

색지 폐지의 탈색에 의한 표백펄프의 재생방법

윤병태[†]·류정용·신종호·송봉근·김태준^{*1}·전양^{*2}

Development of Decolorizing Method for Color Ledger

Byoung-Tae Yoon[†], Jeong-Yong Ryu, Jong-Ho Shin,
Bong-Keun Song, Tae-Joon Kim^{*1}, and Yang Jeon^{*2}

ABSTRACT

This study was to get the optimum conditions on bleaching by mixing of various colored ledgers with white ledger by 50:50 ratio. This bleaching was carried out by two steps, reductive-oxidative process was shown a better brightness compared to oxidative-reductive one. Especially, in reductive bleaching using sodium hydrosulfite, the aging temperature should keep above 60°C irrespective of aging time, alkaline condition was more effective than acid one. Final brightness after bleaching and deinking was obtained over 78% to be used by the raw pulp of tissue.

1. 서론

산림자원이 부족한 우리 나라는 종이원료인 펄프를 수입에 의존하고있는 실정이다. 펄프뿐만 아니라 ONP(old newspaper), 백상지(white ledger) 폐지, 그리고 저급지인 MOW(mixed office wastepaper) 및 색지(colored ledger) 폐지 등 재활용해야 하는 폐지마저도 수입에 의존하고 있는 상황이다. 수입폐지 중에서 색지 폐지의 수입가격은 백상지 폐지수입가격의 1/3 수준인 저렴한 가격으로 수입되어 경제적인 이점이 있다. 하지만 문제는 이러한 색지 폐지를 탈색하기 위한 표백 기술이 빈약하다는 것이다. 일반적으로 색지 폐지는 Azo dyes, Stilbene dyes, Copper

Phthalocyanine dyes와 같은 직접염료(direct dye)로 착색돼 있는 것으로 보고되고 있다.^{1,2)} 한편, 펄프표백에 사용되는 약품은 hydrogen peroxide(H₂O₂), ozone(O₃), sodium hypochlorite(NaOCl)와 같은 산화표백제들과 FAS(formamidine sulfonic acid), sodium hydrosulfite(Na₂S₂O₄)와 같은 환원표백제들이 사용되는 것으로 널리 알려져 있다. 색지 폐지를 환원 표백하면 Fig. 1처럼 발색단에 아조기의 이중결합이 파괴되면서 RNH₂가 생성되는 방향으로 진행되면서 탈색현상이 일어나고, 산화표백을 하면 RNO₂가 생성되는 방향으로 진행되면서 탈색현상이 일어난다.^{1,2)}

MOW와 색지 폐지의 펄프는 고품질의 섬유로

• 한국화학연구소 펄프제지연구센터(Pulp and Paper Res. Center, KRICT, P.O. BOX 107, Yusong, Taejeon, 305-600, Korea).

* (주)날코 코리아(Nalco Korea Co., Ltd. 11th, 63Bldg, 60, Yoido-Dong, Young Deung Po-Gu, Seoul, Korea).

** 충남대학교 농과대학 임산공학과(Department of Forest Products, Chungnam National University, Taejeon, 305-764, Korea).

† 주저자(Corresponding author): e-mail: btyoun@pado.kRICT.re.kr

Azo Dye

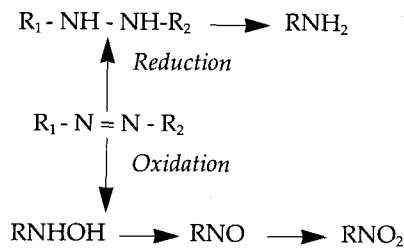


Fig. 1. Reaction scheme for reduction and oxidation of Azo dye.

이루어졌고 화장지용 원료펄프로 주로 사용되고 있다. 화장지용 원료펄프의 백색도는 78% 이상이 되어야만 제품생산에 사용할 수 있는 것으로 인식되고 있다. 따라서 본 연구는 화장지 생산공장에서 사용하고있는 표백제를 최대한 색지 폐지의 탈색목적에 활용하여 78% 이상의 백색도를 얻기 위한 표백방법 및 조건들을 확립하기 위하여 실시되었으며 이를 통하여 생산원가를 절감하는 데 기여하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 재료

본 실험에 사용한 폐지는 색의 3원색인 빨강, 노랑, 파랑색의 색지 폐지를 비롯한 여러 가지 색으로 이루어진 색지 폐지와 백상지 폐지를 사용하였다. 펄핑 및 탈목약품으로는 가성소다와 비이온성 계면활성제를 사용하였고, 킬레이트제 및 표백약품은 Table 1처럼 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 표백실험

색의 3원색인 빨강, 노랑, 파랑색의 색지 폐지를 상온에서 각각 해리한 후 펄프농도 25%로 농축하였다. 농축된 펄프를 1:1:1의 비율로 혼합

Table 1. Bleaching chemicals

Steps	Chemicals	%chemicals/on O.D. pulp
P	DTPA	0.10
	MgSO ₄	0.05
	Na-Silicate	3.00
	NaOH(100%)	1.10
H	H ₂ O ₂ (100%)	1.00
	NaOH(100%)	0.60
	NaOCl(100%)	1.0~1.5
Y	STPP	0.10
	Na ₂ S ₂ O ₄	1.00

(백색도 21.9%)하여 다음과 같이 표백조건을 확립하기 위한 실험을 실시하였다.

(가) 과산화수소 표백(P)

표백하고자 하는 펄프를 농도 10%로 조절하였다. 여기에 Table 1의 "P"처럼 DTPA 0.1%를 첨가하고 Hobart mixer로 3분 동안 교반하였다. 교반상태에서 "P"의 나머지 약품들을 첨가하고 비닐팩에 넣어 60℃의 항온수조에서 3시간 동안 숙성시켰다. 이때의 pH는 11.0~12.0 범위에었고, 숙성이 끝난 펄프의 잔류 과산화수소량은 25% 정도였다. 숙성이 끝난 펄프를 탈수시키고 맑은 액이 나타날 때까지 충분히 세척하였다.

(나) Sodium hypochlorite 표백(H)

표백하고자 하는 펄프를 농도 10%로 조절하고 Hobart mixer에서 Table 1의 "H" 약품을 넣고 3분 동안 교반하였다. 이 펄프를 비닐팩에 넣고 50℃의 항온수조에서 90분 동안 숙성시켰다. 이때의 pH는 11.5~12.0 범위에었다. 숙성이 끝난 펄프를 탈수시키고 맑은 액이 나타날 때까지 충분히 세척하였다.³⁾

(다) Sodium hydrosulfite 표백(Y)

Sodium hydrosulfite로 사용한 환원표백실험을 다음과 같이 산성조건(pH 5.0~6.0)과 알칼리 조건(pH 11.0~12.0)에서 실시하였다.

(a) 산성조건

펄프를 농도 5%로 조절하고 Table 1의 "Y" 처

럼 STPP 0.1%를 첨가한 후, 300 rpm에서 10분 동안 교반하였다. 교반상태에서 묽은황산(10%)을 첨가하여 pH 5.0~6.0으로 조절하고 비닐팩에 넣어 질소가스로 퍼지하였다. 여기에 즉시 sodium hydrosulfite(100%) 1.0%를 첨가하고 60℃의 항온수조에서 1시간 동안 숙성시켰다. 숙성이 끝난 펄프를 탈수시키고 맑은 액이 나타날 때까지 충분히 세척하였다.⁴⁾

(b) 알칼리조건

펄프를 농도 5%로 조절하고 STPP 0.1%를 첨가한 후, 300 rpm에서 10분 동안 교반하였다. 교반상태에서 가성소다를 첨가하여 알칼리상태(pH 11.0~12.0)로 조절하고 비닐팩에 넣어 질소가스로 퍼지하였다. 여기에 즉시 sodium hydrosulfite(100%) 1.0%를 첨가하고 60℃의 항온수조에서 1시간 동안 숙성시켰다. 숙성이 끝난 펄프를 탈수시키고 맑은 액이 나타날 때까지 충분히 세척하였다.

2.2.2 표백 및 탈묵실험

Helico 형태의 로터가 장착된 고농도 펄퍼에 농도 12%에 해당되는 온도 55℃의 물과 가성소다 0.3%(전건무게당)를 투입하였다. 이어서, 여러 가지 색으로 구성된 색지 폐지가 50% 함유된 백상지 폐지를 투입하고 20분간 해리하였다. 해리된 펄퍼에 75℃ 정도의 물을 투입하여 4%로 희석하고 질소가스로 5~10분간 퍼지한 다음, 환원표백제인 sodium hydrosulfite 1.0%를 첨가하였다. 온도 50~70℃ 범위, pH 8~10 범위에서 30분간 숙성한 후 탈수, 세척과정을 거쳐 다시 농도 10%로 희석하였다. 여기에 비이온성 계면활성제 0.4%와 가성소다 0.3%, 그리고 산화표백제인 sodium hypochlorite 1.0~1.5%를 첨가하였다. 약품 처리한 펄프를 비닐팩에 넣고 온도 50℃, pH 10.0~12.0 범위에서 2시간 동안 숙성하였다. 숙성이 끝난 펄프를 탈수, 세척과정을 거쳐 40℃의 물을 첨가하여 농도 1.0%로 희석하였다. 섬유로부터 박리된 잉크가 균일하게 분산되도록 3분 동안 교반하였다. 희석한 지료를 용량 17 L인 Voith사의 탈묵장치에서 5분간 잉크제거작업을 실시하였다.

2.2.3 백색도 및 L, a, b 측정

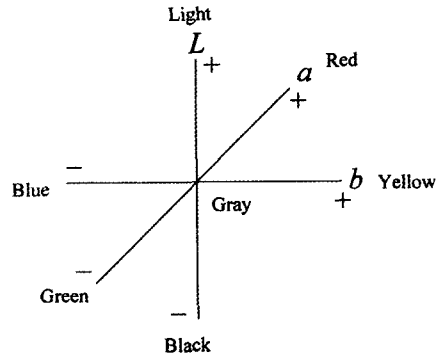


Fig. 2. L, a, b coordinate.

2.2.1항과 2.2.2항에서 얻어진 펄퍼에 대한 백색도 측정용 패드 3장을 buchner funnel(150 mm ϕ)에서 평량 150 g/m²으로 제조하였다. 이어서 압착기로 패드에 잔류하고 있는 수분을 제거시킨 다음 송풍 건조시켰다. TAPPI standard에 의거 백색도와 Fig. 2와 같은 L, a, b값을 측정하였다.^{5,6)}

2.2.4 리젝트율 측정

2.2.2항에서 탈묵에 의한 수율을 평가하기 위하여 잉크제거 작업시 거품으로 견혀지는 리젝트를 Whatman No. 1 여과지로 걸러 탈수시킨 후, 전건중량을 측정하여 제거율을 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 표백방법 및 조건에 따른 백색도와 L, a, b

Fig. 3은 빨강, 노랑, 파랑색의 색지 폐지를 동일한 비율로 혼합(백색도 21.9%)한 펄퍼를 표백하기 위한 방법 및 조건들을 도식한 것이고, 이에 대한 결과들을 Table 2에 나타내었다. 보는 바와 같이 5가지 표백방법 중에서 Exp. 4처럼 알칼리조건(pH 11.0~12.0)에서 sodium hydrosulfite(Na₂S₂O₄)로 환원표백을 실시하고 sodium hypochlorite(NaOCl)로 2단의 산화표백을 실시한 방법이 가장 높은 79%의 백색도를

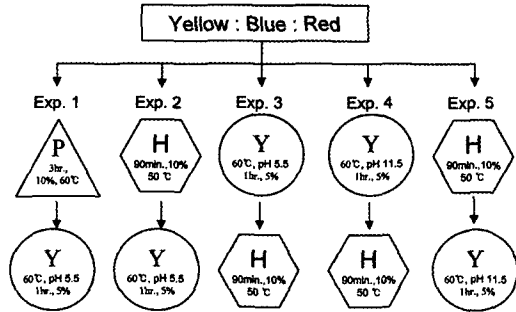


Fig. 3. Methods and conditions on the decolorization of colored ledger.

Table 2. Optical properties as experimental conditions on the decolorization of colored ledger

Exp.	Brightness (%)	L*	a*	b*
1 (PY)	57.4	75.3	10.4	2.4
2 (HY)	68.9	78.4	6.1	-3.2
3 (YH)	60.4	70.5	10.6	-7.7
4 (YH)	79.0	90.7	5.7	-1.3
5 (YH)	64.9	76.8	5.6	-1.7

얻었다. 그리고 Exp. 1처럼 과산화수소로 산화표백을 실시한 다음, 산성조건(pH 5.0~6.0)에서 sodium hydrosulfite로 환원표백을 실시한 방법이 가장 낮은 백색도를 얻었다. Sodium hydrosulfite는 화학펄프에 존재하고있는 염료의 탈색효과는 있지만, 과산화수소는 탈색효과는 별로 없고 리그닌이 존재하고 있는 신문지와 같은 기계펄프의 표백에 효과가 있는 것으로 알려졌다.^{1,7,8)}

특히, Exp. 4는 산성조건(pH 5.0~6.0)에서 sodium hydrosulfite로 환원표백을 실시한 Exp. 3보다 18.6%가 높은 백색도를 얻었다. 또한 20% 정도 더 밝은 L*값을 나타냈고, red의 수치(a*) 및 blue의 수치(b*)가 낮게 나타났다. 그리고 sodium hypochlorite로 1단계 산화표백을 실시하고 알칼리조건(pH 11.0~12.0)에서 sodium hydrosulfite로 2단계의 환원표백을 실시한 Exp. 5보다도 우수한 결과를 나타냈다.

이상의 결과에서 알 수 있듯이 색지 폐지를 탈색하기 위하여 sodium hydrosulfite로 환원표

백을 할 경우 알칼리조건(pH 11.0~12.0)에서 실시하는 것이 효과적임을 알 수가 있다.⁹⁾ 이뿐만 아니라 산화~환원보다 환원~산화 순서로 표백을 실시하는 것이 더 효과가 있는 것으로 생각된다.

3.2 표백 및 탈묵효과

3.1항의 결과를 근거로 하여 여러 가지 색으로 구성된 색지 폐지가 50% 함유된 백상지 폐지에 대하여 Fig. 4처럼 표백 및 탈묵실험을 실시하였다. Sodium~hydrosulfite 환원표백의 1st soaking시 온도를 50~60°C(Exp.1), 60~70°C(Exp. 2)로 구분하여 실시하였다. 이에 대한 결과들을 Figs. 5~7에 나타내었다.

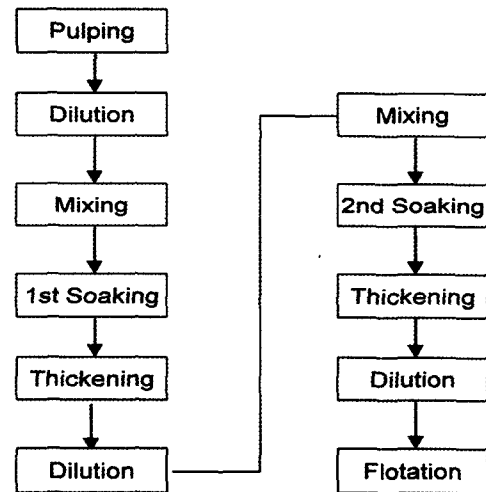


Fig. 4. Experimental scheme for the bleaching and deinking of white ledger containing colored ledger.

Fig. 5는 잉크제거 작업시 거품으로 걸혀진 리젝트의 양을 나타내었다. 리젝트의 양은 큰 차이 없이 2.0~2.5% 범위이다.

Fig. 6은 1st soaking 시 온도에 따른 표백펄프 및 탈묵펄프의 백색도를 나타내었다. 1st soaking에서 환원표백(reduction)시 Exp. 2가 Exp. 1보다 8% 정도 높은 백색도를 나타내었고, 이로 인한 탈묵 후의 백색도 역시 9% 정도 높은

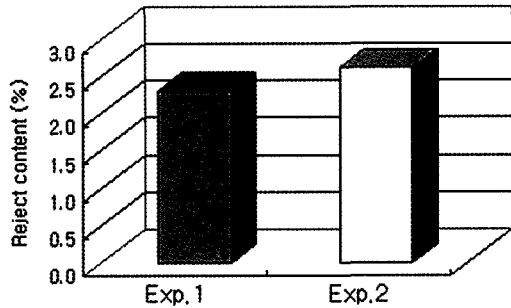


Fig. 5. Comparison of reject content as flotation on temperature variation at the 1st soaking.

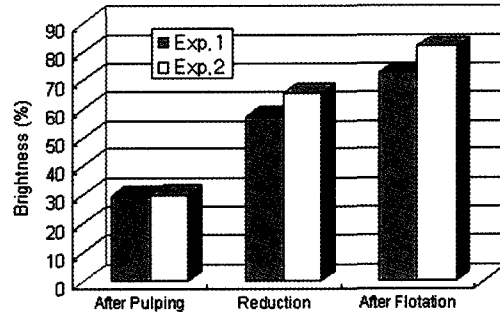


Fig. 6. The effects of temperature at the 1st soaking on the brightness of bleached pulp and deinked pulp.

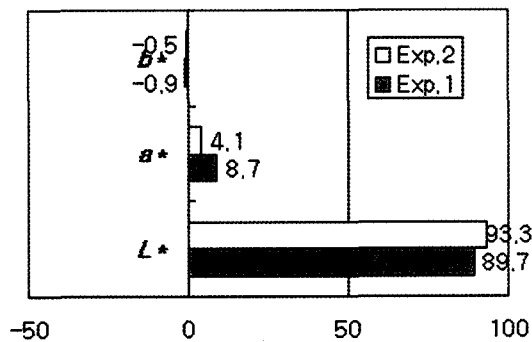


Fig. 7. The effects of temperature at the 1st soaking on the color removal of bleached pulp and deinked pulp.

81.8%의 백색도를 나타내었다. 또한 탈색수치를 나타내고 있는 Fig. 7처럼 Exp. 2가 Exp. 1보다 red의 수치(a*) 및 blue의 수치(b*)가 낮게 나타났고, 이에 따른 L*값도 3.6% 정도 더 밝게 나타냈다.

상기와 같이 색지 폐지가 함유된 백상지 폐지를 비롯하여 MOW와 같은 저급지를 재활용할 경우, 최종적으로 얻어진 펄프의 백색도 및 탈색수치는 환원표백단계에서 숙성온도에 큰 영향을 미침을 본 연구를 통하여 알 수 있었다.

4. 결론

본 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수

있었다.

1. 색지 폐지를 탈색하기 위하여 sodium hydro-sulfite에 의한 환원표백은 산성조건(pH 5.0~6.0)보다 알칼리성조건(pH 11.0~12.0)에서 실시하는 것이 더 효과적이다.
2. 표백은 산화~환원 순서보다 환원~산화 순서로 실시하는 것이 더 효과적이다.
3. 색지 폐지가 함유한 백상지 폐지를 표백 및 탈목을 실시할 경우, sodium hydrosulfite에 의한 환원표백의 온도는 60℃ 이상을 유지하여야 한다.

인용문헌

1. Cheek, M. C., Papermakers Conference Proceedings, TAPPI Press, Atlanta, p. 71 (1991).
2. Kogan, J., Perkins, A. and Muguet, M., Recycling Symposium Proceedings, TAPPI Press, Atlanta, p. 139 (1995).
3. Kool, I. P. L., Papermakers Conference, Proceedings, TAPPI Press, Atlanta, p. 79 (1991).
4. Hipolit, K. J., Chemical Process Aids in Papermaking: A Practical Guide, the Paper making Additives Committee of the Paper and Board Manufacture Division Committee Assignment No. 5,148, p. 199 (1992).
5. Jerry Popson, S., Malthouse, D. D., Recycling

- Symposium Proceedings, TAPPI Press, Atlanta, p. 127 (1996).
6. Sharpe, P. E., Lowe, R. W., *Pulping Conference Proceedings*, TAPPI Press, Atlanta, p. 1,205 (1993).
 7. Vincent, A. H. D., Khong, C., and Rizzon, E., *Appita*, 9:393 (1997).
 8. Lachenal, D., de Choudens, C., and Monzie, P., *Tappi J.*, 63(4):119 (1980).
 9. Othmer, K., *Encyclopedia of Chemical Technology*, Third, vol. 22, p. 154 (1984).