Journal of Radiation Industry 5 (3) : 227~230 (2011)

목재 펄프 제조 공정에서의 방사선 효과 및 특성

원소라 · 신혜경 · 전준표 · 강필현*

한국원자력연구원 정읍방사선과학연구소 공업환경연구부

Characteristics and Effects of Radiation Treatment on Wood Pulping Process

So Ra Won, Hye Kyoung Shin, Joon Pyo Jeun and Phil Hyun Kang*

Radiation Research Division for Industry & Environment,
Advanced Radiation Technology Institute, Korea Atomic Energy Research Institute,
Jeongeup 580-185, Korea

Abstract - Pulps were separated from wood chips using an Electron beam irradiation (EBI) treatment without a NaOH-AQ (anthraquinone) treatment for cooking. The methods were based on a hot water treatment after EBI and two-step bleaching processes. Chemical compositions and FT-IR spectroscopy demonstrated that the content of lignin and hemicellulose in the bleached wood pulps treated with various EBI dose decreased with an increase of EBI doses. Specifically, the lignin in the bleached with pulps treated at 600 kGy of EBI dose was almost completely removed. Moreover, TGA analysis showed that a thermal stability increased with increasing the content of cellulose but the lignin decomposed slowly over the wide region.

Key words : Wood pulp, Chemical cooking, Bleaching, Electron beam irradiation, Cellulose, Lignin, Hemicellulose, Chemical compositions

서 론

목재나 비목재로부터 섬유를 얻는 공정을 펄프화 공정이라고 하며, 펄프화 공정은 기계적 펄프화 및 화학적 펄프화로 나눌 수 있다. 원료의 복합 세포간 층을 쇄목기 등으로 파괴하거나 수증기로 연화한 후, 기계적인 힘으로 이것을 파괴하여 섬유를 얻을 수 있는데, 이처럼 화학처리를 하지 않고 간단한 기계적 처리를 하여 얻어지는 펄프를 기계 펄프라고 하며, 기계 펄프는 수율이 높고 생산비가 저렴한 장점이 있으나, 리그닌이나 헤미셀룰로오스와 같은 비정질의 성분이 많아 고급 종이의 원료로는 부적당한 단점이 있다. 펄프 원료를 탈리그닌 약품으로 처리하여 섬유와 섬유 사이를 분리하는 방법이 화학적 펄프 공정이라 하고, 이의 제조방법으로는 아황산법, 소다법, 황산염법 등이 있다. 화학적 펄프 공정은 셀룰로오스와 셀룰로오스 사이의 리그닌과 헤미셀룰로오스가 대부분 제거되어 셀룰로오스 순도가 높아 양질의 종이를 얻을 수 있으나, 증해 공정 중에 가성소다와 황화소다의 혼합용액을 고압 증해하여 얻은 비표백 펄프나, 아황산소다 또는 아황산암모늄과 중탄산소다와의 혼합용액으로 고온 고압에서 증해하여 얻은 비표백 펄프에서 용출되는 펄프 폐수는 알칼리와 결합된 리그닌이나 헤미셀룰로오스의 흑액(black liquor)으로, 이 용액은

* Corresponding author: Phil Hyun Kang, Tel. +82-63-570-3061,
Fax. +82-63-570-3068, E-mail. phkang@kaeri.re.kr

대부분 다단 증발부, 습식 연소 등에서 처리되어 희박 흑액만이 선정수와 함께 배출되지만, 폐수의 악취가 심하고, 착색, pH 상승 등을 동반하기 때문에 수질 오염에 악영향을 미친다. 특히, 아황산 펄프 폐액은 pH 4 정도의 산성으로서, 아황산 가스, 유기산, 당류를 함유한 자극적인 냄새가 강해 BOD 값이 300～1,000 ppm으로 매우 높아 증해 후 폐액 회수 및 이의 재활용이 어렵다. 게다가, 안트라퀴논이나 그 밖의 촉매가 사용되기 때문에 증해 과정에서 사용되는 화학약품, 물, 에너지 등의 소비가 큰 단점이 있다 (Turbak *et al*. 1983; Dey *et al*. 1992; Charkraborty *et al*. 2005).

따라서, 본 연구에서는 목재 펄프 제조 공정 중의 하나인 증해 공정에서 화학 약품의 양을 줄이고자 방사선 선량에 따라 조사된 목재를 120°C에서 물 찜 처리한 후 표백하여, 이로 인해 제조된 표백 펄프의 섬유 특성을 살펴 보았다.

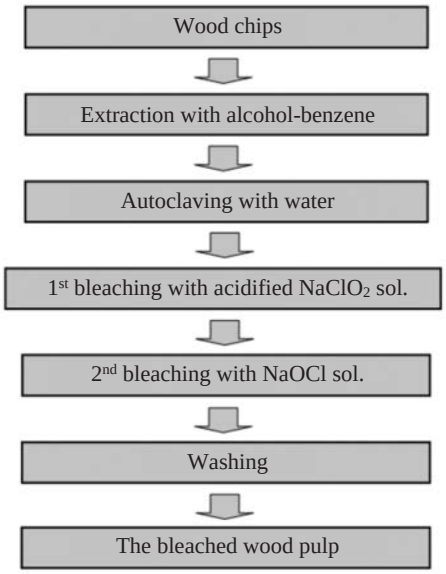

Fig. 1. Scheme for pulping process of electron beam irradiated wood.

재료 및 방법

1. 시험재료

펄프 제조용 목재는 활엽수인 참나무로 3 cm × 4 cm × 0.5 cm의 크기 칩을 사용하였으며, 전처리 과정으로 목재 중에 미량으로 존재하는 펙틴이나 왁스 등과 같은 추출물 성분을 제거하기 위하여 에탄올-벤젠 혼합액 (1 : 2 V/V) 용매로 8시간 동안 속슬렛 추출 과정을 거친 후 건조하여 사용하였다.

2. 방사선 조사

건조된 목재 칩의 방사선 조사는 전자가속기 (ELV-8 Accelerator)를 사용하여 조사하였으며, 조사 조건은 상온 상압 하에서 1.14 MeV (전류 7.6 mA, 선량 속도 6.67 kGy sec^{-1})의 10 kGy $scan^{-1}$으로 설정하여 스캔 방식으로 조사하였으며, 총 조사 선량은 200, 300, 400, 600 kGy가 되도록 하였다. 선량 측정은 cellulose tri-acetate를 사용하여 실행하였다 (CTA; ISO/ASTM51650:2005 (E)).

3. 목재의 펄프화

다양한 선량으로 조사된 목재 펄프는 Autoclave에서 120°C에서 5시간 동안 물찜하였고, 물찜된 목재는 산성화된 아염소산나트륨 용액에서 1차 표백한 다음, 차아염소산나트륨 희석용액에서 2차 표백한 후 정선하여 얻었다. Fig. 1은 방사선이 조사된 목재의 펄프 공정을 간략하게 나타내었다.

4. 분석

방사선 처리하여 얻은 표백 목재 펄프의 셀룰로오스, 리그닌, 헤미셀룰로오스의 함량을 조사하기 위하여 조섬유 분석기를 사용하였으며, 모든 시료들은 0.5 mm 이하의 입자로 분쇄하였다. 분쇄된 시료는 1시간 동안 로릴황산나트륨 수용액에서 환류하여 중성세제섬유 (Neutral detergent fiber, NDF) 값을 구하였다. 헤미셀룰로오스 함유량은 산성세제에서 처리하여 NDF 잔류의 손실 값으로 결정하였다. 셀룰로오스와 리그닌 값은 72% H_2SO_4 처리와 550°C 회화 처리에 따라 계산되었다 (Fulgencio *et al*. 1983). 또한 표백 목재 펄프의 관능기 변화 및 물리적 구조를 언급하기 위하여 적외선 분광기 (Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR, BRUKER, TENSOR 37)를 이용하여 각각 분석하였다. 전자선을 이용하여 얻은 표백 목재 펄프의 열분석은 TGA, SDT Q 600을 사용하여 승온 온도 10°C min^{-1}로 40°C에서 350°C까지 질소 분위기 아래에서 측정하였다.

결과 및 논의

1. 화학적 조성 성분의 변화

원료 목재의 화학적 조성은 Table 1에 나타내었으며, 방사선의 다양한 조사 선량에 의하여 얻은 표백 펄프의 화학적 조성은 다음 Table 2와 같았다.

Table 1. Chemical composition of raw wood

	Cellulose (%)	Hemicellulose (%)	Ligin (%)
Raw wood	49	29	22

Table 2. Chemical composition of the bleached wood pulp obtained via electron beam irradiation

Dose	Cellulose (%)	Hemicellulose (%)	Lignin (%)
200	57	25	18
300	63	20	17
400	76	14	10
600	82	10	8

Table 1은 원목재의 화학적 조성 성분을, Table 2는 전자선이 조사된 목재로부터 물찜 후 2단계의 표백 처리하여 얻은 표백 목재 펄프의 화학적 조성 성분을 표로 나타내었다. 일반적으로 증해 단계는 목재내 존재하는 리그닌과 헤미셀룰로오스를 제거하여 섬유와 섬유 사이를 분리시키는 단계인데, 이 단계가 충분치 않으면 기계적인 힘이 많이 필요하다. 표백은 증해 후 펄프 내 셀룰로오스 함량을 더욱 증가시키기 위해 사용하는데, 1단계 산성화된 아염소산나트륨 수용액에 의한 표백은 갈색의 리그닌과 헤미셀룰로오스를 제거하고, 2단계 차아염소산나트륨 수용액은 잔여 리그닌을 제거하는데 효과적이며, 1차 표백으로 인하여 산성화된 펄프를 염기성인 차아염소산나트륨 수용액으로 2차 표백에서 펄프를 중화하였다. Table 2에서 보는 바와 같이, 전자선이 조사된 목재를 표백 펄프로 제조하였을 때 펄프 내 화학적 조성에 있어서 전자선이 충분히 영향을 미쳤음을 알 수 있었다. 방사선의 조사 선량이 증가할수록 펄프 내 리그닌과 헤미셀룰로오스의 감소 함량이 증가하는 반면 상대적으로 셀룰로오스의 양은 서서히 증가하였다. 특히, 전자선 600 kGy 선량을 이용하여 얻은 표백 목재 펄프는 리그닌이 22%에서 8%로, 헤미셀룰로오스는 29%에서 10%로 현저하게 감소한 반면에, 결정 영역인 셀룰로오스 함량은 49%에서 82%까지 증가하였다. 따라서 전자선이 조사된 목재를 펄프 제조 시 불필요한 리그닌과 헤미셀룰로오스를 제거하는데 큰 영향을 미침을 알 수 있었다.

2. FT-IR 분석

Fig. 2는 원목재와 전자선을 조사하여 얻은 표백목재 펄프의 물리적 구조와 관능기의 변화를 FT-IR을 사용하여 나타내었다. 3,400～3,300 cm^{-1}의 흡수 피크는 O-H 그룹의 Stretching에 의한 것이고, 2,900～2,800 cm^{-1}은 C-H stretching에 의한 결과이다(Khalil *et al*. 2001). 1,731 cm^{-1}의 피크는 목재에 존재하는 헤미셀룰로오스의 acetyl group인 C=O와 리그닌의 p-coumeric acid 및 ferulic acid에 있는 carboxylic group의 ester기에 의한 것으로, 이 peak는 조사선량이 증가할수록 peak의 intensity가 감소하였으며, 전자선 600 kGy 선량으로 조사하여 제조된 표백 목재 펄프에서는 peak intensity가 사라졌다(Sgriccia *et al*. 2008). 1,242 cm^{-1}의 peak는 리그닌에 존재하는 aryl group인 C-O의 stretching에 의한 peak로 전자선 600 kGy 선량으로 조사하여 얻은 표백 펄프에서는 대부분 제거되었다. 이는 리그닌과 헤미셀룰로오스를 제거하는데 화학적인 증해뿐만 아니라 전자선 조사선량에 따라 리그닌과 헤미셀룰로오스를 제거하는데 많은 영향을 받을 수 있음을 알 수 있었다.

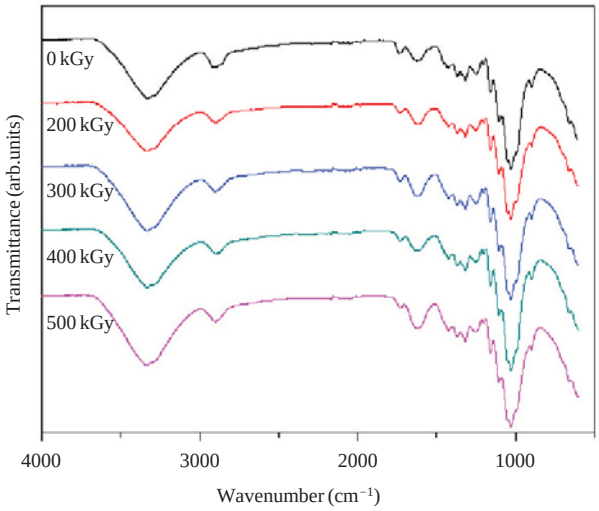

Fig. 2. FT-IR spectra of the bleached wood pulp obtained via electron beam irradiation.

3. TGA 분석

원목재와 전자선 조사 선량에 따라 얻은 표백 목재 펄프의 열적 안정성에 대한 비교를 Fig. 3의 TGA로 나타내었다. 100°C 이하 구간에서 표백 목재 펄프는 약 1～2% 정도, 원목재 시료는 약 6～7% 정도의 질량 감소가 공통적으로 측정되었다. 이는 전자선 조사 선량에 따라 얻어진 표백 목재 펄프는 펄프 내 존재하는 수분 증발에 의한 것이나, 원목재 같은 경우는 추출물 성분과 수분이 휘발되면서 나타나는 질량감소로 펄프에 비해 다소 많이 양의 질량 감소가 발생하였다. 또한 270～370°C 구간에서 급격한 분해가 일어나는데 원목재에 비하여 전자선 조사 선량에 따라 얻어진 표백 목재 펄프의 열적 안정성이 선량이 증가함에 따라 증가하였는데 이는 전자선 처리된 목재를 펄프하는 동안 전자선 선량이 증

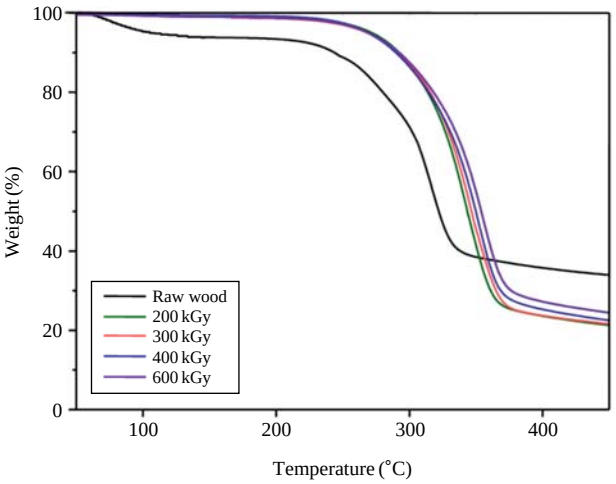

Fig. 3. TGA analysis of the bleached wood pulp obtained via electron beam irradiation.

가함에 따라 펄프 내의 높은 결정도 증가뿐만 아니라 헤미셀룰로오스와 리그닌의 제거가 증가되었기 때문이다 (Yang *et al*. 2007). 결과적으로, 표백 목재 펄프 내 셀룰로오스의 결정 구조가 증가할수록 열 저항성 증가함을 알 수 있었다. 또한 원목재의 높은 최종 수율은 리그닌의 잔재에 의한 것으로 리그닌은 200°C 이상의 온도에서부터 서서히 질량감소가 일어나지만, 실제로는 330～480°C에서 본격적인 감소가 나타난다. 따라서, 다른 성분에 비하여 200～1,000°C 사이의 넓은 온도 구간에 걸쳐 질량감소가 일어나고 있기 때문에 원목재의 최종 수율이 30% 정도로 표백 목재 펄프에 비하여 높게 나타났다 (Ouajai and Shanks 2005; Ashori *et al*. 2006; Yang *et al*. 2007; Troedec *et al*. 2008).

결 론

목재 펄프 제조 공정 중의 하나인 증해 공정에서 다량으로 사용되는 화학약품을 줄이기 위해 목재에 전자선을 조사한 후 물찜과 표백 공정을 통하여 표백 목재 펄프를 얻었다. 그 결과 화학적 조성 성분은 전자선 조사량이 증가할수록 셀룰로오스 함량이 증가하고, 리그닌과 헤미셀룰로오스의 함량이 감소하였으며, FT-IR 분석에서도 전자선 선량이 증가할수록 리그닌과 헤미셀룰로오스의 제거를 확인할 수 있었다. 또한 TGA 분석에서는 전자선 선량의 증가에 따라 얻어진 표백 목재 펄프의 셀룰로오스 함량이 증가됨에 따라 열적 안정성도 증가하였으나, 리그닌의 넓은 온도 범위에 걸친 분해로 인하여 최종 수율이 원목재에서 높게 나타났다.

사 사

본 연구는 교육과학기술부 지원 원자력 연구개발사업에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

Ashori A, Jalaluddin H, Raverty WD and Mohd Nor MY. 2006. Chemical and morphological characteristics of Malaysia cultivated kenaf (*Hisbiscus cannabivus*) fiber. *Polym-Plast Technol. Eng. J*. **45**:131-134.

Charkraborty A, Sain M and Kortschot M. 2005. Cellulose microfibrils from sugar beet pulp. *Hozforschung.* **59**:102-107.

Dey A and Gupta BS. 1992. Pollution abatement in the indian pulp and paper industry. *The Environmentalist* **12**:123-129.

Fulgencio SC, Jaime C and Juan GR. 1983. Determination of hemicellulose, cellulose and lignin contents of dietary fibre and crude fibre of several seed hulls. Data comparison. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* **177**:200-202.

ISO/ASTM 51650. 2005. Standard practice for use of a cellulose triacetate system.

Krignstad K and Mörck R. 1983. ^{13}C-NMR spectra of kraft lignin I. *Holzforschung.* **37**:237-244.

Lundquist K and Kirk TK. 1980. F-ractionation-purification of an industrial kraft lignin. *Tappi.* **63**:80-82.

Mörck R and Kringstad K. 1985. ^{13}C-NMR spectra of kraft lignin II. *Holzforschung.* **39**:109-119.

Ouajai S and Shanks RA. 2005. Composition, structure and thermal degradation of hemp cellulose after chemical treatments. *Polym. Degrad Stab.* **89**:327-335.

Troedec M, Sedan D, Peyratout C, Bonnet J, Smith A, Guinebretiere R, Gloaguen V and Krausz P. 2008. Influence of various chemical treaatments on the composition and structure of hemp fibers. *Compos. Part A.* **39**:514-522.

Turbak AF, Snyder FW and Sandberg KR. 1983. Microfibrillated cellulose, A new cellulose product: Properties, uses, and commercial potential. *J. Appl. Polym. Sci.* **37**:815-827.

Yang H, Yan R, Chen H, Lee D and Zheng C. 2007. Characteristics of hemicellulose, cellulose, and lignin pyrolysis. *Fuel* **86**:1781-1788.

Manuscript Received: August 19, 2011
Revised: August 23, 2011
Revision Accepted: August 29, 2011