

窒酸을 이용한 無公害펄프 製造에 관한 研究¹

— 알카리 前處理材의 窒酸펄프화에 관하여 —

趙 南 爽²

Studies on the Pollution-Free Pulping by Nitric Acid¹

— Nitric Acid Pulping of Alkali-Pretreated Wood —

Nam Seok Cho²

要 約

本 研究는 窒酸펄프화법의 技術을 확립하기 위한 基礎資料를 얻기 위하여 實施하였다. 값이 비싸고 木材에 浸透性이 不良한 窒酸을 직접 적용시키지 아니하고, 알카리前處理로 어느정도 탈리그닌이 進行된 試料를 사용, 窒酸펄프화 2段蒸解를 行하여 前處理가 탈리그닌 및 펄프收率에 미치는 影響 및 펄프화 過程에서의 炭水化合物과 리그닌의 溶出거동을 究明코져 하였다. 窒酸펄프화의 第1段蒸解에 있어서 蒸解時間이 증가함에 따라 펄프收率이 감소하였으며 窒酸濃度 1, 2%보다 3%가 펄프收率 및 탈리그닌에 현저히 影響하였다. 또한 알카리前處理는 窒酸펄프의 收率에 크게 影響하였으며 79%의 前處理收率로서 충분한 탈리그닌 效果를 얻을 수 있었다. 窒酸펄프화 과정에서 溶出되는 炭水化合物은 주로 xylose였으며, 이들의 溶出은 蒸解時間이 증가함에 따라 증가되었는바, 이는 炭水化合物에 대한 窒酸의 轉化作用으로 도입된 carbonyl基가 炭水化合物의 崩괴를 초래한 結果로 생각된다.

ABSTRACT

This study was performed to get the basic information on nitric acid pulping of beech wood. In order to reduce the consumption of nitric acid, alkali pretreated woods were applied to a nitric acid pulping process. It consisted of nitric acid treatment to a high residual lignin content and the subsequent delignification with alkali, required far less chemical than the single stage method. At the first stage of nitric pulping, pulp yield decreased with increasing cooking time and 3 percent of nitric acid was more effective on the delignification of wood than 1 or 2 percent. Alkali pretreatment of wood improved significantly the rate of delignification, and 79 percent of the pretreated yield was good enough for excellent delignification. The dissolution of carbohydrate (mainly xylose) was increased with increasing cooking time, especially at the second stage. It would be considered that carbonyl groups introduced to polysaccharides in wood by nitric acid oxidation caused the degradation of carbohydrates.

Key words: nitric acid pulping; residual lignin; delignification; carbohydrates.

緒 論

化石資源의 감소와 석유류 가격의 앙등으로 인한 에너지 절약, 資源절약과 公害防止는 종이·펄프産業

¹ 接受 8月 25日 Received August 25, 1983.

² 嶺南大學校 農畜産大學 College of Agriculture & Animal Science, Yeungnam University, Kyongsan, Korea.

* 本 研究는 1982年度 韓國科學財團의 學術研究費 支援에 의하여 遂行되었음.

이 직면한 최대의 관심사로 대두되고 있다.

製紙用 펄프의 60% 이상을, 化學펄프 生産량의 약 94%를 점하고 있는 크라프트펄프화법은 오늘날 까지 化學펄프화법의 중추를 이루어왔으나 硫黃化合物을 사용함으로써 야기되는 大氣汚染問題²²⁾로 인하여 硫黃化合物을 代替할 첨가제에 관한 연구로서 안트라퀴논계^{12, 13, 16, 17, 36, 37, 40, 43, 46, 47)}, 아민계^{1, 5, 39)}, 알칼리·메타놀계^{10, 11, 34, 35)}, 알칼리·오존계^{24, 25, 26, 31, 44)}, 산소·알칼리계^{2, 3, 15, 30, 38)} 및 유기용제펄프화^{4, 28, 29, 45)}, 그리고 솔보리시스펄프화⁴²⁾ 등 많은 새로운 연구가 활발히 진행되어 왔다.

질산펄프화법은 독일의 Mulder³³⁾에 의해 최초로 試圖되었으며 1937년 독일에서 工業化하였고 1967년 새로운 NARC법²³⁾ (nitric acid rapid cycle process)이 開發되었으나 질산의 消費량이 높고, 매우 비싸며, 藥品の 回收가 어렵고 耐酸性材料를 사용해야하는 등의 문제점으로 인하여 産業的 흥미를 얻지 못하였다.

1980년대에 들어와 질산의 生産費가 낮아지고 耐酸性材料의 求得도 용이하여졌으며 펄프·종이産業의 최대관심사였던 에너지 및 資源의 절약을 기할 수 있을 뿐만 아니라 硫黃化合物을 사용하지 않는 의미에서 無公害펄프화법의 일종으로서 각광을 받기에 이르렀다.

본 연구는 질산펄프화법의 技術을 確立하기 위한 기초자료를 얻기 위하여 실시하였으며 값이 비교적 비싸고 목재에 浸透性이 不良한 질산을 직접 적용시키지 아니하고 탈리그닌도를 달리한 알칼리前處理 목재에 질산펄프화 2段蒸解를 실시하여 前處理가 탈리그닌 및 펄프收率에 미치는 영향을 구명코저 하였으며 아울러 펄프화과정에서의 炭水化合物과 리그닌의 溶出거동을 밝히코저 하였다.

材料 및 方法

1. 試驗調製

(1) 供試樹種

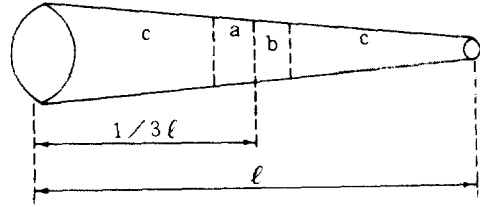
너도밤나무(*Fagus crenata*)

(2) 供試材의 준비

供試材는 樹令 36년생 1본을 伐採, 剝皮하여 Fig. 1에서 보는 바와 같이 樹高의 1/3 部位에서 化學成分 分析用 試料를 採取하고 나머지 部分으로부터 펄프製造用 木粉을 제조하였다.

(3) 化學成分 分析用 試料의 준비

Fig. 1의 b 部分으로부터 톱밥을 製造하고 氣乾後



a ; Disc for measurement of physical properties
b ; Disc for chemical analysis
c ; Part for pulping
l ; Length of sample log

Fig. 1. Schematic drawing of sampling position.

40~80메쉬의 木粉으로 粉碎하였다. 製鍊한 木粉을 알콜·벤젠混液(1 : 2, v/v)으로 8시간 抽出, 脫脂하여 乾燥시킨 후 供試하였다.

(4) 펄프製造用 試料의 준비

Fig. 1의 c 部分으로부터 톱밥을 제조하고 氣乾, 粉碎(40~80메쉬)하여 만든 木粉을 상기의 동일한 방법으로 脫脂, 乾燥하여 供試하였다.

2. 原料木材의 化學成分 分析

脫脂한 木粉을 試料로 하여 化學的 組成成分은 Tappi standards에 준하여 分析하였으며, 構成糖類의 組成은 Borchardt 등⁶⁾에 의한 alditol acetate法으로 分析하였다.

3. 질산펄프의 製造

(1) 알칼리前處理

脫脂木粉의 알칼리前處理는 Tab. 1의 조건으로 행하였으며, 前處理는 소정의 온도까지 올린 oil bath에 볼브(스텐레스스틸제, 100ml)를 넣은 후 oil의 온도가 다시 소정의 온도에 도달했을 때부터 處理時

Table 1. Pretreatment of beech wood meal.

Alkaliconc. (%)	Wood to liquor ratio	Temperature (°C)	Time (min.)
1N-NaOH	1 : 15	150	5
			10
			20
			30
1N-NaOH	1 : 10	140	30
			60
1N-NaOH	1 : 10	120	20
			40
			60

間을 계산하였다. 처리가 끝난 試料는 急冷시켜 glass filter 1G₂를 사용하여 吸引濾過하여 충분히 水洗하였으며 105±3℃의 건조기에서 恒量이 될 때까지 건조시켜 前處理 收率을 測定하였으며, 前處理 收率が 70~74%, 75~80%의 범위가 되는 液比, 處理 溫度 및 處理時間의 조건을 확정코져 하였다.

(2) 질산펄프화

① 질산處理(第1段蒸解)

前處理 試料를 후라스크에 넣고 소정 濃度(1%, 2%, 3%)의 질산 蒸解液을 液比 1:10으로 가한 후 소정온도(80℃, 90℃)까지 올린 oil bath에서 소정 시간(30분, 60분, 75분, 90분) 동안 증해를 행하였다. 蒸解가 끝난 試料는 충분히 水洗하고, 알콜·에테르 물을 치환시킨 다음 氣乾하여 供試하였다.

② 알카리 後處理(第2段蒸解)

第1段蒸解가 끝난 試料를 후라스크에 넣고 소정 濃度(1%, 2%)의 NaOH 蒸解液을 液比 1:10으로 가한 후 90℃까지 올린 oil bath에 넣어 소정 시간(30분, 60분, 75분, 90분) 동안 처리하였다. 處理가 끝난 試料는 glass filter 1G₄를 사용하여 吸引濾過하고 증류수, 묽은 초산, 증류수로 순차 세척한 후 건조시켜 펄프收率을 측정하였다. 한편 成分分析用 試料는 乾燥시키지 아니하고 水分을 알콜·에테르로 치환시킨 다음 眞空데시케이터에 의해 건조시켜 供試하였다.

4. 펄프의 化學的 成分分析

알콜·벤젠混液(1:2, v/v)으로 脫脂한 펄프의 化學的 組成은 Tappi standards에 준하여 分析하였으며, 또 그들의 構成糖類의 組成은 Borchardt 등의 alditol acetate법으로 分析하였다.

結果 및 考察

1. 原料木材의 化學的 組成

너도밤나무材의 化學的 組成成分을 分析한 결과 Table 2에서 보는 바와 같이 灰分含量은 0.43%로서 國産 潤葉樹材의 平均值⁸⁾와 유사하였으며, 冷水 및 溫水抽出物含量은 다른 潤葉樹材의 그것이 3~8%의 범위인데 비하여 다소 낮은 편이었고 물겉나무와는 거의 유사하였다. 1%-NaOH抽出物에 있어서는 熱帶産 潤葉樹材의 그것과 거의 같은 함량으로 나타났으며 國內産 潤葉樹材보다는 약 4% 정도 낮은 함량을 보여주었다. 抽出成分中에서도 알콜·벤젠抽出

Table 2. Chemical compositions of beech wood.

L/I	Contents (%)
Ash	0.43
Cold-water extractives	1.82
Hot-water extractives	2.65
1%-NaOH extractive	16.93
Alcohol-Benzene extractives	1.26
Pentosan	19.44
Holocellulose	78.70
Lignin	23.51

物은 다른 潤葉樹材의 약 반정도 함량에도 未達하였으며 pentosan도 19.44%로서 낮은 함량을 보여주었다. holocellulose와 lignin은 각각 78.7%, 23.51%로서 다른 潤葉樹材와 거의 동일한 함량을 보여주었다.

2. 原料木材의 糖類組成

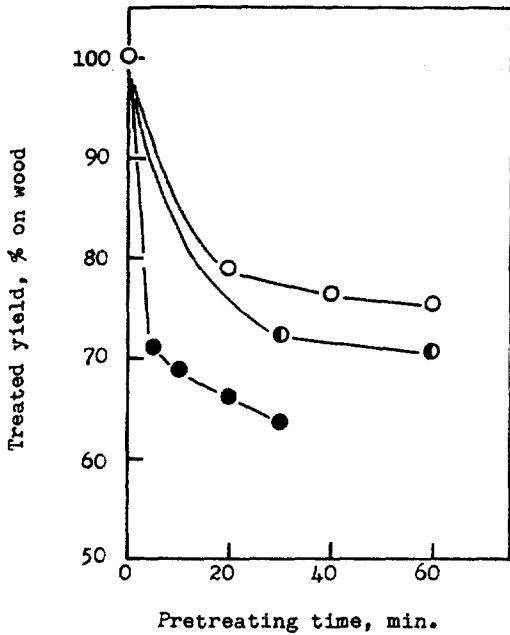
木材의 構成糖類는 Table 3에서 보는 바와 같이 glucose의 함량이 66.7%로서 가장 높으며 xylose가 23.8%로서 다음을 차지하고 있다. glucose는 그 大部分이 木材中の 主成分의 하나인 cellulose로부터 由來하며 xylose는 hemicellulose의 主體를 이루고 있는 glucuronoxylan으로부터 由來된다. 또한 hexose로서 mannose와 galactose가 거의 같은 함량을 보여주었으며 rhamnose는 거의 없었다. 그리고 pentose로서는 xylose와 함께 arabinose가 2.4% 존재하였으며 이는 xylan, galactan, mannan 등의 側鏈로서 존재하는 것으로 알려지고 있다.

Table 3. Carbohydrate compositions in beech wood.

Relative composition	Contents (%)
Rhamnose	trace
Arabinose	2.4
Xylose	23.8
Mannose	3.0
Galactose	4.1
Glucose	66.7

이와 같은 構造糖의 組成은 筆者 등⁹⁾에 의한 birch材의 分析結果와 대체로 유사하였으며 또한 潤葉樹材의 일반적 構成糖類의 組成과 거의 一致하는 경향을 보여주었다.

3. 알카리處理條件이 前處理收率에 미치는 影響



○ 1N-NaOH, 120°C, wood to liquor ratio, 1:10
 ◐ 1N-NaOH, 140°C, wood to liquor ratio, 1:10
 ● 1N-NaOH, 150°C, wood to liquor ratio, 1:15
Fig. 2. Effect of pretreating condition on treated yield.

Table 1의 條件으로 木粉을 前處理한 결과 Fig. 2에서 보는 바와 같이 前處理收率은 前處理溫度 및 處理時間에 따라 현저한 차이를 보였다. 일반적으로 前處理時間이 증가함에 따라 收率은 감소하였으며 급격한 收率減少는 蒸解初期에 현저하였다. 즉 150°C에서 處理한 경우 최초의 5분처리에서 收率이 급격히 감소하였으며 그 후에도 收率減少가 계속되어 30분 처리시에는 63.8%의 비교적 낮은 收率로 나타났다. 따라서 170°C의 前處理는 생략하였다. 그리고 150°C의 處理溫度도 前處理條件으로서는 너무 강함을 알 수 있었다.

處理溫度를 140°C, 120°C로 낮춤에 따라 收率減少의 경사도 鈍化되었으며 收率의 급격한 감소는 20~30분 처리해야 일어났다. 그리고 處理時間이 30분 정도 경과하면 收率減少도 level-off 하는 경향을 보였다.

上記와 같이 液比와 處理溫度, 處理時間 등 처리조건을 변화시켜 다음과 같은 適正前處理 조건을 확정하였으며 이에 의거 소정의 前處理收率의 試料를 調製하였다.

(1) 前處理收率 72.4%(N-72):

- ① 藥品 1N-NaOH
- ② 處理溫度 140°C
- ③ 處理時間 30분
- ④ 液比 1:10

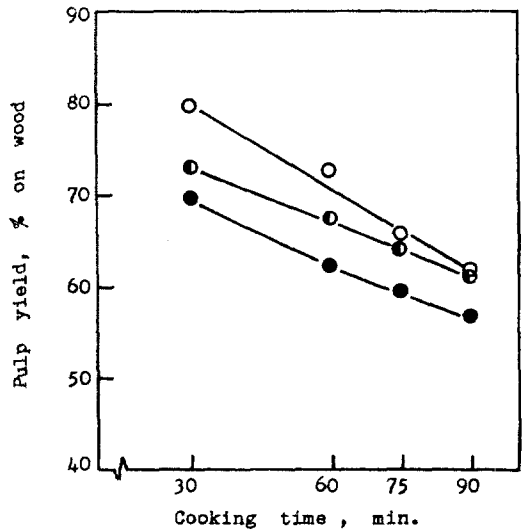
(2) 前處理收率 78.6%(N-79):

- ① 藥品 1N-NaOH
- ② 處理溫度 120°C
- ③ 處理時間 20분
- ④ 液比 1:10

4. 蒸解處理(第1段蒸解)가 펄프收率에 미치는 影響

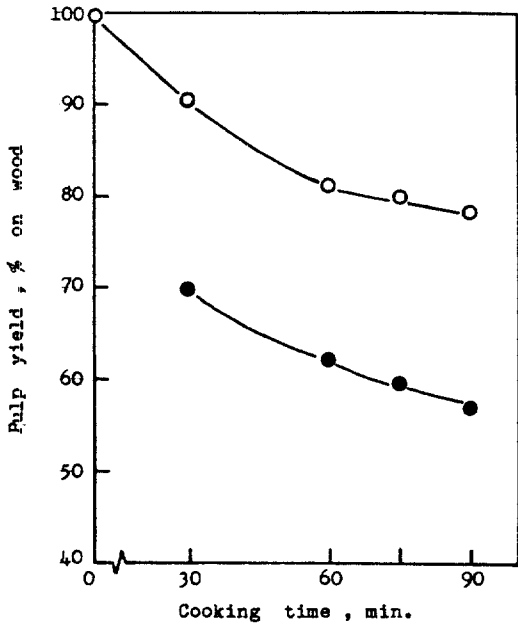
蒸解濃도가 탈lignin에 미치는 影響을 알기 위하여 蒸解濃도를 1%, 2%, 3%로 변화시켜 90°C에서 第1段蒸解를 행하고 2%-NaOH를 사용하여 90°C에서 第2段蒸解를 행하여 펄프收率을 측정하였으며 Fig. 3과 같은 결과를 얻었다.

그림에서 보는 바와 같이 蒸解時間이 증가함에 따라 펄프收率은 감소하였으며 窒酸濃도가 變化하더라도 收率減少의 경향은 거의 유사하였다. 窒酸濃도 1%, 2%의 경우, 初期의 30분 處理時 2濃度間의



1st stage cooking: ○ 1%-HNO₃, 90°C
 ◐ 2%-HNO₃, 90°C
 ● 3%-HNO₃, 90°C
 2nd stage cooking: 2%-NaOH extraction (extraction temp., 90°C)

Fig. 3. Effect of nitric acid concentration on pulp yield.



○ 1st stage cooking, 3%—HNO₃, 90°C
 ● 2nd stage cooking, 2%—NaOH extraction, 90°C
Fig. 4. Pulp yield vs. cooking time during nitric acid pulping of untreated wood (N-100).

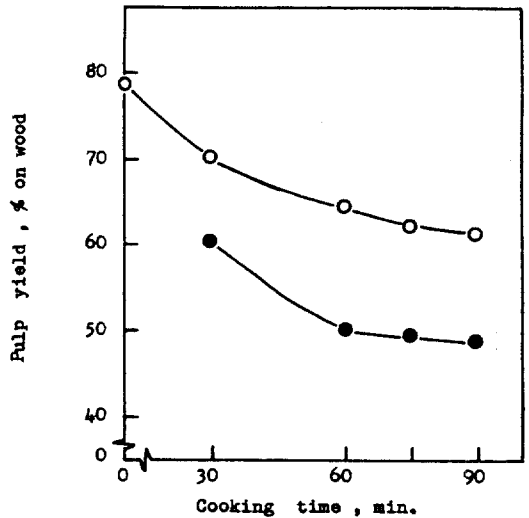
펄프收率은 약 6%였으나 處理時間이 증가함에 따라 收率이 거의 같아져 窒酸濃度間에 현저한 脫lignin의 差異를 인정할 수 없었으므로 더 낮은 蒸解溫度 80°C 및 窒酸濃度 1%, 2%의 第1段蒸解條件은 생략하고 窒酸濃度 3%, 蒸解溫度 90°C를 第1段蒸解條件으로 하였다. 3%의 窒酸으로 第1段蒸解를 한 결과 1%, 2%의 濃度에 비하여 현저한 脫lignin율의 증가를 보였으며 蒸解時間 30분에는 69.6%의 收率이 蒸解時間 90분에서는 56.7%로 감소되었다. 그러나 이와 같은 조건에서 第1段 및 第2段 蒸解를 행하여도 상당량의 lignin이 펄프중에 존재하고 있으며, 효과적인 脫lignin을 위해서는 lignin의 芳香核이 酸化될 수 있는 충분한 前處理(7, 14, 27, 32, 41)가 필요함을 시사한다고 생각할 수 있다.

5. 前處理가 질산펄프의 收率에 미치는 影響

(1) 無處理

Fig. 4에서 보는 바와 같이 第1段蒸解의 경우 處理時間의 증가에 따라 펄프收率은 감소하며, 그 감소의 경향은 60분까지는 비교적 급격한 감소를 보여 주나 60분이 지나면서부터 상당히 鈍化되고 있다.

第2段蒸解에 있어서는 第1段과는 달리 蒸解時間



○ 1st stage cooking, 3%—HNO₃, 90°C
 ● 2nd stage cooking, 2%—NaOH extraction, 90°C
Fig. 5. Pulp yield vs. cooking time during nitric acid pulping of pretreated yield 78.6% wood (N-79).

이 증가함에 따라 거의 直線的인 收率減少를 보여주고 있으며 그 감소경향은 90분이 되어도 거의 변하지 않았다. Huynh^{18, 19, 20, 21)} 등이 행한 연구에 의하면 5%—HNO₃를 사용하여 80°C에서 第1段蒸解하고 1%—NaOH로 100°C에서 60분간 第2段蒸解를 행한 결과, 120분이 지나면서부터 脫lignin 反應이 level off되는 것으로 報告되고 있기 때문에 본 實驗의 결과에 있어서도 蒸解時間을 연장하면 脫lignin도 더욱 진행되어 펄프收率이 감소될 것임은 쉽사리 추측할 수 있다. 결과적으로 소정의 lignin함량을 가진 펄프를 얻기 위해서는 질산 및 알카리의 消費量이 증가할 것이며 값비싼 질산의 消費는 물론 長時間 蒸解에 따른 炭水化合物의 過度한 損傷을 초래할 것으로 생각된다.

(2) 前處理

前處理가 끝난 2種 試料(N-79, N-72)의 蒸解時間에 따른 펄프收率의 변화는 Fig. 5 및 Fig. 6에 각각 圖示하였는바, 그림에서 보는 바와 같이 蒸解時間이 증가함에 따라 펄프收率의 감소가 현저하였다. 또한 第1段蒸解에서는 蒸解時間 60분까지는 거의 直線的인 收率減少現象을 보여주었으나 60분이 지나면서부터 收率減少가 鈍化되는 경향을 보였다. 특히 第2段的 알카리 處理 결과를 살펴보면 최초의 30분 處理時 펄프收率이 N-79의 경우 약 61%였는데

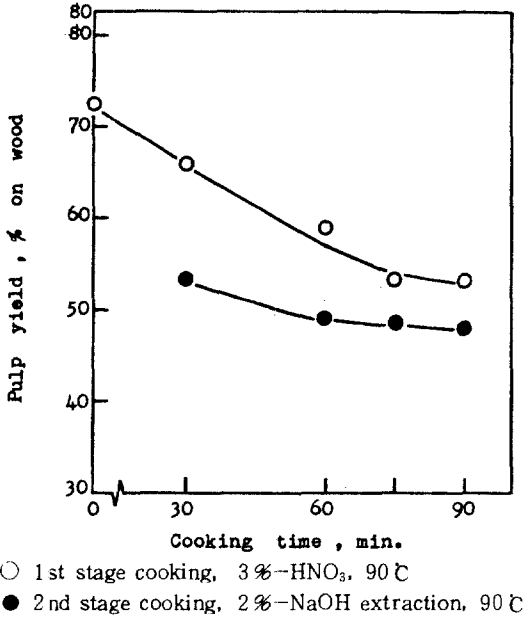


Fig. 6. Pulp yield vs. cooking time during nitric acid pulping of pretreated yield 72.4% wood (N-72).

비하여 N-72는 53%였고, 處理時間이 60분이 되면서부터 2處理間에 펄프收率의 差異가 거의 없게 되었다.

이러한 결과는 前處理收率이 높은 N-79의 경우 NaOH에 의한 탈lignin이 충분할 만큼 木材組織이 질산의 작용을 받았음을 의미하는 것으로서 이 이상의 前處理를 하지 아니하더라도 同一한 탈lignin 효과를 얻을 수 있음을 나타낸다.

이와 같은 현상은 未處理試料에서는 볼 수 없었던 것으로서 탈lignin의 促進効果는 질산에 의한 lignin의 酸化分解를 쉽게 일으킬 수 있어야 가능하다는 것을 추측할 수 있으며, 前處理를 받으므로 窒酸蒸解液에 대한 木材의 accessibility가 증가되었음을 나타내는 것이다.

6. 前處理 및 蒸解時間이 탈lignin에 미치는 影響

Fig. 7은 펄프의 탈lignin에 미치는 前處理收率의 影響을 나타낸 것으로서 前處理를 행함으로써 현저한 탈lignin 효과를 인정할 수 있었다. 前處理의 有無에 관계 없이 蒸解時間이 증가함에 따라 脫lignin의 증가를 보였으며 그 速度도 거의 유사한 경향을 보였

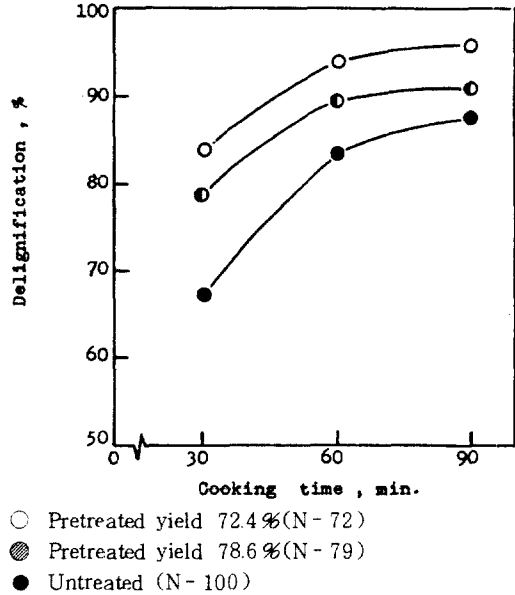


Fig. 7. Effect of pretreated yield on delignification during nitric acid pulping (3% HNO₃ cooking, 2% NaOH extraction, 90°C) of beech wood.

다. 또한 蒸解時間이 60분 지나면서부터 탈lignin反應이 level-off하고 있다.

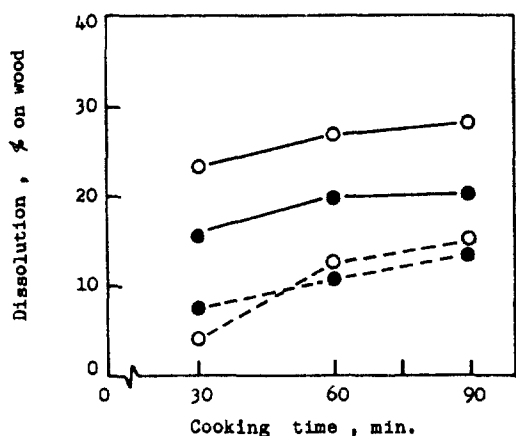
上記條件에서 製造된 각종 前處理 펄프의 化學的組成을 分析한 결과는 Table 4와 같으며, 질산펄프는 蒸解時間이 증가하더라도 灰分, pentosan, cellulose의 含量에는 커다란 變化가 없었으나 lignin 含量에서 많은 현저한 감소를 보여주었다. 그리고 蒸解時間 60분 이상에서의 lignin含量을 보면 Table 4에서 알 수 있는 바와 같이 N-100은 4.85~5.89%, N-79는 4.19~4.68%, N-72는 2.03~2.70%로서 더 이상 蒸解時間이 길어지더라도 탈lignin이 진행되지 않았다.

그리고 前處理間에 비교하여 보면 灰分含量은 상호 큰 差異가 없었으며, pentosan과 cellulose 含量도 未處理가 약간 높은 경향을 보여주는 것을 제외하고는 處理間 커다란 差異를 인정할 수 있었다. lignin 含量에 있어서는 前述한 바와 같이 60분 처리 이후에는 거의 같은 값을 나타내었으며 30분 處理에 비해 50% 이상 감소되어 60분의 窒酸處理가 NaOH 後處理와 관련이 있음을 알 수 있다.

7. 炭水化合物 및 lignin의 溶出

Table 4. Chemical components of nitric acid pulp from beech wood.

Pretreatment	Cooking time (min.)	Chemical components, (%)			
		Ash	Pentosan	Lignin	Cellulose
Untreated	30	0.14	17.78	10.48	48.93
	60	0.12	17.60	5.89	48.51
	75	0.12	17.72	5.23	48.63
	90	0.13	17.19	4.88	47.18
N-79	30	0.12	16.60	7.83	45.72
	60	0.11	15.59	4.68	43.95
	75	0.12	16.43	4.29	43.24
	90	0.12	15.54	4.19	43.20
N-72	30	0.10	16.82	6.77	44.15
	60	0.12	16.50	2.70	43.03
	75	0.11	15.41	2.26	42.90
	90	0.10	14.88	2.03	42.95



○ Carbohydrate, ● Lignin
 ... 1st stage cooking, 3% -HNO₃, 90°C
 - 2nd stage cooking, 2% -NaOH extraction, 90°C
 Fig. 8. Dissolution of carbohydrate and lignin vs. cooking time during nitric acid pulping of beech wood.

질산펄프 제조의 各段階에 있어서 炭水化合物 및 lignin의 溶出거동을 파악하기 위하여 N-72의 處理에 대하여 蒸解時間에 따른 炭水化合物 및 lignin의 溶出량을 定量하였으며 그 결과는 Fig. 8과 같다.

그림에서 알 수 있는 바와 같이 第1段의 窒酸處理過程에서의 炭水化合物溶出량은 최초의 30분 처리까지는 lignin溶出량보다 적었으나 50분이 지나면서부터 lignin溶出량을 상회하는 경향을 보였으며, 또한 lignin溶出량은 窒酸處理時間이 경과함에 따라 直線的인 증가현상을 보여주었다. 第2段의 알카리處理에 있어서의 lignin溶出량은 第1段보다 현저히 증가하였으며 탈lignin율로 보았을 때 窒酸處理 60분과

이에 잇다른 알카리 抽出로 거의 완전한 탈lignin을 달성할 수 있었으며 90분 이상의 처리에서 더 이상의 lignin溶出량의 변화가 없었던 결과로부터 60분 이상의 窒酸處理는 질산의 낭비는 물론 炭水化合物의 붕괴 내지는 손실을 초래할 것으로 結論지을 수 있겠다. 또한 Fig. 8에서 명백한 바와 같이 第2段蒸解에 있어서 炭水化合物의 溶出량이 매우 크게 나타나고 있다. 이는 Huynh 등¹⁸⁾이 보고한 바와 같이 窒酸酸化로 炭水化合物分子에 carbonyl基가 도입됨으로써 도입된 carbonyl은 β-alkoxy elimination機構에 의해 多糖類가 開裂되고, 이로 인해 生成된 還元性末端基로부터 일어나는 알카리의 peeling-off反應으로 炭水化合物溶出이 증대된 것으로 설명할 수 있다.

이와 같은 炭水化合物의 peeling-off反應을 정지시키기 위한 安定化 研究가 많이 進行되고 있으며 Huynh 등은 第2段의 알카리抽出時 NaBH₄를 가함으로써 펄프收率이 向上하였음을 報告하고 있다.

8. 펄프의 主要構成 糖類의 分析

N-72펄프의 各 處理段階에서의 主要構成糖 組成을 分析한 결과를 Table 5에 나타냈는바, 第1段蒸解에 있어서의 構成糖은 양적으로는 差異가 있었으나 原料木材가 가지고 있는 構成糖類인 arabinose, xylose, mannose, galactose, glucose 등을 모두 함유하고 있었으며, 第2段蒸解에 의해 소량밖에 없었던 arabinose가 거의 溶出되어버려 확인할 수 없었을 뿐 기타의 糖類는 모두 존재하였다.

각 糖類別로 살펴보면 hemicellulose의 主體를 이루는 pentose는 蒸解에 의해 減少가 감소하였으며, hexose의 감소율은 비교적 낮았다. 즉 pentose의 經

Table 5. Carbohydrate composition of pulps obtained from beech wood by nitric acid pulping.

Pulp	Cooking time (min.)	*	Relative carbohydrate composition (%)				
			Arabinose	Xylose	Mannose	Galactose	Glucose
N-72	30	A	2.0	21.7	3.0	4.0	66.6
		B	-	13.1	2.9	2.0	59.8
	60	A	1.1	15.9	2.8	3.8	64.9
		B	-	11.5	2.6	1.9	58.2
	90	A	1.0	12.7	2.8	3.8	64.5
		B	-	10.3	2.6	1.6	57.8
Beech wood			2.4	23.8	3.0	4.1	66.7

* A : 1st stage cooking (3% -HNO₃ cooking, 90°C)

B : 2nd stage cooking (2% -NaOH extraction, 90°C)

우 前述한 바와 같이 소량 존재하던 arabinose는 거의 없었고 潤葉樹 hemicellulose의 主體인 xylose도 窒酸蒸解로 상당부분 제거되었고, 第2段의 알카리 處理로 45~57%가 감소하였다. 또한 60분 처리까지의 xylose감소는 第1段, 第2段에 있어서 현저하였는데 蒸解時間 90분 경과 후부터는 1, 2段蒸解間에 큰 差異가 인정되지 않았다. hexose의 경우 mannose와 glucose는 질산 및 알카리 處理에 매우 안정한 것으로 나타났으며 galactose는 第1段 處理에서는 비교적 安定하였으나 第2段 處理에서 약 半정도 감소되었다.

이상의 結果를 炭水化合物의 溶出거동과 연관시켜 살펴보면 30분 處理時 窒酸處理過程에서는 소량의 xylose만 溶出되었는데 비하여 알카리 處理段階에서 약 45%의 xylose部分이 溶出되었고 glucose의 溶出量은 7%정도였다. 또한 30분 處理時 第1段에서 3.7%의 炭水化合物溶出을 보인데 대해 60분 후 그 溶出量이 약 3배 증가하였으며 溶出成分의 主體는 xylose였다. 그리고 處理時間이 90분으로 길어지더라도 溶出量은 그다지 증가하지 아니하였으며 최종적으로 第1段蒸解에서 15.2%, 第2段蒸解에서 27.7%의 炭水化合物溶出을 結果하였다.

結 論

1. 窒酸의 木材에 대한 accessibility를 높이기 위한 前處理結果 70%, 80% 정도의 前處理收率을 위한 適正處理條件을 다음과 같이 決定하였다.

(1) 前處理收率 : 72.4% (N-72)

藥品 1N-NaOH
處理溫度 140°C
處理時間 30분

(2) 前處理收率 : 78.6% (N-79)

藥品 1N-NaOH
處理溫度 120°C
處理時間 20분

2 第1段 窒酸蒸解에 있어서 窒酸處理時間이 증가함에 따라 펄프收率が 감소하였다. 窒酸濃度の 效果를 보면 1%, 2%의 窒酸濃度에 있어서는 탈 lignin율에 큰 差異가 없었으나 3%의 경우에는 蒸解時間에 따른 펄프收率 및 탈 lignin율에 현저한 差가 인정되었다.

3. 알카리前處理가 질산펄프의 收率에 미치는 影響을 검토한 結果 前處理에 의해 현저한 탈 lignin 效果를 인정할 수 있었다. 또한 N-79와 같은 높은 前處理收率의 경우도 충분한 탈리그닌 結果를 확인하였으며 이 이상의 前處理가 불필요함을 알 수 있었다.

4. 질산펄프의 化學的 成分分析結果 灰分, pentosan, cellulose 함량은 木材의 그것들과 큰 變化가 없었으며 lignin 함량만이 현저한 감소를 結果하였다.

5. 리그닌의 溶出量은 窒酸蒸解時間의 증가와 함께 直線的인 증가현상을 보였으며 炭水化合物의 溶出은 第1段蒸解에서는 lignin 溶出量과 큰 差異가 없었으나 第2段蒸解에서는 lignin 溶出量을 훨씬 上회하였고, 溶出炭水化合物部分은 주로 hemicellulose로서 xylose가 主體를 이루고 있었다.

引 用 文 獻

1. Abbot, J. and H.I. Bolker. 1982. How amines accelerate delignification. Tappi 65(2): 37-40.
2. Abrahamsson, K. and O. Samuelson. 1979. Oxygen-alkali cooking of wood meal. Svensk Papperstion. 4:105-108.
3. Aoyagi, T., S. Hosoya and J. Nakano. 1977.

- Behavior of lignin during oxygen-alkali and oxygen-sodium carbonate cooking. *Mokuzai Gakkaishi* 23(3): 156-161.
4. April, G.C., R. Bharoocha, J. Sheng and S. Hansen. 1982. Prehydrolysis achieves higher organosolve delignification. *Tappi* 65(2): 41-44.
 5. Bolker, H.I. and G.Y. Kubes. 1978. *Cellul Chem. Technol.* 12: 621-625.
 6. Borchardt, L.G. and C.V. Pier. 1970. A gas chromatographic method for carbohydrates as alditol acetates. *Tappi* 53(2): 257-260.
 7. Bunton, C.A. et. al. 1950. *J. Chem. Soc.* 2628.
 8. Cho, N.S. et. al. 1981. Supply possibility of domestic wood resources for pulpwood and their pulping and papermaking characteristics. Research report of Korean Wood Sci. Technol.
 9. Cho, N.S. and J. Nakano. 1981. Characteristics of fines produced by PFI mill treatment of high yield sulfite pulp. *Mokuzai Gakkaishi* 27(2): 98-104.
 10. Daima, H., S. Hosoya and J. Nakano. 1978. Behavior of lignin during Alkali-methanol cooking. *Japan Tappi* 32(4): 49-52.
 11. Daima, H., S. Hosoya, A. Ishizu, and J. Nakano. 1979. Model experiments for the behavior of lignin and carbohydrate during alkalimethanol cooking. *Japan Tappi* 33 (6): 54-58.
 12. Fleming, B.I., G. Kubes, J.M. Macleod and H.I. Bolker. 1978. Soda pulping with anthraquinone. *Tappi* 61 (6): 43-46.
 13. Ghosh, K.L., V. Venkatesh and J.S. Gratzl. 1978. Quinone additives in soda pulping of hardwood. *Tappi* 61 (8): 57-59.
 14. Gierer, J. et al. 1964. *Acta Chem. Scand.* 18: 1273.
 15. Hata, K. and M. Sogo. 1975. Oxygen-alkali semichemical pulping of wood chips. *Tappi* 58(2): 72-75.
 16. Holton, H.H. 1977. Soda additive pulping of softwood. *Pulp Paper Mag. Can.* 78 (10): T218-T223.
 17. Holton, H.H. and F.L. Chapman. 1977. Kraft pulping with anthraquinone. *Tappi* 60(11): 121-125.
 18. Huynh, V.B., A. Ishizu and J. Nakano. 1980. Behavior of wood polysaccharide during nitric acid pulping. *Mokuzai Gakkaishi* 26 (1): 12-15
 19. Huynh, V.B., A. Ishizu and J. Nakano. 1980. Model experiment on behavior of carbohydrates during nitric acid pulping. *Mokuzai Gakkaishi* 26 (11): 738-742.
 20. Huynh, V.B., A. Ishizu and J. Nakano. 1982. Reaction of dilute nitric acid with vanillyl alcohol. *Mokuzai Gakkaishi* 28(2): 129-134.
 21. Huynh, V.B., A. Ishizu and J. Nakano. 1982. Reaction of dilute nitric acid with apocynol. *Mokuzai Gakkaishi* 28 (3): 164-168.
 22. Kuminaka, Y. 1979. Present and future of environment management. *Shigyotimes co.* : 71-111.
 23. Kalish, J.H. 1967. Nitric acid pulping. A new rapid cycle process. *Tappi* 50 (12): 44A-51a.
 24. Kaneko, H., S. Hosoya and J. Nakano. 1979. Ozonolysis of lignin model compounds and lignin in pulp. *Mokuzai Gakkaishi* 25 (7): 503-509.
 25. Kaneko, H., S. Hosoya and J. Nakano. 1980. Degradation of lignin with ozone. *Mokuzai Gakkaishi* 26 (11): 752-758.
 26. Kaneko, H., S. Hosoya and J. Nakano. 1981. Reactions of biphenyl and-carbonyl type model compounds with ozone. *Mokuzai Gakkaishi* 27 (9): 678-683.
 27. Kee, M.I. 1968. Ph. D. Dissertation, McGill Univ. Canada.
 28. Kleinert, T.N. 1974. *Tappi* 57 (8): 99-103.
 29. Kleinert, T.N. 1975. *Tappi* 58 (8): 170-174.
 30. Kratzl, K., P.K. Claus, A. Hruschka and F.W. Vierhapper. 1977. Theoretical fundamentals on oxygen bleaching and pulping. *Japan Tappi* 31 (12): 8-18.
 31. Kratzl, K., P. Claus and G. Reichel. 1976. *Tappi* 59 (11): 86-90.
 32. Miklailov, N.P. et al. 1968. *Chem. Abstr.*, 68: 49232.
 33. Mulder, G.J. 1846. *J. Prakt. Chem.* 1 (39):

- 152.
34. Nakano, J., C. Takatsuka and H. Daima. 1976. Behavior of dissolution of lignin and carbohydrate during alkali-methanol cooking. *Japan Tappi* 30 (12): 33-38.
 35. Nakano, J., C. Takatsuka and H. Daima. 1977. Strength of pulp sheet and recovery of methanol. *Japan Tappi* 31 (11) 43-47.
 36. Nomura, Y. and M. Nakamura. 1978. Effect of quinone addition on alkaline cooking. *Japan Tappi* 32 (12): 45-53.
 37. Nomura, Y. and M. nakamura. 1979. Effect of quinone addition on chemical ground pulp and semichemical pulp cooking. *Japan Tappi* 33 (2): 37-42.
 38. Olm, L. and A. Teder. 1979. The kinetics of oxygen bleaching. *Tappi* 62 (12): 43-46.
 39. Obst, J.R. 1981. *Tappi* 64 (3): 171.
 40. Obst, J.R., L.L. Landucci and N. Sanyer. 1979. Quinones in alkaline pulping. *Tappi* 62 (1): 55-59.
 41. Ruderman, I.W. 1946. *Ind. Eng. Chem. Anal.* Ed. 18: 753.
 42. Sakakibara, A., Y. Edashige, Y. sano and H. Takeyama. 1983. Solvolysis pulping with lignin degradation products. Preprints of 1983 ISWPC. Vol. 3: 44-49. Tokyo, Japan.
 43. Satoh, A., J. Nakano, A. Ishizu, Y. Nomura and M. Nakamura. 1979. Studies on reaction mechanism of quinone in alkaline pulping. *Japan Tappi* 33 (6): 46-53.
 44. Singh, R.P. 1982. Oxone replaces chlorine in the 1st bleaching stage. *Tappi* 65 (2): 45-48.
 45. Wayman, M. and J.H. Lora. 1978. *Tappi* 61 (6): 55.
 46. Yaguchi, T., S. Hosoya, J. Nakano, Y. Nomura, A. Satoh and M. Nakamura. 1979. Mechanism of rapid delignification during alkaline cooking. *Japan Tappi* 33 (10): 53-59.
 47. Yaguchi, T., S. hosoya, J. Nakano, Y. Nomura, A. Satoh and M. Nakamura. 1979. Mechanism of rapid delignification during alkaline cooking with addition of THAQ. *Mokuzai Gakkaishi* 25 (3): 239-242.