

## 참나무재의 약액함침 처리가 폭쇄 및 산소-알칼리펄프화에 미치는 영향

박승영<sup>†</sup> · 최태호\* · 조남석\*

(2001년 5월 8일 접수; 2001년 8월 20일 채택)

## The Effect of Chemical Pretreatment on Steam Explosion and Oxygen-alkali Pulping of Oak Wood

Seung-Young Park<sup>†</sup>, Tae-Ho Choi\*, and Nam-Seok Cho\*

(Received on May 8, 2001; Accepted on August 20, 2001)

### ABSTRACT

The potential of oxygen delignification is a powerful tool to reduce detrimental environmental effects. This study was performed to investigate the effect of steam explosion treatment of chemically treated oak wood on oxygen-alkali pulping.

Pulp yield during steam explosion treatment by  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -NaOH impregnation was higher than the other impregnation chemicals. Also, NaOH extraction at room temperature after steam explosion treatment improved the kappa number from 140~116 to 90~64.

Oxygen-alkali pulping of chemical steam explosion treated woods affected to pulp yields.  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -NaOH impregnation was very effective to higher carbohydrate yields at same delignification level. Its carbohydrate yield seemed to be highly related to the effluent pH. Oxygen-alkali pulping after steam explosion treatment of  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -NaOH impregnated wood was shown that carbohydrate yield was very high because its effluent pH was increase from natural to mild alkali.

Even if oxygen bleaching limit the delignification to 50% in order to avoid unacceptable yield and viscosity losses, oxygen-alkali pulping after steam explosion by  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -NaOH impregnation was possible to extend the delignification more than 80%.

Considering high pulp yield with lower lignin content from steam explosion treated wood, it might be profitable to end the cook at a high kappa number instead of a low kappa number, and continuous-

• 이 논문은 1999년 한국학술진흥재단의 연구비에 의하여 연구되었음(KRF-99-G029).

• 충북대학교 농업과학기술연구소(The Institute of Agricultural Science & Technology, Chungbuk National University, Cheongju 360-763, Korea).

\* 충북대학교 산림과학부(School of Forest Resources, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea).

† 주저자(Corresponding author): e-mail: kysangp@yahoo.com

ly apply the oxygen delignification, in order to better quality pulp.

**Keywords:** Steam explosion, Oxygen-alkali pulping, Pretreatment, Impregnation, Delignification, Pulp yield, Carbohydrate yield, Viscosity

## 1. 서론

현재 펄프생산의 대부분을 점하고 있는 크라프트법은 여러 가지 장점에도 불구하고 악취의 유발 및 표백 공정에서의 염소표백에 의해 생성되는 유기염소화합물에 의한 환경오염으로 인하여, 염소를 사용하지 않는 비염소표백법의 개발이 세계적인 중점과제로 되어 있다.

산소 탈리그닌법은 염소 및 다른 표백제에 비하여 경제적이며, 표백의 전처리 수단으로 폭 넓게 이용되어 왔지만, 반응선택성이 낮은 치명적인 약점을 가지고 있어 탈리그닌도를 제한하고 있다.<sup>1)</sup> 따라서 탄수화물의 중합도 저하를 억제하기 위한 유효한 방법으로 마그네슘염의 첨가가 제안되었으나, 효율적인 탄수화물의 보호제 역할은 하지 못하고 있다.<sup>2)</sup>

저자 등은 벚과식물의 산소-약알칼리법에 관한 일련의 연구에서  $O_2$ - $Na_2SO_3$  펄프화법이 기존의 펄프화법에 비하여, 펄프의 수율이 70%로 높을 뿐만 아니라 약 95%의 높은 탈리그닌이 이루어진 상태에서도 탄수화물의 중합도 저하가 현저히 억제됨을 증명하였다.<sup>3)</sup> 이러한 결과는 목재의 펄프화에서도 적용 가능성을 시사하였다.

예비실험에서 참나무 목분(20~60 mesh)을 이용하여, 반응온도 120~140°C, 반응시간 2~4시간, 산소압력 1.0 MPa에서  $O_2$ -NaOH 펄프화법,  $O_2$ - $Na_2SO_3$  펄프화법,  $O_2$ - $Na_2CO_3$  펄프화법,  $O_2$ - $Na_2SO_3$ -NaOH 펄프화법 등을 검토하였다. 목분을 이용한 산소-약알칼리계 펄프화법은 기대했던 것보다 탈리그닌이 저조하였고, 탄수화물 수율도 낮아 펄프화가 불가능하였다. 이것은 반응 후 급격한 pH의 저하(pH 3~4), 벚과식물보다 치밀한 목재 세포벽의 물리 화학적 구조 및 세포벽에 다량 함유된 리그닌으로 인하여, 120~140°C의 온화한 온도에서는 탈리그닌이 불량하였다. 따라서 산소-약알칼리 펄프화하기 전 목재 세포벽의 조직파괴와 리그닌의 노출에 의한 산소-알칼리 침투를 용이하게 하기 위하여 전처리로서 폭쇄처리가 요구되었다.

폭쇄처리(steam explosion process or auto-hydrolysis)는 바이오매스의 효과적인 이용을 위한 우수한 전처리법<sup>4-6)</sup>으로 평가되어 왔다. 그러나 폭쇄

법을 이용한 펄프화법에서는 고온 고압하에서 목재의 세포벽을 산으로 가수분해하기 때문에, 종이의 강도와 백색도에 문제가 있어 펄프화법으로는 주목 받지 못하였다.

최근 Kokta 등<sup>7,8)</sup>은 목재의 칩을 폭쇄처리하기 전에  $Na_2SO_3$  등 여러 가지 약품을 혼합처리함으로써 폭쇄시에 일어나는 펄프의 품질저하를 억제한 제지용 펄프의 제조 가능성을 발견 하였다. 그러나 Law 등<sup>9)</sup>은 폭쇄법과 CTMP법을 비교한 바 Kokta 등의 결과와 상당히 다르고, 폭쇄처리에 의한 펄프의 품질향상과 리파이닝 에너지 절감효과가 없었다고 보고하였다.

본 연구에서는 친환경적인 전처리법으로 폭쇄법과  $O_2$ -NaOH 펄프화법을 접목시켜 목재 세포벽의 탈리그닌도와 반응선택성을 고도로 향상시켜 장차 염소표백이 필요 없는 청정 펄프화법을 개발하고자 하였다.

우리 나라 최대의 축적량을 보유하고 있는 활엽수종, 굴참나무 칩을 원료로 하여 약액함침에 의한 폭쇄처리와 그 후 알칼리 추출이 탈리그닌 거동에 어떻게 영향을 미치는지 검토하였다. 또한 이들 시료의  $O_2$ -NaOH 펄프화에 있어서 탈리그닌 및 탄수화물 분해 거동도 동시에 검토하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

본 실험에 사용한 공시재료는 주식회사 풍림에서 제공한 굴참나무 칩( $3.3 \times 2.6 \times 0.4$ )을 이용하였으며 굴참나무 칩의 Klason lignin 함량은 25.1%이었다.

### 2.2 실험방법

#### 2.2.1 약액함침

무처리,  $Na_2SO_3$ -NaOH 및 NaOH 함침으로 구분하여 150 g(ODM)을 약액에 함침하였다. 약액함침의 농도는 시료에 대해  $Na_2SO_3$ -NaOH는 각각 8% 및

2%, NaOH는 2%로 하여 액비 1:2로 상온에서 24시간 진탕 함침하였다.

**2.2.2 폭쇄처리**

폭쇄장치를 이용하여 반응기의 온도를 210℃까지 올린 다음, 1회 공회전시켜 응축수를 제거하고 승온시간 10분, 반응온도 210℃, 반응시간은 1~10분으로 하여 폭쇄처리하였다. 이때 스팀압력은 약 20.0 MPa이었다. 폭쇄처리한 시료는 pH와 수율을 측정한 다음, 물로 충분히 세척하여 잔사 수율을 구하였다.

**2.2.3 폭쇄처리재의 알칼리 추출**

무처리 및 약액함침 시료에 대하여 폭쇄처리를 한 다음 0.5 M NaOH 수용액으로 상온에서 1시간 동안 알칼리 추출하였다.

**2.2.4 폭쇄처리재의 리그닌 함량 측정**

폭쇄처리한 시료의 일부를 60℃에서 건조한 후, 20~80 mesh 분말 시료를 제조하여 Klason lignin 함량 및 미량 카파가를 측정하였다.<sup>10)</sup>

**2.2.5 O<sub>2</sub>-NaOH 펄프화**

약액함침하여 폭쇄처리한 시료 10 g(ODM)을 산소 가압과 회전이 가능한 반응장치를 이용하여 반응 조건은 온도 120℃, NaOH 농도는 시료에 대해

10%, 액비 25:1, 승온시간 30분, 반응온도 유지시간 120분으로 O<sub>2</sub>-NaOH 펄프화하였다. 처리하기 전에 산소의 도입과 방출을 3회 행하여 반응용기 중의 공기를 산소로 치환한 후, 산소압을 1.0 MPa로 하였다. 처리종료 후, 즉시 반응용기를 30~40분 간 냉수로 냉각하였다.

**2.2.6 펄프의 분석**

O<sub>2</sub>-NaOH 펄프화한 시료에 대하여 수율 및 증해액의 pH, 미량 카파가를 측정하였다. 펄프의 점도측정은 0.5 M 동에틸렌디아민을 용매로 이용하여 0.5% 농도의 펄프용액을 조제하고 Oswald형 점도계를 이용하여 측정하였다.

**3. 결과 및 고찰**

**3.1 약액함침이 폭쇄처리에 미치는 영향**

폭쇄처리는 친환경적인 우수한 전처리법으로 인정되나, 고온 고압에서 산에 의한 가수분해가 일어나기 때문에 탄수화물의 급격한 분해, 착색물질의 다량함유, 섬유손상 등을 야기한다.<sup>11)</sup> 이러한 문제점을 개선하기 위하여 약액함침이 폭쇄처리 펄프화에 어떤 영향을 미치는지 검토하였다.

Table 1은 굴참나무 칩을 무처리, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-NaOH 및 NaOH 약액을 상온에서 24시간 함침시켜 20.0

**Table 1. Characteristics of steam explosion from chemical pretreated oak wood**

Impregnation (% , on chip)	Steam explosion* time (min)	Sample No.	pH after steam explosion	Pulp yield (%)	Kappa number
Control	1	C-SE1	3.01	72.1	143.4
	3	C-SE3	2.82	70.4	157.4
	6	C-SE6	2.51	59.1	176.1
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (8%) -NaOH (2%)	1	SA-SE1	5.61	83.4	115.6
	3	SA-SE3	4.74	72.6	117.0
	6	SA-SE6	4.64	70.1	131.7
	10	SA-SE10	4.33	69.6	139.9
NaOH (2%)	1	A-SE1	4.22	82.3	119.7
	3	A-SE3	4.00	69.2	140.9
	6	A-SE6	3.81	66.3	141.6
	10	A-SE10	3.67	65.5	141.9

\* Steam explosion conditions: 210°..., 20.0MPa

**Table 2. Characteristics of alkali extracted steam explosion pulps from chemical pretreated oak wood**

Impregnation (%, on chip)	Steam explosion time(min)	Sample No.	Ext. pulp yield (%, on chip)	Kappa number	Delignification (%)
Control	1	C-SE1ext	62.1	75.0	72.1
	3	C-SE3ext	54.6	82.1	73.2
	6	C-SE6ext	45.6	90.0	73.5
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (8%) -NaOH (2%)	1	SA-SE1ext	68.8	73.5	69.8
	3	SA-SE3ext	57.8	66.9	76.9
	6	SA-SE6ext	55.6	64.1	78.7
	10	SA-SE10ext	53.1	63.5	79.8
NaOH (2%)	1	A-SE1ext	67.7	82.5	66.6
	3	A-SE3ext	56.9	79.3	73.1
	6	A-SE6ext	53.6	75.1	75.9
	10	A-SE10ext	52.1	72.1	77.6

MPa에서 1~10분 간 폭쇄처리한 결과를 나타낸 것이다. 폭쇄처리 펄프의 수율은 약액을 함침하지 않은 것보다 약액을 함침하여 폭쇄처리한 것이 수율이 더 높은 것을 알 수 있었다. 특히 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-NaOH 약액으로 함침한 시료의 폭쇄처리 결과는 반응시간을 10분 간 처리하였을 경우 펄프의 수율이 약 70%로 다른 약액 함침한 것보다 높았다.

폭쇄처리 펄프의 탈리그닌 평가는 주로 Klason 리그닌으로 평가되고 있으나 유적상으로 된 리그닌이 목재조직을 피복하고 있어 리그닌 정량과정에서 황산 침투가 어렵게 되어 당의 일부가 정량되기 때문에 리그닌의 정확한 평가가 어렵다는 보고가 있다.<sup>12)</sup> 따라서 리그닌 함량의 정확한 평가를 위하여 폭쇄펄프 시료를 20~80 mesh 분말로 제조하여 미량 카파가를 측정하였다. Table 1에서 보는 것처럼 굴참나무 칩을 무처리하여 폭쇄처리한 펄프의 카파가는 약 143~176, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-NaOH 처리는 약 116~140, NaOH 처리는 120~142로 나타났으며 폭쇄처리 시간이 증가함에 따라서 카파가도 동시에 증가함을 알 수 있었다. 동일 카파가에서 비교하였을 경우 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-NaOH 약액함침하여 폭쇄처리한 것은 다른 약액함침에 비하여 펄프의 수율이 높은 것을 알 수 있었다. 폭쇄처리 시간에 따라 리그닌 함량이 증가한 것은 폭쇄처리 중 고온 고압하에서 리그닌보다 헤미셀룰로오스가 저분자화되어 쉽게 용출하고 상대적으로 리그닌 함량이 높게 나타났거나,<sup>13)</sup> 저분자화된 리그닌의 축합,<sup>13,14)</sup> 리그닌과 당분해물과의 축합에 의한 난용화<sup>13)</sup> 등에 의해 폭쇄처리한 펄프의 리그닌 함량이 높게 나타난 것으로 사료된다.

### 3.2 알칼리 추출이 탈리그닌에 미치는 영향

굴참나무 칩을 약액함침 폭쇄처리한 경우 펄프가 암갈색으로 착색되었고, 탈리그닌도 효과적으로 일어나지 않았다. 그래서 폭쇄처리한 펄프를 상온에서 NaOH 추출하여 탈리그닌 효과를 검토한 결과를 Table 2에 나타내었다.

약액함침하여 폭쇄처리한 시료의 NaOH 추출 전후의 카파가를 비교한 결과, NaOH 추출 전 카파가가 115~176으로 상당히 높았으나 상온에서 0.5 M NaOH 용액으로 1시간 추출했을 경우 카파가가 약 64~90으로 현저히 감소하는 것을 알 수 있었다. 이는 활엽수의 폭쇄처리 리그닌은 알칼리에 의해 쉽게 가용화되어 용출하였다는 결과<sup>6)</sup>와 일치한다.

Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-NaOH 약액에 함침시켜 폭쇄처리한 후 NaOH 추출한 것은 다른 처리에 비하여 펄프의 수율이 상대적으로 높았으며, 탈리그닌도 높게 나타났다. 무처리 폭쇄처리 반응시간의 증가에 따라 약액함침 처리에 비하여 수율이 급격히 감소하는 것으로 나타났으며, 또한 약액함침 처리(SA-SEext, A-SEext)는 폭쇄시간의 증가에 따라서 펄프의 카파가가 감소하였으나 무처리(C-SEext)는 카파가가 증가하였다.

Table 1에서 나타난 것처럼 약액함침시켜 폭쇄처리 반응시간에 따른 pH 측정 결과 무처리는 pH 3.01~2.51, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-NaOH 처리는 pH 5.61~4.33, NaOH 처리는 pH 4.22~3.67로 나타났다. 무처리의 폭쇄처리 반응시간이 증가함에 따라서 다른 처리에 비하여 급격한 수율의 감소가 나타난 것은 헤미셀룰로오스 중의 아세틸기에서 유래한 산성기의 다량 방출로

인한 pH의 급격한 저하가 탄수화물의 붕괴를 야기했기 때문으로 사료된다. 그러나 약액함침 처리에서의 pH는 상대적으로 높았으며, 특히  $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{-NaOH}$  함침 처리는 pH가 급격히 저하되지 않아 탄수화물의 붕괴가 억제되었고, 산성기의 중화작용으로 인하여 펄프 수율이 향상되었다고 생각된다. 또한 폭쇄처리하기 전에  $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{-NaOH}$  함침 처리는 아황산염에 의해 프로토리그닌과 반응하여, 고상 리그닌설포산염(solid lignosulfonates)으로 되어 NaOH와 함께 팽윤제, 親水劑로서 작용하여 탈리그닌과 함께 섬유유연성을 향상시키며, 폭쇄와 해섬에 의한 섬유의 손상을 감소시킨다고 사료된다.<sup>8)</sup>

한편 폭쇄처리에서 활엽수의 탈리그닌은 용이하나 침엽수의 탈리그닌은 어려운 것으로 알려졌다.<sup>15)</sup> 이러한 이유는 수종간 리그닌의 구조적 차이<sup>16)</sup>와 헤미셀룰로오스의 함량, 그중에서 아세틸기의 함량차이에서 오는 것으로 알려져 있다.<sup>15)</sup>

### 3.3 폭쇄처리가 $\text{O}_2\text{-NaOH}$ 펄프화에 미치는 영향

산소는 친환경적인 목재의 탈리그닌 시약으로서 세계적으로 폭 넓게 표백용 시약으로 이용되고 있으나, 목재의 산소펄프화에 관한 연구는 미미한 실정이다.

종래의 목질계 바이오매스의 변환 이용에서 폭쇄처리재의  $\text{O}_2\text{-NaOH}$  처리는 약액의 침투가 용이하여 리그닌의 용출과 함께 다량의 탄수화물이 붕괴되므로, 폭쇄재의  $\text{O}_2\text{-NaOH}$  펄프화는 수율이(약 34~45%) 크게 떨어져서 기존의 다른 펄프화법에 비해 효율적인

방법이 되지 못하였다.<sup>17)</sup> 그래서 목재의 탈리그닌과 탄수화물 붕괴를 개선하기 위하여 약액함침 시료의 폭쇄처리가  $\text{O}_2\text{-NaOH}$  펄프화에 어떻게 영향을 미치는지 검토한다는 것은 대단히 중요하다고 생각되었다.

굴참나무 칩을 이용하여  $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{-NaOH}$  및 NaOH 함침시킨 것과 약액을 함침시키지 않은 것을 폭쇄처리로 전처리하여  $\text{O}_2\text{-NaOH}$  펄프화하였을 때의 탈리그닌과 펄프수율과의 관계를 Fig. 1에 나타냈다. 전반적으로 무처리보다 약액을 함침하여 폭쇄처리후  $\text{O}_2\text{-NaOH}$  펄프화한 것이 카파가가 감소하여도 수율이 높은 것을 알 수 있다. 무처리는 카파가가 감소함에 따라서 극도로 탈리그닌이 이루어졌으며 아주 낮은 수율을 나타냈다. 특히  $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{-NaOH}$ 로 함침하여 폭쇄처리한 후  $\text{O}_2\text{-NaOH}$  펄프화한 것은 고도로 탈리그닌되어 카파가가 22~27인 범위에서도 수율이 약 48~50%로 다른 처리에 비하여 상대적으로 높은 수율을 나타냈다.

Fig. 2는 약액을 함침시켜 폭쇄처리한 후  $\text{O}_2\text{-NaOH}$  펄프화한 시료의 탈리그닌과 탄수화물 수율과의 관계를 나타낸 그래프이다.  $\text{O}_2\text{-NaOH}$  펄프화의 수율과 마찬가지로 다른 처리에 비하여  $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{-NaOH}$ 에 함침하여 폭쇄처리한 후  $\text{O}_2\text{-NaOH}$  펄프화한 것이 동일 탈리그닌에 비교하였을 경우 탄수화물 수율이 매우 높게 나타났다. 이러한 것은 앞에서 언급한 것처럼  $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{-NaOH}$ 로 함침한 것이 다른 처리에 비하여  $\text{O}_2\text{-NaOH}$  펄프화법에서도 탄수화물의 분해 억제효과가 있다는 것을 시사하는 중요한 내용이다.

무처리는 폭쇄처리 후 카파가가 높았음에도 불구하고 NaOH나 NaOH- $\text{Na}_2\text{SO}_3$  함침시킨 것에 비교하여 탈리그닌은 증가한 것으로 나타났으나 탄수화물 수율이 극히 감소한 것으로 나타났다. 이것은 약액함침 처

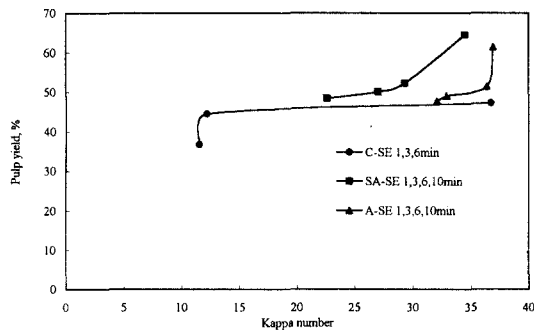


Fig. 1. Relationship between Kappa number and pulp yield during oxygen-alkali pulping of chemical treated oak wood.

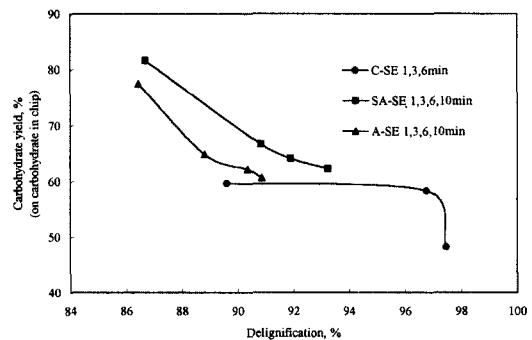


Fig. 2. Relationship between delignification and carbohydrate yield during oxygen-alkali pulping of chemical treated oak wood

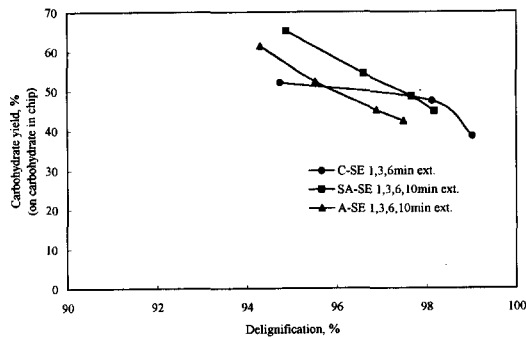


Fig. 3. Relationship between delignification carbohydrate yield during oxygen-alkali pulping after alkali extraction of chemical treated oak wood.

리에 비하여 무처리의 산소-알칼리펄프화는 세포벽 조직 파괴에 의한 표면적의 증가와 리그닌의 노출증가로 약액과의 반응성이 용이하여 다량의 탄수화물이 용출되었기 때문이라고 사료된다.<sup>17)</sup>

### 3.4 폭쇄처리 후 알칼리추출이 $O_2$ -NaOH 펄프화에 미치는 영향

약액에 함침시키지 않고 폭쇄처리한 후  $O_2$ -NaOH 펄프화한 것은 고도의 탈리그닌이 이루어졌으나 탄수화물 수율이 낮았고,  $Na_2SO_3$ -NaOH로 함침시켜 폭쇄처리한 시료의  $O_2$ -NaOH 펄프화는 탄수화물 수율이 높았으나 탈리그닌이 효율적으로 달성되지 못하였다. 따라서 이들 시료를 상온에서 0.5 M NaOH 수용액으로 1시간 추출하여 수세한 후,  $O_2$ -NaOH 펄프화한 결과를 Fig. 3에 나타냈다.

약액에 함침시키지 않고 폭쇄처리한 후, 알칼리추출하여  $O_2$ -NaOH 펄프화하였을 경우 약액에 함침시킨 것보다 탈리그닌이 거의 완벽하게(99%) 일어났으나 탄수화물의 수율이 38.5%로서 매우 낮은 것으로 나타났다. 이때 펄프의 색은 거의 크림색을 나타냈다.  $Na_2SO_3$ -NaOH 약액에 함침시켜 폭쇄처리한 후, 알칼리추출한 시료의  $O_2$ -NaOH 펄프화는 동일 탈리그닌도에 비교하였을 때 펄프의 수율과 탄수화물 수율이 전반적으로 높게 나타났다. 그러나 약액에 함침한 시료도 폭쇄처리 시간이 증가되면 탄수화물 수율이 급격히 감소하였으며, 알칼리추출 전보다는 후가 탄수화물 붕괴가 심한 것으로 나타났다. 이것은 알칼리추출 전보다 알칼리추출 후가 세포벽 조직의 표면적 증가와

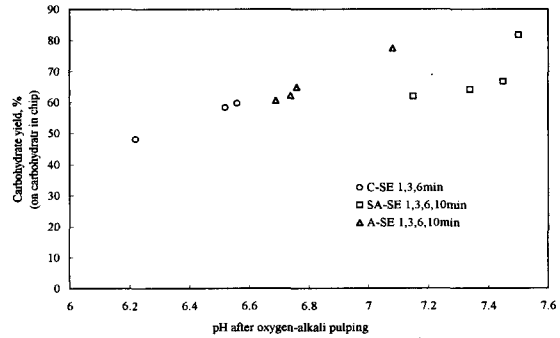


Fig. 4. Relationship between pH and carbohydrate yield during oxygen-alkali pulping of chemical treated oak wood.

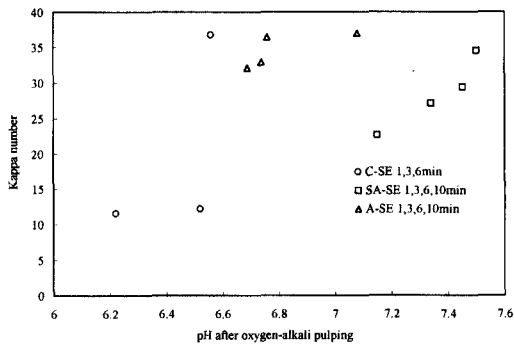
리그닌의 노출증가에 의한  $O_2$ -NaOH 펄프화 과정 중 탄수화물 분해가 심하게 나타난 것으로 사료된다.

따라서  $O_2$ -NaOH 펄프화법은 훌륭한 탈리그닌 시약으로 인정되었으나 탈리그닌율이 약 95%를 넘으면 급격한 탄수화물의 붕괴가 일어나 수율의 감소와 강도에 악영향을 미치므로 첨가제 등에 의한 탄수화물 붕괴 억제에 관한 연구가 요구된다.

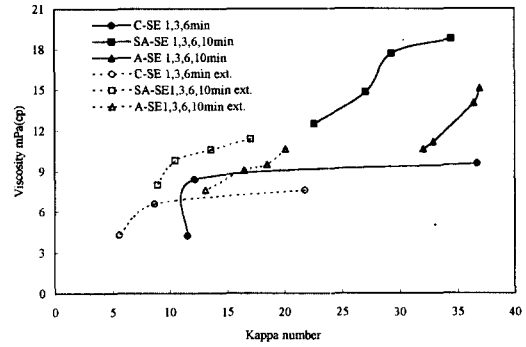
### 3.5 $O_2$ -NaOH 펄프화 후 pH와 탄수화물 수율과의 관계

Fig. 4는 굴참나무 칩을 각종 약액에 함침시켜 폭쇄 전처리하여  $O_2$ -NaOH 펄프화한 후의 pH와 탄수화물 수율과의 관계를 나타낸 것이다. Fig. 4에서 보는 것처럼 pH와 탄수화물 수율간에는 고도의 상관관계가 있는 것으로 나타났다.  $O_2$ -NaOH 펄프화 반응 전 pH 13.3이 반응 후 pH 6.2~7.5로 pH의 차가 심한 것은 폭쇄 전처리를 한 후 펄프화가 어느 정도 이루어졌음에도 불구하고 여전히 높은 리그닌 함량(카파가 115~176)과 산성기 유래의 성분을 다량 함유하고 있기 때문에  $O_2$ -NaOH 펄프화하였을 경우, 알칼리가 고도로 소비되어 중화되었기 때문이라고 생각된다.

또한  $Na_2SO_3$ -NaOH, NaOH, 무처리순으로 pH 및 탄수화물의 수율도 감소하는 것으로 나타났다. 즉 무처리에 비하여 약액함침 처리 폐액의 pH가 중성에서 약알칼리 영역에 가까워지면서 탄수화물 수율도 증가하는 것으로 나타났다. 이것은  $Na_2SO_3$ -NaOH에 함침시켜 폭쇄처리한 것은 무처리에 비하여 섬유 손상이 탄수화물 성분들이 다량 잔류되어 있기 때문에



**Fig. 5. Relationship between pH and kappa number during oxygen-alkali pulping of chemical treated oak wood.**



**Fig. 6. Relationship kappa number and viscosity during oxygen-alkali pulping of chemical treated oak wood.**

산소 활성종의 공격에 대한 억제작용이 일어나 pH가 중성에서 약알칼리 영역으로 유지되어 탄수화물 수율이 향상된 것으로 사료된다.

Yokohama 등<sup>18)</sup>은 O<sub>2</sub>-NaOH 표백 중의 리그닌과 당분해에 관한 pH 연구에서 산소 활성종은 pH가 강알칼리일수록 리그닌과 당을 동시에 공격하고 pH가 약알칼리일수록 당보다는 리그닌을 공격하기 쉽다고 결론 내렸다.

따라서 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-NaOH 함침하여 폭쇄처리한 시료의 O<sub>2</sub>-NaOH 펄프화에서 탄수화물 분해를 억제하기 위해서는 반응 후 폐액을 중성에서 약알칼리 영역으로 유지함으로써 섬유의 손상을 줄이고 탄수화물 수율을 높임으로서 산소 활성종에 의한 공격을 억제할 필요가 있는 것으로 사료되었다.

Fig. 5은 약액에 함침시켜 폭쇄처리하고 O<sub>2</sub>-NaOH 펄프한 후의 펄프액의 pH와 카파와의 관계를 나타낸 것이다.

무처리의 경우, 다른 약액함침에 비하여 pH가 낮아지면서 거의 완전히 탈리그닌이 일어났다. 약액을 함침시킨 것은 약알칼리 영역일수록 카파가가 증가하였으나 탈리그닌과 pH와 상관관계는 적은 것으로 나타났다.

### 3.6 NaOH 추출 전·후가 O<sub>2</sub>-NaOH 펄프의 점도 변화에 미치는 영향

목재의 O<sub>2</sub>-NaOH 펄프화 및 표백에 있어서 핵심과제는 탄수화물의 중합도 저하 억제인자를 해명하는 데 있다고 생각된다. 지금까지는 O<sub>2</sub>-NaOH 표백에 있어

서 산소 활성종에 의한 탄수화물 중합도 저하를 억제하기 위해 이들의 반응 메커니즘이나 첨가제에 대하여 주로 연구가 이루어졌으나<sup>1,2,18-20)</sup> 펄프화 과정에서 오는 영향과 펄프의 전처리 과정에서 오는 영향에 대한 연구는 아직 이루어지지 않고 있다. 따라서 O<sub>2</sub>-NaOH 펄프화법에서 약액함침시켜 폭쇄처리한 시료가 O<sub>2</sub>-NaOH 펄프의 점도에 어떻게 영향을 미치는지 검토하였다.

Fig. 6은 약액에 함침하여 폭쇄처리한 시료를 NaOH 추출 전·후에 O<sub>2</sub>-NaOH 펄프화하였을 경우, 카파가와 점도와의 관계를 나타낸 그래프이다. Fig. 6에서 보는 것처럼 각 시료는 NaOH 추출 전보다는 추출 후 카파가가 감소하였을 뿐만 아니라 점도도 감소하였다. 전반적으로 각 시료의 NaOH 추출 전·후 약액에 함침하여 폭쇄처리한 것이 동일한 카파가 범위에서 비교하였을 때 무처리한 것보다 점도가 매우 높은 것을 알 수 있었다. 특히 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-NaOH 약액에 함침시켜 폭쇄처리한 것은 다른 폭쇄처리에 비하여 점도가 상당히 높은 것을 알 수 있다. 이것은 전항에서 설명한 것처럼 O<sub>2</sub>-NaOH의 폐액이 중성에서 약알칼리성으로 있기 때문에 탄수화물 분해를 억제하여 점도가 높은 것으로 사료된다.

한편, O<sub>2</sub>-NaOH 펄프화법에서 점도저하를 억제시키는 수단으로서 NaOH 추출 전의 카파가가 높은 것이 NaOH 추출로 인한 카파가가 낮아진 경우보다 유리한 것을 알 수 있었다. Roost 등<sup>20)</sup>에 의하면, 산소 탈리그닌법은 낮은 카파의 펄프보다도 높은 카파가를 가진 펄프를 탈리그닌을 향상시키는데 펄프의 질뿐만 아니라 경제적으로도 유효하다고 하였다. 따라서 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-NaOH에 함침 폭쇄처리 시료의

NaOH 추출 전 높은 카파가의 시료는 NaOH 추출 후 낮은 카파가의 시료보다  $O_2$ -NaOH 펄프화로 탈리그닌을 향상시키며, 탄수화물 수율뿐만 아니라 펄프의 질에 있어서도 다른 약액함침에 비하여 유리하다고 사료되었다.

## 4. 결론

$O_2$ -NaOH 펄프화에 있어서 반응선택성을 개선하기 위하여 굴참나무 칩의 약액함침 처리가 폭쇄 및  $O_2$ -NaOH 펄프화에 미치는 영향을 검토하였다.

1.  $Na_2SO_3$ -NaOH 함침의 폭쇄처리는 무처리보다 펄프 수율이 증가하였다. 또한 이들 시료의 NaOH 추출에 있어서도 다른 약액 처리에 비하여 수율의 향상과 탈리그닌을 개선하는 데 효과가 있었다.
2.  $Na_2SO_3$ -NaOH에 함침하여 폭쇄처리한 시료의  $O_2$ -NaOH 펄프수율은 다른 약액함침 시료의 수율보다 높았으며, 기존 펄프화법보다 같거나 약간 높은 것으로 나타났다. 이러한 것은 산소-알칼리펄프화 과정에 있어서 무처리보다  $Na_2SO_3$ -NaOH 함침처리가 탄수화물 분해억제 요인으로 작용하기 때문이다.
3.  $O_2$ -NaOH 펄프화 후 pH와 탄수화물 수율간에는 높은 관계가 있는 것으로 나타났으며, 무처리와 NaOH 함침처리는 산소-알칼리펄프화 후 pH가 산성쪽으로 이동했지만  $Na_2SO_3$ -NaOH에 함침처리한 것은 중성에서 약알칼리 영역에 있기 때문에 탄수화물 분해가 억제된 것으로 사료된다.
4. 기존의 산소 탈리그닌법은 점도의 저하와 탄수화물 수율 감소를 막기 위하여 탈리그닌을 50% 정도로 제한하고 있지만,  $Na_2SO_3$ -NaOH에 함침하여 폭쇄처리한 시료의  $O_2$ -NaOH 펄프화는 탈리그닌을 80% 이상 확대하여도 탄수화물 수율이 높은 것으로 나타났다.
5. 약액에 함침시켜 폭쇄처리한 것의 NaOH 추출 전 후  $O_2$ -NaOH 펄프화는 카파가가 낮은 펄프보다 카파가가 높은 펄프가 탈리그닌을 향상시키며, 펄프의 질과 양적 측면에서 유리한 것으로 나타났다.

## 인용 문헌

1. Matsumoto Y., Yokoyama T., Tong G. and Meshitsuka G., Degradation of non-phenolic lignin unit by co-oxidation mechanism during oxygen bleaching, 9th ISWPC, 68-71 (1997).
2. Yokoyama T., Y. Matsumoto and G. Meshitsuka, The role of peroxide species in carbohydrate degradation during oxygen bleaching 3. Effect of metal ions on the reaction selectivity between lignin and carbohydrate model compounds, J. Pulp Pap. Sci, 25(2):42-46 (1999).
3. Park, S. Y., K. Koda, Y. Matsumoto, K. Iiyama and G. Meshitsuka, Oxygen-weak base pulping of rice straw with minimum silica removal, Japan Tappi, 54(9):81-87 (2000).
4. Hishiyama S. and K. Sudo, Degradation mechanism of lignin by steam-explosion, ISWPC, 6:405-410 (1991).
5. Jakobsons J., B. Hortling, P. Erins and J. Sundquist, Characterization of alkali soluble fraction of steam exploded birch wood, Holzforchung, 49:51-59 (1995).
6. Suzuki S., H. Shintani, S. Y. Park, K. Saito, N. Laemsak, M. Okuma and K. Iiyama, Preparation of binderless boards from steam exploded pups of oil palm (*Elaeis guineensis* Jaxq.) fronds and structural characteristics of lignin and wall polysaccharides in steam exploded pulps to be discussed for self-bindings Holzforchung, 52:417-426 (1998).
7. Kokta B. V., A. Ahmed and B. Esdale, Steam explosion pulping of kenaf: A preliminary study on pulp characteristics and a comparison with simulated CMP and CTMP of Kenaf, J. Wood Chem. Technol., 13(2):213-236 (1993).
8. Ban Y, Kokata B. V., Doucet J. and Kaliaguine S., Effect of chemical pretreatment on chemical characteristics of steam explosion pulps of aspen, J. Wood Chem. Technol., 13(3):349-369 (1993).
9. Law K. N. and S. L. Bi, Explosion pulping of black spruce, Tappi J, 72(1):111 (1989).
10. TAPPI Standard Method, Micro kappa number, UM 246 (1985).
11. Martin R. S., C. Perez and R. Briones, Simultaneous production of ethanol and kraft pulp from pine (*pinus radiata*) using steam explosion, Bioresource Technology, 53:217-223 (1995).
12. Lee J. Y., J. P. Chang and J. K. Yang, Development of an innovative pretreatment-saccharifi-

1. Matsumoto Y., Yokoyama T., Tong G. and Meshitsuka G., Degradation of non-phenolic lignin unit



- cation process of cellulose biomass by explosion(1), Korea TAPPI, 22(3):56-63 (1990).
13. Wayman. M. and M. G. S. Chua, Characterization of autohydrolysis lignin, *Can. J. Chem.*, 57:2599-2602 (1978).
  14. Chua. N. G. and M. Wayman, Characterization of autohydrolysis aspen lignin, part 3. Infrared and ultraviolet studies of extracted autohydrolysis lignin, *Can. J. Chem.*, 57:2599-2602 (1978).
  15. Lee J. Y., J. P. Chang and J. K. Yang, Total utilization of woody biomass by steam explosion(1) - delignification of pine and oak exploded wood-, *Mokchae Konghak*, 20(3):11-20 (1992).
  16. Sudo K., K. Shimizu and K. Sakurai, Characterization of steamed wood lignin from beech wood, *Japan Tappi*, 39(5):281-288 (1985).
  17. Lim B. K., J. K. Yang and J. Y. Lee, Conversion of woody biomass for utilization (Ⅲ) -The preparation of dissolving pulp by oxygen-alkali method from exploded wood-, *Mokchae Konghak*, 25(4): 68-74 (1997).
  18. Yokoyama T., Fundamental studies on the degradation mechanisms of carbohydrate during oxygen-alkali bleaching process, Doctoral dissertation of The University of Tokyo, Japan, 145-188 (1999).
  19. Yokoyama T., Y. Matsumoto, M. Yasumoto and G. Meshitsuka, The role of peroxide species in carbohydrate degradation during oxygen bleaching 2. Effect of oxygen pressure on the degradation of lignin and carbohydrate model compounds and on the reaction selectivity, *J. Pulp Pap. Sci.*, 22(5):J151-J154 (1996).
  20. Yasumoto M., Y. Matsumoto and A. Ishizu, The role of peroxide species in carbohydrate degradation during oxygen bleaching 1, *J. Wood Chem. Technol.*, 16(1):95-107 (1996).
  21. Roost C., P. Larsson, G. Gellerstedt, Oxygen delignification, *ISWPS*, 10, II, 316-320 (1999).