

## 도공파지의 재생에 관한 연구(제2보)

- 황산처리가 도공파지 재생공정에 미치는 영향 -

이 용 규 · 김 창 근

## Studies on the Coated Broke Recycling in the Papermaking (II)

- Effect of Sulfuric Acid Treatment on Coated Broke Recycling -

Yong Kyu Lee and Chang Keun Kim

### ABSTRACT

The effect of dilute sulfuric acid treatment was examined to improve recyclability of coated brokes. Turbidity, electric conductivity, and cationic demand of the white water from coated broke prepared from an alkaline base paper was determined. Sulfuric acid treatment was found to be effective in dissolving undisintegrated substances such as binders, pigments, and fibers. The properties of papers prepared by adding the broke to pulp stock up to 30% dry weight were examined. With the increase of broke addition, retention, sizing degree and smoothness were improved; on the other hand, formation uniformness, air permeability and internal bonding strength were decreased. The extent of improvement by broke addition was greater for the sulfuric acid-treated broke than the control broke. It was concluded that the use of coated broke should be limited within 10-15% weight of the product for either type of broke.

### 1. 서 론

최근 제지 업계는 펄프 가격의 유동화가 심화됨에 따라 폐지 및 생산공정에서 발생하는 각종 파지를 적절하게 재사용하여 저가의 원료로부터 고가의 종이를 생산, 심화되는 채산성 부담을 극복하고 부가가치가 높은 제품의 생산으로 수익성을 향상시키려 하고 있다. 또한 재생섬유의 사용 비

율이 높아짐에 따라 고가의 펄프 사용량을 줄이면서 종이 품질을 유지, 향상시킬 수 있는 생산공정의 자동화 및 온라인화는 종이 제조기술의 커다란 변화를 일으키고 있다. 한편 종이의 품질이 다양해지고 종이의 가공기술 또한 진전됨에 따라 가공시 투입되는 약품이 다양해지고 있어 이로 인한 재생처리는 점점 더 복잡해지고 있다. 따라서 본 연구에서는 1995년 기준 연간 450여 만 톤에 이

• 본 연구는 한국과학재단 '96핵심전문 연구비(과제번호: 961-0608-078-2)에 의해 수행된 것임.  
• 강원대학교 산림과학대학 제지공학과(Dept. of Paper Science & Engineering, College of Forest Sciences, Kangwon National Univ.).

르는 도공지와 판지 생산 중 발생하는 많은 양의 도공파지 재생과 처리를 주 연구대상으로 하였다.

도공액 성분 중에서도 바인더는 합성 조건 및 제조 방법에 따라 도공지의 광학적 성질과 인쇄적성에 커다란 영향을 미치는 관계로 현재까지 많은 연구가 진행되고 있다.<sup>1-4)</sup> 도공시 바인더는 안료 및 섬유를 결합시켜 도공층을 형성하는 가교역할을 한다. 그러나 도공지를 해리했을 경우에 바인더의 성막상으로 인하여 안료 및 섬유간 응집체를 형성하여 쉽게 해리되지 않고 white pitch 발생의 직접적인 원인이 되고 있다. 도공파지 처리시스템에서 슬러리 상태의 도공파지는 colloid fines의 함량이 solid fines의 함량보다 두드러지게 높으며 이들 계에서 아주 미세한 도공 안료 입자와 바인더 성분 및 기타 첨가물로 구성되어 있다고 보고되었다.<sup>5)</sup> 이러한 콜로이드 성분과 음이온성 미세분은 유·무기 성분과 복잡한 응집을 일으켜 초지기의 전 시스템상에 문제를 일으키는 것으로 알려져 있다. 이러한 성분 중에서도 공정수에 존재하는 칼슘이온과 도공파지 내에 존재하는 탄산칼슘은 초지공정시 침적물을 형성시키는 주요 원인이 되고 있다.<sup>6)</sup>

즉, 난용성의 탄산칼슘 침적물은 extractor, cleaner, screen, pump 및 농도 조절기 등의 공정에 침적되어 막힘현상(plugging or blinding)을 유발시킨다. 이러한 침적물은 지료의 세척을 불량하게 하여 필프의 품질을 떨어뜨려 생산성을 저하시키거나 산성조건하에서 추가적인 세척공정을 필요로 한다.

또한 Rosin과 Alum(Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 18H<sub>2</sub>O)을 사용하는 산성 초지시에는 일정량의 Rosin과 Alum을 투입해야 하지만 탄산칼슘이 존재하는 도공파지의 재처리의 경우, 파지 내에 존재하는 안료 성분 중 탄산칼슘이 pH 완충성을 가지고 있기 때문에 보류율 및 사이즈도 정착률 향상을 위해 투입된 Alum과 반응하여 Alum의 양을 지속적으로 감소시켜 지료의 보류율을 감소시키고, 사이즈도를 떨어뜨리는 등의 부반응(side-effect)을 일으키기도 한다. 그러므로 계의 안정을 위하여 도공파지를 사용하는 broke system에서 탄산칼슘을 우선적으로 제거시키는 것이 바람직하다.

따라서 본 연구에서는 도공파지의 재활용시 문제가 되고 있는 탄산칼슘을 제거하고, 음이온성

trash 성분과 안료 및 바인더와 같은 콜로이드 성분을 감소시켜 이들이 도공파지 처리시스템에 미치는 영향에 대해 조사하였다. 또한 도공파지의 해리과정에서 쉽게 해리되지 않는 도공액 성분 중의 바인더와 안료 및 섬유간 결합체를 약품처리로 분해시킴으로써 도공파지의 재생률을 증가시키는 방향을 검토하였다. 또한 도공파지와 virgin pulp의 배합조건에 따른 지료의 특성을 분석하여 도공파지를 첨가함으로써 발생할 수 있는 문제점과 이의 해결방안을 검토하고자 하였다. 아울러 약품 처리의 유무에 따른 도공파지와 virgin pulp의 투입량을 다르게 배합하여 제조된 지료 및 종이의 특성을 살펴봄으로써 도공파지의 적정 배합률 및 도공원지로서의 특성을 평가하였다.

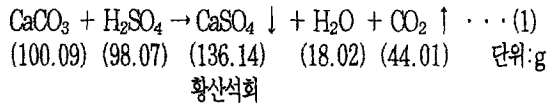
## 2. CaCO<sub>3</sub>의 반응기구 및 도공 파지처리 공정의 변화

### 2.1 탄산칼슘의 반응기구

아래의 반응식은 탄산칼슘과 황산 및 Alum과의 반응을 나타내는 것으로 황산이 Alum보다 약 2배의 효과를 나타내고 있다.

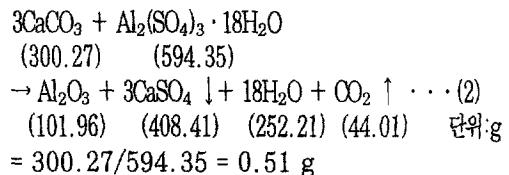
#### 1) 탄산칼슘과 황산의 반응식

황산 1g이 소모시키는 탄산칼슘량 = 100.09/98.07 = 1.02g



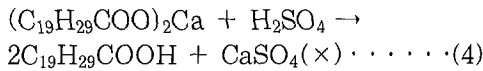
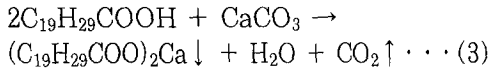
#### 2) 탄산칼슘과 Alum의 반응식

Alum 1g이 소모시키는 탄산칼슘량



3) 탄산칼슘과 Rosin size제의 반응

계 내에 탄산칼슘이 존재하게 되면 탄산칼슘의 칼슘이온이 일부 Rosin soda와 반응하여 식(3)과 같이 불용성 침전물을 형성시켜 사이징 효과를 저하시키는 것은 물론 초지 시스템에 악영향을 미치는 것으로 알려지고 있다.<sup>7-8)</sup> 그러므로 Rosin을 투입하기 전에 탄산칼슘을 완전히 제거하는 것이 바람직한 것으로 알려져 있다.



3. 재료 및 방법

3.1 공시재료

도공파지는 S사의 140 g/m<sup>2</sup>의 양면 더블도공지\*를 사용하였으며, Pulp는 HwBKP(Alpac aspen)를 사용하였다. 충전제로는 Talc, 내침 사이즈제로 Rosin emulsion size제, 보류제로는 Alum과 양이온성 전분을 사용하였다.

\*도공원지 : 중성지(100 g/m<sup>2</sup>), 도공량 : 40 g/m<sup>2</sup> 도공액 배합조건 : 탄산칼슘 30부, 클레이 70부, 라텍스 12부, 전분 2.63부 등.

3.2 실험방법

3.2.1 Broke의 해리

도공원지 및 도공지의 해리는 Tappi Test method T 205 om-88에 의거하여 1 L당 24 g의 시료를 정량하여 6.5 cm<sup>2</sup>의 조각으로 잘게 찢은 후 온도를 23±2℃로 하여 20분간 침적시켰다. 이를 해리기에 넣고 다시 1 L의 물을 첨가한 후 10분간 해리시켰다. 해리가 종료된 후 0.5% 농도로 희석시켰다.

3.2.2 황산처리

3.2.1에서 얻어진 파지 지료를 10% 묽은 황산으로 120분간 처리하였다. 황산처리 후 반응 시간별 pH 변화를 측정된 결과 100-120분 이내에 황산의 반응이 종결되어 그 이상의 시간에서는 pH의 변화가 거의 일어나지 않아 반응의 적정 시간으로 정하였다. 절건 지료당 황산의 적정 투입비는 반응이 종결된 도공파지 지료의 pH가 산성지의 지료 조성 조건의 pH 4.5와 일치되는 5.5%를 기준으로 하였다(Fig. 1).

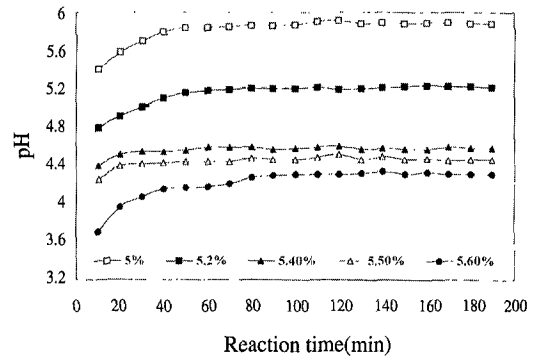


Fig. 1. Effect of pH of coated broke furnish on the reaction time of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> treatment.

Table 1. Furnish Composition

Condition	Type	Acid furnish composition					
Fiber, %	Broke	5	10	15	20	25	30
	LBKP	95	90	85	80	75	70
Filler, %		15% Talc					
Other additives		0.3% Rosin size Alum					
Consistency		0.5%					
pH		4.5					

3.2.3 지료조성 및 수초지 제조

펄프는 HwBKP를 사용하여 T 227 om-92에 의거 실험실용 valley beater를 이용하여 고해하였다. 여수도는 30°SR로 조정된 후 펄프와 황산을 처리하지 않은 도공파지 지료, 펄프와 황산처

리된 도공파지 지료를 각각의 배합비별로 혼합하여 기타 첨가제를 이용하여 지료를 조성하였다

본 실험에서는 충전제의 비율을 절건펄프 대비 15%, 로진 사이즈제를 0.3% 첨가한 후 alum을 사용하여 지료의 pH를 4.5로 조절한 후 초지하였다. 이상과 같은 지료 조성 조건으로 평량 70 g/m<sup>2</sup>의 산성지를 제조하여 400 kPa로 압착, 탈수시킨 후, 드럼 건조기를 이용 105℃에서 3분간 건조시켰다.

### 3.2.4 백수의 탁도 및 전도도 측정

0.5%의 지료를 No. 4 whatman filter paper로 여과시킨 후에 여액을 가지고 탁도와 전도도를 측정하였다. 혼탁입자들에 의한 산란도를 측정하는 네펠로법(nephelometry)을 이용한 Analite 155 nephelometer를 사용하여 탁도를 측정하였고, 전도도는 용액의 전류를 운반하는 능력을 측정하는 900C microprocessor conductivity meter를 사용하였다.

### 3.2.5 도공원지의 캘린더 처리

3.2.3항에서 얻어진 원지를 TAPPI Standard T 402 om-88에 의거하여 온도 23±1℃, 상대 습도 50±2%의 항온항습 조건에서 24시간 조습처리한 후 실험실용 캘린더로 각각 처리하였다. 이때 물의 선압은 200 pli, 온도 70℃로 1 nip을 통과시켰다.

### 3.2.6 수초지의 물성 측정

#### 가. Size도 및 표면 pH 측정

Size도는 Hercules size tester를 사용하여 측정하였고, 종이의 표면 pH는 종이표면 pH 지시약을 이용하여 측정하였다.

#### 나. Ash content 측정

Ash 함량은 가열로에 빈 도가니를 넣고 900±25℃에서 30분간 가열하여 도가니에 존재하는 불순물을 완전히 연소시킨 후, 데시게이터에서 45분간 항냉시켜 도가니의 무게를 측정하고 여기에 절건 시료를 넣어 900±25℃의 가열로에서 항량이 될 때까지 가열하였다. 가열처리로 유기물질을 완

전히 연소시킨 후에 회분을 정량하여 보류도를 측정하였다.

#### 다. 종이 물성 측정

제조한 종이의 백색도는 Hunter 반사율계를, 평활도는 Bekk type을 사용하여 측정하였고, 백지 광택은 Gloss meter(75°-75°)를 사용하여 측정하였다. 또한 투기도는 Gurley type을, 두께는 Thickness tester를 사용하여 측정하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1 파지지료와 virgin pulp의 배합조건이 파지처리 공정에 미치는 영향

#### 4.1.1 펄프 및 황산처리 유무에 따른 도공파지의 특성

펄프는 1.5% 농도에서 고해하여 30°SR로 조정된 후 0.5%로 희석하여 지료의 특성을 측정하였고, 도공파지는 S사의 140 g/m<sup>2</sup>의 양면도공지를 1.2%로 해리한 후 여기에 절건 펄프당 5.5%의 묽은 황산을 투입, 0.5%로 희석하여 지료의 특성을 파악한 결과를 Table 2에 나타내었다.

황산을 처리하지 않은 지료의 pH와 탁도가 높게 나타난 결과로 미루어볼 때, 도공파지에서 탄산칼슘 및 섬유 미세분의 영향이 크다는 것을 확인할 수 있다. 반면에 황산을 처리한 지료의 탁도가 다소 낮게 나타났는데, 그 이유는 황산과 탄산칼슘이 반응함으로써 탄산칼슘의 분해가 일어나

Table 2. Properties of white water with(out) sulfuric acid treatment

		Pulp	Untreatment	Treated
Furnish consistency(%)		0.5	0.5	0.5
pH	Furnish	7.38	8.15	6.35
	White water	6.90	7.72	6.94
	Fine content	7.85	8.18	7.25
	Dilution water	7.43	7.43	7.43
Turbidity(NTU)		10	30	21
Conductivity(μs/cm)		131.9	207.7	794
Potential charge(mV)		-635	-452	-135

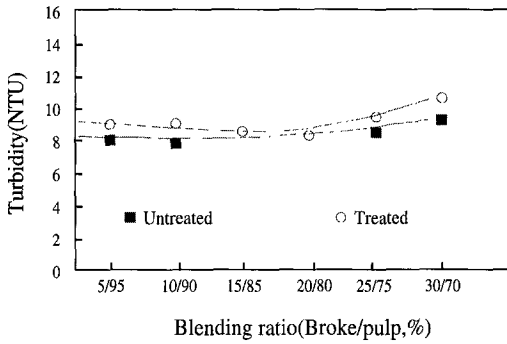


Fig. 2. Effect of blending ratio of broke and pulp on turbidity of white water of furnish.

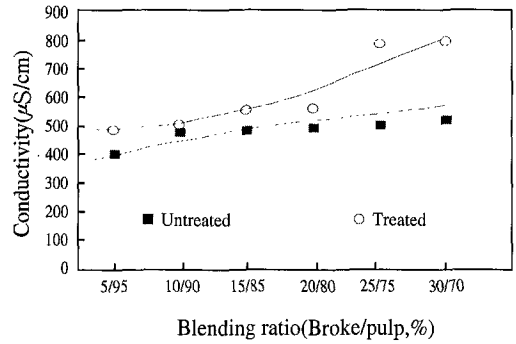


Fig. 3. Effect of blending ratio of broke and pulp on conductivity of white water of furnish.

지료의 pH와 탁도를 일정 정도 떨어뜨렸다고 할 수 있다. 또한 이는 용액 속에서 이온 농도를 증가시킴으로써 전도도를 크게 증가시켰다고 사료된다. 제타전위 측정에 있어서도 황산을 처리한 경우에 파지 내에 존재하는  $Ca^{2+}$  이온과  $SO_4^{2-}$  이온이 반응하는 전하적 중화를 통해 미처리한 경우보다 감소하였다고 사료된다.

#### 4. 1. 2 배합조건이 백수의 탁도 및 전도도에 미치는 영향

도공파지 지료와 virgin pulp의 배합 조건에 따른 지료의 탁도는 황산처리의 유무에 상관없이 도공파지의 배합비율이 증가할수록 약간 증가하는 경향을 나타냈다(Fig. 2). 이는 도공파지의 배합비율이 증가함에 따라서 상대적으로 도공파지 내에 존재하는 충전제 및 도공안료 성분의 양이 증가함으로써 나타나는 결과로 사료된다.

Fig. 3에서 보는 바와 같이 도공파지의 배합비가 증가할수록 전도도가 전반적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 즉, 황산 미처리한 경우에는 보류제 및 정착제로 첨가된 알람과 파지 내에 존재하는 탄산칼슘과 반응하여 백수의 이온농도를 증가시킨다고 사료되며, 황산처리를 한 경우는 지료조성시 첨가된 알람 및 잔류황산이 탄산칼슘과 반응하면서 나타난 결과로 사료된다.

#### 4. 2. 파지지료와 virgin pulp의 배합조건이 원지의 물성에 미치는 영향

Fig. 4에서 보는 바와 같이 투기도는 도공파지의 배합비율이 증가할수록 다소 증가하는 경향을 나타내었다. 특히 황산처리된 도공파지를 배합한 경우에는 미처리한 경우보다 투기도가 다소 낮게 나타났다. 이는 도공파지의 배합비율이 증가함에 따라 상대적으로 파지 내에 존재하는 충전제 성분과 미해리 물질의 양이 증가하여 섬유간 결합을 떨어뜨리고 bulky한 구조를 형성시켰다고 사료된다.

Fig. 5에서 보는 바와 같이 도공파지의 배합비율이 증가함에 따라 원지의 회분함량이 점차적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 특히 황산처리된

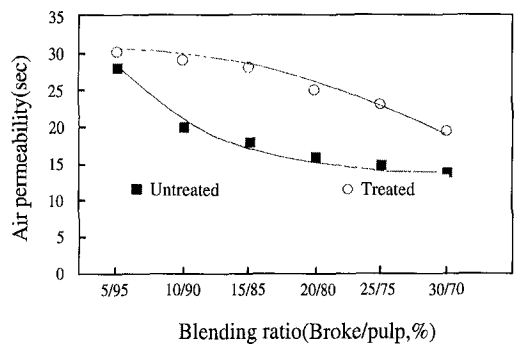


Fig. 4. Effect of blending ratio of broke and pulp on the air permeability of paper.

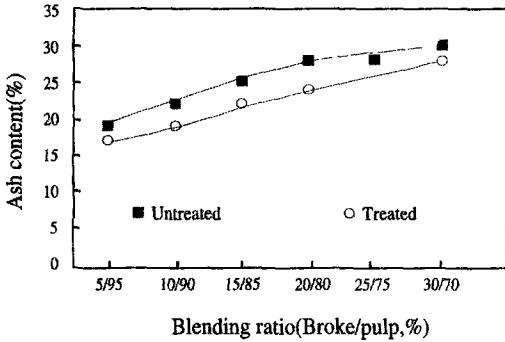


Fig. 5. The results of ash content based on blending ratio of broke and pulp.

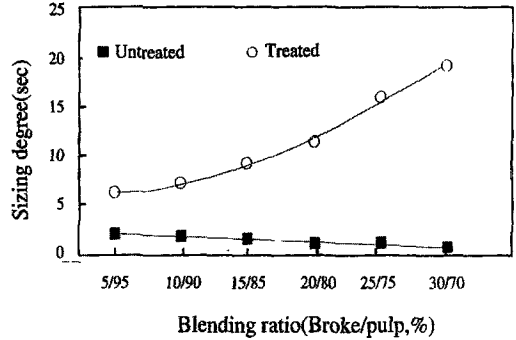


Fig. 6. The results of sizing degree of paper depending on blending ratio of broke and pulp.

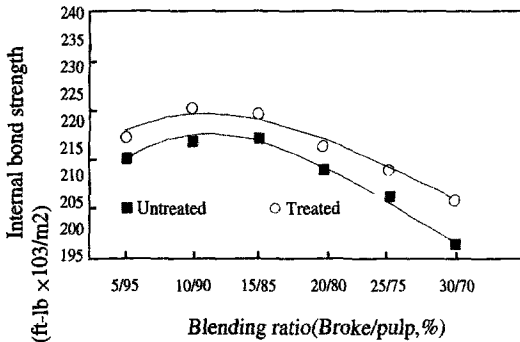


Fig. 7. The results of internal bond strength of paper founded on blending ratio of broke and pulp.

도공파지를 배합한 경우의 보류도가 더 낮은 이유는 황산처리를 함으로써 탄산칼슘이 용출됨으로써 보류된 양이 감소하였다고 분석된다. 한편 황산을 처리하지 않은 도공파지의 경우 탄산칼슘이 존재하기 때문에 회분함량이 황산처리한 경우보다 상대적으로 높았다고 사료된다.

Fig. 6에서 보는 바와 같이 황산처리되지 않은 도공파지의 경우 잔류하는 탄산칼슘은 종이의 사이즈도를 떨어뜨리는 주요인으로 작용함을 알 수 있다. 즉, 산성 사이즈제인 로진( $C_{19}H_{29}COOH$ )이 도공파지 중의 탄산칼슘과 반응하여  $(C_{19}H_{29}COO)_2Ca$ 을 형성함으로써 사이즈도를 현저하게 떨어뜨림을 알 수 있었다. 반면에 황산

처리된 도공파지의 경우 사이즈도가 증가됨을 알 수 있는데 이는 황산으로 인한 탄산칼슘의 분해로 인해서 로진의 섬유로의 정착이 어느 정도 자유롭게 이루어졌다고 할 수 있다. 따라서 산성지에 있어서 탄산칼슘이 함유된 도공파지를 재이용할 경우 로진의 투입전 탄산칼슘을 완전히 제거하는 것이 필요한 것으로 사료된다.

Fig. 7에서 보는 바와 같이 종이의 내부 결합 강도는 황산처리 유무에 관계없이 도공파지의 배합비율이 증가함에 따라서 약간 증가하다가 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 도공파지의 배합비율이 증가할수록 초기에는 섬유 미세분의 양이 증가하여 섬유간 결합을 촉진시키는 반면에 과도한 미세분, 특히 충전제와 같은 자체적으로 결합 능력이 없는 미세분의 양이 증가되어 오히려 섬유간 결합강도를 저해한다고 할 수 있다.

Fig. 8에서 보는 바와 같이 원지의 표면 pH는 황산 미처리한 경우에는 도공파지의 배합비율이 증가함에 따라서 표면 pH가 증가하는 경향을 나타내었는데, 이는 도공파지 내에 존재하는 탄산칼슘의 영향으로 사료된다. 반면에 황산처리한 경우에 있어서는 도공파지의 첨가비율 20%까지는 pH 5.0으로 일정한 데 반하여 그 이상 첨가하였을 경우에는 pH가 0.1 point 정도 증가하였는데, 이러한 결과 또한 잔류 탄산칼슘의 영향으로 사료된다.

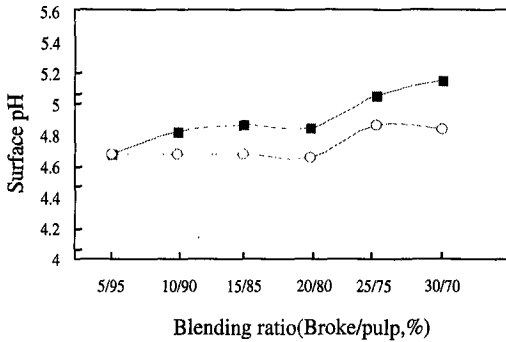


Fig. 8. The results of surface pH of paper on blending ratio of broke and pulp.

## 5. 결론

본 실험에서는 도공파지의 황산처리 유무에 따른 지료의 특성을 분석하여 파지처리 시스템에 미치는 영향을 살펴봄으로써 도공파지의 재이용률증가방안을 검토하였다. 또한 황산처리의 유무에 따라서 도공파지와 천연펄프와의 배합비율을 달리하여 제조된 지료의 특성과 종이의 물성을 분석함으로써 도공원지로서의 특성 및 도공파지의 적정 배합률을 평가하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

황산을 사용하여 도공파지를 처리하는 경우에 CO<sub>2</sub>와 같은 gas가 발생될 수 있으나 산성 초지시에는 지료의 보류도와 사이즈도를 떨어뜨리는 탄산칼슘을 분해시킴으로써 파지의 재활용이라는 측면에서 다소 장점이 있었다.

황산처리 유무에 따라 천연펄프와 배합비율을

달리하여 제조된 지료 및 종이의 물성을 살펴보면, 황산처리한 도공파지의 배합비율이 증가함에 따라서 종이의 보류도, 사이즈도, 거칠기, 광택 등의 물성이 개선되는 것으로 나타났다. 그러나 종이의 내부결합강도 등과 같은 결합력이 감소하는 것으로 보아 도공파지의 사용량에는 10-15% 이내로 한계가 있을 것으로 사료된다.

## 인용문헌

1. Boardman, D., Bormann, M. C. and Feigenbaum, H. N., 1992 Coating Conference, 241 (1992).
2. Heiser, E. J., 1980 TAPPI Blade Coating Seminar, p. B497.
3. Yong-Kyu Lee, Kuga, S., Onabe, F. and Usuda, M., J. Japan Tappi, 46(2):72 (1992).
4. Yong-Kyu Lee, J. of Korea Tappi Vol. 27, No. 2, 1995.
5. Leo Neimo, Nordic Pulp & Paper Research J. Vol. 8, 170 (1993).
6. Glazer, J. A., 1991: "Overview of deposit control," 1991 Chemical Processing Aids, p. 43.
7. Gess, J. M., 1991: "The sizing of paper with rosin and alum at acid pHs," 1991 Paper Chemistry, p. 97.
8. Strazdins, E., 1988: "Overview of alum chemistry in papermaking," TAPPI Proceeding, 1988 Papermakers Conference, p. 383.