

# 활성화제 처리에 의한 크라프트 펄프의 과산화수소 탈리그닌화 개선

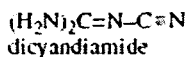
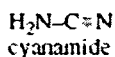
윤병호 · 김세중

강원대학교 산림과학대학 제지공학과

## 1. 서 론

알칼리 과산화수소 표백은 주로 고수율 펄프의 표백에 사용되어왔으며 화학펄프로의 적용은 최종 표백단으로만 제한되어왔다. 그러나, 근래에 환경규제 및 시장 요구 충족을 위하여 화학 펄프 공장에서 표백단에 과산화수소의 사용은 필수적이 되고 있으며 그 사용량은 상당히 증가되고 있다. 그러나 과산화수소 단독 처리만으로는 다단처리하더라도 백색도 개선에 한계가 있는 것으로 알려져있다. 이러한 과산화수소의 탈리그닌화를 개선하기 위하여 고온(>100℃) 표백과 같은 공정조건의 변화와 더불어 여러 가지 활성제 처리를 통한 과산화수소의 효율 극대화에 대한 연구가 진행되고 있다.

시안아마이드(cyanamide)와 다이시안다이아마이드(dicyandiamide)는 살균 및 직물 세척제 분야에서 과산화수소의 활성제로서 1970-80년대부터 사용되어왔다<sup>1-8)</sup>. 1990년대 이후로, 알칼리 조건에서 시안아마이드를 사용하는 실험이 펄프 표백에도 적용되기 시작하였다<sup>9-12)</sup>. 약 산성 pH에서 시안아마이드와 과산화수소를 사용한 연구가 보고되었으나<sup>13)</sup>, 과산화수소를 산성이나 중성 pH에서 사용하게되면 펄프의 점도를 저하시킨다고 보고하고 있다<sup>14)</sup>.



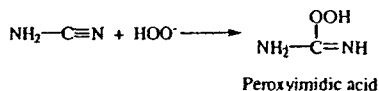
시안아마이드-과산화수소의 탈리그닌화 작용은 주로 peroxyimidic acid의 생성, 과산화수소의 부산물 및 시안아마이드 때문이다<sup>15-18)</sup>. 몇 가지 리그닌 모델 화합물과 아포사이놀(apocynol)에 대하여 행해진 GC-MS에 의한 반응 생성물의 동정을 통해 자유 페놀성 구조들이 가장 활성인 것으로 밝혀졌으며<sup>16-18)</sup> 또한 peroxyimidic acid의 생성이 슈퍼옥사이드 음이온(superoxide anion radical) 및 몇 가지 다른 유기 라디칼

을 포함한 라디칼 반응 기구의 개시점인 것으로 확인되었다.

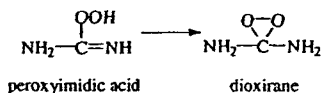
현재까지의 연구는 ECF(elemental chlorine-free) 표백에 대한 연구가 주를 이루어 왔고 TCF(totally chlorine-free) 표백에 대한 요구가 증대되면서 과산화수소를 비롯한 산소계 표백제에 대한 연구가 진행되고 있으나 표백 첫 단계 과산화수소의 적용에 대한 연구는 미진한 상태이다. 따라서, 본 연구에서는 전처리하지 않은 미표백 크라프트 펄프의 알칼리 과산화수소 탈리그닌화의 최적 조건을 구명한 후에 활성제로 cyanamide와 dicyandiamide를 첨가하여 과산화수소 탈리그닌화의 개선 효과를 비교하고 다단 처리시의 활성제 적용을 검토하고자 하였다.

## 2. 이론적 배경

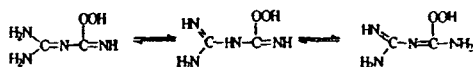
시안아미드는 퍼하이드록실 음이온과 반응하여 peroxyimidic acid를 생성한다<sup>19)</sup>.



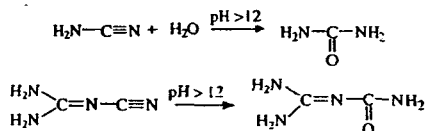
약 산성이나 중성 pH에서, peroxyimidic acid는 다이옥시란 구조를 생성할 수 있다.



다이시안다이아미드의 경우, 알칼리 매체중의 활성종은 퍼옥사이드 형태가 첨가된 화합물일 수 있으며 이는 세가지 평형 이성질체로 존재할 수 있다.

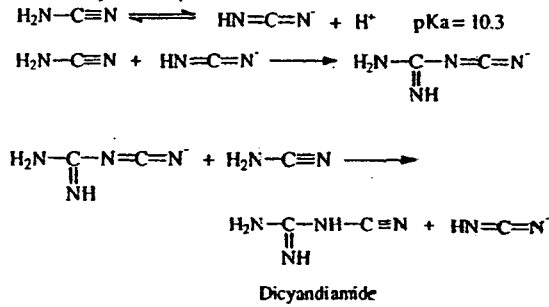


pH 12 이상에서, 시안아미드나 다이시안다이아미드는 불안정하며 천천히 분해되어 우레아 형태의 화합물이 생성된다.



또한 더 낮은 pH에서는 시안아미드가 분해되어 다이시안다이아미드가 생성될

수 있다; 생성속도는 실온에서는 느리며, 시안아미드의 pKa 값이 10.3 정도의 pH에서 최대에 이른다.



시안아미드-과산화수소 반응식의 일반적인 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. Peroxyimidic acid가 생성된 후에, 과잉의 과산화수소의 존재 여부에 따라 두 가지 루트가 가능하다. 과잉의 과산화수소가 없다면 가장 효과적인 탈리그닌화 반응인 루트 A를 따른다. 그러나 루트 B의 싱글렛 산소의 반응은 몇가지 탈리그닌화 작용만 하게 된다.

탈리그닌화제로서의 peroxyimidic acid의 실제 효율에 대한 연구가 진행되어왔다. Kadla는 아포사이놀에 대한 폭넓은 연구를 통해 spin-trapping과 ESR 기법을 사용하여 라디칼 반응도 일어남을 증명하고자 하였다. 우레아 형태의 다른 유기 라디칼들 또한 ESR에 의하여 검출되었으며 Fig. 2에서 보는 바와 같이, 이들은 peroxyimidic acid의 이후 반응에 의해 생성되는 것으로 알려져 있다.

다이시안다이아미드의 반응기구도 이와 유사할 것으로 생각되긴 하지만, 현재까지는 과산화수소-다이시안다이아미드 시스템과 모델화합물의 반응에 관련된 연구 결과가 없다.

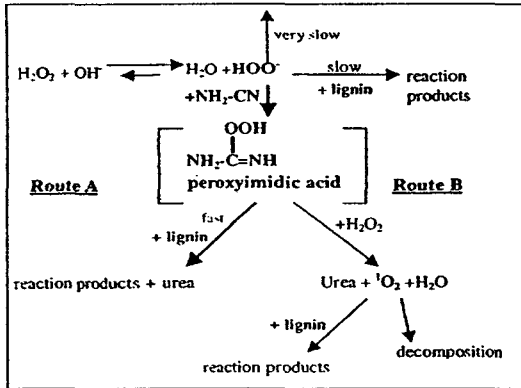


Fig. 1. General scheme for the reaction of cyanamide with hydrogen peroxide in the presence of lignin, according to Kadla<sup>16)</sup>.

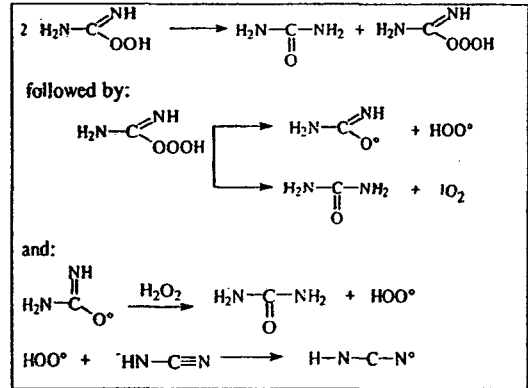


Fig. 2. Suggested reactions of peroxyimidic acid to form superoxide or urea-type radical, according to Kadla *et al*<sup>18)</sup>.

### 3. 재료 및 방법

#### 3.1 공시재료

미표백 크라프트 펄프를 사용하였으며, 과산화수소 탈리그닌전 펄프의 카파값은 21.85, 백색도는 28.0% Elrepho, 점도는 21.8cPs였다.

#### 3.2 실험방법

##### 3.2.1 미표백 크라프트 펄프의 전처리

펄프 내에는 표백시 착색의 원인이 되고 과산화수소의 분해를 촉진시키는 Mn, Fe, Cu 등의 전이금속이 잔존하고 있다. 따라서 각 펄프 시료는 과산화수소 표백전에 pH 5.5에서 산세척을 2회 실시한 후 0.5%의 EDTA로 먼저 처리하였다. 킬레이트 처리는 50℃에서, 3.5%의 농도로 30분간 행하였다. 펄프 슬러리의 pH는 최종 pH가 4-5가 되도록 묽은 황산으로 처리전에 조절하였다. 전처리 후 펄프는 탈이온수로 세척하였다.

##### 3.2.2 과산화수소 표백

미표백 크라프트 펄프의 첫단 과산화수소 탈리그닌 단계의 최적 조건을 구명하기 위하여 Table 1과 같이 과산화수소 첨가량, 온도, 시간, 최종 pH, 및 기타 약품들의 양을 달리 첨가하여 최적 조건을 설정하였다. 표백은 비닐백에서 실시하였다.

Table. 1. Conditions for first P stage(without activation) of UKP

Variables	Variation range
Hydrogen peroxide charge, % on o.d. pulp	1-4
NaOH, % on o.d. pulp	1-6
Sodium silicate, % on o.d. pulp	1-4
Magnesium sulfate, % on o.d. pulp	0.05-2
DTPA, % on o.d. pulp	0-0.2
Retention time, min	30-240
Temperature, °C	20-95
Stock concentration, %	5-15

### 3.2.3 탈리그닌화 최적 조건 설정 및 활성화제 처리

Table 1과 같은 조건 범위에서 실험한 결과를 기초로 하여 크라프트 펄프의 최적 탈리그닌 조건을 설정하였다. 이러한 탈리그닌을 개선하기 위하여 시안아마이드(cyanamide)와 다이시안다이아미드(dicyandiamide)를 활성화제로 사용하여 그 첨가 비율을 0.5-2%까지 달리하여 그 효과를 비교하였다.

먼저 지료의 온도를 시험온도까지 증가시킨 후 보조약품(NaOH, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgSO<sub>4</sub>와 DTPA)을 첨가하고 마지막으로 과산화수소와 활성화제 혼합 용액을 첨가한 시점을 반응 개시점으로 하였다.

### 3.2.4 펄프 특성 평가

표백 전후의 펄프 특성을 평가하기 위하여 백색도(Brightness), 카파값과 점도를 측정하였으며, 각각 Tappi Standard T452 om-87, Tappi Standard T236 cm-85, 및 Tappi Standard T230 om-89에 따라 측정하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1 미표백 크라프트 펄프의 P 단 표백

활성제 처리전에 미표백 크라프트 펄프의 알칼리 과산화수소 탈리그닌 단계의 최적 조건을 구명하기 위하여 과산화수소, 가성소다, 규산소다의 첨가량, 온도, 시간, MgSO<sub>4</sub>와 DTPA의 첨가량을 달리하여 시험하였다. 각각의 결과를 Fig3-10에 나타내

었다.

과산화수소 첨가량이 증가할수록 백색도 개선 폭은 감소하였으며 그에 따른 가성소다의 요구량은 다소 증가하였다(Fig. 4). 또한 미표백 크라프트 펄프의 알칼리 과산화수소 탈리그닌화는 60분 정도면 거의 완료되는 것으로 나타났다(Fig. 5). Fig. 3-10에 따른 결과를 기초로 하여 활성제 처리를 위한 과산화수소 탈리그닌 단계의 최적조건을 설정하였다; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3%, NaOH 2.5%, Silicate 3%, MgSO<sub>4</sub> 0.1%, DTPA 0.05%, 90℃, 120min.

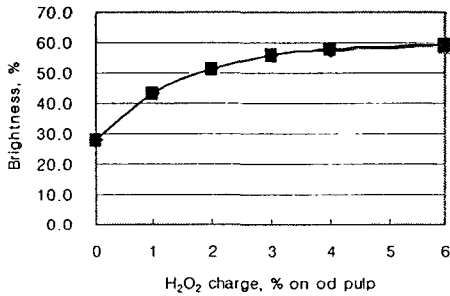


Fig. 3 Effect of hydrogen peroxide charge on brightness. NaOH 3%, silicate 3%, MgSO<sub>4</sub> 0.05%, DTPA 0.1%, 80℃, 1hr.

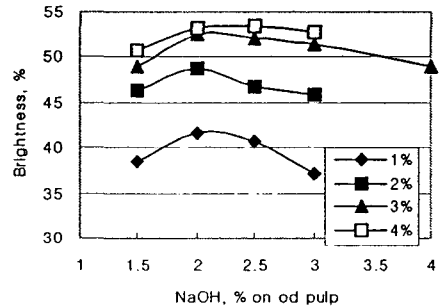


Fig. 4 Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and NaOH charge on brightness. Silicate 3%, MgSO<sub>4</sub> 0.05%, DTPA 0.1%, 80℃, 1hr.

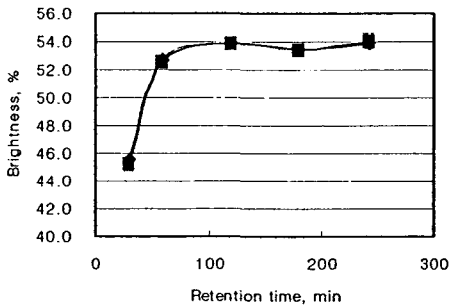


Fig. 5 Effect of retention time on brightness. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3%, NaOH 3%, silicate 3%, MgSO<sub>4</sub> 0.05%, DTPA 0.1%, 80℃.

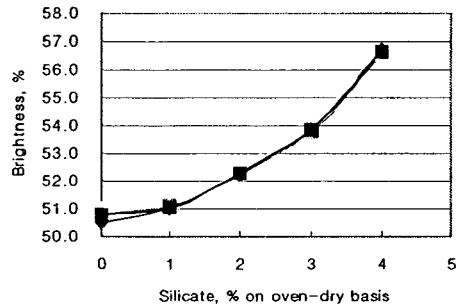


Fig. 6 Effect of silicate charge on brightness. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3%, NaOH 3%, MgSO<sub>4</sub> 0.05%, DTPA 0.1%, 80℃, 1hr.

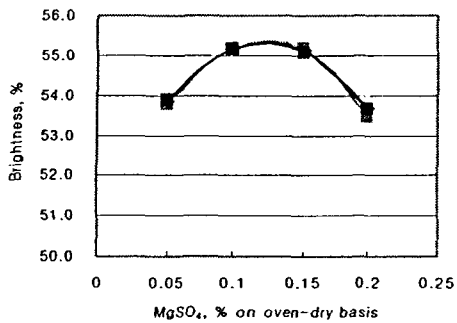


Fig. 7. Effect of MgSO<sub>4</sub> dosage on brightness. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3%, NaOH 3%, silicate 3%, DTPA 0.1%, 80°C, 1hr.

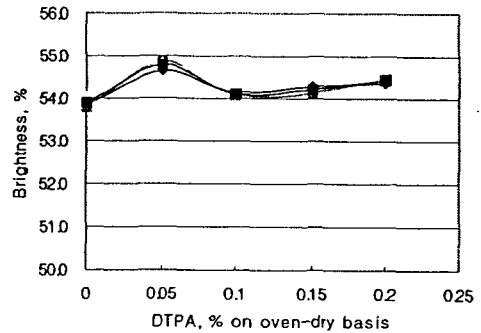


Fig. 8. Effect of DTPA dosage on brightness. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3%, NaOH 3%, silicate 3%, MgSO<sub>4</sub> 0.05%, 80°C, 1hr.

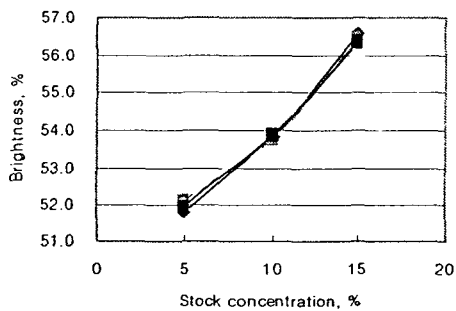


Fig. 9. Effect of stock concentration on brightness. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3%, NaOH 3%, silicate 3%, MgSO<sub>4</sub> 0.05%, DTPA 0.1%, 80°C, 1hr.

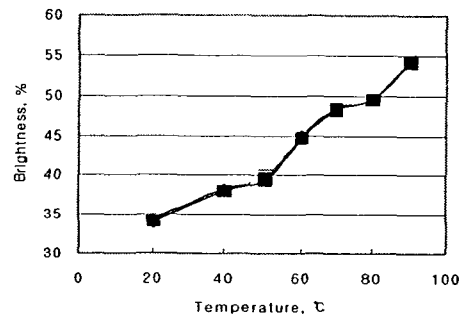


Fig. 10. Effect of reaction temperature on brightness. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3%, NaOH 3%, silicate 3%, MgSO<sub>4</sub> 0.05%, DTPA 0.1%, 1hr.

#### 4.2 미표백 펄프의 초기 P 단계에 황산화제 첨가의 영향

황성제로는 cyanamide와 dicyandiamide를 사용하였으며 절건펄프에 대하여 0.5-2.0%까지 첨가하여 그 효과를 비교하였다(Table 2). Cyanamide의 경우는 0.5% 첨가하였을때 백색도가 가장 많이 상승하였으며 첨가량이 증가할수록 백색도 개선은 일어나지 않았다. 하지만 dicyandiamide의 경우는 1.5%에서 가장 높은 백색도 개선을 나타냈다. 또한 dicyandiamide는 cyanamide에 비하여 높은 점도를 유지하면서도 더 높은 탈리그닌 정도를 나타냈다.

Table. 2. Comparison of cyanamide and dicyandiamide.

	Cyanamide				Dicyandiamide			
	0.5	1.0	1.5	2.0	0.5	1.0	1.5	2.0
Brightness, % Elrepho	57.6	56.3	55.9	54.4	57.7	61.2	62.0	61.6
Kappa number	9.26	8.79	8.95	8.37	9.71	7.69	7.94	7.74
Viscosity, mPa·s	17.8	15.8	16.4	15.8	18.9	18.2	17.3	16.6

UKP brightness 28.0% Elrepho, Kappa number 21.85, viscosity 21.8cPs.

P stage: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3%, NaOH 2.5%, silicate 3%, MgSO<sub>4</sub> 0.05%, DTPA 0.1%, 95°C, 2hr.

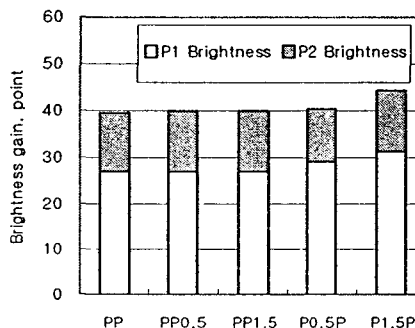
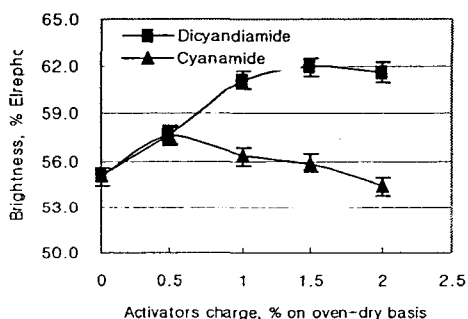


Fig. 11. Effect of activators charge on brightness after activated-P stage. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3%, NaOH 2.5%, silicate 3%, MgSO<sub>4</sub> 0.05%, DTPA 0.1%, 95°C, 2hr.

Fig. 12. Brightness gain after two-stage P sequences. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3%, NaOH 2.5%, silicate 3%, MgSO<sub>4</sub> 0.05%, DTPA 0.1%, 95°C, 2hr.

#### 4.3 PP, PmP 및 Ppm의 비교

알칼리 과산화수소 단독 처리리 최종 백색도는 약 80% ISO에서 한계를 나타내는 것으로 알려져있다. 본 연구에서는 과산화수소를 2단으로 처리할 경우 적합한 활성제 첨가 시기 및 그에 따른 펄프 특성을 조사하였다. 활성제는 Fig. 11의 결과에 근거하여 높은 탈리그닌 개선 효과를 나타낸 dicyandiamide를 사용하였으며 첨가 위치를 달리하여 처리한 결과를 Table 3에 나타내었다.

Table 3에서 볼 수 있듯이, 첫 번째 과산화수소 단계 활성제를 처리하였을 경우가 두 번째 단계 처리하였을 경우보다 상대적으로 높은 백색도를 나타냈으며 점도 저하면에서도 효과가 좋은 것으로 나타났다. 결과적으로, 활성제를 분할하여 처리할 경우 첫



단에 과량으로 처리하고 두 번째 단계 소량을 처리하는 것이 탈리그닌 효율면에서 우수한 효과를 나타내었다. 카파값과 백색도의 관계에 있어서는 직선적인 관계가 성립하지 않았다. 이러한 결과가 생기는 이유는 알칼리 과산화수소 탈리그닌단계에서 리그닌의 분해와 동시에 착색구조의 생성과 소멸이 동시에 일어나기때문인 것으로 사료된다.

Table. 3. Dicyandiamide as an activator in QPP sequences of UKP.

Sequence	QPP	QPmP	QPPm	QPmPm
<b>P<sub>1</sub> stage</b>				
(H <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> CNCN, % on od pulp	-	0.5 1.5	- -	0.5 1.0 1.5 1.5
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> consumed, %	88	86 85	88 88	86 86 85 85
End pH	11.3	10.7 9.6	11.3 11.3	10.7 10.3 9.6 9.6
Kappa number	11.28	9.71 7.94	11.28 11.28	9.71 7.69 7.94 7.94
Brightness, % Erlepho	54.8	57.0 59.1	54.8 54.8	57.0 58.0 59.1 59.1
Viscosity, mPa·s	20.1	18.8 17.3	20.1 20.1	18.8 18.2 17.3 16.6
<b>P<sub>2</sub> stage</b>				
(H <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> CNCN, % on od pulp	-	- -	0.5 1.5	1.5 1.0 0.5 1.5
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> consumed, %	79	79 77	78 72	80 80 82 86
End pH	11.1	10.9 10.8	10.5 9.5	9.4 9.6 10.2 9.3
Kappa number	8.12	6.31 4.76	5.52 4.10	4.87 5.14 5.55 5.31
Brightness(% Erlepho)	67.5	68.4 72.3	67.8 68.2	73.0 73.2 73.4 74.5
Viscosity, mPa·s	15.6	17.9 16.0	16.3 15.3	15.4 15.7 16.1 11.6

UKP brightness 28.0% Erlepho, Kappa number 21.85, viscosity 21.8cPs

Pm : dicyandiamide-activated P stage.

P stage: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3%, NaOH 2.5%, silicate 3%, MgSO<sub>4</sub> 0.05%, DTPA 0.1%, 95°C, 2hr.

## 5. 결 론

미표백 크라프트 펄프는 알칼리 과산화수소 처리에 의하여 상당한 정도의 탈리그닌화가 가능하였으며, 또한 활성제 처리에 의하여 탈리그닌화를 보다 개선할 수 있었다 (Kappa number 8.12에서 4.10까지 감소). 활성제로 cyanamide와 dicyandiamide을 사용하였으며 그 중 dicyandiamide을 활성제로 사용하였을 경우가 탈리그닌 개선효과와 반응선택성 면에서 우수한 효과를 나타내었다.

알칼리 과산화수소를 2단으로 처리할 경우, 활성제 첨가로 인한 탈리그닌 효과는 더욱 개선되었으며 활성제 첨가의 위치는 첫단에 하는 것이 두 번째 단에 처리하는 것보다 더 효과적이었다. 두 단에 모두 활성제를 첨가할 경우 탈리그닌 효율은 증대되었으며, 첫단에 과량을 두 번째단에 소량을 첨가하는 것이 가장 효과적이었다.

## 참고문헌

1. H. Williams, "Epoxidation of olefins with hydrogen peroxide and a cyanamide", American Patent US 3.113.951 (1 January 1963).
2. C. Hase and E. Koepfmann, Henkel KGAA, "Organic cyanamide compounds as activators for inorganic percompounds", American Patent US 4.559.158 (17 December 1985).
3. Y. Kuriyama, J. Kokobu, Y. Hiro, Y. Tsuji, T. Kobayashi, M. Mikami and S. Nakanuma, S.C. Johnson and Son, Inc.; "Mold removal composition and mold bleaching method", Japanese Patent JP 6.229.044 (31. August 1994).
4. U. Kirner, "Wässrige Bleichfolte", Switz patent CH 1.17877/71 (14 June 1971).
5. H.E. Kubitschsk and L. Lravetz, Shell Oil Company, "Activated bleaching process and composition therefor", American patent US 4.025.453 (24 May 1977) and US 4.086.175 (25 April 1978).
6. Jr. Benson and L. Herbert, Shell Oil Company, "Activated bleaching

- process and composition therefor", American patent US 4.199.466 (22 April 1980).
7. J. Tourdot and H. Carron, Air Liquide, "Activating composition for bleaching with peroxide products", American patent US 4.392.975 (12 July 1983).
  8. M. Löffler and G. Reinhardt, Clariant GmbH, "Slze von Cynamiden als Bleichaktivatoren", European patent EP 0.819.613 A1 (14 July 1997)
  9. W.G.J. Sturm, Sddeutsche Kalkstickstoff, "Process for the chlorine-free bleaching and delignification of pulp", European patent EP 0.442.425 (21 August 1991).
  10. J.G. Kuchler, W.G.J. Sturm and H.E. Teichmann, Hohe weissgrade und deutlich bessere delignifizierungsleistung in der OPMgO-stufe-Aktievierung on peroxide durch nitrilamine (teil 2), Das Papier, pp.53-55, 1993.
  11. B. Hammer, V.H. Michaud and S. Weiss, SKW Trostberg Aktiengesellschaft, "Process for bleaching and delignifying cellulose-containing products".
  12. J. Chen, PAPPRICAN, "Process for delignification and bleaching of chemical wood pulps with peroxide and dicyandiamide activators", American patent US 5.034.096 (23 July 1991), and US 5.766.415 (25 February 1997)
  13. G.J. Kang, Y. Ni and A.R.P. van Heiningen, "Activator assisted hydrogen peroxide delignification", 1998 Int. Pulp Bleaching Conf., Helsinki, Finland, Book 2, pp.461-465, 1998.
  14. T. Delagoutte, Ph.D dissertation, Institute National Polytechnique de Grenoble, France, 1998.
  15. R. Smit, I.D. Suckling and R.M. Ede, "Mechanism of cyanamide activation of peroxid bleaching", 50th APPITA Annual General Conference, Auckland, NZ, Vol. 1, pp.211-219, 1996.

16. J.F. Kadla, "Oxidation of lignin model compounds with activated hydrogen peroxide", Ph.D dissertation, University of South Carolina, 1997.
17. H-m. Chang, J.F. Kadla and H. Jameel, "The chemistry of lignin model compounds reactions with peroxy oxidants", 10th ISWPC, Vol 1. pp.12-19, Yokohama, Japan, 1999.
18. J.F. Kadla, H-m. Chang and H. Jameel, "Reaction of lignin with cyanamide activated hydrogen peroxide" 10th ISWPC, Vol. 1, pp.268-273, Yokohama, Japan, 1999.
19. V.H. Michaud, W. Goll, B. Hammer, J. Seyerl, W. Sturm, S. Weiss and R. Youngmann, "Die bildung von Harnstoffen aus cyanamiden: wissenschaftlich und technisch beachtenwerte reaktionnen und deren praktische bedeutung", Chemiker Zeitung, 112(10), pp.287-294, 1988.