Journal of Korea TAPPI
Vol. 30. No. 3, 1998
Printed in Korea

pH와 첨가제에 의한 이산화염소의 분해율 및 펄프표백 효과(1)*1

- 표백 중에서 이산화염소의 분해와 Chlorate의 생성 -

尹 炳 虎*2 · 王 立 軍*2 · 金 容 植*2

Pulp Bleaching Effect and Ionization Rate of Chlorine Dioxide by Additives and Various pH Conditions(I)*1

- Ionization of ClO_2 and Formation of Chlorate in Pulp Bleaching -

Byung-Ho Yoon,*2 Li-Jun Wang*2 and Yong-Sik Kim*2

ABSTRACT

Elementally Chlorine Free (ECF) bleaching will be superior than Totally Chlorine Free (TCF) bleaching, not only because they have no significant difference in effluent toxicity, but also those pulps bleached by ECF have higher brightness, strength, yield, etc., over those by TCF. With this belief, this paper focused on the chemistry of chlorine dioxide decomposition and ionization, both in water solution and in pulp slurry. Special attention was paid to chlorate ion because there have been controversies as how it is formed and what its behavior to the end pH of pulp bleaching is.

As a result, during ionization of chlorine dioxide with water, both chlorate and chlorite were found to increase with increasing pH, but during ionization with pulp, chlorite was found to increase with end pH while chlorate decreased with increasing end pH. In the case of ionization with water, the disproportion equation $2ClO_2 + OH^- \rightarrow H_2O + ClO_3^- + ClO_2^-$ was thought to become the main reaction with the increasing pH, while in the case of ionization with pulp, the reaction $HClO + ClO_2^- \rightarrow H^+ + Cl^- + ClO_3^-$ was the main reaction contributing to the formation of chlorate. Based on this above opinion, the contrary results of chlorine dioxide ionization from different researchers were discussed and explained.

1. 緖 論

최근 환경에 대한 인식이 높아지면서 표백은 ECF와 TCF로 전환되고 있다. ECF 표백은 기존의 염소 표백보다 dioxin 문제가 없으나 AOX의 문제가 남아 있다. 하지만 최근의 연구결과는 ECF 표백에서 생성되는 AOX의 조성과 특성이

*1 본 연구는 1998년도 한국과학재단 연구비에 의해 수행된 것의 일부임.
*2 강원대학교 제지공학과

자연계에서 생성되는 AOX와 거의 비슷하다고 보고하고 있다.[1] 또한 ECF표백이 TCF보다 투자자본이 적고 생산되는 펄프의 수율, 강도 및 백색도 등이 높다. 따라서 ECF 표백 중에서 가장 중요한 표백제인 이산화염소에 대해 연구가 꾸준히 진행되어야 한다.

이산화염소는 리그닌과 반응이 상당히 빠르고 셀룰로오스와는 반응이 다른 표백제보다 훨씬 더 적다는 장점을 가지고 있다. 그러나 표백 반응 중에서 이산화염소는 Cl^-, ClO^-, ClO_2^-, ClO_3^-등의 이온으로 분해된다. 이들 이온 중 ClO_3^-는 이산화염소의 산화능력을 감소시키고 또한 초본 식물 및 어패류(魚貝類)에 독성을 일으킨다. 따라서 표백의 효율화와 환경문제 감소 등의 견지에서 이산화염소의 이온화 기구는 자세하게 검토되어야 한다.

표백 시 chloride(Cl^-), hypochlorite(ClO^-), chlorite(ClO_2^-), chlorate(ClO_3^-) 등 이온들의 생성양은 pH에 따라 크게 다를 수 있다. 그들의 특성을 살펴보면 다음과 같다.

(1) Chlorite

Chlorite는 이산화염소부터 $ClO_2+e^-\rightarrow ClO_2^-$의 식으로 생성되는데 그 자체가 리그닌과 반응하지 않으나 산성화에서 chlorous acid($H^+ +ClO_2^- \rightarrow HClO_2$)로 변화되어 리그닌과 빠르게 반응한다. 따라서 산성 조건에서 생성되는 chlorite는 산화력이 발휘될 수 있는 물질이다.

(2) Chlorine, hypochlorous acid 및 hypochlorite

이산화염소나 chlorous acid가 리그닌과 반응해서 hypochlorous acid나 hypochlorite를 생성한다 ($HClO_2+2e^-+2H^+ \rightarrow HClO+H_2O$, $HClO \rightarrow ClO^-+H^+$). 또한 제조된 이산화염소 수용액 중에서 일반적으로 적은 양의 염소가 존재하는 데 이것이 hypochlorous acid가 생성되는 또 하나의 원인이 된다 ($Cl_2+H_2O \rightarrow HClO+HCl$). Hypochlorite는 리그닌과 셀룰로오스의 반응에 있어 이산화염소보다 선택성이 떨어지기 때문에 이산화염소 표백 시 펄프 강도 감소의 주요한 원인이 된다. 또한 여기서 염소가 존재하기 때문에 이산화염소 표백 시 유기염소화합물이 생성된다.

(3) Chloride

Chloride는 이산화염소의 최종 환원 생성물이다($ClO_2+5e^-+4H^+ \rightarrow Cl^- + 2H_2O$). 표백이 진행됨에 따라 chloride는 폐수 시스템, 특히 폐쇠화된 폐수 시스템에 축적되는데 축적이 과도하게 되면 유기염소화합물의 형성에 영향을 줄 것이라고 보고된 바 있다.[2]

(4) Chlorate

Chlorate자체는 산화력을 갖고 있는 물질이지만 강산성 (9N 이상)인 조건에서만 산화력이 발휘될 수 있다 ($ClO_3^-+6e+6H^+ \rightarrow Cl^-+3H_2O$). 이산화염소표백은 일반적으로 pH 3~4인 조건에서 실행되기 때문에 표백 중에서 생성되는 chlorate는 리그닌과 반응할 수 없다. 따라서 chlorate가 생성되면 이산화염소의 산화력이 낭비된다는 것을 의미한다. 또한 제초제 및 어패류(魚貝類)에 독성 물질로서 알려져 있는 chlorate는 환경의 측면에서도 문제를 야기한다. 따라서 chlorate의 생성은 바람직하지 않은 것이다.

그러나 chlorate의 생성에 대한 연구결과는 연구자들간에 서로 상충되고 있다. 1974년 Nilson과 Sjostrom은 표백의 pH가 증가하면 chlorate의 생성량도 증가한다고 발표하였다.[3] 그리고 1991년 Histed 등[4]과 Reeve와 Weisar[5]도 같은 결과를 발표하였다. 그러나 1977년 Rapson과 Anderson은 표백과정에서 end-pH가 높아질수록 chlorate 형성이 감소된다고 발표하였다.[6] Germgard 등[7]과 Ni 등[8]은 또한 이와 같은 결과를 얻었다.

1993년 Ni. 등[9]은 위의 모순을 해석하기 위해 이산화염소 표백 시 chlorate의 형성은 $HClO+ClO_2^- \rightarrow H^++Cl^- + ClO_3^-$에 의해 형성된다고 발표했다. 즉 표백 시 chlorite가 모두 소비되면 pH가 증가할 수록 더 많은 chlorate가 형성되는 반면, chlorite가 잔존하고 있으면 pH가 증가할 수록 chlorate의 형성이 감소한다고 하였다. 그러나 Reeve[5]의 결과에서 pH가 증가할 수록 chlorite와 chlorate가 모두 증가된다는 결과가 있었다. 따라서 Ni 등[9]의 해석은 불충분하다고 사료된다.

그러므로 본 논문에서는 이산화염소의 이온화에 대한 기존의 연구결과가 서로 다르기 때문에 그 이유를 구명하고자 한다. 또한 chlorate양을 감소시켜 이산화염소의 표백효율성을 제고하는 한편 환경 친화성인 새로운 표백 방법 개발의 기초자료를 얻고자 한다.

2. 材料 및 方法

표백은 함수율이 84.59%, Kappa No. 17.6인 미 표백 kraft 펄프(동해 펄프(주))를 사용했다. 이산화염소는 sodium chlorate와 oxalic acid를 이용하여 제조하였다. 반응식은 다음과 같다: $2NaClO_3+2HCOOCOOH+H_2SO_4 \rightarrow 2ClO_2\uparrow+Na_2SO_4+2CO_2+2HCOOH+2H_2O$. 이산화염소의 활성 및 산화력은 CPPA standard J. 14p에 준하여 측정하였다. 이산화염소의 분해는 수용액중이나 펄프 현탁액 중에서 70℃, 3시간으로 실행되었다. pH 조절 시 NaOH 및 황산용액을 사용하였다. 표백 시 펄프농도는 3%였다. 이산화염소를 분해시킨 후 액상의 end pH를 측정하였고 생성된 이온들을 Ion Chromatography로 측정된다. 사용 조건은 Table 1과 같다.

Table 1. Dionex-500 HPIC conditions

Eluent	Column	Flow Rate	Loop
1.8mM Na_2CO_3 1.7mM $NaHCO_3$	AG9-SC 4mm AS9-SC 4mm ASRS-I 4mm	2.0ml/min	50㎕

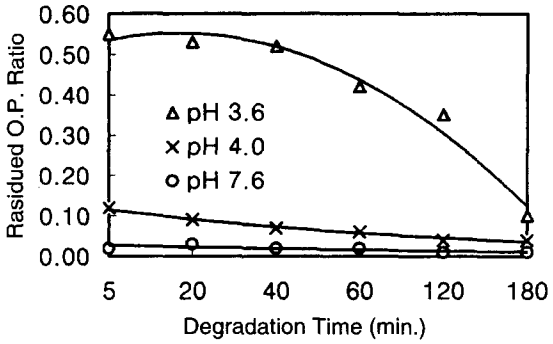

Fig. 1. Residual oxidation power of chlorine dioxide during its decomposition in water.

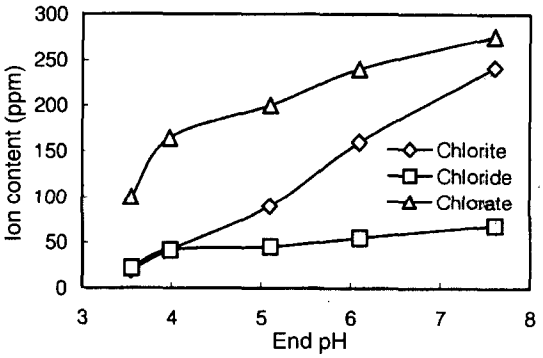

Fig. 2. Ionization of chlorine dioxide in water.

3. 結果 및 考察

3.1 물 중에서 이산화염소의 이온화

낮은 pH에서 이산화염소를 70℃, 3시간 분해한 후에도 용액 중에서 녹색인 이산화염소가 잔존하였다. 반면에 높은 pH에서는 이산화염수 용액이 빠르게 무색화(無色化)되었다. 따라서 pH증가할 수록 이산화염소의 분해 속도는 빠르게 된다는 것을 감지하였다. 이러한 현상은 용액의 총 산화력을 적정으로 측정하여 계산하였으며 Fig. 1과 같이 확인할 수 있다.

Fig. 2와 같이 낮은 pH(예: pH 4)에서 이온들의 총량이 높은 pH(예: pH 7.6)에서 생성되는 것보다 적다. 이것은 낮은 pH에서 일정 양의 이산화염소가 남아 있기 때문이다. Chlorite 및 chlorate의 양은 pH의 증가에 따라 증가되는 추세를 나타낸다. 또한 chlorite의 양이 chlorate보다 적게 나타나는데 pH의 증가에 따라 양자의 차이는 적게 된다.

물 중에서의 이산화염소의 분해 기구는 여러 연구자[2,3,4,8,9]에 따르면 다음과 같은 반응식을 들 수 있다:

$$2ClO_2+2OH^- \longrightarrow H_2O+ClO_3^-+ClO_2^- \quad (1)$$

$$6ClO_2+3OH^- \longrightarrow 5HClO_3+HCl \quad (2)$$

$$HClO+ClO_2^- \rightarrow H^++Cl^-+ClO_3^- \quad (3)$$

그러나 Fig. 2에서 나타난 현상에 의하면 위 식의 반응(1)은 물 중에서 이산화염소가 분해되는 주반응이라고 생각할 수 있다. 반응 (1)에 의하면 chlorite 및 chlorate의 양이 거의 같은 물비(mole ratio)로 나타나야 한다. 그러나 반응식

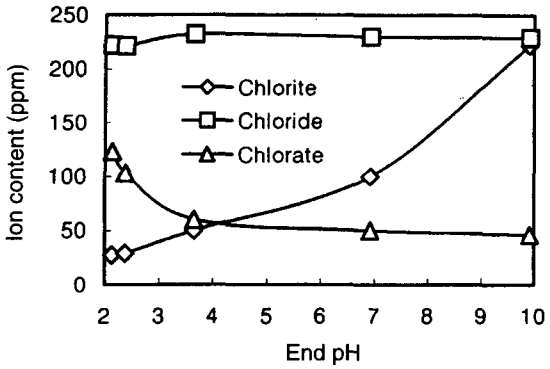

Fig. 3. Ionization of chlorine dioxide in pulp slurry.

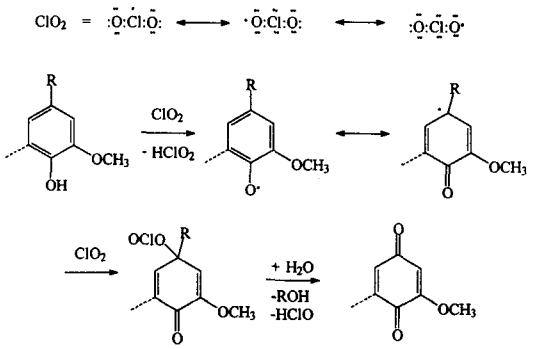

Fig. 4. Illustration of the formation of chlorous acid and hypochlorous acid in chlorine dioxide bleaching.

(2)와 (3)도 작용하기 때문에 chlorate의 양이 chlorite보다 높다. 여기서 chlorate와 chlorite의 양의 차이는 크지 않기 때문에 반응 (2)의 기여도는 크지 않은 것으로 판단된다. 특히 반응식 (3)에서 반응이 일어나는 필요한 HClO는 이산화염소용액 중에서 존재하는 염소로부터 생성되는 것인데 염소의 함량이 높지 않기 때문에 HClO의 양도 높지 않을 것으로 사료된다. 따라서 반응식 (3)의 기여도도 크지 않다는 것으로 판단할 수 있다. 그렇지 않으면 Fig. 2가 보여주는 것보다 더 많은 양의 chloride가 생성되어야 한다.

3. 2. 펄프 중에서 이산화염소의 이온화

펄프가 존재할 때 이산화염소와 펄프의 반응 속도는 물과의 반응 속도보다 훨씬 더 빠르기 때문에 이온화 현상이 Fig. 3에서 보여주는 바와 같이 Fig. 2와 매우 다르게 나타났다. 즉 chlorite는 pH의 증가에 따라 증가하나 chlorate는 반대의 추세로 나타났다.

pH의 증가에 따라 chlorite의 양이 증가한다는 것을 쉽게 이해할 수 있다. 이산화염소가 리그닌의 phenolic수산기와 반응하여 chlorous acid가 생성된다. Chlorous acid는 높은 pH에서 더 쉽게 안정한 chlorite로 전환될 수 있다($HClO_2 + OH^- \rightarrow H_2O + ClO_2^-$).

Fig. 3의 결과에 따라 반응(1) (2) (3)을 다시 검토하면 이산화염소와 펄프의 반응은 물과의 경우와 달리 반응 (1)은 주반응이 아니라고 판단할 수 있다. 그 이유는 반응 (1)에 의존한다면 chlorite와 chlorate가 pH의 변화에 따라 같은 경향이 나타나야 되기 때문이다. 반응 (2)는 주반응이 아니라는 것은 자명한 것이다. 실제로 Ni 등[9]에 의하면 반응 (3)은 chlorate 생성의 주요한 원인이라고 한다. 즉 표백 시 chlorite가 모두 소비되면 pH가 증가할 수록 더 많은 chlorate가 형성되는 반면, chlorite가 잔존하고 있으면 pH가 증가할 수록 chlorate의 형성이 감소한다고 하였다. 그러나 Reeve 등[5]의 결과에서 pH가 증가할 수록 chlorite와 chlorate가 모두 증가된다는 결과가 있었다. 따라서 Ni 등의 해석은 불충분하다고 사료된다. 본 연구에서는 Ni 등의 해석과 달리 다음과 같은 기구를 제안하고자 한다. pH가 높을 때 이산화염소가 리그닌과 반응해서 chlorous acid가 형성되는데 chlorous acid는 chlorite로 변하여 리그닌과 계속 반응하지 못하기 때문에 hypochlorous acid도 많이 생성되지 못한다 (Fig. 4). 따라서 식 (1)에 의해 chlorate의 형성이 많이 일어나지 못한다. 반면에 낮은 pH에서 HClO는 많이 생성될 수 있고 chlorite도 $HClO_2 \rightarrow H^+ + ClO_2^+$의 식으로 생성될 수 있기 때문에 반응 (1)에 의해 chlorate의 양이 증가될 수 있다. 결국은 pH의 증가에 따라 chlorate의 형성은 떨어지는 경향이 나타난다.

또한 위에 언급한 바와 같이 Nilson과 Sjostrom,[3] Histed 등,[4] Reeve 등[5]은 Fig. 3과 반대의 결과를 얻었다. 즉 pH의 증가에 따라 chlorate의 생성량이 높아진다. 이런 반대의 결과는 다음과 같은 표백 조건에서 얻을 수 있다는 것으로 생각된다:

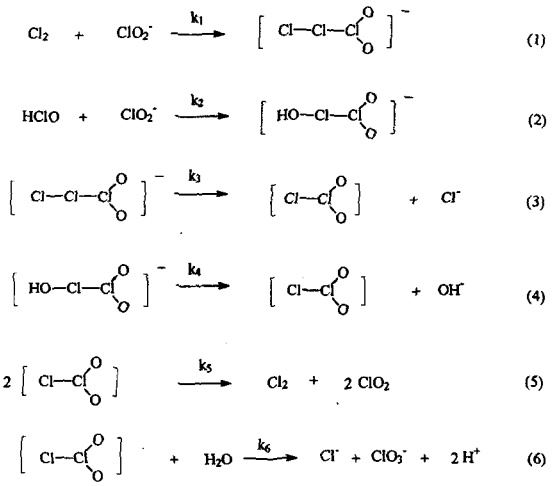

Fig. 5. Illustration of the mechanism that chlorine is in favor of the regeneration of chlorine dioxide formation while hypochlorous acid is in favor of the chlorate formation. (by Emmenegger, F. and Gordon, G.)

A. 높은 염소량을 함유한 이산화염소를 사용하는 경우

Fig. 5와 같은 메커니즘[10]에 의하면 염소는 이산화염소의 재생에 유리하고 hypochlorous acid는 chlorate의 형성에 유리하다. 따라서 낮은 pH에서 chlorine이 많이 존재하기 때문에 이산화염소의 재형성에 유리하고 반면에 chlorate의 생성이 억제된다. 그러나 pH가 증가할 수록 더 많은 chlorine가 hypochlorite로 변하고 chlorate의 형성이 촉진된다.

B. 낮은 펄프 농도 및 짧은 반응시간으로 표백을 하는 경우

짧은 시간과 낮은 pH에서 이산화염소는 대부분 chlorous acid로 변하며 hypochlorius acid의 양이 높지 않기 때문에 chlorate가 많이 발생되지 않는다. 반면에 이 짧은 시간 내에 저농도로 표백 하기 때문에 이산화염소가 물에 의해 식 $2ClO_2+2OH^- \rightarrow H_2O+ClO_2^-+ClO_3^-$과 같은 분해의 경향이 증대될 것이다. 결국은 chlorate의 생성량이 end pH의 증가에 따라 증가된 것으로 나타날 것이다.

C. pH를 제어하기 위해 완충 용액을 사용하는 경우

표백 시 완충용액을 사용할 때 일어나는 이산화염소의 분해 메커니즘은 완충용액을 사용하지 않을 때보다 매우 다르게 나타날 수 있다. 그 원인은 많은 이온 중간체(中間體)는 손쉽게 완충 성분과 반응할 수 있기 때문이다. 그러나 구체적인 차이점은 검토 중에 있다.

3. 3. 이산화염소 이온화이론의 활용

이산화염소 이온화이론의 확립은 학문적인 의의만 있는 것이 아니라 새로운 표백 방법의 개발에 더욱 큰 의의가 있다. 가장 대표적인 것의 하나는 pH를 조절하여 chlorate의 생성을 억제시킴으로 이산화염소는 더 효율적으로 이용될 수 있는 High/Low pH의 표백방법이고 또한 sulfamic acid, DMSO, hydrogen peroxide, sodium chlorite 등 물질을 첨가제로서 작용시켜 중간체 hypochlorous acid을 제거 또는 전환시키는 방법이다. 이런 방법은 표백 시 chlorate 및 AOX를 줄일 수 있고 환경에 친화적인 표백방법이라고 할 수 있다. 이에 관한 상세한 실험은 진행 중에 있으며 제2보로 보고하고자 한다.

4. 結 論

1. 이산화염소가 물과 반응할 때 다음과 같은 반응이 일어나지만 pH가 증가할수록 반응 (1)이 chlorate 생성의 주요한 원인이 된다.

$$2ClO_2+2OH^+ \rightarrow H_2O + ClO_3^- + ClO_2^- \quad (1)$$
$$6ClO_2+3OH^- \rightarrow 5HClO_3+HCl \quad (2)$$
$$HClO+ClO_2^- \rightarrow H^++Cl^-+ClO_3^- \quad (3)$$

2. 이산화염소와 펄프가 반응할 때 식 (3)인 반응 ($HClO+ClO_2^- \rightarrow H^-+Cl^-+ClO_3^-$)은 chlorate 생성의 주요한 원인이 된다.

引用文獻

1. Mccubbin, N. and J. Folke, Pulp & Paper

Canada 96(2), T64-68(1995).
2. Gunnarsson, P. I. and S. Ljunggren, J. Pulp & Paper Sci. 22(12), 1996.
3. Nilson, T. and L. Sjostrom, Svensk, Papperstiding, 77, 643-647(1974).
4. Histed, J. A., R. Vega Canovas, and G. Ruscitti,. 77th Ann. Mtg., Tech. Sect., CPPA, Preprints, A35(1991).
5. Reeve, D. W. and K. M. Weishar, Tappi J. 74(6):164(1991).
6. W. H. Rapson and C. B. Anderson, June (1977).
7. Germgard, U., A. Teder and D. Tormund, Paperi Ja Puu, 61(3):127(1981).
8. Ni, Y., G. J. Kubes, and A. R. P. Van Heiningen, International Bleaching Conf., Stockholm, Sweden, Vol. 2. pp. 195(1991).
9. Ni, Y., G. J. Kubes and A. R. P. Van Heiningen, J. Pulp & Paper Sci. 19(1), (1993).
10. Gordon, G and Emmenegger, F., Inorg. Chem. 6: 633(1967).