

製紙用 아스플룬드펄프 製造에 관한 研究(Ⅱ)

— 일본 일갈나무침의 알카리 前處理와 아스플룬드 펄프의
過酸化物 漂白에서 셀룰로오스 安定劑의 影響에 관하여 —

林 奇 枪*

Studies on the Asplund Pulping of Wood for Paper Pulp(Ⅱ)

—Effect of some cellulose stabilizers added to the alkaline
chip-treatment and the peroxide bleaching on the quality
of larchwood asplund pulps —

Kie-Pyo Lim*

SUMMARY

A Japanese larch has been reforested very much in Korea, but it is not used as a wood resources for paper pulp by now. So this study is carried out to utilize the larchwood for paper pulp manufacture through the Asplund pulping process.

The experiment on increasing in the brightness of the pulp is made through the addition of $MgSO_4$, $ZnSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$, and KI as a cellulose stabilizer in chip treatment with caustic soda which is followed by high-temperature defibration and conventional peroxide bleaching (5% NaOH plus 2% additive salt per wood in cold pretreatment), or in high-consistency (30%) pulp bleaching of hydrogen peroxide and peracetic acid (100% active oxygen per lignin) for conventional one.

The results obtained are as follows:

1. The solution of 0.5% additive salts had different pH by the sort of bases that was pH 5.7 in $MgSO_4$ liquor, pH 4.9 for $ZnSO_4$, and pH 2.9 for $Al_2(SO_4)_3$, and in the precipitation of bases which ranged to pH 6-13 for $MgSO_4$, pH 5-12 for $ZnSO_4$, and pH 3-10 for $Al_2(SO_4)_3$.
2. The cellulose stabilizer affective in high-consistency peroxide bleaching was KI, $MgSO_4$, and $ZnSO_4$, but has made a little improvement in delignification and brightness of pulp in comparison with no addition.
3. The higher alkalinity in the chip treatment has made the higher strength and brightness of larchwood Asplund pulp instead of downing the pulp yield. And the effective compound for cellulose stabilizer in caustic soda pretreatment of chip was $ZnSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$ and KI in order for the conventional peroxide bleaching after Asplund pulping.

4. Therefore, the more effective additives for cellulose stabilization in high-temperature defibration of larchwood suppose to be $ZnSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$, and KI , while KI and $MgSO_4$ for peroxide bleaching.

1. 緒 言

木材로부터 高收率의 機械펄프를 製造하는데는 여러가지 方法이 있으나 小木片을 利用하는 褪解纖法은 原木을 利用하는 碎木法보다 動力消費가 많다. 그러나 他解纖法에 比하여 動力消費가 1/3~1/4에 불과하는 高溫의 Asplund 펄프化方法은 動力所要量을 줄일 수 있다. 그러나 펄프品質이 나빠 纖維板製告에 利用하여 製紙用으로는 品質改善이 必要하다.

따라서 解纖動力의 節減을 위하여 Asplund 法을 採하여 樹種과 立木部位別 Asplund 펄프의 過酸化漂白特性을 調査한 結果 일본잎갈나무는 他樹種에 比하여 펄프強度는 類似하나 抽出物과 心材含量이 많아 펄프收率과 白色度가 낮았다(1,3,7).

한편 機械펄프의 白色度向上을 主로 過酸化水素나 Hydroxylit を 漂白하여 過酸化物漂白에는 오래전부터 H_2O_2 의 分解抑制를 위하여 여러가지 安定劑가 発見되어 現在에 이르고 있다. 即 W.D Nicoll 등⁹⁾은 Fe, Cu, Mn, Ni 등의 重金屬이온이 H_2O_2 分解를 促進함을 發表하였으며, N. Hartler 등⁴⁾은 Mg^{+2} , Cu^{+2} , Al^{+3} , Pb^{+3} 등 이온이 共存하면 H_2O_2 의 分解가 延長되고, 그중에서도 $MgSO_4$ 와 Na_2SiO_3 가 가장 效果的임을 밝혔다. 또한 1964년 A. Robert가 酸素漂白에서도 $MgCO_3$ 가 效果的임을 밝혀

크라포트펄프의 酸素-알카리漂白工程이 Sapoxal process로 工業化 되었으며²⁾, J. L. Minor 등⁸⁾은 KI도 酸素漂白에서 셀룰로오스의 分解를 抑制함을 밝혔다. 더욱이 K. Oukubo 등¹⁰⁾은 오존漂白에도 Mg 塩과 I 化合物, 아민화합물등이 有効한 安定剤임을 밝혔다.

한편 M.K. Seiki 등¹¹⁾은 제조된 펄프의 變色防止에도 有効한 錫鹽處理效果를 研究하였다.

따라서 本實驗은 우리나라에 大量造林되어 있는 일본잎갈나무의 Asplund 펄프品質向上을 위하여 침의 알카리前處理와 $MgSO_4$, $ZnSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$, KI 添加가 Asplund 펄프漂白에 미치는 影響과 過酸化物漂白의 強化에 의한 펄프 白色度向上 可能性에 대하여 研究하였다.

本實驗을 進行함에 있어서 協助하여 준 林業試驗場 펄프종이研究員에 感謝드린다.

2. 材料 및 方法

2.1 供試材料

2.1.1 供試木

實驗에 使用한 供試木은 Tab.1 과 같이 林業試驗場 中部支場의 人工造林地에서 그 林分의 平均木을 選定하고, 地上 10 cm에서 伐採한 後 가지와 稍頭部을 除去한 줄기를 供試하였다.

Tab.1. Sample wood

Common name	Scientific name	Tree age (yr)	Locality	No. of tree	Remarks
Japanese larch	<i>Larix leptolepis</i>	15	Kwang neung, Pochun-gun, Kyunggi-do	20	Man-made forest

2.1.2. 剥皮와 칠製造

採取된 供試木은 前報와 같이 製造된 것으로서 樹齡과 크기를 測定한 다음 낫으로 樹皮를 除去하여 칠파(3-Knife disc Chipper; Fuji Co, 35Hp)에서 두께 2~4mm, 칠의 폭 2~4cm 크기의 칠을 製造하고, 材色에 따라 心材과 邊材로 區分하였다. 分離된 칠은 그늘에서 乾燥한 다음 Polyethylene bag에 保管하였다.

2.1.3. 木粉製造

化學分析用의 木粉은 心材와 邊材로 区分된 칠에서 無作為로 100 g을 取하여 성냥개비크기의 韓木을 만든 다음, 粉碎機(Knife-pulverizer; Fuji Co, 0.5 Hp)에서 粉碎하고, 그늘에서 乾燥한 다음 Tappi Standard에 맞도록 40/60mesh의 木粉을 分離하고, Polyethylene bag에 保管하여 分析에 使用하였다.

2.2. 實驗方法

2.2.1. 펄프製造

Polyethylene bag에 保管된 칠은 含水率을 測定하여 全乾基準으로 100g을 取한 다음 Tab.2의 添加剤를 NaOH와 함께 少量의 물에 溶解시켜 Tab.3의 条件으로 10ℓ의 Polyethylene bag에서 前處理한 다음 파잉의 溶液을 除去하여 實驗用 Asplund Defibrator(Defibrator AB, 10 Hp)에 넣고 Tab.4의 조건으로 解纖하였다.

解纖된 펄프는 蒸気压을 除去한 다음 10mesh스크린에 받아 세척하고, 實驗用 Asplund Raffinator(Defibrator AB, 5 Hp)에서 100mesh스크린에 받으면서 디스크간격을 1mm, 0mm로 調節하여 2回 精碎하였다. 精碎된 펄프는 速心脫水後 60℃ 恒温器에서 乾燥시키고 含水率을 一定하게 調整하여 収率을 測定하였으며, 이를 3回 反復하였다.

Tab.2. Amount of inorganic salts added

Chemicals	MgSO ₄	ZnSO ₄	Al ₂ (SO ₄) ₃	KI
Amount added (% per wood)	2	2	2	2

Tab.3. Pretreating condition of chips

Chemicals (% per Wood)	Liquor ratio to wood	Temperature (℃)	Time (hr)
NaOH	Additives		
5	2	5 : 1	Room temp

Tab.4. Asplund pulping condition of pretreated chips

Steam pressure (kg/cm ²)	Steaming time (min)	Defibrating time (min)	Remarks
7~8	2	2	Pressurized defining

2.2.2. 펄프의 過酸化物漂白

(1) 一般 Peroxide漂白 : 製造된 Asplund 펄프를 全乾基準으로 5g을 取하여 Tab.5의 조건으로 1ℓ의 Polyethylene bag에서 反應시킨 後 세척하였다. 反應이 完了된 펄프는 다시 0.5% H₂SO₃溶液 1ℓ로 15分間 中和하고 세척하였으며, 營過紙上에서 쇠트로 製造하여 1kg의 로라로 脱水하고 60℃ 恒温器에서 乾燥後 白色度測定, 収率과 Kappa No.測定에 使用하였다.

(2) 高濃度 Peroxide漂白 : Water Soaking으로 前處理된 Asplund 펄프를 全乾基準으로 5g을 取하고 Tab.2의 添加剤水溶液으로 浸漬後, 30% 펄프濃度가 되도록 풀프레스로 壓着脫水하였다. 脱水된 펄프는 다시 Tab.6의 漂白液을 加하여 펄프濃度가 35%가 되도록 한 후 20% NaOH 또는 50% CH₃COOH로 所定의 PH까지 調

整하여 Tab.6의 조건으로 漂白하고, 所定의 時間이 지나면 即時 0.5% H₂SO₃溶液 1ℓ로 脱水하여 常温에서 15分間 中和하였다. 그後 中和된 펄프는 (1)항의 일반漂白處理와 같이 세척, 쇠트제조, 壓着, 乾燥시켜, 白色度, 収率 및 Kappa No.測定에 利用하였다.

2.2.3. 펄프의 性質測定

(1) 펄프分析 : 製造된 펄프는 Tappi Standard에 따라 Kappa No(T236m-60)과 페토산(T233m-58)을 分析하였다.

(2) 白色度測定 : 製造된 펄프를 5g取하여 Tappi Standard T217m-48에 따라 製造하고, Hunter 타입白色度測定機(Toyoseiki Co)로 測定하였다.

(3) 펄프強度測定 : 製造된 펄프를 全乾基準으로 100g를 取하여 10ℓ容量의 Valley Beater(Toyoseiki Co)에서

Tab. 5. Peroxide bleaching condition

Chemicals (% per pulp)				Consistency (%)	Temperature (°C)	Time (hr)
H ₂ O ₂	NaOH	Na ₂ SiO ₃	MgSO ₄			
1.5	1.0	5	0.1	10	80	3

Tab. 6. High-consistency peroxide bleaching of pulps with some additives

Chemicals	Active oxygen (% per lignin)	Consistency (%)	PH	Temp. (°C)	Time (hr)	Remarks
Hydrogen peroxide	100	30	11	100	2	HD H ₂ O ₂
Peracid	100	30	4	100	2	HD Peracid

2kg의 추를 달아 罐水度 40°SR까지 吻解한 다음 쇠트抄紙機(Noble & Wood Handsheet Machine ; 8'×8')에서 坪量 60~65g/m²의 쇠트를抄紙한 다음 KS규격에 따라 調湿하고 引張強度(KSM 7014), 破裂強度(KSM 7017), 引裂強度(KSM 7016)를 测定하고, 이를 裂斷長, 比破裂度, 比引裂度로換算하였다.

3. 結果 및 考察

3.1. 添加劑 錫塩의 PH別 變化

実験에 使用한 添加劑는 값싸게 구할 수 있는 것으로서 炭水化物의 酸化抑制剤로 알려진 Mg 塩과 KI 외에 Mg 塩과 類似한 Zn 및 Al 塩을 択하여 PH別 變化를 测定한 結果 Tab.7 과 같았다.

이들 塩은 原液의 PH가 이온의 種類에 따라 달랐으며 強酸性과 強堿性에서 溶解하는 両性元素로서 中性부근에서는 모두 침전하였다. 그러나 元素에 따라 침전PH

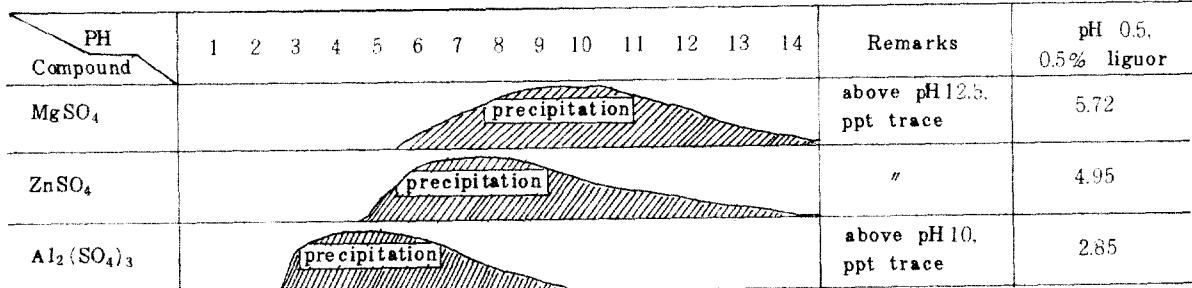
가 달랐으며, 2価이온인 Mg와 Zn 이온은 PH5~12.5 사이에서 침전하고 3価이온인 Al은 PH3~10에서 침전하였다.

따라서 이들 이온이 펄프化에서 木材成分中 셀룰로오스의 酸化를 抑制하려면 酸化가 容易한 炭水化物中의 Functional group이나 元素에 附着되어 酸素화의 反応을 防害하거나 電子移動을 抑制해야 하므로 높은 PH에서는 Mg 塩이 有利하지만 낮은 PH에서는 Zn 塩 또는 Al 塩이 推論된다.

3.2. Asplund 펄프의 過酸化物漂白에서 添加劑의 影響

前報에서 일본잎갈나무는 他樹種에 比하여 펄프의 白度가 낮으므로 心材와 边材로 구분하여 冷水에 1.5 hr 浸漬한 後 Tab. 4의 條件으로 Asplund 펄프를 만들고, Tab 5 및 Tab.6의 條件에서 脱リゴニ化를 目的으로 高温과 高濃度 Peroxide로漂白한 結果 Tab.8 과 같았다.

Tab. 7. Precipitating PH of complex ions



Tab.8. Properties of peroxide-bleached Asplund pulp of larch wood

Chemicals in bleach liquor	Sapwood				Heart wood			
	yield(% per wood)	Kappa No	Brightness (%)	Cook No	yield(% per wood)	Kappa No	Brightness (%)	Cook No
Original pulp	91.40	122.8	24.6	1	80.89	132.0	15.8	11
HD H ₂ O ₂	73.61	37.5	46.2	1-A	61.04	39.8	40.5	11-A
HD H ₂ O ₂ + MgSO ₄	74.66	36.8	46.0	1-B	61.85	40.8	43.6	11-B
HD H ₂ O ₂ + ZnSO ₄	74.49	40.7	45.0	1-C	63.02	38.9	43.0	11-C
HD H ₂ O ₂ + Al ₂ (SO ₄) ₃	73.79	41.6	41.0	1-D	61.99	40.2	39.0	11-D
HD H ₂ O ₂ + KI	74.58	37.5	43.1	1-E	62.50	37.1	41.2	11-E
HD CH ₃ COOH	81.24	31.5	46.3	1-a	64.79	34.4	46.3	11-a
HD CH ₃ COOH + MgSO ₄	82.64	27.7	47.2	1-b	65.23	34.8	45.7	11-b
HD CH ₃ COOH + ZnSO ₄	83.08	33.2	47.3	1-c	66.26	34.2	46.0	11-c
HD CH ₃ COOH + Al ₂ (SO ₄) ₃	81.35	39.4	43.8	1-d	65.45	39.2	41.4	11-d
HD CH ₃ COOH + KI	83.78	37.8	48.0	1-e	67.58	30.7	46.4	11-e

(1) 過酸化水素漂白性

高濃度의 過酸化水素로漂白한 边材는 心材보다 펄프收率이 높지만 白色度와 Kappa No는 類似하였다으며, 白色度上升은 心材가 훨씬 效果의이었다. 特히 炭水化合物保護剤로 添加한 Mg, Zn, Al, KI는 펄프의 收率에 대한 影響보다 Kappa No와 白色度 向上에 대한 影響이 크고, 그 중에서도 Mg 塩이 脱리그닌化와 白色度向上에 影響이 커졌다. 한편 Zn 塩은 펄프收率과 白色度向上에서 Mg 塩과 동일하나 Kappa No는 높았으며, Al 塩은 아무것도 添加하지 않고 過酸化水素 단독으로漂白한 것과 類似하였다.

한편 心材에 대하여서는 Mg 塩이 白色度에서 有利하나 脱리그닌化와 펄프收率에서 Zn 塩보다 낮은 경향이었다. 특히 Al 塩은 白色度, 펄프收率에 不利하였으며, 边材에서와 같이 過酸化水素 단독漂白과 類似하였다.

이러한 경향은 極히 微微한 效果로서 우열을 区分하기 어렵지만 Peroxide漂白에서 Mg 塩이 有利한 것으로 생각되며 Peroxide漂白에서 過酸化物의 分解抑制剤임을 밝힌 N. Hartler 등⁴⁾의 結果와 類似하며 酸素漂白에 대하여 研究한 Sapoxal Process 및 크라프트펄프의 오존漂白에 대하여 研究한 H. Kamishima 등⁵⁾의 結果와도 類似하였다.

특히 過酸化水素漂白은 펄프에 含有된 리그닌의 発色團만을 除去하므로 펄프收率低下가 없다고 알려졌으나 펄프收率低下와 Kappa No低下가 큰 점으로 보아 高温에서 高濃度의 過酸化水素를 適用하면 어느 程度 脱리그닌화가 일어난다고 생각된다.

(2) 過酢酸漂白性

Tab.8에서 본 바와 같이 酸性에서漂白할 수 있고 脱리그닌化도 일으키는 過酢酸의 高温 高濃度漂白¹⁰⁾은 過酸化水素보다는 收率이 높고 Kappa No도 낮았으며, 白色度는 높았다. 즉 脱리그닌化가 進行되었음을 보였다. 또한 边材의 펄프收率이 心材보다 높으나, Kappa No와 白色度는 類似하였다.

한편 添加剤別 效果는 边材의 경우 펄프收率에서 Mg, Zn, KI 塩이 效果의이고, 脱리그닌化에서는 Mg 塩이 效果의인데 대하여 白色度에서는 펄프收率에서와 같이 Mg, Zn, KI 가 效果의이었다. 그러나 Al 塩은 過酸化水素漂白에서와 같이 白色度, 펄프收率에서 過酢酸단독 投入 때와同一하고, Kappa No는 오히려 높았다. 따라서 边材 펄프의 過酢酸漂白安定剤로서는 KI > Mg > Zn順으로 效果의이었다. 또한 心材의 경우도 펄프收率과 白色度 및 Kappa No에 效果의인 것은 KI > Mg > Zn의 順으로서 Al 塩은 边材에서와 같이 無添加 過酢酸漂白과 같고, 脱리그닌化를 오히려 低下시켰다.

이러한 경향은 N. Hartler 등⁴⁾, 酸素漂白에 대한 J. L. Minor 등(1971)의 研究結果와 類似하였다며, Zn 塩과 KI이 酸性漂白에서도 效果의임을 나타냈다.

(3) 過酸化物漂白에서 边材와 心材別 添加剤의 效果.

따라서 本實驗範圍내에서 無添加보다 效果의인漂白安定剤는 边材와 心材와 관계없이 KI > Mg > Zn의 順이었으며 心材펄프는 边材펄프보다 脱리그닌화와 白色度向上이 커졌다. 즉 펄프收率差는 边材가 높으나 高温 高濃度의

過酸化物에 의한 収率減少는 边心材區別없이 類似하고, 豐白後의 Kappa No 와 白色度도 边心材區別없이 거의 類似하였다.

따라서 過酸化物에 의한 漂白은 PH에 관계없이 高溫高濃度漂白에서도 既存 過酸化物漂白에서 使用하는 Mg 塩의 添加가 適當하였으며, 過酸化水素에 의한 脱리그닌化反応은 더욱 細密한 研究가 必要하였다.

3.3. Asplund 褊品質에 대한 침前處理效果와 添加劑의 影響

침의 알카리 前處理와 過酸化物漂白에 添加한 錯塩이 無酸素의 高溫蒸氣解纖과 過酸化水素漂白에 미치는 影響을 調査하기 위하여 Tab. 2의 添加劑를 알카리溶液에 加하여 Tab. 3의 조건으로 前處理하고 Tab. 4의 조건으로 解纖한 後 Tab. 5의 조건으로 低濃度의 일반 Peroxide漂白을 實施한 結果 Tab. 9와 같았다.

알카리로 前處理한 Asplund 褊는 冷水로만 前處理한 褊보다 边心材 모두 褊강도가 상당히 改善되었으나 褊의 白色度는 떨어졌으며, 低濃度過酸化水素漂白後의 白色度는 边材의 경우 크게 改善되었으나 心材�에는 이르지 못하였다. 즉 알카리 處理로 改善된 褊強度는 無處理보다 炭酸소다의 경우 裂斷長에서 1.5~2.7倍, 比破裂度에서 1.2~1.4倍, 比引裂度에서 1.2~1.6倍 增加하고, 알카리성

이 더 높은 가성소다의 경우 裂斷長에서 2.3~2.5倍, 比破裂度에서 2.5~2.6倍, 比引裂度에서 1.2~1.5倍 增加되었으나 白色度에서는 15~25% 정도 低下되었다.

한편 가성소다에 MgSO₄, ZnSO₄, Al₂(SO₄)₃, KI 을 添加한 경우에는 褊의 強度가 가성소다 처리보다 低下되고 炭酸소다 前處理 수준으로 低下되었다. 또한 未漂白�의 白色度도 크게 低下되었으며, Kappa No는 添加劑의 種類에 따라 달랐다. 이러한 경향은 Tab. 7에 표시된 添加劑別 pH差을 考慮하면 가성소다와 결합하므로써 前處理液의 pH가 低下된데 基因한 것으로 생각된다.

한편 添加劑 別 텁프品質差異는 边材의 경우 텁프收率에서 Mg 塩添加가 NaOH만의 处理보다 向上되었고, 脱리그닌化에서는 KI가 가장 컸으며, 白色度向上的에는 Al>KI 이었으며 強度에는 效果가 多樣하였다. 그에 대하여 心材�는 텁프收率에 모두 有効하나, Zn 塩이 가장 높았으며, 脱리그닌化와 白色度에서는 不利하고 褊의 強度에서도 不利하였다.

그러나 一般 過酸化水素漂白으로 由어진 增白效果는 앞에서 考察한 바같이 Na₂CO₃ 近方의 낮은 pH에 比하여 效果가 있었다. 즉 边材의 경우 添加劑의 SO₄ 이온에 의한 pH 低下에도 불구하고 가성소다처리과 동일하게 24~26% 增加하고 Al 塩이 가장 빨리 增白된데 대하여 心材�는 KI을 除外한 Mg, Zn, Al 塩은 모두 26~

Tab. 9. Asplund pulp properties of alkali-pretreated larchwood chips with some inorganic salts.

Div.	Treating chemicals	Treat No	Pulp yield (%)	Kappa No	Brightness (%)	Breaking length (km)	Burst factor	Tear factor	Bleached pulp brightness (%)
Sapwood	None	1	91.40	122.8	24.6	1.09	0.39	22.1	38.0
	Na ₂ CO ₃	2	88.85	126.4	20.8	1.51	0.47	35.8	47.2
	NaOH	3	85.58	119.2	18.8	2.56	1.00	34.3	43.8
	NaOH + MgSO ₄	4	86.30	136.8	17.4	1.49	0.54	33.4	41.4
	NaOH + ZnSO ₄	5	91.98	121.2	16.8	1.28	0.41	34.0	43.0
	NaOH + Al ₂ (SO ₄) ₃	6	85.17	119.2	21.0	1.52	0.56	32.8	49.0
	NaOH + KI	7	82.65	118.4	21.8	1.40	0.46	32.5	47.2
Heartwood	None	11	80.89	132.0	15.8	0.67	0.23	16.1	42.0
	Na ₂ CO ₃	12	80.81	137.6	11.4	1.87	0.33	19.4	28.3
	NaOH	13	81.27	123.6	12.2	1.63	0.59	23.9	39.0
	NaOH + MgSO ₄	14	81.51	130.4	13.7	1.25	0.40	25.8	40.6
	NaOH + ZnSO ₄	15	85.44	150.4	12.0	1.19	0.52	22.8	38.4
	NaOH + Al ₂ (SO ₄) ₃	16	83.62	132.0	11.0	1.51	0.67	24.5	38.2
	NaOH + KI	17	82.84	107.2	12.0	1.45	0.32	20.7	35.0

過酸化物에 의한 收率減少는 边心材區別없이 類似하고, 漂白後의 Kappa No와 白色度도 边心材區別없이 거의 類似하였다.

따라서 過酸化物에 의한 漂白은 PH에 관계없이 高温高濃度漂白에서도 既存 過酸化物漂白에서 使用하는 Mg 塩의 添加가 適當하였으며, 過酸化水素에 의한 脱리그닌化反応은 더욱 細密한 研究가 必要하였다.

3.3. Asplund 펠프品質에 대한 침前處理效果와 添加劑의 影響

침의 알카리前處理와 過酸化物漂白에 添加한 錯鹽이 無酸素의 高溫蒸氣解織과 過酸化水素漂白에 미치는 影響을 調査하기 위하여 Tab. 2의 添加剤를 알카리溶液에 加하여 Tab. 3의 조건으로 前處理하고 Tab. 4의 조건으로 解織한 後 Tab. 5의 조건으로 低濃度의 일반 Peroxide漂白을 實施한 結果 Tab. 9와 같았다.

알카리로 前處理한 Asplund 펠프는 冷水로만 前處理한 펠프보다 边心材 모두 펠프강도가 상당히改善되었으나 펠프의 白色度는 떨어졌으며, 低濃度過酸化水素漂白後의 白色度는 边材의 경우 크게改善되었으나 心材펠프에는 이르지 못하였다. 즉 알카리處理로改善된 펠프强度는 無處理보다 炭酸소다의 경우 裂斷長에서 1.5~2.7倍, 比破裂度에서 1.2~1.4倍, 比引裂度에서 1.2~1.6倍增加하고, 알카리성

이 더 높은 가성소다의 경우 裂斷長에서 2.3~2.5倍, 比破裂度에서 2.5~2.6倍, 比引裂度에서 1.2~1.5倍增加되었으나 白色度에서는 15~25%정도低下되었다.

한편 가성소다에 MgSO₄, ZnSO₄, Al₂(SO₄)₃, KI을 添加한 경우에는 펠프의 強度가 가성소다 처리보다 低下되고 炭酸소다前處理 수준으로 低下되었다. 또한 未漂白펠프의 白色度도 크게 低下되었으며, Kappa No는 添加剤의 種類에 따라 달랐다. 이러한 경향은 Tab. 7에 표시된 添加剤別 PH差을考慮하면 가성소다와 결합하므로써 前處理液의 PH가 低下된데 基因한 것으로 생각된다.

한편 添加剤別 펠프品質差異는 边材의 경우 펠프收率에서 Mg 塩添加가 NaOH만의 처리보다 向上되었고, 脱리그닌化에서는 KI가 가장 컸으며, 白色度向上升에는 Al>KI이었으며 強度에는 效果가 多様하였다. 그에 대하여 心材펠프는 펠프收率에 모두 有効하나, Zn鹽이 가장 높았으며, 脱리그닌化와 白色度에서는 不利하고 펠프의 強度에서도 不利하였다.

그러나 一般 過酸化水素漂白으로 增白效果는 앞에서 考察한 바같이 Na₂CO₃近方의 낮은 PH에 比하여 效果가 있었다. 즉 边材의 경우 添加剤의 SO₄이온에 의한 PH低下에도 불구하고 가성소다처리침과 동일하게 24~26%增加하고 Al鹽이 가장 많이增白된데 대하여 心材펠프는 KI을 除外한 Mg, Zn, Al鹽은 모두 26~

Tab. 9. Asplund pulp properties of alkali - pretreated larchwood chips with some inorganic salts.

Div.	Treating chemicals	Treat No	Pulp yield (%)	Kappa No	Brightness (%)	Breaking length (km)	Burst factor	Tear factor	Bleached pulp brightness (%)
Sapwood	None	1	91.40	122.8	24.6	1.09	0.39	22.1	38.0
	Na ₂ CO ₃	2	88.85	126.4	20.8	1.51	0.47	35.8	47.2
	NaOH	3	85.58	119.2	18.8	2.56	1.00	34.3	43.8
	NaOH + MgSO ₄	4	86.30	136.8	17.4	1.49	0.54	33.4	41.4
	NaOH + ZnSO ₄	5	91.98	121.2	16.8	1.28	0.41	34.0	43.0
	NaOH + Al ₂ (SO ₄) ₃	6	85.17	119.2	21.0	1.52	0.56	32.8	49.0
	NaOH + KI	7	82.65	118.4	21.8	1.40	0.46	32.5	47.2
Heartwood	None	11	80.89	132.0	15.8	0.67	0.23	16.1	42.0
	Na ₂ CO ₃	12	80.81	137.6	11.4	1.87	0.33	19.4	28.3
	NaOH	13	81.27	123.6	12.2	1.63	0.59	23.9	39.0
	NaOH + MgSO ₄	14	81.51	130.4	13.7	1.25	0.40	25.8	40.6
	NaOH + ZnSO ₄	15	85.44	150.4	12.0	1.19	0.52	22.8	38.4
	NaOH + Al ₂ (SO ₄) ₃	16	83.62	132.0	11.0	1.51	0.67	24.5	38.2
	NaOH + KI	17	82.84	107.2	12.0	1.45	0.32	20.7	35.0

27% 增白되었다. 따라서 高温解纖동안에 麥한 木材成分에 吸着되어 다음漂白에서 安定剤 역할을 할 수 있으므로 침前處理에 錯鹽을 添加하는 것은 解纖後의 酸化漂白에 有効하다고 생각된다.

3.4. 添加剤의 셀룰로오스 安定化效果

本実験에서 利用한 錯鹽의 셀룰로오스 安定化效果는 Fig.1.에 綜合 比較된 바와 같이 高温高濃度 過酸化物漂白에서 特히 心材의 펄프收率低下가 심한데 대하여 白色度는 上昇하였으며, Tab.8의 리그닌含量의 指標인 Kappa No 減少에서 본 바와 같이 脱リゴニ化가 상당히 진행됐다. 따라서 添加剤를 침前處理投入한 경우 高温漂白과는 달리 边材펄프는 펄프收率低下를 防止하는 대신 白色度를向上시킨 것은 Zn 塩이고, Mg 塩과 Al 塩은 收率低下와同時に 白色度가 上昇된데 反하여 Zn, Al, KI은 心材에서 收率이 높아지면서 白色度는 低下됐었다. 따라서 錯鹽을 添加한 경우라도 高收率펄프인 Asplund 펄프화는 Zn 塩을 除外하면 白色度增加는 收率의 減少를 초래한 점으로 보아 일 般 化学펄프와는 달리 셀룰로오스 保護剤의 效果는 기대하기 어렵다고 생각된다.

그러나 特히 边材펄프의 경우 침前處理에서 낮은 收率低下로 白色度向上을 가져오는 添加剤는 Al 塩과 KI로서 Mg 塩이 酸化漂白에서 效果的인 点과는 달랐다.

이러한 경향은 類似한 実験結果가 없어 比較하기 어려우나 소다蒸解에 이들 塩을 添加한 K. P. Lim⁶⁾의 研究結果와 類似한 경향만을 보았다.

4. 摘 要

우리나라에 大量造林되어 있는 일본잎 갈나무는 機械펄프의 收率과 白色度가 낮아 펄프材로 利用되지 못하고 있다.

일본잎 갈나무의 펄프材 資源化와 解纖動力 節約을 위하여 세지용 Asplund 펄프製造에서 셀룰로오스 安定剤로서 Mg SO₄, ZnSO₄, Al₂(SO₄)₃, KI을 택하고 高濃度過酸化水素漂白과 過酢酸漂白에서 그의 效果를 調査하고, 침의 알카리前處理와 셀룰로오스 安定剤를 添加한 알카리前處理가 Asplund 펄프의 既存過酸化水素漂白에 미치는 影響을 調査한 結果 다음과 같이 要約된다.

1. 0.5%의 셀룰로오스 安定剤는 塩基의 種類에 따라 pH가 다르고 (Mg SO₄ = pH 5.72, ZnSO₄ = pH 4.95, Al₂(SO₄)₃ = pH 2.85), pH에 따라 침전 pH 범위 (Mg SO₄ = pH 6 ~

13, ZnSO₄ = pH 5~12, Al₂(SO₄)₃ = pH 3~10)와 最大 친 PH (Mg SO₄ = pH 9~10, ZnSO₄ = pH 6~7, Al₂(SO₄)₃ = pH 3~4)가 달랐다.

2. 일본잎 갈나무 Asplund 펄프의 高溫高濃度 過酸化水素 및 過酢酸漂白에서 有効한 셀룰로오스 安定剤로는 KI, Mg SO₄, ZnSO₄ 있으나 그의 效果는 미미하였다.

3. 침의 알카리前處理로는 無處理보다 既存過酸化水素漂白에 效果의 있었으며, 펄프의 強度와 白色度를 向上시켰으나 收率은 低下시켰다. 그러나 셀룰로오스 安定剤添加는 黃酸塩으로 인한 pH低下를 초래하여 炭酸소다前處理水準이었으며 침의 알카리前處理에 添加한 셀룰로오스 安定剤中에서 解纖後의 過酸化水素漂白에 有効한 침은 ZnSO₄, Al₂(SO₄)₃ 와 KI였다.

4. 따라서 酸化条件에 效果의인 安定剤는 KI, Mg SO₄이나 環元条件에서는 錯鹽인 Zn, Al 塩과 KI가 效果의인 것으로 생각된다.

參 考 文 獻

1. 半澤道郎, 1968, カラヌの性質と利用(7), カラヌの 化学的利用の問題点, 北方林業, 20(7): 218~223
2. Gilbert, A.F., Pavlova, E., & Rapson, W.H., 1973, Mechanism of Magnesium retardation of cellulose degradation during Oxygen Bleaching, Tappi, 56(6): 95-99.
3. Gupta, M.K., 1976, Tree age and bleachability of Douglas fir Mechanical Pulp, Tappi, 59(ii): 114-116.
4. Hartler, N., Lindahl, E., & Moberg, C.G., 1959, Peroxide Bleaching, I. The chemical stability of dilute hydrogen peroxide solutions, Svensk Papperstidn. 62(8): 279-276.
5. Kamishima, H., Fujii, T., & Akamatsu, I., 1977, Effect of cellulose protectors on ozone bleaching of kraft pulp, Japan Tappi, 31(9): 664-672.
6. Lim, K.P., 1979, Studies on the pulping characteristics of larchwood (*Larix leptolepis* Gord.) by Alkaline process with the additives, Mogjaegonhak J. Kor. Soc. Wood Sci. & Techn., 7(2): 3-30.
7. Lim, K.P.: 1980, Studies on the Asplund Pulping of Wood for Paper Pulp (I), Peroxide bleachability of Asplund pulps made from some different chip sources, Ta Korea Tappi, 12(1): 13-19.

8. Minor, J.L. & Sanyer, N., 1971, Oxygen-alkali oxydation of cellulose and model alcohols and the inhibition by iodide, *J. Polymer Sci., Part C*, No. 36: 73-84.
9. Nicoll, W.D., 19.
10. Oukubo, K., Oki, T., & Ishikawa, H., 1975, Effect of stabilizers on pulp bleaching with peracetic acid in vapor-phase, *Japan Tappi*, 29(3): 127-134.
11. Seki, M.K., Sameshima, K., & Kondo, T., 1975, Studies on brightness reversion of pulps(V), On the brightness stabilization of bleached kraft pulps with metallic salts and organic acids, *Japan Tappi*, 29(3): 135-140.