



대나무와 벚짚을 이용한 화학펄프 제조 및 표백에 관한 연구

강진아 / 전북대학교 입학과 조교수

1. 연구사

급속한 문화의 발달로 지류의 소비는 증가하나 그 원료인 목재의 공급은 산림보호와 환경문제에 부딪쳐 그 어려움은 더욱 커지고 있다. 이러한 문제의 해결책으로 비목질계 섬유 활용방안에 관한 연구의 중요성이 크게 부각되고 있고 대나무에 의한 전세계 지류생산량이 1986년에 140만톤이고 벚짚의 경우에는 70만톤으로서 이에 대한 연구가 활발히 진행중이다.

1-1. 대나무

대나무 가공공장에서 나오는 폐재를 이용한 연구를 수행한 결과 대나무섬유는 침엽수, 활엽수보다 얇고 짧으며 화학적 조성분에 있어서 추출성분, 회분이 매우 많고 리그닌함량은 침엽수보다 적고 활엽수와는

유사하다고 하였다.

또한 크라프트, 소다, 중성아황산 반화학펄프화를 수행한 결과 크라프트펄프에서 가장 높은 수율과 가장 낮은 카파가를 나타내었고 미표백펄프의 강도에서도 크라프트펄프가 가장 뛰어나 크라프트펄프화가 대나무 펄프제조에 있어서 가장 유리하였고, 다단표백시 NaClO보다는 ClO₂의 사용이 강도와 백색도 면에서 우수하다고 보고하였다.

인도에서 자생하는 대나무로 크라프트펄프를 제조한 결과에서는 침엽수보다 섬유는 짧고 가늘었으며 회분 함량은 높았다고 발표한 바 있다. 크라프트펄프화시 활성알칼리 16%에서 가장 우수한 강도를 나타냈고, H-E-H의 삼단 표백으로 백색도가 70에 이르렀다고 보고 되었다.

목차

1. 연구사
2. 재료 및 방법
3. 결과 및 고찰

여러종의 대나무를 섬유(Runkel ratio)에 따라 구분하여 크라프트펄프를 제조한 결과 소량의 박벽섬유를 함유하고 있는 종이 많은 박벽섬유 또는 모두 후벽섬유로 구성된 종보다 수율과 카파가면에서 유리한 것으로 나타났다.

4종의 대나무를 펄프화한 결과로 부터 아황산법이 가장 우수하다고 하였고, 성숙한 대나무펄프가 가장 높고 활엽수펄프는 대나무펄프가 나무 보다 적은 리그닌 함량을 가진 미성숙재를 원료로 하여 소다법으로 48% 이상의 수율을 얻었고 고해하지 않은 미성숙재 소다펄프, 성숙재의 소다펄프 및 황산염펄프의 여수도(Canadian Standard Freeness ; CSF)를 각각 520ml와 260ml로 하여 물리적 성질을 비교한 결과 열단장, 비파열도, 내절도는 고해시키지 않은 미성숙재 펄프가 성숙재 펄프보다 우수하였고 비인열도는 성숙재의 소다펄프와 황산염펄프가 미성숙재 펄프보다 우수하였다고 한다. 목재섬유와 대나무섬유의 제지 특성 연구에서 대나무, 침엽수, 활엽수를 크라프트펄프화한 결과 대나무펄프는 목재펄프 보다 고해 작업을 쉽게 할 수 있고,

물리적 성질 중 인열지수는 침엽수, 활엽수, 대나무 순으로 침엽수가 가장 높았고, 파열지수는 침엽수와 활엽수는 비슷하였으나 대나무는 목재펄프보다 낮았다.

그리고 내절도는 침엽수펄프가 활엽수펄프와 대나무펄프보다 월등히 높았으나 활엽수펄프와 대나무펄프는 비슷한 수준이었다. 그러나 인열지수는 대나무펄프가 가장 높고 활엽수펄프는 대나무펄프 보다 약간 낮았으며 침엽수펄프가 가장 낮은 결과를 보였다.

1-2. 벚짚

인도네시아산 벚짚과 한국산 밀짚, 보리짚을 원료로 하여 그 특성을 비교한 결과 화학적 조성분은 벚짚이나 보리짚보다 리그닌, 셀룰로오스 및 펜토산의 함량은 낮았으나 특히 회분 함량이 매우 높았다. 또한 소다법으로 펄프를 제조하여 염소로 표백한 후 목재로 부터 제조한 표백아황산펄프를 혼합한 결과 벚짚종이의 인장강도는 30~50%의 목재펄프를 혼합한 종이보다 가장 강하여 열단장이 길었으며 밀짚종이의 인장강도는 50~70%의 목재펄프를 혼합한 종이보다 가장 강하

였다. 한편 벚짚종이의 파열강도는 50~70%의 목재펄프와 혼합한 종이보다 가장 강하고 밀짚종이의 파열강도는 목재펄프와의 혼합에 의한 강도의 변화가 극소하고, 보리짚종이의 파열강도는 목재펄프를 많이 혼합한 종이일수록 차차 약해지는 경향이 있었으며 내절도와 인열강도는 벚짚종이, 밀짚종이 및 보리짚종이 모두 목재펄프를 많이 혼합할수록 차차 약해지는 경향이 있다.

벚짚을 원료로한 실험에서 화학적 조성분은 리그닌, 셀룰로오스 및 펜토산의 함량이 밀짚보다 적으므로 반화학펄프화법 소다법으로 제조한 벚짚펄프는 리그닌함량이 적어 표백성이 양호하나 적정강도를 가진 종이를 제조하기 위해서는 장섬유펄프의 보충이 필요하다.

한국산 짚류를 원료로 펄프를 제조한 결과 섬유특성에 있어서 섬유장은 벚짚이 가장 길고 밀짚, 보리짚의 순이었고 섬유폭은 밀짚이 가장 크고 보리짚, 벚짚의 순이라 하였으며 길이 대 폭의 비는 벚짚이 가장 크고 밀짚과 보리짚간에는 큰 차이가 없었다.

또한 소다법으로 펄프를 제조하여 염소로 표백처리한 후의

수율은 보리짚과 밀짚은 유사하였으나 벼짚은 약간 낮다고 보고한 바 있다.

한국에서 재배되는 벼짚을 원료로 질산펄프를 제조한 결과를 보면, 밀도가 0.17g/cm³으로 매우 낮고 섬유장은 1.4mm로 활엽수섬유와 유사하나 밀짚, 갈대보다 짧으며, 화학적 조성분의 특징으로서 헤미셀룰로오스와 회분의 함량이 높았다. 펄프제조에 있어서는 3% 질산으로 65~70℃에서 1~2hr. 증해하여 30~35% 수율의 펄프를 제조할 수 있으나, 약품 첨가량과 증해시간을 증가시키면 수율과 강도가 크게 떨어졌음을 소개하면서 질소가 용존된 폐액의 퇴비 이용 가능성을 시사하였다.

벼짚을 이용하여 알칼리 침적과 산소증해의 2단 펄프화로 정선수율이 40% 이상이고, 백색도 역시 36~65로서 비교적 높은 결과를 보였다. 또한 소다펄프화는 수율의 감소를 억제하고 리그닌의 분해를 촉진시킬 목적으로 안트라퀴논을 첨가하는 방향으로 연구가 진행되어 오고 있는데 Fleming 등은 소다펄프에서 안트라퀴논의 첨가에 의한 리그닌의 분해 메카니즘을 소개하였고, Ghosh

등은 활엽수를 이용한 소다안트라퀴논펄프화 공정에서 활엽수종이나 여러수종의 혼합펄프화시 수율과 카파가를 예측하여 최적 조건을 결정하는데 도움이 되는 자료를 발표한 바 있다.

2. 재료 및 방법

2-1. 공시재료

2-1-1. 공시재

대나무는 전남 담양에서, 벼짚은 전북 남원에서 구입하여 공시재료로 사용하였으며 대나무의 성상을 [표 1]에 나타냈다.

2-1-2. 칩(Chip) 제조

대나무는 5×20mm 크기로,

벼짚은 30mm 길이로 절단하여 음지에서 기건시켰다.

2-2. 실험방법

2-2-1. 섬유특성 조사

공시칩을 두께 1~2mm, 길이 20mm 정도의 축목으로 제조하여 Schultz액에 침적, 헤리시커 광학 현미경상에서 섬유장, 섬유폭, 섬유벽두께를 측정하였다.

2-2-2. 화학적 조성분 분석

칩을 wiley mill로 분쇄하여 얻은 분말을 40~60mesh로 선별한 다음 화학적 조성분을 분석하였다.

분석항목 및 방법은 [표 2]와 같다.

[표 1] Characteristics of sample bamboo

| Scientific name | Korean name | Age(yrs.) | D.B.H(cm) | Height(m) | Locality |
|--|-------------|-----------|-----------------------|------------------------|-----------------|
| Phyllostachys bambusoides Sieb. et Zucc. | Wang Dae | 2 | $\frac{4.0-6.1}{5.0}$ | $\frac{8.1-11.9}{9.9}$ | Damyang Chonnam |

[표 2] 분석항목 및 방법은 다음과 같다

| | |
|-----------------------------|----------------------------|
| Cold water extractives | Tappi Standard T 207 om-81 |
| Hot water extractives | Tappi Standard T 207 om-81 |
| Alcohol-Benzene extractives | Tappi Standard T 204 os-76 |
| 1% NaOH extractives | Tappi Standard T 212 om-83 |
| Holocellulose | Tappi Standard T 9 wd-75 |
| α -cellulose | Tappi Standard T 203 om-88 |
| Klason lignin | Tappi Standard T 222 om-83 |
| Ash | Tappi Standard T 211 om-80 |

2-3. 펄프 제조

1) 대나무

크라프트법과 아황산법에 의거 5l 용량의 회전식 증해부를 사용하여 다음과 같은 조건에서 펄프를 제조한 후 세척하고 정선기(slit: 10cut)에서 정선하였다.

<크라프트법>

- 활성알칼리(Active Alkali, Na₂O기준) : 18, 20, 22%
- 황화도(Sulfidity) : 25%
- 증해온도 : 165, 170, 175°C
- 증해시간 : 60, 90, 120min
- 액비(bamboo/liquor) : 1/5

<아황산법>

- 활성알칼리(Active Alkali, Na₂O기준) : 22%
 - 증해액 조성(NaOH : Na₂SO₃) : 40:60, 60:40, 80:20, 90:10
 - 안트라퀴논첨가량 : 0.1, 0.2, 0.3, 0.4%
 - 증해온도 : 165, 170, 175, 180°C
 - 증해시간 : 60, 90, 120, 150min
 - 액비(bamboo/liquor) : 1/5
- 제조된 펄프는 총수율, 정선수율 및 리젝트(rejects)를 계산하였으며, 카파가는 Tappi

Standard T 236 os-76에 의거, 백색도는 백색도 측정기(ISO type)를 사용하여 측정하였다.

2) 벚짚

벚짚펄프는 소다법에 의거 5l 용량의 회전식 증해부를 사용하여 다음과 같은 조건에서 제조한 후 세척하였다.

제조된 펄프는 총수율을 계산하였으며, 카파가 및 백색도는 1)항과 같은 방법으로 측정하였다.

- 알칼리 농도 : 15, 20%
- 안트라퀴논첨가량 : 0.05, 0.1, 0.2%
- 증해온도 : 130, 140, 150°C
- 증해시간 : 60, 90, 120min
- 액비(rice straw/liquor) : 1/10

2-4. 펄프 표백

2-4-1. 표백 시약 제조 및 정량

● 염소수

킵장치에 표백분(Ca(OCl)₂)을 넣고 염산을 가하여 발생한 염소가스를 가스용해병에서 증류수를 용해시켜 제조하였으며, 함량은 요오드법으로 측정하였다.

● 이산화염소수

킵장치에 염소산나트륨

(NaClO₃)을 넣고 황산을 가하여 발생한 이산화염소가스를 가스용해병에서 증류수를 용해시켜 제조하였으며, 함량은 요오드법으로 측정하였다.

2-4-2. 표백

2.3.에서 제조된 펄프중에서 수율, 카파가 및 백색도를 고려하여 적정하다고 판단된 조건에서 제조된 펄프(대나무 : 크라프트펄프 1종, 아황산펄프 1종, 벚짚 : 소다펄프 1종)에 비닐백에서 표백시약을 첨가하고 밀봉한 후 항온수조에서 다음과 같은 방법과 조건으로 다단표백하였다.

또한 각 표백단계에서 수율, 카파가, 백색도, 약품 소비율 및 표백 용액의 pH를 측정하였다.

<표백방법>

- 대나무 : CE₁D₁E₂D₂, PD₁ED₂
- 벚짚 : CED, DP

2-5. 초지 및 물리적 성질 측정

2-5-1. 초지

2-4.의 표백에서 사용된 미표백펄프와 표백한 펄프(대나무 : 크라프트 CEDED, PDED표백 펄프, 아황산 CEDED, PDED표백 펄프, 벚

짚 : 소다 CED, DP표백 펄프)를 PFI mill를 이용하여 다음과 같이 고해한 후, 수초지기를 사용하여 평량 60g/m²으로 초지하였다.

- 대나무 : CSF 400 ml , CSF 240 ml
- 벚짚 : CSF 240 ml

2-5-2. 물리적 성질

2-5-1.에서 초지한 종이를 항온항습실(온도: 20℃, RH: 65%)에서 24시간이상 조습하였으며, 조습된 종이는 다음과 같은 항목의 물리적 성질을 측정하였다.

측정항목 및 방법은 [표 4]과 같다

3. 결과 고찰

3-1. 섬유 특성 조사

대나무와 벚짚의 섬유장, 섬유폭, 섬유벽두께, Runkel계수 및 섬유의 장과 폭의 비를 측정한 결과는 [표 5]와 같다.

대나무는 섬유장, 섬유폭, 섬유벽두께가 각각 1.5mm, 11.2µm, 3.2µm로서 활엽수섬유에 비하여 섬유장과 섬유벽두께는 비슷하나 섬유폭이 절반정도 밖에 되지 않는다. Runkel계수와 섬유의 장과 폭의 비는

1.3 및 133.9로서 활엽수섬유에 비하여 크게 높았는데, 이는 대나무섬유가 활엽수섬유에 비하여 상대적으로 섬유벽이 두껍고 섬유장은 길다는 것을 의미한다.

벚짚은 섬유장, 섬유폭, 섬유벽두께가 각각 1.0mm, 6.5µm, 1.7µm로서 활엽수섬유 뿐만 아니라 대나무섬유 보다 상당히 작았다. 한편 Runkel계수는

1.1로서 활엽수섬유 보다 크고 대나무섬유 보다는 작았으며, 섬유의 장과 폭의 비는 153.8로서 활엽수섬유 뿐만 아니라 대나무섬유보다 컸다. 이와같은 결과를 볼때 벚짚섬유는 활엽수섬유에 비하여 상대적으로 섬유벽두께는 두껍고 섬유장은 길며, 대나무섬유에 비해서는 상대적으로 섬유벽두께는 얇고 섬유장은 길다고 할 수 있다.

[표 3] 표백조건

| 종류 | 펄프농도(%) | 온도(℃) | 시간(hr.) | 약용질기량(%) |
|----|---------|-------|---------|----------|
| C | 3 | 25 | 1 | 3.5 |
| E1 | 10 | 50 | 1 | 1.5 |
| D1 | 10 | 70 | 3 | 1.5 |
| E2 | 10 | 70 | 1 | 1.0 |
| D2 | 10 | 70 | 3 | 0.5 |
| P | 10 | 80 | 2 | 1.5 |

* C:염소표백, E:가성소다 추출, D:이산화염소 표백
P:과산화수소 표백(NaOH 2%, Na₂SiO₃ 5%첨가)

[표 4] 측정항목 및 방법

| | |
|------|---------------------------|
| 열단장 | Tappi Standard T 4940m-88 |
| 비파열도 | Tappi Standard T 4030m-91 |
| 비인열도 | Tappi Standard T 4140m-88 |
| 내절도 | Tappi Standard T 5110m-88 |

[표 5] 표백조건 Characterostisc of fibers

| Species | Fiber length(µm) | Fiber width(µm) | Fiber wall thickness(µm) | Runkel ratio | Fiber length/width ratio |
|------------|------------------|-----------------|--------------------------|--------------|--------------------------|
| Bamboo | 1.5 | 11.2 | 3.2 | 1.3 | 133.9 |
| Rice straw | 1.0 | 6.5 | 1.7 | 1.1 | 153.8 |

3-2. 화학적 조성분 분석

대나무와 벚짚의 화학적 조성을 분석한 결과는 [표 6]과 같다.

대나무는 냉수추출물, 온수추출물, 알코올·벤젠추출물

및 1% 가성소다추출물이 각각 3.7%, 5.3%, 3.2% 및 22.3%로서 활엽수재와 비슷한 수준이었다. 또한 전섬유소, α -cellulose, Klason lignin 및 회분은 80.7%, 52.4%, 26.5% 및 1.1%로서 lason lignin과

회분이 활엽수재 보다 많은 편이었다.

벚짚은 냉수추출물, 온수추출물, 알코올·벤젠추출물 및 1% 가성소다 추출물이 13.0%, 15.3%, 6.1% 및 47.1%로서 목재와 대나무 보다 월등히 많았다. 한편 전섬유소와 α -cellulose는 75.8%와 43.5%로서 목재와 대나무에 비하여 약간 적은 수준이었다. 회분은 목재와 대나무 보다 10%정도 많았으며, 이를 감안 한다면 Klason lignin은 목재와 대나무의 절반 이하 이었다.

(계속)

[표 6] Chemical constituents of bamboo and rice straw

| Constituents | Bamboo | Rice straw |
|-----------------------------|--------|------------|
| Cold water extractives | 3.7 | 13.0 |
| Hot water extractives | 5.3 | 15.3 |
| Alcohol-Benzene extractives | 3.2 | 6.1 |
| 1% NaOH extractives | 22.3 | 47.1 |
| Holocellulose | 80.7 | 75.8 |
| α -cellulose | 52.4 | 43.5 |
| Klason lignin | 26.5 | 20.6 |
| Ash | 1.1 | 11.5 |

꿈이 없는 세상을 생각해 보셨습니까?
내일을 향한 꿈이 없다면
보다 큰 미래는 오지 않습니다.
저희 월간「포장계」는
열심히 일하여 행복과 번영을 일구는
광고주 여러분과 함께 합니다.

월간「포장계」는
광고주 여러분이 보여주신 믿음과
맡겨주신 꿈을
보다 크게 발전시켜
모두가 행복과 번영을 누리는 사회로
도약하도록 노력하고 있습니다.

월간「포장계」 편집실
전화:(02)780-9782