

634,985
L293원

최 종
연구보고서

침엽수재 폐 수피로부터 고 기능성 제품의
제조와 이들의 생산을 위한 공해방지형
수피 처리기술의 개발

Preparation of highly functional products
from softwood bark waste and development of
pollution-free bark treatment for their
production

연구기관
전북대학교

농림부

제 출 문

농림부 장관 귀하

본 보고서를 “침엽수재 폐수피로부터 고기능성 제품의 제조와 이들의 생산을 위한 공해방지형 수피처리 기술의 개발” 과제의 최종 보고서로 제출합니다.

1998. 12. 29.

주관연구기관명: 전북대학교

총괄연구책임자: 문 성 필

연 구 원: 김 재 필

연 구 원: 류 경 선

연 구 원: 박 상 범

연 구 원: 권 수 덕

요 약 문

I. 제 목

침엽수재 폐수피로부터 고기능성 제품의 제조와 이들의 생산을 위한 공해 방지형 수피처리 기술의 개발

II. 연구개발의 목적 및 중요성

일반적으로 수피의 함량은 수종이나 생육환경에 의존하지만, 전체 목재의 9~18%를 차지한다. 이들 수피의 화학적 조성은 일반 목재의 목부와 상이하여, 다량의 폴리페놀 및 슈베린이 존재하거나, 추출성분이 많고 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스와 같은 이용 할 수 있는 다당류가 적은 것이 특징이다. 일부 수종에 있어서의 수피, 즉, 참나무나 밤나무류의 수피의 경우, 탄닌의 추출을 위하여 사용되기도 하지만, 대부분의 수피는 이용하는데 어려움이 많아 기피되어 왔으며, 결과적으로 폐기되거나 소각되고 있는 실정이다.

소나무(*Pinus densiflora* Sieb. et Zucc.)는 국내의 침엽수자원중 가장 풍부하며, 이들 목재는 주로 신문용지 생산을 위한 기계펄프 공장이나, 중밀도섬유판(MDF) 공장에서 사용되고 있다. 그러나 이들 공장에서 대량으로 발생되는 소나무 수피는 단지 보조연료로 사용되거나 폐기되고 있는 실정이다. 이러한 소나무 수피의 이용을 어렵게 하는 큰 이유는 상술한 것처럼 폴리페놀류가 다량 존재하며, 섬유원으로서 이용할 수 있는 다당류, 즉 헤미셀룰로오스 및 셀룰로오스가 극히 적기 때문이다. 따라서 수피는 이들 공장에서 공정 에 도입되기전에 모두 박피된다. 그러나 소나무 수피중의 40%이상 존재하는 폴리페놀류는 리그닌설폰산염을 대신할 수 있는 자원으로서 사용될 수 있다. 목재 리그닌의 설폰화물인 리그닌설폰산염은 바인더, 혼화제, 분산제등 다양한 용도로 사용되고 있다. 그러나 국내의 경우 아황산 펄프공장이 없어

이들을 전량 수입에 의존하고 있다. 따라서 수피의 리그닌 및 이들 관련물질인 폴리페놀류를 효과적으로 용출 시킬 수 있는 적절한 아황산염 증해 공정의 개발은 전량 수입에 의존하고 있는 리그닌설폰산염의 대체는 물론 폐수피의 유효이용에 필수적이라 할 수 있다. 한편, 펄프, 종이 및 MDF공장 등에서는 중유를 많이 사용하고 있으며, 이들 공장에서는 대기오염의 원인인 아황산가스를 배출하고 있다. 그러나 매년 환경오염에 대한 규제가 심해져 공장에서 배출되는 아황산 가스의 배출 기준이 더욱 엄격해지고 있다. 따라서 아황산 가스를 수피 폴리페놀의 설폰화 약품으로서 이용할 수 있는 아황산염 증해 공정은 수피의 재이용과 대기오염의 감소면에서 효과적인 방법이 될 수 있다. 그러므로 본 연구의 목적은

- 아황산을 사용하여 소나무 수피에 대량으로 존재하는 리그닌이나 폴리페놀류를 효과적으로 용출시키는 방법을 개발,
- 본 연구에 의하여 개발된 수피의 아황산염 증해 공정에서 용출된 리그닌설폰산염 및 그 관련물질의 특성화,
- 용출된 성분의 이용
- 수피로부터 활성탄 제조 기술의 개발

하여 수피가 더 이상 폐기물이 아니고 하나의 중요한 자원으로 재인식 될 수 있도록 하였다.

III. 연구개발 내용 및 범위

본 연구는 국내외 펄프·제지공업, 목재공업 또는 산지에서 대량으로 발생되는 침엽수재 수피중 국내 가장 많이 존재하는 소나무재 수피를 대상으로 고부가가치 제품의 생산과 공해방지형 수피처리기술을 개발하고 그 방법을

제안하기 위함이다.

본 연구의 내용 및 범위는 다음과 같다.

1. 소나무 수피의 최적 설폰화조건의 확립과 그 폐액의 특성
 - 다양한 pH의 아황산염 증해 조건에서 수피 탈리그닌 특성 검토
 - 알칼리성 아황산염 증해 조건에서 안트라퀴논(AQ)의 첨가효과 검토
 - 수피 증해 폐액의 특성 검토
2. 공장에서 배출되는 아황산가스의 이용 가능성과 그 경제성
 - 아황산 가스의 함량과 이용가능성
 - 경제성평가
3. 수피 알칼리성 아황산염-AQ 증해폐액의 콘크리트 혼화제로서의 특성
 - 수피 증해폐액의 콘크리트 혼화제로서의 특성
 - 증해 폐액의 촉진형 및 표준형 혼화제로의 전환 가능성
 - 다양한 pH의 증해폐액에 계면활성제 첨가에 의한 콘크리트 혼화제로서의 특성
4. 펠렛형 사료제조시 수피 증해폐액의 사료 바인더로서의 효과
 - 증해 폐액으로부터 제조한 펠렛사료의 내구성
 - 펠렛사료가 육계의 생산성에 미치는 영향
 - 펠렛사료가 산란계의 생산성에 미치는 영향
5. 수피 아황산 증해폐액의 제지용 탈묵제로의 전환 가능성
 - 수피 증해폐액의 탈묵특성
 - 증해폐액의 다양한 전처리에 따른 탈묵 효과 검토
 - 탈묵펄프의 물성
6. 소나무 폐 수피로부터 활성탄 제조기술 개발
 - 수피의 탄화 특성 검토
 - 수피의 탄화 및 수증기 동시 및 분리 부활 특성

- 수피로부터 제조한 수피탄 및 활성탄의 물성

IV. 연구개발결과 및 활용에 대한 건의

침엽수재 폐 수피로부터 고기능성 제품의 제조와 이들의 생산을 위한 공해 방지형 수피 처리 기술의 개발을 위하여 3년 동안 검토한 결과는 다음과 같다.

- 1) 소나무 수피는 알칼리성 아황산염 안트라퀴논 조건에서 90%이상의 탈리그닌이 가능하였다.
- 2) 열병합발전소에서 배출되는 황산화물의 경우 80%이상이 아황산가스로서 수피의 설분화공정에 사용가능할 것으로 생각되었다.
- 3) 수피 증해폐액은 콘크리트 혼화제중 감수·지연형이었으며, 표준형 및 촉진형으로의 전환 뿐만아니라 멜라민계혼화제의 대체가능성이 있었다.
- 4) 수피의 증해폐액을 사료용 펠렛 바인더로 도입할 경우 펠렛의 내구성을 높이며, 육계 및 산란계에 있어서 뛰어난 효과를 나타내었다.
- 5) 증해폐액을 전처리함에 의하여 잉크 제거 효율이 향상되고 백색도도 증가하였다. 또한 펄프의 탈묵후 제조한 종이의 강도적 성질이 시판 탈묵제의 그것보다 양호하여 탈묵제로서 충분한 제품이 만들어 질 수 있다는 가능성이 시사되었다.
- 6) 수피의 탄화후 제탄수율은 동일온도조건에서 탄화시킨 목재의 경우보다 높았다. 이들 수피 탄화물을 수증기로 부활시켜 제조한 활성탄은 높은 수율에서 높은 BET표면적을 가지고 있어, 활성탄제조의 훌륭한 원료원으로서의 가능성이 시사되었다.

SUMMARY

I. Project Title

Preparation of highly functional products from softwood bark waste and development of pollution-free bark treatment process for their production

II. Research Objectives and Necessities

Generally, the bark amounts to about 9~18% of a stem depending on the species and on growing conditions. In its chemical composition, bark differs from wood by the presence of polyphenols and suberin, by a lower percentage of polysaccharides such as hemicellulose and cellulose, and a higher percentage of extractives. Therefore, it was long considered an annoying waste product, and was burned or stored. Only the barks of a few species were utilized, e.g. bark of oak and chestnut for extraction of tanning substances.

In Korea, pine (*Pinus densiflora* Sieb. et Zucc.) is a most abundant softwood, and has been used in mechanical pulp and MDF (medium density fiberboard) mills. Most pine bark discharged in these mills is usually disposed of as wastes or burned as an auxiliary fuel. The major limiting factors in utilizing pine bark as a fiber resource are high polyphenols and low polysaccharides content as described above. However, polyphenols of pine bark can be used as an alternative source of lignin to produce lignosulfonates. Generally, lignosulfonate obtained from sulfite spent liquor has been used as a pellet binder, dispersants, cement and concrete additives, etc. Therefore, development of a sulfite

cooking process, effective in dissolving polyphenol in pine bark, is essential for the substitution of importing lignosulfonates and the reutilization of pine bark wastes.

Pulp, paper and MDF mills consumes a large amount of heavy oil, producing a potent air pollutant, sulfur dioxide. In the sulfite cooking process, using pine bark as a source of lignin, and sulfur dioxide as a sulfonation agent could be an effective way of pine bark recycling and reduction of air pollution.

The objective of this researches is

- development of effective dissolution process of lignin and polyphenols from pine bark using sulfur dioxide,
- characteristics of lignosulfonates and related materials dissolved by the process developed from this project,
- utilization of dissolved bark components,
- the technical development of active carbon preparation from pine bark wastes.

III. Contents and Scope of the Research

These studies were conducted to develop the production technology of higher-value products from pine bark wastes and the pollution-free bark treatment process for their production

The contents and scopes of these studies were as follows :

1. Establishment of optimum sulfonation condition of pine bark and the

characteristic of its spent liquor.

- Characteristics of delignification of pine bark under the condition of sulfite cooking with various pH levels
 - Effects of the addition of anthraquinone(AQ) during alkaline sulfite cooking
 - Characteristics of pine bark spent liquor
2. Availability and economical value of sulfur dioxide released from plants for treating of pine bark wastes
- Sulfur dioxide content and it's availability
 - Evaluation of it's economical value
3. Characteristics of spent liquor obtained from alkaline sulfite-AQ cooking of pine bark as concrete admixtures
- The application as concrete admixtures of the pine bark spent liquor
 - The possibility of converting bark spent liquor into a normal or an acceleration type
 - Effect of the addition of commercial surfactants on the bark spent liquors with various pH levels
4. Effect of pine bark spent liquor on pellet diet as a pellet binder
- A pellet diet durability from pine bark spent liquor
 - Effect of pellet diets on performance of broiler chicks
 - Effect of pellet diets on performance of laying hens
5. A possibility of converting sulfite spent liquor into a deinking agent

- Deinking effect of sulfite spent liquor
 - Deinking effect of sulfite spent liquor by the several pretreatment conditions
 - Physical properties of deinked pulps
6. Preparation of active carbon from pine bark waste
- Characteristics of pine bark carbonization
 - Investigation of steam activation of pine bark charcoals
 - Physical properties of pine bark charcoal and activated charcoal

IV. Results and Suggestions

The following results were obtained from 3 years of research to develop the production technology of higher-value products from pine bark wastes and the pollution free bark treatment process for their production

- 1) Pine bark was easily delignified by the alkaline sulfite-anthraquinone (AQ) cooking condition, and resulted in approaching more than 90% delignification.
- 2) Sulfur dioxide released from the power plant, using a heavy fuel oil, would be possible to use during the sulfonation process of pine bark.
- 3) The spent liquor obtained from alkaline sulfite-AQ cooking of pine bark belonged to a water-reducing retarding type admixture, and showed a possibility of converting it into a normal or an acceleration type and substituting it for melamine type admixtures
- 4) Pine bark spent liquor indicated that its addition to broiler and laying

hen diets was highly effective on pellet diets durability and the performance of both chicks

- 5) Deinking efficiency and brightness of pulps were improved by pretreatment of the spent liquor. The deinked papers had a higher strength than those of commercial deinking agent-treated paper. Thus, it would be possible to produce a deinking agent from the spent liquor of pine bark.
- 6) Yields of pine bark charcoal after carbonization were higher than those of the charcoal prepared from wood at the same carbonization temperature. Activated charcoal produced by steam activation of bark charcoal had a high BET surface area at a high yield. This result indicated that pine bark could be used as a source of active carbon.

CONTENTS

CHAPTER 1 Introduction	25
Reference	29
CHAPTER 2 Establishment of optimum sulfonation condition of pine bark and properties of the spent liquor	30
Section 1 Introduction	30
Section 2 Materials and Methods	31
1. Materials	31
2. Analysis of pine bark	31
3. Analysis of sugar composition	32
4. Cooking	32
5. Consumption of SO ₂	34
6. Distribution of molecular weight of the spent liquor	34
7. Dispersing ability of kaolin	34
Section 3 Results and Discussion	35
1. Chemical composition of pine bark	35
2. Characteristics of sulfite cooking in pine bark powder	35
3. Alkaline sulfite-anthraquinone(AQ) cooking	39
4. Large scale cooking in pine bark	48
5. Distribution of cooking spent liquor of pine bark	52
6. Dispersing ability of kaolin	54

Section 4 Conclusions	55
Reference	57
CHAPTER 3 Availability as a cooking chemical of sulfur dioxide released from plant for treating of bark waste (Estimation the profitability of bark wastes operated by a small scale manufacturing)	59
Section 1 Introduction	59
Section 2 Survey for material cost and basic estimation	60
1. Price of chemicals for bark cooking	60
2. Capacity of sulfur dioxide released from H-MDF mill	60
3. Estimation of facilities	60
Section 3 Results and Discussion	61
1. Bark treatment capacity based on sulfur dioxide released from H-MDF mill	61
2. Profitability and balance sheet during 3.5ton bark treatment a day	63
Section 4 Conclusions	69
CHAPTER 4 Development of concrete admixtures from the sulfite spent liquor of pine bark	70
Section 1 Introduction	70
Section 2 Materials and Methods	71

1. Preparation of concrete admixtures	71
2. Test of properties of fresh cement mortar	71
3. Foaming test	73
4. Test of setting time and normal consistency	73
5. Mixing of cement mortar addition to accelerator and antifoamer ..	73
6. Application for concrete	73
7. Test of surfactants addition	74
Section 3 Results and Discussion	76
1. Properties of fresh cement mortar	76
2. Physical properties of hardened cement mortar	76
3. Change of air content and flow on mixing time	82
4. Antifoaming test	83
5. Properties of cement mortar added antifoamer	84
6. Setting time and normal consistency	85
7. Change of setting time by accelerator	87
8. Physical properties of cement mortar added accelerator	89
9. Physical properties of concrete	90
10. Dispersing ability of cement mortar by addition to surfactants ...	92
11. Physical properties of cement mortar containing neutralized BSL (NBSL) added surfactants	92
12. Effect of MTG addition to BSL with various pH levels	95
Section 4 Conclusions	97
Reference	98

CHAPTER 5 Effect of Pine Bark Spent Liquor on Pellet diet as a Pellet Binder	100
Section 1 Introduction	100
Section 2 Materials and Methods	101
1. Preparation of pellet binder from pine bark	101
2. Pellet durability index test(PDI test)	102
3. Effects of feeding pellet binders from pine bark spent liquor and commercial pellet binders on performance and intestinal microflora of broiler chicks	103
4. Effects of feeding pellet binders from pine bark spent liquor and commercial pellet binders on performance and blood component of laying hen	105
Section 3 Results and Discussion	107
1. PDI test	107
2. Effects of feeding pellet binders from pine bark spent liquor and commercial pellet binders on performance and intestinal microflora of broiler chicks	109
3. Effects of feeding pellet binders from pine bark spent liquor and commercial pellet binders on performance and blood component of laying hen	111
Section 4 Conclusions	115
Reference	116
CHAPTER 6 Possibility of sulfite spent liquor of pine bark to convert as a deinking agent	118

Section 1 Introduction	118
Section 2 Materials and Methods	120
1. Pine bark cooking	120
2. Chemical pretreatment of BSL	120
3. Deinking test	120
4. Bleaching test	123
5. Handsheet	124
6. Strength properties of deinked and bleached pulp	124
7. Determination of sulfonic acid and phenolic hydroxyl group	125
8. Molecular weight distribution of pretreated BSL	126
Section 3 Results and Discussion	126
1. Deinking effect of BSL	126
2. Pretreatment of BSL	131
3. Deinking effect of BSL treated high temperature and pressure	133
4. Deinking effect of elevated temperature during pretreatment of BSL	138
5. Deinking effect on initial oxygen pressure changing	138
6. Effect of BSL pretreatment on reaction time	148
7. Deinking effect of mixed addition of commercial deinking agent or oleic acid with BSL treatment under various conditions	148
8. Physical properties of deinked and bleached pulps	154
9. Changes of BSL functional groups by chemical modification	154
Section 4 Conclusions	158
Reference	159

CHAPTER 7 Preparation of active carbon from pine bark waste	162
Section 1 Introduction	162
Section 2 Materials and methods	163
1. Materials	163
2. Small scale carbonization	163
3. Activation by steam	163
4. Measurement of physical properties of bark charcoal and its activated charcoal	166
5. X-ray diffraction of bark charcoal and its activated charcoal	168
6. SEM images of bark charcoal and its activated charcoal	169
7. Large scale carbonization	169
Section 3 Results and Discussion	171
1. Small scale carbonization	171
2. Large scale carbonization	177
3. Activation of bark charcoal	182
Section 4 Conclusions	195
Reference	197

목 차

제출문	1
요약문	2
1. 제목	2
2. 연구개발의 목적 및 중요성	2
3. 연구개발 내용 및 범위	3
4. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의	5
SUMMARY	6
CONTENT	11
목차	17
제 1 장 서 론	25
참고문헌	29
제 2 장 수피 리그닌 관련물질의 용출 극대화를 위한 최적 설폰화 조건의 확립과 용출된 성분의 특성화	30
제1절 서 설	30
제2절 재료 및 방법	31
1. 실험재료	31
2. 수피의 분석	31
3. 수피의 구성당 분석	32
4. 증해	32
가. 소량증해	32

나. 대용량 증해	33
1) 증해 I	33
2) 증해 II	33
5. SO ₂ 소비량	34
6. 폐액의 분자량 분포	34
7. 카올린 분산능	34
제3절 결과 및 고찰	35
1. 소나무 수피의 화학적 조성	35
2. 소나무 수피 분말의 아황산염 증해 특성	35
가. Na-base 중아황산염 증해 특성	35
나. 약알칼리성 및 알칼리성 아황산염 증해 특성	37
3. 알칼리성 아황산염-AQ 증해	39
가. 최적 AQ 첨가 조건	39
나. 증해온도의 영향	43
다. Na ₂ SO ₃ 의 영향	43
라. NaOH의 영향	47
4. 수피의 대량 증해	48
5. 수피 증해 폐액의 분자량 분포	52
6. 카올린 분산능	54
제4절 결 론	55
참고문헌	57
제 3 장 공장에서 배출되는 황화합물의 폐 수피처리를 위한 증해약품으로서의 이용가능성 (소규모 조업을 가정 한 경제성 검토를 중심으로)	59

제1절 서 설	59
제2절 자료조사 및 기본견적	60
1. 수피증해시 소요되는 약품의 가격	60
2. 중밀도 섬유판 공장인 H사의 아황산가스 배출 규모	60
3. 장치류의 견적	60
제3절 결과 및 고찰	61
1. H사의 아황산 배출량을 기준으로 한 최대 수피처리량	61
가. 수피 3.5ton 처리시 각 약품 등의 소요량	61
나. SO ₂ 와 NaOH 또는 Na ₂ CO ₃ 와의 반응식	61
다. 3.5ton의 수피처리를 위한 S 및 NaOH의 총 소요량	62
라. 수피 3.5ton을 처리하기 위한 총 약품비	63
2. 수피 3.5ton 처리시의 물질 수지 및 경제성	63
가. 물질수지	65
나. 필요 시설비	65
다. 운전자금 및 손익계산	67
제4절 결 론	69
제 4 장 수피 아황산염 증해 폐액으로부터 콘크리트 혼화제	
의 개발	70
제1절 서 설	70
제2절 재료 및 방법	71
1. 콘크리트 혼화제의 제조	71
2. 굳지 않은 시멘트 모르타의 특성 시험	71
가. 시멘트 모르타의 배합 및 공시체 제작	71
나. 비빔시간에 따른 공기량 및 플로우의 변화	73

3. 기포성 실험	73
4. 표준주도 시험 및 응결 시간 측정	73
5. 응결촉진제 및 소포제를 도입한 시멘트 모르타의 배합	73
6. 콘크리트 적용 시험	73
가. 콘크리트의 배합	73
나. 공시체의 제조 및 양생	74
7. 계면활성제의 첨가 시험	75
가. 계면활성제의 성능 검토	75
나. BSL과 각각의 계면활성제의 첨가에 의한 시멘트 모르타의 배합 및 제작	75
제3절 결과 및 고찰	76
1. 굳지않은 시멘트 모르타의 특성	76
2. 경화시멘트 모르타의 역학적 특성	76
3. 비빔 시간에 따른 공기량과 플로우의 변화	82
4. 소포성 시험	83
5. 소포제를 첨가한 시멘트 모르타의 특성	84
6. 표준주도 및 응결시간	85
7. 응결촉진제를 첨가한 경우의 응결시간 변화	87
8. 응결촉진제를 사용한 시멘트 모르타의 물성	89
9. 콘크리트의 물리적 성질	90
10. 계면활성제에 의한 시멘트 모르타의 분산효과	92
11. 중화시킨 BSL(NBSL)에 계면활성제를 첨가한 시멘트 모르타의 물성	92
12. 다양한 pH의 BSL에 대한 MTG 첨가효과	95
제4절 결 론	97
참고문헌	98

제 5 장 펠렛형 사료제조시 수피 아황산 증해폐액의 사료 바인더로서의 효과	100
제1절 서 설	100
제2절 재료 및 방법	101
1. 소나무 수피로부터 바인더용 폐액의 제조	101
2. 펠렛사료 내구성 시험	102
3. 수피 증해폐액을 이용하여 제조된 사료용 바인더와 시판용 사료바인더의 급여가 육계의 생산성 및 장내 미생물의 변화에 미치는 영향	102
가. 펠렛의 종류	103
나. 사양시험	103
4. 수피증해폐액을 이용하여 제조된 사료용 바인더와 시판용 사료바인더의 급여가 산란계의 생산성 및 혈액의 성상에 미치는 영향	105
가. 펠렛의 종류	105
나. 사양시험	106
제3절 결과 및 고찰	107
1. 펠렛사료 내구성지수 시험	107
2. 수피 증해폐액을 이용하여 제조된 사료용 바인더와 시판용 사료바인더의 급여가 육계의 생산성 및 장내 미생물의 변화에 미치는 영향	109
3. 수피 증해폐액을 이용하여 제조된 사료용 바인더와 시판용 사료바인더의 급여가 산란계의 생산성 및 혈액의 성상에 미치는 영향	111
제4절 결 론	115
참고문헌	116
제 6 장 수피 아황산 증해폐액의 제지용 탈묵제로의 전환 가능성	118

제1절 서 설	118
제2절 재료 및 방법	120
1. 수피의 증해	120
2. BSL의 화학적 전처리	120
3. 탈묵시험	120
가. 고지	121
나. 탈묵	122
다. 탈묵효과의 판정	123
4. 표백실험	123
5. 수초지	124
6. 탈묵 및 표백 펄프의 강도	124
7. 설피산기 및 폐놀성수산기의 정량	125
8. 전처리한 BSL의 분자량 분포	126
제3절 결과 및 고찰	126
1. BSL의 탈묵효과	126
2. BSL의 전처리	131
3. 고온·고압으로 처리한 BSL의 탈묵효과	133
4. 전처리 온도 상승에 의한 탈묵효과	138
5. 초기산소압의 변화에 의한 탈묵효과	138
6. 반응시간에 따른 BSL의 전처리 효과	148
7. 다양한 조건으로 처리한 BSL에 시판품 및 올레인산의 혼합첨가시의 탈 묵효과	148
8. 탈묵 및 표백펄프의 물성	154
9. BSL의 변성에 의한 관능기 변화	154
제4절 결 론	158
참고문헌	159

제 7 장 소나무 껍 수피로부터 활성탄 제조 기술의 개발 ...	162
제1절 서 설	162
제2절 재료 및 방법	163
1. 공시재료	163
2. 소용량 탄화	163
3. 수증기 부활에 의한 활성화	163
가. 탄화 및 수증기 동시부활	163
나. 로타리식 수평로를 이용한 수증기부활	164
다. 정치식 수평로를 이용한 수증기부활	164
4. 수피탄과 활성탄의 물성 측정	166
가. 요오드 흡착량	166
나. 건조감량	167
다. 휘발분	167
라. 회분	167
마. 고정탄소	168
바. pH	168
사. 비표면적, 세공 크기 및 세공 용적 분포	168
5. 수피 탄화물 및 활성화물의 X선 회절분석	169
6. 수피 탄화물 및 활성화물의 SEM 관찰	169
7. 대용량 탄화실험	169
가. 소나무수피 탄화를 위한 장치	169
나. 수피 탄화물 제조스케줄	171
다. 수피 탄화물의 탄화율 및 제탄수율	171
제3절 결과 및 고찰	171
1. 소용량 탄화시험	171

가. 탄화온도 및 시간의 영향	171
나. 수피탄화물의 흡착특성	172
다. 수피탄화물의 세공크기 및 계공 용적 분포	176
라. 탄화물의 SEM결과	176
2. 대용량 탄화시험	177
가. 탄화로별 소나무 수피탄 제조 스케줄	177
1) 이동식 간이탄화로에 의한 수피 탄화 스케줄	177
2) 재래식 개량탄화로에 의한 수피 탄화 스케줄	178
3) 기계식 전용탄화로에 의한 수피 탄화 스케줄	178
나. 탄화율 및 제탄수율	179
다. 대용량 탄화시료의 물성 및 흡착특성	180
3. 소나무 수피탄의 활성화	182
가. 동시부활법에 의한 활성화	183
나. 분리 부활법에 의한 활성화	184
다. 중온탄(대량탄화)과 그 활성화물의 세공크기 및 용적분포	187
라. 수피 수증기 활성화물의 SEM 관찰	191
마. 수피탄화물 및 활성화물의 결정성	191
제4절 결 론	195
참고문헌	197

제 1 장 서 론

근래 보고에 의하면^{1,2)}, 목재의 수요는 앞으로도 계속 증가할 것으로 예상하고 있으며, 실제 매년 엄청난 양의 원목이 벌채, 이용되고 있다. 그러나 전세계적인 자연 보호 운동의 확산으로 인하여 나무의 벌채는 매년 어려워지고 따라서 목재 관련 제품의 가격은 높아지고 있다. 특히 우리나라의 경우 목재의 80%이상을 수입에 의존하는 실정에서 원료 수급의 압박감은 대단히 크다고 할 수 있다. 그리고 산림자원이란 하루아침에 그 축적이 늘어나는 것이 아니기 때문에 국내의 경우, 원료의 자급을 위해서는 앞으로도 계속해서 엄청난 시간과 자금이 투자되어야 할 것이라고 생각된다. 이러한 국내외적인 상황에서 폐목질 자원의 회수 및 재생, 나무가지, 그루터기, 잎등의 원목 벌채후 산지에 방치되거나 태워지는 임업잔재의 이용, 임산관련 공업등에서 대량으로 파생되는 톱밥 및 펄프 제지공장등의 박피공정에서 대량으로 배출되는 수피등의 재활용은 세계적인 관심사로 되어있다. 이들 목질 폐기물중 일부는 재가공등의 공정을 거쳐 새로운 제품으로서 탄생되기도 하나, 아직도 대부분은 소각되거나 폐기되고있다.

수피의 경우, 전체 목재의 9~18%를 차지하며, 수피 폐놀산 및 리그닌등의 폐놀성 물질이 일반 목부에 비하여 많이 존재한다. 그러나 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스와 같은 이용할 수 있는 탄수화물 함량이 매우 낮아 대부분 소각되거나 폐기되고 있는 실정이다. 이처럼 임산공업에서 대량으로 배출되는 수피의 경우, 임업 및 임산 선진국이라고 할 수 있는 많은 국가들도 이들 수피로부터 고부가가치 제품으로 전환 등에 대하여 끊임 없는 연구를 행하고 있지만, 실용화에 이른 것은 수피 열수 추출물의 접착제로서의 이용등 극히 일부에 지나지 않는다³⁻⁵⁾. 이러한 이유는 수피를 구성하는 성분의 복잡성과

성분 분리의 어려움 및 분리된 성분의 고부가가치화에 실패하였기 때문에 사료된다. 따라서 수피를 자원으로 활용하기 위해서는

- 1) 수피 성분의 용이한 용출방법의 개발이 선행 되어야 하며,
- 2) 단리된 수피 성분을 고부가가치화 할 수 있는 기술이 개발 되어야 하며,
- 3) 경제적인 수피 처리 방법이 개발되어야 한다.

한편, 매년 환경오염에 대한 규제가 심화되어 공장에서 배출되는 아황산가스의 경우, 점점 더 배출기준이 엄격해지고 있다. 따라서 많은 공장에서는 저유황유를 사용하고 있지만, 이로 인하여 어려움이 많다. 또한 탈황시설에는 엄청난 투자가 필요하므로 앞으로의 환경규제에 대하여 지금부터 신속하게 대처해야 할 상황에 놓여있다.

목재의 화학펄프화 방법에는 크게 2가지로 나눌 수 있다. 그 하나는 가성소다와 황화소다와 같은 강알칼리를 사용하는 크라프트 방법이며, 다른 하나는 아황산을 사용하는 방법이다. 아황산법은 오늘날 화학펄프화법의 주류는 아니지만, 중해폐액으로부터 다양한 제품의 생산이 가능하다는 이점으로 여전히 많은 곳에서 생산하고 있다. 또한 근래에는 많은 개량 아황산법이 개발되어 이들 펄프화법에 대한 관심이 높아져가고 있다⁶⁻⁸⁾.

한편, 소나무는 국내의 침엽수 자원중 가장 많은 자원이며, 이들 목재는 주로 신문용지 생산을 위한 기계펄프 공장이나, 중밀도섬유판 공장에서 주로 사용되고 있다. 그러나 이들 수피는 공정에 도입되기전에 모두 박피하여 제거된다. 그 이유는 소나무 수피의 상술한 수피이용에 있어서 어려운 점인 리그닌 및 그 관련물질이 목재에 비하여 약 2배에 해당하는 40~50% 존재하며, 이들의 제거는 매우 어렵기 때문이다. 따라서 이들 수피의 이용은 매우 제한적이다.

본 연구는 상술한 것처럼 산성비의 원인이며 대기오염의 주범인 아황산

가스를 국내 침엽수종 그 축적이 가장 많은 소나무재로부터 파생되는 페수피에 도입하여 수피의 주성분이며, 용출시키기 어려운 리그닌 및 그 관련물질을 설폰화시켜 용이하게 용출시킬 수 있는 조건을 확립하여 이들 성분의 이용을 극대화 할 수 있는 근거를 마련하고자 하였다.

리그닌의 설폰화물인 리그닌설폰산염은 현재 국내에 연간 30,000톤(1994년 통계) 수입되고 있으며, 이들의 가격은 금년 수준으로 800원/kg으로서 총금액은 약 240억원에 해당한다. 이들 설폰산염은 바인더, 혼화제, 분산제 등 다양한 용도로 사용되고 있다. 그러나 국내의 경우 아황산 펄프공장이 없어 이들을 전량 수입에 의존하고 있다.

소나무 수피의 경우 이러한 상술한 것처럼 리그닌설폰산염으로 전환될 수 있는 성분이 목재보다 약 2배 많이 존재하여 이들을 거의 대부분 용출시킬 수 있는 기술이 개발된다면, 이들 부산물로도 연간 240억이상의 수입 대체효과를 가지고 올 수 있다. 이는 단순히 리그닌설폰산염의 대체용만을 계산하였을 경우이며, 만일 본 연구와 같이 이러한 분산제 보다 그 가격이 4배 이상 되는 제지용 탈묵제로의 전환이 가능하다면, 그 금액은 단순히 계산하여도 960억원에 이른다. 물론 국내 탈묵제 시장 규모로 보아 수피 리그닌 및 그 관련물질 전부를 탈묵제로서 전환할 필요는 없겠지만, 페수피의 성분을 용이하게 단리 할 수 있으며, 이들 성분을 용이하게 고부가가치 산물로 전환시킬 수 있는 기술이 확립된다면 목질계 폐기물의 이용기술 면에서 새로운 페이지를 장식하게 될 것이다. 뿐만아니라 아황산가스를 포집하여 이들을 원료로 사용할 수 있으므로 아황산가스를 대량 배출하는 공해업소의 탈황시설 투자비로 수피의 설폰화에 사용되는 아황산 흡수탑을 만들수 있다면, 공해방지는 물론, 수피나 임산 목질 폐기물의 중해가 가능하여 일석삼조의 효과를 가져올 수 있을 것이다. 따라서 본 연구는 3년간 수피중의 리그닌 및 그 관련물질의 대부분을 아황산염으로 용출시킬 수 있는 조건의 확립과 경제성 검토, 용출된 성분의 이용, 고부가가치화 및 활성탄으로의 전환 등을 통하여 수피

가 더 이상 폐기물이 아니고 하나의 중요한 자원으로 재인식 될 수 있도록 하였다.

본 연구의 내용 및 범위를 각 연도별로 세분하면, 다음과 같다.

1차년도에는 섬유판, 펄프·제지회사등의 박피공정에서 대량으로 발생하는 소나무 수피를 시료로하여 리그닌 및 그 관련물질의 용출 극대화를 위한 설폰화 조건의 확립과 이들 성분의 특성화를 수행하였다. 또한 국내에서 가장 규모가 크며, 소나무재 수피를 대량으로 배출하는 중밀도 섬유판공장을 대상으로 아황산가스의 사용가능성과 소규모 조업시의 개략적인 경제성 검토를 실시하였다.

2차년도에는 1차년도에서 도출된 수피성분의 90%이상을 용출시킬 수 있는 조건에서 소나무재 수피를 대량으로 증자하고 이들 증해 폐액의 다양한 종류의 콘크리트 혼화제로서의 특성을 검토하는 한편, 국외에서 대량으로 수입하고 있는 리그닌설폰산계 콘크리트혼화제 및 고가의 멜라민계 혼화제와의 성능검토 시험을 실시하였다. 또한 이들 수피 증해폐액성분의 확대를 위하여 펠렛형 사료제조시 사료바인더로서의 효과를 기존의 수입 리그닌계 또는 고가의 시판 콜라젠계와 같은 바인더 등과 비교 검토하였다.

3차년도에서는 2차년도의 수피증해후 용출된 성분을 콘크리트혼화제, 분산제 및 바인더보다 고가인 고지탈묵제로서의 전환을 검토하였다. 또한 대기오염 물질 이며 산성비의 원인인 아황산가스를 수피성분의 용출에 사용한다는 것은 대단히 그 규모가 큰 장치산업이므로 많은 자금이 소요된다. 따라서 이들 공정 이외에도 수피를 폐기하지 않고 많은 자본금을 필요로 하지 않으며, 근래 환경오염문제로 그 중요성이 점점 더 크게 대두되고있는 저렴하면서도

우수한 성능의 수피 탄화물 또는 활성탄 제조를 검토하였다.

참 고 문 헌

1. 신동소: 고지리사이클링, 서울대학교출판부 (1995) pp. 1~36.
2. 신동소, 안세희: 목재보존학, 서울대학교출판부 (1996), pp. 1~5.
3. T. D. Lomax · K. L. Mackie · R. Meder, *Journal of wood chemistry and technology* (1994), 14(4), pp. 539~561.
4. D. N. S. Hon · N. Shiraishi: *Wood and Cellulosic Chemistry* (1990), pp. 298~309.
5. 신동소 외 4인, 임산화학, 향문사(1992), pp. 422~424.
6. 민두식, 이종윤, 윤병호: 목재화학, 선진문화사(1990), pp. 308~310.
7. 關義城: 紙パルプの種類とその試験法, 紙パルプ技術協會 (1965), pp. 1~3.
8. 厚木騰基: パルプ及紙, 丸善出版株式會社 (1946), pp. 109~167.

제 2 장 수피 리그닌 관련물질의 용출 극대화를 위한 최적 선포화 조건의 확립과 용출된 성분의 특성화

제1절 서 설

본 연구자는 펄프·제지공장이나 섬유판 공장 등에서 대량으로 배출되는 소나무 수피를 유효이용하기 위하여 다양한 산성 및 중아황산염 증해조건하에서 탈리그닌 특성을 검토하였다¹⁻³⁾. 그 결과 산성 아황산염 증해의 경우 증해후기에 축합반응이 현저하여 가용성 염기를 사용하는 경우에도 50%이상의 탈리그닌은 곤란하였다. 약산성의 중아황산염 증해 조건의 경우 사용된 염기에 따라 증해성의 차이는 있었지만, 최대 탈리그닌도 70%를 넘기어려워, 본 조건으로는 고도의 탈리그닌을 기대하기 어려웠다. 따라서 수피의 유효이용을 위해서는 소나무 수피의 주성분을 이루고있는 리그닌 및 그 관련물질의 용출을 극대화 시킬 수 있는 방법이 요구되었다.

한편, 알칼리성 아황산염 증해의 경우, 알칼리에 의한 수피조직내 침투가 용이 할 뿐만아니라 수피의 산성 및 중아황산염 증해조건에서의 산에 의한 수피 리그닌 및 그 관련물질의 축합이 억제될 수 있어 리그닌 및 그 관련성분의 용출이 용이할 것으로 생각되었다. 따라서 본 연구에서는 가능한 수피 성분중 리그닌 및 그 관련물질을 최대한 용출시키기 위하여 약알칼리성 및 알칼리성 아황산염 증해조건을 소나무 수피에 적용하여 그 효과를 검토하였다. 또한 중성 아황산염, 알칼리성 아황산염, 소다 또는 크라프트 증해시 탄수화물을 안정화시켜 수율을 증가시키며, 탈리그닌을 촉진시킨다고 알려져있는 안트라퀴논(AQ)⁴⁻¹⁴⁾을 소나무 수피의 아황산염 증해시에 도입하여 목재의 경우와 같이 탈리그닌에 도움이 되는지를 수피분말을 이용한 소량 증해조건

으로 검토하였다. 이들 결과로부터 탈리그닌도가 90%이상의 최적 증해조건을 확립하고 이들 조건을 수피의 대량 처리에 적용하여 여기서 발생하는 문제점 등도 파악하였다. 그리고 고도의 탈리그닌이 가능하고 펄프화가 잘 일어나는 조건에서의 일부 폐액에 대하여 용출된 리그닌 및 그 관련물질의 분자량 및 앞으로의 이용을 위하여 카올린 분산능 검토 등을 실시하였다.

제2절 재료 및 방법

1. 실험재료

소나무 수피는 전주시 소재 (주)한솔제지의 드럼박피기에서 배출된 것을 풍건하고 이들을 1×1cm의 체로 친후 체에 남는 부분을 Wiley mill로 분쇄하였다. 분말중 40~80메쉬 부분을 취하여 수피의 화학적 조성 분석 및 최적 설폰화조건 검토를 위한 소량 증해에 사용하였다.

2. 수피의 분석

회분, 알칼리 추출물 및 알코올-벤젠 추출물은 일반 목재 분석법¹⁵⁾에 준하여 분석하였으며, 리그닌의 정량은 Klason 리그닌 정량법을 약간 수정하여 실시하였다. 즉, 0.5g의 수피분말에 72% 황산을 처리하고 실온에서 30분에 1회 교반하면서 4시간 방치하였다. 그후 3% 황산농도가 되도록 희석하고, 120℃에서 1시간 처리하였다. 생성된 잔사는 1G4 글래스필터로 여과, 열수 세정후 105℃에서 12시간 건조하고 리그닌 함량을 구하였다. 산가용성 리그닌은 상술한 리그닌 정량 후의 산폐액을 500mL으로 희석한 후, UV흡광법¹⁵⁾(204nm, 흡광계수 105 l/g·cm)으로 정량하였다. 그리고 산 불용성 리그닌과 산 가용성 리그닌을 합하여 전리그닌으로 하였다.

3. 수피의 구성당 분석

2의 리그닌 정량 후의 산폐액을 500mL로 정용한 후, 50mL을 취하여 당분 석 시료로 하였다. 산폐액은 Ba(OH)₂로 중화시킨 후 원심분리하고 alditol-acetate유도체^{15, 16}로 만든 후, 이를 gas chromatograph(GC)로 분석하였다. GC 분석조건은 HEWLETT PACKARD 5890 Series II, Stainless column (0.2 x 180cm), PEGA 0.2% + PEGS 0.2% + Silicone GVXF-1150 0.4% on Gaschrom P(100~200 mesh), Column 온도 180℃, 주입구 온도 230℃, Carrier gas N₂(10mL/min), 검출은 FID로 하였다.

4. 증해

가. 소량 증해

표 2-1에 본 실험에서 검토한 약산성의 중아황산염법, 약알칼리성의 monosulfite법, 강알칼리성의 아황산염법 및 알칼리성 아황산염 조건에 촉매로 안트라퀴논(AQ)을 첨가한 증해법의 조건에 대하여 상세하게 나타내었다. 증해는 35mL용량의 소형 스텐레스스틸제 볼베에 40~80메쉬의 수피분말 2.5g(전건중량)과 각각의 증해액을 넣고, 자동 온도조절기가 부착된 PEG (polyethyleneglycol) bath에서 실시하였다. 균일한 증해를 위하여 볼베를 증해 개시후 60분부터 30분 간격으로 진탕하였다. 증해 종료후 볼베는 냉수 중에 투입하여 급격하게 냉각시켰다. 내용물은 1G1 글래스필터로 여과하고 폐액을 취한 후 잔사는 충분히 수세한 후 잔사는 약 12시간 105℃의 건조기에서 건조하고 증해 수율을 측정하였으며, 잔사중 일부는 잔존 리그닌 함량 측정에 사용하였다. 리그닌은 상술한 수피분석과 동일한 방법으로 측정하였으며, 이들 결과를 토대로 탈리그닌도를 계산하였다. 증해후 별도로 분리한 폐액은 증해약품의 소비량, pH 및 분산능 등의 측정을 위하여 4℃의 냉장고에 보관하였다.

$$\text{탈리그닌도(\%)} = (\text{수피중에 존재하는 총 리그닌} - \text{증해 잔사중의 리그닌(수피에 대한 함량)}) / \text{수피중에 존재하는 총리그닌} \times 100$$

표 2-1 소나무 수피의 다양한 아황산염 증해 조건

Cooking method	Bisulfite	Mono-sulfite	Alkaline sulfite	Alkaline sulfite-AQ
Cooking temp.(°C)	170	170	170~180	170~190
NaHSO ₃ (% as Na ₂ O)	24~30	-	-	-
Na ₂ SO ₃ (% as Na ₂ O)	-	30	20~30	20~30
NaOH(% as Na ₂ O)	-	-	3.7~7.4	1.85~11.1
AQ(% on bark)	-	0, 0.2	-	0.1~0.5

Notes: Time to max. temp.: 90 min., Liquor to bark ratio: 6.

나. 대용량 증해

1) 증해 I

폐 수피 350g(o.d.)을 5L용량의 회전식 다이제스터(화학연구소 제작)에 넣고, 승온 90분, 증해온도 170~190°C, 증해시간 60~240분, Na₂SO₃ 30%(as Na₂O), NaOH 7.4~11.1%(as Na₂O), AQ 0.2%(on bark), 액비 6의 조건으로 증해를 실시하였다. 증해 후 내용물은 면자루에 옮겨 폐액과 잔사를 분리시킨 후 폐액은 분석을 위하여 4°C의 냉장고에 보관하였다. 잔사 부분은 수세한 후 탈수시키고, 잘게 찢어 일부를 취하여 수율을 측정하였다. 수율 측정 후의 시료는 분쇄하여 분말화 시킨 후, 전리그닌을 측정하였다.

2) 증해 II

폐 수피를 다량 사용하여 폐액 및 증해잔사를 대량 제조하고자 폐수피 500g(o.d.)을 5L용량의 회전식 다이제스터(화학연구소 제작)에 넣고, 승온 90분, 증해온도 175~190°C, 증해시간 180분, Na₂SO₃ 30%(as Na₂O), NaOH

7.4%(as Na₂O), AQ 0.2%(on bark), 액비 6의 조건으로 증해한 후 증해 I과 동일한 방법으로 수율 및 전리그닌을 측정하였다.

5. SO₂ 소비량

증해 폐액 5ml를 취하여 증류이온교환수로 500ml로 정용하고, 여기서 10ml를 취하여 250ml용 삼각플라스크에 넣고 0.1N I₂용액 20ml와 6N H₂SO₄ 10ml를 넣은 후 0.1N Na₂S₂O₃로 적정하였다. 적정시의 종점은 종말점부근에서 전분지시약을 넣고 계속 적정했을 때 무색이 되는점으로 하였다. 공시험은 시료용액 대신 증류 이온교환수 10ml를 사용하였으며 기타 조작은 시료의 경우와 동일하게 행하였다.

6. 폐액의 분자량 분포

탈리그닌도 약 70~90%의 수피증해 폐액 50ml을 동결건조하고, 그 분말을 30% 메탄올(0.2M NaCl)에 녹인 후, 0.2 μ m의 필터로 여과하고, Spectra-Physics사의 SP8800 HPLC를 이용하여, 분자량 분포를 측정하였다. 측정조건은 Shodex OH Pak KB804(0.8 x 30 cm)column, column 온도 30 $^{\circ}$ C, 용리제 30% 메탄올(0.2M NaCl), 검출 Spectra 100 UV detector(280 nm)로 하였다. 분자량을 검토히기 위한 표준 분자량 시료는 분자량을 이미 알고 있는 Blue dextran 2000, 리그닌설폰산염(Mw 12,600, 5,000), Vitamin B₁₂(Mw 1,355) 및 furfural을 사용하였다.

7. 카올린 분산능

폐액의 동결건조 분말과 분무건조기(제우기계 제작)로 170 $^{\circ}$ C, 25,000rpm, 2L/hr의 조건에서 건조시킨 분말을 일정농도로 희석한 후 Brookfield 점도계를 사용하여 카올린 분산능을 측정하였다. 이때의 회전수는 60rpm으로 하였다. 즉, 15g의 카올린에 20ml의 포화 Ca(OH)₂용액을 넣고, 동결건조한 폐액

분말, 분무건조 분말 및 시판 리그닌설폰산염(CLS)이 카올린에 대하여 0.05~0.5%가 되도록 첨가한 후 $20 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 에서 측정하였다.

제 3절 결과 및 고찰

1. 소나무 수피의 화학적조성

일반적으로 수피는 표 2-2에 나타낸 바와같이 목질부와 비교할때 탄수화물이 적으며 리그닌, 추출성분 및 회분이 대량 함유되어 있다. 기계펄프 제조시 드럼 박피기에서 배출된 소나무 수피의 경우 분석결과 1% 알칼리 추출물의 경우 약 42%로 목부보다 훨씬 많이 존재하였다. 그리고 리그닌의 경우 수피 중에는 비 리그닌계 물질이 대량 함유되어 있어서 Klason리그닌 정량시 문제가 된다고 하지만, 이들을 비탄수화물로서 리그닌계 물질로 통합시킨다면 이것 역시 전체 수피의 47%를 구성하였다. 이상과 같이 소나무 수피의 화학적 조성의 경우 목질부와 매우 상이한 화학적 조성을 나타내었다. 탄수화물의 분석 결과에서도 glucose의 함량이 매우 적고 xylose 및 arabinose의 함량이 많이 존재하여 또한 현저한 차이를 나타내었다.

2. 소나무 수피분말의 아황산염 중해 특성

가. Na-base 중아황산염 중해 특성

소나무재 수피를 Na-base 중아황산염 중해조건에서 중해하였다. 본 중해의 경우, 이전 중해온도 165°C , 총산 24%일 때, 수피의 70%의 탈리그닌이 가능하다는 것을 기 보고하였다¹⁻³⁾. 이러한 탈리그닌 조건은 수피중해에 대해서 지금까지 보고되지 않았던 새로운 조건이기는 하지만, 여전히 만족할 만한 탈리그닌도는 아니다. 따라서 수피의 탈리그닌을 더욱 향상시킬 수 있

Table 2-2. 소나무 수피와 목질부의 화학적 조성

	Wood	Bark
Ash(%)	0.2	3.0
Extractive(%)		
1% NaOH	19.7	42.2
Cold water	3.1	5.2
Alcohol-benzene	8.1	7.6
Lignin(%)		
Klason	27.3	45.7(22.1)* ²
A.S.L* ¹	0.4	1.0(0.1)* ²
Sugar composition(%)		
Rhamnose	0.1	0.3
Xylose	5.6	6.4
Arabinose	1.6	5.5
Mannose	13.9	4.8
Galactose	4.2	3.2
Glucose	47.1	30.2

*1: A.S.L: acid soluble lignin, *2: after extraction with 1% NaOH.

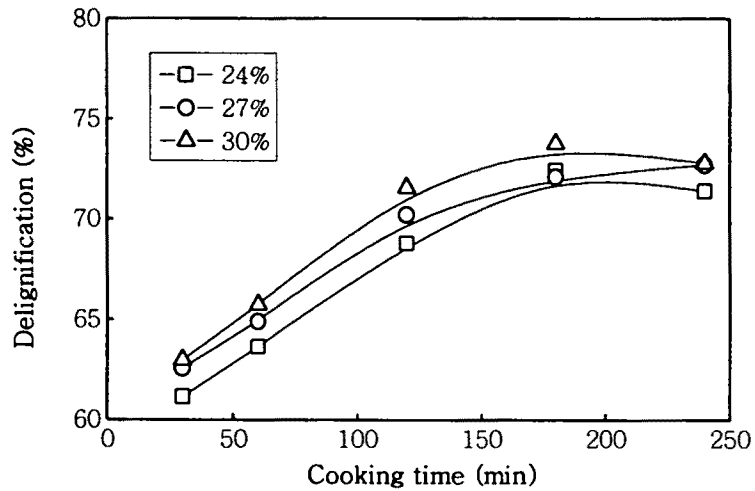


그림 2-1. Na-base 중아황산염 증해시 총산에 대한 탈리그닌의 영향.(증해온도 170℃, 액비 6)

는 조건의 검토를 행하였다. 본 연구에서는 우선 수피가 목부에 비하여 2배 정도의 리그닌 및 그 관련 물질이 존재하므로 이들의 용출을 위해서는 더욱 높은 총산 농도가 필요하리라 생각되었다. 따라서 증해온도 170℃, 총산 24~30%로 하여 증해를 행하였다. 그 결과 총아황산의 농도가 증가함에 따라 증해속도가 향상되었으며, 그림 2-1에 나타낸 것처럼, 탈리그닌 선택성도 일부 향상되었다. 그러나 여전히 증해말기 축합이 진행되어 리그닌 함량이 높아지며, 따라서 탈리그닌 선택성이 나빠졌다. 즉, 총산의 농도가 30%의 고농도의 경우에도 최대 탈리그닌도는 73.7%로서, 고도의 탈리그닌은 어려운 것으로 사료되었다. 또한 이들 조건 이외에도 다양한 검토를 행하였으나, 수피의 경우, 중아황산염 증해조건에서는 최대 탈리그닌이 더 이상 개선되지 않아 새로운 조건의 검토가 필요하였다. 이하 새로운 조건으로서 약알칼리성 및 알칼리성 아황산염 증해에 대하여 검토하였다.

나. 약알칼리성 및 알칼리성 아황산염 증해 특성

수피중에 다량의 리그닌 및 그 관련물질이 존재하는 것을 고려하여 약알칼리성의 아황산염 증해의 경우 Na_2SO_3 의 투여량을 Na_2O 로서 30%로 하였으며, 알칼리성 아황산염 증해의 경우 Na_2SO_3 와 NaOH 를 Na_2O 로서 각각 30%와 7.4% 투여하여 증해하였다. 각 증해조건에 있어서의 증해속도를 그림 2-2에 나타내었다. 약알칼리성 및 알칼리성 아황산염 증해 조건에서는 초기 증해가 급속하게 진행되어, 증해 50분에 수율이 40~50%를 나타내었다. 이후에는 증해 속도가 느려졌다. 그림 2-3은 탈리그닌 속도를 나타낸 것으로서, 중아황산, 약알칼리성인 monosulfite, 알칼리성 아황산염 증해 순으로 그 속도가 빨랐다. 결과적으로 전술한 증해속도와 비교하면, 알칼리성 아황산염 증해 조건이 탈리그닌 선택성이 높을뿐만 아니라, 약산성 및 약알칼리성 아황산염 증해조건에서 거의 달성하기 어려웠던 80%이상의 탈리그닌이 가능하였다. 따라서 증해시 pH를 높이는 것이 소나무 수피의 탈리그닌 선택성과

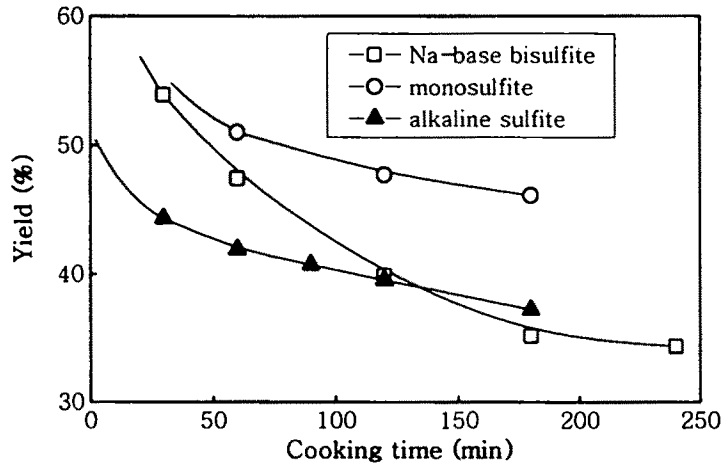


그림 2-2. 다양한 아황산염 증해 조건에 있어서 증해속도.
 Na-base 증아황산염: 증해온도 170℃, 총산 30%, monosulfite: 증해온도 170℃, 총 SO₂ 30%, 알칼리성 아황산염: 증해온도 170℃, Na₂SO₃ 30%(as Na₂O), NaOH 7.4%(as Na₂O)

증해 속도를 개선할 수 있는 방법이라고 사료되었다. 그러나 여전히 알칼리성 아황산염 증해조건에서의 최대 탈리그닌도는 약 82%를 나타내어 90%이상의 고도의 탈리그닌을 기대하기는 어려웠다. 또한 알칼리성 아황산염 증해 조건에서는 탈리그닌 속도가 느려 충분한 증해가 이루어지기 위해서는 증해 시간이 많이 소요될 것으로 생각되었다.

한편, 1970년대 개발된 AQ는 전술한바와 같이 목재의 크라프트 증해와 같이 강알칼리성 조건에서 증해속도와 탈리그닌 선택성을 향상시킨다고 보고되어있다. 따라서 수피의 알칼리성 아황산염 증해시 탈리그닌을 더욱 개선시킬 목적으로 AQ를 첨가하고 그 효과를 검토하였다.

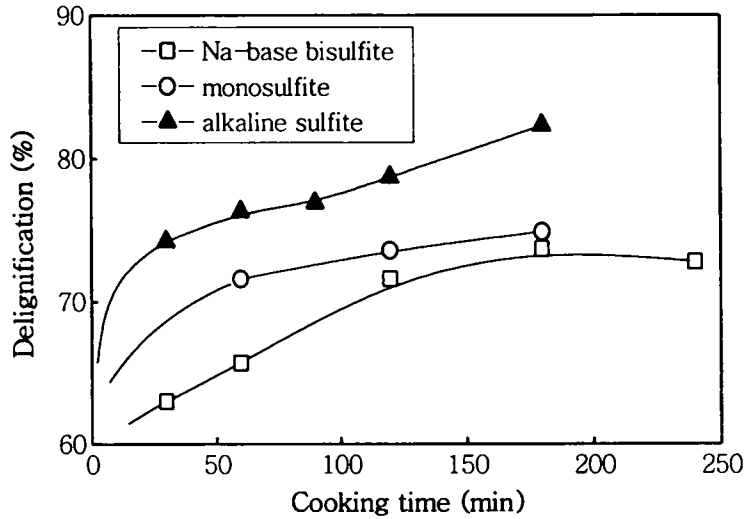


그림 2-3. 다양한 아황산염 증해조건에서의 탈리그닌속도.

3. 알칼리성 아황산염-AQ 증해

가. 최적 AQ첨가 조건

소나무 수피의 알칼리성 아황산염 증해시 AQ를 첨가한 결과, 가장 현저한 효과는 증해속도를 현저하게 향상(그림 2-4)시킨다는 것이며, 또한 그림 2-5에 나타난 것처럼 탈리그닌에 뛰어난 효과를 나타낸다는 것이다. 특히 증해 속도에 있어서의 AQ 첨가 효과는 현저하여 0.1%의 첨가만으로도 증해 촉진은 물론 탈리그닌 선택성이 현저하게 개선되었다(그림 2-6). 즉, 알칼리성 아황산염 증해에서의 최대 탈리그닌도는 약 82.3%이었지만, 동일 조건하에서 AQ를 0.2% 첨가함으로써 약 90%이상의 고도의 탈리그닌을 이룰 수 있었다. 이러한 결과는 증해시 첨가된 AQ가 리그닌의 분해를 촉진시키고 이들 분해된 리그닌은 설폰화되어 용이하게 용출되기 때문으로 생각되었다. 이러한 결과로부터 소나무 수피의 고도의 탈리그닌 및 증해촉진을 위해서는 AQ를 도

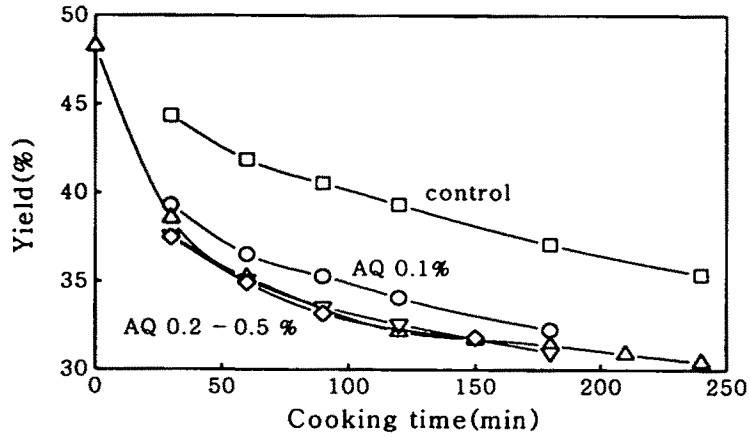


그림 2-4. 증해속도에 대한 안트라퀴논의 영향.
(증해온도 170°C, Na₂SO₃ 30%(as Na₂O), NaOH 7.4%(as Na₂O))

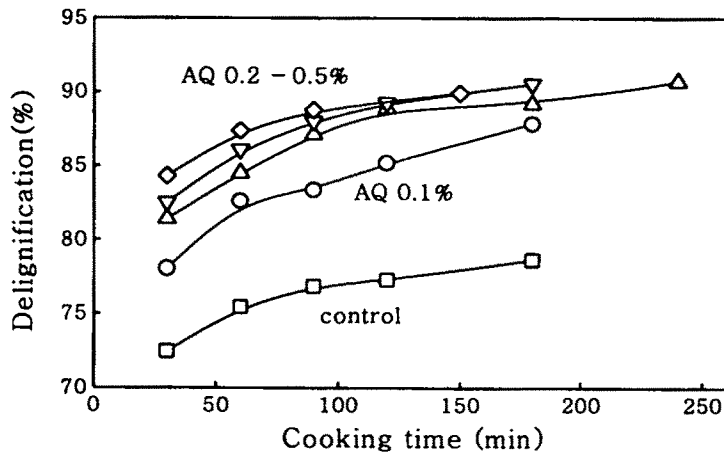


그림 2-5. 알칼리성 아황산염 증해시 탈리그닌에 대한 안트라퀴논의 영향.
(증해온도 170°C, Na₂SO₃ 30%(as Na₂O), NaOH 7.4%(as Na₂O))

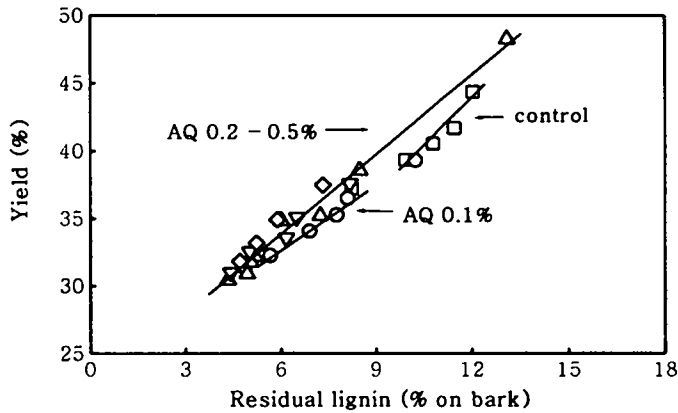


그림 2-6. 알칼리성 아황산염 증해시 탈리그닌 선택성에 대한 안트라퀴논의 영향.

(증해온도 170°C, Na₂SO₃ 30%(as Na₂O), NaOH 7.4%(as Na₂O)).

입하는 것이 유리하다고 생각되었다. 한편 AQ 0.2% AQ의 첨가량은 0.1%의 경우보다 증해속도가 개선되었으나 탈리그닌 선택성은 유사하였으며, 0.2% 이상의 첨가에서는 증해속도 및 탈리그닌도에 변화가 적었다(표 2-3). 이상의 결과로부터, 소나무 수피 증해에 있어서 AQ의 효과는 목재의 그것에 비하여 더욱 현저 하였으며, AQ의 적정 첨가량은 수피에 대하여 0.2%로 생각되었다.

이하 소나무 수피의 알칼리성 아황산염 증해시의 AQ첨가량을 0.2%로 하고 약액 및 증해온도 등을 변화시켜 최적 증해조건을 도출하고자 하였다.

표 2-3. 소나무 수피 분말의 알칼리성 아황산염증해시 AQ 첨가효과

Na ₂ SO ₃ % (as Na ₂ O)	NaOH % (as Na ₂ O)	AQ (% on bark)	Time (min.)	Yield (%)	Lignin(% on bark)	Delignifi- cation(%)
30	7.4	0	30	44.3	12.05	74.2
			60	41.9	11.06	76.3
			90	40.7	10.78	76.9
			120	39.5	9.94	78.7
			180	37.2	8.25	82.3
		0.1	30	39.3	10.25	78.1
			60	36.5	8.12	82.6
			90	35.3	7.77	83.4
			120	34.1	6.92	85.2
			180	32.3	5.67	87.9
		0.2	30	38.4	7.76	83.4
			60	36.4	7.49	84.0
			90	34.8	6.02	87.1
			120	33.2	4.69	90.0
			180	31.4	5.00	89.3
		0.3	30	37.9	8.41	82.0
			60	35.1	6.51	86.1
			90	33.6	6.18	86.8
			120	32.6	5.02	89.3
			180	31.0	4.42	90.5
		0.5	30	37.5	7.33	84.3
			60	34.9	5.90	87.4
			90	33.2	5.24	88.8
			150	31.8	4.71	89.9

나. 증해온도의 영향

소나무 수피의 알칼리성 아황산염-AQ(AS-AQ) 최적 증해 조건을 찾기 위하여 증해 온도에 대한 영향을 검토하였다. 표 2-4에 나타낸 것처럼 증해 온도가 높아지면, 탈리그닌 및 증해가 촉진되었다. 그러나 170℃의 온도 조건에서도 증해시간을 약간 연장함에 의하여 90%이상의 탈리그닌은 가능하였다. 또한 그림 2-7에 나타낸 것처럼 증해온도에 의한 탈리그닌 선택성은 전반적으로 큰차이가 없었다. 일반적으로 증해온도가 10℃ 상승하면, 반응속도에 있어서 큰 차이가 있지만, 본 수피의 증해결과에서는 10℃의 증해온도의 차이에서 약간의 증해속도의 차이는 관찰되었으나, 현저한 탈리그닌 촉진이나 선택성의 개선은 관찰되지않아 고온의 증해는 바람직하지 않은 것으로 생각되었다. 그러나 본 결과는 증해의 균일성을 위하여 수피분말을 사용하였으므로, 수피자체를 그대로 사용할 경우에는 증해온도가 큰 영향을 미칠 수 있을 것으로 생각되었다. 본 부분에 대해서는 후술하는 대량 증해조건에서 다시 설명하기로 한다.

다. Na₂SO₃의 영향

증해액중의 Na₂SO₃는 리그닌의 설폰화에 있어서 중요한 약품이다. 표 2-5에 수피 AS-AQ증해시 Na₂SO₃의 효과에 대하여 정리하였다. 본 결과에서 Na₂SO₃를 20~25% 첨가해도 증해성에는 큰차이가 없었다. 또한 그림 2-8에 나타낸 것처럼 탈리그닌 선택성에 있어서도 거의 유사하였다. 그러나 Na₂SO₃ 30%의 조건에서는 표 2-5에 나타낸 것처럼 증해가 촉진되었으며, 20~25%(as Na₂O)의 경우보다 탈리그닌 선택성이 현저하게 개선되어 가장 양호한 선택성을 나타내었다(그림 2-8참고). 즉 Na₂SO₃ 20~25%(as Na₂O) 조건에서는 최대 탈리그닌도가 약 84~85%를 나타내었지만 Na₂SO₃ 30%(as Na₂O) 조건에서는 약 91%의 탈리그닌도를 나타내어 소나무 수피중 리그닌 및 그 관련물질의 설폰화물을 고도로 용출시킬수 있을 것으로 생각되었다.

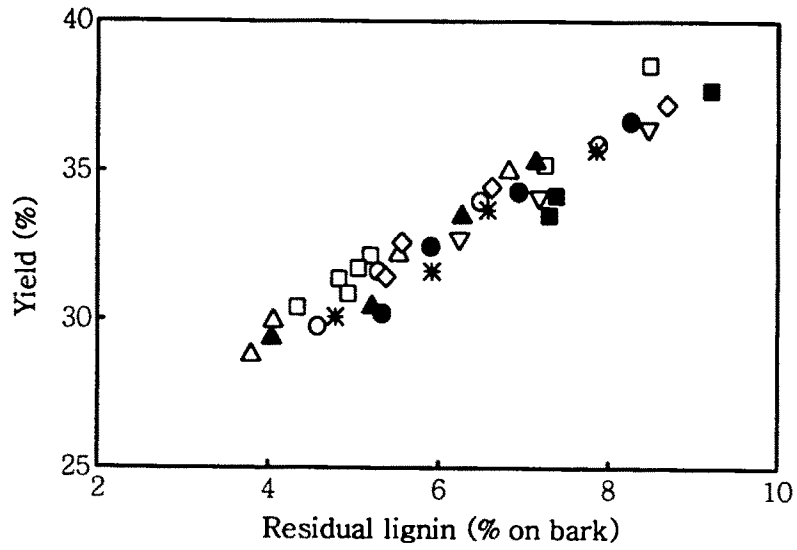


그림 2-7. AS-AQ 증해시 탈리그닌선택성에 대한 증해온도의 영향

Legends: (□): 170°C, Na₂SO₃ 30%, (○): 175°C, Na₂SO₃ 30%,
 (△): 180°C, " 30%, (■): 170°C, " 25%,
 (●): 175°C, " 25%, (▲): 180°C, " 25%,
 (▽): 170°C, " 20%, (◇): 175°C, " 20%,
 (*): 180°C, " 20%.

표 2-4 소나무 수피 분말의 AS-AQ 증해시 증해온도의 영향

Temp.(°C)	Time(min.)	Yield(%)	Lignin(%)	Delignification(%)
170	0	48.2	13.11	71.9
	30	38.6	8.49	81.8
	60	35.2	7.25	84.5
	90	34.8	6.02	87.1
	120	32.2	5.20	88.9
	150	31.7	5.06	89.2
	180	31.4	4.83	89.7
	210	30.9	4.94	89.4
	240	30.4	4.34	90.7
175	30	35.9	7.88	83.1
	60	34.0	6.48	86.1
	120	31.6	5.29	88.7
	180	29.8	4.58	90.2
180	30	35.0	6.82	85.4
	60	32.2	5.53	88.2
	120	29.9	4.06	91.3
	180	28.8	3.80	91.9

Na₂SO₃ 30% (as Na₂O), NaOH 7.4% (as Na₂O), AQ 0.2% (on bark)

표 2-5. AS-AQ 증해시 Na₂SO₃의 영향

Na ₂ SO ₃ % (as Na ₂ O)	Time(min.)	Yield(%)	Lignin(%)	Delignification(%)
20	60	36.5	8.47	74.6
	120	34.1	7.18	81.9
	180	32.7	6.24	84.6
25	60	37.7	9.21	80.3
	120	34.2	7.38	84.2
	180	33.5	7.30	84.4
30	0	48.2	13.11	71.9
	30	38.6	8.49	81.8
	60	35.2	7.25	84.5
	90	34.8	6.02	87.1
	120	32.2	5.20	88.9
	150	31.7	5.06	89.2
	180	31.4	4.83	89.7
	210	30.9	4.94	89.4
	240	30.4	4.34	90.7

NaOH 7.4% (as Na₂O), AQ 0.2% (on bark), Cooking temp. 170°C.

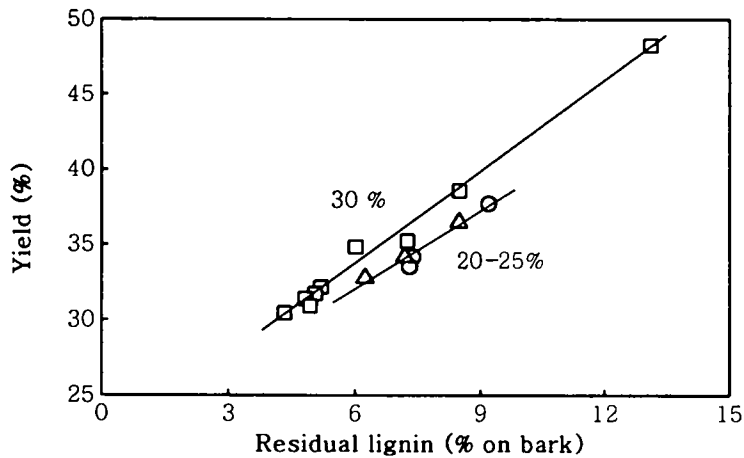


그림 2-8. AS-AQ 증해시 탈리그닌 선택성에 대한 Na₂SO₃의 영향.
증해조건: 170°C, AQ 0.2%, NaOH 7.4%(as Na₂O).

라. NaOH의 영향

Na₂SO₃ 투입량을 30%(as Na₂O), AQ 0.2%로 고정하고 NaOH 투입량을 0~11.1%(as Na₂O)까지 변화시키면서 증해한 결과를 표 2-6과 그림 2-9에 나타내었다. AS-AQ증해시 NaOH 농도를 증가시키면 표 2-6에 나타낸 것처럼, 증해속도가 빨라지며 탈리그닌도 촉진되었다. 그러나 그림 2-9에 나타낸 것처럼 NaOH 0~7.4%(as Na₂O)의 범위에서는 탈리그닌 선택성에 큰 차이를 나타내지 않았다. NaOH 11.1%(as Na₂O)의 조건에서는 7.4%의 조건과 증해 및 탈리그닌 속도가 거의 같아지나, 그림 2-9에 나타낸 것처럼 탈리그닌 선택성이 나빠져 수피의 AS-AQ 증해시 고농도의 NaOH는 좋지않은 것으로 생각되었다. 따라서 AS-AQ 증해시 NaOH의 적정 첨가량은 7.4%로 생각되었다.

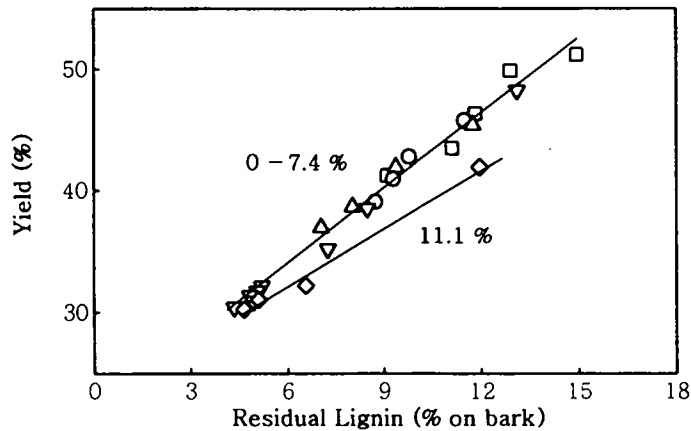


그림 2-9. AS-AQ 증해시 탈리그닌 선택성에 대한 NaOH의 영향.

증해조건: 증해온도 170°C, AQ 0.2%, Na₂SO₃ 30%(as Na₂O).

표 2-6. AS-AQ증해시 알칼리농도의 영향

NaOH % (as Na ₂ O)	Time(min.)	Yield(%)	Lignin(%)	Delignification(%)
0	30	51.2	14.94	68.0
	60	49.9	12.91	72.4
	120	46.3	11.83	74.7
	180	43.5	11.12	76.2
	240	41.3	9.12	80.5
1.85	60	45.8	11.50	75.4
	120	42.8	9.80	79.0
	180	41.0	9.30	80.1
	240	39.1	8.74	80.5
3.7	30	45.4	11.75	74.9
	60	42.0	9.38	79.9
	120	38.7	8.03	82.8
	180	37.0	7.04	84.9
7.4	0	48.2	13.11	71.9
	30	38.6	8.49	81.8
	60	35.2	7.25	84.5
	90	34.8	6.02	87.1
	120	32.2	5.20	88.1
	150	31.7	5.06	88.9
	180	31.4	4.83	89.2
	240	30.9	4.94	89.4
11.1	0	41.9	11.96	74.4
	60	32.2	6.56	86.0
	120	31.0	5.10	89.1
	180	30.3	4.65	90.1

Na₂SO₃ 30% (as Na₂O), AQ 0.2% (on bark), Cooking temp. 170°C.

4. 수피의 대량증해

수피분말을 공시재료로 사용하여, AS-AQ증해한 결과, Na₂SO₃ 30%(as Na₂O), NaOH 7.4%(as Na₂O), AQ 0.2%, 증해온도 170~180°C, 증해시간 120~240분의 조건에서 90% 이상의 탈리그닌을 나타내었다. 그러나 수피를

분말화시키지 않고 그대로 증해에 도입하였을 경우 수피의 불균일성과 증해액의 침투 및 확산의 지연 등으로 인하여 분말의 최적 증해조건과 차이가 있을 것으로 생각되었다. 따라서 실질적인 증해조건을 파악하기 위하여 수피 분말시의 상술한 분말의 경우에 있어서 90%이상의 탈리그닌이 가능하였던 AS-AQ 증해 조건을 중심으로 수피의 대량 증해를 실시하였다.

표 2-7은 수피 350g으로 AS-AQ 증해한 결과의 일부를 나타내었다. 수피 분말의 증해조건을 분말화 하지 않은 수피에 도입하면, 표 2-7에 나타낸 것처럼, 증해온도 170℃에서는 240분의 증해시간에서도 90%이상의 탈리그닌이 어려웠다. 이러한 결과는 상술한 바와같이 수피 자체가 불균일하여 약액침투 및 확산의 불량 등의 원인으로 생각되었다. 따라서 수피의 보다 높은 탈리그닌을 조장하기 위하여 증해 온도를 5~10℃ 높여 증해를 실시하였다. 그 결과 175℃, 180분의 증해 시간에서 90%의 탈리그닌을 나타내었으며, 증해온도를 180℃로 올리면, 증해시간 120분에 약 90%의 탈리그닌이 가능하였다. 이상의 결과로부터 수피 증해의 경우 분말의 증해의 경우에 비하여 증해 온도를 5℃정도 높임에 의하여 90% 이상의 탈리그닌이 가능하다는 사실을 알 수 있었다. 그러나 수피의 증해 후 수율의 경우 탈리그닌 90% 정도에서 약 16~18%로 매우 낮았다. 이러한 결과는 분말의 경우 40~80메쉬분을 선택하여 사용하였으므로 상대적으로 내수피나 목질부의 비율이 높았던 반면, 수피의 경우, 잘 부서지는 외수피를 그대로 도입하였으므로 증해중 이들부분이 용해하거나 미세상태로 변하여 여과 또는 세정공정에서 빠져나갔기 때문이라 생각되었다. 한편, 90%정도의 탈리그닌된 수피 증해잔사는 대부분 펄프화되어있어, 낮은 수율이기는 하지만, 선별 후 섬유원으로서 사용가능할 것으로 생각되었다.

수피의 경우 상술한 바와같이 175~180℃에서 120~180분간 증해하면, 충분한 섬유화 뿐만아니라 리그닌 및 그 관련물질의 90%를 용출시킬 수 있었다. 그러나 일부 증해되지 않은 검은 외수피 부분이 존재하여 이를 완전히

제거할 목적으로 더욱 과혹한 조건에서 증해하였다. 증해 조건은 Na_2SO_3 30%(as Na_2O), NaOH 11.1%(as Na_2O), 증해 온도는 175~190℃로 하였다. 그 결과 표 2-7 및 그림 2-9에 나타낸 것처럼 도리어 탈리그닌이 악화되었으며, 최대의 탈리그닌은 상술한 최적 조건보다 높은 온도인 190℃에서 이루어졌다. 그러나 증해 조건의 강화로 인하여 미증해 외수피 부분의 감소를 확인 할 수 있었다.

한편 동일 다이제스트용량에 기상의 비율을 감소시켜 가능한 현장조업과 유사한 상태가 될 수 있도록 수피양을 500g(o.d)으로하여 AS-AQ 증해한 결과를 표 2-8에 나타내었다. 그 결과 상술한 350g의 경우에 비하여 탈리그닌도가 약간 낮았다. 이러한 원인은 많은 양의 수피자체가 불균일하여 약액

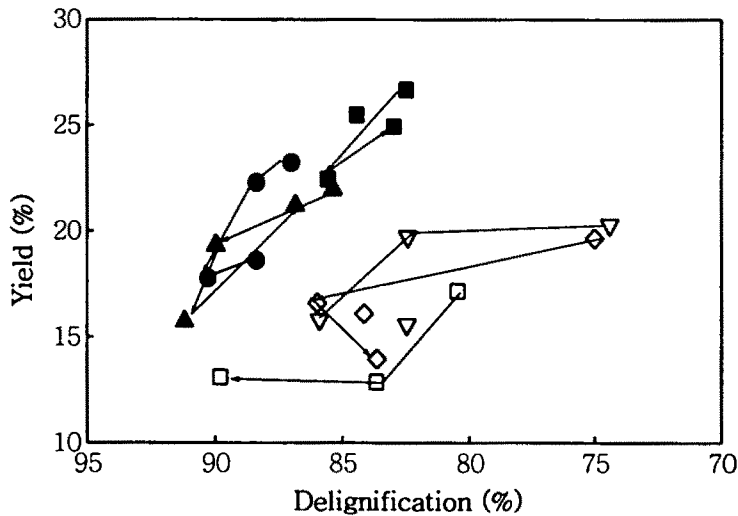


그림 2-9. 소나무수피의 AS-AQ 대량 증해시 NaOH 의 영향.
 NaOH 7.4%(as Na_2O); ■ 170℃, ● 175℃, ▲ 180℃,
 " 11.1%(as Na_2O); ○ 175℃, △ 180℃, □ 190℃

표 2-7. 소나무 수피의 AS-AQ 대량 증해 결과

NaOH % (as Na ₂ O)	Temp. (°C)	Time (min.)	Yield (%)	Lignin (%)	Delignification (%)	
7.4	170	60	26.7	8.19	82.5	
		120	24.9	7.96	83.0	
		180	22.5	6.75	85.6	
		240	25.5	7.28	84.4	
	175	60	23.2	6.08	87.0	
		120	22.3	5.44	88.4	
		180	17.8	4.55	90.3	
		240	18.6	5.44	88.4	
	180	60	22.0	6.84	85.4	
		120	19.3	4.69	90.0	
		180	15.7	4.89	91.2	
		240	21.2	6.16	86.8	
11.1	175	60	20.3	11.96	74.4	
		120	19.7	8.22	82.4	
		180	15.6	8.20	82.5	
		240	15.8	6.59	85.9	
	180	60	19.7	11.68	75.0	
		120	16.1	7.41	84.1	
		180	16.6	6.55	86.0	
		240	14.0	7.66	83.6	
	190	60	17.2	9.13	80.5	
		120	12.9	7.65	83.6	
			180	13.1	4.77	89.8

30% Na₂SO₃ (as Na₂O), 170°C, 350g (o.d)

표 2-8. 500g 수피를 이용한 AS-AQ 증해 결과

Na ₂ SO ₃ % (as Na ₂ O)	NaOH % (as Na ₂ O)	Temp. (°C)	Time (min.)	Yield (%)	Lignin (%)	Delignifi- cation(%)
30	7.4	175		22.7	7.54	83.7
		180	180	20.7	5.21	88.8
		190		20.0	5.88	87.4

침투 및 확산의 불량 등의 원인도 생각할 수 있지만, 대량의 기상 조건하에서 존재하는 산소에 의하여 증해가 촉진되었을 수도 있다. 결과적으로 다이제스트에 기상공간이 거의 존재하지않으면, 증해성이 약간 나빠졌지만, 표 2-8에 나타낸 것처럼 증해온도를 5℃ 상승시키면, 탈리그닌도가 약 89%로 기상이 많은 증해조건과 큰 차이가 없었다.

이상의 결과로부터 수피는 AS-AQ 조건에서 90%이상의 고도의 탈리그닌이 가능하였으며, 펄프화 또한 가능하다는 것을 본 연구에서 나타내었다. 다음으로 수피증해 폐액 중의 리그닌 및 그 관련물질의 변화를 검토하기 위하여 소나무 수피 증해 폐액의 분자량 분포를 검토하였다.

5. 수피 증해 폐액의 분자량 분포

탈리그닌도 약 90%의 증해폐액에 대하여 수피 탈리그닌에 따른 용출성분의 분자량 분포변화 및 증해 조건에 따른 수피성분의 축합 등의 검토를 위하여 겔여과를 행하였다. 그 결과 그림 2-10에 나타낸 것처럼 본 증해 폐액의 분자량은 비교를 하기 위하여 나타낸 시판 리그닌설폰산염에 비하여 훨씬 적었으며, 이러한 분자량 경향은 중아황산염 증해 폐액³⁾과 거의 유사하였다. 또한 이들의 수 평균분자량 및 중량 평균분자량을 선분할법¹⁵⁾에 의하여 계산하여 표 2-9에 나타내었다.

표 2-9. 소나무수피 증해 폐액과 시판품(CLS)의 Mn 과 Mw

	Mn	Mw	Mw/Mn
CLS	2,020	13,408	6.64
175℃	1,102	1,840	1.67
180℃	1,064	1,779	1.67
190℃	903	1,153	1.28

증해시간 180분, Na₂SO₃ 30%(as Na₂O), NaOH 7.4%(as Na₂O), AQ 0.2%.

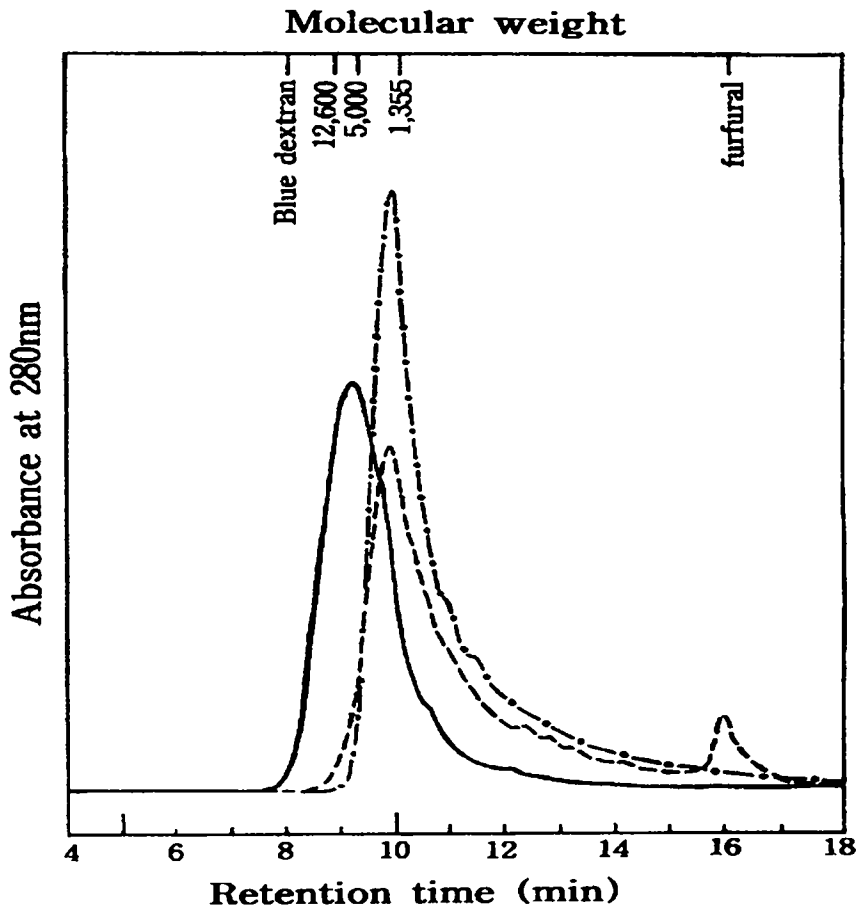


그림 2-10. 소나무수피의 AS-AQ 증해 폐액(- - -), 중아황산염 증해 폐액(- · -) 및 시판품(— ; CLS)의 겔여과 곡선.

AS-AQ 증해: Na_2SO_3 30%(as Na_2O), NaOH 7.4%(as Na_2O), AQ 0.2%, 증해온도 175℃, 중아황산염 증해: Na-base, 총산 24%, 증해온도 165℃.

먼저 본 실험방법에 의한 증해폐액의 경우 증해온도가 상승할수록 Mn 및 Mw가 감소되는 경향을 나타내었다. 즉 175℃, 180℃에서는 Mw가 약 1,800을 나타낸 반면에 190℃에서는 약 1,150을 나타내어, 증해온도가 상승함에 따라 수피층의 리그닌 및 그 관련물질이 더 많이 분해된다는 것을 알수 있었다. 또한 Mw/Mn은 CLS가 6.7로서 다분산성을 나타낸 반면에 본 수피층 증해 폐액의 경우는 약 1.7로서 단분산성을 나타내었다.

6. 카올린 분산능

상술한 증해폐액을 동결건조 및 분무건조시켜 CLS와 카올린 분산능을 비교·검토하였다. 그 결과 그림 2-11에 나타낸 것처럼 카올린에 대하여 폐액의 동결건조 및 분무건조한 분말의 첨가량이 증가 할수록 점도는 현저하게

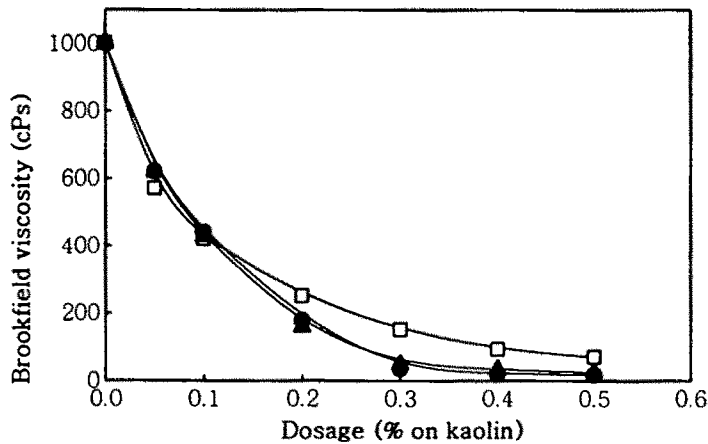


그림 2-10. BSL, FSL 및 CLS의 카올린 분산능.

CLS(□): commercial lignosulfonate(Sanflo-R),

FSL(●): 동결 건조 분말,

BSL(▲): 분무 건조 분말.

떨어졌다. 또한 동결건조 분말과 분무건조한 분말의 점도 변화는 거의 동일하여 분무건조시킨 분말도 콘크리트 혼화제로서 사용가능할 것으로 생각되었다.

제4절 결론

기계펄프 공장에서 배출되는 소나무 수피를 고도로 탈리그닌 시키기 위한 조건을 찾기 위하여 약산성, 약알칼리성, 알칼리성 아황산염 및 알칼리성 아황산염-AQ 증해하고 각각의 조건에서의 탈리그닌 특성을 검토하였다.

소나무 수피를 알칼리성 아황산염 조건에서 증해하면, Na-base 중아황산염 및 약알칼리성 조건에 비하여 증해 및 탈리그닌이 현저하게 개선되었다. 그러나 알칼리성 아황산염 증해만으로 고도의 탈리그닌을 시키기에는 어려웠지만 0.2%의 AQ첨가는 증해를 현저하게 촉진시킬 뿐만 아니라 탈리그닌 선택성의 향상 또한 가능하게 하여 90%이상의 탈리그닌도를 나타내었다. 또한 알칼리성 아황산염-AQ 증해시 증해온도의 상승 및 NaOH 농도의 증가는 증해속도의 향상에 기여하였으며, 아황산염 농도의 증가는 탈리그닌 선택성 향상에 기여하였다.

본 수피분말에 있어서 증해온도 175℃, 증해시간 180분에서 90%이상의 탈리그닌이 가능하였다. 그러나 소량의 미증해 부분을 증해할 목적으로 알칼리 농도 및 증해온도를 강화하여 증해한 결과, 확실히 미증해 외수피 부분은 감소하는 것 같았지만, 탈리그닌은 도리어 나빠졌다. 전체적으로 이전의 수피분말시보다 증해온도 5~10℃의 상승만으로도 수피중에 존재하는 리그닌 및 그 관련물질을 고도로 용출하는 것이 가능하였다.

또한 탈리그닌도 약 70~90% 정도의 폐 수피 증해폐액을 동결 건조하여 이들의 특성을 시판 리그닌 리그닌 설폰산염 및 이전에 검토하였던 중아황

산 증해 폐액과 비교 검토하였다. 그 결과 AS-AQ 증해 폐액의 경우 리그닌 및 그 관련 물질의 분자량은 시판품의 그것보다 훨씬 적은 약 1,100-1,800 정도이었다. 또한 AS-AQ 증해 폐액의 이러한 분자량 분포는 증해온도의 상승에 의해 수퍼중의 리그닌 및 그 관련물질의 분해가 용이하게 이루어진다고 생각되었다.

참 고 문 헌

1. 문성필, 김재필: 소나무 수피의 총합적 이용(I) - 수피의 화학적 조성
Ca-base 산성 중아황산염 증해 특성-, 목재공학 (1994), 22(1) pp. 28~33.
2. 문성필, 김재필: 소나무 수피의 총합적 이용(II) - Mg- 및 Na-base 산성
중황산염 증해 특성-, 목재공학 (1994), 22(1) pp. 34~39.
3. 문성필, 목재공학: 소나무 수피의 총합적 이용(III) - 수피의 중아황산염
증해 폐액의 특성 -, 목재공학 (1994), 22(2), pp. 54~60.
4. 임기표, 문성필: 중성 아황산염-안트라퀴논 펄프화 - 소나무, 참나무 및
자작나무재의 중성아황산염-안트라퀴논 펄프화 특성-, 펄프제지공학
(1992), 24(2), pp. 29~39.
5. 野村芳禾: キノン添加蒸解について, 紙パ技協誌 (1980), 34(1), pp. 50~55.
6. 野村芳禾, 中村正人: キノン添加蒸解に関する研究(第1報) - 各種アルカリ
蒸解におけるキノン類添加の効果 -, 紙パ技協誌 (1978), 32(12), pp. 45~
53.
7. H. Ohi, A. Ishizu: Behavior of Lignin during Alkaline Sulfite-Quinone
Cooking II., Mokuzai Gakkaishi (1989), 35(8), pp. 748~753.
8. K. Iiyama, A. G. Kulkarni, Y. Nomura, J. Nakano: Studies on
Anthraquinone Additives in Alkaline Cooking, Mokuzai Gakkaishi
(1978), 24(10), pp. 766~768.
9. B. Cao, Z. Z. Lee: The Effects of Hydrogen Peroxide and
Anthraquinone on Soda Ash Pulping of Wheat Straw, Holzforschung
(1996), 50(1), pp. 62~68.
10. J. R. Obst, L. L. Landucci, N. Sanyer: Quinones in Alkaline Pulping,
Tappi (1979), 62(1), pp. 55~59.

11. N. E. Virkola, R. Pusa, J. Kettunen: Neutral Sulfite AQ Pulping as an Alternative to Kraft Pulping, *Tappi* (1981), pp. 103~107.
12. J. Rehuant, J. M. Martinez, D. Montane: Cellulose from Softwood via Prehydrolysis and Soda/Anthraquinone Pulping, *Journal of Wood Chemistry and Technology* (1997), 17(1&2), pp. 91~110.
13. O. Samuelson: Carbohydrate Reactions during Alkaline Cooking with Addition of Quinones, *Pulp & Paper Canada* (1980), 81(8), T188~T190.
14. J. Gierer, M. Kjellman, I. Noren: Alkaline Delignification in the Presence of Anthraquinone/Anthrahydroquinone, *Holzforschung* (1983), 37, pp. 17~22.
15. 박상진, 이종윤, 조남석, 조병묵: 목재과학실험서, 광일문화사 (1993), pp. 464 ~ 481.
16. L. G. Borchardt, C. V. Piper: A Gas Chromatographic Method for Carbohydrates as Alditol-Acetates, *Tappi* (1970), 53(2), pp. 257~260.

제 3 장 공장에서 배출되는 황화합물의 폐수 피처리를 위한 증해약품으로서의 이 용가능성 (소규모 조업을 가정한 경제성 검토를 중심으로)

제1절 서 설

제2장에서 기술한 것처럼 소나무 폐수피는 알칼리성 아황산염-AQ 증해 조건에서 90%의 탈리그닌이 가능하여 수피성분의 주성분인 리그닌 및 그 관련물질의 대부분 증해액중에 용출된다는 것을 밝혔다. 따라서 실제 펄프·제지공장이나 섬유판공장등의 소나무 수피를 대량으로 배출함과 동시에 증유를 사용하는 보일러시설이나 열병합 발전설비가 있는 곳이면, 본 연구내용의 적용이 가능하다. 따라서 전술한 연구결과를 토대로하여 전북 익산 3공단내에 위치하며, 국내 중밀도섬유판 생산량이 가장 많은 H사를 대상으로 배출되는 아황산가스의 이용가능성과 본 공장내에 병설하였을때의 개략적인 경제성에 대하여 검토를 행하였다. 또한 저가의 황을 구입하여 직접 아황산을 발생시켜 사용할 경우에 있어서의 경제성 평가를 위하여 익산 3공단의 H화학을 선정하여 아황산발생, 포집 및 황관련 화합물의 가격등을 조사 수집하였다. 이들로부터 얻어진 자료를 토대로하여 본 연구에 있어서 수피 이용 가능성 및 개략적인 경제성에 대하여 검토하였다.

제2절 자료조사 및 기본견적

1. 수피증해시 소요되는 약품의 가격

본 약품 가격은 익산3공단에 소재한 H화학에서 제조, 판매하고 있는 가격과 본 회사가 제품생산을 위하여 구입하는 약품가격을 참고하였다.

S = 120,000원/ton

Na₂SO₃ (95%이상, 무수물) = 400,000원/ton

Na₂SO₃ (33% 액상) = 120,000원/ton

NaOH (50% 액상) = 140,000원/ton

NaOH (95%이상) = 400,000원/ton

Na₂CO₃ (98%이상) = 180,000원/ton

2. 증밀도 섬유판 공장인 H사의 아황산 배출 규모

증밀도 섬유판 공장인 H사는 자체 열병합 발전설비를 가지고 있으며, 본 설비의 가동을 위하여 1일 70,000리터의 저유황 벙커C유(1% 황함유)를 사용하고 있다. 용역회사로부터 본 설비에서 배출되는 황산화물은 아황산 : 삼산화황의 비율이 8 : 2인 것을 확인하였으며, 이들 결과를 토대로 1일 아황산 배출량을 계산하였다.

3. 장치류의 견적

황연소기, 아황산 흡수탑 등은 익산소재 H화학의 규모로 검토하였으며, 다이제스터, 압착기, 분무건조기등의 기타 장치는 인천 J기계에 의뢰하여 개략적인 장치비용을 설정하였다.

제3절 결과 및 고찰

1. H사의 아황산 배출량을 기준으로 한 최대 수피처리량

H사의 열병합 발전소는 1일 70,000리터의 저유황 벙커C유(황 1%)를 사용한다. 따라서 1일 연소시 총 황함량은 벙커C유의 비중이 거의 1에 가까우므로 약 700kg이다. 그러나 보일러에서 배출되는 아황산과 삼산화황의 비율은 8 : 2로 실제 수율은 최대 황 발생량 x 0.8 = 560kg이다. 그리고 이들의 아황산가스로서의 포집 회수율이 97%의 경우 유효 황함량은 543kg이다. 이러한 황함량을 기준으로 1일 최대 수피처리량을 계산하고 그 경제성을 검토하였다.

증해조건은 전술한 알칼리성 아황산염-AQ 증해, 증해온도 175~180℃, 30% Na₂SO₃ (as Na₂O), 7.4% NaOH (as Na₂O), 액비 6을 기준으로 하였다.

H사에서 배출되는 1일 543kg의 황으로 수피를 증해할 수 있는 규모 및 기타 증해약품의 계산은 다음과 같다.

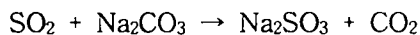
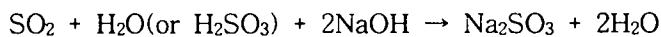
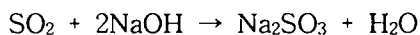
가. 수피 3.5ton(절건 ton) 처리시 각 약품 등의 소요량

$$\text{Na}_2\text{SO}_3 = 2.14\text{ton} \text{ (분자량} = 126) \rightarrow 16,976 \text{ mol}$$

$$\text{NaOH} = 0.33\text{ton} \text{ (분자량} = 40) \rightarrow 8,250 \text{ mol}$$

$$\text{필요량} = 2.47\text{ton}$$

나. SO₂와 NaOH 또는 Na₂CO₃ 와의 반응식



다. 3.5ton의 수피처리를 위한 S 및 NaOH의 총 소요량

상기 2에 나타낸 것처럼 수피 3.5ton의 처리를 위해서는

$$\text{Na}_2\text{SO}_3 = 2.14\text{ton} (\text{분자량} = 126) \rightarrow 16,976 \text{ mol}$$

$$\text{NaOH} = 0.33\text{ton} (\text{분자량} = 40) \rightarrow 8,250 \text{ mol}$$

$$\text{필요량} = 2.47\text{ton}$$

여기서 NaOH 총량은

1 mol의 Na_2SO_3 를 제조하기 위하여 2 mol의 NaOH가 소요된다. 따라서

$\text{Na}_2\text{SO}_3 = 2.14\text{ton}$ 은 16,976 mol이므로,

$$(16,976 \times 2 \times 40(\text{NaOH분자량}))/100,000 = 1.36\text{ton} \text{ 의 NaOH}$$

여기에 미반응 NaOH 0.33ton을 합치면

총 소요 NaOH의 양은 $1.36\text{ton} + 0.33\text{ton} = 1.69\text{ton}$ 이다.

NaOH의 가격은

50% 액상을 기준으로 할 때,

50% NaOH 1ton = 140,000원

$$\underline{\text{그러므로 } 1.69\text{ton}(100\%) \text{ NaOH} = (1.69 \times 140,000)/0.5 = 473,200\text{원}}$$

S 및 SO_2 의 총소요량은

우선 SO_2 의 총소요량

$\text{Na}_2\text{SO}_3 = 2.14\text{ton}$ (분자량 = 126) $\rightarrow 16,976 \text{ mol}$, 따라서 상기 화학 반응식에 따라 SO_2 또한 16,976 mol필요하다.

그러므로 $(16,976 \times 64(\text{SO}_2\text{분자량}))/100,000 = 1.09\text{ton}$ 의 SO_2

S의 총 소요량은

$$(16,976 \times 32(\text{S 분자량}))/100,000 = 0.543\text{ton의 S}$$

S의 가격은

$$1\text{ton} = 120,000\text{원}$$

$$\underline{\text{그러므로 } 120,000 \times 0.543 = 65,160\text{원}}$$

라. 수피 3.5ton을 처리하기 위한 총 약품비

$$\underline{473,200(\text{NaOH}) + 65,160(\text{S}) = 538,360\text{원}}$$

상술한 계산으로 H사에서 배출되는 아황산으로 1일 3.5ton의 수피를 처리할 수 있으며, 부수적으로 발생하는 삼산화황에 의하여 생성되는 황산은 부분적으로 수피 증해후 폐액의 중화 등에 사용될 수 있다. 또한 현재 아황산과 삼산화황의 비율이 8 : 2이지만, 급속냉각탑 등의 설치로 90%이상을 아황산으로 전환할 수 있을 것으로 생각되나, 본 부분은 가동시 계속 보완해야 할 것으로 생각된다. 근래 일부 국외 아황산 펄프공장에서는 회수보일러에서 대부분의 아황산을 고순도로 회수하고 있으므로 이 부분의 경우 앞으로 큰 어려움 없이 해결될 것으로 생각된다.

2. 수피 3.5ton처리시의 물질 수지 및 경제성

상술한 것처럼 H사의 열병합발전소에서 배출되는 황을 기준으로 물질 수지 및 그 경제성을 개략적으로 검토하였다. 그 결과를 표 3-1에 총괄하여 나타내었다. 열병합발전소에서 배출되는 아황산을 이용하면, 황 연소로를 설치하는 것보다 액상 및 분말상으로 할 경우 연간 약 23,500천원이 절약될 것으로 생각되었다.

한편, 본 검토의 경우 경제성 검토에 가장 필요한 부분만을 설정하여 계산

한 것으로 실제 조업시에는 시설투자비가 더욱 많이 필요할 것으로 생각된다. 그러나 앞으로 대기오염규제가 더욱 심화되면, 배출 아황산 농도는 더욱 규제될 것이며, 이를 줄이기 위하여 투자되어야할 경비를 추정하면, 이미 그 경제성은 충분할 것으로 사료된다. 또한 대규모 시설을 위해서는 대량의 황이 필요하나 황 연소로를 사용하여 증해액을 제조해도 표 3-1에 나타낸 것처럼 약 2년의 가동으로 투자비를 회수할 수 있다는 것을 알 수 있다. 참고로 현재 국내에서 수입 판매하고 있는 리그닌설폰산염의 국내구입가는 최하품이 280원/kg(40% 고품분), 분말상의 경우 380~400원/kg이다. 그러나 리그닌설폰산염을 만들 수 있는 아황산 펄프 공장의 감소, 원목가격의 상승등으로 인하여 그 가격은 매년 증가 추세에 있으며, 특히 금년의 IMF 사태로 그 가격은 800원/kg로 약 2배에 가깝다. 본 연구에 있어서의 가격은 400원/kg으로 계산하였으므로 현재의 계산으로는 더욱 경제성있는 방법이라고 할 수 있겠다. 참고로 다음에 개략적인 공정도 및 계산근거를 나타내었다.

표 3-1. 수피 3.5ton 처리시의 순익 총괄

(단위: 원)

열병합발전소 아황산이용(액상)	열병합발전소 아황산이용(분말상)	황 연소로를 사용 (액상)	황 연소로를 사용 (분말상)
401,800,000	351,800,000	378,270,400	328,270,400

목표물질 = 유기물 2.975ton ----- (1)

첨가된 염기 = $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaOH} = 2.14\text{ton} + 0.33\text{ton} = 2.47\text{ton}$ ----- (2)

수피 펄프화 후 총 고품분 = (1) + (2) = 2.975ton + 2.47ton =

5.445ton

(단 증해중 Na_2SO_3 의 산화에 의하여 Na_2SO_4 로 변성된 부분이 있어 약간의 고품분 증가가 있을수 있으나 무시하였음)

가. 물질 수지

상기 총 고형분의 가격: 400원/kg

따라서 5.445ton의 경우, $5.445 \times 400 \text{원} \times 1000 = 2,178,000 \text{원}$ ----- (1)

투입된 약품 $473,200(\text{NaOH}) + 65,160(\text{S}) = 538,360 \text{원}$ -----(2)

투입된 약품 $473,000(\text{NaOH})$ -----(3)

다이제스트 가열 등에 필요한 스팀: 여유분으로 충당

따라서 황을 구입하지 않을 경우 (1) - (3) = 1,705,000원

황을 구입할 경우 (1) - (2) = 1,639,640원

나. 필요 시설비

◇ 황연소로 1ton규모 x 1기 = 50,000,000원

◇ 가스냉각시스템 x 1기 = 20,000,000원

◇ 아황산 흡수탱크 x 2기 = 40,000,000원

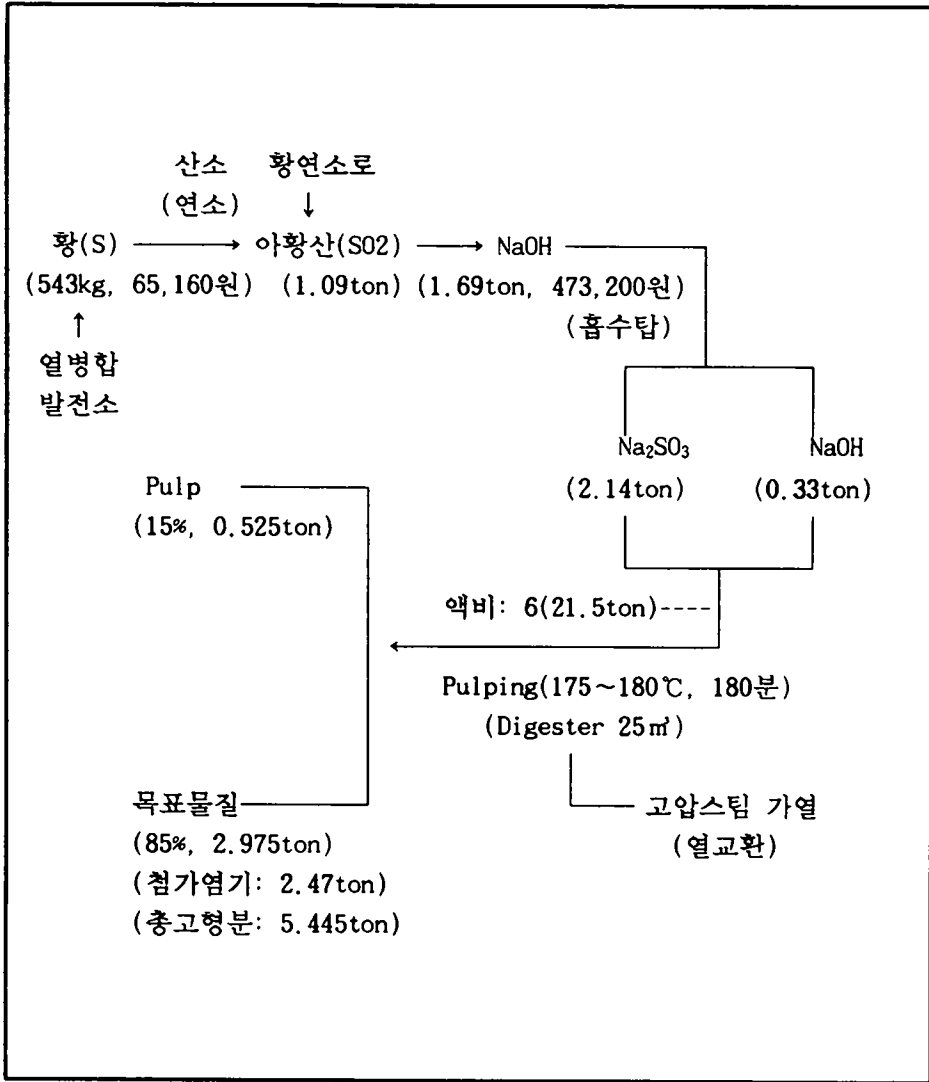
◇ 다이제스터 x 1기 x 25m' (200℃, 25kg/cm², 내알칼리성, 열교환기포함) = 300,000,000원

◇ 압착, 탈수기, 세정장치 x 1기(1ton 규모) = 50,000,000원

◇ 수피이송, 블로우탱크, 체스트등 기타설비 = 100,000,000원

기본 견적 합계 = 560,000,000원

◇ 분말의 필요시 사용할 분무 건조시스템 : 200,000,000원(필요시)



다. 운전자금 및 손익계산

(1)-1 열병합발전소에서 발생하는 아황산을 이용하여 액상 출하 할 경우:

◇ 상기 시설에 대한 이자(년 10%) 및 감가상각(년 10%) = 20%

$$510,000,000\text{원} \times 0.2 = 102,000,000/\text{year}$$

$$102,000,000\text{원}/12\text{월} = 8,500,000\text{원}/\text{month}$$

◇ 상기 시설을 가동하기 위한 인력 = 3명 x 2,000,000원/month x 12월 = 60,000,000원/year

◇ 전기, 용수, 폐수처리 등의 부대비용 50,000,000원/year

◆ 연간 소비되는 운전자금 총액 = 102,000,000 + 60,000,000 + 50,000,000
= 212,000,000원 ----- (1)

◆ 투입 약품비 = 473,000원/day x 30일 x 12월 = 170,280,000원 --- (2)

◆ 수피제품의 가격 2,178,000원/day x 30일 x 12월 = 784,080,000원
----- (3)

$$\text{총수익 (3)} - ((1) + (2)) = 784,080,000 - 382,280,000 = 401,800,000\text{원(액상)}$$

(1)-2 열병합발전소에서 발생하는 아황산을 이용하여 분말상으로 출하 할 경우:

◇ 분무건조기를 포함한 상기 시설에 대한 이자(년 10%) 및 감가상각 (년 10%) = 20%

$$710,000,000\text{원} \times 0.2 = 142,000,000/\text{year}$$

$$142,000,000\text{원}/12\text{월} = 11,833,333\text{원}/\text{month}$$

◇ 상기 시설을 가동하기 위한 인력 = 3명 x 2,000,000원/month x 12월 = 60,000,000원/year

◇ 전기(분무건조기 전력), 용수, 폐수처리 등의 부대비용 60,000,000원 /year

◆ 연간 소비되는 운전자금 총액 = 142,000,000 + 60,000,000 + 60,000,000
= 262,000,000원 ----- (1)

◆ 투입 약품비 = 473,000원/day x 30일 x 12월 = 170,280,000원 --- (2)

◆ 수피 제품의 가격 2,178,000원/day x 30일 x 12월 = 784,080,000원 (3)

총 수익 (3) - ((1) + (2)) = 784,080,000 - 432,280,000 =

351,800,000원(분말상)

(2)-1 황 연소로를 사용하여 액상으로 출하 할 경우:

◇ 상기 시설에 대한 이자(년 10%) 및 감가상각(년 10%) = 20%

510,000,000원 x 0.2 = 102,000,000원/year

102,000,000원/12월 = 8,500,000원/month

◇ 상기 시설을 가동하기 위한 인력 = 3명 x 2,000,000원/month x 12월

= 60,000,000원/year

◇ 전기, 용수, 폐수처리 등의 부대비용 50,000,000원/year

◆ 연간 소비되는 운전자금 총액 = 102,000,000 + 60,000,000 + 50,000,000
= 212,000,000원 ----- (1)

◆ 투입 약품비 = 538,360원/day x 30일 x 12월 = 193,809,600원 -- (2)

◆ 수피 제품의 가격 2,178,000원/day x 30일 x 12월 = 784,080,000원 (3)

총 수익 (3) - ((1) + (2)) = 784,080,000 - 405,809,600 = **378,270,400원**

(2)-2 황 연소로를 사용하여 분말상으로 출하 할 경우:

◇ 분무건조기를 포함한 상기 시설에 대한 이자(년 10%) 및 감가상각
(년 10%) = 20%

$$710,000,000\text{원} \times 0.2 = 142,000,000\text{원/year}$$

$$142,000,000\text{원}/12\text{월} = 11,833,333\text{원/month}$$

◇ 상기 시설을 가동하기 위한 인력 = 3명 x 2,000,000원/month x 12월
= 60,000,000원/year

◇ 전기(분무 건조기 전력), 용수, 폐수처리 등의 부대비용 60,000,000원
/year

◆ 연간 소비되는 운전자금 총액 = 142,000,000 + 60,000,000 + 60,000,000
= 262,000,000원 ----- (1)

◆ 투입 약품비 = 538,360원/day x 30일 x 12월 = 193,809,600원 --- (2)

◆ 수피 제품의 가격 2,178,000원/day x 30일 x 12월 = 784,080,000원 (3)

$$\text{총 수익 (3)} - ((1) + (2)) = 784,080,000 - 455,809,600 =$$

328,270,400원(분말상)

제4절 결 론

수피 및 아황산가스를 동시에 배출하는 공장을 대상으로, 수피처리가능성 및 경제성을 개괄적으로 검토하였다. 그 결과 열병합발전소에서 배출되는 황산화물의 경우 80%이상이 아황산가스로서 수피의 선풍화공정에 사용가능할 것으로 생각되었으며, 또한 투자비용의 경우 2년이내에 회수 가능할 것으로 생각되었다. 즉, 본 처리방법은 대기오염원을 줄이며, 폐기되는 수피를 충분히 자원으로 활용할 수 있다는 것을 나타낸다. 그러나, 본 검토는 전문적인 부분이 부족하므로 앞으로 사업화 추진시 보충이 필요할 것으로 생각된다.

제 4 장 수피 아황산염 증해 폐액으로부터 콘크리트 혼화제의 개발

제1절 서 설

제2장에서 서술한 바와 같이 소나무 수피를 알칼리성 아황산염 안트라퀴논(AS-AQ) 증해하면, 탈리그닌이 매우 어려운 수피 리그닌 및 그 관련물질의 90%이상을 용출시킬수 있다고 설명하였다. 또한 증해 폐액은 뛰어난 카울린 분산능을 가지고 있어 콘크리트 혼화제로서의 이용이 기대되었다.

목재의 아황산 증해 후 생산되는 리그닌설폰산염은 콘크리트내에서 시멘트의 분산효과와 공기연행효과(air entraining effect)가 있어 시멘트용 혼화제로서 많이 이용되고 있다¹⁻⁴⁾. 이러한 콘크리트 혼화재료는 매우 오랜 역사를 가진 것으로서 로마시대에는 화산재, 그밖의 무기물질을 시작으로 하여 광유, 짐승의 피, 우유, 돼지기름 등을 사용한 것이 콘크리트에 유기질 재료를 첨가한 것으로는 효시라 할 수 있다. 1930년대 초기 콘크리트 포장도로의 동해조사를 실시 한 미국은 콘크리트 중의 미세한 공기포가 콘크리트의 동결융해의 반복작용에 대한 저항성의 향상에 효과가 있다는 것을 우연히 발견하였다. 이 미세한 연행 공기포는 콘크리트의 작업성을 개선시키는데 탁월한 효과를 나타낸다는 것이 입증되었다. 이것이 현재의 콘크리트용 혼화제의 기원이 된 것이다. 이것을 계기로 혼화제의 연구가 본격적으로 시작되어 리그닌설폰산염 및 그 유도체의 시멘트 분산제, 콘크리트 감수제가 시장에 등장하였다⁵⁻¹⁰⁾.

콘크리트 혼화제는 물리화학적 작용으로 굳지 않은 콘크리트, 경화중이거나 경화후의 콘크리트 성질을 개선하기도 하고, 경제성을 높이는 등의 목적

으로 사용된다¹¹⁻¹⁷⁾. 또한 국내에서는 많은 종류의 혼화제가 시판되고는 있지만 리그닌설폰산염 계통은 전량 수입하고 있는 실정이다. 따라서 소나무 수피의 증해 폐액에도 이러한 리그닌설폰산염은 물론 리그닌관련 폴리페놀류의 설폰산염이 대량으로 존재하기 때문에 수입되고 있는 리그닌설폰산염의 대체가 가능할 것으로 생각되었다.

본 연구에서는 소나무 수피의 AS-AQ 증해폐액(BSL)을 직접 시멘트 혼화제로서 적용하여 시멘트 모르타 및 콘크리트의 물성과 강도적 특성을 조사하고자 하였다. 또한 BSL을 출발 물질로하여 다양한 형태의 혼화제를 제조하여 그 특성을 검토하였다.

제2절 재료 및 방법

1. 콘크리트 혼화제의 제조

수피 500g(o.d)을 5L용량의 회전식 다이제스터(한국 화학연구소 제작)에 넣고, 승온 90분, 증해온도 180℃, 증해시간 180분, Na₂SO₃ 30%(as Na₂O), NaOH 7.4%(as Na₂O), AQ 0.2%(on bark)의 조건으로 증해를 실시하였다(펄프수율 20.7%, 탈리그닌도 88.9%). 증해 후 내용물은 면자루에 옮겨 폐액과 잔사를 분리시킨 후 폐액을 분무건조(25,000rpm, 2L/hr, 분무입구 170℃, 사이클론부 90℃)하여, 이들 분무건조분말을 시멘트 혼화 특성 검토 시료로서 사용하였다.

2. 굳지 않은 시멘트 모르타의 특성 시험

가. 시멘트 모르타의 배합 및 공시체 제작

시험에 사용된 시멘트는 S사의 보통 포틀랜드 시멘트를, 잔골재는 주문건산 표준사(KS L 5100)를 사용하였다. 모르타의 배합은 표 4-1에 나타낸 바

와 같이 KS F 2562에 준하여 시멘트 : 모래 = 1 : 3(중량비)과 1 : 2(중량비)로 하였다. 모르터의 시공성은 KS L 5111의 방법에 준하여 1 : 3 비율에 있어서는 표준 플로우 160±5mm, 1 : 2 비율의 경우는 170±5mm가 되도록 물·시멘트비를 조절하였다. 공기량은 KS F 2409의 단위 용적 중량방법, 블리딩은 KS F 2414에 따라 측정하였다. 시험 공시체는 40×40×160mm의 모르터 압축강도용 몰드를 이용하여 각 3개씩 제작하여 24시간 후 탈형하여 3, 7, 28일 표준양생 후 각각의 강도를 측정하였다.

표 4-1. 시멘트 모르터의 혼합비

	C : S (by weight)	Dose (%)	W/C ratio(%)	Flow (mm)
PLAIN	1 : 3	0	0.65	161
		0.1	0.61	157
		0.2	0.60	161
		0.3	0.58	158
		0.4	0.54	156
		0.5	0.52	158
BSL	1 : 3	0.1	0.62	163
		0.2	0.59	163
		0.3	0.52	163
		0.4	0.49	155
		0.5	0.48	156
		0.5	0.48	156
PLAIN	1 : 2	0	0.46	172
		0.1	0.44	175
		0.2	0.42	172
		0.3	0.40	166
		0.5	0.38	167
		0.5	0.38	167
BSL	1 : 2	0.1	0.43	170
		0.2	0.41	172
		0.3	0.39	166
		0.5	0.37	167
		0.5	0.37	167

* C: Cement, S: Sand, W: Water,

CLS: Commercial lignosulfonate (Sanflo-R)

나. 비빔시간에 따른 공기량 및 플로우의 변화

시멘트 모르타의 배합은 시멘트 : 모래 = 1 : 3(중량비)으로 하고 1~15분 비빔 후의 플로우 및 공기량을 측정하였다.

3. 기포성 실험

시판 소포제(실리콘 소포제 KS-110)를 첨가한 용액 500ml에 혼합하여 1L 메스실린더에 넣고 액면에서 거품의 높이가 200ml가 되도록 공기를 불어 넣은 다음 멈추고 15초, 30초 1분, 2분 후의 시료 액면에서의 거품의 높이를 측정하였다.

4. 표준주도 시험 및 응결 시간 측정

시멘트의 주도시험은 KS L 5102, 응결시간의 측정은 KS L 5108(비카트 침에 의한 수경성 시멘트의 응결 시간 시험 방법) 규정에 의하여 실시하였다. BSL은 시멘트에 대하여 0.1~0.5%의 농도의 범위에서 응결시간을 측정하였다. 또한 응결촉진제는 시판 Na_2CO_3 , CaCl_2 를 사용하였으며, 시멘트에 대하여 0.05~1%의 농도의 범위에서 응결시간을 측정하였다.

5. 응결촉진제 및 소포제를 도입한 시멘트 모르타의 배합

시멘트 모르타의 시공성은 KS L 5111의 방법에 준하여 1 : 3 비율로 하였으며, 그 밖의 시험은 2와 동일한 방법에 의하여 행하였다.

6. 콘크리트 적용 시험

가. 콘크리트의 배합

콘크리트의 배합은 콘크리트를 만드는 각 재료의 비율을 말하며 시멘트, 잔골재, 굵은골재 및 혼화재료를 가장 경제적으로 소요의 워커빌리티, 내구성 및 강도를 얻을 수 있도록 배합비율을 산정하는 것이다^{8, 18)}. 본 실험에서

는 KS F 2576에 의해 굵은 골재의 최대치수는 25mm로 하고 단위 시멘트량은 슬럼프 12cm에 대하여 300kg/m³으로 하였으며, 그 이외의 단위수량이나 단위 잔골재량 및 단위 굵은 골재량은 시험 배합설계에 의하여 정하였다. 또한 혼화제의 양은 시멘트에 대하여 0.1~0.5%로 하여 조정하였다. 이 시험배합에 따른 배합 결과를 표 4-2에 나타내었으며, 사용된 골재의 물리적 성질은 표 4-3과 같다.

나. 공시체의 제조 및 양생

압축강도용 공시체는 $\phi 10 \times 20\text{cm}$ 의 원주공시체를 9개씩 제작하고, 성형 후 압축강도 시험시 불균일 파괴를 방지하기 위해서 capping을 하고, 48시간 후 탈형을 하여 $21 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 수중에서 양생한 후 시험하였다.

표 4-2. 콘크리트의 배합표($G_{\max}=25\text{mm}$)

	Dose(%)	W/C (%)	water reducing (%)	s/a (%)	Unit weight(kg/m ³)			
					C	W	S	G
PLAIN	0	72	-			216	805	984
	0.1	69	4.2			207	806	1007
	0.2	66	8.3			198	826	1009
BSL	0.3	62	13.9	45	300	186	840	1026
	0.4	60	16.7			180	847	1035
	0.5	59	18.1			177	850	1039
CLS	0.2	67	6.9			201	822	1005
	0.3	65	9.7			195	833	1018

표 4-3 골재의 물리적 성질

골재종류	비중	단위중량 (kg/m ³)	조립율 (F.M)	실적율 (%)	공극율 (%)	흡수율 (%)
잔골재	2.57	1,452	2.0	57	44	1.92
굵은골재	2.62	1,540	6.0	59	41	0.57

표 4-4. 시멘트 화학적 조성 및 물리적 특성

SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	SO ₃ (%)	Ig. loss(%)	비 중	비표면적 (cm ² /g)
20.57	5.64	3.26	63.1	3.35	2.11	1.21	3.15	3,150

7. 계면활성제 첨가 시험

가. 계면활성제의 성능 검토

계면활성제의 성능검토는 각각의 계면활성제를 시멘트에 도입하여 시멘트 모르타의 시공성 및 공기량의 변화에 의하여 시멘트의 분산능력을 측정하고자 하였다. 모르타의 배합은 시멘트 : 모래 = 1 : 3(중량비), W/C비 0.60으로 고정하고 0~120mg의 계면활성제를 시멘트에 도입하여 Flow 및 공기량의 변화를 측정하였다.

나. BSL과 각각의 계면활성제의 첨가에 의한 시멘트

모르타의 배합 및 제작

BSL을 pH meter를 이용하여 H₂SO₄로 중화한 것(NBSL)과 1% 용액으로 만들어 공기를 6일동안 불어넣어 pH를 8.80으로 조절한 것(ABSL)을 혼화제로 사용하였다. 배합시 제조한 혼화제는 시멘트에 대하여 0.3%, 계면활성제는 혼화제에 대하여 3%, 소포제는 혼화제에 대하여 0.2%, Na₂CO₃은 시멘트에 대하여 0.2~0.3%로 첨가하였으며, 그 이외의 조작은 상기 실험부와 동일

하게 시험하였다. 또한 계면활성제는 (주)한농화성 제품인 비이온형의 MTG (triethylene glycol mono methyl ether), BG(ethylene glycol mono butyl ether) 및 MG(ethylene glycol mono methyl ether)를 사용하였다.

제3절 결과 및 고찰

1. 굳지않은 시멘트 모르타의 특성

표 4-5와 그림 4-1은 혼화제의 첨가량에 따른 시멘트 모르타의 감수율, 블리이딩양, 블리이딩비 및 공기량을 나타낸 것이다. 비교 시료로서는 시판 CLS를 사용하였으며, 각각의 투여량은 시멘트에 대하여 0.1~0.5%로하였다. CLS나 BSL의 경우 카울린 분산능에서 증명된 것처럼 시멘트에 적용해도 뛰어난 분산능을 나타내었다. 특히 BSL의 절수효과는 동일 투여량에서 시판품인 CLS보다 뛰어났다. 또한 BSL 0.3%만으로도 C/S 1 : 3에서 20%의 절수효과를 나타내어 고성능 AE 감수제로의 가능성이 시사되었다. 한편, 시판품과 BSL 모두 블리이딩을 억제하지만, 본 혼화제가 동일 첨가량에 대하여 시판품보다 블리이딩을 더욱더 억제하는 효과를 나타내어 콘크리트 제조시 골재와 시멘트간의 분리를 낮출 것으로 생각되었다. 공기량은 각각의 혼합비율에 있어서 BSL이 시판품에 비하여 많았다. 따라서 시판품보다 공기 연행 효과가 좋은 것으로 사료되었다.

2. 경화시멘트 모르타의 역학적 특성

표 4-6은 시멘트 모르타의 재령에 따른 휨 및 압축강도의 변화를 나타내었다. 먼저 C/S 1 : 3 비율에 있어서 BSL을 사용한 결과 그림 4-2에 나타낸 바와 같이 휨강도 및 압축강도가 시판품과 거의 유사하거나 약간 양호하였지만 PLAIN보다 낮은 강도적 특성을 나타내었다. 이러한 원인은 시멘트 모

표 4-5. 시멘트 모르터의 물성

	C : S (by weight)	Dosage (%)	Water reducing (%)	Bleeding (cm ³ /cm ²)	Air content (%)
PLAIN		0	-	0.64	2.3
		0.1	6.2	0.23	11.4
CLS	1 : 3	0.2	7.8	0.22	11.7
		0.3	10.8	0.21	14.4
		0.4	16.9	0.07	15.3
		0.5	20.0	0.02	16.9
		0.1	4.6	0.16	12.1
BSL		0.2	9.2	0.15	13.7
		0.3	20.0	0.09	14.7
		0.4	24.6	0.07	15.6
		0.5	26.2	0	21.5
		0.1	-	0.20	6.4
PLAIN		0	-	0.20	6.4
		0.1	4.3	0.15	7.8
CLS	1 : 2	0.2	8.7	0.10	8.4
		0.3	13.0	0.08	9.0
		0.5	17.4	0.01	10.3
		0.1	6.5	0.10	9.2
BSL		0.2	10.9	0.07	10.5
		0.3	15.2	0.01	10.8
		0.5	19.6	0.0	16.1

르터 내의 공기량이 높음에 의한 것으로 생각되었다. 즉, 모르터 내부의 공기량의 증가에 따라 강도는 저하하고 공기량이 과다하게 되면 내구성 지수도 현저하게 떨어지기 때문에 최적의 공기량을 결정하기 위한 모르터의 제반 실험이 필요할 것으로 생각되었다.

한편 C/S 1 : 2의 비율에 있어서는 그림 4-3에 나타낸 것 처럼 휨 및 압축 강도의 특성은 시판품과 본 혼화제의 경우 그 특성이 각각 다른 경향을 나타내었다. BSL의 경우는 첨가량이 증가함에 따라서 강도가 증가하지만 0.3%이상이면 저하하는 경향을 나타내었다. 이것은 0.3% 이상이면 공기량이 너무 많아져 강도를 저하시키는 것으로 사료되었다. 전반적으로 본 연구에서

제조한 혼화제의 경우 시판품보다 굳지 않은 시멘트 모르타나 경화 시멘트 모르타의 기본적 성질에서 우수한 특성을 나타내었다. 또한 BSL은 각각의 비율에 있어서 초기강도가 낮는데 비하여 28일 강도가 급진적으로 개선되는 경향을 나타내었다.

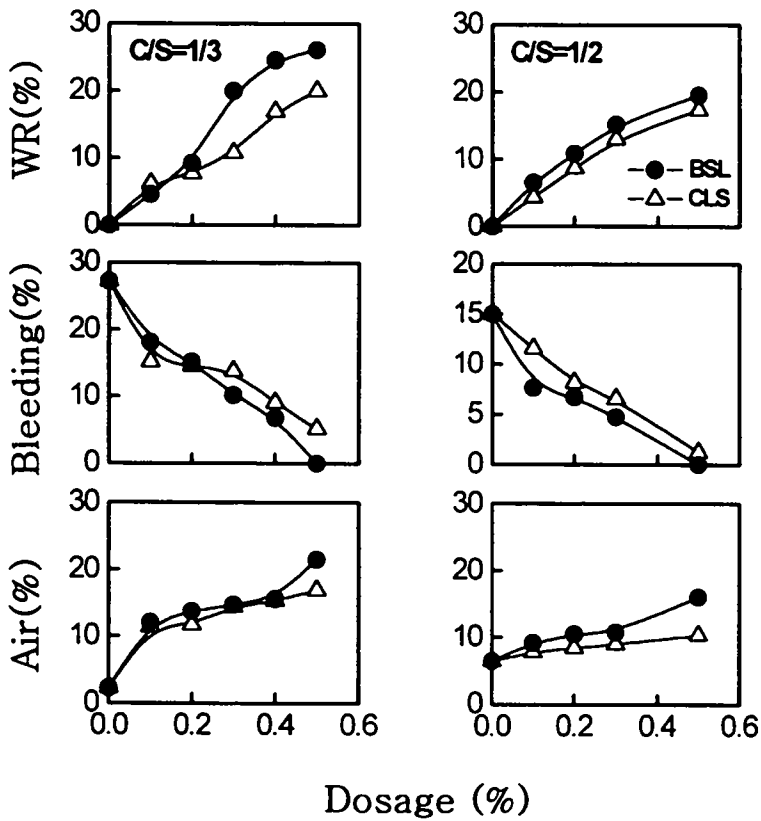


그림 4-1. 플레쉬한 시멘트 모르타의 물성.

표 4-6. 시멘트 모르타의 강도적 특성

	C : S (by weight)	Dosage (%)	Flexural strength(kg/cm ²)			Compressive strength(kg/cm ²)		
			3days	7days	28days	3days	7days	28days
			PLAIN	0	28	39	53	102
CLS	1 : 3	0.1	18	31	41	62	101	159
		0.2	15	28	39	59	92	163
		0.3	20	32	41	54	131	173
		0.4	19	35	42	64	128	185
		0.5	16	29	41	52	111	174
BSL	1 : 3	0.1	22	33	44	77	130	177
		0.2	23	37	46	85	132	186
		0.3	18	28	39	61	137	181
		0.4	22	31	39	65	122	164
		0.5	17	35	36	53	144	178
PLAIN	0	38	48	65	141	216	367	
CLS	1 : 2	0.1	33	50	67	137	257	360
		0.2	30	49	66	133	214	321
		0.3	29	45	63	107	232	367
		0.5	28	54	74	109	236	385
		BSL	1 : 2	0.1	35	44	63	124
0.2	36			52	65	118	259	360
0.3	37			51	69	149	254	375
0.5	35			46	62	141	227	347

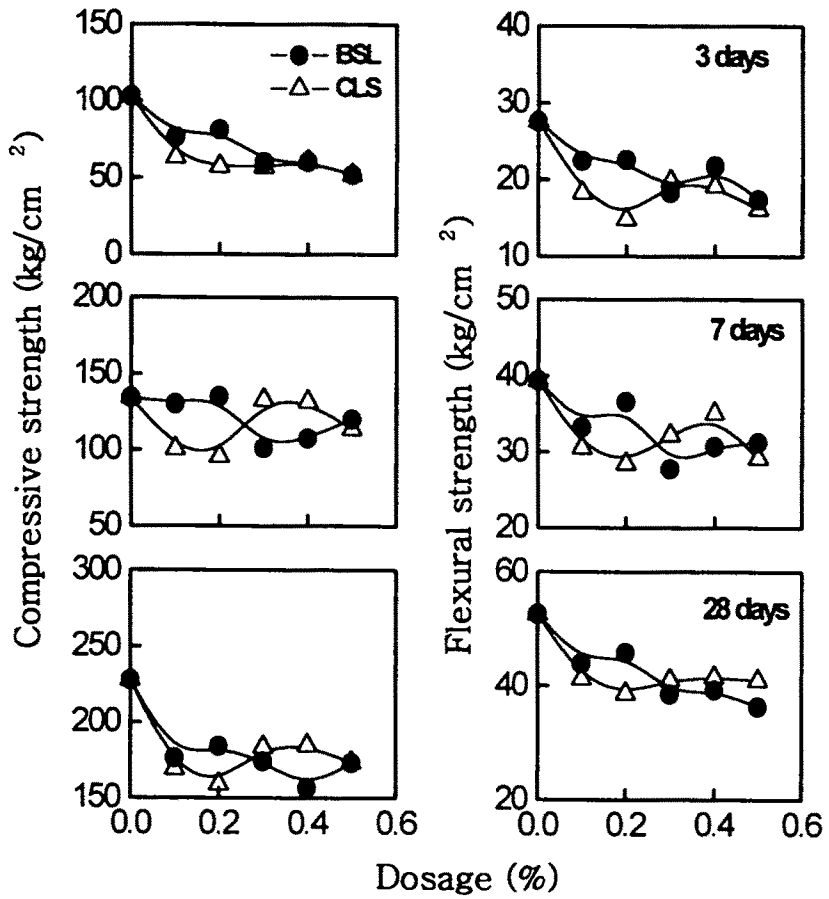


그림 4-2. 시멘트/모래 = 1/2 비율에 있어서 혼화제 첨가량에 따른 강도의 변화.

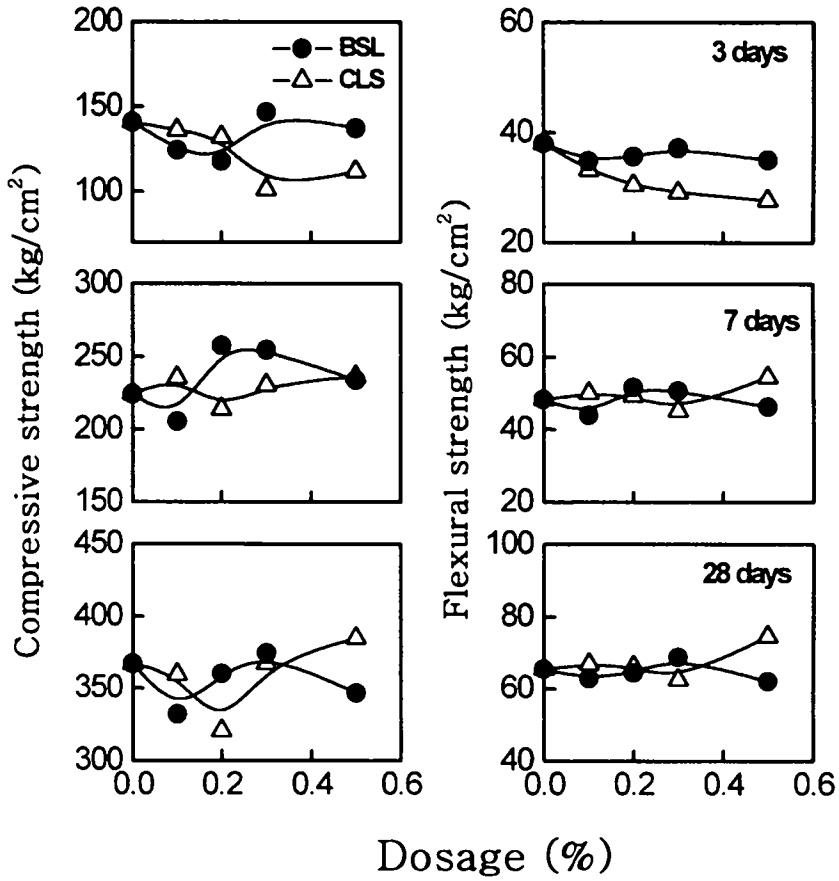


그림 4-3. 시멘트/모래=1/3의 비율에 있어서 혼화제 첨가량에 따른 강도의 변화.

3. 비빔 시간에 따른 공기량과 플로우의 변화

일반적으로 혼화재를 시멘트에 도입하면 비빔시간에 따라 시멘트 내의 공기량은 변하게 된다. 따라서 본 혼화제의 비빔시간에 따른 공기량을 알아보고자 하였다.

비빔시간에 따른 공기량과 플로우의 변화를 그림 4-4에 나타내었다. 그 결과 BSL은 공기량에 있어서 비빔초기에는 공기를 그렇게 발생시키지 않지만 비빔시간 2~4분에서 가장 많은 공기를 연행시키는 것으로 생각되었다. 그러나 시판품에서는 초기에 많은 공기량을 발생시키지만 비빔시간이 길어질수록 공기량이 감소됨을 알 수 있었다. 이것은 BSL이 시판품보다 공기연행성이 뛰어나며 콘크리트 제조시에 적당한 공기포를 많이 발생시켜 줄 것이며 비빔시간이 길어도 충분한 공기를 시멘트에 제공할 것이라고 생각되었다.

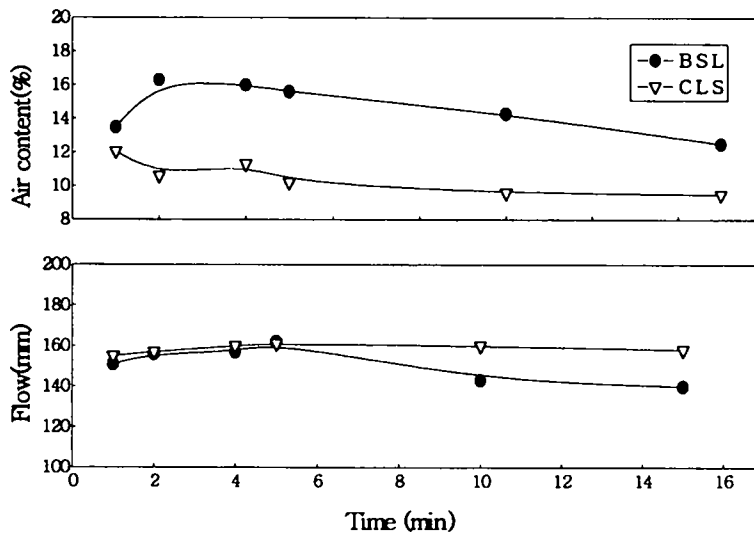


그림 4-4. 플로우 및 공기량의 경시변화.

한편 플로우의 변화는 비빔시간 초기에 BSL과 시판품 모두 비슷한 유동성을 나타내었지만 비빔시간이 길어짐에 따라서 BSL의 플로우치가 감소됨에 따라서 유동성이 약간 감소됨을 알 수 있었다.

4. 소포성시험

시멘트 모르타 내부의 공기량의 증가에 따라 강도는 저하하고 공기량이 과다하게 되면 내구성 지수도 현저하게 떨어지기 때문에 최적의 공기량을 결정하기 위하여 소포제를 도입하였다.

본 혼화제를 0.3%로 고정하고 소포제 첨가량에 따른 기포성 시험을 행하였다. 그 결과 그림 4-5에 나타낸 바와 같이 극 소량의 소포제의 첨가에 의하

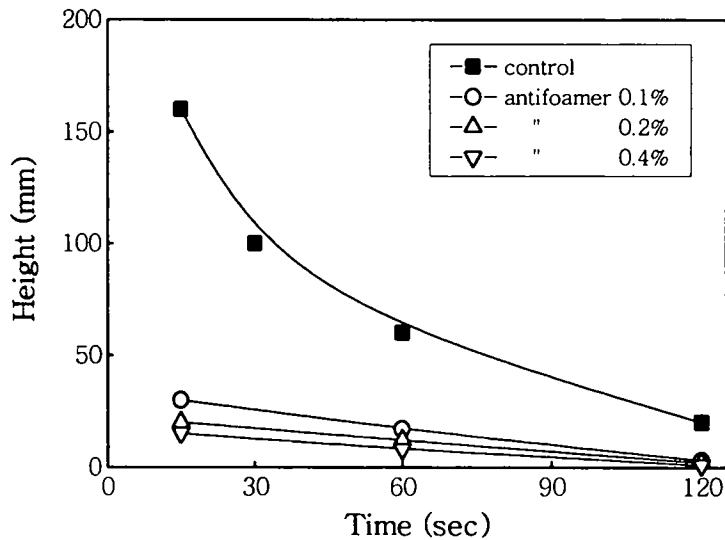


그림 4-5. 소포제에 의한 기포 억제효과.
(소포제: silicone계 5~20mg)

여 소포제의 효과가 뛰어났다. 그러나 첨가한 혼화제에 대하여 0.2% 이상의 첨가량에 있어서는 기포성 효과가 비슷하게 나타나 적정 첨가량은 0.2%로 생각하였다.

5. 소포제를 첨가한 시멘트 모르터의 특성

시멘트 혼화제로서 사용한 분무건조 분말은 첨가량이 증가함에 따라서 각 시멘트의 물성 및 강도가 변화하였다. 그러나 시멘트의 감수율 효과와 강도적인 측면을 고려할 때 시멘트에 대하여 0.3%가 적당하다고 생각하였다. 또한 상술한 바와 같이 소포제의 적정 첨가량은 0.2%로 생각하여, 시멘트 혼화제는 0.3%, 소포제는 혼화제에 대하여 0.2%를 첨가하여 모르터를 제작하였다.

그 결과 표 4-7, 그림 4-6에 나타난 바와 같이 W/C는 증가하여 감수율이 약간 감소하였으나 강도면에 있어서는 현저하게 개선되었다. 특히 분무건조 분말을 첨가한 모르터의 C/S 1 : 3에 있어서 소포제를 첨가하지 않을 경우에 시판품 및 PLAIN에 비하여 강도가 약간 낮았으나, 소포제를 첨가함에 의하여 강도의 개선이 현저하여 시판품 및 PLAIN에 비하여 강도가 더 높았다.

표 4-7. 소포제를 첨가한 시멘트 모르터의 강도 특성

C : S (by weight)	W/C Flow (%) (mm)	Flexural strength(kg/cm ²)			Compressive strength(kg/cm ²)				
		3days	7days	28days	3days	7days	28days		
PLAIN		65	163	27	39	47	110	159	236
CLS	1 : 3	60	163	32	42	50	122	142	274
BSL		55	165	27	39	49	97	178	280
PLAIN		46	173	51	64	72	301	331	415
CLS	1 : 2	42	167	45	51	75	256	312	459
BSL		40	174	54	69	79	272	369	462

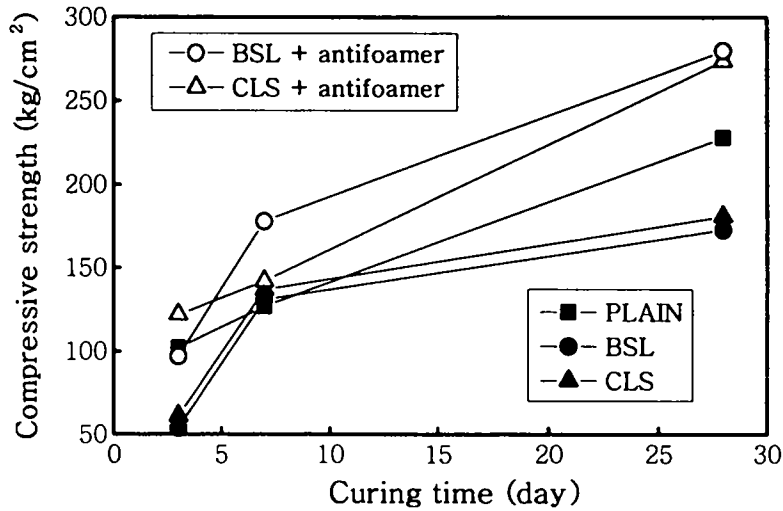


그림 4-6. 소포제를 첨가한 시멘트 모르타의 재령에 따른 압축강도.

이것은 소포제를 첨가함으로써 공기량이 줄어들었기 때문으로 생각되었다. 한편 BSL을 첨가할 경우 초기 강도 발현이 낮았지만 이후 강도가 급격하게 증가하는 것을 알 수 있었다.

한편 상술한 바와 같이 소포제를 첨가하지 않았을 경우와 마찬가지로 첨가했을 경우 각각의 비율에 있어서 3일강도가 낮는데 비하여 28일 강도에 있어서는 강도가 급진적으로 개선되었다. 이러한 결과로부터 BSL의 경우 절수·지연형으로 생각되어 이를 확인하기 위하여 비카트침법에 의한 응결시간의 변화를 알아보았다.

6. 표준주도 및 응결시간

시멘트에 물을 첨가하면 시멘트 중의 수경성 화합물은 물과 반응해 결정

표 4-8. 혼화제의 첨가량에 의한 응결시간

	PLAIN	CLS			BSL		
		0.1%	0.3%	0.5%	0.1%	0.3%	0.5%
Normal consistency (%)	26	25	24	24	25	24	24
Initial set (hr.min)	3.35	4.50	6.15	1.20	4.20	5.20	2.20
Final set (hr.min)	7.00	11.20	11.30	17.20	12.00	12.10	19.00

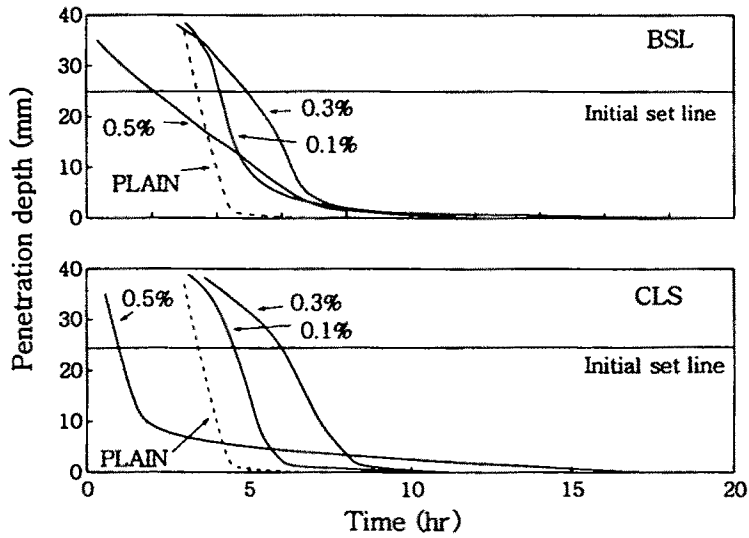


그림 4-7. 혼화제의 첨가량에 따른 응결시간의 변화.

을 만들어 경화시켜 강도를 발현한다. 이러한 응결, 경화의 반응을 총칭해서 수화반응이라 한다. 이 수화작용에 의해서 액체상태에 소성상태로 되었을 경우를 종결이라하고 다시 응결하여 조직이 치밀해 졌을때를 경화라한다¹⁹⁾.

표 4-8 및 그림 4-7은 혼화제의 첨가량에 따른 표준주도 및 응결시간의 변화를 나타내었다. BSL은 첨가량 0.3%까지 초결과 종결 모두 지연하는 효과를 나타내어, 시멘트의 감수·지연제로서의 이용이 기대되었다. 한편, 첨가량 0.5%에서는 초결시간이 도리어 촉진되었지만, 종결은 매우 늦어지는 특성을 나타내었다.

따라서 본 혼화제의 첨가량은 공기연행효과가 좋으며 강도발현에 지장을 주지 않는 0.3%가 가장 적당하다고 생각되었으며 응결시간을 표준형 및 촉진형으로 만들기 위해 일반적으로 사용되고있는 응결촉진제를 첨가하여 응결시간을 측정하였다.

7. 응결촉진제를 첨가한 경우의 응결시간 변화

BSL은 0.3%로 고정하고 응결 촉진제는 시판 Na_2CO_3 와 CaCl_2 의 농도를 변화시켜 응결시간을 측정하였다. 그 결과를 표 4-9 및 그림 4-8에 나타내었다. Na_2CO_3 와 CaCl_2 을 첨가함에 따라 각각 다른 응결시간의 변화를 나타내었다. Na_2CO_3 을 극소량 첨가하면 초결은 빠르고 종결은 늦어지며, 0.1%이상을 첨가하였을 경우에는 초결과 종결이 느려지는 나타내었다. 한편 CaCl_2 는 첨가량이 증가할수록 초결이 빨라지는 경향을 나타내었으나 종결은 농도가 높아도 PLAIN보다 경화속도가 느렸다. 이것은 CaCl_2 를 첨가할 경우 본 혼화제와 Ca^{++} 이온이 시멘트 입자표면에 흡착하여 불용성 물질을 형성함으로써 시멘트 입자와 물과의 접촉을 방해하여 수화반응을 지연시킴에 의한 것으로 생각되었다.

따라서 BSL의 지연성을 표준형 및 촉진형으로 만들기 위해서는 Na_2CO_3 가 적당하다고 사료되었다. 또한 KS F 2560에 명시되어 있는 바와 같이 표준형

은 응결시간의 차가 초결 -60~+90분, 종결 -60~+60분의 범위이므로 Na_2SO_3 의 적정첨가량은 0.2~0.3%로 생각되었다.

표 4-9. 응결촉진제를 첨가한 시멘트의 응결시간

PLAIN	Na_2CO_3 (% on cement)							CaCl_2 (% on cement)				
	0.05	0.1	0.2	0.3	0.5	1.0	0.05	0.1	0.3	0.5	1.0	
Initial set (hr.min)	2.10	0.45	0.2	1.35	1.20	1.25	0.45	3.30	2.35	3.20	1.00	0.40
Final set (hr.min)	5.10	8.15	5.0	5.20	4.40	2.40	1.30	9.30	8.10	8.40	7.45	7.30

BSL: 0.3%(on cement)

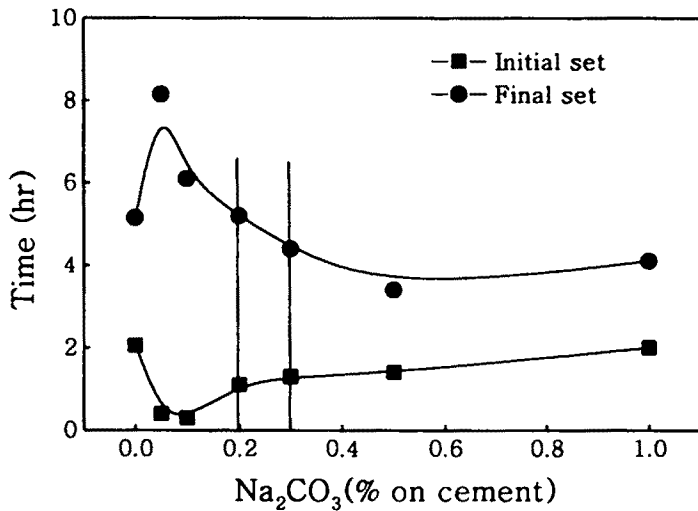


그림 4-20. Na_2CO_3 첨가량에 따른 응결시간의 변화.

8. 응결축진제를 사용한 시멘트 모르타의 물성

응결축진제를 사용한 시멘트 모르타의 재령에 따른 휨 및 압축강도의 결과를 표 4-10 및 그림 4-9에 나타내었다. 먼저 응결축진제를 사용하여도 본 혼화제의 감수효과에는 크게 영향을 미치지 않았다. 그러나 응결축진제의 사용량에 따라 강도적 특성에 크게 차이가 있었다. 즉 Na_2CO_3 0.2%보다 0.3%를 첨가하는 것이 초기강도 증진에 영향을 미쳤다. Na_2CO_3 0.2%에서는 소포제를 첨가하지 않은 시멘트 모르타가 휨 및 압축강도가 높았으나 0.3%에서는 그 반대로 소포제를 첨가할 경우에 강도가 증진되었다. 그러나 전체적으로 응결축진제를 사용함에 의하여 시멘트모르타의 강도가 개선되어 보통시멘트모르타와 동등하거나 그보다 높은 강도적 특성을 나타내었다.

표 4-10. 응결 축진제와 소포제를 동시 첨가했을 경우의 재령에 따른
휨 및 압축 강도

	W/C	Flow (%) (mm)	Flexural strength(kg/cm ²)			Compressive strength(kg/cm ²)		
			3days	7days	28days	3days	7days	28days
			PLAIN	65	160	27.9	37.7	51.1
BLS 0.3% + Na_2CO_3 0.2%	55	162	18.3	33.9	48.7	95.1	157.2	241.9
BSL 0.3% + Na_2CO_3 0.2% + 소포제0.2%	56	163	22.9	32.8	45.0	89.3	139.2	182.2
BSL 0.3% + Na_2CO_3 0.3%	55	163	27.9	36.3	54.5	111.7	150.3	216.6
BSL 0.3% + Na_2CO_3 0.3% + 소포제 0.2%	56	158	26.8	38.1	51.0	115.0	160.5	248.8

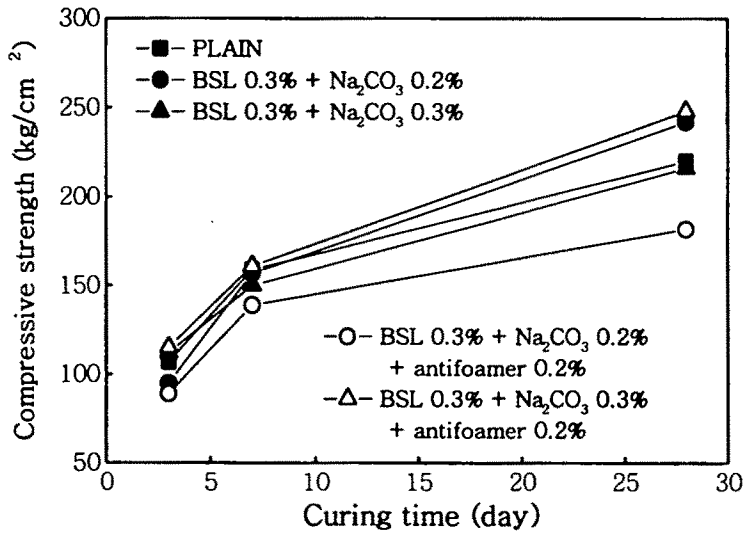


그림 4-9. 응결축진제 및 소포제를 사용한 시멘트모르터의 재령에 따른 압축강도.

9. 콘크리트의 물리적 성질

혼화제의 첨가량에 따른 콘크리트의 감수율, 공기량 및 재령에 따른 압축강도의 결과를 표 11 및 그림 4-10에 나타내었다. 먼저 본 혼화제는 시판품보다 동일 첨가량에 대해서 시멘트 모르터에서와 마찬가지로 뛰어난 분산능을 나타내어 절수효과가 월등하게 좋았다. 그러나 시멘트 모르터에서는 BSL 0.3%의 첨가만으로도 C/S 1 : 3의 비율에서 20%의 절수효과를 나타냈는데 비해 콘크리트 적용실험에서는 약 13%를 나타내어 시멘트 모르터보다는 절수효과가 약간 낮았다. 이것은 시멘트 모르터에서는 시멘트와 모래가 균일하여 골고루 배합 될 수 있는데 반해 콘크리트에서는 자갈 및 강모래를 사용

하여 배합하기 때문에 골재가 불균일하여 배합의 불균일성이 일어났기 때문으로 생각되었다. 그러나 전체적으로 BSL은 시판품인 CLS보다 절수효과 및 공기량이 많아 시멘트 모르타르 뿐만아니라 콘크리트에서도 시판품보다 분산효과가 뛰어난 것을 알 수가 있었다.

한편 BSL을 첨가한 콘크리트는 첨가량이 증가할수록 압축강도는 증가하지만 0.3%이상에서는 조금 감소하는 경향을 나타내었다. 전체적으로 BSL의 경우 재령 3일, 7일 압축강도가 PLAIN에 비해 낮지만 재령 28일 압축강도는 PLAIN보다 높은 특성을 나타내었다. 특히 BSL 0.3%의 첨가량에서 제일 높은 압축강도의 결과를 얻을 수 있었으며, 동일 첨가량에 대해서 시판품인 CLS보다 공기량이 더 많았지만 본 혼화제의 압축강도가 더 높았다. 이것은 수화 초기의 지연작용에 의해서 완만한 시멘트의 수화가 진행되어 치밀한 수화생성물을 생성하는데 효과적이었다고 생각되었다.

표 4-11. 콘크리트의 강도적 성질

	Dosage (%)	W/C (%)	water reducing (%)	A.C (%)	Compressive strength(kg/cm ²)		
					3days	7days	28days
PLAIN	0	72	-	1.6	128	194	239
	0.1	69	4.2	1.7	127	164	240
	0.2	66	8.3	3.2	92	152	221
	0.3	62	13.9	4.0	113	175	247
	0.4	60	16.7	4.2	120	208	241
BSL	0.5	59	18.1	6.0	94	158	223
	0.2	67	7.0	2.3	99	149	208
	0.3	65	10.	2.8	110	160	232

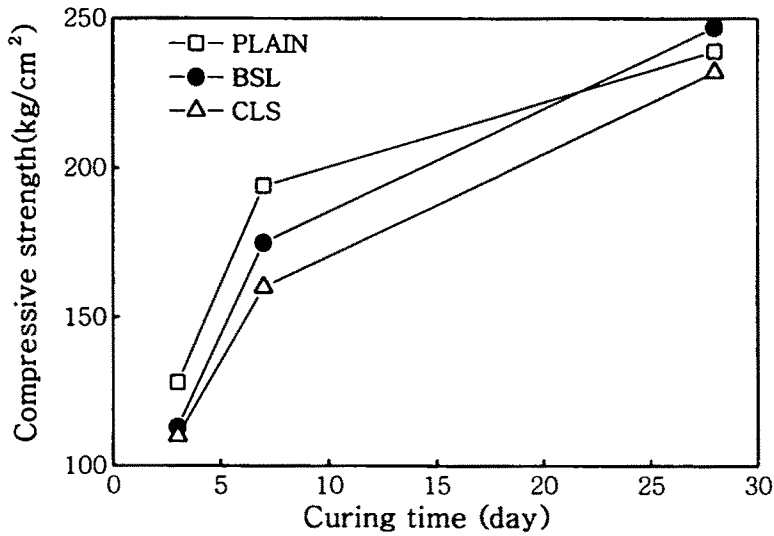


그림 4-10. 콘크리트의 압축강도.

10. 계면활성제에 의한 시멘트 모르타의 분산효과

각각의 계면활성제의 첨가에 의한 플로우의 변화 및 공기량의 변화를 그림 4-11에 나타내었다. 각 계면활성제를 미량 첨가함에 의하여 플로우 및 공기량이 현저하게 증가하였다. 따라서 이들을 시멘트에 도입하면 시공성을 개선시킬 수 있을 뿐만 아니라 분산효과의 개선을 기대할 수 있어 강도 및 감수효과를 증가시킬 것으로 사료되었다.

11. 중화시킨 BSL(NBSL)에 계면활성제를 첨가한 시멘트

모르타의 물성

NBSL에 각각의 계면활성제를 첨가하여 시멘트 모르타에 도입하였을 경우의 결과를 표 4-12 및 그림 4-12에 나타내었다. NBSL에 3종류의 비이온성

계면활성제를 첨가함으로써 감수효과가 뛰어나 NBSL 0.3%에 대하여 단지 0.2%의 첨가로 W/C가 52%로서 20%의 감수율을 나타내었다. 또한 장기 강도발현이 좋아 보통시멘트 모르타르보다 뛰어난 압축강도를 나타내었다. 이것은 각각의 계면활성제가 미세 독립기포를 많이 생성하여 워커빌리티의 개선으로 감수효과가 매우 커졌기 때문으로 생각되었다. 특히 MTG를 사용할 경우, 장기 강도는 물론 초기강도 발현이 좋았다. 따라서 다음 단계의 실험에서는 계면활성제로서 MTG를 사용하여 시멘트 모르타르의 강도개선에 대한 검토를 행하였다.

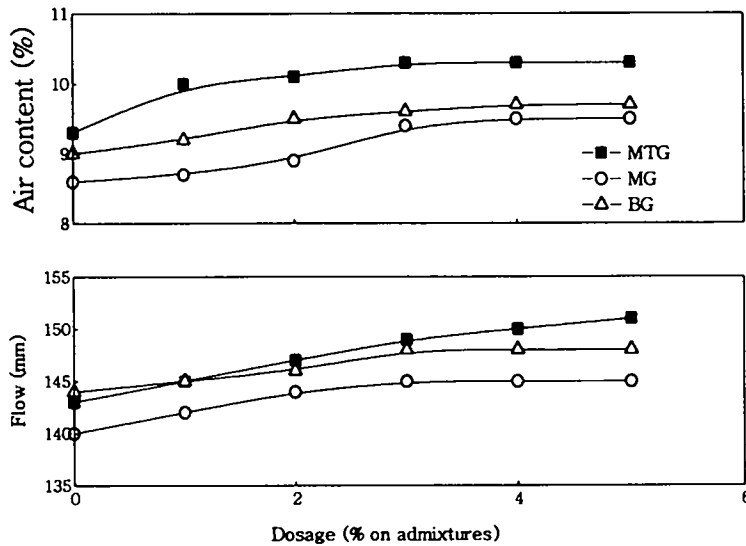


그림 4-11. 여러 가지 계면활성제의 첨가량에 따른 Flow 및 공기량의 변화.

MTG: triethylene glycol mono methyl ether,
 BG: ethylene glycol mono butyl ether,
 MG: ethylene glycol mono methyl ether.

표 4-12. 중화 BSL과 계면활성제를 혼입한 시멘트 모르타의 물성

Type	W/C(%)	Water-reducing (%)	Compressive strength(kg/cm ²)			Flexural strength(kg/cm ²)		
			3days	7days	28days	3days	7days	28days
PLAIN	65	6.3	92	170	235	21	42	48
NBSL + MTG	52	20.0	107	191	300	24	43	54
NBSL + BG	52	20.0	87	191	256	21	39	46
NBSL + MG	52	20.0	81	162	247	20	36	46

* NBSL: 시멘트에 대하여 0.3%, 계면활성제: 혼화제에 대하여 3%.

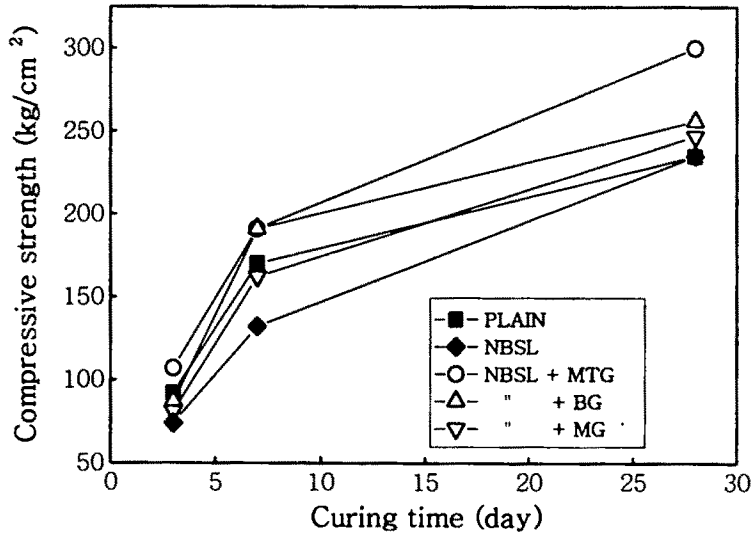


그림 4-12. 중화한 BSL에 여러 가지 계면활성제를 첨가한 시멘트 모르타의 압축강도.

12. 다양한 pH의 BSL에 대한 MTG첨가 효과

강알칼리성의 BSL에 공기를 불어넣어 pH 8.8의 약알칼리성(ABSL)으로 제조하거나 황산으로 중화(NBSL)하여 각각에 대한 MTG첨가 효과를 검토하였다. 표 4-13에 나타난 것처럼 MTG를 BSL과 함께 첨가할 경우 분산능이 뛰어나 21.5%의 감수효과를 기대할 수 있었다. 이것은 BSL과 계면활성제가 동시에 시멘트 입자에 대한 분산작용에 의해 시멘트 모르터의 시공성을 개선했기 때문으로 생각되었다. 또한 강도면에 있어서는 표 4-13 및 그림 4-13에 나타난 바와같이 다양한 pH의 BSL에 MTG를 첨가한 경우 초기강도 및 장기강도의 발현이 개선되어 보통시멘트 모르터 보다 훨씬 높은 강도적 특성을 나타내었다. 특히 중화한 BSL 즉 NBSL에 MTG를 첨가한 경우에 있어서는 시판멜라민계 혼화제보다 감수율이 높으며 강도 또한 거의 동일하였다.

표 4-13. BSL에 MTG를 혼입한 시멘트 모르터의 물성

Type	W/C (%)	Water-reducing (%)	Compressive strength(kg/cm ²)			Flexural Strength(kg/cm ²)		
			3days	7days	28days	3days	7days	28days
PLAIN	65	-	92	170	235	21	42	48
BSL + MTG	51	21.5	97	198	288	19	41	56
NBSL + MTG	52	20.0	107	191	300	24	43	54
ABSL + MTG	52	20.0	107	206	281	22	45	50
CLS + MTG	54	16.9	113	205	290	27	42	49
시판 멜라민계감수제	53	18.5	124	214	296	25	42	50
NBSL	52	20.0	74	132	235	18	34	41

* BSL, NBSL, ABSL, CLS, 시판 멜라민계 감수제: 시멘트에 대하여 0.3%, MTG: 혼화제에 대하여 3%.

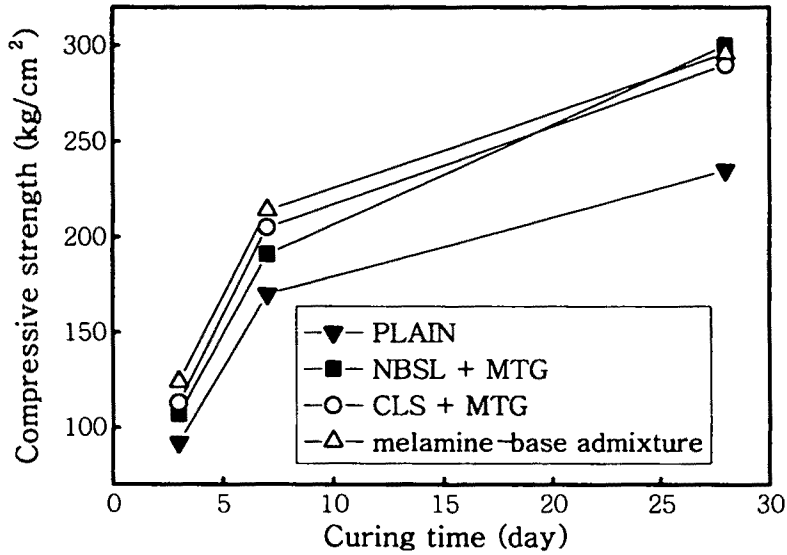


그림 4-13. BSL, CLS 및 멜라민계 혼화제의 압축강도 비교.

이상의 결과로부터 다양한 pH의 BSL과 비이온계 계면활성제를 동시에 콘크리트에 도입함으로써 단위수량을 현저히 감소시키는 분산효과에 의해서 강도적 특성이 개선된 것으로 사료되었다. 특히 수피로부터 제조한 이들 혼화제는 리그닌 또는 그 관련물질의 설폰화물로서 목재 리그닌설폰산염계와 유사하다고 생각되지만, 시판 감수 지연형 멜라민계 혼화제보다 감수효과가 높음은 물론 강도적 특성도 유사하여 석유화학제품인 멜라민계 혼화제의 대체 품목으로서의 가능성이 시사되었다

제4절 결론

소나무 수피의 알칼리성 아황산염-AQ 증해 폐액을 직접 콘크리트 혼화제로서 적용하였다. 그 결과 시멘트 모르타 및 콘크리트에 대해서 소나무 수피의 증해 폐액(BSL)은 뛰어난 분산 효과 및 감수 효과와 공기연행성을 나타내었다. 아무것도 처리하지 않은 BSL은 시멘트의 초기 응결시간을 지연시키는 절수·지연형 혼화제였다. 그러나 시간이 경과할수록 강도를 현저히 개선되어 높은 강도적 특성을 나타내었다. 또한 초기강도 발현을 위해 응결 촉진제와 소포제를 사용할 경우 시멘트 모르타의 강도를 현저히 증진시킬 수 있었다. BSL의 적정 첨가량은 초기강도 발현에 지장을 주지않고 최고의 강도를 나타내는 0.3%로 생각되었다. BSL에 소포제를 첨가하여 공기량을 조절함에 의하여 감수율은 약간 낮아졌지만, 강도적특성이 현저하게 개선되었다. BSL은 응결시간 조절제를 사용함에 의하여 콘크리트 혼화제중 촉진형 및 표준형으로서의 전환이 가능하여 다양한 콘크리트 혼화제의 개발을 시사하였다. 또한 Na_2CO_3 0.3%와 소포제를 첨가할 경우 초기 강도 발현을 개선시킬 수 있었으며 소포제를 사용하지 않아도 보통 시멘트 모르타와 같거나 그 이상의 강도발현을 나타내었다. 또한 알칼리성, 약알칼리성 및 중성의 BSL에 계면활성제를 첨가함에 의하여 시멘트 분산효과가 뛰어나 20~22%의 감수효과를 나타내었다. 특히 MTG를 BSL, NBSL 및 ABSL에 첨가하면, 초기 및 장기강도의 개선이 뚜렷하여 보통 시멘트 모르타 보다 월등한 강도적 성질을 나타내었다. 따라서 석유화학 제품인 멜라민계 혼화제의 대체 품목으로서의 가능성이 시사되었다.

참 고 문 헌

1. A. Kobayashi, T. Haga, K. Sato: On the Dispersing and Air Entraining Effect of Lignosulfonate, Mokuzai Gakkaishi 1967, 13(3), pp. 118~122.
2. A. Kobayashi, T. Haga, K. Sato: On the Dispersing Effect of Lignosulfonate and Carbohydrate Sulfonate in Sulfite Pulping Waste Liquor(Part 1), Mokuzai Gakkaishi 1967, 13(4), pp. 65~69.
3. 山本泰彦: 콘크리트における遅延剤および減水剤の使用に関する基礎研究, 土木學會論文報告集 (1977), 265, pp. 91~105.
4. 임기표: 참나무류의 아황산펄프화 특성과 폐액이용에 관한 연구(II), 펄프 제지공학 (1989), 21(2), pp. 25~36.
5. 박승범, 정상진: 혼화제의 사용 및 전망, 콘크리트학회지 (1996), 8(2), pp. 5~12.
6. 村田二郎: 混和材料の歴史と展望, 콘크리트工學 (1978), 16(3), pp. 2~6.
7. 境鶴雄: 新・콘크리트용 混和材料, シーエムシー (1988), pp. 1~48.
8. 정상진, 서상교, 소양섭: 건축재료학, 普成閣 (1995), pp. 77~127.
9. 김화중 외 4명: 카르본산계 고성능 감수제의 제조 및 그들의 시멘트 흡착성(I), 콘크리트학회논문집 (1995), 7(2), pp. 175~181.
10. 김화중 외 6명: 카르본산계 고성능 감수제를 첨가한 시멘트 모르타르의 유동특성(II), 콘크리트학회논문집 (1995), 7(3), pp. 156~163.
11. 노재성, 조현영, 홍성수: 시멘트 콘크리트 혼화제용 계면활성제의 연구 동향과 과제, 공업화학 (1994), 12(5), pp. 23~31.
12. 池田正志: AE-콘크리트の經時的性質に及ぼす流動化劑の影響, 콘크리트工學 (1980), 18(9), pp. 49~51.

13. A. M. Paillere, M. B. Bassat, S. Akman: Guide for Use of Admixtures in Concrete, Materials and Structures (1992), 25, pp. 49~56.
14. E. A. Decker, J. P. Fleming: Chemical Admixtures for Concrete, ACI Maerials Journal (1989), pp. 297~327.
15. 笠井芳夫, 小林正几: セメント・コンクリート用 混和材料, 技術書院 (1986), pp. 229~274.
16. M. R. Rixon, N. P. Mailvaganam: Chemical Admixtures for Concrete, E. & F. N. SPON (1986), pp. 1~94.
17. 한국콘크리트학회 編: 콘크리트 혼화재료, 기문당 (1997), pp. 11~19.
18. 水野俊一: コンクリートの配合強度に関する考察, コンクリート工學 (1981), 19(9), pp. 91~103.
19. 鈴木一孝: セメントペーストの水和と物性, コンクリート工學 (1981), 19(11), pp. 15~24.

제 5 장 펠렛형 사료제조시 수피 아황산 증해 폐액의 사료 바인더로서의 효과

제1절 서 설

펠렛사료 제조시 바인더는 주로 리그닌설펜산 칼슘염, 리그닌설펜산 나트륨염 등과 같은 목재 펄프폐액으로부터 얻어지는 공업용 리그닌, 그리고 셀룰로오스 혹은 헤미셀룰로오스 계통, 점성을 갖는 소맥 등의 곡류베이스, 연골조직을 이용한 단백질 베이스인 콜라젠 등이 있다¹⁾. 칼슘 및 유황이 각각 5.8%, 3.8%가 함유된 리그닌설펜산 칼슘염계 바인더는 Perma-Pel (Bisley trading PTE. LTD)로서 이용되어왔다. 리그닌 계통의 바인더는 현재 국내의 일부 사료공장에서 이용되고 있으며, 최근 이들 리그닌설펜산염은 반추가축용 사료적가치를 구명하는데 이용되어왔다²⁻⁵⁾. Calsamiglia 등^{6, 7)}은 리그닌설펜산염이 소화율을 개선한다고 하였으며, 이러한 사료용 바인더를 이용하여 제조한 펠렛 사료의 급여는 가루사료 급여에 비하여 닭에서 사료섭취량을 증가시키고, 사료효율을 개선하며, 증체량을 향상시키므로 국내의 많은 사료산업체에서는 리그닌 계통의 사료 바인더를 전량 수입하여, 펠렛사료 제조시에 이용하여 왔다^{1, 8-11)}. 그러나 최근에 이러한 제품을 제조하여왔던 회사에서 리그닌 계통의 바인더는 제조공정이 환경오염과 관련되므로 생산을 중단한 상태이다. 또한 일부 국가에서 생산할지라도 생산량이 감소되어 그 값이 현저하게 높아졌으며, 최근에도 사료 혹은 식품용 바인더로서 다량 수입하여 사용하므로써 연간 약 150~200억원에 이르는 외화가 낭비되고있다.

우리나라의 육계 인테그레이션 계열화 산업체나 혹은 일부 사료 회사에서는 바인더의 이용으로 사료 kg당 생산비용이 증가하기 때문에 이러한 바인

더를 사용하지 않고 Pfast 등¹²⁾이 이용했던 방식으로 결합력이 있는 소맥을 약 10~20%를 첨가하여 생산·제조하므로써 생산원가의 절감할 수 있는 방법을 모색하여 왔다. 이외에도 국내 일부 사료공장에서 국내산 콜라젠 계통의 제품이나 셀룰로오스 계통의 바인더를 수입하여 사료제조 혹은 제과산업에 이용·판매되고 있지만 바인더의 사용은 사료 생산비용이 높아지는 요인이 되어왔다.

그러므로 본 연구에서는 현재 대부분이 버려지거나 소각되므로써 환경오염원이 되고 있는 폐수피와 공장에서 발생되는 아황산가스를 이용하여 사료용 바인더를 제조하고, 이들의 펠릿사료 제조시 바인더로서의 사료적 가치를 구명하고자 하였다. 이러한 폐수피의 활용을 위하여 본 연구는 먼저 제2장에서 제조한 폐수피의 알칼리성 아황산염-AQ 증해 폐액을 사료에 첨가하여, 수준별로 사료에 미치는 내구성을 구명하였으며, 국내산 사료 바인더인 콜라젠 및 수입되는 리그닌설폰산염 계통의 바인더와 수준별로 내구성을 비교하였다. 또한 최적수준의 내구성을 나타내는 조건에서의 수피 증해폐액과 시판용 사료바인더를 육계사료에 첨가·급여하여 이들이 육계의 성장과 생산성에 미치는 영향을 구명하고자 하였다. 마지막으로 폐수피 증해액을 이용하여 제조한 사료용 바인더와 시판용 사료바인더를 산란계에 첨가·급여하여 생산성 및 혈액의 성상에 미치는 영향을 구명하고자 비교 사양시험을 행하였다.

제2절 재료 및 방법

1. 소나무 수피로부터 바인더용 폐액의 제조

바인더용 폐액은 제2장에서 나타낸 바와같이 소나무 수피를 알칼리성 아황산염-AQ 증해 조건에 도입하여 제조하였다.. 그 증해 조건은 승은 90분,

증해온도 180℃, 증해시간 180분, Na₂SO₃ 30%(as Na₂O), NaOH 7.4%(as Na₂O), AQ 0.2%(on bark)으로 실시하였다(펄프수율 20.7%, 탈리그닌도 88.9%). 증해 후 잔유물은 면자루에 옮겨 폐액과 잔사를 분리시킨 후 폐액을 분무·건조(25,000rpm, 2L/hr, 분무입구 170℃, 사이클론부 90℃) 하였으며, 건조된 분말은 본 실험의 바인더로서 사용하였다.

2. 펠렛사료 내구성 시험

본 시험에 이용한 시료는 펠렛사료 제조기(한국식품개발 연구원)를 이용하여 제조하였다. 펠렛사료 내구성 시험을 위한 육계용 배합사료는 펠렛의 품질을 저하시키는 인자로서 구멍된 지방을 첨가하지 않았다. 본 시험에서는 펠렛사료의 가루 발생율을 펠렛 내구성지수(Pellet Durability Index: PDI)로 표현하였으며, 이용한 처리구는 14개로서, 바인더를 첨가하지 않은 대조구 기초사료에 바인더로서 와퍼린 0.1과 0.2%, 베르다 0.1과 0.2%, 수피 증해폐액 및 소맥 10%, 20% 첨가구이며, 대조구는 옥수수 대두박을 기초사료로 이용하였다(표 5-1). 펠렛사료 내구성은 처리구간의 결합력의 차이를 구명하기 위하여 처리구당 3반복으로 측정하였다. 일반적으로 사료산업체에서 양계용 배합사료 제조시 베르다와 와퍼린은 바인더로서 0.1~0.2% 수준에서 첨가하여 이용하여 왔으므로 본 시험에서도 0.1%와 0.2%를 대조구 사료에 첨가하여 펠렛사료 내구성 시험을 하였다. 또한 소맥 10%첨가구에 와퍼린과 베르다를 첨가하여 이들 처리구에서 가루사료 발생율을 펠렛 내구성 지수(Pellet Durability Index: PDI)로 표시하였다.

펠렛 내구성 지수는 Oriental Motor(Japan)에 제조된 시료 500g을 50 rpm으로 10분간 회전시킨 후에 발생하는 가루의 양을 측정하여 상대적인 비율로 나타내었다.

3. 수피 증해폐액을 이용하여 제조된 사료용 바인더와 시판용 사료바인더의 급여가 육계의 생산성 및 장내 미생물의 변화에 미치는 영향

가. 펠렛의 종류

본 시험은 옥수수 대두박을 기초사료로 이용한 대조구와 펠렛사료 내구성 시험에서 최적수준의 결합력을 보인 0.5%수준의 수피 증해폐액, 0.2% 수준의 와퍼린 및 베르다, 소맥 10%를 첨가하여 펠렛사료를 제조하였다.

나. 사양시험

본 시험은 전북대학교 농과대학 축산학과 동물사육장에서 1일령 Cobb 수컷을 이용하여 1997년 3월 28일부터 5월 2일까지 5주동안 처리구별 사양시험을 실시하였다. 모든 처리구의 시험사료는 전기 3주동안 조단백질은 21%였으며, 에너지는 3,169cal/g으로 하였고, 육계생산을 계열화하는 인티그레이터에서 배합사료 생산을 위하여 이용하는 소맥 10%를 첨가한 구에서 조단백질 함량은 21%였고, 에너지함량은 3,149cal/g으로 하였다(표 5-1). 사육후기 2주동안 대조구는 및 결합제 첨가구의 사료 조단백질 함량은 19%였고, 에너지는 3,192Cal/g으로 하였으며, 소맥 10%첨가구는 동일한 수준의 조단백질 함량에 에너지 수준은 3,172cal/g 이었다(표 5-2). 처리구 1은 대조구로서 옥수수 대두박 위주의 기초사료를 이용하여 제조하였고, 처리구 2는 대조구 사료에 수피 증해폐액 0.5%, 처리구 3은 소맥 10%를 첨가·급여하였고, 처리구 4는 와퍼린 0.2%, 처리구 5는 베르다 0.2%를 첨가하여, 펠렛사료를 제조·급여하였다. 각각의 처리구에는 펜당 15수씩 4반복으로 60수씩 배치하였다. 조사항목은 증체량, 사료섭취량, 사료효율을 주령별로 측정하였고, 시험 종료시에 이전의 연구 결과 생산된 리그닌설폰산염이 함유된 관련물질들의 영향으로 육계 장내 미생물 수에 변화를 줄수 있는지를 구명하기 위하여, 총 배설강부터 맹장직전에 이르는 대장부분에 존재하는 분의 미생물 수는

Difco(Detroit Michigan 48232 USA)의 방법¹³⁾을 이용하여 측정하였다.

전 시험기간에 물과 사료는 무제한으로 급여하였고, 점등은 24시간동안 하였다.

표 5-1. 펠릿사료의 내구성 시험을 위한 사료배합비

원료사료	대조구 (기초사료)	소맥10%	소맥20%
옥수수	58.95	50.78	42.61
대두박	37.48	35.69	33.90
소맥	-	10.00	20.00
인산칼슘	1.73	1.62	1.52
석회석	1.10	1.16	1.23
소금	0.40	0.40	0.40
메치오닌	0.15	0.15	0.15
광물질	0.10	0.10	0.10
비타민	0.10	0.10	0.10
합계	100.00	100.00	100.00
사료 영양소 함량			
대사에너지(cal/g)	3,169	3,149	3,129
조단백질(g/kg)	210	210	210
메치오닌(g/kg)	5.09	5.06	5.05
라이신(g/kg)	1.24	1.21	1.17
코울린(g/kg)	1.39	1.34	1.28

표 5-2. 육계용 기초사료 배합비

원료사료	육계 전기사료		육계 후기사료	
	대조구	소맥 10%	대조구	소맥10%
옥수수	58.95	50.78	64.36	56.16
대두박	37.48	35.69	32.01	30.33
소맥	-	10.00	-	10.00
인산칼슘	1.73	1.62	1.77	1.67
석회석	1.10	1.16	1.11	1.17
소금	0.40	0.40	0.40	0.40
메치오닌	0.15	0.15	0.07	0.07
광물질	0.10	0.10	0.10	0.10
비타민	0.10	0.10	0.10	0.10
합계	100.00	100.00	100.00	100.00
사료 영양소 함량				
대사에너지(cal/g)	3,169	3,149	3,192	3,172
조단백질(g/kg)	210	210	190	190
메치오닌(g/kg)	5.09	5.06	4.00	4.04
라이신(g/kg)	1.24	1.21	1.09	1.06
코울린(g/kg)	1.39	1.34	1.27	1.22

4. 수피중해폐액을 이용하여 제조된 사료용 바인더와 시판용 사료바인더의 급여가 산란계의 생산성 및 혈액의 성상에 미치는 영향

가. 펠렛의 종류

전 시험기간에 이용된 결착제의 종류 및 수준은 육계사양시험에서 이용한 방법과 동일하게 이용하였다. 시험사료의 영양소 함량은 표 5-3에 나타냈으며, 영양소 함량은 국내 일부 사료사업에서 이용하는 산란초기사료와 비슷하게 제조하였다.

표 5-3. 수피 증해 폐액과 시판용 사료결착제를 이용한 산란계 시험사료 배합비

원료사료	대조구	소맥10%
	(기초사료)	
옥수수	59.02	51.28
대두박	26.14	23.13
소맥	-	10.00
어분	1.97	3.28
인산칼슘	1.24	1.13
석회석	10.73	10.30
소금	0.40	0.38
메치오닌	0.06	0.06
광물질	0.22	0.22
비타민	0.22	0.22
합계	100.00	100.00
사료 영양소 함량		
대사에너지(cal/g)	2,720	2,720
조단백질(g/kg)	185	185
메치오닌(g/kg)	7.01	7.12
라이신(g/kg)	10.81	10.72
Ca(%)	4.46	4.33
P(%)	0.41	0.41

나. 사양시험

본 시험은 전북대학교 농과대학 축산학과 동물사육장에서 24주령 산란계 로만 브라운을 대조구, 소맥 10%, 수피 증해폐액 0.5%, 와퍼린 0.2%, 베르다 0.2% 5개처리구로 배치하였고, 처리구당 4반복으로써 반복당 6수씩 120수를

공시하여 1997년 10월 8일부터 12월 4일까지 8주동안 처리구별 사양시험을 시행하였다. 시험사료는 대조구 및 바인더 첨가구는 조단백질 함량이 18.5%였으며, 에너지는 2720cal/g으로 하였고, 소맥 10%를 첨가한구도 다른 처리구와 동일한 영양소 함량의 수준인 조단백질 함량은 18.5%였고, 에너지함량도 2720cal/g으로 하였다(표 5-3). 처리구 1은 대조구로서 옥수수 대두박 위주의 기초사료를 이용하여 제조하였고, 처리구 2는 대조구 사료에 수피 증해페액 0.5%, 처리구 3은 소맥 10%를, 처리구 4는 와퍼린 0.2%, 처리구 5는 베르다 0.2%를 첨가하여, 펠렛사료를 제조·급여하였다. 각각의 처리구는 펜당 6수씩 4반복으로 124수를 공시하였다. 조사항목은 산란율, 사료섭취량, 사료효율을 측정하였다. 전 시험기간에 사료와 물은 무제한으로 급여하였고, 점등은 17.5시간 하였다.

제3절 결과 및 고찰

1. 펠렛사료 내구성지수 시험(PDI Test)

본 연구의 결과를 표 5-4에 나타냈다. 바인더 수준별로 조사하여 처리구별 펠렛사료의 결착 정도를 측정하였는데 바인더를 첨가하지 않은 대조구는 펠렛 내구성지수로서 94였으며 바인더로서 사용된 수피 증해페액, 베르다, 와퍼린을 첨가한 처리구에 비하여 낮은 값을 나타내었다. 본 연구에서는 새로운 바인더로서 도입한 수피 증해페액의 경우, 1% 첨가할때까지 펠렛 내구성지수는 증가하였고, 0.5%를 대조구에 첨가시에 소맥 10%첨가구, 베르다 0.2% 첨가구, 와퍼린 0.2% 첨가구와 그 수준이 비슷하였다. 그러므로 본 연구의 결과들을 고려하여 2차적으로 육계에서 수피 증해페액 0.5%, 와퍼린 0.2%, 베르다 0.2%를 첨가하여 대조구 및 소맥 첨가구와 비교 사양시험을 행하였다.

표 5-4. 수피증해 폐액과 시판용 사료 바인더가 육계용 펠릿사료의 가루발생율과 내구성지수(PDI)에 미치는 영향

처리구	펠릿사료의 가루발생율 (사용한 샘플: 500g)				내구성강도 (PDI)
	반복 1	반복 2	반복 3	평균	
대조구	470	469	471	470	94.0 ^a
소맥10%	481	478	480	480	95.9 ^c
" 20%	483	482	478	481	96.2 ^b
증해폐액 0.25%	475	474	474	474	94.9 ^f
" 0.50%	479	479	481	480	95.9 ^c
" 1.00%	482	483	482	482	96.5 ^a
" 2.00%	484	482	483	483	96.6 ^a
" 3.00%	483	484	483	483	96.6 ^a
베르다 0.1%	478	478	478	478	95.6 ^d
" 0.2%	480	480	480	480	96.0 ^c
" 0.1%+소맥10%	479	478	478	479	95.7 ^{cd}
와퍼린 0.1%	475	476	476	476	95.1 ^e
" 0.2%	478	479	478	479	95.7 ^d
" 0.1%+소맥10%	479	480	480	480	95.9 ^c

^{a-g}는 처리구간에 5%수준에서 통계적인 차이가 있음을 의미한다(P<0.05)

본 시험의 결과에서 옥수수 대두박을 기초사료로 사용한 대조구는 다른 바인더를 첨가한 처리구나 소맥을 첨가한 처리구에 비하여 가루발생율이 현저하게 높았다. 소맥첨가 처리구는 가루발생율이 대조구보다 훨씬 적었으나, 10%와 20% 처리구간에는 큰 차이를 보이지 않았다. 대조구 사료에 수피 증해폐액을 수준별로 첨가하였을 때 펠릿 내구성지수는 단계적으로 증가하였으나, 0.5%이상 첨가시에는 처리구간에 큰 차이를 보이지 않았다. 베르다와 와퍼린은 사료공장에서 일반적으로 이용하는 수준인 0.1%와 0.2%를 첨가한

결과 0.2% 첨가수준이 적정수준으로 생각되었다. 연골조직으로부터 제조된 콜라겐 계통의 베르다 0.1%와 소맥을 10% 혼합하여 제조한 펠렛사료의 내구성지수는 0.2% 베르다 첨가구에 비하여 저하되는 경향이 있었으나, 리그닌 계통의 와퍼린은 10% 소맥을 혼합할 경우 0.2% 와퍼린 첨가구에 비하여 높은 경향을 나타냈다. 이러한 결과로 볼때 리그닌 계통의 결착제는 단백질 계통의 결착제에 비하여 결착력이 우수하여 수송 과정중에 많은 양의 가루가 발생하는 펠렛사료에서 파손으로 인한 가루의 발생을 감소시킬수 있을것으로 사료된다.

2. 수피 증해폐액을 이용하여 제조된 사료용 바인더와 시판용 사료바인더의 급여가 육계의 생산성 및 장내 미생물의 변화에 미치는 영향

본 연구는 펠렛사료 내구성 시험에서 최적의 결착력을 보인 수피 증해폐액 0.5%, 베르다 0.2%, 와퍼린 0.2%, 소맥 10% 처리구 및 바인더를 첨가하지 않은 대조구를 이용하여 처리구간에 비교사양시험을 하였으며, 전기 3주간의 사양시험 결과는 표 5-5에 나타내었다. 전기 3주동안에 증체량은 수피 증해폐액과 베르다 처리구에서 대조구에 비하여 높았으나 다른 바인더사용 처리구에서는 낮았다. 수피 증해폐액 처리구에서 증체의 향상은 폐액중에 존재하는 나트륨이나 탄수화물의 영향인 것으로 사료된다. 본 연구 초반부에 제조된 수피 증해폐액 처리구가 동일한 리그닌 계통의 사료 바인더인 와퍼린이나, 소맥을 첨가한 처리구는 대조구에 비하여 사료효율을 개선하는 경향이 있었으나 사료섭취량은 오히려 감소하는 경향이 있었는데 이러한 결과는 기존의 연구 결과¹⁴⁾와는 상이하므로 반복적인 연구가 필요하다고 사료된다.

사육 후기에는 소맥10% 첨가구와 와퍼린 첨가구를 제외한 수피 증해폐액과 베르다 첨가구에서 사료섭취량 및 증체량이 대조구에 비하여 증가된 경향을 보였으나 큰 차이가 없었다(표 5-5). 사료효율은 소맥 10% 첨가구를 제외한 바인더 첨가구에서 개선하는 경향을 보였으나 큰 차이가 없었다. 본

시험의 결과로부터 펠렛사료 제조시 바인더의 첨가는 육계의 사육전기에 그 효과가 후기보다 큰 것으로 사료된다.

시험 전 기간에 증체량은 본 연구결과인 수피 증해폐액과 베르다 처리구가 대조구에 비하여 높았으며, 사료섭취량은 베르다 처리구에서만 높았고 사료효율은 모든 바인더 처리구에서 개선되는 경향을 보였다(표 5-5). 특히 사료 효율은 본 수피 증해폐액을 이용한 처리구에서 가장 우수하였다.

장내 총 세균수는 총배설강으로부터 맹장 앞부분까지 절단한 부분으로부터 채취하였는데 그 결과는 표 5-6에 나타내었다. 대조구와 펠렛바인더를 이용한 처리구간에는 큰 차이가 있었으며, 리그닌 계통의 바인더인 와퍼린과 수피 증해폐액은 특히 장내 총 세균수가 다른 처리구에 비하여 현저하게 낮았으나(P<0.05) 소맥 10%첨가구는 대조구와 차이가 없었다. 장내 세균은 주로 E. Coli계통의 세균이 전자현미경을 통하여 관찰되었으나 이들 세균을 중

표 5-5. 수피증해 폐액과 시판용 사료결착제가 육계의 증체량, 사료섭취량, 사료효율에 미치는 영향

처 리 구	(단위 : g)								
	0~3주령			4~5주령			0~5주령		
	증체량	사료 섭취량	사료 효율	증체량	사료 섭취량	사료 효율	증체량	사료섭 취량	사료 효율
대조구	647.5	1070.2	1.653	860.4	1791.8	2.090	1507.9 ^{ab}	2862.0 ^a	1.916
증해폐액0.5%	667.5	1027.0	1.539	861.4	1825.4	2.120	1528.9 ^a	2852.4 ^a	1.878
소맥10%	639.5	1015.3	1.588	799.7	1675.4	2.096	1439.2 ^b	2690.7 ^b	1.880
와퍼린0.2%	614.8	982.5	1.598	828.8	1720.6	2.076	1443.6 ^b	2703.1 ^b	1.866
베르다0.2%	672.6	1058.5	1.574	877.9	1814.9	2.067	1550.5 ^a	2873.4 ^a	1.882

^{a, b, c}는 5%수준에서 처리구간에 통계적인 차이가 있음을 의미한다 (P<0.05).

표 5-6. 수피증해 폐액과 시판용 사료 결합제 급여가 육계 장내 미생물의 수에 미치는 영향

처 리 구	미생물의 수(cfu/g)	평 균
대 조 구	156, 150, 244, 178, 200	186 ^A
증해폐액 0.5%	125, 126, 190, 149, 118	142 ^B
소맥 10%	140, 169, 212, 152, 169	168 ^A
와퍼린 0.2%	108, 127, 81, 84, 147,	109 ^C
베르다 0.2%	144, 217, 216, 170, 187	187 ^A

^{A,B,C}는 5%수준에서 처리구간에 통계적인 차이가 있음을 의미한다. (P<0.05).

류별로 분류하지 않았으므로 그들의 역할이 유·무해한지는 구명할 수 없었지만 펠렛사료 바인더로서 리그닌 계통은 장내 세균수를 감소시켜주는 역할을 하는 것으로 생각되었다.

또한 수피 증해폐액 급여구에서 증체량은 베르다 처리구와 비슷하였고 다른 처리구에 비하여 우수하였으며, 시험후 육계의 간을 관찰한 결과 간의 외관상 모습이 정상적이었으므로 수피 증해폐액을 이용한 사료 바인더의 경우 독성문제는 거의 없을 것으로 사료되었다.

3. 수피 증해폐액을 이용하여 제조된 사료용 바인더와 시판용 사료바인더의 급여가 산란계의 생산성 및 혈액의 성상에 미치는 영향

실험 1의 펠렛사료 내구성시험에서 최적의 결합력을 보인 수피 증해폐액 0.5%, 베르다 0.2%, 와퍼린 0.2%, 소맥 10% 및 와퍼린 0.2%를 이용하여 제조된 펠렛사료 급여구와 결합제를 첨가하지 않은 대조구를 이용하여 34주부터 40주령까지 갈색 산란계인 로만 브라운에 6주간 사양시험을 시행하였다. 본 시험에서는 산란율, 난중, 사료섭취량, 사료효율, 혈액의 성상, 계란의 품질에 미치는 영향을 처리구간에 비교하였다. 시험 개시시의 체중은 처리구당

비슷하게 배치하였다(표 5-7). 산란율은 수피증해 폐액 및 다른 시판용 사료 바인더를 이용한 처리구에서 높았으나 통계적인 차이가 없었으며(표 5-8), 난중은 수피 증해폐액 처리구에서 다른 처리구에 비하여 현저하게 높았다 ($P<0.05$). 사료효율은 소맥10% 첨가구를 제외한 수피증해 폐액 및 다른 시판용 사료바인더를 급여한 처리구에서 대조구에 비하여 개선되는 경향을 보였으며, 베르다 처리구에서는 대조구에 비하여 현저하게 개선되었다($P<0.05$). 본 연구에서는 수피 증해폐액의 사료적 가치의 구명을 위하여 대조구를 비롯한 모든 처리구에 펠렛으로 제조하여 급여하였으므로 조사항목의 처리구 간 통계적인 차이가 적을 것으로 사료되었다.

표 5-7. 수피증해 폐액과 시판용 사료바인더제를 첨가·급여한 산란계 시험개시시 체중

															(단위 : g)		
대조구			소맥10%			증해폐액 0.5%			와퍼린 0.5%			베르다 0.2%					
1-1	1-2	1-3	2-1	2-2	2-3	3-1	3-2	3-3	4-1	4-2	4-3	5-1	5-2	5-3			
1940	1680	1840	1670	1965	1735	1725	1835	1770	1650	2140	1610	1890	2025	2185			
1780	1960	2010	2075	1785	2115	1705	1755	2160	1830	1930	1940	1940	1825	1705			
1815	1805	1750	1720	1775	1760	2120	1715	1905	2030	1665	1630	1865	1910	1715			
2015	1710	1890	1825	2065	1935	1695	1530	2085	1570	1905	2030	1675	1880	1730			
1875	1630	2025	1990	1785	1795	1845	1935	1865	1845	2040	2010	1820	1785	1645			
1810	1590	1805	1775	2020	1825	1885	1845	2000	2010	1885	1835	1700	2020	1655			
1873	1729	1887	1843	1899	1861	1829	1769	1964	1822	1928	1842	1815	1908	1772			
1830			1868			1854			1864			1832					

표 5-8. 사료바인더의 첨가·급여가 산란율, 난중, 사료섭취량 및 사료 효율에 미치는 영향

처리구	산란율(%)	난중(g)	사료섭취량(g)	사료효율
대조구	95.4	57.5 ^{bc}	124.9 ^c	2.31 ^{ab}
소맥10%	96.2	56.5 ^{bc}	128.0 ^a	2.34 ^a
증해폐액 0.5%	95.7	58.1 ^a	126.7 ^b	2.26 ^{bc}
와퍼린 0.2%	96.2	56.2 ^c	123.6 ^d	2.26 ^{bc}
베르다 0.2%	95.8	57.7 ^b	122.9 ^d	2.25 ^c

^{a, b, c}는 5%수준에서 처리구간에 통계적인 차이가 있음을 의미한다. (P<0.05)

한편, 수피 증해폐액을 이용하여 제조한 사료바인더와 시판용 사료바인더가 산란계 혈액의 성상에 미치는 영향은 표 5-9에 나타내었다. 혈중 단백질 함량은 증해폐액 처리구에서 다른 처리구에 비하여 높은 경향을 나타냈으나 알부민 수준은 낮았으며, GOT는 대조구에 비하여 높았고 콜레스테롤은 증해폐액 및 시판용 바인더 처리구에서 대조구에 비하여 현저하게 낮았다. 이러한 결과는 리그닌을 함유한 사료바인더를 급여시 대조구에 비하여 혈중 콜레스테롤의 수준이 낮았다는 Judd 등¹⁵⁾과 Meijer와 Beynen¹⁶⁾의 보고와 일치한다. 그러므로 수피 증해폐액은 산란계의 혈중 콜레스테롤을 감소시키므로 콜레스테롤 수준이 낮은 기능성 계란을 생산하는데 유리할 것으로 사료된다.

수피 증해폐액 및 시판용 바인더로 제조한 펠릿사료를 산란계에 급여하였을 때 계란의 품질에 미치는 영향은 표 5-10에 나타냈다. 증해폐액과 와퍼린 또는 베르다와 같은 시판용 바인더 첨가구는 대조구에 비하여 난각의 강도가 높은 경향을 보였으며, 난황의 착색도는 증해폐액 처리구에서 대조구와 소맥 10% 처리구에 비하여 현저하게 높았다(P<0.05). 난백의 품질을 측정하는 기준인 호유넷도 증해폐액 처리구에서 다른 처리구에 비하여 낮은 경향

을 보여 난백의 품질이 개선되는 경향을 나타냈다. 난황의 신선도를 나타내는 난황계수는 증해폐액 처리구에서 다른 처리구에 비하여 높은 경향을 보였다.

본 연구의 결과로 산란계사료에 증해폐액 0.5% 첨가는 계란의 품질을 개선할 수 있는 사료바인더로서 이용할 수 있는 가능성을 보였다.

표 5-9. 사료바인더의 첨가·급여가 산란계 혈액의 성상에 미치는 영향

처 리 구	단백질 (%)	알부민 (g/dl)	글루코오스 (mg/dl)	GOT (U/l)	콜레스테롤 (mg/dl)
대조구	7.00	2.49	176	158	253 ^a
소맥 10%	6.81	2.59	188	163	193 ^b
증해폐액 0.5%	7.49	2.44	189	171	192 ^b
와퍼린 0.2%	6.97	2.57	191	171	174 ^b
베르다 0.2%	7.10	2.41	182	185	177 ^b

^{a, b}는 5%수준에서 처리구간에 통계적인 차이가 있음을 의미한다. (P<0.05)

표 5-10. 사료바인더의 첨가·급여가 계란품질에 미치는 영향

처 리 구	난각강도 (kg/cm ²)	난황착색도	호유닛	난황계수 (난황높이/난황넓이)
대조구	3.959	6.071 ^c	76.47	0.497
소맥 10%	4.079	6.667 ^{ab}	77.67	0.487
증해폐액 0.5%	4.069	7.000 ^a	72.32	0.503
와퍼린 0.2%	3.952	7.000 ^a	79.05	0.480
베르다 0.2%	4.150	6.429 ^{bc}	72.94	0.468

^{a, b, c}는 5%수준에서 처리구간에 통계적인 차이가 있음을 의미한다. (P<0.05)

제4절 결론

수피의 알칼리성 아황산염-AQ 증해폐액을 사료용 펠렛 바인더로 가능성을 고찰하기 위하여 세차례의 시험을 시행하였다. 제 1차 실험에서는 수피증해폐액을 수준별로 다르게 처리하여 시판용 펠렛사료 바인더와 내구성 비교를 위한 펠렛 내구성 실험을 시행하였다. 0.5% 첨가수준에서 수피 증해폐액을 이용한 펠렛사료 내구성은 시판용 사료바인더로 이용되는 0.2%수준의 와퍼린이나 베르다와 비슷하였으므로 사료바인더로서 가능성을 보였다. 이러한 결과를 기반으로 0.5% 수준의 수피증해 폐액을 육계와 산란계에 이용하여 관행적으로 이용되는 0.2% 수준의 시판용 결합제인 베르다와 와퍼린 급여구와 비교사양 실험을 시행하였다. 수피 증해폐액 처리구는 육계의 증체와 사료효율에서 시판용 바인더 처리구와 동일하거나 우수한 결과를 보였으며, 장내 미생물을 감소시키므로써 육계용 사료 바인더로서 이용할 수 있을 것으로 사료되었다. 특히 수피 증해폐액을 바인더로 사용하여 제조한 사료를 산란계에 장기간 급여하면, 다른 시판용 펠렛바인더를 급여한 구에 비하여 난중이 현저하게 증가하였으며, 혈중 콜레스테롤을 현저하게 저하시켰고 ($P<0.05$), 산란율 및 계란의 품질이 우수한 경향을 보였으므로 수입되거나 국내에서 생산되어 이용되는 시판용 바인더와 경쟁력이 충분할 할 것으로 사료되었다. 이외에도 수피 증해폐액을 육계사육 전 기간에 급여하였고, 산란계에 장기간 사양시험을 수행하였으나, 폐사율은 산란계에서 전혀 없었으며, 육계에서는 본 연구의 결과에 나타내지 않았으나 다른 처리구와 동일하였으므로 수피 증해폐액의 급여로 인한 산란계와 육계에서 독성은 거의 무시해도 될 것으로 생각되었다.

참 고 문 헌

1. C. W., and R. J. Nijweide: The effect of calcium lignosulfonate and pelleting on amprolium content, *Feedstuffs* (1964), 36(27), pp.50.
2. McAllister, T. A., K. J. Cheng, K. A. Beauchemin, D. R. C. Bailey, M. D. Pickard, R. P. Gilbert: Use of lignosulfonate to decrease the rumen degradability of canola meal protein, *Canadian J. Animal Sci.* (1993), 73(1), pp. 211~215.
3. Zinn, R. A.: Comparative feeding value of wood sugar concentrate and cane molasses for feedlot cattle, *J. of Animal Sci.* (1993), 71(9), pp. 2297~2302
4. Mansfield, H. R., M. I. Endres, M. D. Stern: Influence of non-fibrous carbohydrate and degradable intake protein on fermentation by ruminal microorganisms in continuous culture, *J Animal Sci.* (1995), 72(9), pp. 2464~2474.
5. 이상철, 문여황, 김건중, 김병기: Lignosulfonate처리 대두박의 젖소 반추위 및 하부장기내 영양소 분해율 측정, *한국축산학회지* (1997), 2(3), pp. 285~294.
6. Calsamiglia, S, M. D. Stern, J. L. Firkins: Effects of protein source on nitrogen metabolism in continuous culture and intestinal digestion in vitro, *J. Animal Sci.* (1995), 73(6), pp. 1819~1827.
7. Calsamiglia, S. and M. D. Stern: A three step in vitro procedure for estimating intestinal digestion of protein in ruminants, *J. Animal Sci.* (1995), 73(5), pp. 1459~1465.

8. Young L. R. and H. B. Pfof: The effect of colloidal binders and other factors on pelleting, *Feedstuff* (1962), 34, pp.36~38.
9. Pfof, H. B.: Pelleting wheat mill feeds *Bulletin, Association of operative millers* (1962), pp. 2655~2656.
10. Pfof, H. B.: The effect of lignin binders, die thickness and temperature on the pelleting process, *Feedstuffs* (1964), 36(22), pp. 20.
11. Payne, J. D.: Production and quality of pelleted poultry feed, *Zootecnica-International*(1996), 19:3(53), pp. 56-59.
12. Pfof, H. B. and L. R. Young: Effect of colloidal binders and other factors on pelleting, *Feedstuffs* (1973), 45(49), November 26.
13. Difco manual: Dehydrated culture media and reagents for microbiology. P. (1984). pp. 748~749.
14. Winowiski, T.: Wheat and pellet quality, *Feed management* (1988).
15. Judd, P. A., R. M. Kay and A. S. Truswell: Cholesterol lowering effect of lignin in rats, *Proc. Nutr. Soc.* (1976), 35:71A
16. Meijer, G. W. and A. C. Beynen: Serum and liver cholesterol concentration in rats fed diets containing a lignosulphonate preparation, *International J. Vit. Nutr* (1996), pp. 372~373.

제 6 장 수피 아황산 증해폐액의 제지용 탈묵제로의 전환 가능성

제1절 서 설

현재 전 세계적으로 대두되고 있는 가장 중요한 문제 중의 하나는 환경문제이다. 이것은 산업화의 급속한 팽창으로 인하여 산림 자원의 고갈, 각종 쓰레기의 증가로 인한 환경오염, 매립지의 부족, 처리 비용의 증가 등에 의하여 매년 그 문제점이 더욱 심각하게 대두되고있다. 따라서 이러한 환경문제를 해결할수 있는 방법으로서 세계 각국에서는 발생하는 쓰레기를 줄이고, 자원 재활용을 위한 노력과 관심이 고조되고 있다. 재생 펄프 산업은 자원 재활용을 통한 지구환경의 보존, 자원의 활용이라는 경제적 이점을 모두 갖추고 있기 때문에 전세계적으로 증가 추세에 있다¹⁻³⁾.

탈묵의 목적은 고지로부터 잉크나 점착성 물질등을 포함한 이물질울 제거하고 용도 특성에 맞도록 처리된 지료를 생산하는 것을 말한다. 고지의 리사이클링에 있어서 일차적인 과정은 탈잉크 공정이며, 이것은 셀룰로오스 섬유로부터 잉크를 분리하거나 펄프로부터 그들을 제거하는 과정이다. 계면활성제와 알칼리성 시약 같은 탈묵제는 잉크와 섬유를 쉽게 분리할 뿐만아니라 기계적인 힘의 혼합에 의해서 잉크입자를 제거할수 있다⁴⁻⁹⁾.

탈묵방법에는 부상법과 세척법으로 나눌수 있는데 과거에는 유럽 및 아시아 지역에서는 부상법이 발전되어 왔고, 북미 지역에서는 세정법이 발전되어 왔다. 부상법은 섬유로부터 분리된 잉크 입자가 공기포에 흡수되어 반응조의 표면으로 상승하여 제거되는 과정이며, 세척법은 소수성을 가진 잉크의 입자가 세척수와 함께 제거되는 과정이다¹⁰⁻¹²⁾. 탈묵의 효과적인 방법은 잉크의 형태, 프린트 방법, 고지의 형태와 혼합비율등 많은 요인에 의해서 영향을

받는다. 오늘날에는 세계적인 추세가 환경부담이 적고, 수율이 높은 부상법을 중심으로 하는 공정이 주류를 이루고 있는 추세이다. 국내에서도 일반적으로 고지의 리사이클에 적용되는 방법이 부상법에 의한 공정이다. 부상법에서 잉크는 여러 개의 독립된 단계들을 거쳐 제거되고, 각 단계들은 다양한 메커니즘과 화학조건에 의존한다. 공정의 초기단계로서 펄프화 과정에서 잉크막은 섬유 표면으로부터 효과적으로 탈리되어 적절한 크기의 입자로 분산되어야 한다. 분산된 잉크입자들은 부상법에 의해 펄프로부터 제거될 수 있다. 이 과정에서 잉크입자의 부상 및 선별이 가능하기 위해서는 몇 가지 조건이 만족되어야 한다. 먼저 잉크입자는 기포와 충돌해야 하는데, 이 단계는 잉크입자와 기포의 크기에 의존하고, 주로 수력학적 조건에 의해 지배된다. 다음 단계로서 충돌한 잉크입자는 기포에 부착되어 안정한 복합체를 형성함으로써 표면으로 부상할 수 있어야 한다. 이를 위해서는 표면에너지와 접촉각과 같은 화학적인 조건의 조절이 필요하다. 결론적으로, 부상법에서 잉크의 효율적인 제거를 위해서는 화학적 조건과 수력학적 조건의 양측면에서의 적절한 고려가 필요하다고 할 수 있다¹³⁻¹⁶⁾.

탈묵공정에서 주로 사용하는 약품으로 알칼리와 탈묵제가 있다. 탈묵제는 탈묵공정에 있어서 잉크의 박리, 제거를 주된 목적하고 있으며, 품질과 경제성을 함께 가진 재생펄프를 얻기 위하여 그 성능이 매우 중요하다¹⁷⁻²⁰⁾.

한편 제2장에서 검토한 소나무수피 최적 증해조건인 알칼리성 아황산염-AQ 증해는 90%이상의 탈리그닌이 가능하고 용출된 리그닌 및 그 관련물질은 고도로 선평화되어 있어 뛰어난 분산력으로 고성능 콘크리트 혼화제 및 사료바인더로서의 이용가능성을 시사하였다. 그러나 리그닌 및 그 관련물질이 고도로 선평화되어 있으므로 분산능은 뛰어나지만, 소수성 잉크입자와 잘 결합할 수 없어 셀룰로오스 섬유로부터 잉크입자를 효과적으로 분리해내기 위해서는 일부 문제가 있을 것으로 생각되었다. 본 연구는 수피 증해폐액을 다양한 조건하에서 화학적 변성등을 통하여 분산제나 혼화제보다도 고가

인 탈묵제로의 전환을 집중적으로 검토하고자 하였다.

제2절 재료 및 방법

1. 수피의 증해

한솔제지에서 입수한 소나무 수피를 풍건하고 1 × 1 cm의 체로 쳐서 모래 및 소형파편을 제거한 후 증해에 사용하였다. 500g(o.d)의 수피를 5L용량의 회전식 다이제스터(한국 화학연구소 제작)에 넣고, 승온 90분, 증해온도 180°C, 증해시간 180분, Na₂SO₃ 30%(as Na₂O), NaOH 7.4%(as Na₂O), AQ 0.2%(on bark)의 조건으로 증해를 실시하였다. 증해 후 내용물은 면자루에 옮겨 폐액과 잔사를 분리시킨 후 폐액을 분무건조(25,000rpm, 2L/hr, 분무입구 170°C, 사이클론부 90°C)하여, 이들 분무건조분말(BSL로 약함)을 탈묵제 제조용 기본 시료로 사용하였다.

2. BSL의 화학적 전처리

BSL의 부분 탈설폰화 등을 행할 목적으로 표 6-1, 6-2, 6-3, 6-4의 조건으로 전처리하였다. 처리후의 시료는 냉각시킨 후 그 일부를 신문고지 탈묵, 분자량분포 및 알칼리소비량 등을 검토하였다. 나머지는 모두 동결건조하여 설폰산기, 페놀성 수산기 및 아황산 소비량 등을 위하여 위하여 보관하였다.

3. 탈묵시험

가. 고지

고지는 한국일보에서 발행된 신문으로서 2개월이 경과하지 않은 것을 사용하였다. 먼저 신문고지 500g(o.d)을 고농도 펄퍼(화학연구소, 펄프·제지연구실, 한국화학연구소제작)에서 지료농도 10%로 하여 25분간 해리시킨후 탈

수기를 이용하여 고지를 탈수하였다. 그 후 고지를 Hovart 교반기로 10분 교반하고 4℃에 보관한 후 탈묵실험용 고지로서 사용하였다.

표 6-1. 상압하에서 산소 도입에 의한 폐액의 변성

	OBSL	BBSL
BSL(g)		20
Reaction time(min.)		120
Temperatur(℃)		100
O ₂ (ml/min)	30	-
Liquor ratio		5

OBSL: 산소포기하면서 BSL을 자비, BBSL: BSL을 산소포기 없이 자비.

표 6-2. 반응온도에 따른 BSL의 변성

BSL(g)	5
Reacion time(min.)	60
Temperature(℃)	130~180
Liquor ratio	5

표 6-3. NaOH첨가에 의한 BSL의 변성

BSL(g)	5
Reaction time(min.)	60
NaOH(N)	0.1~3
Temp.(℃)	190
Liquor ratio	5

표 6-4. NaOH첨가 및 고압산소 분위기하에서 BSL의 변성조건

BSL(g)	5
Reaction time(min.)	60~120
NaOH(N)	0~2
Temperature(°C)	160~180
Liquo ratio	5
O ₂ (kgf/cm ²)	10~13

나. 탈묵

고지의 해리는 교반기를 이용하였으며 그 조건은 표 6-5에 나타내었다. 해리 후 2N H₂SO₄을 첨가하여 pH를 8.5~9.0으로 조절하고, 플로우테이션 셀에 지료농도 1%, 질소 4L/min, 45°C의 조건으로 5분간 탈묵을 실시하였다. 탈묵시의 물은 일정경도에서 실험하기 위하여 증류이온교환수를 사용하였으며, 경도는 염화칼슘을 사용하여 200ppm으로 조절하였다(표 6-6).

탈묵후 플로우테이션 셀에서 제거된 잉크부분은 No. 6의 종이필터로 여과하고 105°C의 건조기에서 건조하여 탈묵 수율을 측정하였다. 수율의 계산은 다음과 같이 행하였다.

$$\text{수율(\%)} = \frac{\text{플로우테이션 셀에 투입된 펄프양(g)} - \text{탈묵시 제거된 양(g)}}{\text{플로우테이션 셀에 투입된 펄프양(g)}} \times 100$$

표 6-5. 신문고지의 해리조건

Time(min.)	10
Temperature(℃)	45
Consistency(%)	1
NaOH(% on o.d. pulp)	1.0
Na ₂ O · nSiO ₂ (% on o.d. pulp)	2.0

표 6-6. 탈묵 조건

Temperature(℃)	40
Consistency(%)	1
Time(min.)	10
pH	8.5~9.0
Water hardness(Ca ⁺⁺ , ppm)	200

다. 탈묵효과의 판정

탈묵 효과를 평가하기 위하여 화상분석법²¹⁻²⁴⁾을 도입하였다. 즉 탈묵한 고지 펄프로부터 직경 5cm의 원형시트를 제조하고 시트표면의 잉크입자 크기를 화상분석기(범미유니버스사)로 측정하였다. 측정은 일정 조도 및 일정 배율에서 행하였으며, 여기서 얻어진 결과로부터 일정 면적내에서의 잉크반점의 총면적, 잉크입자의 갯수, 분포 등에 대하여 종합적으로 검토하였다. 탈묵 전후의 백색도는 TECHNIBRITETM MICRO TB- 1C으로 측정하였다.

4. 표백실험

탈묵후 펄프를 No. 2(직경 18.5cm) 종이필터로 여과한 후 잘게 찢어 그 함수율을 측정하였다. 20g(o.d)의 탈묵펄프를 취하여 비닐팩에 넣고, 표 6-7의

조건으로 표백을 실시하였다. 표백 후 펄프는 No 2 종이필터(직경 11cm)로 여과한 후 잘게 찢어 4℃의 냉장고에 보관하였다.

5. 수초지

탈묵 및 표백 처리된 펄프 각 15g(o.d)을 0.15%로 희석하고 교반기로 800rpm의 조건에서 15분간 충분히 해리시킨후 JIS의 기준²⁵⁻²⁶⁾에 따라 표준 수초기기로 평량 60g/m²의 종이를 제조하였다. 그후 실온에서 충분히 건조시킨후 조습시켰다.

6. 탈묵 및 표백 펄프의 강도

시편은 한솔제지(주)의 제품시험실(온도 20±2℃, RH 60±5%)에서 24시간 이상 조습처리하고 백색도, 평량 및 두께를 측정하였다. 이후 Lorentzen & Wettre사의 L&W Tensile tester with Fracture toughness로 인장강도(JIS P 8113)를, Lorentzen & Wettre사의 L&W Tearing tester로 인열강도(JIS P 8116)를 측정한 다음 아래의 식으로 열단장, 인열지수를 산출하였다^{25, 27-29)}.

$$\text{열단장(km)} = \frac{\text{파괴하중(N)}}{\text{시험편의 폭(mm)} \times \text{전건평량(g/m}^2\text{)}} \times 1000 \div 9.81(\text{m/s}^2)$$

$$\text{인열지수(mN} \cdot \text{m}^2\text{/g)} = \frac{\text{눈금값(gf)} \times 9.81\text{mN}}{\text{전건평량(g/m}^2\text{)}}$$

표 6-7. 표백조건

Consistency(%)	12
Temperature(℃)	60
Time(hr)	2
H ₂ O ₂ (%)	2
NaOH(%)	0.1
Na ₂ SiO ₃ (%)	4
MgSO ₄ (%)	0.05

각 시약의 첨가량은 전건 펄프기준으로 하였음

7. 설펜산기 및 페놀성수산기의 정량

전처리 전후의 BSL중의 설펜화도 및 단위 평균 분자량은 콜로이드 적정법^{25, 30)}으로 측정하였다. 즉 BSL 약 100mg을 정평한 후 100ml로 정용하고, 여기서 5ml를 취하여 50ml용 삼각플라스크에 넣었다. 여기에 약 N/160 methyl glycol chitosan(MGch) 5ml, 6N 초산 2ml 및 지시약으로서 toluidine blue(TB) 2방울을 넣고, N/400 potassium polyvinyl sulfate(PVSK)로 적정하였다. 공시험은 시료 용액대신 증류이온교환수 5ml로 하였으며 기타 조작은 시료의 경우와 동일하게 행하였다. 이렇게 하여 각 시료의 PVSK 소비량을 측정한 후, 별도로 약 0.4~1.0g의 시료를 40ml의 증류이온교환수에 녹이고 여기에 6N 초산 10ml, 약 N/160 MGch 15ml를 넣고 N/400 PVSK로 적정하였다. 적정시의 종점은 지시약을 넣지 않아도 종점부근에서 불투명한 액이 순간 투명하게 변하므로 이점을 종점으로 하였다. 생성된 침전은 1G4 글라스 필터로 여과하고 증류이온교환수, 에탄올, 에테르 순으로 세정하여 항온건조기에서 건조하였다. 이렇게 구한 침전량과 상술한 적정치로부터 설펜화도 및 단위 평균분자량을 계산하였다.

$$\text{페놀성수산기(\%)} = \frac{17 \times \Delta a_{\max}}{4100} \times 100$$

$$\Delta a_{\max} = \Delta A_{\max} / (C \times L)$$

여기에서, ΔA_{\max} : 시차흡광도, C: g/L로 나타낸 리그닌 농도,
L: 셀의 광로길이(1.0cm)

페놀성수산기는 일정양의 시료를 0.02N HCl과 0.02N NaOH용액에 녹인 후 이들의 시차이온화 스펙트럼²⁵⁾을 측정하였다. 이들 스펙트럼에서 300nm부근의 흡광도로부터 위의 식을 이용하여 페놀성 수산기를 계산하였다. 시료중의 리그닌 함량은 상술한 콜로이드 적정법에서 구하였다. 폐액중의 리그닌 및 그 관련물질의 C₉단위당 분자량은 172로 계산하였으며, 시판 리그닌설포산염(CLS)는 186으로 하였다.

8. 전처리한 BSL의 분자량 분포

다양한 조건으로 처리한 BSL의 분자량 분포는 30% 메탄올(0.2M NaCl 농도)에 녹인 후, 0.2 μm의 필터로 여과하고, Spectra-Physics사의 SP8800 HPLC를 이용하여, 분자량 분포를 측정하였다. 측정조건은 Shodex OH Pak KB804(0.8 x 30 cm)column, column 온도 30℃, 용리제 30% 메탄올(0.2M NaCl농도), 유속 1ml/min., 검출 Spectra 100 UV detector(280 nm)로 하였다.

제3절 결과 및 고찰

1. BSL의 탈목효과

화학적 전처리를 행하지 않은 BSL을 직접 탈묵제로서 적용시켰을 경우 수율 및 백색도에 대한 결과를 표 6-8에 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 띄고 있으므로 펄프의 해리 및 탈묵시에 BSL입자가 펄프에 착색하여 백색도를 저하시키는 것으로 사료되었다. 이러한 결과는 잉크입자의 분석에 의하여 설명할 수 있다. 즉, 화상분석기를 사용하여 시트상에 존재하는 잉크입자 직경을 조사하여 백색도와 의 관계를 검토하였다. 일반적으로 시트상에 잉크 미립자가 많이 존재하면 백색도는 저하하는 경향을 나타낸다. 그러나 표 6-9과 그림 6-1에 나타낸 바와같이 본 BSL를 사용하면 공시험이나 control보다 잉크입자의 갯수나 5~15 μ m크기의 소형 잉크입자의 수가 적음에도 불구하고 백색도가 낮았다. 이러한 결과는 BSL자체만으로도 탈묵능력을 가지지만, 상술한 것처럼 BSL의 부분적인 흡착에 그 원인이 있다고 생각되었다. 한편 비이온성이나 지방산계 탈묵제의 경우, 표 6-9, 6-10 및 그림 6-1에 나타낸 바와 같이 잉크입자의 제거성능이 뛰어났다. 그리고 이들 시판 탈묵제의 첨가량의 증가와 함께 전체적인 잉크 입자가 줄어드는 반면 본 BSL의 경우에 있어서는 잉크 입자 개수 및 직경에 뚜렷한 차이를 나타내지는 않았다. 이것은 BSL이 탈묵시 잉크의 분산효과만을 증가시켜주기 때문으로 생각되었다. 따라서 BSL중에 존재하는 리그닌 및 그 관련물질의 설폰화물을 부분적으로 탈설폰화시켜 소수성을 증가시키거나 기포성을 향상시킬 수 있다면, 탈묵효과가 현저하게 개선될 것으로 사료되었다. 이하 BSL을 다양한 방법으로 전처리하여 탈묵특성을 검토하였다.

표 6-8. BSL, 시판품 및 지방산의 탈묵효과

	수율(%)	백 색 도(%)		Δ	평균백색도(%)	
		앞면	뒷면			
공시험	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
올레인산	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

* 공시험: NaOH, Na₂O · nSiO₂ 및 탈묵제 무첨가, Control: NaOH, Na₂O · nSiO₂만 첨가, SOR-2000: 시판품으로서 비이온계임

표 6-9. BSL농도에 따른 잉크입자 직경 분포

(단위 : 갯수)

직경(μm)	공시험	Control	BSL					
			0.1%	0.2%	0.4%	0.6%	0.8%	1.0%
0 - 5	0	0	0	0	0	0	0	0
5 - 10	126	127	126	110	111	105	111	108
10 - 15	60	62	56	57	51	56	59	50
15 - 20	18	18	15	14	16	23	9	15
20 - 25	4	5	3	5	5	6	4	5
25 - 30	1	2	2	2	0	1	1	1
30 - 35	0	1	0	1	0	0	1	1
35 - 40	0	0	0	0	0	0	0	0
합 계	209	215	202	189	183	192	185	180

표 6-10. 시판품, 올레인산의 탈묵후 잉크입자 직경의 분포 및 잉크 면적

(단위 : 갯수)

직 경 (nm)		SOR-2,000			Oleic acid		
		0.1%	0.2%	0.4%	0.1%	0.2%	0.4%
0 - 5		0	0	0	0	0	0
5 - 10		61	59	53	77	74	68
10 - 15		25	23	24	32	31	27
15 - 20		11	8	9	12	12	8
20 - 25		4	4	3	5	3	3
25 - 30		1	1	1	1	1	1
30 - 35		0	0	0	0	0	0
35 - 40		0	0	0	0	0	0
합 계		102	95	90	127	121	107
잉크입자 면적(%)	탈묵전	0.23	0.22	0.21	0.23	0.23	0.24
	탈묵후	0.16	0.12	0.10	0.16	0.15	0.14
잉크제거 효율(%)		39.1	45.5	52.4	30.4	34.8	41.7

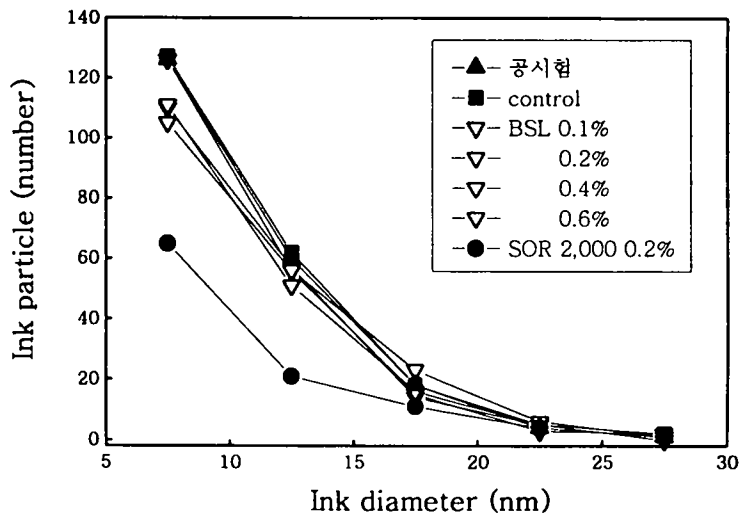


그림 6-26. BSL, 올레인산 및 시판품으로 탈묵후 잉크입자 분포.

표 6-11. 다양한 변성BSL의 탈묵 수율 및 백색도

	수율(%)	백 색 도(%)		Δ	평균백색도(%)	
		앞면	뒷면			
공시험	99.3	37.2	37.3	0.1	37.3	
Control	98.5	37.7	36.0	1.7	36.9	
OBSL	0.1%	98.3	37.8	36.7	1.1	37.3
	0.2%	98.2	37.8	36.0	1.8	36.9
BBSL	0.1%	98.1	37.5	36.8	0.7	37.2
	0.2%	98.3	37.7	35.5	2.2	36.6
130℃	0.1%	97.8	38.7	36.6	2.1	37.7
	0.2%	98.1	37.9	34.8	3.1	36.4
150℃	0.1%	98.0	38.5	36.0	2.5	37.3
	0.2%	98.1	38.8	35.7	3.1	37.3
160℃	0.1%	97.9	39.2	36.2	3.0	37.7
	0.2%	98.2	38.9	35.8	3.1	37.4
180℃	0.1%	98.0	37.6	36.7	0.9	37.1
	0.2%	98.2	37.8	36.2	1.6	37.0
0.1N BSL	98.1	37.6	36.3	1.3	37.0	
0.5N	98.2	36.7	35.9	0.8	36.3	
0.75N	0.2%	98.0	38.9	36.9	2.0	37.9
1N	98.3	38.1	36.8	1.3	37.5	
2N	98.7	37.7	35.6	2.1	36.7	
3N	98.5	38.0	35.9	2.1	37.0	

OBSL: 상압, 산소포기하면서 2시간 비등 BSL, BBSL: 산소 포기하지않고 2시간 비등한 시킨 BSL, 130℃, 150℃, 160℃, 180℃: 각각의 온도에서 1시간 처리한 것, 0.1N, 0.5N, 0.75N, 1N, 2N, 3N BSL: N은 NaOH의 규정도, BSL을 각각의 NaOH농도에서 190℃, 1시간처리.

2. BSL의 전처리

BSL을 여러 가지 조건으로 전처리한 후 탈묵제로 적용하면 표 6-11에 나타난 바와 같이 BSL 자체 보다는 탈묵수율이 약간 개선되었으며 약간의 백색도 상승을 기대 할 수가 있었다. 또한 잉크입자의 직경분포로부터 소형 잉크입자들의 감소를 확인할 수가 있었다(표 6-12, 6-13, 6-14). 그러나 탈묵후 시트의 앞뒷면의 백색도 차이가 현저하여 여전히 이러한 변성BSL이 잉크의 흡착보다 분산이 뛰어나다고 생각되었다. 이것은 상압이나 무산소 고온조건의 경우 BSL의 탈설존화 및 소수성화가의 진행이 어려웠기 때문인 것으로 판단되었다. 따라서 고온·고압하에서 BSL을 반응시켜 탈설존화를 행하면 BSL의 소수성이 증가되면서 잉크를 보다 잘 제거할 수 있을 것으로 생각하였다.

표 6-12. OBSL, BBSL, RBSL 및 RNBSL 탈묵시 잉크입자 직경분포
(단위 : 갯수)

직경(μm)	OBSL 0.1%	OBSL 0.2%	BBSL 0.1%	BBSL 0.2%
0 - 5	0	0	0	0
5 - 10	120	107	139	113
10 - 15	56	48	60	62
15 - 20	19	15	21	16
20 - 25	4	6	7	6
25 - 30	1	1	2	1
30 - 35	1	1	0	0
35 - 40	0	0	1	0
합 계	201	178	230	198

표 6-13. 다양한 온도 조건하에서 처리한 BSL로 탈묵시 잉크입자 직경
(단위 : 갯수)

직 경(μm)	130℃		150℃		160℃		180℃	
	0.1%	0.2%	0.1%	0.2%	0.1%	0.2%	0.1%	0.2%
0 - 5	0	0	0	0	0	0	0	0
5 - 10	122	114	137	113	127	120	139	112
10 - 15	60	55	64	53	63	58	64	52
15 - 20	21	17	22	14	19	16	19	14
20 - 25	6	4	6	4	7	5	7	2
25 - 30	2	2	1	2	2	2	1	1
30 - 35	1	1	0	1	0	0	0	0
35 - 40	0	0	0	0	0	0	1	0
합 계	212	193	230	187	218	201	231	181

표 6-14. 다양한 농도의 NaOH로 처리한 BSL의 잉크입자 직경
(단위 : 갯수)

직경(μm)	0.1N BSL	0.5N BSL	0.75N BSL	1N BSL	2N BSL	3N BSL
0 - 5	0	0	0	0	0	0
5 - 10	126	121	121	112	118	129
10 - 15	54	51	54	54	63	61
15 - 20	17	11	19	11	18	18
20 - 25	5	4	3	5	6	5
25 - 30	1	1	1	2	1	1
30 - 35	1	0	1	1	1	0
35 - 40	0	0	0	0	0	1
합 계	204	188	199	185	207	215

* 각각의 농도에서 제조한 탈묵제의 첨가량은 펄프에 대하여 0.2%임.

3. 고온·고압으로 처리한 BSL의 탈묵효과

BSL의 최적 탈설존화 조건을 찾기 위하여 온도를 160℃로 고정하고 초기 산소압을 변화시킨 후 이들에 대한 탈묵효과를 조사하였다. 그 결과를 표 6-15 및 그림 6-2에 나타내었다.

먼저 초기 산소압 10kg/cm²일 경우 BSL자체와 반응물의 동일 첨가량에 있어서 수율에 있어서는 큰 차이를 나타내지는 않았지만 백색도에 있어서는 0.7포인트 상승하여 고온·고압반응에 의하여 BSL의 탈묵효과가 증가되었다고 생각되었다. 그러나 여전히 첨가량을 증가시킴에 의하여 백색도의 저하가 심하여 초기 산소압을 13kgf/cm²으로 높여 전처리를 실시하였다. 그 결과 탈묵 수율이 감소하면서 백색도가 증가하였다(그림 6-2). 또한 첨가량의 증가에 의한 백색도의 저하도 감소시킬 수가 있었다. 그러나 백색도가 40%를 넘지 못하여 지방산 계통인 올레인산보다는 백색도가 낮았다. 또한 탈묵 후 제작한 시트의 앞뒷면의 백색도 차이가 커 아직도 전처리가 부족한 것으로 생각되었다. 따라서 보다 가혹한 조건에서의 검토하기 위하여 초기 산소압을 13kgf/cm²으로 고정하고 가성소다를 첨가하여 반응을 실시하고 그 탈묵 효과를 검토하였다. 그 결과 탈묵수율은 가성소다 첨가전과 거의 차이가 없었지만 BSL이나 160℃, 초기산소압 13kgf/cm²과 같이 첨가량 증가에 따른 백색도 저하가 관찰되지 않아 흡착능이 일부 개선된 것으로 생각되었다. 한편, 160℃, 13kgf/cm²으로 처리한 BSL의 경우 시트의 앞뒷면의 차이가 크게 줄어들었다. 이러한 사실은 BSL의 분산능이 많이 저하되면서 계면활성이 증가됨을 나타낸 것으로 사료된다. 본 조건에서는 일부 시료의 경우, 백색도가 거의 40%로 나타나 지방산계 탈묵제인 올레인산과 거의 동일한 백색도를 나타내었다. 화상분석에 의한 잉크입자의 분포에 있어서는 그림 6-3에 나타낸 바와 같이 산소 초기압 10kgf/cm²일 경우 BSL의 경우와 거의 차이가 없었지만 산소압을 13kgf/cm²으로 증가시킴에 의하여 백색도에 크게 영향을 미치는 5~10μm의 갯수가 대폭 줄어들었음을 알 수 있었다. 따라서 전처리

한 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.

표 6-15. 고온·고압하에서 전처리한 BSL의 탈묵효과

	수율(%)	백 색 도(%)		Δ	평균백색도(%)	
		앞면	뒷면			
Control		98.5	37.7	36.0	1.7	36.9
올레인산	0.2%	97.2	39.5	40.5	-1.0	40.0
BSL	0.2%	98.5	37.0	35.9	1.1	36.5
160°C, 10kgf/cm ² ,	0.1%	98.5	38.2	37.4	0.8	37.8
	0.2%	98.4	38.1	36.2	1.9	37.2
	0.4%	98.4	37.0	36.7	0.3	36.9
	0.6%	98.4	36.7	35.1	1.6	35.9
	0.8%	98.4	36.6	35.4	1.2	36.0
	1.0%	98.2	35.9	34.7	1.2	35.3
160°C, 13kgf/cm ² ,	0.05%	97.0	38.7	38.8	-0.1	38.8
	0.075%	97.1	39.9	38.9	1.0	38.8
	0.1%	96.8	40.9	38.5	2.4	39.7
	0.2%	97.0	40.3	38.4	1.9	39.4
	0.4%	96.7	39.4	37.4	2.0	38.4
	0.6%	96.9	39.3	37.3	2.0	38.3
	0.8%	96.8	36.2	36.7	-0.5	36.5
	1.0%	97.1	38.8	36.5	2.3	37.7
160°C, 13kgf/cm ² , 2N NaOH	0.05%	96.9	40.9	38.9	2.0	39.9
	0.075%	97.1	39.3	38.8	0.5	39.1
	0.1%	97.3	39.0	38.7	0.3	38.9
	0.2%	97.4	39.4	38.3	1.1	38.9
	0.4%	96.7	38.9	38.4	0.5	38.7
	0.6%	96.8	38.9	38.5	0.4	38.7
	0.8%	96.9	39.9	38.8	1.1	39.4
	1.0%	96.7	39.7	38.3	1.4	39.0

* BSL의 전처리는 500ml용량의 자석식교반기가 부착된 반응기에서 2시간동안 상기의 조건으로 반응시킨 것.

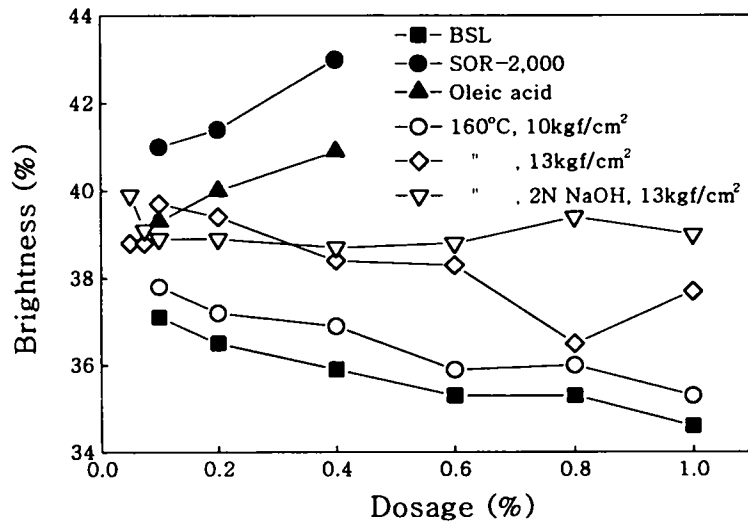


그림 6-27. 여러 가지 조건으로 처리한 BSL의 첨가량에 따른 백색도의 변화.

표 6-16. 160℃, 10kgf/cm², 2hr의 조건으로 처리한 BSL의 농도에 따른 잉크입자 직경 분포

(단위 : 갯수)

직 경 (μm)	BSL 0.2%	160℃, 10kgf/cm ² , 2hr의 조건으로 처리한 BSL					
		0.1%	0.2%	0.4%	0.6%	0.8%	1.0%
0 - 5	0	0	0	0	0	0	0
5 - 10	110	113	103	115	132	128	108
10 - 15	57	47	45	53	54	51	56
15 - 20	14	18	15	15	15	21	15
20 - 25	5	3	2	4	4	3	6
25 - 30	2	1	1	1	0	0	1
30 - 35	1	0	0	0	1	0	0
35 - 40	0	0	0	0	0	0	0
합 계	189	182	166	188	206	203	186
잉크의면적(%)	미측정	0.25	0.24	0.30	0.27	0.24	0.25

표 6-17. 160℃, 13kgf/cm², 120min의 조건으로 처리한 BSL의 농도에 따른 잉크의 면적 및 분포

(단위 : 갯수)

직 경 (nm)		0.05%	0.075%	0.1%	0.2%	0.4%	0.6%	0.8%	1.0%
0 - 5		0	0	0	0	0	0	0	0
5 - 10		70	74	74	70	85	79	81	79
10 - 15		36	28	29	30	30	32	28	33
15 - 20		12	11	10	13	14	10	10	11
20 - 25		4	3	4	2	3	4	2	5
25 - 30		2	1	1	0	1	1	1	2
30 - 35		0	1	1	0	1	0	0	1
35 - 40		0	0	0	0	0	0	0	0
합 계		124	118	119	115	134	126	122	131
잉크입자 면적(%)	탈묵전	0.24	0.25	0.25	0.25	0.26	0.25	0.25	0.26
	탈묵후	0.19	0.18	0.18	0.17	0.18	0.17	0.17	0.18
잉크제거 효율(%)		20.8	28.0	28.0	32.0	30.8	32.0	32.0	30.8

표 6-18. 160°C, 13kgf/cm², 2N NaOH, 120min의 조건으로 처리한 BSL의 잉크 면적 및 분포

(단위 : 갯수)

직 경 (nm)	0.05%	0.075%	0.1%	0.2%	0.4%	0.6%	0.8%	1.0%	
0 - 5	0	0	0	0	0	0	0	0	
5 - 10	71	80	82	82	78	84	84	78	
10 - 15	25	32	24	31	31	39	35	26	
15 - 20	10	11	11	13	10	13	12	11	
20 - 25	3	4	2	3	2	5	6	3	
25 - 30	2	1	1	1	3	1	1	1	
30 - 35	1	1	0	0	0	0	1	0	
35 - 40	0	0	0	0	0	0	0	0	
합 계	112	129	120	130	124	142	139	119	
잉크입자 면적(%)	탈묵전	0.25	0.26	0.25	0.26	0.25	0.26	0.27	0.28
	탈묵후	0.18	0.19	0.18	0.19	0.18	0.19	0.19	0.19
잉크제거 효율(%)		28.0	26.9	28.0	26.9	28.0	26.9	29.6	32.1

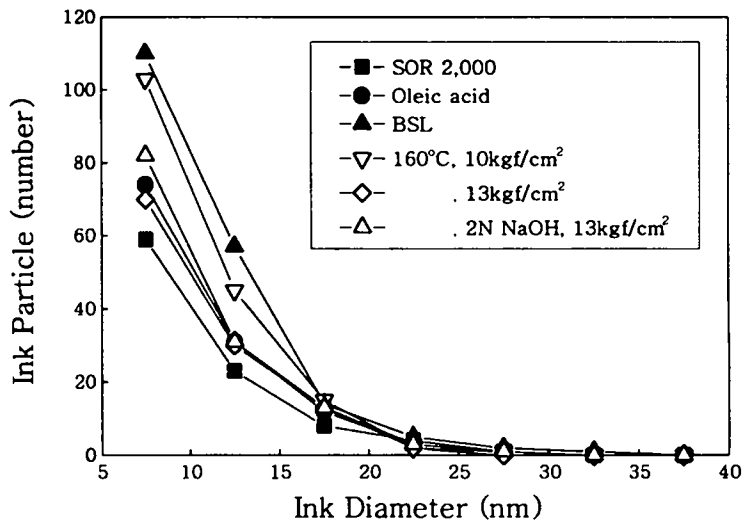


그림 6-28. 여러 가지 조건으로 처리한 BSL의 잉크입자 분포.
(각 시료의 첨가량은 고지에 대하여 0.2%)

4. 전처리 온도 상승에 의한 탈묵효과

BSL의 탈선평화 진행을 위하여 처리 온도를 170℃로 높이고 산소초기압을 10kgf/cm²으로 고정시키고 가성소다의 농도에 따른 탈묵효과를 조사하였다. 탈묵 후의 수율 및 백색도 결과를 표 6-19에 나타내었다. 표 6-19 및 그림 6-4에서 나타낸 바와 같이 처리 온도를 10℃ 상승시킴에 의하여 탈묵 후 수율은 BSL 자체와 거의 비슷한 수준이었으나, 백색도는 상승을 하였다. 또한 가성소다의 첨가량이 증가할수록 전체적인 백색도는 상승함을 알 수 있었다. 잉크입자의 분포에 있어서도 가성소다를 첨가하는 경우가 미세 잉크 입자 및 총 잉크 면적이 줄어들음을 나타내었다(표 6-20, 6-21, 6-22, 그림 6-5). 따라서 BSL의 탈선평화는 처리온도, 산소초기압 뿐만아니라 가성소다에 의해서도 매우 깊게 관여한다고 생각되었다. 그러나 170℃, 10kgf/cm²의 조건으로는 탈선평화하기에는 온화한 조건으로 생각되었다. 따라서 BSL의 탈선평화를 진행시키기 위해서 조금더 가혹한 조건으로 산소초기압을 높이고, 가성소다도 첨가하면서 각각의 반응물의 탈묵효과를 알아보려고 하였다.

5. 초기산소압의 변화에 의한 탈묵효과

BSL의 전처리 온도를 170℃로 고정하고 초기 산소압 및 가성소다를 첨가하여 그 첨가량에 따른 탈묵 효과를 표 6-23에 나타내었다. 산소압 10.5kgf/cm²의 조건에서는 10kgf/cm²의 경우보다 수율은 약간 감소를 하였지만 그리 크게 백색도의 증가를 나타내지는 않았으며(그림 6-6), 잉크입자의 개수 또한 큰 변화는 없어 산소압을 높여서 반응을 진행시켰다. 그 결과 11kgf/cm²에서는 백색도가 약간 증가하고, 잉크입자의 갯수에서는 큰 차이를 나타내지는 않았다(그림 6-7). 그러나 시트의 앞면과 뒷면의 차이가 적어져 BSL의 소수성화가 어느정도 진행된 것으로 사료되었다. 11kgf/cm²의 조건에서 가성소다를 첨가함에 의하여 시트의 앞뒷면 차이가 적어지고, 전처리 BSL의 첨가량에 따른 백색도의 감소가 저하하는 결과를 나타내었다. 그러나

표 6-19. 여러 가지 조건으로 처리한 BSL의 신문고지 탈묵효과

	수율(%)	백 색 도(%)		Δ	평균백색도(%)	
		앞면	뒷면			
170°C, 10kgf/cm ² ,	0.05%	98.5	39.2	37.1	2.1	38.2
	0.075%	98.4	38.7	36.8	1.9	37.8
	0.1%	98.5	39.2	37.1	2.1	38.2
	0.2%	98.6	38.8	36.1	1.7	37.5
	0.4%	98.4	38.5	34.5	4.0	36.5
	0.6%	98.3	37.7	34.7	3.0	36.2
	0.8%	98.6	36.6	34.2	2.4	35.4
	1.0%	98.7	36.4	34.4	2.0	35.4
170°C, 10kgf/cm ² 1N NaOH	0.05%	98.6	38.3	37.5	0.8	37.9
	0.075%	98.6	38.6	37.3	1.3	38.0
	0.1%	98.9	38.3	37.7	0.6	38.0
	0.2%	98.5	39.1	36.0	3.1	37.6
	0.4%	98.7	38.4	36.2	2.2	37.3
	0.6%	98.6	37.9	36.5	1.4	37.2
	0.8%	98.6	38.4	36.2	2.2	37.3
	1.0%	98.7	37.5	36.4	1.1	37.0
170°C, 10kgf/cm ² 2N NaOH	0.05%	98.7	38.8	38.3	0.5	38.6
	0.075%	98.6	38.9	38.4	0.5	38.7
	0.1%	99.0	37.6	37.3	0.3	37.5
	0.2%	98.7	37.9	37.9	0	37.9
	0.4%	99.1	37.7	37.4	0.3	37.6
	0.6%	98.9	37.0	37.6	0.6	37.3
	0.8%	98.7	37.5	37.4	0.1	37.5
	1.0%	98.6	37.3	37.6	0.3	37.5

반응시간 120min

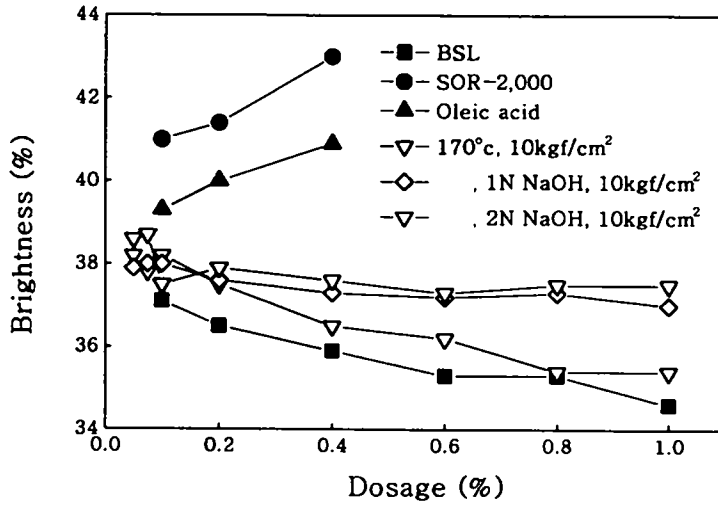


그림 6-29. 여러 가지 조건으로 처리한 BSL의 첨가량에 따른 백색도의 변화.

표 6-20. 170°C, 10kgf/cm², 2hr의 조건으로 처리한 BSL의 농도에 따른 잉크입자의 분포

(단위 : 갯수)

직 경(μm)	0.05%	0.075%	0.1%	0.2%	0.4%	0.6%	0.8%	1.0%
0 - 5	0	0	0	0	0	0	0	0
5 - 10	113	121	118	131	130	123	125	149
10 - 15	55	62	53	54	54	58	54	58
15 - 20	18	16	17	14	21	20	16	25
20 - 25	5	3	3	3	5	5	5	5
25 - 30	1	0	1	1	1	1	1	0
30 - 35	0	0	0	0	0	0	0	0
35 - 40	0	0	0	0	0	0	0	0
합 계	192	202	192	203	211	207	201	237
잉크의 면적 (%)	0.24	0.26	0.24	0.26	0.28	0.28	0.25	0.31

표 6-21. 170℃, 10kgf/cm², 1N NaOH, 120min의 조건으로 처리한
BSL의 농도에 따른 잉크입자 분포

(단위 : 갯수)

직경(μm)	0.05%	0.075%	0.1%	0.2%	0.4%	0.6%	0.8%	1.0%
0 - 5	0	0	0	0	0	0	0	0
5 - 10	107	112	109	110	120	126	115	142
10 - 15	43	45	48	43	47	62	49	67
15 - 20	12	13	16	16	17	15	15	16
20 - 25	3	4	3	4	3	4	2	4
25 - 30	1	0	0	1	0	1	1	0
30 - 35	0	0	1	0	0	1	0	0
35 - 40	0	0	0	0	0	0	0	0
합 계	166	174	177	174	187	209	182	229
잉크입자의 총 면적(%)	0.21	0.22	0.22	0.21	0.23	0.27	0.24	0.28

표 6-22. 170℃, 10kgf/cm², 2N NaOH, 120min의 조건으로 처리한
BSL의 농도에 따른 잉크입자 분포

(단위 : 갯수)

직 경(μm)	0.05%	0.075%	0.1%	0.2%	0.4%	0.6%	0.8%	1.0%
0 - 5	0	0	0	0	0	0	0	0
5 - 10	113	108	106	113	120	111	112	116
10 - 15	54	52	49	48	51	55	46	57
15 - 20	13	11	16	18	18	15	19	16
20 - 25	5	4	4	3	3	4	3	2
25 - 30	1	1	1	1	1	0	1	0
30 - 35	0	0	0	0	1	0	0	0
35 - 40	0	0	0	0	0	0	0	0
합 계	186	176	176	183	194	185	181	191
잉크입자의 총면적(%)	0.23	0.24	0.23	0.25	0.25	0.24	0.23	0.24

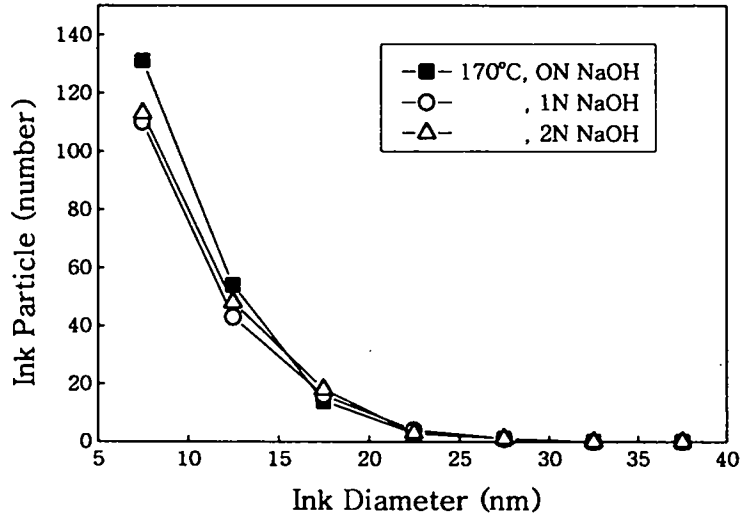


그림 6-30. 가성소다의 첨가량에 따른 잉크입자 분포.

표 6-28. 170℃, 고압하에서 처리한 BSL의 탈묵 효과

	수율(%)	백 색 도(%)		Δ	평균백색도(%)	
		앞면	뒷면			
170℃, 10.5kgf/cm ²	0.05%	95.8	38.9	38.2	0.7	38.6
	0.075%	96.7	39.0	38.3	0.7	38.7
	0.1%	97.1	38.6	38.5	0.1	38.6
	0.2%	96.9	38.8	38.2	0.6	38.5
	0.4%	96.7	38.9	38.0	0.9	38.5
	0.6%	96.6	38.9	37.3	1.6	38.1
	0.8%	96.5	37.5	36.3	1.2	36.9
	1.0%	96.4	37.5	36.6	0.9	37.1
170℃, 11kgf/cm ²	0.05%	96.1	39.1	39.0	0.1	39.1
	0.075%	96.9	39.4	39.1	0.3	39.3
	0.1%	96.8	38.6	39.0	-0.4	38.8
	0.2%	96.4	38.8	38.9	-0.1	38.9
	0.4%	96.4	37.9	38.0	-0.1	38.0
	0.6%	96.9	36.8	37.8	-1.0	37.3
	0.8%	96.2	37.8	35.9	1.9	36.9
	1.0%	96.3	37.2	36.4	0.8	36.8
170℃, 11kgf/cm ² 2N NaOH	0.05%	96.9	38.8	39.2	-0.4	39.0
	0.075%	96.8	39.0	39.0	0	39.0
	0.1%	97.1	39.5	39.1	0.4	39.3
	0.2%	97.2	39.5	38.7	0.8	39.1
	0.4%	96.4	39.1	38.3	0.8	38.7
	0.6%	96.9	39.3	37.3	2.0	38.3
	0.8%	96.0	38.7	37.6	1.1	38.2
	1.0%	96.2	38.9	37.4	1.5	38.2
170℃, 13kgf/cm ²	0.05%	97.7	38.8	38.7	0.1	38.8
	0.075%	97.7	39.0	38.8	0.2	38.9
	0.1%	97.3	37.8	38.7	-0.9	38.2
	0.2%	97.6	38.0	38.0	0	38.0
	0.4%	97.5	37.6	37.2	0.4	37.4
	0.6%	97.8	36.6	36.4	0.2	36.5
	0.8%	97.5	36.6	36.2	0.4	36.4
	1.0%	97.2	36.5	35.8	0.7	36.2
170℃, 13kgf/cm ² 2N NaOH	0.05%	98.3	36.3	33.0	3.3	34.7
	0.075%	98.7	36.8	36.8	0	36.8
	0.1%	98.4	36.3	35.6	0.7	36.0
	0.2%	98.5	35.7	35.4	0.3	35.6
	0.4%	98.6	37.3	37.2	0.1	37.3
	0.6%	98.8	36.7	37.4	0.7	37.1
	0.8%	98.7	36.9	36.9	0	36.9
	1.0%	98.5	36.5	36.6	0.1	36.6

* 각각의 반응 시간은 120min.

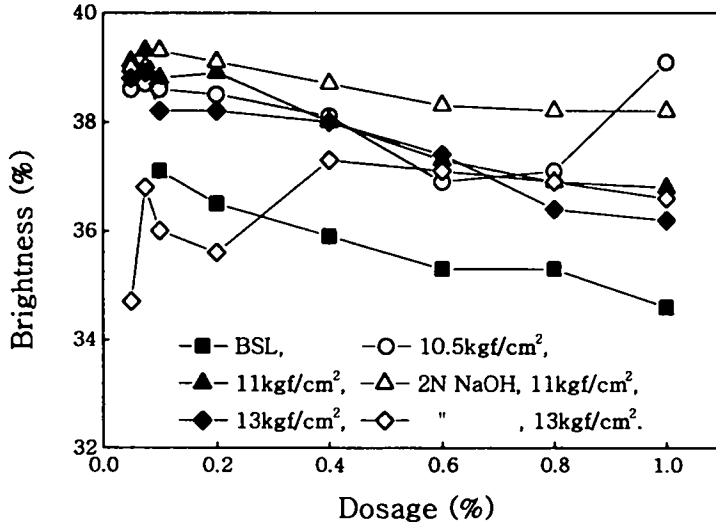


그림 6-31. 초기 산소압 및 가성소다의 첨가에 따른 백색도의 변화. (BSL의 반응 온도 170℃)

11kgf/cm²으로 BSL을 처리하면 부분적으로 앞뒷면의 Δ값이 마이너스(-)를 나타내어 잉크의 분산성보다도 잉크의 응집력이 커지게 된다고 생각되었다.

잉크입자의 분포면에서 보면 11kgf/cm²의 경우가 가장 잉크 미립자가 많았으며 갯수 또한 높아 백색도가 저하한 것으로 사료되었다(표 6-24, 6-25, 6-26, 그림 6-6). 또한 보다 과혹한 조건(13kgf/cm²)에서 BSL을 처리하면 11kgf/cm²의 경우보다 수율은 많이 증가를 하였지만 백색도가 저농도(0.2%까지)에서 그리 크게 감소하지 않았지만 0.4%이상이 되면 백색도의 저하가 심하였다. 또한 가성소다를 첨가한 경우 수율의 증가와 함께 백색도의 저하를 나타내었다. 또한 잉크입자의 분포에서도 미립자가 많이 존재하여 백색도의 저하가 큰 것을 알수 있었다(표 6-27, 표 6-28). 그러나 13kgf/cm²의 경우에 가성소다를 첨가하지 않으면 앞면과 뒷면의 차이가 매우 적어지고 수

율이 높아지지만 약간은 과혹하게 탈설폰화가 진행되어 잉크의 제거 효율이 약간 떨어진다고 사료되었다. 따라서 170°C, 13kgf/cm²의 조건에서 반응시간에 따른 탈묵효과를 알아보려고 하였다.

표 6-24. 170°C, 10.5kgf/cm², 120min의 조건으로 처리한 BSL의 농도에 따른 잉크입자 분포

(단위 : 갯수)

직 경 (nm)	0.05%	0.075%	0.1%	0.2%	0.4%	0.6%	0.8%	1.0%	
0 - 5	0	0	0	0	0	0	0	0	
5 - 10	78	79	81	69	78	84	88	83	
10 - 15	28	27	36	33	33	34	34	30	
15 - 20	14	11	14	11	10	12	13	10	
20 - 25	2	3	4	3	3	3	4	4	
25 - 30	1	1	1	1	1	1	1	1	
30 - 35	0	0	0	1	0	1	1	0	
35 - 40	0	0	0	0	0	0	0	0	
합 계	123	121	136	118	125	135	141	128	
잉크입자 면적(%)	탈묵전	0.20	0.21	0.23	0.23	0.23	0.23	0.26	0.26
	탈묵후	0.16	0.16	0.18	0.16	0.16	0.18	0.18	0.18
잉크제거 효율(%)	20.0	25.0	21.7	30.4	30.4	21.7	30.1	30.1	

표 6-25. 170°C, 11kgf/cm²의 조건으로 처리한 BSL의 농도에 따른 잉크입자 직경 분포

(단위 : 갯수)

직 경 (μm)	control	0.05%	0.075%	0.1%	0.2%	0.4%	0.6%	0.8%	1.0%
0 - 5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5 - 10	127	88	100	88	85	80	93	90	102
10 - 15	62	35	39	39	35	34	33	35	39
15 - 20	18	10	14	12	12	16	14	14	14
20 - 25	5	4	6	3	3	2	4	3	4
25 - 30	2	2	1	1	1	1	0	2	2
30 - 35	1	0	1	0	0	0	0	0	0
35 - 40	0	0	0	0	0	0	0	0	0
합 계	215	139	161	143	136	133	144	144	161
잉크입자의 총면 적(%)	0.28	0.20	0.26	0.19	0.19	0.20	0.18	0.20	0.21

표 6-26. 170℃, 11kgf/cm², 2N NaOH, 120min의 조건으로 처리한 BSL의 농도에 따른 잉크 입자 직경 분포

(단위: 갯수)

직 경 (nm)	0.05%	0.075%	0.1%	0.2%	0.4%	0.6%	0.8%	1.0%	
0 - 5	0	0	0	0	0	0	0	0	
5 - 10	72	87	75	74	85	80	80	76	
10 - 15	28	41	28	28	36	32	33	36	
15 - 20	8	13	13	12	14	13	11	11	
20 - 25	2	4	3	3	4	4	2	4	
25 - 30	1	1	1	1	1	1	2	1	
30 - 35	0	0	0	1	1	0	0	1	
35 - 40	0	0	0	0	0	0	0	0	
합 계	111	146	120	119	141	130	128	129	
잉크입자 면적(%)	탈묵전	0.26	0.24	0.25	0.25	0.28	0.27	0.26	0.27
	탈묵후	0.18	0.18	0.18	0.18	0.19	0.18	0.18	0.18
잉크제거 효율(%)	30.7	25.0	28.0	28.0	32.1	33.3	29.6	33.3	

표 6-27. 170℃, 13kgf/cm², 120min의 조건으로 처리한 BSL의 농도에 따른 잉크 입자 직경 분포

(단위: 갯수)

직 경 (μm)	0.05%	0.075%	0.1%	0.2%	0.4%	0.6%	0.8%	1.0%
0 - 5	0	0	0	0	0	0	0	0
5 - 10	124	126	113	126	132	120	123	115
10 - 15	59	45	46	49	58	41	51	52
15 - 20	16	15	15	20	21	14	17	15
20 - 25	5	6	6	5	9	4	5	6
25 - 30	1	5	1	1	1	2	2	2
30 - 35	1	0	0	0	1	1	0	0
35 - 40	0	0	0	0	0	0	0	0
합 계	206	197	181	201	222	182	198	190
잉크입자의 총면적(%)	0.28	0.26	0.24	0.26	0.33	0.22	0.26	0.26

표 6-28. 170도, 13kgf/cm², 2N NaOH, 120min의 조건으로 처리한 BSL의 농도에 따른 잉크 입자 직경 분포

(단위: 갯수)

직경 (μm)	0.05%	0.075%	0.1%	0.2%	0.4%	0.6%	0.8%	1.0%
0 - 5	0	0	0	0	0	0	0	0
5 - 10	103	122	123	135	121	129	127	122
10 - 15	44	43	47	46	54	52	53	58
15 - 20	16	17	17	17	17	16	18	16
20 - 25	4	5	4	5	4	2	4	5
25 - 30	2	2	3	1	1	1	0	1
30 - 35	0	0	1	2	0	1	0	1
35 - 40	0	0	1	0	0	0	0	0
합 계	169	189	196	206	197	201	202	203
잉크입자의 총면적(%)	0.25	0.25	0.28	0.27	0.27	0.25	0.26	0.28

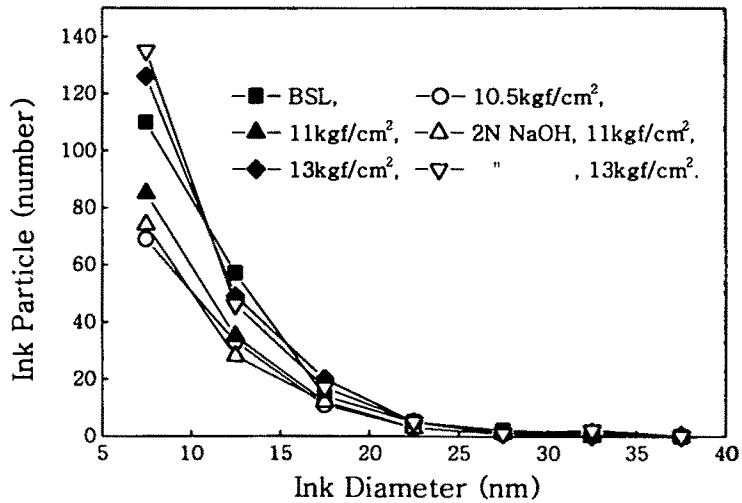


그림 6-32. 초기산소압 및 가성소다 첨가에 따른 잉크입자 분포. (BSL의 반응온도 170℃)

6. 반응시간에 따른 BSL의 전처리 효과

기본 반응조건을 170°C , 13kgf/cm^2 로 고정하고 반응시간에 따른 BSL의 탈묵 효과를 표 6-29에 나타내었다. 먼저 30~60분으로 BSL을 처리하면 수율은 97% 이상으로 높고 백색도는 0.1%까지의 첨가량에서는 약 39%를 나타내었으나 첨가량을 증가시키면 백색도가 저하하는 경향을 나타내었다(그림 6-8). 그러나 시트의 앞면과 뒷면의 차이가 적게 나타나 BSL의 소수화가 어느정도 진행됨을 알 수 있었다. 또한 잉크입자의 분포에 있어서도 미립자 및 $25\mu\text{m}$ 이상의 대형 입자도 많이 존재함을 나타내었다.

그러나 90분이상으로 BSL을 처리함에 의하여 이러한 대형입자를 조금 감소시킬 수 있었으며 미립자 또한 극소량 감소시킬수 있었다(표 6-30, 6-31, 6-32, 그림 6-9). 특히 반응시간 90분, 전처리 BSL 첨가농도 0.075%에서 백색도가 40%를 나타내었다. 이것은 지방산 계통인 올레산의 첨가량 0.2%일때 보다 높은 백색도로서 BSL을 전처리함에 의하여 탈묵제로의 전환 가능성을 시사한 것이다.

한편 전처리 온도를 180°C 로 높인 반응물을 탈묵시에 도입하면 0.2%까지의 농도에서는 잉크입자의 갯수가 적고 잉크제거 효율도 37%로 높아 백색도가 39%정도를 나타내는 반면에 그 이상의 농도에서는 잉크입자의 개수가 증가되어 도리어 탈묵 효과가 떨어지는 것으로 나타났다(표 33, 그림 6-9).

7. 다양한 조건으로 처리한 BSL에 시판품 및 올레인산의 혼합첨가

전처리한 BSL은 분산능이 뛰어나고 시판품 및 올레산은 계면활성력이 현저하여 이들을 혼합첨가 한다면 잉크의 제거효율이 높아져 백색도가 증가할 것으로 사료되었다. 여러 가지 조건으로 전처리한 BSL에 올레인산 및 시판품과 동시 첨가하여 그 탈묵특성을 조사한 결과를 표 6-34에 나타내었다. 먼저 170°C , 10kgf/cm^2 으로 처리한 BSL에 시판품을 첨가하여 탈묵한 경우에는 미립자의 잉크가 많이 존재하여 백색도의 향상을 기대할 수는 없었다.

표 6-29. 170℃, 13kgf/cm²의 조건으로 처리한 BSL의 탈묵 효과

		수율(%)	백 색 도(%)		Δ	평균백색도(%)
			앞면	뒷면		
Control		97.9	39.2	39.6	-0.4	39.4
SOR 2,000	0.2%	95.4	41.7	40.2	1.5	41.0
170℃, 13kgf/cm ² 30min	0.05%	97.7	39.9	39.5	0.4	39.7
	0.075%	97.0	40.2	39.2	1.0	39.7
	0.1%	97.7	39.1	38.9	0.2	39.0
	0.2%	97.4	39.1	38.0	1.1	38.6
	0.4%	97.3	38.5	37.7	0.8	38.1
	0.6%	97.2	38.2	37.7	0.5	38.0
	0.8%	96.8	37.9	37.4	0.5	37.7
	1.0%	97.4	36.6	36.5	0.1	36.6
170℃, 13kgf/cm ² 60min	0.05%	97.3	39.4	38.6	0.8	39.0
	0.075%	97.6	39.3	37.3	2.0	38.3
	0.1%	97.2	40.1	38.4	1.7	39.3
	0.2%	97.2	39.1	38.4	0.7	38.8
	0.4%	97.0	39.5	38.0	1.5	38.8
	0.6%	97.2	37.7	36.4	1.3	37.1
	0.8%	96.7	37.4	36.4	1.0	36.9
	1.0%	96.6	37.3	36.6	0.7	37.0
170℃, 13kgf/cm ² 90min	0.05%	96.8	39.4	39.4	0.0	39.4
	0.075%	97.5	40.6	39.5	1.1	40.1
	0.1%	96.8	40.0	38.7	1.3	39.4
	0.2%	96.9	39.5	38.2	1.3	38.9
	0.4%	97.2	39.0	37.4	1.6	38.2
	0.6%	97.0	38.7	37.8	0.9	38.2
	0.8%	96.5	38.7	37.3	1.4	38.0
	1.0%	96.5	38.2	37.4	0.8	37.8
170℃, 13kgf/cm ² 120min	0.05%	97.7	38.8	38.7	0.1	38.8
	0.075%	97.7	39.0	38.8	0.2	38.9
	0.1%	97.3	37.8	38.7	-0.9	38.2
	0.2%	97.6	38.0	38.0	0	38.0
	0.4%	97.5	37.6	37.2	0.4	37.4
	0.6%	97.8	36.6	36.4	0.2	36.5
	0.8%	97.5	36.6	36.2	0.4	36.4
	1.0%	97.2	36.5	35.8	0.7	36.2
180℃, 10.5kgf/cm ²	0.05%	97.4	39.8	38.2	1.6	39.0
	0.075%	97.0	39.6	39.0	0.6	39.3
	0.1%	97.0	39.4	39.1	0.3	39.3
	0.2%	96.9	38.8	38.2	0.6	38.5
	0.4%	96.8	37.8	36.6	1.2	37.2
	0.6%	96.5	37.3	36.0	1.3	36.7
	0.8%	96.7	37.0	35.1	1.9	36.1
	1.0%	96.8	36.7	35.4	1.3	36.1

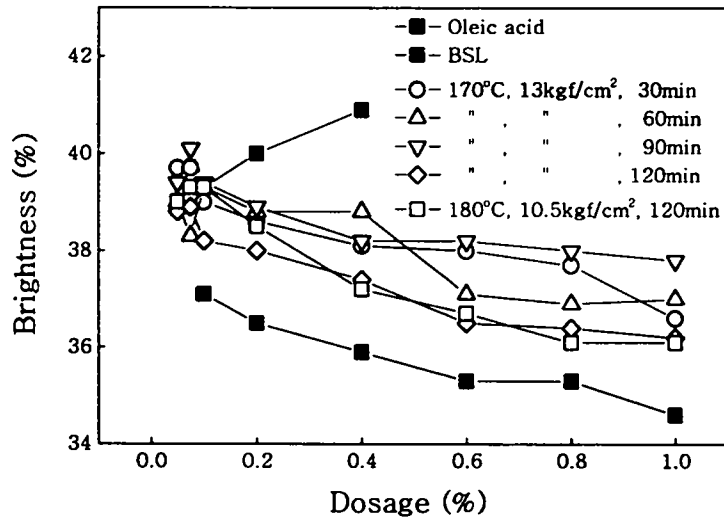


그림 6-33. BSL의 반응시간에 따른 백색도의 변화.

표 6-30. 170°C, 13kgf/cm², 30min의 조건으로 처리한 BSL의 농도에 따른 잉크 입자 직경 분포 (단위: 갯수)

직 경 (nm)	0.05%	0.075%	0.1%	0.2%	0.4%	0.6%	0.8%	1.0%	
0 - 5	0	0	0	0	0	0	0	0	
5 - 10	86	75	77	82	86	79	82	89	
10 - 15	40	39	31	39	37	35	36	33	
15 - 20	14	10	11	14	12	12	11	13	
20 - 25	3	4	3	4	4	3	2	6	
25 - 30	1	1	1	2	1	1	1	1	
30 - 35	1	1	0	0	1	0	0	0	
35 - 40	0	0	0	0	0	0	0	0	
합 계	145	130	123	141	141	130	132	142	
잉크입자 면적(%)	탈묵전	0.25	0.27	0.27	0.28	0.28	0.27	0.24	0.27
	탈묵후	0.19	0.19	0.18	0.19	0.19	0.18	0.17	0.18
잉크제거 효율(%)	24.0	29.6	33.3	32.1	32.1	33.3	29.2	33.3	

표 6-31. 170℃, 13kgf/cm², 60min의 조건으로 처리한 BSL의 농도에 따른 잉크 입자 직경 분포

(단위: 갯수)

직 경 (nm)	0.05%	0.075%	0.1%	0.2%	0.4%	0.6%	0.8%	1.0%	
0 - 5	0	0	0	0	0	0	0	0	
5 - 10	77	79	78	83	79	87	75	86	
10 - 15	37	33	32	31	28	35	37	38	
15 - 20	12	13	12	11	10	13	13	16	
20 - 25	4	3	4	2	3	4	4	2	
25 - 30	2	2	0	1	1	1	0	1	
30 - 35	0	0	0	1	0	0	0	0	
35 - 40	0	0	0	0	0	0	0	0	
합 계	132	130	126	129	121	140	129	143	
잉크입자 면적(%)	탈묵전	0.27	0.27	0.26	0.26	0.27	0.27	0.27	0.27
	탈묵후	0.18	0.18	0.17	0.18	0.18	0.19	0.18	0.18
잉크제거 효율(%)		33.3	33.3	34.6	30.8	33.3	25.9	33.3	33.3

표 6-32. 170℃, 13kgf/cm², 90min의 조건으로 처리한 BSL의 농도에 따른 잉크 입자 직경 분포

(단위: 갯수)

직 경 (nm)	0.05%	0.075%	0.1%	0.2%	0.4%	0.6%	0.8%	1.0%	
0 - 5	0	0	0	0	0	0	0	0	
5 - 10	79	85	81	76	86	74	78	72	
10 - 15	32	33	34	32	36	30	28	32	
15 - 20	13	13	11	11	11	12	10	12	
20 - 25	2	3	4	3	3	3	4	4	
25 - 30	1	1	1	1	1	1	2	2	
30 - 35	1	1	1	0	1	0	1	1	
35 - 40	0	0	0	0	0	0	0	0	
합 계	128	136	132	123	138	120	123	123	
잉크입자 면적(%)	탈묵전	0.27	0.27	0.26	0.26	0.27	0.26	0.26	0.27
	탈묵후	0.18	0.18	0.17	0.17	0.18	0.17	0.17	0.18
잉크제거 효율(%)		33.3	33.3	34.6	34.6	33.3	34.6	34.6	33.3

표 6-33. 180°C, 10.5kgf/cm², 120min의 조건으로 처리한 BSL의 농도에 따른 잉크 입자 직경 분포

(단위: 갯수)

직 경 (nm)	0.05%	0.075%	0.1%	0.2%	0.4%	0.6%	0.8%	1.0%	
0 - 5	0	0	0	0	0	0	0	0	
5 - 10	70	76	82	80	80	83	76	78	
10 - 15	25	27	31	32	30	30	30	27	
15 - 20	13	13	11	13	15	10	11	14	
20 - 25	3	3	3	4	4	4	4	4	
25 - 30	2	1	1	1	1	1	1	1	
30 - 35	1	1	1	0	1	0	0	1	
35 - 40	0	0	0	0	0	0	0	0	
합 계	114	121	129	130	131	128	122	125	
잉크입자 면적(%)	탈묵전	0.27	0.27	0.27	0.25	0.27	0.25	0.28	0.27
	탈묵후	0.17	0.18	0.17	0.18	0.18	0.17	0.18	0.18
잉크제거 효율(%)		37.0	33.3	37.0	28.0	33.3	32.0	35.7	33.3

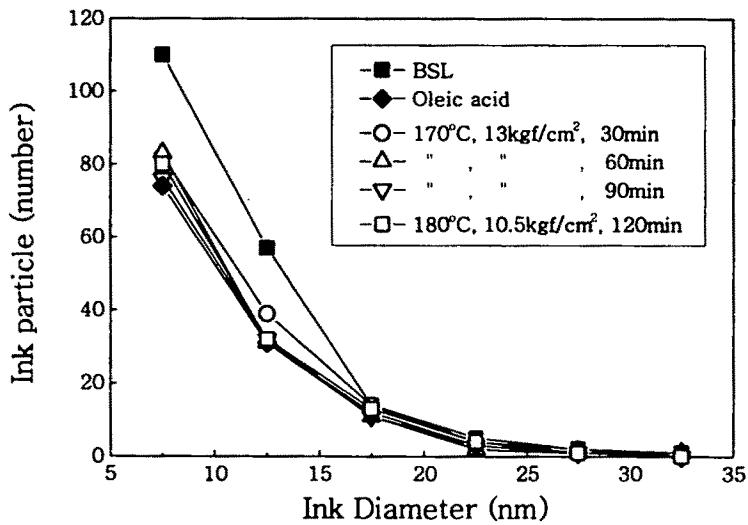


그림 6-34. 반응시간에 따른 잉크입자 분포.

표 6-34. 시판품 및 올레인산의 혼합첨가에 의한 탈묵 효과

	수율(%)	백 색 도(%)		Δ	평균백색도(%)
		앞면	뒷면		
공시험	98.7	38.7	38.5	0.2	38.6
Control	98.5	37.7	36.0	1.7	36.9
SOR-2000, 0.05%	98.7	38.1	38.2	0.1	38.2
올레인산 0.1%	97.6	38.9	39.6	-0.7	39.3
BS	98.7	38.6	37.9	0.7	38.3
BS 1N	99.0	38.7	38.1	0.6	38.4
BS 2N	99.2	39.4	38.2	1.2	38.8
BST	96.1	39.8	39.9	-0.1	39.9
BSO	96.7	40.4	39.7	0.7	40.1
BO	96.2	39.3	39.4	-0.1	39.4

BS: 170°C, 10kgf/cm², 120min, 0.05% + SOR 0.05%, BS 1N: 170°C, 10kgf/cm², 120min, 1N NaOH, 0.05% + SOR 0.05%, BS 2N: 170°C, 10kgf/cm², 120min, 2N NaOH, 0.05% + SOR 0.05%, BO: 170°C, 11kgf/cm², 0.1% + olein acid 0.1%, BST: 170°C, 13kgf/cm², 120min의 BSL 0.1% + SOR 2,000 0.1%, BSO: 170°C, 13kgf/cm², 120min의 BSL 0.1% + oleic acid 0.1%.

표 6-35. 여러 가지 조건으로 탈묵처리한 sheet 의 잉크입자 분포 및 잉크제거 효율

(단위: 개수)

직 경 (nm)	공시험	control	BS	BS 1N	BS 2N	BO	BST	BSO	
0.0 - 5.0	0	0	0	0	0	0	0	0	
5.0 - 10.0	104	100	97	109	97	87	67	71	
10.0 - 15.0	39	36	43	51	46	35	29	32	
15.0 - 20.0	10	16	12	15	13	12	12	9	
20.0 - 25.0	3	7	5	3	5	4	4	4	
25.0 - 30.0	1	2	0	1	0	1	2	1	
30.0 - 35.0	1	1	0	0	1	0	1	0	
35.0 - 40.0	1	0	0	0	0	0	0	0	
합 계	159	162	157	179	162	139	115	117	
잉크입자 면적(%)	탈묵전	0.31	0.28	-	-	-	0.23	0.24	0.24
	탈묵후	0.25	0.20	0.18	0.20	0.19	0.16	0.16	0.16
잉크제거 효율(%)	19.4	28.6	-	-	-	30.4	33.3	33.3	

또한 BSL을 170℃, 13kgf/cm²으로 처리하여 시판품과 동시첨가할 경우에 있어서는 시판품 단독으로 사용한 경우와 거의 동일한 백색도 및 잉크입자 분포를 나타내어 혼합첨가에 의한 백색도의 상승을 기대할 수는 없었다. 그러나 여기에 올레인산을 혼합첨가함에 의하여 수율이 낮고 미립자의 잉크가 적어져 백색도가 조금은 향상된 결과를 얻을 수 있었다.

8. 탈묵 및 표백펄프의 물성

여러 가지 조건으로 처리한 BSL을 탈묵 및 표백한 후 수초지하여 그 물성을 조사하여 표 6-36에 나타내었다. 백색도면에서 보면 다양한 조건으로 처리한 BSL의 탈묵후 펄프는 대부분 비이온계 및 지방산계보다 약간 낮은 백색도를 나타내었다. 그러나 160℃, 13kgf/cm², 2N NaOH의 조건으로 처리한 BSL의 경우에 있어서는 올레인산의 경우와 같은 백색도를 나타내었으며 표백후 펄프는 오히려 전처리한 BSL의 경우가 더 높은 백색도를 나타내었다. 또한 전처리한 BSL의 경우 밀도가 급격하게 높아짐을 알수가 있었는데 이것은 BSL의 분산능에 의하여 펄프가 잘 분산되고 또한 균일한 지합이 형성되었음을 시사한다. 이러한 높은 밀도는 이들 펄프의 강도적 특성에 큰 영향을 미쳐, 탈묵후 및 표백후의 변성 BSL계 펄프의 경우, 열단장 및 인열지수와 물성이 올레산 및 비이온성 계면활성제인 SOR-2000보다 높았다. 따라서 본 BSL로 탈묵을 할 경우 탈묵후 백색도는 지방산계와 비교되거나 비이온계보다 약간 낮지만, 표백에 의하여 보다 백색도가 개선될 뿐만아니라 지합이 향상되어 펄프의 강도적특성이 우수한 장점이 있었다.

9. BSL의 변성에 의한 관능기 변화

BSL의 리그닌 및 리그닌 관련물질의 설폰산기에 대한 당량분자량은 표 6-37에 나타낸 것처럼 419로서 Sogo등^{31, 32)}의 일반 소나무재의 증해로부터 얻은 367~511과 유사하였다. 또한 BSL의 설폰화도는 페닐프로판 단위 1개

에 대한 설펜산기를 계산한 결과 0.48/C₉ 였다. BSL의 알칼리 및 고압산소분위기 하에서 탈설펜화 및 부분적인 산화에 의한 변성을 시도한 결과, 표 6-37에 나타낸 것처럼 당량분자량은 낮아지고 도리어 설펜화도의 증가를 초래하였다. 페놀성수산기는 변성처리온도의 증가에 따라 감소하였다. 이러한 결과는 기존에 특허로 등록된 목재 리그닌설펜산염의 변성 결과와는 많은 차이를 나타내어, 앞으로 계속적인 검토를 행해야 할 것으로 생각되었다. 본 수피 설펜화물의 변성 결과 일부 설펜화도의 증가요인은 근본적으로 수피중

표 6-36. 탈목 및 표백펄프의 물성

시 료	백색도 (%)	잉크면적 (%)		잉크 제거 효율 (%)	밀도 (g/cm ³)	열단장 (km)	인열지수 (mN · m ² /g)
		탈목 전	탈목 후				
공시험, 탈목	46.4	0.31	0.25	19.4	0.411	2.73	8.32
" 표백	48.7	-	-	-	0.486	3.70	8.81
SOR-2000, 탈목	48.7	0.22	0.12	47.8	0.444	2.91	8.32
" 표백	51.8	-	-	-	0.466	3.40	8.91
올레인산, 탈목	47.2	0.23	0.15	34.8	0.468	3.22	8.15
" 표백	49.6	-	-	-	0.471	3.53	8.54
170℃, 10kgf/cm ² , 탈목	46.7	-	0.24	-	0.471	3.16	8.65
" 표백	49.6	-	-	-	0.486	3.59	9.39
170℃, 13kgf/cm ² , 탈목	46.1	-	0.26	-	0.478	3.18	8.84
" 표백	49.7	-	-	-	0.479	3.54	8.91
170℃, 11kgf/cm ² , 2N NaOH, 탈목	46.4	0.25	0.18	28.0	0.481	3.29	9.00
" 표백	49.1	-	-	-	0.499	3.71	8.82
180℃, 10.5kgf/cm ² , 2hr, 탈목	46.6	0.25	0.18	28.0	0.471	3.15	8.49
" 표백	49.6	-	-	-	0.492	3.64	8.96
160℃, 13kgf/cm ² , 2N NaOH, 탈목	47.2	0.26	0.19	32.0	0.479	3.26	8.76
" 표백	50.5	-	-	-	0.479	3.51	9.03

탈목시 모든 시료 및 시판품의 첨가량은 고지에 대하여 0.2%

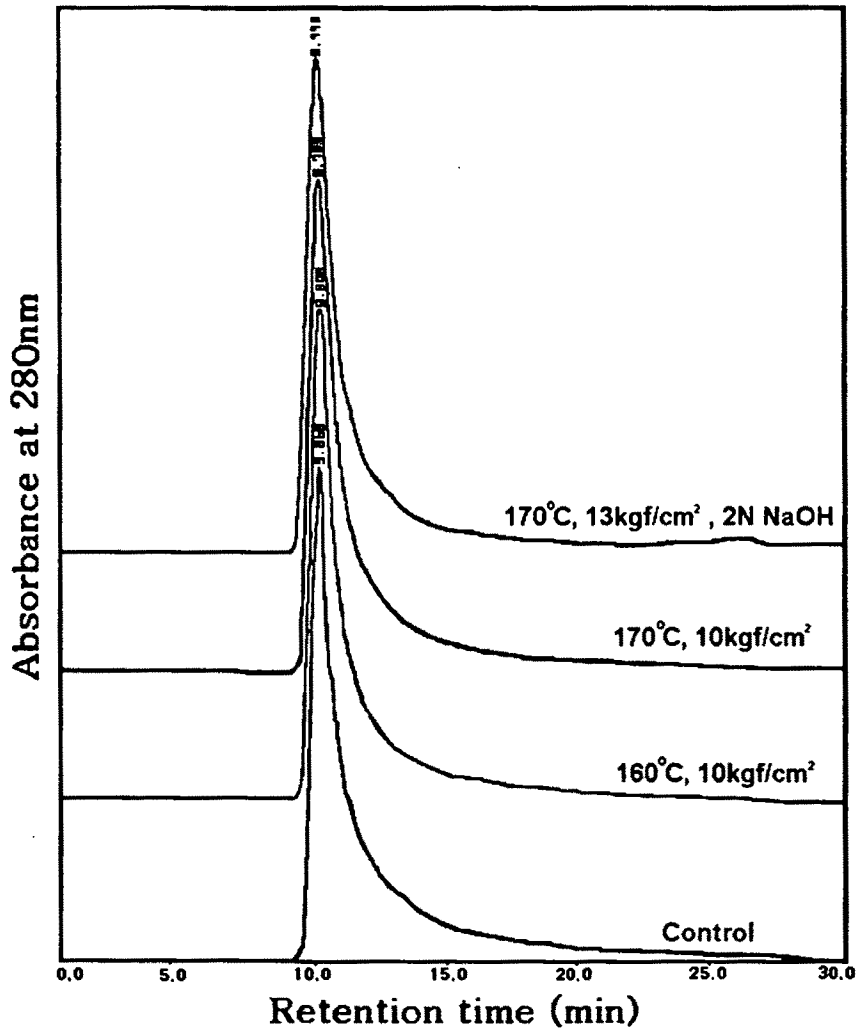


그림 6-35. 고온 고압하에서 반응시킨 BSL의 분자량 분포.

표 6-37. 여러가지 조건으로 처리한 BSL의 당량분자량 및 설펜화도

시 료	LS (mg)	LS (%)	SO ₃ H (%)	Lignin (%)	Sulfonic EW	SO ₃ H/C ₉	PhOH/C ₉
BSL	63.50	16.52	15.28	14.00	419	0.48	0.76
160℃, 13kgf/cm ² , 2N NaOH, 120분	48.72	3.64	17.55	3.00	365	0.57	1.39
170℃, 13kgf/cm ² , 90분	49.02	13.19	17.63	10.87	363	0.58	0.57
180℃, 10.5kgf/cm ² , 120분	50.84	15.05	16.57	12.56	386	0.53	0.47

C₉ = 172로 계산하였음, LS: 리그닌설펜산염

의 리그닌 및 그 관련물질이 목재 리그닌과 매우 상이하며, 따라서 보다 뛰어난 탈목제로서의 전환을 위해서는 변성과 동시에 소수성 사슬의 도입이나 가교 등의 공정이 추가적으로 도입되어야 할 것으로 사료된다. 한편 그림 6-10은 이들 변성 BSL의 분자량 분포를 나타내었다. 변성조건이 강화되면, 일부 저분자화 되는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 상술한 표 6-37의 당량분자량이 감소하는 것과 일치한다.

제4절 결 론

소나무수피의 AS-AQ증해 폐액(BSL)으로부터 일반 혼화제나 분산제 또는 바인더 등 고가인 탈묵제를 제조하기 위하여 다양한 조건하에서 BSL을 변성시켰으며, 이들 변성된 시료에 대하여 탈묵특성, 표백특성, 강도적 특성 및 변성에 의한 화학적변화를 검토하였다.

BSL자체는 잉크에 대하여 뛰어난 분산능을 가지는 것으로 판단되었다. 그러나 BSL자체는 잉크의 분산능만이 뛰어나고 응집력과 기포성이 부족하여 화학적 변성을 통하여 잉크를 보다 효과적으로 제거하고자 하였다. 다양한 변성 조건에서 반응시킨 BSL은 BSL자체보다는 잉크의 제거효율이 향상되고 백색도도 증가되었다. 이러한 결과는 시판 지방산계와 유사하였으나, 시판 비이온계와는 그 성능이 약간 낮았다. 그러나 탈묵 및 표백한 펄프로 수초지하였을 경우 그 시트의 밀도, 열단장 및 인열지수는 시판 탈묵제보다 높은 장점을 나타내었다. 따라서 수피의 AS-AQ 증해 폐액의 변성을 통하여 아직 부분적으로 개선해야할 문제점은 남아있지만, 본 연구로부터 탈묵제로서 충분한 제품이 만들어질 수 있다는 가능성이 시사되었다.

참 고 문 헌

1. 조헌정 외3인: 펄프제지공학, 선진문화사 (1995), pp. 187~202.
2. 志水一允 外11人: 木質バイオマスの利用技術, 文永堂出版 (1991), pp. 3~18.
3. 황병호 외11명: 목질바이오매스, 선진문화사 (1998), pp. 11~30.
4. 신동소: 고지리사이클링, 서울대학교출판부 (1995), pp. 111~138.
5. 신동소: 제지과학, 광일문화사 (1996), pp. 71~111.
6. 김태준: 부상 부유 탈묵 방식의 탈잉크 원리, 펄프제지공학 (1993), 25(3), pp. 53~64.
7. 正水孝二, 田井雄二: フローテーション法脱墨剤の開発 - 脱墨機構に関する考察 -, 紙パ技協誌 (1994), 48(1), pp. 18~25.
8. 東塚淳生: 脱墨剤の界面化學物性からみた脱墨性能, 紙パ技協誌 (1994), 48(1), pp. 120~124.
9. A. P. Oliveira, M.L. Torem: The influence of some metallic cations on deinking flotation, Physicochemical and Engineering Aspects (1996), 110, pp. 75~85.
10. F. Bloom, T. J. Heindel: Mathematical modelling of the flotation deinking process, Mathl. Comput. Modelling (1997), 25(5), pp. 13~58.
11. 巖泰振, 吳世均: 酵素による新聞古紙の再生, 紙パ技協誌 (1991), 45(12), pp. 81~86.
12. 엄태진: 다당류에 의한 laser인쇄 ink의 미세화 및 탈묵, 펄프종이기술 (1995), 27(3), pp. 61~67.
13. 원증명: 신문폐지의 탈묵, 제지기술 (1997), 9, pp. 53~61.
14. 신동소, 손상돈: 국산 신문고지 해리에 있어서 규산소오다 첨가량 및 온

- 도가 탈묵펄프의 백색도 및 강도적 성질에 미치는 영향, 펄프종이기술 (1989), 21(1), pp. 9~20.
15. 백기현, 박지용: 효소를이용한 신문고지의 탈묵(I), 목재공학 (1993), 25 (3), pp. 42~52.
 16. R. W. J. Mckinney: Technology of paper recycling, Blackie Academic & Professional (1995), pp. 48~129.
 17. 永易正明: 上質系古紙脱墨設備の操業經驗, 紙バ技協誌 (1995), 49(1), pp. 131~134.
 18. 杉卓美, 沼倉孝男, 忠錦吾: 脱墨工程における新しい薬劑處理技術, 紙バ技協誌 (1992), 46(9), pp. 24~30.
 19. 岡田英三郎: パンパシフィック諸國における脱墨技術と脱墨薬品, 紙バ技協誌 (1993), 47(1), pp. 116~123.
 20. 이선호 譯: 폐지 탈묵약품 동향, 제지계 (1998), 313, pp. 74~79.
 21. Charles S. M.: Image analysis standardization, Tappi (1993), 76(10), pp. 117~122.
 22. D. J. Byron, Nam G. N., Roland J. R.: Measuring the particle-size distribution of residual ink in recycled paper, Tappi (1993), 76(10), pp. 110~116.
 23. M. Levesque, S. Dessurdault, M. C. Barbe: Determination of recycled pulp optical properties sheet inked area, Journal of pulp and paper science (1997), 23(6), pp. J254~J262.
 24. X. Y. Guo, M. Douek: Analysis of Deposits/Stickies from Newsprint Mills Using Recycled Fibre, Journal of Pulp & Paper Science (1996), 22(11), pp. J431~J438.
 25. 박상진 외 3인: 목재과학실험서, 광일문화사 (1993), pp. 552~595.

26. N. K. Ahuja, J.E. Atchison 外: Pulp and paper manufacture, The joint textbook committee of the paper industry (1987).
27. 生方英 外16人: 紙パルプの種類とその試験法, 紙パルプ技術協会 (1995), pp. 164~229.
28. 上野桂助: 紙の強度, 丸善株式会社 (1950), pp. 201~222.
29. 厚木勝基: パルプ及紙, 丸善出版株式会社 (1946), pp. 369~388.
30. 千手諒一: コロイド滴定法, 南江堂 (1964). pp. 72~83.
31. Sakata I., R. Senzyu: A kinetic study on the further sulfonation of lignin, Kogyo Kagaku Zasshi (1958), 62(3), pp. 449~454.
32. Sogo M., K. Hata: Chemical studies on the bark(XI)- Properties of lignosulfonic acids from outer bark of Pinus densiflora-. Mokuzai Gakkaishi (1964), 10(1), pp. 36~40.

제 7 장 소나무 껍 수피로부터 활성탄 제조 기술의 개발

제1절 서 설

숯은 예로부터 수질정화제, 토양개량제, 조습제, 탈취제, 연료재로서 이용되어 왔으며 최근에는 전자파차폐, 공기정화, 수질정화, 신진대사촉진, 피부보호 등 건강과 관련하여 주목을 끌고 있다. 또한, 숯제조시 나오는 연기를 냉각 응축한 목초액은 방부제, 소취제, 의약용, 동물사료 첨가제, 살균·발근촉진제, 유기농약제, 곤충기피제 등으로 이용되고 있다. 이와 같이 숯은 인류 역사상 가장 오래된 재료이지만 환경과 친밀한 21세기의 환경소재로 새롭게 인식되고 있다.

한편 교실용 마루판공장이나 펄프·제지공장 등의 박피공정에서 소나무 수피가 대량으로 배출되고 있다. 일부는 재가공의 공정을 거쳐 중밀도섬유판(MDF)등 새로운 목질재료로 이용되고 있으나 대부분은 소각되거나 폐기되고 있다. 또한 우리나라는 소나무가 많아 솔잎혹파리나 재선충 피해목의 처리문제가 골치거리이므로 소나무 폐수피를 이용한 고부가가치 제품으로의 전환은 매우 중요하다.

따라서 소나무 폐수피를 이용한 활성탄의 제조는 전술한 현실적인 여러 문제점을 타파하고 또한 대기 및 수질정화와 관련한 미래 환경산업으로서의 잠재성으로 보아 매우 타당한 연구라 할 수 있다.

본 연구에서는 실험실내에서 전기회화로와 소형 탄화장치를 이용하여 최적 탄화 조건 및 이들 수피탄의 물성검토를 행한후 대형 탄화로를 이용하여 실제 제조시험을 수행하였다. 대형 탄화로의 경우, 탄화실 내부온도가 서로 다른 간이탄화로(저온탄용), 개량탄화로(중온탄용) 및 기계식 전용탄화로(고온탄용)의

3가지종류로 이를 이용한 소나무 수피의 탄화 스케줄을 확립하는 한편 탄화로 별 탄화율, 제탄수율을 구명하여 실제 제조시의 조업조건을 검토하였다. 또한, 이들 실제 제조 실험결과로부터 얻어진 수피탄을 로타리식 또는 정치식 수증기 부활 장치에 도입하여 활성화시키고 이들 활성탄의 물성을 검토하였다.

제2절 재료 및 방법

1. 공시재료

한솔제지 드럼박피기에서 배출된 것을 풍건하고 1×1 cm 체로친후 체에 머무는 부분을 시료로 사용하였다.

2. 소용량 탄화

소나무 수피 또는 목부를 그림 7-1에 나타낸 스텐레스 스틸제 실린더형 소형 탄화용기에 기건 약 25g의 시료를 채우고 전기회화로에 장착시켰다. 그 후 질소를 400ml/min로 5분간 공급하여 용기내부의 공기를 제거하고 지정된 온도로 가열하였다. 가열 속도는 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 이내로 하였으며, 지정된 온도에 도달하면, 질소는 200ml/min로 조절하였다. 탄화온도의 범위는 $500\sim 900^{\circ}\text{C}$ 로 하였다. 지정된 온도 및 시간이 되면, 회화로를 조금씩 열어 150°C 에서, 탄화용기를 회화로로부터 분리시키고 수피탄의 수율을 측정하였다.

3. 수증기 부활에 의한 활성화

가. 탄화 및 수증기 동시부활

실험실용 소용량 탄화로에서 수피의 고온 탄화후 이들을 냉각시키지 않고 즉시 $800\sim 900^{\circ}\text{C}$ 에서 수증기에 의한 동시부활을 실시하였다. 수증기는 그림 7-1에 나타낸 것처럼 수피의 탄화종료후 질소유입을 멈추고 열판상에서 수

증기를 발생시켜 1/8인치 스텐레스 스틸관을 통하여 소형 탄화로 내부로 공급하였다. 이때의 수증기를 발생시키기 위한 물의 공급량은 60~70ml/hr로 하였다. 지정된시간 수증기 부활후 다시 질소를 공급(400ml/min)하면서 회화로를 열고 상기 탄화시와 동일하게 로내의 온도가 150℃로 온도가 떨어지면, 개봉하여 활성화 수율을 계산하였다.

나. 로타리식 수평로를 이용한 수증기부활

남부임업시험장에서 제조한 수피 중온탄(600℃) 및 고온탄(800℃ 즉시냉각)시료를 로타리식 수평로를 이용하여 900℃에서 30~60분간 수증기 부활시켰다. 이때 시료는 3g을 사용하였으며, 수증기 공급량은 50, 100ml/hr로 하였다. 회전속도는 10 rpm으로하였다.

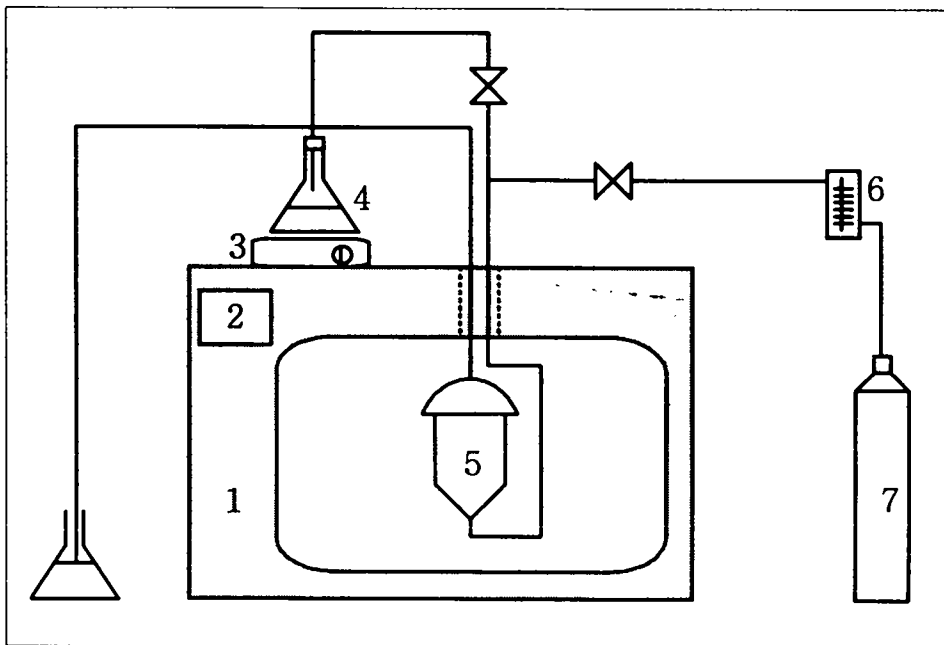
실험장치(그림 7-2 참고)는 크게 불활성가스 유입장치, 반응로, 발생가스 응축장치 등의 3개 부분으로 구성되어 있다. 유입장치는 질소 가스의 압력조절장치 그리고 주입되는 질소가스의 유량을 측정할 수 있도록 100~200ml/min 범위의 유량계를 설치하였다. 반응로의 재질은 인코넬을 사용하였고 길이는 160cm, 내경은 7cm로 하였다. 정확한 온도제어를 위하여 세 영역에서 세라믹으로 절연된 칸탈 전열선을 사용하여 비례식 미적분 제어를 사용하였다. 반응로의 중앙의 좌측과 우측에 K-type 열전대를 사용하여 온도를 측정할 수 있게 하였다. 반응로의 온도 상승은 1,200℃까지 가능하며 온도조절 장치는 실험수행조건에 따라 온도상승 속도 및 지속시간을 인위적으로 설정할 수 있고, 반응로를 거친 고온의 가스는 유출부의 Scrubbing bottle를 통과시켜 냉각시켰다.

다. 정치식 수평로를 이용한 수증기부활

남부임업시험장에서 제조한 수피 중온탄(600℃) 약 10g을 정칭하여 스텐레스 스틸제 활성화로에 넣고 그림 7-3에 나타낸 정치식 수평로에서 수증기에

의한 활성화를 실시하였다. 즉, 수평로는 미리가열하여 온도가 920℃에 도달하면 시료를 넣은 활성화로(100ml 용량)를 장착하고 질소를 400ml/min으로 공급하였다. 열손실에 의하여 강하된 온도가 900℃로 회복되면, 질소공급을 멈추고, 정량펌프를 작동시켜 물을 공급하였다(약 100ml/hr). 수증기는 그림 7-3에 나타낸 것처럼 세라믹 정량펌프에 의해 공급된 물이 직화로 내부에서 코일형태의 1/8inch 스텐레스 스틸관(직화로 내부에서 수증기를 발생시킬 수 있는 스텐레스 스틸관의 길이는 약 53cm)을 통과하면서 발생되도록 하였다.

주어진 부활시간이 종료되면 정량펌프를 멈추고 질소를 400ml/min로 공급하면서 수평로 덮개를 열고 상온에서 약 45분간 냉각시킨후, 질소가스 공급을 중지하고 약 한시간정도 더 식힌후 활성화 후의 수율을 측정하였다. 수



1. 전기로, 2. 온도조절기, 3. 열판, 4. 수증기 발생기, 5. 소형 탄화로,
6. 유량계, 7. 질소분배

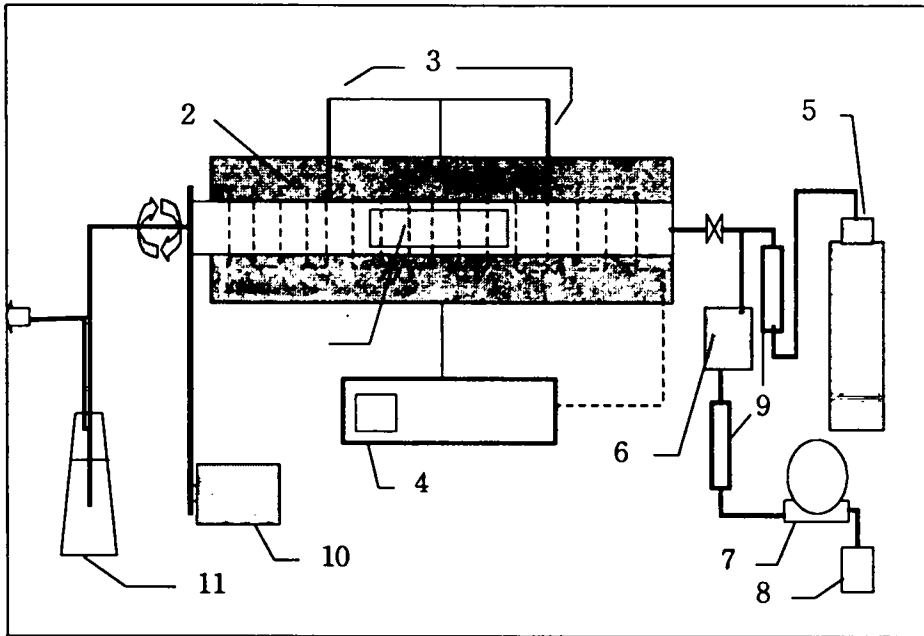
그림 7-1. 실험실용 소형 탄화 및 활성화 장치.

증기 부활 후의 시료는 즉시 냉각시켜 기타 물성을 측정하였다.

4. 수피탄과 활성탄의 물성 측정

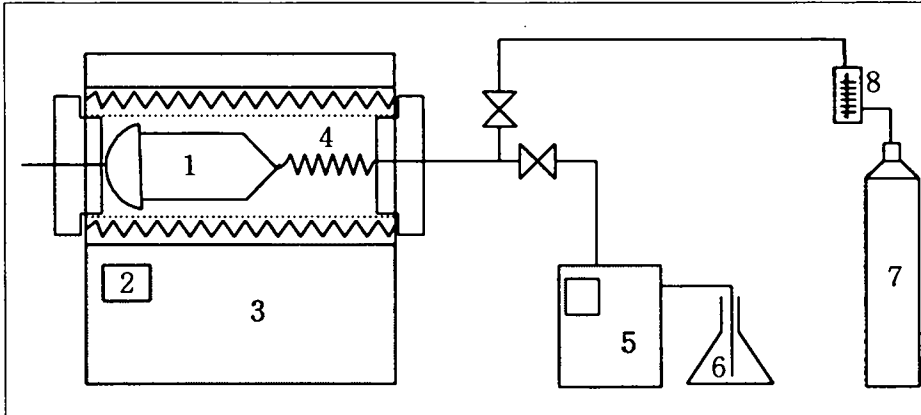
가. 요오드 흡착량

100ml 용량의 삼각플라스크에 0.5g의 200메쉬 통과 시료와 0.1N 요오드용액 50ml을 넣고 25℃, 330rpm 조건에서 15분간 진탕시켰다. 그후 일부용액을 30ml용량의 원심관에 옮기고 9,000rpm, 25℃의 조건에서 10분간 원심분리 하였다. 상징액 10ml를 취하여 0.1N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 용액으로 적정하였다.



1. 활성화로, 2. 열선, 3. 온도센서, 4. 온도조절기, 5. 질소보배, 6. 수증기발생 장치, 7. 정량펌프, 8. 물탱크, 9. 유량계, 10. 모터, 11. 가스정화 장치.

그림 7-2. 로타리식 수평 활성화로.



1. 활성화로, 2. 온도조절기, 3. 정치식 수평회화로, 4. 수증기 발생코일,
5. 세라믹 정량펌프, 6. 물, 7. 질소분배, 8. 유량계.

그림 7-3. 정치식 수평 활성화로.

나. 건조감량

시료 약 0.2~0.3g을 미리 중량을 측정된 칭량병에 넣고 0.1mg까지 정확히 측정된 후 $115 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 송풍 건조기에서 3시간 건조시킨 후 그 감량을 시료에 대해서 백분율로 표시한 것을 건조감량으로 하였다.

다. 휘발분

1~2g의 시료를 도가니에 넣고 뚜껑을 덮은후 $925 \pm 2^\circ\text{C}$ 에서 7분간 정확히 가열하여 수분함량을 제외한 감량을 시료에 대해서 백분율로 표시한 것을 휘발분으로 하였다.

라. 회분

건조 시료 약 2g을 무게를 아는 도가니에 넣어 0.1mg까지 정확히 달아 $850 \pm 1^\circ\text{C}$ 전기로에서 1시간 강열한 다음 데시케이터에서 냉각하여 잔류량을 시료에 대해서 백분율로 표시하였다.

마. 고정탄소

초기 시료에서 수분, 휘발분, 회분 함량을 제외한 값을 백분율로 표시하였다.

바. pH

건조 시료 0.5g을 정확히 달아 50ml 용량의 삼각플라스크에 물 16.7ml를 넣고 서서히 열판상에서 5분간 끓인 다음 상온까지 냉각한 후, pH meter로 측정하였다.

사. 비표면적, 세공 크기 및 용적 분포

자체 제작한 비표면적 측정장치를 이용하였다. 이들 장치의 상세는 그림 7-4에 나타내었다. 비표면적은 질소흡착법으로 측정하였으며, 이때의 시료는 0.1g으로 하였다. 제조된 수피탄과 수증기 처리후의 활성탄을 300℃에서 30분동안 탈기하여 수분이나 휘발성 불순물을 제거한 후 분석을 실시하였다. 이때의 분석 온도는 77K이며, 액체질소를 이용하여 그 온도를 유지하였다. 흡착가스 N₂의 한 분자의 단면적은 0.162nm²로 하여 계산하였다. 비표면적의 계산은 BET(Brunauer-Emmett-Teller)식을 이용하였다. 즉, 기상흡착장치에서 상대압력에 따른 흡착량을 측정하여 흡착등온선을 구하였고, BET plot을 통해 기울기와 Y절편 값을 얻었다. 기울기와 Y절편을 이용하여 V_m을 구하고 비표면적을 산출하였다. BET plot은 BET range(p/p₀)가 0.3 미만이 되도록 하였다. 또한 본 연구에서의 세공의 크기 및 용적 분포측정은 Kelvin식을 응용하여 전개한 J. M. Thomas-W. J. Thomas 방법을 이용하여 측정하였다²⁶⁾. 이때 질소가스의 상대압력(p/p₀)를 대략 1까지 단계적으로 도입하였고 탈착시에는 역순으로 하였다.

$$V_m = \frac{1}{\text{기울기} + Y\text{절편}}$$

$$\text{BET Surface Area}(m^2/g) = \frac{V_m \times CSA \times (6.023 \times 10^{23})}{(22414 \text{ cm}^3 \text{ SPT}) \times (10^{18} m^3/m^3)}$$

V_m : adsorption capacity of monolayer ($\text{cm}^3/\text{g S.P.T}$)

CSA : cross-sectional area (nm^2) of adsorptive (N_2)

5. 수피 탄화물 및 활성화물의 X선 회절분석

소량의 수피 탄화물 및 활성화물의 분말을 이용하여 X선 회절 분석을 행하였다. 이때의 측정조건은 Cu target, Ni filter, monochrometer, 전류 20mA, 전압 30kV으로 하였으며, Rigaku사의 X선 회절분석기(Geiger-flex D/max-III A, Japan)를 사용하였다.

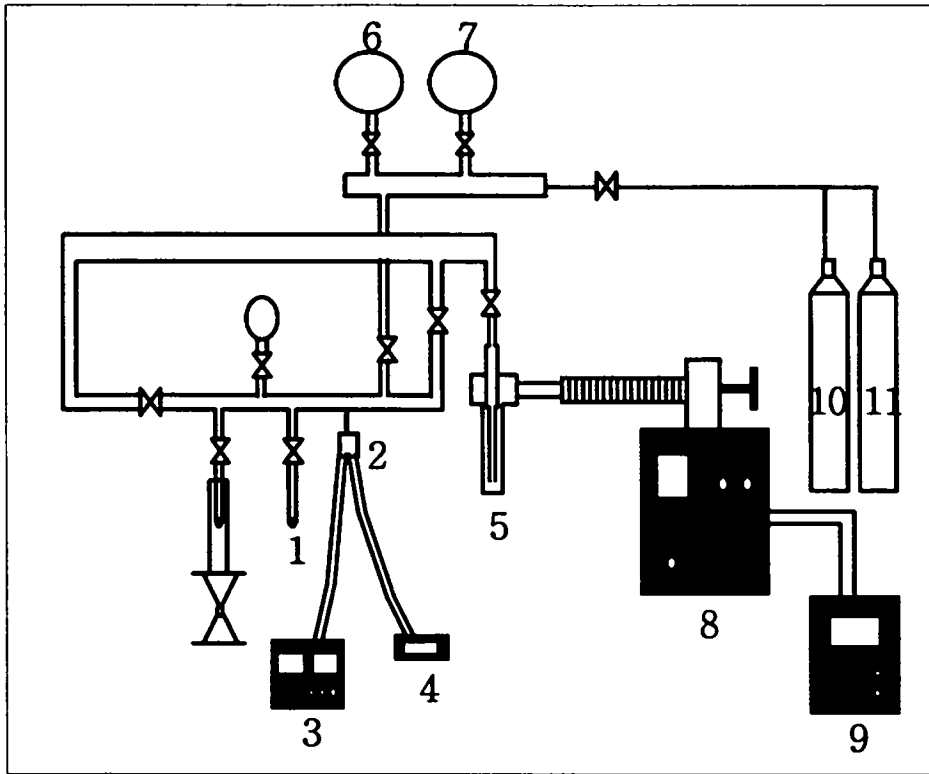
6. 수피 탄화물 및 활성화물의 SEM 관찰

수피탄화물 및 활성화물의 표면구조 및 공극등의 형태를 파악하기 위하여 주사전자현미경(JSM-5200, JEOL사, Japan)을 사용하였다. 시료의 표면은 도전성을 향상시킬 목적으로 금-파라듐 코팅하였다. 측정시 시료의 각도는 왼쪽방향으로 22.5도로 설정하였다.

7. 대용량 탄화실험

가. 소나무수피 탄화를 위한 장치

수피로부터 저온탄, 중온탄 및 고온탄 제조를 위하여 진주 남부임업시험장 내에 있는 200 l 용량의 폐 드럼통을 이용한 이동식 간이탄화로(저온탄화로), 강철판과 섬유상 초고온단열재를 이용한 개량탄화(중온탄화로)로 및 1,000°C의 초고온에서 활성탄 제조가 가능한 기계식 전용탄화로(고온 탄화로)를 사



1. 시료 튜브, 2. Pressure transducer, 3. DC power supply, 4. DC voltage meter, 5. Moisture trap, 6. 질소, 7. 헬륨, 8. 진공장치, 9. 열교환기, 10. 질소 탱크, 11. 헬륨탱크.

그림 7-4. 비표면적 측정장치의 개요.

표 7-1. 실험에 사용된 탄화로의 종류와 특성

탄화로 종류	외 형	용량(m ³)	탄화방식	탄화온도	특 징
간이탄화로	드럼형	0.20	직화식	400~600	저온탄 제조
개량탄화로	돔 형	0.32	직화식	600~800℃	중온탄 제조
전용탄화로	사각형	0.35	열대류식	800~1300℃	고온탄 제조

용하였다. 이들 탄화로의 상세는 표 7-1에 나타내었다.

나. 수피 탄화물 제조스케줄

상기 3종의 탄화로를 이용하여 공시 소나무수피를 제탄할 경우에 있어서 제탄과정, 제탄온도, 제탄시간을 조사하여 활성탄의 제조스케줄을 구명하였다.

다. 수피 탄화물의 탄화율 및 제탄수율

원료탄재가 손실없이 완전히 숯으로 변하였을 때의 탄화량을 중량백분율로 나타낸 탄화율을 조사하기 위하여 수피시료 500g을 알루미늄호일로 여러 겹 잘 싼 다음 탄화로내 중앙에 놓고 제탄하였다. 그리고 탄화로에서 실제로 생산되는 숯의 총량을 원료탄재에 대하여 중량백분율로 표시한 제탄수율을 조사하였다.

제3절 결과 및 고찰

1. 소용량 탄화시험

가. 탄화온도 및 시간의 영향

소나무 수피의 일반적인 탄화 경향을 검토하기 위하여 질소기류하에서 소용량의 탄화실험을 행하였다. 그림 7-5에 각 탄화온도에서 탄화수율과 탄화시간과의 관계를 나타내었다. 500~600℃의 탄화온도에서 탄화 30분 정도에 거의 일정한 수율을 나타내었으며, 800℃의 경우에는 800℃의 도달과 동시에 거의 일정한 수율에 도달하였다. 이후 온도를 900℃로하여 탄화시키면, 그림 7-6에 나타낸 것처럼 800℃와 거의 같은 수율에 도달하였다. 즉, 수피의 경

우 최대 탄화율은 약 32~33% 정도로 생각되었다. 한편, 비교를 위하여 나타낸 소나무 목부의 경우 600℃에서 탄화시키면, 수율이 약 22~23%에 불과하여 수피 600℃의 38~40%에 비하여 16~18% 낮았다. 이러한 이유는 수피가 목재와는 달리 방향족 골격의 리그닌 및 그 관련물질이 주성분으로 되어있어 상대적으로 탄수화물이 많은 목재보다 탄화시 소실되는 부분이 적기 때문으로 생각된다. 따라서 탄화공정에 있어서 수피의 경우 목재보다 실제 조업시에도 제탄수율이 매우 높을 것으로 기대되어 앞으로 매우 유리할 것으로 생각된다. 실제 남부 임업시험장의 대용량 탄화로에서 실험을 수행한 결과, 후술하는 것처럼 소용량 실험결과와 유사한 결과가 관찰 되었다.

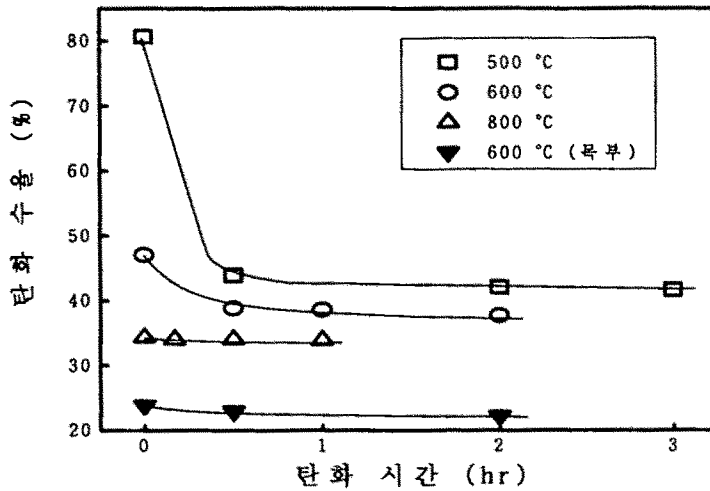


그림 7-5. 각 탄화온도에서 탄화수율과 온도와의 관계.

나. 수피탄화물의 흡착특성

수피를 탄화시키면 탄화수율이 감소함에 따라 비표면적이 그림 7-7에 나타낸 것처럼 급속하게 증가 되었다. 500~800℃에서 탄화시킨 수피의 경우 탄화수율이 32~40% 정도로 높음에도 불구하고 비표면적이 대부분 400~500

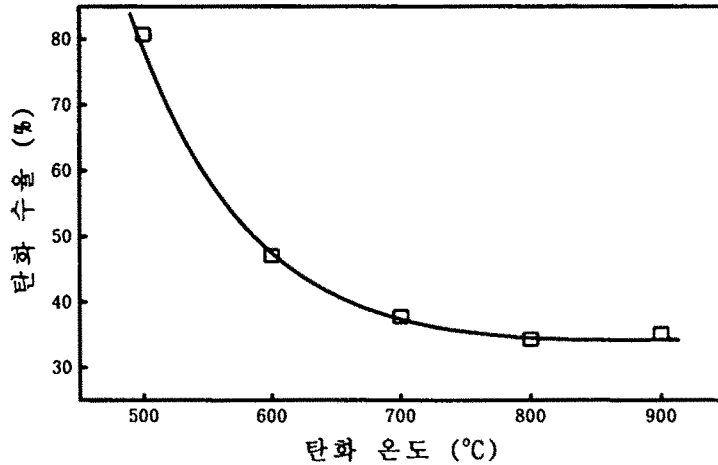


그림 7-6. 탄화온도에 따른 탄화 수율의 변화.

m²/g으로 탄화만으로도 매우 높은 비표면적을 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

한편 비교를 위하여 나타낸 소나무 목부의 경우 전술한 것처럼 비표면적이 약 400m²/g정도로 양호하였으나, 수율이 20%정도에 불과하여 매우 불리할 것으로 생각되었다.

그림 7-8은 요오드 흡착량과 탄화 수율과의 관계를 나타내었다. 일반적으로 비표면적과 요오드 흡착량은 일정한 관계가 있다. 본 그림에서 요오드 흡착량은 탄화수율 및 활성화에 의하여 급속하게 증가하였다. 소나무 목부탄의 경우 수피의 경우에 비하여 동일 수율에 있어서 매우 낮은 흡착량을 나타내었다.

이상의 결과로부터 수피는 양질의 탄화물제조 원료는 물론 목재보다 고수율의 활성탄 제조원료로서 충분한 가치를 가지는 것으로 본 소용량 실험에서 확인할 수 있었다. 이하 이들 결과를 토대로 하여 대용량 실험을 실시하였다.

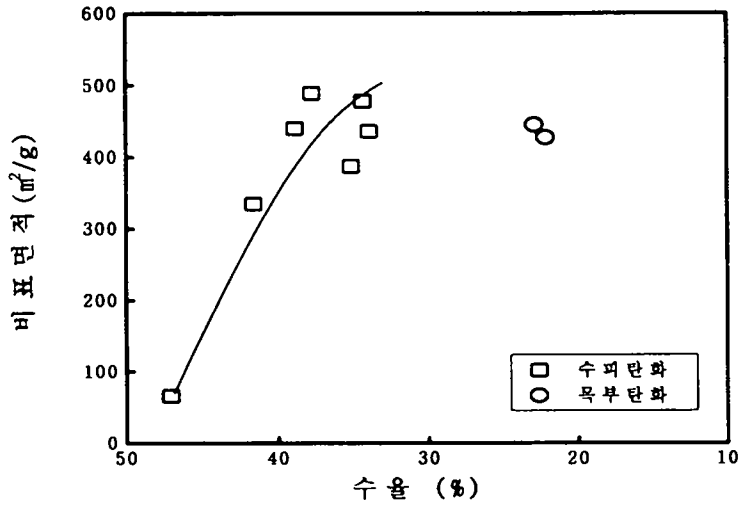


그림 7-7. 탄화물의 비표면적과 탄화수율과의 관계.

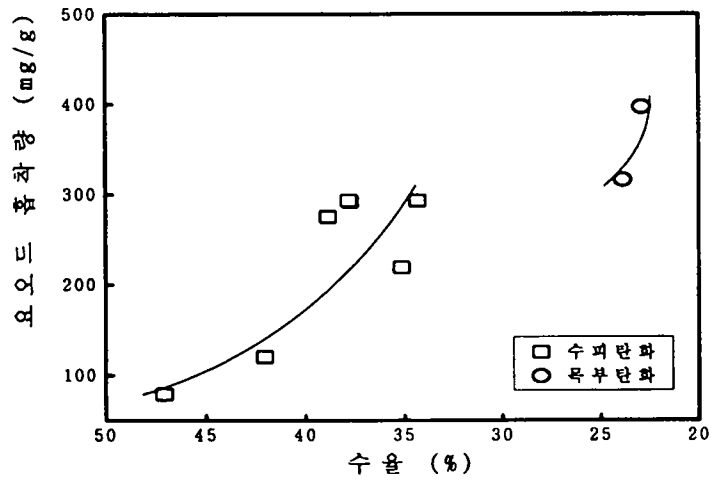


그림 7-8. 요오드 흡착량과 탄화 수율의 관계.

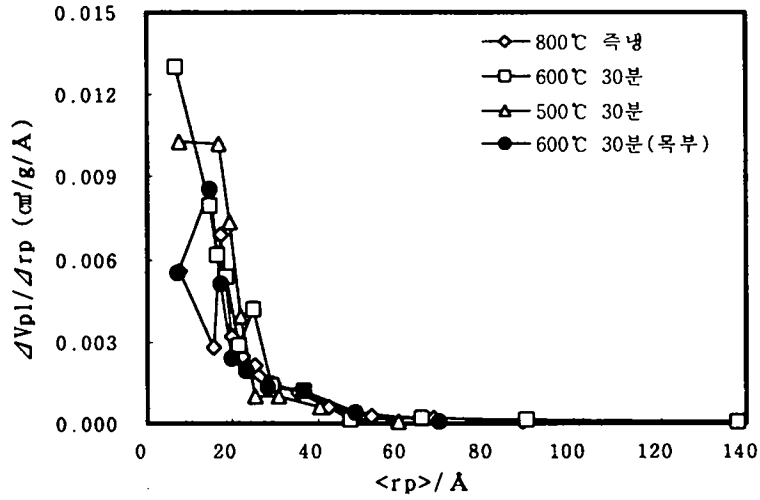


그림 7-9. 수피 및 목부탄의 공극 크기분포 곡선.

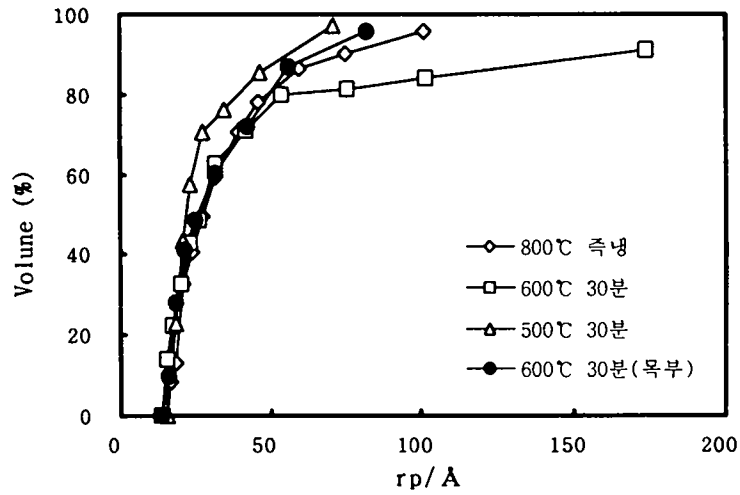


그림 7-10. 수피 및 목부 탄화물의 총 세공 용적 곡선.

다. 수피탄화물의 세공 크기 및 세공 용적 분포

그림 7-9는 세공반지름에 대한 누적된 세공 부피를 나타내었다. 전체적으로 약 50Å 이하의 세공이 대부분을 차지하고 있다. 그리고 600°C 30분의 경우 meso pore($10\text{Å} < r < 250\text{Å}$) 이상의 세공이 고루 분포하므로 수증기 활성화를 위해 유리할 것으로 생각되었다. 즉, 활성화가스가 내부로 침투하는 데 있어서 이들 세공은 그 통로가 되므로 실제 반응 면적이 높아지고 내부의 미세 세공 발달을 높일 수 있을 것으로 예상되었다. 그러나 미세공만 존재할 경우 활성화가스가 내부에 침투확산되기 어렵고, 따라서 시료표면에서 활성화가 많이 이루어 질것으로 생각되므로 흡착에 도움이되는 미세공 발달은 낮게 나타날 것으로 사료되었다.

그림 7-10은 세공 크기 분포를 나타내었다. 본 그림에서 목부탄의 경우 약 15Å 부근의 세공이 잘 발달해 있었으나, 수피 600°C 30분 탄화의 경우 세공이 고르게 발달해 있었다. 따라서 상술한 것처럼 수증기 활성화 재료로서는 600°C 30분이 적합할 것으로 생각되었다.

라. 탄화물의 SEM결과

사진 7-1은 소나무 목부(600°C 즉냉) 및 수피 탄화물(600°C, 30분 탄화)에 대한 SEM 사진을 나타내었다. 목부 및 수피 탄화물의 경우 탄화후에도 세포의 형태가 잘 유지되어 있었다. 사진 7-1에서 수피탄의 경우 목부탄에 비하여 각 세포의 크기가 불균하며, 매우 큰 것을 알 수 있다. 이것은 원래 수피와 목부의 조직적인 차이에 기인하는 것으로 사료된다. 한편, 탄화후 수피의 세포벽은 사진에 나타낸 것처럼 목부의 그것에 비하여 매우 얇다. 따라서 탄화후의 수피 강도가 약한 것은 이러한 조직적인 차이에 기인하는 것으로 생각되었다. 기계적 강도가 약한 것은 일부 강도를 요구하는 경우에 불리할 수도 있으나, 본 연구의 경우, 활성탄제조를 검토하고 있으므로 이러한 특성은 분말 활성탄 제조시 분쇄에 의한 동력소모 및 기기의 마모를 줄일 수 있

을 것으로 생각되었다.

2. 대용량 탄화시험

가. 탄화로별 소나무 수피탄 제조 스케줄

1) 이동식 간이탄화로에 의한 수피 탄화 스케줄

드럼형의 간이탄화로를 이용하여 소나무 수피를 제탄할 경우에 있어서 제탄방법, 제탄온도, 제탄시간, 제탄중의 연기색 등을 조사하여 탄화스케줄을 구명하였다.

소나무수피의 적재와 점화, 송풍에 의해 본체내 착화가 이루어지면 본체온도가 130~150℃로 올라가며 이때 수피내에 함유되어 있는 수분이 수증기로 변하여 빠져나가면서 짙은 백담갈색 연기가 발생한다. 이어 탄화로 입구의 공기조절구를 조절하여 공기량을 점차 줄여가면서 탄화공정에 들어간다. 이 과정에서 연기의 색은 회백갈색→대백갈색→담백색→대백청색으로 변해간다. 연통에서 열은 청색연기가 올라오면 탄화공정이 완료된 것으로 보고 공기조절구를 완전히 열어 정련조작을 실시하는데 이 조작에 의해 연기가 투명상태로 변한다.

정련조작은 탄화말기에 숯가마의 연기가 청백색 혹은 청색으로 변할때부터 가마입구의 통풍구 및 연도구를 점차 확대하여 통풍량을 증대시켜 가연가스 및 탄재의 일부를 연소하여 숯가마의 온도를 상승시켜 탄내의 휘발분을 적게하고 탄질을 경화시키는 조작을 말한다. 수피탄 제조시에는 정련을 약 10분 실시하고 배연의 색이 무색으로 변하면 탄화로 내부로의 공기유입을 완전히 차단하기 위한 밀폐조작을 실시하고 그대로 냉각시켰다. 냉각후 탄화로 내부온도가 80℃ 이하로 내려가면 뚜껑을 열어 출탄작업을 실시하였다.

폐드럼통을 이용한 간이탄화로에 있어서 소나무수피의 탄화는 본체온도 280~500℃, 연통온도 80~250℃에서 이루어졌으며, 정련조작에 의해 본체

및 연통부의 온도가 각각 500~600℃, 200~300℃로 올라가 제탄과정 중 최고조에 달하였다.

2) 재래식 개량탄화로에 의한 수피 탄화 스케줄

본체내에 설치된 철망 위에 소나무수피를 넣은 적재함을 적재하고 나서 뚜껑을 닫는다. 점화실내에 불쏘시개를 채우고서 점화와 동시에 송풍기를 이용하여 송풍을 실시한다. 약 10분이 경과하여 본체내 소나무수피에 착화가 이루어지면 송풍을 중지하고 공기조절구를 절반가량 폐쇄한 상태로 1시간 가량 그대로 둔다. 계속해서 공기조절구를 3/4가량 폐쇄하여 탄화를 수시간에 걸쳐 실시하고 연기가 청백색 혹은 청색으로 변하는 시점을 기준으로 정련을 실시한다. 정련을 약 10분 실시하고 배연의 색이 무색으로 변하면 탄화로 내부로의 공기유입을 완전히 차단하기 위한 밀폐조작을 실시하고 그대로 냉각시킨다. 냉각후 탄화로 내부온도가 80℃ 이하로 내려가면 뚜껑을 열어 수피활성탄을 꺼집어 내는 출탄작업을 실시한다. 탄화로의 내부온도는 착화시 500~600℃, 탄화 및 정련시 600~800℃, 출탄시 80~90℃였다.

3) 기계식 전용탄화로에 의한 수피 탄화 스케줄

본체내에 설치된 적재함에 공시 수피를 적재하고 나서 입구를 닫는다. 콘트롤박스에 부착된 연소버너보턴을 ON, OFF하여 본체내 온도가 200℃ 이상으로 올라가지 않도록 유의하며 약 2시간 예비건조하여 원재료중의 수분을 조정한다. 이어 버너를 계속 작동하여 처리온도를 1,000℃부근까지 올리고 2~3시간에 탄화를 완료함과 동시에 자동식 공기조절판과 수동식 공기조절판을 닫아 탄화로내로의 공기유입을 차단하는 밀폐조작을 행하며 냉각시킨다. 내부온도가 80℃ 이하로 내려가면 뚜껑을 열어 수피탄을 꺼집어 내는 출탄작업을 실시한다.

이상에 기술한 간이탄화로, 개량탄화로 및 기계식 전용탄화로의 제조공정,

제조온도, 제조시간, 제탄수율을 종합하여 만든 소나무수피 활성탄의 제조스케줄은 표 7-2와 같다.

탄화로별 제탄과정을 요약하면 간이탄화로와 개량탄화로는 적재→점화(송풍)→착화→탄화→정련→밀폐→냉각→출탄의 8단계이며, 기계식 전용탄화로는 적재→예비건조→탄화→정련→밀폐→냉각→출탄의 7단계이다.

전용탄화로에 있어서 제탄시간을 조사한 결과, 수피의 적재에서 예비건조까지 약 1시간, 제탄시간 2~3시간, 정련 30분~1시간, 냉각시간 20시간으로 총제탄시간은 약 25~26시간이 소요되었다. 버너에 의한 고온처리로 일반숯가마에 비해 제탄시간이 크게 단축되었으나, 3중단열처리에 의해 냉각시간이 매우 길어졌다.

탄화로별 제조시간은 재래식 개량탄화로의 경우 간이탄화로와 비슷하게 약 15시간이 소요되었으며 기계식 전용탄화로의 경우 탄화시간은 2~3시간으로 짧았으나 냉각시간이 20시간으로 매우 길어져 전체적으로 약 25시간이 소요되었다.

일반적으로 탄화로에 있어서 제탄과정 중의 정련단계에서 탄화실 내부는 최고온도에 달한다. 탄화로별 온도를 조사한 결과, 재래식 탄화로의 경우 정련시 최고온도는 600~800℃이며, 기계식 전용탄화로에서는 1,000℃ 부근에 달하였다.

나. 탄화율 및 제탄수율

원료탄재가 손실없이 완전히 숯으로 변화했을 때의 탄화량을 중량백분율로 나타낸 탄화율을 탄화로별로 조사하였다.

표 7-3에서 나타낸 바와같이 탄화율은 간이탄화로 32%, 개량탄화로 31%, 전용탄화로 30%로 탄화온도의 상승과 함께 다소 감소하는 경향을 보였다. 이러한 결과는 상술한 소용량 탄화실험의 500~900℃의 탄화수율과 매우 유사하여, 대량 제탄시에 실험실용 소규모 시험결과를 적용할 수 있을 것으로

생각되었다. 목재로 제탄한 경우의 탄화율 20~25%로서 수피의 탄화율이 일반목탄에 비해 상당히 높음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 상술한 소용량 실험 결과에서도 관찰되었다. 즉, 소나무수피는 목재에 비하여 탄화율이 높아 실제조업시 경제성이 클 것으로 생각되었다. 한편, 탄화로로 제탄할 경우 손실없이 제탄되었을 경우 이러한 수율을 얻을 수 있는 것이 된다. 그러나 실제로 제탄과정 중 연소에 의해 일부 소실되거나 다소 미탄화된 부분이 발생된다. 따라서 실제 제탄수율을 검토한 결과 표 7-3에 나타낸 것처럼, 간이탄화로 25%, 개량탄화로 23%, 전용탄화로 21%로 탄화온도의 상승과 함께 수율이 다소 감소하는 경향을 보였다. 한편 목재로 제탄한 경우의 흑탄의 제탄수율 15~20%, 백탄의 제탄수율 12~14%와 비교해 볼 경우 소나무수피의 제탄수율 역시 목탄의 경우와 비교해 상당히 높음을 알 수 있었다.

다. 대용량 탄화시료의 물성 및 흡착특성

표 7-4는 수피 탄화물의 물성과 흡착특성을 나타내었다. 본 결과에서 수피 및 소나무 목부 저온탄의 경우 낮은 온도 조건에서 탄화시키므로 휘발분이 많고 고정탄소함량이 낮은 것으로 생각되었다. 따라서 흡착특성은 가장 저조하였다. 중온탄의 경우 탄화온도가 약 600℃로서 고정탄소함량이 높고 요오드흡착량 및 비표면적이 높았다. 이러한 값은 800℃의 고온탄화조건에서 냉각시간을 1, 2시간 한 것보다 뛰어났다. 중온탄의 흡착특성은 이미 소용량 실험에서도 증명되었으나, 대용량 실험에서도 좋은 일치를 보여 앞으로 실제 조업상에 있어서 소용량 실험의 결과를 유용하게 사용할 수 있을 것으로 생각되었다. 한편 냉각시간이 늘어나면, 고정탄소의 함량은 증가하지만, 흡착특성은 매우 나빠진다. 이러한 사실은 천천히 냉각할 경우 흡착에 필요한 초미세공극이 닫히거나 발달하지 못하기 때문으로 생각된다. 한편, 소나무 수피의 중온탄 또는 800℃ 즉시냉각시의 탄은 표 7-4에 나타낸 것처럼 비교를 위하여 나타낸 참나무 고온탄의 흡착성능을 훨씬 상회하여 제탄수율이 높은

표 7-2. 탄화로별 수피탄의 제조스케줄

제 조 공 정			작 업 시 간			본 체 온 도 (℃)		
간이 탄화로	개량 탄화로	전용 탄화로	간이 탄화로	개량 탄화로	전용 탄화로	간이 탄화로	개량 탄화로	전용 탄화로
1. 적재	적재	적재	20분	20분	30분	상 온	상 온	상 온
2. 점화 (송풍)	점화 (송풍)	예비 건조	15분	15분	1시간	200	200	200℃
3. 착화	착화		20분	20분		150~200	500~600	
4. 탄화	탄화	탄화	5~7시간	3~4시간	2~3시간	400~600	500~700	800~1,000
5. 정련	정련	정련	10분	10분	0.5~1시간	500~600	600~800	1,000
6. 밀폐	밀폐	밀폐	5분	5분	1분	600	800	1,000
7. 냉각	냉각	냉각	8~9시간	10시간	20시간	100이하	100이하	100이하
8. 출탄	출탄	출탄	10분	30분	30분	80이하	80이하	80이하
탄화로	간이탄화로		개량탄화로			전용탄화로		
총계탄 시간	14~17시간		14.5~15.5시간			25~26시간		

표 7-3. 탄화로별 소나무수피탄의 탄화율 및 제탄수율

탄 화 로	간이탄화로	개량탄화로	전용탄화로
탄 화 율	32%	31%	30%
제 탄 수 율	25%	23%	21%

장점과 함께 앞으로의 이용에 크게 도움이 될 것으로 생각되었다. 참고로 나타낸 시판 활성탄(A)은 이상하게도 회분이 많고 고정탄소가 적어, 본 활성탄의 제조원료가 목재나 야자각등과같은 유기물이 아닌 것으로 생각되었다. 비

표 7-4. 시판 활성탄과 수피탄의 물리적 특성 및 흡착실험 결과

시 료	건조 감량 (%)	휘발분 (%)	회분 (%)	고정탄소 (%)	pH	요오드 흡착량 (mg/g)	비표면적 (m ² /g)
시 판 품(A)	6.2	10.7	31.3	51.8	10.6	558	562
시 판 품(B)	ND	ND	3.2	ND	ND	1,110	1,020
800℃ 즉시냉각	6.0	9.1	9.7	75.2	9.8	234	426
800℃-1시간	5.5	5.0	11.2	78.3	11.4	146	224
800℃-2시간	5.0	2.5	9.3	83.2	11.4	50	102
중 온 탄	3.1	9.6	7.8	79.6	9.4	345	420
저 온 탄	4.4	31.2	6.1	58.5	7.7	64	92
소나무(저온탄)	1.8	46.9	1.5	48.9	9.3	48	82
참나무, 1000℃	9.9	6.1	1.1	83.0	5.3	93	281

활성탄(A): 미국 TED사, 시약급, 활성탄(B): 자연과학산업사, ND: 미확인

표면적 값도 562m²/g로서 일반 시판 1급 활성탄 B와 같은 1,000m²/g정도에 비교하면 매우 낮았다. 물론 회분을 제외하고 비표면적 값을 계산한다면, 1,000m²/g정도의 흡착은 가능할 것으로 생각되었다.

이들 수피 탄화물중 흡착성능이 뛰어난 800℃ 즉시냉각 시료 및 중온탄 시료를 이용하여 로타리식 또는 정치식 수평로에서 활성탄 제조를 위한 수증기 부활을 실시하였다.

3. 소나무 수피탄의 활성화

일반적으로 수증기에 의한 활성화는 국내의 활성탄 공장에서 이용하는 방

법이다. 따라서 본 연구에서도 다양한 활성화 방법중 일반적으로 사용되고 있는 수증기에 의한 활성화법으로 수피탄화물을 활성화 시켰다. 수증기에 의한 활성화는 흡열반응이므로 일반적으로 750℃이상에서 수행한다. 따라서 수피탄의 수증기에 의한 활성화는 750℃이상의 온도조건에서 실시하였다. 시료는 전술한 소용량 탄화조건에서의 고온탄(800~900℃), 대량제조실험에서 제조한 중온탄 및 800℃ 즉시 냉각시의 수피탄을 대상으로 하였다. 활성화는 탄화종료와 동시에 수증기를 동입하는 동시 부활법, 제탄후 일단 냉각시킨후 다시 수증기 부활시키는 분리부활법의 2가지를 사용하였다. 분리 부활법의 경우, 로타리식 또는 정치식 수평로를 이용하였으며, 이들 장치의 차이에 의한 효과를 검토하였다. 또한 수증기 양에 의한 활성화 효과도 검토하였다.

가. 동시부활법에 의한 활성화

실험실용 소용량 탄화로에서 800℃와 900℃에서 탄화시키고 즉시 활성화시킨 동시부활법의 결과에 대하여 그림 7-11에 나타내었다.

800℃에서 수증기로 활성화시키면, 900℃의 경우에 비하여 수율이 서서히 감소하였다. 비표면적은 활성화 초기 급격하게 증가하였지만, 30분이상에서는 더 향상되지 않았다. 일반적으로 활성화 수율과 비표면적은 일정한 상관 관계를 가지고 있다. 따라서 수율감소와 함께 비표면적은 더욱 향상되어야 하지만, 본 실험의 경우 일정 수율 이하부터는 그렇지 못하였다. 이러한 결과는 탄화공정에서 수피탄을 냉각시키지 않으므로 냉각에 의한 세공발달이 많이 이루어지지 않았기 때문에 수증기 부활후에도 여전히 비표면적이 낮을 가능성과 후술하겠지만, 목부보다 수피층의 회분함량이 높은 것에 그 원인이 있다고 생각되었다. 그러므로 금후 고성능 활성화탄을 제조하기 위해서는 산처리 에 의한 회분 제거공정이 도입되어야 할 것이다. 이상의 결과로부터 동시부활법의 경우 고온 단시간 부활이 효과적인 것으로 생각되었다.

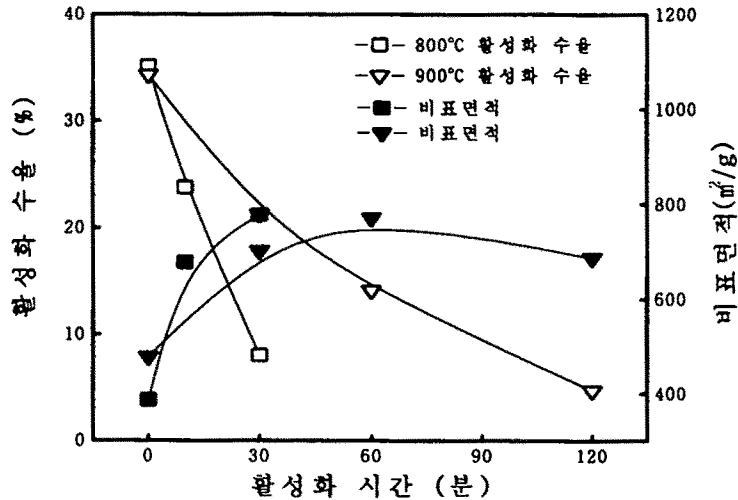


그림 7-11. 동시부활법에서 활성화 시간에 따른 활성화 수율 및 비표면적과의 관계.

나. 분리 부활법에 의한 활성화

대량제조실험에서 제조한 중은탄 및 800°C 즉시 냉각 시의 수피탄을 대상으로 분리 부활법에 의한 활성화를 실시하였다. 그림 7-12에 수평로 방식에 따른 BET 표면적과 활성화 수율과의 관계를 나타내었다. 로타리 방식의 수평로에서 수증기 부활 시킨 것은 정치식에서 처리한 것보다, 수율에 따른 BET 표면적이 높게 나타났다. 이러한 결과는 로타리방법의 경우, 발생된 수증기가 고정탄소와 균일하게 반응할 수 있으나, 정치식의 경우 고정탄소와 부분적으로 과도하게 반응하거나 반응이 충분하지 못하였기 때문으로 생각되었다. 로타리 활성화로에서 수증기량을 50ml/hr에서 100ml/hr로 늘리면, 그림 7-12에 나타낸 것처럼 낮은 활성화 수율에서 비표면적이 매우 높게 나타나 시판 활성탄과 거의 유사한 값을 나타내었다. 그러나 수율이 낮아 앞으로 본 부분에 대해서 지속적인 검토를 행해야 할 것으로 생각되었다.

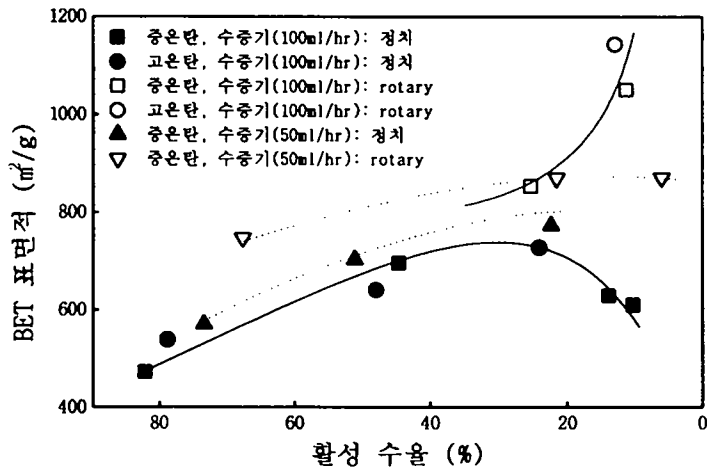


그림 7-12. 정치식 및 로타리식 수평로를 이용하여 제조한 수피
활성화물의 BET표면적과 활성화 수율과의 관계.

한편, 정치식 수평로를 이용한 경우 그 반대의 결과를 초래하였다. 이러한 결과는 탄화물이 로내에 정치된 상태에 있으므로 부분적으로 과도한 활성화가 일어났기 때문으로 생각되었다. 따라서 정치식의 경우 이들 수증기의 도입양과 속도는 활성화에 큰 영향을 미칠 것으로 생각되므로 앞으로 이에 대하여 많은 고려가 있어야 할 것으로 생각되었다.

한편, 수율에 따른 BET 표면적은 중온탄 및 고온탄에서 큰 차이를 나타내지 않았다.

요오드 흡착량은 일반적으로 BET 표면적과 일정 수율대에서 상관관계를 가지고 있으며, 본 연구에서도 그 상관이 관찰되었다. 즉, 표면적과 요오드 흡착량은 활성화율 또는 탄화율이 낮아짐과 함께 상승하였다(그림 7-13). 그러나, 정치식의 경우 활성화율 약 40%에서 급속하게 표면적 및 요오드 흡착량이 감소하여 상술한 수증기와 고정탄소와의 불균일한 반응이 그 원인으로

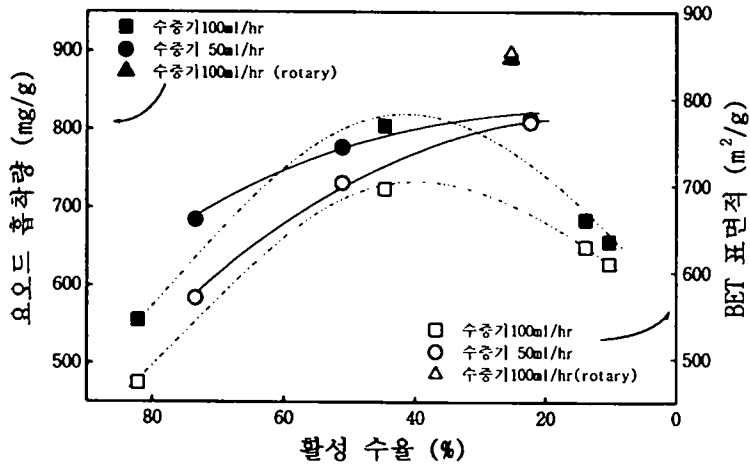


그림 7-13. 수증기 공급량 및 활성화로의 차이에 따른 요오드 흡착량 및 BET 표면적과 활성 수율과의 관계.

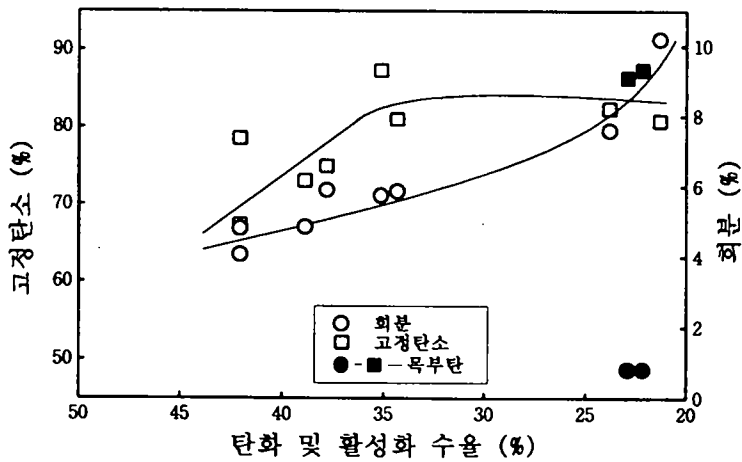


그림 7-14. 고정탄소, 회분과 수율과의 관계.

생각되었다.

따라서 정치식 수평로에서 고성능 활성탄의 제조를 위해서는 수증기 도입량을 조절하거나 수직형으로 하여 수증기와 고정탄소가 가능한 균일하게 접촉될 수 있도록 하는 것이 중요하다고 생각되었다.

한편, 수피탄을 로타리식 수평로를 이용하여 활성화 시키면, 표 7-5에 나타낸 것처럼 비표면적의 경우 활성화 전에 비하여 2.5~2.7배 상승하여 시판 1급 활성탄과 비교할 수 있는 충분한 성능을 가진다는 것을 확인하였다. 그러나 그림 7-14에 나타낸 것처럼 활성화 수율의 감소와 함께 회분함량이 높아져 비표면적 1,000m²/g이상의 경우 약 9%를 나타내었다. 이러한 결과는 수피가 목부에 비하여 원래 회분함량이 높는데 기인한다고 생각되지만, 보다 고성능 활성탄 제조를 위해서는 이러한 회분은 가능한 제거되어야 한다. 따라서 앞으로 수피로부터 고성능 활성탄 제조를 위해서는 산처리를 통하여 회분함량을 조절해야 할 것으로 생각되었다.

표 7-5. 로타리식 수평로를 이용한 수증기부활후 수피활성탄의 비표면적

	수증기부활 수율 (%)	비표면적 (m ² /g)	
		수증기부활 전	수증기부활 후
800℃ 즉시냉각	11.3	426	1,143
중온탄(600℃)	12.9	420	1,050

수증기 부활조건: 100ml/hr, 900℃, 1hr.

다. 중온탄(대량탄화)과 그 활성화물의 세공 크기 및 세공 용적 분포

그림 7-15에 시판활성탄(B)과 중온탄 활성화물(로타리식 수평로, 수증기 50ml/hr, 900℃, 45분 활성화, 수율 22%)의 질소 흡·탈착곡선을 나타내었다. 각각의 BET 표면적은, 1,020m²/g, 870m²/g였다. 여기서, 수피 활성화물의 경우 1,100m²/g이상의 높은 표면적을 가지는 시료도 있지만, 채택하지 않은 것

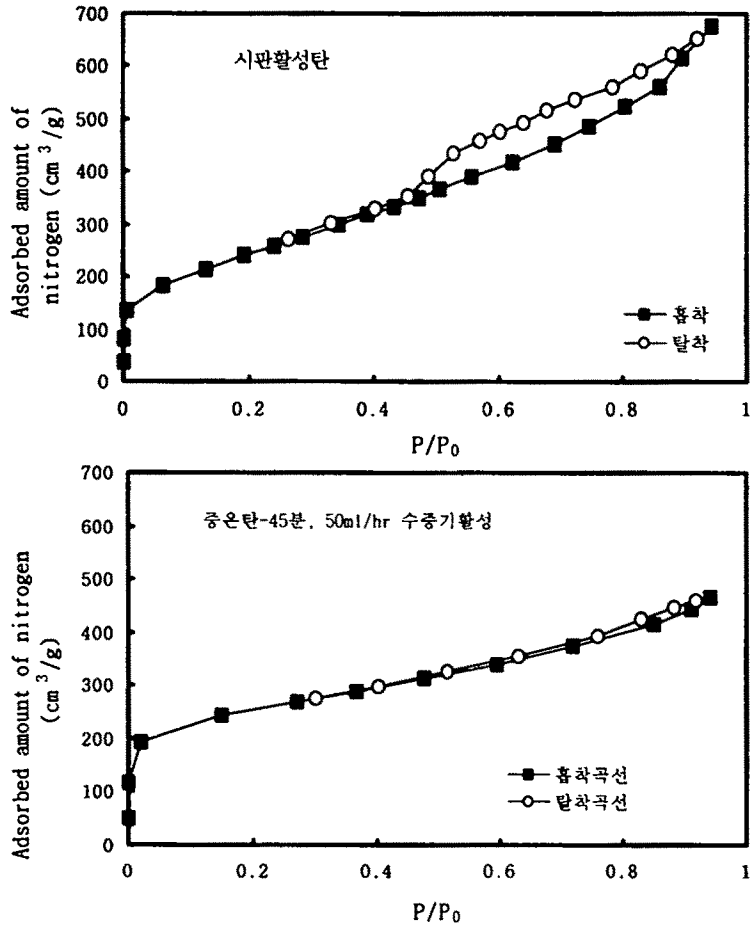


그림 7-15. 시판활성탄(B)과 수피활성화물의 질소 흡·탈착곡선.

은 수율이 너무 낮았기 때문이다. 일반적으로 기체의 흡착·탈착 등온선이 일치하지 않는 히스테레시스 현상은 세공모양과 크기에 따라 다르게 나타난다. 히스테레시스의 형태로는 보통 다섯 종류가 알려져 있으나²⁶⁾, 실제로는 이들이 혼합된 형태로 얻어지기도 한다. 히스테레시스 형태로부터 판단될 수 있는 세공모양은 잉크병이나 물통모양, 평행한 벽을 이루는 슬릿모양, 끝이

가늘어지는 원통형이나 슬릿모양 등 여러 가지가 있으나, 히스테레시스 형태만으로 세공모양을 판단하기 보다는 여러 자료를 종합하여 세공모양을 판별하는 것이 좋다^{26,27)}.

그림 7-15에서 수피 활성화물의 경우 질소 흡·탈착곡선이 거의 일치하여 히스테레시스가 거의 존재하지 않았다. 이러한 이유는 활성화물이 대부분 슬릿형 세공으로 이루어져 있으며, 끝이 가늘어지는 원추형 세공은 거의 존재하지 않기 때문으로 생각되었다. 그러나 시판활성탄의 경우 뚜렷한 히스테리시스가 존재하므로 이는 평판 사이의 슬릿상 세공도 존재하겠지만, 대부분 측면도 열린 썩기형 세공이 존재하는 것으로 생각되었다.

그림 7-16과 7-17은 대량 탄화조건에서 제조한 중온탄을 900°C, 50ml/hr (수증기)의 조건에서 45분, 60분간 수증기 활성화 시킨 시료의 세공 크기 및 그 용적 분포를 나타낸 것이다. 중온탄과 45분, 60분 활성화 시킨 시료의 BET 표면적은 각각 330m²/g, 870m²/g, 871m²/g을 나타내었다. 그리고 활성수율은 45분, 60분 각각 22%, 6%로서, 60분 활성화 시료가 45분의 그것에 비하여 낮은 수율이나 비슷한 BET 표면적을 나타낸 것은 회분함량이 높고, 오랜 활성시간으로 세공의 발달이 저하되었을 것으로 생각된다. 그러나 세공 크기 및 세공 용적의 분포는 크게 다르지 않았다. 이들 활성화 시킨 시료는 활성화 시키지 않은 중온탄에 비하여 세공이 발달되었으며, 특히 약 17Å의 세공이 많이 발달해 있었다. 또한 세공 부피에서는 meso pore(10<r<250 Å)의 부피가 수피탄보다 증가한 것을 알 수 있었다. 한편 시판활성탄은 약 20 Å 정도의 미세공이 잘 발달하였다. 이러한 세공의 발달에 의하여 수피 활성화물보다 높은 표면적을 가지는 것으로 사료되었다.

본 연구 결과로부터 수피의 경우 수증기 활성화로 표면적이 높은 활성탄의 제조가능성이 시사되었으나, 고수율에서 높은 표면적을 가질 수 있는 조건이 계속적으로 검토되어야 할 것으로 사료되었다.

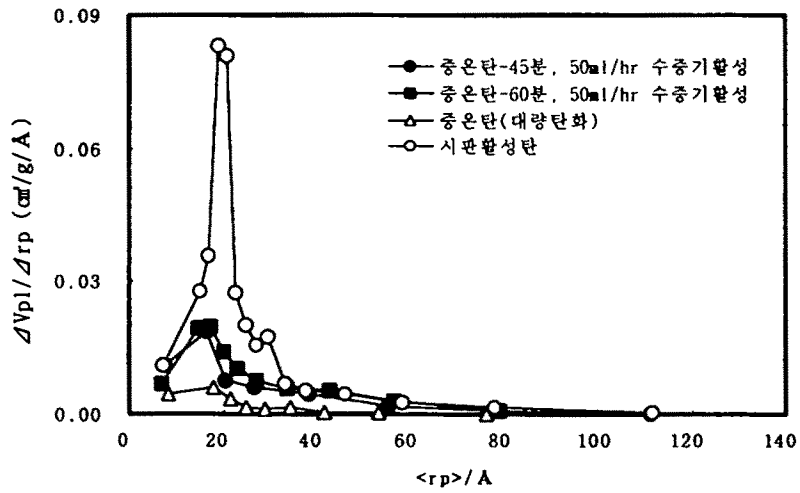


그림 7-16. 수피 중온탄, 활성화물 및 시판활성탄의 세공 크기 분포

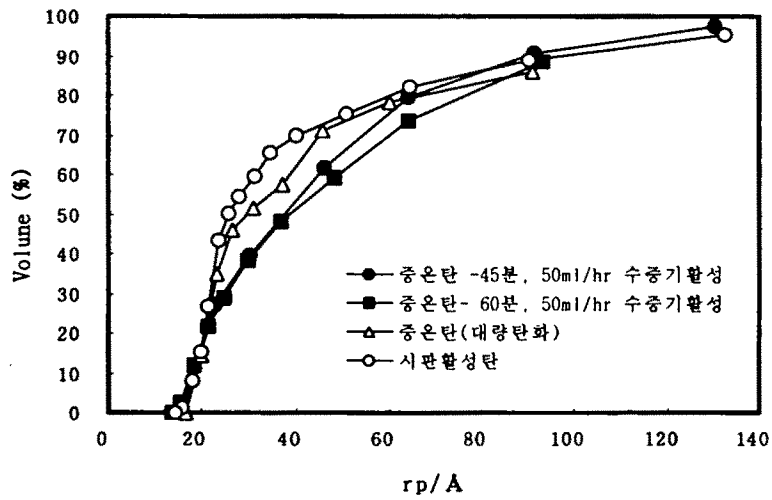


그림 7-17. 수피 중온탄, 활성화물 및 시판활성탄의 세공 용적 분포.

라. 수피 수증기 활성화물의 SEM관찰

사진 7-2에 시판 활성탄(B), 상술한 수피 중온탄의 수증기 활성화물(그림 7-16, 17참고)의 SEM관찰 결과를 나타내었다. 시판 활성탄은 표면에 잔털 같은 것으로 덮혀 있었으나, 수피 활성화물의 경우 목재 세포벽이 깨어진 형태로 있었으며, 활성화 시간과 관계 없이 표면에 큰 변화가 없었다. 이들 수피 활성화물의 표면에는 본 보고서에는 나타내지 않았으나, 30,000배 정도의 고배율로 확대할 경우 극히 일부 미세공극이 관찰되었으나, 대부분은 100,000배로 확대하여도 공극은 거의 관찰되지 않았다.

마. 수피탄화물 및 활성화물의 결정성

그림 7-18의 A, B, C는 수피 탄화물과 탄화후 활성화물의 X선 회절 결과를 나타내었다. 일반적으로 활성탄, 목탄 등은 미결정탄소(microcrystalline carbon)라고 한다. 따라서 X선 회절상은 불분명하다. 600℃ 탄화의 경우 흑연화 결정의 002면에 해당하는 25~30도 부근이 현저하지 않으나, 800~900℃로 수증기 부활시킨 시료의 경우, 이 부분의 회절강도가 향상되었다. 특히 900℃의 경우 800℃의 경우보다 더욱 그 회절 강도가 더욱 현저해져 탄소의 배열에 있어서 그 규칙성이 향상되는 것으로 추정된다.

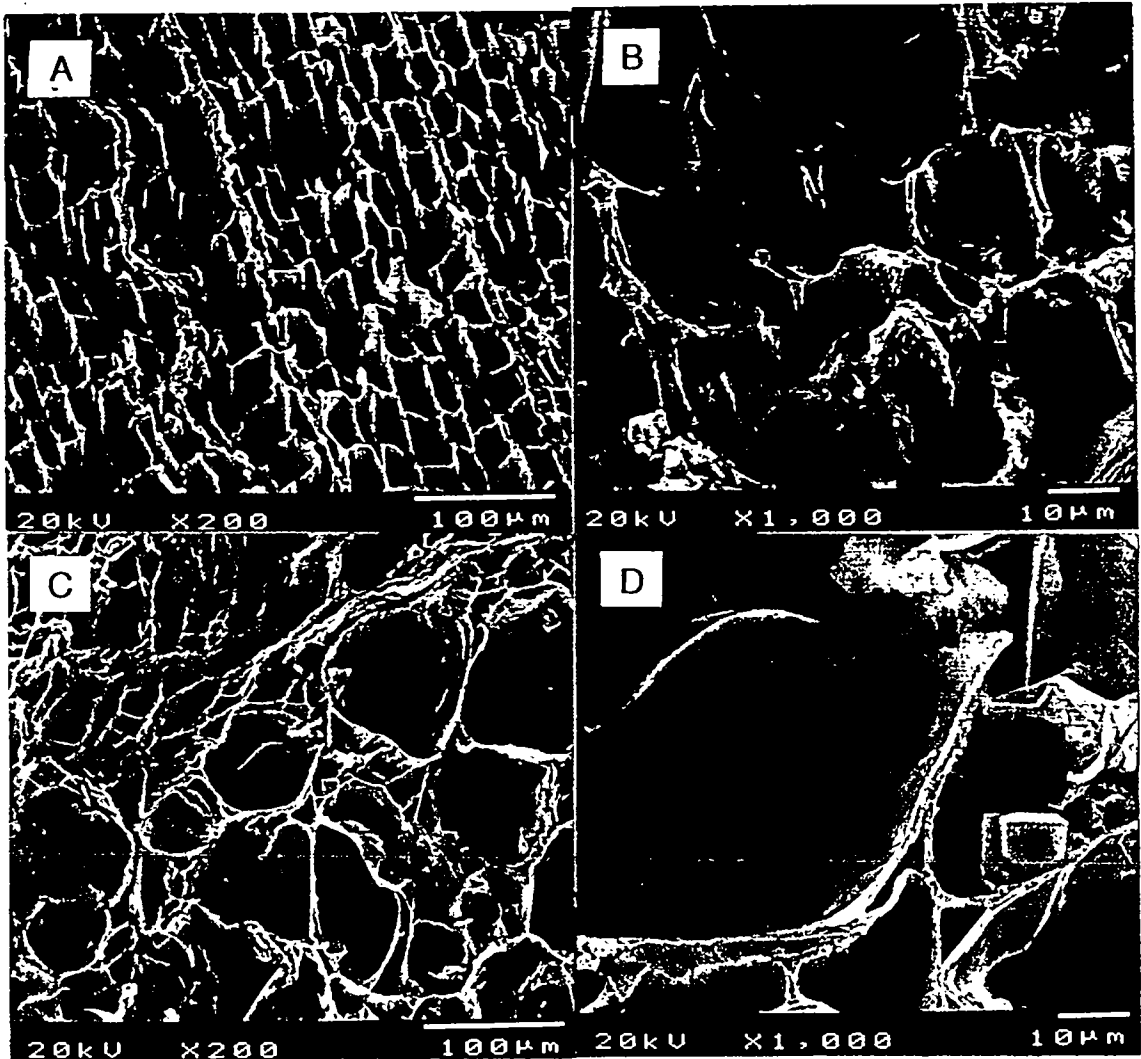


사진 7-1. 수피 및 목부탄의 SEM관찰 결과.
 A, B: 목부탄(600℃, 0분), C, D: 수피탄(600℃, 30분)

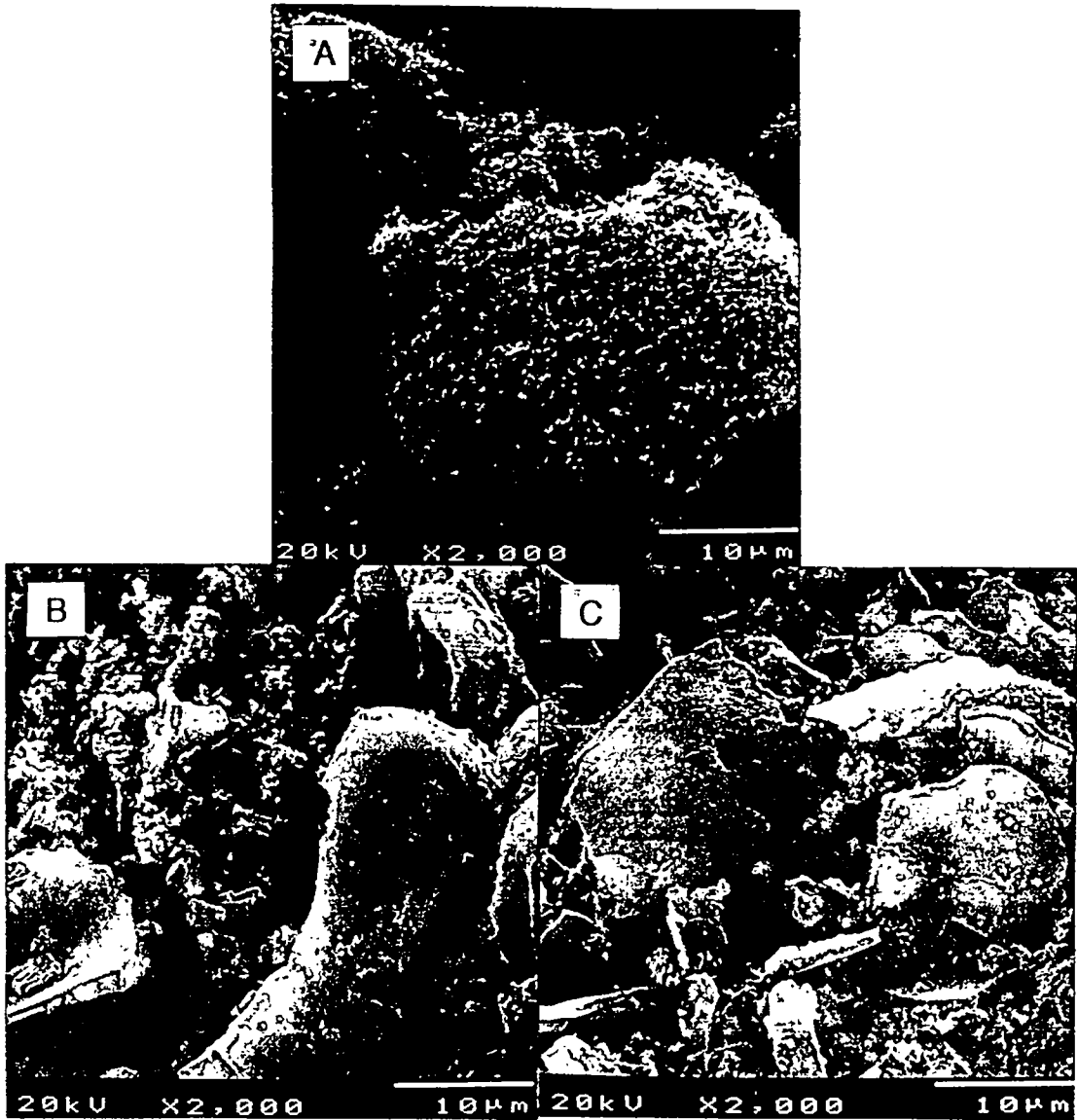


사진 7-2. 수피 및 시판활성탄의 SEM관찰 결과.
 A: 시판활성탄(B), B: 수피활성화물(활성화 45분),
 C: 수피활성화물(활성화 1시간)

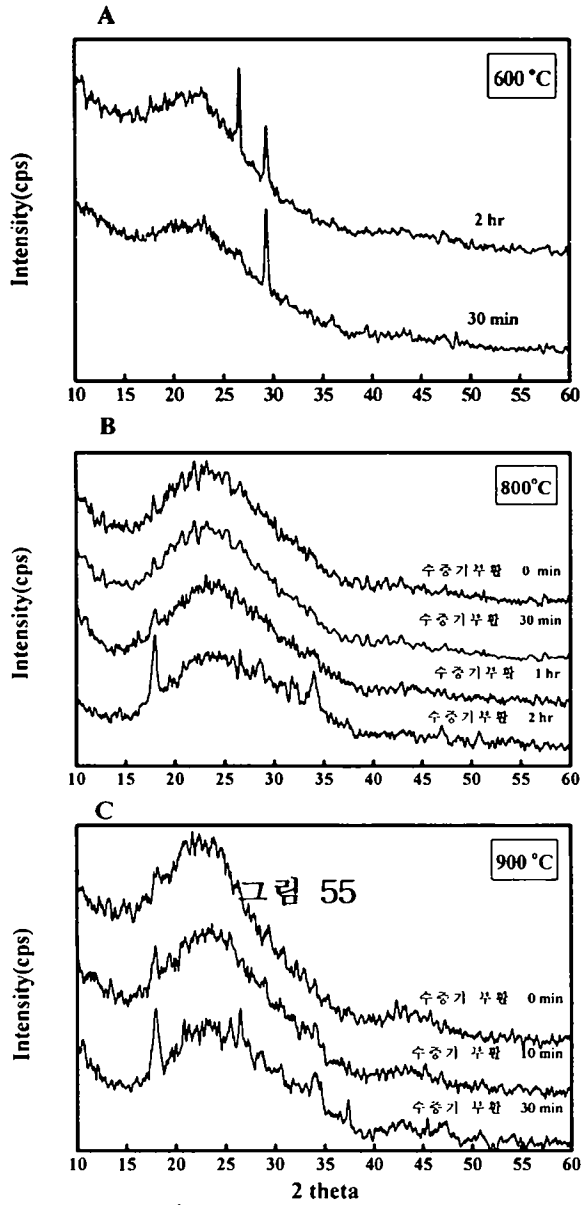


그림 7-18. 수피탄화율 및 이들의 활성화물의 X선회절 결과.

제4절 결론

소나무 수피를 실험실용 소형탄화로에서 탄화조건 및 동시부활조건을 검토하고 이들 결과를 대용량 탄화로에서 적용시험을 실시하였다.

소나무 수피를 500~900℃에서 탄화시킨 결과 약 700℃에서부터 수율이 일정해졌으며, 이때의 탄화수율은 약 35%정도였다. 한편 소나무 목부의 경우 수피의 경우보다 동일 탄화조건에서 그 수율은 22%정도로서 수피보다 탄화수율이 매우낮았다. 이들 수피를 고온에서 탄화와 동시에 수증기 활성화시키면, 수율은 급격하게 감소하였으며, 활성화 30~60분정도에 최대 비표면적을 나타내었다. 따라서 동시 활성화의 경우 장시간 활성화는 의미가 없는 것으로 생각되었다. 탄화수율에 따른 비표면적 및 요오드 흡착은 수율의 감소에 따라 급속하게 증가하였다. 그러나 비교를 위하여 나타낸 목부 탄화물의 경우 수피와는 다른 경향을 나타내었으며, 또한 동일 수율에서 현저하게 낮은 흡착특성을 나타내었다. 즉, 수피의 경우 목부보다 탄화수율 및 흡착특성이 뛰어나, 활성화제조시 좋은 원료로 사용될 수 있을 것으로 생각되었다. 이러한 실험실적인 결과를 토대로 대용량 시험을 실시하여 그 조업조건 및 물성을 검토하였다. 이들의 검토를 위하여 3종류의 탄화로를 사용하였다.

간이탄화로와 개량탄화로에 의한 활성화탄 제조스케줄은 적재→점화(송풍)→착화→탄화→정련→밀폐→냉각→출탄의 8단계의 제조공정과 직화식에 의한 수동식 공기조절구의 개폐에 의한 제조방법은 동일하며, 제조시간은 2개 탄화로 모두 약 15시간이 소요되며, 제조온도는 각각 400~600℃, 600~800℃이었다.

기계식 전용탄화로에 의한 제탄스케줄은 적재→예비건조→착화→탄화→정련→밀폐→냉각→출탄의 7단계이며, 제조방법은 열대류식에 의한 자동식 공기조절구의 개폐에 의하며, 제조온도 800~1000℃, 제조시간 25~26시간이었다.

상기 3종의 탄화로에 대한 탄화율은 간이탄화로에서 32%, 재래식 개량탄화

로에서 31%, 기계식전용탄화로에서 약 30%였다. 제탄수율은 간이탄화로 25%, 개량탄화로 23%, 전용탄화로 21%로 제탄온도의 상승과 함께 수율은 다소 감소하였으나 일반 목탄에 비해 탄화율과 제탄수율이 높았다. 이들 대형탄화로로부터 제조한 수피탄 및 분리 부활후의 시료에 대하여 각각의 물성 및 흡착특성을 검토하였다. 수피 저온탄의 경우, 탄화가 충분히 되지 않았기 때문에 비표면적과 흡착력이 낮게 나타났다. 중온탄은 800℃ 즉시냉각 시료의 흡착특성과 유사하였으며, 이들 시료가 가장 뛰어난 결과를 나타내었다. 한편, 고온에서 냉각시간을 길게하면, 흡착특성이 나빠지는 것을 확인할 수 있었다.

중온탄 및 800℃ 즉시냉각시료에 대하여 로타리식 수평로에서 수증기 부활법에 의한 활성화 실험을 실시한 결과 비표면적이 현저하게 증가하여 시판 1급 활성탄과 비교할 수 있었으나 수율이 낮았다. 따라서 활성화 수율을 높일 목적으로 수증기 양을 변화시켰으나, 활성화 수율 약 60%까지 활성화 전의 표면적 약 400m²/g보다 2배증가한 높은 값을 얻을 수 있었으나, 이후 수율이 감소하여도 1,000m²/g 이상의 표면적을 얻기는 어려웠다. 따라서 이들 부분에 대해서 더욱 검토해야 할 것으로 생각되었다. 한편, 이들 수피 활성화물은 micro 및 meso pore가 잘 발달되어 있었으며, 히스테리시스는 거의 관찰되지 않아 세공의 형태는 주로 표면상의 슬릿상으로 존재하는 것으로 생각되었다.

이상의 결과로부터 수피는 목재보다 좋은 탄화 재료이며, 수증기 활성화에 의하여 제조된 수피 활성화물의 경우, 시판 1급 활성탄보다 표면적이 약간 낮기는 하지만, 활성화 방법의 개선에 의하여 양호한 활성탄 재료로 사용될 가능성이 높은 것으로 사료되었다.

참 고 문 헌

1. 高知縣吾川村森林組合. 1995. 竹炭原料脫臭劑開發紹介資料, 特産情報 3月號 : 29~31.
2. 岸本定吉・杉浦銀治. 1980. 日曜炭やき師入門. 総合科學出版.
3. 岸本定吉. 1984. 森林エネルギーを考える. 創文: 195pp.
4. 農山漁村文化協會編. 1991. 木炭・炭で減農薬. 農山漁村文化協會.
5. 木材炭化成分多用途利用技術研究組合 編. 1990. 木炭木酢液新用途開發研究成果集.
6. 炭やきの會編. 1991. 環境を守る炭と木酢液, 家の光協會.
7. 谷田具光克 외 2인. 1991. 簡易炭化法と炭化生成物の新しい利用: 23-25.
8. 박상범. 1997. 대나무숯 제조기술개발 (I), (II). 산림 : 68-75, 96-104.
9. 박상범 외. 1997. 대나무 신용도 개발 (I) - 대나무숯 제조기술개발 -. 산림과학논문집 56 : 70~81.
10. 임업연구원. 1988. 목질탄화물의 농림업이용 특별세미나자료: 4-13.
11. 임업연구원. 1992. 목질탄화 및 탄화물의 토양개량제 이용, 임업연구원 연구자료 제74호: 126pp.
12. 정대교. 1975. 최신 임산학 : pp. 253-256.
13. 眞田雄三, 鈴木基之, 藤原 薫 編 朴永泰 譯, “新版 活性炭 -基礎와 應用-”, 東和技術, 1997.
14. 주식회사 동양탄소, “活性炭素”, 1995.
15. J. W. Hassler 著, 織田 孝, 江口良友 譯, “活性炭 -效果的な應用への手引-”, 共立出版株式會社, 1978.
16. 황병호외 11명 공저, “목질바이오매스”, 선진문화사, 1998.
17. S. C. Kim, I. K. Hong: Pore Development of the Activated Carbon

- Prepared by Steam Activation Process, J. Ind. Eng. Chem (1998) Vol. 4, No. 4.
18. 김규성: 질소흡착법에 의한 활성탄의 세공구조 측정, 전남대학교 석사학위논문 (1988).
 19. 유상희, 김학희: 커피폐기물을 이용한 활성탄의 제조 - $ZnCl_2$ 활성화, 공업화학 (1998), 9(4), pp. 509~515.
 20. 오재규: PVC플라스틱을 원료로 한 활성탄 제조, 전남대학교 석사학위논문 (1981).
 21. 김광무: 페아크릴섬유를 이용한 섬유상 활성탄의 제조, 한국과학기술원 석사학위논문 (1995).
 22. 최근희: 페타이어로부터 분말활성탄 제조, 아주대학교 석사학위논문 (1994).
 23. 김상철, 박경애, 이승범, 홍인권: 석탄배합비율과 제조공정조건에 따른 활성탄의 물성변화, 공업화학 (1998), 9(6), pp. 835~841.
 24. 박수진, 김기동, 이재락: 활성탄소의 산-염기 표면처리에 따른 N_2 , CO_2 및 NH_3 -흡착거동, 공업화학 (1998), 9(6), pp. 920~923.
 25. 전학제: 촉매개론, 도서출판한림원 (1992), pp. 14~56.
 26. J. M. Thomas, W. J. Thomas: Principles and practice of heterogeneous catalysis, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim(Federal Republic of Germany) (1997).
 27. 전학제: 촉매개론, 도서출판한림원 (1992), pp. 22~48.