

# 사탕수수 부산물 펄프의 DEDP 표백 시 킬레이트 전처리가 표백 효율에 미치는 영향

이재성 · 송우용 · 박종문 · 신수정<sup>†</sup>

접수일(2015년 8월 4일), 수정일(2015년 8월 17일), 채택일(2015년 8월 19일)

## Effect on Bleaching Efficiency by Chelating Treatment in Sugarcane Bagasse DEDP Bleaching Process

Jai-Sung Lee, Woo-Yong Song, Jong-Moon Park and Soo-Jeong Shin<sup>†</sup>

Received August 4, 2015; Received in revised form August 17, 2015; Accepted August 19, 2015

### ABSTRACT

Soda-AQ pulp made from sugarcane bagasse (SCB) were bleached in element chlorine free (ECF) sequence. To reduce chlorine dioxide use, final peroxide bleaching was introduced. Prior to peroxide bleaching, different chelating chemicals were applied for comparative analysis in ISO brightness and viscosity. When using equal total chlorine dioxide usage (4.5%), bleached SCB pulp using chelate and hydrogen peroxide (DEDQP) was reached 86.8% (DTPA), 86.4% (EDTA) ISO brightness, whereas bleached pulp using only hydrogen peroxide (DEDP) reached at 81.2% ISO brightness. Viscosity of DEDQP bleached pulp was 25.6 cPs (DTPA), 25.2 cPs (EDTA), And DEDP bleached pulp was shown 18.0 cPs viscosity. Decreasing of transition metal by chelate process led to improvements in final brightness along with higher viscosity. Due to EDTA is 5-7 times cheaper than DTPA, EDTA is recommended as chelating chemical prior to peroxide bleaching.

**Keywords:** ECF bleaching, brightness, chlorine dioxide, sugarcane bagasse, chelate, hydrogen peroxide

• 충북대학교 목재종이과학과(Department of Wood and Paper Science, Chungbuk National University, Chungbuk 361-763, Korea)

<sup>†</sup> 교신저자(Corresponding Author): E-mail: soojshin@cbnu.ac.kr

## 1. 서론

최근의 표백 공정은 어떠한 형태의 염소도 사용하지 않는 Total Chlorine Free(TCF) 공정<sup>1)</sup>과 인체에 특히 유해한 하이포아염소산과 염소를 사용하지 않는 Elemental Chlorine Free(ECF) 공정으로 구분될 수 있다.<sup>2)</sup> 하이포아염소산염이나 염소 표백공정에서 인체에 유해한 염소화 리그닌 부산물이 발생하고 이런 부산물들은 폐수처리에서 일부 처리되지 않고 방류되어 환경을 오염시켜 배출이 제한되었으며,<sup>3)</sup> 이를 대체하기 위해 염소계 리그닌 부산물의 발생량이 적은 이산화염소를 사용하기 시작하였다.<sup>4)</sup> 이산화염소표백은 염소표백과 비교하여 매우 적은양의 할로겐화 유기화합물을 배출하지만<sup>5)</sup> 환경규제가 더욱 강해짐에 따라 이산화염소의 사용량도 점진적으로 감소시켜 최종적으로 공정 후의 유해물질, 특히 할로겐화 유기화합물이 배출되지 않는 표백 공정의 필요성이 대두되고 있다.<sup>6)</sup>

대안으로 떠오르는 TCF 표백의 경우 어떠한 염소계 화합물이 사용 되지 않는 환경 친화적 표백 공정이지만 산소계 표백제 중 특히 과산(peracid)이나 오존의 경우 그 보관과 처리에 어려움이 크다. 또한 산소와 과산화수소를 이용한 표백의 경우 리그닌 외에도 발색구조를 나타내는 hexeunic acid와 같은 물질의 제거가 용이하지 않아 일정 백색도 이상을 얻기가 어렵다.<sup>7)</sup> TCF 표백의 가장 효과적인 산화제로 알려진 오존을 이용한 표백의 경우 산화제의 비용이 비싸므로 리그닌 함량이 높은 펄프나 높은 백색도를 요구하는 펄프의 경우에 적합하지 않다. 또한 산소계 표백제가 표백 공정 중 분해되는 경우 발생하는 라디칼은 리그닌 뿐 아니라 섬유를 공격할 수 있어 표백 후 펄프의 수율과 강도를 모두 감소시키는 치명적인 단점이 될 수 있다.<sup>8)</sup> 특히 펄프 내에 존재하는  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ 과 같은 전이금속은 Fenton 반응에 의해 산소계 표백제들을 촉매적으로 분해시킨다.<sup>9)</sup> 이와 같은 전이금속을 제거하기 위해 산 세척과 킬레이트 처리가 일반적으로 사용된다. 산 세척의 경우는 전이금속 외에도 TCF 공정에 도움을 준다고 알려진  $Mg^{2+}$ 과 같은 유용 이온들도 모두 제거 되고 수처리가 곤란한 단점을 가진다.<sup>10)</sup> 반면 킬레이트 처리의 경우 공정이 추가되지만 전이금속의 선택적 제거가 가능하여 유용 금속을 잔류시켜 과산화수소의 표백효율을 더욱 향상시킬 수 있다.<sup>11)</sup>

ECF 공정의 경우 과산화수소나 오존 보다 가격이 저렴

하고 산화력이 강한 이산화염소를 사용하여 펄프를 효과적으로 표백할 수 있다. 또한 이산화염소를 통해 리그닌 고분자에서 분해된 리그닌들을 알칼리 추출 단계를 통해 효과적으로 용출하여 분해된 리그닌에 산화제가 불필요하게 소모되는 것을 막을 수 있다. 그리고 알칼리 추출의 마지막 단계에 과산화수소를 첨가하면 추가적인 백색도 향상과 백색도 안정성을 얻을 수 있다.<sup>12)</sup>

본 실험에서는 선행 연구를 통해 목재 기반 표백 펄프를 대체할 수 있다고 판단된 비목재 화학펄프를 활용하여 ECF 표백 시 킬레이트 단계를 추가하고 마지막 추출 단계에 과산화수소를 첨가하여 총 이산화염소 사용량을 감소시키기 위한 모델을 설계하고자 하였다. 그 첫 단계로 사탕수수 부산물 펄프를 이용하여 킬레이팅 과정이 추가되지 않은 과산화수소 첨가에 따른(DEDP) 샘플의 점도와 백색도를 측정하고, ethylenediaminetetraacetic acid(EDTA)와 diethylenetetraminepentaacetic acid(DTPA)의 2가지의 킬레이트 화합물을 사용하여 킬레이트 단계의 진행(DEDQP) 유무에 따른 점도와 백색도를 비교하여 표백 효율 향상을 확인하였으며, 각 단계를 거친 펄프의 전이금속과 P단계의 추출액 내의 잔류과산화수소 농도를 확인하여 킬레이팅 단계의 효과를 확인하였다.

## 2. 재료 및 실험방법

인도네시아에 위치한 C기관에서 제조한 사탕수수 부산물 soda-AQ 펄프(Table 1)를 공시재료로 사용하였으며 표백 전 카파 값은 27.76이었다.

Table 1. Cooking condition of soda AQ process

Parameter	Cooking condition
Temperature (°C)	160
Wood to liquor ratio	1:5
Anthraquinone (%)	0.1
Active alkali as $Na_2O$ (%)	10
Time to maximum temperature (min)	120
Time at maximum temperature (min)	90

Table 2. Bleaching conditions in the different stages

	D <sub>0</sub> /D <sub>1</sub>	E	Q	P
Consistency (% on o.d.p. <sup>a</sup> )		10		
Temperature (°C)		75		
Reaction time (min)		60		
Agent charge (% on o.d.p.)	4.0 <sup>b</sup> /0.5 <sup>b</sup>	2.0 <sup>c</sup>	0.3 <sup>d</sup> /0.3 <sup>e</sup>	0.25 <sup>e</sup> /1.0 <sup>f</sup>

<sup>a</sup> Oven-dry pulp  
<sup>b</sup> As active Chlorine dioxide  
<sup>c</sup> As Sodium hydroxide  
<sup>d</sup> As EDTA  
<sup>e</sup> As DTPA  
<sup>f</sup> As hydrogen peroxide

## 2.1 표백

표백 시 셀룰로오스 분해를 최소화 시키고 리그닌 제거효율을 높이기 위한 표백 조건을 탐색하기 위해 각 단계별 산화제 양과 약품 첨가량을 조절하였다(Table 2).

### 2.1.1 D<sub>0</sub> 단계

사탕수수 부산물 펄프와 오일팜 줄기 펄프를 10.0% 농도로 준비하여 4.0%(w/w o.d.p.)의 활성이산화염소가 생성될 수 있도록 아염소산나트륨과 아세트산을 첨가하였다. 아세트산에 의해 pH는 3.5로 조정되었다. 비닐 백에 넣어 충분히 교반된 상태에서 밀봉하여 75.0°C의 항온수조에서 60분 동안 반응하였다. 반응을 마친 후 증류수를 이용하여 펄프 현탁액 내의 화학약품을 모두 세척, 여과하여 10.0% 이상의 농도를 유지한 후 다음단계를 준비하였다.

### 2.1.2 E 단계

D<sub>0</sub> 단계를 거친 펄프를 10.0% 농도로 희석하여 D<sub>0</sub> 단계에서 사용된 활성이산화염소양의 절반에 해당하는 무게의 가성소다를 첨가하였다. 충분히 교반된 상태에서 비닐 백을 밀봉하여 75.0°C의 항온수조에서 60분 동안 반응하였다. D<sub>0</sub> 단계와 같은 방법으로 세척, 여과 후 다음단계를 준비하였다.

### 2.1.3 D<sub>1</sub> 단계

알칼리 추출단계를 거친 펄프를 10.0% 농도로 준비하여 0.5%(w/w o.d.p.)의 활성이산화염소가 생성될 수 있도록 아염소산나트륨과 아세트산을 첨가하였다. 아세트

산에 의해 pH는 3.5로 조정되었다. 비닐 백에 넣어 충분히 교반된 상태에서 밀봉하여 75.0°C의 항온수조에서 60분 동안 반응하였다. 반응을 마친 후 D<sub>0</sub> 단계와 같은 방법으로 세척, 여과 후 다음단계를 준비하였다.

### 2.1.4 Q 단계

D<sub>1</sub> 단계를 거친 펄프를 10.0% 농도로 희석하여 0.3%(w/w o.d.p.)의 EDTA와 DTPA를 첨가하고 아세트산을 이용하여 pH를 3.5로 조정하였다. 충분히 교반된 상태에서 비닐 백을 밀봉하여 75.0°C의 항온수조에서 60분 동안 반응하였다. 반응을 마친 후 D<sub>0</sub> 단계와 같은 방법으로 세척, 여과 후 다음단계를 준비하였다.

### 2.1.5 P 단계

D<sub>1</sub>단계 혹은 Q단계를 거친 펄프를 10.0% 농도로 준비하여 0.25%(w/w o.d.p.)의 가성소다와 1.0%(w/w o.d.p.)의 과산화수소를 첨가하였다. 비닐 백에 넣어 충분히 교반된 상태에서 밀봉하여 75.0°C의 항온수조에서 반응하였다. 반응을 마친 후 잔류과산화수소 농도를 측정하기 위한 여과액을 보관하고 증류수를 이용하여 펄프 현탁액 내의 화학약품을 모두 세척, 여과하였다.

## 2.2 표백 특성 분석

### 2.2.1 백색도 측정

샘플별 표백효과를 측정하기 위해 TAPPI 205에 의거하여 펄프 시트를 제작하였다. 단 이후의 금속원소를 측정하는 것에 대비하여 금속제질인 수초기를 이용하지 않고 뷰흐너 깔대기를 이용하여 필터페이퍼 위에 펄프 케

이크를 형성시켰으며, TAPPI 525에 의거하여 DEDP, DEDQP의 표백단계를 거친 각 펄프의 최종 백색도를 측정하였다.

### 2.2.2 점도 측정

표백공정별 표백약품에 의한 섬유 손상 정도를 알아 보고자 TAPPI 230의 방법에 의거하여 캐논-펜스케 점도계(Canonon-Fenske routine, Cannon Instrument Company, USA)를 이용하여 점도를 측정하였다.

### 2.2.3 잔류과산화수소 농도 측정

킬레이트 처리 단계에 따른 잔류과산화수소 농도를 측정하기 위하여 과산화수소단의 반응이 끝난 후 폐액을 75 mL 채취하였다. 25 mL의 폐액을 250 mL 플라스크에 넣고 10 mL의 4 N 황산과 5 mL의 KI를 넣어 잘 교반한 후 0.01 N의 thiosulfate를 이용하여 적정하여 푸른색이 사라질 때 까지 적정하였다. 이 때 얻은 데이터를 Eq. 1에 적용하여 잔류 과산화수소의 함량을 구하였다.

Equivalent weight of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (as 100%) = 17

$$g/L (H_2O_2 \text{ conc.}) = \frac{0.1(N, \text{ thiosulfate}) \times 17(\text{equiv. } H_2O_2) \times A}{25ml (\text{sample size})} \quad [1]$$

### 2.2.4 전이금속 측정

킬레이트 처리를 통해 전이금속 제거 효과를 확인하기 위하여 질산 전처리 후 유도결합플리즈마질량분석기(Varian 820-MS, Varian, Australia)를 이용하여 전이금속의 농도를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 펄프 백색도 측정

킬레이트 단계에 의해 과산화수소 표백효과가 향상된 것을 확인하기 위해 백색도를 측정 비교하였다(Fig. 1).

예상된 것과 마찬가지로 총 이산화염소 사용량이 같을 때, 킬레이트 처리 단계를 포함하지 않은 표백 과정보다 킬레이트 처리 단계가 포함된 표백 과정의 최종 백색도가 확연히 높은 것을 확인할 수 있다. 킬레이트 화합물의 중

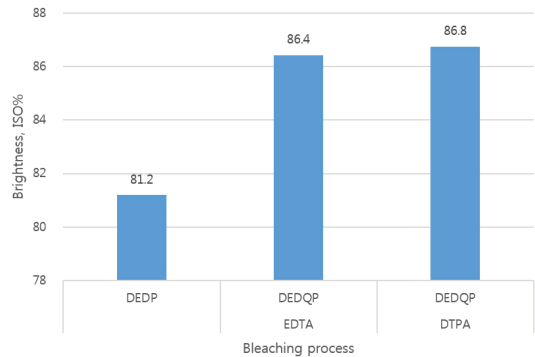


Fig. 1. Brightness of pulp as a function of bleaching process.

Table 3. Chelating agent cose as chemical company (Won/Kg)

Manufacturer	EDTA	DTPA
DS	21,875	-
DJ	18,000	125,000
S	22,000	111,000
SA	135,000	666,000

류에 따라 전이금속 제거 정도가 달라져 이에 따라 잔류과산화수소량과 백색도가 연쇄적으로 영향을 받았다. 사용된 두 종류의 킬레이트 화합물의 경우 DTPA를 사용했을 때 EDTA를 사용할 때 보다 0.33% 높은 백색도에 도달 할 수 있었지만 2015년 8월 1일 기준 국내 DS사, DJ사, S사, 수입 SA사의 단위 당 가격을 비교하였을 때 EDTA를 사용하는 것이 킬레이트 화합물을 통한 백색도 향상 측면에서 바람직하다고 판단된다(Table 3).

### 3.2 펄프 점도 측정

펄프의 점도는 펄프의 강도적 성질과 밀접한 관계가 있으며, 특히 표백 과정에서 발생하는 라디칼로 인한 섬유의 임의절단에 의한 분해 정도를 유추할 수 있는 지표로 활용 될 수 있다. 총 이산화염소 사용량이 같을 때, 킬레이트 처리 단계를 포함하지 않은 표백 과정보다 킬레이트 처리 단계가 포함된 표백 과정의 점도가 높은 것을 확인할 수 있다(Fig. 2).

과산화수소는 표백 공정 중에 쉽게 분해되어 라디칼이 형성되는데 특히 전이금속에 의해 이러한 분해 반응이 촉진된다(Fig. 3).<sup>13)</sup> 이 경우 라디칼이 리그닌을 공격하여 추가적인 표백이 일어날 수 있지만 라디칼이 리그닌

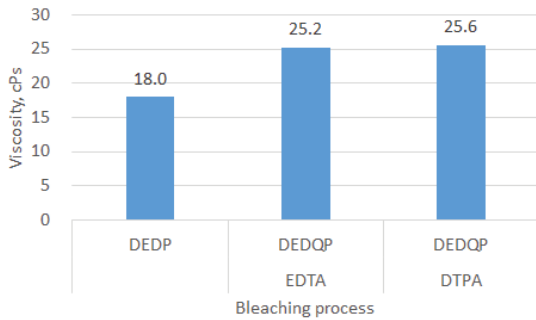


Fig. 2. Viscosity of pulp as a function of bleaching process.

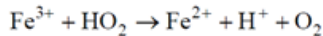
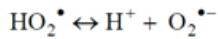
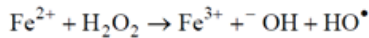
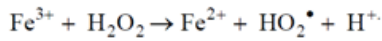


Fig. 3. Mechanism of Fenton reaction.

을 선택적으로 공격하지 않기 때문에 펄프 내 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스의 결합을 끊을 수 있어 펄프 점도와 강도 감소에 직접적인 악영향을 미친다. 킬레이트 단계를 통하여 킬레이트 화합물이 전이금속과 결합, 제거되어 DEDQP 과정을 거친 펄프가 과산화수소의 분해를 막아주어 점도가 더 높게 측정되었으며 백색도와 마찬가지로 DTPA가 0.4 cPs 더 높은 점도에 도달할 수 있었지만 경제성 측면을 고려하여 EDTA를 사용하는 것이 킬레이트 화합물을 통한 백색도 향상 측면에서 바람직하다고 판단된다.

### 3.3 전이금속 및 잔류 과산화수소 측정

킬레이트 처리를 통해 제거된 전이금속을 정량적으로 확인하기 위하여 3개의 과정을 거친 각각의 펄프 내 전이금속을 측정된 결과, DTPA와 EDTA 모두 효과적으로 전이금속을 제거하였다. 특히 DTPA를 사용하였을 때 EDTA를 사용할 때보다 철 이온의 제거 능력은 떨어졌지만, 과산화수소 분해 촉진이 더 우수한 망간 이온의 제거 능력은 더 뛰어난 것을 확인할 수 있다(Fig. 4).

전이금속이 많이 제거 될수록 Fenton 반응의 속도가

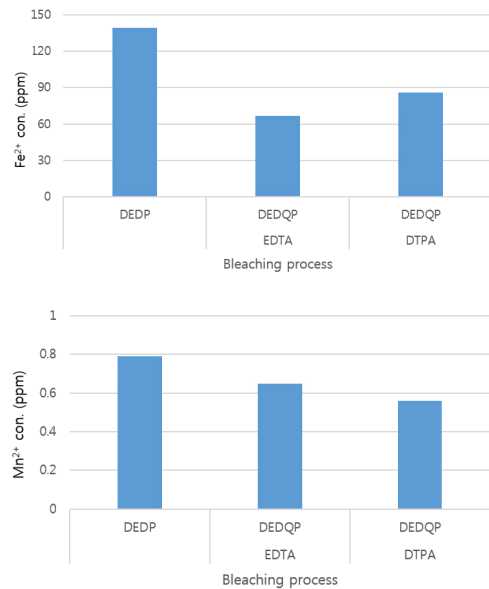


Fig. 4. Residual transition metal contents in pulp after different bleaching process.

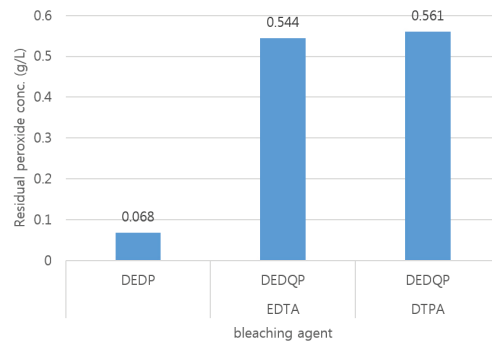


Fig. 5. Residual hydrogen peroxide concentration in waste liquor after different bleaching process.

감소하게 되고, 따라서 킬레이트 단계를 거친 표백 펄프의 폐액에서 투입대비 잔류 과산화수소가 더 많은 양이 측정 되었다(Fig. 5). 결과적으로 마지막 추출단에서의 과산화수소가 더 많이 잔류함으로써 추가적인 표백효과가 더 효율적으로 발생하였으며 이는 최종 백색도를 향상시키는 결과를 가져오는 것으로 나타났다.

## 4. 결론

본 연구에서는 사탕수수 부산물 펄프를 재료로 DEDP 표백 중 과산화수소 표백단의 효과를 향상시키기 위해

과산화수소 표백 전 킬레이팅 단계를 추가하여 그 효과를 비교하였으며, 특히 킬레이트 종류를 달리하였을 때의 표백 특성을 파악하였다.

1. 사탕수수 부산물 펄프를 표백할 때 총 이산화염소 사용량을 4.5%(w/w o.d.p.)로 고정하여 단순 DEDP 표백 시 81.2의 백색도를 얻을 수 있던 것에 비해 Q 단을 추가하였을 때 백색도는 EDTA 사용 시 86.4, DTPA 사용 시 86.8로 증가하였다.
2. 표백 시 킬레이팅 처리하지 않은 펄프는 1%(w/w o.d.p.) 농도로 과산화수소 표백 처리 시 잔류과산화수소가 0.068 g/L로 대부분의 과산화수소가 분해되어 버린 것에 비해 Q 단을 추가하였을 때 EDTA 사용 시 0.544 g/L, DTPA 사용 시 0.561 g/L로 과산화수소의 분해정도가 확연히 감소하였다.
3. 표백 시 과산화수소 처리하지 않은 펄프의 점도는 29.8 cPs로 측정되었으며, 킬레이팅 처리하지 않고 과산화수소로 표백한 펄프의 점도가 18.0 cPs인 것에 비해 Q 단을 추가하였을 때 EDTA 사용 시 25.3 cPs, DTPA 사용 시 25.6 cPs로 과산화수소 분해에 의한 점도 감소가 현저히 줄어드는 것을 확인할 수 있었다.
4. 표백 시 킬레이팅 처리하지 않은 펄프의 잔존하는 전이금속 농도가 철이온이 139.27 ppm, 망간이온이 0.79 ppm인 것에 비해 Q 단을 추가하였을 때 EDTA 사용 시 철이온 66.74 ppm, 망간이온은 0.65 ppm으로 감소하였고, DTPA 사용 시 철이온 86.17 ppm, 망간이온 0.56 ppm으로 킬레이트 처리효과로 인해 전이금속이 제거됨을 확인하였다.
5. 위의 결과들을 종합하였을 때 Q 단을 추가하였을 때 일반적인 목재 펄프를 표백할 때와 마찬가지로 전이금속이 제거되어 과산화수소 분해를 막음으로 표백 효율이 향상됨을 확인하였으며, EDTA와 DTPA를 비교하였을 때 비슷한 표백 효율 향상에 비해 가격이 저렴한 EDTA가 공정에 사용하기에 더 바람직한 것으로 판단된다.

## 사 사

본 연구는 아시아나노셀룰로오스(주)의 지원을 받아서 수행하였습니다.

## Literature Cited

1. Abrantes, S., Amaral, E., Costa, P., Shatalov, A., and Duarte, P., Hydrogen peroxide bleaching of *Arundo donax L.* kraft-anthraquinone pulp - Effect of a chelating stage, *Ind. Crops Prod.* 25:288-293 (2007).
2. Seco, C. L., Neto, P., and Silvestre, D., Strategies to reduce the brightness reversion of industrial ECF bleached *Eucalyptus globulus* kraft pulp, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 83:218-226 (2008).
3. Gustavson, C., Sjostrom, K., and Wafa Al-Dajani, W., The influence of cooking conditions on the bleachability and chemical structures of kraft pulps, *Nord. Pulp. Pap. Res.* 14:7 (1999).
4. Liss-Albin, C. I., Oskar, D. S., and Erik, N. S., Bleaching and delignification of partially delignified pulp with a mixture of chlorine and chlorine dioxide, US patent, US3652388 A (1972).
5. Axegard, P. and Renberg, L., The influence of bleaching chemicals and lignin content on the formation of polychlorinated dioxins and dibenzofurans, *Chemosphere* 19:661-668 (1989).
6. Savant, D. V., Abdul-Rahman, R., and Ranade, D. R., Anaerobic degradation of adsorbable organic halides (AOX) from pulp and paper industry wastewater, *Bioresour. Technol.* 97(9):1092-1104 (2006).
7. Basta, J., Holtinger, L., and Hook, J., Controlling the profile of metals in the pulp before hydrogen peroxide treatment, 6th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry Proceedings, Melbourne, Vol. 1, pp. 237-244 (1991).
8. Jones, P. W. and Williams, D. R., Chemical speciation simulation used to assess the efficiency of environment-friendly EDTA alternatives for use in the pulp and paper industry,

- Inorg. Chim. Acta 339:41–50 (2002).
9. Rreire, C. S. R., Silvestre, A. J. D., Neto, C. P., and Evtuguin, D. V., Effect of oxygen, ozone and hydrogen peroxide bleaching stages on the contents and composition of extractives of Eucalyptus globulus kraft pulps, *Bioresour. Technol.* 97:420–428 (2006).
  10. Zhang, X. Z., Francis, R. C., Dutton, D. B., and Hill, R. T., The role of transition metal species in delignification with distilled peracetic acid, *J. Wood Chem. Technol.* 18(3):253–266 (2008).
  11. Granholm, K., Harju, L., and Ivaska, A., Desorption of metal ions from kraft pulps. part 1. Chelation of hardwood and softwood kraft pulp with EDTA, *BioResoures* 5(1):206–226 (2010).
  12. Carvalho, M. G. V. S., Carvalho, N. M. V., and Loureiro, P. E. G., Performance of a final hydrogen peroxide stage in the ECF bleaching of Eucalyptus D<sub>0</sub>E<sub>0p</sub>D<sub>1</sub> kraft pulps, *Tappi J.* 7:8–13 (2008).
  13. Araujo, F. V. F. and Yokoyama, L. Heterogeneous fenton process using the mineral hematite for the discolouration of a reactive dye solution, *Braz. J. Chem. Eng.* 28(4):605–616 (2011).