Journal of Korea TAPPI
Vol. 31. No. 3, 1999
Printed in Korea

침·활엽수재 CTMP의 오존처리 효과 비교

윤 승 락

Comparison of Ozone Treatment Effects in Hardwood and Softwood CTMPs

Seung-Lak Yoon

ABSTRACT

The delignification, and optical and strength properties were determined to compare the ozone treatment effect in hardwood and softwood CTMPs.

During ozone treatment, the delignification was much higher in hardwood pulp than in softwood pulp. The optical and strength properties which were very dependent upon the lignin content in pulp were significantly improved in the case of hardwood pulp. The ozone treatment of high yield pulp was more effective in hardwood pulp than that of softwood pulp.

1. 서 론

화학적 전처리를 행한 후 기계적 처리에 의해 제조되는 CTMP(Chemithermomechanical Pulp)는 고수율 펄프에 해당된다. 어떤 공정에 의해 제조되든 고수율 펄프는 섬유표면에 셀코너의 리그닌이 부착되어 있든가, 섬유표면 전체 혹은 부분적으로 리그닌이 피복[1]되어 있다. 이 리그닌의 존재유무에 따라 강도적 성질은 변화된다.

리그닌이 섬유표면에 분포하는 타입을 Bruum 등[2]은 6가지로 분류하였고, 윤 등[3]은 자외선 현미경을 이용하여 A~E타입으로 5가지를 분류하였다. 세포벽 외층에 두터운 리그닌층을 갖고 있는 섬유를 A타입, 세포벽 외층에 얇은 리그닌층과 셀코너를 갖고 있는 섬유를 B타입, 1차막까지 리그닌이 제거된 섬유를 C타입, 2차막 중층까지 리그닌이 제거된 섬유를 D타입, 세포막 외층과 루멘측에 리그닌이 제거된 섬유를 E타입으로 분류하였다.

침엽수 TMP가 대부분 A타입에 속하며, 침·활엽수 CTMP는 대부분 섬유의 세포간층이 분리되기 때문에 섬유표면은 얇은 복합세포간층과 셀코너로 형성[4]되어 있는 B타입에 속한다. A타입의 경우는 물리적 처리에 의한 펄프化 공정인 데 비하여, B타입은 화학적 전처리 후의 물리적 처리에 의한 공정으로서 섬유표면의 리그닌 분포가 다르다. B타입의 섬유에 오존을 처리하면 C, D, E타입의 섬유로 변한다. B~E타입의 섬유형태와 강도적 성질과의 관계를 볼때 섬유표면의 리그닌이 용출되면 강도적 성질이 크게 향상[3,5,6]된다. 즉, 오존처리에 의해 섬유표면 및 섬유벽의 리그닌을 용출시키므로써 강도적 성질은 크게 향상된다.

본 연구에서는 조직적, 화학적 성질이 전혀 다른 침·활엽수의 오존 처리효과를 비교하기 위하여 가문비나무, 자작나무의 CTMP에 오존을 처

• 진주산업대학교 임산공학과(Department of Forest Products Technology, Chinju National University, Chinju 660-758, Korea).

리한 후 각 펄프의 물리적, 강도적, 광학적 성질을 비교검토하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시수종

본 실험에 사용된 수종은 침엽수의 가문비나무(*Picea glehnii* Masters)와 활엽수의 자작나무(*Betula maximowicziana* Regel)이다. 두 수종은 실험용 칩제조기로 20×20×2 mm의 칩을 만들어 공시재료로 사용하였다.

2.2 CTMP 제조

CTMP(Chemithermomechanical Pulp)는 전건칩 400 g을 Table 1의 증해조건에 의해 전처리 후 Table 2의 조건으로 해섬하였다. 제조된 펄프의 수율은 가문비나무 CTMP는 87.3%이고, 자작나무 CTMP는 89.0%이다. 양 수종의 펄프 수율을 동일하게 하기 위하여 증해 최고온도 유지시간을 가문비나무는 20분, 자작나무는 15분으로 하였다.

Table 2의 조건에 의해 해섬이 끝난 가문비나무의 CTMP는 12cut의 자작나무의 CTMP는 8 cut의 후렛트스크린에서 정선하였다.

Table 1. Cooking conditions

Chemical	3%—$NaHSO_4$
Liquor to wood rates	6 : 1
Temperatute	145℃
Time to max. temp.	60 min
Cooking time	Spruce — 20 min
	Birch — 15 min

Table 2. Refining conditions

Asplund defibrator(D type)	
Temperature	135℃
Preheating time	4 min
Refining time	3 min

2.3 오존처리

Table 2의 1차 해섬이 끝난 펄프의 오존처리는 함수율 50~55%의 펄프 30 g을 일본오존(주)의 O-3-1의 오존발생기를 사용하여 5, 15, 30분 간 처리하였다. 발생기의 전압은 100 V, 산소유량 100 L/hr으로서, 이때의 오존 발생량은 3.8 g/hr이었다. 오존처리 후 1% NaOH 용액으로 1시간 동안 리그닌을 추출하였다.

2.4 쉬트제조 및 강도적, 광학적 성질

오존 미처리, 처리펄프를 PFI mill을 이용하여 여수도가 200 mL되도록 고해한 후 JIS 8209에 의해 평량 60 g/m^{2}의 쉬트를 제조하였다. 인장강도는 JIS 8113, 파열강도 JIS 8112, 인열강도는 JIS 8116, 백색도는 JIS 8123, 퇴색도(post color number, PC No.)는 다음 식에 의해 계산하였다.

$$PC\ No. = 100 \times (K/S - K^{o}/S^{o})$$

$$K/S = (1 - R\infty)^2 / 2R\infty$$

$$K^{o}/S^{o} = (1 - R^{o}\infty)^2 / 2R^{o}\infty$$

K = 퇴색 후의 광흡수계수
K^{o} = 퇴색 전의 광흡수계수
S = 퇴색 후의 광산란계수
S^{o} = 퇴색 전의 광산란계수
$R\infty$ = 퇴색 후의 백색도
$R^{o}\infty$ = 퇴색 전의 백색도

3. 결과 및 고찰

3.1 수율 및 탈리그닌율

오존처리에 의한 각 펄프의 수율은 Fig. 1과 같다. 침, 활엽수 펄프 모두 오존처리 시간이 길어질수록 수율은 감소된다. 감소율은 양수종 모두 동일한 경향을 나타내고 있다. 이때 용출되는 성분은 대부분 리그닌이다. 탄수화물의 용출은 Xylose, manose만 약간 분해될 뿐 다른 탄수화물은 대부분 분해[11]되지 않는다. 오존을 30분 간

처리해도 수율이 60% 이상이므로 고수율 펄프에 해당한다.

가문비나무의 리그닌량은 28.5%, 자작나무 22.7%이고, 가문비나무 CTMP의 리그닌량은 21.7%, 자작나무 CTMP는 16.3%이다. 가문비나무 CTMP를 5분 간 오존을 처리한 펄프의 리그닌량은 17.8%, 15분은 14.1%, 30분을 처리한 펄프는 9.4%이었다. 자작나무 CTMP의 경우는 5분 처리에 13.7%, 15분에 6.4%, 30분 처리한 펄프의 리그닌량은 3.3%이었다. 이것을 탈리그닌율로 환산한것이 Fig. 2와 같다. Fig. 상에서 처리시간 0은 CTMP를 말하며, 이것의 탈리그닌율은 전처리, 해섬과정에서 용출된 리그닌의 양을 나타내는 것이다. 양 수종 모두 처리시간이 길어지면 탈리그닌율은 증가한다. 오존처리에 의한 탈리그닌율은 침엽수 펄프보다 활엽수 펄프

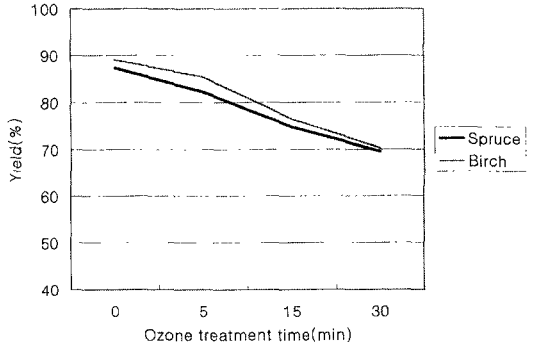

Fig. 1. Comparison of yieleds of hardwood and softwood CTMP by ozone treatment.

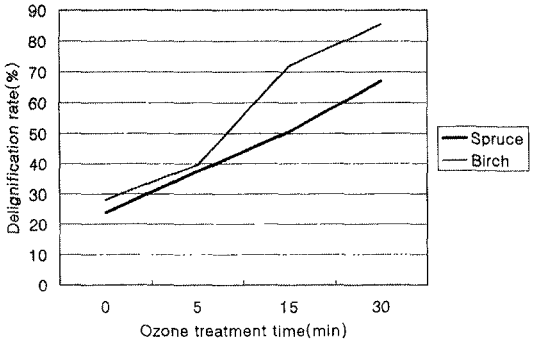

Fig. 2. Comparison of delingnification rates of hardwood and softwood CTMP by ozone treatment.

가 높았다. 침엽수 펄프의 오존처리 시간에 대한 탈리그닌율은 직선적으로 증가되었다. 활엽수 펄프의 경우는 처리 5분에서부터 급속히 증가되었다.

오존처리 시간에 의한 탈리그닌율이 침엽수보다 활엽수가 높은 것은 오존과의 반응성이 높은 시린길리그닌이 존재[7]하고 있기 때문이다. 한편, 리그닌의 량, 재의 조직구조가 다르기 때문으로 사료된다.

3.2 고해특성

오존처리 침, 활엽수 펄프의 고해특성을 검토하기 위해 PFI mill을 사용하여 여수도가 200 mL가 될 때의 회전수를 측정하여 비교한 것이 Fig. 3이다.

양수종 모두 오존처리에 의해 PFI mill의 회전수는 감소하였다. 그 감소폭이 활엽수 펄프보다 침엽수 펄프가 컸다. 침엽수 펄프는 처리 15분까지 급속히 감소되는 경향을 보이는데, 활엽수 펄프는 처리 5분까지 급속히 감소되었다. 이것은 섬유표면의 리그닌 용출, 세포로부터의 탈리그닌 및 세포벽의 잔존 리그닌의 양적인 결과[3]가 영향한다. 한편, 고해 과정에서의 동력소비량을 절감시킬 수 있다. 오존처리에 의한 PFI mill 회전수의 감소효과는 활엽수 펄프보다 침엽수 펄프가 양호하였다.

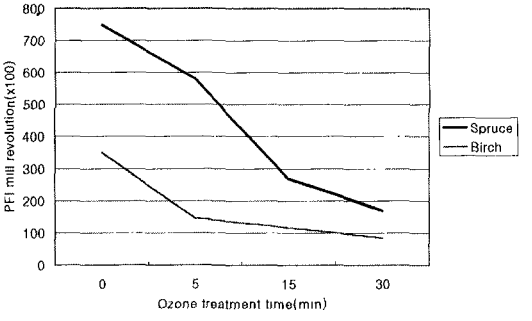

Fig. 3. Comparison of PFI mill revolutions of hardwood and softwood CTMP by ozone treatment.

3.3 강도적 성질

오존처리 펄프는 섬유로부터의 탈리그닌이 촉진되어 섬유의 유연도 향상, 섬유간 결합력이 증가됨으로써 펄프의 강도적 성질은 개선된다. 오존처리에 의한 침, 활엽수재의 강도적 성질의 향상을 비교하기 위하여 비교 검토한 결과는 Figs. 4, 5, 6과 같다.

Fig. 4는 양수종 펄프의 오존처리 시간별 열단장을 나타낸 것이다. 양수종 펄프 모두 오존처리에 의해 열단장이 증가되는 경향을 나타내고 있다.

수종별로 비교하면 처리 초기에는 활엽수 펄프가 높지만 처리 15분부터는 양펄프의 열단장은 동일치를 나타내고 있다. Soteland[8]은 오존처리에 의한 열단장의 증가효과는 침엽수보다 활엽수가 크다고 보고하였다.

Fig. 5는 파열강도를 나타낸 것이다. 오존처리

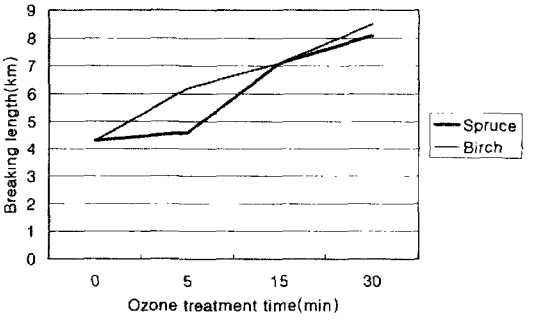

Fig. 4. Comparison of breaking lengths of hardwood and softwood CTMP by ozone treatment.

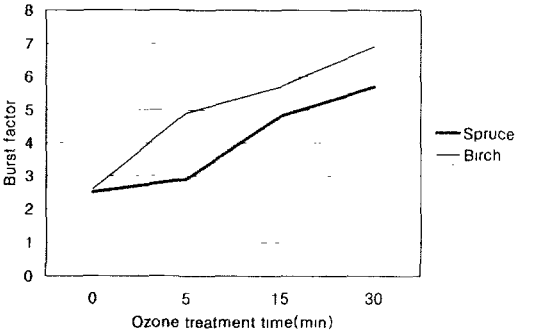

Fig. 5. Comparison of burst factors of hardwood and softwood CTMP by ozone treatment.

에 의한 파열강도의 향상은 열단장과 동일한 경향을 나타내고 있다.

침, 활엽수재의 섬유길이가 다른데 열단장, 파열강도가 유사한 것은 섬유형태보다 섬유표면과 섬유 내의 리그닌 분포가 크게 영향되었다고 사료된다.

Fig. 6는 인열강도를 나타낸 것이다. 양 펄프 모두 오존처리 시간에 대하여 인열강도는 증가되는 경향을 나타내고 있다. 수종별로 비교하면 활엽수 펄프의 인열강도가 높지만, 미처리 펄프의 경우 오존처리에 의한 증가율은 침엽수 펄프가 높았다. 한편, 침엽수 펄프는 오존처리 5분에서 크게 향상되었다.

화학펄프에 오존을 처리하면 헤미셀룰로오스가 용출되는 관계로 인열강도는 저하[9,10]되지만, 기계펄프 및 고수율 펄프에서는 헤미셀룰로오스보다 우선적으로 리그닌의 용출이 촉진되기 때문에 인열강도가 증가된다.

이상의 결과를 종합적으로 비교하면 오존처리에 의한 강도적 성질의 향상효과는 침엽수 펄프보다 활엽수 펄프가 양호하였다. 그것은 오존에 의한 탈리그닌의 주원인이라 생각되며, Fig. 2와 같이 침엽수 펄프보다 활엽수 펄프의 탈리그닌이 높은 결과와 일치한다.

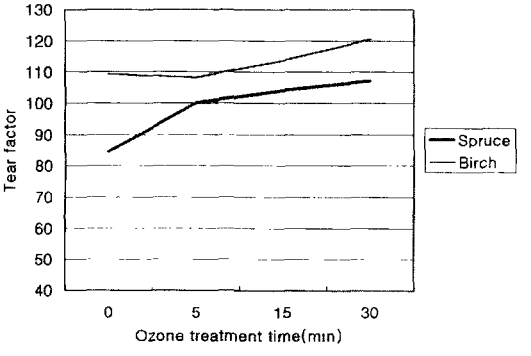

Fig. 6. Comparison of tear factors of hardwood and softwood CTMP by ozone treatment.

3.4 광학적 성질

오존 처리에 의한 침, 활엽수재의 광학적 성질을 비교 검토한 결과는 Figs. 7, 8과 같다.

Fig. 7은 오존처리 시간별 침, 활엽수재의 백

색도를 나타낸 것이다. 오존처리에 의한 침, 활엽수펄프의 백색도 변화는 상이한 경향을 보이고 있다. 오존처리 시간이 길어지면 활엽수 펄프는 백색도가 향상되는 데 비하여 침엽수 펄프의 경우는 저하된다. 이것은 3%-$NaHSO_4$의 전처리 과정에서 리그닌 분자중에 형성된 착색구조는 침 · 활엽수의 양적, 질적인 차이가 원인[11]이 된다. 활엽수는 착색구조가 많이 형성이 되지만 오존에 의해 쉽게 분해된다고 사료된다. 한편, 침엽수는 전처리 과정에서 착색구조가 많이 형성되지 않고, 오존처리 과정에서 많이 형성되기 때문으로 사료된다.

Fig. 8은 퇴색도를 나타낸 것이다. 오존처리 시간에 따라 양 펄프모두 퇴색도가 증가되다가 감소하는 경향을 보이고 있다. 침엽수 펄프는 처리 15분부터, 활엽수 펄프는 처리 5분부터 감소한다. 이것은 Fig. 2의 탈리그닌율의 결과와 일치한다. 즉, 퇴색도는 펄프 내 존재하는 리그닌의 양과 관계가 있으므로 탈리그닌율이 높은 활엽수 펄프의 퇴색도가 낮다. 즉, 오존처리 후 알칼리 추출에 의해 용출되지 않은 리그닌이 열에 의해 착색구조가 생성된다고 사료된다.

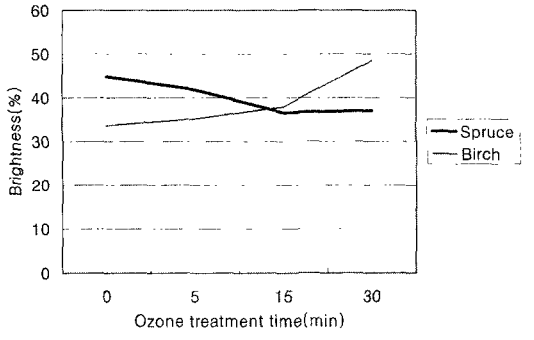

Fig. 7. Comparison of brightness of hardwood and softwood CTMP by ozone treatment.

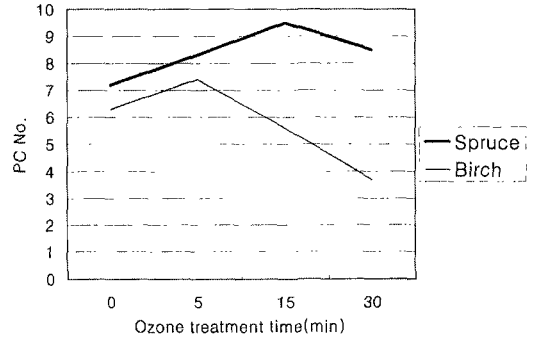

Fig. 8. Comparison of post color number of hardwood and sofwood CTMP by ozone treatment.

오존처리에 의한 광학적 성질은 크게 향상되지 않는다. 광학적 성질의 향상을 위해서는 O_3 - H_2O_2의 2단처리[4,6,12]가 효과적이다.

4. 결 론

침, 활엽수재 고수율 펄프의 오존처리 효과를 비교하기 위하여 CTMP에 오존을 처리한 후 수율, 탈리그닌, 강도적 성질 및 광학적 성질을 비교 검토한 결과는 다음과 같다.

1. 오존처리에 의한 수율감소는 침, 활엽수 모두 비슷한 경향을 보이고 있지만, 탈리그닌율은 활엽수 펄프가 높았다.
2. 오존처리에 의한 고해특성 및 강도적 성질의 향상은 탈리그닌율이 높은 활엽수 펄프가 침엽수 펄프보다 양호하였다.
3. 오존처리에 의한 광학적 성질의 향상은 침엽수 펄프보다 활엽수 펄프가 양호하였다. 이것도 탈리그닌율과 밀접한 관계를 나타내고 있다.
4. 고수율 펄프의 오존처리 효과는 침엽수 펄프보다 활엽수 펄프가 효과적이었다.

인 용 문 헌

1. 尹承洛, 小島康夫, 香山 彊, 練習林研究報告 46(2):405 (1989).
2. Bruum, H., and Lindroos, P., Paperi ja Puu 65(11):739 (1983).
3. 尹承洛, 小島康夫, 펄프 · 종이 기술 25(1):34 (1993).
4. 尹承洛, 北海道大學農學部練習林研究報告 47(2):479 (1990).
5. Lindholm, C. A., Paperi ja Puu 59(2):47 (1977).
6. Heitener, C., Atack, D., and Karnis, A., Paperi ja Puu 63(2):53 (1981).

7. Kojima, Y., S. L. Yoon, and Kayama T., Mokuzai Gakkaishi. 34(8):697 (1988).
8. Soteland, N., Pulp and Paper Canada. 78(7):T157 (1977).
9. サヌシ・シャマル, 小島康夫, 香山 彊, 紙パルプ技協誌 38(11):60 (1984).
10. Proctor, A. R., Pulp and Paper Magazine of Canada 75(6):T210 (1974).
11. 尹承洛, 葉樹CTMPの改質に關する研究, 北海道大學學位論文 (1990).
12. Kibblewhite, R. P., Brookes, D., and Allison, R. W., Tappi 63(4):133 (1980).