

왕겨의 섬유화를 위한 전처리 영향 평가

오민택, 성용주*

충남대학교 농업생명과학대학 환경소재공학과

Effects of Pretreatments on the fiberization of Rice Hull

Min-Taek Oh, Yong Joo Sung*

Dept. of Biobased Materials, College of Agriculture and Life Science, Chungnam
Natl. Univ., Daejeon, Republic of Korea

† Corresponding author: yosung17@cnu.ac.kr

1. 서 론

이용 가능한 목재자원의 감소 및 환경보존을 위한 목재벌채의 규제, 그리고 개발도상국을 중심으로 한 지속적인 목질자원의 수요증대 등은 목재를 대체할 수 있는 새로운 섬유원료로서의 비목재 자원의 활용에 대한 관심을 증가시키고 있다. 그러나 비목재 자원이 가지는 각각의 특성이 매우 상이하여 상업적인 적용에 이르기 까지는 많은 어려움을 내포하고 있다. 실제 목질계 바이오매스는 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스와 리그닌의 복잡한 구조를 가지로 있기 때문에 성분별 분리 및 활용은 매우 어려운 일이고 이를 위한 전처리 공정 등이 적용되기도 하였다¹⁾. 목질계에 비해 더욱 다양한 종류의 비목질 자원이 상업적으로 가치 있는 자원으로써 활용될 수 있도록 하기 위해서는 적용하고자 하는 각각의 비목재자원에 맞는 물리적, 화학적 전처리공정이 개발되어야 하는데, 이에 맞는 적정 처리조건과 적용분야에 관한 연구는 오래전부터 꾸준히 제지관련 산업의 관심의 대상이었다^{2,3)}. 비목재 자원중의 지속적인 공급이 가능한 자원으로 벼의 부산물인 왕겨는 표면층이 규산망상 조직으로 되어있고 리그닌 함량이 높아 조직 안으로 수분의 침투가 어렵기 때문에⁴⁾ 이러한 점을 극복하기 위하여 수분침투가 효과적으로 이루어질 수 있도록 하는 전처리 공정의 적용은 왕겨섬유의 분리 공정의 효율성을

높일 수 있을 것으로 판단된다.

본 연구에서는 이러한 왕겨의 특성으로 인해 고온고압의 많은 에너지를 요구하는 왕겨의 섬유화 공정을 전처리를 통해 에너지 사용량을 줄이고 섬유와 왕겨 내에 함유된 실리카의 효과적인 분리수율을 증가시키기 위한 목적으로 전처리공정을 모색하고 실시하여 전처리공정 첨가에 따른 영향과 적용 가능성을 평가하였다.

2. 재료 및 실험방법

2.1 공시재료

본 연구에서 사용한 왕겨 시료는 충남 논산에 위치한 미곡종합처리장으로부터 분양받은 2010년산 일반미 왕겨를 공시재료로 사용하였다. 왕겨를 세척하고 건조하여 항온항습조건하에서 보관하여 실험에 활용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 자기가수분해

일반적인 증해 공정에 비해 약품을 사용하지 않고 물을 사용하여 온도와 압력만으로 처리하므로 친환경적인 자기가수분해 공정을 실시하여 특성을 관찰하였다. 160℃와 180℃ 두 가지 온도조건과 15분과 45분의 두 가지 시간조건으로 자기가수분해를 실시하여 추출특성을 관찰하고 자기가수분해후의 시료를 20% NaOH용액에 액비 20: 1로 60분간 침지 처리하여 실리카가 집중되어있는 표면층과 내부의 분리 특성을 전계방사형 주사전자현미경 (Field Emission Scanning Electron Microscope, JEOL/JSM-7000F)을 사용하여 관찰하였다.

또한 자기가수분해 전처리 적용을 통한 섬유화 효율을 살펴보기 위해서 증해처리를 실시하여 특성을 관찰하였다. 자기가수분해 전처리 조건은 액비 5:1로 170℃에서 30분간 처리하였으며 처리 후에 증해를 실시하여 그 특성을 관찰하였다.

2.2.2 알칼리 침지

고온 고압을 사용하여 에너지 소비가 높은 증해처리 공정의 효율을 증대시키기 위한 공정을 찾기 위하여 알칼리 조건의 NaOH 10% 용액에 침지 처리하여 시간에 따른 왕

왕겨의 섬유화를 위한 전처리 영향 평가

겨의 추출량과 무기물함량을 측정하였고, 왕겨를 5% NaOH 용액에 상온에서 1시간 침지 전처리를 실시하고 이를 세척한 후에 증해 처리하여 전처리를 통한 증해 에너지 저감효과를 살펴보았다.

2.2.3 증해

왕겨의 전처리에 의한 증해시의 에너지효율 증대를 평가하기 위해 기존의 고수율의 소다펄핑 조건인 Effective alkali 15.5, 온도 170℃, 액비 5:1, 증해온도 유지시간 2시간의 표준 조건과 자기가수분해와 침지 전처리를 실시한 왕겨를 같은 조건에서 90분과 60분으로 시간을 줄여 증해 처리하여 특성을 비교하여 전처리에 의한 증해 처리시의 에너지저감 효과를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 자기가수분해 전처리공정의 적용가능성 평가

일반적인 증해 공정에 비해 약품을 사용하지 않고 물을 사용하여 온도와 압력만으로 처리하는 친환경적인 자기가수분해 전처리를 실시하여 가용성분들을 1차적으로 용출시키고 알칼리 조건의 침지를 실시하여 왕겨의 섬유와 실리카의 분리 효율을 살펴보았다. 세척한 왕겨 시료를 160℃와 180℃ 두 가지 온도조건과 15분, 45분의 두 가지 시간조건으로 자기가수분해를 실시하고 각각의 처리한 왕겨를 20% NaOH용액에 액비 20:1로 60분간 침지 처리하여 왕겨의 표면층에 집중된 실리카와 안쪽에 분포되어있는 섬유의 분리특성을 관찰하였다.

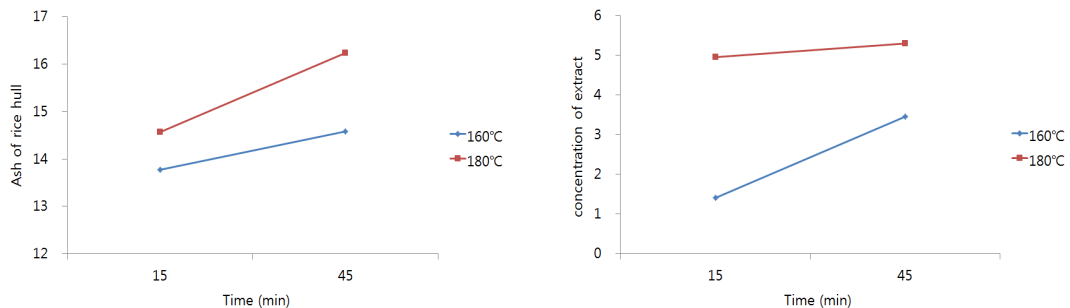
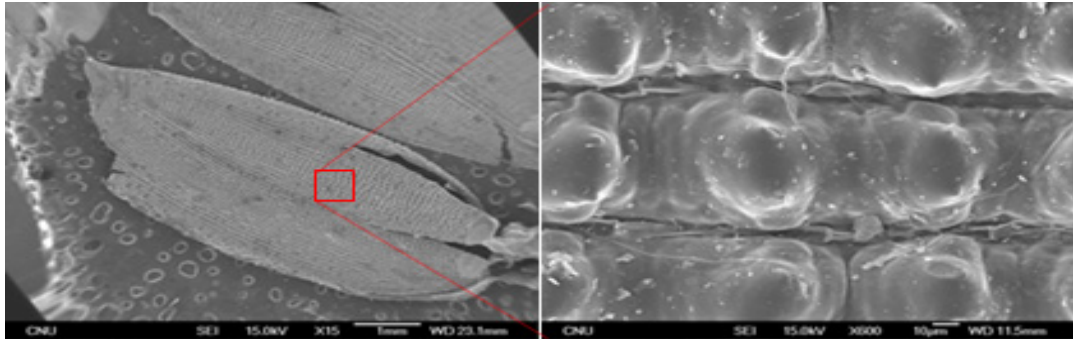
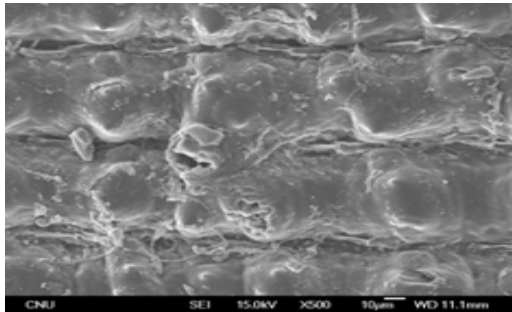


Fig. 1. Change in the residual ash in rice hull and the concentration of extract after auto-hydrolysis treatment.

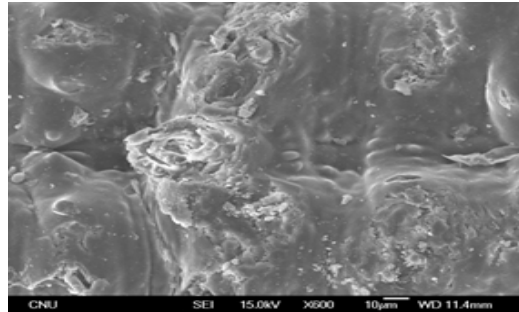
Fig. 1은 자기가수분해 처리 시에 처리 온도와 시간이 증가할수록 물질의 추출량이 증가하여 자기가수분해 추출액의 농도가 증가하며 상대적으로 왕겨에 함유된 무기물의 함량이 증가하는 것을 관찰할 수 있다.



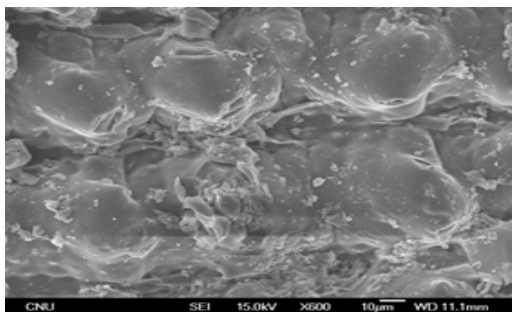
Outer surface of rice hull



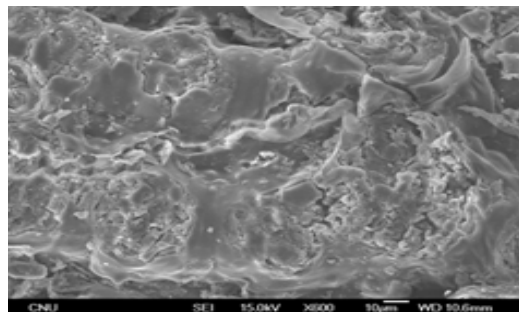
Auto-hydrolysis 160°C, 15min



Auto-hydrolysis 160°C, 45min



Auto-hydrolysis 180°C, 15min



Auto-hydrolysis 180°C, 45min

Fig. 2. Change in outer surface of rice hull after auto-hydrolysis treatment

Fig.2 는 자기가수분해 이후에 왕겨의 형태적 특성 변화를 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. 자기가수분해 처리 전의 실리카가 집중되어 수분의 침투를 막는 왕겨 표면의 요철 면이 자기가수분해 처리를 거친 후에는 손상이 되는 것을 볼 수 있다. 그러나 자기가수분해 처리 후에 왕겨의 무기물 함량은 수용성 물질의 용출로 상대적으로 증가하는 것으로 보아 표면이 손상 되어도 왕겨의 무기물 함량 변화는 거의 일어나지 않는 것으로 보인다.

자가가수분해 전처리로 왕겨를 연화시키고 섬유와 표면층을 분리하기 위해 알칼리침지처리를 가하였다. 각 조건의 자기가수분해 전처리 왕겨 시료를 20% NaOH 용액에 침지 처리하여 섬유와 실리카의 분리특성을 주사전자 현미경으로 관찰하였다.

3.2 알칼리조건의 침지를 통한 왕겨의 분리

많은 에너지를 요구하는 증해처리 공정의 에너지 효율을 증대시키기 위한 목적으로 알칼리 침지 전처리 공정을 실시하였다. 왕겨 침지처리 공정에서 침지시간에 따른 특성을 관찰하였다. 상온에서 NaOH 10%용액 침지 처리하여 1, 2, 4, 8, 24의 시간 증가에 따른 왕겨의 알칼리조건에서의 추출특성을 관찰한 결과는 다음과 같다.

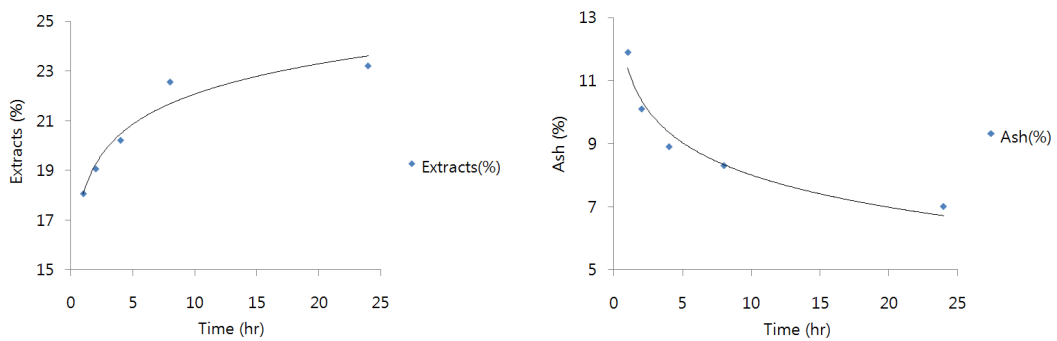


Fig. 3. Change in residual ash and concentration of extract depending on the NaOH soaking time.

왕겨의 알칼리 조건의 침지처리시간이 증가함에 따라 추출량이 증가하는 것을 확인할 수 있었으며 추출량이 증가함에 따라 왕겨에 잔존하는 무기물함량이 감소하는 경향을 나타낸다. 이를 근거하여 왕겨의 섬유화를 위한 증해처리 공정의 효율 증대를 위한 알칼리 조건의 침지 전처리 공정으로의 적용 가능성을 평가하였다.

3.3 전처리에 의한 왕겨의 증해 에너지 저감효과 관찰

왕겨의 증해 공정에 필요한 에너지 효율을 높이기 위해 자기가수분해와 침지 전처리를 실시하였다. 각각의 전처리 후에 왕겨를 세척하고 기존의 반복적인 실험을 통해 얻은 Effective alkali 15.5, 온도 170℃, 액비 5:1, 증해온도 유지시간 120분의 고수율의 소다펄핑 조건과 증해 에너지 저감효과를 확인하기 위해 같은 조건에서 시간을 90분과 60분으로 증해처리 시간을 단축하여 실시한 전처리 공정의 적용에 따른 왕겨의 증해 특성을 비교 하였으며 그 결과를 Table.1에 정리하였다.

Table.1. The yield, residual lignin contents and ash after various pretreatment processes.

	A	B	C	D	E	F	G	H
Yield (%)	-	86.3	85.1	35.9	40.0	39.8	40.7	40.6
Lignin (%)	38.4	39.9	33.2	12.1	16.2	6.4	17.2	8.5
Ash (%)	14.6	15.6	12.5	1.2	1.4	2.2	1.6	2.9

A Rice hull

B Autohydrolysis treatment of Rice hull (170℃, 30min)

C Alkali soaking treatment of Rice hull(5%NaOH, 60min)

D Standard cooking condition fiber (Effective alkali 15.5, 170℃, Liquor ratio 1: 5, 120min)

E cooking time 90min treatment after Autohydrolysis pretreatment

F cooking time 90min treatment after Alkali soaking pretreatment

G cooking time 60min treatment after Autohydrolysis pretreatment

H cooking time 60min treatment after Alkali soaking pretreatment

왕겨의 섬유화를 위한 전처리 영향 평가

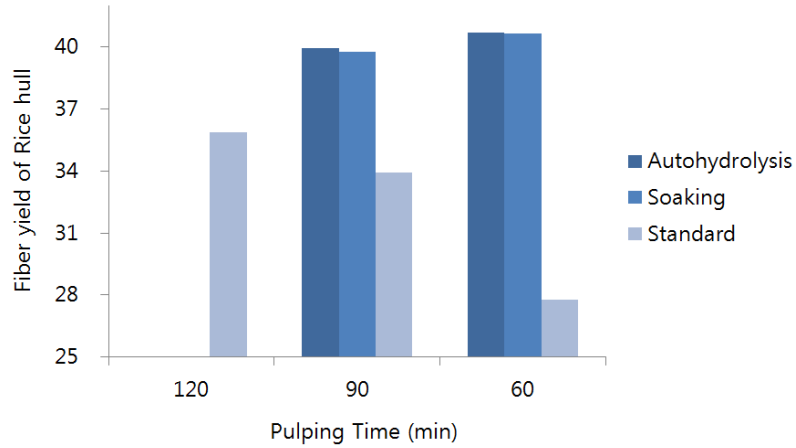


Fig. 3. Fiber yield of rice hull depending on the pretreatment processes

왕겨를 170℃에서 30분 자기가수분해 전처리를 실시한 결과 14%가량이 용출된 약 86%의 수율을 얻을 수 있었으며 자기가수분해 이후에 왕겨를 다시 세척하고 증해 처리 하였다. 왕겨의 침지처리는 상온에서 액비 20:1로 5% NaOH 용액에 60분간 침지 처리 하였으며 그 결과로 전건대비 약 15 % 추출되어 85%의 수율을 얻을 수 있었다.

전처리 공정을 실시하고 시간을 단축하여 왕겨의 증해를 실시 한 결과 전처리 공정을 적용한 네 가지 조건 모두 기존의 표준 조건인 120분 증해 처리한 36%의 섬유 수율보다 높은 결과를 나타내었다. 이는 왕겨의 섬유화를 위해 증해 처리 전에 전처리 공정을 추가함으로써 기존의 증해 처리 시간을 감소하여 증해 에너지 절감에 유리할 뿐만 아니라 섬유수율 측면에서도 기존보다 높은 섬유 수율을 얻을 수 있었다.

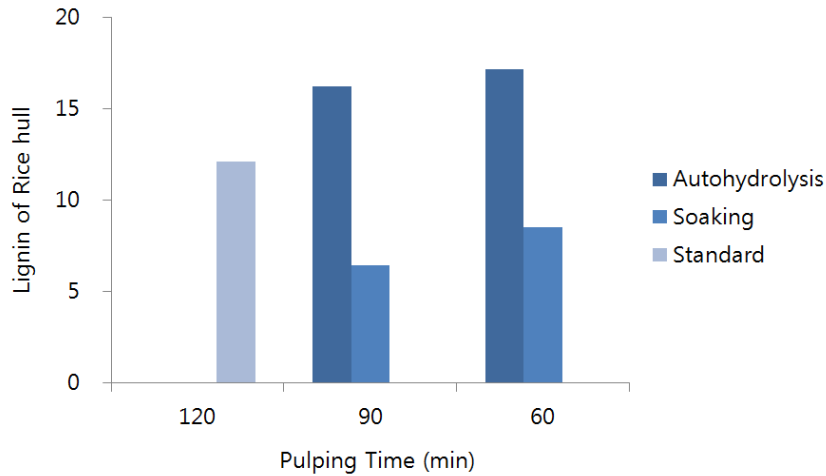


Fig. 4. Residual lignin depending on the pretreatment.

전처리공정 적용에 따른 수율을 관찰하고 리그닌함량의 변화를 Fig .4에 나타내었다. 기존의 표준 증해조건의 섬유의 리그닌 함량과 비교하여 침지 전처리 공정의 적용의 경우 전처리공정을 통해 일부의 리그닌이 먼저 제거되어 보다 적은 증해처리 시간을 가하여도 기존보다 리그닌 함량이 낮은 왕겨 섬유를 얻을 수 있었다. 그러나 자기가수분해 전처리 공정 적용의 경우 자기가수분해 공정에서 용해되어 나오는 분해산물이 리그닌과의 축합반응으로 인해 무 처리 왕겨보다 상대적인 리그닌 함량이 증가하는 결과를 관찰하였으며 그 영향이 증해 섬유에까지 미치는 것으로 판단된다. 또한 자기가수분해와 침지 두 전처리 공정 모두에서 전처리후 증해공정의 증해시간의 감소를 가능하게 하는 것으로 나타났다.

4. 결 론

벼의 부산물인 왕겨를 비목재 섬유자원으로 적용하기위해 왕겨의 섬유화를 위한 전처리 공정을 모색하고 자기가수분해와 알칼리 침지처리를 적용하여 전처리에 따른 영향과 적용 가능성을 평가하였다. 자기가수분해 처리를 통해 왕겨표면의 수분의 침투를 방해하는 규산망상조직이 손상되는 것을 확인하였고 그 이후에 알칼리 조건의 침지를 통해 이러한 표면층이 분리되는 것을 확인할 수 있었다. 자기가수분해 처리를 통해 왕겨

의 리그닌과 무기물 함량이 증가하는 것과는 반대로 알칼리 조건의 침지 후에는 왕겨의 리그닌과 무기물 함량이 감소하는 결과를 나타내었다. 고온고압의 많은 에너지를 요구하는 왕겨의 섬유화를 위한 증해 공정에 전처리 공정을 추가 적용하여 증해시간의 단축 및 수율의 증대 효과를 가져올 수 있음을 알 수 있었다. 이는 증해시간 단축으로 인한 증해 에너지의 절감 및 전처리를 통한 유용물질 회수 등을 통한 자원의 효율적 활용에도 많은 도움이 될 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 농림수산물부 농림기술개발사업에 의해 이루어진 것임

인용문헌

1. Shin, S.J., Han, S.H., Cho, N.S., Park, J. M., 2010. Relationship between biomass components dissolution(xylan and lignin) and enzymatic saccharification of several ammonium hydroxide soaked biomasses. J. Korea TAPPI 42(1)
2. Lee, SE, Kim, WJ, Son, MK, Seo, YB. 2010. Sugar Extraction by Pretreatment and Soda Pulping From Cattail (*Typha latifolia* L.). J. Korea TAPPI 42(2)
3. Ju, YC, Kang, JH. 2002. Bio-soda pulping of rice straw with *Ganoderma lucidum* under atmospheric pressure. J. Korea TAPPI 34(4)
4. Lee, Y.J., Jung, W.K., Sung, Y.J., 2011. Evaluation of fiberization of rice hull by autohydrolysis conditons. J. CNU Journal of Agricultural Science 38(1): 95-100
5. Chung, Y.M., Lee, J.C., Kim, K.S., Eun, J.B., 1998. Chemical compositions in rice hulls of 26 varieties. J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 27(3), 376 - 380
6. Park SJ, Kim MH, Shin HM, 2005. Chemical compositions and thermal characteristics of rice husk and rice husk ash in Korea. J. Biosystems Eng. 30(4): 235-241.

7. Kim JY, Kim KM, Sohn JK, 2003. Effect of nursery soil made of expanded rice hull on rice seedling growth. *J. Crop Sci.* 48(3): 179-183
8. 이지원. 1999. 왕겨를 이용한 육묘용 혼합배지의 이화학성 개선. 서울대학교 농학박사 학위논문.
9. 신수정, 유주현, 조남석, 최인규, 김문성, 박중문. 2009. 암모니아수 침지처리가 백합나무(*Liriodendron tulipifera* L.)의 화학적 조성 변화와 효소 당화에 미치는 영향. *필프·종이기술*. 41(1): 61-66.
10. Park SJ. 1999. Element compositions of Rice husk and Rice husk Ash in Korea. *J. KSAM*. 4(2)