

공정수에 존재하는 형광증백제의 제거 기술에 대한 기초연구

이지영*¹ · 윤혜정 · 이학래[†]
(2008년 12월 10일 접수:2009년 2월 25일 채택)

Fundamental Study on Developing the Technology for the Removal of Fluorescent Whitening Agents from the Process Water

Ji Young Lee,^{*1} Hye Jung Youn, and Hak Lae Lee[†]
(Received December 10, 2008: Accepted February 25, 2009)

ABSTRACT

The use of fluorescent whitening agents (FWAs) increases as the demand for the whiter and brighter printing papers increases. FWAs are used as internal and surface treatment chemicals. FWAs that are not used properly in the papermaking process, however, remain in the process water and may damage the paper quality and processes. In this study, a new idea to eliminate FWAs from the process water, consisted of the floc formation of FWAs with cationic chemicals, such as cationic polyelectrolytes and alum, and the removal of the floc by screening or sedimentation, was proposed. Flocculation of FWAs, that is the first step to remove FWAs from the process water, was investigated using turbidity and particle size measurement. Relationship between turbidity and particle size showed that the turbidity could reflect the particle size change of FWA flocs and was proper for the evaluation of flocculation phenomena. Poly-DADMAC was more efficient than PEI to induce the flocculation of FWAs. Alum was effective chemical for the flocculation and sedimentation of FWAs.

Keywords : *fluorescent whiteing agents, process water, flocculation, screeing, sedimentation, turbidity, particle size, poly-DADMAC*

• 서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부(Dept. of Forest Science, College of Agriculture and Life Sciences, Seoul National Univ. Seoul, 151-921, Korea)

*1 경상대학교 임산공학과/농업생명과학연구원(Dept. of Forest Products/IALS, Gyeongsang National Univ., Jinju, 660-701, Korea)

† 교신저자(Corresponding Author): E-mail: lhakl@snu.ac.kr

1. 서론

고백색·고백감도를 갖는 고급 인쇄용지의 사용량이 증가하면서 형광증백제의 사용량이 지속적으로 증가하고 있다. 종이의 백색도와 백감도를 향상시키기 위한 기술로 고백색 펄프, 고백색 충전제를 사용하는 방법 등이 있으나 생산현장에서 가장 쉽고 빠르게 광학 특성을 향상시킬 수 있는 방법으로 형광증백제 사용이 널리 활용되고 있다. 그러나 형광증백제가 섬유상에 흡착이 되지 않거나 파지를 재활용할 경우 공정수로 용출되면 투입된 형광증백제는 음이온성¹⁾ 저해물질(anionic trash)로 역할을 하여 제지용 고분자 전해질의 효율을 저하시킬 수 있다. 뿐만 아니라 고지를 사용하는 재생용지 생산업체에서는 고지 해리 시 형광증백제가 공정수로 용출되어 공정 내에 잔류하다가 생산 제품에 보류되어 형광증백제를 투입하지 않는 경우에도 제품에 형광증백제가 검출되는 문제점을 발생시킬 수 있다. 이러한 문제점을 방지하기 위해서는 공정수 내에 잔류하는 형광증백제를 효율적으로 제거할 수 있는 기술이 필요하다고 할 수 있다.

제지용 형광증백제는 diamino-disulfuric acid의 유도체로 슬폰기의 개수에 따라 내첨용, 표면사이징용 및 코팅용으로 구별할 수 있다.²⁾ 내첨용 형광증백제는 섬유와의 친화성이 높고 건조공정에서 섬유상에 강하게 고착되기 때문에 공정수로 용출되기는 쉽지가 않다. 표면사이징용과 코팅용 형광증백제의 경우에는 섬유와의 친화성이 내첨용에 비해 낮고 전분이나 안료 및 바인더 등과 함께 종이 표면에 잔류하고 있기 때문에 파지의 재해리 시 공정수로 용출될 가능성이 가장 높다고 할 수 있다.³⁾

본 연구에서는 표면사이징과 코팅공정에서 범용적으로 사용되는 테트라타입 형광증백제(T-FWA)를 대상으로 하여 공정수에 존재하는 형광증백제를 고분자전해질을 이용하여 효과적으로 응집시킬 수 있는지 검토하였다. 이는 형광증백제가 응집체를 형성한다면 이들을 침전 또는 여과의 방법으로 계로부터 제거할 수 있을 것으로 판단되었기 때문이었다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

형광증백제는 K사에서 분양받은 테트라타입의 형광증백제(T-FWA)를 사용하였다. 본 형광증백제는 파우더 상태였기 때문에 증류수를 이용하여 형광증백제 용액을 제조하였다.

양이온성 물질로는 양이온성 고분자전해질과 알람을 사용하였다. 양이온성 고분자전해질로는 전하 밀도가 높은 poly-DADMAC과 PEI를 사용하였고 이들의 특성은 표 1에 나타내었다. 또한 알람의 대조구로 염산을 사용하였다.

Table 1. Properties of cationic polymers.

Polymer	Molecular weight	Charge density (meq/g, pH 5.9, 0.01%)
Poly-DADMAC	99,000	7.7
PEI	100,000	4.9

2.2 실험방법

2.2.1 형광증백제의 응집 조건

파우더 형태의 테트라타입 형광증백제를 증류수에 0.01, 0.03, 0.05%의 농도로 용해시켰다. 용해된 형광증백제 용액을 교반기에서 200 rpm으로 교반을 실시하면서 양이온성 고분자전해질과 알람을 투입하였다. 우선 응집체의 형성여부를 육안으로 확인한다 다음 형광증백제의 응집체가 침전되도록 교반을 정지시켰다.

2.2.2 형광증백제의 응집분석

양이온성 물질이 투입됨에 따른 형광증백제의 응집형성을 분석하기 위하여 탁도(turbidity)를 측정하였다. 용액 내에서 응집체가 형성되면 탁도는 증가하는 것으로 알려져 있다⁴⁾. 탁도계는 Hach사의 2100 AN turbidimeter를 사용하였다. 응집체의 크기를 측정하기 위하여 Malvern사의 MasterSizer 2000을 사용하였다. 또한 양이온성 물질에 의한 응집체 형성을 실시간으로 분석하기 위하여 실시간 응집 측정장치⁴⁾를 사용하였다. 실시간 응집측정기는 프로브 타입 탁도 측정기와 데이터 수집장치로 구성되어 있는 것으

로 시간에 따른 탁도변화를 측정할 수 있는 설비이다. 이 측정기를 이용하여 약품 투입 후 200 ms마다 탁도를 측정하였고 응집형성이 최대로 이루어진 후에는 교반을 정지시키고 탁도를 측정하여 침전이 일어나는지를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 양이온성 고분자전해질에 따른 응집 평가

Poly-DADMAC과 PEI는 강한 양이온성을 띤 고분자⁵⁾로 용해된 형광증백제의 응집을 유도하기 위하여 사용하였다. 단일물질이 분산되어 있는 분산계의 탁도는 빛의 파장과 입자크기 및 굴절율에 주로 영향을 받기 때문에⁶⁾ 응집이 형성되게 되면 입자크기가 달라져 탁도가 변화될 것으로 판단되었다. 응집측정 이전에 우선적으로 탁도의 유용성을 확인하기 위하여 탁도와 응집크기간의 상관관계를 분석하였다. 이를 위하여 0.10% 농도의 형광증백제 용액에 poly-DADMAC을 투입하여 탁도 및 평균입도를 분석하였고 결과를 Fig. 1에 도시하였다. Poly-DADMAC이 투입됨에 따라 탁도는 직선적으로 증가하였고 5, 11, 15%의 poly-DADMAC 투입수준에서 평균입도를 분석해본 결과 평균입도가 증가함에 따라 탁도가 증가하였고 평균입도가 감소하게 되면 다시 감소하였다. 따라서 탁도와 평균입도는 선형적 비례관계를 갖는 것으로 판단되었다. 이는 탁도측정을 통해 형광증백제의 응집형성을 평가할 수 있음을 보여준다.

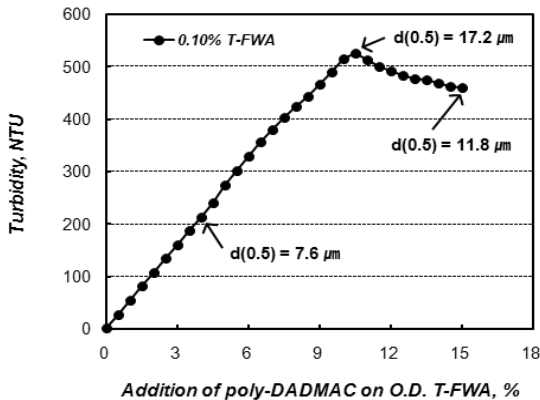


Fig. 1. Turbidity of T-FWA(0.10%) and floc size as a function of the addition of poly-DADMAC.

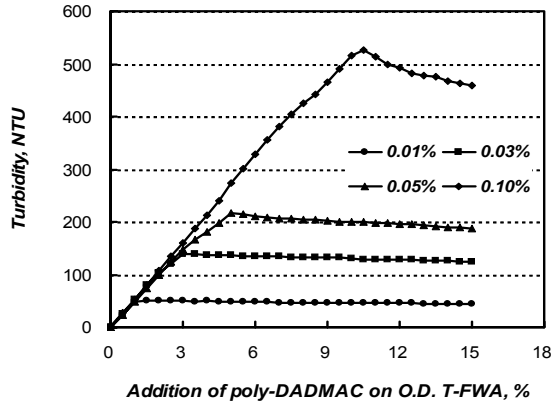


Fig. 2. Turbidity of T-FWA solutions as a function of poly-DADMAC addition.

형광증백제의 농도를 달리한 시료의 poly-DADMAC 투입량에 따른 탁도변화를 Fig. 2에 도시하였다. 투입량이 증가함에 따라 농도에 관계없이 탁도가 증가하다가 탁도가 최대에 도달한 후에는 탁도가 약간 감소하는 것을 볼 수 있다. 또한 농도가 증가함에 따라 탁도가 더 높아지는 경향을 보였다. 이는 poly-DADMAC의 투입량이 증가함에 따라 음이온성 형광증백제가 정전기적으로 중화되어 응집을 형성하게 되어 탁도가 증가하지만, 최대 탁도 이후에는 정전기적으로 전하가 역전되어 응집체가 다시 분산되기 때문에 나타난 현상으로 판단된다.⁷⁾ 또한 형광증백제의 농도가 높아짐에 따라 탁도가 증가하였는데 이는 입자간의 충돌이 증가하고⁶⁾ 이에 따라 응집체의 수와 크기가

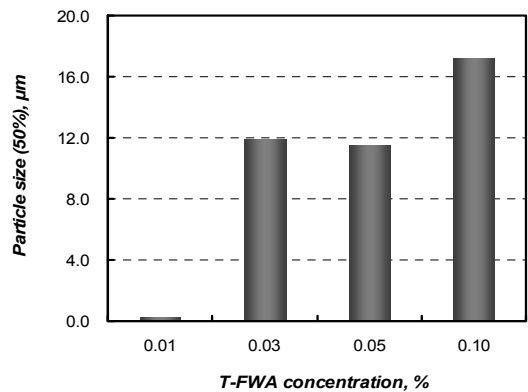


Fig. 3. FWA floc size formed with poly-DADMAC as a function of T-FWA concentration.

증가하였기 때문으로 판단된다. Fig. 3에는 최대 탁도 시 형광증백제 응집체의 크기를 나타내었다. 농도가 증가함에 따라 응집크기가 증가하는 경향을 나타내었다.

Fig. 4에는 PEI의 투입에 따른 형광증백제의 탁도 변화를 나타내었다. 앞선 poly-DADMAC의 탁도 결과와 동일한 경향을 나타내었으나 투입량에 따라 탁도가 더욱 민감하게 변화하였으며, poly-DADMAC에 비해 더 높은 탁도를 나타내었다. Fig. 5에 도시한 바와 같이 응집체의 평균크기가 1 μm 이하를 나타내었다. 이로부터 PEI에 의한 탁도 증가는 작은 응집체의 수가 증가하기 때문이라고 판단되었다. 즉, poly-DADMAC을 첨가한 경우에는 응집체의 크기가 증가하게 되나 PEI에 의해서는 작은 응집체의 수가 증가하였다고 생각된다. 이는 poly-DADMAC이 선형의 구조를, PEI는 분지상 구조를 지니고 있기 때문으로 판단된다. 따라서 형광증백제를 제거하기 위해서는 PEI보다는 poly-DADMAC을 사용하는 것이 더 효율적이라고 판단되었다.

0.10% 농도의 형광증백제 용액에 0.10 %의 poly-DADMAC을 투입했을 때 시간에 따른 탁도변화를 Fig. 6에 도시하였다. 투입한 직후 탁도가 급격히 증가하였으나 일정시간 이후 교반을 정지하였을 때 탁도가 그대로 유지가 되었다. 이는 poly-DADMAC에 의해 응집체가 급격히 형성되지만 응집체의 크기가 침전될 만큼 충분히 커지지 않아 침전이 원활하게 진행되지 않은 때문이라고 판단된다. 따라

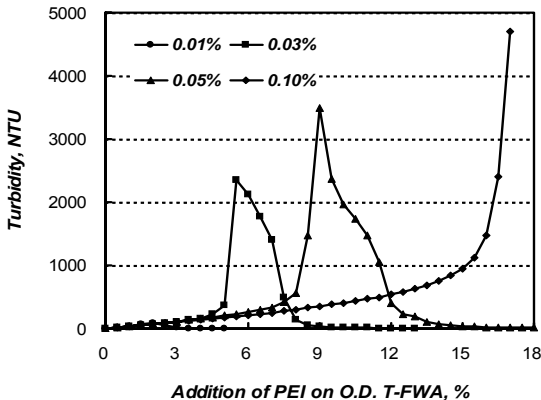


Fig. 4. Turbidity of T-FWA solutions as a function of PEI addition.

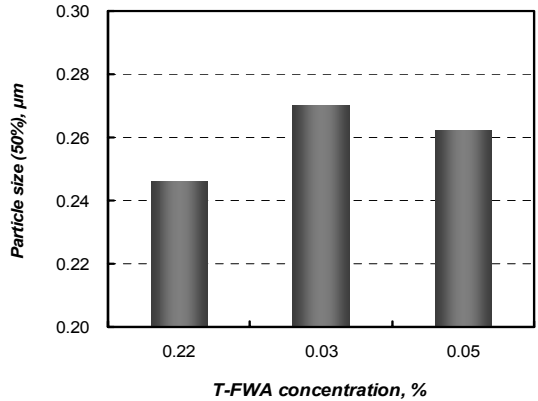


Fig. 5. FWA Floc size formed with PEI as a function of T-FWA concentration.

서 poly-DADMAC으로 형광증백제를 제거하기 위해서는 적절한 투입량을 투입한 후 스크린 공정을 통해 응집체를 제거하는 공정이 필요하다고 판단된다.

3.2 알람처리에 따른 응집평가

형광증백제 용액의 농도를 달리한 상태에서 알람을 첨가하여 각 용액의 pH를 4.7로 조절한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 알람이 투입되기 전 용액은 투명한 상태였으나 알람이 투입됨에 따라 노란색의 응집체가 형성되었고 형광증백제의 농도가 높아짐에 따라 응집체의 형성이 더 높은 것을 볼 수 있었다. 이는 알람이 투입됨에 따라 음이온성 형광증백제의 전하가 중화됨으로써 응집체가 형성된 것으로 판단된다. 하

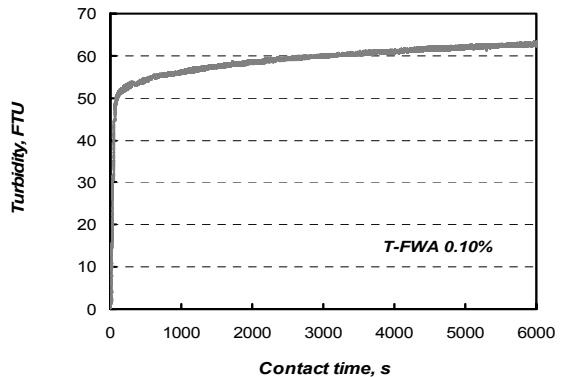


Fig. 6. Turbidity of T-FWA at 0.10% concentration as a function of contact time between T-FWA and poly-DADMAC.



Fig. 7. Images of T-FWA at concentrations of 0.05(left), 0.03(middle), 0.01 (right) % controlled to pH 4.7 with alum.

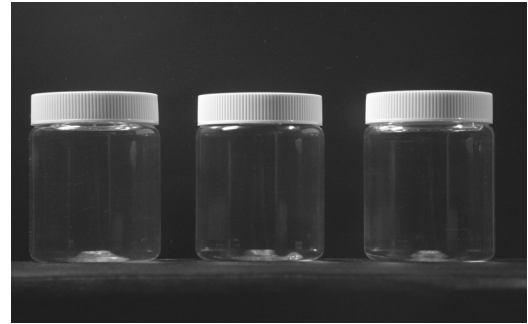


Fig. 8. Images of T-FWA at concentrations of 0.05(left), 0.03(middle), 0.01 (right) % controlled to pH 4.7 with HCl.

지만 염산을 사용하여 동일 pH로 조절한 결과 아무런 응집체가 형성되지 않았다 (Fig. 8).

Fig. 9에는 알람 투입 이후 시간에 따른 탁도변화를 도시하였다. 보는 바와 같이 형광증백제 응집이 급속히 일어난 후 교반이 정지하였을 때 탁도가 급속히 감소하는 것을 볼 수 있었다. 또한 형광증백제 용액의 농도가 높을수록 급속히 응집형성과 침전이 일어났다. 따라서 알람이 형광증백제의 응집 및 침전을 유도하는데 효과적이라고 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 공정수에 존재하는 형광증백제를 제거하기 위하여 형광증백제를 응집시키는 방법의

가능성을 평가하였다. 음이온성 형광증백제의 응집을 유도하기 위하여 양이온성 고분자 전해질과 알람을 사용하였고 현탁액 내에 입자변화에 민감하게 반응을 하는 탁도 측정을 통하여 응집형성을 평가하였다. 양이온성 고분자로는 poly-DADMAC과 PEI를 사용하였는데 poly-DADAC이 응집형성에 더 유리한 것으로 판단되었다. 알람이 투입된 경우에도 형광증백제의 응집형성이 급속히 진행되었고 교반이 정지함에 따라 급속히 침전이 진행되었다. 이로 볼 때 알람에 의한 형광증백제 응집체는 침전으로도 충분히 제거될 수 있을 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 환경부 차세대핵심환경기술개발 산업지원하에 수행되었음. 또한 두뇌한국 21사업에 의하여도 지원되었음.

인용문헌

1. Brunner, F., Developments in fluorescent whiteness for paper coating CPPA Annual Meeting Preprint, Book A, p. 347 (1974).
2. Holmberg, M., Dyes and fluorescent whitening agents in Papermaking Chemistry, "Papermaking Science and Technology", Vol. 4, Ch. 14, TAPPI PRESS, p. 304 (1997).
3. Weaver, H., Surface brightening of paper in "Surface Application of Paper Chemicals", Ch. 8, Blackie aca-

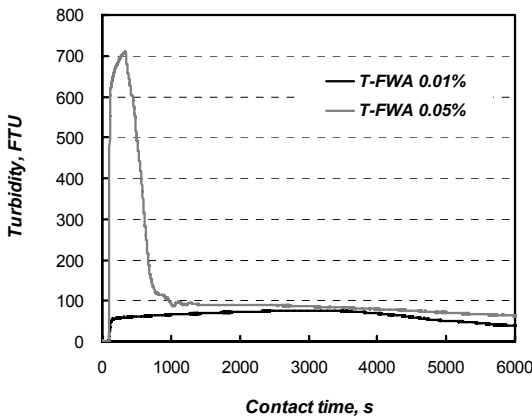


Fig. 9. Turbidity of T-FWA solution as a function of contact time between T-FWA and alum.

- demic & Professional Press, p. 156 (1997).
4. Lee, J.Y., Youn, H.J., Lee, H.L., Evaluation of Stock Flocculation Phenomena BAsed on Turbidity Measurement, J. Korea TAPPI 40(3):10-15 (2008).
 5. Gregory, J., Turbidity fluctuations in flowing suspensions, J. Colloid Interface Sci. 105(2):357-371 (1985).
 6. Nurmi, M., Westerholm, M. and Eklund, D., Factors influencing flocculation of dissolved and colloidal substances in a thermomechanical pulp water, J. Pulp & Paper Sci. 30(2):41-44 (2004).
 7. Myers, M., Surfaces, Interfaces, and Colloids, Ch. 10, Wiley-VCH, p. 214 (2002).