

# 신문용지의 표백 효율 개선을 위한 광촉매 기법 적용에 관한 연구

이태주, 김형진, 강광호

국민대학교 임산공학과

## 1. 서 론

자원재활용을 통한 환경보존과 원가절감의 요소로서 재활용펄프는 지난 10년 동안 전 세계적으로 사용량이 2배 가까이 증가하였다. 이러한 재활용펄프의 사용량 증가에 따라서 탈묵 재재활용펄프를 주원료로 이용하는 지종인 신문용지와 화장지의 경우, 그 이용률이 더욱 증대되고 있으며 천연 펄프를 원료로 사용하던 고급 인쇄용지 분야에서도 탈묵 펄프의 활용이 서서히 증가하고 있다.<sup>1,2)</sup>

탈묵 펄프를 이용한 지료조성 공정에서 표백방법의 선정은 제지 공정 중 중요한 부분을 차지하고 있다. 표백방법으로는 염소계 약품을 이용한 다단 표백 방법이 있으며, 이는 염소, 알칼리, 차아염소산염, 이산화염소, 알칼리 그리고 이산화염소의 연속적인 처리이다.<sup>3)</sup> 그러나 염소 표백 공정 중 생성되는 부산물 중 2,3,7,8-사염화퓨란(TCDF), 팔염화다이옥신(OCDD), 팔염화퓨란(OCDF) 등의 퓨란류와 다이옥신류<sup>4)</sup> 물질들이 폐액에 포함되어 있어 환경오염의 원인이 되며, 공정상의 슬라임 및 각종 이물질 침착을 야기시키는 등 여러 가지 문제점을 내포하고 있어 친환경적이고 효율적인 탈묵 및 표백 방법에 대한 연구가 부각되고 있는 실정이다.

광촉매란 촉매의 한 종류로서 촉매 작용이 빛 에너지를 받아 일어나는 것을 말한다. 대표적인 광촉매로서는 ZnO, CdS, WO, TiO<sub>2</sub>가 있으며 이 중에서 TiO<sub>2</sub>가 가장 활성이 좋고 가격이 저렴하며 인체에 무해한 물질이며 화학적 안정성이 뛰어나다.<sup>5,6)</sup> 광촉매 기법은 유기물과 중금속을 동시에 처리할 수 있을 뿐만 아니라 기존의 방법으로 제거하기 어려운 물질을 처리할 수 있는 고급 산화법 중 하나이다. 또한 광촉매 공정에 과산화수소, 오존 등과 같은 산화제의 첨가는 전자와 정공의 재결합을 방지하여 대상물질의 광촉매 반응을 촉진시키는 역할을 할 뿐만 아니라 유기물의 산화에 직접 사용되는 OH 라디칼을 생성하므로 전반적인 반응효율을 증가시키는 것으로 보고되고 있다.<sup>7)</sup>

따라서 본 실험에서는 TiO<sub>2</sub>와 UV를 이용한 광촉매 기법을 신문용지 제조 공정 중 표백 공정에 적용하여 그 효율을 평가해 보고자 하였다.

## 2. 실험 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

#### 2.2.1 섬유상 원료

국산 ONP(Old Newspaper)를 이용하였다.

#### 2.2.2 광촉매 반응조

TiO<sub>2</sub>는 anatase 100%, 52m<sup>2</sup>/g의 비표면적을 가지고 있는 Degussa P-25를 사용하였으며, UV-Lamp는 소비전력이 16W인 Sankyo Denki사의 G10T5L/357/4P를 사용하였다. 또한 중심파장 253.7nm를 방사하며, 평균 수명시간은 9,000시간이다.<sup>8)</sup>

### 2.2 실험방법

#### 2.2.1 탈묵 처리

공시재료를 이용한 펄핑 및 플로테이션 공정에서 사용한 탈묵 약품과 조건은 Table 1과 같다.

Table 1. Conditions in pulping and flotation

	Pulping	Flotation
Surfactant (fatty acid base) (%)	0.5	-
Sodium silicate (%)	2	-
Sodium hydroxide (%)	1	-
Hydrogen Peroxide (%)	1	-
EDTA (%)	0.05	-
Consistency (%)	5	0.5
Temperature (°C)	50	50
Time (min)	10	10

탈묵 처리용 지료는 dumping chest 효과를 주기 위하여 펄핑 후 50°C water bath에서 40분간 숙성하였다.

### 2.2.3 광촉매 기법을 이용한 표백

폭기조에서 탈묵 된 지료를 흐르는 물에 세척하고 flotation에서 광촉매 반응을 이용한 표백 공정을 실시하였다.  $TiO_2$ 와  $H_2O_2$ 를 각각 2g/L, 200mg/L의 조건<sup>9)</sup>으로 투입한 후 UV를 조사하였고 시간은 5분, 10분, 20분, 30분으로 조절하여 표백을 실시하였다.

### 2.2.4 수초지 제조 및 물성 측정

200 mesh wire를 이용하여  $TiO_2$ 와 미세분을 분급하고 accept 된 지료를 이용하여 평량 60g/m<sup>2</sup>의 수초지를 제조한 후 인열강도(TAPPI T 414 om-98), 내절도(TAPPI T 511 om-02), 인장강도(TAPPI T 494 om-01)를 측정하였다.

### 2.2.5 시간에 따른 표백 효율 및 L, a, b Value 평가

시간에 따라 표백 공정을 실시한 후 표백 효율을 평가하기 위하여 수초지를 제조하여 ISO Brightness, Opacity, L, a, b 값 등을 측정 하였다. L&W Elrepho 070R을 사용하였으며 수초지 지합이 균일한 10장의 시료를 반복 측정하여 평균값을 도출하였다.

### 2.2.6 각 공정 단계 별 SCODcr 부하량 평가

각 공정에서 제조된 지료를 GF/C filter로 여과한 후 여액의 COD를 측정하였다. COD 측정용 vial은 C사의 LR(Low Range : 10~150mg/L), HR(High Range : 1,000~15,000mg/L)을 여액의 범위에 맞게 사용하였으며, HACH DR/2500 spectrophotometer를 이용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 광촉매 기법을 이용한 표백 처리가 수초지의 물리적 성질에 미치는 영향

광촉매 기법을 표백 공정에 적용하였을 때 섬유에 미치는 영향을 알아보기 위하여 탈묵 처리 후 표백 처리 시간을 5분, 10분, 20분으로 조절하여 이에 따른 수초지의 물리적 성질의 변화를 관찰하였다. 일반적으로 리사이클링 처리에 의한 재생 섬유는 재활용 과정에서 발생하는 hornification에 의해 섬유 간 결합능력이 감소되며 또한 단섬유화로 인해 강도적 성질이 약간 감소되는 경향을 나타낸다.<sup>10)</sup> Fig 1-3에서 물리적 성질의 경우 모든 항목에서 광촉매를 이용한 표백시간이 증가 할수록 감소하는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 광촉매 기법의 강력한 산화력으로 인하여 섬유의 강도 및 결합력이 저하된 것으로 사료된다.

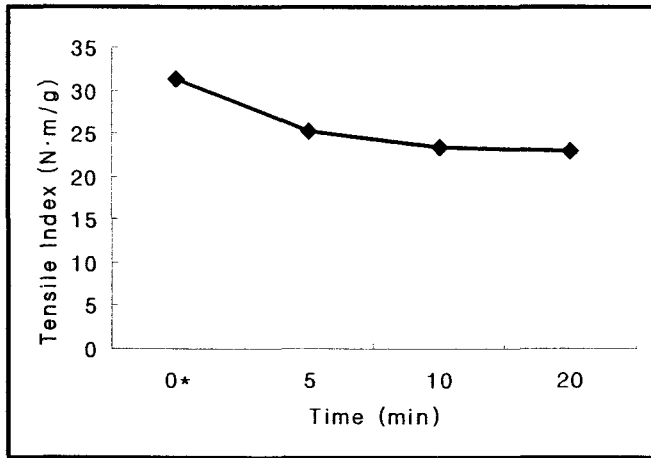


Fig. 1. Changes in tensile strength by bleaching time  
 (\* : after pulping and flotation)

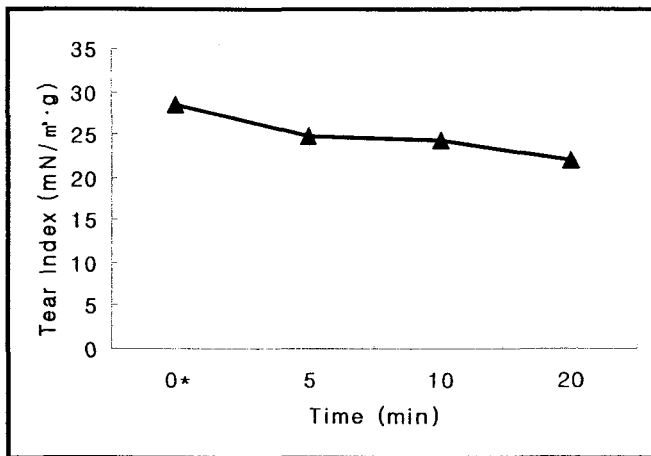


Fig. 2. Changes in tear strength by bleaching time  
 (\* : after pulping and flotation)

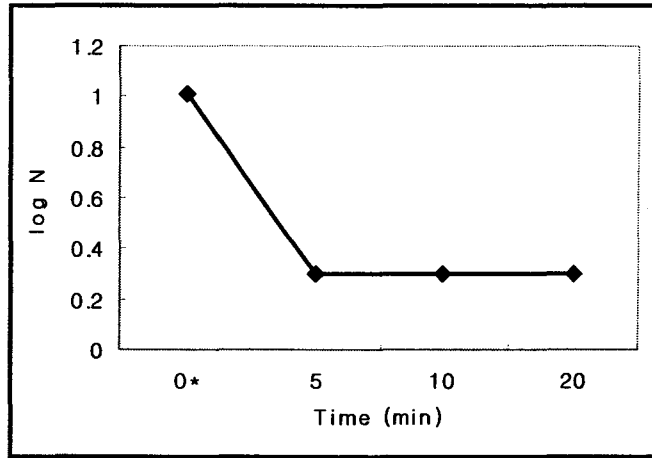


Fig. 3. Changes in folding endurance by bleaching time  
 (\* : after pulping and flotation)

### 3.2 광촉매 기법을 이용한 표백 효율 평가

광촉매 기법을 이용한 표백 공정의 적용 시 그에 따른 표백 효율을 평가하기 위하여 탈묵 처리 후 표백 시간을 5분, 10분, 15분으로 설정하여 표백을 실시하였으며, 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Bleaching efficiency by bleaching time

Properties	0 min*	5 min	10 min	20 min
L*	72.55	75.54	76.01	76.42
a*	-0.39	-0.15	-0.22	-0.27
b*	-0.09	-2.98	-3.1	-3.28
Brightness (%)	44.69	52.12	53.01	53.89
Opacity (%)	99.92	99.82	99.94	99.98

(\* : after pulping and flotation)

표백 시간이 증가됨에 따라 백색도와 L값이 지속적으로 개선되었으나 불투명도는 큰 변화를 나타내지 않았다. 이러한 결과는 섬유 표면에 잔존하는 잉크 입자들이 광촉매

기법의 강력한 산화력으로 인하여 분해되어 나타나는 결과로 사료된다.

### 3.3 광촉매 기법을 이용한 표백 공정의 COD 제거 효율

Fig. 4는 표백 시간에 따른 SCOD<sub>Cr</sub> 변화를 나타낸 것이다. 초기 해리 후의 백수의 COD는 140ppm, 탈묵 후 백수의 COD는 129ppm로 나타났으나 광촉매 기법을 이용한 표백을 실시한 결과 5분 이후 약 77.8%의 COD 제거 효율을 나타내었다. 이는 섬유에 남아 있는 잔존 잉크 및 부유물과 탈묵 공정 시 용존 되어 있던 유기 물질이 광촉매 기법에 의한 표백 공정으로 인하여 분해 가능 한 물질로 처리 된 결과로 판단된다.

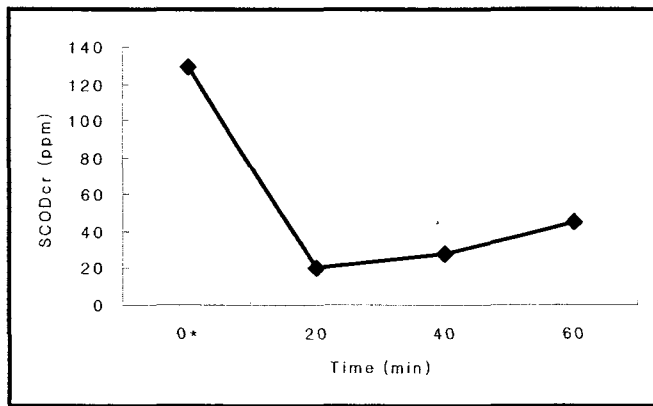


Fig. 4. Changes in SCOD<sub>Cr</sub> by bleaching time  
(\* : after pulping and flotation)

## 4. 결론

본 연구에서는 TiO<sub>2</sub>와 UV를 이용한 광촉매 기법을 표백 공정에 적용하여 표백 효율을 평가하고자 하였다. 강력한 산화력을 가진 광촉매 기법을 이용한 표백 공정의 시간이 증가함에 따라 섬유 손상에 의한 강도적 성질이 약간 감소하는 경향을 보였으나 종이의 백색도 및 L값의 증가로 표백 효율이 개선되는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 표백 공정 후 백수 수질이 환경에 미치는 영향을 평가하고자 COD 부하량을 평가한 결과 백수 내에 존재하는 잔존 잉크 입자와 용존 물질이 동시에 분해된 결과로 인하여

초기 COD값 보다 약 77.8%의 제거효율을 보여 친환경적인 표백 공정으로서의 가능성을 확인하였다.

### 참 고 문 헌

1. McKinney, R.W.J. Waste paper and collection in Technology of Paper Recycling, ed. by R.W.J. McKinney, Blackie Academic & Professional, Glasgow, UK. pp. 1-27, (1995)
2. 이학래, 류훈, 플렉소 잉크가 포함된 신문고지의 중성탈묵 -중성 탈묵제의 탈묵 효율 평가-, Journal of Korea TAPPI Vol.33, No.1, pp. 8-9 (2001)
3. Rydholm, S. A. : "Pulping Processes", Interscience Publishers, N.Y.1965.
4. 신선경, 장성기, 제지폐수중의 다이옥신 배출 패턴 및 형성 메카니즘(II), Analytical Science & Technology Vol.14, No.5, pp. 422-431 (2001)
5. J. Zhao, H. Hidak, A. Takamura, Pelizztti, N. Serpone, *Langmuir* 9 (1993) 1646.
6. 유명희, TiO<sub>2</sub> 광촉매 반응의 연구, (2001)
7. Zhang Pengyi, Liang Fuyan, Yu Gang, Chen Qing and Zhu Wanpeng, A Comparative Study on Decomposition of gaseous toluene by O<sub>3</sub>/UV, TiO<sub>2</sub>/UV and O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV, *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 156, pp. 189-194, (2003)
8. [http://www.sankyo-denki.co.jp/e2\\_02.html](http://www.sankyo-denki.co.jp/e2_02.html)
9. 강광호, 제지공정 난분해성 폐수처리를 위한 광촉매 기법 적용에 관한 연구, (2006)
10. 신동욱, 오존 탈묵 시스템을 이용한 ONP의 탈묵 효율 평가, pp. 60-61 (2004)