열대조림 속성수 펄프의 무염소 표백 특성 평가

정웅기, 성용주†
충남대학교 농업생명과학대학 환경소재공학과

Chlorine Free Bleaching for tropical plantation tree

Woong Ki Jung and Yong Joo Sung†
Dept. of Biobased Materials, College of Agriculture and Life Science, Chungnam Natl. Univ., Daejeon, Republic of Korea

† Corresponding author: yosung17@cnu.ac.kr

1. 서 론

지구 온난화에 따른 기후 변화가 지구촌의 화두로 대두한 지 오래된 상황에서 그 대안으로 산림이 주목받고 있다. 산림은 유엔 기후변화협약에서 인정하는 탄소흡수원이며, 재생 가능한 에너지원으로서도 중요한 의미를 지니고 있어 국가적으로 안정적인 목재자원 확보 및 기후변화협약 대응을 위한 탄소배출권 확보, 산림바이오매스에너지 연료 확보 등을 위하여 '93년부터 해외조림을 추진하고 있으며, 장기적으로 2050년까지 100만ha를 조림하여 해외산림자원을 확보하는 중장기 목표를 세우고 있다[1]. 이러한 해외조림 수종 중 열대 산업조림용 대표 수종인 아카시아(Acacia auriculiformis)나무는 생장이 빠르고 생육조건의 영향이 적고 번식력이 좋아서 산업용 목재의 생산 특히 펄프용 칩 생산을 위한 조림수종으로 각광받고 있다. 실례로 국내 산림조합중앙회의 경우에도 1994년부터 베트남에 조림하여 해외임지개발에 나서 아카시아나무를 조림수종으로 식재하여 현재 벌채를 통한 목재칩으로 가공·생산하여 국내 펄프공장의 주원료로 공급해 오고 있고 실제 해외수입산 목재칩의 경우 아카시아는 주요 품종이 되고 있다.[2]

한편, 근래에 환경문제가 관심사로 대두됨에 따라 종이의 표백에 있어서도 환경 친화

적인 방법으로의 전환이 요구되고 있는 상황이다. 과거에는 주로 염소계 표백제가 가장 많이 사용되었으나 환경오염물질을 생산하는 단점이 있어 국내에서도 제한적으로만 사용되고 있다. 기존의 염소계 약품이 유기염소화합물 등 오염물질을 생성하고 소각에 의해 다이옥신을 발생시키기 때문에 사용이 제한되고 있다. 이러한 상황에서 환경 친화적인 표백방법으로 ECF(Elementally Cholorine Free)와 TCF(Totally Chlorine Free) 방법이 연구되어 왔다. TCF표백은 염소계 표백의 환경문제로 산소계 약품이 표백에 많이 이용 되고 있는데 주로 산소, 오존, 및 과산화수소등이 사용된다.[3)]

본 연구에서는 열대조림수인 아카시아 칩의 무염소 표백특성을 알아보기 위하여 가장 대표적인 펄핑방법인 목재칩의 크라프트펄핑을 실시하고, 각각의 경우에서 염소표백을 기준으로 오존과 과산화수소 표백을 실시함으로써, 각 조건에서의 표백효과 및 표백방법 간의 표백 효율을 비교하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시 재료

본 실험에서 사용된 재료는 열대 조림 수종으로 지난 2011년 2월 11일 동해펄프로부터 분양받은 베트남산 아카시아 칩을 사용하였다. 펄핑 조건은 Table 1과 같다.

Table 1. Composition of Acacia. A.

	Acacia
holocellulose(%)	79.33
α-cellulose(%)	63.04
lignin(%)	18.47

2.2 펄핑 조건

펄핑 조건은 Table 2와 같이 하였으며 펄핑 후 섬유의 특성 분석 결과는 Table. 3과 같다.

Table 2. Kraft pulping conditions.

	Kraft pulping
Effective alkali as Na_2 O(%)	15.5
Sulphidity(%)	30
Liquor to wood ratio	7:1
Maximum temperature(℃)	170
time(min)	90

Table 3. Properties of Acacia. A. pulp after kraft pulping.

	Yield (%)	Brightness(%)	Residual Lignin (%)
Kraft	51.87	35.89	1.8

2.3 표백처리

아카시아의 아황산 펄프와 크라프트 펄프를 가지고 1차로 염소표백(D), 오존표백(Z)을 하고 2차로 과산화수소표백(P)을 하여 총 2단 표백을 실시하였고, 펄프에 포함된 중금속은 표백제의 분해를 촉진하여 표백효율을 떨어뜨리기 때문에 킬레이트 처리(Q)를 실시하였다.[4)]

펄프에 증류수를 첨가하여 농도를 조절하였고, 오존표백과 염소표백은 초산을 이용하였고 과산화수소 표백은 NaOH를 이용하였으며, 킬레이트 처리에는 H_2SO_4를 이용하여 pH를 조절하였다. 오존 표백은 ozone generator를 이용하여 시판 산소가스로부터 오존을 발생 시켜 사용하였고, 그 외의 표백처리는 이중 비닐 백에 넣어서 각 표백 조건에 따라서 처리하였다. 표백조건은 Table. 4와 같다.

Table 4. Conditions of Bleaching processes.

Blaeaching stage	Pulp consistency (%)	Temperature (℃)	Time (min)	pH	Chemical consistency (%)
Ozone (Z)	40	-	30, 60	3	O3
Chelating (Q)	10	70	60	3	DTPA 0.3
H_2O_2 bleaching (P)	10	90	60	12	$MgSO_4$ 0.5 $NaSiO_3$ 0.7 H_2O_2 2
ClO_2 bleaching (D)	10	70	90	3	ClO_2 2,4

2.4 표백펄프 특성 분석

표백펄프의 백색도는 Tappi Standard T452 os-58에 의거하여 측정하였고, 펄프내 리그닌 함량는 Klason lignin법(Tappi Standard T222 om-02)을 적용하여 평가하였다. 또한 각 펄프 내 α-cellulose 함량은 Tappi Standard T203 cm-99에 따라 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 표백 방법에 따른 펄프 수율변화

베트남 아키시아의 크라프트 펄프를 오존표백(Z)과 염소표백(D)으로 나누어 표백하고 킬레이트와 과산화수소의 표백조건을 동일하게 하여 각각의 수율변화를 관찰하였다. 오존표백은 30분, 60분으로 조건을 다르게 하였고 염소표백은 ClO_2의 전건대비 함량을 2,4%로 조정하여 측정하였다. 오존표백과 염소표백한 결과는 Fig. 1과 같다.

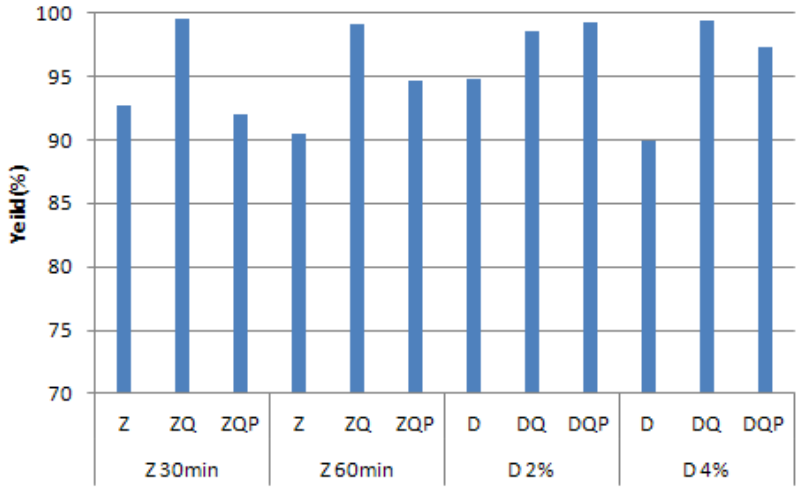

Fig.1 Effect of bleaching methods on the pulp yield

3.2 표백 방법에 따른 잔류 리그닌

각각 단계별 잔류리그닌을 Klason lignin 측정방법으로 적용하여 평가하였다(Fig. 2) 오존표백시간과 염소표백의 ClO_2함량이 늘어남에 따라 펄프내 잔류 리그닌 함량이 줄어드는 것을 볼 수 있었고, 오존표백보다 염소표백의 경우 잔류 리그닌의 함량이 작게 나타남을 알 수 있었다.

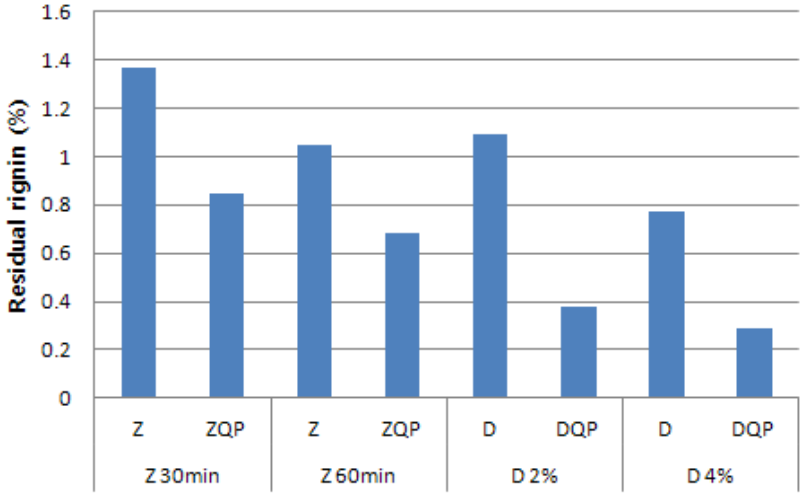

Fig 2. Effects of bleaching methods on the residual lignin

3.3 표백 방법에 따른 α-cellulose함량

표백단계에 따라 각각의 α-cellulose(%)의 함량을 측정하였고 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 염소 표백을 하는 경우에는 α-cellulose의 함량이 표백 단계에 따라 큰 변화를 나타내지 않았지만, 오존표백의 경우에는 α-cellulose의 함량이 오존표백시간에 따라 감소하는 것을 알 수 있다.

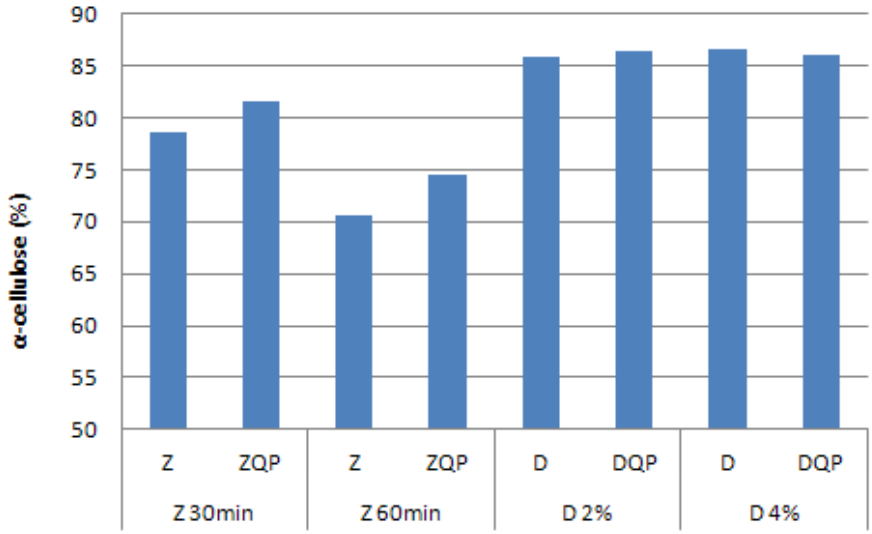

Fig 3. Effect of bleaching methods on the α-cellulose contents

4. 결 론

본 연구에서는 주요 열대 조림수종인 아카시아 목재칩의 무염소 표백특성을 평가하였다. 기존의 크라프트 펄핑을 실시한 후 다양한 조건에서 오존표백 처리와 염소표백처리 하였고 각각의 표백처리에 의한 펄프의 특성변화를 비교평가하였다.

표백 후 잔류 리그닌함량을 평가한 결과 염소표백의 경우 오존표백 처리한 경우보다 리그닌 함량이 작게 나타났지만 그 차이는 크지 않았다. α-cellulose의 함량을 평가한 경우에 있어서도 오존표백보다 염소표백의 경우에 더 많은 α-cellulose을 함유한 것으로 평가되었다. 이러한 결과로 미루어 오존-과산화 수소 표백 단계에서 상대적으로 많은 α-cellulose의 손실이 발생되는 것을 알 수 있었다.

사 사

본 연구는 산림청 '산림과학기술개발사업 (과제번호: S211010L010000)'의 지원에 의하여 이루어진 것입니다.

인용문헌

1. 해외 산림자원개발 기본계획 2008-2017, 산림청, 2008.

2. 류재윤, 아까시나무를 다시보자, 산림지, No. 7., 2004.

3. Byoung-Jun Ahn and Ki-Hyon Paik Chlorine-Free Bleaching of Mixed Office Wastepaper Division of Enveronmental Science and Ecological Engineering, Korea University Department of Forest Products, Kyushu Unocersities, Japan

4. 김영석, 윤병호 철이온이 과산화수소 표백에 미치는 영향. 강원대학교 산림과학대학 제지공학과. Division of Enveronmental Science and Ecological Engineering, Korea University Department of Forest Products, Kyushu Unocersities, Japan

5. Xingxiang ji, Jiachuan Chen, Guihua Yang, Zhongjian Tian, and Zhiqang Pang., Totally chlorine-free bleaching of soda-AQ pulp with low kappa number made from triploid of populus tomentos. Proceedings of the ISWFPC.

6. M. Sarwar JAHAN, Rowshan SABINA, Arjumand RUBAIYAT., Alkaline Pulping and Bleaching of Acacia auriculiformis Grown in Bangladesh. Department of Applied Chemistry and Chemical Technology, Dhaka University.

7. Dong-Ho Kim, Ki-Hyon Paik Non-chlorine Bleaching of Oak Kraft Pulp by Ozone, Dept. of Forest Resources Graduate School, Korea University, Seoul, 136-701, Korea)