

복사용지의 리사이클링 반복처리에 따른 재생지의 특성 및 고지의 탈묵성 변화

신준섭
용인송담대학 제지공학과

Changes of Recycled Paper Properties and Waste Paper Deinkability by the Repeated Recycling of Photocopy Paper

Jun-Seop Shin
Department of Paper Technology, Yong-In Songdam College

Abstract

This study examined the effects of recycling on chemical pulp fibers from multiple recycles. Firstly, water-pretreated alkaline photocopy paper was disintegrated by TAPPI standard disintegrator at room temperature. After dewatering, this pulp was dried in oven at 80°C for 24hrs. A sequence of wetting, disintegrating and drying was one recycling cycle and this cyclic treatment was repeated from zero to five times. The recycled handsheet dropped to 90% of the original brightness after five cycles, and lost the most brightness in the first two cycles. However, it had a gain of 10% in opacity after five cycles. And, in this study, the method for determining residual ink(toner) content in recycled handsheets were established by means of SEM-EDX and atomic absorptive photometer. The change of residual ink percentage on recycled paper showed the effect of recycling numbers on deinkability of waste paper. A slight decrease in deinkability was noted for the recycled handsheets, which may be due to the change of fiber surface free energy connected with fiber swelling.

Keywords : Photocopy paper, Recycling, Brightness, Opacity, Residual ink,
Deinkability, Surface free energy.

1. 서 론

현재 지구온난화, 오존층 파괴 등의 환경 문제로부터 지구환경보호 및 자원절약을 위한 많은 움직임이 대두되고 있는 가운데 그중에서도 자원의 리사이클링에 관한 중요성이 점점 높아지고 있는 실정이다. 이러한 상황에서 우리나라도 폐자원의 재활용을 촉진하는 법(소위 리사이클링법) 등을 제정, 시행하는 등 다방면으로 많은 노력을 기울이고 있기는 하나, 아직 미미한 실정이어서 이에 관한 보다 적극적인 노력과 지속적인 연구가 요구되고 있다.

고지(waste paper)가 제지원료의 70%를 차지하고 있고, 고지회수율이 높아 “고지이용의 선진국”이라 불리는 우리나라의 경우, 정보전달과정에서 발생하는 신문고지(old newsprint; ONP), 잡지고지(old magazine; OMG)와, 물류 및 포장부문에 발생하는 골판지고지(old corrugated container; OCC) 등의 일부분에서는 상당량의 고지가 재이용되고 있으나, 복사용지, 레이저 프린트 용지, 잉크젯 프린트 용지, 팩스용지(감열지)등 사무자동화(office automation; OA) 및 정보화와 관련된 소위 OA용지 또는 정보용지는 아직도 값비싼 수입 천연펄프로 제조되고 있으며 고지를 이용한 제품생산-특히, OA용지부문에 있어서-은 우리나라의 경우 거의 전무할 실정이다. 이에 최근 사회일각에서 OA용지에도 고지를 일부 이용하자는 움직임이 있음에도 불구하고 이러한 OA용지에의 고지이용률이 낮은 이유로는, 일반적으로 고지이용에 따른 공장조업상의 어려움, 종이의 물리적성질 저하, 종이의 외관불량, 인쇄품질저하에 대한 우려 등을

들 수 있다.

이에 따라 이전부터 많은 연구자들에 의해 리사이클에 의한 종이의 성질 변화에 대한 많은 연구가 이루어져 왔는데, Gurnagul¹⁾, Nazhad와 Paszner²⁾, Phipps³⁾, Chatterjee등⁴⁾, Lumianen⁵⁾, Göttsching⁶⁾ 등의 재생섬유의 강도 저하 원인등 리사이클링에 따른 문제점⁷⁾에서부터 Hosomura⁸⁾ 등의 환경문제를 최소화하기 위한 종이 연구에 이르기까지 최상질의 재생지를 제조하기 위해 새로운 탈묵(deinking)법 개발을 비롯하여, 새로운 탈묵약품과 탈묵기에 대한 연구와 현장적용이 활발하게 이루어지고 있다.

한편, 이러한 탈묵기술의 향상과 리사이클 시스템 확립에 의해 금후 모든 지중에 있어서-심지어 고지이용을 금기시 해온 정보용지에 이르기까지-고지 이용률이 높아질 것으로 예견되는 가운데, 반복된 리사이클링이 재생지(recycled paper)의 성질에 미치는 영향에 대해서는 아직 이렇다할 보고가 없는 형편이다.

이에 본 연구는 모델시험의 일환으로 복사용지를 이용하여 먼저 건습처리를 일정횟수로 반복하여 수초지한 후, 이 수초지에 인쇄하여 고지를 제조하였을 때 고지의 탈묵성의 변화와, 얻어진 재생지의 여러 특성이 어떻게 변화하며, 또 이들 상호간 변화가 어떤 관계에 있는 지에 대해 검토하였다.

II. 재료 및 방법

1. 재 료

ASA(alkenyl succinic anhydride) 내첨 사이즈제와 탄산칼슘 충전물을 이용한 중

성초지로 제조된 평량 68.0g/m²의 복사용지를 사용하였다.

2. 방 법

1) 리사이클링의 정의

본 실험에서 처리한 리사이클링은 다음과 같은 순서로 행하였다.

- ① 손으로 약 2cm의 사각형의 크기로 잘게 찢은 펄프(또는 종이 시험편)를 4시간동안 물에 침지시켰다.
- ② 침지시킨 후 TAPPI 표준법 T205 sp-95⁹⁾에 나와있는 TAPPI 표준 해리기를 이용하여 5%의 농도로 상온에서 10분간 해리시켰다.
- ③ 원심분리기로 탈수한 후 80℃에서 24시간 건조시켰다.

위 ①에서 ③까지의 처리를 리사이클 1회로 하였다.

2) 수초지 제조

전항 1)의 리사이클링 횟수를 달리한 펄프는 Kumagai理機工業(株)에서 제작한 배향성 수초지를 이용하여 평량 80g/m²의 종이를 제조하였다. 제조된 수초지에 대해 정전복사가 가능하도록 25kg/cm²의 압력으로 캘린더링을 2회 실시하였다.

3) 고지의 제조 및 탈묵처리

제조된 종이의 와이어면에 정전복사기와 스크린톤을 이용 인쇄면적 30%의 고지를 제조하였다. 제조된 고지에 대해 그림1과 같은 순서로 탈묵처리를 행하였다. 먼저, 탈묵제(DI-600R)와 수산화나트륨을 전건펄프무게에 대해 각각 0.1%와 1.5%를 첨가하여 농도 5%, 온도 50℃에서 15분간 해리하였다. 해리후 농도 10%로 농

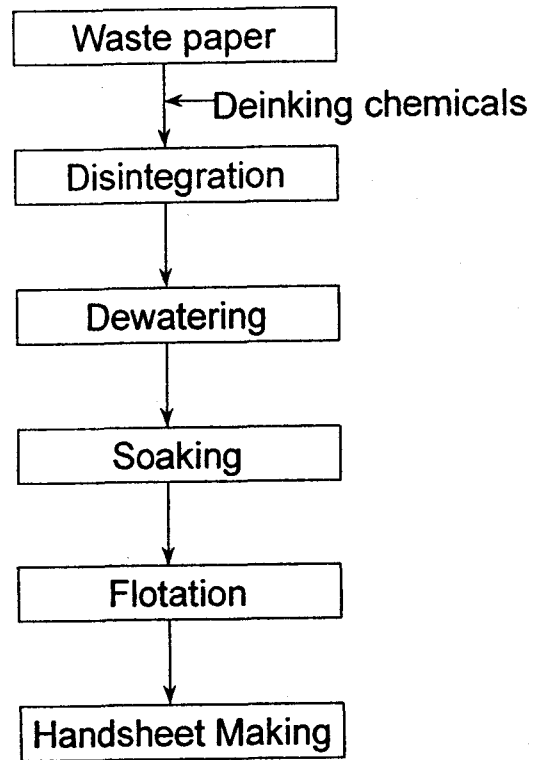


Fig.1. Flowchart of deinking processes

축, 탈수시킨 후 water bath를 이용하여 60℃에서 1시간동안 숙성한 다음, 농도를 1%로 하여 50℃에서 15분간 共伸産業(株)에서 제작한 FW형 부유선별시험기를 이용하여 플로테이션(flotation) 처리를 실시하였다.

4) SEM-EDX 측정

복사용 잉크(토너) 분석은 Horiba社製の 에너지분산형 X선분석장치(EDX: EMAX-5770X)를 장착한 Hitachi社製 주사전자현미경(SEM: S-4000)을 사용하였다. 토너의 플레이트면을 100초간 백금 코팅한 후 이하의 조건에서 원소분석을 행하였다.

- ① SEM의 전자선 발생조건 : 20kV
- ② 배율 : 40배
- ③ EDX의 측정시간 : 500 sec

④ 정량모드 : P5

5) 잔류잉크함량 측정

종이 중의 잔류잉크(토너)함량 측정은 원자흡광광도계를 이용하였는데, 그 순서는 다음과 같다.

- ① TAPPT 표준법에 의해 종이 시험편을 전처리하였다.
- ② 각처리별로 시험편을 4cm×4cm의 크기로 4매 채취하여 각각의 전건무게를 구하였다.
- ③ 먼저, 시험편 2매에 진한 초산 5mL를 첨가하였다.
- ④ 80℃에서 5분간 가열한 후 진한 초산 5ml와 황산 5ml를 가하여 30분간 가열하였다.
- ⑤ 냉각후 1G3 글래스 필터를 이용하여 여과하였다.
- ⑥ 증류수를 가해 매스플라스크에서 250ml가 되도록 희석한 후 Shimadzu社의 AA- 670의 원자흡광광도계를 이용하

여 철의 함유량을 측정하였다. 철의 함유량은 종이 시험편의 전건무게당 철의 중량을 백분율로 나타내었다.

6) 접촉각의 측정

종이 시험편을 1cm×1cm의 크기로 잘라 커버글래스에 양면테이프로 고정된 후 시클로헥산, 옥탄, 헵탄, 헥산, 이소옥탄 등 5종류의 포화 탄화수소액 속에 각각 침지한 후, 종이 표면에 에틸렌글리콜액적한 방울을 떨어뜨려 매 10초마다 사진을 촬영함으로써 접촉각을 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 원자흡광광도계를 이용한 잔류잉크의 정량

복사기용 잉크(toner)를 SEM-EDX로 분석한 결과 그림2와 같은 특성적인 피크가 얻어졌다. 이 토너를 원소분석한 결과, 토너에 자성을 부여하기 위해 사용된 것

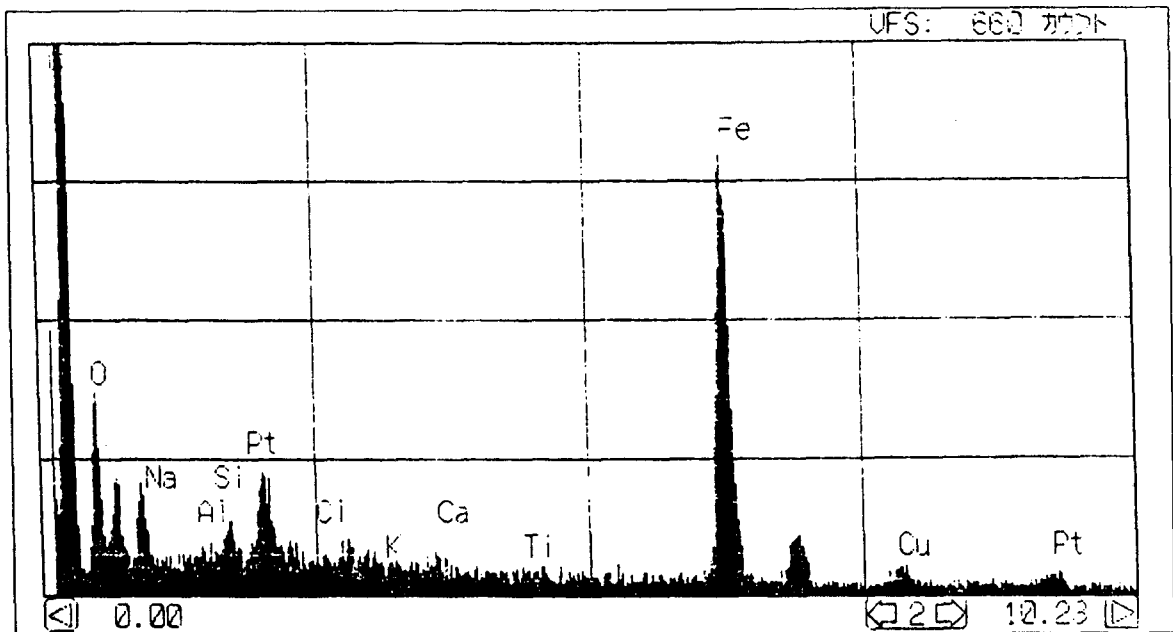


Fig.2. SEM-EDX pattern of ink(copy toner)

로 추측되는 철(Fe) 화합물에서 유래하는 것으로, 재생지중의 잔류잉크(토너)에서도 발견되는 것을 알게 되었다. 이에 이 피크를 이용하여 재생지중의 잔류잉크 함유량 측정가능성을 파악하고자 인쇄면적을 달리한 고지를 제조하여 해리만을 실시하여 수초지한 후, 원자흡광광도계를 이용, 철의 함유량을 측정하여 고지의 전건무게당 철의 중량을 구하여 백분율로 계산한 바, 그림3과 같은 양호한 양의 상관관계를 얻었다.

2. 리사이클링 횟수가 재생지의 백색도와 불투명도에 미치는 영향

복사용지의 리사이클링 횟수를 0-5회로 달리한 후 제조한 수초지의 백색도와 불투명도의 변화를 그림4에 나타내었다.

그림에서 알 수 있는 바와 같이 리사이클링 횟수가 증가할수록 즉, 리사이클 처리가 반복될수록 재생지의 백색도는 대체로 감소하는 경향을 보였는데, 특히 2, 3

회에서 그 감소하는 경향이 두드러졌으며 그 이후에는 큰 변화가 없음을 알 수 있다.

본 실험에서 재생지의 백색도 저하 원인으로서는 섬유자체의 백색도 저하 또는 섬유간 결합구조 변화에 의한 종이의 백색도 저하등을 들 수 있으나, 양자중 후자의 경우가 더욱 큰 영향을 미칠 것으로 생각된다.

그러나, 본 실험과 달리 처음부터 인쇄된 고지를 이용하여 리사이클링 처리를 반복하는 경우에는, 섬유의 결합구조 변화와 함께 반복된 탈묵처리로 인한 섬유매트에서의 잉크입자 누적잔류에 의해 재생지의 백색도가 저하할 가능성도 있다.

한편, 재생지의 불투명도의 변화에 대해서 살펴보면, 리사이클 횟수가 증가함에 따라 불투명도는 증가하는 경향을 보였다. 그 이유로는 Yamagishi¹⁰⁾, Okayama¹¹⁾ 등이 언급한 바와 같이, 리사이클링에 의해 셀룰로오스 섬유의 각질화(hornification)가 일어나 섬유의 유연성(flexibility)가 저

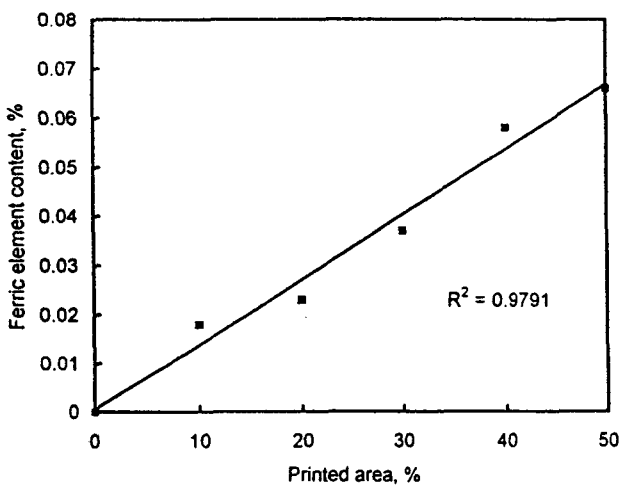


Fig.3. Relationship between printed area of waste paper and ferric element content obtained by atomic absorption photometer.

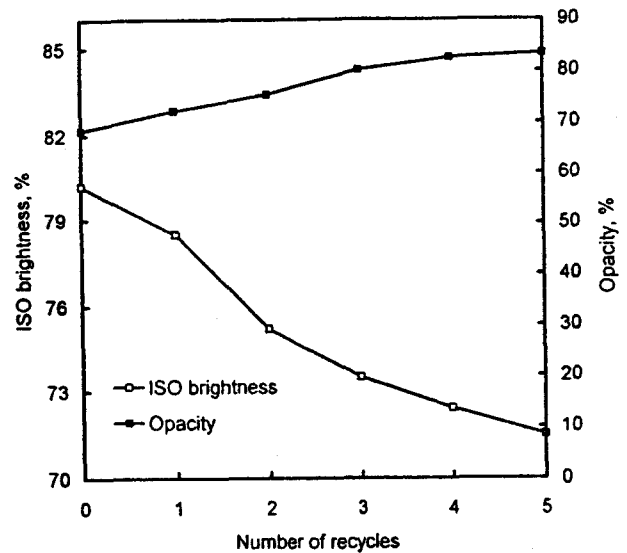


Fig.4. Effects of recycling on ISO brightness and opacity of recycled handsheets

하, 섬유간 결합이 적어지게 된다. 이에 따라 셀룰로오스-셀룰로오스 계면이 감소와 비표면적 증가에 의해 비산란계수 (specific scattering coefficient)가 커지게 되어 불투명도가 증가하기 때문이라고 생각한다. 그 증가 경향도 백색도와 마찬가지로 2, 3회에서 가장 컸다가 그 이후에는 약간 일정해지는 것을 알 수 있었다.

그러나, 앞에서 살펴본 바와 같이 인쇄된 고지에 있어서, 반복 리사이클링에 의한 불투명도 증가는 종이를 구성하고 있는 셀룰로오스 섬유간의 결합저하 뿐만 아니라 종이중에 잔류하는 잉크입자도 영향을 미칠 것으로 판단되므로 이에 대한 고려가 필요할 것으로 생각된다.

3. 리사이클링 횟수가 복사고지의 탈묵성에 미치는 영향

이번에는 리사이클 반복처리를 달리한 복사용지 시험편에 대해 인쇄면적 30%의 고지를 제조하여 탈묵처리를 하였을 때, 탈묵성의 변화와 얻어진 재생지의 잔류잉크 함량의 중량변화를 나타낸 것이 그림5이다.

먼저, 중량변화로 측정된 잉크제거율을 살펴보면, 리사이클링 1회시보다 5회 반복된 리사이클링의 경우 잉크 제거율이 가장 낮았다. 즉, 리사이클링이 반복될수록 잉크제거율이 약간 저하되는 경향을 보였다. 한편, 원자흡광광도계를 이용한 잔류철 원자 함량 측정 결과를 그림 6에 나타내었는데, 역시 그림5의 경향과 일치하였다.

리사이클링 횟수증가에 따라 탈묵성이 저하되는 원인중 하나는 앞에서 살펴본 바와 같이 섬유특성의 변화라고 생각되었다. 즉, 반복 횟수에 따라 섬유의 특성이

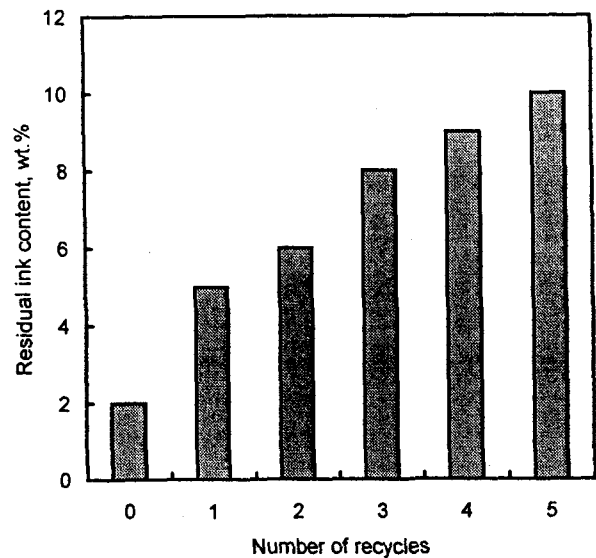


Fig.5. Effect of recycling on deinkability of waste paper

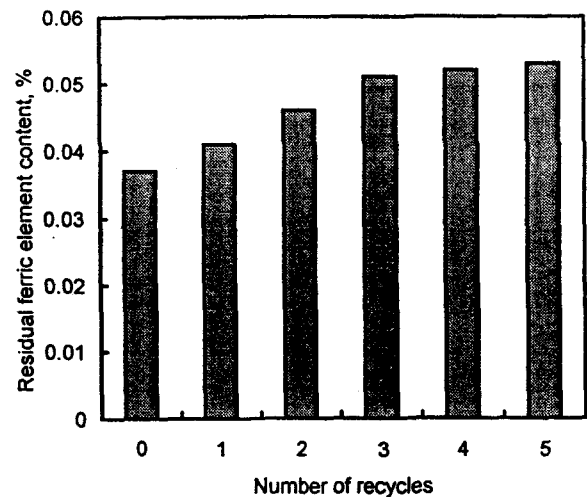


Fig.6. Changes in residual ferric content obtained by atomic absorption photometer.

점차 변화하므로 이 섬유들로 이루어지는 종이 역시 여러 특성이 달라질 것으로 예측되어, 리사이클링 횟수를 달리하여 제조한 수초지에 대해 다음과 같은 방법으로 접촉각을 측정하였다.

먼저, 5종류의 포화탄화수소에 각각 종이를 침지시킨 후, 각 재생지 한쪽 면에

에틸렌글리콜(ethylene glycol) 액적을 떨어뜨린 다음, 매 10초가 경과할 때마다 사진촬영을 하면서 접촉각을 측정하여 그 변화를 살펴보았다(표1 참조). 이런 방법으로 액적이 낙하한 후 90초가 경과하였을 때 측정한 접촉각 θ 로부터 아래 식 (1)과 (2)를 이용하여 표면 자유에너지의 분산력 성분과 극성 성분, 그리고 종이와 에틸렌글리콜의 계면 자유에너지의 비분산력 성분을 구한 결과가 표2이다.

$$r_L - r_H + r_{LH} \cos \theta = 2[(r_L^d)^{1/2} - (r_H^d)^{1/2}](r_S^d)^{1/2} + I_{SL}^n \quad (1)$$

$$I_{SL}^n = 2(r_S^p r_L^p)^{1/2} \quad (2)$$

여기서,

r_L : 에틸렌글리콜의 표면 자유에너지

r_H : 각 포화탄화수소의 표면자유에너지

r_{LH} : 에틸렌글리콜과 포화 탄화수소와의 계면 자유에너지

r_L^d : 에틸렌글리콜의 표면자유에너지의 분산력성분

r_H^d : 각 포화탄화수소의 표면 자유에너지의 분산력 성분

r_S^d : 종이시험편의 표면자유에너지의 분산력 성분

I_{SL}^n : 종이 시험편과 에틸렌글리콜과의 계면 자유에너지의 비분산력 성분

r_S^p : 종이시험편의 표면 자유에너지의 극성성분

r_L^p : 에틸렌글리콜의 표면자유에너지의 극성성분

표1, 2를 통하여 알 수 있는 바와 같이, 재생지의 표면 자유에너지는 리사이클링 횟수가 증가함에 따라 약간 저하하는 경향을 보였다.

여기에서 표면 자유에너지는 수분 친화력의 개념으로 바꾸어 생각할 수 있다. 즉, 표면 자유에너지가 높을수록 수분 친화력

Table 1. Contact angles of recycled handsheets by various saturated hydrocarbons

Number of recycles	Contact angle θ , °				
	Cyclohexane	Octane	Heptane	iso-Octane	Hexane
0	36.7	46.4	47.3	26.7	35.1
1	28.6	16.5	31.5	26.1	32.3
2	10.0	16.3	23.8	18.0	17.3
3	10.9	9.5	23.0	9.6	17.4
4	5.8	9.0	12.7	6.1	11.8
5	6.7	9.2	18.7	9.9	10.7

Table 2. Effect of recycling on surface free energy of recycled handsheets

Number of recycles	Dispersion component	Dipole component	Surface free energy, erg/cm ²	Non-dipole component
0	57.246	9.400	66.646	23.906
1	41.730	11.820	53.550	26.808
2	41.106	11.980	53.086	26.989
3	36.296	12.762	49.058	27.855
4	34.457	12.886	49.058	27.991
5	32.083	14.755	46.838	19.952

이 크며, 반대로 표면 자유에너지가 낮을수록 수분 친화력이 작다는 것을 의미한다. 이런 관점에서 표2의 결과를 살펴보면, 리사이클링 횟수가 늘어남에 따라 수분친화력이 점점 낮아진다는 것, 즉, 소수화된다는 것을 알 수 있다. 이것은 탈묵이 섬유의 팽윤으로부터 시작하기 때문에, 고지를 구성하고 있는 섬유의 소수성이 강해지면 물과 약액의 침투가 어려워져 섬유의 팽윤이 저하되므로 상대적으로 탈묵성이 감소되는 것으로 생각된다.

한편, 종이의 구성 성분들이 탈묵성에 영향을 줄 것이라는 추측도 가능하며, 다음과 같은 실험을 해 보았다. 먼저, 첨가제를 전혀 첨가하지 않고 Hw-BKP만으로 종이를 제조한 후 복사용지와 똑같은 조건으로 0-5회 리사이클링 반복 처리한 후 측정된 결과, 분산력 성분, 극성 성분, 표면 자유에너지, 비극성 성분등이 리사이클링 횟수가 증가함에 따라 역시 감소하는 경향을 보였다.

즉, 복사용지중에 존재하고 있던 내첨 및 표면 사이즈제, 충전물 등 종이를 구성하고 있는 여러 성분들은, Shin 등¹²⁾이 보고한 바와 같이 초기의 탈묵과정을 거치면서 상당부분 제거되기 때문에, 리사이클링 횟수에 따른 탈묵성에의 큰 영향은 없는 것으로 생각된다.

IV. 요약

인쇄하지 않은 복사용지에 대해 침지, 탈수, 건조등 일련의 리사이클링 사이클의 반복횟수에 따라 얻어지는 재생지의 광학적 성질의 변화와, 리사이클링 횟수를 달리한 펄프를 이용하여 고지를 제조한 후

하여 고지의 탈묵성 변화를 살펴보았다.

그 결과, 리사이클링 횟수 증가에 따라 얻어진 재생지의 백색도는 원래보다 약 10% 저하되었으나, 섬유간 결합감소에 따른 비산관계수의 증가로 불투명도는 약 10%정도 증가하는 경향을 보였다.

또한, 리사이클링 횟수에 따른 고지의 탈묵성은 섬유의 표면 자유에너지 감소, 즉 섬유의 소수화 증가로 인하여 약간 저하되는 것으로 나타났다.

인용문헌

1. Gurnagul, N. : Sodium hydroxide addition during recycling: Effects on fiber swelling and sheet strength. Tappi J., 78, 12, 119(1995).
2. Nazhad, M. M. and Paszner L. : Fundamentals of strength loss in recycled paper. Tappi J., 77, 9, 171(1994).
3. Phipps, J. : The effects of recycling on the strength properties of paper. Paper Tech., July/Aug., 34(1994).
4. Chatterjee, A., Roy, D. and Whiting P. : Effect of recycling on strength, optical and surface properties of handsheets. CPPA technical section 78th annual meeting, A277(1992).
5. Lumianen, J. J. : Refining recycled fibers: advantages and disadvantages. Tappi J., 75, 8, 92(1992).
6. Göttching, L. : Modelling the age distribution and physical characteristics of of wastepaper. Proc. of TAPPI Recycling Symposium, 299(1993).

7. Sugino, M. : The utilization rate up of waste paper to newsprint and its problems. Cell. Commun., 2, 3, 8 (1996).
8. Hosomura, H. : Approaches for addressing the environmental concerns in copy paper consumption. Electro-photography-The society journal-, 35, 1, 59(1996).
9. TAPPI Test Methods T 205 om-88, Forming handsheets for physical tests of pulp, (1995).
10. Yamagishi, Y. and Oye, R. : Influence of recycling on wood pulp fibers-Changes in properties of wood pulp fibers with recycling-. Japan TAPPI J., 35, 9, 33(1981).
11. Okayama, T., Kitayama, T. and Oye, R. : Influence of recycling on wood pulp fibers II-Changes in pore volume of pulp fibers by recycling-. Japan TAPPI J., 35, 12, 27(1981).
12. Shin, J. S., Isogai, A and Onabe, F. : Quantitative changes in paper components and toner during deinking processes of wastes of copying paper. Japan TAPPI J., 51, 5, 77(1997).