

도시 폐휴지의 질산 펄프제조와 펄프폐액의 입상 비료화 기술개발(I)

- 폐골판지 상자(OCC)의 질산 펄프제조 조건 -

임 기 표[†] · 위 승 곤 · 김 창 래 · 양 정 훈

Nitric-Acid Pulping of Municipal Wastepapers and its Spent-Liquor Utilization for Fertilizers (I)

- Study on the Nitric-Acid Pulping Conditions of OCC Pulp -

K-P. Lim[†], S-G. Wi, C-R. Kim, and J-H. Yang

ABSTRACT

A series of studies on nitric-acid pulping of municipal recycled waste papers were carried out to substitute the bleached chemical pulp imported for producing printing paper as well as to use its solidified spent-liquor as fertilizer.

The first experiment was carried out to find the optimum treatment conditions such as pulp consistency, nitric acid charge and temperature in HNO₃-alkali pulping process.

The results obtained were as follows:

1. Some selective delignification of OCC pulp was conducted by HNO₃-alkali process.
The higher the temperature and concentration of nitric acid, the lower the pulp yield and kappa number of treated pulp, while its brightness was increased.
2. The higher consistency required the stronger mixing in case of more than 5% pulp.
3. In the laboratory, the suitable HNO₃-treating condition seemed to be less than 6% consistency, lower than 500% HNO₃ charge on pulp and lower than 100°C in cooking temperature.
4. The spent liquor with 1.77% N-content seemed to be slow-release nitrogen fertilizer suitable for agriculture.

• 1998년도 환경부 지원 G-7 Project의 일환으로 수행되었음.

• 전남대학교 농과대학 임산공학과(Dept. of Forest Product, College of Agriculture, Chonnam National University, Kwangju, 500-757, Korea.)

†주저자(Corresponding author): e-mail: kplim@chonnam.chonnam.ac.kr

1. 서론

목재성분 중에서 cellulose를 섬유상으로 분리 정제하여 각종 종지와 판지를 제조하는 목재 펄프 산업은 크라프트 펄프를 주로 사용하는데 인쇄용으로는 표백 크라프트, 포장지에는 미표백 크라프트 펄프를 사용하는 것이 일반적이다. 그러나 대량 발생하는 펄프폐액을 증발 농축시켜 소각하고 공장에 필요한 증해 약품을 회수하며, 동시에 발생한 폐열을 회수하여 필요한 에너지를 자급하고 있기 때문에 크라프트 제조공정이 일반화되었지만, 일산 1000톤 규모에 5억 달러 정도의 막대한 투자비가 소요되기 때문에 목재자원이 부족한 국가에서는 설치할 수 없고, 최근에는 환경에 대한 규제가 강화되면서 크라프트법은 사용된 황화물에 의하여 mercaptan과 같은 악취가 발생하고, 펄프표백공정에서 PCB를 발생하여 대기 및 수질 환경을 오염시키기 때문에 염소를 사용하지 않는 ECF(Elemental Chlorine-Free) 표백이 개발되고, 나아가 무염 소계 표백인 TCF(Total Chlorine-free) 표백이 개발되고, 증해공정에서는 무유황 펄프화(sul-

fur-free pulping: SFP) 공정인 오가노솔브펄프화(organosolv pulping)등이 개발되고 있다.

우리 나라도 산업사회가 되면서 도시화가 진행되어 대도시에서는 매일 1인당 1~2kg에 달하는 폐기물이 방출되고 그중에서 3/4 정도가 유기폐기물로서 소각이 가능하고, 유기폐기물 중에서 생분해가 가능한 목질 Biomass는 1/4에 달한다. 따라서 최근에는 매립시 발생하는 침출수 오염과 소각시 발생하는 dioxin 등의 2차 오염 피해를 방지하기 위해서 음식 찌꺼기의 사료화나 퇴비화, 목질 Biomass의 제지 원료화, 플라스틱류의 재활용 등이 활발하게 연구되고 있다.

특히 목재자원이 부족한 우리 나라는 경제발전예 따라 소비가 증가하는 종지와 판지의 제조에 필요한 펄프를 무게비로 60% 이상 수입에 의존하고, 일본이나 네덜란드와 같이 국내폐지 회수율도 50%에 달한다. 그러나 50% 이상의 국내폐지 회수율에도 불구하고 이용기술을 보면 섬유수율 저하를 방지하기 위하여 해리와 탈잉크 처리만을 실시하기 때문에 목재 펄프에 비하여 종지의 백색도가 낮고 품질이 저하되어 차하급지 이하에만 적용되어

Table 1. Nitric-acid pulping conditions as to HNO₃-KOH process of GOCC

〈1〉 HNO ₃ treatment				〈2〉 alkali extraction				Abbr
pulp cons. (%)	HNO ₃ (%/pulp)	temp. (°C)	time (hr)	pulp cons. (%)	KOH (%/pulp)	temp. (°C)	time (hr)	
2	12.5	50	2	2	10	70	2	A _{12.5}
	25	50	2	2	10	70	2	A ₂₅
	50	50	2	2	10	70	2	A ₅₀
	75	50	2	2	10	70	2	A ₇₅
	100	50	2	2	10	70	2	A ₁₀₀
2	12.5	70	2	2	10	70	2	B _{12.5}
	25	70	2	2	10	70	2	B ₂₅
	50	70	2	2	10	70	2	B ₅₀
	75	70	2	2	10	70	2	B ₇₅
	100	70	2	2	10	70	2	B ₁₀₀
2	12.5	90	2	2	10	70	2	C _{12.5}
	25	90	2	2	10	70	2	C ₂₅
	50	90	2	2	10	70	2	C ₅₀
	75	90	2	2	10	70	2	C ₇₅
	100	90	2	2	10	70	2	C ₁₀₀
2	12.5	105	2	2	10	70	2	D _{12.5}
	25	105	2	2	10	70	2	D ₂₅
	50	105	2	2	10	70	2	D ₅₀
	75	105	2	2	10	70	2	D ₇₅
	100	105	2	2	10	70	2	D ₁₀₀

Table 1. Nitric-acid pulping conditions of KOCC before KOH extraction

〈1〉 HNO ₃ treatment				〈2〉 alkali extraction				Abbr.
pulp cons.(%)	HNO ₃ (%/pulp)	temp (°C)	time (hr)	pulp cons.(%)	KOH (%/pulp)	temp. (°C)	time (hr)	KOCC-N _i K _j
2	100	70	2	2	10	70	2	OCC-N _{2%/100%/70°C} -KOH
2	200	70	2	2	10	70	2	OCC-N _{2%/200%/70°C} -KOH
2	300	70	2	2	10	70	2	OCC-N _{2%/300%/70°C} -KOH
2	400	70	2	2	10	70	2	OCC-N _{2%/400%/70°C} -KOH
2	100	90	2	2	10	70	2	OCC-N _{2%/100%/90°C} -KOH
2	200	90	2	2	10	70	2	OCC-N _{2%/200%/90°C} -KOH
2	300	90	2	2	10	70	2	OCC-N _{2%/300%/90°C} -KOH
2	400	90	2	2	10	70	2	OCC-N _{2%/400%/90°C} -KOH
2	500	90	2	2	10	70	2	OCC-N _{2%/500%/90°C} -KOH
2	600	90	2	2	10	70	2	OCC-N _{2%/600%/90°C} -KOH
4	100	90	2	2	10	70	2	OCC-N _{4%/100%/90°C} -KOH
4	200	90	2	2	10	70	2	OCC-N _{4%/200%/90°C} -KOH
4	300	90	2	2	10	70	2	OCC-N _{4%/300%/90°C} -KOH
4	400	90	2	2	10	70	2	OCC-N _{4%/400%/90°C} -KOH
4	500	90	2	2	10	70	2	OCC-N _{4%/500%/90°C} -KOH
4	600	90	2	2	10	70	2	OCC-N _{4%/600%/90°C} -KOH
6	100	70	2	2	10	70	2	OCC-N _{6%/100%/70°C} -KOH
6	200	70	2	2	10	70	2	OCC-N _{6%/200%/70°C} -KOH
6	300	70	2	2	10	70	2	OCC-N _{2%/300%/70°C} -KOH
6	400	70	2	2	10	70	2	OCC-N _{6%/400%/70°C} -KOH
6	100	90	2	2	10	70	2	OCC-N _{6%/100%/90°C} -KOH
6	200	90	2	2	10	70	2	OCC-N _{6%/200%/90°C} -KOH
6	300	90	2	2	10	70	2	OCC-N _{6%/300%/90°C} -KOH
6	400	90	2	2	10	70	2	OCC-N _{6%/400%/90°C} -KOH
6	500	90	2	2	10	70	2	OCC-N _{6%/500%/90°C} -KOH
6	600	90	2	2	10	70	2	OCC-N _{6%/600%/90°C} -KOH

늘어나는 고급 인쇄용지용 목재화학펄프 수입이 늘고 있다.

한편 Rydholm¹⁾과 Sarkanen과 Luwig²⁾ 및 Fengel³⁾에 따르면 펄프폐액을 농업용 비료로 이용하는 펄프제조공정으로 질산-알카리 펄프제조 공정이 2차 대전 전에 개발되어 전시에는 독일에서 실용화되었지만 전후에 안정된 경제사정으로 폐쇄되었으며, 수입에 의존하는 화학펄프를 국산화하기 위하여 임³⁾은 벗짚의 질산 펄프화 특성을 연구하기도 하였다.

따라서 본 연구는 도시에서 매일같이 발생하는 폐기물 중에서 폐골판지 상자(Korean Old Corrugated Container: KOCC)를 택하여 수입에 의존하는 화학펄프를 대체함과 동시에 발생하는 펄프 폐액을 농업용 비료로 사용할 수 있는 질산법을 택

하여 그의 제조조건과 펄프화 특성을 구명하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

2.1.1 공시 폐지

본 연구에 사용된 폐휴지는 구성 펄프의 순도를 고려하여 전자제품 포장에 사용한 폐골판지 상자(독일에서 수입된 분석기기용 포장지: GOCC)와 국산 폐골판지 상자(KOCC)를 사용하였다.

Table 3. GC control for sugar analysis⁵⁾

GC Instrument: Chromapack CP9001
 Capillary column: DB-225/ID0.25mm*30m*0.25micron thickness
 Detector temp.: 250℃
 Injection temp.: 220℃
 Oven temp.: initial: 60℃
 rise: 15℃/min
 final: 220℃
 Flow rate:nitrogen: 5kg/cm²
 hydrogen: 5kg/cm²
 dry air: 5kg/cm²

2.1.2 탈리그닌화 반응시약

- (1) HNO₃: 덕산약품(주)에서 제조된 60% HNO₃을 사용하였다.
- (2) Alkali: 덕산약품(주)에서 제조된 93%의 NaOH와 85% KOH를 사용하였다.

2.2.2 펄프 분석

- (가) 펄프의 수율과 kappa no. 및 백색도 측정
 세척탈수 후의 펄프중의 함수율을 측정하여 펄프 수율을 계산하고, kappa no.와 백색도는 각각 TAPPI T236cm-85, T452om-87에 따라 분석하였다.

2.2 실험 방법

2.2.1 폐골판지 상자의 질산 펄프화

(가) 폐지의 펄프화

폐골판지 상자를 수일간 물에 침지시켜 습윤시킨 다음 10 L의 실험용 고해기에서 추를 걸지 않은 채로 개개의 섬유로 해리 시킨 후 0.3mm의 평판 스크린에서 정선한 후 원심 탈수하여 사용하였다.

(나) 질산처리 및 알카리 추출 조건

탈수된 OCC 펄프의 함수율을 측정하여 1 L용량의 내열성 특수 플라스틱 병에 전건 기준 10g의 펄프를 가하여 Table 1과 같이 질산을 가하고, 총량 500 mL가 되게 물을 가한 다음 뚜껑을 닫고 반응시킨 다음, 과잉의 질산을 탈수세척한 후, 이어서 펄프에 대하여 10%의 NaOH를 가하여 70℃에서 2 hr 추출한 다음 탈수세척하고, 여과지로 초지하여 펄프수율과 Kappa No. 및 백색도와 구성당을 분석하였다.

또한 KOCC에 대하여서는 100℃ 이하의 저온에서 Table 2와 같은 조건으로 처리하여 질산 펄프화 특성을 조사하였다.

(나) 질산펄프의 탈잉크처리

KOCC의 경우 질산펄프의 탈잉크 처리는 HNO₃-KOH 공정이 완료된 후 Voith-type의 5L-flotator에서 자체 합성한 propylene glycol oleate로 5분씩 3회 반복하였다.

(다) 펄프의 구성 당 분석

TAPPI T249cm-85에 따라 가수분해와 아세틸화를 실시한 후 cad(1997)에 따라 Table 3과 같은 조건으로 chrom pack CP9001형 GC에서 구성당을 분석하였다.

(라) 펄프폐액 중의 질소함량 분석

알카리 추출후의 진공여과에서 얻어진 펄프폐액을 모아 염산으로 산성화한 후 응집된 폐액 성분을 여과하고, 중성이 될 때까지 물로 세척하여 국립표준원이 보유하고 있는 원소분석기에 의하여 질소함량을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 질산처리 조건과 탈리그닌화도 변화

내수용 골판지와는 달리 비교적 펄프조합이 일정

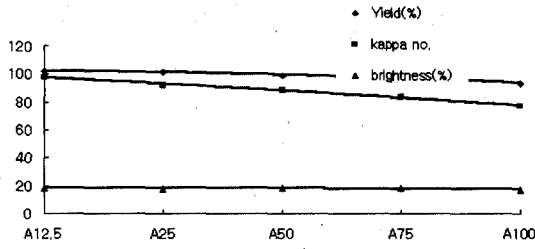


Fig. 1. Changes of yield, kappa number and brightness in OCC pulp treated with nitric acid addition at 50 °C.
(Kappa number = 91.2 and Brightness = 17% in raw OCC)

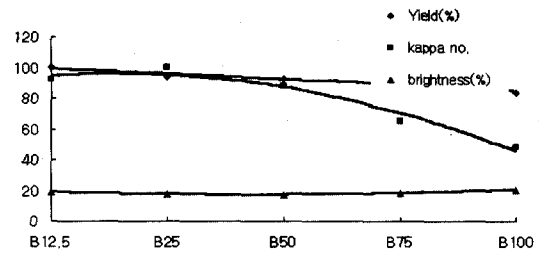


Fig. 2. Changes of yield, kappa number and brightness in OCC pulp treated with nitric acid addition at 70 °C.
(Kappa number = 91.2 and Brightness = 17% in raw OCC)

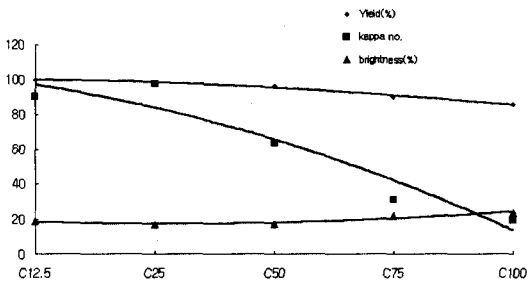


Fig. 3. Changes of yield, kappa number and brightness in OCC pulp treated with nitric acid addition at 90 °C.
(Kappa number = 91.2 and Brightness = 17% in raw OCC)

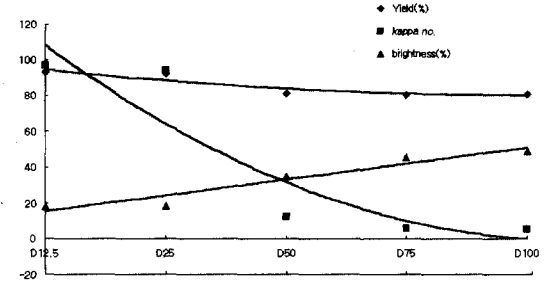


Fig. 4. Changes of yield, kappa number and brightness in OCC pulp treated with nitric acid addition at 105 °C.
(Kappa number = 91.2 and Brightness = 17% in raw OCC)

한 GOCC를 질산농도별로 처리한 후 NaOH로 추출한 펄프의 수율과 kappa no. 및 백색도는 Figs. 1~4와 같았다.

즉 질산첨가량이 증가할수록 kappa number와 수율이 감소한 백색도가 증가하였으며, 온도가 상승할수록 탈리그닌화가 급속히 진행되어 kappa

number가 급격하게 감소하고, brightness가 증가하였다. 이러한 현상은 GOCC 섬유중에 함유된 lignin이 질산에 의하여 셀룰로오스분해보다는 탈리그닌화가 신속하여 백색도가 증가하는 것으로 생각된다.

Table 4 Sugar composition of some GOCC delignified by HNO₃-KOH process

	Pulp	B ₇₅	C ₇₅	D ₇₅
arabinose	0.74	0.45	0.28	Tr
xylose	5.65	12.10	8.80	8.13
galactose	5.71	7.14	6.64	8.26
mannose	10.4	Tr	0.56	0.61
glucose	77.52	80.30	83.72	83.01

*Tr=trace. B₇₅, C₇₅, D₇₅: See Table 1.

3.2 KOCC의 질산 펄프제조 조건과 펄프특성

한편 국산 골판지 상자를 해리하여 제조한 KOCC 펄프를 펄프농도에 따라 고농도 질산으로 처리한 후 KOH로 추출한 펄프의 펄프수율과 kappa no. 및 백색도 변화는 Figs. 5~10과 같

았다.

즉 질산 첨가량이 증가할수록 처리된 펄프의 kappa number와 수율은 감소하고, 백색도는 향상되었으며, 온도가 상승할수록 kappa number의 감소와 brightness가 증가하였다.

그러나 펄프농도에 따른 펄프수율 변화는 2%와

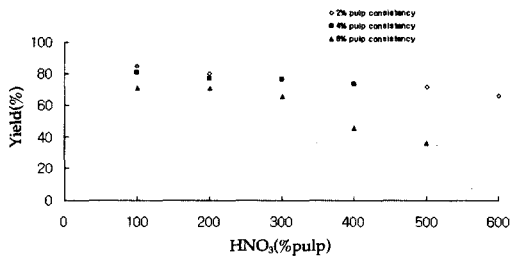


Fig. 5. Changes of pulp yield in KOCC pulp consistency treated with nitric acid addition at 90°C.

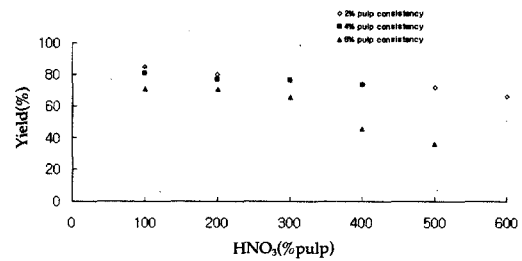


Fig. 6. Changes of Kappa No. in KOCC pulp consistency treated with nitric acid addition at 90°C.

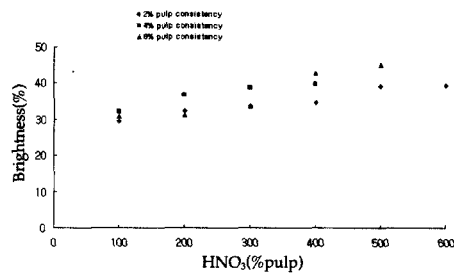


Fig. 7. Changes of Brightness in KOCC pulp consistency treated with nitric acid addition at 90°C.

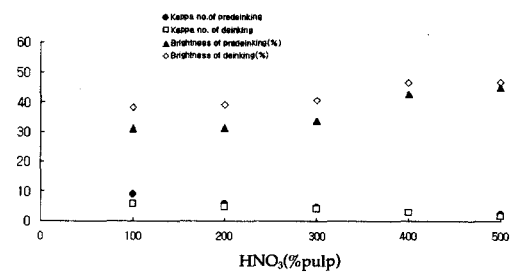


Fig. 8. Changes of kappa number and brightness by deinking at 90°C, 6% pulp consistency.

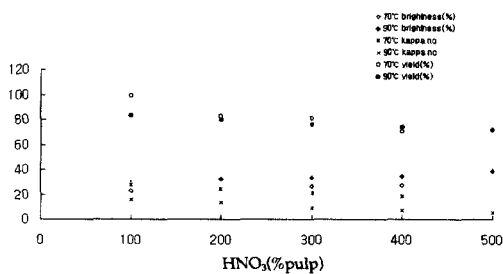


Fig. 9. Changes of yield, kappa no, brightness of KOCC pulp treated with nitric acid addition by temperature at 6% consistency.

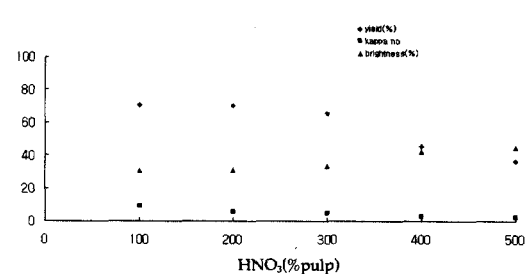


Fig. 10. Changes of yield, kappa no and brightness of KOCC pulp treated with nitric acid addition at 90°C, 6% consistency.

4%의 펄프농도에서는 질산 첨가량과 온도 상승에 따른 수율차가 거의 없었지만 펄프농도 6%의 경우에는 Fig. 10에 나타낸 바와 질산 첨가량이 높은 경우 수율 감소가 심하고, 질산농도 500% 이상 첨가에서 고온이 적용되면 섬유들이 절단되어 머드(mud)상이 되었다.

3.3 질산 펄프 중의 구성당 변화

온도증가에 따른 구성당의 변화는 Table 4 및 Fig. 11에 나타낸 결과 질산 처리에 의한 GOCC의 lignin의 분해과정에서 hemicellulose를 구성하는 arabinose와 galactose가 온도 상승에 따라 감소되는 경향을 나타내면 반면 glucose 함량이 증가한 것을 나타냈다.

3.4 펄프폐액의 질소함량

질산처리 후 알칼리 중화시켜 침전물을 원소 분석기에 의하여 질소함량을 분석한 결과 1.77% N을 함유하고 있어 nitro-lignin이 생성되었음을 나타냈다.

이러한 결과는 Rydholm¹⁾, Sarkanen과 Ludwig²⁾, Fengel³⁾의 연구 결과와도 유사하였다.

3.5. 폐골판지 상자의 적정 질산처리조건

도시쓰레기 중의 폐골판지 상자를 해리하여 제조한 OCC 펄프를 질산-알칼리 처리로 탈리그닌화한 경우 펄프폐액 중에 nitro-lignin이 발생하여

nitro화가 진행되었음을 나타내고, 높은 질산농도에 고온이 적용되면 셀룰로스섬유가 다량 파괴되었다.

따라서 폐휴지의 질산 펄프제조에서 질산의 농도는 펄프에 대하여 500% 이하라야 하고, 온도도 100℃ 이하로 낮은 온도를 적용하는 것이 유리하며, 고농도 펄프처리에는 균일한 니트로화를 위하여 저온을 적용하는 것이 유리하였다.

4. 결 론

수입에 의존하는 고백색도의 화학펄프를 대체하기 위해 도시쓰레기 중의 폐골판지를 질산-알칼리 처리한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. OCC를 질산-알칼리공정으로 처리한 결과 펄프내의 lignin 함량을 나타내는 kappa number가 감소하고 백색도가 상승하여 탈리그닌화됨을 나타냈다.
2. 질산처리조건에서 질산농도와 온도 및 펄프농도가 증가하면 펄프수율이 감소하면서 kappa number도 감소한 반면 백색도가 향상되었으며, 펄프농도 6% 이상에서는 균일한 반응을 위하여 강력한 교반이나 혼합이 필요하였다.
3. 실험실 조건에서 OCC의 적절한 질산-알칼리 처리 공정 중 질산처리 조건은 펄프농도 6% 이하, 펄프에 대한 질산첨가량 500% 이하, 반응온도는 100℃ 이하가 적합하였다.
4. 질산처리 후 알칼리 추출한 펄프폐액을 산성으로 정제하여 얻은 리그닌을 원소분석한 결과 1.77%N가 함유되어 nitro-lignin이 형성되었으며, 이는 농업용 완효성 질소비료로 이용 가능하다고 판단된다.

인 용 문 헌

1. Rydholm, S. A. *Pulping Processes*, Interscience Publ., N.Y., pp. 672-692 (1965).
2. Sarkanen, K. V., & Ludwig, C.H., *Lignins*, Wiley-Interscience, N. Y., pp. 373-432, pp. 833-866 (1971).
3. Fengel, D., & Wegener, G., *Wood*, Walter de Gruyter, Berlin, p. 462 (1984).
4. 임기표, *펄프 · 종이기술* 15(2):31 (1983).
5. Cao, B., Tschirner, U., Ramasmamy, S., and Webb, A., *Tappi J.* 80(9): 193 (1997).

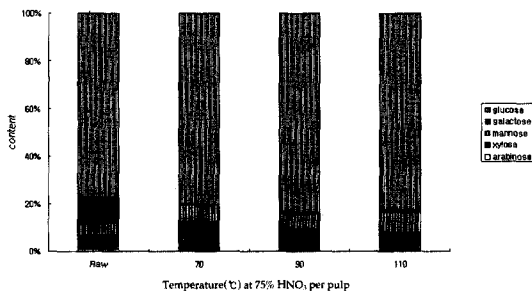


Fig. 11. Sugar composition in pulps.