

## 소나무 수피의 총합적 이용(제7보)

- 소나무 수피 AS-AQ 증해폐액의 탈묵제로서의 적용 가능성 -

문성필<sup>†</sup> · 박성천

(2001년 9월 8일 접수; 2001년 12월 10일 채택)

### Utilization of Pine Bark (Part 7)

- Applicability of Spent Liquor Obtained from Alkaline Sulfite-Anthraquinone (AS-AQ) Cooking of Pine Bark as a Deinking Agent -

Sung Phil Mun<sup>†</sup> and Sung Chun Park

(Received on September 8, 2001; Accepted on December 10, 2001)

#### ABSTRACT

The spent liquor (BSL) obtained from alkaline sulfite-anthraquinone (AS-AQ) cooking of pine bark was applied as a deinking agent. In the ONP deinking system, although BSL removed the small size of ink particles ( $\geq 12.5 \mu\text{m}$ ), it did not improve the brightness of pulp. The brightness of pulp slightly improved when treated with BSL at 150~180°C. However, the brightness of the pulp was lower than that of a commercial deinking agent (oleic acid). It seems that BSL treated with a high temperature still had a high dispersing ability on the ink particles. Intensive oxidations were introduced, and remarkable deinking effects were observed at 13 kgf/cm<sup>2</sup> oxygen pressure, 160°C and 2 h. When BSL treated at 13 kgf/cm<sup>2</sup> oxygen pressure, 170°C and a time period of 30~90 min is added to the pulp, at 0.1% or lower, the deinking effect became higher than that of oleic acid. On the other hand, additional alkali treatments during the oxidation procedure did not improve the brightness. Conclusively, this work showed that BSL has a possibility as a deinking agent when oxidized. However, since the oxidized BSL still had a high dispersing ability and lower molecular weight, several modifications need to be done in the near future in order to be applied as a high quality deinking agent.

*Keywords: deinking agent, BSL, ONP, alkaline sulfite-AQ cooking, oleic acid*

---

• 본 연구는 95 농림 수산 기술개발사업(첨단기술개발 과제)의 연구비 지원으로 수행되었음.  
• 전북대학교 농업과학기술 연구소(농과대학 산림과학부 임산공학전공)(The Institute of Agricultural Science & Technology (Division of Forest Science, College of Agriculture), Chonbuk National University, Chonju 561-756, Korea).  
† 주저자(Corresponding author): e-mail: msp@moak.chonbuk.ac.kr

## 1. 서론

고지의 리사이클링에 있어서 일차적인 과정은 탈묵이며, 이것은 섬유로부터 잉크를 분리하거나 이들을 제거하는 것이다. 계면활성제와 알칼리성 시약과 같은 탈묵제는 잉크와 섬유를 쉽게 분리시킬 뿐 아니라 기계적인 힘의 혼합에 의해서 잉크입자를 보다 용이하게 제거할 수 있다. 탈묵방법에는 부상법과 세척법의 두 가지 방법이 있다. 부상법의 경우 섬유로부터 분리된 잉크입자는 공기포에 흡수되고 반응조의 표면으로 상승하여 제거된다. 세척법에서는 소수성을 가진 잉크의 입자는 세척수와 함께 제거된다.<sup>1,2)</sup> 현재 국내에서 일반적으로 사용되는 탈묵방법은 부상법이다. 부상법의 초기단계인 펄핑 과정에서 잉크막은 섬유 표면으로부터 효과적으로 탈리되어 적절한 크기의 입자로 분산되어야 한다. 분산된 잉크입자들은 부상법에 의해 펄프로부터 제거될 수 있다. 이 과정에서 잉크입자는 기포와 충돌해야 하는데, 이 단계는 잉크입자와 기포의 크기에 의존한다. 다음 단계로서 충돌한 잉크입자는 기포에 부착되어 안정한 복합체를 형성함으로써 표면으로 부상할 수 있어야 한다.<sup>3,4)</sup>

한편 저자 등은 기계펄프공장이나 MDF 공장에서 대량으로 파생되는 소나무 수피를 효율적으로 이용하기 위하여 다양한 아황산염 증해조건을 검토하였다. 그 결과 알칼리성 아황산염-안트라퀴논(AS-AQ) 증해가 수피 탈리그닌에 가장 적합하였으며, 90% 이상의 탈리그닌이 가능하였다. 본 수피의 AS-AQ 증해폐액은 1,200~1,800 정도의 분자량을 가지고 있었으며, 시판 목재 리그닌설폰산염보다 1.8배나 높은 페놀성 수산기 함량을 나타내었다.<sup>5,6)</sup> 이러한 수피 AS-AQ 증해 폐액은 리그닌 및 그 관련물질이 부분적으로 설펜화되어 있어 소수성과 친수성이 같은 분자 내에 공존하는 계면활성작용을 나타내고, 또한 다량의 페놀성 수산기로 인하여 잉크의 흡착 및 분산을 나타낼 것으로 생각되었다. 또한 이러한 물질들이 탈묵시 적절한 기포를 생성시켜 소수성인 잉크입자를 잘 분산시켜 셀룰로오스 섬유로부터 잉크입자를 효과적으로 분리해낼 것으로 생각되었다.

따라서 본 연구는 수피 AS-AQ 증해폐액과 및 이들 폐액을 다양한 조건하에서 전처리하여 제조한 것을 고지 탈묵제로서의 적용 가능성을 검토하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 수피의 AS-AQ 증해 및 폐액의 조제

한솔제지 전주공장(현 Pan Asia Paper Korea)에서 입수한 소나무(*Pinus densiflora* Sieb. et Zucc.) 수피를 풍건하고 1 × 1 cm의 체로 쳐서 모래 등의 불순물을 제거한 후 증해에 사용하였다. 500 g(o.d)의 수피를 5 L 용량의 회전식 다이제스터(한국 화학연구소 제작)에 넣고, 승온 90분, 증해온도 180℃, 증해시간 180분, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 30%(as Na<sub>2</sub>O), NaOH 7.4%(as Na<sub>2</sub>O), AQ 0.2%(on bark)의 조건으로 증해를 실시하였다. 증해 후 내용물은 면자루에 옮겨 폐액과 잔사를 분리시킨 후 폐액을 분무건조(제우기계 제작, 운전조건: 25,000 rpm, 2 L/hr, 분무입구 170℃, 사이클론부 90℃)하여 분말화하였다. 이들 분무건조분말은 BSL로 약술하였다. 또한 이들 BSL의 부분적인 변성을 행하기 위하여 Table 1의 조건으로 처리하였다. 처리 후의 시료는 동결건조하여 사용하거나 그대로 신문고지 탈묵에 도입하였다.

Table 1. Oxidation conditions of BSL

BSL (g)	20
Reaction time (min.)	30~120
Temperature (°C)	160~180
Liquor ratio	5
O <sub>2</sub> (kgf/cm <sup>2</sup> )	10~13
NaOH (N)	0~3

### 2.2 탈묵시험

#### 2.2.1 고지의 해석

고지는 한국일보에서 발행된 신문으로서 2개월이 경과하지 않은 것을 사용하였다. 먼저 신문고지 500 g(o.d)을 고농도 펄퍼(한국 화학연구소 제작)에서 지료농도 10%로 하여 25분 간 해리시킨 후 탈수기로 탈수하였다. 그 후 고지를 Hovart 교반기로 10분 교반하고 4℃에 보관한 후 탈묵 실험용 고지로서 사용하였다.

#### 2.2.2 탈묵

고지의 해리는 교반기를 이용하였으며 그 조건은 Table 2에 나타내었다. 해리 후 2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>을 첨가하

**Table 2. Repulping conditions of ONP**

Time (min.)	10
Temperature (°C)	45
Consistency (%)	1.0
NaOH (% on pulp)	1.0
Na <sub>2</sub> O · nSiO <sub>2</sub> (% on pulp)	2.0

여 pH를 8.5~9.0으로 조절하고, 플로우테이션 셀에 지료농도 1%, 질소 4 L/min, 45°C의 조건으로 5분간 탈묵을 실시하였다. 탈묵시의 물은 일정경도에서 실험하기 위하여 증류이온교환수를 사용하였으며, 경도는 염화칼슘을 사용하여 200 ppm으로 조절하였다.

탈묵 후 플로우테이션 셀에서 제거된 잉크부분은 No. 6의 종이필터로 여과하고 105±2°C의 건조기에서 건조하여 탈묵 수율을 측정하였다.

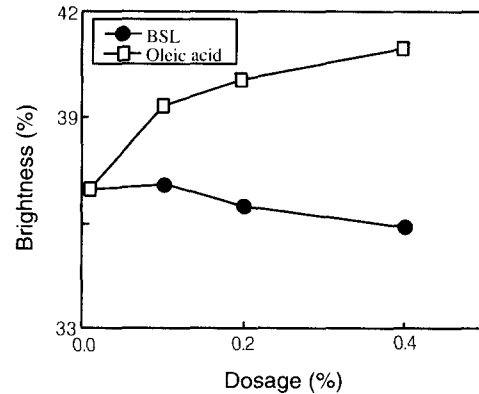
### 2.2.3 탈묵효과의 판정

탈묵효과를 평가하기 위하여 화상분석법<sup>7)</sup>을 도입하였다. 즉 탈묵한 고지 펄프로부터 직경 5 cm의 원형시트를 제조하고 시트 표면의 잉크입자 크기를 화상분석기(범미 유니버서사)로 측정하였다. 측정은 일정 조도 및 일정 배율에서 행하였으며, 여기서 얻어진 결과로부터 잉크제거 효율, 잉크입자의 개수, 분포 등에 대하여 종합적으로 검토하였다. 탈묵 전후의 백색도는 백색도 측정기(TECHNIBRITE™ MICRO TB-1C)로 측정하였다.

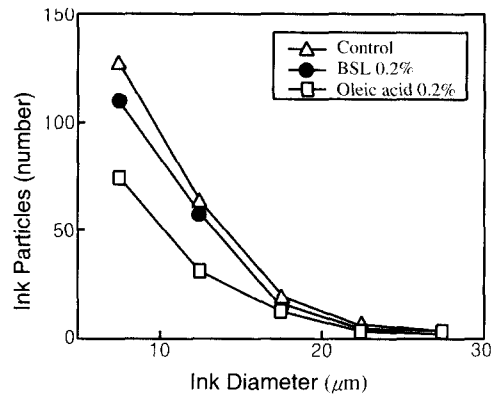
## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 BSL의 탈묵효과

화학적 전처리를 행하지 않은 BSL을 직접 탈묵제로서 적용시켰을 경우 첨가량에 대한 백색도 변화에 대하여 Fig. 1에 나타내었다. BSL을 직접 탈묵제로 사용하였을 경우 첨가량이 증가될수록 백색도가 저하하는 경향을 나타내었다. 이것은 BSL 자체가 진한 갈색을 띠고 있으므로 펄프의 해리 및 탈묵시 BSL 입자가 펄프에 착색하여 백색도를 저하시키는 것으로 사료되었다. 이러한 결과를 보다 상세하게 검토하기 위하여 화상분석기를 사용하였다. 일반적으로 시트상에 잉크 미립자가 많이 존재하면 백색도는 저하하는 경향을 나타낸다. 그러나 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 본 BSL를 사용하면 control보다 잉크입자의 개수나 5~15 μm 크

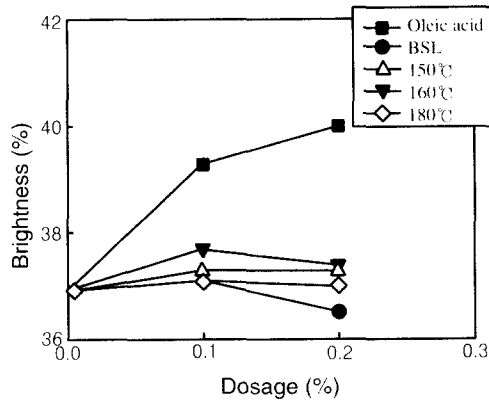


**Fig. 1. Effect of untreated BSL on the brightness of pulp.**



**Fig. 2. Size distribution of ink particles after flotation.**

기의 소형 잉크입자의 수가 적음에도 불구하고 백색도가 낮았다. 이러한 결과는 BSL 자체만으로도 탈묵능력을 가지지만, 상술한 것처럼 BSL의 부분적인 흡착에 그 원인이 있다고 생각되었다. 한편 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 시판 탈묵제인 올레인산과 같은 지방산의 경우 잉크입자의 제거성능이 뛰어나 첨가량의 증가와 함께 전체적인 백색도 증가가 관찰되었다. 이상의 결과로부터 무처리 BSL의 경우 탈묵시 잉크의 분산효과만을 증가시켜 주기 때문으로 생각되었다. 따라서 BSL 중에 존재하는 리그닌 및 그 관련물질의 설폰화물을 부분적으로 탈설폰화와 같은 부분 변성을 행하여 소수성을 증가시키거나 기포성을 향상시킬 수 있다면, 탈묵효과가 개선될 것으로 사료되었다. 따라서 이하 BSL을 고온 산화처리하여 그 탈묵 특성을 검토하고자 하였다.



**Fig. 3. Effect of BSL treated with various reaction temperature on the brightness of pulp.**  
 Note: Reaction time: 60 min.

### 3.2 BSL의 산화 전처리에 의한 탈묵효과

목재 리그닌설폰산염의 산화처리에 의하여 고지의 탈묵 및 사이즈도 향상이 가능하다는 것이 이미 알려져 있다.<sup>8,9)</sup> 따라서 본 연구에서도 이러한 산화처리에 의하여 고지의 탈묵 특성이 개선될 것으로 생각하여 BSL을 다양한 조건하에서 전처리를 실시하였다. 즉, (1) 전처리온도의 영향, (2) 산소도입에 의한 전처리, (3) 알칼리 및 산소도입에 의한 전처리 효과를 검토하여 이 중 가장 탈묵 특성이 뛰어난 조건을 도출하고자 하였다.

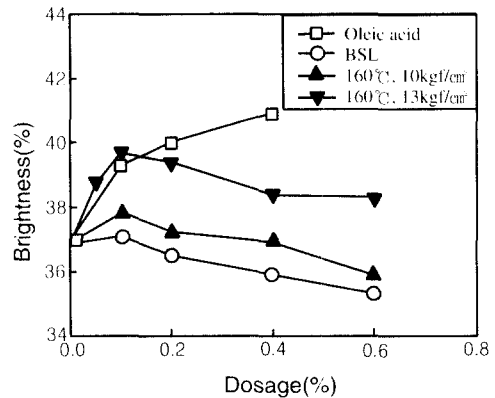
#### 3.2.1 고온 전처리 효과

설폰화도 및 페놀성 수산기 함량이 높은 BSL의 화학적 변성을 위하여 150°C에서 180°C까지 다양한 온도조건에서 처리하였다. BSL은 실험부에서 기술한 것처럼 알칼리성 아황산염-AQ 증해액을 그대로 분무 건조한 것이므로 강알칼리성이다. 따라서 공기의 존재 하에서 고온으로 처리함에 의하여 부분 산화분해 반응이 일어나 소수성 증가에 의한 탈묵성능의 개선이 가능할 것으로 생각하였다. 무처리 BSL의 경우 전술한 것처럼 첨가량의 증가에 따라 도리어 백색도의 저하가 관찰되었으나, BSL을 다양한 온도조건하에서 2시간 처리한 결과 Fig. 3에 나타난 것처럼 극히 낮았지만, 일부 백색도의 향상이 관찰되었다. 그중 160°C의 처리 온도와 0.1%의 첨가조건에서 가장 높은 백색도 향상이 관찰되었지만, 동일 첨가량에서 시판 올레인산에 비하여 아직 현저하게 그 효과가 떨어졌다. 이러한 결

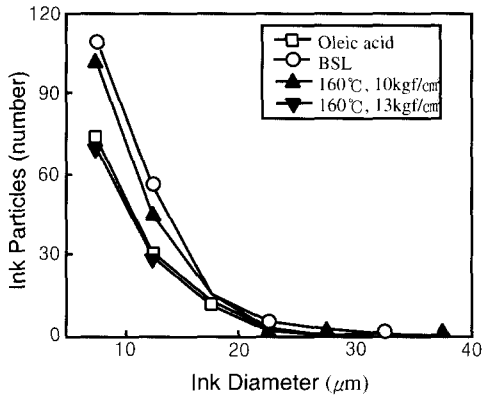
과는 BSL의 고온처리만으로 충분한 변성이 이루어지지 않았기 때문으로 생각되었다. 따라서 보다 양호한 탈묵효과를 기대하기 위해서는 BSL에 대하여 보다 강력한 산화처리가 필요할 것으로 생각되어 이하 고온 하에서 산소도입에 따른 탈묵효과를 검토하였다.

#### 3.2.2 고압산소처리 효과

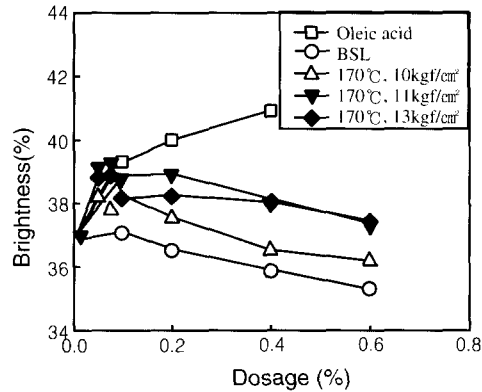
상술한 것처럼 160°C의 처리조건에서 약간의 탈묵 성능 향상이 관찰되어 처리 기준온도를 160°C로 하고 고압산소를 도입하여 탈묵효과를 검토하였다. Fig. 4에 나타난 것처럼 BSL을 160°C, 도입 산소압 10 kgf/cm<sup>2</sup>에서 2시간 처리한 경우 무처리 BSL보다 약간의 백색도 향상이 관찰되었다. 그러나 여전히 첨가량의 증가와 함께 백색도 저하가 관찰되었다. 한편, 산소압을 13 kgf/cm<sup>2</sup>의 조건으로 하면, Fig. 4에 나타난 것처럼 10 kgf/cm<sup>2</sup>의 그것보다 현저한 백색도 증가가 일어났다. 이러한 백색도의 증가는 0.1% 이하에서 현저하였으며, 비교로서 나타난 시판 지방산계와 거의 유사하였다. 즉, 160°C에서 고압산소처리에 의한 산화가 매우 효과적이라는 것을 알 수 있었다. 그러나 투입량을 늘리면 여전히 백색도의 저하가 관찰되었다. Fig. 5는 탈묵 후 제조한 시트의 잉크입자 분포를 화상분석기로 분석한 결과를 나타내었다. 일반적으로 플로테이션 셀에 공급되는 잉크입자의 크기는 1~30 μm 정도이며, 전체 95%가 1~13 μm의 것이라고 알려져 있다.<sup>10)</sup> 본 결과에서도 대부분 20 μm 이하의 잉크입자가 대부분인 것을 알 수 있다. 산소압력을 10 kgf/cm<sup>2</sup>에서 탈묵하면, 20 μm 이하의 작은 잉크입자가 약간



**Fig. 4. Effect of BSL treated with two oxygen pressure on the brightness of pulp.**  
 Note: Reaction time: 120 min.



**Fig. 5. Size distribution of ink particles after flotation with oxidized BSL.**  
**Note: Dosage: 0.2% on pulp, Reaction time: 120 min.**

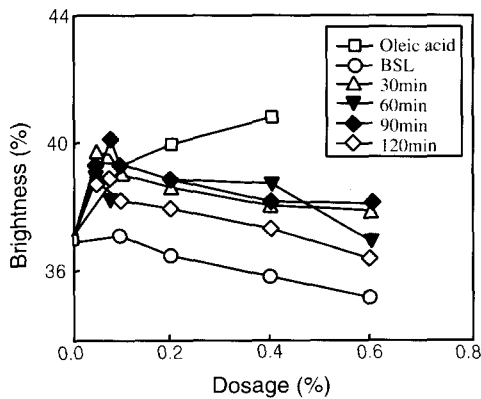


**Fig. 6. Effect of BSL treated with various oxygen pressure on the brightness of pulp.**  
**Note: Reaction time: 120 min.**

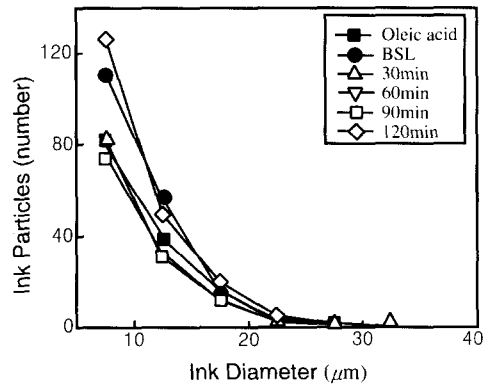
감소하였으나, 여전히 많이 존재하였다. 그러나 산소 압력을 13 kgf/cm<sup>2</sup>으로 올리면, 12.5 μm의 잉크입자가 약 50% 감소하였으며, 10 μm 이하의 것도 현저하게 감소하였다. 비교로서 나타낸 올레인산도 유사한 효과를 나타내어 동일 첨가량에서 고압산소처리하여 얻어진 BSL의 경우 미세잉크 입자 제거에 매우 효과적이라는 것을 알 수 있다. 이와 같은 미세잉크 입자의 제거에 의하여 펄프의 백색도가 증가한 것으로 사료되었다.

Fig. 6은 처리온도를 10°C 증가시켜 170°C로 하고 다양한 산소압 조건하에서 전처리한 BSL의 탈묵효과를 나타내었다. 본 결과에서도 0.1% 이하의 저농도 첨가 조건에서 양호한 탈묵효과를 나타내었으나, 첨가량

증가와 더불어 여전히 백색도의 감소가 관찰되었다. 또한 잉크입자의 제거효율도 전술한 160°C의 그것보다 개선되지 못하고 도리어 약간 나빠지는 경향을 나타내었다. 이러한 원인은 이들 조건이 너무 과격하여 도리어 탈묵에 마이너스 효과를 가져온 것으로 생각하여 반응시간에 대한 검토를 수행하였다. Table 3에 나타난 것처럼 170°C, 13 kgf/cm<sup>2</sup>에서 60~90분 처리한 BSL의 경우 0.05~0.2% 첨가하면 올레인산과 높거나 유사한 잉크제거 효율을 나타내었다. 또한 본 Table 3 및 Fig. 7에 나타난 것처럼 백색도에 있어서도 0.1% 이하의 첨가일 경우 올레인산의 효과를 약간 능가하였다. 이러한 것은 Fig. 8에 나타난 것처럼 20



**Fig. 7. Effect of reaction time on the brightness of pulp during oxidation of BSL.**  
**Note: Reaction temperature: 170°C, Oxygen pressure: 13 kgf/cm<sup>2</sup>.**



**Fig. 8. Size distribution of ink particles after flotation with oxidized BSL at various reaction time.**  
**Note: Reaction temperature: 170°C, Oxygen pressure: 13 kgf/cm<sup>2</sup>, Dosage: 0.2% on pulp.**

**Table 3. Effect of reaction time on yield, brightness and ink removal efficiency**

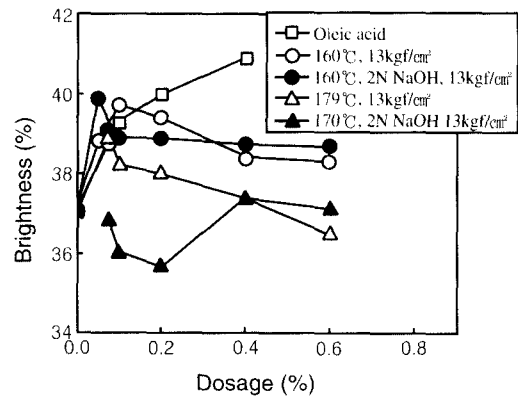
	Dosage (%)	Yield (%)	Brightness (%)	Ink removal efficiency (%)
Oleic acid	0.1	96.7	39.3	30.4
	0.2	97.2	40.0	34.8
	0.4	96.5	40.9	41.7
170°C, 13kgf/cm <sup>2</sup> 30 min	0.05	97.7	39.7	24.0
	0.075	97.0	39.7	29.6
	0.1	97.7	39.0	33.3
	0.2	97.4	38.6	32.1
	0.4	97.3	38.1	32.1
	0.6	97.2	38.0	33.3
	170°C, 13kgf/cm <sup>2</sup> 60 min	0.05	97.3	39.0
0.075		97.6	38.3	33.3
0.1		97.2	39.3	34.6
0.2		97.2	38.8	30.8
0.4		97.0	38.8	33.3
0.6		97.2	37.1	25.9
170°C, 13kgf/cm <sup>2</sup> 90 min	0.05	96.8	39.4	33.3
	0.075	97.5	40.1	33.3
	0.1	96.8	39.4	34.6
	0.2	96.9	38.9	34.6
	0.4	97.2	38.2	33.3
	0.6	97.0	38.2	34.6

μm 이하의 미세잉크 입자의 제거 또한 반응시간을 줄임에 의하여 개선됨을 알 수 있었다. 즉, 반응시간을 줄임에 의하여 탈묵에 필요한 소수성 및 친수성기의 균형이 이루어진 것으로 사료되었다. 그러나 첨가량을 증가시키면 여전히 백색도가 감소하여 이후 이러한 고온 고산소압 조건하에서 알칼리 농도를 증가시켜 그 효과를 검토하였다.

### 3.2.3 알칼리 처리 효과

상술한 바와 같이 BSL의 산화처리에는 160°C 또는 170°C에서 산소압 13 kgf/cm<sup>2</sup>이 효과적이었지만, 일정 첨가량 이상에서는 백색도가 향상되지 않았다. 따라서 이러한 단점을 해결하기 위하여 BSL의 산화시 알칼리 농도를 증가시켜 그 개선 가능성을 타진하였다. 검토조건은 상술한 것처럼 고온 고압에서의 장시간 산화는 오히려 탈묵효과를 감소시키므로 반응온도는 160°C로 하였다. 그 결과 Fig. 9에 나타낸 바와 같이 160°C에서 알칼리를 첨가한 경우 0.05%까지 백색도가 급속하게 증가하여 비교로서 나타낸 올레인산의 0.2% 첨가와 거의 유사하였다. 그러나 이후 약간 감소

하여 0.6%까지 첨가하여도 백색도는 더 이상 개선되지 않았다. 즉, BSL의 산화시 알칼리 첨가조건의 강화에 의하여 알칼리를 첨가하지 않은 것 보다 소량의 첨가로 높은 백색도에 도달한다는 것을 알 수 있었다. 170°C, 13 kgf/cm<sup>2</sup>에서 알칼리 첨가한 경우 Fig. 9에



**Fig. 9. Effect of alkali addition to BSL during oxidation stage.**

**Note: Reaction time: 120 min.**

나타낸 것처럼 오히려 알칼리를 첨가하지 않을 경우보다 낮은 백색도를 나타내거나 무처리의 BSL보다 낮아지는 경향이 있어 170℃에서의 알칼리 처리는 가혹한 조건임을 알 수 있었다. 따라서 산화시 알칼리의 도입은 BSL의 산화처리에 어느 정도 도움을 주지만, 너무 가혹한 조건에서는 오히려 역효과를 나타낸다고 생각되었다.

이상의 결과로부터 산화 BSL의 경우 0.05~0.1%의 낮은 첨가량에서 시판 지방산계 탈묵제와 유사한 효과를 나타내므로 탈묵제로서의 이용 가능성이 충분히 있다고 생각할 수 있다. 그러나 일정량 이상의 첨가시 백색도가 향상되지 않는다는 문제점이 여전히 남아 있다. 이러한 문제점은 이전에 저자 등이 보고한 것처럼 수피 BSL의 분자량이 2,000 이하로 목재 리그닌설폰산염보다 매우 작아 잉크입자의 흡착을 위한 소수성 부분이 제한되기 때문으로 사료된다. 또한 여기에는 나타내지 않았지만, 산화 후에도 여전히 높은 설폰화도에 의하여 분산효과가 별로 저하되지 않는다는 데에도 그 문제가 있다고 생각되었다. 따라서 BSL의 고성능 탈묵제로서의 이용을 위해서는 이러한 산화도 필요하지만, 소수성 사슬의 도입 등과 같은 화학적 수식을 통하여 최적 탈묵을 위한 소수성기와 친수성기의 균형에 대하여 더욱 검토해야 할 것은 물론 근래 많이 사용되고 있는 비이온성 계면활성제와의 비교도 필요할 것으로 생각되었다.

## 4. 결론

소나무 수피 알칼리성 아황산염-AQ 증해폐액의 탈묵제로서 적용 가능성을 검토하였다.

1. BSL의 높은 설폰화도로 인하여 탈묵시 잉크의 분산효과가 큰 것으로 사료되었다.
2. 고온으로 전처리한 BSL을 탈묵제로 적용할 경우, 탈묵펄프의 백색도 향상에 일부 기여하였다.
3. 고온, 고압 산소처리한 BSL 0.1% 이하의 첨가량에서 현저한 백색도 향상이 관찰되었다. 이러한 향상은 미세잉크 입자의 제거가 효율적으로 일어났기 때문으로 생각되었다.
4. 반응온도 170℃, 도입산소 13 kgf/cm<sup>2</sup>, 반응시간 90분으로 처리한 BSL은 올레인산보다 높은 백색

도 및 잉크의 제거효율을 나타내어 탈묵제로서의 이용 가능성을 나타내었다.

5. 저농도뿐만 아니라 고농도에서도 뛰어난 성능의 탈묵제로서의 전환을 위해서는 BSL 중에 존재하는 소수성 및 친수성의 균형 조절 또는 화학적 수식을 통한 공정 등이 추가로 도입되어야 할 것으로 사료되었다.

## 사 사

탈묵에 대한 유익한 토의와 고지 해리를 위하여 펄퍼를 이용하게 해 주신 한국화학연구소 펄프제지실험실에 대하여 감사드립니다.

## 인용문헌

1. 신동소, 고지 리사이클링, 서울대학교 출판부 (1995).
2. Bloom, F. and Heindel, T. J., Mathematical modeling of the flotation deinking process, *Mathl. Comput. Modelling*, 25(5):13 (1997).
3. 김태준, 부상 부유 탈묵방식의 탈잉크 원리, *펄프 · 종이기술*, 25(3):53 (1993).
4. 正水孝二, 田井雄二, フローテーション法脱墨劑の開発 - 脱墨構造に関する考察 -, *紙パ技協誌*, 48(1):18 (1994).
5. 문성필, 박성천, 소나무수피의 총합적 이용(제5보) - 소나무 수피의 알칼리성 아황산염-안트라퀴논에 의한 탈리그닌 -, *목재공학*, 27(2):46 (1999).
6. 문성필, 박성천, 펄프 · 종이기술, 소나무 수피의 총합적 이용(제6보) - 미분쇄 수피의 알칼리성 아황산염-안트라퀴논 증해와 증해폐액의 특성 -, 32(4):66 (2000).
7. Byron, D. J., Nam G. N., and Roland, J. R., Measuring the particle size distribution of residual ink in recycled paper, *Tappi*, 76(10):110 (1993).
8. 山陽國策パルプ, 日本特許公報, 昭51-36,364.
9. 山陽國策パルプ, 日本特許公報, 昭52-48,201.