

# 선추출된 칩을 이용한 동일 카파가의 크라프트 펄프 제조

조휘, 신희내, 윤혜정, 이학래

서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부

## 1. 서론

펄프의 강도가 높고 약액 및 에너지 회수율이 높은 장점을 가진 크라프트 펄핑 공정은 전 세계 화학 펄프 생산량의 90% 이상을 차지하고 있다. 그러나 펄핑 초기 리그닌뿐 아니라 헤미셀룰로오스도 함께 용출되어 회수보일러에서 연소되며 크라프트 펄프의 백색도가 낮고 고해성이 아황산 펄프에 비해 떨어진다는 단점을 지니고 있다. 헤미셀룰로오스는 제지 및 바이오에너지 산업에서 활용 가능한 고부가가치 상품인 만큼 이를 분리해내고자 하는 시도들이 이루어지고 있다. Sefik Tunc 등<sup>1)</sup>과 Song 등<sup>2)</sup>은 고온에서 물을 이용하여 헤미셀룰로오스를 추출 하였고, Huang 등<sup>3)</sup>은 NaOH를 이용한 선추출로 오탄당을 분리하였다. 펄핑 전 헤미셀룰로오스 선추출하였을 때 펄핑에 미치는 영향에 대하여 Al-dajani 등<sup>4)</sup>은 약한 조건에서의 알칼리 선추출이 크라프트 펄프의 백색도의 증가 및 H-factor의 감소라는 이득과 10% 정도의 인장강도 하락 등의 펄프 품질의 저하 역시 함께 보고하였다. Yoon 등<sup>5)</sup>은 침엽수에 열수 선추출을 적용해 본 결과 이어지는 크라프트 공정의 탈리그닌화 속도가 50% 가량 향상되며 카파가 역시 5% 정도 감소함을 보고하였다. 이전의 연구<sup>6)</sup>에서는 선추출이 이루어지지 않은 펄프와 동일한 H-factor로 열수 및 알칼리 선추출 후 크라프트 펄핑을 실시하였을 때 펄프 점도에 큰 차이가 없으며 20% 이상의 카파가 감소 효과를 이루었다. 일반적으로 크라프트 펄프 공장에서 제품 품질 제어 인자로 카파가를 사용한다. 따라서 본 연구는 이를 바탕으로 국산 활엽수재를 이용하여 헤미셀룰로오스를 선추출한 후 선추출이 이루어지지 않은 즉, 기존의 칩을 이용한 크라프트 펄프와 동일한 카파가를 갖도록 H-factor를 조절하여 크라프트 펄핑을 실시하고, 크라프트 펄핑 공정 및 펄프 물성에 미치는 영향을 알아보 고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

국내 D사에서 제공한 국산 활엽수 혼합 칩 (Korean mixed hardwood chip)을 온도  $23\pm 1^\circ\text{C}$ , 상대습도  $50\pm 2\%$  조건에서 조습한 후 사용하였다. 알칼리 선추출 시 수산화나트륨 (bead, 98.0%, Samchun chemical Co.)을 사용하였다.

### 2.2 실험방법

#### 2.2.1 선추출

기존의 연구<sup>6)</sup>를 바탕으로 열수 선추출은 수율 10, 14, 16%, 알칼리 선추출은 수율 11, 20, 30%인 조건을 선정하여 추출한 칩으로 목표 카파가를 맞추고자 H-factor를 달리하여 크라프트 펄핑을 실시하였다. 펄핑에 사용된 칩의 선추출 조건 및 선추출 수율은 Tables 1, 2와 같다.

Table 1. Condition for hot water pre-extraction

Temperature, °C	Time	Pre-extraction yield, %
140	90	10
150	90	14
160	90	16

Table 2. Condition for alkali pre-extraction

NaOH, % on oven dried chip	temperature, °C	time	pre-extraction yield, %
4	160	60	11
12	150	60	20
16	150	90	30

#### 2.2.2 동일한 카파가를 갖도록 조절된 크라프트 펄핑

선추출을 실시하지 않고 H-factor 2000, active alkali 17, sulfidity 25, 액비 4 : 1 조건으로 크라프트 펄핑을 실시하여 얻은 카파가인 16을 선추출 후 펄핑의 목표치로 정하

였다.

### 2.2.3 펄핑 수율 및 카파 넘버 측정

TAPPI Test method T 275 sp-98에 기인하여 정선(screening)을 실시하고 펄프의 수율을 계산하였다. 정선과정 후 얻은 펄프의 카파 넘버를 TAPPI Test method T236 om-99에 의거하여 측정하였다.

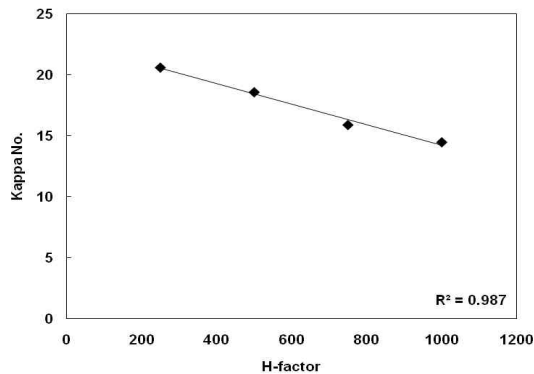
### 2.2.4 크라프트 펄프의 물성 측정

정선된 크라프트 펄프를 30,000 revolution으로 해리 후 평량 80 g/m<sup>2</sup>의 수초지를 제작하였다. 실험실용 사각 수초지기 (25 cm × 25 cm)로 수초를 실시하여 5회 쿠치 후 3.5 bar의 압력으로 5 분간 압착한 뒤 실린더 건조기를 이용하여 120℃의 온도로 건조하였다. 온도 23±1℃, 상대습도 50±5% 조건에서 조습한 뒤 TAPPI method T410 om-98, T411 om-97, T494 om-96, T414 om-98에 의거하여 수초지의 평량, 두께, 인장강도 및 인열강도를 평가하였다. 두께는 Micrometer (L&W Co.), 인장강도는 Tensile tester (L&W Co.)를 이용하여 측정하였으며, 인열강도는 Elmendorf type의 Tearing tester (L&W Co.)를 사용하였다. 백색도는 ISO Method 11476에 의거하여 Elrepho (L&W Co.)를 사용하여 평가하였다.

## 3. 결과 및 고찰

헤미셀룰로오스의 선추출은 목재의 화학적 성분을 변화시키기 때문에 선추출된 칩으로부터 크라프트 펄프를 제조할 경우 공정 인자 및 품질이 선추출 처리되지 않은 기존 공정에서 생산된 것과 다를 수 있다. 이전 연구에서 선추출 처리가 펄핑에 부정적인 영향을 미치는 것은 토대로 하여 본 연구에서는 크라프트 펄프 제어 인자인 카파가를 동일하게 맞추어 펄핑을 실시하고 공정 및 품질에 미치는 영향을 살펴보고자 하였다. 이를 위해, 우선 150℃에서 90분간 열수 선추출한 칩으로 목표 카파가인 16을 맞추기 위해 H-factor를 달리하면서 펄핑을 실시하고, 각각의 카파가를 측정한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. H-factor는 증해온도 165℃ 조건에서 증해 시간을 달리하여 조절하였다. 그 결과 목표 카파가 16을 얻기 위해 필요한 H-factor는 750으로, 선추출되지 않은

칩이 2000의 H-factor에서 16의 카파카를 나타낸 것에 비해 괄목할만한 정도로 H-factor가 줄었다. 이후 Table 1과 2에 제시된 열수 및 알칼리 선추출한 칩들의 H-factor 및 선추출 수율에 따른 카파가의 변화를 Fig. 2와 3에 도시하였다. 열수 선추출은 카파가 16을 얻기 위하여 H-factor를 조절하여 펼핑한 결과를, 알칼리 선추출은 카파가 16에 이르기 위해 H-factor를 조절한 결과와 선추출 시 알칼리 농도가 상이하였던 두 가지 조건을 동일 H-factor로 펼핑하여 카파가를 비교한 결과를 도시한 것이다. 열수 선추출된 칩은 선추출 수율에 따른 카파가의 변화가 1 내외로 그리 크지 않으나 알칼리 선추출된 칩은 동일한 H-factor로 펼핑을 실시한 두 가지 조건의 카파가 차이가 극명하게 드러났다. 이는 열수 선추출된 칩을 통하여 계산한 H-factor와 카파가의 상관계수는 알칼리 선추출에는 맞지 않기 때문이며 온수 선추출과 알칼리 선추출이 탈리그닌화에 미치는 영향이 서로 다를 수 있음을 알 수 있었다.



**Fig. 1. Relationship between H-factor and kappa number of pulp made of hot water pre-extracted chip at 150°C for 90 min.**

선추출 및 펼핑 시 필요한 에너지를 H-factor로 나타내어 보면 (Table 3), 미처리 칩으로 단순 크라프트 펼핑만 실시하여 카파가 16까지 이르는데 필요한 H-factor가 2000이었으나 열수 선추출 실시 이후 크라프트 펼핑을 하여 목표 카파가를 맞추는데 필요한 최대 H-factor는 선추출 시 567과 펼핑 시 506으로 총 1073에 불과하였다. 이는 선추출 과정이 헤미셀룰로오스 뿐 아니라 이어지는 펼핑에 소요되는 에너지도 감소시키는 부가적 이득을 얻을 수 있다는 것을 의미한다.

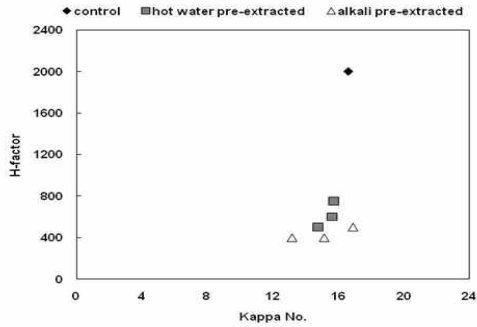


Fig. 2. Relationship between H-factor and kappa number of pulp made of pre-extracted chips.

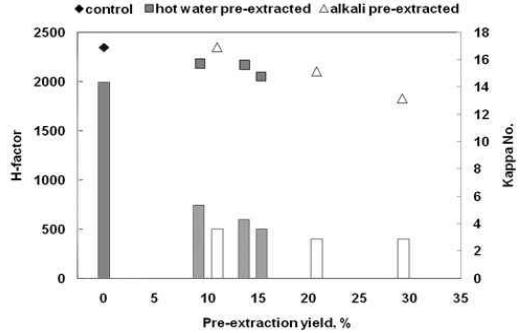


Fig. 3. Effect of pre-extraction on kappa number of pulp.

Table 3. H-factor during pre-extraction and kraft pulping

	Pre-extraction yield, %	Pre-extraction	Kraft pulping	Total
Hot water	10	101	748	849
	14	258	607	865
	16	567	506	1073
Alkali	11	258	506	764
	20	258	405	658
	30	567	405	867

선추출 후 제조한 펄프는 선추출이 이루어지지 않은 펄프에 비해 수율이 3% 이상 감소하였다 (Fig. 4). 게다가 열수 선추출 수율이 14% 이상 이루어진 부분에서 나타난 수율 감소는 헤미셀룰로오스 선추출이 그 원인으로 보인다. 그러나 알칼리 선추출 수율 20% 이상 영역에서 펄프 수율의 감소가 일어나는 것은 실제 크라프트 펄프의 카파가 목표치보다 낮게 얻어진 것에 기인한 것으로 판단된다.

백색도는 펄핑을 기존 크라프트 펄핑의 1/4 수준의 H-factor로 실시했음에도 불구하고 매우 큰 향상을 보였다 (Fig. 5). 열수 선추출된 펄프는 최대 29%, 알칼리 선추출된 펄프는 최대 43%까지 향상되었다. 이를 통해 알칼리 선추출에서 카파가 및 백색도는

H-factor로 대변되는 추출 온도 및 시간보다 투입되는 알칼리의 양에 더 크게 영향 받고 있음을 알 수 있었다.

선추출로 인한 강도적 특성 변화는 크게 눈에 띄지 않았다 (Figs. 6, 7). 다만 열수선추출 시 선추출 수율 15% 이상 영역에서 인장 및 인열강도가 심하게 감소하는 것은 펄프의 강도에 긍정적인 효과를 미치는 헤미셀룰로오스가 온수 선추출로 인해 빠져나가기 때문으로 판단된다.

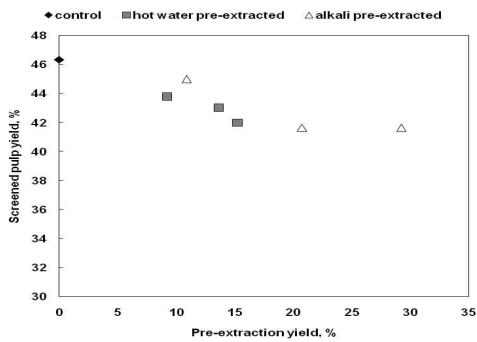


Fig. 4. Screened pulp yield in kraft pulping of hot water pre-extracted chips.

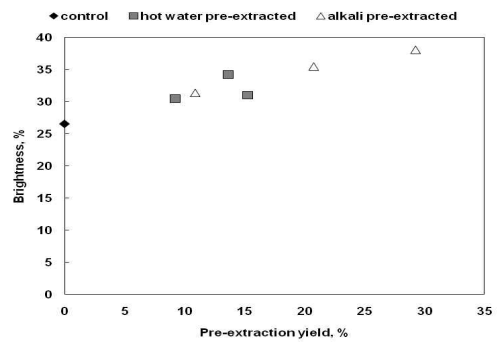


Fig. 5. Effect of pre-extraction on brightness of pulp.

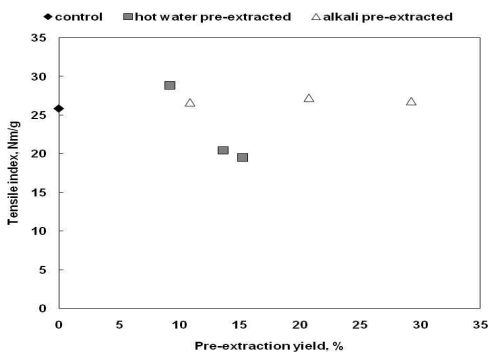


Fig. 6. Effect of pre-extraction on tensile index of pulp.

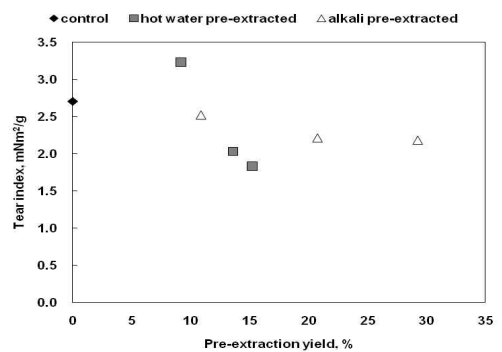


Fig. 7. Effect of pre-extraction on tear index of pulp.

#### 4. 결 론

열수와 알칼리 선추출 후 크라프트 펄핑을 실시, 선추출을 하지 않은 펄프와 동일한 카파가를 얻을 경우 선추출을 하지 않은 펄프에 비해 백색도가 최대 43% 향상되었다. 열수 선추출 수율 14% 이하 영역에서는 강도저하에 큰 영향이 없었다. 열수 및 알칼리 선추출 모두에서 나타난 펄프 수율 감소는 헤미셀룰로오스 선추출 및 탈리그닌화가 그 원인으로 보여진다. 또한 선추출 후 크라프트 펄핑이 이루어졌을 때 펄핑에 소요되는 에너지와 시간을 단축시키는 이득을 얻을 수 있었다.

#### 사 사

본 연구는 산림청의 산림과학기술개발사업에 의해 수행되었음.

#### 인용문헌

1. Sefik Tunc, M., Van Heiningen, A., Hemicellulose extraction of mixed southern hardwood with water at 150°C: effect of time, Industrial and engineering chemistry research 47:7031-7037 (2008)
2. Song, T., Pranovich A., Sumerskiy I., Holmbom B., Extractin of galactoglucomannan from spruce wood with pressurised hot water, Holzforschung 62:659-666 (2008)
3. Huang, H. J., Ramasqamy, S., Tschirner, U. W., Ramarao, B. V., A Review of Separation Technologies in Current and Future Biorefiners, Separation and Purification Technology 62:1-21, (2008).
4. Al-Dajani, W. W., et al., Pre-extraction of hemicelluloses and subsequent kraft pulping Part I: alkaline extraction, Tappi Journal 7(6):3-8 (2008).
5. Yoon, S. H., et al., Hot-water pre-extraction from loblolly pine (*Pinus taeda*) in an integrated forest products biorefinery, Tappi Journal 7(6):27-32 (2008).
6. 윤혜정, 조휘, 신희내, 이학래, 선추출된 헤미셀룰로오스의 특성평가 및 선추출이 크라프트 펄핑에 미치는 영향 구명, Proceeding of spring conference of the Korea technical association of the pulp and paper industry:59-68 (2009).