

대체섬유 개발에 관한 연구

서영범, 이춘한, 이윤우

충남대학교 환경임산자원학부

1. 펄프제지산업 현황

- * 2003년도 세계 펄프생산량은 1억8천5백만 톤에 이르며, 종이생산량은 3억4천만 톤에 이른다.
- * 종이생산량이 더 많은 것은 그만큼 고지사용량과 무기질의 사용량이 늘어난 때문이다.
- * 전 세계적으로 펄프원료의 부족으로 고지섬유나 비목재펄프의 활용이 늘어나고 있다.
- * 특히 중국의 비약적인 경제성장과 생활수준의 향상은 전세계적으로 펄프의 부족을 심화시키고 있으며, 국내 고지가격을 높이는 역할을 하고 있다.

2. 목재펄프 현황

- * 환경문제의 대두로 펄프공장의 건설에 막대한 자금이 소요된다.
- * 앞으로 목재펄프가격은 목재의 부족으로 꾸준히 상승할 것으로 예상된다.
- * 국내 펄프수입가격은 주요 펄프수출국의 국내가격보다 수송비 등으로 톤당 \$100 이상의 차이가 나고 있다.
- * 국내의 유일한 펄프제조회사인 동해펄프 (32만톤) 는 국내 펄프수입량 (162만톤)의 20%이며 전체 소비량의 15%를 감당하고 있다 (2003). 동해펄프도 펄프의 원료인 목재 칩을 상당량 수입하고 있다.
- * 국내 펄프제지산업은 원료의 가격상승과 기후협약에 따른 에너지사용량의 규제, 환경 오염문제의 대두로 어려움에 처해 있음

3. 경제성 있는 비 목재펄프 개발의 필요성

- * 목재펄프를 대체하면서 성장속도가 빠르고 대량으로 생산할 수 있는 펄프원료의 개발이 시급하다.
- * 현재 벗짚, 옥수수대, 황마, 목화, 아마, 아바카 섬유들이 비목재펄프로 사용되고 있지만 일부는 그 질이 목재펄프에 비해 열악하고, 일부는 높은 가격으로 말미암아 크게 활성화되고 있지 못한 형편이다.
- * 비목재펄프들은 특히 계절에 크게 영향을 받는 것이 보통이다. 즉 국내에서는 벗짚이나 옥수수대가 일년에 한번만 생산되며, 온대지방 대부분이 일년에 1-2번 수확에 그친다. 많이 생산되더라도 그 생산지역이 매우 광범위하게 펼쳐져있으므로 수집의 어려움이 따른다. 수집후에는 이들을 장기간 보관할 창고시설과 썩지 않게 보존처리가 추가적으로 필요하다.

4. 새로운 펄프원료로서 홍조류

- * 홍조류는 약 5,000 여종으로 분류된다.
- * 그중에서 우뚝가사리 (*Gelidium amansii*) 와 꼬시래기 (*Gracilaria verrucosa*) 등이 펄프원료로 본 연구에 사용되었다.
- * 목재는 열대지방을 포함해서 연간 최대 10m³/ha 가 나오기 힘들다고 판단되며, 함수율과 목질부분의 비중을 고려한 총 전건 목질중량은 여기에 0.35 - 0.45 를 곱해야한다. 화학펄프 수율이 45-50% 이라고 하면,

연간 hr 당 화학펄프의 최대 생산가능량 = 10m³/hr x 0.4 x 0.5 = 2 ton
라고 볼 수 있다.

이 수치는 거의 지구상에서 가능한 최대 수치로 판단된다. 실제적으로 국내에서는 0.5ton/hr/년 도 어렵다.

- * 홍조류의 경우 연간 생산량은 전건중량으로 40-100 ton/ha 으로 추정된다. 또 홍조류로 만들 수 있는 표백화학펄프의 양을 10 - 20% (현재 기술) 로 추정할 때,

연간 hr 당 화학펄프의 최소 생산가능성 = 40 ton/hr x 0.1 = 4 ton

연간 hr 당 화학펄프의 최대 생산가능성 = 100 ton/hr x 0.2 = 20 ton

이라고 볼 수 있다.

5. 홍조류의 제지원료용 펄프화

- * 홍조류는 점액질다당류와 섬유부로 나눌 수 있다. 점액질다당류는 홍조류의 종류에 따라 그 함량이 달라진다.
- * 점액질다당류는 추출하는 방법에 따라 그 양과 질이 달라질 수 있다. 제지원료가 되는 섬유부는 점액질다당류의 양이 많이 빠질수록 적어지게 되며, 빠지는 점액질다당류의 양이 적어지면 많아지게 된다.
- * 점액질다당류는 섭씨 50-60에서도 저온에서도 추출되며, 고온에서는 서로 crosslinking 되는 성질도 보인다.
- * 점액질다당류를 얼마만큼 홍조류에 잔존시켜야하며 잔존된 점액질다당류는 어떠한 형태로 고착되어야 하는가가 중요하다.
- * 현재까지는 산화표백을 사용하여 점액질다당류를 처리하였지만 너무 많은 양의 점액질다당류가 빠져나가는 단점을 보였다.
- * 현재까지 개발된 표백방식은 오존, 이산화염소, 과산화수소를 이용한 표백이며, TCF 방식의 개발이 필요하다.

6. 홍조류 펄프의 형태적 특성

- * 홍조류의 섬유형태는 다음 Figure 1에 보인 바와 같다. 홍조류는 초기에 매우 뭉툭하고 큰 섬유들의 집합체로 보이지만 사실상 그 뭉툭한 속에는 작은 미세섬유들이 엄청나게 많은 것을 볼 수 있었다. 따라서 겉보기에 뭉툭한 1mm 이상의 직경을 가진 부분들은 홍조류 줄기로 볼 수 있으며, 그 안에 들어있는 미세섬유들이 사실상 홍조류의 섬유들을 대표한다고 볼 수 있다.



Figure 1.1. 홍조류의 형태

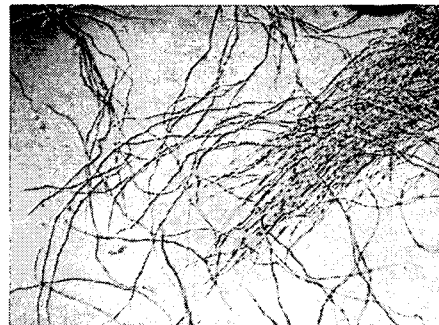


Figure 1.2 점액질다당류가 빠지고 섬유가 풀어진 형태



Figure 1.3 수초지 제조 전의 펄프모습

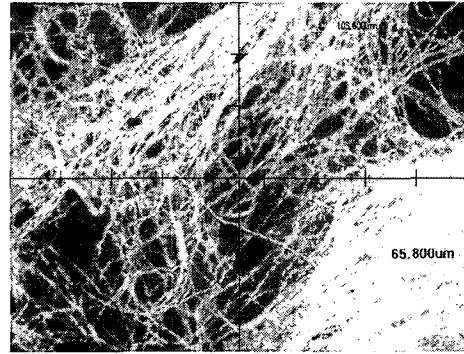


Figure 1.4 수초지를 물에 다시 풀은 모습

- * 홍조류는 점액질다당류를 추출하기 전에는 줄기형태만 보이다가 점액질다당류가 빠져나가면서 점차로 줄기가 파괴되고, 섬유형태가 나타나기 시작한다. 계속적으로 표백공정을 거치면서 분명한 섬유형태들이 드러났다.
- * 점액질다당류를 제거하는 공정은 목재 화학펄프에서 리그닌을 제거하는 공정으로 비교할 수 있다. 다른 점은 목재의 경우 펄프화와 표백시 강한 약품처리로 인한 공해 발생요인이 있으며, 많은 에너지 사용과 시설투자가 필요하다는 점이다. 홍조류의 경우 단순히 홍조류를 저온(섭씨 60-100)으로 처리하며, 약품처리는 매우 적다. 따라서 에너지절약과 공해방지 및 시설투자의 감소가 홍조류 펄프 제조의 장점이라 할 수 있다.
- * 일반 목재펄프들의 섬유장과 섬유폭에 대해 Table 1에서 보이고 있다. 홍조류 섬유는 목재펄프에 비해 섬유장이 2-5배 짧고, 섬유폭은 2-5 배 이상 작다. 이러한 우뭇가사리 펄프는 탈수성에서 목재펄프보다 불리할 수 있다. 하지만 초지시 고해가 거의 필요없는 일정한 크기의 작은 섬유들로 구성된 점이 특수하다. 홍조류 섬유의 경우 단순해리에 의해 종이를 만들어도 열단장이 5Km 이상인 점을 확인하였다. Table 2 에서 홍조류 수초지와 홍조류에 단순 해리된 표백활엽수 화학펄프를 첨가했을 때의 특성을 보이고 있다. Table 3 에서는 섭씨 105도에서 열화처리시의 종이 특성변화를 보이고 있다.

Table 1. 목재펄프와 홍조류의 섬유형태 비교

섬유의 종류	섬유장, mm	섬유폭, μm
침엽수	3.0 - 5.0	30.0 - 40.0
활엽수	1.0 - 2.0	20.0
홍조류 섬유	0.5 - 1.5	5.0 - 8.0

Table 2. 물성 측정

	평량 (g/m^2)	밀도 (g/cm^3)	백색도	불투명도	열단장 (Km)	내절도 (1kg)
홍조류 섬유	60	0.67	66.91	95.21	5.66	1
10% Hw 첨가	60	0.62	67.83	94.88	5.18	2
20% Hw 첨가	60	0.59	69.33	94.77	5.15	3
50% Hw 첨가	60	0.48	70.58	93.64	3.49	5
고밀도지	60	0.91	27.77	32.83	7.82	267
일반고밀도지	90	1.11	29.96	30.68	7.92	461.5

Table 3. 열화처리 결과 (24hr 처리후 강도측정, 54hr 처리후 백색도, 불투명도 측정)

	밀도(g/cm^3)	백색도	불투명도	열단장(Km)	내절도(1kg)
홍조류 섬유	0.67	63.95	95.93	5.99	1
10% Hw 첨가	0.62	64.48	95.27	5.99	2
20% Hw 첨가	0.59	66.50	95.41	5.90	3
50% Hw 첨가	0.48	68.10	94.24	4.48	5
고밀도지	0.91	25.10	40.45	8.80	90

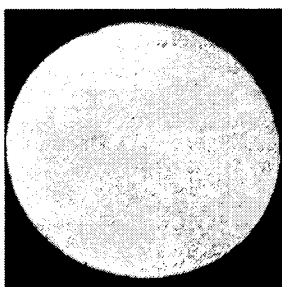
- * Table 2와 Table 3을 비교할 때, 열화처리에 의해 홍조류 섬유의 수초지는 큰 영향을 받지 않는 것을 알 수 있었다.
- * 홍조류로부터 제지용섬유를 얻기까지 목재펄프에 비해 Table 4와 같이 같은 점과 다른 점들을 비교할 수 있었다.

Table 4. 홍조류 섬유와 목재펄프의 제조시 차이점

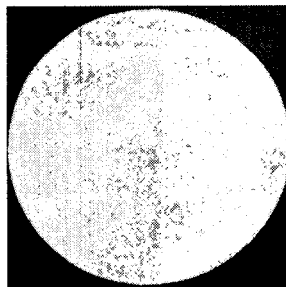
성질		목재펄프	홍조류
펄프화시	약품 사용	많음	거의 없음
	에너지	많음	매우 적음
	공해요인	많음	매우 적음
종이 제조시	고해 에너지	필요함	거의 필요 없음
	탈수성	고해를 많이하면 떨어짐	초기부터 떨어짐
	강도	고해 정도에 따라 다름	초기부터 강함 내절도, 인열이 약함
	고밀도화	많은 고해가 필요함	거의 필요 없음

7. 홍조류 종이들의 예

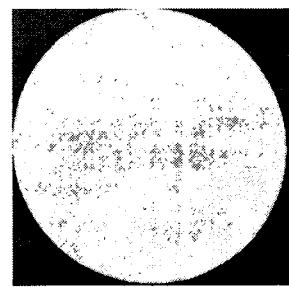
- * 다음 수초지들은 홍조류에서 점액질다당류를 빼내고 표백시킨 후 실험실에서 수초지를 뜬 것이다. 활엽수 표백펄프를 10, 20% 섞어 만든 수초지와 Figure 2 에서 비교하였다.



1. 홍조류



2. Addition of Hw 10%



2. Addition of Hw 20%

Figure 2. 홍조류 섬유의 수초지와 활엽수 표백펄프 혼합 수초지의 모습

* Figure 3은 홍조류로 종이를 만드는 과정을 차례로 보이고 있다.

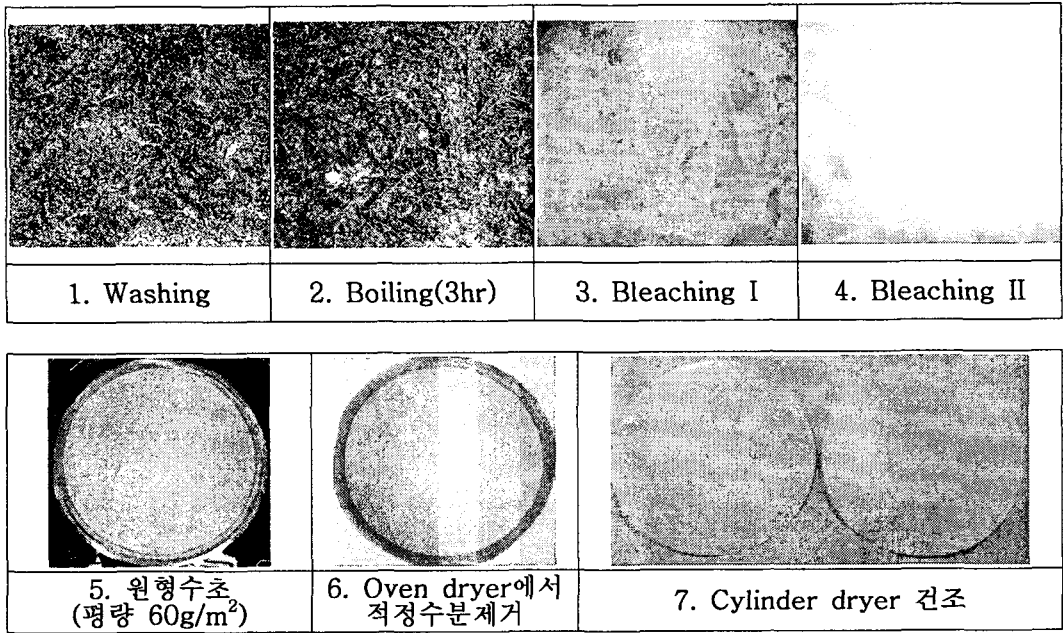


Figure 3. 홍조류 섬유로 수초지를 만드는 과정

* 홍조류 섬유에 활엽수 표백펄프를 넣을 때의 변화 (Figure 4).

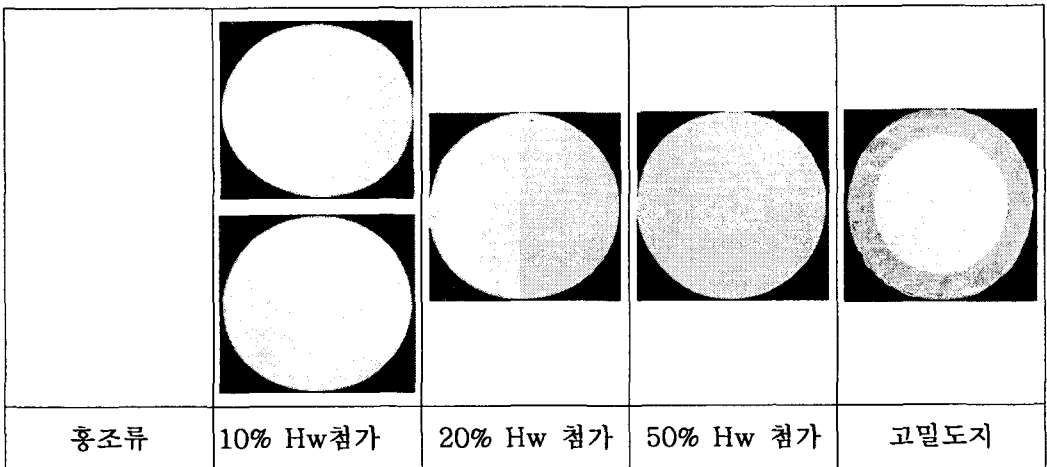
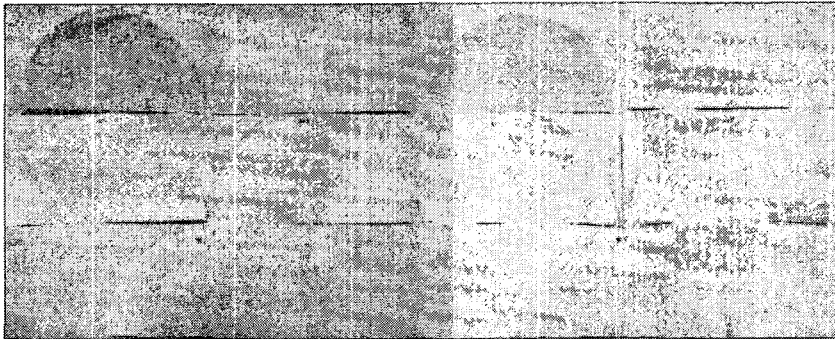


Figure 4. 활엽수 첨가량에 따른 백색도의 비교

* Figure 5 는 홍조류 섬유로 만든 수초지들의 열화시험을 거친 후의 모습이다. 섭씨 105도의 오븐에서 3일간 지난후의 모습으로서 일반 목재화학펄프와 크게 다르지 않았다. 강도적 성질의 저하는 없었다.



열화처리 전

54시간 열화처리 후

Figure 5. 54시간 열화처리 후 비교

8. 홍조류 섬유의 적용 가능성 검토

* 홍조류는 다음과 같은 용도로 제지분야에 사용이 가능한 것으로 판단된다.

1. 일반 목재펄프종이에 단독 혹은 혼합하여 쓰이는 경우

- 백상지, 아트지 : 백상지와 아트지의 상당부분 (50-80%) 를 대체할 수 있을 가능성이 있다. 홍조류 펄프로 만든 종이는 지합이 매우 우수하다.
- 백상지, 아트지 : Bulk 를 높이는데 사용될 수 있다. 목재화학펄프의 고해를 줄이고 우뭇가사리 섬유를 사용함으로써 고해에너지를 줄이고, 같은 정도의 강도를 유지하며, 고해를 많이 하지 않은 침엽수와 활엽수에서 bulk 가 형성된다.
- 일반 목재펄프종이에는 어느 정도까지 사용이 현실적으로 가능한지는 실제 공장시험을 통해 나타날 것이다.

2. 특수지로의 이용

- 고밀도지, 켈런지, 필터지, Overlay지 등

3. 전망

- 현재까지 충분한 체계적인 연구가 이루어지지 못했다. 충분한 원료의 확보와 다양한 실험을 통해 최적화된 펄프화, 표백 방식을 개발해야 할 것이다. 현재로서는 백색도를 높이며, 수율을 높이는 방식의 개발이 시급하다.
- 제지공장에서의 적용이 필요하다.
- 홍조류 섬유의 재활용성, 즉 고지로서의 역할에 대해서는 실험된 바가 없다.
- 홍조류 종이는 환경적으로 매우 유리한 원료이므로 기술적 어려움이나 시장 상황과 관계없이 앞으로 종이제조방식이 가야 할 방향이다.
- 앞으로 바다의 홍조류로부터 무제한적인 섬유의 공급이 가능함을 짐작할 수 있다. 이들 섬유들은 현재 우리가 사용하는 목재섬유들과는 화학적으로, 형태적으로 다르기는 하지만 종이를 제조하여 사용하는 데는 문제가 없는 것으로 판단된다.
- 홍조류 섬유는 그 종류가 다양하므로 다양한 홍조류 펄프를 생산할 수 있으며, genetic engineering 을 통해 섬유의 크기와 형태를 달리한 섬유를 제조할 수 있게 될 것이다.