

형광증백제가 함유된 백상고지의 재활용에 따른 형광증백제의 거동 분석

이지영 · 김철환 · 박종혜¹ · 김은혜¹ · 성용주^{†2} · 허영준³ · 김영훈³ · 김연오³
접수일(2015년 2월 9일), 수정일(2015년 2월 12일), 채택일(2015년 2월 17일)

Analysis of the Behavior of Fluorescent Whitening Agents in Recycling Process of White Ledger

Ji Young Lee, Chul Hwan Kim, Jong-Hye Park¹, Eun-Hea Kim¹, Yong Joo Sung^{†2},
Young-Jun Heo³, Young-Hoon Kim³ and Yeon-Oh Kim³

Received February 9, 2015; Received in revised form February 12, 2015; Accepted February 17, 2015

ABSTRACT

White ledger usually includes white office paper, computer paper, and copy machine paper. Because these grades need high optical properties, fluorescent whitening agents (FWAs) are widely used in the papermaking process. FWAs are the most powerful and effective chemical used to obtain high CIE whiteness and ISO brightness in papers. The rising demand for white or ultra-white papers has increased the use of FWAs. However, FWAs used in white ledger can restrict its use, even though white ledger is widely used as a raw material in paperboard mills. Therefore, it is necessary to develop methods to control FWAs from white ledger to increase its use in paperboard mills.

In this study, the behaviors of disulpho fluorescent whitening agent (D-FWA), tetrasulpho fluorescent whitening agent (T-FWA), and hexsulpho fluorescent whitening agent (H-FWA) during the recycling process were identified as a first step to remove FWAs from white ledger. We prepared four types of papers (dyed with D-FWA, T-FWA, and H-FWA), disintegrated these papers, and made handsheets. This recycling process was carried out three times in a laboratory. After each round of recycling, the handsheets' CIE whiteness and fluorescence index were measured, and the distribution of FWAs in the Z-di-

• 경상대학교 환경재료과학과/농업생명과학연구원(Dept. of Environmental Materials Science /IALS, Gyeongsang National Univ, Jinju, Republic of Korea)

1 경상대학교 임산공학과(Dept. of Forest Products, Gyeongsang National Univ, Jinju, Republic of Korea)

2 충남대학교 농업생명과학대학 환경소재공학과 (Dept. of Biobased Materials, College of Agriculture and Life Science, Chungnam Natl. Univ, Daejeon, Republic of Korea)

3 깨끗한나라(주) (KLEANNARA Corp., Shinhyong B/D 49-17, Choongmooro-2ga, Joong-Gu, Seoul, Korea)

† 교신저자 (Corresponding author) : E-mail : yosung17@cnu.ac.kr

reaction was observed using CLSM images. FWA reductions in the model papers were calculated using fluorescence indices as a function of the number of recycling.

FWAs in handsheets containing T-FWA and H-FWA decreased linearly as a function of the number of recycling, but D-FWA did not show a significant reduction in the fluorescence index after recycling. T-FWA and H-FWA showed similar distributions of D-FWA after recycling. Therefore, as much T-FWA and H-FWA as possible must be detached in the early processes of papermaking at paperboard mills.

Keywords: White ledger, fluorescent whitening agent, paperboard, recycling, fluorescence index.

1. 서론

일반 소비자들이 종이제품을 선택함에 있어 가장 우선적으로 고려하는 종이의 특성은 백감도와 백색도이기 때문에 인쇄용지 제조업체에서는 광학특성을 향상하기 위해 다양한 노력을 경주하고 있다. 고백색도 펄프 적용을 통한 백색도 향상,¹⁾ 고백색도 충전제 적용^{2,3)} 및 회분함량 상향⁴⁾이 그 예이고 이외 다각적인 기술개발이 진행되고 있지만 현재 가장 일반화된 고백색 인쇄용지 제조 기술은 제지용 형광증백제를 적용하는 것⁵⁾이다.

인쇄용지 제조공정에서는 적용방법에 따라 펄프슬러리에 바로 투입하는 내침용 형광증백제와 표면사이징 혹은 피그먼트 코팅에 사용되는 표면처리용 형광증백제가 사용된다.^{6,7)} 내침용 형광증백제는 펄프섬유에 바로 흡착시키기 때문에 인쇄용지 두께방향으로 균일하게 분포하게 되고 표면처리용 형광증백제는 종이의 표면과 이면에 집중적으로 존재하게 된다. 선행연구에서는 동일한 형광증백제 함량에서도 내침용 형광증백제와 표면처리용 형광증백제가 각기 다른 형광지수를 나타냄을 확인하였다.⁸⁾ 즉, 형광증백제가 두께방향으로 균일하게 분포할 때가 표면에 집중적으로 존재할 때보다 낮은 형광지수를 나타낸다. 따라서 종이의 형광현상 측정을 통한 정량분석을 위해서는 형광증백제의 분포 형태 파악이 우선되어야 한다.

표면처리용 형광증백제는 내침용 형광증백제와는 달리 캐리어 케미컬이나 전분, 안료 등과 같이 기타 첨가제들이 함께 사용되기 때문에 그 특성이 다르다.⁷⁾ 일반적으로 내침용 형광증백제는 수소결합에 의해 셀룰로오스 섬유와 수소결합을 하게 되나 표면처리용 형광

증백제는 캐리어 케미컬과 수소결합을 하거나 반데르발스 인력에 의한 매우 약한 결합을 통해 종이표면에 잔류하게 된다.⁶⁾ 따라서 내침용 형광증백제와 표면처리용 형광증백제를 포함하고 있는 백상고지가 판지공정에서 재활용될 때 각 종류별 형광증백제의 분리현상과 분포 형태 파악이 필요하다.

본 연구에서는 종이에 존재하는 형광증백제의 정량분석과 백상고지에 잔류하는 형광증백제의 분리방안을 도출하기 위해 내침용 형광증백제와 표면처리용 형광증백제를 각각 함유한 수초지를 제조하였고 재해리를 실시하여 형광증백제 종류별로 잔류량과 분포형태 변화를 분석하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

본 연구에서 K사에서 분양받은 다이타입 형광증백제(D-FWA), 테트라타입 형광증백제(T-FWA), 헥사타입 형광증백제(H-FWA)를 사용하였다. 각 형광증백제로 내침 및 표면처리된 수초지를 제조하기 위해 활엽수 표백크라프트펄프(Hw-BKP)를 사용하였다. T-FWA와 H-FWA로 수초지의 표면처리를 위해 S사에서 분양받은 산화전분을 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 치료조성 및 내침처리된 종이와 표면처리용 원지 제조

본 연구에서는 형광증백제로 처리된 종이로 내침처리된 종이와 표면처리된 종이로 구분하였다. 내침처리

된 종이인 D-FWA를 펄프슬러리에 투입한 후 제조된 종이이고 표면처리된 종이는 D-FWA를 함유하지 않고 T-FWA나 H-FWA로 표면처리된 종이를 나타낸다.

수초지는 TAPPI Standard Method T 205에 의거하여 제조하였다. 실험실용 배리비터(valley beater)를 이용하여 활엽수 표백크라프트펄프를 여수도 450±5 ml CSF로 고해시킨 후 최종농도가 0.5%가 되도록 희석하여 사용하였다. 내침처리된 수초지는 D-FWA를 전건섬유 대비 0.2%를 투입하고 600 rpm에서 2분간 교반을 실시한 후 평량 100±4 g/m²의 수초지를 제조하였다. 표면처리용 수초지는 모든 형광증백제 없이 평량 100±4 g/m²의 수초지를 제조하였다. 제조된 수초지는 3.5 kg/cm² 조건에서 5분간 압착한 후 실험실용 실린더 건조기로 건조시켰다.

2.2.2 표면처리된 종이 제조를 위한 표면사이징 처리

형광증백제를 함유하고 있지 않은 표면처리용 수초지에 표면사이징을 실시하였다. 표면도포는 산화전분과 T-FWA, H-FWA를 사용하여 실시하였다. 산화전분은 10%의 농도로 호화를 실시하였다. 온도 90-95℃, 교반조건 600 rpm으로 30분간 가열호화를 실시한 후

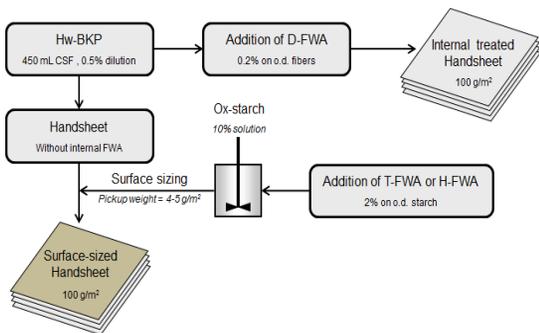


Fig. 1. Manufacturing process of handsheets dyed with D-FWA, T-FWA and H-FWA.

50℃ 조건으로 온도를 낮춘 후 온도를 유지하면서 사용하였다. 표면사이징 조건은 T-FWA와 H-FWA를 전건전분대비로 일정량을 투입한 후 600 rpm 조건에서 30분간 교반을 실시하였다. 형광증백제를 이용한 수초지의 표면도포를 위해 실험실용 도공기(SB100, Hannamchemical, Korea)를 이용하였다. 표면도포는 양면으로 실시하였고 최종 픽업량은 양면 4-5 g/m²로 일정하게 표면코팅을 실시하였다. 내침 및 표면처리용 형광증백제로 처리된 종이 제조과정과 내침용 및 표면처리용 형광증백제의 투입량을 Fig. 1과 Table 1에 나타냈다.

2.2.3 형광증백제 처리된 종이의 재활용 공정 모사

천연펄프나 재생펄프는 일반적으로 전건상태로 공급되고 이들은 펄퍼에서 해리되게 된다. 백판지 생산 공정에서는 인쇄용지 생산공정과 달리 해리된 펄프를 기계적 처리를 하지 않는다. 이에 따라 본 연구에서는 화이트레저의 재활용 과정을 해리공정을 중심으로 하였다. 즉, 형광증백제를 함유하는 모델 종이를 제조한 후 해리를 1회 실시할 경우 재활용 공정 1회로 간주하였고 본 연구에서는 재활용 공정을 3회 실시하였다.

형광증백제로 내침 및 표면처리된 모델 종이를 증류수에 침전시켜 충분히 평운시킨 후 2% 농도로 실험실용 고속해리기를 이용하여 3,000 rpm으로 해리시킨 후 섬유가 완전히 분산된 것을 확인하였다. 해리된 지료에서 상등액을 채취한 후 증류수를 첨가하여 0.5%로 희석을 실시하였다. 희석된 지료를 이용하여 100±4 g/m²의 수초지를 제조하였다. 표면처리용 수초지는 모든 종류의 형광증백제와 첨가제 없이 평량 100±4 g/m²의 수초지를 제조하였다. 제조된 수초지는 3.5 kg/cm² 조건에서 5분간 압착한 후 실험실용 실린더 건조기로 건조시켰다. 이후 조습처리 및 형광지수를 측정하고 동일한 방법으로 재활용을 실시하였으며 최종 3회까지 재활용을 실시하였다.

Table 1. Application and addition of FWAs

	Treatment	FWA type	Addition level	Pickup weight
D-FWA	internal	D-FWA	0.2% on o.d. fibers	-
T-FWA	surface treated	T-FWA	2% on o.d. starch	4-5 g/m ²
H-FWA		H-FWA	2% on o.d. starch	4-5 g/m ²
(T+H)-FWA		T-FWA + H-FWA	2% on o.d. starch (T-FWA 1% + H-FWA 1%)	4-5 g/m ²

2.2.4 형광증백제 처리된 종이의 형광지수 측정 및 형광증백제의 거동분석

형광증백제로 처리된 수초지는 TAPPI Standard Method T 402 에 의거하여 조습처리를 실시하였다. 백감도와 형광지수는 분광광도계(Elrepho spectrophotometer, L&W, Sweden)를 사용하여 측정하였다. 백감도는 D65 광원에서 측정하였고 형광지수는 동일 광원에서 자외선이 제거된 백감도와 자외선이 존재할 때 백감도를 측정하여 두 백감도의 차이로 나타났다. 펄프섬유로부터 형광증백제의 분리여부를 재활용 전후 수초지의 형광지수 차이로 확인하였다. 또한 본 연구의 형광증백제 투입수준에서는 형광증백제 함량과 형광지수는 선형 상관관계가 있기 때문에⁵⁾ 재활용 전후 형광지수를 이용하여 형광증백제의 감소율을 식1을 이용하여 계산하였다.

$$FWA\ reduction(\%) = \frac{FI_{before} - FI_{after}}{FI_{before}} \times 100 \quad (1)$$

(where, FI_{before} : fluorescence index induced by CIE whiteness under D65 before recycling,
FI_{after} : fluorescence index induced by CIE whiteness under D65 after recycling)

재활용에 따른 형광증백제의 분포를 분석하기 위해 공초점 주사현미경(JP/FW 1000, Olympus, Japan)을 이용하여 리사이클링 전후 수초지의 단면을 촬영하였다. 마이크로톰을 이용하여 각 수초지의 단면을 잘라 가로 1 cm, 세로 6 mm 수준의 크기로 시편을 제작하였다.

재활용 과정에서 펄프섬유로부터 분리된 후 상등액에 용해되어 있는 형광증백제를 정성적으로 분석하기 위해 형광광도계(LS-50B, Perkin elmer, USA)를 이용하여 상등액의 형광방사(emission)를 측정하였다. 측정시 형광 excitation 파장은 370 nm, 형광 emission은 440 nm에서 측정하였다.⁹⁾

3. 결과 및 고찰

3.1 재활용 횟수에 따른 형광증백제를 함유하고 있는 수초지의 광학특성 변화

내첨용과 표면처리용 형광증백제 처리된 수초지의 백감도를 Fig. 2에 도시하였다. 내첨용 형광증백제인 D-FWA로 처리된 수초지의 백감도가 가장 높았고 H-FWA로 처리된 수초지의 백감도가 가장 낮게 나타났다. 특히 표면처리용 형광증백제를 비교해 볼 때 T-FWA가 H-FWA에 비해 더 높은 백감도가 높았고 T-FWA와 H-FWA를 각각 1% 동일하게 투입한 경우 T-FWA와 H-FWA의 중간수준의 백감도를 나타냈다. 내첨용 형광증백제와 표면처리용 형광증백제 간의 투입수준이 다르기 때문에 이들 간의 백감도 비교는 의미가 없는 것으로 판단되나 표면처리용 형광증백제의 경우 픽업량을 거의 일정하게 유지하였기 때문에 두 형광증백제 간의 비교는 의미가 있는 것으로 판단된다.

형광증백제로 처리된 수초지의 리사이클링 횟수에 제조된 수초지의 백감도를 Fig. 3에 나타냈는데 재활용 횟수가 증가함에 따라 종이의 백감도가 감소하였

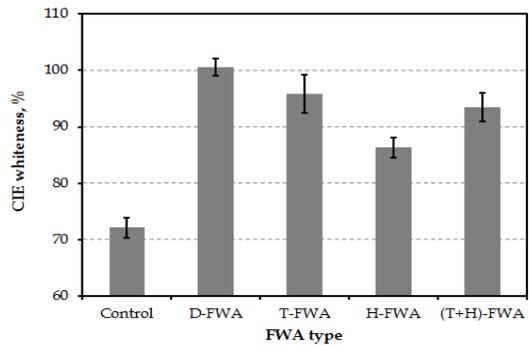


Fig. 2. CIE whiteness of handsheets dyed with FWAs before recycling.

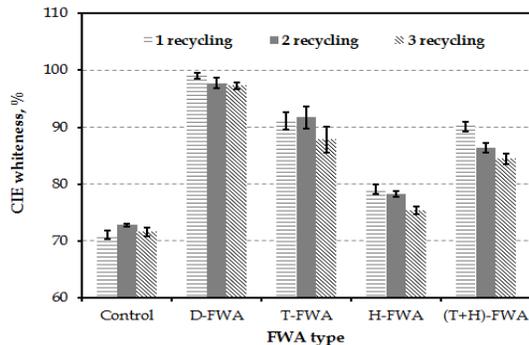


Fig. 3. CIE whiteness of handsheets dyed with FWAs as a function of the number of recycling.

다. 형광증백제 종류별로 살펴보면 내침용 형광증백제인 D-FWA로 처리된 수초지의 경우 재활용 횟수가 증가함에 따라 백감도의 저하가 명확하게 나타나지 않았다. 표면처리용 형광증백제를 비교해 보면 H-FWA가 T-FWA에 비해 감소폭이 더 큰 것을 볼 수 있었고 특히 T-FWA와 H-FWA가 혼합한 경우 T-FWA와 H-FWA 중간 수준으로 감소폭을 나타내는 것으로 볼 때 H-FWA의 감소폭이 더 큰 것임을 명확하게 확인할 수 있었다.

3.2 재활용 횟수에 따른 형광증백제를 함유하고 있는 수초지의 형광지수 변화

내침용 및 표면처리용 형광증백제로 처리된 종이의 리사이클링 횟수가 증가함에 따라 백감도가 감소함을 확인하였다. 광학 특성 저하는 형광증백제의 잔류량이 감소하기 때문이라고 판단하였고 이를 확인하기 위해

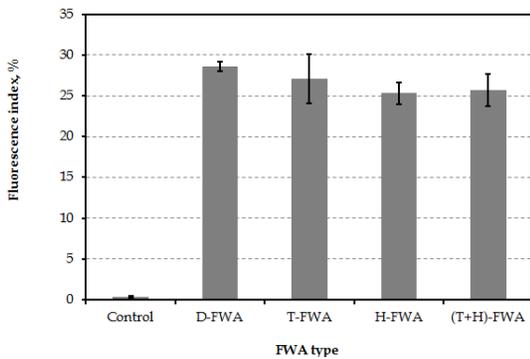


Fig. 4. Fluorescence index of handsheets dyed with FWAs before recycling.

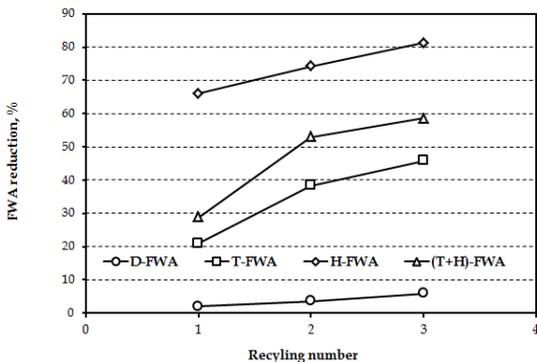


Fig. 6. FWA reduction of handsheets dyed with FWAs as a function of recycling number.

리사이클링 횟수에 따른 종이의 형광지수를 측정하였다. Fig. 4에서는 형광증백제 종류별 종이의 형광지수를 나타냈다. 앞선 백감도와 백색도 결과와 거의 동일한 경향을 나타냈다. D-FWA로 처리된 종이의 형광지수가 가장 높게 나타났고 표면처리용 형광증백제 중 T-FWA의 형광지수가 H-FWA에 비해 더 높게 나타났다. 이로 볼 때 형광증백제로 처리된 종이의 백감도와 백색도는 형광증백제의 형광방사에 의해 결정되는 것으로 판단된다. 리사이클링 횟수가 증가함에 따른 종이의 형광지수를 Fig. 5에 도시하였다. 리사이클링 횟수의 증가에 따라 D-FWA의 형광지수는 거의 차이가 나지 않았다. 그러나 표면처리용 형광증백제인 T-FWA와 H-FWA로 처리된 종이의 형광지수는 지속적으로 감소하였다. 특히 H-FWA로 처리된 종이의 경우 가장 높은 형광지수 감소를 보여주었다. 형광지수를 이용하여 형광증백제 감소율을 계산하였는데 형광

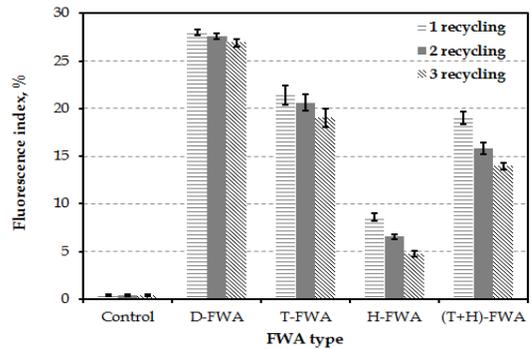


Fig. 5. Fluorescence index of handsheets dyed with FWAs as a function of the number of recycling.

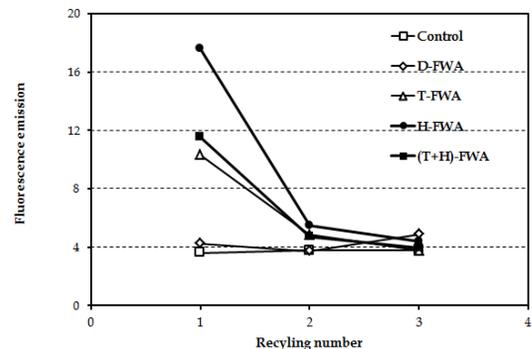


Fig. 7. Fluorescence emission of the supernatant as a function of recycling number.

증백제 종류별, 리사이클링 횟수별 형광증백제 감소율을 Fig. 6에 도시하였다. 내첨용 형광증백제는 리사이클링 횟수가 증가하여도 감소율이 매우 낮은 것으로 나타났다. T-FWA와 H-FWA는 상대적으로 높은 감소율을 보여주었다. 특히 H-FWA의 감소율이 가장 높게 나타났다. 리사이클링에 따라 채취한 펄프 상등액의 형광방사를 Fig. 7에 도시하였는데 형광증백제 감소율이 높을수록 상등액의 형광방사가 높게 나타났다. 따라서 리사이클링 공정에서 물리적 처리에 의해 셀룰로오스 섬유로부터 형광증백제가 분리되고 이후 형광증백제는 펄프 상등액에 용해상태로 존재하는 것을 확인할 수 있었다.

3.3 재활용 횟수에 따른 수초지의 형광증백제 분포 변화

리사이클링에 따른 형광증백제의 두께방향 분포를 Figs. 8-9에 도시하였다. 리사이클링 이전 D-FWA는 종이의 두께방향으로 균일하게 분포하고 있고 3회 리사이클링 이후 종이에 존재하는 D-FWA의 분포도 리사이클링 이전의 분포와 거의 차이를 보이지 않았다.

그러나 표면처리용 형광증백제인 H-FWA는 리사이클링 이전에는 종이의 표면과 이면 쪽으로 분포하고 있었으나 3회 리사이클링 이후 형광방사는 감소하였고 그 분포는 내첨용 형광증백제와 유사하게 종이 두께방향으로 균일한 분포를 보여주고 있다. 따라서 형광지수 측정결과와 종이 두께방향 형광증백제의 분포를 통해 판단해 보면 내첨용 형광증백제는 리사이클링 공정에서 물리적 처리가 가해져도 섬유로부터 분리가 쉽게 진행되지는 않으나 표면처리용 형광증백제는 재해리과정에서 상당량이 섬유로부터 떨어져 나오고 펄프 상등액에 용해상태로 존재하게 된다. 이후 섬유로부터 떨어지지 않는 표면처리용 형광증백제뿐만 아니라 펄프 상등액에 존재하는 표면처리용 형광증백제는 재흡착(re-adsorption)에 의해 내첨용 형광증백제와 같이 섬유에 균일하게 존재하게 되어 리사이클링이 진행됨에 따라 표면처리용 형광증백제는 결국 내첨용 형광증백제와 동일한 분포를 나타내게 되는 것으로 판단되었다.

최근 인쇄용지 공정에서 표면처리용 형광증백제의 사용량이 내첨용 형광증백제의 사용량에 비해 증가하

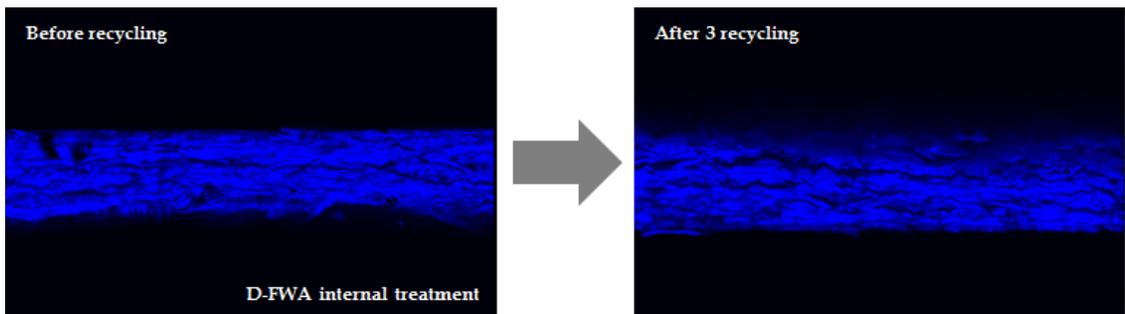


Fig. 8. CLSM images of D-FWA existing in handsheets before and after 3 times of recycling.

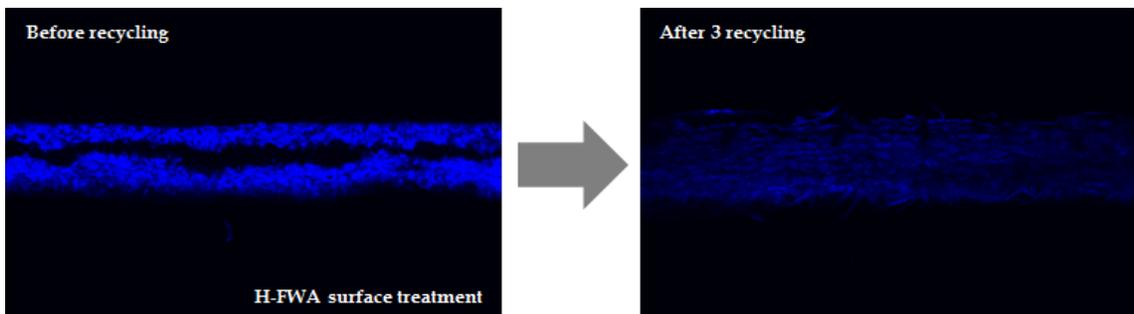


Fig. 9. CLSM images of H-FWA existing in handsheets before and after 3 times of recycling.

고 있는 추세는 화이트레저의 재활용 공정에서는 바람직한 것으로 판단되고 리사이클링 초기에서 표면처리용 형광증백제를 효과적으로 제거가 되지 않는다면 리사이클링 횟수가 증가함에 따라 내첨용 형광증백제처럼 단순한 물리적 처리로는 형광증백제가 제거될 수 없음을 나타낸다. 또한 형광증백제의 정량분석에 있어 화이트레저가 리사이클링 된 이후에는 내첨용 형광증백제의 회귀식을 사용하는 것이 가장 합리적이라 판단되었다.

4. 결론

본 연구에서는 내첨용 형광증백제와 표면처리용 형광증백제로 처리된 종이를 실험실적으로 제조하였고 이들을 각각 재해리하여 수초지를 제조함으로써 백상고지의 재활용 과정에서 형광증백제의 감소율과 두께방향의 분포를 분석하였다. 재해리 횟수가 증가함에 따라 표면처리용 형광증백제인 T-FWA와 H-FWA는 지속적으로 제거됨을 확인할 수 있었으나 내첨용 형광증백제인 D-FWA는 재해리가 진행되어도 섬유로부터 분리가 거의 진행되지 않았다. D-FWA를 함유하고 있는 종이를 재해리할 경우 종이 두께방향으로 균일하게 분포하는 형태는 지속적으로 나타났으나 T-FWA와 H-FWA와 같은 표면처리용 형광증백제는 재해리가 진행됨에 따라 표면이나 이면 쪽으로 분포하던 형태가 내첨용 형광증백제와 동일한 분포형태를 나타냈다. 형광지수 측정을 통한 형광증백제의 함량을 분석하기 위해서는 종이의 두께방향 분포 분석이 선행되어야 하는데, 백판지 공정과 같은 재활용 공정에서는 백상고지의 형광증백제 함량을 분석할 때 내첨용 형광증백제의 분석방법을 적용하면 될 것으로 판단되었다. 또한 백상고지에서 형광증백제를 분리하기 위해서는 표면처리용 형광증백제를 최대한 분리할 수 있는 방안이 적용되어야 할 것으로 판단되었다.

Acknowledgement

This subject is supported by the Korea Ministry of Environment as "Advanced technology program for

Environmental Industry".

Literature Cited

1. Connell, D., Jour, P., Gutke, K. and Reid, D., The contribution of pulp brightness and optical brightening agents to paper whiteness, TAPPI J. 13(3): 43-52 (2014).
2. Zhao, Y., Hu, Z., Ragauskas, A. and Deng, Y., Improvement of paper properties using starch-modified precipitated calcium carbonate filler, TAPPI J. 9(2): 3-7 (2005).
3. Laufmann, M. and Forsblom, M., GCC vs. PCC as the primary filler for uncoated and coated wood-free paper, TAPPI J. 83(5): 1-13 (2000).
4. Fairchild, H.G., Increasing the filler content of PCC-filled alkaline papers, TAPPI Journal 75(8): 85-90 (1992).
5. Lee, J.Y., Youn, H.J. and Lee, H.L., Fundamental study for quantitative analysis of the fluorescent whitening agent (FWA) content of paper and process water, Bioresources 7(1): 315-326 (2012).
6. Weaver, H., Surface brightening of paper in surface application of paper chemicals, Ch. 8, pp. 156-174, Blackie Academic & Professional Press (1997).
7. Holmberg, M., Dyes and fluorescent whitening agents in Papermaking Chemistry, Papermaking Science and Technology, Vol. 4, Ch.14, TAPPI Press, Atlanta, pp. 304-320 (1997).
8. Kim, C.H. and Lee, J.Y., Effect of polyvinyl alcohol on fluorescent whitening agent in surface sizing, APPITA J. 65(1): 51-56 (2012).
9. Lee, J.Y., Kim, C.H., Lee, H.J. and Gwak, H.J., Fundamental study on the quantitative analysis of fluorescent whitening agent used for papermaking, Journal of Korea TAPPI 43(2): 9-15 (2011).