

# 이산화염소 표백의 수학적 모델링

김세종\* · 김영훈 · 윤병호

강원대학교 제지공학과

## 1. 서 론

ECF 펄프를 생산하는 펄프 공장에서는  $D_0$  탈리그닌 단계가 최종 백색도 및 펄프 강도에 매우 중요한 영향을 미친다. 따라서 이러한 공정을 제어하고 최적화 할 수 있는 정확하고 확고한 모델을 갖는 것이 매우 중요시되고 있다. 일반적으로, Mechanistic modeling과 Empirical modeling이 모델링 연구에 사용되고 있다. Mechanistic modeling은 공정의 메카니즘을 찾고자 하는 것이기 때문에, 과학적 이해에 기여할 수 있으며 외삽법의 기초를 제공할 수 있다. 이산화염소 탈리그닌 및 표백 분야에서는 많은 연구들이 mechanistic 방법에 근거하여왔다. 그러나  $D_0$  탈리그닌 단계에서의 반응은 매우 복잡하며 lignocellulose라는 고분자 구조를 중심으로 빠르고 동시에 일어나는 이질반응이다. lignocellulose의 구조 변화뿐만 아니라 수반되는 개별 반응을 규명하는 것은 아직까지도 어려운 문제다. 이 때문에, 동력학적인 면에서의 미분방정식과 같은 하나의 수학적 표현에 의해서 전체적인 탈리그닌 시스템을 만족시키기는 어렵다. 반면, Empirical modeling은 실험실이나 공장으로부터의 인자 설계 및 다중 회귀 분석에 근거하고 있다. 이러한 모델은 많은 목적에 적합하며 보정 과정이 단순하고 복잡한 상호작용을 효과적으로 연구할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 경험적 모델링은 표백 공장에서 상업적으로 널리 사용되고 있다고는 하지만, 이산화염소 표백에 있어서 경험적 모델링에 관한 문헌은 희박한 상태이다.

따라서 이 연구에서는 인자 설계, 다변 정보 분석, 다중 회귀 그리고 반응론과 같은 현대 통계학적 방법을 사용하여 표백 인자 및 그들의 상호작용의 중요성을 선별하여, 표백 반응을 제어, 예측, 그리고 최적화할 수 있는 모델을 제시하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

동해펄프에서 생산된 산소 탈리그닌화된 활엽수 크라프트 펄프로서 카파값은 10.7, 백색도 41.0% 그리고 점도는 23.7cps였다. 이산화 염소 용액은 sodium chlorite 용액에 염소가스를 용해시켜 제조하였으며, 이산화염소 농도는 8,85g/L였다.

## 2.2 실험 방법

네 가지 표백 공정 인자, 즉, 이산화염소 투입량, 산 투입량, 온도, 그리고 반응시간을 고려하였으며 Modde 5.0 소프트웨어를 사용하였다. 전체 25 가지의 실험을 행하였으며, 중심 값은 세 번 반복 측정하였다. 이산화염소 탈리그닌화 후에는 알카리 추출을 행하였다.

Brightness, whiteness, tint, CIE L a b, yellowness, opacity, scattering 및 absorption coefficient와 같은 광학 특성들은 Erlepho 3000 spectrophotometer를 사용하여 측정하였다. Kappa number와 펄프 점도는 각각 Tappi T236 cm-85, Tappi T230 om-89를 사용하여 측정하였다.

상관관계는 SAS package를 사용하여 분석하였으며 다중 회귀분석은 Modde 5.0 software를 사용하였다. 원리 성분 분석은 Simca 8.0 software를 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 표백 반응 변수의 분류

모델링 분석을 하기 전에 전체적인 정보 개요를 입수한 후 모델화에 필요한 반응 변수를 줄이는 것이 좋다. 이것은 주로 상관 관계 분석 및 원리 성분 분석을 통하여 행해졌으며, 결과는 다음과 같다.

- (1) Yellowness, Kappa No., CIE a, CIE b, 흡광계수 K 및 불투명도는 형태 I의 반응 변수로 분류할 수 있다. 이러한 변수들은 서로 양의 상관관계에 있으며 값이 높으면 표백이 잘 안되었음을 나타낸다.
- (2) Whiteness, tint, brightness, 그리고 CIE L은 형태 II의 반응 변수로 분류할 수 있다. 이러한 변수들 역시 서로 양의 상관관계를 가지며 값이 높으면 표백이 잘되었음을 나타낸다.
- (3) End pH는 형태 III의 반응 변수로 분류할 수 있다. 다른 반응 변수들과의 상관계수는 일반적으로 낮지만 10% 정도 차이가 나게 되면 중요시되는 경우도 있다. 이것은 산도가 다른 반응 변수에 어느 정도 영향을 미치고 있음을 암시한다.
- (4) 광산란 계수 S와 펄프 점도는 각각 형태 IV, V로 분류할 수 있다. 이들은 형태 I, II, III의 어떤 변수들과도 상관관계가 없으며, 이들 서로간에도 상관관계는 없다.
- (5) Kappa no.는 형태 I의 변수와 양의 상관관계가 있고, 형태 II의 변수와는 음의 상관관계가 있긴 하지만, 절대적인 상관 계수는 낮다. 이것은 Kappa number에 의해 설명될 수 있는 리그닌 함량은 이산화염소 표백에서 단지 일부의 착색구조만을 설명하고 있음을 암시하고 있다.

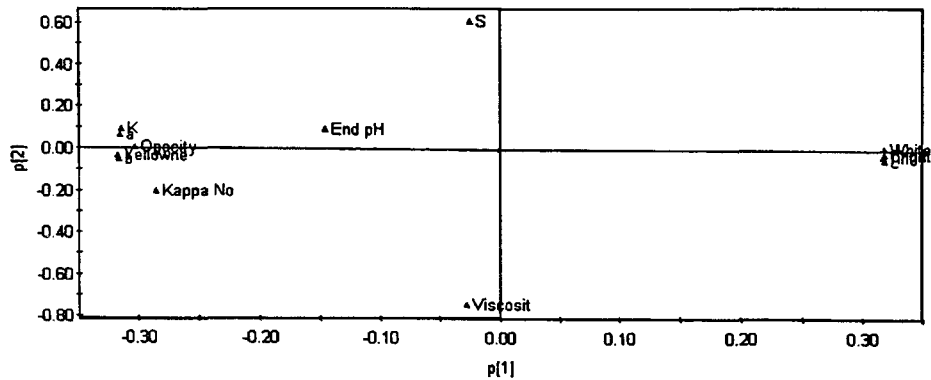


Fig. 2 Loading plot of the principle component analysis (PCA) showing the classification of the response variables

### 3.2 Do 탈리그닌화 후의 최종 pH에 미치는 영향

반응식 (1)은 다중회귀분석 후의 최종 pH의 모델이다. 결정계수( $R^2$ ) 및 예측계수( $Q^2$ )는 각각 0.9400, 0.9070이다.

$$\text{End pH} = 2.1046 - 0.5156D - 0.7396A + 0.4717A^2 + 0.4717DA \quad (1)$$

단지 산과 이산화염소 투입량만이 모델에 포함되었다. 이것은 산성 이산화염소 수용액의 부피가 반응 pH를 조절할 때 가장 중요하다고 한 Wartinvaara의 연구결과와 일치한다.

### 3.3 DoE 백색도 향상에 미치는 영향

식 (2)는 DoE 백색도의 모델을 나타내고 있다.  $R^2$ 는 0.860,  $Q^2$ 는 0.741이다.

$$\text{DoE Brightness} = 62.18 - 5.4570D + 0.5199Tp - 0.4331A - 0.2972D^2 + 1.3450Tp \times A \quad (2)$$

이것은 이산화염소 투입량과 반응 온도가 DoE 백색도에 가장 큰 영향을 미친다는 것을 보여주고 있다. 이산화염소 투입량이 증가함에 따라 초기단계에서 백색도가 급증하다가 점차 안정화된다. 온도를 증가시키면 DoE 백색도는 약하지만 분명히 증가한다. Dominique Lachenal 과 Christine chirat 는 카파값이 8.9인 산소 전처리한 혼합 활엽수를 이산화염소 표백할 경우, 95°C에서의 고온 표백이 낮은 온도에서 행하던 기존의 D 단 처리보다 더 효과적이라고 주장하였다. 이것은 표백 온도가 높을 때 산성 표백 조건에서는 Hexenuronic acid 더 효과적으로 제거될 수 있기 때문이다.

또 다른 중요한 인자는 온도와 산 첨가량의 상호작용이다. 반응 시간이 짧을 때, 산첨가량을 증가시키면 백색도는 감소된다 ; 그러나 온도가 높을 때, 산첨가량을 증가시키면 백색

도는 증가한다. 적은 산 투입량과 낮은 온도의 조합, 또는 높은 산첨가량과 높은 온도 조합은 백색도를 향상시킨다. 반면 적은 산 첨가량과 높은 온도의 조합이나 높은 산 첨가와 낮은 온도의 조합은 백색도를 저하시킨다.

본 연구에서, 10분에서 90분까지의 반응 시간은 백색도에 그리 중요한 영향을 미치지 않는다. 이것은 이산화염소 표백 중에 산소 전처리한 펄프의 백색도는 상당히 빨리 향상된다는 것을 암시하고 있다.

### 3.4 DoE Kappa Number에 미치는 영향

식 (3)은 DoE Kappa number의 모델이다.  $R^2$ 는 0.901,  $Q^2$ 는 0.835이다 :

$$\text{DoE Kappa no.} = 4.73 - 1.456D - 0.506T_p - 0.440T_i - 0.249A \quad (3)$$

산 첨가량은 Kappa number 감소에 별로 중요한 영향을 미치지 않음을 알 수 있다. 그러나, 다른 세 가지 인자, 즉 이산화염소 함량, 반응 시간 및 온도는 매우 중요하다.

### 3.5 DoE 점도에 미치는 영향

식 (4)는 DoE 펄프 점도의 모델이다.  $R^2$ 는 0.892,  $Q^2$ 는 0.783이다.

$$\text{DoE viscosity} = 22.13 - 0.09276D - 1.5121T_p - 0.3478T_i - 0.9544D^2 - 0.8742T_p^2 - 0.9362T_p \times T_i \quad (4)$$

이것은 산첨가는 점도에 중요한 영향을 미치지 않는다는 것을 보여주고 있다. 그러나 이산화염소 투입량, 반응 온도 및 시간은 중요한 영향을 미친다. 이것은 또한 이산화염소의 중간 투입량에서 가장 높은 점도값을 보여주고 있다. 고온 및 장시간 반응시키면 점도 감소를 가져온다.

### 6) 발색구조 제거 효율(ECR)에 미치는 영향

우리는 Germgard에 의해서 폭넓게 사용된 탈리그닌 효율과 매우 비슷한 발색구조 제거율이라는 표현을 도입하였다. 그것은 K/S 값을 이산화염소 투입량으로 나눈 값으로 정의된다.

$$\text{ECR} = \Delta(K/S)/\text{ClO}_2 \text{ charge} = [(K/S) \text{ unbleached pulp} - (K/S) \text{ bleached pulp}] / \text{ClO}_2 \text{ charge} \quad (5)$$

여기서 이산화염소 투입량은 실제 이산화염소 소비량 대신에 사용되었다. 이는 잔존 이산화염소 회수가 실질적으로 불가능하기 때문이다.

식 (6)은 ECR의 모델을 보여주고 있다.  $R^2$ 는 0.995,  $Q^2$ 는 0.986이다.

$$\text{ECR} = 24.79 - 14.38D - 0.172T_p + 0.592T_i - 0.748A + 5.957D + 0.811D \times T_p - 0.744D \times A - 0.969T_p \times A + 0.690T_i \times A \quad (6)$$

이것은 발색구조 제거율은 이산화염소 투입량이 증가할수록 감소함을 보여주고 있다. 두 번째로 가장 중요한 인자는 반응온도와 산 투입량간의 상호작용이다. 온도를 올리면서 산 첨가를 낮추면 ECR은 감소한다. 그러나 고온의 반응온도에서 산을 다량 첨가하면 ECR은 증가한다. 이것은 높은 산도에서 온도를 올리는 것은 발색구조를 제거하는 반면, 낮은 산도에서 온도를 올리면 또 다른 발색구조가 생성된다는 것을 암시한다.

### 3.7 이산화염소 탈리그닌화 단의 예측 및 최적화

본 연구에서는, 위에서 얻어진 모델에 근거하여 부합되는 표백 조건을 찾기 위해 다음과 같은 사항들을 시도하였다 ; 1)Kappa factor를 고정시킨 채로 다른 특성들은 고려하지 않고 최고의 백색도를 얻기 위해 2)Kappa factor를 고정시킨 채로 다른 특성들을 고려하지 않고 카파값을 최소화하기 위해 3)최고의 백색도, 최고의 점도, 최고의 발색구조 제거율, 그리고 최소의 카파값을 얻기 위해 위의 전제하에서, 통계 소프트웨어 Modde 5.0을 사용하여 최적 조건을 찾아보았다. 그림 2는 DoE 백색도, DoE 카파값, DoE 점도 및 발색구조 제거효율에 대한 예측값 및 실측값을 보여주고 있다. 분명히 위에서 제시한 모델은 상대적으로 좋은 예측을 하기에 충분하다.

## 4. 결 론

1. 이산화염소 탈리그닌 공정을 예측하고 최적화 하는데 경험적 연구가 더 경제적이다.
2. 원리 성분 분석은 다양한 표백 반응 변수를 분류하는데 효과적이다.
3. 다중 회귀 분석은 다양한 표백 인자의 중요성을 선별하는데 효과적이다.
4. 대부분의 경우, 경험적 모델링의 결과는 기존 연구 방법에 의한 결과와 잘 일치한다. 하지만 경험적 방법이 더 경제적이며 쉽다.
5. 경험적 방법에 의해 얻어진 모델을 통해 이산화염소 탈리그닌 반응을 예측하고 최적화 할 수 있다.

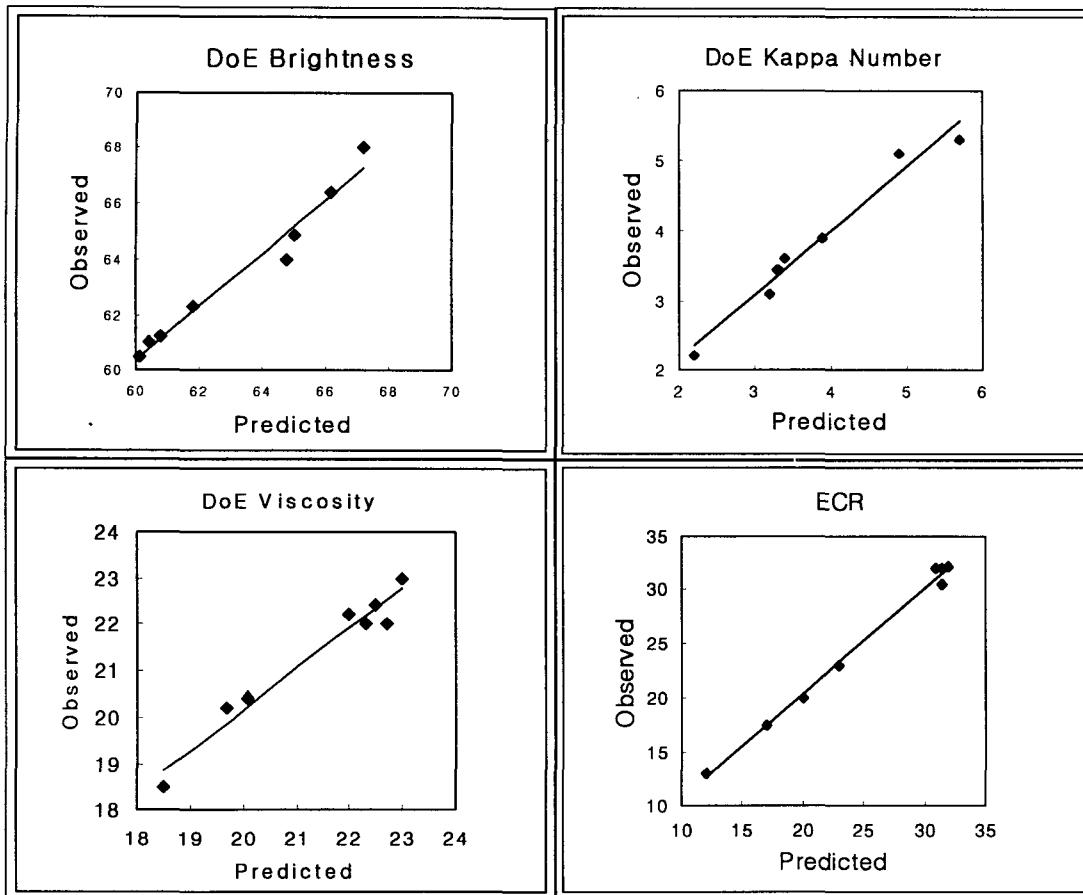


Fig. 2. Predicted versus Observed Data on DoE brightness, DoE Kappa No., DoE viscosity, and Efficiency of chromophore removal(ECR)