

## 진단지도를 통한 고지 재활용 공정의 청정화(VI)

- 신문고지를 탈묵하는데 있어서 약품과 펄핑시간에 따른 효과 -

이윤우<sup>1)</sup> · 류정용<sup>1)</sup> · Benjamin FABRY<sup>2)</sup> · 성용주<sup>1)</sup> · 송봉근<sup>1)</sup> · 김용환<sup>1)</sup> · 송재광<sup>1)</sup>

1) 한국화학연구원 펄프제지연구센터 · 2) CTP

### 1. 서 론

우리나라의 신문용지의 제조에는 주로 재활용 신문고지가 사용되는데 원료의 80% 이상을 차지하고 있다. <sup>1)</sup> 신문용지의 인쇄에는 주로 오프셋이나 레터프레스 방식이 사용되거나 또는 친수성 잉크를 사용하는 플렉소 인쇄 방식이 사용되고 있다. 이러한 신문용지 재활용을 위해서는 인쇄된 잉크를 효율적으로 제거하는 탈묵공정이 필요하다. 탈묵공정에는 세척법과 부유부상법이 있으며 두가지 방법을 병행하는 공정도 사용하기도 한다. 탈묵공정에 있어서는 인쇄방식에 따라 다양한 약품이 사용되고 있으며 각 공정에 적합한 약품과 약품양을 첨가하여 탈묵효율을 증대시킨다. 탈묵효율은 고지의 종류, 인쇄방식, 잉크의 종류, 고지의 노화에 따라 변화가 크며 제지공정에서 기계적처리시 펄핑시간과 투입약품에 따라 그 효율을 좌우 할 수도 있다. 예를 들어 오프셋 신문의 경우 건성유와 수지분 함량이 높아 잉크와 섬유간 결합이 강하며 시간이 지남에 따라 잉크가 경화되어 급격히 탈묵 효율이 떨어짐을 알 수 있다.<sup>1,4)</sup>

신문지용 고지는 보통 알칼리 조건에서 탈묵되고 있으며 약품으로는 잉크제거 효율을 높이기 위한 계면활성제, 지방산 비누(fatty acid soap), 가성소다, 규산소다. 기계펄프의 황변을 방지하고 표백기능을 갖는 과산화수소등 여러 가지가 있다.

본 연구에서는 신문용 고지의 해리에 있어서 펄핑시간에 따른 스틱키(Stickies)의 거동과 광학적 특성에 살펴보고 서로 다른 탈묵약품(fatty acid and surfactant)에 따른 변화와 그 특성에 대해 평가 하였다.

## 2. 실험 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

공시재료는 국내 신문지용 고지와 Helico Pulper 그리고 탈묵약품으로 fatty acid, surfactant를 사용하였다.

### 2.2 방법

신문지용 고지를 잘 혼합하여 이 등분한 후 아래와 같은 펄핑 조건에서 펄핑을 실시하였다. 한쪽에는 fatty acid를 첨가하고 다른 한쪽에는 surfactant를 첨가하였다.

Helico pulper	로터 스피드 475rpm(14m/s)
pulping condition	·Water characters:45℃ - 칼슘 400ppm ·Chemical introduced:0.4% NaOH, 0.5% silicate ·Target consistency:14%
Sample #1	0.35% fatty acid
Sample #2	0.15% surfactant
Sampling point	5, 9, 11, 13 분

### 2.3 물성 측정

Sampling 지점으로부터 지료를 채취하여 실험실 수초기로 수초한 후에 스틱키의 오염을 측정하고 화상분석기(SIMPATIC)로 스펙(Specks)의 오염을 측정하였다. 패드를 형성하여 펄핑후 지료의 잉크 함량과 잉크 미분화 그리고 섬유에 잔존하는 잉크량을 알아보기 위해서 잔존잉크 함유량(ERIC)과 백색도(Brightness)측정을 하였고 Flotation 이후의 잉크제거율을 측정하였다. 마지막으로 Flotation 시에 발생하는 거품의 양과 농도를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 펄핑시 탈묵 약품에 따른 pH 변화

펄핑농도 14%를 목표로 두 종류의 탈묵제 fatty acid와 surfactant를 투입하여 펄핑을

실시한 결과 fatty acid를 첨가한 경우에는 지료의 유동이 원활한 양상을 보였으나 surfactant를 첨가한 펄핑 시에는 지료의 유동에 문제가 있어 추가로 소량의 물을 첨가하여 지료의 농도를 13%로 낮출 수밖에 없었다. Fig. 1에 나타난 바와 같이 fatty acid를 탈목제로 투입한 경우 지방산이 알칼리를 소모하는 이유로 지료의 pH가 다소 낮은 반면 합성 계면활성제는 그러한 효과가 없었기에 섬유유의 팽윤이 유도되었다고 판단된다. 따라서 섬유유간에 존재하며 지료의 유동성을 개선시키는 자유수가 줄어든 탓에 Fig. 2에 나타난 바와 같이 펄핑시 해리 동력이 많이 소용될 만큼 유동성이 저하 되었다고 판단된다.

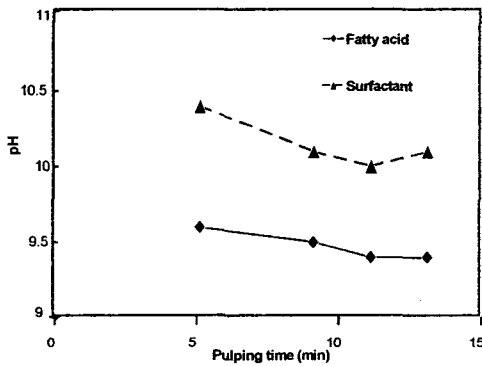


Fig. 1. pH of the pulp for various pulping time.

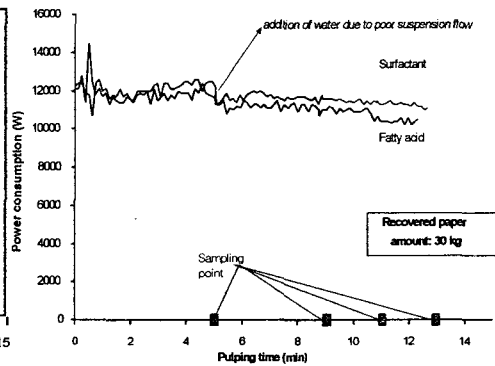


Fig. 2. Power consumption versus pulping time.

### 3.2 에너지 소비

Fig. 2의 경우에 펄핑시간 5분까지는 두 종류 펄핑처리 모두 비슷한 에너지 소비를 보이고 있지만 그 이후에 surfactant를 첨가한 펄핑시 약간 에너지 소비가 많은 것을 볼 수 있다. 이는 앞에서 진술한 바와 같이 소량의 물이 surfactant를 첨가한 펄핑에 추가로 첨가되었기 때문이다. 이로부터 합성계면활성제를 지방산 대신에 탈목제로서 적용하기 위해서는 펄핑농도를 다소 낮추어야 함을 확인하였다.

### 3.3 스틱키(Stickies) 오염

Fig. 3은 펄핑시간에 따른 스틱키 함량을 나타낸 그래프로서 탈목제로 fatty acid와 surfactant를 사용할 때의 스틱키 미분화 정도를 비교해 볼 수 있다. 펄핑시간 10분 이

전에 채취한 시료의 스틱키 함량을 보면, 지료의 유동성이 불량했던 surfactant첨가 지료의 스틱키 미분화가 조장된 이유로 Somerville Screen에 걸리는 스틱키 함량이 줄어들었음을 확인할 수 있다. 추후 지료의 유동성이 유사하도록 물을 추가 적으로 투입한 9분 이후에 스틱키 함량 차가 거의 없음을 볼 때 두 탈목제의 스틱키 미분화에 미치는 영향은 미미한 것으로 사료된다.

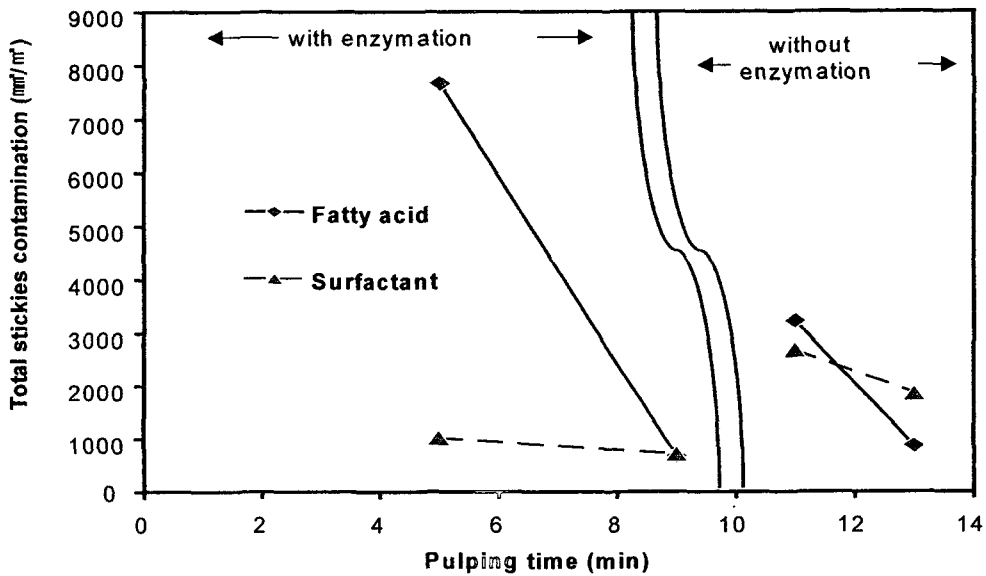


Fig. 3. Total stickies contamination based on area versus pulpin time.

### 3.4 펄핑후 광학적 특성

Fig. 4,5는 펄핑시간에 따른 전체 펄프의 ERIC Value와 백색도를 측정된 결과를 보여 준다. Fig. 4에서 보면 fatty acid를 첨가한 펄핑에서는 펄핑시간의 증가에 따라 ERIC Value가 증가하는 것을 볼 수 있는데 이는 펄핑시간이 길어짐에 따라 잉크의 미분화가 조장된 이유이며 그에 따라 백색도 역시 감소하는 경향을 볼 수 있었다(Fig. 5). 반면 surfactant 첨가한 펄핑에 있어서는 펄핑시간에 따른 ERIC Value의 증가경향은 볼 수 없으며, 5분 펄핑후 ERIC Value를 fatty acid의 12분 펄핑과 비교해 볼 때 펄핑시간은 짧지만 동등한 잉크 미분화가 일어났다고 설명될 수 있다. 이러한 현상은 전술한 바와

같이 지료의 유동성이 불량하였던 펄핑 초기 5분간 잉크의 미분화가 과도하게 조장되었기에 빚어진 결과이다. Fig. 5에서, fatty acid를 첨가한 펄핑은 surfactant의 펄핑보다 높은 백색도를 보이고 있으며, surfactant의 경우 fatty acid보다 백색도가 현저히 떨어지는데 이것은 높은 알칼리 조건에서 펄핑시 일어나는 황변화 현상으로 수반된 결과라 볼 수 있다. 만약 fatty acid에 있어서 펄핑시간을 줄일 경우 낮은 ERIC Value를 가질 수 있으며 Flotation에서 효율적으로 많은 양의 잉크를 제거함에 따라 백색도를 향상시킬 수 있다.

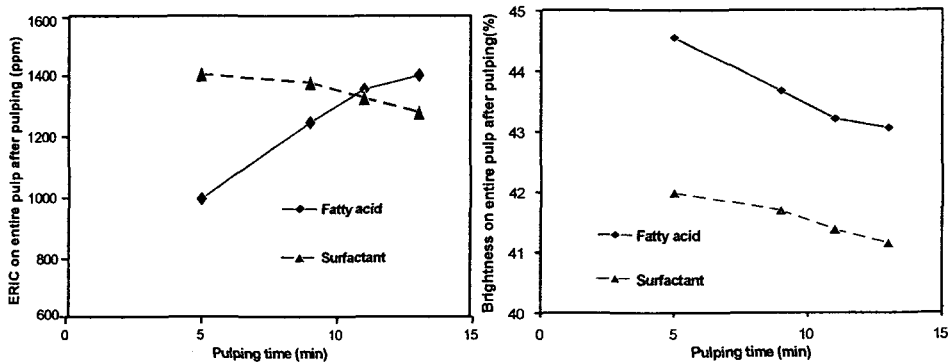


Fig. 4. ERIC on entire pulp after pulping versus pulping time. Fig. 5. Brightness after pulping versus pulping Time.

Fig 6은 펄핑시간에 대한 하이퍼세척한(Hyperwashed)펄프의 ERIC Value를 보여 주는데 반해 Fig 7은 그에 대응한 백색도의 변화를 보여주고 있다. 펄핑시간이 증가함에 따라 하이퍼세척된 펄프의 ERIC Value의 감소는 잉크 박리에 관련되지만 어느 일정한 시간 이후 그 값의 증가는 잉크 재흡착에 의해 발생한다고 할 수 있다. 본 실험결과에 따르면 잉크 재흡착은 fatty acid의 경우 9분후에 시작한 반면 surfactant에 있어서는 11분후에 나타났다. 펄핑시간에 따른 잉크 재흡착의 차이점은 펄핑농도 뿐만 아니라 surfactant의 세정효과에 의해 설명할 수 있다. 일반적으로 고농도에서 잉크 탈묵이 빠르게 이루어지며 또한 잉크 재흡착이 발생한다.<sup>4)</sup> Fig. 7의 백색도를 나타낸 그래프를 볼 때 surfactant를 첨가한 펄핑이 Fig. 6에서 보듯 fatty acid의 펄핑보다 낮은 ERIC Value를 나타낸다 하더라도 백색도에는 별 차이가 없는 걸 볼 수 있는데 이는 섬유가

높은 알칼리성에서 기계적 처리를 받게 되면 황변화가 이루어져 백색도에 유해한 효과를 줄 수 있기 때문이다.<sup>2)</sup>

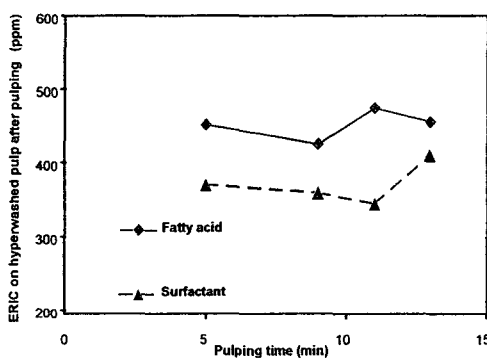


Fig. 6. ERIC of hyperwashed pulp after pulping versus pulping time.

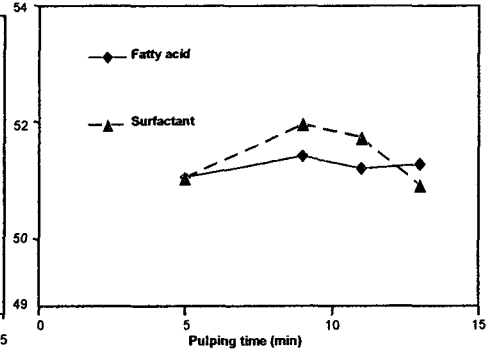


Fig. 7. Brightness of hyperwashed pulp after pulping versus pulping time.

Fig 8은 스펙(specks)의 오염을 나타낸다. 그래프에서 보는 바와 같이 surfactant를 첨가한 펄핑은 fatty acid 경우에 비해 낮은 스펙오염을 나타낸다. 이것은 용액의 높은 알칼리성뿐만 아니라 surfactant의 세정효과 때문이다.<sup>5)</sup> 높은 알칼리성에서 스펙오염을 감소시킬<sup>5)</sup>뿐만 아니라 펄핑시간이 증가할수록 또한 감소함을 알 수 있다.

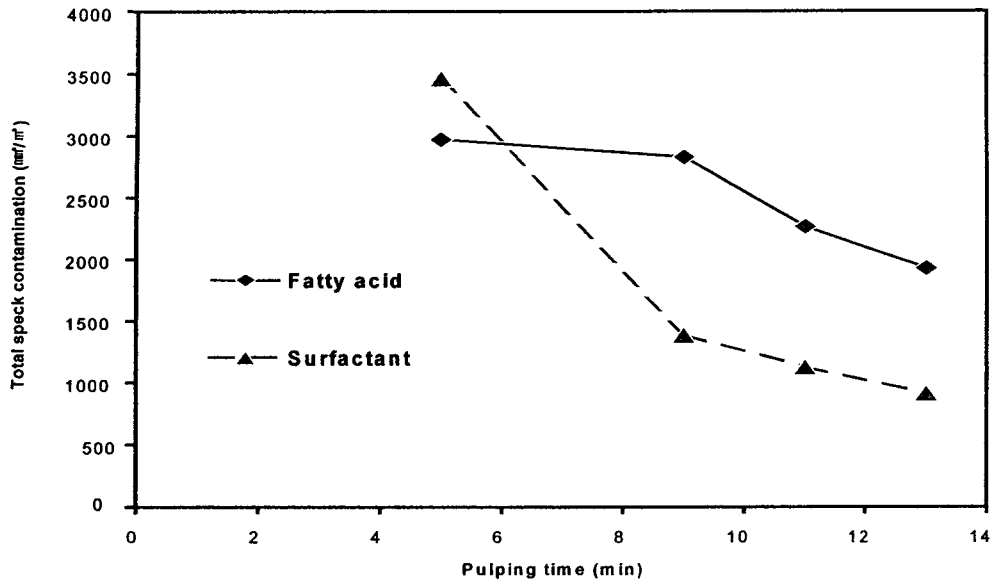


Fig. 8. Speck contamination based on area versus pulping time.

### 3.5 최적의 펄핑 단계 조사

탈묵공정에 있어 최적의 펄핑은 잉크 박리를 최대화하고 스펙오염을 최소화 하는 것이라 할 수 있으며 탈묵약품은 그 효율에 큰 영향을 미친다고 할 수 있다. 본 실험에서는 surfactant가 fatty acid보다 적은 스펙오염과 많은 양의 잉크를 박리하는 것으로 나타났다지만 이것이 최적의 펄핑 단계라 할 수 없다. 다시 말하면 펄핑 동안 초기 펄프에 영향을 받을 수 있는 Flotation에 의한 잉크제거를 고려해야 하고 잉크 박리와 스펙오염을 줄일 수 있는 디스퍼저(Disperser) 또한 고려해야 하기 때문이다. Fig. 9는 ERIC Value에 따른 스펙 오염을 나타낸 것으로 surfactant의 경우 펄핑시간 11분에서 낮은 ERIC Value와 낮은 스펙오염을 보이는 있고 fatty acid의 경우 펄핑시간 13분에서 같은 양상을 볼 수 있다.

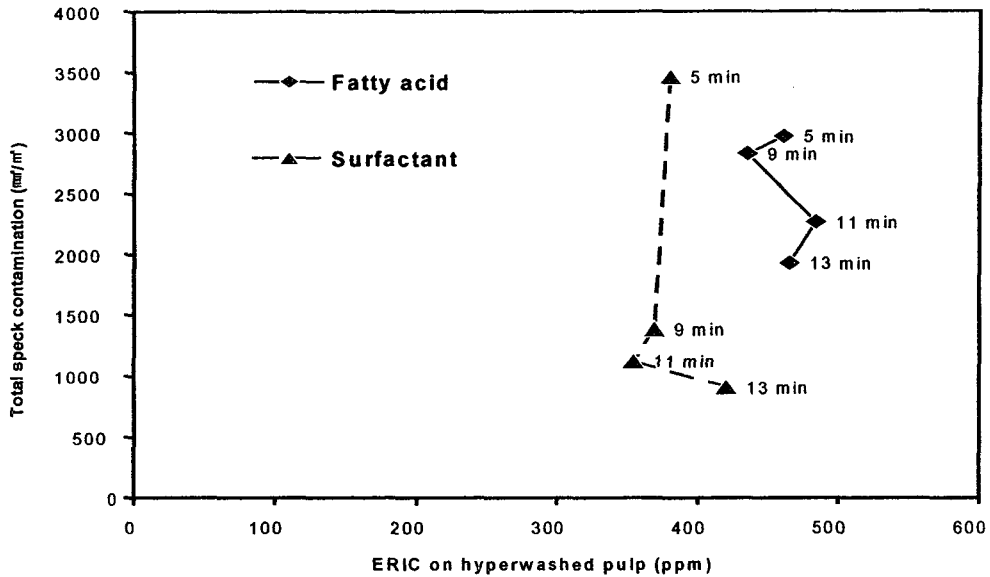


Fig 9. Total speck contamination in area after pulping versus ERIC on hyperwashed pulp

### 3.6 Flotation 후 광학적 특성

앞에서 진술한 바와 같이, 잉크박리가 surfactant를 첨가한 경우 효과적일 지라도 Flotation후 펄프의 최종 잉크 함유량은 높다(Fig 10에서 볼 수 있듯이 높은 ERIC 값). 이런 거동은 fatty acid와 비교할 때 펄핑동안 사용된 surfactant 효율 저하에 의해 설명될 수 있다. Fig. 11에서 보듯, Flotation후 펄프의 백색도는 fatty acid의 펄핑이 높은 값을 나타내고 있다. Fig. 10은 펄핑시간에 따른 ERIC Value 변화를 보여주는 것으로 펄핑시간이 증가 할수록 그 값이 증가하는데 이는 잉크 미분화가 많이 이루어져 Flotation 처리 시 잉크제거가 어렵다는 것으로 볼 수 있다.



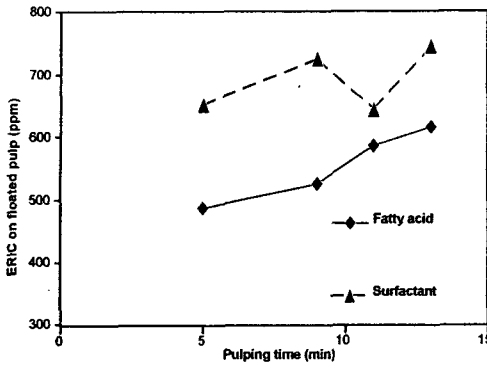


Fig 10. ERIC of floated pulp versus pulping time

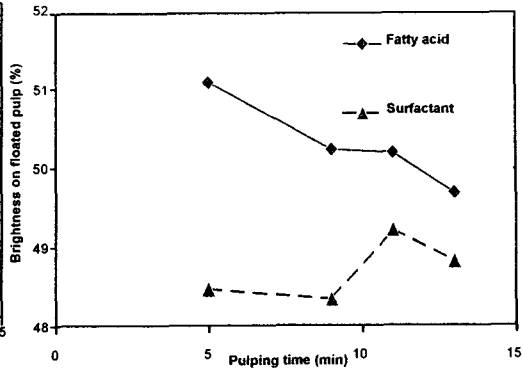


Fig 11. Brightness of Floated pulp versus pulping time

Fig. 12,13은 Flotaion 처리 후 펄프에 잔존하는 잉크 함량을 보여주는 것으로서 fatty acid의 경우 펄핑시간에 따라 일정한 ERIC Value를 보여주는 반면 surfactant의 경우 펄핑시간이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보이고 있다. 펄핑시간이 증가할수록 surfactant를 첨가한 펄핑에서는 Flotation 처리 효율이 떨어짐을 알 수 있다. 그 효율을 높이기 위해서는 추가적이 Flotation이 요구된다. Fig. 14에서 백색도는 두 종류의 펄핑조건에서 근소한 차이를 나타내는 것을 보여준다.

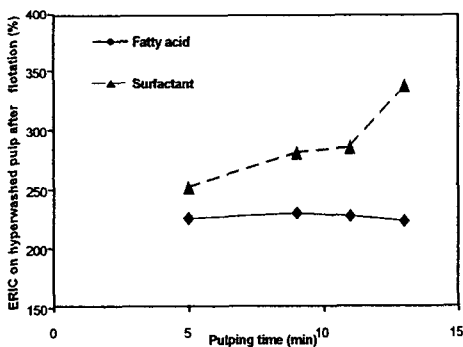


Fig 12. ERIC of floated + hyperwashed pulp versus pulping time

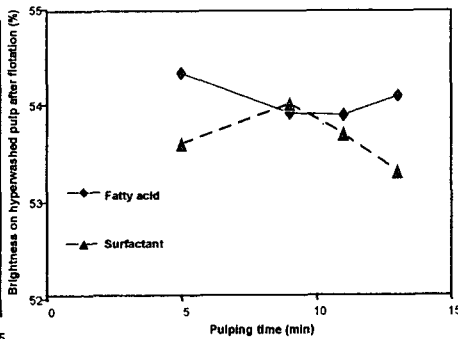


Fig 13. Brightness of floated + hyperwashed pulp versus pulping time

Flotaion처리 과정에서 발생된 거품의 양상을 알 수 있는데 Fig. 14,15에서 보는 바와 같이 fatty acid를 첨가한 펄핑은 surfactant의 경우보다 flotation 동안에 높은 거품 농도와 낮은 양의 거품이 발생된 것을 알 수 있다. 이는 그래프에서 알 수 있듯, fatty acid의 펄핑에 있어서 부유부상은 펄핑시간에 따라 많은 영향을 받지 않지만

surfactant를 첨가한 펄핑은 긴 펄핑시간에 따라 많은 양의 거품과 낮은 거품 농도를 보이고 있다. 이런 부유부상에서 생긴 거품은 처리되어야 하고 농축되어야 한다.

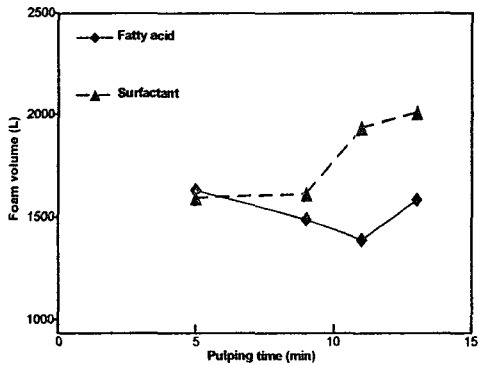


Fig 14. Foam volume versus pulping time

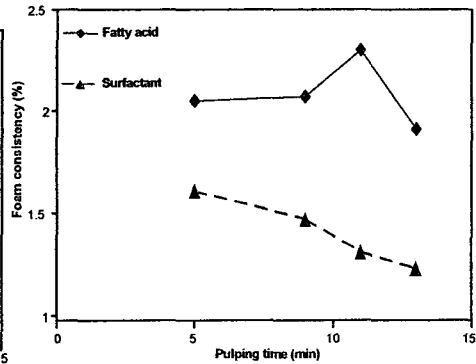


Fig 15. Foam consistency versus pulping time

#### 4. 결론

펄핑 시간의 감소는 생산성 증대, 에너지 절약 그리고 부유부상에 의한 효과적 잉크제거를 할 수 있으며 보다 많은 점착성물질을 제거할 수 있다. 그러나 잉크 박리효율이 떨어지며 잉크 스펙 오염이 감소하지 않은 문제가 발생한다. 이는 박리된 잉크가 재흡착이 되지 않도록 앞 공정에서 잘 처리해야 하며 다음 공정의 디스퍼징 단계에서 추가적인 잉크 박리와 스펙오염을 줄임으로써 해결할 수 있다.

surfactant 와 fatty acid의 첨가함에 따른 펄핑 효과를 비교해 볼 때 펄핑 후 surfactant첨가의 경우 스펙오염을 줄이고 최적의 잉크 박리를 얻을 수 있는 가장 효과적인 약품으로 보이지만 입자의 견지에서 볼 때 Flotation 효율이 감소함을 알 수 있다. 결과에서 나타나듯이, fatty acid는 surfactant보다 효과적인 잉크제거와 최종 백색을 향상시킬 수 있다. 만약 surfactant가 다른 약품들로 바뀌지 않고 펄핑에 사용된다면 적합한 지료의 유동을 얻기 위해서 펄핑농도를 줄일 필요가 있다. 그와 같은 변화는 펄퍼의 생산성을 감소하는 결과를 초래한다. 또한 실험으로부터 얻어진 결과에 따르면, NaOH양을 줄이거나 과산화수소를 첨가함으로써 surfactant의 펄핑에서 황변화를 줄일 수 있을 것이다.

## 감사의 글

본 실험은 청정 생산 이전 확산 사업단의 지원으로 시행되었습니다. 실험을 위해서 신문용 고지를 협조하여주신 대한제지(주)에 감사드립니다. 아울러 파일럿 실험을 담당해 준 CTP(Centre Technique du Papier)의 담당자들에게도 감사를 드립니다.

## 인용 문헌

1. Turvey,R.W., Technology of Paper Recycling, R.W.J. Mckinney, Blackie Teademic & Professional . Glasgow, 130-156 (1995)
2. Ellis,M., Hou,M.J., and Seenivasan,N., TAPPI Press, 157 (1993)
3. Santos,A., Carre,B., and Roring,A.. Recycling Syposium Proceedings, TAPPI Press, 339-347 1996
4. C.P.J. Bennington., and M.-H.WANG,A., Journal of pulp and paper Science, 27(10) 2001.
5. A. verikas., K. Malmqvist., L. Bergman., P. Enggstrand, journal of pulp and paper science, 29(7) (2003).
6. G. Rangamannar, Luigi Silveri, Tappi journal, 73 (7) (1990).