

산소계 촉진제와 이산화염소의 상호작용이 표백효과에 미치는 영향

윤병호 · 박상준 · 김은영
강원대학교 산림과학대학 제지공학과

1. 서론

최근 환경에 대한 인식이 높아지면서 펄프 표백의 주류를 이루어온 염소 표백의 사용이 감소되고 있으며, 환경 친화적인 표백으로 ECF(Elementary Chlorine Free)나 TCF(Elementary Chlorine Free)의 표백방법이 개발 연구되고 있다. 이 중 ECF표백에서의 이산화염소 표백제는 기존의 염소 표백제에 비해 환경에 좋지 않은 문제를 발생시키는 AOX의 생성량이 적으며, 또한 셀룰로오스와 반응하지 않는 장점이 있다.

그러나 이산화염소 표백제 또한 염소계 약품이기 때문에 염소계 생성물이 ClO_3 , ClO_2 , Cl^- 이 생성되어 이에 대한 회수 및 처리문제가 발생한다. 특히 chlorate의 경우에는 표백시 모든 pH영역에서 리그닌과 반응하지 않기 때문에 표백효과가 감소된다. 이러한 문제를 해결하기 위한 시도로 이산화염소 표백제의 사용량을 줄이면서 표백효과를 유지시키거나 증가시키는 방법들이 연구되고 있다. 그 대표적인 방법으로 오존⁶⁾이나 persulphate⁸⁾와 같은 산소계 약품을 이용하여 이산화염소를 부분적으로 대체하는 방법 등이 있다.

본 연구에서는 산소계 약품인 hydrogen peroxide(H_2O_2), molybdate($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot\text{H}_2\text{O}$), peracetic acid($\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$), sodium chlorite(NaClO_2)를 이산화염소 산화력의 25%로 대체, 산화촉진 시켜 기존의 표백효과를 유지하면서 이산화염소의 사용량을 감소시키고자 하였으며, 촉진제와 이산화염소 사이의 상호작용이 표백 효과에 미치는 영향을 알아보려고 하였다. hydrogen peroxide의 경우에는 이전의 실험에서 이산화염소와 함께 사용하여 표백하였을 때 기대 이하의 효과를 나타내었기 때문에, hydrogen peroxide와 반응하여 보다 뛰어난 친전자 반응성을 지니는 peroxomolybdate를 생성시키는 molybdate를 함께 처리하여 펄프 표백 효과를 개선하고자 하였다. 또한 peracetic acid의 경우, 이산화염소 처리 전이나 다단계 표백의 마지막 단계에서의 효용성은 알려져 있지만, 이산화염소와 함께 처리하는 것에 대한 연구는 이루어지지 않았다. 그러므로 이에 따른 표백의 효율성을 조사하고자 한다.

2. 실험 재료 및 방법

2. 1. 실험 재료

(1) 펄프

카파값 12.68, 함수율 71.5%의 미표백 크라프트 펄프를 사용하였다.

(2) 이산화염소 용액

이산화염소 용액은 산성 조건 하에서 냉각된 증류수에 염소가스를 직접 용해시켜 만든 염소 용액에 차아염소산염 용액을 첨가한 후, 질소 가스로 치환시켜 발생한 이산화염소 가스를 다시 증류수에 용해시켜 제조하였다.

(3) 첨가제

NaClO₂, H₂O₂, CH₃CO₃H, molybdate (Ammonium Molybdate Tetrahydrate)를 산화촉진제로 사용하였으며, KMnO₄를 사용하였다.

(4) 완충용액

0.1M의 PHP(Potassium Hydrogen Phthalate)와 0.1M의 HCl을 1:0.7의 비율로 섞은 후 NaOH를 첨가하여 pH 2.6으로 조절하였다.

2. 2. 실험방법

이산화염소 산화력의 25%에 해당하는 촉진제와 이산화염소를 혼합한 후, 펄프와 미리 준비해 둔 완충용액과 함께 비닐 백에 넣어 반응시켰다. 이때의 D₀ 표백조건은 펄프농도 3%, Kappa factor 0.15, 반응온도 60℃, 반응시간 60분으로 조절해 주었다. D₀ 표백 후, 알칼리 추출 조건은 펄프농도 3%, NaOH첨가량 0.7%, 반응온도 70℃로 60분간 처리하였다.

표백 후, 폐액 내의 chlorate의 생성량 및 펄프의 카파값과 점도를 측정하였으며, 수초지를 제조하여 백색도를 측정하였다. 폐액의 chlorate량은 Tappi standard T700om-93에 의거하여 측정하였고, 카파값은 Tappi standard T236cm-85, 펄프점도는 T230om-89에 의해 각각 측정하였다. 그리고 백색도는 Elrepho3000을 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 이산화염소 표백 시 다양한 산화촉진제가 표백효과에 미치는 영향

이산화염소 표백 시 산화촉진제들을 처리한 결과는 그림 1, 2, 3에서 보여준다. 그림 1에서 볼 수 있듯이 sodium chlorite를 처리했을 때와 hydrogen peroxide + molybdate의 경우에는 촉진제를 처리하지 않았을 때의 탈리그닌화 효율과 유사한 결과를 나타내었다. 반면에, peracetic acid의 경우에는 보다 낮은 탈리그닌화를 나타냈다. 백색도의 경우에도 탈리그닌 효율과 마찬가지로 sodium chlorite와 hydrogen peroxide + molybdate의 경우에는 거의 유사하거나 개선된 결과를 나타냈으나, peracetic acid의 경우에는 두드러진 백색도 감소를 나타내었다(그림 2 참조). 또한 표백 후, 펄프의 점도를 측정한 결과, sodium chlorite의 경우에는 촉진제를 처리하지 않고 이산화염소 표백을 하였을 경우와 유사한 결과를 나타내었다. hydrogen peroxide + molybdate의 경우, hydrogen peroxide 자체가 갖는 비선택성으로 인한 점도 저하 효과⁴⁾가 molybdate를 함께 첨가함으로써 개선됨을 알 수 있었다. 그러나 peracetic acid의 경우를 보면 점도가 두드러지게 감소하였다(그림 3 참조). 이와 같은 결과를 통해서 sodium chlorite와 hydrogen peroxide + molybdate는 이산화염소 표백시 산화촉진제로서 좋은 효과를 나타냄을 알 수 있었으며, 반면에 peracetic acid는 산화촉진제로서 사용하는데 문제가 있음을 알 수 있었다.

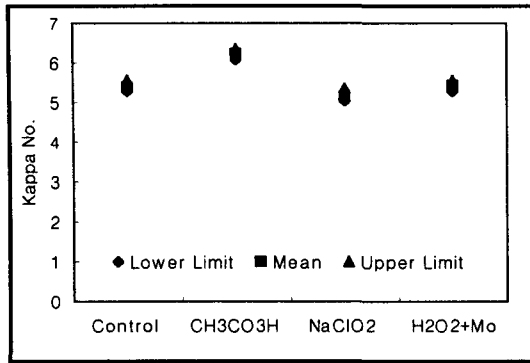


그림 1 축진제에 따른 카파값의 변화

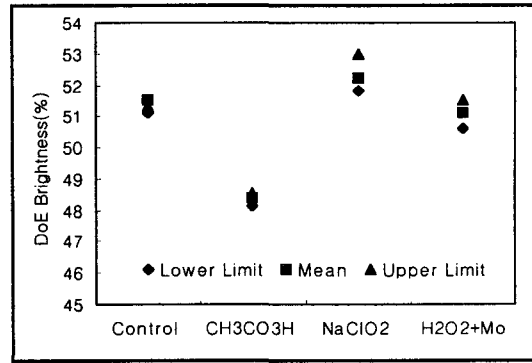


그림 2 축진제에 따른 백색도의 변화

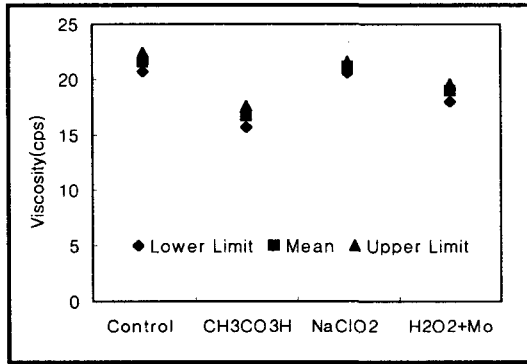


그림 3 축진제에 따른 펄프점도의 변화

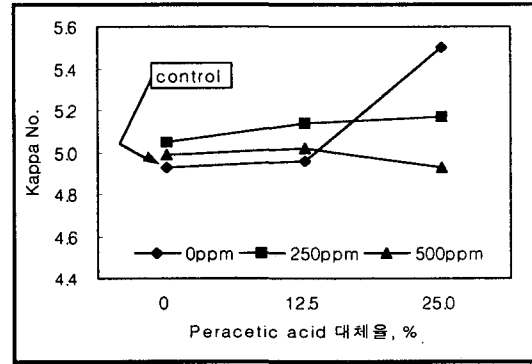


그림 4 peracetic acid 대체율과 Molybdate 첨가량 변화에 따른 카파값의 변화

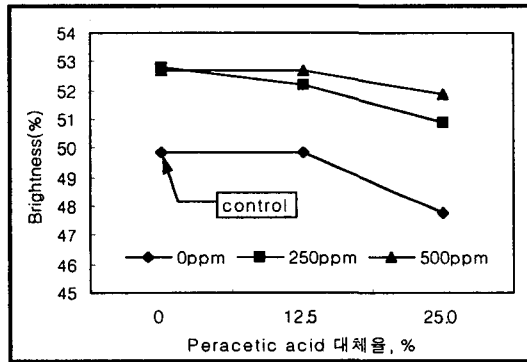


그림 5 peracetic acid 대체율과 Molybdate 첨가량 변화에 따른 백색도의 변화

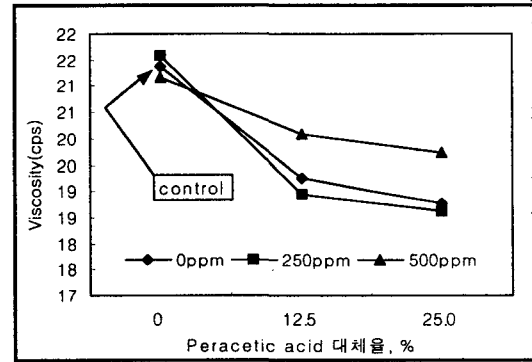


그림 6 peracetic acid 대체율과 Molybdate 첨가량 변화에 따른 펄프점도의 변화

3. 2. 이산화염소 표백 시 Peracetic acid + Molybdate 첨가제의 영향

위에서 언급한 바와 같이, peracetic acid는 이산화염소 표백 시 산화축진제로서 사용할 경우 좋지 않은 결과를 나타내기 때문에, 이를 개선하기 위한 방법으로 hydrogen peroxide

와 마찬가지로 molybdate를 함께 처리해 보았다. molybdate의 효용성에 대한 더 자세한 결과를 얻기 위해서 peracetic acid를 이산화염소의 산화력에 대해 0, 12.5, 25%로 그 대체율을 변화시키고 각각의 조건에 molybdate를 각각 0 ppm, 250 ppm, 500 ppm으로 조절 첨가하여 이산화염소 표백 효과에 미치는 molybdate와 peracetic acid의 효용성을 알아보았다.

실험 결과, 그림 4에서 보는 바와 같이 이산화염소 표백 시 molybdate만을 첨가하였을 경우 탈리그닌 효율이 약간 감소하는 경향을 보였지만 첨가량이 증가할수록 탈리그닌 효율이 개선되는 것을 알 수 있었다. peracetic acid와 molybdate를 동시에 처리하였을 경우, molybdate의 첨가량이 증가할수록 peracetic acid의 탈리그닌 효율을 개선시킴을 알 수 있었다. 백색도의 경우를 보면 molybdate만을 처리하였을 경우 그림 4에서 예상할 수 있는 결과보다 높은 수치의 백색도를 나타냈다. 그리고 peracetic acid와 함께 처리할 경우, molybdate의 첨가량이 증가할수록 백색도가 개선된 반면, peracetic acid 대체율이 증가할수록 백색도는 감소하였다(그림 5 참조). 점도도 백색도와 거의 유사한 결과를 나타내었다(그림 6 참조). 이러한 결과로 볼 때, 이산화염소 표백시 산화촉진제로 peracetic acid보다는 molybdate를 이용하는 것이 더 좋은 표백 효율을 나타내는 것을 알 수 있었다. 앞으로 이에 대한 보다 자세한 연구가 필요하다고 본다.

3. 3. 이산화염소 표백 시 산화촉진제가 펄프표백 폐액에 미치는 영향

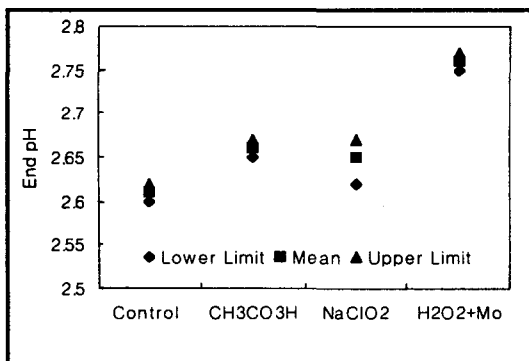


그림 7 촉진제에 따른 pH의 변화

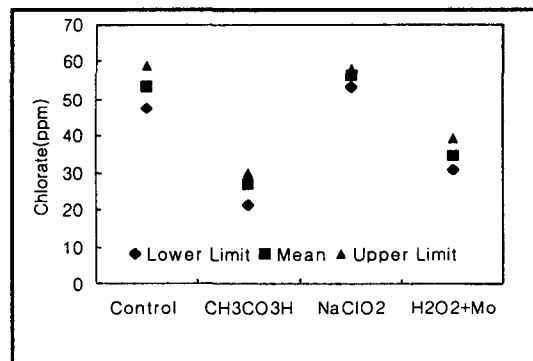


그림 8 촉진제에 따른 chlorate 생산량의 변화

이산화염소 표백 시 산화촉진제가 펄프 표백 폐액에 미치는 영향을 알아보기 위해 표백 후 폐액의 end pH 및 chlorate의 생성량을 측정하였다. 그림 7에서는 폐액의 end pH의 나타냈는데, 그림에서 보는 바와 같이 산화촉진제를 처리하지 않은 경우와 비교했을 때 peracetic acid나 sodium chlorite는 큰 변화는 없었다. 반면에 hydrogen peroxide + molybdate의 경우는 pH가 증가하였다. 이처럼 pH가 증가한 것은 산화촉진제 첨가에 의해 이산화염소 첨가량이 감소함으로써 그 감소량(25%)만큼 pH가 상승한 것으로 생각된다. 그러나 peracetic이나 sodium chlorite의 경우는, peracetic acid는 그 자체가 산의 역할을 하고, 또한 sodium chlorite는 이산화염소 용액과 미리 혼합시켜 처리하기 때문에 펄프 용액내

ClO_2 함유량이 이산화염소만을 처리하였을 때와 큰 차이가 없다($5\text{ClO}_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow 4\text{ClO}_2 + \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$). 그러므로 pH가 거의 변화하지 않는다.

앞에서 언급한 바와 같이 chlorate는 표백효율을 저하시킨다. 그러므로 chlorate 생성량을 측정할 필요가 있다. 그림 8은 D_0 표백 이후의 chlorate의 생성량을 보여주고 있다. 그림에서도 볼 수 있듯이, peracetic acid와 hydrogen peroxide + molybdate의 경우에는 chlorate의 생성량이 현저하게 감소함을 알 수 있다. 이것은 산화촉진제를 첨가에 의해 이산화염소 첨가량이 감소함에 기인한 것으로 생각되며, sodium chlorite의 경우는 앞에서도 언급한 것처럼 표백약품 중에 포함되어있는 ClO_2 의 양이 이산화염소만을 처리하였을 때와 차이가 없기 때문에 같은 수준의 chlorate를 생성키는 것으로 보인다.

4. 결론

1. 이산화염소 표백 시 sodium chlorite, hydrogen peroxide + molybdate, peracetic acid를 처리한 결과는 다음과 같이 나타났다.

- (1) Sodium chlorite 처리 시, 이산화염소만을 처리했을 때보다 탈리그닌 효율 및 백색도, 점도 유지 효과가 개선되었으며, chlorate의 생성량은 같은 수준으로 나타났다. 이처럼 chlorate의 생성량이 유사한 이유는 앞서 언급한 바와 같이 실제 펄프 용액내의 이산화염소량이 같기 때문으로 생각된다.
- (2) Hydrogen peroxide + molybdate의 경우에는 탈리그닌 효율 및 백색도, 점도유지 효과가 이산화염소만을 처리했을 때와 유사하게 유지하면서 chlorate의 생성량을 감소 시킬 수 있었다.
- (3) Peracetic acid는 탈리그닌 효율 및 백색도, 점도 유지 효과가 이산화염소만을 처리하였을 때 보다 낮게 나타나 이산화염소 표백 시 산화촉진제로서의 사용에 적합하지 않다는 결론을 얻었다.

2. Peracetic acid와 molybdate를 혼합하여 첨가한 결과, peracetic acid처리 시 molybdate의 첨가량에 따라 탈리그닌화 및 백색도, 점도 유지 효과를 개선시켰다. 이를 통해 두 첨가제간의 상호작용이 존재한다는 것을 알 수 있었다. 그러나 peracetic acid와 molybdate를 혼합하여 사용하는 경우보다 molybdate만을 촉진제로 사용하는 경우의 표백 효과가 더 좋게 나타났다. 즉 molybdate는 탈리그닌 효율 및 백색도를 개선시키고, 셀룰로오스 분해에는 관여하지 않아 점도 저하를 가져오지 않았다. 이러한 연구결과를 통해 molybdate가 이산화염소 표백 시 산화촉진제로서 유용하게 사용될 수 있음을 알 수 있었다.

5. 참고논문

- 1) D. Lachenal, M. J. Joncourt, P. Froment, Reduction of formation of AOX during chlorine dioxide bleaching. pp. 417-420, 1996 International Pulp Bleaching Conference.
- 2) Y. Ni, G. J. Kubes and A. R. P. Van Heiningen, Reduction of the formation of organic bound chlorine during ClO₂ bleaching, pp. 103-106, Journal of Pulp and Paper Science, 20 (4), 1994.
- 3) M. J. Joncourt, G. Mortha, D. Lachenal, Investigations on the effect of additives during ClO₂ prebleaching, J 6-1, 1997 International Symposium of Wood and Pulping Chemistry.
- 4) 윤 병호, 왕 립균, pH와 첨가제에 의한 이산화염소의 분해율 및 펄프 표백 효과(2) -첨가제가 chlorate 생성량의 감소와 펄프 표백 효과에 미치는 영향-, pp, 49-57, Journal of Korea TAPPI Vol. 31. No. 4, 1999
- 5) Dominique Lachenal, Ecole Francaise de Papeterie, Degradation of Residual Lignin in Kraft pulp with Ozone Application to Bleaching, Nordic Pulp and Paper Research Journal No. 1: 25 (1992)
- 6) G. Homer, M. Epiney, M. Muguet, S. Johnson, "DZ state-of-the art ECF Bleaching. Pulp & Paper Canada, 98 (8): T269 (1997)
- 7) A. Wong, S. Wu, C. Chiu and J. Zhao, Persulphate Bleaching of Softwood Kraft Pulp, Pulp & Paper Canada, 96 (7): T236 (1995)
- 8) A. Wong, Yi Feng, Chen Chiu and Stanley Wu, Persulphate Enhancement of Chlorine Dioxide Bleaching of Softwood Kraft Pulp, 2000 International Pulp Bleaching Conference, Category 4: ECF Bleaching, June 27-30, World Trade & Convention Centre, Halifax, Nova Scotia, Canada: 75 (2000)