

# 酵素를 이용한 크라프트펄프의 無鹽素漂白(제2보)<sup>\*1</sup>

- 소나무 크라프트펄프 -

강진하<sup>\*2</sup> · 박성종<sup>\*2</sup> · 정인수<sup>\*3</sup>

## Elemental Chlorine Free Bleaching of Kraft Pulps with Enzymes(II)<sup>\*1</sup>

- Pinewood Kraft Pulp -

Chin-Ha Kang,<sup>\*2</sup> Sung-Jong Park<sup>\*2</sup> and In-Soo Jeong<sup>\*3</sup>

### ABSTRACT

This study was carried out to bleach the Pinewood kraft pulp without the elemental chlorine using the xylanase or wastewater(We:wastewater enzymes) effluented from the submerged biofilter reactor containing the fungi, *Phanerochaete sordida* YK-624. So in this research, the proper treatment conditions(pH, temperature, dosage and time) were investigated respectively. And after the various kinds of multistage bleaching of pulps, the properties of pulps were tested. From the experimental results, we can conclude as follows.

In the treatments of Pinewood kraft pulps with xylanase, the proper pH, temperature, enzyme dosage and time were 8.0, 35 °C, 400EXU/kg and 3 hr. respectively. And in the case of treatment with a wastewater(We) effluented from the submerged biofilter reactor, the proper pH, temperature and time were 5.0, 37 °C and 3 hr. respectively. On the other hand, Pinewood kraft pulps were bleached by the method of a multistage bleaching using xylanase or We instead of elemental chlorine. Consequently, the strengthes and brightnesses of pulps bleached by the method mentioned above were lower than those of pulp bleached by the conventional method using the elemental chlorine. But it is possible to improve the brightnesses through the increase of chlorine dioxide dosage or use of hydrogen peroxide in the final bleaching stage.

<sup>\*1</sup> 이 연구는 1996년도 한국과학재단 연구비지원에 의한 결과임(과제번호 : 961-0608-075-1).

<sup>\*2</sup> 전북대학교 농과대학 임산공학과 (Dept. of Forest Products and Technology, College of Agriculture, Chonbuk National University, Chonju 561-756, Korea).

<sup>\*3</sup> 이리농공전문대학 임산공학과 (Dept. of Forest Products, Iri National College of Agriculture and Technology, Iksan 570-110, Korea).

## 1. 緒論

화학펄프의 백색도를 향상시키기 위해 주로 사용되는 저가의 염소는 표백 시 배출되는 폐수 내에 dioxin과 AOX류와 같은 발암성 물질을 생성시킨다.<sup>1,2)</sup> 이에 따라 1970년대초 부터 염소의 대체 표백제로서 산소,<sup>3,4)</sup> 오존<sup>5,6)</sup> 및 과산화수소<sup>7,8)</sup>를 이용하는 연구가 활발히 수행되어 오고 있다. 그러나 이와같은 산화제를 사용하는 표백 방법은 독성물질의 생성은 방지할 수 있으나 고가이고, 특히 산소와 오존의 경우에는 펄프의 셀룰로오스 분해로 수율 및 강도가 저하되는 단점이 있다. 이로 인하여 1980년대 중반 부터는 균류가 분비하는 효소들 중 주로 xylanase를 이용하여 셀룰로오스와 리그닌 사이에 존재하는 헤미셀룰로오스를 분해하므로써 리그닌의 일부를 제거하고 다음 표백 단계에서 탈리그닌을 용이하게 하는 전처리 방법<sup>9-11)</sup>이 많이 연구되어 오고 있다.

그러나 효소는 균류로 부터 분리, 정제하는데 고도의 기술과 플랜트가 요구되어 고가이므로 경제적으로 효소 표백을 실행하기 위하여 본 연구에서는 정제된 효소(xylanase) 뿐만 아니라 펄프·제지 공장 1차처리 폐수를 백색부후균(*Phanerochaete sordida* YK-624)이 미디어(media)에 부착된 침지여상으로 미생물적 2차처리를 하여 유출되는 폐수 {We(wastewater enzymes): cellulase, xylanase, peroxidase 등 다종의 효소가 함유되어 있을 것으로 추정됨}를 이용하여 전처리한 후 염소를 사용하지 않는 표백(ECFB, Elemental Chlorine Free Bleaching)을 시도하므로써 화학펄프 표백공정에서 독성물질(dioxin 등)의 생성을 방지하고, 폐수처리장의 유출수를 펄프표백에 재이용코저 한다.

이에 따라 본 연구에서는 소나무 크라프트펄프를 제조하여, 효소처리 적정조건(pH, 온도, 시간, 효소첨가량) 구명, 백색부후균을 이용하여 침지여상처리 한 유출폐수내 효소역가(CMCase,  $\beta$ -glucosidase, xylanase, mannanase, laccase, peroxidase) 측정 및 침지여상 유출폐수를 이용한 적정처리 조건(pH, 온도, 시간)을 구명한 후, 각종 표백 방법으로 다단표백하여 초지한 종이의 품질시험(인장강도, 파열강도, 인열강도, 내절도, 백색도)을 수행하므로써 새로운 무염소표백 방법의 개발을 시도하였다.

## 2. 材料 및 方法

### 2.1 공시재료

공시펄프는 소나무 크라프트펄프를, 공시효소는 Novo Nordisk Co. 제품(Pulzyme HC)인 xylanase를, 공시균주는 日本九州大學 林産學科에서 분양 받은 *Phanerochaete sordida* YK-624를 사용하였다. 또한 공시균주로부터 효소들을 저렴하게 다량으로 얻기 위한 폐수처리 침지여상법을 이용하였다.

### 2.2 실험방법

#### 2.2.1 펄프제조

소나무를 이용하여 크라프트펄프를 Kappa No. 가 16~18 정도 범위내에 드는 증해조건으로 제조하였다.

#### 2.2.2 효소처리 적정조건 구명

소나무 크라프트펄프를 각종 조건에서 효소(xylanase) 처리 후 알칼리 추출(NaOH 1.5%, 50℃, 1시간)하여 수율, Kappa No. 및 백색도의 측정결과에 따라 적정조건을 구명하였다. 효소처리 시 pH는 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, 10.0으로, 온도는 30, 35, 40, 50, 60℃로, 효소첨가량은 0, 100, 200, 300, 400, 500 EXU/kg(dry pulp)로, 처리시간은 0.5, 1, 2, 3, 4시간으로 변화시켰다. 본 효소는 생산한 회사에서 제시한 적정 pH, 온도 및 첨가량의 범위가 넓게 되어 있었으므로, 상기와 같이 여러 조건에서 실험하였다.

#### 2.2.3 폐수의 미생물적 침지여상 처리 및 침지여상 유출수 내 효소 역가 측정

공시균주를 미디어에 부착시킨 침지여상 반응기(Fig. 1 참조)를 사용하여 펄프·제지공장의 1차처리(화학응집 침전) 폐수를 미생물적으로 2차 처리하고 유출수 내 효소들의 역가를 측정하였다.<sup>12,13)</sup> 이때 측정된 효소들은 CMCase,  $\beta$ -glu-

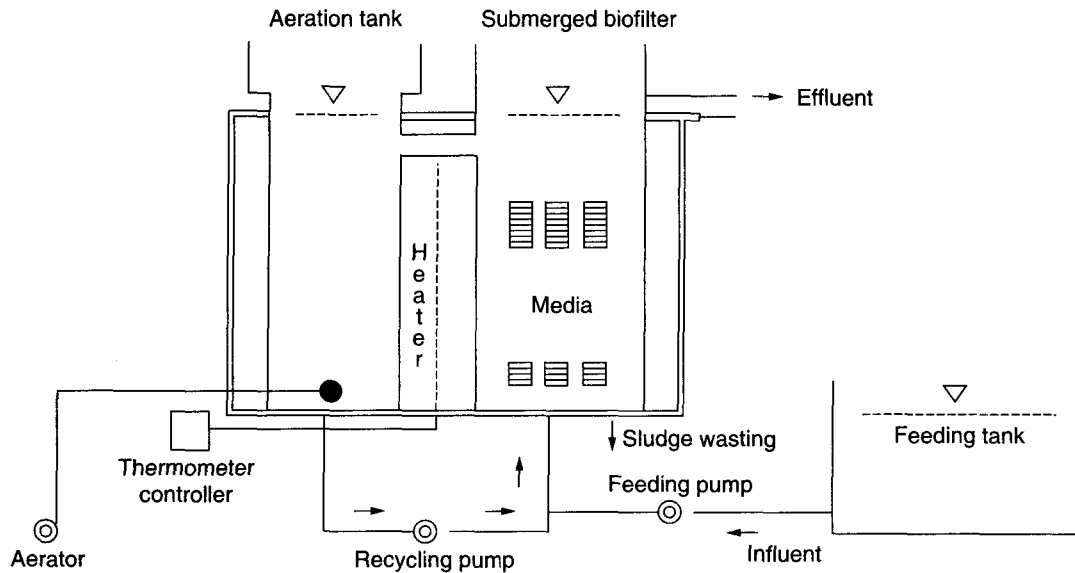


Fig. 1. Schematic diagram of a submerged biofilter reactor for the treatment of pulp and paper mill wastewater.

Table 1. Multistage bleaching sequences and bleaching conditions of Pinewood kraft pulps

Stage	Chemicals	Pulp consistency(%)	Temperature(°C)	Time(hr.)
C	Cl <sub>2</sub>	3	25	1
X	Xylanase	10	decision after experiment	decision after experiment
We	Wastewater enzymes	10	"	"
E <sub>1</sub>	NaOH	10	50	1
D <sub>1</sub>	ClO <sub>2</sub>	10	70	3
E <sub>2</sub>	NaOH	10	70	1
D <sub>2</sub>	ClO <sub>2</sub>	10	70	3
P	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +NaOH(2%)+ Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (5%)	10	80	2

\* Multistage bleaching sequences: C<sub>3.5</sub>E<sub>1.5</sub>D<sub>1.5</sub>E<sub>1.0</sub>D<sub>0.5</sub>, XE<sub>1.5</sub>D<sub>1.5</sub>E<sub>1.0</sub>D<sub>0.5</sub>, XE<sub>1.5</sub>D<sub>1.5</sub>E<sub>1.0</sub>D<sub>1.0</sub>, XE<sub>1.5</sub>D<sub>1.5</sub>E<sub>1.0</sub>D<sub>1.5</sub>, XE<sub>1.5</sub>D<sub>1.5</sub>E<sub>1.0</sub>P<sub>2.0</sub>, WeE<sub>1.5</sub>D<sub>1.5</sub>E<sub>1.0</sub>D<sub>0.5</sub>, WeE<sub>1.5</sub>D<sub>1.5</sub>E<sub>1.0</sub>D<sub>1.0</sub>, WeE<sub>1.5</sub>D<sub>1.5</sub>E<sub>1.0</sub>D<sub>1.5</sub>, WeE<sub>1.5</sub>D<sub>1.5</sub>E<sub>1.0</sub>P<sub>2.0</sub>.

cosidase, xylanase, mannanase, laccase, peroxidase이었다.

2.2.4 침지여상 유출수(We)를 이용한 적정 처리조건 구명

소나무 크라프트펄프를 각종 조건에서 각각 침지여상에 의한 미생물적 2차 처리 유출수(We)로 처리 후 알칼리 추출(NaOH 1.5%, 50°C, 1시간)하여 수율, Kappa No. 및 백색도의 측정 결

과에 따라 적정조건을 구명하였다. 유출수(We)로 처리 시 pH는 4.0, 4.5, 5.0, 5.5, 6.0으로, 온도는 30, 35, 37, 40, 45°C로, 처리시간은 0.5, 1, 2, 3, 4시간으로 변화시켰다.

2.2.5 다단표백

소나무 크라프트펄프를 염소를 사용한 5단표백(CEDED)을 대조구로하고 표백단을 변화시켜 무염소 다단표백 시, 각 표백단마다 펄프수율,

**Table 2. Effects of pH on the treatments of Pinewood kraft pulps with xylanase followed by the alkali extraction**

Treatments	Items	pH				
		6.0	7.0	8.0	9.0	10.0
Untreated	Pulp yield(%)	100	100	100	100	100
	Kappa No.	18.8	18.8	18.8	18.8	18.8
	Brightness	28.2	28.2	28.2	28.2	28.2
Xylanase treatment <sup>*1</sup>	Pulp yield(%)	99.0	99.1	98.7	98.5	98.0
	Kappa No.	17.7	16.7	16.0	16.1	17.3
	Brightness	28.2	27.8	27.8	28.0	27.1
Alkali extraction <sup>*2</sup>	Pulp yield(%)	99.5	99.1	98.3	98.1	99.7
	Kappa No.	15.9	14.7	14.6	14.7	16.1
	Brightness	30.0	28.8	30.4	29.4	28.1

\*1 Reaction temperature and time : 60℃, 2hr.  
Dosage of xylanase : 300EXU/kg(o.d. pulp).  
Pulp/liquor ratio = 1/10.

\*2 Dosage of NaOH : 1.5%(based on o.d. pulp).  
Reaction temperature and time : 50℃, 1hr.  
Pulp/liquor ratio = 1/10.

Kappa No., 백색도, 표백약품용액의 pH 및 표백약품 소비율을 측정하였다. 다단표백 종류 및 표백조건은 Table 1과 같다.

### 2.2.6 초지 및 종이품질시험

소나무 크라프트펄프를 사용하여 각종 다단표백을 한 9종의 표백펄프를 PFI mill로 여수도를 400mlCSF로 고해한 후, 수초지기로 평량 60g/m<sup>2</sup>으로 초지 하였다. 초지한 종이를 항온항습실(온도: 20℃, RH: 65%)에서 24시간 이상 조습후 열단장, 비파열도, 비인열도 및 내절도는 Tappi Test Methods<sup>14)</sup>에 의거 백색도는 백색도측정기(ISO type)를 사용하여 측정하였다.

## 3. 結果 및 考察

### 3.1 효소처리 적정조건 구명

소나무 크라프트펄프를 각종 조건에서 효소(xylanase) 처리후 알칼리추출하여 적정조건을 구명한 결과는 다음과 같다.

#### 3.1.1 pH

Xylanase를 이용하여 온도는 60℃, 시간은 2시간, 효소첨가량은 300EXU/kg(전건펄프 기준)으로 고정하고 pH별로 처리후, 알칼리추출(NaOH 1.5%, 50℃, 1시간)한 결과는 Table 2와 같다.

Xylanase 처리시 pH를 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, 10.0으로 변화시킴에 따라 펄프수율은 98.0~99.1% 범위를 나타내어 무처리시 보다 1~2% 정도 감소되었는데, pH간에 큰 차이는 없었다. Kappa No.는 16.0~17.7 범위를 나타내어 무처리시 보다 1~3 정도 감소되었는데, pH간에 차이가 있었다. 백색도는 28 내외를 나타내었는데, pH간에 일정한 경향없이 약간 감소되었다. Xylanase 처리한 펄프를 알칼리 추출시, 펄프수율은 98.1~99.7% 범위를 나타내었다. Kappa No.는 14.6~16.1 범위로 감소되었고, 백색도는 28.1~30.4 범위로 증가되었다. 이와 같은 결과들을 검토하여 볼 때 적정 pH는 8.0이었다.

#### 3.1.2 온도

Xylanase를 이용하여 pH는 상기에서 구명된

**Table 3. Effects of temperature on the treatments of Pinewood kraft pulps with xylanase followed by the alkali extraction**

Treatments	Items	Temperature(°C)				
		30	35	40	50	60
Untreated	Pulp yield(%)	100	100	100	100	100
	Kappa No.	16.3	16.3	16.3	16.3	16.3
	Brightness	27.9	27.9	27.9	27.9	27.9
Xylanase treatment <sup>*1</sup>	Pulp yield(%)	96.2	97.7	95.8	96.2	96.2
	Kappa No.	14.6	14.5	14.7	15.5	15.5
	Brightness	27.3	27.9	29.3	27.9	28.2
Alkali extraction <sup>*2</sup>	Pulp yield(%)	99.7	99.2	98.8	99.8	99.5
	Kappa No.	12.9	12.8	12.8	13.6	13.8
	Brightness	28.8	29.1	30.3	30.5	29.9

\*1 pH of liquor: 8.0, Reaction time: 2hr.

Dosage of xylanase: 300EXU/kg(o.d. pulp), Pulp/liquor ratio = 1/10.

\*2 Dosage of NaOH: 1.5%(based on o.d. pulp).

Reaction temperature and time: 50°C, 1hr.

Pulp/liquor ratio = 1/10.

8.0, 시간은 2시간, 효소첨가량은 300EXU/kg(전건펄프기준)으로 고정하고 온도별로 처리후 알칼리추출(NaOH 1.5%, 50°C, 1시간)한 결과는 Table 3과 같다.

Xylanase 처리시 온도를 30, 35, 40, 50, 60°C로 변화시킴에 따라 펄프수율은 96~98% 범위를 나타내어 처리온도 간에 약간의 차이가 있었다. Kappa No.는 14.5~15.5 범위를, 백색도는 27.3~29.3 범위를 나타내어 온도간에 약간의 차이가 있었다. Xylanase 처리한 펄프를 알칼리추출시, 펄프수율은 98.8~99.8% 범위를 나타내어 상당히 높은 경향이었다. Kappa No.는 12.8~13.8 범위로 감소되었고, 백색도는 28.8~30.5 범위로 증가되었다. 이상과 같은 결과들을 검토하여 볼 때 적정온도는 35°C이었다.

### 3.1.3 Xylanase 첨가량

Xylanase을 이용하여 pH 및 온도는 상기에서 구명된 8.0 및 35°C, 시간은 3시간으로 고정하고 xylanase 첨가량 별로 처리후 알칼리추출(NaOH 1.5%, 50°C, 1시간)한 결과는 Table 4와 같다.

Xylanase 처리시 첨가량을 0, 100, 200, 300, 400, 500EXU/kg(전건펄프 기준)으로 증가시킴에 따라 펄프수율은 93% 정도까지 상당히

감소되었는데, 첨가량 증가에 따라 감소되는 경향이었다. Kappa No.는 첨가량이 증가함에 따라 근소하게 감소되었으며, 백색도는 첨가량에 따른 차이 없이 비슷한 경향이었다. Xylanase 처리한 펄프를 알칼리추출시, 펄프수율은 일정한 경향 없이 99% 내외의 높은 수준을 나타내었다. Kappa No.는 12.6~14.5 범위로 감소되었고, 백색도는 30.5~32.0 범위로 증가되었다. 이상과 같은 결과들을 검토하여 볼 때 적정 첨가량은 400EXU/kg이었다.

### 3.1.4 시간

Xylanase을 이용하여 pH, 온도 및 xylanase 첨가량은 상기에서 구명된 8.0, 35°C 및 400EXU/kg으로 고정하고 반응시간별로 처리후 알칼리추출(NaOH 1.5%, 50°C, 1시간)한 결과는 Table 5와 같다.

Xylanase 처리시 반응시간을 0.5, 1, 2, 3, 4시간으로 연장시킴에 따라 펄프수율은 96.1~97.6%범위로 감소되었는데, 반응시간이 연장됨에 따라 감소되는 경향이었다. Kappa No.는 반응시간간에 큰 차이없이 14.4~14.7 범위를 나타내었으며, 백색도는 전체적으로 근소하게 감소되었다. Xylanase 처리한 펄프를 알칼리추출시, 펄프수율은 99% 이상으로서 높은 수준을 나타내

**Table 4. Effects of xylanase dosage on the treatments of Pinewood kraft pulps with xylanase followed by the alkali extraction**

Treatments	Items	Dosage(EXU/kg)					
		0	100	200	300	400	500
Untreated	Pulp yield(%)	100	100	100	100	100	100
	Kappa No.	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0
	Brightness	29.8	29.8	29.8	29.8	29.8	29.8
Xylanase treatment <sup>*1</sup>	Pulp yield(%)	95.3	94.8	95.1	95.4	94.3	93.3
	Kappa No.	15.4	15.0	15.0	14.8	14.6	14.5
	Brightness	29.9	29.9	30.0	30.5	29.9	29.8
Alkali extraction <sup>*2</sup>	Pulp yield(%)	99.5	98.2	99.4	99.6	99.3	99.0
	Kappa No.	14.5	14.3	13.0	13.0	12.6	12.7
	Brightness	30.5	30.7	31.6	31.8	32.0	31.8

\*1 Reaction temperature and time: 35℃, 3hr.  
pH of liquor: 8.0, Pulp/liquor ratio = 1/10.

\*2 Dosage of NaOH: 1.5%(based on o.d. pulp).  
Reaction temperature and time: 50℃, 1hr.  
Pulp/liquor ratio = 1/10.

**Table 5. Effects of reaction time on the treatments of Pinewood kraft pulps with xylanase followed by the alkali extraction**

Treatments	Items	Reaction time(hr.)				
		0.5	1	2	3	4
Untreated	Pulp yield(%)	100	100	100	100	100
	Kappa No.	16.1	16.1	16.1	16.1	16.1
	Brightness	28.7	28.7	28.7	28.7	28.7
Xylanase treatment <sup>*1</sup>	Pulp yield(%)	97.6	97.6	96.1	96.9	96.7
	Kappa No.	14.7	14.6	14.5	14.4	14.6
	Brightness	27.4	27.6	28.6	28.2	27.8
Alkali extraction <sup>*2</sup>	Pulp yield(%)	99.6	99.0	99.8	99.3	99.9
	Kappa No.	13.2	13.1	12.6	12.2	12.1
	Brightness	28.5	28.9	30.1	30.1	30.1

\*1 pH of liquor: 8.0, Reaction temperature: 35℃,  
Dosage of xylanase: 400EXU/kg(o.d. pulp), Pulp/liquor ratio = 1/10.

\*2 Dosage of NaOH: 1.5%(based on o.d. pulp).  
Reaction temperature and time: 50℃, 1hr. Pulp/liquor ratio = 1/10.

었다. Kappa No.는 반응시간이 연장됨에 따라 12.1까지 감소되었고, 백색도는 약간 증가하는 경향이였다. 이상과 같은 결과들을 검토하여 볼 때 적정 반응시간은 3시간이였다.

### 3.2 폐수의 미생물적 침지여상처리 및 침지여상 유출수 내 효소역가 측정

펄프·제지공장의 1차처리(화학응집침전) 폐수를 백색부후균인 *Phanerochaete sordida* YK-624를 media에 부착시킨 침지여상반응기로 처리

**Table 6. Activities of enzymes contained in the pulp and paper mill wastewater treated by *Phanerochaete sordida* YK-624**

Enzyme	CMCase	$\beta$ -Glucosidase	Xylanase	Mannanase	Laccase	Peroxidase
Activity(unit/ml)	11.8	12.1	14.5	20.6	0.0033	0.0026

\* Treatment method and conditions of pulp and paper mill wastewater.

- Treatment method : submerged biofilter system.
- Treatment pH and temperature: 5.5, 30°C.
- Hydraulic retention time: 10hr.

**Table 7. Effects of pH on the treatments of Pinewood kraft pulps with wastewater enzymes followed by the alkali extraction**

Treatments	Items	pH				
		4.0	4.5	5.0	5.5	6.0
Untreated	Pulp yield(%)	100	100	100	100	100
	Kappa No.	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5
	Brightness	28.3	28.3	28.3	28.3	28.3
We treatment <sup>1</sup>	Pulp yield(%)	99.4	99.7	98.5	97.9	98.5
	Kappa No.	15.6	15.9	15.4	15.8	15.7
	Brightness	28.4	27.9	27.8	28.4	28.3
Alkali extraction <sup>2</sup>	Pulp yield(%)	98.2	98.6	99.4	99.8	99.5
	Kappa No.	14.1	14.2	14.0	13.9	14.0
	Brightness	30.2	30.3	30.5	30.0	30.4

\*1 We: wastewater enzymes.

Reaction temperature and time: 37°C, 2hr.

Pulp/liquor ratio = 1/10.

\*2 Dosage of NaOH: 1.5%(based on o.d. pulp).

Reaction temperature and time: 50°C, 1hr.

Pulp/liquor ratio = 1/10.

하여 폐수내 오염물질을 감소시킨후, 유출되는 물 속에는 균이 분비한 다양한 종류의 효소가 있을 것으로 사료되어 각종 효소의 역가를 측정한 결과는 Table 6과 같다.

Xylanase와 mannanase는 셀룰로오스와 리그닌 사이에 존재하는 헤미셀룰로오스를 분해하여 탈리그닌 시키는 작용을 하는데, 이 효소들이 상당량 존재할 뿐만아니라 리그닌을 분해하는 능력이 있다고 알려진 laccase와 peroxidase도 소량 함유되어 있었다. 또한 셀룰로오스를 분해하는 CMCase와  $\beta$ -glucosidase도 상당량 존재하여 본 유출수를 이용하여 펄프를 처리하면 탈리그닌과 더불어 펄프의 강도 감소도 일어날 가능성이 있다고 볼 수 있다.

### 3.3 침지여상 유출수(We) 처리 적정조건 구명

소나무 크라프트펄프를 *Phanerochaete sordida* YK-624균이 부착된 침지여상 반응기의 유출수(다종의 효소가 존재함)를 이용하여 각종조건에서 처리후 알칼리추출(NaOH 1.5%, 50°C, 1시간)하여 적정조건을 구명한 결과는 다음과 같다.

#### 3.3.1 pH

유출수를 이용하여 온도는 37°C, 시간은 2시간으로 고정하고 pH별로 처리후 알칼리추출한 결과는 Table 7과 같다.

유출수를 이용한 처리시 pH를 4.0, 4.5, 5.0,

**Table 8. Effects of temperature on the treatments of Pinewood kraft pulps with wastewater enzymes followed by the alkali extraction**

Treatments	Items	Temperature(°C)				
		30	35	37	40	45
Untreated	Pulp yield(%)	100	100	100	100	100
	Kappa No.	17.3	17.3	17.3	17.3	17.3
	Brightness	29.5	29.5	29.5	29.5	29.5
We treatment <sup>*1</sup>	Pulp yield(%)	99.8	99.3	98.5	98.7	98.2
	Kappa No.	15.6	15.9	15.5	15.9	15.7
	Brightness	29.5	29.8	28.5	28.1	27.7
Alkali extraction <sup>*2</sup>	Pulp yield(%)	99.3	98.5	98.3	99.0	99.1
	Kappa No.	13.9	14.0	14.0	14.1	14.0
	Brightness	32.2	31.8	31.4	30.3	30.7

\*1 We: wastewater enzymes, pH of liquor: 5.0.  
Reaction time: 2hr., Pulp/liquor ratio = 1/10.

\*2 Dosage of NaOH: 1.5%(based on o.d. pulp).  
Reaction temperature and time: 50°C, 1hr.  
Pulp/liquor ratio = 1/10.

5.5, 6.0으로 변화시킴에 따라 펄프수율은 97.9~99.7% 범위로 감소되었다. Kappa No.는 15.4~15.9 범위로 감소되어 pH간에 차이가 근소하였으며, 백색도는 무처리시와 비슷한 수준이었다. 유출수를 이용하여 처리한 펄프를 알칼리추출시, 펄프수율은 98% 이상이였으며, Kappa No.는 13.9~14.2 범위로 감소되어 pH간의 차이가 근소하였다. 백색도는 pH간에 큰 차이 없이 30 정도로 증가되었다. 이상과 같은 펄프수율, Kappa No. 및 백색도의 변화를 고려하여 볼 때 적정 pH는 5.0이었다.

### 3.3.2 온도

유출수를 이용하여 pH는 상기에서 구명한 5.0, 시간은 2시간으로 고정하고 온도별로 처리후 알칼리추출한 결과는 Table 8과 같다.

온도를 30, 35, 37, 40, 45°C로 상승시킴에 따라 펄프수율은 98.2~99.8% 범위로 감소되었으며, Kappa No.는 15.5~15.9 범위로 감소되어 온도간의 차이가 근소하였다. 백색도는 온도에 따라 비슷하거나 약간 감소되어 27.7~29.8 범위를 나타내었다. 유출수를 이용하여 처리한 펄프를 알칼리추출시, 펄프수율은 99% 내외를 나타내었으며, Kappa No.는 온도간에 거의 차이없이 14 정도로 감소되었다. 백색도는 30.3~32.2범위로

증가되었다. 이상과 같은 결과들을 검토하여 볼 때 적정온도는 37°C이었다.

### 3.3.3 시간

유출수를 이용하여 pH, 반응온도는 상기에서 구명한 5.0 및 37°C로 고정하고 반응시간별로 처리후 알칼리추출한 결과는 Table 9와 같다.

반응시간을 0.5, 1, 2, 3, 4시간으로 연장시킴에 따라 펄프수율은 97.9~99.5% 범위로 감소되었다. Kappa No.는 3시간 까지 감소하다가 그 이후에는 변화가 없었으며, 백색도는 무처리시와 거의 같은 30 정도이었다. 유출수를 이용하여 처리한 펄프를 알칼리추출시, 펄프수율은 98.3~99.4% 범위로 감소되었다. Kappa No.는 3시간의 경우 최대 감소율을 나타내었으며, 백색도는 약간 증가하여 30.4~32.2 범위를 나타내었다. 이상과 같은 결과들을 검토하여 볼 때 적정 반응시간은 3시간이었다.

## 3.4 무염소 다단표백

소나무 크라프트펄프를 사용하여 염소를 사용한 5단표백(CEDED)을 대조구로 하고, 첫단에 염소 대신 효소(xylanase) 또는 *Phanerochaete sor-*



**Table 9. Effects of reaction time on the treatments of Pinewood kraft pulps with wastewater enzymes followed by the alkali extraction**

Treatments	Items	Reaction time(hr.)				
		0.5	1	2	3	4
Untreated	Pulp yield(%)	100	100	100	100	100
	Kappa No.	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9
	Brightness	29.5	29.5	29.5	29.5	29.5
We treatment <sup>*1</sup>	Pulp yield(%)	99.5	99.3	98.5	97.9	97.9
	Kappa No.	17.6	17.2	17.3	16.2	16.2
	Brightness	30.0	30.0	29.6	30.3	30.3
Alkali extraction <sup>*2</sup>	Pulp yield(%)	98.5	98.3	98.8	99.0	99.4
	Kappa No.	16.3	16.1	16.0	14.4	14.6
	Brightness	30.6	30.4	30.5	32.2	32.0

\*1 We: wastewater enzymes, pH of liquor: 5.0.  
Reaction temperature: 37°C, Pulp/liquor ratio = 1/10.

\*2 Dosage of NaOH: 1.5%(based on o.d. pulp).  
Reaction temperature and time: 50°C, 1hr.  
Pulp/liquor ratio = 1/10.

*did* YK-624균을 부착시킨 침지여상 반응기에서 처리된 유출수(wastewater enzymes)를 이용하여 5단표백을 한 결과는 다음과 같다.

Xylanase을 이용한 다단표백시 각 표백단계에서의 표백필프수율, 카파價 및 백색도는 Table 10과 같다.

표백필프수율은 염소를 사용한 다단표백과 xylanase을 사용한 다단표백 간에 큰 차이는 없었다. Kappa No.는 염소를 사용한 다단표백시에는 E<sub>1</sub>단에서 4.6까지 감소되었으나, xylanase을 이용시에는 D<sub>1</sub>단에서 5 내외로 감소되었다. 백색도는 염소를 사용한 다단표백시에는 D<sub>1</sub>단에서 80이상으로 증가되었으나, xylanase을 이용시에는 D<sub>2</sub>단 또는 P단에서 80 이상을 나타내었다. 결과적으로 xylanase를 이용시 염소를 사용한 경우와 같은 수준으로 표백하기 위해서는 이산화염소 사용량을 1.0% 정도 증가시킬 필요가 있었다. 이는 xylanase에 의한 전처리 보다 염소에 의한 탈리그닌이 표백효과가 높는데 기인하는 것으로 사료된다.

침지여상 반응기의 유출수(wastewater enzymes)를 이용한 다단표백시 각 표백단계에서의 표백필프수율, 카파價 및 백색도는 Table 11과 같다.

표백필프수율은 xylanase을 사용한 다단표백과 비슷한 수준이었다. Kappa No.의 감소는

xylanase을 이용한 경우와 같은 경향으로서 E<sub>2</sub>단에서 3 정도로 감소되었다. 백색도는 D<sub>2</sub>단 또는 P단에서 80 이상을 나타내었으며, 최종 백색도는 80~87 범위로서 염소를 사용한 경우보다 낮았으나 xylanase을 사용한 경우와는 비슷하였다.

Xylanase을 이용한 다단표백시 각 표백단계에서의 약품소비율과 표백용액의 pH 변화는 Table 12와 같다.

염소와 이산화염소는 모든 표백단계에서 거의 소비되었다. 그러나 알칼리는 E<sub>1</sub>단에서 35.9~44.8%, E<sub>2</sub>단에서 38.8~62.9% 범위로 소모되었으며, 과산화수소는 46.5% 소비되어 투여량을 감소시키는 것이 경제적이었다. pH는 모든 표백단에서 감소되었다.

침지여상 반응기의 유출수(wastewater enzymes)를 이용한 다단표백시 각 표백단계에서의 약품소비율과 표백용액의 pH 변화는 Table 13과 같다.

이산화염소는 모든 표백단에서 거의 소비되었다. 그러나 알칼리는 E<sub>1</sub>단에서 20.1~21.3% 소비되어 xylanase 이용시보다 소비율이 적었다. 한편 E<sub>2</sub>단에서는 53.2~72.3% 범위로 소비되었으며, 과산화수소는 23.5% 소비되었다. pH는 We 단을 제외하고는 감소되었다.

**Table 10. Bleached pulp yield, Kappa No. and brightness of Pinewood kraft pulps in the multi-stage bleaching sequences with xylanase**

Stages	Items	Bleaching sequences	CE <sub>1</sub> D <sub>1</sub> E <sub>2</sub> D <sub>2(0.5)</sub>	XE <sub>1</sub> D <sub>1</sub> E <sub>2</sub> D <sub>2(0.5)</sub>	XE <sub>1</sub> D <sub>1</sub> E <sub>2</sub> D <sub>2(1.0)</sub>	XE <sub>1</sub> D <sub>1</sub> E <sub>2</sub> D <sub>2(1.5)</sub>	XE <sub>1</sub> D <sub>1</sub> E <sub>2</sub> P <sub>(2.0)</sub>
C	Y.		98.7	-	-	-	-
	K.		7.3	-	-	-	-
	B.		38.7	-	-	-	-
X	Y.		-	98.5	96.3	98.9	96.9
	K.		-	16.0	15.9	16.0	16.0
	B.		-	30.9	30.9	32.4	32.4
E <sub>1</sub>	Y.		99.4	99.2	99.7	99.9	99.7
	K.		4.6	14.0	14.0	13.7	14.3
	B.		41.0	32.7	33.2	35.9	35.0
D <sub>1</sub>	Y.		95.3	97.5	98.9	98.4	98.0
	K.		-	5.3	5.4	4.8	5.2
	B.		80.3	47.9	48.7	49.6	47.5
E <sub>2</sub>	Y.		99.3	99.1	98.4	97.6	99.9
	K.		-	2.5	3.0	2.6	2.9
	B.		77.6	53.1	53.2	54.7	52.9
D <sub>2</sub>	Y.		99.5	98.4	99.7	99.2	-
	K.		-	-	-	-	-
	B.		86.9	82.7	83.8	86.3	-
P	Y.		-	-	-	-	98.8
	K.		-	-	-	-	-
	B.		-	-	-	-	82.4

\* Y.: bleached pulp yield(%), K.: Kappa No., B.: Brightness.  
 Kappa No. of unbleached pulp: 16.8, Brightness of unbleached pulp: 32.4.

**Table 11. Bleached pulp yield, Kappa No. and brightness of Pinewood kraft pulps in the multi-stage bleaching sequences with wastewater enzymes**

Stages	Items	Bleaching sequences	WeE <sub>1</sub> D <sub>1</sub> E <sub>2</sub> D <sub>2(0.5)</sub>	WeE <sub>1</sub> D <sub>1</sub> E <sub>2</sub> D <sub>2(1.0)</sub>	WeE <sub>1</sub> D <sub>1</sub> E <sub>2</sub> D <sub>2(1.5)</sub>	WeE <sub>1</sub> D <sub>1</sub> E <sub>2</sub> P <sub>(2.0)</sub>
We	Y.		99.8	99.2	99.4	99.4
	K.		15.9	15.8	15.1	15.5
	B.		32.2	32.3	31.9	32.9
E <sub>1</sub>	Y.		99.5	99.5	99.1	99.2
	K.		14.2	14.3	13.5	14.2
	B.		33.7	33.3	33.2	33.5
D <sub>1</sub>	Y.		98.6	98.3	97.5	98.0
	K.		5.6	5.7	5.5	5.7
	B.		46.3	45.4	49.4	46.0
E <sub>2</sub>	Y.		98.2	97.9	98.9	98.7
	K.		3.2	3.3	3.2	3.2
	B.		52.1	52.6	56.0	54.5
D <sub>2</sub>	Y.		99.4	99.2	99.0	-
	K.		-	-	-	-
	B.		80.3	84.7	86.9	-
P	Y.		-	-	-	99.0
	K.		-	-	-	-
	B.		-	-	-	84.9

\* Y.: bleached pulp yield(%), K.: Kappa No., B.: Brightness.  
 Kappa No. of unbleached pulp: 16.8, Brightness of unbleached pulp: 32.4.

**Table 12. Consumption rates of bleaching agent and pH of bleaching liquor in the multistage bleaching sequences of Pinewood kraft pulps with xylanase**

Stages	Items	Bleaching sequences	CE <sub>1</sub> D <sub>1</sub> E <sub>2</sub> D <sub>2(0.5)</sub>	XE <sub>1</sub> D <sub>1</sub> E <sub>2</sub> D <sub>2(0.5)</sub>	XE <sub>1</sub> D <sub>1</sub> E <sub>2</sub> D <sub>2(1.0)</sub>	XE <sub>1</sub> D <sub>1</sub> E <sub>2</sub> D <sub>2(1.5)</sub>	XE <sub>1</sub> D <sub>1</sub> E <sub>2</sub> P <sub>(2.0)</sub>
C	Cons.		100	-	-	-	-
	pH <sub>I</sub>		1.9	-	-	-	-
	pH <sub>F</sub>		1.9	-	-	-	-
X	Cons.		-	-	-	-	-
	pH <sub>I</sub>		-	8.0	8.0	8.0	8.0
	pH <sub>F</sub>		-	7.7	7.9	7.9	7.9
E <sub>1</sub>	Cons.		44.8	35.9	40.1	36.4	35.9
	pH <sub>I</sub>		12.5	12.8	12.8	12.8	12.7
	pH <sub>F</sub>		11.8	12.4	12.2	12.2	12.2
D <sub>1</sub>	Cons.		98.9	100	100	100	100
	pH <sub>I</sub>		2.0	2.4	2.4	2.4	2.3
	pH <sub>F</sub>		1.9	2.2	2.2	2.2	2.2
E <sub>2</sub>	Cons.		38.8	62.9	57.7	61.2	61.2
	pH <sub>I</sub>		12.2	12.7	12.5	12.8	12.5
	pH <sub>F</sub>		11.6	11.7	11.7	11.6	11.7
D <sub>2</sub>	Cons.		98.4	98.1	98.2	96.6	-
	pH <sub>I</sub>		2.5	2.5	2.8	2.5	-
	pH <sub>F</sub>		2.3	2.2	2.1	2.2	-
P	Cons.		-	-	-	-	46.5
	pH <sub>I</sub>		-	-	-	-	11.9
	pH <sub>F</sub>		-	-	-	-	11.6

\* Cons.: Consumption rate(%), pH<sub>I</sub>: initial pH, pH<sub>F</sub>: final pH.

**Table 13. Consumption rates of bleaching agent and pH of bleaching liquor in the multistage bleaching sequences of Pinewood kraft pulps with wastewater enzymes**

Stages	Items	Bleaching sequences	WeE <sub>1</sub> D <sub>1</sub> E <sub>2</sub> D <sub>2(0.5)</sub>	WeE <sub>1</sub> D <sub>1</sub> E <sub>2</sub> D <sub>2(1.0)</sub>	WeE <sub>1</sub> D <sub>1</sub> E <sub>2</sub> D <sub>2(1.5)</sub>	WeE <sub>1</sub> D <sub>1</sub> E <sub>2</sub> P <sub>(2.0)</sub>
We	Cons.		-	-	-	-
	pH <sub>I</sub>		5.0	5.0	5.0	5.0
	pH <sub>F</sub>		7.8	7.8	7.8	7.8
E <sub>1</sub>	Cons.		20.6	20.6	21.3	20.1
	pH <sub>I</sub>		12.6	12.6	12.3	12.3
	pH <sub>F</sub>		12.0	12.0	11.8	11.8
D <sub>1</sub>	Cons.		100	100	100	100
	pH <sub>I</sub>		2.1	2.1	2.4	2.1
	pH <sub>F</sub>		1.9	1.9	2.1	2.0
E <sub>2</sub>	Cons.		72.3	71.5	53.2	60.9
	pH <sub>I</sub>		12.5	12.5	12.6	12.5
	pH <sub>F</sub>		11.3	11.3	11.7	11.6
D <sub>2</sub>	Cons.		100	100	97.9	-
	pH <sub>I</sub>		2.6	2.4	2.4	-
	pH <sub>F</sub>		2.5	2.2	2.2	-
P	Cons.		-	-	-	23.5
	pH <sub>I</sub>		-	-	-	11.4
	pH <sub>F</sub>		-	-	-	11.0

\* Cons.: Consumption rate(%), pH<sub>I</sub>: initial pH, pH<sub>F</sub>: final pH.

3.5 초지 및 종이 품질시험

소나무 크라프트펄프를 사용하여 9종의 다단표백을 한 펄프들을 PFI mill을 이용하여 400mLCSF로 고해한 후, 평량 60g/m<sup>2</sup>으로 수초지하였다. 수초지한 종이는 항온항습실(온도: 20℃, RH: 65%)에서 조습후 인장강도, 파열강도, 인열강도, 내절도 및 백색도를 측정하였으며, 그 결과는 Table 14와 같다.

열단장은 첫단에 염소를 사용한 경우가 xylanase 또는 We를 사용한 경우 보다 높았으며, 마지막 단에 과산화수소를 사용한 경우가 이산화염소를 사용한 경우 보다 높았다. 이는 과산화수소가 이산화염소보다 섬유소의 분해를 적게 일으킨데 기인하는 것으로 사료된다. 파열지수도 열단장의 경우와 같이 첫단에 염소를 사용한 경우가 높았다. 인열지수는 첫단에 We를 사용한 경우가 높은 경향을 나타내었다. 내절도는 첫단에 염소를 사용한 경우가 높은 경향이었는데, 첫단에 xylanase를 사용하고 마지막 단에 과산화수소를 사용한 경우가 가장 높았다. 백색도는 첫단에 염소를 사용한 경우의 최종 백색도가 86.9로서 xylanase를 사용한 경우보다 4 정도, We를 사용한 경우보다 6 정도 높았는데, 최종단에서 이산화염소 사용량을 1% 정도 증가시키면 비슷한 백색도를 얻을수 있었다.

4. 結 論

Xylanase 또는 *Phanerochaete sordida* YK-624 균이 부착된 침지여상 반응기에서 폐수 처리시 배출되는 유출수(We: wastewater enzymes)를 이용하여 소나무 크라프트펄프를 무염소표백하고자 적정처리조건(pH, 온도, 첨가량, 시간)을 구명하고, 다단표백후 펄프의 품질시험을 한 결과를 고찰하여 얻은 결론은 다음과 같다.

Xylanase를 이용하여 소나무 크라프트펄프를 처리시 적정 pH, 온도, 효소첨가량 및 시간은 8.0, 35℃, 400EXU/kg 및 3시간이었으며, 침지여상 반응기에서 배출되는 유출수(We)를 이용하여 처리시 적정 pH, 온도 및 시간은 5.0, 37℃ 및 3시간 이었다. 또한 소나무 크라프트펄프를 xylanase 또는 We를 이용하여 무염소 다단표백한 결과 각종 강도와 백색도가 염소를 사용한 경우 보다 낮았으나, 최종 표백단에서 이산화염소의 사용량을 증가시키거나 과산화수소를 사용하므로서 개선할수 있었다.

引用文獻

1. Hise, R. G., Streisel, R. C. and Bills, A. M., Tappi J. 115(2):57(1992).

Table 14. Physical properties of Pinewood kraft pulps bleached with the various kinds of multi-stage bleaching sequences

Bleaching sequences	Properties	Breaking length (Km)	Burst Index (kPa · m <sup>2</sup> /g)	Tear Index (mN · m <sup>2</sup> /g)	Folding endurance (times)	Brightness
	C <sub>3.5</sub> E <sub>1.5</sub> D <sub>1.5</sub> E <sub>1.0</sub> D <sub>0.5</sub>	7.49	5.58	19.80	800	86.9
	XE <sub>1.5</sub> D <sub>1.5</sub> E <sub>1.0</sub> D <sub>0.5</sub>	6.55	4.69	23.14	785	82.7
	XE <sub>1.5</sub> D <sub>1.5</sub> E <sub>1.0</sub> D <sub>1.0</sub>	6.40	5.14	20.56	546	83.8
	XE <sub>1.5</sub> D <sub>1.5</sub> E <sub>1.0</sub> D <sub>1.5</sub>	6.16	4.08	19.27	393	86.3
	XE <sub>1.5</sub> D <sub>1.5</sub> E <sub>1.0</sub> P <sub>2.0</sub>	7.23	5.10	21.91	1,197	82.4
	WeE <sub>1.5</sub> D <sub>1.5</sub> E <sub>1.0</sub> D <sub>0.5</sub>	6.42	4.30	23.10	460	80.3
	WeE <sub>1.5</sub> D <sub>1.5</sub> E <sub>1.0</sub> D <sub>1.0</sub>	6.00	3.89	23.73	350	84.7
	WeE <sub>1.5</sub> D <sub>1.5</sub> E <sub>1.0</sub> D <sub>1.5</sub>	5.43	3.50	25.89	199	86.9
	WeE <sub>1.5</sub> D <sub>1.5</sub> E <sub>1.0</sub> P <sub>2.0</sub>	6.52	4.10	20.12	602	84.9

\* X: treatment with xylanase(400EXU/kg), We: treatment with wastewater enzymes, Freeness of pulps after beating: 400 mLCSF.

2. Knutsson, I., Lovblad, R., Malmström, J., de Sousa, F., and Kringstad, K. P., *Tappi J.* 75(6):112(1992).
3. Johansson, E. and Ljunggren, S., *J. of Wood Chem. and Tech.* 14(4):507(1994).
4. Lai, Y. Z., Funaoka, M., and Chen, H. T., *Holzforschung.* 48(4):355(1994).
5. Byrd Jr, M. V. and Knoernschild, K. J., *Tappi J.* 75(5) : 101 (1992).
6. Hurst, M. M., *Tappi J.* 76(4):156(1993).
7. Pan, X., Lachenal, D., Lapierre, C., Monties, B., Neirinck, V. and Robert, D., *Holzfor-schung.* 48(5):429(1994).
8. Walsh, P. B., *Tappi J.* 74(1):81(1991).
9. Allison, R. W. and Clark, T. A., *Tappi J.* 77(7):127(1994).
10. Brown, J., Cheek, M. C., Jameel, H. and Joyce, T. W., *Tappi J.* 77(11):105(1994).
11. Suurn kki, A., Kantelinen, A., Buchert, J. and Viikari, L., *Tappi J.* 77(11):111(1994).
12. 木材科學實驗書 II. 化學編, 日本木材學會, 338(1985).
13. Kondo, R., Kurashiki, K., and Sakai, K., *Appl. Environ. Microbiol.* 60(3):921(1994).
14. *TAPPI Test Methods*, TAPPI Press, Atlanta, Georgia(1992).