다. 이는 이들 계수가 섬유의 스티프니스와 섬유장에 의해 영향받음을 보여준다.

$$\text{untreated : } G' = 463.23 C_v^{1.7737}, \quad r^2 = 0.991 \quad [4-1]$$

$$\text{after kneading once : } G' = 48.728 C_v^{2.7849}, \quad r^2 = 0.967 \quad [4-2]$$

$$\text{after kneading four times : } G' = 88.096 C_v^{2.3294}, \quad r^2 = 0.998 \quad [4-3]$$

$$\text{after beating : } G' = 34.304 C_v^{2.5426}, \quad r^2 = 0.995 \quad [4-4]$$

Fig. 3은 고해처리가 Sw-BKP 현탁액의 점탄성적 성질에 미치는 영향을 부피 농도의 변수로 나타내고 있다. UKP의 결과와 유사하게 고해처리는 Sw-BKP 섬유의 스티프니스를 낮춤으로써 네트워크 강도를 감소시켰으며, 특히 단섬유가 존재할 경우 그 감소는 더욱 컸다.

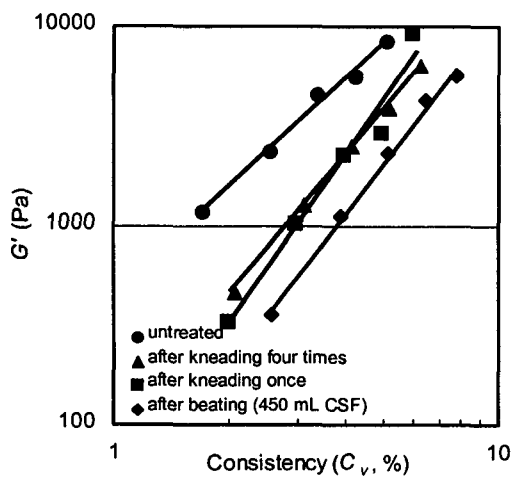


Fig. 2. Effect of volume consistency and mechanical treatments on G' for Sw-UKP suspension.

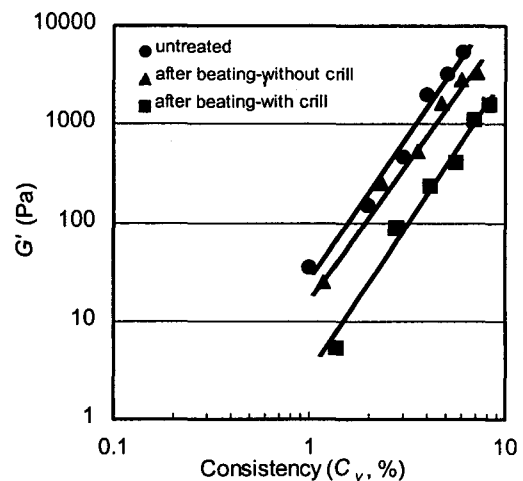


Fig. 3. Effect of volume consistency and mechanical treatments on G' for Sw-BKP suspension.

3.3 단섬유의 영향

Fig. 4는 조사된 농도 범위에서 단섬유 함량이 0에서 50%로 증가할 때 섬유 네트워크 강도가 현저히 감소함을 보여주고 있다. 섬유장이 매우 짧은 단섬유는 hooking이나 탄성 휨 기작을 통해 섬유 네트워크를 형성할 가능성이 매우 희박하기 때문에 현탁액 내에 형성된 플록 사이의 약한 영역에 해당되며, 이러한 영역은 외부에서 비교적 작은 힘이 가해지더라도 파괴될 수 있다. UKP 섬유 현탁액의 부피 농도와 네트워크 강도간의 회귀식은 단섬유 함량이 증가할 경우 계수의 값은 지수함수적으로 감소하였지만, 지수는 대체로 증가하는 추세를 보였다. 계수의 감소는 단섬유 함유로 인해 감소된 섬유장이 주요 원인으로 생각된다.

3.4 펄프 종류의 영향

Sw-BKP, Sw-UKP, DIP 및 KOCC 펄프 현탁액의 점탄성적 성질을 Fig. 5에 나타내었다. Sw-UKP가 가장 강한 네트워크 강도를 형성하였으며, Sw-BKP>DIP>KOCC 순으로 네트워크 강도가 감소되었다. 이는 UKP가 가장 섬유장이 길고, 함유된 리그닌으로 인하여 스티프니스가 높기 때문으로 생각된다. 그에 비해 각각 43.6%와 40.2%의 미세분을 함유하고 있는 DIP와 KOCC는 네트워크 강도가 낮았다. 이는 버진 펄프보다 저급 재활용 펄프가 고농도 초지에 더욱 적합하다는 것을 보여주는 것이며, 결과적으로 저급펄프의 고농도 초지기술을 이용하여 벌크가 높은 지층의 형성이 가능함을 의미하는 것이다.

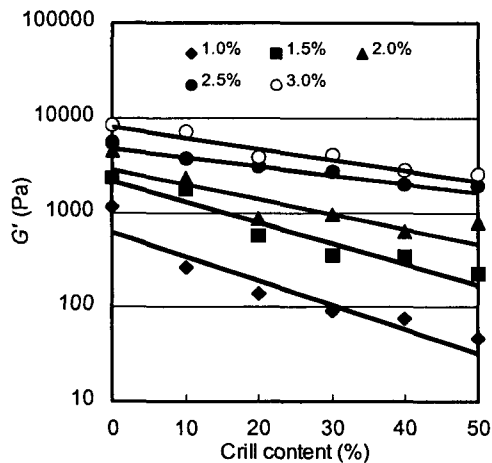


Fig. 4. Effect of crill content and mass consistency on G' for UKP suspension.

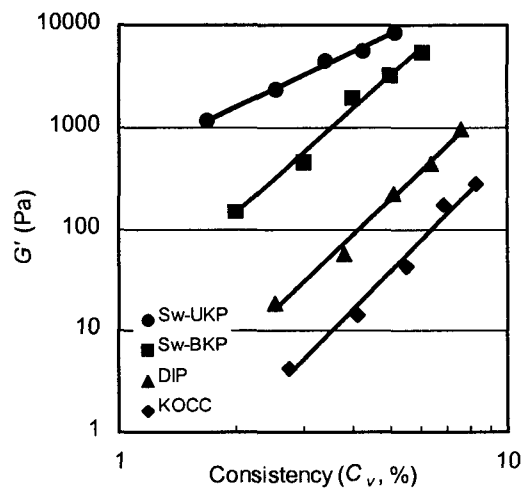


Fig. 5. The relationship between G' and volume consistency for different pulps.

4. 결 론

헤드박스 내 섬유 플록은 종이의 지합과 품질을 저하시키기 때문에 플록을 파괴하고 이들이 재형성되는 것을 억제하여 균일한 분산 상태를 유지하도록 하는 것이 매우 중요하다. 또한 고농도 초지가 앞으로 유용한 초지기술로 이용되기 위해서는 섬유 네트워크 강도에 관한 연구가 요청되고 있다. 본 연구에서는 펄프 섬유 현탁액의 네트워크 강도를 구명하기 위해 펄프 종류, 기계적 처리 정도 및 단섬유 함량을 달리한 농도 1.0 - 3.0%의 현탁액의 점탄성적 성질을 진동식 점도계를 이용하여 평가하였다. 그 결과 농도가 증가함에 따라 네트워크 강도는 파워법칙을 따라 증가하였다. 고해 및 니딩과 같은 기계적 처리는 섬유 네트워크 강도를 감소시켰다. 이는 고해와 니딩 처리로 인하여 유발된 섬유장 및 섬유 스티프니스의 감소에 기인하는 것으로 나타났다. 또한 단섬유 함량의 증가는 네트워크 강도를 급격히 감소시켰으며, 이는 저농도에서 더욱 뚜렷하였다. 단섬유 함량이 증가할수록 미세분 함량과 네트워크 강도간의 회귀방정식 계수는 감소하였으나 지수는 증가하였다. 저급펄프인 DIP와 KOCC의 현탁액은 반복된 재활용으로 인한 품질 저하와 높은 미세분 함량으로 인해 천연 펄프보다 약한 네트워크를 형성하였다.

5. 인용문헌

1. Kerekes, R. J., Soszynski, R. M., and Tam Doo, P. A., The flocculation of pulp fibres, in "Papermaking Raw Materials", Ed. Punton, V., Vol. 3, Mechanical Engineering Pub. Ltd., pp. 265-310 (1985).
2. Thalén, N. and Wahren, D., Shear modulus and ultimate shear strength of some paper pulp fibre networks, *Svensk Papperstidning* 67(7):259-264 (1964).
3. Thalén, N. and Wahren, D., An experimental investigation of the shear modulus of model fibre networks, *Svensk Papperstidning* 67(11):474-480 (1964).
4. Thalén, N. and Wahren, D., Mixing and beating experiments on fibre networks, *Svensk Papperstidning* 71(20):744-750 (1968).
5. Swerin, A., Powell, R. L., and Ödberg, L., Linear and nonlinear dynamic viscoelasticity of pulp fiber suspensions, *Nordic Pulp and Paper Research J.* 7(3):126-143 (1992).
6. Swerin, A., Risinger, G., and Ödberg, L., Shear strength in papermaking suspensions flocculated by retention aid systems, *Nordic Pulp and Paper Research J.* 11(1):30-35 (1996).
7. Bennington, C. P. J., Kerekes, R. J., and Grace, J. R., The yield stress of fibre suspensions, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 68(10):748-757 (1990).
8. Kerekes, R. J. and Schell, C. J., Characterization of fibre flocculation regimes by a crowding factor, *Journal of Pulp and Paper Science* 18(1):J32-J38 (1992).