

# 골심지 제조를 위한 감귤 착즙 슬러지의 적용성 평가

이태주 · 김형진<sup>†</sup> · 이창용<sup>1</sup>

(2010년 12월 8일 접수: 2010년 12월 21일 채택)

## A Study on Applicability of Citrus Sludge for the Manufacture of Corrugated Medium

Tai-Ju, Lee · Hyoung-Jin Kim<sup>†</sup> and Chang-Yong Lee<sup>1</sup>

(Received December 8, 2010: Accepted December 21, 2010)

### ABSTRACT

It is important to utilize the citrus sludge in terms of the reuse of waste materials in the manufacture of corrugated medium. Especially, the mandarin industry occupies the first place in Jeju province. In this paper, the application of citrus sludge mixed with KOCC recycled fibers into the manufacture of corrugated medium was studied. The citrus sludge was acidic in pH value. Also, the constituents of citrus sludge contain some short fibers, fines, and mucus which contain flavonoids, pectins and so on. In papermaking application, these components cause some troubles like foams, bad smell, fouling on the paper machine, and bad drainage and web breaks of wet web. The strength properties of handsheets prepared from KOCC and citrus sludge was decreased, compare to handsheets made of only KOCC. To compensate the problems on strength properties, some kinds of additives were tried to apply into papermaking wet-end system in laboratory scale. As a result, mixing conditions of alum, starch and anionic additives showed the best options in the recovery of strength properties and formations of corrugated medium.

**Keywords** : citrus sludge, corrugated mediums, KOCC fiber, corrugated medium

## 1. 서론

포장 소재 중 약 50%를 차지하고 있는 골판지는 라이너와 골심지로 이루어진 구조체로서 골판지를 구

성하는 원지조성 및 원지의 물리적, 기계적 특성은 포장재의 기능에 직접적으로 영향을 미치는 중요한 인자이다. 2009년 기준 우리나라의 지류 총 생산량 10,480,673 ton 중에서 골판지 원지 및 판지의 국내생

· 국민대학교 삼림과학대학 임산생명공학과 (Dept. of Forest Product & Biotechnology, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea)

<sup>1</sup> (주) 월자제지, 이사

<sup>†</sup> 교신저자(corresponding author) : E-mail; hyjikim@kookmin.ac.kr

산량은 총 5,436,906 ton 으로서 약 52%를 차지하고 있다. 또한 산업용지 중 골심지 및 라이너지 제조에 사용되는 섬유상 원료의 약 85%는 폐지를 재활용하여 사용하고 있으며, 이 중 골판지 원지의 주원료는 주로 국내에서 회수되는 폐골판지 상자로서 재활용 섬유의 사용 비율이 높은 특징을 지니고 있다<sup>1)</sup>.

이렇듯 폐기물 자원을 고도로 활용할 수 있는 기술의 적용은 생산원가 절감 및 온실 가스, 환경 문제 등에 대한 사회적 관심 등의 현실을 고려할 때 그 중요성은 더욱 부각되고 있다. 폐자원의 재활용 적용 기술의 일환으로 감귤 착즙 슬러지를 활용하여 제품화 하는 특허가 출원된 바 있다<sup>2)</sup>. 제주지역에서는 감귤유통 명령제와 품질 향상 및 생산량 조절 등 감귤산업의 안정적 발전을 위하여 다각적으로 노력하여 연간 50~60 만 톤의 감귤이 생산되고 있다. 그 중 비 상품과는 연간 약 10만여 톤이 발생하고 있으며, 저급품 감귤의 시장 격리와 과잉생산 시 물량 조절을 위하여 감귤 가공 및 기타 부산물의 활용방안을 모색하고 있다<sup>1)</sup>. 감귤 착즙 슬러지의 재활용은 폐자원을 활용하기 때문에 친환경적이고 환경보존 효과가 우수하여 2007년부터 감귤 착즙 슬러지를 활용한 기능성 종이 제품의 생산 방법에 대한 연구가 이루어지고 있다.

김 등은 귤, 레몬, 오렌지, 청견 한라봉과 같은 감귤류 껍질로부터 제조한 섬유와 닥섬유를 이용하여 제조한 종이에 관한 특허를 출원하였으며<sup>2)</sup>, 양 등은 제주 지역에서 생산되는 감귤 착즙박의 자원화를 위하여 감귤 착즙 박과 완숙기에 수확한 궁천 조생의 유용성분을 분석한 결과 수분, 무질소화합물, 조단백질, 조지방, 조회분 등의 성분을 검출하였다<sup>3)</sup>. 이와 같이 제주도 지역에서 대량 생산, 폐기 공정을 거치는 감귤 착즙박의 재활용 방안에 대한 연구는 폐자원의 재이용을 통한 원가 절감 및 환경보존 효과 상승 및 감귤 산업의 활성화를 도모하는 중요한 이슈로 자리매김하고 있다.

이에 본 연구에서는 폐 감귤 착즙 슬러리를 재이용하여 골심지 제조공정에 적용하고자 종이 제조공정 분석 및 제조된 골심지에서의 감귤 착즙 슬러지의 물리, 화학적 분석을 실시함으로써 부산물을 재활용한 골심지 제조 시 대체원료로서의 이용 가능성을 평가하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

#### 2.2.1 공정시료 채취 및 공정분석

감귤 착즙 슬러지 재활용에 따른 wet-end 에서의 효율성 증대와 다층초지 시스템 균일화를 위한 기초적인 공정 자료를 확보하기 위하여 Table 1에서와 같이 시료를 채취하였다. 채취한 시료는 초지 및 지료의 성상 분석에 활용하였다.

#### 2.2.2 섬유상 원료

감귤 착즙 슬러지 혼합 비율에 따른 초지 특성과 지력증강제 적용에 따른 물성 특성 변화를 평가하기 위하여 국산 폐골판지를 섬유상 원료로 사용하였다.

## 2.2 실험방법

#### 2.2.1 감귤 착즙 슬러지의 성상 분석

W 제지에 투입되는 감귤 착즙 슬러지는 낙과한 감귤이나 식음료 제품을 제조하고 남은 재료이다. 감귤 착즙 슬러지의 성상을 분석하기 위하여 한국산업규격에 의거하여 회분함량<sup>5)</sup> 및 pH<sup>6)</sup>를 측정하였으며 Image analyzer를 이용하여 감귤 착즙 슬러지의 형상을 분석하였다.

#### 2.2.2 공정 시료의 성상 분석

공정에서 채취한 시료를 대상으로 MLSS(Mixed Liquor Suspended Solid), COD (Chemical Oxygen Demand), 경도(Hardness, as CaCO<sub>3</sub>), 탁도 및 전기전도도를 측정하였다.

Table 1. Sampling points from paper mill

No.	Sampling sites
1	Citrus sludge chest
2	Wire pit
3	1st treated whitewater
4	2nd treated whitewater
5	Thickner
6	Headbox
7	Whitewater from thickner
8	Retention aids
9	Dump chest

### 2.2.3 감굴 착즙 슬러지 첨가에 따른 수초지의 물성 평가

감굴 착즙 슬러지 원료를 별도의 정선과정을 거치지 않고 현장과 동일한 조건으로 전건 섬유 대비 10.8%를 첨가한 다음 수초지를 제조하였다. 목표 평량은 120 g/m<sup>2</sup>로 설정하였으며 1, 2 차 압착과정을 거친 후 온도 23±1 °C, 상대습도 50±2 %의 항온항습 조건에서 48 시간 동안 자연건조를 실시한 다음 압축강도<sup>7)</sup> 및 파열강도<sup>8)</sup>를 측정하였다.

### 2.2.4 Wet-end 첨가제 투입을 통한 감굴 착즙 슬러지의 활용성 평가

W제지에서 분양받은 alum, starch 및 라이너 및 골심지제조 공정에서 주로 사용되고 있는 지력증강제 7종을 선정하여 각각의 혼합 비율에 따라 수초지를 제조하고 그에 따른 제반 물성을 평가하였다.

Alum과 starch의 경우 현장 조건과 유사한 조건을 설정하였으며 선정된 지력증강제 7종의 경우 계획된 실험조건에 따라 첨가하였다. 평량은 120 g/m<sup>2</sup>로 설정하였으며 1, 2 차 압착과정을 거친 후 온도 23±1 °C, 상대습도 50±2% 조건에서 48시간 동안 자연건조를 실시한 다음 압축강도 및 파열강도를 분석하였다.

**Table. 2 Various wet-end additives and their specifications**

No	Name	Consistency (%)	Dilution (%)
1	Alum	100	/
2	Mill starch	100	4
3	Strength agent A	25	6
4	Amphoteric	15	6
5	Strength agent B	16	10
6	Strength agent C	12	10
7	Strength agent D	12	10
8	Strength agent F	20	8

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 공정 분석

감굴 착즙 슬러지를 첨가한 지종은 순수 국산 재활용 OCC(Old Corrugated Container)를 섬유상 원료로

이용하는 4 ply, 5 ply의 골심지 제조과정 중 감굴 착즙 슬러지 섬유를 10~12% 정도 투입하여 골심지를 제조하였다. 골심지 제조과정 중에 첨가한 약품으로는 보류제, 염료(red/yellow), 탈기제, pitch control제와 층간결합력 층간 결합력을 높이기 위하여 양성전분을 사용하였다.

감굴 착즙 슬러지를 첨가함으로써 슬러지 자체의 농도와 단섬유 비율로 인해 thickner 및 wire part에서의 보류 및 탈수도의 효율이 저하되었으며, 감굴 착즙 슬러지에 의해 공정 백수 및 지료에서 거품이 야기되었다. 또한 감굴 착즙 슬러지의 pH는 강산성이었으며, scale 형성 및 각종 초지설비의 부식 문제 등이 예상되며 최종 생산 제품의 품질저하를 야기할 수 있는 가능성을 내포하고 있었다. 감굴 착즙 슬러지의 농도 및 보류도 저하, 미세분 증가로 인한 점착성 이물질의 계 내 축적으로 인한 지절 가능성도 발생할 것으로 판단되었으며, 또한 계 내의 COD 부하에도 영향을 미칠 것으로 사료되었다.

### 3.2 감굴 착즙 슬러지의 성상 분석

골심지 제조 공정에 첨가되는 감굴 착즙 슬러지의 농도는 7.9%이었으며, 회분은 0.83%로서 비교적 낮았으며 슬러지의 pH는 3.4를 나타냈다. Fig 1 및 2는 Somerville screen을 이용하여 분급 처리한 감굴 착즙 슬러지의 섬유 형태를 비교 분석한 결과이다. 그림에서와 같이 accept 슬러지에서는 미세한 크기의 섬유들이 존재하고 있었으며, 이 섬유들은 교질성 성분과 함께 응집되어 있는 모습을 확인할 수 있었다. 반면 reject 슬러지의 경우 상대적으로 불균질한 조악한 섬유들과 감굴 착즙 슬러지의 껍질 부분이 관찰되었다. 그러나 공정 조건에서는 별도의 전처리 분급 공정을 거치지 않고 교질성 성분 및 감굴 착즙 슬러지의 껍질 부분 및 미세 섬유분 등이 OCC 재생섬유와 함께 dump chest에서 혼입되어 공정에 투입되었다. 특히 슬러지 내의 교질성 성분을 구성하는 플라보노이드 및 펙틴류의 화합물은 껍질 내부의 색소 및 연황색의 스폰지 상의 물질을 구성하는 성분으로서 당의 존재 하에 젤을 형성하는 능력이 있다<sup>4)</sup>. 따라서 교질성 성분이 다량 투입되는 공정의 경우 점착성 이물질의 계 내 축적 가능성 및 wire pit를 비롯한 제반 초지공정에서의 탈수효율 저하에 영향을 미칠 것으로 사료되

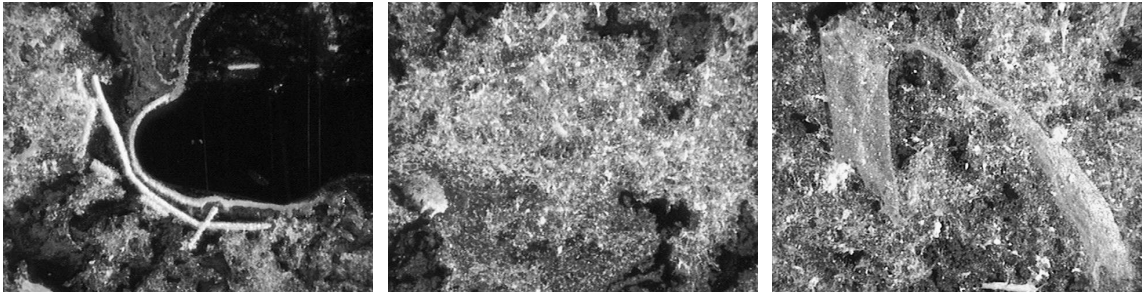


Fig. 1. Accepted citrus sludge fractionated by Somerville screen.

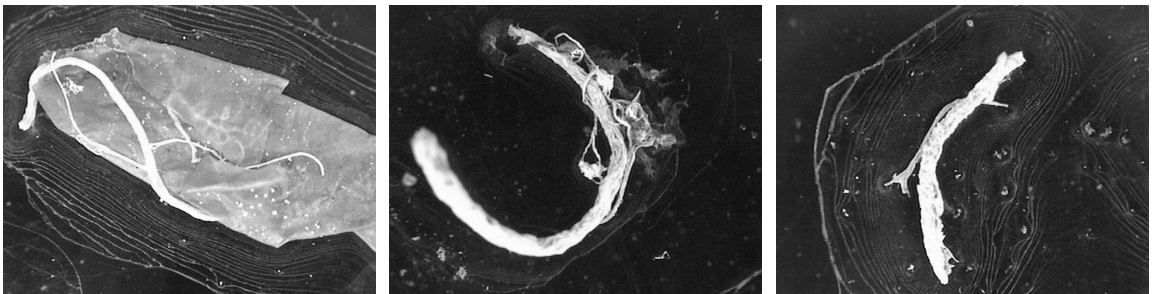


Fig. 2. Rejected citrus sludge fractionated by Somerville screen.

며, 이에 따른 공정 효율 및 최종 생산 제품의 품질 저하의 원인으로 작용할 것으로 판단된다.

### 3.3 공정 시료의 성상 분석

Table 1에 나타낸 각각의 시료를 이용하여 MLSS를 측정하였으며 백수 시료의 경우 pH, 전기전도도, 탁도, 경도, COD 부하를 측정하였으며, 그 결과를 Table 3~4에 나타냈다. MLSS는 감골 착즙 슬러지의 경우 6.8%를 나타냈으며 각각의 시료 중 thickner에서 채취한 지료가 가장 높은 9.5%의 MLSS 함량을 나타냈다. 백수의 MLSS는 상대적으로 매우 낮은 0.1~0.2%의 분포를 나타냈으며, 재생섬유와 일정 비율의 감골 슬러지가 혼합된 headbox 및 chest에서 채취한 지료의 경우 1.9%의 MLSS를 나타냈다. 백수의

pH는 1차, 2차 처리 백수의 경우 중성을 나타냈으나 wire pit 및 thickner 백수의 pH는 약산성 조건을 나타냈다. 특히 전기전도도, 탁도, 경도, COD 부하의 경

Table 3. MLSS analysis from various samples

Sampling sites	MLSS (%)
Citrus sludge	6.8
Wire pit	0.3
1st treated wastewater	0.1
2nd treated wastewater	0.1
Thickner	9.5
Headbox	1.9
Whitewater from thickener	0.2
Chest	1.9

Table 4. Specifications of whitewater from papermaking process

	pH	Conductivity (mS/cm)	Turbidity (NTU)	Hardness (ppm as CaCO <sub>3</sub> )	SCODcr (ppm)
1st treated wastewater	7.3	10.1	21.8	4700	9530
2nd treated wastewater	7.9	8.0	3.1	622	353
Thickener	5.7	11.8	544.0	8850	16890
Wire pit	6.2	11.0	200.0	8500	15350

우 thickner 백수와 wire pit에서 발생한 백수가 1, 2차 처리 백수보다 높은 값을 나타냈다. 결국 보류되지 않은 감귤 폐 슬러지 및 감귤 착즙에 포함되어 있는 교질성 성분에 의하여 나타난 결과로 사료되며, 이러한 성분들이 계 내를 비롯한 초지용구에 침착될 경우 공정 트러블 및 초지용구의 수명을 단축시키는 결과를 야기할 것으로 판단된다.

### 3.4 감귤 착즙 슬러지 첨가에 따른 골심지의 물리적 특성 분석

KOCC recycled fiber로 구성된 지료에 공정에서 채취한 감귤 착즙 슬러지 시료를 초지공정 조건과 유사한 10.8%의 비율로 혼합한 다음 수초지를 제조하여 물리, 강도적 특성을 분석하여 공정에서 초지한 골심지 조건과 비교 하였으며, 그 결과를 Table 5 및 Fig. 3~4에 나타냈다. Table 5의 결과에서와 같이 감귤 착즙 슬러지를 첨가한 수초지의 경우 두께 및 밀도는 감소하였으나 반면 bulk는 증가하는 경향을 나타냈다. 또한 공정에서 채취한 골심지의 경우 강도적 특성에서 Fig. 3~4에 나타낸 바와 같이 압축강도는 감귤 슬러지를 첨가함에 따라 MD 방향에서의 강도 변화는 거의 발생하지 않았으나 CD 방향에서는 강도가 저

하되는 경향을 나타냈다. 파열강도 또한 감귤 착즙 슬러지를 투입한 수초지의 강도가 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 감귤 착즙 슬러지 섬유와 재생섬유 사이의 섬유간 결합이 원활이 이루어지지 않거나 나타난 결과로 사료되며, 또한 공정 중에 별도의 분급처리 과정을 거치지 않고 투입하였을 경우 감귤 착즙 슬러지의 교질성 성분에 의해 나타난 결과로 사료된다.

### 3.5 Wet-end 첨가제 투입을 통한 감귤 착즙 슬러지의 활용성 평가

Fig. 3 및 4의 결과에서와 같이 감귤 착즙 슬러지 첨가에 따라 저하되는 강도적 성질을 보완하고자 W사의 공정에서 적용하고 있는 지력증강제 및 상업용 7종의 지력증강제를 일정 조건의 비율로 첨가하고, 이에 따른 강도적 성질을 평가하여 감귤 착즙 슬러지를 이용한 골심지 생산을 위한 기초자료로 활용하고자 하였다. Table 6에서와 같이 다양한 조건의 약품 혼합 조건을 설정하고 수초지를 제조한 다음 강도적 특성을 평가하였다. 첨가약품의 종류가 2종 이상일 경우 실험 설계 조건에 따라 순차적으로 투입하였으며 각각 30 초간 교반하였다. Table 7은 첨가제의 투입 조건에 따른 수초지의 파열강도와 압축강도를 평가한

Table 5. Physical properties of handsheet mixed with citrus sludge

Raw materials	Thickness(μm)	Density(g/cm <sup>3</sup> )	Bulk(cm <sup>3</sup> /g)
KOCC + citrus sludge 10 %	188.3	0.58	1.71
KOCC	205.6	0.62	1.61

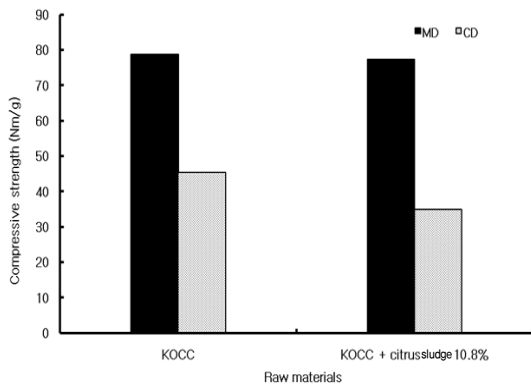


Fig. 3. Compressive strength of corrugated medium prepared from KOCC and citrus sludge.

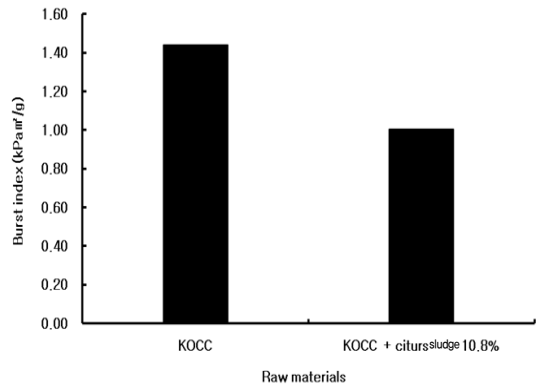


Fig. 4. Burst index of corrugated medium prepared from KOCC and citrus sludge.

**Table 6. Wet-end specifications and dosage conditions of various additives**

No.	Additives
1	Alum
2	Alum + Starch
3	Alum + Amphoteric PAM
4	Alum + Starch + F
5	Alum + F
6	Alum + A
7	Alum + B
8	Alum + C
9	Alum + D
10	Alum + A + F
11	Alum + B + F
12	Alum + C + F
13	Alum + D + F

결과이다. 압축강도와 파열강도는 유사한 경향을 나타냈으며, 이 중 Alum + starch, Alum + starch + F, Alum + F의 첨가제 조건이 비교적 우수한 결과를 나타냈다.

**Table 7. Strength properties of handsheet according to wet-end specifications and dosage conditions of additives**

No.	Additives	Compressive strength (Nm/g)	Burst index (kPa·m <sup>2</sup> /g)
1	Alum	79.8	1.3
2	Alum +Starch	92.3	1.8
3	Alum+Amphoteric PAM	83.7	1.6
4	Alum +Starch +F	94.8	1.8
5	Alum +F	88.9	1.5
6	Alum +A	88.6	1.4
7	Alum +B	86.6	1.4
8	Alum +C	82.8	1.4
9	Alum +D	84.5	1.3
10	Alum +A +F	93.2	1.6
11	Alum +B +F	79.4	1.5
12	Alum +C +F	74.1	1.4
13	Alum +D +F	75.7	1.3

## 4. 결론

본 연구에서는 감굴 착즙 슬러지를 이용한 골심지 제조 원료로서의 적용 가능성을 평가하고자 W 사의 골심지 생산공정을 분석하였다. 공정 내에서 채취한 시료의 물리, 화학적 특성을 분석함으로써 감굴 슬러지의 성상 및 공정상의 문제점을 파악하고, wet-end 시스템의 균일화 및 공정운영 효율성 개선을 모색하였다. 감굴 착즙 슬러지의 경우 pH가 산성이고 단섬유의 비율이 높으며 감굴 착즙 슬러지에 포함되어 있는 교질성 물질 내의 플라보노이드 및 펙틴 성분으로 인해 계 내의 COD 부하 및 각종 초지 용구의 부식 문제, 이에 따른 공정 트러블 및 최종 생산 제품의 품질 저하 등의 부작용이 검토되었다. 감굴 착즙 슬러지를 혼합하여 골심지를 제조할 경우 강도 저하 요인이 있으나, 이를 해결하기 위하여 wet-end 첨가제의 활용 방안을 모색하였으며, alum을 기반으로 양성전분과 음이온성 계열의 첨가제를 병행한 경우 강도 저하에 따른 문제점을 해결할 수 있었다.

## 사 사

본 연구는 국민대학교 교내연구비 지원에 의해 수행되었습니다. 또한 공정진단 연구는 제주도 지방중소기업청의 지원에 의해 수행되었습니다.

## 참고문헌

1. 서형일, 류정용, 신중호, 송봉근, 오세균, 골판지 고지의 탈수성에 미치는 전분의 영향과 아밀라아제의 적용, 펄프·종이기술 Vol. 31(2): 25-33 (1999).
2. 김해곤, 감굴류 박섬유를 함유한 종이, 대한민국 특허 10-2006-0073753, pp.1-8 (2007).
3. 양영택, 현관희, 김미실, 김용철, 제주도 농업 기술원, 감굴착즙 박의 활용을 위한 성분 검색 연구, pp. 2-3 (2007).
4. 양영택, 김미실, 현관희, 김용철, 고정삼, 감굴 착즙 박에서 기능성 소재의 검색, 한국식품저장유통학회 학술대회 논문집, pp. 1-2 (2006).
5. KS M ISO 2144 Paper, board and pulps - Determination of residue (ash) on ignition at 525 °C.
6. KS M ISO 6588 Paper, board and pulps -

- Determination of pH of aqueous extracts.
7. KS M ISO 2758 Paper - Determination of bursting strength.
  8. KS M ISO 12192 Paper and board - Compressive strength - ring crush method.