

화장지 제조공정의 공정수 내 형광증백제 제거 방안에 관한 연구

A study on the removal of fluorescent whitening agents from the process water of a tissue mill

이 학 래¹⁾ · 윤 혜 정¹⁾ · 임 형 우¹⁾ · 김 한 수²⁾

서울대학교 산림과학부 환경재료과학전공¹⁾, 성림제지공업(주)²⁾

1. 서 론

형광증백제는 자외선을 흡수해 가시광선으로 방출시켜 광반사율을 일정하게 함으로서 종이를 백색으로 보이게 하는 효과를 지녀, 백색도 향상의 목적으로 인쇄용지의 제조시 첨가되는 제지용 화학약품이다. 최근 인쇄용지의 광학적 특성을 중요시 여기는 경향에 따라 형광증백제의 사용이 점차 증가하고 있는 추세이다. 이에 따라 CPO (computer printout)나 white ledger 등과 같은 재활용 인쇄용지를 주원료로 사용하는 화장지 제조공정에서 원료로부터 유입된 형광증백제가 공장 폐수 내에 잔류되는 경우 또한 점차 증가하고 있다. 일반적으로 제지산업은 종이 1톤을 생산하는데 약 100여톤의 물을 사용하는 전형적인 용수 다소비산업이기 때문에 발생하는 공정수의 관리 및 취급은 상당히 중요하다. 대부분의 제지공장에서는 이런 공업용수를 재순환시켜 재활용하고 있으며, 여기에 형광증백제 등과 같은 오염물질이 포함되어 순환된다면 제품 내에 잔류하는 형광증백제의 양 또한 지속적으로 증가하는 등, 많은 문제를 야기할 것이다. 따라서 원질처리 공정에서 형광증백제를 저감시키려는 시도와 더불어 공정수를 처리하는 과정에서 형광증백제를 제거하려는 노력이 추가적으로 필요한 실정이다.

일반적으로 형광증백제는 슬폰기를 지녀 용해되면 정전기적으로 음이온성을 띠는 성질을 지닌다. 따라서, 양이온성 고분자를 이용하여 전하를 중화시키고, pH를 조절하여 용해도를 낮춤으로서 응집을 유도하여 침전시킨다면 공정수로부터 형광증백제를 제거할 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구에서는 재생용지를 주 성분으로 하는 화장지 공정의 공정수로부터 형광증백제를 제거하기 위하여 알럼을 비롯한 C-PAM, PEI 등과 같은 양성 고분자를 사

용하여 응집을 유도하고, 이때 효과를 극대화 하기 위해 최적의 pH, 투입량, 농도를 탐색하여 적용시킴으로서 공정수 내에 잔류하는 형광증백제를 초지계 밖으로 배출시키는 방안을 연구하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

형광증백제는 Tetra 타입의 FWAs를 사용하였으며, 형광증백제 제거 목적으로 Alum과 C-PAM, PEI등의 양성 고분자가 사용되었다. 그리고, 소광제로 쓰이는 Hypochlorite를 사용하였다. 이 밖에 pH를 조절하기 위해서는 NaOH와 HCl이 사용되었다.

2.2 실험방법

2.2.1 알럼을 이용한 형광증백제의 제거시 최적 조건 탐색

pH 변화가 형광증백제의 응집에 어떠한 영향을 미치는지 조사하였다. 0.1% T-FWA 용액에 알럼을 첨가한 후 pH를 4.0, 4.3, 4.7, 5.0, 5.3, 5.7, 6.0으로 각각 변화시켜 응집이 얼마나 일어나는지 관찰하였다. 또한, 알럼의 투입량을 0 μ l, 10 μ l, 20 μ l, 30 μ l, 40 μ l, 50 μ l등으로 변화시켜 가며, 응집의 변화를 관찰하였다.

2.2.2 형광물질량과 응집거동 평가

응집제를 투여한 후 형광물질이 얼마나 잔류하는지를 평가하기 위하여 QuantaMaster사의 Spectrofluorometer를 이용하여 용액의 Fluorescence Emission을 측정하였다. 이때 형광증백제가 blue light의 가시광선을 가장 잘 방출하는 영역대인 Fluorescence excitation 파장을 337 nm로 하여 436 nm에서의 형광 emission을 측정하

였다. 그리고, 용액내의 유기화합물의 양을 측정하기 위하여 HACH사의 DR2000을 이용하여 COD를 측정하여 보았다.

또한, 응집 특성을 파악하기 위하여 역시 HACH사의 2100AN Turbidimeter를 사용하여 Turbidity를 측정하였다. 또한, 이때, 응집체의 크기를 관찰하기 위해 Malvern사의 Mastersizer2000을 이용하여 입도크기를 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 알럼의 투입량 및 pH가 형광증백제의 제거에 미치는 영향

0.1% 형광증백제 용액에 7% 알럼의 투입량을 변화시켜가며 형광증백제가 얼마나 제거되는지 그 변화를 Fig. 1에 도시하였다. 알럼의 투입량이 증가할수록 상등액에서 형광방출량이 현저하게 줄어들었다. 즉, 상등액안에 존재하는 형광물질이 저감되고 있다고 할 수 있다. 알럼의 양을 25 μl 정도 투입하여도 상당량의 형광증백제가 제거되었고, 50 μl 를 첨가할시에는 거의 모든 형광증백제가 제거되는 것을 볼 수 있었다. 또한, 상등액내의 유기물질의 양을 측정하기 위하여 COD 값을 측정한 결과 Fig. 2에서 볼 수 있듯이 투입량의 증가에 따라 측정값이 감소하는 등 형광방출량과 같은 경향을 나타내었다. 이 경우 형광방출량 측정 결과와 마찬가지로 COD도 알럼을 25 μl 이상을 투입하게 되면 급속히 측정값이 줄어드는 것을 볼 수 있었다.

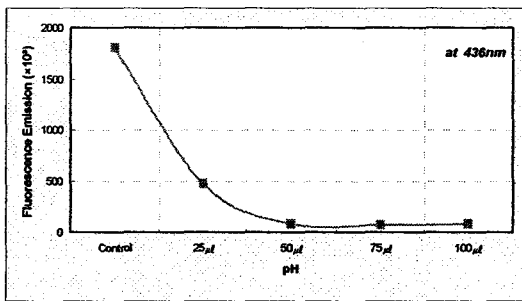


Fig. 1. 투입량에 따른 형광증백제 변화.

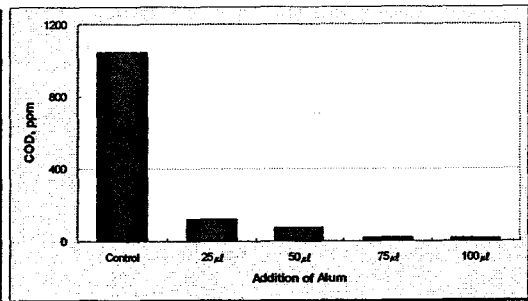


Fig. 2. 투입량에 따른 COD 변화.

형광증백제 용액에 알럼을 투입하여 응집을 유도하고, pH를 변화시켜 이때 상

등액의 형광방출량 변화를 Fig. 3에 도시하였다. pH를 4.0에서 6.0까지 변화시켜가며 형광방출량을 측정하여본 결과, pH 5.3부근에서 형광방출량 값이 가장 최소를 나타내었다. 즉, 이때의 pH조건에서 가장 많은 형광증백제가 제거되었다고 할수있다. 또한 Fig. 4 에서처럼 이때의 COD 측정 결과도 pH 5.0 ~ 5.7 의 조건에서 최소의 측정값을 나타내었다.

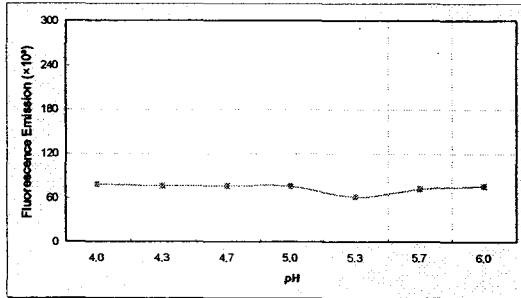


Fig. 3. pH에 따른 형광 방출량의 변화.

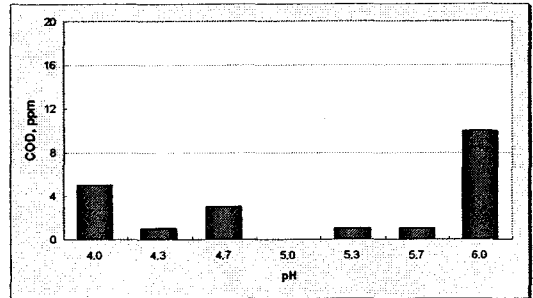


Fig. 4. pH에 따른 COD 변화.

3.2 알럼처리를 통한 형광증백제의 제거시 응집 거동 평가

형광증백제 용액에 알럼을 첨가하게 되면 응집이 발생하게 되고 이때 응집의 정도를 탁도로서 평가할 수 있다. Fig. 5 에 도시된바와 같이 알럼의 투입량에 비례하여 탁도값도 비례적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 알럼투입량이 100 μ l를 넘어서는 탁도값의 증가폭이 현저하게 감소하는데 이는 용액안의 형광증백제가 응집하는데 필요한 알럼의 투입량이 100 μ l 정도라는 것을 보여준다. 그리고, 이때 알럼의 투입량이 많아질수록 Fig. 6과 같이 입도크기는 작아지는 현상을 볼수 있다.

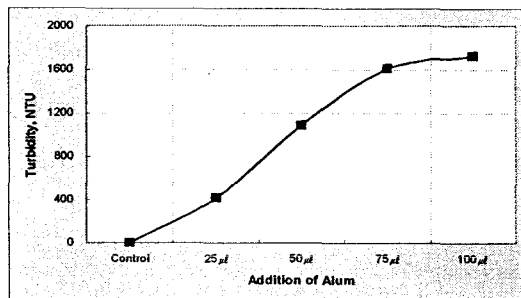


Fig. 5. 알럼 투입량에 따른 탁도변화.

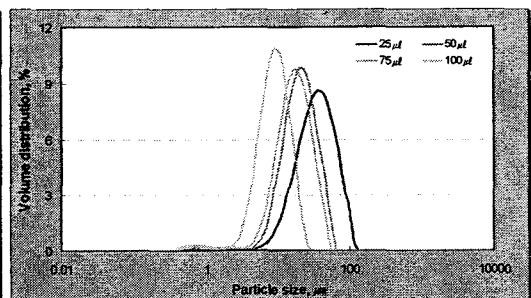


Fig. 6. 알럼 투입량에 따른 입도크기분석.

형광증백제에 알럼을 투입한후 pH를 변화시켜 관찰하여 보면 Fig. 7에 도시된 바와 같이 pH 5.3 부근에서 탁도값이 가장 높게 나타나는 것을 볼수 있다. 또한, 이때 응집체의 크기를 분석하면 Fig.8에 도시된 것처럼 pH 4.7에서 5.3 사이에서 탁도가 최대값을 가지는 것을 볼 수 있었다. 이는 알럼의 제타포텐셜이 pH의 변화에 따라 민감하게 변화하기 때문이며, 산성조건에서 알럼의 제타포텐셜이 양성을 지니기 때문에 이때 음성을 지닌 형광증백제가 가장 잘 응집될 수 있는 것으로 사료된다.

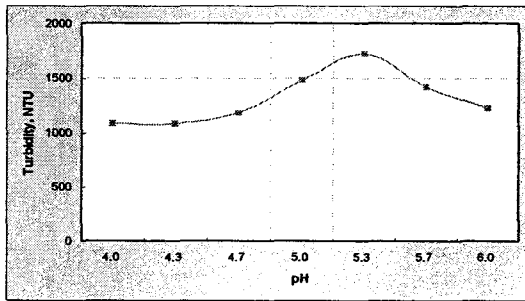


Fig. 7. pH에 따른 탁도변화.

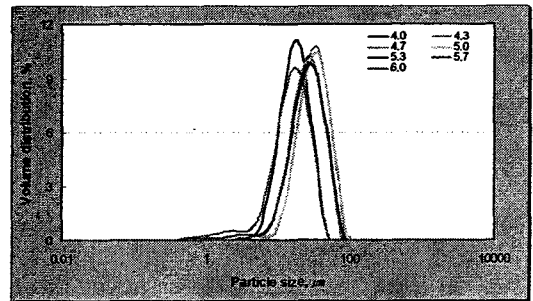


Fig. 8. pH에 따른 입도크기분석.

4. 결 론

본 연구에서는 화장지 제지공정에서 공정수에 포함되어 있는 형광증백제를 제거하는데 있어 알럼이 탁월한 효과를 지니고 있다는 점을 발견하여, 알럼 처리시 최적의 투입량 및 pH조건을 탐색하여 적용함으로써 형광증백제를 제거하였다. 이때 pH 5.3 부근에서 가장 많은 응집을 형성하고, 형광증백제 또한 가장 많이 제거된다는 것을 알 수 있었다. 또한, 형광물질 제거시 필요한 알럼의 투입량이 형광증백제 대비 약 0.1%정도가 필요하다는 것을 알 수 있었다.

현재 화장지 공정에 있어서 공정수 처리 과정에 실제로 알럼을 많이 이용하고 있는데, 본 연구에서 밝힌 바와 같이 최적의 투입량과 pH 조건을 적용한다면 형광증백제를 보다 효율적으로 제거 할 수 있을 것으로 기대된다.

사 사

본 연구는 환경부의 지원에 의해 수행되었으며, 일부 BK21 핵심사업의 지원을 받았음.

인용문헌

1. 이학래 외 6인, 제지 과학 ; 14장 염료와 형광증백제, 광일문화사 (1996).
2. Charles E. Farley, Influence of dissolved ions on alum cationicity under alkaline papermaking conditions, Tappi Journal (1992).
3. Takanori Miyanishi, Yasuyuki Kamiho and Hiroshi Ono, Adsorption of anionic dissolved and colloidal substances of the calcium carbonate fillers, Papermakers Conference Proceedings (1999).
4. Jerome M. Gess, Retention of fines and fillers during papermaking : Chapter 5, TAPPI PRESS (1998).
5. Holmberg, M., Dyes and fluorescent whitening agents in Papermaking Chemistry, Papermaking Science and Technology, Vol. 4, Ch. 14, TAPPI PRESS (1997).