

펄프 표백시 산소와 이산화염소의 상호작용 (제 2보)

- 탄수화물의 분해에 관한 연구 -

윤병호[†]·김세종·최경화·김영훈^{*}

(2003년 10월 29일 접수: 2004년 1월 19일 채택)

Interaction of Oxygen and Chlorine Dioxide in Pulp Bleaching (II)

- Studies on the Degradation of Carbohydrates -

Byung-Ho Yoon,[†] Se-Jong Kim, Kyoung-Hwa Choi, and Young-Hoon Kim^{*}

(Received on October 29, 2003; Accepted on January 19, 2004)

ABSTRACT

ECF and TCF bleaching methods are favored in bleaching plants over the world due to the increasing environment constraints. However, interaction of main stages(D and O stage) in ECF bleaching have not been understood completely yet. The degradation of holocellulose as a carbohydrate model compound was investigated by SEC(size exclusive chromatography) to estimate the change of its molecular weight distribution after O and D stage combination treatment. The molecular weight distribution of holocellulose was observed in two divisions(higher and lower molecular portions). It was also shown that DO sequence was more effective than OD, and DOD or ODO was more effective than DO. D stage had a little effect on the degradation of holocellulose, while the degradation of holocellulose increased as the time of the first O stage increased.

Keywords : ECF, pulp bleaching, oxygen, chlorine dioxide, holocellulose

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

* 백광소재(주) 기술연구소

† 주저자(Corresponding author): e-mail: bhyoon@kangwon.ac.kr

1. 서론

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 셀룰로오스와의 거의 반응하지 않으며 반응초기에는 폐놀성 리그닌을 공격하고 이후 반응이 진행됨에 따라 비폐놀성 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(elemental chlorine-free) 표백에서 주로 사용되고 있는 산소와 이산화염소의 상호작용을 이해하여 셀룰로오스의 손실을 감소시키면서도 고백색도의 표백화학펄프를 생산할 수 있는 표백조건을 찾고자 하는데 있다.

이전 연구¹²⁾에서는 리그닌 모델화합물을 산소와 이산화염소로 처리하여 그 상호작용을 조사하였다. 모델화합물의 경우는 산소나 이산화염소 단독 처리 보다는 다단 처리시 효과가 있는 것으로 나타났으나 표백단의 배합, 즉 O(oxygen)D(chlorine dioxide)와 DO 또는 ODO와 DOD 사이의 선별성은 거의 없는 것으로 나타났다. 따라서 본 연구에서는 실험실에서 홀로셀룰로오스를 제조하여 산소와 이산화염소로 복합 처리한 후 SEC(size exclusive chromatography)를 이용하여 분자량 분포를 조사하여 그 상호작용을 조사하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시 재료

강원대학교 부속 연습림에서 채취한 활엽수(신갈나무)를 사용하여 홀로셀룰로오스를 제조하였으며 홀로셀룰로오스의 카파값은 2.16, 점도는 9.80 cP였다.

2.2 실험 방법

2.2.1 홀로셀룰로오스 제조

40 mesh를 통과한 탈지 목분(50 g)과 NaClO₂ (30 g), acetic acid(9 mL), 증류수1000 mL를 둥근 플라스크에 넣고 75℃에서 24시간 교반하여 반응시킨 후 NaClO₂(30 g), acetic acid(9 mL)를 더 첨가하였다. 위의 방법을 4회 반복한 후 증류수로 세척하였다.

2.2.2 홀로셀룰로오스의 점도 및 카파값 측정

점도는 TAPPI 시험법 230 om-82에 의거하여 측정하였다.

점도를 계산하여 다음 식으로 DP값을 간접적으로 구하였다.

$$DP = [0.75 \times (954(\log 10 \nu) - 325)] 1.105$$

카파값은 TAPPI 시험법 T 236 cm-85에 의거하여 측정하였다.

2.2.3 표백 조건

OD 탈리그닌 시 O 처리와 D 처리의 실험 조건은 Table 1과 같다. 이산화염소 표백은 비닐백에서 행하였으며 산소 표백은 300 mL 용량의 표백 반응조

Table 1. Experimental conditions of D and O stage

Oxygen (O)		Chlorine dioxide (D)	
O ₂ pressure (atm)	6.0	Active Cl ₂ on o.d. sample (%)	2.0
Retention time (min)	60	Retention time (min)	60
Temperature (°C)	95	Temperature (°C)	60
End pH	11.5	End pH	2.5
MgSO ₄ on o.d. pulp(%)	0.5	Pulp consistency (%)	3.0
Pulp consistency (%)	10		

에서 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 Cl₂ on o.d. pulp).

2.2.4 Size exclusive chromatography (SEC) 측정

Arlene. Siva 및 Murray L. Laver의 방법¹¹⁾에 따라서 분자량 분포 측정을 위한 샘플을 제조하였다.

분자량 분포 측정에 사용한 SEC의 구성 및 조건은 Table 2와 같다.

3. 결과 및 고찰

3.1 홀로셀룰로오스

표준 용액으로 polystyrene(Mw = 114000, 6610, 1680)을 사용하여 검량선을 작성한 후 홀로셀룰로오스의 분자량 및 분자량 분포를 상대적으로 계산하였다.

홀로셀룰로오스는 Fig. 1과 2에서 볼 수 있듯이 약 100,000의 분자량을 갖는 고분자 영역(HMwP : higher molecular weight portion)과 약 3,000 정도의 분자량을 나타내는 저분자 영역(LMwP : lower molecular portion)으로 나타났다.

고분자 영역에서의 상대평균분자량(Mw)은 약 100,000으로 그리 높게 나타나지는 않았다. 그러나 점도에 의한 중합도(DP)는 약 718.4 정도가 나왔으며 마찬가지로 점도에 의한 평균 분자량(Mw)은 116380으로 계산되었다. 저분자 영역에서의 상대평균 분자량은 약 3700인 것으로 나타났다.

3.2 고분자 영역에서의 분자량 분포 변화

3.2.1 DO와 DOD

Polystyrene(Mw=114000, 6610, 1680)을 표준 물질로 사용한 동일 검량선을 사용하여, DO 및 DOD 처리한 홀로셀룰로오스의 분자량 분포 변화를 살펴보았다.

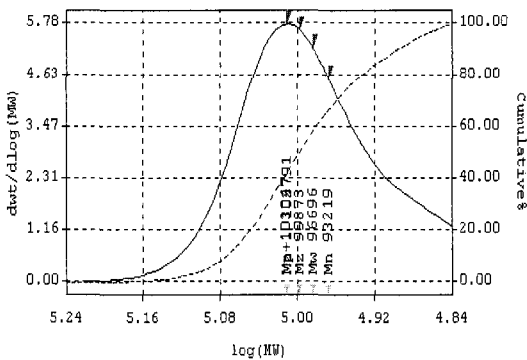


Fig. 1. SEC differential and cumulative MWD plots for HMwP.

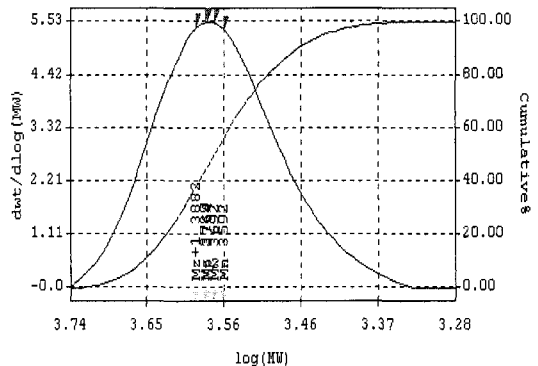


Fig. 2. SEC differential and cumulative MWD plots for LMwP.

Table 2. Conditions for SEC(size exclusive chromatography)

Mobile phase	Column	Flow rate	Temp (°C)	Inject volume	Detector	Standard
DMAC/0.5% LiCl	Ultra-styragel (103,104,105,106 Å)	1.0 mL/min	80	400-100 µL per column	RI, UV at 280 nm	Poly styrene

Table 3. Various molecular weight of HMwP of holocellulose by DO and DOD sequence

	Control	DO	D _{1.5} OD _{0.5}	D _{1.0} OD _{1.0}	D _{0.5} OD _{1.5}
Mw	96696	81022	83962	83025	77064
Mz	99873	78686	85363	84402	79060
Mn	93219	77708	82575	81690	75062
PD	1.03663	1.04265	1.01679	1.01633	1.02667

이론적으로 볼 때, 이산화염소에 의한 셀룰로오스의 분해는 거의 없는 것으로 알려져 있으며 산소에 의한 분해는 극히 소량 일어나는 것으로 알려져 있다. 이러한 사실은 셀룰로오스의 단독 분해를 통해 입증된 것이 아니며, 리그닌을 비롯한 펄프 성분과 공존할 때를 기준으로 한 것이다. 그러나 본 연구에서는 다른 성분을 배제한 상태에서 홀로셀룰로오스만을 시료로 하여 분석하였기 때문에 상대적으로 많은 분자량 분포 변화, 즉 저분자화가 일어났다고 생각한다.

본 연구에서는 다단 처리 효과를 알아보기 위하여 DO 처리와 DOD 처리 후 분자량 분포 변화를 살펴보았다. 이때, 사용된 약품 투입량을 동일하게 하기 위하여 D단을 분할 처리할 경우, 즉 DOD의 경우 두 D단에 사용된 이산화염소의 양을 활성염소량 기준으로 하여 DO 처리에 사용된 이산화염소량과 동일하게 조절하였다.

홀로셀룰로오스를 DO 및 DOD 처리한 결과, 특정한 경우(D_{0.5}OD_{1.5})를 제외하고는 다단 처리했을 경우 고분자 영역에서의 분해 정도는 감소하는 것으로 나타났다. 따라서 DOD 복합 처리할 경우에는 이산화염소 표백 첫 단에 다량의 약품을 투입함으로써 탄수화물의 분해를 제어할 수 있다고 생각된다.

Table 3에 DO 및 DOD 처리에 의한 홀로셀룰로

오스의 고분자 영역에서의 여러 가지 분자량 값을 나타내었다.

3.2.2 OD와 ODO

OD 처리 후 홀로셀룰로오스의 고분자 영역에서의 분자량 분포는 DO 처리 후와 비교할 때 상대적으로 많은 분해가 일어남을 알 수 있다. 이러한 결과를 통해 표백제 처리시 산소 표백 단을 첫 단에 처리하는 것이 저분자화를 촉진시킨다는 사실을 간접적으로 알 수 있었다. 그러나 산소는 펄프 표백시 전처리로서 일반화되어 있으며 효율도 뛰어나기 때문에 이에 대한 더 많은 연구가 요구되고 있다. 따라서 본 연구에서는 산소 표백단을 분할 처리함으로써 분자량 분포 변화를 살펴볼 필요가 있다고 생각하였다.

O₁₀DO₂₀은 첫 단 산소 표백시 10분 처리하고, 마지막 단의 산소는 20분 처리하였음을 의미한다. ODO 처리에 비하여 OD 처리하였을 경우 고분자 영역에서의 분해가 더욱 증가하였으며 이에 따라 저분자 영역에서 상당히 두터워지는 결과를 나타냈다. 또한 산소 표백단의 위치와 상관없이 산소 표백 시간이 길어질수록 분해가 많이 일어나는 것으로 나타났다. 그러므로 산소 표백단은 반응시간을 연장하는 것보다 반응시간을 배분하여 3단 처리하는 것이 셀룰로오스의 분해에 영향이 적다고 생각된다.

Table 4. Various molecular weight of HMwP of holocellulose by OD and ODO sequence

	Control	OD	O ₁₀ DO ₂₀	O ₁₅ DO ₁₅	O ₂₀ DO ₁₀
Mw	96696	65932	78385	76690	67697
Mz	78686	73668	86121	84486	75433
Mn	93219	57995	70408	77708	59720
PD	1.03663	1.13685	1.11330	1.02680	1.13357

Table 4에 OD 및 ODO 처리에 의한 홀로셀룰로오스의 고분자 영역에서의 여러 가지 분자량 값을 나타내었다.

3.3 저분자 영역에서의 분자량 분포 변화

산소 및 이산화염소 병용 처리에 따른 홀로셀룰로오스의 저분자 영역에서의 분자량을 Table 5에 전체적으로 나타내었다. Table 5에서 볼 수 있듯이 산소 및 이산화염소 복합 처리에 의하여 분자량은 전체적으로 감소함을 볼 수 있다. 그러나 이산화염소만을 처리하였을 경우 분해 정도가 상대적으로 적으며 첨가량에 따른 영향도 거의 없는 것으로 나타났다. 따라서 탄수화물의 분해는 주로 산소에 의해 일어나는 것으로 생각된다.

DO와 OD 처리 후의 분자량 값을 비교해 보면 DO에 비하여 OD 처리하였을 경우 상대적으로 높은 분자량 감소를 나타냈으며 고분자 영역에서의 분자량 분포 곡선에서와 마찬가지로 첫 단의 산소 처리 시간이 길어질수록 분자량은 전반적으로 감소하였다.

리 후 분자량 분포 측정을 통해 탄수화물의 분해 정도를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 홀로셀룰로오스의 고분자 영역에서는 DO 보다는 OD 처리시 분해가 많이 일어났으며 대체적으로 DO 또는 OD보다는 DOD 및 ODO 처리시 분해가 적게 일어났다. 따라서 다단 처리하는 것이 탄수화물의 분해 억제에 유리하다. 또한 DOD 처리의 경우 첫 단의 D에 과량의 이산화염소를 사용하는 것이 효율적이며 ODO 처리의 경우 산소 처리 시간을 최소화하여 다단 처리하는 것이 효율적이었다.

2. 홀로셀룰로오스의 저분자 영역에서는 고분자 영역에서와 마찬가지로 DO 처리보다는 OD 처리시 분해가 많이 일어났으며 ODO 처리시 산소 처리 시간을 줄일수록 분해 억제에 유리하였으나 DOD 처리시 D 단의 변화에 따른 영향은 거의 없었다.

3. 이산화염소 첨가량(1~4%)을 다르게 하여 단독 처리한 결과 분자량 분포 변화에 영향이 거의 없었다. 따라서 분자량 분포에서의 변화, 즉 탄수화물의 분해는 주로 산소에 의해 일어나는 것으로 생각된다.

4. 결론

홀로셀룰로오스를 산소와 이산화염소의 복합 처

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 특정기초 연구사업(과

Table 5. Various molecular weight of LMwP of holocellulose by combination of O and D stage

	Mw	Mn	Mz	PD
Untreated Holocellulose	3692	3592	3789	1.02771
*D ₁	3585	3532	3640	1.01501
*D ₂	3515	3464	3567	1.01472
*D ₄	3493	3444	3543	1.01423
DO	3277	3230	3425	1.01468
D _{0.5} OD _{1.5}	3278	3235	3421	1.01320
D _{1.0} OD _{1.0}	3274	3230	3319	1.01356
D _{1.5} OD _{0.5}	3278	3243	3314	1.01106
OD	3125	3088	3161	1.01176
O ₁₀ DO ₂₀	3236	3188	3286	1.01512
O ₁₅ DO ₁₅	3128	3085	3171	1.01398
O ₂₀ DO ₁₀	3150	3107	3193	1.01379

*D₁, *D₂ and *D₄ refer to D stages treated with 1%, 2% and 4% chlorine dioxide as active chlorine respectively

제번호:R01-2001-000-00516-0)의 일환으로 수행되었음.

인용문헌

1. Reisner, T. B, Michmann, H. E., "Experience with totally chlorine-free bleaching at Hallein, Austria", Proceedings of 1992. TAPPI Pulping Conference, p.777.
2. Carton W. Dence and Douglas W. Reeve, Pulp Bleaching(Chlorine Dioxide in Delignification), TAPPI Press p.279(1996).
3. Fredrickcs, P. S., Lindgren, B. O., Theander, O., Svensk papperstidn. 74:597 (1971).
5. Smook, G. A., Handbook for Pulp and Paper Technologists, 2nd Ed., Augus Wilde Publications (1992).
6. Johnson, D. C., Solvents for Cellulose. In Cellulose Chemistry and Its Applications; Nevell, T.P., Zeronian, S. H., Eds, Horwood Wiley, New York, p. 181 ~ 222 (1985).
7. McCormick, C. L., Novel Cellulose Solutions. U.S. Patent 4,278,790 (1981).
8. Turbak. A. F., Newer Cellulose Solvent Systems, Wood and Agricultural Residues, Soltes, E. J., Ed.; Academic Press: New york, pp.87 ~ 99 (1983).
9. Turbak. A. F., El-Kafrawy, A., Snyder, F. W., Auerbach, A. B., Solvent System for Cellulose. U.S. Patent 4,302,252 (1981).
10. Haney, M. A. A. New Differential viscometer. Am. Lab, 17, p.116 ~ 126 (1985).
11. ARLENE A. SILVA and MURRAY L. LAVER., TAPPI. 80(6) (1997).
12. 윤병호, 황병호, 김세종, 최경화, 펄프 표백시 산소와 이산화염소의 상호작용 (제 1보) - 리그닌 모델화합물 연구-, 펄프 · 종이 기술 35(3):74-78 (2003).