

OCC의 중금속 제어를 위한 알칼리 니딩 처리

조병욱, 류정용, 송봉근

한국화학연구원, 산업바이오화학연구센터

1. 서론

일반적으로 OCC (old corrugated container)는 펄핑과 정선공정 등의 비교적 단순한 공정을 거쳐서 재생된다. 이전의 연구에서 OCC로 재생한 제품의 중금속을 제어하기 위하여 펄핑, 니딩, 부상부유 탈묵, 세척, 스크린으로 구성된 재생공정 라인을 제안하였다 [1]. 또한 니더에 탈묵제를 첨가하여 잉크의 탈착을 도모하고자 여러 가지 중성탈묵제를 실험하였으나 탈묵제 별로 큰 차이가 없었다. 이는 니딩 시 발생하는 열에 의해 탈묵제가 분해되었기 때문으로 판단되었다.

니더에서 섬유로부터 잉크의 탈착 효율을 향상시키고 부상부유 탈묵 공정에서 잉크의 제거율을 높여서 중금속의 제거율을 향상시키기 위해서 알칼리 조건에서의 처리를 시도하였다. S제지는 공정특성 상, 알칼리를 펄퍼에 첨가하지 못한다. 따라서 니더 (kneader)에 알칼리를 첨가하는 방식을 선택하였다. 또한 과산화수소를 같이 첨가하여 표백효과가 있는지를 탐색하였다. 시험한 알칼리 니딩의 개념을 Fig. 1에 나타내었다.

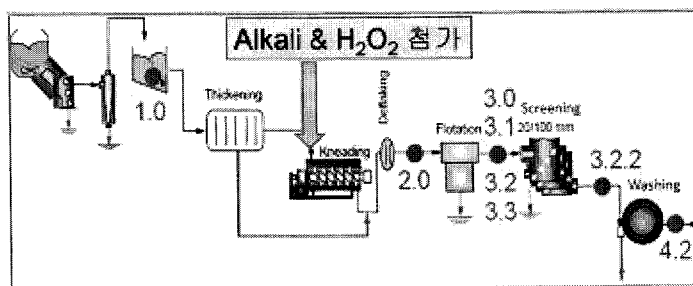


Fig. 1. Alkali kneading

2 재료 및 방법

공시재료로 S사에서 분급 받은 종이 롤을 사용하였다. 종이는 KOC 90%와 AOC 10%를 혼합하여 펄핑 후, 별도의 탈묵공정 없이 기본 정선공정을 거쳐 제조된 제품이다. 종이를 실험실용 저농도 펄퍼에서 4% 농도로 해리 하고, 실험실용 thickener 를 사용하여 32%로 농축한 후, 실험실용 two shaft kneader를 사용하여 니딩처리를 하였다 (니딩 농도 = 32%). Blank는 니딩 시 어떤 약품도 첨가하지 않은 것을 나타낸다. 알칼리 니딩 시에는 펄프 전건무게 대비 NaOH 0.7%, silicate 1.2%, 과산화수소 1%를 첨가하여, 펄프와 균일하게 혼합 후 니딩 처리를 하였다. 니딩 처리 후, blank와 alkali kneading 처리한 두 지료 모두 실험실용 Voith delta cell을 사용하여 10분간 부상 부유 탈묵처리 하였다. 부상부유 탈묵 시, 지료농도는 1%, 공기 유입 속도는 7 L/min, surfactant 첨가량은 0.03%이었다. 부상부유 탈묵 시 사용된 계면활성제로는 N사에서 분양 받아 사용하였다. 실험의 과정은 Fig. 2에서 보여준다.

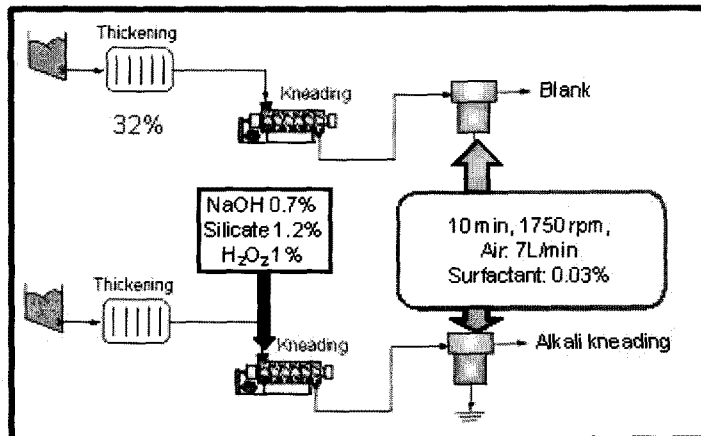


Fig. 2. Experimental scheme for alkali kneading.

펄핑, 니딩, 부상부유 탈묵 처리 후, 각각의 샘플을 채취하여 실험실용 수초지기로 pad를 성형한 다음 Technidyne사의 Colour Touch를 사용하여 잔류잉크농도 (ERIC)과 백색도를 측정하였다. 또한 성형된 pad의 표면 이미지를 스캐너를 사용하여 스캔 후, binary 이미지로 전환하고 화상분석 프로그램을 사용하여 speck들이 차지하는 면적과 개수를 계산하였다. 실험실용 수초지기로 평량 80 g/m²로 초지 후, 인장강도와 TEA

(Tensile energy absorption)을 측정하였다.

펄핑, 니딩, 부상부유 처리한 지료를 건조 후, 질산을 사용하여 전처리한 다음, Thermo Electron사의 X Series Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer (ICP-MS)를 사용하여 카드뮴(Cd), 납(Pb), 크롬(Cr)의 함량을 측정하였다. 바륨 (Ba)의 함량은 Jobin-Yvon Ultima-C Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer (ICP-AES)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 ERIC과 백색도

Fig. 3은 니딩 시 첨가하는 알칼리가 지료의 ERIC 값에 미치는 영향을 보여준다. 니딩 시 알칼리를 첨가하면 니딩 처리 한 다음과 부상부유 탈묵 처리 후의 ERIC 값이 알칼리 처리를 하지 않은 것 (blank)보다 낮은 것을 알 수 있다. 이는 니딩 시, 알칼리를 첨가하는 것이 잉크를 섬유에서 탈착시키고, 부상부유 처리에 의해서 지료로부터 잉크를 제거하는데 더 효과적이라는 것을 의미한다. Hyper-washing 한 지료의 ERIC 값은 나타낸 결과도 blank보다 알칼리 니딩을 한 지료가 ERIC 값이 더 낮았다 (Fig. 3). 이는 니딩 시 알칼리를 첨가하는 것이 섬유로부터 잉크입자를 탈착시키는데 더 효과적이라는 것을 확인한다.

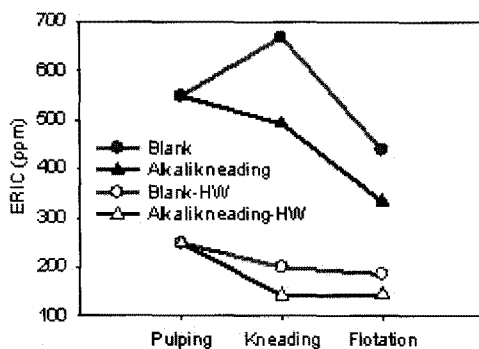


Fig. 3. ERIC of the pulp along the processes before and after hyper-washing.

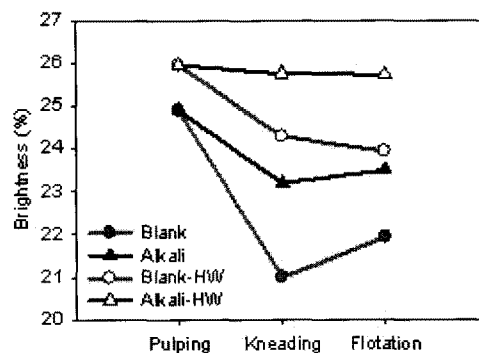


Fig. 4. Brightness of the pulp along the recycling line.

알칼리를 첨가하지 않고 니딩 처리 (blank)를 하면 니딩 후 ERIC값이 증가하는데 이는 잉크가 상당히 미분화되었기 때문으로 판단된다. Blank의 경우 hyper-washing 한 결과를 보면, 니딩한 후의 ERIC값이 펄핑 후보다 감소한 것을 알 수 있다. 위의 결과는 섬유로부터 잉크가 분리되었으나 잉크의 미분화가 많이 되었다는 것을 의미한다. 알칼리 처리를 한 경우, 니딩한 지료의 ERIC 값이 펄핑한 지료보다 다소 낮게 나타났다. 이는 펄핑한 지료를 니딩하기 전에 농도를 32%로 높이기 위해서 농축 (thickening)처리를 하였는데, 이때 탈수되는 물과 함께 섬유표면으로부터 탈착된 잉크입자가 빠져나갔기 때문으로 사료된다.

부상부유 탈묵공정에서 잉크가 제거되면서 ERIC값은 더욱 감소하였다. 니딩 시 알칼리를 첨가한 경우가 ERIC 값이 더 낮은 것을 알 수 있다. Hyper-washing한 경우는 니딩한 샘플과 ERIC값이 큰 차이가 없었는데 이는 니딩 후 hyper-washing 시 섬유에서 탈착된 잉크가 거의 모두 제거되었고 부상부유 탈묵시 부가적인 섬유로부터의 잉크의 탈착이 이루어지지 않았다는 것을 의미한다.

Fig. 4는 니딩 시 알칼리를 첨가한 지료와 첨가하지 않은 지료의 백색도를 보여준다. Hyper-washing한 지료의 백색도가 잉크가 제거되어 높게 나타났다. 알칼리니딩을 하고 flotation을 한 경우에도 hyper-washing을 한 경우만 펄핑한 지료와 백색도가 유사하였고 나머지는 백색도가 감소하였다. 이는 니딩 시 잉크가 미분화되면서 백색도가 감소하였기 때문으로 사료된다. 또한 알칼리 니딩을 한 경우가 알칼리를 첨가하지 않은 것보다는 높은 백색도를 보였으나, 펄핑만 한 지료보다 백색도를 높이지는 못했다. 즉, 니딩 시 첨가된 과산화수소가 뚜렷한 표백효과를 나타냈다고 보기 어렵다고 판단된다.

위의 결과는 니딩 처리를 할 경우에 알칼리를 첨가하면 잉크가 섬유로부터 분리가 잘되고 미분화는 적게 일어난다는 것을 의미한다.

3.2. 외관

펄핑, 니딩, flotation한 후 채취한 펄프 샘플로 성형한 pad의 표면 이미지를 스캔한 후, 화상분석한 결과를 Figs. 5 (이물질의 면적)와 6 (이물질의 개수)에 나타내었다. 니딩 시 알칼리를 첨가한 것이 speck들의 수도 적도 면적도 적게 나타났다. 이는 알칼리 니딩을 하는 것이 KOOC 지료 내의 이물질을 제거하는데 더 효과적이라는 것을 의미

한다. 또한 니딩 시 알칼리를 첨가하지 않으면 speck의 면적은 감소하였으나 수는 증가하였다. 이는 니딩 시 이물질이 미분화되었기 때문이다.

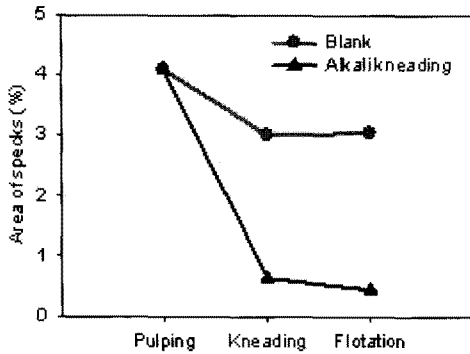


Fig. 5. Area of specks of the sheet along the recycling line.

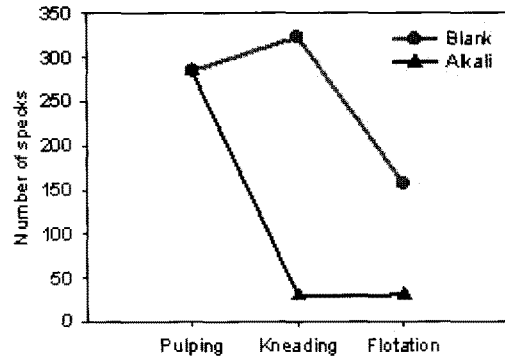


Fig. 6. Number of specks of the sheet along the recycling line.

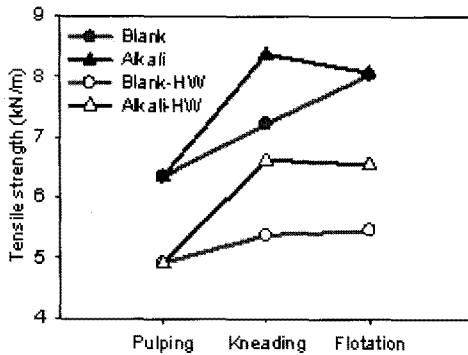


Fig. 7. Effect of alkali kneading on tensile strength.

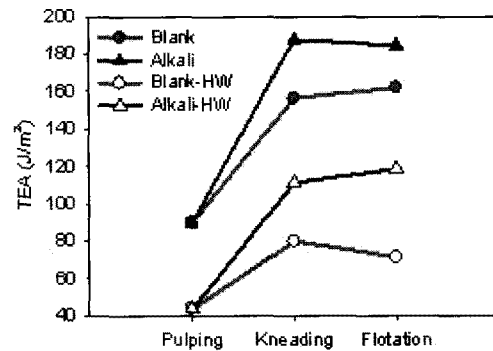


Fig. 8. Effect of alkali kneading on tensile energy absorption (TEA).

3.3. 강도적 성질

Figs. 7과 8은 각각 펄핑, 니딩, flotation 후, 샘플을 채취하여 초지하고 tensile strength와 tensile energy absorption (TEA)을 측정하여 결과를 보여준다. 또한 각 시료를 hyper-washing 한 후 초지하여 강도를 비교하였다. 니딩 시 알칼리를 첨가하였을 때 강도가 더 높게 나왔다. 이는 알칼리 첨가에 의해 섬유간의 결합이 더 잘되어 섬유가

좀 더 유연해지고, 섬유간 결합면적이 증가하였기 때문으로 사료된다. Blank의 경우, 니딩의 refining 효과에 의해서 강도가 증가하고, flotation 시 소수성 이물질 (filler 등)의 제거에 의해서 강도가 더 증가하였다. 알칼리 니딩한 경우, blank보다 니딩 후 강도가 더 많이 증가하였으나 flotation 후에는 큰 변화가 없었다. Hyper-washing을 하였을 경우 강도가 저하하였는데, 이는 세척 시 미세분(cellulose fines)이 제거되어 섬유간 결합이 줄었기 때문으로 판단된다. TEA경우에도 tensile strength와 동일한 경향을 나타내었다

3.4. 중금속

Fig. 9는 샘플한 지료의 납 (Pb) 함량을 측정한 결과이다. 니딩 후에 펄핑한 다음보다 납 함량이 감소하였다. 이는 펄핑한 지료 (4%)를 32%로 농축하는 과정에서 골과 함께 잉크의 일부가 제거되었기 때문으로 판단된다. 니딩 후를 비교하였을 때, blank와 alkali kneading한 지료의 납 함량은 거의 동일하였다. 농축과정에서 탈수되었던 여과액은 다시 투입하고 농도를 1%로 조정하여 부상부유 탈목을 행하였다. 부상부유 탈목 후, accept 지료의 납 함유량은 알칼리 니딩을 하였을 때가 blank보다 더 감소하였다. 펄핑한 지료와 비교하면 blank는 납 함유량이 23.1%에서 17.6%로 23.8% 감소하였고, 알칼리 니딩 시는 23.1%에서 14.8%로 35.9% 감소하였다. 이는 알칼리 니딩 시 지료에서 잉크가 더 많이 제거되었기 때문이다.

알칼리 니딩의 경우 크롬 (Cr)의 함량은 납과 유사한 경향을 나타내었다: 니딩, flotation 공정을 거치면서 크롬의 함량이 점차 감소하였다 (Fig. 10). 그러나 blank의 경우는 좀 다른 경향을 보였다. 니딩 후, 펄프 내 크롬의 함량은 오히려 95%정도 증가하였다. 이는 니딩 시, 크롬으로 도금된 kneader표면에서 마찰에 의해서 크롬이 나왔기 때문으로 사료된다. 이 크롬들은 부상부유 탈목에서 어느 정도 제거가 되나, 펄핑 후와 비교하면 여전히 26% 정도 증가한 결과를 보였다. 흥미로운 점은 니딩 시 알칼리를 첨가하면 크롬의 증가가 관찰되지 않았다는 것이다. 이는 첨가된 알칼리가 니딩 시 어느 정도 윤활작용을 하는 것이 아닌가 판단된다. 바륨 (Ba)은 납과 거의 동일한 경향을 보였다 (Fig. 11). 니딩과 부상부유 탈목공정을 거치면서 바륨함량은 점차 감소하였다. 니딩 후에는 blank와 alkali kneading 사이에 차이가 없이 동일하였고, flotation 후에 알칼리 니딩의 바륨 함량이 더 낮았다.

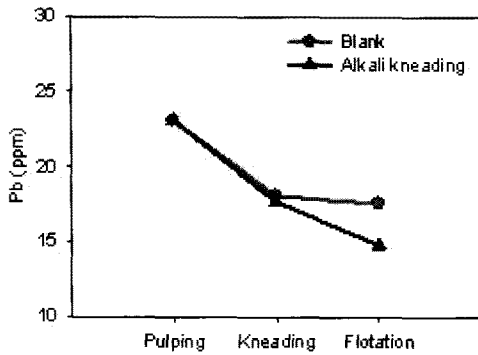


Fig. 9. Effect of alkali kneading on Pb content of the pulp sampled along the recycling line.

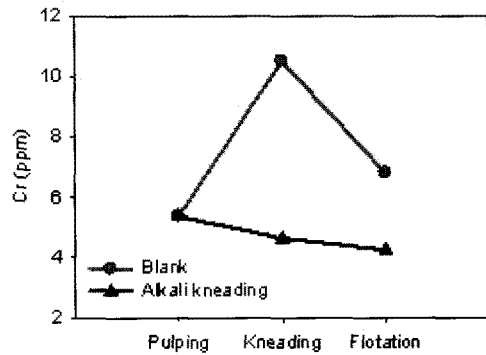


Fig. 10. Effect of alkali kneading on Cr content of the pulp sampled along the recycling line.

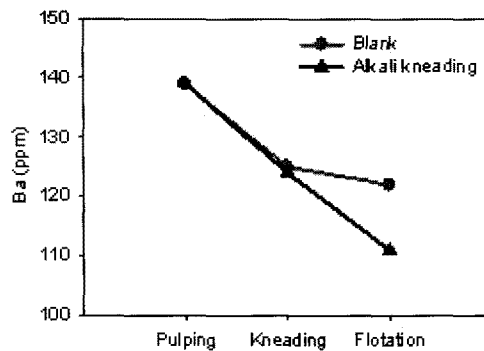


Fig. 11. Effect of alkali kneading on Ba content of the pulp sampled along the recycling line.

4. 결론

이 실험 결과 알칼리 농도가 증가할수록 선유로부터의 잉크와 이물질은 분리, 제거하는 효율을 향상시킬 수 있다. 알칼리 농도를 한 경우, 잉크의 탈착이 증가하고 미분화가 적게 발생하여 처리 후 지료의 ERIC 값이 낮았고 백색도가 높음을 확인하였다. 또한 이물질의 수와 크기도 크게 감소하였음을 확인하였다. 잉크의 제거와 더불어 중금속의 제거에도

니딩 시 알칼리를 첨가한 것이 더 효과적 이었다. 또한 알칼리 니딩은 생산된 제품의 인장강도와 TEA를 증가시켰다. 니딩 시 첨가하는 과산화수소는 표백효과가 뚜렷하게 나타나지 않았다.

사 사

본 연구는 지식경제부에서 시행한 청정생산기술개발보급사업의 일환으로 수행 되었습니다.

참고문헌

1. Cho, B.-K., Ryu, J.-Y., and Song, B.-K., Pilot study on the manufacture of kraft paper from OCC, J Korea TAPPI 40(5): 27-35 (2008).