

# 소나무수피 AS-AQ 증해폐액의 탈목제로서의 적용 가능성

박성천 · 문성필  
전북대학교 산림과학부

## 1. 서론

소나무 수피는 전체 목재의 많은 비중을 차지하지만 수피 페놀산 및 리그닌 등의 페놀성 물질이 목부에 비하여 많이 존재하여 대부분이 소각되거나 폐기되고 있다. 이러한 수피를 효율적으로 이용하기 위하여 소나무 수피를 알칼리성 아황산염-안트라퀴논(AS-AQ) 증해를 실시한 결과 90%이상의 탈리그닌이 가능하고 용출된 리그닌 및 그 관련물질은 설폰화되어 있어 뛰어난 분산력을 나타내었다<sup>1~3)</sup>.

한편 수피 폐액 중의 리그닌 및 그 관련물질이 설폰화 되어 있어 소수성과 친수성이 같은 분자내에 공존하는 계면활성작용을 나타내고, 또한 다량의 페놀성 수산기로 인하여 잉크의 흡착 및 분산을 나타낼 것으로 생각되었다. 따라서 이러한 수피증해 폐액중의 물질들이 탈목시 적절한 기포를 생성시켜 소수성인 잉크입자를 잘 분산시켜 셀룰로오스 섬유로부터 잉크입자를 효과적으로 분리해낼 것으로 생각되었다. 본 연구는 수피의 AS-AQ 증해폐액 자체 및 다양한 조건하에서 전처리를 통하여 탈목제로의 적용 가능성을 검토하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 수피의 AS-AQ증해

전주시 소재 한솔제지(현 PanAsia Paper Korea)에서 입수한 소나무 수피를 풍건하고 1 × 1 cm의 체로 쳐서 모래 등의 불순물을 제거한 후 증해에 사용하였다. 500 g(o.d)의 수피를 5 L용량의 회전식 다이제스터(한국 화학연구소 제작)에 넣고, 증은 90분, 증해온도 180°C, 증해시간 180분, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 30%(as Na<sub>2</sub>O), NaOH 7.4%(as Na<sub>2</sub>O), AQ 0.2%(on bark)의 조건으로 증해를 실시하였다. 증해 후 내용물은 면자루에 옮겨 폐액과 잔사를 분리시킨 후 폐액을 분무건조(25,000rpm, 2 L/hr, 분무입구 170°C, 사이클론부 90°C; 제우기계 제작)하여, 이들 분무건조분말(BSL로 약함)을 탈목제 제조용 기본 시료로 사용하였다.

### 2.2 BSL의 전처리

BSL의 부분 산화 등을 행할 목적으로 Table 1의 조건으로 전처리하였다. 처리후의 시료는 동결건조하여 분말화하여 사용하거나 그대로 신문고지 탈목에 도입하였다.

### 2.3 탈목시험

#### 2.3.1 고지

고지는 한국일보에서 발행된 신문으로서 2개월이 경과하지 않은 것을 사용하였다. 먼저 신문고지 500 g(o.d)을 고농도 펄퍼(화학연구소, 펄프·제지연구실, 한국화학연구소제작)에서 지료농도 10%로 하여 25분간 해리시킨후 탈수기를 이용하여 고지를 탈수하였다. 그 후 고지를 Hovart 교반기로 10분 교반하고 4°C에 보관한 후 탈목실험용 고지로서 사용하였다.

#### 2.3.2 탈목

고지의 해리는 교반기를 이용하였으며 그 조건은 Table 2에 나타내었다. 해리 후 2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>을 첨가하여 pH를 8.5~9.0으로 조절하고, 플로우테이션 셀에 지료농도 1%, 질소 4 L/min, 5°C의 조건으로 5분간 탈목을 실시하였다. 탈목시의 물은 일정경도에서 실험하기 위하여 증류이온교환수를 사용하였으며, 경도는 염화칼슘을 사용하여 200ppm으로 조절하였다.

Table 1. Treatment conditions of BSL

BSL(g)	20
Reacion time(min.)	60~120
Temperature(°C)	100~190
Liquor ratio	5
O <sub>2</sub> (kgf/cm <sup>2</sup> )	10~13
NaOH(N)	0~3

탈묵후 플로우테이션 셀에서 제거된 잉크부분은 No. 6의 종이필터로 여과하고 105°C의 건조기에서 건조하여 탈묵 수율을 측정하였다.

Table 2 Repulping conditions of ONP

Time(min.)	10
Temperature(°C)	45
Consistency(%)	1
NaOH(% on o.d. pulp)	1.0
Na <sub>2</sub> O · nSiO <sub>2</sub> (% on o.d. pulp)	2.0

### 2.3.3 탈묵효과의 판정

탈묵 효과를 평가하기 위하여 화상분석법<sup>4-5)</sup>을 도입하였다. 즉 탈묵한 고지 펄프로부터 직경 5 cm의 원형시트를 제조하고 시트표면의 잉크입자 크기를 화상분석기(범미유니버사)로 측정하였다. 측정은 일정 조도 및 일정 배율에서 행하였으며, 여기서 얻어진 결과로부터 일정 면적내에서의 잉크반점의 총면적, 잉크입자의 갯수, 분포 등에 대하여 종합적으로 검토하였다. 탈묵전 후의 백색도는 TECHNIBRITE™ MICRO TB-1C으로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 BSL의 탈묵효과

화학적 전처리를 행하지 않은 BSL을 직접 탈묵제로서 적용시켰을 경우 수율 및 백색도에 대한 결과를 Table 3에 나타내었다. 탈묵수율은 BSL을 직접 탈묵제로 사용하였을 경우 첨가량이 증가함에 따라서 수율이 약간 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 BSL의 첨가량이 증가할수록 신문고지내의 잉크가 쉽게 분산되어 잉크의 제거 효율이 높아지기 때문으로 생각되었다. 그러나 BSL의 첨가량을 증가시킬수록 백색도는 저하하는 경향을 나타내었다. 이것은 BSL자체가 진한 갈색을 띠고 있으므로 펄프의 해리 및 탈묵시에 BSL 입자가 펄프에 착색하여 백색도를 저하시키는 것으로 사료되었다. 이러한 결과를 보다 상세하게 검토하기 위하여 화상분석기를 사용하였다. 일반적으로 시트상에 잉크 미립자가 많이 존재하면 백색도는 저하하는 경향을 나타낸다. 그러나 Table 3과 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 본 BSL를 사용하면 공시험이나 control보다 잉크입자의 갯수나 5~15 μm크기의 소형 잉크입자의 수가 적음에도 불구하고 백색도가 낮았다. 이러한 결과는 BSL 자체만으로도 탈묵능력을 가지지만, 상술한 것처럼 BSL의 부분적인 흡착에 그 원인이 있다고 생각되었다. 한편 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 비이온성 탈묵제나 지방산의 경우 잉크입자의 제거성능이 뛰어나 첨가량의 증가와 함께 전체적인 잉크입자가 줄어드는 반면 본 BSL의 경우에 있어서는 잉크 입자 갯수 및 직경에 뚜렷한 차이를 나타내지는 않았다. 이것은 BSL이 탈묵시 잉크의 분산효과만

Table 3. Deinking effects of BSL, SOR-2000 and oleic acid

	Yield(%)	Brightness(%)		$\Delta$	Average brightness(%)	
		앞면	뒷면			
Blank	99.3	37.2	37.3	0.1	37.3	
Control	98.5	37.7	36.0	1.7	36.9	
BSL	0.1%	98.3	37.7	36.4	1.3	37.1
	0.2%	98.5	37.0	35.9	1.1	36.5
	0.4%	98.4	36.6	35.1	1.5	35.9
	0.6%	97.7	36.2	34.4	1.8	35.3
	0.8%	97.5	36.3	34.3	1.0	35.3
	1.0%	97.1	35.3	33.8	1.5	34.6
SOR-2000	0.1%	96.7	41.4	40.5	0.9	41.0
	0.2%	94.6	41.7	41.0	0.7	41.4
	0.4%	89.7	43.4	42.6	0.8	43.0
Oleic acid	0.1%	97.6	38.9	39.6	-0.7	39.3
	0.2%	97.2	39.5	40.5	-1.0	40.0
	0.4%	96.5	40.4	41.4	-1.0	40.9

Blank: Non additions of NaOH,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$  and deinking agent,  
 Control: Additions of NaOH and  $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ ,  
 SOR-2000: Nonionic surfactant.

을 증가시켜주기 때문으로 생각되었다. 따라서 BSL중에 존재하는 리그닌 및 그 관련물질의 설펜화물을 부분적으로 탈설펜화시켜 소수성을 증가시키거나 기포성을 향상시킬 수 있다면, 탈묵효과가 현저하게 개선될 것으로 사료되었다. 이하 BSL을 다양한 방법으로 전처리하여 탈묵특성을 검토하였다.

### 3.2 전처리한 BSL의 탈묵효과

BSL의 최적 탈설펜화 조건을 찾기 위하여 온도를 160°C로 고정하고 초기 산소압을 변화시킨 후 이들에 대한 탈묵효과를 조사하였다. 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

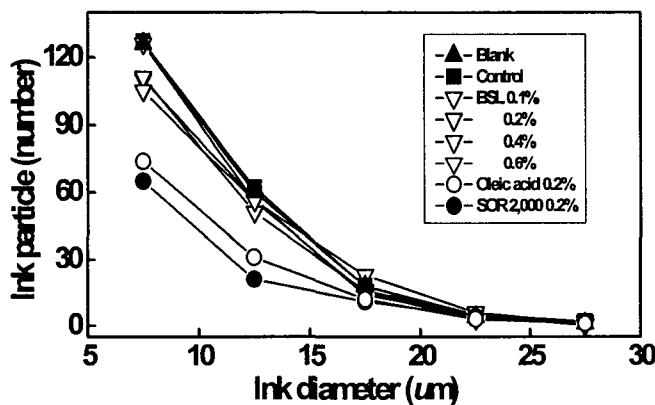


Figure 1. Ink particle size distribution after deinking with BSL, oleic acid and commercial agent.

먼저 초기 산소압 10 kg/cm<sup>2</sup> 일 경우 BSL자체와 반응물의 동일 첨가량에 있어서 백색도가 0.7포인트 상승하여 고온·고압 반응에 의하여 BSL의 탈묵효과가 증가되었다고 생각되었다. 그러나 여전히 전처리한 BSL의 첨가량을 증가시킴에 의하여 백색도의 저하가 심하여 초기 산소압을 13 kgf/cm<sup>2</sup>으로 높여 전처리를 실시하였다. 그 결과 첨가량이 증가될수록 탈묵 수율이 감소하면서 백색도가 증가하였다. 또한 첨가량의 증가에 의한 백색도의 저하도 감소시킬 수가 있었

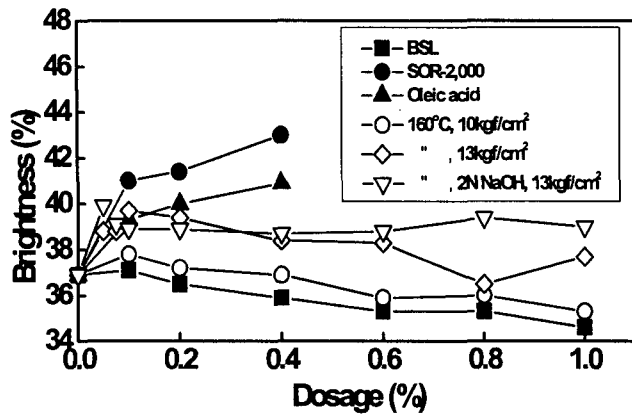


Figure 2. Changes of brightness as a addition level of BSL treated various conditions.

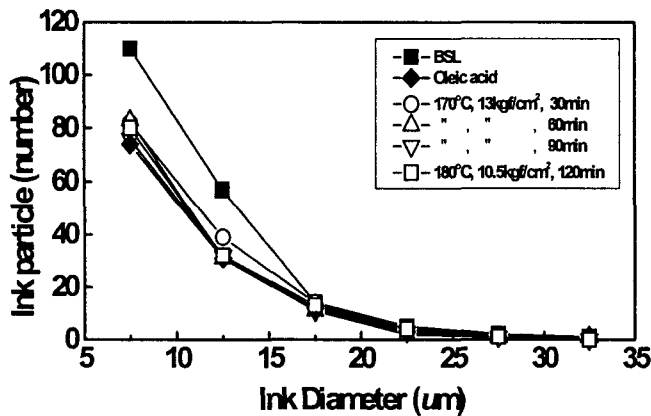


Figure 3. Ink size distribution as a reaction time.

3에 나타내었다.

먼저 30분 BSL을 처리하면 잉크입자의 분포가 지방산류 보다 약간 많이 나타나 백색도가 조금 떨어졌다. 그러나 반응시간을 60분 이상으로 증가시킴에 의하여 잉크의 미립자부분이 감소되어 지방산과 유사한 잉크입자 분포를 나타나게 되었으며, 첨가농도 0.075%에서 백색도는 오히려 지방산 계통인 올레인산 첨가량 0.2%일 경우보다 높아 산소 전처리 BSL에 의하여 탈묵제로의 적용 가능성을 시사하였다.

#### 4. 결론

소나무수피 AS-AQ증해 폐액 및 이를 다양한 조건으로 전처리하여 탈묵제로서의 가능성을 검토하고 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) BSL 자체는 잉크에 대하여 뛰어난 분산능을 가지는 것으로 사료되었다.
- 2) 170°C, 초기산소압 13 kgf/cm<sup>2</sup>, 반응시간 60분으로 처리한 BSL은 소량 첨가하여도 지방산 계통보다는 잉크의 제거 효율 및 백색도가 높아 탈묵제로서의 적용 가능성이 시사되었다.

다. 여기에 더욱 가혹한 조건인 초기 산소압을 13 kgf/cm<sup>2</sup>으로 고정하고 가성소다를 첨가하여 반응을 실시하고 그 탈묵 효과를 검토한 결과 탈묵수율은 가성소다 첨가전과 거의 차이가 없었지만 BSL이나 160°C, 초기산소압 13 kgf/cm<sup>2</sup>과 같이 첨가량 증가에 따른 백색도 저하가 관찰되지 않아 흡착능이 일부 개선된 것으로 생각되었다. 또한 산소압을 13 kgf/cm<sup>2</sup>으로 증가시킴에 의하여 백색도에 크게 영향을 미치는 5~10 μm의 갯수가 대폭 줄어들었음을 알 수 있었다. 따라서 전처리한 BSL은 미세 잉크입자를 제거함에 의하여 백색도가 상승한 것으로 사료되었다. 이들 결과로부터 처리온도 및 산소압력의 조절에 의하여 보다 좋은 성능의 탈묵제 제조가 가능할 것으로 생각되어 이들 조건에 대한 검토를 실시하였다.

#### 3.3 반응시간에 의한 탈묵효과

BSL의 탈설분화 진행을 위하여 처리 온도를 170°C로 높이고 산소 초기압을 13 kgf/cm<sup>2</sup>으로 고정시키고 반응 시간에 따른 탈묵효과를 조사한 결과를 Fig.

- 3) 그러나 보다 뛰어난 탈묵제로서의 전환을 위해서는 소수성 사슬의 도입이나 가교등 공정을 추가로 도입되어야 할 것으로 사료되었다.

### 참 고 문 헌

1. 문성필, 박성천, 한국목재공학회'96학술발표 논문집, pp 156-160(1996).
2. Mun, S. P., S. C. Park and J. P. Kim, 9th International Symposium on Wood and Pulp Chemistry(June 9-12, Montreal, Canada), 74-1~5(1998).
3. 문성필, 박성천, 목재공학, 27(2), 46(1999).
4. Charles S. M., "Image analysis standardization", Tappi, 76(10), pp 117~122(1993).
5. D. J. Byron, Nam G. N., Roland J. R.. "Measuring the particle-size distribution of residual ink in recycled paper", Tappi, 76(10), pp 110~116(1993).

### 사 사

본 연구에 도움을 주신 화학연구소 펄프·제지 연구센터에 깊은 감사를 드립니다.