

실험계획법을 이용한 고지 해리 공정조건에 관한 연구

김성권[†] · 이준구 · 성대형

(주)세풍 공학연구소
(1998년 1월 10일 접수, 1998년 4월 27일 채택)

A Study on Pulping Process Condition through Design of Experiments

Sung-Kwon Kim[†], Joon-Koo Lee, and Dae-Hyung Sung

Engineering R & D Center, Sepoong Paper Co., Ltd., Kunsan 573-410, Korea
(Received January 10, 1998; accepted April 27, 1998)

요약: 탈묵공정에서 고지 배합처리, 온도, 약품 배합처리 등의 해리 공정조건 변동에 의한 탈묵펄프의 영향을 조사하였다. 실험계획법으로써 탈묵펄프에 주된 영향을 미치는 유의한 인자를 선정하였으며, 통계분석기법 중 하나인 분산분석 및 다중비교를 통해 공정조건 최적수준조합을 결정하고 이에 따른 백색도 및 강도적 특성의 추정치 및 신뢰구간을 구하였다. 백색도는 Na_2SiO_3 2.0%, H_2O_2 0.5%, 고지 배합처리 (국내신문고지: 수입신문고지: 매거진 = 40:30:30 wt %)의 조건에서 가장 높은 추정치 50.5%와 90% 신뢰구간 (49.0, 52.0)을 얻을 수 있었다. 인장지수는 H_2O_2 0.5%, 해리 온도 50 °C의 조건에서 가장 높은 추정치 35.7 N·m/g과 90% 신뢰구간 (34.6, 36.6)을 얻을 수 있었다. 과열지수는 계면활성제 0.1%, 해리 온도 50 °C의 조건에서 가장 높은 추정치 0.129 kPa·m²/g과 90% 신뢰구간 (0.125, 0.133)을 얻을 수 있었다.

Abstract: This study was made to investigate the effect of variation in pulping process conditions such as wastepaper blending treatments, temperature, and chemical blending treatments on the deinked pulp. Design of experiments was used to select the major factors which significantly influenced on the deinked pulp. As one of the statistical analysis technique, analysis of variance and multiple comparison technique was used to find the best process condition and the predicted values and confidence intervals for brightness and strength were obtained. In the condition of Na_2SiO_3 2.0%, H_2O_2 0.5% and wastepaper blending treatments (KONP: AONP: OMG = 40:30:30 wt %), the highest brightness of 50.5% was predicted with 90% confidence interval (49.0, 52.0). On a concentration of H_2O_2 0.5%, the highest tensile index of 35.7 N·m/g was predicted with 90% confidence interval (34.6, 36.6) at the pulping temperature of 50 °C. On a concentration of surfactant 0.1%, the highest burst index of 0.129 kPa·m²/g was predicted with 90% confidence interval (0.125, 0.133) at the pulping temperature of 50 °C.

Key words: Pulping, Wastepaper Blending, Design of Experiments

1. 서 론

원료측면에서 대부분의 화학펄프와 막대한 양의 고지를 수입에 의존해야만 하는 국내 현실을 고려할 때 고지를 적극적으로 재활용하는 길만이 국내 제지산업이 지속적으로 발전할 수 있는 길임이 명백하다. 하지만 속속 개발되고 있는 새로운 인쇄잉크와 인쇄방식은 새로운 고지의 탈묵 및 활용법에 대한 연구개발을 요청하고 있으므로 과거의 경험에만 의존할 경우 기술은 낙후될 것이다. 더욱이 날로 높아만가는 소비자들의 고품질 지류제품에 대한 요구를 열악한 섬유자원을 활용하여 충족시켜야만 하는 어려움을 극복하기 위해서도 기술개발은 필수적이라 하겠다.

일반적으로 종이의 기본구조는 셀룰로오스에 존재하는 수산기(-OH)와 카르복실기(-COOH)의 수소결합을 주체로 하는 섬유간의 결합으로 구성되어 있다. 이렇게 형성된 결합은 물과의 반응에 의해서 쉽게 약화된다. 이와 같이 셀룰로오스는 물에 대한 저항성이 약하다는 단점도 있지만 고지를 물에 침적, 해리시킴으로써 재생(recycling)할 수 있다는 커다란 장점도 지니고 있다. 고지를 재생할

경우 재생섬유는 천연섬유와 비교하여 섬유의 형태, 물리적 및 화학적 성질이 변화하게 되고, 재생횟수가 증가함에 따라 인장 및 과열강도가 감소하게 된다[1]. 특히 신문고지의 경우 탈묵처리를 반복함으로써 미세섬유의 각질화(hornification)가 진행되기 때문에 미세섬유 자체가 강도에 큰 영향을 주지 못하며 섬유장(fiber length)에 상대적으로 더 큰 영향을 받는 것으로 보고되었다[2,3]. 따라서 최근에는 고지를 재생하여 우수한 품질의 제품을 생산하기 위해 섬유분급(fiber classification), 표백 및 화학적 개질기술, 고농도 지료상에서 고해하는 기술 등이 보고되었다[4,5]. 이와 같이 고지를 재생 사용하기 위하여 제지공장에서는 탈묵공정(deinking process)을 설치하여 탈묵처리를 실시하고 있다. 탈묵공정에서는 pulper를 이용하여 고지의 해리(pulping)와 인쇄 잉크입자의 분리작업을 실시한다. 이 과정에서 섬유의 해리와 잉크입자 제거가 최적이 되도록 하기 위하여 보통 10~17%의 고농도 지료상에서 해리를 실시한다. 해리 결과에 영향을 주는 인자로는 온도, 여러 종류 고지의 배합처리 및 약품 배합처리 등이 있다[6]. 고지의 경우 국내 신문고지(Korean old newspaper: 이하 KONP로 표기) 및 수입 신문고지(American old newspaper: 이하 AONP로 표기), 잡지류(old magazine: 이하 OMG로 표기) 등은 물성이 상이하므로 고지 배합처리에 따른 해리 효율을 측정하여 탈묵약품 배합처리에 따른 최적의 조건을 얻는 것

[†] 주 저자 (e-mail: spc1996@hitel.net)

Table 1. Experimental Conditions

| Factor | Index | Additional Level (experiments) | | | Additional Level (process) | |
|---------------------------|----------------------------------|--------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------------|-----|
| Chemical, wt % | H ₂ O ₂ | A | A0(0.5) | A1(1.0) | A2(1.5) | 0.5 |
| | NaOH | B | B0(0.5) | B1(1.0) | B2(1.5) | 0.7 |
| | Na ₂ SiO ₃ | C | C0(1.0) | C1(1.5) | C2(2.0) | 1.5 |
| | Surfactant | D | D0(0.1) | D1(0.2) | D2(0.3) | 0.1 |
| Wastepaper blending, wt % | F (KONP : AONP : OMG) | F0 (50 : 30 : 20) | F1 (40 : 40 : 20) | F2 (40 : 30 : 30) | variable | |
| Temperature, °C | G | G0(50) | G1(60) | G2(70) | variable | |
| Interaction | AB, AC | | | | | |

이 필요하다. 온도는 해리과정에 영향을 주어 고온 해리시 탈목을 촉진하는 동시에 잉크입자의 크기를 감소시키는 것으로 알려져 있다[6,7]. 또한 탈목과정에서는 고지로부터 잉크입자를 분리한 후 표백을 실시하는데, 이 때 표백제로 H₂O₂를 널리 사용하며[8], 최적의 표백효율을 얻기 위해서는 pH 조절이 중요하다[9]. H₂O₂는 급속히 분해되는 성질 때문에 안정제로 Na₂SiO₃를 사용한다[6,8,9]. Na₂SiO₃의 주요 작용은 급속이온을 불활성화시켜 H₂O₂의 분해를 방지하고, 부유하는 잉크입자를 콜로이드상으로 만들어 잉크입자의 재부착을 방지함으로써 세척효과에 도움을 준다[10]. 이외에도 고지의 탈목을 용이하게 하기 위하여 NaOH와 계면활성제(surfactant)가 투입된다. 이러한 약품의 투입량은 여러종류 고지배합처리에 따라서 변하게 되므로, 최적의 고지 배합처리를 구한 후 공정에 사용하는 것이 중요하다[11].

탈목과정에서 온도와 고지 배합처리, 약품 배합처리 등의 해리 인자의 영향이 중요하지만 이와 같은 다중 인자를 전부 고려하여 실험하려면 상당한 시간과 비용의 낭비를 초래하게 된다. 이 때문에 다중 인자를 고려한 연구의 필요성에도 불구하고 단지 일부 인자만을 독립적으로 고려한 연구가 보고되고 있다[12]. 따라서 본 연구에서는 다중 인자를 전부 고려하면서도 시간과 비용을 절감하기 위해 실험설계 및 분석에 실험계획법(experimental design of analysis : 이하 EDA로 표기)을 적용하였다. EDA에 따른 분산분석(analysis of variance : 이하 ANOVA로 표기) 결과를 바탕으로 유의한(significant) 인자를 결정하고 다중비교(multiple comparison)를 실시한 후 최적수준조합에서의 추정치 및 신뢰구간을 구하여, 공정 인자와 특성치 상호간의 관계 규명 및 최적공정조건 선정에 노력하였다. 또한 고지 배합처리 중대에 따른 약품 사용량 저감화, 공정 효율 향상 및 탈목펄프의 특성과 거동을 파악하여 제품의 품질 향상 뿐만 아니라 원가 절감에도 기여하는데 그 목적이 있다. 본 연구의 결과는 탈목펄프 해리시의 공정조건 최적화를 통한 품질 향상, 공정설비 보강 및 증설시의 효율성을 증대시키는 것에 도움을 줄 수 있을 것으로 판단된다.

2. 실험방법

2.1. 고지 종류별 물리적 성질 조사

여러 종류 고지의 물리적 성질을 조사하기 위하여 고지처리장에서 pulper에 투입되기 전의 고지를 KONP, AONP, 국내 잡지류(Korean old magazine : 이하 KOMG로 표기) 및 수입 잡지류(American old magazine : 이하 AOMG로 표기)의 4종류별로 채취하였다. 연구에 사용한 샘플은 실험에 미치는 영향을 최소화하기 위해 파쇄되지 않고 오염물이 적은 비교적 상태가 양호한 B등급 이상의 고지를 채취하여 사용하였다. 수분함량(moisture content)은

고지 종류별로 가로와 세로가 20 cm 되도록 절편하여 상온에서 무게를 측정 후 이를 105 °C로 조절된 건조기에서 60분간 건조한 후 무게를 측정하여 구하였다. 회분함량(ash content)은 수분함량 측정 후의 샘플을 도가니에 담아 600±25 °C로 조절된 전기로에서 180분 이상 회화시킨 후 도가니에 남은 재의 무게를 측정하여 구하였다. 해리는 고지를 종류별로 가로와 세로가 약 1 inch가 되도록 절편한 후 200 g을 취하여 실험실용 pulper에 투입하고, 55 °C의 탈목공정 백수 3800 mL를 투입하여 10분간 시행하였다. 해리 후 지료 농도를 측정하고 수초지기(sheet machine)를 이용하여 평량 60 g/m²의 수초지를 제조한 후 광학적 성질로 백색도(brightness)를 측정하였고, 강도적 성질로 인장지수(tensile index), 인열지수(tear index) 및 파열지수(burst index)를 측정하였다. 또한 수초지의 섬유 분포상태를 조사하기 위하여 주사전자현미경(SEM, JEOL JSM 840A) 촬영을 실시하였다.

2.2. EDA 적용

실험을 배치하는 형태에 따른 구분으로, 인자(factor)의 수가 많은 점을 고려하여 직교배열표에 의한 실험계획법에서 공정 인자와 특성치 3수준계의 직교배열표(orthogonal arrays for 3-level)를 적용하였다. 백색도와 강도적 성질(인열·인장 및 파열지수)을 주요 특성치로 선정하였으며, 해리시 탈목펄프에 직접적으로 영향을 주는 요소로서 H₂O₂, Na₂SiO₃, NaOH 및 계면활성제((주)진흥공업, SOR-2000)의 4종류의 약품 배합처리, KONP, AONP, OMG(KOMG, AOMG 각각 50%씩 배합) 3종류 고지의 배합처리 및 해리 온도를 주요 인자로 선정하였다. 탈목약품의 경우 H₂O₂와 NaOH, H₂O₂와 Na₂SiO₃의 2가지 교호작용(interaction)을 고려하였다[13,14]. Table 1의 실험조건에서 Additional Level(experiments)의 괄호안의 수치와 Additional Level(process)의 수치는 각각 실험 투입량(%)과 현재의 공정 투입량(%)을 의미하며, Table 2의 실험 배치는 각 인자의 주효과 및 교호작용(interaction)을 구하기 위해 총 27회의 실험으로 13개의 요인 배치가 가능한 L₂₇(3¹³)형 직교배열표를 선정하여 27회 실험 전체를 랜덤화(randomization)시킨 후 실험을 실시하였음을 나타낸 것이다.

2.3. 실험절차

Table 1, 2에 나타나 있는 고지 배합처리구(F0, F1, F2), 해리 온도 처리구(G0, G1, G2) 및 약품 배합처리구(A0, A1, A2, ..., D0, D1, D2) 조건에 따라 해리 실험을 실시하였다. 고지 배합 및 백수 투입 후 탈목약품 처리를 하였으며, 탈목약품의 경우 계면활성제, NaOH, Na₂SiO₃, H₂O₂ 순으로 첨가하여 10분간 해리하였다. 해리 후 지료 농도 및 pH를 측정하고 평량 60 g/m²의 수초지를 제조하여 광학적 성질로 백색도를 측정하였고 강도적 성질로 인열·인장·파

Table 2. Table of Orthogonal Arrays for Experiment $L_{27}(3^{13})$ Type

| Exp. No. | Exp. procedure | Column No. | | | | | | | | | | | | Treatment combination |
|----------|----------------|------------|---|---|---|---|---|---|---|---|----|----|----|-----------------------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | |
| 1 | 4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | A0B0C0D0F0G0 |
| 2 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | A0B1C0D1F1G1 |
| 3 | 26 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | A0B2C0D2F2G2 |
| 4 | 15 | 0 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | A0B0C1D1F1G2 |
| 5 | 16 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 0 | 0 | A0B1C1D2F2G0 |
| 6 | 11 | 0 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | A0B2C1D0F0G1 |
| 7 | 21 | 0 | 2 | 2 | 2 | 0 | 0 | 0 | 2 | 2 | 2 | 1 | 1 | A0B0C2D2F2G1 |
| 8 | 9 | 0 | 2 | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 2 | 2 | A0B1C2D0F0G2 |
| 9 | 10 | 0 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | A0B2C2D1F1G0 |
| 10 | 17 | 1 | 0 | 1 | 2 | 0 | 1 | 2 | 0 | 1 | 2 | 0 | 1 | A1B0C0D1F2G1 |
| 11 | 19 | 1 | 0 | 1 | 2 | 1 | 2 | 0 | 1 | 2 | 0 | 1 | 2 | A1B1C0D2F0G2 |
| 12 | 24 | 1 | 0 | 1 | 2 | 2 | 0 | 1 | 2 | 0 | 1 | 2 | 0 | A1B2C0D0F1G0 |
| 13 | 23 | 1 | 1 | 2 | 0 | 0 | 1 | 2 | 1 | 2 | 0 | 2 | 0 | A1B0C1D2F0G0 |
| 14 | 2 | 1 | 1 | 2 | 0 | 1 | 2 | 0 | 2 | 0 | 1 | 0 | 1 | A1B1C1D0F1G1 |
| 15 | 27 | 1 | 1 | 2 | 0 | 2 | 0 | 1 | 0 | 1 | 2 | 1 | 2 | A1B2C1D1F2G2 |
| 16 | 18 | 1 | 2 | 0 | 1 | 0 | 1 | 2 | 2 | 0 | 1 | 1 | 2 | A1B0C2D0F1G2 |
| 17 | 8 | 1 | 2 | 0 | 1 | 1 | 2 | 0 | 0 | 1 | 2 | 2 | 0 | A1B1C2D1F2G0 |
| 18 | 7 | 1 | 2 | 0 | 1 | 2 | 0 | 1 | 1 | 2 | 0 | 0 | 1 | A1B2C2D2F0G1 |
| 19 | 1 | 2 | 0 | 2 | 1 | 0 | 2 | 1 | 0 | 2 | 1 | 0 | 2 | A2B0C0D2F1G2 |
| 20 | 20 | 2 | 0 | 2 | 1 | 1 | 0 | 2 | 1 | 0 | 2 | 1 | 0 | A2B1C0D0F2G0 |
| 21 | 22 | 2 | 0 | 2 | 1 | 2 | 1 | 0 | 2 | 1 | 0 | 2 | 1 | A2B2C0D1F0G1 |
| 22 | 13 | 2 | 1 | 0 | 2 | 0 | 2 | 1 | 1 | 0 | 2 | 2 | 1 | A2B0C1D0F2G1 |
| 23 | 5 | 2 | 1 | 0 | 2 | 1 | 0 | 2 | 2 | 1 | 0 | 0 | 2 | A2B1C1D1F0G2 |
| 24 | 6 | 2 | 1 | 0 | 2 | 2 | 1 | 0 | 2 | 1 | 1 | 0 | 2 | A2B2C1D2F1G0 |
| 25 | 25 | 2 | 2 | 1 | 0 | 0 | 2 | 1 | 2 | 1 | 0 | 1 | 0 | A2B0C2D1F0G0 |
| 26 | 12 | 2 | 2 | 1 | 0 | 1 | 0 | 2 | 0 | 2 | 1 | 2 | 1 | A2B1C2D2F1G1 |
| 27 | 14 | 2 | 2 | 1 | 0 | 2 | 1 | 0 | 1 | 0 | 2 | 0 | 2 | A2B2C2D0F2G2 |

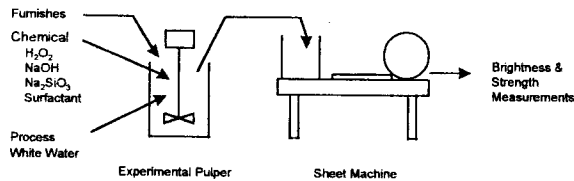


Figure 1. Experimental process.

열 지수를 측정하였다. 본 실험에서의 실험 장치도는 Figure 1과 같다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 고지 종류별 물리적 성질

실제 탈목공정에 있어서 물리적 성질이 서로 다른 고지를 어떻게 배합처리 하는가에 따라 제조되는 종이의 백색도 및 강도적 성질에 큰 영향을 미치기 때문에 고지 종류별 백색도 및 강도적 성질의 차이에 대한 이해는 매우 중요하다고 할 수 있다.

고지 종류별 물리적 성질 측정 결과는 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 보는 바와 같이 ONP가 OMG에 비해 2.3~4.0% 더 높은 7.0%를 약간 상회하는 수분함량을 나타내었으며, AONP 및 AOMG의 경우 수입 기간이 길기 때문에 KONP 및 KOMG보다 다소 높은 수분함량을 나타내었다. 신문고지의 경우 특수한 목적을 가지고 투입하는 것 이외에는 활석 (talc) 등의 충전제 (filler)를 거

Table 3. Physical Properties of Various Wastepapers

| Items | KONP | AONP | KOMG | AOMG |
|------------------------------------|---------------------|-------|-----------|-------|
| Moisture contents, % | 7.2 | 7.9 | 3.9 | 4.9 |
| Ash contents, % | 4.7 | 4.8 | 31.6 | 23.2 |
| Brightness, % | 48.7 | 41.0 | 53.2 | 48.6 |
| Tear index, mN·m ² /g | 8.29 | 8.86 | 9.51 | 8.21 |
| Tensile index, N·m/g | 33.8 | 36.7 | 32.5 | 29.8 |
| Burst index, kPa·m ² /g | 0.129 | 0.133 | 0.126 | 0.100 |
| SEM | Refining effect | | ONP>OMG | |
| | Filler contents | | OMG>>ONP | |
| | Fiber hornification | | KONP>AONP | |

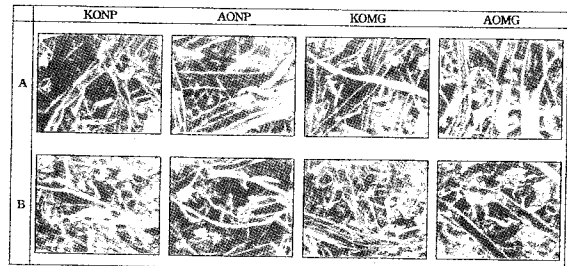


Figure 2. Scanning electron micrographs of papers (x400) : (A) obtained by sheet machine, (B) obtained by filtered paper.

의 투입하지 않으나 측정결과 회분함량이 4.7% 정도로 나타났다. 이는 재생시의 잔여분이 누적된 것으로 파악된다. OMG의 경우 일반적으로 제도시 25%를 상회하는 충전제를 투입하며 본 연구에서도 KOMG 31.6%, AOMG 23.2%의 높은 회분함량을 나타내었다. 백색도의 경우 OMG가 ONP보다 높게 나타났으며, 국내고지가 수입고지에 비해 ONP의 경우 7.7%, OMG의 경우 4.6% 정도 높은 백색도를 나타내었다. 수입고지의 백색도가 낮은 것은 수입고지의 수입 시기 및 기간에 따른 품질상태의 변동때문인 것으로 파악된다.

강도적 성질을 살펴보면 대체적으로 ONP가 OMG에 비해 인장·인열·파열지수 모두 높게 나타났으며, ONP의 경우 AONP가 KONP보다 인장·인열·파열지수 모두 높게 나타냈다.

고지 종류별 SEM 촬영 결과를 Figure 2에 나타내었다. A는 수초지기를 이용하여 제조한 지합 (sheet formation)이 잘 형성되어 있는 수초지의 촬영 결과로써 섬유 결합상태를 관찰할 수 있다. 이를 보면 ONP가 OMG에 비해 고해 (refining) 효과에 의한 섬유의 피브릴화 (fibrillation)가 잘 나타나 있음을 볼 수 있으며, 이로 인하여 ONP가 OMG보다 더 큰 강도적 성질의 향상을 기대할 수 있다. B는 여과법에 의해서 여과지상에서 제조한 수초지를 촬영한 것으로 주로 고지중에 함유되어 있는 충전제 등을 관찰할 수 있다. 이를 보면 OMG가 ONP에 비해 많은 양의 충전제를 함유하고 있음을 알 수 있으며, 따라서 OMG가 많이 배합처리 될 수록 백색도의 향상을 기대할 수 있다. 또한 KONP가 AONP에 비해 일반적으로 재생 횟수가 많음으로 인하여 섬유 각질화가 더 많이 진행되어 있는 상태임을 볼 수 있다.

3.2. 고지 해리 공정조건 변화에 따른 탈목펄프의 특성 변화

탈목약품 4종류와 고지 배합처리, 해리 온도의 6개 인자중에서 실제로 특성치에 가장 큰 영향을 미치는 것은 고지 배합처리이다. 탈목약품의 첨가량 변화도 주요 인자로 나타나지만 기본적으로 고

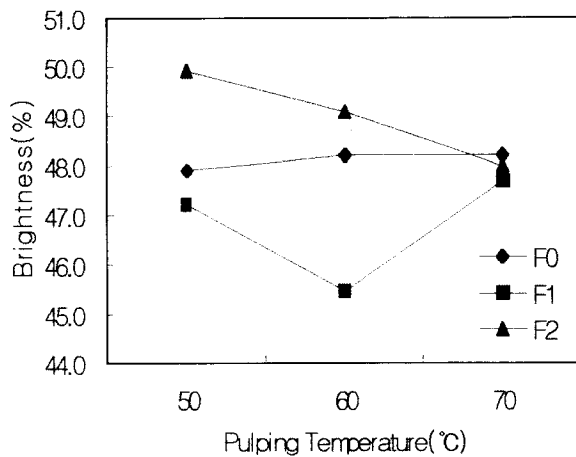


Figure 3. Relationship between brightness and pulping temperature of recycled paper (obtained by sheet machine) according to the variation of wastepaper blending treatment.

지 배합처리의 설정을 어떻게 하느냐에 따라 백색도 및 강도적 성질의 변화가 큰 폭으로 발생하였다.

해리 후의 지료 pH는 평균 9.61 (± 0.42)의 약알칼리성을 나타내었다. 실제 H_2O_2 와 같은 탈목약품의 첨가는 셀룰로오스의 알칼리 변색 (alkali darkening)을 발생시키지 않는 범위내에서 투입되어야 하므로 pH의 조절은 중요한 의미를 지닌다. 또한 Na_2SiO_3 의 경우 H_2O_2 안정제로 첨가하여 표백효과를 높이는데 사용하고 있으나 필요 이상 투입할 경우 공정상 스케일 (scale) 발생 및 배수중에 anionic trash로서 작용하여 다른 첨가약품의 효율을 저하시키기 때문에 적정량을 투입해야 한다.

총 27회 실험결과, 고지 배합처리구별 백색도의 변화를 살펴보면 ONP에 비해 상대적으로 백색도가 높은 OMG와 ONP중에서도 KONP가 많이 배합처리 될수록 높은 백색도를 나타내 F2 처리구 (KONP: AONP: OMG = 40: 30: 30%) 49.0%, F0 처리구 (KONP: AONP: OMG = 50: 30: 20%) 48.1% 및 F1 처리구 (KONP: AONP: OMG = 40: 40: 20%) 46.8%의 평균 백색도를 나타내었다.

해리 온도 변화에 따른 고지 배합처리구별 백색도의 변화를 다음의 Figure 3에 나타내었다. Figure 3의 결과를 살펴보면 해리 온도가 50 °C, 60 °C, 70 °C로 증가할수록 고지 배합처리구 F2의 경우 약 1% 정도씩 백색도가 감소하였으며, F0 처리구의 경우 이와는 반대로 약간의 백색도 상승 결과를 나타내었다. 즉, 고지 배합처리의 변동이 있을 경우 이에 따라 적정 해리 온도를 설정할 필요가 있음을 알 수 있다.

고지 배합처리구별 인열지수의 변화를 살펴보면, 인열지수가 높은 KOMG가 많이 배합처리된 F2 처리구에서 $9.72 \text{ mN} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ 으로 가장 높게 나타났으며, F0 처리구에서 $9.55 \text{ mN} \cdot \text{m}^2/\text{g}$, F1 처리구에서 $9.22 \text{ mN} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ 의 인열지수를 나타내었다. 해리 온도 변화에 따른 고지 배합처리구별 인열지수의 변화를 다음의 Figure 4에 나타내었다. Figure 4의 결과를 살펴보면 해리 온도가 50 °C, 60 °C, 70 °C로 증가할수록 고지 배합처리구 F0의 경우 인열지수가 약간씩 증가하는 경향을 나타내었으며, F1, F2 처리구의 경우 60 °C에서 감소하였다가 70 °C에서 다시 증가하는 경향을 나타내었고, 대체적으로 50 °C에서 가장 높은 인열지수를 나타내었다.

고지 배합처리구별 인장지수의 변화를 살펴보면, ONP가 많이 배합처리될수록 인장지수가 높게 나타나 F0 처리구에서 $34.1 \text{ N} \cdot \text{m}/\text{g}$ 으로 가장 높게 나타났으며, F1 처리구에서 $33.9 \text{ N} \cdot \text{m}/\text{g}$, F2 처리

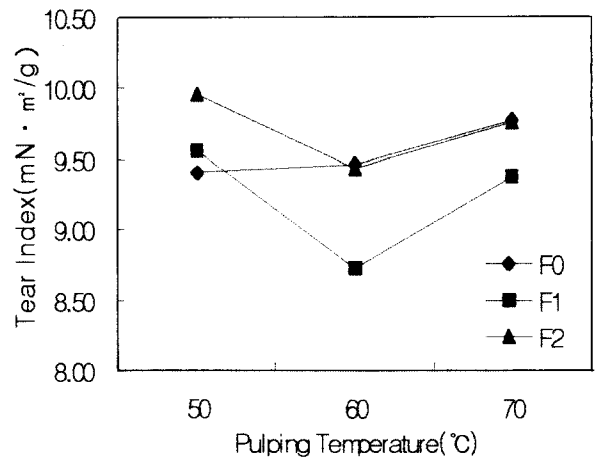


Figure 4. Relationship between tear index and pulping temperature of recycled paper (obtained by sheet machine) according to the variation of wastepaper blending treatment.

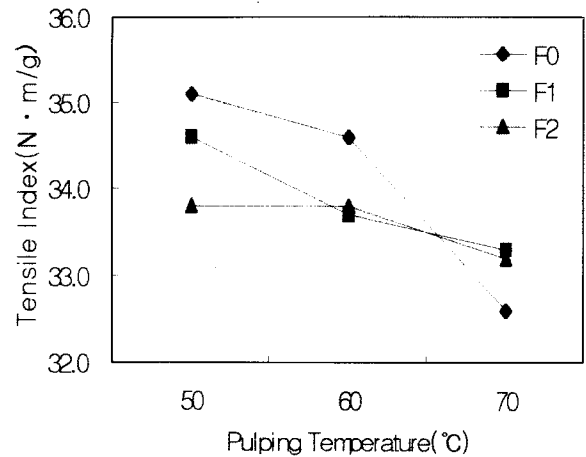
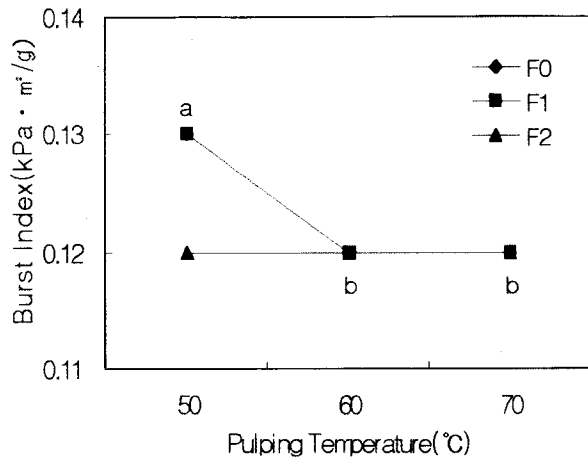


Figure 5. Relationship between tensile index and pulping temperature of recycled paper (obtained by sheet machine) according to the variation of wastepaper blending treatment.

구에서 $33.6 \text{ N} \cdot \text{m}/\text{g}$ 의 인장지수를 나타내었다. 해리온도 변화에 따른 고지 배합처리별 인장지수의 변화를 다음의 Figure 5에 나타내었다. Figure 5의 결과를 살펴보면 해리 온도가 50 °C, 60 °C, 70 °C로 증가할수록 고지 배합처리에 관계없이 인장지수가 감소하는 경향을 나타내었다.

고지 배합처리별 평균 파열지수의 변화를 살펴보면, 파열지수가 높은 신문고지가 많이 배합처리될수록 높게 나타나 F0 처리구에서 $0.125 \text{ kPa} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ 으로 가장 높게 나타났으며, F1, F2 처리구에서 $0.121 \text{ kPa} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ 의 평균 파열지수를 나타내었다. 해리 온도 변화에 따른 고지 배합처리구별 파열지수의 변화를 다음의 Figure 6에 나타내었다. Figure 6의 결과를 살펴보면 해리 온도가 50 °C에서 60 °C로 증가할수록 F0, F1 처리구의 파열지수는 감소하는 경향을 나타내었으며 F2 처리구의 경우 해리 온도 변화와 관계없이 $0.120 \text{ kPa} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ 로 일정한 파열지수를 나타내었다.

탈목약품 첨가량 변화에 따른 백색도 및 강도적 성질의 변화를 살펴보면 H_2O_2 첨가량이 증가할수록 약간의 백색도가 상승하였으며,



a - F0, F1 duplication
b - F0, F1, F2 duplication

Figure 6. Relationship between burst index and pulping temperature of recycled paper (obtained by sheet machine) according to the variation of wastepaper blending treatment.

NaOH 첨가량이 증가할수록 약간의 백색도가 하락하는 결과를 나타내었다. 인열지수는 NaOH, Na₂SiO₃, 계면활성제의 첨가량이 증가할수록 증가하는 경향을 나타냈으며, 인장지수는 탈목약품 첨가량 변화에 일정한 경향성을 나타내지 않았다. 파열지수는 NaOH, Na₂SiO₃의 첨가량이 증가할수록 약간 증가하는 경향을 나타내었다.

3.3. EDA에 의한 자료분석

주어진 실험조건 (탈목약품 4종류, 고지 배합처리, 해리 온도)중에서 어느 인자가 특성치 (백색도, 인열 · 인장 · 파열지수)에 유의한 영향을 주는가를 파악하고 그 영향이 양적으로 어느 정도 큰가를 알아보기 위해 ANOVA, 다중비교를 실시하고 최적수준조합에서의 추정치 및 신뢰구간을 구하였다. ANOVA에 사용한 기본적인 데이터의 구조식은 다음과 같다.

$$y_{ijklmn} = \mu + a_i + b_j + (ab)_{ij} + c_k + (ac)_{ik} + d_l + f_m + g_n + e_{ijklmn}$$

단, $i, j, k, l, m, n = 0, 1, 2$ 이고 $e_{ijklmn} \sim N(0, \sigma_e^2)$

여기서, y = 특성치 (brightness 또는 tear · tensile · burst index)의 측정치

- a = H₂O₂ 투입 수준 b = NaOH 투입 수준
- c = Na₂SiO₃ 투입 수준 d = 계면활성제 투입 수준
- f = 고지 배합처리 수준 g = 해리 온도 수준
- ab = H₂O₂와 NaOH의 교호작용
- ac = H₂O₂와 Na₂SiO₃의 교호작용

을 의미한다.

백색도에 유의한 영향을 주는 인자를 분석하기 위하여 데이터의 구조식에 나타나있는 모든 인자를 고려하여 ANOVA를 수행한 결과, NaOH 투입 수준 b 와, H₂O₂와 NaOH의 교호작용 ab , 그리고 해리 온도 g 의 변동은 무시할 수 있으리 만큼 작으므로, 이를 오차항에 풀링(pooling)시켜 다음의 Table 4의 결과를 얻었다. Table 4의 ANOVA 결과를 살펴보면 유의수준 10%에서 Na₂SiO₃ 투입 수준(C)과 H₂O₂와 Na₂SiO₃의 교호작용(AC), 그리고 고지 배합처리(F)가 유의한(significant)것으로 나타났으므로 각각의 어느 처리효과

Table 4. ANOVA (Pooling) Result for Brightness

| Factor | Sum of Square | Degree of Freedom | Mean Square | F ₀ | F(0.10) |
|-----------------|---------------|-------------------|-------------|----------------|---------|
| A ^a | 4.54 | 2 | 2.27 | 1.25 | 0.32 |
| C ^b | 13.02 | 2 | 6.51 | 3.60 | 0.05 |
| AC ^c | 24.67 | 4 | 6.17 | 3.41 | 0.04 |
| D ^d | 5.58 | 2 | 2.79 | 1.54 | 0.25 |
| F ^c | 22.65 | 2 | 11.32 | 6.26 | 0.01 |
| Error | 25.33 | 14 | 1.81 | | |
| Total | 95.79 | 26 | | | |

^a H₂O₂ treatment level ^b Na₂SiO₃ treatment level
^c interaction of H₂O₂ & Na₂SiO₃ ^d surfactant treatment level
^e wastepaper blending treatment level

Table 5. Multiple Comparison (Scheffe Method) Result for Brightness

| Index | Factor | Scheffe Grouping ^a | Mean (SD) ^b | Level index |
|-------|---|-------------------------------|------------------------|-------------|
| ① | Na ₂ SiO ₃ treatment | A | 48.9 | C2 |
| | | A | 47.6 | C0 |
| | | B | | |
| | | B | | |
| ② | Interaction of H ₂ O ₂ & Na ₂ SiO ₃ | A | 45.4 (2.8) | A0 C0 |
| | | A | 47.8 (0.7) | A0 C1 |
| | | A | 49.5 (0.4) | A0 C2 |
| | | B | 47.9 (1.7) | A1 C0 |
| | | B | 47.1 (1.2) | A1 C1 |
| | | B | 48.4 (1.5) | A1 C2 |
| | | B | 49.6 (2.2) | A2 C0 |
| | | B | 47.1 (1.6) | A2 C1 |
| B | 48.9 (2.1) | A2 C2 | | |
| ③ | wastepaper blending treatment | A | 49.0 | F2 |
| | | A | 48.1 | F0 |
| | | B | | |
| | | B | 46.8 | F1 |

^a means with the same letter are not significantly difference at alpha=0.10

^b standard deviation

사이에 차이가 있는가를 알아보기 위하여 Scheffe method를 이용한 다중비교를 실시하여 그 결과를 Table 5에 나타내었다. Table 5를 살펴보면 H₂O₂와 Na₂SiO₃의 교호작용의 최적효과는 A0C2 (49.5%) 또는 A2C0 (49.6%)임을 알 수 있으며, 여기서는 비교적 편차가 적은 A0C2 (49.5%)를 선택하였다. 직교배열표를 사용한 실험 계획에서는 오차변동이 상당히 크게 나오는 경우가 많으므로 신뢰구간의 신뢰율을 90%로 흔히 사용한다. 여기서도 90%의 신뢰구간을 사용하여 Na₂SiO₃ 투입 수준(C)과 고지 배합처리(F)의 모평균의 신뢰구간(confidence interval)을 도시하면 Figure 7와 같다. Figure 7로부터 H₂O₂와 Na₂SiO₃의 교호작용의 최적효과 A0C2, Na₂SiO₃ 투입 수준 C2 (2.0% 투입), 고지 배합처리 F2의 수준조합에서 가장 높은 백색도를 나타내었다. 이러한 A0C2, C2, F2의 수준조합에서의 백색도의 추정치는 50.5% ($\hat{\mu}(A0C2F2)$)이다. 여기서 얻은 추정치 50.5%는 다른 데이터들로부터의 정보가 반영된 값으로 A0C2F2 조

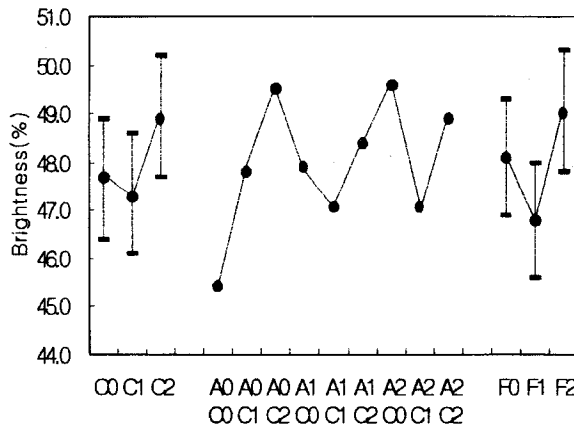


Figure 7. 90% confidence intervals for brightness ($\text{Na}_2\text{SiO}_3(\text{C})$, interaction of H_2O_2 & $\text{Na}_2\text{SiO}_3(\text{AC})$, wastepaper blending treatment(F) factor).

건에서 수없이 반복실험을 하면 평균치가 50.5%가 된다고 판단되는 값을 의미한다. 최적조건 A0C2F2에서 백색도 모평균의 90% 신뢰구간은 (49.0, 52.0)이다.

위의 결과를 종합하여 보면, ANOVA 결과 Na_2SiO_3 투입 수준과 H_2O_2 와 Na_2SiO_3 의 교호작용 그리고 고지 배합처리가 백색도에 유의한 영향을 주는 것으로 나타났으며 (Table 4), 이를 좀 더 자세히 살펴보면 다음과 같다. Na_2SiO_3 투입 수준의 경우 C2 (2.0% 투입) 처리구에서 48.9%의 백색도를 나타내 C0 (1.0% 투입) 처리구의 47.6%, C1 (1.5% 투입) 처리구의 47.3%보다 유의하게 높은 백색도를 나타내었다 (Table 5-①). 또한 H_2O_2 와 Na_2SiO_3 의 교호작용의 경우 A0C2 (H_2O_2 0.5% 투입, Na_2SiO_3 2.0% 투입) 처리구에서 49.5 (± 0.4)%, A2C0 (H_2O_2 0.5% 투입, Na_2SiO_3 1.0% 투입) 처리구에서 49.6 (± 2.2)%의 백색도를 나타내어 다른 수준보다 비교적 높은 백색도를 나타내었다 (Table 5-②). 고지 배합처리의 경우 F2 처리구가 49.0%, F0 처리구가 48.1%의 백색도를 나타내 F1 처리구의 46.8%보다 유의하게 높은 백색도를 나타내었다 (Table 5-③).

동일한 방법으로 인장지수 및 파열지수에 영향을 주는 인자를 분석하였다. 인장지수의 경우, ANOVA 결과 유의수준 10%에서 H_2O_2 투입 수준 (A)와 해리 온도 수준 (G)이 유의한 것으로 나타났다. 다중비교를 실시한 결과 H_2O_2 투입수준 A1 처리구의 경우 A2, A0 처리구와는 인장지수 측면에서 차이가 있음을 알 수 있었으며, 해리 온도 G0 처리구의 경우 G1, G2 처리구와 유의한 차이가 있음을 파악할 수 있었다. 90%의 신뢰구간을 사용하여 H_2O_2 투입 수준 (A)과 해리 온도 수준 (G)의 모평균의 신뢰구간을 도시하면 Figure 8와 같다. Figure 8로부터 H_2O_2 투입 수준 A1 (1.0% 투입) 처리구와 해리 온도 수준 G0(50 °C) 처리구의 수준조합에서 가장 높은 인장지수를 나타내었다. 이러한 A1, G0 처리구의 수준조합에서의 인장지수의 추정치는 35.7 $\text{N} \cdot \text{m/g}$ ($\hat{\mu}(\text{A1G0})$)이고, 최적조건 A1G0에서 인장지수 모평균의 90% 신뢰구간은 (34.8, 36.6)이다.

결과를 종합하여 보면, H_2O_2 투입 수준과 해리 온도가 인장지수에 유의한 영향을 주는 것으로 나타났으며, H_2O_2 투입 수준의 경우 A1 (1.0% 투입) 처리구에서 34.9 $\text{N} \cdot \text{m/g}$ 의 인장지수를 나타내 A2 (1.5% 투입) 처리구의 33.5 $\text{N} \cdot \text{m/g}$, A0 (0.5% 투입) 처리구의 33.2 $\text{N} \cdot \text{m/g}$ 보다 유의하게 높은 인장지수를 나타내었다. 또한 해리 온도의 경우 G0 (50 °C) 처리구가 34.5 $\text{N} \cdot \text{m/g}$, G1 (60 °C) 처리구가 34.0 $\text{N} \cdot \text{m/g}$ 의 인장지수를 나타내 G2 (70 °C) 처리구의 33.0 $\text{N} \cdot \text{m/g}$ 보다 유의하게 높은 인장지수를 나타내었다.

파열지수의 경우, ANOVA 결과 유의수준 10%에서 계면활성제

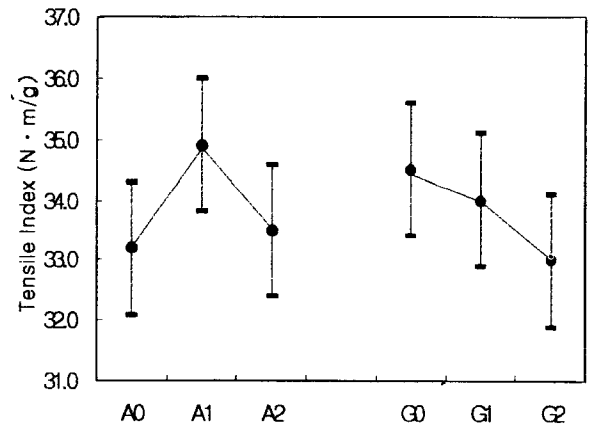


Figure 8. 90% confidence intervals for tensile index ($\text{H}_2\text{O}_2(\text{A})$, pulping temperature(G) factor).

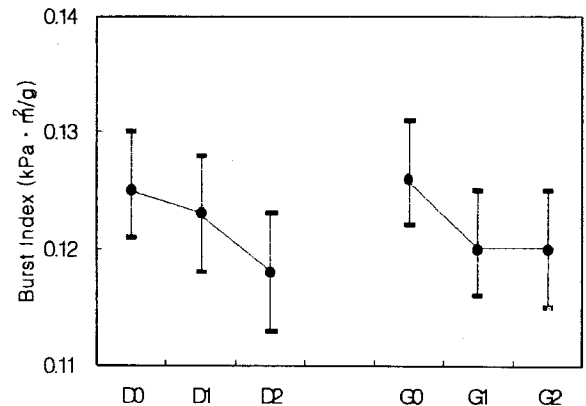


Figure 9. 90% confidence intervals for burst index (Surfactant(D), pulping temperature(G) factor).

투입 수준 (D)과 해리 온도 수준 (G)이 유의하게 나타났으며, 다중비교를 실시한 결과 계면활성제 투입 수준의 경우 D0 (0.1% 투입) 처리구에서 0.125 $\text{kPa} \cdot \text{m}^2/\text{g}$, D1 (0.2% 투입) 처리구에서 0.123 $\text{kPa} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ 의 파열지수를 나타내 D2 (0.3% 투입) 처리구의 0.118 $\text{kPa} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ 보다 유의하게 높은 파열지수를 나타내었다. 해리 온도의 경우 G0 (50 °C) 처리구가 0.126 $\text{kPa} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ 의 파열지수를 나타내, G2 (70 °C) 처리구의 0.120 $\text{kPa} \cdot \text{m}^2/\text{g}$, G1 (60 °C) 처리구의 0.120 $\text{kPa} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ 보다 유의하게 높은 파열지수를 나타내었다. 90%의 신뢰구간을 사용하여 계면활성제 투입 수준 (D)과 해리 온도 수준 (G)의 모평균의 신뢰구간을 Figure 9에 나타내었다. Figure 9로부터 계면활성제 투입 수준 D0 (0.1% 투입) 처리구와 해리 온도 수준 G0 (50 °C) 처리구의 수준조합이 가장 높은 파열지수를 나타내는 것을 볼 수 있다. 이러한 D0, G0의 수준조합에서의 인장지수의 추정치는 0.129 $\text{kPa} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ ($\hat{\mu}(\text{D0G0})$)이며, 최적조건 D0G0에서 파열지수 모평균의 90% 신뢰구간은 (0.125, 0.133)이다.

결과를 종합하여 보면, 계면활성제 투입 수준과 해리 온도 수준이 파열지수에 유의한 영향을 주며, 계면활성제 투입 수준의 경우 D0 (0.1% 투입) 처리구에서 0.125 $\text{kPa} \cdot \text{m}^2/\text{g}$, D1 (0.2% 투입) 처리구에서 0.123 $\text{kPa} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ 의 파열지수를 나타내 D2 (0.3% 투입) 처리구의 0.118 $\text{kPa} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ 보다 유의하게 높은 파열지수를 나타내었다. 해리 온도 수준의 경우 G0 (50 °C) 처리구가 0.126 $\text{kPa} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ 의 파열지수를 나타내, G2 (70 °C) 처리구의 0.120 $\text{kPa} \cdot \text{m}^2/\text{g}$, G1

(60 °C) 처리구의 0.120 kPa·m²/g보다 유의하게 높은 파열지수를 나타내었다.

4. 결 론

위와 같은 실험결과 다음의 결론을 얻었다.

- 1) 총 27회의 실험결과 백색도는 최저 42.5%~최고 52.0%로 평균 48.0 (±1.9)%를 나타내었다. 인열지수의 경우 최저 8.19 mN·m²/g~최고 10.79 mN·m²/g를 나타내었으며, 평균 9.50 (±0.63) mN·m²/g를 나타내었다. 인장지수의 경우 최저 31.7 N·m/g~최고 37.5 N·m/g를 나타내었으며, 평균 33.9 (±1.6) N·m/g를 나타내었다. 파열지수의 경우 최저 0.11 kPa·m²/g ~ 최고 0.14 kPa·m²/g를 나타내었으며, 평균 0.122 (±0.007) kPa·m²/g를 나타내었다.
- 2) 백색도 향상의 측면에서 볼 때, 최적수준조합 Na₂SiO₃ 2.0%, H₂O₂ 0.5%, 고지 배합처리구 F2 (KONP:AONP:OMG = 40:30:30%)의 조건에서 가장 높은 백색도 추정치 50.5%를 얻을 수 있었으며, 이 추정치의 90% 신뢰구간은 (49.0, 52.0)로 나타났다.
- 3) 인장지수 향상의 측면에서 볼 때, 최적수준조합 H₂O₂ 0.5%, 해리 온도 50 °C의 조건에서 가장 높은 인장지수 추정치 35.7 N·m/g를 얻을 수 있었으며, 이 추정치의 90% 신뢰구간은 (34.8, 36.6)로 나타났다.
- 4) 파열지수 향상의 측면에서 볼 때, 최적수준조합 계면활성제 0.1%, 해리 온도 50 °C의 조건에서 가장 높은 파열지수 추정치 0.129 kPa·m²/g를 얻을 수 있었으며, 이 추정치의 90% 신뢰구간은 (0.125, 0.133)로 나타났다.
- 5) 탈목약품 첨가량 변화에 따른 백색도 및 강도적 성질의 변화를 살펴보면 유의성은 나타나지 않으나 H₂O₂ 첨가량이 증가할수록 약간의 백색도 상승 결과를 나타냈으며, NaOH 첨가량이 증가할수록 약간의 백색도 하락 결과를 나타내었다.
- 6) 고지 배합처리에 따른 백색도 및 강도적 성질의 변화를 살펴보면 ONP에 비해 백색도가 높은 OMG가 많이 배합처리된 F2 (KONP:AONP:OMG = 40:30:30%) 처리구가 가장 높은 백색도 49.0%를 나타내었으며, 인열, 인장지수의 경우 고지 배합처리 F0 (KONP:AONP:OMG = 50:30:20%) 처리구에서 비교적 높은 결

과를 나타내었다.

7) 해리 온도변화에 따른 백색도 및 강도적 성질의 변화를 살펴보면 50 °C에서 백색도 48.3%, 인열지수 9.64 mN·m²/g, 인장지수 34.5 N·m/g, 파열지수 0.126 kPa·m²/g으로 60, 70 °C에 비해 높은 결과를 나타내었다.

8) 50, 60, 70 °C의 각 해리 온도별 조건에서의 백색도 및 인열지수는 고지배합처리 F2 (KONP:AONP:OMG = 40:30:30%) 처리구에서 가장 높게 나타났고, 인장, 파열지수의 경우 F0 처리구에서 F1, F2 처리구로 갈수록 감소하는 경향을 나타냈다.

9) 50, 60, 70 °C의 각 해리 온도 수준별로 고지 배합처리 F1 (KONP:AONP:OMG = 40:40:20%) 처리구에서 대체로 낮은 백색도 및 강도적 성질을 나타냈다.

10) 고지 배합처리의 수준에 관계없이 해리 온도가 상승할수록 인장지수가 하락하는 결과도 나타났다.

참 고 문 헌

1. T. W. Woodward, *Pulp&Paper*, Aug. 81(1996).
2. J. K. Borchach and J. H. Rask, *Tappi J.*, **77**, 161(1994).
3. H. W. Haslach Jr., *Tappi J.*, **77**, 179(1994).
4. S. S. Brivas, *Tappi J.*, **75**, 139(1992).
5. L. D. Ferguson, *Tappi J.*, **75**, 49(1992).
6. S. Dasgnpta, *Tappi J.*, **77**, 159(1994).
7. R. J. Kerekes and C. J. Schell, *Tappi J.*, **78**, 133(1995).
8. D. L. Carmichael, *Pulp&Paper Canada*, **91**, 42(1992).
9. J. Anderson, *World Pulp&Paper Technology*, 176(1994).
10. A. Renders, *Tappi J.*, **76**, 155(1993).
11. H. Hameel, "Bleaching", Tappi Press, 375(1991-1992).
12. S. D. Shon and D. S. Shin, *TAPPIK*, **21**, 9(1989).
13. S. H. Park, "The recent design and analysis of experiments", Minyoung, Seoul (1992).
14. D. C. Montgomery, "Design and analysis of experiments", 3rd. John Wiley and Sons, Singapore (1991).