

소나무 수피의 종합적 이용(제6보)

- 미분쇄 수피의 알칼리성 아황산염-안트라퀴논 증해와 증해폐액의 특성 -

문성필*† · 박성천*

Utilization of Pine Bark(Part 6)

- Alkaline Sulfite-Anthraquinone Cooking of Underground Bark
and Characterization of the Spent Liquor -

Sung-Phil Mun*† and Sung-Chun Park*

ABSTRACT

Alkaline sulfite-anthraquinone(AS-AQ) cooking process has been applied to unground pine bark. The properties of the spent liquor such as molecular weight distributions, sulfonic equivalent weights, degree of sulfonation, phenolic hydroxyl groups and kaolin dispersing ability have been investigated to evaluate the possibility of using this liquor as concrete additives or binders.

In the case of ground bark meal, more than 90% delignification was achieved at the optimal cooking conditions. However, applying these conditions on unground bark the delignification was slightly retarded. The decrease in the degree of delignification may be attributed to less penetration and diffusion of chemicals during the cooking of the bark. Increasing the cooking temperature only by 5°C improved the delignification of the bark and about 90% delignification can be achieved. These results indicate that bark can be used successfully during AS-AQ cooking without any mechanical or physical pretreatment.

The properties of lignin or polyphenol sulfonates in the spent liquor after AS-AQ cooking of the bark were compared with Sunflo-R, which is commercial lignosulfonate(CLS) prepared from wood. The weight average molecular weights(Mws) estimated by gel-filtration chromatography was found to be ranging from 1,200~1,800. These are considerably lower than those in CLS. Lignin or polyphenol sulfonates in the spent liquor of bark and CLS have similar degree of sulfonation, but the phenolic hydroxyl group was 1.8 times higher than CLS. Moreover, the dispersing abilities of the spent liquors were better than that of CLS, especially after 0.1% addition to kaolin suspension.

• 본 연구는 95 농림수산 기술개발사업(첨단기술개발과제)의 연구비지원으로 수행되었음.

• 전북대학교 농과대학 산림과학부(Division of Forest Science, College of Agriculture, Chonbuk National University, Chonju, 561-756, Korea).

* 전북대학교 농업과학 기술연구소(The Institute of Agricultural Science & Technology, Chonbuk National University, Chonju, 561-756, Korea).

† 주저자(Corresponding author): e-mail: msp@moak.chonbuk.ac.kr

1. 서론

이전 기계펄프공장에서 대량으로 배출되는 소나무 수피를 분말화하고 이를 고도로 탈리그닌 시키기 위하여 산성, 약산성, 약알칼리성, 알칼리성 아황산염 및 알칼리성 아황산염-안트라퀴논(AS-AQ) 증해를 실시하여 각각의 조건에서의 탈리그닌 특성을 검토하였다.¹⁻⁵⁾ 그 결과 소나무 수피는 산성이나 약알칼리성 아황산염 증해보다 알칼리성 아황산염 증해에서 탈리그닌이 용이하였다.^{4,5)} 특히 알칼리성 아황산염 증해액에 수피에 대하여 0.2%의 AQ 첨가는 증해를 현저하게 촉진시킬 뿐만 아니라 탈리그닌 선택성의 향상에 기여하여 증해가 매우 어려운 소나무 수피에서 90% 이상의 탈리그닌이 가능하다고 보고^{4,5)}하였다.

한편, 목재 증해에 있어서 약액의 침투는 고도의 탈리그닌을 위해서 매우 중요하다. 아황산염 증해의 경우 약액침투 불량으로 탈리그닌에 어려움을 초래하는 경우가 많다고 알려져 있다.⁶⁾ 이전 연구의 경우 소나무 수피 분말을 사용¹⁻⁵⁾ 하였으므로 증해 약액의 침투가 용이하여 고도의 탈리그닌이 가능하였다고 생각되었으나, 실제 박피기에서 배출된 미분쇄 수피를 그대로 적용할 경우에도 양호한 탈리그닌이 가능한지는 의문시되었다. 따라서 본 연구는 앞으로 수피성분의 유효이용과 대량 증해를 위한 기초 결과를 얻기 위하여 수피를 분말화하지 않고 박피기에서 배출된 수피를 그대로 AS-AQ 증해에 도입하여 이전 분말에서의 조건과의 상이점과 최적 탈리그닌 조건을 확립하고자 하였다. 또한 얻어지는 폐액에 대하여 앞으로 콘크리트 혼화제, 사료용 바인더 등으로의 유효이용을 위하여 증해시 용출된 리그닌 또는 폴리페놀 설폰산염의 분자량 분포, 설폰화도 및 카울린에 대한 분산능 등을 검토하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험재료

소나무 수피는 전주시 소재 (주)한솔제지(현 PanAsia Paper Korea)의 드럼박피기에서 배출된 것을 풍건하여 그대로 증해에 도입하였다.

2.2 증해

소나무 수피 350g 또는 500g(o.d.)을 5L 용량의 회전식 다이제스터(화학연구소 제작)에 넣고, 승온 90분, 증해온도 170~190℃, 증해시간 60~240분, Na_2SO_3 30%(as Na_2O), NaOH 7.4~11.1%(as Na_2O), AQ 0.2%(on bark), 액비 6의 조건으로 증해를 실시하였다. 증해 후 내용물은 먼자루에 옮겨 폐액과 잔사를 분리시킨 후 폐액은 분석을 위하여 4℃의 냉장고에 보관하였다. 그 잔사 부분은 수세한 후 탈수시키고, 잘게 찢어 일부를 취하여 수율을 측정하였다. 수율 측정 후의 시료는 분쇄하여 분말화시킨후, 전보와 동일한 방법으로 전리그닌을 정량¹⁾하였다.

2.3 SO_2 소비량

수피 증해폐액 5 ml를 취하여 증류이온교환수로 500 ml로 정용하고, 10 ml를 취하여 250 ml 용량의 삼각플라스크에 넣었다. 여기에 0.1 N I_2 용액 20 ml와 6N H_2SO_4 10 ml를 넣고 고무마개로 막고 15분간 암실에 방치 후 0.1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 용액으로 적정하였다. 공시험은 시료용액 대신 증류 이온교환수 10 ml를 사용하였으며 기타 조작은 시료의 경우와 동일하게 행하였다.

2.4 설폰산기 및 페놀성 수산기 정량

증해폐액 및 비교로서 도입한 시판 리그닌설폰산염(CLS로 약칭함; Sanflo-R, Sanyo Kokusaku Pulp Co.)의 설폰화도 및 단위 평균분자량은 콜로이드 적정법^{3,7)}으로 측정하였다. 즉 동결 건조 또는 분무건조한 수피 AS-AQ증해폐액 및 CLS 약 100 mg을 정칭 후 100 ml로 정용하고, 여기서 5 ml를 취하여 50 ml 용량의 삼각플라스크에 넣었다. 여기에 약 N/160 methyl glycol chitosan(MGch) 5 ml, 6 N 초산 2 ml 및 지시약으로서 toluidine blue(TB) 2방울을 넣고, N/400 potassium polyvinyl sulfate(PVSK)로 적정하였다. 공시험은 시료 용액 대신 증류이온교환수 5 ml로 하였으며 기타 조작은 시료의 경우와 동일하게 행하였다. 이렇게 하여 각 시료의 PVSK 소비량을 측정 한 후, 별도로 약

0.4~1.0g의 시료를 40 ml의 증류이온교환수에 녹이고 여기에 6 N 초산 10 ml, 약 N/160 MGch 15 ml를 넣고 N/400 PVSK로 적정하였다. 적정시의 종점은 지시약을 넣지 않아도 종점 부근에서 불투명한 액이 순간 투명하게 변하므로 이 점을 종점으로 하였다. 생성된 침전은 1G4 글라스필터로 여과하고 증류이온교환수, 에탄올, 에테르 순으로 세정하여 항온건조기에서 건조하였다. 이렇게 구한 침전량과 상술한 적정치로부터 설펜화도 및 단위 평균분자량을 계산하였다.

페놀성 수산기는 일정량의 시료를 0.02 N HCl과 0.02 N NaOH 용액에 녹인 후 이들의 시차이온화 스펙트럼을 측정하였다. 이들 스펙트럼에서 300 nm 부근의 흡광도로부터 페놀성 수산기를 계산하였다.

리그닌 단위 분자량은 CLS의 경우 186⁸⁾을 그리고 수피 증해 폐액의 경우에는 3,4-dihydroxyphenyl 구조가 다량으로 존재한다는 Sogo⁹⁾ 등의 보고를 참고로 하여 침엽수재 리그닌 기본 방향족 골격인 guaiacyl 골격에서 3위의 메톡실기를 페놀성 수산기로 대체하여 이전과 동일하게 172³⁾로 하였다.

2.5 분자량 분포

탈리그닌도 약 70~90%의 수피 증해 폐액 50 ml를 동결건조하고, 그 분말을 30% 메탄올(0.2 M NaCl)용액에 녹인 후, 0.2 μ m의 필터로 여과하고, Spectra-Physics사의 SP8800 HPLC를 이용하여 분자량 분포를 측정하였다. 측정조건은 Shodex OH Pak KB804(0.8 \times 30 cm)칼럼, 칼럼온도 30 $^{\circ}$ C, 용리제 30% 메탄올(0.2 M NaCl), 검출 Spectra 100 UV detector(280 nm)로 하였다. 분자량을 검토했기 위한 표준 분자량 시료는 분자량을 이미 알고 있는 Blue dextran 2000, 리그닌설펜산염(Mw 12,600, 5,000), Vitamin B₁₂(Mw 1,355) 및 furfural을 사용하였다.

2.6 폐액의 분산능

탈리그닌도 약 90%의 소나무 수피 대량 증해 폐액의 동결건조 분말과 분무건조기(제우기계 제

작)로 분무건조(170 $^{\circ}$ C, 25,000 rpm, 2 L/hr)한 분말을 일정농도로 희석한 후 이전³⁾과 동일하게 Brookfield 점도계를 spindle은 No. 2, 사용하여 카울린 분산능을 측정하였다. 이때 점도계의 회전수는 60 rpm으로 고정하였다. 즉, 15g의 카울린에 20 ml의 포화 Ca(OH)₂용액을 넣고, 동결건조한 폐액 분말(FSL), 분무건조한 분말(BSL) 및 CLS가 카울린에 대하여 0.05~0.5%가 되도록 첨가한 후 20 \pm 0.05 $^{\circ}$ C에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미분쇄 수피의 AS-AQ 증해

소나무 수피 분말을 공시재료로 사용하여, AS-AQ 증해하면, Na₂SO₃ 30%(as Na₂O), NaOH 7.4%(as Na₂O), AQ 0.2%, 증해온도 170~180 $^{\circ}$ C, 증해시간 120~240분의 조건에서 90% 이상의 탈리그닌이 가능하다는 것을 전보^{4,5)}에서 나타내었다. 그러나 수피를 분말화시키지 않고 그대로 증해에 도입할 경우 수피 크기의 불균일성과 증해액의 침투 및 확산의 지연 등으로 인하여 분말의 최적 증해조건과 차이가 있을 것으로 생각되었다. 따라서 실질적인 증해조건을 파악하기 위하여 수피 분말시의 경우에 있어서 90% 이상의

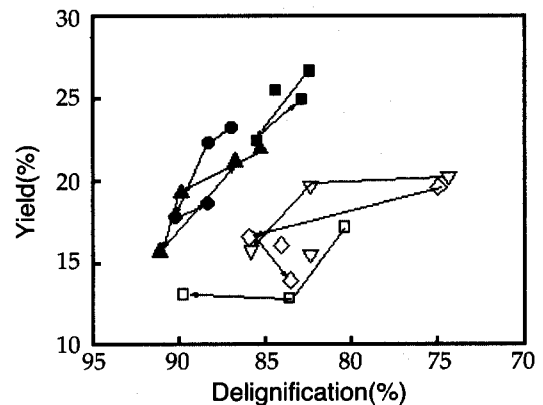


Fig. 1. Influence of NaOH and temperature on delignification during AS-AQ cooking.

NaOH 7.4%(as Na₂O): ■170 $^{\circ}$ C, ●175 $^{\circ}$ C, ▲180 $^{\circ}$ C.
NaOH 11.1%(as Na₂O): ▽175 $^{\circ}$ C, ◇180 $^{\circ}$ C, □190 $^{\circ}$ C.

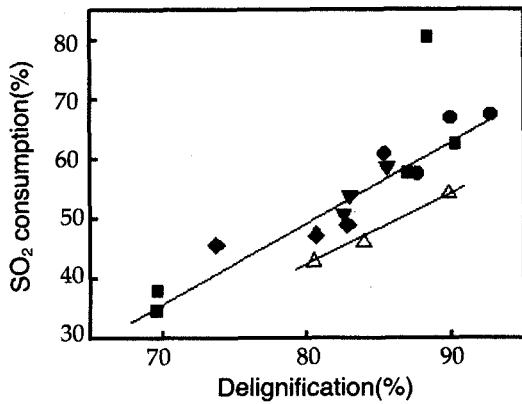


Fig. 2. SO₂ consumption during AS-AQ cooking of pine bark.

- ▲ : 170℃, NaOH 7.4%(as Na₂O),
- : 175℃, NaOH 7.4%(as Na₂O),
- : 180℃, NaOH 7.4%(as Na₂O),
- ▽ : 190℃, NaOH 11.1%(as Na₂O).

탈리그닌이 가능하였던 AS-AQ 증해 조건을 중심으로 하여 미분쇄 수피 350g 및 500g을 이용한 대량 증해를 실시하고 탈리그닌 특성과 최적 증해 조건을 검토하였다.

Table 1은 수피 350g으로 AS-AQ 증해한 결과를 나타내었다. Table 1에 나타낸 것처럼, 분말을 사용하였을 때 90%의 탈리그닌이 가능하였던 증해온도 170℃, 증해시간 240분의 조건에서 분말상태가 아닌 수피를 사용하면, 그 탈리그닌은 84.4%로 약 6%의 탈리그닌 저하가 관찰되었다. 즉, 분말이 아닌 경우 예상한 것처럼 본 조건에서의 90% 이상의 탈리그닌이 어렵다는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 상술한 바와 같이 분말이 아니므로 증해 약액의 불균일한 침투와 증해 중 약액의 확산불량 등이 그 원인으로 생각되었다. 따라서 보다 높은 탈리그닌을 조장하기 위하여 증해온도를 5~10℃ 높여 증해를 실시하였다. 그 결과 소나무 수피는 175℃, 180분의 증해시간에서 90%의 탈리그닌을 나타내었으며, 증해온도를 180

Table 1. Effect of temperature and NaOH concentration during AS-AQ cooking of pine bark

NaOH % (as Na ₂ O)	Temp. (℃)	Time (min.)	Yield (%)	Total Lignin (% on bark)	Delignification (%)
7.4	170	60	26.7	8.2	82.5
		120	24.9	8.0	83.0
		180	22.5	6.8	85.6
		240	25.5	7.3	84.4
	175	60	23.2	6.1	87.0
		120	22.3	5.4	88.4
		180	17.8	4.6	90.3
		240	18.6	5.4	88.4
	180	60	22.0	6.8	85.4
		120	19.3	4.7	90.0
		180	15.7	4.9	91.2
		240	21.2	6.2	86.8
11.1	175	60	20.3	12.0	74.4
		120	19.7	8.2	82.4
		180	15.6	8.2	82.5
		240	15.8	6.6	85.9
	180	60	19.7	11.7	75.0
		120	16.1	7.4	84.1
		180	16.6	6.6	86.0
		240	14.0	7.7	83.6
	190	60	17.2	9.1	80.5
		120	12.9	7.7	83.6
		180	13.1	4.8	89.8

Pine bark 350g(o.d.), Na₂SO₃ 30%(as Na₂O), liquor ratio: 6.

℃로 올리면, 증해시간 120분에 약 90%의 탈리그닌이 가능하였다.

이상의 결과로부터 수피 대량 증해에서는 분말의 경우에 비하여 증해온도를 5℃ 정도 높임에 의하여 90% 이상의 탈리그닌이 가능하다는 사실을 알 수 있었다. 즉, 5℃의 증해온도 상승에 의하여 증해중 수피 내 약액의 침투 및 확산이 조장되었기 때문으로 생각되었다. 이러한 사실은 수피 증해시, 이전에 검토한 수피 분말의 탈리그닌 조건을 크게 변화시키지 않아도 적용 가능하다는 것을 나타낸다. 그러나 일부 증해되지 않은 검은 외수피 부분이 존재하여 이를 완전히 제거할 목적으로 더욱 가혹한 조건에서의 증해를 검토하였다. 증해조건은 Na_2SO_3 투여량을 30%(as Na_2O)로 고정하고, NaOH 투여량을 11.1%(as Na_2O)로 높였다. 그리고 증해온도는 175에서 190℃까지 검토하였다. 그 결과 Table 1에 나타낸 것처럼 동일 증해온도 및 시간에서 7.4%의 NaOH 투여량의 결과보다 낮은 탈리그닌도를 나타내었다. 결과적으로 NaOH 투여량을 강화시킨 조건에서는 상술한 조건보다 높은 증해온도인 190℃에서 약 90%의 탈리그닌이 이루어졌다. 그러나 강화된 알칼리양에 의하여 Fig. 1에 나타낸 것처럼 탈리그닌 선택성도 현저히 나빠졌으며, 증해 중 아황산의 소비량도 낮은 알칼리투여량과 낮은 증해온도의 경우보다 낮았지만(Fig. 2), 상술한 미증해 수피의 양은 현저

하게 줄어든 것을 육안으로 확인할 수 있었다. 따라서 수피 증해 후 섬유를 사용하고자 한다면, 이러한 증해조건을 선택하는 것이 유리하리라 생각되었다.

Table 2는 상술한 조건보다 다량인 500g의 수피를 이용하여 다이제스트내의 기상을 거의 제거한 상태에서의 증해 결과를 나타내었다. 아황산염 증해시 기상에 존재하는 공기는 아황산의 산화를 조장한다. 따라서 이러한 영향을 최소화시켜 실제 약액에 의한 증해 특성을 검토하고자 하였다. 그 결과 500g의 수피를 사용하여도 350g을 사용한 것과 유사한 결과가 얻어졌다. 즉, 본 수피의 증해조건은 대용량으로 확대해도 고도의 탈리그닌이 가능할 뿐만 아니라 이들 폐액 중에 용출된 리그닌 및 그 관련물질의 설폰화물을 최대한 사용가능할 것으로 생각되었다. 따라서 앞으로의 유효이용을 위하여 수피의 대량증해 후 얻어진 폐액의 특성을 검토하고자 하였다.

3.2 증해 폐액의 특성

3.2.1 분자량 분포

탈리그닌도 약 90%의 수피 증해폐액에 대하여 탈리그닌에 따른 용출성분의 분자량 분포변화 및

Table 2. Results of AS-AQ cooking at full capacity

Temp. (℃)	Time (min.)	Yield (%)	Total Lignin (% on bark)	Delignification (%)
175		22.7	7.54	83.7
180	180	20.7	5.21	88.8
190		20.0	5.88	87.4

Pine bark: 500 g(o.d.), Na_2SO_3 30%(as Na_2O), NaOH 7.4%(as Na_2O), liquor ratio:6.

Table 3. Mn and Mw of BLS and CLS

Sample		\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n
CLS		13,408	2,020	6.64
BLS	175℃	1,840	1,102	1.67
	180℃	1,779	1,064	1.67
	190℃	1,153	903	1.28

CLS: commercial lignosulfonate(Sanflo-R), BLS: spent liquor prepared from pine bark(cooking time: 180 min., Na_2SO_3 : 30%(as Na_2O), NaOH : 7.4%(as Na_2O), AQ 0.2%., liquor ratio: 6).

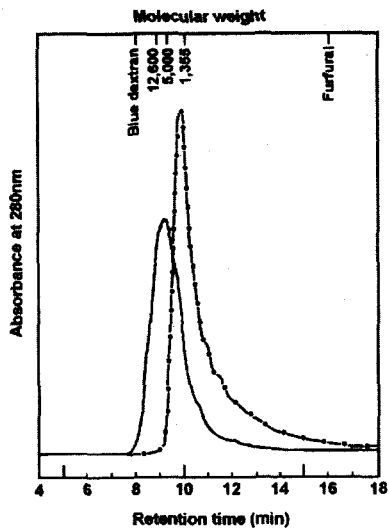


Fig. 3. Gel-filtration curves of commercial lignosulfonate(---) and spent liquor after alkaline sulfite-AQ(- · - , AS-AQ) cooking of pine bark.

AS-AQ cooking: Na_2SO_3 30%(as Na_2O), NaOH 7.4%(as Na_2O), AQ 0.2%, 175 $^\circ\text{C}$.

증해조건에 따른 수피성분의 축합 등의 검토를 위하여 겔 여과를 행하였다. Fig. 3에 나타낸 것처럼 본 AS-AQ 수피 증해폐액의 분자량은 비교를 하기 위하여 나타낸 시판 리그닌설포산염(CLS)에 비하여 훨씬 작았으며, 이러한 분자량 경향은 이전³⁾의 수피 증 아황산염 증해폐액의 그것과 거의 유사하였다. Table 3은 동일 약품 투여량에서 증해온도를 변화시켜 증해한 폐액의 겔 여과에 의한 분자량 측정 결과를 나타내었다. 본 결과로부터 탈리그닌도는 90% 정도로 모두 유사하지만, 증해온도가 올라가면, Mn 및 Mw가 서서히 감소하는 경향을 나타내었다. 즉 175 $^\circ\text{C}$, 180 $^\circ\text{C}$ 에서는 Mw가 약 1,800을 나타낸 반면에 190 $^\circ\text{C}$ 에서는 약 1,150을

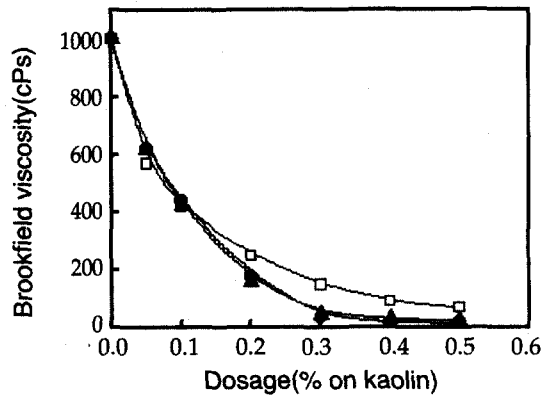


Fig. 4. Effect of BSL, FSL and CLS on viscosity of kaolin suspension in a saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution.

CLS(□): commercial lignosulfonate (Sanflo-R).
FSL(●): freeze dried spent liquor.
BSL(▲): spray dried spent liquor.

나타내어, 증해온도가 상승함에 따라 수피 중의 리그닌 및 그 관련물질이 더 많이 분해된다는 것을 알 수 있었다. 또한 다분산성을 나타내는 지표인 Mw/Mn은 시판품인 CLS가 6.7로서 다분산성을 나타낸 반면에 본 수피증해 폐액의 경우는 약 1.7로서 Fig. 3에서 예상된 것처럼 단분산성을 나타내었으며, 이것 또한 증해온도가 높아지면 더욱 작아졌다. 이러한 단분산성은 증해시 용출된 수피 리그닌 또는 폴리페놀의 설포화물이 분자상이 구조가 아니라 Sogo 등이 제안¹⁰⁾한 것처럼 직쇄상 구조를 취하고 있을 가능성을 나타낸다. 이상의 결과로부터 수피 중의 리그닌 또는 그 관련물질은 AS-AQ 증해에 의하여 설포화되고 분해되면서 용이하게 용출된다고 생각되었다. 다음은 이들 폐액 중의 리그닌 및 그 관련물질의 설포화도 및 페놀성 수산기의 검토를 행하여 앞으로의 용도에 대한 기초 자료를

Table 4. Functional groups of CLS and BSL

sample	Sulfonic E. W	$\text{SO}_3\text{H}/\text{C}_9$	PhOH/C_9
CLS	427	0.51	0.43
BSL	419	0.48	0.76

CLS: $\text{C}_9 = 186$, BSL: $\text{C}_9 = 172$.

Cooking condition: cooking time: 180 min., cooking temp.: 180 $^\circ\text{C}$; Na_2SO_3 : 30%(as Na_2O), NaOH : 7.4%(as Na_2O), AQ 0.2% on bark, liquor ratio: 6.

제공하고자 하였다.

3.2.2 당량분자량, 설펜화도 및 페놀성 수산기

수피 AS-AQ 증해 폐액 중의 리그닌 및 그 관련물질의 설펜산기에 대한 당량분자량(E.W)은 Table 4에 나타낸 것처럼 시판 리그닌설펜산염인 CLS의 경우 수피 증해폐액(BSL)과 매우 유사한 427로서 이전 Sogo 등의 결과⁹⁾와 유사하였다. CLS 및 BSL에 대한 설펜화도를 리그닌의 기본 골격인 페닐프로판 단위 1개에 대하여 계산한 결과, 0.51과 0.48로서 이것 역시 유사한 결과를 나타내었다. 이러한 결과로부터 시판 CLS의 경우 콘크리트 혼화제로서 현재 사용되고 있는 제품이므로 수피 증해폐액인 BSL도 양호한 분산능이 예상되었다. 한편 페놀성 수산기의 함량은 BSL의 경우 페닐프로판 단위당 0.76개로서 CLS의 1.8배 높았다. 이러한 결과는 이미 Sogo⁹⁾ 등이 예상한 것으로서 수피 리그닌중에는 3, 4-dihydroxyphenyl 구조가 많이 존재하기 때문으로 생각되었다. 이상의 결과로부터 소나무 수피의 AS-AQ 증해폐액 중의 리그닌 및 그 관련물질의 설펜화물은 시판 콘크리트 혼화제인 CLS와 유사한 설펜화도를 나타낼 뿐만 아니라 페놀성 수산기가 1.8배나 많이 존재하므로 콘크리트나 시멘트에 대하여 분산 특성이 뛰어난 것으로 생각되었다. 따라서 다음에는 이러한 효과의 검토를 위하여 카올린에 대한 이들 폐액의 분산능을 검토하였다.

3.2.3 카올린 분산능

Na₂SO₃ 30%(as Na₂O), NaOH 7.4%(as Na₂O), 180℃, 180분, AQ 0.2%(on bark) 액비 6의 조건에서 소나무 수피를 증해하고 얻은 증해폐액을 분무건조(BSL) 및 동결건조(FSL)하여 시판품 리그닌설펜산염 CLS와 카올린에 대한 분산능을 상호 비교·검토하였다. 그 결과 Fig. 4에 나타낸 것처럼 카올린에 대하여 BSL 및 FSL의 첨가량이 증가 할수록 카올린의 점도는 현저하게 떨어졌다. 일반적으로 콘크리트 혼화제는 시멘트에 대하여 약 0.2~0.3%를 첨가하는데, FSL 및 BSL의 경우 0.1%까지는 시판품인 CLS와 유사하지만, 이후 급격하게 점도가 낮아졌다. 즉, 이들 수피 증해폐액은 소량의 첨가로도 카올린에 대하여 높은 분산능을 나타낸다. 또한, 동결건조

및 분무건조한 분말의 점도 변화는 거의 동일하여 고온에서 분무건조시켜도 콘크리트 혼화제로서 사용가능 할 것으로 생각되었다.

4. 결론

미분쇄 소나무 수피를 이전의 수피 분말을 이용하여 확립한 최적 알칼리성 아황산염-안트라퀴논(AS-AQ)에 적용하고 그 탈리그닌 특성을 검토하였다. 또한 증해폐액의 분자량 분포, 설펜산기 당량, 페놀성 수산기, 설펜화도 및 카올린에 대한 분산능을 검토하여 이들 수피 증해폐액의 콘크리트 첨가제 또는 바인더로서의 이용가능성을 검토하였다.

1. 90% 이상의 탈리그닌이 가능한 수피 분말의 AS-AQ 증해 조건을 미분쇄 수피에 적용한 결과 탈리그닌도가 분말의 경우보다 약간 낮았다. 이것은 미분쇄 상태의 수피를 이용하였으므로 약액의 침투 및 확산이 수피 분말의 경우보다 불량 하였기 때문으로 생각되었다. 그러나 단지 5℃의 증해 온도를 높임에 의하여 수피는 90%의 탈리그닌이 가능하며, 앞으로 수피의 물리적 기계적 전처리 없이 본 증해조건에서 사용가능할 것으로 사료되었다.
2. 약 90%의 탈리그닌 조건에서 얻어진 수피 증해폐액의 분자량을 겔 여과로 검토한 결과, 중량 평균 분자량은 1,200~1,800 정도로 시판 목재 리그닌설펜산염인 CLS 보다 매우 작았다.
3. 폐액 중에 용출된 리그닌 또는 폴리페놀의 설펜화물의 설펜화도는 유사하였으나 페놀성 수산기 함량은 CLS의 약 1.8배로 매우 높았다. 또한 이들 수피 증해폐액에 대하여 카올린 분산능을 검토한 결과 0.1% 첨가 이후부터 CLS보다 뛰어난 특성을 나타내었다.

인용문헌

1. Mun, S.-P. and Kim, J.-P., Mokchae Konghak(J. Korean Wood Science & Technol.), 22(1):28-33 (1994).
2. Mun, S.-P. and Kim, J.-P., Mokchae Konghak, 22(1):34-39 (1994).

3. Mun, S.-P., Mokchae Konghak, 22(2):54-60 (1994).
4. Mun, S.-P. and Park, S.-C., Mokchae Konghak, 27(2):46-52 (1999).
5. Mun, S.-P., Park, S.-C., and Kim, J.-P., Proceedings of International Symposium on Wood and Pulping Chemistry(ISWPC, Montreal, Canada), pp. 74-1~74-4, 1997.
6. Fengel, D. and Wegner, G., "Wood: chemistry, ultrastructure, reactions", Walter de Gruyter, Berlin, 1983, pp. 459-461.
7. 千手 諒一 著, "コロイド滴定", 南江堂 (1964).
8. Sakata, I. and Senzyu. R., Kogyo Kagaku Zasshi, 62(3):449-454 (1958).
9. Sogo, M. and Hata, K., Mokuzai Gakkaishi, 10(1):36-40 (1964).
10. Sogo, M. and Hata, K., Mokuzai Gakkaishi, 10(4):136-140 (1964).