

Old Corrugated Containers (OCC)로부터 인쇄·필기용지 제조

이 구·안 병 준·백 기 현[†]

고려대학교 산림자원학과
(1998년 10월 1일 접수, 1999년 1월 21일 채택)

Manufacture of Printing and Writing Papers from Old Corrugated Containers (OCC)

Goo Lee, Byoung-Jun Ahn, Ki-Hyon Paik[†]

Department of Forest Resources, Korea University, Seoul 136-701, Korea
(Received October 1, 1998; accepted January 21, 1999)

요 약: OCC의 구성 특성을 조사하고 OCC로부터 elemental chlorine free (ECF)나 totally chlorine free (TCF) 표백을 통한 백색도 85% (ISO) 이상의 인쇄 및 필기용지를 제조하기 위한 연구가 수행되었다. American old corrugated containers (AOCC)는 Korean old corrugated containers (KOCC)보다 섬유길이가 길며, 주로 장섬유로 구성되어 있고 전자의 경우 약 80%가 unbleached kraft pulp (UKP)로 구성되어 있으나 후자는 20% 정도였다. 또한 KOCC의 경우 회분함량 (9.7%)과 NaOH 추출물 (19.3%)이 AOCC보다 현저히 높았다. AOCC로부터 ECF 표백이 가능한 펄프 (kappa no. 25이하, 수율 70%)를 생산하기 위한 증해조건은 활성알칼리 20%, 황화도 25%, Anthraquinone (AQ) 0.1%, 펄핑온도 170 °C, 증해시간 90분이다 (kappa no. 22.6, 수율 68%). KOCC의 경우는 증해시간을 60분으로 단축시킬 수 있었다 (kappa no. 16.4, 수율 66%). 증해된 AOCC 펄프를 TCF나 ECF 표백단계를 거치면 백색도 85% (ISO) 이상의 펄프를 생산할 수 있었다. 그러나 KOCC 펄프는 TCF 표백으로서 목표 백색도를 달성할 수 없었다. 표백 KOCC 펄프는 표백 AOCC 펄프에 비하여 인장지수가 낮으나 파열지수와 인열지수는 오히려 높은 경향을 나타내었다.

Abstract: Increasing consumer demand for recycle of most paper products is challenging manufacturers to use lower value raw materials while maintaining high quality. This study was carried out to investigate the composition of old corrugated containers (OCC) and to manufacture printing and writing papers of over 85% (ISO) brightness by ECF and TCF bleaching from OCC. Fiber length of American old corrugated container (AOCC) was longer than that of Korean old corrugated container (KOCC) in fiber length. The former was composed of unbleached kraft pulp (UKP) of about 80 percentage, the latter about 20 percentage. OCC is feasible for manufacturing of pulps i.e., AOCC is for printing and writing papers and KOCC is for whiteboards, in the aspects of brightness and mechanical properties. On the other hand, the cost of manufacturing upgraded papers by OCC is high because of bleaching chemicals. Nevertheless, considering various aspects, especially environment, there are many advantages in recycling. In case of the treated AOCC pulp, over 85% (ISO) brightness can be achieved through TCF or ECF bleaching step, while the treated KOCC pulp did not allow high brightness through TCF bleaching. The tensile index of the bleached KOCC pulp was lower than that of the bleached AOCC pulp, but the burst and tear index of KOCC was higher than that of AOCC.

Key words: AOCC, KOCC, TCF Bleaching, ECF Bleaching, Printing Papers, Writing Papers

1. 서 론

폐지의 재활용에 관한 연구개발은 자원 재활용과 환경보존이란 두 가지 측면에서 중요한 의미를 지니고 있다. 1997년 국내 폐지 수입량은 1,451천 M/T으로 전년도에 비하여 약간의 감소 추세에 있으나 앞으로 국민소득 증대로 종이 소비량이 증가됨에 따라 더 많은 양의 폐지를 수입해야 할 것이다. 폐지수입량 중에서 인쇄 및 필기용지 수입량은 1997년 (339천 M/T)이며 전체 수입량의 23.4%를 점하고 있다. 그러므로 수입인쇄 및 필기용지를 대체할 수 있는 방법으로서 국내에서 발생하는 인쇄 및 필기용지 폐지의 회수율증가와 재이용 방법의 개선이 필요하며 이와 함께 인쇄 및 필기용지 이외의 폐지로부터 인쇄 및 필기용지를 제조하는 기술도 필요하다고 생각된다.

인쇄 및 필기용지 제조를 위한 W/L이외의 폐지원료로는 OCC를

들 수 있다. 특히 OCC 원료를 효율적으로 활용한다면 늘어가고 있는 종이소비 수요를 충족시키며 특히 인쇄 및 필기용지로 개발하여 수입증가 추세에 있는 인쇄 및 필기용지를 대체함에 의해 자원절약과 환경보존의 이점을 취할 수 있다.

OCC로부터 인쇄 및 필기용지를 제조하기 위해서는 탈리그닌화 과정인 산소표백 (O), 혹은 산소-알칼리-과산화수소 추출단계 (Eop), 산소-알칼리 증해 및 추출과정 (Eo) 등으로 리그닌을 제거시키고 백색도를 증가시키는 방법이 제안되고 있다[1,2]. 최근에 Bisner 등[3]은 OCC로 인쇄 및 필기용지를 제조할 경우의 장점과 경제성을 분석하였고 또한 OCC 펄프와 버진펄프 또는 탈목 펄프 간의 백색도와 펄프강도 특성을 비교하였다.

Nguyen 등[4]은 OCC로부터 RBC (recycled bleached containers) 펄프를 제조하여 섬유와 펄프의 특성을 조사하였으며, 특히 OCC 펄프와 버진 크라프트 펄프의 혼합시, 펄프의 광학적 및 강도적 성질을 보고하였다. Jackson 등[5]도 OCC를 이용하여 인쇄 및 필기용지를 제조하기 위한 산소-알칼리 증해방법과 장치를 고안하였으며 ECF 표백에 의한 표백 OCC 펄프의 물리적·광학적 성질을 비

[†] 주 저자 (e-mail: khpaik@kucncx.korea.ac.kr)

Table 1. Repulping Conditions of AOCC and KOCC

Sample O.D.wt. (g)	Pulp Conc. (%)	Chemical Conc. (%)	Soaking Time (min.)	Soaking Temp. (°C)	Pulping Time (min.)	R.P.M.
500	11	NaOH 0.5	30	50	40	600±5

교하였다. 특히 OCC 펄프로부터 인쇄 및 필기용지 생산을 공장 규모로 적용시키는 실례를 보고하였다.

Dionne과 Hoyos[6]는 USKP (unbleached softwood kraft pulp), KLS (kraft liners)/MOW (mixed office wastepaper), 그리고 OCC를 과산화수소로 표백하여 종이의 질을 향상시킬 경우 펄프 전처리, 시리카 첨가 함량, NaOH 첨가량에 따른 백색도의 변화를 보고한 바 있다. Domtar 펄프제지 회사[7]는 OCC를 산소-알칼리 증해 후에 3단 표백으로 백색도 85% (ISO)의 펄프를 생산하고 있다. 그러나 이 펄프는 파열강도와 강직성이 현저히 낮다. 국내의 경우 OCC는 공장 자체방법으로 새로운 OCC 제조에 재사용되고 있으나 AOCC나 KOCC로부터 인쇄 및 필기용지를 제조하려는 분야는 현재 연구단계에 있다.

그러므로 본 연구의 구체적인 목적은 AOCC와 KOCC의 구성 특성을 조사하고 OCC로부터 ECF나 TCF 표백을 통한 백색도 85% (ISO) 이상의 인쇄 및 필기용지를 제조하는데 있다.

2. 실험

2.1. 실험재료

AOCC는 양면골판지 (single wall, AOCC1)와 이중양면골판지 (double wall, AOCC2)으로 O펄프社로부터 분양 받아 2×3 cm로 재단하여 전건 시료 500 g씩을 사용하였다. 단층식과 복층식의 비율 1:2로 하여 펄핑하였다. KOCC는 SK-3S-K 골판지를 D판지사로부터 분양받아 2×3 cm로 재단하여 전건시료 500 g씩을 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 고농도 펄퍼에서 재펄핑(Repulping)

OCC 500 g을 11% 농도로 조절하여 고농도펄퍼에서 600±5 rpm으로 40분간 펄핑하였다. 약품은 팽윤제로 NaOH 만을 사용하였다. 재펄핑조건은 Table 1과 같다.

Table 3. Bleaching Conditions for AOCC and KOCC

Bleaching Stage	Pulp conc. (%)	Temp. (°C)	Time (min.)	Chemical Conc.(%)
O	10	110	60	O ₂ 7 kgf, NaOH 3, MgSO ₄ 0.5
Z1	40	30	-	O ₃ 1.2 (consumption) pH 3
Z2	40	30	-	O ₃ 1.6 (consumption) pH 3
P1(AOCC)	10	90	60	H ₂ O ₂ 1, NaOH 2, MgSO ₄ 0.05, Na ₂ SiO ₃ 5
P1(KOCC)	10	90	60	H ₂ O ₂ 2, NaOH 2, MgSO ₄ 0.05, Na ₂ SiO ₃ 5
P2(AOCC)	10	90	60	H ₂ O ₂ 2, NaOH 2, MgSO ₄ 0.05, Na ₂ SiO ₃ 5
P2(KOCC)	10	70	90	H ₂ O ₂ 2, NaOH 2, MgSO ₄ 0.05, Na ₂ SiO ₃ 5
D1	10	70	170	ClO ₂ 0.2 (pH 4.8)
D2	10	70	170	ClO ₂ 0.3 (pH 4.8)
E	10	70	60	NaOH 2
E ₀	10	70	60	NaOH 2, O ₂ 2 kgf, MgSO ₄ 0.5
E _{OP}	10	70	60	H ₂ O ₂ 2, NaOH 2, O ₂ 2 kgf, MgSO ₄ 0.5

* Pulp weight (Oven Dry): 30~100 g

Table 2. Pulping Conditions for Manufacturing Unbleached Pulp from AOCC and KOCC

Sample (O.D. wt., g)	A.A. (%)	Sulfidity (%)	AQ (%)	Temp. (°C)	Time to Pulping Temp.(min.)	Time on Pulping Temp. (min.)
AOCC 300	15~25	(25)	0.1	165~180	60	60-120
KOCC 300	20	(25)	0.1	170	60	30-90

2.2.2. 증 해

OCC 증해는 10 L 다이제스터 (digester)에서 기상 알칼리 증해 (vapor-phase alkaline pulping)를 하였다. 기상 알칼리 증해장치는 다이제스터 내에 장착하였으며 부식이 안되는 스테인레스 망으로 제작하였다. 또한 최적조건 (kappa no. 25 이하)을 선별하기 위하여 증해약품, 증해시간 및 증해온도를 변화시키면서 증해하였다. 증해 후에는 0.15 mm 체에서 펄프를 세척하였다. 펄핑조건은 Table 2와 같다.

2.2.3. 표 백

산소 표백 (O), 산소-알칼리추출 (E₀) 및 산소-알칼리-과산화수소 첨가추출 (E_{OP}), 오존표백 (Z), 과산화수소표백 (P), 및 이산화염소 표백 (D)은 Kim 등[8]의 방법에 따라 실시하였다. 표백조건은 Table 3과 같다.

2.2.4. 수초지의 광학적·물리적 성질 측정

수초지의 광학적·물리적 성질로는 Handsheet(Tappi Standard 205 om-88), Brightness(Tappi Standard T452 os-58), Tear index (Tappi Standard T414 om-88), Tensile index (Tappi Standard T404 om-88) 및 Burst index (Tappi Standard T403 om-85)를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 원료분석

3.1.1. 펄프의 섬유장 분포

본 실험에 사용한 원료 AOCC와 KOCC의 섬유 길이와 펄핑 후

Table 4. Fiber Length of Two Types AOCC and KOCC Pulps

Type	Length	Average Length (mm)	Maximum Length (mm)	Minimum Length (mm)
AOCC1		1.92	4.80	0.48
AOCC2		1.84	4.92	0.24
KOCC		1.45	4.73	0.11

Table 5. Distribution of Fiber Length of AOCC and KOCC Pulps

Type		Filtration Rate (%)					
		10	25	50	75	90	Avg.
AOCC	Repulped OCC	0.41	0.74	1.43	2.70	3.91	1.84
	Delignified OCC	0.33	0.63	1.36	2.54	3.58	1.71
KOCC	Repulped OCC	0.31	0.57	1.03	2.05	3.22	1.45
	Delignified OCC	0.24	0.46	0.87	1.75	2.77	1.23

얻어진 펄프의 무게 평균 섬유장과 섬유장 분포가 측정되었다. 재 펄핑된 펄프는 AOCC1과 AOCC2를 2:1의 비율로 섞은 것 (AOCC로 표시)이며 탈리그닌화된 크라프트 펄프도 이 시료를 증해한 것이다.

OCC원료의 섬유장 길이는 Table 4와 같다.

Table 4와 같이 AOCC1과 AOCC2간의 섬유장의 평균 길이와 최대 길이는 큰 차이가 없으나 AOCC2의 경우 최소 길이가 작은 것으로 보아 골심지에 AOCC1보다 활엽수 펄프가 더 많이 혼합된 것으로 추정된다.

주로 버진 (virgin) 크라프트 펄프로 구성된 AOCC와는 다르게 KOCC의 경우 평균 섬유장이 0.13~0.37 mm 정도 짧으며 또한 최단 섬유장도 짧았다. 이는 KOCC가 외부 라이너지와 골심지 모두를 대부분 폐지로부터 생산하는데 기인한다.

Table 5는 섬유장 분포를 나타내고 있다.

Table 5에서와 같이 AOCC의 경우 전체섬유의 25%가 0.74~0.63 mm이고 섬유의 75% 정도는 1.36~1.43 mm 이상이었다. 재 펄핑과 증해과정에서 일부 섬유에 절단이 일어나 단섬유화 될 수는 있으나 큰 변화는 없었다. 일반적으로 대부분의 침엽수 가도관의 길이는 2.3 mm 이상이고, 활엽수 목섬유의 길이는 2.3 mm 이하였다. 그러나 초지 직전의 침엽수 펄프의 가도관 길이는 1.2~2.0 mm, 그리고 활엽수 펄프의 목섬유 길이는 0.7~1.1 mm 정도로 짧아졌다. 이런 것으로 미루어 보아 본 실험에 이용된 섬유는 75% 정도가 침엽수 펄프로 구성되어 있다고 본다. 한편 재 펄핑된 섬유를 증해함에 따라 섬유의 길이가 다소간 짧아졌다.

KOCC는 전체섬유의 25%가 0.46~0.57 mm이고 섬유의 75% 정도는 0.87~1.03 mm 이상이다. 골심지의 경우 재생섬유가 주종을 이루며, 본 실험에 시료 또한 상당량의 골심지가 포함되어 있다. 그러므로 본 실험에 이용된 섬유는 75% 정도가 활엽수 펄프와 재생섬유로 구성되어 있다고 사료된다. 한편 재 펄핑된 섬유를 증해함에 따라 섬유의 길이가 다소간 짧아졌다.

3.1.2. 펄프의 구성섬유 종류 및 화학적 조성분 분석

본 실험에 이용된 AOCC와 KOCC 펄프의 섬유 구성비와 화학적 조성분은 Table 6, 7, 8과 같다.

Table 6에서 보는 바와 같이 Herzberg법과 Lofton-Merritt 방법 간에는 큰 차이가 없이 AOCC1은 90% 이상이 UKP가 주종인 화

Table 6. Original Pulps that Compose AOCC and KOCC According to Fiber Identification Methods. (Unit : %)

Sample	Herzberg(%)		Lofton-Merritt(%)				
	MP	CP	UKP	USP	BKP	Shives	GP
AOCC1	3.1	96.9	92.7	3.9	2.5	0.1	0.8
AOCC2	21.3	78.3	76.2	4.0	2.9	-	16.9
KOCC	29.1	70.9	20.0	14.6	9.2	40.8	15.4

Table 7. Kappa no. & Weight Ratio According to Partial Structures of AOCC and KOCC

Sample	Part	Kappa no.	Weight(g)	Ratio(%)
AOCC1	Whole	81.5	13.70	100.00
	L	82.4	8.36	61.02
	C	85.8	3.70	27.01
	L'	76.9	1.64	11.97
AOCC2	Whole	88.8	5.44	100.00
	L/L'	87.1	3.69	67.83
	C	93.4	1.75	32.17
KOCC	Whole	58.1	9.45	100.00
	L(SK)	56.6	1.72	18.20
	C(3S)	59.7	5.77	61.06
	L'(K)	57.5	1.96	20.74

* Sample(10×10 cm² cutting) is weighed after oven dried.
L: top liner, C: corrugated medium, L': bottom liner

합펄프로 구성되어 있으며, AOCC2는 화학펄프인 UKP가 70% 정도이며 MP도 20% 이상을 차지하고 있다. 일반적으로 AOCC는 라이너보드 (linerboard)의 경우 침엽수 UKP 70~100%와 0~30% 활엽수 UKP로 구성된다. 골심지 (corrugated medium)는 주로 활엽수 반화학펄프 (SCP, semi-chemical pulp)로 제조된다. 결국 평균적으로 AOCC는 침엽수 60~80%, 그리고 20~40%의 활엽수로 구성되어 있다[9]는 보고에 따르면 본 원료분석의 결과도 이와 일치하였다.

KOCC의 경우 Herzberg법과 Lofton-Merritt 방법간에는 큰 차이가 있는데, 이는 Herzberg법에서 미해리된 섬유 (shives)를 따로 구분하지 않았기 때문이다. 그리고 섬유들을 현미경상으로 관찰해보면 대부분이 단섬유이면서 손상이 일어났다. 이는 KOCC의 대부분이 폐지로부터 제조되는데 기인한다.

Table 7은 AOCC의 kappa no. 및 단위 면적당 무게비율을 나타내고 있다.

Table 7에서 보여주는 것처럼 부위별 리그닌 함량은 차이가 있었다. AOCC1의 경우 라이너 (liner) 중에서 하부 라이너지 (L', bottom liner)의 kappa no.가 상부 라이너지 (L, top liner)보다 낮았다. 골심지 (C, corrugated medium)는 전체적으로 kappa no.가 라이너보다 높았다. 북미의 경우 라이너의 kappa no.는 70~100, 골심지는 95~115로 골판지의 평균 kappa no.는 80~110 범위이다 [3,9]. 본 연구에 이용된 AOCC도 kappa no.가 81.5와 88.8로 이들 범위에 속한다. AOCC의 단위 면적당 층간의 무게 비율을 조사한 바 AOCC1에서는 상부 라이너지가 61.02%로 펄프층이 가장 두꺼우며 하부 라이너지는 11.97%로 얇게 초조되었다. AOCC2도 상부와 하부 라이너지를 합쳐 약 68%, 그리고 골심지는 약 32% 정도를 나타내었다. 즉 평균적으로 AOCC에서는 라이너가 약 68~73%

Table 8. Ash, Extractives, and Klason Lignin of AOCC and KOCC

Sample	Ash (%)	Extractives(%)				Klason Lignin (%)
		Cold Water	Hot Water	NaOH	Alcohol-Benzene	
AOCC1	1.29	3.17	5.09	11.64	10.01	14.43
AOCC2	1.32	3.97	5.75	12.31	10.18	14.67
KOCC	9.68	4.43	6.80	19.27	10.32	9.43

이며 골심지가 27~32% 정도였다.

KOCC의 단위 면적당 층간의 무게 비율을 조사한 바 KOCC에서는 상부 라이너층이 18.20%로 펄프층이 가장 얇으며 하부 라이너층은 20.74% 수준으로 비슷하게 초조되었다. KOCC는 골심지의 무게비율이 상대적으로 라이너지에 비해 높았다.

KOCC의 경우 부위별 kappa no.는 별 차이가 없었다. 또한 AOCC에 비하여 골심지 비율이 높아 61.1%를 나타내고 있다. 국내산 라이너 원지의 경우 크라프트 라이너와 황마 라이너(jute liner)가 있는데 55~65%가 혼합펄지를 이용한 황마 라이너이다. 한편 골심지는 활엽수 반화학펄프, 칩펄프와 폐지만을 사용한 재생 골심지(repulped medium paper)가 있다. 그리고 골심지 중 가장 많이 사용되는 것이 재생골심지로 약 85~95%를 차지한다. 이를 종합해 볼 때, KOCC에 있어 다량의 미해리된 섬유 함유량과 낮은 kappa no.는 당연하리라 사료된다.

OCC 원료의 화학적 조성분 분석은 Table 8과 같다.

Table 8과 같이 리그닌 함량은 AOCC1과 2 모두 14.4~14.7%를 나타내고 있다. 알코올-벤젠추출물은 10% 정도이며, 냉수추출물은 4% 이하, 그리고 온수추출물은 6% 이하였다. 그러나 냉·온수추출물과, 알칼리추출물은 재펄핑과 세척을 거치면서 감소될 것으로 보인다. 또한 알코올-벤젠추출물에는 왁스(wax)양도 상당히 함유되었을 것으로 사료된다. 왁스는 높은 상대습도하에서 판지의 높은 강도를 유지시키기 위해 사용되고 있으나 재생과정에서는 섬유 특성에 악영향을 주며 육안으로도 구별되는 왁스 반점(wax specks)을 발생시킨다[10]. 그러나 본 연구의 경우 세척과 정선, 그리고 표백과정을 거치면 왁스의 양은 기준 한계인 0.05~0.15% 범위까지 감소될 수 있다고 사료된다. 또한 AOCC의 경우 회분량은 1.29%와 1.32%로 낮은 것으로 미루어 보아 폐지에 충전물질이 적게 함유된 것으로 사료된다.

한편 KOCC의 경우 리그닌 함량은 9.4%이며, 알코올-벤젠추출물은 10.32%였다. 그러나 AOCC에 비하여 냉·온수 추출물이 높고 특히, 알칼리 추출물의 양은 19.3%에 달했다. 또한 회분함량이 높게 나타났는데 이는 모두 재생 섬유의 사용량이 많은 것에 기인한다.

3.2. 증해결과

3.2.1. AOCC 증해

활성알칼리 양, 온도, 및 증해시간을 달리하여 소다-안트라퀴논(Soda-AQ) 펄핑과 크라프트-안트라퀴논(Kraft-AQ) 펄핑을 한 결과는 Figure 1, 2, 3과 같다.

Figure 1에서 보는 바와 같이 AOCC를 Soda-AQ 펄핑한 경우 활성알칼리 양을 25%, 증해온도 170 °C, 그리고 90분간 증해하면 수율 69%에 kappa no. 26.1로서 ECF 방법으로 표백 가능한 펄프를 생산할 수 있었다. 그러나 활성알칼리량 20%에서는 kappa no.가 31이므로 1단계에서 산소-알칼리 표백이나 염소계 표백이 요구된다.

Soda-AQ와 Kraft-AQ 펄핑의 경우 Figure 2에서와 같이 증해

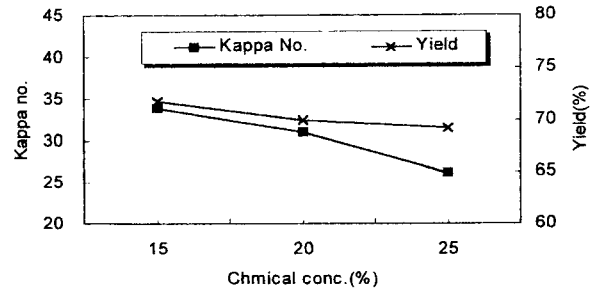


Figure 1. The effect of chemical consistency on kappa no. and yield in soda-AQ pulping of AOCC.

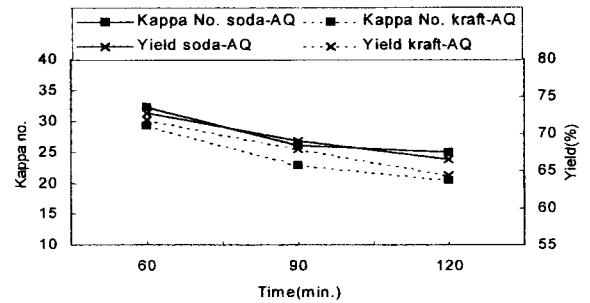


Figure 2. The effect of time on kappa no. and yield in soda-AQ and kraft-AQ pulping of AOCC.

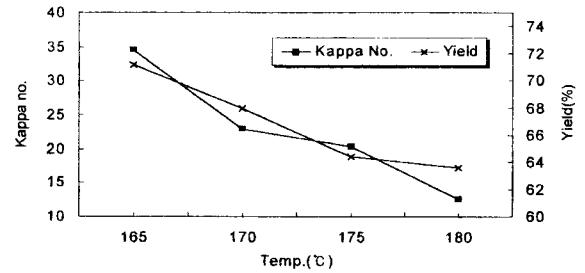


Figure 3. The effect of temperature on kappa no. and yield in kraft-AQ pulping of AOCC.

시간이 길어짐에 따라 수율과 kappa no.가 감소하는 일반적인 경향을 보여주었다. Soda-AQ 펄핑의 경우 특히 반응시간이 90분인 경우 kappa no.의 급격한 감소를 보이고 있다. 그러나 목표로 하는 kappa no. 25에는 도달하지 못하였고 반응시간 120분의 경우 수율이 낮고 반응을 위한 많은 에너지소비로 인하여 부적합하다. Kraft-AQ 펄핑에서는 Soda-AQ 펄핑보다 증해시간에 따라 kappa no.와 수율이 급격히 감소하였다. 특히 증해시간 120분에서는 수율이 급격히 감소하고 kappa no.의 감소는 완만하였다. 이는 탈리그닌화 속도가 둔화되고 탄수화물의 분해는 계속되기 때문이다.

Figure 3은 증해온도에 따른 수율과 kappa no.의 변화를 보여주고 있다. 증해온도를 165 °C에서 180 °C까지 증가시키면 따라 수율과 kappa no.가 급격하게 감소하였다. Kappa no.를 고려할 경우 증해온도가 170 °C면 표백펄프 생산에 적합하다.

이러한 결과로 미루어 보아 활성알칼리 20%, 황화도 25%, 증해온도 170 °C, 그리고 증해시간 90분이 표백용 펄프를 생산하기 위한 적정조건이다. 이 경우 수율이 68%, 그리고 kappa no.는 22.6였다.

Bisner 등[3]은 kappa no. 105의 OCC를 활성알칼리 18%에서 크라프트 펄핑방법으로 증해시켜 수율 70%에 kappa no. 37~38, 그

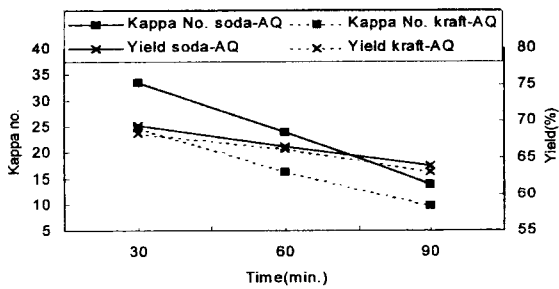


Figure 4. The effect of time on kappa no. and yield in soda AQ and kraft-AQ pulping of KOCC.

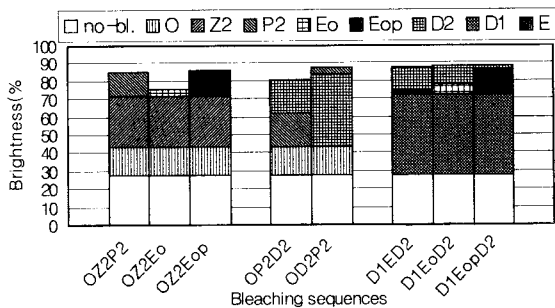


Figure 5. The comparison of brightness in different three-stage bleaching of AOCC.

리고 활성알칼리 22.5%에서 kappa no. 30~35이며 수율 68%인 펄프를 생산하였다. 그러나 본 연구에서는 AQ를 첨가시킴으로써 kappa no.를 더 낮추고 수율을 70% 선에 맞추려고 시도한 바 소정의 효과를 얻었다. 침엽수 펄프에서 kappa no.가 30 이상이 되면 산소-알칼리 표백이나 C단계 적용이 불가피하다. 그러나 국내 실정의 경우 산소-알칼리 표백 시설비용을 투자하기가 어렵고 또한 C단계에 의한 환경문제를 고려하지 않을 수 없으므로 kappa no. 25 전후에서 무염소 표백 또는 D단계 표백을 하는 것이 유리하다.

3.2.2. KOCC 증해

KOCC의 펄핑은 초기 kappa no.를 기준으로 에너지소비를 고려하여 증해조건을 조절하였다. 활성알칼리 양, 증해시간을 달리하여 Soda-AQ 펄핑과 Kraft-AQ 펄핑을 한 결과는 Figure 4와 같다.

Figure 4에서 보는 바와 같이 Soda-AQ 펄핑의 경우 활성알칼리 양을 20%, 증해온도 170 °C, 그리고 60분간 증해하면 수율 66.5%에 kappa no. 23.9로서 TCF 방법으로 표백 가능한 펄프를 생산할 수 있었다.

Kraft-AQ 펄핑의 경우 증해시간을 30분에서 90분까지 증가시킴에 따라 수율과 kappa no.가 급격하게 감소하고 있다. 이러한 결과로 미루어 보아 활성알칼리 20%, 황화도 25%, 증해온도 170 °C, 그리고 증해시간 60분이 표백용 펄프를 생산하기 위한 적정조건이다. 이 경우 수율이 66%, 그리고 kappa no.는 16.4였다.

3.3. 표 백

3.3.1. AOCC 펄프 표백

펄핑과정을 거친 AOCC 펄프를 O, Eo, Eop, Z, D 표백을 1, 2, 3단계로 조합하여 표백한 결과는 Figure 5와 같다.

O단계 및 D단계 표백 : 1단계 O표백으로서 표백전(27.6%)보다 백색도가 약 16% 증가되었다. 1단계 D표백의 경우는 첨가된 ClO₂의 양을 2.30~3.45%로 처리함에 따라 잔존리그닌의 88~93%가 용출되었으며 백색도가 약 45%나 증가되었다. Jackson 등[5]도

kappa no. 85~105 (백색도 18~20%)의 OCC를 산소-알칼리로 증해하여 백색도 40~50%를 얻었는데, 이 결과는 본 연구에서 크라프트 펄핑 후 O 단계 표백에서 얻은 백색도 43.5%와 비슷한 수준이다.

OZ, OP 및 OD표백 : O단계 표백 후 2단계에서 Z단계로 연속표백을 할 경우 오존농도 1.2%에서는 백색도가 64.0%, 그리고 오존농도 1.6%에서는 71.9%로 증가되었다. P단계 표백에서는 과산화수소 농도 1~2%에서 큰 차이없이 59.0~62.3%로 O단계 표백 후에 다시 31~35%의 백색도가 더 증가되었다. Jackson 등[5]도 백색도 40~50%의 OCC 펄프를 P단계로 72~75%, 그리고 Z 2단계에서 백색도를 80%까지 높일 수 있다고 보고하였다. 한편 O단계 표백 후 D 단계 표백을 할 경우 백색도 54~60%의 펄프가 81.1~83.4%의 백색도까지 개선되었다.

DE, DE_o 및 DE_{op} 표백 : D단계 표백 후 2단계 표백으로 E, E_o, 및 E_{op} 추출효과를 비교하였다. 알칼리 추출만으로는 백색도가 1.8%, 산소-알칼리 추출에서는 5.3%가 증가되었다. 그러나 과산화수소를 첨가하여 알칼리 추출을 할 경우 11.2%가 증가되어 결국 83.7%의 백색도를 나타내고 있다. E_o단계와 비교하여 E_{op}단계에서 백색도의 급격한 증가는 리그닌과 산소와의 반응 이외에도 알칼리 조건에서 과산화수소에서 생성된 여러 반응종이 리그닌 구조의 다양한 위치를 공격하기 때문이다[11].

OZP, OZE_o, OZE_{op} 표백 : OZ표백 후 P, E_o, 및 E_{op}표백에 따른 백색도는 OZ표백에서 71.9% 였으나 과산화수소를 첨가할 경우 백색도 향상이 뚜렷하여 85% 이상을 나타내고 있다. 경제적인 측면을 고려한다면 OZP가 OZE_{op}보다 표백 비용이 저렴하다. OZE_o 표백에서는 75.6%로서 목표치 85%에 미달되었다.

DED, DE_oD, DE_{op}D 표백 : 3단계 표백된 펄프 모두 백색도가 85% 이상을 상회하고 있다. 표백 비용으로는 DED가 가장 저렴하나 공해적 측면에서는 DE_{op}D나 DE_o가 가장 유리하였다. D단계 표백 다음으로 P단계 표백을 하면 백색도가 급격히 증가되지만 P 단계 표백 후에 D단계 표백을 하면 백색도 증가효과가 낮았다. Nguyen 등[4]은 OCC 펄프를 ECF표백으로 89%까지 증가시킬 수 있다고 보고하였으며, Domtar 제지회사의 현장보고서[7]에 따르면 DE_{op}D 표백으로 85% 정도, 그리고 Bisner 등[3]도 기존 표백 방법인 CEDED 표백으로 83%까지 백색도를 개선시킬 수 있다고 발표하였다. 한편 본 연구에서도 DE_oD나 DE_{op}D 표백으로 87% 이상의 백색도를 얻을 수 있었다.

OPD, ODP 표백 : ODP단계로 표백된 펄프의 백색도는 87.5%를 나타내고 있다. PD단계보다는 DP단계로 표백할 경우 동일한 표백약품으로 더 높은 백색도를 얻을 수 있었다.

3.3.2. KOCC 펄프 표백

O, Z, P, E_o, 및 E_{op} 표백을 이용한 KOCC 펄프의 다단계 표백결과는 Figure 6과 같다.

O단계 표백 : Figure 6에서 보는 바와 같이 O단계 표백으로 백색도가 약 12% 증가되었다. 이러한 백색도 증진은 AOCC보다 4% 낮았다. 1단계 O표백에서 KOCC의 백색도 증가가 AOCC의 백색도 증가보다 낮은 것은 우선적으로 AOCC의 초기백색도가 낮은 것에 기인한다.

OZ, OP표백 : O단계 표백 후 Z 2단계 표백을 할 경우 오존농도 1.2%에서 백색도가 59.0%, 그리고 오존농도 1.6%에서는 62.9%로 증가되었다. P단계 표백에서는 과산화수소 농도 1~2%에서 큰 차이 없이 60.1~61.6%로 O단계 표백 후에 다시 10.0~11.5%의 백색도가 더 증가되었다.

OZP, OZE_o 및 OZE_{op} 표백 : OZ 2단계 표백 후 3단계 표백으로 과산화수소를 첨가할 경우 백색도는 63.9~67.2% 범위를 나타내고

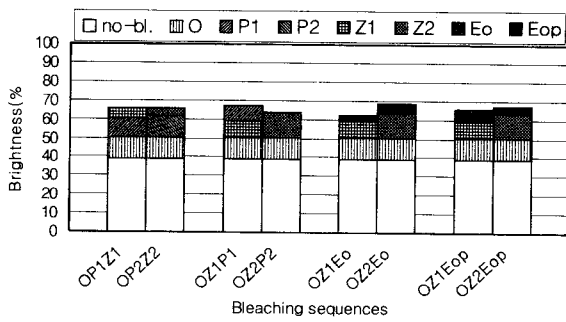


Figure 6. The comparison of brightness in different three-stage bleaching of KOCC.

있다. 그러나 오존 처리후 P단계 표백을 하였을 경우, 표백효율이 상반되는 경향을 보였는데, 이는 pH의 영향으로 사료된다. 경제적인 측면을 고려한다면 OZP가 OZE_{OP}보다 표백 비용이 저렴하다. OZE_O 표백에서는 68.6%로서 OZE_{OP}보다 우수한 결과를 보이고 있다.

OPZ, OZP 표백: OZP 단계로 표백된 펄프의 백색도는 65.7~65.9%를 나타내고 있다. PZ 단계보다는 ZP 단계로 표백할 경우 동일한 표백약품으로 더 높은 백색도를 얻을 수 있다. 즉 Z 단계 후에 P 단계 표백을 할 경우 백색도 증진효과가 컸다.

여러 가지 조합의 3단 표백에도 불구하고 KOCC 펄프를 TCF 표백으로만 백색도 85% 수준으로 개선하기는 어렵다. D 단계 표백을 도입하는 ECF 표백이 적용되어야 할 것으로 사료된다. 즉 KOCC와 AOCC의 백색도를 표백약품량과 표백순서가 동일한 OZ2P2, OZ2Eo, 및 OZ2Eop 표백단계에서 비교한 경우에도 AOCC의 백색도가 현저히 높았다. 그 이유는 KOCC의 경우 판지 제조시 신문폐지 첨가량이 높고, 이에 따라 잉크잔존량이 높기 때문으로 사료된다.

3.4. AOCC와 KOCC 표백펄프의 강도적 특성

AOCC로부터 제조된 표백펄프의 물리적성질은 Table 9와 같다. Table 9에서와 같이 AOCC의 경우 3단 표백으로 인하여 인장지수가 현저히 감소되었다. 특히 D 단계 표백을 두 번 실시할 경우 인장지수의 감소가 컸다. 그러나 과산화수소를 첨가한 Eop 단계를 삽입할 경우 강도손실이 적었다. 또한 P 단계 표백에서 일어나는 인장지수의 감소는 O 단계나 Z 단계에서 보다 낮았다. 이것은 산소

Table 9. The Physical and Optical Properties of Bleached Pulp on AOCC Recycling

Bleaching Sequence	Tensile Index (N · m/g)	Tear Index (m · N · m ² /g)	Burst Index (kPa · m ² /g)
Unbleached	18.4	7.9	0.67
OZ1P1	14.6	9.3	0.71
OZ1Eo	16.2	9.2	0.66
OZ1Eop	13.2	10.1	0.74
OP1D1	16.2	9.0	0.62
OD1P1	14.1	9.1	0.59
D1ED2	13.8	9.7	0.55
D1EoD2	13.3	8.1	0.56
D1EopD2	15.4	9.1	0.71

* Bleaching chemical dosage and bleaching stage were referred to the Table 3.

Table 10. The Physical and Optical Properties of Bleached Pulp on KOCC Recycling

Bleaching sequence	Tensile index (N · m/g)	Tear index (m · N · m ² /g)	Burst index (kPa · m ² /g)
Unbleached	12.1	8.8	0.74
OP1Z1	10.7	9.4	0.72
OP2Z2	10.0	8.9	0.73
OZ1P1	11.0	9.3	0.83
OZ2P2	12.9	10.5	0.79
OZ1Eo	11.4	9.9	0.72
OZ2Eo	11.2	10.5	0.87
OZ1Eop	11.2	10.7	0.74
OZ2Eop	11.6	10.3	0.85

* Bleaching chemical dosage and bleaching stage were referred to the Table 3

나 오존에 의하여 셀룰로오스의 체인이 분해되는데 기인한다[12]. 한편 인열지수는 표백과정을 통하여 오히려 증가되었으며 과열지수는 큰 변화가 없었다.

Table 10은 KOCC 펄프의 3단 표백 후 펄프의 물리적 성질을 나타내고 있다.

Table 10에서와 같이 인장지수는 표백을 함으로써 감소되었다. 그러나 표백된 펄프의 강도가 낮은 관계로 표백 후에도 큰 감소는 없었다. AOCC 펄프에 비해서는 인장지수가 현저히 낮았다. 인열지수는 표백으로서 오히려 증가되며 과열지수는 변화가 없었다. 이러한 경향은 AOCC 펄프 표백결과와 동일하였다.

4. 결 론

본 연구에서 얻어진 결론은 다음과 같다.

1) AOCC 펄프는 KOCC에 비하여 섬유장이 길며 장섬유를 다량 함유하고 있다. 또한 AOCC 펄프에는 UKP가 약 80% 함유되어 있으나 KOCC에는 약 20% 이하가 함유되어 있다. 회분량도 AOCC (1.3%)에서 KOCC (9.7%) 펄프보다 낮았다.

2) AOCC로부터 인쇄 및 필기용지를 제조할 경우 표백 (ECF) 가능한 펄프 (kappa no. 25이하, 목표수율 70%)를 생산하기 위한 기상펄핑조건은 활성알칼리 20%, 황화도 25%, AQ 0.1%, 펄핑온도 170 °C, 증해시간은 90분이다. 이 경우 생산된 펄프의 kappa no.는 22.6이며 펄프 수율은 68%였다. 한편 KOCC의 경우는 증해 시간만을 60분으로 단축시켜도 가능하다. 이 경우 생산된 펄프의 kappa no.는 16.4이며 수율은 66.2%였다.

3) AOCC로부터 백색도 85%의 펄프는 3단 표백인 OZP, OZE_{OP}, ODP, DED, DE_OD 및 DE_{OP}D에 의해서 달성될 수 있었다. 그러나 국내의 경우는 경제적인 측면 (시설투자, 펄프강도)을 고려한다면 DE_{OP}D와 DE_OD가 바람직하다.

4) KOCC 펄프는 TCF 3단 표백으로는 백색도가 70%에도 달성될 수 없었다. 그러므로 이산화염소 표백의 적용이 필요할 것으로 사료되나 환경적 측면과 경제성, 그리고 낮은 백색도로의 용도 개발이 뒤따른다면 TCF 표백이 권장된다.

5) 표백 펄프의 강도는 인장지수가 감소되나 인열지수는 오히려 증가되었으며 과열지수는 변화가 없었다. 표백 AOCC 펄프의 인장지수가 표백 KOCC 펄프보다 높으나 인열지수와 과열지수는 비슷한 수준이었다. 한편 모든 표백펄프의 강도는 인쇄 및 필기용지 생

산용으로는 충분하였다.

감 사

본 연구는 1996년 신호제지 연구소의 위탁 연구과제에 의해 수행되었기에 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. Kappel, *Tappi J.*, **77**, 109(1994).
2. A. de Rubo, P. A. Farnstrand and N. Hagen, *Tappi J.*, **69**, 100(1986).
3. H. M. Bisner, R. Campbell and W. T. Mckean., *Progress in Paper Recycling*, **3**, 48(1993).
4. X. T. Nguyen, A. Shariff, P. F. Earl and R. J. Eamer, *Progress in Paper Recycling*, **3**, 40(1993).
5. M. Jackson, I. L. Croon and F. Nardi, *Tappi J.*, **77**, 153(1994).
6. P. Y. Dionne and M. Hoyos, *Paper Recycling Conference*, Session 3, 1(1994).
7. Domtar Inc. *Papermaker mill report*, **2**, 30(1995).
8. D. H. Kim and K. H. Paik, *Korea Tappi J.*, **29**, 43(1997).
9. T. Reichert, W. T. Mckean and S. M. Abubakr, *Recycling Symposium*, 125(1995).
10. E. L. Back, *Tappi J.*, **78**, 161(1995).
11. Y. Sun and D. S. Argyropoulos, *Holzforchung*, **50**, 175(1996).
12. E. K. Monica, J. Gierer and K. Jansbo, *Holzforchung*, **43**, 391(1989).