

목질계 Biomass의 변환 이용(Ⅲ)*1

- 폭쇄처리재의 산소·알칼리법에 의한 용해용 펄프의 제조 -

임부국*2 · 양재경*3 · 이종윤*2

Conversion of Woody Biomass for Utilization(Ⅲ)*1

- The Preparation of Dissolving Pulp by Oxygen · Alkali Method from Exploded Wood -

Bu-Kug Lim*2 · Jae-Kyung Yang*3 · Jong-Yoon Lee*2

ABSTRACT

This research was studied dissolving pulp for rayon production, which is not KP, SP methods but steam · explosion and oxygen · alkali treatment. The variation of characterization in wood cellulose after steam · explosion and oxygen · alkali treatment this follows.

In the oxygen · alkali treatment of exploded pine wood, yield of dissolving pulp was lower than steam-exploded oak wood, and we have obtained dissolving pulp that high purity cellulose, but degree of polymerization was inclined to decrease less than 200.

In the case of steam-exploded oak wood, degree of polymerization was higher than steam-exploded pine wood but purity of cellulose was lower than its.

Keywords : Woody biomass, dissolving pulp, rayon, steam-explosion, oxygen · alkali treatment, degree of polymerization, α -cellulose

1. 서론

최근 화석자원의 고갈과 함께 목질계 바이오매스의 화학적 이용에 관한 연구가 매우 활발하게 이루어지고 있으며, 이러한 목질계 바이오매스자원은 그 총축적량이 170×10^{10} ton으로 화석자원의 확인매장량과 거의 비슷하다 (Tanahashi *et al.*, 1985).

이러한 목질계 바이오매스의 가장 많은 부분을 차지하고 있는 셀룰로오스는 매년 수 10억톤이 광합성에 의해 생산되고 있으며, 현재에는 특히 셀룰로오스 유도체에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 셀룰로오스 유도체는 주로 목재를 아황산법이나 크라프트법으로 제조한 용해용 펄프로 에스테르화와 에테르화에 의해 필름, 섬유, 사이즈제, 안정제 등으로 제조되고 있다(Fengel *et al.*, 1983).

*1 접수 1997년 10월 9일 Received October 9, 1997

*2 경북대학교 농과대학 College of Agriculture, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

*3 경북대학교 농업과학기술연구소 Institute of Agriculture Science & Technology, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

용해용 펄프는 제지용 펄프와는 달리 인조 견사, 필름 등 셀룰로오스 화학제품의 원료로 사용되는 펄프이며, 또한 레이온을 생산하기 위한 용해용 펄프는 중합도가 600~800이며, 셀룰로오스 함량이 90% 이상의 고순도 펄프가 요구된다.

그러나 현재 생산되고 있는 용해용 펄프는 제조과정상 공해발생이 심각하고 셀룰로오스 순도가 낮은 여러 가지 단점을 가지고 있으며(日本纖維機械學會, 1983), 이러한 이유로 우리나라의 경우 전량 수입에 의존하고 있는 현실에 있다.

따라서 본 연구는 저에너지 소비형, 무공해형이며, 공정의 단순화로 고수율 셀룰로오스를 제조할 수 있는 기술을 확립하고자, 본 연구실에 다년간 연구된 폭쇄법과 산소·알칼리 표백공정을 이용하여 레이온 생산이 가능한 용해용 펄프의 제조 가능성 검토를 위해 수행하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 폭쇄처리

경북대학교 부속 연습림에서 벌채한 소나무(*Pinus densiflora*)와 신갈나무(*Quercus mongolica*)를 2×2×0.3cm의 크기로 절단한 후, 본 연구실에서 보유한 폭쇄장치를 이용하여 표 1과 같은 조건으로 폭쇄처리하였다. 폭쇄처리된 공시재료는 Klason법에 의해 리그닌 함량을 측정하였다.

Table 1. Steam explosion condition of materials.

Species	Materials No.	Pressure (kgf/cm ²)	Time (min)
<i>Quercus mongolica</i>	EQ 25-3	25	3
	EQ 25-6	25	6
	EQ 25-9	25	9
<i>Pinus densiflora</i>	EP 30-3	30	3
	EP 30-6	30	6
	EP 30-9	30	9

Table 2. Condition of oxygen · alkali treatment species

Cooking condition	<i>Pinus densiflora</i>	<i>Quercus mongolica</i>
Oxygen Pressure (kgf/cm ²)	10	10
Alkali concentration (%)	2, 4, 6, 8	2, 4, 6
Treatment time (hr.)	1, 1.5, 2	1, 1.5, 2
Treatment temp. (°C)	120	120
Liquor ratio	1 : 10	1 : 10
MgCO ₃ addition (g)	0, 0.2	0

2.2 폭쇄처리재의 산소·알칼리 처리

폭쇄처리재 20g과 적정 농도의 알칼리용액 200ml를 다이제스터에 넣고 표 2와 같은 조건으로 산소·알칼리 처리를 하였다. 처리 후 반응잔사는 17G2 글래스 필터를 이용하여 여과하고 10% 초산과 증류수로 충분히 세척·건조하여 수율을 측정하였다.

2.3 산소·알칼리 처리된 폭쇄재의 화학적 성상분석

전처리된 시료의 화학적 성상분석은 Klason법에 의해 리그닌 함량, α-셀룰로오스함량(이 등, 1993) 및 중합도 측정을 행하였다. 중합도 측정은 동암모니아 용액을 용매로 하여 셀룰로오스를 용해한 후 Ostwald형 점도계를 이용하여 용매와 셀룰로오스의 점도차로 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 폭쇄처리재의 리그닌 함량 측정

그림 1은 본 연구에 사용된 폭쇄처리재의 리그닌 함량 측정 결과를 나타낸 것이다.

그림 1의 결과에서 폭쇄되지 않은 목분의 리그닌함량은 신갈나무의 경우 21.7%, 소나무의 경우는 29.8%로 나타나 기존 온대산재의 결과와 일치하였지만, 폭쇄처리

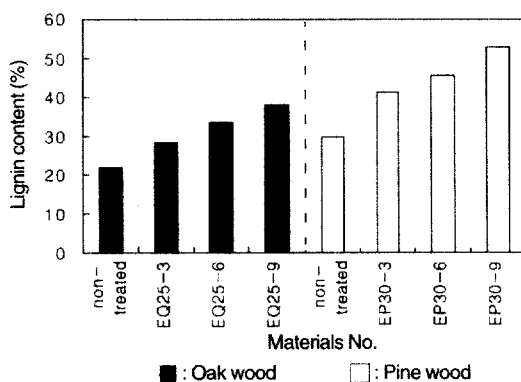


Fig 1. Lignin content of steam exploded wood

재의 경우 폭쇄처리조건이 강해질수록 리그닌함량이 증가하는 경향을 나타내었다. 이것은 신갈나무의 경우 활엽수중에 존재하는 자이란등의 펜토스계 당류가 고온 및 목재중에서 유래된 초산에 의해 가수분해 및 탈수반응에 의해 푸르프랄로 변화되어 리그닌의 상대적인 양이 증가한 것으로 생각되고, 또한 그 이외의 원인으로는 폭쇄중에 당류가 리그닌에 결합되어 산가수분해시 저항성의 증가 및 용출된 리그닌의 탄수화물 코팅현상으로 리그닌 정량시 영향을 미친 것으로 생각된다(이 등, 1992).

3.2 산소·알칼리 처리시 처리시간에 따른 수율과 리그닌 함량의 변화

그림 2는 폭쇄처리된 공시재료를 산소·알칼리 처리시 처리시간별로 전처리 했을 때 잔존 리그닌 함량과 수율의 변화를 나타낸 것이다.

그림 2의 결과에서 수율 및 리그닌 함량은 처리시간이 증가함에 따라 전체적으로 감소하는 경향을 나타내었으며, 소나무 폭쇄재의 경우 처리시간이 1시간에서 1.5시간으로 증가함에 따라 수율은 5.3%가 감소하였지만, 처리시간이 1.5시간에서 2시간으로 증가했을 때는 0.4%만이 감소되었다. 이것은 소나무 폭쇄재의 산소·알칼리 처리시 초기 1.5시간내에 산화반응이 대부분 진행되었기 때문으로 생각된다. 한편 신갈나무 폭쇄재의 경우 수율이 아주 미세한 감소를 나타내었으며, 이는 산소·알칼리 처리시 가압산소에 의한 용해산소가 리그닌의 산화에서서 작용하였기 때문으로 생각된다. 그리고 리그닌 함량은 처리 시간에 따라 계속적으로 감소하는 경향을 보였으며, 이것은 가압산소에 의한 용해 산소가 리그닌의 폐

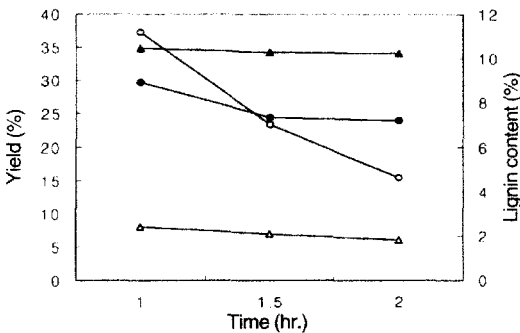


Fig 2. The variation of yield and lignin content by treatment time in the oxygen · alkali treatment of steam exploded oak wood (EQ 25-6) and pine wood (EP 30-6).

Notes ; △, ▲ : Lignin, Yield (Oak);
○, ● : Lignin, Yield (Pine)

농성 수산기와 반응하여 산화되기 때문으로 생각된다 (Nakano, 1973).

한편 소나무 폭쇄재와 신갈나무 폭쇄재를 비교하여 볼 때 신갈나무 폭쇄재의 경우가 소나무 폭쇄재에 비해 잔존 리그닌 함량면에서 약 2% 가량의 낮은 수치를 나타냄으로 본 연구에서 목적으로 하는 용해용 펄프로써는 더 적합할 것으로 판단되며, 수율면에서도 신갈나무 폭쇄재가 우수할 것으로 생각된다.

3.3 산소·알칼리 처리시 알칼리 농도에 따른 수율과 리그닌 함량의 변화

그림 3은 산소·알칼리 처리시 처리시간을 고정하고, 알칼리 농도를 변화시켰을 때 수율과 리그닌 함량의 변화를 검토하기 위해 시행하였다.

그림 3에서 나타낸 바와 같이 산소·알칼리 처리시 알칼리 농도가 증가할수록 수율과 리그닌 함량은 전체적으로 감소하였으며, 신갈나무의 경우 수율의 감소 및 리그닌 함량의 감소는 다소 미비하였다. 한편 알칼리 농도에 따라 감소하는 경향은 현저하게 감소하였지만, 상대적으로 수율의 감소폭이 너무 크게 나타나 알칼리 농도의 검토가 필요할 것으로 생각된다.

위의 결과에서 신갈나무 폭쇄재의 경우는 잔존 리그닌 함량이 약 2%인 경우 수율이 34.3%로 나타났지만, 소나무 폭쇄재는 잔존 리그닌 함량이 4.6%인 경우 수율이 24.0%로 나타나 신갈나무 폭쇄재에 비해 다소 용해용 펄프로써 부적합한 경향이 있었다. 이러한 이유는 소나무재의 리그닌은 활엽수재 리그닌에 비해 탈리그닌이 비교적 어려운 축합형 구조의 비율이 크기 때문에 산소·알칼

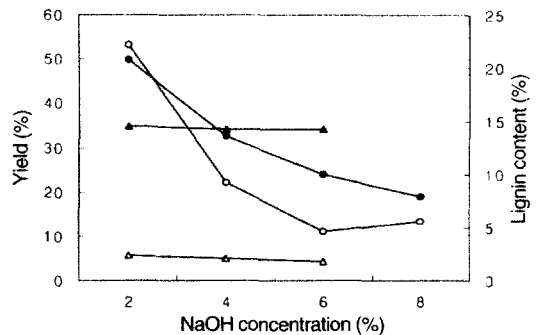


Fig 3. The variation of yield and lignin content by sodium hydroxide concentration in the oxygen · alkali treatment of steam exploded oak wood (EQ 25-6) and pine wood (EP 30-6).

Notes ; △, ▲ : Lignin, Yield (Oak);
○, ● : Lignin, Yield (Pine)

리 처리시 잔존 리그닌 함량이 2% 미만인 시료를 얻기 위해 처리조건을 강하게 하였으며 이로 인해 리그닌의 용출과 함께 다량의 탄수화물이 용출되었기 때문에 수율이 급격하게 저하된 것으로 생각된다.

3.4 산소·알칼리 처리시 폭쇄처리 시간에 따른 수율과 리그닌 함량의 변화

그림 4는 폭쇄처리재의 폭쇄처리시간을 3, 6, 9분으로 변화시켜 산소·알칼리 처리를 하였을 때 수율과 리그닌 함량 변화를 검토하기 위해 시행하였다. 본 실험에서 신갈나무의 경우 처리온도 120℃, 초기산소압 10kgf/cm², 액비 1 : 10, 알칼리농도 6%, 처리시간은 1시간으로 실험을 행하였고, 소나무의 경우는 처리시간을 2시간으로 조정하여 시행하였다.

폭쇄처리시간이 증가함에 따라 산소·알칼리 처리 후 신갈나무의 수율과 리그닌 함량은 대체로 감소하는 경향을 나타내었으나 소나무의 경우, 수율은 감소하였으며 리그닌함량은 완만하게 증가하였다. 신갈나무 폭쇄재의 경우 수율은 36.1%에서 34.0%로 비교적 완만하게 감소

하였고, 리그닌 함량은 3분 폭쇄처리된 폭쇄재가 5.9%로 높게 나타났지만, 6분 폭쇄처리된 시료가 2.4%로 수율에 비해 비교적 큰 폭으로 감소하였다. 또 9분 폭쇄처리했을 경우 오히려 리그닌 함량이 2.9%로 증가하였는데 이것은 폭쇄처리 조건이 강해질수록 탄수화물이 폭쇄처리과정 동안 발생하는 초산에 의해 분해되어 리그닌 함량이 상대적으로 많아졌기 때문이라고 생각된다.

한편 소나무 폭쇄재의 경우, 수율은 6분 폭쇄처리된 시료가 가장 낮았으며 리그닌함량은 완만하게 증가하는 경향을 나타냈다. 3분 폭쇄처리된 시료는 폭쇄처리시 시료가 완전히 개열되지 않아 수율이 높게 나타났지만, 상대적으로 리그닌함량은 다소 낮게 나타났다.

3.5 소나무 폭쇄재의 산소·알칼리 처리시 MgCO₃ 첨가에 따른 수율과 리그닌 함량의 변화

소나무 폭쇄재에 시료 중량을 기준으로하여 0.2g의 MgCO₃를 첨가하여, 처리 온도 120℃, 초기산소압 10kgf/cm², 액비 1 : 10, 6%의 알칼리 농도에서 2시간 처리하여 수율과 리그닌 함량을 측정하였으며, 그 결

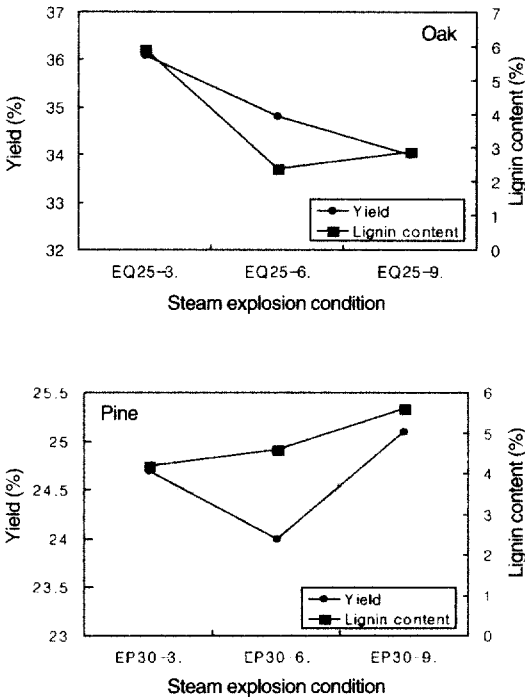


Fig 4. The variation of yield and lignin content by steam explosion condition in oxygen·alkali treatment of steam exploded oak wood and pine wood.

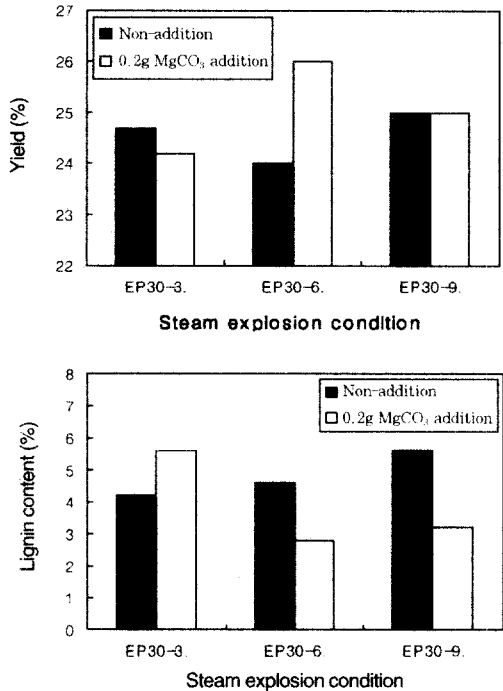


Fig 5. The variation of yield and lignin content by adding MgCO₃ in oxygen·alkali treatment of steam exploded pine wood (NaOH concentration-6%, Time-2hr.)

과는 그림 5와 같다.

MgCO₃는 산소·알칼리 처리시 온도와 압력이 주어질 때, Mg염에 의하여 수산화물이 생성한다. 이것은 중금속 흡착성을 가지고 pH 11이상의 알칼리에서는 불용성을 가진다. 또, 리그닌 분해에 의해 생성된 유기산과 Mg가 반응한다고 알려져 있다(Ishizu, 1973).

MgCO₃ 첨가에 따른 수율은 24~26%로, 첨가하지 않은 것과 크게 차이를 보이지 않았다. 그러나 리그닌 함량은 MgCO₃를 첨가하여 증해한 것이 그렇지 않은 것보다 1.8~2.4%정도 감소하는 경향을 보였다.

3.6 산소·알칼리 처리된 폭쇄재의 성상변화

3.6.1 신갈나무 폭쇄재의 산소·알칼리 처리시 알칼리 농도별로 처리된 시료의 화학적 성상변화

표 3은 폭쇄처리압력 25kgf/cm²에서 6분처리된 시료를 초기 산소압 10kgf/cm², 증해온도 120℃, 액비 1 : 10, 1.5시간으로 처리했을 때, 수산화나트륨의 농도에 따른 화학조성의 변화를 나타내었다.

알칼리 농도의 증가에 따라 수율은 45.1%에서 34.3%까지 감소하였고, 리그닌 함량은 8.4%에서 2.1%까지 변화하였다. 또 중합도의 경우 알칼리 농도를 2%로 하였을 때 376.2를 나타냈지만, 농도가 6%가 될 때는 237.5까지 떨어졌다. 그러나 α-셀룰로오스의 경우 알칼리 농도가 4%일 때, 가장 높은 92.9%의 수치를 보였고, 알칼리 농도가 6%가 될 경우 α-셀룰로오스 함량은 68.3%로 급격히 떨어졌다. 이는 알칼리 농도가 4%일 때, 리그닌이 분해되는 속도가 셀룰로오스나 헤미셀룰로

오스의 분해 속도보다 빠르기 때문으로 생각되며, 농도가 6%가 될 경우 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스의 급격한 분해가 이루어져, 결과적으로 α-셀룰로오스의 함량을 급격히 저하시킨 것으로 생각된다. 위의 결과에서 25kgf/cm²에서 3분 처리된 시료와 6분처리된 시료는 α-셀룰로오스가 90%를 넘어서 용해용 펄프 제조에 적합한 수치였으나, 용해용 펄프 제조에 적절한 중합도인 600~800을 만족하지 못했기 때문에 용해용 펄프 제조의 가능성은 어려울 것으로 생각된다.

3.6.2 신갈나무 폭쇄재의 산소·알칼리 처리시 처리시간별로 처리된 시료의 화학적 성상변화

표 4은 폭쇄처리압력 25kgf/cm²에서 6분 처리된 시료를 초기 산소압 10kgf/cm², 증해 온도 120℃, 액비 1 : 10, 수산화나트륨 농도 6%의 조건하에서 처리시간의 변화에 따른 화학조성의 변화를 나타내었다.

산소·알칼리처리 시간이 1시간에서 2시간으로 변화할수록 수율은 34.8~34.1%로 감소하고 리그닌은 1.8~2.4%, α-셀룰로오스는 62~75%, 중합도는 201~271로 각각 감소하였다. 알칼리 농도가 높아질수록 셀룰로오스의 순도가 62~75%로 나타났다. 이러한 이유는 산소·알칼리처리시 고농도의 알칼리에 의해 셀룰로오스의 분해가 촉진되었기 때문이라 생각된다.

3.6.3 신갈나무 폭쇄재의 산소·알칼리 처리시 폭쇄처리시간별로 처리된 시료의 화학적 성상변화

폭쇄처리압력 25kgf/cm²에서 폭쇄시간을 3분, 6분, 9분으로 변화시켜 만든 시료를 초기 산소압 10kgf/cm²,

Table 3. The characterization of dissolving pulp by alkali concentration in the oxygen · alkali treatment of steam exploded oak wood(EQ 25-6).

Cooking condition		Yield (%)	Lignin content (%)	α-cellulose (%)	DP
NaOH Concentration (%)	Cooking Time (hr.)				
2	1.5	45.1	8.4	90.0	376.2
4	1.5	40.1	4.5	92.9	271.7
6	1.5	34.3	2.1	68.3	237.5

Table 4. The characterization of dissolving pulp by oxygen · alkali treatment time in the oxygen · alkali treatment of steam exploded oak wood (EQ 25-6).

Cooking condition		Yield (%)	Lignin content (%)	α-cellulose (%)	DP
NaOH Concentration (%)	Cooking Time (hr.)				
6	1	34.8	2.4	75.0	271.7
6	1.5	34.3	2.1	68.3	237.5
6	2	34.1	1.8	62.5	201.4

Table 5. The characterization of dissolving pulp by steam explosion treatment time in oxygen · alkali treatment of steam exploded oak wood.

Cooking condition		Yield (%)	Lignin content (%)	α -cellulose (%)	DP
Pressure (kgf/cm ²)	Explosion time (min.)				
25	3	36.1	5.9	71.2	271.7
25	6	34.1	2.4	62.5	201.4
25	9	34.0	2.9	60.4	200.7

Table 6. Degree of polymerization, α -cellulose contents of oxygen · alkali treated with materials from steam exploded pine wood

Materials No.	Steam explosion condition		DP	α -cellulose (%)
	Pressure (kgf/cm ²)	Time (min)		
EP 30-3	30	3	186.2	91.1
EP 30-6	30	6	186.2	91.4
EP 30-9	30	9	186.2	90.2
EP 30-3*	30	3	186.2	91.9
EP 30-6*	30	6	218.5	92.7
EP 30-9*	30	9	186.2	92.0

* 2% MgCO₃ addition.

증해온도 120℃, 액비 1 : 10, 수산화나트륨 농도 6%로 1.5시간 처리할 때 화학조성의 변화를 표 5에 나타내었다.

폭쇄시간이 3분에서 9분으로 증가함에 따라 수율은 약간의 감소를 보이며 34~36%까지 변화하였다. α -셀룰로오스는 60~71%, 중합도는 200~271까지 변화하였다. 하지만 25kgf/cm²에서 3분 폭쇄처리한 시료는 수율, 리그닌 함량, α -셀룰로오스, 중합도의 수치가 다른 시료보다 약간 높게 나타나는데, 이는 25kgf/cm²에서 3분 폭쇄처리한 시료가 완전히 개열되지 않아서 리그닌분해 및 셀룰로오스의 분해가 완전히 일어나지 않은 것으로 생각되며, 이로 인해 중합도가 다른 시료보다 상당히 상승되었다고 생각된다. 하지만 25kgf/cm²에서 9분 폭쇄처리된 것은 25kgf/cm²에서 6분 폭쇄처리된 것보다 오히려 리그닌 함량이 약간 증가하였다.

3.6.4 산소 · 알칼리 처리된 소나무 폭쇄재의 화학적 성상변화

표 6은 산소 · 알칼리처리 후의 시료에 대한 폭쇄시간의 변화 및 MgCO₃첨가 유무에 따른 중합도와 α -셀룰로오스 함량을 측정한 결과이다.

폭쇄시간에 따른 중합도의 변화에서 30kgf/cm²에서

6분 처리한 시료의 중합도가 다른 시료들 보다 약간 높은 수치가 나타났으며, MgCO₃를 첨가한 것과 첨가하지 않은 것을 비교했을 때, 첨가한 경우 약간의 중합도 상승을 확인할 수 있었다. 하지만, 비스코스 레이온 제조를 위한 용해용 펄프의 중합도가 600~800임을 감안하면 매우 낮은 수치임을 알 수 있다. 이는 폭쇄처리에 의해서 셀룰로오스가 개열 · 분해되고, 다시 산소 · 알칼리 처리에 의해서 중합도가 더욱 낮아지게 되었기 때문으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구는 폭쇄처리와 산소 · 알칼리처리를 이용하여 용해용 펄프의 제조 가능성을 검토하고, 기존의 아황산법이나 크라프트법에 의해 제조되던 용해용 펄프의 문제점을 해소하기 위해 수행되었으며, 본 연구에서 얻은 결론은 다음과 같다.

폭쇄처리된 시료의 산소 · 알칼리처리시 수율이 기존의 다른 펄프화법에 비해 크게 저하되는 경향이 있었고, 이러한 이유는 폭쇄처리재가 산소 · 알칼리 처리시 약액의 침투가 용이하므로 리그닌의 용출과 함께 다량의 탄수화물이 용출되었기 때문으로 생각된다. 한편 일반적으로 용

해용 펄프는 잔존 리그닌함량이 2%미만이고, 셀룰로오스의 순도가 90%이상이며, 중합도가 600~800정도임을 감안할 때 산소·알칼리 처리 후 반응잔사의 리그닌함량이 다소 높게 나타나는 것은 폭쇄처리 과정 동안 탄수화물에 비해 리그닌의 상대적인 비율이 증가하기 때문으로 생각된다.

산소·알칼리처리 후 반응잔사의 화학적 정상변화는 소나무재의 경우 산소·알칼리처리에 의해 90% 이상의 고순도 셀룰로오스를 얻을 수는 있었지만, 중합도가 200 정도로 낮게 나타나는 경향이 있었으며, 신갈나무재의 경우 중합도는 소나무에 비해 다소 높게 나타났지만, 셀룰로오스의 순도가 저하되는 경향을 보였다.

전체적으로 본 연구에서 용해용 펄프로의 사용가능성은 잔존 리그닌 함량 및 중합도 등을 고려해 볼 때 폭쇄처리조건 및 펄프화법의 재검토가 이루어져야 한다고 생각된다.

참 고 문 헌

1. Atsushi Ishizu. 1973. Behavior of carbohydrates to Oxygen-Alkali. *Japan Tappi* 27(8) : 15~16
2. Fengel, D. et al. 1983. Wood. Walter de Gruyter : 483 ~493
3. Junzo Nakano. 1983. Behavior of Lignin to Oxygen · Alkali. *Japan Tappi* 27(7) : 10~12
4. Misuhiko Tanahashi. 1985. Steam Explosion Process for Wood and its Development. *Japan Tappi* 39(1) : 118~127
5. 日本纖維機械學會. 1983. 纖維工學(Ⅱ). 纖維工學刊行委員會. 東京 : 13~22
6. 이종윤, 박상진, 조남석, 조병목. 1993. 목재과학실험서. 광일문화사. 서울 : 478~481
7. 이종윤, 장준복, 양재경. 1992. 폭쇄법을 이용한 목질계 biomass의 종합적 이용(Ⅰ). 목재공학 20(3) : 11~19