

옥수수 줄기를 원료로 제조한 소다 펄프의 특성

송우용 · 이규성 · 이재성 · 신수정[†]

접수일(2015년 11월 8일), 수정일(2015년 12월 16일), 채택일(2015년 12월 18일)

Soda Pulp Properties from Corn Stalk as Raw Material

Woo-Yong Song, Kyu-seong Lee, Jai-Sung Lee and Soo-Jeong Shin[†]

Received November 8, 2015; Received in revised form December 16, 2015; Accepted December 18, 2015

ABSTRACT

Corn stalk is the lignocellulosic biomass, which remain as leftover after harvesting. To use the corn stalk as raw material for paper industry, soda pulping was applied. In chemical compositional analysis, extractive contents of corn stalk (45.1%) was higher than hard-wood. With corn stalk pith, soda pulp yield was 25.3% at 10.6 Kappa number, but 39.5% yield with 14.8 Kappa number for corn stalk rind. Higher extractives content in pith is one of the reason for lower pulp yield than rind. Pith pulp fibers had higher fines content than rind pulp. Pith parenchyma cell was removed as fines during pulping or washing process, which caused the lower yield. To use the corn stalks as a raw material for paper making, de-pith process is essential for higher pulp yield and longer pulp length.

Keywords: *Corn stalk, soda pulp, Kappa number, morphological properties*

1. 서론

펄프를 이용하는 제지산업은 목재를 주원료로 한다. 목재는 수급이 용이하고 대규모 산업화에 적합하며 펄프 원료로 사용되는 다른 재료 보다 수율이 높다. 하지만 최근 산업 발전과 도시화로 인해 녹지가 감소되었고, 이산화탄소 증가로 인한 지구 온난화, 생태계 파괴가 세계적인 문제로 지목되고 있다. 이를 해결하기 위해 생태계 보존과 이산화탄소 감축 방안에 대한 조약을 체결하

여 법제화 같은 강제적 수단까지도 동원하고 있으며 특히 목재 자원 부족은 무분별한 벌목 및 자원 반출을 제한하고 있으며, 원목이나 판재 산업 등의 다른 산업과의 경쟁으로 인해 목재 원료 공급에 제한을 받고 있다. 이를 해결하기 위해 계획적인 조림에 의한 목재 원료를 공급하거나 고지나 비목질계 바이오매스와 같은 대체 원료를 활용하는 방안이 연구되고 있다.¹⁻³⁾ 하지만 목질 대체 펄프 원료 중 고지 중 화학펄프를 기반으로 하는 고지는 지속적인 탈목, 제지 공정에 의해 섬유열화가 일어나

• 충북대학교 목재종이과학과(Department of Wood and Paper Science, Chungbuk National University, Chungbuk, 361-763, Korea)

† 교신저자(Corresponding Author): E-mail: soojshin@cbnu.ac.kr

재생펄프의 물성 저하를 야기한다. 반면 비목질계 자원을 펄프 제지 공정에 활용하는 경우 고지 사용 시 발생하는 펄프 물성 저하를 피할 수 있다.

비목질계 자원 중 옥수수는 세계적으로 가장 많이 재배되고 있는 작물의 하나로 주요 식량 자원으로 사용되고 있으며, 그 밖에 가축의 사료용도 또는 공업 원료로써 활용되고 있다. 중국과 미국 등을 중심으로 생산량이 늘어나고 있으며, 화석연료를 대체할 바이오 에탄올의 원료로서도 그 가치와 활용성이 커지고 있다.^{4,5)}

다양한 활용성을 갖는 옥수수 곡물 생산을 위하여 재배 면적과 식재량은 지속적으로 증가하고 있지만 수확이 끝난 후 옥수수 줄기와 같은 부산물은 특별한 용도로 활용되지 못하고 동물의 사료나 퇴비 등으로 사용되거나 폐기되고 있다. 때문에 폐기 되는 옥수수 부산물을 활용하고자 바이오 에탄올 생산 등 여러 연구가 진행되고 있다.^{5,6)} 옥수수 부산물을 펄프 제지 공정에 응용하여 목질 자원을 일부 대체 할 수 있다면 목질 자원 수급의 어려움으로 인한 펄프 제지 업계의 어려움을 해소할 수 있다.

일반적인 목질 자원과 화학적, 재료적 특성이 다른 옥수수 줄기를 재료로 펄프를 생산하기 위해서는 목질계 자원에 적용되는 펄핑 조건과 다른 조건의 공정이 실시되어야 한다. 비목질계 자원의 속부본인 수(pith)부분에서 세포 구조의 차이가 뚜렷하다.^{7,8)}

본 연구에서는 옥수수 재배의 부산물인 옥수수 줄기를 사용하여 펄프 원료로써 목재 자원의 대체 가능성을 판단하고자 소다 펄핑 방법을 적용하여 옥수수 줄기 펄프의 특성을 확인하고자 하였다. 특히 겉껍질(rind)과 수(pith)를 구분하여 펄프를 생산하였을 때의 특성을 추가적으로 파악하여 원료에 구조적 특성에 따른 펄프의 특성을 확인하고자 하였으며 이를 통해 생산된 펄프의 활용성을 극대화 하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

중국 길림성에서 재배한 옥수수 줄기를 재료로 사용하였으며, 겉껍질(rind)과 수(pith), 분리하지 않은 옥수수 줄기로 나누어 실험에 사용하였다.

2.2 실험 방법

2.2.1 소다 펄핑

펄핑 조건은 활성 알칼리 13%, 액비 1:10으로 약액을 제조 하였으며, 높은 액비를 보정하기 위해 펄핑 온도는 170℃로 한 시간 동안 승온 시간을 가진 후 두 시간 동안 온도를 유지하여 펄핑을 진행하였다. 펄핑이 끝난 펄프는 세척과정과 스크린 과정을 거친 후 탈수하여 냉장 보관하였다. 이후 섬유분석, 카파값 측정에 사용하였다.

2.2.2 원료의 화학적, 형태적 분석

목재의 화학적 조성 분석을 위하여 아세톤 추출물 함량 측정(Tappi 204 om-88), 열수 추출물 함량 측정(Tappi 207 om-93), Klason 리그닌 분석(Tappi 222 om-88)을 실시하였다. 형태적 분석은 옥수수 줄기를 해리하여 광학 현미경(Nikon eclipse 80i)을 사용하여 관찰 하였다.

2.2.3 당 조성 분석

공시 재료의 탄수화물 조성을 확인하기 위하여 ¹H-NMR 분석을 실시하였다.⁹⁾ 먼저 시료에 72% 황산을 이용하여 30℃에서 한 시간 동안 1차 가수분해 하였다. 2차 가수분해는 중수(D₂O)를 넣어 희석한 후 온도를 100℃에서 한 시간 동안 2차 가수분해를 실시하여 단당의 손실을 최소화 하도록 하였다. 2차 가수분해가 끝난 시료에 rhamnose를 표준물질로 첨가 후 여과과정을 거쳐 얻은 여과액을 모아 Bruker AVANCE NMR spectrometer(500 MHz) 기기를 이용하여 분석하였다. 분석된 NMR 스펙트럼 상에서 아노머성 수소 피크를 적분하여 탄수화물 조성을 측정하였다.

2.2.4 펄프의 섬유 특성 분석

제조된 펄프의 특성은 섬유분석기(Kajaani fiber lab fiber analyzer, Metso, Finland)를 사용하여 섬유의 길이, 폭을 측정하였다. 광학 현미경(Nikon eclipse 80i)을 사용하여 펄프의 섬유 모양을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 옥수수 줄기 원료의 특성 분석

옥수수 줄기의 추출물은 45.1%로 비목재 원료인 사탕

수수 부산물¹⁰⁾과 목질계 원료인 백합나무¹¹⁾에 비해 높은 추출물 함량을 보였다. 특히 옥수수 줄기의 겉껍질과 수를 나누어 화학조성을 분석했을 때, 수의 추출물 함량이 46.5%, 겉껍질의 추출물 함량이 38.2%로 분리되지 않은 옥수수 대의 추출물 함량이 대부분 수에서 유래한 것으로 생각된다. 리그닌의 비율은 백합나무와 사탕수수 부산물에 비해 낮은 농도가 확인되었으며 같은 수준의 펄핑 공정에 적용 시 백합나무와 사탕수수 부산물 펄프보다 낮은 카파값이 나타날 것으로 예상된다. 탄수화물의 비율은 50%이하로 백합나무¹¹⁾와 사탕수수 부산물¹⁰⁾에 비해 20%정도 낮은 것으로 나타났다(Table 1).

옥수수 줄기의 탄수화물 조성을 ¹H-NMR 분광을 통하여 분석하였다(Figs. 1과 2). 옥수수 줄기의 탄수화물 조성 분석결과 펄핑공정에 적용하기 적합한 글루칸 위주의 탄수화물 조성을 가짐을 확인 할 수 있다(Table 2). 글루칸이 주성분으로 하며 자일란 위주의 헤미셀룰로오스로 구성된 활엽수와 비슷한 탄수화물 조성을 나타냈다. 하

지만 활엽수와 다르게 옥수수 줄기에서는 헤미셀룰로오스를 구성하는 탄수화물 중 하나인 만난이 존재하지 않았다.¹⁰⁻¹²⁾

옥수수 줄기는 목질계 원료인 백합나무뿐 아니라 사탕수수 부산물과 비교해도 낮은 탄수화물 함량을 가진다. 이는 옥수수에 존재하는 높은 추출물 함량으로 인해 상대적으로 낮은 탄수화물 함량을 나타낸 것이며, 추출물 제거 공정을 거친 후 공정에 적용한다면 옥수수를 이용한 펄프의 수율 문제가 해결 될 수 있다. 이 경우 낮은 리그닌 함량을 갖는 옥수수는 다른 재료와 비교하여 낮은 수준의 펄핑 조건에서 공정이 이루어 질 수 있다.

옥수수 줄기를 광학현미경으로 관찰한 결과를 Fig 3.에 나타내었다. 옥수수 줄기의 겉껍질을 관찰한 결과 목재의 섬유와 비슷한 섬유상 구조를 확인하였다(Fig 3. A). 수의 경우 섬유상 구조가 일부 존재하지만 유세포 비율이 더 높은 것을 확인할 수 있다(Fig. 3. B).^{13,14)}

화학적 분석과 형태적 분석을 종합했을 때 옥수수 줄기

Table 1. Chemical composition of corn stalk

	Acetone extractive (%)	Hot-water extractive (%)	Klason lignin (%)	Carbohydrate (%)
Unseparated corn stalk	1,6	43,5	10,0	45,0
Corn stalk pith	3,6	42,9	9,5	44,0
Corn stalk rind	2,8	35,4	13,4	48,4
Sugarcane bagasse fiber bundle ¹⁰⁾	2,5*	1,1	17,7	78,6
Sugarcane bagasse pith ¹⁰⁾	3,6*	10,3	16,1	74,8
Yellow poplar ¹¹⁾	2,5	14,0	17,5	66,0

*: Ethanol-bezene extractive.

Table 2. Carbohydrate composition of corn stalk

	Glucan	Xylan	Arabinan	Galatan	Mannan
Unseparated corn stalk	23,1	14,6	1,0	1,5	-
Corn stalk pith	22,5	14,9	0,8	1,1	-
Corn stalk rind	25,7	15,1	1,0	1,3	-
Sugarcane bagasse fiber bundle ¹⁰⁾	44,3	22,1	1,68	11,14	-
Sugarcane bagasse pith ¹⁰⁾	43,9	23,1	2,6	6,0	-
Yellow poplar ¹¹⁾	42,4	18,1	0,5	0,0	2,9

-: not detected.

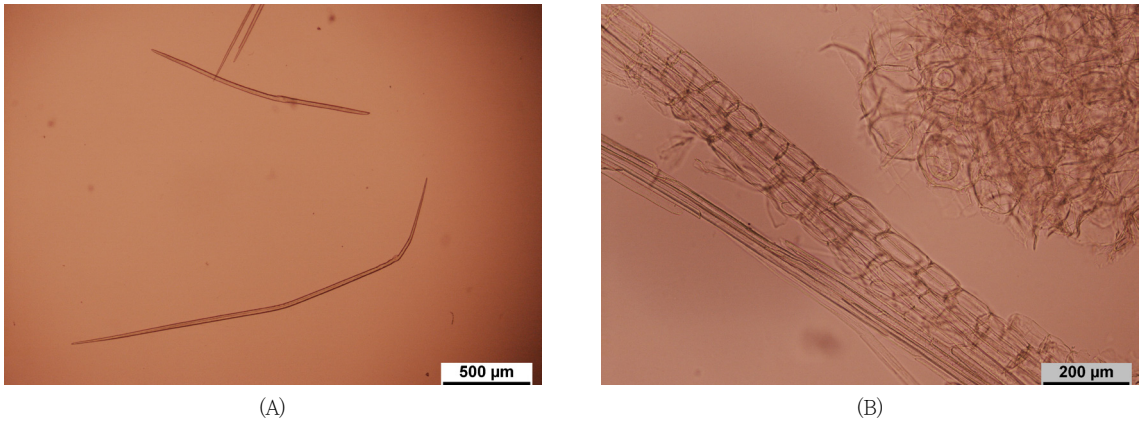


Fig. 3. Light microscope of corn stalk (A: rind stalk, B: pith).

Table 3. Pulp yield and kappa number from corn stalk pulp

	Temperature (°C)	Active alkali (%, as Na ₂ O)	Yield (%)	Kappa number
Unseparated corn stalk	170	13	37.2	14.5
Corn stalk pith	170	13	25.3	10.6
Corn stalk rind	170	13	39.5	14.8
Yellow poplar ¹¹⁾ (Soda-AQ pulp)	-	18	51.3	17.3
Sugarcane bagasse ¹⁵⁾ (Soda pulp)	160	13	57.9	16.6

-: not detected.

의 수는 유세포의 구성 비율이 높은 것으로 확인 되었고, 그로 인해 추출물 함량이 겉껍질에 비해 높게 나타난 것으로 판단된다. 그와 반대로 겉껍질은 주로 목재 섬유와 비슷한 모양을 가진 섬유가 주로 존재하고 일부 도관과 유세포가 관찰 되었다. 이를 통해 펄핑에 옥수수 줄기 전체를 사용하는 것 보다 겉껍질을 분리하여 사용하는 것이 목재 펄프와 비슷한 특성을 얻을 것으로 판단할 수 있다.

3.2 옥수수 줄기로 제조한 소다펄프의 수율과 카파값 비교

옥수수 줄기 펄프의 수율은 재료의 분리에 따른 3가지 조건 모두 40%이하로 목재 펄프에 비해 낮은 수율이 나타남을 확인하였다(Table 3). 목질계 원료인 백합나무를 이용한 펄프는 옥수수 줄기 소다펄프와 비교하여 높은 활성 알칼리조건과 안트라퀴논 투입조건에서 펄핑이 진행되었다. 그 결과 카파값은 높았지만 수율은 50% 이상으로 옥수수 줄기 소다펄프의 수율과 큰 차이를 보

였다.¹¹⁾ 비목질계 원료인 사탕수수 부산물은 같은 활성 알칼리에서 더 낮은 온도와 적은 시간 조건으로 공정이 진행되었다. 사탕수수 소다펄프의 수율은 57.9%, 카파값은 16.6으로 옥수수 줄기 소다펄프에 비해 카파값이 2-6 높고, 수율이 11-26% 더 높게 나타났다.¹⁵⁾ 옥수수 줄기 펄프의 낮은 수율의 원인은 추출물 함량이 높아 펄핑 과정 중 제거되는 원료의 양이 많기 때문이다. 또한 높은 온도에서 반응시간이 길어져 섬유의 임의 절단 반응 및 펄링 반응으로 인한 수율 감소가 발생 한 것으로 추측된다.

옥수수 줄기의 수를 사용한 펄프의 경우 겉껍질 펄프와 분리하지 않은 옥수수 펄프에 비해 수율이 25.3%로 수율이 매우 낮은 것을 확인 할 수 있었다. 수는 겉껍질 보다 유세포 비율이 높는데, 열수 추출물의 대부분이 유세포 내 저장물질로 존재하기 때문에 열수 추출물 함량으로 인한 수율 감소 정도가 수 펄프에서 더 높게 나타날 수밖에 없다.

Table 4. Morphological properties of corn stalk pulp

	Fiber length (mm)	Fiber width (μm)	Fines (%)
Unseparated corn stalk	0.8	20.7	28.6
Corn stalk pith	0.4	37.7	71.6
Corn stalk rind	1.0	21.2	26.4
Sugarcane bagasse ¹⁵⁾	1.13	20.0	-
Yellow poplar ¹¹⁾	0.90	27.0	-

-: not detected.

3.3 옥수수 줄기 펄프 섬유 특성 비교

각 옥수수 줄기 펄프의 현미경 사진을 Fig. 4에 나타내었다. 수를 이용한 펄프는 다른 펄프에 비해 길이가 짧고 폭이 넓은 유세포 위주로 발견되었고, 그 밖에 짧은 섬유가 관찰되었다(Fig. 4. B). 겉껍질을 이용한 펄프에서는 주로 긴 섬유와 도관요소가 관찰되었다(Fig. 4. C). 분리하지 않은 옥수수 줄기 펄프는 겉껍질 펄프와 수 펄프의 섬유 요소를 동시에 가지고 있는 것이 확인 되었다(Fig. 4. A).

분리되지 않은 옥수수 줄기 펄프의 경우 섬유 길이는 0.8 mm, 겉껍질 펄프는 1.0 mm, 수 펄프는 0.4 mm로 확인되었고, 폭은 분리하지 않은 옥수수 줄기는 20.7 μm, 겉껍질 펄프는 1.2 μm, 수 펄프는 37.7 μm로 확인되었다(Table 4). 백합나무 펄프¹¹⁾와 비교 했을 때 겉껍질 펄프의 섬유 길이가 길고 두께가 얇은 섬유로 구성되어 있는 것으로 확인됐다.¹⁶⁾ 그 외 비목재 원료인 유채 줄기 부산물은 옥수수 줄기의 겉껍질 펄프와 비슷한 섬유 길이와 폭을 가진 것으로 확인됐다.¹⁷⁾

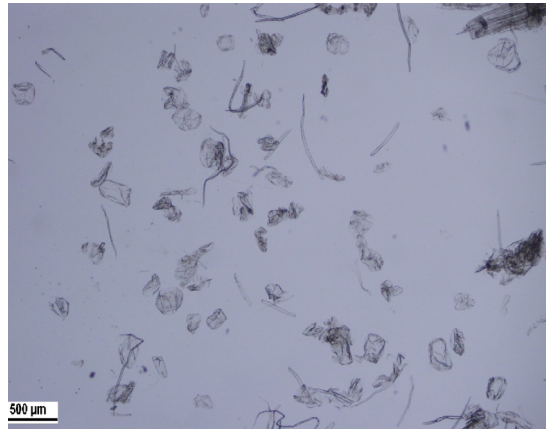
각 펄프의 미세분 함량을 살펴보면 분리하지 않은 옥수수 줄기 펄프는 28.6%, 수 펄프는 71.6%, 겉껍질 펄프는 26.4%로 나타났다. 수 펄프의 미세분 함량이 매우 높게 나타난 이유는 기기 측정의 한계로 수 펄프 안에 존재하는 유세포로 인한 미세분 판정을 받는 수준의 구성성분이 많기 때문이다.

4. 결론

옥수수 줄기 원료에 소다 펄핑 공정을 적용하여 펄프 제지 산업의 원료로써 적합한지 확인하고자 하였다. 옥



(A)



(B)



(C)

Fig. 4. Light microscope of corn stalk pulp (A: unseparated corn stalk, B: pith, C: rind).

수수 줄기를 목재와 비교했을 때 추출물이 많은 것을 확인할 수 있었고, 그로 인해 옥수수 줄기 펄프의 수율이 낮게 나타나는 것을 확인하였다. 옥수수 줄기 펄프의 수율을 비교 했을 때 수의 경우 다른 펄프에 비해 낮은 수율을 보였다. 이는 수를 관찰 했을 때 대부분 섬유로 구성 된 것이 아닌 유세포가 주를 이루며, 열수 추출물의 대부분이 유세포 내에 존재하기 때문에 열수 추출물로 인한 수율 손실이 더 큰 것으로 나타났다.

겉껍질 펄프의 경우 섬유 길이는 활엽수와 비슷하거나 긴 섬유로 구성되어 있고, 수가 제거 되어 유세포에서 유래한 미세분이 수 펄프 또는 미분리 옥수수 줄기 펄프 보다 적음을 확인하였다. 옥수수 줄기를 제지 산업에 이용할 경우 펄프의 수율을 증가 시키는 공정에 대한 연구와 겉껍질과 수를 효과적으로 분리하는 방법도 함께 연구 되어야 할 것으로 생각된다.

Literature Cited

- Hubbe, M. A., Venditti, R. A., and Rojas, O. J., What happens to cellulosic fibers during papermaking and recycling – A review, *BioResources* 2(4):739–788 (2007).
- Zaho, G., Lai, R., Li, X., He, B., and Greischik, T., Replacement of softwood kraft pulp with ECF bleached bamboo kraft pulp in fine paper, *BioResources* 5(3):1733–1744 (2010).
- Junfeng, L., Runqing, H., Yanqin, S., Jingli, S., Bhattacharya, S. C., and Salam, P. A., Assessment of sustainable energy potential of non-plantation biomass resources in China, *Biomass and Bioenergy* 29(3):167–177 (2006).
- Bothast, R. J. and Schlicher, M. A., Biotechnological processes for conversion of corn into ethanol, *Applied Microbiology and Biotechnology* 67(1):19–25 (2005).
- McAloon, A., Taylor, F., Yee, W., Ibsen, K., and Wooley, R., Determining the cost of producing ethanol from corn starch and lignocellulosic feedstocks, National Renewable Energy Laboratory Report (2000).
- Zhang, M. L., Fan, Y. T., Xing, Y., Pan, C. M., Zhang, G. S., and Lay, J. J., Enhanced biohydrogen production from cornstalk wastes with acidification pretreatment by mixed anaerobic cultures, *Biomass and Bioenergy* 31(4):250–254 (2007).
- Heckwolf, S., Heckwolf, M., Kaeppler, S. M., de Leon, N., and Spalding, E. P., Image analysis of anatomical traits in stalk transections of maize and other grasses, *Plant Methods* 11(1):26 (2015).
- Lam, M. S. W. Q., Martinez, Y., Barbier, O., Jauneau, A., and Pichon, M., Maize cell wall degradability, from whole plant to tissue level: Different scales of complexity, *Maydica* 58(1):103–110 (2013).
- Shin, S. J. and Cho, N. S., Conversion factors for carbohydrate analysis by hydrolysis and ¹H-NMR spectroscopy, *Cellulose* 15(2):255–260 (2008).
- Sanjuan, R., Anzaldo, J., Vargas, J., Turrado, J., and Patt, R., Morphological and chemical composition of pith and fibers from Mexican sugarcane bagasse, *Holz als Roh-und Werkstoff* 59(6):447–450 (2001).
- Sung, Y. J., Lee, J. W., Kim, S. B., and Shin, S. J., Comparison of the soda-anthraquinone pulping properties between imported eucalyptus mixture chips and domestic yellow poplar (*Liriodendron tulipifera*) chips, *Journal of Korean TAPPI* 10(3):22–27 (2010).
- Wooley, R., Ruth, M., Glassner, D., and Sheehan, J., Process design and costing of bioethanol technology: A tool for determining the status and direction of research and development, *Biotechnology Progress* 15(5):794–803 (1999).
- Li, Z., Zhai, H., Zhang, Y., and Yu, L., Cell morphology and chemical characteristics of corn stover fractions, *Industrial Crops and Products* 37(1):130–136 (2012).

14. Won, J. M., Potential for corn pulp as a raw material for papermaking, Proceeding of Fall Conference of the Korea TAPPI, pp. 77-84 (2004).
15. Lei, Y., Liu, S., Li, J., and Sun, R., Effect of hot-water extraction on alkaline pulping of bagasse, *Biotechnology Advances* 28(5):609-612 (2010).
16. Won, J. M. and Ahmed, A., Characteristics of pulp and paper produced from corn stalk, *Journal of Korean TAPPI* 36(5):21-28 (2004).
17. Enayati, A. A., Hamzeh, Y., Mirshokraei, S. A., and Molaii, M., Papermaking potential of canola stalks, *BioResources* 4(1):245-256 (2009).