

## 화학공정 기반 기술개발 사업

Development of Main Technology for Chemical Process

## 고지 재생기술의 하이테크화

Advanced Technology for Waste Paper Recycling

주관연구기관

한국화학연구소

과 학 기 술 처

# 제 출 문

## 과학기술처 장관 귀하

본 보고서를 “화학공정 기반 기술개발 사업” 과제 (세부과제명 : 고지 재생기술의 하이테크화)의 보고서로 제출합니다.

1996. 12. .

주관연구기관명 : 한국화학연구소  
총괄연구책임자 : 이 정 민  
세부과제책임자 : 오 세 균  
연 구 원 : 한 신 호  
                  : 김 서 윤  
                  : 정 원 병  
                  : 조 천 문  
                  : 강 안 은  
                  : 은 성 태  
                  : 희 희 속

# 요 약 문

## I. 제 목

### 고지 재생기술의 하이테크화

## II. 연구개발의 목적 및 필요성

우리 나라는 지속적인 경제성장에 힘입어 종이 및 판지 생산과 소비에서도 높은 성장률을 기록하여 왔다. 특히, 1995년도에는 종이 및 판지를 6,877천톤 생산하고 6,651천톤을 소비하여 세계 9위의 종이 및 판지 생산 소비국이 되었다. 이에 따라 임산자원이 부족한 우리 나라는 펄프의 수입량과 고지의 회수량 및 소비량도 증가하였다. 1995년도에 수입된 펄프의 양은 1,914천톤이었으며, 소비된 고지의 양에는 국내에서 회수된 고지 3,662천톤에 외국에서 수입한 고지를 포함되어 4,945천톤에 이르렀다. 이와 같이 우리 나라는 고지의 회수율은 55.1%에 이르고 사용률은 71.9%가 되어 세계적으로 고지의 재활용률이 높은 나라중에 하나이다.

일반적으로 고지는 재활용되어 신문용지, 화장지 및 판지의 제조에 사용되고 있으며, 근래에는 고지 재활용에 선진국인 유럽의 국가들은 인쇄용지의 제조시에도 고지를 재활용하여 사용하고 있다. 그러나, 현재 국내에서는 고지를 재활용하여 단지 신문용지, 화장지와 판지의 제조시에만 사용

되고 있으며 고급 인쇄용지의 제조에는 아직 활용되고 있지 못하다.

이에 따라 본 연구에서는 국내의 고지 재생기술을 향상시켜 고지의 재활용 범위를 극대화시키는 것을 목적으로 하고 있다. 즉, 고지 재생기술에서 재생섬유의 광학적 특성을 개선하는 탈묵기술을 향상시켜서 고지로부터 고급 인쇄용지도 제조할 수 있는 기술을 확보하여 보다 더 많은 고지를 사용할 수 있도록 하고 부가가치가 높은 재생지를 생산할 수 있는 기반을 세우고자 하는 것이다. 또한 국내에서 회수되는 고지의 양을 증가시켜 국내의 환경오염도 감소시키고, 펄프 및 고지의 수입량을 줄여서 외화 소비를 감소시키고자 한다.

### III. 연구개발의 내용 및 범위

본 연구에서는 고지 재생기술을 향상시키기 위하여 기존의 탈묵약품들과 새로이 개발된 탈묵약품들의 효과를 비교하고 각각 약품들의 특성을 파악하고자 하였다. 또한, 실제 탈묵원리를 현상학적으로 관찰하여 원리를 분석하고 효율을 향상시키고자 하였다.

이에 따라 알칼리와 중성 및 효소 중성탈묵 공정에 적합한 탈묵약품들을 선별하기 위하여 일차적으로 탈묵약품들의 성능을 비교하기 위하여 실험실 규모로 각 탈묵약품별 탈묵시험을 실시하고 제조한 수초지의 광학적 특성을 측정하여 결과들을 비교하여 탈묵효과를 검토하였다. 탈묵시험에서 사용되는 약품들중에 탈묵효과에 가장 주요한 영향을 주는 계면활성제의 일종인 탈묵제들의 특성 즉, 계면활성제의 특성인 계면장력, 기포성 등을 측정하였다. 또한, 잉크가 제거되는 현상을 관찰하여 탈묵의 원리를 밝히기 위하여 탈묵공정에서 핵심과정인 잉크제거 과정을 관찰하였다.

#### IV. 연구개발의 결과

본 연구에서는 국내의 고지 재생기술을 향상시켜 고지로부터 고급 인쇄용지를 제조할 수 있는 기술의 바탕을 확보하기 위하여 고지로부터 얻어지는 재생펄프의 광학적 특성을 개선하는 부상부유법에 의한 탈묵공정에서 계면화학적 탈묵 원리를 파악하고, 계면활성제인 탈묵제의 계면화학적 물성을 조사하였으며, 백상지 고지와 신문지 및 잡지 고지를 원료로 하여 알칼리 조건과 중성 및 효소 중성 조건에서 해리 및 탈묵 약품들의 탈묵효과를 비교하였다. 이에 따라 백상지 고지를 알칼리 조건과 중성 및 효소 중성 조건에서 탈묵하는 경우에 가장 탈묵효율이 양호한 탈묵제 선정되었으며, 신문지 및 잡지 고지를 알칼리와 중성 조건에서 탈묵할 때 가장 효과가 뛰어난 탈묵제의 조성을 확보하였다. 또한, 탈묵제들의 계면화학적 특성과 화학적 구조를 파악하여 새로운 탈묵제도 개발할 수 있는 기반을 조성하였으며, 부상부유법에 의한 탈묵공정에서 잉크들이 포집되고 부상부유되는 현상을 관찰하여 정확한 부상부유법에 의한 탈묵의 원리를 규명하였다.

이상과 같은 연구 결과에 따라 본 연구의 당해년도에서 목표한 고지 재생기술에서의 탈묵기술을 향상시켜 고지로부터 고급 인쇄용지를 생산할 수 있는 기술을 확립하였다.

#### V. 연구개발의 활용계획

고지를 재생하는 경우에 고지로부터 얻어지는 재생펄프의 광학적 특성을 개선하는 탈묵기술을 향상시킬 수 있는 기반을 조성하였으므로, 국내에서 고지로부터 제조할 수 있는 종이의 고급화가 이루어질 수 있고 회수

되고 있는 고지의 양을 확대할 수 있을 것으로 사료된다. 이에 따라 고지의 폐기화가 감소되어 환경오염이 감소하고 생산원가의 절감과 품질 향상으로 국제 경쟁력이 향상될 수 있다.

## SUMMARY

Flootation process improves optical properties of recycled pulp produced from waste paper. In this study we have carried out experiments to understand the mechanism how deinking is taking place in floatation process. The foaming property and surface tension of the deinking chemicals, which are surfactant in nature, were investigated. The efficiency of various pulping and deinking chemicals was estimated using W/L(White Ledger), CPO(Computer Printed-Out), ONP(Old News Paper) and OMG(Old MaGazine) under alkaline conditions and neutral conditions in the presence of enzyme. The chemicals that gave the best deinking results for W/L and for W/L and CPO, and for ONP and OMG were selected, respectively. We have investigated chemical structure and characteristics of deinking chemicals, which will enable us to develop new deinking agents. We have closely observed the collecting and floating behavior of ink in floating process to understand the mechanism how deinking is taking place.

We have established new techniques to improve deinking efficiency. These new technique will allow us to produce printing paper from waste paper.

## CONTENTS

Chapter 1. Introduction .....	1
Chapter 2. Worldwide status of technical development .....	5
Chapter 3. Research progress and results .....	8
Chapter 4. Achievement of research objectives and its contributions .....	71
Chapter 5. Application plan of the results .....	73
Chapter 6. References .....	74

## 목 차

제 1 장	서론 .....	1
제 2 장	국내외 기술개발 현황 .....	5
제 3 장	연구개발수행 내용 및 결과 .....	8
제 4 장	연구개발목표 달성도 및 대외기여도 .....	71
제 5 장	연구개발결과의 활용계획 .....	73
제 6 장	참고문헌 .....	74

# 제 1 장 서 론

## 제 1 절 연구개발의 목적

우리 나라는 지속적인 경제성장에 힘입어 종이 및 판지 생산과 소비에서도 높은 성장률을 기록하여 왔다. 특히, 1995년도에는 종이 및 판지를 6,877천톤 생산하고 6,651천톤을 소비하여 세계 9위의 종이 및 판지 생산 소비국이 되었다<sup>1)</sup>. 이에 따라 임산자원이 부족한 우리 나라는 펄프의 수입량과 고지의 회수량 및 소비량도 증가하였다. 1995년도에 수입된 펄프의 양은 1,914천톤이었으며, 소비된 고지의 양에는 국내에서 회수된 고지 3,662천톤에 외국에서 수입한 고지를 포함되어 4,945천톤에 이르렀다<sup>2)</sup>.

이와 같이 우리 나라는 고지의 회수율은 55.1%에 이르고 사용률은 71.9%가 되어 세계적으로 고지의 재활용률이 높은 나라중에 하나이다. 일반적으로 고지는 재활용되어 신문용지, 화장지 및 판지의 제조에 사용되고 있으며, 근래에는 고지 재활용에 선진국인 유럽의 국가들은 인쇄용지의 제조시에도 고지를 재활용하여 사용하고 있다. 그러나, 현재 국내에서는 고지를 재활용하여 단지 신문용지, 화장지와 판지의 제조시에만 사용되고 있으며 고급 인쇄용지의 제조에는 아직 활용되고 있지 못하다.

이에 따라 본 연구에서는 국내의 고지 재생기술을 향상시켜 고지의 재활용 범위를 극대화시키는 것을 목적으로 하고 있다. 즉, 고지 재생기술에서 재생섬유의 광학적 특성을 개선하는 탈묵기술을 향상시켜서 고지로부터 고급 인쇄용지도 제조할 수 있는 기술을 확보하여 보다 더 많은 고지를 사용할 수 있도록 하고 부가가치가 높은 재생지를 생산할 수 있는 기반을 세우고자 하는 것이다. 또한 국내에서 회수되는 고지의 양을 증가시켜 국

내의 환경오염도 감소시키고자 한다.

## 제 2 절 연구개발의 필요성

세계인구의 증가와 함께 지구의 산림지역은 점차적으로 감소하고 있다. 특히, 종이의 원료인 펄프를 1톤 제조하는 데 필요한 목재는 펄프종류에 따라 다르나 약 2.1~3.6m<sup>3</sup>가 소비된다<sup>3)</sup>. 즉, 종이 1톤 생산하는 데는 지름 16cm, 높이 5m인 용적 0.1m<sup>2</sup>의 나무가 약 21~36그루 정도 필요하다. 이에 따라 고지 1톤을 펄프로 재생하는 것은 나무 20그루 이상을 보존하는 것과 같다. 자원측면에서 보면 고지를 재생하는 것은 바로 지구환경을 보호하는 것이다.

고지 재생의 필요성을 에너지 면에서 보면 다음과 같다<sup>3)</sup>. 표백화학펄프를 제조하는 경우에 에너지 지수를 100으로 한다면, 신문고지로부터 만들어지는 탈잉크 표백펄프의 경우에는 에너지 지수가 29가 된다. 또한, 골판지 원지의 경우에는 미표백 화학펄프를 사용하여 생산시 소요되는 에너지 지수를 100이라 할 때 골판지 고지로부터 제조시에는 에너지 지수가 19에 지나지 않는다. 따라서 고지는 귀중한 자원일 뿐만 아니라 비용면에서도 천연펄프 생산에 소요되는 것과 비교하여 고지재생시에 소요되는 전력, 증기 및 용수의 총 비용이 약 1/3로 감소하여 매우 경제적이다. 또한, 도시쓰레기의 감량화에도 크게 기여하므로 지구환경 보전, 자원의 절약 및 활용 등 일석삼조의 효과가 있다.

이상과 같이 고지의 재활용은 세계적으로 환경문제에 대한 관심이 고조되고 있는 현시점에서 환경문제와 경제적인 이해관계가 맞물려 있으며, 우리 나라와 같은 자원빈국에는 환경문제 못지않게 경제적인 측면에 있어서

도 여러 가지 이점을 지니고 있어 국내의 고지 재활용 시설은 점진적으로 증가하고 있다. 그러나, 인쇄기술과 문화의 발달과 함께 난탈묵성 고지가 증가하여 고지로부터 잉크를 제거하는 것이 더욱더 어려워지고 있으며, 고지 재생횟수의 증가에 의하여 재생섬유의 물성은 악화되고 있다.

이와 같은 상황에 따라 고지 재생기술을 향상시켜 난탈묵성 고지로부터도 잉크제거 효율을 높이고 전반적으로 재생섬유의 광학적 특성을 향상시키서 현재 고지로부터 잉크가 제거되어 제조되고 있는 신문용지와 화장지 뿐만 아니라 인쇄용지의 제조에도 재생펄프를 이용할 수 있는 기술이 요구되고 있다. 또한, 고지의 재생에 따른 재생섬유의 물성을 향상시킬 수 있으면, 지금 골판지 고지를 재생하여 제조되고 있는 저가의 골판지 고지보다 고가의 고강도 골판지 원지와 포장지 등의 산업용지의 제조에도 고지를 재활용할 수 있다.

이러한 기술들이 확립되면 현재 수입되고 있는 천연펄프의 수입량을 감소시킬 수 있어 외화사용과 생산원가 절감에 의하여 경쟁력을 향상시킬 수 있으며, 고지의 폐기에 의한 환경오염문제의 감소와 천연펄프의 사용감소에 의한 천연자원 보존 및 환경보호의 효과가 있다.

### 제 3 절 연구개발의 내용 및 범위

본 연구에서는 고지 재생기술을 향상시키기 위하여 기존의 탈묵약품들과 새로이 개발된 탈묵약품들의 효과를 비교하고 각각 약품들의 특성을 파악하고자 하였다. 또한, 실제 탈묵원리를 현상학적으로 관찰하여 원리를 분석하고 효율을 향상시키고자 하였다.

일반적으로 종이 원료인 펄프는 활엽수, 침엽수, 고지, 비목질계로부

터 얻어진다. 특히, 고지로부터 펄프를 얻기 위해서 고지에 인쇄되어 있는 잉크를 제거하는 탈묵공정은 약 pH 10~11 범위의 알칼리에서 해리되고 있다. 이러한 알칼리 조건에서는 고지에 포함하고 있는 각종 이물질이 용해되어 공정수를 오염시키고 최종적으로 폐수와 폐수 처리시에 발생하는 슬러지의 발생량이 과다한 원인이 되고 있다. 따라서 이러한 문제 때문에 현재 제지업계에서는 고지를 해리하고 고지에 인쇄되어 있는 잉크를 박리하기 위해서 알칼리 약품을 사용하는 기존의 탈묵방법과는 다르게 중성(pH 6.5~8.5)에서 탈묵하는 방법에 많은 관심을 가지고 있다. 특히, 80년대 말과 90년대 초에 개발되어 근래에는 미국, 일본, 캐나다, 독일 등 선진 국가에서 큰 관심을 가지고 있는 효소 중성탈묵을 탈묵공정에 직접 적용하려고 노력하고 있다. 그러나, 효소 중성탈묵에 적합한 탈묵제와 경제성에 대한 확신이 부족하여 아직 실용화되지 않고 있다.

이와 같은 상황에서 알칼리와 중성 및 효소 중성탈묵 공정에 적합한 탈묵약품들을 선별하기 위하여 일차적으로 탈묵약품들의 성능을 비교하기 위하여 실험실 규모로 각 탈묵약품별 탈묵시험을 실시하고 제조한 수초지의 광학적 특성을 측정하여 결과들을 비교하여 탈묵효과를 검토하였다. 탈묵시험에서 사용되는약품들중에 탈묵효과에 가장 주요한 영향을 주는 계면활성제의 일종인 탈묵제들의 특성 즉, 계면활성제의 특성인 계면장력, 기포성 등을 측정하였다. 또한, 잉크가 제거되는 현상을 관찰하여 탈묵의 원리를 밝히기 위하여 탈묵공정에서 핵심과정인 잉크제거 과정을 관찰하고자 하였다.

## 제 2 장 국내외 기술개발 현황

### 제 1 절 국내 기술개발 현황

국내의 고지 재생기술은 대부분 일차적으로는 선진국으로부터 도입되었으며, 그 후에 각 공장의 조건에 맞도록 개선되었다. 특히 우리나라는 고지 회수율이 비교적 높은 55.1%에 이르고 있으나, 임산자원이 부족하여 외국으로부터 많은 천연펄프를 수입하고 있으며 고지도 많은 양을 수입하여 재생하여 사용하고 있다. 국내 고지의 사용량은 1995년에 4,945 천톤에 이르며, 이는 국내 전체 종이와 판지 생산량의 71.9%에 해당된다. 즉, 국내의 제지공장 설비의 많은 부분이 고지 재생과 관련되어 있다. 이와 같은 설비의 대부분은 외국으로부터 수입되었으며 따라서 공정과 첨가제 등도 외국의 기술에 의존하여 왔으나, 근래에는 국내의 기술에 의하여 생산되는 고지 재생용 첨가제도 많이 사용되고 있다. 또한, 고지 재생시에 원천적으로 재생 펄프의 광학적 특성에 영향을 주는 인쇄 잉크에 대한 연구개발도 아직은 미흡하여 고지 재생시에 탈묵이 잘 될 수 있는 잉크의 제조기술도 외국으로부터 도입하여 사용하고 있으나, 이 부분에 대한 연구도 근래에는 국내에서 진행되고 있다. 따라서 국내의 고지 재생기술 개발은 전반적으로 아직 초기 단계에 있으나, 각 제지공장에서 고지를 처리하여 재생펄프를 생산하고 있는 기술자들의 적용기술 수준은 높으며 자체적으로 많은 Know-How를 습득하고 있다. 이와 같은 공장의 생산자들의 기술을 바탕으로 국내에서도 산업계, 학계 및 연구계가 중심이 되어 고지 재생기술에 대한 연구가 점진적으로 이루어지고 있다.

이와 같은 연구개발의 노력 결과로 고지 재생기술의 한 부분인 고

지의 탈묵기술 개발에서 커다란 성과들이 있었다. 특히, 기존의 탈묵기술인 알칼리 조건에서 탈묵하는 경우에 나타나는 점착성 물질의 제거 불량과 알칼리 약품 사용에 따른 폐수처리의 과도한 부하 등의 문제점을 해결할 수 있는 효소를 이용한 탈묵기술을 근래에 당 연구소에서 개발하여 세계의 관심을 모았으며, 이 기술에 대한 연구가 지속적으로 진행되어 최근에는 상용화 단계에 있다.

그러나, 아직은 전반적인 고지 재생기술의 개발을 위한 연구 및 투자는 미약하다. 특히, 고지 재생용 첨가제, 재생펄프의 물성을 향상시키는 첨가제 및 공정과 고지 재생설비에 대한 개발은 전무한 상황이다.

## 제 2 절 국외 기술개발 현황

고지의 재생기술에 대한 연구는 유럽과 일본이 주도적인 역할을 하며 활발하게 진행되고 있다. 특히, 근래에는 환경보호에 대한 관심이 고조되면서 선진 각국에서 법적으로 고지를 재생하여 종이를 제조하는 것을 의무화하여 더욱 더 많은 고지 재생에 대한 연구개발이 이루어지고 있다. 세계적으로 고지 재생에 대해서는 고지 재생시의 공정수 및 폐수 처리, 재생펄프의 물성 향상, 탈묵효과의 향상과 난탈묵성 고지의 탈묵방법 등 여러 분야에서 연구 발표되고 있다<sup>4 -26)</sup>.

최근에는 고지를 재생하여 바로 종이 생산공정에 투입하는 경우의 고지를 재생하여 얻어지는 재생펄프를 상품화하여 판매하는 공장도 많아졌다. 이에 따라 재생펄프의 품질을 향상시키기 위한 노력이 많이 되고 있으며, 특히 기존의 알칼리 조건에서 실시되는 탈묵공정의 문제점을 해결하기 위하여 중성 조건에서의 탈묵공정과 효소를 이용한 탈묵공정에 대한 연

구와 상용화에서 커다란 진척이 이루어지고 있다. 또한, 재생펄프의 물성을 개선하기 위한 노력도 단지 화학약품으로 구성된 첨가제에 의한 향상보다 효소를 이용한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

## 제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

### 제 1 절 백상지 고지의 탈묵

#### 1. 서 설

국내에서 일반적으로 백상지 고지는 재생되어 화장지 제조의 원료로 사용되고 있다. 그러나, 선진국에서는 백상지 고지를 재생하여 화장지 이외에 인쇄용지의 제조원료로도 사용하고 있다. 이에 따라 국내에서도 백상지 고지의 탈묵기술을 향상시켜 백상지 고지로부터 인쇄용지를 제조할 수 있는 기술을 확립하기 위하여 본 실험을 실시하였다.

근래에는 인쇄기술과 문화의 발달에 따라 탈묵이 어려운 고지들의 발생이 점차적으로 증가하고 있다. 탈묵이 어려운 즉, 난탈묵성 고지들은 주로 근래에 개발된 인쇄방법인 비접촉 인쇄(impactless 또는 noncontact printing) 기술에 의하여 인쇄된 고지들이 대부분이다. 난탈묵성 고지들을 기존의 탈묵방법으로 해리하는 경우에 인쇄되어 있는 잉크들은 종이로부터 쉽게 박리되지 않는다. 이와 같이 박리되지 않은 잉크들이 재생섬유에 존재하는 경우에는 우수한 광학적 특성을 요구하는 인쇄용지의 제조시에 재생 펄프를 사용하는 것이 불가능하다.

이와 같은 문제점을 해결하고자 탈묵공정에서 고지를 해리하는 공정 이후에 해리된 재생섬유들을 기계적으로 비벼서 미박리된 잉크들을 다시 떼어내는 공정이 도입되었으며, 또는 박리된 잉크들이 제거되는 공정 다음에 제거되지 않은 잉크들을 육안으로 관찰할 수 없도록 기계적으로 분쇄하는 방법이 개발되었다. 그러나, 이 방법들은 기계적인 힘이 가해지므로, 재

생섬유의 강도적 특성이 대부분 저하되고 광학적 특성도 육안으로 관찰할 수는 없으나 광학기기상에서는 나빠지는 결과를 초래하였다.

이에 따라 고지를 해리하면서 인쇄되어 있는 잉크들이 박리되는 펄핑방법이 개선되어야만 강도적 특성도 유지되면서 재생펄프의 광학적 특성이 향상될 수 있다. 여기에 상응하여 개발된 탈묵공정이 기존의 알칼리 조건에서 고지를 해리하는 것이 아닌 중성조건에서 생화학적 작용에 의한 고지의 해리 방법이다. 본 실험에서는 최근에 개발된 이 탈묵방법들을 확립하고, 새로운 조건에서 보다 더 탈묵효율을 향상시킬 수 있는 탈묵제를 선별하고 개발할 수 있는 기초자료를 확보하고자 한다.

따라서, 본 실험은 백상지 고지를 이용하여 재생실험을 하는데 있어서 알칼리 조건 탈묵방법과, 효소첨가와 미 첨가시 중성 조건 탈묵방법을 적용하였다. 이때 각 조건에 적합한 탈묵제를 파악하기 위하여 국내외적으로 널리 이용되고 있는 여러가지 탈묵제를 사용하여 실험을 실시하였다.

## 2. 실험 방법과 재료 및 장치

### 가. 공시 재료 및 장치

#### (1) 고지

국내 제지공장에서 사용하고 있는 백상지 고지를 사용하였으며, 백상지 고지의 구성은 다음과 같다.

W/L (White Ledger) : CPO (Computer Printed Out) = 1 : 1

## (2) 해리 및 탈묵약품

고지를 해리하고 탈묵하기 위하여 시약급으로 판매되고 있는 알칼리(alkali) 및 Na-salt와 공업용으로 제지공장에서 사용되고 있는 O.P, enzyme(En) 및 계면활성제들을 사용하였다.

## (3) 실험 장치

### (가) 해리기(pulper)

고지를 해리시키기 위한 장치로 당 연구소에서 제작한 고농도 해리기를 사용하였다.

### (나) 탈묵기(flotation cell)

부상부유법에 의한 잉크분리 제거 목적으로 Voith사에서 제작한 장치가 사용되었다.

## 나. 실험 방법

### (1) 알칼리 탈묵방법

공시재료인 혼합된 백상지 고지(W/L : CPO = 1 : 1)를 약 5×5 cm<sup>2</sup>의 크기가 되도록 손으로 찢어서 해리기에 투입하고 물을 첨가하여 지료농도가 13% 되도록 하였다. 물과 혼합되어 있는 지료에 표 1-1과 같이 해리 및 탈묵약품으로 알칼리와 여러 종류의 계면활성제를 각각 투입한 후 함께 혼합되도록 하면서 고지가 해리되고 잉크들이 박리되도록 25분간 50℃에서 교반하였다. 이때 pH 범위는 약 10~11이다. 이와같이 해리된 고지를 지료농도가 3% 되도록 희석시킨 후, 첨가된 약품이 충분히 작용할 수 있도록 교반하였다. 이 지료를 1.0%로 희석하고, 탈묵기에 투입하여 45℃에서 5분간 부상부유법(flotation)으로 잉크 등의 이물질 제거하였다. 이때 pH 범위는 9~10이다. 이와 같은 탈묵공정을 그림 1-1에 나타내었다.

## (2) 중성 탈묵방법

앞의 알칼리 탈묵방법과 같은 방법으로 실시하였으며, 표 1-1에 나타난 것과 같이 해리 및 탈묵약품에서 알칼리 대신 Na-salt를 첨가하였으며, 고지의 해리시에는 13%의 지료농도로 50℃에서 40분간 해리기로 교반하였다. 또한, 효소 첨가시에는 O.P를 추가적으로 첨가하였고, 해리된 지료에 효소가 충분히 작용할 수 있도록 하기 위해서 해리한 후, 해리기 내에서 작동을 정지시킨 상태로 40~50℃의 범위에서 30분간 방치하여 숙성(soaking)하였다. 이물질의 제거는 숙성된 지료를 지료농도 1%로 희석하여 탈묵기에 투입하여 45℃에서 5분간 실시하였다. 중성 탈묵방법에서 나타난 해리단계의 pH 범위는 8.5~9.0이고, 부상부유(flotation) 단계의 pH 범위는 8.0~8.5로 나타냈다. 중성 탈묵방법에서 효소가 첨가되지 않았을 때와 첨가되었을 때의 공정도를 그림 1-2와 1-3에 나타내었다.

**Table. 1-1 Pulping/deinking chemicals for deinking of mixture**  
**( W/L : CPO = 1 : 1 )**

Exp. No.	Alkaline conditions		Neutral conditions			
			Without Enzyme		With Enzyme	
1	Akali C-1	0.3 % 0.1 %	Na-salt C-1	0.3 % 0.1 %	Na-salt 0.3 %, En 0.05 %	C-1 0.1 % O.P 0.075 %
2	Akali C-2	0.3 % 0.1 %	Na-salt C-2	0.3 % 0.1 %	Na-salt 0.3 %, En 0.05 %	C-2 0.1 % O.P 0.075 %
3	Akali C-3	0.3 % 0.1 %	Na-salt C-3	0.3 % 0.1 %	Na-salt 0.3 %, En 0.05 %	C-3 0.1 % O.P 0.075 %
4	Akali C-4	0.5 % 0.1 %	Na-salt C-4	0.3 % 0.1 %	Na-salt 0.3 %, En 0.05 %	C-4 0.1 % O.P 0.075 %
5	Akali C-5	0.5 % 0.1 %	Na-salt C-5	0.3 % 0.1 %	Na-salt 0.3 %, En 0.05 %	C-5 0.1 % O.P 0.075 %
6	Akali C-6	0.5 % 0.15 %	Na-salt C-6	0.3 % 0.1 %	Na-salt 0.3 %, En 0.05 %	C-6 0.1 % O.P 0.075 %
7	Akali C-7	0.5 % 0.1 %	Na-salt C-7	0.3 % 0.1 %	Na-salt 0.3 %, En 0.05 %	C-7 0.1 % O.P 0.075 %
8	Akali C-8	0.3 % 0.08 %	Na-salt C-8	0.3 % 0.08 %	Na-salt 0.3 %, En 0.05 %	C-8 0.1 % O.P 0.075 %
9	Akali CF 0.1 %, CT 0.1 %	0.3 % 0.1 %	Na-salt CF 0.1 %, CT 0.1 %	0.3 % 0.1 %	Na-salt 0.3 %, En 0.05 %, CF 0.1 %, CT 0.1 %	O.P 0.075 %
10	Akali C-9	0.3 % 0.1 %	Na-salt C-9	0.3 % 0.1 %	Na-salt 0.3 %, En 0.05 %	C-9 0.1 % O.P 0.075 %

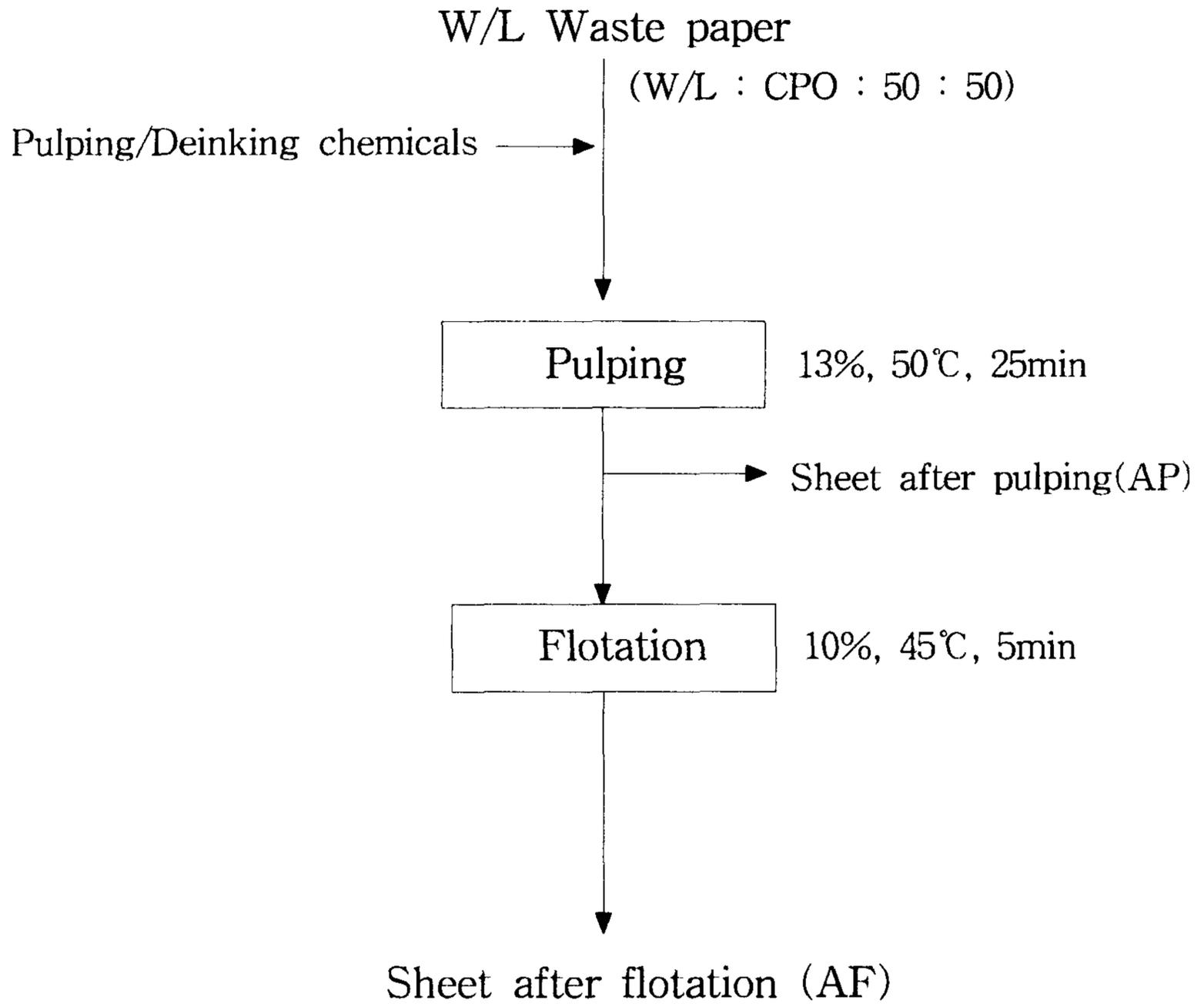


Fig. 1-1. Deinking process for alkaline condition.

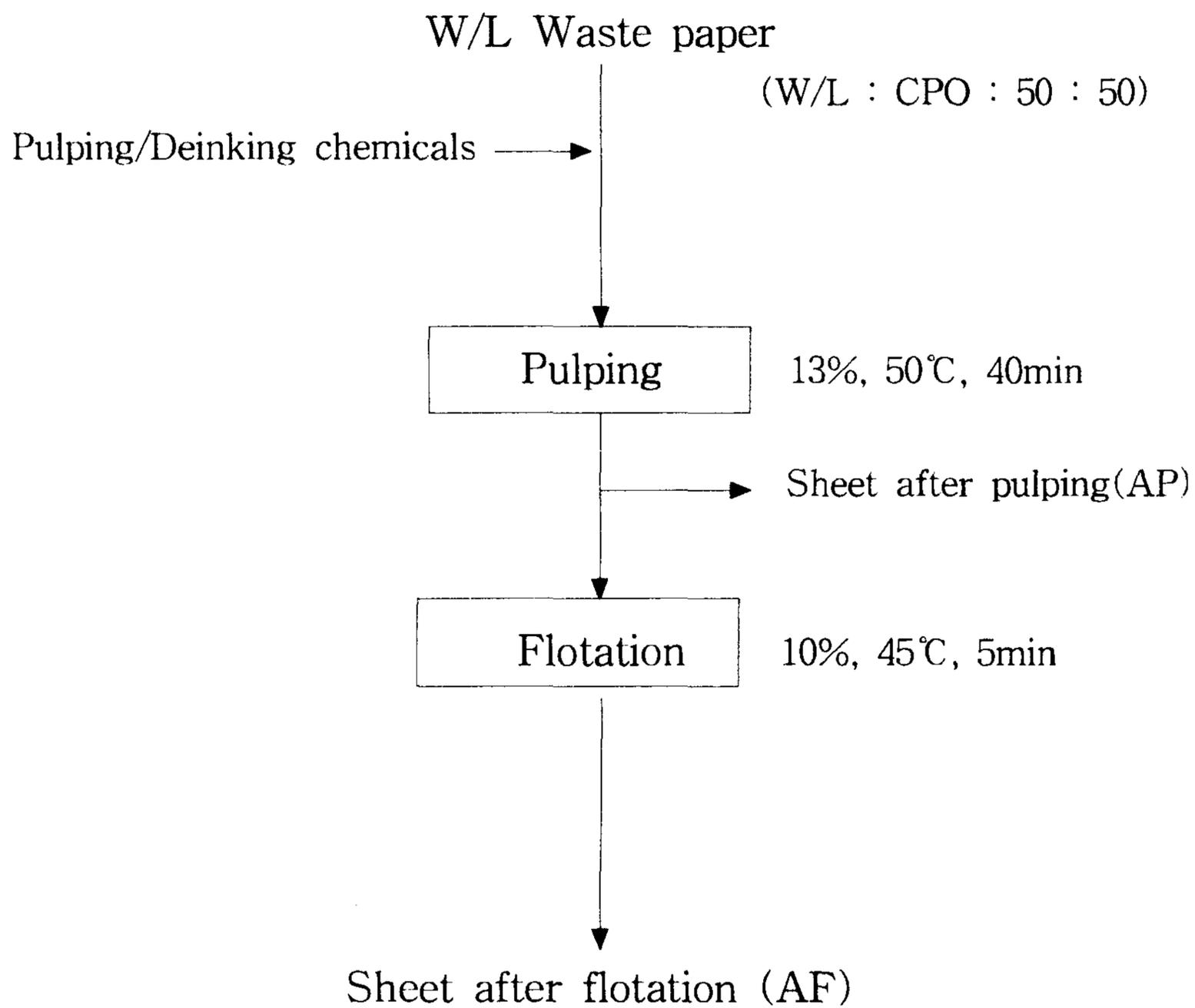


Fig.1-2 . Deinking process for neutral condition without enzyme.

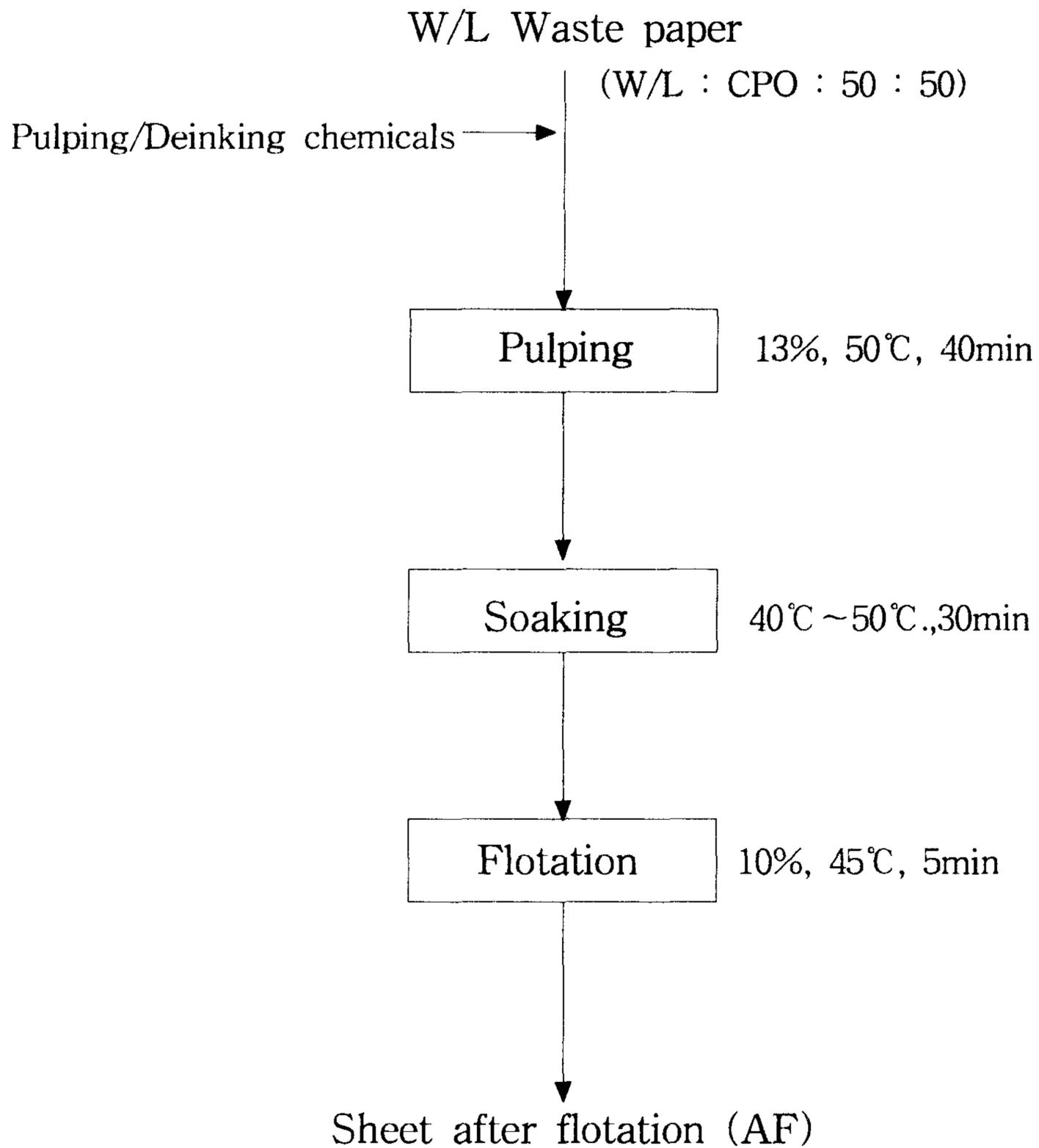


Fig. 1-3 . Deinking process for neutral condition with enzyme.

### 다. 측정 및 평가 방법

앞의 실험 방법에 따라 실시된 탈묵실험의 효과는 해리한 후 [AP(After Pulping)]와 flotation 후[AF(After Flotation)]에 지료의 일부를 채취하여 전건무게로 3.0g씩 3장을 여과지 위에서 여과하여 형성되는 종이 층의 백색도를 측정하고 화상분석기(Image Analyzer)를 이용하여 잉크 제거율을 측정하여 평가하였다. 또한, flotation시에 제거되는 이물질의 양이 탈묵효과와 수율에 직접적인 영향이 있으므로 제거된 이물질의 양도 측정 비교하였다.

보통 백상지 고지에는 펄프의 사용량을 줄임으로써 생산원가를 절약하고, 인쇄적성을 높이는 목적으로 충전제인 값싼 무기물이 많이 포함되어 있다. 따라서, flotation시 제거된 무기물 함량을 알아보기 위해서 flotation시에 제거된 이물질을 전기로(furnace)를 이용하여 900℃에서 30분간 가연성 물질을 제거하고 남아있는 무기물 함량도 측정했다.

## 3. 결과 및 고찰

### 가. 알칼리 탈묵방법

알칼리 탈묵방법에 의한 종합적인 실험 결과를 표 1-2에 나타내었으며, 또한 백색도 증가, 이물질 제거량, 이물질에 회분의 함량 및 잉크 제거율을 각각 구분해서 그림 1-4에서 1-7까지 나타내었다. 일반적으로 고지를 해리할 때 인쇄 방법, 인쇄된 잉크의 양, 펄핑 pH, 탈묵제의 조성 및 성능 등에 따라 박리되는 잉크의 크기와 분산 및 포집되는 정도에 차이가 있

**Table 1-2. Comparative evaluation of commercial deinking agents under alkaline conditions**

Exp. No.	Pulping Chemicals		pH		Rejects		Brightness			Dirt Count (ppm)		Ink Removal (%)
			Pulping	Flotation	%	Ash %	AP	AF	Δ	AP	AF	
1	Alkali C-1	0.3 % 0.1 %	10.6 - 10.0	8.7	3.7	-	71.1	75.4	4.3	2640000	37000	98.60
2	Alkali C-2	0.3 % 0.1 %	10.6 - 10.2	9.2	10.7	24.1	70.6	77.6	7.0	2290000	35000	98.47
3	Alkali C-3	0.3 % 0.3 %	10.7 - 10.5	9.2	7.8	23.6	70.6	77.9	7.3	3380000	38700	98.86
4	Alkali C-4	0.5 % 0.1 %	11.0 - 10.7	9.6	4.7	27.5	70.5	74.0	3.5	1770000	6400	99.64
5	Alkali C-5	0.5 % 0.1 %	11.2 - 10.9	9.8	11.1	24.5	68.9	74.9	6.0	1920000	22600	98.82
6	Alkali C-6	0.5 % 0.15 %	11.2 - 10.8	9.6	6.8	23.3	69.9	76.3	6.4	2580000	25000	99.03
7	Alkali C-7	0.5 % 0.1 %	11.2 - 10.8	9.6	6.8	23.3	69.9	76.3	6.4	2630000	17400	99.34
8	Alkali C-8	0.3 % 0.08 %	10.7 - 10.4	9.3	4.4	27.8	71.3	73.7	2.4	2560000	32800	98.72
9	Akali CF CT	0.3 % 0.1 % 0.1 %	10.6 - 10.2	9.0	5.3	26.6	71.4	76.8	5.4	3320000	75000	97.74
10	Alkali C-9	0.3 % 0.1 %	10.5 ~10.5	9.4	6.9	35.6	70.3	75.4	5.1	2080000	26800	98.71

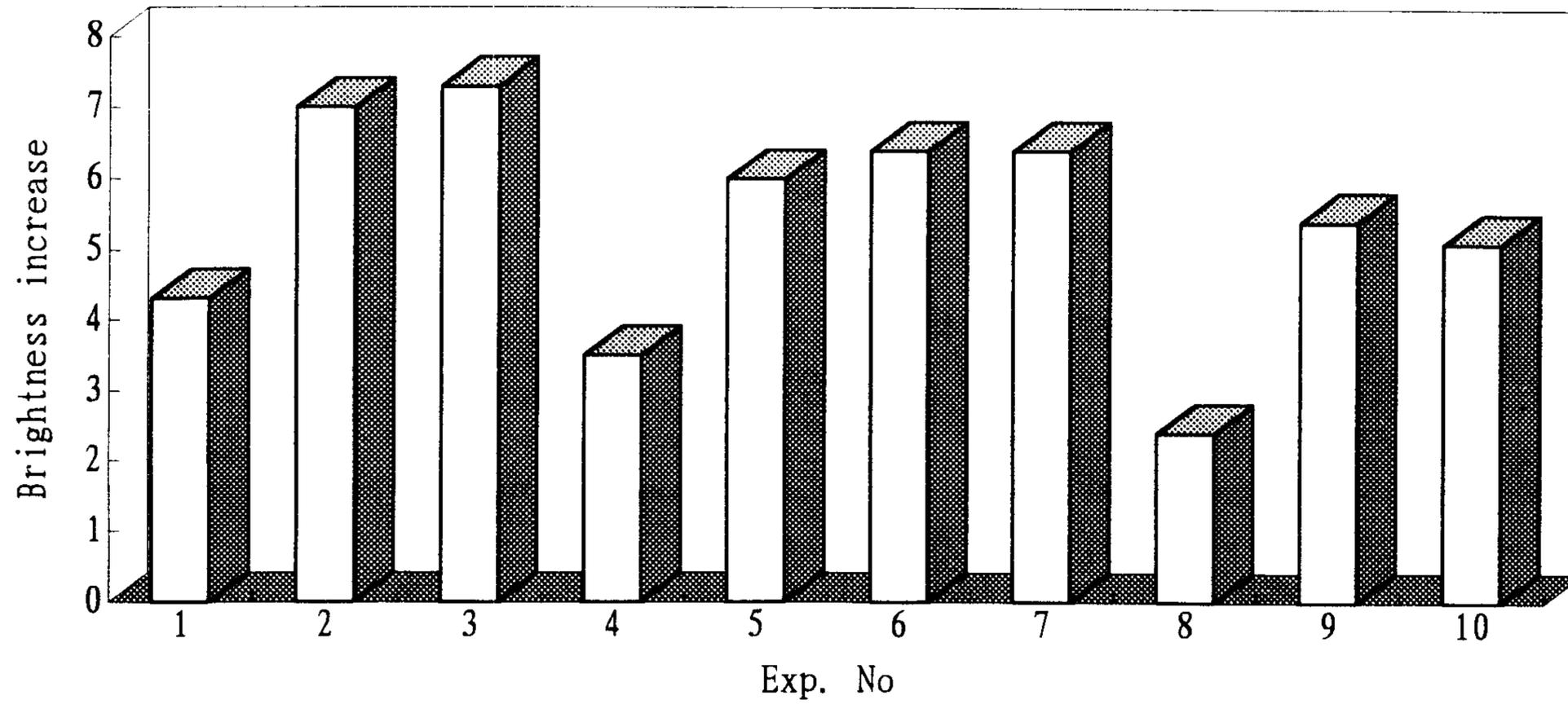


Fig. 1-4 The comparison of Brightness increase by commercial deinking agents under alkaline conditions.

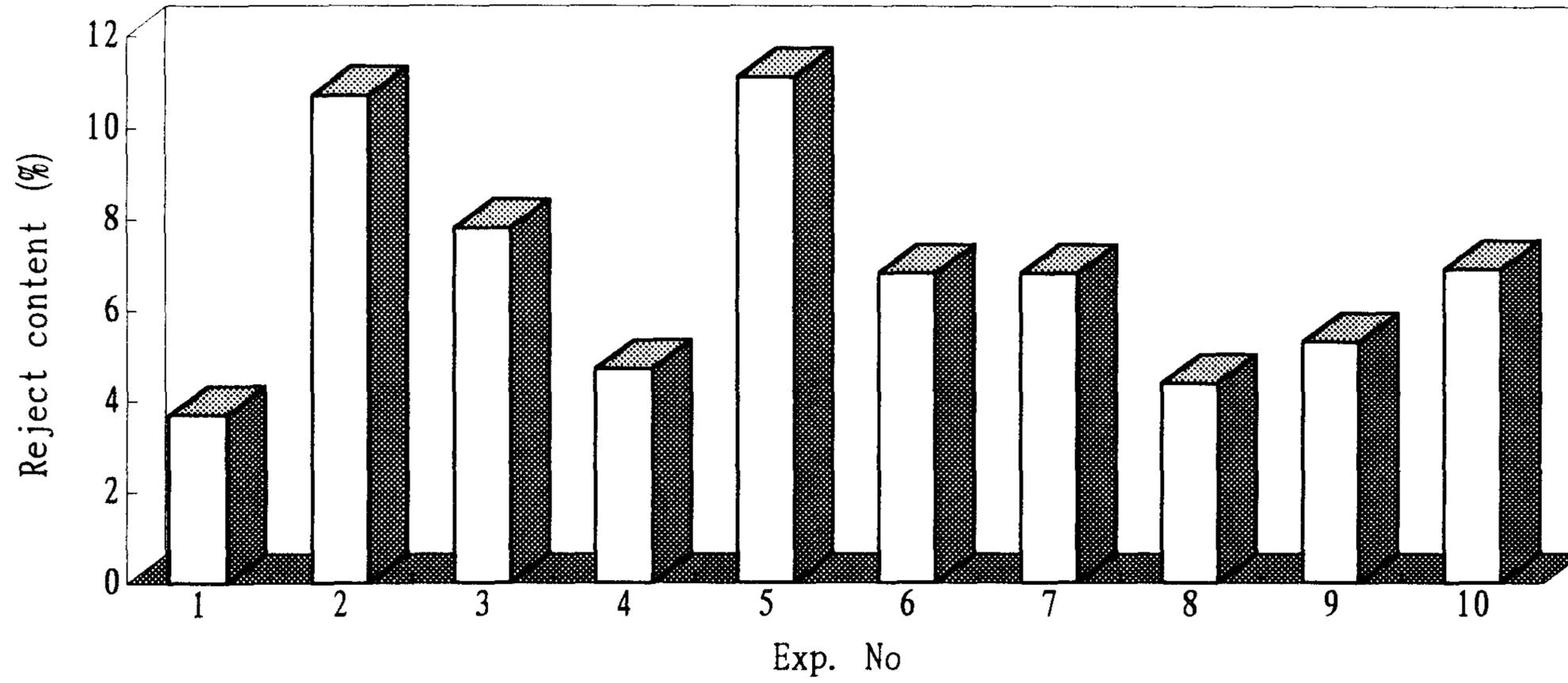


Fig. 1-5 The comparison of reject content by commercial deinking agents under alkaline conditions.

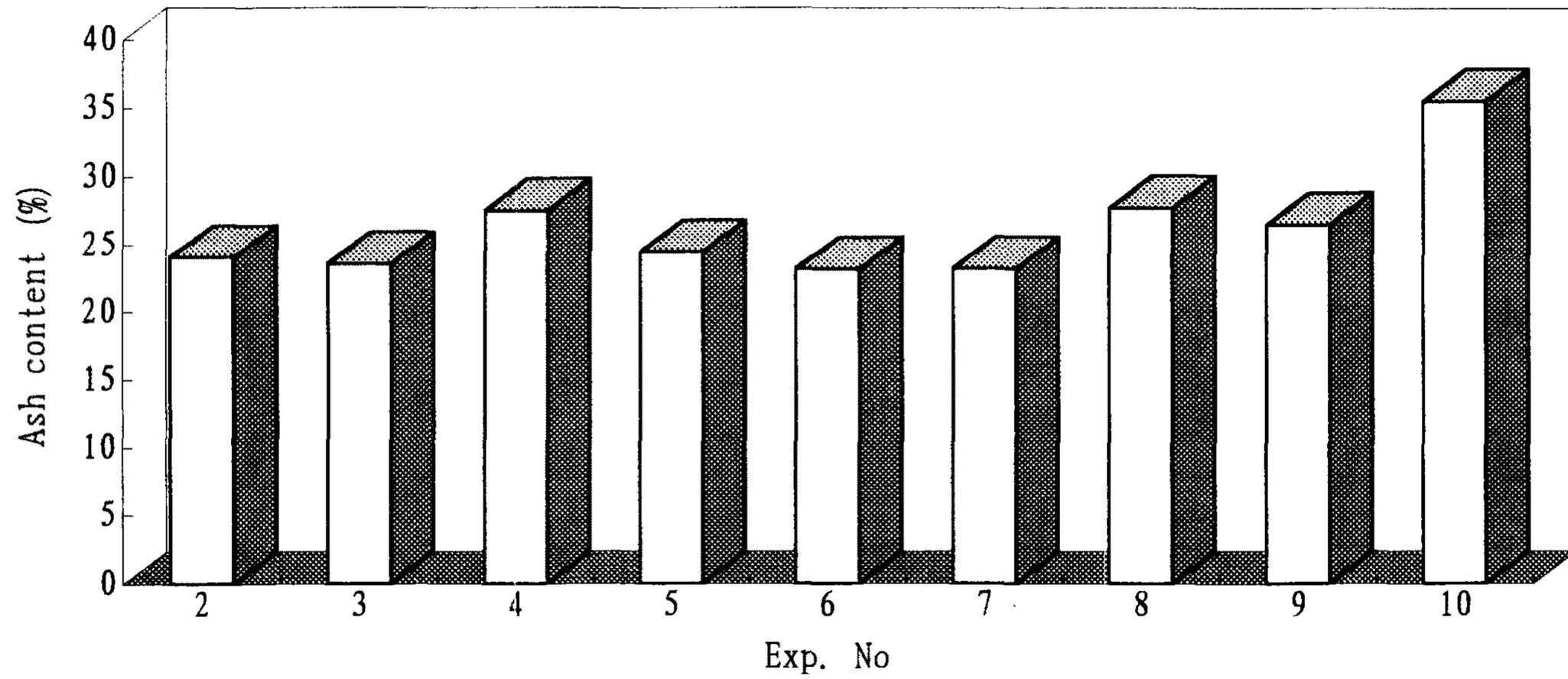


Fig. 1-6 The comparison of ash content by commercial deinking agents under alkaline conditions.

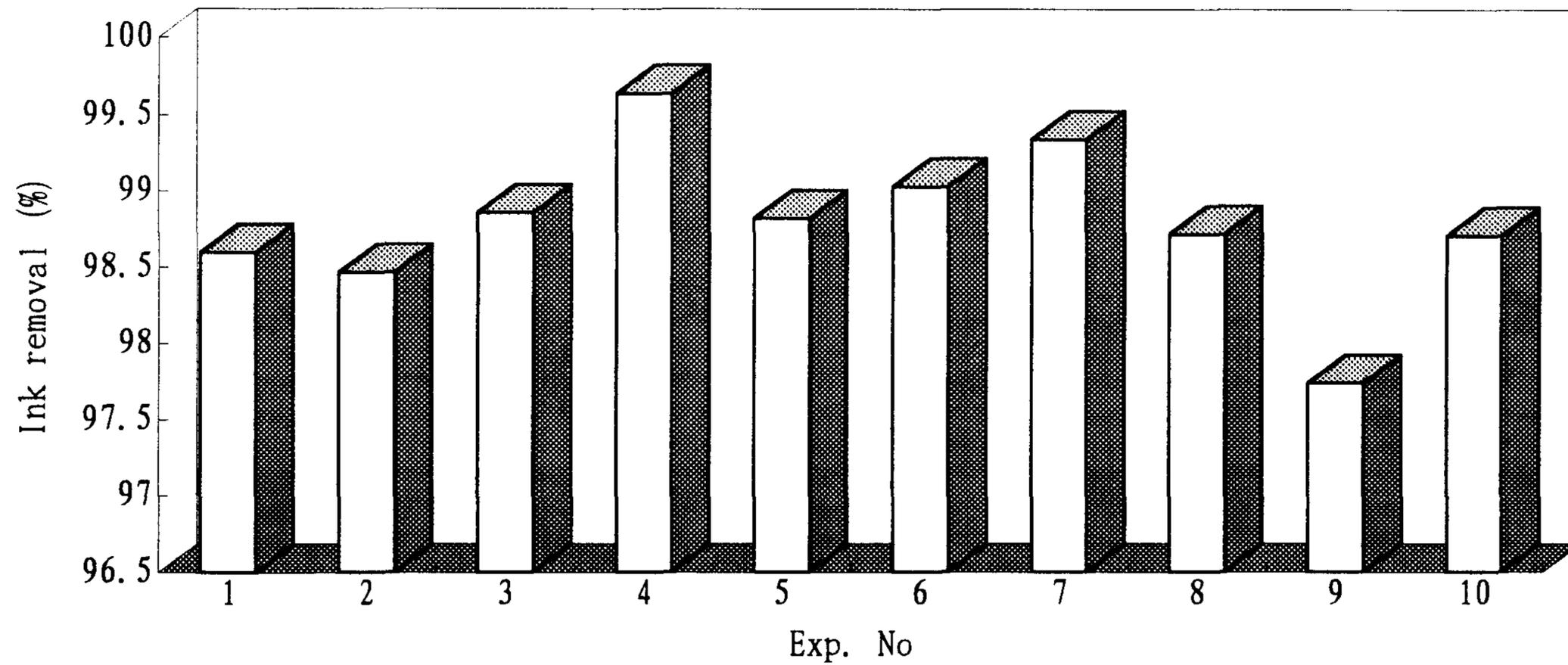


Fig. 1-7 The comparison of ink removal ratio by commercial deinking agents under alkaline conditions.

어 백색도는 다르게 나타난다. 따라서, 펄핑(pulping)시에 고지가 해리되고 잉크가 박리된 정도가 동일하다고 가정할 때 펄핑후(AP)에서 flotation후(AF)의 증가된 백색도의 결과는 탈묵제 C-2 와 C-3가 우수하였다.

또한, 탈묵제 C-4는 백색도의 증가면에서 탈묵제 C-2 와 C-3 보다 못하지만, flotation시 이물질 제거율이 낮은데도 불구하고 즉, 다시 말해서 수율이 높은데도 불구하고 제거된 무기물인 회분(ash) 함량이 높으면서 잉크 제거율이 높은 것으로 나타내고 있어 탈묵제 조성에 관심을 갖게한다.

이상의 결과를 보면, 알칼리 조건에 의한 백상지 고지의 탈묵실험에는 탈묵제 C-2 와 C-3 그리고 C-4가 우수한 것으로 생각된다.

## 나. 중성 탈묵방법

### (1) 효소 미첨가 중성 탈묵

표 1-3은 효소를 첨가하지 않은 상태에서 백상지 고지 (W/L : CPO = 1 : 1)를 중성 탈묵방법으로 얻은 종합적인 결과를 나타내고 있으며, 그림 1-8에서 1-11까지는 백색도 증가, 이물질 제거량, 이물질에 회분의 함량 및 잉크 제거율을 각각 구분해서 나타내고 있다. 효소를 첨가하지 않은 상태의 중성 탈묵방법에 의한 펄핑후(AP)에서 flotation후(AF)의 증가된 백색도의 결과는 앞에서 언급한 알칼리 방법에서와 마찬가지로 탈묵제 C-3이 가장 우수한 것으로 나타내고 있다. 그러나, 탈묵제 C-3은 제거된 이물질의 양이 많아 수율면에서 낮고, 탈묵제 C-3은 탈묵제 C-5와 C-7 보다 flotation시 잉크 제거율이 떨어지는 것으로 생각되고 있다. 이는 flotation시 제거되면 안되는 필요한 잔 섬유가 거품에 달라붙어 잉크와 같은 쓸모없

**Table 1-3. Comparative evaluation of commercial deinking agents under neutral conditions without enzyme**

Exp. No.	Pulping Chemicals		pH		Rejects		Brightness			Dirt Count (ppm)		Ink Removal (%)
			Pulping	Flotation	%	Ash %	AP	AF	Δ	AP	AF	
1	Na-salt C-1	0.3 % 0.1 %	8.5 - 8.1	7.9	6.9	-	70.8	75.6	4.8	1540000	26800	98.26
2	Na-salt C-2	0.3 % 0.1 %	9.0 - 8.6	8.2	11.1	23.4	70.3	77.4	7.1	2450000	22000	99.10
3	Na-salt C-3	0.3 % 0.1 %	8.7 - 8.2	8.7	14.2	24.9	69.4	78.1	8.7	3820000	5700	98.50
4	Na-salt C-4	0.3 % 0.1 %	8.7 - 8.6	8.4	5.1	27.5	69.9	74.3	4.4	1930000	25900	98.66
5	Na-salt C-5	0.3 % 0.1 %	9.2 - 8.6	8.5	10.2	23.3	70.3	77.8	7.5	2660000	36400	98.63
6	Na-salt C-6	0.3 % 0.1 %	8.8 - 8.0	8.3	5.7	27.7	69.7	75.9	6.2	4170000	42500	98.98
7	Na-salt C-7	0.3 % 0.1 %	8.3 - 8.5	8.3	10.3	20.2	70.1	76.4	6.3	3050000	28400	99.07
8	Na-salt C-8	0.3 % 0.08 %	8.9 - 8.7	8.4	4.2	30.7	69.9	74.0	4.1	2310000	53000	97.71
9	Na-salt CF CT	0.3 % 0.1 % 0.1 %	8.6 - 8.4	8.1	6.4	25.8	71.2	76.4	5.2	2770000	43800	98.42
10	Na-salt C-9	0.3 % 0.1 %	8.8 - 8.4	8.5	7.3	35.0	70.9	76.4	5.5	2390000	21000	99.12

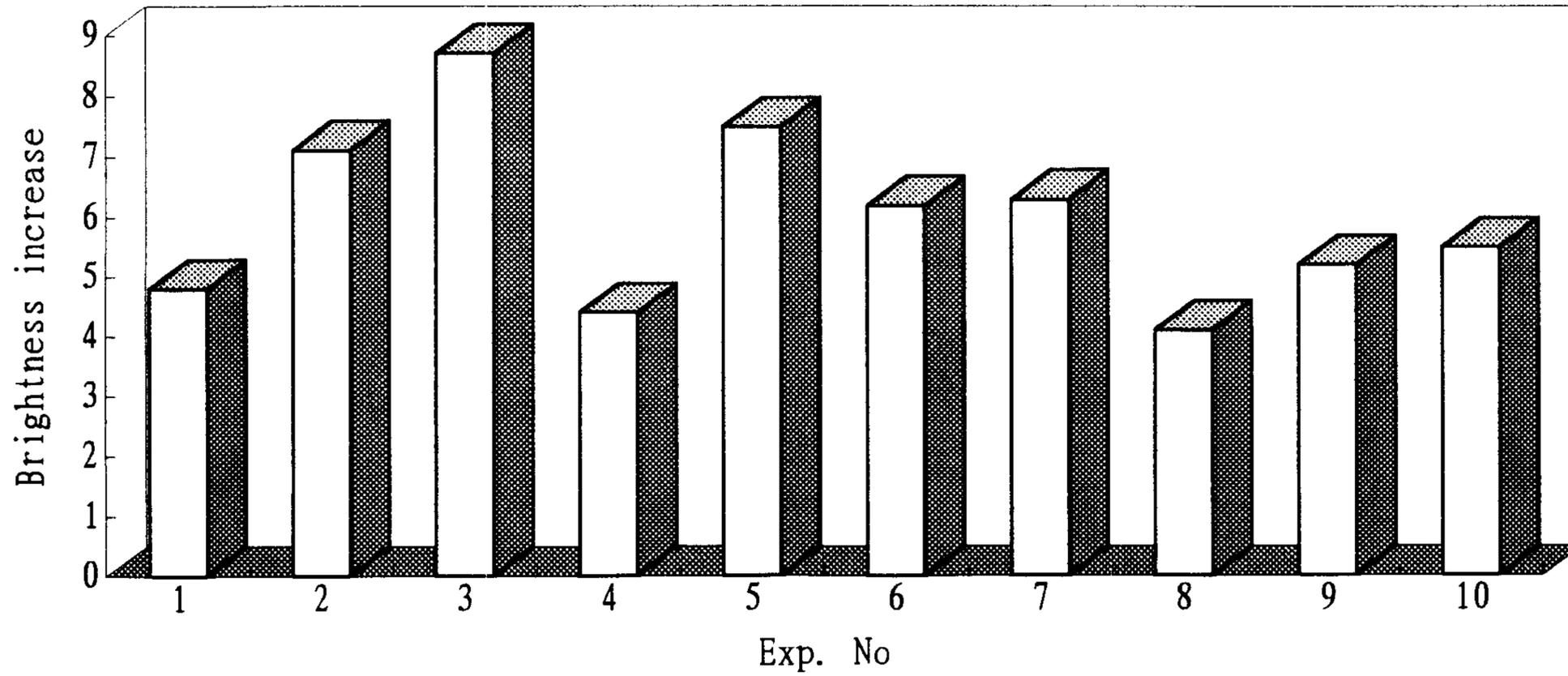


Fig. 1-8 The comparison of Brightness increase by commercial deinking agents without enzyme addition under natural conditions.

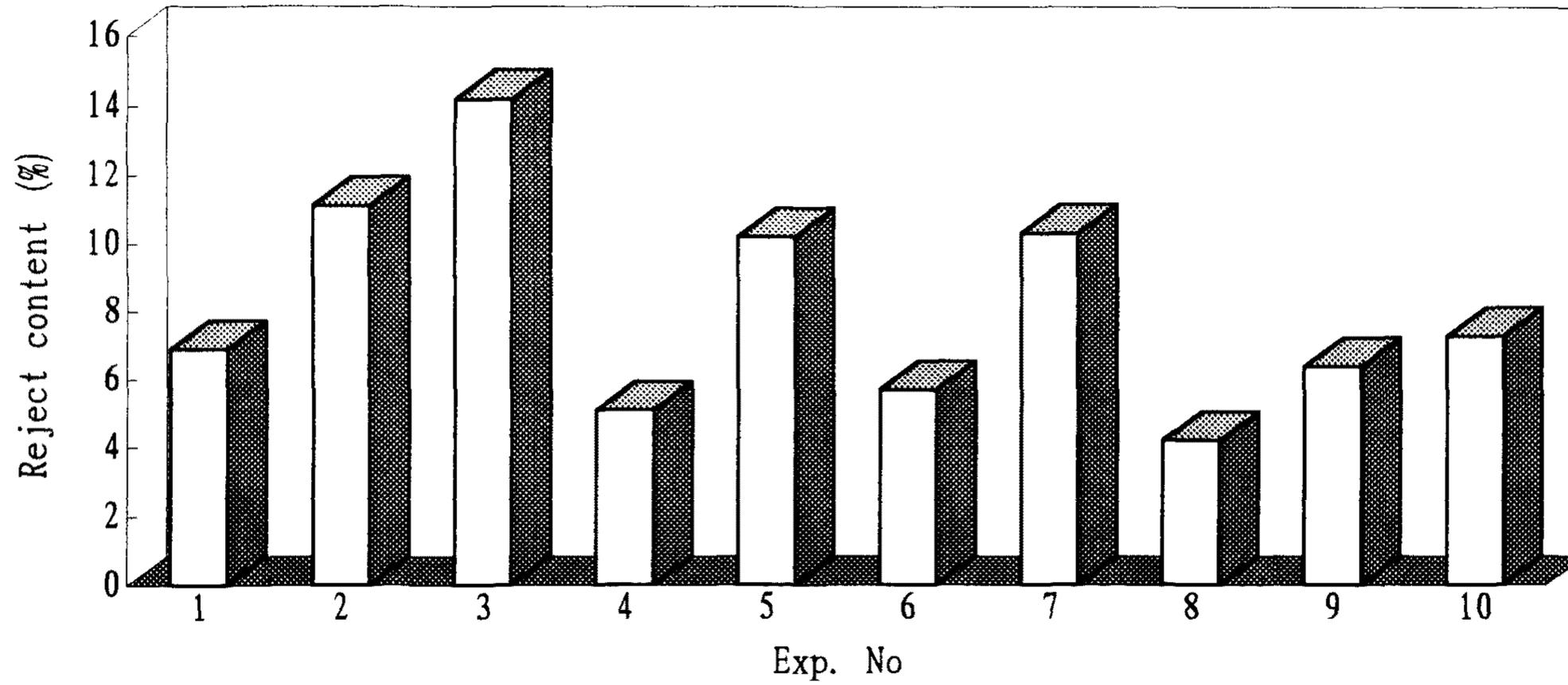


Fig. 1-9 The comparison of reject content by commercial deinking agents without enzyme addition under natural conditions.

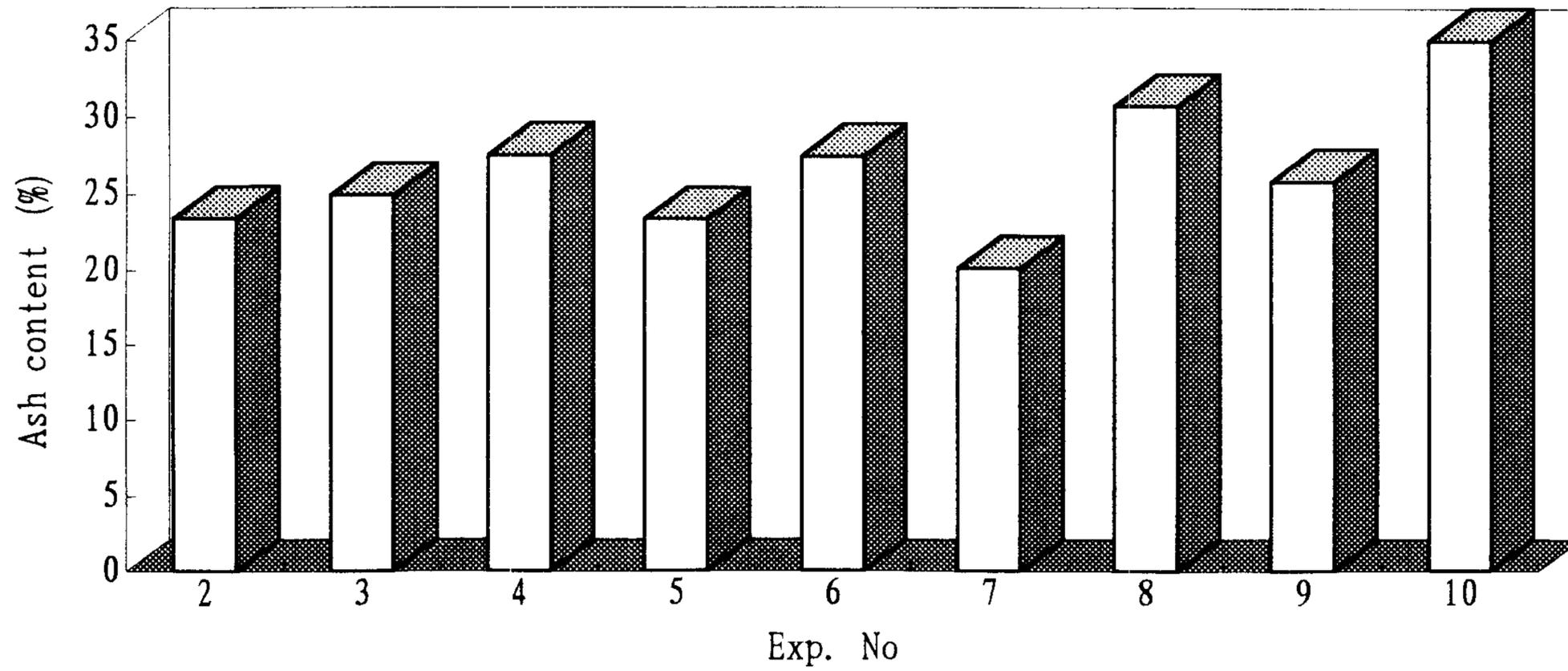


Fig. 1-10 The comparison of ash content by commercial deinking agents without enzyme addition under natural conditions.

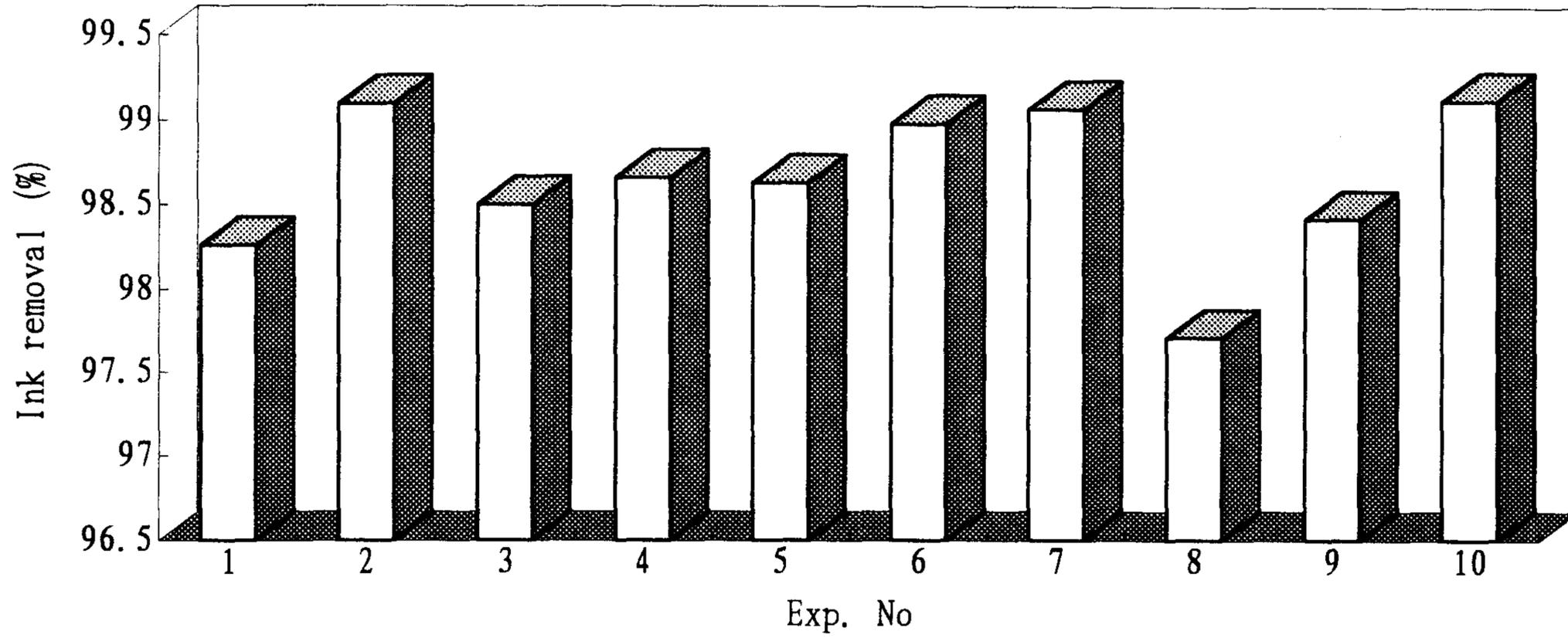


Fig. 1-11 The comparison of ink removal ratio by commercial deinking agents without enzyme addition under natural conditions.

는 이물질과 함께 제거되어서 나타낸 결과로 생각된다.

따라서, 혼합된 백상지 고지(W/L : CPO = 1 : 1)를 효소를 첨가하지 않은 상태에서 중성 탈묵방법을 실시할 때 탈묵제 C-5 와 C-7이 여러 가지 결과로 보아 탈묵효과가 가장 우수한 것으로 나타내고 있다.

## (2) 효소 첨가 중성 탈묵

효소 첨가시에 중성 탈묵방법에 의한 종합적인 실험 결과를 표 1-4에 나타내었으며, 또한 백색도 증가, 이물질 제거량, 이물질에 회분의 함량 및 잉크 제거율을 각각 구분해서 그림 1-12에서 1-15까지 나타내었다. 이 결과에서 보면 탈묵제 C-3를 사용하였을 때 flotation에서 제거된 이물질이 가장 많았다. 이는 flotation시 거품에 잔섬유가 많이 부착된 상태로 잉크와 같은 이물질과 함께 제거된 결과로 사려된다. 또한, 이로 인하여 백색도 증가면에서도 탈묵제 C-3이 가장 높은 것으로 나타내고 있다. 탈묵제 C-2는 C-3에 비해서 백색도 증가면에서는 약간 못미치지만, flotation시 제거된 잉크 제거율면에서 우수한 것으로 나타났다.

이상과 같이 혼합된 백상지 고지(W/L : CPO = 1 : 1)를 중성 탈묵방법으로 효소를 첨가 했을 때와 안했을 때에 적용한 탈묵제에 대해서 종합적인 결과를 비교해 보면, 대체적으로 효소를 첨가하지 않을 경우에는 탈묵제 C-5와 C-7이 가장 우수한 것으로 나타났으며, 효소를 첨가 할 경우에는 탈묵제 C-2가 우수하였다.

**Table 1-4. Comparative evaluation of commercial deinking agents under neutral conditions with enzyme**

Exp. Data	Pulping Chemicals	pH		Rejects		Brightness			Dirt Count (ppm)		Ink Removal (%)
		Pulping	Flotation	%	Ash %	AP	AF	△	AP	AF	
1	Na-salt 0.3%, C-1 0.1% En 0.05%, OP 0.075%	9.1 - 8.4	8.3	7.1	-	70.0	74.5	4.5	1980000	16500	99.17
2	Na-salt 0.3%, C-2 0.1% En 0.05%, OP 0.075%	8.7 - 8.3	8.5	11.5	23.0	71.3	77.9	6.6	1880000	12800	99.32
3	Na-salt 0.3%, C-3 0.1% En 0.05%, OP 0.075%	8.7 - 8.4	8.3	13.6	23.8	70.2	77.9	7.7	2940000	21900	99.23
4	Na-salt 0.3%, C-4 0.1% En 0.05%, OP 0.075%	9.0 - 8.8	8.5	3.7	20.6	70.0	73.8	3.8	2100000	25300	98.80
5	Na-salt 0.3%, C-5 0.1% En 0.05%, OP 0.075%	9.1 - 8.6	8.4	8.7	23.4	71.5	77.3	5.8	2110000	20700	99.02
6	Na-salt 0.3%, C-6 0.1% En 0.05%, OP 0.075%	9.1 - 8.3	8.3	5.0	22.9	71.3	77.3	6.0	3540000	35600	98.99
7	Na-salt 0.3%, C-7 0.1% En 0.05%, OP 0.075%	8.5 - 8.4	8.1	3.4	26.5	71.3	74.4	3.1	3090000	24700	99.20
8	Na-salt 0.3%, C-8 0.1% En 0.05%, OP 0.075%	8.6 - 8.6	8.3	3.4	26.5	71.3	74.4	3.1	1920000	50000	97.40
9	Na-salt 0.3%, CF 0.1%, CT 0.1% En 0.05%, OP 0.075%	8.5 - 8.4	8.1	5.9	19.0	72.7	77.1	4.4	2960000	57000	98.07
10	Na-salt 0.3%, C-9 0.1% En 0.05%, OP 0.075%	8.7 - 8.6	8.4	6.4	36.1	71.6	77.4	5.8	2270000	24100	98.94

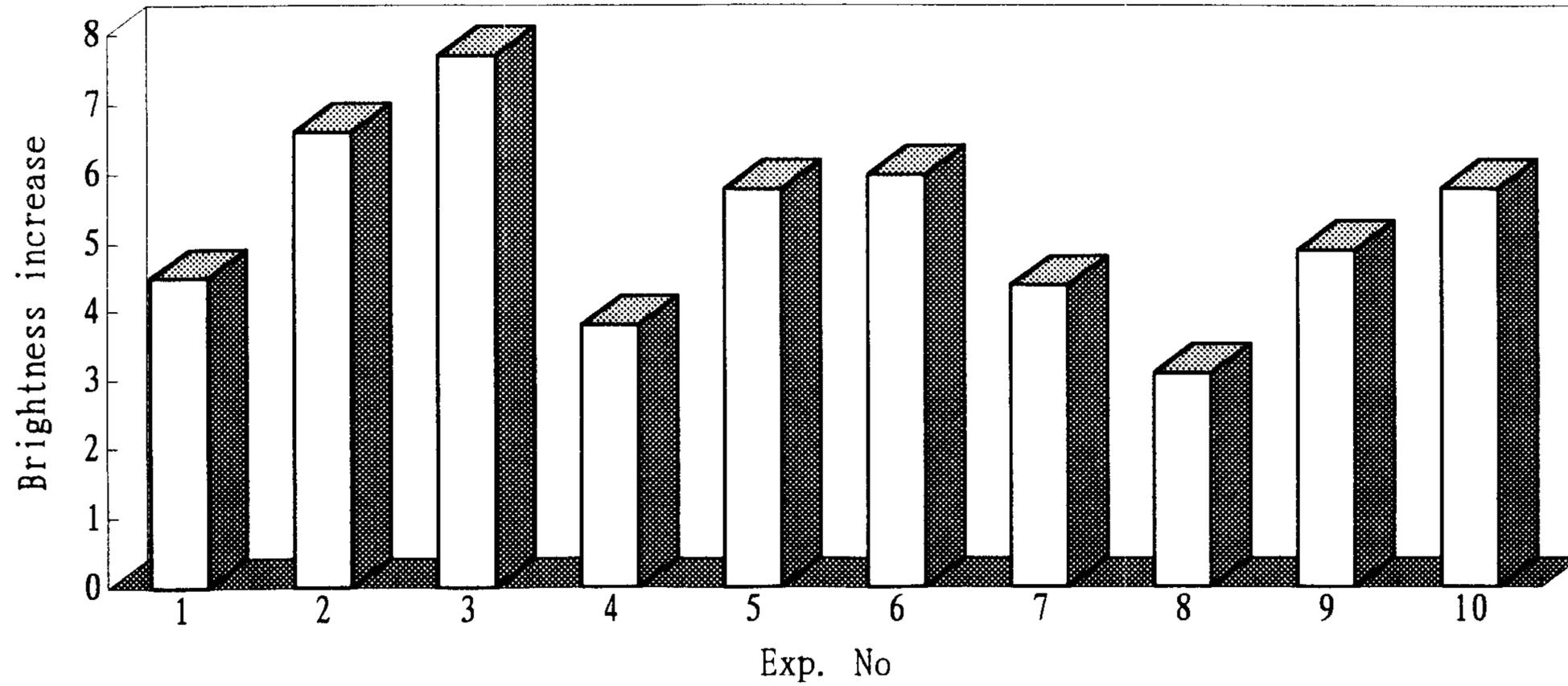


Fig. 1-12 The comparison of Brightness increase by commercial deinking agents with enzyme addition under natural conditions.



Fig. 1-13 The comparison of reject content by commercial deinking agents with enzyme addition under natural conditions.

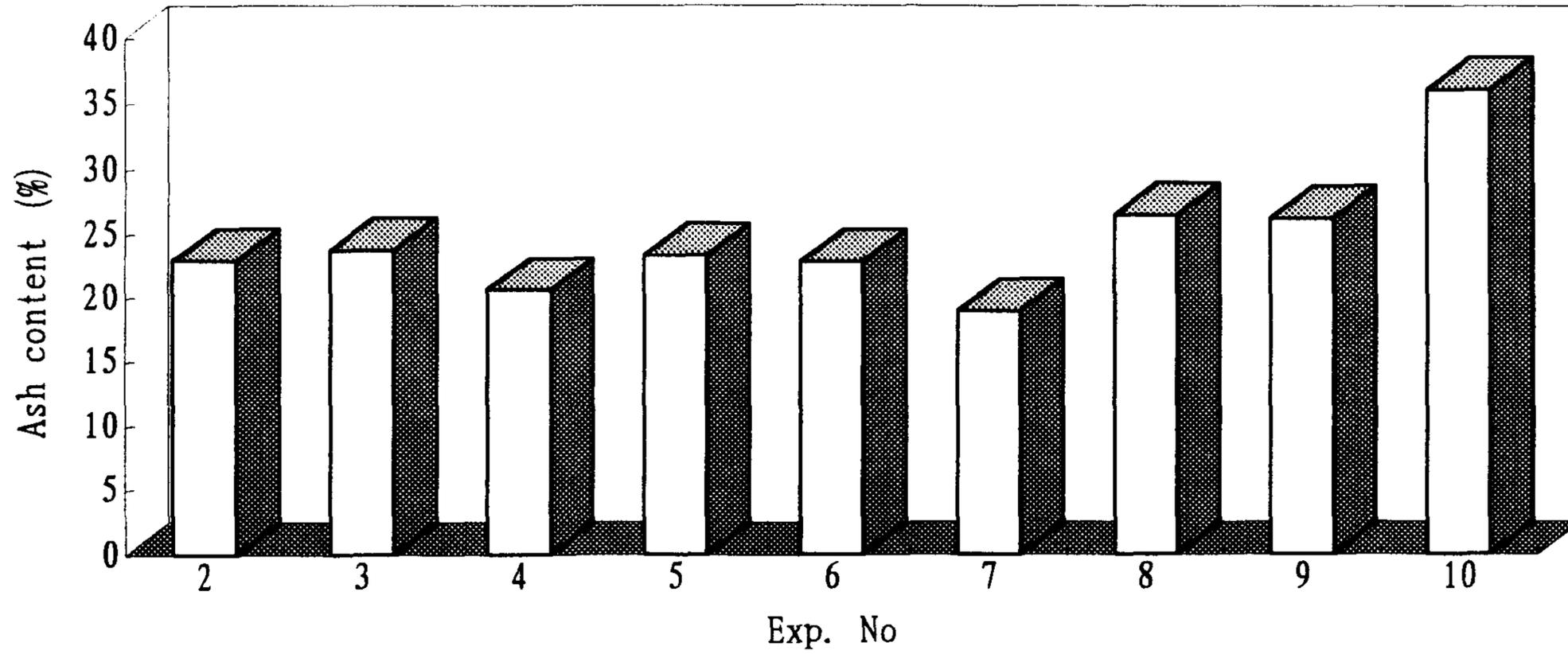


Fig. 1-14 The comparison of ash content by commercial deinking agents with enzyme addition under natural conditions.

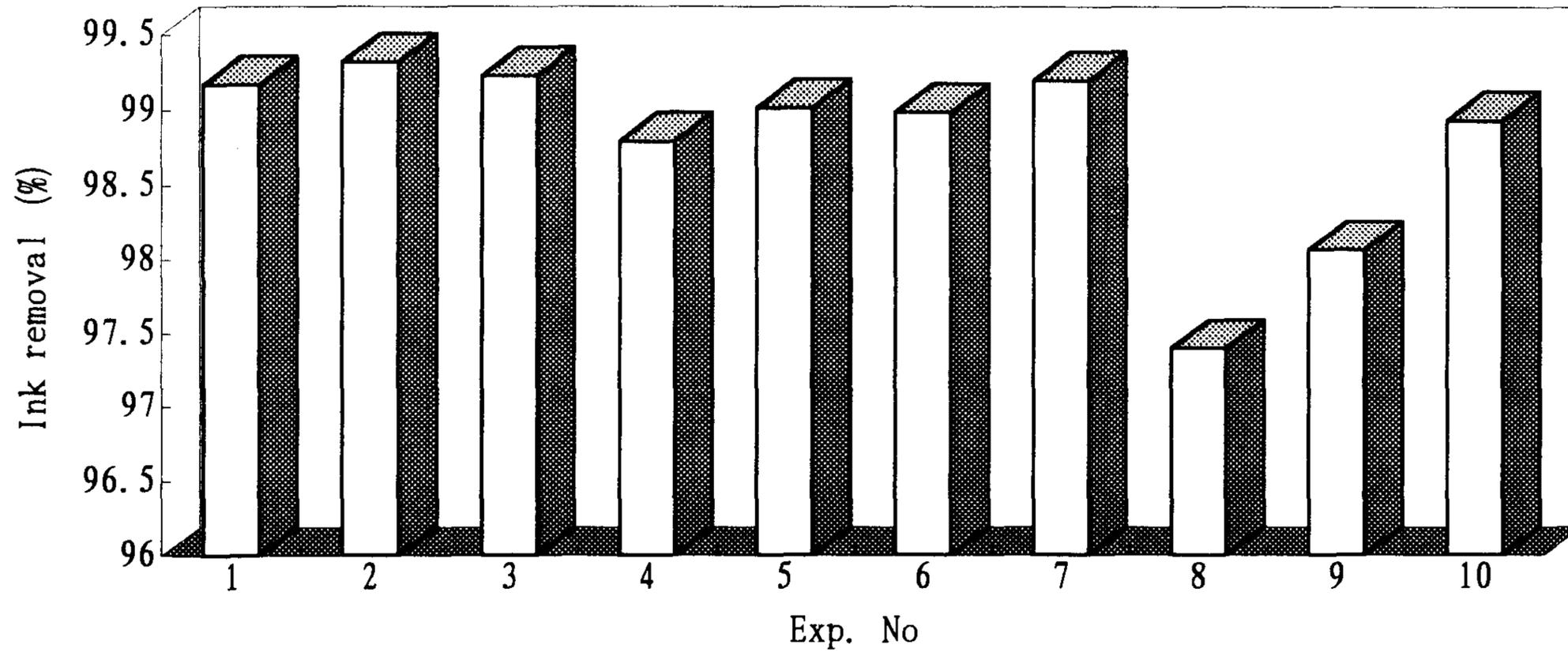


Fig. 1-15 The comparison of ink removal ratio by commercial deinking agents with enzyme addition under natural conditions.

#### 다. 종합적 비교

난 탈묵성으로 알려진 CPO(Computer Printed Out)가 포함된 혼합된 백상지 고지(W/L : CPO = 1 : 1)를 국내외적으로 널리 이용되고있는 여러가지 탈묵제를 사용하여 알칼리 조건 방법과 효소 첨가 및 미 첨가시 중성 조건방법으로 탈묵실험을 한 종합적인 결과는 다음과 같다.

- 탈묵제의 조성 및 성능에 따라 다소 차이가 있으나, 전체적으로 알칼리 탈묵 조건방법에 비해서 중성 탈묵 조건방법은 flotation시 잉크와 함께 제거되는 이물질의 양이 많은 것으로 나타났으며, 이로 인해서 백색도 증가율은 높은 것으로 나타났다. 또한, 화상분석기를 이용하여 얻은 잉크 제거율은 별로 큰 차이가 없는 것으로 나타내고 있다.

- 중성 탈묵 조건 방법의 펄핑(Pulping)단계에서 효소를 첨가하지 않은 경우에 비해 효소를 첨가하여 펄핑을 하면 flotation단계에서 제거되는 이물질의 양은 감소되지만, 백색도의 증가율은 떨어지는 현상을 볼수가 있었다. 그러나, 잉크 제거율은 증가하는 결과를 얻었다.

- DIP(Deinking Process) Line을 갖추고 있는 국내외의 제지업계에서 널리 이용되고 있는 여러가지 탈묵제 중에서 알칼리 탈묵조건 방법에서는 탈묵제 C-2 와 C-3 그리고 C-4가 우수한 것으로 나타났다. 그리고, 중성 탈묵 조건 방법으로 효소를 첨가하지 않을 경우에는 탈묵제 C-5 와 C-7이 우수하고, 효소를 첨가할 경우에는 탈묵제 C-2가 우수한 것으로 나타났다.

따라서, 탈묵제 C-2는 혼합한 백상지 고지(W/L : CPO = 1 : 1)를

알칼리 조건과 중성 조건의 탈묵방법에서 적합한 탈묵제인 것으로 사려된다.

## 제 2 절 신문지 및 잡지 고지의 탈묵

### 1. 서 설

신문지 및 잡지 고지는 일반적으로 재생되어 신문용지 및 백판지의 이면지 제조시에 사용되고 있다. 이 때 모두 신문지 및 잡지 고지에 인쇄되어 있는 잉크와 고지속에 포함되어 있는 이물질들은 탈묵 및 정선공정에서 제거된다. 백판지의 이면지로 사용되는 경우에는 일정 수준 이상의 광학적 특성을 나타내면 되나, 신문용지의 경우에는 다시 인쇄되어 사용되므로 가능한 높은 광학적 특성을 요구하고 있다. 따라서 신문지 및 잡지 고지를 재생하여 신문용지를 제조하는 경우에는 매우 우수한 탈묵효율이 요구되고 있다. 또한, 백상지 고지의 경우와는 달리 신문지 및 잡지 고지의 경우에는 잡지 고지에 점착물 등의 이물질이 포함되어 있어 이들 이물질이 제거되는 정선공정이 매우 중요하다. 특히 점착성 물질이 제거되지 않는 경우에는 최종적으로 종이가 제조되었을 때 커다란 반점으로 나타난다.

이와 같은 상황에 따라 근래에는 점착성이 있는 이물질들이 정선과정에서 잘 제거될 수 있는 방법이 개발되었다. 일반적으로 점착성 물질은 알칼리상에서 용존되는 경향이 있다. 따라서 기존의 알칼리 탈묵공정에서는 고지에 포함되어 있는 점착성 물질이 용존 또는 섬유에 점착되어 정선과정에서 제거되지 않고 섬유에 같이 존재한다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 제안된 방법은 알칼리 조건에서 고지를 해리하는 것이 아니라 중성 조건에서 해리하는 방법이다.

중성 조건에서 해리하여 탈묵하는 공정은 현재 개발되어 선진국에서는 이미 적용하고 있는 공장이 있으나, 아직은 개발 초기단계로 지속적으로 연구되고 있다. 이에 따라 본 실험에서는 중성 탈묵방법의 문제점을 파

악하고 탈묵효율을 높일 수 있는 방법을 개발할 수 있는 기초 자료를 확보하기 위하여 신문지 및 잡지 고지를 재료로 기존의 알칼리 탈묵방법과 중성 탈묵방법으로 실험하면서 현재 시판되고 있는 탈묵제와 개발되고 있는 탈묵제들의 탈묵성능을 비교하였다.

## 2. 실험 방법과 재료 및 장치

### 가. 공시 재료 및 장치

#### (1) 고지

국내 제지공장에서 사용하고 있는 신문지 고지와 잡지 고지를 사용하였으며, 그 구성은 다음과 같다.

AONP(American Old NewsPaper) : AOMG(American Old MaGazine) = 7 : 3

#### (2) 해리 및 탈묵 약품

고지를 해리하고 탈묵하기 위하여 시약급으로 판매되고 있는 알칼리(alkali) 및 표백제 BA와 제지공장에서 탈묵제로 사용되고 있는 공업용 계면활성제들을 사용하였다.

### (3) 실험 장치

#### (가) 해리기(pulper)

고지를 해리시키기 위한 장치로 당 연구소에서 제작한 고농도 해리기를 사용하였다.

#### (나) 탈묵기(flotation cell)

부상부유법에 의한 잉크분리 제거 목적으로 Voith사에서 제작한 장치가 사용되었다.

### 나. 실험 방법

#### (1) 알칼리 탈묵방법

공시재료인 혼합된 신문지 및 잡지 고지를 약 5×5 cm<sup>2</sup>의 크기가 되도록 손으로 찢어서 해리기에 투입하고 물을 첨가하여 지료농도가 12% 되도록 하였다. 물과 혼합되어 있는 지료에 표 2-1과 같이 해리 및 탈묵약품으로 알칼리 및 표백제와 여러 종류의 계면활성제를 각각 투입한 후 함께 혼합되도록 하면서 고지가 해리되고 잉크들이 박리되도록 15분간 50℃에서 교반하였다. 이때 pH 범위는 약 10~11이다. 이와같이 해리된 고지를 지료농도가 3% 되도록 희석시킨 후, 첨가된 약품이 충분히 작용할 수 있도록 45℃에서 10분간 교반하였다. 이 지료를 1.0%로 희석하고, 탈묵기에 투입

**Table 2-1. Pulping/deinking chemicals for deinking of  
mixture(ONP/OMG = 7 : 3 )**

<b>Exp. No.</b>	<b>Alkaline conditions</b>	<b>Neutral conditions</b>
1	Alkali 3.1 %, BA 0.8 % DI-1 0.2 %	DI-1 0.2 %
2	Alkali 3.1 %, BA 0.8 % DI-2 0.2 %	DI-2 0.2 %
3	Alkali 3.1 %, BA 0.8 % DI-3 0.2 %	DI-3 0.2 %
4	Alkali 3.1 %, BA 0.8 % DI-4 0.2 %	DI-4 0.2 %
5	Alkali 3.1 %, BA 0.8 % DI-5 0.2 %	DI-5 0.2 %
6	Alkali 3.1 %, BA 0.8 % DI-6 0.5 %	DI-6 0.5 %
7	Alkali 3.1 %, BA 0.8 % DI-7 0.5 %	DI-7 0.5 %
8	Alkali 3.1 %, BA 0.8 % DI-8 0.2 %	DI-8 0.2 %
9	Alkali 3.1 %, BA 0.8 % DI-9 0.2 %	DI-9 0.2 %

하여 45℃에서 10분간 부상부유법(flotation)으로 잉크 등의 이물질을 제거하였다. 이와 같은 탈묵공정을 그림 2-1에 나타내었다.

## (2) 중성 탈묵방법

앞의 알칼리 탈묵방법과 같은 방법으로 실시하였으며, 표 2-1에 나타난 것과 같이 해리 및 탈묵약품에서 알칼리와 표백제를 제외하고 단지 탈묵제로 사용되는 계면활성제만 첨가하였다. 이 때 고지 해리시의 pH는 6.5~8.5이었다.

## 다. 측정 및 평가 방법

앞의 실험 방법에 따라 실시한 탈묵실험에서 탈묵제에 대한 탈묵효과 비교는 해리 후[AP(After pulping)] , flotation 후[AF(After flotation)]에 지료의 일부를 전건(Oven dry) 무게로 1.5g씩 2장을 여과지위에서 여과하여 형성되는 종이층의 백색도를 측정하여 평가하였다. 또한, flotation 시에 제거되는 이물질의 양이 탈묵효과에 직접적인 영향이 있으므로 제거된 이물질의 양도 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

신문지 고지 및 잡지고지의 탈묵효과에 대한 최종결과는 공정의 초기단계인 펄핑에서 고지의 인쇄 방법, 인쇄된 잉크의 양, 펄핑 pH, 탈묵제의 조성 및 성능 등에 따라 크게 영향을 받는다. 혼합된 고지(AONP :

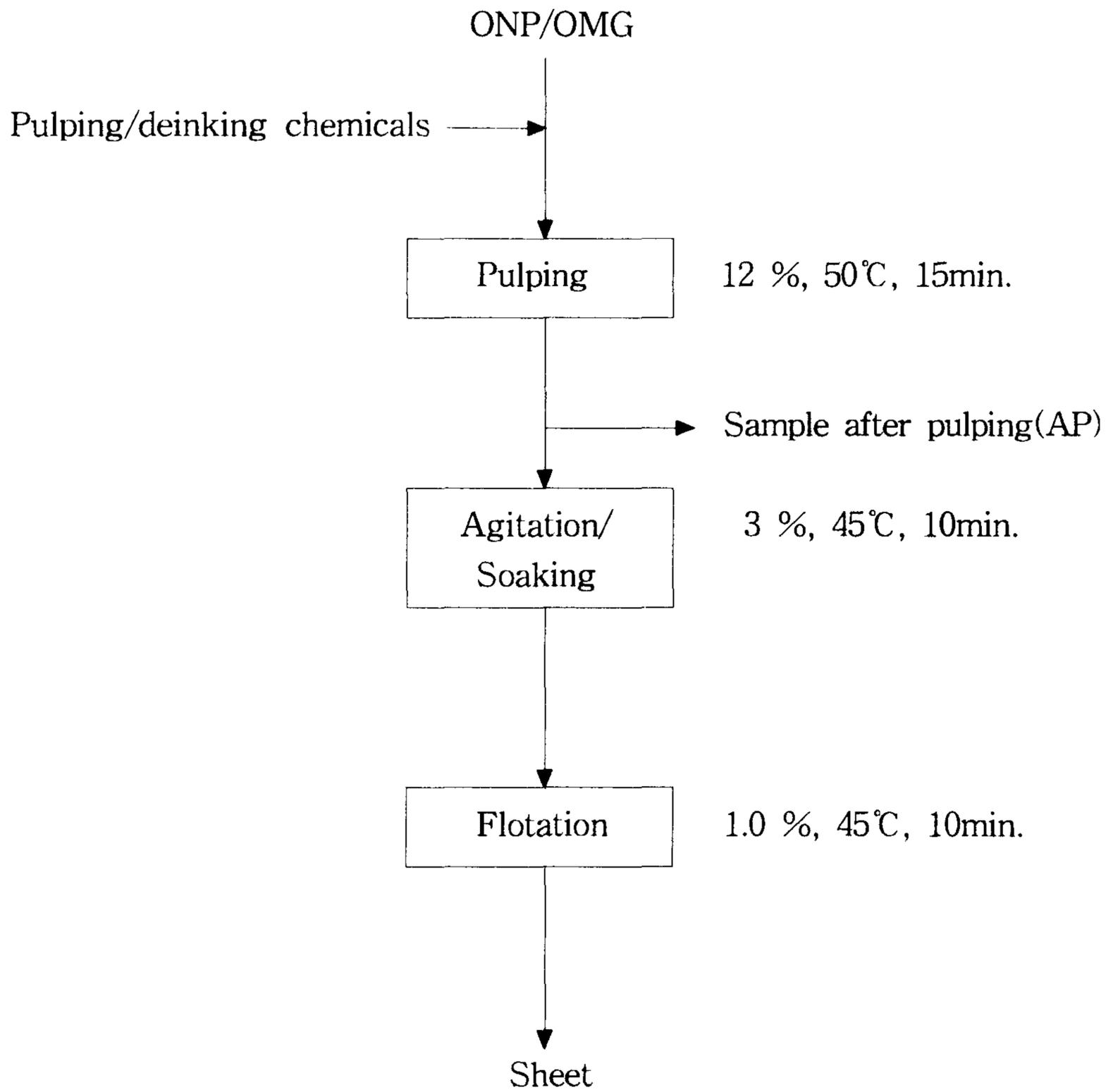


Fig. 2-1. Deinking process of alkaline/neutral conditions for ONP/OMG.

AOMG = 7 : 3)에 여러가지 탈묵제를 각각 적용하여 알칼리 조건방법과 중성 조건방법의 탈묵실험에 대한 결과는 표 2-2에 나타내었으며, 이를 바탕으로 알칼리 조건과 중성 조건에서 각각의 백색도의 증가와 이물질 제거량에 대하여 그림 2-2에서 2-5까지 나타내었다. 이 결과들을 비교하여 보면, 알칼리 조건 탈묵방법에서는 탈묵제 DI-4 와 DI-6 그리고 DI-7이 백색도 증가면에서 우수한 것으로 나타났다. 특히, 이들중에서 탈묵제 DI-6은 flotation시 제거되는 이물질의 양이 적은 것으로 나타나고 있어서 수율면에서도 우수한 탈묵제로 구별되었다. 따라서, 알칼리 조건 방법에서 혼합된 신문지 고지(AONP : AOMG = 7 : 3)를 탈묵실험 할 경우 탈묵제 DI-6이 가장 적합한 약품으로 사려된다.

혼합된 신문지 고지(AONP : AOMG = 7 : 3)의 중성 조건 탈묵방법에서는 알칼리 조건 탈묵방법에 비해서 잔섬유가 거품에 많이 부착되는 현상을 볼수가 있다. 이로 인하여 대체적으로 flotation시 제거되는 이물질이 많다. 즉, 수율이 떨어지는 경향이 있었다. 중성 조건 탈묵방법에서는 탈묵제 DI-9가 백색도 증가율이 가장 우수한 약품으로 나타났으나, 제거된 이물질의 양이 많아서 수율면에서는 문제점이 개선되어야 할 것으로 판정되었다. 탈묵제 DI-5는 백색도 증가면에서 탈묵제 DI-9보다 못하지만, 제거된 이물질의 양이 적어서 수율이 높은 것으로 나타났다.

여러 가지 탈묵약품을 각각 적용하면서 기계 펄프가 혼합된 고지를 알칼리 조건과 중성 조건에서 탈묵 실험한 이상의 결과들을 종합하여 보면 다음과 같다.

- Flotation시 잉크와 같은 이물질과 함께 거품에 부착되는 잔섬유들이 많아서 제거되는 이물질의 양은 알칼리 조건 탈묵방법에 비해서 중성 조건 탈묵방법이 많은 것으로 나타났다.

**Table 2-2. Comparative evaluation of commercial deinking agents under alkaline/neutral conditions (ONP/OMG = 7 : 3)**

Exp. No.	Alkaline conditions					Neutral conditions				
	Pulping pH	Reject (%)	Brightness			Pulping pH	Reject (%)	Brightness		
			AP	AF	Δ			AP	AF	Δ
1	9.7	7.6	45.3	51.5	6.2	6.8	26	38.0	45.6	7.6
2	9.7	4.5	44.7	49.4	4.7	6.6	22	38.5	43.5	5.0
3	9.7	9.5	43.7	49.1	5.4	6.5	21.3	37.7	43.2	5.5
4	9.7	9.7	44.1	52.1	8.0	6.5	20.2	38.5	44.4	5.9
5	9.7	10.5	43.0	48.4	5.4	6.8	16.6	36.8	43.3	6.5
6	9.7	8.1	46.1	54.3	8.2	6.7	22.1	37.4	43.5	6.1
7	9.7	9.8	44.7	52.9	8.2	6.8	20.9	40.5	43.1	2.6
8	9.7	10.3	44.9	50.4	5.5	6.7	24.2	37.1	44.0	6.9
9	9.7	8.5	45.7	51.9	6.2	6.8	23.3	37.6	45.7	8.1

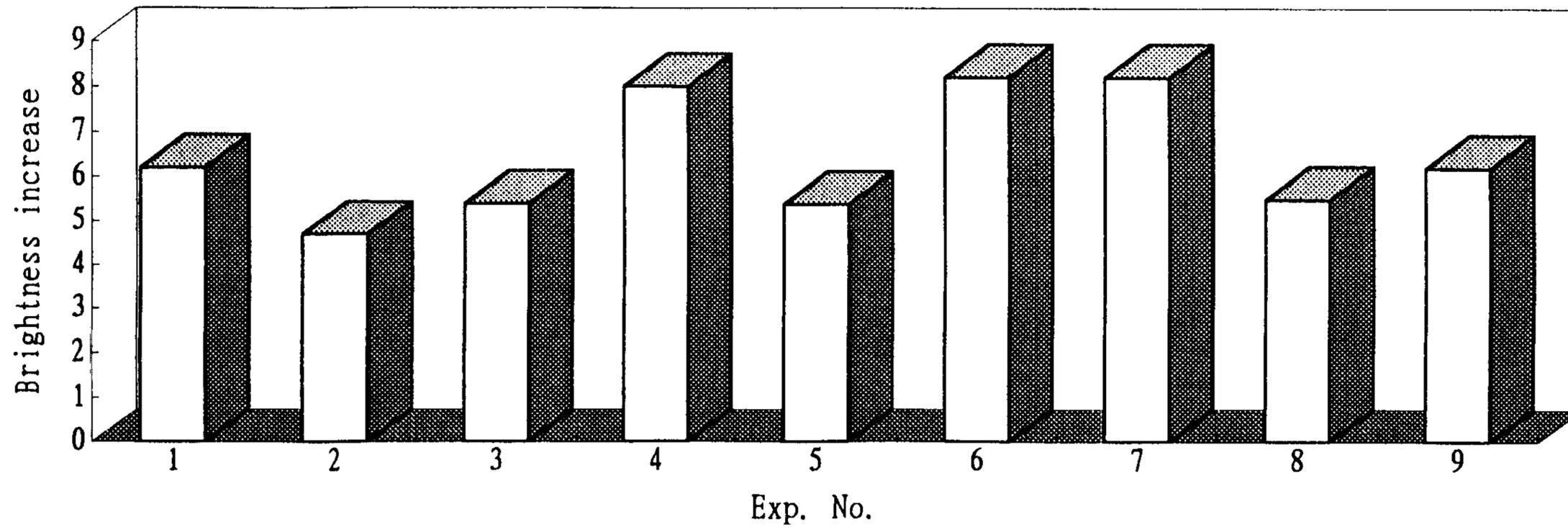


Fig. 2-2. The comparison of brightness increase by commercial deinking agents under alkaline conditions.

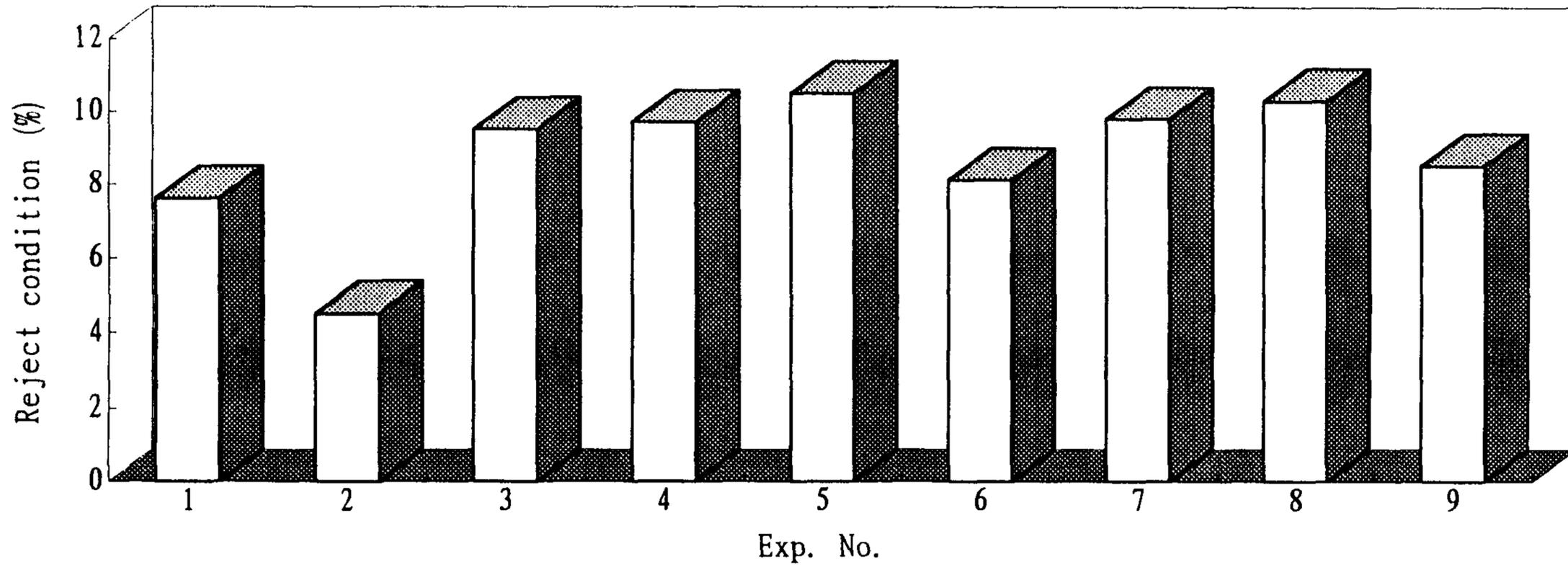


Fig. 2-3. The comparison of reject content by commercial deinking agents under alkaline conditions.

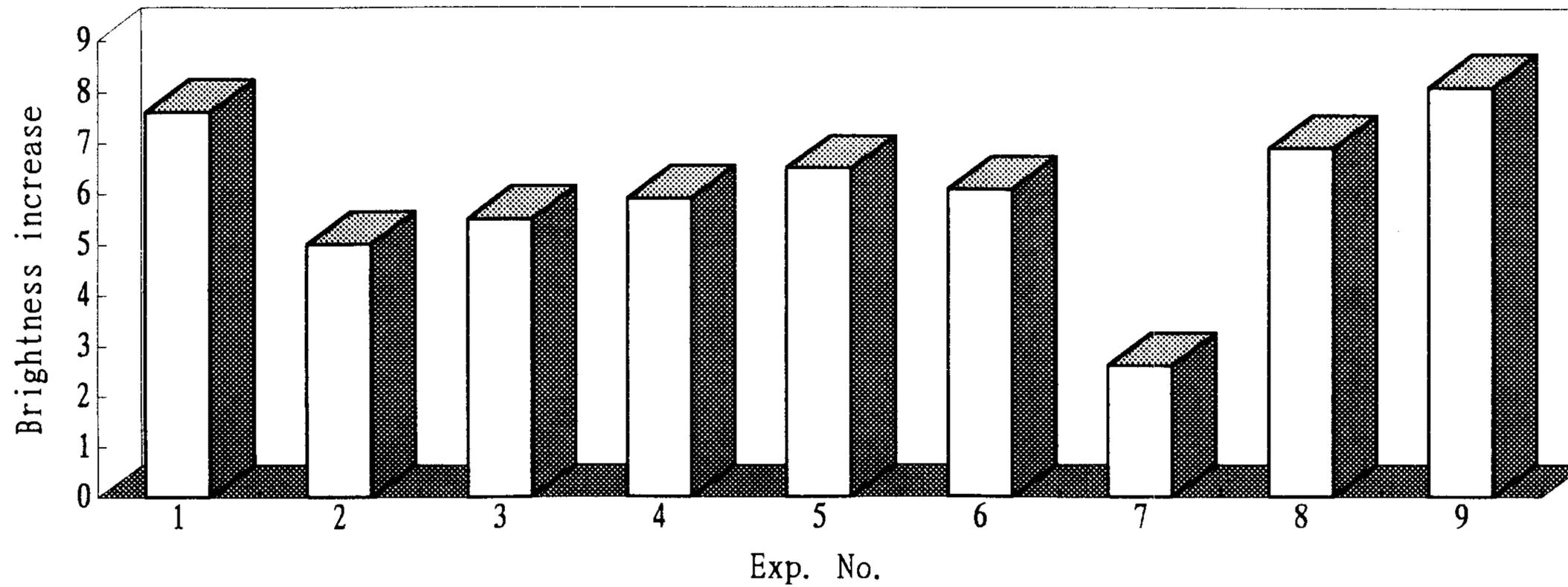


Fig. 2-4. The comparison of brightness increase by commercial deinking agents under neutral conditions.

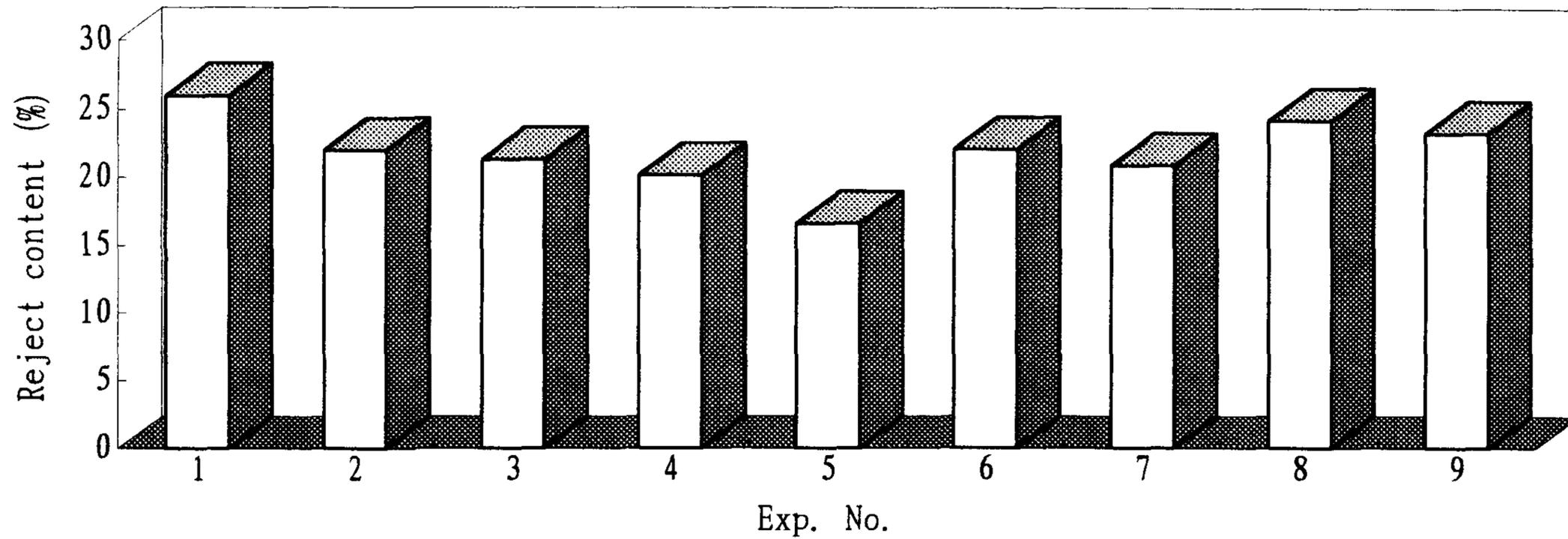


Fig. 2-5. The comparison of reject content by commercial deinking agents under neutral conditions.

- 알칼리 조건 탈묵방법에서는 탈묵제 DI-6이 우수하고, 중성 조건 탈묵 방법에서는 DI-5가 우수한 약품으로 나타났다.

- 탈묵 후에 백색도는 알칼리 조건에서 탈묵한 경우에 중성 조건에서 탈묵한 경우보다 약 5~10 정도 더 높게 나타났다. 이에 대한 원인은 다음과 같다. 신문지 및 잡지와 같이 기계펄프에는 알칼리 조건에서 황변현상이 나타나는 리그닌 성분이 포함되어 있다. 이와 같이 황변현상이 발생하는 경우에는 종이의 백색도가 저하된다. 따라서, 알칼리 조건 방법에서 신문지 및 잡지 고지를 해리할 때에는 필수적으로 표백제를 첨가하여야 한다. 이와 같은 표백제에 의한 지료의 표백효과로 중성 탈묵방법보다 알칼리 탈묵 방법으로 탈묵하는 경우에 최종 백색도가 약 5~10 정도 더 높은 것으로 사려된다.

### 제3절 탈묵제의 계면화학적 물성

#### 1. 서 설

고지재생 공정중에서 탈묵공정의 효율에 영향을 주는 고지의 해리 농도, pH, 온도, 잉크제거방식 등 여러 가지가 있으나, 탈묵제의 계면화학적 작용이 가장 큰 영향을 미치는 인자이다. 지금까지 여러 가지 형태의 수많은 탈묵제가 개발되었으나, 어떠한 탈묵제도 모든 고지, 또는 모든 현장조건에서 일률적으로 우수한 성능을 발휘하지 못한다. 이것은 ①고지의 종류에 따라 펄프섬유의 종류 및 특성이 다르고, ②사용된 인쇄방식에 따라 인쇄잉크의 성분 및 조성이 변화하고, ③고지재생 시스템에 따라 계내의 온도, pH, 기계적 상황이 모두 다르고, ④공장의 입지조건에 따라 사용하는 용수의 경도 등이 모두 차이를 보이기 때문이다. 이러한 변수들이 탈묵제 개발의 최대 난점이며, 다양한 영향인자들을 모두 만족 시킬 수 있는 탈묵제의 개발이란 실로 불가능하다고 할 수 있다. 전술한 바와 같이 탈묵의 성패에 커다란 영향을 미치는 탈묵제의 개발에는 재생하려는 고지의 종류, 인쇄방식에 따른 인쇄잉크 및 첨가제의 특성, 현장의 상황 등을 종합적으로 고려하여, 탈묵제로 사용될 계면활성제의 분자모델을 설계하여야 할 것이다. 탈묵공정의 계면화학에 가장 크게 영향을 주는 탈묵제의 특성으로는 발포성 및 기포 안정성을 들 수 있다.

특히 용수 사정이 좋지 못하고 수질오염 실태가 심각한 국내 여건에서는 대부분의 탈묵공정이 부유부상법(flotation method)을 채택하고 있는 실정이고, 부유부상법을 이용한 탈잉크에서는 탈묵제의 발포성과 기포안정성이 고지재생의 성패에 미치는 영향은 매우 크다. 이러한 발포성과 기포안정성은 계면활성제의 표면장력과 밀접한 관계를 가지며, 표면장력이 작아지

면 액체표면적이 증가 되는데 필요한 일량이 작아져서 기포발생이 쉬어지는 것으로 알려져있다. 계면활성제의 특성중 하나인 cloud point는 물의 온도 변화에 대한 계면활성제의 용해도와 관련이 있고 일반적으로 cloud point 이상의 온도에서는 계면활성제가 미셀을 형성하여 그 작용이 제한된다. 따라서 탈묵제 개발시 사용하고자 하는 계내의 온도를 고려하는 것이 바람직 할 것으로 사료된다. 본 연구에서는 상용되고 있는 다수의 탈묵제들과 본 연구팀에서 개발한 탈묵제들의 계면화학적 기본 물성을 파악하고 탈묵제의 종류에 따른 물성의 차이를 고찰하여, 새로운 탈묵제의 개발에 필요한 기초 자료로 활용하고자 하였다.

## 2. 실험방법

제지용 탈묵제(deinking agent)로 시판 사용되고 있는 계면활성제들의 계면화학적 특성을 알기 위하여 표면장력, 기포성, cloud point 등을 측정하였다. 측정대상 탈묵제들의 품명, 종류 및 용도를 표 3-1에 나타내었다.

### 가. 표면장력 측정

고지재생 즉, 탈잉크 공정에서 사용되는 계면활성제들이 재생펄프 현탁액의 계면화학적 특성에 미치는 영향을 알기 위하여 탈묵제 수용액의 표면장력을 측정하였다. 각 계면활성제의 1% 수용액을 시료로 하여 온도 25℃에서 Kruess processor tensiometer K12를 사용 측정하였다.

Table 3-1. Chemical classification of deinking agents and their usage

Product name	Classification	* <sup>1</sup> pH	Usage
C-1	(EO)(PO)copolymer	7.12	for W/L
C-4b	unknown	5.88	for* <sup>4</sup> OMG&* <sup>5</sup> W/L
C-10	"	8.79	for* <sup>2</sup> CPO
DI-1a	(EO)(PO)copolymer	8.00	for* <sup>3</sup> ONP
DI-1b	"	6.08	for ONP
DI-1c	"	7.66	for ONP
DI-1d	"	8.02	for ONP
DI-2	"	8.35	for ONP
DI-3	"	7.66	for ONP
DI-4	(EO)(PO)copolymer	7.74	for ONP
DI-5b	unknown	5.83	for ONP
DI-6	Fatty acid soap	9.95	for ONP
DI-7	"	9.62	for ONP
DI-8	unknown	6.65	for ONP
DI-9	"	5.61	for ONP&CPO
DI-10a	(EO)(PO)copolymer	6.15	for ONP
DI-10b	"	7.36	for ONP
DI-10c	"	6.96	for ONP
DI-11a	Fatty acid soap	10.42	for ONP
DI-11b	"	7.48	for ONP
DI-11c	"	8.10	for ONP
DI-12	unknown	8.02	for ONP

\* 1. pH of 1% soln.

\* 2. CPO : Computer Printed Out

\* 3. ONP : Old News Paper

\* 4. OMG : Old Magazine

\* 5. W/L : White Ledger

## 나. 발포성 및 기포 안정성 측정

발포성 및 기포 안정성은 탈목제로 사용되는 계면활성제의 가장 중요한 물성이라 할 수 있다. 계면활성제의 발포성 및 기포 안정성은 탈잉크 공정에서 최종수율, 재생펄프의 백색도 뿐만아니라 계내의 거품생성 등 많은 영향을 미친다. 계면활성제의 기포력 측정에는 여러 가지 방법이 있으나 일반적으로 가장 널리 사용되고 있는 Ross-Miles법으로 탈목제들의 발포성 및 기포안정성을 다음과 같이 측정하였다. 먼저 각 시료를 1% 수용액으로 희석한 후, 희석액 50ml를 그림 3-1의 B의 내면관벽을 따라 기포가 발생하지 않도록 조심스럽게 흘러내린 다음, 그림의 A에 시험액 200ml를 넣고 A를 B에 그림과 같이 부착한다. 관 B의 외부에 온수를 그림과 같이 순환시켜 온도를 40℃로 유지한다. 관 A에 있는 마개를 열어 시험액이 관 B의 중심부에 떨어뜨린다. 관 A의 시험액이 모두 낙하(30sec)한직 후 거품의 높이(FH<sub>1</sub>)를 측정하여 각 계면활성제의 발포성으로 하였다. 그리고 낙하 5분 후의 거품의 높이(FH<sub>2</sub>)를 측정하여 다음과 같이 기포 안정성을 계산하였다.

$$\text{Foam stability(\%)} = \{1 - [(FH_1 - FH_2) / FH_1]\} \times 100(\%)$$

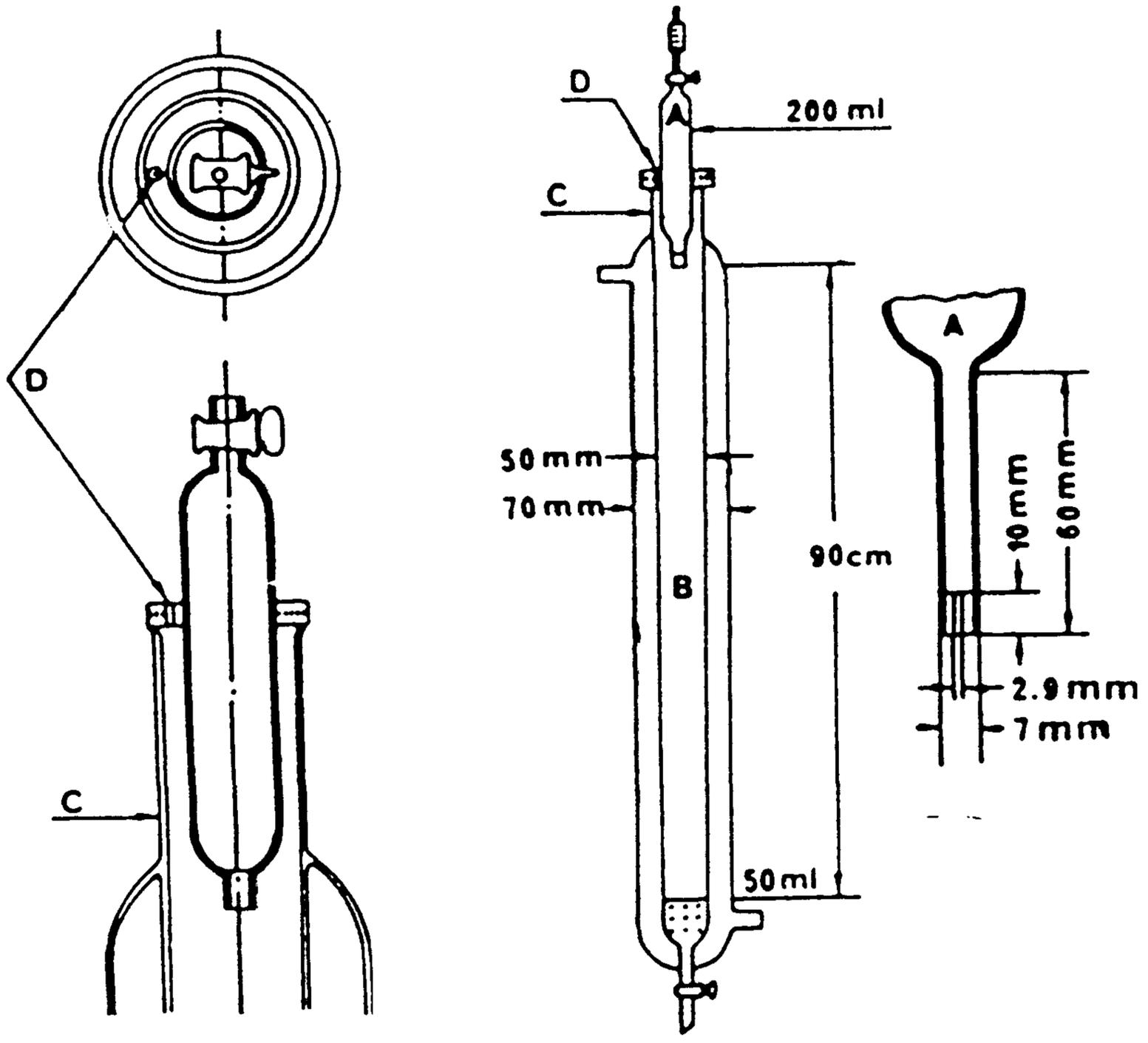


Fig. 3-1. Apparatus for foam measurement.

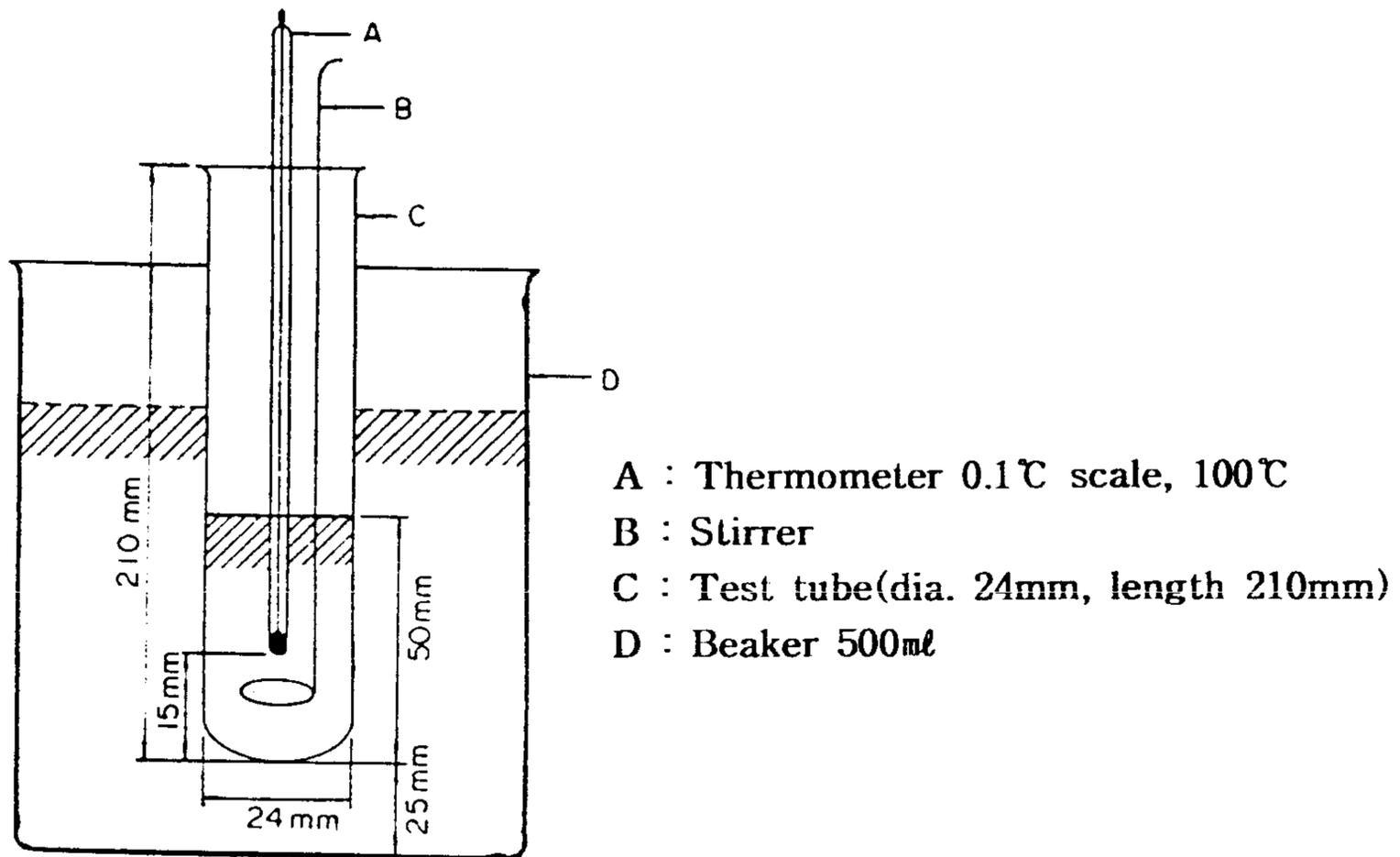


Fig. 3-2. Apparatus for cloud point measurement.

#### 다. Cloud point 측정

일반적으로 비이온 계면활성제의 물에 대한 용해도는 온도의 상승과 함께 감소한다. 계면활성제 수용액의 온도가 하부임계점에 도달하면 물과 자유로이 섞이지 않는 계면활성제 농후 용액의 석출현상이 일어나기 때문에 용액의 백탁현상이 발생된다. 이 온도를 cloud point라 한다. 그림 3-2와 같이 1% 시료 용액 10ml를 시험관에 취하고 온도계를 장치한 후 가볍게 교반한다. 시료를 서서히 승온하면서 용액이 급격히 흐려지는 온도를 측정한다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 가. 표면장력

앞의 실험방법으로 여러 가지 탈묵제 수용액(1%)의 표면장력을 측정한 결과를 표 3-2에 나타내었다. 순수한 물의 표면장력은 25°C에서 72.0mN/m 이므로 표 3-2에서 보는 바와 같이 모든 탈묵용 계면활성제는 물의 표면장력을 크게 저하 시킨다. 두가지 이상의 서로 다른 상이 인접한 경우 이들의 계면에 존재하는 분자들은 한면의 분자들이 부족하기 때문에 더 많은 에너지를 가진 상태에 있게 된다. 따라서 이들은 더 강한 분자간의 인력을 가지게 되고, 이러한 계면에서의 분자간 응집력을 계면장력이라고 하고, 특히 액체와 공기와의 계면에 작용하는 힘을 표면장력이라 한다. 극성이 강한 물은 다른 액체(벤젠, 알코올 등)보다 큰 표면장력을 갖는다. 표면장력은 액체의 발포성에 크게 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 일반적으로 표면장력이 작은 액체는 거품이 잘 일어나는데, 그 이유는 표면장력이 작을수록 액체의 표면적을 증대 시키는데 필요한 일량이 적어져서 거품 발생이 쉬워지기 때문이라고 하였다. 측정결과 탈묵제 수용액의 표면장력은 표 3-2에서 보는 바와 같이 지방산-비누형 탈묵제 수용액의 표면장력이 그 외의 표면장력 보다 5~10mN/m 정도 낮은 것을 알 수 있다. 이에 따라 지방산-비누형의 탈묵제가 더 높은 발포성을 가질 것으로 예상된다.

Table 3-2. Surface tension of various deinking agents

Product name	Surface tension [mN/m]
C-1	32.74
C-4b	31.25
C-10	30.53
DI-1a	35.11
DI-1b	31.74
DI-1c	33.55
DI-1d	34.79
DI-2	35.61
DI-3	32.07
DI-4	27.72
DI-5b	32.75
DI-6	21.07
DI-7	23.59
DI-8	32.75
DI-9	31.71
DI-10a	32.24
DI-10b	32.46
DI-10c	32.01
DI-11a	29.17
DI-11b	27.29
DI-11c	27.80
DI-12	30.45

#### 나. 발포성 및 기포 안정성

부상부유 탈묵공정에서 탈묵용 계면활성제가 가져야 할 중요한 물성으로 신속한 잉크포집을 위하여 풍부한 기포를 발생하여야 하며, 한편 일정시간 후 표면거품이 제거되어야 고백색도, 고수율의 재생펄프를 얻을 수 있다. 탈묵제의 발포성 및 기포 안정성 측정 결과를 표 3-3에 나타내었다. 발포성에 있어서는 DI-5b의 경우가 177mm로 가장 높았고, C-4b의 발포성이 4.0으로 가장 낮은 결과를 나타내었다. C-4b는 OMG용 탈묵제로 사용되며, OMG는 대부분 경량도공지 또는 일반 도공지로 구성되어 많은 양의 안료, 전분, 라텍스, 분산제, 유화제 등을 함유한다. 이러한 도공층에 함유된 발포성 물질들의 존재로 인하여 OMG의 재생공정에서는 다량의 안정된 거품이 발생된다. 따라서 C-4b 같은 OMG용 탈묵제는 저발포성으로 개발된 것으로 사료된다. 기포 안정성에 있어서는 DI-6가 100%로 가장 높고, C-10, DI-3, DI-5b, DI-11a, DI-11c, DI-6등이 약 80~95%로 높은 기포 안정성을 보였다. 반면 15.6%의 C-1이 가장 낮은 기포안정성을 보였고, DI-10a, DI-10b, DI-10c, DI-9 등이 30% 이하의 낮은 기포 안정성을 나타내었다. 지방산-비누 형태의 탈묵제에서 DI-11c를 제외한 나머지 탈묵제들은 낮은 발포성과 높은 기포 안정성을 보였다. 전술한 바와 같이 일반적으로 높은 발포성과 낮은 기포안정성을 가지는 탈묵제가 좋은 탈묵결과를 얻을 수 있는 것으로 생각되나, 거품의 발생과 소멸에 관한 거동은 계면활성제의 특성에만 관련되는 것이 아니고, 탈묵제가 사용되는 계내의 온도, pH, 미세분의 존재 상태, 고지의 인쇄방식 등에 따라 현격히 변화되므로, 이러한 사실을 충분히 고려한 세밀한 고찰이 요구된다.

다. Cloud point

각 탈묵제에 대한 cloud point 측정결과를 표 3-4에 나타내었다. 탈묵제의 cloud point는 표 3-4에서 보는 바와 같이 크게 3가지로 분류되었다. 지방산-비누 형태의 탈묵제 및 DI-4의 경우 처음 부터 백탁 현상을 보여서 측정이 불가능하였고, C-10, DI-12, DI-5b, C-4b는 100℃에서도 백탁 현상이 관찰되지 않았으며, 나머지 탈묵제의 cloud point는 약 25~60℃정도 였다.

Table 3-3. Foaming properties of various deinking agent

Product name	Foam height(FH <sub>1</sub> )	Foam height(FH <sub>2</sub> )	Foam Stability
	mm	mm	%
C-1	50.0	7.8	15.6
C-4b	4.0	1.33	33.3
C-10	106.6	100.6	94.4
DI-1a	114.0	73.3	64.3
DI-1b	78.3	33.3	42.5
DI-1c	101.6	38.3	42.5
DI-1d	93.3	31.6	37.7
DI-2	72.0	27.0	33.9
DI-3	25.0	20.0	37.5
DI-4	9.3	5.5	80.0
DI-5b	177.0	166.0	93.8
DI-6	10.0	10	100
DI-7	10.5	9.5	90.5
DI-8	97.0	40.0	41.2
DI-9	102.0	22.0	21.6
DI-10a	117.0	31.0	18.4
DI-10b	105.0	25.0	23.8
DI-10c	106.6	23.3	21.9
DI-11a	35.0	31.0	88.6
DI-11c	123.0	111.0	90.2
DI-12	93.3	31.6	33.9

Table 3-4. Cloud point of various deinking agents

Product name	Cloud point
C-1	26°C
C-4b	100°C Over
C-10	45°C
DI-1a	100°C Over
DI-1b	41°C
DI-1c	51°C
DI-1d	42°C
DI-2	61°C
DI-3	50°C
DI-4	N.D.
DI-5b	100°C Over
DI-6	*1N.D.
DI-7	N.D.
DI-8	38°C
DI-9	33°C
DI-10a	29°C
DI-10b	31°C
DI-10c	27°C
DI-11a	N.D.
DI-11b	N.D.
DI-11c	N.D.
DI-12	100°C Over

\*1. N.D. : Non Detectable

## 제 4 절 탈묵(부상부유법)의 원리 및 현상적 관찰

### 1. 서 설

고지를 처리하여 재생하는 경우에 잉크를 제거하는 공정인 탈묵공정에는 세척(washing)법과 부상부유(flotation)법이 사용되고 있다. 세척법은 고지를 해리하여 얻은 슬러리를 물로 희석과 농축을 반복하면서 잉크, 회분 및 오물을 씻어내는 방법이다. 이 방법은 지료농도 및 운전조건이 넓은 범위에서 행할 수 있는 잇점이 있으며, 분산이 잘되는 잉크나 다량의 회분을 제거할 필요성이 있을 때 유용하다. 가장 효과적인 세척은 잉크입자의 크기에 달려 있으며, 미세하게 잉크를 분산시키는 기술이 세척법에 의해 최대한으로 잉크를 제거할 수 있는 열쇠이다. 또한, 부상부유법은 넓은 의미로 계내에 공급되는 공기에 의해서 형성되어 상승하는 기포에 각각의 입자가 부착되어 계의 표면으로 기포와 같이 상승하는 원리를 이용한 중력 분리방법이다. 실제 탈묵공정에서는 고지를 해리하여 얻은 슬러리가 희석된 계내에 존재하는 계면활성제와 더불어 에멀전이 형성된 잉크입자들이 공급되는 공기에 의하여 형성되는 기포에 부착되어 부유하여서 제거되는 공정으로 효과적인 탈묵효과를 구현하기 위해서는 우선 flotation 공정시 flotation cell에서의 잉크입자가 공기 방울과 접하게 되는 기회를 보다 많이 부여받고 기포에 흡착되는 양이 많도록 해야 한다는 점이다. 실제 조업에서도 중요한 것은 어떻게 적절한 크기의 기포를 적정량 발생시키고 잉크입자들을 기포에 부착시키는 가 하는 것이다. 국내에서는 주의 환경 여건에 의하여 물이 많이 필요한 세척법보다는 부상부유법에 의한 탈묵공정이 보편화되어 있으므로 본 연구에서는 부상부유법에 의한 탈묵공정에 대하여 보다 더 자세하게 검토하였다.

부상부유법에 의한 탈묵공정은 잉크입자가 부상부유되는 것이 기본 조작이므로 잉크입자를 쉽게 부상부유시키는 것이 탈묵효율을 향상시킬 수 있는 기본 요건이다. 일반적으로 탈묵공정에서 잉크가 제거되는 효율에 영향을 주는 기본적 인자는 펄프농도, 공기량, 기포경과 그 분포, 잉크의 체류 시간, pH, 온도, 회분, 도공약품, 내침약품 등인 것으로 알려져 있다. 이들은 모두 잉크입자와 기포의 표면특성에 따라 지배되는 입자간의 상호작용과 분산되어 있는 잉크입자의 입경에 영향을 주는 인자들이다. 즉, 잉크입자의 크기와 잉크입자와 기포와의 상호 관계가 탈묵효율에 중요한 역할을 한다.

부상부유법에 적절한 잉크의 크기는 20~100 $\mu\text{m}$ 이지만 250 $\mu\text{m}$ 까지는 부상될 수 있으며, 부상될 수 있는 크기의 범위내에 존재하는 잉크는 모두 효율적으로 제거하여야 한다. 또한, 잉크입자와 기포의 표면 특성에 의하여 잉크가 기포에 부착되는 것이 중요하다. 잉크가 기포에 부착되는 것은 정지상태가 아니라 수중에서 운동하고 있는 기포와 잉크 입자가 충돌하면서 부착될 수 있으므로, 부착을 지배하는 표면력과 함께 수력학적인 조건, 계면활성제의 역할 등에 대한 이해가 탈묵효율을 증대시키기 위하여 절실히 요구된다.

일반적으로 계면활성제는 계면 사이의 접촉각을 변화시킨다. 즉, 탈묵 공정중 계면활성제는 섬유에 흡착되어 섬유에 붙어 있는 잉크 및 오물의 접촉각을 변화시키게 된다. 또한, 계면활성제는 물의 표면장력을 낮추는 작용도 한다. 이와 같은 계면활성제의 작용은 결국 물의 표면장력을 낮추고 잉크와 섬유간의 구속력을 약화시켜서 잉크가 쉽게 섬유로부터 박리되도록 하며, 박리된 잉크 및 이물질은 계면활성제가 존재하는 수용액속에서 미셀(micelle)을 형성하여 콜로이드 상태로 존재한다. 또한, 부상부유기(flotation cell 또는 flotator)에서는 고지가 해리되면서 형성된 섬유 및 잉크와 기포의 3성분이 상호작용하여 suspension상태로 존재하고 있다. 이들은

모두  $\ominus$  전위를 나타내나, 잉크와 기포 자체는 모두 소수성의 특성이 강하고 섬유는 친수성의 특성이 강하게 나타난다. 이와 같은 특성의 차이에 의하여 잉크들이 기포의 표면에 흡착될 수 있다. 계면활성제는 박리된 잉크들을 기포에 흡착되기 쉬운 크기(20~50 $\mu$ m)로 응집시키며 잉크입자와 기포 사이에서 잉크입자가 기포에 흡착이 잘 되도록 하고, 한편으로는 박리되어 있는 잉크입자들이 섬유에 재흡착되지 않도록 잉크들이 분산되도록 한다. 이상과 같이 이 복잡한 응집 분산작용을 조절하는 데에 탈묵제가 큰 역할을 하고 있다고 알려져 있다.

이에 따라 본 연구에서는 수용액상에 첨가된 계면활성제 즉 탈묵제의 양과 종류에 따라 수용액상에 존재하는 잉크입자와 기포의 거동을 관찰하여 실질적인 부상부유법의 원리를 파악하고자 하였다.

## 2. 실험 방법 및 재료

### 가. 재료 및 장치

#### (1) 실험 재료

##### (가) 공시시료

공시시료로는 백상지 고지종 White Ledger를 사용하였다.

##### (나) 실험약품

백상지 고지용 탈묵제로 사용되고 있는 계면활성제를 1%로 희석하

여 사용하였다.

## (2) 실험 장치

### (가) 해리기(pulper)

고지를 해리시키기 위한 장치로 당 연구소에서 제작한 고농도 해리기를 사용하였다.

### (나) 탈묵기(flotation cell)

부상부유법에 의한 잉크분리 제거 목적으로 Voith사에서 제작한 장치가 사용되었다.

### (다) 망(sieve)

부상부유기에서 제거되어 얻어지는 것중에서 잉크만을 수집하기 위하여 200 mesh 망을 사용하였다.

### (라) 부상부유기(flotator)

잉크와 계면활성제 투입 후 기포와의 응집거동을 관찰하기 위하여

본 연구소에서 제작한 장치를 이용하였다.

#### 나. 실험 방법

실험 방법으로는 일차적으로 고지를 해리한 후 탈묵기를 이용하여 박리된 잉크들을 수집하였다. 수집된 잉크들 중에서 망으로 200mesh 이상 크기의 잉크만을 다시 선별하고 부상부유기에 투입한 후 계면활성제를 첨가하면서 잉크들이 부상부유되는 것을 관찰하였다. 그림 4-1에 실험 방법의 과정을 나타냈으며, 보다 자세한 실험 방법은 다음과 같다.

##### (1) 해리

고농도 해리기에 고지시료를 넣고 온도 50℃에서 12%의 농도로 35분간 해리하였다.

##### (2) 탈묵

해리가 끝난 지료를 1%농도로 희석한 후 35℃에서 탈묵기로 10분간 잉크를 제거하였다.

##### (3) 잉크 분리

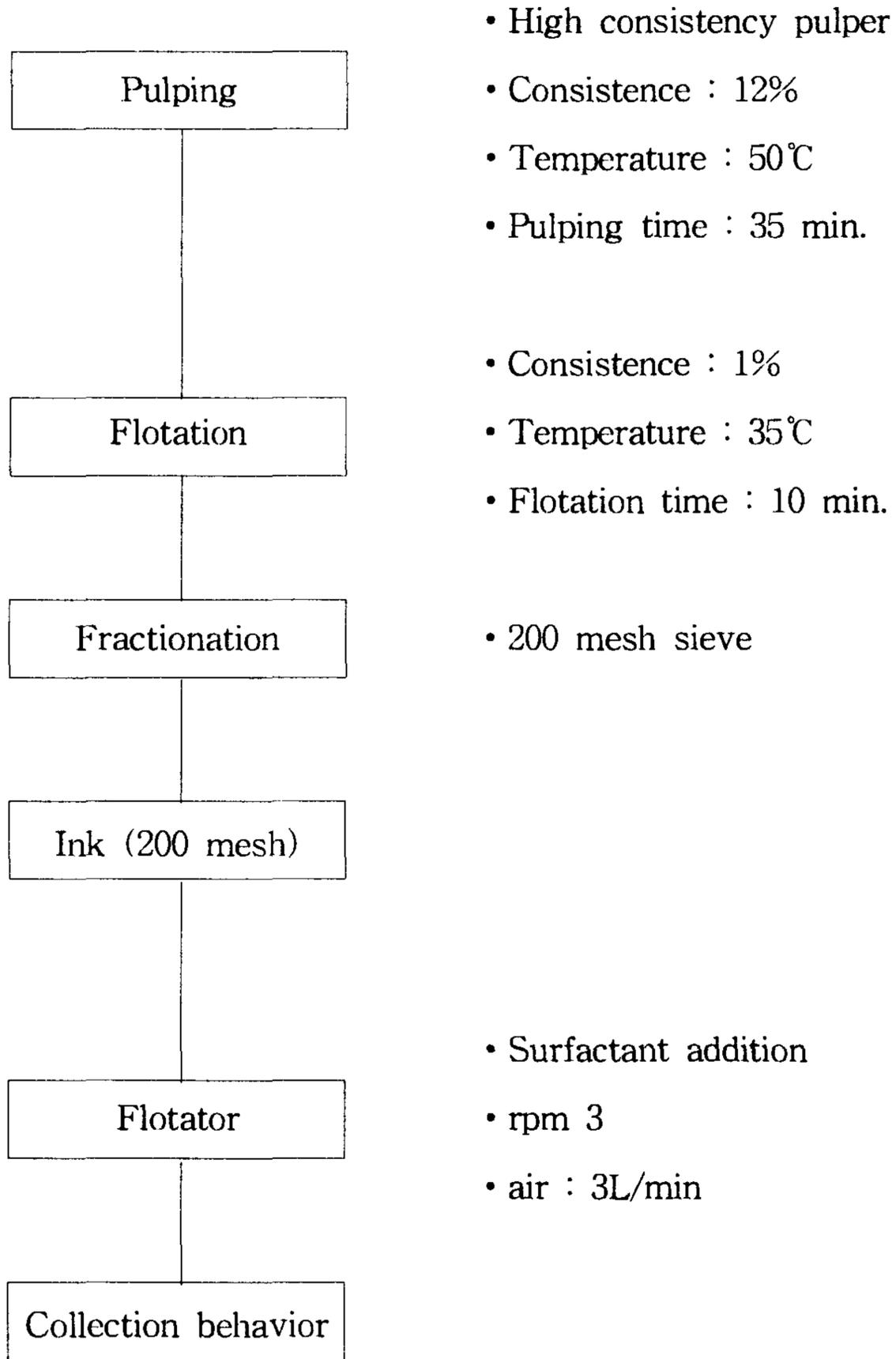


Fig. 4-1. Experiment process.

탈묵에서 제거된 잉크들은 200 mesh의 망에 의하여 분리되어 200 mesh 이상 크기의 잉크만 수집되었다.

#### (4) 잉크와 기포의 응집거동관찰

부상부유기를 이용하여 200 mesh 이상 크기의 잉크입자와 1%로 희석된 계면활성제를 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0, 5.0과 8.0ml씩 각각 투입한 후 부상부유기에 압축공기를 주입(3L/min)하여 잉크입자와 기포와의 흡착거동을 비디오 카메라로 촬영한 후 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

일반적으로 부상부유법에 의한 탈묵은 섬유로부터 분리된 잉크를 기포에 흡착시켜 섬유의 손실을 최소화하면서 제거하는 것으로 그 효과를 상승시키기 위하여 사용되는 계면활성제는 계면에 흡착하여 일정방향으로 그 분자를 배열해서 저농도로 계면의 에너지를 변화시킬 수 있는 유기화합물을 말하며 고지에 물의 침투를 용이하게 하고 탈묵제의 침투를 빠르게 하여 유화분산력 및 잉크의 에멀전형성에 기여하는 것으로 알려져 있다. 이상의 사항을 기초로 하여 본 연구에서 계면활성제를 부상부유기에 첨가한 후 잉크입자와 기포와의 흡착거동을 비디오 카메라로 촬영하여 관찰한 결과는 다음과 같다.

계면활성제를 첨가하지 않은 경우 잉크입자와 일정량의 주입된 공기방울이 공기의 압력과 교반기로 인한 와류현상으로 순환되는 것을 관찰할

수 있었다. 잉크입자는 비교적 미세한 편이었고 기포에 흡착된 잉크는 많지 않았으며, 흡착된 잉크는 기포와 같이 상승하다가 중간부분에서 다시 공기와 분리되는 현상을 관찰할 수 있었다. 또한 계면활성제를 첨가한 경우는 계면활성제의 첨가량에 따라 다르지만 대체로 일정량의 주입된 공기와 계면활성제로 인해 발생하는 기포의 생성이 활발했으며 계면활성제의 첨가량이 많아질수록 잉크입자의 크기는 점점 커지는 것을 관찰할 수 있었다. 또 아주 크거나 아주 미세한 잉크입자를 제외하고 대부분의 기포에 흡착된 잉크입자는 기포가 상승함에 따라 분리되지 않고 표면까지 함께 상승함을 알 수 있었다. 이상에서 관찰된 사항을 그림 4-2에 모식화하여 나타냈다.

이와 같은 결과는 계면활성제가 잉크입자를 흡착하여 계면에너지를 변화시키면서 잉크들을 응집하는 응집제 역할을 하기 때문이며, 계면화학적 관점에서 살펴보면 탈묵과정이라는 것은 계의 자유에너지 감소로 인한 섬유와 잉크의 분리 제거과정으로서 잉크의 제거가 최대화되는 것은 표면장력 및 계면장력이 최소가 되는 점에서 결정되어지는 것으로 사료된다. 이를 바탕으로 계면활성제에 의하여 응집된 잉크가 기포에 흡착되는 거동과 부상 부유법에 의한 탈묵공정에 대한 모식도를 그림 4-3과 4-4에 나타내었다.

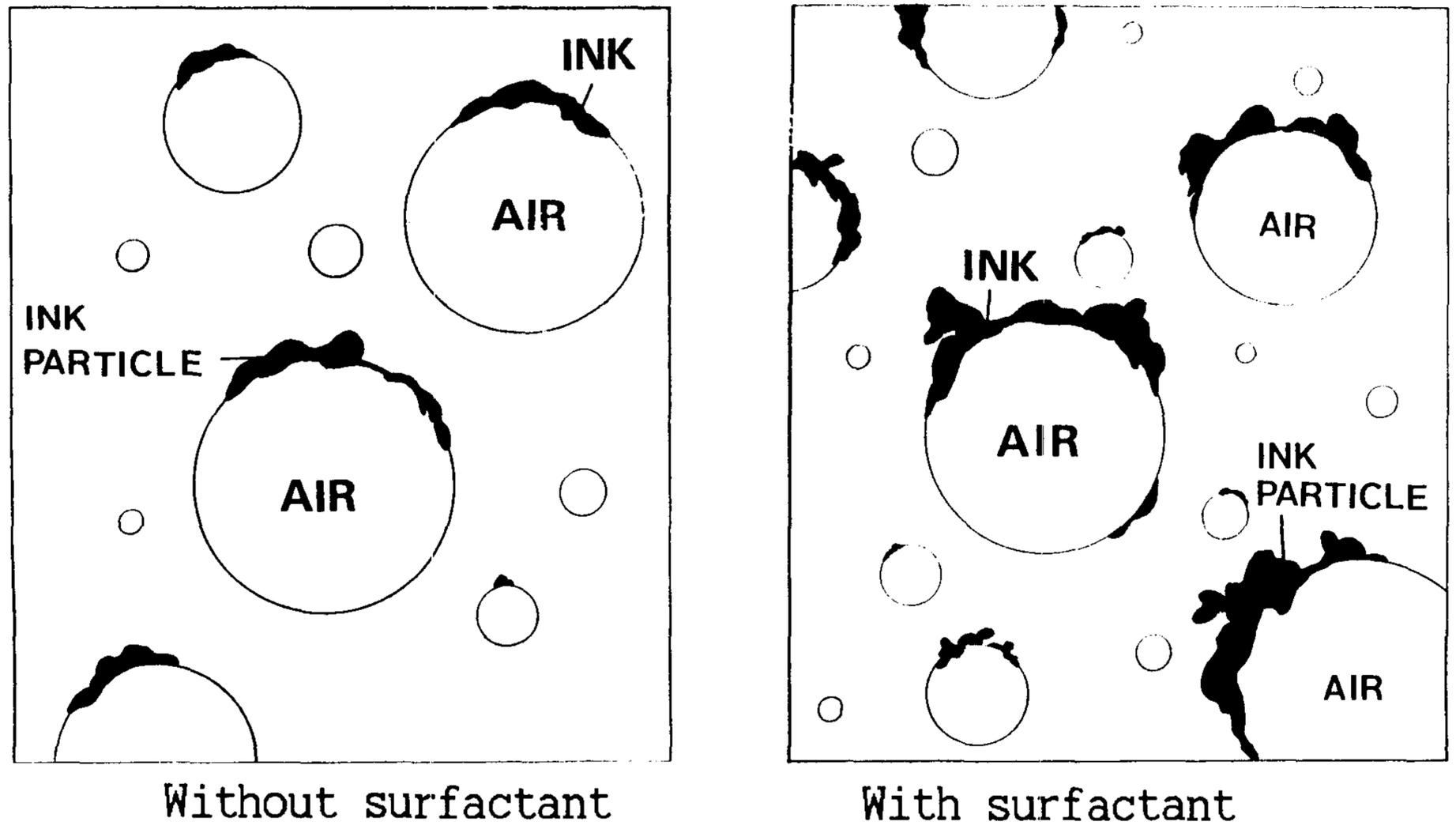


Fig. 4-2. Adsorption of ink on air bubbles.

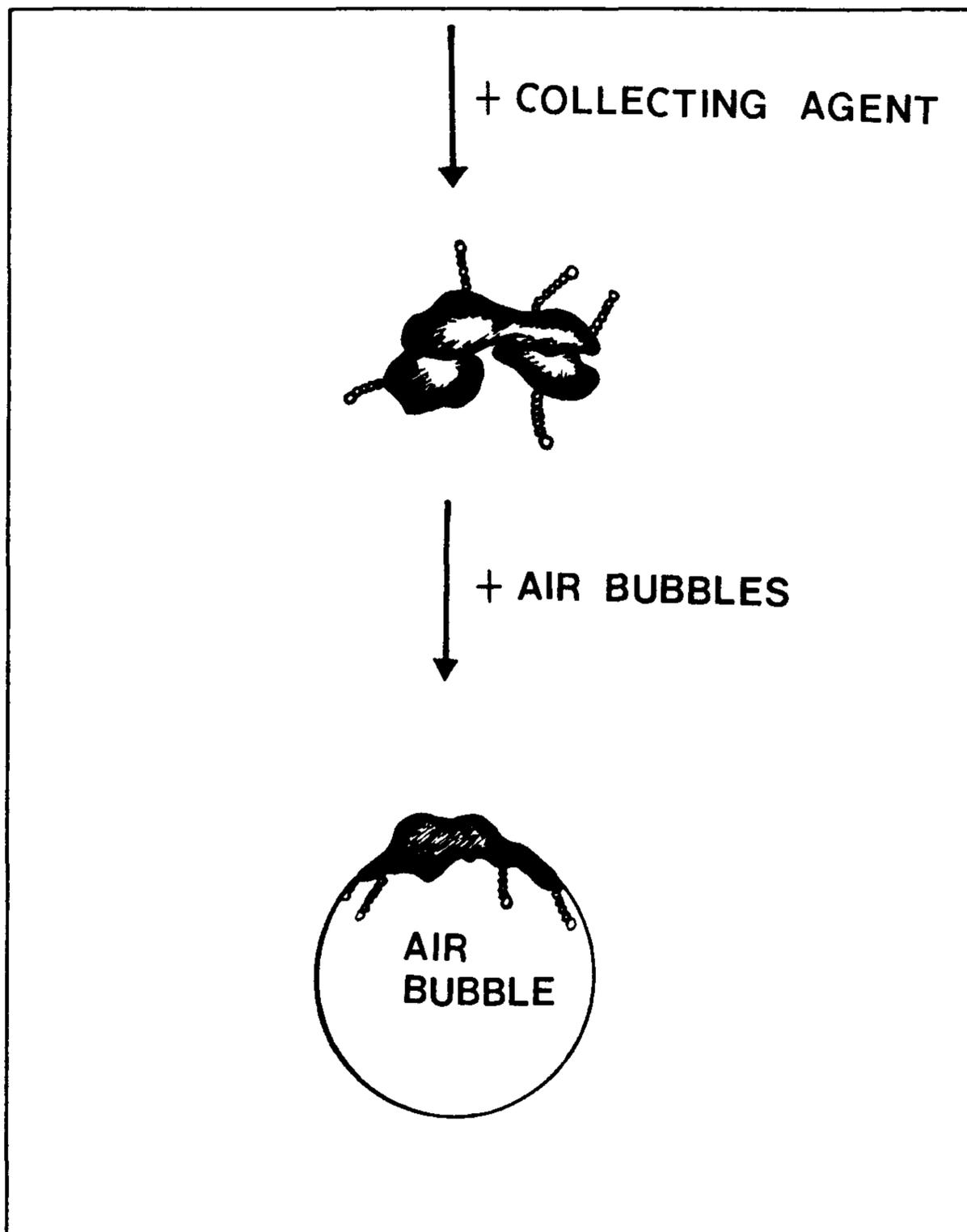


Fig. 4-3. Collection of ink with surfactant and adsorption of ink on air bubble.

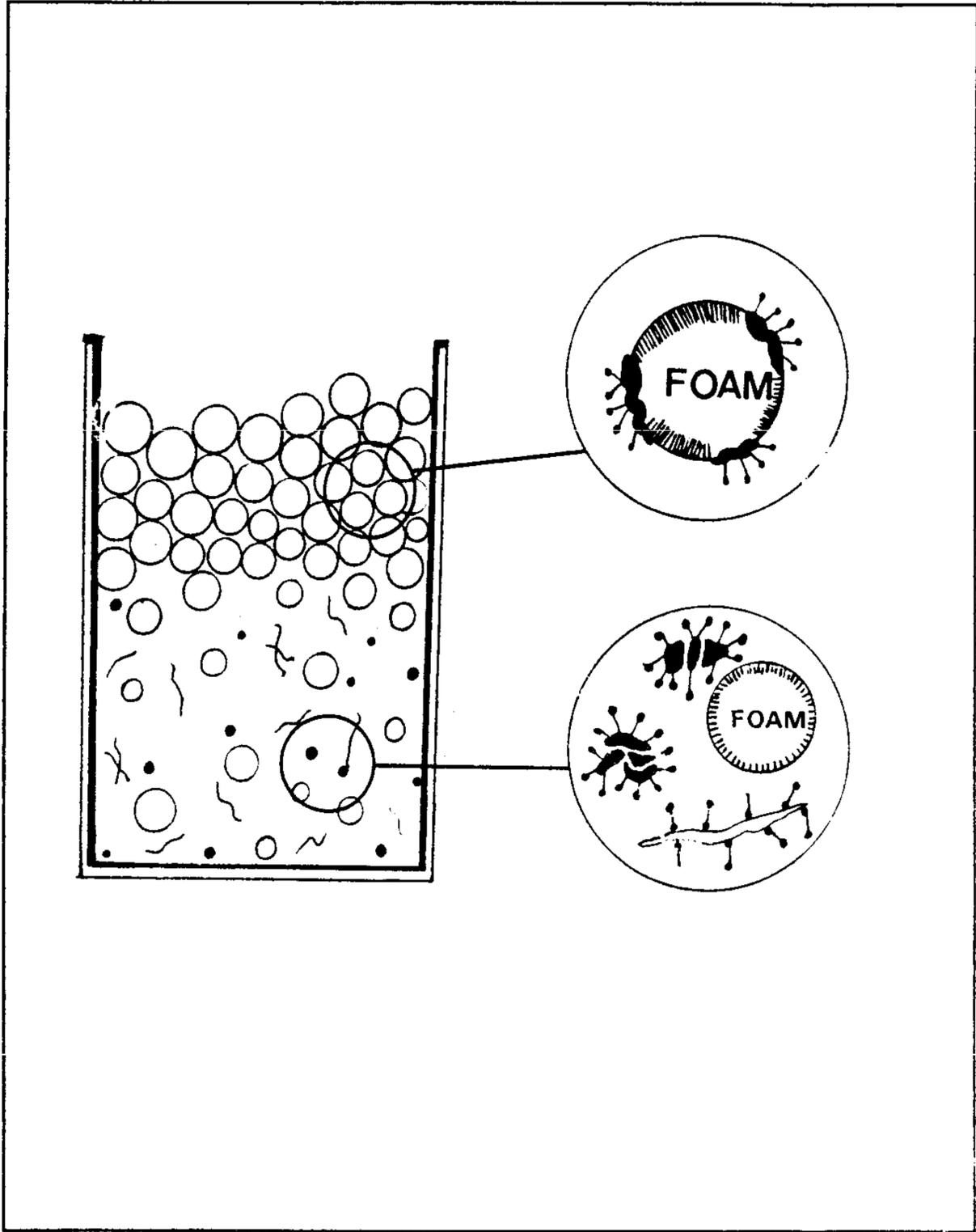


Fig. 4-4. Flotation deinking behavior.

## 제 4 장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도

### 제 1 절 연구개발목표 달성도

본 연구에서는 국내의 고지 재생기술을 향상시켜 고지로부터 고급 인쇄용지를 제조할 수 있는 기술의 바탕을 확보하기 위하여 고지로부터 얻어지는 재생펄프의 광학적 특성을 개선하는 부상부유법에 의한 탈묵공정에서 계면화학적 탈묵 원리를 파악하고, 계면활성제인 탈묵제의 계면화학적 물성을 조사하였으며, 백상지 고지와 신문지 및 잡지 고지를 원료로 하여 알칼리 조건과 중성 및 효소 중성 조건에서 해리 및 탈묵 약품들의 탈묵효과를 비교하였다. 이에 따라 백상지 고지를 알칼리 조건과 중성 및 효소 중성 조건에서 탈묵하는 경우에 가장 탈묵효율이 양호한 탈묵제 선정되었으며, 신문지 및 잡지 고지를 알칼리와 중성 조건에서 탈묵할 때 가장 효과가 뛰어난 탈묵제의 조성을 확보하였다. 또한, 탈묵제들의 계면화학적 특성과 화학적 구조를 파악하여 새로운 탈묵제도 개발할 수 있는 기반을 조성하였으며, 부상부유법에 의한 탈묵공정에서 잉크들이 포집되고 부상부유되는 현상을 관찰하여 정확한 부상부유법에 의한 탈묵의 원리를 규명하였다.

이상과 같은 연구 결과에 따라 본 연구의 당해년도에서 목표한 고지 재생기술에서의 탈묵기술을 향상시켜 고지로부터 고급 인쇄용지를 생산할 수 있는 기술을 확립하였다.

## 제 2 절 연구개발목표 달성에 의한 대외기여도

고지를 재생하는 경우에 고지로부터 얻어지는 재생펄프의 광학적 특성을 개선하는 탈묵기술을 향상시킬 수 있는 기반을 조성하였으므로, 국내에서 고지로부터 제조할 수 있는 종이의 고급화가 이루어질 수 있고 회수되고 있는 고지의 양을 확대할 수 있을 것으로 사려된다. 이에 따라 고지의 폐기화가 감소되어 환경오염이 감소하고 생산원가의 절감과 품질 향상으로 국제 경쟁력이 향상될 수 있다.

## 제 5 장 연구개발결과의 활용계획

본 연구에서 향상된 탈묵기술을 바탕으로 고지를 처리하여 얻어지는 재생펄프의 물성을 개선하는 것을 목표로 하고 있는 2차년도 연구에 활용하고자 한다. 또한, 본 연구에서 규명된 탈묵제의 계면화학적 특성과 부상부유법에 의한 탈묵원리를 기초로 하여 국내 기업체에서 보다 더 탈묵효과가 향상된 탈묵제를 생산할 수 있도록 추진하며, 현재 상품화하여 세계에 보급하고자 하는 효소 탈묵기술의 향상에 응용할 것이다.

## 제 6 장 참 고 문 헌

1. “종이·판지통계년보”, 한국제지공업연합회, 1996.
2. Pulp & Paper International, 1996(7), 59.
3. 신동소, “고지 리사이클링”, 서울대학교출판부, 1995.
4. Johnson, D. A. and Thompson, E. V., TAPPI J, 78(2), 41(1995).
5. Dorica, J. and Simandl, J., TAPPI J, 78(5), 109(1995).
6. Scott, W. E. and Gerber, P., TAPPI J, 78(12), 125(1995).
7. Ho Fan Jang, Howard, R. C., and Seth, R. S., TAPPI J, 78(12), 131(1995).
8. Edwards, J. C., TAPPI J, 79(3), 115(1996).
9. Gavitt, I. F., TAPPI J, 79(3), 121(1996).
10. Law, K. N., Valade, J. L., and Quan, J., TAPPI J, 79(3), 167(1996).
11. Sutman, F. J., Letscher, M. B. K., and Dexter, R. J., TAPPI J, 79(3), 177(1996).
12. Barton, D. A., Stuart, P. R., Lagace, P., TAPPI J, 79(3), 191(1996).
13. U. Heise, O. U., Unwin, J. P., Klungness, J. H., Fineran Jr., W. G., Sykes, M., and Abubakr, S., TAPPI J, 79(3), 207(1996).
14. Wallace, G. K., TAPPI J, 79(3), 215(1996).
15. Law, K. N., Valade, J. L., and Zhiun Li, TAPPI J, 79(10), 181(1996).
16. Yamaguchi, H. and Yaguchi, T., Japan Tappi J., 50(8), 105(1996).
17. Masamizu, K., Egawa, J., Hagiwara, M., and Ukigai, T., Japan Tappi J., 50(10), 14(1996).
18. Krauthauf, E., Wochenblatt fuer Papierfabrikation, 123(4), 141(1995).

19. Hanecker, E. and Welt, T., Wochenblatt fuer Papierfabrikation, 123(6), 234(1995).
20. Hanecker, E. and Grossman, H., Wochenblatt fuer Papierfabrikation, 123(8), 361(1995).
21. Schmid, H., Wochenblatt fuer Papierfabrikation, 123(14/15), 621(1995).
22. Schwinger, K., Wochenblatt fuer Papierfabrikation, 123(19), 856(1995).
23. Clement, J. M., Wochenblatt fuer Papierfabrikation, 123(19), 860(1995).
24. Suess, H. U., Nimmerfroh, N., and Hopf, B., Wochenblatt fuer Papierfabrikation, 123(20), 916(1995).
25. Pan, R., Paulsen, F. G., Johnson, D. A., Bousfield D. W., and Thompson, E. V., Wochenblatt fuer Papierfabrikation, 123(20), 920(1995).
26. Bast-Kemmerer, I. and Salzburger, W., Wochenblatt fuer Papierfabrikation, 123(23/24), 1096(1995).