

선추출 기술의 현장 적용성 및 펄프 공정 내 에너지 경제성 평가

심규정, 윤혜정, 이학래, 서동일
서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부

Energy evaluation of kraft pulping with pre-extraction process

Kyujeong Sim, Hye Jung Youn, Hak Lae Lee, Dongil Seo
Dept. of Forest Sciences, College of Agriculture and Life Sciences
Seoul National University

1. 서 론

크라프트 펄프는 강도가 매우 우수할 뿐만 아니라 펄핑 시 사용된 약액을 회수 및 재 사용 가능하기 때문에 경제적인 측면에서도 강점을 가지고 있다. 또한 크라프트 펄핑 공장에서는 펄핑 시 얻어지는 흑액을 회수 보일러에서 연소시켜 공장 운전에 필요한 에너지를 생산, 공급하고 있다. 따라서 외부로부터의 추가적인 에너지 공급 없이 공정 상에서 얻어지는 흑액으로부터 생산된 에너지만을 적절히 사용하는 것이 경제적인 관점에서 매우 중요하다고 할 수 있다. 그러나 이러한 과정 중 목재 칩 내 헤미셀룰로오스는 크라프트 펄핑 시 초기에 대부분 분해되어 리그닌과 함께 흑액으로 용출되어 연료로서 사용되고 있다. 헤미셀룰로오스는 연소 시 리그닌보다 열량이 낮기 때문에¹⁾ 연료로서 사용하기보다는 고부가가치 상품으로서의 활용^{2,3)}을 추구하는 것이 바람직하다.

전세계적으로 펄핑 이전에 헤미셀룰로오스를 추출하고자 하는 선추출 기술의 활용에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있는 가운데⁴⁻⁷⁾, 선추출을 통해 일부 유기물이 빠져나감으로써 이후 크라프트 펄핑 시 용출되는 흑액을 태워 얻을 수 있는 에너지가 감소할 여지가 있다. 특히 알칼리 용매를 이용한 선추출 공정의 경우 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스에 비해 상대적으로 발열량이 큰 리그닌의 추출량이 증가하게 된다. 따라서 일반적인 크라프트 펄핑법과 크라프트 펄핑 이전에 선추출 공정이 적용된 경우 각각에 대해서 얻어지는 흑액을 태워 생산 가능한 에너지의 양을 비교, 분석하는 것이 반드시 필요하다.

따라서 본 연구에서는 국산 활엽수 혼합칩을 알칼리를 이용하여 선추출을 실시하고 이후 크라프트 펄핑을 실시하여, 선추출물 및 흑액 내 함량이 높고 발열량이 높은 리그닌을 기준으로 일반적인 크라프트 펄핑법과 선추출 공정이 적용된 경우에 대해서 생산 가능한 에너지를 분석하였으며 이를 통해 선추출 공정 적용에 의한 경제성을 평가하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

헤미셀룰로오스 선추출을 위하여 무림 P&P로부터 분양받은 국산 활엽수 혼합 칩 (Korean mixed hardwood chip)을 공시 칩으로 사용하였다. 칩은 $25\pm 2^\circ\text{C}$, $50\pm 2\%$ RH 조건에서 조습처리 하였으며, 셀룰로오스 45.9%, 헤미셀룰로오스 21.4%, 리그닌 26.9% 및 추출물과 회분으로 구성되어 있다.

2.2 실험방법

2.2.1 알칼리 선추출

이전 연구 결과⁸⁾를 바탕으로, 선추출 이후 H-factor를 조절하여 크라프트 펄핑 시 펄프 특성이 향상되는 NaOH 4% 조건을 선정하여 일반적인 크라프트 펄핑법과 에너지 경제성을 비교하고자 하였다.

실험실용 배치 다이제스터를 이용하여, 전건 칩 무게대비 4%의 수산화나트륨을 투입하고, 150°C 에서 90분동안 반응시켰다. 이 때 알칼리로서 수산화나트륨 (NaOH, bead 98.0%)을 사용하였다.

2.2.2 선추출된 칩의 크라프트 펄프화

2.2.1항에서 얻어진 선추출된 칩을 이용하여 이전 연구의 조건⁸⁾으로 크라프트 펄프화를 실시하였다.

2.2.3 리그닌 함량을 이용한 에너지 분석

일반적인 크라프트 펄핑법과 선추출 처리 이후 크라프트 펄핑이 실시된 각각의 경우에 대해 흑액 (black liquor, BL) 내 리그닌 함량을 Eq. [1]을 통해 계산하였다.

$$\text{Lignin content in BL, \%} = \text{Lignin}_{total} - \text{Lignin}_{extract} - \text{Lignin}_{pulp} \quad \text{Eq. [1]}$$

Lignin_{total}은 투입된 전건 칩 내 총 리그닌 함량을, Lignin_{extract}는 선추출 처리 시 선추출물 내에 존재하는 리그닌의 함량을, 그리고 Lignin_{pulp}는 크라프트 펄핑 이후 펄프의 카파가를 이용하여 계산한 펄프 내에 잔존하는 리그닌 함량을 의미한다. 리그닌 함량은 흑액의 발열량을 결정하기 때문에, 이를 계산하여 가용할 수 있는 에너지의 양을 계산하고자 하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 1에 목재 칩, 선추출물, 크라프트 펄프 그리고 흑액 내 리그닌 함량을 나타냈다. 목재 분석 결과, 목재 칩 내에는 약 26.9%의 리그닌이 존재하고 있으며 NaOH 4%, 150°C, 90분 조건에서 선추출 시 약 2.0%의 리그닌이 선추출물과 함께 빠져나왔다. 선추출 처리된 칩을 크라프트 펄핑하여 얻어진 펄프 내에는 H-factor 200 수준의 경우 약 4.0%, H-factor 500 수준은 약 2.6%, 그리고 H-factor 1000 수준은 약 1.8% 리그닌이 잔존하였다. 일반적인 크라프트 펄핑법에 의해 얻어진 펄프의 경우 약 2.9%의 리그닌이 펄프 내에 잔존하였다. 즉, H-factor가 증가함에 따라 탈리그닌화가 증가하여 펄프 내 잔존하는 리그닌의 함량은 감소하고 흑액 내 리그닌 함량은 약 20.9%에서 약 23.1%로 증가하였다. 일반적인 크라프트 펄핑법의 경우 선추출물로 빠져나가는 리그닌이 존재하지 않기 때문에 약 24.0%로 흑액 내 리그닌 함량이 가장 높았다.

Table 1. Lignin content in wood chips, pre-extractives, kraft pulp and black liquor

	Wood chips, %	Pre-extractives, %	Pulp, %	BL, %
4% Pre-extraction Kraft pulping	26.9	2.0	4.0	20.9
			(H-200)	(H-200)
			2.6	22.3
			(H-500)	(H-500)
			1.8	23.1
			(H-1000)	(H-1000)
Conventional		-	2.9	24.0

Table 1에 나타낸 목재 칩, 선추출물, 크라프트 펄프 그리고 흑액 내 리그닌 함량을 이용하여 각각의 경우에 대하여 전건 칩 1 kg당 생산 가능한 에너지를 계산하였고 결과를 Table 2에 나타냈다.

Table 2. Heating value of lignin in wood chips, pre-extractives, kraft pulp and black liquor (MJ/kg of oven-dried chips)

	Wood chips, MJ/kg of O.D. chips	Pre-extractives, MJ/kg of O.D. chips	Pulp, MJ/kg of O.D. chips	BL, MJ/kg of O.D. chips
4% Pre-extraction Kraft pulping	7.2	0.5	1.1 (H-200)	5.6 (H-200)
			0.7 (H-500)	6.0 (H-500)
			0.5 (H-1000)	6.2 (H-1000)
Conventional		-	0.8	6.4

일반적으로 리그닌을 태워서 연료로 사용할 경우 리그닌의 발열량은 리그닌 1 kg 당 약 26.7 MJ로 알려져 있다. 본 연구에 사용된 칩의 경우 약 26.9%의 리그닌 함량을 가지고 있으며, 따라서 전건 칩 1 kg당 리그닌으로부터 약 7.2 MJ의 에너지를 얻을 수 있다. NaOH 4% 조건에서 얻어진 선추출물로부터 약 0.5 MJ의 에너지가, 펄프 내 잔존하는 리그닌으로부터는 H-factor 조건별로 순서대로 각각 약 1.1, 0.7, 0.5 MJ의 에너지가 얻어질 수 있다. 펄프 내 리그닌은 획득할 수 있는 에너지원이 아니므로 제외하고, 선추출물 또한 정제를 통한 지력증강제 또는 다른 고부가가치 상품으로서 활용한다고 가정할 경우 실질적으로 에너지원으로 이용 가능한 것은 흑액으로부터의 리그닌이다. 따라서 흑액 내 리그닌으로부터의 에너지를 계산하면 선추출 처리 이후 크라프트 펄핑 시 H-factor가 증가함에 따라 이용 가능한 에너지 양이 증가하게 되고, 일반적인 크라프트 펄핑법이 약 6.4 MJ로 가장 크다. 즉, 단순히 흑액만을 연료로 태워 이용할 경우 선추출 처리로 인해 공정 내 사용할 수 있는 에너지원이 줄어들게 된다. 그러나 일반적인 크라프트 펄핑법은 펄핑 시 H-factor 2000 수준의 많은 에너지를 소모하게 되지만, 선추출 처리 이후 크라프트 펄핑 시에는 H-factor를 기존대비 50% 절감할 수 있기 때문에 실제 에너지는 잉여가 된다.

또한 선추출 공정 자체가 이후 크라프트 펄프의 품질 향상에 기여를 하기 때문에 선추출물을 반드시 지력증강제 또는 다른 고부가가치 상품으로 활용하지 않고 흑액과 더불어 회수 보일러에서 태워 연료로 사용하는 경우를 생각해볼 수 있다. 이 경우, NaOH 4% 선추출 시 선추출물로부터 얻을 수 있는 0.5 MJ의 에너지를 흑액과 함께 이용 가능하게 된다 (Fig. 1). 따라서 선추출물을 에너지원으로 활용할 경우 H-factor 500 및 1000 수준의 경우 일반적인 크라프트 펄핑법에 비해 이용 가능한 에너지 양이 각각 6.5, 6.7 MJ로 증가한다.

즉, 순수하게 흑액만을 에너지원으로 사용할 경우 모든 H-factor 범위에 대해서 일반적인 크라프트 펄핑법에 대해 적은 에너지를 얻을 수 있지만 대신 펄핑 시 사용되는 H-factor의 감소로 에너지 이득을 얻을 수 있다. 반면에 흑액뿐만 아니라 선추출물 또한 연료로서 사용할 경우 이것으로부터의 에너지 양이 더해져서 획득할 수 있는 에너지 측면에서 이득이 되고, 펄핑 시 감소된 H-factor로 인해 공정상에서의 소모 에너지 측면에서도 이득이 된다.

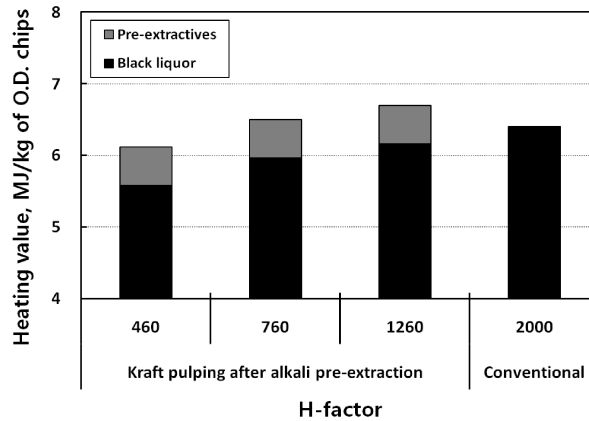


Fig. 1. Heating value of lignin in black liquor and pre-extractives.

4. 결론

선추출물 및 흑액 내 리그닌의 발열량을 통해 선추출 공정이 적용된 경우와 일반적인 크라프트 펄핑법간의 생산 가능한 에너지 경제성을 평가하였다. 크라프트 이전에 선추출 처리를 통해 얻어진 선추출물을 다른 고부가가치 상품으로 이용할 경우 펄핑 시 흑액 내 리그닌 함량이 다소 감소하였지만, 기존 펄핑 공정에 비해 H-factor를 50% 줄일

수 있기 때문에 에너지 이득이 있는 것으로 판단되었다. 또한 흑액 뿐만 아니라 선추출물 또한 연료로서 활용할 경우 소모 에너지 감소와 더불어 생산 가능 에너지 역시 증가할 수 있는 것으로 나타났다.

사 사

본 연구는 산림청의 산림과학기술개발사업에 의해 수행되었음.

인용문헌

1. Yoon, S.H., van Heiningen, A., Kraft pulping and papermaking properties of hot-water pre-extracted loblolly pine in an integrated forest products biorefinery, *Tappi J.* 7:22-27, (2008).
2. Ebringerová, A., Structural diversity and application potential of hemicelluloses, *Macromolecular Symposia* 232(1):1-12, (2006).
3. Lima, D.U., Oliveira, R.C., Buckeridge, M.S., Seed storage hemicelluloses as wet-end additives in papermaking, *Carbohydrate Polymers* 52(4):367-373, (2003).
4. Al-Dajani, W.W., Tschirner, U.W., Pre-extraction of hemicelluloses and subsequent kraft pulping *Prat 1: alkaline extraction*, *Tappi J.* 7:3-8, (2008).
5. Zhang, Z., Chi, C., Yu, J., Liu, X., Ge, W., An investigation into eucalyptus hemicellulose pre-extraction and its influence on alkaline pulping, 2nd international papermaking and environment conference, *Proceeding, Books A*, (2008).
6. Yoon, S.H., van Heiningen, A., Green liquor extraction of hemicelluloses from southern pine in an integrated forest biorefinery, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 16:74-80, (2010).
7. Al-Dajani, W. W., Tschirner, U.W., Jensen, T., Pre-extraction of hemicelluloses and subsequent kraft pulping *Prat 2: Acid and autohydrolysis*, *Tappi J.* 8:3-8, (2008).
8. Sim, K., Youn, H.J., Lee, H.L., Seo, D., Kraft pulping of alkali pre-extracted chips and adsorption of pre-extractives onto kraft pulp fiber, *Proceeding of fall conference of the Korea pp.* 199-210, (2010).