

진단지도를 통한 고지 재활용 공정의 청정화

- 화장지용 고지의 광학적 특성 향상을 위한 펄핑 시간과 농도 조절-

방형식¹⁾ · 류정용¹⁾ · Benjamin Fabry²⁾ · 성용주¹⁾ · 송봉근¹⁾ · 김용환¹⁾ · 송재광¹⁾

1) 한국화학연구원 펄프제지연구센터 · 2) CTP(France)

1. 서 론

재생 화장지의 제조공정은 기본적으로 고지의 선별, 해리, 숙성, 조선, 탈묵, 정선, 탈수로 이루어진다. 여기서 탈묵공정 공정은 고지와 물, 화학약품을 혼합 교반하여 재생 섬유를 해리시키고 잉크 비히클은 검화시키며, 코팅 바인더와 사이징 물질이 용해되며 잉크와 코팅안료를 분산, 제거시키는 과정이다. 즉 이물질 분리의 공정이라고 할 수 있으며, 그 효율 및 에너지 절약을 목표로 하여 관련 기술이 발전되어 왔다.

이때 이물질이란 종이 제조과정상의 장애를 일으킴과 동시에 최종 제품의 결점으로 나타나는 물질로서 크게 인쇄 잉크와 점착성 stickies를 일컫는다.¹⁾

이중 인쇄 잉크의 제거 기술은 잉크 및 인쇄 기술과 밀접한 관계가 있는데, 잉크 입자의 제거 방법에는 Washing법과 Flotation법 두가지가 있다. 수자원이 풍부한 미국 등 아메리카에서는 Washing법이 주로 사용되며, 유럽과 일본 그리고 우리나라에서는 Flotation법을 주로 사용한다. 이 방법은 이물질의 크기와 밀도에 그다지 민감하지 않고 꽤 큰 입자도 제거가 가능한 장점이 있다.²⁾

점착물은 점착성을 갖는 이물(異物)의 총칭으로서 특히 고지에 주로 사용되는 용어이며 스티키(Stickies)라고 불린다. 일반적으로 스티키는 연물질로 분류되며 핫 멜트(Hot melt), 점착 테잎, Gum 테잎 등으로부터 기인한다. 이러한 스티키는 주로 스크린에 의해 제거된다.³⁾⁻⁴⁾

재생 섬유의 경우에 이러한 오염물질은 최종 제품의 광학적 특성을 저하시키고, 제조 공정상에서 와이어의 오염, 공정수의 오염, 약품 효율 저하, 탈수 저하 등 여러 가지 문제를 유발할 수 있다.⁴⁾ 따라서 본 연구에서는 화장지 제조공정의 에너지 절감과 이물질 제거 효율을 극대화하고 최종 제품의 품질을 향상 시키기 위한 펄핑 조건을 탐색하

고자 하였으며, 이를 위해 파일럿 고농도 펄퍼를 활용한 해리 시험 및 기타 분석을 실시하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시 재료

D사에서 공급받은 실제 화장지를 생산하는 고지를 프랑스 그레노블 소재 CTP(Centre Technique 여 Papier)로 이송하여 파일럿 실험에 사용하였다.

2.2 실험 방법

이분한 고지를 농도 17%, 16%로 각각 조정된 후 Helico pulper를 이용하여 해리하였다. 이때 펄핑 조건은 로터속도가 475rpm 이었으며, 물의 온도는 45℃, pH는 9로 조절하였다. 또한 탈목제(Hercules社 DI222)를 0.033% 혼합, 교반하였고, 각 농도에 대해 10, 20, 25 그리고 30분 펄핑 후 샘플을 취하였다.

각각의 샘플링 포인트에서 스티키 특성을 분석하였고, 백색도와 ERIC value를 측정하였다. 또한 하이퍼 워시한 후에 백색도와 ERIC value를 측정하였고, 수초지를 화상 분석기(SIMPATIC)를 이용하여 수초지한 샘플의 Specks 함량을 측정하였다. 지료의 농도를 1%로 희석하여 부유부상법(Voith社 Delta cell)으로 처리 하였고, 처리된 지료의 백색도와 ERIC value를 측정하였으며, 다시 하이퍼 워시한 후 백색도와 ERIC value 를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 펄핑 농도에 따른 펄퍼의 에너지 소비량

Fig. 1은 펄핑 농도에 따른 에너지 소비량을 나타낸 그래프이다. 농도 17% 경우에는 고행분의 농도가 높아 펄퍼와의 마찰이 비교적 적고 펄퍼의 로터 바깥쪽으로는 Death area가 형성된다. 이러한 경우에 펄핑 시간 길어질수록 펄프에 강한 전단력이 생기게 되고 재생 섬유 표면에 붙어있는 잉크입자나 이물질들은 미분화되기 쉽다. 또한 에너지 소비량은 큰 폭으로 증가한다. 반면에 농도 16%의 펄핑 처리 시에는 비교적 지료의 유

동성이 양호한 이유로 Death area가 생기지 않고 로터에 부하가 생기지 않아 짧은 펄핑 시간에도 충분한 해리 효과를 얻을 수 있다. 또한 에너지 소비도 17% 농도에 비교하여 현저히 감소하는 것을 확인 할 수 있다.

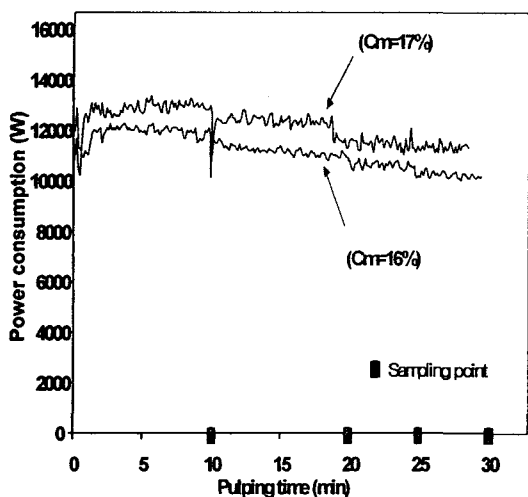


Fig. 1. Power consumption versus pulping time.

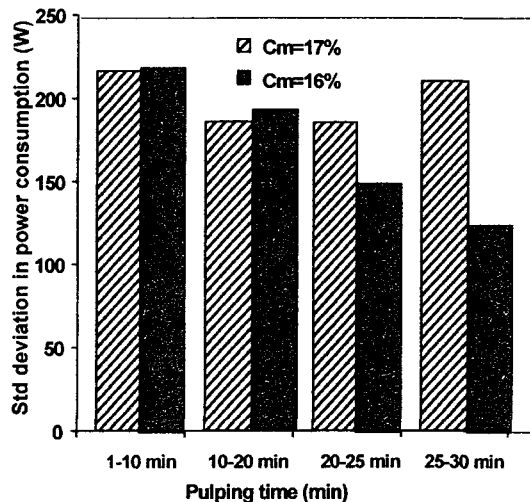


Fig. 2. Standard deviation in power load.

Fig. 2는 에너지 소비량에 대한 표준 편차를 나타낸 것이다. 펄핑 시간이 길어 질수록 16% 농도의 지료는 에너지 소비가 안정화되어 표준 편차가 작아지지만 17% 농도의 지료는 큰 차이를 보여 주지 못한다. 이는 16% 농도로 펄핑하는 경우 에너지 효율이 더욱 좋다는 것을 의미한다.

3.2 스티키(Stickies) 분석

10분 혹은 20분 동안 펄핑한 지료는 Defibrillation이 적게 일어나 Enzyme 처리한 후 스티키 면적을 측정하였고, 25분과 30분 펄핑한 지료에 대해서는 Enzyme 처리 없이 측정 하였다. 펄핑 시간에 따른 스티키의 분포를 나타낸 Fig. 3을 보면 10분 펄핑한 지료의 스티키가 그 크기와 면적에서 20분 펄핑 한 것 보다 훨씬 크다는 것을 알수 있다.

이것은 펄핑 시간이 길어질수록 초기의 스티키의 크기가 작아진 것을 나타낸다. 따라서 펄핑 시간이 감소하면 스크린에 의한 스티키의 제거가 용이하지만 펄핑 시간이 길

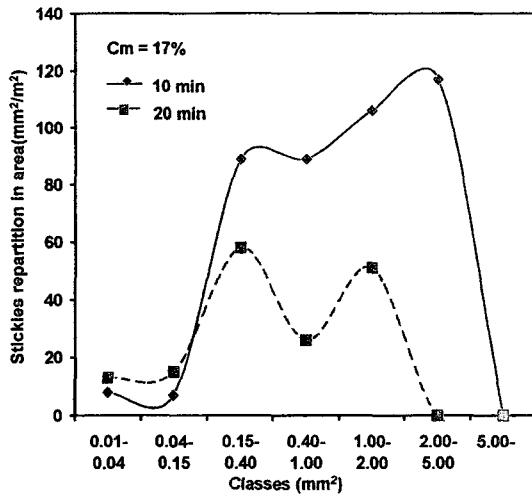


Fig. 3. Stickies size distribution according to pulping time.

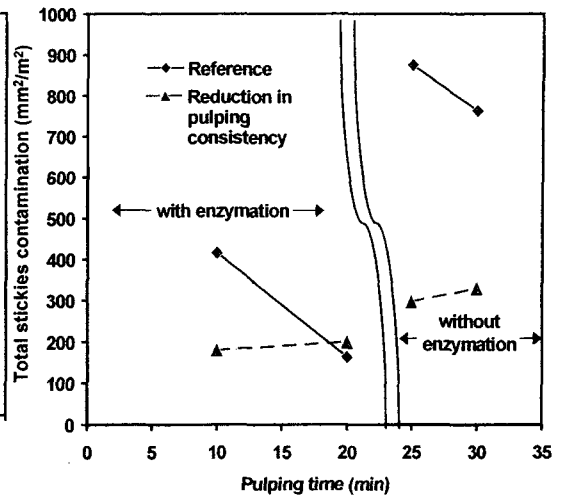


Fig. 4. Total stickies contamination expressed in area versus pulping time.

어져 그 크기가 작아진 스티키는 스크린으로 제거 하기 어려워지는 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 펄핑 시간에 대한 총 스티키 면적을 나타낸 그래프이다. 17%의 농도로 펄핑 한 경우에는 스티키의 미분화가 더욱 잘 일어나 스크린에 의한 제거가 어렵게 되어 높은 값을 나타냈지만 16%의 농도는 분쇄된 스티키의 크기가 비교적 커서 스크린에 의한 제거가 용이하게 이루어져 낮은 값을 나타냈다. 그리고 17% 농도의 지료를 10분간 펄핑한 경우에는 Defibration이 이루어지지 않아 총 스티키 면적의 값이 높게 측정되었다.⁵⁾

3.3 펄핑 후의 광학적 특성

Fig. 5, 6 펄핑 시간에 대한 지료의 ERIC value와 백색도를 나타낸 그래프이다. 고농도인 경우에 더욱 많은 잉크 분쇄가 일어나고 이는 펄핑 시간이 길어질수록 ERIC의 값이 높게 나타나는 원인이 된다. 그리고 펄핑 시간이 길어질수록 백색도는 낮아지는 경향을 나타냈다. 일반적으로 잉크 분쇄가 과도하게 일어나면 Flotation에 의한 잉크 제거가 어렵게 되는데 고농도의 경우 백색도는 약 2%정도 더 낮게 나타나는 것을 볼 수 있다. 이는 잉크입자가 더 작게 분쇄되었다는 것을 나타내 준다. 그 이유는 고농도일 때 펄프의 움직임이 둔화되고 펄프는 오랜 시간 로터 주위에 체류하여 힘을 받을 시간이 많기 때문이다. 저농도의 경우에 펄퍼에서 펄프의 거동이 빨라 로터에서의 체류

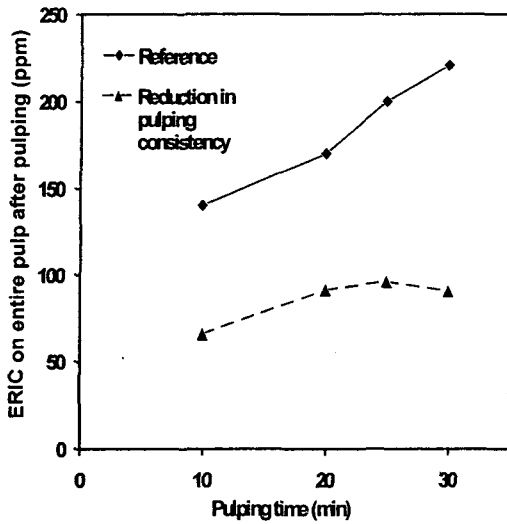


Fig. 5. ERIC on entire pulp after pulping versus pulping time.

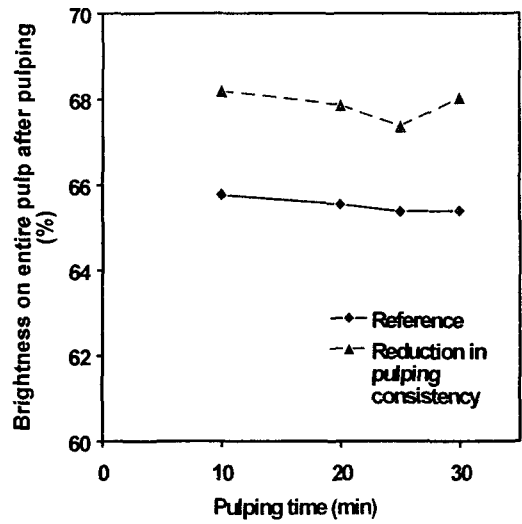


Fig. 6. Brightness on entire pulp after pulping versus pulping time.

시간이 적어지고, 잉크입자가 힘을 받을 기회도 적어진다.

Fig. 7,8은 펄핑 시간에 대하여 하이퍼워시한 펄프의 ERIC value와 백색도를 나타낸 그래프이다. 펄핑 시간에 대한 ERIC의 감소는 잉크의 박리 현상을 설명해주는 반면에 펄핑 시간에 대한 ERIC의 증가는 잉크 입자의 재흡착을 설명해준다. Fig. 7에서 보여 지듯이 펄핑 시간에 대한 하이퍼워시한 펄프의 ERIC은 증가한 것으로 관찰되었다. 그러므로 펄핑 시간이 길어지면 더 많은 잉크가 재흡착된다는 것을 알 수 있다. 또한 곡선의 기울기가 더 클수록 잉크의 재흡착 현상이 더 빠르게 나타난다는 것을 의미한다. 한편 백색도는 큰 차이가 없는 것을 알 수 있다.

Fig. 9는 하이퍼 워시한 지료와 전체 지료와의 ERIC value에 대한 상관관계를 나타낸 그래프이다. 많은 잉크 입자의 분쇄는 전체 지료의 ERIC value 증가로 나타났고 이 잉크 입자는 다시 섬유에 재흡착 하여 하이퍼 워시한 펄프의 ERIC value를 증가시켰다.

Fig. 10과 11은 총 speck contamination의 수와 면적을 나타냈다. 측정 결과 펄핑 농도의 증가는 총 speck contamination의 수와 면적이 모두 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 현상은 17%의 농도에서 펄프의 유동이 둔화되어 잉크입자의 분쇄가 증가하여 나타난 것으로 볼 수 있다.

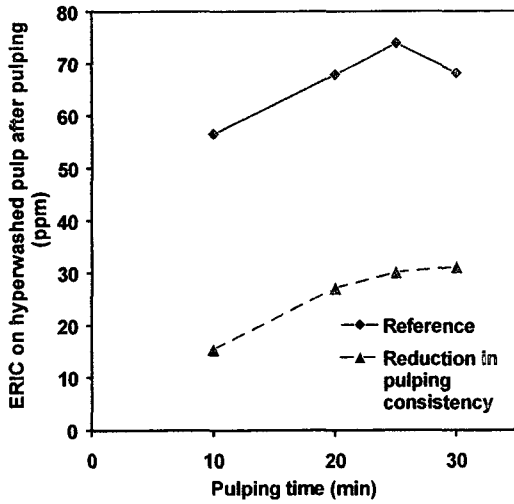


Fig. 7. ERIC on hyperwashed pulp after pulping versus pulping time.

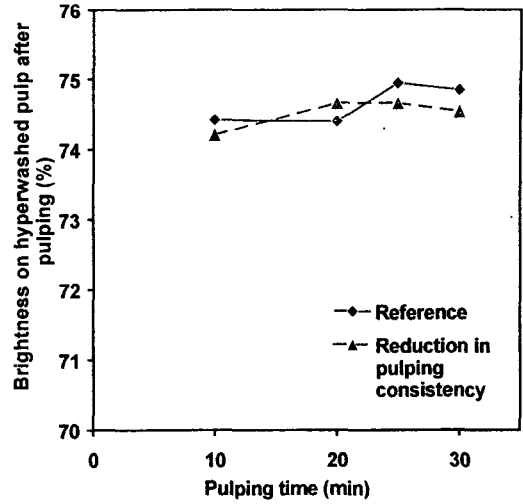


Fig. 8. Brightness on hyperwashed pulp after pulping versus pulping time.

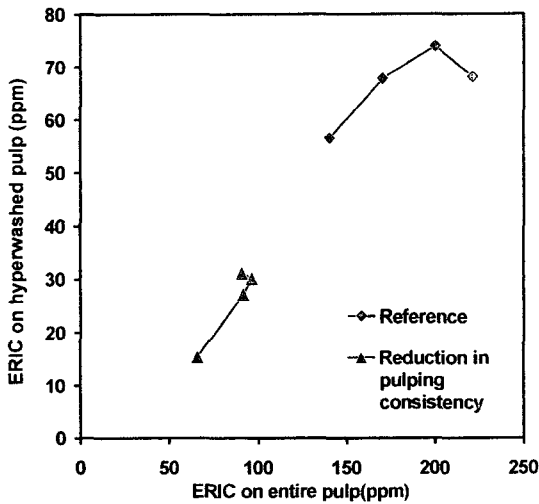


Fig. 9. ERIC value on hyperwashed pulp versus ERIC value on entire pulp.

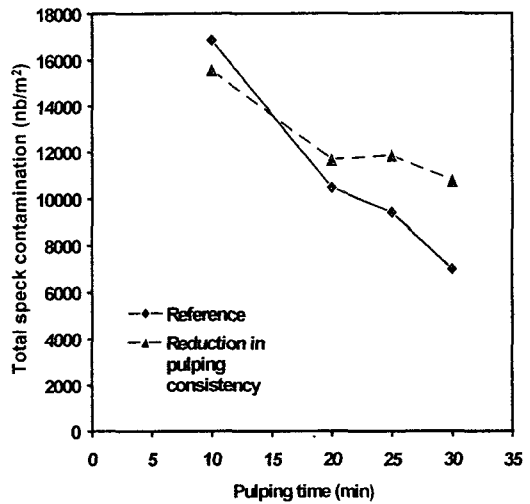


Fig. 10. Total speck contamination in number versus pulping time.

Fig. 12는 총 Speck contamination의 면적과 하이퍼 워시한 펄프의 ERIC value를 나

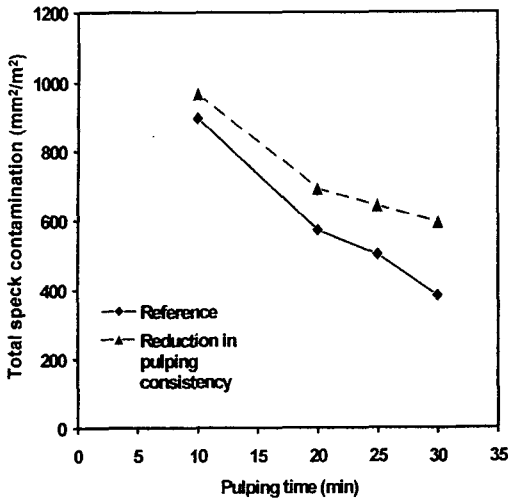


Fig. 11. Total speck contamination in area versus pulping time.

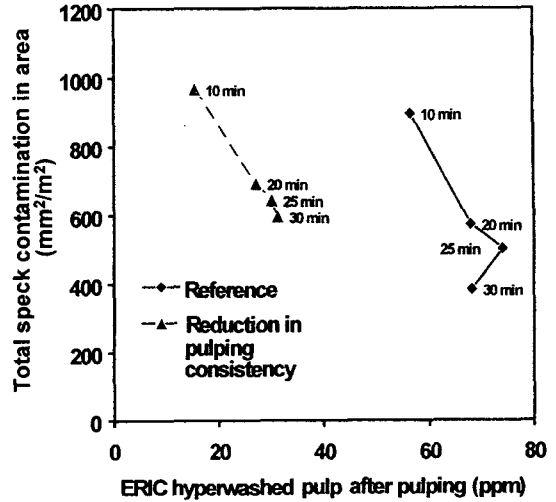


Fig. 12. Total speck contamination in area after pulping versus ERIC on hyperwashed pulp.

타낸 그래프이다. 이것은 Deinking 과정에서 Washing의 효과를 보여준다. 그리고 이때 섬유에 흡착된 잉크의 함량과 총 Speck contamination 가장 적어야 좋은 효과를 나타낸다고 할 수 있다. 그래프에서 보여지듯이 펄핑 시간이 증가함에 따라 ERIC value의 변화 보다는 Speck contamination의 변화가 급격하게 나타나는 것을 알 수 있다. 또한 높은 농도에서는 Speck의 분쇄를 촉진시켜 낮은 Speck contamination을 얻을 수 있었다.

3.4 부유부상(Flotation) 처리 후 광학적 특성

Speck과 같은 잉크 입자를 제거하기 위해서 Washing법과 Flotation법 두가지 처리를 할 수 있다. 본 실험에서는 Speck입자를 제거하기 위해 실험실적으로 Flotation법을 적용한 후 평가하였다.

Fig. 13은 펄핑 시간에 대한 Flotation 처리 후 펄프에 대한 ERIC value를 나타낸 그래프이다. Flotation 처리 동안 잉크 입자의 분쇄는 없기 때문에 펄핑 시간이 증가함에 따라 Flotation 처리한 펄프의 ERIC value는 증가한 것으로 나타났다. 이것은 Flotation에 의한 잉크제거 효율이 낮다는 것을 의미한다. 16% 농도의 펄프는 펄핑 시간이 길어

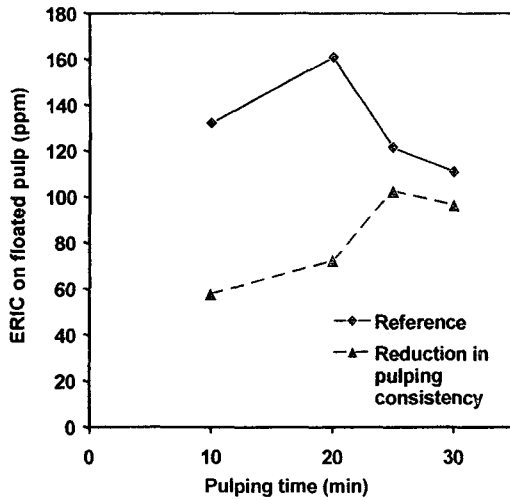


Fig. 13. ERIC on floated pulp versus pulping time.

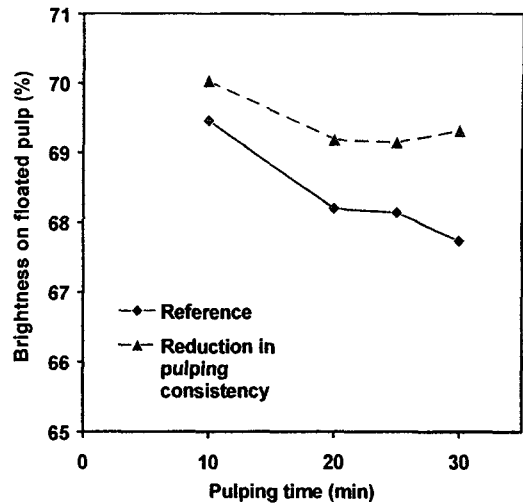


Fig. 14. Brightness on floated pulp versus pulping time.

질수록 더 높은 ERIC value를 나타냈고 이때에도 Flotation의 잉크제거 효율이 좋지 않다는 것을 의미한다. 이렇게 낮은 잉크 제거는 Flotation 처리한 펄프의 최종 백색도에 매우 큰 영향을 미친다.

Fig. 14에서 펄핑 시간이 길어지면 백색도는 저하하는 경향을 나타낸다. 이런 경향은 펄핑 시간 단축의 필요성을 설명해 주기에 충분하다.

고농도의 경우에 10-20분 사이의 펄핑 시간에서 ERIC value의 증가는 이 시간에서의 백색도 감소를 가져왔다. 하지만 펄핑 시간이 점차 길어지면서 ERIC과 백색도 모두 감소하는 것으로 관찰 되었다.

따라서 17%에서 16%로의 펄핑 농도 감소는 백색도와 잉크 제거와 관련하여 매우 좋은 결과를 가져올 수 있다. 하지만 아주 낮은 펄핑 농도는 섬유간의 마찰이 적기 때문에 항상 이점만 있는 것은 아니다. 어느 정도 적절한 농도에서 섬유간의 마찰로 인한 잉크 박리, Defibration이 고농도의 이점이라고 할 수 있다. 일반적으로 최적의 펄핑 농도는 고지의 등급과 사용하는 펄퍼에 따라 다르게 나타난다.⁶⁾

Fig. 15에서 보여지듯이 잉크 입자의 제거는 잉크 분쇄의 증가와 반비례한다. 전체 지료에 대한 ERIC value가 증가할수록 Flotation 처리한 지료의 ERIC value 역시 증가하

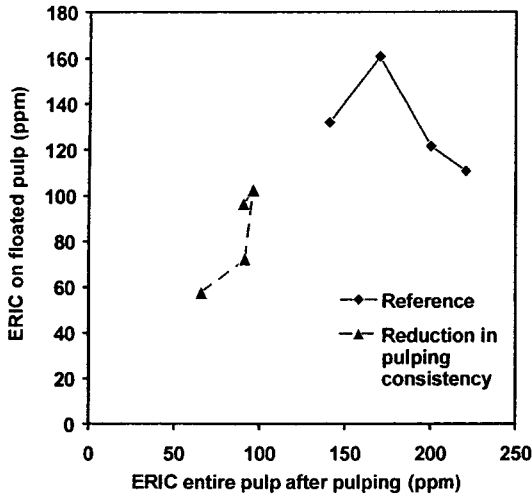


Fig. 15. ERIC on floated pulp versus ERIC on entire pulp after pulping.

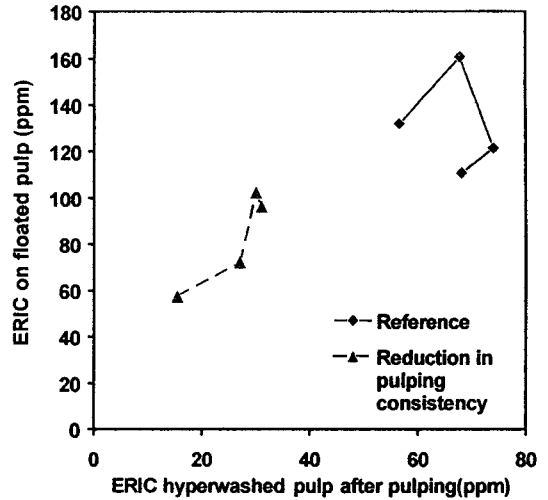


Fig. 16. ERIC on floated pulp versus ERIC on hyperwashed pulp after pulping.

게 된다. 이것은 Flotation에 의한 잉크제거 효율이 악화 되었다는 것을 나타낸다. 또한 잉크 제거는 잉크의 재흡착 증가에 의해서 부정적인 영향을 받는다는 것이 Fig. 16에 나타나 있다. 하이퍼 워시한 펄프에 대한 ERIC value가 증가 할수록 Flotation 후 펄프에 대한 ERIC value 역시 증가한다. 또한 펄핑 시간의 증가는 잉크의 분쇄와 재흡착을 증가 시킨다. 따라서 잉크의 제거가 감소 되었다는 것을 알 수 있다.

농도가 너무 높으면 더 많은 잉크의 분쇄가 일어나고 더 많이 재흡착 된다. 결과적으로 Flotation에 의한 잉크제거는 감소 한다는 것을 나타낸다.⁷⁾

Fig. 17, 18은 Flotation 처리 후의 최종 Speck contamination을 나타낸 그래프이다. 펄핑 시간이 길어지면 Speck은 감소하는 경향을 보였다. 이때 펄퍼는 이미 측정이 불가능 할 정도로 Speck을 분쇄한 것으로 판단된다. 앞에서 이미 설명 하였듯이 펄핑 후의 지료에 대한 Speck contamination에서는 16% 농도의 지료가 17% 농도 보다 낮은 수준의 Speck contamination 나타냈다. 이러한 경향은 Flotation 후에 각 샘플에 모두 적용되는 것은 아니다. 16% 농도에서 펄핑 시간 30분을 제외하고 더 낮은 Speck contamination을 나타냈다. 이러한 거동은 Fig. 19에서 나타나는 것처럼 높은 Speck 제거 효율로 설명 할 수 있다. 이러한 높은 Speck제거를 설명하기 위해 Fig. 20에서 보여

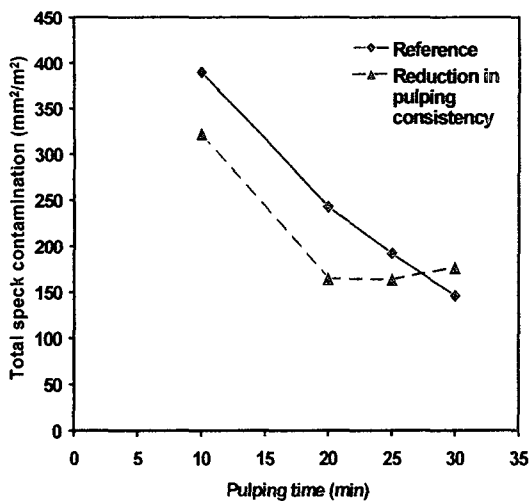


Fig. 17. Total speck contamination in area after flotation versus pulping time.

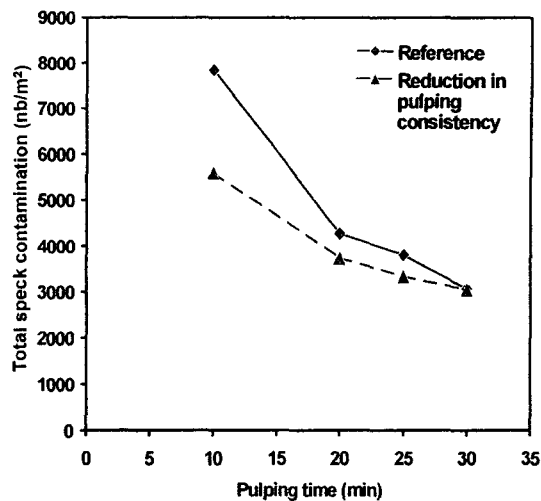


Fig. 18. Total speck contamination in number after flotation versus pulping time.

지는 것처럼 펄핑 단계 후의 Speck 크기 분포를 살펴 볼 필요가 있다. 16% 농도로 펄핑 후에 Speck은 0.15-0.40 mm² 크기가 많았고 반면에 17%농도의 경우에는 0.04-0.15 mm²의 크기가 더 많은 것으로 나타났다.

이러한 거동을 나타내는 데에는 두가지 중요한 이유가 있다. 첫 번째로 0.15-0.40 mm²의 크기는 Flotation에 의해 제거 될 수 있는 최적의 크기와 상응한다. 그리고 이는 Speck제거 효율 증가로 설명할 수 있다. 두 번째로 16% 펄핑 농도와 비교해서 17% 펄핑 농도의 Speck 크기 분포가 다소 적은 이유는 ERIC value가 증가한 만큼 잉크입자의 미분화가 조장 되었기 때문이다. 이런 잉크입자의 과도한 미분화는 Flotation에 의한 제거를 어렵게 한다. 16% 펄핑 농도에서는 펄핑 시간과 관계없이 17% 펄핑농도와 비교해서 Speck 제거효율은 더욱 좋다.

Deinking과정의 최적 조건을 찾는 것은 Washing과 Flotation을 기초로 한다고 할 수 있다. 그리고 이때 최적조건은 펄프에 가장 적은 Speck이 있어야 하며 가장 적은 잉크입자가 있어야 한다. 본 실험에서는 Flotationg 후 지료의 ERIC이 가장 낮았다. Fig. 21에서 보여지듯이 가장 최적 조건은 16%의 농도에서 20분간 펄핑 하는 것이다. 16%

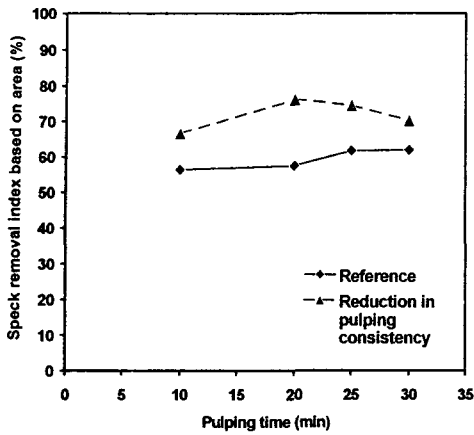


Fig. 19. Speck removal efficiency based on area after flotation versus pulping time.

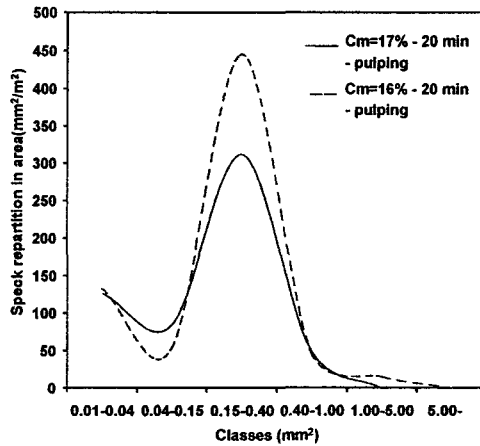


Fig. 20. Total speck contamination in number after flotation versus pulping time

펄핑 농도에서 10분간 펄핑 한 경우 잉크 함량이 가장 적고 에너지 절약 효과와 생산성은 크게 증가 할 수 있지만 Speck contamination은 가장 높다. 하지만 펄핑 시간 20분 이상에서는 Speck contamination이 크게 변하지 않는다. 그러나 Flotation 처

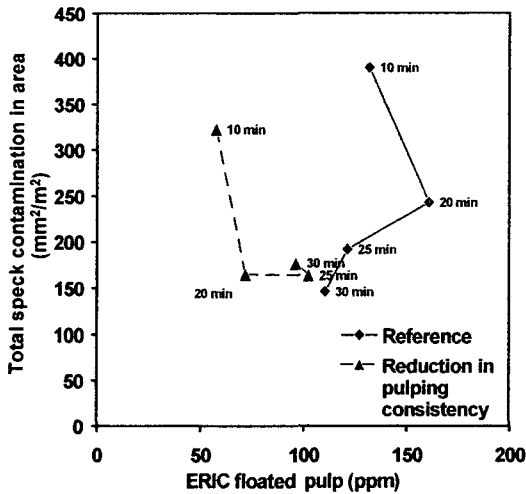


Fig. 21. Total speck contamination in area after flotation versus ERIC on floated pulp

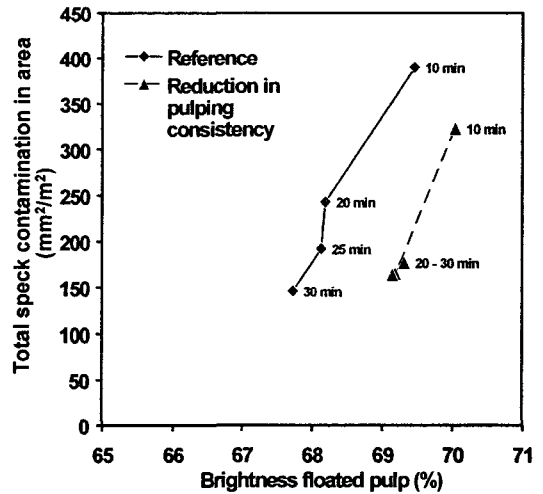


Fig. 22. Total speck contamination in area after flotation versus brightness of floated pulp

리 후 잉크 입자가 증가하고 생산성이 떨어지며 에너지 소비가 증가한다는 단점이 있다. 만약 펄핑 농도가 16% 이상 일 때 펄프의 광학적 특성을 고려하면 30분 이상의 펄핑 시간을 줄 필요가 있다. 하지만 이런 경우에는 제품의 생산성이 떨어지게 되고 에너지의 소비량이 증가한다.

또한 최적 조건은 Flotation 후에 가장 높은 백색도를 나타내야 한다. Fig. 22에서 보여지듯이 최종 백색도는 펄핑 조건과 관계없이 가장 낮은 펄핑 시간이 최고의 백색도를 나타냈다.

최적화된 펄핑 농도의 이점은 높은 백색도에 상응하는 Speck을 나타내야 한다는 것이다. 따라서 16% 펄핑 농도와 20분의 펄핑 시간이 최적의 조건이라고 할 수 있다. 따라서 대상 기업인 D사의 현장 조건과 비교하여 다음과 같은 이점들을 확인 할 수 있었다. 첫 번째로 Flotation의 효율적인 잉크 입자 제거, 둘째로 개선된 펄프의 백색도, 셋째로 Speck contamination 감소, 넷째로 펄핑 시간의 감소, 마지막으로 에너지의 절약을 들 수 있다. 특히 펄핑 시간의 감소는 생산성의 증가로 이어질 수 있다.

Fig. 23은 Flotation 후 다시 하이퍼 워시 한 펄프의 백색도와 Speck을 나타낸 그래프이다. 이때는 펄핑조건에 관계없이 백색도는 75-76 정도로 큰 차이를 보이지는 않는다. 따라서 농도의 감소는 에너지 절약과 생산성의 증가를 가져오고 펄핑 시간의 증가는 Speck을 줄여주지만 에너지 소비를 증가 시키고 생산성을 감소 시킨다.

결과적으로 에너지 절약과 생산성, Speck contamination과 백색도를 고려한 가장 최적의 조건은 16%의 펄핑 농도와 20분의 펄핑 시간이라고 할 수 있다.

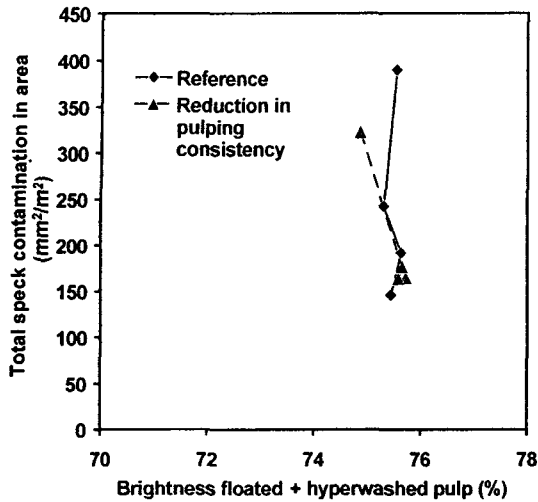


Fig. 23. Total speck contamination in area versus brightness on floated and hyperwashed pulp.

4. 결 론

본 실험에서는 화장지 생산용 고지를 이용하여 펄핑 시에 농도와 시간을 조절하여 이물질 제거 효율을 높이고 펄프의 광학적 특성을 개선하고자 실시 하였다.

펄핑 농도가 낮은 경우 펄핑 시간이 길어 질 수록 총 speck contamination은 크게 감소 하는 것을 알 수 있다. 펄핑 시간이 길어지면 섬유에 붙어있는 잉크입자의 분쇄가 활발히 일어나 Specks 오염은 개선 되는 것처럼 보이지만 실제로 분쇄된 잉크는 제거가 용이하지 않아 섬유에 재흡착 되어 백색도가 크게 증가한다. 반면 펄핑 시간이 감소하면 Specks의 크기가 커 Flotation에 의한 제거가 용이해 재흡착은 일어나지 않고 펄프의 Specks 오염은 크지만 백색도는 상당히 개선된다.

펄핑 시간의 감소는 스티키 분쇄를 줄이는 이점이 있다. 이러한 매크로 스티키는 스크린을 통해 더욱 쉽게 제거 할 수 있다. 또한 Flotation 처리 후의 백색도를 향상 시키기 위해서는 펄핑 시간을 줄여 Flotation의 효율을 증가 시키는 것이 중요하다. 고농

도의 경우에는 에너지 효율과 광학적 특성면에서 16% 농도에 미치지 못한다. 이는 펄퍼의 성능을 둔화 시키고 잉크입자 박리에 문제점을 유발한다.

최적의 펄핑 농도는 사용되는 펄퍼의 크기에 따라 달라 질 수 있다. 본 실험에서 사용된 pulper에서는 16% 농도의 펄핑이 가장 우수한 것으로 나타났으며, 그 이상의 농도에서는 부정적인 영향을 주는 것으로 나타났다.

따라서 에너지 절약과 생산성의 증가 그리고 광학적 특성의 개선을 고려한 최적의 펄핑 조건은 펄핑 농도 16%, 그리고 펄핑 시간은 20분인 것으로 평가 되었다.

감사의 글

본 실험은 청정 생산 이전 확산 사업의 일환으로 시행되었습니다. 실험을 위해서 화장지 생산용 고지를 협조 해주신 (주)대한 펄프에 감사드립니다. 그리고 본 실험을 수행한 CTP(Centre Technique du Papier)의 관계자 여러분께 감사드립니다.

인용문헌

1. B. Carre, L. Magnin, G. Galland, Y. vernac, Tappi journal vol. 83 (6), (2000).
2. Yulin Deng, Tappi journal vol. 83 (6), (2000).
3. Oliver Heise, Bangja Cao, Ph.D., Dr. Samuel Schabel, Tappi journal vol. 83 (11), (2000).
4. Gary A. Smook, "Handbook for pulp and paper technologists", Angus Wilde Publications Inc. Vancouver (Third addition), (2002).
5. Jackson, L.S., Heitmann, J.A., Joyce, T.W., Tappi journal 76 (3), (1993).
6. A. Verikas, K. Malmqvist, L. Bergman, P. Enggstrand, journal of pulp and paper science vol. 29 (7) (2003).
7. G. Rangmannar, Luigi Silveri, Tappi journal vol. 73 (7), (1990).