

수입산 혼합 유칼립투스 칩과 국내산 백합 나무 (*Liriodendron tulipifera*) 칩의 소다-안트라퀴논 (soda-anthraquinone) 펄핑 특성 비교

성용주¹ · 이준우² · 김세빈² · 신수정^{3†}

(2010년 8월 12일 접수: 2010년 9월 17일 채택)

Comparison of the soda-anthraquinone pulping properties between imported Eucalyptus mixture chips and domestic yellow poplar (*Liriodendron tulipifera*) chips

Yong Joo Sung¹, Lee, Joon-Woo², Kim, Se-Bin², Soo-Jeong Shin^{3†}

(Received August 12, 2010: Accepted September 17, 2010)

ABSTRACT

Pulping properties of the imported mixed eucalyptus chips and the domestic yellow poplar chips were investigated for comparing two chips as the raw materials for the hardwood chemical pulp. Soda-AQ (anthraquinone) pulping was applied for this study. The pulp from yellow poplar showed higher pulp yield than pulp from mixed eucalyptus, which comes from the lower hot-water soluble extractives and the higher polysaccharides in yellow poplar chips than those of the mixed eucalyptus chips. The yellow poplar pulp had higher average fiber length and fiber width than those of the mixed eucalyptus pulp, which led to the better respond to beating and the higher tear strength than those of the pulp from the mixed eucalyptus chips.

Keywords : yellow poplar (*Liriodendron tulipifera*), *Eucalyptus* mixtures, soda-anthraquinone (Soda-AQ) pulp, fiber strength

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

2: 충남대학교 농업생명과학대학 산림환경자원학과 (Dept. of Environment & Forest Resources, College of Agriculture and Life Science, Chungnam Natl. Univ., Daejeon, Republic of Korea)

3: 충북대학교 농업생명환경대학 목재·종이과학과 (Chungbuk National University, College of Agriculture, Life & Environment Sciences, Department of Wood and Paper Science, Cheongju, Chungbuk, South Korea)

† 주저자(Corresponding Author): E-mail: soojeongesf@hotmail.com

1. 서론

백합나무는 yellow poplar, 또는 tulip tree라고 불리며 미국 미시시피강을 중심으로 미국 동쪽 지역에 넓게 자생하는데 남쪽으로는 루지애나주부터 북쪽으로는 미시간주까지 자라고 있다. 백합나무의 주요 활용 용도는 제재 후 판재나 합판 등에 사용하며 구조용 목구조물에도 칩엽수 대신 활용되고 있다¹⁾. 이러한 백합나무는 1960년대 미국에서 도입된 이후 한국의 기후 풍토에 적합하여 산림청에 경제 조림수종으로 선정되어 전국적으로 보급되고 있는 실정이다²⁾. 국내 주요 조림수종인 낙엽송과 스트로브 잣나무 보다 90% 이상 우수한 생장을 보인다³⁾.

현재 화석 연료의 고갈과 지구 온난화 심화에 따라 신재생에너지에 대한 관심이 커져 가면서 바이오매스 원료 확보에 대한 관심이 커져가고 있다. 특히, 현재 대표적인 신재생에너지인 바이오 에탄올의 경우 사탕수수나 옥수수 전분을 사용하여 생산하고 있지만 머지않아 목질계 바이오매스를 원료로 하는 바이오 에탄올 생산이 시작되면 안정적인 원료 확보가 시급한 문제가 될 것이다. 이러한 경우에 상대적으로 물질의 밀도 등이 높고 균일한 목질계 바이오매스의 활용에 대한 관심이 커질 것으로 예상된다. 여기에 점차 더욱 커져가는 환경에 대한 관심과 기후변화 등은 목질자원 공급의 제한을 더욱 심화시킬 수 있고 따라서 기존의 화학펄프를 제조하기 위한 원료의 확보는 더욱 어려워질 것으로 예측되고 있다.

실제 종이 제조에 있어서 가장 중요한 원료의 하나인 화학펄프의 경우 국내유일의 화학펄프 공장인 A사에서 연간 42만톤 가량의 표백화학펄프가 생산되고 나머지는 수입에 의존하고 있다. 이렇게 국내에서 제조되는 펄프의 원료도 사실상 대부분을 수입에 의존하고 있으며 수입원료의 대부분은 동남아 등지에서 속성수로 조립된 유칼리투스이다.

현재까지 이렇게 수입된 유칼리투스 등을 기반으로

한 활엽수의 표백펄프 제조공정은 대부분 크라프트 공정으로 이루어지게 되는데 황화수소로부터 발생하는 악취 및 흑액 가스화의 어려움 등으로 인해 기존의 크라프트 공정을 대체할 수 있는 펄핑공정에 대한 관심이 점차 커지는 실정이다. 특히, 실제 비목재펄핑에 주로 활용되어 온 소다-안트라퀴논 공정이^{4,5)} 활엽수 화학 펄핑의 경우에도 효과적으로 크라프트 공정을 대체할 수 있다고 보고되어 왔기에⁶⁾ 본 연구에서는 국내에서 생산된 백합나무 칩과 수입산 혼합 유칼립투스 칩의 소다-안트라퀴논 펄핑 펄프특성을 평가함으로써 크라프트 펄핑 대체공정인 소다-안트라퀴논 펄핑공정에서 국내산 원료의 적용성 및 수입산 칩의 펄핑특성을 평가하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시 재료

충북대학교 구내에 식재된 20년생 백합나무를벌목하여 박피한 후 칩을 제조하였다. 제조한 칩을 공기 중에서 충분히 건조시킨 후 펄핑에 적합한 크기의 칩을 선별하여 본 실험에 적용하였다. 유칼립투스 칩은 울산 온산공단에 위치한 A사에서 실제 크라프트 펄프 생산을 위해 동남아에서 수입된 칩을 제공받아 적용하였다.

2.2 실험 방법

2.2.1 펄핑 조건

증해 조건 중 총 알칼리, 안트라퀴논 첨가량, 증해온도, 액비를 Table 1에 나타내었다. 증해 처리 후 칩을 충분히 세척하여 흑액을 제거한 후 해섬, 정선 과정을 걸친 후 15% 정도 농도로 탈수시켰다. 그 후 탈수된 펄프섬유를 냉장 보관하면서 섬유의 특성 등을 평가하였다.

특히, 증해시간을 30분, 40분으로 하여 반응시간이 증해에 미치는 영향도 비교 분석하였다.

Table 1. Standard pulping conditions of Eucalyptus chips and Yellow poplar chips.

Pulping species	Liquor to wood ratio	Time to max. temp. (min)	Time at max. temp. (min)	Active alkali (% as Na ₂ O)	Anthraquinone (% on chip)
Eucalyptus	4 : 1	90	30 & 40	18	0.1
Yellow poplar					

2.2.2 펄프의 화학적 특성 분석

카파값과 Klason 리그닌 함량을 Tappi 표준 분석법으로 분석하였고, 목재와 펄프내 당 조성을 분석하기 위하여 72% 황산으로 1차 가수분해 후, 물 대신 중수 (deuterium oxide D₂O)를 사용하여 황산 농도를 3%로 희석한 후 2차 가수분해를 실시하였다. 여과 후 액상 부분을 회수하여 1H-NMR 분석에 의하여 anomeric hydrogen 피크의 부분의 면적을 적분하여 각 단당의 조성을 분석하였다⁷⁾.

2.2.3 섬유 특성 분석 및 고해 특성 평가

섬유 특성은 Bauer-McNett 섬유 분급기를 이용하여 섬유장별 섬유 분포를 측정하였고, Morfi Labo (LB-01)을 이용하여 섬유의 크기, 폭, 조도, 쉘, 키크 등의 섬유특성을 평가하였다.

실험실용 Valley beater를 적용하여 TAPPI Standard T 200 sp96에 따라 각각의 펄프를 고해하면서 고해처리에 의한 펄프특성의 변화정도를 평가하였다.

2.2.4 수초지 제작 및 강도 측정:

TAPPI standard T205 sp-95에 의거하여 Soda-AQ pulp를 평량 60g/m²으로 초지하였다. TAPPI standard T402 sp-98에 따라 23±1 °C, 상대습도 50±2%로 조습 처리한 소다-안트라퀴논 펄프의 수초지의 인장강도는 Hounsfield tensile tester를 이용하여 측정하였으며, 인열강도는 TAPPI T414 om-98에 따라 Elmendorf type tearing tester를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 화학적 조성과 펄프 수율 비교

백합나무와 유칼립투스 칩을 목분으로 만들어서 화

Table 2. Chemical composition of yellow poplar and eucalyptus

	Yellow poplar	Eucalyptus
Acetone extracts (%)	2.5	2.2
Hot water extracts (%)	14.0	12.1
Klason lignin (%)	17.5	24.2
Polysaccharides (%)	66.0	61.5

학 조성 분석 결과 백합나무에서 열수추출물 함량이 높았고 유칼립투스에서는 리그닌 함량이 상대적으로 높게 나타났다(Table 2). 열수추출물과 리그닌 성분은 알칼리 증해 과정에서 대부분 제거 되기 때문에 이들 함량이 높은 유칼리 (36.3%)가 백합나무 (31.5%) 보다 펄프 수율이 낮을 것으로 판단되었다. 실제 소다-안트라퀴논 증해 결과 백합나무가 유칼립투스 보다 약 0.5-0.6 % 높은 수율을 나타내었다 (Table 3). 증해시간이 길어질수록 두 수종 모두에서 수율이 다소 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 상대적으로 잔류 리그닌의 양은 감소하는 것을 알 수 있다.

실제 펄핑조건에 따라 각각의 원료에서 셀룰로오스와 자일란의 성분변화를 평가하였다. Table 2 에서 나타난 바와 같이 백합나무의 경우 다당류의 함량이 유칼립투스보다 다소 높은 것을 알 수 있다. 특히, Table 4에서 나타난 바와 같이 백합나무는 높은 23.7%의 상대적으로 높은 자일란 함량을 보여주고 있다. 이러한 자일란의 경우 알칼리 펄핑 조건에서 필링 반응에 의하여 상당 부분 제거 되었는데 백합나무의 경우 41.8 ~ 43.0 %의 자일란이 제거되었고 유칼립투스의 경우 30.5 ~ 31.6 %의 자일란이 제거 되는 것을 알 수 있다. 이러한 자일란 함량의 변화는 두 수종에 존재하는 자일란의 화학적 차이에서 기인하는 것으로 생각된다.

3.2 섬유 특성 비교

Table 3. Soda-AQ pulping characteristics of yellow poplar and eucalyptus

	Yellow poplar		Eucalyptus	
	30 min cooked	40 min cooked	30 min cooked	40 min cooked
Screen yield (%)	51.9	51.3	51.4	50.9
Rejects (%)	0.3	0.1	1.1	0.6
Kappa number	22.5	17.3	22.7	21.4
Klason lignin (%)	1.0	0.8	0.5	0.5

Table 4. Carbohydrate compositional analysis of wood and soda-AQ pulps from yellow poplar and eucalyptus

		Carbohydrate in pulp		
		Total (%)	Cellulose (%)	Xylan (%)
Yellow poplar (YP)	wood	66.0	42.3	23.7
	30 min-cooked	51.4*	37.6	13.8
	40 min-cooked	50.8*	37.3	13.5
Eucalyptus (E)	Wood	61.5	44.1	17.4
	30 min-cooked	51.1*	39.0	12.1
	40 min cooked	50.6*	38.7	11.9

*: Based on wood chips

Table 5. Fiber length distribution of yellow poplar and eucalyptus soda-AQ pulps

Length distribution (μm)	E- 30	E-40	YP-30	YP-40
200-733	62.74	60.25	31.74	31.95
733-1267	36.41	38.53	58.69	55.41
1267-1800	0.70	1.08	9.11	12.04
1800-2333	0.15	0.14	0.25	0.44
2333-2867	0.00	0.00	0.05	0.17

Table 6. Fiber width distribution of yellow poplar and eucalyptus soda-AQ pulps

width distribution (μm)	E- 30	E-40	YP-30	YP-40
5-17	63.37	60.31	38.06	38.32
17-27	28.66	30.60	37.33	37.95
27-47	7.27	8.32	18.30	18.40
47-67	0.60	0.57	5.48	4.62
67>	0.10	0.20	0.83	0.71

Table 7. Fiber properties of yellow poplar and eucalyptus soda-AQ pulps

width distribution (μm)	E- 30	E-40	YP-30	YP-40
Length weighted in length (μm)	668.0	681.0	826.0	895.0
Width (μm)	16.0	16.5	22.3	21.9
Kinked angle ($^{\circ}$)	136.92	137.08	118.76	126.48
Kinked fibers (%)	9.21	8.68	10.46	12.41
Curl (%)	2.92	2.68	4.86	4.64

Table 5의 섬유길이 분포 측정 결과 유칼립투스 펄프는 주로 200~733 μm 분급에 주로 분포하는데 비하여 백합나무 펄프는 733~1267 μm 분급에 주로 분포하고 있는 것으로 나타났다. 평균 섬유장의 길이에서도 평균 길이가 0.67~0.67 mm인 유칼립투스 펄프에 비하여 0.83~0.90 mm로 백합나무 펄프의 섬유가 더 큰 섬유장

을 가지고 있는 것으로 확인할 수 있었다.

Table 6는 이러한 섬유들의 폭 분포를 나타내고 있는데 유칼립투스 펄프의 경우에는 5~17 μm 분급에 주로 분포하였지만 백합나무 펄프의 경우 5~17 μm 분급과 17~27 μm 분급에 비슷하게 분포하였고 27~47 μm 분급에도 상당량이 존재하는 것을 알 수 있다. 평균 섬유

폭 측정 결과 유칼립투스 펄프는 16.0~16.5 μm 인데 비하여 백합나무 펄프는 18.3~18.4 μm 로 보다 넓은 폭을 가진 섬유로 구성되어 있는 것을 알 수 있다. (Table 7).

3.3 고해 후 여수도 특성 비교

초기 여수도 값은 백합나무 펄프가 유칼립투스 펄프보다 높은 값을 나타내었지만 고해가 진행됨에 따라 백합나무 펄프의 여수도 값이 급격하게 감소하여 고해 시간 20분과 30분 펄프에서는 여수도 역전이 일어났다. 이는 백합나무의 화학적 특성과 섬유 구조가 고해에 잘 반응하기 때문으로 생각된다⁸⁾ (Fig. 1).

백합나무 펄프의 경우 유칼립투스 펄프보다 자일란 함량이 높기 때문에 섬유의 팽윤이 더 쉽게 발생되고 따라서 섬유의 고해적성이 더 크게 나타난 것으로 판단된다. 실제 현미경으로 관찰하였을 때 백합나무 세포벽 두께가 3.45 μm 로 유칼립투스 세포벽 두께 2.9 μm 보다 크고 세포 내강도 백합나무에서 더 크게 나타나는데, 이러한 섬유의 구조적 특성들이 백합나무 펄프의 팽윤을 더 용이하게 하여주며 그 결과로 고해에 대한 반응성도 커지는 것으로 판단된다.

3.4 강도적 특성 비교

백합나무 펄프 섬유의 경우 유칼립투스 펄프섬유보다 섬유장이 길고 섬유 폭이 넓기 때문에 고해 초기 낮은 인장강도 조건에서 더 높은 인열강도 값을 나타내었다 (Fig. 2). 하지만 백합나무 펄프의 경우 고해에 더 민감하기 때문에 유칼립투스 펄프가 인장강도 80.0 (N/g) 정도 수준에서 더 과도한 고해에 의해 인열

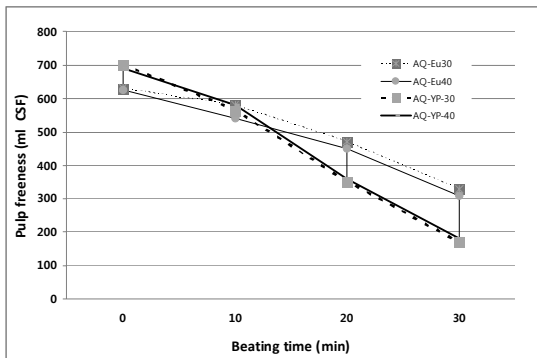


Fig. 1. Freeness difference between yellow poplar pulp and eucalyptus pulp

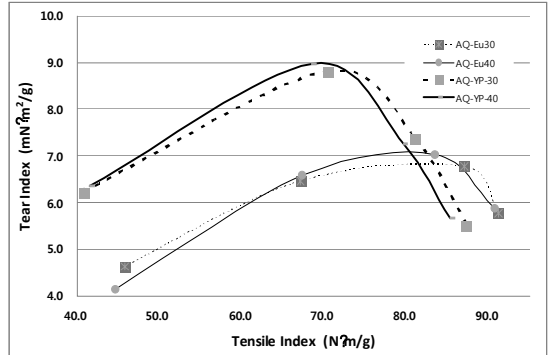


Fig. 2. Pulp strength properties comparison between yellow poplar and eucalyptus

강도가 떨어지는데 반해, 백합나무 펄프는 인장강도 70.0 (N/g) 수준에서 고해에 의한 인열강도의 급속한 감소가 발생하는 것을 알 수 있다. 즉, 실제 백합나무 펄프의 물리적 특성이 더 우수하지만 고해에 대한 반응성이 유칼립투스 펄프보다 뛰어나서, 과도한 고해가 진행될 경우 섬유자체의 강도적 특성이 빨리 저하되어 인열강도가 급격히 감소되는 것으로 판단된다.

4. 결론

국내산 백합나무 칩을 원료로 소다-안트라퀴논 펄핑처리하여 펄프를 생산한 결과 수입산 유칼립투스 칩에 비하여 높은 펄프 수율을 보였을 뿐만 아니라 제조된 섬유의 고해적성도 더 우수한 것으로 나타났다. 이러한 펄프특성의 차이는 백합나무 펄프에 존재하는 높은 자일란함량과 더불어 섬유장이 길고 굵은 이화학적 및 형태적 차이에서 기인한 것으로 판단된다. 이러한 펄프 원료 별 펄프섬유의 특성 및 적용특성 등을 고려할 때 기존의 수입산 유칼립투스와의 상호 보완 대체 원료로서 국내산 백합나무의 적용 가능성을 확인할 수 있었다.

사 사

본 연구는 산림청 ‘산림과학기술개발사업 (과제번호: S211010L010000)’의 지원에 의하여 이루어진 것입니다.

인용문헌

1. http://na.fs.fed.us/spfo/pubs/silvics_manual/volume_2/liriodendron/tulipifera.htm
2. 유근옥, 김홍은, 백합나무 양묘기술 개발에 관한 연구, 한국임학회지 Vol. 92: 236-245 (2003).
3. 류근옥, 장석성, 최완용, 김홍은, 2003, 우리나라에 식재한 백합나무의 적응력과 생장에 관한 연구, 한국임학회지, Vol. 92: 515-525 (2003).
4. Kang, C.-H., Park, S.-C., and Park, S.-J., Soda-Anthraquinone Pulping and Alkaline Sulfite-Anthraquinone Pulping of Rice-Straw, J. Korea TAPPI 29(3): 34-42 (1997).
5. Lee, S.-E., Kim, W.-J., Son, M.-K., and Seo, Y.-B., Sugar Extraction by Pretreatment and Soda Pulping from Cattail (*Typha latifolia* L.) (1) Extraction of Sugar,, J. Korea TAPPI 42(2): 88-94 (2010).
6. Francis, R.C., Shin, S.-J., Omori, S., Amidon, T.E and Blain, T.J., Soda pulping of hardwoods catalyzed by anthraquinone and methyl substituted anthraquinones. J. Wood Chem. Technol. Vol. 26:141-152 (2006).
7. Shin, S.-J. and Cho, N.-S., Conversion factors for carbohydrate analysis by hydrolysis and ¹H-NMR spectroscopy. Cellulose Vol. 15: 255-260 (2008).
8. Maloney, T.C., and Paulapuro, H., Hydration and swelling of pulp fibers measure with differential scanning calorimetry. Nordic Pulp Pap. Res. J. Vol. 13: 31-36 (1998).