

크라프트펄프의 과산화수소 표백에 첨가제가 미치는 영향

김용식 · 최광자 · 김영일 · 윤병호
강원대학교 산림과학대학 제지공학과

1. 서론

최근들어 환경에 대한 관심이 급증되고 있기 때문에, ECF나 TCF 표백단에 과산화수소의 이용이 시도되고 있다. 그러나 과산화수소로 만족스런 탈리그닌화, 점도유지 그리고 백색도를 얻기 위해서는 높은 온도, 압력, pH와 반응시간 등의 적절한 조건이 요구되며, 게다가 최종 생산물의 품질저하 뿐만 아니라 장치, 에너지, 그리고 약품 비용이 다른 표백제 보다 더 많이 드는 등의 단점이 있다. 이에 과산화수소표백을 좀더 효과적으로 이용하는 방법의 하나로 TAED(Tetraacetylenediamine), Mo(몰리브덴 금속이온) 그리고 AQ(Anthraquinone) 등을 첨가제로 하여 탈리그닌, 셀룰로오스의 분해 억제, 백색도 향상 등을 얻고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

2.1.1 펄프

습식 크라프트 펄프(동해펄프)를 DTPA 전처리한 펄프(카파값 11.88, 점도 18.05cps, 백색도 37.22%)를 사용하였다.

2.1.2 시약

Anthraquinone은 Aldrich사의 제품을, TAED(Tetraacetylenediamine)은 Fluka사의 제품을, 몰리브덴은 Sigma사의 Ammonium Molybdate 그리고 킬레이트 화합물 DTPA (Diethylenetriaminepentaacetic acid)는 Merk사의 제품을 사용하였고 기타 시약 NaOH, Na₂S₂O₃, H₂SO₄, KI, Starch 들은 덕산 순화학제품을 사용하였다. 또한 용매로 사용된 H₂O은 초순수의 제조기로 정제하여 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 전처리

미표백크라프트 펄프 중의 중금속을 제거하기 위하여 산성 증류수(pH 5.5)로 세척한 후, 펄프농도 3.5%, 펄프당 0.05% DTPA로, pH 5.5, 50℃에서 30분간 처리한 후 증류수로 세척·여과하였다. 이때 물은 증류 및 이온 교환수지를 통해 이중으로 처리된 H₂O를 사용하였다.

2.2.2 과산화수소 표백

전처리한 미표백크라프트 펄프를 비닐백 및 autoclave(고온고압반응장치)에 펄프농도 5%, pH 6.5, 8.5, 10.5, 11.5에서 과산화수소 첨가량 2.0%, 소디움실리케이트·1.5%, 마그네슘 설파이트 0.1%, 50~120℃, 120분간 처리하였다. 또한 첨가제는 과산화수소 몰비율로 0~2 비율까지 첨가하였으며, AQ는 펄프당 0~0.2%까지 첨가하였다. 표백의 마지막 부분에서 NaHSO₃를 사용하여 pH를 5로 조절하여 잔존 과산화수소를 분해시킨 후 증류수로 세척하였다. 첨가제 효과의 재현성을 고려하여 5번의 반복 실험을 하였다.

2.2.2.1 과산화수소 및 과초산(Peracetic acid) 정량

과산화수소와 TAED가 반응하여 과초산을 생성시키기 때문에 잔존 과산화수소 및 과초산을 측정하였다. 즉, 일정한 시간 간격으로 샘플용액 20ml를 취하여 증류수로 희석시킨 후 황산용액과 KI용액을 넣고 0℃에서 반응시킨 후, 이때 생성된 I₂를 Na₂S₂O₃로 적정하였다. 그러나, 0℃에서는 과산화수소와 KI는 반응이 일어나지 않는다. 따라서 과초산 정량 후 온도를 25℃로 올린 다음 과산화수소를 위와 동일한 방법으로 측정하였다.

2.2.4 펄프의 물성 측정

표백후 카파값은 Tappi Standard T236 cm-85, 점도는Tappi Standard om-89 그리고 백색도는Tappi Standard T452 om-87방법에 의해 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 표준 용액의 과산화수소와 첨가제 처리에 따른 잔존 과산화수소 측정

본 실험에서는 펄프 표백에 과산화수소를 처리하기 전에 과산화수소의 작용을 이해하기 위해 표준 용액에서의 첨가제 처리에 따른 과산화수소의 반응을 조사하였다. 그림 1, 2에서 보여주듯이, 표준용액에서의 과산화수소와 TAED 처리시 pH 11.5일 때 반응 초기에 과산화수소가 급격히 감소되는 반면 과초산(Peracetic acid)이 급격히 생성됨을 알 수 있다. 이는 과산화수소가 TAED와 반응해서 과초산이 생성($X-Ac + HOO^- \rightarrow X^+ + AcOOOH$)되기 때문이다.²⁾ 이때 pH가 높을수록 과산화음이온이 더 많이 존재하기 때문에 과초산의 생성의 속도가 아울러 빠르다.

그림 3은 몰르브덴(Mo)이 TAED와 비슷하게 반응초기에는 과산화수소가 급격히 분해되지만 pH에는 영향을 받지 않는 것으로 사료된다. 이때 몰르브덴은 과산화수소와 반응하여 과산화몰리브덴(Peroxomolybdate)을 생성된다($Mo^{+5}-OH + H_2O_2 \rightarrow Mo^{+5}-OOH + H_2O$). 그러나 AQ의 경우에는 그림 4에서 보여 주듯이 전혀 과산화수소에 영향을 주지 않음을 알 있었다.

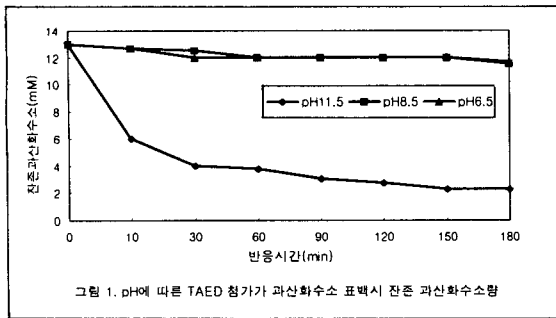


그림 1. pH에 따른 TAED 첨가가 과산화수소 표백시 잔존 과산화수소량

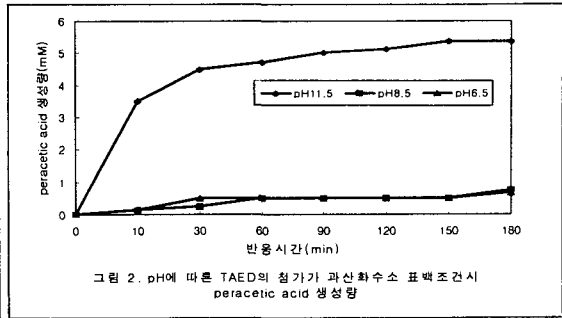


그림 2. pH에 따른 TAED의 첨가가 과산화수소 표백조건시 peracetic acid 생성량

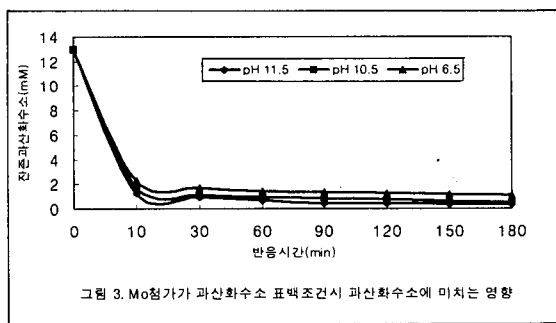


그림 3. Mo첨가가 과산화수소 표백조건시 과산화수소에 미치는 영향

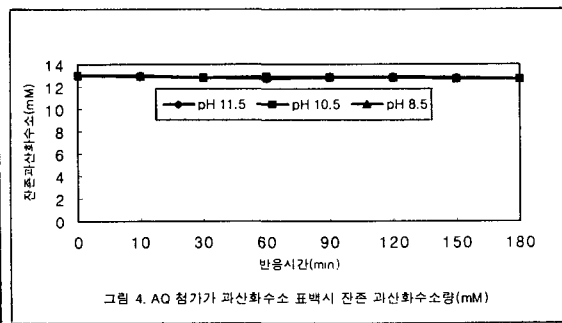


그림 4. AO 첨가가 과산화수소 표백시 잔존 과산화수소량(mM)

3.2 크라프트펄프의 과산화수소 표백시 첨가제 처리가 펄프 표백성에 미치는 영향

3.2.1 TEAD 첨가제의 영향

과산화수소 표백시 첨가제를 첨가하지 않을 경우 카파값은 8.17, 백색도는 53.47% 그리고 점도는 16.3cps이다. 그림 5, 6, 7.은 다양한 pH에서 TAED를 과산화수소와 혼합처리 했을 때의 첨가량에 따른 표백 결과를 보여주고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 pH 11.5로 조절했을 때 TAED 첨가의 효과가 뚜렷이 좋게 나타났다. 카파값은 3~4포인트 감소되었고 백색도는 10% 그리고 점도는 2~3cps 감소되었다. 이는 그림 1, 2에서 알 수 있듯이 알칼리 조건하에서 TAED가 반응초기에 과초산을 생성시킴으로서 탈리그닌화를 가속화 시킨 결과로 사료된다.

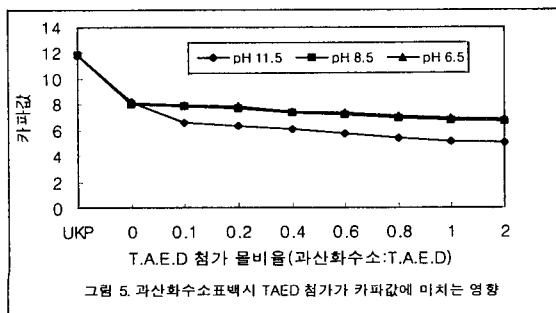


그림 5. 과산화수소표백시 TAED 첨가가 카파값에 미치는 영향

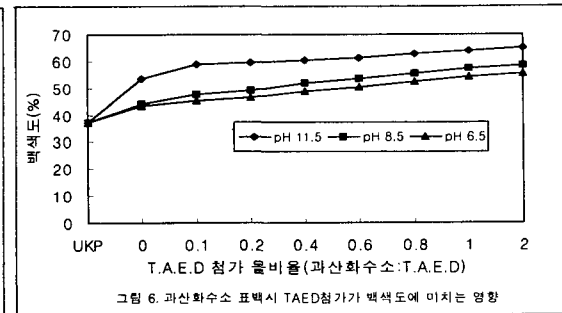


그림 6. 과산화수소 표백시 TAED첨가가 백색도에 미치는 영향

표 1은 과산화수소와 TEAD를 1:1몰 비율로 첨가했을때의 온도에 따른 카파값, 백색도 및 점도 등에 미치는 영향을 보여주고 있다. 데이터에서 알 수 있듯이 비교적 낮은 온도에서도 탈리그닌 및 백색도에는 좋은 영향을 미치고 있으나 점도는 다소 감소되었다.

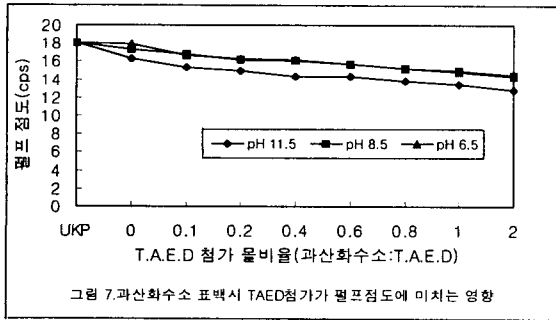


표 1. 온도의 영향

반응온도 (°C)	Control			TAED		
	카파값	백색도 (%)	점도 (cps)	카파값	백색도 (%)	점도 (cps)
50	9.87	49.04	17.25	6.42	59.93	15.74
70	8.18	52.52	16.30	5.15	63.78	13.50
90	8.03	55.23	15.24	4.84	67.53	12.84

3.2.2 Molybdate 첨가제(Mo)의 영향

그림 8, 9, 10은 TAED와 동일한 조건으로 molybdate(Mo)를 처리했을 때의 결과를 보여주고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 pH 6.5 및 8.5로 조절했을 때 Mo 첨가시 좋은 탈리그닌화를 가져왔으며, 백색도는 약간의 증가를 가져왔다. 또한 카파값과 백색도의 경우에 Mo 처리량에 대해서는 아무런 효과를 가져오지 않았다. 그러나, 점도의 경우 과산화수소와 Mo의 몰 첨가 비율이 0.4 이후 현저히 감소되는 경향을 나타냈다. 이는 Mo이 과산화수소와 반응하여 생성된 peroxomolybdate(과산화몰리브덴)의 산화력이 중성 pH 조건에서 강하게 작용하는 반면, 오히려 선택성은 떨어지는 것으로 사료된다.

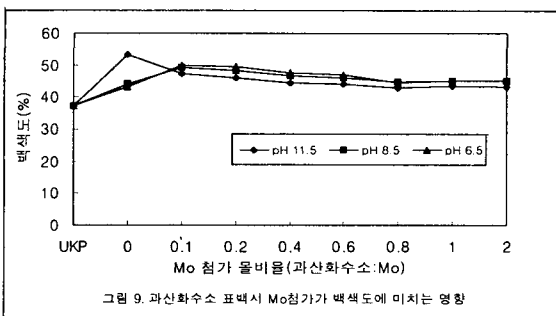
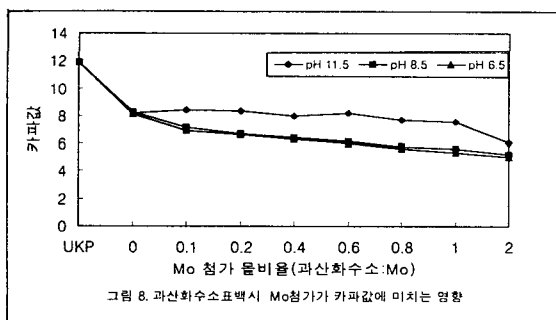


표 2는 과산화수소와 Mo를 1:1몰 비율로 첨가했을때의 온도에 따른 카파값, 백색도 및 점도에 미치는 영향을 보여주고 있다. 70°C에서 탈리그닌화는 증가되지만 백색도 및 점도는 TAED에 비해 좋지 않은 결과를 가져옴을 알 수 있었다.

반응온도 (°C)	Control			Mo		
	카파값	백색도 (%)	점도 (cps)	카파값	백색도 (%)	점도 (cps)
50	9.87	49.04	17.25	8.31	38.82	13.25
70	8.18	52.52	16.30	5.35	45.21	10.04
90	8.03	55.23	15.24	4.51	46.17	9.67

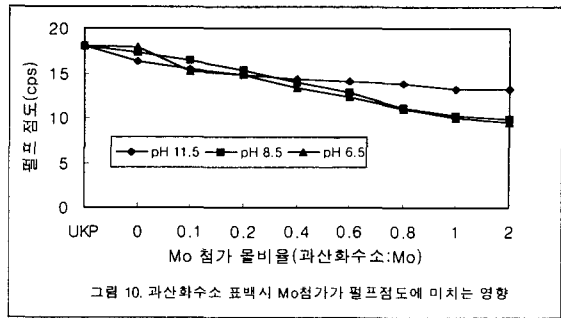


그림 10. 과산화수소 표백시 Mo첨가가 필프점도에 미치는 영향

3.2.3 AQ 첨가제의 영향

AQ를 과산화수소 절건 펄프당 첨가했을때의 결과를 살펴보았다(그림 11, 12, 13). 그림에서 알 수 있듯이 pH 11.5로 조절했을 때 AQ 첨가시 탈리그닌화 및 백색도 향상은 거의 없다. 점도의 경우 펄프당 0.01% 첨가시에 17.7cps로 초기 점도 18.05cps와 비교해 볼 때 거의 변화가 없음을 알 수 있다. 이는 AQ가 셀룰로오스 사슬의 말단기의 알데히디기로부터 전자가 전이되어 AHQ(Anthrahydroquinone)가 되는 것에 기인하여 셀룰로오스의 알데히디기가 카르복실산으로 전환되어 보다 안정한 형태로 되고, 또한 이러한 AHQ는 리그닌을 선택적으로 공격한다. 그러나 100°C이하의 저온도에서는 AQ가 주로 AHQ로 전환되고, 100°C이상의 고온도에서 리그닌을 공격한다는 기존의 AQ-알카리 펄핑 연구 결과와 비슷한 결과를 나타냈다(표 3).1)

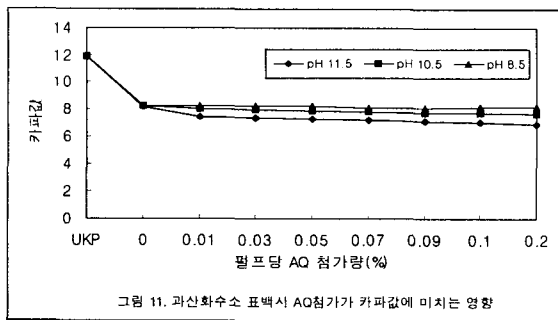


그림 11. 과산화수소 표백시 AQ첨가가 카파값에 미치는 영향

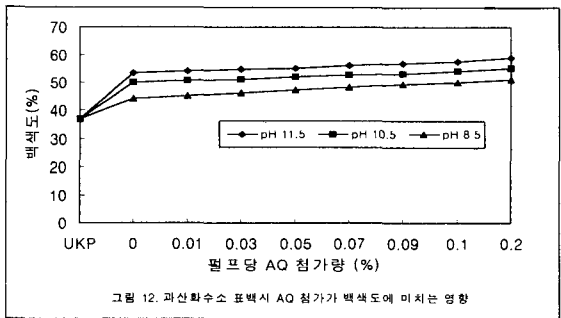


그림 12. 과산화수소 표백시 AQ첨가가 백색도에 미치는 영향

반응온도 (°C)	Control			AQ		
	카파값	백색도 (%)	점도 (cps)	카파값	백색도 (%)	점도 (cps)
50	9.87	49.04	17.25	9.85	47.73	17.65
70	8.18	52.52	16.30	7.01	53.85	17.01
90	8.03	55.23	15.24	6.25	56.65	16.02
120	7.26	58.21	12.54	5.82	60.25	15.14

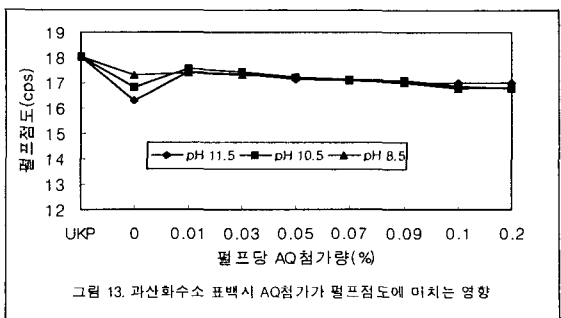


그림 13. 과산화수소 표백시 AQ첨가가 필프점도에 미치는 영향

3.2.4 AQ와 TAED 이중 첨가의 영향

AQ의 점도유지 효과와 TAED의 탈리그닌화 효과를 동시에 발현 시키고자 두 첨가제를 혼합처리해 보았다. 표 4에서 볼 수 있듯이 TAED가 과산화수소와 반응하여 과초산을 생성시켜 pH를 떨어뜨리기 때문에 AQ를 TAED와 동시에 첨가하지 않고, AQ를 반응 초기에 첨가한 후 일정한 시간의 간격으로 TAED를 첨가하여 반응시켰다. 그림 14에서 나타나듯이 이중 첨가제 처리시 다소의 카파값의 감소와 백색도 향상의 결과를 가져왔으며, 점도의 경우는 그림 15에서 보여주듯이 AQ를 단독으로 첨가했을 때와 비슷하게 점도가 유지되었다(그림 16).

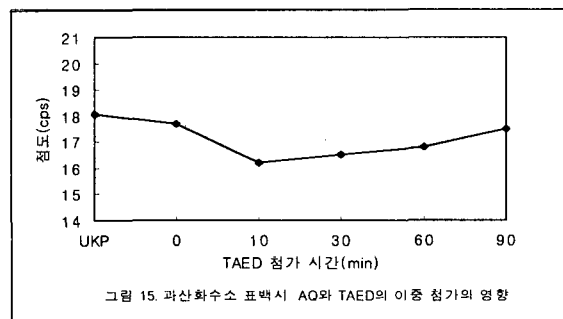
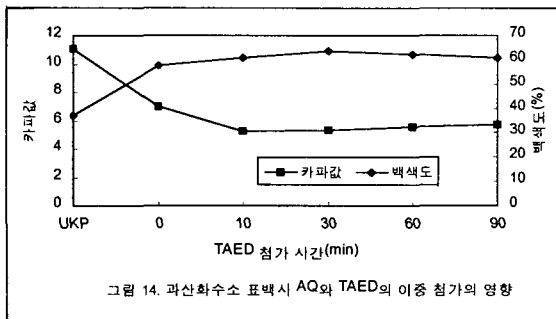
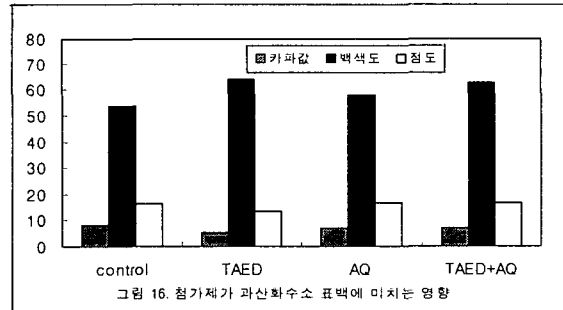


표 4. 과산화수소 표백조건에 첨가제의 첨가시 pH의 변화

반응시간 (min)	pH				비교
	control	TAED	Mo	AQ	
0	11.5	11.5	11.5	11.5	
10	11.5	7.9	5.1	11.4	
30	11.5	6.4	5.0	11.4	
60	11.5	5.8	5.0	11.4	
90	11.5	5.7	5.0	11.3	
120	11.5	5.5	4.9	11.4	
180	11.5	5.3	4.9	11.3	



3.2.5 PA, PAE, PAP 표백단 표백시 첨가제의 표백 효과

첨가제들이 과산화수소 표백시 다른 활성종으로 전환되어 반응이 일어나므로 과산화수소 표백 후, 펄프내에 산화된 리그닌이 잔존될 것으로 생각되었으나 실제로 알칼리 추출후 카파값 및 백색도 향상은 별로 차이가 없었다. 이는 표 4에서 알 수 있듯이 TAED 및 Mo의 경우 다른 활성종이 생성되는 과정에서 표백단의 pH 역시 중성 또는 약산성의 범위로 감소 또는 중화되어 표백처리 후 세척과정에서 거의 제거되는 것에 기인하는 것으로 사료된다. Mo의 경우 PA단 처리시에는 탈리그닌화가 좋게 일어나지만 백색도 향상은 없었다. 그러나, PAP단 처리 후에는 PP단 처리시와 유사한 백색도 향상 효과를 나타냈다.

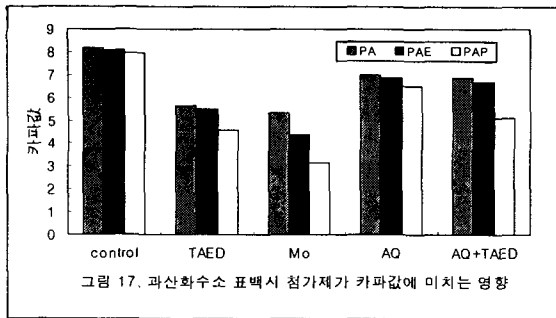


그림 17. 과산화수소 표백시 첨가제가 카파값에 미치는 영향

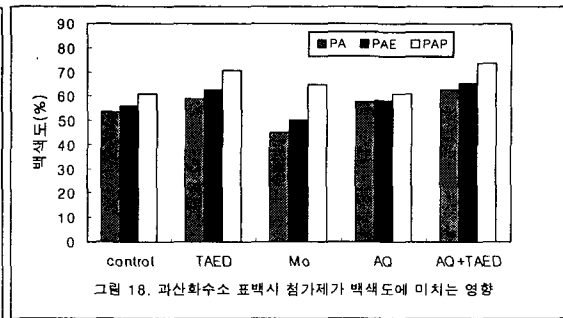


그림 18. 과산화수소 표백시 첨가제가 백색도에 미치는 영향

4. 결론

위의 결과들을 통해, 과산화수소 표백시 첨가제 처리를 통해 보다 효과적인 펄프표백 효과를 가져옴을 알 수 있었다. Mo 처리시에는 탈리그닌화는 증가하는 반면, 백색도 및 점도에는 좋은 영향을 주지 않았다. 그러므로 다단표백의 첫단에서 소량의 사용이 가능하리라 사료된다. TAED처리에서는 탈리그닌화와 백색도 모두 증가하였으며, 점도는 약간 감소되는 결과를 나타냈다. 반면에, AQ의 경우에는 비교적 다른 첨가제보다 점도 저하가 적게 나타났다. 이와 같은 결과들을 응용한 (TAED+AQ) 혼합 처리시에는 탈리그닌화 및 백색도 증가와 동시에 점도 유지를 가져와 최적의 표백 효과를 가져옴을 알 수 있었다. 앞으로 이에 대한 보다 자세한 연구가 필요하리라 사료된다.

5. 참고문헌

1. Terrence J. Blain, Anthraquinone pulping: fifteen years later, Tappi journal 76(3): 137(1993)
2. M. M. Sain, C. Daneault and M. Parenteau, Bleach Activation of Thermomechanical pulp, pp. 62-69, the canadian journal of chemical engineering, vol75 (2) 1997