

고지 재활용을 위한 부유부상 공정에서의 계면 특성이 탈묵 효율에 미치는 영향에 관한 연구

손종석 · 임종주[†]

동국대학교 공과대학 화학공학과
(1999년 11월 8일 접수, 2000년 1월 31일 채택)

Effects of Interfacial Properties on Deinking Efficiency in Flotation Process for Old Paper Recycle

Jong-Suk Son and Jong-Choo Lim[†]

Dept. of Chemical Engineering, Dongguk University, Seoul, Korea
(Received 8 November 1999; accepted 31 January 2000)

요 약

부유부상법에 의한 신문 고지 탈묵 과정에서 계면활성제, pH, 첨가한 전해질의 농도 및 종류가 탈묵 효율에 미치는 영향을 살펴보았다. 음이온 계면활성제 시스템에서는 산성이나 알칼리 조건에서 첨가한 상대 이온이 잉크 입자와 기포 표면의 음이온 전하를 중화시킴으로써 전기적 반발력을 감소시켜 잉크 제거 효율이 증가하였으며, 음이온 계면활성제와 비이온 계면활성제를 혼합하여 사용한 경우에는 pH 감소에 따라 잉크 제거 효율이 감소하였다. 음이온 계면활성제와 혼합 계면활성제 시스템에서 첨가한 전해질 종류와 농도에 따른 탈묵 효율을 각각 살펴 본 결과 두 시스템 모두 잉크 입자 표면의 전하 존재 유무와 전하의 크기에 의해서 크게 영향을 받을 수 있었다. 한편 펄프의 인장강도와 잉크 입자의 점착각 및 표면장력은 pH 변화와 전해질의 농도 및 종류에 따라 크게 영향을 받지 않았다.

Abstract – Flotation deinking experiments were conducted in order to understand the effects of surfactant, pH, and electrolyte concentration on old news paper deinking efficiency. Both removal efficiency and brightness were found to increase in anionic surfactant systems both at acid and alkali conditions, because added counter ions reduced electrostatic repulsion between negatively charged air bubbles and ink particles. In mixed surfactant systems, both removal efficiency and brightness were shown to increase with a decrease in pH, mainly due to reduction in electrostatic repulsion by an increase of hydrogen ion concentration. When electrolytes were added in anionic surfactant systems or mixed surfactant systems, ink removal efficiency increased or decreased, depending on the change in electrostatic repulsion between ink particles and air bubbles. On the other hand, both pH change and addition of electrolytes did not have a significant effect on physical strength of the pulp fiber, and contact angle and surface tension of the ink particle.

Key words: Flotation Deinking, Surfactant, pH, Electrolyte, Zeta Potential

1. 서 론

오늘날 경제 · 문화의 발전과 생활 수준의 향상, 그리고 인구의 증가로 인하여 종이 소비도 함께 증가하고 있다. 특히 최근 신문의 지면 확대와 잡지 등의 발행으로 신문용지 급의 종이 수요는 급격히 증가하고 있다. 따라서 현재 전세계적으로 산림 보호 및 환경 보호를 위하여 고지(old paper)의 재생 및 재활용에 대한 중요성이 크게 인식되고 있으며, 특히 천연목재자원의 빈국으로 대부분의 화학펄프와 막대한 양의 고지를 수입에 의존해야 하는 국내의 경우 고지 재활용 기술에 대한 해결이 절실한 실정이다.

재생섬유펄프의 제조공정은 기본적으로 고지의 선별-해리-숙성-조전-

탈묵-정선-탈수의 7가지 공정으로 되어 있다. 이러한 재생섬유펄프 공정 중에서 가장 핵심이 되는 것이 탈묵 공정(deinking process) 또는 탈잉크 공정으로 주로 인쇄잉크와 점착물과 같은 이물질들을 분리하는 공정이다[1].

고지에서 잉크입자를 제거하는 탈묵 공정은 잉크의 박리(detachment)와 분리(separation)라고 하는 두 종류의 조작으로 대별될 수 있다. 잉크의 박리란 섬유표면으로부터 잉크입자를 떼어내는 펄핑(pulping) 공정을 말하며, 분리란 일단 섬유로부터 떨어진 잉크입자들을 섬유로부터 구별하는 것을 말한다.

박리 잉크입자의 분리에는 개체입자를 현탁시킨 후 여기에 기포를 주입하여 소수성 입자만을 기포와 함께 부상시켜 분리하는 부유부상법(flotation process)과 펄프 슬러리를 회석 · 탈수하여 슬러리 중에 분산된 잉크입자를 제거하는 세정법(washing process)의 두 가지로 크게 분

[†]E-mail: jongchoo@dgu.ac.kr

류할 수 있다. 세계적으로 부유부상법이 65%, 세정법이 35%를 차지하고 있으며, 세정법은 미세한 입자의 제거에 효과적이거나 용수 사용량이 많은 단점이 있는 반면에 부유부상법은 제거해야 할 이물질의 크기와 밀도에 그다지 민감하지 않고 비교적 큰 입자도 제거가 가능한 장점이 있다. 수자원이 제한된 우리 나라, 유럽, 일본 등은 주로 부유부상법을 사용하고, 수자원이 풍부한 미국 등 북아메리카는 세정법을 주로 사용하고 있다.

실제 부유부상법에 의한 탈묵은 잉크입자간의 상호작용, 잉크입자와 기포간의 상호작용 및 입자와 기포의 표면 특성에 의해 지배되는 계면 화학적인 성질 등이 복합된 복잡한 과정에 의해서 이루어진다. 부유부상법의 효율에 미치는 물리적 영향 인자로는 이물질 입자의 크기, 밀도, 잉크의 성질과 입자 크기, 기포크기 및 기포량, 원료의 농도, 온도 그리고 부유부상 장치 내에서의 속도 및 흐름조건 등이 있으며 화학적 영향인자로는 물의 경도, 원료의 pH, 사용하는 화학약품, 소포제, 기포제 등이 있다[2-8]. 이와 같이 고지의 탈묵에 영향을 주는 여러 인자들 중에서 특히 탈묵 효율에 커다란 영향을 주는 것으로는 잉크입자의 특성, 잉크입자 표면에서의 전하 유무 및 종류(양이온 혹은 음이온), 사용하는 계면활성제의 종류(양이온, 음이온, 혹은 비이온 계면활성제), 상대 이온(counter ion)의 농도와 종류, pH 등에 따른 입자와 기포의 계면화학적 특성으로 알려져 있다[9-13].

국내 · 외적으로 탈묵 공정, 탈묵 약품, 재생 횟수, 인쇄잉크의 종류 및 조성분, 그리고 원지의 특성에 관한 연구는 많이 수행되어 왔다. Bochart[14]는 탈묵 실험에 사용한 계면활성제의 역할 또는 기본적인 성질을, Wood[15]는 nonylphenol ethoxylate, octylphenol ethoxylate, alcohol ethoxylate 등의 비이온 계면활성제를 사용하여 신문고지의 광학적 성질변화를, Putz[16] 등은 음이온, 양이온, 비이온 계면활성제를 각각 사용하여 잉크 제거율을 비교하였다. 또한 비이온 계면활성제의 HLB 값에 따른 탈묵 효율[17], 비이온 계면활성제의 소수성 사슬 길이에 따른 광학적 성질[18], alkyl chain 분자구조가 다른 음이온 계면활성제를 사용한 복사용지 탈묵 공정에서의 광학적 성질[19], 옴셋 잉크 성분의 조성의 변화에 따른 탈묵 효율 등에 관한 실험결과들이 발표되었다[20].

이와 같이 수행된 대부분의 탈묵 실험이 계면활성제의 성능 실험에 관한 것이 대부분으로서 탈묵 공정 중 일어나는 계면화학적 현상에 대한 체계적인 연구는 많이 수행되지 않았다. 부유부상법에 의한 탈묵 또는 탈잉크 공정은 잉크입자가 계면활성제와 같은 포집제에 의하여 기포에 의해 부착되어 제거되는 공정으로 탈묵 공정의 효율은 잉크입자가 기포에 얼마나 효과적으로 부착될 수 있는지에 따라 결정된다. 부유부상법에서 잉크입자가 기포에 부착되는 과정은 잉크입자와 기포사이의 충돌, 부착과 그 결합에 의하여 영향을 받으며, 이중 충돌과정은 잉크입자와 기포의 크기에 의하여 결정되는 주로 수력학적인 조건에 의하여 지배되고 부착과 결합의 과정은 잉크입자와 기포간의 계면 특성에 의하여 결정된다. 따라서 부유부상법에 의한 효율적인 탈묵 과정을 위해서는 잉크입자와 기포사이에서 작용하는 계면화학적 특성과 기포와 잉크입자와의 충돌을 좌우하는 유체학적 측면을 모두 고려하여야 하지만 일정한 크기의 잉크입자와 기포를 탈묵 과정에 사용하는 경우 탈묵 효율은 잉크입자와 기포간의 계면 특성에 의하여 주로 결정된다고 할 수 있다[9-13]. 즉 탈묵 효율을 최대화하기 위해서는 잉크입자의 특성, 잉크입자 표면에서의 전하 유무 및 종류에 적합한 계면활성제 시스템을 선정하여 탈묵 공정에 사용하는 것이 중요한 관건이라 할 수 있으나 탈묵 공정에서의 잉크입자의 특성, 잉크입자 표면에서의 전하 유무 및 종류, 사용하는 계면활성제의 종류, 상대 이온의 농도와 종류, pH 등에 의한 입자와 기포의 계면화학적 특성에 관한 연구는 특히 미미한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 신문 고지에 대한 부유부상 탈묵 공정에서 잉크 입자 표면에서의 전하 유무 및 종류, 계면활성제 종류 및 농도, 상대

이온의 농도와 종류, pH 등에 따른 잉크 입자와 기포와의 계면 특성을 이해하고 실제 부유부상 탈묵 실험에 적용할 수 있는 최적 조건을 찾고자 하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2-1. 실험 재료

실험에 사용한 고지는 국내에서 수거한 신문 고지이며, 계면활성제는 신양 산업에서 제조한 EO/PO 고급 알코올 계인 SY series와 일칠 화학에서 제조한 NP(nonylphenol ethoxylates)계를 사용하였다. SY series 중 SY-1310은 음이온 계면활성제이며, SY-1100, 1400, 1500은 비이온 계면활성제로서 지방산이 각각 1%, 3%, 5% 포함되어 있다. NP series는 비이온 계면활성제로서 NP-x의 x는 친수성기인 ethylene oxide 수를 나타낸다. 용액의 pH는 H_3PO_4 와 NaOH를 첨가하여 조절하였고, 전해질로는 KCl(Junsei사, 99.0%), $CaCl_2 \cdot 4H_2O$ (Sigma사, 99.0%), $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (Merck사, 99%)를 정제 과정 없이 실험에 사용하였다.

2-2. 실험 방법

Fig. 1은 부유부상법에 의한 탈묵 실험 장치 모형도이며, 펄핑은 2L 용량의 날개가 3개인 disintegrator를 사용하였고, 교반속도는 2,000 rpm으로 하였다. 펄핑은 물 2L에 고지를 88g 첨가하여 고지 농도로 5%가 되게 만든 후에 고지 부피 기준으로 0.6%의 계면활성제를 투입하여 20분 동안 행하였다. 펄핑 후 물을 첨가하여 고지의 농도를 0.8%로 만든 후 5L 용량의 부유부상 cell을 사용하여 Table 1의 절차에 의하여 탈묵 실험을 6분 동안 상온에서 수행하였다.

2-3. 물성 측정 방법

종이의 물성 측정을 위한 시료는 수조기를 이용하여 목표 평량 80 g/m²으로 제조하여 사용하였다. 백색도(brightness)는 HunterLab DP-9000으로 측정하였으며, dirt count는 BumMi Universe 사의 image analyzer를 사용하여 종이 시료 면적 222.8023 mm²에 잉크입자가 차지하는 면적을 mm²/m², 즉 ppm 단위로 측정하였다. 인장강도 측정은 Chaitillon tensile tester를 사용하였고 폭이 1.5 cm인 종이 시료 g/m²당 견

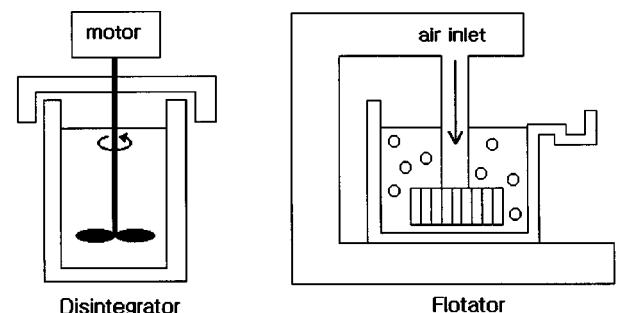


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

Table 1. Deinking experimental procedures

- ① agitation for 30 sec
- ② agitation with air for 1 min
- ③ agitation with air for 30 sec (removal of ink)
- ④ agitation for 30 sec
- ⑤ agitation with air for 30 sec (removal of ink)
- ⑥ agitation for 1 min
- ⑦ agitation with air for 1 min
- ⑧ agitation with air for 1 min (removal of ink)

딜 수 있는 최대 힘을 측정하여 $\text{kgf}/(\text{g}/\text{m}^2)$ 의 단위로 환산하여 나타내었다. 표면장력과 접촉각은 Kruss사의 maximum bubble pressure tensiometer BP-2와 First Ten Angstroms사의 dynamic contact angle analyzer FTA-125를 각각 사용하여 측정하였고, 입자 표면의 제타 전위(zeta potential) 측정은 Brookhaven사의 ZetaPlus를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 음이온 계면활성제 시스템

음이온 계면활성제(SY-1310)를 사용한 신문 고지 탈묵 과정에서 pH 변화에 따른 광학적 성질 및 물리적 성질을 살펴보았다. 음이온 계면활성제 시스템에서의 탈묵 효율은 잉크 입자 표면과 기포에 각각 존재하는 전하의 종류와 크기에 의해 주로 결정되며 이에 영향을 주는 주요 변수로는 탈묵에 사용하는 계면활성제의 종류 및 농도, 상대 이온인 양이온의 첨가 유무와 첨가시의 농도 및 종류, pH, 온도 등이 있다[9-13]. 특히 동일한 음이온 계면활성제를 일정한 농도 사용한 경우에 있어서 기포에 존재하는 전하의 크기는 pH에 관계없이 거의 일정함이 해당 시스템의 제타 전위 측정에 의하여 밝혀졌으며[10, 21-23], 따라서 음이온 계면활성제 시스템에서의 탈묵 효율은 잉크 입자 표면에 존재하는 전하의 종류와 크기에 의해 주로 결정된다고 할 수 있다.

Fig. 2(a)에서 볼 수 있듯이 dirt count는 pH 7의 조건에서 약 $1,300 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ 로 가장 높았고 알칼리와 산성의 조건에서는 pH 조건에 상관없이 거의 일정함을 알 수 있었다. Fig. 2(a)의 pH가 7인 조건에서는 탈묵 실험에 사용한 음이온 계면활성제 SY-1310이 잉크 입자 표면과 기포에 각각 흡착되어 잉크 입자와 기포사이의 전기적 반발력을 부여함으로써 잉크 입자가 기포에 부착되는 것을 방해하는 반면에 산성과 알칼리 조건에서는 각각 첨가한 H_3PO_4 로부터 해리된 수소이온과 첨가된 NaOH의 Na^+ 이 잉크 입자와 기포 표면의 음이온 전하를 중화시킴으로써 전기적 반발력을 감소시켜 잉크 제거 효율이 증가한 것으로 생각된다. 또한 알칼리 조건하에서는 첨가한 NaOH에 의하여 잉크 수지가 비누화-가수분해반응(saponification-hydrolysis)을 일으켜 섬유가 쉽게 팽창되도록 하여 잉크 입자가 섬유로부터 빠져 나오는 것을 용이하게 한다고 알려져 있다[13].

Dirt count 실험결과는 Fig. 2(b)의 pH에 따른 잉크 입자 표면의 제타 전위 측정 결과와 동일한 경향을 나타냄을 알 수 있다. 즉 pH 7에서 약 -42 mV 의 제타 전위 값이 pH를 4, 9, 11로 변화시켰을 경우 제타 전위 값이 각각 -18 , -21 , -20 mV 로 모두 감소하는 것을 알 수 있다.

백색도는 Table 2에 나타난 것처럼 pH 4일 때 51%로 가장 높았으며 중성인 경우와 알칼리 조건에서는 약간 감소하는 것을 알 수 있다.

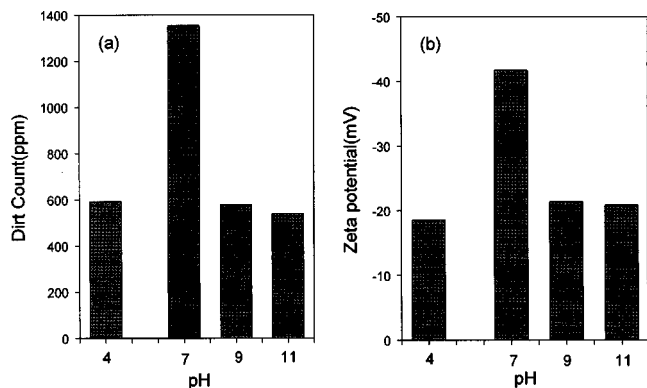


Fig. 2. (a) Effect of pH on dirt count in systems containing 0.6% SY-1310 surfactant. (b) Effect of pH on zeta potentials of ink particles in the same system as in Fig. 2(a).

Table 2. Effect of pH on brightness, tensile strength, surface tension and contact angle in systems containing 0.6% SY-1310 surfactant

	Brightness (%)	Tensile strength [$\text{Kg}_f/(\text{g}/\text{m}^2)$]	Surface tension (mN/m)	Contact angle ($^\circ$)
pH=4	51.04	3.80	33.1	15.74
pH=7	48.45	4.06	34.2	15.78
pH=9	48.40	3.87	34.4	16.85
pH=11	47.99	4.50	34.6	16.55

이 결과는 Fig. 2(a)의 dirt count 결과와는 다른 경향을 나타냄을 알 수 있는데 일반적으로 잉크가 차지하는 면적이 12.5-50% 정도일 경우에는 dirt count가 증가함에 따라 백색도는 감소하나, 잉크가 차지하고 있는 면적이 매우 적은 경우에는 잉크 입자보다는 표백이나 고지 원래의 색깔이 백색도에 미치는 영향이 매우 크기 때문이다. 따라서 정확한 탈묵 효율 측정을 위해서는 백색도 보다는 dirt count 측정이 더욱 적합하다고 할 수 있다. Table 2에서 볼 수 있듯이 인장강도, 표면장력, 접촉각은 모두 pH 변화에 따라 큰 변화가 없음을 알 수 있다.

한편 pH 7의 중성 조건에서 음이온 계면활성제(SY-1310)를 사용한 탈묵 실험에 KCl, CaCl_2 , AlCl_3 를 각각 10^{-3} , 10^{-2} , 10^{-1} M 첨가하였을 때 잉크 제거 효율, 제타 전위, 백색도 및 인장강도 등에 미치는 영향에 관하여 살펴보았다. Fig. 3(a)에서 볼 수 있듯이 전해질 KCl을 첨가한 경우에는 농도가 증가함에 따라 dirt count가 감소하며, CaCl_2 의 경우에는 농도가 증가함에 따라 dirt count가 10^{-2} M 까지 감소하였다가 그 이상의 농도에서는 반대로 dirt count가 증가하였다. 반면에 AlCl_3 을 첨가한 경우에는 10^{-3} M 까지 약간 감소하다가 그 이상의 농도에서는 급격히 dirt count가 증가함을 알 수 있다.

이와 같이 전해질을 첨가할 경우 잉크 제거 효율이 증가한 이유는 Fig. 3(b)의 제타 전위 측정 결과로부터 알 수 있듯이 첨가한 전해질 중의 양이온이 잉크 입자와 기포 표면에 존재하는 음이온을 중화시켜 입자와 기포 사이에 존재하는 전기적 반발력을 감소시킴으로써 잉크 입자가 기포에 부착되는 것을 용이하게 하였기 때문이다. 따라서 잉크 입자가 전하를 띠고 있는 경우 입자 표면의 전하를 중화시킬 수 있는 상대 이온을 첨가할 경우 탈묵 효과는 증가할 것으로 예상할 수 있으며, 이러한 상대 이온의 첨가 효과는 농도 외에도 상대 이온의 원자가(valence), 크기, pH 조건 등에 의해서도 관계된다. 예를 들어 표면 전하를 완전히 중화시켜 잉크 입자와 기포 사이에 존재하는 전기적 반발력을 최소화함으로써 탈묵 효율을 최대로 하기 위하여 필요한 상대 이온의 농도는 원자가가 증가함에 따라 작아지게 된다. 전해질로 CaCl_2 와 AlCl_3 을 각각 첨가한 경우 첨가한 전해질의 농도가 증가함에 따라

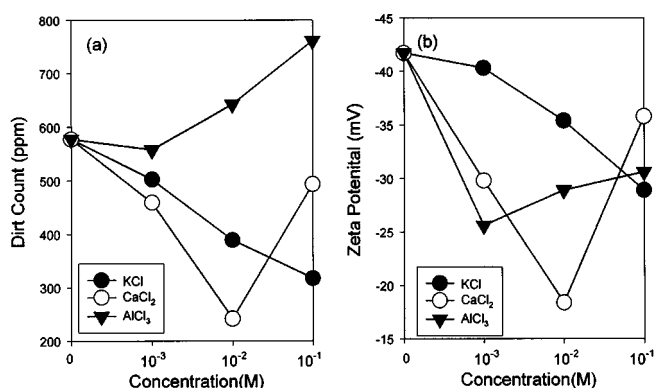


Fig. 3. (a) Effect of electrolytes on dirt count in systems containing 0.6% SY-1310 surfactant at pH=7. (b) Effect of electrolytes on zeta potentials of ink particles in the same system as in Fig. 3(a).

탈묵 효율이 증가하다가 다시 급격하게 감소하는 것은 잉크 입자와 기포 표면에 존재하는 음이온 전하를 완전히 중화시키는 데 필요한 농도 이상의 양이온이 존재할 경우 초기에 음이온을 띠고 있던 표면이 오히려 양이온의 반대 전하를 띠게 되는 전하 역전(charge reversal) 현상이 일어나게 되어 다시 잉크 입자와 기포 사이의 전기적 반발력이 증가하기 때문이다. 따라서 잉크 입자와 기포 표면이 같은 종류의 전하를 띠고 있는 경우에는 표면 전하가 완전히 중화되는 등전점(isoelectric point), 즉 제타 전위 값이 0이 되는 조건에서 부유부상법에 의한 탈묵 효율이 최대가 될 것으로 예상할 수 있으며, Fig. 3(b)의 결과에 의하면 위의 실험 조건에서 등전점은 CaCl_2 의 경우 10^{-2} - 10^{-1} M, AlCl_3 의 경우 10^{-3} - 10^{-2} M, KCl 의 경우는 10^{-1} M 이상 첨가한 영역에 존재할 것으로 예상할 수 있다.

Fig. 3의 실험과 동일한 조건에서 백색도, 인장강도, 표면장력 및 접착각을 측정 한 결과를 Table 3에 나타내었으며, 백색도, 인장강도, 표면장력, 접착각 모두 본 실험에서 사용한 전해질의 종류와 농도에 관계없이 거의 일정함을 알 수 있었다. 백색도 측정 결과는 Fig. 3(a)의 dirt count 측정 결과와 다른 경향을 나타냄을 알 수 있는 데 이는 백색도 잉크가 차지하고 있는 면적이 매우 적은 경우 잉크 입자보다는 표백이나 고지 원래의 색깔에 의한 영향을 많이 받기 때문이다.

일반적으로 부유부상법에 의한 탈묵 효율은 분리하고자 하는 잉크 입자의 소수성(hydrophobicity) 정도에 의해 크게 좌우되지만 잉크입자가 전하를 띠고 있을 경우 잉크 입자가 기포 표면에 부착되는 현상은 잉크 입자의 접촉각과 같은 wetting property 및 표면장력과 같은 잉크 입자의 소수성 정도를 나타내는 인자보다는 입자와 기포 표면에 존재하는 정전기적 반발력과 vander Waals 인력의 상대적인 크기에 의하여 크게 영향을 받는 것을 Fig. 3과 Table 3의 결과로부터 알 수 있다.

3-2. 혼합 비이온 계면활성제 시스템을 이용한 신문 고지 탈묵에서의 전해질 영향

EO/PO 고급 알코올 계면활성제인 SY-series와 NPE type 계면활성제인 NP-series를 각각 0.6% 첨가하여 탈묵 실험을 수행한 결과 SY-series 중에서는 SY-1100을 제외한 나머지 계면활성제 시스템이 dirt count, 백색도 면에서 우수하였으며, NP-series의 경우 NP-10이 dirt count와 백색도가 가장 우수하였고 인장강도는 SY-series와 NP-series 종류에 따라 거의 변화가 없음을 알 수 있었다[24]. 또한 SY-series 계면활성제와 NP series 계면활성제를 1:1, 2:1, 5:1로 각각 혼합하여 사용하여 계면활성제 혼합 비율에 따른 광학적 성질과 물리적 성질 변화를 살펴본 경우 SY-series와 NP-series를 혼합한 경우가 각각의 계면활성제를 단독으로 사용한 경우보다 잉크 제거율과 백색도가 모두 향상되었으며, 특히 SY-1000과 NP-10을 5:1로 혼합하여 사용하였을 때 탈묵 효율이 가장 우수하였다[24].

따라서 탈묵 효율이 가장 우수한 것으로 판명된 비이온 계면활성제인

SY-1000과 NP-10을 부피 기준으로 각각 0.5%, 0.1%를 혼합하여 사용하였을 경우 pH=7의 조건에서 전해질 종류와 농도에 따른 잉크 제거 효율과 인장강도에 미치는 영향에 관하여 살펴보았다. 전해질로는 위의 실험들과 동일하게 KCl , CaCl_2 , AlCl_3 을 각각 10^{-3} , 10^{-2} , 10^{-1} M 첨가하여 실험을 수행하였다.

Fig. 4의 결과에서 알 수 있듯이 KCl , CaCl_2 를 각각 첨가한 경우에는 농도가 증가함에 따라 음이온 계면활성제를 단독으로 사용한 경우에 비하여 dirt count 변화가 비교적 작음을 알 수 있다. 이는 음이온 계면활성제 시스템의 경우에는 잉크 입자와 기포 표면이 모두 음이온을 띠고 있으므로 첨가한 전해질의 농도와 상대 이온의 원자수에 의하여 탈묵 효율이 크게 영향을 받지만 비이온 계면활성제만을 사용한 경우에는 잉크 입자와 기포 표면이 모두 전하를 띠고 있지 않으므로 음이온 계면활성제를 사용한 경우와 비교하여 비교적 전해질의 종류와 농도에 크게 영향을 받지 않기 때문이다. 반면에 AlCl_3 을 첨가한 경우 10^{-2} M까지는 농도가 증가함에 따라 잉크 제거 효율이 크게 저하되고 그 이상의 농도에서는 잉크 제거 효율이 증가하였는데, 이는 첨가한 Al^{3+} 이 물과 반응하여 다양한 종류의 aquometallic 이온들을 생성하고 형성된 aquometallic 이온들은 입자 표면에 대한 큰 친화력으로 인하여 입자 표면에 흡착되어 표면 전하를 변화시키기 때문이다. 즉 낮은 AlCl_3 농도에서는 흡착된 양전하의 aquometallic 이온들간의 전기적 반발력에 의하여 잉크 입자와 기포간의 응집을 어렵게 하여 탈묵 효율이 감소하고 그 이상의 농도에서는 수산화물 플록(floc)들이 형성되면서 응집이 일어나게 되어 잉크 제거 효율이 증가하게 된다. 이러한 경향은 다른 실험 결과와도 일치하는 것으로 특히 pH가 7이상의 조건에서 두드러지게 나타나는 것으로 알려져 있다[10, 22, 25].

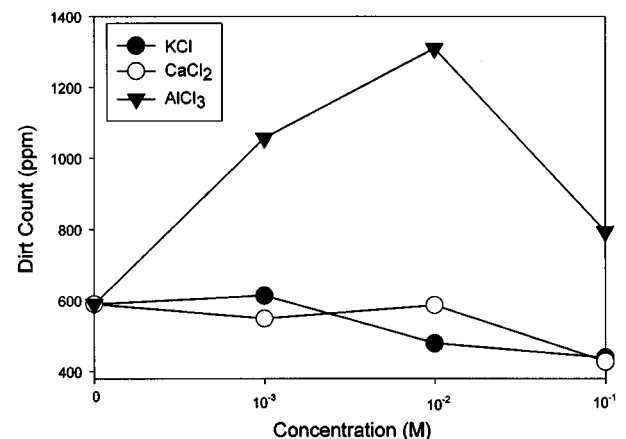


Fig. 4. Effect of electrolytes on dirt count in systems containing surfactant mixtures of 0.5% SY-1000 and 0.1% NP-10 at pH=7.

Table 3. Effect of electrolytes on brightness, tensile strength, surface tension and contact angle in systems containing 0.6% SY-1310 surfactant at pH=7

Electrolyte	Conc.(mol/L)	Brightness(%)	Tensile strength[Kg _f /(g/m ²)]	Surface tension(mN/m)	Contact angle(°)
KCl	10 ⁻³	50.33	3.84	35.4	18.97
	10 ⁻²	50.09	3.86	35.4	18.39
	10 ⁻¹	51.08	3.77	35.4	18.45
CaCl ₂	10 ⁻³	50.40	3.88	34.7	18.16
	10 ⁻²	51.79	3.89	34.8	18.89
	10 ⁻¹	51.33	3.73	34.8	20.05
AlCl ₃	10 ⁻³	49.96	3.62	35.0	21.53
	10 ⁻²	49.09	3.62	35.0	22.48
	10 ⁻¹	49.10	3.50	34.9	22.20
No addition		48.40	3.87	34.4	16.85

Table 4. Effect of electrolytes on brightness and tensile strength in systems containing surfactant mixtures of 0.5% SY-1000 and 0.1% NP-10 at pH=7

Electrolyte	Conc. (mol/L)	Brightness (%)	Tensile strength [$\text{Kg}_f/(\text{g}/\text{m}^2)$]
KCl	10^{-3}	49.31	4.47
	10^{-2}	50.02	3.93
	10^{-1}	50.58	3.81
CaCl_2	10^{-3}	49.09	4.14
	10^{-2}	50.20	3.76
	10^{-1}	49.53	3.51
AlCl_3	10^{-3}	47.90	3.85
	10^{-2}	46.51	3.55
	10^{-1}	48.65	3.10
No addition		48.14	3.95

Table 4에서 볼 수 있듯이 KCl과 CaCl_2 를 각각 10^{-3}M 첨가한 조건에서 인장강도는 각각 4.5, 4.1 $\text{kg}_f/(\text{g}/\text{m}^2)$ 로 가장 높았으나 10^{-3}M 이상 전해질을 첨가한 경우에는 KCl과 CaCl_2 의 경우 모두 인장강도가 감소하였으며 AlCl_3 를 첨가한 경우에도 농도 증가에 따라 인장강도가 저하됨을 알 수 있었다. 한편 백색도는 전해질 종류에 관계없이 전해질 농도 증가에 따라 큰 변화가 없음을 알 수 있었다.

3-3. 음이온과 비이온 혼합 계면활성제 시스템

음이온 계면활성제 SY-1310 0.5%와 비이온 계면활성제 NP-10 0.1%를 혼합하여 사용한 신문 고지 탈묵에서 pH 및 전해질에 따른 광학적 성질 및 물리적 성질에 미치는 영향을 살펴보았다. Fig. 5(a)에서 살펴 볼 수 있듯이 dirt count는 pH 4의 조건에서는 약 500 ppm으로 가장 낮았으나 pH 증가에 따라 증가함을 알 수 있으며, (b)의 pH에 따른 제타 전위 측정 결과에서도 동일한 경향을 나타냄을 알 수 있다. 이는 dirt count가 pH 7의 조건에서 가장 높고 알칼리와 산성의 조건에서는 pH 조건에 상관없이 거의 일정하게 나타난 음이온 계면활성제 시스템 결과와는 다른 경향을 나타낸 것으로 이러한 차이는 첨가한 비이온 계면활성제에 기인한 것이다. 일반적으로 비이온 계면활성제는 pH가 증가함에 따라 잉크 입자 표면에 흡착되는 양이 작아지게 되며, 상대적으로 입자 표면에 존재하는 음이온 계면활성제의 양이 증가하게 되어 입자 표면의 음전하 값은 증가하게 된다. 이로 인하여 전기적 반발력이 증가하게 됨에 따라 잉크 입자와 기포간의 응집이 어렵게 되어 잉크 제거 효율이 떨어지는 것으로 알려져 있으며[16], 이러한 경향은 비이

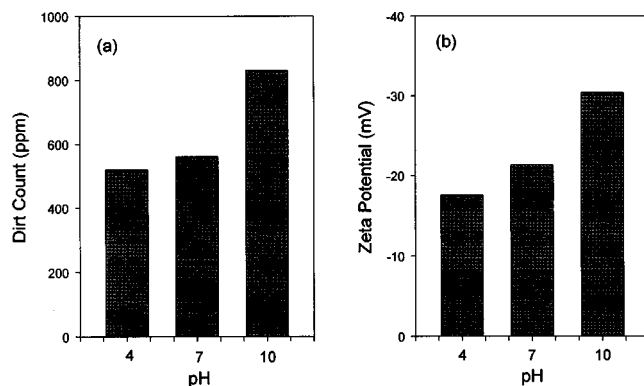


Fig. 5. (a) Effect of pH on dirt count in systems containing surfactant mixtures of 0.5% SY-1310 and 0.1% NP-10. (b) Effect of pH on zeta potentials of ink particles in the same system as in Fig. 5(a).

Table 5. Effect of pH on brightness, tensile strength, surface tension and contact angle in systems containing surfactant mixtures of 0.5% SY-1310 and 0.1% NP-10

	Brightness (%)	Tensile strength [$\text{Kg}_f/(\text{g}/\text{m}^2)$]	Surface tension (mN/m)	Contact angle ($^\circ$)
pH=4	49.89	4.20	33.6	18.56
pH=7	48.38	4.80	33.6	19.02
pH=10	47.92	3.81	33.8	19.57

온 계면활성제 시스템에서의 pH에 따른 잉크 입자 표면에서의 제타 전하 측정 결과에 의해서도 밝혀진 바 있다[10]. 따라서 음이온과 비이온 혼합 계면활성제 시스템에서는 음이온 계면활성제 시스템과는 다르게 첨가한 비이온 계면활성제의 영향으로 인하여 pH가 증가함에 따라 잉크 제거 효율이 감소한 것으로 생각할 수 있다.

한편 Table 5에서 볼 수 있듯이 백색도는 dirt count와 정반대의 경향을 나타냈으며 인장강도, 표면장력, 접촉각은 모두 pH 변화에 따라 큰 변화가 없음을 알 수 있다.

음이온 계면활성제 SY-1000 0.5%와 비이온 계면활성제 NP-10 0.1%를 혼합하여 사용하였을 때 pH=10인 조건에서 KCl, CaCl_2 , AlCl_3 의 농도를 각각 10^{-3} , 10^{-2} , 10^{-1}M 첨가하였을 때 잉크 제거 효율, 백색도, 인장강도를 측정하였다. Fig. 6의 결과에서 볼 수 있듯이 잉크 입자의 제타 전위가 증가함에 따라 dirt count는 증가하며 제타 전위가 감소함에 따라 dirt count는 감소함을 알 수 있다. 또한 KCl, CaCl_2 의 경우 농도가 증가함에 따라 dirt count의 감소 폭이 비교적 작음을 알 수 있는데 이는 음이온 계면활성제만 단독으로 사용한 경우와 비교하여 상대적으로 음이온 계면활성제의 농도가 작기 때문에 잉크 입자와 기포 사이에 존재하는 전기적 반발력이 작으며 따라서 표면 전하를 중화시키는 데 필요한 양이온의 농도와 첨가한 양이온에 의한 전기적 반발력의 감소 또한 작기 때문이다. AlCl_3 를 첨가한 경우에는 비이온 계면활성제 시스템과 마찬가지로 10^{-2}M 까지는 잉크 제거 효율이 제거하다가 그 이상의 농도에서는 수산화물 플록에 의한 응집에 의하여 잉크 제거 효율이 증가하였다.

백색도는 KCl을 10^{-3}M 첨가한 경우와 AlCl_3 를 10^{-3}M 첨가한 경우를 제외하고는 전반적으로 변화 폭은 적지만 유사한 경향을 나타내었으며, 인장강도는 KCl, CaCl_2 , AlCl_3 의 경우 모두 농도를 증가시키에 따라 감소함을 Table 6의 결과로부터 알 수 있으며, 표면장력과 접촉각은 첨가한 전해질 종류와 농도에 따라 거의 변화가 없음을 알 수 있었다.

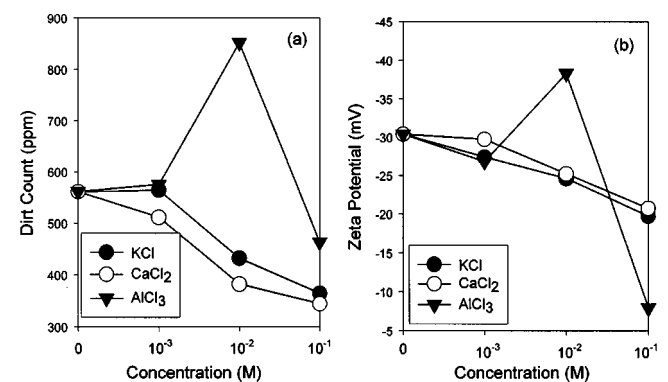


Fig. 6. (a) Effect of electrolytes on dirt count in systems containing surfactant mixtures of 0.5% SY-1310 and 0.1% NP-10 at pH=10. (b) Effect of electrolytes on zeta potentials of ink particles in the same system as in Fig. 6(a).

Table 6. Effect of electrolytes on brightness, tensile strength, surface tension and contact angle in systems containing surfactant mixtures of 0.5% SY-1310 and 0.1% NP-10 at pH=10

Electrolyte	Conc.(mol/L)	Brightness(%)	Tensile strength[Kg _f /(g/m ²)]	Surface tension(mN/m)	Contact angle(°)
KCl	10 ⁻³	48.00	4.62	35.1	18.32
	10 ⁻²	50.29	4.35	35.0	19.49
	10 ⁻¹	50.32	4.12	34.9	19.52
CaCl ₂	10 ⁻³	49.62	4.33	35.0	20.14
	10 ⁻²	50.49	3.80	34.8	20.53
	10 ⁻¹	50.73	4.13	34.8	21.15
AlCl ₃	10 ⁻³	50.04	3.73	35.7	21.81
	10 ⁻²	48.31	3.55	35.7	21.39
	10 ⁻¹	50.18	3.69	35.6	22.33
No addition		48.38	4.80	33.6	19.02

4. 결 론

부유부상법에 의한 신문 고지 탈묵 과정에서 음이온 계면활성제와 비이온 계면활성제를 단독으로 또는 혼합하여 사용한 경우 pH와 전해질의 농도 및 종류를 변화시키면서 dirt count와 잉크 입자 표면의 제타 전위를 측정 한 결과 음이온 계면활성제 시스템에서는 pH가 중성인 조건에서 잉크 제거 효율이 가장 떨어졌으며 반면에 산성이나 알칼리 조건에서는 각각 H⁺와 Na⁺이 잉크 입자와 기포 표면의 음이온 전하를 중화시킴으로써 전기적 반발력을 감소시켜 잉크 제거 효율이 증가하였다. 한편 음이온 계면활성제와 비이온 계면활성제를 혼합하여 사용한 경우에는 음이온 계면활성제를 단독으로 사용한 경우에 비하여 pH 영향이 적지만 pH 증가에 따라 잉크 제거 효율이 감소하였는데 이는 pH 증가에 따라 입자 표면에 존재하는 음이온 계면활성제의 양이 증가하게 되어 입자 표면에의 음전하 값을 증가시켜 전기적 반발력이 증가하기 때문이다.

음이온 계면활성제 시스템에서 전해질 농도와 종류에 따른 탈묵 효율을 살펴본 결과 CaCl₂가 10⁻²M 첨가되었을 때 가장 높은 잉크 제거 효율을 보였고 그 이상의 농도에서는 전하 역전 현상으로 인하여 잉크 제거 효율이 감소하였다. 비이온 계면활성제 시스템에서는 KCl, CaCl₂의 농도가 증가함에 따라 잉크 제거 효율은 거의 영향을 받지 않았으며 AlCl₃의 경우에는 10⁻²M 첨가할 때까지는 잉크 제거 효율이 감소하다가 그 이상의 농도에서는 aquometallic 이온과 수산화물 플렉 형성에 의해 잉크 제거 효율이 증가하였다. 음이온/비이온 혼합 계면활성제 시스템에서는 KCl, CaCl₂의 농도가 증가함에 따라 잉크 제거 효율이 증가하였으며, AlCl₃ 농도가 증가함에 따라 잉크 제거 효율은 감소하였다.

한편 백색도, 인장강도, 표면장력과 접촉각을 측정 한 결과 탈묵 용액의 pH와 첨가한 전해질 종류와 농도에 따라 큰 영향을 받지 않았다. 따라서 잉크입자가 전하를 띠고 있을 경우 탈묵 효율은 잉크 입자의 접촉각과 같은 wetting property 및 표면장력과 같은 잉크 입자의 소수성 정도를 나타내는 인자보다는 입자와 기포 표면에 존재하는 정전기적 반발력과 vander Waals 인력의 상대적인 크기에 의하여 크게 영향을 받으며, 특히 잉크 입자 표면에의 전하 존재 유무와 전하의 크기에 의해서 크게 영향을 받음을 알 수 있었다. 따라서 잉크 입자와 기포 표면이 같은 종류의 전하를 띠고 있는 경우에는 표면 전하가 완전히 중화되는 등전점, 즉 제타 전위 값이 0이 되는 조건에서 부유부상법에 의한 탈묵 효율이 최대가 될 것으로 예상할 수 있다.

감 사

본 연구는 1998년 한국학술진흥재단의 자유공모과제 학술연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다. 또한 탈묵 실험을 수행할 수

있도록 배려해주신 (주)신무림제지 연구소 관계자 분들께 감사드립니다.

참고문헌

- Shrinath, A., Szwczak, J. T. and Bowen, I. J.: *Tappi J.*, **74**, 85(1991).
- Crow, D. R. and Secor, R. F.: *Tappi J.*, **70**, 101(1987).
- Schulze, H. J.: *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, **5**, 43 (1989).
- Yoon, R. H. and Luttrell, G. H., *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, **5**, 101(1989).
- Trahar, W. J. and Warren, L. J.: *International J. of Mineral Processing*, **3**, 103(1976).
- Sutherland, K. L.: *J. Phys. Colloid Chem.*, **52**, 394(1948).
- Woodburn, E. T., King, R. P. and Colborn, R. P., *Metall. Trans.*, **2**, 3163(1971).
- Letscher, M. K. and Sutman, F. J.: *J. of Pulp & Paper Sci.*, **18**, 225(1992).
- Stratton, R. A.: *J. of Pulp and Paper Sci.*, **18**, 221(1992).
- Okada, K., Akagi, Y., Kogure, M. and Yoshioka, N.: *The Can. J. of Chem. Eng.*, **68**, 393(1990).
- Ferguson, L. D.: *Tappi J.*, **75**, 49(1992).
- Ferguson, L. D.: *Tappi J.*, **75**, 75(1992).
- Woodward, T. W.: "Deinking Chemicstry" in "1991 Chemical Processing Aids Short Course Notes," Tappi Press, Atlanta, Ga., 85(1991).
- Borchardt, J. K.: *Prog. in Paper Recycling*, **1**, 45(1992).
- Wood, D. L.: "Alcohol Ethoxylates and Other Nonionics as Surfactants in the Deinking of Waste Paper," in Proc. "1982 Tappi Pulping Conference," Tappi Press, Atlanta, Ga., 435(1982).
- Putz, H. J., Schaffrath, H. J. and Gottsching, *Pulp & Paper Canada*, **94**, 193(1993).
- Oh, J. J., Park, K. N., Park, J. W. and Kim, J. H.: *J. of Ind. & Eng. Chem.*, **3**, 7(1997).
- Turai, L. L. and Williams, L. D.: *Tappi J.*, **60**, 167(1977).
- Lim, C. K. and Shin, D. S.: *J. of Korea Tappi*, **23**, 5(1991).
- Kim, Y. S. and Baik, G. H.: *J. of Korean Ind. and Eng. Chem.*, **7**, 787(1996).
- Yoon, R. H. and Yordan, J. L.: *J. of Colloid and Interface Sci.*, **113**, 430(1986).
- Okada, K., Akagi, Y. and Yoshioka, N.: *The Can. J. of Chem. Eng.*, **66**, 276(1988).
- Fukui, Y. and Yuu, S.: *Chem. Eng. Sci.*, **35**, 1097(1980).
- Sohn, J. S., Jang, Y. S. and Lim, J. C.: *J. of Ind. Tech.*, Dongguk Univ., **12**, 127(1998).
- Oliveira, A. P. and Torem, M. L.: *Colloids and Surfaces*, **110**, 75(1996).