

O, Eo 및 C/D단계를 이용한 신갈나무 크라프트펄프표백^{*1}

김동호^{*2} · 백기현^{*2}

Bleaching of Oak Kraft Pulp by O, Eo and C/D Stage

Dong-Ho Kim^{*2} · Ki-Hyon Paik^{*2}

ABSTRACT

The purpose of this study was to decrease pollutants of effluents from KP bleaching. Multistage bleaching that combined with O, Eo, and C/D stage was conducted, after optimum bleaching conditions of O, Eo, and C/D stage were determined. Moreover, the properties for bleached pulps and pollution level of bleaching effluent were measured by each standard method.

Due to increase on the brightness and delignification of pulps by O, Eo, and C/D stage bleaching. It was possible that bleaching sequences were reduced from five stage to four stage. In addition to, OC/DEoD and OC/DEopD bleaching sequences had higher brightness than CEDED bleaching sequence.

The pulps bleached by O and Eo stage had higher in tensile index than conventional bleaching sequences with the similar results in burst and tear index. While each bleaching sequences had little differences, bleaching sequences with Eo stage had higher in physical properties than with Eop stage.

The pollution level measured by Chemical Oxygen Demand(COD), Biochemical Oxygen Demand(BOD) and Color of bleaching effluents were much lower in combined bleaching sequences of O, Eo and C/D stage than that of CEDED sequence. Particularly, a pollution index of bleaching effluents generated by C/DEoDED and OC/DEopDED bleaching sequences were lower than that from the other bleaching sequences.

*1 본 연구는 1994년도 과학재단 연구비 지원(941-0600-108-2)에 의하여 수행된 과제의 일부임

*2 고려대학교 대학원 산림자원학과 (Dept. of Forest Resources Graduate School, Korea University, Seoul, 136-701, Korea)

1. 서론

미표백 크라프트펄프는 경제적인 이유로 인하여 주로 염소를 이용하는 CEDED 단계로 표백되어 왔다. 그러나 염소를 이용하여 표백을 할 경우 폐수 중에 염소화된 유기물질은 물론 독성이 매우 강한 PCDD(Polychlorinated Dibenzodioxin)와 PCDF(Polychlorinated Dibenzofuran) 등의 다이옥신(dioxin)이 생성되어 동물의 지방에 축적되어지는 생물축적 현상을 일으킨다⁶⁾. 인체에도 큰 영향을 미치는 염소화된 유기물질의 생성을 억제하기 위해서 근년에는 염소계 약품을 각종 산소계 약품과 효소를 이용하는 표백 방법으로 전환하고 있다¹⁴⁾.

특히 1단계 염소 표백을 이산화염소와 산소표백으로 전환하거나 또는 알칼리 추출시 산소나 과산화수소를 이용할 수 있다. 이 경우 기존의 시설을 활용하면서도 표백 펄프의 백색도를 유지하고 또한 표백 폐수의 오염도를 크게 감소시킬 수 있는 이점이 있다.

기존의 표백 단계인 염소(C)단계 대신에 산소(O)와 이산화염소치환(C/D) 표백단계를 이용할 경우 염소투여량을 감소시킬 수 있으므로 염소화된 유기물질의 생성은 물론 COD, BOD 및 Color 등 표백 폐수의 각종 오염 지표를 감소시킬 수 있다⁷⁾.¹⁹⁾ 특히 이산화염소를 100% 치환할 경우에는 염소화된 폐놀성 물질은 거의 검출되지 않는다^{2, 4, 13)}. 또한 알칼리추출단계(E)에서도 산소계 표백제 등을 첨가해 주므로 표백 약품의 소비를 줄일 수 있으며, 표백 단계를 단축할 수 있어 목표로 하는 백색도까지 완전 표백이 용이해 진다^{5, 18)}.

공해 문제가 날로 심각해지는 상황에서 펄프 산업에 있어서도 공해 물질을 생성하는 표백 약품의 사용이 더욱 억제될 전망이다. 그러므로 본 연구에서는 산소, 이산화염소 치환 및 산화적추출단계 표백을 이용하여 염소 표백에 버금가는 탈리그닌을 달성할 수 있는지를 조사하고, 이산화염소 치환표백을 실시하여 목표하는 백색도에 도달 할 수 있는 표백조건과 표백 단계를 구명하여 Elementally

Chlorine Free(ECF)와 Totally Chlorine Free(TCF) 표백을 실시하는데 필요한 기본 자료를 제공하고자 한다. 또한 표백 폐수의 COD, BOD, 그리고 Color 등을 비교·검토하여 공해물질을 최대한으로 감소시키는데 목적을 두었다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

본 실험에 사용된 재료는 신갈나무(*Quercus mongolica*) 크라프트 펄프로서 백색도는 27.8% ISO, Kappa no.는 20.7이었다.

2.2 표백약품

염소가스는 냉수에 용해시켜 냉수에 보관하다 사용 직전에 농도를 측정한 후 표백에 이용하였다. 이산화염소는 아염소산칼륨(KClO₃)과 옥살산(COOH)₂에 농황산을 첨가하여 암실에서 제조하여 사용하였다¹²⁾. 그 외의 표백시약은 일급시약을 구입하여 사용하였다.

2.3 표백방법

산소표백과 산소를 첨가한 추출단계는 3 l 용 표백용 autoclave에서 실시하였으며, 그 외의 표백단계인 이산화염소치환, 이산화염소, 및 알칼리추출단계는 이중비닐 백에 넣어서 항온수조에서 각 표백조건에 따라서 처리하였다.

2.4 표백조건

O, Eo 및 C/D단계를 이용한 다단계표백 단계의 표백 조건은 Table 1과 같다.

2.5 표백펄프분석

백색도, Kappa no.는 Tappi 표준방법에 따라서

Table 1. Multistage bleaching conditions used in oxygen bleaching

Bleaching stage	Pulp consistency (%)	Temperature (°C)	Time (min.)	Chemical consistency (%)
1. 0	10	100	90	O ₂ 0.69MPa, NaOH 3, MgSO ₄ 0.5
C/D	3.5	40	30	TAC 4.1, Cl ₂ :ClO ₂ =7:3
2. C/D	3.5	40	30	TAC 1.7, Cl ₂ :ClO ₂ =7:3
E	10	70	90	NaOH 2.0
Eo	10	60	60	NaOH 3.0, O ₂ 0.15MPa
Eop	10	60	60	NaOH 3.0, O ₂ 0.15MPa, H ₂ O ₂ 0.5
3. Eo	10	60	60	NaOH 3.0, O ₂ 0.15MPa
Eop	10	60	60	NaOH 3.0, O ₂ 0.15MPa, H ₂ O ₂ 0.5
D	10	70	180	ClO ₂ 0.4~1.2
4. D	10	70	180	ClO ₂ 0.3~0.8
E	10	70	90	NaOH 0.4, 1.0
5. D	10	70	180	ClO ₂ 0.2, 0.5

측정하였으며, 펄프의 물리적 성질은 Tappi 표준방법에 따라 원형수초지기에서 60~65g/m²의 평량으로 수초지를 제조한 후 20°C, 관계습도 65%에서 조습된 수초지의 물리적 성질을 측정하였다.

2.6 폐수의 분석

각 표백단계마다 회수된 폐수의 BOD(APHA-AWWA-WPCF Standard Methods 5210), COD(APHA-AWWA-WPCF Standard Methods 5220, JIS K0102) 그리고 Color(APHA-AWWA-WPCF Standard Methods 2120)를 각각의 표준방법에 의거하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 O, C/D 및 Eo추출이 펄프 성질에 미치는 영향

C, C/D 및 OC/D단계 표백 후 알칼리추출에 따른 펄프의 백색도 변화는 Figure 1과 같다. 1단계

표백시 C/D단계로 표백된 펄프의 백색도는 50.1% ISO를 나타내고 있는 반면에, 산소 1단계 표백펄프의 경우 백색도는 59.1% ISO로 C/D단계 표백펄프보다 9% ISO 높았다. 알칼리영역에서 진행되는 O단계 표백에서는 산화반응에 의해 변형된 잔존리그닌이 가용화되는 반면에 C/D단계 표백에서는 산화, 치환 반응으로 변형된 상태의 리그닌이 펄프에 잔존되어 있다¹⁵⁾. 이러한 이유로 O단

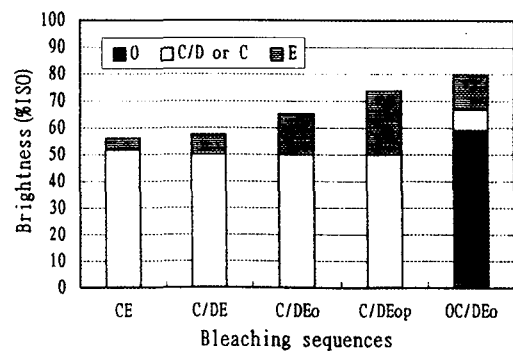


Fig. 1. Comparison of effect of E, Eo and Eop on brightness in C/DE, C/DEo, C/DEop and OC/DEo bleaching sequences

계로 표백된 펄프는 C/D단계 표백펄프에 비해서 높은 백색도를 나타내고 있다고 사료된다.

C/D단계 표백 후 산소-알칼리추출(Eo) 및 산소-알칼리-과산화수소추출(Eop)은 알칼리추출(E)에 비해서 50~70% 이상 더 높은 백색도의 증가율을 보이고 있다. 알칼리추출시 산소계약품의 첨가는 펄프의 탈리그닌에 매우 효과적이라고 Sjöblom¹⁰⁾ 등과 Lierop¹⁰⁾ 등이 보고한 바 있는데, 이는 산소계 약품에 의해 발생된 다양한 반응종(O₂·, HO·, HOO·)이 복잡한 구조의 잔존리그닌과 반응하므로¹¹⁾ 펄프내 잔존리그닌이 보다 효과적으로 제거된 결과이다.

Figure 2는 C/DE, C/DEo, C/DEop 및 OC/DEo 단계 표백시 Kappa no.의 변화를 나타내고 있다. 산소 1단계 표백시 Kappa no.는 미표백 펄프의 20.7에서 9.1로 56.7% 감소되었다. 반면에 C/D 1단계 표백시에는 Kappa no.가 20.7에서 4.5로 큰 폭으로 감소되었으며, OC/D 2단계 표백시에는 Kappa no.가 2.3으로 감소되었다. O단계 표백시 백색도는 C/D단계 표백에 비해 높으나 Kappa no.는 다소 낮은 감소율을 나타내는 특징을 보이고 있다. Libergott과 Lierop⁸⁾도약품 비용이 저렴한 산소를 1단계 표백에 이용할 경우 Kappa no.를 50% 이상까지 낮추면서 이어지는 염소계 표백 단계에서 약품투여량을 약 50% 정도까지 절감할 수 있는 장점이 있다고 보고한 바 있다.

약품투여량은 O단계 표백 후에 C/D단계 표백을

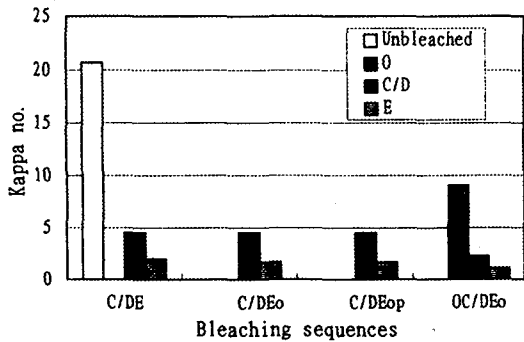


Fig. 2. Comparison of Kappa no. in each stage of various multistage bleaching sequences

할 경우 Kappa no.가 미표백펄프에 비해 56% 가까이 감소되므로 활성염소량을 4.1%에서 1.7%로 57%까지 감소시킬 수 있어 약품 비용의 절감과 아울러 폐수 중의 염소화된 유기물질의 감소에도 큰 이점이 될 수 있다고 사료된다.

Eo추출에서 알칼리농도를 1%, 2% 및 3%로 처리했을 경우 C/DEo 및 OC/DEo단계 표백펄프의 백색도는 Figure 3과 같이 각각 61.4% ISO, 65.4% ISO 및 68.7% ISO를 나타내고 있다. OC/DEo단계의 백색도는 78.3% ISO, 79.9% ISO 및 80.9% ISO로서 OC/DEo단계는 C/DEo단계와 비슷한 수율을 유지하면서도 백색도는 12~17% ISO 높은 수준을 나타내고 있다. 한편 알칼리 농도가 증가할 경우 각각의 표백단계에서는 백

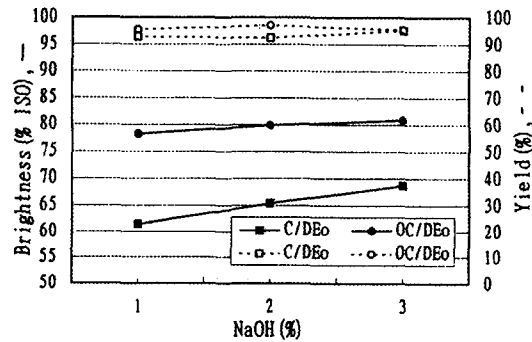


Fig. 3. Effect of alkaline concentration on brightness and yield of pulp in C/DEo and OC/DEo bleaching sequences(Temp:60°C, Time:60min.)

색도의 차이가 다소 줄어드는 것을 볼 수 있었다.

Figure 4는 C/DEo 및 OC/DEo 표백의 Eo추출에서 온도에 따른 수율과 백색도의 변화를 나타내고 있다. 40, 60 와 85°C의 온도로 처리했을 때 C/DEo 및 OC/DEo 단계의 백색도는 62.4% ISO, 65.4% ISO 및 71.1% ISO였으며, OC/DEo단계는 78.1% ISO, 79.9% ISO 및 80.8% ISO였다.

수율은 C/DEo단계보다는 OC/DEo단계의 펄프가 보다 높은 온도에서 다소 높은 수준을 유지하고 있었다. OC/DEo단계는 알칼리 농도에서 백색도의 변화와 큰 차이 없이 비슷한 수준이었으나, 백색도

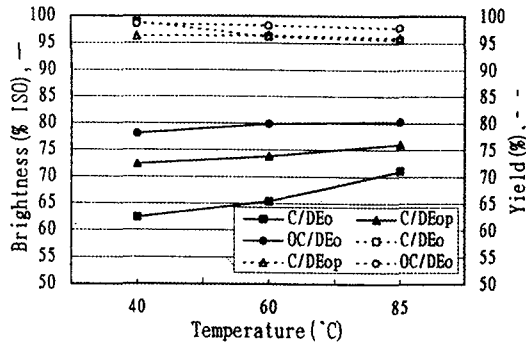


Fig. 4. Effect of temperature on brightness and yield of pulp in C/DEo and OC/DEo bleaching sequences(NaOH:2%, Time:60min.)

가 다소 떨어지는 C/DEo에서는 온도에 따른 백색도의 변화가 알칼리 농도에 비해서 다소 컸다. 특히 표백온도 85℃에서는 백색도가 알칼리 농도에 비

해서 급격히 증가되는 것을 볼 수 있다. C/DEop 단계에서는 약 10% ISO 증가된 72.3% ISO를 나타내고 있다. 낮은 백색도의 펄프는 리그닌이 많이 잔존하므로 높은 온도에서는 표백시 백색도의 향상이 뚜렷하지만 OC/DEo단계 표백에서는 이미 백색도가 높게 상승되어 있는 상태이므로 잔존리그닌량이 적어 온도의 영향을 덜 받는다고 사료된다. 또한 각 온도별로 백색도 차이가 크지 않으므로 다른 표백단계와 비슷한 온도에서 표백을 행하여도 펄프성질에는 큰 변화가 없다.

3.2 다단계표백펄프의 성질

2단계 내지 3단계 표백조건을 기초로 하여 다단계 표백을 실시하였다. 표백된 펄프의 성질은 Table 2와 같다.

Table 2. The physical properties of pulp bleached by multistage bleaching sequences combined oxygen and oxygen-alkali stages

Pulping processing (PFI-revs.)	Bleached Yield (%)	Brightness (%)	Tensile index (N · m/g)	Tear index (mN · m ² /g)	Burst index (Kpa · m ² /g)	Breaking length (Km)
CEDED	88.2	90.1				
1,000			51.6	7.7	3.0	5.3
2,000			66.7	9.4	4.9	6.7
3,000			75.0	8.9	5.3	7.7
OC\DEoD	88.5	90.3				
1,000			56.8	7.5	3.6	5.8
2,000			71.5	8.7	4.9	7.3
3,000			83.0	9.0	6.5	8.5
OC\DEopD	89.0	90.6				
1,000			57.1	7.4	3.4	5.8
2,000			71.0	8.5	5.2	7.2
3,000			78.7	9.2	5.8	8.0
C\DEoDED	88.7	91.0				
1,000			60.1	8.0	88.7	91.0
2,000			73.1	9.4	4.4	6.1
3,000			80.0	9.6	5.5	7.5
C\DEopDED	89.1	91.5				
1,000			60.0	6.5	3.7	6.1
2,000			71.4	8.2	4.8	7.3
3,000			79.2	8.5	5.7	8.1

Table 2에서와 같이 O단계 표백과 E₀ 혹은 E_{op} 추출을 다단계표백 단계에 적용함으로써 4단계 표백 만으로도 기존의 5단계 표백 방법(CEDED)과 유사한 백색도를 얻을 수 있다. 한편 5단계 표백시에는 E₀추출과 E_{op}추출로 최종 표백 단계에서 이산화염소의 투여량을 약 50% 가까이 줄이면서 최종 백색도는 기존 표백 단계보다 1% ISO이상 증가시킬 수 있다.

표백필프를 PFI mill로 각 회전수 별로 고해한 후 수초지를 제조하여 물리적 성질을 측정하였다. Table 2과 마찬가지로 열단장은 PFI mill의 회전수에 따라서 기존표백단계에서는 51.6, 66.7 및 75.0N·m/g을 나타내는 반면에, O단계 표백과 E₀추출을 조합한 단계에서는 CEDED단계에 비하여 8~10%이상 높은 수준을 보이고 있다. 한편 파열지수 또한 기존의 표백단계보다 높은 수준으로 산소계 약품을 이용한 표백단계는 CEDED단계보다 6~23% 높았다. 특히 OC/DE_oD단계는 가장 높은 수준을 나타내었다. 반면에 인열지수는 인장지수와 파열지수와는 달리 고해도에 관계없이 CEDED단계와 C/DE_oDED단계가 다소 높은 인열지수를 보이고 있다.

산소계 표백제를 이용하여 표백을 하면 필프의 물리적 성질은 감소된다는 것이 일반적인 사실이다⁹⁾. 그러나 O단계에서 cellulose 분해를 억제할 수 있는 적정 표백조건을 선택하고, 불필요한 라디칼 반응을 막기 위해 안정제를 첨가하므로 점도가 유지되면서 목표하는 백색도에 도달할 수 있다. 한편 알칼리추출에서의 산소계 약품첨가로 표백단계를 단축시킬 수 있어 섬유에 과도한 손상을 막아 물리적성질에 있어서 기존의 표백단계와 유사한 수준을 유지할 수 있음은 물론 일부 표백단계에서는 높은 인장지수를 나타내고 있다.

3.3 기존표백방법과 산소표백 간의 BOD, COD 및 Color의 비교

Figure 5는 기존 CEDED단계 표백과 O단계 표백 과정 중의 배출되는 오염도를 나타내고 있다.

CEDED단계 폐수의 오염도에 비하여 이외의 모든 표백단계는 모두 낮은 오염도를 나타내고 있다. 각 표백단계 중에서는 C/DE_{op}DED단계가 가장 낮은 오염도 수치를 나타내어 기존표백단계에 비해서 COD는 70%까지 그리고 BOD는 64%까지 감소되었다.

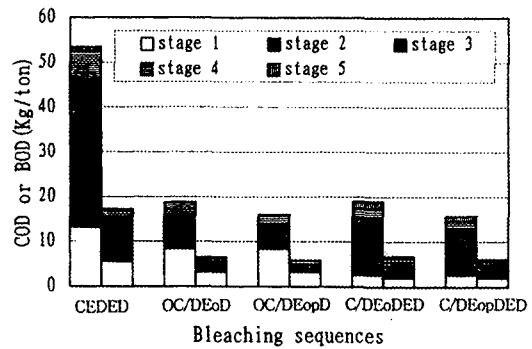


Fig. 5. Comparison of COD and BOD at different bleaching sequences (Left and Right bar represents COD and BOD respectively)

필프내 잔존 리그닌은 다단계표백시 1, 2단계에서 70~80% 제거되므로 폐수의 오염도도 1, 2단계 표백시에 높다. C단계나, C/D단계 표백에서 COD 나 BOD의 오염도는 알칼리추출시에 가장 높은 수준을 나타내고 있는 반면에 O단계 표백을 적용한 4 단계 표백에서는 알칼리추출보다는 1단계의 O단계 표백에서 높은 오염도를 나타내고 있다.

COD와 BOD는 CEDED이외의 표백단계는 모두 비슷한 수준을 나타내지만, Color는 1단계의 O 단계 표백에서 가용화된 리그닌을 비롯해 짙은 착색물질이 대부분 제거되어 높은 수준을 나타낸다는 Garcia-Heras와 Forster⁹⁾의 보고와 같이 O단계 표백을 채택한 4단계 표백보다는 C/D단계 표백을 이용한 5단계 표백에서 2배 이상 낮은 수준을 보이고 있다. Figure 6은 각 표백 단계별로 표백 폐수의 Color를 측정된 결과이다. O단계 표백 혹은 E₀추출을 이용한 표백 단계는 기존의 CEDED단계에 비해서 모두 낮은 Color를 나타내고 있다.

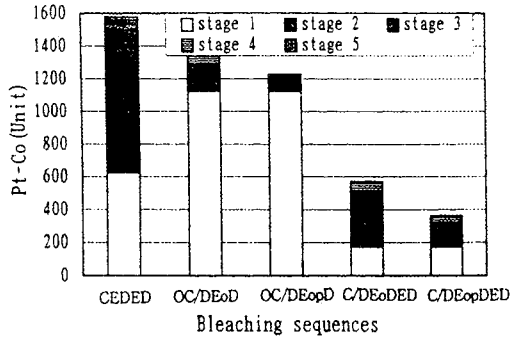


Fig. 6. Comparison of Color in different bleaching sequences

즉 CEDED단계에 비해서 OC/DEoD단계는 15%의 감소율을 나타내지만 C/DEopDED단계에서는 다른 단계에 비하여 높은 감소율인 77%를 나타내고 있다.

알칼리 추출시에는 Eo추출보다는 Eop추출을 이용한 표백단계가 보다 낮은 Color를 나타내고 있다. Strunk¹⁷⁾의 보고와 같이 알칼리추출시 과산화수소를 첨가하므로 탈리그닌율이 증가되고, 또한 폐수 중의 착색물질이 과산화수소에 의해 제거되므로 알칼리추출보다 낮은 Color를 나타내고 있다.

4. 결론

OC/D단계표백으로서 백색도와 탈리그닌율이 향상되어 표백 단계를 기존 5단계에서 4단계로 단축화시킬 수 있었다. 특히 4단계의 OC/DEoD와 OC/DEopD단계로 표백된 펄프에서도 기존의 CEDED단계 보다 높은 백색도에 도달할 수 있었다.

산소표백과 알칼리추출시 산소계 약품을 첨가하여 표백된 펄프의 인장지수는 기존의 CEDED단계 보다 높았으며, 인열과 파열지수도 유사한 수준을 유지하였다. 각 처리구 간에는 큰 차이는 없었으나, 알칼리추출시 산소만을 첨가한 경우가 산소와 과산화수소를 첨가한 경우 보다 높은 물리적 성질을 보였다.

산소 1단계 표백과 알칼리추출시 산소계 약품의

첨가로서 이어지는 표백 단계에서의 약품 첨가량을 줄일 수 있다. 특히 산소표백의 도입으로 유효활성 염소량을 50% 이상 감소시킬 수 있음은 물론 표백 폐수의 오염도(COD, BOD 및 Color)도 기존 표백 단계인 CEDED단계보다 크게 감소시킬 수 있었다.

인용문헌

1. Abe, Z., P.O. Ljungquist, F. Sousa, and K.P. Kringstad. 1994. The formation of chlorinated dioxins and furans during chlorine bleaching III. Mokuza Gakkaishi. 40(3):293-297.
2. Deardorff, T.L., R.R. Wilhelm, A.J. Nonni, J.J. Renard, and R.B. Phillips. 1994. Formation of polychlorinated phenolic compounds during high chlorine dioxide substitution bleaching. Tappi J. 77(8):163-167.
3. Garcia-Heras J.L. and C.F. Forster. 1989. Treating bleaching effluent for suspended solid and color. Tappi J. 72(9):199-206.
4. Hemling, O. 1989. Mill experience with oxygen and hydrogen peroxide bleaching stage. Tappi J. 72(7): 55-61.
5. Iwasaki, M. 1985. The state of the art in bleaching technology II. Japan Tappi. 39(3):281-293.
6. Knutsson, L., R. Lovblad, J. Malamström, F. Sousa and P. Kringstad. 1992. Minimizing dioxin formation in mill-scale bleaching of softwood kraft pulp. Tappi J. 75(1):112-117.
7. Kringstad, K. P., L. Johansson, M.C. Kolar, and F.D. Sousa. 1989. The influence of chlorine ratio and oxygen bleaching on the formation of PCDFs

- and PCDDs in pulp bleaching. *Tappi J.* 72(6):163-170.
8. Liebergott, N. and B. v. Lierop. 1986. Oxidative bleaching - A review Part I. Delignification. *Pulp & Paper Canada.* 87(8):T300-T304.
9. Liebergott, N., B. v. Lierop, and A. Skothen. 1992. A survey of the use of ozone in bleaching pulps, Part 2. *Tappi J.* 75(9):117-124.
10. Lierop, V., N. Liebergott, and G.J. Kubes. 1986. Using oxygen in the first extraction stage bleaching. *J. Pulp and Paper Sci.* 12(5):J133-140.
11. Ljunggren, S. 1986. Kinetic aspects of some lignin reactions in oxygen bleaching. *J. Pulp and Paper Sci.* 12(2):J54-J57.
12. Merk, E. AG. 1957. *Chemisch-technische Untersuchung Modern für die Zellstoff und Papier Fabrikation.* Verlag Chemie Weinheim. pp. 100-104.
13. Ni, Y., G.J. Kubes, and A. R.P. Hemingen. 1995. Development of phenolic lignin during ClO₂ bleaching of Kraft pulp. *J. Wood Chem. Tech.* 15(1):153-101.
14. Pryke, D.C., and D. J. McKenzie. 1996. Substitution of chlorine dioxide for chlorine in canadian bleached chemical pulp mills. *Pulp & Paper Can.* 97(1): T37-T39.
15. Singh A. 1990. Mechanisms of reaction of dioxine, chlorine dioxide and nitrogen dioxide. *J. Pulp and Paper Sci.* 16(2):J48-J53.
16. Sjoblom, k., S.G. Svensson, and R. Räsimus. 1985. The safety of oxygen extraction. *Tappi J.* 68(12):84-85.
17. Strunk, W.G. 1983. Peroxide/caustic for E effluent color control. *Pulp & Paper.* 84(4): T99-T101.
18. Teder, A. and A. Törngren. 1995. Reduction of the formation of AOX in DC bleaching by addition of chloride ions. *J. Pulp and Paper Sci.* 21(3):J86-91.
19. Tsai, T. Y., J. J. Renard, and R. B. Phillips. 1994. Formation of poly-chlorinated phenolic compounds during high chlorine dioxide substitution bleaching. *Tappi J.* 77(8):149-157.