

첨가제가 이산화염소 표백에 미치는 영향

윤병호, 왕립군, 김세종, 김용식, 최경화
강원대학교 제지공학과

ABSTRACT

In chlorine dioxide delignification or bleaching, chlorate is mainly formed by the reaction between chlorite and hypochlorous acid, thus scavengers of chlorine or hypochlorous acid can be used to reduce the formation of chlorate which is unfavorable to environment.

In this study, additives such as sulfamic acid, DMSO, hydrogen peroxide, or sodium chlorite was added to chlorine solution or pure ClO_2 solution to check their reactivity with Cl_2 and ClO_2 . These additives were also added directly into general ClO_2 solution which contained certain amount of chlorine, then the additive-treated ClO_2 solution were used in bleaching stages. The aim of this procedure was to remove the original amount of chlorine that was thought to be possibly the main reason for the formation of chlorate and AOX.

The additives were found to be able to eliminate chlorine very fast and selectively, but H_2O_2 should be used under pH 4, otherwise it also reacts with ClO_2 . After the additives reacted with Cl_2 , DMSO turned into an inactive product $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$, while sulfamic acid turned into HClSO_3H that still remained active in oxidation, and NaClO_2 produced ClO_2 . The addition of NaClO_2 showed significant improvement in delignification but the deeper delignification

led to higher formation of chlorate. When the additive-treated chlorine dioxide solutions were used in bleaching, both sulfamic acid, DMSO, and hydrogen peroxide showed no significant changes of DE brightness and Kappa number. The formation of chlorate was reduced by addition of sulfamic acid, DMSO and hydrogen peroxide.

서론

표백은 제지공정 특성상 많은 공해물질을 배출하는 공정이다. 표백약품 중 이산화염소 같은 경우는 우수한 표백효과를 발현할 수 있다는 장점을 가지고 있으나 chlorate나 AOX 같은 유독성 물질을 배출한다는 단점을 가지고 있다. 이중 chlorate는 표백의 전 pH 영역에서 리그닌과 반응하지 않기 때문에 이산화염소의 산화력을 손실시켜 표백 효과를 저하시킨다.

현재에 와서는 환경에 대한 관심의 증가로 인해서 이러한 공해물질의 발생을 최소화 할 수 있는 여러가지 방법들에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

그 중에서 sulfamic acid($\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$), DMSO (CH_3SOCH_3), hydrogen peroxide (H_2O_2), sodium chlorite (NaClO_2)와 같은 첨가제를 이용해서 chlorine을 제거시켜 chlorate의 형성을 줄일 수 있는 방법을 연구하였다. 또한 이러한 첨가제들을 첨가했을 경우 Cl_2 및 ClO_2 와의 반응성, 그리고 표백에 미치는 영향들을 연구하였다.

실험방법

본 연구에서 사용한 Pulp는 동해펄프의 UKP로써 Kappa Number는 17.6, Brightness는 29.15%이고, 점도는 19.0 cps이다.

본 연구에서 사용되는 이산화염소 수용액은 실제 공장 (R3 process)에서 일반적으로

사용되는 이산화염소 수용액과 같이 약간의 염소가 포함된 이산화염소용액을 사용하였다. 즉 염소의 양이 전체 이산화염소 수용액 중 산화력의 7%에 해당되도록 조절하였다.

이번 연구에서는 이러한 첨가제 (sulfamic acid, DMSO, hydrogen peroxide, sodium chlorite)들을 Cl₂용액에 투입하여 Cl₂의 제거량을 측정하였다. 만약 첨가제들이 ClO₂와도 반응을 하게 되면 이산화염소의 산화력을 저하시킬 가능성이 있으므로 ClO₂용액에도 첨가제를 투입시켜 ClO₂와의 반응성을 확인하였다. 마지막으로 첨가제의 첨가가 이산화염소의 표백효과와 표백시 chlorate의 생성에 미치는 영향을 조사했다.

결과 및 고찰

1. 첨가제에 의한 chlorine의 제거

1.1 Sulfamic acid에 의한 염소의 제거

Sulfamic acid와 Cl₂의 반응은 다음과 같다.



Table 1. Reaction of Cl₂ with sulfamic acid

Original Cl ₂ (mmol)	0.664	0.664	0.664	0.664	0.664
Sulfamic acid added (mol)	0	0.510	1.030	1.540	2.060
Consumed Na ₂ S ₂ O ₃ (ml)	12.88	12.85	12.82	12.84	12.86
Residual active chlorine (mmol)	0.644	0.642	0.641	0.642	0.643

위의 Table 1. 에서 잔존염소량은 염소수용액 정량에서와 같은 식으로 계산하였다. 위의 결과와 같이 sulfamic acid의 첨가로 잔존염소량은 크게 변하지 않았다. 따라서 sulfamic acid가 염소와 반응하지 않은 것 같은 값을 나타내었다. 그러나 Yi, N^[4]등의 연구 결과에 의하면 sulfamic acid와 HOCl이 반응해서 생성된 HCINSO₃H은 리그닌과

같은 유기물질과 반응할 수 있다는 것이 증명되었다. 따라서 sulfamic acid와 HCIO의 반응에 의하여 생성된 HCINSO₃H도 산화제의 역할을 하는 것으로 생각된다. 이러한 이유로 sulfamic acid를 첨가할 때 염소수용액의 총 산화력이 떨어지지 않았다.

확실한 결과를 위해 HPLC를 이용한 분석을 한 결과 그림1.에서와 같이 sulfamic acid와 chlorine의 반응으로 HCINSO₃H가 생성된 것을 확인하였다.

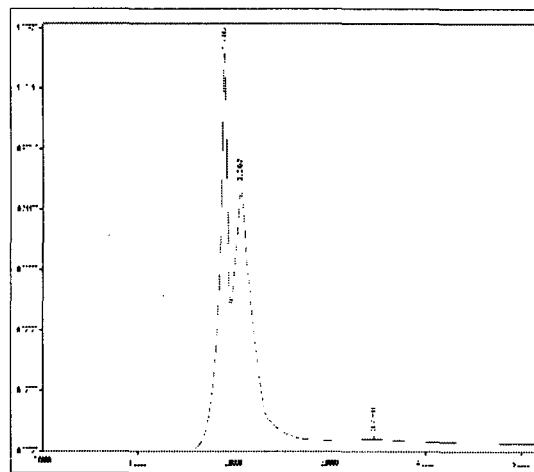
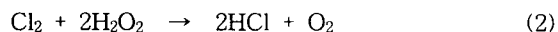


그림 1. sulfamic acid와 chlorine 반응액의 HPLC chromatogram

1.2 H₂O₂에 의한 chlorine의 제거

과산화수소와 염소와의 반응식은 다음과 같다.



KI의 첨가에 의해서 급속히 붉은 색으로의 변색이 일어난다면 그것은 염소가 과량임을 나타내는 것이고 변색이 천천히 일어나고 (NH₄)₂MoO₄의 첨가에 의해서 변색 반응이 급속히 일어난다는 것은 과산화수소의 과량을 나타낸다.^[2]

Table 2. Reaction of Cl₂ with H₂O₂

H ₂ O ₂ Added	0	0.465	0.930	1.395	1.860
Reacted Cl ₂	0	0.465	0.930	0.945	0.945
Reacted H ₂ O ₂	0	0.464	0.928	0.943	0.944

이 실험에서 반응한 염소량과 반응한 과산화수소량이 거의 일치했다. 따라서 과산화수소는 염소와 같은 몰수의 반응을 한다는 것을 알 수 있다.

1.3 DMSO에 의한 염소의 제거

DMSO와 염소와의 반응은 아래의 반응식을 따른다.

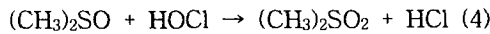
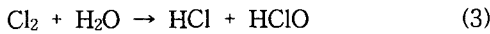


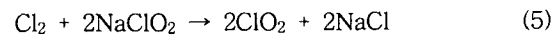
Table 3. Reaction of Cl₂ with DMSO (mmol)

Original Cl ₂	0.842	0.842	0.842	0.842	0.842
DMSO added	0	0.320	0.640	0.960	1.280
Residue Chlorine	0.842	0.520	0.201	0	0

Table 3에서 볼 수 있듯이 잔존염소량은 DMSO 첨가량이 증가할수록 감소하였다. 또한 DMSO첨가량과 염소의 감소량이 거의 일치했다. 따라서 DMSO는 효과적인 염소의 포착제로 이용할 수 있다는 것을 알 수 있다.

1.4 NaClO₂에 의한 염소의 제거

NaClO₂와 염소와의 반응은 다음의 반응을 따른다.



OXE before reaction

=OXE from 1mol Cl₂ + OXE from 2mol NaClO₂ + OXE from residue chlorine or chlorite

=10mol OXE + OXE from residue chlorine or chlorite

OXE after reaction

=OXE from 2mol ClO₂ + OXE from residue chlorine or chlorite

=10mol OXE + OXE from residue chlorine or chlorite

(OXE : oxidizing equivalent)

이론적으로 볼 때 NaClO₂의 첨가에 의한 OXE의 변화는 없다. 이 것은 KI를 이용한 적정 방법에 의해서 chlorine이나 chlorite가 얼마나 많은 반응을 하였는지 나타내지 못한다는 것을 의미한다. 그러나 ClO₂의 생성은 NaClO₂가 염소수용액에 가해졌을 때 색의 변화로부터 쉽게 관찰될 수 있었다. 반응 결과 값은 다음과 같다.

Table 4. Reaction of Cl₂ with NaClO₂

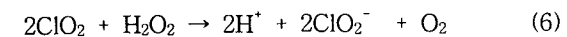
Original Cl ₂ (mmol)	1.43	1.43	1.43	1.43	1.43
NaClO ₂ added(mmeq)	0	2.18	4.35	6.53	10.88
반응전 총 OXE(mmeq)	1.43	3.61	5.78	7.96	12.31
반응후 총 OXE(mmeq)	1.43	3.59	5.76	7.92	12.28

이상의 결과에서 보여지는 것과 같이 NaClO₂의 첨가로 총 OXE가 감소하지 않았다. 이러한 것은 NaClO₂가 뛰어난 효과를 나타낼 수 있다는 것을 말해준다.

2. 첨가제와 ClO₂와의 반응

2. 1 ClO₂용액에서의 H₂O₂의 영향

이론적으로 이산화염소는 다음 식과 같이 과산화수소와 반응할 수 있다.



그렇게 되면 H₂O₂의 첨가가 chlorine dioxide의 OXE를 크게 감소시킬 우려가 있

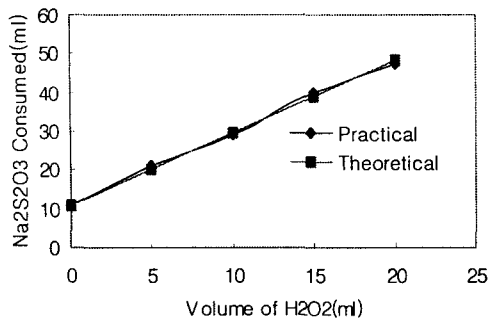
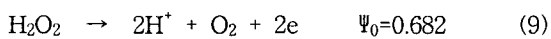


그림 2. H₂O₂첨가에 의한 ClO₂용액의 산화력 변화.

게 된다. 이러한 가능성을 알아보기 위하여 순수한 chlorine dioxide에 H₂O₂를 첨가하여 반응시켜 보았다.

위의 그림 2 에서 볼 수 있듯이, H₂O₂와 ClO₂와의 반응전후의 OXE가 같다. 이것은 H₂O₂가 ClO₂와 반응하지 않았음을 말해준다. 이러한 결과는 Y.Ni, G.J. Kubes 와 A.R.P van Heiningen에 의해서 연구되었는데 이들의 연구에서 위의 반응식 (5)는 pH6에서는 빠르게 반응하며 낮은 pH에서는 급격히 감소한다고 발표되었다. 이러한 것은 다음의 반응식을 통해 쉽게 이해할 수 있다.



$$E_0 = \Psi_0 \text{ClO}_2/\text{ClO}_2^- - \Psi_0 \text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2 = 0.578 \quad (10)$$

$$E = E_0 - (0.0592/2) \lg \left(\frac{[\text{HClO}_2]^2}{[\text{H}_2\text{O}_2][\text{ClO}_2]^2} \right) \quad (11)$$

E가 0보다 큰 값을 갖는다는 것은 반응이 일어난다는 것을 의미하며 (11)의 식에 의해서 pH가 낮아질수록 E값이 마이너스 쪽에 근접해간다는 것을 알 수 있다. 즉 pH가 낮아질수록 ClO₂와 H₂O₂의 반응성이 떨어진다.

2.2 DMSO, sulfamic acid, NaClO₂와 Chlorine dioxide의 반응

순수한 ClO₂에 첨가제들(DMSO, sulfamic

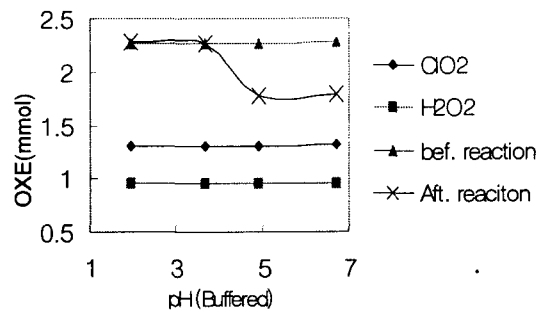


그림 3. pH의 변화가 H₂O₂와 ClO₂의 반응에 미치는 영향.

acid, NaClO₂)을 첨가시켜 반응성을 알아본 결과 반응성을 보이지 않았다.

3. 첨가제들이 이산화염소의 탈리그닌과 chlorate형성에 미치는 영향

Table 5. Effects of additives on ClO₂ delignification and chlorate formation.

Treat-ment	D ₀ Bright.(%)	D ₀ E Bright.(%)	Kappa No.(D ₀ E)	Chlorate (ppm)
Control	53.89	59.67	6.60	133.5
SA	53.71	58.44	6.71	95.8
DMSO	51.67	56.75	6.92	65.5
H2O2	50.75	55.53	7.73	51.2
NaClO2	62.75	66.25	4.77	205.5

Table 5에서 보는 바와 같이 D₀E Brightness와 D₀ Brightness의 차이는 Control의 경우가 첨가제를 사용하는 경우보다 더 컸다. 이것은 ClO₂ 중 chlorine이 존재하는 편이 표백 시 더 많은 염소화(chlorination)를 시켰기 때문이다. H₂O₂, DMSO, sulfamic acid등의 첨가는 이산화염소의 탈리그닌에 아주 큰 영향을 미치지 않는 것으로 보일 수 있고 또한 H₂O₂, DMSO, sulfamic acid의 첨가로 인해 chlorate 생성이 감소하였다는 것을 알 수 있다.

위의 결과에서 첨가제를 투입해서 Cl_2 를 제거한 후 표백처리를 했을 경우 원래의 ClO_2 용액 중 Cl_2 가 갖던 산화력은 표백에 관여하지 않았다고 할 수 있다. 따라서 Cl_2 의 제거로 인한 산화력의 손실이 탈리그닌을 감소시킬 수 있다는 생각을 할 수 있다. 하지만 결과상으로는 큰 차이를 보이지 않고 있다. 이러한 결과는 Cl_2 의 제거로 인해 chlorate의 생성이 감소하였기 때문으로 생각된다. chlorate는 ClO_2 의 산화력을 감소시켜 표백 효과를 저하시키는 역할을 하므로 결과적으로 chlorate의 생성이 감소함으로써 ClO_2 의 산화력 손실을 줄였다고 생각할 수 있다.

또한 sulfamic acid의 경우는 Cl_2 가 갖던 산화력이 표백에 관여하지 않았음에도 탈리그닌이 크게 감소하지 않은 것은 Cl_2 와 산화력이 비슷한 HCINSO_3H 이 생성되기 때문이다. 따라서 Cl_2 의 제거로 인한 산화력의 저하를 어느 정도 보충할 수 있을 것으로 생각된다.

또한 여기서 주목 할만한 사실은 NaClO_2 의 첨가시의 탈리그닌의 증가이다. 이러한 원인은 산성 하에서 NaClO_2 가 리그닌과 반응할 수 있기 때문이며, NaClO_2 가 chlorine과 반응하여 ClO_2 를 생성하는데 그 원인을 들 수 있다. 하지만 NaClO_2 의 첨가 시 탈리그닌은 증가하는 반면 chlorate가 급격히 증가한다. 하지만 탈리그닌의 증가폭에 대한 증가로 생각한다면 큰 영향을 미치지 않는다. 따라서 NaClO_2 는 다른 첨가제들보다 우수한 효과를 발휘할 수 있는 것으로 결론 지을 수 있다.

결론

첨가제(H_2O_2 , DMSO, Sulfamic acid, NaClO_2)는 chlorine과 선택적으로 빠른 반응을 한다. H_2O_2 를 Cl_2/ClO_2 용액 중 Cl_2 의 포착제로 사용할 경우 pH를 4이하로 설정해야 한다. pH4 이상에서는 H_2O_2 가 ClO_2 와 반응하므로 ClO_2 의 OXE를 감소시켜 표백효과가

저하된다. DMSO는 Cl_2 와 반응하여 비활성 물질인 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ 를 생성하고 sulfamic acid는 산화력이 있는 HCINSO_3H 생성한다. 또한 NaClO_2 는 Cl_2 와 반응하여 ClO_2 를 생성한다.

NaClO_2 를 Cl_2/ClO_2 용액에 첨가하여 표백 처리하면 DE brightness가 크게 증가하고 kappa number가 크게 떨어졌다. H_2O_2 , Sulfamic acid와 DMSO의 경우 DE brightness와 Kappa number가 크게 변하지 않았다.

첨가제의 첨가 시 chlorate형성이 감소하였다. 그러나 여기서 NaClO_2 의 경우는 오히려 chlorate의 형성이 증가했다. 하지만 탈리그닌의 증가로 인해 chlorate의 형성이 증가한 것으로 보아야 한다. 따라서 NaClO_2 가 각 첨가제들 중 가장 양호한 표백 효과를 가졌다고 할 수 있다.

참고문헌

1. Torsten Nilsson and Lars Sjöström, Losses in chlorine dioxide as a result of chlorate formation during bleaching. pp. 643-647, Svensk Papperstidning nr 17, 1974.
2. Kraft, F., Pulp and Paper Manufacture, Vol. 1, 2nd edition, pp. 724, McGill-Hill, New York, 1976.
3. Y. Ni, A. R. P. van Heiningen, Developmet of phenolic lignin during ClO_2 bleaching of kraft pulp, pp. 153-161, J. Wood Chemistry and Technology, 151(1), 1995.
4. Y. Ni, G. J. Kubes and A. R. P. Van Heiningen, Reduction of the formation of organic bound chlorine during ClO_2 bleaching, pp. 103-106, Journal of Pulp and Paper Science, 20 (4), 1994.
5. M. J. Joncourt, G. Mortha, D. Lachenal, Investigations on the effect of additives during ClO_2 prebleaching, J 6-1, 1997 International Symposium of Wood and Pulping Chemistry.