

# 개미산 - 과산화수소 펄핑에 의하여 생산된 백합나무 펄프의 화학적 및 역학적 특성 분석

심재훈 · 김정호 · 박종문 · 신수정<sup>†</sup>

접수일(2013년 1월 7일), 수정일(2013년 1월 21일), 채택일(2013년 1월 23일)

## Chemical and Mechanical Properties of Yellow Poplar Pulp Produced by Formic Acid- Hydrogen Peroxide Pulping

Jaehoon Sim, Jeong-Ho Kim, Jong-Moon Park and Soo-Jeong Shin<sup>†</sup>

Received January 7, 2013; Received in revised form January 21, 2013; Accepted January 23, 2013

### ABSTRACT

Formic acid-hydrogen peroxide (or performic acid) pulping process needs milder reaction condition than other chemical pulping process. Two-step formic acid-hydrogen peroxide pulping process can produce the chemical pulp with similar pulp yield and lignin content compared with soda-anthraquinone process. Formic acid-hydrogen peroxide pulp can be produced less xylan content than other alkaline pulps, which favor for dissolving pulp production. Formic acid-hydrogen peroxide pulp showed better response beating than soda-anthraquinone(AQ) pulps with reaching target freeness with less beating. Also, formic acid-hydrogen peroxide pulp had better tensile index at similar freeness level compared with soda-AQ pulps.

**Keywords:** performic acid pulping, pulp yield, kappa number, tensile index

## 1. 서론

현재 화학 펄프 공정에서 주로 크라프트 펄프화법을 사용하고 있다. 크라프트 펄핑 공정은 가성소다(NaOH)와 황화나트륨(Na<sub>2</sub>S)을 주요 약품으로 사용하여 목재내 리그닌을 효과적으로 제거하는 펄핑 공정이다. 펄핑에

사용된 약품은 펄프의 세척 후 세척액을 농축하여 연소하는 회수 보일러에서 탄산나트륨(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)과 황화나트륨(Na<sub>2</sub>S)으로 회수된다. 그렇게 회수된 약액을 녹색액(green liquor)라고 부르며 녹색액은 탄산칼슘(CaCO<sub>3</sub>)을 고온에서 소성화 공정에 의하여 만들어진 수산화칼슘(Ca(OH)<sub>2</sub>)과 반응하여 탄산나트륨(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)은 가성

• 충북대학교 목재종이과학과 (Department of Wood and Paper Science, Chungbuk National University, Chungbuk 361-763, Korea)

† 교신 저자 (corresponding author): E-mail: [soojshin@cbnu.ac.kr](mailto:soojshin@cbnu.ac.kr)

소다(NaOH)로 수산화칼슘(Ca(OH)<sub>2</sub>)은 탄산칼슘(CaCO<sub>3</sub>)으로 전환되며 가성소다와 황화나트륨을 포함하고 있는 약액을 백액 (white liquor)라고 부르며 이런 공정에 의하여 약액을 회수 재사용하는 공정이다.

크라프트 펄프화법은 산성 아황산 펄프화법에 비하여 많은 장점을 가지고 있다. 주요 장점으로는 강도가 높은 펄프를 생산할 수 있고, 수중에 제한이 없으며, 폐액으로부터 약품과 열을 회수하여 재사용하는 공정이 비교적 단순하다. 산성 아황산 펄프화법이나 크라프트 펄프화법은 고온, 고압의 반응조건을 필요로 한다. 따라서 고온, 고압에 견디기 위한 고가의 장비가 사용된다.

산과 과산화수소가 반응하여 과산(peracid)가 생성된다. 황산과 과산화수소가 반응하여 만들어지는 과황산(persulfuric acid, H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub>)은 1898 Caro가 합성법을 발견하여<sup>1)</sup> Caro's acid라고 불리며 소독용이나 청소용 용도로 사용되고 있다. 또한 과황산은 셀룰로오스나 헤미셀룰로오스보다는 리그닌을 우선적으로 공격하기 때문에 펄핑이나 표백 공정에도 사용되었다.<sup>2-5)</sup> 황산이 외의 다른 유기산이나 무기산도 과산화수소와 반응하여 과산을 생성할 수 있다. 아세트산과 과산화수소가 반응하여 과아세트산이 만들어지며 개미산과 과산화수소가 반응하여 과개미산이 생성된다. 인산이나 질산도 과산화수소와 반응하여 과인산과 과질산이 생성된다. 과산화수소와 반응하여 만들어진 과유기산도 펄핑이나 표백공정에 응용되어 왔다. 과아세트산은 산소와 아세트알데히드사이의 반응에<sup>6)</sup> 의해서 만들어지기도 하고 과산화수소와 아세트산의 반응에 의하여 만들어지기도 한다. 과아세트산은 펄핑이나 표백공정에서 사용되어 왔다. 과아세트산을 사용하여 초본류의 펄핑에서 과아세트산이 리그닌을 선택적으로 산화 분해 시켜서 용해시킨다고 보고하였다.<sup>7)</sup>

개미산(formic acid, pKa=3.77)은 아세트산(pKa=4.76)보다 더 강한 유기산으로<sup>8)</sup> 과산화수소와 반응하여 과초산보다 산화력이 강한 과개미산을 만들 수 있다. 초본류를 원료로 과개미산을 이용하는 2단계 펄핑 연구에서 펄프 수율, 카파 값, 점도 및 표백 특성을 분석하였다.<sup>9)</sup> 분석결과 펄프의 수율은 40~50%로 나타났고 카파 값이 낮으며 점도가 높다고 보고되었다. 뿐만 아니라 높은 백색도 까지 크라프트 펄프보다 쉽게 표백할 수 있다. 유칼립투스 목재 칩과 사탕수수 줄기를 원료로

과개미산을 이용한 연구에서 2단계 증해 후 리그닌 분해 특성을 카파 값과 점도에 초점을 맞추어 분석하였다.<sup>10)</sup> 만들어진 과개미산 펄프를 수산화나트륨 추출로 펄프의 잔류 리그닌을 더 제거하여 품질이 우수한 미표백 펄프를 얻을 수 있었다. 유칼립투스를 원료로 과개미산을 이용한 용해펄프 생산에 대해 연구에서 2단계 증해를 연구에서, 증해 온도는 1단계에서는 70℃, 2단계에서 100℃에서 실시하였고, 증해 조건에 따른 수율과 구성성분을 분석 결과 펄프의 수율은 51.2%였고 카파 값은 23.9로 나타났다.<sup>11)</sup> 이 펄프를 표백한 후 화학 조성 분석에서 89%의 셀룰로오스와 2.2%의 자일란으로 구성되어 있었다.<sup>11)</sup>

위의 연구 결과를 바탕으로 상대적으로 증해 조건이 기존의 알칼리 화학 펄프 생산 조건보다 저온, 저압에서 국내산 활엽수를 원료로 화학 펄프 제조를 시도하였다. 과개미산을 사용하여 국내에서 주로 식재되고 있는 백합나무의 화학 펄프 원료로서의 특성을 파악하기 위하여 과개미산 펄핑을 시도 하였다. 과개미산을 이용하여 백합나무의 2단계 펄핑 후 수율, 카파 값을 분석하였다. 또한 과개미산 펄프의 고해특성과 수초지 후 종이의 물리적 특성을 분석하였다. 또한 알칼리 펄핑 공정에서 만들어진 펄프와 수율, 리그닌 함량, 고해 특성 및 강도적 성질을 비교하여 기존 알칼리 펄핑 공정의 대체 가능성을 검토하고자 하였다. 산성 조건에서 증해가 일어나기 때문에 자이란의 제거가 용이하여 과개미산 증해를 통하여 생산된 펄프의 용해용 펄프 생산 공정으로의 적용 가능성도 검토하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

충북대학교 구내에서 자란 20년생 백합나무 벌채하여 (주)풍림의 산업용 칩 제조기를 사용하여 칩을 제조하였다. 실내에서 한 달간 건조 시킨 칩은 전건함수율 10%이고 이 칩을 펄핑 실험에 사용하였다.

### 2.2 실험방법

#### 2.2.1 약액 제조

과개미산을 제조하기 위하여 개미산에 과산화수소를 첨가하였다. 개미산(순도 99.5%) 480 ml에 과산화

수소(순도 30%)를 첨가하여 (1%의 경우 2 ml, 2%의 경우 2 ml) 하루 동안 반응을 유도하였다. 과산화수소의 첨가 수준은 백합나무 칩의 전건무게를 기준으로 하였다. 펄핑 약액은 과개미산과 물을 80:20의 비율 제조하였다. 펄핑에 사용한 약액의 비는 1:10으로 하여 백합나무 칩 60 g(전건중량)에 약액 600 ml를 사용하였다.

### 2.2.2 과개미산 증해

백합나무 칩 60 g(전건중량)과 약액 600 ml를 넣고 30분 동안 침지시켰다. 침지 후 autoclave에 넣고 10 0℃에서 1시간 증해하였다. 1단계 증해 후 폐액을 여과하였다. 증해 잔류물에 과개미산 펄핑 약액 600 ml를 넣은 후 autoclave에 넣고 110℃에서 2시간 증해하였다. 펄핑이 완료된 후 여과하고 세척하여 펄핑 폐액을 제거하였다. 해리한 후 정선하여 펄프를 제조하였다.

## 2.3 분석

### 2.3.1 펄프의 화학적 조성 분석

목재와 펄프의 화학적 조성 분석을 위하여 아세톤 추출물 함량 측정(Tappi 204 om-88), 끓는 물 추출물 함량 측정 (Tappi 207 om-93), 산 불용성 리그닌 분석 (Tappi 222 om-88) 실시하였다.

### 2.3.2 $^1\text{H-NMR}$ 을 통한 당 분석

탄수화물의 조성 분석을 위하여 시료 60.0 mg에 0.6 ml의 72%황산을 넣고 incubator서 30℃로 한 시간 동안 반응하여 1차 가수분해를 하였다. 3.0 ml의 중수로 희석 후 120℃에서 한 시간 동안 반응하여 2차 가수분해 하였다. 가수분해 후 여과하여 가수분해 액을 수집하여  $^1\text{H-NMR}$  분석을 하였다. NMR 스펙트럼 상에서 anomeric hydrogen peak를 적분하여 탄수화물의 조성을 분석하였다.<sup>12)</sup>

### 2.3.3 카파 값을 통한 잔류 리그닌 측정

펄프 내에 잔류리그닌을 추정하기 위하여 카파 값 (Tappi 236-om 99, Kappa number of pulp)을 측정하였다.

### 2.3.4 섬유 길이 분포도 측정

섬유 길이 분포도, 폭 분포도, 굴절각(kinked angle), 굴절정도(kinked fiber percent), 구부러짐(curl)은 측정

은 Morfi-Labo사의 LB-01모델의 자동측정기를 이용하여 측정 하였다.

### 2.3.5 PFI Mill로 펄프의 고해 특성분석

백합나무의 과개미산 펄프의 초지 특성을 분석하기 위하여 PFI 실험을 하였다. 펄프시료 30 g(전건중량)을 해리하여 농도를 10%로 하였다. 10% 펄프 300 g을 PFI Mill에 넣고 각각 1500번, 3000번, 4500번, 6000번 회전시켜 작동하였다. 회전이 완료된 펄프의 여수도를 측정하여 고해특성을 비교 분석하였다. 여수도는 Canadian Standard Freeness(C.S.F., ml) 법을 사용하였다.

### 2.3.6 수초지 후 물리적 특성 비교

고해특성 측정이 완료된 펄프들을 수초지하였다. PFI Mill 회전수에 따른 물리적 특성 변화와 각 펄프화법에 따른 물리적 특성을 비교 분석하였다. 대영정밀의 DYMT-10AL 아날로그식 인장강도 시험기로 인장강도(tensile index)를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 과개미산 펄프의 수율과 화학적 조성

과개미산을 만들기 위하여 개미산에 과산화수소를 첨가하였다. 두 가지 다른 과산화수소 첨가 수준이 펄프의 수율에 미치는 영향을 표1과 같이 정리하였다. 1 단계 과개미산 증해에 의하여 해리가 될 수 있을 정도로 충분하게 리그닌이 제거되지 못하였기 때문에 2단계 증해를 실시하였다. 2단계 증해 후 수율은 4%의 과산화수소 첨가(1단계 2%, 2단계 2%) 증해에서 51.0%이었고, 2%의 과산화수소 첨가(1단계 1%, 2단계 1%)에서는 52.1%로 일반적인 활엽수 화학 펄프의 수율에 해당하는 값을 보였다 (Table 1). 펄프의 카파 값도 활엽수 화학펄프의 범위인 15.0-20.0과 유사한 범위를 가졌다(Table 1). 국내산 백합나무의 soda-AQ (soda-anthraquinone)증해 결과 증해 시간에 따라 펄프의 수율이 51.3-51.9% 카파 값이 17.3-21.5 범위를 보였다.<sup>13)</sup> 다양한 조건에서 유칼립투스 칩의 크라프트 펄핑 특성 분석 결과 수율은 51.6-54.3%, 카파 값은 16.3-16.8로 보고되었다.<sup>14)</sup>

산성 조건에서 증해가 이루어졌기 때문에 알칼리 증해에 의하여 생산된 크라프트 펄프나 soda-AQ 펄프와

**Table 1. Yield and Kappa number of different dose of hydrogen peroxide on formic acid-hydrogen peroxide pulps (unit: %)**

Added hydrogen peroxide for pulping	Yield	Kappa Number
2%	52.1	15.9
4%	51.0	14.6

비교하여 자이란의 함량이 매우 낮다. 유칼리 칩을 원료로 크라프트 증해와 표백후 펄프내 자이란 함량이 11.3-13.2%로 보고되었고,<sup>14)</sup> soda-AQ 펄프의 경우 백합나무로 제조한 것에 13.5-13.8%, 유칼리 칩으로 제조한 것에 11.9-12.1%로 보고되었지만<sup>13)</sup> 2단계 증해 후 과개미산으로 생산한 펄프내 잔류 자이란의 함량은 0.5-1.5%로 상당 부분의 자이란이 산성 증해 조건에서 제거되었다 (Table 2). 이는 산성 조건에서 자이란의 가수분해 속도가 셀룰로오스보다 빠르기 때문이다.<sup>15)</sup>

과개미산에 의한 리그닌 제거는 산성 수용액 조건에서 과산의 반응에 의한 hydroxonium ion OH<sup>+</sup>의 생성에 의한 것으로 일반적으로 설명된다. OH<sup>+</sup>이온은 매우 강한 친 전자체로 리그닌과 반응할 수 있다.<sup>16)</sup> 이런 성질을 이용하여 펄핑 단계에서 리그닌을 제거하거나 표

백 중간 단계에서 리그닌을 표백제의 의하여 잘 분해되도록 활성화 시키는 단계에서 과산 화합물이 사용된다.

### 3.2 펄프화법에 따른 물리적 특성

#### 3.2.1 섬유 길이 분포도 분석

섬유 길이별 분포도 측정 결과 과개미산 펄핑 공정에 의하여 만들어진 펄프는 Soda-AQ 펄핑 공정으로 만든 펄프에 비하여 단섬유(0.20-0.73 mm)의 함량이 높지만 (개미산-과산화 수소 펄프:39.6-42.8%, Soda-AQ 펄프:31.7-32.0%, Table 3), 활엽수 섬유중 상대적으로 장섬유(1.8-2.3 mm, 2.3-2.9 mm)의 함량도 높게 나타났다. 과산화수소의 첨가량이 높은 경우 단섬유의 함량이 높고 장섬유의 함량이 낮게 나타났다. 좁은 폭의 섬유(5-17 μm)가 과개미산 펄프에 더 많이 존재하였고, 넓은 폭의 섬유(47-67 μm, 67 μm 이상)는 Soda-AQ 펄프에서 상대적으로 더 많이 관찰되었다 (Table 4). 길이가중치 평균 섬유길이는 과개미산 펄프가 더 길었으며, 폭 가중치 섬유 폭은 Soda-AQ 펄프가 더 넓었다. (Table 5). 섬유의 변형도 과개미산 펄프에 더 심하게 나타났다.

**Table 2. Chemical composition of yellow poplar wood and formic acid-hydrogen peroxide pulps (unit : %)**

	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> dosage	Yield	A	H	L	C	X	Reference
Control	no treated	100.0	2.5	14.0	17.5	42.3	23.7	13
1st stage	1%	67.0	1.5	8.2	8.7	45.1	3.4	This work
	2%	64.8	1.3	7.7	8.0	43.7	4.0	This work
2nd stage	1%	52.1	0.5	2.7	3.8	43.8	1.5	This work
	2%	51.0	0.3	2.3	2.8	45.7	0.5	This work

A: Acetone solubles, H: Hot-water soluble, L: Klason Lignin, C: Cellulose, X: Xylose

**Table. 3 Fiber length distribution of Yellow poplar performic acid pulps and soda-AQ pulps**

Length distribution ( μm)	P-2%	P-4%	S-30	S-40
200-733	39.6	42.8	31.7	32.0
733-1267	45.4	44.8	58.7	55.4
1267-1800	8.4	5.9	9.1	12.0
1800-2333	2.3	1.4	0.3	0.4
2333-2867	0.8	0.7	0.1	0.2

P- Performic acid pulps, S- Soda AQ pulps  
 2%, 4%- added hydrogen peroxide for performic acid pulps  
 -30, -40- cooking time(min) of soda-AQ pulps

**Table 4. Fiber width distribution of Yellow poplar performic acid and soda-AQ pulps**

Width distribution ( $\mu$ m)	P-2%	P-4%	S-30	S-40
5-17	44.99	47.51	38.06	38.32
17-27	34.09	33.2	37.33	37.95
27-47	16.68	15.91	18.30	18.40
47-67	3.72	2.92	5.48	4.62
67>	0.52	0.47	0.83	0.71

P- Performic acid pulps, S- Soda AQ pulps  
 2%, 4%- added hydrogen peroxide for performic acid pulps  
 -30, -40- cooking time(min) of soda-AQ pulps

**Table 5. Fiber properties of Yellow poplar performic acid pulps and soda-AQ pulps**

Width distribution ( $\mu$ m)	P-2%	P-4%	S-30	S-40
Length weighted in length ( $\mu$ m)	961.0	926.0	826.0	895.0
Width ( $\mu$ m)	20.50	19.70	22.30	21.90
Kinked angle (°)	128.91	129.58	118.76	126.48
Kinked fibers (%)	31.13	30.86	10.46	12.41
Curl (%)	8.17	7.83	4.86	4.64

P- Performic acid pulps, S- Soda AQ pulps  
 2%, 4%- added hydrogen peroxide for performic acid pulps  
 -30, -40- cooking time(min) of soda-AQ pulps

**3.2.2. 개미산-과산화 수소 펄프의 고해 특성 분석**

초기 여수도 값은 과개미산 펄프와 Soda-AQ 펄프 사이에 차이가 크지 않았지만 PFI mill의 회전수를 증가시키에 따라 과개미산 펄프의 CSF 여수도 급격하게 감소하였다. (Table 6). Soda-AQ 펄프의 경우 6000 회전에서 CSF 여수도 값이 490-560 ml 도달하였지만 과개미산 펄프는 3000 회전에서 이미 450-470 ml의 여수도에 도달하였다. 이는 과개미산에 의하여 만들어진 섬유 폭이 더 얇아서 고해에 잘 반응하기 때문으로 생각된다.

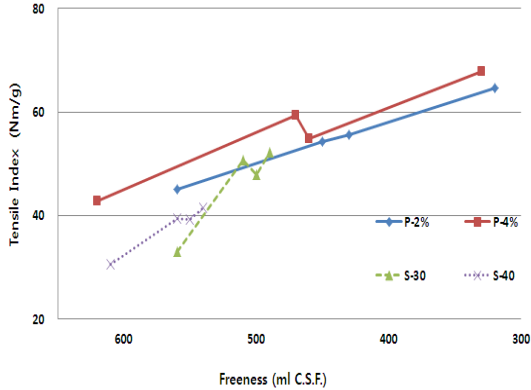
**3.2.3 개미산-과산화 수소 펄프의 강도적 특성 분석.**

과개미산 펄프와 soda-AQ 펄프를 PFI milling후 여수도에 따른 인장강도를 비교하였다. 4% 과산화수소를 첨가한 과개미산 펄프가 2% 과산화수소를 첨가한 것보다 강도적으로 우수한 특성을 나타내었다(Fig 1). Soda-AQ 펄프와 비교하여 비슷한 여수도 범위에서 과개미산 펄프가 비슷하거나 우수한 강도적 특성을 나타내었다. 이것은 과개미산에 의해서 만들어진 펄프가 고해 특성이 우수하고 섬유의 평균 길이가 더 길고 더 얇아서 섬유의 강도적 성질에 영향을 주는 요인 중 섬유간 결

**Table 6. Beating responsibility with produced by different pulping methods.(unit : C.S.F.)**

	1500 Rev	3000 Rev	4500 Rev	6000 Rev
P - 2%	560	450	430	320
P - 4%	620	470	460	330
Soda-AQ	560	510	500	490
Soda-AQ	610	560	550	540

P-Performic acid pulps, S-Soda AQ pulps  
 2%, 4%- added hydrogen peroxide for performic acid pulps  
 -30, -40- cooking time(min) of soda-AQ pulps



P- Performic acid pulps, S- Soda AQ pulps  
 2%, 4%- added hydrogen peroxide for performic acid pulps  
 -30, -40- cooking time(min) of soda-AQ pulps

**Fig 1. Tensile index of soda-AQ and performic acid pulps with different level of PFI milling.**

합이 우수하기 때문으로 생각된다.

## 4. 결론

과개미산을 사용하여 백합나무의 화학펄프를 제조하였다. 수율은 soda-AQ 펄프와 유사하였다. 화학적 조성 분석 결과 다른 알칼리 화학 펄프와 달리 과개미산 펄프내에는 대부분의 자이란이 제거되었다. 섬유형태를 분석한 결과 과개미산 펄프에 단섬유가 많이 존재하는 반면 장섬유도 많이 존재하여 평균섬유 길이는 soda-AQ 펄프보다 더 길었다. 펄프의 고해 특성을 확인하기 위하여 PFI mill을 사용하여 분석한 결과, 과개미산 펄프가 soda-AQ 펄프보다 고해가 잘 진행되었고 비슷한 CSF 여수도 값에서 더 높은 인장강도 특성을 보였다. 따라서 과개미산을 사용하는 화학 펄프의 제조공정이 다른 알칼리 펄프 제조 공정과 비슷하거나 우수한 품질의 화학 펄프를 생산할 수 있다.

## 사 사

본 결과물은 교육과학기술부의 재원으로 지원받아 수행된 산학협력선도대학(LINC)육성사업(2012-B-0013-010108)의 연구 결과입니다.

## 인용문헌

- Caro, H., Zur Kenntniss der oxydation aromatischer ammine, Z. Chem. 11: 845-846 (1898).
- Seccombe, R., Hill, R., Matrens, H. and Jaakana, A., Practical mill experince with the use of Caro.s acid to produce high brightness TCF pulps, 1994 International Non-Chlorine Bleaching Conference Proceedings, Appita Press, Melbuorne, Australia, pp. 139-146.
- Springer, E.L., Delignification of aspen wood using hydrogen peroxide and peroxymonosulfate, TAPPI J., 73(1):175-178(1990).
- Minor, J.L. and Springer, E.L., Delignification of wood fibers with peroxymonosulphate, Pap. Puu.-Pap. Tim., 72(10): 967-973(1990).
- Springer, E.L. and McSweeny, J.D., Treatment of softwood kraft pulps with peroxymonosulfate before oxygen delignification, TAPPI J., 76(8): 194-199 (1993).
- Klenk, H., Gotz, P.H., Siegmeier, R. and Mayr, W., Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Ullmann, F, (ed.) Wiley-VCH. DOI: 10.1002/14356007.a19\_199 (2000).
- Barbash, V., Poyda, V. and Deykun, I., Peracetic acid pulp from annual plants, Cellulose Chem. Technol. 45: 613-618 (2011).
- Kim, K.T., Ahn, G.H. and Jeong, N.C., Fundamental of Organic Chemistry, SciPlus Press, (Korean Translation of Fundamentals of Organic Chemistry, 7th Ed. McMurry, J.E, Cengage Learning)
- Seisto, A., Poppus-Levlin, K., Peroxyformic acid pulping of nonwood plants by the Milox method-Part 1: pulping and bleaching. TAPPI J., 80(9): 215-221 (1997).
- Perez Denilson da silva., Terrones Manuel G. H., Grelier Stephane., Nourmamode Aziz., Castellan Alain., Peroxyformic Acid Pulping of *Eucalyptus grandis* Wood Chips and Sugar Cane Bagasse in one Stage and Characterization of the Isolated Lignins. J. Wood Chem. Technol., 18(3): 333-365 (1998).
- Abad, S., Santos, V and Parajo, J. C., Evaluation of *Eucalyptus globulus* Wood processing in media made up of Formic acid, water, and hydrogen peroxide for

- dissolving pulp production. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40: 413-419 (2001).
12. Shin, S.-J. and Cho, N.-S., Conversion factors for carbohydrate analysis by hydrolysis and <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy, *Cellulose*, 15: 255-260 (2008).
  13. Sung, Y.J., Lee, J-W., Kim, S.-B. and Shin, S.-J., Comparison of the soda-anthraquinone pulping properties between imported eucalyptus mixture chips and domestic yellow poplar (*Liriodendron tulipifera*) chips, *J. Korea TAPPI.*, 42(3):22-27(2010).
  14. Colodetter, J.L., Comide, J.L., Girard, R., Jaaskelaine, A.-S. and Argyropoulos, D.S., Influence of pulping conditions on eucalyptus kraft pulp yield, quality, and bleachability, *Tappi J.*, 1(1): 14-19(2001).
  15. Cho, D.,H., Kim, Y.H, Park, J.-M., Sim, J. Kim, B.-R. and Shin, S.-J. Characteristics of xylose and glucuronic acid at concentrated sulfuric acid hydrolysis, *J. Korea TAPPI*, 44(3):9-14(2012).
  16. Gierer, J., The chemistry of delignification- A general concept Part 2, *Holzforschung*, 36: 55-64 (1982).