

# 펄프 표백시 산소와 이산화염소의 상호작용 (제1보)

- 리그닌 모델화합물 연구 -

윤병호<sup>†</sup> · 황병호<sup>\*</sup> · 김세종 · 최경화

(2003년 5월 9일 접수; 2003년 6월 20일 채택)

## Interaction of Oxygen and Chlorine Dioxide in Pulp Bleaching (I)

- Studies on the Degradation of Lignin Model Compounds -

Byung-Ho Yoon, Byoung-Ho Hwang<sup>\*</sup>, Se-Jong Kim and Kyoung-Hwa Choi

(Received on May 9, 2003; Accepted on June 20, 2003)

### ABSTRACT

The structural property of phenolic and non-phenolic lignin has an effect on the reaction rate of lignin by oxygen and chlorine dioxide respectively. Moreover, the undesirable degradation of cellulose followed by lignin degradation is influenced by chemical charge and reaction time. In this paper, several lignin model compounds were used to illuminate the interaction of oxygen and chlorine dioxide by varying the position of O and D(OD, DO, ODO and DOD), and gas chromatography method was used to investigate the degradation of lignin by determining the content of methoxyl groups in lignin. It was shown that structural properties of lignin models were more influential on the degradation and demethylation of lignin than the above combination. Combination of oxygen and chlorine dioxide, however, was more effective in degradation of lignin than only one stage, and three stages than two stages.

### 1. 서론

최근 환경에 대한 관심이 급증하면서 표백약품도 변화하고 있는데, 기존의 염소계 약품이 유기염소화합물 등의 오염물질을 생성하기 때문에 사용이 제한되고 있

다. 이에 따라서 ECF 또는 TCF 표백 방법들에 대한 관심이 급증하고 있다. 최근에는 환경친화적이면서도 펄프의 수율 및 품질 면에서 효율이 보다 높은 ECF 표백 방법이 주로 사용되고 있다. ECF 표백 약품으로는 산소와 이산화염소를 주로 사용하고 있으며 최근까지

1)강원대학교 산림과학대학 제지공학과(Dept. of Paper Science & Engineering, College of Forest Sciences, Forest Sciences, Kangwon National University, Chunchon 200-701, Korea).

2)강원대학교 산림과학대학 임산공학과(Dept. of Forestry Products, College of Kangwon National University, Chunchon 200-701, Korea).

<sup>†</sup>주저자(Corresponding author): E-Mail: bhyoon@kangwon.ac.kr

이에 대한 연구로 각각의 산소와 이산화염소의 탈리그닌 특성을 파악하기 위해서 표백약품의 화학성질, 탈리그닌의 영향인자들의 작용, 펄프 및 폐액의 특성 등을 중심으로 연구가 진행되어 왔다.

알칼리 중의 산소는 하이드록시라디칼, 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼 및 친전자 이온 반응을 통해 리그닌을 분해하며 리그닌이 풍부한 반응 초기에는 리그닌을 공격하지만 반응시간이 경과함에 따라 셀룰로오스도 분해를 일으킨다는 단점이 있다. 한편 이산화염소는 라디칼 반응으로서 셀룰로오스와는 거의 반응하지 않으며 반응초기에는 페놀성 리그닌을 공격하고 이후 반응이 진행됨에 따라 비페놀성 리그닌을 공격하여 분해를 일으킨다. 표백 반응 중에 산소와 이산화염소의 전후 배치 또는 첨가량의 배분에 의한 복합 처리 등의 상호작용의 효과에 대하여는 조사가 거의 없었다. 따라서 본 연구의 목적은 ECF 표백에서 주로 사용되고 있는 산소와 이산화염소의 상호작용을 이해하여 셀룰로오스의 손실을 감소시키면서도 고백색도의 표백화합물을 생산할 수 있는 표백조건을 찾고자 하는데 있다.

이와 같은 연구 목적을 위하여 기초 실험으로 구조가 다른 여러 가지의 리그닌 모델화합물을 산소와 이산화염소로 복합 처리(DO, OD, DOD, ODO)한 후 HPLC를 사용하여 분해율을 측정하였으며, 가스크로마토그래피(GC)를 사용하여 모델 화합물의 메톡시기 함량 변화를 조사하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

본 연구에서는 리그닌의 분해정도를 평가하기 위하여 MWL과 리그닌 모델화합물을 사용하였다. MWL은 강원대학교 연습림에서 채취한 30년산 소나무를 사용하여 Bjorkman lignin 개량법으로 제조하였으며, 모델화합물 중 apocynol은 acetovanillone을, veratryl carbinol은 3,4-dimethoxyacetophenone을 각각  $\text{NaBH}_4$ 로 환원하여 제조하였고 biphenyl 모델화합물인 biseugenol은 eugenol을  $\text{FeCl}_3$ 로 환원하여 합성하였으며, vanillyl alcohol은 시판품을 이용하였다<sup>1,2)</sup>.

### 2.2 실험방법

#### 2.2.1 표백제(산소와 이산화염소) 처리 조건

OD 탈리그닌 시 O 처리와 D 처리의 실험 조건은 표 1과 같다. 이산화염소 표백은 비닐백에서 행하였으며 산소 표백은 300 ml 용량의 표백 반응조에서 실시하였다. 단 D와 O 단의 복합 처리시에는 전체 양이 동일하게 되도록 반응시간과 약품을 일정한 비율로 분할하여 처리하였다. 즉, ODO의 경우 Control인 OD 중의 O단계를 시간을 기준으로 나누어 두 단계를 진행시킨다. 예를 들어서 기존의 OD 탈리그닌 시 O처리가 1 시간으로 진행된다면 ODO 탈리그닌 시는 두 단계의 O처리는 각각 30분씩 나누어 처리하였으며, DOD 또한 OD 중의 D단계를 적용된 활성염소량의 합을 동일하게 하여 두 단으로 나누어 처리하였다(각각 1% active  $\text{Cl}_2$  on o.d. pulp).

Table 1. Experimental conditions of D0 and O stage

	Oxygen (O)	Chlorine dioxide (D)	
$\text{O}_2$ pressure (atm)	6.0	Active $\text{Cl}_2$ on o.d. sample (%)	2.0
Retention time (min)	60	Retention time (min)	60
Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	95	Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	60
End pH	11.5	End pH	2.5
$\text{MgSO}_4$ on o.d pulp(%)	0.5	Pulp consistency (%)	3.0
Pulp consistency (%)	10		

#### 2.2.2 리그닌 모델화합물의 분해율 측정<sup>3)</sup>

표백제 처리 시간은 1분, 5분, 15분, 30분, 60분, 90분, 120분, 그리고 180분으로 하였으며 반응 종결을 위하여 일정량의 환원제를 사용하였다. 표백제 처리 후 HPLC에 주입하기 전에 시료를 pore size 0.45  $\mu\text{m}$ 인 membrane filter로 여과하였다. O단과 D단의 복합 처리 시 각 단의 처리 시간은 60분을 기준으로 하였다.

Table 2. Analytical conditions of HPLC

Model compound	Mobile phase	Instrumental conditions
Vanillyl alcohol	AN/W/35/65	Waters 600S, Nova-Pak
Apocynol	AN/W/35/65	C18, 60 $\text{\AA}$ , 3.9 mm
Veratryl carbinol	AN/W/35/65	$\times 300$ mm 26 $^{\circ}\text{C}$ , 1.0 ml/min,
Biseugenol	AN/W/70/30	Sensitivity:8, Detector:UV 280 nm

HPLC 분석 조건은 표 2와 같다.

### 2.2.3 리그닌 모델화합물의 메톡실기 측정

리그닌 샘플 20-25 mg을 HI 5 ml에 용해시킨 후, 혼합물을 130 °C에서 20분간 반응시킨 후 얼음물로 충분히 냉각시켰다. 오차를 최소화하기 위하여 실험에 사용한 냉각기상부를 통해 정확히 펜탄 10 ml를 첨가한 후 15분간 교반하였다. 주사기로 펜탄 층을 따로 취하여 무수 황산나트륨으로 건조시킨 후 3 µl를 취하여 가스크로마토그래피에 주입하였다.<sup>4,5,8)</sup> 분석 조건은 표 3과 같다.

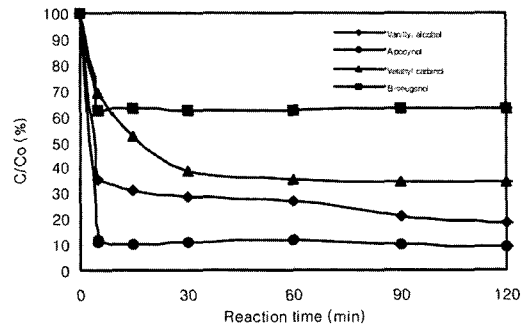
**Table 3. Analytical conditions of gas chromatography (Hewlett-Packard 6890 Model)**

Column	Agilent HP-innowax, 30 m × 0.25 mm i.d., 0.25 µm film thickness
Detector	Flame ionization detector
Carrier gas	Helium
Oven temperature, °C	85
Injector temperature, °C	110
Detector temperature, °C	150
Split ratio	1/120
Flow rate, ml/min	0.7
Run time, min	6

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 O 단과 D 단에 의한 리그닌 모델화합물의 분해율

그림 1은 각 모델화합물을 이산화염소 단독 처리 시의 분해율을 나타낸다. 분해율은 C(반응 후 잔존하는 리그닌 모델화합물의 농도)를 Co(초기 리그닌 모델화합물의 농도)로 나눈 백분율로서 나타내었다. 그래프에서 볼 수 있듯이 페놀성 모델화합물인 vanillyl alcohol과 apocynol은 반응 초기에 상당량의 분해를 나타낸다. 반면 비페놀성 모델화합물인 veratryl carbinol의 경우는 초기 반응은 비록 느리지만, 장시간 처리 시 상당량의 분해를 나타내었다. 이러한 현상이 생기는 이유는 비페놀성 화합물이 가지는 화학 구조적 특성으로 인하여 비록 초기 분해반응은 느리지만, 이산화염소의 활성 반응중에 의해 생기는 부가적인 2차 반응에 의하여 상당량 분해되는 것으로 생각된다. 또한 비페닐 구

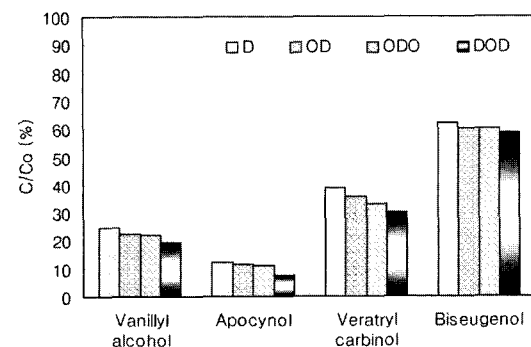


**Fig. 1. Degradation of lignin model compounds by chlorine dioxide.**

조인 biseugenol의 경우는 장시간 처리하더라도 분해되는데 어느 정도 한계를 나타내었다.

그림 2는 산소와 이산화염소를 병용한 다단계표백의 결과이다. 그림 2에서 볼 수 있듯이 전체적으로 복합처리 시 D단 단독 처리시보다 더 많은 분해율을 나타냈으며, DOD처리시 가장 많은 분해율을 나타냈다. 또한 소량의 차이이긴 하지만 OD 단보다는ODO 단이 더 많은 분해율을 나타냈다.

산소 표백단은 주로 리그닌의 측쇄를 공격하는데 반하여, 이산화염소 표백단은 측쇄와 벤젠고리를 모두 공격할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 본 실험에서 사용한 리그닌 모델화합물들은 biseugenol을 제외하고는 모두 단량체 구조이기 때문에 산소 표백단의 영향보다는 이산화염소 표백단의 영향을 많이 받게 되었다고 생각된다. 또한 이량체 구조인 biseugenol은 탄소-탄소 결합을 하고 있기 때문에 산소 표백단에 의하여 거의 개열되지 않는다. 따라서 ODO 단보다는 DOD 단에 의하여 상대적으로 많은 양이 분해된 것으로 생각된다.



**Fig. 2. Effect of multi-stage bleaching on the degradation of model compounds.**

### 3.2 MWL 및 리그닌 모델화합물의 메톡실기 정량

그림 3은 이산화염소로 단독 처리했을 경우 시간에 따른 리그닌 모델화합물의 탈메틸화 정도를 나타낸다. 여기서 메톡실기 함량은 중량 %로서, 초기 apocynol의 메톡실기 함량은 18.45 weight %, veratryl carbinol은 34.06 weight %, MWL은 13.72 weight %였다. 그림 3에서 볼 수 있듯이 모든 모델화합물의 탈메틸화 반응은 반응 초기 5분 이내에 80~90% 일어났다.

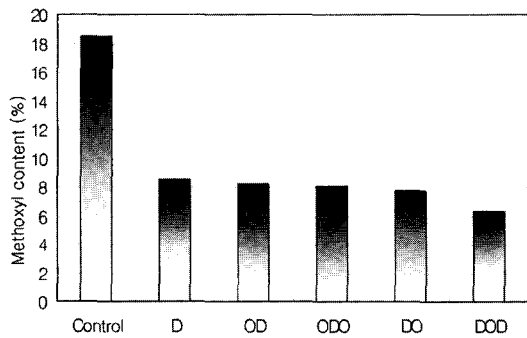


Fig. 3. Demethylation of model compounds by chlorine dioxide.

그림 4는 페놀성 모델화합물인 apocynol의 다단 처리 결과를 나타낸다. Apocynol의 경우 이산화염소 단독 처리 시 약 50 %의 탈메틸화가 일어났으며 OD, ODO 그리고 DO 단의 경우는 더 큰 효과를 기대할 수 없었다. 하지만 DOD 처리 시에는 상대적으로 더 많은 탈메틸화가 나타났다. 반면, 그림 5에서 볼 수 있듯이, 비페놀성 모델화합물인 veratryl carbinol의 경우는 상이한 결과를 나타냈다. Veratryl carbinol의 경우는 D단 단독 처리시 약 38 %의 탈메틸화가 일어났으며 DO 단이나 DOD보다는 OD나 ODO 단이 더 많은 탈메틸화가 일어났다. 이러한 결과가 나타나는 이유는 알칼리 조건의 산소 표백에 의하여 비활성인 비페놀성 구조가 D단과 더 잘 반응할 수 있는 페놀성 구조로 바뀌었기 때문으로 생각된다.

그림 6은 MWL의 다단 처리 결과이다. MWL은 페놀성 구조와 비페놀성 구조가 복합되어 있는 형태이다. 따라서 표백제 다단 처리 결과에서 ODO와 DOD 사이의 차이는 발견할 수 없었다.

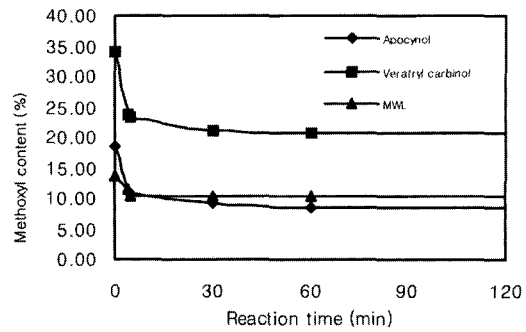


Fig. 4. Effect of multi-stage bleaching on the methoxyl content of apocynol.

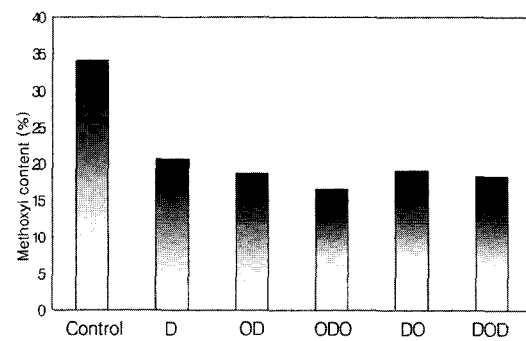


Fig. 5. Effect of multi-stage bleaching on the methoxyl content of veratryl carbinol.

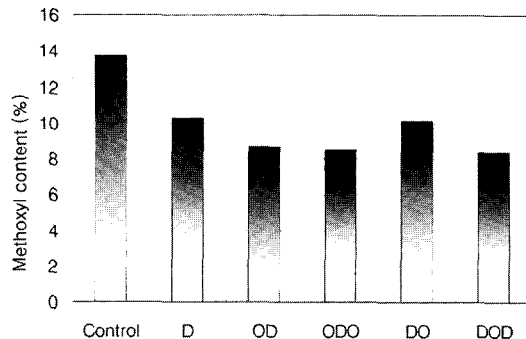


Fig. 6. Effect of multi-stage bleaching on the methoxyl content of MWL.

종합적으로 살펴보면, 리그닌 자체의 연구만으로는 산소와 이산화염소 다단 표백의 최적 조건을 찾는 데 한계가 있음을 알 수 있었다. 따라서 홀로셀룰로오스 및 셀룰로오스로의 영향과 더불어 실제 펄프에 적용함으로써 최적 조건을 고찰해볼 필요가 있다고 생각한다.

## 4. 결론

MWL 및 리그닌 모델을 이용한 O 단과 D 단의 복합 처리의 비교실험에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 각각의 표백단의 영향보다는 리그닌 모델화합물 자체가 가지는 구조적 특성이 리그닌의 분해율 및 탈메틸화에 더 많은 영향을 미쳤다.

2) D 단을 단독 처리했을 경우보다는 O 단과 복합 처리했을 때 리그닌 모델화합물의 분해율이나 탈메틸화 면에서 효과를 거둘 수 있었다.

3) MWL과 모델화합물의 처리시에는 ODO와 DOD 단 사이의 우열을 가릴 수는 없었지만 OD 탈리그닌에 비하여 ODO나 DOD 탈리그닌에서 좋은 효과를 나타냈다.

4) MWL 및 리그닌 모델화합물을 산소와 이산화염소로 다단 처리했을 경우는 최적 표백단을 찾을 수 없었다. 따라서 셀룰로오스 모델화합물 및 실제적으로 펄프로의 적용이 필요함을 알 수 있었다.

## 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 특정기초 연구사업(과제번호:R01-2001-000-00516-0)의 일환으로 수행되었음.

## 인용문헌

1. C. W. Bailey and C. W. Dence, Tappi J. 52(3), 1969.
2. John C., Few Evidence of Biphenyl groups in Lignin, J. Org. Chem., 28, p.1048, 1963.
3. Byung-Ho Yoon, Seon-Ho Lee, and Li-Jun Wang, Degradation of Lignin and Cellulose Model Compounds by Chlorine Dioxide, Journal of Korea Tappi, 31(2);1, 1999.
4. G. F. Zakis, Functional Analysis of Lignins and Their Derivatives, TAPPI PRESS, Atlanta, Georgia, Received June 15, pp.3~11, 1995.
5. Sheri M. Baker, Rapid Methoxyl Analysis of Lignins Using Gas Chromatography, Holzforschung, 50(6), 573~574, 1996.
6. Eero Sjostrom, Wood Chemistry - Fundamentals and Applications - second edition, Academic Press, Inc., p.83, 1993.
7. Y. Ni, G. J. Kubes, A. R. P. van Heiningen, Characterization of pulp demethylation during chlorine dioxide bleaching, J. Wood Sci. Technol. 29, pp.87~94, 1995.
8. 윤병호, 김세종, 이산화염소와 과산화수소에 의한 리그닌 모델화합물의 탈메틸화, 한국펄프·종이공학회 춘계학술발표논문집, pp.3~8, 2002.