

# 폐 소나무 수피로부터 콘크리트 혼화제의 제조(I) -수피성분의 최적 설펜화조건-

## Preparation of Concrete Admixtures from Pine Bark Waste(I) -Optimal Sulfonation of Bark Components-

문 성 필\*            박 성 천\*\*            소 양 섭\*\*\*  
Mun, Sung Phil    Park, Sung Chon    Soh, Yang Seob

### ABSTRACT

Pine bark waste was delignified with various sulfite liquors in order to use its spent liquor as concrete additives. The bark was easily delignified in alkaline sulfite-anthraquinone(ASAQ) cooking, resulting in more than 90% delignification. The dispersing ability of the ASAQ spent liquor was almost equivalent to or better than that of the commercial wood lignosulfonate(CSL), Sanflo R.

#### 1. 서론

국내의 섬유관 공장이나 기계펄프 공장 등에서는 매년 엄청난 양의 수피가 발생되고 있다. 이들 수피는 전체목재 중량의 9~15%를 차지하며 목재와 비교하여 이용할 수 있는 셀룰로오스가 상대적으로 매우 적고, 리그닌, 추출 성분 및 회분이 많아 섬유자원으로서 이용하기가 매우 어렵다. 따라서 이들 수피는 공장의 경우, 공장 자체의 공정 중에 배출되는 슬러지를 태우기 위한 조연제로 사용되거나, 폐기되고 있는 실정이다.

한편 콘크리트 혼화제로서 사용되고 있는 것은 크게 리그닌계, 나프탈렌계, 멜라민계의 3가지로 나눌 수 있다. 그러나 나프탈렌계 및 멜라민계 혼화제는 그 성능이 뛰어나지만 석유화학제품이므로 가격이 비싸다는 단점이 있으며, 리그닌계 혼화제는 값은 싸지만 전량 수입에 의존하고 있는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 소나무 수피의 경우 목질부에 비하여 약 2배의 리그닌 및 그 관련물질이 존재하여 이를 설펜화함에 의하여 목재펄프화 공정에 있어서 부산물로 얻어지는 리그닌설펜산염의 대체 가능할 것으로 생각되어 다양한 설펜화 조건을 검토하였다.

\* 전북대학교 임산공학과 부교수(전북대학교 농업과학 기술연구소)

\*\* 전북대학교 임산공학과 대학원생

\*\*\*정회원, 전북대학교 건축공학과 교수

(본 연구는 농림기술개발사업비로 수행되었다)

## 2. 실험 방법

### 2.1. 공시재료 및 증해

소나무 수피는 전주시 소재 (주)한솔제지의 드럼박피기에서 배출된 것을 풍건하고 1 × 1cm의 체로 친 것을 시료로 사용하였다. 수피의 일부는 Wiley mill로 분쇄하고 40~80mesh 분말을 최적설피온화 조건 검토에 이용하였으며, 나머지는 대용량 실험에 사용하였다. 최적 설피온화조건을 검토하기 위한 소용량 증해에는 35ml용량의 소형 스테레스제 봄베를 사용하였으며, 시료는 전건중량기준으로 2.5g을 사용하였다. 대용량 실험은 전건중량으로 350g 또는 500g의 수피를 5 l 용량의 회전식 다이제스트 넣고 실시하였다. 증해후 얻어진 잔사로부터 수율 및 리그닌 함량을 측정하였으며, 폐액은 분석을 위하여 4℃의 냉장고에 보관하였다. 수피의 상세한 아황산염 증해 조건은 표 1에 나타내었다.

표 1 소나무 수피의 다양한 아황산염 증해조건

| Method<br>Condition           | Acid sulfite<br>(Ca, Mg base) | Bisulfite<br>(Mg, Na base) | Monosulfite<br>(Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ) | Alkaline sulfite<br>(Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> + NaOH) |
|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------|---|--|
| SO <sub>2</sub> (% on bark)   | 12 ~ 24                       | 12 ~ 30                    | 31  | 21 ~ 31  |
| Free acid (%)                 | 65 ~ 75                       | 50                         | -   | -  |
| NaOH (% as Na <sub>2</sub> O) | -                             | -                          | -   | 0 ~ 11.1   |
| AQ (% on bark)                | -                             | -                          | 0, 0.2  | 0 ~ 0.5  |
| Cooking temp. (°C)            | 145 ~ 165                     | 145 ~ 165                  | 170   | 170 ~ 190  |

Liquor to bark ratio: 6, Time to max. temp.(min): 90.

### 2.2. 용출된 폐액의 분자량 분포

소나무 수피의 알칼리성 아황산염-안트라퀴논(ASAQ) 증해 폐액을 동결건조하고, 그 분말을 30% 메탄올(0.2M NaCl농도)에 녹인 후, 0.2 μm의 필터로 여과하고, Spectra-Physics사의 SP8800 HPLC를 이용하여, 분자량 분포를 측정하였다. 측정조건은 Shodex OH Pak KB804(0.8 x 30 cm)column, column 온도 30℃, 용리제 30% 메탄올(0.2M NaCl농도), 검출 Spectra 100 UV detector(280 nm)로 하였다. 분자량을 검토하기 위한 표준 분자량 시료는 분자량을 이미 알고 있는 Blue dextran 2000, 리그닌 설피산염(Mw 12,600, 5,000), Vitamin B<sub>12</sub>(Mw 1,355) 및 furfural을 사용하였다.

### 2.3. 카올린 분산능 측정

최적 ASAQ 증해조건에서 수피를 대량 증해하고 난 후의 폐액을 동결건조한 분말과 분무건조기(제우기계 제작)로 170℃, 25,000rpm, 2L/hr의 조건으로 분무건조한 분말을 일정농도로 희석한 후 Brookfield 점도계를 사용하여 카올린 분산능을 측정하였다. 이때의 회전수는 60rpm으로 하였다. 즉, 15g의 카올린에 20ml의 포화 Ca(OH)<sub>2</sub>용액을 넣고, 동결건조 및 분무건조한 폐액 분말 및 시판 리그닌설피산염(CLS)이 카올린에 대하여 0.05~0.5%가 되도록 첨가한 후 20±0.05℃에서 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 소나무 수피의 증해특성

소나무 수피를 여러 가지 조건에서 증해를 할 경우 탈리그닌 특성을 그림 1에 나타내었다. 소나무 수피의 탈리그닌은 산성 아황산염<중아황산염<약알칼리성 아황산염<알칼리성 아황산염의 순으로 증가

되었다. 즉 증해시 pH를 높이는 것이 소나무 수피의 탈리그닌을 개선할 수 있는 방법이라고 사료되었다. 그러나 여전히 소나무 수피는 90%이상의 고도의 탈리그닌을 시키기 어려웠다. 따라서 목재의 경우 탈리그닌 선택성에 기여한다고 알려진 안트라퀴논(AQ)을 첨가시킨 결과 90% 이상의 탈리그닌이 가능하여 알칼리성 아황산염-안트라퀴논(ASAQ) 증해하면 수피중에 존재하는 리그닌 및 그 관련물질을 고도로 용출시킬수 있다라고 생각되었다.

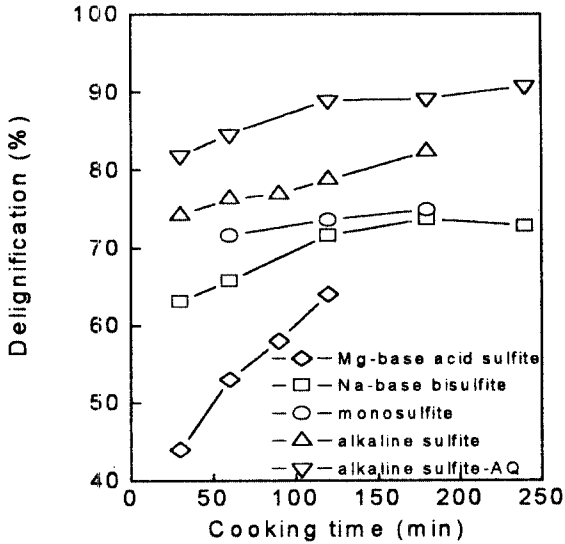


그림 1. 각각의 증해시 소나무 수피의 탈리그닌 특성

### 3.2. 수피 ASAQ 증해 폐액의 분자량 분포

그림 2에 나타낸 것처럼 본 증해 폐액의 분자량은 비교를 하기 위하여 나타낸 시판 리그닌 설폰산염(CLS)에 비하여 훨씬 작았다. 또한 증해온도에 따른 분자량의 분포의 변화를 알아본 결과 소나무 수피의 ASAQ 증해 폐액의 경우 증해온도가 상승할수록 수평균분자량(Mn) 및 중량평균분자량(Mw)이 감소되었다. 즉, 증해온도가 상승함에 따라 수피중의 리그닌 및 그 관련물질이 계속적으로 분해된다는 것을 알 수 있었다. 한편, Mw/Mn은 CLS가 6.7로서 다분산성을 나타낸 반면 본 수피증해 폐액의 설폰화물은 약 1.7로서 단분산성을 나타내었다.

### 3.3. 카울린 분산능

소나무 수피의 ASAQ 증해 폐액을 동결건조 및 분무건조시켜 CLS와 카울린 분산능을 비교·검토하였다. 그 결과 그림 3에 나타낸 것처럼 카울린에 대하여 폐액의 동결건조 및 분무건조한 분말의 첨가량이 증가 할수록 점도는 현저하게 떨어졌다. 또한 동결건조 및 분무건조한 분말의 점도 변화는 거의 동일하여 고온에서 분무건조시켜도 콘크리트 혼화제로서 사용가능할 것으로 생각되었다.

표 2 ASAQ 증해 폐액과 시판 리그닌설폰산염의 수평균 및 중량평균분자량

| 시 료      | Mn    | Mw     | Mw/Mn |
|----------|-------|--------|-------|
| 시 판 품    | 2,020 | 13,408 | 6.64  |
| 175℃     | 1,102 | 1,840  | 1.67  |
| BSL 180℃ | 1,064 | 1,779  | 1.67  |
| 190℃     | 903   | 1,153  | 1.28  |

증해조건: Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 30%(Na<sub>2</sub>O로서), NaOH 7.4%(Na<sub>2</sub>O로서), AQ 0.2%(대 수피), 증해시간 180min. 승온 90분.

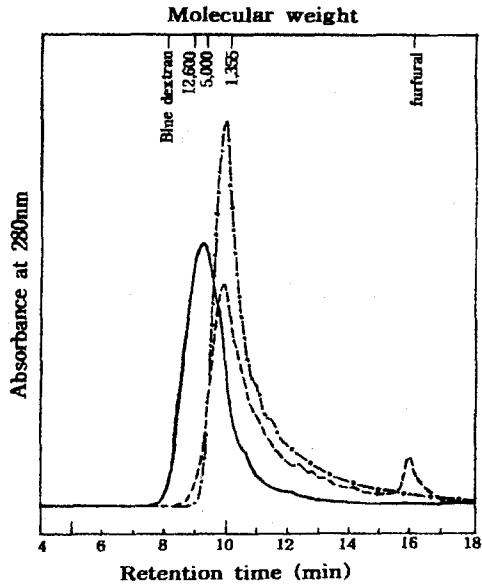


그림 2. 소나무 수피를 여러 가지 조건으로 증해한 후 폐액의 겔 여과 곡선. 시판품(—), 중아황산염(- -), ASAQ(- · -), ASAQ 증해 조건:  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  30%, NaOH 7.4%, AQ 0.2%, 175°C,

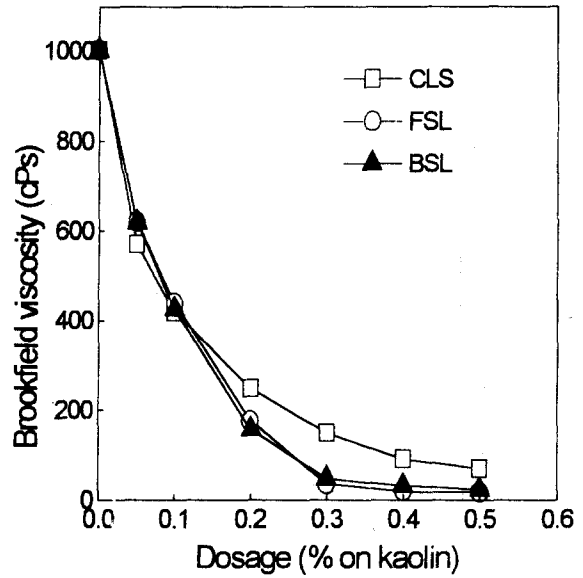


그림 3. 소나무 수피의 AS-AQ증해폐액 및 시판품의 올린 분산능(BSL; 분무건조분말, FSL; 동결건조분말).

#### 4. 결론

소나무 수피를 다양한 아황산염 증해 조건에서 증해하고, 최적증해조건과 여기서 얻어진 폐액의 분자량 분포 및 분산특성을 검토하였다.

- 1) 소나무 수피는 알칼리성 아황산염증해조건에서 양호한 탈리그닌이 가능하였으며, 특히 소량의 AQ 첨가에 의하여 90%이상의 리그닌 및 그 관련물질을 용출시킬 수 있었다.
- 2) ASAQ 증해폐액의 분자량은 시판품보다 매우 작았으며, 단분산성을 나타내었다.
- 3) ASAQ 증해폐액의 카울린 분산능은 시판품과 거의 같거나 뛰어났으며, 앞으로 콘크리트 혼화제 적용시 시멘트에 대하여 뛰어난 분산효과를 나타낼 것으로 생각되었다.

#### 참 고 문 헌

1. Nils, E. V., R. Pusa. and J. Kettunen, "Neutral Sulfite AQ Pulpig as as Alternative to Kraft Pulpig". Tappi, Vol. 64 No. 6, 1981, pp103~107.
2. 大井 洋, 中野 準三, 石津 敦, "針葉樹材의キノン添加亞硫酸ナトリウム·ホルムアル데ヒド蒸解に關する研究", 紙パ技協誌, Vol. 41, No. 8, 1988, pp.66~74.
3. Kenji, I., A. G. Kilkarni, Y. Nomura, and J. Nakano, "Studies on Anthraquinone Additives in Alkaline Cooking", Mokuzai Gakkaishi, Vol. 24, No. 10, 1978, pp.766~768.