

플렉소 잉크가 포함된 신문고지의 중성 탈묵

– 알코올계 계면활성제의 효과 평가 –

류 훈 · 이학래[†]

(2006년 4월 29일 접수: 2006년 10월 26일 채택)

Neutral Deinking of Old Newspapers Contaminated with Flexo Ink

– Evaluation of the deinking efficiency of alcohol type neutral deinking agents –

Hoon Ryu and Hak Lae Lee[†]

(Received April 29, 2006: Accepted October 26, 2006)

ABSTRACT

Presence of old newspapers printed with waterbased flexographic inks leads to a significant loss of brightness of the deinked pulp by flotation process. It has been shown that neutral or acidic flotation deinking has many advantages in recycling of flexo printed newsprints. A comparative experimental study was performed to evaluate the deinking efficiency of three alcohol type deinking agents in flotation deinking of flexo printed newspapers. Zeta potential of neutral deinked pulp was less negative than alkaline deinked pulp. Also neutral deinking was advantages in reducing turbidity, COD, and cationic demands of deinking process water.

Keywords : neutral deinking, flexo ink, surfactant, ONP, flotation

1. 서론

탈묵 펄프(Deinked pulp)는 자원재활용을 통한 환경 보존과 원가절감이 가능한 유용한 제지 원료로서 주로 신문용지와 화장지의 제조에 사용되고

있으며, 그 중요성은 자원 및 지구환경보전을 위해서 더욱 커지고 있다. 탈묵 펄프의 이러한 가치는 지난 10년 동안 전세계적으로 재생 펄프의 사용량이 2배 가까이 증가하였다는 사실과 세계 각국이 고지회수율을 제고하기 위해 더욱 많은 노력을 경

• 서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부 환경재료과학전공 (Program in Environmental Materials Science, College of Agriculture and Life Sciences, Seoul National University, 151-921, South Korea)

† 주저자 (Corresponding author) E-mail: lhakl@snu.ac.kr

주하고 있는 것으로부터 확인될 수 있다.

국내에서 신문용지의 재활용률은 80% 이상으로 외국에 비해 상대적으로 높은 편이지만 회수량이 부족하여 외국으로부터 다량의 신문고지를 수입하여 사용하고 있는 실정이다. 하지만 외국에서도 자국의 자원 및 환경보호를 위해서 자국 내 재활용률을 증대시키기 위한 꾸준한 노력을 경주하고 있기 때문에 수입 고지의 품질은 급격히 저하될 뿐 아니라 고지의 가격이 상승하고 있다. 특히 최근들어 중국이 대규모 신문고지 수요국으로 부상함에 따라 국내로 유입되는 고지 품질저하는 더욱 가속화되고 있는 실정이다.

국내로 수입되는 신문고지에는 수용성 플렉소 잉크로 인쇄된 신문고지가 포함되어 있다. 플렉소 인쇄(flexography)란 활판인쇄가 변형된 인쇄방식으로 주로 포장용지의 인쇄에 사용되었으나 근래에 들어 신문 인쇄에 적지 않게 이용되고 있다. 그 이유는 플렉소 인쇄에 사용되는 잉크가 용매를 사용하지 않는 환경친화적 잉크이기 때문이다. 또한 플렉소 인쇄는 초기에 투자비가 적고 운전 지력이 적으며 저평량지에도 사용이 가능한 장점도 지니고 있기 때문이다.^{1,3)} 그러나 플렉소 인쇄물은 수용성 바인더를 사용하는 잉크로 인쇄되어 기존의 부유부상탈묵으로 제거가 어려운 문제점을 지니고 있다. 플렉소 고지에 의한 탈묵성 저하는 탈묵 펄프의 백색도를 떨어뜨려 표백 비용을 상승시키며, 공정 백수를 오염시켜 백수 정화 비용을 상승시키는 문제점을 야기시키고 있다.

일반적으로 신문용지의 인쇄에 사용되고 있는 오프셋 잉크는 기존의 알칼리 해리와 부유부상법에 의해 제거가 용이한 특징이 있다.^{4,6)} 이는 오프셋 잉크를 구성하는 친유성 비이클이 알칼리 처리에 의해 검화되어 soap과 알코올로 분해되어 섬유로부터 용이하게 박리될 뿐 아니라 박리된 잉크의 크기가 부유부상법으로 제거하기 용이하기 때문이다. 그러나 플렉소 잉크를 구성하는 친수성 안료는 해리되면 매우 작은 입자상으로 존재하기 때문에 부유부상법으로는 효과적으로 제거하기 어려운 단점을 가지고 있다.¹⁾ 특히 플렉소 잉크는 알칼리 조건 하에서 탈묵할 경우 잉크 입자의 크기가 더욱 작아져 부유부상탈묵을 실시했을 때 백색도가 더욱 낮

게 나타나는 문제점을 지니고 있다.^{2,7)} 즉 기존의 탈묵기술을 이용하여 부유부상법으로 신문고지를 탈묵할 경우 플렉소 고지의 함량이 증가할수록 탈묵성이 크게 저하되어 백색도가 떨어지고 백수의 오염이 심각해 진다.

이러한 문제를 해결하기 위해서 외국에서는 최근 들어 플렉소 고지의 탈묵을 위한 다양한 연구가 진행되고 있다. 특히 플렉소 잉크의 바인더로 첨가되는 아크릴 산 수지가 중성이나 산성 조건에서 침전되는 특성이 있기 때문에 중성 탈묵을 실시하여 잉크 제거 효율을 향상시키는 연구가 진행되고 있다. 그러나 국내에서는 아직도 플렉소 고지의 적극적인 활용방안에 대한 연구가 부족한 실정이다.

플렉소 인쇄물과 관련된 이러한 문제점을 극복하기 위해서는 세척 탈묵 기술을 활용하는 것이 효과적인 것으로 알려져 있으나, 국내의 탈묵 설비 및 탈묵공정 상황을 비추어 볼 때 불가능하다고 판단된다. 따라서 플렉소그래피로 인쇄된 신문고지의 탈묵 효과를 증가시킬 수 있는 방법으로 국내에서 실현 가능한 중성탈묵 기술을 구축하는 것이 시급한 상황이다.

본 연구에서는 부유부상법으로 플렉소 인쇄물을 함유한 신문고지의 탈묵성을 개선할 수 있는 기술로서 중성탈묵 기술의 적용 가능성을 탐색한 전보⁸⁾에 근거하여 효과적인 계면활성제를 밝히고자 하였다. 특히 중성 탈묵에 효과적인 것으로 평가된 비이온성 고급 알콜계인 세틸알콜, 스테아릴알콜, 올레일알콜을 기본으로 하여 친수기로 EO가 부가되어 있는 에테르류의 중성탈묵 효율을 비교 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시 재료

2.1.1 고지

오프셋 신문고지는 인쇄 후 3개월 경과된 국내 신문고지를 이용하였고, 플렉소 고지는 미국으로부터 수입된 신문고지로 인쇄 후 8개월 경과된 San Francisco Examiner를 사용하였다.

2.1.2 탈묵제

알칼리 조건에서 부유부상 탈묵을 위한 계면활성제로는 소수기의 탄소수가 18개인 올레인산(oleic acid)을 사용하였다. 중성 탈묵에 사용된 비이온성 계면활성제로는 소수기의 구조가 고급 알콜계인 세틸알콜, 스테아릴알콜, 올레일알콜을 기본으로 하여 친수기로 EO가 부가되어 있는 에테르류를 사용하였다. 알콜계 비이온성 계면활성제는 알킬 체인의 탄소 수가 16 - 18개이고 EO의 부가 몰수가 다른 것을 이용하였다. 비이온 계면활성제의 특성은 기포성(foamability), 담점(cloud point) 및 표면장력(surface tension) 측정을 통하여 평가하였다 (Table 1).

알칼리 탈묵 시에 pH를 조절하기 위해 가성소다를 전건 고지 당 1.0% 첨가하였다. 알칼리의 영향을 파악하기 위하여 일반적으로 해리 공정에 투입되는 규산소다와 과산화수소는 첨가하지 않았다.

2.2 실험 방법

2.2.1 용수

탈묵 실험을 위한 용수로는 일반 상수를 이용하였다. 지방산을 사용하는 알칼리 탈묵의 경우에는 염화칼슘(CaCl₂)을 사용하여 용수의 경도를 200 ppm으로 조절하였으며, 비이온 계면활성제를 이용하는 알칼리 탈묵 및 중성 탈묵의 경우에는 경도를 조절하지 않은 상수를 사용하였다. 상수의 경도는 50 ppm이었다.

2.2.2 해리

국내 오프셋 고지와 미국산 플렉소 고지를 혼합하여 알칼리 조건과 중성 조건에서 해리를 실시하였다. 두 종류의 고지가 일정 비율로 혼합된 원료는 농도 5%인 조건에서 15분간 표준해리기로 해리하였으며, 탈묵 약품은 해리 전에 첨가하였다. 해리가 끝난 지료는 45℃ 향온수조에서 30분 동안 유지시

켜 덤핑체스트 효과를 부여한 후에 부상탈묵에 이용하였다.

2.2.3 부유부상 처리

본 실험에서 부유부상 탈묵을 위해 Voith A 형의 플로테이션 셀을 이용하였다. 섬유를 각 조건에서 해리한 후에 1% 농도로 희석하여 플로테이션 셀에 넣고 10분 동안 부유부상 처리를 실시하였다. 탈묵 중에 부상된 기포는 일정 시간 간격으로 리젝트로 배출하여 수율과 회분 제거율 계산에 이용하였다.

2.2.4 농축

탈묵 펄프의 농축은 부유부상 처리를 실시한 후에 200 메쉬 와이어를 이용하여 약 15%까지 감압탈수를 실시하였다. 그 후 다시 해리하여 수초지 제작 및 여수도 측정에 이용하였다.

2.2.5 여수도 및 수율

농축이 끝난 지료는 다시 해리하여 TAPPI Method T-227에 의거하여 여수도(Canadian Standard Freeness, CSF)를 측정하였다.

탈묵 조건이나 계면활성제의 종류에 따른 수율의 차이는 부유부상 처리 후에 Eq. [1]을 이용하여 계산하였다.

$$\text{Yield (\%)} = \frac{A - B}{A} \times 100 \text{ ----- [1]}$$

여기서, A = O.D. weight of slurry in cell before flotation (g)

B = O.D. weight of reject after flotation (g)

2.2.6 수초지 제작

탈묵이 끝난 지료를 이용하여 TAPPI method T205-88 방법으로 수초지를 제작하여 화상분석기

Table 1. Properties of nonionic surfactants

Surfactant	Foamability (mm)	Cloud point (°C)	Surface tension (dyne/cm)	EO (mole)
Oleyl Ether	78	56	41.9	20
Stearyl Ether	62	46	37.9	20
Cetyl Ether	53	40	35.7	15

로 잉크 입자의 크기와 분포를 조사하였고, Technidyne 사의 백색도 측정기를 이용하여 백색도, 불투명도 및 색차를 측정하였다.

2.2.7 잔류 잉크량

플렉소 고지의 비율에 따른 잔류 잉크의 양을 조사하기 위하여 수초지의 잔류 잉크 면적을 PAPRICAN Microscanner를 이용하여 측정하였다. 측정할 잉크의 크기는 육안으로 확인할 수 있는 최소 크기인 80 μm 이상으로 설정하였다.

그리고 수초지의 ERIC (effective residual ink concentration) 값을 Technidyne사의 COLOR TOUCH™를 이용하여 측정하였다. ERIC 값은 섬유나 염료, 펄프의 리그닌 함량 등에 영향을 받지 않고 잔류 잉크의 양에 의해 변화되는 값으로 950 nm의 파장에서 수초지의 반사율을 측정하는 것으로 탈묵 효율을 빠르게 측정할 수 있는 장점이 있다.⁹⁾

2.2.8 백수 분석

플렉소 고지를 이용하여 탈묵할 경우에 펄프의 백색도 감소와 함께 백수의 오염이 심각한 문제 중의 하나이기 때문에 본 실험에서는 농축 과정에서 나오는 백수를 이용하여 COD(Chemical Oxygen Demand)와 탁도(Turbidity, FTU)를 Hach사의 COD reactor와 DR2000™을 이용하여 측정하였다. 플렉소 잉크는 음이온성을 띠는 물질로 지료의 양이온 요구량을 변화시키기 때문에 Müteck사의 PCD(Particle Charge Detector, PCD O3)를 이용하여 측정하였다. 그리고 알칼리 탈묵과 중성 탈묵에서 나타나는 TDS(Total dissolved and colloidal substance)의 차이를 측정하였다. TDS는 GF/F 여과지(Whatman® Glass Microfibre Filter)로 여과한 농축 백수를 105℃ 건조기에서 건조한 후에 잔류하는 물질의 무게를 측정하여 평가하였다. 전체적인 실험과정은 Fig. 1과 같다.

3. 결과 및 고찰

고지 중에서 플렉소 비율을 0에서 20%까지 변화시키면서 탈묵성을 조사한 결과, 소수기의 종류가

지방산 타입인 ester계 비이온 계면활성제보다 소수기의 종류가 고급알코올 타입인 ether계 비이온 계면활성제가 탈묵성에서 우수한 것으로 나타났다. 따라서 본 실험에서는 소수기의 종류가 같은 알코올계이지만 알킬기가 다른 oleyl ether(C18), stearyl ether(C18) 및 cetyl ether(C16)를 이용하여 실험을 실시하였다. 플렉소 고지의 비율은 전건 고지 대비 20%로 고정하고 비이온 계면활성제를 0.2%씩 첨가하여 알칼리 조건과 중성 조건에서 실험을 실시하였다.

3.1 백색도 및 유효잔류잉크농도 (ERIC)

플렉소 고지를 20% 첨가하고, 계면활성제를 0.2% 첨가하여 탈묵한 후의 수초지 백색도는 알칼리 조건과 중성 조건에서 모두 탈묵제의 종류에 따른 차이는 거의 없는 것으로 나타났다. Oleyl ether, stearyl ether 및 cetyl ether를 첨가하여 알칼리 탈묵한 경우는 각각 48.9, 49.0 및 49.1%이었고, 중성 탈묵한 경우는 각각 52.5, 51.4 및 52.3%이었다 (Fig. 2). 백색도는 알칼리 탈묵보다 중성 탈묵을 한 경우에 약 3% 높았는데, 이것은 같은 비이온

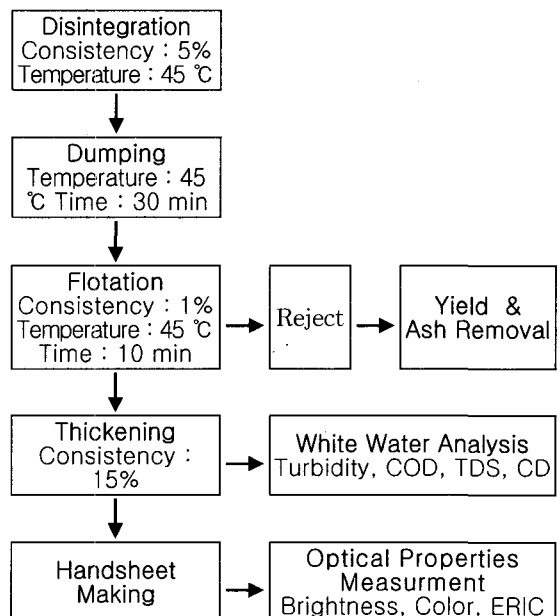


Fig. 1. Schematic diagram of flotation deinking and white water analysis.

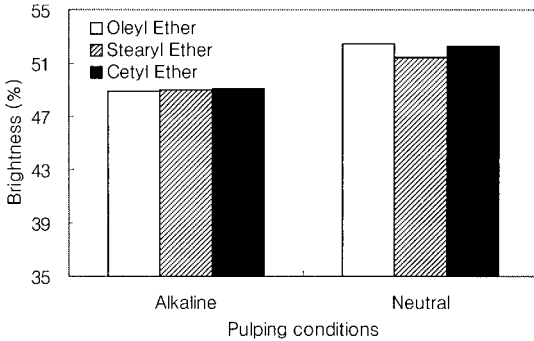


Fig. 2. Effects of surfactants and pulping conditions on sheet brightness.

계면활성제를 첨가하더라도 알칼리 조건에서 플렉소 잉크가 중성 조건보다 더욱 미세하게 분산되어 플로테이션 공정에서 제거가 어렵고, 알칼리에 의해 기계펄프가 다량 함유된 신문고지의 황변현상이 일어난 때문으로 생각된다. Turvey는 플렉소 고지가 없는 조건에서도 중성 탈묵을 실시하면 기계펄프의 황변을 방지할 수 있어 높은 백색도를 얻을 수 있다고 보고하였다.⁴⁾

또한 탈묵 pH 조건에 따른 잉크 제거효율을 조사하기 위해 ERIC (Effective Residual Ink Concentration) 값을 측정하였다. ERIC 수치는 잔류 잉크가 많을수록 높은 값을 나타내는데, 백색도와는 달리 섬유나 염료, 펄프의 리그닌 함량 등에 영향을 받지 않고 쉽게 탈묵 효율을 측정할 수 있는 장점이 있다.⁹⁾ 알칼리 탈묵을 실시한 경우에 ERIC 값은 746.8 - 773.7 ppm이었고, 중성 탈묵을 실시한

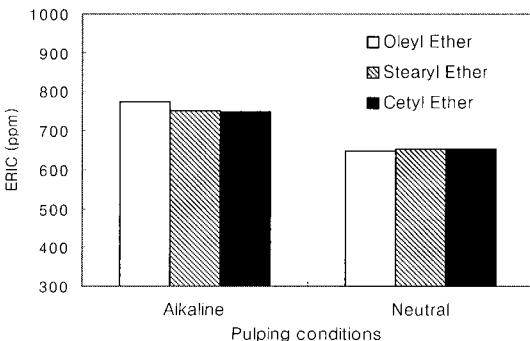


Fig. 3. Effects of surfactants and pulping conditions on ERIC value.

경우는 648.5 - 654.0 ppm으로 약 100 ppm 정도 낮아 플렉소 잉크의 제거에 중성 조건이 효과적인 것을 확인할 수 있었다 (Fig. 3).

3.2 수율

비이온 계면활성제를 사용하여 알칼리 조건과 중성 조건에서 탈묵한 경우의 수율은 중성 조건에서 다소 낮은 경향이 있었으나 큰 차이가 없는 것으로 나타났다 (Fig. 4). 수율은 알칼리 조건에서는 92.7에서 93.5%로 나타났고, 중성 조건에서는 91.8에서 93.0%로 나타났다. 수율이 가장 높은 것은 알칼리와 중성에서 모두 stearyl ether이었고, 가장 낮은 것은 모두 cetyl ether이었으나 큰 차이가 있는 것은 아니었다.

알칼리 조건에서 탈묵한 경우에 앞서 실험한 soap 타입의 계면활성제를 이용했을 때는 중성 탈묵보다 수율이 감소한 반면, 비이온 계면활성제를 첨가한 경우에는 비슷한 수율을 나타냈는데 이것은 알칼리 조건에서 soap을 탈묵제로 사용할 경우에 섬유가 백수에 있는 칼슘 이온에 의해 soap과 응집체를 형성하여 소수성이 증가되면서 기포에 쉽게 부착되어 리젝트로 제거되지만, 비이온 계면활성제를 사용한 경우 그런 작용이 일어나지 않기 때문으로 생각된다.

3.3 여수도

알칼리 조건과 중성 조건에서 탈묵한 경우에 soap 타입의 탈묵제를 사용했을 때와 마찬가지로

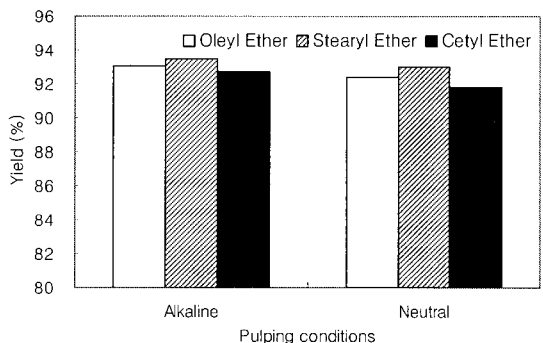


Fig. 4. Effects of surfactants and pulping conditions on yield.

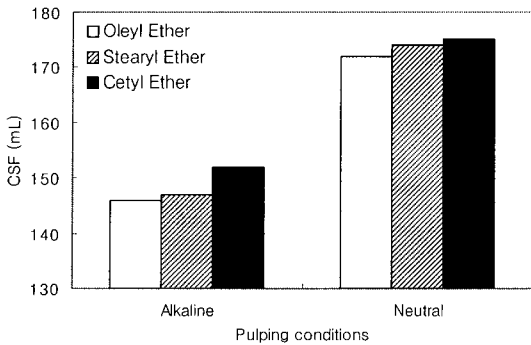


Fig. 5. Effects of surfactants and pulping conditions on Canadian Standard Freeness.

알칼리 조건에서 낮은 여수도(Canadian Standard Freeness)를 나타냈다 (Fig. 5). Oleyl ether, stearyl ether 및 cetyl ether를 첨가하여 탈묵한 경우 여수도는 알칼리 조건에서 각각 146, 147 및 152 mL이었고, 중성 조건에서는 각각 172, 174 및 175 mL이었다. 여수도 역시 계면활성제 사이에는 큰 차이가 없는 반면 탈묵 pH 조건에 따라서는 큰 차이가 나타났다. 알칼리 탈묵의 경우에 올레인 산을 첨가한 경우보다 비이온성 계면활성제를 첨가한 경우에 더 낮은 여수도를 나타냈는데, 이것은 수율이 높아지면서 미세분이나 충전물의 제거가 줄었기 때문으로 판단된다.

이처럼 여수도가 중성 조건에서 탈묵한 경우에 알칼리 조건보다 약 27 mL 높게 나타난 것은 전술한 바와 같이 알칼리 조건에서 섬유와 여러 가지 콜로이드 물질이 음이온을 더 강하게 띤 상태로 분산이 되어 있어 여수도를 떨어뜨리고, 중성 조건에서 부상탈묵에 의해 충전물이나 미세분의 제거 효율이 다소 우수하기 때문으로 생각된다. 따라서 중성 조건에서 탈묵을 할 경우에는 탈수성의 개선으로 워셔나 농축기의 효율을 올릴 수 있으며, 초지 공정에서도 탈수 개선 효과가 있을 것으로 생각된다.

3.4 제타 전위

종이를 구성하는 섬유나 충전물 등은 대부분 음전하를 띤다. 이러한 물질들의 전하는 계의 pH에 많은 영향을 받게 되는데, 본 실험에서는 고지의 탈

묵 조건이 지료의 제타 전위에 어떤 영향을 주는지 알아보고자 하였다.

제타 전위의 측정은 플로테이션을 한 후에 농축한 지료를 청수로 약 1.0%가 되도록 희석한 후에 Müttek사의 SZP를 이용하여 스트리밍 제타 전위를 측정하였다. 알칼리 조건에서 탈묵한 지료의 제타 전위는 -24.9 mV에서 -28.9 mV이었고, 중성 조건에서 탈묵한 지료의 제타 전위는 -17.5 mV에서 -19.8 mV로 중성 조건에서 탈묵할 경우에 더 낮은 제타 전위를 나타내었다 (Fig. 6). 이처럼 중성 조건에서 제타 전위가 낮은 것은 알칼리 조건에서 섬유의 음이온성 기가 더 많이 생성되며 충전물이나 기타 콜로이드 물질들의 전하가 음이온성을 띠는 경향이 강하고, 또한 강한 음이온성을 띠는 플렉소 잉크가 더 작게 분산되어 탈묵 공정에서 제거가 안 되고 지료에 남아있기 때문이다. 따라서 중성에서 탈묵할 경우에 초지 공정에서 음이온성 물질을 제거하기 위해 사용되는 전하조정제의 양을 줄일 수 있으며 기능성 양이온성 고분자의 효율을 향상시키는 효과가 있을 것으로 생각된다.

3.5 백수 분석

기존의 알칼리 탈묵에서 플렉소 고지를 사용할 때 탈묵 펄프의 백색도 저하와 함께 문제가 되는 것은 플렉소 잉크의 분산으로 백수 오염이 심각한 것이다. 플렉소 고지에 의해 오염된 백수는 쉽게 회복되지 않는 특성이 있으며, 탈묵 효율을 저하시키는 주요한 원인이 된다. 따라서 본 연구에서는 비이온성 계면활성제를 사용하여 기존의 알칼리 탈묵과

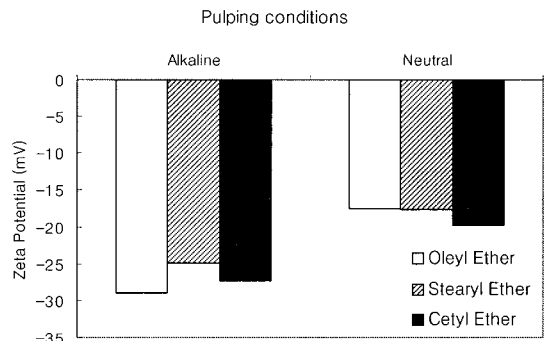


Fig. 6. Effects of surfactants and pulping conditions on zeta potential.

새로운 기술인 중성 탈묵을 실시하여 백수의 탁도 (turbidity), COD, TDS, 양이온요구량(cationic demand)을 측정하여 그 차이를 비교하였다.

3.5.1 탁도 (Turbidity)

탈묵 조건이 백수의 탁도에 미치는 영향을 파악하고자 플로테이션이 끝난 지료를 200 메시 와이어로 진공 탈수 한 후에 백수를 채취하여 Hach 사의 DR2000TM을 이용하여 탁도를 측정하였다. 플렉소 고지를 20% 첨가하여 탈묵하였을 때 농축 백수의 탁도는 알칼리 조건에서는 oleyl ether 첨가구는 256 FTU이었고, stearyl ether 첨가구는 290 FTU, 그리고 cetyl ether 첨가구는 278 FTU이었고, 중성 조건에서는 각각 162, 147 및 139 FTU이었다 (Fig. 7).

같은 pH 조건에서 탈묵한 경우에도 계면활성제의 종류에 따라 다소 차이가 있었으나, 그보다는 탈묵 pH 조건에 따른 차이가 더욱 크게 나타났다. 전체적으로 알칼리 탈묵에 비해 중성 조건에서 탈묵할 경우에 백수의 탁도가 약 50% 감소하는 것으로 나타나 중성 조건에서 탈묵을 실시할 경우에 플렉소 잉크에 의한 백수 오염을 상당히 감소시킬 수 있는 것으로 판단된다. 신문 고지의 부유부상 탈묵에 효과적인 잉크 입자의 크기는 10 μm 이상이라고 알려진 반면 알칼리 조건에서 플렉소 잉크는 대부분이 5 μm 이하로 분산되면서 친수성이 강해지기 때문에 제거가 안 되는 것으로 알려져 있다.

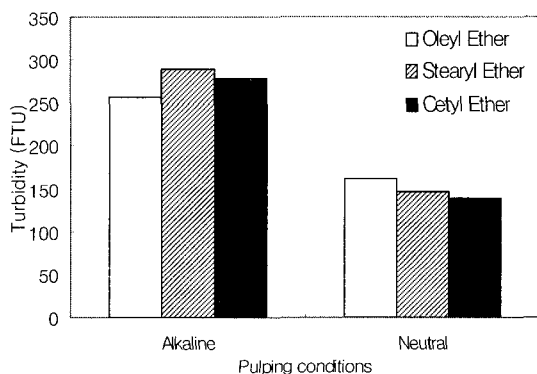


Fig. 7. Effects of surfactants and pulping conditions on the turbidity of the white water obtaining from the thickening stage.

중성 조건에서 백수 오염이 상당히 감소하는 것으로 나타났지만 플렉소 고지가 첨가되지 않았을 때보다는 약 2배 높은 탁도를 나타내 플렉소 고지를 20% 정도 사용하여 탈묵하는 데는 어려움이 있을 것으로 생각된다. 하지만 플렉소 고지의 첨가량을 약 10 - 15%로 줄인다면 공정 변화없이 탈묵 pH의 조정을 통해 백수의 탁도를 효과적으로 조절할 수 있을 것이라 생각된다. 현재 국내 제지 공장에서 플렉소 고지를 5% 미만으로 사용하고 있으나, 중성 탈묵을 실시하면 현재보다 약 2 - 3배 많은 플렉소 고지를 사용할 수 있어 야적으로 인한 고지 노화나 강도 저하를 방지할 수 있을 것으로 생각된다.

3.5.2 COD (Chemical Oxygen Demand)

백수의 특성 중에서 탈묵에 가장 중요한 항목이 탁도이지만 백수의 COD도 이후 공정의 약품 효율이나 폐수 처리 측면에서 고려해야 할 중요한 항목이다. 본 실험에서는 탈묵 조건에 따른 백수의 COD 차이를 측정하였다. COD는 탁도 측정과 같은 방법으로 백수를 채취하여 실험을 실시하였다. Oleyl ether, stearyl ether 및 cetyl ether를 첨가하여 탈묵한 경우에 백수의 COD는 알칼리 조건에서 각각 273, 304 및 294 ppm이었고, 중성 조건에서 각각 148, 128 및 133 ppm이었다. 즉 백수의 COD는 탁도의 결과와 유사한 경향을 보였다 (Fig. 8).

중성 탈묵 시 COD는 알칼리 탈묵보다 약 50%

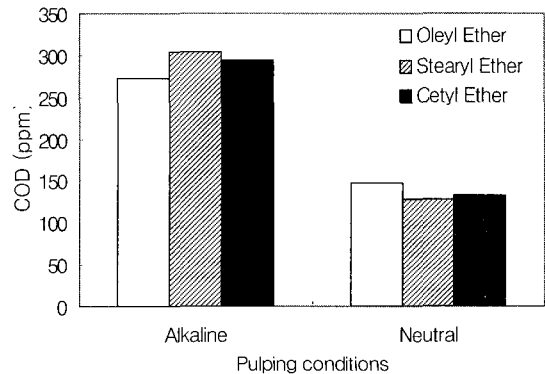


Fig. 8. Effects of surfactants and pulping conditions on COD of the white water obtaining from the thickening stage.

낮았기 때문에 수처리 시에 폐수 부하가 크게 감소할 것으로 생각된다. 그리고 플렉소 고지를 첨가하여 중성 탈묵을 실시해도 백수의 COD는 플렉소 고지를 사용하지 않고 알칼리 탈묵을 한 경우보다 다소 낮은 것으로 나타나 중성 탈묵법이 플렉소 고지의 사용 유무에 상관없이 공정의 COD 개선에 도움이 되는 환경친화적인 방법으로 생각된다.

알칼리 조건에서 탈묵을 실시할 경우에 COD가 높은 이유는 첫째는 알칼리에 의해 고지에서 리그닌이나 헤미셀룰로오스 같은 COD를 증가시킬 수 있는 유기물이 용출되기 때문이고, 둘째는 고지에 포함된 잉크는 여러 가지 계면활성제나 잉크 바인더, 비이클 같은 COD를 높일 수 있는 물질이 포함된 COD 유발 물질이기 때문이다. 특히 부유부상 탈묵 공정을 통해 제거가 어려운 플렉소 잉크는 알칼리 조건에서 잉크가 분산되어 농축 시 백수로 나와 COD를 증가시킨다고 판단된다. 또 플렉소 잉크에 함유된 폴리아크릴레이트 같은 물질이 분산되어 제거가 안 되기 때문에 이들이 농축 백수로 순환되며 COD를 높이는 것으로 생각된다. 이들 COD 유발 물질들은 대부분 음이온성 물질로서 초지 공정으로 넘어갈 때는 양이온성 고분자의 효율을 떨어뜨릴 수 있는 물질들이기 때문에 각별한 주의가 필요하다.

3.5.3 TDS

탈묵 펄프에는 많은 음이온성 물질이 존재한다. 여러 가지 고지에서 유래되는 스티키 물질과 섬유로부터 추출되는 리그닌이나 헤미셀룰로오스 같은 다당류, 충전물, 미세섬유 등이 모두 음이온성을 나타내어 습부(wet-end) 공정에서 전하조정제의 소모량을 증가시키고 스티키 물질은 조업성에 많은 영향을 미친다. 이들 음이온성 물질 중에서 백수에 녹아있는 리그닌이나 다당류, 유기 추출물 등을 일컬어 TDS(total dissolved and colloidal substances)라고 하며, 이들의 양은 용존된 음이온성 트래쉬(anionic trash)의 양을 정량하는데 이용되기도 한다. 따라서 본 실험에서는 알칼리 탈묵과 중성 탈묵에 의한 음이온성 트래쉬의 양을 추정하기 위해 백수 내 TDS의 차이를 조사하였다.

TDS의 차이는 탁도나 COD처럼 탈묵 pH 조건

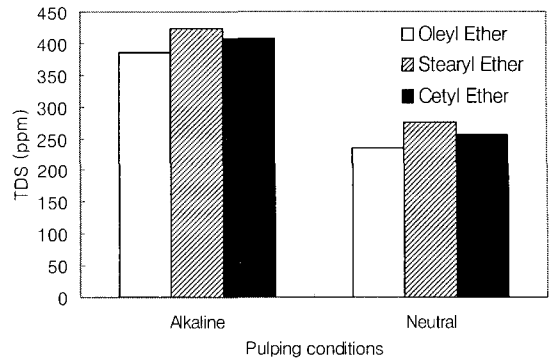


Fig. 9. Effects of surfactants and pulping conditions on total dissolved and colloidal substances of the white water obtaining from the thickening stage.

에 따라 큰 차이가 있었다. TDS는 알칼리 탈묵의 경우에 약 385 - 423 ppm으로 나타났고, 중성 탈묵의 경우에 235 - 274 ppm으로 나타나 중성 탈묵을 실시하면 30% 이상의 TDS 감소가 가능할 것으로 생각된다. 따라서 백수에 용존된 음이온성 트래쉬의 양을 줄이는데 중성 탈묵이 효과적인 방법일 것으로 생각된다 (Fig. 9).

알칼리 탈묵 시에 TDS가 높은 이유는 섬유로부터 유기물의 용출이 증가되고 고지에 포함된 유기물질의 분산이 촉진되며 백수에 용존된 플렉소 잉크가 TDS의 증가에 큰 몫을 하기 때문이다. 실제로 탈묵제로 oleyl ether를 첨가하여 탈묵했을 때 플렉소 고지가 포함된 경우와 첨가되지 않은 경우의 TDS를 비교하면 알칼리 탈묵의 경우에는 TDS가 플렉소 고지에 의해 170 ppm 정도 증가한 반면, 중성 탈묵의 경우에는 약 40 ppm 증가하는데 그쳐 알칼리 탈묵의 경우에 플렉소 잉크에 의한 TDS 증가가 더 심각한 것으로 나타났다.

3.5.4 양이온 요구량 (Cationic demand)

백수의 COD나 TDS는 대부분 유기물질에 의해 증가된다. 따라서 COD나 TDS가 높다는 것은 백수 내에 음이온성 유기물질이 많다는 것을 의미한다. 다시말하면 COD나 TDS가 높은 경우에는 음이온성이 강하다는 것으로 이것을 중화하는데 많은 양이온성 고분자가 소비된다. 본 실험에서는 실제

로 탈묵 조건의 변화가 백수의 양이온 요구량에 어떤 영향을 미치는지 조사하였다.

탈묵 조건에 따른 양이온 요구량의 차이는 COD나 TDS보다 더 큰 것으로 나타났다. 알칼리 탈묵 시 양이온 요구량은 0.876 - 0.987 mL이었고, 중성 탈묵 시 양이온 요구량은 0.355 mL에서 0.382 mL로 알칼리 탈묵이 중성 탈묵보다 3배 가량 높은 것으로 나타났다 (Fig. 10).

이처럼 알칼리 탈묵과 중성 탈묵 시 양이온 요구량의 차이가 큰 것은 알칼리에 의한 유기물질 용출 외에도 강한 음이온성을 띠는 플렉소 잉크가 분산되어 백수 내에 많이 존재하기 때문이다. 플렉소 고지를 20% 첨가함에 따른 양이온 요구량의 증가는 알칼리 탈묵의 경우에는 0.671 mL에서 0.876 mL로 약 0.20 mL가 증가한 반면, 중성 탈묵의 경우에는 플렉소 고지가 첨가되지 않은 경우에 0.257 mL에서 플렉소 고지가 첨가되어도 0.382 mL로 0.125 mL 증가하는데 그쳐 플렉소 고지가 첨가되면 알칼리 조건에서 더 심각한 문제가 발생하는 것을 알 수 있었다. Upton 등은 플렉소 고지가 포함된 신문고지를 탈묵할 때는 DAF(dissolved air flotation system)에서 제거가 안되고 약품비용이 증가한다고 보고하였다.^{10,11)} Oleyl ether를 첨가하여 탈묵한 것을 비교하면 알칼리 탈묵과 중성 탈묵에서 양이온 요구량은 각각 0.876 mL과 0.382 mL로서 중성 탈묵을 실시하면 전하조정제를 거의 사용하지 않아도 될 것으로 보여 비용 절감 효과를 얻을 것으로 생각된다.

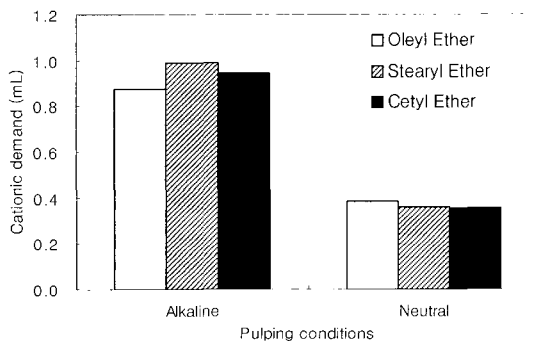


Fig. 10. Effects of surfactants and pulping conditions on cationic demand of the white water obtaining from the thickening stage.

4. 결론

최근 들어 신문고지에 함유된 난탈묵성 고지의 비율이 증가하고 있어 이를 극복하기 위한 탈묵 기술 및 약품에 관한 연구가 관심을 모으고 있다. 난탈묵성 고지의 대표적인 것으로는 플렉소 잉크로 인쇄된 신문고지를 들 수 있다. 일반적으로 신문용지의 인쇄에 사용되는 오프셋 잉크는 기존의 알칼리 해리와 부유부상 탈묵에 의해 제거가 용이한 특징이 있으나 수용성 플렉소 잉크는 알칼리 조건에서 탈묵할 경우에 잉크 입자의 크기가 매우 작아지고 바인더가 분산제의 역할을 하기 때문에 부유부상 탈묵법에 의한 제거가 어려워 탈묵 펄프의 백색도를 크게 저하시키며 백수를 오염시키는 문제점을 안고 있다. 본 연구에서는 지방산 계열에 에틸렌옥사이드가 에테르 결합한 세 종류 탈묵제의 효과를 비교하였다.

알칼리 탈묵을 실시한 펄프의 제타전위는 -24.9 ~ -28.9 mV로 높은 반면, 중성 탈묵을 실시한 펄프는 -17.5 ~ -19.8 mV로 화학 펄프의 제타전위와 가까웠다. 이는 알칼리 탈묵에 의해 섬유에 설포닐기, 카르복실기, 수산기 등의 해리가 촉진되기 때문이다.

플렉소 잉크가 야기시키는 다른 문제로는 공정 백수의 오염을 들 수 있는데, 알칼리 조건에서 플렉소 고지가 혼입된 신문고지를 탈묵한 경우에 백수의 탁도, COD, 양이온 요구량 등이 심각하게 악화되는 것으로 나타났으나, 중성 탈묵을 통해서 백수의 오염이 약 50% 감소되었다.

사 사

본 연구의 일부는 BK21 연구지원사업에 의해 지원되었음.

인용문헌

1. Chabot, B., Daneault, C., Lapointe, M. and Machildon, L., Newsprint water-based inks and flotation deinking, Progress Paper Recycling, August/1993 : 21 - 29.
2. Jarrehult, B., Horacek, R.G. and Lindquist, M. L.,

- Deinking of wastepaper containing flexographic inks, 1989 Pulping Conference Proceedings, TAPPI PRESS, Atlanta, USA, pp. 391 - 405.
3. Skaar, T.F., Deinking flexo printed ONP in the flotation stage, 1994 Pulping Conference Proceedings, TAPPI PRESS, Atlanta, USA, pp. 885 - 904.
 4. Turvey, R.W., Chemical use in recycling, In, Thecnology of Paper Recycling, ed. by R.W.J. McKinney, Blackie Academic & Professional, Glasgow, UK, pp. 130 - 144 (1995).
 5. Galland, G., Vernac, Y. and Carré, B., The advantages of combining neutral and alkaline deinking, Part I : Comparison of deinking of offset and flexoprinted paper, Pulp Paper Canada 98(6) : T182 - 185 (1997).
 6. Galland, G., Vernac, Y. and Carré, B., The advantages of combining neutral and alkaline deinking, Part II : Comparison of various processes for deinking mixtures containing waterbased printed paper in the CTP pilot plant, Pulp Paper Canada 98(7) : T254 - 257 (1997).
 7. Chabot, B., Daneault, C., Sain, M.M. and Dorris, G.M., The adverse role of fibres during the flotation of flexographic inks, Pulp Paper Canada 98(12) : T451 - 456 (1997).
 8. Lee, H.L., and H. Ryu, Neutral deinking of old newspapers contaminated with flexo ink - Evaluation of the deinking efficiency of two neutral deinking agents, J. Korea TAPPI 33(1):9 - 16 (2001)
 9. Jordan, B.D. and Popson, S.J., Measuring the concentration of residual ink in recycled newsprint, JPPS 20(6) : J161 - 167 (1994).
 10. Upton, B.H., Krishnagopalan, G.A. and Abubakr, S., Deinking flexographic newsprint : using ultrafiltration to close the water loop, Tappi J. 80(2): 155 - 164 (1997).
 11. Upton, B.H., Krishnagopalan, G.A. and Abubakr, S., Ultrafiltrative deinking of flexographic ONP: The role of surfactants, 1997 Recycling Symposium Proceedings, TAPPI PRESS, Atlanta, USA, pp. 175 - 191.