

Mixed Office Wastepaper의 중성탈묵

윤병태·오세균[†]

Neutral Deinking of Mixed Office Wastepaper

Byoung-Tae Yoon and Say-Kyoun Ow[†]

ABSTRACT

This study was carried out to compare a conventional alkaline flotation deinking conditions with neutral deinking conditions with and without enzyme addition with respect to the ink removal efficiency and the flotation deinking filtrate quality such as chemical oxygen demand, cationic demand, suspended solids. Based on ink removal rate the neutral deinking condition without enzyme was better than the alkaline deinking condition, and the neutral deinking with enzyme addition turned out to be the best. The brightness of the deinked pulp was found to be the same trend as the ink removal rate. Flotation reject rate for the neutral deinking condition without enzyme was higher than that of the alkaline deinking condition, but that of the neutral deinking condition with enzyme was lower than that of the alkaline and the neutral deinking condition without enzyme. On the freeness of the deinked pulp, the neutral deinking condition with enzyme had the highest value and the alkaline deinking condition had the lowest value among the conditions tested.

On the filtrate of the flotation stage, the cationic polymer demand of the neutral deinking condition with enzyme was much lower than the other conditions. Suspended solids and chemical oxygen demand for the neutral flotation deinking filtrate was lower than those of the alkaline flotation deinking filtrate.

1. 서론

인간의 생활수준 및 문화의 발달과 더불어 인쇄 기술이 향상됨에 따라 Laser CPO(Computer Printed Out)와 MOW(Mixed Office Wastepaper)와 같은 고품질의 펄프로 제조된 백상지 폐지들의 발생량이 급속도로 증가하고 있는 추세이다. 그러나, 이러한 고지들은 난 탈묵성 폐지라는 단점을 가지고 있다. MOW에 포함되어

있는 토너잉크는 옅색잉크와는 달리 오일 비히클이 없으며, 카본 블랙 안료와 스티렌-아크릴레이트 및 폴리에스터등과 같은 열가소성 레진 바인더로 구성되어 있으며, 인쇄시 고착되는 열 용착 형태를 띠고 있기 때문에 섬유로부터 완벽한 박리가 어렵고, 박리된 잉크입자의 크기가 flotation 제거영역의 범위를 초과하여 제거가 어렵다고 알려져 있다.¹⁾ 또한, 기존 알칼리 탈묵조건은 가성소다 같은 화학약품을 사용하기 때문에 폐수의 부하

• 한국화학연구소 펄프제지연구센터(Pulp and Paper Res. Center, KRICT, P.O. BOX 107, Yusong, Taejeon, 305-600 Korea).

† 주저자 (corresponding author): e-mail: skow@pado.krict.re.kr

를 증가시킬 뿐만 아니라, 점착성물질의 발생으로 인한 편출 현상이 유발되는 등 생산성 및 품질이 저하되는 문제를 일으키는 것으로 알려져 있다. 따라서, 미국, 일본, 캐나다, 독일 등 선진 각국에서는 알칼리 탈묵조건에서 중성 탈묵조건으로 전환하는 연구가 진행되고 있는 실정이다. 특히, 중성조건에서도 생물학적으로 처리하는 탈묵기술 개발에 관한 연구가 세계적인 관심으로 활발히 진행되고있다.²⁻⁶⁾

본 연구는 이러한 난 탈묵성 폐지들이 혼합된 백상지 폐지를 사용하여 기존 알칼리 탈묵 조건과 중성조건, 그리고 효소를 이용한 중성 탈묵조건을 적용하였다. 이에 따라 잉크 제거율 및 백색도와 같은 탈묵효율에 대하여 비교하였다. 아울러 탈묵한 재생지료를 탈수시켜 얻어진 여과액에 대한 부유 고형분량(suspended solids : SS)과 탁도(turbidity) 및 화학적 산소 요구량(chemical oxygen demand : COD)등 수질에 미치는 영향에 대하여 검토하였고, 또한 양이온성 요구량면에서도 비교하였다. 이뿐만 아니라 본 실험과 관련하여 인쇄용지 및 필기용지 생산에 사용되는 백상지용 재생펄프를 생산하는 공장에서 장기간에 걸쳐 기존 알칼리 조건과 효소중성조건에 대하여 비교한 현장 실험결과를 참고적으로 소개하고자한다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

2.1.1 공시펄프

국내의 위생용지 생산공장에서 구입한 폐지를 아래와 같이 혼합하여 사용하였다.

- Mixed office white ledger : 60%
- Laser CPO (Computer Printed Out): 20%
- Colored mixed office wastepaper : 20%

2.1.2 효소 및 탈묵약품

본 실험의 펄핑 및 탈묵약품은 Table 1 과 같이 미국 Lion사의 백상지 고지용 탈묵제 Lionsurf 767과 BASF surfactant인 "B-S", 그리고 본 연구소가 개발한 fatty acid emulsion, "K-E"를 사용하였다. 또한 알칼리 탈묵조건에만 적용한 시약급 가성소다와 중성탈묵조건에 사용한 미국 EDT (Enzymatic deinking technology)사의 탈묵용 효소 "E-A"를 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 해리, 숙성 및 탈묵

Helico 형태의 로터가 장착된 고농도 펄퍼를 폐지의 해리에 사용하였다. 먼저 온도 65 ℃의 탈묵용수에 Table 1처럼 알칼리와 중성 조건으로 구분하여 탈묵약품을 첨가하였다. 이어서 적당한 크기로 찢은 전건중량 200 g의 폐지를 탈묵용수가 채워진 펄퍼에 투입하여 지료 농도를 13%로 조정한 다음 로터의 회전수를 300rpm으로 고정하여 30분 동안 펄핑하였다. 알칼리 펄핑시 pH는 약 11.0 정도이며 중성 펄핑시 pH는 8.0정도이다. 펄핑 후 전건무게 170g의 지료를 채취하여 5% 농도로 희석시킨 후, 온도 50 ℃의 항온수조 (water bath)에서 30 분 동안 숙성시켰다. 숙성이 끝난 지료를 온도 45 ℃의 탈묵용수로 농도

Table 1. Pulping/deinking chemicals

(% chemicals/on O.D. pulp)

Symbol	Alkaline conditions(A)		Neutral conditions			
			Without Enzyme(N)		With Enzyme(E)	
I	NaOH	0.3	L767	0.1	L767	0.1
	L767	0.1			EDT E-A	0.2
II	NaOH	0.30	B-S	0.07	B-S	0.07
	B-S	0.07	K-S	0.03	K-E	0.03
	K-E	0.03			EDT E-A	0.20

1.0%가 되게 희석하고, 섬유로부터 박리된 잉크가 균일하게 분산되도록 3 분 동안 교반시켰다. 잉크를 비롯한 이물질들을 제거시키기 위한 목적으로 Voith 사에서 제작한 탈묵장치에서 5 분간 잉크 제거 작업을 실시하였다. 이때 알칼리 조건의 pH는 약 9.0~10.0 범위이며 중성조건의 pH는 7.5~8.0 범위이다.

2.2.2 리젝트율 및 회분율 측정

탈묵조건 및 약품에 따른 탈묵효율을 평가하기 위하여 잉크제거 작업시 거품으로 견혀지는 리젝트율과 그 속에 포함된 회분함량을 다음과 같은 절차에 따라 측정 후, 그 결과를 비교 평가하였다. 잉크 제거 작업단계에서 견혀진 리젝트를 Whatman No. 1 여과지로 걸러 탈수시킨 후, 전건중량을 측정하여 제거율을 산출하였다. 이어서 온도 600℃의 회화로에서 2시간동안 연소시켜 잔류 회분함량을 측정하였다.

2.2.3 백색도 및 잉크 제거율 측정

탈묵처리된 재생펄프의 백색도 및 잉크 제거율을 다음과 같은 절차에 따라 측정 후, 그 결과를 비교 평가하여 탈묵방법에 따른 탈묵효과를 분석하였다. 펄핑 후와 잉크제거 작업 후의 지료 일부를 채취하여 평량 150 g/m²의 백색도 및 잉크 제거율 측정용 패드를 Büchner funnel에서 제조하였다.

이어서 압착기로 패드에 잔류하고있는 수분을 제거시킨 다음 송풍 건조시켰다. TAPPI standard에 의거하여 패드의 백색도를 측정하였고, 화상분석기를 이용하여 잉크 제거율을 측정하였다.

2.2.4 여수도 및 수질분석

탈묵된 지료의 여수도를 TAPPI standard에 의한 Canadian Standard Freeness test법으로 측정하였다. 그리고 탈묵한 재생지료를 개공률 150 mesh 와이어로 탈수시켜 얻어진 여과액을 분석하였다. 수질환경시험 공방법에 준한 부유 고형분량과 탁도, 그리고 KMnO₄법에 의한 화학적 산소 요구량을 측정하였다. 또한 여과액의 양이온성 요구량을 Mütex사의 PCD(particle charge detector)로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 탈묵조건에 따른 탈묵효과

Fig. 1은 잉크 제거율에 대한 결과를 나타내고 있다. 중성조건(NI, NII) 및 효소중성조건(EI, EII)에 대한 잉크 제거율은 알칼리조건(AI, AII)보다 높은 상태로 나타났다. 그리고 중성조건 및 효소중성조건에 대한 잉크 제거율은 탈묵약품 I에서 동일한 상태로 나타내고 있지만, 탈묵약품 II에서는 효소중성조건이 중성조건보다 우수한 것으로 나타났다. 이에 따라 Fig. 2처럼 백색도에 대한 결과도 유사한 경향으로 나타났다. 중성조건(NI, NII) 및 효소중성조건(EI, EII)에 대한 백색도는 알칼리조건(AI, AII)보다 높은 상태로 나타났고, 효소중성조건에 대한 백색도가 가장 높은 것으로 나타났다. 이와 관련하여 알칼리조건에 사용된 가성소다 용액은 섬유로부터 미세한 토너 잉크입자들의 탈착을 저하시키는 윤활 작용을 할 뿐만 아니라, 섬유를 팽윤시킴으로써 토너 잉크입자들이 각을 이룬 얇은 판상 모양인 큰 형태로 섬유로부터 떨어져 나오는 반면 중성조건에서는 토너 잉크입자들이 보다 작은 형태로 탈착되는 것으로 알려져 있다.^{7, 8)} 한편, 중성조건에 효소를 첨가하면 토너 잉크입자들이 작은 상태로 탈착될 뿐만 아니라, 탈착된 잉크입자들이 섬유표면에 재

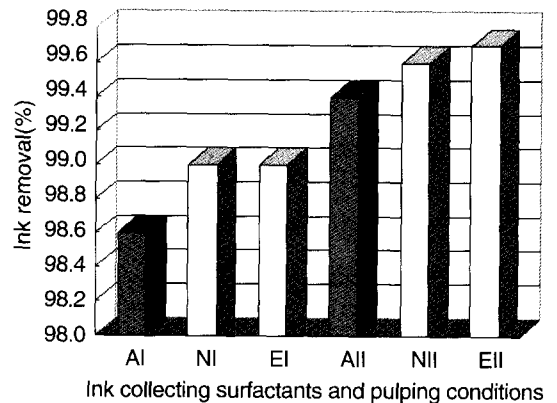


Fig. 1. The effects of pulping conditions with varied ink collecting surfactants on the ink removal of mixed office wastepaper.

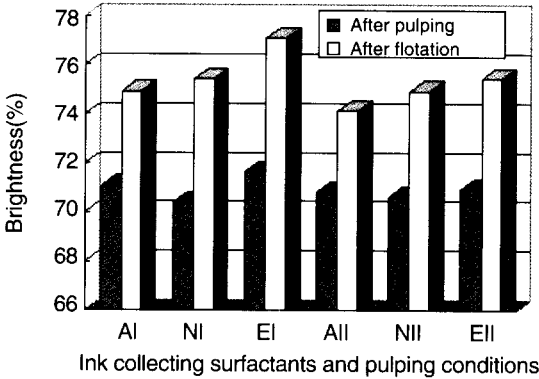


Fig. 2. The effects of pulping conditions with varied ink collecting surfactants on the brightness of deinked pulp.

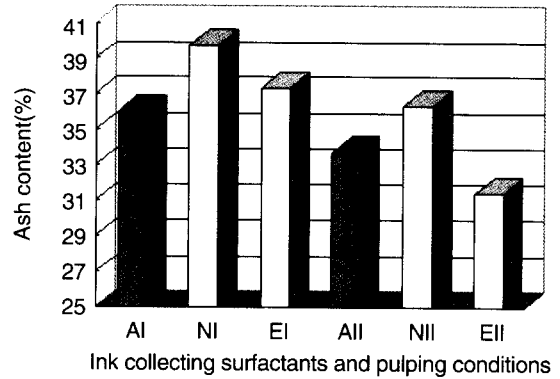


Fig. 4. The effects of pulping conditions with varied ink collecting surfactants on rejected ash content.

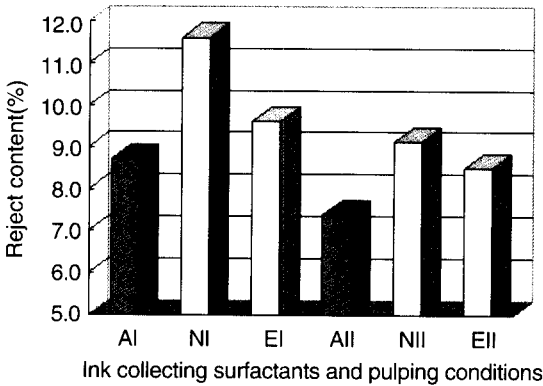


Fig. 3. The effects of pulping conditions with varied ink collecting surfactants on the reject content as flotation.

흡착되는 것을 막아주며, 섬유들이 뭉치는 현상을 방지하는 등 탈묵작업에 긍정적인 영향을 주는 것으로 알려져 있다.^{9, 10)}

Fig. 3은 잉크제거 작업시 리젝트율에 대한 결과를 나타내고 있다. 중성조건(N I, N II) 및 효소중성조건(E I, E II)에 대한 리젝트율은 알칼리조건(A I, A II)보다 높은 상태로 나타났고, 중성조건에 의한 리젝트율이 가장 높은 것으로 나타났다.

Fig. 4는 잉크제거 작업 시 제거된 무기물 양, 즉 회분함량을 나타내었다. 회분함량은 중성조건이 알칼리조건보다 높게 나타났으며, 중성조건에서 효소를 첨가하면 회분함량이 감소하는 것으로 나

타났다. 이와 같이 중성조건이 알칼리조건보다 무기물의 제거율이 높은 것은 잉크제거 작업시 pH의 영향에 따라 미세섬유 및 충전물 입자들의 표면전하가 부분적으로 변화되기 때문인 것으로 생각된다.⁸⁾

3.2 탈묵조건에 따른 양이온성 요구량

지료의 대부분을 구성하고 있는 섬유, 미세섬유, 충전제 등은 수분 존재상태하에서 음전하(anionic charge)를 띠고있기 때문에 정전기적인 반발력에 의하여 지료내에서 분산상태로 존재한다. 그러나 이 지료를 초지 할 경우 탈수성이 악화되고 보류율이 하락되며 건조에너지를 증가시킴으로써 종이 생산성 감소 및 생산원가를 증가시키는 원인이 되고 있다. 이러한 문제의 심각성은 최근 충전물 사용량의 증대, 고지 사용량의 증대, 초지계의 폐쇄화 등의 기술변화에 따라 지료 내에 함유된 미세분의 증가로 더욱 가중되고있다. 이러한 문제를 해결하기 위해서는 양전하(cationic charge)를 띠고있는 고분자 전해질을 이용하여 이들 미세분들간에 반발력을 억제시켜 응결 또는 응집을 일으키게 하는 것이다. 이러한 목적을 위해서 Fig. 5와 같이 탈묵조건에 따른 탈묵지료의 여과액에 대한 양이온성 요구량을 측정하였다. 그림에서 보는 바와 같이 효소중성조건(E I, E II)에 의한 양이온성 요구량은 다른 조건에 의한 것보다 낮게 나타났다. Jackson 등¹¹⁾은 미세섬유 입

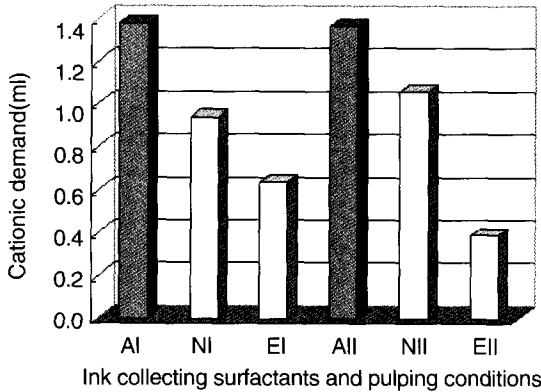


Fig. 5. The effects of pulping conditions with varied ink collecting surfactants on the cationic demand of flotation deinking filtrate.

자들이 효소에 의해 빠른 공격을 받으면 입자들이 서로 결합하여 고분자 보류제의 사용으로 일어나는 응집현상과 유사하게 나타난다고 하였다. 따라서, 효소중성조건이 다른 조건들보다 응집제 비용이 그만큼 절약시킬 수 있을 것으로 생각된다.

3.3 탈묵조건에 따른 여수도 및 수질에 미치는 영향

Fig. 6은 탈묵조건에 따른 여수도를 나타내었

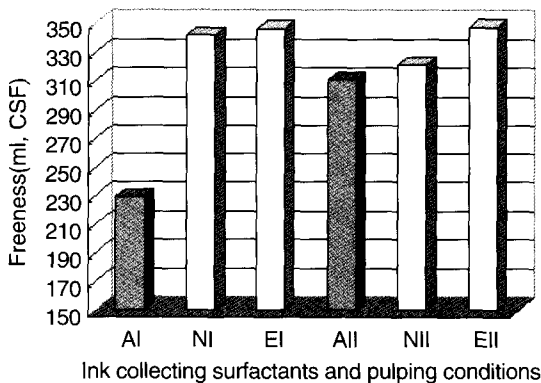


Fig. 6. The effects of pulping conditions with varied ink collecting surfactants on the freeness of deinked pulp from mixed office wastepaper.

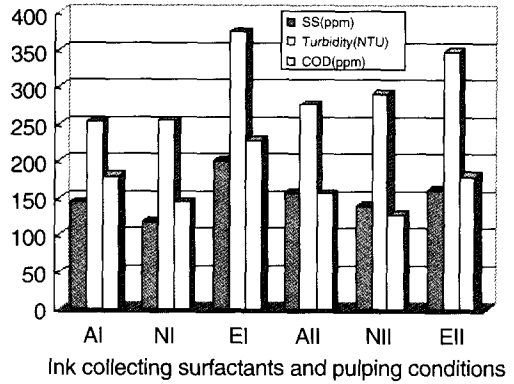


Fig. 7. The effects of pulping conditions with varied ink collecting surfactants on the flotation deinking filtrate quality.

다. 효소중성조건이 가장 높게 나타났고, 알칼리조건이 가장 낮게 나타났다. Pommier 등¹²⁾에 따르면 효소가 펄프 슬러리에서 교질입자들을 공격하여 이들 입자들이 감소됨으로써 탈수가 더 쉬워진다고 하였다. 한편, Lee와 Kim¹³⁾, 그리고 Chanzy와 Henrissat¹⁴⁾은 효소가 섬유표면에 작용하여 펄링효과를 일으켜서 친수성인 일부 작은 성분들이 제거되어 탈수효과가 향상되는 것으로 보고되고 있다.

Fig. 7은 탈묵조건에 따른 SS와 탁도, 그리고 COD에 대한 결과를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 COD와 SS값은 중성조건이 가장 낮게 나타났고, 효소중성조건이 가장 높게 나타났고, 탁도 값은 대체적으로 알칼리조건이 가장 낮고, 효소중성조건이 가장 높은 것으로 나타났다.

이상과 같이 알칼리조건 및 중성조건보다 효소중성조건에 의한 SS와 탁도, 그리고 COD 측정치가 기대상으로 높게 나타낸 것은 Fig. 6처럼 여수도가 가장 높은 효소중성조건이 진공탈수과정에서 단섬유와 충전제 입자들, 그리고 펄프표면에서 분해된 유기산물들이 펄프에 체류되지 않고 여과액 속으로 많이 빠져나왔기 때문인 것으로 생각된다. 그러나 현장의 폐수처리공정에서는 효소중성조건이 양이온성 요구량이 적기 때문에 DAF (Dissolved air flotation) 공정 상에서 SS와 유기물 등이 제거되어 Fig. 12처럼 DIP 폐수의 COD가 감소되는 것으로 알려져 있다.

이상과 같이 기존 알칼리조건과 효소중성조건에

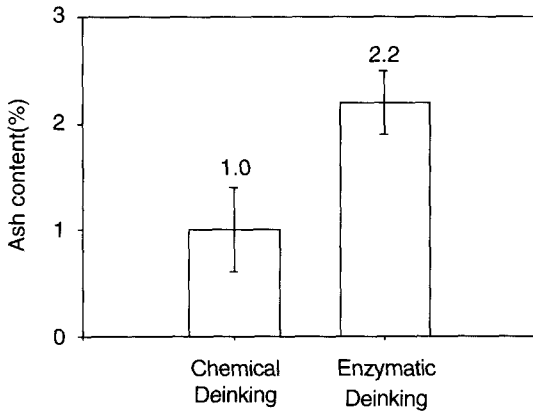


Fig. 8. Comparison of brightness difference on chemical deinking and enzymatic deinking in the paper mill.

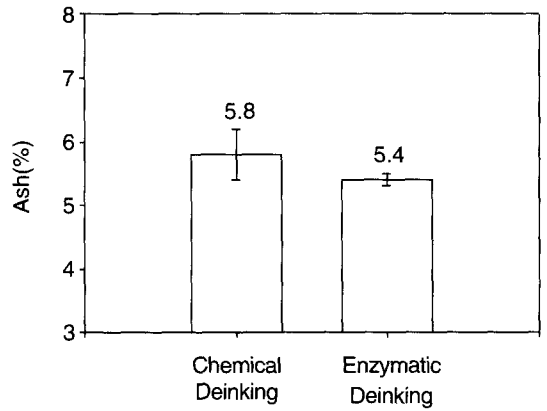


Fig. 10. Comparison of ash content on chemical deinking and enzymatic deinking in the paper mill.

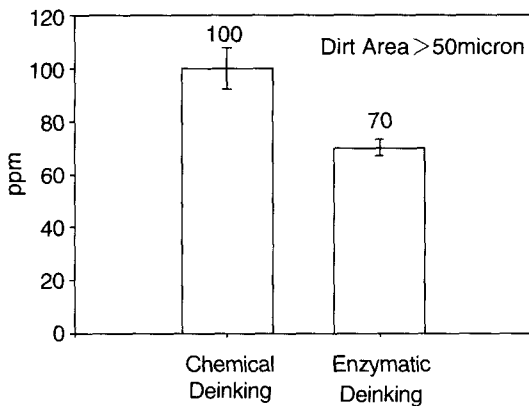


Fig. 9. Comparison of dirt area on chemical deinking and enzymatic deinking in the paper mill.

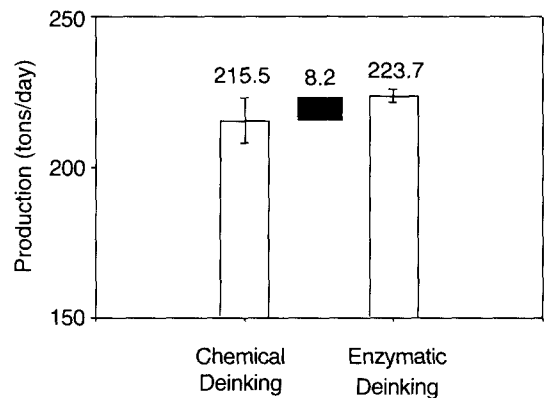


Fig. 11. Comparison of production on chemical deinking and enzymatic deinking in the paper mill.

대하여 비교한 실험결과와 관련하여 현장실험에서 얻어진 일부 결과를 Fig. 8~14에 나타내었다. Fig. 8~14는 본 연구소에서 효소 중성탈묵에 관한 기술을 양도받은 미국 EDT(Enzymatic Deinking Technologies)사가 효소 탈묵약품을 제공하고 있는 덴마크 남부의 Stora Dalum DIP현장에서 얻은 결과이다.

Fig. 8은 기존 알칼리탈묵과 효소중성탈묵에 대하여 표백 전 펄프의 백색도를 비교한 것이다. 효소중성탈묵에 의한 백색도가 알칼리탈묵보다 1 포인트 정도 높은 것으로 나타나고있다.

Fig. 9는 최종 펄프 속에 남아있는 dirt

speck들(50 μm 이상)의 양을 비교한 것이다. 효소중성탈묵에 의한 것이 알칼리탈묵보다 30% 정도 감소된 것으로 나타나고 있다.

이상과 같이 백색도 및 잔류잉크의 양에 대한 현장결과에서도 Fig. 1,2에서 언급한 실험실 조건에서 나타난 결과처럼 효소중성탈묵이 알칼리탈묵보다 효과가 우수함을 알 수가 있다.

Fig. 10은 최종 펄프에 남아있는 회분함량을 비교한 것이다. 알칼리탈묵에 비해서 효소중성탈묵에 의한 회분함량이 적은 것으로 나타나고있다. 이러한 결과는 Fig. 4에서 언급한바와 같이 flotation 단계에서 pH의 영향에 따라 알칼리탈

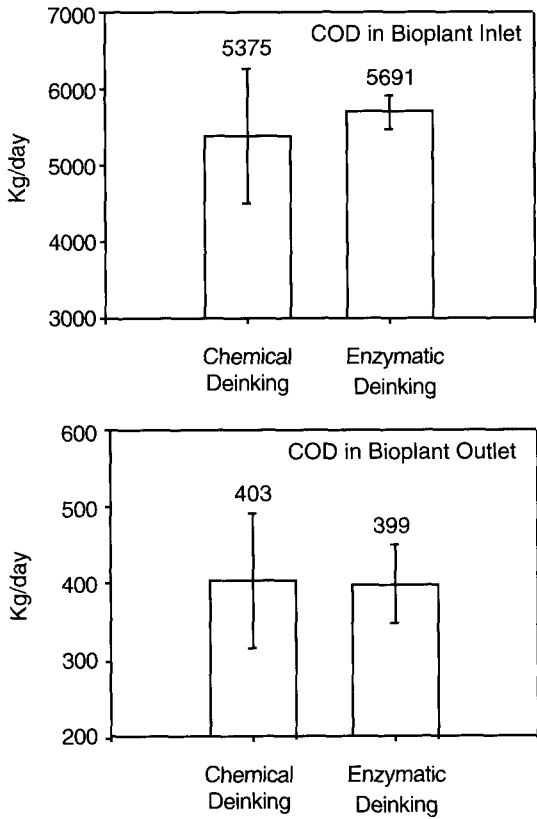


Fig. 12. Comparison of COD on chemical deinking and enzymatic deinking in the bioplant inlet and outlet.

목보다 효소중성탈목이 무기물 제거가 많았기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 11은 평균적으로 알칼리탈목과 효소중성탈목에 의한 하루의 생산량을 비교하였다. 효소중성탈목에 의한 생산량이 8톤 정도 증가하는 것으로 나타나고있다. 이러한 현상은 Fig. 6과 관련하여 초지공정에서 탈수속도가 알칼리탈목보다 효소중성탈목이 빠르기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 12는 폐수처리공정에서 COD에 대한 결과를 비교한 것이다. 폐수처리하기 전에는 효소중성탈목의 COD가 기존 알칼리탈목보다 높은 것으로 나타났지만, 처리 후에는 낮은 것으로 나타나고 있다. 이러한 결과는 Fig. 7에서 언급한바와 같이 DAF공정 상에서 SS와 유기물 등이 제거되어 DIP 폐수의 COD가 감소되는 것으로 생각된다.

Fig. 13은 수율에 대하여 나타내었다. 효소중

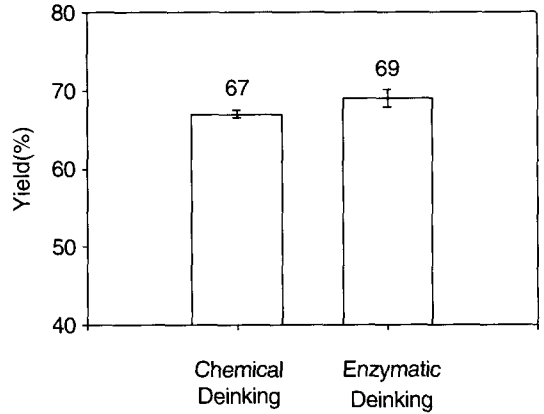


Fig. 13. Comparison of yield on chemical deinking and enzymatic deinking in the paper mill.

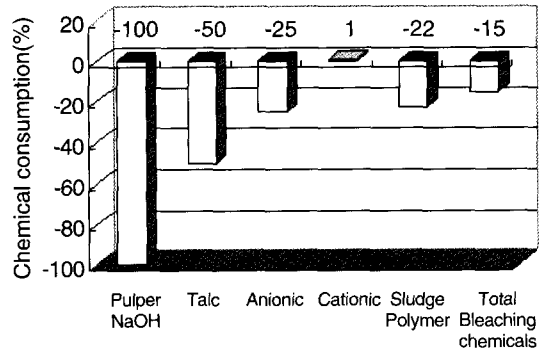


Fig. 14. The percentage of various chemical additives consumption of enzymatic deinking in comparison to chemical deinking in the paper mill.

성탈목에 의한 수율이 알칼리탈목보다 2% 정도 높은 것으로 나타나고있다.

Fig. 14는 알칼리탈목에 비하여 효소중성탈목을 할 경우 약품 소비량을 나타낸 것이다. 효소중성탈목은 펄핑단계에서 전혀 가성소다를 사용하지 않으며, 피치를 조절하기 위한 활석 사용량이 50% 정도 절감되는 것으로 나타나고있다. 또한, 수(水)처리시 사용되는 양이온성 고분자의 양은 변화가 없지만, 음이온성 고분자의 사용량은 25% 정도 절감되는 것으로 나타내고있다. 효소중성탈목에 의하여 발생된 슬러지를 탈수시킬 경우 사용

되는 양이온성 고분자의 양은 알칼리탈묵에 비해서 약 20% 정도 절감되는 것으로 나타내고있다. 그리고 총 표백제의 양도 15% 정도 절감되는 것으로 나타내고 있다.

4. 결 론

MOW를 이용하여 기존의 알칼리탈묵조건과 중성탈묵조건. 그리고 효소에 의한 중성탈묵조건으로 탈묵실험을 실시하였다. 이에 따라 탈묵효율과 탈묵지료의 여과액에 대한 수질 및 양이온성 요구량에 대하여 비교하였다. 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

잉크 제거율은 중성조건이 알칼리조건보다 우수한 상태로 나타났고, 중성조건에 효소를 첨가하면 이보다 더 향상되는 것으로 나타났다. 이에 따라 백색도면에서도 같은 경향으로 나타났다.

리썬트율은 중성조건이 알칼리조건보다 증가되는 것으로 나타났지만, 중성조건에 효소를 첨가하면 감소되는 것으로 나타났다.

여수도는 효소중성조건이 가장 높게 나타났고, 알칼리조건이 가장 낮게 나타났다.

탈묵지료의 여과액에 대한 양이온성 요구량은 효소중성조건이 다른 조건들보다 현저하게 감소되는 것으로 나타났다. 그리고 SS와 COD는 중성조건이 알칼리조건보다 감소되는 것으로 나타났다.

인용문헌

- Galland G., 5th PTS deinking symposium, 5 (1992).
- Ow, S. K., and Eom, T. J., United States Patent, 5,785,809.
- Ow, S. K., and Eom, T. J., Kim, T. J. Proc. EUCEPA International Symposium, Barcelona, 37: 85 (1990).
- Kim, T. J., Ow, S. K., and Eom, T. J., Pulping Conference Proceedings, TAPPI Press, Atlanta, 1023.
- Ow, S. K., World Pulp & Paper Technology, 63 (1992).
- Ow, S. K., Park, J. M., and Han, S. H., Proceedings of the 6th International Conference on Biotechnology in the Pulp & Paper industry, 163 (1996).
- Darlington, W.B., Pulping conference, 95 (1988).
- Azevedo, M.A.D., 4th Research forum on recycling / 4e Forum de recherche sur le recyclage, 125 (1997).
- Ling, T.F. Progress in Paper Recycling, 50 (1997).
- Klungness, J. H., Tappi J., 77(4) : 173 (1994).
- Jackson, L. S., Heitmann, J. A., and Joyce, T. W., Tappi J. 76(3): 147 (1993).
- Pommier, J. C., Fuentes, J. L., and Goma, G., Tappi J. 72(6): 187 (1989).
- Lee, S. and Kim, I., Biotech. and Bioeng. 22: 33 (1983).
- Chanzy, H. and Henrissat, B., Federation of European Biochemical Society Letters 184(2): 285 (1985).