

저농도 피루브산-염화콜린 공용용매 기반 증해액을 이용한 닥나무 인피섬유의 펄프화 연구

이철우¹, 이광섭², 류정용^{3†}, 최경화^{4†}

접수일(2022년 11월 22일), 수정일(2022년 12월 09일), 채택일(2022년 12월 12일)

A Study on Pulping of Paper Mulberry Bast Fiber Using the Cooking Liquor Based on Low-Concentration Pyruvic acid-Choline Chloride Deep Eutectic Solvent

Cheol Woo Lee¹, Kwang Seob Lee², Jeong-Yong Ryu^{3†} and Kyoung-Hwa Choi^{4†}

Received November 22, 2022; Received in revised form December 09, 2022; Accepted December 12, 2022

ABSTRACT

This study examined the possibility of pulping paper mulberry bast fibers using cooking liquor comprising mixing solvent of 10% of pyruvic acid-choline chloride (RC DES) and 90% of water. In particular, the effect of the cooking temperature on the pulping efficiency was investigated. The results confirmed that paper mulberry bast fiber can be cooked using a low-concentration PC DES cooking solution when cooking at a temperature of 100°C or higher. The screen yield of pulp fiber decreased as the cooking time increased from 110°C to 130°C. The reject, which was not fully cooked, also showed a decreasing pattern. In contrast, the delignification increased with increasing the cooking temperature.

Keywords: Deep eutectic solvent (DES), pyruvic acid, choline chloride, paper mulberry bast fiber, pulping, low-concentration DES, pulping efficiency

1 강원대학교 창강제지기술연구소(Changgang Institute of Paper Science and Technology, Kangwon National University), 전임연구원

2 강원대학교 창강제지기술연구소(Changgang Institute of Paper Science and Technology, Kangwon National University), 책임연구원

3 강원대학교 산림환경과학대학 목재종이과학부 종이소재과학전공(Department of Paper Science & Engineering, College of Forest and Environmental Sciences, Kangwon National University), 교수

4 강원대학교 창강제지기술연구소(Changgang Institute of Paper Science and Technology, Kangwon National University), 연구교수
† 교신저자(Corresponding Author): E-mail: bleaching@kangwon.ac.kr (Address: Changgang Institute of Paper Science and Technology, Kangwon National University, Chuncheon, Republic of Korea)

‡ 공동교신저자(Co-corresponding Author): E-mail: jyryu@kangwon.ac.kr (Address: Department of Paper Science & Engineering, College of Forest and Environmental Sciences, Kangwon National University, Chuncheon, Republic of Korea)

1. 서론

기후 변화에 대응하기 위한 정부의 탄소중립 정책은 경제 활동 즉 산업 공정에서 발생하는 온실가스를 감축하기 위해 산업 공정에서의 화석연료에 대한 의존도를 감소시키는 저탄소 경제 활동을 유도, 지원하는 것이다. 펄프·제지 산업은 발전, 철강, 화학, 전자재, 시멘트 등의 산업들과 함께 제조업에 속하는 산업으로 화석연료에 크게 의존하고 있어 다량의 온실가스를 배출하는 산업에 속한다. 한국제지연합회 자료에 의하면 국내 펄프·제지 산업에서 2021년 한 해 동안 소비한 에너지는 83,539,820 GJ로 6,474 천tCO_{2eq}(2021년)의 온실가스를 배출하였으며, 전력 및 폐기물에너지에 의한 발생량이 대부분으로 2020 국가 온실가스 인벤토리 보고서에 의하면 이산화탄소(CO₂)를 주로 배출하였다.^{1,2)} 이처럼 펄프·제지 산업은 에너지 집약적인 산업 중 하나로 정부의 온실가스 감축 정책에 대응하여 친환경적 산업환경으로의 전환이 필요하며, 이에 따라 친환경 소재 및 청정 생산 공정 개발이 요구되고 있다.

펄프·제지 산업은 상기 기술된 바와 같이 에너지 소비율이 높아 다량의 온실가스를 배출하지만, 지속 생산 가능한 생분해성의 리그노셀룰로오스 섬유 소재를 제조하고 활용하는 산업으로 현재 환경 오염의 원인으로 지목되고 있는 플라스틱 소재를 대체하기 위한 대안으로 떠오르고 있다. 이에 플라스틱을 대체할 수 있는 소재 개발과 함께 에너지 소비 및 석유기반 원료의 대체 등의 청정 생산 기술 개발에 힘쓰고 있다.

최근 들어 펄프 산업에서는 청정 생산기술의 한 방안으로 주 소재인 리그노셀룰로오스 섬유의 제조 즉 펄프화를 위해 대표적인 친환경 용매인 공용용매(deep eutectic solvents, DESs)를 적용하는 연구가 진행되고 있다.³⁻¹¹⁾ DESs는 2종류 이상의 수소결합이 가능한 물질들을 혼합하여 상온에서 공용시켜 제조하는 용매로 아미드, 유기산, 당, 알코올 등의 수소결합주개(hydrogen bond donor, HBD)와 4급 암모늄염 등의 수소결합받개(hydrogen bond acceptor, HBA)로 구성된다. 이들 DESs는 공용하는 물질들의 조성 및 비율에 따라 다양한 물리 화학적 특성을 가지기 때문에 'tailor-made solvent'로서 활용이 가능하여 리그노셀룰로오스 섬유 제조에 적용 가능성이 클 것으로 예상된다.³⁻⁶⁾ 또한 제조가 복잡하여 가격이 비싸 경제적으로 사용에 제한이 있는 이온성 용매(ionic

liquids, ILs)와 달리 제조가 용이하고 가격이 비교적 저렴하며, 생분해성, 비휘발성, 무독성 등 환경 및 인체에 무해한 청정 용매로 훌륭한 친환경 대체 용매라 할 수 있다.³⁻⁹⁾

리그노셀룰로오스 바이오매스의 추출 및 분리에 공용용매를 적용하기 위한 다양한 연구가 수행되고 있는데,³⁻¹¹⁾ 현재까지 연구된 바이오매스의 추출을 위한 공용용매들은 주로 유기산과 4급 암모늄염으로 제조된 용매들이었다. 그러나 이들 유기산 기반의 공용용매들은 강한 산성을 띠기 때문에 리그닌뿐만 아니라 셀룰로오스 성분까지 추출시켜 선택성이 낮은 것으로 보고된 바 있다. Jablonský 등⁸⁾은 젯산, 옥살산 등의 유기산 기반의 DESs를 이용하여 밀짚으로부터의 리그노셀룰로오스 물질들을 추출한 결과, 리그닌뿐만 아니라 홀로셀룰로오스 또한 추출되어 선택성이 낮다고 보고한 바 있다. 또한 Choi 등⁹⁾은 젯산과 염화칼린으로 제조된 공용용매를 이용한 목질계 바이오매스의 추출 연구에서 리그닌과 함께 홀로셀룰로오스가 상당량 추출되어 선택성이 낮음을 확인하였다. 현재까지의 공용용매 적용 연구들은 대부분 100%의 공용용매를 사용하여 수행되었다. 이에 페놀류 및 알칼리 등의 비 유기산 물질로 구성된 리그닌만 선택적으로 추출할 수 있는 공용용매를 탐색, 제조를 위한 연구와 함께 공용용매를 물에 혼합하여 과잉의 펄프화를 방지하는 연구를 진행해 오고 있다.

본 연구에서는 리그닌 추출 효율이 우수하다고 알려진 공용용매의 조성 물질인 젯산과 유사한 구조와 특성을 가지는 피루브산(pyruvic acid)을 이용한 공용용매 제조가 가능한지를 탐색하고, 피루브산 기반 공용용매와 물을 10:90의 비율로 혼합한 공용용매 농도가 낮은 증해 약품을 제조하여 증해 온도에 따른 닥나무 인피섬유의 증해가 가능한지를 탐색하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

2.1.1 닥나무 인피섬유

본 연구에서는 안동에서 구입한 국내산 백닥을 공시재료로 사용하였다. 구입한 닥나무 인피섬유의 리그닌 함량(클라손 리그닌)은 약 5%였다.

2.1.2 시약

공용용매 제조를 위한 공용성 시험 시약으로 카르복실산인 피루브산(pyruvic acid, C₃H₄O₃, 97%, guaranteed reagent, DaeJeong, Korea)과 4급 암모늄염 시약인 염화콜린(choline chloride, C₅H₁₄ClNO, 99%, guaranteed reagent, DaeJeong, Korea)와 베타인(betaine, C₅H₁₁NO₂, 98%, analytical reagent, DaeJeong, Korea)을 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 피루브산 기반 DES 제조를 위한 공용성 시험

젖산(lactic acid) 기반 공용용매는 리그닌을 추출시키는 공용용매로서 피루브산염의 발효 과정에서 생성된다. 포도당의 대사 산물로 알려져 있는 가장 단순한 알파 케토산인 피루브산은 젖산과 유사한 성질과 구조를 가지고 있어 4급 암모늄염인 염화콜린과 베타인과 공용될 가능성이 높을 것으로 판단되었다. 이에 본 연구에서는 피루브산 기반의 공용용매 제조가 가능한지를 평가하기 위해 Table 1에 제시된 조건들로 피루브산과 2종의 4급 암모늄염 시약을 혼합, 교반하여 각 조성별 공용성을 육안 평가하였다.

2.2.2 닳나무 인피섬유 증해

공용성 시험을 통해 제조한 피루브산 기반 공용용매

(PC 2:1)를 이용한 닳나무 인피섬유의 증해를 위해 먼저 백닥 시료를 약 30 mm 길이로 재단하였다. 재단한 백닥 칩을 유리 광구병에 넣고, 10:90 비율로 DES와 물을 혼합한 증해 용매를 첨가한 후 50℃의 항온수조에서 30분 동안 선 팽윤처리(pre-swelling treatment)하여 주었다. 이후 Table 2의 조건으로 오일 베스를 이용하여 닳나무 인피섬유를 대기압 하에서 증해하였으며, 증해 시 광구병에 냉각기를 연결하여 고온 조건에서 공용용매 증해액 내 수분의 휘발을 방지하였다.

2.2.3 증해 후 총 수율 분석

증해 후 닳나무 인피섬유의 총 수율을 분석하기 위해서 진공 여과장치와 뷰후너 깔때기를 이용하여 흑액을 여과, 제거하고, 증류수로 세척한 후 105℃의 건조기에서 건조하여 무게를 측정하고, Eq. 1에 따라 증해 후 총 수율(%)을 계산하였다. 또한 증해 후 미처리 섬유인 리젝트를 포함한 섬유 시료를 서머빌 스크린(Somerville screen, Korea Special machinery & Const, Co, Korea)을 이용하여 정선 펄프 및 미증해 리젝트로 분급한 후, 105℃의 건조기에서 건조하여 각 시료의 무게를 측정하고, Eq. 1에 따라 증해 후 정선 수율(%) 및 리젝트 수율(%)을 계산하였다.

$$Yield\ or\ Reject\ (\%) = \frac{B}{A} \times 100 \quad [1]$$

Table 1. Exploration of manufacturing possibility of DESs using pyruvic acid, choline chloride and betaine (visual analysis)

Sample name	DES composition	Molar ratio	Temp. (°C)	Time (min.)
PB 1:1	Pyruvic acid : Betaine	1:1	70	60
PB 2:1	Pyruvic acid : Betaine	2:1	70	60
PC 1:1	Pyruvic acid : Choline chloride	1:1	70	60
PC 2:1	Pyruvic acid : Choline chloride	2:1	70	60

Table 2. Cooking condition of paper mulberry bast fiber using DES

Conditions		Contents
Mixing ratio of DES to water (DES : Water)		10:90
Concentration of chip (% , w/w)		7
Pre-swelling conditions	Temperature (°C)	50
	Time (min.)	30
Cooking conditions	Temperature (°C)	100, 110, 120, 130
	Time (hours)	2

여기서, A: 증해 전 닥나무 인피섬유의 전건무게 (g), B: 총수율의 경우 증해 후 리젝트 포함 섬유 무게, 정선수율의 경우 리젝트 제외 섬유 무게, 리젝트의 경우 리젝트의 전건무게 (g).

2.2.4 펄프 패드의 광학적 특성 분석

DES 증해 조건에 따른 탈리그닌율을 간접적으로 비교 분석하기 위해 정선 섬유 패드를 제조하고, Elrepho 분광 분석기(L&W, Sweden)를 이용하여 각 정선 펄프 패드 시료의 백색도 및 색도 등을 측정하였다. 일반적으로 카파값이 감소할수록 즉 탈리그닌화율이 높을수록 펄프 백색도는 증가한다.^{12,13)}

3. 결과 및 고찰

3.1 피루브산 기반 DES 제조

피루브산과 2종의 4급 암모늄염 시약(염화콜린, 베타인)의 공용성을 평가한 결과, Table 3에 나타내었다. 피루브산과 베타인에 대한 공용성 실험 결과, 피루브산 2몰과 베타인 1몰을 70℃의 온도에서 1시간 동안 혼합 교반한 경우 점성을 가지는 옅은 노란색을 띠는 투명한 공용용매가 제조되었으며(PB 2:1), 1:1의 몰비율로 혼합한 경우에는 부분적으로 용매화되었다. 피루브산과 염화 콜린의 경우에도 베타인과 마찬가지로 2:1의 몰비율로 혼합 경우 옅은 노란색을 띠는 투명한 공용용매 제조가 가능하였으며(PC 2:1), 1:1의 몰비율로 혼합 교반한 경우 부분적으로 용매화되는 결과를 보였다. PB 2:1과 PC 2:1 공용용매 모두 점성을 가지는 공용용매로서 PB 2:1이 PC 2:1보다 상대적으로 높은 점성을 가졌다. 한편 온도를 높이거나 반응시간을 높일 경우 피루브산 기반 공용용매의 변색이 발생하므로 이에 대한 주의가 필요하다.

본 연구에서는 닥나무 인피섬유의 증해를 위한 공용용매로 피루브산 기반 공용용매 중 상대적으로 점성이 낮은 공용용매인 PC DES(PC 2:1)를 제조하여 사용하였다.

3.2 피루브산 기반 DES의 닥나무 인피섬유에 대한 증해효율

PC DES(PC 2:1) 10%와 물 90%를 혼합한 저농도 PC DES 기반 증해액을 이용하여 닥나무 인피섬유를 증해한 결과, Fig. 1에서 보는 바와 같이 펄프 섬유 제조가 가능함을 확인하였으며, 이들 증해 특성은 증해 온도에 의해 영향을 받는 것으로 나타났다.

증해 온도에 따른 증해효율을 비교하기 증해 온도 조건에 따른 수율(총수율, 정선수율) 및 미증해 리젝트율을 분석한 결과를 Figs. 2와 3에 나타내었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 100℃에서 증해한 경우의 총 수율이 가장 높았으나, Fig. 3에서 볼 수 있듯이 미증해 리젝트 함량이 27.67%로 높게 나타났다. 따라서 110℃ 이상의 조건에서 닥나무 인피섬유의 효율적인 증해가 가능할 것으로 판단된다. 110℃에서 130℃ 사이의 증해 온도 조건에 따른 정선 수율을 살펴보면 각각 53.69%, 53.10%, 50.97%로 110℃에서 증해한 경우의 증해 효율이 가장 높았다. 한편 리젝트 함량의 경우에도 110℃에서 증해한 경우 4.08%로 가장 높게 나타났는데, 이는 증해 온도가 낮을수록 공용용매에 의한 리그닌 닥나무 인피섬유의 추출율이 상대적으로 낮음을 가리킨다.

유기산 기반 공용용매에 비해 상대적으로 pH가 높은 페놀류 기반 공용용매(Resorcinol-choline chloride 1:1)와 물의 비율을 50:50으로 혼합한 증해액을 이용하여 온도 121℃, 압력 0.12 MPa의 조건에서 닥나무 인피섬유를 증해한 이전 연구¹⁴⁾에서와 유사한 수율(53.97%)의 펄프를 얻을 수 있었으며, 이와 같은 결과들로 볼 때

Table 3. Exploration results of manufacturing possibility of DESs using pyruvic acid, choline chloride and betaine (visual analysis)

Sample name	DES composition	Molar ratio	Eutectic soluble degree
PB 1:1	Pyruvic acid : Betaine	1:1	Soluble partly
PB 2:1	Pyruvic acid : Betaine	2:1	Eutectic soluble (light-yellowish viscous liquid)
PC 1:1	Pyruvic acid : Choline chloride	1:1	Soluble partly
PC 2:1	Pyruvic acid : Choline chloride	2:1	Eutectic soluble (light-yellowish viscous liquid)

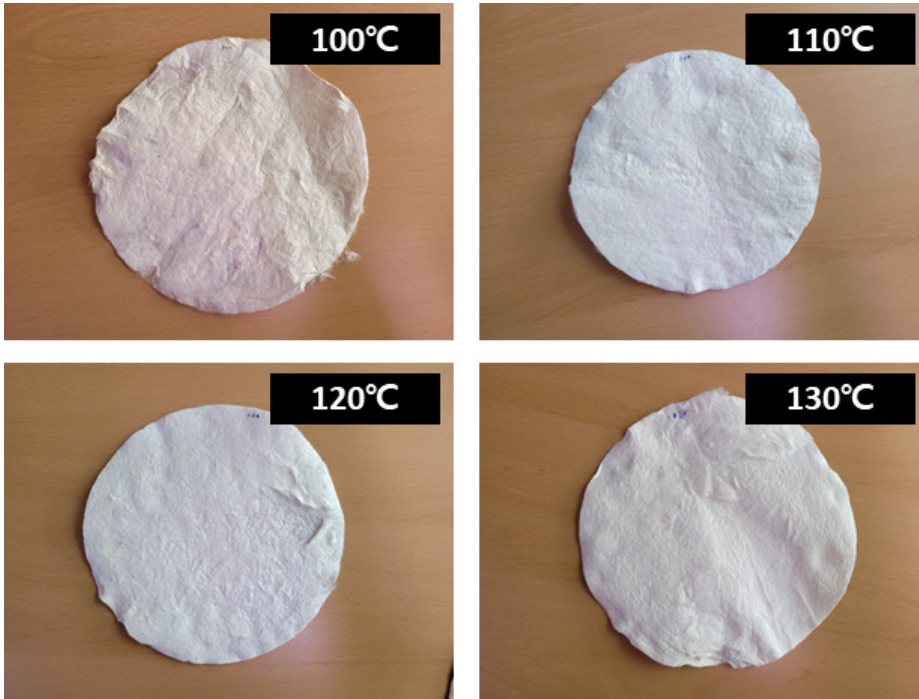


Fig. 1. Pictures of each pulp fiber sample that obtained by cooking with low-concentration PC DES at different temperature.

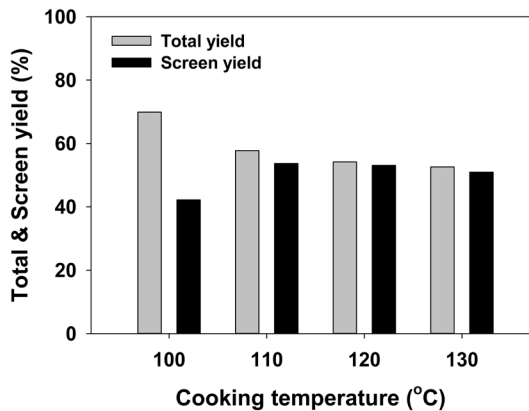


Fig. 2. Change of total and screen yields according to cooking temperature during low-concentration PC DES pulping.

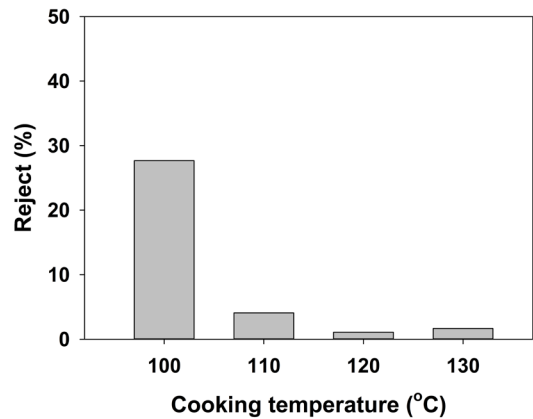


Fig. 3. Change of reject according to cooking temperature during low-concentration PC DES pulping.

선택성이 낮은 유기산 공용용매의 경우 물과 혼합하여 비율을 낮추어 사용할 경우 증해 시 다투나무 인피섬유의 손실을 방지할 수 있는 것으로 판단된다.

3.3 피루브산 기반 DES 펄핑 시 증해 온도별 펄프 패드의 광학적 특성

다나무 인피섬유 증해 시 리그닌 제거율을 간접적으로 평가하기 위해 각 조건에 따라 증해 후 얻어진 펄프 섬유 시료들을 이용하여 패드를 제조하고 백색도와 색도(L*,

a^* , b^*)를 분석한 결과는 Figs. 4-7과 같다. 그림에서 보는 바와 같이 증해 온도의 증가와 함께 백색도 및 L^* 값은 증가하였으며, a^* 값과 b^* 값은 감소하여 증해 온도가 증가함에 따라 착색물질인 리그닌이 보다 더 많이 제거되었음을 알 수 있었다. 증해 온도가 100℃에서 120℃로 증가함에 따라 백색도와 L^* 값은 각각 13.17%와 4.48% 증가하였으며, a^* 값과 b^* 값은 각각 0.44%와 5.13% 감소하였다. 이와 같은 결과는 상기 기술된 바와 같이 증해 온도가 증가됨에 따라 리그닌의 추출효율이 높아진데서 기인한 결과로 판단된다. 증해 온도에 따른 탈리그닌율의 증가 경향은 일부 연구자들의 다양한 목재 및 비목재 섬유소의 소다 증해, 크라프트 증해, 산성

아황산 증해 연구결과들과도 일치한다.¹⁵⁻¹⁸⁾

증해 온도별 정선 수율과 정선 섬유 패드의 광학적 특성 분석 결과들로 볼 때 저농도 PC DES를 이용한 닥나무 인피섬유의 증해 온도는 120℃가 적합한 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 물과 혼합한 저농도의 유기산 기반 공용용매(피루브산-염화칼린 2:1) 증해액을 이용하여 닥나무 인피섬유의 증해가 가능한지를 평가하고자 증해 온도를

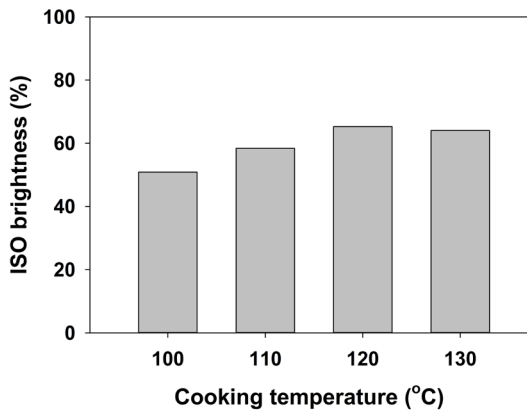


Fig. 4. Change in brightness of pulp pad according to cooking temperature during low-concentration PC DES pulping.

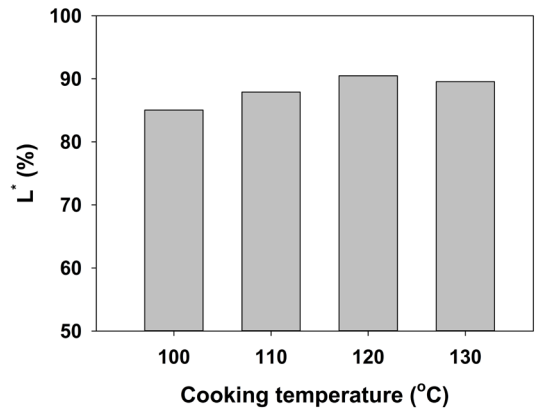


Fig. 5. Change in L^* value of pulp pad according to cooking temperature during low-concentration PC DES pulping.

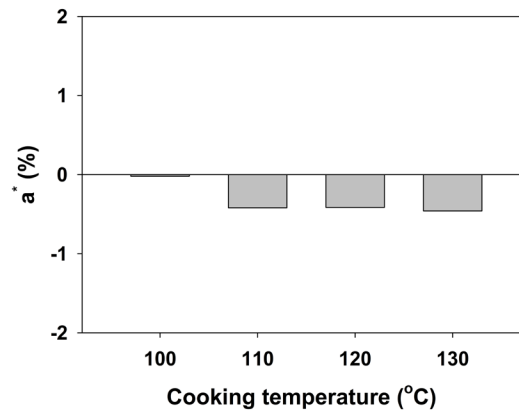


Fig. 6. Change in a^* value of pulp pad according to cooking temperature during low-concentration PC DES pulping.

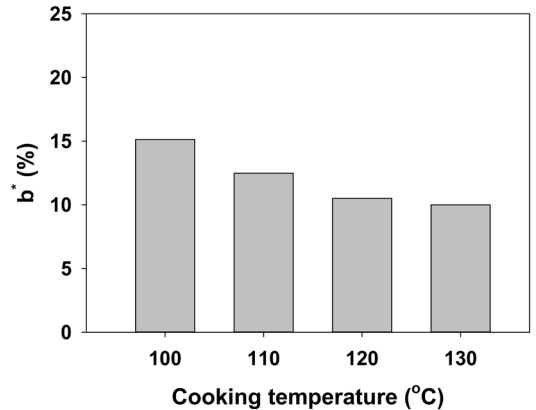


Fig. 7. Change in b^* value of pulp pad according to cooking temperature during low-concentration PC DES pulping.

달리하여 다펜유 인피섬유 증해 효율을 비교 분석하였다.

실험 결과, 110℃ 이상의 증해 온도로 증해할 경우 저농도 PC DES 증해액을 이용하여 다펜유 인피섬유의 증해가 가능함을 확인하였다. 증해 온도에 따른 정선 수율은 온도가 증가할수록 감소하여 110℃에서의 정선 수율이 가장 높았다. 한편, 정선 펄프 패드의 광학적 특성은 백색도와 L*값의 경우 120℃에서 가장 높은 값을 가졌으며, a*값과 b*값은 증해온도 증가에 따라 감소되었다. 이러한 결과로 볼 때 저농도 PC DES 기반의 다펜유 인피섬유 증해 시 120℃에서 증해하는 것이 적합할 것으로 판단된다.

사 사

이 성과는 2019년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (NRF-2019R1A2C1009096).

Literature Cited

1. Korea Paper Association, Status of energy consumption and greenhouse gas emission in Korean Pulp And Paper Industry, 2022 Annual report (2022).
2. Greenhouse Gas Inventory & Research Center of Korea in Ministry of Environment, 2021 National Greenhouse Gas Inventory Report of Korea (2022).
3. Francisco, M., van den Bruinhorst, A., and Kroon, M. C., New natural and renewable low transition temperature mixtures (LTTMs): Screening as solvents for lignocellulosic biomass processing, *Green Chemistry* 14:2153–2157 (2012).
4. Kroon, M. C., Francisco, M., and van den Bruinhorst, A., Pretreatment of lignocellulosic biomass and recovery of substituents using natural deep eutectic solvents/compound mixtures with low transition temperatures, *US 14/391,165* (2014).
5. Kumar, A. K., Parikh, B. S., and Pravakar, M., Natural deep eutectic solvent mediated pretreatment of rice straw: Bioanalytical characterization of lignin extract and enzymatic hydrolysis of pretreated biomass residue, Online version, *Environmental Science and Pollution Research* (2015).
6. Domínguez de María, P., Recent trends in (ligno)cellulose dissolution using neoteric solvents: Switchable, distillable, and bio-based ionic liquids, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 89(1):11–18 (2014).
7. Zhang, Q., Benoit, M., De Oliverial Vigier, K., Barrault, J., and Jérôme, F., Green and inexpensive choline-derived solvent for cellulose decrystallization, *Chemistry—A European Journal* 18(4):1043–1046 (2012).
8. Jablonský, M., Škulcová, A., Kamenská, L., Vrška, M., and Šima, J., Deep eutectic solvents: Fractionation of wheat straw, *BioResources* 10(4):8039–8047 (2015).
9. Choi, K. H., Lee, C. W., Lee, M. K., and Ryu, J. Y., A study for evaluating applicability of deep eutectic solvent in a lignin extraction, *Proceedings of Spring Conference of the Korea Technical Association of the Pulp and Paper Industry*, 22 (2018).
10. Choi, K. H., Lee, C. W., Lee, K. S., and Ryu, J. Y., Exploring deep eutectic solvents for the extraction of lignocellulosic materials (II)—Extraction test for lignin- and cellulose-based standard materials-, *Journal of Korea TAPP* 53(3):29–35 (2021).
11. Satlewal, A., Agrawal, R., Bhagia, S., Sangoro, J., and Ragauskas, A. J., Natural deep eutectic solvents for lignocellulosic biomass pretreatment: Recent developments, challenges and novel opportunities, *Biotechnology Advances* 36(8):2032–2050 (2018).

12. Brogdon, B. N., Relationship between brightness and kappa number of softwood pulps treated with chlorine dioxide delignification sequences, *Tappi Journal* 14(3):29-38 (2014).
13. Tormund, D., Brännvall, E., Bäckström, M., and Olm, L., Delignification and bleaching response of earlywood and latewood, *Journal of Wood Chemistry and Technology* 26(4):325-337 (2006)
14. Choi, K. H., Lee, C. W., Lee, K. S., and Ryu, J. Y., A study on pulping of paper mulberry bast fiber using deep eutectic solvent based on resorcinol-choline chloride, *Journal of Korea TAPP* 53(6):39-46 (2021).
15. Shahzad, M. A., Effect of temperature and time on acid sulfite cooking for dissolving pulp, Master's thesis, Karlstad University, Sweden (2012).
16. Ghazy, M. B. M., Effect of temperature and time on the kraft pulping of Egyptian bagasse, *International Journal of Science and Research* 5(2):179-184 (2016).
17. Tran, A., Effect of cooking temperature on kraft pulping of hardwood, *Tappi Journal* 1(6):13-19 (2002).
18. Nagieb, Z. A., Effect of temperature on the soda and kraft cooking of corn stalks, *Journal of Applied Polymer Science* 31(6):1609-1617 (1986).