

오존과 이산화염소를 병용한 펄프 표백에 관한 연구

윤병호 · 김영훈 · 왕립근
강원대학교 산림과학대학 제지공학과

I. 서론

비염소계 표백(TCF)의 환경적 장점에도 불구하고 전세계 총 생산량중에 260여만톤의 생산에 그치고 있으며 그 이상 증설이 되고 있지 않은 실정이다. 그 원인 중 오존의 경우 상온, 상압하에서도 염소와 유사한 높은 백색도를 얻을 수 있으나 그 반면에 섬유에 점도와 색의 안정성이 저하되며 설치비용의 부담이 크기 때문이다.¹⁾

이러한 오존표백에서 단점중의 하나인 점도저하를 막기 위한 여러 가지 시도가 행해지고 있다. 그러한 예로 오존표백 시 Methanol, Creosol 등의 첨가제를 사용하거나 DTPA, EDTA 등의 킬레이트제를 사용하여 금속이온을 불활성화시키는 방법, 산 전처리로 금속이온을 제거하는 방법 등이 있다.^{2,3)} 또한 오존표백 시에 오존표백단과 함께 이산화염소 표백단을 사용하여 표백하는 방법이 있다. 이 방법은 오존표백 시에 이산화염소표백을 그 앞, 뒤에 배열했을 때 발생하는 여러 가지 장점, 예를 들어 오존표백의 단점인 펄프점도저하를 줄여주고 이산화염소의 사용량을 줄여 AOX의 발생량을 줄이는 등의 장점을 극대화하려는 노력에 일환이다.⁴⁾ 본 실험에서는 오존표백시에 이산화염소를 병용하여 그 처리순서에 따른 점도와 카파값등을 조사하고자 한다.

II. 재료 및 방법

1. 공시재료

Kappa number 20.5, Viscosity 17.6 함수율 83.6%인 미표백 크라프트펄프(동해펄프)를 사용하여 본 실험을 실행하였다.

2. 실험방법

2.1 표백약품의 제조와 정량

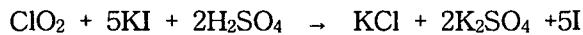
2.1.1 이산화염소의 제조와 정량

- 1) 제조 : 40g의 NaClO_3 와 150g의 Oxalic Acid($\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$)를 삼구플라스크에 넣어 잘 혼합한 후에 가스배출관은 염소수용액 제조 시와 마찬가지로 1700ml 냉각 증

류수가 포함된 2000ml 삼각플라스크에 연결시킨다. 3:1(V:V)의 H₂SO₄와 H₂O 100 ml를 서서히 가하여 발생된 가스를 약 3시간 동안 수용액이 진노랑이 될 때까지 흡수시킨다. 특히 이산화염소 발생시의 반응이 대단히 격렬하여 가스압력에 의해 삼각플라스크가 깨질 우려가 있으므로 반드시 Hood 안에서 실시한다. 그리고 황산수용액 첨가 시 처음에는 반응이 일어나지 않다가 일정시간이 지난 후에 폭발적으로 이산화염소가 생성됨으로 각별한 주의를 기울인다.

2) 정량 : 250ml 삼각플라스크에 50ml 증류수, 15ml KI (16.5 g/100ml), 5ml H₂SO₄(20%)을 혼합한 후에 실린지로 이산화염소 수용액이 들어 있는 삼각플라스크의 입구를 찢러 5ml ClO₂를 취한 후 가스가 새지 않도록 찢린 곳을 테잎으로 막아둔다. 5ml ClO₂를 Starch(1.0%) 한 두방울과 함께 삼각플라스크에 떨어뜨린다. 이와 동시에 0.1N Na₂S₂O₃용액으로 적정한다.

▶ 화학식



▶ 계산식

$$\text{g/liter ClO}_2 = \text{ml } 0.1\text{N Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 0.27$$

3) 표백 후 잔존 이산화염소량 측정

250ml 삼각플라스크에 50ml 증류수, 15ml KI (16.5 g/100ml), 5ml H₂SO₄(20%)을 혼합한 후에 표백폐액을 일정량 취한 후 Starch(1.0%) 한 두방울과 함께 삼각플라스크에 떨어뜨린다. 이와 동시에 0.1N Na₂S₂O₃용액으로 적정한다.

▶ 계산식

$$\text{g/liter ClO}_2 = \text{소모된 Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{의 량} \times 0.1\text{N Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times \text{전체 폐액의 체적} / \text{채취한 폐액의 량}$$

2.1.2 오존 발생과 정량

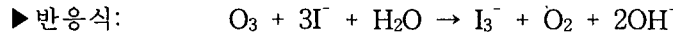
1) 오존의 발생조건

전압(V)	전류(A)	수전전압(V)	ozone압력(Kg/cm ² G)	공기유량(NL/min)	오존발생량(g/hr)
62	3.2	120	0.5	4.0	2.5

2) 오존의 정량 및 계산

2% KI 용액 100ml에 1M H₂SO₄ 10ml를 가하고, 오존이 일정량으로 포함되는 가스를 5

분 동안 통과시킨후 0.1N sodium thiosulfate로 적정한다.



▶계산: O_3 의 equivalent = I_2 의 equivalent = $Na_2S_2O_3$ 의 equivalent

$$Na_2S_2O_3 \text{의 equivalent} = 0.1N \times \text{소모된 } Na_2S_2O_3 \text{의 ml 치} \times 1^{-3}$$

$$= \text{소모된 } Na_2S_2O_3 \text{의 ml 치} \times 10^{-4}$$

$$O_3 \text{의 equivalent molecular weight} = 48/2=24 (O_3 + H_2O + 2e \leftrightarrow O_2 + 2OH^-)$$

$$O_3 \text{의 양} = 0.1N \times \text{소모된 } Na_2S_2O_3 \text{의 ml 수} \times 10^{-3} \times 24/5 \text{분}$$

$$= 4.8 \times 10^{-4} \text{ 소모된 } Na_2S_2O_3 \text{의 ml 수 (g/min)}$$

2.2 각 단별 표백방법

각 표백단의 처리 조건은 Table1과 같으며 각 단의 표백 후 kappa number와 viscosity, 반응하지않고 나온 잔존 오존량과 표백폐액속에 남은 이산화염소의 잔존량을 측정하였다.

Table1. Bleaching conditions

Bleaching stage	Chemicals	Pulp cons.(%)	Temp(°C)	Reaction time(min)	pH
Chlorine dioxide: D	ClO ₂ :1,3 (%)	3	70	30, 60, 90	2 ~2.5
Ozone: Z	O ₃ :2.5 (g/hr)	3	25	30, 60, 90	2 ~2.5
Chlorine dioxide · Ozone: DZ	ClO ₂ :1,3(%) O ₃ :2.5 (g/hr)	3 ~ 3.5	25, 70	30, 60, 90	2 ~2.5
Ozone · Chlorine dioxide: ZD	ClO ₂ :1,3(%) O ₃ :2.5 (g/hr)	3 ~ 3.5	25, 70	30, 60, 90	2 ~2.5
(Chlorine dioxide · Ozone): (DZ)	ClO ₂ :1,3(%) O ₃ :2.5 (g/hr)	3 ~ 3.5	25, 70	30, 60, 90	2 ~2.5
(Ozone · Chlorine dioxide): (ZD)	ClO ₂ :1,3(%) O ₃ :2.5 (g/hr)	2.7 ~ 3.8	25, 70	30, 60, 90	2 ~2.5

2.3 Kappa number 및 Viscosity 측정

표백후 Kappa number는 TAPPI T 236cma-85, Viscosity는 TAPPI 230om-82에 따라 측정하였다. 또한 점도를 계산하여 다음식으로 DP값을 구한다. ⁵⁾

$$DP = [0.75 \times (954(\log_{10} \nu) - 325)]^{1.105}$$

III. 결과 및 고찰

1. 오존의 표백효과와 점도저하

일반적으로 오존의 탈 리그닌 효과는 상당히 좋은 것으로 알려져 있다. 그 이유는 오존의 강한 친 전자적인 특성 때문인데 이러한 특성은 리그닌 내의 펄프화와 탈 리그닌 공정 후 관능기의 반응을 증가시킨다. 오존의 또 다른 반응 중에 하나는 산소원자가 Alcohol, Aldehyde, 또는 Ester결합내에 있는 C-H결합에 침투하여 잔존 리그닌을 파괴시키는 결과를 가져오는 것이다.

Fig.1은 반응시간에 따른 Z단과 D단의 카파값을 나타낸 것인데 같은 활성염소량의 오존과 이산화염소가 펄프표백에 소모될 때 오존의 카파값이 더 낮다.

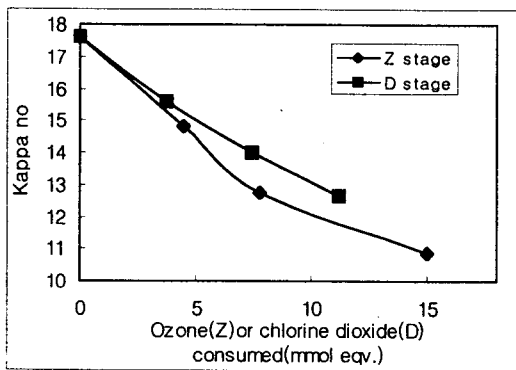


fig.1 Delignification efficiency of Z and D bleaching stages

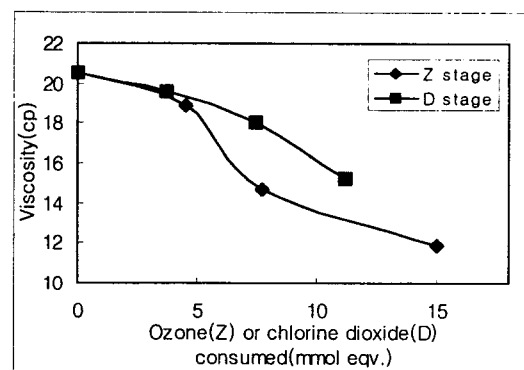


Fig.2 Viscosity versus consumption of Z and D bleaching stages

이것은 오존의 표백효과가 이산화염소보다 좋을 것을 의미하는 것으로 오존과 이산화염소가 똑같은 활성염소량이 표백에 소모될 때 이산화염소와 리그닌의 부 반응이 오존과 리그닌의 부 반응보다 많기 때문이라고 생각된다. 오존의 높은 표백효과에도 불구하고 그 사용이 제한적인 이유는 서론에서도 언급한 바와 같이 점도를 너무 저하시킨다는 단점 때문이다. Fig.2는 이러한 오존의 점도저하를 확실하게 보여준다. Fig.2는 오존과 이산화염소의 소모량에 따른 D단과 Z단의 점도의 저하를 나타내었는데 보이는 바와 같이 반응초기에는 점도저하가 비슷하지만 나중에는 Z단의 점도가 D단에 비해 현저하게 저하됨을 알 수 있다.

2. ZD or DZ

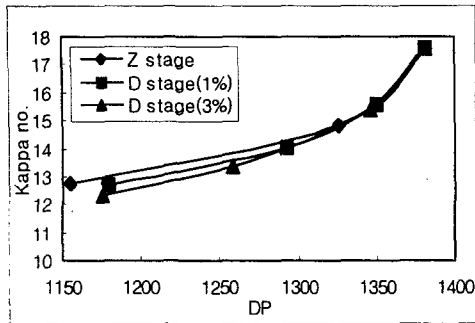


Fig.3 Kappa number versus DP for Z and D bleaching stages

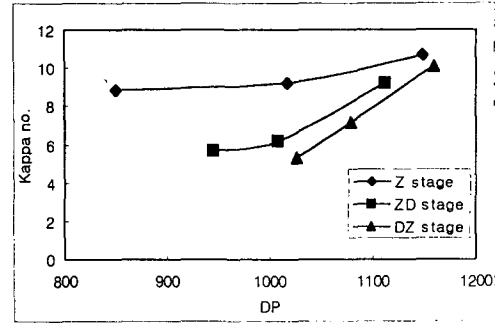


Fig.4 Kappa number versus DP for DZ and ZD bleaching stages(3% ClO₂)

Fig.3은 점도로부터 구한 Z단과 D단의 DP에 따른 카파값을 나타낸 것이다. 이 그래프를 보면 확실하게 오존이 점도를 떨어뜨린다는 것을 알 수가 있다. 같은 카파값 13 일 때 Z단은 D단에 비해 DP를 거의 100 가까이 떨어뜨리는 것을 알 수가 있다. Fig.4는 DZ와 ZD의 DP에 따른 카파값을 나타낸 것으로 ZD와 DZ이 Z보다 선택성이 우수하다는 것을 보여준다. 이것은 이산화염소 표백이 어느 정도 Z단에 의한 점도저하를 막아준다는 것으로 해석할 수 있다. 우리가 여기서 주의를 기울여야 할 부분은 ZD보다는 DZ이 펄프의 점도를 덜 저하시킨다는 점이다. Fig.5는 오존 반응량에 따른 펄프의 DP를 나타낸 것이다. DZ은 ZD에 비해 펄프에 영향을 덜 주면서 반응한다는 것을 알 수 있다. 이것은 다음과 같이 설명될 수 있다.

우선 이산화염소는 오존보다 먼저 처리됨으로 해서 펄프의 리그닌 또는 잔존 리그닌과 먼저 반응을 한다. 이것은 결국 오존이 리그닌 혹은 잔존 리그닌과 반응하여 형성하는 hydroxyl radical의 생성을 줄여주는 역할을 하게된다. 이 hydroxyl radical은 cellulose를 분해하는 주된 물질로 알려져 있다.⁶⁾ 즉 이산화염소에 의한 잔존리그닌의 감소는 결국 오존과 리그닌의 반응에 의한 hydroxyl radical과 같은 cellulose를 분해하는 물질의 형성을 감소시킨다는 것이다.

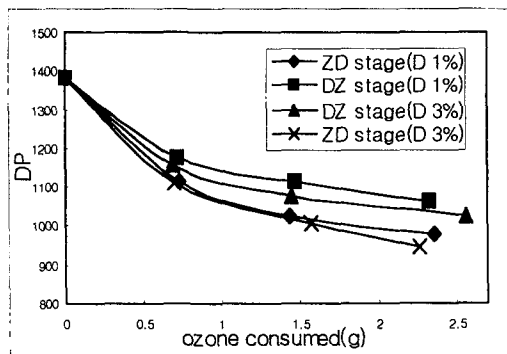


Fig.5 DP for the DZ and ZD treated pulp

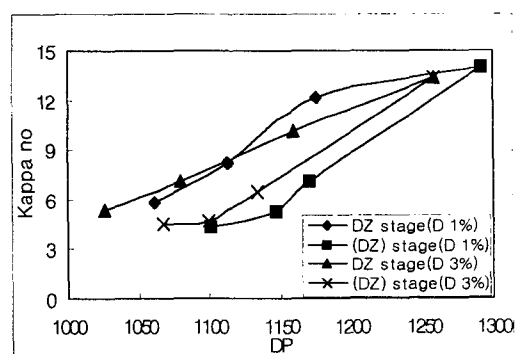


Fig.6 Kappa number versus DP for (DZ) treatment of the kraft pulp

3. DZ or (DZ)

Fig.6은 DZ과 (DZ)의 DP에 따른 카파값을 비교한 것으로 이 두 표백단의 차이는 D단 후에 세척을 하느냐 하지 않느냐에 있다. (DZ)은 오존처리 전에 용액 속에 유기화합물과 잔존된 ClO₂의 양이 DZ과 비교하여 많다. 따라서 오존이 리그닌이 아닌 다른 유기물질과 반응할 가능성이 많음에도 불구하고 표백 효과나 펄프의 점도 보호 측면에서 DZ보다 나은 것으로 나타났다. 우리는 이러한 현상의 원인들 중 하나로 잔존하는 유기물질 중에서 펄프의 점도 보호에 기여하는 물질이 있을 가능성을 생각할 수 있다.

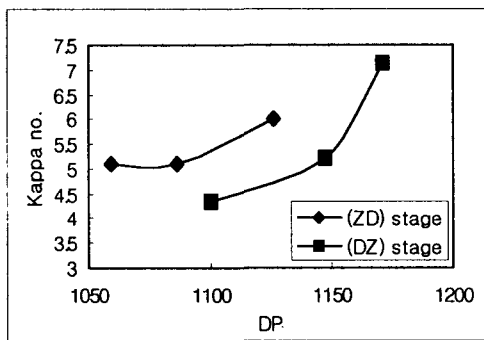


Fig.7 Comparison of (DZ) and (ZD) stages

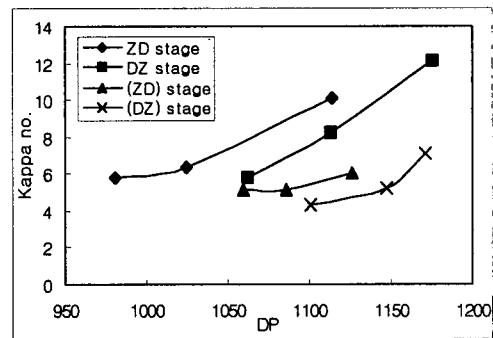


Fig.8. Kappa number versus DP for a (DZ), (ZD), DZ, ZD treatments

Fig.7은 (ZD)와 (DZ)의 DP에 따른 카파값을 나타낸 것이다. 세척을 하지 않은 경우 이 두 표백단에서 오존보다 이산화염소를 먼저 처리한 경우가 표백효과와 점도유지의 측면에서 더 우수함을 알 수가 있다. Fig.8에서의 각각의 반응시간에 따른 표백효과와 중합도는 다음 Table2와 같다. 위 그림에서 동일한 카파값 일 때 각 표백단을 중합도가 높은 순으로 나열하면 (DZ)>(ZD)>DZ>ZD순이 된다. (ZD)와 (DZ)의 경우 반응 시간이 30분일 때 (ZD)가 더 표백효과 면에서 우수하였으나 반응시간이 각각 60분과 90분일 때는 그 반대의 결과를 얻을 수 있었다. 이것은 (DZ)의 경우 반응초기에는 잔존 이산화염소와의 반응으로 오존의 리그닌 제거의 효율성이 떨어진 것으로 보이며 그 후에 충분한 량의 오존이 반응 할 경우 (DZ)의 표백효율성이 다시 높아진 것으로 보인다. 반면(ZD)의 경우 오존이 기체상태로 공급되므로 반응하지 않은 오존은 잔존되지 않고 날아가고 또잔존된 오존은 물과의 반응으로 쉽게 산소로 분해되므로 초기에 (DZ)에 비해 (ZD)의 표백 효율성이 높게 나타난 것으로 보인다.

Table2. fig.8에서의 오존반응시간에 따른 표백단의 표백효과와 중합도 (모든D단처리 시간은 60분임.)

Z bleaching stage	Reaction time(min)	Kappa number	DP
	30	(ZD)<(DZ)<ZD<DZ	ZD<(ZD)<(DZ)<DZ
	60	(DZ)<(ZD)<ZD<DZ	ZD<(ZD)<DZ<(DZ)
	90	(DZ)<(ZD)<DZ<ZD	ZD<(ZD)<DZ<(DZ)

IV. 결 론

오존의 표백효과는 같은 활성염소량이 반응했을 때 이산화염소의 표백효과 보다 좋은 것으로 나타났다. 또한 오존은 표백 시에 이산화염소에 비하여 점도저하가 많았으며 점도의 저하는 시간이 지날수록 뚜렷한 경향을 보였다. 오존표백 시에 야기되는 펄프점도의 저하를 최소화하기 위해 오존에 이산화염소처리의 순서에 따른 점도저하를 조사한 결과, DZ이 ZD에 비하여 점도저하가 적었으며 또한 ZD은 단독의 Z보다 점도저하가 적었다.

또한 처리방법에서 DZ, (DZ)를 비교하여 본 결과 (DZ)이 DZ보다 점도저하를 더 억제하는 것으로 나타났으며, 그 원인으로는 세척을 하지 않음으로서 잔류 리그닌과 이산화염소잔류물 또 그 외의 여러 유기 화합물 중 펄프의 점도 저하 억제에 기여하는 물질이 있을 가능성과 이러한 물질들 중 hydroxyl radical의 생성을 억제하거나 이 hydroxyl radical과 반응하여 그 양을 줄여줌으로서 펄프의 점도향상에 기여하는 물질이 있을 것이라는 결론을 내릴 수 있다. 동일한 카파값 일 때 (DZ)>(ZD)>DZ>ZD의 순으로 펄프의 점도가 높게 나타났다.

V. Reference

1. Carlton W.Dence, Douglas W.Reeve, Pulp bleaching-principles and practice, TAPPI(1996), 261-190, P321-346
2. Guojun Kang, Influence of lignins on the degradation of cellulose during ozone bleaching, 8th ISWPC (1995), P345-352
3. C. Chirat, M T, Viardin, Protection of cellulose during ozone bleaching, A TAPPI PRESS Anthology, P246-251
4. C. Chirat, M T, Viardin, (DZ) and (ZD) Bleaching: Fundamentals and Application, Journal of pulp and paper science: VOL. 23 no. 6 JUNE1997, P289-292
5. Christine Chirat and Dominique Lachenal, Other ways to use ozone in a bleaching sequence, TAPPI JOURNAL SETEMBER 1997, P209-214
6. Christine Chirat and Dominique Lachenal, Minimizing pulp degradation during totally chlorine free bleaching seqnces including an ozone stage, 1994, INTL. Pulp Bleaching Conf.-papers, P109-114
7. Dominique Lachenal, Ecole Francaise de Papeterie, Degradation of residual lignin in Kraft pulp with ozone Application to bleaching, Nordic Pulp and Paper Research Journal no.1/1992, P25-29
8. Y.NI, G.J.KANG and A.R.P Van Heiningen, Are hydroxyl radicals responsible for degradation of carbohydrates during ozone bleaching of chemical pulp?, Journal of pulp and paper science:vol.22 no.2 February 1996, P53-57
9. M.J Joncourt, G. Mortha, D. Lachenal, Investigations On the effect of additives during ClO₂ prebleaching, 1997 ISWPC, P j6-1~j6-5
10. Norman Liebergott, Barbara van Lierop, and Anastasios Skothes, A survey of the use of ozone in bleaching pulps, part1, January 1992 Tappi Journal, P145-152
11. A.Brolin; J. Gierer; Y. Zhang, On the selectivity ozone delignification of softwood kraft pulps, Wood Science and Technology(1993), P115-129