

자기가수분해 조건에 따른 농산부산물 왕겨의 섬유화 특성 평가

이영주¹ · 정응기¹ · 성용주^{1*}

¹충남대학교 환경소재공학과

Evaluation of fiberization of rice hull by autohydrolysis conditons

Young Ju Lee¹, Woong Ki Jung¹, Yong Joo Sung^{1*}

¹Dept. of Biobased Materials, Chungnam Natl. Univ., Daejeon, Republic of Korea

Received on 12 February 2011, revised on 8 March 2011, accepted on 9 March 2011

Abstract : In the present study, effects of autohydrolysis treatment on the properties of rice hull were investigated. Two temperature condition such as 160°C and 180°C and thee treatment time such as 15 min, 30 min and 45 min were applied for autohydrolysis treatment. The pH of extract after autohydrolysis treatment decreased as increasing of the temperature and the treatment time. The ash content and the lignin content of rice hull were not decreased by the autohydrolysis treatment. The structure of rice hull after autohydrolysis treatment became more weak, the better efficiency of the fiberization with PFI-Mill was shown for the authohydrolysis treated rice hull with the higher temperature and the longer treatment time.

Key words : Autohydrolysis, Rice hull, Biomass pretreatment, Fiberization

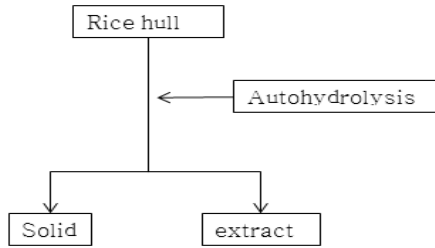
I. 서론

쌀을 주식으로 하는 아시아 등지에서 왕겨와 벃집은 가장 대표적인 농산부산물이라고 할 수 있다. 재배조건이나 벃의 품종 등에 따라 차이가 있지만 보통의 경우 무게비로 쌀의 20% 가량을 차지하는 왕겨는 국내에서만 연간 약 100만톤 가량이 발생되고 있다(Park 등, 2005). 국내의 경우에는 2008년 기준으로 484만 톤(통계청 사회통계국, 2008) 연간 500만 톤 정도가 생산되고 있다. 왕겨는 벃의 품종, 경작지, 기후, 경작법 등에 따라 차이가 있으나 보통 무게비로 벃의 약 20%를 차지하는 데, 2008년 기준으로 약 97만톤의 왕겨가 발생되고 있다. 전 세계적으로 벃는 연간 약 5억 6천만 톤 정도 재배 및 생산되고 있기 때문에(농촌진흥청, 국립식량과학원, 2008) 왕겨 역시 매년 전 세계적으로 약 1억 톤 가량이 발생되는 것으로 추정된다.

이렇게 많은 양으로 발생되는 왕겨의 자원적 가치를 높이기 위한 활용기술개발 및 이를 위한 다양한 연구들이 지

속적으로 수행되어 왔다. 왕겨의 유기물을 탄화시켜 왕겨활성탄을 제조하는 연구(Kim 등, 2003), 왕겨에 대한 열처리를 통해 탄화왕겨로 활용하는 기술개발(Yun 등 1997), 왕겨가스화에 관한 연구(Kim 등, 2008) 등을 통하여 에너지 원료로 또는 다양한 제품화 할 수 있는 방안들이 연구개발 되었다. 또한 왕겨는 무기질함량 특히 실리카의 함량이 매우 높은 특징을 가지고 있는데 이러한 실리카의 활용을 위하여 왕겨를 연소시켜 왕겨 실리카를 분리하는 연구(Kim 등 1999) 및 왕겨실리카의 처리 등에 관한 많은 연구들도 진행되어 왔다(Yalcin 등, 2001; Zhang 등 2009). 왕겨자체를 소재로 활용하기 위해 연구들도 진행되었는데, 성형포장재의 제조를 위한 소재로서 활용한 연구(Ahn과 Park, 1995), 왕겨보드의 개발에 관한 연구(Lee 와 Han, 2000) 등이 보고된 바가 있고 최근에는 왕겨를 활용하여 바이오복합재를 만드는 연구 등이 진행되었다(Lee 등 2006). 그러나 이렇게 다양한 연구개발이 수행되고 많은 기술들이 소개되었음에도 불구하고 왕겨는 부피가 크고, 많은 양의 무기물이 함유되어 있는 관계로 마모성이 높고 잘 썩지 않으며 발열특성도 상대적으로 떨어지는 단점으로 인해 실제

*Corresponding author: Tel: +82-42-821-5755
E-mail address: yosung17@cnu.ac.kr



Autohydrolysis Condition			
Temperature(°C)	Time(min)		
160	15	30	45
180	15	30	45

Fig. 1. Autohydrolysis conditions for rice hull.

발생되는 왕겨의 95% 이상은 보온재, 축산시설 깔개 등의 저급한 용도로 활용되고 있는 실정이다(Park 등, 2005).

본 연구에서는 왕겨의 활용성을 극대화하기 위하여 왕겨 섬유를 분리해 내기 위한 친환경적 방법으로서 자기가수분해(Autohydrolysis)의 적용가능성을 평가하였다. 자기가수분해 방법은 산이나 알칼리 등의 화학약품을 사용하지 않고 고온에서 물을 이용하여 짧은 시간 동안 목재나 비목재의 주요성분을 분리시키는 방법으로, 일반적으로 목재펄프 제조에 사용되는 증해법과 산가수분해법 등에 비해 약품사용이 없어 폐액이 발생되지 않으며, 상대적으로 처리시간이 짧아 에너지사용량이 작은 특징을 가지고 있다(Garrote 등, 2002). 최근 들어 바이오에탄올 등의 생산을 위해 리그노셀룰로오스의 전처리로 많은 관심의 대상이 되고 있는 방법이다. 본 연구에서는 왕겨의 자기가수분해를 실시하고 섬유해리를 위한 PFI-mill을 적용하여 자기가수분해의 조건 등이 왕겨의 섬유화에 미치는 영향 등을 알아보았다. 이러한 연구결과를 통하여 향후 왕겨의 효율적 활용을 위한 기본 자료를 제공하고자 하였다.

II. 재료 및 방법

1. 실험재료

본 연구에서 사용된 왕겨는 충남 논산에 위치한 RPC로부터 분양 받은 2010년산 쌀의 왕겨를 실험에 사용하였고, 증류수로 세척 및 건조 후 항온항습실에 보관하며 실험을 진행하였다.

2. 자기가수분해 처리

왕겨의 자기가수분해는 목재칩 등의 증해를 위해 활용되는 실험실용 증해기를 적용하였다. 왕겨 전건시료 200 g을

이용하여, 증해기에서 160°C 및 180°C 각각의 온도 조건에서 15분 30분 45분 동안 증류수 1000 ml를 사용하여 자기가수분해를 실시하였다. 가수분해 후에 분리된 자기가수분해 추출액 및 섬유분의 특성을 평가하였다(Fig. 1).

3. 성분분석

왕겨 내 존재하는 구성성분의 특성을 평가하고자 표준 시험법(TAPPI Standard Method T207 cm-99)에 의거하여 냉수추출(Cold water extraction) 및 온수추출에 의한 추출량을 평가하였고, 비극성용매에 대한 추출물 양도 평가하였다(TAPPI Standard Method T204 cm-97). 왕겨 내 lignin의 함량은 Klason-lignin평가법 (TAPPI Standard Method T222-om-98)을 적용하여 평가하였다. 시료 내의 무기성분은 TAPPI Standard Method T211-om-02에 따라 연소로 525 ± 25°C에서 4시간 동안 연소시킨 후 잔류 ash의 함량을 측정하였다.

4. PFI mill 고해 특성 및 섬유의 형태적 특성

각 조건별로 자기가수분해 처리된 시료를 섬유해리 및 고해를 위해 활용되는 실험실용 PFI mill을 이용하여 10분간 처리하였다(KS M ISO 5264-2). 이렇게 처리된 왕겨의 형태적 특성 및 왕겨표면의 변화 등은 전자주사현미경(FE-SEM, JEOL/JSM-7000F)을 사용하여 평가하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 왕겨의 구성성분

본 실험에 적용된 왕겨의 구성성분을 분석한 결과를 Table 1에 나타내었다. 왕겨는 목재에 상대적으로 많은 양

Table 1. Chemical compositions of rice hull. (w.t %)

	Rice Hull
Cold water extracts	2.54
Hot water extracts	6.49
Alcohol-benzen extracts	0.59
Ash	13.7
Klason Lignin	23.45

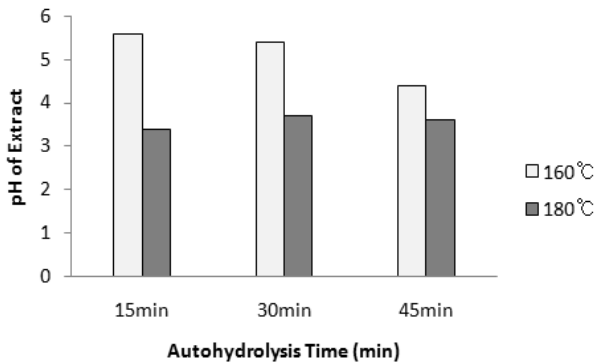


Fig. 2. pH changes of extract depending on the autohydrolysis conditions.

의 열수추출물 즉 수용성 저분자성분을 가지고 있는 것으로 나타났고, 특히 13% 이상의 높은 무기질을 함유하고 있는 것으로 분석되었다.

2. 자기가수분해 조건에 따른 추출액과 섬유분의 특성변화

온도조건과 처리시간을 달리하여 왕겨를 자기가수분해한 후 처리된 시료의 추출액과 섬유분에서의 특성변화를 비교 평가하였다. 자기가수분해 온도 160°C의 경우보다 180°C의 온도조건에서 추출액의 pH는 4 이하까지 떨어지는 것으로 나타났고 자기가수분해 시간이 길어질수록 pH는 낮아지지만 180°C 온도조건에서는 그 영향이 크지 않은 것으로 나타났다. 이러한 결과는 조남석(1989)이 수행한 실험결과와 일치하는 결과이다. 특히, 자기가수분해 조건이 가혹해질수록 헤미셀룰로오스 등의 분해에 의해 실제 추출액에 용해되는 물질량의 증가로 추출액의 농도도 높아지는 것을 알 수 있다(Table 2).

Fig. 3은 180°C에서 자기가수분해 처리를 한 후 추출액을 분리한 후 왕겨의 고형분에 잔류하는 리그닌 함량을 측정할 결과를 보여주고 있다. 실제 자기가수분해 처리에 의

Table 2. Concentration of extract according to the autohydrolysis conditions.

Temperature(°C)	Time(min)	Concentration(%)
160	15	1.75
	30	2.43
	45	3.46
180	15	4.96
	30	5.02
	45	5.83

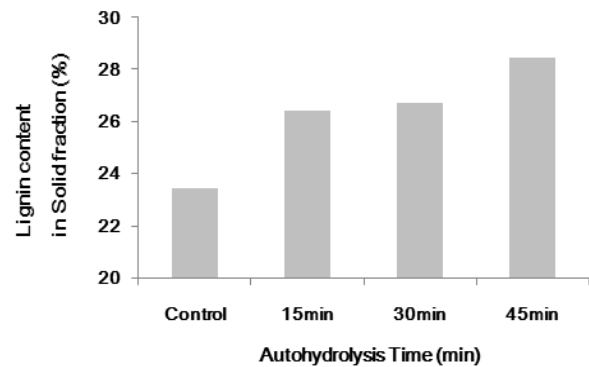


Fig. 3. Lignin contents in solid fraction after 180°C autohydrolysis treatment depending on the autohydrolysis time.

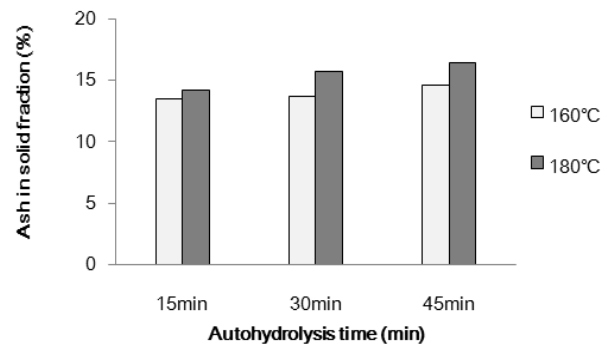


Fig. 4. Ash in solid fraction after autohydrolysis treatment depending on the autohydrolysis time.

해 수용성 구성성분과 함께 저분자량의 탄수화물들이 용해되고 리그닌의 경우 헤미셀룰로오스 등의 분해산물과 축합반응을 일으켜 잔류함으로써 상대적인 리그닌의 함량이 증가하는 것으로 나타나는 것을 알 수 있다(Cho 등, 2002). 이러한 결과로 보아 자기가수분해의 경우 리그닌의 분리 및 용출 등에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다. 또한 자기가수분해 후 섬유분에 잔류한 무기질 함량변화를 평가(Fig. 4)와 같이 왕겨의 무기물의 용출 등에 있어서도 자기가수분해 공정은 큰 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있다.

3. 자기가수분해에 의한 왕겨의 형태적 특성변화

자가수분해에 의해 왕겨의 형태적 특성이 변화되는 정도를 SEM 사진을 비교하여 평가하였다. Fig. 5는 왕겨의 표면에 존재하는 돌기모양을 보여주는데 자기가수분해 온도와 처리시간이 증가함에 따라 Fig. 6에서 볼 수 있듯이 표면의 돌기모양이 붕괴되는 것을 볼 수 있다. 실제 이러한

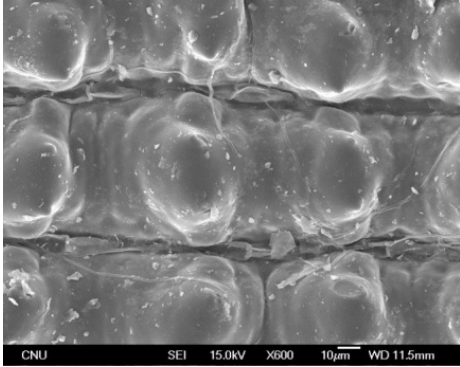
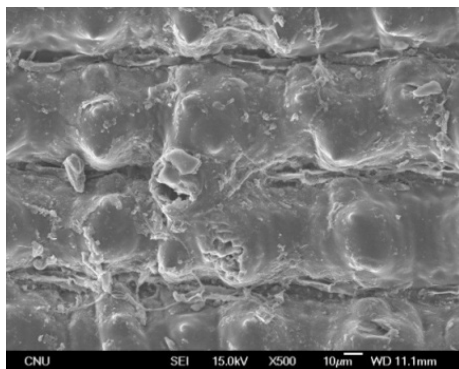


Fig. 5. Scanning electron micrograph image of rice hull outer surface(x50).

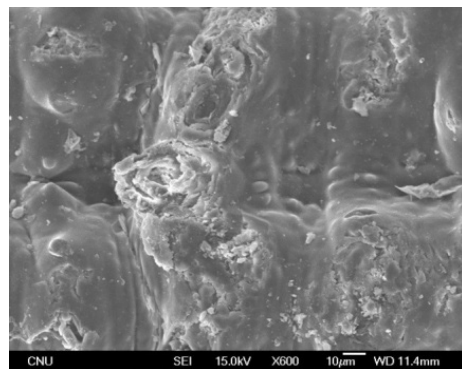
돌기에 많은 양의 무기물이 존재하지만 전체 고품분내의 무기물 함량비가 오히려 증가하는 것으로 보아(Fig. 4) 물리적인 파괴는 발생하지만 무기물의 화학적인 용해는 발생되는 않는 것으로 판단된다.

4. 자기가수분해 후 섬유화 특성 분석

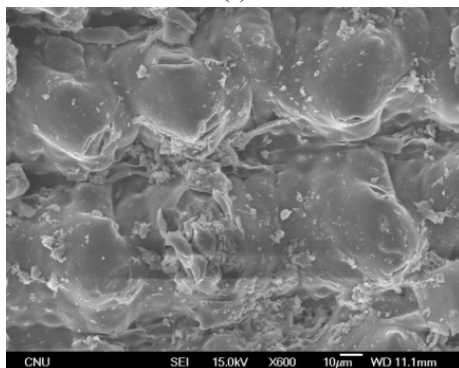
자가수분해 처리를 통해 연화된 왕겨를 PFI mill을 적용하여 섬유화함으로써 실제 왕겨의 섬유화를 위한 전처리로서 자기가수분해의 영향을 평가하였다. 자기가수분해 처리 왕겨를 PFI mill로 10분간 처리한 후 미해리분(flake), 왕겨섬유(fiber) 및 미세분(fines)으로 분급하여 각 분급된 양을 평가하여 섬유화 정도를 분석하였다. 그 결과 실제 높은 온도에서 처리한 왕겨의 경우 같은 조건에서 섬유화가 더 많이 발생되는 것을 알 수 있었다(Table 3). 실제 각 섬유분들의 전자현미경 사진에서 볼 수 있듯이 완전한 섬유화는 일어나지 않고 낮은 온도의 경우에는 특히 판상의 미해리 섬유덩어리 조각들이 많이 존재하고 있는 것을 볼



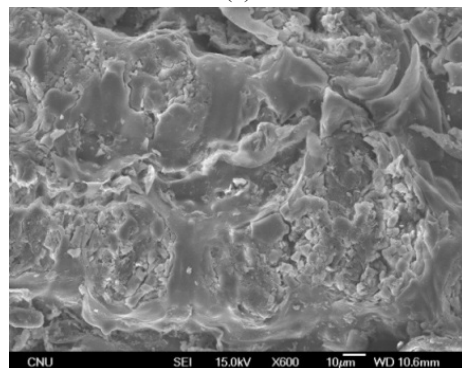
(a)



(b)



(c)

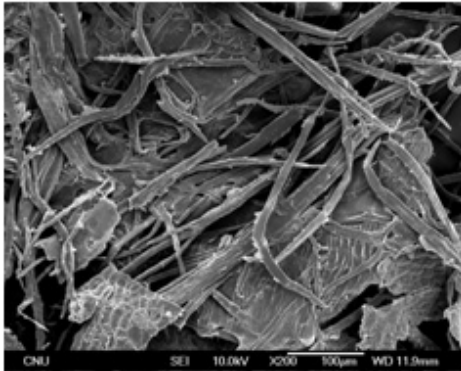


(d)

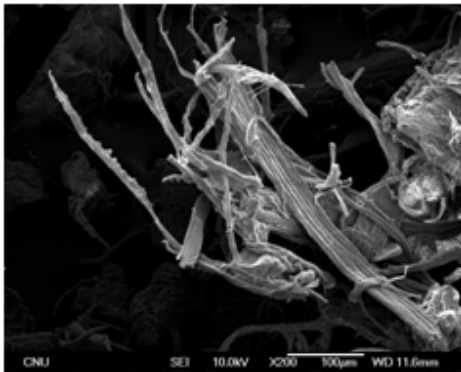
Fig. 6. Scanning electron micrograph image of rice hull outer surface after autohydrolysis treatment (x50) (a) After autohydrolysis treatment at 160°C/15min, (b) After autohydrolysis treatment at 160°C/45min, (c) After autohydrolysis treatment at 180°C/15min, (d) After autohydrolysis treatment at 180°C/45min.

Table 3. Classification after PFI mill treatment.

Temperature(°C)	Time(min)	Flake(%)	Fiber(%)	Fines(%)
160	45	39.41	2.65	57.94
180	45	38.34	10.57	51.09



(a)



(b)

Fig. 7. Scanning electron micrograph image of rice hull fiber after PFI mill treatment (x200) (a) After autohydrolysis treatment at 160°C/45min, (b) After autohydrolysis treatment at 180°C/45min.

수 있다(Fig. 7).

Fig. 8는 각각의 자기가수분해조건별로 섬유화 처리후 얻어진 섬유분 속에 잔류하는 무기물의 함량을 평가한 결과를 보여주고 있다. 실제 자기가수분해 처리 후 왕겨내의 미세분 함량은 처음보다 상대적으로 증가하여 약 14% 이상으로 나타나지만 (Fig. 4), 섬유화 처리 후 미헤리분(Flake)을 분리 한 후에 왕겨섬유에서는 무기물의 함량이 절반가량으로 감소하고 특히, 온도가 높을수록 또 처리시간이 길어질수록 이러한 경향은 크게 나타나는 것을 알 수 있다. 위의 Table 3에서 설명된 바와 같이 자기가수분해 처리에 의해 섬유화가 용이하게 됨으로써 무기물이 집중된 왕겨의 표피세포와 섬유분의 분리가 용이하게 발생됨에 따라 이러한 경향이 나타나는 것으로 생각된다.

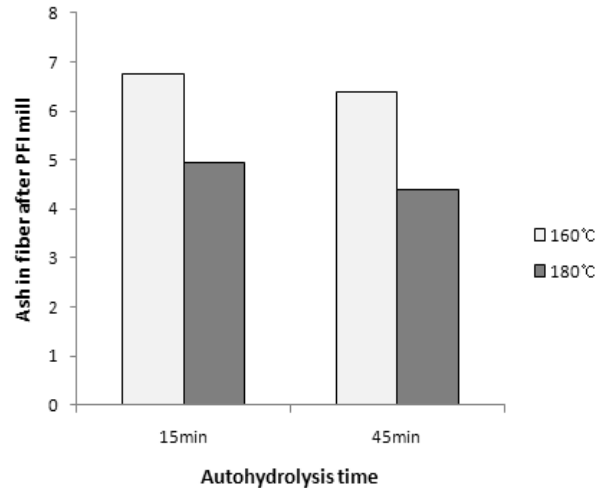


Fig. 8. Ash content in rice hull fiber fraction after PFI mill treatment depending on the autohydrolysis conditions.

IV. 결론

본 연구에서는 대표적인 농산부산물인 왕겨의 고도 활용을 위한 전처리기술에 대하여 알아보았다. 특히 친환경적 공정으로 많은 관심을 받고 있는 자기가수분해 공정을 적용하여 공정조건에 따라 왕겨의 구성성분 및 형태적, 구조적 변화를 평가하였고, 이러한 자기가수분해가 왕겨의 섬유화에 미치는 영향 등을 조사하였다. 자기가수분해 공정시 발생하는 추출액을 평가한 결과, 자기가수분해 공정온도와 처리시간이 증가함에 따라 추출액의 PH가 낮아지고 그 농도는 높아지는 것을 볼 수 있었다. 이렇게 용해되어 나오는 대표적인 물질로는 헤미셀룰로오스 물질로 알려져 있는데, 이 분해산물은 리그닌과의 축합반응으로 자기가수분해 처리 후 왕겨의 리그닌 함량을 상대적으로 증가시키는 결과를 가져오는 것으로 나타났다. 왕겨내의 무기물 함량 역시 큰 영향을 받지 않았다. 자기가수분해 후 PFI mill를 적용하여 왕겨의 섬유화 정도의 변화를 평가해본 결과 자기가수분해 공정온도와 처리시간을 증가시킨 경우에 왕겨섬유의 발생률이 상대적으로 높아지는 것으로 나타났다. 이러한 자기가수분해를 통해 왕겨의 구성성분의 직접적 분리나 왕겨섬유의 섬유화가 발생되지는 않았지만, 성분분리 또는 섬유화를 위한 전처리 공정으로서의 적용하면 후공정에서의 에너지 및 약품사용량 감소 등의 효과를 볼 수 있을 것으로 생각된다.

감사의 글

이 연구는 2010년도 충남대학교 학술연구비에 의해 지원되었음.

참고 문헌

1. 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. [in Korean]
2. Kim HH, Lee JM, Chung MK. 2003. Preparation of activated carbons from rice hull by NaOH and KOH activation. *J. Korean Ind. Eng. Chem.* 14(4): 381-385.
3. Yun YK, Kim TY, Yeon IJ, Joung YD, Jeong NH, Nam KD. 1997. A study on the carbonization and removing ash from rice shell. *J. Ind. Sci. and Tech. Institute* 11(2): 25-30.
4. Kim YJ, Kang YK, Ryou YS, Kang GC, Paek Y. 2008. Gasification characteristics of rice husks in batch operation. *J. Biosystems Eng.* 33(4): 248-252. [in Korean]
5. Kim WT, Nom SY. 1999. Production of carbonized rice husk by a cyclone combustor(2). *J. Biosystems Eng.* 24(6): 487-492. [in Korean]
6. Yalcin N, Sevinc V. 2001. Studies on silica obtained from rice husk. *Ceramics International* 27: 219-224.
7. Zhang X, Sun J, Zhuang J, Yang W. 2009. Extraction and characterization of papilla-like biosilica from rice hulls. *Chinese J. Chemistry* 2(7): 1031-1034.
8. Ahn BK, Park NH. 1995. Changes in the characteristics of the molded rice hull rice straw packaging material manufactured by different mixing ratios. *J. Korea Tappi.* 27(2): 55-62. [in Korean]
9. Lee HH, Han KS. 2000. Study on the optimum pretreatment condition for manufacture of rice hull board, *Mokchae Konghak.* 28(3): 9-13. [in Korean]
10. Lee BH, Kim HS, Choi SW, Kim HJ. 2006. Improvement of interfacial adhesion for surface treated rice husk flour-filled polypropylene bio-composites. *Mokchae Konghak* 34(3): 38-45. [in Korean]
11. Garrote G, Domiguez H, Parajo JC. 2002. Autohydrolysis of corn cob: study of non-isothermal operation for xylooligosaccharide production. *Journal of Food Engineering* 52: 211-218.
12. Cho NS, Kim BR, Paik KH. 2002. Preparation of pure cellulose substrate from low-grade woods by autohydrolysis. *Mokchae Konghak* 30(4): 8-16. [in Korean]