인쇄용지 첨가용 고지의 품질향상을 위한 in-situ 탄산칼슘 적용 연구

박동휘, 이민우, 서영범
충남대학교 농업생명과학대학 환경소재공학과

Improvement of recycled fibers for printing paper by in-situ $CaCO_3$ method

Dong-Hui Park, Min-Woo Lee and Yung-Bum Seo
Dept. of Bio-Materials, College of Life Science and Agriculture,
Chungnam National University

1. 서 론

백상지 고지 내 존재하는 잉크입자 및 기타 이물질들은 섬유의 표면에 부착되어 있어 세척과 같은 간단한 물리적인 방법만으로도 많은 양의 제거가 가능하고 백색도의 향상에 크게 유리하다. 그러나 세척을 통한 이물질의 제거는 대부분이 미세섬유와 함께 제거되기 때문에 고지 자체의 수율을 떨어뜨리며 많은 양의 물을 사용해야 하기 때문에 에너지와 폐수처리 문제에 있어서 좋지 못하다. 표백을 통한 광학적 성질의 증가는 백색도 수치의 상승을 위해 다단계의 표백을 거쳐야 하고 사용되는 약품으로 인한 2차적인 환경오염 문제를 일으킬 수 있다. 더구나 백색도의 상승은 미미하다. 따라서 신문고지의 재활용을 높이기 위해서는 재생섬유의 품질을 개선하고, 친환경적인 기술을 개발하는 것이 매우 중요하다.

수율의 감소와 약품 및 에너지의 소비 없이 종이의 광학적 성질을 가장 효과적으로 높일 수 있는 방법은 충전제를 사용하는 것이다. 종이의 성질을 개선시켜 주는 효과 외에 최근 펄프원료의 가격이 상승하고 있어 펄프에 비해 가격이 저렴한 충전제의 사용을 증가시키면 원가절감의 효과도 있다. 충전제는 섬유와 섬유간의 결합력을 방해해 섬유간 거리를 늘려 강도가 저하되는 단점이 있어 그 사용에는 한계가 있다. 충전제가 가지는 이러한 문제점을 해소하기 위해 여러 가지 방법들이 모색되었지만 실제로 적용된

사례는 드물다.

탄산칼슘의 in-situ precipitation에 의한 white ledger의 우수한 성능 향상은 이미 본 연구진에 의하여 발표된 바 있다.(김종진, 2010년 펄프제지공학회 추계학술발표논문) 본 연구에서는 인쇄용 고지인 white ledger 보다는 가격이 저렴한 ONP와 OMG에 in-situ precipitation 기술을 적용하여 탄산칼슘 합성에 의한 CO_2 사용에 따른 탄소저감기술과 기존의 탄산칼슘 적용방법보다 우수한 광학적 성질을 지니는 고지 재활용 기술을 모색하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

본 연구에서는 H사에서 탈묵과 정선공정을 거친 DIP를 분양받아 사용했으며, 그 종류로는 ONP, OMG, HDIP(High-grade Deinked Pulp), MDIP(Market Deinked Pulp)이다.

또한, 본 연구에서 in-situ방식에 사용한 산화칼슘은 파우더 형태의 Aldrich 사의 제품을 사용하였고, 탄산칼슘 보류시스템에 사용한 탄산칼슘은 OMYA 사의 제품이다.

2.2 실험방법

2.2.1 지료의 표백

탈묵된 고지의 광학적 성질을 향상시키는 방법은 일반적인 방법은 표백을 하는 것으로 그 표백방법에는 여러 가지가 있다. 보통 인쇄용 고지는 기계펄프가 함유된 ONP와 화학펄프가 주류를 이루는 OMG로 나눌 수 있다. ONP로부터 리그닌을 제거하는 것은 수율이 떨어지고, 펄프 자체의 특성도 사라질 수 있기 때문에 펄프의 성질에는 거의 변화를 주지 않으면서 착색된 불순물을 제거하는 표백방법을 채택해야한다.

일반적으로 표백제는 산화표백제와 환원표백제 2가지로 크게 나눌 수 있는데 산화표백제로는 염소, 차아염소산염, 이산화염소, 과산화수소가 있고 환원표백제는 아황산가스, 아황산염, 하이드로설파이트, FAS 등이 있다.

따라서 ONP와 OMG에 과산화수소, FAS, 차아염소산나트륨의 3가지 조건의 표백을 통해 시장에서 거래되고 있는 Market-DIP와 H사에서 공급받은 DIP와 비교하여 그 성질을 알아보았으며 자세한 표백조건은 Table 1에서 보는 바와 같다.

Table 1. Bleaching conditions.

Chemicals	H_2O_2	FAS	NaOCl
Application level(%)	2	1	1
Na_2SiO_3 Application level(%)	1	1	-
Temperature(℃)	80	80	70
Time(min)	60	60	60
pH	11	10.5	11

2.2.2 지료의 세척

인쇄용 고지는 펄프 내에 잉크잔여물과 이물질이 많아 재이용에 있어서 제약이 많다. 인쇄용지의 품질향상을 위해서 탈묵과 세척을 통하여 이물질을 제거해주는데 그 중 세척법은 광학적 성질의 향상에 있어서 월등한 면을 보여준다. 하지만 세척법은 그 수율의 감소가 커서 생산단계에서 많은 경제적 손실을 초래한다. 세척을 통한 광학적 성질의 향상과 그 수율변화를 보기 위해 본 연구에서는 200mesh 스크린을 통하여 일정량의 물로 세척을 실시하였고, 또한 세척은 표백과 병행하여 이루어지기 때문에 세척과 표백에 관련된 조건은 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Washing&Bleaching conditions.

Sample name	Washing before bleaching	Bleaching	Washing after bleaching
Blank	X	X	X
Post-washing(H_2O_2)	X	O	O
Post-washing(FAS)	X	O	O
Post-washing(NaOCl)	X	O	O
No washing(H_2O_2)	X	O	X
No washing(FAS)	X	O	X
No washing(NaOCl)	X	O	X
Only washing	O	X	X
Pre-washing(H_2O_2)	O	O	X
Pre-washing(FAS)	O	O	X
Pre-washing(NaOCl)	O	O	X
In-situ	X	X	X
Washing in-situ	O	X	X

2.2.3 $CaCO_3$ in-situ precipitation

in-situ precipitation은 산화칼슘을 이산화탄소와 반응시켜 생성된 calcite PCC를 펄프에 합성시키는 기술이다. 이산화탄소를 사용하여 생성된 calcite PCC를 섬유표면에 직접 증착시키기 때문에 별도의 보류향상제가 필요하지 않고 High loading이 가능하다. 또한, 섬유표면에 증착된 calcite PCC는 DIP내 이물질을 덮는 효과를 보여 백색도 향상 뿐 아니라 잔여 잉크량을 나타내는 ERIC value에 큰 효과가 있는 것으로 연구된 바 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1 백색도

Fig 1,2와 3은 ONP, OMG, HDIP에 H_2O_2, FAS, NaOCl로 표백한 후 세척과 표백에 따른 백색도의 변화를 나타내고 있다. 다음의 모든 실험결과는 Market DIP의 특성과 % 비교하였다. Fig 1과 3에서 보면 ONP와 OMG는 표백과 세척에 의해서만 4%에서 많게는 13%까지 백색도 향상을 기대할 수 있으며, 표백을 하지 않고 순수한 세척만을 거친 시료는 6~7%의 백색도 향상효과가 있었다. 일반적으로 표백공정을 거친 지료는 잔여 약품을 제거하고 pH를 중화시키기 위한 목적으로 세척을 실시하게 된다. Fig 1에서 보면 표백 후에 세척을 하는 경우는 마치 백색도 증가가 표백에 의한 것처럼 판단할 수 있다. 그렇기 때문에 Fig 2에서와 같이 표백약품만의 효과를 보기 위해 표백 후 세척을 하지 않고 소량의 산을 이용하여 pH를 중화하여 샘플을 제조하였다. 표백 후 세척을 하는 것과 세척 후 표백을 하는 경우와의 비교를 위해 Fig 3의 Pre-washing은 세척 후 표백을 하고 표백이 끝난 후에는 Fig 2와 마찬가지로 pH를 중화하여 샘플을 제조하였다. Fig 2와 Fig 3 모두 표백이 끝난 후 세척에 의한 수율의 감소는 전혀 없었다.

Fig 1. Brightness (Post-washing)

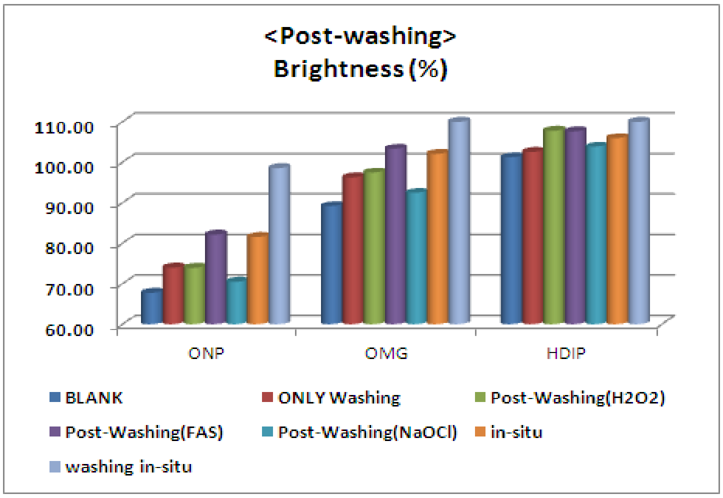


Fig 2. Brightness (No washing)

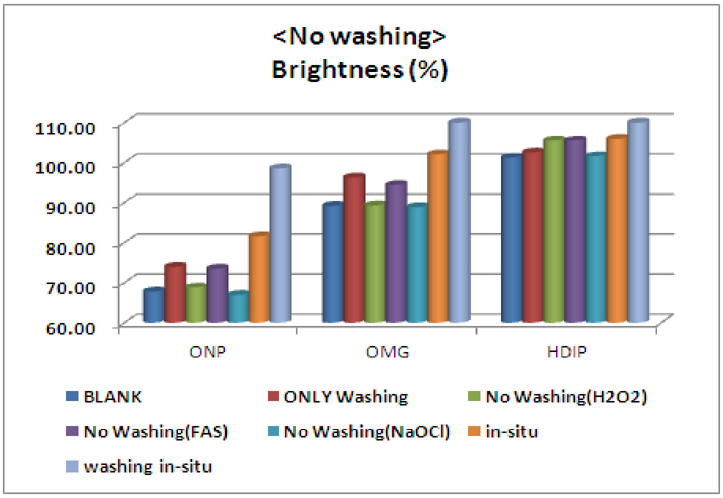


Fig 3. Brightness (Pre-washing)

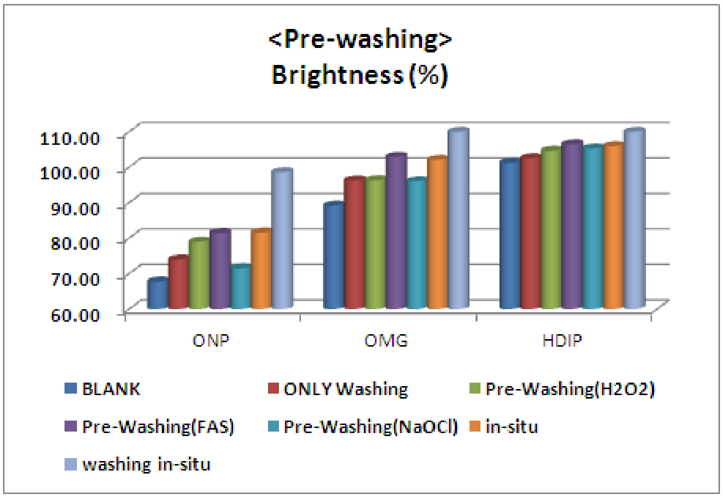


Fig 2에서 보면 FAS단독으로도 세척과 유사한 정도로 백색도가 향상됨을 보이고 있어 FAS에 의한 표백이 지종과 관계없이 가장 뛰어난 결과를 나타내고 있었다. 하지만 전체적으로 보면 백색도에 있어서 표백에 의한 효과는 미미하다고 보여 진다. 위의 결과를 토대로 보면 ONP의 광학적 특성 향상에 있어서 가장 큰 요인이 된 것은 세척처리인데 이러한 세척처리는 약 30% 이상의 심각한 수율 감소를 각오해야 한다.

$CaCO_3$ in-situ의 경우 수율의 감소 없이 세척처리나 세척처리 후 표백보다도 더 높은

백색도를 나타내는데(Fig 1, 3) 세척 후 in-situ 합성을 한 경우 ONP는 그 상승폭이 25%에 달하고 OMG의 경우 백색도가 92%에 달해 백상지 수준까지 향상되었다. 순수 in-situ 합성의 경우도 수율의 감소 없이 FAS표백 후 세척을 거친 조건과 유사한 백색도를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. HDIP의 경우에는 모든 조건에서 in-situ 합성을 한 것이 가장 뛰어났으나 초기 원료의 백색도가 뛰어나 그 상승폭은 크지 않았다.

3.2 ERIC value

Fig 4와 5,6은 백색도의 결과에서 살펴보았던 것처럼 세척과 표백에 따른 Eric value의 변화에 대해 나타내었다. 인쇄용 고지의 경우 탈묵 후 남겨진 미세한 잉크입자나 이물질 등은 세척에 의해 매우 효과적으로 제거되기 때문에 세척을 거친 지료의 ERIC value는 상당히 낮은 수치를 나타낸다. Fig 4는 표백 후 세척을 한 결과를 $CaCO_3$ in-situ와 비교했는데, 표백과 세척을 거친 모든 지종에서 일정하게 감소하고 있음을 보여주고 있다. 초기지료와 비교했을 때 그 감소폭이 매우 현저하다.

Fig 4. ERIC value (Post-washing)

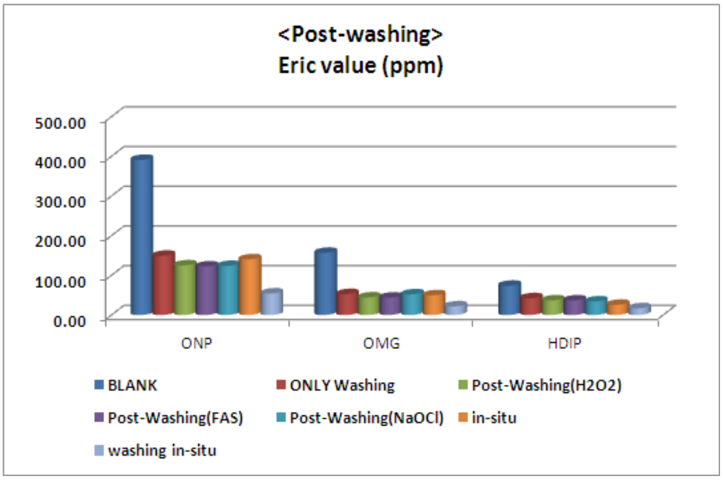
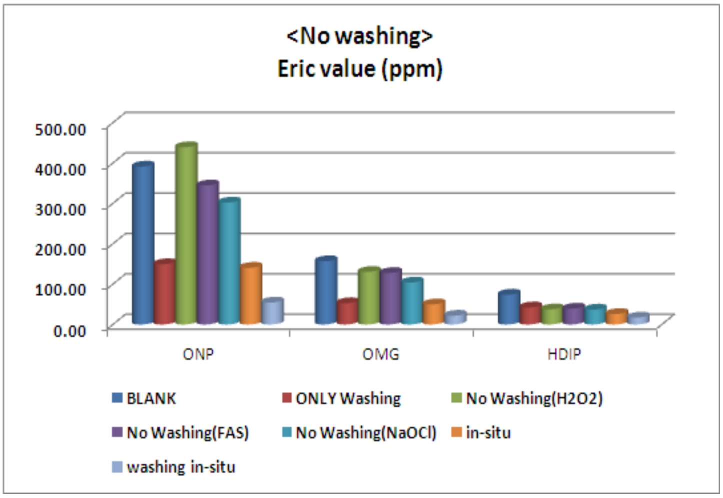


Fig 5. ERIC value (No washing)



백색도의 경우와 마찬가지로 표백 자체에 의한 효과를 보기 위한 실험인 Fig 5에서 보면 ERIC value는 Fig 4와 비교했을 때 표백에 의한 효과가 미미한 것으로 나타난다. 표백약품의 효과는 ERIC value에 있어서 과산화수소<FAS<차아염소산나트륨으로 나타났으며, HDIP의 경우 대부분의 잔여잉크가 제거된 후 공급받았기 때문에 감소폭은 크지 않았다.

Fig 6. ERIC value(Pre-washing)

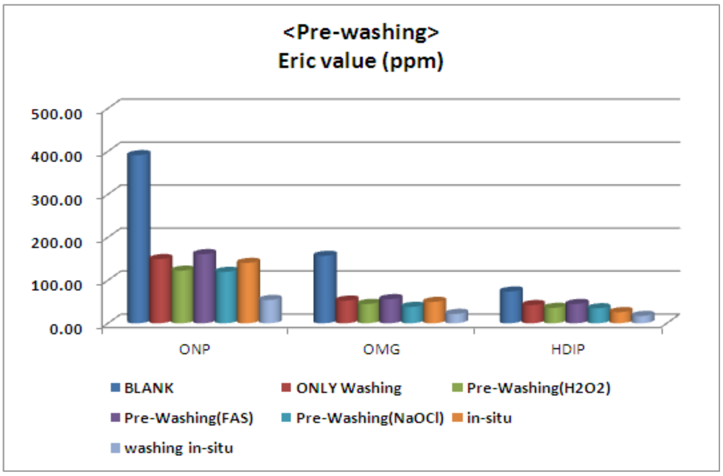


Fig 6은 표백 전에 세척을 실시하여 표백 후 세척 하지 않고 pH를 중화한 후의 결과인데, 표백 후 세척을 한 경우와 비교하였지만 크게 다르지 않았다.

세척 후 in-situ 합성을 한 경우 ONP는 37, OMG는 15미만으로 원 지료 ONP 266, OMG 107과 비교했을 때 크게 개선된 것을 볼 수 있으며 세척처리를 하지 않은 in-situ 합성은 백색도의 경우와 마찬가지로 표백과 세척을 거친 조건과 유사한 값을 나타낸다.

3.3 수율

세척에 의해 백색도와 ERIC value가 큰 개선 효과를 볼 수 있었던 이유는 잔여 잉크와 이물질이 빠져나갔기 때문이다. 수율의 저하는 생산성과 직결되는 문제이기 때문에 그 손실을 최소한으로 하는 것이 중요하다. Fig 7, 9에서보면 세척을 통한 손실분은 30%이상으로 나타나고 있다. 또한, 세척을 하지 않은 Fig 8의 경우 수율의 감소가 거의 없지만 백색도 상승이나 ERIC value 감소 등의 표백의 효과는 크지 않다. 위의 결과에서 보면 세척을 통해 광학적 성질이 크게 개선되는 만큼 200mesh에서 빠져나간 30% 내 손실분에 고지의 광학적 성질을 떨어뜨리는 이물질이 포함되어 있다고 볼 수 있다.

$CaCO_3$ in-situ의 경우도 세척을 하지 않으면 세척과 표백공정을 거친 경우와 비슷한 결과를 나타내었고, 세척을 하면 수율이 감소하지만 광학적 성질은 현저히 좋아진다. 이러한 결과를 볼 때 ONP와 OMG 등의 저급 원료인 고지를 사용해 약품을 사용하지 않는 간단한 처리로 고급 백상지의 원료로 가능성을 보인 것은 큰 의미가 있다고 보여진다.

Fig 7. Pre-washing yield

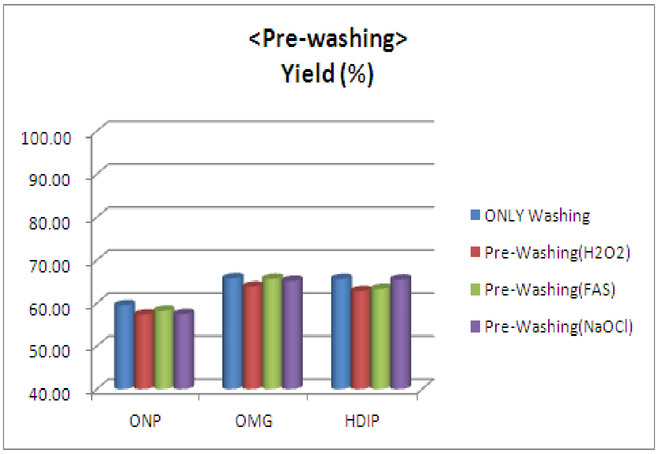


Fig 8. No washing yield

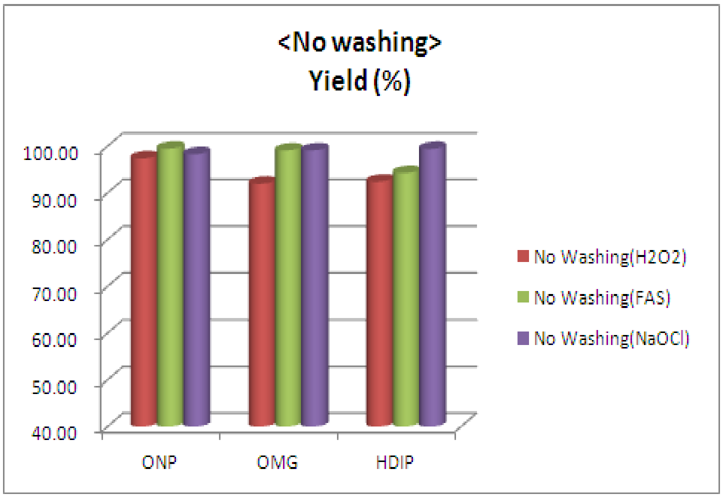
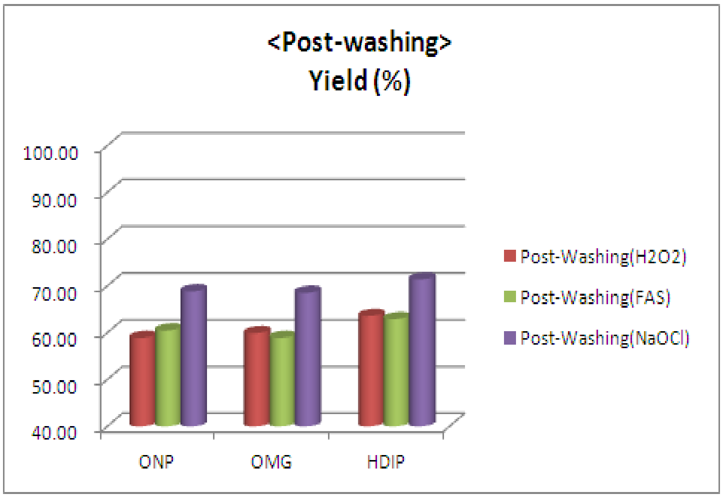


Fig 9. Post-washing yield



3.4 $CaCO_3$ retention system과 $CaCO_3$ in-situ precipitation

펄프는 물속에서 해리되어 음전하를 띠기 때문에 같은 차지를 띠는 탄산칼슘과 보류시키기 위해 C-PAM과 같은 양이온성 고분자를 이용한다. 일반적으로 사용하는 탄산칼슘은 양이온성 고분자 없이 단독으로 사용할 경우 보류도가 상당히 낮은데 비해,

$CaCO_3$ in-situ precipitation은 화학적으로 탄산칼슘을 생성시켜 펄프와 합성하기 때문에 보류도가 매우 높다.
앞에서 살펴보았던 바와 같이 ONP, OMG의 광학적 성질을 결정짓는 대부분의 이물질들은 200mesh이하의 미세분이다. 양이온성 고분자를 사용하게 되면 200mesh에 통과하던 이물질들이 보류가 되어 그 광학적 특성이 상당히 악화된다. 기존의 탄산칼슘 보류방식은 양이온성 고분자와 함께 샘플을 제조해야 하기 때문에 $CaCO_3$ in-situ precipitation 또한 양이온성 고분자를 이용하여 비교하였다. Fig 10~13은 탄산칼슘 첨가방법 차이에 따른 백색도와 ERIC value를 나타내고 있는데, 모두 동일한 양의 ash에서 비교하였다. 2가지 광학적 특성 모두 $CaCO_3$ in-situ precipitation이 더욱 뛰어난 결과를 나타내고 있는데, 특히 ERIC value 감소에 있어서 큰 효과를 보이고 있다. 이는 $CaCO_3$ in-situ precipitation의 경우 탄산칼슘이 생성되면서 고지 내의 이물질들을 감싸기 때문이라고 생각된다. $CaCO_3$ in-situ precipitation은 양이온성 고분자 없이 보류가 되는 방식이기 때문에 보류제 없이 기존의 탄산칼슘 보류방식과 비교한다면 광학적 성질은 월등히 높아지게 된다.

Fig 10. ONP Brightness ($CaCO_3$ retention system과 $CaCO_3$ in-situ precipitation)

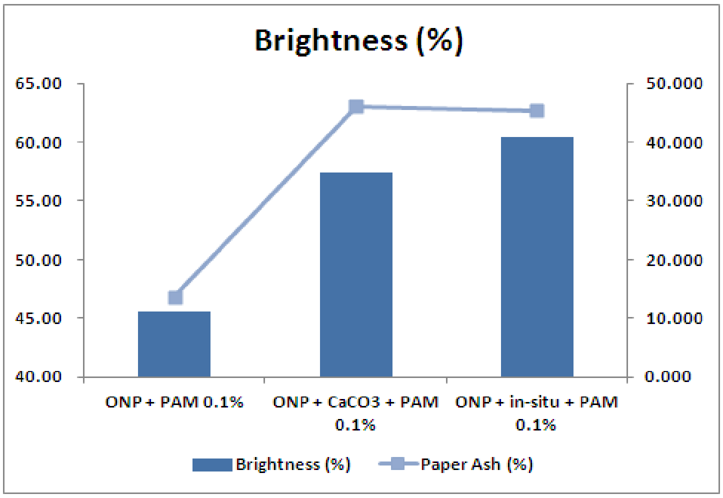


Fig 11. OMG Brightness (CaCO₃ retention system과 CaCO₃ in-situ precipitation)

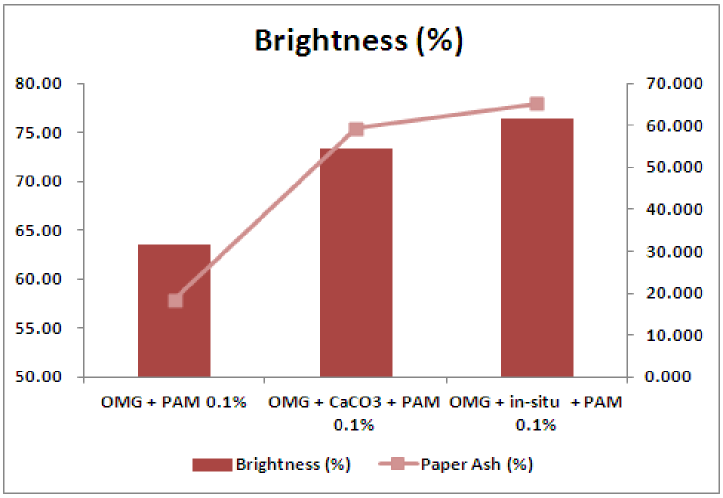


Fig 12. ONP ERIC value (CaCO₃ retention system과 CaCO₃ in-situ precipitation)

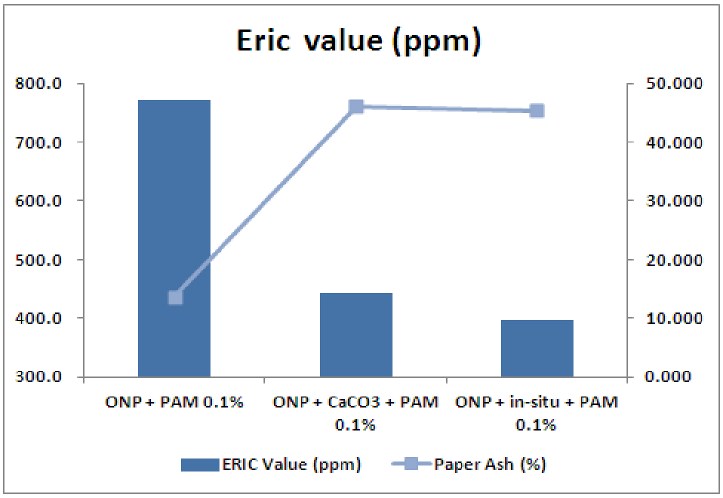
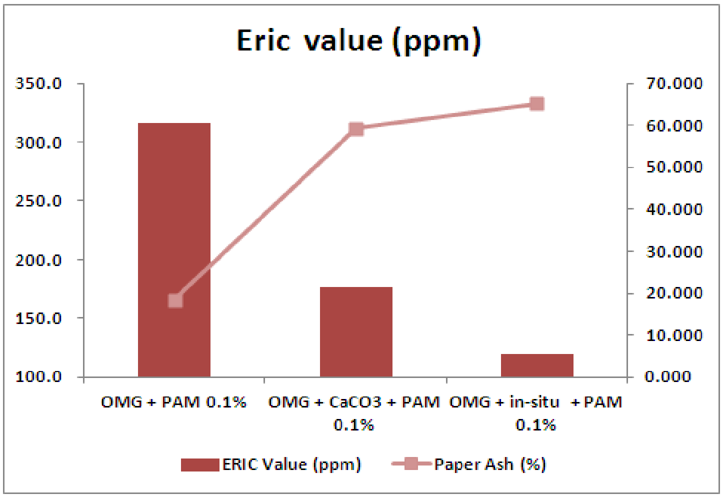


Fig 13. OMG ERIC value ($CaCO_3$ retention system과 $CaCO_3$ in-situ precipitation)



.

4. 결 론

본 연구에서는 기존의 탄산칼슘 보류방식이 아닌 $CaCO_3$ in-situ precipitation을 통해 DIP의 광학적 성질을 개선하여 인쇄용 고지의 활용도를 높이고자 하였다. 또한, $CaCO_3$ in-situ precipitation의 효과를 보기 위해 가장 일반적으로 DIP의 광학적 성질을 개선하는 방법인 표백과 세척을 시도해 비교하였다. 그 결과 DIP 내 잔여잉크와 이물질이 많아 표백만으로는 그 효과가 미비하였으며 세척을 통해 이물질이 제거되면 광학적 성질이 크게 개선되었다. 이 때 세척을 통한 수율의 손실은 약 30%이상이었다. $CaCO_3$ in-situ precipitation의 경우 수율의 손실 없이 광학적 성질이 크게 개선되는데 그 결과는 표백과 세척공정을 거친 경우와 유사하거나 그 이상이었다. 또한, 세척 후 $CaCO_3$ in-situ precipitation 합성을 하게 되면 수율의 손실이 발생하지만 광학적 성질이 현저히 좋아져 고급 백상지의 원료로 사용해도 무방할 정도였다.

DIP를 세척할 때 빠져나가는 약 30% 이상의 미세물질이 광학적 성질을 저해하는 물질이라는 것이 실험을 통해 밝혀졌다.

탄산칼슘은 $CaCO_3$ in-situ precipitation이나 보류향상제를 이용한 상업용 탄산칼슘의 첨가에 관계없이 그 양이 늘어나면 강도가 감소하게 되는 경향이 있었다. $CaCO_3$ in-situ precipitation를 사용하여 고지의 최대 약점인 광학적 성질을 크게 개선하면 동

일 양의 상업용 탄산칼슘을 보류제를 이용하여 종이를 제조하는 경우보다 유리하게 된다. 이렇게 광학적 성질이 개선된 DIP를 버진 펄프와 함께 사용하여 버진 펄프의 함량을 줄이고 DIP의 함량을 늘릴 수 있다면 고지의 재활용율을 훨씬 높일 수 있을 것이다. 버진 펄프의 함량이 줄어든다면 원료 절감의 효과와 PCC 합성 과정에서 사용되는 CO_2의 사용을 통한 탄소저감효과, High loading을 통한 생산비 절감 등 다양한 효과를 기대 할 수 있다.

인용문헌

1. Choi, W.J, Kim, H.J., Studies on the Bleaching Efficiency in Newsprint Using Formamidine Sulfinic Acid, 2006 Pan Pacific Conference, pp. 381-386(2006)

2. Kumar, P, Gautam, S. K, Kumar, V, Enhancement of optical properties of Bagasse pulp by in-situ filler precipitation, BioResources, 4(4), 1635-1646(2009).

3. Kim, J.J., Development utilized technology of white ledger using in-situ precipitation calcium carbonate technology, Department of Forest Products, Graduate School, Chungnam National University, Daejeon, Korea, 2011.02.

4. Kim, S.H, Ahn, B.J, Paik, K.H., Sequential Oxidative and Reductive Bleaching of MOW by the Addition of Thiourea, Journal of Korea TAPPI, Vol. 34, No.3, pp. 38-45(2002)

5. Ince, P.J, Skog, K.E, and Heath, L.S., Recycling in the big picture-the really big picture, Resource Recycling 14(6):41(1995).