

왕겨섬유 활용을 위한 왕겨 펄프화 연구

오민택 · 성용주[†]

접수일(2012년 6월 1일), 수정일(2012년 6월 14일), 채택일(2012년 6월 18일)

Study of Rice Husk Pulping for utilization of Rice Husk Fiber

Min-Taek Oh, Yong Joo Sung[†]

Received June 1, 2012; Received in revised form June 14, 2012; Accepted June 18, 2012

ABSTRACT

The rice husk is one of the major agricultural residue in KOREA. In this paper, the effects of various pulping conditions on the properties of rice husk pulp and handsheets made of rice husk fiber were evaluated in order to utilize the rice husk as an alternative source for wood pulp. Two typical alkali pulping, such as soda pulping and Kraft pulping were applied with various conditions of the pulping processes. The higher effective alkali and higher pulping temperature resulted in the higher efficiency in removal of lignin and ash, which led to the higher strength properties of handsheets made of rice husk fiber, but the lower yield of rice husk pulp. The better efficiency in production of rice husk pulp and the stronger handsheets were obtained by the Kraft pulping.

Keywords : *Rice Husk, Kraft pulping, Soda pulping, Strength property, Pulping Efficiency.*

1. 서론

전 세계적으로 친환경소재인 목질자원 수요는 꾸준히 증가하고 있는 반면 산림보전 등에 의한 목재의 공급 감소 등으로 목질자원을 대체하기 위한 다양한 비목질 바이오매스를 활용에 대한 관심은 더욱 커져가고 있

다.¹⁾ 특히, 농산부산물과 같이 폐기성 바이오매스를 기반으로 하여 기존의 목질자원을 대체하거나 또는 다양한 소재의 원료로 활용하기 위한 많은 연구개발들이 집중적으로 이루어지고 있다.^{2,3)} 매년 많은 양의 다양한 바이오매스가 발생되고 있지만 실질적으로 이러한 바이오매스가 자원적 가치를 가지기 위해서는 여러 가지

• 충남대학교 농업생명과학대학 환경소재공학과 (Dept. of Biobased Materials, College of Agriculture and Life Science, Chungnam Natl. Univ., Daejeon, Republic of Korea)

† 교신저자(Corresponding Author): yosung17@cnu.ac.kr

조건이 수반되어야 한다. 우선 바이오매스의 수급이 용이하고, 발생하는 시점이 특정 계절에 집중되지 않고 연중 지속적으로 발생이 되어 추가적인 원료의 저장 등을 위한 비용이 요구되지 않아야 한다. 또한, 원료 자체가 폐기물로서 처리비용을 포함하거나 또는 상대적으로 낮은 원가를 가져야 하며, 그 활용에 있어서도 다양한 용도를 가지고 있어야 하는 등 여러 가지 필요조건들을 만족시킬 수 있어야 상업적 활용이 가능하다고 할 수 있다. 대표적인 온대기후로서 사계절이 뚜렷하여 바이오매스 작물 및 농업부산물의 발생이 한 시기에 집중되고 상대적으로 좁은 국토와 높은 인구밀도를 가지고 있는 국내환경에서 상업적으로 활용될 수 있는 바이오매스는 많지 않은 현실이다.

왕겨는 쌀을 주곡으로 하는 국내농업기반 조건에서 대표적인 폐기성 농업부산물이다. 국내에서는 쌀의 품미보존 등을 위하여 벼를 알곡상태로 보관하고 필요시마다 벼의 도정작업을 함에 따라 그 발생량이 연중 균일한 특성이 있고, 특히 전국 지역별로 설치된 미곡종합처리장을 중심으로 왕겨는 상대적으로 집중되어 발생되고 있어 왕겨의 수급 및 확보가 다른 바이오매스에 비해 월등히 우수한 장점을 가지고 있다. 국내 벼 생산량은 쌀의 소비추세 변화 등에 의해 다소 감소하는 경향을 나타내고 있지만, 무게비로 벼의 약 20%를 차지하는 왕겨의 경우 국내에서 연간 약 100만 톤가량이 매년 발생된다고 보고되고 있다.(농촌진흥청, 국립식량과학원 2012)

바이오매스 자원으로써 우수한 상업적 특성을 가지고 있는 왕겨를 다양한 용도로 활용하기 위한 많은 연구 개발들이 전 세계적으로 이루어지고 있다. 특히 최근 들어 폐기성 바이오매스 자원의 활용에 대한 관심이 커짐에 따라 왕겨활용은 주요한 농산부산물 활용에서 중요한 이슈가 되고 있다. 목재와 유사한 리그노셀룰로오스 성분의 왕겨를 활용하여 바이오에탄올 등의 바이오에너지 생산을 위한 연구들이 지속적으로 이루어지고 있고^{4,5,6}) 왕겨 자체의 에너지화를 위한 왕겨가스화 관련 연구,⁷) 등이 수행되어 왔다. 왕겨를 다양한 소재의 대체원료로 활용하기 위하여 성형포장재의 제조⁸) 또는 왕겨보드⁹) 와 왕겨기반 바이오복합소재의 개발¹⁰) 등이 이루어지는 등 다양한 활용성 개발을 위한 기술개발들이 수행되어 왔다.

실제 왕겨는 실리카가 95% 이상을 차지하는 무기물

성분을 10~20% 가량 차지하고 그 외 리그닌과 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스 성분 등으로 구성되어 있는데^{11,12}) 이러한 다른 바이오매스에 비해 높은 수준의 회분 함량은 왕겨의 활용의 가치를 떨어뜨리는 요인이 되고 있다. 특히, 왕겨의 외피에 집중되어 있는 규소로 인해¹³) 외피와 내피의 표면 특성이 상이하고 기계적 성질이 감소되는 단점 등으로 그 활용성이 상대적으로 낮은 단점을 가지고 있다. 따라서 이러한 왕겨의 특성을 극복할 수 있는 왕겨의 활용용도 개발은 매우 중요한 이슈라고 할 수 있다.

본 연구에서는 왕겨 내에 존재하는 왕겨섬유의 고도 활용을 위하여 다양한 중해조건에서 왕겨펄프의 제조 및 그 섬유특성을 평가하였다. 특히, 기존의 목재섬유를 대체 및 보완하기 위한 왕겨펄프의 활용성을 고려하여 수초지의 제조를 통해 종이특성의 변화를 알아보았다. 현재 목재자원의 수요 및 가치가 점차 높아지고 특히, 상품의 포장과 이송, 보관 등에 필수적인 친환경적 포장재의 수요가 점차 커짐에 따라 목재 원료의 확보가 더욱 어려워지고 있고 포장용지의 주원료인 재생펄프의 품질 또한 과도한 재활용으로 인해 더욱 악화되는 등 제지산업은 종이원료와 관련되어 많은 어려움에 직면해있는데, 새로운 왕겨펄프의 개발을 통해 목재펄프의 대체 가능성을 알아보고자 본 연구를 수행하였다.

2. 재료 및 실험방법

2.1 공시재료

본 연구에서는 충남 논산에 위치한 미곡종합처리장으로부터 분양받은 2010년산 국내산 쌀의 왕겨를 실험에 사용하였다. 실험에 사용된 왕겨는 왕겨발생 중 유래된 유무기 불순물을 제거하기 위해 증류수로 세척한 후, 건조하여 적용하였다. 왕겨는 항온항습조건하에서 보관하여 적용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 왕겨펄핑

왕겨의 펄핑은 실험실용 고압펄퍼를 사용하여 실시되었으며, 이때 적용된 펄핑조건은 Table 1에 나타내었다. 펄핑 처리 후 리그닌의 재 흡착을 막기 위하여 즉시 왕겨섬유를 충분히 세척하고 40 mesh와 200 mesh를

적용하여 섬유분과 flake를 분급하여 펄핑섬유 특성을 평가하였으며, 증해 정도를 알기위한 척도로 섬유의 Kappa No.(TAPPI Standard T236 om99)를 각각 측정하여 평가하였다.

비목재펄프의 제조를 위해 많이 적용되는 알카리 펄핑 중 대표적인 소다펄핑과 Kraft 펄핑의 특성비교를 위해 각각의 펄핑을 실시하였으며 각 펄핑방법에서의 유효알칼리를 비교하여 투여하는 약품의 양을 조절하였다. 실제 유효알칼리 13%의 조건에서 소다펄핑의 경우 NaOH 16.8%, Kraft 펄핑시 NaOH 13.8%, Na₂S 5.8% 을 투입하였고, 유효알칼리 15%의 경우는 소다펄핑에서는 NaOH 20%, Kraft 펄핑시에는 NaOH 16.5%, Na₂S 6.9%를 투입하였다. 유효알칼리 17% 조건에서는 소다펄핑시 NaOH 21.9%, Kraft 펄핑시 NaOH 18.1%, Na₂S 7.5%로 약액을 조성하여 적용하였다. 또한 리그닌과의 반응을 촉진하기 위하여 모든 조건에서 촉매제로 Anthraquinone 0.1%를 첨가하여 펄핑하였다.

2.2.2 수초지 제조

제조된 왕겨펄프의 초지특성을 평가하고자 실험실용 원형 수초지기를 이용하여 TAPPI standard T205 om-88에 의거하여 평량 85g/m²으로 수초하였다. 왕겨펄프는 Disintegrator로 해리하여 사용하였고, 미표백 침엽수 펄프(UBKP:Unbleached Kraft pulp)는 2010년 러시아산 피트키아란타 수종의 펄프를 쌍용제지에서 분양받아 적용하였다. 표준 펄프시료로 UBKP를

Valley beater를 이용하여 20분 해리, 30분 고해 처리하여 CSF 638의 지료를 제조하였고, 여기에 왕겨펄프를 각각 7:3 (UBKP:왕겨펄프)조건으로 혼합하여 수초하였다.

2.2.3 물리적 성질 측정

제조된 수초지는 TAPPI standard T402 sp03)에 따라 온도23±1℃, 상대습도 50±2%로 조습처리 한 후 에 따라 강도측정용 시편을 제작(TAPPI Standard T220 sp01)하여 인장강도 (TAPPI Standard T494 om01)를 측정하였고, 수초지의 광학적 특성 관찰을 위한 백색도 (TAPPI Standard T 452 om02), 불투명도(TAPPI Standard T 425 om01), 거칠음도(TAPPI Standard T538 om01) 를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 펄핑조건에 따른 왕겨펄프 수율변화

펄핑조건에 따른 왕겨펄프 생산수율 변화를 평가하기 위하여 유효알칼리를 변화시키면 각각의 경우에서 소다펄핑 및 크라프트 펄핑 수율의 변화를 분석하여 Table 2에 나타내었다.

유효알칼리 13% 수준에서는 소다펄핑시 미해리분 플레이크가 발생되었으나 크라프트 조건에서는 거의 대부분 플레이크가 해리되는 것을 알 수 있다. 유효알칼리의 추가적인 증가조건에서는 과도한 섬유해리에

Table. 1 The pulping conditions for rice husk

Effective alkali (%) (asNa ₂ O)	TEMP (°C)	Material (O.D)	Anthraquinone(%)	Time (min)	Liquor ratio
13	170	500	0.1	120	5:1
15.5	170	500	0.1	120	5:1
17	170	500	0.1	120	5:1
15.5	150	500	0.1	120	5:1

Table 2. The changes in the yield of rice husk pulp depending on the effective alkali

TEMP (°C)	Effective alkali (%)	Total yield(%)		Screen yield(%)		Rejects(%)	
		Soda	Kraft	Soda	Kraft	Soda	Kraft
170	13	34.5	33.0	27.2	32.9	7.3	0.1
170	15.5	31.9	30.3	31.9	30.3	0.1	0.0
170	17	30.1	27.0	30.1	27.0	0.0	0.0

Table 3. The changes in the yield of rice husk pulp depending on the pulping temperature

TEMP (°C)	Effective alkali (%)	Total yield (%)		Screen yield (%)		Rejects (%)	
		Soda	Kraft	Soda	Kraft	Soda	Kraft
170	15.5	31.9	30.3	31.9	30.3	0.1	0.0
150	15.5	36.3	33.6	24.6	28.4	11.7	5.2

의한 미세분 발생의 증가 및 왕겨펄프 성분의 용출 등으로 이해 수율이 감소되는 것을 알 수 있었다. 실제 170 °C 펄핑온도에서 소다펄핑은 유효알칼리 15%, 크라프트펄핑의 경우 13% 정도에서 각각 최적의 수율을 가져 오는 것을 확인할 수 있었다.

펄핑온도에 대한 영향을 평가한 결과는 Table 3에 나타내었다. 소다펄핑과 크라프트 펄핑 두 방법에서 모두 온도가 낮은 150 °C 조건이 총 수율은 높으나 섬유수율은 170 °C의 조건이 더욱 높은 것을 볼 수 있다. 특히, 150 °C 조건에서는 미해리된 플레이크의 발생율이 높은 것으로 보아 150 °C 조건에서는 충분한 왕겨섬유의 분리가 일어나지 않는 것을 알 수 있었다.

3.2 펄핑조건에 따른 왕겨펄프 성분변화

왕겨펄프의 품질에 큰 영향을 미치는 리그닌 함량 및 회분함량의 변화를 펄핑조건별로 평가하였다. Fig. 1 과 Fig. 2에서 볼 수 있듯이 펄핑시 유효 알칼리의 증가에 따라 잔류하는 리그닌의 함량은 크게 감소하는 것을 볼 수 있다. 특히, 소다펄핑의 경우보다 크라프트 펄핑에서 리그닌의 제거 효율이 높은 것을 알 수 있었다.

왕겨의 펄핑시에 왕겨내에 존재하는 무기질 회분은

대부분 제거되는 것을 볼 수 있는데 Fig. 3에서 나타난 바와 같이 유효알칼리 17% 조건에서는 1% 미만의 회분만 잔류하는 것을 알 수 있다. 이러한 회분 제거효율도 크라프트 펄핑조건에서 높게 나타나는 것을 볼 수 있었다.

펄핑시의 온도조건이 리그닌과 회분제거에 미치는 영향은 Table 4에 나타내었다. 온도조건이 170 °C에 비해 낮은 온도조건인 150 °C에서 리그닌 및 잔류회분 함

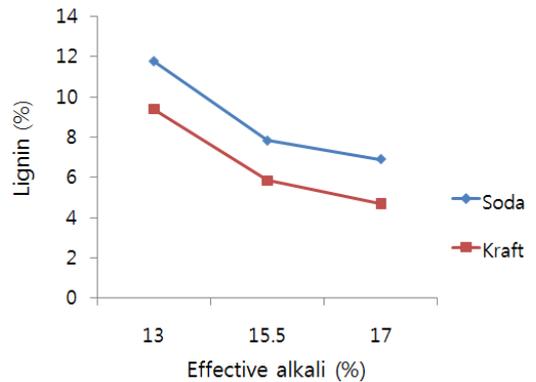


Fig. 2. The change in Lignin contents of rice husk pulp depending on effective alkali

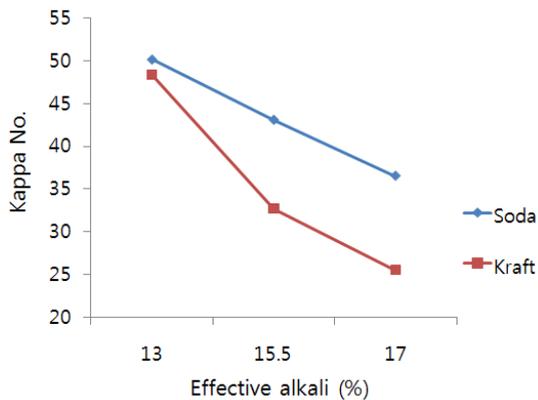


Fig. 1. The change in Kappa No. of rice husk pulp depending on effective alkali

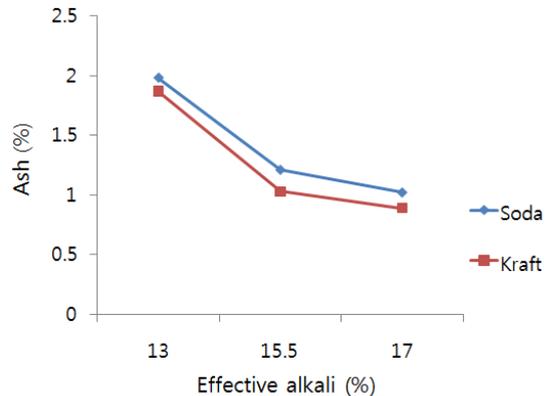


Fig. 3. The change in residual ash contents of rice husk pulp depending on effective alkali

Table 4. The changes in the residual lignin and ash of rice husk pulp depending on the pulping temperature

TEMP (°C)	Effective alkali (%)	Kappa No.		Residual Lignin (%)		Ash (%)	
		Soda	Kraft	Soda	Kraft	Soda	Kraft
170	15.5	43.1	32.7	7.83	5.85	1.21	1.03
150	15.5	51.7	44.0	9.25	7.96	1.46	1.17

량이 높게 나타나는 것을 볼 수 있고, 크라프트 펄핑 조건에서 리그닌 및 회분제거효율이 높은 것을 알 수 있었다.

3.3 왕겨펄프의 제지적성 평가

왕겨펄프의 활용성 평가를 위하여 각 펄핑조건에서 제조된 왕겨펄프를 UKP와 혼합하여 수초지를 제조하고 물성의 변화를 평가하였다. Table 5에서는 각각의 왕겨펄프 혼합 수초지의 물성변화를 정리하여 보여주고 있다.

왕겨펄프의 혼합에 의해 혼합되지 않은 UKP 100% 수초지보다 강도는 감소하지만, 벌크특성이 증가하는 것을 볼 수 있었고, 펄핑 시 유효알칼리의 증가에 의해

강도도 향상하는 것을 알 수 있었다. 특히, Fig. 4에서 볼 수 있듯이 소다펄핑 조건보다는 리그닌 및 회분의 제거효율이 뛰어난 크라프트 펄핑조건에서 전체적으로 높은 강도를 나타내었다.

펄핑온도가 왕겨펄프의 특성에 미치는 영향은 Table 6에 나타내었다. 높은 온도에서의 펄핑은 리그닌

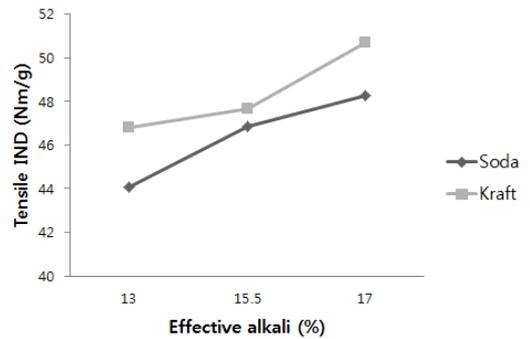


Fig. 4. The effects of effective alkali on the tensile strength of handsheet made of rice husk pulp

Table. 5 The effects of pulping conditions on the tensile and structural properties of handsheet made of rice husk pulp

	Tensile IND (Nm/g)	Bulk (cm ³ /g)
UKP 100%	84.1	1.66

TEMP (°C)	Effective alkali (%)	Tensile IND (Nm/g)		Bulk (cm ³ /g)	
		Soda	Kraft	Soda	Kraft
170	13	44.1	46.8	2.35	2.42
170	15.5	46.9	47.7	2.23	2.28
170	17	48.3	50.7	2.18	2.19

Table. 6 The effects of pulping temperature on the properties of handsheet made of rice husk pulp

TEMP (°C)	Effective alkali(%)	Tensile IND (Nm/g)		Bulk (cm ³ /g)	
		Soda	Kraft	Soda	Kraft
170	15.5	46.9	47.7	2.226	2.282
150	15.5	45.5	46.5	2.319	2.297

Table. 7 The effects of effective alkali on the brightness and surface properties of handsheet made of rice husk pulp

TEMP (°C)	Effective alkali(%)	Brightness % ISO		Roughness (mL/min)			
		Soda	Kraft	Top side		Bottom side	
				Soda	Kraft	Soda	Kraft
170	13	20.71	21.48	4062	3176	5256	4720
170	15.5	22.89	23.19	2880	2807	3881	3815
170	17	23.08	24.01	2515	2557	3577	3478

의 제거효율 증가로 인해 강도적 특성의 향상을 가져오지만 상대적으로 수초지의 벌크가 감소하는 것을 볼 수 있다.

Table 7에서는 유효 알칼리가 종이의 백색도와 표면 특성에 미치는 영향을 보여주고 있다. 높은 유효알칼리에서 리그닌의 제거효율 증대로 인해 종이의 백색도도 상승하는 것을 볼 수 있고, 섬유유연성 증가로 인해 상대적으로 종이표면의 거칠음도도 낮아지는 것을 알 수 있다.

4. 결론

비목재 섬유자원으로써 목재섬유를 대체하기 위한 왕겨펄프의 특성을 알아보기 위한 실험을 실시하였다. 알칼리 펄핑의 대표적인 방법인 소다펄핑과 크라프트 펄핑을 적용하고 각각의 경우에서 유효알칼리와 펄핑 온도를 변화시켜 그 영향을 평가하였다. 각 펄핑방법에서 유효알칼리 및 펄핑온도의 증가는 왕겨섬유의 해리를 촉진시켜 미헤리분 발생을 최소화하고 리그닌 및 회분의 제거효율을 높이는 결과를 가져왔지만 펄프의 수율은 감소시키는 것을 확인할 수 있었다. 각 조건별로 제조한 왕겨펄프를 침엽수 미표백 크라프트펄프와 혼합 수초하여 평가한 종이 특성의 비교에서 왕겨펄프의 혼합으로 인해 수초지의 벌크는 향상되었지만 강도는 감소하는 경향을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 유효알칼리가 높은 펄핑조건에서 제조된 펄프일수록 리그닌 제거율의 증가로 종이의 백색도 및 강도적 특성이 증가하는 결과를 관찰하였다. 왕겨의 펄핑에 있어서 소다펄핑조건 보다는 크라프트펄핑시 리그닌 및 회분의 제거효율이 높게 나타나고 그에 따라 왕겨펄프로 제조된 수초지의 백색도와 강도적 특성도 상대적으로 우수하게 나타나는 것을 확인하였다.

사 사

본 연구는 농림수산물부 농림기술개발사업의 지원으로 수행되었습니다.

인용문헌

1. Rousua, P., Rousub, P., Anttilab, J., Sustainable pulp production from agricultural waste, *Resources, Conservation and Recycling*, 35(1): 85 - 103 (2002).
2. Reddy, N., Yang, Y., Biofibers from agricultural by-products for industrial applications, *Trends in Biotechnology* 23(1): 22 - 27(2005).
3. Lee, J-Y., Lee, E-K., Sung, Y.J., Kim, C-H., Choi, J-S., Kim, B-H., Lim, G-B., i Kim, D-M., Application of new powdered additives to paperboard using peanut husk and garlic stem, *J. Korea TAPPI* 43(4): 1-81 (2011).
4. Banerjeea, S., Senb, R., Pandeya, R.A., Chakrabartia, T., Satputea, D., Giri, B.S., Mudliia, S., Evaluation of wet air oxidation as a pretreatment strategy for bioethanol production from ricehusk and process optimization, *Biomass and Bioenergy* 33(12): 1680 - 1686 (2009).
5. Saha, B.C., Iten, L.B., Cotta, M.A., Wu, Y.V., Dilute Acid Pretreatment, Enzymatic Saccharification, and Fermentation of Rice Hulls to Ethanol, *Biotechnology Progress*, 21(3): 816 - 822 (2005).
6. Wei, G.Y., Gao, W., Jin, I.H., Yoo, S-Y., Lee, J.H., Chung, C-H., Lee, J-W., Pretreatment and saccharification of rice hulls for the production of fermentable sugars, *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 14(6): 828-834 (2009).
7. Kim, Y.J., Kang, Y.K., Ryou, Y.S., Kang, G.C., Paek, Y., Gasification characteristics of rice husks in batch operation, *J. of Biosystems Eng.* 33(4): 248-252 (2008).
8. Ahn, B-K., Park, N-H., Changes in the characteristics of the molded rice hull rice straw packaging material manufactured by different mixing ratios, *J. of Korea TAPPI*, 27(2): 55-62 (1995).
9. Lee, H-H., Han K-S., Study on the optimum pre-treatment condition for manufacture of rice hull board, *Mokchae Konghak* 28(3): 9-13 (2000).
10. Lee, B-H., Kim, H-S., Choi, S-W., and Kim, H-J., Improvement of interfacial adhesion for surface treated rice husk flour-filled polypropylene bio-composites, *Mokchae Konghak* 34(3): 38-45 (2006).

11. Sung, Y.J., Shin, S.J., Oh M-T., Chemical Composition of Rice Hull and Morphological Properties of Rice Hull Fibers, *J. of Korea TAPPI* 41(3): 22-28 (2009).
12. Park, S.J., Kim, M.H., and Shin, H.M., Chemical compositions and thermal characteristics of rice husk and rice husk ash in Korea, *J. of Biosystems Eng.* 30(4): 235-241 (2005).
13. Park, B-D., Wi, S.G., Lee, K.H., Singh, A.P., Yoon, T-H., and Kim, Y.S., Characterization of anatomical features and silica distribution in rice husk using microscopic and micro-analytical techniques, *Biomass and Bioenergy*, 25 : 319-327 (2003).