

왕겨의 고도활용을 위한 왕겨섬유 및 천연실리카의 분리 및 정제기술 개발

(Development of fractionation and purification
technology of rice hull fiber and natural silica for
value added utilization of rice hull)

충남대학교

농림수산식품부

제 출 문

농림수산식품부 장관 귀하

이 보고서를 “왕겨의 고도활용을 위한 왕겨섬유 및 천연실리카의 분리 및 정제기술 개발” 과제의 보고서로 제출합니다.

2012년 6월 30 일

주관연구기관명 : 충남대학교

주관연구책임자 : 성 용 주

연 구 원 : 오 민 택

연 구 원 : 김 동 섭

연 구 원 : 이 영 주

연 구 원 : 정 웅 기

연 구 원 : 홍 해 은

연 구 원 : 김 동 성

연 구 원 : 이한바로

연 구 원 : 최 송 규

연 구 원 : 한 상 우

연 구 원 : 피 덕 원

연 구 원 : 신 수 정

연 구 원 : 조 남 석

협동연구기관명 : 카이스트

협동연구책임자 : 박 승 빈

연 구 원 : 정 대 수

연 구 원 : 김 동 수

요 약 문

I. 제목 : 왕겨의 고도활용을 위한 왕겨섬유 및 천연실리카의 분리 및 정제기술 개발

II. 연구개발의 필요성 및 목적

1. 연구개발의 필요성

- 지구환경보전 및 자원의 효율적 이용을 기반으로 한 지속가능한 성장에 대한 사회적 관심과 중요성은 더욱 커지고 있음.
- 재생가능한 자원인 바이오매스의 활용 기술개발 및 고부가가치화는 전 세계산업에 큰 영향을 미칠 수 있는 필수적인 녹색기술로 국내외에서 집중적인 연구개발이 이루어지고 있음.
- 특히, 농축산부산물 또는 식품산업부산물 등 폐기성 바이오매스 자원의 고도활용은 환경적인부분과 자원적인 부분을 모두 해결하는 중요한 핵심기술로 떠오르고 있음.
- 국내에서 발생하는 농수산·식품산업 부산물 중 가장 대표적인 것이 왕겨라고 할 수 있는데 특히, 동아시아에서 가장 중요한 주식으로 애용되는 벼는 전 세계적으로 연간 약 5억 6천 만톤 정도 생산되고 있고, 국내의 경우에는 2008년 기준으로 484만톤 정도가 생산됨. 이중 왕겨는 벼의 무게비로 약 20 %를 차지함으로써 매년 약 100만톤 정도가 발생되고 있음.
- 국내 발생 왕겨의 경우 미곡종합처리장을 중심으로 집중적으로 발생되어 원료의 관리 및 이송 등의 측면이 우수할 뿐만 아니라 계절의 영향 이 지속적으로 발생됨으로써 자원의 수급에서도 매우 우수한 바이오매스 자원임.
- 실제 왕겨는 외피가 규소로 치밀하게 피복되어 부식되기 어려울 뿐만 아니라 마모성이 높고, 부피가 크고, 자체 영양소가 적은 특성 등 사료 및 공업용 원료로의 사용에 적절하지 않은 특성들을 가지고 있어서 고도활용을 위한 국내외의 집중적인 연구개발에도 불구하고 축사의 깔개 등 저급한 용도로 활용되고 있음.
- 기존의 왕겨활용을 위한 연구개발들은 왕겨 내 주요성분 즉 무기물 실리카와 유기물

리그노셀룰로오스를 분리 하여 각각의 경우에 맞는 적용을 하여 활용가치의 극대화를 꾀하기 보다는 하나의 구성성분 만을 주목적으로 개질하여 활용하는 방안으로 이루어져 왔음.

- 예를 들어 왕겨의 유기물을 활용하고자 하는 왕겨활성탄, 왕겨펠릿제조 연구개발 또는 왕겨실리카를 활용하고자 하는 왕겨연소 후 왕겨실리카 제조기술개발 등은 실제 목표로 하지 않은 구성물질 즉 유기물 또는 왕겨실리카에 의해서 최종 제품의 품질저하가 발생하고 또 생산과정에서의 다른 자원이 손실되는 경우 등을 피할 수 없었음.
- 이에 본 연구에서는 최근의 바이오리파이너리(Bio-Refinery) 원리를 바탕으로 왕겨내 존재하는 물질, 특히 왕겨의 외피에 집중적으로 존재하는 천연실리카를 추출하는 기술과 추출 후 잔류물 중의 왕겨섬유를 분리하는 기술 및 분리된 왕겨섬유의 개질을 통한 활용성을 극대화하는 기술들을 개발하여 통합적인 왕겨자원의 활용기술을 개발하고자 함.
- 이러한 기술의 개발은 왕겨 자원의 통합적 활용을 가능하게 함으로써 경제적인 측면에서 더욱 산업화 가능성이 높은 기술도대를 마련할 수 있으므로 국내 대표적인 농산부산물의 활용가치를 더욱 높일 수 있고 관련 산업의 발전을 이끌어낼 수 있음.

2. 연구개발의 목적

본 연구개발은 현재까지 축사깔개 등의 저급원료로 활용되고 있는 왕겨의 고도활용을 통하여 쌀산업의 부가가치 증대 및 자원순환형 저탄소 체제 구축에 기여하고자 왕겨의 바이오리파이너리 기술개발을 통해 왕겨섬유, 천연실리카 등의 고부가가치 자원 분리기술 확보하는 것을 최종 목표로 함.

이를 위한 단계별 연구목표는 다음과 같다.

- 왕겨이용 효율화를 위한 전처리기술 및 왕겨성분별 통합적 분리기술 개발
- 왕겨실리카의 특성분석 및 석출조건에 따른 활용성 평가
- 왕겨섬유의 개질기술 및 왕겨섬유 활용기술 개발
- 고순도 실리콘 제조를 위한 왕겨실리카 개질 기술 개발

Ⅲ. 연구개발 내용 및 범위

1. 왕겨성분별 통합적 분리기술개발 연구

- 왕겨 처리효율 증가를 위한 왕겨의 형태적 특성 조절기술 개발
- 왕겨 성분별 통합적 분리를 위한 증해기술
- 적정적용조건 및 효율극대화 공정조건 탐색

2. 왕겨실리카 특성분석 및 활용성평가 성분별 통합적 분리기술개발 연구

- 왕겨실리카 석출 및 정제 기술
- 왕겨처리 공정별 분리된 왕겨실리카 특성평가
- 왕겨실리카 석출조건에 따른 실리카 구조변화 평가

3. 왕겨섬유 개질 및 활용기술 개발

- 왕겨섬유 특성분석 및 효율적 분리기술개발
- 왕겨섬유 적용성 향상을 위한 섬유개질 기술개발
- 왕겨유래 셀룰로오스 활용을 위한 고순도 셀룰로오스 제조기술 개발

4. 고순도 실리콘 제조를 위한 왕겨실리카 개질기술개발

- 왕겨실리카로부터 금속실리콘 제조 조건 도출
- 금속 실리콘의 순도향상을 위한 왕겨실리카 처리 조건 연구

IV. 연구개발결과

| 연구내용 | 연구결과 |
|-----------------------------|---|
| - 왕겨의 형태적 특성 조절을 위한 전처리기술개발 | ◎ 스팀팽화처리 및 자기가수분해 처리에 의한 왕겨의 특성변화 평가 - 스팀팽화 처리에 의한 왕겨의 조직의 연화로 알칼리 침지시 실리카 석출효율 증대함 |
| | ◎ 왕겨의 스팀팽화 전처리에 의한 왕겨성분분리 효율변화 평가 - 스팀팽화는 기계적 해리시 왕겨섬유 분리효율을 증대시키나 왕겨 섬유 완전한 해리는 가져오지 못함. |
| | ◎ 왕겨성분별 분리를 위한 왕겨자기가수분해 기술개발 및 적용평가 - 자기가수분해 조건에 따라 왕겨섬유의 분리효율은 상승시킴 - 산성화에 따른 실리카 용해성 저하확인 |
| | ◎ 저에너지 공정기술개발을 위한 왕겨침지 및 기계적 해리 기술 적용성 평가 - 알칼리 침지 등에 의한 기계적 해리특성 개선 - 왕겨의 외피부분은 미해리되어 분리됨. |
| - 왕겨성분별 통합적 분리기술 개발 | ◎ 왕겨의 알칼리 증해처리에 의한 실리카 및 리그닌 용해기술과 이를 통한 왕겨섬유의 분리기술확보 - NaOH 기반 알칼리 처리에 의한 왕겨실리카의 용해로 왕겨섬유에 잔류 실리카는 1% 미만 |
| | ◎ 촉매제 첨가에 따른 왕겨성분별 분리효율증대 효과 분석 및 적용 기술개발 - 귀논류 촉매의 미량 첨가에 의해 리그닌 분해효율 증대효과 확인 - 왕겨외피의 리그닌 분해 증대에 의한 실리카 분해효율도 증대 |
| - 통합공정 조건별 특성파악 및 최적화 | ◎ 알칼리 증해 종류에 따른 왕겨섬유 수율변화 및 섬유특성변화 평가 - NaOH 증해 및 황을 적용한 크라프트 증해 효율 비교 시 크라프트 증해에서 왕겨섬유의 수율향상 및 강도개선 |
| | ◎ 통합적 분리공정의 조건별 영향분석 및 효율변화 분석을 통한 최적 공정조건 도출 - 증해액 활용을 고려한 NaOH 증해조건 확립 |
| | ◎ 공정조건에 따른 왕겨실리카 용해 특성 평가 및 왕겨실리카 석출 조건 분석 - 증해액으로부터 왕겨실리카의 석출을 위한 pH 조절기술 개발 |

| 세부연구목표 | 연구결과 |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> - 왕겨처리공정별 분리된 왕겨실리카 특성평가 및 공정조건에 따른 실리카 용해 특성 평가 | <ul style="list-style-type: none"> ◎ 왕겨로부터 알칼리 처리로 인한 추출된 증해액으로부터 실리카를 추출하는 방법 및 왕겨의 산 처리 공정 후 열처리를 통해 실리카를 추출하는 방법을 개발하고 이에 따른 실리카의 특성변화 분석평가 - 왕겨실리카 석출후 washing 처리를 통해 증해액의 유기물은 왕겨실리카와 물리적 결합을 하고 있음을 확인 - 석출 왕겨실리카의 비결정질 구조 확인 |
| <ul style="list-style-type: none"> - 실리카 용해극대화 및 분리 실리카 특성 조절을 위한 공정조건 도출 | <ul style="list-style-type: none"> ◎ 왕겨로부터 실리카를 제조하는 방법에 있어서 열처리시키는 온도에 따라 얻어진 실리카의 특성을 다양한 분석기법을 통하여 조사하여 최적 처리 온도조건 도출 - 왕겨실리카의 고순도화를 위해 잔류Carbon 제거위한 열처리기술개발 |
| <ul style="list-style-type: none"> -왕겨실리카 석출 및 정제기술 | <ul style="list-style-type: none"> ◎ 왕겨 증해 흑액으로부터 왕겨석출을 위한 공정 조건도출 - pH 조절 및 Washing 적용조건 도출 |
| | <ul style="list-style-type: none"> ◎ 석출된 왕겨실리카의 세척기술 적용 및 최종 왕겨실리카 분말의 산처리기술 적용 평가 - 왕겨 실리카의 금속불순물의 제거를 위한 산처리 기술개발 - 잔류 Carbon의 제거 등을 위한 열처리기술 개발 - 열처리시 750 °C이상의 온도에서 왕겨 실리카의 초기 다공성 형태가 크게 변하면서 primary particle의 응집이 발생하는 것을 확인 - 600 °C 이상의 열처리에서 왕겨실리카내 잔류 Carbon의 완전한 제거 확인을 통해 최적 열처리 온도 도출 |
| <ul style="list-style-type: none"> - 고순도실리콘 제조를 위한 왕겨실리카 개질 기술 개발 | <ul style="list-style-type: none"> ◎ 마그네슘을 이용한 금속환원법의 최적 조건 도출 - 마그네슘 환원반응을 통해 왕겨유래 실리콘 제조 |
| | <ul style="list-style-type: none"> ◎ 왕겨 유래 실리콘의 순도 및 구조적 특성평가 - 산처리기술과 열처리 기술의 적용을 통해 3N급의 99.97 % 고순도 실리카 제조 확인 - 고순도 실리카의 마그네슘 환원공정을 통해 3N급 99.98% 고순도 금속 실리콘 제조 - 왕겨 유래 실리콘 제조시 실리카의 불순물 및 미반응 실리카의 제거를 통한 다공성 실리콘 제조가능 확인. |

| 세부연구목표 | 연구개발 수행내용 및 결과 |
|---------------------------------|---|
| - 왕겨섬유 활용성을 고려한 왕겨섬유분획 기술 | <ul style="list-style-type: none"> ◎ 왕겨의 알칼리 침지 및 기계적 처리에 의한 왕겨섬유 분리 특성 및 분획기술 적용을 통한 미세분 등의 발생현황 평가 |
| - 왕겨섬유적용성 향상을 위한 섬유개질 기술 | <ul style="list-style-type: none"> ◎ 화학적 처리공정으로 오존 등의 처리를 통한 왕겨섬유 내 잔류리그닌의 제거와 함께 백색도 및 강도 향상 기술 확보 - 왕겨섬유 개질을 위한 오존처리 조건 및 다단 표백 공정 적용기술개발 및 효과 확인 |
| | <ul style="list-style-type: none"> ◎ 기계적 섬유개질 기술인 고해에 의한 왕겨섬유의 특성변화 및 이에 따른 초지적성 평가 - 고해처리에 의한 왕겨섬유기반 종이제품의 강도향상 |
| | <ul style="list-style-type: none"> ◎ 왕겨섬유의 벌크 향상 효과를 유지하면서 상대적으로 감소되는 종이의 강도적 특성을 보완하기 위한 지력증강제 투입실험을 실시하여 강도보완효과 확인. - 왕겨섬유적용에 따른 포장용 골판지의 벌크향상 및 지력증강제의 보완투입에 따른 강도 유지기술개발 |
| - 왕겨유래 셀룰로오스 활용 고순도 셀룰로오스 소재 제조 | <ul style="list-style-type: none"> ◎ 왕겨섬유의 불순물제거 및 셀룰로오스 추출을 위한 오존처리 공정 및 다단표백 공정 영향분석 - 오존의 2단 표백을 통해 잔류 리그닌 0.5 % 미만 셀룰로오스 추출 - 염소 및 과수의 다단표백 적용시 잔류리그닌 0.3 %미만 셀룰로오스 추출 |
| | <ul style="list-style-type: none"> ◎ 왕겨셀룰로오스 순도 및 구조 분석을 통한 최적 왕겨섬유 처리공정도출 - 오존처리의 경우 셀룰로오스 중합도를 낮추는 효과확인 - 고 중합도의 왕겨셀룰로오스 추출을 위한 정제기술 개발 |
| | <ul style="list-style-type: none"> ◎ 왕겨셀룰로오스의 순도향상을 위한 산/알칼리 후처리 공정기술 평가 및 최적 기술 도출 - 고부가가치 용도의 왕겨유래 고순도(98%) 알파셀룰로오스 추출을 위한 처리기술 개발 |

V. 연구성과 및 성과활용 계획

1. 기술적인 측면

- 본 연구개발을 통해 왕겨의 통합적활용을 위한 바이오리파이너리 기반 왕겨섬유 및 고순도 실리카의 제조기술이 확보함 (관련 특허등록/출원 및 관련 논문 발표)
- 왕겨섬유의 특성 및 개질기술의 개발과 이를 바탕으로 한 제지적용성 평가하여 벌크 향상 등의 기능성 원료로 활용기술 확보 (관련 특허등록 및 관련 논문 발표)
- 왕겨로부터 고순도의 실리카 및 실리콘을 제조하는 기술을 확보하고 각 단위조작별로 왕겨 유래 실리카/실리콘의 특성 변화를 분석하였음(관련 특허등록 및 관련 논문 발표)
- 왕겨섬유로부터 고순도 셀룰로오스 소재의 추출기술을 개발하였고 각 정제기술에 따른 영향과 특성변화를 분석하였음.(관련 논문 발표)
- 왕겨와 같은 농산부산물의 고도활용을 위한 다양한 전처리기술의 적용성 평가자료의 확보 및 관련 기술들의 영향성 자료를 확보함으로써 향후 관련 연구개발의 기반자료를 확보함.
- 왕겨유래 실리카 및 실리콘의 구조 및 특성에 대한 면밀한 검토를 통해 이차전지의 음극소재 등과 같은 새로운 용도로서의 활용 가능성을 확인하였고 이를 통해 새로운 기술개발 가능성을 확인함.
- 실리카와 같은 광물성 자원을 재생가능한 바이오매스 자원으로부터 추출하는 기술개발을 통해 향후 다양한 광물성 자원을 순환형 바이오매스 자원으로부터 확보하는 기술의 초석을 마련함.

2. 경제적·산업적 측면

- 국내 본 연구개발을 기반으로 국내 지역별로 존재하는 미곡종합처리장과 연계된 소규모 제조 기기 및 공정기술을 개발한다면 왕겨의 고부가가치화가 가능할 것으로 판단되고 이에 따라 관련 쌀 산업의 소득 향상을 가져올 것으로 예상됨.
- 왕겨섬유의 수입 펄프자원 대체를 위한 용도로 활용함으로써 종이제품의 기능성과 친환경성을 증대시키며 동시에 수입대체에 의한 외화 절감과 국내 부존 자원의 활용 등의 기대효과를 가질 것으로 예상됨.
- 왕겨섬유를 기반으로 고순도의 셀룰로오스 소재를 추출할 수 있음을 본 연구개발을 통해 확인하였고 이를 바탕으로 한 셀룰로오스 추출 상용 프로세스를 개발하여 현재 수입에 의존하고 있는 고부가가치 셀룰로오스 원료의 수입대체가 가능할 것으로 판단됨.
- 본 연구개발을 통해 왕겨를 기반으로 3N급 고순도의 실리카 및 실리콘의 제조가 가능함을 확인하였는데 이러한 초순도 실리카는 세계 시장에서 수요가 계속적으로 증가하고 있는 하이테크 제품으로 광학, 전자공학, 식품 산업에 사용됨. 그러나 현행 기술로는 실리카 정제 공정이 고가인 관계로, 제품 가격이 아주 높은 상황임. 따라서 향후 고부가가치 소재로서 경제성을 확보할 수 있을 것으로 예상됨.

SUMMARY

Recently, social concerns and the importance of 'green growth' and 'renewed energy technology' have increased, which resulted from the increase in the cost of fossil fuels and climate change. One of the critical technologies for accomplishing 'green growth' is the recycle of waste products generated through manufacturing processes. And the globally increasing concern of environment and the more strict regulation about the environment such as forest reservation resulted in the shortage of natural resource, especially wood. But the increasing use of the natural materials such as paper and paper grade increase greatly the demand of alternative to wood pulp, for example non-woody biomass.

In Korea, one of the largest agricultural residue is rice husks, which are generated from the production of rice. Rice is cultivated in more than 75 countries in the world and the worldwide annual rice production amounts to approx. 422 million metric tons, of which about 20% is rice husk. The significant amount of rice hull are continuously come out from many RPCs(Rice Processing Complexes) in KOREA and various applications of the rice hull have been studied and suggested. But, the proper and high value added utilization way of rice hull is still very urgent topic. Since rice hull has very low bulk density, high ash content, abrasive character and poor nutritive value, the use of rice hull has been limited such as chicken litter or animal roughage. If the rice hull is not properly utilized, the treatment of rice hull could make another problem in terms of environment.

In this project, we developed a refinery process for the integrated usage of rice husks. Rice husk fiber and silica were successfully separated by the biorefinery process based on the alkaline treatments. For increasing the efficiency of the rice husk biorefinery process, various conditions were applied and the products after the process were deeply examined. These experiment provided the optimal process conditions such as 25% NaOH solution, 170 °C for 2 hours with Anthraquinone.

As the pretreatment for the rice husk biorefinery, the effects of autohydrolysis treatment on the properties of rice hull were investigated. Two temperature condition such as 160 °C and 180 °C and thee treatment time such as 15 min, 30 min and 45 min were applied for autohydrolysis treatment. The pH of extract after autohydrolysis treatment decreased as the temperature and the treatment time of autohydrolysis were increased. The ash content and lignin content were not decreased by the autohydrolysis treatment. The structure of rice hull after autohydrolysis treatment

became more weak, the better efficiency of the fiberization with PFI-Mill was shown for the autohydrolysis treated rice hull with the higher temperature and the longer treatment time.

Two typical alkaline digesting methods, such as soda digestion and Kraft digestion were applied with various conditions to find optimal condition of rice husk biorefinery. The higher effective alkali and higher pulping temperature resulted in the higher efficiency in removal of lignin and ash, which led to the higher strength properties of handsheets made of rice husk fiber, but the lower yield of rice husk fiber. The better efficiency in production of rice husk fiber and the stronger handsheets were obtained by the Kraft digesting method.

Purified cellulose was prepared from rice husk to increase the value of rice husk fiber. The various bleaching processes such as ozone bleaching, ClO_2 bleaching and H_2O_2 bleaching were applied to remove residual lignin and impurities. In order to increase the contents of α -cellulose contents, the effects of acid and alkali treatments were evaluated. Although the multi stages of the bleaching processes resulted in less than 0.5 % residual lignin contents. the application of ozone led to the decrease in DP (degree in Polymerization) and α -cellulose contents. The alkali treatment after bleaching processes resulted in pure cellulose which showed more than 98% of α -cellulose contents.

The liquor solution obtained by the refinery process of the rice husk included large amounts of silica, which is a commonly used industrial material. The process conditions were optimized to obtain silica with high purity and porosity from the liquor solution. The silica powders were reduced by a magnesiothermic reduction process. The morphology of the reduced silicon was almost identical to that of the rice husk-derived silica. The specific area and pore volume of silicon powders were $176.16 \text{ m}^2/\text{g}$ and $0.77 \text{ cm}^3/\text{g}$ and the purity measured by inductively coupled plasma (ICP) analysis was 99.98% which were commonly more than 99% purity. It is expected that the loose mesoporous structure of the silicon can accommodate the large volume changes that occur in the lithiation/delithiation process

CONTENTS

| | |
|--|----|
| Chapter 1. Introudction | 1 |
| Paragraph 1. Background | 1 |
| 1. Value of rick husk as a new resource | 1 |
| 2. Properties of rice husk | 4 |
| 3. Current state of rice husk R&D | 8 |
| 4. Significance of rice husk fiber utilization | 9 |
| 5. Significance of rice husk silica utilization | 11 |
| 6. Significance of this project | 15 |
| Paragraph 2. Targets and Contents of this project | 16 |
| 1. Targets | 16 |
| 2. Contents | 17 |
| | |
| Chapter 2. Status of current rice husk researches | 18 |
| Paragraph 1. Analysis of related patents | 18 |
| Paragraph 2. Analysis of related research papers | 23 |
| | |
| Chapter 3. Research contents and results | 24 |
| Paragraph 1. Development of pretreatments and biorefinery process for integrated utilization of rice husk | 24 |
| 1. Development of pretreatment processs | 24 |
| A. The effects of auto-hydrolysis on the rice husk disintegration. | 24 |
| B. The effects of steam explosive treatments on the rice husk disintegration. | 31 |
| C. The effects of alkaline soaking treatments on the rice husk and the ash extraction | 33 |
| 2. Development of digesting processes for integrated utilization of rice husk | 39 |
| A. Experimental Method | 39 |
| B. Effects of alkaine concentration and digesting methods | 39 |
| C. Effects of digesting conditions on the rice husk fiber properties | 45 |
| 3. Investigation of optimal process conditions for rice husk biorefinery | 50 |
| A. Effects of process conditions on process efficiency | 50 |
| B. Effects of chemical agents on process efficiency | 52 |
| C. Evaluation of rice husk fiber | 53 |

| | |
|--|------------|
| Paragraph 2. Modification of rice husk fiber and utilization of rice husk fiber | 56 |
| 1. Fractionation of rice husk fiber | 56 |
| 2. Development of rice husk fiber modification | 57 |
| A. Mechanical treatments | 57 |
| B. Chemical Treatments | 63 |
| C. Effects of pretreatments | 66 |
| 3. Evaluation of application of rice husk fiber to the papermaking | 72 |
| A. Evaluation of rice husk fiber as alternative fibers for packaging paper | 72 |
| B. Effects of rice husk fiber addition on the wet pressing process of packaging paper manufacturing | 75 |
| 4. Preparaction of purified cellulose from rice husk fiber | 83 |
| A. Experiments | 83 |
| B. Effects of purification processes | 87 |
| C. Evaluation of rice husk cellulose depending on the purification processes | 89 |
| Paragraph 3. Preparation and purification of rice husk silica | 91 |
| 1. Evaluation of biorefinery liquor solution | 91 |
| 2. Preparation of rice husk silica from liquor solution | 92 |
| 3. Development of purification process for rice husk silica | 94 |
| 4. Heat treatment for improvement of rice husk silica properties | 98 |
| 5. Evaluation of rice husk silicon and investigation of otimal process for control of rice husk silicon properties | 103 |
| Chapter 4. Achievements and Contributions of this project | 110 |
| Chapter 5. Projects outcomes and Application plans | 116 |
| Chapter 6. Foregin science and technology information obtained during this projects | 121 |
| Chapter 7. References | 137 |

목 차

| | | |
|--------------|--|----|
| 제 1 장 | 연구개발과제의 개요 | 1 |
| 제 1 절 | 연구개발의 필요성 | 1 |
| 1. | 왕겨의 자원적 가치와 고도활용 필요성 | 1 |
| 2. | 왕겨의 구성성분 및 특징 | 4 |
| 3. | 왕겨의 활용연구개발 현황 및 필요성 | 8 |
| 4. | 왕겨섬유 분리 및 활용기술개발 필요성 | 9 |
| 5. | 왕겨유래 실리카 제조기술개발 필요성 | 11 |
| 6. | 왕겨활용 원천기술의 확보의 중요성 | 15 |
| 제 2 절 | 연구개발의 최종목표 및 주요내용 | 16 |
| 1. | 연구개발 최종목표 | 16 |
| 2. | 연구개발 주요내용 | 17 |
| | | |
| 제 2 장 | 국내의 기술개발 현황 | 18 |
| 제 1 절 | 관련 특허동향 | 18 |
| 1. | 왕겨활용특허동향 | 18 |
| 가. | 왕겨활용 특허개요 | 18 |
| 나. | 왕겨 유래 실리카/실리콘 특허 동향 | 19 |
| 제 2 절 | 관련 연구동향 | 23 |
| | | |
| 제 3 장 | 연구개발수행 내용 및 결과 | 24 |
| 제 1 절 | 왕겨이용 효율화를 위한 전처리기술 및 왕겨성분별 통합적 분리기술 개발 | 24 |
| 1. | 왕겨 처리효율 증가를 위한 왕겨의 전처리 기술개발 | 24 |
| 가. | 자기가수분해 조건에 따른 왕겨의 섬유화 특성 평가 | 24 |
| (1) | 연구배경 및 방법 | 24 |
| (2) | 자기가수분해 조건에 따른 추출액과 섬유분의 특성변화 | 25 |
| (3) | 자기가수분해에 의한 왕겨의 형태적 특성변화 | 28 |
| (4) | 자기가수분해 후 섬유화 특성 분석 | 29 |
| 나. | 스팀팽화 처리 영향평가 및 스팀팽화 후 알칼리 추출에 의한 영향 평가 | 31 |
| (1) | 연구배경 및 방법 | 31 |
| (2) | 팽화처리 전후 왕겨 특성비교 | 31 |
| (3) | 알칼리 추출 특성 평가 | 32 |

| | |
|--|----|
| 다. 알칼리 침지 전처리에 의한 영향평가 | 33 |
| (1) 연구배경 및 방법 | 33 |
| (2) 알칼리 침지 영향 평가 | 33 |
| (3) 알칼리 처리와 물리적 해리를 통한 왕겨섬유 분리 공정 평가 | 36 |
| 2. 왕겨 성분별 통합적 분리를 위한 증해기술 개발 | 39 |
| (1) 연구배경 및 방법 | 39 |
| (2) 투입알칼리 농도와 펄프화법에 따른 영향 평가 | 39 |
| (3) 증해조건에 따른 왕겨섬유의 활용특성 평가 | 45 |
| 3. 왕겨 바이오리파이너리 통한 공정조건 및 효율 극대화 공정조건 탐색 | 50 |
| 가. 분리 수율 극대화를 위한 공정조건 탐색 | 50 |
| 나. 증해시 촉매제 적용에 따른 왕겨 성분별 분리효율 개선 | 52 |
| 다. 왕겨섬유의 특성 분석 | 53 |
| 제 2 절 왕겨섬유의 개질기술 및 왕겨섬유 활용기술 개발 | 56 |
| 1. 왕겨섬유의 활용성을 고려한 왕겨섬유 분획 및 적용기술개발 | 56 |
| 2. 왕겨섬유의 적용성 향상을 위한 왕겨섬유의 개질 기술개발 | 57 |
| 가. 왕겨섬유의 물리적 개질처리 영향평가 | 57 |
| (1) 왕겨 섬유의 고해특성관찰 | 57 |
| (2) 물리적 개질처리 왕겨섬유의 종이특성관찰 | 59 |
| 나. 왕겨섬유의 화학적 개질처리 영향평가 | 63 |
| (1) 왕겨 섬유의 표백특성관찰 | 63 |
| (2) 오존처리 왕겨섬유의 첨가에 따른 종이특성 평가 | 63 |
| 다. 왕겨의 섬유화를 위한 전처리 영향 평가 | 66 |
| (1) 자기가수분해 전처리공정의 적용가능성 평가 | 67 |
| (2) 전처리에 의한 왕겨의 증해 에너지 저감효과 관찰 | 69 |
| 3. 왕겨섬유의 초지공정 적용특성 평가를 위한 연구 | 72 |
| 가. 포장용지 원료대체 및 기능성 개선을 위한 왕겨섬유의 적용성 평가 | 72 |
| 나. 포장용지 생산 시 압착탈수 공정에 미치는 왕겨섬유의 영향 평가 | 75 |
| (1) 분리된 왕겨섬유의 첨가를 통한 종이의 건조도 영향평가 | 75 |
| (2) 분리된 왕겨섬유를 첨가한 UKP종이의 압착특성평가 | 77 |
| (가) 왕겨섬유 첨가 UKP종이의 Press 횟수에 의한 종이특성 관찰 | 78 |
| (나) 왕겨섬유 첨가 UKP종이의 Press 압력에 의한 종이특성 관찰 | 78 |
| (3) 왕겨섬유를 첨가에 의한 골판지 재생 지중(OCC) 종이의 압착특성 평가 | 79 |
| (가) 왕겨섬유 첨가 OCC종이의 Press 횟수에 의한 종이특성 관찰 | 80 |

| | |
|--|------------|
| (나) 왕겨섬유 첨가 UKP종이의 Press 압력에 의한 종이특성 관찰 | 80 |
| (4) 첨가 소재에 따른 OCC종이의 압착특성평가 | 81 |
| 4. 왕겨유래 셀룰로오스 활용 고순도 셀룰로오스 소재 제조기술개발 | 83 |
| 가. 왕겨로부터 셀룰로오스의 분리 및 정제 | 83 |
| (1) 연구배경 및 방법 | 83 |
| (2) 왕겨섬유의 정제처리 영향평가 | 87 |
| (3) 왕겨섬유의 셀룰로오스 특성 변화 | 89 |
| 제 3 절 왕겨실리카의 석출 및 정제기술 개발 | 91 |
| 1. 왕겨 처리 공정을 통해 분리된 증해액의 특성 평가 | 91 |
| 2. 추출액으로부터 왕겨 실리카의 추출 및 특성 | 92 |
| 가. 왕겨 실리카의 추출 | 92 |
| 나. 추출된 왕겨 실리카(RHS)의 특성 | 94 |
| 3. 왕겨실리카의 순도 향상기술 개발 | 97 |
| 4. 왕겨실리카 특성개선을 위한 열처리기술개발 | 98 |
| 5. 왕겨 유래 실리콘 특성평가 및 실리콘 특성 조절을 위한 최적의 공정조건 도출 | 103 |
| 가. 왕겨 유래 실리콘 합성 공정 | 103 |
| 나. 왕겨 유래 실리콘 특성 분석 | 106 |
| (1) 왕겨 유래 실리콘 순도 분석 | 106 |
| (2) 왕겨 유래 실리콘 형태 분석 | 107 |
| (3) 왕겨 유래 실리콘의 다공성도 분석 | 108 |
| 제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도 | 110 |
| 제 1 절 1차년도 연구개발 목표달성도 및 관련분야에의 기여도 | 110 |
| 1. 1차년도 연구개발 목표 및 달성도 | 110 |
| 2. 1차년도 관련분야 기여도 | 112 |
| 제 2 절 2차년도 연구개발 목표달성도 및 관련분야에의 기여도 | 113 |
| 1. 2차년도 연구개발 목표 및 달성도 | 113 |
| 2. 2차년도 관련분야 기여도 | 114 |
| 제 3 절 연구목표 이외의 추가적 연구결과 및 성과 | 115 |
| 제 5 장 연구개발 성과 및 성과활용 계획 | 116 |
| 제 1 절 실용화·산업화 계획(기술실시 등) | 116 |
| 1. 왕겨섬유 및 실리카 제조 실용화·산업화 계획 | 116 |
| 2. 왕겨섬유기반 실용화·산업화 계획 | 116 |

| | |
|--|------------|
| 3. 왕겨 유래 실리카·실리콘 산업화 계획 | 117 |
| 제 2 절 교육·지도·홍보 등 기술확산 계획 등 | 118 |
| 제 3 절 특허, 품종, 논문 등 지식재산권 확보계획 등 | 119 |
| 1. 특허 및 지식재산권 확보성과 및 계획 | 119 |
| 2. 논문성과 및 계획 | 119 |
| 제 4 절 추가연구, 타연구에 활용 계획 등 | 120 |
| | |
| 제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보 | 121 |
| 제 1 절 왕겨 회분 활용 관련 연구 | 121 |
| 1. 해외 관련연구 요약 | 121 |
| 2. 수집 해외 자료 목록 | 124 |
| 제 2 절 왕겨 유기물 활용 관련 연구 | 125 |
| 1. 해외 관련연구 요약 | 125 |
| 2. 수집 해외 자료 목록 | 130 |
| 제 3 절 왕겨 기타 활용 관련 연구 | 132 |
| 1. 해외 관련연구 요약 | 132 |
| 2. 수집 해외 자료 목록 | 134 |
| 제 4 절 왕겨특성 및 실리카 흡수기작 관련 | 134 |
| 1. 해외 관련연구 요약 | 134 |
| | |
| 제 7 장 참고문헌 | 137 |

제 1 장 연구개발과제의 개요

제 1 절 연구개발의 필요성

1. 왕겨의 자원적 가치와 고도활용 필요성

환경에 대한 관심과 함께 지속가능한 성장을 위하여 다양한 재생가능한 자원 즉 바이오매스의 재활용 및 고부가가치화는 향후 전 세계 산업에 영향을 미칠 수 있는 필수적인 녹색기술로 국내외에서 집중적인 연구개발이 이루어지고 있다. 국내의 경우에도 2008년 정부차원에서 전 세계적인 기후변화 문제와 자원부족문제 등의 심각성에 대한 인식을 바탕으로 “저탄소 녹색성장”을 새로운 패러다임으로 제시하게 되었다. 이러한 녹색성장은 경제성장과 환경지속성간의 조화를 추구하고, 새로운 녹색성장 패러다임으로부터 새로운 고용창출의 기회를 만들기 위한 시도라고 할 수 있다. 녹색성장을 이룩하기 위한 필수적인 기술 중의 하나로 생각될 수 있는 것이 여러 가지 다양한 상품이나 제품의 생산과정 중 발생되어 폐기되는 자원들을 가능한 한 유용하게 재활용하는 것이라고 할 수 있다. 즉, 기존자원 특히 화석자원을 대체하고 폐기성 자원 및 재생가능 자원의 활용을 극대화함으로써 환경을 보존하며 이와 함께 이러한 자원의 고도활용 및 고부가가치화를 통해 경제성을 극대화하는 시너지 효과가 있는 산업구조를 만드는 것을 그 목표로 하고 있다. 특히, 농산부산물과 같은 유기성 폐자원의 재활용은 환경적인 장점이외에 이산화탄소의 고정이라는 측면에서 탄소배출권 확보 등 부가적인 가치가 더욱 커지고 있는 실정이다. 또한 산림보호 등으로 인해 대표적인 친환경 재생자원인 목재 및 목질자원의 공급이 상대적으로 어려워지는 상황에서 폐기성 자원의 고도활용은 현재 많은 관심의 대상이 되고 있는 매우 시급한 과제라고 할 수 있다.

이러한 유기성 폐바이오매스 자원의 고도활용을 위한 기술개발들이 현실적인 의미를 갖기 위해서는 무엇보다도 활용하려고 하는 자원의 특성이 상업적으로 이용가능하고 또한 적용하려는 최종 용도가 경제적인 가치를 보장할 수 있어야 한다. 현재까지 다양한 바이오매스들의 활용기술들이 개발되어 왔고 특히 주로 바이오에탄올을 중심으로 한 바이오에너지용이나 바이오복합소재 등의 원료로 활용되기 위한 특성개질 및 활용기술개발 등의 연구개발이 중심이 되어 오고 있는 실정이다.

상업적으로 가치실현 가능성이 높은 활용기술의 개발을 위해서는 그 원료가 되는 바이오매스의 공급이 용이하고, 지속적으로 발생이 되어 연속식 공정이 가능하며, 원료자체의 원가비율이 낮고, 그 활용용도가 다양하면 고부가가치인 조건에 가까울수록 좋은 것은 주지의 사실이다.

국토가 좁고 인구밀도가 높은 국내의 환경상 상업적으로 활용할 수 있는 바이오매스 자원은 상대적으로 국한되어 있다고 말할 수 있다. 하지만 국내에서 집중적으로 이루어지는 벼농사와 벼의 저장 및 활용성을 극대화하기 위해 대단위 투자를 바탕으로 마련된 미곡종합처리장은 벼의 활용에서 필연적으로 발생하는 왕겨 바이오매스의 활용가능 조건을 충족시켜 주었다고 할 수 있다.



Fig. 1. 왕겨의 발생과정

벼는 전 세계적으로 연간 약 5억 6천만톤 정도 생산되고 있고(농촌진흥청, 국립식량과학원) 주요 생산국가로는 중국, 인도, 방글라데시, 인도네시아, 태국 등 쌀을 주식으로 하고 있는 아시아 국가(특히 동아시아권)에 주로 집중되고 있다. 국내의 경우 통계청 발표통계청 2011년도 자료(www.index.go.kr)에 따르면, 2010년 국내 쌀 생산량은 재배면적 892,000 ha에서 약 429.5만 톤을 생산되고 있다. 이러한 벼의 도정부산물인 왕겨는 벼의 품종, 경작지, 기후, 경작법 등에 따라 차이가 있으나 벼의 중량비로 약 20 %를 차지하게 됨에 따라 왕겨의 발생량은 약 85만 톤 가량으로 추정되며, 그 중 실리카가 약 15 중량% 포함되어 있으므로 매년 12만 톤 정도로 발생하는 것으로 추정가능하다.

국내에서는 벼의 보관 및 쌀의 품미 등을 위해서 알곡상태로 벼를 저장 및 보관하고, 미곡종합처리장에서는 쌀의 소비전에 지속적인 도정작업을 실시함에 따라 왕겨는 계절적 영향없이 연중 일정하게 발생하고 그 처리과정도 오염이 적기 때문에 매우 상업적 가치가 높은 바이오매스라고 할 수 있다.

그러나 이렇게 매년 많은 양이 발생하는 왕겨는 다양한 활용 연구등에도 불구하고 실제 95% 이상은 축산시설 깔개 등으로 이용 후 퇴비로 사용하거나, 또는 상토, 보온재 등으로 이용되는 등 부가가치가 낮은 용도로 사용되고 있는 실정이다(Park, et. al., 2005). 실제 왕겨는 외피가 규소로 치밀하게 피복되어 부식되기 어려울 뿐만 아니라 마모성이 높은 특성과 부피가 커서 보관과 이송 및 가공이 어렵고 산업화 효율이 적으며, 자체 영양소가 적은 특성 등 여러 가지 단점으로 인해 사료 및 공업용 원료로의 사용이 적절하지 않아 고부가가치 용도로의 산업화 및 상용화에서 많은 한계를 가지고 있다.

표 1. 왕겨의 활용 현황 (Park, et. al., 2005)

| Province | Price (won/tonne) | Earnings (million won) | Use of rice husk (%) | |
|----------|----------------------|---------------------------|----------------------|--------------|
| | | | Compost (Bedding) | Other use |
| Kyonggi | 14,200 | 1427.1 | 100 | 0 |
| Kangwon | 13,700 | 416.5 | 100 | 0 |
| Chungbuk | 12,300 | 602.7 | 95 | 5 |
| Chungnam | 14,500 | 1932.9 | 100 | 0 |
| Chonbuk | 21,100 | 2863.3 | 95 | 5 |
| Chonnam | 44,700 | 7098.4 | 90 | 10 |
| Kyongbuk | 10,800 | 1184.8 | 90 | 10 |
| Kyongnam | 24,300 | 2245.3 | 100 | 0 |
| Mean | 19,450 | 2,217.96 | 95.71 | 3.7 |

따라서 매년 많은 양이 지속적으로 발생하는 왕겨의 고도활용기술의 개발은 왕겨의 가치향상을 통한 국내 벼농사 및 관련 미곡종합처리장의 수익향상 뿐만 아니라 폐기성 자원의 재활용을 증대시켜 자원순환형 저탄소 사회의 건설에도 꼭 필요한 기술이라고 할 수 있다.

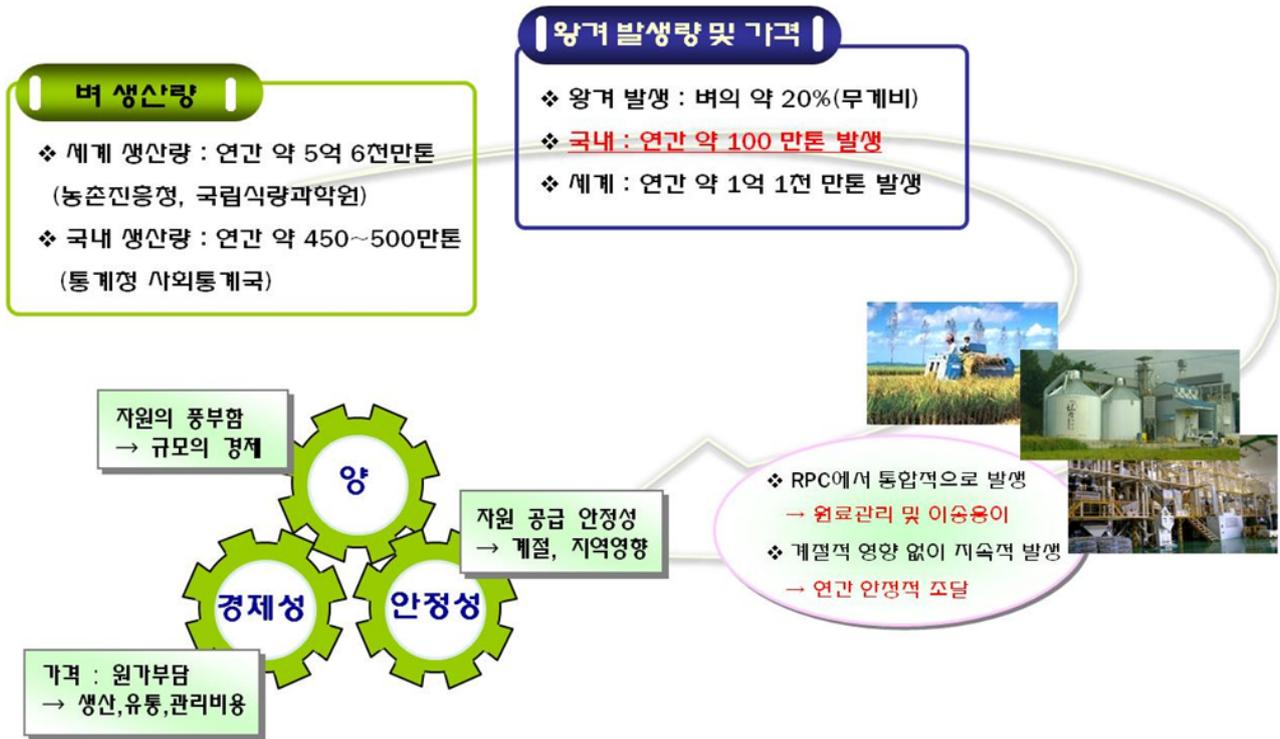


Fig. 2. 왕겨의 자원적 가치 모식도

2. 왕겨의 구성성분 및 특징

왕겨는 벼의 알곡을 둘러싸고 있는 두꺼운 보호 조직으로써 이것은 벼를 탈곡하는 과정에서 박피되어 발생하는 유기성 폐기물이다. 이러한 왕겨를 전자현미경을 사용하여 그 형태적 구조를 자세히 살펴보면 Fig. 3과 같이 왕겨의 겉껍질은 톱니모양의 오돌토돌한 면을 가지고 있는 반면 내부는 매끈한 표면구조를 가지고 있다. 이러한 외/내면의 형태적 차이로 왕겨를 기반으로 복합재료의 제조시 활용성이 떨어지는 단점을 가져오게 된다.

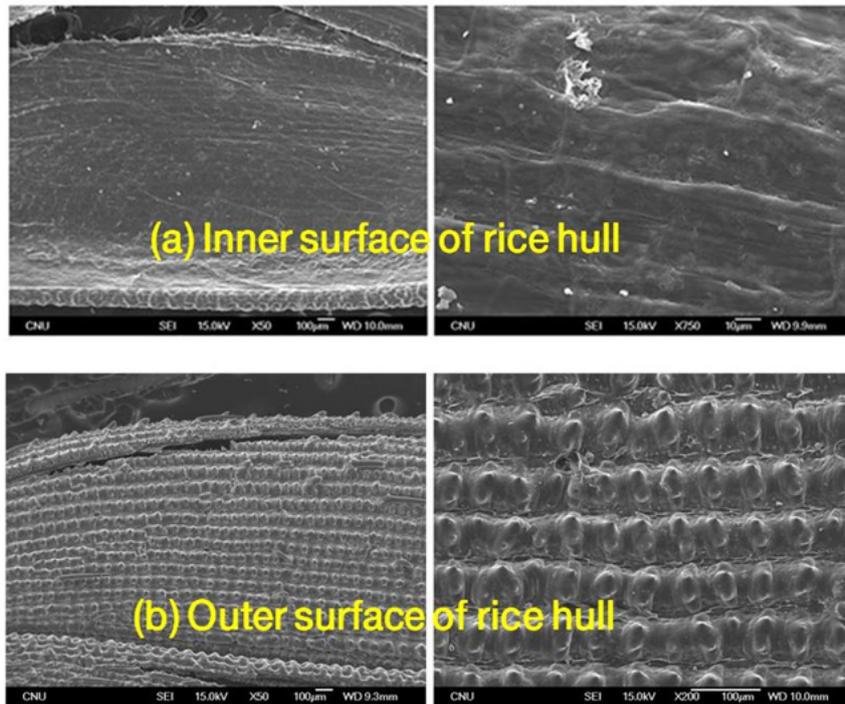


Fig. 3. 왕겨의 내피와 외피의 전자현미경 사진

왕겨의 내피와 외피에 있어서 구성성분에서도 큰 차이가 있는데 아래의 표 2에서 나타난 바와 같이 왕겨의 회분과 외피에 규소성분이 집중적으로 분포하고 있는 반면 내피와 왕겨섬유 자체에는 규소성분이 거의 존재하고 있지 않는 것을 확인할 수 있다.

표 2. 왕겨의 부위별 원소구성 (Sung, et.al., 2009)

| Element | Weight % | | | |
|---------------|------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| | Rice hull ash 600 ℃ | Outer Surface of Rice hull | Inner Surface of Rice hull | Surface of Rice hull fiber |
| Si | 28.4 | 29.7 | 0.5 | - |
| O | 45.9 | 53.0 | 44.8 | 29.4 |
| K | 1.5 | 0.6 | 0.3 | - |
| Ca | 1.6 | - | 0.3 | 1.9 |
| Mn | 0.5 | - | - | - |
| Mg | 0.2 | - | - | - |
| C | 21.8 | 16.6 | 53.0 | 68.7 |
| Totals | 100 | 100 | 100 | 100 |

왕겨를 구성하는 성분은 크게 유기물과 무기물(회분, ash)로 나눌 수 있는데 유기물은 셀룰로오스(cellulose), 헤미-셀룰로오스(hemi-cellulose)와 같이 포도당(glucoses) 및 자일로스 등의 글리코시딕 결합(glycosidic bond)로 이루어진 부분과 리그닌(lignin)과 같이 페닐기(phenyl group)가 포함된 상대적으로 분해가 잘 되지 않는 부분으로 이루어져 있다. 왕겨의 일반적 화학적 조성은 표 3 에서 나타내었다.

표 3. 왕겨의 일반원소 분석결과

| Rice husk analysis | |
|---------------------------|------------|
| <i>Proximate Analysis</i> | |
| Moisture | 6% |
| Ash | 16.92% |
| Volatile | 51.98% |
| Fixed carbon | 25.1% |
| <i>Ultimate Analysis</i> | |
| Carbon | 37.6% |
| Hydrogen | 4.888% |
| Sulphur | 0.094% |
| Nitrogen | 1.888% |
| Oxygen | 32.61% |
| Ash | 16.92% |
| Gross Calorific Value | 13.4 MJ/kg |

왕겨의 유기물 구성은 목재를 포함한 일반적인 리그노셀룰로오스 구조와 유사한 특성을 가진다. 왕겨의 경우 특이하게 10 % 이상의 무기물이 포함되어 있고 이러한 무기물 중 90 % 이상의 물질은 실리카(silica, SiO₂)로 이루어져 있다. 전체적인 왕겨의 구성성분은 다음의 Fig. 4와 같다.

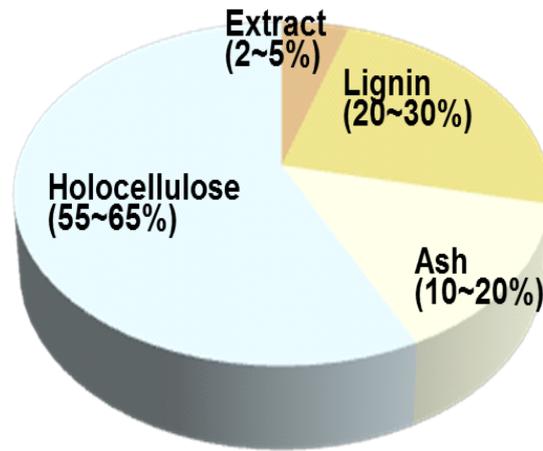


Fig. 4. 왕겨의 구성 성분

왕겨의 구성성분 중 셀룰로오스 소재 및 다양한 친환경소재 및 원료로 활용이 가능한 홀로셀룰로오스의 구성성분을 살펴보면, 왕겨의 구성당 NMR 스펙트럼(Fig. 5)에서 보듯이 왕겨 전체 다당류 중 셀룰로오스는 68.7%를 차지하고 있고 오탄당인 자이란과 아라비난이 각각 29.2%와 2.1%를 차지하고 있는 것을 알 수 있었다. 이를 통해 왕겨내에는 상당한 양의 셀룰로오스가 존재하는 것을 확인할 수 있다.

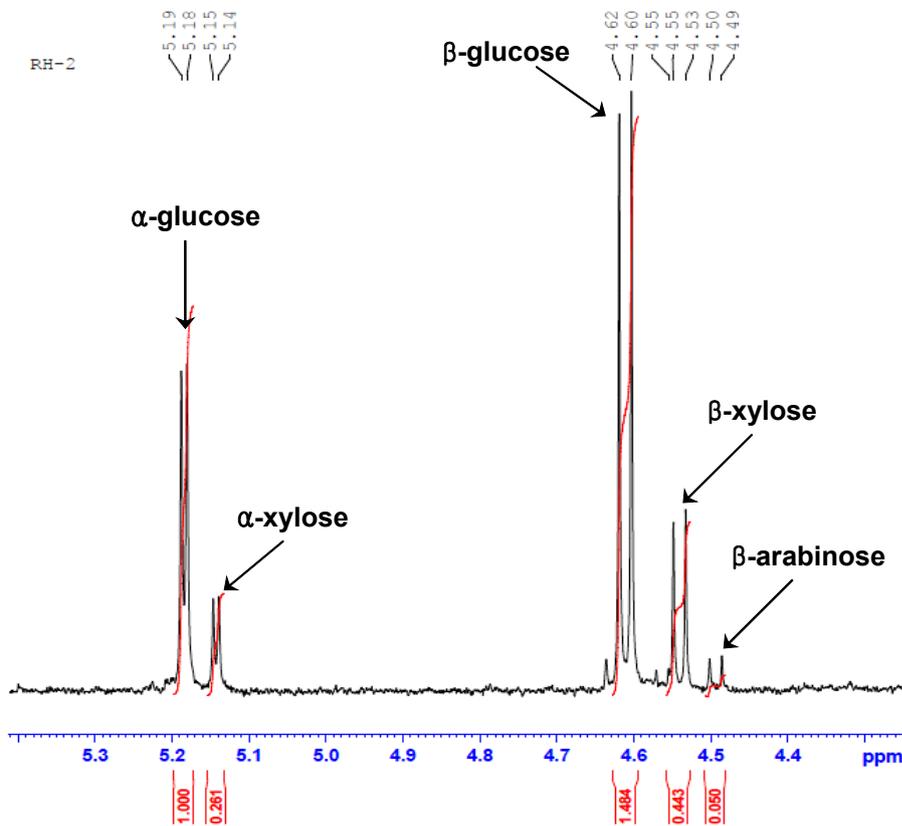


Fig. 5. 왕겨 내 홀로셀룰로오스의 NMR 스펙트럼 (Sung, et.al., 2009)

3. 왕겨의 활용연구개발 현황 및 필요성

폐기성 바이오매스 자원 중 자원적 가치가 높은 왕겨의 활용성을 높이기 위한 다양한 연구 개발들이 지속적으로 행하여져 왔다. 이러한 연구들은 활용방법에 따라 크게 왕겨를 원료로 활용하기 위한 연구와, 왕겨를 탄화시켜 왕겨탄, 왕겨숯, 왕겨활성탄, 왕겨초액 등을 제조하는 기술개발, 왕겨를 소재로 활용하여 목질재료 또는 합성목재 등을 제조하는 기술개발 그리고 왕겨 내에 존재하는 실리카를 분리/추출하여 활용하는 연구개발로 나눌 수 있다.

왕겨를 연소하여 에너지원으로 활용하는 기술개발의 경우 다른 유기성물질에 비해 상대적으로 많은 양이 존재하는 회분으로 인해 실제 활용성이 다소 낮은 단점이 있고, 왕겨를 탄화시켜 활성탄을 제조하는 경우에도 이러한 회분의 영향과 또 왕겨의 부피가 커서 수율이 낮은 단점 등이 있는 것으로 알려져 있다.

왕겨의 유기물을 연소 또는 화학적인 산처리 방법을 통해 제거하고 실리카를 추출 활용하는 기술개발도 지속적으로 이루어져 왔지만 실질적인 상용화는 이루어지지 않고 있고 왕겨 기반 목질소재 개발 기술도 좋은 성과를 가져오고 있지만 왕겨의 높은 벌크와 회분함량 등으로 그 활용정도는 아직 낮은 상태라고 말할 수 있다.

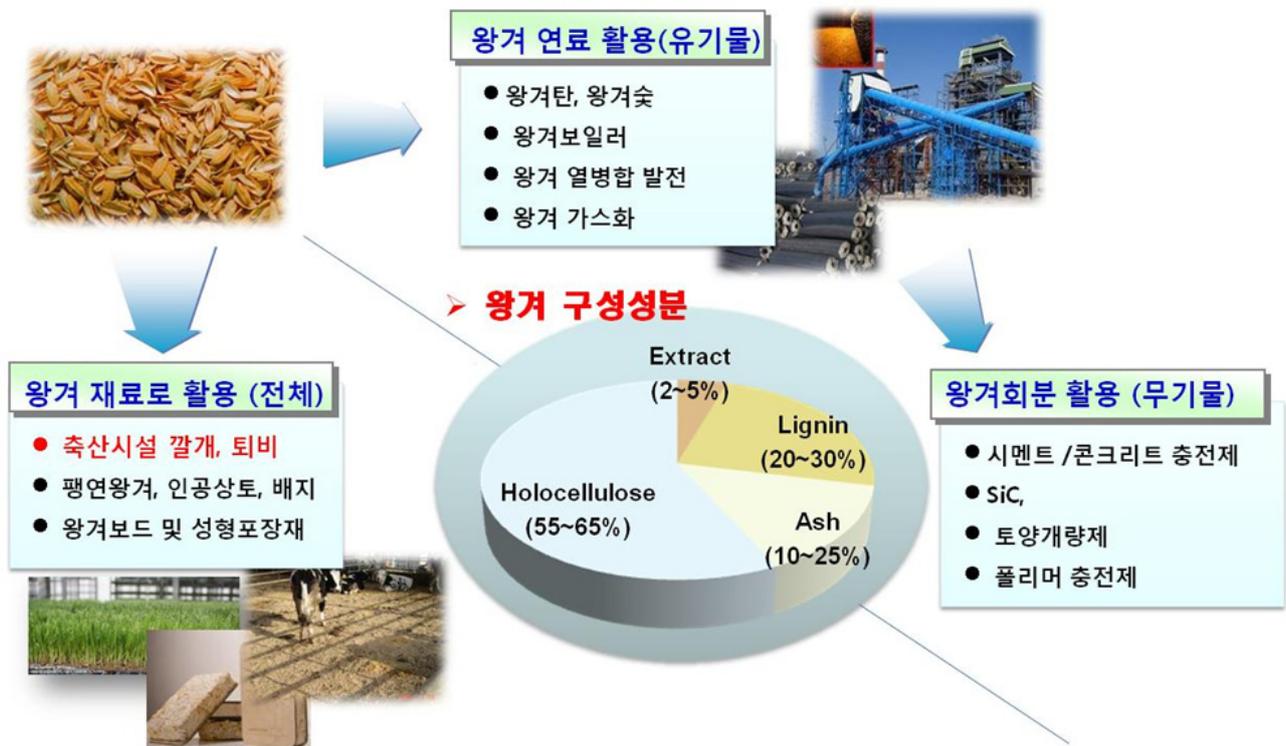


Fig. 6. 왕겨의 활용현황 모식도

이러한 기존의 연구개발들은 왕겨 내 주요성분 즉 무기물 실리카와 유기물 왕겨섬유의 분리하여 각각의 경우에 맞는 적용을 하여 활용가치의 극대화를 꾀하기 보다는 하나의 구성성분만을 주목적으로 개질하여 활용하는 방안으로 이루어져있다. 예를 들어 왕겨의 유기물을 활용하고자 하는 왕겨활성탄, 왕겨펠릿제조 연구개발 또는 왕겨실리카를 활용하고자 하는 왕겨연소 후 왕겨실리카 제조기술개발 등은 실제 목표로 하지 않은 구성물질 즉 유기물 또는 왕겨실리카에 의해서 최종 제품의 품질저하가 발생하고 또 생산과정에서의 다른 자원이 손실되는 경우 등을 피할 수 없었다.

따라서 본 연구에서는 최근의 바이오리파이너리(Bio-Refinery) 원리를 바탕으로 왕겨 내 존재하는 물질, 특히 왕겨의 외피에 집중적으로 존재하는 천연실리카를 추출하는 기술과 추출 후 잔류물 중의 왕겨섬유를 분리하는 기술 및 분리된 왕겨섬유의 개질을 통한 활용성을 극대화하는 기술들을 개발하여 통합적인 왕겨자원의 활용기술을 개발하고자 한다. 이러한 기술의 개발은 왕겨 자원의 통합적 활용을 가능하게 함으로써 경제적인 측면에서 더욱 산업화 가능성이 높은 기술토대를 마련할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 왕겨섬유 분리 및 활용기술개발 필요성

현재 국가산업의 발전과 상품의 이송 등의 증가 포장용지 등의 수요는 점차 커져가고 있는 실정이다. 대표적인 포장용지인 골판지 산업에서 주원료의 90% 이상은 골판지고지(古紙)를 재활용하고 있고 특히, 골심지의 경우에는 100% 재활용 고지가 원료로 사용되고 있다. 전 세계적인 환경에 대한 관심은 목재의 활용에 제한을 증가시키고 있고 이에따라 목재섬유자원의 수급불균형이 점차 심해지고 이와 관련하여 고급포장소재인 판지의 경우에도 100% 재활용 고지를 원료로 하는 제품이 출시되고 있다.

목재자원의 수급불균형은 고지의 재활용을 더욱 증가시켜 2008년 기준 국내 고지 재활용률은 83%로 미국 58.3%, 일본 75%, 독일 76.7% 등 OECD 국가 중에서 가장 많이 재활용되고 있는 실태이다. 이렇게 높은 고지의 재활용률에도 불구하고 2008년 기준 790만톤의 국산고지 이외에 부족한 고지원료 120만톤을 외국에서 추가로 수입하여야 국내의 필요수요량에 부합할 수 있을 정도로 업계는 심각한 섬유자원 부족에 부딪히고 있는 실정이다.(제지공업연합회) 여기에 고지의 높은 재활용에 따라 재생펄프 자체 강도 등의 심각한 저하 등으로 국산고지 적용 시 제품생산의 수율이 낮고(수율: 원료대비 70-85%) 그 품질의 저하 및 제지공정의 오염도 더욱 심각해지고 있는 실정이다. 이러한 고지 및 섬유자원의 수급 불균형은 고지 가격의 상승과 이에 따른 포장용지의 가격상승 등으로 이어지고 있어서 농수산물 포장 및 대부분의 상품의 포장 및 운송비용 상승 등의 원인이 되고 있는 실정이다. (골판지 공업협동조합 2010)

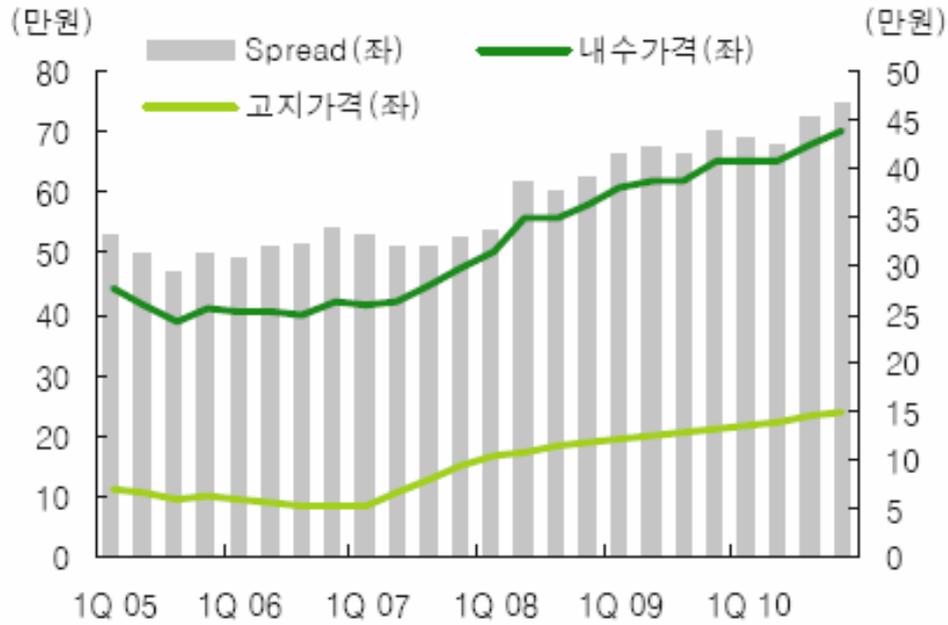


Fig. 7. 고지 및 골판지 가격 변동 (2008, 대신증권)

따라서 새로운 섬유자원의 확보는 전 세계적으로 매우 시급하고 중요한 과제이고 특히, 산업과 생활수준이 급격히 증가하고 있는 중국, 인도 등 개발도상국에서의 섬유자원 활용이 급격하게 늘어나면서 그 여파로 인한 향후 국내 포장용지산업을 비롯한 지류제품의 원료확보는 매우 중요한 당면과제로 생각되고 있다. 실제 연간 100만톤 정도가 생산되는 왕겨는 비록 왕겨섬유 자체의 특성이 기존의 목재펄프 등에 비해 상대적으로 저급한 실정이지만 그 특성의 개질방법 개발과 적용 및 왕겨섬유 적용 지류제품의 개발이 이루어진다면 향후 매우 중요한 섬유자원이 될 수 있을 것으로 판단된다. 따라서 왕겨로부터 왕겨섬유의 분리 및 활용기술이 개발된다면 다음과 같은 경제적 효과를 기대할 수 있으므로 시급히 관련 기술의 개발이 필요한 것으로 판단되었다.

- 수입 고지(폐기물 수입)을 최소화하여 외화를 절감효과
- 과도한 재활용에 따른 지류제품 품질저하를 감소효과
- 오염도가 심한 재생고지원료 대체를 통한 환경친화적 섬유자원의 확보효과
- 안정적인 섬유자원 공급을 통한 관련산업의 경쟁력을 강화효과
- 왕겨가치증대를 통한 쌀 관련산업(생산 및 도정)의 소득을 증대효과

5. 왕겨유래 실리카 제조기술개발 필요성

왕겨 중 회분의 함량은 벼의 품종, 재배환경, 기후 등에 따라 차이가 나지만 약 12~18% 정도이고 이중 95% 이상이 실리카 성분이다. 이러한 실리카는 특히 왕겨의 외피에 집중적으로 분포하고 있는데 실리카의 존재로 인해 도정하지 않은 벼의 경우 부식 및 외부의 침식에 더 강하게 보존되는 것으로 알려져 있다.

규소(silicon, Si)는 원소양에 있어서 산소(oxygen, O) 다음으로 지구 지각에 많이 존재하는 원소로서 대부분의 식물에 존재하고 있는데 식물체내의 함유량은 식물 종류에 따라 0.1%~10% 이상까지 서로 크게 차이가 난다. 벼는 특히 이러한 규소를 특별히 많이 축적하는 식물로서 인산이나, 칼륨, 질소 등 주요 식물구성원소보다 훨씬 많은 양의 규소를 함유한다. 이러한 규소 성분은 병충해, 해충에 대한 저항력을 길러줄 뿐만 아니라 줄기나, 이삭 등의 조직을 강화하여 잎의 직립하게 하고, 식물 표면에서 수분 증발을 최소화하는 등 다양한 순기능을 수행하게 된다. (Ma, J.F., et.al., 2006) 벼에 존재하는 규소체의 경우 비정질 수화 실리카의 형태로 세포 속에 있는 것으로 알려져 있고 (Houston, 1972) 이러한 규소체는 썩거나 분해되기 어렵기 때문에 가장 많은 무기질을 가지고 있는 왕겨의 경우 잘 썩지 않고 연소시 발화온도도 낮은 특성을 나타내게 된다.

이렇게 왕겨는 무정형의 비결정 실리카를 가지고 있는 것으로 알려져 있는데 특히 열역학적으로 상대적으로 낮은 온도 100 °C에서 탄화규소(SiC)로 전환된다는 장점이 있는 것으로 발표되어 왕겨를 활용하여 탄화규소를 제조하기 위한 많은 연구개발이 진행되어 왔다. 이러한 탄화규소는 고온에서 우수한 내산화력, 내부식성, 높은 열전도도 및 낮은 열팽창계수와 높은 내충격성, 고온강도 등 우수한 특성들이 많기 때문에 금속재료를 대신하여 가스터빈, 열교환용 튜브, 기계 밀봉재, 로켓트용 노즐, 엔진부품, 축열재료 등 다양한 용도로 이용되고 있다.

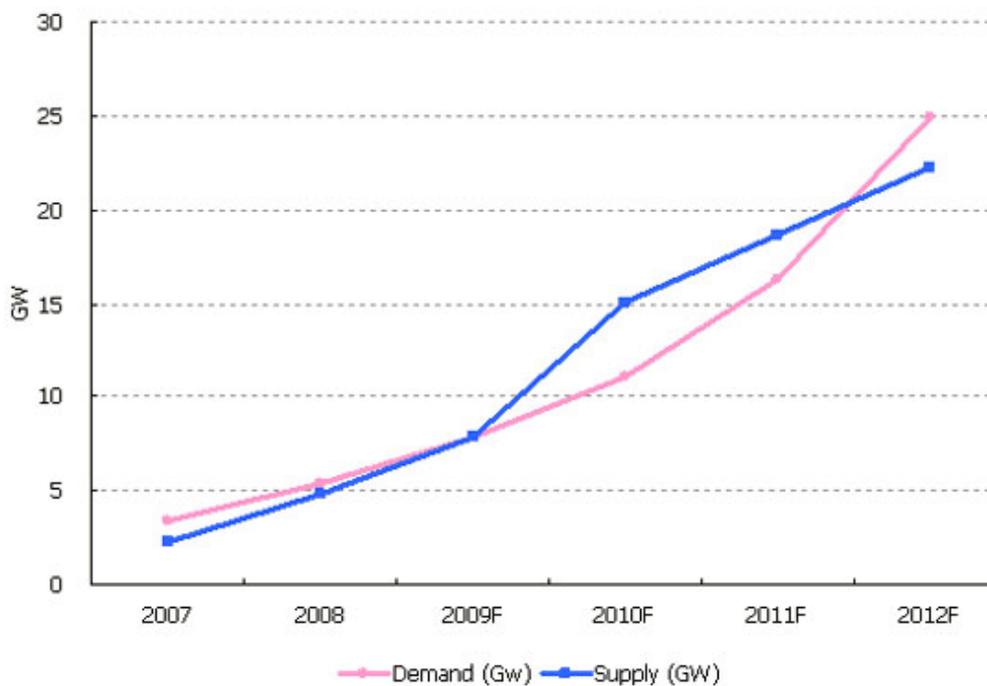
전 세계적으로 신재생에너지에 대한 관심이 커지고 특히, 태양에너지를 기반으로 한 태양전지 관련 산업의 급격한 성장으로 태양전지의 핵심소재인 솔라셀의 주원료 고순도 폴리실리콘 시장 매년 급격히 커지고 있는 상황이다. 이에 따라 세계 폴리실리콘 메이커들은 지속적인 신증설을 추진하고 있는 가운데 생산규모는 2007년 4만 5천 톤에서 2010년 8만 5천 톤으로 크게 증가할 것으로 예상된다. 실제 상위 7개 업체 전 세계 폴리실리콘 시장의 97%를 점유하는 과정 시장을 형성하고 있기 때문에 향후 주도권을 쥐기 위한 업체간 신증설 경쟁은 더욱 치열한 상황이다.

표 4. 세계 세계 폴리실리콘 수급전망 (손병문, 2011)

(단위:톤)

| 연도 | 반도체용 | Solar Cell용 | 수요 계 | 공급 | 공급-수요 |
|-------|--------|-------------|--------|--------|---------|
| 2005 | 23,800 | 16,100 | 39,900 | 32,000 | -7,900 |
| 2006E | 25,200 | 20,100 | 45,300 | 35,600 | -9,700 |
| 2007E | 26,700 | 25,100 | 51,800 | 41,500 | -10,300 |
| 2008E | 28,300 | 31,400 | 59,700 | 55,200 | -4,500 |
| 2009E | 30,000 | 39,300 | 69,300 | 63,700 | -5,600 |
| 2010E | 31,800 | 49,100 | 80,900 | 72,800 | -8,100 |

자료_동양제철화학



| | 2007 | 2008 | 2009F | 2010F | 2011F | 2012F | CAGR |
|------------------------|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|------------|
| Demand (GW) | 3.4 | 5.4 | 7.8 | 11.0 | 16.3 | 24.9 | 49% |
| Supply (GW) | 2.3 | 4.8 | 7.9 | 15.0 | 18.7 | 22.2 | 58% |
| Supply (K metric tons) | 20.7 | 40.2 | 61.5 | 108.3 | 128.7 | 144.4 | 47% |

Fig. 8. 태양전지용 폴리실리콘 수급전망 (재경일보, 2009)

반도체용 웨이퍼 및 태양전지의 주요한 원료인 폴리실리콘의 경우 주로 석영(이산화규소)을 원료로 제조된 실리콘을 정제하여 제조하게 되는데 제조과정 특성상 많은 에너지가 소모되는 등 저탄소 재활용에너지를 목표로 하는 태양전지의 본래 목표와 부합하지 않은 단점들이 지적되고 있는 실정이다.

왕겨에 포함된 실리카의 경우 벼 뿌리에서의 ‘생물학적 실리카의 선택적 흡수 및 정착 (natural selectivity)’ 과정으로 인해 상대적으로 높은 순도의 실리카를 포함하고 있으며, 특히 태양전지의 효율에 영향을 미치는 보론, 붕소, 인 등의 불순물 양이 모래에서부터 추출된 광물 실리카에 비해 적다는 장점을 가지고 있다. 현재까지 이들 보론, 붕소, 인 등의 경우 산 처리 공정 등을 통해 제거되기 어렵기 때문에 고순도의 실리콘을 직접 환원시켜 생산하는데 장애가 되고 있다. 하지만 왕겨 실리카의 경우 보론, 붕소, 인 등이 거의 존재하지 않으며, 모래 등의 다른 실리카 원천보다 알루미늄, 철 등의 불순물 함량이 적어 산처리 공정 등을 통해 실리카의 순도를 높일 수 있다는 장점을 가지고 있다.

Hunt 등은 왕겨로부터 생산되는 실리카 및 실리콘의 경우 모래로부터 합성되는 금속급 실리콘(MG-silicon)에 비해 상대적으로 적은 양의 불순물이 들어있으며, 특히 알루미늄이나 철의 함량이 낮으며, 다른 주요 불순물들은 산 처리 공정을 통해 제거될 수 있음을 제시하며, 이들 실리콘을 사용하여 상대적으로 저가의 실리콘이 합성될 수 있음을 제시하였다(Hunt, et.al., 1984).

일반적인 태양전지 제조 공정은 98-99%의 순도를 가지는 금속급 실리콘 (MG-silicon)을 사용하여 고순도로 정제하기 위해 가스화 공정 (gasification)을 거친 실리콘 함유 가스를 원료로 이용한다. 하지만 이 과정에서 소요되는 비용은 폴리실리콘 단가 상승에 큰 영향을 미쳐 태양전지의 단가상승을 초래하게 된다. 따라서 최근 폴리실리콘의 가격을 낮추기 위해서 실란 원료 합성 및 Si 석출에 의한 폴리실리콘 제조 방법 (Siemens, 유동층 공정)과는 달리 다양한 방법이 제시되고 있다. 이 중에서 쉽게 구할 수 있는 실리카(SiO_2)의 직접환원법에 의한 실리콘 제조 기술의 개발이 가장 활발하게 이루어지고 있다. 실리카는 지표면 상에서 가장 풍부한 물질이며, $\text{SiO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{Si} + \text{CO}/\text{CO}_2$ 반응은 금속급 실리콘 (MG-silicon) (순도: 98 내지 99%)의 제조를 위해 오래전부터 사용된 기술이다. 이때 원료물질로 사용되는 실리카의 순도가 매우 높다면 얻어지는 실리콘의 순도 또한 높을 것이라는 점에서 많은 연구가 진행되고 있지만 아직 상업화는 이루지 못했다.

또한 태양전지의 저비용화를 위해서 금속급 실리콘 (MG-silicon) (순도: 98 내지 99%)에서 야금학적 방법으로 고순도 실리콘을 만드는 방향성 응고 (directional solidification)방법이 제시되고 있다. 방향성 응고 법을 사용하여 실리콘의 녹는점 근처에서, 고체 실리콘과 액체 실리콘 내의 불순물 용해도 차이를 이용하여, 액체 실리콘을 천천히 냉각시키면서 실리콘 내의 불순물

이 액체 실리콘 쪽으로 이동하여 고체가 된 부분에서의 실리콘 내 불순물 함량을 줄여 고순도화 하고자 하는 것이다. 하지만 방향성 응고에 의한 정제는 많은 불순물을 동시에 제거할 수 있는 점으로 뛰어나지만 보론과 인에 대해서는 예외적이다. 보론과 인의 경우 편석 계수가 0.8 그리고 0.35로 크기 때문에 응고 편석을 효율적으로 제거할 수 없다는 문제점을 가지고 있어 보론이나 인의 불순물 함량이 거의 없는 3N 이상의 실리콘이 물질이 필요하다.

한편 아래 표에서 보듯이 왕겨에서 만들어 낸 실리카의 경우 일반 실리카에 비해 순도가 높고 내부 표면적이 높아서 금속 실리콘 제조에 있어서 유리할 것으로 판단된다.

표. 5. 왕겨 실리카의 내외부 비표면적 비교,(RHA :Rice Hull Ash)

| Sl. no. | Properties | RHA | MS 1 | MS 2 |
|---------|--|---------------------------|--|---------------------------|
| 1 | Color | Light pink | Gray | White |
| 2 | SiO ₂ % | 95 | 91 | 81 |
| 3 | Loss on ignition | 4.0 | 2.2 | 1.1 |
| 4 | Lime reactivity, mg CaO/g ash | 95.8 | 49.3 | 36.1 |
| 5 | True density (g/cc) | 1.73 | 2.08 | 2.83 |
| 6 | Bulk density (g/cc) | 0.30 | 0.52 | 0.75 |
| 7 | SEM | Irregular particles <5 μm | Spherical particles of almost uniform size <0.3 μm | Irregular particles <8 μm |
| 8 | Surface area (m ² /g) | 139 | 15.5 | 2.6 |
| 9 | Particle size distribution (μm) | | | |
| | +45 | 27.0 | Nil | Nil |
| | -45, +20 | 24.0 | 1.0 | 7.0 |
| | -20, +10 | 16.0 | 5.0 | 15.0 |
| | -10, +5 | 9.5 | 10.0 | 20.0 |
| | -5, +2 | 9.0 | 6.0 | 26.0 |
| | -2 | 14.5 | 78.0 | 32.0 |
| | Average particle size, d ₅₀ | 12 | 0.38 | 4.0 |
| 10 | XRD | Amorphous | Amorphous | Crystalline |

또한 실리콘의 경우 현재 2차 전지 음극소재(anode material)로 사용되고 있는 흑연계 물질 (372 mAh/g, Li1C6기준)보다 용량이 획기적으로 큰 물질로 (이론용량 4000 mAh/g) 미래형 음극소재로서 대두되고 있다. 하지만 실리콘의 경우 리튬 이온의 합금화와 탈합금화로 인한 급격한 부피 팽창과 이로 인한 낮은 수명 특성 및 고비용의 문제점이 기술적 난제로 남아 있는 상태이다. 따라서 이러한 부피 변화에 따른 문제점을 해결하기 위해 다공성 실리콘을 합성하여 부피 변화에 대한 완충 효과를 가지게 하는 연구가 많이 이루어지고 있으며, 입자의 크기를 나노 크기로 합성하여 전극의 절대적인 부피 변화를 최소화 하려는 노력이 진행 중에 있다.

왕겨유래 실리카의 경우 무정형의 비결정 특성을 가지고 있기 때문에 적절한 추출방법 및 개질기술이 개발된다면 저에너지 고순도 실리콘의 제조를 위한 핵심소재로 활용될 수 있을 것

이다. 이러한 왕겨실리카 정제기술은 왕겨의 활용가치의 향상 뿐만 아니라 국내 태양전지 제조 산업의 국제적 경쟁력 강화에도 초석이 될 수 있는 매우 중요한 기술로 판단된다.

6. 왕겨활용 원천기술의 확보의 중요성

벼는 전 세계적으로 연간 약 5억 6천 만톤 정도가 생산되고 따라서 이중 대략 20%의 무게비를 차지하는 왕겨는 전 세계적으로 약 1억 만톤 이상이 발생되고 있는 것으로 추정할 수 있다. 이러한 왕겨의 고도자원화 및 고부가가치화는 전 세계적으로 관심의 대상이 되고 있고, 쌀 생산량이 많은 동남아시아 및 중국 등에서는 왕겨의 고도활용을 위한 집중적인 투자와 연구개발이 이루어지고 있다. 특히, 세계 최대의 쌀 수출국인 태국에서는 낮은 왕겨 미활용율(70-75 % 미활용)을 극복하기 위하여 왕겨를 태워 에너지로 활용하는 “왕겨발전 프로젝트”(에너지포커스 10권, 2004)를 유엔의 승인 및 지원으로 진행하고 있는 실정이다.

이렇게 국제적으로 많은 관심의 대상이 되고 있는 왕겨의 고도활용을 위한 통합적 자원화기술의 개발은 향후 관련국가로의 원천기술수출을 통한 수익성 확보의 측면 뿐만 아니라 원조지원국으로서의 위상에 걸 맞는 선진 농업기술의 확보를 통한 농림자원 활용분야의 주도권을 차지하는데 매우 시급한 과제라고 할 수 있다.

제 2 절 연구개발의 최종목표 및 주요내용

1. 연구개발 최종목표

본 연구개발은 현재까지 축사갈래 등의 저급원료로 활용되고 있는 왕겨의 고도활용을 통하여 쌀산업의 부가가치 증대 및 자원순환형 저탄소 체제 구축에 기여하고자 왕겨의 바이오리파이너리 기술개발을 통해 왕겨섬유, 천연실리카 등의 고부가가치 자원 분리기술 확보하는 것을 최종 목표로 한다.

다음의 Fig 9.는 본 연구의 통합적 목표를 나타낸 모식도이다.



Fig. 9. 왕겨의 바이오리파이너리를 통한 통합적 활용 방안

2. 연구개발 주요내용

본 연구개발에서는 다음의 기술개발을 연구내용으로 진행되었다.

- 왕겨성분별 분리위한 통합적 바이오리파이너리 기술개발
 - 왕겨내 실리카 및 리그닌의 용출과 그에 따른 왕겨섬유 분리의 통합적 처리기술개발

- 왕겨실리카 석출 및 정제기술 개발
 - 실리카 및 리그닌 용해액에서 실리카만을 선택적으로 석출하는 기술개발
 - 왕겨실리카의 특성평가 및 불순물 제거

- 왕겨섬유의 분획 및 섬유특성 개질기술 개발
 - 왕겨섬유의 최종활용 용도에 맞게 미세 왕겨섬유를 분리하는 기술개발
 - 왕겨섬유의 활용도를 증가시키기 위한 생물학적, 화학적, 물리적 처리를 통한 섬유개질기술개발

- 왕겨실리카 특성 조절을 위한 이화학적 처리기술 개발
 - 분리된 왕겨실리카의 고도활용을 위한 이화학적 처리기술개발

- 왕겨유래 셀룰로오스 분획 및 고순도 결정 셀룰로오스 제조기술개발
 - 왕겨섬유의 정제를 통해 알파셀룰로오스 분리기술개발
 - 왕겨 알파셀룰로오스 정제 및 처리를 통한 고순도 결정 셀룰로오스 제조기술개발

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 1 절 관련 특허동향

1. 왕겨활용특허동향

가. 왕겨활용 특허개요

왕겨의 활용에 대한 기술개발에 대한 면밀한 현황조사를 위하여 왕겨활용 관련 특허에 대한 조사를 실시하였다. ‘왕겨’를 키워드로 선택하였을 때 얻어지는 결과를 아래와 같이 정리하였다.

표. 6. 왕겨활용 관련 국내특허 조사 결과

| 특허 검색 결과 (기간 : 1986.01 ~ 2011.12) | |
|------------------------------------|------|
| 출원 | 1067 |
| 등록 | 639 |

특히 왕겨와 관련된 출원 분류를 확인하기 위하여 IPC 분류에 따른 출원 동향을 확인하였으며, 그 결과는 아래와 같다.

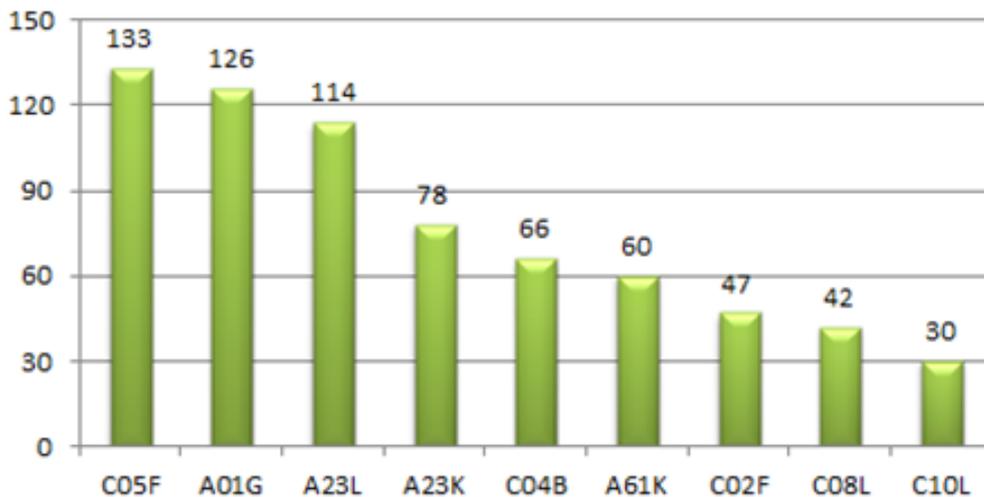


Fig. 10. 왕겨 관련 출원의 대표 IPC 분류 내역

(참고 - C05F : 비료, A01G : 화훼; 곡물; 쌀 등, A23L : 식음료, 비알콜 음료 등)

위와 같은 검색 결과를 비추어 보면 왕겨를 이용하여 부가가치가 낮은 1차적 분야 즉, 비료, 화훼 등에 활용하는 기술개발들이 주로 이루어졌음을 확인할 수 있고, 왕겨로부터 부가가치가 높은 영역에는 적용하고자 하는 기술개발은 크게 나타나지 않았다.

한편 왕겨와 관련하여 1986년 이후로의 출원동향은 아래 그래프와 같다.

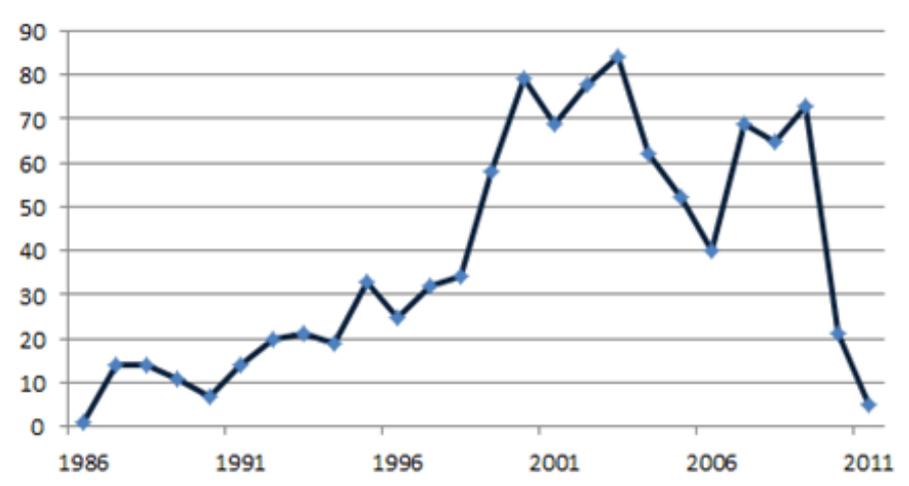


Fig. 11. 출원년도에 따른 특허출원 수 변화 추이

왕겨 관련 출원 건수는 1986년 이후로 꾸준히 출원되기는 하나, 특히 1990년 대 말 이후로 매년 50 여 건 이상의 특허 출원이 있었음을 확인할 수 있었다. 왕겨와 관련한 연구가 꾸준히 수행되고 있음을 확인할 수 있다.

나. 왕겨 유래 실리카/실리콘 특허 동향

왕겨내의 실리카를 활용하기 위한 기술개발 동향을 알아보기 위해 왕겨 실리카 추출 공정만을 대상으로 하는 특허에 대해 확인하였다. ‘발명의 명칭+요약+청구1항’을 기초로 검색을 수행하고 이때 활용된 검색식은 왕겨 쌀겨 rice adj hull* rice adj husk*) AND (실리카 실리콘 silica* silicon* sio2)로 하였는데, 특히, 왕겨내에서 실리카를 선택적으로 추출하는 기술개발에 중점을 두고 특허를 검색하였다. 이러한 과정을 통해 현재까지 출원된 왕겨실리카 추출 관련한 특허를 총 9건을 발굴하였고 그 자세한 내용은 다음의 표 와 같다.

표. 7. 왕겨활용 관련 국내특허 조사 결과

| 종류 | 건 수 |
|------------------|-----|
| 왕겨 실리카 관련 특허 | 107 |
| 실리카/실리콘 추출 관련 특허 | 9 |

표. 8.. 왕겨 유래 실리카 관련 특허 출원

| 순번 | 출원번호 | 명칭 | 대표IPC | 출원인 | 청구항 수 |
|----|--------------|---|-------|--------------|-------|
| 1 | 1986-0001692 | 왕겨를 원료로 한 무수규산 (SiO ₂) 의 제조 방법 | C01B | 박노철 | 1 |
| 2 | 1993-0026418 | 벗짚 및 쌀겨에서 실리카를 추출하는 방법 | C12P | 한국과학기술원 | 1 |
| 3 | 2000-0005946 | 쌀겨로부터 실리카를 추출하는 방법 | C01B | 유재엽 | 7 |
| 4 | 2000-0027125 | 왕겨를 사용하여 실리콘을 추출하는 방법 및 추출된 실리콘의 정제 방법 | C01B | (주)K&K Tech. | 4 |
| 5 | 2001-0004668 | 쌀겨로부터 실리카를 추출하는 방법 | C01B | RK Chemical | 12 |
| 6 | 2001-0017082 | 왕겨로부터 제조되는 다공성 실리카, 다공성 실리카성형체, 나노 크기 실리카 입자의 제조 방법 | C01B | 전학제 | 15 |
| 7 | 2006-7023757 | 규소 함유 생성물을 제조하기 위한 조성물 및 방법 | C01B | 시 옵션스 | 76 |
| 8 | 2007-0114289 | 다공성 실리카의 제조 방법 | C01B | 학교법인 함주학원 | 3 |
| 9 | 2009-0069102 | 왕겨 또는 벗짚으로부터 제조되는 실리콘 화합물의 제조 방법 | C01B | 전북대학교 | 10 |

표에서 보는 바와 같이 출원년도에 따라 특허 출원동향을 살펴보면 왕겨에 함유된 실리카를 효과적으로 추출하여 실리카 기반 소재를 제조하는 기술은 지속적으로 이루어져 왔으면 이러한 연구결과를 권리화 하여 사업화를 하기 위한 시도도 지속되고 있는 것을 알 수 있다.

특허출원비중이 세계적으로 중요한 의미를 가지는 미국을 중심으로하여 왕겨의 활용과 관련된 국제 특허내용을 살펴보면 Rice husk 및 Rice hull로 검색된 공개 및 등록 특허 건수는 모두 313건이었고 이중 중복되는 것을 제외하면 277건의 결과를 얻을 수 있었다. 왕겨의 활용과

실리카 및 실리콘의 추출과 제조 등과 연관된 특허들을 살펴보면 왕겨의 연소 후 남은 회분으로부터 실리카를 추출하는 방식이 대부분이었고 최근들어 바이오에탄올 등의 생산과 관련된 왕겨의 활용에 관한 특허등록이 많아짐을 알 수 있었다.

표. 9. 미국의 왕겨 유래 실리카 관련 특허 출원 내역

| 순번 | 특허구분 | 출원년도 | 출원번호 | 명칭 | 대표 IPC |
|----|------|------|-------------|---|--------|
| 1 | A1 | 1979 | 1979-023300 | Method for producing solar cell-grade silicon from rice hulls | H01L |
| 2 | A1 | 1979 | 1979-053738 | Recovery of silicon carbide whiskers from coked, converted rice hulls by liquid-liquid separation | B02C |
| 3 | A1 | 1980 | 1980-115684 | Production of SiC whiskers | C01B |
| 4 | A1 | 1980 | 1980-115690 | Production of SiC from rice hulls and silica | C01B |
| 5 | A1 | 1984 | 1984-686780 | Continuous silicon carbide whisker production | C01B |
| 6 | A1 | 1988 | 1988-159978 | Rice hull ash concrete admixture | C08K |
| 7 | A1 | 2001 | 2001-468220 | Oxides extracted from vegetal matter and process therefor | C01B |
| 8 | A1 | 2002 | 2002-283561 | Organic plant derived precipitated silica aggregates, elastomers reinforced therewith and articles such as tires with component thereof | C08K |
| 9 | A1 | 2004 | 2004-578774 | Silica Aerogels | C01B |
| 10 | B2 | 2004 | 2004-822924 | Silicon-containing products | C01B |
| 11 | A1 | 2005 | 2005-248368 | Composition and method for making silicon-containing products | B01J |
| 12 | B2 | 2005 | 2005-248368 | High purity silicon-containing products | C01B |
| 13 | A1 | 2008 | 2008-106719 | OXIDES EXTRACTED FROM VEGETAL MATTER AND PROCESS THEREFOR | C01B |
| 14 | A1 | 2008 | 2008-206162 | Modified Biogenic Silica and Method for Purifying a Liquid | B01J |
| 15 | B2 | 2009 | 2009-556754 | Method for making silicon-containing products | B01J |
| 16 | A1 | 2009 | 2009-649200 | High Purity Silicon-Containing Products and Method of Manufacture | C01B |
| 17 | A1 | 2010 | 2010-862925 | Production of High Purity Silicon from Amorphous Silica | C01B |

이러한 실리카/실리콘 추출 관련 특허에 대한 동향을 기반으로 각 특허에서의 기술적 차이 및 특징을 서로 비교하여 기술개발 추세를 정리하면 다음의 그림과 같다.

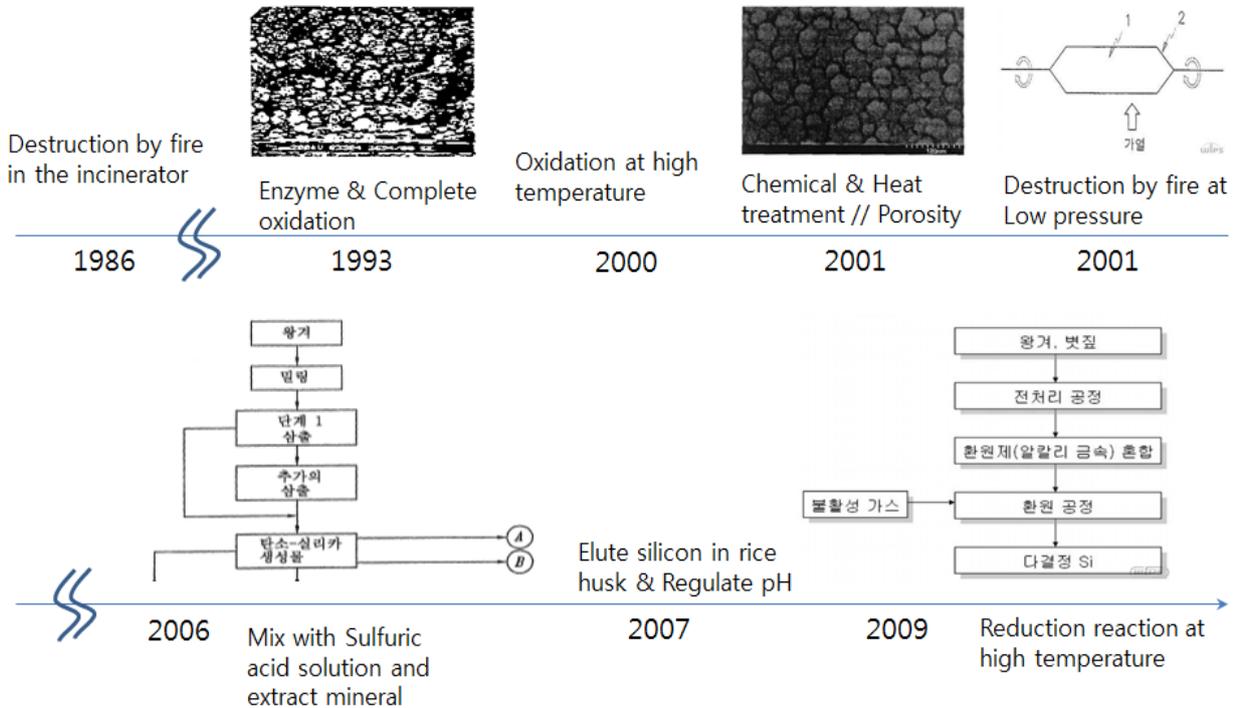


Fig. 12. 왕겨 유래 실리카 추출 관련 특허출원기반 기술개발 흐름

관련 특허 동향은, 초기 (1980 ~ 1990 년대) 에는 왕겨에 포함된 실리카 성분을 추출하기 위하여 왕겨의 유기물 성분을 고온의 소각로와 같은 장비를 이용하여 높은 온도에서 탄화시키거나 또는 효소 처리를 통한 실리카 성분을 선택적으로 추출하는 공정이 주를 이루었다. 다만 이러한 왕겨 처리 공정은 왕겨에 포함된 유기물/무기물 성분 중 유기물 성분을 전혀 활용하지 못하는 단점을 가지고 있었다.

상기 문제점을 해결하기 위하여, 2000 년대 후반부터는 왕겨 실리카를 탄화 공정으로 추출하는 것이 아닌, 산용액 처리에 의한 추출(2006 년) 또는 왕겨의 실리카 성분을 용출하는 공정을 특징으로 하고 있다.

이와 같은 문제점을 해결하기 위한 방안으로 본 연구에서는 왕겨에 포함된 성분인 유기물/무기물을 통합적으로 활용하기 위한 연구를 수행하기 위한 방안을 고민하였다. 본 연구를 통해 왕겨에 포함된 유기물/무기물 성분을 통합적으로 활용하는 방안에 대해 연구를 수행하였으며, 그 결과 왕겨의 통합적 활용 방안에 대하여 새로운 가능성을 제시하고자 하였다.

제 2 절 관련 연구동향

자원적 가치가 높은 왕겨의 활용성을 높이기 위한 다양한 연구개발들이 지속적으로 행하여져 왔다. 이러한 연구들은 활용방법에 따라 크게 왕겨를 원료로 활용하기 위한 연구와, 왕겨를 탄화시켜 왕겨탄, 왕겨숯, 왕겨활성탄, 왕겨초액 등을 제조하는 기술개발, 왕겨를 소재로 활용하여 목질재료 또는 합성목재 등을 제조하는 기술개발 그리고 왕겨 내에 존재하는 실리카를 분리/추출하여 활용하는 연구개발로 나눌 수 있다.

왕겨를 연소하여 에너지원으로 활용하는 기술개발의 경우 다른 유기성물질에 비해 상대적으로 많은 양이 존재하는 회분으로 인해 실제 활용성이 다소 낮은 단점이 있고, 왕겨를 탄화시켜 활성탄을 제조하는 경우에도 이러한 회분의 영향과 또 왕겨의 부피가 커서 수율이 낮은 단점 등이 있는 것으로 알려져 있다.

왕겨의 유기물을 연소 또는 화학적인 산처리 방법 등을 통해 제거하고 실리카를 추출 활용하는 기술개발도 지속적으로 이루어져 왔지만 실질적인 상용화는 이루어지지 않고 있고 왕겨 기반 목질소재 개발 기술도 좋은 성과를 가져오고 있지만 왕겨의 높은 벌크와 회분함량 등으로 그 활용정도는 아직 낮은 상태라고 말할 수 있다.

이러한 기존의 연구개발들은 왕겨 내 주요성분 즉 무기물 실리카와 유기물 왕겨섬유의 분리하여 각각의 경우에 맞는 적용을 하여 활용가치의 극대화를 꾀하기 보다는 하나의 구성성분만을 주목적으로 개질하여 활용하는 방안으로 이루어져있다. 예를 들어 왕겨의 유기물을 활용하고자 하는 왕겨활성탄, 왕겨펠릿제조 연구개발 또는 왕겨실리카를 활용하고자 하는 왕겨연소 후 왕겨실리카 제조기술개발 등은 실제 목표로 하지 않은 구성물질 즉 유기물 또는 왕겨실리카에 의해서 최종 제품의 품질저하가 발생하고 또 생산과정에서의 다른 자원이 손실되는 경우 등을 피할 수 없었다.

따라서 본 연구에서는 최근의 바이오리파이너리(Bio-Refinery) 원리를 바탕으로 왕겨내 존재하는 물질, 특히 왕겨의 외피에 집중적으로 존재하는 천연실리카를 추출하는 기술과 추출 후 잔류물 중의 왕겨섬유를 분리하는 기술 및 분리된 왕겨섬유의 개질을 통한 활용성을 극대화하는 기술들을 개발하여 통합적인 왕겨자원의 활용기술을 개발하고자 한다. 이러한 기술의 개발은 왕겨 자원의 통합적 활용을 가능하게 함으로써 경제적인 측면에서 더욱 산업화 가능성이 높은 기술토대를 마련할 수 있을 것으로 판단된다.

제 3 장 연구개발수행 내용 및 연구결과

제 1 절 왕겨이용 효율화를 위한 전처리기술 및 왕겨성분별 통합적 분리기술 개발

1. 왕겨 처리효율 증가를 위한 왕겨의 전처리 기술개발

가. 자기가수분해 조건에 따른 왕겨의 섬유화 특성 평가

(1) 연구배경 및 방법

왕겨의 형태적 특성조절기술개발을 통해 외피가 규소로 덮여있는 구조를 연화시킴으로써 왕겨의 활용성을 극대화하기 위한 기술들을 개발 및 적용하여 영향을 분석하여 보았다. 특히, 왕겨의 구조를 분해하여 왕겨섬유를 분리해 내기 위한 친환경적인 전처리 방법으로서 자기가수분해(Auto-hydrolysis)의 적용가능성을 평가하였다. 자기가수분해 방법은 산이나 알칼리 등의 화학약품을 사용하지 않고 고온에서 물을 이용하여 짧은 시간 동안 목재나 비목재의 주요성분을 분리시키는 방법으로, 일반적으로 목재펄프 제조에 사용되는 증해법과 산가수분해법 등에 비해 약품사용이 없어 폐액이 발생되지 않으며, 상대적으로 처리시간이 짧아 에너지사용량이 작은 특징을 가지고 있다.

이러한 왕겨의 자기가수분해 전처리 방법의 적용성 및 가능성이 확보된다면 향후 기존의 왕겨 팽화방법에 대한 조건을 최적화하여 연속식으로 왕겨의 전처리를 실시할 수 있는 가능성을 확보할 수 있을 것으로 판단되었다.

본 실험에서는 다양한 조건에서 왕겨의 자기가수분해를 실시하고 섬유해리를 위한 PFI-mil을 적용하여 자기가수분해의 조건 등이 왕겨의 섬유화에 미치는 영향 등을 알아보았다.

본 실험에서 사용된 왕겨는 충남 논산에 위치한 RPC로부터 분양 받은 2010년산 쌀의 왕겨를 실험에 사용하였고, 증류수로 세척 및 건조 후 항온항습실에 보관하며 실험을 진행하였다. 왕겨의 자기가수분해는 목재칩 등의 증해를 위해 활용되는 실험실용 증해기를 사용하였다.

실험은 왕겨 전건시료 200g을 이용하여 실시되었고, 온도와 압력을 조절할 수 있는 증해기에서 160℃, 170℃, 180℃ 각각의 온도 조건에서 15분 30분 45분 동안 증류수 1000ml을 사용하여 자기가수분해를 실시하였다.

다음의 표 10은 자기가수분해의 실험조건을 정리한 표이다.

표. 10. 왕겨의 자기가수분해 실험 조건 (온도 및 시간 조건)

| Auto-hydrolysis Condition | | | |
|---------------------------|------------|----|----|
| Temperature(°C) | Time (min) | | |
| 160 | 15 | 30 | 45 |
| 170 | 15 | 30 | 45 |
| 180 | 15 | 30 | 45 |

자가수분해를 실시한 결과 추출액과 섬유를 얻을 수 있었는데 추출액에서는 추출액의 pH, 추출액의 농도, 추출액의 양에 따른 수율(%)을 평가하였고, 자기가수분해 조건에 의한 왕겨의 형태적 특성 변화를 알아보기 위해 전자주사현미경(FE-SEM)을 측정하였다.

또한 자기가수분해 처리된 왕겨로부터 섬유의 분리를 위하여 실험용 PFI-mill을 이용하여 10분간 처리하였다. 이렇게 처리된 왕겨의 형태적 특성 및 왕겨 표면의 변화 등은 전자주사현미경(FE-SEM)을 사용하여 평가하였다.

(2) 자기가수분해 조건에 따른 추출액과 섬유분의 특성변화

처리온도에 따른 자기가수분해 후 추출액의 특성변화를 평가하여 다음의 Fig. 1과 표 2에 나타내었다. 추출 후 추출액의 pH를 조사한 결과 자기가수분해 처리 온도와 시간이 높아질수록 pH가 낮아지는 것으로 나타났는데 이러한 결과로 보아 고온고압을 가했을 때 추출액의 산성화가 크게 일어난다는 것을 알 수 있었다. 또한 표 2에서는 자기가수분해 조건이 강해질수록 헤미셀룰로오 등의 분해에 의해 실제 추출액에 용해되는 물질량의 증가로 추출액의 농도도 높아지는 것을 알 수 있다.

실제 이러한 자기가수분해는 추출액의 산성화를 발생시킴으로써 실제 왕겨 내에 존재하는 실리카 등의 무기질의 용해 및 용출 등에는 큰 영향을 미치지 않을 것으로 판단되었다. 표 3에서는 자기가수분해 처리 후 잔류된 왕겨섬유분의 무기물 함량을 평가하여 정리하여 보여준다. 본 결과에서 알 수 있듯이 온도 및 압력이 높아질수록 추출 후 섬유분의 무기물 함량은 상대적으로 높아지는 것을 볼 수 있는데 이것은 저분자량의 유기물들이 산성조건에서 용출되는 것과는 달리 왕겨내의 무기물은 상대적으로 용해되지 않고 잔류하기 때문에 상대적인 구성비의 변화가 발생하였기 때문이라고 판단된다.

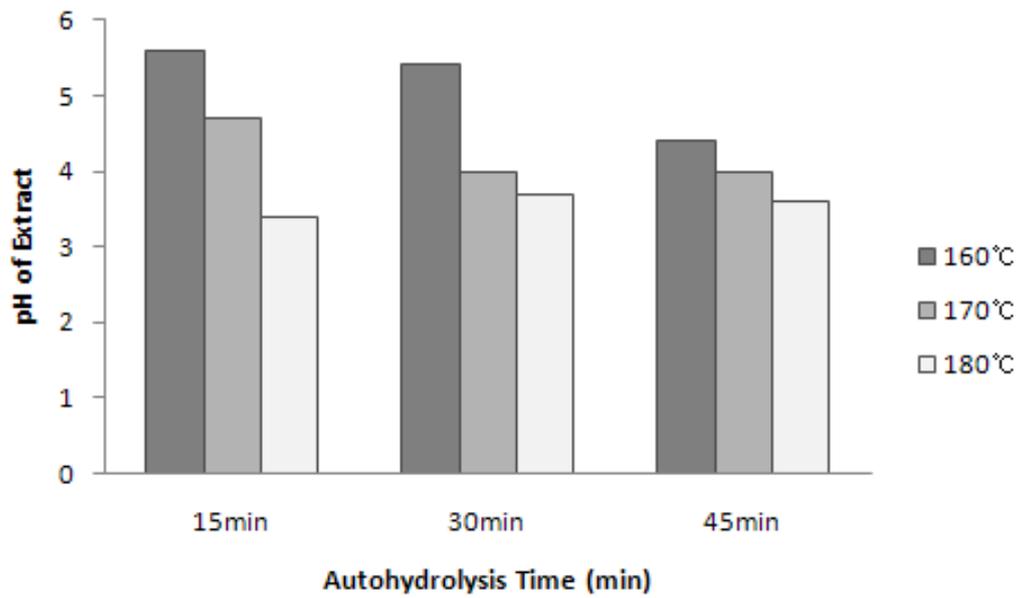


Fig. 13. 자기가수분해 조건에 따른 추출액의 pH 변화

표. 11. 자기가수분해 조건에 따른 추출액의 농도 변화

| Temperature (°C) | Time (min) | Concentration (%) |
|------------------|------------|-------------------|
| 160 | 15 | 1.75 |
| | 30 | 2.43 |
| | 45 | 3.46 |
| 170 | 15 | 2.64 |
| | 30 | 4.07 |
| | 45 | 5.22 |
| 180 | 15 | 4.96 |
| | 30 | 5.02 |
| | 45 | 5.83 |

표. 12. 자기가수분해 처리 후 왕겨의 섬유분에 함유된 잔류회분 함량변화

| Temperature (°C) | Time (min) | Ash (%) |
|------------------|------------|---------|
| 160 | 15 | 13.25 |
| | 30 | 13.34 |
| | 45 | 14.58 |
| 170 | 15 | 14.95 |
| | 30 | 14.60 |
| | 45 | 15.48 |
| 180 | 15 | 14.57 |
| | 30 | 15.78 |
| | 45 | 16.44 |

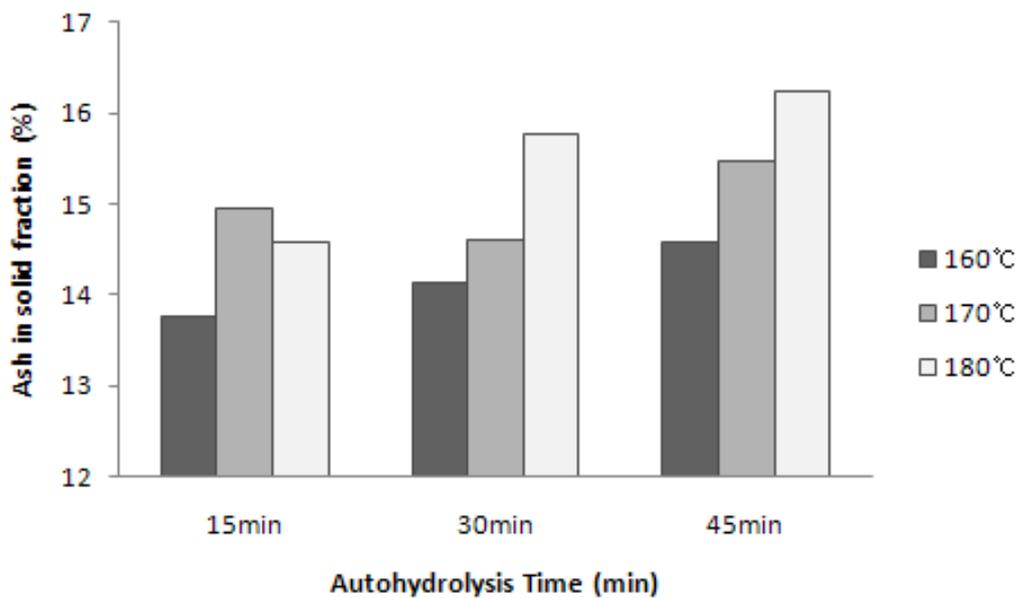


Fig.14. 자기가수분해 조건에 따른 왕겨분의 무기물 함량변화

그림 14/ 표 12의 결과를 보면 자기가수분해 처리를 한 후 추출액을 분리한 후 왕겨의 고형분에 잔류하는 리그닌 함량을 측정된 결과를 보여주고 있다. 실제 자기가수분해 처리에 의해 수용성 구성성분과 함께 저분자량의 탄수화물들이 용해되고 리그닌의 경우 헤미셀룰로오스 등의 분해산물과 축합반응 등이 발생되어 잔류함으로써 상대적인 리그닌의 함량이 증가하는 것으로 나타나는 것을 알 수 있다. 이러한 결과로 보아 자기가수분해의 경우 리그닌의 분리 및 용출 등에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다.

표. 13. 자기가수분해 시간에 따른 섬유내 잔류 lignin 함량 변화

| Temperature (°C) | Time (min) | lignin(%) |
|------------------|------------|-----------|
| 160 | 15 | 74.05 |
| | 30 | 68.56 |
| | 45 | 39.72 |
| 170 | 15 | 35.80 |
| | 30 | 39.27 |
| | 45 | 41.55 |
| 180 | 15 | 40.59 |
| | 30 | 42.48 |
| | 45 | 44.89 |

(3) 자기가수분해에 의한 왕겨의 형태적 특성변화

자가수분해에 의한 왕겨의 형태적 특성이 변화되는 정도에 대해서는 전자주사현미경 (FE-SEM) 사진을 비교하여 평가하였다. Fig. 15는 왕겨의 표면에 존재하는 돌기모양을 보여 주는데 자기가수분해 온도와 처리시간이 증가함에 따라 Fig. 16에서 볼 수 있듯이 표면의 돌기모양이 붕괴되는 것을 볼 수 있다.

실제 이러한 돌기에 많은 양의 무기물이 존재하지만 전체 고형분내의 무기물 함량비가 오히려 증가하는 것으로 보아 물리적인 파괴는 발생하지만 무기물의 화학적인 용해는 발생되지 않는 것으로 판단된다.

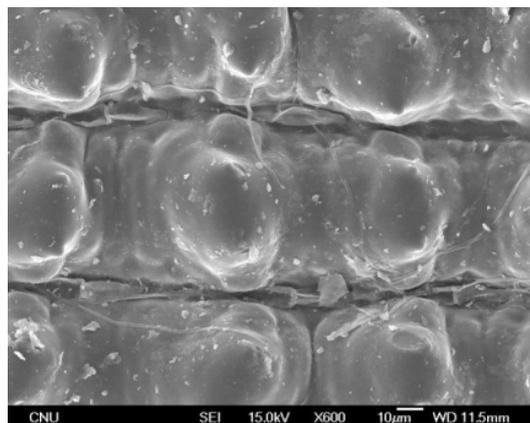


Fig. 15. 미처리 왕겨의 SEM 이미지 (x50)

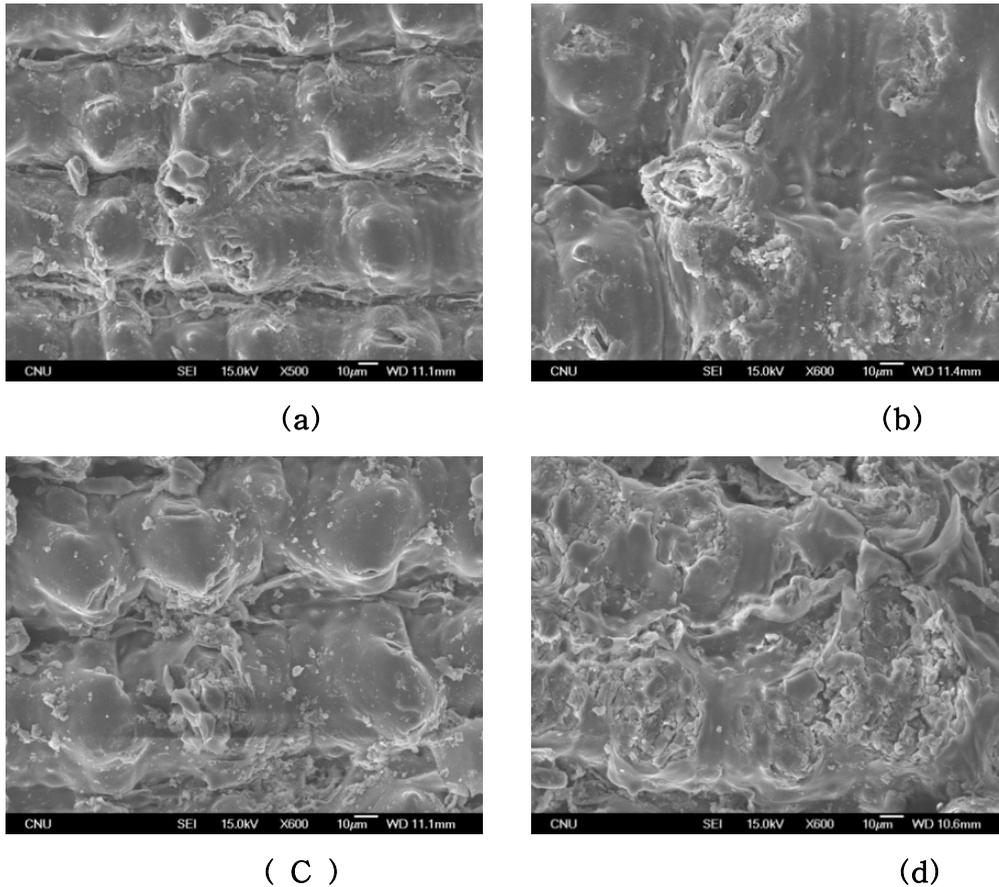


Fig. 16. 자기가수분해 처리한 왕겨의 SEM 이미지 (x50)
 (a) 자기가수분해 처리 160°C/15min (b) 자기가수분해 처리 160°C/45min
 (c) 자기가수분해 처리 180°C/15min (d) 자기가수분해 처리 180°C/45min

(4) 자기가수분해 후 섬유화 특성 분석

자가수분해 처리를 통해 연화된 왕겨를 PFI-mill을 이용하여 섬유화 함으로써 실제 왕겨의 섬유화를 위한 전처리로서 자기가수분해의 적용 가능성을 평가하였다. 자기가수분해 처리한 왕겨를 PFI mill로 10분간 처리한 후 미해리분(flake), 왕겨섬유(fiber) 및 미세분(fines)으로 분급하여 각 분급된 양을 평가하여 섬유화 정도를 분석하였다.

표 5에서 보여지는 것과 같이 실제 높은 온도에서 처리한 왕겨의 경우 같은 조건에서 섬유화가 더 많이 발생하는 것을 알 수 있었다. 실제 각 섬유분들의 전자현미경 사진에서 볼 수 있듯이 완전한 섬유화는 일어나지 않고 낮은 온도의 경우에는 특히 판상의 미해리 섬유덩어리 조각들이 많이 존재하고 있는 것을 볼 수 있다. (Fig. 7.)

표. 14. PFI-mill 처리 후 미해리분(flake), 왕겨섬유(fiber) 및 미세분(fines)의 분류 및 함량

| Temperature (°C) | Time (min) | Flake (%) | Fiber (%) | Fines (%) |
|------------------|------------|-----------|-----------|-----------|
| 160 | 45 | 39.41 | 2.65 | 57.94 |
| 180 | 45 | 38.34 | 10.57 | 51.09 |

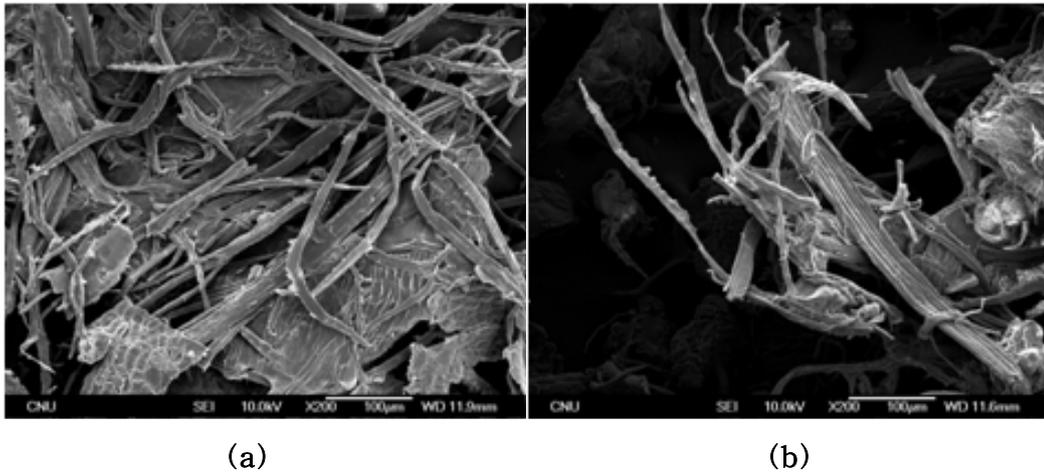


Fig. 17. PFI-mill 처리후 왕겨 섬유 SEM 이미지 (x200)
 (a) 자기가수분해 처리 160°C/45min (b) 자기가수분해 처리 180/45min

Fig. 18 에서는 각각의 자기가수분해조건별로 섬유화 처리후 얻어진 섬유분 속에 잔류하는 무기물의 함량을 평가한 것이다. 실제 자기가수분해 처리 후 왕겨내의 미세분 함량은 처음보다 상대적으로 증가하여 약 14 % 이상으로 나타나지만, 섬유화 처리 후 미해리분(Flake)를 분리한 후에 왕겨섬유에서는 무기물의 함량이 절반가량으로 감소하고 특히, 온도가 높을수록 또 처리시간이 길어질수록 이러한 경향은 크게 나타나는 것을 알 수 있다. 위의 표 14에서 설명된 바와 같이 자기가수분해 처리에 의해 섬유화가 용이하게 됨으로써 무기물이 집중된 왕겨의 표피세포와 섬유분의 분리가 용이하게 발생됨에 따라 이러한 경향이 나타나는 것으로 생각된다.

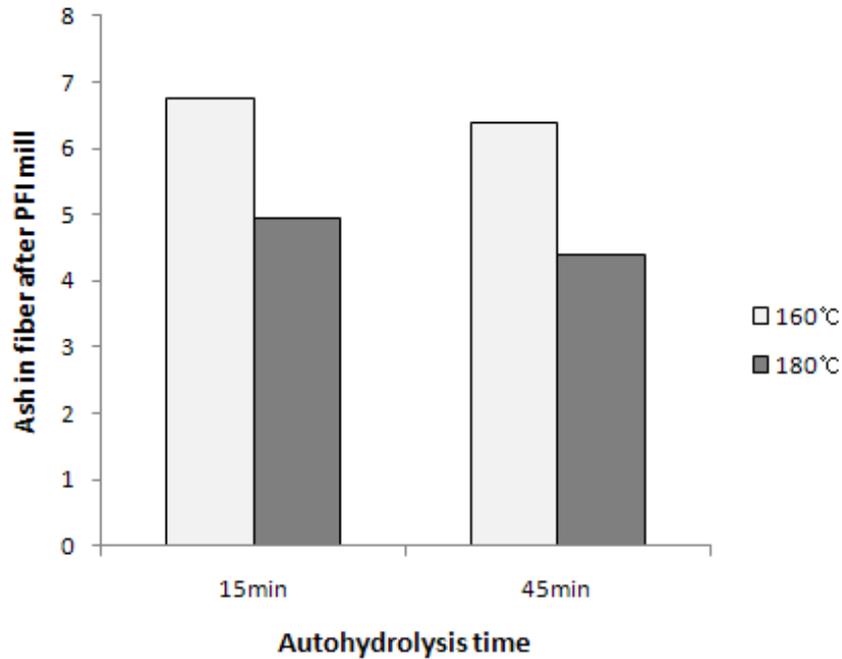


Fig. 18. 자기가수분해조건별 섬유화 처리 후 얻어진 섬유분 속에 잔류하는 무기물 함량

나. 스팀팽화 처리 영향평가 및 스팀팽화 후 알칼리 추출에 의한 영향 평가

(1) 연구배경 및 방법

연속식 자기가수분해 처리인 스팀팽화공정을 적용하여 왕겨의 구조적 특성변화를 평가하였다. 또한 실제 팽화처리된 왕겨에 알칼리 추출을 실시함으로써 왕겨실리카의 상압 추출가능성을 평가하여 보았다. 본 실험으로 위하여 실제 현장 RPC에서 비료 및 묘판 등의 제조를 위하여 팽화처리된 왕겨시료를 분양받아 실험하였다.

(2) 팽화처리 전후 왕겨 특성비교

스팀팽화처리가 실제 왕겨의 구성성분 특히, 실리카 함량에 미치는 영향을 평가함으로써 팽화의 적용가능성을 알아보았다. 표 2 에서는 알칼리 추출하기 전의 팽연 전·후 왕겨내의 Ash 함량을 측정된 결과이다. 시료 내의 무기성분은 TAPPI Standard Method T211-om-02에 따라 연소로 525±25°C에서 4시간 동안 연소시킨 후 잔류 ash의 함량을 측정하였다.

본 실험에 적용된 왕겨시료의 경우 약 13%의 무기물을 함유하고 있으며 팽연 후 왕겨 시료에서는 13.2%로 처리전 왕겨보다 무기질 함량이 다소 높아지는 것을 알 수 있다. 이것은 팽화과정을 통해 유기물의 손실이 발생하여 상대적으로 무기질 함량이 높아진 것으로 알 수 있다.

표. 15. 팽연 전·후 왕겨의 회분 함량(%)

| 왕겨 Ash 함량(%) | |
|--------------|---------|
| 팽연 전 왕겨 | 팽연 후 왕겨 |
| 12.81 | 13.20 |

(3) 알칼리 추출 특성 평가

본 실험에서는 팽화 전/ 후 왕겨시료를 전건 10g씩 삼각플라스크에 넣고 NaOH 20%, 40%를 각각 200ml 씩 넣어 시료가 완전히 침지될 수 있게 하였다. 그 다음 환류냉각기를 이용하여 100℃에서 1시간 가열하였다. 다음의 표 16은 본 실험에서의 알칼리 추출조건을 정리한 것이다.

표. 16. 알칼리 추출조건 (NaOH 20%, 40%)

| NaOH(20%,40%) | Extraction Condition |
|-------------------------|----------------------|
| Liquor ratio | 20:1 |
| time (min) | 60 |
| temperature (°C) | 100 |

실제 시료와 NaOH 수용액을 플라스크에 넣으면 처음에는 시료가 NaOH 수용액과 바로 섞이지는 않고 5~10분쯤 서서히 섞이게 되고 투명했던 NaOH 수용액도 점점 짙은 갈색으로 변하기 시작한다. 그리고 환류냉각기에 올리고 10~15분쯤 지났을 때 끓기 시작한다. 이 끓기 시작한 시점부터 1시간 동안 가열한 뒤 1G3 필터를 이용하여 강알칼리인 추출물을 증류수로 충분히 세척한 후 필터페이퍼에 다시 옮겨 한 번 더 증류수로 세척하고 건조기 105℃에서 추출시료를 건조시켰다. 추출된 시료의 섬유에 잔류하는 무기물을 측정하기 위하여 전건상태로 만들어 회분기 525℃에서 4시간 동안 가열하여 잔류 회분을 측정하였다.

표. 17. 팽연 전/ 후 왕겨의 알칼리 추출 후 왕겨섬유분 내의 회분함량

| | 팽연 전 왕겨 | 팽연 후 왕겨 |
|------------------------------|---------|---------|
| NaOH 20 % 추출 후 섬유의 Ash(%) | 5.07 | 2.10 |
| NaOH 40 % 추출 후 섬유의 Ash(%) | 1.43 | 1.00 |

표 17에서는 팽연 전·후 왕겨를 알칼리 20 % 및 40 % 로 추출처리한 후 왕겨섬유분의 회분함량을 나타낸 표이다. 이 표에서 나타난 바와 같이 NaOH 20 %로 처리한 경우 팽연 후 왕겨 섬유내 회분함량이 팽연 전 왕겨섬유내 회분함량 보다 절반 정도 낮아진 것을 볼 수 있으며, NaOH 40 %로 처리한 경우에도 상대적으로 팽연 처리한 시료에서 낮은 회분 함량이 얻어지는 것을 볼 수 있었다. 이러한 결과들을 종합하여 볼때 팽연 처리는 알칼리 처리시 왕겨내의 무기물의 용출을 가속화하여 왕겨섬유내의 잔류 회분의 함량을 떨어뜨리는 것으로 판단된다.

다. 알칼리 침지 전처리에 의한 영향평가

(1) 연구배경 및 방법

고온 고압의 많은 에너지를 요구하는 증해처리공정에서의 왕겨의 효과적인 해리 및 실리카의 용해효율을 높이기 위한 목적으로 증해 전 왕겨 전처리공정으로 왕겨의 알칼리 침지를 실시하여 그 영향을 평가하였다. 본 실험에서 적용된 침지방법은 액비 10:1(NaOH 용액 : 왕겨), 상온에서 5, 10, 15, 20 %의 알칼리 농도를 변수로 하여 각각의 NaOH 용액으로 왕겨를 4 시간동안 침지 처리하여 알칼리 농도 변화에 따른 왕겨의 알칼리조건에서의 왕겨 특성변화를 살펴보았다.

(2) 알칼리 침지 영향 평가

알칼리 침지 후 세척하고 건조하여 침지를 통해 알칼리 추출된 양을 측정하였으며 건조시킨 시료로 침지후의 무기물함량을 측정하여 NaOH농도 변화에 따른 왕겨에 잔존 무기물함량의 변화를 관찰한 결과는 다음과 같다.

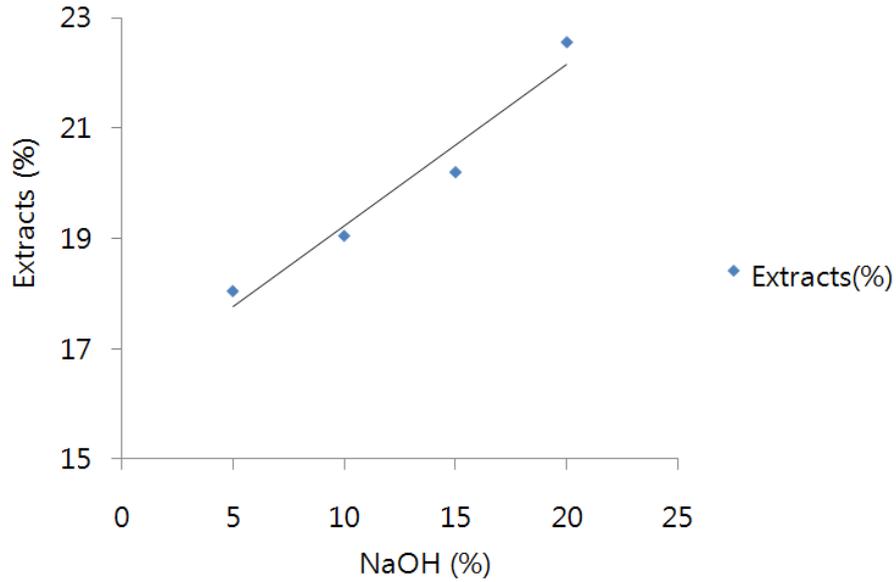


Fig. 19. 알칼리농도변화에 따른 왕겨성분의 용출량 변화

알칼리 용출실험에서 NaOH 농도가 높은 침지조건일수록 반응하는 NaOH의 증가에 따라 추출량은 증가하는 경향을 확인할 수 있다.

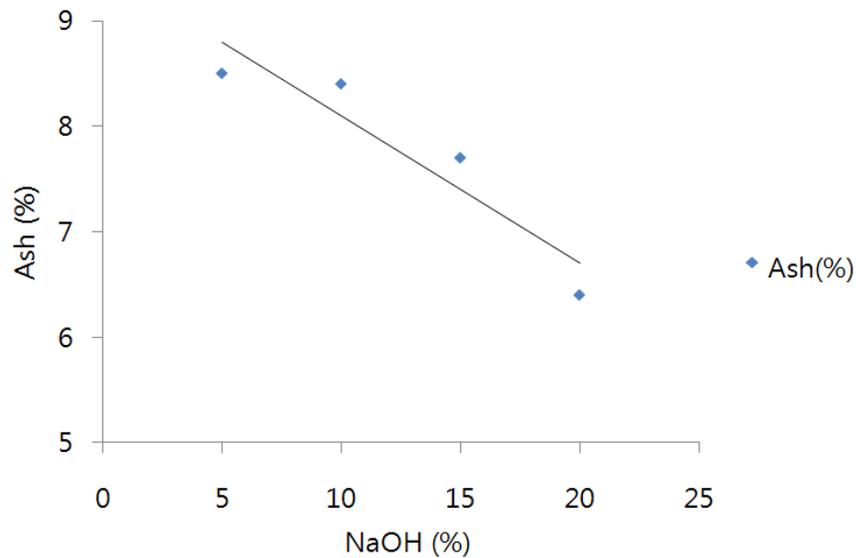


Fig. 20. 알칼리농도변화에 따른 침지 후 왕겨의 잔류 무기물함량변화

앞에서 관찰한바와 같이 NaOH 농도가 높은 침지조건일수록 왕겨성분의 용출량이 증가하면서 이와 함께 알칼리 전처리 후 왕겨에 잔류하는 무기물함량도 NaOH 농도가 높아짐에 따라 점차 감소하는 것을 알 수 있었다. 왕겨 침지공정에서 약액의 농도변화에 따른 특성을 관찰한 이후에 침지공정에서 왕겨의 침지시간에 따른 특성을 추가하여 관찰하였다.

액비 10:1 (NaOH 용액 : 왕겨), 상온에서 1, 2, 4, 8, 24의 시간을 변수로 하여 NaOH 10

%용액에 각각의 시간조건으로 왕겨를 침지 처리하여 시간 변화에 따른 왕겨의 알칼리조건에서의 추출특성을 살펴보았다.

알칼리 침지 후 왕겨를 세척하고 건조하여 추출량(%)을 측정하였으며 건조시킨 시료로 침지 후의 무기물함량을 측정하여 침지처리시간 변화에 따른 왕겨에 잔존 무기물함량의 변화를 관찰한 결과는 다음과 같다.

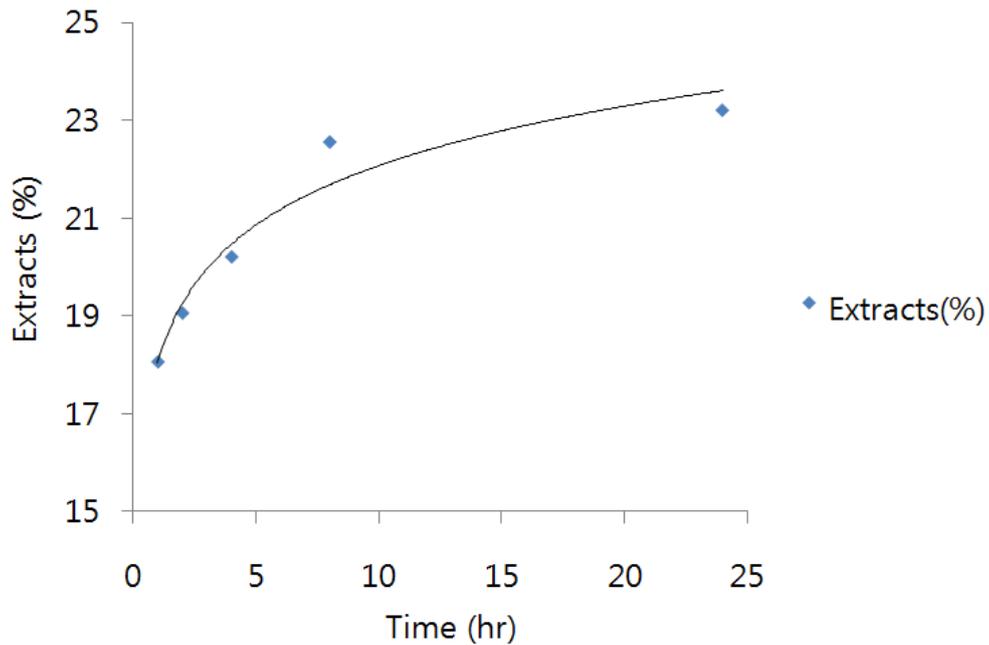


Fig. 21. 알칼리 침지시간에 따른 왕겨성분의 용출량 변화

왕겨의 침지처리시간이 증가함에 따라 NaOH와의 반응시간의 증가로 용출량이 증가하는 경향을 확인할 수 있다. Fig. 에서 나타나듯이 침지처리 시에는 10시간 이상의 반응시간에서 용출량의 증가가 미미하기 때문에 10시간 이내의 반응시간이 적합하다는 결과를 도출해낼 수 있었다.

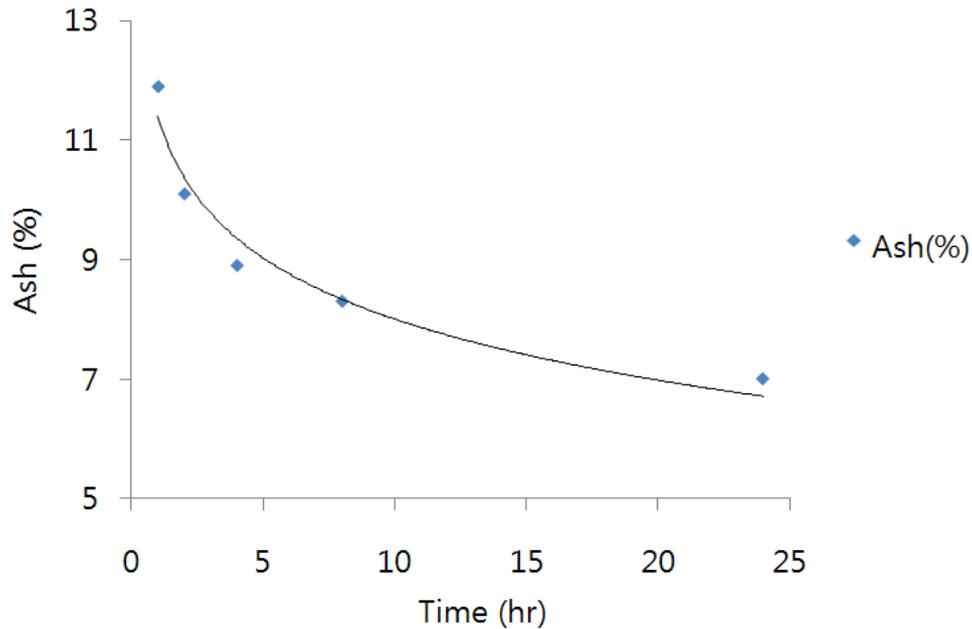


Fig. 22. 침지시간증가에 따른 침지 후 왕겨의 잔류 무기물 함량변화

앞에서 관찰한 바와 같이 왕겨의 침지처리시간이 증가할수록 추출량이 증가함에 따라 왕겨에 잔존하는 무기물함량이 감소하는 경향을 나타내었다. 그러나 실제 추출되는 무기질 함량이 전체 13 % 무기물의 약 20-30 % 정도이기 때문에 추가적인 증해처리가 필요로 할 것으로 판단되었다.

(3) 알칼리 처리와 물리적 해리를 통한 왕겨섬유 분리 공정 평가

왕겨에 대한 알칼리 침지만으로는 왕겨섬유 등의 효율적인 분리가 이루어지지 않았기 때문에 추가적인 물리적인 처리를 함으로써 왕겨섬유의 분리 공정의 에너지 소비를 낮추고 효율을 높이기 위한 목적으로 실험을 실시하였다. 실험 순서는 왕겨를 고농도 펄핑 공정 (RPM 1250)을 실시하고 니딩 처리하여 물리적인 힘으로 왕겨섬유를 분리시키고 Disintegrator로 충분히 해리시켜 Somerville screen으로 fiber, flake 및 fine을 분리하여 수율을 측정하고 분리효율을 평가하였다.



Fig. 23. 왕겨의 물리적 처리 공정의 모식도

본 실험에서는 펄핑농도 13 %, NaOH 5 %, 50 °C 조건으로 30 분 동안 왕겨를 고농도펄핑을 실시하였다. 펄핑한 왕겨를 세척하고 50 °C 조건의 니더에 3회 니딩 처리한 후 disintegrator로 20분 동안 충분히 해리시켜 15분 동안 Somerville screen으로 fiber, flake 및 fine을 분리하여 각각의 경우에서 수율을 측정 한 결과는 다음과 같다.

실제 처리시 발생되는 미해리분의 양이 47 % 이상인 것으로 보아 이러한 왕겨의 물리적 처리에 의해서는 왕겨섬유의 분리가 충분히 이루어지지 않는 것을 알 수 있었다.

표. 18. 왕겨의 물리적 섬유분리공정 수율

| Fiber (%) | Flake (%) | Fine (%) |
|-----------|-----------|----------|
| 23.8 | 47.23 | 28.97 |

여기서 고농도 펄핑 자체의 영향을 평가하기 위하여 고농도펄핑의 농도변화에 따른 왕겨 섬유 분리의 수율특성을 관찰하고자 추가적인 실험을 실시하였다. NaOH 10 %, 50 °C, 고농도펄핑시간 60 분의 조건으로 펄핑농도를 변수로 10 %와 20 %의 고농도펄핑 농도로 각각 왕겨의 고농도펄핑을 실시하였다. 펄핑한 왕겨를 세척하고 50 °C조건의 니더에 8회 니딩 처리한 후 disintegrator로 20분 동안 충분히 해리시켜 15분 동안 Somerville screen으로 fiber, flake 및 fine을 분리하여 수율을 비교한 결과는 다음과 같다.

표. 19. 고농도펄핑 농도변화에 따른 왕겨섬유 분리수율

| Pulping consistency (%) | Fiber (%) | Flake (%) | Fine (%) |
|-------------------------|-----------|-----------|----------|
| 10 | 14.61 | 61.37 | 24.02 |
| 20 | 5.44 | 83.72 | 10.84 |

고농도펄핑 농도변화에 따른 왕겨섬유 분리수율은 펄핑농도가 10%에서 20%로 증가함에 따라 왕겨섬유의 수율이 급격히 감소하는 것으로 보아 왕겨의 고농도펄핑시에 농도가 왕겨섬유 분리에 중요한 조건으로 작용하는 것을 관찰하였다.

또한 침지 전처리공정의 적용에 따른 왕겨섬유의 분리 수율특성을 관찰하고자 실험을 실시하였다. 펄핑농도 20 %, NaOH 10 %, 50 °C, 고농도 펄핑시간 60 분의 조건으로 일반 왕겨와 10 % NaOH용액에 액비20:1의 조건으로 24 시간 침지 전처리공정을 거친 왕겨시료를 각각 왕겨 고농도 펄핑을 실시하였다. 펄핑한 왕겨를 세척하고 50 °C조건의 니더에 8 pass 니딩 처리하여 전건 20 g을 disintegrator로 20 분동안 충분히 해리시켜 15분 동안 Somerville screen으로 fiber, flake 및 fine을 분리하여 수율을 비교한 결과는 다음과 같다.

표. 20. 고농도펄핑 농도변화에 따른 왕겨섬유 분리수율

| Material | Fiber (%) | Flake (%) | Fine (%) |
|----------|-----------|-----------|----------|
| 왕겨 | 5.44 | 83.72 | 10.84 |
| 침지처리왕겨 | 12.94 | 75.67 | 11.39 |

왕겨시료의 전처리에 따른 물리적 처리를 통한 왕겨섬유분리수율은 같은 조건하에서 10 % NaOH 용액에 전처리공정을 거친 왕겨의 섬유분리수율이 높은 것을 관찰하여 침지 전처리공정을 통한 왕겨섬유 분리 수율 향상 과를 확인하였다.

고농도 펄핑과 니딩 처리를 혼합하는 물리적 처리의 경우 왕겨섬유의 추가적인 분리 등이 가능할 것으로 생각되었으나 미세분 등의 발생량이 함께 높아지는 결과를 초래하여 물리적인 해리방법을 적용할 경우에는 추가적인 왕겨 전처리 기술 등이 보완되어야 할 것으로 판단되었다.

2. 왕겨 성분별 통합적 분리를 위한 증해기술 개발

(1) 연구배경 및 방법

왕겨로부터 왕겨섬유 및 왕겨실리카를 분리하기 위한 증해기술의 최적화를 위하여 온도, 압력 및 증해약품 등의 증해조건을 변화시켜 얻어지는 왕겨섬유의 수율 및 특성 등에 미치는 영향을 평가 분석하였다. 특히 목재펄프의 펄프화에 가장 많이 활용되고 있는 대표적인 알칼리 증해방법 인 Soda 펄프화법과 Kraft 펄프화법을 적용하여 그 영향을 비교분석하였다.

(2) 투입알칼리 농도와 펄프화법에 따른 영향 평가

왕겨의 펄핑은 실험실용 고압펠퍼를 사용하여 실시되었으며, 이때 적용된 펄핑조건은 Table 1에 나타내었다. 펄핑 처리 후 리그닌의 재 흡착을 막기 위하여 즉시 왕겨섬유를 충분히 세척하고 40 mesh와 200 mesh를 적용하여 섬유분과 flake를 분급하여 펄핑섬유 특성을 평가하였으며, 증해 정도를 알기위한 척도로 섬유의 Kappa No.(TAPPI Standard T236 om99)를 각각 측정하여 평가하였다.

비목재펄프의 제조를 위해 많이 적용되는 알칼리 펄핑 중 대표적인 소다펠핑과 Kraft 펄핑의 특성비교를 위해 각각의 펄핑을 실시하였으며 각 펄핑방법에서의 유효알칼리를 비교하여 투여하는 약품의 양을 조절하였다. 실제 유효알칼리 13%의 조건에서 소다펠핑의 경우 NaOH 16.8%, Kraft 펄핑시 NaOH 13.8%, Na₂S 5.8% 을 투입하였고, 유효알칼리 15%의 경우는 소다펠핑에서는 NaOH 20%, Kraft 펄핑시에는 NaOH 16.5%, Na₂S 6.9%를 투입하였다. 유효알칼리 17% 조건에서는 소다펠핑시 NaOH 21.9%, Kraft 펄핑시 NaOH 18.1%, Na₂S 7.5%로 약액을 조성하여 적용하였다. 또한 리그닌과의 반응을 촉진하기 위하여 모든 조건에서 촉매제로 Anthraquinone 0.1%를 첨가하여 펄핑하였다. 증해 처리 후 리그닌의 재 흡착을 막기 위하여 즉시 왕겨섬유를 충분히 세척하고 40 mesh와 200 mesh를 적용 섬유분과 flake를 분급하여 각각의 발생정도 및 수율을 평가하였다.

표. 21. 왕겨의 증해특성 평가를 위한 증해기 운전조건

| Effective alkali % (as Na ₂ O) | TEMP (°C) | Material (O.D) | Anthraquinone (%) | Time (min) | Liquor ratio |
|--|--------------|-------------------|----------------------|---------------|-----------------|
| 13 | 170 | 500 | 0.1 | 120 | 5:1 |
| 15.5 | 170 | 500 | 0.1 | 120 | 5:1 |
| 17 | 170 | 500 | 0.1 | 120 | 5:1 |
| 15.5 | 150 | 500 | 0.1 | 120 | 5:1 |

표. 22. Effective alkali 변화에 따른 왕겨섬유 분리수율

| TEMP (°C) | Effective alkali (%) | Total yield(%) | | Screen yield(%) | | Rejects(%) | |
|--------------|-------------------------|----------------|-------|-----------------|-------|------------|-------|
| | | Soda | Kraft | Soda | Kraft | Soda | Kraft |
| 170 | 13 | 34.5 | 33.0 | 27.2 | 32.9 | 7.3 | 0.1 |
| 170 | 15.5 | 31.9 | 30.3 | 31.9 | 30.3 | 0.1 | 0.0 |
| 170 | 17 | 30.1 | 27.0 | 30.1 | 27.0 | 0.0 | 0.0 |

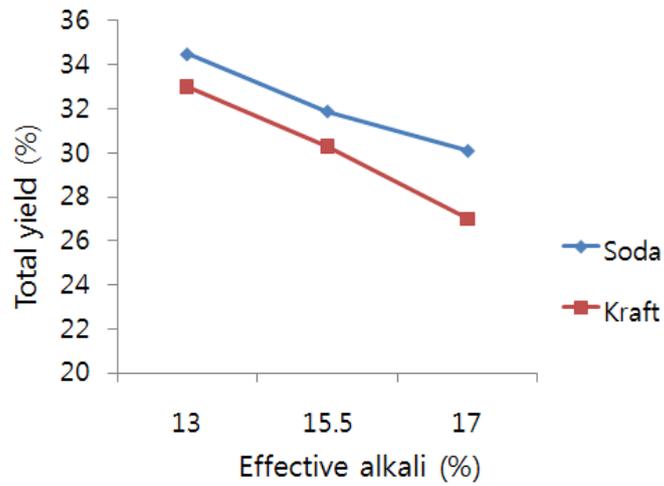


Fig. 24. Effective alkali 변화에 따른 왕겨증해의 총수율 변화

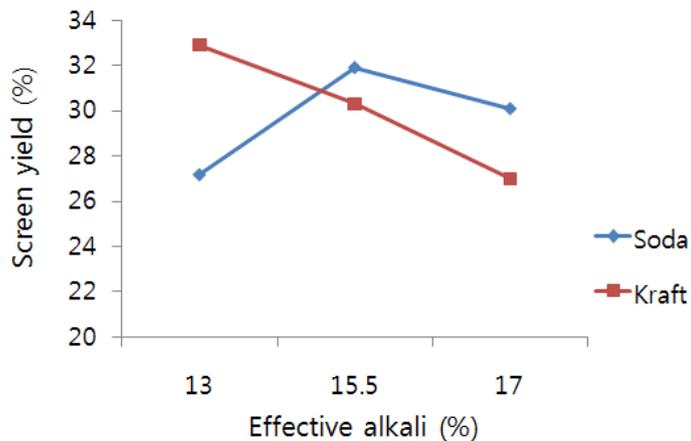


Fig. 25. Effective alkali 변화에 따른 왕겨섬유수율변화

유효알칼리 13% 수준에서는 소다펄핑시 미해리분 플레이크가 발생되었으나 크라프트 조건에서는 거의 대부분 플레이크가 해리되는 것을 알 수 있다. 유효알칼리의 추가적인 증가조건에서는 과도한 섬유해리에 의한 미세분 발생의 증가 및 왕겨펄프 성분의 용출 등으로 인해 수율이 감소되는 것을 알 수 있었다. 실제 170 °C 펄핑온도에서 소다펄핑은 유효알칼리 15%, 크라프트펄핑의 경우 13% 정도에서 각각 최적의 수율을 가져오는 것을 확인할 수 있었다.

표. 23. 온도 변화에 따른 왕겨섬유 분리수율

| TEMP (°C) | Effective alkali (%) | Total yield(%) | | Screen yield(%) | | Rejects(%) | |
|--------------|-------------------------|----------------|-------|-----------------|-------|------------|-------|
| | | Soda | Kraft | Soda | Kraft | Soda | Kraft |
| 170 | 15.5 | 31.9 | 30.3 | 31.9 | 30.3 | 0.1 | 0.0 |
| 150 | 15.5 | 36.3 | 33.6 | 24.6 | 28.4 | 11.7 | 5.2 |

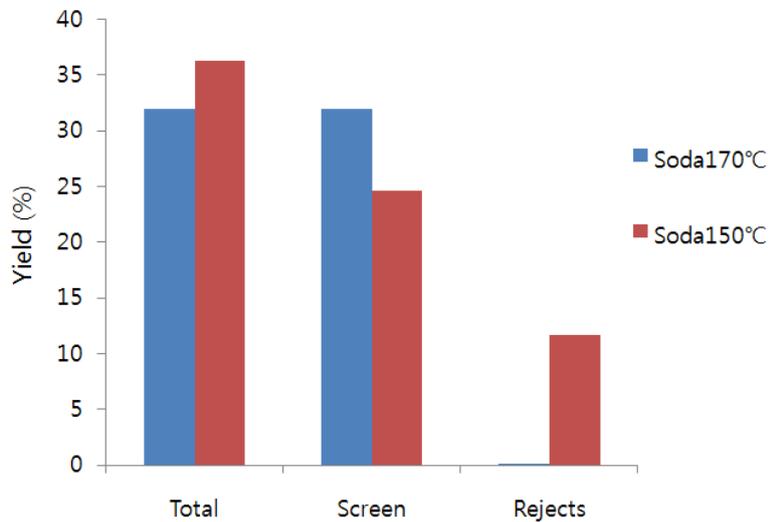


Fig. 26. 온도 변화에 따른 Soda 펄핑시 왕겨섬유 분리수율

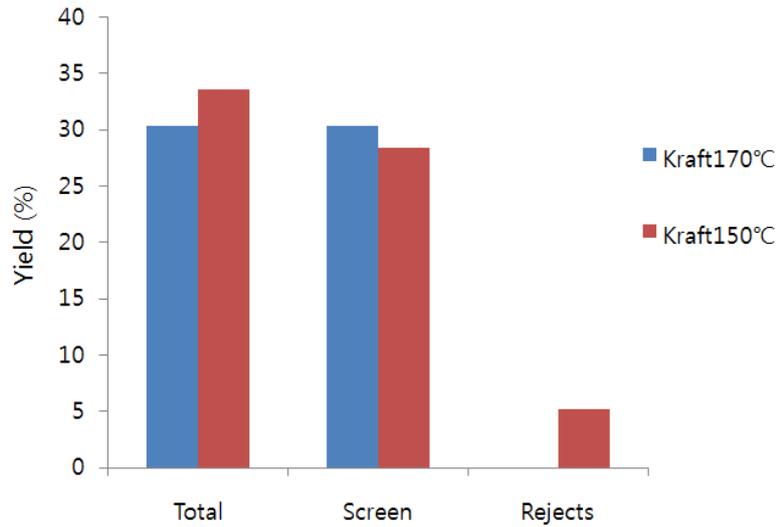


Fig. 27. 온도 변화에 따른 Kraft 펄핑시 왕겨섬유 분리수율

펄핑온도에 대한 영향을 평가한 결과는 Table 3에 나타내었다. 소다펄핑과 크라프트 펄핑 두 방법에서 모두 온도가 낮은 150 °C 조건이 총 수율은 높으나 섬유수율은 170 °C의 조건이 더욱 높은 것을 볼 수 있다. 특히, 150 °C 조건에서는 미해리된 플레이크의 발생율이 높은 것으로 보아 150 °C 조건에서는 충분한 왕겨섬유의 분리가 일어나지 않는 것을 알 수 있었다.

왕겨펄프의 품질에 큰 영향을 미치는 리그닌 함량 및 회분함량의 변화를 펄핑조건별로 평가하였다. Fig. 1과 Fig. 2에서 볼 수 있듯이 펄핑시 유효 알칼리의 증가에 따라 잔류하는 리그닌의 함량은 크게 감소하는 것을 볼 수 있다. 특히, 소다펄핑의 경우보다 크라프트 펄핑에서 리그닌의 제거 효율이 높은 것을 알 수 있었다.

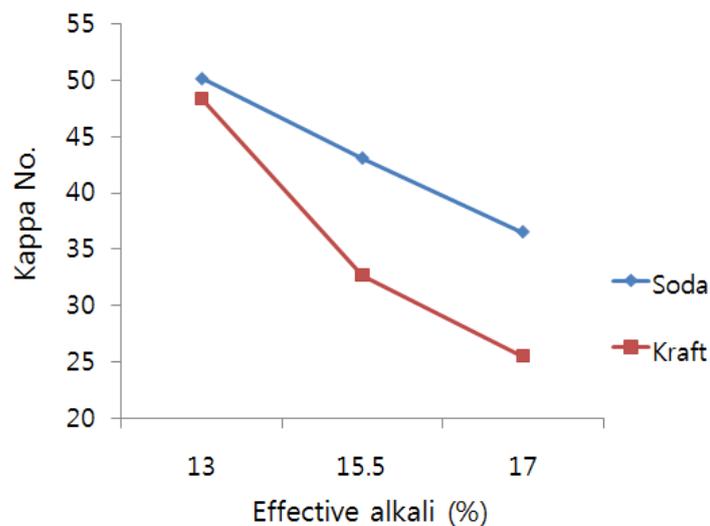


Fig. 28. Effective alkali 변화에 따른 왕겨 증해섬유의 카파값 변화

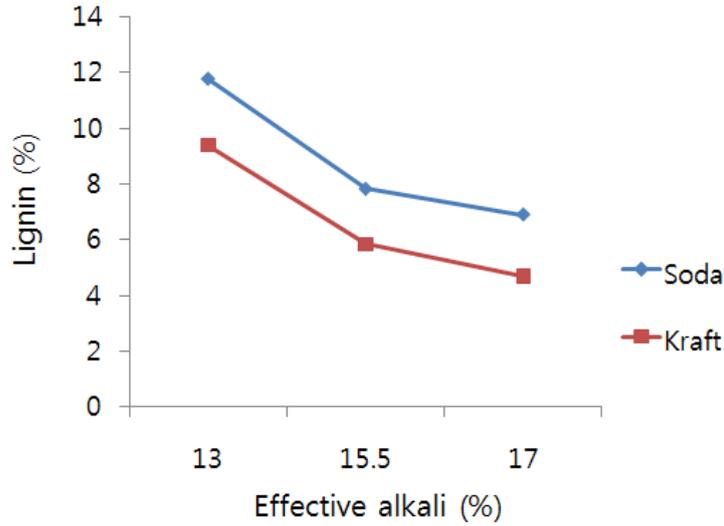


Fig. 29. Effective alkali 변화에 따른 왕겨 증해섬유의 잔존 리그린함량 변화

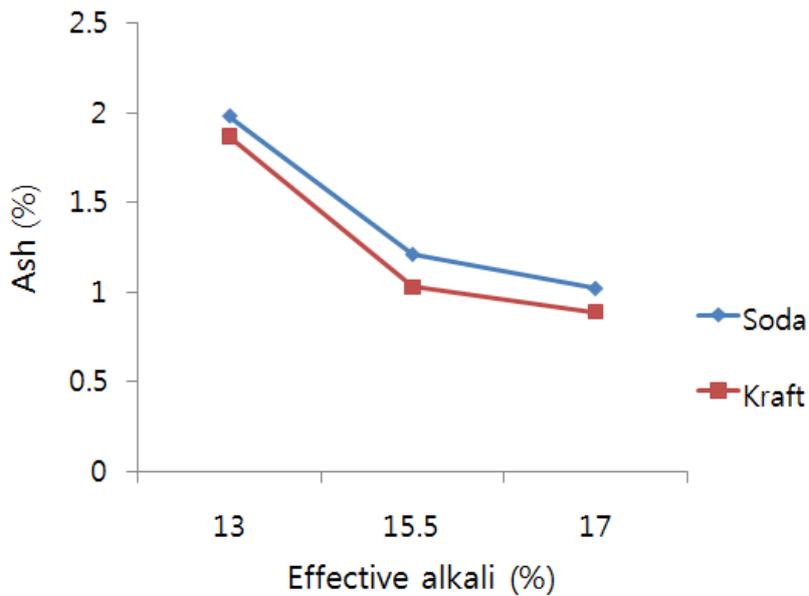


Fig. 30. Effective alkali 변화에 따른 왕겨 증해섬유에서 잔류 회분함량 변화

왕겨의 펄핑시에 왕겨내에 존재하는 무기질 회분이 대부분 제거되는 것을 볼 수 있는데 Fig. 3에서 나타난 바와 같이 유효알칼리 17% 조건에서는 1% 미만의 회분만 잔류하는 것을 알 수 있다. 이러한 회분 제거효율도 크라프트 펄핑조건에서 높게 나타나는 것을 볼 수 있었다.

펄핑시의 온도조건이 리그닌과 회분제거에 미치는 영향은 Table 4에 나타내었다. 온도조건이 170 °C에 비해 낮은 온도조건인 150 °C에서 리그닌 및 잔류회분 함량이 높게 나타나는 것을 볼 수 있고, 크라프트 펄핑 조건에서 리그닌 및 회분제거효율이 높은 것을 알 수 있었다.

표. 24. 온도 변화에 따른 왕겨 증해섬유 특성

| TEMP (°C) | Effective alkali (%) | Kappa No. | | Residual Lignin (%) | | Ash (%) | |
|--------------|-------------------------|-----------|-------|------------------------|-------|---------|-------|
| | | Soda | Kraft | Soda | Kraft | Soda | Kraft |
| 170 | 15.5 | 43.1 | 32.7 | 7.83 | 5.85 | 1.21 | 1.03 |
| 150 | 15.5 | 51.7 | 44.0 | 9.25 | 7.96 | 1.46 | 1.17 |

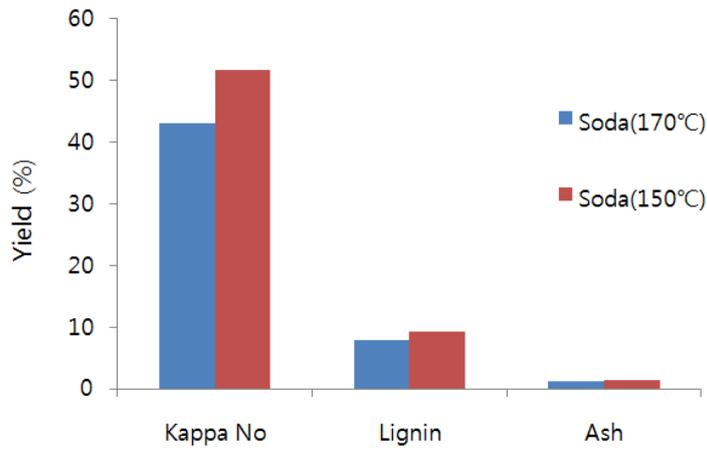


Fig. 31. 온도 변화에 따른 Soda 펄핑 후 왕겨 증해섬유 특성 변화

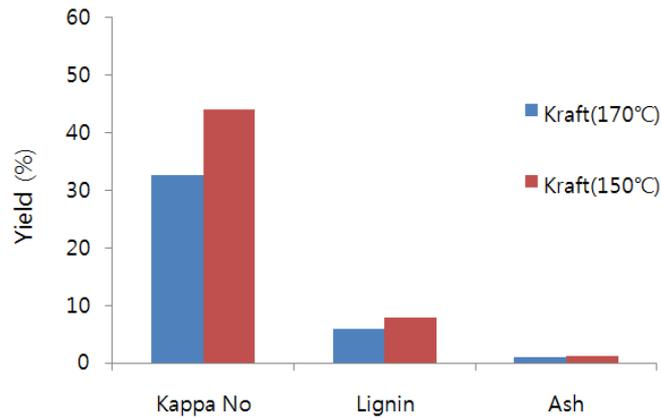


Fig. 32. 온도 변화에 따른 Kraft 펄핑 후 왕겨 증해섬유 특성 변화

(3) 증해조건에 따른 왕겨섬유의 활용특성 평가

왕겨의 증해 조건에 따른 얻어진 왕겨섬유의 종이제조용 활용특성을 평가하기 위하여 각 조건별로 제조된 왕겨섬유를 사용하여 실험실용 원형 수초지를 이용하여 TAPPI standard T205 om-88에 의거하여 수초지를 제조하고 그 특성변화를 비교분석 하였다. 수초지는 평량 85 g/m²으로 맞추어 제조하였으며, 2010년 러시아산 피트키아란타 미표백 침엽수 펄프(UBKP:Unbleached Kraft pulp)를 표준 목재펄프로 상용하였다. UBKP를 Valley beater를 이용하여 20 분 해리, 30 분 고해 처리하여 CSF 638의 지료를 제조하였고, 여기에 왕겨펄프를 각각 7 : 3 (UBKP : 왕겨펄프)조건으로 혼합하여 수초하였다.

각 증해조건에서 제조된 왕겨섬유를 Disintegrator를 사용하여 농도 0.5 %에서 충분히 해리한 후 위에서 준비된 UKP 펄프와 7 :3 의 비율로 혼합하여 수초하였다. 제조된 수초지는 TAPPI standard Methods(TAPPI Standard T402 sp03)에 따라 온도23±1℃, 상대습도 50±2%로 조습처리 한 후 에 따라 강도측정용 시편을 제작(TAPPI Standard T220 sp01)하여 인장강도 (TAPPI Standard T494 om01)를 측정하였고, 수초지의 광학적 특성 관찰을 위한 백색도 (TAPPI Standard T 452 om02), 불투명도(TAPPI Standard T 425 om01), 거칠음도(TAPPI Standard T538 om01)를 측정하였다. 다음의 표 5는 각각의 증해조건에서 제조된 수초지의 특성을 정리하여 나타낸 것이다.

표. 25. Effective alkali 변화에 따른 왕겨 종이특성변화

| | | Tensile IND (Nm/g) | Density (g/cm ³) | Bulk (cm ³ /g) | | | |
|--------------|-------------------------|-----------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------|------------------------------|-------|
| UKP 100% | | 84.06 | 0.604 | 1.655 | | | |
| TEMP (°C) | Effective alkali (%) | Tensile IND (Nm/g) | | Density (g/cm ³) | | Bulk (cm ³ /g) | |
| | | Soda Kraft | Kraft | Soda Kraft | Kraft | Soda Kraft | Kraft |
| 170 | 13 | 44.05 | 46.78 | 0.426 | 0.414 | 2.350 | 2.418 |
| 170 | 15.5 | 46.85 | 47.65 | 0.449 | 0.438 | 2.226 | 2.282 |
| 170 | 17 | 48.25 | 50.70 | 0.458 | 0.457 | 2.184 | 2.188 |

왕겨펄프의 혼합에 의해 혼합되지 않은 UKP 100 % 수초지보다 강도는 감소하지만, 벌크특성이 증가하는 것을 볼 수 있었고, 펄핑 시 유효알칼리의 증가에 의해 강도도 향상하는 것을 알 수 있었다. 특히, Fig. 4에서 볼 수 있듯이 소다펄핑 조건보다는 리그닌 및 회분의 제거효율이 뛰어난 크라프트 펄핑조건에서 전체적으로 높은 강도를 나타내었다.

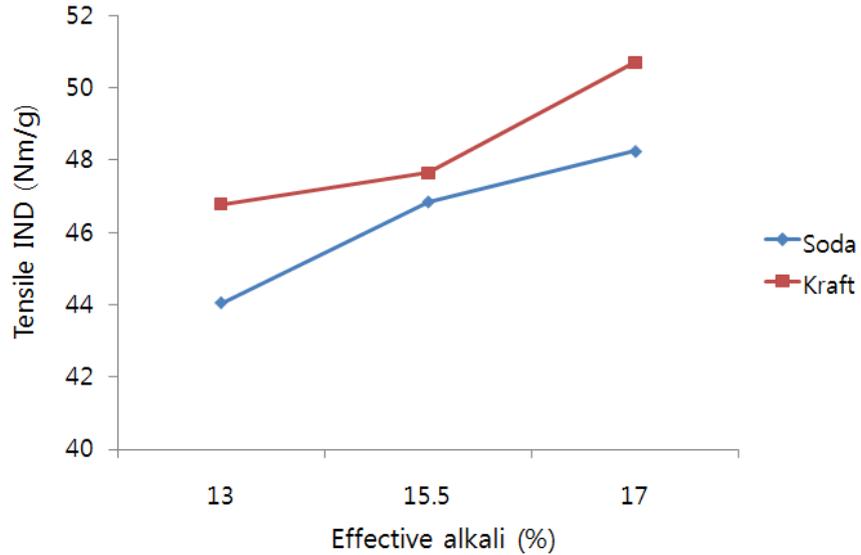


Fig. 33. 왕겨의 증해 조건에 따른 종이의 인장강도변화.

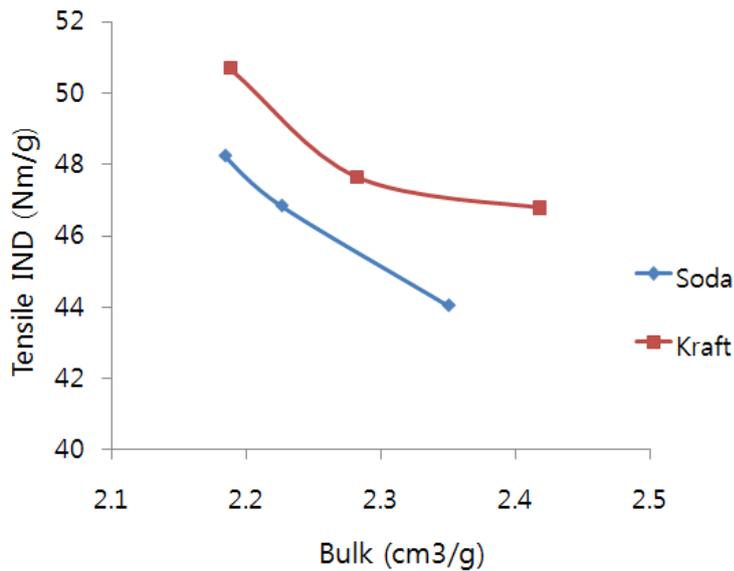


Fig. 34. 왕겨종이의 인장강도와 벌크특성 변화

실제 Effective alkali가 높은 조건에서 증해를 실시할 경우 얻어진 왕겨섬유로 제조된 종이의 강도는 증가하는 경향을 나타내지만 종이의 강도가 증가할수록 벌크적 특성은 감소하는 것을 관찰하였다.

이는 증해시 Effective alkali가 증가할수록 섬유에 잔존하는 Lignin 함량이 감소하는 것을 확인할 수 있었는데, 이러한 왕겨섬유 표면의 Lignin 함량의 변화는 왕겨섬유의 표면특성을 개선시켜 목재섬유와의 결합성을 향상시킴으로써 수초지의 강도적 특성을 증가시키는 것으로 판단되었다. 하지만 Lignin 함량의 변화는 왕겨섬유 자체의 강직성을 떨어뜨려 상대적으로 수초

지의 벌크가 감소되는 것으로 판단되었다.

표. 26. 증해 시 온도변화에 따른 왕겨 종이 특성의 변화

| TEMP (°C) | Effective alkali(%) | Tensile IND (Nm/g) | | Density (g/cm ³) | | Bulk (cm ³ /g) | |
|--------------|------------------------|-----------------------|-------|---------------------------------|-------|------------------------------|-------|
| | | Soda | Kraft | Soda | Kraft | Soda | Kraft |
| 170 | 15.5 | 46.9 | 47.7 | 0.449 | 0.438 | 2.226 | 2.282 |
| 150 | 15.5 | 45.5 | 46.5 | 0.431 | 0.435 | 2.319 | 2.297 |

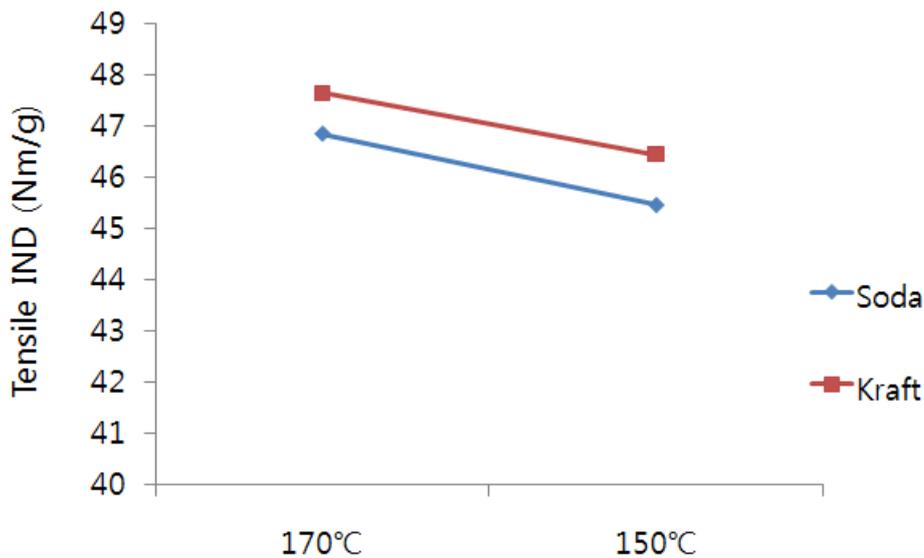


Fig. 35. 증해 온도변화에 따른 왕겨 종이의 강도적 특성 변화

왕겨의 증해시 증해온도가 170 °C에서 150 °C로 변화됨에 따라 증해후 얻어지 왕겨섬유로 제조된 수초지의 강도가 감소하는 것을 관찰하였다. Soda와 Kraft 두 조건 모두 170 °C의 왕겨 증해조건이 150 °C조건보다 증해공정의 섬유수율이 높았고, 왕겨섬유로 제조된 종이의 강도적 특성도 높은 결과를 도출하였다. 이것은 위에서 설명된 바와 같이 증해온도 증가에 따른 왕겨 리그닌의 제거효율이 높아짐에 따라 왕겨섬유 표면에 잔존하는 리그닌 함량 감소로 인한 영향으로 판단된다.

증해조건에 따른 왕겨섬유의 특성변화는 제조된 수초지의 광학적 특성과 표면특성에도 영향

을 미치는 것을 확인 할 수 있었다. 다음의 표 7 에서는 증해시 용매의 유효 알칼리 정도에 따른 영향을 정리하였다.

결과에서 볼 수 있듯이 미표백 목재펄프 100 %로 제조된 수초지의 경우보다 Effective alkali가 높은 조건의 섬유일수록 백색도가 다소 높아지는 경향을 확인할 수 있으며 Kraft pulping왕겨 섬유의 종이와 Soda pulping왕겨 섬유 종이보다 백색도가 다소 높은 것을 확인하였다.

표면의 평활도에 있어서는 목재펄프로만 제조된 수초지에 비해 왕겨섬유를 투입하였을 경우 표면은 더욱 거칠어지는 것을 확인할 수 있었다. 알칼리 농도를 높여서 증해했을 경우 이러한 표면의 거칠기는 상당히 개선됨을 볼 수 있다.

표. 27. Effective alkali 변화에 따른 왕겨 종이특성

| | Brightness % ISO | Roughness | |
|----------|---------------------|-----------|-------------|
| | | Top side | Bottom side |
| UKP 100% | 21.10 | 1074 | 1856 |

| TEMP (°C) | Effective alkali(%) | Brightness % ISO | | Roughness | | | |
|--------------|------------------------|---------------------|-------|-----------|-------|-------------|-------|
| | | | | Top side | | Bottom side | |
| | | Soda | Kraft | Soda | Kraft | Soda | Kraft |
| 170 | 13 | 20.71 | 21.48 | 4062 | 3176 | 5256 | 4720 |
| 170 | 15.5 | 22.89 | 23.19 | 2880 | 2807 | 3881 | 3815 |
| 170 | 17 | 23.08 | 24.01 | 2515 | 2557 | 3577 | 3478 |

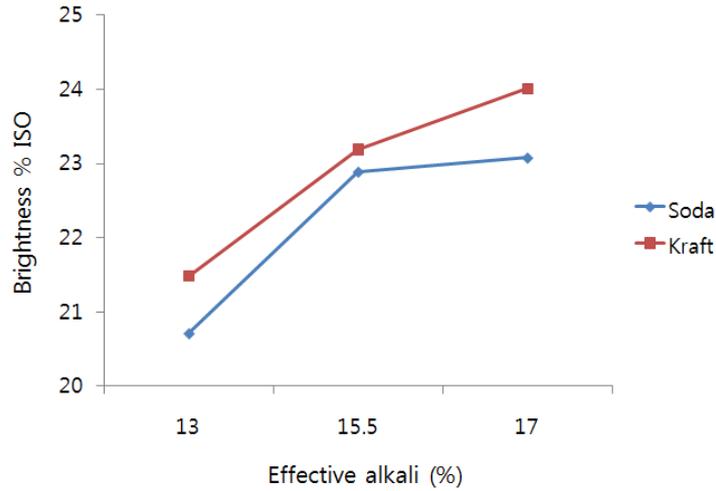


Fig.. 36. Effective alkali 변화에 따른 왕겨 종이 백색도의 변화

왕겨섬유로 제조한 종이의 백색도는 최초 UKP 100 % 종이에 비해 증해시 유효알칼 리가 높을 수록 백색도가 상승하는 경향을 확인할 수 있으며 Kraft 펄핑시 Soda 펄핑의 경우보다 백색도가 높은 것을 확인하였다. 또한 높은 유효알칼리에서 리그닌의 제거효율 증대로 인해 종이의 백색도도 상승하는 것을 볼 수 있고, 섬유의 유연성 증가로 인해 상대적으로 종이표면의 거칠음도도 낮아지는 것을 알 수 있다.

표. 28. 증해 온도변화에 따른 왕겨 종이특성 변화

| TEMP (°C) | Effective alkali(%) | Brightness % ISO | | Roughness | | | |
|--------------|------------------------|---------------------|-------|-----------|-------|-------------|-------|
| | | | | Top side | | Bottom side | |
| | | Soda | Kraft | Soda | Kraft | Soda | Kraft |
| 170 | 15.5 | 22.89 | 23.19 | 2880 | 2807 | 3881 | 3815 |
| 150 | 15.5 | 22.76 | 22.92 | 3323 | 3918 | 4700 | 4794 |

증해온도에 의한 영향을 평가한 결과 170 °C에서 150 °C로의 온도조건 변화에서는 백색도 또한 감소하는 것을 보아 모든 왕겨 Pulping의 온도조건은 150°C일 때 보다 170°C가 백색도 및 종이표면성에 상대적으로 우수한 결과를 가져오는 것을 확인 할 수 있었다.

3. 왕겨 바이오리파이너리 통한 공정조건 및 효율 극대화 공정조건 탐색

가. 분리 수율 극대화를 위한 공정조건 탐색

왕겨의 바이오리파이너리 공정은 실리카와 리그닌의 용해를 위하여 알칼리 조건에서 실시하였다. 이러한 알칼리 증해조건에서 섬유 분리수율 극대화 공정조건을 도출하기 위하여 상대적으로 깨끗한 증해방식인 Soda 기반 증해방법을 적용하여 알칼리양, 액비, 온도 조건의 변화에 따른 섬유분리수율 특성을 분석하였다. 모든 알칼리 조건의 증해 이후에는 세척하고 40-200mesh로 섬유와 미해리분(Flake)를 분급하여 왕겨섬유 분리 수율을 측정하였다.

표. 29. NaOH 첨가량에 따른 왕겨섬유 분리수율

| NaOH (%) | Yield(%) | | |
|----------|----------|--------|--------|
| | Total | Screen | Reject |
| 15 | 43.58 | 15.75 | 27.83 |
| 20 | 27.40 | 24.63 | 2.77 |
| 25 | 33.64 | 32.63 | 1.02 |
| 30 | 35.23 | 35.23 | 0.00 |

왕겨 증해처리시 NaOH 첨가량이 15 %에서 30 %로 NaOH 첨가량이 증가할수록 Screen yield는 증가하고 Rejects는 감소하는 경향을 나타내었다. 실제 25 % 이상의 알칼리 처리 시에는 미해리분이 거의 발생되지 않는 것을 확인할 수 있었다.

표. 30. 액비 변화에 따른 왕겨섬유 분리수율

| 액비 | Yield(%) | | |
|------|----------|--------|--------|
| | Total | Screen | Reject |
| 5:1 | 27.4 | 24.63 | 2.77 |
| 10:1 | 43.63 | 12.73 | 30.9 |
| 15:1 | 47.47 | 6.3 | 41.17 |

액비에 의한 왕겨섬유 분리의 영향은 액비5:1 이상의 조건에서는 증해 시에 첨가되는 물의 양의 증가로 약액 농도가 저하된 것에 기인하여 증해 효율이 급격히 저하되는 것을 알 수 있었다.

표. 31. 온도 변화에 따른 왕겨섬유 분리수율변화

| Temperature (°C) | Yield(%) | | |
|------------------|----------|--------|--------|
| | Total | Screen | Reject |
| 130 | 49.013 | 3.401 | 45.612 |
| 150 | 43.279 | 7.024 | 36.255 |
| 170 | 27.403 | 24.63 | 2.773 |

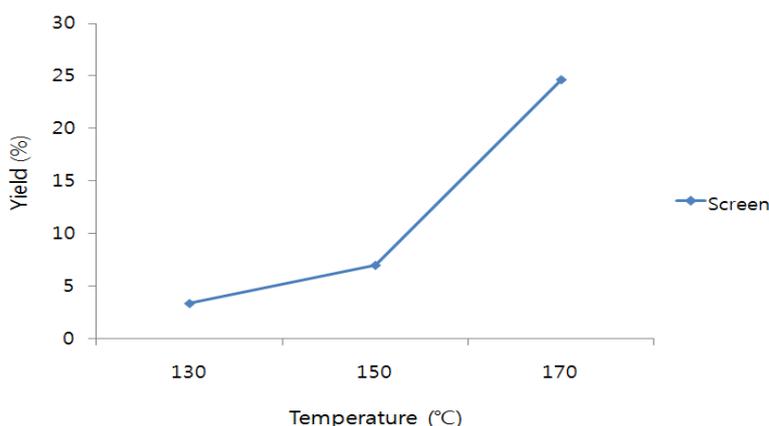


Fig. 37. 온도 변화에 따른 왕겨섬유 분리수율변화

온도의 영향 또한 170 °C 이하의 온도조건에서는 섬유분리수율이 매우 낮아지는 것을 확인할 수 있었는데, 실제 왕겨의 알칼리 증해처리 시 고온의 증해 조건이 요구되는 것을 알 수 있었다.

위의 알칼리 조건에서의 왕겨섬유분리수율 극대화 공정조건 탐색 실험을 통하여 왕겨 NaOH 20% Soda pulping, 액비 5:1, 전건왕겨 1 kg, 온도 170 °C, 120 min 의 왕겨 섬유분리 알칼리 조건의 최적의 표준 증해공정조건을 도출하였다.

나. 증해시 촉매제 적용에 따른 왕겨 성분별 분리효율 개선

왕겨의 증해시 리그닌 등의 분해를 촉진할 수 있는 반응 촉매인 Anthraquinone의 적용에 따른 섬유분리 효율을 개선하기 위한 목적으로 왕겨 Soda pulping(NaOH 20 %, 액비 5:1, 전건 왕겨 1 kg, 온도 170 °C, 120 min) 조건으로 증해를 실시하며 안트라퀴논의 적용에 따른 증해 특성 및 효율 변화를 관찰하였다.

표. 32. 안트라퀴논 촉매 적용에 따른 왕겨섬유 분리특성

| A.Q addition (%) | Yield (%) | | | Kappa No. | Ash in Fiber (%) |
|------------------------|-----------|--------|---------|--------------|------------------------|
| | Total | Screen | Rejects | | |
| 0.3 | 34.61 | 33.97 | 0.64 | 21.5 | 0.670 |
| 0 | 27.40 | 24.63 | 2.77 | 49.5 | 0.937 |

증해 후 섬유의 수율은 Soda pulping시 AQ 0.3 %를 첨가한 조건이 첨가하지 않은 조건보다 안트라퀴논에 의한 반응 촉진으로 전체적으로 향상되는 것을 확인 할 수 있었고 실제 미해리분의 양도 감소하는 것을 알 수 있었다. 증해 후 섬유의 Kappa No. 와 잔류 Ash함량을 측정된 결과 Anthraquinone 0.3 % 첨가 증해조건에서 낮은 Kappa No. 와 Ash 함량을 나타내는 것으로 보아 안트라퀴논 촉매 적용에 의한 왕겨섬유 분리효율이 개선되는 것을 관찰할 수 있었다.

앞서 수행한 실험에 의해 증해 시에 Anthraquinone 적용에 따른 왕겨 섬유분리효율의 개선효과를 확인하고 Anthraquinone 첨가량(%)에 의한 수율특성을 관찰하기 위한 목적으로 위와 같은 Pulping조건으로 안트라퀴논의 첨가량을 다르게 하여 실험하였다.

표. 33. 안트라퀴논 촉매의 첨가량에 따른 왕겨섬유 분리특성

| A.Q(%) | Yield(%) | | |
|--------|----------|--------|---------|
| | Total | Screen | Rejects |
| 0.3 | 31.01 | 30.88 | 0.13 |
| 0.03 | 35.53 | 33.45 | 2.08 |

Anthraquinone 첨가량에 따른 Soda pulping 수율 특성은 안트라퀴논 첨가량이 낮은 0.03 % 증해 조건이 비교적 높은 Total과 Screen yield 결과를 보이지만 Rejects 함량도 높은 것으로 보아 안트라퀴논 0.3 % 첨가한 경우 높은 반응 활성으로 인해 미해리분의 해리가 완전하게 일어나는 것을 알 수 있다. 다만 과도한 증해의 경우 왕겨 미세분의 증가로 인해 실제 섬유 수율은 다소 감소하게 되는 것을 확인하였다.

다. 왕겨섬유의 특성 분석

왕겨의 증해처리에 의해 추출되어진 왕겨섬유의 특성을 면밀히 분석하고자 충남지역 RPC에서 분양받은 왕겨를 액비 5:1, NaOH 20%, 증해 온도는 170 °C, 증해온도 도달시간 30 분, 증해온도 유지시간 120 분으로 증해처리 하였다. 이때 증해처리 효율을 증대시키기 위해 증해 촉매제 안트라퀴논 0.3 % 첨가하였다. 증해 후 섬유분을 충분히 세척하고 40 mesh - 200 mesh 로 fiber 와 flake를 분급하고 얻어진 왕겨섬유분의 특성을 평가하였다. 왕겨섬유의 형태적 특성은 Morfi Analyzer(Techpop, France)를 사용하여 섬유장, 섬유장 분포도의 변화, 미세분의 함량 및 Coarsness를 분석하였으며 제조한 종이를 SEM 측정하여 왕겨 섬유의 분포를 살펴보았다.

Fig. 38은 왕겨의 증해시 미해리분의 형상을 측정한 것이다. 사진에서 볼 수 있듯이 충분한 증해처리가 되지 않은 경우에 왕겨섬유들이 다발을 이루고 있는 것을 볼 수 있고 특히, 표피를 이루고 있는 층에는 섬유가 거의 존재하지 않고 덩어리져 있는 것을 알 수 있다.

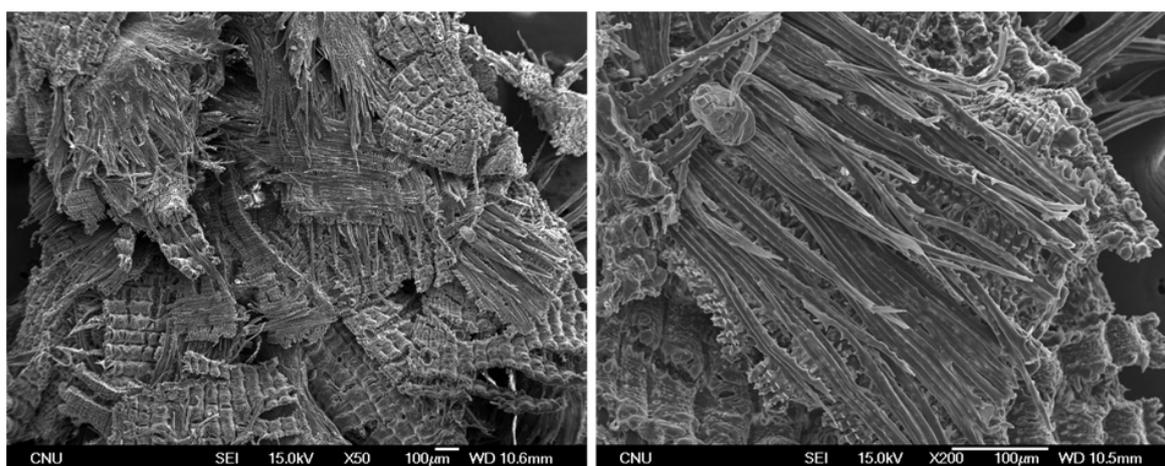


Fig. 38. 왕겨 증해시 미해리분(Flake 및 Reject) SEM 측정결과

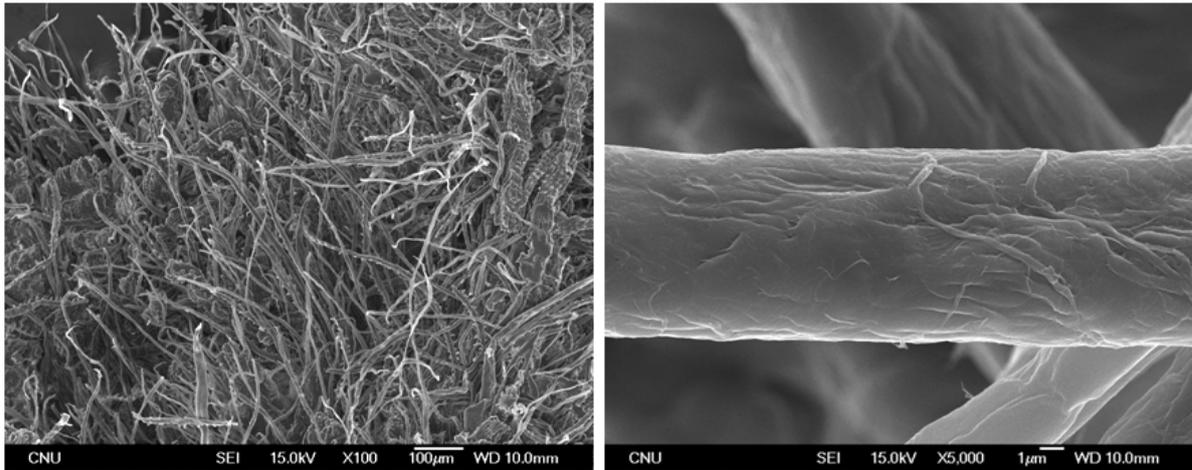


Fig. 39. 왕겨섬유의 형태적 특성

실제 분리된 왕겨섬유의 형태적 특성은 Fig. 39에서 보여지고 있다. 왕겨섬유 자체의 형태적 특성은 목재섬유와 유사한 형태를 가지고 있는 것으로 판단되었고 왕겨섬유 표면의 미세섬유 피브릴도 존재하는 것으로 보아 향후 추가적인 개질 처리를 통해 왕겨섬유의 활용성을 높일 수 있을 것으로 판단되었다.

이렇게 얻어진 왕겨섬유의 평균섬유장 및 형태적 특성을 섬유장 측정기를 사용하여 평가한 결과를 표 34에서 정리하였다.

표. 34. Morphological properties of rice hull fiber.

| | Rice Hull Fiber |
|--|-----------------|
| Average length weighted in length(μm) | 565 |
| Average Width/Larg moy(micron) | 19.8 |
| AverageCurl/Courb.moy(%) | 11.29 |
| Coarsness/Masse lineique(mg/m) | 0.0213 |
| Kinked fibers/Fibres coudees(%) | 22.677 |
| Fines%Lenght/Fines%Longueur | 32.604 |

왕겨섬유의 평균 섬유장은 약 0.565mm로 목재섬유에 비해 짧은 섬유장을 가지고 있는 것으로 나타났다. 실제 섬유폭도 20 μm 정도로 다소 얇은 형태적 특성을 가지고 있었다. 왕겨섬유는 목재섬유에 비해 전체적으로 섬유장이 짧은 단점이 있지만 적절한 펄핑공정 및 섬유처리공정을 개발하여 적용한다면 왕겨섬유는 목재펄프의 대용 및 다양한 용도의 섬유자원으로 사용가능 할 수 있을 것으로 판단되었다.

왕겨섬유와 목재섬유를 혼합하여 제조한 수초지의 표면을 그림 3에서 보여주고 있다. 여기에서 침엽수 목재섬유와 비교하여 왕겨섬유는 섬유 폭이 짧고 가는 형태를 나타내고 있으며 왕겨섬유의 특이한 점은 톱니 모양을 가진 섬유들이 존재하는 것이다.

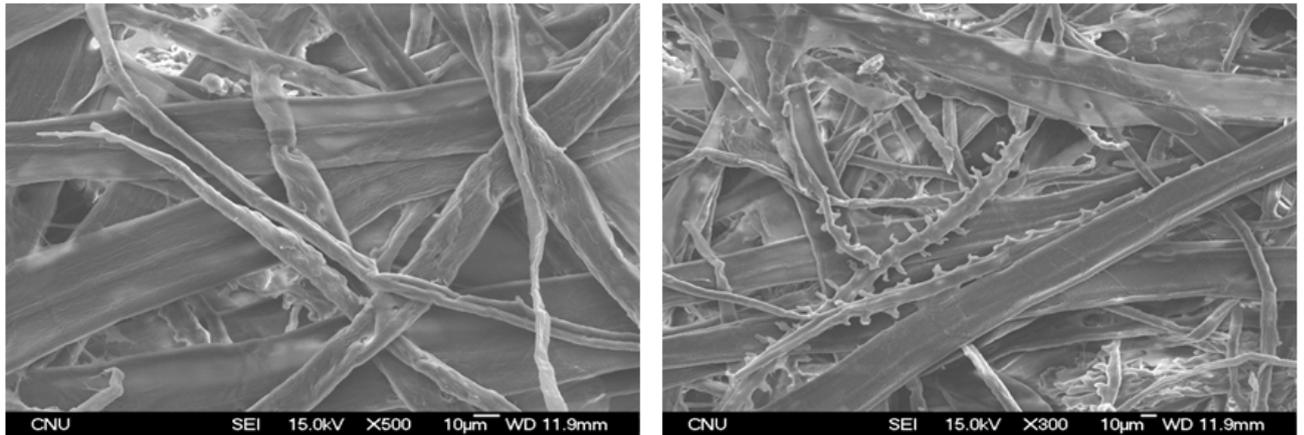


Fig. 40. 왕겨섬유와 목재섬유의 혼합지료로 제조한 수초지의 표면

왕겨섬유 중에 존재하는 톱니모양의 섬유에서 톱니형태를 나타내는 부분의 성분을 SEM-EDS를 활용하여 분석하였다. Fig. 41에서 볼 수 있듯이 톱니모양은 다른 왕겨섬유 부분과 같은 셀룰로오스 등의 유기물이 주성분으로 구성되어 있고 실리카와 같은 무기물은 거의 존재하지 않는 것을 알 수 있었다.

이러한 왕겨섬유의 독특한 형태는 종이 벌크의 향상 등 다양한 기능성을 나타낼 수 있을 것으로 판단되었다.

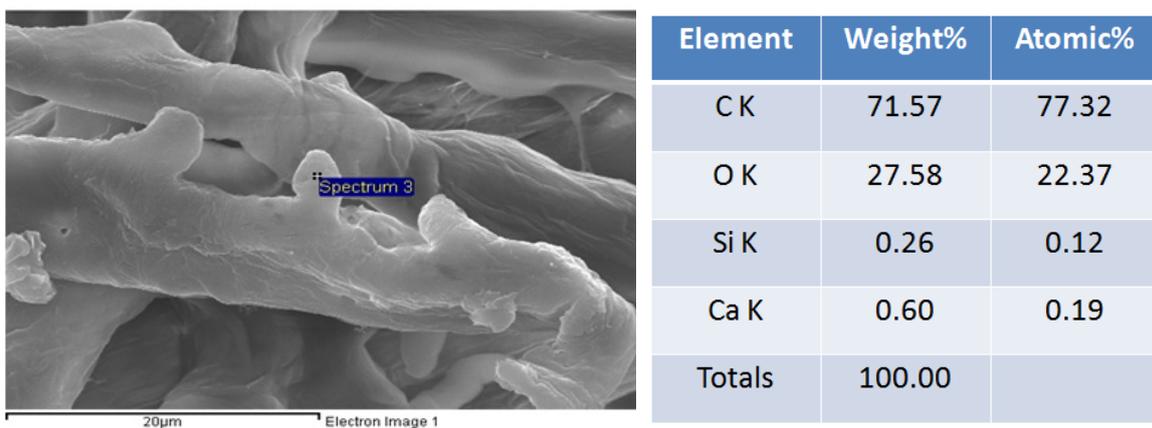


Fig. 41. 왕겨섬유의 톱니모양의 SEM-EDS 성분분석 결과

제 2 절 왕겨섬유의 개질기술 및 왕겨섬유 활용기술 개발

1. 왕겨섬유의 활용성을 고려한 왕겨섬유 분획 및 적용기술개발

왕겨의 형태학적인 특성상 크기가 작은 미세섬유가 증해과정 중 발생되고 특히 200 mesh를 통과하는 미세섬유는 흑액과 함께 배출되어 진다. 이러한 미세섬유의 활용성을 평가하기 위해 펄핑 전 전처리를 통하여 미세섬유를 미리 확보할 수 있는지 여부에 대한 실험을 실시하였다.

왕겨의 연화를 위한 알칼리를 처리한 상태에서 실험실용 고농도 펄퍼를 적용하여 각각의 다른 농도에서 왕겨의 기계적 해리를 실시하였다. 처리 후 재활용 펄프의 해리에 사용되는 니더(kneader)를 적용하여 왕겨의 추가적인 해리를 실시하고 니딩처리 후 지료를 다시 disintegrator를 적용하여 해리하였다. 처리 후 얻어진 왕겨섬유분에 대한 3 F(Fines, Fiber, Flake) 분석을 실시하여 각 처리조건별로 발생하는 섬유분의 분급특성을 분석함으로써 향후 왕겨섬유 분획을 위한 기본 자료를 확보하고자 하였다.

본 실험을 위해 아래의 표와 같은 조건으로 왕겨의 해리를 실시하였는데 4차 실험의 경우 침지처리된 왕겨샘플을 추가적으로 24시간 실시하여 처리하였고, 각 침지처리에서 침지처리 온도는 50 °C로 유지하여 실시하였다.

표. 35. 왕겨의 해리를 위한 알칼리 침지처리 및 기계적 해리조건

| Test | Alkali Post-soaking (10% NaOH) | Stock Consistency for Mechanical Pulping (%) | NaOH (%) | Soaking Time (min) | Kneading (pass) | Disintegrating (min) |
|------|--------------------------------|--|----------|--------------------|-----------------|----------------------|
| 1 | - | 13 | 5 | 30 | 3 | 20 |
| 2 | - | 10 | 10 | 60 | 8 | 20 |
| 3 | - | 20 | 10 | 60 | 8 | 10 |
| 4 | 24hr | 20 | 10 | 60 | 6 | 10 |

이러한 처리를 통해 얻어진 왕겨섬유의 분획을 실시하여 각 분획분의 수율을 다음의 표에 정리하였다.

표. 36. 왕겨섬유 해리조건에 따른 왕겨섬유분의 분획 수율 변화

| Test No. | Fiber (%) | Flake (%) | Fine (%) |
|----------|-----------|-----------|----------|
| 1 | 15.45 | 55.59 | 28.96 |
| 2 | 14.61 | 61.37 | 24.02 |
| 3 | 5.44 | 83.72 | 10.84 |
| 4 | 12.94 | 75.67 | 11.39 |

왕겨섬유 분획수율 결과에서 알 수 있듯이 고농도펠퍼의 지료 농도조건이 13 % 일때 가장 왕겨섬유 분획의 수율이 높게 나타나는 것을 알 수 있는데, 전체적으로 왕겨섬유의 분획수율이 높아지는 경우 미세분의 발생도 많아지는 것을 확인할 수 있었다. 기계적 해리 후 처리인 니딩 처리의 경우 횡수에 관계없이 왕겨섬유의 해리에는 큰 영향을 미치지 않는 것을 확인할 수 있었고 알칼리 추가적인 침지처리는 왕겨섬유의 해리를 추가적으로 이루어지게 하는 영향을 미치고 있는 것을 확인할 수 있었다.

실제 왕겨의 해리시 발생하는 왕겨 유래 미세섬유의 분리를 통해 왕겨섬유의 활용성을 극대화하기 위하여 기존의 증해방식 이외에 기계적 해리를 적용하여 보았지만 해리되지 않은 미세분 분획의 양이 매우 많고 실제 해리가 일어나 왕겨섬유 분획이 커지는 것과 함께 미세분의 양도 많아짐에 따라서 기계적 방법보다는 증해와 같은 화학적 방법이 미세분 분획의 발생을 최소화 하는 방법으로 판단되었다.

2. 왕겨섬유의 적용성 향상을 위한 왕겨섬유의 개질 기술개발

가. 왕겨섬유의 물리적 개질처리 영향평가

(1) 왕겨 섬유의 고해특성관찰

왕겨섬유의 적용성을 향상시키기 위한 개질처리 기술을 개발하기 위하여 섬유의 대표적인 물리적 개질처리인 고해를 실시하여 왕겨 섬유의 물리적 개질처리에 의한 특성을 관찰하였다. 왕겨 펄프는 표준 증해조건인 액비 5:1, Effective alkali 15.5, anthraquinone 0.1 %, 170 °C, 두 시간의 조건으로 처리하여 얻은 섬유를 세척하고 40 - 200 mesh로 분급한 섬유를 개질처리에 사용하였다. 물리적 개질처리인 고해 조건은 PFI mill을 사용하여 2500, 5000, 10000, 15000, 20000, 25000, 30000 PFI mill revolutions으로 처리하여 revolutions의 증가에 따른 왕겨섬유의

고해특성을 살펴보았다.

표. 37. Refining energy에 따른 왕겨 섬유의 CSF와 WRV

| PFI mill revolutions | 0 | 2500 | 5000 | 10000 | 15000 | 20000 | 25000 | 30000 | 35000 |
|----------------------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| CSF | 649 | 570 | 542 | 484 | 441 | 411 | 401 | 485 | 522 |
| WRV | 1.66 | 1.75 | 1.89 | 1.98 | 2.02 | 2.10 | 2.13 | 2.11 | 2.10 |

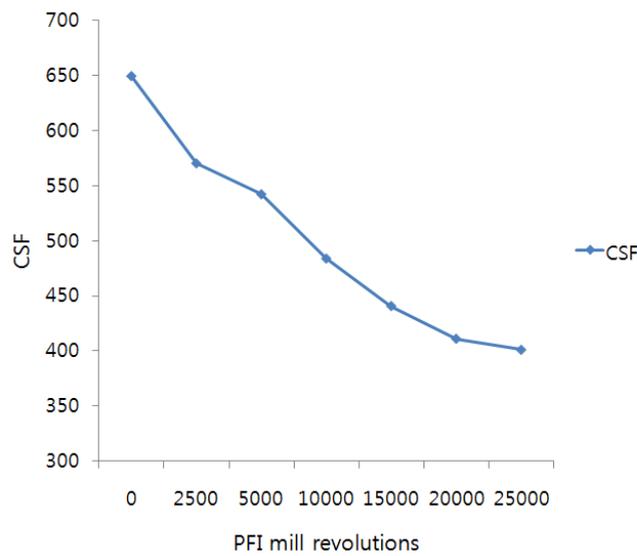


Fig. 42. Refining energy에 따른 왕겨 섬유의 CSF

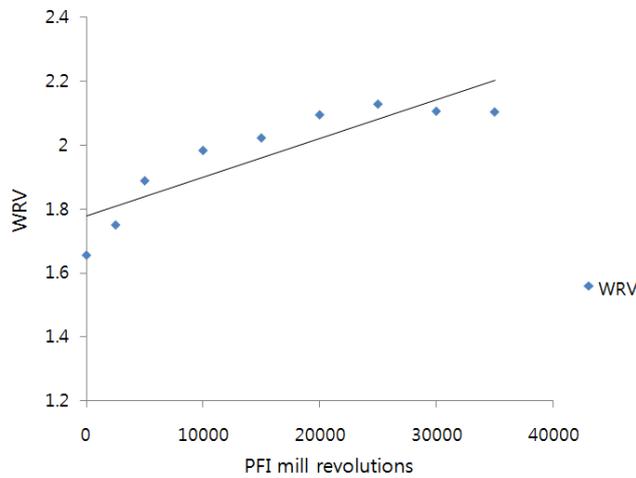


Fig. 43. Refining energy에 따른 왕겨 섬유의 WRV

왕겨섬유 고해처리의 진행에 따른 CSF를 살펴보면 고해가 진행됨에 따라 CSF가 감소하는 경향을 나타내다가 25000 Revolutions이상에서는 Fines함량의 급격한 증가로 CSF가 다시 증가하는 결과로 보아 25000 revolutions이상의 PFI mill 고해는 미세분의 증가로 원료의 손실을 초래하게 됨을 확인할 수 있었다. 고해 에너지가 증가함에 따라 섬유의 피브릴화가 진행되어 WRV는 증가하고 CSF는 감소하는 경향을 나타낸다. PFI mill 고해처리에 따른 왕겨 섬유의 형태적 특성은 다음과 같다.

표. 38. PFI mill 고해에 따른 왕겨섬유의 형태적 특성

| PFI mill revolutions | 0 | 2500 | 5000 | 10000 | 15000 | 20000 | 25000 | 30000 | 35000 |
|--|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Average length weighted in length (μm) | 413 | 411 | 413 | 409 | 403 | 827 | 926 | 819 | 821 |
| Fines %Length/Fines %Longueur | 34.9 | 39.8 | 42.5 | 43.9 | 45.2 | 67.5 | 69.7 | 73.4 | 70.2 |

왕겨섬유의 물리적 개질처리에 의한 형태적 특성을 관찰하기 위해 Morfi Analyzer로 각각의 개질처리한 왕겨섬유를 측정하였다. Morfi Analyzer를 통한 고해에 따른 왕겨섬유의 형태적 특성을 관찰한 결과는 PFI mill revolutions이 0에서 15000으로 증가함에 따라 섬유길이가 소폭 감소하는 경향을 보이지만 Revolutions 20000 이상의 조건에서는 섬유장이 증가하는 값을 나타낸다. 이는 앞의 CSF값과 마찬가지로 미세분의 급격한 증가에 의한 것임을 알 수 있다.

(2) 물리적 개질처리 왕겨섬유의 종이특성관찰

PFI mill revolutions별로 물리적 개질처리한 왕겨섬유의 종이특성을 관찰하기 위해 평량 82g/m²으로 각 조건의 고해처리 왕겨섬유: UKP를 3:7의 비율로 수초지를 제조하여 종이특성을 관찰하였다.

표. 39. PFI mill 고해조건별 왕겨종이특성

| | Tensile IND (Nm/g) | Breaking L (km) | Elongation (mm) | Density (g/cm ³) | Bulk (cm ³ /g) |
|----------|--------------------------|--------------------|--------------------|---------------------------------|------------------------------|
| UKP 100% | 77.14 | 7.87 | 2.91 | 0.610 | 1.640 |

| | Tensile IND (Nm/g) | Breaking L (km) | Elongation (mm) | Density (g/cm ³) | Bulk (cm ³ /g) |
|-------|-----------------------|--------------------|--------------------|---------------------------------|------------------------------|
| Blank | 47.06 | 4.8 | 2.22 | 0.444 | 2.253 |
| 2500 | 54.04 | 5.51 | 2.41 | 0.451 | 2.220 |
| 5000 | 56.45 | 5.76 | 2.39 | 0.460 | 2.176 |
| 10000 | 56.69 | 5.78 | 2.7 | 0.465 | 2.151 |
| 15000 | 56.13 | 5.72 | 2.73 | 0.473 | 2.114 |
| 20000 | 56.24 | 5.73 | 2.49 | 0.469 | 2.132 |
| 25000 | 57.58 | 5.87 | 2.8 | 0.469 | 2.132 |
| 30000 | 57.01 | 5.81 | 2.78 | 0.465 | 2.151 |
| 35000 | 59.58 | 6.08 | 2.8 | 0.476 | 2.101 |

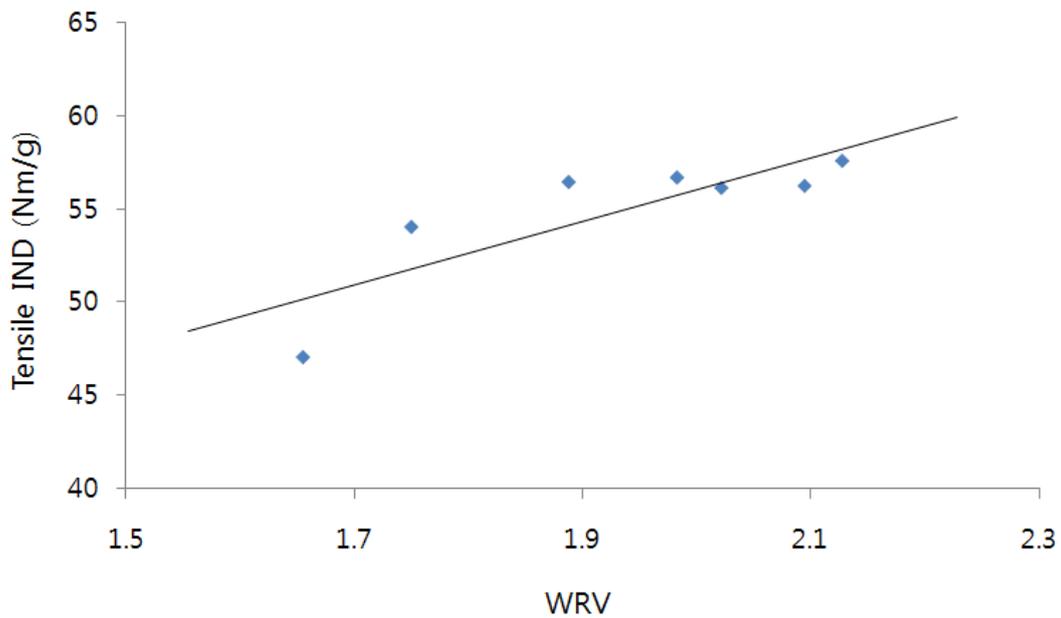


Fig. 44. 고해처리된 왕겨섬유의 WRV와 왕겨종이의 인장강도

UKP에 왕겨섬유를 배합하여 수초지를 제조하면 강도적특성의 감소를 초래하지만 PFI mill 물리적 개질처리를 실시한 왕겨섬유는 고해처리에 의한 섬유의 유연성 증대와 피브릴화의 증

가로 인해 섬유 간 결합이 증가하여 종이 Bulk의 큰 감소 없이 강도적특성이 고해하지 않은 왕겨섬유 배합종이에 비해 개선되는 것을 관찰하였다.

왕겨섬유의 물리적 개질처리에 따른 종이특성의 변화를 관찰하기 위한 목적으로 왕겨 증해 섬유(Soda pulping, EA 15. 5%<Na2O기준>, 액비 5:1, Anthraquinone 0.1 %, 170 °C, 120 mim 조건)를 PFI mill revolutions 5000으로 고해 처리한 CSF 498의 왕겨섬유를 사용하였다. 왕겨 섬유를 UKP(2010년 러시아산 피트키아란타, 해리 20분, 고해30분 처리한 CSF 630)와 혼합 수초하였다. 수초지를 평량 80g/m²으로 UKP에 고해처리를 하지 않은 조건과 고해 처리한 왕겨섬유를 각각 5, 10 15 % 조건으로 첨가하여 혼합 수초하여 첨가량의 증가에 따른 강도적 특성의 변화를 관찰하였다.

표. 40. 고해 왕겨섬유 첨가에 따른 종이특성

| | Tensile IND (Nm/g) | Burst (kPa) | E-Modulus (Gpa) | Tens. STIFF (kN/m) | TSI (kNm/g) | Density (g/cm ³) | Bulk (cm ³ /g) |
|----------|--------------------------|----------------|--------------------|--------------------------|----------------|---------------------------------|------------------------------|
| UKP 100% | 71.45 | 473.34 | 4.251 | 599.3 | 7.14 | 0.596 | 1.679 |

| 왕겨 첨가량(%) | Tensile IND (Nm/g) | | Burst (kPa) | | E-Modul us (Gpa) | | Tens. STIFF (kN/m) | | TSI (kNm/g) | | Density (g/cm ³) | | Bulk (cm ³ /g) | |
|--------------|--------------------------|------|----------------|-----|------------------------|------|--------------------------|-----|----------------|------|---------------------------------|-------|------------------------------|-------|
| | X | O | X | O | X | O | X | O | X | O | X | O | X | O |
| 5 | 68.77 | 70.2 | 451 | 460 | 3.81 | 3.97 | 571 | 584 | 6.83 | 7.01 | 0.557 | 0.567 | 1.794 | 1.765 |
| 10 | 59.36 | 61.9 | 406 | 416 | 3.15 | 3.72 | 505 | 581 | 6.08 | 6.95 | 0.519 | 0.535 | 1.928 | 1.868 |
| 15 | 55.35 | 59.2 | 367 | 382 | 2.84 | 3.21 | 483 | 530 | 5.81 | 6.35 | 0.489 | 0.505 | 2.043 | 1.978 |

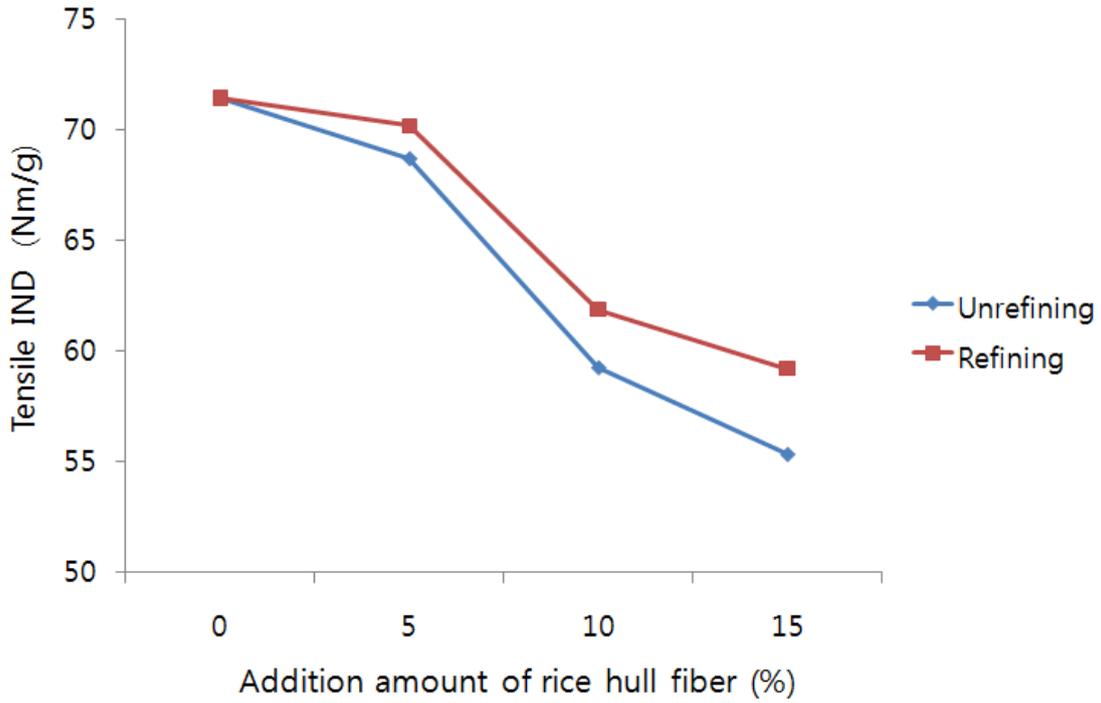


Fig. 45. 고해처리 왕겨섬유 첨가종이의 인장강도

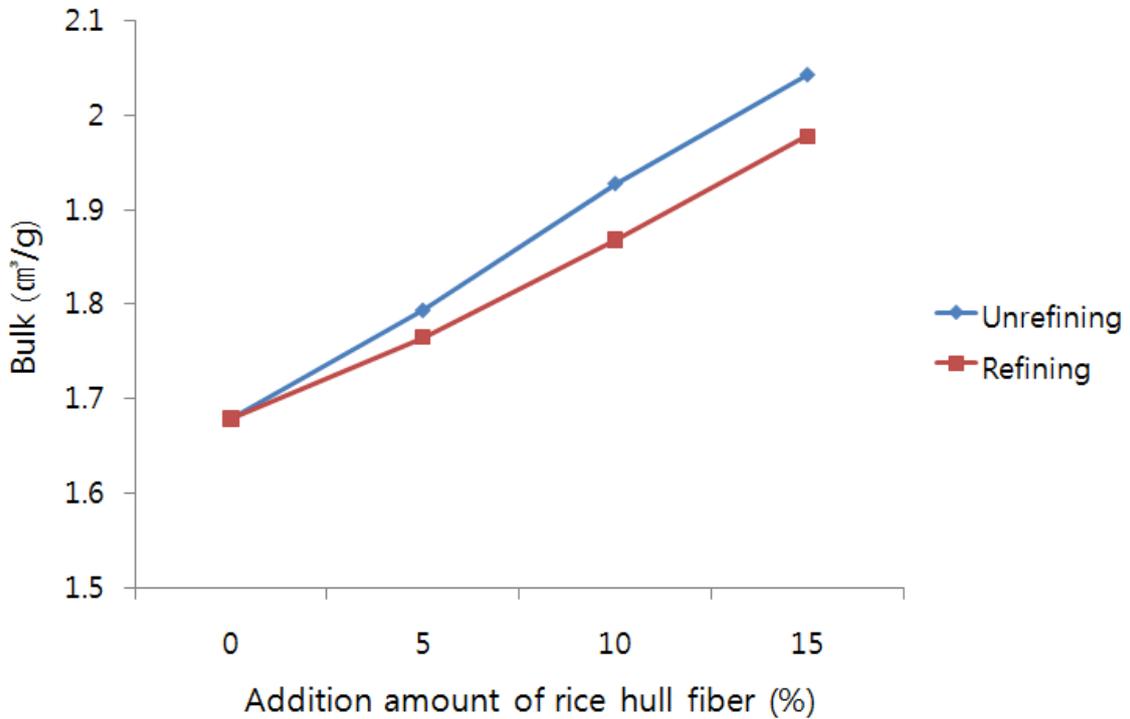


Fig. 46. 고해처리 왕겨섬유 첨가종이의 벌크

UKP에 왕겨섬유의 비율이 증가할수록 강도적특성은 감소하지만 고해처리를 실시한 왕겨섬유의 첨가가 미 고해처리 왕겨섬유의 첨가에 비해 왕겨섬유 첨가량 증가에 따른 강도적 특성

감소의 폭이 적다. 고해 처리한 왕겨섬유가 유연해짐에 따라 섬유간 결합력의 증가로 강도적 특성이 향상되고 종이의 밀도의 증가로 Bulk적 특성이 고해처리를 하지 않은 왕겨종이에 비해 다소 낮은 것을 관찰할 수 있다.

나. 왕겨섬유의 화학적 개질처리 영향평가

(1) 왕겨 섬유의 표백특성관찰

왕겨섬유의 화학적 개질처리에 의한 효과를 살펴보고 이를 적용하여 왕겨 섬유의 고부가가치 활용을 위한 목적으로 왕겨 증해섬유(Soda pulping, EA 15.5 %<Na₂O기준>, 액비 5:1, Anthraquinone 0.1%, 170℃, 120min 조건)를 사용하여 과산화수소와 오존표백을 각각 실시하고 표백 후에는 수율과 카파값을 측정하여 왕겨펄프의 표백에 따른 특성을 관찰하였다.

표. 41. 왕겨섬유의 표백특성

| | 오존1h | 오존2h | 과수2.5% | 과수10% |
|-----------------|-------|-------|--------|-------|
| Yield % | 75.7 | 45.3 | 81.7 | 59.1 |
| Kappa No. | 9.87 | 0.43 | 42.06 | 36.6 |
| Brightness% ISO | 52.51 | 72.98 | 21.82 | 24.39 |

오존과 과수표백 모두 강한 표백조건일수록 수율은 저하되고 카파값은 감소하는 경향을 나타낸다. 백색도를 살펴보면 오존표백에 비해 과산화수소 표백은 백색도 개선효과가 미비하며 오존 2시간 표백처리조건이 가장 낮은 카파값과 가장 높은 백색도를 나타낸다. 그러나 표백 후에도 펄프에 표백되지 않은 왕겨 Flake가 다량 잔존하므로 이를 제거한다면 백색도는 더욱 개선되어질 것으로 보인다.

(2) 오존처리 왕겨섬유의 첨가에 따른 종이특성 평가

화학적 개질처리한 왕겨섬유의 종이첨가 특성을 살펴보기 위한 목적으로 왕겨섬유의 오존처리 시간에 따른 왕겨종이 특성의 변화를 관찰하였다. 왕겨섬유를 오존 처리하여 UKP(2010년 러시아산 피트키아란타 UKP사용, 해리 20분, 고해 30분 처리한 CSF 630)와 혼합 수초하여 종이 특성을 관찰하였다. 왕겨섬유의 오존처리는 20분 간격으로 20, 40, 60분 처리하여 왕겨섬유의 오존처리에 따른 특성을 관찰하였으며 결과는 다음과 같다.

표. 42. 왕겨섬유의 오존처리 특성

| Ozone time (min) | Yield(%) | 오존발생량(g/h) | Kappa No. |
|------------------|----------|------------|-----------|
| 0 | 100 | 0 | 47.4 |
| 20 | 88.6 | 2.404 | 27.4 |
| 40 | 78.9 | 4.807 | 17.2 |
| 60 | 77.1 | 7.211 | 8.7 |

왕겨펄프의 오존처리시간이 증가할수록 수율과 카파값은 감소하는 결과를 관찰하였다. 수초지는 평량 80g/m²으로 UKP에 시간별 오존처리 왕겨섬유를 각각 10% 조건으로 첨가하여 혼합 수초하여 강도적 특성의 변화를 관찰하였다.

표. 43 오존처리에 의한 왕겨섬유의 제지특성 변화

| | Tensile IND (Nm/g) | Burst (kPa) | Breaking L (km) | E-Modulus (Gpa) | Tens. STIFF (kN/m) | TSI (kNm/g) | Density (g/cm ³) | Bulk (cm ³ /g) |
|----------|--------------------|-------------|-----------------|-----------------|--------------------|-------------|------------------------------|---------------------------|
| UKP 100% | 77.59 | 419 | 7.91 | 4.65 | 632.4 | 8 | 0.582 | 1.719 |

| Ozone time (min) | Yield (%) | Kappa No. | Tensile IND (Nm/g) | Burst (kPa) | Breaking L (km) | E-Modul us (Gpa) | Tens. STIFF (kN/m) | TSI (kNm/g) | Density (g/cm ³) | Bulk (cm ³ /g) |
|------------------|-----------|-----------|--------------------|-------------|-----------------|------------------|--------------------|-------------|------------------------------|---------------------------|
| 0 | 100 | 47.4 | 63.89 | 358 | 6.52 | 3.565 | 577.6 | 7.22 | 0.494 | 2.025 |
| 20 | 88.6 | 27.4 | 68.03 | 368 | 6.94 | 3.642 | 579.1 | 7.22 | 0.505 | 1.98 |
| 40 | 78.9 | 17.2 | 69.95 | 382 | 7.13 | 3.723 | 580.9 | 7.26 | 0.513 | 1.95 |
| 60 | 77.1 | 8.7 | 70.50 | 388 | 7.19 | 3.893 | 595.6 | 7.46 | 0.522 | 1.917 |

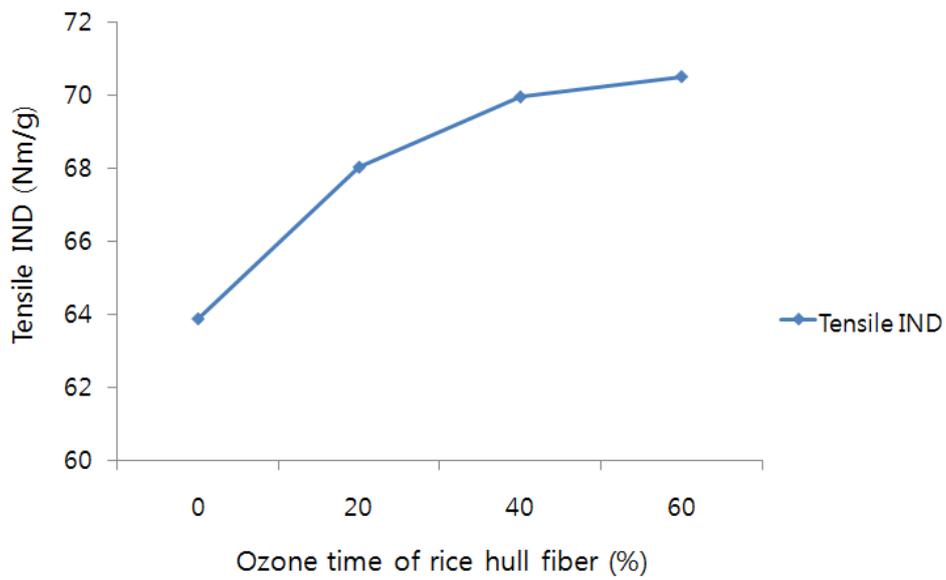


Fig. 47. 왕겨섬유의 오존처리 시간에 따른 종이의 인장강도

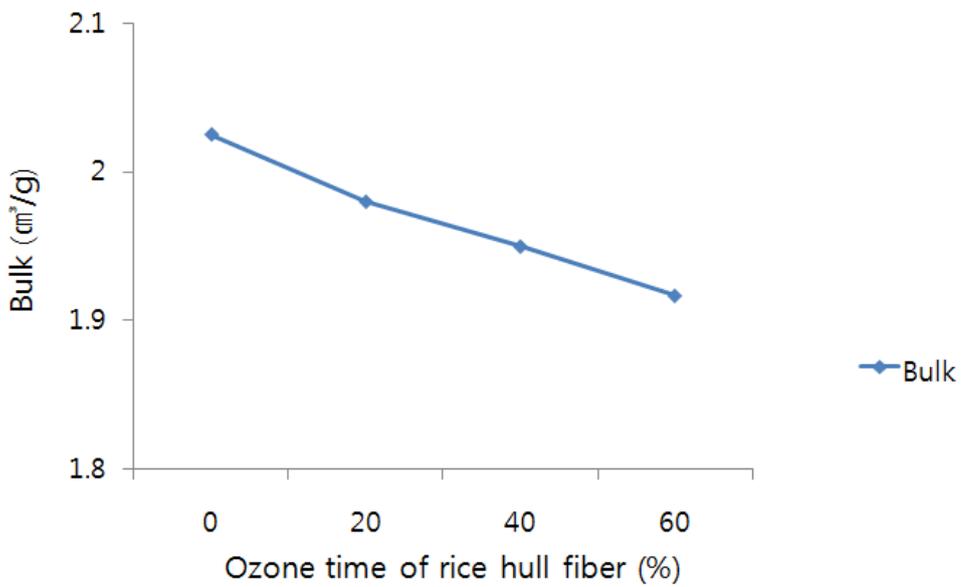


Fig. 48. 왕겨섬유의 오존처리 시간에 따른 종이의 벌크

왕겨섬유의 오존처리시간이 증가함에 따라 UKP혼합 왕겨종이의 인장강도가 증가하는 경향을 보인다. 파열강도와 다른 강도적 특성들도 오존처리시간의 증가와 함께 종이의 벌크적 특성을 크게 해치지 않는 범위 내에서 증가함을 확인하였다.

다. 왕겨의 섬유화를 위한 전처리 영향 평가

비목재 자원중의 지속적인 공급이 가능한 자원으로 벼의 부산물인 왕겨는 표면층이 규산망상 조직으로 되어있고 리그닌 함량이 높아 조직 안으로의 수분의 침투가 어렵기 때문에 이러한 점을 극복하기위하여 수분침투가 효과적으로 이루어질 수 있도록 하는 전처리 공정의 적용은 왕겨섬유의 분리 공정의 효율성을 높일 수 있을 것으로 판단되기 때문에 본 연구에서는 이러한 왕겨의 특성으로 인해 고온고압의 많은 에너지를 요구하는 왕겨의 섬유화 공정을 전처리를 통해 에너지 사용량을 줄이고 나아가 섬유와 왕겨 내에 함유된 실리카의 효과적인 분리수율을 증가시키기 위한 목적으로 전처리공정을 실시하여 전처리공정 첨가에 따른 영향과 적용가능성을 평가하였다.

일 반적인 증해 공정에 비해 약품을 사용하지 않고 물을 사용하여 온도와 압력만으로 처리하므로 친환경적인 자기가수분해 공정을 실시하여 특성을 관찰하였다. 160℃와 180℃ 두 가지 온도조건과 15분과 45분의 두 가지 시간조건으로 자기가수분해를 실시하여 추출특성을 관찰하고 자기가수분해후의 시료를 20% NaOH용액에 액비 20: 1로 60분간 침지 처리하여 실리카가 집중되어있는 표면층과 내부의 분리 특성을 전계방사형 주사전자현미경 (Field Emission Scanning Electron Microscope, JEOL/JSM-7000F)을 사용하여 관찰하였다.

또한 자기가수분해 전처리 적용을 통한 섬유화 효율을 살펴보기 위해서 증해처리를 실시하여 특성을 관찰하였다. 자기가수분해 전처리 조건은 액비 5:1로 170℃에서 30분간 처리하였으며 처리 후에 증해를 실시하여 그 특성을 관찰하였다.

고온 고압을 사용하여 에너지 소비가 높은 증해처리 공정의 효율을 증대시키기 위한 공정을 찾기 위한 또 하나의 방법으로 왕겨의 알칼리 조건의 침지처리 시에 침지처리시간이 증가함에 따라 추출량이 증가하며 추출량이 증가함에 따라 왕겨에 잔존하는 무기물함량이 감소하는 경향을 나타낸다는 선행 연구로 얻은 결과를 바탕으로 왕겨의 섬유화를 위한 증해처리 공정의 효율 증대를 위한 알칼리 조건의 침지 전처리 공정의 적용 가능성을 평가하였다. 왕겨를 5% NaOH 용액에 상온에서 1시간 침지 전처리를 실시하고 이를 세척한 후에 증해 처리하여 전처리를 통한 증해 에너지 저감효과를 살펴보았다.

왕겨의 전처리에 의한 증해시의 에너지효율 증대를 평가하기위해 기존의 고수율의 소다펄핑 조건인 Effective alkali 15.5, 온도 170℃, 액비 5:1, 증해온도 유지시간 2시간의 표준 조건과 자기가수분해와 침지 전처리를 실시한 왕겨를 같은 조건에서 90분과 60분으로 시간을 줄여 증해 처리하여 특성을 비교하여 전처리에 의한 증해 처리시의 에너지저감 효과를 관찰하였다.

(1) 자기가수분해 전처리공정의 적용가능성 평가

자가수분해 전처리를 실시하여 가용성분들을 1차적으로 용출시키고 알칼리 조건의 침지를 실시하여 왕겨의 섬유와 실리카의 분리 효율을 살펴보았다. 세척한 왕겨 시료를 160°C와 180°C 두 가지 온도조건과 15분, 45분의 두 가지 시간조건으로 자기가수분해를 실시하고 각각의 처리한 왕겨를 20% NaOH용액에 액비 20:1로 60분간 침지 처리하여 왕겨의 표면층에 집중된 실리카와 안쪽에 분포되어있는 섬유의 분리특성을 관찰하였다.

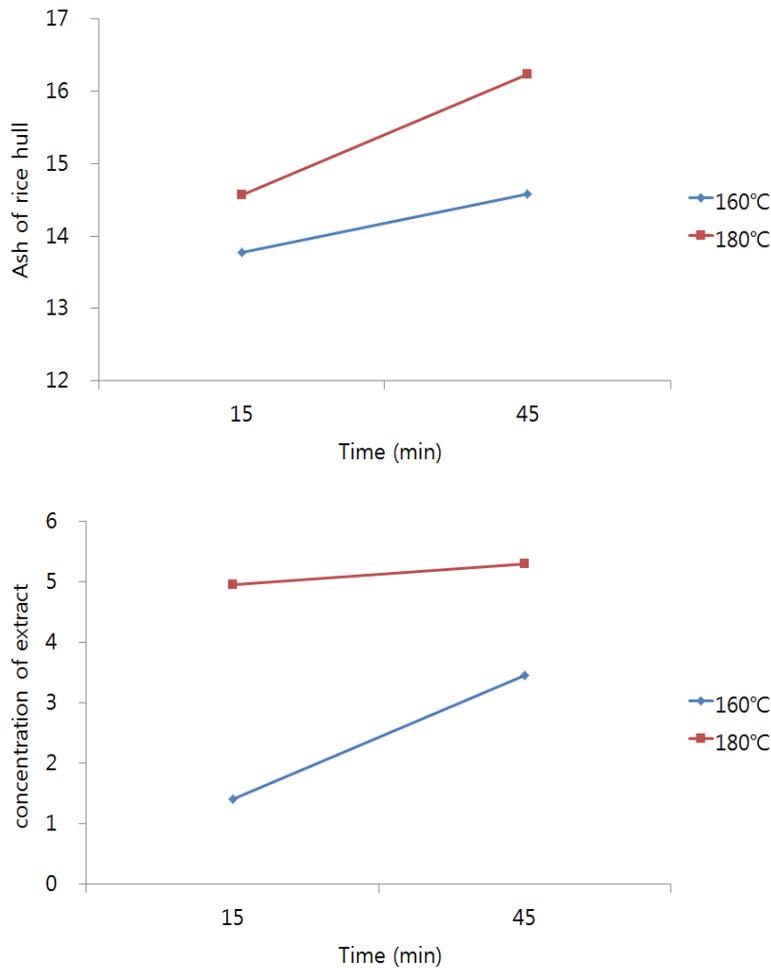
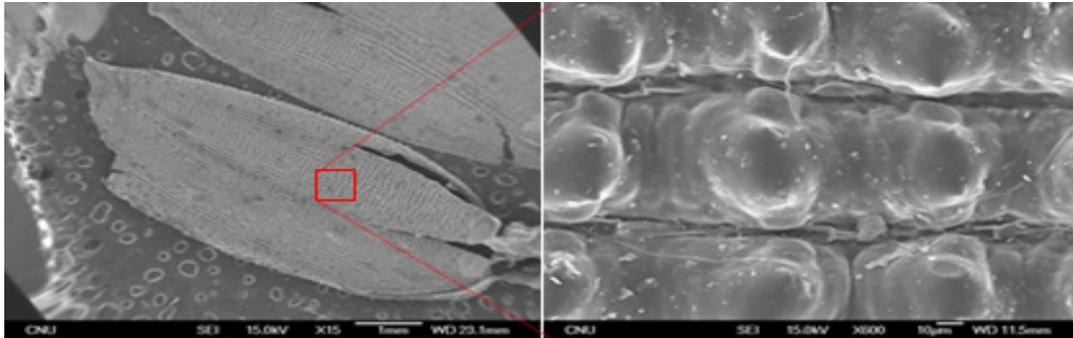


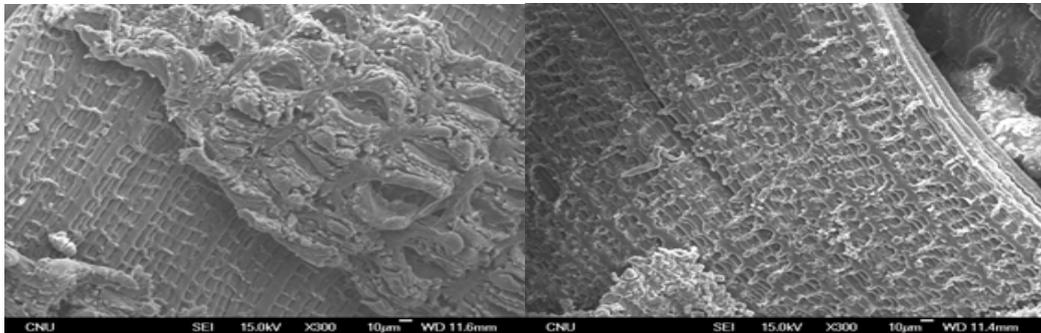
Fig. 49. 자기가수분해에 의한 잔류 회분함량 및 농도변화

Fig. 49는 자기가수분해 처리 시에 처리 온도와 시간이 증가할수록 물질의 추출량이 증가하여 자기가수분해 추출액의 농도가 증가하며 상대적으로 왕겨에 함유된 무기물의 함량이 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 이전의 선행연구결과에서 자기가수분해 처리 전의 실리카가 집중되어 수분의 침투를 막는 왕겨 표면의 요철 면이 자기가수분해 처리를 거친 후에는 손상이 되며 자기가수분해 처리 후에 왕겨의 무기물 함량은 수용성 물질의 용출로 상대적으로 증가하는 것으로 보아 표면이 손상 되어도 왕겨의 무기물 함량의 변화는 거의 일어나지 않는 것을 확인하였다. 이를 바탕으로 자기가수분해 전처리로 연화시킨 왕겨를 섬유와 표면층을 분리하기위해

알칼리침지처리를 가하였다. 각 조건의 자기가수분해 전처리 왕겨 시료를 20% NaOH 용액에 침지 처리하여 섬유와 실리카의 분리특성을 주사전자 현미경으로 관찰하였다.

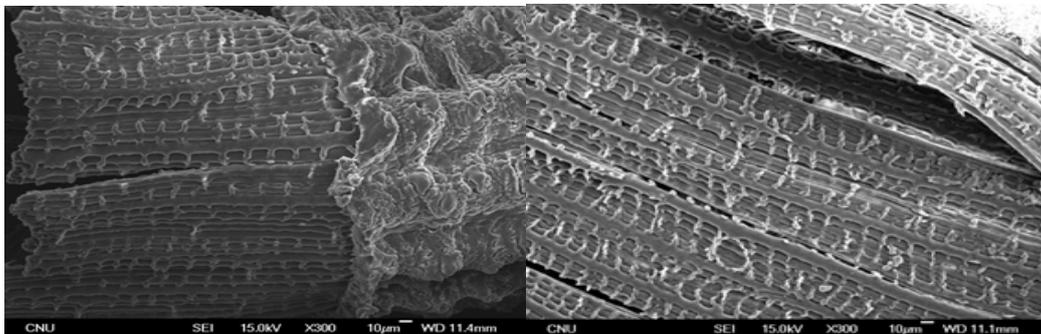


Rice hull



20 % NaOH Soaking
after Auto-hydrolysis 160°C, 15min

20 % NaOH Soaking
after Auto-hydrolysis 160°C, 45min



20%NaOH Soaking
after Auto-hydrolysis 180°C, 15min

20%NaOH Soaking
after Auto-hydrolysis 180°C, 45min

Fig. 50. Change in surface of rice hull after NaOH soaking following auto-hydrolysis

자가수분해 전처리 이후에 알칼리용액 침지처리 왕겨의 분리 특성은 Fig. 50에서 보이는 것처럼 알칼리 침지처리를 통해서 왕겨의 표면층과 내층의 분리가 가능하다. 이는 초기의 자가수분해 전처리에 의해서 분리효율의 차이가 발생하는 것으로 보인다. 즉 왕겨의 자가수분해

전처리 시에 적정조건 하에서 높은 온도와 긴 시간을 처리한 왕겨가 알칼리 침지에 의한 분리 효율이 높은 것으로 관찰되었다.

(2) 전처리에 의한 왕겨의 증해 에너지 저감효과 관찰

왕겨의 증해 공정에 필요한 에너지 효율을 높이기 위해 자기가수분해와 침지 전처리를 실시하였다. 각각의 전처리 후에 왕겨를 세척하고 기존의 반복적인 실험을 통해 얻은 Effective alkali 15.5, 온도 170℃, 액비 5:1, 증해온도 유지시간 120분의 고수율의 소다펄핑 조건과 증해 에너지 저감효과를 확인하기 위해 같은 조건에서 시간을 90분과 60분으로 증해처리 시간을 단축하여 실시한 전처리 공정의 적용에 따른 왕겨의 증해 특성을 비교 하였으며 그 결과를 Table.1에 정리하였다.

표. 44. The yield, residual lignin contents and ash after various pretreatment processes.

| | A | B | C | D | E | F | G | H |
|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Yield (%) | - | 86.3 | 85.1 | 35.9 | 40.0 | 39.8 | 40.7 | 40.6 |
| Residual Lignin (%) | 38.4 | 39.9 | 33.2 | 12.1 | 16.2 | 6.4 | 17.2 | 8.5 |
| Residual Ash (%) | 14.6 | 15.6 | 12.5 | 1.2 | 1.4 | 2.2 | 1.6 | 2.9 |

* A Rice hull

B Autohydrolysis treatment of Rice hull (170℃, 30min)

C Alkali soaking treatment of Rice hull(5%NaOH, 60min)

D Standard cooking condition fiber (Effective alkali 15.5, 170℃, Liquor ratio 1: 5, 120min)

E cooking time 90min treatment fiber after Autohydrolysis pretreatment

F cooking time 90min treatment fiber after Alkali soaking pretreatment

G cooking time 60min treatment fiber after Autohydrolysis pretreatment

H cooking time 60min treatment fiber after Alkali soaking pretreatment

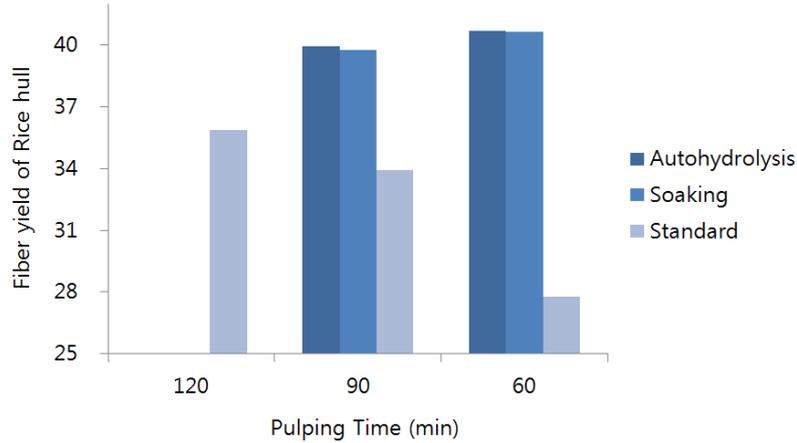


Fig. 51. Fiber yield of rice hull depending on the pretreatment processes

왕겨를 170℃에서 30분 자기가수분해 전처리를 실시한 결과 14%가량이 용출된 약 86%의 수율을 얻을 수 있었으며 자기가수분해 이후에 왕겨를 다시 세척하고 증해 처리 하였다. 왕겨의 침지는 상온에서 액비 20:1로 5%NaOH 용액에 60분간 침지처리 하였으며 그 결과는 15%가량이 추출된 85%의 수율을 얻을 수 있었으며 마찬가지로 왕겨를 세척하여 증해 처리 하였다.

전처리 공정을 실시하고 시간을 단축하여 왕겨의 증해를 실시 한 결과 전처리 공정을 적용한 네 가지 조건 모두 기존의 표준 조건인 120분 증해 처리한 36%의 섬유 수율보다 높은 결과를 나타내었다. 이는 왕겨의 섬유화를 위해 증해 처리 전에 전처리 공정을 추가함으로써 기존의 증해 처리 시간을 감소하여 증해 에너지 절감에 유리할 뿐만 아니라 섬유수율 측면에서도 기존보다 높은 섬유 수율을 얻을 수 있었다.

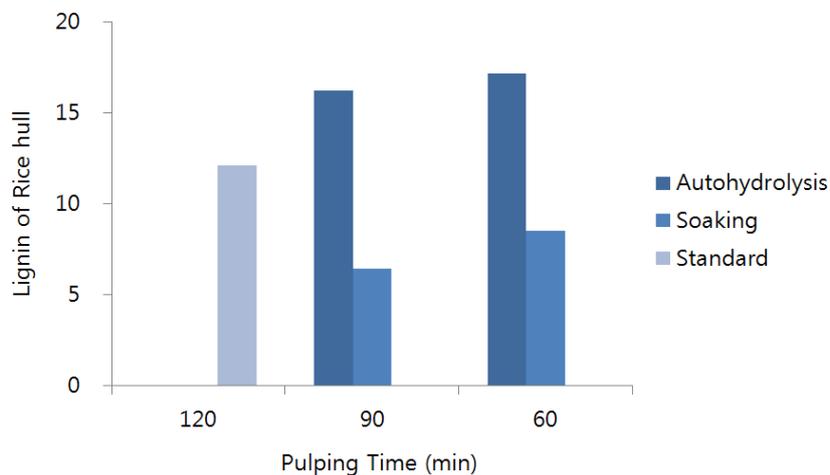


Fig. 52. Residual lignin depending on the pretreatment.

전처리공정 적용에 따른 수율을 관찰하고 리그닌함량의 변화를 Fig. 52에 나타내었다. 기존의 표준 증해조건인 120분 증해 처리한 36%의 섬유 수율과 비교하여 침지 전처리 공정의 적용의 경우 전처리공정을 통해 일부의 리그닌이 먼저 제거되어 보다 적은 증해처리 시간을 가하여도 기존보다 리그

닌 함량이 낮은 왕겨 섬유를 얻을 수 있었다. 그러나 자기가수분해 전처리 공정 적용의 경우 일전의 연구 결과와 마찬가지로 자기가수분해 공정에서 용해되어 나오는 분해산물이 리그닌과의 축합반응으로 인해 무 처리 왕겨보다 상대적인 리그닌 함량이 증가하는 결과를 관찰하였으며 그 영향이 증해 섬유에까지 미치는 것으로 사료된다. 또한 자기가수분해와 침지 두 전처리 공정 모두 증해시간의 감소와 함께 반응시간의 감소로 인해 리그닌의 함량이 증가하는 결과를 나타내었다.

벼의 부산물인 왕겨를 비목재 섬유자원으로 적용하기 위해 왕겨의 섬유화를 위한 전처리 공정을 모색하고 자기가수분해와 알칼리 침지처리를 적용하여 전처리에 따른 영향과 적용 가능성을 평가한 결과 자기가수분해 처리를 통해 왕겨표면의 수분의 침투를 방해하는 규산망상조직이 손상되는 것을 확인하였고 그 이후에 알칼리 조건의 침지를 통해 이러한 표면층이 분리되는 것을 확인할 수 있었다. 자기가수분해 처리를 통해 왕겨의 리그닌과 무기물 함량이 증가하는 것과는 반대로 알칼리 조건의 침지 후에는 왕겨의 리그닌과 무기물 함량이 감소하는 결과를 나타내었다. 고온고압의 많은 에너지를 요구하는 왕겨의 섬유화를 위한 증해 공정에 전처리 공정을 추가 적용하여 증해시간을 절반을 단축하여도 수율이 향상되는 결과를 나타내었다. 이는 증해시간 단축으로 인한 증해시의 에너지 사용량의 절감에도 유리할 것으로 판단된다.

3. 왕겨섬유의 초지공정 적용특성 평가를 위한 연구

가. 포장용지 원료대체 및 기능성 개선을 위한 왕겨섬유의 적용성 평가

골판지 등의 포장용지에 있어서 벌크는 골판지 박스의 스티프니스를 결정하는 매우 중요한 특성이다. 이러한 포장용지의 벌크를 향상 시키기 위해 실제 포장용지의 평량을 높이거나 또는 강직도가 높은 두꺼운 침엽수 펄프의 사용 등을 적용하고 있는데, 초지평량의 증가는 원료비의 증가뿐만 아니라 더 많은 물의 탈수 및 건조 등으로 인한 에너지소비의 증가, 이에 따른 생산 공정비의 증가를 가져온다. 최근 들어 골판지 원료의 재활용이 매우 높게 유지됨에 따라서 재생펄프를 주원료로 하는 골판지의 벌크 특성은 더욱 나빠지고 있는 상황이다. 이에 왕겨섬유 중 외피로부터 분리된 톱니모양의 형태적 특성등을 고려하여 골판지 등 포장용지의 구조적, 기능적 특성에 미치는 영향을 알아보고자 본 실험을 실시하였다.

본 실험에 사용된 왕겨 섬유는 이전의 실험에서 확인한 Effective alkali 15.5, 170 °C, 두 시간, Anthraquinone 0.1 % 첨가의 고수율의 펄핑 조건으로 제조한 왕겨섬유를 적용하였다. 또한 왕겨섬유를 첨가하여 종이 제조시 종이의 강도 보완을 위해 펄핑 섬유를 오존으로 한 시간 개질처리한 왕겨섬유를 제조 하였다. 이를 통해 오존 개질처리 왕겨섬유의 종이 첨가특성을 관찰하였다. 미개질처리 왕겨섬유는 종이 제조시에 종이의 강도증진을 위해 Ashland사의 양이온성 지력증강제 Hercobond 1004를 2 % 첨가하여 지력증강제의 첨가에 따른 왕겨종이의 강도 증진 효과를 관찰하였다.

국내 골판고지재료(OCC: Old corrugated container)재료는 실험실용 Valley beater로 20분 해리하고 3분 고해 처리한 동일제지의 OCC를 사용하였으며 각각의 왕겨섬유 첨가량은 10%로 동일하게 적용하였으며 결과는 다음과 같다.

왕겨섬유의 첨가에 따른 벌크의 변화는 Fig. 에서 보여지고 있는데, 이러한 벌크의 증대는 왕겨섬유 첨가종이의 가장 큰 특징 중의 하나로 왕겨섬유를 첨가함에 따라 종이의 벌크적 특성은 크게 증가하는 결과를 나타낸다. Fig. 3에서 보이는 것처럼 왕겨섬유를 개질처리하거나 강도증진제를 사용하여 종이의 강도를 향상시켜도 최종 제품의 벌크적 성질은 큰 변화가 없는 것을 확인할 수 있다.

목재섬유에 비해 비교적 섬유장이 짧고 강직한 왕겨 섬유를 OCC에 첨가함에 따라 섬유간 결합이 감소하여 종이의 강도가 감소하며 이에 따라 종이의 투기도는 증가하는 경향을 나타낸다. 또한 지력증강제를 첨가하여 섬유간 결합의 증대로 왕겨 종이의 투기도는 감소하는 것을 확인하였다.

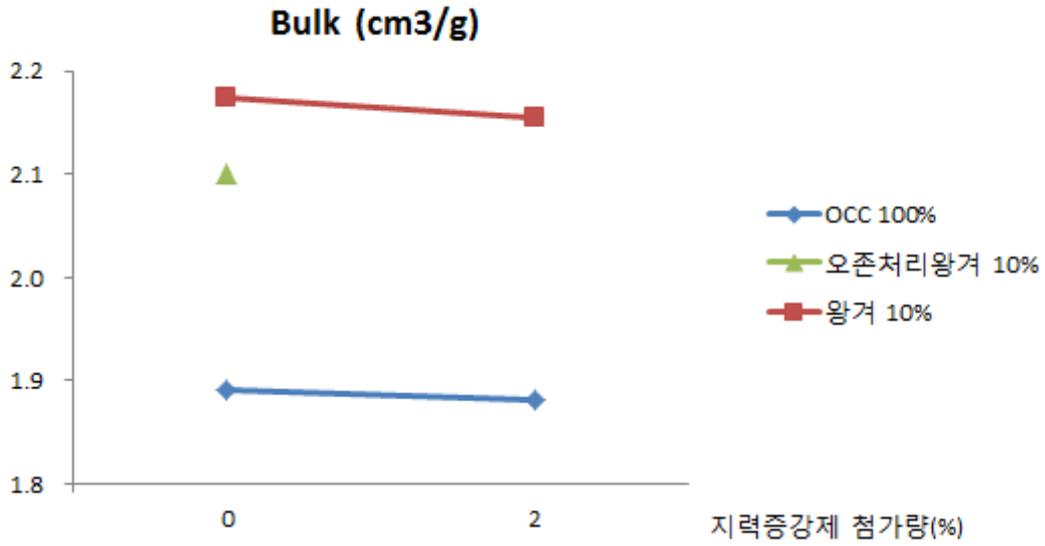


Fig. 53. 종이의 벌크

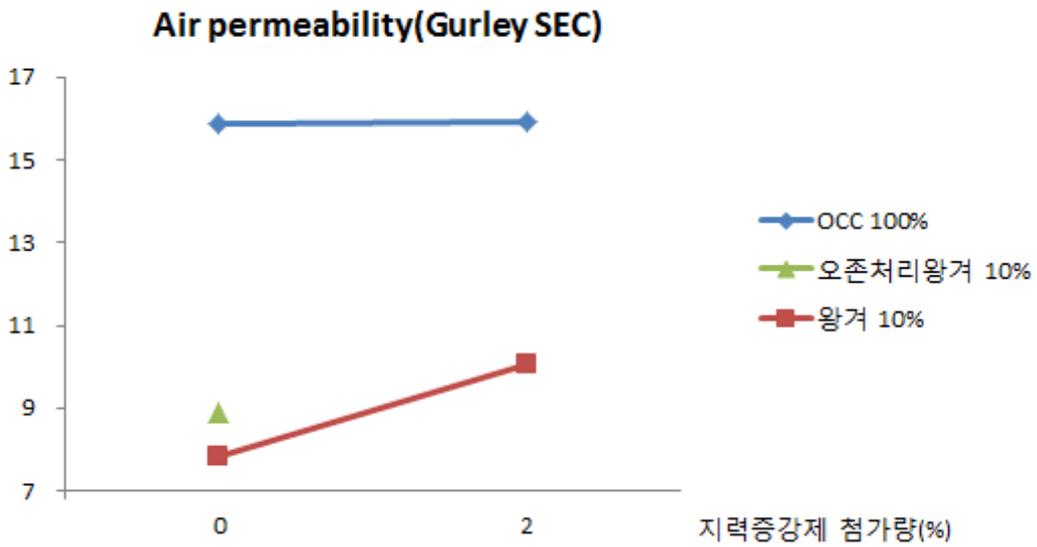


Fig. 54. 종이의 투기도

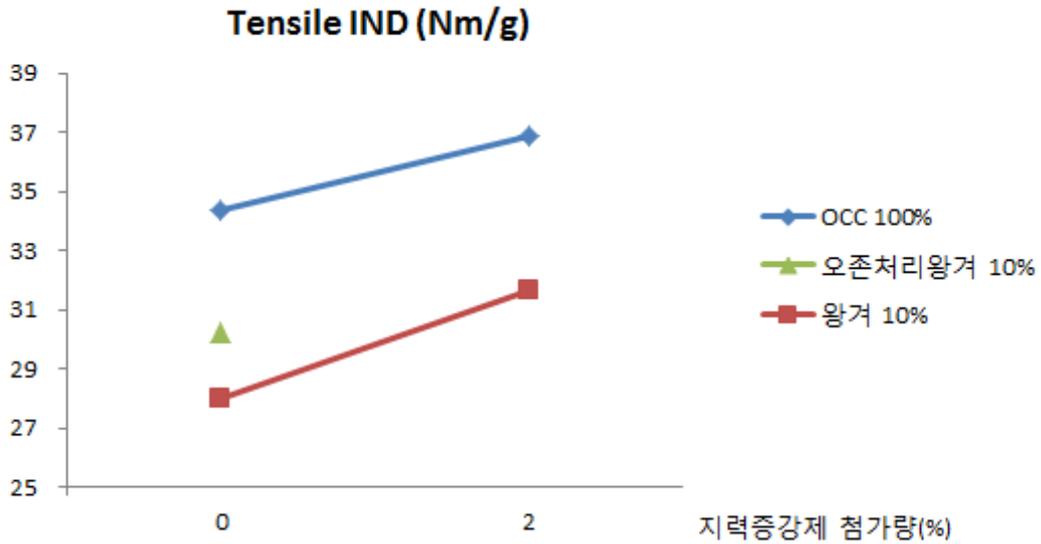


Fig. 55. 왕겨섬유 및 지력증강제의 첨가에 따른 포장용지의 인장강도 변화

각각의 조건별로 제조한 종이의 인장강도는 OCC에 왕겨섬유를 10% 첨가함에 따라 인장강도가 감소하는 이전의 실험들과 비슷한 결과를 나타내었다. 그러나 왕겨 첨가 종이에 지력증강제를 첨가함에 따라 인장강도가 10%가량이 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 왕겨펄프를 오존 처리하여 섬유를 개질시킴에 따라 약품의 첨가 없이 기존의 왕겨첨가 종이보다 강도가 향상되는 효과를 확인하였다.

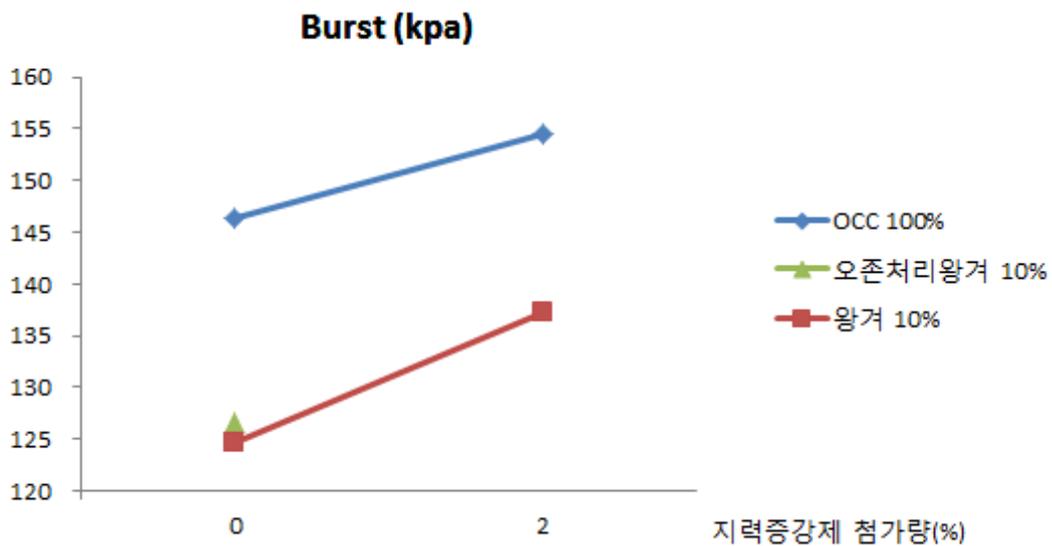


Fig. 56. 왕겨섬유 및 지력증강제의 첨가에 따른 포장용지의 파열강도 변화

왕겨종이의 파열강도는 인장강도와 마찬가지로 첨가시에 강도가 감소하고 지력증강제의 첨가에 의해 강도가 증가하는 경향을 나타낸다. 그러나 오존 개질처리 왕겨종이는 인장강도에 비해 개질처리에 의한 종이의 강도증진효과가 미미한 것을 확인할 수 있다.

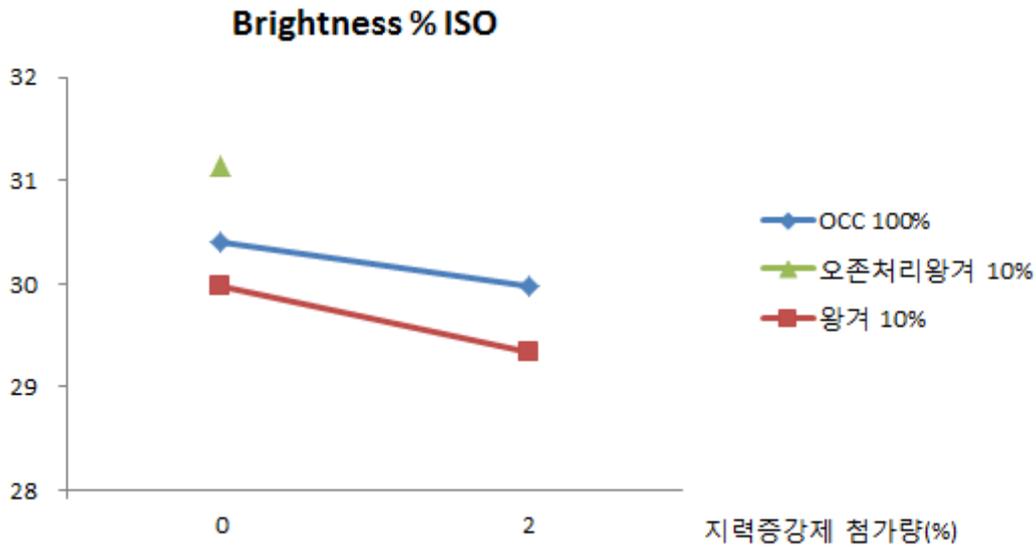


Fig. 57. 종이의 백색도

종이의 백색도는 큰 차이를 나타내지 않았다. 지력증강제를 첨가함에 따라 OCC 100% 종지와 왕겨 10% 첨가종이 모두 백색도가 감소하는 경향을 나타내었으며 오존으로 개질처리한 왕겨 섬유 첨가종이의 경우 오존처리에 의한 왕겨섬유의 백색도 증가로 인해 10% 첨가 시에도 종지의 백색도가 향상되는 결과를 확인하였다.

나. 포장용지 생산 시 압착탈수 공정에 미치는 왕겨섬유의 영향 평가

(1) 분리된 왕겨섬유의 첨가를 통한 종이의 건조도 영향평가

포장용지 목질섬유 대체 및 벌크특성 향상을 위한 왕겨섬유의 적용성을 평가하고자 포장용지의 압착탈수 공정에 미치는 왕겨섬유의 영향을 평가하였다. 본 실험에서는 침엽수 미표백 크라프트펄프(CSF 604)의 러시아산 Pitkyaranta)에 왕겨섬유를 첨가하여 평량 100g/m²으로 수초지를 제작하여 첨가량에 따른 수초지의 압착탈수 특성을 관찰하였다.

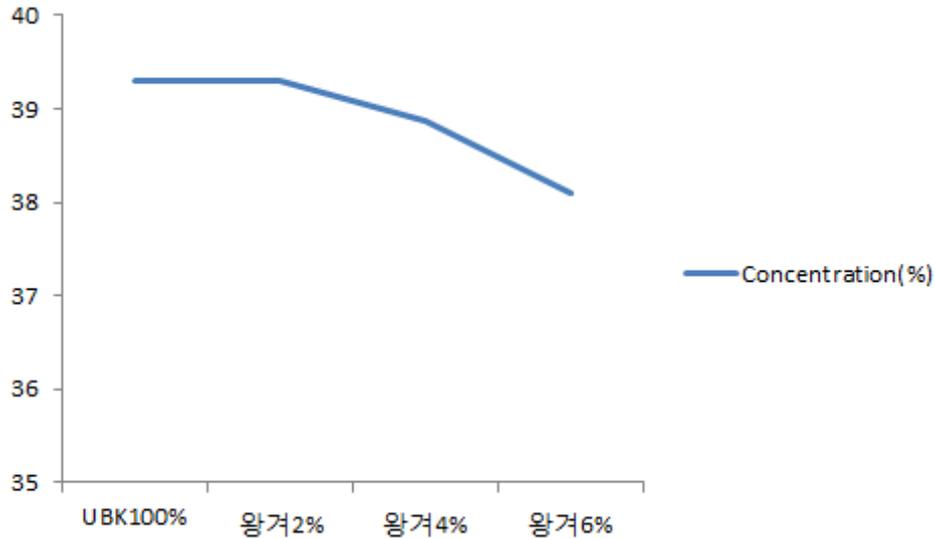


Fig. 58. 왕겨섬유의 첨가에 따른 압착탈수 후 지필의 농도변화

해리 후 고해 처리한 UKP에 왕겨를 2, 4, 6% 씩 첨가하여 수초지를 제조하였고, 수초지를 제조하면서 압착탈수(Wet pressing)직후에 지필의 고형분 함량(Concentration)을 측정하여 Wet pressing에 의한 물빠짐 정도를 관찰하였다. 왕겨 섬유를 2, 4, 6 %로 증가시켜 첨가함에 따라 UKP 100 % 조건에 비하여 Wet pressing 이후 종이의 고형분 함량은 2% 왕겨섬유 첨가조건인 경우 차이가 없으나 4 % 이상으로 왕겨섬유를 첨가함에 따라 고형분 함량은 감소하는 결과를 나타낸다. 이는 UKP 100 %와 2 % 왕겨섬유 첨가 조건보다 4, 6 % 왕겨섬유 첨가 조건으로 제조된 종이가 물이 덜 빠졌음을 의미한다. 이는 왕겨섬유의 첨가 시에 종이의 벌크적 특성이 증가하는 것과 밀접한 관련이 있는 것으로 판단된다.

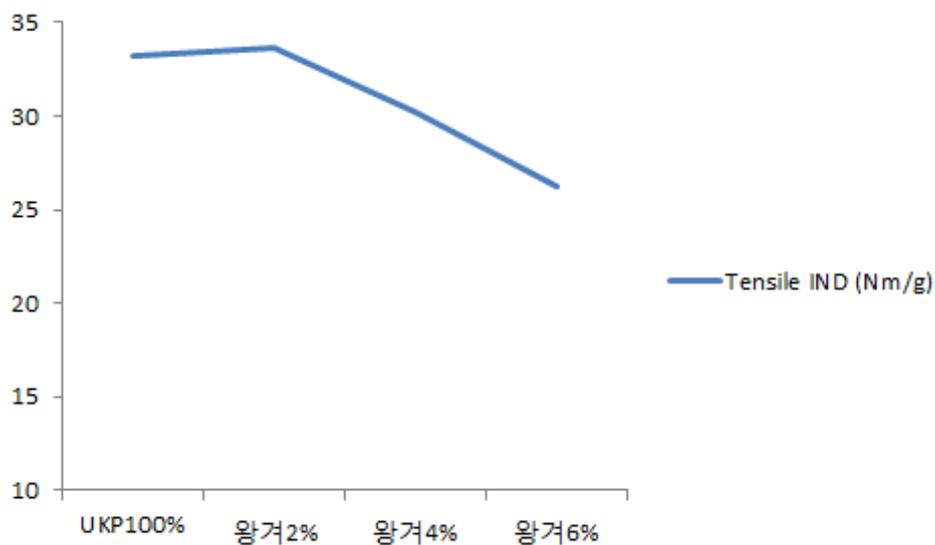


Fig. 59. 왕겨섬유의 첨가에 따른 종이의 강도변화

각각의 조건으로 수초지를 제조하여 온도 23 ± 1 °C, 상대습도 50 ± 2 %의 항온항습조건에서 조습처리한 후의 종이의 강도를 측정된 결과 왕겨섬유를 첨가하지 않은 UKP 100% 조건에 비해 왕겨섬유 2% 첨가 조건으로 제조한 수초지는 고형분 함량 결과와 마찬가지로 소폭의 강도 상승이 있으나 큰 변화가 없는 것을 확인할 수 있다. 그러나 왕겨섬유의 첨가량이 4, 6%로 증가할수록 종이의 강도는 감소하는 경향을 나타낸다.

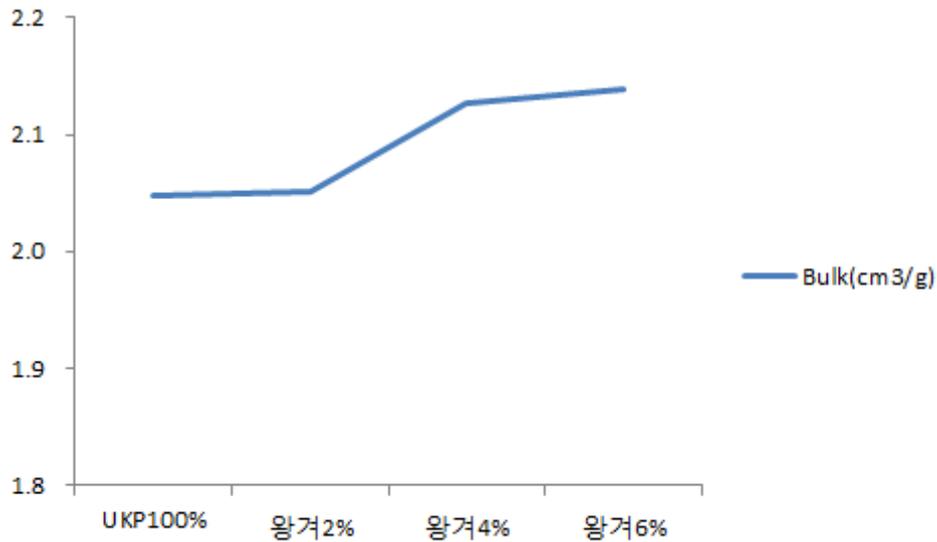


Fig. 60. 왕겨섬유의 첨가에 따른 종이의 벌크변화

종이의 벌크적 특성을 살펴본 결과 앞의 결과들과 마찬가지로 UKP 100% 조건과 왕겨 2% 첨가 조건으로 제조한 종이는 비슷한 결과를 나타낸다. 그러나 왕겨섬유의 첨가량이 증가할수록 종이의 벌크는 증가하는 경향을 나타낸다. 이러한 벌크적 성질이 증가하는 특성으로 인해 위의 결과들이 나온 것으로 판단된다. 즉 종이에 왕겨섬유의 첨가량이 증가할수록 종이의 벌크가 증가하여 Wet pressing공정에서 왕겨섬유 무첨가 조건에 비하여 덜 압착되기 때문에 고형분 함량이 감소하며 벌크의 증가로 인한 섬유간 결합면적 감소로 종이의 강도가 감소하는 것으로 판단된다.

(2) 분리된 왕겨섬유를 첨가한 UKP종이의 압착특성평가

앞의 실험을 통해 미표백 크라프트펄프에 왕겨섬유 첨가에 따른 특성을 관찰하고 수초지의 제조시에 압착 조건에 따른 영향을 좀 더 자세하게 관찰하기 위한 목적으로 실험을 진행하였다. UKP와 왕겨 섬유는 앞의 실험과 동일한 조건으로 처리한 섬유를 사용하였다. 모든 조건의 수초지는 왕겨섬유를 6 %씩 첨가하여 평량 80g/m^2 으로 제작하였으며 비교를 위해 같은 평량으로 UKP 100 %의 수초지를 제조하였다.

(가) 왕겨섬유 첨가 UKP종이의 Press 횟수에 의한 종이특성 관찰

UKP 100%와 왕겨 6% 첨가종이를 제조하면서 실험실용 롤프레스를 사용하여 3.5bar의 압력조건을 동일하게 적용하였다. 압착탈수는 5회 처리하였으며 처리 직후에 무게를 측정하여 고형분함량의 변화를 관찰하였다.

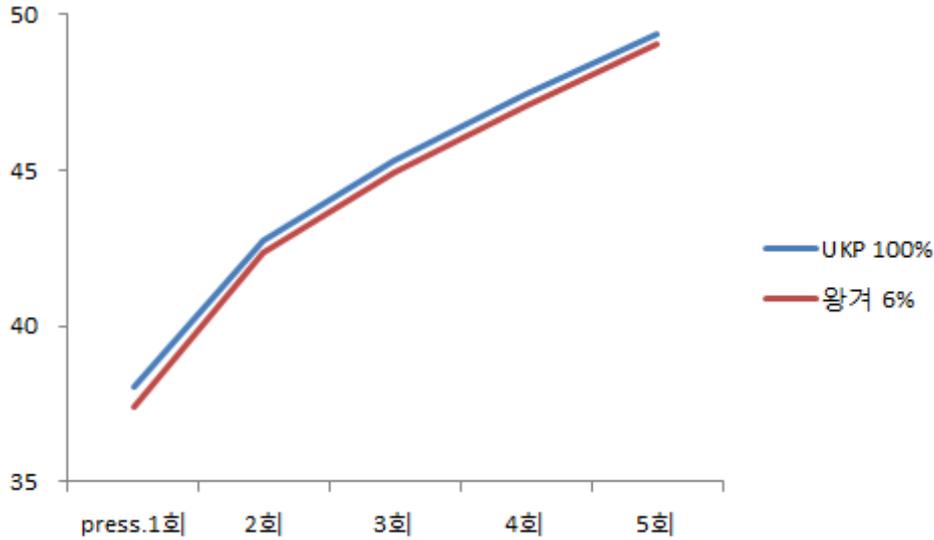


Fig. 61. 압착 횟수에 따른 지필의 고형분함량 변화

UKP 100 %와 왕겨 6 % 첨가종이의 압착 횟수에 따른 고형분 함량의 변화는 왕겨섬유 첨가 종이의 고형분 함량이 소폭 낮으나 큰 차이 없이 비슷한 경향으로 탈수가 진행됨을 확인할 수 있다.

(나) 왕겨섬유 첨가 UKP종이의 Press 압력에 의한 종이특성 관찰

압착 횟수에 따른 고형분 함량의 변화를 관찰한 결과 뚜렷한 차이가 나타나지 않아서 압착 프레스 조건을 변경하여 실험하였다. 앞의 실험에서 3.5 bar의 압력으로 5회 압착한 조건을 동일한 실험실용 롤프레스를 사용하여 5회의 압착 횟수는 동일하게 하면서 압력을 차례대로 1, 2, 3, 4, 5 bar로 1 bar씩 증가시키며 적용하였다. 압착 조건을 제외한 왕겨 섬유 첨가량과 UKP, 수초지의 평량은 앞의 실험과 동일하게 적용시켜 실험하였다.

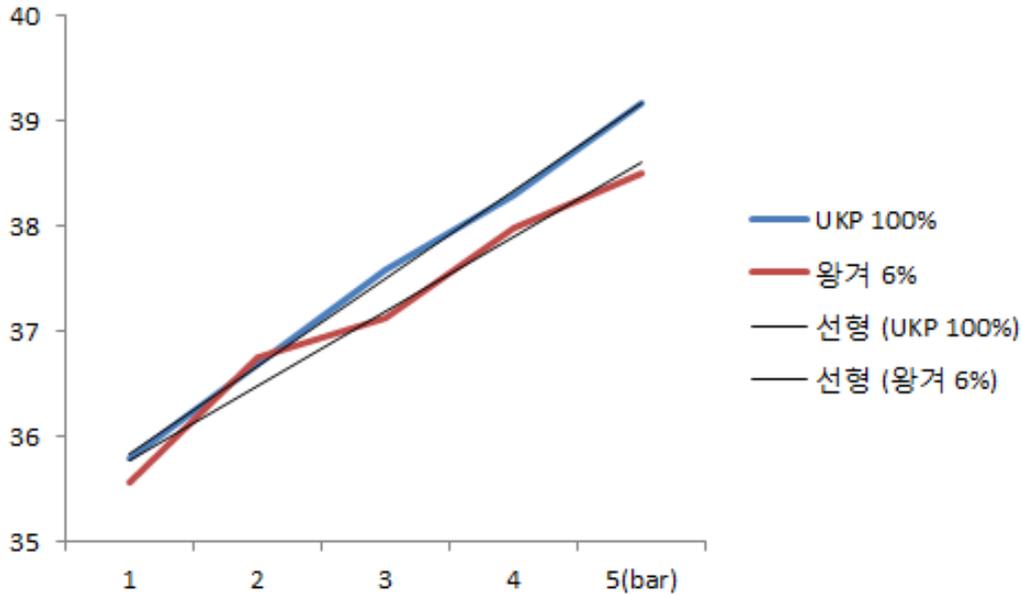


Fig. 62. 압착 압력에 따른 지필의 고형분함량 변화

UKP 100 %와 왕겨 6% 첨가종이의 압착 압력에 따른 고형분 함량의 변화는 1-2 bar 정도의 낮은 압력에서는 차이가 나타나지 않으나 3 bar 이상의 압착압력조건에서는 차이가 나타나며 왕겨첨유 첨가 종이의 고형분 함량이 낮은 것을 확인할 수 있다.

(3) 왕겨첨유를 첨가에 의한 골판지 재생 지종(OCC) 종이의 압착특성평가

UKP에 왕겨첨유 첨가에 따른 수초지 제조시의 압착조건에 따른 습지필의 고형 분함량 변화를 살펴본다. 실제 포장용지의 주요 소재인 OCC의 경우에 있어서 이러한 왕겨첨유의 첨가에 의한 영향을 알아보기 위해 본 실험을 실시하였다.

대표적인 포장용지 소재인 OCC(Old Corrugated Container)로 지종을 선택하여 실험하였다. OCC는 동일제지에서 분양받은 골심지 원지를 사용하였으며 해리하여 여수도 360의 지료를 실험에 사용하였다. 왕겨 펄프는 세척왕겨를 최적 수율조건(온도 170 °C, 증해온도 유지시간 2 hr, Effective alkali 15.5 %, 액비 5:1, Anthraquinone 0.1 %)으로 왕겨를 증해 처리하고 온수로 세척한 후에 40과 200mesh로 왕겨 펄프내에 존재하는 미해리분 및 미세첨유를 분리시킨 첨유를 사용하였다. 수초지의 평량은 80 g/m² 으로, 압착 특성평가를위한 수초지 제조시의 압착조건 또한 비교를 위해 앞의 UKP실험과 동일한 조건으로 적용시켜 실험하였다.

(가) 왕겨섬유 첨가 OCC종이의 Press 횟수에 의한 종이특성 관찰

OCC지료에 왕겨섬유를 6% 첨가하여 수초지를 제작하고 왕겨섬유를 첨가하지 않은 OCC 100% 두 조건의 수초지를 제작하였다. 수초지 제조시의 압착 조건은 실험실용 롤프레스를 사용하여 압력 3.5bar의 조건으로 동일하게 적용하여 총 5회 압착시키면서 각 압착 횟수별 고형분 함량을 측정하여 비교하였다.

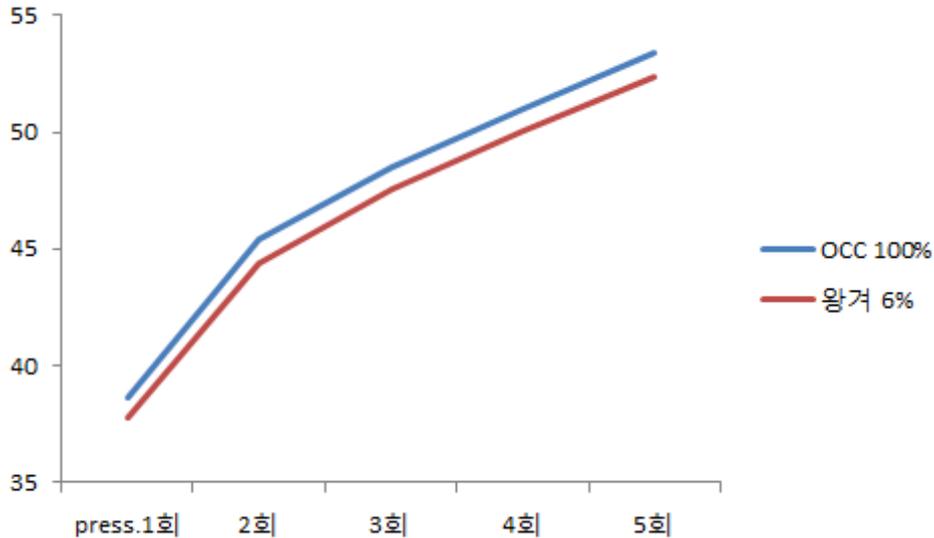


Fig. 63. 압착 횟수에 따른 지필의 고형분함량 변화

3.5bar의 동일한 압력조건으로 압착을 반복하면서 이에 따른 종이의 고형분함량 변화를 살펴본 결과 OCC지료에서도 UKP지료와 동일한 결과를 나타내었다. 압착 횟수가 증가할수록 고형분함량 증가의 폭은 감소하며 OCC 100%의 종이에 비해 왕겨섬유를 6% 첨가한 종이가 모든 압착횟수에서 소폭 낮은 고형분 함량을 나타내었다.

(나) 왕겨섬유 첨가 UKP종이의 Press 압력에 의한 종이특성 관찰

UKP지료적용 실험과 마찬가지로 OCC지료적용 실험에서도 압착압력 변화에 따른 종이의 고형분함량의 변화를 살펴보았다. 압착횟수는 총 5회로 동일하게 적용하고 최초 1회차 압착시 압착압력 1bar에서 5회차 압착시 5bar까지 회차에 따라 압착압력을 1bar씩 실험실용 롤프레스의 압력을 증가시켜 압착압력 증가에 따른 영향을 관찰하였다.

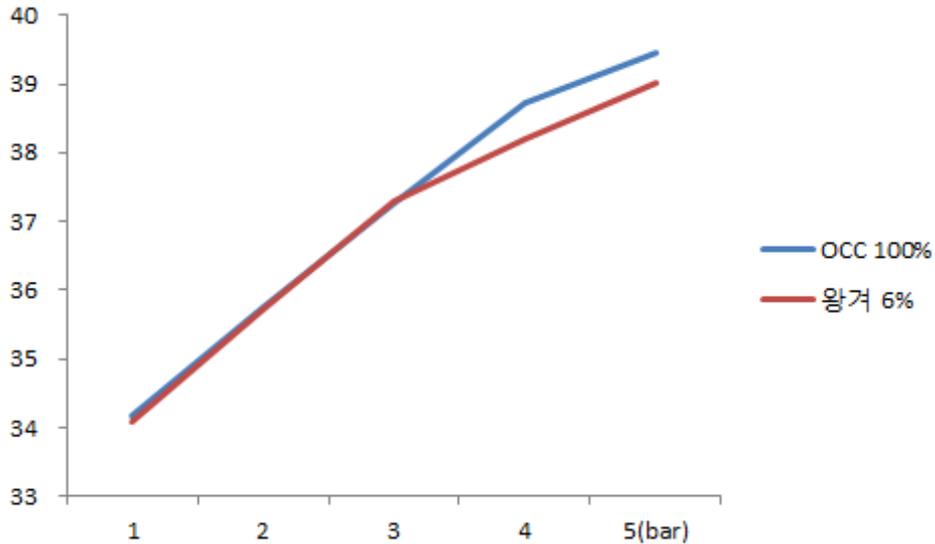


Fig. 64. 압착 압력에 따른 지필의 고형분함량 변화

압착압력이 1에서 3bar로 비교적 낮은 압력 하에서 증가 시에는 OCC 100%종이와 왕겨첨유 6%첨가 종이의 압착에 의한 고형분함량 변화의 특성이 차이 없이 동일하게 나타나지만 3bar 이상의 프레스 조건에서는 OCC 100%종이에 비해 왕겨첨유 6%첨가 종이의 고형분 함량이 낮은 UKP지료적용 실험과 유사한 결과를 나타냄을 확인하였다.

(4) 첨가 소재에 따른 OCC종이의 압착특성평가

분리된 왕겨 첨유의 첨가에 따른 종이의 압착특성을 지중에 따라 첨가의 종이의 고형분함량 변화를 앞의 실험에서 관찰하였다. 왕겨첨유의 종이 첨가 특성이 다른 소재의 첨가시와 다른 특성이 있는지 확인하기위한 목적으로 본 실험을 진행하였다. 왕겨첨유의 증해조건, 첨유의 분리조건, OCC펄프의 해리 조건은 앞의 실험과 동일한 조건에서 진행하였으며 종이첨가특성의 비교를 위한 첨가 소재로는 건조효율을 증진시키는 목적으로 실제 산업에서 사용되고 있는 목분을 분양받아 왕겨 첨유와 동일하게(6%) OCC펄프에 첨가하여 비교해 보았다. 압착 조건은 수초지의 제작 과정 중에 3.5bar의 압력으로 총 5회를 실시하였으며 각각의 압착 후에 수초지의 고형분함량을 측정하여 첨가 소재에 따른 종이의 특성변화를 관찰하였다.

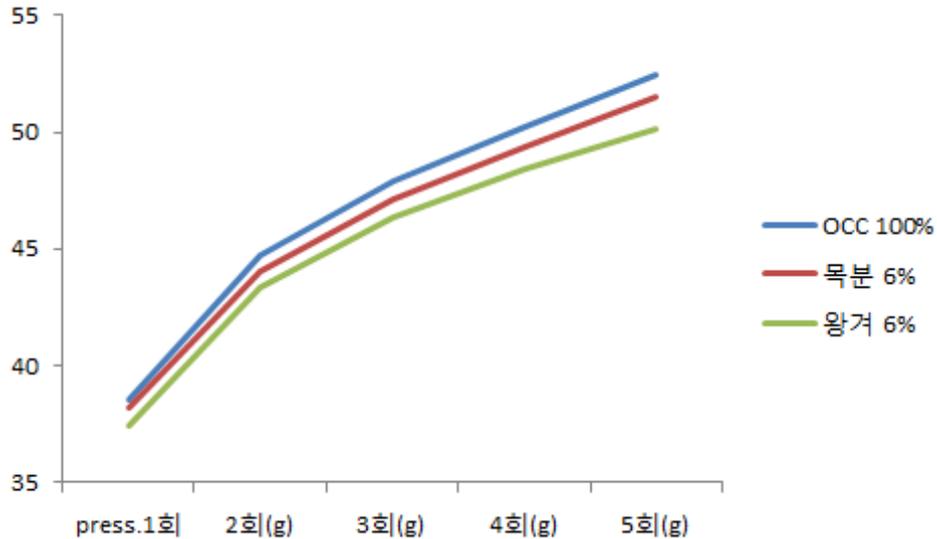


Fig. 65. 압착 횟수에 따른 지필의 고형분함량 변화

왕겨섬유 6% 첨가에 따른 종이의 고형분함량 변화 특성은 왕겨섬유 첨가 종이와 무첨가 종이에 비해 고형분함량의 증가가 낮은 선행연구와 동일한 결과를 얻을 수 있었다. 목분 6% 첨가의 경우 큰 차이는 나타나지 않으나 종이의 고형분함량의 변화가 OCC 100%와 왕겨섬유 첨가 종이 사이에 위치하는 것을 확인하였다. 이와 같은 특성은 재생섬유인 OCC에 비해 목분과 왕겨섬유는 비교적 섬유의 유연성이 낮기 때문에 강직한 섬유가 첨가된 종이의 벌크적 특성의 증가로 동일한 압력으로 압착시에 상대적으로 덜 압착이 되고 섬유 사이의 빈 공간에는 물이 존재하여 종이의 고형분함량이 비교적 낮은 것으로 판단된다. 그러므로 왕겨섬유의 첨가시에 고해와같은 물리적 전처리를 가하여 유연성이 증가된 왕겨섬유를 첨가한다면 종이의 고형분함량 변화 특성은 향상될 것으로 사료된다.

4. 왕겨유래 셀룰로오스 활용 고순도 셀룰로오스 소재 제조기술개발

가. 왕겨로부터 셀룰로오스의 분리 및 정제

(1) 연구배경 및 방법

왕겨의 주요 구성성분으로 30-40 w.t.% 가량 차지 하는 셀룰로오스는 종이의 원료로 널리 활용될 뿐만 아니라 의류용 소재 및 산업용 재료로서 폭넓게 사용되어 왔다. 최근 들어 재생 가능한 친환경적 자원으로 그 자원적 가치가 커짐에 따라 더욱 다양한 활용을 위한 집중적인 연구개발의 대상이 되고 있다(Samir, et.al., 2005)

셀룰로오스의 산업용 소재로서의 활용은 주로 정제된 셀룰로오스 물질인 용해성 펄프(Dissolving Pulp) 또는 마이크로 결정성 셀룰로오스(MCC: Micro-Crystalline Cellulose)를 주 원료로 이루어지는데 이러한 고순도 셀룰로오스는 과거에는 주로 알파 셀룰로오스의 함량이 높은 고가의 면섬유 등을 원료로 제조되었다. 그러나 면 재배지가 한정되고 기후변화로 인한 생산량 감소 등 원료수급 및 가격의 상승 등으로 인해 다양한 목재펄프를 기반으로 불순물의 제거 등을 통해 고순도의 셀룰로오스를 제조하고 있다 (.Henriksson, et. al., 2005, Christov, et.al., 1998)

목재 이외의 다양한 리그노셀룰로오스 바이오매스를 기반으로 하여 고순도의 셀룰로오스를 제조하기 위한 연구개발들도 지속적으로 수행되어왔는데, He 등은 대나무를 사용하여 셀룰로오스 아세테이트를 만들기 위한 용해성펄프의 제조와 적용된 정제처리에 의한 셀룰로오스의 특성변화를 연구하여 보고하였다(He, et.al., 2008) 또한 Montanéa 등은 증기폭쇄 전처리 및 알칼리 기반 탈리그닌 방법 등을 적용하여 밀집으로부터 용해성펄프의 제조 및 제조 중 분리되는 리그닌 및 헤미셀룰로오스의 활용에 대한 연구결과를 보고한 바 있다(Montanea, et.al, 1998)

본 실험에서는 왕겨를 기반으로 고부가가치 고순도 셀룰로오스의 제조 가능성을 평가하여 보았다. 특히 알칼리 펄핑 후 얻어진 왕겨펄프로부터 잔류리그닌 및 불순물을 제거하기 위하여 비염소계 표백으로 친환경적 방법인 오존표백과 일반적으로 널리 이용되고 있는 ClO_2 표백방법과 H_2O_2 를 적용하여 비교평가 하였다. 또한 알파셀룰로오스의 순도를 높이기 위한 방법으로 약 알칼리/약산을 이용하여 정제하였고 그 영향을 평가하였다.

왕겨에서 셀룰로오스를 분리하기 위한 방법으로 실험용 증해기를 이용하여 NaOH를 적용하여 유효알칼리(EA: Effective Alkali) 15.5 %의 조건으로 증해조건을 설정하고 증해온도 170 °C에서 120 분간 증해를 실시하였으며 이때 리그닌 분해 촉매제로 안트라퀴논(Anthraquinone) 0.1 %을 첨가하였다. 증해처리 후 얻어진 왕겨펄프는 40-200 mesh를 사용하여 미해리분과 미세분을 분리한 후 사용하였다. 다음의 표는 왕겨의 증해조건을 정리한 것이다.

표. 45. Pulping Condition for Rice hull Pulp

| Conditions | |
|---------------------------|------|
| Effective Alkali (EA) (%) | 15.5 |
| Temperature (°C) | 170 |
| Cooking Time (min) | 120 |
| Liquor ratio | 5:1 |
| Anthraquinone (AQ) (%) | 0.1 |

왕겨의 증해처리를 통해 실리카와 일부 리그닌을 제거한 후 고순도 셀룰로오스를 제조하기 위하여 표백/정제처리를 수행하였다. 다음의 Fig. 66은 왕겨섬유의 정제처리 과정을 모식적으로 나타낸 것이다.

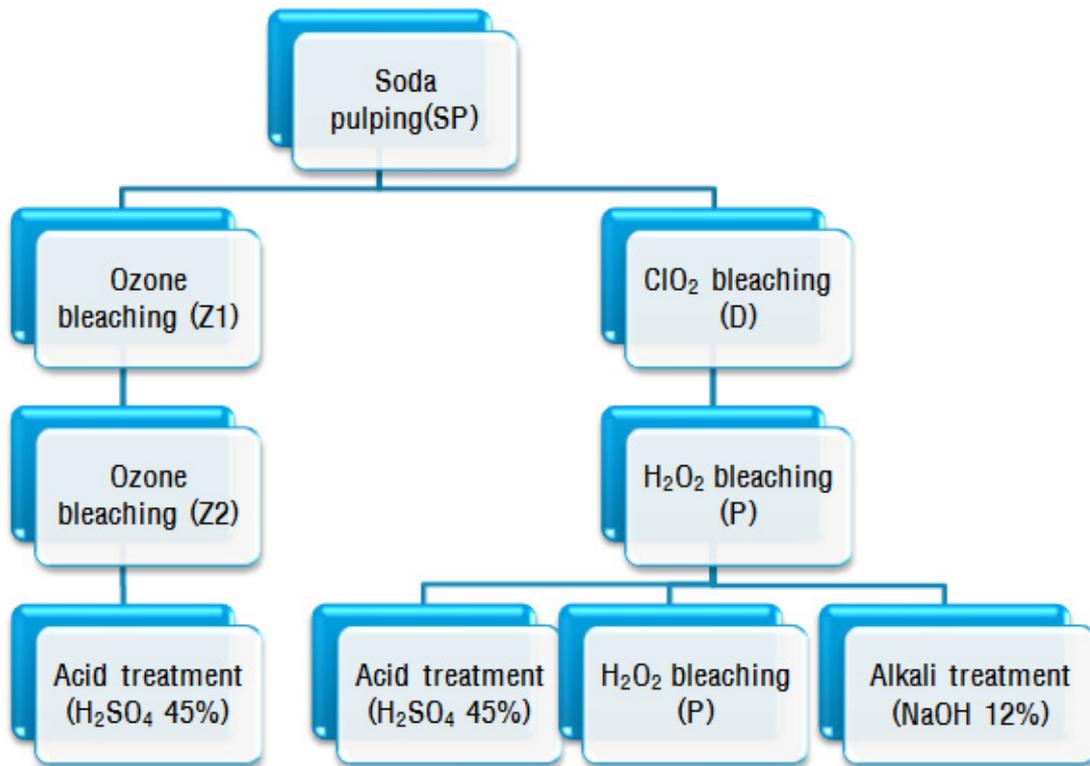


Fig. 66. 왕겨섬유의 정제처리과정 모식도

왕겨섬유의 오존표백 처리는 오존표백 시 펄프의 pH 조건에 따라 섬유의 반응성 및 오존표백의 산화력이 달라지기 때문에 아세트산을 이용하여 pH를 3으로 맞추어 각각 표백을 실시하

였다. 실험에서 사용한 오존 발생기 내에서 공급되는 오존 유량은 0.5 LPM/min으로 조절하였고, 실험에 사용한 왕겨 섬유 농도는 약 20 %로 맞추어 사용하였다. 오존표백 효과를 높이기 위해 오존 2단 처리를 하였으며 오존 1단(Z1) 처리에서는 시간에 따른 표백효과를 평가하기 위하여 오존 처리시간을 60 분, 90 분, 120 분으로 처리하였으며 오존처리 후 세척 후 탈수하였다. 오존 1단 표백단계를 거친 시료 중 백색도가 높고 잔류리그닌 함량이 낮은 120 분 처리 조건의 시료를 이용하여 오존 2단 표백 (Z2) 처리를 실시하여 펄프특성의 변화를 평가하였다. 오존 2단 표백은 앞서 실시한 오존 표백조건과 동일하게 하였으며 다만 처리시간의 변화를 주지 않고 가장 많은 탈리그닌 효과를 얻을 수 있었던 조건인 pH 3 에서 120 분간 처리하였다.

목재펄프의 표백을 위하여 일반적으로 적용되는 $\text{ClO}_2(\text{D})$ 와 $\text{H}_2\text{O}_2(\text{P})$ 를 각각 적용하여 표백을 실시하였다. 염소계 표백으로 가장 강력한 표백효과 가져오는 $\text{ClO}_2(\text{D})$ 5 % 용액을 항온수조에서 90 분간 반응시켜 그 영향을 평가하였다. 또한 산소계 표백으로 다단계표백 단계에서 여러 표백단계를 거친 후 잔류하는 리그닌의 제거하기위해 많이 사용하는 H_2O_2 를 5 % 농도로 적용하여 항온수조에서 90 분 반응시켜 표백을 실시하였다. 각각의 표백조건은 Table 2에 나타내었다.

표. 46. 왕겨섬유의 Chlorine dioxide 정제처리 및 Hydrogen peroxide 정제처리조건

| | Chemicals Concentration | Temperature (°C) | Reaction time (min) |
|----------------------|------------------------------|------------------|------------------------|
| Chlorine dioxide: D | ClO_2 : 5 % | 70 | 90 |
| Hydrogen peroxide: P | H_2O_2 : 5 % | 70 | 90 |

왕겨펄프의 표백 후 시료 내 잔류하는 헤미셀룰로오스 및 분수물을 추가적으로 제거하고 α -cellulose 함량을 높이기 위해 Table 3 에 나타난 조건으로 산/알칼리 처리 실험을 실시 하였다. H_2SO_4 45 % 수용액을 이용하여 항온수조 70 °C에서 90 분 반응시킨 후 산가수분해 반응을 멈추기 위해 0.5N NaOH 수용액을 이용하여 중화 후 증류수를 이용하여 세척하여 잔류 셀룰로오스의 특성을 평가하였다. 또한 알칼리 처리 시에는 왕겨셀룰로오스를 NaOH 12 % 수용액 200 ml에 침지 반응시키고 18 °C에서 120 분 교반하면서 알칼리 처리하였으며 처리 후 증류수로 세척하여 잔류 알칼리를 제거하였다.

표. 47. 왕겨시료의 산/알칼리 처리 조건

| | Chemical | Time (min) | Temperature (°C) |
|------------------|-------------------------------------|------------|------------------|
| Acid treatment | H ₂ SO ₄ 45 % | 90 | 70 |
| Alkali treatment | NaOH 12 % | 120 | 18 |

각 처리단계별 왕겨섬유 및 셀룰로오스 시료의 특성을 분석평가 하였다. 오존표백 처리한 펄프 내 잔류리그닌을 측정하기위해 TAPPI 법에 따라 Klason lignin (TAPPI Standard Method T222 om-98)을 적용하여 측정하였고, KS M ISO 302를 적용하여 Kappa No.를 측정하였다. 또한 각 처리에 의해 얻어진 시료의 알파셀룰로오스 함량은 KS M 7044에 의거하여 측정하였다.

오존표백 처리 후 섬유의 백색도 측정을 위해 Spectrophotometer (Model CM-600d, Konica Minolta, Japan)를 이용하여 ISO 2470 에 의거하여 측정하였으며, 백색도 측정을 위하여 표백 시료를 평량 200 g/m²으로 제작한 후 측정하였다.

표백 처리 등에 의한 셀룰로오스의 분자량 변화를 평가하기 위하여 각 표백 및 정제 단계별 시료의 셀룰로오스 점도 측정을 실시하였다. 이때 하여 CED 용액을 이용한 점도 측정을 실시하였다. CED(Cupriethylene diamine) 용액을 이용한 점도 측정은 CANNON viscometer을 이용하여 TAPPI Test Method 230 및 KS M ISO 5351에 의거하여 측정하였다. 측정할 시료 전건무게 0.25 g을 200 ml 삼각 플라스크에 넣고 피펫을 이용하여 증류수 25 ml를 주입하였고, 시료가 충분히 젖을 수 있게 하고 이때 수분의 증발을 막기 위해 밀봉하였다. 시료가 충분히 젖으면 유리구슬 수개와 CED 용액을 피펫을 이용하여 25 ml 첨가하였다. 이때 공기와의 접촉을 최소한으로 하기위해 N₂ 가스를 주입하면서 CED 용액을 첨가하였다. CED 용액을 첨가 후 파라필름을 사용하여 입구를 막고 N₂ 가스를 2 분 정도 주입한 후 시료가 완전히 용해될 때 까지 약 15-20 정도 웨이커를 사용하여 용해시켰다. 용해된 셀룰로오스는 Cannon점도계 Size 150을 이용하여 25±0.1 °C의 온도 하에서 점도계에 표시된 두선사이의 유하시간을 측정하여 점도 V값을 아래 식에 대입하여 측정하였다(Lee, et.al., 2010)

$$V = Ctd$$

V : 25°C 하에서의 셀룰로오스 용액의 점도 (cPs)

C : 교정에 의해 구해진 점도계정수

t : 셀룰로오스의 유하시간

d : 용액의 밀도 (25 °C에서의 표준점도 용액의 밀도는 0.86 g/ml이며, 교정에 의해 구해진 점도계정수는 0.0329)

각각 측정된 CED 점도값을 Mark-Houwink 식에 대입하여 중합도(Degree of Polymerization)을 추정하였다.

$$\text{Mark-Houwink Equation} : [\eta] = 0.98 * 10^{-2} DP^{0.9}$$

(2) 왕겨섬유의 정제처리 영향평가

펄핑 처리한 왕겨섬유를 오존 1단(Z1) 표백을 이용하여 시간별 처리한 결과를 표 48에 나타내었다. 왕겨섬유의 백색도는 표백시간의 증가에 따라 증가하였고 잔류 리그닌의 양도 크게 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 전체적으로 증가하는 것으로 나타났으며 특히 pH 3의 조건으로 처리한 시료의 백색도 값이 처리 시간이 증가함에 따라 높아지는 것을 볼 수 있었다.

표. 48. 오존표백(Z1)에 의한 왕겨섬유의 백색도 및 잔류 리그닌 양 변화

| | Ozone bleaching (Z1) | | | | | |
|---------------------|----------------------|--------|---------|--------|--------|---------|
| | Control | | | pH 3 | | |
| | 60 min | 90 min | 120 min | 60 min | 90 min | 120 min |
| Brightness (%) | 34.36 | 37.67 | 37.72 | 31.19 | 36.95 | 44.43 |
| Residual lignin (%) | 2.393 | 2.194 | 1.561 | 3.98 | 1.78 | 1.62 |

오존 1단 표백실험에서 백색도 및 리그닌 함량이 가장 낮은 결과를 가져온 120 분 오존 1단 표백 처리된 시료를 이용하여 2단 표백을 실시하였고 1단 표백과 같이 120 분의 처리시간으로 표백하였다. pH를 조절하지 않은 pH 7의 control 조건과 pH 3의 표백조건에서 얻어진 펄프의 백색도와 잔류리그닌 함량은 정리하여 표 48에 나타내었다. 다단오존 표백 후 최종 시료의 리그닌 함량은 두 가지 조건에서 모두 0.5 % 미만인 것으로 나타났고 백색도도 80 % 이상을 나타내었다.

표. 49. 오존 2단 표백에 (Z_1-Z_2) 의한 백색도 및 잔류 리그닌 양 변화

| Multi stage Ozone bleaching (Z_1-Z_2) | | | | |
|---|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | Control | | pH 3 | |
| | 1 st Treatment | 2 nd Treatment | 1 st Treatment | 2 nd Treatment |
| Brightness (%) | 37.72 | 86.04 | 44.43 | 83.84 |
| Residual lignin (%) | 1.56 | 0.35 | 1.62 | 0.43 |

알칼리 펄핑 후 왕겨펄프(SP)를 $ClO_2(D)$ 와 $H_2O_2(P)$ 를 이용하여 다단 표백을 실시하였다. 각 단계별 표백결과는 표 49에서 보는 바와 같이 알칼리 펄핑 후 왕겨펄프(SP)에 잔류하는 리그닌의 양은 6 %이상이었지만 $ClO_2(D)$ 1단 표백을 실시한 경우(SP-D) 잔류리그닌의 양이 1.5 %로 급격히 감소하는 것을 알 수 있었다. 특히, $ClO_2(D)$ 표백에 이어서 $H_2O_2(P)$ 의 2단 표백의 경우(SP-D-P)에서는 잔류리그닌의 함량이 0.3 % 미만으로 감소하고 백색도도 80 % 이상이 되는 것을 확인할 수 있었다.

표. 50. 다단표백에 의한 백색도 및 잔류리그닌 양 변화

| Bleaching Sequence | Brightness (%) | Residual lignin content(%) |
|--------------------|----------------|----------------------------|
| SP | 23.84 | 6.34 |
| SP-D | 47.86 | 1.535 |
| SP-D-P | 81.23 | 0.29 |
| SP-D-P-P | 84.62 | 0.25 |

(*SP : Soda Pulping *D: ClO_2 bleaching *P: H_2O_2 bleaching)

(3) 왕겨섬유의 셀룰로오스 특성 변화

각각의 표백 및 정제처리에 의한 왕겨 셀룰로오스의 분자량 변화를 CED 측정법을 적용하여 측정하였고 중합도를 추정하여 표 51에 나타내었다.

알칼리 펄핑후 ClO₂(D) 표백을 실시한 경우(SP-D) 셀룰로오스의 점도는 상승하지만 이후 추가적인 H₂O₂(P) 처리를 하게 되면(SP-D-P) 리그닌 등의 감소가 크게 일어나지만 셀룰로오스의 분자량도 크게 감소하는 것을 알 수 있었다. 특히, 이후에 H₂O₂(P)의 처리를 더하는 경우(SP-D-P-P) 셀룰로오스의 분자량의 추가적 감소가 발생하는 것을 볼 수 있었다.

헤미셀룰로오스 등의 제거를 위한 황산처리의 경우에 셀룰로오스의 가수분해 등을 발생시켜 셀룰로오스의 분자량이 감소되는 것을 확인하였고 알칼리 처리에 의해서는 헤미셀룰로오스 등 저분자량의 탄수화물의 용해는 발생되지만 셀룰로오스 성분은 잔류하기 때문에 처리 후 잔류된 셀룰로오스 분자량은 크게 상승하는 것을 확인할 수 있었다.

리그닌의 제거를 위한 오존처리를 실시한 경우 ClO₂(D)와 H₂O₂(P)의 처리 시 보다 급격한 셀룰로오스 분자량의 저하가 발생하는 것을 볼 수 있는데 이는 오존의 강한 산화력에 의해 셀룰로오스의 분해가 일어난 영향으로 생각된다.

표. 51. 왕겨섬유 정제처리에 의한 왕겨셀룰로오스의 중합도(DP;degree of polymerization) 변화

| Sample | Viscosity (cPs) | DP |
|--|--------------------|--------|
| SP | 19.23 | 3279.9 |
| SP-D | 25.13 | 4286.6 |
| SP-D-P | 15.30 | 1734.5 |
| SP-D-P-P | 14.26 | 2432.7 |
| SP-D-P-H ₂ SO ₄ 45% | 4.71 | 803.0 |
| SP-D-P-NaOH 12% | 28.76 | 4906.6 |
| SP-Z1 (pH 3, 120 min) | 5.42 | 924.1 |
| SP-Z1-Z2 (pH 3, 120 min) | 2.91 | 496.0 |
| SP-Z1-Z2- H ₂ SO ₄ 45% | 2.63 | 448.7 |

왕겨펄프의 정제 처리방법에 따른 각 처리방법별 시료의 알파셀룰로오스 함량을 측정한 결과를 Fig. 67에 나타내었다. ClO_2 (D) 및 H_2O_2 (P)의 다단계표백은 리그닌 함량 등의 감소를 가져오지만 헤미셀룰로오스 등의 상대적 비율이 높아짐에 따라 α -cellulose 함량에서는 큰 변화를 가져오지 않는 것을 볼 수 있다. 다단계표백을 실시한 시료의 알칼리 처리한 시료(SP-D-P-NaOH 12 %)의 경우에는 잔류한 헤미셀룰로오스의 제거로 인해 알파셀룰로오스의 함량이 98 % 수준까지 높아지는 것을 확인할 수 있었다. 오존을 처리한 시료의 경우(SP-Z1, SP-Z1-Z2)는 오존에 의한 셀룰로오스 분해 등으로 알파셀룰로오스 함량이 오히려 감소하는 결과를 가져왔다. 이러한 결과들로 용해성펄프를 위한 고순도 셀룰로오스의 생산을 위해서는 오존처리를 통한 펄프의 정제는 적절하지 않은 것을 확인할 수 있었다.

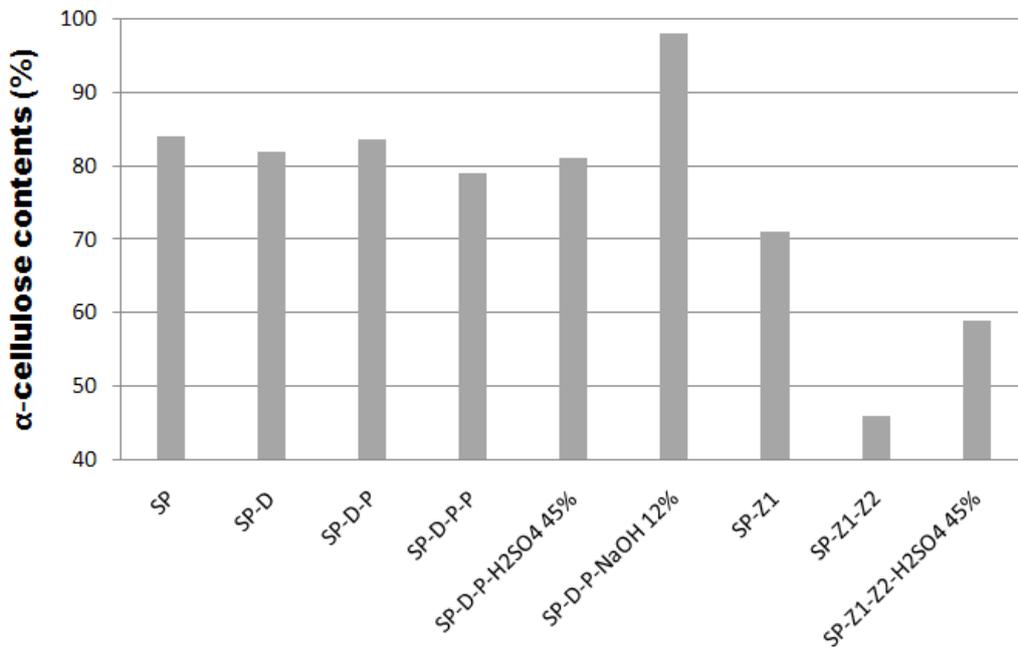


Fig. 67. 왕겨섬유 정제처리에 의한 왕겨셀룰로오스의 알파-셀룰로오스 함량변화

(*SP: Soda Pulping, *D : ClO_2 bleaching, *P : H_2O_2 bleaching, *Z1 : ozone bleaching (pH 3, 120 min treatment), *Z2 : ozone bleaching (pH 3, 120min treatment))

제 3 절 왕겨실리카의 석출 및 정제기술 개발

1. 왕겨 처리 공정을 통해 분리된 증해액의 특성 평가

왕겨섬유 및 실리카의 분리를 위한 알칼리 기반 바이오리파이너리 증해공정의 적용시 실리카는 리그닌과 함께 용해된다. 이러한 왕겨실리카와 리그닌 등이 용해된 증해액의 특성을 평가하고자 FT-IR 을 이용한 성분분석을 실시하였다.

증해액(liquor solution)의 FT-IR결과는 1000 cm^{-1} 에서 흡수 peak를 갖는 전형적인 lignocellulosic material을 나타내고 있다. bio-refinery process는 바이오매스 물질의 처리를 위하여 염기를 가한 것으로 증해액의 pH는 12 정도로 나타난다.

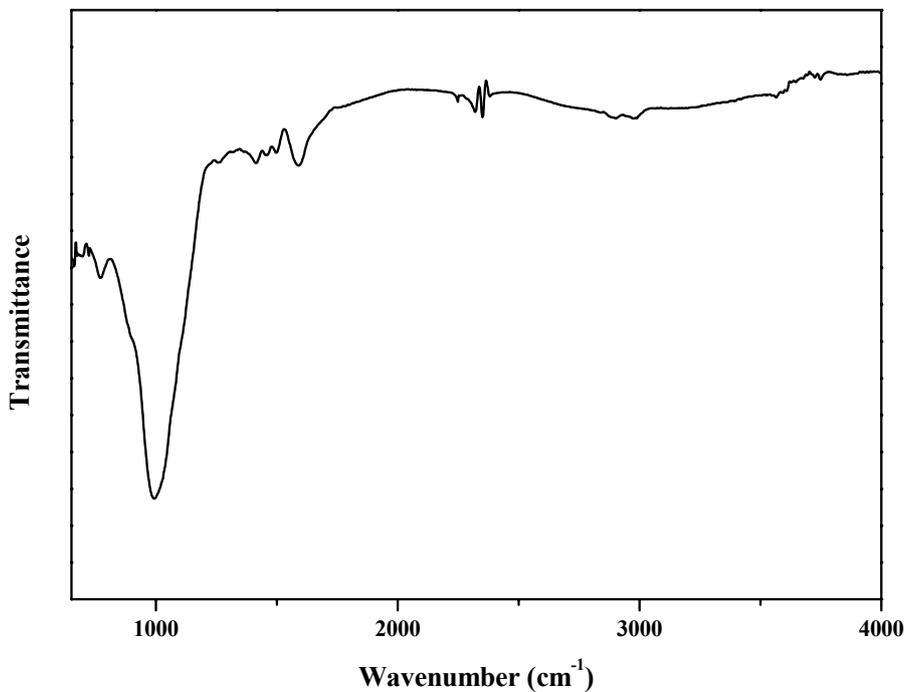


Fig. 68. FR-IR spectrum of liquor solution

증해기로 분리된 추출액에 들어있는 주된 불순물(major impurity)의 종류 및 그 양을 조사하기 위해 유도결합플라즈마 방출분광기 (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer)를 사용하여 분석한 결과는 다음과 같다. 주요 불순물은 K, Na, Ca등의 알칼리 금속들이며 B의 경우 0.93ppm이며, P는 검출되지 않았다. 이러한 결과는 왕겨의 선택적 이온 흡수에 따른 결과로써, 편석 계수가 비교적 작은 관계로 일반적인 분리 방법에 의해 제거되지 않는 B, P의 함량이 크게 낮은 것으로 나타났다. 한편 알칼리 금속과 같은 금속 이온은 산처리 공정(acid-leaching process)에 의해 쉽게 제거 가능하다. 다음 표는 실리카를 제외한 추출

액의 ICP 결과를 나타내고 있다.

표. 52. Amount of metallic ingredients in liquor solution analyzed by using ICP-MS

| | | | | | | | | | |
|---------|------|-------|------|------|------|---------|------|------|------|
| Al | B | Ba | Ca | Co | Cr | K | La | Li | Mn |
| 1.63 | 0.31 | 0.27 | 3.48 | N.D. | N.D | 1648.00 | N.D. | N.D. | 0.35 |
| Na | Ni | P | Sr | Ti | V | Zn | Zr | Mg | |
| 7179.00 | N.D. | 37.78 | N.D. | N.D. | N.D. | 1.56 | N.D. | 0.62 | |

2. 추출액으로부터 왕겨 실리카의 추출 및 특성

가. 왕겨 실리카의 추출

증해공정 후 분리된 추출액으로부터 실리카는 pH 조절을 통하여 얻어졌으며, 이때 pH 조절을 위해 황산(sulfuric acid)를 사용하였다. 황산은 중성 범위인 pH = 7에 도달할 때 까지 계속적으로 가해진다. 다음은 추출액으로부터 왕겨 실리카를 얻기 위한 과정을 나타내고 있다.

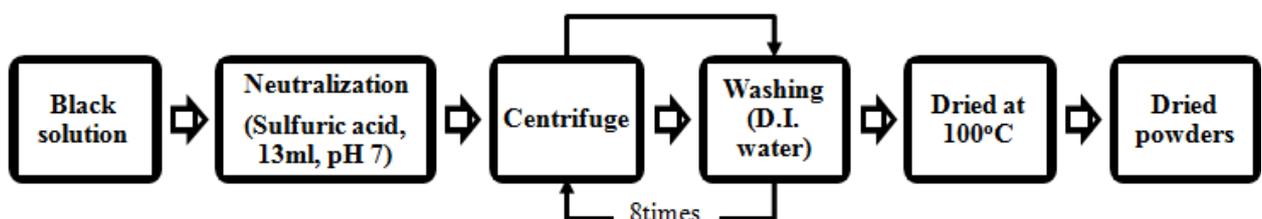


Fig. 69. The process for obtaining RHS(Rice Husk Silica)

침전된 실리카를 분리하기 위해 증류수를 사용하여 세척하였으며, 원심분리기를 사용하여 분리하였다. 분리된 실리카는 다음 그림에서와 같이 세척 시간(이하 washing time 라고 함)이 증가함에 따라서 추출액으로부터 백색의 실리카가 분리됨을 알 수 있다.

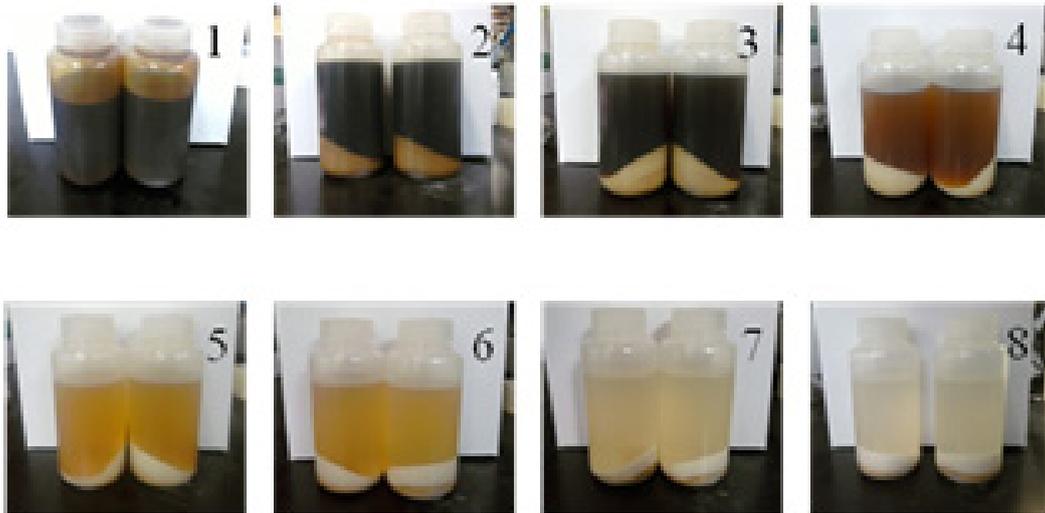


Fig. 70. 중화 공정(Neutralization)을 통해 증해액(liquor solution)으로부터 분리된 왕겨 실리카

이렇게 추출된 왕겨실리카의 washing time에 따른 특성변화를 평가하기 위하여 FT-IR을 적용하여 분석하였다. 5번의 washing 후 lignocellulosic material에 해당하는 peak가 사라짐을 확인 할 수 있다. 이를 통해 왕겨 실리카에 존재하는 유기물질 중 실리콘과 결합을 이루고 있는 물질이 존재하지 않고 서로 분리되어 존재하는 것으로 짐작 할 수 있다.

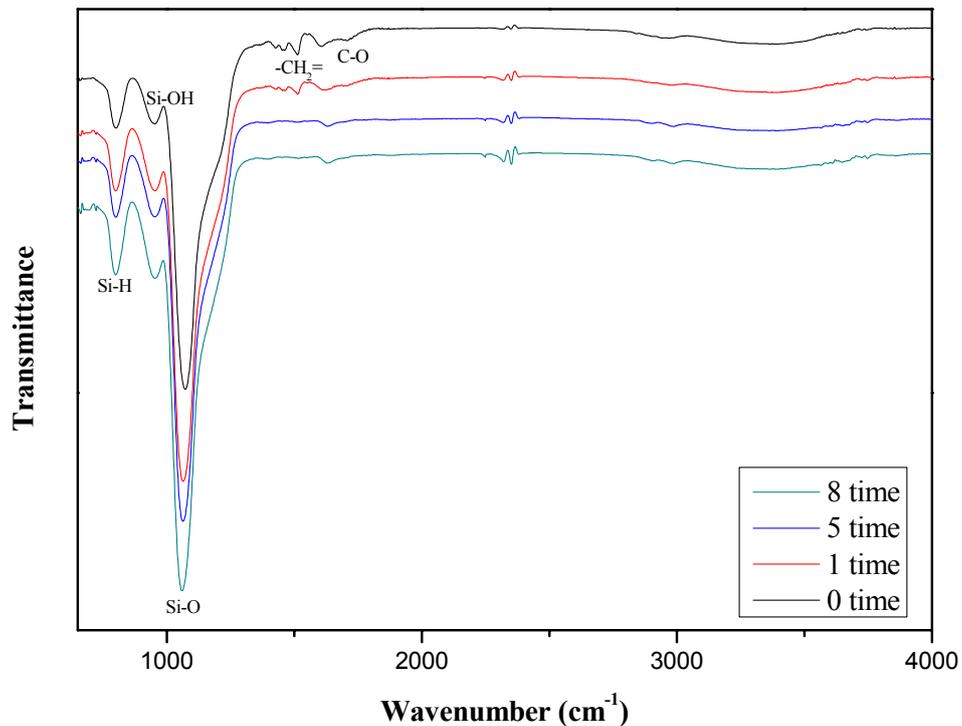


Fig. 71. FT-IR spectra of RHS(왕겨 실리카) as a function of washing time

나. 추출된 왕겨 실리카(RHS)의 특성

다음은 8번의 세척(washing)과정을 거쳐 100 °C에서 건조된 왕겨 실리카로서, 합성된 분말은 소량의 탄소(이하 carbon라고 한다.)를 함유하고 있어 white brown color를 가지고 있으며, 실리카에 포함된 carbon의 함량은 2.6 wt.%이다.



Fig. 72. Photographs of RHS(왕겨 실리카) obtained from rice husk

얻어진 왕겨 유래 실리카의 입자 표면 특성을 분석하였다. SEM 및 TEM을 통한 분석결과 추출액으로부터 침전된 왕겨 실리카는 10~30 nm의 일차 입자(이하 primary particle라고 한다.)로 구성된 약 1 μm 의 secondary particle을 이루고 있으며, 매우 넓은 비표면적을 가진 입자 형태를 가지고 있다. 또한 XRD 분석 결과 22°부근에서 broad peak를 가지는 비결정질 구조를 가지고 있다. 이로부터 왕겨에 포함된 실리카는 비정질을 가지는 것으로 추측할 수 있다.

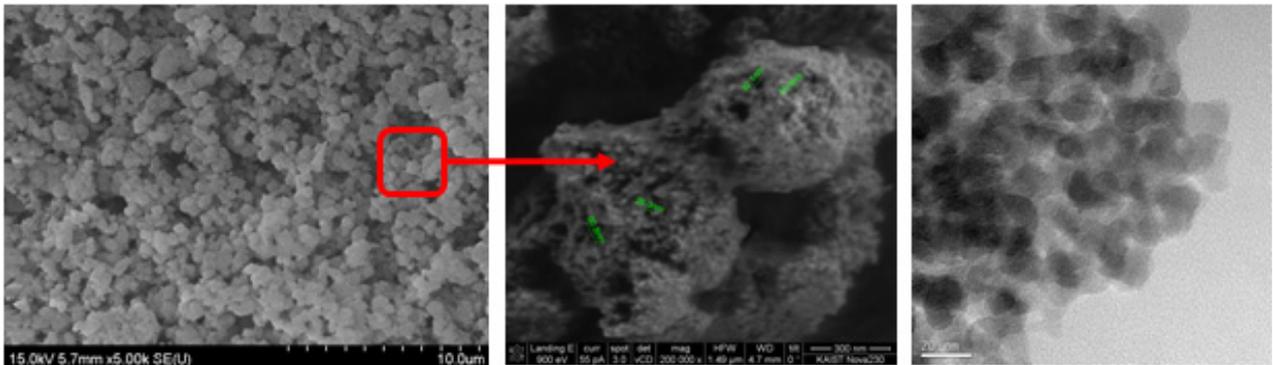


Fig. 73. SEM and TEM images of dried RHS(왕겨 실리카)

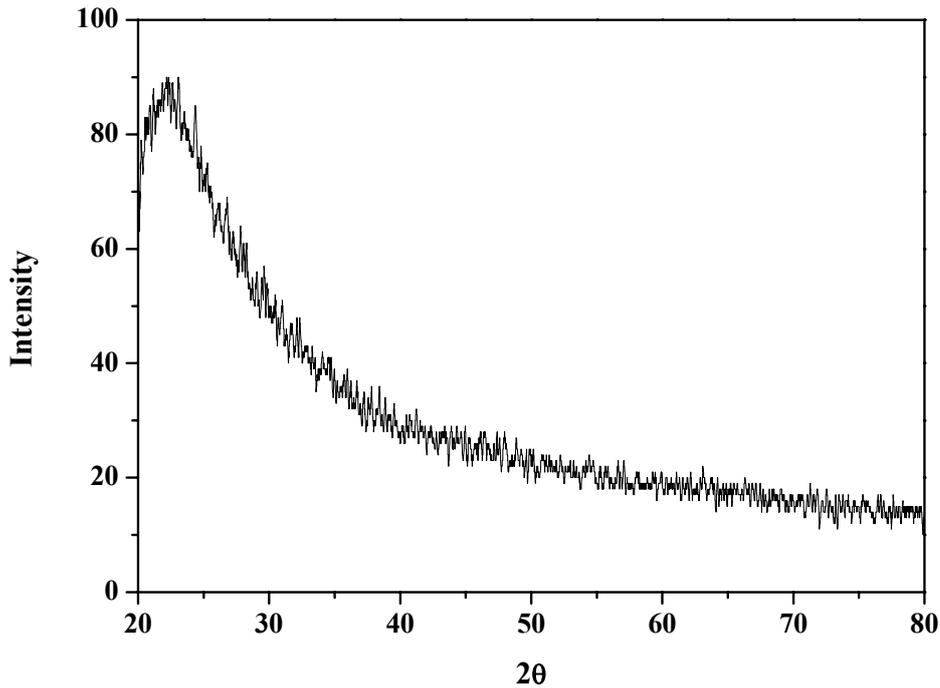


Fig. 74. XRD spectra of RHS(왕겨 실리카)

추출된 왕겨 실리카에 존재하는 잔류 carbon을 제거하기 위한 온도 범위를 설정하기 위하여 TGA 분석을 실시한 결과 550 °C 이상의 온도에서 더 이상의 무게 감소(weight loss)가 발생하지 않는 것을 확인할 수 있었다. TGA분석 결과 무게 감소 구간은 전체 2 구간에 걸쳐 발생하였으며, 첫 구간은 ~150 °C사이에서 발생하였으며 약 2.8 wt.%의 무게 감소가 일어났으며, 이는 왕겨 실리카에 흡착된 물 분자의 증발(evaporation)로 인한 것으로 판단된다. 두 번째 구간은 200~550 °C사이에서 발생했으며, 무게 감소량은 9.63 %이며, 이는 왕겨 실리카에 포함된 residual organic compounds (예: 헤미셀룰로오스(hemicellulose), 셀룰로오스(cellulose), 리그닌(lignin)의 분해(decomposition)로 인한 것으로 판단 할 수 있다. 보고된 바에 따르면, hemicellulose와 cellulose의 분해는 175~350 °C사이에서 발생하며, lignin의 경우 380~550 °C 사이에서 분해되는 것으로 잘 알려져 있다.

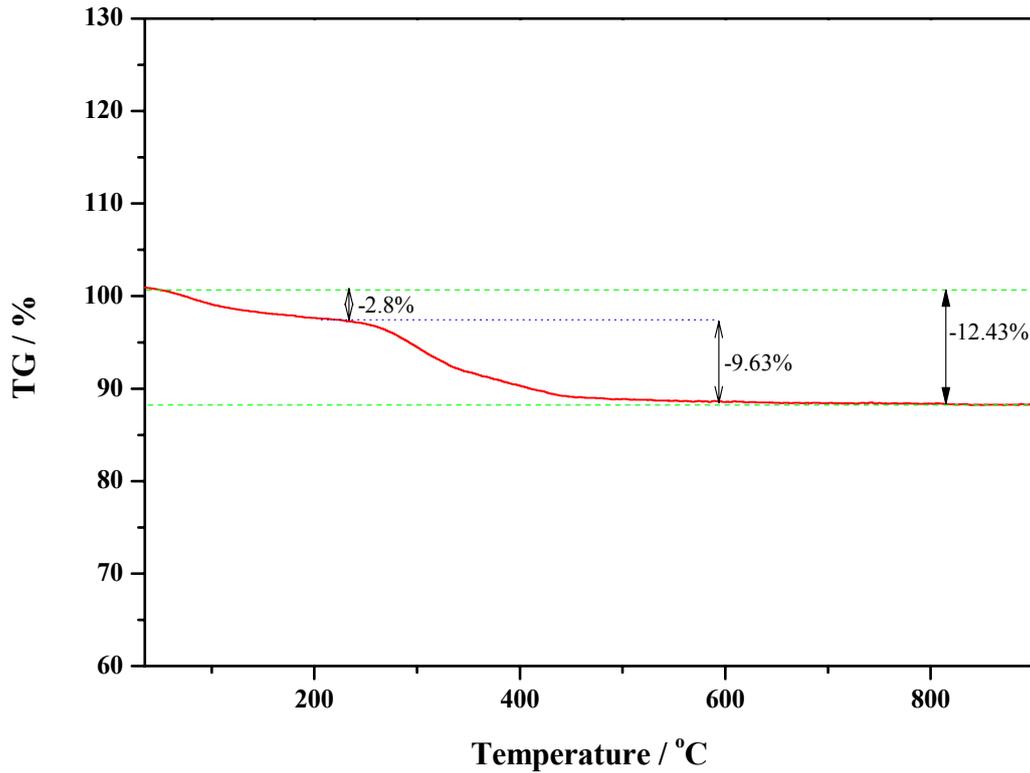


Fig. 75. TGA curve of RHS(왕겨 실리카)

추출된 왕겨 실리카의 순도를 알아보기 위해 유도결합플라즈마 방출분광기 (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer)를 사용하여 분석한 결과 주요 불순물은 Ca, K, Na, Zn, Mg이며 실리카의 순도는 96.35%를 나타내었다. 증해액(Liquor solution)에서 검출되지 않은 불순물들이 검출된 것은 침전을 위해 사용한 황산에 포함된 불순물들이 실리카 표면에 흡착되었을 것으로 생각할 수 있다. 따라서 보다 왕겨 실리카의 순도를 향상시키기 위해서는 고순도의 황산을 사용하는 것이 필요하다고 생각된다.

표. 53. Amount of metallic ingredients in precipitated RHS

| Al | B | Ba | Ca | Co | Cr | K | La | Li | Mn |
|----------|------|------|--------|------|-------|----------|------|--------|-------|
| 116 | 0.93 | N.D. | 912.55 | N.D. | 10.46 | 11178.71 | N.D. | N.D. | 64.45 |
| Na | Ni | P | Sr | Ti | V | Zn | Zr | Mg | |
| 23868.82 | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | 63.69 | N.D. | 225.29 | |

3. 왕겨실리카의 순도 향상기술 개발

추출된 왕겨 실리카(RHS)의 고순도화를 통해 적용성을 확대하기 위한 왕겨실리카 정제를 위한 연구를 수행하였다. 실리카는 상대적으로 산성에 강한 특성을 가지기 때문에 산을 이용한 정제기술의 적용성을 평가하였다. 산 기반 정제처리(Acid-leaching)는 10 wt.% HCl 용액에 10 wt.%의 왕겨 실리카를 가하여 실시하였고, 여기서 사용된 HCl은 37 wt.% 농도를 가지는 HCl solution을 사용하였다. 다음은 표는 acid-leaching process를 도식적으로 나타내고 있다. Acid-leaching time은 5 시간 수행하며, 95 °C의 acid-leaching temperature에서 실시되었다. 반응을 돕기 위해 250 rpm에서 stirring 시켰으며, 잔류물은 vacuum assisted filtration을 사용하여 분리 후, acid-leached rice husk silica (LRSH)는 de-ionized water를 사용하여 3차례 세척 후 110 °C에서 건조하였다.

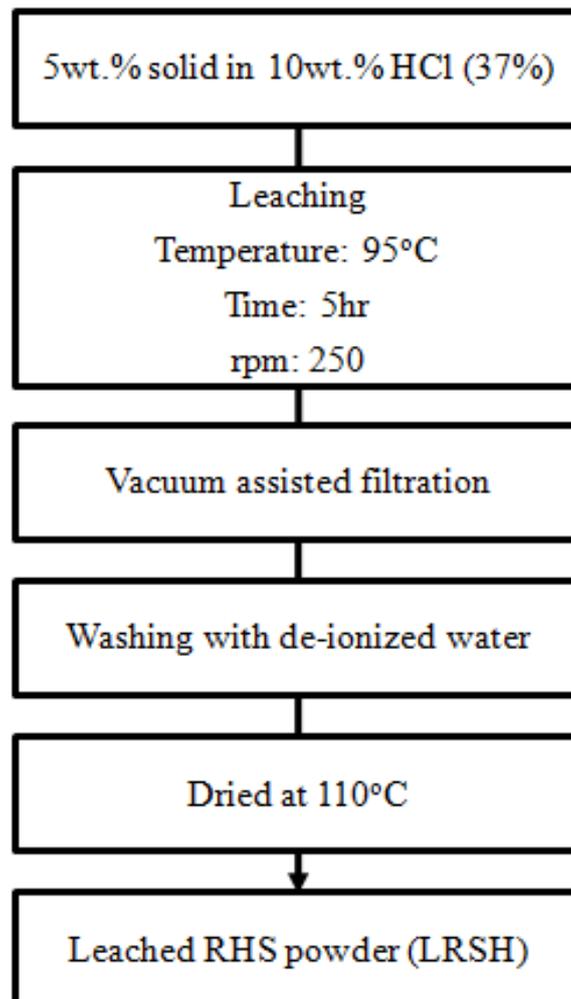


Fig. 76. Scheme of Acid-leaching experimental

Acid-leaching을 통한 왕겨 실리카(RHS)에 잔류하는 불순물의 양을 조사하기 위해서 유도결합플라즈마 방출분광기 (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer)를 사용하였다. 다음 표는 acid-leached된 왕겨 실리카 내에 존재하는 불순물의 양을 나타내었으며, 순도는 99.94%로 크게 향상됨을 확인 할 수 있었다.

표. 54. Amount of metallic ingredients in acid-leached RHS

| | | | | | | | | | |
|--------|------|------|--------|------|------|-------|------|-------|------|
| Al | B | Ba | Ca | Co | Cr | K | La | Li | Mn |
| 110.03 | 0.71 | N.D. | 186.96 | N.D. | N.D. | 47.71 | N.D. | N.D. | N.D. |
| Na | Ni | P | Sr | Ti | V | Zn | Zr | Mg | |
| 133.4 | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | 34.08 | N.D. | 61.34 | |

4. 왕겨실리카 특성개선을 위한 열처리기술개발

Acid-leaching 과정을 통해서 순도가 높아진 왕겨 실리카(RHS)는 환원(reduction)전 실리카에 함유되어 있는 잔류 탄소(이하 residual carbon라고 함)을 제거하기 위해서 열처리를 실시하였다. 온도에 따른 입자의 형태 변화, 표면적 및 residual carbon 함량을 조사하기 위해서 300~900 °C사이의 온도에서 150 °C간격으로 3 시간 동안 열처리를 실시하였으며, 이는 본 연구에서 사용하는 reduction process는 비교적 저온영역에서 수행 가능한 금속환원법 (metallothermic reduction process)로서 환원되는 입자의 크기나 표면적에 따라 영향을 많이 받기 때문에 초기의 왕겨 실리카(RHS)의 표면적에 영향을 주지 않으면서 residual carbon을 제거할 수 있는 온도를 설정하기 위한 실험을 실시하였다.

다음은 acid-leaching을 실시하지 않은 왕겨 실리카의 열처리 온도에 따른 SEM 및 XRD 결과를 나타내었다. SEM분석 결과 열처리 온도가 증가함에 따라 입자들의 morphology가 크게 달라짐을 확인 할 수 있으며, 750 °C이상의 온도에서 왕겨 실리카의 초기 다공성 형태가 크게 변하면서 primary particle의 응집이 발생하며 녹음(melting)이 발생하는 것으로 관찰되었다. 이는 alkali-digestion과정에서 사용된 NaOH중 Na⁺이온들이 SiO₄⁴⁻의 tetrahedral chain을 파괴시키며 녹는점(melting point)를 낮추기 때문으로 판단된다. Si와 O가 가지고 있는 공유결합(원자결합)에 알칼리 이온이 침투하여 결합력을 약화시키는 것으로 사료되며, 결과적으로 녹는점이 크게 낮아지는 결과로 나타난 것으로 판단된다.

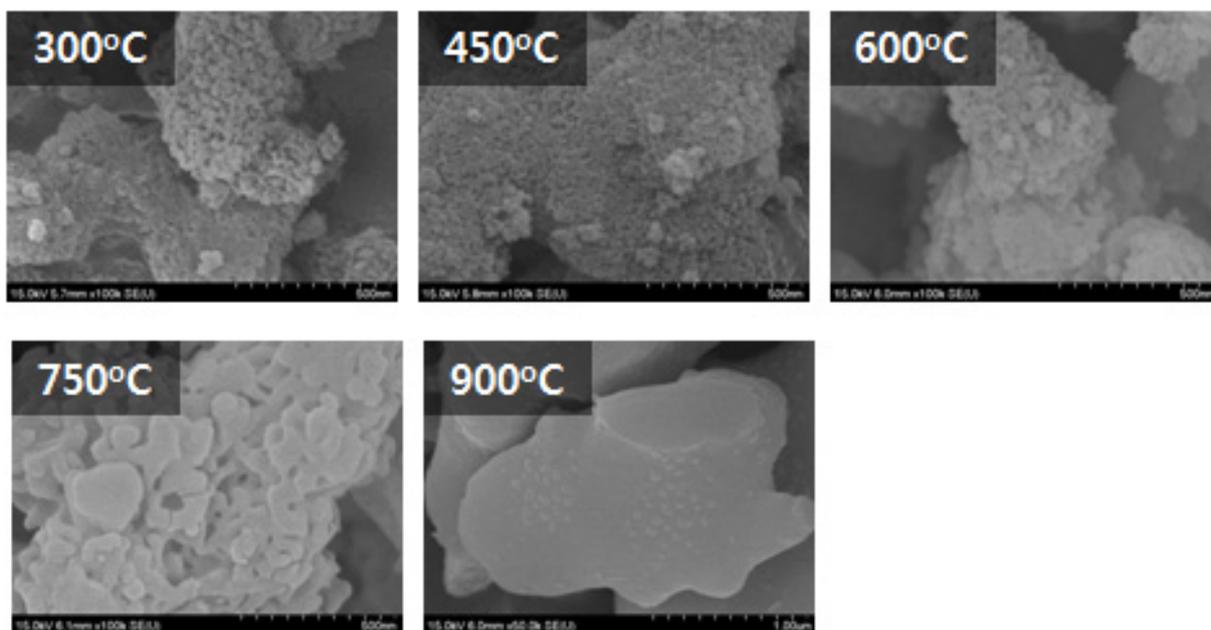


Fig. 77. SEM images of RHS annealed at various temperatures

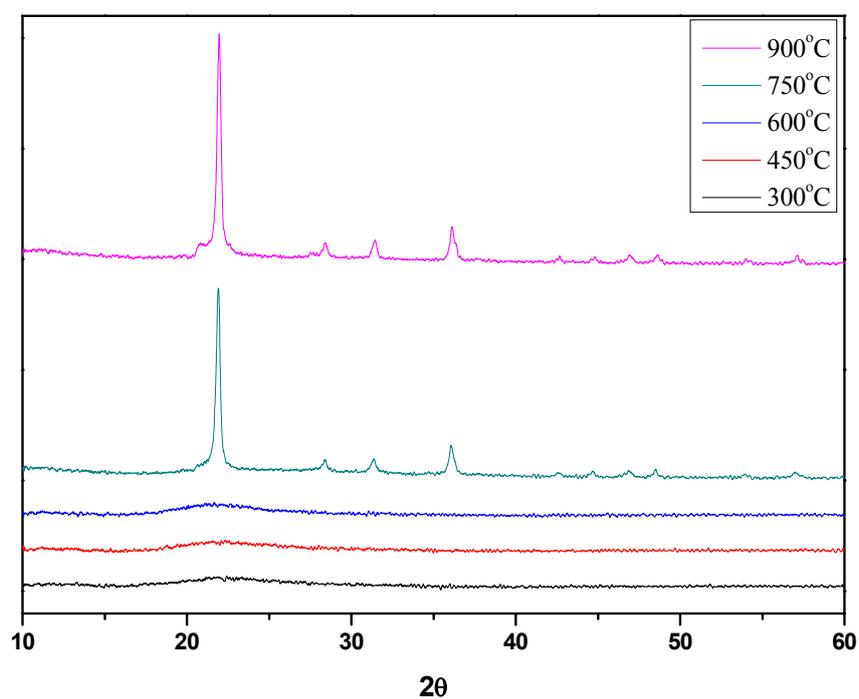


Fig. 78. XRD patterns of RHS annealed at various temperatures.

아래는 acid-leached 왕겨 실리카의 열처리 온도에 따른 SEM 및 XRD 결과를 나타내었다. Acid-leached 왕겨 실리카는 900 °C의 열처리 온도에서도 결정 구조의 변화가 나타나지 않았으며, 입자의 크기도 크게 변하지 않음을 알 수 있었다. 이는 왕겨 실리카 내부에 impurity로 존재하는 알칼리 금속들이 산처리 공정에 의해 효과적으로 제거 된 것으로 판단할 수 있다.

또한 600 °C 이상에서 열처리된 분말의 경우 TGA분석결과 무게 감소율이 없는 것으로 나타났다으며, 이로부터 residual carbon이 전부 제거되었음을 알 수 있다. 다공성 고순도의 실리카를 얻기 위해 열처리 온도에 따른 BET분석 결과 300 °C에서 900 °C까지 열처리된 왕겨 실리카는 온도에 관계없이 모두 H4 형태의 hysteresis loop를 가지고 있으며, P/P₀가 0.5이상에서 hysteresis가 나타나는 것으로 보아 실리카 추출 공정에서 primary particle들이 응집되면서 형성된 작은 기공, 즉 inter-particle pore로 인한 것으로 판단된다. (표면적은 진공분위기에서 150 °C에서 degassing을 거친 분말을 사용하여 BET를 통해 분석을 실시함)

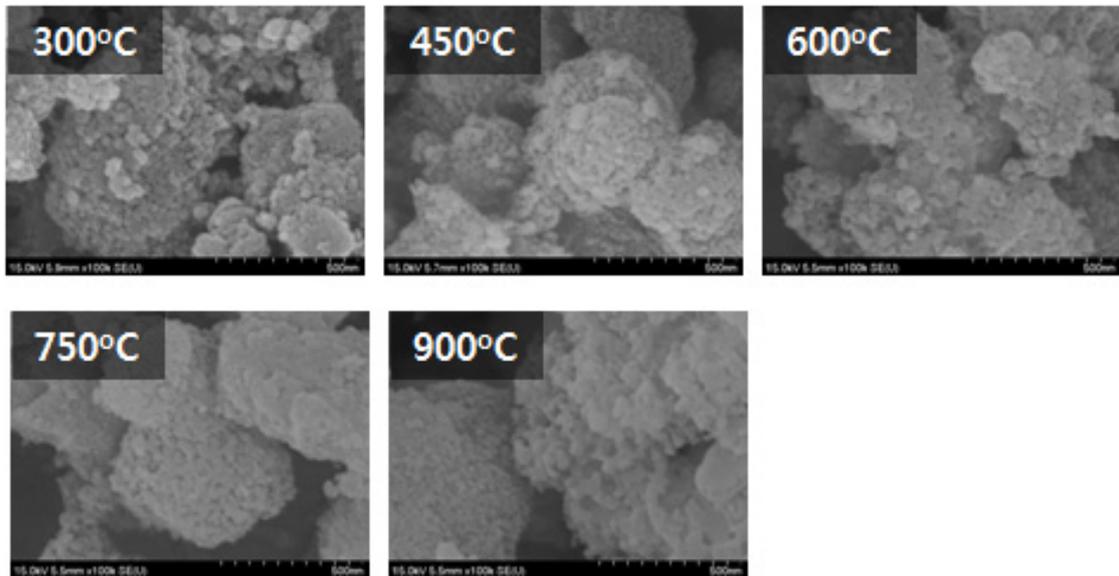


Fig. 79. SEM images of acid-leached RHS(왕겨 실리카) annealed at various temperatures

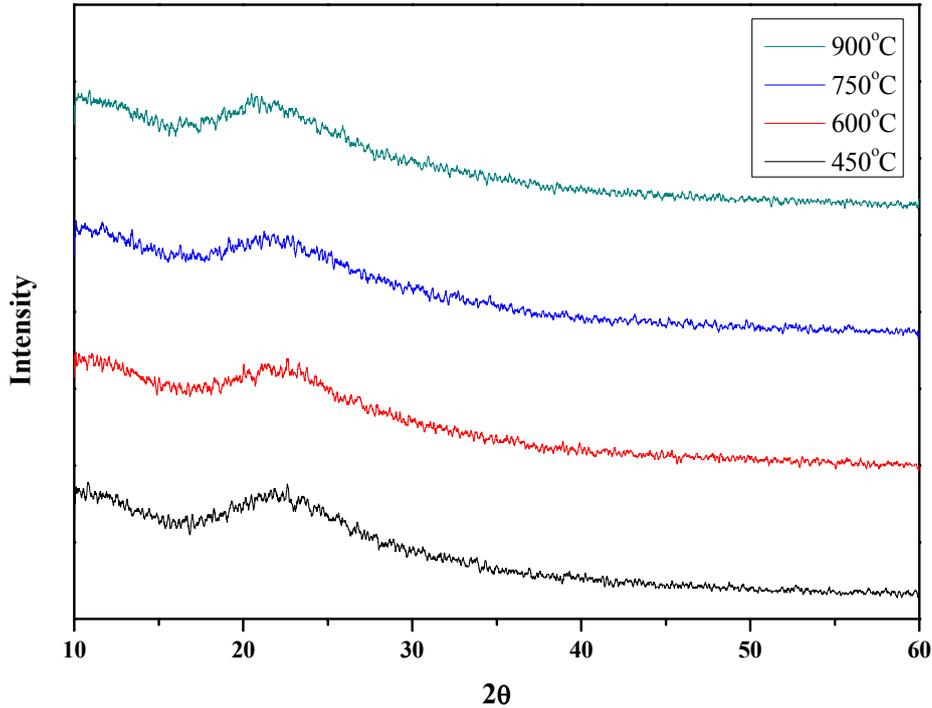


Fig. 80. XRD patterns of acid-leached RHS annealed at various temperatures

Annealing temperature에 따른 residual carbon 함량과 표면적의 변화를 분석하여 다음의 표에 나타내었다. 증해액(liquor solution)으로부터 중화과정(neutralization)을 통해 얻어진 왕겨 실리카 분말의 경우 9.63 wt.%의 무게 감소를 보였으며, 열처리 온도가 증가할수록 residual carbon의 함량은 감소하는 것으로 나타났다. 또한 600 °C이상의 온도에서 왕겨 실리카의 무게 감소는 더 이상 발생하지 않는 것으로 보아 residual carbon이 완전히 제거됨을 알 수 있다. 또한 열처리 온도에 따라 비표면적의 변화는 크게 일어나지 않았으며, SEM 분석 결과에 나타난 듯이 900 °C까지 열처리 온도를 변화시켰을 때 입자의 morphology 변화가 일어나지 않았다. 표면적은 600 °C를 기점으로 다소 증가하다 감소하는 결과를 나타내었는데, 이는 저온영역에서 입자들 표면에 residual carbon의 존재로 인한 것이며, 600 °C이상의 온도에서는 입자들의 melting이 일부 진행되었기 때문으로 생각할 수 있다. 따라서 본 연구에서 환원 공정(reduction process)에 왕겨 실리카를 적용하기 전 입자 내부에 존재하는 residual carbon을 제거시키기 위한 최적 온도는 입자의 비표면적이 가장 높으면서 residual carbon을 제거할 수 있는 600 °C로 설정하였다. 이 온도를 기초로 하여 제 2차년도 연구내용인 실리콘 환원공정을 수행하였다.

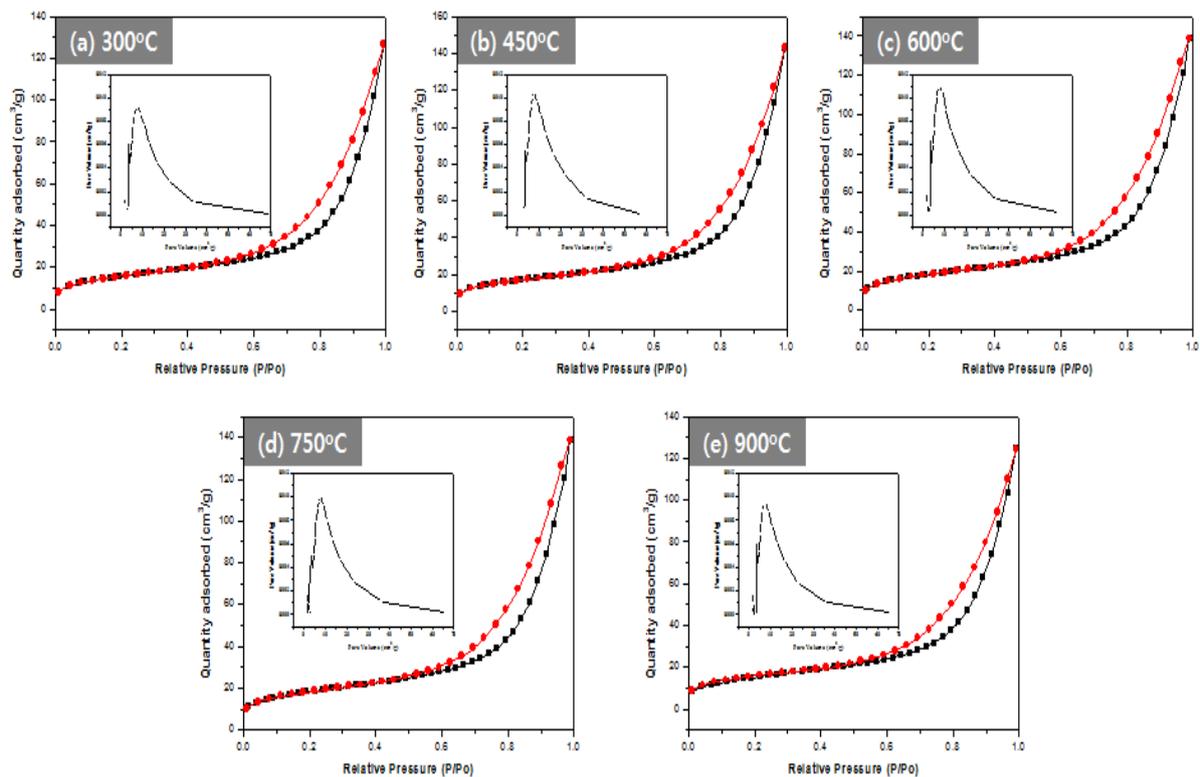


Fig. 81. Nitrogen adsorption-desorption isotherms of RH-originated silica post-treated at different temperature

5. 왕겨 유래 실리콘 특성평가 및 실리콘 특성 조절을 위한 최적의 공정조건 도출

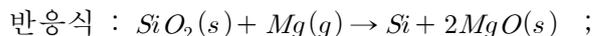
가. 왕겨 유래 실리콘 합성 공정

본 실험에서는 바이오리파이너리 공정을 통해 얻어진 증해액 (liquor solution) 으로부터 침전 과정을 통해 얻어진 실리카를 환원공정을 적용하여 실리콘을 제조하였다. 왕겨 유래 실리카의 환원 공정은 사용하는 환원제의 종류에 따라 공정을 나눌 수 있는데, a) 금속열 환원법 (metallothermic reduction), b) 탄화열 환원법 (carbothermic reduction) 을 들 수 있다.

상기 두 가지 환원법을 적용하기 위한 공정 조건은 상이하다. a)의 환원공정의 경우에는 칼슘, 마그네슘과 같은 금속 물질을 사용하여 환원공정을 수행하는 것으로서, 1000 °C 이하의 범위에서 반응의 수행이 가능한 장점을 가지고 있으나 반응 효율이 비교적 좋지 않다는 단점을 가지고 있다. 한편 b)의 환원공정은 탄소원을 사용하여 환원공정을 수행하는 것으로서, 탄소원은 코크스/석탄/활성탄과 같이 물질에 제한을 받지 않는다. 다만 탄소원을 이용하여 환원 공정을 수행하는 경우 실리콘의 녹는점 이상의 온도, 즉 1700~1800 °C에서 반응을 수행하여야 하는 특징을 가지고 있다. 따라서 일반적인 반응 장비로는 수행이 어려운 단점을 가지고 있다.

따라서 본 연구에서는 왕겨 유래 실리콘을 제조함에 있어, 실리콘의 용융 공정을 수반하지 않아 비교적 낮은 온도 조건에서 공정을 수행할 수 있는 금속열 환원법을 사용하되 마그네슘을 환원제로 사용하였다. 마그네슘은 chip 형태의 물질을 사용하였으며, 반응 조건에서 효과적으로 마그네슘이 실리카에 작용할 수 있도록 두 물질을 적절하게 혼합을 수행하였다.

실제, 실리카와 마그네슘 간의 반응은 다음과 같이 수행된다.



환원제로 사용된 고체 마그네슘 분말은 증기화되며 마그네슘 기체는 환원 공정 중 다공성 실리카 내부로 확산되며, 반응은 마그네슘의 녹는점인 650 °C 이상에서 수행된다. 상기 온도 범위 이상에서 사용한 마그네슘 고체는 증기화 되어 실리카의 표면 및 내부 모두에서 반응을 수행하는 특징을 가지고 있다. 따라서 효과적인 환원 공정의 달성을 위해서는 반응에 사용되는 실리카의 효과적인 분말화(다공성도의 유지 및 bulk 상태로 존재하지 않도록 방지)가 필요하다.

아래 표는 실리카와 여러 금속 간의 반응에 의하여 실리콘 및 부산물이 생성되는 경우에 있

어서의 열역학적 함수 값을 나타내고 있다. 실리카의 금속열 환원법(metallothermic reduction)을 수행함에 있어 마그네슘을 사용하는 이유를 제시할 수 있다. 비교적 반응을 낮은 온도에서 수행가능하며, 열역학적 발열반응으로 안정하며 순도가 높은 마그네슘을 지속적으로 공급하기 유리한 측면이 있다. 또한 마그네슘의 경우 1 lb 생산에 약 8-11 kwh의 전기가 필요한 바 유리한 특징을 가지고 있다.

표. 55. 실리카와 여러 금속 환원제간의 반응에 있어서 열역학적 값을 나타내는 도표

| T (°C) | ΔH (650°C) kJ | ΔG° (650°C) kJ | Adiabatic Temp. |
|--|--------------------------|--------------------------------|--------------------|
| $\text{SiO}_2 + 2\text{Ca} = \text{Si} + 2\text{CaO}$ | | | |
| 650 | -363 | -333 | 2348 |
| $\text{SiO}_2 + 2\text{Mg} = \text{Si} + 2\text{MgO}$ | | | |
| 650 | -312 | -261 | 1906 |
| $\text{SiO}_2 + 4/3\text{Al} = \text{Si} + 2/3\text{Al}_2\text{O}_3$ | | | |
| 650 | -210 | -180 | 1477 |
| $\text{SiO}_2 + \text{Ti} = \text{Si} + \text{TiO}_2$ | | | |
| 650 | -34 | -33 | 407 |

다음은 마그네슘에 의해 환원공정이 수행된 왕겨 유래 실리콘에 대하여, 금속 불순물 제거를 위한 염산(HCl) 및 미반응된 실리카 제거를 위한 불산(HF)을 처리한 후의 X선 회절(XRD) 분석 결과를 나타내고 있다.

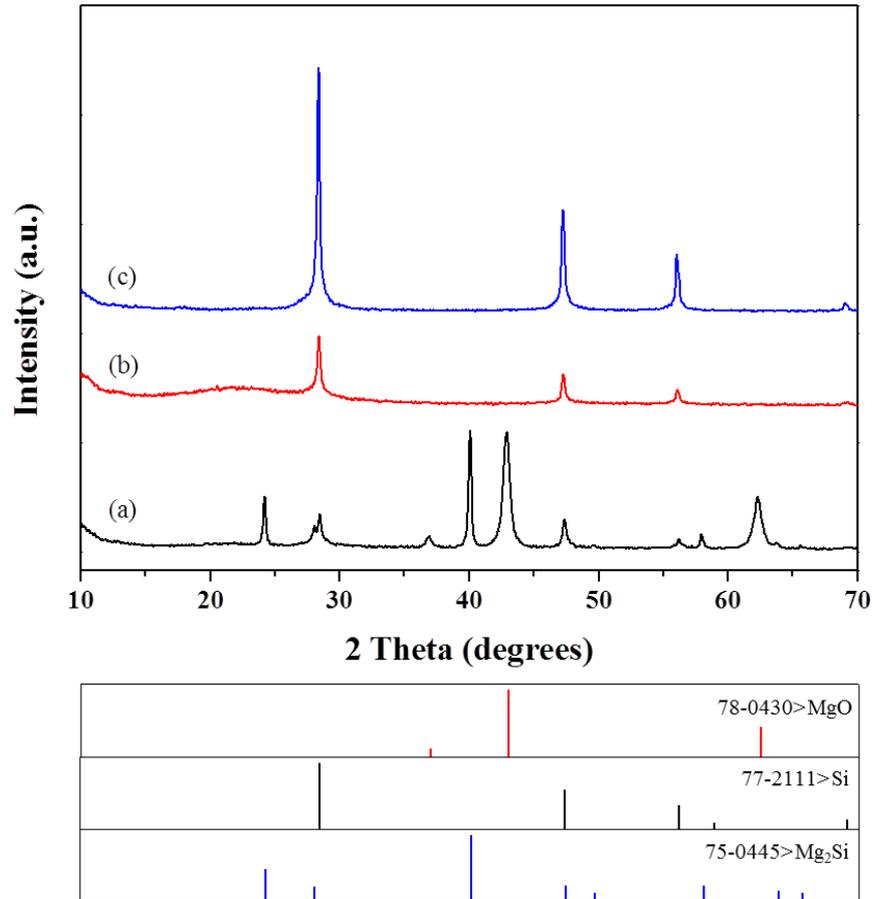


Fig. 82. 마그네슘에 의한 금속환원법 실시 후 XRD 회절 분석 결과

(a) 는 환원공정 후의 분말, (b) 는 염산(HCl)으로 산처리 시킨 후의 실리콘 분말 및 (c) 는 불산(HF)으로 산처리 시킨 후의 실리콘 분말의 XRD 회절 패턴을 나타내고 있다. (a) 는 MgO, Mg₂Si 및 Si 회절 피크를 확인할 수 있으며, 반응에 의해 얻고자 하는 생성물인 Si(실리콘) 뿐 아니라 부산물인 MgO 및 Mg₂Si가 존재하는 것을 확인할 수 있다. 또한 얻어지는 XRD peak가 굴곡을 지어져 있는 것을 확인할 수 있으며, 이는 반응에 참여하지 못한 실리카를 의미하는 것이다. 반응의 진행이 100 % 모두 완벽하게 이루어지지 못함을 의미한다.

(b) 는 염산 처리에 의해 MgO, Mg₂Si 와 같은 부산물이 제거된 것을 확인할 수 있으며, (c) 는 일부 남아있는 무정형(amorphous) 실리카를 제거하여 얻어진 실리콘 분말만의 피크를 나타내고 있다.

나. 왕겨 유래 실리콘 특성 분석

(1) 왕겨 유래 실리콘 순도 분석

마그네슘을 이용한 금속열 환원법(magnesiothermic reduction)을 통하여 불순물이 없는 실리콘 분말을 얻을 수 있는 가능성을 제시할 수 있었다. 아래 표는 실리콘 분말의 순도를 나타내고 있으며, 이는 유도결합플라스마 (ICP-OES)에 의해 분석을 실시하였다.

표. 56. 왕겨 유래 실리콘 순도 분석 결과

| Element | Dried RHS | Purified RHS | Reduced silicon ($\mu\text{g/g}$) |
|-----------|-----------|--------------|--|
| Al | 4.89 | 10.03 | N.D. |
| B | 0.93 | 0.37 | N.D. |
| Ba | 0.81 | N.D. | N.D. |
| Ca | 10.44 | 9.56 | N.D. |
| Co | N.D. | N.D. | N.D. |
| Cr | N.D. | N.D. | N.D. |
| K | 4944 | 47.71 | 11.24 |
| La | N.D. | N.D. | N.D. |
| Li | N.D. | N.D. | N.D. |
| Mn | 1.05 | N.D. | N.D. |
| Na | 21537 | 133.4 | 33.35 |
| Ni | N.D. | N.D. | N.D. |
| P | N.D. | N.D. | N.D. |
| Sr | N.D. | N.D. | N.D. |
| Ti | N.D. | N.D. | N.D. |
| V | N.D. | N.D. | N.D. |
| Zn | 4.68 | 34.08 | N.D. |
| Zr | N.D. | N.D. | N.D. |
| Mg | 1.86 | N.D. | 120.8 |
| Sum | 26505 | 235.15 | 165.39 |
| purity(%) | 97.4 | 99.97 | 99.98 |

왕겨 유래 실리카로부터 마그네슘에 의한 금속환원법 및 산처리에 의한 불순물 제거 결과 얻어진 왕겨 유래 실리콘은 99.98 % 의 순도를 나타내고 있다. 3N 급의 분말로서 추가적인 공정 혹은 상기 실리콘 제조 공정을 개선하여 보다 나은 왕겨 유래 실리콘의 수득이 가능할 것으로 생각된다.

여기서 주목할 점은 B, P 가 검출되지 않는 것으로 나타났으며 이는 벼가 가지고 있는 고유한 특성인 Natural Selectivity에 기인하는 것으로 생각된다. 또한 일부 존재하는 불순물의 경우 K, Na, Mg 과 같은 알칼리/알칼리토 금속이므로 효율적인 산 처리를 통해 제거가능할 것으로 생각된다.

(2) 왕겨 유래 실리콘 형태 분석

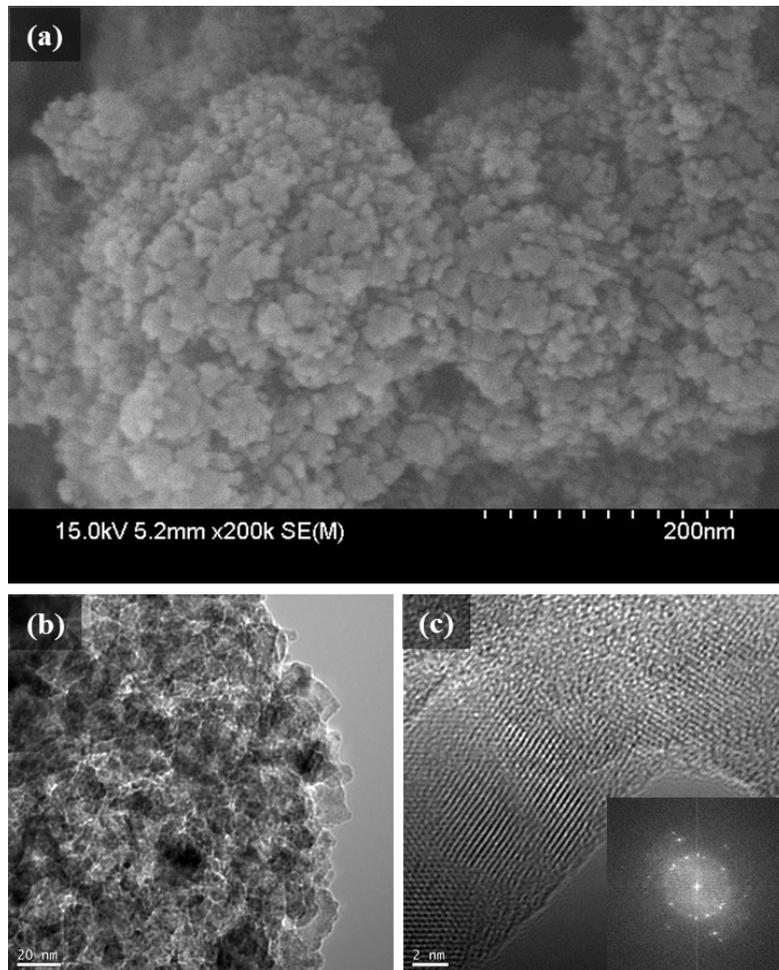


Fig. 83. 왕겨 유래 실리콘의 SEM, TEM 사진

마그네슘에 의한 금속환원법 및 2 단계의 산 처리 공정에 의해서도 왕겨 유래 실리카가 가지고 있는 island 형태의 다공성 구조를 유지하는 것으로 나타났다. 실리콘 분말은 많은 1차

구조의 실리콘 나노 입자가 함께 모인 형태를 나타내고 있으며, 이러한 구조는 (c)의 TEM 분석에 의해서도 확인되었으며, 왕겨 유래 실리카가 가지고 있는 고유한 구조를 그대로 보존한다고 볼 수 있다. 즉, 마그네슘에 의한 금속 환원 과정이 일어남에 있어 마그네슘 증기가 생성되어 실리카의 표면 및 내부로 확산 현상이 일어난 뒤 반응이 일어나는 것으로 이해할 수 있다.

(3) 왕겨 유래 실리콘의 다공성도 분석

왕겨로부터 제조된 실리콘 입자의 다공성 분석을 위해 BET 분석을 실시하였다. 질소 등은 흡착(nitrogen adsorption-desorption) 결과 다공성 물질임을 나타내는 히스테리시스 고리(hysteresis loop)를 보였으며, 다음과 같은 분석 결과를 확인할 수 있었다. 분석결과 왕겨 유래 실리콘의 합성처리 후 전체 표면적 : 62.28 m²/g, 기공 부피 : 0.22 cm³/g, 기공 크기 :13.56 nm 를 가지고 있는 것으로 나타났다.

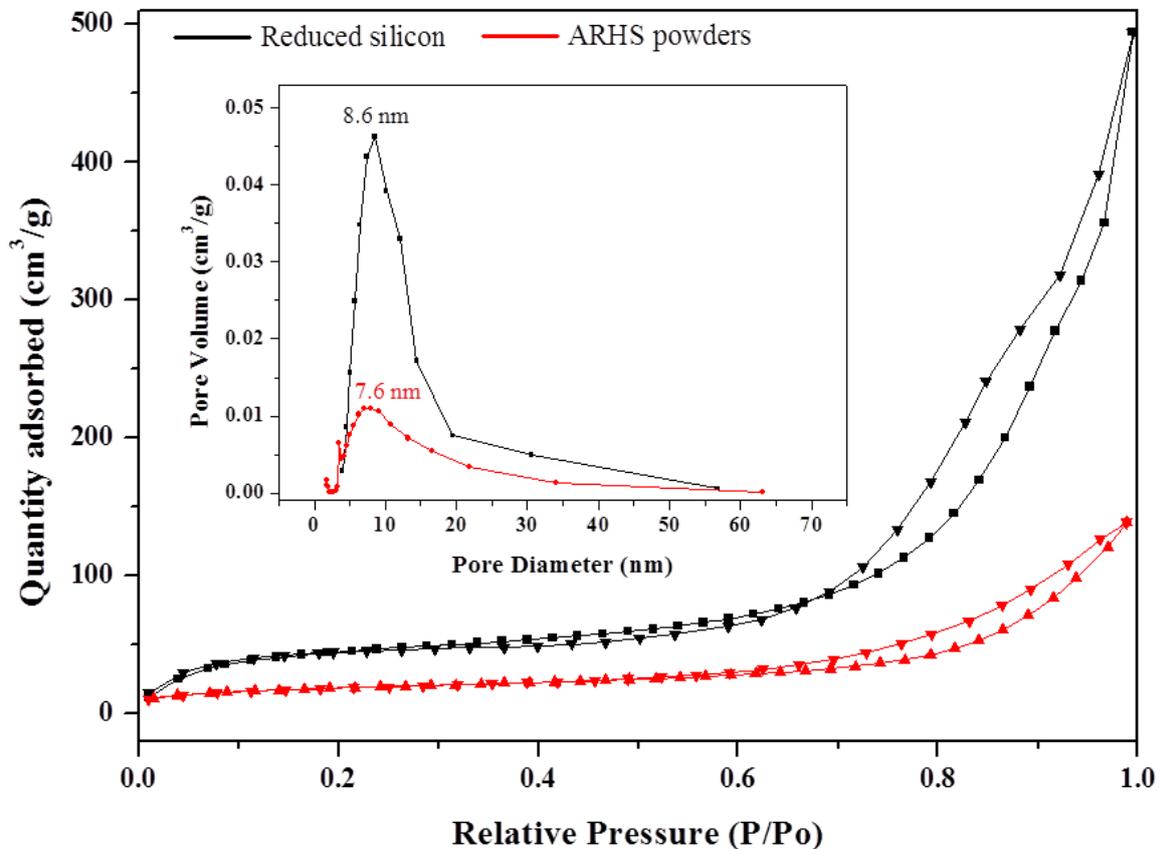


Fig. 84. 왕겨 유래 실리콘의 BET 분석 결과

상기 결과값은 산 처리 된 왕겨 유래 실리카의 그것에 비해 큰 값을 나타내고 있다. 기공의 크기는 7 ~ 9 nm 정도로서 왕겨 유래 실리카와 그것을 환원시킨 왕겨 유래 실리콘 간에 유의미한 차이를 보이지 않았으나, 기공 부피가 약 5 배 가량 크게 증가하는 것으로 나타났다. 왕겨 유래 실리카에 포함된 불순물 처리 및 미반응 실리카를 제거함으로써 효과적으로 고순도, 다공성 실리콘을 얻을 수 있음을 확인하였다.

제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

제 1 절 1차년도 연구개발 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

1. 1차년도 연구개발 목표 및 달성도

| 연구목표 | 세부연구목표 | 목표 달성도 (%) | 연구개발 수행내용 및 결과 |
|--|----------------------------|------------|---|
| 왕겨이용 효율화를 위한 전처리기술 및 왕겨성분별 통합적 분리기술 개발 | - 왕겨의 형태적 특성조절을 위한 전처리기술개발 | 100 | ◎ 스팀팽화처리 및 자기가수분해 처리에 의한 왕겨의 특성변화 평가 |
| | | | ◎ 왕겨의 스팀팽화 전처리에 의한 왕겨성분분리 효율변화 평가 |
| | | | ◎ 왕겨성분별 분리를 위한 왕겨자기가수분해 기술개발 및 적용평가 |
| | | | ◎ 저에너지 공정기술개발을 위한 왕겨침지 및 기계적 해리 기술 적용성 평가 |
| | - 왕겨성분별 통합적 분리기술 개발 | 100 | ◎ 왕겨의 알칼리 증해처리에 의한 실리카 및 리그닌 용해기술과 이를 통한 왕겨섬유의 분리기술확보 |
| | | | ◎ 촉매제 첨가에 따른 왕겨성분별 분리효율증대 효과 분석 및 적용기술개발 |
| | - 통합공정 조건별 특성 파악 및 최적화 | 100 | ◎ 알칼리 증해 종류에 따른 왕겨섬유 수율변화 및 섬유특성변화 평가 |
| | | | ◎ 통합적 분리공정의 조건별 영향분석 및 효율변화 분석을 통한 최적 공정조건 도출 |
| | | | ◎ 공정조건에 따른 왕겨실리카 용해 특성 평가 및 왕겨실리카 석출조건 분석 |

| 연구목표 | 세부연구목표 | 목표 달성도 (%) | 연구개발 수행내용 |
|----------------------|--|------------|---|
| 왕겨실리카의 특성분석 및 활용성 평가 | - 왕겨처리공정별 분리된 왕겨실리카 특성평가 및 공정조건에 따른 실리카 용해 특성 평가 | 100 | ◎ 왕겨로부터 알카리 처리로 인한 추출된 증해액으로부터 실리카를 추출하는 방법 및 왕겨의 산 처리 공정 후 열처리를 통해 실리카를 추출하는 방법을 개발하고 이에 따른 실리카의 특성변화 분석평가 |
| | - 실리카 용해극대화 및 분리 실리카 특성 조절을 위한 공정조건 도출 | 100 | ◎ 왕겨로부터 실리카를 제조하는 방법에 있어서 열처리시키는 온도에 따라 얻어진 실리카의 특성을 다양한 분석기법을 통하여 조사하여 최적 처리 온도조건 도출 |
| | - 왕겨실리카 석출 방법에 따른 실리카 구조변화 분석 평가 | 100 | ◎ 왕겨 유래 실리카를 제조함에 있어서 석출 방법조건을 중간체를 이용하는 방법과 왕겨를 직접적으로 열처리를 통해 실리카를 얻는 방법을 통해 얻어진 실리카의 표면 구조를 분석하여 공정 조건에 따른 실리카의 특성 평가 |

2. 1차년도 관련분야 기여도

- ◎ 기존의 왕겨의 활용기술에서는 유기성 성분과 실리카 성분 중 한 가지 성분의 활용을 중심으로 기술개발이 이루어져 옴
- ◎ 또한 왕겨의 구조적, 성분적 특성 즉, 실리카의 함유량이 매우 높은 단점 등으로 왕겨 자체를 활용하는 데에 많은 어려움이 있었음.
- ◎ 본 연구개발에서는 왕겨의 유기성 성분 즉, 왕겨섬유와 무기성 성분, 즉 왕겨실리카를 동시에 분리하는 왕겨의 바이오플라이너리 공정 기술을 개발하고 이에 관련된 국내외 특허를 출원 및 등록함으로써 왕겨의 통합적 활용을 위한 기반기술을 개발함.
- ◎ 또한, 왕겨 유래 실리카를 바이오플라이너리 공정 및 석출에 의해 제조하고, 이의 순도를 향상시키기 위해 산 처리 및 열처리 공정기술을 개발하여 고순도의 왕겨실리카 제조기술 확보함.
- ◎ 특히, 왕겨의 생태학적 특성으로 인해 광물성 실리카에 존재하는 B, P의 불순물 함량이 적은 실리카 원료로서의 활용가능성을 확인 함. 이를 통해 향후 새로운 방식의 태양 전지급 실리콘 제조를 가능하게 할 수 있는 고순도 실리카의 확보 가능성을 보여줌.
- ◎ 왕겨의 바이오플라이너리 공정개발과정을 통해 리그노셀룰로오스의 바이오플라이너리 공정기술에 적용될 수 있는 다양한 전처리기술의 영향 및 가능성을 평가하는 자료를 확보함으로써 향후 바이오매스 기반의 소재개발 연구에 토대가 될 것으로 판단됨.

제 2 절 2차년도 연구개발 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

1. 2차년도 연구개발 목표 및 달성도

| 연구목표 | 세부연구목표 | 목표 달성도 (%) | 연구개발 수행내용 및 결과 |
|--|---------------------------------|------------|--|
| <p>왕겨이용 효율화를 위한 전처리기술 및 왕겨성분별 통합적 분리기술 개발</p> | - 왕겨섬유 활용성을 고려한 왕겨섬유분획기술 | 100 | ◎ 왕겨의 알칼리 침지 및 기계적 처리에 의한 왕겨섬유 분리 특성 및 분획기술 적용을 통한 미세분 등의 발생현황 조사결과 왕겨미세분의 분획기술의 활용성은 높지 않은 결과도출 |
| | - 왕겨섬유적용성 향상을 위한 섬유개질 기술 | 100 | ◎ 화학적 처리공정으로 오존 등의 처리를 통한 왕겨섬유내 잔류리그닌의 제거와 함께 백색도 및 강도 향상 기술 확보 |
| | | | ◎ 기계적 섬유개질 기술인 고해에 의한 왕겨섬유의 특성변화 및 이에 따른 초지적성 평가 |
| | | | ◎ 왕겨섬유의 벌크 향상 효과를 유지하면서 상대적으로 감소되는 종이의 강도적 특성을 보완하기 위한 지력증강제 투입실험을 실시하여 강도보완효과 확인. |
| | - 왕겨유래 셀룰로오스 활용 고순도 셀룰로오스 소재 제조 | 100 | ◎ 왕겨섬유의 불순물제거 및 셀룰로오스 추출을 위한 오존처리 공정 및 다단표백 공정 영향분석 |
| | | | ◎ 왕겨셀룰로오스 순도 및 구조 분석을 통한 최적 왕겨섬유 처리공정 도출 |
| ◎ 왕겨셀룰로오스의 순도향상을 위한 산/알칼리 후처리 공정기술 평가 및 최적 기술 도출 | | | |

| 구분 (연도) | 세부연구목표 | 달성도 (%) | 연구개발 수행내용 |
|----------------------------|--|------------|---|
| 왕겨실리카의 특성분석 및 활용성 평가 | - 왕겨실리카 석출 및 정제기술 | 100 | ◎ 왕겨증해 흑액으로부터 왕겨석출을 위한 공정 조건도출 |
| | | | ◎ 석출된 왕겨실리카의 세척기술 적용 및 최종 왕 겨실리카 분말의 산처리기술 적용 평가 |
| | - 고순도실리콘 제조 를 위한 왕겨실리카 개 질 기술 개발 | 100 | ◎ 마그네슘을 이용한 금속환원법의 최적 조건 도 출 |
| | | | ◎ 왕겨 유래 실리콘의 순도 및 구조적 특성평가 |

2. 2차년도 관련분야 기여도

- ◎ 왕겨섬유의 활용성 강화를 위한 화학적, 물리적 개질처리기술의 영향성 평가 및 최적처
리조건 도출연구를 수행함으로써 향후 유사 바이오매스의 제지용 목재펄프 대용을 위
한 처리기술의 기본자료 확보
- ◎ 왕겨 유래 실리카로부터 금속환원법을 적용하여 왕겨 유래 실리콘을 효과적으로 제조
함. 왕겨 유래 실리콘을 제조함에 있어 왕겨에 포함된 실리카가 가지고 있는 고유한 특
성인 다공성도를 최대한으로 유지할 수 있는 반응 조건을 도출하였으며, 금속 불순물
및 미반응 실리카를 제거하기 위하여 산처리 공정을 실시함.
- ◎ 이로부터 왕겨에 포함된 성분인 실리카/실리콘을 효과적으로 추출하는 것은 물론 이를
부가가치가 높은 영역에 적용 가능성을 제시하였다.

제 3 절 연구목표 이외의 추가적 연구결과 및 성과

◎ 왕겨유래 실리콘의 2차적 응용가능성 검토

- 최근 많은 관심의 대상이 되고 있는 이차전지에서 기존의 탄소기반의 음극소재를 대체할 수 있는 다공성 실리콘 음극 물질로서의 적용 가능성 검토

◎ 왕겨섬유의 활용성 극대화를 위한 제지적용성 평가

- 왕겨섬유의 포장용 골판지 제조공정에 적용을 위한 적용성 평가
- 특히, 포장용지 제조공정에서 압착탈수공정에 미치는 영향성 평가를 수행함으로써 향후 적용시 기본자료를 확보함.

제 5 장 연구개발 성과 및 성과활용 계획

제 1 절 실용화 · 산업화 계획

1. 왕겨섬유 및 실리카 제조 실용화 · 산업화 계획

- 본 연구개발을 통해 왕겨의 통합적활용을 위한 바이오리파이너리 기반 왕겨섬유 및 고순도 실리카의 제조기술이 확보됨
- 개발된 기술을 바탕으로 국내 지역별로 존재하는 미곡종합처리장과 연계된 소규모 제조 기기 및 공정기술을 개발한다면 왕겨의 부가가치는 더욱 커질 것으로 판단됨
- 다만, 소규모의 경제성 있는 관련 프로세스의 개발은 기 개발된 왕겨분리기술의 단위 공정별로 면밀한 검토와 이를 바탕으로 한 파일럿 규모의 실증화를 통해 경제성을 극대화하며 실제 공정의 운영과 관련된 환경적 영향평가 및 공정효율화를 위한 추가적인 장비의 개발 등이 이루어져야 할 것으로 판단됨.
- 프로세스의 모델링 등을 통해 본 기술의 실용화를 위한 공정개발 연구 및 실증화 연구를 관련 전문업체 등과 진행할 계획임.

2. 왕겨섬유기반 실용화 · 산업화 계획

- 국내 제지산업에서 연간 펄프 소비량은 290만t가량이고, 이 가운데 250만t 가량이 수입되고 있음. 2010년 현재 유럽산 펄프가격은 톤당 875 달러 (KB 투자증권, 2010.3.12) 수준임.
- 포장용지 등의 원료로 활용되는 고지의 경우에도 이미 OECD 최고 83% 이상의 재활용을 수준에서 년가 790 만톤 가량 사용되지만 추가적으로 년간 120 만톤의 고지를 수입하고 있음.
- 수입고지의 수입가격은 톤당 15만원 이상으로 최근 들어 30% 이상 급등하는 등 (한국수입업협회(KOIMA), 2010.01) 그 가격의 폭등이 계속되고 있는 실정임.

- 주요한 산업소재이면서 생활필수품인 지류제품의 원가 상승은 물가의 상승 및 관련 제품의 원가상승과 수출경쟁력 약화 등으로 이어질 수 있는 중요한 문제임.
- 따라서 본 연구개발을 통해 개발된 왕겨섬유를 현재 톤당 20만원 가까이 되는 수입고지의 대체품으로 특히 강도적 특성 보다는 친환경적 기능성과 벌크 특성을 요구하는 다층 포장용지의 원료로 활용하고자 함.
- 왕겨섬유의 경우에는 식품부산물로부터 유래되었고 공정 자체를 친환경 공정으로 처리하게 된다면 다양한 친환경 기능성 포장지류제품의 원료로 가치 있게 활용될 수 있고 이에 따라 다양한 상품적 가치를 가질 것으로 예상됨.
- 왕겨섬유의 제지 현장 적용 및 이를 기반으로 한 다양한 제품의 생산성 평가 및 실용화를 위한 포장용지 회사와의 공동 실용화 기술개발을 실시할 계획임.
- 또한 왕겨섬유를 기반으로 고순도의 셀룰로오스 소재를 추출할 수 있음을 본 연구개발을 통해 확인하였고 이를 바탕으로 한 셀룰로오스 추출 상용 프로세스를 개발하여 현재 수입에 의존하고 있는 고부가가치 셀룰로오스 원료의 수입대체를 이루고자 함.

3. 왕겨 유래 실리카 · 실리콘 산업화 계획

- 실리카 기반 소재는 다양한 용도로 활용되고 있고 특히 고부가가치의 나노실리카는 이산화규소(실리카)를 나노미터(10억분의 1m) 단위 수준의 크기를 갖는 초미세 실리카 분말로서 반도체 웨이브의 연마제, 화장품의 보습제, 슈퍼 단열제, 특수도료, 염료, 잉크 등의 합성 첨가제, 습기제거를 위한 방습제, 태양전기 실리콘의 첨가제, 맥주용 안정제, 콘크리트 강화제 등 산업 전반의 기초 소재로 사용되는데, 현재 국내에서는 나노실리카를 수입에만 의존하고 있으며 연간 600 억원 정도의 시장수요가 있는 것으로 조사됨.
- 미국의 특수 실리카 수요는 연평균 6.5% 성장해서 2008년에는 15억 달러에 이를 것으로 전망되고 있음.
- Freedomia group에 따르면 전자산업 부문에서 활용되는 건식실리카(Fumed silica) 부문이 급속히 성장하고 있으며 고성능 타이어 충전제로 실리카의 활용이 늘어남에 따라 석출식 실리카(Precipitated silica)의 수요도 증가하고 있음.

- 초순도 실리카는 세계 시장에서 수요가 계속적으로 증가하고 있는 하이테크 제품으로 광학, 전자공학, 식품 산업에 사용됨. 그러나 현행 기술로는 실리카 정제 공정이 고가인 관계로, 제품 가격이 아주 높은 상황임.
- 본 연구개발을 통해 왕겨를 기반으로 3N 순도의 실리카 및 실리콘의 제조가 가능함을 확인하였음.
- 더욱이 기존의 석영이나 모래를 정제하는 방식에 비해 왕겨실리카의 경우 훨씬 낮은 에너지를 필요로 하기 때문에 환경적인 면에서 그 활용가치는 더욱 클 것으로 예상됨.
- 또한 왕겨로부터 추출한 실리카의 경우 현재 대부분의 용도로 활용되고 있는 광물기반의 실리카에 비해 불순물이 상대적으로 적은 장점을 가지고 있기 때문에 향후 고순도 실리카를 활용해야 하는 영역에서는 상업적인 가치를 가질 것으로 보임.
- 현재 고순도 실리카의 활용도가 더욱 커짐에 따라 향후 고순도 실리카 광산 자원의 부족 및 이에 따른 소재가격 상승이 발생될 것으로 예측되고 수입에 의존하고 있는 고순도 실리카의 경우 자원확보의 문제가 발생될 수 있음
- 따라서 현재 고순도의 실리카를 왕겨로부터 추출하는 기술의 공정효율개선 및 단위 프로세스들의 개발을 위한 실증화 기술개발을 실시하여 제품 제조 프로세스를 확보한다면 향후 재생가능 자원인 왕겨를 바탕으로 한 고부가가치 소재산업을 이루어 낼 수 있을 것으로 판단됨.
- 특히, 왕겨의 경우 실리카를 분리한 나머지 유기물의 고도활용이 가능하기 때문에 왕겨의 통합적 고부가가치 활용기술의 확보는 더욱 경제성 있는 산업화를 가능하게 할 것으로 보임.

제 2 절 교육 · 지도 · 홍보 등 기술확산 계획

- 본 연구개발을 통해 개발된 왕겨의 통합적 활용기술은 전 세계적으로 새로운 관점에서 왕겨의 활용을 시도한 결과로서 이와 관련하여 국제 학회발표 2건, 국내학회의 논문발표 4건 등을 통한 기술의 소개 및 홍보를 실시하였고 향후에도 추가적인 홍보를 실시할 계획임.
- 현재 농산부산물물의 활용은 국내외의 주요한 관심분야로서 본 연구개발을 기반으로 농업 기술실용화 재단이 주최한 “벼부산물 이용 기술 실용화를 위한 수익창출 사업화 전략 심포지움”에서 주제발표를 하는 등 다양한 분야에서 기술확산 및 홍보를 실시하고 있음.

제 3 절 특허, 품종, 논문 등 지식재산권 확보계획 등

1. 특허 및 지식재산권 확보성과 및 계획

- 왕겨의 통합적 활용과 관련된 국내외 특허는 전무한 상태이기 때문에 본 연구를 통하여 개발된 기술들에 대한 관련 특허들을 국내외에 출원하였고 이중 일부는 등록되었음.
- 특허 왕겨의 유/무기 물질의 분리 및 통합적 활용에 대한 국내특허, 왕겨섬유의 활용에 관한 기술특허 및 실리카/실리콘의 제조와 관련한 특허들은 최근 국내특허로 등록되었으며, 추가적으로 각각 PCT 국제특허를 출원하였음.
- 향후 분리된 왕겨섬유, 왕겨셀룰로오스, 실리카 및 실리콘의 활용에 관련한 기술들의 보완을 통해 관련 특허들을 출원할 계획임.

2. 논문성과 및 계획

- 본 연구개발을 통해 얻어진 기술들의 특허확보를 우선으로 하여 특허가 출원된 이후 논문발표를 수행하였음.
- 현재 SCI급(SCOPUS) 저널에 두편의 논문을 발표하였으며 SCI 저널에 두 편의 논문을 추가적으로 투고하였음.
- 향후 관련 세부기술의 특허가 마무리 되면 추가적인 논문의 투고를 계획하고 있음.

제 4 절 추가연구, 타연구에 활용 계획

- 본 연구의 경우 왕겨의 통합적 활용을 위한 원천기술 및 제품화 가능성과 적용성을 주로 평가하고 새로운 소재로서의 개발을 위한 다양한 기술개발들을 시도하였음.
- 특히, 왕겨유래 고순도 및 다공성의 실리콘을 제조할 수 있었고 이를 ① 이차전지 음극물질로의 활용, ② 태양전지 에너지 흡수 물질로의 활용 방안에 대한 가능성을 확인할 수 있었음.
- 이러한 연구결과들을 기반으로 하여 실제 기술의 실증화 연구 및 관련한 단위프로세스의 개발과 공정최적화 연구를 향후에 수행할 계획임.
- 이러한 실증화 연구를 통해 통합적 프로세스의 개발과 경제성을 확보할 수 있는 다양한 관련 공정장치 및 기술의 개발을 통해 본 연구개발의 상용화를 이루고자 함.
- 또한 기존의 무기소재의 확보와 관련하여 광물성 소재들을 식물성 바이오매스에서 추출하는 시스템에 관한 연구들을 지속적으로 수행함으로써 자원순환형 녹색기술의 원천기술을 확보하기 위한 관련 연구기반확보 및 국가기술력 향상을 도모하고자 함.

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

제 1 절 왕겨 회분 활용 관련 연구

1. 해외 관련연구 요약

Ganvir등은 수산화알루미늄의 코팅에 의한 Rice Hull Ash(RHA)의 표면개질을 기반으로 한 새로운 비용효과적인 탈불소화법을 연구하여 9에서 10mg/g 사이의 흡착능과 우수한 불소제거 효과의 결과를 얻었다(Ganvir, et, al., 2011). 또한 Zain등은 보조시멘트 물질로써 사용하기 위한 왕겨Ash를 생산하기 위해 연소법과 그에 따른 왕겨 Ash의 품질을 XRD와 SEM을 사용하여 평가하였으며 연소시간, 냉각시간, 분쇄방법 및 시간이 왕겨Ash의 품질에 큰 영향을 미친다는 결과를 얻었다(Zain, et, al., 2011). Memon등은 저렴한 비용의 자기충전콘크리트(SCC)의 개발을 위해 자기충전 콘크리트의 점도변형제로써 왕겨Ash의 이용을 평가하여 결과로 저렴한 비용의 SCC 개발을 위한 가능성을 입증하였으며(Memon, et, al., 2011) Safiuddin등은 모르타르의 유동특성을 평가하였다(Safiuddin, et, al., 2011). Zerbino등은 분쇄 등의 추가적인 처리 없이 왕겨 Ash를 사용하기 위한 연구를 통해 제어된 조건 하에서 왕겨를 연소시키면 반응성이 매우 높은 포졸란이 얻어짐을 확인하고 이를 구조용 콘크리트에 적용하여 특성을 평가하였다(Zerbino, et, al., 2011).

Markovska등은 왕겨 열분해의 열화학 및 속도론적 특성에 대한 연구를 하였다. 왕겨에서 SiO_2 를 석출하기 위해 왕겨의 알칼리 전처리와 대기 환경에 따른 특성을 TA, SEM, elemental analysis을 통해 분석하였다.(Markovska, et, al., 2010)

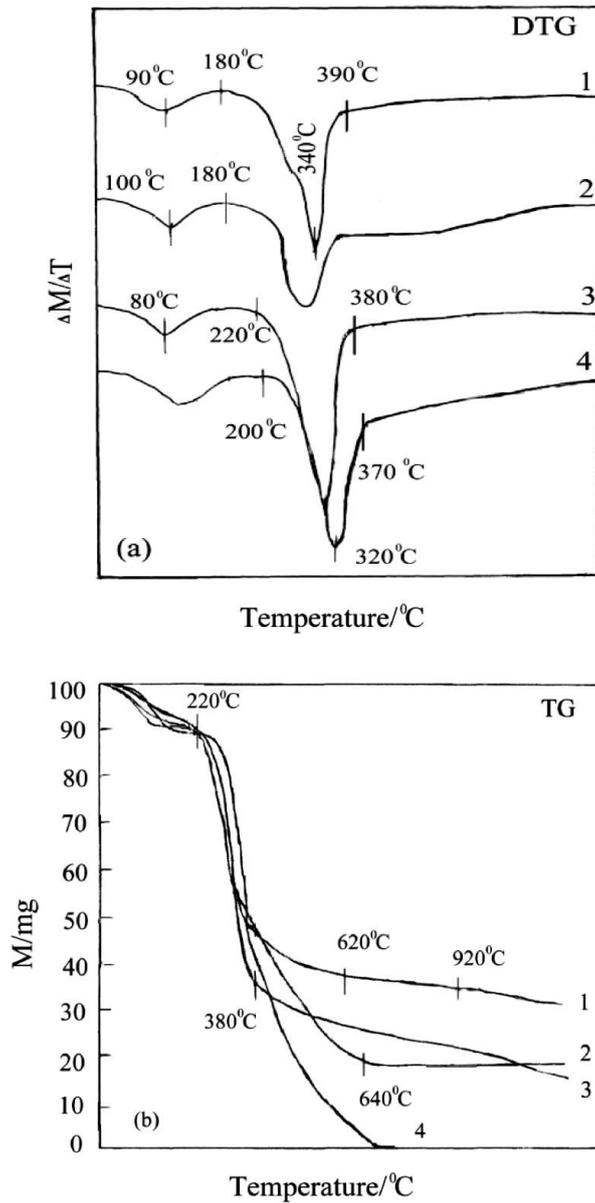


Fig.. 85. DTG(a) and TG(b) curves of rice husk: 1) raw RH in nitrogen medium; 2) raw RH in air; 3) treated with 9N NaOH for 3h in nitrogen medium; 4) treated with 9N NaOH for 3h in air.(Markovska, et, al., 2010)

Chen등은 왕겨로부터 기존의 activated carbon과 비교하여 값싸고 지속가능하며 구조와 기능성에 의한 적용분야가 다양한 activated carbon을 제조하고 적용 분야를 모색하고 가능성을 평가하였다.(Chen, et, al., 2011)

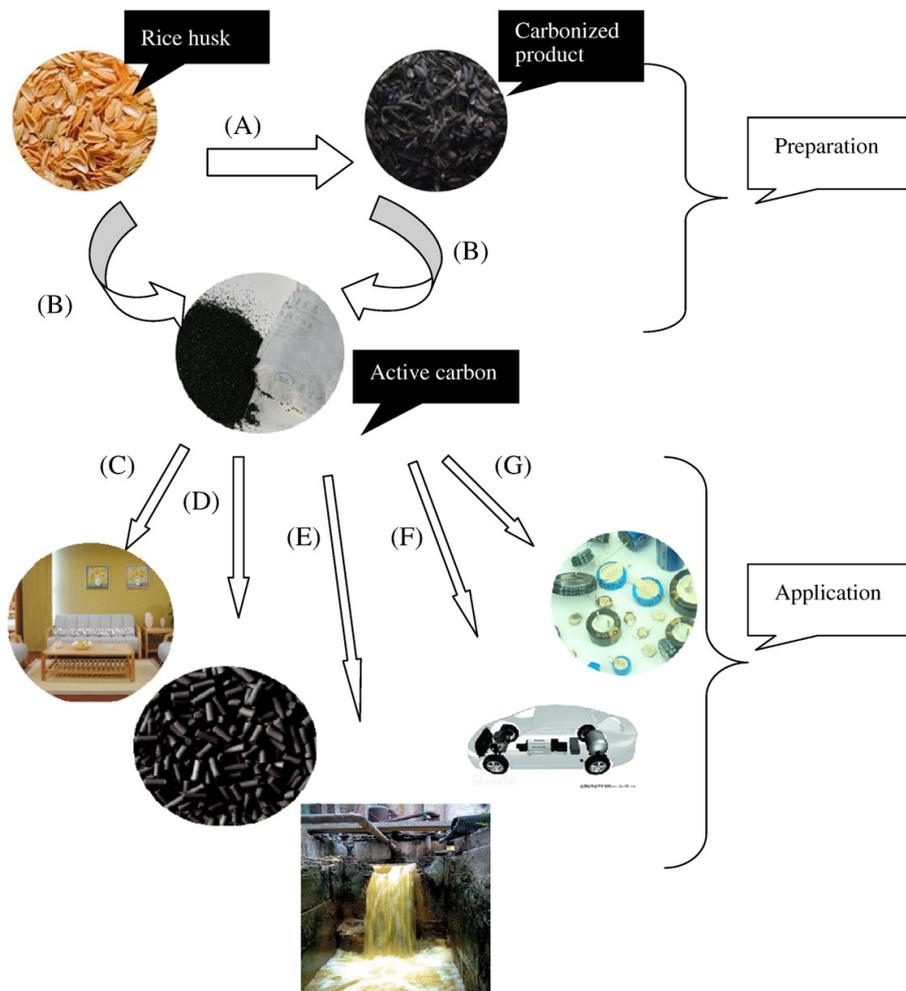


Fig. 86. Schematic illustration of the preparation and application that activated carbon derived from ricehusk. (A) carbonization (B) activation (C) gas adsorption (D) catalytic supports (E) wastewater treatment (F) hydrogen storage (G) battery electrodes or capacitors.(Chen, et, al., 2011)

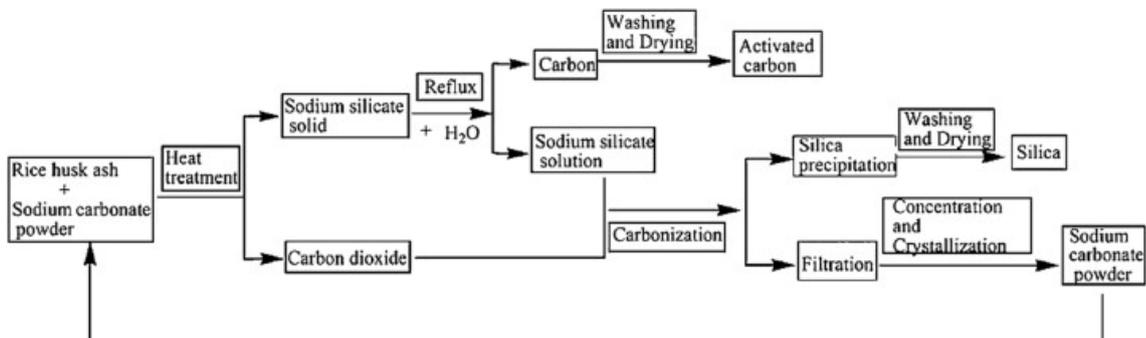


Fig.. 87. Schematic representation of the synthetic procedure(Chen, et, al., 2011)

2. 수집 해외 자료 목록

- © Ganvir, V., Das, K., Removal of fluoride from drinking water using aluminum hydroxide coated rice husk ash, *Journal of Hazardous Materials* 185(2-3): 1287-1294(2011).
- © Zain, M.F.M., Islam, M.N., Mahmud, F., Jamil, M., Production of rice husk ash for use in concrete as a supplementary cementitious material, *Construction and Building Materials* 25(2): 798-805(2011)
- © Memon, S.A., Shaikh, M.A., Akbar, H., Utilization of Rice Husk Ash as viscosity modifying agent in Self Compacting Concrete, *Construction and Building Materials* 25(2): 1044-1048(2011)
- © Safiuddin, M.D., West, J.S., Soudki, K.A., Flowing ability of the mortars formulated from self-compacting concretes incorporating rice husk ash, *Construction and Building Materials* 25(2): 973-978(2011)
- © Zerbino, R., Giaccio, G., Isaia, C., Concrete incorporating rice-husk ash without processing, *Construction and Building Materials* 25(1): 371-378(2011)
- © Markovska, I.G., Bogdanov, B., Nedelchev, N.M., Gurova, K.M., Zagorcheva, M.H., Lyubchev, L.A., Study on the Thermochemical and Kinetic Characteristics of Alkali Treated Rice Husk, *Journal of the Chinese Chemical Society* 57: 411-416(2010)
- © Chen, T., Zhu, Y., Wang, Z., Li, Y., Wang, L., Ding, L., Gao, X., Ma, Y., Guo, Y., Application studies of activated carbon derived from ricehusks produced by chemical-thermal process-A review, *Advances in Colloid and Interface Science* 163(1): 39-52(2011)

제 2 절 왕겨 유기물 활용 관련 연구

1. 해외 관련연구 요약

Abbas등은 Cellulosic biomass인 왕겨로부터 에탄올 생산을 위한 가능성을 평가하였으며 (Abbas, et, al., 2010) López등은 왕겨의 화학조성과 fermentable sugar를 조사하였다. 결과에 의하면 건조왕겨의 조성은 탄수화물은 59.2%(w/w), 셀룰로오스는 36.6%로 주를 이루며 전분 8.7%, Ash 19.6%, 리그닌이 15.5%로 구성되어있다. 160-210°C의 온도에서 묽은산가수분해 처리하여 fermentable sugar를 평가하였다. xylose로의 변환은 190°C의 최대온도로 도달할 때까지 꾸준히 증가하였으며(67.7%) 이상의 온도에서는 탈수반응에 의한 furfural과 HMF가 생성되어 당수율을 감소시킨다는 결과를 얻었다(López, et, al., 2010).

Megawati등은 당 생산을 위해 황산촉매를 사용한 왕겨 가수분해의 속도론에 관한 연구를 진행하였으며 생산된 당이 효모를 사용한 발효에 의해 에탄올로 변환될 수 있음을 확인하였다 (Megawati, et, al., 2011). 또한 Cunha-Pereira등은 새로운 효소 *Spathaspora arborariae*를 독립적으로 배양하거나 *Saccharomyces cerevisiae*와 공생 배양하여 왕겨로부터 에탄올 생산을 위한 효소가수분해의 가능성을 평가하였다(Cunha-Pereira, et, al., 2011).

Lopez등은 왕겨를 묽은산 가수분해 처리 후에 NaOH와 N-methylmorpholine- N-oxide (NMMO)로 탈리그닌화 처리하여 cellulase로 가수분해하였다. 가장 높은 효소의 변환성은 (84.6%) NMMO처리에 의해 얻어질 수 있었으나 직접적인 NMMO 전처리는 효소의 왕겨 가수분해능의 개선효과가 나타나지 않는다는 결과를 얻었으며(Lopez, et, al., 2011) Yang등은 xylooligosaccharide의 생산을 위한 발효기질로 사용되는 왕겨에 초음파의 적용에 따른 영향에 대해 연구하여 초음파 처리에 의해 hemicellulose수율은 1.4배 증가하며 80°C에서 300W/28kHz로 초음파조사처리 한 경우 처리시간이 24시간에서 1.5시간으로 크게 감소하며 초음파조사처리 한 왕겨는 CMCase, β -glucosidase, xylanase의 효소활성의 안정성과 활동을 증대시키는 결과를 얻었다.(Yang, et, al., 2012)

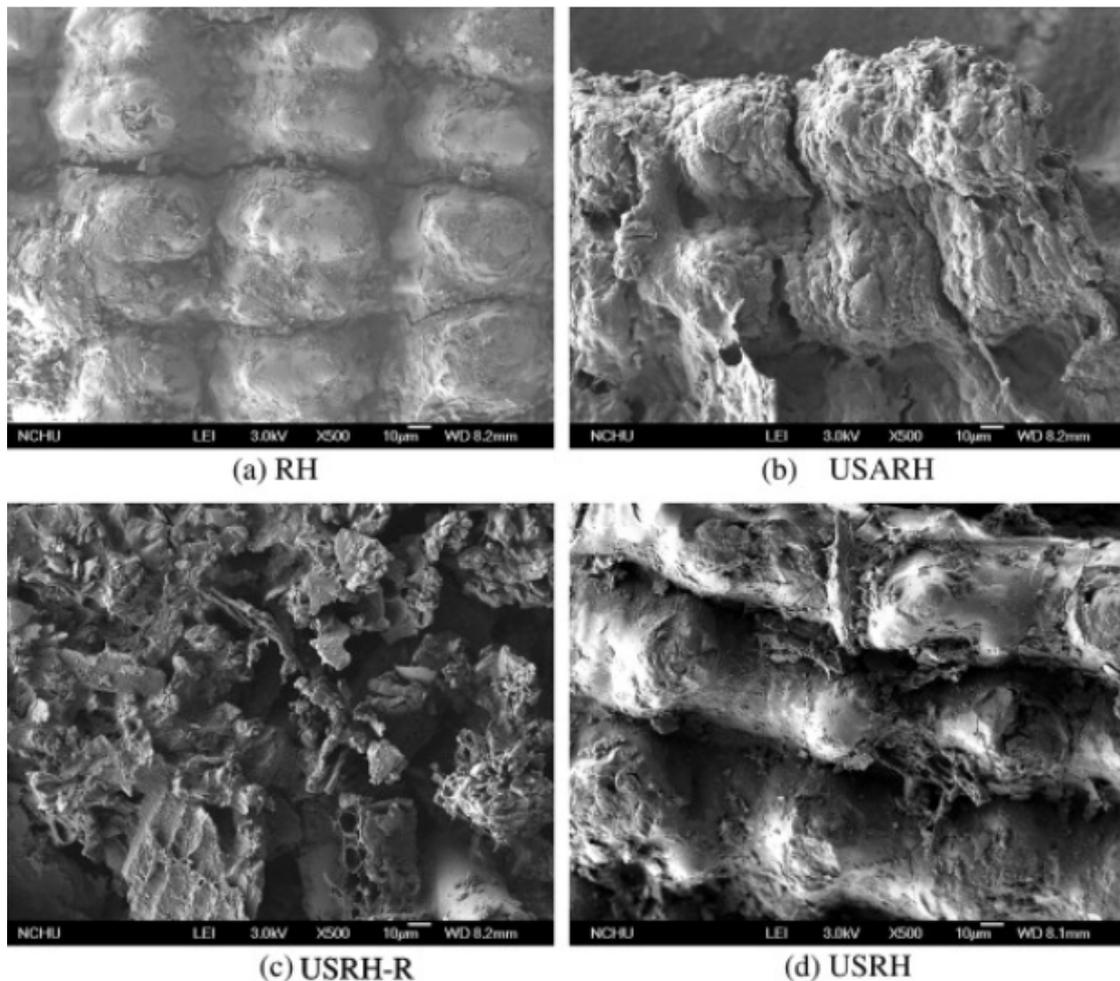


Fig. 88. FESEM pictures of rice hull with different pretreatment. (a) Untreated rice hull (RH); (b) rice hull treated with ultrasound + 12% NaOH (USARH); (c) upper precipitation of rice hull treated with ultrasound + RO water (USRH-R); (d) bottom precipitation of rice hull treated with ultrasound + RO water (USRH).(Yang, et, al., 2012)

Lynam등은 이온성 액체 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate (EMIM Ac), 1-hexyl-3-methylimidazolium chloride(HMIM Cl), 1-allyl-3-methylimidazolium chloride(AMIM Cl)를 사용하여 왕겨의 용해특성을 관찰하여 110℃에서 8시간의 EMIM Ac를 적용한 경우 왕겨의 리그닌이 완전히 제거되는 결과를 얻었다(Lynam, et, al., 2012).

Shicheng등은 환경 친화적이며 인체에 무해하고 오염이 없는 목재 방부제인 Xylan 방부제를 사탕수수, 왕겨, 옥수수대 등을 원료로 xylan을 추출하는 연구를 하여 알칼리농도 12%, 액비 10:1, 100℃에서 2시간의 최적의 알칼리 조건의 결과를 얻었다(Shicheng, et, al., 2011).

Zhang등은 왕겨로부터 D-xylose와 미세 실리카를 얻기 위한 연구를 하였으며 D-xylose를 얻기 위한 H₂ SO₄ 농도 4%(wt.%), 130℃, 왕겨(g)와 H₂ SO₄ (ml)의 비율 1:4, 2시간의 최적의 왕겨 가수분해조건을 도출하였으며 96.22%(wt.%)의 가수분해율의 결과를 얻었다.

71.63%(wt.%)의 정제 수율로 고순도의(98.5%, wt.%) D-xylose를 산 가수분해에 의해 얻을 수 있었으며 동시에 왕겨에 존재하는 금속산화물은 H_2SO_4 에 의해 제거된다. H_2SO_4 에 전처리한 잔류물은 750°C에서 15분간 연소시켜 순도 99.87%(wt.%)의 실리카를 얻을 수 있으며 직경 30 - 200nm와 비표면적 287.86m²/g의 미세 실리카 분말은 연마와 초음파처리 후에 얻어지는 결과를 얻었다.(Zhang, et. al., 2010)

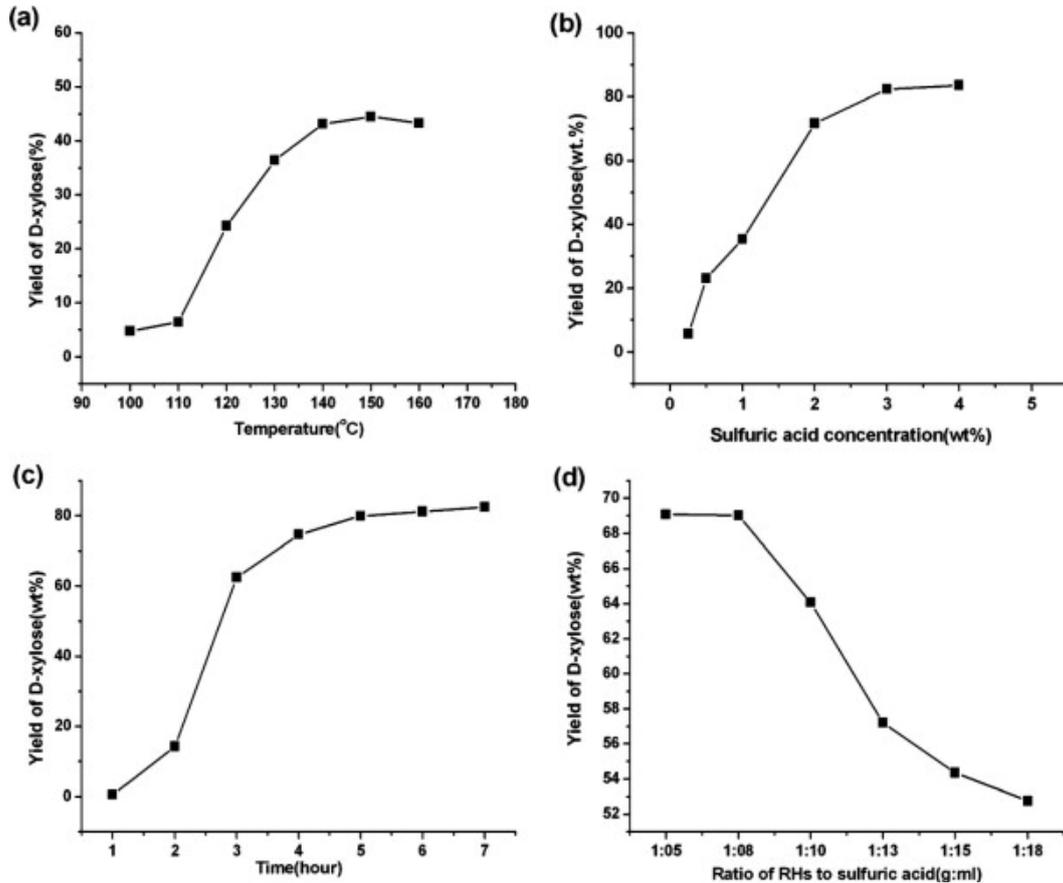


Fig. 89. Effects of (a) temperature; (b) H_2SO_4 concentration; (c) time; and (d) ratio on the yields of D-xylose.(Zhang, et. al., 2010)

Li등은 왕겨를 xylose, 활성탄, 실리카로의 종합적인 활용에 관해 연구하였다. 왕겨로부터 xylose의 생산을 위한 xylan은 3.6%(wt.%)의 H_2SO_4 농도, 100°C, 왕겨(g)와 H_2SO_4 (ml)의 비율은 1:5, 반응시간 3시간의 가수분해조건으로 진행되었다. xylan의 가수분해율은 95.6%에 달했으며 잔류물은 1763m²/g의 BET 표면적을 가지는 활성탄으로 사용되었다. 생성된 활성탄은 xylose 용액을 정화시키는 흡착능력을 나타내었으며 흡착한 활성탄은 30nm의 실리카를 제조하기위해 연소시킨다(Li, et, al., 2011). Ma등도 왕겨의 가수분해와 전처리를 통해 얻어지는 산물인 글루코오스, 실리카, crystalline sodium sulfate($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$)의 통합적인 활용에 관한 연구를 진행하였다. 최적의 가수분해 조건은 50°C에서 72%(wt.%) H_2SO_4 를 H_2SO_4 (mL)와 왕겨(g)를 10:1의 액비로 5분간 처리하여 45.6%(wt.%)의 글루코오스의 수율을 얻었

으며 SEM과 XRD를 이용하여 50nm 이하의 실리카 파우더와 crystalline sodium sulfate를 관찰하였다.(Ma, et, al., 2011)

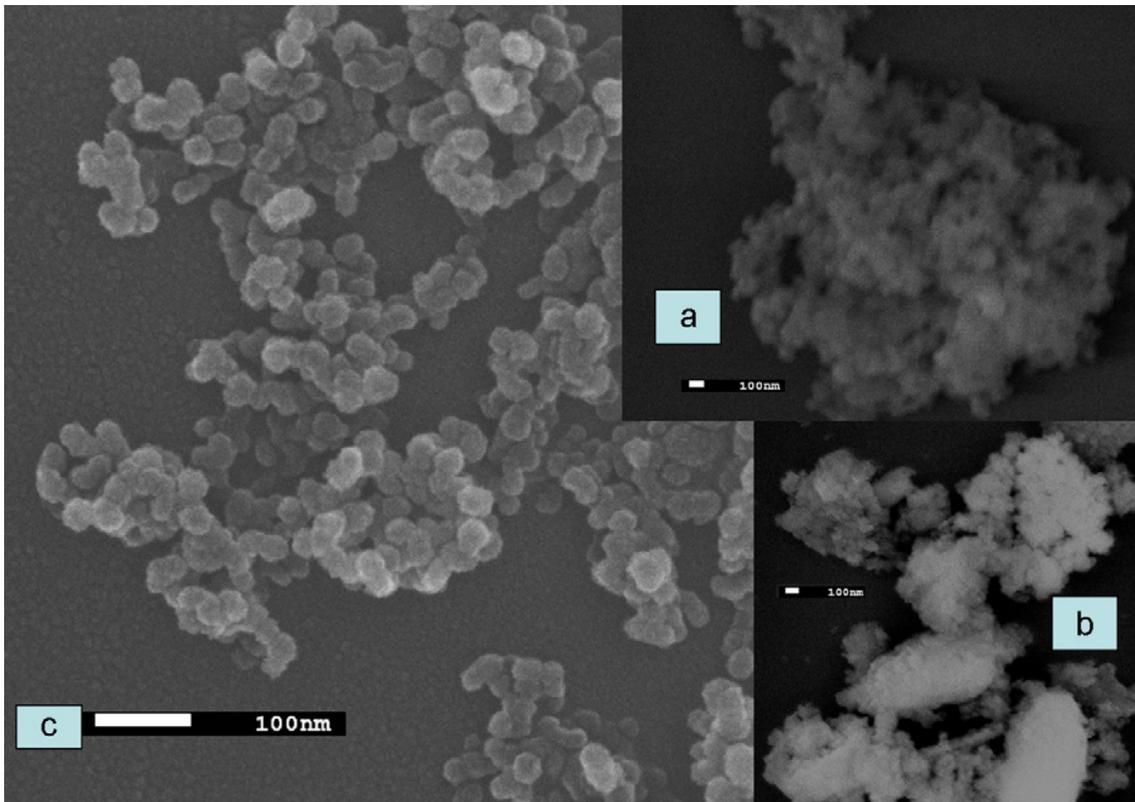


Fig. 90. SEM images of SiO₂ from (a) acid, (b) alkaline hydrolysis residua and (c) neutralization product.(Ma, et, al., 2011)

Johar등은 왕겨로부터 cellulose fibre와 cellulose nanocrystal을 생산하기위한 연구를 하여 섬유는 알칼리처리(NaOH)와 표백 처리를 거쳐 생산하였으며 섬유를 황산으로 가수분해 처리하여 Nanocrystal을 생산하였다. SEM, TEM, FTIR, XRD, TGA를 사용하여 cellulose fibre와 cellulose nanocrystal의 특성을 관찰하였다.

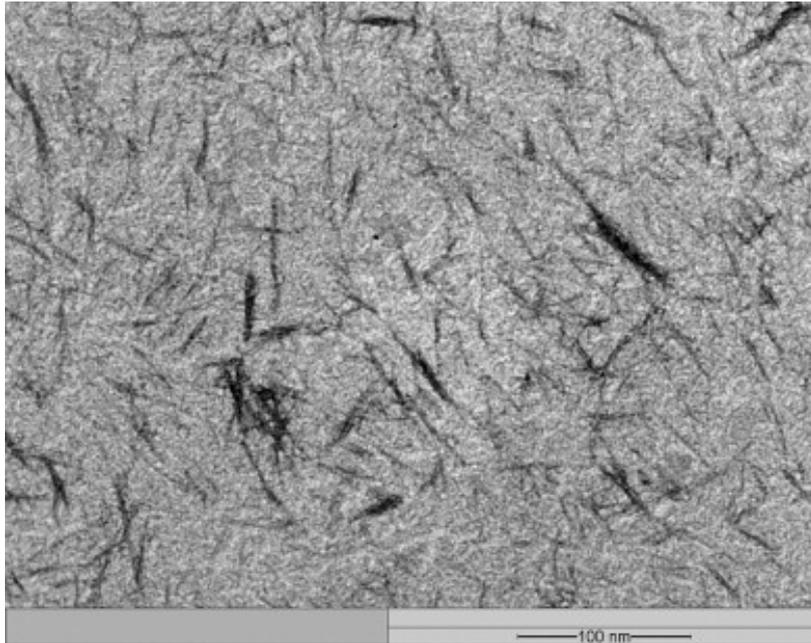


Fig. 91. Transmission electron micrograph from diluted suspension of cellulose nanocrystals extracted from ricehusk fibres.(Johar, et, al., 2012)

Adel등은 rice hull(RH)과 bean hull(BH)으로 microcrystalline cellulose(MCC)를 제조하여 그 특성을 관찰하였다. 염산과 황산으로 표백펄프를 가수분해 하여 제조된 MCC의 산의 종류에 따른 특성을 SEM, FTIR, TGA, XRD를 이용하여 commercial MCC와 비교하는 연구를 진행하였다(Adel, et, al., 2011).

Rosa등은 셀룰로오스의 추출과 표백을 위한 친환경적인 무염소 처리법으로 왕겨로부터 cellulose whisker의 분리에 관해 연구하였다. 연구는 왕겨의 펙틴, 큐틴 등의 추출성분들을 제거한 후에 hemicellulose와 리그닌을 제거하는 알칼리처리, 과산화수소와 tetraacetylenediamine(TEAD)를 사용한 두 단계의 표백공정, 펄프의 추가적인 탈리그닌화를 위해 아세트산과 질산을 사용하는 공정을 포함하며 얻어지는 셀룰로오스의 순도, 결정화도, 공정의 적합성 등을 평가하기위해 ATR-FTIR, SEM, TGA, MDSC, XRD을 이용하여 특성을 평가하였다. 또한 셀룰로오스를 황산가수분해 처리하여 얻은 whisker는 일반적인 긴 막대 형태를 나타내는 결과를 TEM과 AFM으로 관찰하였다.(Rosa, et, al., 2012)

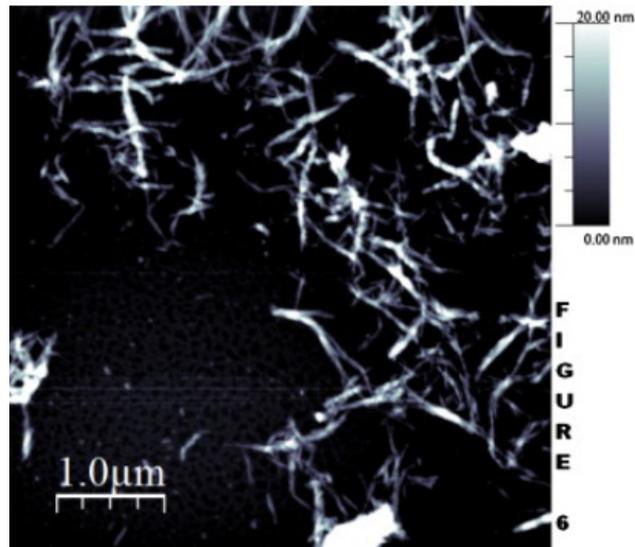


Fig. 92. AFM image of RH cellulose whiskers obtained after 60min of acid hydrolysis.(Rosa, et,al., 2012)

2. 수집 해외 자료 목록

© Abbas, A., Ansumali, S., Global Potential of Rice Husk as a Renewable Feedstock for Ethanol Biofuel Production, *BioEnergy Research* 3(4): 328-334(2010)

© López, Y., Garcia, A., Karimi, K., Taherzadeh, M.J., Martin C., Chemical characterisation and dilute-acid hydrolysis of rice hulls from an artisan mill, *BioResources* 5(4): 2268-2277(2010)

© Megawati., Sediawan, W.B., Sulisty, H., Hidayat, M., Kinetics of sequential reaction of hydrolysis and sugar degradation of rice husk in ethanol production: Effect of catalyst concentration, *Bioresource Technology* 102(2): 2062-2067(2011)

© Cunha-Pereira, F.da., Hickert, L.R., Sehnem, N.T., Souza-Cruz, P.B.de., Rosa, C.A., Ayub, M.A.Z., Conversion of sugars present in ricehull hydrolysates into ethanol by *Spathaspora arborariae*, *Saccharomyces cerevisiae*, and their co-fermentations, *Bioresource Technology* 102(5): 4218-4225(2011)

© Lopez, Y., Karimi, K., Taherzadeh, M.J., Martin, C., Processing of Artisan rice hulls by combining diluce-acid hydrolysis, alkaline delignification, NMMO treatment and enzymatic

hydrolysis, *Science & Technology of Biomasses: Advances and Challenges*, 5(8):373–376(2011)

© Yang, C.Y., Sheiha, I.C., Fang, T.J., Fermentation of rice hull by *Aspergillus japonicus* under ultrasonic pretreatment, *Ultrasonics Sonochemistry* 19(3): 687–691(2012)

© Lynam, J.G., Reza, M.T., Vasquez, V.R, Coronella, C.J., Pretreatment of rice hulls by ionic liquid dissolution, *Bioresource Technology* 114: 629–636(2012)

© Shicheng, Z., Yazhe, J., Jiuyin, P., Chuan, S., Study on the Process of Extracting Xylan, *Advanced Materials Research* 183–185: 1952–1955(2011)

© Zhang, H., Zhao, X., Ding, X., Lei, H., Chen, X., An, D., Li, Y., Wang, Z., A study on the consecutive preparation of d-xylose and pure superfine silica from rice husk, *Bioresource Technology* 101(4): 1263–1267(2010)

© Li, Y., Ding, X., Guo, Y., Rong, C., Wang, L., Qu, Y., Ma, X., Wang, Z., A new method of comprehensive utilization of ricehusk, *Journal of Hazardous Materials* 186(2–3): 2151–2156(2011)

© Ma, Y., Zhao, X., Zhang, H., Wang, Z., Comprehensive utilization of the hydrolyzed productions from rice hull, *Industrial Crops and Products* 33: 403–408(2011)

© Johar, N., Ahmad, I., Dufresne, A., Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from ricehusk, *Industrial Crops and Products* 37(1): 93–99(2012)

© Adel, A.m., El-Wahab, Z.H.A., Ibrahim, A.A., Al-Shemy, M.T., Characterization of microcrystalline cellulose prepared from lignocellulosic materials. Part II: Physicochemical properties, *Carbohydrate Polymers* 83: 676–687(2011)

© Rosa, S.M.L., Rehman, N., de Miranda, M.I.G., Nachtigall, S.M.B., Bica, C.I.D., Chlorine-free extraction of cellulose from rice husk and whisker isolation, *Carbohydrate Polymers* 87(2): 1131–1138(2012)

제 3 절 왕겨활용 관련 기타연구

1. 해외 관련연구 요약

Lim등은 쌀 산업의 부산물인 왕겨와 벃짚의 재생가능 에너지 자원으로써의 활용에 대하여 전처리방법, 변환기술, 동향 등을 조사한 연구결과를 발표하였다.(Lim, et, al., 2012)

표. 57. Production quantity of paddy, rice straw and rice husk(Lim, et, al., 2012)

| Regions | Harvested quantity (million tons) | Estimated rice straw ^a (million tons) | Estimated rice husk ^b (million tons) |
|------------|-----------------------------------|--|---|
| Africa | 24.51 | 24.51 | 4.90 |
| Americas | 38.10 | 38.10 | 7.62 |
| Asia | 618.24 | 618.24 | 123.65 |
| China | 196.68 | | |
| India | 133.70 | | |
| Indonesia | 64.40 | | |
| Bangladesh | 47.72 | | |
| Vietnam | 38.90 | | |
| Europe | 4.10 | 4.10 | 0.82 |
| Oceania | 0.29 | 0.29 | 0.06 |
| World | 685.24 | 685.24 | 137.05 |

^a With residue ratio of 1.

^b With residue ratio of 0.20.

Chunxia등은 왕겨분말(RHP)의 함량과 입자 사이즈에 따른 복합재료의 tensile strength, fracturing elongation ratio, flexural strength, flexural elastic modulus를 평가하였다. 245 μ m의 RHP를 혼합한 복합재료가 가장 우수한 기계적 특성을 나타내었으며 tensile strength와 fracturing elongation은 RHP의 함량이 증가할수록 감소하는 결과를 나타내었다.(Chunxia, et, al., 2011)

Isa등은 반응표면방법론을 이용하여 왕겨의 fixed-bed pyrolysis를 통한 바이오오일 수율의 최적화를 연구하였다. 반응표면방법론을 이용하여 열분해 온도 473.37 $^{\circ}$ C, 가열속도 100 $^{\circ}$ C/min, 입자사이즈 0.6mm, 유지시간 1min의 왕겨 열분해의 최적조건을 도출하였으며 48.10%의 계산된 바이오오일 수율과 비교하여 입증실험에서 48.30 - 47.80%의 바이오오일의 수율을 얻는 결과를 얻었다.(Isa, et, al., 2011)

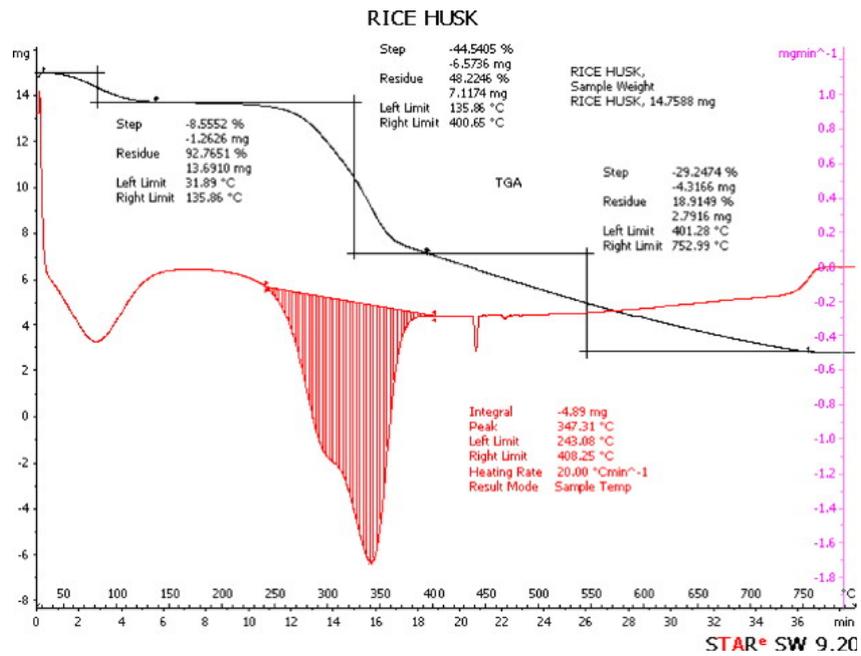


Fig. 93. TGA and DTG for ricehusk. (Isa, et, al., 2011)

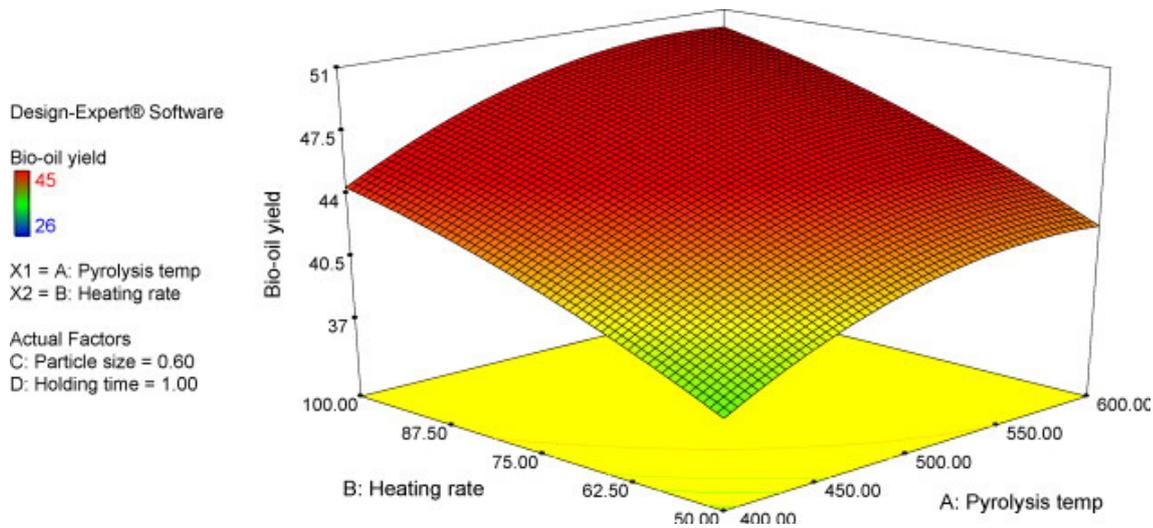


Fig. 94. An optimisation of bio-oil. (Isa, et, al., 2011)

2. 수집 해외 자료 목록

© Lim, J.S., Manan, Z.A., Alwi, S.R.W., Hashim, H., A review on utilisation of biomass from rice industry as a source of renewable energy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16(5): 3084-3094(2012)

© Chunxia, H.E., Junjun, L.I.U., Panfang, X.U.E., Hongyan, G.U., Study on Integrated Properties of PP Composites Filled with Rice Husks Powder, *Advanced Materials Research* 217-218: 347-352(2011)

© Isa, K.M., Daud, S., Hamidin, N., Ismail, K., Saad S.A., Kasim, F.H., Thermogravimetric analysis and the optimisation of bio-oil yield from fixed-bed pyrolysis of ricehusk using response surface methodology(RSM), *Industrial Crops and Products* 33(2): 481-487(2011)

제 4 절 왕겨특성 및 실리카 흡수기작 관련

1. 해외 관련연구 요약

식물에서의 규소의 역할은 외부로부터의 스트레스로부터 식물을 보호하는 기능을 하는 것으로 알려져 있는데 (Cell. Mol. Life Sci. 65, 2008, 3049-3057) 특히 식물이 과도한 스트레스 환경 속에서 성장하는 경우 식물체의 규소의 중요성은 더욱 커지게 된다. 왕겨에서의 규소는 아래의 그림과 같이 물리적인 장벽으로써 작용하는데 수용성 실리카가 병충해 등의 감염에 있어서 저항성 조절 인자로서 작용하게 된다.

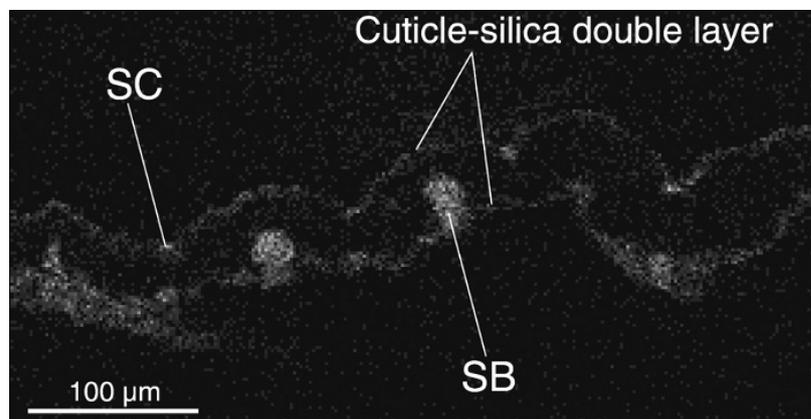


Fig. 95. 왕겨의 실리카 분포 모습

일반적인 식물의 경우, 식물뿌리에 있어서 규소의 함량은 최소 0.1%에서 최대 10%까지 식물 종에 따라 다르게 나타나는데, 식물 뿌리는 규소를 규산(silicic acid, $\text{Si}(\text{OH})_4$)의 형태로 흡수하며, 이 규산은 pH가 9 이하인범위에서 전하를 띄지 않는 단분자 형태로 존재함. 그리고 규소는 운반체가 매개체의 역할을 하는 것뿐만 아니라 규소의 확산 과정 모두 규소의 라디칼(radical)이 이동하는 것으로 알려져 있다.

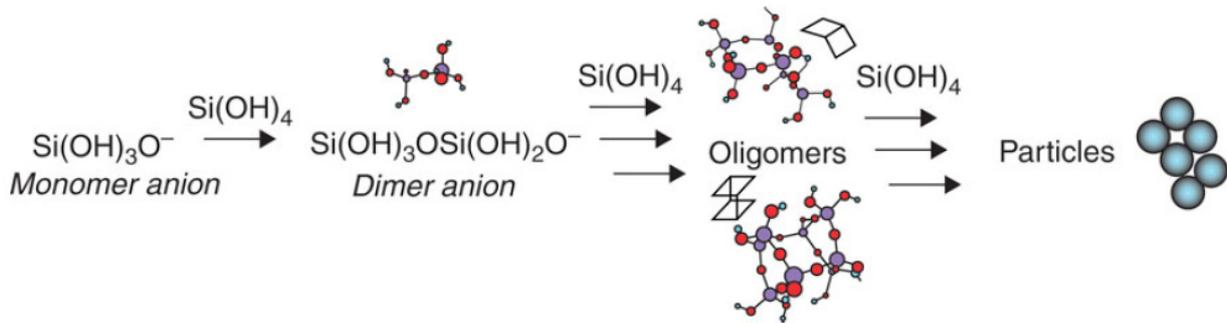


Fig. 96. 식물체에서 규산화합물의 증발농축과 중합과정을 통한 실리카 입자의 생성 (출처: HEATHER A. CURRIE and CAROLE C. PERRY, *Silica in Plants: Biological, Biochemical and Chemical Studies*, *Annals of Botany* 100: 1383 - 1389, 2007)

벼가 토양으로부터 흡수하는 규산화합물은 석영이나 장석 같은 규소계 무기물이 풍화작용 등으로 물에 녹아 수용성 규산화합물로 흡수에 존재하는 물질로서 pH 2~9 사이의 규산(monosilicic acid) 혹은 규산염(silicate) 형태로 흡수되게 된다. 이렇게 흡수된 규산화합물은 벼의 뿌리, 줄기, 잎, 이삭 등의 세포벽, 세포간극 및 세포속에 규소체 형태로 자리를 잡고, 특히 겉표면까지 도달한 경우 증발농축과 중합과정을 거쳐 유기물-실리카 막을 만들게 되는 것으로 보고되어 있다. (Jose James, M Sumbba Rao, *J of Scientific & Industrial Research*, 51(50): 383-393, 1992)

벼의 실리콘 축적에 관한 경로는 우선 뿌리에서 규산의 형태로써 실리콘이 유입되며 런 이후에 실리콘이 짝으로 자리를 이동하며 마침내 세포벽에 침전하게 되는데, 이는 amorphous 형태의 수화된 고분자 물질로써 나타나는 것으로 생각되고 있다.

Ma 등은 벼의 실리콘 축적과 관련된 mutant의 종류를 밝힘으로써 transporter의 정확한 기능을 알아내었다. 그 중 하나가 low silicon rice1(*lsi1*) 로서 이 돌연변이는 짝에 실리콘이 축적되도록 하게 된다.

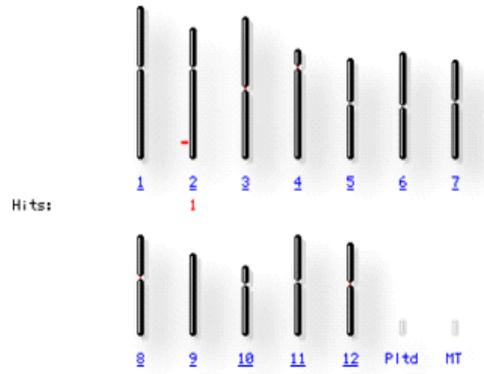


Fig. 97. low silicon rice(*lsi1*) 유전자 지도

*Lsi1*의 발현여부와 위치를 나타낸 그림이 다음 그림 13에 잘 나타나 있음.

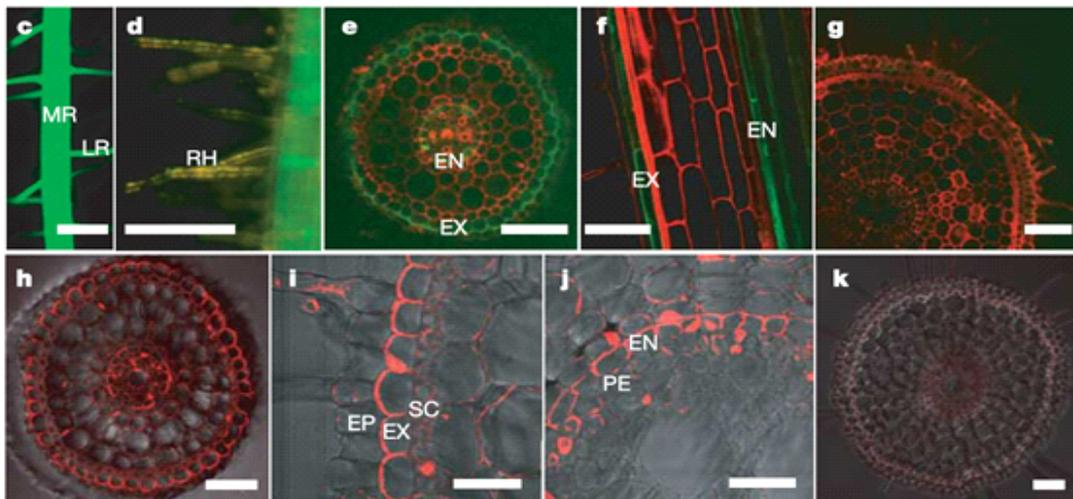
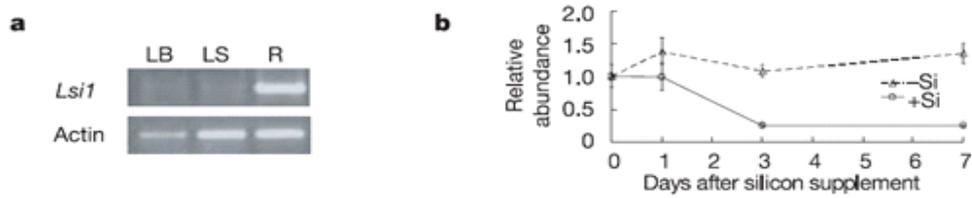


Fig. 98. *Lsi1*의 식물내 분포

이러한 *Lsi1*의 확인은 유전으로 뿌리의 실리콘 유입 능력을 변형시킴으로써 식물체내의 실리콘 축적량의 조절과 다양한 스트레스에 저항할 수 있는 식물을 생산할 수 있는 전략을 만드는 데 중요한 역할을 할 것으로 판단된다.

제 7 장 참고문헌

1. Ahn, B-K., Park, N-H., Changes in the characteristics of the molded rice hull rice straw packaging material manufactured by different mixing ratios, *J. of Korea TAPPI*, 27(2): 55-62 (1995).
2. Anvar U. Buranov, G. Mazza, Lignin in straw of herbaceous crops, *Industrial crops and products* 28: 237 - 259 (2008).
3. Banerjee, S., Senb, R., Pandeya, R.A., Chakrabartia, T., Satputea, D., Giri, B.S., Mudlia, S., Evaluation of wet air oxidation as a pretreatment strategy for bioethanol production from ricehusk and process optimization, *Biomass and Bioenergy* 33(12): 1680 - 1686 (2009).
4. Bellar, T. A., Lichtenberg, J. J. and Kroner, R. C., The Occurrence of Organohalides in Chlorinated Drinking Water, *J. of AWWA*, 66: 703-706 (1974).
5. Bhatnagar, A., Sain, M., Processing of cellulose Nanofiber-reinforced Composites, *Journal of Reinforced plastics and composites* 24(12): 1259-1268 (2005).
6. Chandrasekhar, S., Satyanarayana, K.G., Pramada, P.N., Raghavan, P., Gupta, T.N., Review Processing, properties and applications of reactive silica from rice husk—an overview, *Journal of Materials Science* 38: 3159 - 3168 (2003).
7. Christov, L.P., Akhtar, M., Prior, B.A., The potential of biosulfite pulping in dissolving pulp production, *Enzyme and Microbial technology* 23(1): 70-74 (1998).
8. Costa, H. M. D.; Visconte, L. L. Y.; Nunes, R. C. R.; Furtado, C. R. G., The effect of coupling agent and chemical treatment on rice husk ash-filled natural rubber composites. *J. Appl. Polym. Sci.* 76, 1019(2000).
9. Currie, H.A., Perry, C.C., Silica in Plants: Biological, Biochemical and Chemical Studies, *Annals of Botany* 100: 1383 - 1389 (2007).
10. Das, K., Ray, D., Bandyopadhyay, N.R., Tony Ghosh., Mohanty, A.K., Misra, M., A study of the mechanical, thermal and morphological properties of microcrystalline cellulose particles prepared from cotton slivers using different acid concentrations, *Journal of cellulose*, 16: 783-793 (2009).
11. Fuad, M. Y. A., Mustafah, J., Mansor, M. S., Ishak, Z. A.M., Omar, A. K. M., Thermal properties of polypropylene/rice husk ash composites. *Polym. Int.*, 38(33) (1995).
12. Habibi, Y., Dufresne, A., Highly Filled Bionanocomposites from functionalized polysaccharide nanocrystals. *Journal of Biomacromolecules* 9: 1974-1980 (2008).
13. Hamdan, H., Muhid, M. N. M., Endud, S., Listiorini, E., Ramli, Z., Si MAS NMR, XRD and FESEM studies of rice husk silica for the synthesis of zeolites, *J. Non-Cryst.*

Solids, 211(126) (1997).

14. He, J., Cui, S., Wang, S.-Y., Preparation and crystalline analysis of high-grade bamboo dissolving pulp for cellulose acetate, *J. of Applied Polymer Science*, 107(2):1029 - 1038 (2008).
15. Henriksson, G., Christiernin, M., Agnemo, R., Monocomponent endoglucanase treatment increases the reactivity of softwood sulphite dissolving pulp, *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 32(5): 211-214 (2005).
16. Hunt, L.P., Dismukes, J.P., Amick, J.A., Rice hulls as a raw material for producing silicon *J. Electrochem. Soc.*, 131(7) (1984).
17. Ismail, H., Ishiaku, U.S., Arinab, A. R., Ishak, Z., The effect of rice husk ash as a filler for epoxidized natural rubber compounds. *Int. J. Polym. Mater.* 36(39) (1997).
18. *International Journal of Food Science and Technology*, 37: 849-868 (2002)
19. James, J., Rao, M.S., *J of Scientific & Industrial Research*, 51(50): 383-393 (1992).
20. Jeong, H.D., Yoon, C.R., Lee, J.H., Bang, D.S., Preparation and Characterization of cellulose Nano whiskers Extracted from Microcrystalline cellulose by acid hydrolysis, *Journal of Elastomers and composites*, 45(1): 51-57 (2010).
21. Kempf et al., Delignification and bleaching of a lignocellulosic pulp slurry with ozone., United states patent and trademark office, 4080249 (1978)
22. Kim, H.H., Lee, J.M., Chung, M.K., Preparation of activated carbons from rice hull by NaOH and KOH activation, *J. Koran Ind. Eng. Chem*, 14(4): 381-385 (2003).
23. Kim, K.J., Eom, T.J., Chemical Characteristics of Ozone Treated Pine Wood Meal., *Journal of Korea TAPPI* 43(1): 23-28 (2011).
24. Kim, Y.J., Kang, Y.K., Ryou, Y.S., Kang, G.C., Paek, Y., Gasification characteristics of rice husks in batch operation, *J. of Biosystems Eng.* 33(4): 248-252 (2008).
25. Lee, B-H., Kim, H-S., Choi, S-W., and Kim, H-J., Improvement of interfacial adhesion for surface treated rice husk flour-filled polypropylene bio-composites, *Mokchae Konghak* 34(3): 38-45 (2006).
26. Lee, H-H., Han K-S., Study on the optimum pre-treatment condition for manufacture of rice hull board, *Mokchae Konghak* 28(3): 9-13 (2000).
27. Lee, J-Y., Lee, E-K., Sung, Y.J., Kim, C-H., Choi, J-S., Kim, B-H., Lim, G-B., i Kim, D-M., Application of new powdered additives to paperboard using peanut husk and garlic stem, *J. Korea TAPPI* 43(4): 1-81 (2011).
28. Lee, M.W., Park, J.S., Park, D.H., Seo, Y.B., Comparison of cellulose DP measurements using the CED (Cupriethylene diamine) and NMMO (N-methylmorpholine-N-oxide), *Journal of Korea TAPPI* 42(5): 62-65(2010).

29. Lee, Y.J., Jung, W.K., Sung, Y.J., Investigation of the Effects of Environment Friendly Digestion Process on the Rice Hull. 한국펄프·종이공학회 춘계학술발표논문집 335-343 (2011)
30. Lu, Y., Weng, L., Cao, X., Morphological, thermal and mechanical properties of ramie crystallites-reinforced plasticized starch biocomposites. Journal of Carbohydrate Polymers, 63 : 198-204 (2006).
31. Ma, J.F., Tamai, K., Yamaji, N., Mitani, N., Konishi, S., Katsuhara, M., Ishiguro, M., Murata, Y., Yano, M., A silicon transporter in rice, Nature 440: 688-691 (2006).
32. Montanéa, D., Farriola, X., Salvadóa, J., Jollezb, P., Chornetb, E., Fractionation of Wheat Straw by Steam-Explosion Pretreatment and Alkali Delignification. Cellulose Pulp and Byproducts from Hemicellulose and Lignin, Journal of Wood Chemistry and Technology 18(2): 171-191 (1998).
33. Nayak, B. B., Mohanty, B. C., Singh, S. K., Synthesis of silicon carbide from rice husk in a dc arc plasma reactor. J. Am. Ceram. Soc. 79: 1197 (1996).
34. Paik, K-H., Kim, D.H., Kang, C-H., Alkaline Sulfite Pulping with the addition of anthraquinone and methanol(III), Journal of Korea TAPPI, 27(1): 23-31 (1995).
35. Park, B.-D. et al., Characterization of anatomical features and silica distribution in rice husk using microscopic and micro-analytical techniques Biomass and Bioenergy, 25: 319 - 327 (2003).
36. Park, B-D., Wi, S.G., Lee, K.H., Singh, A.P., Yoon, T-H., and Kim, Y.S., Characterization of anatomical features and silica distribution in rice husk using microscopic and micro-analytical techniques, Biomass and Bioenergy, 25 : 319-327 (2003).
37. Park, M.S., Ahn, J.D., Ro, B.O., The Effect on the pH in ozonation of ammonia with Br catalysis, Korean J.Sanitation, 19(1): 1-7 (2004).
38. Park, S.J., Kim, M.H., and Shin, H.M., Chemical compositions and thermal characteristics of rice husk and rice husk ash in Korea, J. of Biosystems Eng. 30(4): 235-241 (2005).
39. Reddy, N., Yang, Y., Biofibers from agricultural byproducts for industrial applications, Trends in Biotechnology 23(1): 22 - 27(2005).
40. Roncero, M.B., Torres, A.L., Colom, J.F., Vidal.T., TCF bleaching of wheat straw pulp using ozone and xylanase. part A: paper quality assessment., Journal of Bioresource Technology 87: 305-314 (2003).
41. Rousua, P., Rousub, P., Anttilab, J., Sustainable pulp production from agricultural waste, Resources, Conservation and Recycling, 35(1): 85 - 103 (2002).

42. Saha, B.C., Iten, L.B., Cotta, M.A., Wu, Y.V., Dilute Acid Pretreatment, Enzymatic Saccharification, and Fermentation of Rice Hulls to Ethanol, *Biotechnology Progress*, 21(3): 816 - 822 (2005).
43. Samir, A.S.A.S., Fannie Alloin, F., Dufresne, A., Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field, *Biomacromolecules*, 6(2): 612 - 626 (2005).
44. Segal, L., Creely, J.J., Martin Jr, A.E., Conrad, C.M., An empirical method for estimating for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer, *Text. Res. J.*, 786-794(1959)
45. Shengying Jin, Hongzhang Chen, Structural properties and enzymatic hydrolysis of rice straw, *Process Biochemistry* (41): 1261 - 1264. (2003)
46. Sun, L., Gong, K., Silicon-based materials from rice husks and their applications, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40: 5861-5877 (2001).
47. Sung, Y.J., Lee, Y.J., Shin, S.J., et al., Study of preparation and Characterization of Microcrystalline cellulose from *Miscanthus sinensis*. *Journal of Korea TAPPI* 42(4): 56-63 (2010)
48. Sung, Y.J., Shin, S.J., Oh M-T., Chemical Composition of Rice Hull and Morphological Properties of Rice Hull Fibers, *Journal of Korea TAPPI* 41(3): 22-28 (2009).
49. Tang, L.-C., Hon, D. N.-S., Evaluation of Microcrystalline Cellulose. 1. Changes in Ultrastructural Characteristics During Preliminary Acid Hydrolysis., *Journal of Applied Polymer Science*, (59): 483-488 (1996).
50. Wei, G.Y., Gao, W., Jin, I.H., Yoo, S-Y., Lee, J.H., Chung, C-H., Lee, J-W., Pretreatment and saccharification of rice hulls for the production of fermentable sugars, *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 14(6): 828-834 (2009).
51. Yang, J-K., Lim, B-K., Lee, J.Y., Conversion of woody biomass for utilization(I), *Journal of Korea Tappi* 29(3): 51-59(1997)
52. Yu, Q. J., Sawayama, K., Sugita, S., Shoya, M., Isojima, Y., The reaction between rice husk ash and Ca(OH)₂ solution and the nature of its product. *Cem. Concr. Res.*, 29(37) (1999).
53. Yun, Y-K, Kim, T-Y., Yeon I-J, Joung, Y-D., Jeong, N-H., Nam, K-D., A study on the carbonization and removing ash from rice shell, *J. of Ind. Sci. and Tech. Institute* 11(2): 25-30 (1997).
54. Zhang, M. H.; Lastra, R.; Malhotra, V. M., Rice-husk ash paste and concrete: Some aspects of hydration and the microstructure of the interfacial zone between the aggregate and paste. *Cem. Concr. Res.*, 26: 963 (1996).

55. 그린에너지 전략로드맵 2011 태양광, 한국에너지기술평가원 (2011).
56. 김무성, 강석민, 조영득, 채경훈, 탄화규소 단결정 박막 성장 기술, 세라미스트, 13(6): 35-53. 2010
57. 김용진, 윤정준, 김상현, 신명교, 김경수, 해양바이오 에너지, BT Newsm 16(1) :6-33 (2009).
58. 농산물 활용 신기능 천연물 소재 탐색 및 이용기술, 과학기술처, (1995).
59. 농어촌진흥공사, 왕겨재를 이용한 고내구성 프리캐스트 제품화 연구, (1999).
60. 박승제, 김명호, 신현명, 왕겨 및 왕겨재의 화학적 조성 성분과 열적특성, J of Biosystems Eng., 30(4): 235-241 (2005).
61. 손병문, 세계 폴리실리콘 수급전망, 한국석유화학공업협회 협회지, (2011).
62. 엄정혜, 임광영, 김영옥, 탄화규소계 소재의 기술동향 2, 세라미스트, 10(4): 12~17 (2007).
63. 원자로 부품용 SiC Whisker 제조기술 개발, 한국에너지연구소, (1990).
64. 윤경병, 제올라이트, 물리학과 첨단기술, (2004).
65. 임기표, Chemical Fundamentals of Wood Pulping, Papermaking and Environmental Protection., 160, 전남대학교 출판부, (2003).
66. 조현정, 윤병호, 전양, 이학래, Pulp & paper technology., 선진문화사 179-180 (1995).
67. 태양광산업 경쟁력 조사, 지식경제부, (2009)
68. 한국산업규격, 펄프-카파값 측정, KS M ISO 302 (2007).
69. 한국산업규격, 펄프-큐프리에틸렌디아민(CED) 용액 내의 한계 점도수 측정, KS M ISO 5351 (2006).