

백상폐지의 과산화수소 표백에 미치는 활성제의 영향

안병준¹ · 백기현²

일본 구주대학 임산학과, 고려대학교 환경생태공학부

요 약

Sodium persulfate, prestogen W, prestogen EB, citric acid 및 thiourea의 첨가에 따른 H₂O₂ 표백 효과가 연구되었다. Sodium persulfate(1%), Prestogen EB(15.0%)를 H₂O₂ 활성제로 첨가하여 표백할 경우 기존 H₂O₂ 표백(86.0% ISO)보다 표백 펄프의 백색도가 2-3% ISO 더 증가하였다. H₂O₂ 표백 후 thiourea를 첨가하여 표백하는 산화-환원 연속 표백(87.9% ISO)에서도 H₂O₂ 표백 후 FAS로 2단 표백(88.3% ISO)을 한 경우와 비슷한 백색도를 나타내었다. 한편 표백 펄프의 인장지수, 파열지수 그리고 인열지수는 기존 표백 또는 Prestogen EB를 첨가할 경우 높고 sodium persulfate 첨가에서 가장 낮았다. 산화-환원 연속 표백된 펄프의 강도도 기존 H₂O₂ 표백보다 미세하게 낮았다.

1. 서 론

과산화수소(H₂O₂)는 펄프표백에서 가장 널리 사용되고 있는 산화표백제이다. 특히 환경적인 측면에서 AOX(adsorbable organically bound halogen)량을 감소시키기 위하여 천연펄프와 재생 펄프 등 펄프 종류에 관계없이 폭 넓게 이용되고 있다.

이러한 과산화수소 표백에서 표백효율(백색도 증가)에 영향을 주는 인자로서는 펄프 측면에서 펄핑 방법, 펄프의 초기 백색도, 및 금속 오염, 그리고 표백 과정 중에서는 과산화수소 첨가량, 알칼리량, 펄프농도, 표백시간과 온도 등이 주로 거론되고 있다. 이상의 여러 가지 인자들 중에서 본 연구에서는 백색도를 증가시키기 위한 방법으로 중금속의 영향, 과산화수소의 활성화 및 표백 후 잔존 과산화수소의 재 이용에 관하여 주안점을 두었다.

펄프 또는 용수 중에 함유된 금속 오염 물질은 펄프 표백에 막대한 악영향을 주기 때문에 이런 현상을 억제하기 위한 많은 논문들이 발표되어 왔다. 과산화수소는 이온 또는 라디칼 반응 메커니즘을 통하여 반응식 (1)에서와 같이 표백의 활성종인 perhydroxyl anion (HOO⁻)를 생성하는데[1] 금속이온이 존재할 경우에는 과산화수소의 transition metal-induced decomposition이 일어나 반응식 (2-4)에서와 같이 perhydroxyl anion을 상실

시켜 표백 효율이 저하된다[2]. 그러므로 표백 과정 중에 안정제를 첨가하여 perhydroxyl anion의 분해를 억제시키기 위한 여러 가지 첨가제가 개발되어 실용화되었다. 기계펄프, 화학 펄프 및 재생펄프에 Na_2SiO_3 , DTPA(diethylenetriaminepentaacetate), DTPMP(diethylene triaminepentamethylene phosphoric acid) 등을 일정량 첨가하여 펄프의 백색도를 증가시킨 보고는 수없이 많다[3-6]. 이러한 안정제의 역할은 중금속을 착염화시켜 불활성화 시키는 것에 근거한다.

면 및 양모 섬유화학 분야에서 발표된 논문에 의거하면 제지분야에서 기존에 사용해오던 안정제 이외에 sodium persulfate($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)[7] 또는 Prestogen W 혹은 EB[8]와 같은 과산화수소 안정제 및 활성제를 첨가하면 면과 양모의 백색도가 현저히 증가된다고 보고하였다. 이들 약품도 표백 과정 중에 첨가하면 중금속을 착염화하는 것으로 알려져 있다. 그러나 이러한 안정제들을 목재 펄프의 표백에 적용한 연구는 아직 없다.

한편 과산화수소에 thiourea를 반응시키면 반응식 (5)에서와 같이 FAS(formamidine sulfinic acid)가 발생되는데[9-11], 섬유 표백 과정에서도 과산화수소를 사용하면 표백 후 잔존 과산화수소가 존재한다. 이 잔존 과산화수소에 thiourea를 첨가하여도 FAS가 발생한다[12]. Arifoglu 등[13]은 이렇게 생성된 FAS를 이용하여 산화 환원 연속표백(H_2O_2 -FAS) 표백으로 양모의 백색도가 현저히 증가되었다고 보고하였다. Josef 등[14]도 이 방법에 의해 생성된 FAS로 목재 펄프의 표백 가능성을 시사한 바 있으나 구체적인 연구는 발표되지 않았다. 현재 시판되는 FAS는 반응식 (6)에서와 같이 강력한 환원표백제로서 펄프 표백 분야에서 최근 들어 널리 이용되고 있다[15-17].

그러므로 본 연구에서는 섬유 분야에서 연구되고 있는 과산화수소 활성제 및 표백 후 잔존 과산화수소를 표백에 재 이용하는 방법을 목재 펄프에 적용시켜 표백효율을 검토하고자 한다. 즉 sodium persulfate, citric acid, Presotgen W와 EB 첨가량에 따른 백색도 증가 효과, thiourea 첨가에 의한 산화-환원 연속 표백 효과 및 표백 펄프의 물리적 성질의 변화를 기존 표백 방법과 비교, 연구하고자 시도하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시재료

공시재료는 백상폐지(WL : white ledger)로서 수집상에 의해서 수입된 폐지를 성립제지(주)로부터 분양받았으며 혼입된 색지는 5% 미만이었다. 재 펄핑 전에 백상 폐지를 2 cm ×

2 cm 크기로 재단하여 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 표백

활성제 첨가에 의한 표백은 Table 1의 조건에 따라 펄프 40g을 이중 폴리에틸렌백에 넣어 항온수조에서 실시하였다.

Table 1. Bleaching Conditions of White Ledger

H ₂ O ₂ (%)	NaOH (%)	Activation agent	Bleaching temperature(°C)	Bleaching time(min.)
1.0	1.0	Na ₂ SiO ₃ 1~2%, Na ₂ SiO ₃ 1%/ MgSO ₄ 0.05%	75	120
		Na ₂ SiO ₃ 1%/MgSO ₄ 0.05%/DTPA 0.2%	75	
		DTPA 0.2%, EDTA 0.2%	75	
1.0	-	Na ₂ SiO ₃ 1%/sodium persulfate 1~2%	25, 75	120, 180
1.0	-	citric acid 1.5 %	75	120
1.0	-	Prestogen W 7.5 %	75	120
1.0	2.0	Prostogen EB 15.0 %	25, 50, 75	120

2.2.2. 잔존 H₂O₂ 정량

잔존 H₂O₂량은 산성 조건에서 ammonium molybdate가 촉매로 존재할 경우 과산화수소가 iodide와 정량적으로 반응한다는 것에 근거를 둔 CPPA Standard J·16P에 준하여 정량하였다.

2.2.3. 백색도, 잔존 잉크함량 및 수초지 강도특성

표백한 펄프를 평량 60 g/m²로 수초지하여 Tappi Standard에 의거 백색도 및 강도를 측정하였다. 잔존 잉크 함량(dirt count)은 Power Mackintosh 7100 화상분석기로 image threshold 값을 200으로 하고 5 cm × 5 cm 시료 내의 4 μm² 이상의 총 잉크 면적(μm²)을 ppm 단위로 표시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 기존 안정제가 펄프 백색도에 미치는 영향

과산화수소 표백을 할 경우, 펄프, 장비 및 용수 내에 존재하는 금속류를 착염화시키는 새로운 활성제의 효능을 평가하기 위하여 우선적으로 현재 사용하고 있는 기존의 몇 가지

안정제가 표백 과정 중에 펄프의 백색도에 미치는 효과를 실험하였다. 본 연구에서는 펄프와 장비로부터 연유될 수 있는 금속은 고려하지 않았다.

과산화수소에 현재 일반적으로 사용되고 있는 안정제들을 첨가하고 tap water와 금속류가 전혀 함유되어 있지 않은 2차 증류수를 각각 사용하여 표백한 결과는 Figure 1과 같다. 수도물(tap water)을 사용하였을 경우 백색도가 뚜렷하게 증가되었다.

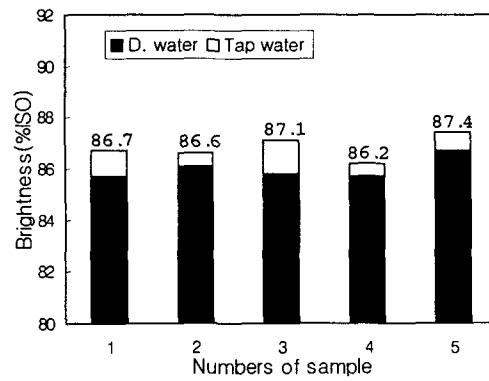


Fig.1. Effect of conventional activator in hydrogen peroxide bleaching.

1. Na_2SiO_3 2.0%
2. Na_2SiO_3 1.0%/ MgSO_4 0.05%
3. Na_2SiO_3 1.0%/DTPA 0.2%/ MgSO_4 0.05%
4. DTPA 0.2% 5. EDTA 0.2%

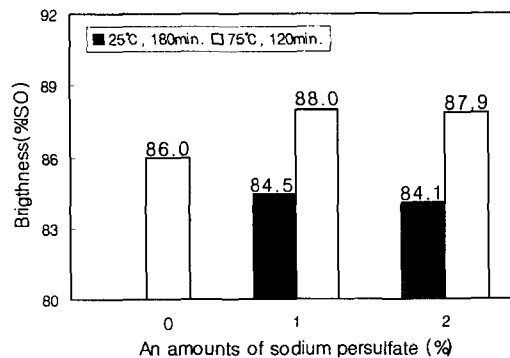


Fig.2 Effect of the addition of sodium persulfate on the brightness during hydrogen peroxide bleaching.

3.2. 새로운 활성제가 펄프 백색도에 미치는 영향

3.2.1. Sodium persulfate

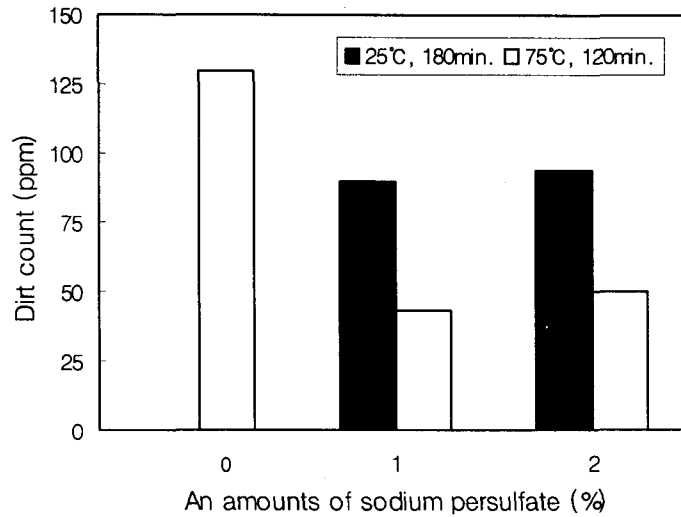


Fig.3 Effect of the addition of sodium persulfate on dirt count during hydrogen peroxide bleaching.

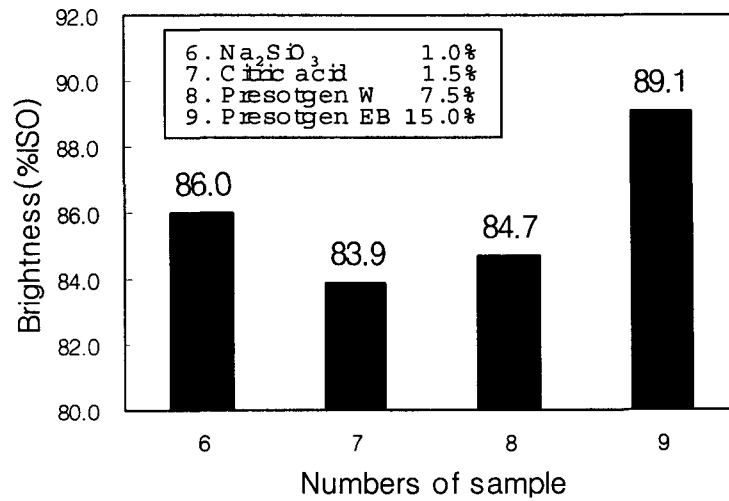


Fig.4 Effect of activators on the brightness during hydrogen peroxide bleaching.

3.1.2. Citric acid, Prestogen W 및 Prestogen EB

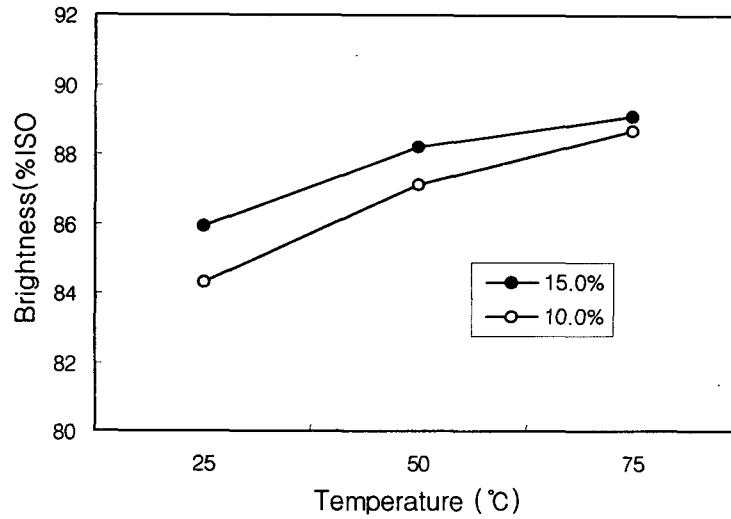


Fig.5 Effect of bleaching temperature and an amounts of Prestogen EB on the brightness during hydrogen peroxide bleaching.

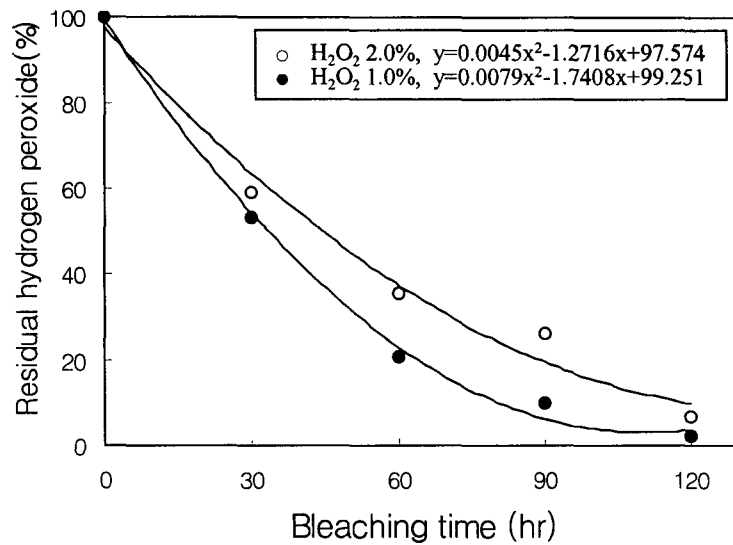


Fig.6 Changes of residual hydrogen peroxide to bleaching time during hydrogen peroxide bleaching.

3.3. Thiourea 첨가에 의한 산화-환원 연속 표백

Figure 6의 결과를 근거로 하여 H₂O₂ 1%로 표백할 경우, 잔존 H₂O₂량과 thiourea량을 mol 비를 2/1, 3.2/1로 조절하여 thiourea를 첨가하고 pH 7과 pH 10.8에서 연속적으로 환원 표백을 실시한 결과는 Table 2와 같다.

Table 2. Pulp Yield, Brightness and Dirt Count of Bleached Pulp

Bleaching sequences	pH	Mol ratio	Pulp yield (%)	Brightness (%)	Dirt count (ppm)
No bleaching	-	-	-	82.5	1300
H ₂ O ₂	11.0	-	95.8	86.0	130
H ₂ O ₂ - FAS	7.5	-	94.5	86.8	41
H ₂ O ₂ - FAS	10.5	-	94.0	88.3	43
H ₂ O ₂ /Thiourea	7.2	2/1	94.7	87.4	44
H ₂ O ₂ /Thiourea	7.0	3.2/1	95.6	87.1	39
H ₂ O ₂ /Thiourea	10.8	2/1	94.8	87.9	40

H₂O₂ 1.0% and Na₂SiO₃ 1.0% were added in all hydrogen peroxide bleaching stage. An amounts of FAS at the 2. stage was 0.3%

3.4. 펄프의 강도비교

미표백, 기존 Na₂SiO₃, Prestogen EB, FAS 및 thiourea 첨가 과산화수소 연속표백 펄프의 강도 비교는 Figure 7과 같다.

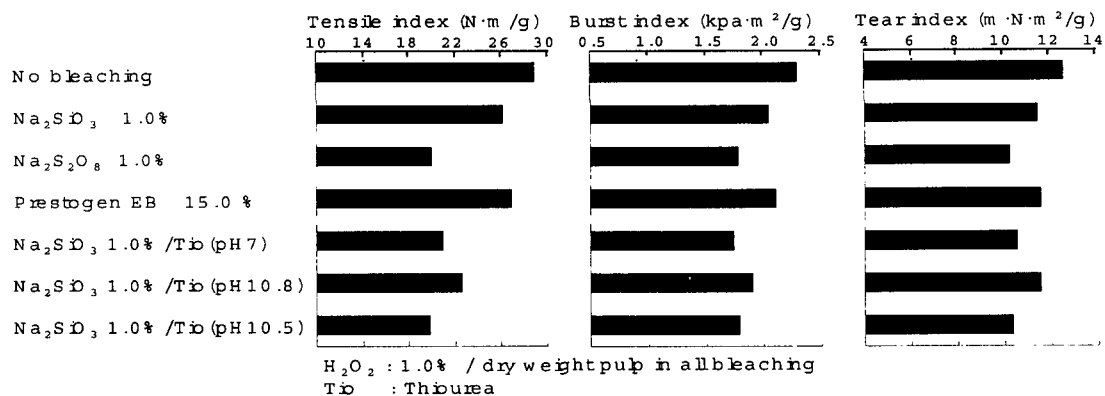


Fig.7 Effect of activators on pulp strengths during hydrogen peroxide bleaching.

4. 결 론

본 실험에서 얻어진 결론은 다음과 같다.

1. H_2O_2 표백에 sodium persulfate 1.0%를 첨가하고 75°C에서 표백할 경우 미첨가 표백 펄프의 백색도 86.1% ISO(잉크 잔존함량 : 130 ppm)에 비하여 2% ISO가 더 증가한 88.0% ISO(잉크 잔존함량 : 43 ppm)를 나타내었다.
2. Prestogen EB를 첨가할 경우는 무첨가에 비하여 백색도가 3.6% ISO 더 증가하여 89.6% ISO를 나타내었다.
3. H_2O_2 표백 후 thiourea(mol비 2/1)를 넣고, pH 10.8에서 산화-환원 연속 표백을 할 경우 백색도 87.9% ISO(잉크 잔존함량 : 40 ppm)로서 기존 H_2O_2 표백 펄프의 백색도 보다 높았으나 H_2O_2 -FAS 2단 표백보다는 미세하게 낮았다.
4. 표백된 펄프의 인장지수, 인열지수, 파열지수는 기존 H_2O_2 표백에서 가장 높으며 sodium persulfate서는 가장 낮고 산화-환원 연속 표백 펄프의 강도는 그 중간 정도였다.
5. Prestogen EB는 가격이 높고 sodium persulfate는 종이의 강도가 낮으므로 thiourea를 첨가시키는 산화-환원 표백이 백색도 증진과 강도 측면에서 유리하였다.