

과산화수소 보존표백시 Silicate 대체 약품에 관한 연구

김 성 권[†] · 정 성 옥 · R. J. Michalowski*

(주) 세풍공학연구소, *(주) 다우케미칼 Larkin Laboratory
(1998년 4월 28일 접수, 1998년 6월 13일 채택)

Studies on the Sequestering Agents to Replace Silicate in Peroxide Bleaching System

Sung-Kwon Kim[†], Sung Wook Choung, and R. J. Michalowski*

Sepoong Engineering R & D Center, Sepoong Co. Ltd. 573-410, Korea

*Larkin Laboratory, Dow Chemical Co., 1691N. Swede Rd. Midland, Mi 48674, USA

(Received April 28, 1998; Accepted June 13, 1998)

요약: 본 연구는 탈목펄프 공정의 과산화수소 보존표백시 과산화수소 안정제 Versenate PS에 의한 silicate 대체효과를 검토하였다. 대체 가능성을 파악하기 위하여 silicate 및 Versenate PS 처리 표백시 전처리와 가성소다의 최적화 실험을 시행한 후 잔류 과산화수소의 함량과 백색도를 측정하였다. 얻은 결과를 요약하면 다음과 같다. 1. Silicate 처리 표백시 가성소다의 최적농도는 2.5~3.0%였다. 2. Versenate PS 처리 표백시 가성소다의 최적농도는 1.0~1.5%였다. 3. Versenate PS 단독 처리만으로는 만족할 만한 표백효과를 나타내지 못했다. 4. Versenate PS 처리 표백시에는 silicate양을 상당량 줄일 수 있다. 5. DTPA로 전처리 하는 것이 좀 더 높은 표백효율을 나타내었다.

Abstract: This study was carried out to investigate the effect of replacing silicate by Versenate PS peroxide stabilizer in a peroxide bleaching system of deinked pulp process. To evaluate the possibility of replacement, optimization of pretreatment and caustic in bleaching for stock treated with silicate and Versenate PS were performed. After these performance, residual peroxide content and brightness were measured. Results obtained from this study were summarized as follows: 1. Caustic concentration in bleaching system treated with silicate was optimized at 2.5~3.0%. 2. Caustic concentration in bleaching system treated with Versenate PS was optimized at 1.0~1.5%. 3. Versenate PS alone did not provide satisfying bleaching effect. 4. Bleaching system treated with Versenate PS had potential to reduce silicate. 5. DTPA pretreatment provided higher bleaching efficiency.

Key words: Versenate PS, Residual Peroxide, Brightness, Caustic, DTPA

1. 서 론

수율 및 환경 친화적인 면을 고려하여 과산화수소(H_2O_2)를 사용하여 보존표백을 실시하고 있는 대부분의 제지공장에서는 과산화수소 안정제로 규산소다(sodium silicate)를 투입하여 표백효율을 높이고 있는 실정이다[1-3]. 그러나 이러한 규산소다의 투입은 공정라인 내에 스케일 발생을 야기시키며[4], 이러한 잔류약품인 규산소다가 순환하는 백수를 타고 후 공정으로 흘러 들어옴으로써 이 약품 자체가 유해물질로 작용한다[5,6]. 이는 다른 첨가제의 효능을 떨어뜨려 강도저하 등의 품질저하 및 약품 투입량 증대로 인한 원가 상승을 유발시키는 요인이 된다. 또한 폐수처리장으로 흘러 들어감으로써 COD(chemical oxygen demand)를 상승시켜 폐수처리 비용을 증가시키는 요인으로도 작용한다. 이와 같이 규산소다의 투입에 따라 여러 가지 문제점이 발생하기 때문에 대체 약품에 대한 연구 보고가 이루어 졌지만[7,8] 현재까지 생산현장을 완전대체 할 수 있는 약품개발은 아직 이루어지고 있지 않은 실정이다. 따라서 본 연구의 목적은 Versenate PS 규산소다 대체 표백체계(system)를 적용하여 대체 가능성을 검토함으로써 현장적용에 대한 공업적 기초 자료를 얻는데 있다.

2. 실 험

2.1. 재료 및 시약

실험에 사용한 시료는 탈목펄프(deinked pulp, DIP) 공정에서 표백 전 단계인 펄퍼(pulper) 입구, 더블 와이어 프레스(double wire press, DWP) 입출구에서 채취하였다. 표백실험에는 과산화수소(H_2O_2), 가성소다(NaOH) 및 규산소다(Na_2SiO_3)를 사용하였으며, 금속이온제어 실험에는 DTPA(pentasodium diethylenetriamine-pentaacetate ($(NaO_2C(CH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2CO_2Na)CH_2CH_2N(CH_2CO_2Na)_2$), Dow Chem. Co), 규산소다 대체 약품 실험에는 Versenate PS(DTPMP(diethylene triamine pentamethylene phosphonic acid, $(H_2O_3PCH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2PO_3H_2)CH_2CH_2N(CH_2PO_3H_2)_2$ series, Dow Chem. Co.)를 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 시료의 금속이온 함량 분석 및 제어

채취한 시료의 금속이온 함량(Mn, Fe, Cu, Al, Zn, Ca, Mg) 측정은 Tappi standard method T-266 om-88에 따라 처리한 후 ICP(inductively coupled plasma) 방출분광법으로 측정하였다. 금속이온의 함량제어는 DTPA의 농도 변화(시료의 전건 중량에 대해 0.1~0.5%)에 따른 금속이온 제거 비율을 구하여 최적의 조건을 구하였다.

[†] 주 저자(e-mail: spc@hitel.net)

Table 1. Bleaching Conditions Used

Agent	Concentration
Hydrogen Peroxide, %	6.0
Sodium Silicate, %	4.0
Sodium Hydroxide, %	optimized
DTPA	optimized as pretreatment
Versenate PS	optimized
Pre-treatment Consistency, %	5.5
Stock Consistency, %	25
Temperature, °C	85
Time, hr	1

Table 2. Metal Ion Analysis of ^aDIP Stock

Sample	Metal Ion Concentration (ppm)						
	Mn	Fe	Cu	Al	Zn	Ca	Mg
Pulper-outlet	25.8	289	46.4	11730	78.8	13593	663
^b DWP-inlet	16.5	153	8.6	5802	21.1	6573	453
^b DWP-outlet	11.7	142	7.8	5299	12.5	3878	279

^a DIP : deinked pulp, ^b DWP : double wire press.

2.2.2. 표백실험 및 잔류 과산화수소 함량 측정

규산소다와 Versenate PS 첨가 시의 가성소다의 최적화, Versenate PS의 규산소다 대체정도 및 DTPA 전처리 최적화 조건은 표백실험을 통하여 구하였으며, 이의 조건은 다음의 Table 1과 같다. 표백 반응 후 계 내에 남아있는 과산화수소의 함량측정은 요오드화 적정법에 의해서 구하였다[9].

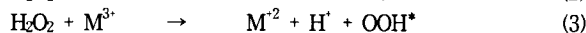
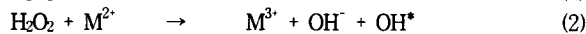
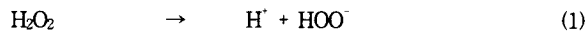
2.2.3. 수초지 제조 및 물성측정

표준형 Tappi 수초지 제조기에서 평량 60 g/m²의 수초지를 제조하였으며 백색도 (brightness)는 Tappi 표준방법에 따라 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 시료의 금속이온

탈목펄프 공정의 펄퍼출구, 더블와이어프레스 입출구에서 채취한 시료의 금속성분 함량을 측정 Table 2에 나타내었다. Table 2를 보면 많은 양의 금속이온이 시료에 함유되어 있음을 알 수 있으며 이러한 금속이온 중 Mn, Fe, Cu가 Al, Zn, Ca, Mg보다 과산화수소의 분해에 많은 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 특히 Mn은 과산화수소의 분해활성이 높아 표백효율 저하에 가장 큰 영향을 미치며 [10,11], Fe는 분해 활성은 낮은 편이나 펄프의 변색에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져있다[12]. 이러한 금속이온들은 과산화수소의 분해를 촉진하여 표백에 필요한 해리반응 (식 (1))에서 생성되는 perhydroxyl ion (HOO⁻)의 형성을 방해함으로써 (식 (2)와 식 (3)) 표백효율을 떨어뜨리는 것으로 보고 되었다[10].



또한 이러한 금속이온들은 공정상의 장비에 침적되어 스케일 발생 문제를 야기시킴과 동시에, 종이의 물리적 성질에 영향을 주어 강도저하를 초래하는 것으로 알려져있다[6]. 따라서 현장에서는 금속이온 분해제인 DTPA를 탈수나 농축단계 이전인 표백단계 전에 투

Table 3. Effect of DTPA Treatment on Metal Ion Content (Percentages Based on O.D. Pulp)

Sample	Treatment DTPA, %	Metal Ion Concentration (ppm)						
		Mn	Fe	Cu	Al	Zn	Ca	Mg
DWP	Untreated	16.5	153	8.6	5,802	21.1	6,573	453
inlet	0.1	3.3	116	8.1	4,494	11.5	1,744	281
	0.2	3.3	118	8.9	4,750	12.2	1,996	297
	0.3	3.3	91.7	6.2	3,201	10.4	1,889	272
	0.4	3.3	110	7.8	4,085	11.4	1,915	315
	0.5	2.9	8.9	5.0	2,428	9.2	1,776	288

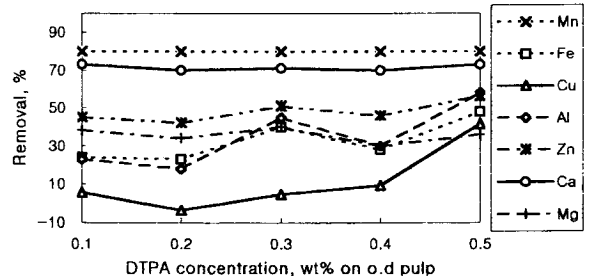


Figure 1. Effect of DTPA concentration on various metal ion removal.

입하여 전처리한 후 표백을 시행하는 것이 표백효율 및 약품절약 측면에서 유리할 것으로 생각된다.

3.2. 금속이온 제어

표백에 유해한 금속이온을 제어할 목적으로 산화표백에 안정한 DTPA를 금속이온 분해제 (sequestering agent)로 선정하여 처리하였으며[12], 결과는 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 보는 바와 같이 DTPA 처리 시 금속이온의 함량이 상당히 감소되는 것을 볼 수 있다. 특히 DTPA 0.1% 처리시 Mn 함량이 80% 제거되어 (Figure 1) 과산화수소의 분해에 영향을 주지 못하는 수준인 10 ppm 이하로 감소되는 것을 알 수 있다[13]. 이와 같이 DTPA 처리 시 금속이온 함량이 감소하는 이유는 DTPA가 치료 속에 함유되어 있는 금속이온과 결합하여 안정한 금속배위화합물, 즉 금속킬레이트 (chelate) 화합물을 형성하여 탈수과정에서 제거되었기 때문으로 사료된다.

3.3. 표백 시 가성소다의 최적화

3.3.1. 규산소다 처리시 가성소다의 최적화

과산화수소 표백시 가성소다의 첨가는 가장 강력한 표백 종 (species)인 perhydroxyl ion의 형성반응을 촉진하는 것으로 알려졌다[7]. 그러나 표백반응 후 과산화수소가 전부 소비된 후에도 계 내에 가성소다가 남아있으면 표백펄프의 황색화 현상을 야기시켜 펄프의 백색도가 감소되므로 최적의 가성소다 첨가량을 정하는 것이 중요하다. 위와 같은 목적하에 silicate 첨가 표백시 가성소다를 어느 정도 유지해야 최대의 표백 효율을 얻을 수 있는지를 조사하기 위하여 0.3%의 DTPA로 전처리한 후 silicate의 첨가농도를 4.0%로 일정하게 하여 가성소다의 첨가농도 변화에 따른 백색도 및 잔류 과산화수소의 함량 변화를 측정 Figure 2에 나타내었다. Figure 2에서 보는 바와 같이 가성소다의 첨가농도가 2.5~3.0%일 때 백색도 62.8~63.0% ISO 잔류과산화수소 함량 30.2%로 나타나 최적점인

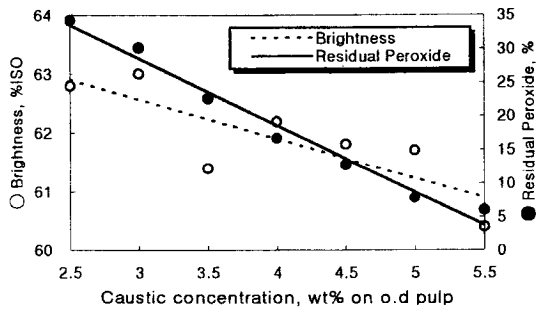


Figure 2. Effect of caustic in bleaching for stock treated with silicate (raw stock brightness, 51.1% ISO).

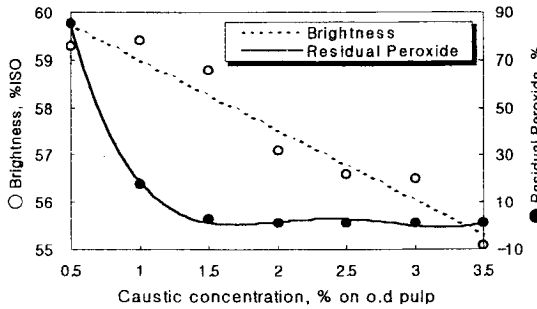


Figure 3. Effect of caustic in bleaching for stock treated with Versenate PS (raw stock brightness, 51.1% ISO).

것을 알 수 있었다.

3.3.2. Versenate PS 처리 시 가성소다의 최적화

시료를 0.3%의 DTPA로 전처리한 후 규산소다 대체 약품인 Versenate PS를 일정농도 (0.25%)로 첨가하여 가성소다의 첨가농도 변화에 따른 백색도 및 잔류과산화수소 함량의 변화를 측정 Figure 3에 나타내었다. Figure 3에서 보듯이 가성소다의 첨가 농도가 1.0%일 때 백색도 59.4% ISO, 잔류 과산화수소 함량 14.5%로 나타나 최적점이 되는 것을 알 수 있었다. 그러나 silicate를 첨가한 실험과 비교 할 때(Figure 2) 최적점에서의 백색도가 3.0% 정도 낮게 나타나 silicate의 완전 대체는 어려울 것으로 생각된다.

3.3.3. Versenate PS 처리시 가성소다와 silicate의 최적화

Versenate PS의 첨가 농도를 0.1%로 일정하게 한 후 가성소다와 silicate의 농도 변화에 따른 백색도 및 잔류 과산화수소의 함량 변화를 측정 Table 4에 나타내었다. Table 4에서 보는 바와 같이 가성소다 2.0%, silicate 1.0% 첨가할 시 백색도 60.6% ISO, 잔류 과산화수소 함량 8.0%로 나타나 최적점이 되는 것을 볼 수 있었다. 그러나 Versenate PS를 첨가하지 않고 silicate만을 첨가한 실험과 비교하여 최적점에서 백색도가 약 1.5% 정도 하락하는 것으로 나타나 silicate의 완전 대체는 어려울 것으로 생각된다.

3.4. Versenate PS와 소량의 silicate 첨가 시 전처리(DTPA)의 최적화

Versenate PS(0.1%)와 silicate(0.78%)의 첨가농도를 일정하게 한 후 DTPA의 농도변화에 따른 백색도 및 잔류 과산화수소 함량 변화를 측정 Table 5에 나타내었다. Table 5를 보면 DTPA의 첨가농도가 0.1~0.3%일 때 백색도 60.4~60.8% ISO, 잔류 과산화수소 함량 16.4~20.7%로 나타났다. 따라서 DTPA의 최적 첨가농도는 0.1

Table 4. Optimization Caustic in Bleaching for Stock Treated with Versenate PS and with Silicate (Percentages Based on O.D. Pulp)

Pretreatment DTPA, %	Peroxide %	Caustic %	Versenate PS, %	Silicate %	Residual Peroxide, %	Brightness % ISO
0.3	6.0	1.5	0.1	0.75	14.5	59.8
0.3	6.0	2.0	0.1	0.75	4.1	59.9
0.3	6.0	2.5	0.1	0.75	0.8	58.1
0.3	6.0	1.5	0.1	1.0	28.9	60.1
0.3	6.0	2.0	0.1	1.0	8.0	60.6
0.3	6.0	2.5	0.1	1.0	2.3	59.5
0.3	6.0	3.0	-	4.0	34.6	61.5

Conditions :

Bleaching time : 1 hr, Bleaching temperature : 85 °C, Pretreatment consistency : 5.2%, Bleaching consistency : 25%, Raw stock brightness : 51.1% ISO.

Table 5. Optimization of DTPA Pretreatment in Bleaching for Stock Treated with Versenate PS and with Silicate (Percentages Based on O.D. Pulp)

Pretreatment DTPA, %	Peroxide %	Caustic %	Versenate PS, %	Silicate %	Residual Peroxide, %	Brightness % ISO
0.0	6.0	1.5	0.1	0.75	5.0	59.2
0.1	6.0	1.5	0.1	0.75	16.4	60.8
0.2	6.0	1.5	0.1	0.75	20.7	60.4
0.3	6.0	1.5	0.1	0.75	18.1	60.5
0.4	6.0	1.5	0.1	0.75	19.0	60.7
0.5	6.0	1.5	0.1	0.75	19.5	60.4
0.3	6.0	3.0	-	4.0	34.6	61.5

Conditions :

Bleaching time : 1 hr, Bleaching temperature : 85 °C, Pretreatment consistency : 5.2%, Bleaching consistency : 25%, Raw stock brightness : 51.1% ISO.

~0.3%임을 알 수 있었다.

4. 결 론

위와 같은 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Silicate 첨가 표백 시 가성소다의 첨가농도는 2.5~3.0%가 최적점이었다.
- 2) Silicate 대체 약품인 Versenate PS 첨가 표백시 가성소다의 첨가 농도는 1.0~1.5%가 최적점이었다.
- 3) Versenate PS 단독처리 만으로는 만족할만한 표백효과를 얻지 못하였다.
- 4) Versenate PS 처리시는 표백시 silicate양을 상당량 줄일 수 있었다.
- 5) 비용 및 표백효율 측면에서 Versenate PS에 소량의 silicate를 첨가하여 표백하여야만 만족할만한 결과를 얻을 수 있었다.
- 6) 표백시 DTPA로 탈수나 농축 전단계인 표백 전단계에서 전처리함으로써 높은 표백효율을 얻을 수 있다.

참 고 문 헌

1. M. G. Fairbank, J. L. Colodette, T. Ali, F. Mctellan and P. Whiting, *J. Pulp Paper Sci.*, **15**, J132(1989).
2. J. L. Colodette, S. Rothenberg and C. W. Dence, *J. Pulp Paper Sci.*, **15**, J3(1989).
3. L. D. Ferguson, *Tappi J.*, **75**, 75(1992).
4. G. L. Fevre and J. R. Moran, *Tappi J.*, **79**, 77(1996).
5. F. Linhart, W. J. Auburn, H. J. Degen and R. Lorz, *Tappi J.*, **70**, 79(1987).
6. S. M. Abubakr, B. F. Hrutfiord, T. W. Reichert and W. T. Mekean, *Tappi J.*, **73**, 143(1990).
7. K. Kuzynski, H. Nijs and B. H. May, *Tappi J.*, **71**, 671(1988).
8. K. Kuzynski, H. Nijs and B. H. May, *Tappi J.*, **71**, 142(1988).
9. F. Kraft, "Pulp and Paper Manufacture", 2nd ed., McGraw-Hill Book Co., New York, p. 628~725, 1967.
10. J. Prasakis, M. Sain and C. Daneault, *Tappi J.*, **79**, 161(1996).
11. V. N. Gupta, *Pulp Paper Mag. Canada*, **71**, 69(1970).
12. D. R. Bambrick, *Tappi J.*, **68**, 96(1985).
13. R. J. Michalowski, The 11th Int'l Seminar for Paper-Making Technology, Seoul, Korea, p. 37(1996).