

White ledger의 오존 탈묵 기구

원종명·노국일*

(2001년 5월 4일 접수; 2001년 8월 20일 채택)

Ozone Deinking Mechanism of White Ledger

Jong Myoung Won[†] and Kook Il Noh^{*}

(Received on May 4, 2001; Accepted on August 20, 2001)

ABSTRACT

The utilization of wastepaper as a papermaking raw material is everlastingly required for the environmental protection of earth. However the recycling of wastepaper for this purpose cause another problem such as the increasing of the load of wastewater treatment, lower strength properties of paper, and poor printability, etc. The interest in the development of the environmentally friendly deinking technology is increased continuously. Thus, our research team have tried to apply the ozone to the deinking of white ledger and ONP, and obtained the positive results which can be considered as an alternative method for the conventional deinking method.

The purpose of this study is to investigate the mechanism of ozone deinking. Styrene acrylate and polystyrene were treated with ozone and measured the change of molecular weight with the GPC. The molecular weight distribution obtained with GPC showed only slight increase by the ozone treatment, and gel formation by the polymerization was observed. Therefore the removal of ink particles with ozone treatment seems to be facilitated by the increase of the brittleness and decrease of adhesive property.

Keywords: *Ozone deinking, White ledger, Ink removal efficiency, Styrene acrylate, Polystyrene, molecular weight, GPC*

1. 서론

폐지의 재활용은 자원과 에너지의 절약 측면에서뿐만 아니라, 삼림 자원의 보호와 지구의 온난화를 억제

하기 위한 지구 환경의 보호 및 도시 쓰레기로 대표되는 폐기물 처리 문제의 관점에서도 크게 주목을 받고 있다. 따라서 폐지의 이용률이 전세계적으로 증가 추세에 있으며, 그 최소 사용량을 법제화하려는 움직임

• 강원대학교 산림과학대학 제지공학과(Dept. of Paper Science & Engineering, College of Forest Sciences, Kangwon National University, Chunchon 200-701, Korea).

* 신호제지(주) 중앙연구소(Shinho Paper R&D Center, #141-1, Rueup-Dong, Osan-City, Kyungki-do 447-160, Korea).

† 주저자(Corresponding author): e-mail: wjm@kangwon.ac.kr

들이 선진국들 사이에서 일어나고 있다.

사무 자동화에 따라 사무실에서 사용되는 인쇄·정보용지의 증가가 두드러졌다. 그럼에도 불구하고 사무실에서 나오는 대량의 인쇄·정보용지는 비밀 유지 및 회수 곤란성 때문에 그 대부분이 버려지고 있는 실정이다. OMW 중에서도 복사 및 출력 인쇄 폐지는 상질의 펄프가 많이 함유되어 있기 때문에 OMW의 고품질 재생 처리 기술의 확립이 중요하게 되었다. OMW 중 white ledger는 전자 사진 방식에 의해서 토너 잉크를 열과 압력으로 지면상에 정착시키기 때문에 styrene acrylate, polyester 등의 열가소성 수지성분이 함유되어 있다. 토너 잉크는 인쇄 전에는 분말상이며, 인쇄 후에는 가열 용융되었다가 피막을 형성하여 섬유에 고착된다. 토너 잉크는 소수성이 강하고 섬유와의 고착력이 강하며, 특히 인쇄 농도가 높으면 큰 입자가 형성되기 때문에 탈잉크가 곤란하다.¹⁾ 폐지를 재생함에 있어서의 문제점은 재생펄프를 사용할 경우 섬유의 각질화 현상에 의해 불가역적 섬유결합의 감소가 발생하게 되어 종이의 강도적 성질 및 인쇄적성이 열등하다는 점이다. 또한 약품을 사용하는 기존의 탈묵법은 산소 요구량이 높은 슬러지와 폐수를 발생시키는 문제점을 안고 있으며, 입자가 크고 섬유에 강하게 고착된 토너 잉크를 제거함에 있어서도 부적합하다.²⁾ 따라서 가능한 한 환경 오염을 최소화할 수 있는 탈묵 기술의 개발이 절실히 요구되고 있으며, 상기 문제를 해결하기 위한 일환으로 본 연구팀에서는 오존을 이용한 white ledger^{3,4)}와 ONP의 탈묵을 시도한 바 기존 탈묵 방법에 의하여 얻은 결과 못지않은 효과를 확인할 수 있었다. 본 연구에서는 특히 white ledger 오존 탈묵 기구를 밝히기 위한 일환으로 토너의 바인더로 사용되는 styrene acrylate와 polystyrene을 오존 처리하여 그 거동을 조사하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

탈묵용 시료로서는 수입 white ledger를 사용하였으며, 오존 처리에 의한 특성 변화를 조사하기 위한 바인더로는 LG 화학(주)에서 분양받은 styrene acrylate와 polystyrene을 사용하였다. 계면활성제로는 sodium dodecyl sulfate을 사용하였다.

2.2 실험방법

White ledger의 오존 탈묵 효율을 조사하기 위하여 white ledger를 실험실용 펄프 해리기로 해리시킨 후 오존 처리용으로 특수 제작한 반응기를 이용하여 10% 농도 상온에서 400 rpm으로 교반하면서 10분간 반응을 시켰다. 오존 처리가 끝난 후 계면활성제 투입량을 0.25, 0.5, 1.0, 1.5%로 조절하고, 경도는 180 ppm으로 조절하여 부유 탈묵을 실시하였다.

오존 탈묵 기구를 구명하기 위하여 styrene acrylate와 polystyrene을 film 상태로 경화시킨 후 분쇄하여 오존 처리를 실시하고 Waters사의 Aoutochro-GPC(Gel permeation chromatography)로 분자량 분포를 측정하였다.

Table 1. Conventional deinking condition

	Pulping	Flotation
Sodium hydroxide (%)	1.0	-
Sodium silicate (%)	2.0	-
Hydrogen Peroxide (%)	1.0	-
Surfactant (%)	1.0	-
Chelant (%)	0.2	-
Temperature (°C)	50	35
Consistency (%)	5.0	0.5
Time (min.)	10	5

Table 2. Condition of the GPC system

Eluent	THF
Columns	Styragel 102 Å, 103 Å, 104 Å, 105 Å
Detection	Waters 2410-RI
Flow	1 ml/min
Temp.	35°C

3. 결과 및 고찰

3.1 오존 탈묵의 특성

오존은 대부분의 유기물질과 쉽게 반응할 수 있는 강력한 산화력(2.07 eV)을 가지고 있으며, 셀룰로오스보다 리그닌에 대한 반응성이 약 10배 더 높다. 그

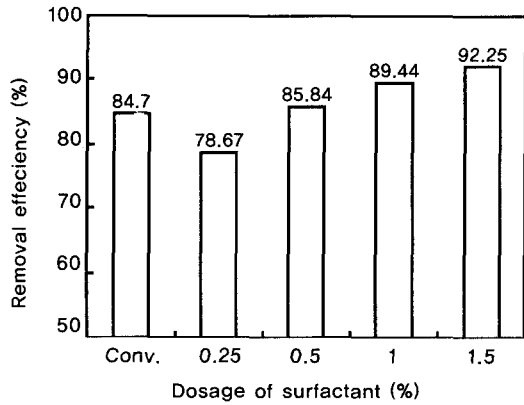


Fig. 1. Ink removal efficiency in the ozone deinking of white ledger.

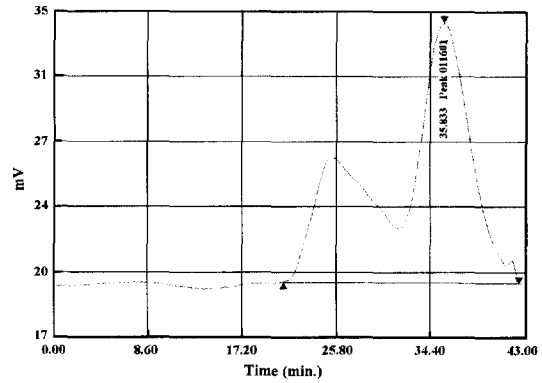


Fig. 2. GPC chromatogram for styrene acrylate.

러나 오존의 분해 및 반응 부산물인 hydroxyl(HO·) 과 perhydroxyl radical(HOO·)은 탄수화물을 분해시키는 반응을 한다. 오존이 높은 산화력과 환경 친화적이라는 장점을 갖고 있음에도 불구하고 펄프의 표백에서 사용의 제한을 받는 이유 중 하나가 바로 이러한 셀룰로오스의 분해 때문이다.

오존 탈묵에 의하여 얻어질 수 있는 잉크 제거 효율은 조건에 따라 매우 다양한 결과가 얻어질 수 있으나 부유 공정에서 잉크 입자의 제거를 돕기 위하여 단지 계면활성제 첨가량만 조절하여 탈묵을 실시한 결과 Fig. 1과 같이 계면활성제가 0.5% 이상 사용될 경우 기존 탈묵 약품을 사용하는 경우보다 높은 탈묵 효율을 얻을 수 있었다.

3.2 바인더의 분자량 변화

styrene acrylate를 30초, 1분, 5분 간 오존 처리한 후 GPC를 이용하여 분자량 변화를 측정하여 Figs. 2~5와 같은 결과를 얻었다. 그림에서 나타나는 바와 같이, 오존처리를 했음에도 불구하고 고분자가 검출되는 시간의 변화는 거의 없었다. 검출된 검량선을 정량한 결과 Fig. 6과 같이 처리시간에 따라서 평균분자량이 49,920, 51,008, 54,129, 54,193으로 약간씩 증가하는 경향만 보였을 뿐, 거의 같은 분자량 분포 곡선을 나타냈다. 그러나, 실험 과정에서 한 가지 주목할 만한 사항은 오존 처리한 styrene acrylate를 THF 용매에 녹였을 때, 불용성을 나타내는 Gel이 형성되었다는 점이다. 이는 곧 오존 처리로 인해 가교 결합의 형성이나, 분자 상호간의 인력이 증대된 것으로 해석될 수 있다.

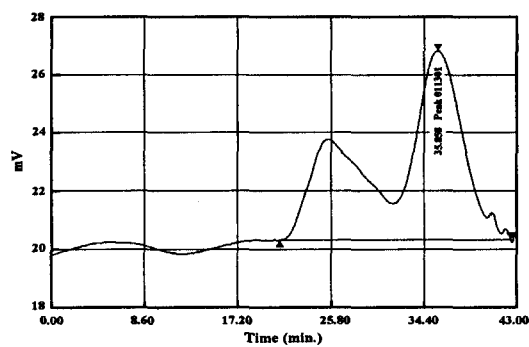


Fig. 3. GPC chromatogram for styrene acrylate treated with ozone for 30 sec.

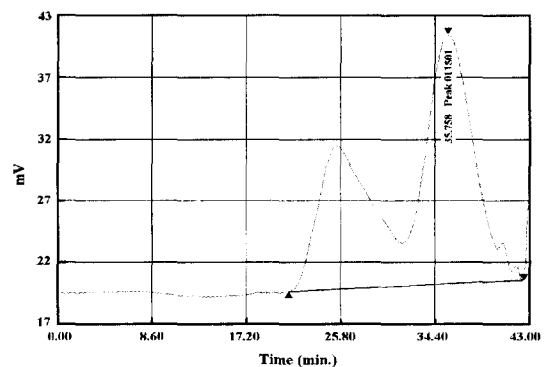


Fig. 4. GPC chromatogram for styrene acrylate treated with ozone for 1 min.

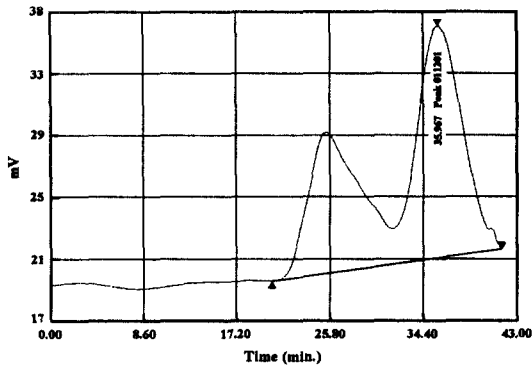


Fig. 5. GPC chromatogram for styrene acrylate treated with ozone for 5 min.

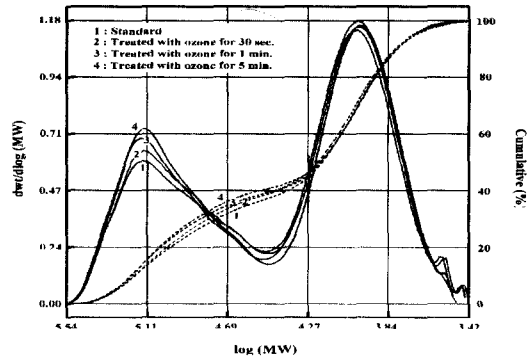


Fig. 6. Molecular weight distribution for styrene acrylate.

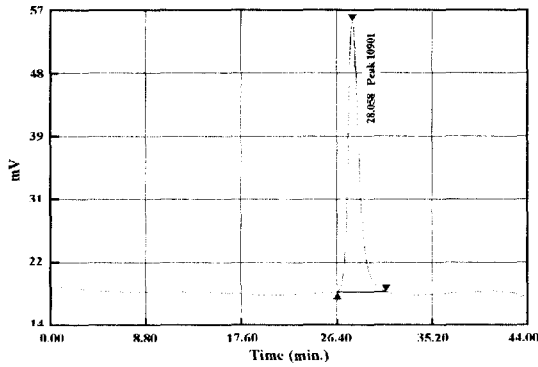


Fig. 7. GPC chromatogram for polystyrene.

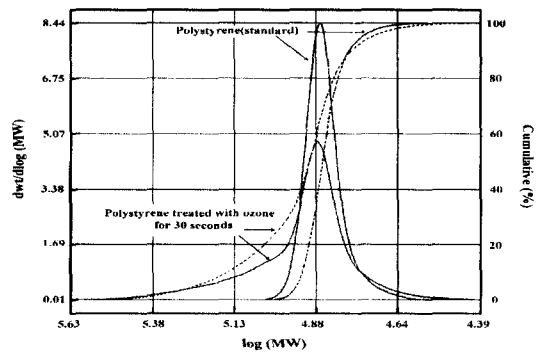


Fig. 8. GPC chromatogram for polystyrene treated with ozone for 30 seconds.

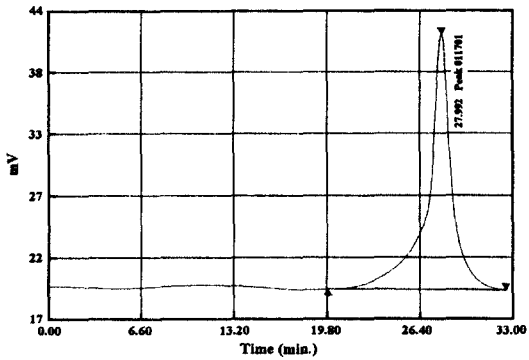


Fig. 9. Molecular weight distribution for polystyrene.

polystyrene은 합성 바인더로서 단독 또는 이를 바탕으로 한 중합체의 형태로 잉크의 바인더로 사용된다. 따라서 오존 처리에 따른 polystyrene의 분자량 분포 변화에 대해서도 알아보았다. 검량선을 비교한 결과, 30초 동안 오존 처리한 polystyrene이(Fig. 8), 반응 전의 polystyrene(Fig. 7)보다 검출되는 시간이 빨랐으며 더 폭 넓은 시간대에 검출되었으며, 평균 분자량이 약 18,000 정도 증가(처리 전: 73,379, 처리 후: 91,529)한 것으로 나타났다. 오존으로 처리한 polystyrene 역시 THF 용매에 불용성을 나타내는 겔이 형성되었다.

3.3 탈묵 기구

이상과 같이 토너 잉크용 바인더로 사용되는 두 가지 고분자 바인더의 경우 모두 오존 처리에 의하여 중합반응이 진행되어 용매에 대하여 불용성을 나타내는 거대한 고분자로 변형되는 것이 확인되었다. 고분자의 접착성은 중합도에 의해서 영향을 받는데, 너무 낮으면 자체의 강도가 약하기 때문에 접착력이 떨어지고, 너무 높으면 분자간의 응집력이 커서 접착력이 낮아지게 된다. 또한 분자량이 증가하게 되면 brittleness가 증가하게 된다.⁹⁾ 그 결과 Fig. 10에서 보는 바와 같이 오존 처리를 함으로써 150 microns 이상의 큰 잉크 입자들이 제거되어 잉크 제거 효율을 높여준 것으로 사료된다.

따라서, 오존 처리에 의하여 기존 탈묵 방법과 유사하거나 다소 우수한 탈묵 효율이 얻어질 수 있는 것은 white ledger를 오존 처리할 경우 펄핑을 하는 동안 오존의 분해 또는 반응 부산물에 의한 섬유 표면의 산화 현상으로 잉크 입자가 섬유 표면으로부터 쉽게 떨어져 나갈 수 있게 되고, 오존 처리에 의하여 잉크 바인더가 중합 반응을 일으켜 거대한 고분자를 형성함으로써 접착력 저하 및 brittle화에 의한 잉크 입자 크기의 감소에서 비롯된 것으로 사료된다.

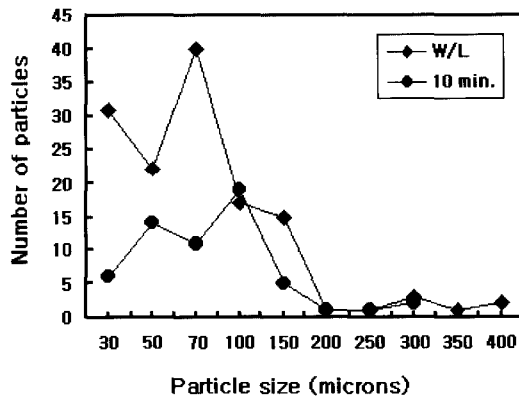


Fig. 10. Effect of ozone treatment on the particle size distribution.

4. 결론

오존 탈묵 기술의 최적화 및 실용화를 꾀하고, 학문적 기초 자료를 얻기 위한 일환으로 오존 탈묵 원리를 밝히기 위하여 오존 처리 시 잉크 입자 크기 분포의 변화를 조사하였고, 토너 바인더로 사용되는 styrene acrylate와 polystyrene을 오존 처리하여 분자량 분포의 변화를 조사하였다. 그 결과 오존의 분해 또는 반응 부산물에 의해 섬유 표면이 산화됨으로써 토너 잉크 입자가 섬유 표면으로부터 보다 용이하게 떨어져 나갈 수 있게 해주었으며, 바인더의 중합 반응에 의하여 접착성을 감소시키고, brittle화시킴으로써 큰 잉크 입자를 잘게 부스러뜨려 부유 처리에 의하여 쉽게 제거될 수 있도록 해 준 것으로 사료된다. 따라서 계면활성제 이외의 다른 탈묵 약제를 사용하지 않고 단지 오존 처리를 통하여 기존 방법으로 탈묵이 어려운 것으로 알려진 white ledger의 탈묵이 가능한 것으로 확인되었다.

인용 문헌

1. Loreen, D. "Introduction to printing technology and ink chemistry," TAPPI Deinking Short Course, pp. 19-28 (1955).
2. Badar, T. Environmental impact of recycling in the paper industry, Progress in Paper Recycling 2(3):42 (1993).
3. Won, J. M., Noh, K. I. and Jo, B. M., Deinking of white ledger with ozone, J. Korea Tappi 32(1):41 (2000).
4. Won, J. M., Yoon, S. L. and Kojima, Y., Microscopic observation of white ledger ozone deinking, J. of Korea Tappi 32(2):40 (2000).
5. 영린기기, 영린 Autochro-GPC 크로마토그래피 데이터 시스템.