

선추출된 헤미셀룰로오스의 특성 평가 및 선추출이 크라프트 펄핑에 미치는 영향 구명

윤혜정, 조현, 신희내, 이학래

서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부 환경재료과학 전공

1. 서론

펄프화 공정의 대부분을 차지하고 있는 크라프트 공정은 펄프의 물성이 강력한 장점을 지니고 있는 동시에 목재 유용성분인 헤미셀룰로오스의 약 50%가 용출되어 흑액으로 방출되어 수율이 낮은 단점 역시 내포하고 있다. 흑액은 회수 보일러를 통하여 전력 및 스팀 생산을 위해 사용되지만, 그 외의 활용 기술이 거의 전무한 실정이다. 크라프트 펄핑 이후 흑액에서 헤미셀룰로오스를 분리해 내려는 시도¹⁾가 이루어져 왔지만 공정의 적용성 부분이나 헤미셀룰로오스 회수 효율이 낮은 문제들로 인하여 크라프트 펄핑 공정을 개선하기에는 어려움이 있다. 새로운 대안으로 부각되고 있는 아이디어가 바로 선추출²⁻⁶⁾로서, 이는 크라프트 펄핑 이전에 상대적으로 분리하기가 쉬운 헤미셀룰로오스를 미리 추출해내어 활용하고자 하는 기술이다. 또한 이 선추출 기술은 셀룰로오스 결정체에 변화를 일으켜⁷⁾ 탈리그닌화 반응을 촉진하여 동일한 조건에서 생산한 펄프에서 낮은 카파가와 높은 백색도를 갖는 추가적인 이득 역시 보고하고 있다⁸⁾. 하지만 기존의 연구들은 바이오에탄올 제조를 목적으로 두고 광범위한 공정 변수에 따른 개략적인 선추출의 영향을 조사하는데 그치고 있다. 따라서 본 연구에서는 펄프 및 제지 공정에 유용자원으로 헤미셀룰로오스를 활용할 수 있는 기술을 개발하기 위하여 선추출 실시 후 추출물의 특성 분석 및 그 추출 조건이 크라프트 공정에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

2.1.1 칩

공시재료로서 국산 활엽수 혼합 칩(Korean mixed hardwood chips)을 사용하였다. 주요 특성은 Table 1,2와 같다. 칩은 23℃, 50% RH 조건에서 보관하여 사용하였다.

Table 1. Physical characteristics of Korean mixed hardwood chips

	Dryness	60.1%
	Specific weight	0.58
Chip size (mm)	32 ~ 25.4	15.1%
	25.4 ~ 12.7	80.2%
	12.7 ~ 6.4	3.7%

Table 2. Chemical composition of chips

Chemical composition	%
Cellulose content	51.1
Lignin content	22.1
hemicelluloses content	21.4
Ethanol-benzene extractives content	4.7
Ash content	0.7

2.1.2 추출 용매

추출에 사용될 알칼리로는 삼전 캐미컬의 수산화나트륨(bead, 98.0%)를 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 선추출

실험실용 다이제스터를 이용하여 공시 재료를 조건에 맞추어 선추출을 실시하였다. 선추출 조건은 Table 3과 같다.

Table 3. Pre-extraction condition

Addition level of NaOH (% on O.D. chip, as Na ₂ O)	0	3	6	9	12
Temperature (°C)	120	140	150	160	
Time (min)	60		90		120

2.2.2 선추출 수율 평가

추출을 마친 칩을 20G3 글래스 필터(Daihan, 1 L)를 이용하여 흡인 여과한 후 105℃ 오븐에서 건조하여 무게 감소량을 측정하였다. 추출 수율은 Eq. 1에 의거하여 계산하였다. 이 때 충분한 양의 증류수로 여과액의 색이 맑아질 때까지 세척을 실시하여 추출된 추출물이 칩의 표면에서 완전히 제거되도록 하였다.

$$\text{Pre-extraction Yield(\%)} = \left(1 - \frac{W_{ex}}{W_{od}}\right) \times 100 \quad \text{Eq. 1]$$

where,

W_{ex} = O.D. weight of pre-extracted chips, g

W_{od} = O.D. weight chips, g .

2.2.3 선추출물의 특성 평가

2.2.3.1 pH 측정

선추출물의 산도를 pH meter(orion 3 star)를 이용하여 측정하였다.

2.2.3.2 리그닌 함량 측정

Klason lignin 측정법⁹⁾을 이용하여 선추출물의 lignin 함량을 측정하였다.

2.2.3.3 헤미셀룰로오스 당 성분 분석

Klason lignin 측정시 얻은 여과액을 고속 액체 크로마토그래피(HPLC Spectra System P2000, TSP, 서울대 NICEM 보유)로 당분석을 실시하였다. Dionex 2500 시리즈 기기를 이용하였으며 4 mm (D)×250 mm (L) Carbopacma 100 칼럼을 사용하였다. 3 mM의 KOH를 0.8 mL/min의 유량으로 주입하였다. 총 70분간 측정하였으며 0~50분은 3 mM의 농도로 측정을 실시하였고, 측정을 마친 후 51~60분은 100 mM로 흘려보내 세정을 실시하고, 60.1~70분은 3 mM의 solution으로 안정화를 실시하였다.

2.2.3.4 헤미셀룰로오스 상대 수율 측정

$$\text{Relative hemicelluloses yield, \%} = \frac{H_{ex}}{H_i} \times 100 \quad [\text{Eq. 2}]$$

where,

H_i = hemicelluloses content in initial chip

H_{ex} = total sugar content in pre-extract .

2.2.4 선추출된 칩의 크라프트 펄핑

선추출된 칩의 펄프화 특성을 알아보기 위하여 크라프트 펄핑을 실시하였다. 선추출을 실시하지 않은 칩과 온수 추출된 칩은 H-factor를 2000으로 맞추어 펄핑을 실시하였으며 알칼리 선추출을 실시한 경우는 H-factor를 1500으로 조절하여 펄핑을 실시하였다. 알칼리 선추출 시 부분적인 탈리그닌화 반응이 진행된다고 판단하여 H-factor를 다르게 하였다.

Table 4. Kraft pulping condition

	Hot water pre-extracted chip	Alkali pre-extracted chip
H - factor	2000	1500
Time to cooking temperature(min)	49	49
Time at cooking temperature(min)	192	140
Cooking temperature(°C)	165	165
Active alkali(% on O.D. chip, as Na ₂ O)		17
Sulfidity(%)		25
Liquor to wood ratio		4:1

2.2.5 펄프의 특성 평가

펄핑 이후 펄프의 특성들을 TAPPI Test Standard에 의거하여 측정하였다.

2.2.5.1 펄핑 수율

펄핑 후 Somerville screen test¹⁰⁾에 기인하여 정선과정을 마친 후 펄프의 수율을 계산하였다.

2.2.5.2 카파가 측정

펄프의 탈 리그닌화 정도를 알아보기 위하여 카파가 테스트¹¹⁾를 실시하였다.

2.2.5.3 펄프 점도 측정

펄프의 점도는 셀룰로오스 중합도¹²⁾를 나타내는 지표로서, 펄프의 강도를 좌우한다. 선 추출 공정이 셀룰로오스의 분해에 미치는 영향을 평가하기 위해 펄프의 intrinsic viscosity¹³⁾를 측정하였다. Cannon-fanske capillary viscometer 513 20 모델을 이용하였으며 이 때 점도계 상수는 0.1이었다.

3. 결과 및 고찰

온수를 이용한 추출 결과는 Fig. 1에 도시되어 있다. 추출 수율은 추출 온도 및 추출 시간의 증가에 따라 증가하였다. 따라서 선추출 수율은 추출 시간 및 온도에 대하여 양의 상관관계를 나타내었다. 추출 온도와 추출 시간이 수율에 미치는 영향을 비교하면 추출 온도의 증가가 수율 증가에 더 큰 영향력을 가짐을 알 수 있다. 이는 상대 반응속도 공식에서 반응 시 온도의 증가에 따라 반응 속도는 지수함수적 증가를 보이므로 추출 수율에 온도가 미치는 영향이 큰 것으로 판단된다. 120℃의 추출 온도는 추출 시간이 증가하여도 추출 수율이 증가하지 않았다. Wang¹⁴⁾은 옥수수를 이용한 헤미셀룰로오스의 추출 시 140℃ 이상의 영역에서 헤미셀룰로오스가 추출되기 시작하며 이보다 낮은 120℃의 처리 조건은 옥수수 내부의 전분을 제거하는 수준에 그친다고 보고하였는데 이는 본 실험의 결과와 일치한다.

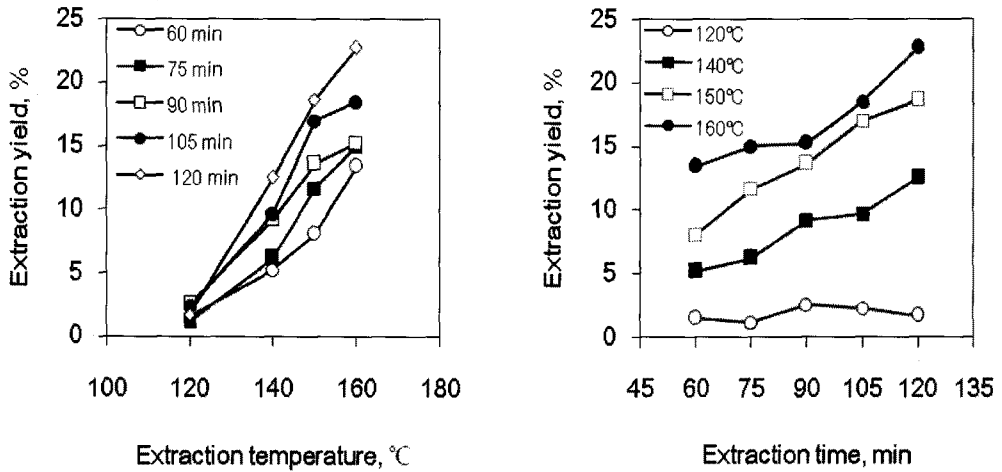


Fig. 1. Pre-extraction yield of hot water pre-extraction at various temperature and time.

추출물의 당 분석결과를 살펴보면 (Figs. 2, 3) 자일로스를 제외한 다른 당류는 비교적 낮은 온도에서 그 추출이 대부분 이루어져 추출 수율이 증가하지 않았다. 하지만 자일로스는 140°C 이상의 영역에서 그 추출 수율이 급증하였다. 그러므로 온수 선추출 시 온도가 증가하거나, 140°C 이상의 온도에서 시간이 증가하는 경우 수율이 증가하는 것은 자일란의 추출량이 증가하기 때문으로 판단된다. Tunc¹⁵⁾는 아라비노스와 갈락토스는 상대적으로 낮은 온도의 추출 조건에서 추출이 완료되며 자일로-올리고머가 150°C 추출 조건의 주요 추출물이며 150°C, 100분 추출 시 자일란 추출 수율이 약 14%에 달한다고 보고한 바 있다.

알칼리 용매인 NaOH의 투입량이 선추출의 수율에 미치는 영향이 Fig. 4에 나타나 있다. 알칼리 농도가 증가할 때 추출 수율은 선형적인 증가 양상을 보인다. 이 결과는 셀룰로오스의 분해 및 펄핑 과정에서 알칼리의 농도가 반응 속도와 선형적인 관계를 갖는다는 기존의 연구 결과¹⁶⁾를 참고할 때 선추출 시 계 내에 다른 pH buffer가 존재하지 않는 조건에서 알칼리 농도가 증가하면 반응속도가 증가하고 그로 인하여 선추출 수율 역시 선형적으로 증가하는 것으로 판단된다.

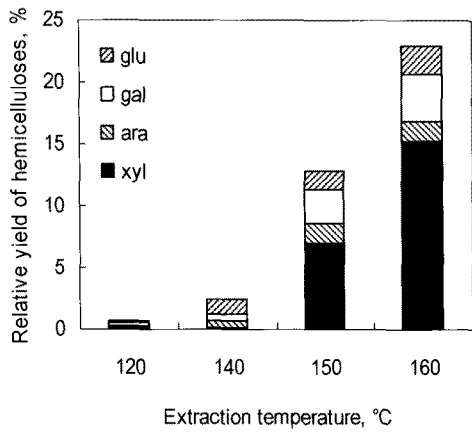


Fig. 2 Relative yield of hemicelluloses by extraction depending on extraction temperature (60 min extraction).

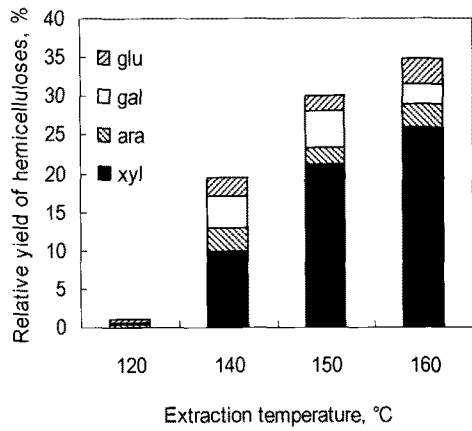


Fig. 3 Relative yield of hemicelluloses by extraction depending on extraction temperature (120 min extraction).

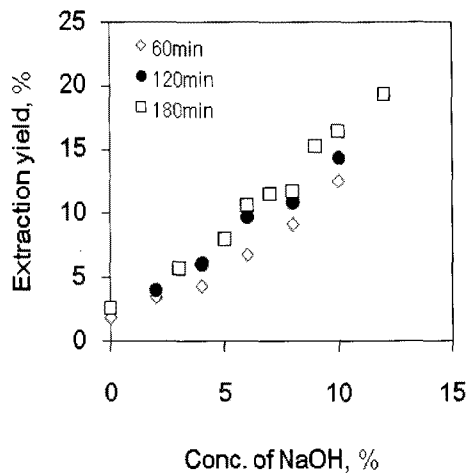


Fig. 4 Effect of alkali concentration on pre-extraction yield at 120 °C .

Figs. 5-7은 온수 선추출된 칩으로 제조된 크라프트 펄프의 특성을 보여주고 있다. 선추출 이후 실시한 펄핑의 경우 160 °C의 선추출 조건을 제외하고는 펄프 수율에서는

1%~2% 정도의 감소가 있었다. 60분 선추출 처리된 펄프는 대조군인 선추출되지 않은 경우와 같은 점도를 나타내어, 약 15% 이내의 선추출이 셀룰로오스 분해에 영향하지 않았음을 알 수 있다. 반면 120분의 추출의 경우 높은 선추출 온도에서 급격한 점도의 감소를 보였다. 150°C 이상의 추출온도에서 장시간 선추출하는 것은 셀룰로오스의 분해를 야기하며 이는 펄프 수율 감소에 영향을 주는 것으로 보인다. 펄프의 리그닌 함량을 나타내는 카파가는 선추출 유무의 차이가 컸다. 선추출은 카파가의 감소를 가져왔으나, 선추출 온도 또는 시간의 영향은 미비하였다. 적절한 선추출 조건을 선정하여 적용하는 경우 현 크라프트 공정을 더욱 개선할 수 있을 것으로 기대된다. 또한 같은 H-factor로 크라프트 펄핑을 실시하였을 때 수율의 감소에 비해 카파가의 감소가 상당량 이루어진 것을 고려하면 단순한 헤미셀룰로오스의 선추출을 통한 이득을 넘어 크라프트 펄프 생산 시간을 줄여서 얻을 수 있는 부가적인 이득도 생각할 수 있다.

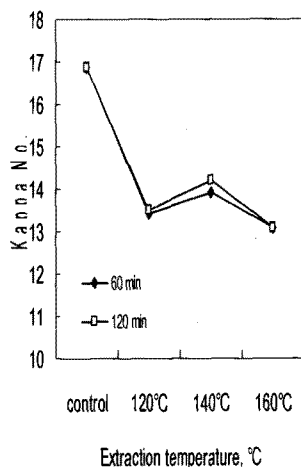
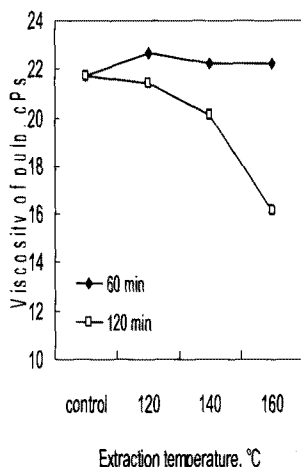
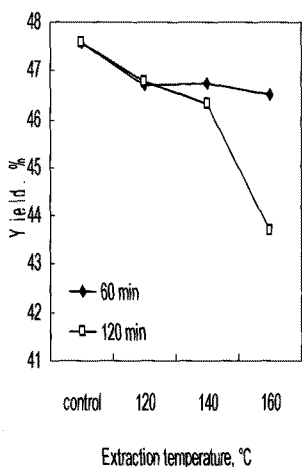


Fig. 5 Yield of kraft pulp

Fig. 6 Viscosity of pulp

Fig. 7 Kappa No. of pulp

4. 결 론

헤미셀룰로오스 선추출은 고온, 장시간의 조건에서 높은 수율을 얻었으며 알칼리를 이용한 추출 시 알칼리의 농도에 따라 그 수율의 증가가 선형적으로 증가하였다. 온수 추출의 경우 특히 140°C 이상의 영역에서 큰 수율 증가를 나타내었는데 이는 활엽수 헤

미셀룰로오스 주성분인 자일란의 추출에 기인하였다. 선추출 이후 실시된 크라프트 펄핑의 경우 가혹한 조건을 제외하고는 그 수율이 1%~2% 정도 감소하였지만 펄프 접도에서 거의 차이를 발생시키지 않았으며 카파가에서 20% 이상의 감소효과를 얻었다.

사사

본 연구는 산림청의 산림과학기술개발사업에 의해 수행되었음.

인용문헌

1. Wallberg, O. et al., Ultrafiltration of kraft cooking liquors from a continuous cooking process, *Desalination* 180(1-3): 109-118 (2005).
2. DeLopez, S., et al., Integrated cereal straw valorization by an alkaline pre-extraction of hemicellulose prior to soda-anthraquinone pulping. Case study of barley straw, *Biomass & Bioenergy* 10(4): 201-211 (1996).
3. Al-Dajani, W. W. et al., Pre-extraction of hemicelluloses and subsequent kraft pulping Part I: alkaline extraction, *Tappi Journal* 7(6): 3-8 (2008).
4. Yoon, S. H. et al., Hot-water pre-extraction from loblolly pine (*Pinus taeda*) in an integrated forest products biorefinery, *Tappi Journal* 7(6): 27-32 (2008).
5. Yoon, S. H. and van Heiningen, A. Kraft pulping and papermaking properties of hot-water pre-extracted loblolly pine in an integrated forest products biorefinery, *Tappi Journal* 7(7): 22-27 (2008).
6. Tunc, M. S. and van Heiningen, A. R. P. Hemicellulose extraction of mixed southern hardwood with water at 150 degrees C: Effect of time, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47(18): 7031-7037 (2008).
7. D. Klemm, et al. *Comprehensive Cellulose Chemistry*, WILEY-VCH vol.1: p.99
8. Al-Dajani, Op. cit.
9. TAPPI Test method 222 om-98, Acid-insoluble lignin in wood and pulp
10. TAPPI Test method 275 sp-98, Screening of pulp (Somerville-type equipment)

11. TAPPI Test method 236 80-99, Kappa number of pulp
12. Evans, R. and Wallis, A. A., Cellulose Molecular Weights Determined by Viscometry, *Journal of Applied Polymer Science* 7:2331-2340 (1989).
13. TAPPI Test method 230 om-99
14. Wang B., et al., Enriched arabinoxylan in corn fiber for value-added products, *Biotechnology Letters* 30(2): 275-279 (2008).
15. Tunc M. S., et al., Hemicellulose extraction of mixed southern hardwood with water at 150 degrees C: Effect of time, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47(18): 7031-7037 (2008).
16. Evans, R. and Wallis, A. A., Cellulose Molecular Weights Determined by Viscometry, *Journal of Applied Polymer Science* 7:2331-2340 (1989).