

酸素·알칼리 蒸解의 脫리그닌에 關한 動力學的 分析*1

趙炳默*2 · 辛東韶*3

The Kinetics of Delignification in Oxygen·Alkali pulping*1

Byoung Muk Jo*2 · Dong So Shin*3

要 約

本 研究에서는 酸素·알칼리 蒸解의 리그닌 溶出率을 파악하기 爲해 잣나무 (*Pinus koraiensis* S. et Z.) 木粉을 供試하여 110℃, 120℃, 130℃, 140℃ 및 150℃의 5水準 溫度로 60分間 1段 等溫 酸素·알칼리 脫리그닌 處理를 行한 後, 그 脫리그닌 反應速度, 活性化에너지 및 反應時間別 알칼리 와 酸素의 消費動向을 動力學의 方法으로 究明하였다. 그 結果를 보면 脫리그닌은 反應初期에 全 리그닌 含量의 2/5가량이 急速히 溶出되는 初期 酸化反應을 나타냈다. 脫리그닌 反應의 速度常數(K)는 反應溫度 150℃의 경우, 소오다法에 比해 3倍程度 더 컸다. 본 法의 活性化에너지 값은 크라프트나 소오다 펄프法化 보다 1/3程度 낮은 水準이었다. 알칼리소비량은 酸素의 경우와 마찬가지로 反應初期에 總投入量의 1/2가량이 급속히 소모된 후, 緩만한 消費趨勢를 보였다. 脫리그닌 反應速度는 증해과정중 생성되는 有機酸 때문에 pH가 감소됨에 따라 크게 영향을 받았다. 또한 蒸解溶출된 리그닌은 잘 沈澱되지 않을 만큼 低分子化 됨을 알수 있었다. 리그닌의 메톡실기는 급속히 減少되는데 反해, 페놀성 하이드록실기, 카보닐기 및 카복실기는 增加추세를 보였다.

ABSTRACT

In order to obtain more detailed information concerning the degradation of lignin in the oxygen•alkali pulping, single stage isothermal delignification of pine wood meal (*Pinus koraiensis* S. et Z.) was studied in the oxygen•alkali system at five temperature levels (110°C, 120°C, 130°C, 140°C, 150°C) for 60 min.. The rate constant, activation energy, oxygen and alkali consumption during the oxygen•alkali delignification were determined by the kinetic method. The 2/5 of total lignin was eliminated at the start of the reaction. The delignification rate constant was about 3 times that of caustic soda pulping. The activation energy was about 1/3 lower than in caustic soda pulping. Like oxygen consumption, alkali consumption was also rapid early at the reaction and almost ceased after about 10 min.. The degradation reaction of lignin was strongly dependent upon the pH decrease of the cooking liquor by organic acid generated in pulping. The lignin in the oxygen•alkali pulping degraded into lower molecular weight and had more hydrophilic properties. The methoxyl group decreased considerably at the first of oxygen•alkali delignification, while the carbonyl, carboxyl and phenolic hydroxyl group increased rapidly.

Key words: delignification; oxygen•alkali pulping.

緒 論

木材는 多糖類인 炭水化物和 高, 低分子 리그닌을 主構成分으로 하는 有機複合体로서 蒸解時 이들 木

材成分과 蒸解液 間에는 主로 不均一 化學反應이 일 어나게 된다. 따라서 木材로부터 펄프를 製造할때는 可及的 炭水化物은 損傷시키지 않으면서 리그닌만을

*1. 接受 5月22日, Received May 22, 1982.

*2. 江原大學校 林科大學 College of Forestry, Kangweon National University, Chuncheon, Korea.

*3. 서울大學校 農科大學 College of Agriculture, Seoul National University, Suwon, Korea.

選擇적으로 攻撃하여 이를 低分子化 내지 可溶化한 後 溶出시키는 것이 要諦이다. 이러한 方向에서 그동안 많은 試行錯誤를 거쳐 亜黃酸 펄프화 및 크라프트 펄프화 등과 같은 效率적인 펄프화 理論이 定立되었다.

그러나 近年에 와서 漸次 深化되는 木材資源의 枯渴과 펄프, 製紙工業에 對한 強力한 汚染防止의 要求는 도저히 既存의 펄프화法 만으로는 이에 對處할 수 없는 狀況에까지 이르게 되었다. 이에따라 "high yield non-pollution chemical pulping technique"이라는 새로운 펄프화 概念이 1970年代 초반부터 非常한 관심속에 胎動하기 始作하였다. 이러한 아이디어는 곧 既存의 펄프화 工程에서 問題視되었던 黃化合物이나 塩素化合物대신 셀룰로오스의 붕괴를 最大한 抑制하면서도 보다 効果적으로 脱리그닌을 促進시키는 機能의 蒸解藥品으로 木材칩을 蒸解하므로써 汚染物質을 排出시키지 않고 高收率의 펄프를 얻고자 하는 것이다. 리그닌의 除去를 위해 最初로 藥品을 使用한 펄프화 方法은 소오다 蒸解法으로서 木材칩을 수산화나트륨이나 탄산나트륨과 같은 알칼리로 高温高压下에 蒸解處理하면 이들이 蒸解過程에서 리그닌에 페놀성 하이드록시 라디칼(phenolic hydroxy radical)을 生成시켜 易溶化를 도모함과 동시에 리그닌의 아릴에테르(aryl ether) 결합을 切斷하여 이를 低分子化한 後, 溶出시킨다. 그러나 알칼리는 이와 동시에 炭水化合物의 還元性 末端基에 對한 필링反應(peeling off reaction)과 알칼리 加水分解에 依한 글루코오스結合의 開裂反應을 일으켜 이의 低分子化도 急速히 促進시킨다.

이와같은 소오다法の 결점을 補完하기 爲하여 수산화나트륨에 黃화나트륨을 添加하는 크라프트蒸解法이 나오게 되었다. 수산화나트륨에 黃화 나트륨을 添加하여 蒸解하면 黃화나트륨의 加水分解에서 生成되는 수산화나트륨의 段階的 作用으로 탄수화물에 對한 붕괴를 完화시키는 물론 黃化水素이온에 依한 脱리그닌의 促進效果를 거둘 수 있다. 즉 크라프트 蒸解中の 黃化水素이온은 리그닌의 벤질알코올(benzyl alcohol)型 水酸基, 또는 알킬에테르(alkyl ether)와 反應하여 주로 모노설파이드(monosulfide)結合이나 一部の 디설파이드(disulfide)結合을 生成시켜 리그닌의 2次的 縮合을 抑制하고 이 過程에서 리그닌의 에테르結合(ether bond)은 알칼리에 依해 切斷되어 低分子化되므로 脱리그닌 促進效果를 높게 된다.

이와같이 하여 크라프트 蒸解에서는 強度가 極히 우수한 펄프가 얻어지지만 蒸解液中的 黃 成分으로

부터 生成되는 黃化水素, 메르캅탄(mercaptan), 디메틸설파이드(dimethyl sulfide) 등이 惡臭의 原因이 되어 大氣汚染이 심각하며 펄프는 짙은 着色으로 漂白性이 不良한 결점을 함께 지닌다.

이러한 理由에서 無公害를 指向하는 "sulfur free pulping"의 한 方法으로서 알칼리 溶液에 黃化 소오다대신 酸化力이 강한 酸素를 投入하여 펄프화 하려는 산소·알칼리 펄프화에 對한 研究가 活潑해지게 되었다.

大氣中에 多量으로 包含되어 있는 酸素를 알칼리 存在下에서 리그닌의 除去에 利用하려는 着想은 오래前부터 알려져 왔으나 이때 酸素가 셀룰로오스의 重合度를 현저하게 低下시켜 펄프의 強度를 떨어뜨리기 때문에 酸素·알칼리處理에 依한 펄프製造는 實用化에 이르지 못하였다. 그러나 1960年代에 들어와 셀룰로오스 保護劑로 마그네슘鹽의 効能이 알려짐과 동시에 環境汚染防止에 對한 여론이 높아져 酸素·알칼리 蒸解는 無公害 펄프製造法의 寵兒로 크게 부각되면서 표백 및 펄프화에 酸素를 利用하려는 "oxygen based pulping & bleaching process"가 開發되어 塩素化合物 및 黃化合物을 代替시키게 되었다. 이러한 背景下에 最近 이에 對한 研究가 더욱 活潑히 遂行되고는 있으나 그 대부분이 주로 리그닌이나 셀룰로오스 모델 化合物의 酸化崩壞에 局限된 木材 自体에 對한 蒸解因子의 영향이나 그 動力學的 舉動에 對한 体系的인 評價는 少数에 不過한 實情이다.

따라서 本 研究에서는 잣나무(*Pinus koraiensis* S. et Z.)를 供試材로 하여 各 蒸解因子의 變化가 脱리그닌 速度와 그 活性化에너지 및 官能基 量과 分子量 分布, 그리고 溶出 및 殘存리그닌에 직접적으로 어떤 影響을 미치는지를 動力學的으로 研究하여 針葉樹 푸로토리그닌(proto lignin)의 酸素·알칼리 脱리그닌 現象을 究明코자 하였다.

研究史

리그닌이 알칼리 存在下에서 酸素에 依해 容易하게 酸化分解된 後, 可溶化된다는 事實은 1921年 F. Fisher와 H. Schrader 등에 依해 처음으로 報告되었다.

그後 이 酸素·알칼리 處理에 依한 脱리그닌 理論을 펄프製造에 應用하려는 試圖가 꾸준히 遂行되었다.

酸素를 脱리그닌劑로 使用하기 始作한 것은 1930年의 G. A. Richter와 W. G. Campbell等이며, 木材칩

을 直接 酸素와 알칼리로 蒸解한 것은 G. C. Harris (1954)와 H. B. Marshall (1954)이 最初이다. 그러나 이들의 試罔은 알칼리 投入量이 너무 높고 蒸解溫度 역시 150°C 以上の 高溫이었기 때문에 바닐린 등의 酸化物이 얻어졌을 뿐만 아니라 收率도 極히 낮고 炭水化物的 崩괴가 심해 實用化되지 못하고 말았다. 그 後에도 이와 類似한 研究가 뒤따랐으나 모두 脫리그닌과 炭水化物的 崩괴面에서 酸素를 使用치 않는 소오다法 蒸解에 비해 劣等하여 工業化되지 못하였다. 그 理由는 칩 内部에로의 酸素침투가 어려워 蒸解가 不均一하며 溶存酸素의 濃度를 높이기 위해 高壓의 酸素壓力을 쓰지 않을 수 없고 崩괴가 심해 收率도 낮을뿐 아니라 強度마저 좋지않은 등의 欠點을 드러냈기 때문이다.

그 後 A. Robert (1964) 등이 炭水化物的 崩壊防止劑로서 마그네슘鹽, 특히 炭酸마그네슘이 有效함을 알아냄으로써 비로소 酸素 · 알칼리 蒸解에 의한 펄프製造 및 漂白法 工業化에 契機를 마련하게 되었다.

S. E. O. Noreus와 O. Samuelson (1970)은 木材칩을 初期엔 묽은 알칼리溶液과 酸素로 蒸解하다가 途中에 수산화나트륨을 追加함으로써 收率도 向上된 高白色도 펄프를 얻을 수 있음을 밝혔다.

J. H. Miner와 N. Sanyer (1974)는 針葉樹칩을 pH 8.0~9.5의 알칼리溶液中에서 溫度 100~125°C로 酸素 · 알칼리 蒸解하여 비록 強度는 약간 낮으나 同一水準의 kappa值를 지닌 크라프트 펄프보다 12% 정도 더 收率도 높은 펄프를 製造하였다.

또 이들 兩人은 두께 1mm의 소나무 후레이크(flake)를 酸素 · 탄산나트륨 1段 蒸解하여 引裂強度를 除外한 諸般 強度가 크라프트펄프와 거의 비슷하고 白色도도 높은 펄프를 얻었다.

日本 東洋펄프에서 採用하고 있는 Hopes-Doddell 法에서는 1基의 카미야 다이제스터(kamy digest-er)를 使用하여 木材칩의 수산화나트륨 前處理 蒸解와 酸素 · 수산화나트륨 蒸解를 同時에 行하는데 성공하는 등 상당한 기술적 진척이 있긴 했으나 直接 木材칩으로부터 酸素 · 알칼리 1段 蒸解로 化學펄프를 製造하는 데는 前述한 여러가지 難點이 있기 때문에 2段蒸解가 광범위하게 檢討되었다.

W. J. Connors (1975), P. Kleppe (1970), H. E. Worster (1974), A. G. Jamieson (1975), M. Nakamura (1975), R. D. McKelvey (1978) 등은 木材칩을 우선 알칼리로 前處理 蒸解하여 離解機로 解纖한 後, 2段階處理로 酸素 · 알칼리 蒸解를 行해 脫리그닌시키는 方法을 適用하였다.

K. Hata와 M. Sogo (1975)는 두께 1.5~3.0mm의 소나무 및 너도밤나무칩을 2段處理의 酸素 · 알칼리蒸解로 半化學펄프를 製造한 結果, 中性重黃酸 半化學펄프(NSSC)에 類似한 強度의 高收率 펄프를 얻었음을 報告하였다.

H. E. Worster (1974) 등은 重黃酸소다-酸素 · 알칼리 2段 蒸解로 크라프트펄프보다 7~15%나 더 收率도 높은 펄프를 製造할 수 있음을 밝혔다.

T. Nagano (1974) 등은 木材칩을 탄산나트륨으로 蒸解, 解纖한 後, 바로 酸素 · 炭酸나트륨 蒸解로 化學펄프를 製造하고 廢液은 濕式燃焼法으로 處理하여 탄산나트륨은 回收, 再使用할 수 있는 方法을 報告하였다.

J. S. Fujii (1978) 등도 역시 두께 1~2mm의 木材칩을 酸素 · 重炭酸 나트륨 蒸解하여 52~55%의 漂白펄프를 얻고 濕式燃焼法으로 廢液을 回收하였다.

J. Kido (1973) 등은 자작나무의 아스플렌트펄프를 酸素 · 알칼리蒸解하여 白色도 60% 정도의 펄프를 얻고, 이때의 廢液을 分析한 바 크라프트펄프나 소오다펄프보다 색깔이나 化學的 酸素要求量(COD) 등이 현저하게 낮음을 밝혔다.

또 R. Marton (1975) 등은 熱機械펄프를 酸素 · 알칼리蒸解하여 얻은 製紙用 펄프는 크라프트펄프보다 裂斷長과 破裂強度가 훨씬 우수함을 밝히고 引裂強度가 낮은 原因은 熱機械의 前處理解纖時의 機械的 손상때문이라고 說明하였다.

A. G. Jamieson (1975) 등은 重炭酸 나트륨으로 자작나무칩을 蒸解 解纖한 後, 酸素 · 炭酸나트륨 2段 處理 蒸解로 低 Kappa值의 高收率펄프를 製造하였다.

이밖에 D. H. Andrews (1979) 등은 소오다 · 안스라퀴논 펄프를 다시 酸素 알칼리 蒸解하여 脫리그닌시킨 結果, 同一 kappa值의 크라프트-酸素 · 알칼리 2段處理의 펄프보다 精度가 낮아짐을 밝혔다.

한편, J. E. Evan (1979) 등과 I. A. Yrjala (1978) 등은 液比를 크게한 低濃度 酸素 脫리그닌이 纖維와 溶存酸素의 結合機會를 增大시키고 均一한 混合을 유도하여 高濃度 脫리그닌의 경우보다 더 效率의 임을 報告하였다.

그러나 H. M. Chang (1974) 등은 펄프濃度 15%에서 25%까지의 濃度變化에 따른 酸素 · 알칼리 蒸解時間別處理 펄프의 kappa值를 測定한 結果, 오히려 알칼리 投入量의 경우 15%에서 脫리그닌이 느리다고 相反된 主張을 하고 있다.

P. M. Brumby (1968) 등은 라지에다 소나무와 유

칼리나무의 酸素펄프화에서 펄프의 kappa価를 10單位 低下시키는데 約 1.1%의 알칼리投入이 必要함을 밝혔으며 P. F. Nelson(1977) 등은 두께 1mm의 P. ellotti의 후레이크를 使用하여 酸素蒸解 過程에서의 알칼리投入量 및 蒸解溫度의 變化에 따른 펄프品質과 酸素溶解度를 測定, 報告하였다.

酸素·알칼리 蒸解에서의 脫리그닌 樣相과 그 物質의 消費에 關해서 살펴보면 L. Olm(1979) 등은 酸素·알칼리處理 脫리그닌이 初期의 “rapid initial delignification stage”와 후반의 “slow final delignification stage”의 2段階 模倣一次反應(pseudo-first order reaction)으로 이루어짐을 밝혔다.

K. Abrahamsson(1979) 등은 또 자작나무와 전나무 木粉의 酸素·重碳酸나트륨 蒸解時, 酸素消費量을 測定한 報告에서 闊葉樹인 자작나무가 針葉樹인 전나무의 경우보다 그 消費량이 훨씬 낮음을 究明하였다.

D. Pal(1976) 등은 유칼리 木粉을 酸素·알칼리蒸解했을때의 알칼리 濃度別에 따른 펄프의 精度 및 kappa価의 變異關係를 밝혔다. N. Hartler(1970) 등은 크라프트펄프의 酸素·알칼리 脫그리닌의 경우, kappa価의 低下에 要求되는 活性化 自由에너지가 16.5Kcal/mole 수준임을 밝혔다.

한편 酸素·알칼리 蒸解의 脫리그닌 機構에 關해서는 K. Krazel(1977), J. Nakano(1973) 등이 酸素·알칼리 蒸解液中的 酸素는 하이드록시라디칼($\cdot\text{OH}$)이나 하이드록퍼옥시 라디칼($\cdot\text{OOH}$)로서 리그닌과 반응하는데 이때 리그닌은 酸素의 電子吸引에 依해 各種 페녹시 라디칼(phenoxy radical) 및 벤질 라디칼(benzyl radical)을 生成하게 되며 여기에 $\cdot\text{OH}$ 나

$\cdot\text{OOH}$ 라디칼이 반응해서 리그닌의 低分子化가 이루어진다고 하였다. 따라서 現在까지의 여러 모델 實驗結果를 綜合한 리그닌의 低分子化 경로는 페녹시 라디칼에서부터 사이크로헥사디엔론 하이드록퍼옥사이드(cyclohexadienone hydroperoxides)를 거쳐 側鎖의 脫離, 芳香核의 開裂 및 脫메톡시기 일어나는 것으로 의견이 좁혀지고 있다.

T. Oki(1976) 등은 구아이어아실 글리세롤-베타-구아이어아실 에테르(guaiacyl glycerol- β -guaiacyl ether)의 酸素·알칼리 處理에서 아릴에테르 結合의 切斷이 比較的 容易하며 T. Aoyagi(1977) 등은 리그닌의 側鎖 α 位置에 카보닐기가 있는 경우 α 와 β 位置의 炭素間 開裂이 容易하게 일어난을 밝혔다. 酸素·알칼리 蒸解液에서 單離한 리그닌의 官能基는 M. Sogo(1973)가 밝힌바와 같이 全水酸基와 페놀性水酸基도 역시 늘어나게 된다. 同時에 水溶性 리그닌도 15~30%程度 많아 결국 酸素·알칼리蒸解過程에서 리그닌은 다른 펄프化法에서보다 더 酸化 및 低分子化됨이 밝혀지고 있다.

材料 및 方法

1. 供試材料

1.1. 供試木

江原大學校 林科大學 附屬演習林 6林班(江原道 洪川郡 北方面 北方里)에서 生長이 良好한 45年生 松나무(*Pinus koraiensis* S. et Z.)를 選定 伐採하여 供試木으로 하였다.

供試木은 Table 1과 같다.

Table 1. Age, DBH and height of Korean pine

| Species | Age (yr.) | DBH (cm) | Height (m) | Locality |
|----------------------|-----------|----------|------------|--|
| <i>P. koraiensis</i> | 45 | 32 | 13 | Bukbang-Ri, Bukbang-Myoun, Hong cheon-Gun, Gangweon-Do |

1.2. 供試木 調製

TAPPI Standard T11m-59의 試料採取 및 調製方法에 따라 供試木으로부터 30cm 두께의 圓판을 採取하여 湯밥을 낸 後 wiley mill로 이를 粉粒하고 이어 표준체로 篩分하여 40~60메시의 木粉을 調製하였다. 調製한 木粉은 實驗室內에서 含水率 8.5%까지 風

乾시켜 供試하였다.

2. 實驗方法

2.1. 酸素·알칼리蒸解 脫리그닌화

40~60메시의 供試木粉 5g(全乾무저基準)과 수산화나트륨 蒸解液을 液比 1:10의 比率로 100ml 容

Table 2. Reaction conditions for oxygen • alkali delignification of pine wood meal

| Cooking No. | Cooking temp. (°C) | NaOH charge (% on wood) | Oxygen pressure (kg/cm ² at 20 °C) |
|-------------|--------------------|-------------------------|---|
| 1 | 110 | 8 | 9 |
| 2 | 120 | 8 | 9 |
| 3 | 130 | 8 | 9 |
| 4 | 140 | 8 | 9 |
| 5 | 150 | 8 | 9 |
| 6 | 150 | 4 | 9 |
| 7 | 150 | 6 | 9 |
| 8 | 150 | 10 | 9 |
| 9 | 150 | 12 | 9 |
| 10 | 150 | 8 | 5 |
| 11 | 150 | 8 | 7 |
| 12 | 150 | 8 | 11 |
| 13 | 150 | 8 | 13 |

Liquor to wood ratio, 10:1

Reaction time, 60 min.

積의 스테인레스鋼製 볼베 (stainless steel bomb)에 함께 投入한 後, 진공펌프로 볼베內를 約 10分間 10⁻³ Torr까지 排氣시켰다가 20°C에서 所定 壓力까지 酸素를 注入하여 Table 2의 條件으로 脫리그닌을 行하였다.

蒸解는 Fig. 1에서와 같이 폴리글라이콜 (polyglycol)槽에 볼베를 沈積시킨 後 最高溫度에서 維持時

間을 60分 水準으로 固定하여 處理하였다. 이때 酸素의 溶解를 돕고 均一한 反應을 유도하기 爲해 볼베內에 테프론 內裝의 磁石式 棒 (magnetic stirring bar)을 넣어 400 rpm 速度로 교반하였다.

2.2. 脫리그닌 反應速度의 測定

(1) 脫리그닌 反應 速度常数 (k)의 測定

等溫脫리그닌 過程에서 最高溫度 維持時間 每10分마다 經時的으로 klason法에 의한 殘存리그닌을 定量하여 이 殘存리그닌의 常用對數 값을 Y軸에, 그리고 X軸엔 反應時間을 取하여 直線 半對數 그래프를 얻은 다음, 다음式으로 脫리그닌 反應速度常數를 求하였다.

$$-\frac{d\ell}{dt} = k(\ell - \ell_t), \quad k = \log(\ell - \ell_t)$$

여기서

$\frac{d\ell}{dt}$: Rate of delignification

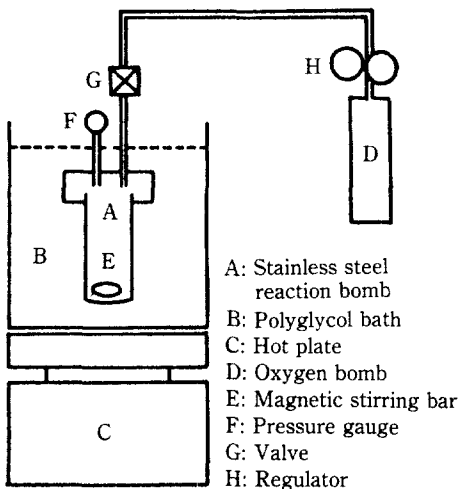
k : Rate constant

ℓ : Lignin content at zero time

ℓ_t : Lignin content at time t respectively

(2) 脫리그닌의 活性化 에너지 (E)測定

Arrhenius equation으로부터 E값을 求하기 爲해 Y軸에 各 反應速度常數 (k)의 自然對數 값을 代入하고 X軸에 反應對溫度의 逆數를 取해 一次 방정式의 直線 그래프를 얻은 다음, 그 기울기를 求하여 脫

**Fig. 1.** Reactor for oxygen•alkali delignification.

리그닌의 活性化에너지 (activation energy)를 算出하였다.

$$k = Ae^{-E/RT}$$

$$\log k = \log A - (E \log e / R) 1/T$$

여기서 $\log A$ 는 이 방정식의 切片값이고 $E \log e / R$ 는 기울기이다. 따라서 E 가 T 에 依存하기 때문에 $\log k$ 와 $1/T$ 와는 直線關係가 成立된다.

k : Rate constant

E : Arrhenius activation energy, cal/g·mole

Ae : Frequency factors

R : Universal gas constant, cal/g mole °K

T : Absolute temperature, °K

2.3. 酸素·알칼리蒸解 過程에서의 알칼리 消費

蒸解前 蒸解液中の 수산화나트륨을 0.1N 鹽酸으로 滴正하여 그 量을 測定한 다음, 蒸解完了 廢液内の 수산화나트륨을 다시 0.1N 鹽酸으로 滴定하여 殘餘 알칼리 量을 求해 그 差로 消費量을 算出하였다.

$$\text{Alkali consumption (\%)} = \frac{A-B}{A} \times 100$$

여기서

A : Amount of alkali in cooking liquor

B : Residual amount of alkali in waste liquor after reaction

2.4. 酸素·알칼리蒸解 過程에서의 酸素 消費

供試木粉과 蒸解液의 投入 및 酸素壓入을 完了한 20°C下에서의 bombe 內 酸素壓入을 精밀가스 壓力計로 精確히 量어 反應前의 酸素壓入을 求한 다음, 蒸解完了後 즉시 bombe 를 冷水로 20°C까지 急冷시켜 이때의 酸素壓入을 取하여 이 蒸解前後의 酸素壓入을 van der Waals式에 代入하여 消費된 酸素量을 定量하였다.

이때 含水率 8.5%의 木粉을 絶乾量 基準 5g이 되도록 供試하였으므로 木粉中の 水分이 0.46g인바 그 容積은 吸着水의 密度를 기준하여 0.46/1.21의 計算에서 0.38ml이 된다.

다음 絶乾木粉 5g이 차지하는 實質容積은 全乾木材 眞比重인 1.53을 基準으로 하여 5.0/1.53에서 3.27ml로 計算된다. 따라서 風乾木粉 5.46g과 蒸解液 49.62ml를 100ml容積의 反應 bombe 에 投入한 本實驗에서 酸素가 点하는 空間容積은 $100 - (49.62 + 3.27 + 0.38) = 46.73$ (ml)이었다. 이 값을 式에 代入하여 酸素 消費量을 求하였다.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad n_1, n_2 = 0.00104 (P_1 - P_2)$$

여기서

P : Oxygen pressure, kg/cm²

V : Gas volume, ℓ

R : Universal gas constant, 0.08205 $\ell \cdot \text{atm} / \text{mole} \cdot \text{K}$

a : Constant, 1.360 $\ell^2 \cdot \text{atm} / \text{mole}^2$

b : Constant, 0.03183 ℓ / mole

n_1 : Mole. of O₂ at P₁ pressure

n_2 : Mole. of O₂ at P₂ pressure

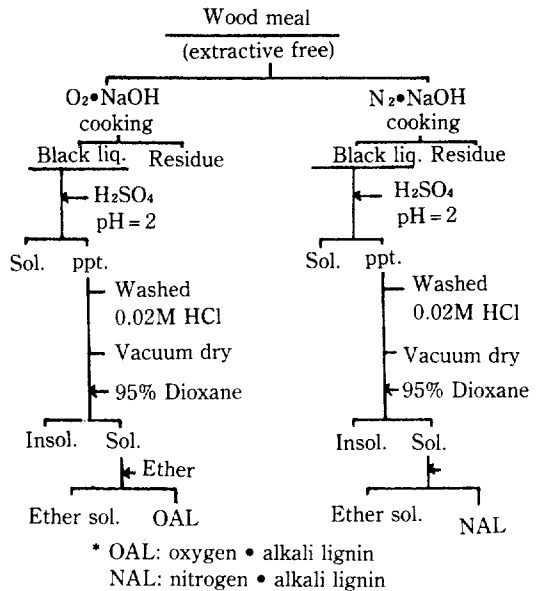


Fig. 2. Isolation of lignin preparation.

2.5. 酸素·알칼리蒸解 리그닌의 定量

蒸解完了後, 蒸解 廢液을 回收하여 Fig. 2에 示한 바와 같이 먼저 黃酸을 加해 pH2水準에서 침전 물을 얻고 이 침전물을 鹽酸溶液으로 洗淨한 다음 五酸化磷과 固型 수산화나트륨에서 真空乾燥시켜 溶出粗리그닌 (crude dissolved lignin)을 定量하였다.

다음 蒸解殘查에 對해 klason法으로 殘存리그닌量을 定量하여 木粉의 리그닌量으로부터 그 差를 求해 리그닌의 溶出百分率을 算出하였다. 이어 (木粉리그닌量 - 殘存 리그닌量) - 溶出粗리그닌量의 計算方法으로 廢液中에 溶存되어있는 水溶性 리그닌量을 求하였다.

溶出粗리그닌에 對해서는 이를 다시 10倍量의 95%디옥산으로 溶解시킨 다음 이어 15倍量의 에테르에 注入해 디옥산 可溶部, 디옥산 不溶部 및 에테르 可溶部로 区分하여 溶出 全리그닌 量에 對한 各各의 百分率을 計算하였다.

2.6. 酸素·알칼리蒸解 溶出 및 殘存 리그닌의 官能基 定量

(1) 메톡실基의 定量

TAPPI Standard T209su-72에 따라 메톡실基

測定 장치의 反應후라스크에 絶乾試料 60mg을 정확히 取해 넣은 다음, 콘덴샤를 通해 燐슬러리를 트랩의 燐가람 채우고 受器에 15ml의 브로마인(bromine) 溶液과 2 ml의 푸로피온酸(propionic anhydride)을 피펫으로 加하였다.

다음 6 ml의 요드化水素酸(hydriodic acid)을 添加한 即時 反應 후라스크를 콘덴샤에 부착시키고 이어 후라스크의 側枝를 炭酸가스供給機에 연결하였다.

그리고나서 秒當 2 방울程度의 比率로 炭酸가스를 通過시키면서 150°C의 油浴(oil bath)에서 40分間 加熱處理를 行하였다. 가열終了後 500ml 엘렌마이어후라스크에 10ml의 초산나트륨 溶液을 取해 이 溶液으로 受器의 内容物을 세척하고 이어 물을 加해 125ml로 희석시킨다음 브로마인의 갈색이 사라질 때까지 개미酸을 加해 교반하다가 다시 5~6 방울의 개미酸을 添加하여 3分間 방치하였다.

3分後 3g의 요드화카리와 15ml의 물은 黃酸을 加하고 나서 바로 0.1N 치오黃酸소오다(Na₂S₂O₃) 溶液으로 淡黃色이 나타날 때까지 적정하다가 指示藥을 加해 靑色이 사라질 때까지 적정을 계속하여 다음式으로 메톡실基를 定量하였다.

$$CH_3O(\%) = \frac{(A-B)N \times 0.00517 \times 100}{W}$$

여기서

A: ml of Na₂S₂O₃ solution required for the specimen

B: ml of Na₂S₂O₃ solution required for the blank

N: Normality of Na₂S₂O₃ solution

W: Moisture free weight of the specimen in grams

0.00517: Methoxyl in g equivalent to 1 ml of normal thiosulfate solution

(2) 카보닐基의 定量

試料 10mg을 디옥산(dioxane)과 물의 比率를 4:1로한 混合液으로 溶解시킨다음 하이드록실아민 試藥으로 이를 환류냉각하에 加熱反應시켜 이때 유리된 鹽酸을 수산화나트륨으로 적정하여 카보닐基를 定量하였다.

$$Carbonyl(\%) = (A-B) \times N \times 28.01/10W$$

여기서

A: ml of NaOH solution required for the blank

B: ml of NaOH solution required for the specimen

N: Normality of NaOH solution

W: Moisture free weight of the specimen in grams

※ Hydroxyl amine 試藥

鹽酸하이드록실아민 40g을 물 80ml와 95%에틸알코올로 희석하여 1,000ml로 한것에 0.75M 수산화나트륨 / 에틸알코올 400ml 및 0.4% 부롬페놀블루 指示藥(bromphenol blue indicator)을 添加하여 製造.

(3) 카복실基의 定量

試料 15mg을 0.1N 鹽酸 25ml에 섞어 슬러리를 만든 後, 常溫에서 24時間 방치하였다가 이를 玻璃실패로 여과한 다음 여과 殘渣를 증류수로 鹽素가 檢出되지 않을때 까지 세척하였다. 여기에서 나온 여과液과 세척液을 비이커에 옮기고 300ml의 증류수를 加해 油浴(oil bath)에서 30分間 加熱處理하였다.

加熱終了後 0.1N 수산화나트륨 溶液으로 이를 滴定하여 다음式으로 카복실基를 定量하였다.

$$Carboxyl(\%) = \frac{(A-B) \times N \times 4.5}{W}$$

여기서

A: ml of NaOH solution required for the specimen

B: ml of NaOH solution required for the blank

N: Normality of NaOH solution

W: Moisture free weight of the specimen in grams

(4) 페놀性 하이드록실基의 定量

試料 5 ml을 디옥산 처 물의 比率를 9:1로한 混合液에 溶解시켜 10ml로한 다음, 이 中 2 ml를 取하여 0.2N 수산화나트륨 溶液 5 ml와 디옥산을 함께 加해 10ml가 되도록하여 이를 알칼리性 試料溶液으로 하였다.

이어 수산화나트륨 溶液 대신 0.2N 鹽酸으로 위와 同한 方法下에 酸性 試料溶液을 調製하였다.

다음 紫外線分光光度計(Unicam Model SP-700 Double beam ultraviolet spectrophotometer)의 試料側에 알칼리性 試料溶液을, 그리고 對照側에 酸性 試料溶液을 넣어 示差 吸收 스펙트라를 求하여 ΔEi 스펙트라를 얻었다.

다음 300nm부근의 示差 吸光係數 Δa max로 부터 다음式에 依해 페놀性水酸基를 定量하였다.

$$Phenolic\ hydroxyl(\%) = \frac{17 \times \Delta a_{max}}{4,000} \times 100$$

여기서 $\Delta a_{max} : \frac{\Delta A_{max}}{g/l}$

2.7. 溶出 및 殘存 리그닌의 分光 스펙트라 測定

溶出 및 殘存 리그닌에 대해 1mg씩의 리그닌試料를 400mg의 臭化칼리움(KBr)과 잘 混合시켜 定劑 製造機로 臭化칼리움錠劑를 만든다음 赤外線 分光光度計(Perkin Elmer Model 337 Infrared spectrophotometer)를 使用하여 各 리그닌試料의 赤外線 吸收 스펙트라를 測定하였다.

2.8. 酸素·알칼리 蒸解 溶出 리그닌의 分子量 分布 測定

2cm ϕ × 40cm 크기의 유리컬럼(column)에다 48時間 동안 완충액(buffer solution)으로 팽윤시킨 Sephadex G-100을 充填하여 겔 여과(gel filtration)를 行하였다.

이때 試料液으로는 피펫으로 3ml의 蒸解廢液을

取하였으며 溶媒로는 수산화나트륨 0.3g/l 및 重碳酸나트륨 0.3g/l濃도의 混合 水溶液을 使用하였다

流出速度는 80ml/hr.로 조절하였고 후렉손클렉타(fraction collector)로 每 20ml마다의 流出液을 석영셀(quartz cell)에 넣어 分光光度計로 280nm에서의 吸光度를 測定하여 分子量分布圖를 作成하였다.

結果 및 考察

1. 酸素·알칼리 蒸解 脫리그닌에 미치는 反應因子的 影響

1.1. 反應溫度 및 反應時間의 影響

Table 3은 리그닌 含量이 28.8%인 잣나무 供試木粉을 各各 110°C, 120°C, 130°C, 140°C 및 150°C의 最高反應溫度로 60分間 等溫脫리그닌 處理(isothermal delignification)한 結果이다.

Table 3. Isothermal delignification in oxygen-alkali cooking of Korean pine wood meal

| Reaction temp.(°C) | Reaction time (min.) | Replication | | | Total | Mean | S.D. |
|--------------------|----------------------|-------------|------|------|-------|-------|-------|
| | | I | II | III | | | |
| 110 | 0 | 28.8 | 28.8 | 28.8 | 86.40 | 28.80 | 0 |
| | 10 | 24.2 | 24.4 | 24.3 | 72.90 | 24.30 | 0.099 |
| | 20 | 22.8 | 23.5 | 23.4 | 69.70 | 23.23 | 0.378 |
| | 30 | 21.7 | 22.3 | 22.1 | 66.10 | 22.03 | 0.305 |
| | 40 | 20.7 | 20.8 | 20.4 | 61.90 | 20.63 | 0.208 |
| | 50 | 18.7 | 19.2 | 18.9 | 56.80 | 18.93 | 0.251 |
| | 60 | 17.8 | 18.0 | 17.4 | 53.20 | 17.73 | 0.305 |
| 120 | 0 | 28.8 | 28.8 | 28.8 | 86.40 | 28.80 | 0 |
| | 10 | 23.2 | 22.7 | 22.8 | 68.70 | 22.90 | 0.264 |
| | 20 | 21.3 | 21.8 | 21.7 | 64.80 | 21.60 | 0.264 |
| | 30 | 20.6 | 20.3 | 20.4 | 61.30 | 20.43 | 0.152 |
| | 40 | 19.5 | 19.0 | 19.2 | 57.70 | 19.23 | 0.251 |
| | 50 | 18.2 | 17.8 | 17.6 | 53.60 | 17.87 | 0.305 |
| | 60 | 16.4 | 16.1 | 16.3 | 48.80 | 16.27 | 0.152 |
| 130 | 0 | 28.8 | 28.8 | 28.8 | 86.40 | 28.80 | 0 |
| | 10 | 21.3 | 21.4 | 21.0 | 63.70 | 21.23 | 0.208 |
| | 20 | 19.4 | 19.5 | 19.9 | 58.80 | 19.60 | 0.264 |
| | 30 | 18.2 | 17.9 | 17.8 | 53.90 | 17.97 | 0.207 |
| | 40 | 16.9 | 16.5 | 17.0 | 50.40 | 16.80 | 0.264 |
| | 50 | 15.1 | 15.7 | 15.3 | 46.10 | 15.37 | 0.305 |
| | 60 | 14.1 | 13.7 | 13.5 | 41.30 | 13.77 | 0.305 |
| 140 | 0 | 28.8 | 28.8 | 28.8 | 86.40 | 28.80 | 0 |
| | 10 | 17.3 | 17.4 | 17.8 | 52.50 | 17.50 | 0.264 |

| Reaction temp. (°C) | Reaction time (min.) | Replication | | | Total | Mean | S.D. |
|---------------------|----------------------|-------------|------|------|-------|-------|-------|
| | | I | II | III | | | |
| 140 | 20 | 15.5 | 14.9 | 15.3 | 45.70 | 15.23 | 0.305 |
| | 30 | 13.1 | 12.7 | 12.7 | 38.50 | 12.83 | 0.230 |
| | 40 | 11.3 | 11.1 | 10.9 | 33.30 | 11.10 | 0.199 |
| | 50 | 9.5 | 9.7 | 10.0 | 29.20 | 9.73 | 0.251 |
| | 60 | 8.3 | 7.9 | 8.2 | 24.40 | 8.13 | 0.208 |
| 150 | 0 | 28.8 | 28.8 | 28.8 | 86.40 | 28.80 | 0 |
| | 10 | 13.0 | 13.3 | 13.4 | 39.70 | 13.23 | 0.208 |
| | 20 | 10.1 | 9.6 | 9.7 | 29.40 | 9.80 | 0.264 |
| | 30 | 7.9 | 7.6 | 7.7 | 23.20 | 7.73 | 0.152 |
| | 40 | 5.9 | 6.0 | 6.4 | 18.30 | 6.10 | 0.264 |
| | 50 | 4.6 | 4.9 | 4.7 | 14.20 | 4.73 | 0.152 |
| | 60 | 3.4 | 3.5 | 3.3 | 10.20 | 3.40 | 0.100 |

Table 4. Analysis of variance for isothermal delignification

| Source | D.S. | S.S. | M.S. | F. |
|--------------|------|-----------|---------|-------------|
| Total | 104 | 5,185.71 | | |
| Main plot | | | | |
| Replication | 2 | 0.016 | 0.008 | |
| Time | 6 | 3,069.453 | 511.576 | 7,628.932** |
| Error | 12 | 0.805 | 0.067 | |
| Sub plot | | | | |
| Temp. | 4 | 40.434 | 13.478 | 268.359** |
| Time x Temp. | 24 | 2,072.191 | 86.341 | 1,719.151** |
| Error | 56 | 2,813 | 0.050 | |

Table 5. Difference between average value of Table 4, and its significance at five percent level

| Time (min.) Temp. (°C) | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | Mean |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 110 | 28.80 | 24.30 | 23.23 | 22.03 | 20.63 | 18.93 | 17.73 | 22.23 |
| 120 | 28.80 | 22.90 | 21.60 | 20.43 | 19.23 | 17.87 | 16.27 | 21.01 |
| 130 | 28.80 | 21.23 | 19.60 | 17.97 | 16.80 | 15.37 | 13.77 | 19.07 |
| 140 | 28.80 | 17.50 | 15.23 | 12.83 | 11.10 | 9.73 | 8.13 | 14.76 |
| 150 | 28.80 | 13.23 | 9.80 | 7.73 | 6.10 | 4.73 | 3.40 | 10.54 |
| Mean | 28.80 | 19.83 | 17.89 | 14.65 | 14.77 | 13.32 | 11.86 | 17.48 |

L.S.D. [(W₂) - (W₁)] = 0.206L.S.D. [(W₁M₂) - (W₁M₁)] = 2.99L.S.D. [(M₂) - (M₁)] = 0.139L.S.D. [(W₂M₁) - (W₁M₁)] = 2.60

이 結果에서 볼 수 있는 바와 같이 酸素·알칼리 蒸解에서 反應溫度와 時間은 脫리그닌에 各各 決定的인 影響을 미칠 뿐만 아니라 交互效果面에서도 Table 4 및 5에서와 같이 高度의 有意性을 나타냈다. 同一한 反應時間에서도 各 反應溫度에 따라 현저한 脫리그닌 量의 差異를 보여, 110℃의 경우, 10分 反應에서 24.3%殘存리그닌 含量을 지녀 겨우 4.5%만의 리그닌이 木粉에서 除去되는데 反해, 150℃의 경우에 殘存리그닌 含量이 13.2%로 純리그닌 量의 半以上이 溶出되는 急速한 脫리그닌 現象을 나타냈다. 同時에 10分以後의 脫리그닌 程度는 各 溫度水準 共히 急激히 鈍化되면서 거의 一定比率의 脫리그닌만이 이루어지는 傾向을 나타냈다.

이처럼 酸素·알칼리 蒸解의 脫리그닌이 初期에 급속히 이루어 짐은 알칼리 单独 蒸解의 경우와 달리 酸素의 添加로 T. Oki(1976), T. Aoyagi(1977) 및 K. Krazel(1977) 등이 밝힌 機構와 같이 리그닌의 酸化 및 低分子化가 보다 促進되기 때문인 것으로 판단된다. 이러한 實驗結果는 T. N. Kleinert (1975)의 報告와 一致되는 傾向이었다.

한편, 反應溫度에 있어 130℃이하의 低温 蒸解는 脫리그닌에 그다지 效果的인 溫度水準이 되지 못한 것으로 판단되었다.

이처럼 酸素·알칼리 蒸解에서의 脫리그닌이 一般 펄프화法, 특히 크라프트 蒸解의 溫度水準인 170℃ 程度까지 高温處理할 必要는 없으나, 적어도 140℃ 以上은 되어야 할 것으로 本 實驗에서 밝혀졌다. 이는 G. Meshitsuka(1968) 등이 報告한 것 과 것이 酸素·알칼리 蒸解에 의한 脫리그닌이 主로 라디칼反應에 依하기 때문에 一定溫度 以上에서야 비로소 라디칼이 活性化되는데 기인한 것이 아닌가 사료된다.

1.2. 알칼리 投入量의 影響

Fig. 3에서와 같이 酸素·알칼리 蒸解에서의 알칼리 投入量은 脫리그닌에 민감한 影響을 미치는 것으로 나타났다.

4%에서부터 12%까지 2%差異로 알칼리 投入量을 變化시켰을 때의 殘存리그닌 量을 定量한 結果, 4%알칼리 投入時의 10.7%水準에서 9%의 3.4% 殘存리그닌 含量까지는 投入量 變化에 따른 脫리그닌의 差異가 크나 8%以上の 알칼리 投入에서는 거의 一定해지는 傾向을 드러냈다.

이러한 實驗結果는 H. M. Chang (1973) 등이 高收率 소나무 소오다 펄프로 행한 酸素·알칼리 蒸解 報告와 一致하였다.

D. F. Nelson(1977)은 알칼리 投入量을 달리하여

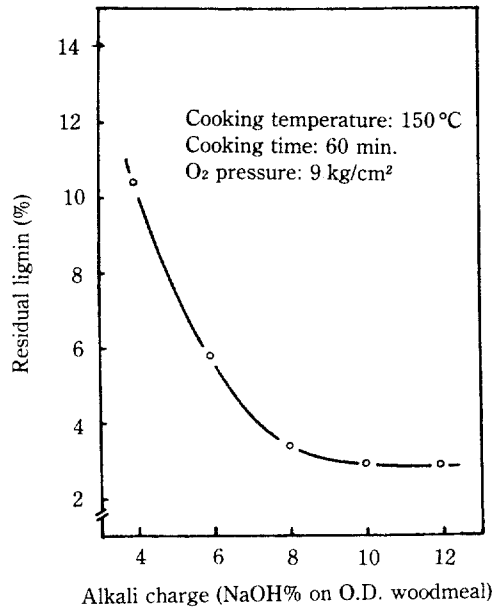


Fig. 3. Effect of alkali charge on delignification in oxygen • alkali pulping

酸素펄프화를 행한 報告에서 一定水準까지의 알칼리 投入에서는 脫리그닌反應이 促進되나 그以上이 되면 급격히 脫리그닌 速度가 떨어짐을 밝히고, 이는 알칼리 投入量이 늘어감에 따라 蒸煮液의 알칼리 濃度增大로 酸素의 溶解度가 低下되기 때문이라고 解明하였다. I. L. Landucci(1974)등도 역시 低濃度 알칼리 溶液의 酸素溶解度가 더 높음을 밝혀 이를 뒷받침해 주고 있다.

一般的으로 酸素·알칼리 蒸解에서의 過度한 알칼리投入은 脫리그닌의 促進보다는 오히려 炭水化物的 붕괴를 招來하여 펄프의 收率과 強度低下를 수반하기 때문에 適正 알칼리濃度의 維持라고 하는 것이 특히 酸素·알칼리蒸解 脫리그닌 反應에서는 重要視된다. 따라서 B. M. Jo(1979)의 報告에서와 같이 8~10%以上の 過多한 알칼리 投入은 불필요한 것으로 판단된다.

1.3. 酸素壓力의 影響

Fig. 4는 5 kg/cm²에서부터 2 kg/cm²壓力간격으로 最大 13kg/cm²까지에 걸친 酸素壓力의 變化가 脫리그닌에 어떤 影響을 미치는지를 측정한 結果이다.

酸素壓力이 높아감에 따라 同一한 蒸解條件下에서도 脫리그닌量은 상대적으로 增大되었는데 그 幅은 9 kg/cm²까지는 뚜렷하나 9 kg/cm²을 경계로 殘存

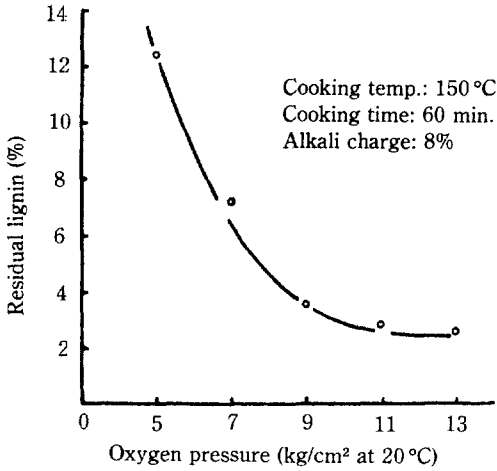


Fig. 4. Effect of oxygen pressure on delignification in oxygen-alkali pulping.

리그닌 量엔 거의 差를 보이지 않을 만큼 급속한 減少傾向을 들어왔다.

이러한 傾向은 J. I. Kido (1973) 등과 B. M. Jo (1979)의 報告와도 대략 一致되는 것이었는데 이는 K. Abrahamsson과 O. Samuelson (1979)이 밝힌 바와 같이 酸素壓力의 增加에 따라 酸素의 溶存量도 增大되나 一定한 溶解水準에 이르면 그 以上으로 壓力이 높아질지라도 溶存酸素量이 늘어나지 않기 때문인 것으로 보여진다.

따라서 9 kg/cm²의 酸素壓力水準까지엔 溶存酸素의 增加로 酸素의 하이드록시 라디칼($\cdot\text{OH}$)이나 하이드록퍼옥시 라디칼($\cdot\text{OOH}$)의 수가 늘어나 이들이 리그닌의 케녹시라디칼이나 벤질라디칼과 結合하여 이를 低分子化시켜 溶출을 유도하므로 殘存리그닌量이 3.4%水準에 달하게 되나 그 以上の 高壓에서는 더 以上の 리그닌 溶출이 뚜렷하지 못해 脫리그닌作用은 정체상태에 머무르게 되는 것으로 볼 수 있다. 결국 本 實驗結果로는 9 kg/cm²水準의 酸素壓力이 酸素·알칼리蒸解 脫리그닌에 가장 效果的인 것으로 판단되었다.

2. 酸素·알칼리蒸解의 脫리그닌 反應速度

2.1. 脫리그닌 樣相

Fig. 5는 Table 3의 結果를 토대로 酸素·알칼리蒸解에서의 脫리그닌 樣相을 파악코자 反應時間別에 따른 蒸解木粉의 殘存리그닌量을 定量하여 이를 半對數 그래프(semi log graph)에 示한 것이다.

이 結果에서와 같이 酸素·알칼리 蒸解에서 리그

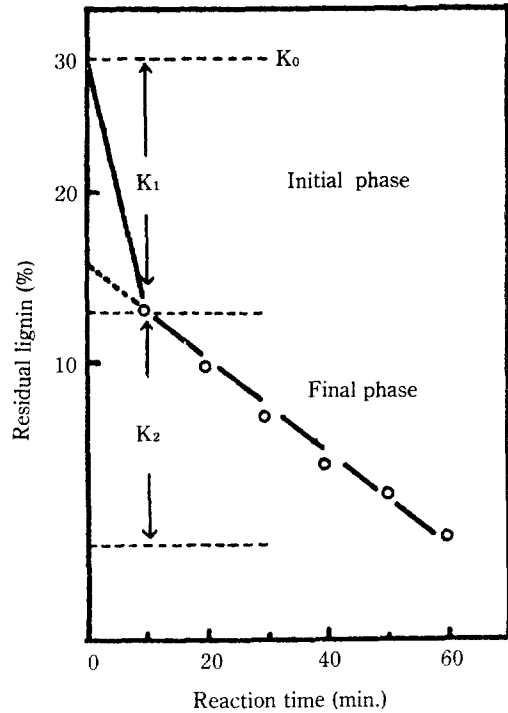


Fig. 5. Pattern of delignification in oxygen-alkali pulping.

닌은 初期의 急速한 脫리그닌 段階인 "rapid initial delignification stage"와 後半의 "slow final delignification stage"의 2段階 模疑 一次反應(pseudo-first order reaction)過程을 거쳐 溶出됨을 알 수 있었다. 이때 K₀는 蒸解前 供試 質나무木粉의 리그닌 含量인 28.8%이며 K₂는 "slowly eliminated lignin" 量을, 그리고 K₀-K₂=K₁는 "easily eliminated lignin" 量을 各各 表示한 것으로 反應溫度 150°C에 酸素壓力을 9 kg/cm²으로 하고 알칼리 投入量을 8%로 고정한 경우, K₁은 15.6%였으며 K₂는 9.8%水準이었다.

反應初期에서의 脫리그닌率은 蒸解溫度에 따라 110°C에서의 16%水準에서 150°C의 54%範圍에 걸친 差異를 보였으나 平均하여 木粉리그닌 量의 2/5 以上이 이때 溶出되는 추세였다. 이러한 傾向은 T. N. Kleinert (1976)가 밝힌 바와 같이 알칼리펄프化法의 典型的인 脫리그닌樣相으로 간주되는데 I. L. Landucci와 N. Sanyer (1974)의 酸素漂白에서도 이와 同一한 實驗結果가 報告된 바 있다.

한편, L. Olm (1979)은 이와달리 크라프트蒸解의 脫리그닌은 3段階로 이루어짐을 밝혔다. 즉 순알칼리

소비량의 약60%가 소모되면서 炭水化物的 상당량이 急速히 溶出되지만 脱리그닌은 오히려 지지부진한 初期段階과 炭水化物的 溶出이 있긴하나 대부분의 리그닌이 溶出되는 “bulk delignification”의 第2段階, 그리고 脱리그닌 速度가 줄면서 反面에 알칼리 消費가 增大되는 同時에 많은 量의 炭水化物이 溶出되는 第3段階의 “residual delignification”段階로 区分하였다. 그러나 酸素·알칼리 蒸解는 初期에 알칼리와 酸素소비가 크면서 同時에 리그닌 溶出이 急速한 “bulk delignification”단계와 이에 뒤이은 거의 一定한 水準의 脱리그닌 및 알칼리와 酸素 소비경향을 보이는 “residual delignification”段階로 확연히 区分되었다.

一般的으로 高温処理 크라프트 蒸解의 경우 “bulk delignification”段階에서 2/3程度의 리그닌이 溶出됨에 비해 本 實驗에서 平均하여 2/5水準이란 過少值가 얻어진 것은 110~150℃의 比較의 低温에서 酸素·알칼리 蒸解한 탓으로 여겨진다. 이러한 “bulk delignification”段階에서의 脱리그닌 促進은 熱相同(ther-

mal homolysis)으로 리그닌의 巨大分子가 急速히 破碎分裂되기 때문이며 “residual delignification”에서의 鈍化는 이에 形成된 遊離라디칼들이 다시 縮合(condensation), 그라프트(grafting) 및 라디칼轉位(radical transfer)와 같은 2次的 反應을 遂行하기 때문인 것으로 볼 수 있다. T. N. Kleinert(1975)는 185℃의 高温 에틸알코올-물 蒸解(ethanol-water delignification)實驗에서 “bulk delignification”이 10分以內的 反應初期에서 完了됨을 報告했는데 比較의 低温에서 酸素·알칼리 蒸解를 行한 本 實驗에서도 이와 一致되는 結果值를 나타냈다.

2.2. 脱리그닌反應 速度常数(k)의 값

Table 6은 酸素·알칼리蒸解의 脱리그닌 反應速度를 求하고자 各 蒸解温度別로 反應時間에 對한 殘存리그닌 量을 定量하여 그 對數값을 半對數 그래프 상에 描입해 회귀식을 算出한 것으로 反應時間과 殘存리그닌量 間에는 高度의 有意性을 지니는 相關關係가 있었다.

Table 6. The regression equation of isothermal delignification in oxygen • alkali pulping

| Reaction temp. (°C) | Regression equation | Correlation | F. ratio |
|---------------------|------------------------------------|-------------|----------|
| 110 | $Y = 1.4204 - 4.81 \cdot 10^{-4}X$ | -0.9947 | 375.51** |
| 120 | $Y = 1.3930 - 2.88 \cdot 10^{-3}X$ | -0.9953 | 421.10** |
| 130 | $Y = 1.3654 - 3.65 \cdot 10^{-3}X$ | -0.9977 | 880.95** |
| 140 | $Y = 1.3108 - 6.63 \cdot 10^{-3}X$ | -0.9993 | 2750.6** |
| 150 | $Y = 1.3216 - 1.14 \cdot 10^{-2}X$ | -0.9987 | 1473.4** |

Table 7은 Table 6의 회귀식으로부터 $k = \log(\ell - \ell t)$ 의 計算方法에 따라 알칼리 投入量 8%, 酸素 壓力 9 kg/cm², 液比 1 : 10의 條件下에 60分間 等温 酸素·알칼리 蒸解한 경우의 各 蒸解温度別 脱리그닌 反應速度常數를 測定한 것이다.

또 Table 8은 脱리그닌 方法別에 따른 反應速度의 比較를 爲해 同一蒸解條件으로 酸素·알칼리 蒸解와 窒素·알칼리 蒸解 脱리그닌을 行하였을 때의 反應速度常數를 測定한 것이다.

그런데 이 各 직선회귀식의 切片(intercept) 값이 本來의 木粉리그닌 含量보다 훨씬 낮은 값으로 나타났습니다. 即, 150℃의 경우 供試木粉의 리그닌含量 28.8%에 비해 그 회귀식 $Y=1.2316-0.00114X$ 의 切片값은 17.05% 水準이었다. 이러한 差異는 脱리그닌 樣相에서 言及한 바와 같이 酸素·알칼리 蒸解에

서 리그닌이 10分程度 初期단계에서 급속히 溶出되므로 그 反應速度가 너무 빨라 反應初期의 經時的인 리그닌 溶出量을 測定하기가 곤란한데서 온 結果이다.

Table 7. Rate constant(k) and Q₁₀ value of oxygen • alkali delignification

| Reaction temp. (°C) | Rate constant k(1/hr.) | Q ₁₀ |
|---------------------|------------------------|-----------------|
| 110 | 0.17 | 0 |
| 120 | 0.18 | 1.06 |
| 130 | 0.22 | 1.22 |
| 140 | 0.40 | 1.82 |
| 150 | 0.71 | 1.78 |

Table 8. Comparison of rate constant at same cooking conditions in various delignification system

| Delignification system | Delignification rate constant k(l/hr.) |
|---|--|
| Oxygen •alkali pulping Alkali charge: 8% NaOH Oxygen pressure: 9 kg/cm ² Temperature: 150°C | 0.71 |
| Caustic soda pulping Alkali charge: 8% NaOH Nitrogen pressure: 0 kg/cm ² Temperature: 150°C | 0.23 |
| Liquor to wood ratio, 10:1 | |

Table 7에서와 같이 酸素 · 알칼리 蒸解에서의 脫리그닌 反應速度常數는 0.17에서 부터 0.71程度로서 蒸解溫度가 높아짐에 따라 그 값은 增大되는 경향이 있다. 蒸解溫도의 差異가 脫리그닌反應速度常數에 어떤 影響을 미치는지를 파악하기 위해 Q_{10} 값도 함께 求했다.

一般적으로 化學反應은 그 反應溫度가 높아지면 그 反應速度도 빨라지는데 常例로서, 反應溫度가 10°C 높아짐에 따라 대략 그 反應速度는 倍가 되는데 本 實驗結果는 110°C에서 130°C까지는 Q_{10} 값이 그다지 크지 않다가 130°C 이상의 反應溫度水準에서야 비로서 倍에 가깝게 되는 특징을 보였다.

Table 8의 結果와 같이 같은 알칼리系 펄프化法에 屬하면서도 소오다 单独 蒸解의 경우가 0.23임에 비해 酸素 · 알칼리 蒸解는 0.71로서 3倍이상이나 그 反應速度常數가 큰 값을 나타낸것은 酸素의 添加가 알칼리 蒸解의 경우, 脫리그닌에 극히 効果의임을 立証한 것으로 볼 수 있을 것이다.

以上の 結果를 종합하여 볼 때, 酸素 · 알칼리 蒸解의 脫리그닌 反應速度는 主로 反應溫度에의 依存性이 큼을 確인할 수 있었다.

F. F. Nelson(1977) 등은 엘리오트 소나무(*P. elliotti*) 木粉의 酸素 · 알칼리 蒸解 實驗에서 그 脫리그닌 反應速度常數가 反應溫度 135°C일때 0.60이던 것이 145°C로 10°C 높아짐에 따라 1.15로 倍가 됨을 報告하여 J. E. Evan(1979)과 같이 反應溫度가 脫리그닌 速度와 그 리그닌 溶出量에 가장 큰 影響을 미친

다고 주장하므로서 本 實驗結果를 뒷받침 해주고 있다.

또 L. Olm(1979)은 크라프트 蒸解에서의 反應溫度別 反應速度常數 比를 比較하여 K120/K110의 경우 1.27, K150/K140의 경우 1.53임과 같이 反應溫度가 높을수록 反應速度常數의 比, 即 Q_{10} 값이 커감을 밝혔는데 本 實驗結果의 Q_{10} 값의 增大도 이와 一致되는 傾向을 나타냈다.

한편 T. N. Kleinert(1976)는 일련의 實驗에서 酸素 · 알칼리 脫리그닌의 反應速度常數가 크라프트法보다 1.5倍나 되고 소오다法보다는 무려 4倍나 큼을 밝혀 酸素의 脫리그닌 促進機能의 우수함을 證明하였다. 다만 本 實驗結果는 소오다法에 비해 3倍程度로 약간 過少值를 보였는데 이는 供試樹種과 蒸解條件이 서로 相異한 때문인 것으로 보여진다.

2.3. 脫리그닌 反應의 活性化 에너지 (E) 값

110°C에서 10°C 간격으로 等溫處理한 酸素 · 알칼리 蒸解의 活性化에너지 (E) 값은 27, 756 cal/mole이었다.

Table 9. Relationship between temperature and rate constant in oxygen •alkali delignification

| Temperature (°C) | X (l/T) (°K ⁻¹) | Y (ln R x 10 ⁶) (sec. ⁻¹) |
|------------------|-----------------------------|---|
| 110 | 2.610 x 10 ⁻³ | 1.491 |
| 120 | 2.542 x 10 ⁻³ | 1.609 |
| 130 | 2.480 x 10 ⁻³ | 1.810 |
| 140 | 2.420 x 10 ⁻³ | 2.408 |
| 150 | 2.353 x 10 ⁻³ | 2.982 |

Table 9는 이 活性化에너지 값을 算出하기 爲한 前段階로 Arrhenius式의 兩邊에 對數를 取하여 $\log k = \log A - E/2.303R \times 1/T$ 로 變型시킨 다음 $\log k$ 와 $1/T$ 의 關係가 $\tan \theta = -E/2.303R$ 기울기의 直線으로 나타나는 性質을 利用하여 各 反應絕對溫度와 그 溫度에서의 脫리그닌 反應速度常數(k)의 自然對數 값을 各各 X와 Y로 整理하여 表示한 것이다.

또 Fig. 6은 Table 9의 X와 Y 값을 그래프상에 代入하여 $\log A$ 의 切片値와 $\tan \theta = -E/2.303R$ 의 기울기를 지니는 직선 방정식을 유도한 것으로 110°C에서 150°C에 걸친 $\log k$ 와 $1/T$ 間的 關係는 $Y = 17.122 - 6065.5X$ 로 ($r = -0.948$) 표시되는 一次방정식의 직선關係가 形成되었다. 따라서 이 직선 방정식의 기

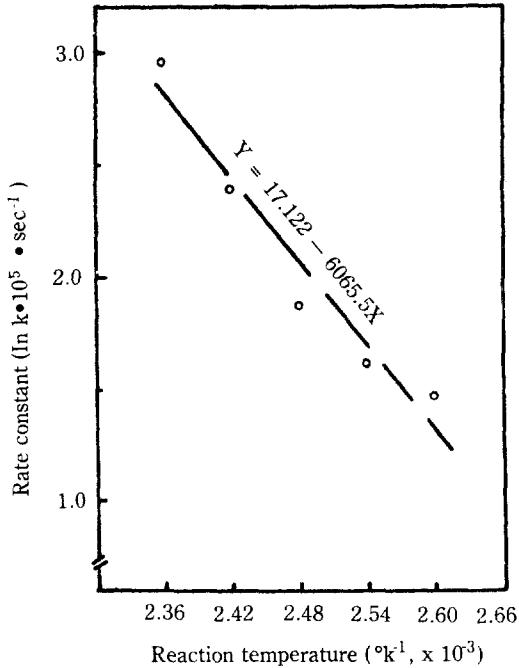


Fig. 6. Effect of temperature on the rate constant.

을기를 計算하여 脫리그닌에 要한 活性化 에너지 값 을 求한 바 28×10^3 cal/mole水準이었다.

이러한 本 實驗의 結果値는 T. N. Kleinert (1976) 가 가문비나무 木粉을 實驗하여 얻은 21.0×10^3 cal/mole보다 높은데 이는 本 實驗의 供試木인 잣나무 木粉의 리그닌 含量이 比較的 높은데 연유한 結果로 보여진다. 그러나 이러한 水準의 活性化 에너지 값은 크라프트法이나 소오다法의 一般的인 活性化에너지 값인 32.0×10^3 cal/mole水準에 比해서는 훨씬 낮았다.

그 理由는 소오다法에서는 리그닌의 再縮合이 甚해 比較的 그 溶出이 어려운데 比해 크라프트法에서는 黃化水素이온이 리그닌의 2次的 縮合을 억제하여 보다 易溶化가 도모되며 酸素·알칼리 蒸解의 경우 酸素의 脫리그닌 促進效果가 더 두드러지기 때문인 것으로 볼 수 있다. 이러한 類推는 같은 알칼리系 蒸解法에 屬하는 이들 세가지 脫리그닌 方法에서의 반응속도 常數의 比較에서도 同一한 추세를 나타내는 것으로도 可能하였다.

3. 酸素·알칼리 蒸解 過程에서의 알칼리消費

Table 10 및 11은 酸素·알칼리 蒸解過程에서 脫

Table 10. Alkali consumption in the oxygen • alkali delignification at constant temperature (150°C)

| Reaction time (min) | Alkali consumption (%) | Replication | | | Total | Mean | S.D. |
|---------------------|------------------------|-------------|------|------|-------|-------|-------|
| | | I | II | III | | | |
| 0 | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 10 | | 48.7 | 49.1 | 48.5 | 146.3 | 48.77 | 0.303 |
| 20 | | 53.2 | 52.8 | 53.1 | 159.1 | 53.03 | 0.207 |
| 30 | | 55.4 | 54.9 | 55.2 | 165.5 | 55.17 | 0.251 |
| 40 | | 56.8 | 56.6 | 56.9 | 170.3 | 56.77 | 0.153 |
| 50 | | 57.6 | 57.2 | 57.8 | 172.6 | 57.53 | 0.304 |
| 60 | | 58.5 | 57.9 | 58.0 | 174.4 | 58.13 | 0.320 |

Table 11. Analysis of variance for alkali consumption

| Source | D.F. | S.S. | M.S. | F. |
|---------------|------|-------|--------|--------|
| Total | 20 | 7937 | | |
| Reaction time | 6 | 7936 | 1323 | 2218** |
| Error | 14 | 0.835 | 0.0596 | |

L.S.D. 0.05 = 0.428

Table 12. pH of black liquor in oxygen • alkali delignification at the constant temperature (150 °C)

| pH of black liquor Reaction time (min.) | Replication | | | Total | Mean | S.D. |
|--|-------------|------|------|-------|-------|-------|
| | I | II | III | | | |
| 0 | 13.2 | 13.6 | 13.5 | 40.3 | 13.43 | 0.208 |
| 10 | 10.3 | 10.1 | 10.2 | 30.6 | 10.20 | 0.099 |
| 20 | 9.8 | 9.5 | 9.8 | 29.1 | 9.70 | 0.173 |
| 30 | 9.1 | 8.7 | 8.9 | 26.7 | 8.90 | 0.199 |
| 40 | 8.2 | 8.4 | 8.3 | 24.9 | 8.30 | 0.099 |
| 50 | 7.9 | 7.8 | 7.8 | 23.5 | 7.83 | 0.057 |
| 60 | 7.4 | 7.5 | 7.3 | 22.2 | 7.40 | 0.099 |

Table 13. Analysis of variance for pH of black liquor in oxygen•alkali delignification

| Source | D.F. | S.S. | M.S. | F. |
|---------------|------|--------|--------|---------|
| Total | 20 | 75.03 | | |
| Reaction time | 6 | 74.74 | 12.46 | 594.9** |
| Error | 14 | 0.2932 | 0.0209 | |

L.S.D. 0.05 = 0.253

리그닌에 소비된 알칼리, 即 수산화나트륨의 量을 反應時間 10분간격마다 定量한 結果이며 Table 12 및 13은 이 알칼리 消費와 관련된 蒸解廢液의 pH를 同時에 測定한 것이다.

Table 10의 結果에서와 같이 수산화나트륨은 反應初期인 10분頃に 投入總量의 約 1/2가량이 급속히 소모되고 그以後의 소비는 완만한 減少推勢를 나타냈다. 이러한 수산화나트륨의 消費傾向은 脫리그닌 傾向과 類似하였다. 따라서 수산화나트륨은 反應初期에서는 주로 리그닌의 溶出에 그 대부분이 소비되나 10分以後의 완만한 소비는 리그닌의 分解로 生成되는 有機酸의 中和에 消費되는 것으로 판단된다.

蒸解溫度 150°C의 경우, 리그닌 1g溶出에 소모된 수산화나트륨의 量은 0.18268g이었다. T. N. Kleiner (1976)의 報告에 依하면 이러한 酸素·알칼리 蒸解 脫리그닌反應에서의 알칼리 消費는 急速 소모되나 蒸解나 크라프트蒸解의 경우보다 3倍程度 큰 것으로 밝혀져 있다.

Fig. 7은 酸素·알칼리 蒸解終了後, 各 等溫反應溫度에서의 廢液內 잔여 수산화나트륨量을 定量하여反應溫도와 잔여 알칼리 量間의 關係를 검토한 것으로 兩者間에는 $Y = 0.2761 - 0.00073X$ ($r = 0.987$)로 表示되는 高度의 有意性을 지닌 直線회귀식이 成立되었다.

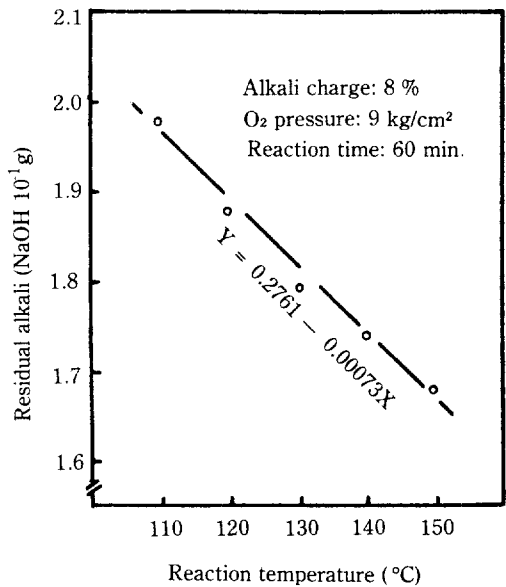


Fig. 7. Residual alkali versus reaction temperature in oxygen • alkali delignification.

酸素·알칼리 蒸解에서는 蒸解廢液의 pH가 最初의 強鹼基性에서 부터 漸次 酸化反應에 依해 生成되는 有機酸의 影響을 받아 中性내지 微酸性으로 變化되

는게 一般的인 바 Table 12 및 13에서와 같이 本 實驗에서의 廢液도 이러한 pH低下傾向을 보이긴 했으나 K. Hata(1973) 등의 경우와는 달리 低濃度 短時間蒸解를 도모하기 위해 液比를 크게함과 同時에 수산화나트륨 投入量도 약간 높였기 때문에 그 pH가 比較的 中性에 가까운 7.4의 微塩基性으로 나타났다.

木材의 리그닌은 酸素·알칼리 蒸解에서 주로 케놀레이트 陰이온(phenolate anion)의 酸化에 의해 低分子化되는데 蒸解가 進行됨에 따라 脫色특질과 側鎖의 開裂이 더욱 活発해져 최종적으로는 카복실酸과 二酸化炭素 등이 生成되므로 蒸解液中的의 알칼리가 이들 有機酸의 中和에 消費되어 蒸解液의 pH를 低下시키게 된다. 이때 이들 酸의 中和에 蒸解液中的의 알칼리가 消費되어 어느 水準以下로 pH가 떨어지면 脫리그닌 速度는 갑자기 鈍化되는 것이 本 酸素·알칼리 蒸解 脫리그닌의 特徴的인 事實으로 確認되었다.

H. M. Chang(1973)은 100~140℃溫度範圍로 高收率펄프를 2段 酸素·알칼리 蒸解해본 結果, 脫리그닌 反應速度의 分岐점이 pH10 前後임을 報告하였으며, T. Nishida(1974) 등이 MWL을 使用해서 行한 實驗에서도 역시 pH 10부근이 脫리그닌 速度의 전환점임을 밝혀 Table 12 및 13의 本 實驗結果와 一致됨을

알 수 있었다. D. M. Martin(1957)은 脫리그닌 메카니즘이 同一한 過酸化劑漂白 實驗에서 各 pH水準에서의 脫리그닌 反應速度를 比較해본 結果, pH 12일 때가 pH 10일 때보다 3倍 以上 빠름을 알아냈다.

이 밖에 K. Abrahamsson(1976)도 리그닌의 分解 및 溶出速度가 酸素·알칼리 蒸解液의 pH 10을 경계로 현저히 變化된다고 주장하였다. 이와같은 脫리그닌 反應의 pH依存性을 究明하기 爲하여 T. Aoyagi(1979)는 아포시놀(apocynol)과 아세토구아이아콘 單位體(acetoguaiacone) 및 알파-(2-메톡시 페녹시)-베타-하이드록시 푸로키오베라트론 모델化合物(α -(2-methoxy phenoxy)- β -hydroxy propioveratron)을 酸素·알칼리 蒸解한 後, 그 分解物과 縮合物의 生成機構를 檢討하였으나 단지 케놀성 水酸基의 酸化가 케놀레이트 陰이온을 經유하는 것이 容易하기 때문일 것이라는 說明밖에 못하고 있는 실정으므로, 今後 이에 着한 보다 집중적인 研究가 必要한 것으로 판단된다.

4. 酸素·알칼리 蒸解過程에서의 酸素消費

Table 14와 15는 脫리그닌 反應時間에 따른 酸素의 經時的 消費量을 測定, 分析한 結果이다.

Table 14에서와 같이 酸素消費 역시 反應初期에서

Table 14. Oxygen consumption in oxygen·alkali delignification at the constant reaction temperature (150°C)

| Oxygen consumption (%) | Replication | | | Total | Mean | S.D. |
|------------------------|----------------------|-------|-------|--------|-------|-------|
| | Reaction time (min.) | I | II | | | |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 10 | 52.73 | 53.08 | 54.27 | 160.08 | 53.36 | 0.807 |
| 20 | 68.07 | 61.04 | 59.88 | 181.79 | 60.60 | 0.626 |
| 30 | 64.27 | 65.42 | 63.48 | 193.17 | 64.39 | 0.975 |
| 40 | 69.17 | 68.23 | 67.34 | 204.74 | 68.25 | 0.915 |
| 50 | 72.02 | 72.95 | 73.18 | 218.15 | 72.72 | 0.614 |
| 60 | 76.49 | 77.16 | 76.98 | 230.63 | 76.88 | 0.345 |

Table 15. Analysis of variance for oxygen consumption

| Source | D.F. | S.S. | M.S. | F. |
|---------------|------|-------|--------|---------|
| Total | 20 | 1,230 | | |
| Reaction time | 6 | 1,229 | 2,049 | 4,306** |
| Error | 14 | 6,660 | 0.4757 | |

L.S.D. 0.05 = 1.208

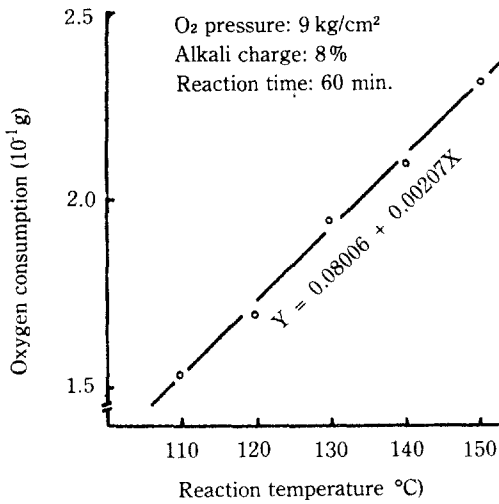


Fig. 8. Oxygen consumption during oxygen·alkali delignification.

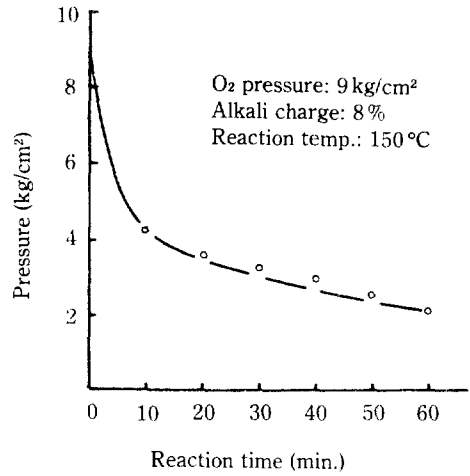


Fig. 10. The pressure inside the reaction bomb according to the reaction time at 20°C after cooking.

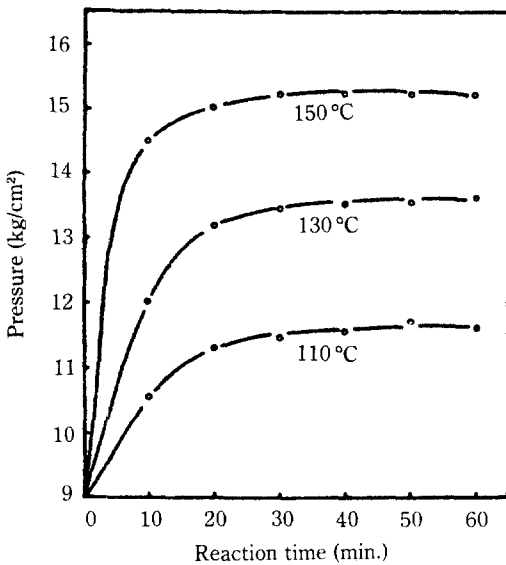


Fig. 9. The pressure inside the bomb versus time in the thermostated polyglycol bath.

急速해 10분만에 대략 53% 정도의 酸素가 消費되고 그以後는 알칼리 消費 樣相과 마찬가지로 거의 一定한 수준의 鈍화된 소비 추세를 보였다.

本 實驗結果 150°C에서 60분間 酸素·알칼리 蒸解한 경우 1g의 리그닌 溶出에 消費되는 酸素의 量은 0.18197g水準이었다.

Fig. 8은 反應溫度가 酸素消費量에 미치는 影響을 圖示한 것으로 蒸解過程에서의 酸素消費는 反應溫度

의 上昇으로 脫리그닌이 보다 促進됨에 따라 增大되는 傾向이었다. 이 때 反應溫度와 酸素消費量 間에는 $Y = -0.08006 + 0.00207X$ ($r = 0.983$)의 直線회귀 關係가 있었다.

한편, Fig. 9와 10은 蒸解時間別에 따른 反應槽內의 壓力變化를 나타낸 것으로서 酸素·알칼리 蒸解에서는 反應開始 初期인 7~8분頃까지는 Fig. 9에서와 같이 加熱에 의한 팽창으로 급격히 증대되다가 10분이 지날 무렵부터는 壓力 上昇이 相對적으로 완만해지면서 거의 變動없는 壓力水準을 維持하면서 終반에는 약간 下降되는 特徵을 들어왔다. 이렇게 壓力이 上昇된 反應槽를 20°C로 急冷시켜 反應槽內의 壓力을 測定한 結果, Fig. 10에서와 같이 酸化反應에서의 酸素消費로 原來의 9 kg/cm²보다 훨씬 낮은 壓力이 測定되었다.

이러한 本 實驗值의 傾向은 N. Hartler (1976)의 實驗結果와도 同一한데 反應溫度가 낮을수록 直線의 인 완만한 壓力 上昇을 보인다고 報告하였다. 또 K. Hada (1973)는 180분間에 걸친 너도밤나무의 蒸解實驗에서 蒸解釜內의 酸素壓力은 最高蒸氣溫度 到達時間 直前に 最大가 되었다가 以後 漸次 減少하는 傾向임을 밝혔다. 이는 脫리그닌 反應速度의 考察에서 言及한 바와 같이 本 實驗에서도 反應開始 10분을 境界로 脫리그닌 速度가 현저히 줄어드는 事實로 미루어 보아 酸素가 이 時間帶에서 대부분 급속히 소비된다고 판단되어진다.

酸素·알칼리 蒸解過程에서 氣相으로 存在하는 最初의 酸素는 Fig. 11의 溶存침투 模式圖 (R. B. phillips)와 같이 液相에 溶解된 後, 纖維表面까지 拡散되고 이어 最終的으로 細胞膜의 不規則 經路를 지나며 알칼리 분위기에서 木材內의 리그닌과 反應하게 된다.

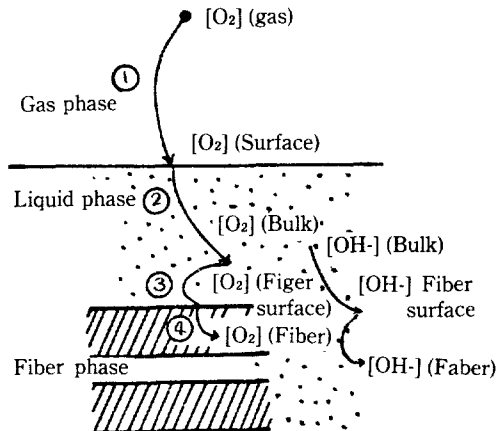


Fig. 11. Transport phenomena of oxygen in oxygen•alkali delignification. (R.B. Phillips)

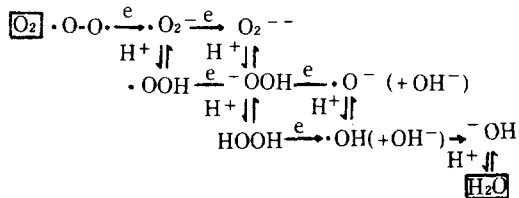


Fig. 12. Oxygen and its stepwise reduction to water. (J. Nakano)

이때 溶存酸素와 水酸基이온의 細胞膜 침투는 R. B. phillips(1975) 등이 밝힌 바와 같이 主로 細胞膜의 空隙構造에 依存하게 되는데 이들 溶存酸素는 Fig. 12에서와 같이 하이드록시 이온이나 하이드로퍼옥시이온화된 後, Fig. 13의 페녹시 라디칼이 生成된 리그닌에 結合하여 Fig. 14와 같이 사이크로헥사디엔노퍼록사이드를 經유케 한 다음, 이 리그닌을 低分子化 溶出 시킨다. 따라서 反應初期의 急速한 脱리그닌에 이들 酸素가 以上の 機構와 같이 대부분 소모되는 것으로 볼 수 있다.

N. S. Thompson (1976) 등은 美国産 南部松 (south-

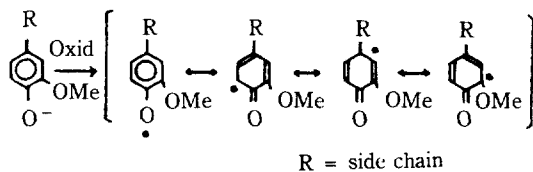


Fig. 13. Conjugation of phenoxy radical. (J. Nakano)

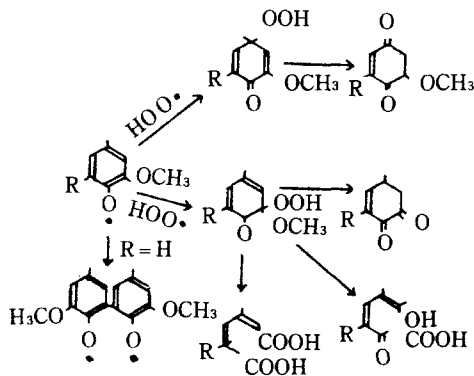


Fig. 14. Oxygen•alkali delignification. (J. Nakano)

ern pine) 크라프트 펄프의 酸素漂白에서 白色도를 28% GE에서 52%GE까지 개선시키는데 펄프 100g 당 1.2g 석의 酸素가 소비됨을 밝혔다. 또 K. Hada (1973) 등은 너도밤나무와 라왕의 半化學 酸素·알칼리 蒸解實驗에서 너도밤나무의 酸素消費가 라왕에 비해 낮는데 이는 兩樹種의 리그닌 含量과 그 組成이 서로 다른 때문임을 報告한 바 있다.

이밖에 K. Abrahamsson (1979) 등은 자작나무 木粉의 長時間 酸素·알칼리 蒸解에서 反應 210분까지는 100kg의 絶乾木粉量당 9.2kg의 酸素消費水準을 維持하다가 反應開始 360分の 蒸解末期에 이르면 收率低下는 경미하면서도 酸素消費는 11.7kg 水準으로 높아지는데 이는 溶出된 有機物의 酸化에 酸素가 消費되기 때문임을 밝혔다.

그러나 本 實驗에서는 液比 1:10의 低濃度로 60分間이라는 短時間處理를 行하였기 때문에 이러한 傾向은 두드러지지 않았다.

한편, 酸素의 溶存問題와 관련하여 R. Marton (1975) 등은 酸素壓力의 高低가 비록 溶存酸素量에 差異를 야기시키기는 하나 一定範圍 안에서는 蒸解에서의 酸素消費에 그다지 큰 影響을 미치지 않는다고 주장하였다. A. Broden (1979) 등도 加溫 加壓 알칼리 溶液에서의 酸素溶解度를 測定한 結果, 100℃ 부근에

서 最低의 溶解度를 나타낸 후 그 以上으로 溫度가 높아짐에 따라 酸素의 溶解度는 用力과 濃度와의 關係를 다룬 헨리法則(Henry's law)에 잘 一致됨을 밝혔다.

5. 酸素·알칼리 蒸解 溶出 및 殘存리그닌의 性状

5.1. 溶출리그닌의 溶解分別 特性

Table 16은 酸素·알칼리 蒸解의 脫리그닌 促進機構를 파악코자 酸素와 窒素를 加入하여 各各 알칼리 脫리그닌을 行한 後, 이때 溶出된 리그닌을 Fig. 2의 方法에 따라 沈澱 회수시켜 95% 디옥산과 에틸르에 對한 可溶 및 不溶部分으로 分別하고 水溶性部分의 比率도 함께 求한 結果이다.

이 結果에서 알 수 있는 바와 같이 同一한 알칼리

Table 16. Delignification and proportional amount of each fraction in dissolved lignin by oxygen • alkali & nitrogen • alkali cooking

| Cooking Classification | Oxygen • Alkali | Nitrogen • Alkali |
|---------------------------|---------------------|-------------------|
| | Original lignin (%) | 28.8 |
| Residual lignin (%) | 3.8 | 16.3 |
| Eliminated lignin (%) | 25.0 | 12.5 |
| Delignification rate (%) | 86.8 | 43.4 |
| pH of black liquor | 7.4 | 12.2 |
| Dioxane insoluble (%) | 3.2 | 4.3 |
| Dioxane soluble (%) | 46.9 | 59.8 |
| Ether soluble (%) | 5.7 | 7.4 |
| Water soluble (%) | 44.2 | 28.5 |

投入量으로 行한 脫리그닌 処理였지만 酸素·알칼리 蒸解에서의 리그닌 溶出이 酸素·알칼리 蒸解에서보다 2배나 되었을 뿐만 아니라 활발한 酸化崩壊로 生成되는 多量의 有機酸 中和에 알칼리 消費가 보다 커 蒸解廢液의 pH 역시 相對的으로 낮고 그 着色程度 또한 窒素·알칼리 蒸解의 경우보다 훨씬 淡色이었다. 同時에 酸素·알칼리 蒸解 溶출리그닌은 窒素·알칼리 溶출리그닌에 비해 95% 디옥산 可溶量이 적은 대신 水溶量이 두드러지게 많은 것이 特徵的이었다. 이러한 特徵은 蒸解廢液으로 부터 溶出粗 리그닌을 얻기 위해 0.2N 黃酸을 加하여 酸性化(acidification)을 行하였을 때 窒素·알칼리 蒸解 溶출 리그닌이 pH 5.5 근처에서 부터 沈澱을 始作하는데 反해 酸素·알칼리 蒸解 溶출리그닌은 pH 3 부근에서야 겨우 沈澱되기 始作하는 것으로 보아 酸素·알칼리 蒸解 溶출리그닌이 훨씬 더 親水性이 強해 酸性化로도 잘 沈澱되지 않을 만큼 低分子化된 것으로 判斷된다.

특히 酸素·알칼리 蒸解 溶출리그닌의 水溶性 部分이 44.2%로서 酸素·알칼리 蒸解 溶출리그닌의 28.5%보다 높은 理由는 아릴글리세롤-베타-아릴에테르(aryl glycerol- β -aryl ether) 形態가 主骨格 構造인

針葉樹 리그닌의 베타-아릴에테르 結合이 酸素·알칼리 蒸解에서 開裂되고 側鎖Ca-C β 結合의 酸化開裂 역시 併行하여 일어나므로 이 두 分解反應이 親水性基가 豊富한 低分子 酸化리그닌의 生成에 크게 기여했기 때문인 것으로 推定된다. T. Oki(1976) 등은 구아시아실 글리세롤-베타-구아시아실 에테르(guaiacyl glycerol- β -guaiacyl ether)誘導體의 酸素·알칼리 酸化에서 일어나는 主反應은 베타-아릴에테르 結合의 開裂과 이에 뒤이은 側鎖Ca-C β 結合의 酸化開裂임을 밝히고 同時에 側鎖構造의 差異가 酸化分解 樣相에 현저한 變化를 證을 究明하였다.

또 K. Kratzel(1977)은 側鎖 α 位置의 炭素原子에 하이드록실기나 카보닐기가 結合되어 있는 化合物에서는 酸化結合反應(Oxidative coupling reaction)보다는 過酸化水素 라디칼이 芳香核의 o 또는 p位置를 공격해서 側鎖나 메톡실기를 離脫시키기 때문에 우선 하이드로퀴논이나 파라 하이드로퀴논 化合物로 變化되는 反應이 우선함을 알아냈다.

그러나 現在까지도 酸素·알칼리 蒸解에서 리그닌이 水溶性으로 低分子化되어 酸化리그닌이 되는 酸化反應의 全貌를 完全히 解明하지는 못하고 있는 實

情이다.

한편, 알칼리에서의 酸素 酸化에 의한 리그닌의 分解 生成物은 T. Aoyagi(1976)가 종합 報告한 바와 같이 대략 카복실性, 中性, 페놀性 및 酸性 酸化物로 区分된다.

카복실性 分解物로는 安息香酸, 파라하이드록시安息香酸, 푸탈酸, 바닐린酸, 벤젠테트라카복실酸 등이 檢色되었으며 中性生成物에는 二酸化炭素, 메타놀 및 포름알데하이드 등이 報告되었다.

그리고 페놀性 物質로는 구아이아콜, 바닐린, 지린지알데하이드, 아세토구아이아론과 아세토지린콘을 들 수 있으며 마지막으로 酸性分解生成物이 가장 많아 कै미酸, 초산, 글라이콜酸, 修酸, 마레인酸, 마노린酸, 酒石酸 및 시트라콘酸 등의 有機酸이 그 대부분을 占하고 있는 것으로 알려지고 있다.

5.2. 溶出 및 殘存리그닌의 官能基 變化 特性

Table 17은 酸素·알칼리蒸解와 窒素·알칼리蒸解 溶出 및 殘存리그닌의 官能基를 各各 測定, 比較한

結果이며, Table 18은 酸素·알칼리蒸解 溶出리그닌의 反應 時間別에 따른 各 官能基의 變化를 同時에 測定한 것이다.

Table 17에서 알 수 있는 바와 같이 메톡실基, 카보닐基 및 페놀성 하이드록실基 共히 變化를 받는데 그 程度는 酸素·알칼리 蒸解의 경우가 窒素·알칼리 蒸解에서 보다 크게 나타났다. 이러한 原因은 앞에서 言及한 바 처럼 두 蒸解의 脫리그닌 機構가 서로 다른 때문에 볼 수 있다.

메톡실基는 MWL의 14.82%에서 減少되는데 一般의 으로 殘存리그닌 보다 溶出리그닌의 脫메톡실이 심하며 OAL의 경우 13.27% 처 10.48%이었다. 反面에 카보닐基와 카복실基 및 페놀성하이드록실基는 모두 增大되었다. 따라서 酸素·알칼리 蒸解로 리그닌의 메톡실基는 減少되며 溶出리그닌의 경우 카복실基와 페놀성하이드록실基의 增加가 뚜렷해진다. 이러한 事實은 Fig. 16의 적외선 分광 分析 結果와도 잘 一致되었는데 이들 弱酸性 解離基의 增加는 리그

Table 17. Functional groups of lignin preparation

| Lignin | Methoxyl (OCH ₃) | Carbonyl (CO) | Carboxyl (COOH) | Phenolic hydroxyl (ph. OH) |
|------------------|---------------------------------|------------------|--------------------|-------------------------------|
| Wood meal | | | | |
| MWL | 14.82 | 0.13 | 0.64 | 2.87 |
| Residual lignin | | | | |
| NAL | 13.91 | 0.18 | 1.08 | 3.11 |
| OAL | 13.27 | 0.21 | 1.12 | 3.78 |
| Dissolved lignin | | | | |
| NAL | 11.63 | 0.26 | 1.14 | 4.14 |
| OAL | 10.48 | 0.37 | 2.92 | 5.72 |

Table 18. Relationship between functional group of oxygen•alkali dissolved lignin and reaction time

| Functional group (%) Reaction time (min.) | Methoxyl (OCH ₃) | Carbonyl (CO) | Carboxyl (COOH) | Phenolic hydroxyl (ph. OH) |
|--|---------------------------------|------------------|--------------------|-------------------------------|
| 0 | 14.82 | 0.13 | 0.64 | 2.87 |
| 10 | 12.18 | 0.20 | 2.15 | 4.75 |
| 20 | 11.72 | 0.26 | 2.55 | 5.23 |
| 30 | 11.25 | 0.31 | 2.70 | 5.44 |
| 40 | 10.87 | 0.32 | 2.84 | 5.51 |
| 50 | 10.81 | 0.35 | 2.87 | 5.64 |
| 60 | 10.48 | 0.37 | 2.92 | 5.72 |

닌의 親水性에 커다란 影響을 미치는 것으로 보여진다.

T. Aoygai(1977) 등은 酸素·알칼리處理가 리그닌의 芳香核崩壞를 보다 容易하게 하며 이때문에 廢液中에는 바닐린이나 아세토구아이아론 등과 같은 알파카보닐기를 지닌 구아이아실 化合物이 存在하게됨을 밝혔다. 同時에 酸素·알칼리 蒸解에서는 脫메틸 反應이 쉽게 일어나며 케놀성 하이드록실기는 알파 혹은 베타 아릴에틸르 結合이 切斷되어 生成된다고 주장하였다. Table 17에서와 같이 窒素·알칼리 蒸解의 경우보다 酸素·알칼리 蒸解에서의 官能基變化가 큰것은 바로 이러한 酸化分解機構로 說明할 수 있다. M. Sogo(1974) 등도 酸素·알칼리 蒸解時 알칼리도가 높을수록 카복실기와 케놀성하이드록실기가 增大됨을 報告한 바 있다. Table 18의 酸素·알칼리 蒸解 溶出 리그닌에 關한 反應時間別의 官能基變化를 고찰해 보면 우선 메톡실기의 경우 蒸解時間이 길어짐에 따라 메톡실량이 急減하여 60分間 蒸解完了後 메톡실기가 MWL의 것에서 約 30%가량 離脫되는 結果를 나타냈다. 이러한 메톡실기의 減少는 脫메틸에 依한 케놀성 하이드록실 에스테ルの 加水分解가 그 原因인 것으로 H. Hatakeyama (1968)와 T. E. Crozier(1979) 등이 結論 내리고 있다. 케놀성 하이드록실기는 메톡실기의 경우와는 달리 蒸解 反應初期에 急速히 增加된 以後, 거의 直線的인 완만한 增加추세를 보였다. G. Meshitsuka(1976) 등은 이러한 케놀성 하이드록실기의 增加를 케닐 에틸르 結合의 開裂에 根拠한 것으로 보고 있다.

한편, 카보닐기는 본 實驗의 경우 MWL이 C₆-C₇, 當 0.01水準으로 一般소나무에 比해 相當히 過少值를 보였는데 이는 供試 잣나무의 리그닌 構造差에서 오는 酸化反應경과의 相異에 依한것이 아닌가 짐이 되긴하나 그 확실한 理由의 究明을 위해서는 좀더 研究檢討가 要求된다. 카보닐기는 蒸解反應 初期인 7-8分頃에서는 일단 減少하였다가 以後 서서히 蒸解의 進行에 따라 增加되는 특징적인 變化 樣相을 나타냈다.

그러나 리그닌의 種類에 따라서는 反應初期의 減少가 없이 바로 增加를 보이는 것도 많은데 이처럼 各己 相異한 카보닐기의 變化樣相이 있음을 H. Hatakeyama(1968)는 모델化合物의 過酸化反應 實驗 結果에서 밝힌 바 있다. 이에 反해 카복실기는 MWL의 0.64%에서 反應初期인 10分頃에 2.15%로 급격히 增加된 以後에는 거의 完만한 增加추세를 나타냈다.

以上の 官能基變化 樣相에서 알 수 있는 바와 같이 酸素·알칼리 蒸解에서의 脫리그닌反應은 주로 蒸解初期에 急速히 進行되는 것으로 여겨진다.

5.3. 溶出 및 殘存리그닌의 分光學的 特性

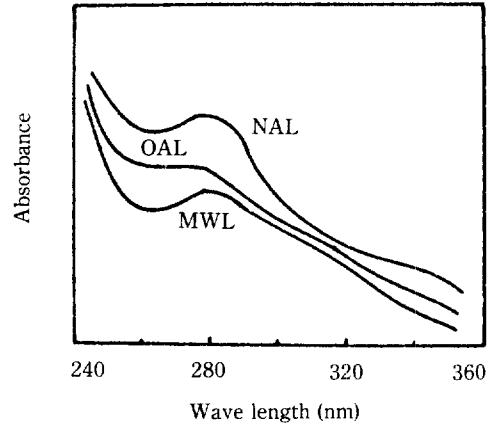


Fig. 15. Ultraviolet spectra of lignin preparations.

Fig. 15 및 16은 供試 잣나무 木粉의 蒸解에서 單離한 酸化리그닌의 紫外線 및 赤外線 分光分析 스펙트럼이다. 리그닌은 芳香族化合物로서 紫外部의 光線을 強하게 吸收하면서 一般적으로 205nm 부근 및 280nm 부근에서 吸收極大를 나타내는데 Fig. 15에서와 같이 酸素 및 窒素·알칼리 蒸解 溶出 리그닌인 OAL과 NAL 共히 280nm 부근에서의 吸光度가 MWL에 比해 높았으며, 특히 酸素·알칼리 蒸解 溶出 리그닌의 경우 NAL에서와는 달리 280nm에서의 吸收極大가 鈍化되면서 肩狀을 나타내 케닐核 構造에 變化가 있었음을 시사하므로써 OAL과 NAL間에는 化學構造上에 差異가 있음을 알려주고 있다.

이밖에 OAL의 吸光係수가 $9.84 \ell \cdot g^{-1} \cdot cm^{-1}$ 로서 NAL의 $22.41 \ell \cdot g^{-1} \cdot cm^{-1}$ 보다 낮은 것은 酸素·알칼리 蒸解의 淡色화와 관련있는 것으로 볼 수 있다. Fig. 16의 赤外線 스펙트럼 特性을 考察해보면 殘存리그닌에 있어서는 NAL 및 OAL 모두 $1,660 cm^{-1}$ 에서의 吸收가 不明瞭해지면서 水酸基 확장(OH-Stretching)과 關聯이 있는 $3,400-3,450 cm^{-1}$ 에서의 吸收가 強하게 나타났다. 한편, 溶出리그닌의 경우엔 $1660 cm^{-1}$ 에서의 吸收強度가 極히 弱화되면서 카보닐 확장(carbonyl stretching)의 $1,715-1,740 cm^{-1}$ 에서의 吸收가 增大되었다. 이러한 赤外線 吸收傾向은 OAL이 더 뚜렷하여 카보닐기 및 카복실기가 이에 더 많이

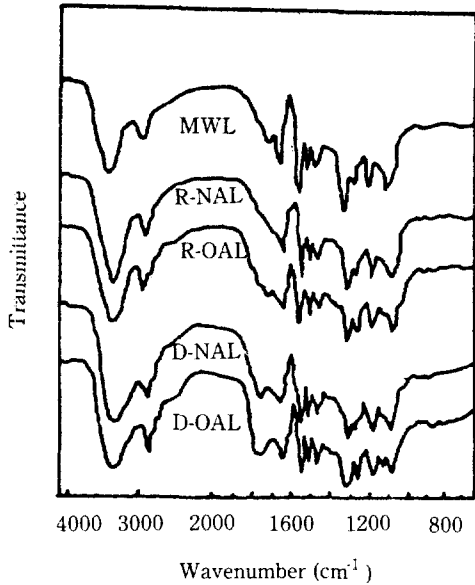


Fig. 16. Infrared spectra of lignin preparations.

含有되어 있음을 알려주고 있다.

6. 酸素·알칼리蒸解 溶출리그닌의 분자량 分布

Fig. 17은 供試木粉을 수산화나트륨 投入量 8%, 酸素壓力 9 kg/cm²의 條件下에 反應溫度 150°C로 60 分間 酸素·알칼리蒸解 處理한 酸素·알칼리 溶출리그닌(OAL)과 酸素 代身 窒素를 流入하여 同一條件으로 純粹소오다蒸解 處理한 窒素·알칼리蒸解 溶출리그닌(NAL)을 各各 세파덱스 겔 여과(Sephadex gel filtration)하여 그 분자량의 分布를 測定, 圖示한 것이다.

이 結果에서 볼 수 있는 바와 같이 本來 MWL의 高分子 部分은 比較的 많은데 이것이 NAL에서는 半程度로 減少되었다.

그러나 酸素·알칼리蒸解 溶출의 OAL에서는 MWL의 高分子 部分이 현저하게 줄어들면서 相對적으로 低分子領域이 크게 늘어나는 特徵的인 結果를 나타냈다. 이는 곧 酸素에 의한 酸化崩壞가 리그닌의 低分子化 및 溶출에 크게 기여함을 立證한 것으로 이러한 傾向은 리그닌構造가 同一한 過酸化物的 漂白에서도 觀察, 報告되고 있다.

H. Ishikawa(1965) 등은 潤葉樹 化學機械펄프를 1.73%過醋酸(peracetic acid-CH₃C(=O)OOH)으로 40°C에서 3時間동안 漂白處理한 後, 디옥산과 물의 比를 2 : 1로 한 展開溶媒를 使用하여 디에틸 아미노

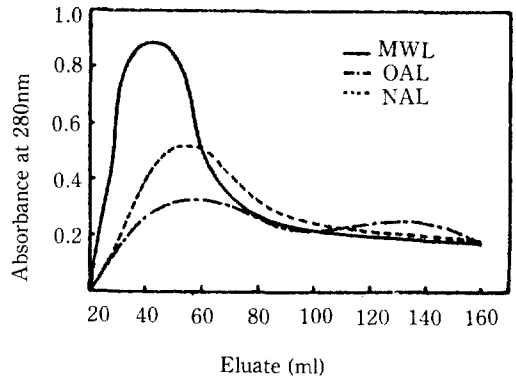


Fig. 17. Schematic molecular weight distribution of dissolved lignin on a column of Sephadex G-100.

에틸셀룰로오스(DEAE-cellulose:CH₂CH₂NH(C₂H₅)) 2 基를 셀룰로오스 水酸基에 에틸르 結合시킨 것) 겔 여과를 行한 結果, 過醋酸 酸化生成物中 特別 低分子部分에는 보다 많은 量의 가테콜(cathecol)核構造가 包含되어 있음을 밝혔다. 또 H. M. Chang(1975) 등은 酵素 리그닌(cellulolytic enzyme lignin)의 겔 여과 分布에서 潤葉樹리그닌이 針葉樹의 경우보다 溶媒에 對한 溶解性이 높음을 報告하였다. 이처럼 潤葉樹의 脫리그닌이 比較的 針葉樹의 경우보다 容易한 것은 T. Oki(1978) 등이 究明한 바와 같이 시린질(syringyl)核은 구아아실(guaiacyl)核보다 電子密度가 커서 酸素가 容易하게 作用하는 관계로 케복시 라디칼의 生成이 쉬워 그 分解가 가일층 빠른데 기인한다고 볼 수 있다.

또 P. A. Young(1976)과 M. Sogo(1974) 등은 酸素·알칼리蒸解 脫리그닌時, 알칼리도가 높을수록 酸化리그닌은 低分子部分이 많아진다고 주장하였다. 따라서 酸素·알칼리 蒸解에서의 溶출리그닌은 소오다 蒸解의 경우와는 달리 일단 低分子化 내지 溶출된 리그닌 分子間의 再縮合 등이 적어 比較的 그 脫리그닌 速度가 빠를 뿐 아니라 溶출리그닌의 低分子領域 역시 增大됨을 확인할 수 있었다. 各種 펄프化法에 依한 溶출리그닌의 分子量은 一般적으로 그 分布가 廣範圍한 바 現在까지의 報告를 종합하면 대체로 1,000以下에서 부터 10⁶以上에 이르기까지 多樣하다.

V. F. Felicetta(1957) 등은 알칼리 펄프化에 依한 美杉과 美松의 蒸解廢液의 重量 平均 分子量이 400~150,000程度임을, 그리고 W. Q. Yean(1968) 등은 重鉅黃酸法(bisulfite)에 依한 리그닌 結晶性鹽(sodium

sulphonate)의 重量 平均 分子量 分布가 10,000~77,000 範圍임을 各各 밝혔다.

그러나 本 實驗에서는 高分子인 리그닌이 酸素·알칼리 蒸解로 과연 어느 만큼 低分子化 되는가 하는 面에 焦點을 두긴 했으나 그 實際의인 分子量 測定 보다는 高分子과 低分子 領域의 增, 減 여부 만으로 그 効果를 檢討하였다. 따라서 諸般 蒸解 因子의 變化가 溶出리그닌의 分子量 分布에 미치는 影響을 實際로 評價하기 위하여서는 보다 精密한 分析이 必要할 것이다.

結 論

잣나무(*Pinus koraiensis* S.et Z.) 木粉을 酸素·알칼리 蒸解하여 그 脫리그닌 反應現象과 酸化리그닌의 諸般 性狀을 動力學的으로 分析考察한 바, 다음과 같은 結論을 얻을 수 있었다.

1. 酸素·알칼리 蒸解過程에서의 脫리그닌은 蒸解 開始 10分頃에 全 리그닌 含量의 2/5가량이 急速히 溶出되는 初期 酸化反應의 特徵을 나타냈다.
2. 反應時間과 反應溫度는 脫리그닌에 高度의 有意性을 미쳤으며 그 効果는 反應溫度가 낮을수록 鈍化되는 추세였다.
3. 脫리그닌反應의 速度常數(k)는 130℃ 以上の 反應溫度 條件下에서만 10℃의 溫度上昇에 따른 Q₁₀값이 倍加되는 傾向이었으며 反應溫度 150℃의 경우 그 常數값은 0.71로 同一條件의 소오다 法의 0.23에 比해 3倍程度 더 있다.
4. 脫리그닌 反應溫度와 그 反應速度常數 間에는 Y = 17.122 - 6065.5X의 直線회귀 關係가 있었으며 그 活性化 에너지 값은 27.8×10³cal/mole程度로서 크라프트나 소오다 펄프化法보다 1/3程度 낮은 水準이었다.
5. 蒸解過程에서 알칼리는 反應初期에 總投入量의 1/2가량이 急速히 消耗된후, 酸素의 경우와 마찬가지로 完만한 消費趨勢를 보였는데 그 消費 水準은 리그닌 1g 溶出에 0.18268g 程度였다.
6. 蒸解液의 pH는 蒸解의 進行에 따라 酸化反應으로 生成되는 有機酸에 因해 漸次 低下되는 傾向을 보였는데 이때 그 脫리그닌 反應速度가 pH 10을 境界로 현저히 變化되는 強한 pH 依存 特性을 드러냈다.
7. 投入된 酸素는 脫리그닌反應 初期단계인 10分頃에 總投入量의 53%以上이 일시에 消耗되고 난後, 거의 정체된 消費傾向을 나타냈다. 그 消費

量은 리그닌 1g 溶出에 0.18197g이 要求되는 水準이었다.

8. 酸素·알칼리 蒸解溶出 리그닌은 親水性基의 導入으로 水溶量이 늘어나고 酸性化로도 잘 沈澱되지 않을 만큼 低分子化됨을 알수있었다.
9. 溶出 및 殘存리그닌의 메톡실基는 反應의 進行과 함께 急速히 減少되는데 反해, 페놀性 하이드록실基, 카보닐基 및 카복실基는 共히 初期에 急増된後, 거의 直線的인 完만한 後半期의 增加 추세를 보였다.
10. 溶출리그닌의 UV스펙트럼은 280nm에서 極大가 鈍化되면서 肩狀을 나타내어 酸素酸化로 리그닌의 케닐核 構造上에 變化가 있었음을 알수 있었다.

同時에 IR스펙트라에서는 1,660cm⁻¹에서의 吸收強度가 아주 弱화된 反面, 1,715~1,740cm⁻¹에서 吸收은 오히려 強化되어 카보닐基 및 카복실基의 增加를 示唆하였다.

LITERATURE CITED

1. Abrahamsson, K. and O. Samuelson. 1975. Oxygen•alkali looking of wood meal. Part VI. Influence of carbon dioxide at different concentrations of active alkali. Svensk Papperstidn 11:417-421.
2. Abrahamsson, K. and O. Samuelson. 1976. Oxygen•alkali cooking of wood meal. Part VII. Influence of manganese and iron compounds. Svensk Papperstidn 9:281-295.
3. Abrahamsson, K. and O. Samuelson. 1979. Oxygen•alkali cooking of wood meal. Part XI. Influence of amines and quinones. Oxygen consumption. Svensk Papperstidn 4:105-108.
4. Andrews, D.H. and A.E. Yethon. 1929. Oxygen delignification and bleaching of soda-anthraquinon pulps. TAPPI 62(6):29-32.
5. Aoyagi, T. 1976. Studies on the behavior of lignin during oxygen•alkali cooking. Ph.D. Thesis University of Tokyo, Japan.
6. Aoyagi, T., S. Hosoya and J. Nakano. 1977. Behavior of lignin during oxygen•sodium hydroxide and oxygen•sodium carbonate cooking. Jour. of Japan Wood Res. Soc. 23(3):156-161.
7. Broden, A. and R. Simonson. 1970. Solubility of

- oxygen. Part II. Solubility of oxygen at temperature 150°C and pressure 5 Mpa. *Svensk Papperstidn* 16:487-481.
8. Brumby, P.M., I.A. Crawford and C.H. Turner. 1978. Soda•oxygen pulping of eucalypts. *AP-PITA* 31(6):431-436.
 9. Chang, H.M. and P.J. Kleppe. 1973. Delignification of high-yield pulp with oxygen and alkali southern pine kraft pulp. *TAPPI* 56(1):97-100.
 10. Chang, H.M., W.T. Mckean and S. Seay. 1973. Delignification of high-yield southern pine soda pulps by oxygen and alkali. *TAPPI* 56(5):105-108.
 11. Connor, W.J. and N. Sanyer. 1975. High-concentration alkali pulping of southern pine. *TAPPI* 58(2):80-82.
 12. Crozier, T.E., D.C. Johnson and N.S. Thompson. 1979. Changes in a southern pine dioxane lignin on oxidation with oxygen in sodium carbonate media. *TAPPI* 62(9):107-111.
 13. Evan, J.E., V. Venkatesh, J.S. Gratzl and H.M. Chang. 1979. The Kinetics of low-consistency oxygen delignification. *TAPPI* 62(6):37-39.
 14. Felicetta, V.F. and J.L. McCarthy. 1957. Molecular size distribution on lignins of softwood. *J. Am. Chem. Soc.* 79:4499-4514.
 15. Fujii, J.S. and M.A. Hannah. 1978. Oxygen pulping of hard woods. *TAPPI* 61(8):37-40.
 16. Glasser, W.G., S.S. Honeycutt, C.A. Barnett and N. Morohoshi. 1978. The structure of lignin in pulps. Changes in lignin's functionality. *TAPPI* 62(11):111-116.
 17. Harris, G.C. 1954. U.S. Pat. 2, 673, 148.
 18. Hata, K. and M. Sogo. 1973. Studies on soda•oxygen pulping of wood II. Oxygen•alkali method semichemical pulp from beech, oak, lauan and pine wood. *Japan TAPPI* 27(3):35-44.
 19. Hata, K. and M. Sogo. 1973. Studies on soda•oxygen pulping of wood IV. Bleaching and properties of bleached pulp of two stage soda•oxygen pulps from Japanese red pine and beech woods. *Japan TAPPI* 27(5):24-30.
 20. Hata, K. and M. Sogo. 1975. Oxygen•alkali semichemical pulping of wood chips. *TAPPI* 58(2):72-75.
 21. Hatakeyama, H., K. Sutuki, J. Nakano and N. Migita. 1968. Influence of side chain in the reaction of lignin model compounds with peracetic acid. *Jour. of Chemical Engineering* 71(2):246-256.
 22. Hatakeyama, H., T. Tonooka and J. Nakano. 1968. Degradation of lignin with ozone. *Jour. of Chemical Engineering* 71(8):96-99.
 23. Hartler, N., H. Norrstrom and S. Rydin. 1970. Oxygen•alkali bleaching of sulfate pulp. *Svensk Papperstidn* 74:696-703.
 24. Ishikawa, H., K. Okabo, T. Oki and S. Watanabe. 1965. Studies on the oxidative decomposition of lignin III. Delignification by peroxide bleaching of chemiground pulp. *Japan TAPPI* 19(8):31-41.
 25. Jamieson, A.G., O. Samuelson and L.A. Semdman. 1975. Oxygen•sodium bicarbonate pulping of white birch. *TAPPI* 58(2):68-71.
 26. Jamieson, A.G. and G. Fossum. 1976. Influence of oxygen deignification on pulp yields. *AP-PITA* 29(4):253-256.
 27. Jo, B.M. 1979. Factors influencing the properties of oxygen•alkali pulp from pine wood (*Pinus rigida Miller*). *Jour. of TAPPI Korea* 11(1):11-20.
 28. Kido, J.I., K. Sakai and T. Kondo. 1973. Studies on oxygen•alkali treatment of ligneous materials. Part II. One stage oxygen•alkali cooking of asplund pulp. *Japan TAPPI* 27(12):25-32.
 29. Kleinert, T.N. 1975. Ethanol-water delignification of wood. Rate constants and activation energy. *TAPPI* 58(8):170-171.
 30. Kleinert, T.N. 1976. Mechanism of delignification in the oxygen-alkali system. *TAPPI* 59(9):122-124.
 31. Kleppe, P.J., A. Backlund and Y. Schildt. 1976. Oxygen•alkali delignification at kamyrdigester blow line consistency—a status report. *TAPPI* 59(11):77-80.
 32. Krazel, K., P.K. Glaus, A. Hruschka and F.W. Vierhapper. 1977. Theoretical fundamentals on oxygen bleaching and pulping. *Japan TAPPI* 31(12):8-18.
 33. Landucci, I.L. and N. Sanyer. 1974. Influence of metal and iodide ions in oxygen pulping of loblolly pine. *TAPPI* 57(10):97-100.

34. Marshall, H.B. 1954. U.S. Pat. No. 2, 686, 120.
35. Martin, D.M. 1957. The bleaching of eastern spruce ground wood with alkaline peroxide. TAPPI 40(2):65-72.
36. Marton, R., A. Brown and S. Granzow. 1975. Oxygen pulping of thermomechanical fiber. TAPPI 58(2):64-67.
37. Mckelvey, R.D., V.J. Van Drunen and G.A. Nicholls. 1978. Oxygen pulping of hardwood under oxygen-rich conditions. TAPPI 61(12):40-42.
38. Meshitsuka, G., J. Nakano and N. Migita. 1968. Studies on color of lignin (VI). On the formation of coloring structure of lignin during sulfate cooking. Japan TAPPI 22(1):9-14.
39. Minor, J.L., and N. Sanyer. 1974. Carbohydrate stabilization with iodide in oxygen bleaching of kraft pulps. TAPPI 57(2):109-112.
40. Minor, J.L. and N. Sanyer. 1975. Oxygen pulping of shortleaf pine with sodium carbonate. TAPPI 58(3):116-119.
41. Nakano, J. 1973. Behavior of lignin to oxygen•alkali. Japan. TAPPI 27(7):328-334.
42. Nagar.o, T., S. Miyao and K. Takeda. 1974. Hopes oxygen pulping process. Its basic concepts and some aspects for reaction of oxygen pulping. Paper presented at Non-sulfur pulping symposium. Madison. W.U.S.A. October.
43. Nakamura, M. and H. Matsuura. 1975. Oxygen•alkali pulping of beech wood. TAPPI 58(4):98-102.
44. Nelson, P.F. and N. Vanderhoek. 1977. Kinetics of oxygen pulping. APPITA 31(3):208-208.
45. Nishića, T., K. Sakai and T. Kondo. 1974. Studies on oxygen•alkali treatment of lignous materials. Part III. Hydrogen peroxide bleaching of kraft pulp prebleached by oxygen•alkali. Japan. TAPPI 29(11):50-56.
46. Noreus, S.E.O. and O. Samuelson. 1970. Swedish Pat. Application 6569.
47. Oki, T., H. Ishikawa and K. Okubo. 1978. Characteristics of oxidative degradation of lignin by peroxide and oxygen•alkali methods. Jour. of Japan wood Res. Soc. 24(6):406-414.
48. Oki, T., K. Okubo and H. Ishikawa. 1976. On the molecular oxygen•alkali degradation of guaiacylglycerol- β -guaiacyl ether derivatives. Jour. of Japan wood Res. Soc. 22(2):98-105.
49. Olm, L. and G. Tistad. 1979. Kinetics of the initial stage of kraft pulping. Svensk Papperstidn 82:458-464.
50. Olm, L. and A. Teder. 1979. The Kinetics of oxygen bleaching. TAPPI 62(12):43-46.
51. Pal, D. and O. Samuelson. 1976. Oxygen•alkali cooking of wood meal. Part 9. *Eucalyptus saligna* and *Eucalyptus globulus*. Svensk Papperstidn 16:531-536.
52. Phillips, R.B. and D.C. McIntosh. 1976. Microscopic characterization of paper and fiber properties of linerboard yield soda•oxygen/alkali and kraft pulps. TAPPI 58(2):56-79.
53. Robert, A., P. Traynard and C. Martin-Borret. 1964. French Pat. 1, 387, 853.
54. Sogo, M. and K. Hata. 1973. Studies on soda•oxygen pulping of wood. III. Behavior of lignin during soda•oxygen pulping process. Japan TAPPI 27(4):17-27.
55. Sogo, M. and K. Hata. 1974. Studies on soda•oxygen pulping of wood. VI. On the degradation of the milled wood lignin from *Pinus densiflora* during the oxygen•alkali cooking. Japan TAPPI 28(8):45-53.
56. Thompson, N.S. and H.M. Corbett. 1976. The effect of oxygen consumption during bleaching on the properties of a southern pine kraft pulp. TAPPI 59(3):78-80.
57. Worster, H.E. and M.F. Pudex. 1974. Delignification of high yield sodium sulfite pulps with alkali and oxygen. TAPPI 57(3):138-141.
58. Yean, W.Q. and D.A.I. Goring. 1968. Molecular properties of sodium lignosulphonates by a continuous flow bisulfite process. Svensk Papperstidn 20:739-743.
59. Yrjala, I.A., L.J. Suoninen and P.I. Padsonen. 1978. Oxygen delignification at low-consistency. Pulp Paper Can. 79(4):39-43.