

전해식 다이제스터에 의한 벚짚펄프 제조에 관한 연구

이 회 철 · 김 철 영 · 김 광 호

인하대학교 공과대학 화학공학과

(접수 1975. 8. 1)

Preparation of Straw Pulp in an Electrolytically Heated Digester

H. C. Lee, C. Y. Kim, and K. H. Kim

Department of Chemical Engineering, Inha University, Incheon 160-02, Korea

(Received August 1, 1975)

요 약

벚짚펄프 제조 다이제스터를 흑연전극을 통해 교류를 흘려주어 슈울열로 가열하고 이때 용액에 넣어준 NaCl의 전해효과를 측정하고, 또 교류와 직류를 교대로 흘려줄때의 효과도 측정하여 제조된 펄프의 성질을 비교 검토하였다.

Abstract

In preparing straw pulp, the digester was heated by an electrical current through the graphite electrodes immersed in the cooking solution. When digestion takes place in the digester, partial electrolysis of NaCl is expected to improve delignification and brightness of the pulp. The resulting properties of the pulp prepared by passing alternating current only were compared with properties of the pulp prepared by passing an alternating current followed by a direct current. The results obtained at the latter conditions showed some improvement from the former method.

1. 서 론

벚짚펄프 제조에 관한 연구는 많이 발표되었으며, 그 제조 장치에 관한 특허^{3~6)}도 많이 있다.

저자가 흥미를 가지게 된 것은 그 제조 장치중 교류를 통하여 그 슈울열로 가열하여 열손실을 적게하고

제조장치의 간단화 및 화학약품의 절약을 동시에 도모하는 특허공보^{3~6)}들이었다. 벚짚펄프 제조 공장에서의 가장 난제의 하나는 벚짚이 무게에 비해 부피가 많아 수송에 문제가 있으며 또한 부패하지 않게 보관하는 문제가 있다. 펄프공장에서 큰 부분을 차지하는 것이 수증기 발생 장치이다.

단일 문헌^{3~6)}의 특허와 같은 결과를 얻을 수 있다면

작은 규모의 전열식증해기를 만들어 단위 부락에 설치하면 위에서 지적한 모든 문제가 해결될 것이며 그 제조원가가 절감될 것으로 생각되었다. 그러나 이 문헌에서 지적한 바와 같이 주파수 60인 교류를 흘렸을때 큰 전해효율을 기대할 수 있는지, 또 전극의 재료를 문헌³⁾에 있드시 강철로 택함이 좋은지를 검토하기 위해 본 실험을 하였고 상압내지 4기압하에서 펄프를 제조할 때의 시간과의 관계, 그리고 교류의 주파수를 바꾸었을 때의 효과 및 교류를 흘린 다음 직류를 흘렸을 때의 결과를 펄프의 리그닌 제거도, 백색도 및 기타 제물성을 측정하여 비교 검토하였다.

2. 실험

2-1. 원 료

본 실험에서는 1974년에 추수한 김포산 벃짚을 2-3cm로 절단하여 가로로 여러쪽으로 쪼개서 시료로 사용하였다. 그 성분분석은 충분히 건조한 벃짚을 60~80mesh로 분쇄하여 분석⁷⁾한 결과가 수분이외는 전부 무수원료에 대한 %로 Table 1.에 나타내었다.

Table 1. Chemical composition of rice straws (wt%)

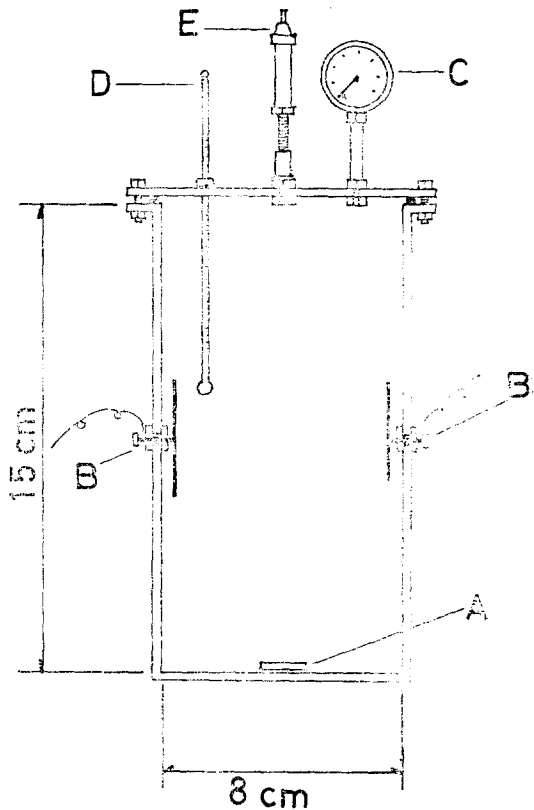
Composition	Water	Ashes	Alcohol-Benzene Extractive	1% NaOH Extractive	Lignin	Pentosan	C&B Cellulose
%	15.28	11.36	6.19	30.32	17.24	26.54	47.71

2-2. 실험장치

본 실험에서 사용한 실험장치는 Fig. 1.에서 보는 바와같이 400ml 들이 반응기로서 여기서 사용한 전극은 고속도강³⁾ 및 흑연전극이었으나 고속도강은 곧 산화되어 용액을 불게하며 펄프도 변색시키므로 흑연전극만을 사용했다.

2-3. 실험방법

15g의 시료를 저울에 달아 반응기에 넣고 Table 2.에서와 같이 NaOH와 NaCl의 여러가지 농도로 만든 용액 280ml를 붓고 교류로 50분 가열하고 직류를 10분간 통하는 조작을 되풀이 하는 방법으로 반응물을 상압하에서 그 비점을 유지시키며 일정한 시간마다 증해한 것을 꺼내어 충분히 증류수로 씻고 여과한 다음 막자 사발에서 잘 숙개고 다시 증류수에 풀어 자체여두에 여지를 깔고 여과한 다음 그위에 여지를 얹어 압착수분을 제거한후 건조하여 조성 및 물성을 조사하였다. 그리고 압력을 2~4atm(abs)로 변화시키며 상기와 동일한 방법으로 실험하였다. 이 방법과 비교하기 위하여 교류가열시 가장좋은 결과를 얻은 NaOH 5% 용액만으로 벃짚을 직화에 의한 가열결과도 측정하였고 교류의 주파수를 교류 발전기를 써서 40, 50 Hz에서 NaOH (5%), NaCl (5%) 용액으로 상압과 그 비점에서 실험하였다.



A : magnetic stirrer B : electrode
C : pressure gauge D : thermometer
E : safety-pin

Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

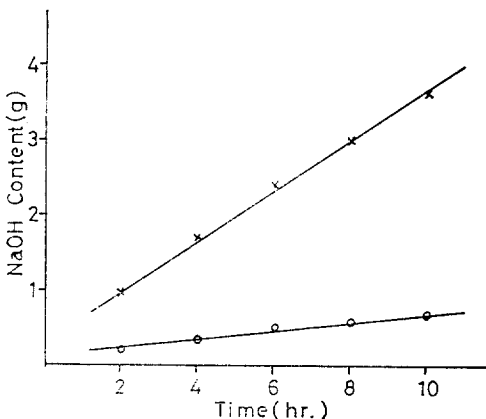
3. 실험결과 및 고찰

중해용액의 조성과 펄프의 백색도 및 전기소모량과의 관계에서 가장 바람직한 조성을 찾기 위해 NaOH와 NaCl의 농도를 달리하여 상압에서 그 용액들의 비점에서 전류의 흐름을 측정하고 8시간 동안 반응시킨 후 (2)항의 실험부분에서 밝힘파와 같은 방법으로 펄프를 뜨고 그 백색도를 측정한 결과가 Table 2. 이다.

이와 같은 용액의 조성에서 교류를 통하여 가열할때 고속도강인 전극은 곧 산화되어 용액을 변색시켰으나 흑연전극을 썼을 때는 아무변화도 생기지 않았다. 이런 이유로 다음 실험은 전부 흑연전극을 사용해서 수행하였다.

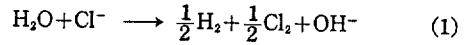
상압에서 반응장치에 NaOH 5%와 NaCl 5% 용액 280ml를 넣고 1.3V, 12A의 전류를 10시간까지 통했을 때와 50분간 교류로 그리고 10분간은 직류 3A를 통했을때의 NaOH의 증가량은 다음 Fig. 2.에서 보는바와 같다.

Fig. 2.에서 보여주는 바와 같이 교류만을 통했을때의 NaOH의 증가량은 거의 무시할 정도의량 이었고 그 효과는 기대난이며 교류로 가열한 후 직류를 교대로 통해 주었을때 NaCl의 일부가 전해되어 다음식과 같이 NaOH와 H₂, Cl₂등이 생기는 것으로 생각된다.

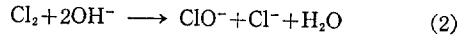


- O : Composition of solution; 5% NaOH, 5% NaCl
Electric current: alternating current only
- X : Composition of solution; 5% NaOH, 5% NaCl
Electric current: 50min, 1.3V, 12A A. C. followed by 10 min, 7.0V, 3A D. C.

Fig. 2. Amount of NaOH vs. electrolysing time.



이때의 NaOH 농도의 증가로 보아⁹⁾, 그리고 높은 온도이므로 다음식(2)의 2차적인 반응은 기대되지 않는다.

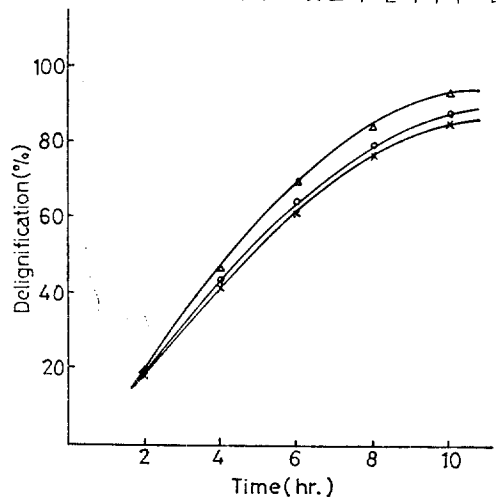


만일 NaOH가 다량으로 계속 생길때에는 식(2)의 반응이 생길 것이나 Fig. 2.에서 보는 바와 같이 10시간까지의 전해에서 그 증가도가 직선적으로 증가 하였다는 사실로 보아 식(2)의 반응은 일어나지 않을 것으로 생각된다.

그리고 이 방법으로 제조한 시편의 제물성을 측정하였다. 수분의 측정은 KSM 7032, 회분은 KSM 7033, 리그닌은 KSM 7045에 의하여 각각 측정하였고 백색도는 photovolt reflection meter를 사용하였으며 인장강도와 파열강도는 KSM 7037에 의하여 측정하였다. 그 결과는 Fig. 3. Fig. 4. Fig. 5. Fig. 6. 및 Table 3.에 표시하였다.

가압하에서도 상압하에서의 실험과 동일한 장치 및 수용액의 조성을 사용하였으며 2~5V, 18A~25A의 전류를 통하여 2, 3, 4 atm(abs)을 각각 유지하며 시간에 따라 제조한 시편을 상기와 같은 방법으로 물성을 측정하였다.

상압에서는 약 4시간까지는 뱃질이 풀어지지 않았



- Δ : Composition of solution; 5% NaOH, 5% NaCl
Electric current: 50min alternating current followed by 10min direct current.
- : Composition of solution; 5% NaOH, 5% NaCl
Electric current: alternating current only.
- × : Composition of solution; 5% NaOH
heating: direct heating.

Fig. 3. Brightness of pulp vs. digestion time.

Table 2. Relation between composition of the solution and brightness of straw pulp.

Composition of reactant			Electrical current (Amp)	Brightness of pulp after 8hr. digestion(%)
NaOH(%)	NaCl(%)	Straw (%)		
1	1	5	3	32
2	2	5	5	36.5
3	3	5	7	39
4	4	5	7.5	40.5
5	5	5	12	45
6	6		15	46
7	7	5	19	48

Table 3. Chemical compositions and physical properties of the pulp.

Samples	Components	Water (%)	Ash (%)	Alcohol- Benzene Extractive (%)	1% NaOH Extractive (%)	Cold water Extractive (%)	Breaking strength (km)	Tensile strength (kg/cm ²)	Brightness (G. E. %)
1 atm(abs)		9.4	0.47	97.28	2.47	2.71	0.592	0.034	45.0
2 atm(abs)		7.2	0.23	99.66	1.31	1.53	0.558	0.029	48.0
3 atm(abs)		6.9	0.16	99.73	1.13	1.18	0.318	0.013	48.0
4 atm(abs)		6.4	0.12	99.67	0.97	0.71	0.183	0.012	49.0

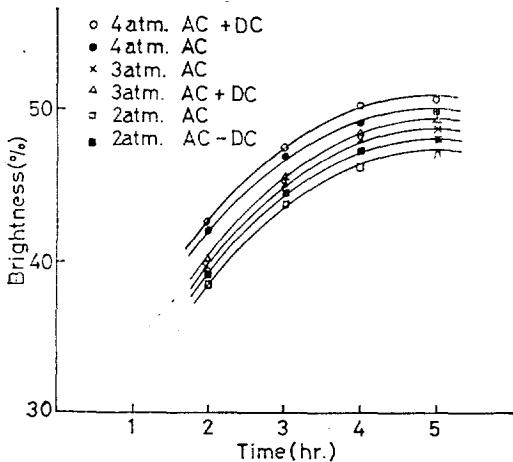


Fig. 4. Brightness of pulps vs. digestion time.

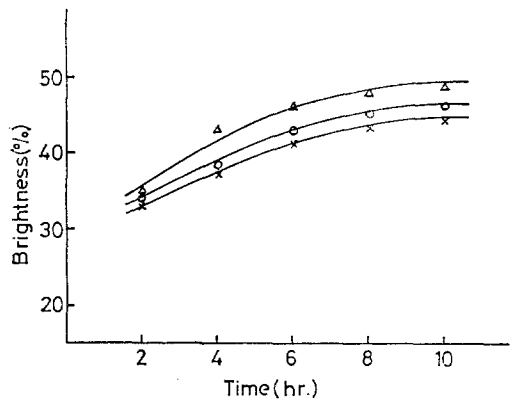


Fig. 5. Delignification vs. time. at 1 atm(abs)

고 Fig. 5. 에서 보는 바와같이 리그닌제거도가 약 40% 밖에 안된다.

8 시간 후에는 리그닌제거도가 약 80%에 이르고 10 시간 후에는 약 90%에 달했다. 그러나 8 시간과 10 시간에서 제조한 시편의 백색도는 큰변화를 볼수 없으나 교류와 직류를 교대로 통했을 때는 현저한 차이를 보였다.

△ : Composition of solution; 5% NaOH, 5% NaCl
Electric current: 50 min alternating current followed by 10min direct current.

● : Composition of solution; 5% NaOH, 5% NaCl
Electric current: alternating current only.

× : Composition of solution; 5% NaOH
heating: direct heating

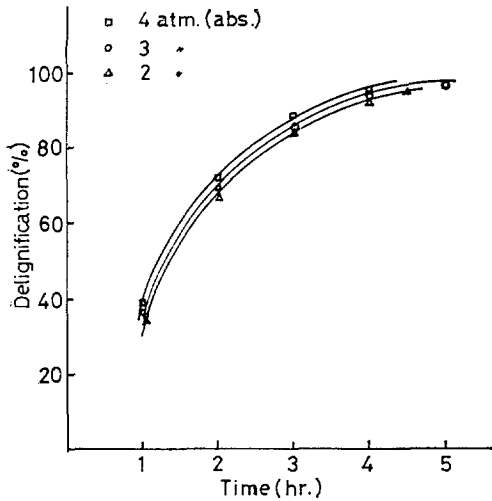


Fig. 6. Delignification vs. time.

가압하에서 펄프를 제조할때는 2 atm(abs)에서는 5 hr에서, 3 atm(abs)에서는 4.5hr에서, 4 atm(abs)에서는 4 hr에서 리그닌제거도가 거의 100%에 달했다. 그리고 물성을 비교하여 볼때 압력이 높을수록 좋은 결과를 보이나 3 atm(abs)와 4 atm(abs)의 차이는 근소하였다. 그리고 이 경우에도 교류와 직류를 교대로 통하였을때가 리그닌제거도와 백색도가 좋았으나 반대로 파열강도 및 인장강도는 저압에서 제조한 것이 좋은 결과를 나타냈었다.

Fig. 3. Fig. 4. Fig. 5. 및 Fig. 6.에서 보여주는 바와같이 직류와 교류를 교대로 통해준 결과 백색도나 리그닌제거도의 증가는 식(1)의 반응이 일어남을 의미한다. 이 전해 효과로 인하여 생성되는 NaOH와 염소가스는 벗질의 리그닌제거와 백색도를 증가 시킨다고 생각된다.

상압하 Fig. 1.의 장치에서 같은 조건으로 교류에 의한 전해효과를 더욱 확대해 보기 위해 교류 발전기를 사용하여 40Hz에서 50Hz로 주파수를 바꾸어 실험하고 얻은 시편의 백색도를 측정 한 결과가 다음 Fig. 7.과 같다.

주파수를 적게 해줌에 따라 백색도가 증가되었고 이것은 전해가 60Hz일때보다 더잘일어남을 말해주며 이론상으로도 당연한 것으로 생각된다. 문헌⁹⁾에 의하던 직류로 NaCl 용액을 전해했을때 격막을 사용하지 않아도 NaOH가 8%이하의 양이 생긴다고 한다. 이 실험에서 생성된 NaOH의 양이 적은것은 격막이 없으므로

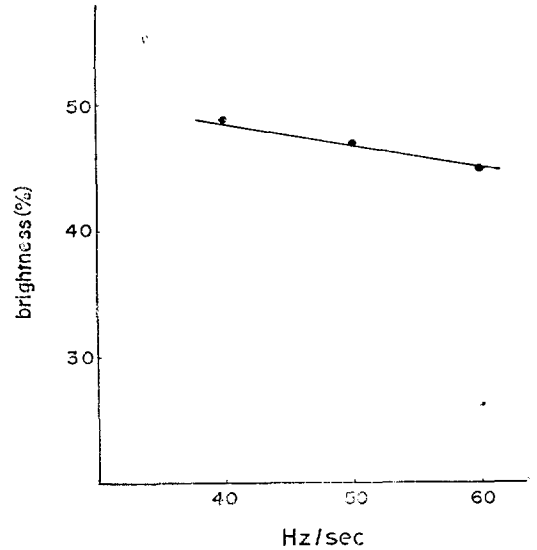


Fig. 7. Effect of frequency change of the alternating current.

로 식(2)의 반응이 수반되어 OH⁻를 감소시키는 것으로 생각된다. 이를 입증하는 것으로 직류를 교대로 흘릴때의 백색도는 많이 향상되었다.

이론적으로 생각할때 교류의 주파수를 아주 느리게 할수록 전해효과는 늘어날 것이나 chopper를 써서도 미전류 밖에 얻을수 없고 교류 발전기로는 40Hz 이하로는 내릴수가 없어 부득이 40 및 50Hz에서 실험한 결과만으로 비교하게 되었다.

4. 결 론

1. 슈울열 가열식 펄프 다이제스터의 전극은 흑연전극이 좋다.
2. 교류만을 썼을때의 전해효과는 기대할만한 결과를 초래하지 못하였다.
3. 교류로 50분간 가열하고 직류로 10분간 전해하는 방법이 좋은 결과를 나타냈다.
4. 교류와 직류를 교대로 통하는 방법으로 3 atm(abs)와 4 atm(abs)에서 제조한 시편의 백색도는 거의 같으므로 3 atm(abs)로 조작함이 좋다.
5. 인장강도 및 파열강도는 조작압력이 낮을수록 좋다.

감 사

본 연구는 1974년도 문교부 학술 연구 조성비 및 인하대학교 부설 산업과학기술연구소의 연구비로 이루어진 것으로 이에 감사를 표하는 바이다.

인용문헌

- 1) P. C. Chun and U. K. Lim, *J. Korean Chem. Soc.*, 1(1949), 50-56.
- 2) Marusawa, *工化誌*, 13(1911), 1043-1070.
- 3) 北條勲, 特許公報, 昭34-8152, 日本.
- 4) 田中一郎, 特許公報, 昭29-2101, 日本.
- 5) 荒川秀雄, 特許公報, 昭 31-7454, 日本.
- 6) 하만, 고렌, 特許公報, 昭29-10428, 日本.
- 7) Korean Industrial standards (1974) M 7030~M 7072.
- 8) B. M. Jo, *J. TAPPIK*, 6(1974), 17-20.
- 9) 南宗祐, “電氣化學”, pp. 177~199, 새한문화사, 1974.