

방직용 재생섬유 제조를 위한 면 린터의 금속이온 함량 저감에 관한 연구

박희정 · 손하늘 · 최진성 · 서영범^{1*}

접수일(2013년 11월 14일), 수정일(2013년 12월 10일), 채택일(2013년 12월 12일)

Abatement of Metal Ion Contents from Cotton Linter for the Manufacture of Regenerated Cellulose

Hee Jeong Park, Ha Neul Son, Jin Sung Choi and Yung Bum Seo^{1*}

Received November 14, 2013; Received in revised form December 10, 2013; Accepted December 12, 2013

ABSTRACT

The reduction of metal ion from the cotton linter for the preparation of NMMO (N-methylmorpholine N-oxide)-based dissolving pulp was investigated. The NMMO-based dissolving pulp was usually used for the manufacture of high quality fabrics, and need to have high alpha cellulose content and high brightness. NMMO, which is environmentally friendly, and reusable after recovering process, is very sensitive to the metal ions such as Cu, Fe, Mg, and Cr. Electron beam, sulfuric acid, acetic acid, and ozone treatment before bleaching were used and the concentration changes of the metal ions were compared to that of EDTA, a chelating agent. It was found that both acid treatments (sulfuric and acetic acid) were very effective and comparable to EDTA treatment at the same dosage in metal ion reduction, but electron beam and ozone treatment were not. The sulfuric acid treatment turned out to be effective in metal ion reduction, and most inexpensive.

Keywords: Cotton linter, electron beam, sulfuric acid, acetic acid, ozone, metal ion

1. 서론

나무, 면, 삼 그리고 다양한 식물체에 존재하는 셀룰로오스는 지구상에서 가장 풍부한 천연고분자이고

등식물의 주 구성성분으로 현재 제지 및 방직 산업, 바이오에탄올을 비롯한 다양한 분야에서 이용되고 있다.^{1,2)} 현재 셀룰로오스계 펄프를 대량으로 얻을 수 있는 주된 원천은 목재이며, 목재는 펄프제지산업 및 최

• 충남대학교 농업생명과학대학 환경소재공학과 (Dept. of Bio-based materials, College of Agriculture and life science, Chungnam National University, Daejun, 305-764, Republic of Korea)

† 교신저자(Corresponding Author): E-mail: ybseo@cnu.ac.kr

근 방직용 섬유산업에서 주목을 받고 있는 리오셀(Lyocell)의 주원료이기도 하다. 1997년 오스트리아 렌징사에서는 목재펄프를 친환경 셀룰로오스 용제인 NMMO (N-methylmorpholine N-oxide)에 용해하여 얻은 리오셀 제품을 전 세계에 독점적으로 공급하고 있다. 그러나 목재 이용이 환경적인 문제로 대두되면서, 이를 대체할 원료에 대해 다각도로 연구가 진행되고 있다.^{3,4)} 그 중 면은 알파셀룰로오스 함량이 99% 이상이며, 1년마다 경작이 가능하여 지속적 생산을 할 수 있다는 장점을 갖고 있다. 또한 섬유에 마찰이 가해지면 피브릴이 많이 발생하여 옷감으로 사용하는 경우 문제가 되는데 최근 국내에서 면을 NMMO에 용해하여 제조한 방직용 재생섬유가 목재펄프로 제조한 리오셀 섬유보다 피브릴 발생이 적은 것으로 나타났다.⁵⁻⁷⁾

면 린터 펄프를 방직용으로 활용하기 위해서는 NMMO에 용해하기 편리한 중합도인 800-1500, 혹은 CED (cupriethylene diamine) 점도로는 5-10 cPs로 조절해야 한다. 또한 alpha cellulose 함량과 펄프의 순도를 나타내는 백색도가 높아야 한다. 결정화도도 중요하는데, 결정화도가 낮은 것이 NMMO의 용해에 있어서 편리하다.

또한 NMMO 용해 시 주의해야 할 인자 중 하나는 펄프 내 금속이온 함량이다. 펄프 내 금속이온의 함량이 Fe 이온의 경우 6.5 ppm 이하로, Cu 이온의 경우 검출이 되지 않아야 NMMO에 용해 시 문제가 되지 않는다. 또한 Fe, Cu와 같은 금속이온이 펄프 내 일정량 존재하게 되면, 표백공정에서 사용되는 과산화수소를 분해하는 촉매역할을 하기 때문에 백색도 향상을 억제한다. 현재 금속이온을 제거하기 위해 가장 널리 사용되는 방법은 금속이온봉쇄제인 킬레이트제(chelate agent)를 이용하는 것이다. 그 중 EDTA는 금속이온을 1:1로 킬레이트하기 때문에 펄프 내 금속이온 제거에 뛰어나며 의학적으로도 많이 사용되고 있으나, 환경적인 문제를 야기하고 있고 약품 비용을 증가시키는 단점이 있다.^{8,9)}

본 연구의 선행연구에서 전자빔 및 황산 등 다양한 전처리가 면 린터 펄프를 NMMO에 용해 가능한 점도로 조절할 수 있다는 것을 확인하였다. 전자빔공정은 물을 사용하지 않고 면 린터의 분자량을 조절하였으며, 황산은 저 농도로도 중합도를 떨어뜨리며, 백색도 향상을 가져왔다.^{4,10-13)} 본 연구에서는 선행연구에서

사용한 전자빔, 황산 처리 외에 초산, 오존 등을 추가로 실시하여 전처리에 따라 금속이온의 함량이 어떻게 변화하는지 확인하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

면 섬유는 목화로부터 채취되며 크게 씨앗과 씨앗에 붙어있는 린터(linter), 씨앗에 분리되어있는 스테이플(staple)로 구분된다. 씨앗에서 린터섬유를 분리되는 과정(de-linting 공정) 시 첫 번째 커팅을 하여 얻어진 린터를 1st cut linter라 하며, 두 번째 커팅으로 얻어진 섬유를 2nd cut linter라고 한다. 본 연구에서는 한국 조폐공사에서 제공받은 중국산 1st cut linter 섬유를 이용하였다.

2.2 면 펄프 제조

2.2.1 면 린터 전처리

전자빔과 황산, 초산, 오존 전처리가 면 린터 펄프 내 금속이온 함량에 어떤 영향을 미치는지 확인하기 위해 표백공정 전 다음과 같이 전처리를 실시하였다.

2.2.1.1 전자빔 전처리

전자빔 처리는 1회 조사 시 2 kGy 에너지가 샘플에 처리되었으며 전자빔 조사 횟수를 조절하여 8, 10, 12, 14 kGy로 조사하였다. 0 kGy는 전자빔 처리를 하지 않은 원료이다. 전자빔 처리는 대전에 있는 주)이비테크에서 실시하였고 구체적인 처리조건을 Table 1에 나타내었다.

2.2.1.2 산 전처리

산 전처리로는 황산과 초산을 각각 전처리로 이용하여 면 린터의 표백공정 이전에 실시되었고, 0, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0%로 산의 농도를 달리하여 100 °C에서 30분간

Table 1. Electron beam accelerator for irradiation

Current	1.9 mA
E-beam energy	2.5 Mev
Conveyor speed	10 m/min
Window-target distance	30 cm
Window length & width	150 cm & 7.5 cm

실시하였다. 0%의 경우 황산 약품 없이 물을 이용하여 고온에서 처리하는 자기가수분해법(auto hydrolysis)을 실시하였다. 자기가수분해법은 처리시간이 짧아 에너지 사용량이 적으며 폐액이 적게 발생하는 장점을 갖고 있다.¹⁴⁾

2.2.1.3 오존 전처리

오존처리는 초산을 이용하여 pH4로 조절한 후 1.4, 3.0, 4.0% 농도로 처리하였으며, Okitrotec C. (Tokyo, Japan) 사의 OZM-7000GN 오존 모니터를 이용하여 오존발생농도와 처리 후 배출되는 오존농도를 측정하여 소모된 오존량을 측정하였다.

2.2.1.4 EDTA 처리

전처리 공정 시 면 린터 펄프 내 금속이온의 함량의 효과를 확인하기 위해 킬레이트제인 EDTA처리를 실시하였다. 액비 10:1로 시료의 전건무게 대비 각각 0.4, 0.6%를 투입, 100℃에서 30분간 증해 공정을 실시하였다.

전처리공정 조건을 정리하면 Table 2와 같다.

Table 2. Condition of pretreatment

Pretreatment process	Amount of pretreatment
E-beam (kGy)	0, 8, 10, 12, 14
Sulfuric acid (%)	0, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0
Acetic acid (%)	0, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0
Ozone (%)	1.4, 3.0, 4.0
EDTA (%)	0.4, 0.6

2.2.2 면 린터의 표백공정

각각 다양한 전처리를 실시한 면 린터를 액비 10:1로 Table 3와 같은 조건으로 표백처리를 하였다. 전자빔 0kGy의 경우 전처리 없이 Table 3의 조건으로 표백만 실시하였고, 황산 및 초산 0%는 자기가수분해 처리 후 표백을 실시하였다.

Table 3. Bleaching conditions

Chemicals			Reaction conditions		
NaOH (%)	H ₂ O ₂ (%)	AE440 (%)	Reaching time (min.)	Reaction time (min.)	Temp. (°C)
10	5	5	30	90	100

AE440: Proprietary surfactant used in KOMSCO(Korea minting and security printing & ID card operating corp.)

2.3 ICP 분석

전처리 후 표백을 실시한 면 린터펄프 내 금속이온의 함량을 측정하기 위해 105℃하에 시료 1g에 질산 15 mL를 넣고 MDS(마이크로파 시료용해장치, Microwave Digestion System)를 이용하여 5시간 동안 분해를 실시하였다. 분해된 시료를 ICP-AES(유도결합플라즈마 방출분광기, Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer)를 이용하여 Cu, Fe, Mg, Mn, Cr 등 5가지 금속이온 항목에 대해 측정하였다. 데이터의 정확성을 위해 2-3회 반복 실험을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

다양한 전처리 후 표백을 실시한 면 린터 펄프의 Cu, Fe, Mg, Mn, Cr 등 5가지 금속이온을 분석하였다. 그 중 Mn과 Cr이온은 모든 조건에서 0.1 ppm이하로 검출되었다. 이 두 이온을 제외한 Cu, Fe, Mg 함량을 비교하였다.

3.1 Cu 이온 함량

EDTA 전처리는 전건대비 0.4% 투입 시 Cu함량은 14.8 ppm, 0.6%시 11.1 ppm으로 측정되었다. Fig. 1은 전자빔 전처리에 따른 Cu 함량을 나타냈다. 3회 반복 측정한 결과에 대한 평균값은 전자빔이 증가함에 따라 Cu 함량이 감소하는 것으로 보이지만, EDTA 처리에 비해 효과가 적은 것으로 판단되었다. Fig. 2에서는 황산 농도가 증가함에 따라 모든 데이터에서 Cu함량이 감소하는 것으로 나타났다. 황산과 비교하기 위해 사용한 초산 역시 농도가 증가함에 따라 금속이온함량이 감소하였다(Fig. 3). 산 농도 1.0%에서 초산처리는 평균 7.5 ppm, 황산처리는 평균 7.0 ppm으로 Cu함량이 유사하게 나타났다. EDTA의 처리농도인 0.4%와 0.6%와 동일농도에서 산 전처리와 비교해 보면, 황산은 14.8 ppm, 10.9 ppm, 초산은 14.9 ppm, 12.0 ppm으로

EDTA 처리 시 Cu함량과 유사하게 나타났다. 오존 전 처리는 오존의 농도가 먼 린터 펄프 내 Cu함량에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 확인되었다. 단, 오존 전 처리는 전자빔과 비교하여 적은 Cu함량을 나타내는데 이는 오존 처리 시 오존과 반응이 잘 일어나도록 먼 린터에 초산을 사용하였는데 이것이 산 처리 효과를 나타낸 것으로 보였다(Fig. 4).

전자빔 처리의 경우 전자빔 처리 후에 세척공정을 실시하지 않고 표백만 실시하였고, 산 전처리(황산, 초산)나 오존 전처리, EDTA 처리의 경우 모두 100℃에서 30분간 증해공정 후에 세척을 실시하였고, 그 후 표백을 실시하였다. 따라서 증해와 세척공정이 생략된 전자빔처리 시 0 kGy 처리 시 Cu이온의 평균함량이 37.1 ppm로서 매우 높았고, 황산과 초산을 0% 처리 시, Cu이온이 각각 17.6 ppm과 16.9 ppm으로 Cu이온의 함량이 적게 나왔다. 이는 물로 증해(자기가수분해) 후 세척공정을 실시함으로써 일부 금속이온이 제거된

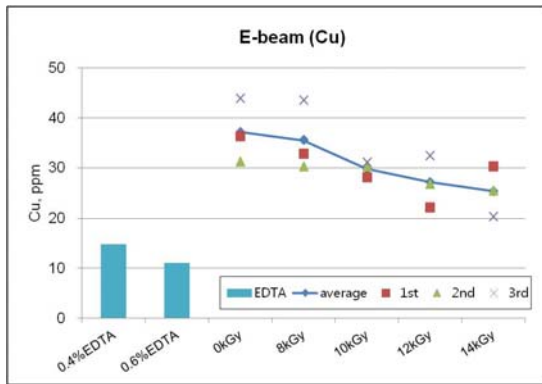


Fig. 1. Cu ion content after E-beam pretreatment.

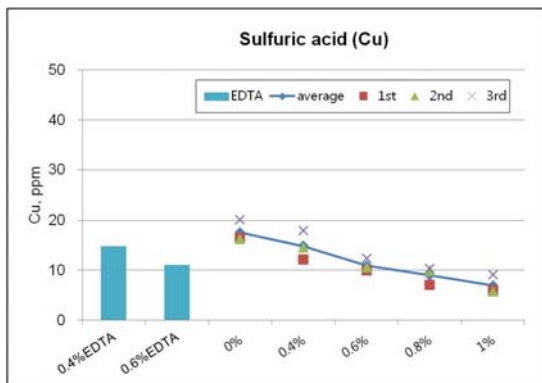


Fig. 2. Cu ion content after sulfuric acid pretreatment.

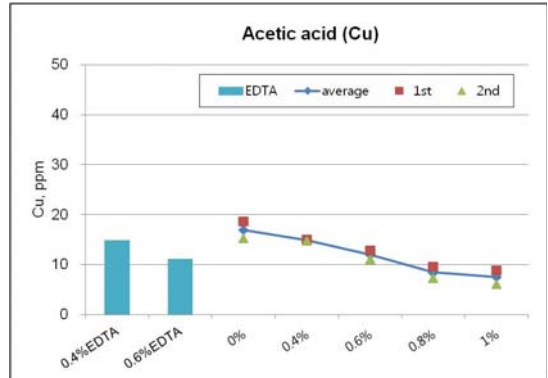


Fig. 3. Cu ion content after acetic acid pretreatment.

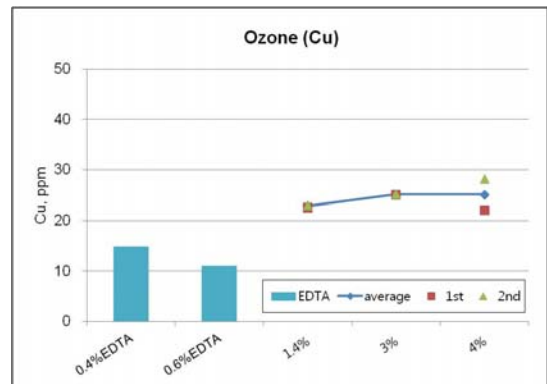


Fig. 4. Cu ion content after Ozone pretreatment.

것으로 판단되었다.

3.2 Fe 이온 함량

Fe이온 함량을 분석해 본 결과 0.4%, 0.6% EDTA 처리 시 각각 7.0 ppm, 5.4 ppm의 금속이온이 검출되었다. 전자빔 처리에 따른 Fe이온 함량은 Cu와 마찬가지로 조사량에 크게 영향을 미치지 않은 것으로 나타났다 (Fig. 5). Figs. 6과 7에서 같이, 황산과 초산으로 전처리를 한 경우, 약품을 사용하지 않은 가수분해 처리만 했음에도 6.3 ppm과 12.1 ppm으로 나타났다. 또한 황산, 초산 전처리 시 산 농도가 증가함에 따라 Fe이온 함량이 추가적으로 감소하는 것으로 나타났다. EDTA와 동일 농도인 0.4%와 0.6%에서 비교해 본 결과 황산의 경우 5.8 ppm, 4.8ppm으로 EDTA와 비슷한 양이 검출되었으며, 초산은 9.4 ppm, 7.6 ppm으로 다소 높게 나왔다. 또한 1.4% 오존농도에서 평균 18.8 ppm이었던 Fe

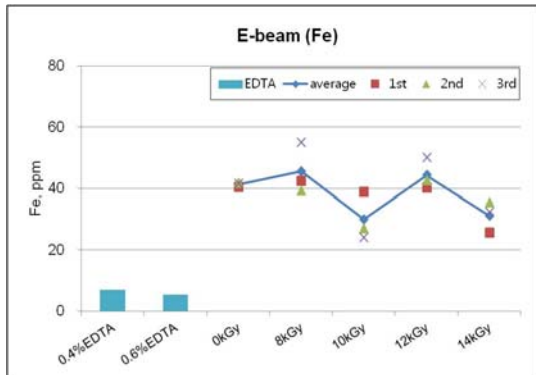


Fig. 5. Fe ion content after E-beam pretreatment.

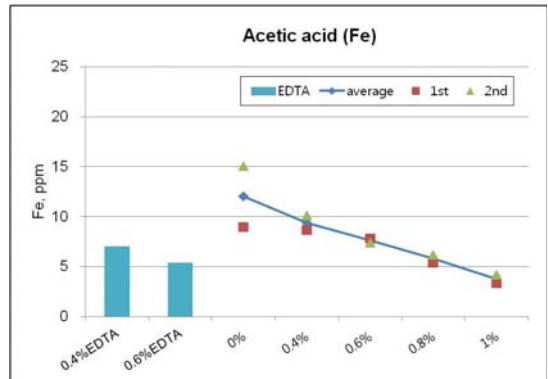


Fig. 7. Fe ion content after acetic acid pretreatment.

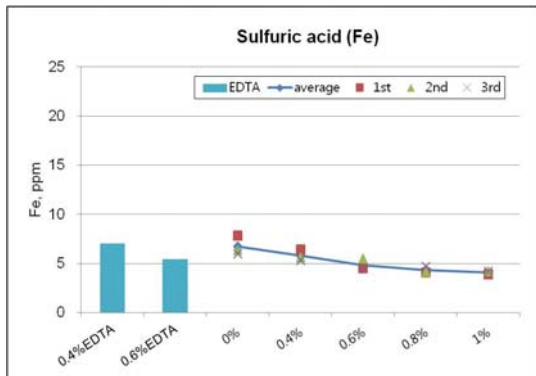


Fig. 6. Fe ion content after sulfuric acid pretreatment.

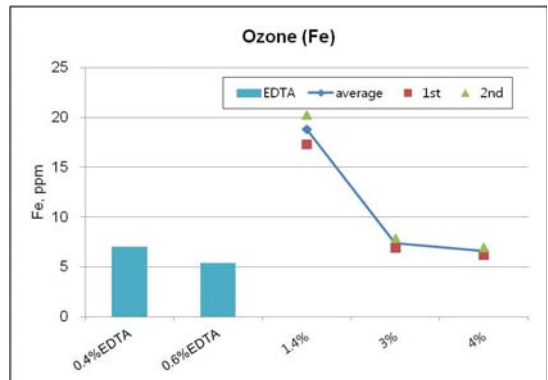


Fig. 8. Fe ion content after Ozone pretreatment.

이온이 3.0% 시 7.4 ppm, 4% 시 6.8 ppm으로 크게 감소한 것으로 나타났다(Fig. 8).

3.3 Mg 이온 함량

Mg 이온 함량을 분석한 결과 0.4%, 0.6% EDTA 처

리 시 139.4 ppm, 157.9 ppm으로 나타났다. Fig. 9과 같이 Cu, Fe 이온과 마찬가지로 Mg 이온 역시 전자빔 조사량에 영향을 받지 않았다. 그 외에 각각 Fig. 10과 11에서 보여주는 황산, 초산 전처리의 경우 Mg 이온의 농도가 EDTA의 경우보다 현저히 적었고, 점차적으로

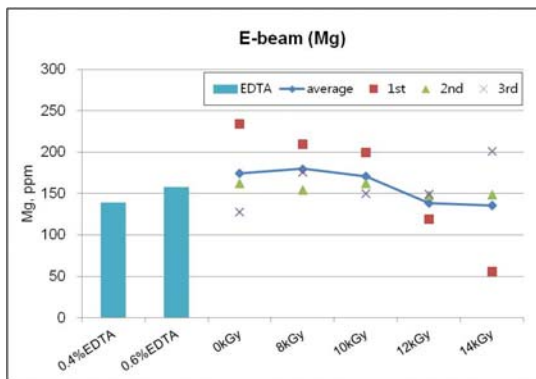


Fig. 9. Mg ion content after E-beam pretreatment.

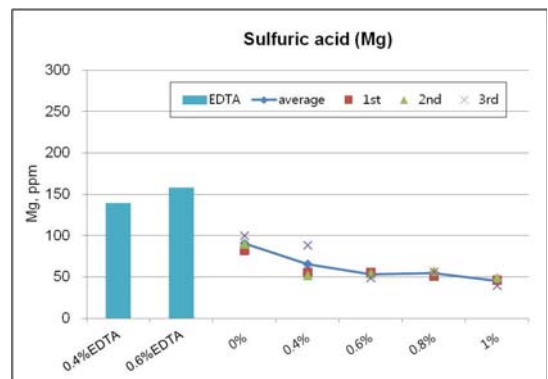


Fig. 10. Mg ion content after sulfuric acid pretreatment.

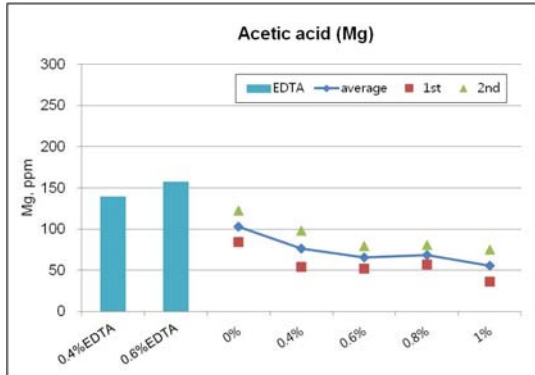


Fig. 11. Mg ion content after acetic acid pretreatment.

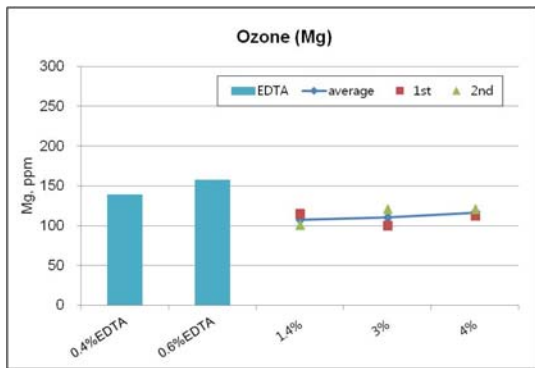


Fig. 12. Mg ion content after Ozone pretreatment.

감소하였다. 단 오존처리의 경우는 경향을 볼 수 없었다(Fig. 12). 또한 전자빔을 제외한 모든 공정에서는 증해 처리 후 물로 세척을 하였기 때문에 금속이온의 함량이 적게 검출되었다. EDTA와 동일 농도 하에 비교 시 0.4% 시 황산은 65.7 ppm, 초산은 76.3 ppm. 0.6% 농도 시 각각 52.9 ppm, 65.6 ppm로 산 처리 시 Mg 이온이 효과적으로 제거되는 것으로 판단되었다.

본 연구는 기존의 공정에서 사용하고 있던 약품공정과 전처리 공정들의 금속이온 저감에 대한 효과를 비교해보고자 실시한 것이며, 실제 공정에서는 면 린터 펄프 내 Cu의 함량이 검출되지 않아야 NMMO에 용해 시 문제가 없는 것이 사실이다. 따라서 Cu 이온의 함량이 가장 중요하며, 다음으로 Fe 이온이고, Mg, Mn, Cr의 함량은 참고적으로 요구된다. 실제 공정에서는 면 린터에 대한 화학처리 전에 소면처리 등 물리적 정제처리공정이 존재하며, 충분한 정제처리가 진행된 후에 약품공정이 진행되므로 본 연구결과보다 낮은 함량의 금속

이온이 존재하게 될 것이다.

4. 결론

본 연구에서는 표백 공정 전 면 린터에 전자빔, 황산, 초산, 오존 등 전처리를 실시하여 Cu, Fe, Mg, Mn, Cr 등 금속이온의 변화를 확인 하였으며, 금속이온 봉쇄제인 EDTA와 비교하여 전처리에 따른 금속이온제거에 대한 효과를 비교분석하였고 그 결과는 다음과 같다.

- Mn, Cr 이온은 모든 전처리공정에서 0.1 ppm이하로 검출이 되었다.
- Cu와 Fe, Mg 이온의 경우 모두 산(황산, 초산)의 농도가 증가 할수록 이온함량이 감소하는 것으로 나타났으며 EDTA 처리보다 우수한 것으로 나타났다. 또한 동일 첨가량 기준으로 비교하였을 경우, EDTA와 산 처리는 유사한 결과를 나타내었다.
- 오존 전처리 시 Cu와 Mg 이온에는 변화가 없었지만 Fe이온은 오존 농도가 증가함에 따라 감소하는 경향성을 보였다.
- 황산을 이용한 전처리공정이 금속이온저감 처리 공정에 매우 유효한 경제적인 처리로 밝혀졌으며, 분자량 저하와 백색도 증대에 있어서도 황산 전처리 공정이 가장 우수한 것으로 나타났다.

사 사

본 연구는 지식경제부 한국산업기술평가원의 지원을 받아 산업원천기술개발과제 (과제명 : 셀룰로오스 재생섬유용 면 펄프 개발. 과제번호 10035477)로 수행되었습니다.

Literature Cited

1. Kim, G. S., and Cha, J. Y., Cellulose and lyocell fibers, Tech. Trend Report, Korea Institute of Science and Technology Information (2003).
2. Gang, T. J., and Cha, J. Y., Characterization and utilization of cellulose, Biological research information center, Biowave 9(7):1-11 (2007).

3. Park, Y. C., and Kim, G. J., Cotton cellulose regenerated fiber, *Fiber Technology and Industry* 14(2):71-77 (2010).
4. Park, H. J., Han, J. S., Son, H. N., and Seo, Y. B., Study of cotton linter pre-treatment process for producing high quality regenerated fibers for fabrics, *Journal of Korea TAPPI* 45(3):27-35 (2013).
5. Zhang, W., Okubayashi, S., and Thomas, B., Fibrillation tendency of cellulosic fibers: part3. Effects of alkali pretreatment of lyocell fiber, *Carbohydrate Polymers* 59(2):173-179 (2005).
6. Lee, S., Kim, J. W., and Jin, S. H., The effect of chemical crosslinking in alkaline solution on fibrillation tendency and dyeability of lyocell fiber, *Journal of the Korean Oil Chemists' Society* 27(2):168-174 (2010).
7. Huong, M. B., Anelise, E., and Thomas, B., Pilling in cellulosic fabrics, Part 2: A study on kinetics of pilling in alkali-treated lyocell fabrics, *Journal of Applied Polymer Science* 109(6):3696-3703 (2008).
8. Lee, S. K., The effect of acid treatment on the removal of metal ions and the improvement of brightness of pulp during hydrogen peroxide bleaching, Master's thesis, Korea University (2004).
9. Ree, E. T., Segal, L., and Tripp, V. W., The effect of cellulase on the degree of polymerization of cellulose and hydrocellulose, *Textile Research Journal* 27(8):625-632 (1957).
10. Park, H. J., Hai, L. V., Han, J. S., Lee, M. W., and Seo, Y. B., Comparison to effect of reducing metal ions from pre-processing methods to make dissolving pulp of cotton linter, *Proceeding of Spring conference of Korea TAPPI*, pp.5-6 (2013).
11. Park, D. H., Lee, M. W., Jung, S. Y., and Seo, Y. B., Study of variations of cotton linter pulp characteristics by electron-beam treatment, *Proceeding of Spring Conference of Korea TAPPI*, pp.157-167 (2011).
12. Seo, Y. B., Lee, M. W., Park, D. H., and Park, H. J., Use of a low-Energy electron beam for degree of polymerization control of cotton linter, *Industrial Engineering Chemistry Research* 52(2):692-695 (2013).
13. Park, J. S., Development of electron beam radiation technology to regulate the molecular weight of cellulose materials, Master's thesis, Chungnam University (2011).
14. Garote, G., Domínguez, H., and Parajo, J. C., Autohydrolysis of corncob: study of non-isothermal operation for xylooligosaccharide production, *Journal of Food Engineering* 52(3):211-218 (2002).