

친환경 감열기록지 생산을 위한 순환제지자원의 탈묵 특성 연구

이태주 · 최도침¹ · 김문성² · 류정용[†]

접수일(2015년 11월 11일), 수정일(2015년 12월 10일), 채택일(2015년 12월 12일)

Studies on Deinking Properties of Recovered Paper for Manufacturing Eco-friendly Thermal Recording Paper

Tai Ju Lee, Do Chim Choi¹, Moon Sung Kim² and Jeong Yong Ryu[†]

Received November 11, 2015; Received in revised form December 10, 2015; Accepted December 12, 2015

ABSTRACT

Demands of thermal recording paper have been increased significantly by increase in usage of invoice, fax, and label. Thermal recording paper was mainly made based on virgin fiber. It is necessary to find a suitable alternative to virgin fiber in terms of environment protectional resources conservation. In this paper, deinking properties of different recovered papers were analyzed in order to use the recovered paper as raw material of thermal recording paper. Recovered paper were ONP, OMG and white ledger. Flotation reject of OMG was high because inorganic pigments in coating layer could be removed by upstream of froth. Brightness of white ledger and OMG were much higher than that of ONP. Therefore, properties of pulp made from the recovered paper could be enhanced with increase in blending ratio of white ledger and OMG. However, blending ratio of OMG caused the increase of flotation reject. Consequently, the optimum blending ratio of ONP, OMG, and white ledger was 3:3:3 for eco-friendly thermal recording paper. Under the condition, brightness was about 70% and ERIC was below 300 ppm.

Keywords: *Deinking, thermal recording paper, flotation, old newspaper, white ledger, old magazine*

• 창강제지기술연구소(Changgang Institute of Paper Science and Technology, Chuncheon, Gangwon-Do, 24341, Republic of Korea)

1 강원대학교 산림환경과학대학 제지공학과(Dept. of Paper Science & Engineering, College of Forest & Environmental Sciences, Kangwon National University, Chuncheon, Gangwon-Do, 24341, Republic of Korea)

2 (주)대한제지(Daehan Paper, Seoul, 04983, Republic of Korea)

† 교신저자(Corresponding Author): E-mail: jyryu@kangwon.ac.kr

1. 서론

1960년대 미국의 NCR사가 개발한 감열기록지는 팩스, 영수증, 라벨 용도 등 다양한 분야로 사용이 확대되어 사용량이 증가하고 있다. 원지의 표면에 발색제 및 현색제 등의 소재가 바인더와 함께 코팅되어 있는 구조로서 코팅 층에 열이 가해지면 염료형성 반응이 일어나면서 발색화상을 나타낸다.¹⁾ 이러한 감열기록지 원지는 주로 천연펄프로 제조된다. 천연 펄프 대부분을 수입에 의존하는 우리나라의 경우 증가하는 감열기록지 사용량을 고려하였을 때 감열기록지의 원료로서 천연 펄프를 지속적으로 이용하기 쉽지 않은 실정이므로 천연 펄프를 대체할 수 있는 원료의 발굴이 요구된다.

순환제지자원은 천연 펄프에 비하여 원가 및 이산화탄소 절감 측면에서 유리하므로 순환제지자원을 감열기록지 생산 공정에 효율적으로 활용할 경우 국내 제지 산업의 경쟁력을 개선할 수 있을 것으로 판단된다.²⁾

감열기록지 생산에 적용 가능한 순환제지자원은 ONP(old newspaper), OMG(old magazine), white ledger가 있다. ONP는 한 번 출판되어 독자에게 배포된 후 수거된 신문지로서 탈목 펄프 제조 공정 효율에 따라 재활용되는 ONP의 품질이 좌우된다.³⁾ ONP는 대부분 폐 신문지와 고수율 펄프로 제조되고 단색 옵셋 방식으로 인쇄된다. OMG는 도공지이며 일반적으로 낱장으로 제조되어 신문지에 끼워져 배포되는 광고용 전단지, 다양한 생활 정보 제공을 위해 출판되는 잡지 종류를 일컫는다.⁴⁾ OMG의 경우 ONP에 비해 화학펄프의 비율이 높고 다색 인쇄되어 있다. OMG는 섬유에 직접 잉크 입자가 인쇄되는 ONP와 달리 종이 표면 도공 층에 잉크 입자가 인쇄되므로 탈목 펄프 제조 과정에서 상대적으로 잉크 입자를 쉽게 제거할 수 있으며 원료로 재활용할 경우 도공 층의 무기 안료로 인하여 재생 펄프의 백색도가 증가될 수 있다. 반면 OMG에 포함된 라텍스, 탄산칼슘 등의 첨가제로 인하여 재활용 공정 내 점착성 이물질이 축적될 수 있으므로 탈목 펄프 제조 공정에서 이를 효과적으로 제어하여야만 한다.^{5,6)} White ledger는 가정, 학교, 기관 등에서 발생한 폐 인쇄용지를 일컫는다. White ledger의 경우 주로 표백화학 크라프트 펄프와 GCC(ground calcium carbonate) 및 PCC(precipitated calcium carbonate) 등의 무기 충전제를 배합하여 제조된다. ONP 및 OMG에 비하여 화학펄프의 비율이 높고 인쇄

잉크가 적으며, 별도 수집이 가능하고 섬유의 성상이 상대적으로 양호하기 때문에 감열기록지 생산을 위한 원료로서 활용가치가 높다고 판단된다. 따라서 이러한 ONP, OMG 및 white ledger를 감열기록지 생산용 원료로 활용하기 위해서는 각 원료 및 배합비율에 따른 탈목 특성을 분석하고 백색도를 개선시킬 수 있는 기술에 대한 연구가 필요하다.

이에 본 연구에서는 국산 ONP, OMG, white ledger의 배합 비율에 따른 탈목 펄프의 특성을 비교 분석하고 순환제지자원을 사용함에 따라 공정에서 발생할 수 있는 점착성 이물질을 정량 분석함으로써 순환제지자원을 감열기록지 제조용 원료로 이용하기 위한 기초자료를 얻고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

본 연구에 사용된 원료인 ONP, OMG, white ledger와 탈목 약품인 가성소다, 규산나트륨, 지방산은 국내 신문용지 생산업체인 D사로부터 분양받아 사용하였다.

2.2 실험 방법

2.2.1 순환제지자원 배합에 따른 탈목 특성 평가

ONP, OMG, white ledger를 Table 1에 나타낸 비율과 같이 배합하고 Fig. 1과 같이 탈목 효율 평가를 위한 실험을 진행하였다. 배합된 순환제지자원을 실험실용 고농도 펄퍼에 투입하고 칼슘경도를 400 ppm으로 조절 한 온도 50℃ 펄핑용수를 사용하여 농도를 10%로 조절 한 후, 가성소다 1%, 규산나트륨 1%, 지방산 0.3%를 투입하여 500 rpm으로 30분간 해리하였다. 해리가 완료된 지료는 온도 50℃, 칼슘경도 400 ppm 희석수를 이용하여 총 용량 27 L, 농도 1%로 희석한 후 Voith사의 DeltaCell을 개조한 실험실용 부상부유 탈목기에 투입하고 탈목을 실시하였다. 탈목은 1000 rpm 교반 하에서 분당 7 L의 유량으로 공기를 주입하여 8분간 진행하였다. 순환제지자원 배합 비율을 달리한 원료의 해리 후 지료와 탈목 후의 지료를 사용하여 패드를 제작하고 색도(L*, a*, b*), ERIC(effective residual ink concentration), 백색도를 비교 분석하였다. 또한 순환제지자

Table 1. Blending ratio of three kinds of recovered paper

No.	Fraction of components, X_i			Response Y
	White ledger, X_1	OMG, X_2	ONP, X_3	
1	1	0	0	Y_1
2	0	1	0	Y_2
3	0	0	1	Y_3
4	1/2	1/2	0	Y_{12}
5	1/2	0	1/2	Y_{13}
6	0	1/2	1/2	Y_{23}
7	1/3	1/3	1/3	Y_{123}
8	2/3	1/6	1/6	Y_{1123}
9	1/6	2/3	1/6	Y_{1223}
10	1/6	1/6	2/3	Y_{1233}

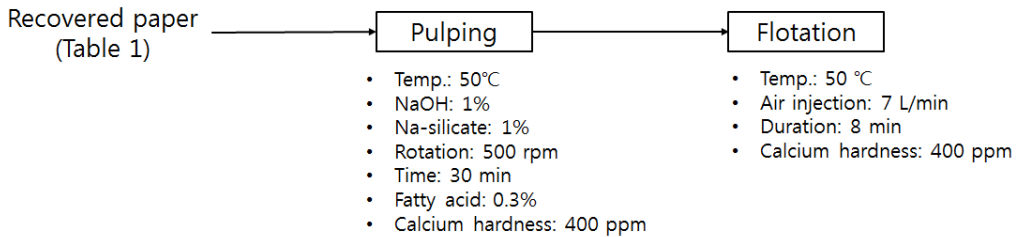


Fig. 1. Deinking process with three kinds of recovered paper.

$$Y = b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3 \quad [1]$$

where $b_1=Y_1$

$$b_2=Y_2$$

$$b_3=Y_3$$

$$b_4=4Y_{12}-2(Y_1+Y_2)$$

$$b_5=4Y_{13}-2(Y_1+Y_3)$$

$$b_6=4Y_{23}-2(Y_2+Y_3)$$

$$b_7=27Y_{123}-12(Y_{12}+Y_{13}+Y_{23})+3(Y_1+Y_2+Y_3)$$

원 배합 비율에 따른 펄프의 특성을 분석하기 위하여 삼 성분 디자인 그래프를 활용하였다. Table 1의 No. 1-7의 배합비율에 따라 측정된 flotation reject와 탈묵 펄프의 백색도를 Eq. 1에 대입하여 3종의 순환제지자원 배합비율에 따른 백색도와 flotation reject 계산에 필요한 계수 b_1 - b_7 을 산출하였다. 이러한 방법으로 얻어진 계수를 이용하여 임의의 배합상태에서의 백색도와 flotation reject를 계산하고 그 결과를 삼각좌표상에 등고선으로 표시하였다.⁷⁾

2.2.2 순환제지자원 배합에 따른 점착성 이물질 정량분석

순환제지자원의 배합비율에 따라 발생하는 점착성 이물질의 정량 분석을 위하여 Fig. 2의 pitch deposit tester(Hantech, Korea)를 이용하였다. Pitch deposit tester는 지료에 포함되어 있는 소수성 이물질의 정량 분석을 위한 장비로서 플라스틱 필름에 공기방울을 부착시켜 순환되는 지료에 공기방울을 부착시킨 플라스틱 필름을 침지하고 흡착되는 점착성 이물질의 흡착을 유도하여 면적을 계산함으로써 점착성 이물질의 정량 분석 및 정착 거동 평가가 가능하다.⁸⁾

3. 결과 및 고찰

3.1 순환제지자원 배합비율에 따른 탈묵 특성

3.1.1 Flotation reject

탈묵공정은 지료에 공기를 주입하여 지료에 잔존하는



Fig. 2. Pitch deposit tester.

잉크 입자를 제거하기 위한 공정이다. 그러나 탈묵 공정에서는 잉크 입자뿐만 아니라 탈묵 조건에 따라 회분, 섬유 등의 지료 구성 물질이 공기 방울에 부착, 분리되어 reject로 버려진다. Flotation reject가 과도한 경우에는 회분 및 섬유 등의 유용 성분이 유실됨에 따라 원료의 손실 및 최종 제품의 수율저하를 야기할 수 있으며, flotation reject가 너무 적은 경우에는 잉크 입자가 충분히 제거되지 않아 최종 제품의 품질 및 공정 운영 효율에 악영향을 미칠 수 있다. 따라서 탈묵 공정에서는 flotation reject를 적절한 수준으로 유지하고 백색도를 향상시키면서 점착성 이물질을 효과적으로 제어할 수 있는 최적 운전 조건을 확립하여야만 한다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 OMG의 flotation reject가 39%로 가장 많았으며 ONP와 white ledger의 flotation reject는 4.6%였다. 특히 원료의 OMG의 배합비율이 높은 ONP:OMG = 5:5, OMG:white ledger = 5:5, ONP:OMG:white ledger = 2:6:2 배합지료의 flotation reject는 모두 20% 이상으로 나타났다. 이는 OMG 도공층의 무기 안료가 공기 방울에 흡착되어 잉크입자와 함께 reject로 분급됨에 따라 빚어진 결과로 추정된다.

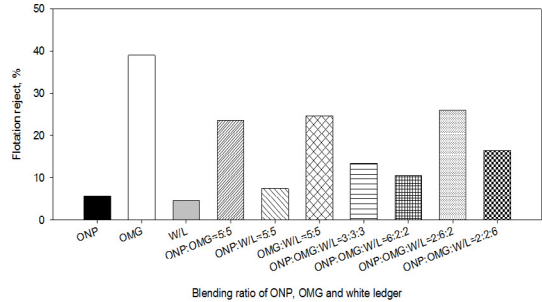
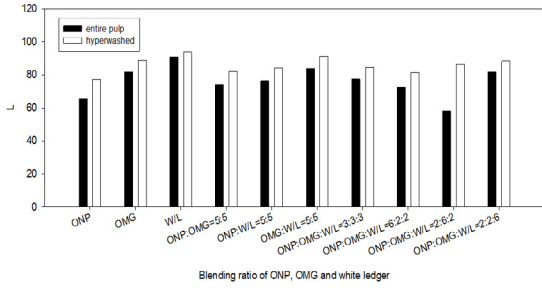


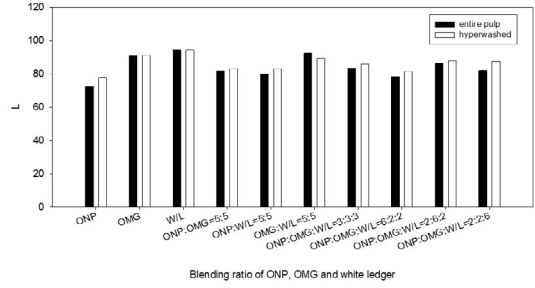
Fig. 3. Flotation reject according to the various blending ratios of recovered papers.

3.1.2 광학적 특성

Figs. 4-6은 순환제지자원의 배합 비율에 따른 해리, flotation 후의 L^* , a^* , b^* 측정 결과이다. Fig. 4의 L^* 은 flotation 처리에 따라 증가하였으나 Figs. 5와 6의 a^* , b^* 는 flotation 전후에 따라 유의한 변화를 보이지 않았다. Fig. 7은 순환제지자원 배합 비율에 따른 백색도 측정 결과이다. 상대적으로 표백 크라프트 펄프의 사용비율이 높은 white ledger와 OMG의 백색도가 ONP에 비해 우수하였다. Flotation을 실시함에 따라 잉크 입자가 제거되어 백색도가 증가하였으며 ONP, OMG, white ledger를 2:6:2의 비율로 배합한 탈묵 펄프의 백색도가 71.9%로 향상 효과가 현저하였다. Fig. 8은 순환제지자원 배합비율 별 flotation reject에 따른 백색도 분석 결과이다. 앞서서도 언급하였듯이 ONP, OMG, white ledger를 2:6:2로 배합하였을 때 탈묵 펄프의 백색도 향상효과가 우수하였다. 그러나 ONP, OMG, white ledger를 2:6:2로 배합한 원료를 flotation 처리 할 경우 flotation reject가 25.41%로 다른 3종의 순환제지자원 배합 시 나타난 flotation reject에 비해 높게 나타났다. 이는 소수성인 무기 안료가 부상하는 공기에 부착되어 잉크입자와 함께 flotation reject로 제거되었기 때문에 나타난 결과로 추정된다. OMG의 함량이 높을수록 순환제지자원 탈묵 펄프의 백색도를 향상시킬 수 있으나 수율이 저하될 것으로 예상되므로 OMG의 함량을 적절히 조절해 주어야 한다고 판단된다. 따라서 flotation reject가 13-18% 수준이고 백색도가 가장 우수한 ONP, OMG, white ledger 배합 비율은 3:3:3이다. 이 결과를 바탕으로 Fig. 9에 순환제지자원 3종 배합비율에 따라 탈묵 효율을 비교 분석할 수 있는 삼성분 디자인 그래프를 나타냈다. 삼성분 디자인 그래프를 이용하여 순환제

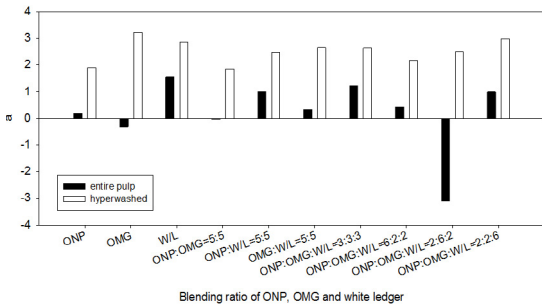


(a) Before flotation

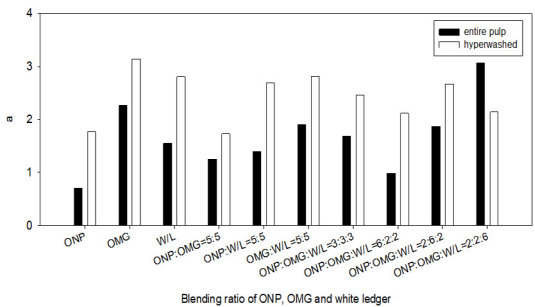


(b) After flotation

Fig. 4. Lightness (L^* value) of deinked pulp by before and after flotation.

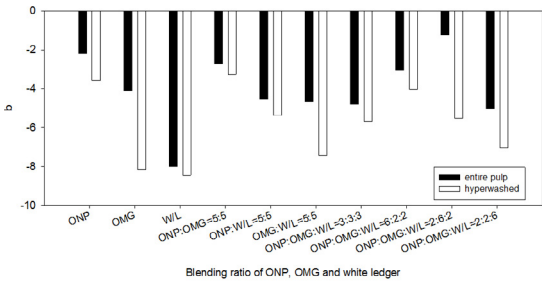


(a) Before flotation

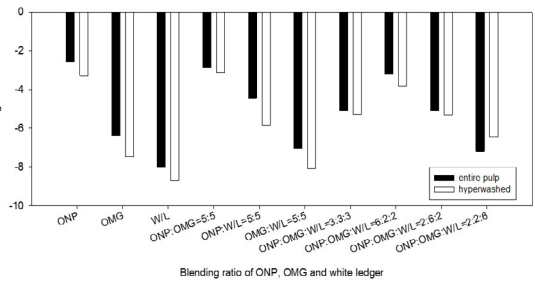


(b) After flotation

Fig. 5. Red/green opponent (a^* value) of deinked pulp by before and after flotation.

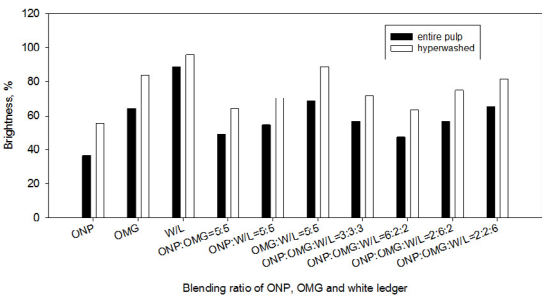


(a) Before flotation

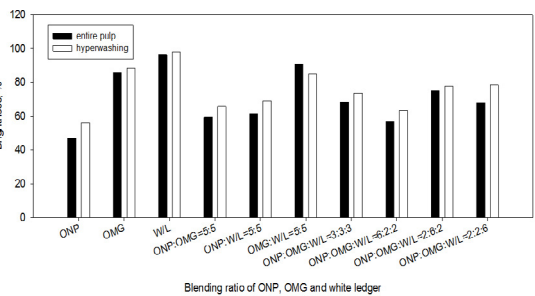


(b) After flotation

Fig. 6. Yellow/blue opponent (b^* value) of deinked pulp by before and after flotation.



(a) Before flotation



(b) After flotation

Fig. 7. Brightness of deinked pulp by before and after flotation.

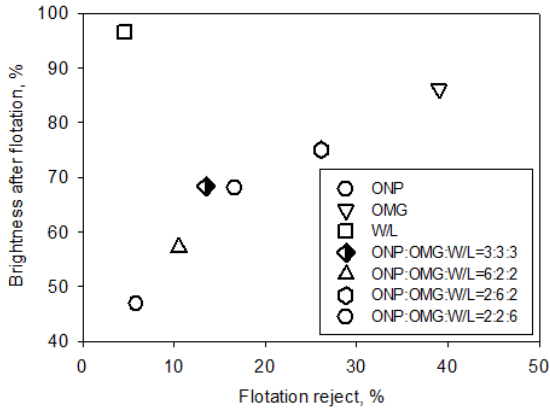


Fig. 8. Brightness of deinked pulp vs. flotation reject.

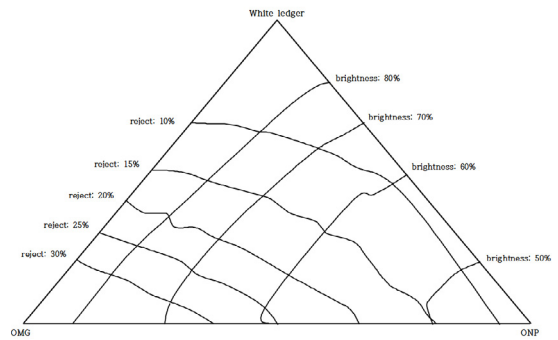
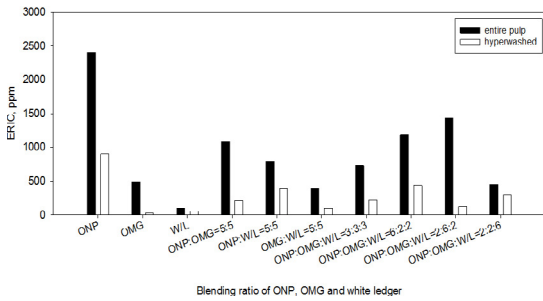
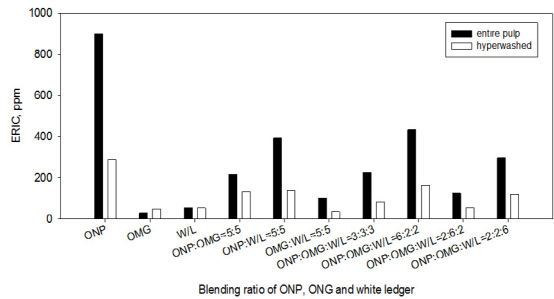


Fig. 9. Contour plot of brightness and flotation reject according to blending ratio of the recovered papers.



(a) After Pulping



(b) After flotation

Fig. 10. Effective residual ink concentration of various recovered paper before and after flotation.

지자원 배합 비율에 따른 flotation reject와 백색도 추이를 분석함으로써 순환제지자원 배합에 따른 탈묵 효율을 평가할 수 있다. Fig. 9에 나타난 바와 같이 OMG의 함량이 증가할수록 flotation reject가 증가하고 white ledger와 ONP의 비율이 증가함에 따라 flotation reject가 감소하였다. 백색도는 white ledger와 OMG의 비율이 증가함에 따라 백색도가 증가하는 반면 ONP의 비율이 증가할수록 감소하였다.

Fig. 10은 순환제지자원 배합 비율에 따른 ERIC 분석 결과이다. ONP의 ERIC이 가장 높았으며 OMG와 white ledger는 상대적으로 낮은 ERIC 값을 나타냈다. OMG는 종이 표면에 잉크가 직접 인쇄되는 ONP와 달리 도공층에 잉크가 인쇄된다. 따라서 flotation을 이용한 탈묵을 실시할 경우 도공층의 무기안료와 함께 잉크가 상대적으로 손쉽게 제거되므로 ERIC이 낮게 나타난 것으로 판단된다. Fig. 11는 flotation reject 비율에 따른 ERIC

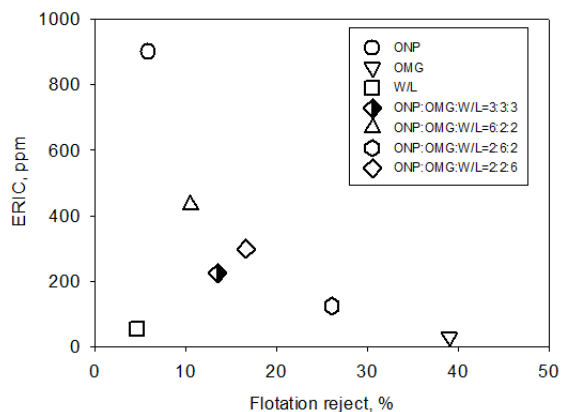


Fig. 11. Effective residual ink concentration of deinked pulp vs. flotation reject.

분석 결과이다. Fig. 9의 결과와 마찬가지로 flotation reject가 13-18% 범위 내에서 ERIC 값이 가장 낮은 ONP, OMG, white ledger의 배합비율은 3:3:3이었다.

3.1.3 점착성 이물질

탈묵 공정에서의 점착성 이물질은 주로 고수율 펄프, 도공층, 잉크 등으로 부터 유발된 소수성 물질이다. 점착성 이물질이 계 내에 존재할 경우 초조용구의 오염 및 최종 생산품의 품질, 공정 효율에 악영향을 미친다. 따라서 본 연구에서는 순환제지자원 적용에 따른 공정 오염도를 예측하고자 순환제지자원 배합비율에 따른 pitch potential area를 분석하였다. Fig. 2의 pitch deposit tester를 이용하여 순환제지자원 배합비율 별로 flotation 처리한 후 지료의 점착성 이물질을 정량 분석하였다. Fig. 12에 나타난 바와 같이 OMG와 ONP에 비해 white ledger로부터 유발된 점착성 이물질이 많았다. ONP는 잉크와 고수율 펄프로부터 유래된 소수성 이물질로 판단되며, white ledger의 경우 인쇄용지 제조 시 원료로 투입되는 coated broke에서 유래된 것으로 판단된다.⁹⁾ OMG의 경우 잉크와 도공 층에 존재하는 바인더 성분으로 인하여 소수성 이물질 함량이 높을 것으로 예상되었으나 flotation 처리 시 잉크입자와 함께 도공 층의 무기 안료 및 바인더가 제거되어 나타난 결과로 판단된다. 이에 순환제지자원의 배합비율에 따른 pitch deposit area 분석 결과 white ledger의 비율이 증가할수록 점착성 이물질의 함량이 증가하였다. 따라서 친환경 감열기록지 생산을 위하여 순환제지자원을 활용할 경우 백색도 향상을 위해 white ledger를 배합하여야 하지만 40%이상 배합할 경우 점착성 이물질이 발생하여 공정 오염 및 최종 생산품의 품질을 저하시킬 것으로 판단된다.

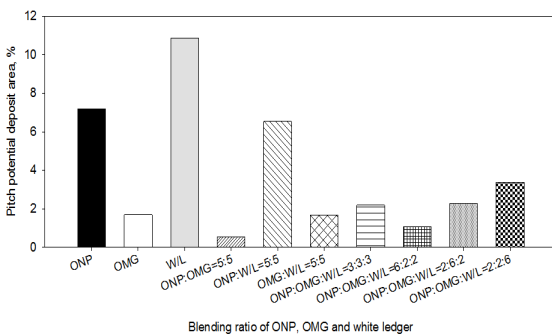


Fig. 12. Pitch potential area of the various recovered papers after flotation.

4. 결론

본 연구에서는 친환경 감열기록지 생산을 위한 순환제지자원의 적용 가능성을 분석하고자 ONP, OMG, white ledger의 배합비율에 따른 탈묵 특성을 비교 분석하였다. 순환제지자원 별 탈묵 특성을 분석한 결과 OMG와 white ledger의 비율이 증가할수록 탈묵 펄프의 백색도를 향상시킬 수 있었으나 OMG의 비율이 50% 이상일 경우 flotation reject가 20% 이상으로 과도하였다. 친환경 감열기록지 생산을 위한 OMG, ONP, white ledger 3종 순환제지자원의 비율을 동일하게 배합할 경우 감열기록지 생산을 위한 탈묵 펄프 품질을 만족시킬 수 있을 것으로 판단된다. 이때 flotation reject 13-18% 수준에서 가장 우수한 백색도를 나타냈으며 ERIC은 300 ppm 미만으로 낮았다. 순환제지자원 적용에 따른 공정 오염도를 예측하고자 PDT를 이용하여 점착성 이물질을 분석한 결과 white ledger에서 유래한 점착성 이물질이 가장 많았다. 이에 친환경 감열기록지 생산을 위한 순환제지자원으로 원료로 활용할 경우 white ledger의 배합 비율을 40% 미만으로 조절해 주어야 한다.

사 사

본 연구는 산업통상자원부 산업기술혁신사업의 지원으로 수행되었습니다.

Literature Cited

1. Ko, Y. S., Preservation and characteristics of thermal recording paper, In Conservation of the Archives, Vol. 7, pp. 15-19 (2014).
2. Laurijssena, J., Marsidib, M., Westenbroeka, A., Worrell, E., and Faaijc, A., Paper and biomass for energy?: The impact of paper recycling on energy and CO₂ emissions, Resour. Conserv. Recy. 54(12):1208-1218 (2010).
3. McKinney, R. W. J., Technology of Paper Recycling, Springer, United Kingdom, pp. 296-297 (1995).
4. Li, R. G., Xie, X. F., and Zhao, C. S., Study

- of flotation deinking efficiency of old news-
paper and old magazine, *Advanced Materials
Research* 295-297:2205-2209 (2011).
5. Zhang, X., Renaud, S., and Paice, M., Cel-
lulase deinking of fresh and aged recycled
newsprint/magazines (ONP/OMG), *Enzyme
Micro. Tech.* 43(2):103-108 (2008).
 6. Carre, B., Brun, J., and Galland, G., The in-
cidence of the destabilization of the pulp sus-
pension on the deposition of secondary stick-
ies, *Pulp and Paper Canada* 99(7):T248-T252
(1998).
 7. Ryu, J. Y., Improvement of plybond strength
of two-ply sheets by spraying starch blends,
Master's Thesis, Seoul National University,
Republic of Korea (1997).
 8. Shin, E. J., Choi, T. H., Song, B. K., Cho, B.-
U., and Ryu, J. Y., A new deposit test method
to evaluate potential white pitch deposit -
Influence of pH and calcium hardness, *Journal
of Korea TAPPI* 41(2):26-33 (2009).
 9. Miranda, R., Blanco, A., Negro, C., and Tije-
ro, J., Stickies removal in a deinking line of a
newprint mill: Efficiency of the different pro-
cess stages, *Cell, Chem, Tech.* 40(9-10):775-
782 (2006).