

AOX 감소를 위한 새로운 표백법 (제1보)^{*1}

- A처리 및 D_(H/L)처리를 이용한 표백법 -

尹炳虎² · 金基善² · 李宣鎬³

Studies on the Pulp Bleaching for Reducing AOX(I)^{*1}

- The Pulp Bleaching Method Using A and D_(H/L) Treatment -

Byung-Ho Yoon² · Kee-Seon Kim² · Seon-Ho Lee³

ABSTRACT

This study was aimed to decrease AOX(Adsorbed Organic Halide Compounds) by applying bleaching methods of A(HNO₃ + NaNO₂) and D_(H/L)(dual pH chlorine dioxide bleaching) to conventional OCEDED bleaching stages. And so we investigate the effects of NSA treatment and the influence of production rate of ion species in chlorine dioxide and pulp mixtures according to various pH as well as dual pH on pulp bleaching. Finally the effects of AOC_DED_(H/L)ED_(H/L) bleaching stage were investigated by measuring AOX, brightness, kappa number, and viscosity of pulps.

A stage was treated by using 4% HNO₃ and 0.05~2.0% NaNO₂ on pulp and D_(H/L) stage was like that pulp mixed with chlorine dioxide solution was adjusted at pH 7.0 and reacted in pulp consistency 3%, 5~20min, 70°C, and then successively for 160~175min at pH 4.0.

It was found that suitable NaNO₂ addition rate was at 0.6% where the brightness of pulp was most higher and pulp viscosity was not decreased much. Chlorate(ClO₃⁻) was decreased according to pH increase but chlorite(ClO₂⁻) was highly decreased according to pH increase. And chloride was slightly increased with pH increase.

The applying of A and D_(H/L) bleaching stages to some various multiple bleaching stages (AOCED_(H/L)EopD_(H/L) etc.) had good results that brightness was increased more 2~3% ISO than conventional method(OCEDEopD), but viscosity was dropped by only 1~2cps.

* 1. 本 研究는 1995년도 韓國學術振興財團의 研究費 支援에 의해 修行되었음.

* 2. Dept. of Paper Science and Engineerig, Kangwon Nat'l Univ., 200-701 KOREA

* 3. Dept. of Paper Technology, Yongin Technical College, 449-040 KOREA

1. 서론

화학펄프의 주류를 점하고 있는 크라프트펄프를 상질지로 이용하기 위해서는 펄프내에 존재하는 난표백성의 잔류리그닌을 제거해야만 한다. 이러한 잔류리그닌을 제거하는 표백방법으로 현재 많이 사용되고 있는 것이 염소계 약품을 이용하는 다단표백 방법이며, 이는 염소, 알칼리, 차아염소산염, 이산화염소, 알칼리 그리고 이산화염소의 연속적인 처리로 이루어지고 있다.¹⁾

그러나 염소계 약품을 사용하는 관계로 표백처리 후, 배출되는 폐액내에는 부식성이 강한 염소이온이 포함되어 있어 회수처리가 곤란하고, 또한 최근에는 다이옥신을 포함한 여러종류의 유기염소 화합물이 함유되어 있다는 사실이 밝혀졌다.²⁾ 이러한 유기염소 화합물은 자연계에 존재하는 미생물에 의해 쉽게 분해되지 않을 뿐만 아니라, 더우기 생태계 내에 축적되는 맹독성의 물질로 환경오염원의 한 부류로서 문제시 되고 있다.³⁾

따라서 환경오염을 일으키는 표백방법을 개선시키고자 하는 움직임은 환경에 대한 인식이 높아지기 시작한 1970년대부터 유럽을 중심으로 일기 시작하여, 오늘날에 와서는 전세계적으로 가장 중요한 이슈로 대두되어, 펄프 제지산업에도 많은 제재가 가해지고 있다. 펄프의 표백단계에서 환경오염물질의 배출을 근본적으로 억제시키는 방안으로는 염소계 화학약품 대신, 환경오염에 영향을 주지않는 약품으로의 대체를 들 수 있다. 이러한 방법의 일환으로 연구 검토되고 있는 것이 산소⁴⁾, 오존⁵⁾, 무기산⁶⁾등을 이용한 표백방법 및 미생물적 처리로서 리그닌 분해균^{7,8,9)}을 이용하는 방법등이 있다.

그러나 이러한 표백법들만으로는 표백성이 낮은 관계로 고급인쇄용지로서 요구되는 표백정도를 얻을 수 없으며, 더우기 산소와 오존을 이용한 펄프의 표백처리시에는 잔존하는 리그닌의 저분자화 뿐 만아니라, 셀룰로오스의 붕괴도 동시에 일으켜 펄프의 물리적 특성을 약화시키는 것으로 밝혀졌다.¹⁰⁾

따라서 본 연구는 미표백 크라프트펄프의 표백시 백색도와 펄프의 물리적 특성에 악영향을 주지않는 범주내에서 염소의 사용량을 줄여 환경오염물질의 배출을 억제시키는 것을 목적으로 수행되었다.

즉 $A(HNO_3 + NaNO_2)^{11,12,13}$ 를 이용하여 전처리하고, 산소표백을 행한 후, 염소대신 이산화염소의 사용량을 증가시켜 처리함에 있어서 pH의 변화에 따른 펄프의 표백정도와 물리적 특성을 검토함과 동시에 환경오염물질인 흡착성 유기할로젠 화합물(AOX)의 배출량을 측정하였다. 또한 이산화염소의 효율적인 사용을 위해서 기존의 pH 4.0에서 180분간 처리하는 방법을 변형시켜 초기 15분간은 pH 7.0에서 이후 165분간은 pH 4.0에서 처리하였다. 이러한 이중 pH 처리를 통하여 일정 백색도를 얻는데 소요되는 이산화염소의 사용량을 줄이고, 특히 이산화염소 사용할 때 생성되는 환경오염물질인 클로레이트(ClO_3^-)의 생성량을 감소시키는 방법을 검토하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시재료

동해펄프(주)에서 구입한 미표백 크라프트펄프(카파값: 19, 점도: 28.1cps)를 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1 표백처리

미표백 크라프트 펄프를 이용하여 예비실험으로 OCDED의 비교조건을 설정하고 Table 1.의 조건 및 변형된 조건으로 다단표백을 실시하였다. 산소표백을 제외하곤 모두 폴리비닐백에서 실시하였으며, 사용한 염소 및 이산화염소는 사용할 때마다 적정하였다. 특히 이산화염소의 이중 pH처리의 경우 pH조절은 NaOH, H_2SO_4 를 사용하여 조절하였다.

Table 1. Bleaching conditions

Bleaching stage	Chemicals(%)	Pulp consistency(%)	Temperature(°C)	Reaction time(min)	pH
NaNO ₂ + HNO ₃ (A)	NaNO ₂ : 0.3% HNO ₃ : 4%	3	95	60	11
Oxygen(O)	4 kg/cm ² gauge	10	70	60	11
Chlorine with chlorine dioxide(Cb)	Cl ₂ : 2.7%, ClO ₂ : 0.09%	3	30	60	2(4)
Alkali extraction(E)	NaOH: 0.7%	3	70	60	11
Chlorine dioxide(D _H) -High pH	ClO ₂ : 0.6%	3	70	15	7
Chlorine dioxide(D _L) -Low pH	ClO ₂ : 0.6%	3	70	165	4
Alkali extraction with oxygen & hydrogen peroxide(E _{OP})	NaOH: 0.7% NaOH: 0.7%, O ₂ : 4 kg/cm ² gauge	11	70	60	11
	NaOH: 0.7%, O ₂ : 4 kg/cm ² gauge, H ₂ O ₂ : 0.4%				
Chlorine dioxide(D)	0.4%	3	70	180	3.8
	0.6%				
	0.8%				

2.2.2. 백색도 측정

표백된 펄프시료를 평량 60g/m²의 초지시트르 제조한 후, 제조된 시트르 TAPPI Standard T 217wd-77에 따라 Hunter type brightness tester를 사용하여 백색도를 측정하였다.

計算: $V = Ctd$

V: 25.0℃에 있어서 Cu(En)₂ 펄프용액의 점도, mPa · s(cp)

C: 점도가 9.2cps인 표준점도용액을 이용하여 구한 점도계정수

t: 평균류시간, 초

d: 펄프용액의 밀도(=1.052)

2.2.3. 점도측정

점도는 TAPPI T 230cm-82에 따라 절건펄프 0.25g을 취해서 증류수 25ml를 가하고 Shaking Machine 으로 해리한 후, N₂ gas를 주입시키고 제조한 1.0M Cu(En)₂ 용액 25ml를 정확히 첨가하여 약 200rpm에서 회전하는 Shaking Machine에 구리구슬을 적당량 넣은 후, 약 40분간 용해시켜 점도계를 수직의 상태를 유지시키면서 25.0℃의 항온수조에서 펜스크타입 점도계를 이용하여 측정하였다.

2.2.4. 카파값의 측정

카파값은 TAPPI T 236cm-85에 따라 절건펄프 1g을 500ml의 증류수에 넣고 교반기로 20분간 교반시켜 충분히 해리한 후, 이 펄프현탁액(1g펄프+ 500ml)을 2000ml 비이커에 옮기고, 모두 795ml가 되게 증류수를 첨가하여 교반한 후, 0.1N KMnO₄와 4N H₂SO₄를 각각 100ml씩 동시에 첨가하고 5ml 정도의 증류수로 잔류량을

깨끗히 헹구어 넣고, 정확히 10분후 KI 20ml를 첨가하여 0.2% 스타치용액 2-3방울을 떨어 뜨린후, 0.2N Na₂S₂O₃로 적정하여 측정하였다.

계산: $K = p \times f / w$, $p = (b - a)N / 0.1$
 K = 카파값,
 f = 50% KMnO₄ 소비시 보정계수,
 w = 절건필프의 g수,
 p = 소비된 0.1N KMnO₄의 ml,
 b = 블랭크 테스트시 소비된 0.2N Na₂S₂O₃의 ml,
 a = 필프용액의 실제측정시 소비된 0.2N Na₂S₂O₃의 ml
 N = H₂SO₄의 노르말농도

2.2.5. AOX의 측정

각 표백단의 AOX는 알칼리추출후의 폐액을 membrane filter로 거른 후, 다음과 같은 방법으로 Mitsubishikasei TOX-10 를 사용하여 측정하였다.¹⁴⁾

1. 활성탄(400mg)에 시료액(폐액)을 3ml/min의 속도로 통과시켜 유기할로젠 화합물을 흡착시킨다.
2. AOX가 흡착된 활성탄을 800℃에서 연소시켜 AOX를 할로젠화수소로 전환시킨다.

Table 2. Ion chromatograph configurations and operating conditions.

Substance determined: Chloride(Cl ⁻), Chlorite (ClO ₂ ⁻), Chlorate(ClO ₃ ⁻)
Eluent: 1.8mM Na ₂ CO ₃ + 1.7mM NaHCO ₃
Flow rate(ml/min): 2.0ml/min
Guard column: AG 9 - SC (4mm)
Separator column: AS 9 - SC (4mm)
Suppressor: ASRS-I (4mm)
Detector: Conductivity

3. 생성된 할로젠화수소는 電量的으로 발생한 은 이온(Ag⁺)에 의해 자동적정된다. 결과는 염소 환 산식 μgCl 로 표시된다.

2.2.6. 이온종별 생성량 분석 (Ion Chromatography)

Membrane filter로 거른 폐액을 Table 2.의 조건으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. A(NaNO₂ + HNO₃) 전처리에 의한 표백 효과

3.1.1. NaNO₂ 첨가량의 변화에 따른 탈리그닌 효과

NaNO₂ 첨가량에 따른 탈리그닌 효과는 반응시간 3시간, 온도 90℃의 반응조건에서 HNO₃의 첨가량을 필프당 4%로 일정하게 유지시킨 상태에서 NaNO₂를 0%~2.0%까지 변화시켜 첨가한 후, 카파값을 측정하여 검토하였다. Fig 1.에서 보는 바와 같이 HNO₃만을 첨가한 경우의 카파값은 공시재료인 미처리필프의 카파값보다 약 1 포인트만이 감소하였지만, NaNO₂의 첨가량을 증가시킬수록 탈리그닌이 촉진되었다. 그러나 NaNO₂의 첨가량을 0.6%이상 증가시키면 탈리그닌 효율이 저하되

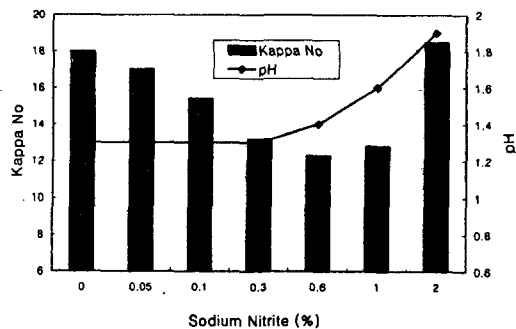


Fig. 1. The effect of NaNO₂ addition on Kappa No and pH

는 결과가 관찰되었다. 이러한 현상은 NaNO_2 를 0.6% 이상 첨가함에 의해 반응계내의 pH가 서서히 상승하는 것과 관련이 있는 것으로 사료된다.

한편 표백효과에 미치는 NaNO_2 의 적정 첨가량은 단위첨가량에 따른 카파값의 결과로 볼 때, 0.3%전후임을 알 수 있다. 카파값이 최대로 떨어진 첨가량 0.6%의 경우는 첨가량 0.3%인 경우보다 NaNO_2 의 소비량에 비해 탈리그닌 효율이 떨어진다. 따라서 A처리단의 주된 목적은 산소-알카리 처리단의 전처리 과정이므로 NaNO_2 를 0.3% 첨가하여 표백하는 것이 바람직하다고 여겨진다.

3.1.2. A 처리 시간에 따른 효과

A 처리시간에 따른 탈리그닌 효과는 펄프당 4%의 HNO_3 0.3%와 NaNO_2 를 첨가하여 0~240분간 반응시킨 후, 카파값을 측정하여 검토하였다. 그리고 반응후 펄프의 강도적 성질을 검토하기 위해 점도도 측정하였다.

NaNO_2 처리 시간에 따른 카파값과 점도값의 변화를 Fig 2.에 나타내었다. 펄프의 점도는 처리시간을 연장시킴에 따라 일정하게 감소하는 경향을 나타내었으며, 카파값은 시간을 연장시킬수록 감소하는 경향을 나타내었고, 특히 반응초기 60분까지는 비교적 급속히 감소됨이 관찰되었다.

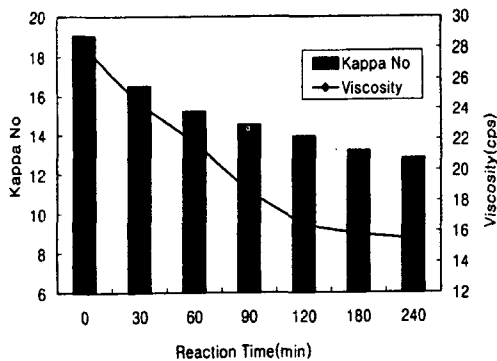


Fig. 2. The effect of NaNO_2 treatment time on Kappa No and Viscosity.

3.1.3. A 전처리를 이용한 다단표백의 효과

CED, OCED 및 AOCEC 표백단에 의해 처리된 펄프를 비교하므로써 NaNO_2 처리에 의한 셀룰로오스 보호효과와 탈리그닌화의 촉진효과를 살펴 보았다. CED와 OCED, AOCEC 표백후의 펄프에 대한 카파값, 점도를 측정하여 비교한 결과를 Fig 3.이 나타내었다. CED, OCED 및, AOCEC 표백처리후 펄프의 카파값은 각각 3.4, 2.6 및, 1.9로 AOCEC 표백의 경우가 가장 낮게 나타났다. Ku^{10} 는 미표백 크라프트펄프를 $AE_{0.5}DED$ 와 $E_{0.5}DED$ 로 표백한 결과, 각각 1.8과 3.2의 카파값을 나타내었음을 발표한 바 있다. 따라서 본 실험의 결과는 그의 실험결과와 비슷한 경향을 나타내었다. 그리고 AOCEC 표백은 OCED 표백에 비해 펄프의 카파값은 큰 폭으로 저

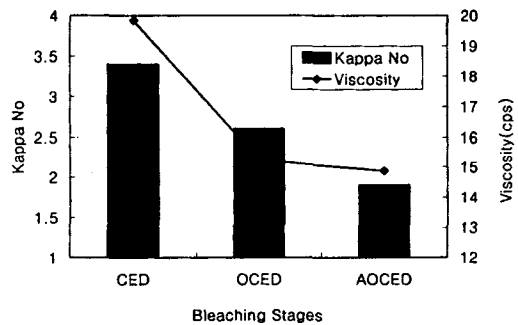


Fig. 3. Kappa No and Viscosity in CED, OCED, and AOCEC bleaching stages.

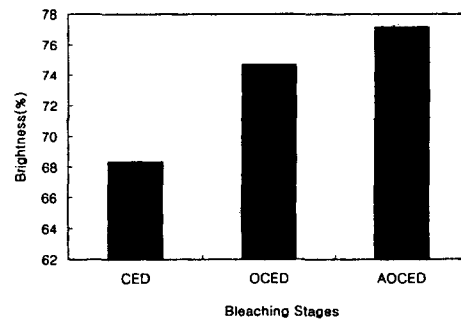


Fig. 4. Brightness of pulp treated by CED, OCED, AOCEC bleaching stages.

하됨에도 불구하고, 점도의 저하는 작게 나타났다. 이러한 결과는 NaNO_2 처리로 펄프의 셀룰로오스가 보호되었기 때문인 것으로 여겨진다.

한편, Fig 4.에서 보는 바와 같이 CED, OCED 및, AOCE의 표백단으로 처리된 펄프의 백색도는 각각 68.32%, 74.69% 및, 77.12%로 A전처리로 인해 백색도가 약 2.5% 향상되었다.

Table 3.은 각각의 펄프표백단계중의 알칼리추출단에서 배출되는 폐액내의 AOX의 생성량을 측정 한 결과이다. ACE 표백단에서 배출되는 폐액내의 AOX량은 CE 표백단보다 57% 감소되었으며, A처리로 인한 모든 조건에서 비슷한 경향을 나타내었다. 이와 같은 결과는 A로 전처리하므로써 이후의 표백단계에서 백색도 향상에 필요한 염소 및 이산화염소의 사용량이 감소되었기 때문이다. 그리고 기존의 염소단에 이산화염소를 60% 치환한 경우도 AOX의 배출량이 25% 정도 감소되는 결과를 나타내어, 유기염소화합물의 배출억제를 위한 이산화염소의 치환효과가 관찰되었다.

Table 3. The effect of A pretreatment on AOX content in bleaching effluent.

Bleaching Stages	AOX Content(ppm)
CE	126
ACE	72
C _b E	99
AC _b E	54
OCE	76
AOCE	27

3.2. 이중 pH를 이용한 이산화염소 표백의 효과

3.2.1. 펄프존재시 pH에 따른 이산화염소의 분해 생성물 정량

이산화염소의 펄프와의 반응시 시간에 따른 각각의 이온 생성량의 변화는 Fig 5.와 Fig 6.에서 보는 바와 같이 pH 4.0과 pH 7.0의 조건에서 클로

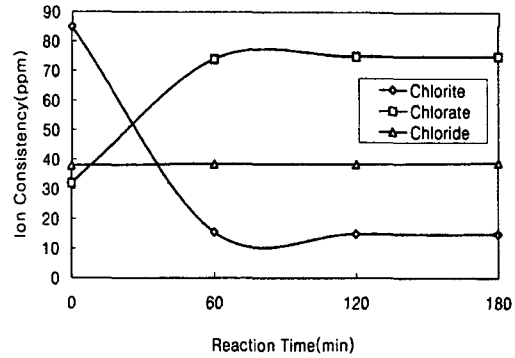


Fig. 5. Formation rate of decomposition products of ClO_2 in the presence of kraft pulp at 70°C, pH 4.

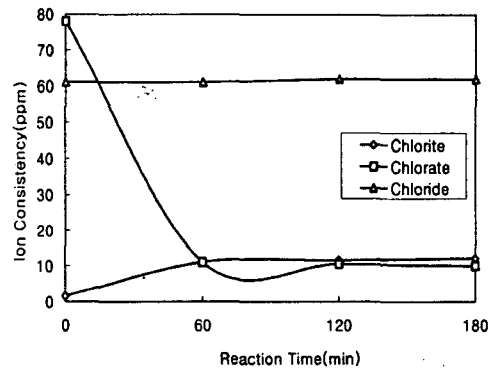
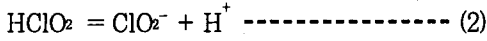
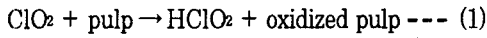


Fig. 6. Formation rate of decomposition products of ClO_2 in the presence of kraft pulp at 70°C, pH 7.

라이트의 생성량은 반응초기 60분 이내에 각각 85ppm에서 15.5ppm으로, 78ppm에서 10ppm으로 감소하였으며, 그 이후는 거의 변화되지 않았다. 반면, 클로라이트의 생성량은 pH 4.0의 경우 초기 60분 이내에 32ppm에서 74ppm으로, pH 7.0의 경우는 1.5ppm에서 11ppm으로 증가하였으며 그이후는 거의 일정하였다.

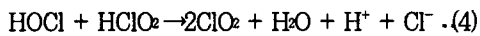
한편 클로라이드의 생성량은 반응시간과 관계없이 일정하였다. 이와 같은 결과로 볼 때 이산화염소표백시 이산화염소의 소비 및 분해는 pH에 따라 어느 정도 차이는 있지만 반응초기에(30분 미만) 거의 완료된다는 사실을 알 수 있다. 이러한 클로라이트 및 클로라이드 량의 변화는 아래식과 관련하여 설명할 수 있다.



즉, 이산화염소가 펄프와 반응하여 식(1)와 같이 펄프를 산화시켜 탈리그닌하며, 그 부산물로 HClO₂이 생성되어 수용액내에서 곧바로 식(2)과 같은 평형상태에 도달한다. 이로 인해 클로라이트가 증가한다고 볼 수 있다. 하지만 클로라이트는 식(3)으로 클로레이트를 생성시키므로 증가할것으로 예상하였으나, 램슨등^{16,17)}이 연구한 바와 마찬가지로 오히려 감소하는 경향을 보였다.

이에 대한 명확한 반응경로는 이산화염소수용액과 펄프와의 반응이 매우 복잡하여 아직까지 명확히 밝혀지지 않고 있으며, 다만 클로레이트의 감소는 식(3) 보다는 주로 식(2)의 경로로 진행되는 경우가 지배적인 것으로 사료된다.

한편, HClO₂은 자신과 스스로 반응하여 클로레이트, 하이퍼클로로스액시드, 및 수소이온을 형성하기도 한다.



식(5)의 반응에서 형성된 HOCl은 식(4)의 반응으로 ClO₂를 형성하며, 여기서 생성된 ClO₂는 리그닌과 반응하여 HClO₂ 생성량을 증가시킨다. 즉, 실질적으로 이산화염소 표백에 이용되는

ClO₂(ClO₂의 형태로 반응함)는 펄프와 반응하여 부산물인 ClO₃⁻와 ClO₂⁻을 생성시키는데, 이들은 리그닌과 불활성물질로 널리 알려져 왔다. 하지만 이중 ClO₂⁻는 식(4)에서와 같이 ClO₂를 재생산하므로써 리그닌과 반응할 수 있음이 최근 연구되고 있다.^{16,17)} 본 연구는 이에 착안하여 이산화염소 표백에 이중 pH를 적용하므로써 이산화염소라디칼의 분해를 최소화하고, 이와 더불어 불활성인 클로라이트를 활성화시킬 수 있는 방안을 모색하였다. 따라서 이중 pH 적용을 위한 기초로서 pH에 따른 이산화염소 분해 생성물을 측정하여 그 결과를 Fig 7.에 나타내었다. 즉, pH를 2.88에서 7.0으로 증가시켰을 경우 클로라이트와 클로레이트 모두 감소하였고, 클로라이트는 증가하였다. 이러한 결과는 pH가 낮을수록 이산화염소가 클로레이트로 용이하게 전환된다고 밝힌 Rapson 과 Anderson등

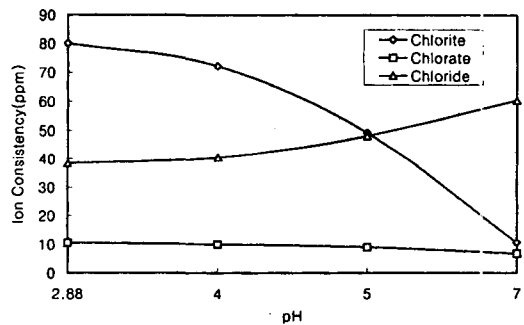


Fig. 7. The effect of pH on formation rate of decomposition products of ClO₂ in the presence of kraft pulp at 70°C for 180min.

Table 4. Formation rate of decomposition products of ClO₂ according to time treated at pH 7.0 in D_{W/L} stage.

Bleaching Conditions	Chlorite	Chlorate	Chlorite + Chlorate
D(0/L)	40.21	8.36	48.57
D(5/L)	42.34	6.42	48.76
D(10/L)	15.64	5.21	20.85
D(15/L)	10.55	5.12	15.67
D(20/L)	11.92	5.06	16.98

* D_(n) : H - pH 7.0에서의 처리시간, L - H처리후 pH 4.0에서 반응시간이 총 3시간이 될 때까지의 처리 시간

^{16,17}의 주장과는 다른 결과로 앞으로 자세히 검토할 필요가 있다고 여겨진다.

3.2.2. 이산화염소와 펄프 혼합액에서의 이중 pH조절에 따른 이산화염소 분해 생성물의 정량

이산화염소와 펄프의 혼합액에 이중 pH를 적용하여 분해 생성물을 정량한 결과를 Fig 8.에 나타내었다. pH 7.0과 pH 4.0에서의 이산화염소와 펄프 혼합액에서의 분해 생성물 량을 이중 pH의 결과와 비교하여 보면, 클로레이트가 소폭으로 감소한 반면, 클로라이트는 상당히 많이 감소되었음을 알 수 있다. 즉, D_(H/L)의 경우가 D(4.0) 및 D(7.0)의 경우보다 클로레이트는 40-60%, 클로레이트와 클로라이트를 합한 생성량은 65-70%로 감소되는 경향을 나타내었다.

Table 4. 는 두 종류의 이온 생성량을 최소화시

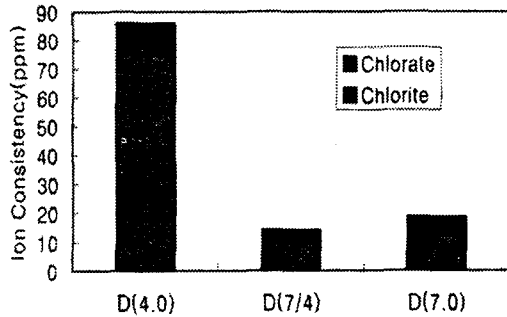


Fig 8. Formation rate of chlorate + chlorite, decomposition products of ClO₂ in the presence of kraft pulp at 70°C for 180min.

킬 수 있는 조건을 검토하기 위하여 초기 pH 7.0에서의 반응시간을 5분에서 20분간에 표백처리한 결과로, 15분간 처리하였을 경우가 클로라이트와 클로레이트의 생성량이 가장 적음을 나타내었다.

3.2.3. 미표백펄프의 이중 pH에 의한 이산화염소 표백 처리 효과

이산화염소 반응의 최종 생성 이온종은 전술한 바와 같이 ClO₃⁻, ClO₂⁻, Cl⁻의 세종류임은 주지의 사실이다.^{16,17,18,19} 이중 ClO₃⁻는 비활성물질로 리그닌과 반응하지 않아 표백에 도움이 되지 못할 뿐 아니라, 식물이나 미생물을 죽이는 독성을 지녀 환경문제를 유발한다. 반면 ClO₂⁻의 경우 본래 리그닌에 불활성이지만, pH조건에 따라서 리그닌과의 반응성이 좋은 이산화염소로 전환되는 사실이 밝혀지고 있다.^{16,17,20}

본 실험에서는 이에 착안하여 기존의 pH 4.0에서의 3시간 동안 처리하던 단일 pH방법을 개선하여, 처음 0~20분간은 높은 pH인 pH 7.0에서, 이후 3시간이 될 때까지는 낮은 pH인 pH 4.0에서 처리하는 이중 pH(dual pH)처리방법을 도입하여 보았다. 이는 앞서 살펴본 바와 같이 높은 pH에서는 비활성인 클로레이트와 클로라이트의 생성량이 감소하여 상대적으로 이산화염소가 라디칼로 반응할 수 있는 기회를 많이 제공하여 표백에 도움이 되게 하였으며 클로레이트의 생성량을 줄여 환경오염 물질의 생성을 감소시키고자 하였다. 뿐만아니라 낮은 pH에서는 초기 0~20분간 높은 pH에서의 라디칼반응이 완료된후에, 남아있는 이산화염소를 클로라이트로 활성화하여 클로라이트와 다른 이온

Table 5. The effect of D_{H/L} treatment in the multiple pulp bleaching stages.

Bleaching stages	Kappa No.	Viscosity(cps)	Brightness(%)
CED	1.8	15.80	54.30
CED _{H/L}	0.9	15.08	57.15
CED _{H/L} ED	0.6	14.48	68.94
CED _{H/L} ED _{H/L}	0.2	14.07	73.28

Table 6. The effect of A and D_(H/L) treatment in the multiple pulp bleaching stages.

Bleaching Stages	Kappa No.	Brightness	Viscosity	AOX(ppm)
C _D EDEopD	0.7	66.81	14.80	121
OC _D EDEopD	0.4	67.23	14.11	82
AOC _D EDEopD	0.3	68.54	15.27	26
AOC _D ED _(H/L) EopD _(H/L)	0.2	70.26	13.95	13

중간의 상호작용으로 이산화염소라디칼의 생성을 유발하여 다시 표백에 이용하려 하였다. Table 5. 에서 보는 바와 같이 CED단과 CED_{H/L}단, CED_{H/L}ED단과 CED_{H/L}ED_{H/L}단으로 표백처리된 펄프의 카파값, 백색도 및 점도를 비교해 본 결과, 모두 이중 pH를 적용한 경우가 카파값은 0.4~1.8 정도 감소하였고, 백색도는 2~3 % 가량 증가하였으며, 점도의 경우는 1~2 cPs 정도 감소되었다. 이로써 이중 pH를 적용한 경우는 펄프의 강도적 성질에 악영향을 미치지 않고 표백효과를 증진시킬 수 있음이 확인되었다.

이러한 결과는 pH 7.0에서 클로레이트의 생성량이 감소되어 상대적으로 이산화염소가 증가하여, 초기 15분간은 이들 이산화염소에 의한 라디칼반응으로 탈리그닌이 촉진되었으며, 이후에는 pH 4.0인 산성조건에서 ClO₂의 생성량이 증가하여 HClO₂의 이산화염소 재형성 메카니즘에 의해 탈리그닌 작용이 활성화되었기 때문으로 사료된다.

3.3. AOC_DED_(H/L)EopD_(H/L)표백단의 효과

본 실험에서 검토한 A처리(HNO₃ + NaNO₂) 및 D_(H/L)처리를 포함한 표백단과 기존의 표백단에 의해 처리된 결과를 Table 6.에 나타내었다. 상기 두처리를 이용한 AOC_DED_(H/L)EopD_(H/L)단은 백색도가 C_DEDEopD단과 OC_DEDEopD단에 비해 2~3 % 증가하였으며, AOX는 40%~90%까지 감소시킬 수 있었다. 펄프의 점도는 기존의 방법에 비해 커다란 저하는 관찰되지 않았다. 따라서 표백실험을 행할시 A처리와 D_(H/L)처리를 조합하므로 인

해 표백폐액내의해 AOX 배출량을 상당히 감소시킬 수 있음이 확인되었다.

4. 결론

NaNO₂ 전처리와 이중 pH를 이용한 이산화염소 표백을 통하여 일정 백색도를 얻는데 소요되는 염소 및 이산화염소의 사용량을 줄이고, 특히 이산화염소 사용할 때 생성되는 환경오염물질인 클로레이트량을 감소시키는 방법을 개발하고자 하였다. 이들 방법을 적용한 새로운 표백단인 AOCED_(H/L)EopD_(H/L)표백단을 기존의 방법과 비교하여 보았으며 결과는 다음과 같다.

1. NaNO₂ 전처리에서 아질산나트륨의 적정 첨가농도는 0.3%이고, 적정 반응시간은 180분이었으며, OCED와 AOCED표백후의 점도를 비교하고 AOCED와 OCED에서 O단후의 선택성을 비교해 볼때 NaNO₂처리가 산소표백시의 점도감소를 억제시키는 효과가 있었다. 또한 NaNO₂전처리를 이용한 경우 미처리한 경우보다 50~65%의 AOX를 감소시킬 수 있었다.

2. 이산화염소는 반응 30분 이내에 거의 모두가 분해되어 클로라이트, 클로레이트, 및 클로라이드 이온으로 전환된다. pH증가에 따라 클로레이트 및 클로라이드는 감소하였고, 클로라이드는 다소 증가하는 경향을 보였다. 반면 낮은 pH에서는 클로레이트와 클로라이드가 많이 생성되며, 특히 클로라이드의 경우 급격히 생성된다. 또한 이중 pH를 적용하였을 경우 리그닌과 비활성인 클로레이트 및 클로레이트 + 클로라이드의 생성량의 합량이 감소

되었다.

3. 이중 pH를 적용하였을 경우 카파값이 감소하여 백색도가 2-3% 정도 증가하였다. 반면 점도는 다소 떨어지는 경향을 보였다. 그리고 초기 높은 pH(7.0)에서의 적정 반응시간은 클로라이트 생성량과 클로라이트 생성량이 가장 적은 15분전후였다.

4. AOC_DED_(H/L)EopD_(H/L)표백단을 이용하므로써 기존의 OCEDEopD단보다 백색도 3 포인트 이상 향상시켰을 뿐 아니라 환경오염물질인 AOX는 90% 정도 감소시킬 수 있었다.

참고문헌

- 1) Rydholm, S. A. : "Pulping Processes", Interscience Publishers, N.Y.1965.
- 2) Swanson, S. et al.: Paper presented at "Dioxine 87", ACS, EPA and University of Nevada, Las Vegas, October 4-9, 1987.
- 3) Yin, C.-F. et al.: Biotechnology in Pulp and Paper Manufacture", Kirk, T. K. and Chang, H.-M., Butterworth-Heinemann, Stoneham, 1990, p.231-244
- 4) Evans, J. C. W.: Pulp and Paper 142, May (1979).
- 5) B. Dillner, et al.: International Pulp Bleaching Conference: 319-333(1991).
- 6) Bolker, H. I. et al.: Tappi, 50(4): 199-202(1967).
- 7) Fujita, K. et al.: Tappi J., 74(11): 123-127(1991).
- 8) Murata, S. et al.: Tappi J., 75(12): 91-94(1992).
- 9) Fujita, K. et al.: Tappi J., 76(1): 81-84(1993).
- 10) Ohi, H. et al.: Japan Tappi J., 47(5): 635-644(1993).
- 11) Schwable, C. G., German pat. 220,645(1910): French pat. 410,460(1910)
- 12) Clarke, G. L., TAPPI Tech. Assoc. Papers, Ser. (27): 631(1944)
- 13) Bolker, H. I., I & EC Product Res. and Dev. 4(2): 74(1965)
- 14) S. H. Lee, R. Kondo, K. Sakai, Mokuzai Gakkaishi, Vol. 40, No. 6, p. 612-619, 1994
- 15) Ku, W. P., Hsieh, J. S., and Jayawant, M. D., TAPPI. 74(10): 191(1991)
- 16) Rapson, W. H. and Anderson, C. B., Pulp Pap. Mag. Can. 67(1): T47(1966)
- 17) Rapson, W. H. and Anderson, C. B., Tappi 61(10): 97(1978))
- 18) Magda Medir, M.A., Sc. Thesis, University of Toronto(1974)
- 19) Rapson, W.H. and Anderson, C. B., Transactions, Tech. Sect., CPPA, 3(2): 52-55 (June, 1977)
- 20) Wartiovaara, I., Pap. Puu 64910):581(1982)