

# 이산화염소 표백단계와 킬레이트 처리단계 동시 진행 시 킬레이트 종류가 사탕수수 Soda-AQ 펄프 표백에 미치는 영향<sup>1</sup>

이재성<sup>2</sup> · 신수정<sup>2,†</sup>

## Effect of Sugarcane Bagasse Soda-AQ Pulp Bleaching Properties by Type of Chelate Compounds and Simultaneous Process of (DQ) Stage<sup>1</sup>

Jai-Sung Lee<sup>2</sup> · Soo-Jeong Shin<sup>2,†</sup>

### 요약

본 연구는 사탕수수 부산물 펄프를 Element Chlorine Free (ECF) 표백 처리할 때 마지막 과산화수소 표백단계를 추가하여 최종 표백 펄프의 잔류 이산화염소를 제거하고, 총 이산화염소 사용량을 제거하고자 하였다. 특히 과산화수소 표백단계를 효과적으로 사용하기 위한 킬레이트 처리 단계를 반응 조건이 비슷한 이산화염소 표백 단계와 동시 진행하였을 때, 개별적으로 킬레이트 처리를 진행한 표백 펄프의 표백 특성을 비교하였다. 총 이산화염소 사용량이 4.5% (w/w oven dried pulp)일 때 EDTA의 경우 킬레이트를 동시 처리할 때 백색도와 점도는 각각 87.0% ISO와 25.8 cPs로 개별 처리하는 경우 보다 더 높은 표백 특성(86.4% ISO, 25.2 cPs)을 나타냈다. 반면 DTPA를 킬레이트 화합물로 사용하는 경우 동시처리 시(83.9% ISO, 21.9 cPs) 개별처리(86.8% ISO, 25.6 cPs) 보다 표백 특성이 낮은 수준을 나타냈다. 특히 EDTA를 킬레이트 화합물로 사용시 잔류 전이금속(망간 이온, 철 이온) 농도가 개별처리 시 0.65 ppm, 66.74 ppm으로 나타난 반면 동시 처리시 0.52 ppm과 55.68 ppm으로 킬레이트 처리 효과가 향상됨을 확인할 수 있다. DTPA는 동시 처리시 0.71 ppm과 116.88 ppm의 망간 이온, 철 이온 농도가 나타난 반면 개별 처리시 0.56 ppm, 86.17 ppm의 농도로 동시 처리 시 킬레이트 처리 능력이 감소됨을 알 수 있다. 이를 통해 킬레이트 화합물 종류와 처리 방법에 따라 킬레이트 효과의 차이가 나타나며, 효율적인 공정을 위해서는 EDTA를 킬레이트 화합물로 이산화염소 표백단계와 동시 처리하는 것이 표백 효율과 공정효율을 위해 유리한 것으로 나타났다.

### ABSTRACT

Pulp made from sugarcane bagasse (SCB) was bleached in element chlorine free (ECF) sequence. The peroxide bleaching process for the final bleaching process has been introduced in order to reduce the use of chlorine dioxide. Prior to peroxide bleaching, different chelating chemicals were applied. When 4.5% of the total chlorine dioxide was used, bleached SCB pulp using additional DTPA chelate stage (DEDQP) resulted in 87.0% of the ISO brightness.

<sup>1</sup> Date Received November 27, 2015, Date Accepted December 30, 2015

<sup>2</sup> 충북대학교 농업생명환경대학 목재종이과학과. Department of Wood and Paper Science, College of Agriculture, Life & Environments Sciences, Chungbuk National University, Cheongju 28356, Republic of Korea

<sup>†</sup> 교신저자(Corresponding author): 신수정(e-mail: soojshin@chungbuk.ac.kr)

However, bleached pulp using simultaneous stage of DTPA chelate and chlorine dioxide (DE(DQ)P) was reached at 83.9% of the ISO brightness. The viscosity of DEDQP bleached pulp was 25.6 cPs, and the one of DE(DQ)P bleached pulp was 21.9 cPs. Decreasing of chelate effect by chlorine dioxide led to a decrease in the final brightness and a lower viscosity. But simultaneous stage of EDTA chelate and chlorine dioxide (DE(DQ)P) led to higher final brightness (87.0% ISO) and higher viscosity (25.8 cPs) than those of the DEDQ<sub>EDTA</sub>P bleached pulp (86.4% ISO, 25.2 cPs).

**Keywords :** element chlorine free, hydrogen peroxide, bleaching, chelate treatment

## 1. 서 론

최근의 표백 공정은 어떠한 형태의 염소도 사용하지 않는 Total Chlorine Free (TCF) 공정(Abrantes *et al.*, 2007)과 인체에 특히 유해한 하이포아염소산과 염소를 사용하지 않는 Element Chlorine Free (ECF) 공정으로 구분될 수 있다(Seco *et al.*, 2008).

ECF 공정에 사용되는 이산화염소는 산소계 표백제인 오존 보다 가격이 저렴하고 과산화수소 보다 산화력이 강하여 펄프를 효과적으로 표백할 수 있다. 이산화염소는 높은 산화수를 갖는 산화제로 리그닌을 분해시킬 수 있다. 이렇게 분해된 리그닌은 알칼리 추출 단계를 통해 효과적으로 용출되어 분해된 리그닌에 산화제가 불필요하게 소모되는 것을 막을 수 있으며 특히 알칼리 추출의 마지막 단계에 과산화수소를 첨가하면 추가적인 백색도 향상과 백색도 안정성을 얻을 수 있다(Carvalho *et al.*, 2008). 일반적인 목질계 기반 펄프 뿐 아니라 삼과 같은 비목재 섬유를 이용한 펄프의 표백에도 이산화염소 표백이 사용된다(Kim *et al.*, 2015). 표백펄프를 원료로 사용하는 제품들은 대개 인체에 직접 접촉하게 되는 제품이 많은데 사용자들은 염소계 화합물이 인체에 직접 접촉하는 것에 강한 거부감을 가진다. 이산화염소만을 표백제로 사용하는 단순 ECF 표백 펄프 내에 잔류 염소 화합물의 존재 가능성 때문에 사용자들의 거부감을 유발시킬 수 있다. 과산화수소 표백 단계를 최종 표백 단계로 추가함으로써 최종 단계에서 이산화염소를 사용하지 않으며, 특히 알칼리 조건에서 잔류 이산화염소가 분해, 제거된다(Marcon *et al.*, 2015). 이와 같은 잔류 이산화염소의 제거는 펄프 기

반 제품 사용자들의 피부 접촉 거부감을 줄일 수 있다. 이러한 ECF 공정은 과거의 염소 표백 또는 하이포아염소산 표백과 비교하여 매우 적은양의 염소화 리그닌 부산물을 배출하지만(Axegard *et al.*, 1989), 점차 강화되어가는 환경 규제에 발맞추어 염소화 리그닌 부산물을 포함한 할로겐화 유기 화합물의 배출량을 점차 감소시켜 나갈 필요가 있다. 이를 위해 ECF 공정에 산소(Yoon *et al.*, 2003), 오존(Toven *et al.*, 2002), 과산화수소(Abrantes *et al.*, 2007)와 같은 산소계 표백제를 사용하여 이산화염소 사용량을 감소하려는 연구가 진행되고 있다.

하지만 TCF 공정을 적용하는 할로겐화 유기화합물의 배출을 최소화 할 수 있지만 ECF 공정과 비교하여 표백 효율이 떨어진다. 열기제펄프를 과산화수소 표백 하는 경우 최적 백색도는 75% ISO 수준으로(Ahn *et al.*, 2014) ECF 표백 펄프에 비해 낮은 백색도 수준을 나타낸다.

특히 과산화수소와 산소는 표백 공정 중  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ 와 같이 목재에서 기원하는 펄프 내 전이금속에 의한 Fenton 반응으로 인해 촉매적으로 분해된다(Yoon *et al.*, 2004). 특히 산화제의 분해로 인한 표백 효율 감소 뿐 아니라, Fenton 반응 과정 중 발생하는 수산기 라디칼 또는 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 경우 반응의 선택성이 없어 리그닌이 풍부한 반응 초기에는 리그닌을 공격하지만 시간이 경과함에 따라 셀룰로오스의 분해를 야기하며 이는 펄프의 점도 및 강도 손실로 나타나는 치명적인 단점이 될 수 있다(Kim and Yoon, 2006). 전이금속을 제거하기 위한 공정으로 산 세척과 킬레이트 처리가 일반적으로 사용된다. 산 세척의 경우는 전이금속 외에도 산

이산화염소 표백단계와 킬레이트 처리단계 동시 진행 시 킬레이트 종류가 사탕수수 Soda-AQ 펄프 표백에 미치는 영향

소계 표백 공정에 도움을 준다고 알려진  $Mg^{2+}$ 과 같은 유용 이온들도 모두 제거되고 수처리가 곤란한 단점을 가진다. 반면 킬레이트 처리의 경우 공정이 추가되지만 전이금속의 선택적 제거가 가능하여 유용 금속을 잔류 시켜 과산화수소의 표백효율을 더욱 향상시킬 수 있다(Basta *et al.*, 1991).

고지(Lee *et al.*, 2014) 또는 비목재 섬유(Kim *et al.*, 2014)를 활용하여 목질 자원을 대체하고자 하는 최근 제지업계의 연구 동향에 발맞추어 본 실험에서는 선행 연구에 사용된(Lee and Shin, 2015) 사탕수수 부산물 화학펄프를 활용하여 ECF 표백 시 과산화수소 표백단계를 추가하여 총 이산화염소 사용량을 감소시키고 표백 후 잔류 염소계 화합물을 제거하기 위한 모델을 설계하였다. 그 첫 단계로 DEDP 표백펄프의 점도와 백색도를 측정 후, Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), Diethylenetetraminepentaacetic acid (DTPA) 2가지의 킬레이트 화합물을 사용하여 킬레이트 단계를 추가한 DEDQP 표백 공정 진행하였을 때의 점도와 백색도와 비교하여 표백 효율 향상을 확인하였으며(Lee *et al.*, 2015), 각 단계를 거친 펄프의 전이금속과 P단계의 추출액 내의 잔류과산화수소 농도를 확인하여 킬레이트 단계의 효과를 확인하였다. 또한 반응 조건이 유사한 이산화염소 표백 단계와 킬레이트 처리 단계를 동시에 진행하는 DE(DQ)P 표백 모델을 적용한 표백펄프의 표백 특성을 비교하여 표백 단계 감소를 통해 폐수 처리 비용 및 공정 비용 감소를 통한 공정 효율 향상 가능성을 모색하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 공시재료

인도네시아에 위치한 C기관에서 제조한 사탕수수 부산물 soda-AQ 펄프를 공시재료로 사용하였다 (Table 1).

### 2.2. 표백

$D_0ED_1P$ ,  $D_0ED_1QP$ ,  $D_0E(DQ)P$  표백 공정의약품

**Table 1.** Cooking conditions of SCB 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                |

첨가량을 Table 2에 나타내었다.

#### 2.2.1. D 이산화염소 표백 단계

펄프를 10.0% 농도로 준비하여 각 시퀀스에 해당하는 농도의 활성 이산화염소가 생성될 수 있도록 아염소산나트륨과 아세트산을 첨가하였다. 아세트산에 의해 pH는 3.5로 조정되었다. 비닐 백에 넣어 밀봉한 뒤 충분히 교반된 상태로 75.0°C 조건에서 1시간 동안 반응하였다. 반응을 마친 후 증류수를 이용하여 펄프 현탁액 내의 화학약품들을 모두 세척, 여과하여 10.0% 이상의 농도를 유지한 후 다음단계를 준비하였다.

#### 2.2.2. E 알칼리 추출 단계

D 단계를 거친 펄프를 10.0% 농도로 희석하여  $D_0$  단계에서 사용된 활성 이산화염소량의 절반에 해당하는 무게의 가성소다를 첨가하였다. 비닐 백에 넣어 밀봉한 뒤 충분히 교반된 상태로 75.0°C 조건에서 1시간 동안 반응하였다. 반응을 마친 후 증류수를 이용하여 펄프 현탁액 내의 화학약품들을 모두 세척, 여과하여 10.0% 이상의 농도를 유지한 후 다음단계를 준비하였다.

#### 2.2.3. Q 킬레이트 처리 단계

D 단계를 거친 펄프를 10.0% 농도로 희석하여 각 시퀀스에 해당하는 킬레이트 화합물의 종류와 농도를 투입한 후 아세트산을 이용하여 pH를 3.5로 조정하였다. 비닐 백에 넣어 밀봉한 뒤 충분히 교반된 상

**Table 2.** Bleaching conditions in the different stages

| Parameters                                   | Bleaching stage |         |                |     |      |     |
|--|-----------------|---------|----------------|-----|------|-----|
|  | D <sub>0</sub>  | E       | D <sub>1</sub> | Q   | (DQ) | P   |
| Consistency (% on o.d.p. <sup>a</sup> )      |                 |         |                | 10  |      |     |
| Temperature (°C)                             |                 |         |                | 75  |      |     |
| Reaction time (min.)                         |                 |         |                | 60  |      |     |
| Active chlorine dioxide charge (% on o.d.p.) | 4.0/5.0         |         | 0.5            |     | 0.5  |     |
| Sodium hydroxide charge (% on o.d.p.)        |                 | 2.0/2.5 |                |     |      |     |
| EDTA charge (% on o.d.p.)                    |                 |         |                | 0.3 | 0.3  |     |
| Hydrogen peroxide charge (% on o.d.p.)       |                 |         |                |     |      | 1.0 |

<sup>a</sup> oven-dried pulp

태로 75.0°C 조건에서 1시간 동안 반응하였다. 반응을 마친 후 증류수를 이용하여 펄프 현탁액 내의 화학약품들을 모두 세척, 여과하여 10.0% 이상의 농도를 유지한 후 다음단계를 준비하였다.

#### 2.2.4. (DQ) 이산화염소 표백 및 킬레이트 동시 처리 단계

E 알칼리 추출단계를 거친 펄프를 10.0% 농도로 준비하여 각 시퀀스에 해당하는 농도의 활성이산화염소가 생성될 수 있도록 아염소산나트륨을 투입하였다. 또한 각 시퀀스에 해당하는 킬레이트 화합물의 종류와 농도를 투입한 후 아세트산을 이용하여 pH를 3.5로 조정하였다. 충분히 교반 된 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.

#### 2.2.5. P 과산화수소 표백 단계

D단계 혹은 Q단계, (DQ)단계를 거친 펄프를 10.0% 농도로 준비하여 각 시퀀스에 해당하는 농도의 과산화수소와 가성소다를 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 화학약품들을 모두

세척, 여과하였다.

### 2.3. 분석방법

#### 2.3.1. 백색도 측정

샘플별 표백효과를 측정하기 위해 펄프 시트를 제작하였다. 단 이후의 금속원소를 측정하는 것에 대비하여 금속재질인 수초기를 이용하지 않고 뷰흐너칼 대기를 이용하여 필터페이퍼 위에 펄프 케이크를 형성시킨 후 X-Rite사의 Macbeth CE-7000A 장비를 사용하여 산화마그네슘을 표준물질로 각 샘플에 단색광을 반사시키는 방법으로 백색도를 측정하였다.

#### 2.3.2. 점도 측정

표백공정별 표백약품에 의한 섬유 손상 정도를 알아보기 위해 캐논-펜스케 점도계(Canon-Fenske routine, cannon instrument company, USA)를 이용하여 점도를 측정하였다. 펄프 시료를 기건 상태로 가늘게 찢어두고 전건량으로 0.250 g의 시료를 달아 용해병에 넣어 건조된 유리구를 넣어 진탕하여 펄프를 분산시킨다. 이 후 Copper(II) ethylenediamine(CED)용액을 이용하여 펄프를 완전 용해 후 글라스필터로 여과하여 여과액을 사용하여 점도계에 투입한다. 이후 점도계 눈금의 시작점에서 도착점까지 용액의 유하속도를 측정한 후 이를 아래 식(1)에 적용하여 점

이산화염소 표백단계와 킬레이트 처리단계 동시 진행 시 킬레이트 종류가 사탕수수 Soda-AQ 펄프 표백에 미치는 영향도를 측정한다.

$$\eta = Ctd \dots\dots\dots (1)$$

$\eta$  : viscosity[mPa × s(cP)]  
 $C$  : Constant  
 $t$  : time(s)  
 $d$  : density of copperethylenediamine (= 1.052)

### 2.3.3. 잔류과산화수소 농도 측정

킬레이트 처리 단계에 따른 잔류 과산화수소 농도를 측정하기 위하여 과산화수소단의 반응이 끝난 후 폐액을 75 ml 채취하였다. 25 ml의 폐액을 250 ml 플라스크에 넣고 10 ml 의 4 N 황산과 5 ml의 KI를 넣어 잘 교반한 후 0.01 N의 thiosulfate를 이용하여 적정하여 푸른색이 사라질 때 까지 적정하였다. 이때 얻은 데이터를 아래 식(2)에 적용하여 잔류 과산화수소의 함량을 구하였다.

$$\begin{aligned} \text{Residual contents of hydrogen peroxide (\%)} \\ = \frac{V \times f \times 0.0017007}{W \times 0.1} \times 100 \dots\dots\dots (2) \end{aligned}$$

$W$  : sample weight(g)  
 $V$  : Usage of 0.01N potassium permanganate  
 $f$  : Concentration factor of 0.01N potassium permanganate

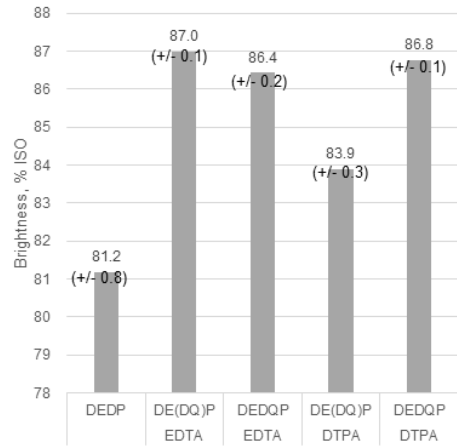
### 2.3.4. 잔류 전이금속 농도 측정

킬레이트 처리를 통해 전이금속 제거 효과를 확인하기 위하여 질산 전처리 후 유도결합플리즈마질량 분석기(Varian 820-MS, Varian, Australia)를 이용하여 킬레이트 처리 후 펄프 내 전이금속 농도를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 백색도 측정

백색도는 육안상의 흰 정도로 제품의 청결함을 생각하는 펄프 기반 제품의 사용자들이 제품을 볼 때 가장 먼저 반응하게 되는 요소이다. 또한 잔류 리그



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

닌 및 기타 발색단의 잔류를 간접적으로 유추할 수 있어 각 응용 분야별 요구되는 백색도 기준이 존재하며, 순수한 홀로셀룰로오스에 가까운 원료를 요구하는 공정에 매우 중요한 기준이 될 수 있다. 킬레이트 처리하지 않은 DEDP 표백 펄프는 81.2% ISO의 백색도를 나타냈으며 EDTA 또는 DTPA로 킬레이트 처리된 표백 펄프는 DEDP 표백 펄프보다 높은 백색도를 나타냈다(Fig. 1). 킬레이트 공정이 개별적으로 처리된 DEDQP 표백 공정 적용 시 DTPA를 사용하는 경우가 EDTA를 사용하는 경우보다 0.4% ISO 높은 수준의 백색도를 나타냈다.

EDTA를 킬레이트 화합물로 사용하는 경우, 킬레이트 처리 단계를 개별적으로 실시한 경우 백색도 값은 86.4% ISO이었지만, 이산화염소 표백단계와 킬레이트 처리 단계를 동시에 진행한 경우 87.0% ISO의 백색도 값을 나타냈다. 반면 DTPA를 킬레이트 화합물로 사용하는 경우 킬레이트 개별 처리 시 백색도는 86.8% ISO의 값을 나타내었지만 동시 처리 시 83.9% ISO로 2.9% ISO의 백색도 감소가 나타났다. 이를 통해 백색도 측면에서 개별 처리 시 DTPA를 킬레이트 화합물로 사용하는 것이 EDTA를 사용하는 것보다 약간 높은 수준에 도달할 수 있으며, 이산화염소 표백단계와 동시 처리 시 EDTA를 사용하

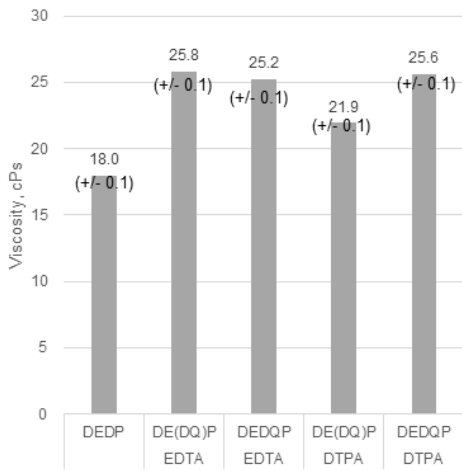


Fig. 2. Viscosity of pulp as a function of bleaching process.

는 것이 유리함을 알 수 있다.

### 3.2. 점도 측정

점도는 셀룰로오스의 중합도 및 섬유길이를 간접적으로 추정할 수 있는 기준이 된다. 특히 제지용 펄프로 사용되는 경우 점도는 펄프의 강도와 밀접한 영향을 가진다. 표백에 사용되는 산화제의 일부가 셀룰로오스를 공격하는 경우 셀룰로오스 사슬이 끊어져 점도가 감소할 수 있다.

모든 표백 단계를 거친 펄프의 점도를 측정한 결과 킬레이트 처리하지 않은 펄프와 비교하여 킬레이트 처리가 추가된 모든 공정의 펄프 점도 값이 상승한 것을 확인하였다(Fig. 2).

특히 과산화수소 표백 시 염기성 조건 하 과산화수소는 목재에서 기원하는 펄프 내 전이금속에 의한 펜톤반응으로 인한 과산화수소의 촉매적 분해가 발생하게 된다. 표백제의 분해로 인한 직접적인 표백 효율 감소는 물론, 펜톤 반응 중 발생하는 수산화 라디칼은 강력한 산화제로 작용하지만, 반응의 선택성이 적어 리그닌 뿐 아니라 셀룰로오스를 공격하여 펄프의 점도 및 강도에 치명적인 영향을 주는 단점이 된다.

백색도와 마찬가지로 EDTA를 킬레이트 화합물로 사용한 경우 이산화염소 표백단계와 킬레이트 처리를 동시에 진행한 경우(25.8 cPs)가 킬레이트 처리를 개별적으로 진행한 표백 펄프(25.2 cPs) 높은 수준의 점도 값을 나타내었다. 반면 DTPA를 킬레이트 화합물로 사용하는 경우 킬레이트 단계 개별 처리 시 25.6 cPs의 점도 값을 나타낸 반면 이산화염소 표백 단계와 킬레이트 처리 동시 진행 시 21.9 cPs로 점도 값이 감소하는 것을 알 수 있다.

### 3.3. 잔류 전이금속 및 잔류 과산화수소 농도 측정

킬레이트 처리 방식에 따라 달라지는 전이금속 제거 효과를 확인하기 위하여 각 표백 단계를 거친 최종 표백 펄프의 전이금속농도를 확인하였다. 목재 내에 존재하는 전이금속은 펄핑, 표백 과정 중의 화학 처리에 사용되는 다양한 화합물과 반응할 수 있으며, 특히 산소 표백 또는 과산화수소 표백 처리 시 전이금속의 촉매 반응을 통하여 산소 또는 과산화수소를 분해하고 수산화 라디칼과 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼을 생성하는 펜톤 반응을 일으킨다. 표백 약품의 분해로 인한 표백 효율 감소 뿐 아니라 이러한 반응에 의해 생성된 라디칼은 강력한 산화제로 작용하여 리그닌과 주로 반응하지만 반응의 선택성이 낮기 때문에 펄프 내의 셀룰로오스를 분해함으로써 펄프의 강도를 저해하는 주요 원인이 될 수 있다.

킬레이트 처리하지 않은 DEDP 표백 펄프의 망간 이온과 철 이온의 농도는 각각 0.79 ppm과 139.27 ppm으로 측정되었다(Fig. 3).

전이금속의 종류 및 농도에 의한 과산화수소 분해 정도는 달라진다. 망간 이온의 경우 구리의 약 50배, 철 보다 약 200배 높은 과산화수소 분해력을 가지고 있다. 망간의 경우 1 ppm 농도부터 과산화수소의 촉매 분해가 일어나기 시작하며 이온 농도가 증가하기 시작하면서 분해 정도가 급격히 증가한다. 특히 5 ppm 첨가 시 10분 이내에 샘플 내 모든 과산화수소를 분해한다는 보고가 있었다(Kim and Yoon, 2006).

EDTA를 사용한 경우 개별 처리 시 망간 이온과

이산화염소 표백단계와 킬레이트 처리단계 동시 진행 시 킬레이트 종류가 사탕수수 Soda-AQ 펄프 표백에 미치는 영향

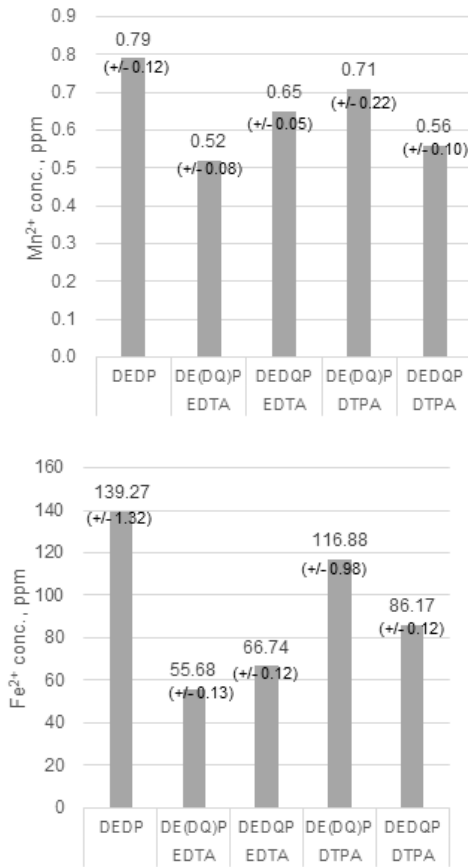


Fig. 3. Residual transition metal contents in pulp after different bleaching process.

철 이온의 농도가 각각 0.65 ppm과 66.74 ppm으로 잔류 전이금속 농도가 킬레이트 미처리 표백 펄프보다 감소하는 것을 확인하였다. 특히 이산화염소 표백 단계와 동시 처리 시 킬레이트 효과의 향상 작용으로 인해 잔류 전이금속 농도가 더 감소하여 망간 이온과 철 이온이 각각 0.52 ppm과 55.68 ppm의 농도를 나타냈다. 반면 DTPA를 사용하는 경우 개별 처리 시 망간 이온과 철 이온의 잔류 농도가 0.56 ppm과 86.17 ppm으로 나타난 것에 비해 동시 처리 시의 망간 이온과 철 이온 잔류 농도는 0.71 ppm과 116.88 ppm으로 킬레이트 미처리 표백 펄프보다는 낮은 전이금속 잔류량을 보이지만, 개별 처리보다 킬

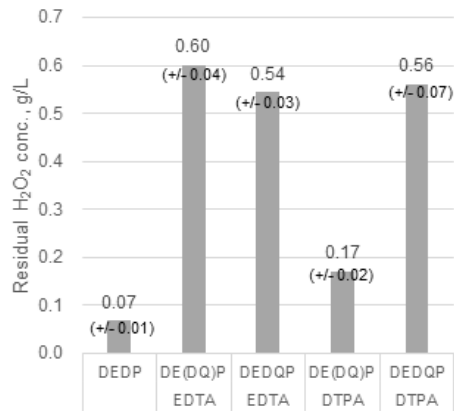


Fig. 4. Residual hydrogen peroxide concentration in waste liquor after different bleaching process.

레이트 처리 효과가 감소한 것을 확인할 수 있다.

표백 조건별 킬레이트 처리 효과에 따른 전이금속 잔류량의 차이에 따른 결과는 잔류과산화수소 농도의 차이로 나타났으며 DEDP 표백 후 P 단계 폐액의 잔류 과산화수소 농도가 0.07 g/l인 것에 비해 EDTA의 DEDQP 표백 공정 후 P 단계 폐액의 과산화수소 농도는 0.54 g/l로 잔류량이 증가하였으며, EDTA를 DE(DQ)P 표백 공정에 적용 시의 P 단계 폐액 잔류 과산화수소 농도는 0.60 g/l로 잔류량 증가 폭이 개별 처리보다 높게 나타남을 확인하였다(Fig. 4).

또한 DTPA를 사용하는 경우 DEDQP의 P 단계 폐액 잔류 과산화수소 농도는 0.56 g/l로 나타난 반면 DE(DQ)P의 P 단계 폐액 잔류 과산화수소 농도는 0.17 g/l로 킬레이트 처리 효과의 감소로 인한 과산화수소 분해 정도가 더 나타남을 확인할 수 있다.

## 4. 결론

ECF 표백 공정에 과산화수소 표백을 적용할 때 과산화수소 표백 효율 향상을 위해 킬레이트 단계를 추가하는 경우 킬레이트 종류 및 킬레이트 처리 방법에 따라 달라지는 킬레이팅 효과와 그로 인한 표백 특성의 차이를 확인하기 위해 DEDP, DEDQP, DE(DQ)P 3가지 단계를 설계, EDTA와 DTPA 2종의

킬레이트 화합물을 적용하여 표백을 실시하였다. 킬레이트 처리가 도입된 모든 조건에서 킬레이트 미처리 조건 보다 높은 백색도와 점도를 가짐을 확인하였다.

EDTA를 사용하는 경우 킬레이트를 개별적으로 처리한 조건(86.4% ISO, 25.2 cPs)보다 이산화염소 표백단계와 동시에 처리하였을 때(87.0% ISO, 25.8 cPs) 더 높은 백색도와 점도를 나타내었다.

DTPA를 사용하는 경우 킬레이트를 개별적으로 처리한 조건(86.8% ISO, 25.6 cPs)에서 EDTA의 개별 처리와 유사한 수준의 백색도와 점도를 나타냈지만 DTPA를 이산화염소 표백단계와 동시 처리하는 경우 83.9% ISO, 21.9 cPs로 백색도와 점도가 개별 처리 시 보다 감소하는 것을 확인하였다.

표백 펄프의 전이금속 잔류량과 과산화수소 표백 단계의 폐액 내 잔류 과산화수소 농도를 측정 비교하였을 때, EDTA는 DE(DQ)P 조건의 킬레이트 효과가 개별처리보다 더 뛰어난 것으로 나타났으며 DTPA는 DE(DQ)P시 킬레이트 효과가 감소하는 것을 확인하였다.

이를 통해 과산화수소 표백을 ECF 공정에 추가하고 그 표백 효율 및 공정 효율 향상을 위해서 이산화염소 표백 단계에 EDTA를 첨가하여 동시 처리하는 것이 바람직함을 확인하였다.

## REFERENCES

- Abrantes, S., Amaral, E., Costa, P., Shatalov, A., Duarte, P. 2007. Hydrogen peroxide bleaching of *Arundo donax* L. kraft-anthraquinone pulp - effect of a chelating stage. *Industrial Crops and Products* 25: 288-293.
- Ahn, C.-D., Seo, J.-H., Kim, H.-J., Chung, S.-H. 2014. Evaluation of brightness and environmental load by hydrogen peroxide bleaching conditions of TMP. *Journal of Korea TAPPI* 46(3): 20-27.
- Axegard, P., Renberg, L. 1989. The influence of bleaching chemicals and lignin content on the formation of polychlorinated dioxins and dibenzofurans. *Chemosphere* 19: 661-668.
- Basta, J., Holtinger, L., Hook, J. 1991. Controlling the profile of metals in the pulp before hydrogen peroxide treatment. *Proceedings of 6th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry Vol 1: 237-244.*
- Carvalho, M.G.V.S., Carvalho, N.M.V., Loureiro, P.E.G. 2008. 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 Journal* 7: 8-13.
- Kim, J.-K., Choi, K.-H., Lee, M.-K. 2014. Permanent characteristics of the handsheet mixed with hemp bast fiber. *Journal of Korea TAPPI* 46(6): 71-77.
- Kim, J.-K., Choi, K.-H., Seo, J.-H., Lee, M.-K. 2015. Bleachability of hemp bast fiber by chlorine dioxide. *Journal of Korea TAPPI* 47(4): 109-114.
- Kim, S.-J., Yoon, B.-H. 2006. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by transition metal ions. *Journal of Korea TAPPI* 38(3): 79-84.
- Lee, M.-W., Lee, Y.-H., Jung, J.-K., Seo, Y.-B. 2014. Application of in-situ CaCO<sub>3</sub> formation method for better utilization of recycled fibers (2) - comparison with CaCO<sub>3</sub> addition method and effects of temperature -. *Journal of Korea TAPPI* 46(5): 27-34.
- Lee, J.-S., Shin, S.-J. 2015. Chlorine dioxide bleaching properties of sugarcane bagasse pulp and oil palm trunk pulp. *Journal of Korea TAPPI* 47(4): 13-20.
- Lee, J.-S., Song, W.-Y., Park, J.-M., Shin, S.-J. 2015. Effect on bleaching efficiency by chelating treatment in sugarcane bagasse DEDP bleaching process. *Journal of Korea TAPPI* 47(4): 80-86.
- Marcon, J., Mortha, G., Marling, N., Molton, F., Duboc, C., Brunet, A., Petit-Conil, M. 2015. Investigations on the decomposition mechanism



- of chlorine dioxide at alkaline pH, 2015 Proceedings of 18th International Symposium on Wood, Fiber and Pulp Chemistry: 280-283.
- Seco, I.M.C., Neto, C.P., Silvestre, A.J.D. 2008. Strategies to reduce the brightness reversion of industrial ECF bleached *Eucalyptus globulus* kraft pulp. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 83: 218-226.
- Toven, K., Gellerstedt, G., Kleppe, P., Moe, S. 2002. Use of chlorine dioxide and ozone in combination in prebleaching. Journal of Pulp and Paper Science 28(9): 305-310.
- Yoon, B.-H., Kim, S.-J., Choi, K.-H., Kim, Y.-H. 2003. Interaction of oxygen and chlorine dioxide in pulp bleaching (I) -Studies on the degradation of lignin model compounds-. Journal of Korea TAPPI 36(1): 37-42.
- Yoon, B.-H., Kim, S.-J., Choi, K.-H., Kim, Y.-H. 2004. Interaction of oxygen and chlorine dioxide in pulp bleaching (II) - Studies on the degradation of carbohydrates-. Journal of Korea TAPPI 36(1): 37-42.