

표백 크라프트 펄프의 유기할로젠 화합물 용출 평가

김정수¹⁾, 손창만¹⁾, 이명희²⁾, 김치일²⁾, 최은경²⁾, 정진갑³⁾

1) 한솔제지(주) 기술연구소, 2) 한국생산기술연구원, 3) 계명대학교 화학과

1. 서론

사회적으로 환경적 관심이 높아지고 표백 크라프트 펄프(BKP) 공장에서 유해한 유기할로젠 화합물이 생성된다고 1980년대 후반 인식되면서 펄프 공장에 대한 환경적 관심이 증대되었다. 미국 환경안정청(EPA)에서는 펄프 공장에 대한 환경 규제치를 1993년 규정하였다.¹⁾ 펄프·제지 산업계에서는 크라프트 펄프의 표백약품으로 염소를 사용하지 않는 ECF 및 TCF 표백, 폐수처리 공정의 개선 등에 의해서 유해성분의 발생량을 최소화 하였다. 또한 발생 폐수의 방류를 최소화하기 위해서 펄프 공장의 폐쇄화(mill closure)에 대한 많은 노력이 진행되고 있다.

한국의 펄프제지산업은 2001년 펄프 56만톤, 종이·판지 933만톤을 생산하였고, BKP는 44만톤으로 80%의 BKP를 수입에 의존하는 제지공장 중심이다.²⁾ 따라서 제지공장의 환경적 관점에서 펄프 공장의 폐쇄화 등에 따라 점차 심화될 잠재적 가능성이 있는 수입 BKP의 유기할로젠 화합물에 대한 평가가 요구되고 있다.

미국 환경청(EPA)의 "Culster Rule"에는 다이옥신 등 특성성분 및 COD, AOX 등의 폐수 물성 값에 규제치를 정하고 있다. 특성 성분의 측정은 고난이 분석기법 및 많은 비용이 요구되기 때문에 폐수의 유기할로젠 화합물에 대해서 전체 함량을 AOX로 평가하고 있다.

본 연구에서는 표백 크라프트 펄프에서 제지공정에 용출되는 유기할로젠 화합물의 함량을 평가하고자 하였다. 따라서 폐수 중의 AOX 측정법을 변형해서 펄프에서 용출되는 유기할로젠 화합물의 평가에 미치는 영향요소 파악하였고, 펄프의 용출량과 펄프의 제조 이력과의 상관성을 살펴보았다.

2. 재료 및 방법

본 연구에 사용한 펄프의 특성에 대해서 Table 1에 정리하였다.

Table 1. Description of bleached pulp samples.

Mill	Raw material	Bleaching process
A	Hardwood	Conventional
B	Hardwood	TCF
C	Hardwood	ECF
D	Hardwood	ECF
E	Softwood, Northern	ECF
F	Softwood, Southern	ECF

펄프에서 용출되는 유기할로젠 화합물 및 펄프의 전체 할로젠 화합물 측정에는 Analytik jena AG사 multi XD 2000모델의 AOX/TOX 분석기기를 사용하였다.

펄프의 전체 할로젠 화합물(TX)은 ISO 11480 방법에 준해서 측정하였다. 펄프의 유기할로젠 화합물 용출량은 B.J. Stevens³⁾ 방법 유사한 과정으로 측정하였다. 펄프에서 물로 할로젠 화합물을 용출한 후에 추출 용액으로부터 유기할로젠 화합물을 측정하였다. 추출 용액에서 유기할로젠 화합물 측정은 폐수 중의 AOX 측정방법인 DIN EN 1485 Method 방법에 따라 측정하였다.

펄프 시료의 전처리 과정에 다소 차이는 있지만 분석과정은 동일하다. 즉, 펄프 또는 추출용액에서 유기할로젠 화합물을 흡착한 활성탄소를 연소하여 HCl 기체를 생성시키고, 발생된 HCl 기체를 황산용액에서 포집한 다음 Ag 양이온과 X 음이온 반응을 이용한 전기화학적 방법인 microcoulometric 적정법으로 측정한다.

3. 결과 및 고찰

3.1 유기할로겐 화합물 측정

펄프의 유기할로겐 화합물 용출량 측정과정에서 유기할로겐 화합물 분석은 국제적 표준방법으로 잘 정립되어 있다. 그러나 국제 표준방법이 폐수, 토양, 슬러지 등에 대한 방법이기 때문에 펄프에서 유기할로겐 화합물을 물로 추출하는 전처리 과정의 영향 즉, 용출온도, 미세입자 영향, 그리고 무기 염소화합물 세척조건을 살펴보고, 분석결과와 함께 Table 2.에 정리 하였다.

Table 2. Effect of experimental parameters on AOX test results.

No.	Temp. (°C)	Filter pore (um)	Nitric acid (mL)	AOX (ppm)
1	R.T.	0.45	20	12.94
2	50	0.45	20	22.87
3	50	0.45	20	21.42
4	50	1.20	20	27.79
5	50	94	20	68.62
6	50	0.45	5	21.50
7	50	0.45	20	22.35
8	50	0.45	50	20.57

폐수 중의 AOX를 분석하는 표준방법은 상온에서 분석하도록 되어 있지만, 제지공정에 펄프가 펄퍼에 투입되면서부터 일반적으로 제지 백수의 온도는 50°C 정도이다. 본 연구가 펄프에서 제지공정으로 용출되는 유기염소 화합물의 용출량을 관찰하는 것이 목적이기 때문에 추출 온도를 상온과 50°C에서 비교하였다. 그 결과 상온에 비해서 50°C에서 약 두배에 해당하는 유기할로겐 화합물 용출량을 확인할 수 있었다.

유기할로겐 화합물을 측정할 때 분석기기의 컬럼 가장 상단에 고체 입자의 영향을 제거하기 위해서 필터가 있지만 시료의 전처리 과정에서 입자상 물질의 제거가 미치는 영향을 살펴보았다. 펄프 시료에서 분석용 여액을 얻기 위한 여과과정에서 여과용 필터의 크기가 0.45um에서 1.20um로 커짐에 따라서 약 40% 정도의 유기화합물 용출량 분석결과가 증가하였다. 또한 할로겐 화합물을 컬럼에 흡착한 다음 무기 할로겐 화

합물을 세척해주는 질산 세척 정도가 미치는 영향을 살펴보았다. 그 결과 세척액이 5ml 정도면 정확한 분석결과를 얻기에 충분한 세척량이라 판단 되었다.

3.2 펄프별 유기할로젠 화합물 용출량

펄프의 표백공정에 따른 유기염소 화합물의 용출량을 비교해 보기 위해서 HW의 표백조건이 다른 염소를 사용하여 표백한 시료 A, TCF 펄프 B, ECF 펄프 C, D를 선택 하였다. 또한 나무의 수중에 따른 영향에 대해서 살펴보기 위해서 SW ECF 펄프 E와 F를 선택 하였다. 펄프시료 A, B, C, D의 유기염소 화합물 용출량으로부터 용출량이 conventioal 펄프, ECF 펄프, TCF 펄프 순서로 감소함을 관찰할 수 있었다. 또한 ECF 펄프에서 펄프 C, D, E, F의 비교결과 SW가 HW에 비해서 유기염소 화합물의 용출량이 적음을 알 수 있었다.

용출되는 유기할로젠 화합물의 용출량과 펄프 자체가 갖고 있는 전체 할로젠 함량과 상관성을 살펴보았다. 그 결과 전체 할로젠 함량은 기 보고된⁴⁾ TCF 펄프와 유사한 정도의 값을 갖는 것을 확인하였고, 펄프에서 용출된 유기 할로젠 함량과 펄프의 전체 할로젠 함량이 서로 상관성이 높은 것을 확인 할 수 있었다.

Table 3. Adsorbable organic halogens and total halogen contents of the pulps.

	Pulp / Bleaching	Adsorbable organic halogens	Total halogen
A	HW / Conventional	24.52 ppm	467.99 ppm
B	HW / TCF	2.03 ppm	126.01 ppm
C	HW / ECF	14.32 ppm	306.91 ppm
D	HW / ECF	6.92 ppm	231.44 ppm
E	SW / ECF	9.14 ppm	185.27 ppm
F	SW / ECF	5.94 ppm	177.11 ppm

4. 결 론

펄프에서 기인되는 제지 백수로 유입될 수 있는 유기할로젠 화합물의 용출량은 2~20 g/ton 정도로 확인되었다. 유기 할로젠 화합물의 용출량은 펄프의 표백공정에 따라서 conventional 펄프, ECF 펄프, TCF 펄프 순으로 감소함을 확인하였고, 또한 동일한 ECF 펄프인 경우 SW가 HW에 비해서 용출량이 적음을 확인하였다.

용출되는 유기할로젠 화합물 용출량은 펄프에 존재하는 할로젠 화합물의 전체량에 크게 의존하고 있는 것을 전체 할로젠 화합물 측정결과로부터 알 수 있었다.

5. 참고문헌

1. "Chlorine and Chlorine Compounds in the Paper Industry", Victor Turoski, Ed.; Ann Arbor Press, Chelsea, pp. 169, 1998
2. "제지산업 통계연보", 한국제지공업연합회, pp. 94, 2003
3. Betty J. Stevens, Lowell O. Sell, and Dwight B. Easty, TAPPI J., 72[7], 181, (1989)
4. Richard T. Clapp, Craig A. Truemper, Salman Aziz, and Terri Reschke, TAPPI J., 79[3], 111, (1996)