

자기가수분해 처리 및 산소-약알칼리계를 이용한 새로운 펄프화

박승열 · 최대호 · 조남석

충북대학교 산림과학부

1. 서론

본 연구는 벼과식물의 탈리그닌과 탈실리카의 거동에 관한 일련의 연구¹⁾에서 산소-약알칼리계 펄프화법중 산소-설파이트 펄프화법이 실리카를 세포벽에 유지하면서 고도의 탈리그닌(약95%)이 달성되었고, 탄수화물 분해가 고도로 억제(탄수화물 수율 약80%)한 펄프화법을 해명하였다. 벼과식물의 경우 실리카의 탈리를 억제한 상태에서 탈리그닌 시키기 위해서는 약알칼리성 이하의 pH에서 탈리그닌을 행할 필요가 있지만, 그대로에서는 탈리그닌이 불충분하므로, 산소에 의한 산화반응의 채용으로 탈리그닌의 촉진과 당류의 분해반응이 억제되어 일반적인 증해법으로도 검토해 볼 만한 학문적인 의의가 있다. 따라서 이러한 펄프화법은 침엽수 및 활엽수와 같은 목재에 대해서도 적용 가능성을 시사하였다.

예비실험에서 너도밤나무의 목분(20-60mesh)을 이용하여, 산소-설파이트 증해법, 산소-설파이트-알칼리 증해법, 산소-알칼리 증해법을 검토하였다. 목분을 이용한 산소-약알칼리계 펄프화법은 기대하였던 것보다, 탈리그닌과 탄수화물 수율이 효율적으로 달성되지 못하였다. 이것은 반응후 급격한 pH의 저하(pH 3~4), 벼과식물보다 치밀한 목재 세포벽의 물리적, 화학적 구조로 인하여, 온화한 온도(120~140℃)에서는 약액의 세포벽내 침투가 곤란하여 탈리그닌 시키기가 어렵다는 것을 알았다. 따라서 산소-약알칼리 증해전 목재의 전처리가 요구되었다.

자기가수분해처리(폭쇄처리 steam explosion process)는 목재자원의 효과적인 이용을 위한 우수한 전처리법으로 평가되고 있다. 특히 목재자원의 펄프화, 사료화, 에너지 및 화학공업 원료를 위한 친환경적인 전처리법으로 많이 알려져 왔다^{2,3)}.

본 연구에서는 우리나라 최대의 축적량을 보유하고 있는 참나무류 중, 굴참나무 칩을 원료로 하여 약액침투에 의한 자기가수분해 전처리가 산소-약알칼리 펄프화에 있어서 탈리그닌 및 탄수화물 수율에 미치는 영향을 검토하였다. 또한 linter cellulose를 이용하여 산소-약알칼리 펄프화가 점도의 변화에 미치는 영향을 검토하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

2.1.1 자기가수분해 처리 및 산소-약알칼리 펄프화

자기가수분해처리 및 산소-약알칼리 펄프화의 공시시료는 주식회사 풍림에서 제공한 굴참나무 칩(3.3×2.6×0.4)을 이용했다. 굴참나무 칩의 klason lignin 함량은 25.7%이었다.

이 논문은 1999년 한국학술진흥재단의 연구비에 의하여 연구되었음(KRF-99-G029)

2.1.2 linter cellulose

산소-알칼리 처리용 linter cellulose는 ADVANTEC, 東洋瀾紙주식회사. Ashless pulp를 사용했다. 본 실험에 사용한 linter cellulose(섬유장 2mm이하)의 표준성능은 α -cellulose가 98%이상, 알칼리 가용분이 2.0%, pH가 5-8, 회분이 0.015%이다.

2.2 실험방법

2.2.1 굴참나무 칩의 자기가수분해 처리

굴참나무 칩을 무처리, 시료대 Na_2SO_3 8%- NaOH 2%와 NaOH 2%는 상온에서 24시간, Na_2SO_3 8%- NaOH 2%는 70℃에서 24시간 약액 침투시켜 자기가수분해 하였다.

자가가수분해 처리조건은 반응기의 온도를 210℃까지 올린 다음, 1회 공회전시켜 응축수를 제거하였다. 이때 반응기의 온도는 150~160℃이었다. 승온온도 10분, 반응온도 210℃ (20kg/cm²), 반응온도 유지시간 1~10분으로 하여 자기가수분해 하였다. 자기가수분해 처리한 시료는 pH와 수율을 측정한다 다음, 물로 충분히 세척하여 수율을 구하였다. 자기가수분해 처리한 40-80mesh의 시료를 이용하여 klason lignin의 함량과 micro kappa number를 측정하였다.

2.2.2 자기가수분해 처리시료의 산소-약알칼리 펄프화

자가가수분해 처리한 시료 10g을 이용하여 산소 가압이 가능한 반응장치에서 산소-약알칼리 처리하였다. 기본적인 반응조건은 온도 120℃, 승온시간 30분, 반응온도 유지시간 120분, 액비 25:1, 알칼리농도는 시료대 5~20%로 처리하였다. 처리하기 전에 산소의 도입과 방출을 3회 행하여 반응용기 중에 공기를 산소로 치환한 후, 산소압을 1.0MPa로 하였다. 처리종료 후, 반응용기를 30-40분간 냉수로 냉각하였다. 산소-알칼리 펄프화한 시료에 대하여 pH, 수율 및 micro kappa number를 측정하였다.

2.2.3 linter cellulose의 산소-약알칼리처리

기본적인 반응조건은 linter cellulose 시료 5g을 이용하여 산소-약알칼리 처리하였다. 처리온도, 승온시간은 위 항과 동일하며, 반응온도 유지시간 60~120분, 액비는 40:1로 처리하였다. 냉각한 시료를 1G3 글라스필터에 옮겨 정량적으로 회수하였다. 시료를 충분히 수세하고, 마지막에 아세톤 80ml를 이용하여 세정하였다. 55℃를 유지한 진공건조기에서 24시간 건조시킨 후 수율을 구하였다.

또한 cellulose점도에 미치는 리그닌의 영향을 검토하기 위하여 침엽수 크라프트리그닌(일본 동해펄프회사제품)을 시료대 10% 첨가하여 위 항과 동일하게 처리하였다. 산소-약알칼리 처리한 시료의 점도측정은, 용매로써 0.5M 동에틸렌디아민을 이용하여 0.5% 농도의 펄프용액을 조제하여 Oswald형 점도계를 이용하여 분석하였다⁴⁾.

3.1 굴참나무 칩의 약액 침투가 자기가수분해 처리에 미치는 영향

표1은 굴참나무 칩을 여러 가지 조건에서 약액침투시켜 반응온도 210℃(20kg/cm²)에서 1~10분간 자기가수분해 처리한 결과를 나타낸 것이다.

약액을 침투시키지 않은 무처리는 아황산염-알칼리 및 알칼리 약액 침투 시료에 비하여 자기가수분해 처리시간에 따라 수세 수율이 현저히 감소하였다. 목재의 세포벽에 약액을 침투시켜 자기가수분해 처리하는 것이 수율은 높았으나 같은 처리시간대에서 비교하였을 때, 약

액을 침투시키지 않은 무처리가 해섬이 더 잘되는 것으로 나타났다. 이것은 칩이 기건상태 일때 자기가수분해 할 경우 세포벽에 골고루 스팀이 침투하여 세포벽 성분을 용해시켜 다량의 세포벽 성분이 용출되었기 때문이라고 생각된다.

Table1. Characteristics of autohydrolysis pulp from oak chip

Pretreatment (% on chip)	Reaction time(min)	Sample no	pH after reaction	Pulp yield, % (washing)	Kappa number
Control	1	CP-1	4.03	80.1(72.1)	143.4
	3	CP-3	3.82	79.4(70.4)	157.4
	6	CP-6	3.51	78.1(59.1)	176.1
Na ₂ SO ₃ 8%-NaOH2% room temp. 24h	1	SARP-1	5.61	98.5(83.4)	115.6
	3	SARP-3	4.74	91.7(72.6)	117.0
	6	SARP-6	4.64	87.4(70.1)	131.7
	10	SARP-10	4.33	70.3(70.1)	139.9
NaOH2% room temp. 24h	1	ARP-1	4.22	84.5(82.3)	119.7
	3	ARP-3	4.00	84.3(69.2)	140.9
	6	ARP-6	3.81	83.8(66.3)	141.6
	10	ARP-10	3.67	70.2(65.5)	141.9
Na ₂ SO ₃ 8%-NaOH2% 70°C. 24h	6	SAMP-6	4.51	85.1(70.2)	115.6

굴참나무 칩의 자기가수분해는 약액을 침투시킨 것과 그렇지 않은 것도 처리시간에 따라서 kappa number는 증가한 것으로 나타났지만, 동일한 처리시간에 비교하였을 경우, 아황산염-알칼리의 전처리한 것이 다른 처리에 비하여 탈리그닌이 현저하게 일어난 것으로 나타났다.

칩의 자기가수분해 하기 전에 약액침투는 아황산염에 의해 프로토그닌과 반응하여, 고상리그닌 설펜산염(solid lignosulfonates)으로 되어 알칼리(NaOH)와 함께 팽윤제, 親水劑로서 작용하여 탈리그닌과 함께 섬유유연성을 높이며, 폭쇄와 양해에 의한 섬유의 손상을 적게 한다고 사료된다.

자기가수분해 처리는 침엽수가 활엽수보다 어렵고, 활엽수도 수종간의 편차가 큰 것으로 알려졌다⁵⁾. 이러한 이유는 수종간

리그닌의 구조적 차이와 세포벽성분의 함유량의 차이에 기인하는 것으로 사료된다.

3.2 산소-약알칼리 처리에 있어서 탈리그닌과 펄프수율과의 관계

산소는 친환경적인 목재의 탈리그닌 시약으로서 세계적으로 폭넓게 표백시약으로 이용되고 있으나, 목재를 펄프화 하는데 있어서 산소-알칼리 펄프화에 관한 연구는 미미한 실정이다. 예비실험에서, 너도밤나무의 목분을 이용하여 산소-약알칼리 펄프화에 대하여 검토한

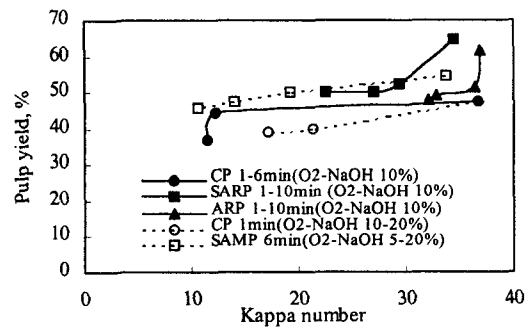


Fig.1 Relationship pulp yield and kappa number during oxygen-alkali pulping from oak autohydrolysis pulp

결과 목재의 치밀한 물리·화학적 구조 때문에 세포벽에 산소의 약액 침투가 방해되어 탈리그닌이 효율적으로 달성되지 못한 것을 알았다. 따라서 목재의 칩에 약액을 침투시켜 자기가수분해로 전처리한 시료를 가지고 산소-약알칼리 펄프화법에 대하여 검토해 보았다.

굴참나무 칩을 이용하여 여러 가지 약액을 침투시킨 것과 약액을 침투시키지 않은 것을 자기가수분해로 전처리하여 산소-알칼리펄프화의 탈리그닌과 펄프수율과의 관계를 그림1에 나타냈다. 칩에 약액을 침투시키지 않고 자기가수분해 처리한 것은 kappa number가 감소함에 따라서 펄프의 수율이 극도로 감소하였으나, 약액을 침투시켜 자기가수분해로 전처리하여 산소-알칼리펄프화 한 경우, 동일 kappa number에 비교하여 펄프수율이 높은 것으로 나타났다. 특히 70℃에서 24시간 아황산염-알칼리의 약액을 침투시켜 자기가수분해로 전처리한 것을 산소-알칼리펄프화한 경우, 약액을 침투하지 않은 것에 비교하여 고도로 탈리그닌 된 상태에서 펄프의 수율이 높은 것으로 나타났다.

3.3 산소-알칼리 처리에 있어서 탈리그닌과 탄수화물 수율과의 관계

굴참나무 칩에 약액을 침투시켜 자기가수분해로 전처리한 것을 산소-알칼리 펄프화 하였을 경우 탈리그닌과 탄수화물수율과의 관계에 대하여 검토한 결과를 그림2에 나타냈다.

탄수화물 수율도 펄프화 수율과 마찬가지로 약액을 침투시키지 않은 것보다 약액을 침투시켜 산소-알칼리 펄프화한 것이 고도로 탈리그닌 된 상태에서 탄수화물 수율이 높게 나타난 것을 알 수 있다.

3.4 산소-알칼리 처리에 있어서 pH와 kappa number와의 관계

그림3은 굴참나무 칩에 각종 약액을 침투시켜 자기가수분해로 전처리하여 산소-알칼리 펄프화한 후 바로 pH를 측정하여 pH와 kappa number와의 관계를 나타낸 것이다.

그림에서 보는 것처럼 등근 점을 제외하고는 pH와 kappa number간에 고도로 정의 상관관계가 있는 것으로 나타났다.

자기가수 분해로 전처리한 경우 펄프가 어느 정도 해섬이 되었음에도 불구하고 여전히 리그닌 함량(klason lignin 26-34%)이 다량으로 유지되고 있기 때문에, 산소-알칼리처리 하였을

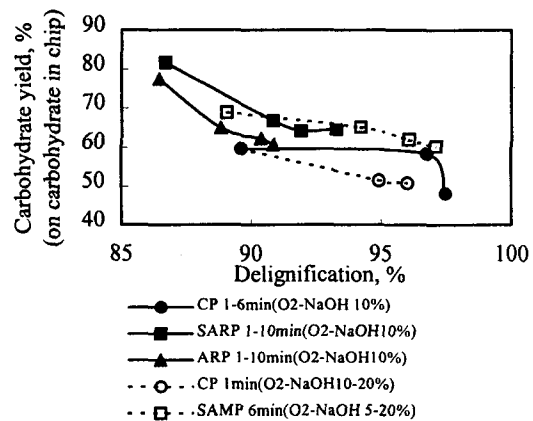


Fig.2 Relationship delignification and carbohydrate yield during oxygen-alkali pulping from oak autohydrolysis pulp

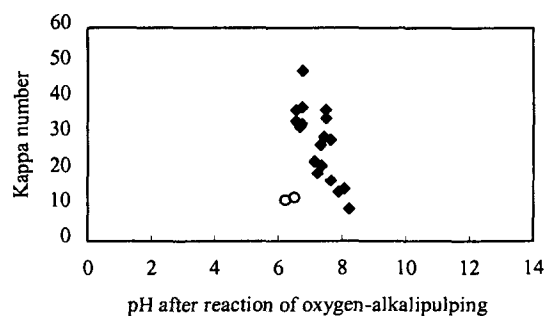


Fig.3 Relationship pH after reaction and kappa number during oxygen-alkali pulping from oak autohydrolysis pulp

경우 알칼리의 약액이 고도로 소비되어 중화되었기 때문이라고 생각한다. 등근 점은 칩에 약액을 침투시키지 않고 자기가수분해하였을 경우 kappa number가 다른 약액침투에 비하여 높았으나 펄프수율이 낮았기 때문에, 산소-알칼리펄프화에 있어서 상대적으로 알칼리의 소비가 크므로 pH가 약간 낮았다고 생각된다.

따라서, 목재의 산소-알칼리펄프화의 경우 알칼리의 약품소비를 줄이고, 고도로 탈리그닌을 유지하기 위해서는 칩에 효율적으로 약액을 침투시켜 자기가수분해 전처리 단계에서 탈리그닌도를 좀더 높일 필요성이 있다.

3.5 Linter cellulose의 산소-약알칼리처리가 점도의 변화에 미치는 영향

분자상 산소같은 산소를 함유한 화학시약들은(산소, 과산화수소, 오존과 과산화물) 염소를 함유한 시약들을 대체할 수 있는 유일한 표백시약들로 기대된다. 이들 시약중에서 분자상 산소는 펄프화 및 표백시약으로써 해로운 유기화합물을 환경에 배출하지 않기 때문에 가장 매력적인 시약으로 알려져 왔다.

산소는 염소 및 다른 표백시약에 비하여 경제적이며, 산소표백은 표백의 전처리 단계로 폭넓게 이용되어 왔다. 그러나 산소는 물에 용해성이 낮고, 잔존리그닌을 완전히 분해하기가 어렵다. 탈리그닌 과정에서 펄프의 수율저하와 점도의 저하를 피하기 위하여 탈리그닌도를 50%로 제한하고 있다. 이러한 이유로 cellulose의 점도저하를 보호하기 위하여 마그네슘염의 첨가가 유효하게 인정되었으나, 효율적인 cellulose의 보호제 역할은 하지 못하고 있다.

산소-알칼리펄프화에서 가장 문제화되는 것이 cellulose의 중합도 저하라고 생각한다. 그래서 linter cellulose를 이용하여 산소-알칼리 펄프화 과정에 있어서 점도에 미치는 영향을 검토한 결과를 그림4에 나타냈다.

linter cellulose의 산소-약알칼리처리에 있어서 산소압을 걸은 것이 산소압을 걸지 않은 단독의 알칼리 증해보다 반응시간이 진행함에 따라서 점도저하가 심한 것으로 나타났다. 그러나 크라프트 리그닌 10%를 첨가하여 산소-약알칼리처리 하였을 경우 cellulose의 점도가 고도로 유지되는 것을 알 수 있다.

이것은 리그닌의 존재하에서 산소 활성종이($\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OOH}$) cellulose 보다는 리그닌을 먼저 공격하며, 약알칼리의 pH의 경우 산소 활성종은 cellulose보다는 리그닌을 먼저 공격한다. 그러나 강알칼리에서는 cellulose와 리그닌을 동시에 공격하는 것으로 알려졌다^{6,8)}.

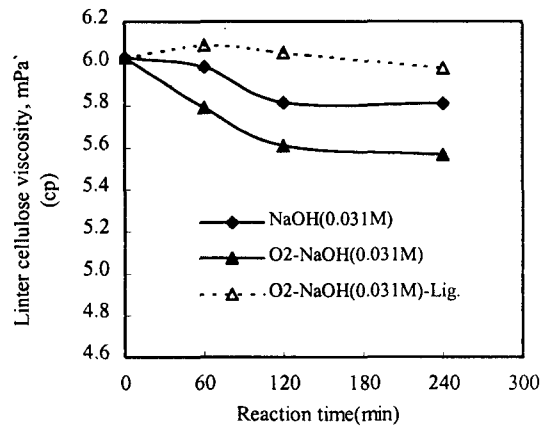


Fig.4 Viscosity changes of cellulose linter during various oxygen-alkaline treatment

4. 결론

굴참나무 칩을 원료로 약액침투에 의한 자기가수분해의 전처리가 산소-약알칼리 펄프화

에 미치는 영향을 검토하였다. 또한 linter cellulose를 이용하여 산소-약알칼리 펄프화 과정에 있어서 점도의 변화에 미치는 영향을 검토하였다.

1. 자기가수분해 처리에 있어서 아황산염-알칼리 약액 침투시킨 것이 그렇지 않은 것보다 동일 kappa가에 비교하였을 경우 펄프의 수율이 높았다.

2. 산소-약알칼리펄프화의 전처리단계로 아황산염-알칼리 약액 침투시켜 자기가수분해 처리한 것이 다른 펄프화법에 비하여 고도로 탈리그닌 된 상태에서 탄수화물 수율도 높은 것으로 나타났다.

3. 산소-약알칼리 펄프화에 있어서 반응 후 pH와 kappa number간에는 고도로 정의 상관관계가 있었으며, 자기분해의 전처리 경우에 있어서 약액을 침투시켜 시료의 리그닌 함량을 줄이는 것이 산소-약알칼리 증해에 있어서 약품소비의 억제와 탈리그닌을 높이는데 크게 관여하는 것으로 나타났다.

4. linter cellulose를 이용한 산소-약알칼리 처리에 있어서 리그닌의 존재가 cellulose의 점도 억제에 크게 기여하는 것으로 나타났다.

인용문헌

- 1) S-Y. Park, K. Koda Y. Matsumoto, K. Iiyama and G. Meshitsuka, Japan Tappi, 54(9), 81-87(2000)
- 2) Y. Ben, B. V. Kokta, J. Doucet and S. Kaliaguine, Journal of wood chemistry and technology, 13(3), 349-369(1993)
- 3) R. San Martin, C. Perez and R. Briones, Bioresource Technology, 53, 217-223(1995)
- 4) Tappi Standard Method, T230 om-94, Tappi (1994)
- 5) J. Jakobsons, B. Hortling, P. Erins and J. Sundquist, Holzforchung, 49, 51-59(1995)
- 6) M. Yasumoto , Y. Matsumoto and A. Ishizu J. Wood Chem. Technol., 16 (1), 95-107(1996)
- 7) T. Yokoyama , Y. Matsumoto , M. Yasumoto and G. Meshitsuka J. Pulp Pap. Sci., 22 (5), J151-J154 (1996)
- 8) T. Yokoyama , Y. Matsumoto and G. Meshitsuka J. Pulp Pap. Sci, 25(2), 42-46 (1999)