목재공학 22(1) : 34~39(原著)
Mokchae Konghak, 22(1) : 34~39(Original), 1994

소나무 樹皮의 總合的 利用(Ⅱ)
-Mg- 및 Na-base 酸性 亞黃酸鹽 蒸解 特性- *1

文 星 筆 · 金 宰 必*2

Utilization of Pine Bark(II)
-Characterization of Mg- and Na-base Acid Sulfite Cooking- *1

Sung-Phil Mun · Jae-Phil Kim*2

ABSTRACT

Effects of Mg-base acid sulfite and Mg- or Na-base bisulfite on pine bark cooking were examined. In the presence of 75 % free acid at 145 ℃, the rate of cooking and delignification was improved with the increase of total acid. However, the delignification could not be achieved by 50 % or more under these cooking conditions. When cooked with 50~65 % free acid and at 155~165 ℃, the rate of cooking and delignification was remarkably improved. Thus, the bark was delignified up to 73 % when cooked for 2 hours in the presence of 50 % free acid and 24 % total acid. Na-base bisulfite was slightly more effective than Mg-base bisulfite for cooking, giving 76 % delignification of pine bark. However, there was no significant difference in selectivity of delignification between Na- and Mg-base bisulfite cooking.

Keywords : Mg-base acid sulfite, bisulfite, free acid, total acid, delignification, selectivity of delignification

1. 서 론

전보[1]에서 기계펄프 공장에서 배출되는 수피를 이용하여 Ca-base 산성 아황산염 증해 특성을 검토하였다. 그 결과 Ca-base 산성 아황산염 증해에서는 수피의 증해가 불량하여, 펄프화 가능성이나 시멘트 분산제로 이용될 수 있는 고도로 설폰화된 폐액의 제조 가능성이 희박하였다. 이러한 결과의 원인으로써 생각할 수 있는 것은 무엇보다도 Ca-base가 증해액으로써는 극히 난용성임을 들 수 있다. 따라서 증해온도에 민감함은 물론이고, 수피내에 약액의 침투 및 확산이 불량하여 결과적으로 부분 과증해 및 축합이 일어나는 것으로 생각되었다.

본 연구 에서는 수피의 증해 및 탈리그닌의 촉진을 위하여, 증해액의 침투가 Ca-base보다 용이한 가용성 base인 Mg-base를 수피의 증해에 도입하였다. 또한, 난용성인 관계로 Ca-base에서 검토하지 못하였던 약산성의 Mg- 및 Na-base 중아황산염 증해도 검토하여, 수피의 증해성 및 탈리그닌 특성을 검토하였다.

*1 접수 1994년 2월 5일 Received February 5, 1994
본 연구는 한국과학재단 일반 연구비(과제번호: 911-1507-031-2)로 수행되었음.
*2 전북대학교 농과대학 College of Agriculture, Chonbuk National University, Cheonju 560-756, Korea

2. 재료 및 방법

2. 1 공시 재료

전보[1]의 한솔제지(주)에서 제공받은 수피를 분말화하여, 40~80 메시부분을 탈지하지 않고 그대로 공시 재료로 사용하였다. 증해시에 사용된 수피 분말의 전리그닌은 대부분의 증해실험에서 전보[1]와 동일하게 50.3 %의 것을 사용하였으며, Ng-base중아황산염 증해에서는 전리그닌이 52.2 %인 수피 분말을 증해에 사용하였다. 실험에 사용된 수피 분말의 리그닌 함량에 있어서 약간의 차이는 있으나, 이것은 원래의 수피가 매우 불균일한 상태이기 때문이라고 생각되며, 실험 결과에는 거의 영향을 미치지 않아, 그대로 공시재료로서 증해에 도입하였다.

2. 2 Mg-base 산성 아황산염 증해

Table 1 에 나타낸 각각의 조건에서의 증해액은 시판 아황산수(6~7 % SO_2)에 유리산이 50~75 %가 되도록 계산량의 $Mg(OH)_2$를 넣어 제조하였다. 증해액 제조 후 전체를 여과지(No. 2)로 여과하고, 정확한 농도를 계산하기 위하여 적정하였다. 즉 총산의 경우, 5 ml의 증해 원액을 20 배로 희석하고, 그 희석액 10 ml에 0.1 N I_2 용액 20 ml, 3 N HCl 5 ml, 및 증류 이온교환수 50 ml를 넣고 0.1 N $Na_2S_2O_3$ 용액으로 적정하여 구하였다. 한편 20 배로 희석한 증해액 10 ml를 취하여, 0.1 N NaOH 용액으로 적정하여 유리산을 구하였으며, 화합산은 총산에서 유리산을 뺀 것으로 하였다.

수피의 증해는 상술한 증해액을 필요한 농도로 희석하여 전보[1]와 같은 방법으로 증해하였다.

Table 1. Cooking conditions of pine bark.

SO_2 dosage(% of bark)	12~24
Free acid(%)	50~75
Combined acid(%)	25~50
Time to max. temp.(min)	90
Cooking temp.(℃)	145~165
Cooking time(min)	30~120
Liquor to bark ratio	6

2. 3 Na-base 중아황산염 증해

Na-base 중아황산 증해액은 시판 $NaHSO_3$ 를 일정농도로 희석한 후, 2. 2의 Mg-base 산성 아황산염 증해액 제조시와 동일하게 적정하여 사용하였다. 증해조건은 총산 12~24 %, 증해온도 165 ℃, 승온시간 90 분, 액비 6 으로 하였다.

2. 4 잔사 수율 및 리그닌의 정량

증해 후의 잔사는 충분히 수세하고, 105(±2 ℃)에서 건조시킨 후 전보[1]와 동일하게 수율 및 전리그닌을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1 Mg-base 산성 아황산염 증해특성

전보[1]의 Ca-base산성 아황산염 증해조건에서는 50 %이상의 탈리그닌은 극히 어려웠다. 이러한 증해 불량의 이유로서 생각할 수 있는 것은 증해에 사용된 base가 난용성으로, 증해약액의 침투 및 확산이 불량하였기 때문에 증해온도에 민감하고, 축합이 용이하였던 결과로 생각되었다. 따라서 본 연구 에서는 Ca-base보다 가용성이며, 증해할 수 있는 pH 범위가 넓은 Mg-base를 도입하여, 여러가지 농도의 유리산, 총산조건 및 증해온도에서 수피를 증해하여, 그 탈리그닌 특성을 상세하게 검토하였다.

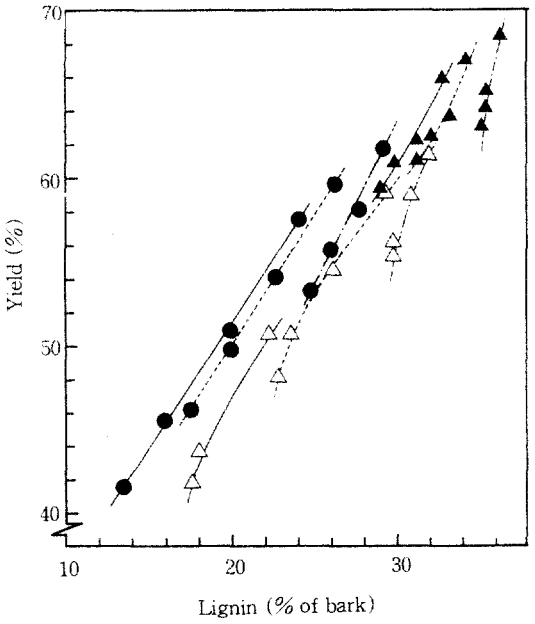
3. 1. 1 총산 및 유리산에 대한 영향

수피의 Mg-base 산성 아황산염 증해에서 총산 및 유리산의 영향을 검토하기 위하여, 총산 12~24 %, 유리산 60~75 %의 조건에서 수피 분말을 증해하였다.

우선 75 % 유리산, 증해온도 145 ℃의 조건에서 총산의 농도에 따른 증해 결과를 보면, 총산의 농도가 높아짐에 따라 증해 및 탈리그닌이 촉진되었다(Table 2). 그러나, 75 % 유리산의 조건에서 최고의 탈리그닌은 총산 24 %, 증해시간 120 분의 조건에서 이루어졌지만, 탈리그닌은 42.4 %에 불과하여, 동일한 조건에서의 Ca-base의 결과와 유사하였다. 이러한 결과는 수피를 유리산의 농도가 높은 상태에서 증해함에 의하여, base에 의한 영향보다 Sogo등의 소나무 수피의 설폰화 연구[2]에서 보고한 것 처럼 산성 아황산염 증해시 용출되지 않는 리그닌이 다량으로 존재하기 때문으로 생각되었다. 한편, 유리산을 65 %로 낮추고, 온도를 165 ℃로 올리면 Table 2에 나타낸 바와 같이 총산의 농도가 증가함에 따라 증해 및 탈리그닌이 현저하게 개선되는 것 뿐만 아니라 동일 조건에서 Ca-base의 경우에 관찰되었던 증해 후기의 축합 현상은 관찰되지 않았다. 이러한 조건에서 최고의 탈리그닌은 총산 24 %, 증해시간 120 분에 이루어 졌으며, 이때의 탈리그닌은 65.1 %를 기록하였다. 유리

Table 2. Effects of free and total acid on Mg-base acid sulfite cooking of pine bark.

Free acid (%)	Cooking temp. (℃)	Total SO_2 (% of bark)	Cooking time (min)	Yield (%)	Lignin (% of bark)	Delignification (%)
75	145	12	30	68.4	36.3	27.9
			60	65.1	35.5	29.5
			90	64.1	35.4	29.7
			120	63.0	35.2	30.1
		18	30	67.0	34.1	32.3
			60	63.6	33.2	34.1
			90	62.3	32.0	36.5
			120	60.9	31.0	38.5
		24	30	65.9	32.7	35.1
			60	62.1	31.2	38.1
			90	60.8	29.8	40.8
			120	59.3	29.0	42.4
65	165	12	30	61.4	31.8	36.9
			60	58.9	30.9	38.7
			90	56.1	29.7	41.0
			120	55.3	29.8	40.8
		18	30	59.2	29.2	42.0
			60	54.5	26.1	48.2
			90	50.6	23.5	53.4
			120	48.0	22.8	54.7
		24	60	50.5	22.2	55.9
			90	43.7	18.0	64.3
			120	41.8	17.6	65.1
60	165	24	30	56.3	25.5	49.4
			90	47.3	19.1	62.1
			120	37.8	14.7	70.8



Legend: ▲ : 75% free acid, 145℃,
△ : 65% free acid, 165℃,
● : 50% free acid, 165℃.
– · – : 12%, ··· : 18%, — : % : total acid.

Fig. 1. Effect of total and free acid on delignification selectivity during Mg-base acid sulfite cooking.

산을 다시 5 % 낮추어, 60 %의 조건에서 수피를 증해하면 증해 및 탈리그닌은 더욱 촉진되어 총산 25 %, 증해시간 120 분의 조건에서 70.8 %의 높은 탈리그닌이 가능하였다.

Fig. 1 은 유리산 75~60 %, 총산 12~24 %의 조건에서 증해한 경우의 탈리그닌 선택성을 나타내었다. 탈리그닌 선택성은 총산의 증가와 함께 현저하게 개선되었다. 그리고 유리산의 농도가 낮을수록 탈리그닌이 개선되어 수피의 증해에는 낮은 유리산의 조건에서 증해하는 것이 유리할 것으로 사료되었다.

3. 1. 2 증해 온도의 영향

산성 아황산염 증해시 유리산 농도가 높고, 증해온도가 높으면 용이하게 축합이 일어난다. Table 3 은 상술의 탈리그닌이 용이한 유리산 60~65 %의 조건에 있어서, 증해온도에 대한 영향을 나타내었다. 동일 유리산 농도에서 증해온도가 높으면 증해 및 탈리그닌이 촉진되었다. 한편, 전보[1]의 Ca-

Table 3. Effects of cooking temperature on Mg-base acid sulfite cooking of pine bark in the presence of 24% total acid.

Free acid (%)	Cooking temp.(℃)	Cooking time(min)	Yield (%)	Lignin (%)	Delignification (%)
60	160	30	60.2	27.9	44.6
		60	54.0	23.7	53.0
		90	49.9	21.1	58.1
		120	46.6	18.2	63.9
	165	30	56.3	25.5	49.4
		90	47.3	19.1	62.1
		120	39.7	14.7	70.8
65	155	30	60.2	30.1	40.3
		60	54.0	27.2	46.0
		90	49.9	24.9	50.6
		120	46.6	23.5	53.4
	165	30	55.9	29.2	42.0
		60	50.5	22.2	55.9
		90	43.7	18.0	64.3
		120	41.8	17.6	65.1

base산성 아황산염 증해에 있어서 고온의 경우 축합이 현저하였지만, Mg-base의 경우 이러한 경향은 관찰되지 않았다. 이러한 결과는 아마 Ca-base 보다 가용성 base의 사용에 의하여 증해액이 수피내에 확산 및 침투가 용이하였던 것 때문으로 사료되었다.

Fig. 2 는 증해온도에 따른 탈리그닌 선택성을 나타내었다. 증해온도가 높으면 상술한 바와 같이 축합 현상에 의하여 탈리그닌 선택성이 불량할 것으로 생각되었으나, 유리산 65 %의 결과는 반대였다. 즉 증해온도가 높을수록 탈리그닌 선택성이 양호하였다. 그리고, 유리산 60 %의 경우, 증해온도가 높으면 전술한 바와 같이 증해 및 탈리그닌 속도는 빠르지만, 탈리그닌 선택성은 거의 유사하였다.

이상으로서 수피의 Mg-base 산성 아황산염 증해특성을 검토한 결과, 유리산 농도가 낮을수록 증해, 탈리그닌 및 탈리그닌 선택성이 양호하였다. 이러한 결과로 부터 수피의 증해시 유리산의 농도가 탈리그닌에 있어서 중요한 요인이라는 것을 알 수 있었으며, 유리산의 농도를 더욱 낮게 함에 의하여 증해 및 탈리그닌을 촉진 시킬 수 있을 가능성이 시사 되었다. 따라서 다음에는 유리산이 50 %인 약산성의 중아황산염 증해를 검토하였다. 또한 Mg-base 보다 가용성인 Na-base의 중아황산염 증해를 행하여 이들 base간의 증해성 및 탈리그닌 특성도 함께 검토하였다.

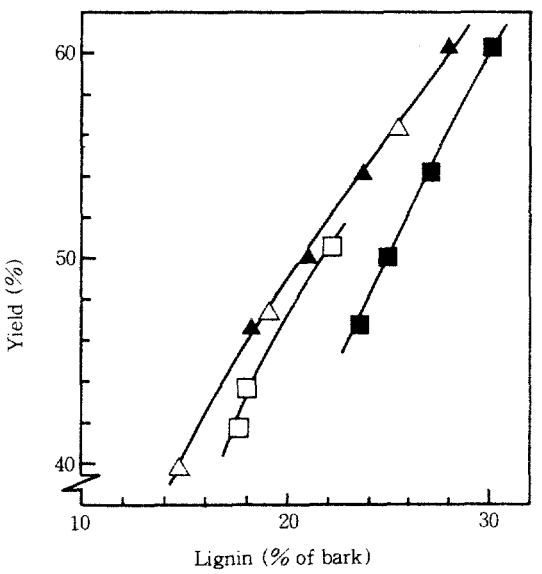


Fig. 2. Effect of cooking temperature on delignification selectivity during Mg-base acid sulfite cooking in the presense 24% total acid.

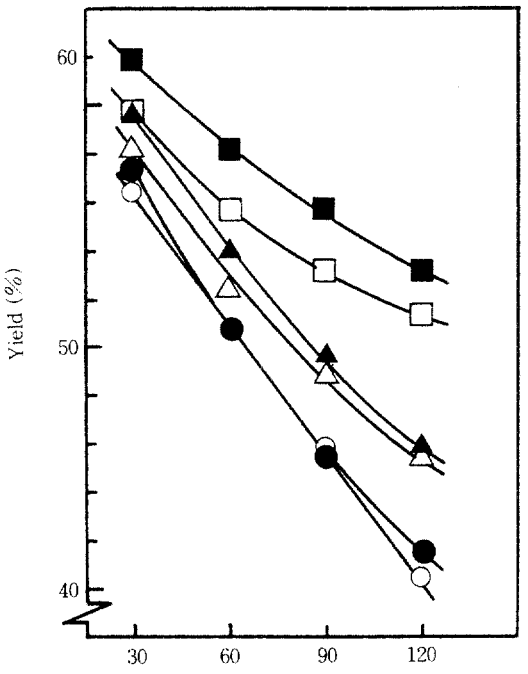
3. 2 Mg - 및 Na - base 중아황산염 증해 특성

소나무재의 수피를 약산성의 Mg - 및 Na - base 중아황산염 증해조건에서 증해하였다. 증해조건은 증해온도 165 ℃, 총산 12~24 %로 하였으며, 증해결과는 Table 4 에 나타내었다. 우선 Mg-base의 경우, 상술의 산성 아황산염 증해와 같이 총산의 농도가 높아짐에 따라 증해 속도 및 탈리그닌이 향상되었다. 이러한 현상은 Na-base에서 더욱 현저하여 증해시 사용되는 base에 따라 증해결과에 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다. 이러한 base에 의한 증해성의 차이는 목재의 아황산염 증해시 Ca<Mg<Na-base순으로 증해가 용이하다고 보

Table 4. Results of Mg - and Na - base bisulfite cooking.*

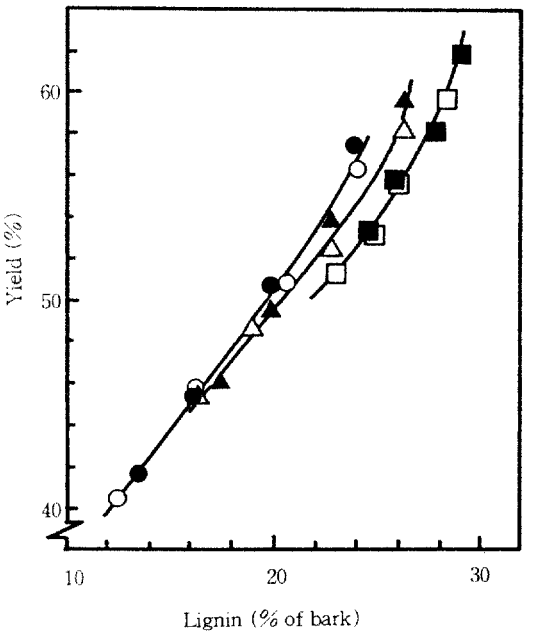
Cooking method	Total SO_2 (% of bark)	Cooking time(min)	Yield (%)	Lignin (% of bark)	Delignification (%)
Mg-base Bisulfite	12	30	61.8	29.1	42.2
		60	58.1	27.7	45.0
		90	55.7	26.0	48.4
		120	53.2	24.8	50.8
	18	30	59.6	26.1	48.2
		60	54.0	22.6	55.1
		90	49.6	20.0	60.3
		120	46.1	17.5	65.3
	24	30	57.5	24.0	52.4
		60	50.8	19.9	60.5
		90	45.5	16.1	68.0
		120	41.6	13.4	73.4
Na-base Bisulfite	12	30	59.7	28.3	45.7
		60	55.6	26.1	50.0
		90	53.2	24.9	52.3
		120	51.3	23.0	55.9
	18	30	58.2	26.2	49.9
		60	52.5	22.8	56.4
		90	48.8	19.0	63.7
		120	45.4	16.3	68.9
	24	30	56.4	24.2	53.7
		60	50.8	20.6	60.5
		90	45.8	16.2	69.0
		120	40.4	12.5	76.2

* Cooking temperature 165℃, Free acid 50 %.



Legend : ■ : 12%, ▲ : 18%, ● : 24%, total acid : Mg-base,
□ : 12%, △ : 18%, ○ : 24%, total acid : Na-base.

Fig. 3. Effect of cooking time on yield during Mg- and Na-base bisulfite cooking at different total acid.



Legend : ■ : 12%, ▲ : 18%, ● : 24%, total acid : Mg-base,
□ : 12%, △ : 18%, ○ : 24%, total acid : Na-base.

Fig. 4. Effect of total acid on delignification selectivity during Mg- and Na-bisulfite cooking.

고한 Ogiwara[3] 및 Nokihara등[4,5]의 연구와 일치하였다. 이들 보고에서는 아황산염 증해시 가용성 base를 사용하여 증해액의 목재내 침투 및 확산이 촉진된 결과로 생각하였다. 이러한 가용성 base를 증해에 도입하였을 경우, 주어진 조건에서 가장 양호한 증해결과는 총산 24 %의 조건에서 이루어져 Mg- 및 Na-base에서 각각 73.4 % 및 76.2 %의 탈리그닌을 나타내었으며, 증해 후기에 축합 현상이 관찰되지 않아, 증해시간을 연장함으로 더욱 높은 탈리그닌 뿐만 아니라 펄프화 또한 가능할 것으로 생각되었다. Fig. 3 은 각 base간의 증해 속도를 나타 내었다. 증해 속도는 서로 다른 총산의 조건에서 총산의 농도가 높을 수록 base간의 차가 줄어드는 경향이었지만, Mg-base보다 가용성인 Na-base의 중아황산염 증해조건이 검토한 3 가지 서로 다른 총산의 조건에서 증해속도가 빨라 앞으로 수피 증해시에는 Na-base가 유리 할 것으로 생각되었다.

Fig. 4 는 탈리그닌 선택성을 나타내었다. 전술한 바와 같이 Mg-base 보다 Na-base중 아황산염 증해 조건이 수피 증해시 증해 및 탈리그닌 속도가 빨랐다. 그러나 탈리그닌 선택성은 Fig. 4 에서 나타낸 바와 같이 증해에 도입된 base에 관계없이 거의 유사하였다. 그리고, 전술한 산성 아황산염 증해시와 유사하게 총산의 농도가 증가할수록 탈리그닌 선택성이 증가하였으며, 각각의 총산 농도에서의 탈리그닌 선택성은 Fig. 1 에 나타낸 산성 아황산염 증해조건보다 뛰어났다.

이상으로서 수피의 산성 및 약산성에서의 아황산염 증해조건을 검토한 결과, 수피 증해의 경우에는 일반 목재의 증해시와 같이 탈리그닌 및 증해가 증해시 사용된 base에 크게 의존함을 알 수 있었다. 그리고, 본 연구에서는 소나무 수피가 약산성의 중아황산염 증해조건에서 용이하게 증해된다는 새로운 사실을 알 수 있었으며, 이들 조건에서의 증해성은 직접적인 비교는 힘들지만, Sogo등이 보고한 중성 영역에서의 증해결과[2]보다 뛰어나 소나

무 수피 중의 리그닌은 중성 뿐만 아니라 약산성의 중아황산염 증해조건에서 더욱 더 용이하게 용출되는 부분이 있다는 것을 확인할 수 있었다. 또한, Sogo등의 보고에서 처럼 중성 증해에서 다량으로 용출되는 부분이 저분자의 수피 페놀산에 유래한다[6,7]면 중아황산염 증해시에도 이들 성분 및 리그닌이 고도로 설폰화되어 폐액중에 용해되어 있을 가능성이 높아 본 연구의 기본 목적의 하나인 폐액으로부터 시멘트 분산제의 제조 가능성이 기대되었다. 따라서 앞으로의 연구에서는 수피를 중아황산염 조건에서 증해한 후, 펄프화 가능성 및 폐액의 시멘트 분산능등을 집중 검토할 예정이다.

4. 결 론

소나무재 수피를 Mg- 및 Na-base와 같은 가용성 base를 이용하여 산성 및 약산성의 아황산염 증해를 행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 유리산 농도가 75 %의 경우, 총산의 농도 증가와 함께 증해 및 탈리그닌이 촉진되지만, 단시간에 높은 탈리그닌을 기대하기는 어려웠다.
2. 유리산 농도를 65 %, 60 %로 낮추면 유리산 농도 75 % 보다 증해 및 탈리그닌이 촉진되었으며, 증해 후기의 축합현상도 관찰되지 않았다.
3. 유리산이 65 %, 60 %의 경우 증해온도가 높아짐에 따라 증해가 촉진되고, 탈리그닌 선택성이 향상 되거나 거의 유사하였다.
4. 약산성의 중아황산염 증해에서는 지금까지 검토한 산성영역에서 보다 뛰어난 탈리그닌 특성을 나타내었으며, 수피의 펄프화 가능성도 기대되었다.
5. 중아황산염 증해에서, Na-base가 Mg-base보다 증해 및 탈리그닌에서 유리하였으나, 탈리그닌 선택성은 Mg-base와 거의 유사하였다.

참 고 문 헌

1. 문성필, 김재필. 1994. 소나무 수피의 총합적 이용(제1보) 수피의 화학적 조성과 Ca-base 산성 아황산염 증해 특성. *목재공학* 22(1):29~34
2. Sogo, M. and K. Hata. 1963. Chemical studies on the bark X. Dissolution of lignin of red pine bark by cooking with sulfite solutions of various pH. *Mokuzai Gakkaishi* 9(5):194~198
3. Ogiwara, Y. 1955. On the manufacture of pulp by ammonium sulfite process(No. 3). On the cooking of *Abies sachaliensis* by ammonium bisulphite. *Japan Tappi* 9(47):12~19
4. Nokihara, E. 1956. Studies on the sulphite cooking(Part 7). Ammonium and sodium-base sulphite cooking of larch wood and its rayon pulp. *Japan Tappi* 10(64):26~31
5. Nokihara, E. and R. Tanaka. 1957. Studies on the sulphite cooking(Part 9). Improvement of pulping results of larch heart wood chip by Ca-base sulphite cooking accompanied with various techniques promoting penetration. *Japan Tappi* 11(71):34~39
6. Sogo, M. and K. Hata. 1964. Chemical studies on the bark XI. Properties of lignosulfonic acids from the outer bark of *Pinus densiflora*. *Mokuzai Gakkaishi* 10(1):36~40
7. Sogo, M. and K. Hata. 1964. Chemical studies on the bark. XII. Molecular weight and viscosity behavior of lignosulfonates from *Pinus densiflora* outer bark. *Mokuzai Gakkaishi* 10(4):136~140