

새로운 펄프화법의 現況(I)

State of the Art Review on New Pulping Processes (I)

趙 南 奭*

1. 序 言

1960年代에 있어서의 펄프화法和 관련된 研究의 중심은 주로 化學펄프의 高收率化, 펄프品質의 改善 및 裝置의 連續化와 大型化라고 할 수 있다. 이와 같은 研究는 지금도 계속되고 있음이 사실이나 지난 1970年代를 생각해 보면 無公害化 펄프의 製造를 비롯한 排水, 排가스 處理等의 研究가 더욱 活發히 進行되어 왔다고 하겠다.

펄프·종이産業과 관련된 公害問題가 커다란 이슈로 指摘되고 있는 오늘의 實情에서 『새로운 펄프화法』이라 함은 工業적으로 成立될 수 있는 無公害化 프로세스가

前提條件은 發할 必要도 없다고 할 수 있다. 이러한 前提條件을 充足시키기 위해서는

- (1) 製造原理面에서 無公害일 것.
- (2) 2次公害를 發生시킬 염려가 없을 것.
- (3) 品質面에서 既存펄프에 代替可能할 것.
- (4) 生産費가 既存의 펄프와 같은 程度일 것.

등이 考慮될 必要가 있다. 本稿에서는 日本 東京大學 農學部의 中野準三博士의 總說¹⁾을 중심으로 하여 알카리펄프화法에 관한 最近의 研究動向을 紹介코져 한다.

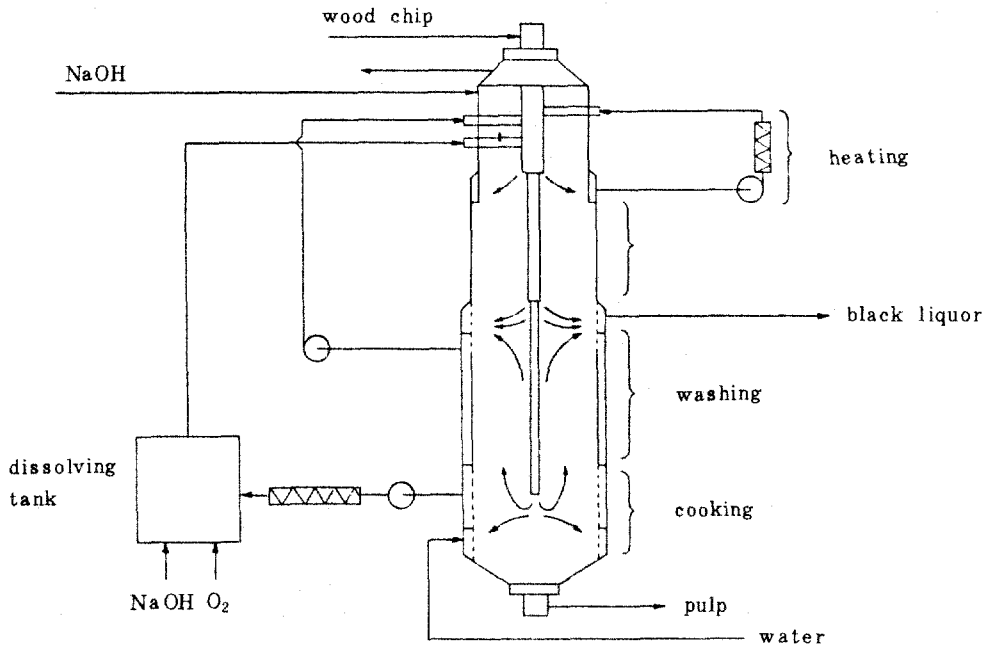


Fig. 1. Flow sheet of HOPES-DODDEL process.

* 嶺南大學校 農畜産大學 College of Agriculture and Animal Science, Yeungnam University, Kyongsan 1632, Korea

2. 알카리蒸解 改良法

크라프트펄프(Kraft Pulp, 以下 KP 로 略한) 製造시 에 發生하는 H₂S, CH₃SH, (CH₃)₂S 등은 惡臭을 誘發하는 原因物質들이며 이들 硫黃化合物은 蒸解藥品으로서 黃化소다를 使用하기 때문이므로 이에 代替할 수 있는 藥品을 찾으려는 많은 研究가 수행되어 왔으나 確立된 改良法이 登場하지 못하였다. 그러나 最近에 와서 酸素·알카리 펄프化法 및 안트라퀴논添加알카리 펄프化法이 注目을 받고 있다.

2.1 酸素·알카리펄프化法

酸素·알카리(가성소다 혹은 탄산소다)에 의한 木材 칩 및 펄프의 탈리그닌方法은 펄프製造(蒸解 및 漂白)의 無公害化와 關連하여 注目을 모으고 있으며 펄프의 漂白과 關連하여서는 日本의 2개의 工場을 포함하여 世界에서 10個 정도의 實施例가 있다.²⁾ 이에 반해 蒸解와 關連된 것으로서는 中間規模의 프랜트段階의 것은 있으나 實施例는 없다.

2.1.1 펄프化法

酸素·알카리펄프化法에 관한 最初의 提案은 1950年 美國의 G. C. Harris³⁾의 特許에 까지 거슬러 올라가며 그후의 進行된 研究結果를 總括하면

- (1) 칩内部까지 酸素의 浸透가 어려움.
- (2) 蒸解가 不均一함.
- (3) 酸素濃度를 높이기 위해서는 酸素壓을 높여야 함.
- (4) 펄프收率이 낮음.
- (5) 펄프의 強度는 KP의 그것보다 열등함.

등이 밝혀졌으며 이들의 결점을 보완하기 위하여 2 段蒸解法⁴⁾⁵⁾이 널리 研究되기에 이르렀다. 2段蒸解法이란 第1段에서 알카리處理를 하여 木材칩을 軟化(部分的인 脫리그닌反應을 包含)시켜 解纖한 후 第2段에서 酸素·알카리蒸解를 行하는 方法이다. 2段蒸解의 特徵은 第1段處理後의 解纖에 있으며 이에 의해 第2段에서 펄프纖維와 酸素의 接觸이 高效率로 促進된다는 것이다. 또한, 後述하는 HOPES法에서는 第1段의 알카리蒸解에서 탈리그닌을 상당히 進行시켰으므로 解纖할 必要없이 第2段의 酸素·알카리蒸解를 可能케 한다는 것이다.

現在 日本의 東洋펄프株式會社가 日産 50 噸 規模의 파이롯트프랜트로서 檢討中에 있는 酸素·알카리펄프化法은 圖1에서 보는 바와 같이 칩의 가성소다 前蒸解 및 酸素·가성소다蒸解를 한개의 Kamyr 連續다이제스타에

서 行하는데 그 特徵을 갖고 있으며 前述한 2段蒸解와는 달리 칩의 解纖處理가 없으며 2段의 蒸解間에 洗滌工程을 包含한다. 이와같은 單-다이제스타內에서 2段의 蒸解를 行하는 方法은 世界 종이·펄프産業史 上 최초로 試圖로서 評價되고 있다.⁶⁾

2.1.2 펄프化中의 木材成分의 變動

酸素·알카리蒸解液中의 酸素(· \ddot{O} : \ddot{O} ·)는 圖2에 나타낸 것처럼 hydroxy radical (·OH) 및 hydroperoxy radical (·OOH)로서 리그닌과 反應하는 것으로 알려졌으며⁷⁾ 이러한 점에서 알카리性 過酸化水素와 的 反應과 類似하다는 점이 指摘되고 있다.

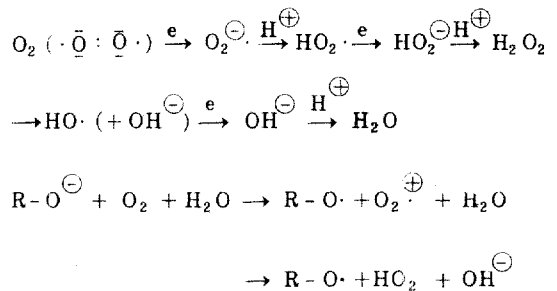
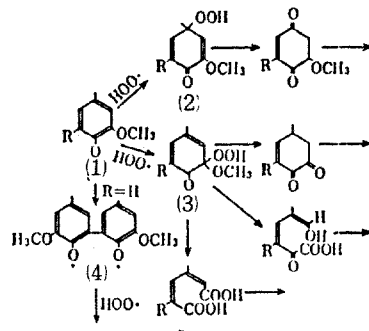


Fig. 2. Oxygen radicals from O₂ - Alkali system.

現在까지 리그닌모델을 利用한 實驗結果를 綜合하면 圖3과 같은 反應經路를 거치는 것으로 報告되고 있다. 즉 phenoxy radical (1)이 hydroperoxy radical에 의해 cyclohexadienone·hydroperoxide (2, 3)을 거쳐 側鎖의 脫離, 脫메톡실基, 芳香核의 開裂등이 일어나며

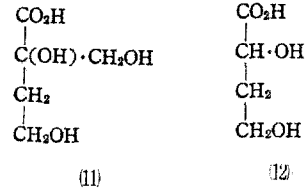
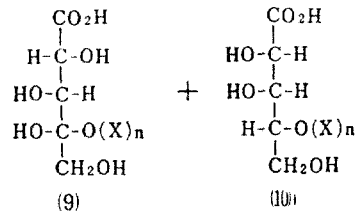
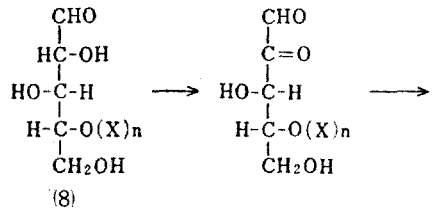
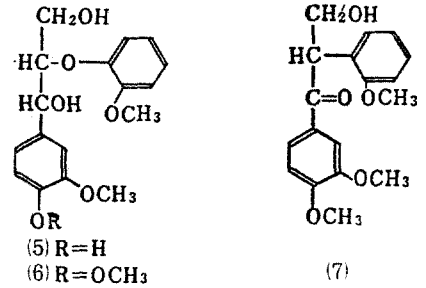


여러 種類의 carbonic acid가 生成된다.⁸⁻¹¹⁾ 리그닌의 非縮合型構造의 경우에는 phenoxy radical 끼리의 coupling (4)이 提案되고 있으며 側鎖 α位의 carbonyl基

는 phenoxy radical 의 生成을 防害하는 것으로 알려져
고 있다.^{12,13)} 日本의 沖登¹⁴⁾은 리그닌 모델化合物 gu-
aiacylglycerol- β -guaiacylether (5) 및 그의 ether
化合物(6)을 使用, 90 $^{\circ}$ C, 常压下에서 酸素와 反應시켜 分
解生成物을 檢索하였으며 여기에서 興味깊은 事實은 리
그닌分子의 中間位置에 相當하는 모델化合物(6)이 比較
的 容易하게 分解된다는 것으로 이는 리그닌의 새로
운 分解機構를 示唆하고 있다. 모델化合物(6)의 側鎖
 α 位가 carbonyl 基인 경우(7)는 β -arylether(gu-
aiacol 의 生成) 및 α - β 炭素間(carboxyl 基의 生
成)의 開裂이 容易하게 일어난다.¹⁵⁾ protolignin에
存在하는 側鎖 α 位의 carbonyl 基는 少量에 不過하지
만 이 새로운 反應은 리그닌의 低分子化 및 溶出에
크게 기여할 可能性이 있으므로 매우 注目되고 있다.

蒸解한 黑液으로부터 單離한 리그닌의 官能基는 表
1¹⁶⁾에서 보는 바와같이 carbonyl 基 및 carboxyl
基가 알카리리그닌의 그것보다 增加하였으며 全 hy-
droxyl 基와 phenolic hydroxyl 基도 약간 增加하였
다. 더우기 酸素·알카리蒸解의 경우가 알카리蒸解
에 비해 水溶性리그닌이 15~30%나 많은 것을 考
慮하면 蒸解中에 리그닌이 酸化 및 低分子化를 현저
히 받았음이 分明하다. 中野¹⁷⁾ 및 Gierer 등¹¹⁾에 의
해서도 類似한 結果가 報告되었다.

闊葉樹 헤미셀룰로오스의 主體인 glucuronoxylan(8)
은 酸素·알카리에 의해 重合度의 低下, aldonic ac-
id 末端基의 生成, 可溶性有機酸의 生成 및 carbo-
xyl 基의 脫離 등의 反應을 받는 것으로 報告되었
다.^{18,19)} 이들 反應은 uronic acid 基中的 carbox-
yl 基의 脫離를 除外하면 셀룰로오스나 針葉樹 헤미셀



(R : H or phenylpropane)

Fig. 3. Degradation of lignin by O₂ - Alkali cooking

Table 1. Functional groups of MWL and Alkaline lignin

Species	Lignins	Functional groups / C ₆ -C ₃				
		OCH ₃	C=O	COOH	ph·OH	Total OH
Pine	Milled Wood Lignin	0.88	0.22	—	0.28	0.83
	Alkaline Lignin	0.72	0.04	0.19	0.40	0.91
	O ₂ ·Alkaline Lignin 1	0.70	0.11	0.23	0.50	1.22
	O ₂ ·Alkaline Lignin 2	0.71	0.13	0.20	0.47	1.10
beech	Milled Wood Lignin	1.40	0.33	—	0.26	0.99
	Alkaline Lignin	1.20	0.03	0.18	0.36	1.11
	O ₂ ·Alkaline Lignin 1	1.06	0.12	0.23	0.48	1.28
	O ₂ ·Alkaline Lignin 2	1.19	0.12	0.18	0.42	1.14

블로오스의 主體인 glucomannan에도 共通으로 일어난다. glucuronoxylan(8)의 경우 生成되는 aldonic acid 末端基는 xylonic acid(9), ryxonic acid(10), threonic acid, glyceric acid 등이며 主要한 可溶性 有機酸으로서는 formic acid, glycolic acid, 3-hydroxypropanonic acid, 3-deoxy-2-c-hydroxymethyl tetronic acid(11), 2, 4-dihydroxybutanonic acid(12) 등을 들 수 있다.²⁰⁾ glucuronoxylan(8) 中에 存在하는 uronic acid 基에 의한 uronside 結合이 主鎖인 xyloside 結合보다 알카리에 不安定하지만 uronic acid 基의 脫離는 알카리單獨處理보다 酸素·알카리處理쪽이 더욱 顕저하며²⁰⁾ 脫離된 uronic acid의 一部는 4-O-methyl glucuronic acid로서 알카리液中에 남아있지만 大部分은 分解되는 것으로 알려졌다.²¹⁾

2. 2 알카리·메타놀펄프화法

알카리·알코올系를 使用하는 脫리그닌反應에 관한 研究는 1920年代에 始作되었으며 主로 ethanol이나 butanol이 使用되었다. 알카리·메타놀펄프화法²²⁻²⁷⁾(以下 AM蒸解로 略함)은 KP製造時 發生하는 惡臭를 防止할 目的이었으며 methanol의 役割은 KP蒸解의 황화소다(Na₂S)와 같은 脫리그닌의 促進效果를 期待한 것이다. 또한 methanol을 使用한 것은 다른 알코올보다 값이 싸고 安定된 價格으로 供給이 可能할 것이며 少量의 methanol은 蒸解過程에서 木材成分(특히 헤미셀룰로오스)으로부터 生成된다는 것이 그 理由였다고 할 수 있다.

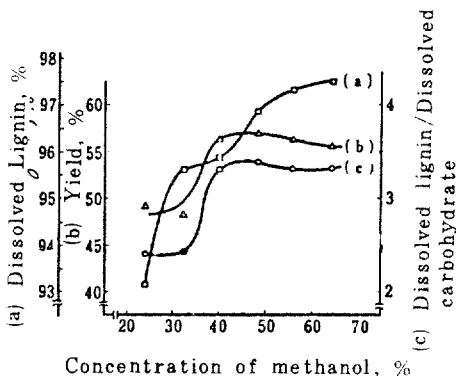


Fig. 4. Alkali·methanol cooking of beech wood, cooking liquor 40g NaOH/ℓ, 160 ℃, 60 min. Wood to liquor ratio 1: 15

2. 2. 1 펄프化法

圖 4는 蒸解液中的 methanol濃度의 影響을 檢討한 結果로서 脫리그닌은 methanol濃度의 增加와 함께 進行되며 methanol濃度가 40%以下에서의 溶出 리그닌에 대한 溶出炭水化合物의 比가 約 3.3으로서 一定히 維持되며 이값은 KP의 2.5보다 높다. 中野²²⁾은 가성소다濃度, 蒸解溫度, 蒸解時間등을 檢討한 結果, 蒸解液組成(活性알카리 30~40g + methanol 400g)/ℓ, 蒸解溫度 150~160℃, 蒸解時間 60~90분이 最適條件임을 提示하였다.

AM蒸解는 KP蒸解와 比較해 類似한 蒸解度에서의 펄프收率이 2~5% 높고 脫리그닌이 迅速할뿐 만 아니라 炭水化合物의 溶出도 적다. 또한 시트强度에 있어서는 引裂強을 제외하고는 KP의 그것과 비슷하다. (表 2 參照)

混合 闊葉樹材 칩을 AM蒸解하여 methanol消費量을 檢討한 結果 使用된 methanol量의 0.45% (9kg/ton of chips) 정도였으며 蒸解過程에서 木材成分으로부터 methanol이 生成되므로 消費量은 칩 ton 당 14kg에 달한다.²³⁾ 또한 洗滌段階에서 펄프로부터의 methanol回收收率이 가성소다쪽보다 높으며 濃縮工程에서의 回收도 比較的 圓滑하였다. 그러나 以上の 結果를 基礎로 하여 펄프化實驗을 大型化하여 經濟性을 檢討하였으나 펄프收率 2%의 增加를 前提하더라도 KP法보다 非經濟的인 結論을 얻었다.²⁷⁾

2. 2. 2 펄프化中 木材成分의 變動

리그닌모델化合物로서 vanillyl alcohol(13), guaiacylglycerol-β-guaiacylether(5)을 使用하여 AM

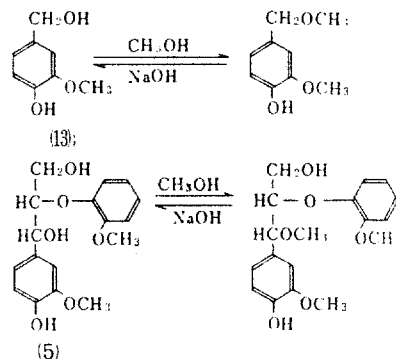


Fig. 5. Methylation of α-position of lignin model compounds by AM cooking

Table 2. AM and KP cooking of birch wood

Cooking process	Alkali - Methanol *					Kraft	
	I	II	III	IV	V	I	II
Active alkali, g/l (as Na ₂ O)	23.2	31.0	31.0	38.7	46.5	35.0	40.0
Sulfidity, %						25.0	25.0
Retention time at Max. temp., min	90	60	90	90	90	60	60
Screened yields, %	47.3	55.7	54.3	50.4	50.7	50.6	49.4
Rejects, %	9.3	0.8	trace	trace	trace	0.2	trace
Lignin, %	-	4.8	2.7	-	-	3.9	3.4
C S F, ml	326	345	362	334	350	357	345
Basis weight, g/m ²	70.0	68.4	69.3	69.7	70.0	69.8	68.5
Density, g/m ³	0.83	0.80	0.81	0.82	0.81	0.84	0.84
Breaking length, km	10.5	10.30	9.7	9.6	8.6	10.0	10.0
Burst factor	8.1	7.9	7.3	7.7	6.8	7.9	7.6
Tear factor	102	108	99	113	125	123	121

* CH₃OH 400 g/l, Wood to liquor ratio 1:5,

Max. temp. 160°C, Time to Max. temp. 90 min.

蒸解한 결과²⁴⁾ 圖 5에서 보는 바와 같이 2 모델化合物 共히 側鎖 α位에 메칠화가 일어났음을 確認하였으며 이反應은 SN2의 求核置換反應인 것으로 主張하였다.²⁶⁾ 또한 蒸解黑液으로부터 單離한 AM리그닌의 methoxyl基 含量은 차오리그닌이나 알카리리그닌의 그것보다 높았음을 報告하였다.²⁴⁾ 以上の 結果로부터 AM蒸解에 있어서는 側鎖 α位の 活性水酸基가 메칠化되어 蒸解過程에서 리그닌의 縮合을 阻止하기 때문에 脫리그닌反應이 迅速히 進行되는 것으로 結論지을 수 있다.

알카리蒸解에 있어서 炭水化物的 重量損失은 加水分解 및 peeling-off反應에 基因하는 것으로서 100°C以下에서는 주로 peeling-off反應만이 進行된다. hydrocellulose를 使用하여 AM 및 알카리蒸解한 경우 hydrocellulose의 回收率は AM蒸解한 것이 알카리蒸解의 그것보다 1~2% 높은 結果를 얻었다. 동시에 peeling-off反應에 의해 生成되는 glucois-saccharinic acid의 收率도 AM蒸解한 쪽(1.3%) 이 알카리蒸解의 그것(2.1%)보다 낮았다. 또한 cell-obiose를 모델로 하여 여러濃度에서 행한 AM蒸解 結果 methanol濃도가 높을수록 cellobiose의 殘存率이 높은 것으로 나타났다.²⁶⁾

以上을 總括하면 AM蒸解는 炭水化物的 還元性末

端基의 異性化速度를 完滿하게 하여 結果적으로 peeling-off反應을 抑制하며, methanol이 炭水化物的을 溶解할 수 있는 힘이 貧弱한 것도 펄프의 高收率化에 기여한다고 말할 수 있다.

引用文獻

1. 中野準三: 最新紙パルプ技術, 紙業タイムズ社, 150 (1979)
2. 松崎啓, 石津敦, 中野準三: 紙パルプ技術誌, 31, 545 (1977)
3. G.C.Harris: U.S.Pat, 2, 673, 148 (1954)
4. H.E.Worster et. al.: pulp paper Mag. Can., 72, T371 (1973)
5. H.E.Worster et. al.: pulp paper Mag. Can., 74, T93 (1973)
6. 永野正等: 日本紙パルプ技術協會 第42回 研究發表會 要旨集, 31 (1978)
7. T.Norin: Svensk Papperstidn., 74, 767 (1971)
8. K.Kratzl: Advances in Chem. Series, 59, 157 (1966), Monatsh. Chemie, 103, 100 (1972)
9. R.C.Eckert, H.Chang and W.P. Tucker:

- Tappi, 56(6), 134 (1973)
10. K. Kratzl et. al : Wood Sci. Technol., 8, 35 (1974), Holzforschung, 28(3), 77 (1974).
 11. R. A. Young and J. Gierer : Applied polymer Sci., 28, 1213 (1976)
 12. K. Kratzl et. al : Monatsh, Chemie, 98, 891 (1967)
 13. 青柳哲夫, 細谷修二, 中野準三 : 木材學會誌, 23, 156 (1977)
 14. 沖砂, 大久保克美, 石川久雄 : 木材學會誌, 22, 518 (1976)
 15. 青柳哲夫, 細谷修二, 中野準三 : 木材學會誌, 21, 532 (1975)
 16. 十河村男, 幡克美 : 紙パ技協誌, 27, 171 (1973)
 17. 飯山賢治, 佐藤惇夫, 中野準三 : 第31回 日本紙パルプ協會研究發表會 要旨集, 7 (1972)
 18. 石津敦 : 紙パ技協誌, 27(8), 15 (1973)
 19. R. Mallinen : Paperi Puu, 57, 193 (1975)
 20. H. Kolomodin and O. Samuelson : Svensk Papperstidn., 76, 71 (1973)
 21. L. Löwendahl, G. Petersson and O. Samuelson : Carbohydr. Res., 43, 355 (1975)
 22. 中野準三, 高塚千代子, 大間秀紀 : 紙パ技協誌, 30, 650 (1976)
 23. 中野準三, 高塚千代子, 大間秀紀, 小林正明, 佐佐木坤彪 : 紙パ技協誌, 31, 762 (1977)
 24. 大間秀紀, 細谷修二, 中野準三 : 紙パ技協誌, 32, 245 (1978)
 25. 中野準三 : 紙パ技協誌, 33, 14 (1979)
 26. 大間秀紀, 細谷修二, 中野準三, 石津敦 : 紙パ技協誌, 33, 418 (1979)
 27. 小林正明, 佐佐木坤彪, 邦原弘治, 長沢武夫 : 紙パ技協誌, 32, 525 (1978)