

사시나무 크라프트 펄프내 잔류하는 추출물과 카파 값과 Klason 리그닌 정량에 미치는 영향

신 수정^{1*}, 조남석², Yuan-Zong Lai¹

(1: Faculty of Paper Science and Engineering, SUNY-ESF, New York, USA

2: 충북대학교 농업생명환경대학 산림과학. 지역건설공학부 목재 종이전공)

1. 서론

수지장애가 주로 기계펄프나 산성 셀파이트 펄핑 공정에서 일어나는 일이지만 종종 겨울철 활엽수 크라프트 펄핑공정에서도 발생한다.¹ 수지의 주성분은 소수성 추출물 (hydrophobic extractives)이면 주로 지방산, 스테롤, 스테롤 에스테르 화합물 그리고 왁스 성분으로 구성되어 있다. 활엽수에서 낮은 비율의 비누화 가능성분 대 비누화 불가능성분의 비가 종종 크라프트 공장에서 수지장애를 일으키기도 한다.²

소나무와 사시나무로 만든 크라프트 펄프 내 잔류 추출물에 대하여 보고하였다.³ 사시나무 펄프 내에는 상당량의 잔류 추출물이 존재하였지만 소나무 펄프에는 추출물 존재량이 미미하였다. 이런 잔류 추출물은 카파값과 산 리그닌법에 의한 리그닌정량에 영향을 미친다. 카파값에 영향을 미치는 추출물은 산소 리그닌 제거 공정에서 쉽게 제거되었지만 산 리그닌 정량에 영향을 미치는 추출물은 산소 리그닌 제거 공정 후에도 상당 부분 잔류하였다. 본 연구에서는 미표백 펄프와 산소 리그닌제거 공정을 거친 펄프 내 잔류하는 추출물 성분을 분석하여 어느 부류의 추출물이 카파값에 영향을 미치고 또 다른 어떤 부류의 추출물이 Klason 리그닌 정량에 미치는 확인하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

사시나무(*Populus tremuloides* M.) 를 공시수종으로 크라프트 펄핑과 산소 리그닌 제거 공정 처리하였다. 두 공정 모두 실험실 규모의 반응기에서 실시하였다. 반응 조건은 아래와 같다

- 크라프트 펄핑: 약액: 목재 비율 = 4:1, 최대 펄핑 온도 170°C, 반응온도에 도달하는데 걸리는 시간: 60 분, 펄핑 시간: 목표 H-factor에 따라 조절, 약액 농도 (15% 유효 알칼리 (Na₂O 기준, 황화도 30%)
- 산소 리그닌 제거: 10% 농도, 100 °C, 0.7 MPa 산소 압, 반응시간: 60 분, 알칼리 농도: 2% NaOH 펄프 보호제 첨가: 0.5% MgSO₄·7H₂O
- 펄프내 추출물 추출 및 분석
공기 중에서 충분히 건조시킨 펄프 (미 표백 크라프트 및 산소 리그닌 제거 펄프)를 TAPPI 표준 추출법에 따라 추출하였다. Soxhlet추출 후 용매는 감압 증발기에서 부분적으로 증발시켜 5ml로 농축한 시료분석 전 까지 다음 냉장고에 보관하였다. 농축액을 직접 가스 크로마토그래피-질량분석기에 주입하여 분석하였다.⁴

- 펄프내 리그닌 함량 분석

카파값과 Klason lignin 함량을 TAPPI 표준 실험법에 따라 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 잔류 추출물이 리그닌 정량에 미치는 영향

펄프 수율, 카파값, 그리고 잔류 추출물 함량등을 표1에 나타내었다. 잔류 추출물이 리그닌 정량에 미치는 영향은 아래 식으로 계산하였다.

$$\% \text{Contribution to Lignin Content} = \frac{Lu - Le}{Le} \times 100$$

Lu: lignin content of un-extraction pulps

Le: lignin content of extracted pulps

Table 1. Yields, kappa number, and residual extractives contents of unbleached kraft pulps prepared by trembling aspen

H-factor	Pulp yield, %	Kappa number	Residual extractives, %
650	56.9	26.1	1.0
950	56.2	16.0	0.9
2300	54.9	9.5	0.5

펄핑이 진행됨에 따라 (H-factor가 증가함에 따라) 목재 칩내 추출물과 리그닌이 흑액에 용해되어 높은 H-factor조건에서 증해된 펄프가 낮은 잔류 추출물 함량을 나타내었다. 크라프트 펄핑에서 추출물의 주반응은 스테롤 에스테르와 트리글리세라이드 성분의 알칼리 가수분해 반응, 카복실 산기의 이온화 중성 추출물 성분의 용해등이다. 5

잔류 추출물이 리그닌에 미치는 영향을 카파값과 Klason 리그닌 함량법으로 비교하였다. 사시나무 펄프의 경우 Klason 리그닌법으로 정량한 경우 카파값으로 정량한 경우도 더 크게 영향을 미쳤다 (Fig.1). 이런 경향은 산소 리그닌제거 펄프에서 더욱 뚜렷하게 나타났다. 위의 결과에 비쳐 볼때 잔류 추출물의 화학 구조가 리그닌과 크게 다를 것으로 생각된다. (잔류 추출물이 리그닌 분해 산물이 가능성이 거의 없다) 산소리그닌 제거 공정에서 카파값에 영향을 미치는 성분들은 제거 되었고 Klason 리그닌 정량에 영향을 미치는 성분들은 상당부분 잔류한 것으로 생각된다.

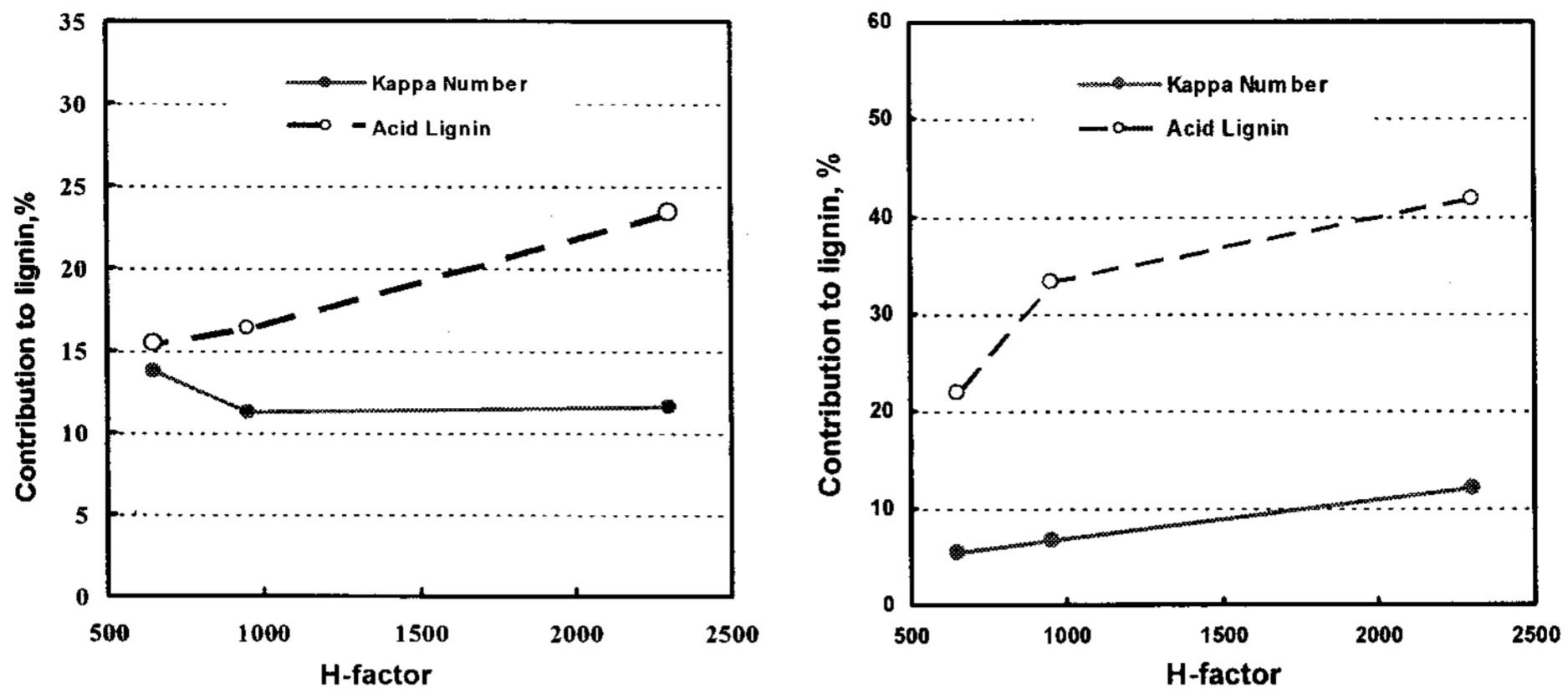


Fig. 1. Impact of extractives on lignin determination (Top: unbleached aspen kraft pulps, Bottom: oxygen-delignified aspen kraft pulps)

GC-MS 피크들은 질량분석에 의해 확인하였다 (Fig 2). 산소 리그닌 제거 공정에서 잔류 추출물의 산화에 관하여 두 가지 서로 다른 의견이 대립하고 있다. Hrutfiord와 Hopley 등은 6 불포화 지방산의 산화 메카니즘을 제창하면서 산화가 일어나고 있다고 주장하는 반면 Holmbom의 연구결과⁷와 Gutierrez 등은⁸ 산소 리그닌 제거 공정에서 추출물의 산화는 일어나지 않는다고 주장하였다. 피크 분석결과 산소리그닌 제거 공정중에 불포화 지방산의 산화가 확실하게 나타났다. 미표백 펄프의 잔류 추출물에서는 linoleic acid 피크가 명확하게 분포하였지만 산소 리그닌 제거 공정 후 이 피크 대부분이 사라졌다. 산소가 linoleic acid와 반응하여 conjugated radical을 형성하며 이것이 peroxy radical과 반응하여 유기 과산화물 구조를 생성하는데 이런 유기 과산화물 구조는 계속 산화되어 물에 녹는 구조로 변하며 펄프에서 제거되게 된다. 산소 리그닌 제거 공정에서 카파값에 영향을 미치는 추출물 성분들은 제거되었다. 잔류 추출물 분석에 근거하여 카파값에 영향을 미치는 추출물 성분은 주로 불포화 지방산인 linoleic acid로 생각된다.

산소 리그닌 제거 펄프 내 잔류 추출물의 대부분은 스테롤, 스테롤 지방산 에스테르 화합물, 포화지방산이며 이들이 주로 Klason 리그닌 정량에 영향을 미치는 것으로 생각된다.

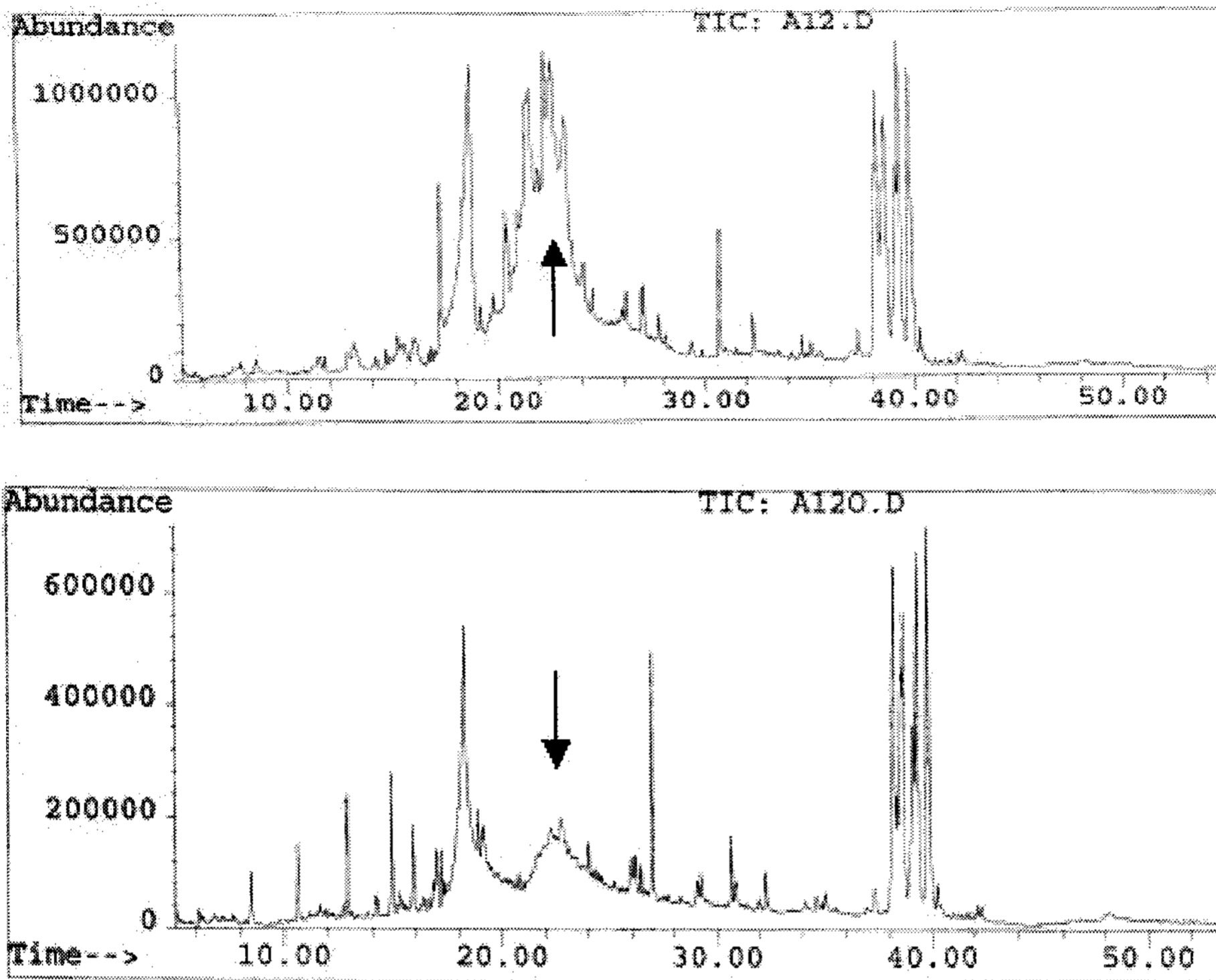


Fig. 3. Total Ion Chromatogram (TIC) of unbleached (top) and oxygen-delignified aspen kraft pulps (H-factor 2300 pulps) showing decreased linoleic acid peak (arrow marked peak) in oxygen delignification.

4. 결론

크라프트 펄프내 잔류 추출물이 리그닌 정량에 미치는 영향을 미추출 펄프와 추출 펄프의 추출물 함량차이, 잔류 추출물 구조분석, 몇 가지 추출물 모델 화합물을 사용한 리그닌 함량에 미치는 영향을 분석하였다. 크라프트 펄프내 두 가지 다른 종류의 추출물이 존재하였다. 카파 값에 영향을 미치는 추출물은 산소 리그닌 제거공정에서 쉽게 제거되었고 주성분은 불포화지방산이었다. 그러나 Klason 리그닌 정량에 영향을 미치는 추출물은 산소 리그닌 제거 공정 이후에도 주로 펄프에 잔류하였고 주로 포화 지방산, 스테롤, 탄화수소 등으로 구성되어 있었다. 산소 리그닌 제거 공정에서 불포화 지방산이 산화되었고 물에 잘 녹는 구조로 변화가 있었을 것으로 추정된다.

5. 참고문헌

1. Allen LH (1988) Pitch control during the production of aspen kraft pulps. Pulp Pap. Can. 89(10):T342 - T346
2. Dunlop-Jones N, Jialing H, Allen LH (1991) An analysis of the acetone extractives of the wood and bark from fresh trembling aspen: Implications for deresination and

- pitch control. *J. Pulp Pap. Sci.* 17(2):J60–J66
3. Shin S-J, Schroeder LR, Lai Y-Z (2004) Impact of residual extractives on lignin determination in kraft pulps. *J. Wood Chem. Technol.* 24(2):139–151
 4. Shin S-J, Lai Y-Z (2005) The fate of aspen extractives in kraft pulping and oxygen delignification. *J. Korea TAPPI* 37(3):74–80
 5. Douek M, Allen LH (1978) Kraft mill pitch problems. Chemical changes in wood resin during pulping. *Tappi J.* 61(7):47–51
 6. Hrutfiord BF, Hopley SM (1976) Reactions of terpenes, resin, and fatty acids in oxygen-alkali delignification system, In: *Chemistry of Delignification with Oxygen, Ozone, and Peroxide Proceeding* (Raleigh, USA), TAPPI and North Carolina State University, p. 247
 7. Holmbom B (2000) Resin reactions and deresination in bleaching. In: Back, E.L. and Allen, L.H. (eds) *Pitch Control, Wood Resin and Deresination*. Tappi Press, Atlanta, p.232
 8. Gutierrez A, Romero J, del Rio JC (2001) Lipophilic extractives from *Eucalyptus globules* pulp during kraft cooking followed by TCF and ECF bleaching. *Holzforschung* 55:260–264