

고수율 및 저카파가의 벚짚화학펄프 제조방법 개발

강진하[†]·박성중

Development of Pulping Methods of Rice-straw Chemical Pulp with Higher Yield and Lower Kappa Number

Chin-Ha Kang[†] and Sung-Jong Park

ABSTRACT

This study was carried out to acquire basic data necessary for the use of non-wood pulp. Various chemical pulping methods for rice straw to achieve higher yield, lower Kappa No. were investigated and then the physical properties of various pulps were tested.

The results of this study were as follows:

When various chemical pulps (Soda, Soda-AQ, Soda-H₂O₂, Soda-Na₂S₂, AS, AS-AQ, AS-Na₂S₂O₃, AS-Na₂S₂O₄, Kraft) were produced with rice-straw, the pulps with the highest yield and lowest Kappa No. were obtained with Soda-Na₂S₂ and AS-Na₂S₂O₄ pulps.

For the breaking length, Soda and Soda-additive pulps(7.5~9.2 km) were better than AS and AS-additive pulps(6.2~8.1 km). Similarly, for the burst index, Soda and Soda-additive pulps(6.0~7.0 kPa · m²/g) were better than AS and AS-additive pulps(4.5~6.3 kPa · m²/g). But the tear index was showed 21.8~30.9 mN · m²/g with a little different between pulping methods.

1. 서론

세계 인구의 증가와 문화의 발달로 지류의 소비량은 급격한 증가를 보이고 있다. 이에 따라 종이의 원료인 펄프를 제조하기 위해 매년 막대한 양의 목재가 소비되고 있다.¹⁾ 그러나 목재는 환경보호운동과 지구온난화 등의 문제로 공급의 어려움이 가중되고 있는 실정에 있다.²⁾

이러한 문제점을 극복하기 위해서 목재보다 단기간에 섬유자원을 대량 생산할 수 있는 비목질계 식물을 펄프의 원료로 이용하는 방법들이 제시되어 왔다.³⁻⁶⁾ 이는 비목질계 섬유자원은 단기간에 재생산이 가능하며, 생산성이 높고, 대부분 농업부산물로서 발생되므로 값이 저렴하다는 장점에 기인한다.^{7,8)}

이에 따라 본 연구는 벚짚을 이용하여 고수율·저카파가의 펄프를 제조하고, 수초지의 물리적 성

• 본 연구는 산업자원부의 산업기반기술개발사업 중 전통고유기술개발사업에 의해 수행된 결과의 일부임.
• 전북대학교 농과대학 산림과학부(Division of Forest Science, College of Agriculture, Chonbuk National University, Chonju, 561-756, Korea).

[†] 주저자(Corresponding author): e-mail: kjh@moak.chonbuk.ac.kr

질을 측정하여 비목질계 섬유자원의 이용 분야에 필요한 기초 자료를 제공하기 위하여 수행되었다.

종이는 TAPPI Test Methods에 의거 열단장, 비파열도, 비인열도 및 내절도를 측정하였다.

2. 재료 및 방법

3. 결과 및 고찰

2.1 공시재료

전북 전주에서 전년도에 수확한 벗짚을 25 mm 길이로 절단하여 음지에서 기건시켜 사용하였다.

3.1 펄프제조

2.2 실험방법

3.1.1 Soda 펄프

2.2.1 펄프제조 및 펄프특성 조사

가성소다 농도를 15%로 하고 150℃에서 60, 90, 120분간 증해하여 소다펄프를 제조한 결과는 Table 1과 같다.

Soda, Soda-AQ, Soda-H₂O₂, Soda-Na₂S₂, Alkaline Sulfite(AS), AS-AQ, AS-Na₂S₂O₃, AS-Na₂S₂O₄ 및 Kraft 펄프화법에 의거, 5 L 용량의 회전식 증해부를 사용하여 다음과 같은 조건에서 펄프를 제조 후 세척하여 총수율을 계산하였다. 제조한 펄프들의 Kappa No. 는 TAPPI Test Methods에 의거, 백색도는 백색도측정기(ISO type)를 사용하여 측정하였다.

총수율은 증해시간간에 별차이 없이 비슷하였고, 증해시간을 연장함에 따라 백색도는 31.3까지 증가하였으며, Kappa No.는 9.5까지 감소하였다.

이처럼 증해시간이 연장됨에 따라 Kappa No.는 감소되고 백색도는 증가되었으나 변화량은 적은 편이었다.

알칼리 농도 : 15% (Na₂O 기준)

증해온도 : 150℃

증해시간 : 60, 90, 120 min.

액비(rice straw/liquor) : 1/10

3.1.2 Soda-Anthraquinone(AQ) 펄프

2.2.2 펄프의 물리적 성질 조사

(가) AQ 적정 첨가량 구명

각종 증해조건에서 제조된 벗짚화학펄프들을 PFI mill을 이용하여 250 mL CSF로 고해한 후, 수초지기를 사용하여 평량 60 g/m²으로 초지하였다. 초지한 종이는 항온항습실(온도 : 20±2℃, RH : 65±2%)에서 24시간 이상 조습하였으며, 조습된

Soda-AQ 펄프를 제조하기 위하여 가성소다 농도를 15%, 증해온도를 150℃, 증해시간을 60분으로 고정하고, AQ를 0.05, 0.1, 0.2%로 변화시켜 가면서 적정 첨가량을 구명한 결과는 Table 2와 같다.

총수율은 무첨가시 43.9%이었으나 첨가량에 따라 44.0~44.7% 범위로 약간 증가하는 경향이였다. Kappa No.는 무첨가시 10.2이었으나 0.05% 첨가시 8.2로 감소되었으며, 0.1, 0.2%로 첨가량을 증가시켜도 감소 효과는 크지 않았다. 백색도는 무첨가시 30.0이었으나 0.1% 첨가시 32.5까지 증가되었다.

상기 결과를 수율, Kappa No. 및 백색도와 경제성을 고려하여 볼 때 AQ 적정 첨가량은

Table 1. Total yield, Kappa No. and brightness of Soda pulps made from rice straw

Cooking temperature (℃)	Cooking time (min.)	Total yield (%)	Kappa No.	Brightness
150	60	43.9	10.2	30.0
	90	44.3	9.9	30.6
	120	44.6	9.5	31.3

* Active alkali : 15% (as Na₂O), Rice straw/liquor : 1/10

Table 2. Total yield, Kappa No. and brightness of Soda-AQ pulps made from rice straw

Addition quantity of AQ(%)	Total yield (%)	Kappa No.	Brightness
0	43.9	10.2	30.0
0.05	44.0	8.2	30.9
0.1	44.3	7.6	32.5
0.2	44.7	7.5	32.0

* Active alkali : 15% (as Na₂O), Cooking temperature : 150℃, Cooking time : 60 min., Rice straw/liquor : 1/10

0.05%라고 할 수 있다.

(나) Soda-AQ 펄프제조

AQ를 적정량인 0.05% 첨가하고 증해시간을 60, 90, 120분으로 변화시키면서 Soda-AQ 펄프를 제조한 결과는 Table 3과 같다.

증해시간을 연장함에 따라 총수율은 44.0 - 45.5% 범위를 나타냈고, Kappa No.는 증해시간이 90분일 때 7.5이었으며 그 이상의 시간연장에 따른 효과는 없었다. 또한 백색도는 크게 변화 없이 30.9 - 31.5 범위를 나타냈다.

상기 결과들의 수율, Kappa No. 및 백색도를 고려하여 볼 때 증해온도 150℃의 경우 적정 증해시간은 90분이었다. 결과적으로 Soda에 AQ를 첨가함에 따라 수율은 약간 증가하고 Kappa No.는 2 정도 감소되었다.

3.1.3 Soda-H₂O₂ 펄프

(가) H₂O₂ 적정 첨가량 구명

Soda-H₂O₂ 펄프를 제조하기 위하여 가성소다 농도를 15%, EDTA 1% 첨가, 증해온도를 150℃, 증해시간을 60분으로 고정하고, H₂O₂를 0.5, 1, 2%로 변화시켜 가면서 실험한 결과는 Table 4와 같다.

무첨가시와 비교시 총수율은 H₂O₂를 첨가할수록 약간 감소하는 경향이었는데, 이는 H₂O₂에 의

하여 셀룰로오스가 일부 파괴된 결과라고 사료된다. Kappa No.는 0.5% 첨가시 가장 낮았고, 그 이후에는 점차 증가하는 경향이였다. 또한 백색도는 무첨가시와 비교했을 때 오히려 감소하는 경향을 나타냈다.

이 결과를 수율, Kappa No. 및 백색도를 고려하여 볼 때 H₂O₂ 적정 첨가량은 0.5%이었다.

(나) Soda-H₂O₂ 펄프제조

H₂O₂를 적정량인 0.5% 첨가하고 증해시간을 60, 90, 120분으로 변화시키면서 Soda-H₂O₂ 펄프를 제조한 결과는 Table 5와 같다.

총수율은 증해시간이 60분일 때 43.3%이었고, 120분일 때는 이보다 약 2% 정도 감소한 41.1%였다. Kappa No.는 90분일 때 8.4로 감소하였고 120분일 때는 8.2로서 감소폭이 미미하였으며, 백색도는 시간 연장에 따라 약간 증가하였다.

상기 결과들을 수율, Kappa No. 및 백색도를 고려하여 볼 때 증해온도 150℃의 경우 적정 증해시간은 90분이었다. 결과적으로 Soda에 H₂O₂를 첨가함에 따라 Kappa No.와 더불어 수율도 감소되어, 좋은 펄프화법이라고 볼 수 없다.

3.1.4 Soda-Na₂S₂ 펄프

(가) Na₂S₂ 적정 첨가량 구명

Soda-Na₂S₂ 펄프를 제조하기 위하여 가성소다

Table 3. Total yield, Kappa No. and brightness of Soda-AQ pulps made from rice straw

Cooking temperature (℃)	Cooking time (min.)	Total yield (%)	Kappa No.	Brightness
150	60	44.0	8.2	30.9
	90	44.9	7.5	31.3
	120	45.5	7.4	31.5

* Active alkali : 15% (as Na₂O), addition quantity of AQ : 0.05% (on rice straw), Rice straw/liquor : 1/10

Table 4. Total yield, Kappa No. and brightness of Soda-H₂O₂ pulps made from rice straw

Addition quantity of H ₂ O ₂ (%)	Total yield (%)	Kappa No.	Brightness
0	43.9	10.2	30.0
0.5	43.4	9.4	24.6
1.0	43.6	9.6	25.4
2.0	42.1	10.5	26.7

* Active alkali : 15% (as Na₂O), Cooking temperature : 150℃, Cooking time : 60 min., EDTA : 1% (on rice straw), Rice straw/liquor : 1/10

Table 5. Total yield, Kappa No. and brightness of Soda-H₂O₂ pulps made from rice straw

Cooking temperature (℃)	Cooking time (min.)	Total yield (%)	Kappa No.	Brightness
150	60	43.4	9.4	24.6
	90	41.9	8.4	28.6
	120	41.1	8.2	29.4

* Active alkali : 15% (as Na₂O), H₂O₂ : 0.5% (on rice straw), EDTA : 1% (on rice straw), Rice straw/liquor : 1/10

농도를 15%, 증해온도를 150℃, 증해시간을 60분으로 고정하고, Na₂S₂ 적정 첨가량을 구명코저 실험한 결과는 Table 6과 같다.

총수율은 Na₂S₂를 첨가함에 따라 47.1%까지 증가하였고, Kappa No.는 무첨가시와 0.5%를 첨가했을 때 모두 10.2였으나 1.0% 첨가시에는 3 정도 감소하였으며, 그 이후에는 변화가 없었다. 백색도는 모든 조건에서 비슷한 수준이었다.

상기 결과를 수율, Kappa No. 및 백색도를 고려하여 볼 때 Na₂S₂ 적정 첨가량은 1.0%이었다.

(나) Soda-Na₂S₂ 펄프제조

Na₂S₂를 적정량인 1.0% 첨가하고 증해시간을 60, 90, 120분으로 변화시키면서 Soda-Na₂S₂ 펄프를 제조한 결과는 Table 7과 같다.

증해시간을 연장함에 따라 총수율은 소량 감소하였고, Kappa No.는 7.2 정도로 거의 같았다.

한편 백색도는 시간연장에 따라 2 정도까지 감소하여 120분일 때 28.2를 나타냈다.

상기 결과들을 수율, Kappa No. 및 백색도를 고려하여 볼 때 증해온도 150℃의 경우 적정 증해시간은 60분이었다. 결과적으로 Soda에 Na₂S₂를 첨가함에 따라 Kappa No.는 3 정도 감소하고 수율은 2% 정도 증가하였다.

3. 1. 5 Alkaline sulfite(AS) 펄프

(가) 적정 증해약품비율 구명

Alkaline sulfite 펄프를 제조하기 위하여 활성알칼리농도를 15%, 증해온도 150℃, 증해시간을 60분으로 고정하고, 아황산나트륨과 가성소다의 적정 혼합비율을 구명코저 실험한 결과는 Table 8과 같다.

총수율은 아황산나트륨의 혼합비율을 점차 증가

Table 6. Total Yield, Kappa No. and brightness of Soda-Na₂S₂ pulps made from rice straw

Addition quantity of Na ₂ S ₂ (%)	Total yield (%)	Kappa No.	Brightness
0	43.9	10.2	30.0
0.5	44.1	10.2	29.8
1.0	46.1	7.2	30.1
2.0	47.1	7.2	29.8

* Active alkali : 15% (as Na₂O), Cooking temperature : 150℃, Cooking time : 60 min., Rice straw/liquor : 1/10

Table 7. Total yield, Kappa No. and brightness of Soda-Na₂S₂ pulps made from rice straw

Cooking temperature (°C)	Cooking time (min.)	Total yield (%)	Kappa No.	Brightness
150	60	46.1	7.2	30.1
	90	45.8	7.1	29.3
	120	45.6	7.2	28.2

* Active alkali : 15% (as Na₂O), Na₂S₂ : 1.0% (on rice straw), Rice straw/liquor : 1/10

Table 8. Total Yield, Kappa No. and brightness of Alkaline sulfite pulps made from rice straw

Mixing ratio (%)		Total yield (%)	Kappa No.	Brightness
Na ₂ SO ₃	NaOH			
10	90	44.7	8.5	30.9
20	80	44.9	8.7	30.8
30	70	46.4	9.4	31.6
40	60	47.3	9.6	32.3
50	50	48.2	10.1	33.2
70	30	52.4	13.8	34.8
90	10	56.9	17.1	28.1

* Active alkali : 15% (as Na₂O), Cooking temperature : 150°C, Cooking time : 60 min., Rice straw/liquor : 1/10

시킴에 따라 44.7%에서 56.9%까지 증가하였고, 백색도도 약품비율이 Na₂SO₃ : NaOH = 90 : 10 인 경우만 제외하고 점차 증가하는 경향이였다. 그러나 아황산나트륨의 혼합비가 증가함에 따라서 탈리그닌이 감소되어 Kappa No.는 17.1까지 상승되었다. 따라서 증해액 중의 아황산나트륨은 탈리그닌뿐만 아니라 탄수화물 안정화에도 기여하는 것으로 볼 수 있다.

상기 결과를 수율, Kappa No. 및 백색도 등을 고려하여 볼 때 아황산나트륨과 가성소다의 적정 혼합비율은 40 : 60이었다.

(나) AS 펄프제조

아황산나트륨과 가성소다를 적정 혼합비율인 40 : 60으로 배합하고 증해시간을 60, 90, 120분으

로 변화시키면서 AS 펄프를 제조한 결과는 Table 9와 같다.

증해시간 연장에 따라 총수율은 47% 정도로서 거의 변화가 없었고, Kappa No.는 큰 감소 없이 9.6, 9.9, 9.2로서 증해시간이 120분일 때 가장 낮았다. 백색도는 시간이 연장됨에 따라 조금씩 증가하여 120분일 때는 38.6 정도였다.

상기 결과들을 수율, Kappa No. 및 백색도면에서 고려하여 볼 때 증해온도 150°C의 경우 적정 증해시간은 120분이였다. 결과적으로 Soda 펄프에 비하여 Kappa No.는 비슷하였으나 수율은 3% 정도 증가하였고, 백색도도 높은 수준을 보였다.

3.1.6 AS-Anthraquinone(AQ) 펄프

Table 9. Total yield, Kappa No. and brightness of Alkaline sulfite pulps made from rice straw

Cooking temperature (°C)	Cooking time (min.)	Total yield (%)	Kappa No.	Brightness
150	60	47.3	9.6	32.3
	90	47.3	9.9	35.1
	120	47.3	9.2	38.6

* Active alkali : 15% (as Na₂O), Na₂SO₃ : NaOH = 40 : 60, Rice straw/liquor : 1/10

Table 10. Total yield, Kappa No. and brightness of Alkaline sulfite-AQ pulps made from rice straw

Addition quantity of AQ (%)	Total yield (%)	Kappa No.	Brightness
0	47.3	9.6	32.3
0.05	47.5	8.4	34.1
0.1	47.2	8.2	34.3
0.2	46.5	8.2	35.0

* Active alkali : 15% (as Na₂O), Na₂SO₃ : NaOH = 40 : 60, Cooking temperature : 150℃, Cooking time : 60 min., Rice straw/liquor : 1/10

(가) AQ 적정 첨가량 구명

Alkaline sulfite-AQ 펄프를 제조하기 위하여 활성알칼리농도를 15%, 아황산나트륨과 가성소다 혼합비를 40 : 60으로, 증해온도를 150℃, 증해시간을 60분으로 고정하고, AQ를 0.05, 0.1, 0.2%로 변화시켜 가면서 적정 첨가량을 구명코저 실험한 결과는 Table 10과 같다.

AQ를 첨가함에 따라 총수율은 크게 변화 없이 46.5-47.5% 범위를 나타냈는데 AQ를 0.05% 첨가시가 가장 높았다. Kappa No.는 AQ를 0.05% 첨가했을 때 1.2 정도 감소한 뒤 첨가량을 증가하여도 그에 따른 효과는 미미하였다. 백색도는 AQ 첨가량에 따라 증가하였는데 0.05, 0.1, 0.2% 첨가시 각각 34.1, 34.3, 35.0을 나타냈다. 결과적으로 AQ를 첨가함에 따라 수율은 비슷하나 Kappa No.는 1 정도 감소되었다.

상기의 결과를 수율, Kappa No. 및 백색도를 고려하여 볼 때 AQ 적정 첨가량은 0.05%라고 할 수 있다.

(나) AS-AQ 펄프제조

AQ를 적정량인 0.05% 첨가하고 증해시간을 60, 90, 120분으로 변화시키면서 AS-AQ 펄프를 제조한 결과는 Table 11과 같다.

증해시간을 연장함에 따라 총수율은 약간 감소

하는 경향이었고, Kappa No.도 마찬가지로 0.5 정도씩 감소하여 120분일 때는 7.5였다. 백색도는 약간 증가하는 경향이였다.

상기 결과들을 수율, Kappa No. 및 백색도를 고려하여 볼 때 증해온도 150℃의 경우 적정 증해시간은 120분이였다. 결과적으로 AS 펄프에 AQ를 첨가했을 때 Kappa No.는 2 정도 감소하고, 백색도는 1-2 정도 상승하였다.

3.1.7 AS-Na₂S₂O₃ 펄프

(가) Na₂S₂O₃ 적정 첨가량 구명

Alkaline sulfite-Na₂S₂O₃ 펄프를 제조하기 위하여 활성알칼리농도를 15%로 하고 아황산나트륨과 가성소다 혼합비를 40 : 60으로, 증해온도를 150℃, 증해시간을 60분으로 고정하여, Na₂S₂O₃를 0.5, 1.0, 2.0%로 변화시켜 가면서 적정 첨가량을 구명코저 실험한 결과는 Table 12와 같다.

무첨가시와 비교시 총수율은 Na₂S₂O₃를 0.5% 첨가했을 때 크게 상승하여 49.1%를 나타냈고 그 이상으로 첨가했을 때는 약간 감소하는 경향이였다. Kappa No.는 약간 감소하였으나, 그 효과는 미미하였다. 한편 백색도는 1~2 정도 증가했을 뿐 크게 증가하지 않았다. 결과적으로 Na₂S₂O₃를 첨가함에 따라 수율은 증가하고,

Table 11. Total yield, Kappa No. and brightness of Alkaline sulfite-AQ pulps made from rice straw

Cooking temperature (℃)	Cooking time (min.)	Total yield (%)	Kappa No.	Brightness
150	60	47.5	8.4	34.1
	90	46.6	8.0	34.7
	120	46.8	7.5	35.0

* Active alkali : 15% (as Na₂O), Na₂SO₃ : NaOH = 40 : 60, addition quantity of AQ : 0.05% (on rice straw), Rice straw/liquor : 1/10

Table 12. Total yield, Kappa No. and brightness of Alkaline sulfite- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ pulps made from rice straw

Addition quantity of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (%)	Total yield (%)	Kappa No.	Brightness
0	47.3	9.6	32.3
0.5	49.1	9.3	33.3
1.0	48.0	9.3	33.8
2.0	48.2	9.5	34.8

* Active alkali : 15% (as on Na_2O), Na_2SO_3 : NaOH = 40 : 60, Cooking temperature : 150℃, Cooking time : 60 min., Rice straw/liquor : 1/10

Table 13. Total yield, Kappa No. and brightness of Alkaline sulfite- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ pulps made from rice straw

Cooking temperature (℃)	Cooking time (min.)	Total yield (%)	Kappa No.	Brightness
150	60	49.1	9.3	33.3
	90	48.3	8.7	33.4
	120	48.1	8.5	33.2

* Active alkali : 15% (as Na_2O), Na_2SO_3 : NaOH = 40 : 60, addition quantity of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: 0.5% (on rice straw), Rice straw/liquor : 1/10

Kappa No.는 감소되었다.

상기 결과를 수율, Kappa No. 및 백색도를 고려하여 불 때 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 적정 첨가량은 0.5%이었다.

(나) AS- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 펄프제조

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 를 적정량인 0.5% 첨가하고 증해시간을 60, 90, 120분으로 변화시키면서 AS- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 펄프를 제조한 결과는 Table 13과 같다.

증해시간을 연장함에 따라 총수율은 1% 정도 감소되었다. Kappa No.도 감소하는 경향을 보였는데, 90분 이후에는 감소폭이 그다지 크지 않았다. 또한 증해시간 연장에 따른 백색도 향상은

거의 없었다.

상기 결과들을 수율, Kappa No. 및 백색도를 고려하여 불 때 증해온도 150℃의 경우 적정 증해시간은 90분이었다.

3.1.8 AS- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 펄프

(가) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 적정 첨가량 구명

Alkaline sulfite- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 펄프를 제조하기 위하여 활성알칼리농도를 15%로 하고 아황산나트륨과 가성소다 혼합비를 40 : 60으로, 증해온도를 150℃, 증해시간을 60분으로 고정하여, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 를 1.0, 2.0, 3.0, 4.0%로 변화시켜 가면서 적정 첨가량을 구명코저 실험한 결과는

Table 14. Total yield, Kappa No. and brightness of Alkaline sulfite- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ pulps made from rice straw

Addition quantity of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (%)	Total yield (%)	Kappa No.	Brightness
0	47.3	9.6	32.3
1.0	47.8	10.5	32.0
2.0	49.6	9.9	34.9
3.0	51.3	9.2	33.7
4.0	48.8	8.8	33.3

* Active alkali : 15% (as Na_2O), Na_2SO_3 : NaOH = 40 : 60, Cooking temperature : 150℃, Cooking time : 60 min., Rice straw/liquor : 1/10

Table 14와 같다.

총수율은 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 의 첨가량을 증가시키에 따라 점차 증가하여 3.0% 첨가시 51.3%에 달하였고, 4.0%를 첨가했을 때는 감소하는 결과를 보였다. 또한 Kappa No.는 1.0% 첨가시는 무첨가시보다 높았으나 그 이후에는 점점 감소하여 4.0% 첨가시에는 8.8까지 감소하였다. 또한 백색도는 32.0-34.9 범위를 나타내 그 효과는 미미하였다. 결과적으로 AS에 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 를 첨가함에 따라 수율은 증가하였고, Kappa No.는 감소되었다.

상기 결과를 수율, Kappa No. 및 백색도를 고려하여 불 때 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 적정 첨가량은 3.0%이었다.

(나) AS- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 펄프제조

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 를 적정량인 3.0%를 첨가하고 증해시간을 60, 90, 120분으로 변화시키면서 AS- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 펄프를 제조한 결과는 Table 15와 같다.

증해시간을 연장함에 따라 총수율은 51.3, 49.2, 48.2%로 점차 감소하는 경향이었고, Kappa No.는 90분 증해시 8.2로 감소하였으며 그 이후에는 같은 수준을 보였다. 백색도는 큰 변화 없이 34 내외였다.

상기 결과들을 수율, Kappa No. 및 백색도를

고려하여 불 때 증해온도 150℃의 경우 적정 증해시간은 90분이었다.

3.1.9 Kraft 펄프

(가) 적정 황화도 구명

Kraft 펄프를 제조하기 위하여 활성알칼리농도를 15%, 증해온도 150℃, 증해시간을 60분으로 고정하고, 황화도를 5, 10, 15, 20, 25%로 변화시켜 가면서 적정 황화도를 구명코저 실험한 결과는 Table 16과 같다.

총수율은 황화도가 5%일 때 44.0%이었는데, 약간 감소하다가 증가하여 황화도간에 큰 차이가 없었다. Kappa No.는 황화도가 25%일 때 8.0까지 감소하였으나 황화도간의 차이는 극히 적었으며, 백색도는 무첨가시보다 감소하는 경향을 보였다. 결과적으로 Soda 펄프와 비교하여 불 때 수율은 큰 변화가 없었고, Kappa No.는 2 정도 감소되었다.

상기 결과를 수율, Kappa No. 및 백색도를 고려하여 불 때 적정 황화도는 5%이었다.

(나) Kraft 펄프제조

황화도를 적정량인 5%로 하고 증해시간을 60,

Table 15. Total yield, Kappa No. and brightness of Alkaline sulfite- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ pulps made from rice straw

Cooking temperature (℃)	Cooking time (min.)	Total yield (%)	Kappa No.	Brightness
150	60	51.3	9.2	33.7
	90	49.2	8.2	33.7
	120	48.2	8.2	34.4

* Active alkali : 15% (as Na_2O), Na_2SO_3 : NaOH = 40 : 60, addition quantity of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$: 3.0% (on rice straw), Rice straw/liquor : 1/10

Table 16. Total yield, Kappa No. and brightness of Kraft pulps made from rice straw

Sulfidity(%)	Total yield (%)	Kappa No.	Brightness
0	43.9	10.2	30.0
5	44.0	8.4	28.9
10	43.0	8.8	27.7
15	43.7	8.5	28.2
20	44.6	8.8	28.2
25	44.6	8.0	28.1

* Active alkali : 15% (as Na_2O), Cooking temperature : 150℃, Cooking time : 60 min., Rice straw/liquor : 1/10

Table 17. Total yield, Kappa No. and brightness of Kraft pulps made from rice straw

Cooking temperature (°C)	Cooking time (min.)	Total yield (%)	Kappa No.	Brightness
150	60	44.0	8.4	28.9
	90	44.9	7.6	29.8
	120	45.0	7.6	31.9

* Active alkali : 15% (as Na₂O), Sulfidity : 5%, Rice straw/liquor : 1/10

90, 120분으로 변화시키면서 Kraft 펄프를 제조한 결과는 Table 17과 같다.

증해시간을 연장함에 따라 총수율은 큰 차이 없이 비슷하였고, Kappa No.는 90분일 때 7.6까지 감소하였는데 그 이상에서는 감소 효과가 없었다. 한편 백색도는 시간연장에 따른 효과가 약간 있었는데 120분간 증해시 31.9이었다.

상기 결과들을 수율, Kappa No. 및 백색도를 고려하여 볼 때 증해온도 150°C의 경우 적정 증해시간은 90분이었다.

3.2 펄프의 물리적 성질조사

각종 펄프화법으로 제조한 볏짚화학펄프들을 여수도 250 mL CSF로 맞춘 후 평량 60 g/m²로 수초지하여 밀도, 열단장, 파열지수, 인열지수 및 내절도를 측정된 결과는 Table 18과 같다.

Soda 펄프는 증해시간이 연장됨에 따라 열단장은 7.61 km에서 8.89 및 9.23 km로, 파열지수는 6.64 kPa·m²/g에서 6.71 및 7.05 kPa·m²/g로 상승하였고, 인열지수는 증해시간에 따라 24.6~25.5 mN·m²/g 범위를 나타냈다. Soda-AQ 펄프는 AQ 첨가로 인하여 Soda 펄프보다 인열지수를 제외한 강도가 높은 경향이었는데, 열단장은 증해시간이 연장됨에 따라 약간씩 증가하여 9.10 km 정도를 나타냈고, 파열지수는 특별한 경향 없이 6.70 kPa·m²/g 내외를 나타냈다. 인열지수는 Soda 펄프보다 약간 낮은 23.2~23.7 mN·m²/g 범위를 나타냈다. Soda-H₂O₂ 펄프의 열단장은 8.37~8.86 km로서 Soda 펄프와 비슷하거나 높았으며, 파열강도는 5.88~6.59 kPa·m²/g 범위로서 Soda 펄프에 비하여 낮았다. 한편 인열지수는 30 mN·m²/g 정도로서 Soda 펄프보다 높았다. Soda-Na₂S₂ 펄프는 내절도를 제외한 다른 강도들은

Soda 펄프와 비슷한 수준이었다.

AS 펄프는 Soda 펄프보다 각종 강도들이 낮아서 열단장은 6.18~7.93 km, 파열지수는 4.54~5.52 kPa·m²/g 범위를 나타냈고, 인열지수는 23.6~25.3 mN·m²/g을 나타냈다. 그러나 AQ 또는 Na₂S₂O₃를 첨가시에는 AS 펄프보다 각종 강도가 약간씩 향상되었으며, Na₂S₂O₄를 첨가시에는 열단장과 파열지수는 약간씩 향상되었으나, 인열지수는 소폭 감소하였다.

Kraft 펄프의 경우, 열단장은 8.20 km, 파열지수는 6.00 kPa·m²/g 및 인열지수는 24.4~27.1 mN·m²/g 정도를 나타내 Soda 펄프와 비교시 열단장 및 인열지수는 비슷한 수준이었고 파열지수는 1 정도 낮았다.

한편 각 펄프들의 밀도는 특별한 경향 없이 대부분 0.5~0.6 g/cm³ 범위였고, 내절도는 모든 펄프에서 300~1,000회 범위이었는데, 특히 Soda-Na₂S₂ 펄프가 내절도에 있어서는 가장 우수했으며, 증해시간이 연장됨에 따라 대부분 증가하는 경향이였다.

4. 결론

본 연구는 비목질계 섬유자원인 볏짚을 이용하여 고수율 및 저카파가인 화학펄프화법을 개발하고, 펄프의 물리적 성질을 측정하여 비목질계 섬유자원의 이용분야에 필요한 기초자료를 얻고자 실험한 결과 얻은 결론은 다음과 같다.

볶짚을 이용하여 Soda, Soda-AQ, Soda-H₂O₂, Soda-Na₂S₂, AS, AS-AQ, AS-Na₂S₂O₃, AS-Na₂S₂O₄, Kraft 펄프를 제조하였을 때, 고수율, 저카파가의 펄프를 얻을 수 있는 방법은 Soda-Na₂S₂와 AS-Na₂S₂O₄법이였다.

펄프의 물리적 성질에 있어서, 열단장은 Soda 펄프 및 Soda에 각종 첨가물을 넣어서 펄핑했을

Table 18. Physical properties of chemical pulps made from rice straw

Pulp	Cooking time(min.)	Density (g/cm ³)	Breaking length(km)	Burst index (kPa · m ² /g)	Tear index (mN · m ² /g)	Folding endurance(times)
Soda	60	0.57	7.61	6.64	25.4	408
	90	0.50	8.89	6.71	25.5	498
	120	0.54	9.23	7.05	24.6	533
Soda-AQ	60	0.52	9.02	6.77	23.2	559
	90	0.55	9.11	6.82	23.3	674
	120	0.58	9.19	6.69	23.7	967
Soda-H ₂ O ₂	60	0.51	8.37	5.88	29.9	833
	90	0.60	8.86	6.23	29.6	854
	120	0.51	8.54	6.59	30.2	916
Soda-Na ₂ S ₂	60	0.56	8.16	6.63	24.3	616
	90	0.53	8.43	6.54	23.4	729
	120	0.56	8.60	6.85	26.4	1,036
AS	60	0.54	6.18	4.54	23.6	327
	90	0.50	7.93	5.52	24.9	366
	120	0.49	7.52	5.32	25.3	325
AS-AQ	60	0.55	7.74	5.91	25.1	533
	90	0.56	7.85	6.03	26.9	539
	120	0.53	8.11	6.28	30.9	556
AS-Na ₂ S ₂ O ₃	60	0.54	7.71	5.69	23.6	528
	90	0.54	7.79	5.80	24.8	786
	120	0.46	7.98	6.01	24.5	854
AS-Na ₂ S ₂ O ₄	60	0.52	7.83	5.99	21.8	609
	90	0.54	7.57	6.12	22.8	667
	120	0.52	7.90	6.33	23.0	793
Kraft	60	0.55	8.03	5.94	24.4	598
	90	0.55	8.26	6.12	27.1	571
	120	0.59	8.22	6.09	26.7	758

* Alkali(based on Na₂O) : 15%, Cooking temperature : 150℃, Freeness : 250 mL CSF

때(7.5-9.2 km)가 AS 펄프 및 AS에 각종 첨가물을 넣은 펄프(6.2~8.1 km)보다 우수하였다. 또한 파열지수도 Soda 펄프 및 Soda에 각종 첨가물을 넣어서 펄핑했을 때(6.0~7.0 kPa · m²/g)가 AS 펄프 및 AS에 각종 첨가물을 넣었을 때(4.5~6.3 kPa · m²/g)보다 우수한 경향을 보였다. 한편 인열지수는 펄핑 방법간에 차이를 보이면서 21.8~30.9 mN · m²/g 범위를 나타냈다.

인 용 문 헌

1. Kobayashi, Y., Tappi J. 69(6):1 (1986).
2. 임기표, 펄프 · 종이기술 15(2):31 (1983).
3. Aravamuthan, R., and I. Yayin, Tappi J. 76(1):145 (1992).
4. Fujii, Y., J.-I. Azuma, R. H. Marchessault, F. G. Morin, S. Aibara, and K. Okamura, *Holzforchung* 47(2):109 (1993).
5. Giovanni, G.-S., A. D. Annibale, G. Perani, A. Porri, F. Pastina, V. Minelli, N. Vitale, and A. Gelsomino, *Tappi J.* 77(6):151 (1994).
6. Granfeldt, T., O. Danielson, S. Norden, and K. Gunner Ryrberg, *Tappi J.* 71(11):54 (1988).
7. Perdue, Jr. R. E., and H. J. Niechlag, *Tappi J.* 44(11):776 (1961).
8. Sharma, Y. K., R. Dhawan, and B. G. Karira, *Indian Forester* 110(4):401 (1984).