

오존을 이용한 신갈나무 크라프트펄프의 무염소표백

김동호 · 백기현

1. 서론

표백 폐수의 공해 문제로 인하여 염소(C)단계에 이산화염소를 치환하는 방법(C/D)으로 전환되었으나 이 방법도 염소표백(C)보다는 덜하지만 염소화된 유기물질이 생성되므로 근본적인 해결책은 되지 못한다. 이러한 이유로 산소(O), 오존(O₃), 및 과산화수소(H₂O₂) 등 산소계약품이 표백에 많이 이용되고 있다.

오존은 염소계 혹은 다른 산소계 표백제와는 다르게 상온과 상압하에서도 염소계 표백제와 유사한 높은 백색도의 펄프를 생산할 수 있다는 장점이 있어서 염소계 약품의 대체 표백제로 이용되고 있다.

오존은 무엇보다도 염소계 표백제와는 달리 수중에서 자기분해하여 산소로 분해되기 때문에 다른 화학약품들과는 달리 잔류성에 의한 2차적인 오염문제가 적다. 그러나 오존은 산소와 마찬가지로 펄프에 대한 선택성이 낮아 반응시 섬유를 손상시켜 점도가 떨어지고 색의 안정성이 저하된다.

더불어 장치 설치에 비용이 많이 들며, 오존의 생산비가 높은 단점도 있다.

오존표백을 할 경우에 표백 조건이 매우 중요

한 요소로 작용하게 된다. 탈리그닌율은 고농도의 펄프와 20~60℃의 온도 및 산성영역에서 보다 효과적이라고 알려져 있다.

오존표백에 의해 점도가 감소되는 것은 일반적이지만 점도의 감소에 비해 물리적 성질은 크게 감소되지 않는다. 물리적 성질에 있어 인장, 파열 및 인열지수의 변화는 각 연구자에 따라 다소간의 차이가 있다.

일반적으로 인장과 파열지수는 오존의 이용으로 감소되지만 인열지수는 염소단계를 이용한 표백단계와 유사하거나 다소 높은 수준을 유지할 수 있다.

염소계약품을 배제한 표백단계를 이용하여 목표하는 백색도에 도달하면서 폐수중의 염소화된 유기물질 및 각종 오염도를 감소시키기 위해서 많은 연구가 진행되고 있다.

그러므로 본 연구에서는 우선적으로 반응조건에 따른 오존 표백의 특성을 파악하고 OZ단계 표백에서 알카리추출(E), 산소-알카리추출(Eo), 산소-알카리-과산화수소추출(Eop) 및 과산화수소(H₂O₂) 표백에 따른 펄프 성질의 변화를 살펴보았다. 또한 염소계 약품을 이용하지 않고 표백된 펄프 특성을 구명하고 이와 아울러 표백 폐수의 오염도를 기존의 표백단계에서의 폐수와

[표 1] 오존을 이용한 다단표백의 표백조건

Bleaching stage	Pulp consistency(%)	Temperature(°C)	Time(min)	Chemical consistency(%)
1. 0	10	100	90	O ₂ 7Kgf, NaOH ₂ , MgSO ₄ 0.5
2. Z	40	30		1.2, 3.5
P	10	70	120	H ₂ O ₂ 2 NaOH 0.2
3. Z	40	30		1.2, 3.5
P	10	70	120	H ₂ O ₂ 2 NaOH 0.2
E	10	70	60	NaOH 2.0
Er	10	60	60	NaOH 2.0, NaBH ₄ 0.1
Eo	10	60	60	NaOH 3.0, O ₂ 1.5MPa
Eop	10	60	60	NaOH 3.0, O ₂ 1.5MPa, H ₂ O ₂ 0.5
4. P	10	70	120	NaOH 0.3, H ₂ O ₂ 2.0
D	10	70	180	ClO ₂ 0.3, 0.6

비교하여 무염소표백 단계를 확립하는데 목적을 두었다.

2. 재료 및 방법

2-1. 공시재료

본 실험에 사용된 재료는 신갈나무(*Quercus mongolica*) 크라프트 펄프로서 백색도는 27.8% ISO, Kappa no.는 20.7이었다.

2-2. 표백약품

염소가스는 냉수에 용해시켜 냉수에 보관하다 사용 직전에 농도를 측정 한 후 표백에 사용하였다. 이산화염소는 아염소산칼륨(KClO₃)과 옥산살(COOH)₂에 농황산을 첨가하여 암실에서 제조하여 사용하였다. 오존은 연속적인 발생이 가능한 ozone generator를 이용하여 시판 산소가스로부터 오존을 발생시켜 사용하였다. 그 외의 표백시약은 일급시약을 구입하여 표백에 사용하였다.

2-3. 표백방법

산소표백과 산소를 첨가한 추출단계는 3 l 용 autoclave에서 실시하였으며, 오존표백은 감압농축기(vacuum evaporator)를 이용하였다. 일정량의 펄프에 초산과 증류수를 첨가함에 펄프 농도를 조절 한 후 균일한 반응을 위해 후라스크에 분산시킨 후 소정의 표백조건으로 오존발생기를 조작하여 표백을 실시하였다. 그 외의 표백단계인 이산화염소치환, 이산화염소, 과산화수소표백 및 알카리추출은 이중비닐 백에 넣어서 각 표백조건에 따라서 처리하였다.

2-4. 표백조건

오존을 이용한 다단표백의 표백 조건은 [표 1]과 같다.

2-5. 표백펄프분석

백색도, Kappa no.와 점도는 Tappi 표준방법에 따라서 측정하였으며, 펄프의 물리적 성질은 Tappi 표준방법에 따라 방원형수초지기에서

60~65g/m²의 평량으로 수초지를 제조한 후 20℃, 관계습도 65%에서 조습된 수초지의 물리적 성질을 측정하였다.

2-6. 폐수의 분석

각 표백단계마다 회수된 폐수의 BOD, COD 및 Color는 APHA-AWWA-WPCF방법에 따라서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 오존투여량, 시간, 및 펄프농도에 따른 Kappa no., 백색도 및 수율의 변화

3-1-1. 오존 투여량의 영향

[그림 1]은 오존투여량에 따른 백색도, Kappa no., 그리고 수율의 변화를 나타내고 있다. 오존표백은 펄프농도에 가장 큰 영향을 받지만 오존투여량도 펄프섬유의 결합력을 변화시켜 펄프의 물리적 성질 및 고해성 등에 영향을 미친다. 오존 투여량 1.6%에서 변화수율은 큰 변화가 없었으나 백색도와 Kappa no.는 급속하게 감소되었다. 오존첨가량에 따라서 Kappa no.는 7.1~14.2를 나타내고 있으며, 수율은 95.6~94.9% 수준이고 백색조은 35~54.9% ISO를 나

타내고 있다.

펄프종류와 표백조건 등에 따라서 오존투여량에 따른 펄프성질의 차이가 있으나, 오존투여량 2%까지는 점도등 펄프의 성질에 미치는 영향이 적다는 Iwasaki의 보고와 같이 오존투여량 1.6%에서도 Kappa no.와 백색도는 향상되지만 수율에 있어서는 큰 차이가 없다.

3-1-2. 온도의 영향

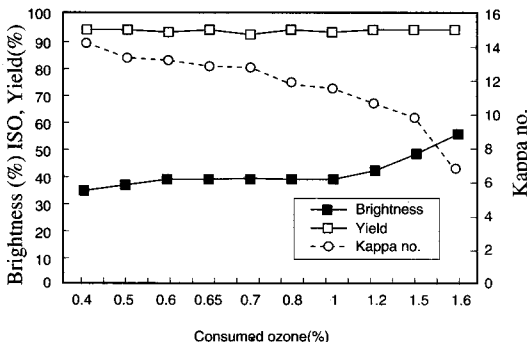
오존표백은 온도를 20℃에서 50℃까지 10℃씩 변화를 주었으며, 1.2%의 오존 투여량으로 40% 농도에서 표백을 실시한 바 그 결과는 [그림 2]와 같다.

20~40℃에서 Kappa no. 12.6과 12.8로 큰 차이가 없었으나, 50℃에서는 조금 더 증가하는 경향을 나타내고 있다. 백색도에 있어서는 Kappa no.에 비해서 감소폭이 큰데, 20℃에 41.7% ISO인 펄프가 50℃에서는 4.2% ISO 감소된 37.5% ISO를 나타내고 있으나, 수율의 경우는 20℃에서 50℃사이 모두 95.2%와 95.6%로 동일한 수준을 유지하고 있다.

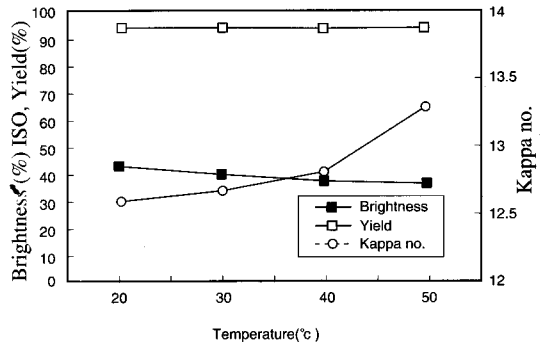
온도가 증가할수록 Kappa no.는 증가하며 백색도는 감소하였다.

이는 온도가 증가할수록 불안정한 오존이 산

[그림 1] 오존투여량에 따른 백색도, Kappa no, 그리고 수율의 변화



[그림 2] 1.2%의 오존 투여량으로 40%농도에서 표백을 실시한 결과



소로 분해되는 양이 증가하여 탈리그닌 효과가 낮아지기 때문이다.

3-1-3. 펄프농도의 영향

[그림 3]에서와 같이 펄프농도가 높을수록 백색도가 상승한다. 본 실험결과에서는 펄프농도를 10%에서 40%까지 증가시켰을 경우 Kappa no.에서는 3.2포인트 그리고 백색도는 6.8% ISO까지 향상되었다.

백색도에 있어서 펄프농도10%에서는 33.4% ISO인 펄프가 농도를 40%까지 증가시키므로 백색도가 40.2% ISO까지 증가되었다.

펄프농도가 증가 될 수록 백색도의 상승폭이 감소되어 30%와 40%의 농도에서는 유사한 백색도를 나타내고 있다.

이상의 결과와 같이 펄프농도가 높은 경우에 표백 결과가 양호한 이유는 Bouchard등의 보고와 마찬가지로 오존이 어떠한 유기물질과도 반응할 수 있는 강력한 산화능력을 지닌 약품으로, 펄프농도가 낮은 경우 펄프 외부의 수층과 오존과의 반응이 증가되고 자기 분해속도가 증가되는 약품 특성상 펄프와 실질적으로 반응하는 약품량이 줄어들어 표백성이 떨어지는 반면에 농도가 증가되면 펄프외부의 수층과의 반응이 적어져

표백성이 향상되기 때문이다.

오존표백시 중농도에서는 섬유 손상은 적지만 오존의 이용율이 떨어지며 고농도에서는 오존의 이용율과 탈리그닌율은 증가하지만 선택성이 떨어져 섬유의 점도가 낮아지는 등 각각의 장단점을 가지고 있다.

그러나 알맞은 용매를 선택하면 오존에 의한 무분별한 라다칼반응을 억제할 수 있고 또한 오존의 높은 생산비를 고려해보면 중농도에서 보다는 고농도에서의 Z단계 표백이 보다 유리하다고 사료된다.

3-2. 단표백시 오존표백이 효과

OZ표백후 3단계에서 알카리 추출시 첨가제의 효과와 과산화수소 표백에 따른 펄프성질의 변화는 [표 2] 와 같다.

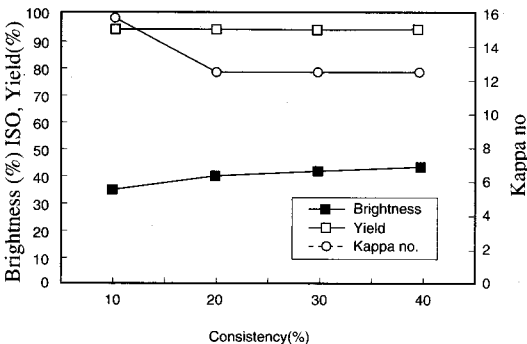
알카리 추출을 할 경우 환원제인 수소화붕소나트륨이나 산화제인 산소를 첨가하므로 Kappa no.는 일정하게 유지되나 수율은 Eo추출에서 그리고 백색도는 P단계 표백에서 가장 높게 나타났다.

P단계 표백을 할 경우에 수율은 다소 높은 수준이었으나, 백색도의 증가치는 10%이상이었다.

과산화수소 0.5~1.0% 첨가할 경우에는 백색도의 차이가 약 2.8% ISO인데 반해 과산화수소 첨가량을 1.5%증가시키면 백색도는 단지 0.9%만이 증가되었다. 그러므로 P단계 표백시 약품투여량의 농도는 1.0%이하가 적정하다고 사료된다.

OZ단계 후 알카리추출시 환원제 수소화붕소나트륨을 첨가할 경우 약품투여량에 따라 수율, Kappa no. 및 백색도 모두 큰 변동 없이 일정한 수준이었으나, 알카리 추출에 비하여 수율과 백

[그림 3] 펄프농도의 영향



[표 2] OZ표백후 3단계에서 알카리 추출시 첨가제의 효과와 과산화수소 표백에 따른 펄프성질의 변화

Bleaching Sequence	Chemical Charge(%) (NaOH, H ₂ O ₂ , NaBH ₄ , O ₂)				Kappa Number	Yield(%)	Brightness(%)
OZE	1.0	-	-	-	2.6	98.9	71.8
	2.0	-	-	-	2.5	98.8	72.0
	3.0	-	-	-	2.5	98.0	72.7
OZP	0.5	0.5	-	-	1.8	99.0	81.3
		1.0	-	-	1.8	99.1	84.0
		1.5	-	-	1.8	99.4	84.9
OZEr	1.0	-	0.05	-	2.5	99.3	72.6
	-	-	0.10	-	2.3	99.5	73.8
	-	-	0.15	-	2.2	99.1	73.6
	1.5	-	0.05	-	2.3	99.3	73.6
	-	-	0.10	-	2.3	99.2	74.6
	-	-	0.15	-	2.4	99.1	74.3
OZEo	2.0	-	-	0.15MPa	2.9	99.6	74.6
	3.0	-	-	0.15MPa	2.4	99.5	75.0

색도는 2~3% 높은 수치를 나타내고 있다.

이런 증가치는 수소화붕소나트륨 첨가에 기인 하지만 수소화붕소나트륨의 높은 가격으로 인하여 상업적으로 적용하는데에는 어려움이 있어 표백효과를 고려하여 최소한의 투여량인 0.1%가 적정하다고 사료된다.

알카리추출시에 백색도 향상에 있어서는 탈리 그닌작용이 용이한 Eo추출은 산소농도에 따라서 차이는 있으나 알카리추출이나 Er추출보다 백색도 향상에 효과적이어서 무염소표백 단계에서도 목표하는 백색도에 보다 용이하게 도달할 수 있다.

3-3. 오존을 이용한 다단계표백

산소계 약품을 조합하여 다단계표백된 펄프의 백색도는(그림 4)와 같다.

[그림 4]에서와 같이 OZPD와 OZErD 단계, 즉 마지막 단계에 D단계 표백을 사용함에 따라 백색도가 최종 90.4% ISO까지 증가하였다. 그러나 다른 표백 단계에서는 백색도가 86.8~88.5% ISO범위를 나타내고 있다.

더욱이 OPZP와 OZEoP단계는 과산화수소의 첨가량이 3.5%에 이르므로 비경제적이라고 사료된다.

마지막 단계에서 이산화염소를 채택한 OZPD와 OZErD 표백단계에서는 C/D단계를 Z단계로 대체하였음에도 불구하고 목표로 하는 백색도 88~90% ISO에 도달할 수 있었으며, 수율도 유지할 수 있었다.

그러나 염소단계를 완전히 배제한 이른바 TCF단계에서 특히 오존투여량이 0.75%인 표백단계에서는 목표하는 백색도인 88% ISO에

미치지 못하였다.

반면에 오존투여량을 1.6%로 증가시키면 OZEP단계를 제외한 표백단계에서는 목표하는 88.0% ISO에 도달할 수 있었다.

Yang 등이 무염소 표백에서 알카리 추출시 목표하는 백색도에 도달하기 위해서는 산화 약품의 첨가가 요구된다고 보고한 바 있듯이 비선택적인 표백제인 오존을 이용하여 목표하는 백색도(88~90% ISO)에 도달하기 위해서는 적절한 오존 투여량의 선택과 아울러 추출단계에 각종 산화제의 첨가가 병행되어야 한다고 사료된다.

3-4. 다단표백펄프의 물리적 성질

오존표백을 이용하여 다단표백을 했을 경우 펄프의 물리적 성질은 [표 3]과 같다.

각 다단표백단계에서 PFI mill 회전수 3,000에서 인장지수는 63.5~73.8N·m/g 인열지수는 9.1~9.8mN·m²/g 그리고 파열지수는 5.40~7.2Kpa·m²/g 범위에 있는 것으로 나타나고 있다.

오존농도 0.75%와 1.6% 처리할 경우 각 물리적 성질의 차이는 거의 없었다.

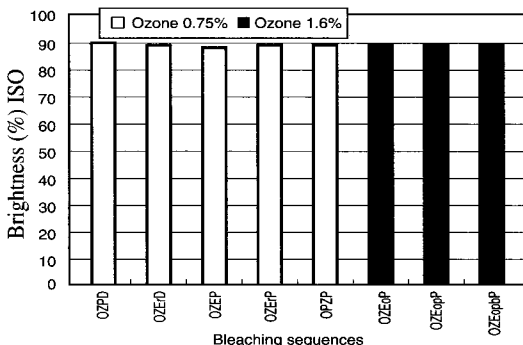
인열지수의 경우는 모든 표백단계에서 대등한 수준이었으며, 인장지수와 파열지수는 표백단계에 따라서 0.75% 처리시 보다 다소 낮은 수준을 보이고 있다.

Kappel은 오존처리로 물리적 성질에는 큰 변화가 없었다고 보고한 바 있으며, Kordachia와 Patt는 크라프트펄프를 오존 처리할 경우에는 대체로 기존의 표백단계보다 낮은 물리적 성질을 나타낸다고 보고하고 있으나 본 연구에서 인장지수는 오존표백된 펄프가 기존 표백된 펄프보다 조금 낮고 그외의 물리적 성질은 동일한 수준이었다.

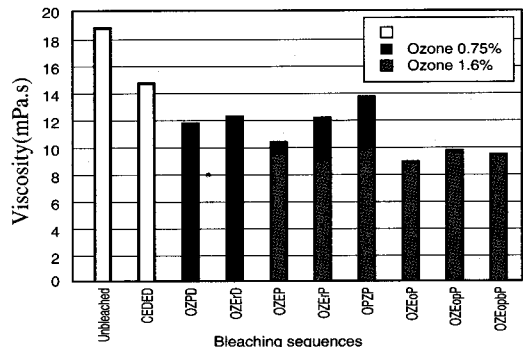
C/D단계를 이용한 다단표백단계에 비해서 오존단계를 이용하여 다단표백된 펄프의 물리적 성질은 모두 다소 낮은 수준을 나타내고 있는데 인열과 파열지수는 C/D 표백단계와 거의 대등한 수준을 나타내나 인장지수의 경우는 표백 선택성이 좋은 염소계 약품보다 낮았다. 이런 이유는 탄수화물이 산화반응에 의한 공격을 받은 결과로서 각 여수도 별로 약 15~19%까지 감소되는 것을 볼 수 있었다.

한편 오존농도 0.75%와 1.6% 처리시 물리적 성질에 있어 각 여수도별로 큰 차이가 없이 유사

[그림 4] 산소제약품을 조합하여 다단표백된 펄프의 백색도



[그림 5] 오존을 이용하여 표백하였을 경우, 표백펄프의 점도변화



[표 3] 오존표백을 이용하여 다단계표백을 했을 경우 펄프의 물리적성질

Bleaching sequences (PFI-Revs.)	Tensile (N · m/g)	Tear index (m · N · m/g)	Burst index (Kpa · m ² /g)	Breaking length (Km)
OZPD				
1,000	42.1	6.6	2.1	4.3
2,000	57.3	8.5	4.9	5.9
3,000	67.9	9.4	5.8	6.9
OZErD				
1,000	36.7	6.2	2.0	3.4
2,000	56.6	8.3	4.4	5.8
3,000	73.6	9.2	6.6	7.5
OZErP				
1,000	44.0	6.8	2.6	4.5
2,000	55.9	8.6	4.1	5.7
3,000	66.8	9.5	5.6	6.8
(1,000)	45.5	6.6	2.9	4.2
(2,000)	59.6	8.2	4.3	6.0
(3,000)	65.3	9.3	5.4	6.6
OZEP				
1,000	42.9	6.6	2.6	4.4
2,000	65.6	7.0	5.3	6.7
3,000	78.6	9.2	7.2	8.0
(1,000)	41.0	6.3	2.5	4.2
(2,000)	61.1	8.4	4.4	6.2
(3,000)	73.1	9.3	6.8	7.6
OPZP				
1,000	52.0	6.5	3.6	5.3
2,000	66.4	8.4	5.6	6.8
3,000	75.3	9.5	7.0	7.7
(1,000)	50.3	6.3	3.3	5.1
(2,000)	61.9	8.5	4.4	6.3
(3,000)	73.8	9.8	6.3	7.5
OZEoP				
(1,000)	50.1	6.7	3.4	5.0
(2,000)	60.0	8.6	4.7	6.1
(3,000)	71.5	9.6	6.4	7.4
OZEopP				
(1,000)	40.5	6.4	2.4	4.1
(2,000)	61.5	8.0	4.2	6.3
(3,000)	73.2	9.1	6.7	7.5

한 수준을 나타내고 있다.

[그림 5]는 오존을 이용하여 표백을 하였을 경우 표백펄프의 점도변화를 나타내고 있다.

오존표백된 펄프의 점도는 10~13mPa · s의 범위로 미표백펄프보다 최고 8포인트 이상 감소 되는 것을 볼 수 있다.

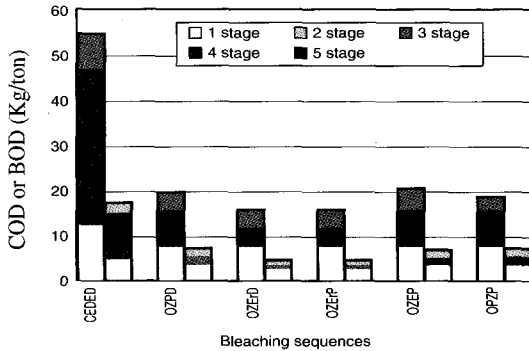
또한 기존표백단계인 CEDED 단계표백에 비

해서도 최고 4포인트 이상 감소되어 졌다.

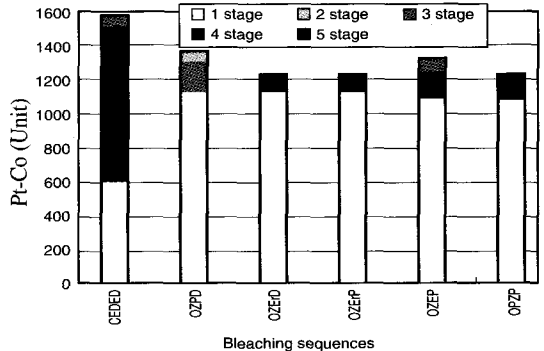
점도는 오존농도 1.6%에서 0.75%농도보다 다소 낮았으나 물리적 성질은 유사하였다.

이러한 결과는 오존처리로서 카르보닐기 등 산화된 기가 많이 발생되어 낮은 점도를 나타내 나 물리적 성질은 유지할 수 있다는 Iwasaki의 보고와 일치하고 있다.

(그림 6) 산소계약품을 조합한 표백단계의 폐수와 기존의 CEDED단계 표백폐수의 COD, BOD비교



(그림 7) 산소계약품을 조합한 표백단계의 폐수와 기존의 CEDED단계 표백폐수의 칼라비교



3-5. 다단표백시 BOD, COD와 Color의 변화

(그림 6)과 7은 산소계약품을 조합한 표백단계의 폐수와 기존의 CEDED단계 표백폐수의 COD, BOD 및 Color를 비교하고 있다.

각 표백단계별로 BOD의 경우는 4.6~6.2kg/ton을 나타내고 있으며, COD는 20.9kg/ton에서 16.6kg/ton을, 그리고 Color의 경우는 1272~1350Pt-Co unit를 나타내고 있다. 오염도 감소를 위해 표백공정의 폐쇄화 O 단계 표백의 도입, C/D 단계표백 및 탈리그닌의 연장 등 많은 방법이 실제로 이용되고 있다. 특히 오존, 과산화수소를 비롯한 산소계 표백제를 이용하여 표백된 펄프 폐수의 오염도는 크게 감소한다고 알려져 있다.

OEDED 단계를 기준으로 하여 OZPD, OZEP 및 OPZP단계 표백시의 공해 배출물질은 CEDED에 비하여 COD와 BOD는 약 60~65%까지 감소된 수준이며 Color에 있어서도 20%까지 감소되어진 수준이다. 그러나 C/D 표백을 이용한 표백단계에 비해서는 각 오염도의 감소율이 다소 떨어지는 수준이다. 특히

Color의 경우는 폐수에 높은 Color를 발생시키는 알카리의 사용량이 증가하여 폐수의 Color는 감소율이 둔화되었다.

BOD는 OZEoD 단계가 COD는 OZEoD 그리고 Color는 OZPD 단계가 가장 낮은 수준을 보이고 있다.

각 표백단계에서 각 단계별로 오염도를 보면 1단계보다는 알카리 추출 단계에서 더 높은 수치를 나타내는 염소계 표백과는 달리 1단계에서 모두 높은 수준을 나타내고 있다. 이러한 이유는 변형된 잔존리그닌이 알카리 추출에서 용해되기 때문에 특히 Color의 경우는 전 표백단계중 알카리 추출단계가 70~80%를 차지하고 있다.

BOD와 COD 모두 TCF단계가 아닌 ECF단계에서 낮은 수준을 보이고 있다. P단계를 이용한 표백단계는 COD와 BOD가 다소 높은 수치를 나타내는 반면에 Color의 낮은 수준을 보이고 있다.

OZEoD와 OZEoP단계 등 D단계 표백된 폐수에서는 낮은 BOD와 COD를 나타내는 반면에 Color는 과산화수소를 두단계에서 이용한 OPZP 단계에서 가장 낮은 수준을 나타내고 있다.

COD는 알카리 추출만을 실시한 OZEP단계가 가장 높았으며 그 다음OZPD와 OPZP 순이었으며 OZErP단계와 OZErD단계는 비슷한 수준을 나타내고 있다.

각각의 오염도 모두 알카리추출에 산소계약품을 첨가하고 P단계에서 표백을 이용한 표백방법이 폐수의 오염도 감소에 보다 효과적이었다.

4. 결론

오존 표백시에는 보다 낮은 온도(20~40℃)와 높은 펄프 농도(30~40%)에서 펄프의 표백성이 향상되었다.

적정한 다단 표백의 조건을 구명하기 위한 3단계 표백에서 표백약품을 변화시킬 경우, 알카리 추출만을 할 때 보다는 산소와 수소화붕소나 트롬을 첨가하는 것이 효과적이었으며, 특히 P단계 표백시는 3단계 표백으로 백색도가 85% ISO에 도달할 수 있었다.

4단계 표백에서 최종 단계에 이산화염소를 이용한 ECF표백에서도 백색도 90% ISO에 도달할 수 있었다. 한편 오존 농도를 0.75% 처리할 경우 TCF표백에서는 목표로 하는 백색도에 도달하지 못하였으나, 오존 농도를 1.6%로 증가시키므로 OZEP를 제외한 모든 표백단계에서의 백색도는 88~89% ISO 범위를 보이고 있다.

4단계 표백된 펄프의 물리적 성질은 각 처리구간에 비슷한 수준이었으나, 염소계 약품을 이용한 표백 펄프에는 미치지 못하였다.

오존 농도를 0.75%에서 1.6%로 증가시켜 표백하여도 표백펄프의 물리적 성질은 큰 차이가 없었다. Z단계 표백펄프의 점도는 염소계약품을 이용하여 표백한 펄프의 경우보다 다소 많이 감소되었다.

오염도는 기존의 다단표백단계에 비해서는 대폭적으로 감소되었으나, O단계와 C/D단계 표백을 조합한 표백단계와는 유사한 수준의 감소치를 나타내고 있다. [K]

매년 2월 25일은

(사)한국포장협회가 제정한 「포장인의 날」입니다.

올해에는 「제1회 한용교 포장인 상」이 수여되며

포장인 여러분들의 화합의 장으로 꾸며집니다.

포장인 여러분들의 관심과 협조속에

「포장인의 날」이 정착되고 있습니다.