

## 국내산 소나무로 제조된 APMP 특성 연구

이지영 · 남혜경 · 김철환<sup>†</sup> · 권솔 · 박동훈 · 주수연 · 이민석

접수일(2016년 2월 03일), 수정일(2016년 2월 12일), 채택일(2016년 2월 16일)

### Study of Alkaline Peroxide Mechanical Pulp Made from *Pinus densiflora*

Ji-Young Lee, Hyegeong Nam, Chul-Hwan Kim<sup>†</sup>, Sol Kwon, Dong-Hun Park,  
Su-Yeon Joo and Min-Seok Lee

Received February 3, 2016; Received in revised form February 12, 2016; Accepted February 16, 2016

#### ABSTRACT

Alkaline Peroxide Mechanical Pulping (APMP) of *Pinus densiflora* harvested from domestic mountains was explored. APMP contributes to various advantages including pulp quality, elimination of the need for a bleaching process, and energy savings. Sequential treatment of impregnation of bleaching chemicals and refining not only overcome the concern of alkaline darkening of wood chips during chemical impregnation, but it also brightens the chips to the desired brightness levels suitable for writing and printing papers. APMP pulping from *Pinus densiflora* was greatly influenced by the dosage levels of hydrogen peroxide and sodium hydroxide. Alkaline peroxide treatment was carried out by applying one of three levels of hydrogen peroxide (1.5, 3, and 4.5% based on the oven-dried weight of the wood chips) and one of three levels of sodium hydroxide (1.5, 3, and 4.5% based on the oven-dried weight of the wood chips). Other chemicals including a peroxide stabilizers and metal chelation were constantly added for all treatments. Chemical treatment with a liquor-to-wood ration of 9:1 was carried out in a laboratory digester. Compared to BTMP, APMP pulping displayed outstanding characteristics including the less requirement of refining energy, the better improvement of tensile strength, the more reduction of shives, and the greater increase of pulp brightness. In particular, when 4.5% of hydrogen peroxide with impregnation during 90 minutes was used, the brightness of APMP reached 64.9% ISO. Even though bulk of APMP was decreased with the increase of sodium hydroxide, a better and improved balance could be achieved between optical and strength properties. The spent liquor obtained from the discharge of the impregnation process at

• 경상대학교 농업생명과학대학 환경재료과학과/임산공학과(Dept. of Env. Material Sci., IALS, Gyeongsang National University, 660-701, Korea)

† 교신저자(Corresponding Author): E-mail: jameskim@gnu.ac.kr

the dosage level of 4.5% hydrogen peroxide exhibited an equal level of residual peroxide with BTMP. In conclusion, APMP pulping showed successful results with *Pinus densiflora* due to its better response to the development of optical and physical properties compared to TMP pulping.

**Keywords:** *Thermomechanical pulp, APMP, Pinus densiflora, hydrogen peroxide, sodium hydroxide, refining*

## 1. 서론

기계펄프는 리파이너와 그라인더와 같은 기계적 장치를 이용하여 리그노셀룰로오스 재료를 펄프로 전환시켜 생산된 펄프이다. 보통 기계펄프 제조과정에서 물과 증기를 제외하고는 펄프화 단계에서 약품이 첨가되지 않는다. 기계펄프 중에서 가장 먼저 알려진 기술은 쇠목펄프화 방법(Stone-Ground Wood, SGW)이고, 그 후 가압식 쇠목펄프화 방법(Pressure-Ground Wood, PGW)이 개발되었다. 오늘날 기계펄프는 쇠목석 대신에 대부분 리파이너를 사용하여 생산되는데 여기에는 리파이너 기계펄프(Refiner Mechanical Pulp, RMP)와 열기계펄프(Thermomechanical Pulp, TMP) 두 종류가 있다. RMP와 비교하면 TMP는 목재 칩을 예열한 후 리파이닝 처리를 하기 때문에 보다 더 큰 강도적 성질을 갖는 펄프를 생산하지만 리파이닝 에너지 측면에서는 10-15% 더 많은 에너지를 소모한다.<sup>1)</sup> 만약 TMP 공정에서 아황산을 사용하는 CTMP 공정으로 전환하면 펄프 강도를 보다 더 향상시킬 수 있지만 주어진 여수도에 도달하는데 10-15% 더 많은 에너지를 필요로 한다. CTMP는 TMP보다 shive 함량이 더 낮고, 섬유 유연성이 더 개선되며 더 낮은 광산탄계수를 갖는다. 하지만 TMP와 CTMP는 리파이닝 단계에서 보다 더 높은 온도로 인하여 높은 백색도를 발현시키기가 어렵다. 따라서 CTMP와 TMP는 저급 지층에 주로 사용될 수밖에 없다.

RMP 공정은 두 가지 상이한 펄프화 공정으로 발전되는데 TMP와 Alkaline Peroxide Mechanical Pulping(APMP)이다. TMP 공정에서는 목재 칩이 예열되면 고온·고압 상태에서 리파이닝이 진행되고, APMP 공정에서는 리파이닝에 앞서 목재 칩이 알칼리와 과산화수소를 중심으로 한 약품으로 처리된다.<sup>2)</sup>

1990년대 초반에 개발된 APMP는 목재 칩의 리파이닝에 앞서 알칼리 과산화수소 표백 약액으로 먼저 침지시킨 후 펄프화하는 기계펄프의 일종이다.<sup>2,3)</sup> 목재 칩의 APMP는 리그닌과 헤미셀룰로오스를 연화시킴으로써 리파이닝 동안 섬유들이 쉽게 분리되게 만들고, shive 발생을 감소시킨다. 또한 알칼리계 과산화물에 의해 리그닌과 헤미셀룰로오스의 산화와 가수분해는 카르복실기를 증가시켜 섬유간 결합력을 향상시킨다. 리파이너 단계에서 과산화물은 열적 혹은 알칼리 암색화를 최소화시켜 높은 백색도를 얻게 한다.<sup>2-5)</sup> 이로 인해 APMP는 리파이닝 전 단계에서 목재 칩을 알칼리계 과산화물로 처리하기 때문에 별도의 표백 장치를 불필요하게 만든다.

현재 국내에서는 TMP 제조에 국내산 소나무(*Pinus densiflora*)가 100% 사용되고 있다. 하지만 국내산 소나무가 갖는 원료 자체의 문제로 여러 가지 문제를 안고 있고 이를 대체하기 위한 연구도 수행되었다.<sup>6-8)</sup> 이러한 상황에서 APMP가 갖는 장점을 활용하여 APMP 펄프화 기술을 국내산 소나무에 적용한다면 기존 TMP에 비하여 보다 더 나은 섬유 성질의 발현, shive의 감소, 높은 백색도, 그리고 리파이닝 에너지 감소와 같은 장점이 기대된다. 그럼에도 불구하고 국내산 소나무를 이용한 APMP 적용 시도와 관련된 연구는 전무하다. 따라서 본 연구에서는 국내산 소나무로 제조되는 TMP와 비교해서 APMP의 적용 가능성을 탐색해 보고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

공시재료는 TMP 제조용으로 국내 전주페이퍼(주)에서 사용하고 있는 국내산 소나무(*Pinus densiflora*) 칩을 사용하였다.

## 2.2 TMP와 APMP의 제조

먼저 TMP 제조를 위해서 40℃의 증류수에 소나무 칩을 10분간 침지시켜 이물질들을 세척 제거하였다. 세척된 칩은 액비(칩:물) 9:1로 조정한 후 다이제스터를 이용하여 120℃의 온도에서 20분간 예열처리 하였다. 또한 예열 처리 단계에서 알칼리 효과를 비교하기 위하여 소나무 칩 전건 중량에 대하여 1%의 NaOH를 별도로 처리하였다. 예열 처리 이후 Fig. 1에 나와 있는 싱글디스크 리파이너를 사용하여 리파이닝을 실시하였다. 동일 조건에 대하여 리파이닝은 3번 실시하였고, 각 리파이닝 단계별로 다이제스터를 사용하여 10분간 증기처리를 하였다. 리파이닝 후 실험실용 Valley beater를 이용하여 100 mL CSF가 될 때까지 고해하였다. TMP의 표백을 위해서는 펄프 전건 중량에 대하여 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 4.5%, NaOH 1.5%, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 3%, DTPA 0.5%, 그리고 MgSO<sub>4</sub> 0.5% 첨가하

여 70℃에서 60분간 표백을 실시하였다.

APMP 제조를 위해서 세척된 칩을 액비(칩:물) 2:1로 조절한 후 오토클레이브를 이용하여 120℃에서 20분간 증기처리를 하였고, 그 후 다이제스터에서 Table 1의 조건으로 APMP 약액을 조성한 후 액비(약액:칩) 9:1로 120℃로 설정된 실험실용 다이제스터에서 각각 70분과 90분 동안 약액 침지를 실시하였다. 약액 침지가 끝난 목재 칩에 대하여 리파이닝을 각 조건별로 3회 리파이닝을 통과시켰고, 각 리파이닝 단계별로 다이제스터를 사용하여 10분간 증기처리를 실시하였다.

표백 폐액 중 잔류 과산화수소 분석을 위해 Strunk<sup>®</sup>에 의해 제시된 방법을 사용하였다. 즉, 칩의 표백에 사용되지 않고 폐액에 잔존하는 과산화수소의 함량을 측정하기 위해 잔여 과산화수소 적정을 실시하였다. 약액 침지가 끝난 폐액을 회수하여 100배 희석한 용액 25 mL에

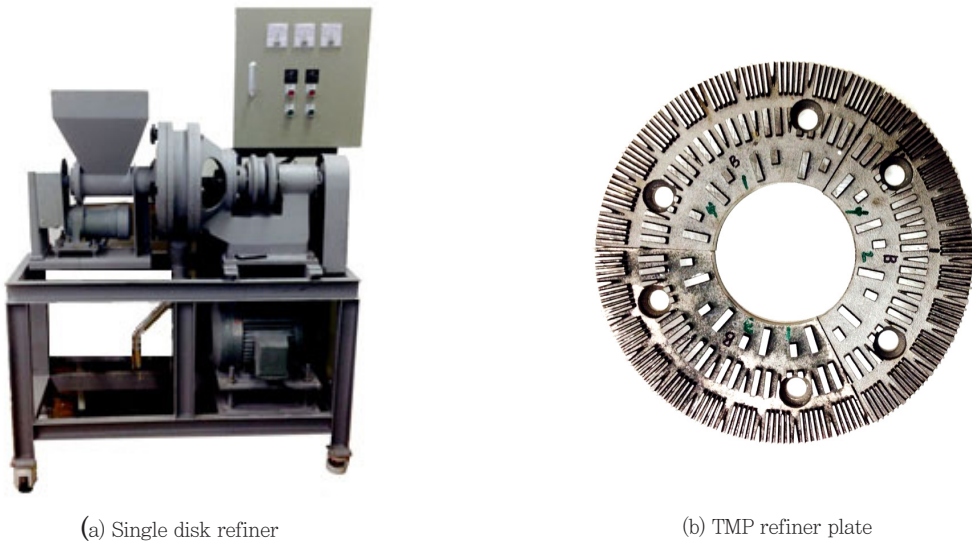


Fig. 1. Single disk refiner and refiner plate for TMP.

Table 1. Preparation of APMP chemicals

	APMP1	APMP2	APMP3	APMP4	APMP5	APMP6
Presteamming	20 min					
Chemicals (% based on OD pulp wt.)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 4.5% NaOH 1.5%	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 3% NaOH 3%	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1.5% NaOH 4.5%	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 4.5% NaOH 1.5%	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 3% NaOH 3%	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1.5% NaOH 4.5%
	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> 3% DTPA 0.5% MgSO <sub>4</sub> 0.5%					
Impregnation time	70 min			90 min		

0.1 N 황산 30 mL을 가하여 0.01 N 과망간산칼륨 용액으로 연한 보라색이 될 때까지 적정하였다. 적정 후 30 분간 용액의 색이 투명해지지 않으면 실험을 종료하였다. 이 때 얻어진 과망간산칼륨 용액의 투입량을 아래의 Eq. [1]에 대입하여 잔류 과산화수소 함량을 측정하였다.

$$\text{Residual contents of } H_2O_2 (\%) = \frac{V \times f \times 0.0017007}{W \times \frac{25}{100}} \times 100 \quad \text{Eq. [1]}$$

W: 시료 사용량(g)

V: 0.01 N 과망간산칼륨 용액 소비량(mL)

f: 0.01 N 과망간산칼륨 농도계수(=1)

### 2.3 Shives 함량 분석

해섬되지 않은 조대 입자(shives) 함량은 TAPPI Test Method T275에 의거하여 전건무게 기준 50 g의 TMP 펄프를 취하여 Somerville screen(slot 폭 0.15 mm)에 투입하여 20분 동안 shives와 섬유를 분류하였다. Slot에 걸리진 섬유들은 shives로서 채취하여 건조시킨 후 무게를 측정하여 shives 함량을 계산하였고 통과한 섬유들은 수초지 제작에 사용하였다.

### 2.4 섬유장 분석

열기계펄프의 평균 섬유장과 미세분 함량을 측정하기 위하여 Fiber Quality Analyzer(FQA-360, OpTest Equipment Inc., Canada)를 이용하였다.

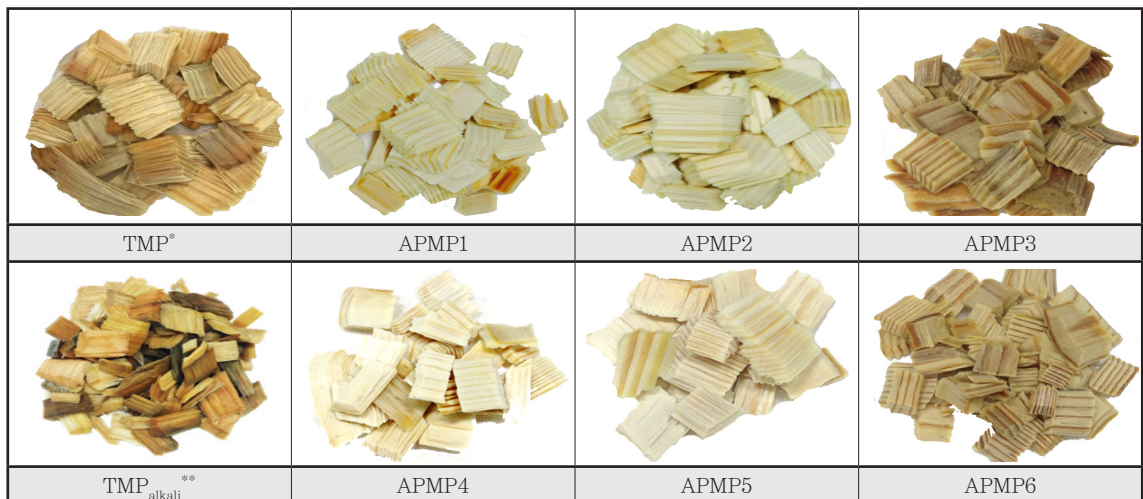
### 2.5 수초지 제작

TMP와 APMP로 제조된 종이의 백색도, 인장강도 측정, 그리고 벌크를 측정하기 위하여 TAPPI Test method T 205에 근거하여 평량 100 g/m<sup>2</sup>의 수초지를 제작하였다. ISO 백색도 측정을 위해서는 L&W사의 Elrepho 분광광도계를 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 약액 침지에 따른 칩의 색상 변화

Fig. 2에서는 NaOH와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 혼합 비율을 달리하여 조성한 약액에 소나무 칩을 침지 처리하였을 때 소나무 칩의 색상 변화를 비교하였다. 단순히 증기로만 처리한 목재 칩(TMP)과 NaOH 1% 만을 처리한 약액에 침지되었던 목재 칩(TMP<sub>alkali</sub>)은 목재 칩 고유의 재색이 그대로 드러나 추가 표백이 필요한 것으로 쉽게 판단할 수 있다. 하지만 상이한 농도의 NaOH와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 혼합 약액에 침지된 목재 칩 APMP1과 APMP2, 그리고 APMP4와 APMP5는 TMP와 TMP<sub>alkali</sub>와 달리 표백 효과가 나타나면서 갈색 계통의 색상에서 하얀 색 계통으로 변하였다. 약액 침지 시간이 70분인 APMP1과 APMP2보다 90분인 APMP3과 APMP4가 조금 더 밝은 색 계통을 나타내었다. NaOH와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 혼합비에 따른 색상 혹은 밝



(\*: no chemicals added, \*\*: Only alkali added)

Fig. 2. Color change of wood chips according to varied mixing ratios of liquors.



기 차이는 육안상 명확한 구분이 힘들었지만 NaOH와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 첨가 비율이 각각 4.5%와 1.5%로 가장 높은 알칼리 비율을 갖는 APMP3과 APMP6에서 목재 칩의 색상이 더 어두워졌다. 이는 과도한 알칼리 처리로 인하여 리그닌의 표면 침착이 크게 일어나면서 목재 칩의 변색이 심하게 일어난 것으로 보인다. 목재 칩의 초기 색상에 따라 기계펄프의 밝기와 색상도 영향을 받기 때문에 함침 전후 원료의 색상 혹은 밝기 변화에 큰 주의를 기울일 필요가 있다.

### 3.2 상이한 약액 침지 조건에 따른 여수도 비교

Fig. 3은 리파이닝과 30분간 고해 처리 후 초기 여수도를 측정된 결과를 나타내었다. 약품 처리를 전혀 하지 않고 증기 처리만을 목재 칩(TMP)을 리파이닝했을 때 초기 여수도가 630 mL CSF로 가장 높게 나왔고, NaOH 1%만을 처리한 목재 칩(TMP<sub>alkali</sub>)은 610 mL CSF로 TMP보다 낮은 여수도를 나타내어 알칼리 처리가 목재 칩의 연화와 함께 리파이닝 에너지 감소에 기여하는 것을 확인할 수 있다. 70분간 침지 처리를 한 목재 칩으로 리파이닝 했을 때 APMP1, APMP2, 그리고 APMP3은 TMP와 TMP<sub>alkali</sub>보다 낮은 560-600 mL CSF 범위의 여수도를 나타내었고, NaOH 함량이 더 많아질수록 낮은 여수도를 나타내었다. 90분간 침지 처리한 목재 칩으로 리파이닝 했을 때 APMP4, APMP5, 그리고 APMP6은 70분 동안 침지 처리한 APMP1-APMP3보다 더 낮은 여수도를 나타내었고, 이 역시도 NaOH 혼합량이 많을수록 여수도 감소에 더 큰 영향을 미친 것으로 나타났다. 결론적으로 열기계펄프 제조 시

목재 칩의 연화와 함께 펄프화를 용이하게 하는 인자들은 목재 칩의 침지 단계에서 시간, pH, 리그닌 제거 정도 등이다. 침지 시 시간은 길수록 유리하고 pH도 높을수록 유리하지만 섬유의 암색화(darkening)에 유념해야 하고, 마지막으로 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 같은 표백 약품의 첨가를 통해 리그닌을 제거하는 것이다. APMP 공정은 TMP 공정과는 달리 목재 칩의 전처리 단계에서 침지 시간, 약액의 pH, 표백 약품의 첨가 등의 조건을 모두 만족하기 때문에 TMP 공정에 비교해서 용이한 리파이닝을 기대할 수 있었다.

Fig. 4는 리파이닝이 완료된 펄프를 90분간 추가로 고해를 실시한 후 여수도를 비교한 그래프이다. TMP로 제조된 펄프(TMP)의 최종 여수도는 180 mL CSF이고, NaOH 1%가 첨가된 TMP(TMP<sub>alkali</sub>)는 170 mL CSF로서 TMP보다 여수도 감소가 더 빨리 일어났다. NaOH와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 동시에 처리된 APMP 조건 하에서는 침지 시간 70분에서 알칼리 첨가량이 3%(APMP2)와 4.5%(APMP3)일 때 약 150 mL CSF 수준으로 비슷하게 나왔고, NaOH 1.5% 첨가 조건(APMP1)에서는 약 170 mL CSF로서 APMP2와 APMP3보다 높게 나왔다. 침지 시간 90분에서는 NaOH 1.5% 첨가 조건(APMP4)에서는 APMP1과 여수도의 차이가 크게 나타나지 않았지만 NaOH 3%(APMP5)와 NaOH 4.5%(APMP6) 첨가 수준에서는 여수도가 각각 150 mL CSF와 130 mL CSF로서 동일한 약품 혼합 조건인 APMP2와 APMP3보다 더 빠른 여수도 감소를 보였다. Fig. 3의 초기 여수도 결과에서 알아본 바와 마찬가지로 APMP 제조 단계에서 NaOH와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 첨가량이 동일할 경우 목재 칩의 침지 시

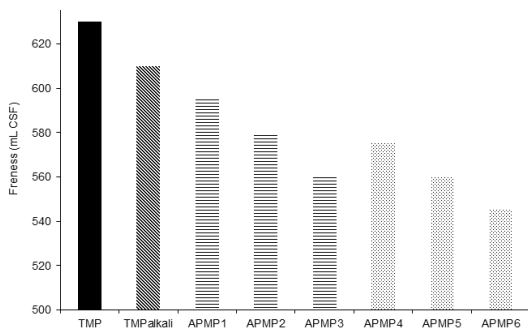


Fig. 3. Initial freeness of mechanical pulps under different chemical treatments.

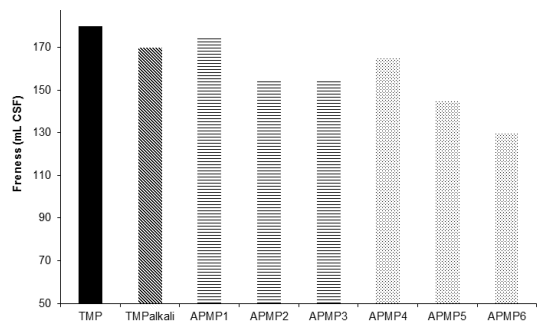


Fig. 4. Comparison of pulp freeness of mechanical pulps under different chemical treatments.

간이 리파이닝 에너지 감소에 큰 영향을 미치고, 특히 침지 시간이 길수록 약액 침투에 유리한 것으로 나타났다.<sup>10)</sup> 또한 적정 비율의 NaOH와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 처리된다면 두 약품의 표백 효과와 함께 목재 칩의 연화 효과가 동시에 발현되면서 일반 TMP 공정에 비하여 리파이닝 에너지를 보다 더 많이 절감할 수 있다.

### 3.3 상이한 약액 침지 조건에 따른 shive 함량 비교

Fig. 5는 상이한 약액 처리 조건으로 제조된 TMP와 APMP의 shive 함량을 비교한 그래프이다. 모든 펄프 공정의 목적은 목재로부터 좋은 품질의 펄프를 완벽히 제조하는 것이지만 이 과정에서 펄프의 품질을 떨어뜨릴 수 있는 shive가 불가피하게 포함되기도 한다. Shive는 단위 섬유보다 큰 섬유 입자들을 의미하는데 충분히 크거나 많은 입자 혹은 섬유 다발을 포함한다. 초지 과정에서 shive가 포함되면 종이 상의 이물(dirt), 인쇄 품질 저하, 강도 감소, 지절 등의 문제를 야기한다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 TMP에 해당하는 TMP는 5.3%의 shive가 발생하였고, NaOH 1%가 처리된 TMP<sub>alkali</sub>에서는 6% 정도 shive가 발생하였다. 하지만 NaOH와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 70분 동안 처리하는 APMP1, APMP2, 그리고 APMP3은 TMP와 TMP<sub>alkali</sub>보다 적은 4.1-4.8%의 shive를 포함하였다. NaOH와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 90분 동안 처리하는 APMP4, APMP5, 그리고 APMP6은 3.5-4.1%의 shive가 만들어졌다. 목재 칩의 전처리 시 알칼리 약품과 표백 약품을 함께 사용하면 목재 조직의 연화를 촉진시켜 shive 함량을 줄일 수 있고, 또한 약액 침지 시간을 길게 할수록 shive를 줄이는데 보다 더 효과적임을 확인할 수 있었다. 하지만 표백 약품 없이 NaOH만을 처리하거나 표백 약품보다 알칼리를 과다 처리하는 것(APMP3, APMP6)은 shive 함량을 줄이는데 큰 효과가 없었다.

### 3.4 상이한 약액 침지 조건에 따른 펄프의 인장 강도 비교

Fig. 6은 상이한 약액 처리 조건에 따른 TMP와 APMP의 인장강도를 비교한 그래프이다. TMP와 APMP의 강도는 알칼리에 의해 큰 영향을 받았다. BTMP의 경우와 전처리 단계에서 NaOH 1%를 첨가한 BTMP<sub>alkali</sub>에 비하

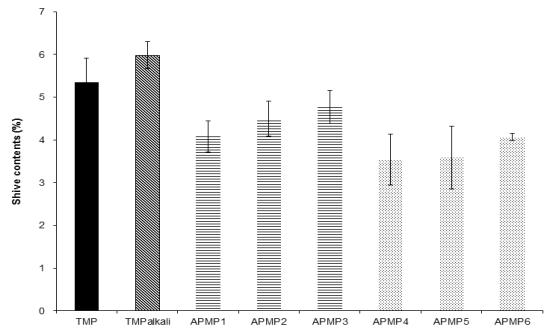


Fig. 5. Comparison of shive contents of mechanical pulps under different chemical treatments.

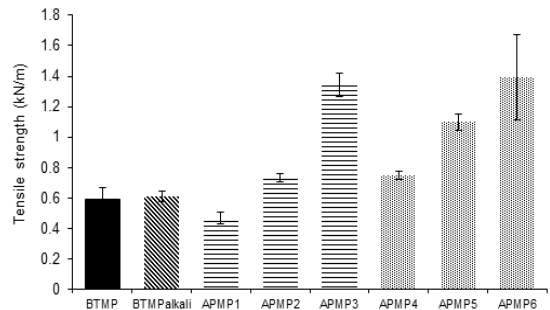


Fig. 6. Comparison of tensile strength of mechanical pulps under different chemical treatments.

여 0.6 kN/m의 인장강도를 나타내었고, APMP에서는 약액 침지 시간과 관계없이 알칼리 처리량이 증가할수록 섬유간 결합력의 증가로 인장강도가 증가하였다. 보통 기계펄프화 단계에서 약액 침지 단계에서 약액의 pH가 11 미만이면 펄프의 강도적 성질에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 알려져 있다.<sup>11,12)</sup> TMP 공정의 전처리 단계에서 pH가 7.9이었고, NaOH 1% 첨가되었을 때 pH가 11.1 수준이었다. APMP 단계에서는 NaOH 첨가량이 가장 적은 APMP1과 APMP3은 pH가 약 11.2였고, NaOH가 3% 첨가된 APMP2와 APMP5는 pH가 11.3-12 수준이었다. 그리고 NaOH가 4.5% 첨가된 APMP3과 APMP6은 pH가 12.1-12.3이었다. APMP 과정 동안 약액 침지 단계에서 약액의 pH가 11 이상일 때 인장강도의 가파른 상승을 보이는데 이는 알칼리가 섬유의 연화와 함께 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 리그닌 제거에 긍정적인 기여를 하기 때문이다. 즉, APMP 펄프화 단계에서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 리그닌의 발색단을 제

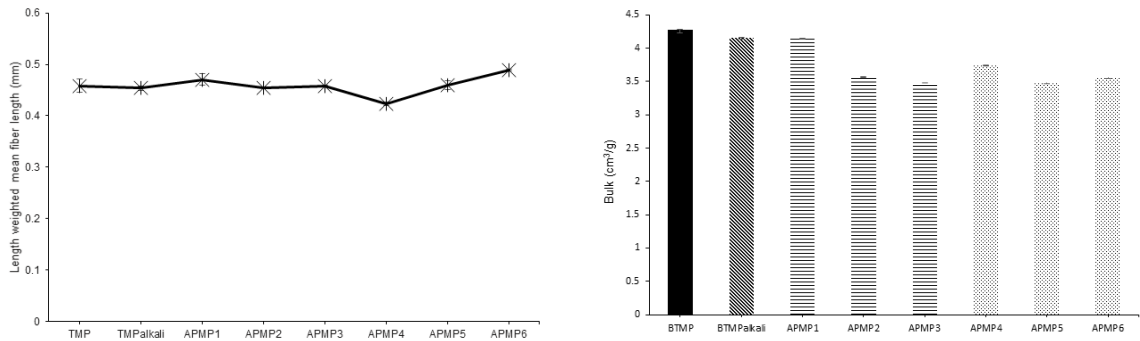


Fig. 7. Comparison of average fiber length of mechanical pulps under different chemical treatments.

Table 2. Fines contents of mechanical pulps under different liquor conditions

	TMP	TMP <sub>alkali</sub>	APMP1	APMP2	APMP3	APMP4	APMP5	APMP6
Fines contents (%)	35.9	44.5	39.3	45.1	42.7	46.7	44.35	35.6

거하지만 알칼리는 셀룰로오스 섬유 표면에서 카르복실기를 만들어 섬유간 결합 강도의 향상에 큰 기여를 하게 된다.<sup>13-15)</sup> 특히 동일한 약품 처리 조건 하에서 약액의 침지 시간이 90분일 경우 APMP4와 APMP5는 침지 시간이 70분인 APMP1과 APMP2보다 더 높은 강도 값을 나타내었고, BTMP와 BTMP<sub>alkali</sub>보다도 높은 강도 값을 나타내었다. 결론적으로 열기계펄프의 강도는 전처리 단계에서 약액의 pH, 침지 시간 등에 큰 영향을 받는다.

### 3.5 상이한 약액 침지 조건에 따른 펄프 섬유도의 섬유장 비교

Fig. 7은 TMP와 APMP 제조 과정에서 전처리 조건을 달리하여 제조한 기계펄프의 평균 섬유도를 비교한 그래프이다. TMP와 TMP<sub>alkali</sub>, 그리고 70분간 침지 처리한 APMP1-APMP3은 평균 섬유도가 약 0.46 mm로 큰 차이를 나타내지 않았다. 하지만 동일한 약액 처리 조건 하에서 90분간 침지 처리한 APMP4-APMP6은 0.42-0.49 mm로 약간의 섬유도 증가가 있지만 큰 차이를 보이지는 않았다. 따라서 전처리 단계에서 NaOH와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 동시에 처리하여 제조한 APMP 섬유도는 TMP 섬유도와 큰 차이가 없음을 확인되었다.

Table 2는 상이한 전처리 조건 하에서 제조된 TMP와 APMP의 미세분 함량을 보여준다. TMP와 TMP<sub>alkali</sub>

의 미세분 함량은 각각 35.9%와 44.5%로서 알칼리 처리에 따른 리그닌의 연화가 촉진됨으로써 리파이닝 단계에서 쉽게 손상을 받아 미세분 함량이 증가된 것으로 보인다. 이러한 현상을 APMP에서도 나타나는데 약액 침지 시간이 70분일 때 NaOH의 첨가량이 큰 APMP2와 APMP3이 APMP1의 39.3%보다 많은 45.1%와 42.7%를 나타내었다. 하지만 약액 침지 시간이 90분일 경우 NaOH 첨가량이 가장 많은 APMP6은 TMP와 유사한 미세분 함량을 나타내었다. 결론적으로 알칼리 처리를 받는 APMP는 리파이닝 동안 TMP보다 더 많은 미세분이 만들어지는 것으로 확인되었다.

### 3.6 상이한 약액 침지 조건에 따른 열기계펄프의 벌크 비교

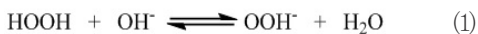
Fig. 8은 상이한 약품 처리 조건 하에서 제조된 TMP와 APMP의 벌크를 비교한 그래프이다. 일반적으로 기계펄프는 화학펄프와 달리 유연성이 떨어지는 섬유로 구성되어 있기 때문에 벌크가 큰 펄프 섬유가 만들어진 다. 알칼리 처리 유무와 관계없이 BTMP가 APMP보다 더 큰 벌크를 가지지만 70분 동안 침지 처리한 APMP1은 BTMP와 BTMP<sub>alkali</sub>와 유사한 약 4.2 cm<sup>3</sup>/g를 가졌다. NaOH의 첨가량이 많아질수록 벌크는 약 3.5 cm<sup>3</sup>/g 수준으로 감소하였고, 90분 동안 침지 처리한 APMP4, APMP5, 그리고 APMP6도 3.5-3.8 cm<sup>3</sup>/g으로 BTMP

보다 더 작은 벌크를 나타내었다. 따라서 APMP 제조 시 알칼리 처리와 약액 침지 시간이 벌크에 끼치는 영향을 클 수 있기 때문에 강도, 백색도, 벌크 등을 종합적으로 고려하여 적정 알칼리 첨가 수준과 침지 시간을 결정하여야 한다.

### 3.7 상이한 약액 침지 조건에 따른 종이의 백색도 비교

Fig. 8은 열기계펄프 제조 과정에서 약액 처리 조건을 달리하여 제조한 펄프 시트 혹은 종이의 색상을 보여준다. 미표백 펄프인 TMP는 리그닌이 그대로 잔류하고 있어 갈색을 띠고 있고, 과산화수소로 표백된 BTMP는 밝은 회색으로 변화했다. 목재 칩의 전처리 단계에서 NaOH 1%가 첨가된 BTMP<sub>alkali</sub>는 노란색이 섞인 회색으로 변화했다. 전처리 단계에서 NaOH와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 동시에 처리된 APMP는 동일한 약품 첨가 조건이라도 목재 칩의 침지 시간이 길어질수록 종이의 색상이 조금씩 더 밝아 졌고, 약품 혼합 조건에서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 NaOH보다 적게 처리될수록 종이의 색상이 더 어두워졌다. APMP1과 APMP3은 BTMP와 BTMP<sub>alkali</sub>에 비하여 같은 색상이라도 더 밝은 색상을 나타내었다.

Fig. 9는 Fig. 8에서 나타낸 TMP와 APMP로 제조한 종이의 백색도를 측정하여 비교한 그래프이다. TMP 제조 과정에서 사용하는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 미표백 기계펄프의 백색도를 25 point까지 증가시킬 수 있기 때문에 표백된 기계펄프는 특수지, 경량 도공지, 티슈 등의 제조에 이용된다. 하지만 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>로 표백된 기계펄프의 백색도는 85%(ISO) 이상 높이는 것은 불가능한데, 이는 펄프 수율의 손실, 공정 폐수의 COD 부하 가중 등의 문제를 야기하기 때문이다. 보통 표백되지 않은 TMP는 초기 백색도가 약 43% 정도이지만 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>로 표백된 BTMP는 최소 60% 이상 백색도가 증가하여 미표백 펄프에 비하여 약 40% 이상 백색도 향상을 얻을 수 있었다. APMP의 경우 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 4.5% 첨가된 APMP1과 APMP4는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 첨가량이 작은 APMP2와 APMP3, 그리고 APMP5와 APMP6보다 우수한 백색도를 나타내었다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 표백 시 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 NaOH의 존재 하에 아래의 반응식 (1)과 같이 활



성 이온(HOO<sup>-</sup>)으로 이온화되어 리그닌을 공격한다. 하지만 NaOH가 필요이상으로 과량 첨가되면 아래의 반응식 (2)와 같이 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 분해가 촉진되어 표백 효율이 급격히 감소하게 된다. 알칼리 과다로 인하여 이러한 반응이 일어나면 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 소비만을 초래한다.



따라서 APMP 제조를 위한 약액 조성 시 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 NaOH의 혼합비를 적절하게 조절하지 못한다면 표백 효율이 급격히 떨어지고 APMP3과 APMP6과 같이 펄프의 알칼리 암색화를 초래할 수도 있다.<sup>3)</sup>

Fig. 10은 표백 폐액을 수거하여 표백 폐액 속에 잔류하고 있는 과산화수소의 양을 측정된 것이다. 목재 칩 혹은 펄프의 전건중량에 대하여 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 NaOH가 BTMP의 표백 약액과 동일한 조건으로 처리된 APMP1과 APMP4는 4-4.5% 과수 잔량을 나타내어 BTMP와 유사하거나 조금 더 큰 과산화수소 잔량을 나타내었다. 하지만 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 NaOH가 3%와 3%, 1.5%와 4.5% 첨가된 APMP2, APMP3, APMP5, APMP6은 1-2% 범위의 과수 잔량을 나타내었다. 과산화수소 첨가량이 감소할수록 침지 폐액과 표백 폐액 속에 포함된 과수 잔량은 감소하였다. 대체로 APMP에서 목재 칩의 침지 시간에 따른 과수 잔량의 차이는 크게 나타나지는 않았지만 침지 시간이 오래될수록 과수 잔량이 조금 더 증가하는 경향이 있었다.

결론적으로 APMP 제조에 있어서 약액의 알칼리도는 매우 중요하기 때문에 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 NaOH를 적정 비율로 혼합하여야 하고, 또한 목재 칩의 약액 침지 시 침지 온도는 가급적 높게 유지하는 것이 TMP 백색도에 준하거나 혹은 더 높은 백색도를 갖는 APMP 제조에 바람직한 것으로 나타났다.

## 4. 결론

국내산 소나무를 이용하여 APMP 제조 특성을 분석한 후 TMP의 특성과 비교하였다. 목재 칩의 전처리 단계에서 알칼리와 과산화수소를 동시에 처리하는 APMP 방식의 펄프화법은 TMP에 비하여 리파이닝 에너지 절감에 더 큰 기여를 하였다. 또한 리파이닝 후 발생하는 shive는 APMP 처리 과정에서 TMP의 5-6%보다 적은 4-5% 수준을 나타내어 펄프화 효율이 보다 더 개선되었다. APMP에서 인장강도는 알칼리 처리량이 1.5%에서





Fig. 8. Color comparison of TMP and APMP according to varied mixing ratios of liquors.

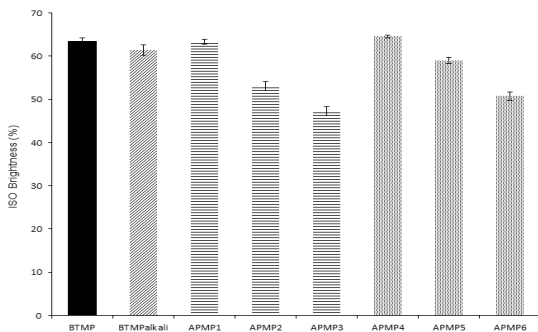


Fig. 9. Brightness comparison of BTMP and APMP according to varied mixing ratios of liquors.

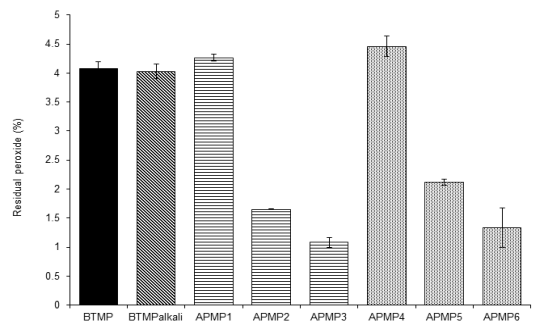


Fig. 10. Comparison of residual peroxide of BTMP and APMP according to varied mixing ratios of liquors.

4.5%로 증가하면서 TMP보다 더 크게 향상되었고, 특히 약액 침지 시간이 더 길수록 강도 향상 효과는 더 컸다. 백색도의 경우에는 과산화수소가 4.5% 첨가된 APMP가 TMP와 유사하거나 조금 더 높은 백색도를 나타내었고, 알칼리 첨가량이 증가할수록 침지시간에 관계없이 TMP보다 더 낮은 백색도를 나타내었다. 벌크에 있어서는 과산화수소 첨가량이 가장 많은 APMP1과 APMP3이 다른 조건에 비하여 높은 벌크를 유지하였지만 약액 침지 시간이 길어질수록 TMP보다 감소된 벌크를 갖는 APMP가 만들어졌다. 펄프 폐액에 잔류하는 과산화수소 잔량은 과산화수소의 처리량에 큰 영향을 받지만 동일한 조건의 약액 조성 조건에서는 BTMP와 유사한 과산화수소 잔량을 나타내었다.

## 사 사

본 연구는 2014년 한국연구재단 주관 중견연구자지원사업(과제번호: 2014R1A2A2A01002947)의 지원으로 수행되었습니다.

## Literature cited

1. Janknecht, S., Dessureault, S. and Barbe, M.C., Comparison of Loblolly Pine Mechanical and Chemical Pulping Processes, Pulp Properties, Process Features and Pulp Production Cost, 1990 Pulping Conference, Toronto, Ontario, Vol 2, 695 - 715.
2. Pan, G. X. and Leary, G. J., Alkaline peroxide mechanical pulping of wheat straw: Part1: Factors influencing the brightness response in impregnation, Tappi J. 83(7): 1-9(2000).
3. Hart, P.W., Waite, D.W., Thibault, L., Tomashek, J., Rousseau, M.E., Hill, C. and Sabourin, M.J., Refining energy reduction and pulp characteristic modification of alkaline peroxide mechanical pulp (APMP), Tappi J. 8(5): 19-25(2009).
4. Naithani, S., Singh, S.V., Bhatt, O.P. and Dhoundiyal, R., Alkaline peroxide mechanical pulping of *Populus deltoids*, IPPTA J., 16(2): 57-59(2004).
5. Yuan, Z., Heitner, C. and McGarry, P., Evaluation of the APMP process for mature and juvenile loblolly pine, TAPPI J. 5(7): 27-32(2006).
6. Nam, H.G., Kim, C.H., Lee, J.Y., Park, H.H., Kwon, S., Cho, H.S. and Lee, G-S., Optimization technology of thermomechanical pulp made from *Pinus densiflora* (I) - Effect of temperature and naoh at presteaming and refining -, J. of Korea TAPPI 47(1): 35-44(2015).
7. Nam, H.G., Kim, C.H., Lee, J.Y., Park, H.H. and Kwon, S., Optimization Technology of Thermomechanical Pulp Made from *Pinus densiflora* (II) - Quantification of Pitch Contents in TMP -, J. of Korea TAPPI 47(5): 33-42(2015).
8. Lee, J.Y., Kim, C.H., Nam, H-G., Park, H-H., Kwon, S. and Park, D-H., Characteristics of Thermomechanical Pulps Made of Russian Spruce and Larix, and Myanmar Bamboo, J. Korean Wood Sci. Technol. 44(1): 135-146(2016).
9. Strunk, W.G., "Peroxide bleaching," in Pulp and Paper Manufacture, Vol. 3, Mechanical Pulping, M. J. Kocurek (ed.), TAPPI Press, Atlanta, GA, USA (1987).
10. Bajpai, P., Ananad, A. and Bajpai, P.K., Bleaching with lignin oxidizing enzymes, Biotechnol. Annu. Rev. 12: 349-378(2006).
11. Moldenius, S., The effects of peroxide bleaching on the strength and surface properties of mechanical pulping, J. Pulp Pap. Sci., 10(6): J172-177(1984).

12. Korpela, A., Improving the strength of PGW pine pulp by alkaline peroxide treatment, Nord. Pulp Pap. Res. J., 17(2): 183-186(2002).
13. Pan, G.X., Relationship between dissolution of fiber materials and alkaline peroxide bleaching of mechanical pulp, Holzforschung 58: 369-374 (2004).
14. Barzyk, D., Page, D.H. and Ragauskas, M., Acidic groups topochemistry and fiber-to-fiber specific bond strength," J. Pulp Pap. Sci. 23(2): 59-61(1997).
15. Katz, S., Liebergott, N. and Scallan, A. M., A mechanism for alkali strengthening of mechanical pulp, Tappi J. 64(7): 97-100(1981).