

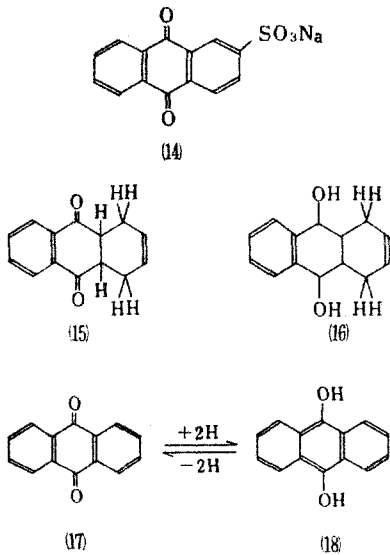
## 새로운 펄프화법의 現況(II)

### State of the Art Review on New Pulping Processes (II)

趙 南 奭\*

#### 2.3 퀴논添加 알카리펄프화法

1972年 Bach 등<sup>31)</sup>은 KP 蒸解時 木材<sup>32)</sup>에 대해 0.5%의 sodium anthraquinone sulfonate (14)를 添加하므로써 脫리그닌反應이 促進됨과 同時에 炭水化物의 還元性末端基가 酸化되어 peeling-off 反應이 防止되었으며 따라서 펄프收率이 約 3% 정도 增加하였다는 結果를 얻었다. 그후 많은 quinone 類 및 carbonyl 化合物이 펄프化 助劑로서 檢討되어 왔으며 특히 蒸解液에 대한 溶解性的인 면에서 1,4,11,12-tetrahydroanthraquinone (15), 1,4-dihydro-9,10-dihydroanthra (16)이 注目を 받고 있다.<sup>33)</sup>



이 分野의 研究目的중의 하나는 KP 蒸解에서의 黄化나트륨에 대신한 새롭고 優秀한 펄프化 助劑의 發見이며 無公害化學펄프化法의 開發이라는 觀點에서 世界的인 注目を 끌고 있으며 近年에는 短期, 長期 工場規模의 研究가 수없이 수행되어 왔다.<sup>30,31)</sup>

#### 2.3.1 펄프화法

表 3은<sup>32)</sup> anthraquinone (17) 및 hydroanthraquinone (18)을 添加한 알카리 蒸解의 結果를 나타낸 것으로서 脫리그닌의 速度에 있어서는 還元型인 (18)이 (17)보다 빨랐다. 이는 蒸解의 初期段階에 있어서 알카리에 대한 溶解性的의 差異에 基因하는 것으로 여겨진다. hydroanthraquinone을 원에 대해 0.5% 添加하므로써 KP 蒸解에 類似한 펄프를 얻을 수 있었다.

이 方法은 既存의 프로세스를 變更할 필요가 없는 점이 利點이며 quinone의 毒性에 關해서는 微量이어서 큰 問題가 없는 것으로 報告되고 있다.<sup>33)</sup> 企業化의 여부는 添加하는 quinone의 價格에 결려 있다고 말할 수 있다.

#### 2.3.2 蒸解中 木材成分의 變動

Bach 및 Fiehn<sup>28)</sup>은 現在까지 40種 以上의 quinone 및 carbonyl 化合物을 研究하여 이들의 脫리그닌 速度를 比較하였는데 그 結果를 總括<sup>29,30)</sup>하면 電子供與性이 있는 alkyl基가 있으면 脫리그닌이 增加하고 carbonyl基나 sulfonic 基의 存在는 脫리그닌을 減少시켰다.

\* 嶺南大學校 農畜產大學

Table 3. Physical properties of pulps from anthraquinone-alkaline pulping.

Cooking process	kappa number	CSF (ml)	Density (kg/m <sup>3</sup> )	Breaking length (km)	Burst index (kpa·m <sup>2</sup> /g)	Tear index (mN·m <sup>2</sup> /g)	Brightness (%)
Alkaline·AQ (0.1%)	45.0	720	587	7.41	5.67	18.7	20.4
Alkaline·HAQ (0.1%)	43.7	720	584	7.36	5.66	18.3	20.7
Alkaline·AQ (0.5%)	33.9	680	640	8.26	6.90	14.4	19.6
Alkaline·HAQ(0.5%)	29.7	670	667	8.46	6.70	15.2	20.0
Kraft	29.1	670	650	8.36	6.90	15.3	24.0

AQ : Anthraquinone, HAQ: Hydroanthraquinone

또한 anthraquinone(17)의 添加에 의한 脫리그닌의 促進은 리그닌化學構造의 主體를 이루고 있는 *sr-ylglycerol-β-arylether* 構造의 開裂에 의해 수반되는 리그닌分子的 低分子化에 基因하는 것으로서<sup>35, 37</sup> (17)의 添加量이 많을수록 리그닌의 溶出速度도 빨라진다.<sup>35)</sup>

한편 炭水化物的 還元性末端基는 anthraquinone(17)에 의해 酸化되어져 蒸解過程에서 *peeling-off* 反應이 阻止되게 되며 펄프의 收率도 높아진다.<sup>31, 38)</sup> 이 경우 (17)은 hydroanthraquinone(18)으로 還元된다.

以上을 總括하면 알카리蒸解中 (17)은 주로 炭水化물을 酸化시키고 자신은 (18)로 되며, 이 (18)이 酸化되어 (17)로서 再生시키는 것은 주로 리그닌이라고 생각할 수 있다.<sup>39)</sup> 이 反應經路를 要約한 것이 그림

6<sup>40)</sup>이며 알카리蒸解에 添加한 anthraquinone, hydroanthraquinone은 触媒的으로 作用하여 脫리그닌을 促進시키고 炭水化物的 收率을 높여준다고 結論지을 수 있다.

### 3. 生物學的 펄프화法

微生物 혹은 微生物이 生産하는 酵素에 의해 木材 靑中の 리그닌을 分解시킨후 리화이닝 혹은 藥品을 사용, 蒸解하여 펄프를 製造하는 것을 生物學的 펄프化 (biological pulping)라고 하며 이 方法은 인피纖維의 製造에 發酵法을 使用한 것이 契機가 되었다고 할 수 있다. 最近에 와서는 에너지節約, 資源節約 및 無公害化的 社会的 要望에 따른 펄프製造法이라는 觀點에서 生物學的 펄프化法の 開發이 期待되고 있는 實情이다.

#### 3.1 生物學的 脫리그닌

木材의 腐朽는 리그닌이 주로 分解되는 白色腐朽와 炭水化물이 주로 分解를 받는 褐色腐朽로 大別할 수 있다. 그림 7<sup>41)</sup>은 腐朽에 따른 木材成分의 變化를 나타낸 것으로서 白色腐朽라고 하더라도 炭水化物的 分野도 相當한 것을 알 수 있다.

生物學的 펄프化的 觀點에서 생각하면 리그닌을 주로 分解시키는 白色腐朽菌이 바람직하며 특히 리그닌의 分解力이 優秀하고 炭水化物的 分解는 比較的 적은 것이 理想的이라 할 수 있다. 이러한 目的에서 微生物의 선발이 매우 重要的 課題이며 突然變異에 주로 期待하는 實情이다. 또한 機械펄프製造에 限定해서 생각한다면 細胞中間層의 炭水化物, 특히 靱靱質의 分

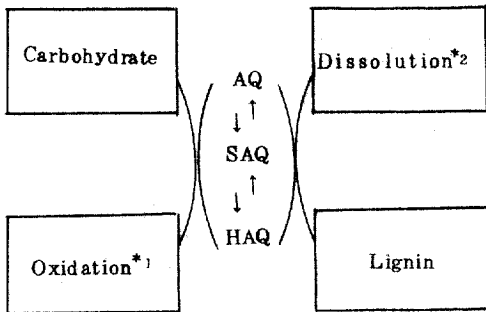


Fig 6. Role of anthraquinone during alkaline cooking

\*1 formation of aldonic acid end groups  
\*2 cleavage of β-arylether linkage

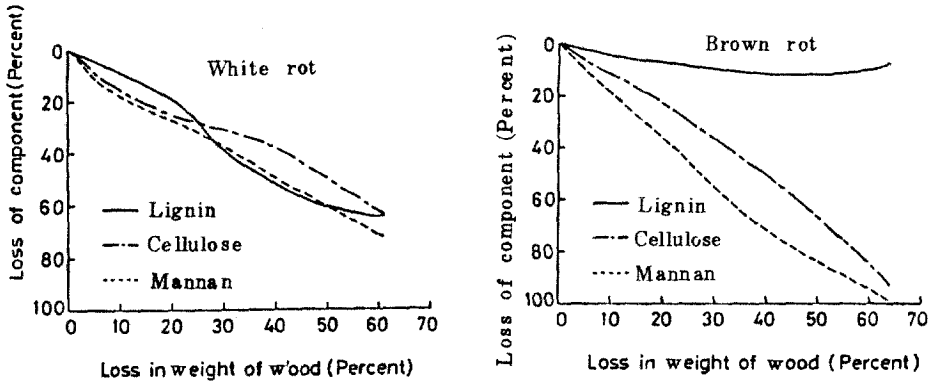


Fig. 7. Looss of wood components by fungal degradation.

解에 注目된 觀心은 매우 光味로운 傾向이라 할 수 있다.

微生物의 선발 例로서 스웨덴의 Henningson 등<sup>2)</sup>은 殺菌처리한 birch材를 바닷물에 浸漬시켜 이 木材로부터 *peniophora crenea*로 推定되는 균을 分離하였으며 리그닌의 分解能力이 매우 優秀함을 発見하였다.

그림 8은 birch材의 小블럭(1×1×1cm)을 1~4個月間 培養, 重量損失과 各成分의 含量變化를 나타낸 것이다. 그림 7과 比較하면 리그닌의 分解가 培養初期에 매우 優秀하였으며 重量損失 約 15% (培養 1個月)水準에서 리그닌의 約 50%가 分解하는데 반해 헤미셀룰로오스는 約 15%, 셀룰로오스는 극히 少量만 分解하는데 그쳤다.

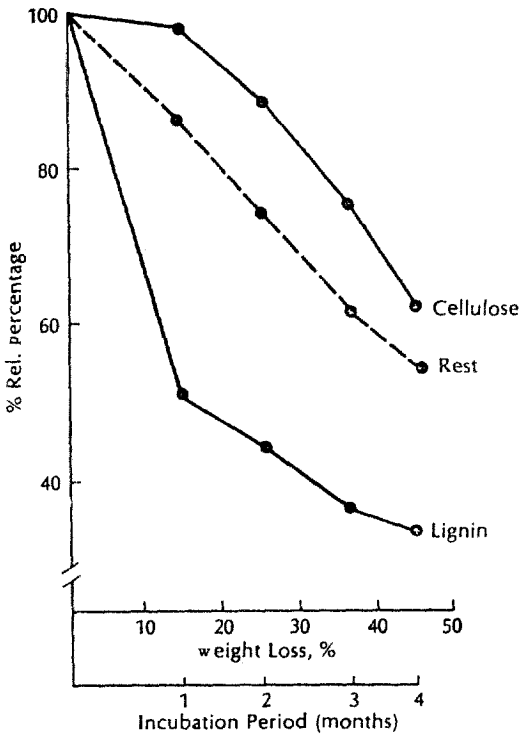


Fig. 8.

Progressive change in the ratio cellulose:lignin in birchwood chips treated with the unidentified white-rot fungus P-B1. By addition of certain nitrogen compounds the attack has been directed against the lignin.

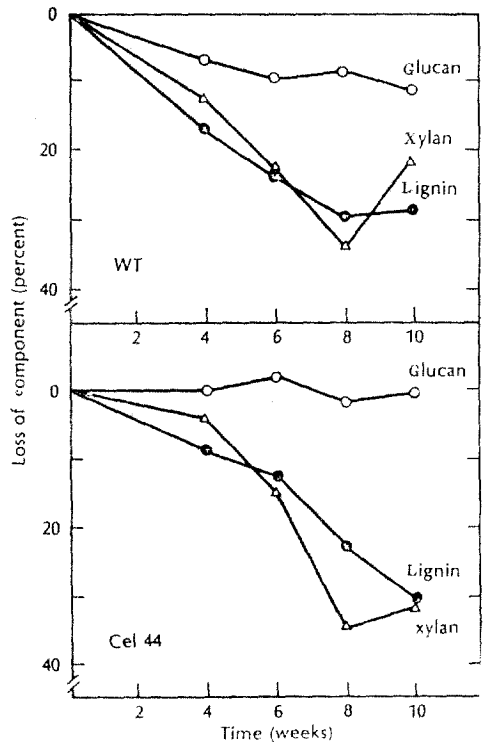


Fig. 9.

Degradation of wood components in birch by WT and Cel 44. ○ Glucan. ● Lignin. △ Xylan.

또 리그닌分解能이 優秀한 菌을 얻기 위한 突然變異에 관한 研究가 行해지고 있으며 그 한 例로서 Eriksson 등<sup>43)</sup>은 *sporotrichum pulverulentum*의 胞子에 15分間 紫外線을 照射시켜 30,000個中 1個의 比率로 cellulase가 적은 變異株(cell 44)를 分離하였다. 그림 9는 野生型의 母株(W T)와 變異株(cell 44)를 birch材 屑에 4~10週間 作用시킨 경우의 리그닌, 글루칸(glucan), 자이란(xylan) 등의 經時變化를 나타낸 것이다. 이들 結果를 檢討하면 cell 44가 리그닌分解力이 優秀한 有用菌株라고는 볼 수 없으나 셀룰로오스의 損失이 母株의 그것보다 적었음은 매우 興味있는 일이라고 할 수 있으며 今後 優秀한 變異株의 出現이 期待되어진다. 또한 Eriksson 등은 *sporotrichum pulverulentum*處理한 spruce材의 模斷面을 使用, 細胞의 루멘部에서 細胞間層에 이르는 리그닌의 分布를 紫外線顯微鏡으로 測定한 結果<sup>44)</sup>, 脫리그닌에 있어 母株쪽이 變異株(cell 44)보다 좋은 結果를 보여 주었으며 脫리그닌은 細胞間層과 함께 루멘쪽으로 부터도 일어남을 확인할 수 있었다.

3.2 機械펄프의 製造

微生物前處理한 屑의 펄프化 試驗은 世界的으로 活潑히 行해지고 있으나 發表된 研究報告는 매우 적다. Eriksson 등은 變異株 cell 44로 1個月 處理한 木材屑(重量損失 約 2%)을 리화이닝하여 製造한 RGP의 裂斷長과 比引裂強의 關係를 檢討하였으며 그림 10

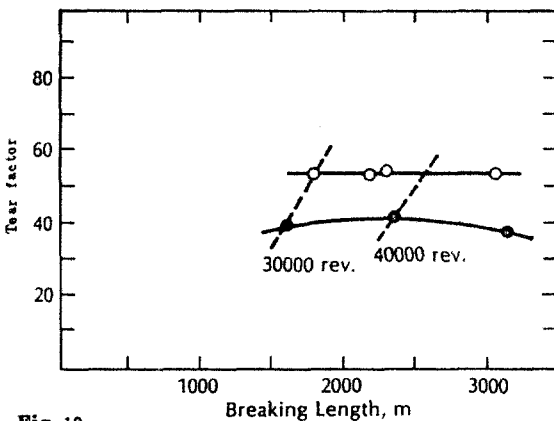


Fig. 10.

Effect on tear factor and breaking length of mechanical pulp from pine chips after pretreatment with the cellulase-less mutant Cel 44. ○ pretreated, ● untreated. The broken lines show values for the same number of revolutions used in the milling.

에 그 結果를 要約하였다. 그림중의 點線은 PEI mill로 叩解한 경우 同一 回轉數를 나타낸다. 處理한 屑으로부터 製造한 RGP는 未處理의 그것에 비해 叩解가 쉬웠으며 쉬이트強度는 더 높았다. 특히 同一裂斷長에서 比引裂強이 約 30% 增加하였으며 全般的으로 強度增加는 20~30%程度였다.

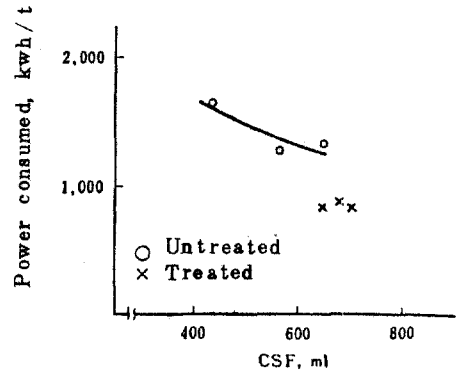


Fig. 11. Power consumption for TMP from birch chips treated by cell 44 for 12 days.

그림 11<sup>44)</sup>은 birch材 屑으로부터 TMP를 製造한 경우 電力消費量을 나타낸 것이다. cell 44로 12日間 處理한 屑(重量損失 約 2%)을 127℃에서 3分間 處理한 후 리화이나로 解纖한 結果, CSF 650 ml水準에서 比較하면 處理屑의 電力消費量이 850 kwh/t인데 대해 未處理屑의 경우는 1,300 kwh/t였으며 쉬이트強度에는 差異가 없었다. 腐朽處理를 하므로서 解纖에 要하는 消費電力이 30% 節減됨을 認定할 수 있었다.

以上の 結果를 綜合하여 Eriksson은 生物學的 機械펄프製造를 위한 系統그림으로서 그림 12를 提案하였다.<sup>45)</sup>

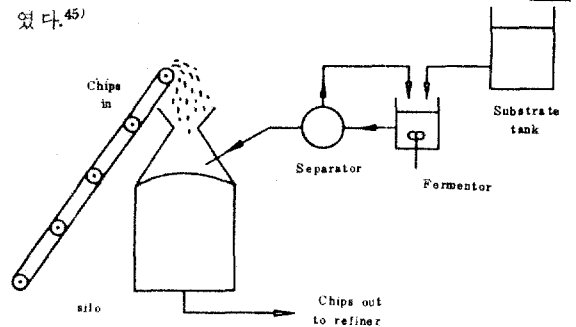


Fig. 12.

Schematic presentation of a full scale set up for biological pretreatment of wood chips.

여기에서 醱酵탱크 容量을 25 ㎥, 基質탱크 150 ㎥, 腐朽處理時間 7 日로 하였으며, 15,000 ㎥의 巨大한 腐朽處理塔이 設計되었다. 이 플랜트를 利用하여 腐朽 칩으로 부터 製造한 RGP는 年産 170,000 t에 달하며 約 35 萬 US \$의 節約이 期待된다는 것이다.

### 3.3 化學펄프의 製造

微生物을 利用한 半化學, 化學펄프 製造에 관한 研究는 報告된 것이 거의 없으며 日本 東京大學의 中野 準三을 中心으로 한 基礎的 研究를 紹介코져 한다<sup>46)</sup>

리그닌分解能力이 優秀한 것으로 選拔된 4種의 白色腐朽菌으로 참나무 칩을 1個月間 培養한 후 KP 및 neutral sulfite 蒸解를 한 結果, 木材中の 리그닌은 培養中에 變質하여 脫리그닌되기 쉬게 되었음을 밝혔다. 따라서 木材 칩의 培養期間을 短縮하고 蒸解條件도 溫和하게 하여 펄프化합이 좋을것임을 제안하였다. 다음 KP 및 neutral sulfite 蒸解한 펄프화이트의 強度에 있어서는 無處理의 그것과 큰 差異가 認定되지 아니하였다.

## 4. 結 論

以上에서 살려본 바와 같이 펄프品質의 改善, 無公害化, 에너지 및 資源의 節約에 입각하여 脫리그닌性과 펄프품질이 優秀한 KP法을 改良하기 위한 不斷의 研究가 進行되고 있다. 本稿에서 紹介한 方法外에도 폴리설파이드法(일명 Moxy法이라고도함), 홀로펄프化法, 다이옥산이나 치오글리콜산등의 有機溶媒添加 알카리펄프化法, 아민계의 親核性 試藥添加에 의한 알카리펄프化法, 硝酸펄프化法등이 있으며, 나아가서 아무藥品을 사용하지 아니하고 木材中の 成分만을 利用해서 蒸解하는 方法의 研究 等도 提案되고 있으나 Moxy法을 除外하고는 어느것도 實驗室的인 段階에 머물고 있는 實情이다. 가까운 將來에 資源의 節約을 期하고 低公害化를 目的으로 한 새로운 펄프化 技術이 確立되기를 期待한다.

28) B.Bach and G.Fiehn: Zellstoff und Papier, 21 (1), 3(1972)

29) 野村芳禾, 中村正人: 紙不技協誌, 32(12), 45(1978)

30) H.Holton and F.L.Chapman: Tappi, 60(11), 121

(1977)

31) J.P.Hanson: pulp and paper, 25(5), 86(1978)

32) T.J.Fullerton: Appita, 32(2), 117(1978)

33) E.F.Zanella, R.D.Mckelvey and T.W.Joyce: Tappi, 62(2), 65(1979)

34) H.Holton: U.S.pat, 4,012,280(1977, 15, March), Appita, 31(2), 119(1977)

35) J.R.Obst, L.L.Landucci and N.Sanyer: Tappi 62(2), 55(1979)

36) 知時也, 細谷修二, 中野準三, : 木材学会誌, 25(3), 239(1979) 紙不技協誌 33, 666(1979)

37) D.H.Hawes, H.Araki, C.L.Chen, and J.S.Gratzl: Abstracts of papers, ACS/CST Chemical Congress, cell, 118, Hawaii, USA (Apr, 1979)

38) 佐藤惇夫, 中野準三: 紙不技協誌, 33(6), 410(1979)

39) 飯山賢治, 中野準三: 木材学会誌, 24, 766(1978)

40) 中野準三編: 리그닌의 化學, ユニ広報, 260(1979)

41) T.K.Kirk and T.Highley: phytopath, 63, 1338(1973)

42) B.Henningson, M, Henningson and T.Nilson: Royal college of Forestry, stockholm, Res. Notes R 78(1972)

43) P.Ander and K.Eriksson: Svensk Papperstidn., 78, 643(1975)

44) K.Eriksson and L.Vallander: 美日科学者會議, Madison, USA (1978)

45) D.Abson: Biological Delignification, present status-Future directions, (1977)

46) 中野準三外 4人: 日本木材学会 第29回大會研究發表要旨集, 265(1979)