

廢新聞紙(ONP)로부터 浮遊選別을 이용한 잉크分離시 超音波處理 效果

林光一 · 黃仁性 · 金正云 · 柳光錫* · 安芝煥* · 韓 椿

光云大學交 化學工學科
*韓國地質資源研究院 鑛物資源研究本部

Sonication Effects on Froth Flotation for Deinking from Old Newspaper(ONP)

Gwang il Lim, In sung Hwang, Joung woon Kim, Kwang Suk You*,
Ji Whan Ahn* and Choon Han

Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University, Korea

*Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Korea

요 약

재생률이 높은 폐신문지(old newspaper, ONP)를 부유선별법을 이용하여 탈묵을 진행하였을 시, 해리시간, 초음파처리에 따른 백색도, 잔류잉크농도(effective residual ink concentration, ERIC), 수율의 효과를 규명하였다. 또한 부유선별시 pH, 포수제에 따른 백색도, ERIC과 수율의 효과도 규명하였다. 해리시간이 증가할수록 백색도와 ERIC이 증가함을 보였으나 수율의 차이는 없었다. 해리시간이 30분일 때 백색도 58% ERIC 182.9 ppm이었고, 해리를 더 진행하더라도 백색도의 증가를 볼 수 없었다. 단 해리된 ONP를 초음파발생장치를 이용하여 초음파처리를 했을 경우 단 2분의 해리시간으로도 58%이상의 백색도를 얻을 수 있었다. 초음파처리를 20분간하고, pH 11에서 포수제로 등유를 사용했을 때 백색도가 59.32%로 가장 높았다.

주제어 : 부유선별, 백색도, 초음파처리, 탈묵, 폐신문지

Abstract

In this study, the sonication method was applied to remove ink from old newspaper(ONP) using flotation. Results indicated increased whiteness and effective residual ink concentration (ERIC) with longer disintegration. Therefore 58% of whiteness and 182.9 ppm ERIC were obtained for 30 minutes of disintegration time without the change in yield. Longer disintegration than 30 minutes had no effects on whiteness without the application of ultra-sonication. On the other hand, higher than 58% of whiteness was achieved in 2 minutes of disintegration when the ultra-sonication was applied. The highest whiteness (59.32 %) was obtained by applying sonication for 20 minutes and froth flotation with kerosene as a collector under the alkaline condition (pH 11).

Key Words : Froth flotation, Whiteness, Ultrasonication, Deinking, ONP

* Received : June 22, 2012 · 1st Revised : July 30, 2012 · 2nd Revised : August 31, 2012 · Accepted : September 14, 2012

*Corresponding Author : Choon Han (E-mail: chan@kw.ac.kr)

Chemical engineering, Kwangwoon University, 447-1, Wolgye-Dong, Nowon-GU, Seoul, 139-701, Korea

Tel : +82-2-940-5175 / Fax : +82-2-909-0667

©The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

현재 전 세계적으로 온실가스 배출을 감소시키기 위하여 환경친화형 소재의 사용뿐만 아니라 환경 친화형 공정의 개발, 대체에너지 개발 등 다각적인 노력을 기울이고 있다. 폐지의 재활용도 그 일환으로 이루어질 수 있다. 그러나 국내의 폐지 재생기술은 대부분 선진국으로부터 도입되었으며, 그 후에 각 공장의 조건에 맞도록 개선되었다. 특히 우리나라는 폐지 회수율이 비교적 높으나, 임산자원이 부족하여 외국으로부터 많은 천연 펄프를 수입하고 있으며 폐지의 많은 양을 수입하여 사용하고 있다. 제지의 주원료인 펄프의 약 80%를 수입에 의존하고 있는 우리나라로서는 폐지 재활용의 향상을 꾀하고, 폐지 재활용에 따른 지류의 품질저하 (백색도 저감 등) 및 재활용 횟수의 제한 등의 문제점을 가지고 있다.

또한, 자원재활용을 통한 환경보존과 원가절감이 유효한 제지 원료인 재생펄프는 지난 10년 동안 전 세계적으로 사용량이 2배 까지 증가하였으며, 탈묵 재생펄프를 원료로도 이용하는 범위 또한 신문용지와 화장지부터 고급 인쇄용지분야에 이르기까지 그 이용률이 더욱 증대되었다.

최근 가장 많이 사용되고 있는 탈묵공정(deinking process)은 부유선별법에 의한 간단한 조작이며 탈묵이 가능하다. 그러나 부유선별법으로 탈묵을 하는 과정에서 더 높은 효과를 이루기 위해선 필연적으로 많은 약품과 에너지를 사용하게 된다. 따라서 탈묵공정도 가능한 한 에너지 소비 및 탄소 배출을 최소화 할 수 있는 접근이 요구되고 있다.¹⁻³⁾ 또한, 부유선별 시 잉크의 입자가 너무 크거나 작은 경우 기포에 부착되지 않아 잉크입자 제거효율이 낮아지게 된다. 이에 따라 큰 잉크입자는 파괴하여 크기를 줄여주어야 하고, 작은 잉크입자의 경우 부유선별시 미세한 기포가 필요하다고 발표되고 있다.⁴⁻⁸⁾

초음파를 이용한 탈묵은 초음파 발생 장치의 가격이 저렴하고 초음파 발생에 따른 전력의 소비가 적어 경제적으로 실시할 수 있으며, 물 속에서 초음파를 발생시킬 경우 음파의 진동에 의해 수많은 기포가 발생하며 이 기포가 물체 표면에 붙어 있는 이물질들을 분리시켜 선별효율(separation efficiency)을 높이는 효과를 얻을 수 있다고 발표되고 있다.⁹⁻¹⁰⁾ Venditti¹¹⁾은 고지를 사용하여 초음파 처리에 따른 입자의 크기 분포에 관한 실험에서 초음파 처리가 가성소다나 계면활성제를 전혀

사용하지 않는 조건에서도 입자 크기 감소가 효율적으로 이루어진다고 하였다. 이는 초음파가 1초에 수만 번의 진동을 통해 초음파가 통과하는 매질을 두드려주는 효과를 얻을 수 있기 때문이다. 이로 인해 잉크입자의 파괴로 해리 후 다음 단계에서의 잉크 제거를 손쉽게 수행할 수 있게 된다. 탈묵 펄프의 품질 역시 전형적인 탈묵 방법으로 생산된 재생섬유와 유사하거나 오히려 우수하게 되는데 이와 같은 품질개선효과를 얻을 수 있는 것은 초음파 처리에 의하여 펄프의 고해(叩解)와 유사한 효과를 얻을 수 있기 때문이라고 알려졌다.¹²⁻¹⁵⁾

이러한 면을 고려하여 본 논문에서는 최근 문제시 되는 난 탈묵성 잉크를 분리하기 위하여, 부유선별 시 초음파처리가 물체 표면에 흡착된 이물질을 분리시키는 효과 및 잉크입자의 파괴로 해리 후 다음 단계에서의 잉크 제거에 미치는 영향을 고찰하고자 하였다.

2. 재료 및 실험 방법

2.1. 재료

실험에 사용된 ONP는 대전교차로 신문지 중 흑백으로 인쇄된 페이지만 사용하였으며, 약 3x3cm의 크기로 손으로 세절하여 실험하였다. ONP의 기본특성을 파악하기 위하여 해리과정을 거친 후 건조시켜 백색도와 ERIC를 측정하였다. 해리 조건은 pH 7에서 ONP농도 1%(H₂O : 2 L ONP 20 g)로 DAEIL기공사의 해리기를 사용하여 2900 rpm에서 10분간 해리시켰다. 그 결과 백색도는 47.9%이며 ERIC는 911 ppm이었다. 또한, 실험결과 값에 오차범위를 알아보기 위하여 동일한 기초 실험을 4번 실시하였으며, 백색도의 오차범위는 ± 0.16% 이었고 ERIC의 경우는 ±16.5 ppm 이었다. 또한 수율의 경우 ±2.52% 이었다. 백색도와 ERIC는 Technidyne사 Color Touch Model 을 사용하여 측정하였다.

2.2. 실험 방법

부유선별법을 통한 탈묵공정은 Fig. 1과 같은 기본단계가 있다. 초기 단계에서 폐지는 물과 함께 해리기에서 슬러리를 형성한다. 이 해리과정에서 잉크는 종이 섬유로부터 이탈되고 부유선별법에 의해 잉크가 제거된다. 이 때 초음파처리가 잉크가 섬유로부터의 이탈에 미치는 영향을 분석하기 위하여 초음파발생장치(JODO사 JAC 1020)를 이용하여 해리 후 330 watt로 초음파 처리를 하였다.

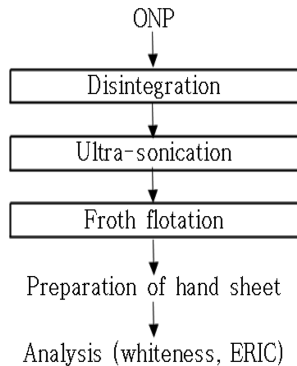


Fig. 1. Flow sheet of experimental procedure.

섬유에서 분리된 잉크입자는 적절한 크기의 입자들로 분산된 후, 기포에 효과적으로 부착되어 부상층의 표면으로 부상할 수 있어야 하며, 이를 위해서 포수제를 필요로 한다. 탈묵제가 잉크입자 제거에 미치는 영향을 분석하기 위하여 3종의 포수제(kerosene, oleic acid, lenoleic acid)를 사용하여 부유선별 실험을 하였다.

분산된 잉크입자의 표면은 흡착한 포수제에 의해 절대값이 큰 음의 제타전위를 갖고, 수중에서 정전기적 반발력에 의해 안정하게 분산을 하게 된다. 잉크입자의 안정된 분산은 부유선별시 잉크제거에 영향을 미치게 된다. 따라서 pH의 변화에 따른 탈묵효과를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. ONP의 해리시간에 따른 백색도와 수율

탈묵제(deinking agent)가 재생펄프와 잉크 계면 간의 친수·친유기에 미치는 상관관계를 규명하기 위해 해리시간에 따른 부선실험을 진행하였다. 해리와 부선은 pH 11에서 ONP농도 1%(H₂O : 2 L, ONP 20 g)로 실험 진행하였다. 기포제로는 MIBC(0.5 ml), 포수제로는 oleic acid(1 ml)를 사용하였다. 부선시 공기 주입량은 3 L/min, 교반속도는 2500 rpm으로 10분간 진행하였으며 그 결과는 Fig. 2, 3과 같다.

실험 결과에 의하면 ONP의 해리시간이 증가함에 따라 백색도가 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 해리과정이 단순히 ONP를 물에 불려 슬러리 형태로만 만드는 것이 아니고 해리과정에서 잉크가 섬유와 분리된다는 것을 의미한다. 잉크와 섬유가 분리가 되어야 부유선별시 효과적으로 잉크가 제거될 수 있기 때문에 섬유를

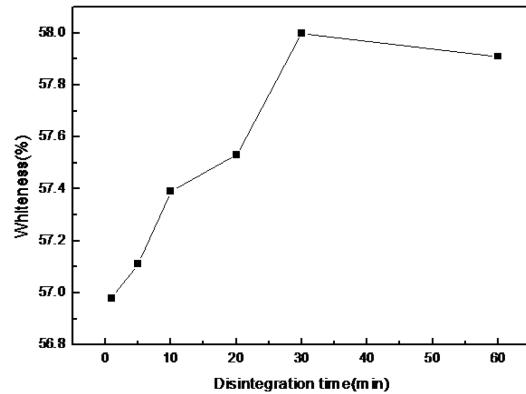


Fig. 2. Whiteness of ONP as a function of disintegration time.

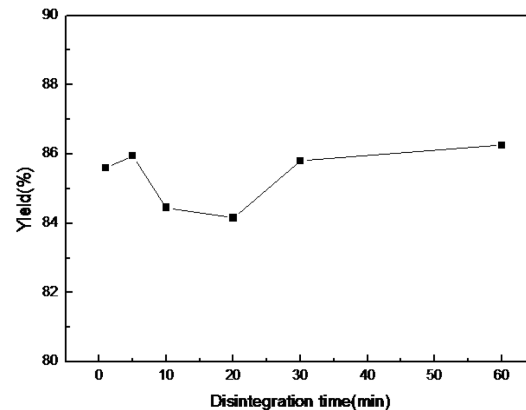


Fig. 3. Yield of ONP as a function of disintegration time.

충분히 해리함으로써 더 많은 잉크가 제거되어 높은 백색도를 가질 수 있다. 해리시간이 30분일 때 백색도 58%, ERIC 189.2 ppm으로 최대값을 가졌다. 그러나 30분을 초과시 백색도가 변하지 않으며 이는 30분이면 해리를 통한 잉크분리가 완료가 되었거나, 분리된 잉크입자의 크기 변화에 더 이상 영향을 미치지 않음을 알 수 있다. Joung등¹⁷⁾은 알칼리성에서신문고지를 해리 및 탈묵하였을 경우 보다 효과적인 탈묵이 된다고 발표하였다. 이 실험 조건은 알칼리성에서 진행되었고, 중성이나 산성상태에서 실험을 진행하였을 경우 해리를 통한 잉크분리가 완료 될 때까지 더 긴 시간이 필요할 것으로 사료된다. 이는 단순한 해리 뿐 아니라 계면활성제의 첨가를 통한 잉크입자의 분산 및 초음파처리를 통한 추가적인 잉크분리와 잉크입자 크기의 제어가 필요한 것으로 판단된다.

3.2. ONP의 초음파처리에 따른 백색도와 수율

탈묵제가 재생필프와 잉크 계면 간의 친수·친유기에 미치는 상관관계를 규명하기 위해 초음파 발생장치를 이용하여 초음파 처리를 하였다. 해리와 부선은 pH 11에서 ONP농도 1%(H₂O : 2 L, ONP 20 g)로 실험 진행하였다. 기포제로는 MIBC(0.5 ml), 포수제로는 kerosene(1 ml)를 사용하였다. 부선시 공기주입량은 3L/min, 교반속도는 2500 rpm으로 10분간 진행하였으며 그 결과는 다음의 Fig. 4, 5와 같다.

초음파처리를 하지 않은 상태에서 해리시간이 증가함에 따라 ONP의 백색도가 증가하는 것(Fig. 2)을 볼 수 있었다. 그러나 초음파처리를 함으로써 2분의 해리 시간으로도 최대 58.97%의 백색도를 얻을 수 있었다. 또한, 초음파처리 시간에 따라 백색도가 약간의 증가를 하지만 짧은 초음파처리 시간으로도 최대 59%의 백색도를 얻다. 이는 Won등¹⁶⁾이 발표했던 것처럼 필프슬러

리를 초음파처리 했을 경우 초음파가 매질을 두드려주는 효과가 있음을 알 수 있다. 즉 초음파처리가 해리만 했을 경우 보다 잉크분리가 더 효율적이라는 것을 보여준다. Venditti등¹¹⁾은 초음파처리가 잉크입자 사이즈에 영향을 미친다고 발표하였다. 이 발표와 실험결과에 따르면 초음파처리로 잉크입자가 파괴되어 부유선별을 통한 잉크제거에 적절한 입자크기(10-100 μ)로 감소됐을 것으로 판단된다. 또한 초음파처리 시간이 증가함에 따라 백색도의 증가량은 해리시간에 따른 백색도 증가량에 비해 크지 않은 것은 초음파처리 시 사용했던 전력(330 watts)이 잉크바리 및 잉크입자 사이즈에 영향을 미치기에 충분한 세기인 것으로 판단된다. 또한 초음파처리는 처리를 하지 않은 것에 비해 전처리 시간을 80%가량 단축시켜 탈묵 시 에너지 절감 차원에도 효과적이다.

3.3. 포수제 종류와 pH에 따른 ONP의 백색도와 수율

탈묵제 및 부선 공정에 따른 특성을 분석하기 위해 3종의 포수제별 부선 실험을 진행하였으며 포수제는 1 ml를 사용하였다. 해리와 부유선별은 pH는 각각 3, 5, 7, 9, 11로 하였고, ONP농도 1%(H₂O : 2 L, ONP 20 g)로 실험을 진행하였다. ONP의 해리는 해리기를 이용하여 교반속도 2900 rpm으로 10분간 진행하였고, 해리 후 2분간의 초음파 처리를 하였다. 기포제로는 MIBC(0.5 ml)를 사용하였으며, 부선시 공기 주입량은 3 L/min, 교반속도는 2500 rpm으로 5분간 진행하였다. 그 결과를 Fig. 6, 7에 나타내었다.

실험 결과에서 보면 kerosene > oleic acid > linoleic acid > No collector의 순으로 높은 백색도를 보였다. 포수제는 잉크입자를 좀 더 기포에 부착되게 하기위해 사용된다. 잉크입자가 너무 작은 경우 기포에 부착 될 수가 없어서 포수제가 잉크입자들을 응집되게 하여 부유선별시 잉크를 제거하기가 용이하게 되는 것이다. Ferguson¹⁾이나 한국등록특허 10-0336298¹⁸⁾에서는 지방산이 포수제로 자주 사용되고 탈묵에 효과적이라 발표되었다. 그러나 많이 차이는 아니지만 kerosene을 사용했을 경우 지방산의 경우보다 높은 백색도를 얻을 수 있었다. 따라서 kerosene이 잉크의 소수성을 증가시켜 기포에 부착되는데 더 나은 영향을 미치는 것으로 판단된다. Para등¹⁴⁾의 발표나 한국등록특허 10-2008-0009788¹⁹⁾에 따르면 최근 효소탈묵제를 많이 사용하고 있으나 이번 실험을 통해 얻은 백색도(58.81%)가 인쇄 전 신문 용지의 백색도(60.35%)에 비해 97.43%의 백색도를 얻었으므로 효소탈묵제를 사용하는데서 오는 비용증가를

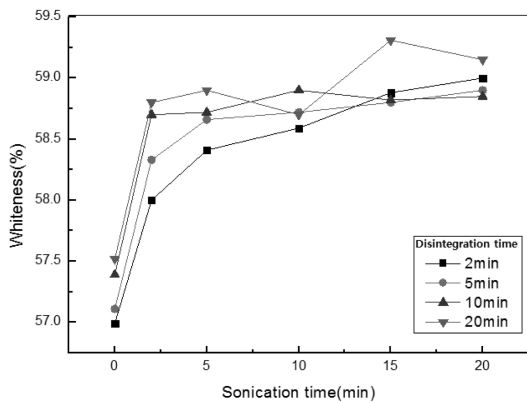


Fig. 4. Whiteness of ONP as a function of sonication time.

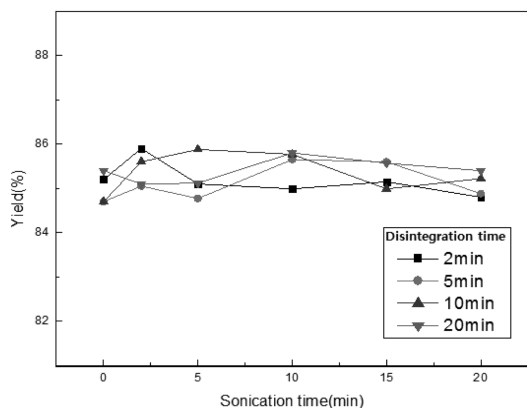


Fig. 5. Yield of ONP as a function of sonication time.

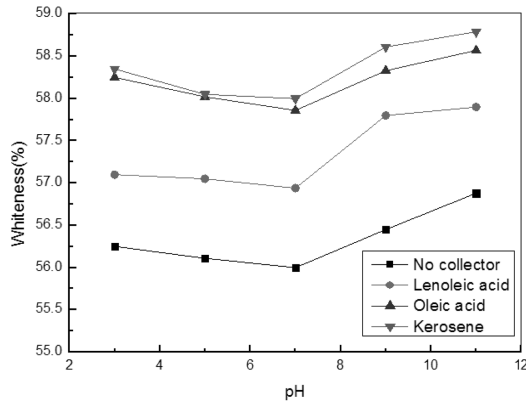


Fig. 6. The effect of collectors and pH on the whiteness of ONP.

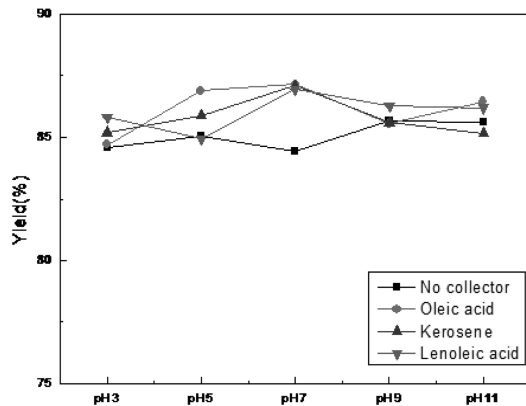


Fig. 7. The effect of collectors and pH on the yield of ONP.

고려해 보았을 때 kerosene는 포수제로서 효과적이라고 판단된다.

또한, 실험 결과에 의하면 포수제에 상관없이 모두 염기성에서 높은 백색도를 보인다. 이는 염기성 상태에서 중성이나 산성보다 섬유와 잉크의 해리가 빠르게 일어나기 때문으로 판단되며, 이는 섬유와 잉크의 분리가 잘 일어나고 부선시 효과적으로 잉크가 제거됨을 알 수 있다. 또한 pH 11 상태를 유지시키기 위하여 Na_2CO_3 를 사용하였으며 이는 섬유 표백제로도 사용된다. 따라서 낮은 pH일 때와 비교 시 더 높은 백색도 향상을 보였고, 표백과 부선을 동시에 사용함으로써 더 높은 백색도를 가져오는 것으로 사료된다.

단 pH와 포수제에 따라 수율은 오차범위 이내로 변하지 않는다는 것을 알 수 있다. 이는 추가적인 실험에서도 수율은 실험 방법에 따라 차이를 보이지 않는데,

이것으로 보아 수율은 탈묵제, pH등에 앞서서 부선 횟수에 영향을 받는 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구는 부유선별을 이용하여 ONP의 백색도를 향상시키는데 있다. 이 때 해리시간, 초음파처리, pH, 포수제를 변경해가며 부유선별을 진행하였고 그 때의 백색도와 수율을 분석하였다. 백색도 분석결과 해리시간이 증가함에 따라 백색도가 증가함을 볼 수 있었지만, 30분이 넘어가면서 더 이상 백색도가 증가하지 않았다. 하지만 해리 된 ONP를 초음파 처리를 하였을 경우 해리시간이나 초음파처리 시간에 영향을 받지 않고 모두 높은 백색도를 얻었다. 이는 초음파처리를 함으로써 ONP의 슬러리화 시간 단축 및 부유선별을 통한 잉크 제거에 필요한 펄프로부터의 잉크 분리에 효과적임을 보여준다. 모든 실험에서 염기성일 때 섬유의 해리가 빨리 일어나 잉크분리도가 높아지게되고, 이로 인해 가장 높은 백색도를 얻을 수 있었다. 포수제로 kerosene를 사용 하였을 경우 흔히 사용되고 있는 지방산 계열의 포수제보다 높은 백색도를 얻을 수 있었다.

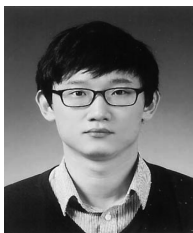
감사의 글

본 연구는 한국지질자원연구원 에너지자원기술개발사업 및 2012년도 광운대학교 교내 학술연구비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Ferguson. L. D., 1995 : *Deinking chemistry*, Deinking short course 1995 , pp.73 - 92.
2. Ferguson. L. D., 1995 : *Flotation Deinking Technology*, Deinking short course 1995 , pp.235 - 250.
3. Scoot. W. E. and Gerber. P., 1995 : *Using ultrasound to deink xerographic waste*, Tappi J. 78(12) : pp.125-130.
4. Turai. L. L. and Teng. C. H., 1982 : *Ultrasonic deinking of wastepaper*, Tappi J. 62(1) : pp.387-390.
5. Shemi Akpojotor, Hsieh Jeffery S., 2010 : *Electroflotation Combined with Flotation Deinking of Flexographic Newsprint*, Industrial & engineering chemistry research v.49 no.5 , pp.2380 - 2387
6. Sun G., Deng Y., 2007 : *Flotation deinking of old newspapers (ONP) using poly(diallyldimethylammonium chloride) as a single deinking agent*, Progress in paper

- recycling : PPR v.16 no.3 , pp.32 - 38
7. Seung-Ho Kim, Hyoung Lee and Ki-Hyon Paik, 2002 : *EoP Bleaching of Mixed Office Wastepaper*, J. KTAPPI vol.34(3), pp. 46-52.
 8. Yasuyuki M., Hitomi S., Masanori I., Takanori I., and Kazuhiko F., 2007 : Phenolization of hardwood sulfuric acid lignin and comparison of the behavior of the syringyl and guaiacyl units in lignin, *J Wood Sci*(53), pp. 67-70.
 9. Gehr. V., 1994 : *Untersuchungen zur Bleiche unterschiedlicher Altpapierstoffe für die Herstellung hochwertiger Druck und Presspapier*, Dissertation, University Hamburg, pp. 43-46.
 - 10 Sharpe, P. E., 1995 : *TCF bleaching of mixed office waste compositions*, 1995 Recycling Symposium, New Orleans. LA, USA, 20-24 Feb, pp. 157-187.
 - 11 Venditti. R. A. and Offill. L. G., 1995 : *Effect of ultrasonic treatment on the size distribution of toner particles in wastepaper*, Recycling Symposium pp. 53-60.
 12. Offill III, L.G. and Venditti, R.A., 1995 : *Ultrasonic treatment on the size distribution of toner particles in wastepaper*, Proc. of Tappi Recycling Symposium pp. 3-60.
 13. Aun, B.J. and Paik, K.H., 1997 : *Deinking of laser-printed paper using ultrasound*, J. of Korea Tappi 29(4) : pp.36-44.
 14. Para, H,Mora, M. and Gama, F.M., 2004 : *Enzymatic versus chemical deinking of non-impact ink printed paper*, Journal of Biotechnology 108 : pp.79-89.
 15. Bong-Yong Kim, Jae-Kyung Yang, 1996 : *Studies on the Characterization of TMP bleaching by Hydrogen Peroxide*, J KTAPPI, 28(2), pp. 30-37.
 16. Won J.-M., Lee M.-K., 1996 : *Effect of Ultrasonic Treatment on the Pulp Properties*, Journal of Korea Technical Association of the Pulp and Paper Industry v.28 no.2 = no.68 , pp.46-54.
 17. Joung, Y.J., Han, S.H. 1994 : *Pulping and deinking conditions of flexographic-printed old newspapers*, Journal of Korea Tappi vol 26, No. 3, pp.25-36
 18. ICchem, 1999 : *A deinking agent composition for paper*, Korea Patent 10-0336298.
 19. Cheong San Chemical Co., 2006 : *A deinking material mixed enzyme*, Korea Patent 10-2008-0009788.



林 光 一

- 광운대학교 화학공학과 공학사
- 현재 광운대학교 화학공학과 석사과정



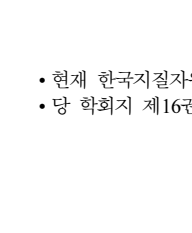
黃 仁 性

- 광운대학교 화학공학과 공학사
- 광운대학교 화학공학과 공학석사
- 현재 광운대학교 화학공학과 박사과정



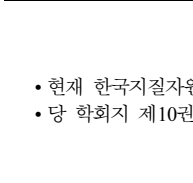
金 正 云

- 광운대학교 화학공학과 공학사
- 고려대학교 화공생명공학과 공학석사
- 현재 광운대학교 화학공학과 박사과정



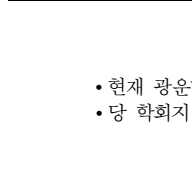
柳 光 錫

- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 선임연구원
- 당 학회지 제16권 3호 참조



安 芝 煥

- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 책임연구원
- 당 학회지 제10권 4호 참조



韓 椿

- 현재 광운대학교 화학공학과 교수
- 당 학회지 제17권 1호 참조