

新聞用紙 生産用 原木으로의 리기다소나무 利用*¹

—술포화 前 處理에 의한 리기다소나무의 pitch 除去—

白起鉉*², 李宜永*², 姜鎭河*³

Utilization of *Pinus rigida* as Pulpwood for Newsprint Manufacture*¹ —Removal of Pitch Substances in *Pinus rigida* Chips by the Pretreatment of Sulfonation—

Ki-Hyon Paik*², Seon-Young Lee*², Chin-Ha Kang*³

SUMMARY

The destructed chips(*Pinus rigida* Mill) were sulfonated under different conditions, and defiberated. The yields and strengths of pulp, fatty acid and resin acid in sulfonated chips were determined. The results of this work were as follows :

- 1) A sulfonation caused a yield reduction to 97.9~88.2% at single stage, and to 94.9~88.2% at two stage pretreatment. The pulp yields were rapidly dropped with increasing cooking temperature from 130°C to 150°C
- 2) Pulp strengths were improved with increasing cooking temperature. A sulfonation with 5% Na₂SO₃/NaOH(8/2) at single stage and 2% NaOH-5% Na₂SO₃ at two stage were most effective and gave the best combination of strength properteis.
- 3) Fatty acid esters in chips were mostly consisted of palmitic and olleic acid. During a sulfonation the former increased extensively, and the latter was lost with increase of cooking times. The amount of pimaric type in the chips was relatively decreased by the pretreatment and abietic-type increased. But the changes between two resin acid types were insignificant.
- 4) The efficiency of pitch removal was dependant upon cooking liquor pH. To remove sufficiently the resinous substance, the chips must be sulfonated at over pH 12. Therefore, taking account of pitch removal, two stage sulfonation is considered suitable as

*1. 接受 1991年 5月 16日 Received May 16, 1991

*2. 고려대학교 농과대학. College of Agriculture, Korea University, Seoul 136-701, Korea

*3. 전북대학교 농과대학 College of Agriculture, Chonbuk National University, Chonju 560-756, Korea.

reinforcement pulp for newsprint manufacture from pitch pine chips: 2% NaOH(60°C, 1hr) at first stage and 5% Na₂SO₃ (130°C, 1hr) at second stage.

1. 緒 論

最近 新聞의 紙面 擴大와 새로운 新聞 및 雜誌 등의 創刊으로 新聞用紙 급의 지류수요는 급격히 增加하고 있다. 한편 原木 需給 側面에서 볼때 약 30년 前부터 勸奨 식재된 리기다소나무림도 現在 成林이 되었으므로 이들을 펄프 화학공업에서 有用하게 利用하려는 관심이 고조되고 있다. 그러나 리기다소나무의 경우 다른 針葉樹에 比하여 수지 含量이 높아 기계펄프生産 工程에서 수지장해를 招來하므로 펄프 工場에서 기피하고 있는 樹種이다.

수지는 크게 나누어 揮發性 物質과 非揮發性 物質로 大別된다(Allen, 1977; Kimland a. Norin, 1972; Hill, 1962). 이들 成分 中에서 특히 問題가 되는 수지酸과 지방酸은 양수성(amphipatic)을 띠고 있으므로 물과 물 分子 間的 結合을 破壞하기 위해서는 너무 높은 에너지를 요구하게 되므로 물에 용해되지 않고 그대로 존재하게 된다(Allen, 1970; Allen, 1974). 이들 피치가 碎木펄프 제조시에 나타나는 현상에 따라 3종류로 구분된다. 즉 섬유 表面에 0.002~0.1 μ 정도의 필름을 형성하며, 필름형이 여러개 모여 0.1~1.0 μ 정도의 球型, 마지막으로 이들이 다시 모여 1~120 μ 정도되는 球型이 形成되어, 樹脂障害의 큰 원인이 되고 있다(Parmentier, 1973).

이러한 樹脂障害를 解決하기 위하여 여러가지 方法들이 研究되고 있다(Venter a. Scharfetter, 1973). 즉 抄紙전에 수지를 物理的으로 除去(有機溶媒나 强알칼리로 펄프를 추출 또는 세척), 분산제 첨가로 수지의 분산(Allen, 1981), alum과 같은 添加劑로 섬유에 수지를 固定(Dickens, 1986), 수지의 化學的 變形 등이 알려져 있다(Back, 1956; Label, 1970).

수지를 化學적으로 變형시키는 方法으로는 지방산에스테르 化合物을 free 지방산으로 加水分解하는 方法, 分子 길이를 감소시키기 위하여 불포화지방산과 레진산을 酸化시키는 方法, 테르펜類를 휘발시키는 方法 등이 報告되고 있다(Label, 1970).

가장 일반적인 方法으로는 原木 또는 칩을 공기중에 장기간 동안 저장시켜 테르펜類를 휘발시키는 것으로서 저장비용과 새로운 發色團의 형성으로 白色도가 저하되고 헤미셀룰로오스의 일부가 溶出되는 단점이 있다(Donetzhuber a. Swan, 1965; Assarsson a. Akerland, 1966, 1967 Hemingway W. et al., 1971). 그러나 現在 대부분의 工場은 이 方法을 利用하고 있다.

Hemmingway et al. (1971)은 리기다 소나무 칩을 60~85°C에서 7일간 저장하여 수지 成分을 加水分解 또는 酸化시켜 樹脂障害를 감소시켰으며 이 방법은 테르펜類가 휘발하는데 큰 이치가 있다고 附言하였다(Mahdalik, 1964S).

증기처리도 수지장해를 감소시킨다. Slove (1965)는 증기처리 溫度가 높을 수록 펄프 強度는 증가하고 마쇄시에 동력소비는 감소하나 收率과 白色도가 감소하므로 100~125°C가 적당하다고 報告하였다. 또한 Nepenin et al. (1971)도 100~105°C에서 10~20분간 증기처리 함으로서 抽出物含量이 크게 감소한다고 發表하였다. 여러 論文들이 증기처리 효과를 보고하고 있으나 樹脂를 다량 함유하고 있는 수종에서 樹脂障害를 除去하기에는 充分하지 못하다.

설파이트 系統과 化合物로 칩을 前處理하는 方法도 報告되고 있다. 즉 Na₂SO₃, NaHSO₃로 前處理하면 펄프의 白色도도 증가되며 해섬시에 동력소비도 절약되고 樹脂도 어느 정도 除去된다고 알려져 있다(Courtesy, Svenska,

1980). 본래 RMP 제조시에 NaOH, H₂O₂, 및 O₃, 前處理가 연구되어 왔으나 특히 실용성이 있는 NaOH 前處理 경우 펄프색이 검고 水溶液에 의한 水質公害가 문제되어(Granfeldt a. Simonson, 1980) 설파이트 계통으로 대체되고 있다. 설파이트로 前處理하면 해섬 에너지와 리프렛이 감소되며, 펄프 強度가 증가되고 收率도 높다(Heiter a. Atack, 1983). 또한 섬유간 결합력이 개선되어 比破裂度와 裂斷長이 증가하나 比引裂度는 前處理로 증가하지 않는다(Dahm, 1966; Stevans a. Marton, 1966; Mutton et al. 1982).

최근에 Tay et al. (1985)는 樹脂가 다량 함유된 방크스 소나무를 Na₂SO₃, NaHSO₃ 및 NaOH로 前處理하여 CMP를 제조하였으며 處理 단계마다 피치 除去率 및 피치 除去에 미치는 영향 因子들을 연구하였다. 그 외에도 高收率 펄프 생산에 목적을 둔 기업들이 Na₂SO₃, 또는 NaHSO₃로 前處理하는 SCMP를 중점 研究하여 良好한 結果를 얻었으나(Mutton et al. 1982; Monzie et al. 1985; Axelson a. Simonson, 1982). 樹脂가 다량 함유된 리기다 소나무에 대해서는 아직 報告되지 않고 있다.

本 研究은 리기다소나무 칩을 알카리 條件에서 sulfon化시켜 樹脂 流出物을 一部 除去시키고, 이에 따라 펄프강도도 增加될 것으로 미루어, 新聞用紙 生産原木으로써 使用 可能性을 打診하였다.

2. 材料 및 方法

2.1 材料

全州製紙株式會社로부터 分讓받은 리기다 소나무(*Pinus rigida* mill) 칩을 한번 더 분쇄 압착(destruction)시켜 얻어진 칩을 사용하였다. 즉 칩을 直徑이 24 inch인 double disc 리화이너(Bauer社)에서 프레이트간격을 7.11mm로 調節하여 處理하였다. 調節된 칩을 精選한 후

에 含水率을 조절하여 사용하였다.

2.2 實驗方法

2.2.1 前處理 蒸解

前處理 蒸解는 1차 前處理와 2차 연속 前處理를 並行하였다. 1차 전처리에서는 2~5% (칩 기준)의 NaOH, Na₂SO₃, Na₂SO₃/NaOH (8/2), 및 Na₂SO₃/Na₂CO₃(8/2) 溶液에 칩을 500 g 넣고 液比 6/1로 10 l 다이제스터에서 行하였다. 蒸解溫度는 90~150℃였으며 蒸解時間은 1.5~2.0시간으로 각조건에 맞게 조절하였다. 증해시간은 최고온도에 도달한 後부터 계산하였다.

2차 前處理 蒸解는 1차로 2% NaOH 溶液에서 60℃로 1hr, 동안 처리된 칩을 다시 5% Na₂SO₃, Na₂SO₃/Na₂CO₃(8/2), 및 Na₂SO₃/MgSO₄(0.3%) 溶液에 넣고 90~150℃에서 1.0~2.0hr 처리하였다. 펄프 收率은 해섬 前에 즉 蒸解 前處理 直後에 측정하였다.

2.2.2 解纖

1차 및 2차로 연속 처리된 각각의 칩을 single disk型 리화이너에서 常壓 條件으로 解纖하였다. 瀘水度는 신문용지에 적용되는 95~100 (CSF)을 기준으로 하여 해섬하였다.

2.2.3 抄紙

CSF 95~100으로 해섬된 펄프를 disintegrater에서 섬유를 解離시킨 후에 實驗用 抄紙機(Noble & Wood Sheet Machine)에서 坪量 58~60 g/m²(8"×8")로 抄紙하였다. 펄프의 물리적 성질은 Tappi Standard에 준하여 측정하였다.

2.2.4 分析

칩의 화학적 組成分은 Tappi Standard에 따라 分析하였다. 즉 리기다칩은 리그닌을 28.5%, 홀로셀룰로오스 67.8%, 알콜·벤젠추출물 2.7%, 온수추출물 4.7%, 냉수추출물 3.3%, 1% NaOH 추출물 15.8%를 함유하고 있

다.

수지 분석은 Zinkel(1975), Hudy(1959), Nestler a. Zinkel(1967) 및 Hemingway et al. (1971)의 방법에 따라 行하였다. 즉 未處理 및 前處理된 칩 50g을 acetone 溶液에서 8時間 抽出하여 抽出物을 回收한 後, 各各의 試料를 diazomethane으로 methylation시킨 다음, alumina를 通過시켜 DEGS컬럼에서 G.C로 레진 酸을 分析하였다. 한편 수지酸은 10% Silar 7CP(on Chromosorb W-HP)컬럼을 使用하여 G.C에서 分析하였다.

3. 結果 및 考察

3.1 前處理에 따른 收率의 變化

3.1.1 一段 前處理

리기다 소나무 칩을 주어진 條件으로 一段 前處理한 收率은 Table. 1과 같다.

Table.1에서와 같이 90℃(2hr)에서 2% NaOH로 處理한 結果 收率은 95.4%를 나타내

고 있다. 이와 같은 收率은 5% Na₂SO₃, Na₂SO₃/NaOH(8/2), Na₂SO₃/Na₂CO₃(8/2)로 처리한 收率보다 約 1~2%낮다. 이것은 예 건된 바와 같이 높은 pH의 NaOH 용액으로 칩 의 알카리추출물 즉 헤미셀룰로오스가 溶出하 는데 起因하는 것이다.

蒸解 溫度를 90℃에서 130℃로 높이면 前處 理로 收率이 1~1.5% 減少하지만 150℃로 增 加시키면 約 10% 정도 急激히 下落한다. 그러 므로 130℃ 以上에서 處理할 경우에는 收率 下 落에 대한 強度의 상대적 增加를 考慮해야 한 다. 同一한 溫度 條件에서는 5% Na₂SO₃ 단독 으로 處理하는 경우가 收率이 約 1%높다. Tay 等(1985)도 방크스 소나무를 5% Na₂SO₃ 150~165℃로 一段 前處理하여 펄프 收率을 85 ~91% 정도 얻은 바 있다.

3.1.2 二段 前處理

一段 處理로 60℃에서 2% NaOH 溶液으로 1hr 동안 처리한 칩(收率: 96.5%)을 다시 二 段으로 前處理하여 얻은 收率(一段 前處理 前

Table 1. Effect of cooking temperature & chemical concentration(single stage in 101 digester)

| | | | Yield(%) | | |
|--|---|------|-----------|------|----------|
| | | | Chemicals | | Con. (%) |
| NaOH | 2 | 12.5 | 95.4 | — | — |
| Na ₂ SO ₃ | 5 | 9.7 | 97.7 | 96.9 | 89.8 |
| Na ₂ SO ₃ /NaOH(8/2) | 5 | 12.2 | 96.8 | 96.1 | 88.2 |
| Na ₂ SO ₃ /Na ₂ CO ₃ (8/2) | 5 | 10.8 | 97.0 | 96.9 | 89.0 |

L/W : 6/1

Table 2. Effect of cooking temperature & chemical concentration on pulp yield(two stage in 101 digester)

| | | | Yield(%) | | |
|--|---|------|-----------|------|----------|
| | | | Chemicals | | Con. (%) |
| Na ₂ SO ₃ | 5 | 9.7 | 94.2 | 92.8 | 84.3 |
| Na ₂ SO ₃ /Na ₂ CO ₃ (8/2) | 5 | 10.8 | 93.5 | 91.1 | 82.4 |
| Na ₂ SO ₃ /MgSO ₄ | 5 | 9.5 | 94.9 | 93.2 | 86.1 |

L/W : 6/1, MgSO₄ 0.3%(base of chip weight)

의 칩의 全乾무게 基準)은 Table.2와 같다.

一次 處理된 칩을 二次 處理한 結果 $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3(8/2)$ 溶液으로 處理할 경우 收率(率)이 가장 낮고, $\text{MgSO}_4(0.3\%)$ 를 Na_2SO_3 에 添加하여 處理하면 收率(率)이 높다. 이러한 效果는 蒸解 溫度가 높을 수록 더욱 明確해 진다. 이 경우 添加된 MgSO_4 가 헤미셀룰로오스의 分解를 抑制하는 役割을 하기 때문이다. 또한 펄프가 검게 되는 것을 막아준다. 그러나 NaOH 용액을 添加해 주면 리그닌의 sulfonation 抑制된다는 短點도 있다(Axelsson a. Simmonson, 1982) 주어진 處理 모두 90°C 에서 130°C 로 蒸解 溫度를 높임에 따라 收率(率)은 1~2.5% 감소하며 150°C 로 증가시키면 11~12%까지 하락한다. 증해온도를 높이면 칩에 함유된 리그닌이 연화되어 리하이닝 에너지가 감소되고, 피치 除去도 촉진 되지만, 收率(率)은 급격히 下落한다(Tay et al. 1985).

90°C 에서 이단 전처리 수율은 일단보다 약 2~3% 낮으며, 150°C 에서는 수율이 약 4%정도 더 감소한다. 한편 MgSO_4 를 첨가해 주면 일단 처리시의 수율과 거의 동일한 수준을 유지한다. 일반적으로 NaOH 로 一次 處理時에는 헤미셀룰로오스의 아세틸基가 탈리되면서 자일란이 분해되고 抽出成分도 溶出되어 收率(率)이 감소

되나 셀룰로오스와 리그닌은 거의 변화가 없다. 그러나 二次 前處理에서 sulfonation이 일어나면 리그닌의 일부가 溶解되어 수율이 하락한다(Johnson a. Momsition, 1981).

3.2 펄프의 物理的 性質

3.2.1 一段 前處理

一段 前處理된 칩을 refiner에 마쇄하여 CSF 95~100에서 抄紙한 펄프의 物理的 性質을 Table.3와 같다.

펄프의 強度는 Table.3에서와 같이 裂斷長이 2.4~4.7km, 比破裂指數가 1.1~2.3, 比引裂指數는 7.8~12.1을 나타내고 있다. NaOH 단독 前處理시보다 Na_2SO_3 溶液으로 前處理할 경우가 強度가 높다. 이것은 sulfonation에 의하여 섬유간 結合력이 증가되고 짧은 섬유가 적게 생산되는데 起因한다(Atack, 1981; Wegner, 1982).

모든 強度는 溫度의 증가에 따라 급격히 상승하나 $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3(8/2)$ 溶液으로 前處理한 펄프는 낮은 온도에서도 높은 裂斷長을 나타내고 있다. 比引裂指數는 溫度 增加로 急激하게 增加하나 比破裂指數는 일정한 간격으로

Table 3. Physical properties of pulps obtained after sulfonation at 1. stage

| Cooking Chemicals | Temp. (°C) | Density (g/cm ³) | Brightness (%) | Breaking length (km) | Burst Index (k.pa.m ² /g) | Tear Index (m.N.m ² /g) |
|--|------------|------------------------------|----------------|----------------------|--------------------------------------|------------------------------------|
| NaOH | 90 | 0.32 | 37 | 2.3 | 1.2 | 8.8 |
| Na ₂ SO ₃ | 90 | 0.30 | 40 | 2.9 | 1.2 | 8.6 |
| Na ₂ SO ₃ | 130 | 0.32 | 36 | 3.0 | 1.3 | 8.5 |
| Na ₂ SO ₃ | 150 | 0.33 | 29 | 4.5 | 2.3 | 12.1 |
| Na ₂ SO ₃ /NaOH(8/2) | 90 | 0.27 | 48 | 2.8 | 1.1 | 7.8 |
| Na ₂ SO ₃ /NaOH(8/2) | 130 | 0.29 | 32 | 4.6 | 1.6 | 10.0 |
| Na ₂ SO ₃ /NaOH(8/2) | 150 | 0.34 | 27 | 4.7 | 2.0 | 10.0 |
| Na ₂ SO ₃ /Na ₂ CO ₃ (8/2) | 90 | 0.29 | 45 | 4.1 | 1.1 | 8.2 |
| Na ₂ SO ₃ /Na ₂ CO ₃ (8/2) | 130 | 0.31 | 39 | 4.2 | 1.4 | 10.2 |
| Na ₂ SO ₃ /Na ₂ CO ₃ (8/2) | 150 | 0.33 | 30 | 4.5 | 1.8 | 10.2 |

CSF: 95~100ml

점진적으로 증가하고 있다. 일반적으로 130℃ 이하에서는 $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{NaOH}(8/2)$ 와 $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3(8/2)$ 溶液으로 처리할 경우 높다. 이러한 이유는 NaSO_3 에 Na_2OH 를 를 첨가하면 더 많은 量의 sulfonation가 일어나기 때문이다 (Bengtsson a. Simonson, 1985). 펄프의 物理的 性質은 수율이 減少할수록 대체적으로 增加하고 리파이닝 以前의 藥品 전처리는 강도의 증가와 에너지 소비율을 감소 시킨다 (Collicutt et al. 1981).

白色도는 온도가 증가함에 따라 減少한다. 90℃에서는 40~48%를 지나나 150℃에서는 27~30%로 낮아진다. $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3(8/2)$ 가 가장 높고 前處理 蒸解 溶液에 NaOH 가 含有될 수록 낮아진다.

3.2.2 二段 前處理

二段 前處理한 펄프의 강도는 Table.4와 같다.

다른 溶液으로 前處理시에는 溫度 上昇에 따라 各 5%씩 減少한다. Na_2SO_3 에 MgSO_4 를 添加해 前處理한 펄프가 가장 높은 白色도를 나타내고 있다.

溫度가 增加하면 強度도 따라 增加한다. 裂斷長과 比破裂指數는 온도 증가에 따라 꾸준히 증가하고 있으나 比引裂指數는 150℃에서 급격히 증가한다. $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{MgSO}_4$ 前處理가 가장 높은 強度를 지니며 그 다음은 $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ 前處理이다. 일반적으로 90℃에서는 強度의 큰 차이가 없으나 130℃와 150℃에서는 Na_2SO_3 단독처리가 유리한 결과를 나타내고 있다.

동일한 溫度와 藥品에서 一段과 二段 前處理된 펄프의 強度를 比較하면 Na_2SO_3 溶液으로 前處理하면 모든 強度가 二段 前處理에 현저히 강하다. 그러나 $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3(8/2)$ 에서는 一段 前處理 펄프가 오히려 裂斷長이 높고 다른 強度는 서로 큰 차이가 없다. 特히 Na_2SO_3 에

Table 4. Physical properties of pulps obtained after sulfonation at 2. stage

| Cooking Chemicals | Temp (°C) | Density | Brightness | Breaking length | Burst Index | Tear Index |
|--|-----------|----------------------|------------|-----------------|--------------------------|-------------------------|
| | | (g/cm ³) | (%) | (km) | (k.pa.m ² /g) | (m.N.m ² /g) |
| Na_2SO_3 | 90 | 0.32 | 48 | 2.4 | 1.6 | 7.9 |
| Na_2SO_3 | 130 | 0.34 | 38 | 3.6 | 1.7 | 9.0 |
| Na_2SO_3 | 150 | 0.34 | 32 | 4.1 | 2.2 | 10.6 |
| $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3(8/2)$ | 90 | 0.31 | 42 | 2.6 | 1.1 | 8.4 |
| $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3(8/2)$ | 130 | 0.31 | 39 | 3.2 | 1.3 | 8.5 |
| $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3(8/2)$ | 150 | 0.30 | 33 | 3.1 | 1.6 | 11.9 |
| $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{MgSO}_4$ | 90 | 0.31 | 49 | 2.8 | 1.0 | 9.2 |
| $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{MgSO}_4$ | 130 | 0.31 | 40 | 2.6 | 1.3 | 8.8 |
| $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{MgSO}_4$ | 150 | 0.29 | 35 | 2.5 | 1.8 | 11.3 |

MgSO_4 : 0.3%(base of chip). CSF: 95~100ml

二段 前處理한 펄프의 白色도는 32~49%를 나타내고 있으며 裂斷長, 比破裂指數, 比引裂指數는 各 2.4~4.1km, 1.0~2.2, 7.9~11.9의 범위를 지니고 있다.

白色도는 溫度의 增加로 급격히 減少한다. Na_2SO_3 溶液에서는 前處理溫度를 90℃에서 130℃로 增加시키면 백색도가 10%減少한다.

0.3%의 MgSO_4 를 첨가한 펄프는 강한 強度를 지녔다.

3.3 前處理시에 피치 組成分의 變化

칩에 殘存하고 있는 피치의 量을 調査하기 위하여 蒸解 後 칩을 아세톤으로 抽出하여 抽出物을 回收하여 分析하였다. Table 5는 抽出

Table 5. Composition of fatty acid esters in neutral substance

| Cooking Condition | Stage | Myristic Acid (%) | Palmitic Acid (%) | Palmitoleic Acid (%) | Stearic Acid (%) | Oleic Acid (%) | linoleic Acid (%) | linolenic Acid (%) | other fatty Acid (%) |
|--|-------|-------------------|-------------------|----------------------|------------------|----------------|-------------------|--------------------|----------------------|
| Chip | - | 1.4 | 26.3 | 4.4 | 11.3 | 39.0 | 4.7 | 1.2 | 11.7 |
| NaOH | 90 | 1.5 | 26.1 | 4.7 | 12.4 | 35.2 | 3.1 | 2.8 | 14.2 |
| Na ₂ SO ₃ | 90 | 0.8 | 26.9 | 4.6 | 12.5 | 37.2 | 2.9 | 2.5 | 12.8 |
| Na ₂ SO ₃ | 150 | 0.6 | 15.4 | 2.9 | 6.5 | 40.8 | 19.1 | 19.1 | 12.0 |
| Na ₂ SO ₃ /NaOH(8/2) | 90 | 0.4 | 18.6 | 3.8 | 12.7 | 45.5 | 4.3 | 4.3 | 12.7 |
| Na ₂ SO ₃ /NaOH(8/2) | 150 | 4.9 | 17.0 | 2.7 | 7.9 | 31.2 | 7.3 | 7.3 | 17.4 |
| Na ₂ SO ₃ | 90 | 1.0 | 23.0 | 4.0 | 10.6 | 43.9 | 5.5 | 5.5 | 12.0 |
| Na ₂ SO ₃ | 150 | 1.4 | 33.7 | 2.9 | 7.0 | 35.8 | 5.6 | 5.6 | 11.5 |
| Na ₂ SO ₃ /MgSO ₄ | 90 | 0.7 | 22.5 | 4.1 | 9.8 | 44.5 | 5.7 | 5.7 | 10.9 |
| Na ₂ SO ₃ /MgSO ₄ | 150 | 1.2 | 35.6 | 3.3 | 9.2 | 35.4 | 3.6 | 3.6 | 9.7 |

물에 함유된 中性物質을 構成하고 있는 脂肪酸을 나타내고 있다.

Table. 5와 같이 칩에 殘存하고 있는 주요 脂肪酸은 palmitic과 oleic酸이 65.3%를 차지하며, stearic酸도 11.3% 정도 함유되어 있다.

一段 前處理로 NaOH溶液에서는 oleic酸만이 4% 정도 減少하고 다른 脂肪酸은 변화가 없다. Na₂SO₃로 前處理하면 palmitic, stearic酸은 각 11%, 6%씩 減少하나 반면에 linolic, oleic酸은 각 13%와 3%씩 증가한다. 또한 Na₂SO₃/NaOH(8/2)溶液에서는 stearic, oleic酸이 5% 및 14% 각각 減少하나, linoleic酸은 오히려 약 3% 정도 증가하고 palmitic酸은 변화하지 않는다.

二段 前處理시에는 處理 溫度를 90℃에서 150℃로 증가시키면, palmitic酸만이 증가하고 다른 脂肪酸들은 減少하거나 또는 變化가 없다. Na₂SO₃로 前處理한 경우에는 palmitic酸이 10% 증가하고 oleic酸은 8%나 감소한다. 이러한 경향은 MgSO₄를 첨가하여도 동일한 경향을 나타내고 있다. Hemingway et al.,(1971)도 P. radiata의 경우 80℃에서 4일간 노출시키면 불포화 지방산에스테르는 쉽게 加水分解되며, 특히 linolentate, oleate는 급격하게 감소한다고 報告한 바 있다. 그러나 본 실험에서는 oleate는 급격히 감소되었으나 linolentate는 Tay et

at. (1985)의 발표와 같이 감소되지 않는 것으로 미루어 보아 150℃에서 前處理하여 linoleic酸은 변화하지 않는다고 본다.

Table. 6은 抽出物의 弱酸物質에 함유된 수지酸과 脂肪酸의 組成分을 나타내고 있다. 수지酸 分析은 一部 標準 物質의 不足으로 인하여 여기서는 pimaric型和 abietic型으로 크게 나누어 計算하였다. 즉 lavopimaric과 以後에 나타나는 두 種類의 酸은 文獻을 참조하여 dehydroabietic과 neoabietic酸으로 推定하였다. (Nestler A. Zinkel, 1967)

Table 6.에와 같이 前處理에 의하여 칩에 殘存하는 pimaric型은 無處理칩에 比하여 相對적으로 減少하고 abietic型은 增加한다. 이러한 傾向은 溫度에 큰 영향을 받지않는다. Tay at al., (1985)에 따르면 90℃에서 pH 9.7인 5% Na₂SO₃ 용액으로 전처리하면 flavonoids를 쉽게 제거할 수 있다고 하였으나 아직도 脂肪酸과 樹脂酸은 큰 저항이 있다. 또한 150℃에서도 pH가 낮으므로 除去가 어렵다고 본다. 그러므로 Na₂SO₃로 피치를 除去하려면 10%의 溶液이 필요하다고 사료된다.

二段 前處理시에도 pimaric型和 abietic型的 比率은 一段前處理時와 비슷하다. 칩에 殘存하는 abietic型인 levopimaric과 palustic酸은 급격히 감소하고, dehydroabietic은 급격하게 증

Table 6. Composition of resin acids in sulfonation chips

| Cooking Condition Chemicals | Temp (°C) | Stage | Fatty ¹⁾ acid (%) | resin pimaric type(%) | acid abietic type(%) |
|--|--------------|-------|------------------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| Chip | — | — | 4.5 | 16.4 | 79.1 |
| NaOH | 90 | 1 | 4.3 | 15.8 | 79.9 |
| Na ₂ SO ₃ | 90 | 1 | 3.8 | 16.0 | 80.2 |
| Na ₂ SO ₃ | 150 | 1 | 2.9 | 14.8 | 82.3 |
| Na ₂ SO ₃ | 90 | 2 | 4.1 | 13.1 | 82.7 |
| Na ₂ SO ₃ | 150 | 2 | 4.3 | 15.4 | 80.3 |
| Na ₂ SO ₃ (MgSO ₄) | 150 | 2 | 3.4 | 14.2 | 82.4 |

1) fatty acid contained in weak acids(resin acid)

가한다. 한편 pimaric, isopimaric은 크게 변화하지 않는다(Minor et al. 1965; Hemingway et al., 1971). 즉 abietic酸은 산화되어 dehydro-abietic酸으로 되어 남아 있으나 pimaric型의 일부는 분자량이 낮은 다른 물질로 전환된다. 그러므로 abietic酸이 상대적으로 증가된다고 본다.

二段 前處理로 피치 제거가 높아짐은 분명하나 현재 분석한 결과는 相對數值이므로 정확하게 考察할 수는 없으나 NaOH(pH 12.5)로 一段 前處理를 하고 5% Na₂SO₃로 二段 處理을 하는 것이 바람직하다고 思慮된다.

4. 結 論

本 研究에서 얻어진 結果로 結論을 내리면 다음과 같다.

1) 리기다 소나무로 高收率 펄프를 生産할 경우 收率은 一段 前處理시에 97.7~88.2%, 二段 前處理에서는 94.9~82.4%를 나타내고 있다. 蒸解 溫度 130°C까지는 收率의 큰 변화는 없으나 150°C에서 一段 前處理時에 收率이 약 10~12%, 二段前處理時에는 약 15%까지 급격히 下落한다. 處理 藥品으로 NaOH가 添加되면 收率이 크게 下落하고 MgSO₄(0.3%)를 넣어주면 收率 減少率이 낮아진다.

2) 펄프 강도는 處理 藥品과 溫度 增加로 높아진다. 一段 前處理에서는 Na₂SO₃/NaOH

(8/2), 二段 前處理에서는 5% Na₂SO₃가 가장 양호하여 이들 強度는 二段 처리한 경우 130°C에서 열단장이 4.6km, 비인열지수 10.0, 비과열지수 1.6을 나타내고 있다. 白色度는 NaOH 處理와 溫度의 增加로 낮아진다. 一段 前處理에는 27~48%, 二段 處理된 펄프는 32~49%를 나타내고 있다. Na₂SO₃單獨 處理時에 높으면 MgSO₄를 添加시키면 2~3% 더욱 높아진다.

3) 칩에 함유된 脂肪酸에스텔은 主成分이 palmitic과 oleic酸이며 前處理 온도가 높아지면 前者는 增加하나 後者는 減少한다. 또한 stearic酸도 減少한다. 그러나, linoleic酸 등의 기타 酸들은 거의 변화하지 않는다. 이러한 경향은 모든 藥品에서 동일하다. 수지酸은 前處理로 pimaric型은 相對的으로 減少하며 abietic型은 增加한다. 이것은 abietic酸은 dehydroabietic酸으로 酸化되어 칩 속에 殘存하나, pimaric型의 일부는 酸化되어 低分子 物質로 전환되므로 相對的으로 pimaric型이 감소하는 것으로 나타난다.

4) 피치 제거는 pH에 크게 좌우된다. 알칼리 領域 특히 pH12정도의 溶液으로 前處理해야 피치 제거가 效率的으로 이루어진다. 그러므로 리기다소나무를 前處理(설폰화)하여 신문용지를 생산하려면 피치 除去를 고려할 때 二段 前處理 즉 2% NaOH(60°C)로 1hr., 그

後에 5% Na_2SO_3 溶液으로 130℃에서 1hr. 동안 處理하는 것이 適切하다.

參 考 文 獻

1. Allen, L.H. 1974. Pulp and Paper Reports, PPR/103. Pulp Paper Inst. Can.
2. Allen, L.H. 1976. Trend No.26, Winter 1976/1977. 4-9.
3. Allen, L.H.(1981) Pulp and Paper Mag. Can. 82(11).55-62.
4. Assarsson, A. and Akerlund(1966) Svensk Papperstid. 69(12), 517-525.
5. Assarsson, A. and Akerlund 1967. Svensk Papperstid. 70(6), 205-212.
6. Atack, D., C. Heitner and A. Karnis 1981. Pulp and Paper. Can. 82(5) T103-T110.
7. Axelson, P., A.R. Simonson 1982. Svensk Papperstid. 85(6), R132-138.
8. Back, E. 1956. Svensk Papperstid. 59(9), 319-325.
9. Bengtsson, G., A.R.Simonson 1985. Intl. Sym. on wood and pulping chemistry. 17-21.
10. Collicutt, S.A. and Frazier W.C., Holmes G.W. 1981. Tappi. 64(6), 57-61.
11. Courtesy Svenska Celluloisa Teknik AB. 1980. Pulp and pulp. Casey, J.P.(1981)104-200.
12. Donetzhuber, A. and Swan, B. 1965. Svensk Papperstid. 68(11), 419-429.
13. Granfeldt, T. and R.Simonson 1985. Intl. Sym. on wood and pulping chemistry. 75-79.
14. Heitner, C., and D. Atack 1983. Pulp and Paper Can. 83(11), T252-256.
15. Hemingway, R.W., P.J.Nelson, and W.E.Hills 1971 Tappi. 54(1), 95-98.
16. Hillis W.E. 1962. Wood extractives, Academic Press Inc. 369-341.
17. Hudy, J.A.(1959). Anal. Chem. 31(11), 1754-1757.
18. Janson, J. and B. Mannsrtom 1981. Pulp. and Paper. Can 82(4), T111-T116.
19. Kimland, B. and Norin T. 1972. Svensk Papperstid. 75(10), 403-409.
20. Lebel, R. G. 1970. Pulp. Papper Mag. Can. 71, 23/24, 87-98.
21. Madhalik, M. 1964. Paperi Puu. 26(10), 599-602.
22. Max Nestler, F. H., and D. F. Zinkel(1967). Anal. Chem. 39(10), 1113-1124.
23. Minor, J.C., W.H.Schuller, and R.V.Lawrence 1965. Tappi 48(9), 541-542.
24. Monzie, P., D.Lachenal and C.de Choudens 1985. Intl. Symp. on wood and pulping chemistry. 281-285.
25. Mutton, D.B., G. Tobler, P. E. Gardner, and M.J.Foro 1982. Pulp and Paper Can. 83(6), T189-T194.
26. Nepenin, Y.N., Vishnevskaya, N. S. and Chikov, R.N. 1971. Seen in ABIPC, 42. A 11319.
27. Parmentier, C.J. 1973. Tappi, 56(2), 80-83.
28. Slove, M.L. 1965. Tappi, 48(9), 535-540.
29. Tay, C.H., R.S.Fairchild and D.F.Manchester. 1985. Wood. Chem. Conf. Toronto, 28-35.
30. Venter, J.S.M. and Scharfetter, H. 1971. CSIR subject survey O/Hout 14.
31. Wegner, T.H. 1982. Tappi. 65(6), 103-107.
32. Zinkel, D.F. 1975. Tappi. 58(1), 109-111.