

크라프트펄프화법을 이용한 왕겨 섬유의 펄핑 적성 평가

조해민¹, 김수호¹, 이연희¹, 이지영^{2†}

접수일(2020년 5월 18일), 수정일(2020년 6월 10일), 채택일(2020년 6월 12일)

Evaluation of Characteristics of Kraft Pulp Made from Rice Husks

Hae Min Jo¹, Su Ho Kim¹, Yeon Hui Lee¹, Ji Young Lee^{2†}

Received May 18, 2020; Received in revised form June 10, 2020; Accepted June 12, 2020

ABSTRACT

In this study, we explored the possibility of using rice husks as raw materials for manufacturing kraft pulp. Various kraft pulps were prepared using pulping with different active alkali (AA) proportions and reaction times. The characteristics of the prepared samples were determined and compared with those of commercial kraft pulps. The optimal pulping conditions needed to obtain the highest fiber yield of rice-husk unbleached kraft pulp (RH-UKP) were 25% AA with a reaction time of 2 hr. Under these conditions, most of the silica was removed from the epidermal tissue of the rice husks, and individual fibers could be separated efficiently. Moreover, RH-UKP prepared under the optimal pulping conditions had relatively lower fiber lengths and fiber widths than those of commercial pulps, but fiber properties similar to that of hardwood bleached kraft pulp was observed. Therefore, rice husks can be a resource for kraft pulp production.

Keywords: Kraft pulping, rice husk, agricultural byproduct, yield, active alkali

1. 서론

최근 기술 성장과 더불어 다양한 산업이 발전하게 되면

서 제지산업도 여러 방면으로 성장하기 위해 종이 제품뿐 만 아니라 친환경 필름,¹⁾ 기능성 센서,²⁾ 바이오복합재^{3,4)} 등에 관련된 연구가 활발히 이루어지고 있다. 제지산업

1 경상대학교 임산공학과(Department of Forest Products, Gyeongsang National University), 학생

2 경상대학교 환경재료과학과/농업생명과학연구원(Department of Environmental Materials Science/IALS, Gyeongsang National University), 교수

† 교신저자(Corresponding Author): E-mail: papyryj@gnu.ac.kr (Address: Department of Environmental Materials Science/IALS, Gyeongsang National University, Jinju, 52828, Republic of Korea)

은 셀룰로오스를 주성분으로 하는 목질계 펄프를 주원료로 이용하고 있는데, 이처럼 섬유자원을 기반으로 한 연구가 지속적으로 이루어지기 위해서는 안정적인 원료 공급이 필요하다. 현재 국내의 펄프 자급률은 20% 미만으로⁵⁾ 수입의존도가 높기 때문에 한정적인 천연자원을 효율적으로 활용하기 위해서는 바이오매스로 이용 가능한 섬유계 부산물을 자원화하는 것이 중요한 과제로 생각된다.

국내외에서 매년 발생하는 대표적인 섬유계 부산물로는 곡류, 두류 및 수수류, 가지치기 부산물과 같은 농업 부산물이 있다. 이 중 곡류 부산물에 해당하는 벃짚과 왕겨의 경우 국내에서 발생하는 농업부산물의 65%를 차지하고, 왕겨의 경우 연간 100만 톤에 이르는 양으로 벃짚에 이어 두 번째로 많은 양이 발생함에도 불구하고 활용처가 제한되어 있는 실정이다. 현재 축사에서 보온재로 이용하거나 퇴비로 사용하는 등 농축산업에서 이용되고 있지만, 이 또한 사용 후에 단순 폐기하고 있으며 특히 충분히 발효되지 않은 왕겨를 매립하게 되면 배수에 부정적인 영향을 미쳐 농업 및 과수업에 악영향을 줄 수 있다. 또한 부피가 크고 표면 외피가 실리카로 이루어져 있어서 마모도가 높고 부식이 어려워,⁶⁾ 왕겨 자체를 산업에 직접 적용하기는 다소 어렵기 때문이다.

이러한 왕겨를 목질계 자원의 대체 원료로 활용하기 위하여 본 연구에서는 왕겨 부산물의 섬유화 단계로서 크라프트 펄핑을 진행하였고, 알칼리 농도와 반응시간에 따른 수율과 섬유 특성을 분석하여 최적 조건을 도출하고자 하였다. 크라프트 펄핑은 제지산업에서 일반적인 펄프화 방법으로 다른 공정에 비해 훨씬 강한 펄프를 생산할 수 있다. 이전에 여러 종류의 농업부산물을 이용하여 크라프트펄프를 제조하거나,^{7,8)} 제지분야에 적용 가능한 화학적 및 물리적 특성을 갖는 펄프를 수득할 수 있다는 연구가 진행된 바 있다.⁹⁾ 일반적으로 비목질계 자원을 펄프화하는 경우 목질계 자원의 펄프화에 비해 비교적 낮은 약액 농도를 적용하였지만¹⁰⁾ 본 연구에서는 목재 펄프와 유사한 약액 농도로 크라프트펄프를 제조하고 제조 조건에 따른 다양한 섬유 특성을 평가하여 펄핑 적성을 평가하고자 하였다. 섬유 자원으로 이루어진 왕겨 농업 부산물을 이용하여 크라프트펄프를 생산하고 제지산업에 원료로 적용할 수 있다면 폐기되는 농업부산물의 활용 가능성이 더욱 광범위해질 것으로 생각된다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

본 연구에서는 경남 산청에 위치한 정미소에서 제공받은 왕겨를 사용하였다. 이때 탈곡 시 발생하는 분진과 이물질을 걸러내기 위해 60 mesh 체로 분급한 후 청수로 세척하였고, $105 \pm 3^\circ\text{C}$ 조건에서 24시간 이상 건조시킨 시료를 실험에 사용하였다. 실험실에서 제조한 왕겨 펄프의 대조군으로는 M사에서 제공받은 침엽수 표백크라프트펄프(SwBKP)와 활엽수 표백크라프트펄프(HwBKP)를 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 왕겨의 성분분석

왕겨의 구성성분을 분석하고자 TAPPI T 204에 의거하여 추출물 분석을 실시하였고 홀로셀룰로오스는 추출 완료 후 탈지된 시료를 이용하여 TAPPI UM 249에 의거하여 아염소산염법(Wise법¹¹⁾)으로 분석하였다. 이어서 탈리그닌된 시료를 수집하여 17.5%의 NaOH로 헤미셀룰로오스를 용출시켜 알파셀룰로오스를 정량하였다. 왕겨 및 왕겨펄프의 회분함량은 TAPPI T 211에 의거, 시편이 들어 있는 도가니를 정량하고 $525 \pm 25^\circ\text{C}$ 에서 6시간 탄화시킨 후 0.1 mg까지 무게를 측정하였다. 왕겨의 성분 분석 결과와 다른 목질계 및 비목질계 바이오매스의 조성을 비교하기 위해 문헌조사를 함께 실시하였다.

2.2.2 왕겨의 조건별 크라프트 펄핑

왕겨 크라프트 펄핑을 위해 실험실용 다이제스터를 이용하였고 약품으로는 NaOH, Na_2S 를 사용하였다. 왕겨와 약액을 다이제스터에 투입한 뒤 상온에서 20분간 교반한 다음, 증해 온도를 170°C 로 설정하였고 반응 시간을 달리하여 펄핑을 진행하였다. 이때 상온에서 170°C 까지 도달 시간은 25분이 소요되었다. 활성알칼리도와 펄핑 시간에 따라 6가지의 조건을 설정하였고 자세한 내용을 Table 1에 도시하였다. 이때 액비는 부피가 큰 왕겨 펄프가 약액에 침지될 수 있는 수준으로 선정하였다. 펄핑이 완료된 펄프는 섬유분급기(Somerville screen, Daeil Machinery, Korea)를 이용하여 세로 45 mm, 폭 0.15 mm 이상의 flake를 분급하여 총 수율과 섬유수율을 계산하였다.

Table 1. Kraft pulping conditions of rice husk

Active alkali (%)	Sulfidity (%)	Temperature (°C)	Reaction time (hr)	Liquor ratio
20	30	170	2	1:5
20	30	170	3	1:5
25	30	170	2	1:5
25	30	170	3	1:5
30	30	170	2	1:5
30	30	170	3	1:5

2.2.3 왕겨 크라프트펄프의 섬유특성 평가

펄핑조건에 따른 왕겨 크라프트펄프 섬유의 탈수성 특성을 분석하기 위해 TAPPI T 227에 의거하여 초기 여수도를 측정하였고 섬유장 측정기(FQA-360, OpTest Equipment Inc., Canada)를 이용하여 섬유장 및 섬유폭과 섬유특성을 분석하였다. 펄핑 조건에 따른 섬유의 해리 정도를 관찰하기 위해서 평량 60 g/m² 패드를 제조하고 주사전자현미경(JSM-6380LV, JEOL, Japan)을 이용하여 이미지를 촬영하였다. 또한 스크린을 통과한 펄프의 개별 섬유 형태를 분석하기 위해 조건별 시료를 수집하여 광학현미경(BX51, Olympus, Japan)을 통해 섬유의 이미지를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 왕겨의 화학조성 분석결과

왕겨의 화학조성 분석 결과와 다른 목질계·비목질계 바이오매스의 화학조성을 비교하기 위해 문헌조사를 실시하였고 그 결과를 Table 2에 도시하였다. 왕겨의 경우 다

Table 2. Chemical compositions of various resources

Contents (%)	Extractive	Alpha-cellulose	Hemi-cellulose	Lignin	Ash
Rice husk (RH)	0.8	32.5	37.9	10.7	18.2
Rice straw ¹³⁾	-	31.1	22.3	13.3	-
Hemp ¹⁴⁾	3.5	44.2	30.3	24.4	1.4
Bagasse ¹⁵⁾	-	46.0	27.0	23.0	4.0
Orange tree ¹⁶⁾	3.6	45.5	27.8	20.0	3.4
Olive tree ¹⁷⁾	13.2	45.5	21.4	27.7	1.5

른 바이오매스보다 리그닌 함량이 낮으면서 회분함량이 높다는 특징을 나타내었다. 왕겨의 회분은 대부분 무기질로 이루어져 있고 실리카 성분을 크게 함유하는 것으로 알려져 있으나 대부분 펄핑 과정에서 제거되는 것으로 보고된 바 있고¹²⁾ 본 연구에서도 최적 수율 조건을 도출한 펄핑 조건의 왕겨 펄프를 수집하여 회분량을 측정 한 결과를 Table 3에 나타내었는데 약 96%의 회분이 감소하여 제거효율이 높게 나타났다. 또한 펄핑 전후의 리그닌 함량을 측정 한 결과 10.7% 수준에서 펄핑 이후 약 6.6% 잔류 리그닌을 함유하는 크라프트펄프를 획득하였다. 리그닌은 중금속 이온, 추출물과 함께 섬유의 색을 나타내도록 하는 주된 성분으로, 표백 단계에서 제거해야 할 리그닌의 양이 다른 바이오매스에 비해 적기 때문에 표백 공정을 진행할 경우 다른 원료에 비해 유리할 것으로 예상된다.

3.2 펄핑조건에 따른 왕겨 펄프의 수율

펄핑조건에 따라 왕겨 크라프트 펄핑을 실시하고 수율을 측정 한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 펄핑 약액의 농도가 높아지고 반응 시간이 길수록 총 수율이 감소하는 결과를 나타냈다. 이는 다이제스터를 이용한 펄핑 과정에서 고온·고압의 환경에서 강한 약액과 왕겨가 반응함에 따라 리그닌이 용출되면서 헤미셀룰로오스 및 알파셀

Table 3. The change in the chemical compositions of rice husk unbleached kraft pulp

Contents (%)	Rice husk (RH)	Rice husk pulp (RH-UKP)	Reduction ratio (%)
Ash	18.2	0.7	96.0
Lignin	10.7	6.6	38.2

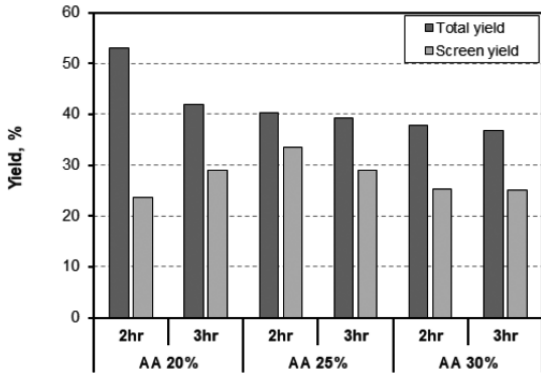


Fig. 1. Total yield and screen yield of RH-UKP as a function of pulping conditions.

룰로오스가 함께 손실되기 때문이다. 반면 섬유 등급 이후 섬유 수율을 살펴보면 약액의 농도 및 반응시간이 높아짐에 따라 점차 증가하다가 다시 감소하였다. 이는 최적 수율을 도출할 수 있는 펄핑 조건이 존재한다는 것을 의미하는데 해당 조건 이하에서는 섬유화가 충분히 이루어지지 않고, 그 이상으로 펄핑 조건이 강해지면 셀룰로오스 섬유가 분해되어 흑액과 함께 용출되기 때문에 다시 수율이 낮아지는 것으로 판단된다. 왕겨 펄프의 경우 활성알칼리도 25%, 2시간 펄핑한 조건에서 33.5%의 최고 수율을 얻을 수 있었다. 왕겨의 성분분석 결과에서 나타난 셀룰로오스 함량이 32.5%인 것과 비교하면 해당 조건에서 셀룰로오스의 과도한 용출 없이 왕겨 크라프트펄프를 수득할 수 있는 것으로 판단된다.

3.3 펄핑조건에 따른 왕겨 크라프트펄프의 섬유 특성

왕겨 크라프트펄프와 기존의 상업용 목재 펄프의 대략적인 탈수성을 비교하기 위해 초기 여수도를 측정하고 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 왕겨 크라프트펄프의 경우 평균 630 mL/CSF 수준으로 활엽수 표백크라프트펄

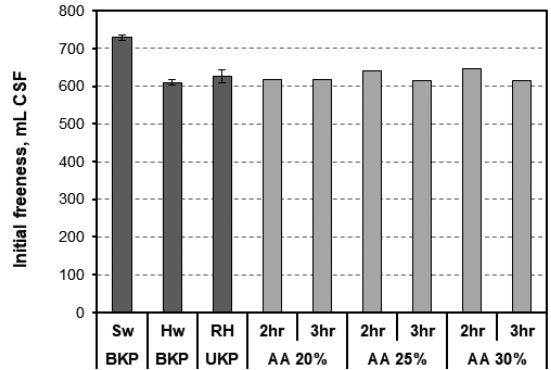


Fig. 2. Initial freeness of commercial pulps and RH-UKP as a function of pulping conditions.

프와 유사하거나 약간 높은 결과를 나타냈다. 동일한 활성알칼리도 수준에서 펄핑 시간이 길어짐에 따라 섬유화가 더 많이 일어나 미세 섬유의 증가로 소폭 낮은 여수도를 나타내었으나 전체적으로 큰 차이는 나타나지 않았다. 따라서 왕겨 크라프트펄프를 제지공정에 적용 시 탈수에 따른 문제는 없을 것으로 판단된다. 약액의 농도 및 반응시간에 따른 섬유특성을 측정하고 그 결과를 Table 4에 요약하였다. 먼저 섬유의 크기를 살펴보면 왕겨 크라프트펄프의 경우 평균섬유장은 0.4 mm 수준, 평균섬유폭은 16.8 μ m 수준으로 펄핑 조건에 따른 차이는 거의 나타나지 않았고 섬유장과 섬유폭 모두 목재 펄프보다 낮은 경향을 나타내어 이전의 연구 결과와¹⁸⁾ 유사한 결과를 확인할 수 있었다. 섬유의 curl과 kink는 펄프의 품질을 결정하는 요인으로 활성알칼리도가 증가함에 따라 증가하였다. 일반적으로 curl과 kink가 증가하면 종이의 인장강도, 파열강도와 같은 일부 물성은 감소하나 벌크 및 인열강도와 같은 일부 물성은 증가하게 되는데¹⁹⁾ 이러한 섬유특성을 고려하였을 때 왕겨 섬유로 제조한 크라프트펄프는 상업용 목재펄프와 유사한 형태로 제지분야에 적용될 수 있다고 판단된다.

Table 4. Fiber properties of commercial pulps and RH-UKP as a function of pulping conditions

Properties	Sw BKP	Hw BKP	RH UKP	20%		25%		30%	
				2 hr	3 hr	2 hr	3 hr	2 hr	3 hr
Average fiber length (mm)	2.03	0.68	0.40	0.39	0.40	0.41	0.40	0.40	0.40
Average fiber width (μ m)	34.2	19.2	16.6	16.7	16.8	16.2	16.6	16.7	16.5
Curl index	0.16	0.13	0.14	0.90	0.11	0.10	0.15	0.15	0.21
Kink index (mm^{-1})	0.99	1.16	0.95	0.82	0.90	0.86	1.00	0.96	1.16

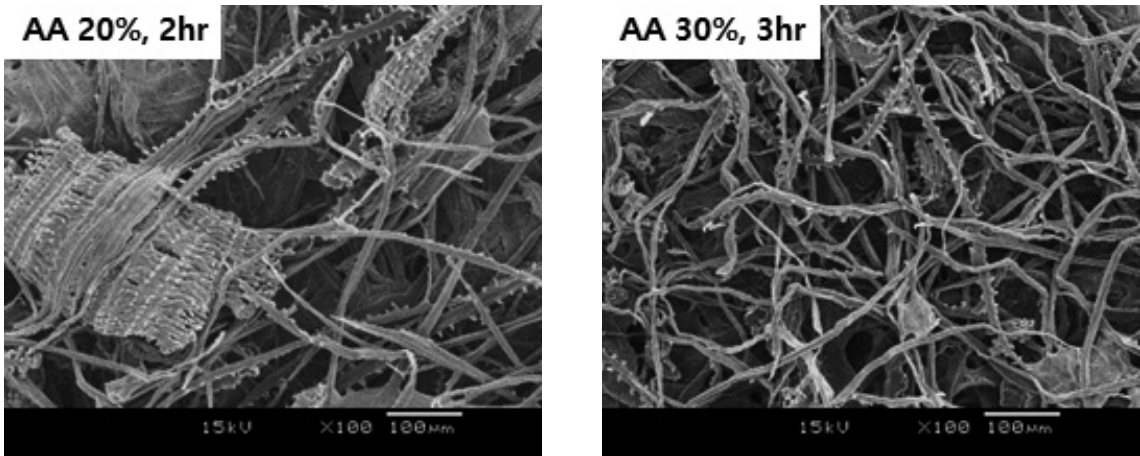


Fig. 3. SEM images of RH-UKP fiber as a function of pulping conditions.

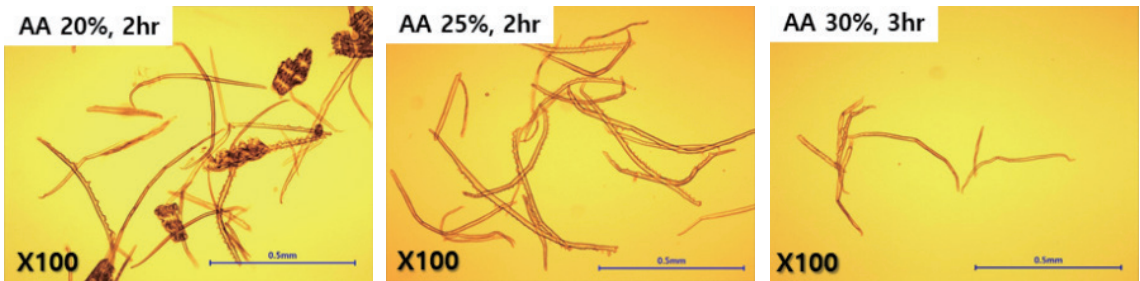


Fig. 4. Microscopic images of RH-UKP fiber as a function of pulping conditions.

펄핑 조건에 따른 왕겨 섬유유해 정도를 확인하기 위하여 펄핑 수준에 따른 왕겨 크라프트펄프의 이미지를 촬영하여 Figs. 3-4에 나타냈다. 활성알칼리도 20%에 해당하는 조건에서는 왕겨 섬유의 미세리본이 관찰되었고, 알칼리도와 시간 모두 높은 펄핑 조건에서는 섬유유해가 원활하게 일어났는데 이는 광학현미경으로 개별 섬유유해를 촬영한 결과에서도 확인할 수 있다. 섬유 표면에 돌기를 가지는 형태가 관찰되었으며, 이러한 형태는 제지공정에 왕겨 펄프를 적용할 경우 벌크를 높일 수 있다²⁰⁾ 연구가 진행된 바 있다. 또한 알칼리도가 높아짐에 따라 벌크 상승 효과는 다소 감소하며 수초지의 강도는 증가하는 것으로 보고되었고¹²⁾ 이는 크라프트 펄핑 과정에서 약액의 농도가 높아지면 탈리그닌화가 가속화되어 펄프 품질이 높아짐과 동시에²¹⁾ 현미경 관찰 결과와 같이 섬유 표면의 돌기가 다소 제거되기 때문인 것으로 생각된다. 최고 수율을 나타냈던 활성알칼리도 25%, 2시간 펄핑 조건 및 그 이상의 조건에서도 섬유유해가 잘 발

생하여 이후 섬유유해의 활용 시 무리 없이 적용할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 농업부산물인 왕겨를 섬유유해 자원으로 활용하기 위하여 목재 펄프와 유사한 수준으로 크라프트 펄핑을 진행하고 펄핑 적성 및 섬유유해 특성을 분석하였다. 왕겨의 성분분석 결과 다른 종류의 부산물에 비해 리그닌 함량이 낮고 회분함량이 높은 특징을 나타내었고 펄프화를 진행함에 따라 회분과 리그닌 함량이 각각 96%, 38% 감소하여 기존의 펄프와 유사한 수준을 나타냈다. 알칼리 약액의 농도와 반응시간을 조절하여 왕겨 크라프트펄프를 제조하고 수율을 측정하는 결과 활성알칼리도 25%, 2시간 조건으로 펄핑을 진행했을 때 가장 높은 섬유유해 수율이 나타났으며, 해당 조건에서 섬유유해가 원활하게

이루어진 것을 확인할 수 있었다. 왕겨 크라프트펄프의 섬유장 및 섬유폭은 목질계 펄프에 비해 비교적 작게 나타났으나 활엽수 표백크라프트펄프와 유사한 초기 여수도를 나타내어 탈수가 용이하였고 curl과 kink를 측정할 결과에서도 상업용 목재 펄프와 유사하여 제지분야에 적용 가능한 품질을 나타내는 것으로 사료된다. 따라서 왕겨의 크라프트 펄핑 시 최적 알칼리도와 반응시간으로 섬유화를 진행하면 셀룰로오스의 과도한 손실 없이 상업용 활엽수 펄프와 유사한 물성의 크라프트펄프를 제조할 수 있고 농업부산물의 활용 가능성을 증대시키고 동시에 이후 제지산업에서 펄프원료를 일부 대체하거나 충전제 등으로 활용이 가능할 것으로 판단된다.

사 사

이 논문은 농림축산식품부의 재원으로 농림식품기술기획평가원의 농생명산업기술개발사업의 지원을 받아 수행된 연구임(118040-3).

Literature Cited

1. Achaby, M. E., Miri, N. E., Aboulkas, A., Zahouily, M., Bilal, E., Barakat, A., and Solhy, A., Processing and properties of eco-friendly bio-nanocomposite films filled with cellulose nanocrystals from sugarcane bagasse, *International Journal of Biological Macromolecules* 96:340-352 (2017).
2. Singh, A. T., Lantigua, D., Meka, A., Taing, S., Pandher, M., and Camci-Unal, G., Paper-based sensors: Emerging themes and applications, *Sensors* 18(9):2838 (2018).
3. Laadila, M. A., Hegde, K., Rouissi, T., Brar, S. K., Galvez, R., Sorelli, L., Cheikh, R. B., Paiva, M., and Abokitse, K., Green synthesis of novel biocomposites from treated cellulosic fibers and recycled bio-blastic polylactic acid, *Journal of Cleaner Production* 164:575-586 (2017).
4. Sirviö, J. A., Visanko, M., Ukkola, J., and Liimatainen, H., Effect of plasticizers on the mechanical and thermomechanical properties of cellulose-based biocomposite films, *Industrial Crops and Products* 122:513-521 (2018).
5. Eom, T. J., Asia pulp and paper industry trend, *World Agriculture* 164, Korea Rural Economic Institute, Naju, Republic of Korea, pp. 210-212 (2014).
6. Sung, Y. J., Shin, S. J., and Oh, M. T., Chemical composition of rice hull and morphological properties of rice hull fibers, *Journal of Korea TAPPI* 41(3):22-28 (2009).
7. Lee, J. Y., Lim, G. B., Kim, S. Y., Park, J. H., Kim, C. H., Hur, Y. J., Kim, Y. H., Kim, Y. O., and Lee, S. R., Evaluation of the physical properties of kraft pulps made from major agricultural byproducts, *Journal of Korea TAPPI* 46(3):50-57 (2014).
8. Pydimalla, M., Muthyala, B. R., and Adusumalli, R. B., Influence of temperature on kraft pulping of whole bagasse and depithed bagasse, *Sugar Tech* 21(6):1003-1015 (2019).
9. Wanrosli, W. D., Zainuddin, Z., Law, K. N., and Asro, R., Pulp from oil palm fronds by chemical processes, *Industrial Crops and Products* 25(1):89-94 (2007).
10. Jiménez, L., Serrano, L., Rodríguez, A., and Sánchez, R., Soda-anthraquinone pulping of palm oil empty fruit bunches and beating of the resulting pulp, *Bioresource Technology* 100:1262-1267 (2009).
11. Wise, L. E., Murphy, M., and D'adieco, A. A., Chlorite holocellulose, its fractionation and bearing on summative wood analysis and on studies on the hemicelluloses, *Paper Trade Journal* 122(2):35-43 (1946).
12. Oh, M. T. and Sung, Y. J., Study of rice husk pulping for utilization of rice husk fiber, *Journal of Korea TAPPI* 44(2):63-69 (2012).
13. Chen, W. H., Pen, B. L., Yu, C. T., and

- Hwang, W. S., Pretreatment efficiency and structural characterization of rice straw by an integrated process of dilute-acid and steam explosion for bioethanol production, *Biore-source Technology* 102(3):2916–2924 (2011).
14. Stevulova, N., Cigasova, J., Purcz, P., Schwarzova, I., Kačík, F., and Geffert, A., Water absorption behavior of hemp hurds composites, *Materials* 8(5):2243–2257 (2015).
 15. Pippo, W. A., Luengo, C. A., Alberteris, L. A. M., Garzone, P., and Cornacchia, Giacinto., Energy recovery from sugarcane-trash in the light of 2nd generation biofuels, Part 1: Current situation and environmental aspects, *Waste and Biomass Valorization* 2:1–16 (2011).
 16. González, Z., Rosal, A., Requejo, A., and Rodríguez, A., Production of pulp and energy using orange tree prunings, *Bioresource Technology* 102(19):9330–9334 (2011).
 17. Requejo, A., Peleteiro, S., Garrote, G., Rodríguez, A., and Jiménez, L., Biorefinery of olive pruning using various processes, *Bioresource Technology* 111:301–307 (2012).
 18. Lee, J. Y., Lim, G. B., Kim, S. Y., Park, J. H., Heo, Y. J., Kim, Y. H., Kim, Y. O., and Lee, S. R., Evaluation of the physical properties of kraft pulps made from major agricultural byproducts, *Journal of Korea TAPPI* 46(3):50–57 (2014).
 19. Sood, Y. V., Pande, P. C., Tyagi, S., Payra, I., Nisha, and Kulkarni, A. G., Quality improvement of paper from bamboo and hardwood furnish fiber fractionation, *Journal of scientific & Industrial Research* 64:299–305 (2005).
 20. Lee, J. Y., Lim, G. B., Kim, S. Y., Park, J. H., Kim, E. H., Sung, Y. J., Heo, Y. J., Kim, Y. H., Kim, Y. O., and Lee, S. R., Application evaluation of physical and strength properties of paperboard by kraft pulp mixing made from agricultural byproducts, *Journal of Korea TAPPI* 46(5):43–50 (2014).
 21. Smook, G. A., *Handbook for Pulp and Paper Technologists*, Ch. 7, pp. 96–100, Seoil Press, Seoul, Korea (2004).