Journal of Korea TAPPI
Vol. 33. No. 3, 2001
Printed in Korea

탈묵방법에 따른 백상폐지의 표백효율에 미치는 PY와 YP간의 비교

백 기 현 · 안 병 준

(2001년 4월 16일 접수; 2001년 8월 20일 채택)

Comparison between PY and YP on Bleach Efficiency of White Ledger according to Deinking Method

Ki-Hyon Paik and Byoung-Jun Ahn

(Received on April 16, 2001; Accepted on August 20, 2001)

ABSTRACT

The bleach efficiency between PY and YP bleaching of pulps, which were deinked in neutral (cellulase) and alkaline (NaOH, NaOH/Na_2SiO_3) ranges, and were treated on kneader, was compared in this study.

The brightness of pulps (84.8~88.4% ISO) which were deinked in alkaline or neutral ranges increased up to 88.4%~88.8% ISO after PY or YP bleaching. There was no difference in the brightness between PY and YP bleaching. And the dirt count of bleached pulps was similar each other at the range of 17~38 ppm. The tensile index of bleached pulps was slightly higher in PY bleaching than those in YP bleaching. While with the treatment of kneading, the brightness and dirt count decreased remarkably compared to those of no-kneading. However, the sharp difference in the brightnesses or in dirt count of bleached pulps decreased after bleaching. The brightness of bleached pulps at YP stages was only numberically higher than those at PY stages without regard to the treatment of kneading. Therefore, in the case of the neutral deinking process, the conversion of PY bleaching stages to YP bleaching stages was profitable to water loop system, and was harmless in the aspect of the bleach efficiency.

***Keywords**: Neutral deinking, PY bleaching, YP bleaching, Kneading, Strengths brightness*

• 이 논문은 산업자원부에서 시행한 청정생산기술사업(한국생산기술연구원) 연구의 일부 결과이다.
• 고려대학교 산림자원환경학과(Department of Forest Resources and Environmental Sciences, Korea University, Seoul 136-701, Korea).

1. 서 론

폐지의 표백은 폐지와 최종 생산품의 종류 및 질에 따라 표백약품 첨가량과 표백단계를 다르게 적용한다. 재생 백상지나 화장지를 제조할 경우에 폐지의 질이 높으면 P, PY 및 PFAS 단계로도 목표 백색도를 충분히 달성할 수 있으나, 리그닌이 함유된 MOW의 경우에는 Eop 및 Z 단계가 첨가되는 2단 또는 3단 표백이 일반적이다. 이러한 표백들은 대부분의 경우 과산화수소를 사용하는 P단계가 1단계 표백으로 적용되고 있다. 그 이유는 폐지를 탈묵할 경우 대부분 NaOH나 Na_2SiO_3를 첨가하므로 알칼리조건에서 water loop가 유지되기 때문이다.

그러나 백상폐지(WL)와 같이 원료의 질이 양호할 경우 NaOH를 첨가하지 않고 펄핑하는 경우도 많으며 최근 들어 중성영역에서의 탈묵,[1] 특히 효소를 사용하여 탈묵할 경우[2-7]에는 반드시 P단계 표백을 우선적으로 적용하여 펄프를 표백할 필요성은 없다. 오히려 중성영역에서의 탈묵은 water loop system에서 공정수를 직접 또는 DAF 처리만으로 공정 중에 재사용할 수 있는 장점이 있으며[8] 또한 표백 pH와 물의 경도조절이 필요없고, 펄프의 갈색화 현상이 방지되며, 첨가된 약품이 없어 폐수의 BOD가 낮아지는 장점 등이 있다.[1]

또한 중성영역에서 탈묵할 경우 탈묵에서 초지에 이르는 전과정의 폐수를 일정한 단계로 묶어 block화(loop Ⅰ, Ⅱ, Ⅲ)함으로써 공정수를 효과적으로 사용할 수 있다. 즉 loop Ⅰ에서는 중성탈묵-세척-dispersion- 환원표백(Y단계), loop Ⅱ에서는 2차 부상부후→세척→산화표백(P단계), 또는 loop Ⅲ를 채택할 경우에는 3차 부상부후→농축→초지 · 저장하는 과정이 일반화되고 있다.[9] 따라서 이 경우 기존의 PY단계 표백보다는 YP단계 표백이 더 유리하다.

PY단계와 YP단계에 의한 표백 결과를 직접 비교한 보고는 거의 없으나 Sedler[10]는 중성영역에서 탈묵을 시행할 경우는 YP단계 표백이 PY단계보다 유리하며 초기 백색도 59.7% ISO의 MOW를 YP단계로 표백하여 백색도를 80~85% ISO(without UV luminance)까지 증가시켰으며 잔존 잉크량도 99.7% 그리고 stickes도 98.9% 제거시킬 수 있다고 보고하였다. Kogan과 Perkins[11]는 초기 백색도 72.7% ISO인 WL를 PY단계 표백에서 81.8% ISO 그리고 YP단계에서는 81.2% ISO까지 백색도를 증가시켰으며 reversed 백색도는 80.6% ISO로 동일하였다. 그러나 표백 펄프 강도는 PY 표백에서 YP도다 미세하게 높았다. 한편 표백약품의 비용은 동일한 약품 농도에서 YP가 PY보다 5배 정도 더 저렴하였다. Patt 등[12]도 화학펄프 폐지의 경우 PY가 YP보다 백색도 증진이 1~2% 높다고 보고하였다.

효소 탈묵과 중성영역에서의 탈묵방법이 다양하게 채택되고 있는 시점에서 YP 표백에 대한 관심이 집중되고 있다. 또한 현재까지의 연구는 주로 MOW 국한되고 있으나 WL를 YP단계로 표백하여 고급 인쇄 · 필기 용지에 사용하는 연구도 중요하다고 본다.

따라서 본 연구에서는 효소를 사용하여 WL를 중성영역에서 탈묵한 시료, NaOH를 첨가하여 탈묵한 시료 및 NaOH와 Na_2SiO_3를 첨가하여 탈묵한 시료를 YP와 PY단계로 표백하여 표백효율(백색도, 잔존 잉크량)을 비교하였다. 또한 탈묵 후 kneader 처리된 시료의 YP 및 PY 표백을 실시하여 표백에 미치는 kneader 처리 영향을 검토하였다. PY와 YP 표백 펄프간의 강도도 비교되었다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

WL(White Ledger)는 수집상에 의해 수입된 폐지를 사용하였으며, 백상폐지에는 약한 미색을 띠는 저염료 함량의 색지가 약 5% 이하 함유되어 있었다. 이 시료를 2 cm × 2 cm 크기로 재단하여 재 펄핑하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 탈묵 및 부유부상 처리

백상폐지를 펄프 농도 13%로 조절한 후 45℃에서 30분 간 고농도 해리기(600 rpm)에서 해섬하였다. 시료 1은 NaOH 1%와 계면활성제(신영화학 DI-100)를 0.2%, 시료 2는 cellulase(NOVO) 0.05%와 동일한 계면활성제 0.2%, 시료 3은 NaOH 1%, Na_2SiO_3 1% 및 계면활성제를 첨가하였다.

해리된 시료 180 g을 펄프 농도 1.0%, pH 8.5, 35℃, $CaCl_2$(Ca^{++} base) 200 ppm과 10 ℓ /min의 air flow rate 조건으로 특수 제작된 실험실용 부유부상셀을 사용하여 5분 간 실시하였다. pH 조절은 가성소다와 황산으로 조절하였다.

Cellulase의 carboxymethylcellulose(CMC)에

대한 역가는 sodium acetate buffer(50 mM, pH 5.0)에서 적절히 희석한 효소 0.5 ml를 60℃로 30분간 처리하였다. Standard로서 glucose를 사용하여 표준곡선을 구하고 DNS 방법에 의해 환원당을 측정한 바 30,000 units/g의 효소활성을 나타내었다.

2.2.2 Kneader 처리

고농도 처리기를 이용하여 해리시킨 후 two-shaft의 kneader(화학연구소 제작)를 이용하여 30℃에서 2회 연속 kneadering을 실시하였다. 탈묵 및 부유부상 처리는 2.2.1과 같다.

2.2.3 표백

과산화수소 표백(P)은 펄프 40 g에 H_2O_2 1%, NaOH 1.0% 및 안정제로 Na_2SiO_3 1%를 첨가하였고 펄프 농도를 10%로 조절한 후 폴리에틸렌백에 넣어 항온수조에서 75℃로 120분 간 표백하였다. 표백과정 중에 펄프와 표백약품이 균일하게 반응하도록 매 10분 간격마다 수작업으로 균일하게 혼합하였다.

차아염소산나트륨(Y) 표백은 약품 농도 1%, 펄프 농도 10%, pH 7.5, 표백시간 30분, 표백온도 60℃로 항온수조에서 실시하였다. 대기 중의 산소와 $Na_2S_2O_4$의 반응을 방지하기 위하여 highflex한 비닐백에 펄프를 넣고 질소를 주입하여 산소를 최대한 제거한 후 밀봉하여 실시하였다. PY 및 YP의 2단계 표백은 이미 기술한 방법과 동일하게 2단 표백을 실시하였다.

2.2.4 백색도, dirt count 및 강도 측정

표백한 펄프를 Tappi Standard(Tappi Standard T205 om-88)에 의거하여 표준해리기로 해리시켜 평량 50~60 g/m^{2}로 수초지한 다음 초지된 종이를 20℃, 65%의 습도에서 조습시킨 후 물리적·광학적 성질을 측정하였다. 기계적 성질은 인장지수(Tappi Standard T404 om-88), 인열지수(Tappi standard T414 om-88), 파열지수(Tappi Standard T403 om-85)를 측정하였고, 광학적 성질은 백색도(Tappi Standard T452 om-87)와 잔존잉크함량을 측정하였다. 잔존 잉크량은 Power Mackintosh 7100 화상분석기로 image threshold 값을 200으로 하고 5 cm × 5 cm sample 내의 4 μm^2 이상의 총 dirt 면적(μm^2)을 ppm 단위로 표시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 탈묵방법에 따른 PY와 YP 표백 효과의 비교

WL를 중성영역에서 효소로 탈묵한 펄프와 기존 탈묵방법으로 탈묵한 펄프를 PY와 YP 표백단계로 표백한 펄프의 백색도의 변화는 Fig. 1과 같다.

탈묵 전의 백색도 78.1% ISO인 WL를 NaOH 1.0%를 넣고 탈묵한 시료 1은 탈묵과 부상처리 후 83.0% ISO의 백색도를 나타내었다. 또한 NaOH 1%/Na_2SiO_3 1.0%를 첨가한 시료 3도 시료 1과 거의 비슷한 백색도를 보였다. 그러나 Cellulase를 넣고 중성영역에서 탈묵·부상처리한 시료 2의 백색도는 84.2% ISO로서 전자들보다 뚜렷하게 높았다. 이렇게 효소 탈묵된 펄프가 알칼리 탈묵 펄프보다 백색도가 높으며 잔존 잉크량은 적다는 것은 이미 잘 알려진 사실이다.[13]

탈묵된 펄프를 2단으로 표백한 바 표백 펄프의 백색도 차이는 탈묵방법과 표백단계를 전환시킴(PY 또는 YP)에 관계없이 0.3% ISO 이내로의 실제상 차이가 없었다. 효소를 첨가하여 탈묵한 시료 2의 경우 부상 후 백색도가 다른 시료에 비하여 1.2% ISO 높았으나 표백 후 최종 백색도는 다른 시료의 백색도와 거의 동일한 수준을 유지하였다.

고백색도를 지닌 펄프를 표백할 경우 백색도의 증진이 저백색도의 펄프에 비하여 뚜렷하지 못하므로 시료간에 백색도의 차이를 구별하기는 어려운 점은 있었다. 그러나 본 실험의 결과로 미루어 보면 기존 알칼리 영역이나, 효소 또는 다른 약품을 첨가하여 중성영역에서 탈묵할 경우 모두 산화-환원 표백단계를 환원-산화 표백단계로 전환시켜도 백색도 증진에는 아무 영향이 없다는 것을 의미한다. 물론 알칼리영역에서 탈묵할 경우에는 수계 유지상 산화-환원표백이 더 유리함은 분명하다. 현재 중성영역에서의 탈묵이 일부 적용되고 있고 특히 백상폐지의 탈묵에서는 널리 사용되고 있으므로 기존의 PY 표백을 YP로 전환시켜도 백색도 증진에는 아무 영향이 없으며 오히려 수계 유지상 유리하다.

Fig. 2는 3종류의 시료를 PY와 YP단계로 표백할 경우 각 단계에서 잉크입자의 제거를 나타내고 있다. 잉크입자의 제거는 Fig. 1의 최종 백색도 결과와 동일하게 나타났다. 최종 표백 후 잔존 잉크량은 수치상으로 YP 표백에서 PY보다 낮으나 이 정도 차이의 수치는 실제적으로 의미가 없다고 본다. 즉 탈묵방법이나

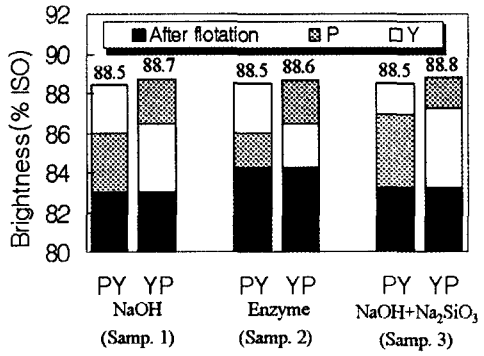

Fig. 1. Effect of PY and YP bleaching on the brightness of pulps repulped with NaOH, cellulase, and $NaOH/Na_2SiO_3$.

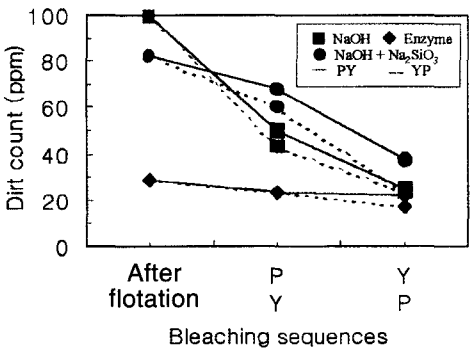

Fig. 2. Effect of PY and YP bleaching on dirt count of pulps repulped with NaOH, cellulase, and $NaOH/Na_2SiO_3$.

표백단계의 전환이 잉크입자 제거에 미치는 영향은 동일하였다. 효소 탈묵을 실시한 시료 2의 경우 탈묵 직후의 잔존잉크함량은 다른 시료들에 비하여 가장 낮은데 이것은 Fig. 1의 효소를 첨가하여 탈묵할 경우 백색도가 다른 시료에 비하여 높았던 것과 잘 일치하였다. 이상의 결과는 중성조건에서 탈묵된 펄프를 기존 PY단계에서 YP단계로 전환시켜도 아무 지장이 없다는 것을 의미한다.

Fig. 3은 표백 펄프의 인장지수, 인열지수 및 파열지수를 나타내고 있다. 알칼리영역에서 탈묵 후 표백된 표백 펄프(시료, 1과 3)가 중성영역에서 탈묵 후 표백된 펄프(시료 2)에 비하여 인장지수, 파열지수 및 인열지수가 높았다. 알칼리 탈묵이 효소로 탈묵된 펄프보다 인장강도가 높음은 일반적인 경향이다. 물론 Jobbins와 Heise[13]는 효소로 탈묵된 펄프와 알칼리에서 탈묵된 펄프간에 인장강도 차이가 없으나 인열지수와 파열지수는 알칼리에서 탈묵된 펄프에서 높다고 보고한 바는 있다.

PY와 YP단계로 표백된 펄프를 비교하면 시료 1과 3에서 PY와 YP 표백간의 인장지수의 차이는 없었다. 그러나 시료 2에서는 PY단계를 YP단계로 전환함에 따라 인장지수가 약간 낮아졌다. 한편 파열지수는 탈묵방법과 표백단계의 전환에 관계없이 비슷한 수준을 유지하였다. 인열지수는 균일하게 PY단계보다는 YP단계로 표백된 펄프에서 높았다.

3.2 Kneader 처리가 PY 및 YP 표백에 미치는 영향

Fig. 4는 NaOH 1%를 첨가하고 WL를 탈묵한 시료 4와 추가적으로 kneader 처리를 한 시료 5를 PY와

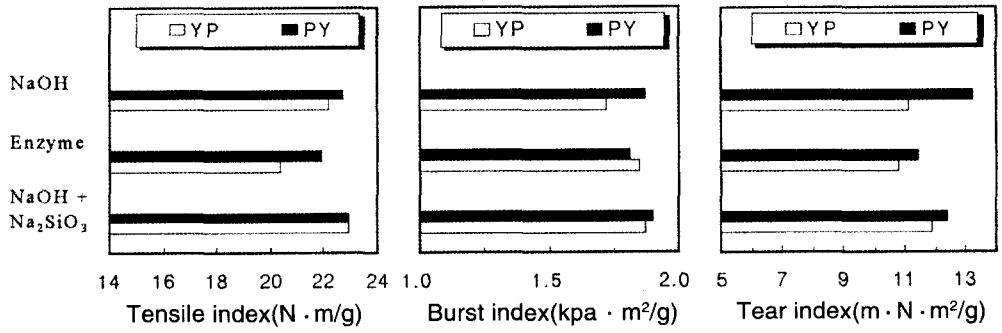

Fig. 3. Effect of PY and YP bleaching on strengths of pulps recycled with NaOH, cellulase, and $NaOH/Na_2SiO_3$.

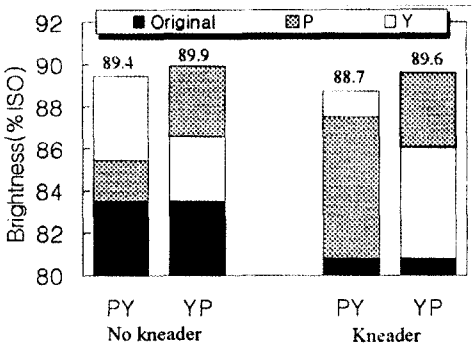

Fig. 4. Effect of the treatment of kneader on the brightness during PY and YP bleaching.

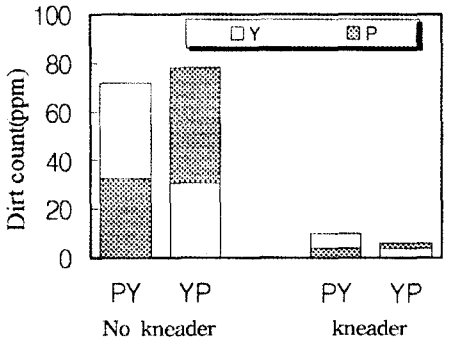

Fig. 5. Effect of the treatment of kneader dirt count during PY and YP bleaching.

YP단계로 표백한 펄프의 백색도의 변화를 나타내고 있다. 시료 4와 시료 5의 탈묵 · 부유 과정을 거친 후의 백색도는 각각 83.5% ISO, 80.9% ISO를 나타내었다. kneader 처리를 한 펄프의 백색도가 미처리 펄프에 비하여 2.7% ISO나 낮았다. kneader 처리로 백색도가 낮아지는 현상을 Carre[14]도 보고하였는데 이러한 이유는 kneader 처리로 잉크입자가 작아져서 부유에 지장을 받고 상당량의 입자가 세척 후에도 펄프에 그대로 남아 있기 때문이다.

Fig. 4에서와 같이 kneader 처리에 관계없이 모두 PY 표백보다는 YP 표백에서 백색도가 약간 더 높았다. 시료 4에서는 0.5% ISO이하로서 큰 차이가 없었으나, kneader로 처리할 경우에는 YP 표백에서 PY보다 약 1% ISO 정도 백색도가 높았다. 한편 동일한 표백단계에서 kneader 처리와 무처리 간의 백색도를 비교한 바, PY 표백단계에서는 0.7% ISO, 그리고 YP단계에서도 0.3% ISO로 각각 kneader 처리를 할 경우 백색도가 낮았다. 이러한 백색도의 차이는 표백 전의 차이 2.7% ISO에 비해서는 현저히 감소하였다.

Fig. 5는 표백단계에 따른 잔존 잉크량의 감소를 나타내고 있다. 시료 4는 표백단계가 진행됨에 따라 점진적으로 잔존 잉크량이 감소하였으나, kneader 처리가 된 시료 5는 1단계 표백에서 잔존 잉크량이 급격히 감소하여 연속된 2단계 표백 후에도 큰 변화 없이 일정 수준을 유지하고 있었다. 이것은 kneader 처리과정 중에 잉크입자 크기가 잔존 잉크량 측정 한계 이하로 작게 분산되기 때문이다. 한편 각각의 시료에서 PY와 YP 표백간의 잔존잉크함량의 차이는 없었다. 이상의 결과를 보면 kneader 처리로 백색도는 낮아지지만(Fig. 4), 이와 함께 잔존 잉크량도 낮으므로 소비자의 눈에는 kneader 처리된 펄프가 미처리 펄프보다 더 깨끗하고 밝게 감지된다. 현재 이러한 목적으로 kneader 처리를 하는 화장지 제조 공장들도 있다.

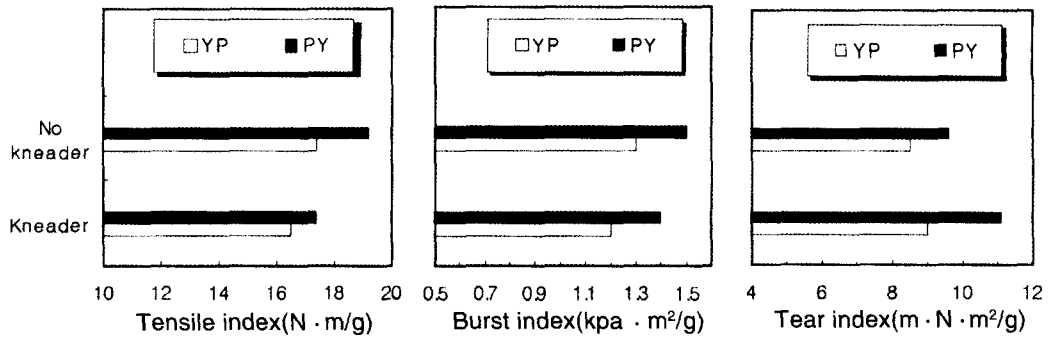

Fig. 6. Effect of the treatment of kneader on pulps strengths during PY and YP bleaching.

Fig. 6은 kneader 처리된 시료(시료 5)와 미처리된 시료(시료 4)를 PY 및 YP단계로 표백한 표백 펄프의 인장지수, 파열지수 및 인열지수를 나타내고 있다. 인장지수와 파열지수는 kneader 처리된 펄프일 경우 무처리 경우보다 낮으나 인열지수는 오히려 전자의 경우가 높다. 인장지수의 감소는 kneader로 처리할 경우 섬유가 압착과 전단을 받으며 일부 섬유에 컬(curl)이 발생하는 데 기인한다.[15] 동일한 시료 모두 인장지수와 파열지수는 YP단계보다 PY단계로 표백된 펄프가 높았으나 인열지수는 YP단계 표백에서 PY단계보다 우수하였다.

4. 결 론

본 연구에서 얻어진 결론은 다음과 같다.

1. 중성영역에서 cellulase로 백상폐지(78.1% ISO)를 탈묵할 경우 기존 NaOH 또는 $NaOH/Na_2SiO_3$를 첨가하여 탈묵한 경우보다 부상 후 백색도가 1.0~1.2% ISO 높은 84.2% ISO를 나타내었으며 잔존 잉크량의 결과도 이와 일치하였다.
2. 탈묵된 펄프를 PY나 YP단계로 표백할 경우 탈묵약품에 관계없이 백색도가 비슷한 수준인 88.4~88.8% ISO로 증가하였다. 잔존 잉크량도 PY와 YP 표백간에 차이가 없었다.
3. 표백 펄프의 인장지수는 알칼리를 첨가하여 탈묵한 펄프의 경우가 cellulase 첨가시보다 높았다. 탈묵약품 종류에 관계없이 PY 표백을 할 경우 YP 표백단계보다도 인장지수가 높았다. 그러나 인열지수는 오히려 YP단계 표백에서 높았다. 파열지수는 PY와 YP 표백간에 차이가 없었다.
4. kneader로 처리된 후 표백된 펄프는 미처리 표백 펄프에 비하여 백색도 및 잔존잉크함량이 낮았다. Kneader 처리에 관계없이 백색도는 PY 표백단계보다 YP단계에서 단지 수치상으로 더 증가되었다. kneader 처리 및 미처리 표백 펄프 모두 인장지수와 파열지수는 YP단계보다도 PY단계에서 높으나 인열지수는 반대로 YP단계에서 높았다.

인 용 문 헌

1. Doggirala, Y., Prasad, J., Heitmann, A., and Joyce, T. W., Enzyme deinking of black and white letterpress printed newsprint waste, Recycled Paper Technology, TAPPI Press, Atlanta. GA., 134 (1994).
2. Nomura, Y., and Shogi, S., Deinking of wastepaper, Jpn. Kokai Tokyo Koho. JP 6359 494 (1988).
3. Kim, T. J., Ow, S. K., and Eom, T. J., Enzymatic deinking method of wastepaper, Tappi Pulping Conference, New Orlians, FL., 1023 (1991).
4. Sykes, M., Klungness, J., Abubakr, S. and Tan, F., Bleachability of recycled fiber deinked with enzyme preparition, Tappi Recycling Symposium, New Orlians, LA., 63 (1996).
5. Heitmann, J., Joyce T., and Prasad, D., Enzyme deinking of newsprint waste, 5th International Conference on Biotechnology in the Pulp and Paper Industry, Kyoto, 175 (1992).
6. Franks, N. E., Holm, H. C. and Munk, N., Alkaline cellulases and the enzymatic deinking of mixed office waste, Tappi Pulping Conference. Atlanta, GA., 343 (1995).
7. Paik, K. H. and Park, J. Y., Enzyme deinking of old newspaper(Ⅰ) - Effect of cellulase and xylanase, KTappi, 25(3):42 (1993).
8. Jeffries, T. W., Klugness, J. H., Sykes, M. S., and Rutledge-Cropsey, K., Comparision of enzyme-enhanced with conventional deinking xerographic and laser-printed paper, Tappi. J., 77(4):173 (1994).
9. Gehr, V. and Borschke, D., Bleaching as an integrated system module of modern deinking plants, Wbl. f. Paperfabr., 124(H21):929 (1996).
10. Selder, H., New process technology for the production of high quality deinked pulp from recoverd mixed office papers, Voith Sulzer Twogether J., No. 6 (1998).
11. Kogan, J., Perkin, A., and Muguet, M., Bleaching deinked pulp with ozone-based reductive-oxidative sequences, Tappi Recycling Symposium, Atlanta, GA., 139 (1995).
12. Patt, R., Gehr, V. Matzke, W. and Kordsachia, O. New approaches in bleaching of recycled fibers, Tappi. J., 79(12):143 (1996).
13. Jobbins, J. M. and Heise, O. U., Neutral deinking of mixed office waste in closed-loop process, Tappi Recycling Symposium, New Orlians. LA., 27 (1995).

14. Carre, B., Galland, G., Vernac, Y. and Suty, H., The effect of hydrogen peroxide bleaching on ink detachment during pulping and kneading, Tappi Recycling Symposium. New Orlians, LA., 189 (1995).

15. Walmsley, M. R. W., Hird, A., Do Foe, R. J., and Brooks, S., Kneading laser inked wastepaper: A laboratory study, Tappi Recycling Symposium, New Orleans, LA., 417 (1996).