

大韓產 벗짚 팔프製造에 관한 研究 (第1—2報)

田 豊 鎭 林 應 極

(第一報) 中性亞硫酸法에 의한 팔프 製造實驗

벗짚팔프製造의 重要性은 木材資源이 豊富 淸淸한 境遇에 木材팔프의 代用 또는 製紙工業에 있어서 木材팔프에 混合하는 補助팔프를 製造함에 있는 것이다. 本報에 있어서는 高收率이며 物理及化學的으로 좋은 性質을 具備한 벗짚팔프를 만들기爲하여 中性亞硫酸法을 採擇하였다. 實驗結果中 製紙用팔프로 適當하다고 認定되는 것은 팔프收率 約50%, 팔프中 펜트산(pentosan)含量 約22%, 리그닌含量 約4% 灰分含量 約15.2%이었으며 藥品消費量은 原料에 對하여 約30% 蒸氣條件은 160°C, 6時間 이었다.

(I) 緒言

大韓에서 所用되는 팔프의 必要量에 關하여서는 著者의 一人 田의 調査(物産 2, 42—50, 1949)에 依하면 人絹팔프 約3—4萬噸 製紙팔프로 約1—5萬噸이 必要하다. 그러나 大韓에서 製造되는 팔프量은 北韓에 있는 新義州과 吉州 工場에서 約2萬噸을 製造할 뿐이며 南韓에 있어서는 若干의 碎木팔프의 製造는 있으나 化學팔프의 製造工場은 없다. 八一五以後 山林事情도 緊迫하여(文獻, 田, 前記) 木材팔프 製造에는 困難性을 느끼는바 크다.

벗짚팔프는 木材팔프의 代用 또는 補助팔프로 重要한 地位를 가지고 있다. 南韓에서 特히 벗짚팔프가 注目되는바는 벗짚의 生産이 豊富하며 山林事情이 圓滑치 못함에 起因한다. 大韓에서의 벗짚生産量은(文獻, 田, 前記)369萬

噸의 巨大한 量이다. 팔프의 收率을 50%로 假定하고 벗짚生産量의 3%를 팔프資源으로 使用한다면 約5萬噸의 벗짚팔프가 生産된다. 벗짚의 物理的 利用도 重要하지만 生産量의 3%程變는 팔프資源으로 收集이 可能할 것이다.

本報告는 主로 高收率과 좋은 物理及化學的 性質의 팔프를 製造하기 爲하여 中性亞硫酸法에 依한 벗짚팔프를 製造한 結果를 報告하며한다.

벗짚에 關한 亞硫酸法으로는 丸澤常哉(日工化13 1043—1070 1911)의 文獻이 있고 中性亞硫酸法으로는

C. A. Braun 獨 特許 151,285 (1902)

V. Drewsen 米 特許 1,229,429 (1917)

M. V. Brot und Hirshel, Papier 75 (1926)

等의 文獻이 있으나 이들의 全部가 벗짚에 關한 것이다. 그러므로 本法에 依한 벗짚의 研究는 最初의 것으로 안다.

(II) 原料分析

벗짚의 成分은 最近에 三枝八郎(人絹學 10 42—52, (1942))의 報告가 있으나 大韓産 벗짚에 關하여서는 發見이 困難하다.

本報에 使用한 試料벗짚은 京畿道 高陽郡 瑞河里産으로 1946年度에 秋收한 禾本科 Gramineal p.aceae 乾良稻에 屬하는 것으로 稈部를 除去한 길이 約90cm의 稈部를 全部 使用하였다 分析試料는 稈部를 細碎하여 60—80 mesh로 篩粉한것을 採擇하였다.

原料分析은 大韓로 Schwalbe, u. Sieber, Chemische Betriebs-Kontrolle(1931) 72—162, 記載方法에 準據하였으며 펜트산(pentosan)定 量法은 Tollens法에 依하여 蒸留한것을 佐木

周郎(日農化 6 538, 1930)容量法에 의하여 플루랄(furfural)을 定量하고 Kroeber 法으로 셀로잔을 算出하였다.

分析結果는 第一表와 같다.

第一表

(水分以外는 全部 無水原料에 對한 百分 表示함)

水分	14.44
灰分	11.54
알콜·벤젠抽出分	6.22
1% NaOH抽出分	31.11
리그닌	17.15
셀로잔	26.51
크로스·베판纖維素	47.67

빛깔의 化學的 組成의 特徵은 灰分의 많고 纖維素 含量이 比較的 적으며 1%알칼리 抽出量이 많은것이다.

(III) 中性亞硫酸法에依한蒸煮試驗

팔프 蒸煮의 最適條件을 求하기爲하여서는 蒸煮液의 組成 蒸煮溫度 및 時間을 여러번 變化시킨 많은 實驗을 必要로 하지만 工業의 立場에 關聯되는 範圍內에서 그 蒸煮條件을 決定하였다.

(가) 實驗方法

蒸煮液은 市販(日本, 武田製) 中性亞硫酸 소-다(純度 98%)의 水溶液을 調製하여 使用했으며 蒸煮罐은 加壓罐을 使用하였다. 容積 12 l Nickel steel 製 오-로크레이브에 길이 30mm의 빛깔 50gr. (空乾)을 넣어 여기에 中性亞硫酸 소-다溶液 (0.1M/L~1.3M/L) 290~300cc를 담으는데 充足한 最小量을 添加하여 密檢한 後 1.5 時間만에 指定溫度(130°C~160°C)까지 上昇시키고 이溫度에서 所定時間 蒸煮를 繼續한다. 蒸煮가 終了 後 半時間만에 溫度를 100~105°C로 低下시켜 蒸煮를 完了한다. 蒸煮完了後 팔프는 翌夜으로부터 洗淨하고 水洗乾燥하여 그 收率을 定하고 이 殘留物을 試料로 하여 分析하였다. 蒸煮液과 殘留物의 分析은 Kawabuchi, Koeber 文獻前記에 依한 普通分析法을 利用하였다.

(나) 實驗結果 및 考察

實驗結果를 總括하여 第二表, 第三表, 第 1 第 2 및 第 3 圖에 表示하였다. 即 第一圖은 蒸煮溫度 140°C 蒸煮時間 6 時間을 一定히하고 蒸煮液濃度를 0.2M/L 부터 1.3M/L 까지 變化시킴에 對한 無水原料에 對한 收率 및 各成分의 %의 變化이고 第二圖은 蒸煮液 0.5 M/L 및 0.7 M/L 와 蒸煮時間 6 時間을 一定히하고 溫度를 變化시킴에 對한 收率 및 各成分에 對한 %의 變化이고 第三圖은 蒸煮液의 濃度 0.9M/L 및 溫度 140°C를 一定히하고 蒸煮時間(4~6 時間)을 變化시킴에 對한 無水原料에 對한 收率 및 各成分의 變化이다.

以上 結果를 總括하여 考察하면 리그닌의 溶出은 0.5~0.7M/L 範圍에서 大部分이 溶出되었다. 그러나 이 範圍以上 (0.9~1.3M/L)의 增加에는 리그닌의 溶出이 減少되는 事實을 認定하였다. 이것은 內田潤一(1939 日本工業化學會 42 年會에서 講演)가 指稱한바와 같이 禾本科 植物의 亞硫酸蒸解에 있어서 酸度가 높은 蒸煮液을 使用했을때는 리그닌의 除去가 困難하다는 것과 附屬되는 事實으로 볼수있다.

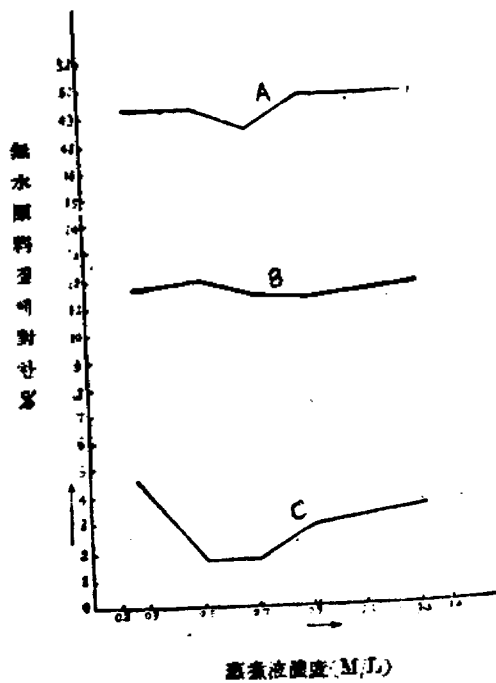
그리고 F. G. Rawlings and J. A. Staible (Paper trade. J. 8 49, 1925)이 指稱한바와 같이 NaOH의 處理에 因하여 生기는 褐色物質이 中性亞硫酸法에 依하여 製造된 팔프에서는 一般으로 弱하여 漂白이 容易하다. (後日發表) V. Drewsen(文獻前記)은 木質試料에 對하여 中性亞硫酸를 25% 使用하여 5 氣壓 4~6 時間 蒸煮함이 適當하다 하였고 M. V. Brot and M. Hirschel(文獻前記)는 木質試料에 對하여 中性亞硫酸를 60% 使用하여 160~185°C 蒸煮가 適當하다 하였나.

本實驗에 있어서는 빛깔試料에 對하여 高收率이며 物理及化學的 性質이 좋은 팔프 製造에 關하여서는 蒸煮液 濃도가 0.5~0.7M/L 範圍內에서 蒸煮條件으로 蒸煮溫度 및 時間을 各々 150°C, 6 時間으로 定하는것이 適當하다고 認定하였으며 藥品消費量은 約 90% 이었다.

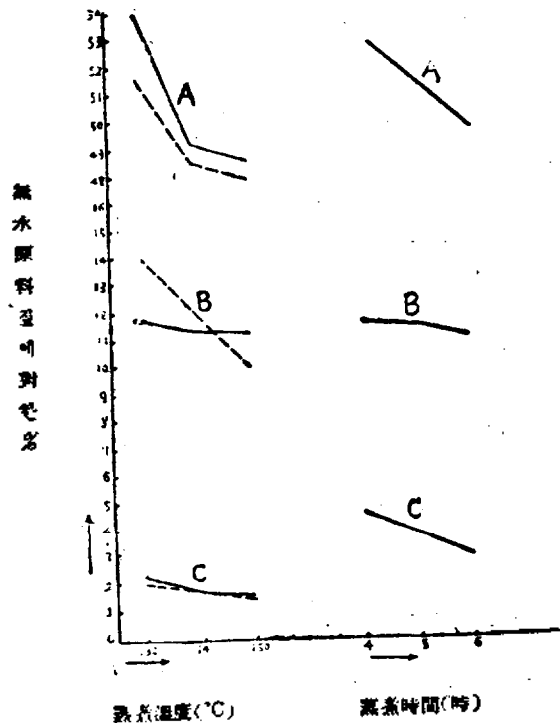
(IV) 要約

第 三 表

蒸餾 濃度	蒸餾液 濃度 M.L.	蒸餾 時間	蒸餾 溫度 (°C)	蒸 餾 率 (無水原料 對總量) %	蒸 餾 率 (對 總量) %	蒸 餾 率 (無水原料 對總量) %	蒸 餾 率 (對 總量) %	無水原料 對總量 %
	(原料)	—	—	—	—	26.51	—	17.15
1	0.10204	6	140	不能	—	—	—	—
2	0.26536	6	140	49.24	23.59	11.62	9.44	4.71
3	0.48752	4	160	48.17	21.42	10.31	8.53	4.13
4	0.5172	5	140	53.61	21.95	12.61	7.20	3.65
5	0.48752	6	150	48.69	21.21	10.21	3.15	1.53
6	0.5172	6	140	49.22	21.37	11.96	3.45	1.70
7	0.5172	6	130	54.02	26.13	14.13	4.19	2.26
8	0.70655	6	150	47.99	23.06	11.28	2.78	1.14
9	0.70655	6	140	48.51	23.50	11.40	3.51	1.70
10	0.70655	6	130	51.67	23.36	11.79	3.91	2.02
11	0.90905	6	140	49.76	22.58	11.25	6.05	2.99
12	0.90905	5	140	51.20	22.78	11.68	7.49	3.84
13	0.90905	4	140	52.65	22.55	11.75	8.76	4.56
14	1.372	6	140	49.74	23.74	11.81	7.61	3.76



第 1 圖
蒸餾溫度 140°C 6時間 蒸餾



第 2 圖 第 3 圖
蒸餾液濃度 0.5172 M/L — 蒸餾液濃度 0.70655 M/L
蒸餾溫度 140°C
蒸餾時間 6時間

A : 蒸餾率 B : 蒸餾率 C : 蒸餾率

(1) 原料分析에 있어서 1% NaOH를 쓰는 抽出實驗으로 보아 퀘르산 및 리그닌의 一部는 溶出되기 쉬운 狀態로 存在하고 있다는 것을 認定하였다.

(2) 빛깔을 原料로 하여 蒸煮溶液의 濃度 (0.1M/L~1.3M/L) 蒸煮溫度 (130~160°C) 및 蒸煮時間(4~6時間)을 各々 變化시킨 蒸煮實驗에서 다음과 같은 結果를 얻었다. 卽

(가) 리그닌의 溶出은 容易하여 蒸煮液 濃度가 높아질수록 增加하는 傾向이 있지만 이 pulp의 色은 弱하다.

(나) 퀘르산의 溶出은, 本實驗의 蒸煮 濃度 範圍內에서는 그다지 顯著하지는 않다.

(3) 蒸煮液은 0.3 M/L을 限界로 하여 그 以下の 濃度에서는 빛깔은 蒸解不可能이며 0.7M/L 以上에 있어서는 藥品의 浪費를 招來한다.

이러한 結果를 總括하면 pulp成分中 퀘르산의 含量을 歡迎하며 리그닌의 含量은 忌避하는 製紙用 pulp에 以上實驗結果中 藥品消費量이 約30% (0.6M/L) 蒸煮溶液 160°C 蒸煮時間 6時間의 蒸煮條件이 適當함을 認定하였다.

(第 2 報)

소-다법에 의한 pulp製造試驗

빛깔을 소-다法으로 pulp화하는 것은 그 製造方法이 簡單하여 그 工業化가 藥品 機械 製造技術 등으로 보아 大韓에 있어 適切하다. 高級製紙用 빛깔 pulp製造를 目的으로 하여 施行한 實驗結果中 適當하다고 認定되는 條件은 다음과 같다.

pulp의 收率 47% pulp成分中 퀘르산 14% 리그닌 5% 灰分 12%

蒸煮條件 160°C, 3.5時間 蒸煮液濃度 0.75N 藥品消費量 12%이다.

(I) 緒言

빛깔을 소-다法으로 蒸煮하여 소-다 pulp를 製造함에는 리그닌含量이 적은 高級 pulp와 리그닌含量이 많은 下級 pulp의 兩種이 있다. 前者는 製紙用 pulp로 適當하지만 苛性

소-다의 使用量이 比較的 많으며 後者는 漂白이 困難하여 黃色紙 또는 板紙 原料로 適用하다. 그러나 苛性소-다의 使用量은 比較的 적다. 本報에 있어서는 前者를 採擇하였다. 소-다 pulp製造에는 소-다 問題가 重要하여 소-다의 回收等 裝置의 困難한 點이 없지는 않으나 소-다는 大韓에서 生産이 있고 製造技術이 簡單하여 裝置의 簡便은 이 工業의 特徵이라 하겠다.

빛깔에對하여 塩素處理와 苛性소-다 蒸煮를 並行하는 포미리오 (F. Pomilio, Wochbl. Papierfabr, 56 1115, 1925)法은 널리 施行되고 있으나 純苛性소-다法은 文獻上 그다지 많지 않다. 本報에 있어서는 主로 苛性소-다法으로 蒸煮한 結果를 報告하려한다.

(I) 소-다법에 의한 蒸煮試驗

原料 빛깔은 第一報와 同一의 것을 使用하였으며 苛性소-다는 市販品(日本武田製)을 使用하였다. 蒸煮液의 分析은 Schwalbe u. Sieber(文獻前記)에 依하였으며 廢液의 알칼리 分析은 各種의 方法(交流電氣滴定法 T. R. Mc. Elhinney; Paper Trade J. 106 No.10, 37, 1938)이 있으나 本報에서는 靑놀프타메인을 指示藥으로 滴定하는 普通方法을 採擇하였다. 其他 pulp의 分析은 第1報와 同一하다.

pulp 蒸煮의 最適條件을 求하려면 蒸煮液의 組成 蒸煮溫度 및 時間等を 順次로 變更시킨 實驗을 하지 않으면 안된다. 그러나 大畧의 傾向을 알기 爲해서는 蒸煮溫度 및 時間을 一定하게 하고 蒸煮液의 組成만을 變化시킨 一系列의 試驗을 하면 充分하다. 그러므로 本報에 있어서는 다음에 詳述하는바와 같이 蒸煮條件中 蒸煮液의 苛性소-다 規定度만을 順次로 變化시킨 境遇의 實驗結果에 關하여 報告하려 한다.

(가) 實驗方法

第1報와 같은 方法으로 苛性소-다溶液 (0.5~1.3N)을 順次로 0.25N씩 增加시켜 所定溫度 160°C 까지 上昇시키고 所定時間(3.5時間)

蒸餾을 繼續한다.

蒸餾後 殘留는 廢液으로부터 濾別하고 水洗 乾燥하여 그의 收率을 檢出하고 더욱 그의 分析을 한다. 廢液에 關하여서는 그의 總容積을 算出하고 더욱 有効 알칼리度를 測定하여 이 것으로 苛性소-다의 消費量을 算出하였다.

(나) 實驗結果 및 그 考察

實驗結果를 總括하여 第一表, 第二表 및 第 1圖에 表示하였다. 但 本報에서 말하는 非纖維素 殘留率이라는 것은 殘留하는 셀

로잔素과 리그닌素과의 合計를 原料中の 非纖維素(純纖維素以外의 全部)量에 對한 %로 表示한 것이다. 非纖維素分의 溶出狀態는 그 殘留率의 變化로 明白한바와 같이 리그닌의 溶出은 容易치 않고 0.75N를 限界로 하여 그 以上の 濃度로 增加시켜도 그 溶出에 顯著的 影響을 미치지 않는다. 셀로잔도 亦是 13% 以下の 溶出은 困難하여 規定度를 增加하여도 若干의 溶出이 있을 뿐이다. 苛性소-다의 消費量은 使用量에 比例하여 增加하였다.

第 一 表

實 驗 番 號	I	II	III	IV	V	
加 壓 罐 容 量	1000	1000	1000	1000	1000	
蒸 煮 條 件	溫 度(°C)	160	160	160	160	150
	時 間(時)	3.5	3.5	3.5	3.5	5
原 料 量	空 間 質 量(g)	50	50	50	50	50
	無 水 質 量(g)	44.99	44.99	44.99	44.99	44.99
殘 留 率	無 水 質 量(g)	21.29	21.33	20.52	19.21	22.55
	收 率(%)	47.31	47.42	45.61	42.68	50.11
蒸 煮 液	注 加 容 積(c.c.)	200	200	200	200	200
	比 重	1.0219	1.0329	1.0479	1.0567	1.0329
	NaOH(N)	0.5	0.75	1.08	1.28	0.75
	NaOH添加量(g)	4	5.98	8.65	10.22	5.98
	對 於 殘 留 物 對 於 NaOH添加量(%)	8.89	13.28	19.21	22.72	13.28
廢 液	注 加 質 量(g)	204.4	206.6	209.6	211.3	206.6
	總 質 量(g)	243.6	247.9	250.1	250.8	241.8
	比 重	1.0462	1.0622	1.0747	1.6765	1.0511
	NaOH (N)	0.02	0.07	0.13	0.18	0.05
	NaOH의 總消費量(g)	3.81	5.32	7.42	8.53	5.51
廢 液	對 於 殘 留 物 對 於 消費量(%)	8.47	11.82	16.49	18.95	12.26
	總 容 積 c.c.	232.85	233.4	233.2	232.9	230.1

第 二 表

(無水原料에 對한 %로 表示함)

約 50gr(空乾) 蒸煮液 200c.c. 蒸煮溫度 160°C 蒸煮時間 3.5時間 但 V의 蒸煮時間은 5時間

實 驗 番 號	I	II	III	IV	V	
蒸 煮 條 件	NaOH (N)	0.5	0.75	1.08	1.28	0.75
	NaOH使用量(%)	8.89	13.28	19.21	22.72	13.28
	NaOH消費量(%)	8.48	11.82	16.49	18.95	12.26
殘 留 物 分	殘 留 率(%)	47.31	47.42	45.61	42.68	50.11
	비 율(%)	8.08	5.30	4.52	4.48	5.48
	非纖維素殘留率(%)	31.31	29.42	27.89	27.22	31.94

最後の濃度上昇實驗에 있어서 實驗系統 I 에서는 蒸氣條件中 濃度を 一定하게 하고 蒸氣溫度 150°C 蒸氣時間을 5時間으로 變化시켰는데 그結果 實驗系統 I 에 비하여 非纖維素 殘留率이 높다. 卽 靛藍과 리그닌의 溶出率이 적은것을 알수 있다.

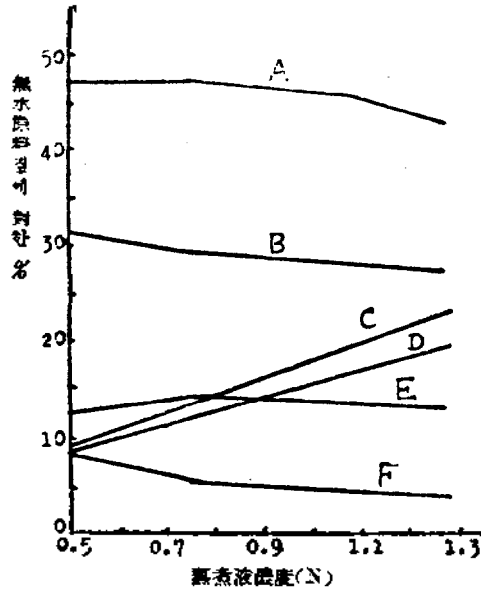
(II) 總 括

빛짚을 原料로하여 蒸氣溫度 160°C 蒸氣時間 3.5時間을 一定하게 保持하여 蒸氣液의 苛性소다 濃度만을 0.5N부터 1.3N까지 順次로 0.25N 式 變化시킨 蒸氣實驗으로 다음 結果를 얻었다.

(가) 靛藍의 溶出은 困難하고 1% 以下의 溶出은 苛性소다 濃度의 增加에도 거의 影響이 없다.

(나) 리그닌은 0.75N 苛性소다 濃度를 限界로하여 4.5% 以下의 溶出은 濃度上昇 如何에도 顯著的 影響을 미치지 않는다.

(다) 苛性소다의 消費量은 그 濃度의 增加에 比例하여 漸次 增大한다.



第 1 圖
160°C 3.5時間蒸氣
A: 靛藍收率
B: 非纖維素殘留率
C: 使用NaOH量
D: 消費NaOH量
E: 靛藍
F: 리그닌

(中央工業研究所 有機化學科) (4282年10月15日受理)

朝鮮酒製造에 關한 一知見

李 範 純 崔 貞 均

大 意

最近 朝鮮酒가 古代日本酒로 怪異的으로 進展함에 感하여 巨擘스러운 基本的 微生物研究을 待치 않고 時急히 朝鮮의인 朝鮮酒 釀造에 供코자 本實驗을 行하였다. 그 手段으로 麴子를 그에게로 使用치 않고 水로 抽出하고 그 抽出液을 다시 活性炭으로 處理하여 糖化酵素以外

의 火雜物을 吸着除去한것으로 釀酒하였다. 그 結果 盛夏中의 實驗임에도 不拘하고 糖味와 酸味가 僅少하고 香味가 芳醇하고 貯藏性이 期待되는 純粹한 朝鮮酒을 釀造할 수 있음을 알았다.

雜 言

解放後 朝鮮酒의 推移를 살펴보면 그(朝鮮)