

GOVP1200106213

634.9
L2932

최 종
연구보고서

저이용·미이용 폐목질계자원의
고부가 자원화 기술개발 연구

High-Value Added New Products
from Waste Wood Materials

연구기관
고려대학교
(충북대학교)

농림부



최 종 보 고 서

1998년도 농림기술개발사업에 의하여 완료한 저이용·미이용 폐목질계자원의 고부가 자원화 기술개발 연구에 관한 연구의 최종보고서를 별첨과 같이 제출합니다.

첨부 : 1. 최종보고서 10부

2. 최종보고서 디스켓 1매

2000. 10. .

주관연구기관 : 고려대학교

총괄연구책임자 : 백기현



주관연구기관장 : 고려대학교 총장

농 립 부 장 관 귀 하

제 출 문

농림부 장관 귀하

본 보고서를 “저이용·미이용 폐목질계자원의 고부가 자원화 기술개발 연구”
과제의 최종보고서로 제출합니다.

2000. 10. .

주관연구기관명 : 고려 대학교

총괄연구책임자 : 백기현

연 구 원 : 김진성

협동연구기관명 : 충북 대학교

협동연구책임자 : 김병로

연 구 원 : 민두식

협동연구기관명 : 충북 대학교

협동연구책임자 : 조남석

연 구 원 : 박종문

요 약 문

I. 제 목

저이용·미이용 폐목질계자원의 고부가 자원화 기술개발 연구

II. 연구개발의 목적 및 중요성

저이용·미이용 폐목질계자원의 효율적 이용은 목재공업 분야에 초미의 관심사가 되고 있으며 임업 분야 전체의 도약을 위해서는 반드시 해결해야 할 큰 과제이다. 우리나라의 경우 간벌재를 포함한 소경목 및 폐목질계 자원이 여러 가지 이유로 인하여 효율적으로 이용되지 못하고 있는 실정이다. 이러한 자원들을 효율적으로 이용하는 방법들을 제시하는 것은 임산관련 공업의 원료난 해소, 산림자원의 보호, 및 환경과피 억제면에서 매우 중요하다고 본다.

이러한 상황을 인식한 여러 연구소와 연구가들은 목재 폐기물의 재이용에 대한 많은 연구들을 기울이고 있다. 국내에서도 소경재를 이용한 칼라무늬목 생산, 폐지의 멀칭제 개발, 농산물 특산 목공업품개발, 임지폐잔재와 폐타이어 복합 판상제품 개발, 목질계 생활 폐기물을 이용한 건축자재 개발, 침엽수 수피의 공해방지용 수피 처리기술, 액화목재의 기능소재개발 및 폐지의 비료화가 농특과제로 채택되어 이미 연구되고 있다. 그러나 이들 주제는 대부분의 목재의 물리적 가공에 치중하여 연구되고 있으며 화학적인 방법에 의한 목질계자원의 이용은 빈약한 실정이다. 그러므로 본 연구팀은 저이용·미이용 폐목질자원을 화학적인 방법에 의해 재 이용하고자 하는 아이디어를 구체화 시키고자 본 연구를 시도하였다.

III. 연구개발 내용 및 범위

1. 신문 폐지로부터 화학 조성분 분리 및 이용

- 1) Organosolv 방법에 의한 신문폐지의 조성분 분리
- 2) 펄프 (셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스), 당, 및 리그닌 분리
- 3) 단리된 리그닌으로부터 리그노설포네이트 생산
- 4) 탄화물의 경제성 분석

2. 미이용 목질 폐잔재의 탄화 이용 개발

- 1) 이물질 혼합 목질 폐잔재의 탄화
- 2) 탄화물의 기능 이용
- 3) 탄화물의 실제 이용

3. 저이용 목질계 재료를 이용한 고반응성 기질의 제조 및 고부가 신소재 연구개발

- 1) 목질계 시료의 전처리 기술확립 및 고반응성 기질의 제조 조건
- 2) 고반응성 기질의 제조 및 효소적 당화 특성
- 3) CM 처리 시료를 이용한 효소의 고정화

IV. 연구개발결과 및 활용에 대한 건의

1. 연구개발결과

1) 신문 폐지로부터 화학 조성분 분리 및 이용

본 연구는 유기용매로 신문폐지의 셀룰로오스, 당, 그리고 리그닌을 분리 이용하기 위하여 시도되었다. 유기용매에 의한 조성분 분리 최적조건, 셀룰로오스(펄프)의 표백과 천연펄프와의 혼합초지 시 특성, 리그닌과 당의 분리 및 정제 및 유기용매 리그닌과 시판 리그노설포네이트 간의 특성이 주로 연구되었다.

용매 종류(methanol, acetone)에 관계없이 황산 농도를 증가시킴에 따라 수율의 전반적인 감소가 나타났다. 황산 농도를 0.5% 이하로 첨가할 경우에는 0.1% 첨가

시와 수율에 큰 변화는 없었다. 그러나 황산농도 2.0%일 경우에는 셀룰로오스의 심각한 분해로 수율이 급격히 하락하였다. kappa no.는 methanol을 용매로 사용하였을 경우, 촉매량이 증가함에 따라 낮아지는 경향이 있었으나 acetone에서는 kappa no.가 오히려 상승하는 경우도 나타났다. 백색도는 methanol(175℃)을 용매로 사용할 경우에는 0.5%의 황산 농도에서 38.8% ISO로 가장 높았다. 또한 acetone(175℃)을 용매로 사용하면 황산 농도 1.0%에서 43.3% ISO의 백색도를 나타내었다.

용매로 methanol을 사용하였을 경우에는 methanol과 물의 비율이 70:30에서 수율, kappa no. 및 백색도가 가장 우수하였다. 한편 acetone을 용매로 사용하였을 경우에는 60:40 조건에서 고수율, 낮은 kappa no. 및 높은 백색도를 나타냈다

증해 시간이 증가함에 따라 수율이 감소하였다. 그러나 용매 농도가 낮을 경우 (50%)는 증해시간에 따라 수율에 큰 변화가 없었다. 이런 현상은 methanol과 acetone 증해시 동일하였다. methanol 증해 시 증해 시간의 연장으로 kappa no.가 감소하는 것이 뚜렷하였으나 acetone 80%에서는 오히려 kappa no.가 높은 경향이 나타났다. 백색도는 용매에 관계없이 증해 시간 60분 이상에서는 변화가 없었다.

증해온도가 증가함에 따라 수율이 전반적으로 하락하였다. methanol을 사용할 경우 증해 온도 증가로 kappa no.와 백색도가 감소하였다. 그러나 acetone을 용매로 사용하였을 때에는 증해온도의 증가에 따라 수율과 백색도가 감소하였나 kappa no.는 오히려 증가하였다.

펄프 생산 목적으로 acetone 증해는 적합하지 않으며 기존의 산가수분해에 의한 당당류 생산을 acetone 증해로 대체하는 것이 유리하다. 용매를 80/20, 황산 농도를 2.0%로, 175℃에서 60분간 증해시킬 경우 신문 폐지의 88.6%가 가수분해되었다. 한편 methanol 증해시 펄프 생산으로는 황산 농도 1.0%, 용매비 70/30, 190℃에서 60분간 증해가 적당하며 이 경우 수율은 75.3%, kappa no.는 61.9, 백색도는 35.6%

ISO였다.

ASAM 증해시에는 증해시간이 연장됨에 따라 수율은 거의 직선적으로 감소하였다. 증해시간 120분에서 60.0%의 수율을 나타내었다. kappa no.는 120분 까지 급격히 감소하고 그 이후에는 완만하게 감소하였다. 120분 증해시 kappa no.는 8.8로서 저농도 약품으로 표백가능한 펄프가 분리되었으며 이 경우 백색도는 61.5% ISO였다.

methanol 펄프, acetone 펄프를 다단 표백(EopDPD)을 함에 따라 Eop 단계에서 kappa no.의 감소는 각 30 포인트 그리고 D1단계에서는 40 - 45 포인트가 하락하였다. P단계에서는 리그닌 분해가 다시 완만해지며 D2단계에는 큰 변화가 없었다. EopDPD의 최종 표백단계에서는 methanol과 acetone 펄프 모두 동일한 kappa no.를 나타내었다. ASAM 펄프는 EopD 단계를 거치면서 거의 대부분의 리그닌이 분해 용출되었다. EopDPD 표백 후에 methanol 펄프는 백색도 66.1% ISO 그리고 acetone 펄프는 62.9% ISO를 나타내었다. ASAM 펄프는 EopDP에서 81.6% ISO를 나타내었다.

EopDPD 표백후에 methanol 펄프는 인장지수 $10.78 \text{ N} \cdot \text{m/g}$, 인열지수 $8.06 \text{ mNm}^2/\text{g}$, 파열지수 $1.29 \text{ Kpa} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ 를 나타내었다. 또한 acetone 펄프는 인장지수 $12.18 \text{ N} \cdot \text{m/g}$, 인열지수 $8.52 \text{ mNm}^2/\text{g}$, 파열지수 $1.43 \text{ Kpa} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ 를 보여주었다. 한편 ASAM 펄프는 인장지수의 경우 $18.0 \text{ N} \cdot \text{m/g}$ 로서 높은 강도를 나타내었다. 그 외 인열지수와 파열지수는 acetone이나 methanol 펄프 수준에 머물렀다.

천연펄프와 표백펄프를 7:3으로 혼합 초지함에 따라 ASAM 펄프는 백색도가 86.0% ISO로 증가되어 고급 백상지로 사용할 수 있으며, acetone과 methanol 펄프는 백색도가 70% ISO를 상회하여 중질지의 백색도를 유지하고 있었다. 혼합 전 acetone 펄프가 인장지수, 인열지수, 파열지수의 모든 강도에서 methanol 펄프보다 높게 나타났으나 천연 펄프를 혼합하여 초지함으로써 그 차이가 감소하였다. 천연

펄프와 ASAM 표백 펄프를 혼합하였을 경우 인장지수가 현저히 높으며 인열과 파열지수는 acetone과 methanol 펄프와 비슷한 수준이었다.

폐액으로부터 회수된粗당은 methanol 증해시 16.3%, acetone 증해시에는 14.4%, 그리고 ASAM에서는 8.5%였다. 이粗당을 양이온, 음이온 이온 수지와 활성탄으로 정제함에 따라 수율은 2.0-3.2%로 감소되었다. 정제된 당은 글루코오스가 65.9-70.2%, 만난이 6.7-9.8%, 그리고 자일로스가 19.2-21.7% 함유되어 있었다. acetone 증해폐액으로부터 회수된 당은 만노오스와 자일로스 함량이 다소 높았으며 글루코오스 함량이 다른 리그닌에 비하여 낮았다. 특히 유기 용매 펄핑 폐액으로부터는 상당수의 아라비노오스가 회수되었다. 회수된 유기용매 리그닌 양은 acetone 증해 시 3.24% 그리고 methanol 증해시 7.85로 낮았다. ASAM 리그닌은 16.3%로 높았는데 이것도 물에 대한 용해성이 높으므로 충분히 세척하기 전에 건조시킨 것이다. 완전히 세척하여 건조시키면 최초 량의 1/3정도만 회수되었다.

리그닌의 UV 스펙트라는 기존 리그닌과 마찬가지로 205nm와 280nm 근처에서 최대 흡수치를 나타내며, 230nm 및 310-350nm 부근에서는 약한 흡수를 나타낸다. 그러나 methanol 리그닌의 경우 205nm 보다 장파장 쪽으로 밀리면서 최대치가 나타났다. 또한 acetone 리그닌에서는 280nm의 피크가 평편하게 나타났다. ASAM-lignosulfonate와 시판 lignosulfonate의 피크는 정확하게 205nm와 280nm에서 최대 흡수치를 나타내었다. methanol과 acetone 증해시 유기 용매의 농도가 높으면 이들로부터 단리된 리그닌은 280nm에서 extinction coe.(각각 30.6ϵ , 27.9ϵ)가 높은 편이었고 유기 용매 첨가량이 적은 ASAM 리그닌의 extinction coe.값(16.7ϵ)은 낮았다. 시판 lignosulfonate(17.1ϵ)도 ASAM 단리 리그닌과 거의 비슷하게 낮은 extinction coe.값을 나타내었다.

파수 1710cm^{-1} 은 비공역 카보닐기에 귀속되는데 ASAM 리그닌과 lignosulfonate는 acetone 리그닌과 methanol 리그닌에 비하여 흡수강도가 높았다. 1200cm^{-1} 에서는 sulfonic acid group이 나타나는데 lignosulfonate의 경우 흡수가 분명하게 확장되었

다. 그외의 다른 흡수 band는 리그닌 간에 큰 차이가 없었다. 한편 1510cm^{-1} 를 기준으로 비교할 경우 시판 lignosulfonate는 $1710\text{-}1365\text{cm}^{-1}$ 와 1085cm^{-1} 에서 흡수강도가 높으며 1220cm^{-1} 에서는 낮았다. ASAM lignosulfonate는 1220cm^{-1} 와 1125cm^{-1} 에서 1510cm^{-1} 보다 흡수강도가 낮았다. acetone 리그닌과 methanol 리그닌의 흡수강도는 1510cm^{-1} 의 흡수대와 큰 차이가 없었다.

lignosulfonate는 aromatic ring의 H와 OCH_3 의 프로톤 백분율은 다른 리그닌보다 높으나, aliphatic chain 중의 OH에서 기인하는 프로톤의 백분율은 설펜화로 인하여 현저히 낮았다. acetone 리그닌은 phenolic OH가 높았으나, methanol 리그닌이나 ASAM-lignosulfonate의 경우 프로톤의 백분율이 상대적으로 낮았다. 그러나 aromatic ring의 H는 acetone 리그닌에서 다른 유기용매 리그닌 보다 높았다. $\text{H}\alpha$, $\text{H}\beta$, $\text{H}\gamma$ 및 $-\text{OCH}_3$ 에서 프로톤 백분율은 단리 리그닌간에 큰 차이가 없었다. ^{13}C -NMR spectrum의 $170\text{-}176$ ppm 범위에서는 세 종류의 carbonyl-C 원자, $160\text{-}110$ ppm에서는 벤젠핵 그리고 olefinic-C 원자, 100 ppm 이하는 aliphatic-C 원자의 시그널이 나타났다. ASAM 리그닌과 acetone 리그닌에서는 G/S β -O-4와 β -5의 C_β 시그널이 나타나지 않았다. 한편 lignosulfonate에서는 G/S β -O-4와 β -5의 C_α 시그널이 나타나지 않았다. 그 외의 시그널들은 모든 리그닌에서 동일한 위치에 나타났다.

페놀성 수산기 함량을 300nm 에서 측정한 바, 시판 lignosulfonate에서 1.81%로 가장 낮으며 methanol 리그닌에서 가장 높은 2.90%를 나타내었다. acetone 리그닌과 ASAM-lignosulfonate의 페놀성 수산기 함량은 각각 2.71%, 2.15% 였다. acetone이나 methanol 리그닌의 메톡실기 함량은 13-14%로 높았으나 ASAM-lignosulfonate(9.09%)나 시판 lignosulfonate(8.83%)의 메톡실기의 함량은 낮았다.

ASAM-lignosulfonate 양은 증해시간 90분까지는 계속 증가하여 4.35% 였으나, 증해시간을 150분까지 연장할 경우에는 약간 감소하여 3.91%를 나타내었다. 한편 증해시간 60분에서 회수된 ASAM-lignosulfonate에는 0.35%의 S가, 90분에서는

4.23%, 그리고 150분에는 3.88%의 S가 함유되었다. 한편 시판 lignosulfonate에는 4.96%의 황화합물이 함유되어 있었다.

2) 미이용 목질 폐잔재의 탄화 이용 개발

원료의 공업분석결과는 간벌재가 회분 0.22~0.73%, 휘발분 77~80%, 고정탄소 약 10~14% 범위로 나타났고, 목질재료가 회분 0.73~2.27%, 휘발분 70~74%, 고정탄소 17~20%로 두 목질폐잔재간에는 간벌재가 휘발분이 높았으며 회분과 고정탄소는 목질재료가 높았다.

간벌재의 탄화수율은 온도가 높아질수록, 탄화시간이 길수록 낮게 나타났고 수축율은 높게 나타났다. 수율은 낙엽송, 리기다소나무, 소나무가 높았고, 잣나무, 굴참나무가 낮았다. 탄화에 의한 수축율은 목재의 수분에 의한 수축률과 같이 접선, 방사, 섬유방향순이었으며 섬유방향도 약 22%의 높은 수축률을 나타냈다. 탄화 후 비중은 각 수종에서 약 50% 감소했다. 목질재료의 탄화수율은 온도가 높아지면 수율이 감소되었으나 시간의 영향은 없었고 목질재료간의 차가 없었다. 수축율은 두께방향이 너비 및 길이방향보다 현저히 높게 나타났고, 탄화 후 비중은 탄화전보다 30~40% 감소하였다.

간벌재 탄화물의 공업분석결과는 회분 0.89~4.08%, 휘발분 6.31~13.79%, 고정탄소 73.9~83.5% 였다. 목질재료 탄화물의 공업분석은 회분 1.08~4.18%, 휘발분 5.88~13.79%, 고정탄소 80.15~90.94%를 나타냈다.

수소이온농도는 온도가 높아질수록, 탄화시간이 길수록 높게 나타났다. 간벌재 탄화물은 탄화온도 400℃의 경우 약 pH 7.5를 나타냈고, 600℃와 800℃의 경우는 차이가 거의 없이 약 pH 10정도를 나타냈다. 각 온도와 시간에서 수종간에는 잣나무, 갈참, 굴참, 아까시나무, 물푸레가 높았다. 목질재료 탄화물은 탄화온도 400℃의 경우 약 pH 7 이상을 나타냈고, 600℃와 800℃의 경우는 약 pH 10 정도를 나타냈

다. 목질재료 탄화물중에서는 합판, 파티클보드가 섬유판보다 수소이온농도가 높았다.

간벌재 탄화물의 보수성은 탄화온도와 시간의 조건에 따른 영향없이 비슷한 값을 나타냈다. 초기 24시간내의 보수성은 시료무게의 약 2.5~3배 정도이고, 그 후 평형 함수율은 2~10%의 범위를 나타냈다. 수종간에는 잣나무, 낙엽송, 갈참, 은사시가 높았다. 목질재료 탄화물의 보수성도 탄화온도와 시간의 조건에 따른 영향이 없었고, 또한 목질재료간에는 차가 없었다. 초기 24시간내의 보수성은 시료무게의 약 2~2.5배 정도로 나타났고, 그 후 평형 함수율은 2~10%를 나타냈다.

간벌재 탄화물의 흡습성은 20℃, RH 90%에서 9.40~11.82%, 20℃, RH 65%에서 6.87~7.61%, 20℃, RH 25%에서 1.69~2.81%로 나타났다. 목질재료 탄화물의 조습 능력은 20℃, RH 90%에서의 간벌재 탄화물과 비슷한 값(약 9%~11%)을 보였으나 20℃, RH 25%, 65%에서는 목질재료 탄화물의 흡습력이 약 2~3% 높게 나타났다.

목질재료 탄화물의 안전성평가는 모든 목질재료에서 분말 활성탄 선정표준(JWWA K 113-1947 일본약물협회)이 정하는 기준치(수소이온 농도 4~11 범위, 비소 0.05mg/l 이하, 아연 1mg/l 이하, 카드뮴 0.01mg/l 이하, 납 0.05mg/l 이하)를 만족하였다.

국산간벌재 및 목질재료 탄화물의 메틸렌블루 흡착량(MBA)은 시간이 증가하고 온도가 증가함에 따라서 증가하였다. 수종간에는 잣나무 탄화물이 가장 높은 값을 보였고, 침엽수의 MBA가 활엽수의 MBA보다 높게 나타났다. 비중과 흡착량과는 정의 상관관계를 보였다. 목질재료간 메틸렌블루 흡착량을 비교하면 MDF-MFC가 높은 흡착량으로 800℃-6시간에서 약 30mg/g을 보였고 하드보드가 16.55mg/g로 낮은 흡착량을 보였다. 이는 간벌재 MBA인 잣나무(134mg/g), 낙엽송(89mg/g), 적송(86mg/g), 리기다소나무(130mg/g), 은사시나무(102mg/g), 자작나무(105mg/g)에 비해 적은 것이었다.

국산 주요수종의 비표면적, total pore volume은 탄화온도가 높아짐에 따라 값이 증가(잣나무 제외)하였다. 수종간의 비표면적은 낙엽송 800℃-6시간이 1077.6m²/g으로 가장 높은 값을 보였고, 잣나무 400℃-6시간이 71.23m²/g으로 가장 낮은 값을 보였다. Total pore volume은 잣나무 600℃-6시간이 가장 높은 0.64cc/g을 보였고, 굴참나무 400℃-6시간이 가장 낮은 값(0.06cc/g)을 보였다. 평균 세공 직경은 잣나무 400℃-6시간이 37.71Å으로 가장 큰 값을 보였고, 굴참나무 600℃-6시간이 18.42Å으로 가장 작은 값을 보였다. 세공분포도는 낙엽송의 경우 작은 세공 직경을 가진 것이 많은 반면, 잣나무의 세공직경은 작은 것에서 큰 것까지 다양하게 존재했다. 또한 흡착력이 우수한 상태의 비표면적은 900m²/g이상, total pore volume은 0.6~0.64cc/g, 평균 세공직경은 23.4~26.38Å이었다.

입상탄으로 실험한 주방오수 및 정화조의 실질적인 정화실험에서는 분말탄의 흡착력과는 달리 목질재료 탄화물인 파티클보드 및 MDF가 간벌재 탄화물(잣나무, 낙엽송)보다 우수한 처리능을 나타냈다.

주요 조립, 조정수종 중 파종 후 발아시 제반병에 약한 수종에 대해 탄화물을 토양개량자재로서 사용한 실험에서 묘목생장량이 좋아졌고, 사과나무 문우병에 의한 뿌리썩음 때문에 쇠약해진 사과나무에 목탄립을 사용하여 수세회복에 현저한 효과를 얻었다.

3) 저이용 목질계 재료를 이용한 고반응성 기질의 제조 및 고부가 신소재 연구개발

본 연구는 자기가수분해 처리한 목질계 시료를 이용하여 반응성이 매우 높고, 리그닌을 거의 함유치 않은 순수한 셀룰로오스 기질을 제조하는 것을 제 1의 목적으로 하였으며, 제조된 고반응성의 시료를 재료로 하여 셀룰로오스유도체로서 매우 용도가 많은 셀룰로오스유도체인 카르복시메틸셀룰로오스 (carboxymethyl cellulose, CMC)를 제조하려고 하였다. 아울러 이 재료를 이용하여 효소를 물리적으로 흡착시켜 고정화함에 있어서 담체로서 이 카르복시메틸화셀룰로오스를 사용하고저 하는바, 이와같은 담체는 가격면에서 매우 싸고, 종이의 형태를 갖추고 있

어서 시트(Sheet)상의 효소고정지 제조를 시도하고자 하였다.

공시재의 일반 화학조성은 일본잎갈나무와 신갈나무간에 큰 차이가 있음을 알 수 있었다. 추출물함량은 일본잎갈나무가 신갈나무보다 상당량 많았다. 특히 냉.온수 추출물함량은 2.5-3.5배 많았다. 이러한 추출물함량의 큰 차이는 일본잎갈나무에는 arabinogalactan 이 많이 함유되어 있기 때문인 것으로 사료된다. 리그닌함량은 신갈나무가 잎갈나무보다 5%정도 낮았으며, 그대신 홀로셀룰로오스 및 펜토산함량이 각각 3% 정도 높은 값으로 나타났다.

일본잎갈나무재의 경우, 자기가수분해 처리압력 $22\text{kg}/\text{cm}^2$ 에서 5분 - 60분 처리 하면서 경시적으로 조성분의 변화를 분석한 결과, 목재의 주성분인 셀룰로오스를 구성하고 있는 glucose는 처리과정을 통해서 커다란 변화를 보이지 않고 있는데 대하여 리그닌 및 헤미셀룰로오스 fractions 은 상당한 차이를 보이는 것으로 나타났다. 즉 일본잎갈나무 헤미셀룰로오스의 주성분을 이루는 mannose 의 함량이 가수분해시간이 증가함에 따라 급격한 감소를 나타내며, 이와는 반대로 리그닌함량이 증가되는 현상을 보였다. 이러한 결과는 처리압력이 증가함에 따라 헤미셀룰로오스의 분해가 일어나 폴프랄이 생성되면서, 일부 분해생성물들은 리그닌과 축합을 일으켜 겔보기 리그닌 함량이 증가되는 것으로 나타났다. 신갈나무재에 대하여 가수분해 압력 $22\text{kg}/\text{cm}^2$ 에서 반응시간에 따른 가수분해물 및 잔사의 성분함량은 자기가수분해 전과정에 걸쳐 수소 이온의 농도와 헤미셀룰로오스의 가수분해와는 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다. 즉 가수분해물의 수소 이온농도가 낮아지면서 반응의 초기에는 가용성 리그닌의 함량이 증가하다가 30 분이 지나면서 부터 다시 감소되기 시작하였다. 자기가수분해과정에서 일어나는 pH 및 주요성분의 경시적 변화를 나타낸 것으로서, 가수분해물중에 함유되어 있는 가용성 리그닌함량이 소량이나마 증가되고 있으며, 유기산이 상당한 증가를 결과하면서 pH 가 중성으로부터 20분처리로 3.0, 30분처리로 2.8까지 pH 가 낮아지는 것으로 나타났다. 그리고 헤미셀룰로오스인 mannose 의 함량이 급격히 감소되면서 유기산이 증가되고, 그 결과로 pH 가 저하되고 있는 것으로 나타났다. 잔사중 리그닌의 함량은 원료의 그것

보다 더 많은것으로 나타났다. 이는 리그닌이 탄수화물의 붕괴산물과 반응하여 불용성의 혼합물을 생성시키기 때문인 것으로 생각된다. 활엽수 헤미셀룰로오스 주성분인 xylose 의 함량이 급격히 감소되는 것으로 나타났으며, 일본잎갈나무에서와 마찬가지로 glucose 함량은 큰 변화가 없었다. 유기산의 생성량은 침엽수재가 활엽수재보다 다소 높은 것으로 나타났다.

알칼리-산소,알칼리 2단처리결과 산소알칼리처리시 알칼리첨가량 5.5%에서 0.2% 정도의 매우 낮은 기질을 얻을 수 있었으며, 알칼리 6% 정도에서 리그닌 제로기질을 얻을 수 있었다. 카르복시메틸화물의 리그닌함량이 낮은 시료의 CM 화가 용이하였고, 1 이상의 높은 치환도를 나타냈으며, 리그닌함량이 많은 RMP 는 0.85 정도의 낮은 치환도를 나타냈다. 모든 시료에서 반응시간 3시간이 가장 높은 치환도를 나타냈다. 그리고 리그닌함량이 많으면 0.8 이상의 치환도를 올리기가 불가능하였다. 알칼리의 농도가 CM 화에 미치는 영향을 본 결과, 30%의 농도에서 가장 높은 치환도를 달성할 수 있었고, 이 이상으로 알칼리농도가 높아도 오히려 치환도가 저하하는 결과를 얻었다.

제조된 CM화물로부터 수용성부의 양을 측정된 결과로서 치환도가 높은 고반응성 및 알파셀룰로오스의 CM화물로부터는 리그닌함량이 높은 RMP 에 비해 훨씬 높은 수용성부분을 얻을 수 있었다. CM화 재료의 물성을 측정된 결과, 비표면적은 목분과 RMP가 시료간 큰 차이가 없었으나, 보수도, 점도에 있어서는 상당한 차이가 나타났다. 보수도에 있어서는 비표면적이 높았던 목분이 다소 높았으나 팽윤도에 있어서는 비표면적이 높았던 목분보다도 CM화 RMP의 팽윤율이 높았다.

CM화물로부터 제조한 고반응성시료(HRC)는 12시간 당화처리로 70%가 넘는 당화율을 나타냈으며, 24시간이 지나면서 90%이상의 당화율을, 72시간처리로 99.5%의 높은 당화율을 기록하여 본 시료가 매우 우수한 반응성을 가진 기질로 평가할 수 있었다. 아울러 cellulase onozuka의 효소활성에 있어서 CMCase 가 4.09 μ mG/mg.min., Avicelase가 14.0 μ mG/mg.min.으로서 큰 활성의 변화가 없었다는

결과로부터 본 고반응성기질이 효소의 흡착이나 셀룰레이스효소의 활성을 저하시키지 않았음을 알 수 있었다.

CRMP 시료가 가지고 있는 carboxyl기에 carbodiimide 시약인 1-ethyl-3-(3-dimethyl aminopropyl)-carbodiimide(EDC)를 사용하여 효소단백질이 가지는 amino기를 peptide결합시켜 효소를 CRMP에 고정화시킨 결과, 원료로 사용한 CRMP-IS 의 1600cm^{-1} 의 $-\text{COONa}$ 흡수대가 없어지고 $-\text{CONH}-$ 의 peptide 결합에 의한 1680cm^{-1} 및 $-\text{COOCH}_3$ methylester의 1735cm^{-1} 의 새로운 흡수대가 확인되었다. 그리고 이 반응을 경시적으로 살펴본결과 carbodiimide 가 peptide결합을 형성시키는 것은 반응후 불과 5분정도 경과되었을 때였으며, 매우 신속하게 일어나는 반응으로서 60분이면 반응이 모두 끝나는 것으로 확인되었다.

리파이나기제펄프(Refiner mechanical pulp, RMP)를 카르복실메틸화하여 물로 추출함으로써 카르복시메틸화 RMP 불용분 (CRMP-IS)을 70%의 수율로 얻었다. 이 물불용분은 고도로 카르복시메틸화(Carboxymethylated, CM화)된 다당류분자로 이루어지는데 펄프중에 잔존하는 리그닌분자가 물리적,화학적으로 작용하여 고도로 치환도를 가지면서 친수성화된 재료이면서도 물에 불용인 상태로 섬유 형태를 유지하였다. 그리고 액체의 흡수성이 우수하였으며, 이들 CM기에 효소류를 peptide 결합시킴으로서 매우 우수한 chelate 재료를 조제할 수 있었다.

고정화효소를 첨가한 경우 대조구에 비하여 강도가 높게 나타났으며, 첨가량이 증가할수록 열단장이 강소하였다. 5% 정도 첨가한 경우에는 대조구의 강도보다 상당히 높은데 대하여, 10% 이상 첨가하면 시트의 강도차이가 줄어드는 결과를 보여주었다. 반대로 첨가량이 많아지는 경우에는 충분히 팽윤된 원료들이 잘 분산되어 시트를 이룸으로서 시트의 전 면적에 응력의 집중이 일어나기 때문에 강도의 차이가 크게 나타나지 않는다.

본 연구에서는 이러한 방법을 이용하여 카르복실메틸화기에 invertase 및 trypsin

효소를 peptide 결합시켜 고정화효소를 제조하였으며, 충분히 높은 효소활성을 가지고 있었다. 이 재료가 가지는 섬유형태를 갖춘 물불용분의 특성을 살려 침엽수펄프와 혼합초지함으로서 취급이 매우 편리한 trypsin 를 고정화시킨 고정화효소시트를 제조할 수 있었다. 이 효소고정화시트는 크라프트 펄프만으로 초지한 종이의 강도와 비교하여 강도의 저하가 크지 않았으며, 반응시 다시 세단하고 진탕하므로써 충분히 높은 활성을 나타내게 할 수 있었다.

4) 폐목질 재료로부터 탄화물 생산에 따른 경제성 분석

우리나라의서 폐목재 발생량은 목재사용량의 40%에 달하고 있으므로 이의 재활용을 위한 방안의 강구가 필요한 상황이다. 특히 폐목재가 처리되는 과정에서 매립되는 물량이 절반을 넘고 있는데, 이러한 방법은 환경친화적이지 못하다는 것이 잘 알려져 있다. 국내의 목탄 생산량은 수요량에 훨씬 못 미치고 있기 때문에 수입으로 충당되고 있는데, 이러한 추세는 앞으로도 계속될 것으로 전망된다. 특히 숯의 사용용도로 전통적인 연료용 이외에 농업을 비롯한 공산품의 생산에도 함께 이용되는 등 새로운 용도가 개발되고 있어 앞으로 이러한 숯에 대한 수요는 지속될 것으로 전망되지만 국내의 생산은 수익성이 좋지 않아 정체되어 있는 실정이다. 한편 최근 숯의 생산과 함께 생산될 수 있는 목초액의 새로운 용도개발이 되어 이에 대한 수요도 증가하고 있으나, 그 절대량이 그리 크지 않기 때문에 국내의 생산량으로 대부분 충족되고 있다.

본 연구팀이 사용한 목탄제조기를 사용하여 목탄과 목초액을 생산할 경우 목탄의 경우 생산수율이 온도와 탄화시간, 목재의 재질에 따라 6.5%에서 34.51%를 보이고 있다. 만약 목탄의 생산수율을 22% 목초액의 생산수율을 10%를 가정하여 수익성을 분석한 결과 연간 345천원의 손실 발생되는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 수입된 기계를 사용함에 따라 기계구입비가 매우 높아 감가상각비용이 크게 나타났기 때문으로 기계의 국산화를 통한 농가보급이 필요하다고 본다. 한편 소형 기계의 생산수율을 고려한 적정 농가의 수는 농업생산농가의 경우 2개 농가, 돼지와 소를

기르는 축산농가의 경우는 각각 4개, 6개 농가가 함께 사용하는 것이 적당할 것으로 나타났다.

2. 활용에 대한 건의사항

본 연구사업을 통하여 얻어진 결과는 다음과 같이 목재 산업 분야에 사용될 수 있다.

가. 이물질이 포함된 목질재료 탄화물도 기능이용항목에 따라서는 간벌재 탄화물보다 우수한 면이 조사되어 탄화물로서의 이용에는 큰 문제점이 없는 것으로 사료되며 이의 적극적인 활용이 요구된다.

나. 파티클보드 및 MDF의 폐재로부터 생산된 탄화물이 폐수처리 시에 가장 우수한 처리능을 나타내 폐수처리 환경업체에서 미생물 담체로 사용하는 활성탄의 대용으로 이용이 가능할 것으로 예상되며, 또한 제조면에서 활성탄보다 훨씬 저렴하게 제조할 수 있어 기업의 경쟁력을 높일 수 있을 것으로 예상되어 이의 활용이 적극 요구된다.

다. 주요 조림, 조경수종 중 파종 후 발아시 제반병에 약한 수종에 대해 탄화물을 토양개량자재로서 사용한 실험에서 발아율 묘목생장량이 좋아졌고, 사과나무 문우병에 의한 뿌리썩음 때문에 쇠약해진 사과나무에 목탄립을 시용에 수세회복에 현저한 효과를 얻어 이의 활용이 적극 요구된다.

라. 목탄은 오랜 기간동안 수질정화제로 사용을 하면 본래의 능력보다 저하되는데 목탄의 성능이 저하되면 이것을 다시 탄화하여 성능을 향상시킬 수도 있고, 또는 토양의 산도조정용이나 토양개량제 등으로 다시 사용할 수도 있어 일석이조의 효과를 얻을 수 있으므로 수질정화 이후 토양개량용의 단계적인 이용의 유도가 요구된다.

다. 원유 가격 인상으로 인한 biomass로부터 에너지 생산이 초미의 관심사로 재부상되고 있다. 본 실험 결과 acetone 펄핑시 대부분의 탄수화물이 단당류로 분해되므로 신문지 또는 폐목질 자원으로부터 글루코오스를 생산하는 분야에 더 많은 연구가 진행될 필요가 있다.

바. ASAM법에 의한 조성분 분리 결과 ASAM 펄프를 기존 펄프와 버금가게 이용할 수 있으며 또한 부수적으로 분리 생산되는 lignosulfonate는 기존 lignosulfonate의 용도를 대응할 수 있으므로 조성분 분리 방법으로 ASAM법을 적극 권장하고자 한다.

사. 현재 셀룰로오스 유도체(CMC)는 목면 셀룰로오스나 고순도 목재 펄프가 사용되고 있지만 본 실험결과 리그닌을 다량 함유한 자가가수분해 시료로부터도 CMC 제조가 가능하므로 CMC 생산 원가를 낮출 수 있고 자원 및 에너지를 절약시킬 수 있다는 측면에서 본 방법을 권장하고자 한다.

아. 폐목재의 재활용을 통한 경제적 이익과 목탄과 목초액의 농업에의 활용도가 증대되고 있는 점을 고려할 때 목탄과 목초액을 생산하는 소형기계를 개발하여 농가에 보급하는 것이 유용한 정책이 될 수 있을 것이다. 한편 이러한 개발을 위한 재원조달은 환경피해에 따른 처리비용의 절감에 따른 이익을 사용할 수 있을 것으로 기대된다.

자. 폐목재류의 폐기에 따른 온실가스물질의 발생과 이의 처리비용을 기준으로 폐목재의 재활용의 편익을 계산한 결과 매립되는 폐목재의 10%가 탄화과정을 거쳐 활용될 경우 탄화를 통한 목탄과 목초액의 생산을 고려하지 않더라도 연간 400억원 이상의 온실가스 처리비용이 절감되는 것으로 나타났다.

SUMMARY

1. Isolation and Utilization of Chemical Compositions from Old Newspaper

This study was performed to isolate and utilize cellulose, sugars, and lignin from old newspaper. The optimal conditions for the isolation of components by organic solvents, the bleaching of cellulose(pulps) and the properties of the blended pulps with virgin pulps, the isolation and the purification of crude sugars and lignins, and the characteristics of organosolv. lignins and lignosulfonate etc were investigated.

With increasing the consistency of sulfuric acid as catalyst, the pulp yields decreased during the methanol or acetone cooking. There were no differences in the pulp yields between the addition of sulfuric acid of 0.5% and 1.0%. However in case of the addition of sulfuric acid of 2.0%, the pulp yields were remarkably decreased by the degradation of cellulose. During the methanol cooking, the kappa no. was reduced by the increase of the consistency of sulfuric acid. However, the kappa no. of acetone pulps increased on the contrary. The brightness of methanol and acetone pulps which were produced at the consistency of sulfuric acid of 1.0% at 175°C was 38.8% ISO and 43.5% ISO, respectively.

The pulps obtained in the methanol-water mixture(70:30) and acetone-water mixture (60/40) were superior to another mixture in the pulp yield, kappa no.

and the brightness.

With increasing of the cooking times the pulp yields decreased. However the pulp yields in a low consistency of solvents(50/50) were almostly constant without regard to the increase of cooking temperature during methanol or acetone pulps.

The extension of the cooking times reduced remarkably the kappa no. of methanol pulps, however in acetone cooking this extension increased kappa no. Although the cooking times were extended to 60 min. or more, the brightness was not changed.

The kappa no. and brightness of methanol pulps decreased with increasing the cooking temperature. While the pulp yields and brightness of acetone pulps also decreased, however, the kappa no. increased with increasing the cooking temperature.

Also ASAM pulp yields decreased with the extension of the cooking times in a almost straight line. The ASAM pulp presented to 60% on the yeld in the cooking time for 120 min. The kappa no. reduced sharply to 120 min., and thereafter, the reduction became dull. ASAM pulp obtained at 175°C for 120min showed the kappa no. of 8.8 and brightness of 61.5% ISO.

The kappa no. of methanol and acetone pulps reduced by 30 points at the Eop stage and by 40~45 points at the D₁ stage. At the P stage, it reduced slightly, and did not changed almostly at the end stage, D₂. After the EopDPD sequences bleaching, there were no difference in the kappa no. between methanol and acetone pulps. The residual lignin in ASAM pulps was almostly

dissolved at the two stage, EopD stage. The brightness of methanol and acetone pulps after the EopDPD bleaching were 66.1% ISO and 62.9% ISO, respectively. While the ASAM pulp showed 81.6% ISO after the bleaching with EoPDP stage.

The strength properties of methanol and acetone pulps seemed to fall between the corresponding values of kraft and sulfite pulps and no great differences between two cooking methods were revealed. While the ASAM pulp showed high tensile index as kraft pulps, however the tear and burst index lay at the corresponding values of acetone and methanol pulps.

By mixing the virgin pulp with bleached organosolv pulps(7/3), the brightness of the ASAM pulp increased to 86% ISO, and acetone and methanol pulps showed also the brightness of 70% ISO more. The mechanical properties of the blended pulps were improved.

Crude sugars obtained from black liquors were 16.3% in methanol cooking, 14.4% in acetone cooking and 8.5% in ASAM cooking. By the purification with the anion, cation exchange resin and the active carbon, the purified sugars reduced to 2.0~3.2%. The purified sugars were consisted of glucose of 65.9~70.2%, mannose of 6.7~9.8% and xylose of 19.2~21.7%. Crude lignins of 7.85%, 3.24% and 16.3% were obtained from black liquors during methanol, acetone and ASAM cooking, respectively. However crude ASAM lignin was highly soluble, thereafter, only $\frac{1}{3}$ of crude lignin obtained after the purification.

UV-spectrum of methanol lignin showed a shift of the maximum to somewhat longer wavelengths in the range of 205~210nm. The maximum peak of acetone lignin and conventional lignosulfonate appeared at almost 205 and

280nm. The extinction of coefficients of acetone lignin(27.9 ϵ) and methanol lignin(30.6 ϵ) were higher than those of ASAM lignin(16.9 ϵ) and lignosulfonate(17.1 ϵ).

ASAM lignin and conventional lignosulfonate appeared the intensive band in the range of 1710cm^{-1} (-CO) compared to acetone lignin and methanol lignin. The intensive bands of the aromatic ring vibrations(1510cm^{-1} , 1470cm^{-1} , 1430cm^{-1}) were more clear in acetone lignin and ASAM lignin. The lignosulfonate appeared the higher intensity at 1200cm^{-1} , which belonged to the intensity of sulfonic acid group. There were no differences in the intensities of another bands among organosolv lignins. Comparing the intensity of the 1510cm^{-1} with another bands, the intensities of lignosulfonate at $1710\text{cm}^{-1}\sim 1365\text{cm}^{-1}$ and 1985cm^{-1} were considerably highly, however, that at 1220cm^{-1} were low. The intensities of ASAM lignin at 1220cm^{-1} and 1125cm^{-1} were lower than those at 1510cm^{-1} . There were no differences in the intensity at another band between acetone and methanol lignin compared to the intensity at 1510cm^{-1} .

According to $^1\text{H-NMR}$ spectrum of organosolv lignins, the range of $-\text{OCH}_3$ appeared wide in organosolv lignins, especially in conventional lignosulfonate. The percent distribution of aliphatic OH were lower in lignosulfonate than those in another lignin, While a phenolic OH and H at aromatic ring were high in acetone lignin. There were no differences in the percent distribution of proton H_α , H_β and H_γ among organosolv lignins. While the percent distribution of proton in ASAM lignin was similar to the methanol lignin. The $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum showed the three carbonyl-C-atom in range of 170-176 ppm, aromatic and olefinic C-atom in range of 160-110 ppm and the aromatic and olefinic C-atom and aliphatic C-atom under 100 ppm. The signals of C_β in G/S β -O-4 and β -5 did not appeared in ASAM and acetone lignin, while

lignosulfonate did not also showed the signal of C_r in G/S β-O-4 and β-5. There were no differences in another signals among the organosolv lignins.

The phenolic hydroxyl group contents were 1.81% in conventional lignosulfonate, 2.9% in methanol lignin, 2.71% in acetone lignin and 2.15% in ASAM-lignin. While the methoxyl group content were higher in acetone lignin(13.64%) and methoxyl lignin(14.08%) than those of ASAM lignin(90.9%) and lignosulfonate(8.83%).

With increasing the cooking time to 90 min, the amount of ASAM lignosulfonate decreased, thereafter, and it decreased slightly. Sulfur content in ASAM lignosulfonate increased at the initial cooking phase, however it also decreased with increasing the cooking times, while the conventional lignosulfonate contained the sulfur of 4.96%. Cooking at 175°C for 90 min, an amounts of ASAM lignosulfonate and sulfur content in ASAM lignosulfonates were 4.35% and 4.23%, respectively.

2. Development of Carbonization Technology and Application of Unutilized Wood Wastes

Objective of this research is to obtain fundamental data of carbonized wood wastes for soil condition, de-odorization, absorption of water, carrier for microbial activity, and purifying agent for water quality of river. The carbonization technique and the properties of carbonized wood wastes(thinned trees and wood-based materials) are analyzed.

Proximate analysis shows the thinned wood contains 0.22~0.73% ash, 77~80% volatile matter, and 10~14% fixed carbon and the wood-based materials contains 0.37~2.27% ash, 70~74% volatile matter, and 17~20% fixed carbon.

The charcoal yield of thinned wood decreases and the shrinkage rate increases as the carbonization temperature and time increase. The charcoal yields of *Larix leptolepis*, *Pinus rigida* and *Pinus densiflora* are high, whereas those of *Pinus koraiensis* and *Quercus variabilis* are low. The shrinkage rate by carbonization has same trend as water removal of wood. The specific gravity after the carbonization decreases about 50% comparing to green wood. In wood-based materials case, as carbonization temperature was increased, the charcoal yield was decreased. However, no difference in charcoal yield was found due to time increase. The specific gravity after the carbonization decreased about 30~40% comparing to green wood.

The charcoal of thinned wood had 0.89~4.08% ash, 6.31~13.79% volatile matter, and 73.9~83.5% fixed carbon. The charcoal of wood-based materials had 1.08~4.18% ash, 5.88~13.79% volatile matter, and 80.15~90.94% fixed carbon.

As the carbonization temperature and time increase, pH of charcoal increases. When the carbonization temperature is 400°C, pH is about 7.5. When the temperature is between 600 to 800°C, pH is about 10 with small difference. The pH of plywood and particleboard (pH 9 at 400°C, pH 10 at 600°C and 800°C) made charcoals was higher than that of fiberboard. The water-retention capacity was not affected by the carbonization temperature and time.

The water-retention capacity is not affected by the carbonization

temperature and time. The water-retention capacity within 24h is about 2.5~3 times of sample weight, and the equivalent moisture content becomes 2~10% after 24h. The water-retention capacity within 24h was about 2~2.5 times of sample weight, and the Equilibrium moisture content(EMC) became 2~10% after 24h.

EMC of charcoal from the thinned trees were 9.40~11.82%(20℃, RH 90%), 6.87~7.61%(20℃, RH 65%), and 1.69~2.81%(20℃, RH 25%). EMC of charcoal from the wood-based materials under 20℃, relative humidity(RH) 90% was similar to EMC of charcoal from the thinned trees(9~11%). However, under 20℃, RH 25.65%, EMC of charcoal from the wood-based materials were higher(2~3%) than EMC of charcoal from the thinned trees.

In safety test of charcoal of wood-based materials, all types of wood-based materials were within standards (density of hydrogen ion :4~11, arsenic : ~0.05mg/ℓ , zinc : ~1mg/ℓ , cadmium : ~0.01mg/ℓ , plumbum : ~0.05mg/ℓ) set by Standard of Active charcoal (JWWA K 113-1 947).

As time and temperature increased, MBA of charcoal of Korean thinned wood and wood-based materials increased. *Pinus koraiensis* charcoal showed the highest MBA and MBA of conifer was higher than it of broad-leave tree. Also, it was approved density is proportional to MBA. MBA of each wood-based material compared, MDF-MFC showed the highest value, about 30mg/g after 6 hours at 800℃, however hard board showed the lowest value, 16.55mg/g . And these MBA of wood-based material was lower than it of thinned wood. (*Pinus koraiensis* : 134mg/g, *Larix leptolepis* : 89mg/g, *Pinus densiflora* : 86mg/g, *Pinus rigida* : 130mg/g, *Fraxinus rhynchophylla* : 102mg/g, *Betula platyphylla* : 105mg/g)

Surfacearea and total pore volume of Korea major trees except *Pinus koraiensis* increased as carbonization temperature increased. Surfacearea of *Larix leptolepis* at 800°C for 6 hours was the highest (1077.6m²/g) and it of *Pinus koraiensis* at 400°C for 6 hours was the lowest (71.23m²/g). Whereas total pore volume of *Pinus koraiensis* at 600°C for 6 hours was the highest (0.64cc/g). Total pore volume of *Quercus variabilis* at 400°C for 6 hours is the lowest (0.06cc/g). In the case of diameter of micro pore, it of *Pinus koraiensis* at 400°C for 6 hours was the largest (37.71Å) and it of *Quercus variabilis* at 600°C for 6 hours is smallest (18.42Å). Distribution of diameter of micro pore reviewed, diameter of micro pore of *Larix leptolepis* were mainly small but diameter of micro pore of *Pinus koraiensis* were various from small one to large one. To sum up, MBA was the highest under following conditions. Surfacearea : over 900m²/g. Total pore volume : 0.6~0.64cc/g. Average diameter of micropore : 23.4~26.38Å

According to purification test by particle size charcoal of slops and septic tank, charcoal of wood based-material broght better acheivement than charcoal of thinned wood unlike MBA of powder charcoal.

Young plant's rate of growth of trees that were week against diseases accompanying with sprout were improved when charcoals were applied as refomative soil. Also apple trees suffering from rotten roots due to root rot were remarkably recovered by applying paticle size charcoal.

3. Preparation of High Reactive Substrates from Low-Grade Lignocellulosics and its High-Value Added New Products

This study was performed to produce the high reactive lignin zero substrates from autohydrolyzed wood resources, to prepare carboxymethylcellulose (CMC) from the above pretreated substrates, and finally to develop the new type enzyme immobilization sheet from the CMC material.

In chemical compositions of used raw-materials, there were a significant differences between two species, Japanese larch and mongolica oak wood. Japanese larch contained 2.5 to 3.5 times higher amounts of extractives than oak wood, which is mainly derived from high content of arabinogalactans in Japanese larch wood. Oak wood has 5% lower lignin content and 3 % higher holocellulose and pentosans, respectively.

Concerned to the changes in wood components of autohydrolysis pretreatment at 22kg/cm² steaming pressure for 5-60 min, glucose contents was constant during pretreatment, while hemicellulose and lignin were abruptly changed. Hemicellulose fraction was decreased significantly and lignin contents increased because of the condensation reaction with hemicellulose degradation products. The pH of hydrolyzates during pretreatment was decreased, reached upto pH 3 and since then leveled off. In the case of oak wood, same tendency was observed as in Japanese larch.

Two-stage delignification treatment of autohydrolyzed woods with alkali and O₂-alkali resulted in very low lignin content substrates, such as 0.2% lignin

substrate at 5.5% alkali charge and lignin-zero materials at 6% alkali charges. Those low lignin content autohydrolyzed substrates were highly carboxymethylated at the high alkali concentration near 30%, and D.S. 1 from lignin zero substrates and D.S. 0.85 from refiner mechanical pulps. Water solubilities of carboxymethylated substrates were increased with an increase of D.S.

Sassharification rates of the high reactive carboxymethylated substrates were achieved over 70% by 12hr treatment, about 90% with 24hr, and 99.5% with 72hr. CMCase and avicelase activities of cellulase onozuka were 4.09 μ mG/mg.min. and 14.0 μ m G/mg.min., respectively. There was no any loss of cellulase activities with this substrate.

Enzyme immobilization was attempted to couple carboxyl groups of carboxymethylated pulp(CRMP) with amino groups of the enzymes, such as invertase and trypsin, through the reaction of carbodiimide reagent, 1-ethyl-3-(3-dimethyl aminopropyl)-carbodiimide(EDC). Immobilization carrier, CRMP insoluble fraction (CRMP-IS) was successfully reacted with the enzymes, formed peptide linkage like -CONH- at 1680 cm^{-1} and new ester linkage like -COOCH₃ methylester at 1735 cm^{-1} , and produced enzyme immobilized substrates. These enzyme chealated materials could be make handsheet with mixing kraft pulps by handsheet machine like papermaking process. This immobilized enzyme sheet would be expected easy handling for practical application and reutilization many times.

4. Economic Analysis of Charcoal and Wood Vinegar from Waste-wood

The amount of waste-wood comprises nearly 40% of total volume of wood used in Korea. And more than half of those waste-wood was disposed by reclamation, which is not environment friendly method. The trend of demands for charcoal and wood vinegar are increasing. Because of high production cost, charcoal production is stagnant. In the case of wood vinegar, domestic production almost meets the demand. Recently charcoal and wood-vinegar are used in agricultural production. Therefore, it is good for farm households to be self sufficient by producing the needed charcoal and wood vinegar, if it is cost efficient and does not require much effort.

Small charcoal producing machine we used does require only small labor and it shows good production efficiency ratio. It ranges between 6.5% and 34.51% depending on processing temperature, time, and used materials. With production efficiency ratios of 22% and 10% for charcoal and wood vinegar respectively, 340,000 won of loss was occurred per year because of high price of the machine. If we would develop this kind of machine for farm households domestically, it is very likely to attain economic benefit by reducing the cost of importing the machine. For the currently used amount of charcoal and wood vinegar by farm households, not every farm household needs to own the machine. Optimal numbers of farm households are 2, 4 and 6 for crop, hog, and cow producing farms, respectively.

The huge treatment costs for greenhouse gas caused by reclamation and burning of waste-wood justifies finding new ways of recycling those waste-wood. If we recycled 10% of total waste wood not by reclamation but burning, we could save more than 40 billion won of treatment cost only. Therefore, it is beneficial to develop small size charcoal and wood vinegar machines if there are enough demands for them.

CONTENTS

| | |
|--|----|
| Chapter 1. Introduction | 36 |
| 1. Background of the research | 36 |
| 2. Objectives and contents of the research | 38 |
| | |
| Chapter 2. Isolation and Utilization of Chemical Compositions | |
| from Old Newspaper | 39 |
| 1. Introduction | 39 |
| 2. Materials and Experimentals | 45 |
| 2.1 Materials | 45 |
| 2.2 Experimentals | 45 |
| 2.2.1 Isolation of cellulose(pulp) by organic solvents. | 45 |
| 2.2.2 Isolation of sugars and lignin from black liquors | |
| and its analysis | 47 |
| 3. Results and discussion | 53 |
| 3.1 Isolation of cellulose(pulp) from old newspaper | 53 |
| 3.1.1 Isolation by method and acetone | 53 |
| 3.1.2 Isolation by ASAM method | 61 |
| 3.2 Utilization of cellulose(pulp) | 62 |
| 3.2.1 Pulping | 62 |
| 3.2.2 Bleaching | 63 |
| 3.2.3 Sheet formation from bleached pulp with virgin pulp | 68 |
| 3.3 Isolation of sugars and lignin from black liquors | 70 |

| | |
|---|----|
| 3.4 Comparison of properties between organosolv lignin and conventional lignosulfonate | 72 |
| 3.4.1 Ash | 72 |
| 3.4.2 UV spectra | 72 |
| 3.4.3 IR spectra | 74 |
| 3.4.4 ¹ H-NMR spectra | 76 |
| 3.4.5 ¹³ C-NMR spectra | 79 |
| 3.4.6 Phenolic hydroxyl group | 81 |
| 3.4.7 Methoxyl group | 83 |
| 3.4.8 Lignosulfonate from ASAM black liquors | 84 |
| 4. Conclusions | 85 |
| 5. References | 90 |

Chapter 3. Development of Carbonization Technology

| | |
|---|-----------|
| and Application of Unutilized Wood Wastes | 93 |
| 1. Introduction | 93 |
| 2. Materials and Experimentals | 94 |
| 2.1 Materials | 94 |
| 2.2 Proximate analysis | 95 |
| 2.3 Carbonization | 95 |
| 2.4 Physical characterization of carbonized materials | 95 |
| 2.5 Carbonization of fast wood-carbonizer | 97 |
| 2.6 Development of technology and application | 97 |
| 3. Results and discussion | 97 |
| 3.1 Development of carbonization technology of thinned tree and wood-based materials | 97 |
| 3.2 Physical characterization of carbonized materials | 105 |

| | |
|---|-----|
| 3.3 Carbonization of fast wood-carbonizer | 121 |
| 3.4 Development of technology and application | 122 |
| 4. Conclusions | 139 |
| 5. References | 142 |

Chapter 4. Preparation of High Reactive Substrates from Low-Grade Lignocellulosics and its High-Value Added New Products 146

| | |
|---|-----|
| 1. Introduction | 146 |
| 2. Materials and Methods | 150 |
| 2.1 Tested species & sample preparation | 150 |
| 2.2 Pretreatment | 150 |
| 2.3 Preparation of high reactive substrates | 150 |
| 2.4 Optimum condition for substrate preparation | 151 |
| 2.5 Enzyme immobilization with carboxymethylated substrates | 152 |
| 3. Results and discussion | 154 |
| 3.1 Pretreatment of wood materials | 154 |
| 3.2 Features of pretreated substrates | 159 |
| 3.3 Carboxymethylation of high reactive substrates | 163 |
| 3.4 Saccharification features for substrate preparation | 167 |
| 3.5 Enzyme immobilization with carboxymethylated substrates | 168 |
| 3.6 Preparation of Immobilized Enzyme sheet | 173 |
| 4. Conclusions | 177 |
| 5. References | 181 |

Chapter 5. Economic Analysis of Charcoal and Wood Vinegar from Waste-wood 185

| | |
|---|-----|
| 2. Market for Charcoal and Wood Vinegar | 184 |
| 3. Feasibility Analysis of Using Small Charcoal Machine | 189 |
| 4. Economic Benefit of Utilizing Waste-wood | 196 |
| 5. Conclusion | 199 |

목 차

| | |
|--|----|
| 제 1 장 서 론 | 36 |
| 제1절 연구의 배경 | 36 |
| 제2절 연구개발의 목적과 범위 | 38 |
| | |
| 제 2 장 신문폐지로부터 화학 조성분 분리 및 이용 | 39 |
| 제1절 서 설 | 39 |
| 제2절 재료 및 방법 | 45 |
| 1. 공시재료 | 45 |
| 2. 실험 방법 | 45 |
| 가. 유기 용매에 의한 셀룰로오즈(펄프) 분리 | 45 |
| 나. 폐액으로부터 당과 리그닌 분리 | 47 |
| 제3절 결과 및 고찰 | 53 |
| 1. 신문폐지로부터 셀룰로오즈(펄프) 분리 | 53 |
| 가. methanol 및 acetone에 의한 분리 | 53 |
| 나. ASAM법에 의한 셀룰로오즈 (펄프) 분리 | 61 |
| 2. 셀룰로오즈(펄프)의 이용 | 62 |
| 가. 펄핑 | 62 |
| 나. 펄프의 표백 | 63 |
| 다. 천연펄프와 혼합초지 | 68 |
| 3. 폐액으로부터 당과 리그닌 분리 | 70 |
| 4. 유기용매 리그닌과 시판 liginosulfonate의 특성 비교 | 72 |
| 가. 회분 | 72 |
| 나. 리그닌의 UV 스펙트라 | 72 |

| | |
|---------------------------------------|-----------|
| 다. IR 스펙트라 | 74 |
| 라. $^1\text{H-NMR}$ 스펙트라 | 76 |
| 마. $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트라 | 79 |
| 바. 페놀성 OH기 | 81 |
| 사. 메톡실기 | 83 |
| 아. ASAM 폐액으로부터 lignosulfonate | 84 |
| 제4절 결론 | 85 |
| 제5절 인용문헌 | 90 |
| | |
| 제 3 장 미이용 목질폐잔재의 탄화 이용개발 | 93 |
| 제1절 서 설 | 93 |
| 제2절 재료 및 실험방법 | 94 |
| 1. 공시재료 | 94 |
| 2. 공시재료의 공업분석 | 95 |
| 3. 공시재료의 탄화시험 | 95 |
| 4. 공시재료 탄화물의 물성 | 95 |
| 5. 소형탄화로에 의한 탄화시험 | 97 |
| 6. 탄화물의 이용기술 개발 | 97 |
| 제3절 결과 및 고찰 | 97 |
| 1. 목질폐잔재 및 이물질혼합 목질폐잔재의 탄화기술 개발 | 97 |
| 2. 목질폐잔재 및 이물질혼합 목질폐잔재 탄화물의 물성 | 105 |
| 3. 소형탄화로에 의한 탄화시험 | 121 |
| 4. 탄화물의 이용기술 개발 | 122 |
| 제4절 결론 | 139 |
| 제5절 인용문헌 | 142 |

| | |
|---|-----|
| 제 4 장 저이용 목질계재료를 이용한 고반응성 기질의 제조 | |
| 및 고부가 신소재 개발연구 | 146 |
| 제1절 서 설 | 146 |
| 제2절 실험재료 및 방법 | 150 |
| 1. 공시수종 및 시료의 준비 | 150 |
| 2. 시료의 전처리 | 150 |
| 3. 전처리시료의 고반응성 기질화 | 150 |
| 4. 고반응성 기질의 제조조건 구명 | 151 |
| 5. 카르복시메틸화 처리시료를 이용한 효소의 고정화 | 152 |
| 제3절 결과 및 고찰 | 154 |
| 1. 목질시료의 전처리 | 154 |
| 2. 전처리시료의 특성 | 159 |
| 3. 고반응성 기질의 카르복시메틸화 처리 | 163 |
| 4. 고반응성 기질의 효소적 당화 특성 | 167 |
| 5. 카르복시메틸화 처리시료를 이용한 효소의 고정화 | 168 |
| 6. 고정화효소 시트제조 | 173 |
| 제4절 결 론 | 177 |
| 제5절 참고 문헌 | 181 |
| | |
| 제 5 장 폐목재류의 재활용에 따른 경제성 분석 | 185 |
| 제1절 폐목재의 발생 및 처리현황 | 185 |
| 제2절 목탄과 목초액의 생산실태 | 186 |
| 제3절 소형 목탄제조기 사용에 따른 경제성분석 예시 | 191 |
| 제4절 폐기 목재류의 재활용에 따른 경제성분석 | 198 |
| 제5절 결 론 | 201 |

제 1 장 서 론

제 1 절 연구의 배경

오늘날 폐목질계자원(저이용 목질계 자원 포함) 저이용·미이용 폐목질계자원의 효율적 이용은 목재공업 분야에 초미의 관심사가 되고 있으며 임업 분야 전체의 도약을 위해서는 반드시 해결해야 할 큰 과제이다. 우리나라의 경우 간벌재를 포함한 소경목 및 폐목질계 자원이 여러 가지 이유로 인하여 효율적으로 이용되지 못하고 있는 실정이다. 이러한 자원들을 효율적으로 이용하는 방법들을 제시하는 것은 임산관련 공업의 원료난 해소, 산림자원의 보호, 및 환경파괴 억제면에서 매우 중요하다고 본다.

우리나라의 목재 폐기물의 발생량은 정확한 통계는 없으나 일반적으로 총 689만 m^3 (94)로 추정되고 있다. 임지 폐잔재 량은 현재로서 추정할 수 없으며, 가공과정 중에 22만 m^3 , 건축폐기물 249만 m^3 그리고 생활폐기물에서 215만 m^3 가 발생된다고 보고되고 있다. 목재 소비량을 1,000만 m^3 으로 볼 경우 35.3%에 해당하는 353만 m^3 의 가공폐재가 발생되는데 그 중에 톱밥이 8.2%, 단목 4.3%, 대팻밥 1.1%, 죽더기 1.1%, 심목 2.8%, 단판 및 합판설 8.3%, 기타가 2.5%를 차지한다. 또한 한국재생공사 통계는 실제 회수된 사업장 폐기물을 31만 t 그리고 생활폐기물은 89만 t으로 발표하고 있다. 한편 지류의 경우 1996년도에 758만 t이 소비되었으며 재사용된 폐지는 539만 t(국산:394만 t, 수입 145만 t)에 해당된다. 현재 폐지 회수율은 54.7%이다. 그러나 최근들어 신문폐지의 경우 가격 변동이 심하며, 유통구조가 영세하고 3D업종으로 수집자가 감소하는 관계로 폐수집에 적신호가 나타나고 있다.

폐목질 자원의 재활용은 기술적인 측면에서 임지 및 가공 폐잔재의 경우 칩-PB, MDF, 칩-펄프-종이, 패널 등의 composite, WPC, 착화탄, 활성탄 및 농업용 부자재 등에 사용 또는 연구되고 있다. 건축폐잔재와 생물폐잔재도 칩-PB, 활성탄 및

열병합발전소 원료등으로 일부 이용되고 있다. 폐지의 경우는 재생지 이외에 포장 재료, 토목건축, 농업자재, 연료, 열압성형재 등에 사용되고 있다. 그러나 회수된 신문폐지의 단지 일부만이 이용되고 있고 나머지는 수집장에 쌓여 있어 수집장 확보에 어려움을 부가시키고 있다. 잔여 신문폐지의 용도개발이 절실한 실정이다.

이러한 상황을 인식한 여러 연구소와 연구가들은 목재 폐기물의 재이용에 대한 많은 연구들을 기울이고 있다. 국내에서도 소경재를 이용한 칼라무늬목 생산, 폐지의 멸청제 개발, 농산물 특산 목공예품개발, 임지폐잔재와 폐타이어 복합 판상제품 개발, 목질계 생활 폐기물을 이용한 건축자재 개발, 침엽수 수피의 공해방지용 수피 처리기술, 액화목재의 기능소재개발 및 폐지의 비료화가 농특과제로 채택되어 이미 연구되고 있다. 그러나 이들 주제는 대부분의 목재의 물리적 가공에 치중하여 연구되고 있으며 화학적인 방법에 의한 목질계자원의 이용은 빈약한 실정이다.

그러므로 본 연구팀은 저이용·미이용 목질계 자원을 화학적인 방법에 의해 재이용하고자 하는 아이디어를 구체화 시키고자 본 연구를 시도하였다. 제 1세부과제에서는 신문폐지를 유기용매로 증해시켜 펄프(셀룰로오스와 헤미셀룰로오스), 그리고 증해 폐액으로 부터 리그닌과 당을 분리 이용하고자 한다. 제2세부과제에서는 기존의 탄화방법을 개선하며 이물질 혼합된 폐목재의 탄화와 탄화물의 이용을 집중 연구하였다. 한편 제3세부과제에서는 자가가수분해를 이용하여 저질 목재로부터 리그닌이 잔존한 상태에서 CM화(Carboxymethylation)를 시도하여 고순도 셀룰로오스를 대체하므로서 원료 비용을 낮추고 효소고정화에 이용되는 담체를 저렴하게 생산하는데 주 목적이 있다.

제 2 절 연구개발의 목적과 범위

| 구분 | 연구개발 목표 | 연구개발 내용 및 범위 |
|-------------------|---|--|
| ○ 1차 연도 (1998) | <ul style="list-style-type: none"> ○ Organosolv 방법에 의한 신문폐지의 조성분 분리 ○ 이물질 혼합 목질 폐잔재의 탄화 ○ 목질계 시료의 전처리 기술 확립 및 고반응성 기질의 제조 조건 | <ul style="list-style-type: none"> ○ 용매 종류, 용매/물 혼합비, 촉매첨가량, 증해 시간과 온도의 영향 ○ 이물질이 탄화와 탄화물에 미치는 영향 ○ 최적 탄화 조건을 위한 탄화기술 개발 ○ 자가가수분해의 최적조건 ○ 약품 전처리 가수분해의 최적조건 ○ 리그닌 제로기질의 제조 |
| ○ 2차 연도 (1999) | <ul style="list-style-type: none"> ○ 펄프(셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스), 당, 및 리그닌 분리 ○ 탄화물의 기능 이용 ○ 고반응성 기질의 제조 및 효소적 당화 특성 | <ul style="list-style-type: none"> ○ 펄프의 표백 및 특성 ○ 당 분리 및 조성분 ○ 유기용매 리그닌 분리 ○ 제조 조건 및 물성 ○ 흡착기능 이용 개발 ○ 이물질 혼합 탄화물의 안정성 검사 ○ 제탄로에 의한 제탄 ○ CM화 처리 ○ 고반응성 기질의 정상 분석 ○ Cellulase를 이용한 효소적 당화 ○ 기질의 CM화 및 정상 분석 |
| ○ 3차 연도 (2000) | <ul style="list-style-type: none"> ○ 단리된 리그닌으로부터 리그노설포네이트 분리 ○ 경제성 분석 ○ 탄화물의 실제 이용 ○ CM 처리 시료를 이용한 효소의 고정화 | <ul style="list-style-type: none"> ○ 단리된 유기용매 리그닌의 특성 ○ ASAM 리그닌으로부터 리그노설포네이트 분리 ○ 기존 리그노 설포네이트와 특성 분석 ○ 목탄과 목초액 생산의 경제성 ○ 농축산가의 수질정화 실연 ○ 오수 처리 ○ 목탄 퇴비 ○ Invertase의 고정화 및 효소 활성측정 ○ Pectinase의 고정화 및 효소 활성측정 ○ 고정화 효소 시트의 제조 |

제 2 장 신문폐지로부터 화학 조성분 분리 및 이용

제 1 절 서 설

목질계 biomass로부터 공업원료를 생산할 경우 가장 문제시되는 장애요인은 셀룰로오스가 목재 내에서 높은 결정화도를 지니고 있으며 리그닌이 탄수화물과 결합되어 존재하고 있다는 점이다. 전자는 셀룰로오스가 산 또는 효소에 의하여 가수분해되는데 지장을 초래하며, 후자는 탄수화물의 효소분해시 역가를 급격히 저하시키기 때문이다(1,2). 이러한 장애요인을 제거하기 위하여 여러 가지 전처리 방법들이 개발되었으나, 이들 방법들은 셀룰로오즈만을 이용하는데 중점을 두고 있다.

한편 근년에는 목재의 주성분인 셀룰로오즈, 헤미셀룰로오즈 및 리그닌을 각각 분리 이용하는 방법들이 경제적이 밝혀짐과 동시에 다각적 분리 방법으로서 steaming-extraction, steaming-explosion, autohydrolysis, organosolv 방법 등이 연구되고 있다.

steaming-extraction 방법에 따라 자작나무와 포푸라(3) 그리고 가중나무와 신갈나무(4)를 asplund에서 해섬된 후 NaOH 추출로서 헤미셀룰로오즈가 회수 정제되었으며 또한 헤미셀룰로오즈가 제거된 잔사섬유를 효소로 분해시켜 효소 분해능력이 비교되었다(5,6). 이 시료의 섬유내 잔존리그닌의 추출에 관한 연구도 보고되고 있다.

steaming-extraction보다 높은 온도와 압력을 요구하는 steaming-explosion방법도 연구되고 있다. 폭쇄처리한 활엽수 섬유를 온수로 추출하여 약 60% 정도의 헤미셀룰로오즈가 회수되었으며 알칼리처리로 리그닌의 일부가 추출되었으나 효소분해성은 크게 증가되지 않았다(7). 또한 폭쇄된 aspen 섬유를 methanol로 추출할 경우 리그닌의 약 90%가 용해되는데 이러한 이유는 폭쇄시 β -aryl ether 결합이 분해되어

리그닌의 분자량이 감소하는데 기인한다고 보고되었다. 한편 알칼리로 전처리한 소나무칩을 폭쇄처리할 경우 리그닌의 약 10% 정도 분해되었다는 발표도 있다(8).

autohydrolysis에 관한 논문도 여러 편이 발표되고 있다. 보고에 따르면 autohydrolysis시킨 활엽수 목분은 효소분해율이 90%까지 증가되며(6), 침엽수보다 활엽수에서 더 많은 리그닌이 추출된다(9). 기존의 autohydrolysis는 높은 온도를 요구하나 β -naphthol을 첨가하면 낮은 온도(165~185°C)에서도 좋은 결과를 얻을 수 있으며 또한 여러 가지 첨가제를 비교한 바 β -naphthol이 탈리그닌화 결과가 가장 높다고 알려졌다. autohydrolysis 처리 후에 유기용매로 추출된 리그닌의 특성에 관하여서도 여러편의 논문이 보고되고 있다(10-13).

유기용매에 의한 조성분 분리는 유기용매 펄핑 분야에서 연구된 것을 이용하고 있다. 유기 용매 펄핑은 ①무촉매, ②산 촉매 및 ③알칼리류 첨가 유기 용매 방법들이 연구되어 왔다. 무촉매의 방법은 Kleinert의 주도하에 연구되어 왔으며 펄프 생산이 주 목적이고 유기용매 리그닌의 이용이 일부 연구되어 왔다. 이 방법은 에탄올과 물을 첨가하여 칩을 195-200°C 범위에서 증해시켜 섬유를 얻는 방법으로 계속 연구되어 왔다(14-16). 그 후 ALCELL법(15,17,18) 및 MD organocell 법(19)으로 발전되어 왔다.

그러나 이들 방법에는 여러 가지 문제점이 있다. 첫번째 침엽수로부터 Kappa no. 35~50까지의 펄프 생산은 원활하지만 그 이하로 탈리그닌화하기는 어렵다. 펄프의 물리적 성질은 크라프트 펄프보다 낮으며 또한 증해 온도가 높으므로 linerboard와 종이 백 제조에 이용되는 크라프트 공정과 경쟁하기는 힘든 수준이다. 두번째 Kleinert법에 의한 활엽수의 펄핑 특성이 다양하다. aspen, cottonwood와 sweetgum은 낮은 Kappa no.로 용이하게 탈리그닌되어 만족스러운 표백성의 펄프를 얻을 수 있으나 eucalyptus, alder와 oak같은 비중이 높은 활엽수는 탈리그닌화하기 어렵다. 이러한 성질은 혼합 활엽수 수종을 펄핑하는데 문제를 일으켜 펄핑시에는 수종의 분리가 요구된다(15,17,20). 더욱이 이 방법은 조성분 분리, 이용보

다는 섬유를 펄프로 이용하는데 치중하였다.

한편 유기용매인 acetone 및 butanol(21), dioxan(22)과 ethyl acetate(23-25), acetic acid(26,27), tetra hydrofufural alcohol(28), phenol(29) 등에 촉매를 넣고 섬유를 분리하려는 방법들이 연구되어 왔다. 그러나 spruce, 활엽수 및 초본류모두 효과적으로 탈리그닌이 되지만 대부분의 침엽수는 펄핑시간을 연장해야만 한다. 그리고 펄프의 강도도 크라프트 펄프에 비해 떨어진다. 이 공정의 경우 공장의 투자비와 폐수를 감소시키는 장점이 있다. 그러나 펄프세척과 약품회수, 및 장비 부식, 폐수 정화 문제가 만족스럽게 해결되지 않았다.

또한 메탄올과 아세톤에 촉매를 첨가하여 목재 조성분을 분리하는 연구는 계속되고 있다. 특히 이 경우 촉매의 역할이 중요시 되고 있다. 촉매로서 저농도의 황산을 첨가하면 반응 온도를 200℃에서 170℃로 감소시킬수 있으며 탈리그닌율도 증가시킬 수 있다(30). 더우기 산 촉매 펄핑시 마지막 단계에서 잔사리그닌의 양이 보다 많이 감소된다. 한편 황산촉매 농도를 0.01M 이상으로 증가시키면 탈리그닌율이 감소하며 줄어드는 반면에 셀룰로오스의 분해는 증가된다. 또한 첨가된 촉매의 대부분은 목재내 회분의 중화 작용으로 비활성화된다(31).

초산, oxalic, salicylic 산과 같은 유기산도 탈리그닌을 증가시키나, 촉매로서 특징적인 이점은 없다. 또한 boron trifluoride 같은 Lewis산의 이용은 유기용매 펄핑법에 큰 영향을 미치지 못하나, 약산의 수용액인 이산화황은 산 촉매로서 특징을 지니고 있다. 이 경우 SO₂와 리그닌이 반응한 후 유기 sulfonic acid로 전환되는데 강산과 같은 정도의 역할을 한다(32).

Chiang(33)도 메탄올-물에서 촉매의 역할에 대한 연구를 시작하였다. 15g/l SO₂를 지닌 55%의 메탄올로 단지 145℃의 온도에서 증해하므로 42~44%의 수율과 Kappa no. 20~25인 활엽수 펄프를 얻을 수 있다. 그러나 침엽수는 보다 높은 SO₂농도(30g/L)가 요구된다. 165℃의 반응 온도에서 Kappa no. 30~40에 도달할 수

있다. 이들 펄프의 물리적 성질은 연구중에 있다. 여분의 SO₂는 증기로부터 쉽게 회수 할 수 있다.

Paszner(31)는 calcium과 magnesium chloride와 같은 알칼리 금속 염이 메탄올과 에탄올을 포함한 유기용매에서 효과적으로 촉매 역할을 하는 것을 발견하였다. 자세히 알려지지 않은 공정을 이용하여 Paszner는 몇몇 침엽수, 활엽수, 사탕수수의 유기용매펄핑시 이들 촉매를 이용하였다. 각 각의 경우에서 예상외로 높은 수율의 표백 가능한 펄프를 얻을 수 있다. 보고된 표백 펄프 수율은 침엽수 54-59%, 활엽수 57-62%, bagasses는 55% 이었다. 이들 펄프의 물리적 성질은 동일한 표백 크라프트 펄프와 유사하였다. 많은 연구가는 Paszner 촉매의 효과를 증명하였다. 그러나 고수율과 높은 물리적 성질의 펄프를 얻는데는 실패하였다. Paszner's 펄핑법의 실체가 완전히 밝혀지지 않는 한 유기용매 펄핑법의 발전에 대한 그의 역할은 완전하게 평가받지 못할 것이다.

한편 80년대 중엽부터 새로운 각도로 유기용매인 메탄올에 alkaline sulfite와 antraquinone을 첨가하여 펄핑하는 소위 ASAM 펄핑이 도입되었다. 이 방법에서는 높은 수율과 표백 가능한 펄프를 얻을 수 있으며 초기 백색도도 높으며 펄프의 강도도 크라프트 펄프에 버금간다(34-36). 또한 sulfite의 첨가로 liginosulfonate를 회수 이용할 수 있는 장점도 있다.

유기용매 리그닌의 특성에 관한 연구는 아래와 같다.

유기용매 리그닌은 낮은 수분함량(2% 수분 이하)을 나타내며 bulk density는 0.57 kg/l 정도이다. 일부 유기용매에 용해되며, 묽은 수용성 알칼리 용액에도 용해된다. 중성이나 산성 조건에서는 물에 불용성이다. 분자량에 1,000 이하의 평균 분자량과 2.4-6.3 사이의 polydispersity(復雜分散) 수치를 나타낸다(37,43).

낮은 중합도에도 불구하고 유기용매 리그닌은 천연 상태에서 어느정도 다른 리그닌과 흡사하다. 예를 들어 산성조건하에서 phloroglucinol과 반응할 때 유기용매 리

그닌은 자주색을 나타낸다. 이는 천연상태에서 lignin의 sinapaldehyde 말단 특성 일부는 유기용매 리그닌에 여전히 존재하거나 혹은 추출과정 동안 형성된다고 보고 되고 있다(38). 포플러 유기용매 리그닌은 MWL보다 C⁹ 단위 당 oxygen과 methoxyl을 덜 갖는다. 이러한 차이는 일부 변형이 진행된다는 것을 나타내는데, 이러한 변형에는 유기용매 리그닌의 self-condensation(자가축합), 펄핑 공정에서 발생된 furfural과의 축합, 혹은 ethanol의 편입 등이 그 원인으로 유추되고 있다(37,39,44).

유기용매 리그닌의 중성 용액에서의 UV spectra는 다른 리그닌 조제의 특징인 205-210 nm와 275-281 nm에서 최대치를 나타낸다. 알칼리-중성 차이 spectra($\Delta \epsilon$)는 약 252-254 nm, 296-300 nm와 363-366 nm에서 최대치를 나타내는데, 이것은 aromatic hydroxyl, α -conjugated hydroxyls과 conjugated carbonyl group이 존재한다는 것을 의미한다(40).

일반적으로 유기용매 리그닌의 IR spectra는 milled wood lignin의 IR spectra와 매우 유사하다. 아마도 가장 뚜렷한 차이는 β -unconjugated ketone group의 존재에 관여하는 1700-1720 cm⁻¹ 흡수에서의 증가이다. 이러한 때는 autohydrolysis나 steam explosion 리그닌과 같은 약산 조건하에서 발생하는 기타 리그닌에서 일반적인 현상이다(41). 최근 FTIR은 deconvolution과 2차 유도 spectroscopy를 사용함으로써 분리능 극적으로 개선되었으며, original spectrum에서는 볼 수 없었던 band도 분명하게 나타난다. 이러한 개선된 기술의 이용한 미래 구조적인 연구에 있어서 중요한 역할을 할 것으로 기대된다(42).

유기용매 리그닌의 phenolic 성질은 formaldehyde와의 반응성으로 설명할 수 있다. 그래서 formaldehyde와 유기용매 리그닌(C⁹ unit 당 formaldehyde 2.2 moles)을 96°C, pH 10.8에서 75분 동안 가열될 경우, 약 1.6 mole의 HCHO가 함유되어 있는데 이는 유기용매 리그닌 각각의 C⁹ unit와 HCHO가 결합되어 있음을 의미한다. 이러한 수치는 sulfiteignin(C⁹ unit 당 1.6-2.1 mole HCHO)에서 보고된 수치

범위이고, kraft lignin(C⁹ unit 당 0.1-0.5 mole HCHO)에서 보고된 것보다 높다 (37).

일반적으로 페놀성 수산기량은 소나무 kraft lignin의 경우 2.0% (45), 가문비 나무 organocell lignin은 100 C₉당 38(46), 또한 소나무 ASAM lignin은 50-60(47)로 보고되고 있으며 -OCH₃기는 자작나무 sulfite lignin에 8.8% (48), kraft lignin에 12.2%(45), organocell lignin에 14.9% (46), 그리고 소나무 ASAM lignin에는 100 C₉ 당 65가 함유되어 있다(47). 한편 침엽수 MWL의 경우에는 13-16%, 활엽수 MWL에는 17-22%의 -OCH₃를 함유하고 있다 (41).

유기용매 리그닌은 현재 lignosulfonate와 kraft lignin에 의해 점유되고 있는 많은 용도와 경쟁하고 있으며 앞으로 독특한 고부가가치 시장이 개발될 수 있다고 믿어진다. 특히 유기용매 리그닌은 다른 리그닌과 구별될 수 있는 특성 뿐만 아니라 phenolic 성질, formaldehyde와의 반응성에서 장점을 갖는다. 그 외에도 다른 리그닌과 구별되는 특성 즉, 소수성, 적은 무기 오염물질, 낮은 분자량, 좁은 분자무게 분포, 용융성, 생분해력, 환경 친화성이 폭넓게 연구되고 있다. 한편 ASAM-lignosulfonate는 기존의 lignosulfonate에 버금가게 사용될 수 있다.

목질계 biomass로부터 공업원료를 생산하기 위한 여러 가지 방법이 연구되어 왔으며 원료로서는 일반적으로 칩과 톱밥이 이용되어 왔다. 그러나 출간된지 3개월 이상 지난 저급 신문폐지는 탈묵도 어려우며 탈묵된 후 백색도도 낮아 대부분 판지의 중간층에 이용되고 있다. 그러므로 이들 저급 신문에 공해가 적은 유기용매 펄핑을 적용하여 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스 및 리그닌을 분리 이용한 경우 보다 경제적인 것이라 사료되어 본 연구를 시도하였다.

그러므로 본 연구에서는 신문폐지를 유기용매로 증해시켜 ① 셀룰로오스(펄프)를 분리하는 최적 조건과 그 분리된 섬유의 특성을 구명하고, ② 폐액으로부터 당과 리그닌을 분리하고자 한다. 또한 ③ 분리된 리그닌의 광학적, 화학적 특성을 조사

하고 기존 lignosulfonate와 유기용매 리그닌 (ASAM-lignosulfonate)과의 특성을 비교하고자 한다.

제 2 절 재 료 및 방 법

1. 공 시 재 료

인쇄된지 3개월 이후의 국내 일간신문폐지(C社)를 수집하여 일정한 규격(2×3cm)으로 재단하여 사용하였다. 이 신문폐지의 화학적 조성분은 탄수화물이 72.5%, 리그닌이 21.5%, 그리고 회분이 2.39%로 구성되었다.

2. 실험 방법

가. 유기 용매에 의한 셀룰로오즈(펄프) 분리

1) 펄핑, 표백, 및 초지

유기용매 펄핑은 250ml 고압 다이제스터(Parr社)와 10 l 다이제스터에서 Table 1

Table 1-1. Pulping conditions

| | Acetone, 250ml | Methanol 10 l | ASAM 10 l |
|---|----------------------------|------------------|--------------|
| Sample weight(g) | 20g | 600g | 600g |
| Ratio of liquor and solid | 15/1 | 5/1 | 5/1 |
| Ratio of solvent and water | 50/50, 60/40, 70/30, 80/20 | 80/20 | 85/15 |
| Max. temperature(°C) | 160, 175, 190, 205 | 175 | 175 |
| Cooking time (min.) | 30, 60, 90, 150 | 60 | 60, 120, 150 |
| Amounts of Catalysis(%) | | | |
| H ₂ SO ₄ | 0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 | 1.5 | - |
| AQ | - | - | 0.15 |
| NaOH(%) | | | 4 |
| Na ₂ SO ₃ (as NaOH) | | | 16 |

조건에 따라 실시하였다. 증해 후 소형 다이제스터를 냉수에 넣고 급냉시킨 후 펄프와 폐액을 분리하였다. 분리된 펄프를 세척하면서 150 mesh 채에 걸렀다. 그 후 정선펄프를 건조시켜 수율, 백색도, 그리고 kappa no.를 측정하였다.

표백은 10 l 다이제스터에서 행한 펄프를 아래 조건에 따라 표백하였다.

Table 1-2. Bleaching stage and conditions for organosolv. pulp

| Bleaching stage | Pulp cons. (%) | Temp. (°C) | Time (min.) | Chemical consistency(%) | pH |
|-----------------|----------------|------------|-------------|--|-----|
| Eop | 10 | 80 | 760 | H ₂ O ₂ 2.0, NaOH 2.0, MgSO ₄ 0.5, O ₂ 5.0 kgf/cm ² | - |
| D ₁ | 10 | 70 | 180 | ClO ₂ 4.0 | 4.8 |
| P | 10 | 85 | 120 | H ₂ O ₂ 4.0, NaOH 2.0, MgSO ₄ 0.5 | - |
| D ₂ | 10 | 70 | 180 | ClO ₂ 3.0 | 4.8 |

수초지는 평량 60g/m²로 하고 TAPPI Standard 205 om-88에 준하였다.

혼합 초지는 ONP로부터 얻어진 펄프에 수입 천연 BCTMP(백색도 79% ISO)를 또한 ASAM 펄프는 활엽수와 침엽수가 3:7로 혼합된 BKP(백색도 88% ISO)를 일정 비율(100/0, 70/30, 50/50, 0/100)로 혼합하여 위에서 설명한 방법으로 초지하였다.

2) 측정

수율은 전건상태의 원시료와 전건상태의 정선 수율의 백분율로 구하였다.

광학적, 물리적 성질은 다음과 같은 기준에 의하여 측정하였다.

| | |
|---------------|---------------------------|
| Kappa no. | TAPPI Standard 236-os-76 |
| Brightness | TAPPI Standard T452-os-58 |
| Tear index | TAPPI Standard T414-om-88 |
| Tensile index | TAPPI Standard T404-om-88 |
| Burst index | TAPPI Standard T403-om-85 |

나. 폐액으로부터 당과 리그닌 분리

1) 당분리

당분리는 Fig. 1-1 에서와 같이 당과 리그닌이 함유된 폐액을 24hr. 정치시킨 후 상부를 분리하였으며 이것과 함께 lignin 회수과정 중에 얻어진 당을 모두 합쳐서 분리하였다. 분리된 당액을 cation exchange resin (Amberite IR-120) → anion exchange resin (Amberite IRA-93) → active carbon (12 mesh) 칼럼을 통과시킨 후에 rotary vacuum evaporator (40℃)에서 건조시켜 분석용으로 사용하였다.

2) 리그닌 분리

Fig. 1-1에서와 같이 침전된 리그닌과 당 및 추출물을 hexane으로 3회 추출하여 1차적으로 추출물을 제거시킨 후 이 시료를 얼음 증류수에 넣어 리그닌을 침전시켰다. 침전된 리그닌을 여과시켜 회수하였다(46). ASAM 리그닌의 경우 lignosulfonate를 분석용으로도 사용하기 위하여 재차 정제되었다. 회수 분리된 ASAM 리그닌을 Fig. 1-2와 같은 과정을 다시 거쳐 회분과 탄수화물이 제거된 ASAM-lignosulfonate를 분리하였다(48). 즉, 분석용 ASAM-lignosulfonate(LSA I)은 필핑폐액을 DOWEX 50W X8 resin에서 회분을 제거시키고 NaOH를 첨가시켜 pH 6으로 중성화시켰다. 그 후 A(7.5% tri-n-hexylamine이 함유된 butanol 용액 200ml), B(10% tri-n-hexylamine이 함유된 butanol 용액 각 30ml에 2회 추출), C(약 20ml 증류수로 3회 추출), D(10% tri-n-hexylamine이 함유된 butanol 용액 각 15ml에 2회 추출), E(10% tri-n-hexylamine이 함유된 butanol 각 10ml로 5회 추출), F(1N NaOH 125, 30, 30, 30ml 순으로 추출)단계를 거쳐 탄수화물을 제거하였다.

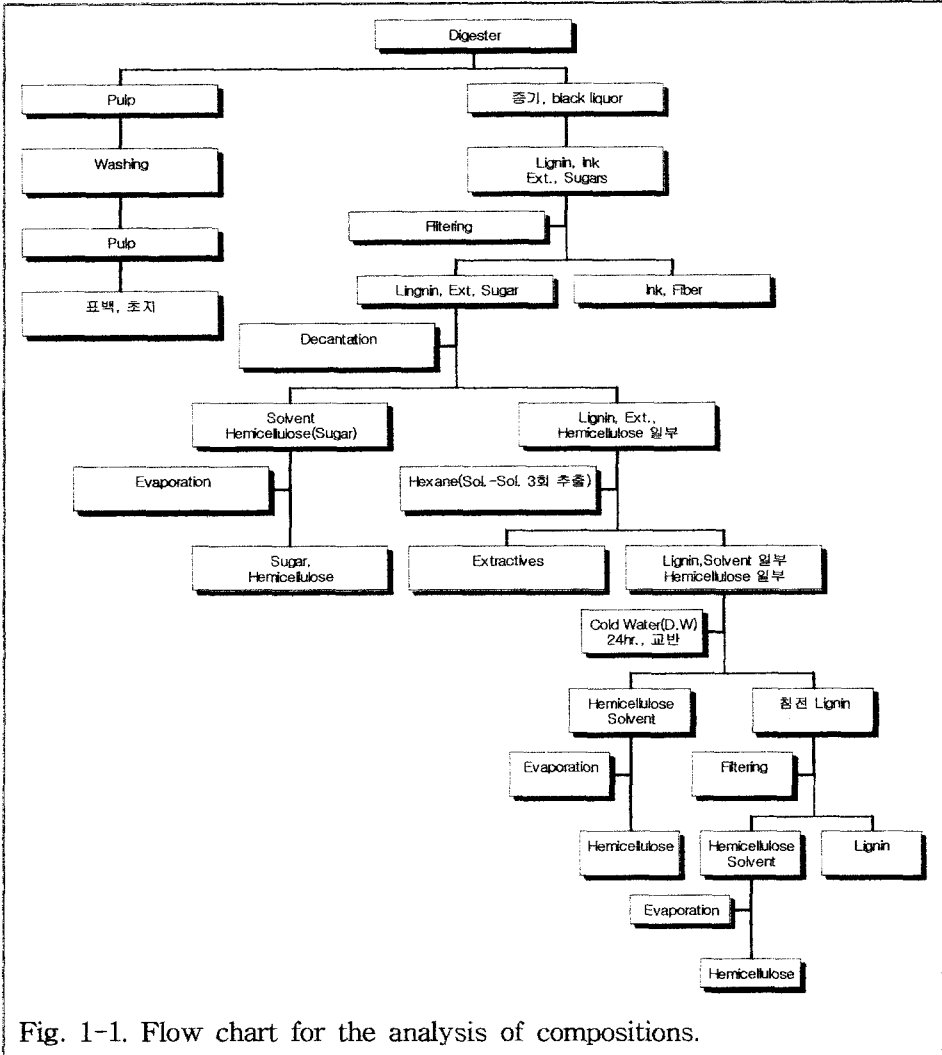
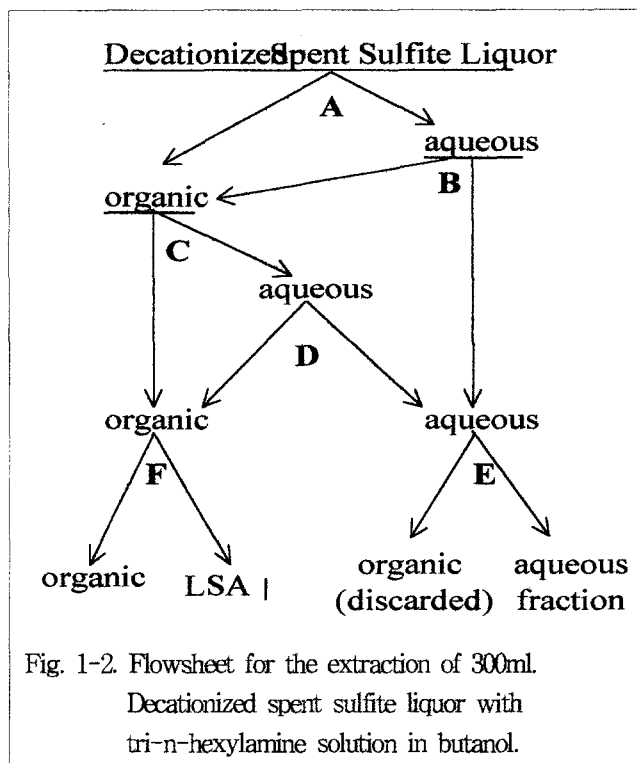


Fig. 1-1. Flow chart for the analysis of compositions.

3) 당과 리그닌 분석

가) 당분석

나. 1)항에서와 같이 cation, anion exchange resin 및 active carbon을 거쳐 정제된 당용액을 alditol acetate법 (49)에 따라 acetyl화 시킨 후 디크로로메탄을 사용하여 순차 추출하였다. 이 추출액을 농축시킨 후 아세톤 2ml을 가하여 용해시켜 GC에서 분석하였다. 분석 조건은 아래와 같다. Fig. 1-3은 당의 standard gas chromatogram을 나타내고 있다.



Model : Shimadzu Co. GC-14A.

Column : 190×0.4cm glass column

Packing material : 3% ECNSS-M on Gaschrom Q, 100-200 mesh

Detector : Flame Ionization Detector(FID)

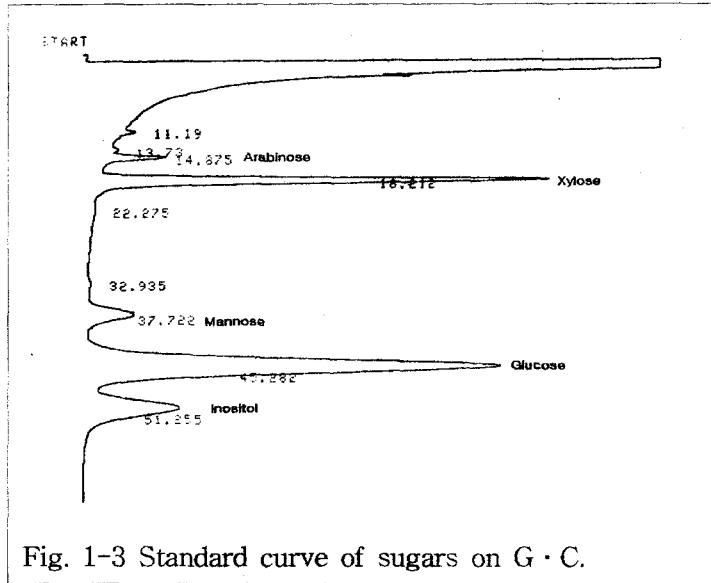
Column temperature : 190 °C

Injection temperature : 220 °C

Detector temperature : 250 °C

Carrier gas : Nitrogen, 1.5kgf/cm²

Standard materials : 1% myo-inositol liquid



나) 리그닌 분석

① lignosulfonate

본 연구에 사용된 lignosulfonate는 일급시약(Aldrich社)이었다.

② 회분

회분 함량은 TAPPI T51m-58에 준하여 정량하였다.

③ UV 스펙트라 측정

UV 스펙트라는 Beckmann DU-64 Single beam spectrophotometer 를 이용하여 200-400nm 범위에서 측정하였다. 리그닌을 ethylenglycolmonomethylether : ethanol : water = 2 : 1 : 1(v/v) 혼합 용액에 용해시켜 측정하였다.

④ FT-IR 스펙트라 측정

리그닌의 FT-IR 스펙트라는 Nicolet 730 FT-IR Spectrometer를 이용하여 300-4500 cm^{-1} 범위에서 측정하였다. 리그닌 시료와 KBr로 펠렛트를 만들어 24hr. 동안 P_2O_5 에서 건조시킨 후 스펙트라의 기준선을 1510 cm^{-1} Band에서 각 귀속물질이 비교되었다. FT-IR 분석은 기초과학지원연구소에 의뢰하여 수행하였다.

⑤ $^1\text{H-NMR}$ 측정

$^1\text{H-NMR}$ 스펙트라는 기초과학지원연구소에 의뢰하여 Brucker AMX-500

NMR(500MHz)에서 측정하였다. 리그닌을 빙초산과 Pyridine(1:1, v/v)로 아세틸화 시켰고 이 아세틸화된 시료 40-50mg을 $CDCl_3$ 에 용해시켜 80°C에서 측정하였다. 용매 시그널은 $\sigma = 7.20\text{ppm}$ 에서 나타났다. 그러나 lignosulfonate는 $CDCl_3$ 에 용해되지 않으므로 D_2O 에 녹여 측정하였다. 그러므로 용매 시그널은 H가 없는 관계로 나타나지 않았다.

⑥ ^{13}C -NMR 측정

^{13}C -NMR도 기초과학지원연구소에 의뢰하여 1H -NMR과 동일한 기계에서 측정되었다. 아세틸화된 리그닌 100mg을 2ml $CDCl_3$ 에 용해시키고 80°C에서 24hr. 동안 스캐닝하였다. 용매 시그널은 77.0 δ (ppm)에서 나타났다. lignosulfonate는 D_2O 에 용해시켰다.

⑦ 페놀성 OH기 정량

페놀성 수산기의 정량은 UV 시차 곡선을 이용하였다. 시차곡선 ($\Delta \epsilon$)은 HCl을 가하여 pH 3 정도로 조절한 것을 기준으로하여 NaOH(pH13)을 첨가한 곡선과의 차이로 구하였다. 페놀성 수산기량은 205nm에서는 Abs.에 0.2005 (50) 그리고 300nm에서는 Abs.에 0.4140 (51)를 승하여 계산하였다.

⑧ 메톡실기 정량(41)

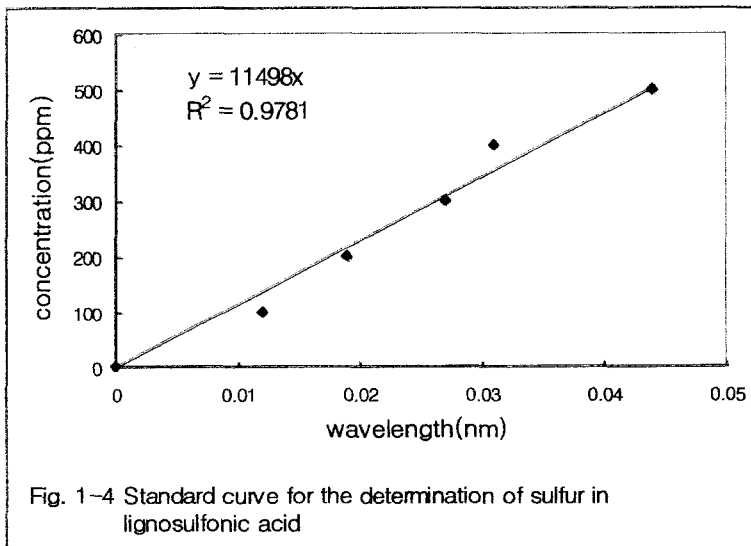
몇 g의 적인을 HI에 첨가하여 124°C-130°C상에서 2시간 동안 유조에서 증탕하였다. 이때 CO_2 gas를 계속 넣어 주었다(30방울/min). 위의 과정을 통해 정제된 HI 중 무색의 상등액 15ml을 채취하여 7 g의 페놀, 비등석 4개와 함께 새 반응기에 넣어 혼합하였다. 그리고 세정기에 1% 전분 용액과 포화 $NaHCO_3$ 용액을 수 ml 넣고 상부 뚜껑을 닫았다. 온도를 145°C로 올리면서 45분 동안 가열시킨 후 반응기를 100°C이하로 냉각시켰다. 20ml 10% sodium acetate (acetic acid, glacial)에 6ml Br수를 섞고 이를 응집기에 V_1 은 2/3, V_2 는 1/3 정도를 넣은 후 20mg의 시료를 첨가하여 45분간 반응시킨다. 반응이 끝나면 15ml의 25% sodium acetate 수용액을 첨가한 후 125ml이 되도록 증류수로 희석시키고 개미산 6방울을 넣어 혼합하여 무색으로 되면 12방울을 더 넣어주고 1-2분 후에 10ml의 10% KI 수용액과 10ml의 10% H_2SO_4 (v/v)를 넣고 다시 혼합하였다. 여기에 전분용액 소량을 넣고 1/20N sodium thiosulfate 용액으로 적정한다.

$$\text{매복실기 (\%)} = \frac{0.517 \times N/20 \text{ sodium thiosulfate 소비량 (ml)}}{\text{시료 무게 (mg)} \times 2} \times 100(\%)$$

⑨ 유황(S) 정량

공실험을 통해 UV standard curve를 얻고 각각 양을 달리한 시료의 440nm에서 단파장을 조사하여 curve 범위 내 위치하는 시료량을 결정하였다. 정해진 무게의 시료를 200ml 삼각 플라스크에 칭량하고 침출액 calciumphosphate mono-hydrate(500ppm) 100ml를 가해 진탕 후 whatman No.42 filter paper로 여과하였다. 여과된 시료액의 일부 양(15ml 이하)를 시험관에 채취하고 25% 질산, acetic-phosphoric 산 2ml 및 증류수를 가하여 약 22ml로 조절하였다. 시험관을 잘 흔들고 barium sulphate chloride seed 현탁액 0.5ml를 넣었다. barium chloride 0.2g을 가하여 흔들어 주고, 20분 후에 gum acacia-acetic산 액 1ml 가하여 30분 정도 두었다가 파장 440nm에서 비색 측정하였다. 유황량의 계산은 아래 표준 곡선을 이용하여 계산하였다.

$$\text{황(ppm)} = \text{표준곡선에서의 값} \times \frac{100\text{ml (침출액)}}{\text{시료 (g)}} \times \frac{1}{\text{취한 양(ml)}}$$



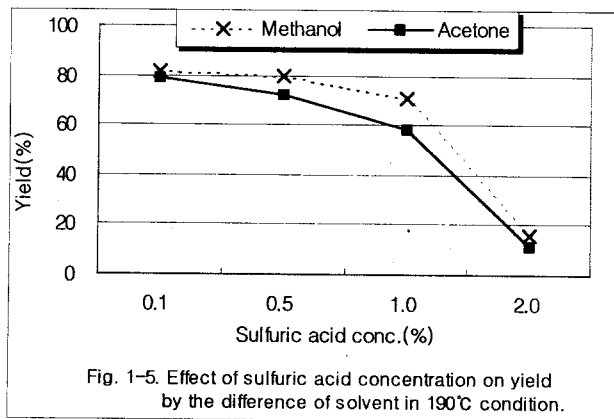
제 3 절 결과 및 고찰

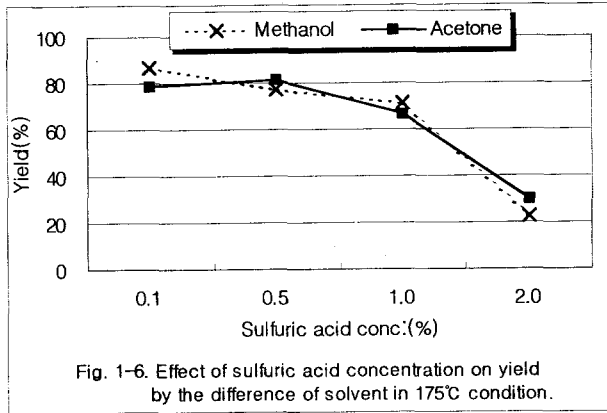
1. 신문폐지로부터 셀룰로오즈(펄프) 분리

가. methanol 및 acetone에 의한 분리

1) 촉매량의 영향

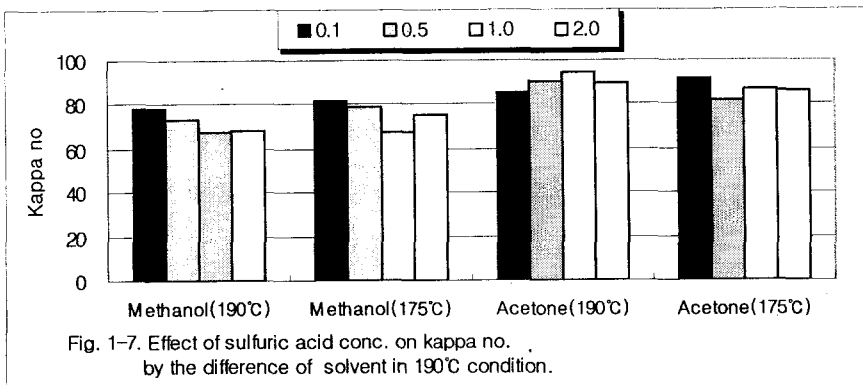
Fig. 1-5, 6, 7은 황산 농도 변화에 따른 펄프수율, kappa no. 및 백색도의 변화를 나타내고 있다. 액비 15:1, 용매 농도 80%, 증해온도 190℃, 증해시간 60분 조건에서 황산 농도를 0.1%에서 2.0%까지 증가시킬 경우, 용매 종류(methanol, acetone)와 온도변화(175, 190℃)에 관계없이 황산 농도를 증가시키에 따라 수율의 전반적인 감소가 나타났다. 황산 농도를 0.5% 이하로 첨가할 경우에는 0.1% 첨가시와 수율에 큰 변화는 없었다. 그러나 황산농도 2.0%일 경우에는 셀룰로오즈의 심각한 분해로 인한 수율의 급격한 하락이 발생되므로 유기용매를 사용한 펄핑 시 황산 농도를 1.0% 이상 사용하지 않는 것이 바람직하다고 판단된다. 증해온도 190℃에서는 동일한 촉매량을 첨가할 경우 acetone에 비하여 methanol에서 수율이 조금 높았으나 175℃에서는 차이가 없었다.

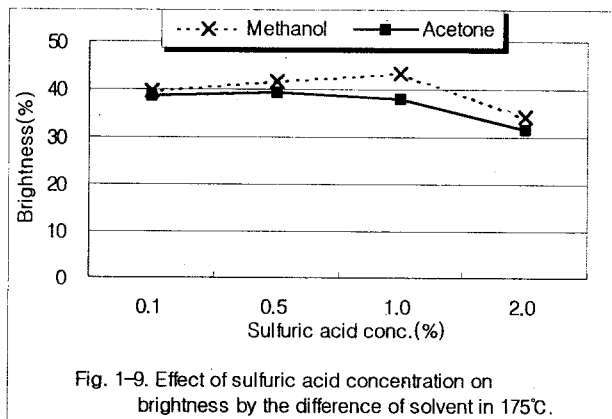
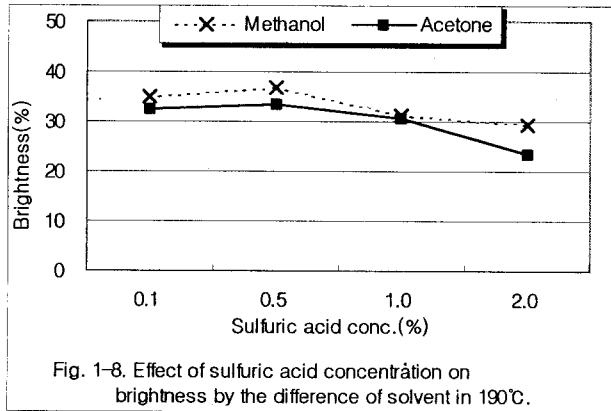




한편 kappa no.는 Fig.1-9에서와 같이 methanol을 용매로 사용하였을 경우, 증해 온도가 높아짐에 따라 또는 촉매량이 증가함에 따라 낮아지는 경향이 있었으나 acetone에서는 증해온도가 높으면 kappa no.가 오히려 상승하는 경우도 나타났다. 전반적으로 acetone 증해시 kappa no.의 감소는 저조하였다.

백색도 측면에서는 methanol을 용매로 사용할 경우에는 175°C 온도에서는 1.0%, 190°C에서는 0.5%의 황산 농도에서 각각 43.3%, 36.8%로 가장 높은 백색도를 나타내고 있다. 또한 acetone을 용매로 사용하면 두가지 온도조건에서 모두 황산 농도 0.5%에서 백색도가 높았다. 일반적으로 황산농도가 1.0% 이상되면 백색도가 급격히 감소하였다. 또한 동일한 황산농도에서는 methanol 펄프가 acetone 펄프보다 백색도가 1-4% ISO 높았다. (Fig. 1-8, 9)





2) 유기용매 첨가비의 영향

Fig. 1-10, 11, 12는 용매비율 변화에 따른 결과를 나타내고 있다. 액비 15:1, 황산 농도 1.0%, 증해온도 190°C, 증해시간 60분 조건에서 용매 비율을 50%에서 80%까지 변화시켰을 경우의 수율, 리그닌 함량 및 백색도를 나타내고 있다.

용매로 methanol을 사용하였을 경우에는 methanol과 물의 비율이 70:30에서 수율, kappa no. 및 백색도가 가장 우수하였다. 한편 acetone을 용매로 사용하였을 경우에는 60:40 조건에서 고수율, 낮은 kappa no. 및 높은 백색도를 나타냈다.

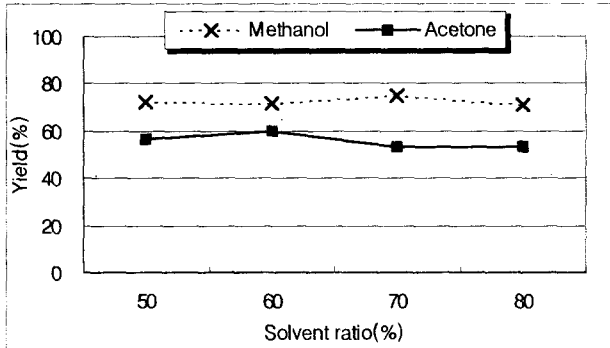


Fig. 1-10. Effect of solvent ratio on yield by the difference of solvent.

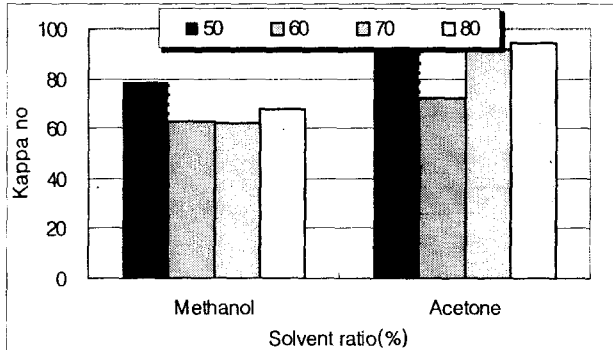


Fig. 1-11. Effect of solvent ratio on kappa no. by the difference of solvent.

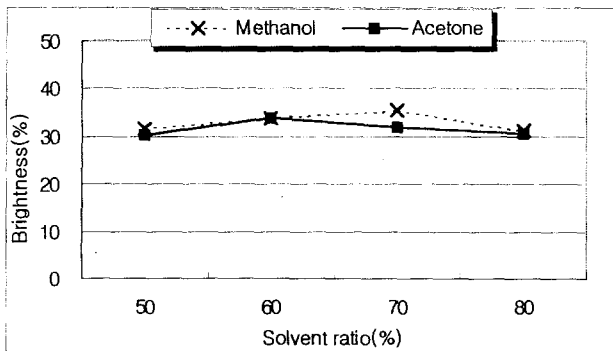
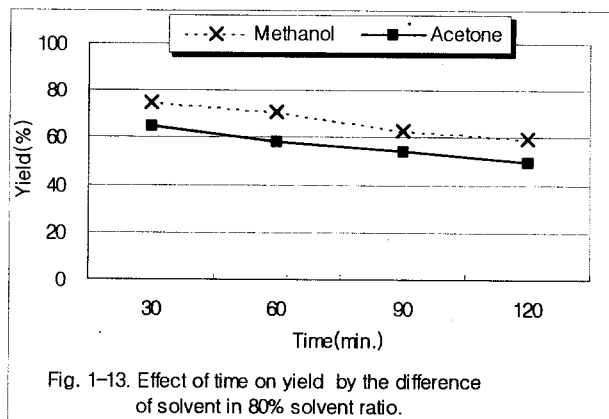


Fig. 1-12. Effect of solvent ratio on brightness by the difference of solvent.

Paszner(31)도 유기용매로 acetone을 사용하여 spruce와 aspen 톱밥의 탈리그닌 결과를 조사한 바, 유기용매와 물과의 조성비율을 변화시켰을 경우 물의 함량이 증가함에 따라 수율은 감소한다. 또한 탈리그닌화율은 acetone/H₂O이 6/4까지는 증가하지만 4/6 이상으로 물의 함량이 증가하게 되면 탈리그닌화가 오히려 감소되므로 최적의 용매 조성 비율은 6/4 정도이 것으로 보고하였다.

3) 증해 온도 유지시간의 영향

Fig. 1-13~17은 증해시 최고온도의 유지시간 변화에 따른 결과를 나타내고 있다. 액비 15:1, 용매 비율 50%와 80%, 황산 농도 1.0%, 최고온도 190℃ 조건에서 유지시간을 30분에서 120분까지 변화시켰다. 용매 농도가 높으면 증해 시간이 증가함에 따라 수율이 감소하였다. 그러나 용매 농도가 50% 일 경우는 증해시간에 따라 큰 변화가 없었다. 이런 현상은 methanol과 acetone 증해시 동일하였다. methanol 증해 시와 acetone 증해(50%)에서는 증해 시간의 연장으로 kappa no.가 감소하는 것이 뚜렷하였으나 acetone 80%에서는 오히려 kappa no.가 높은 경향이 나타났다. 백색도는 용매에 관계없이 증해 시간 60분 이상에서는 변화가 없었다.



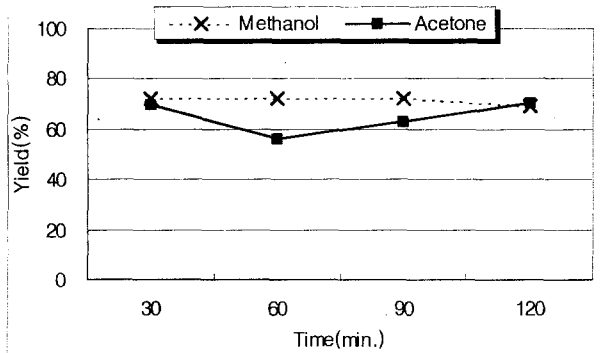


Fig. 1-14. Effect of time on yield by the difference of solvent in 50% solvent ratio.

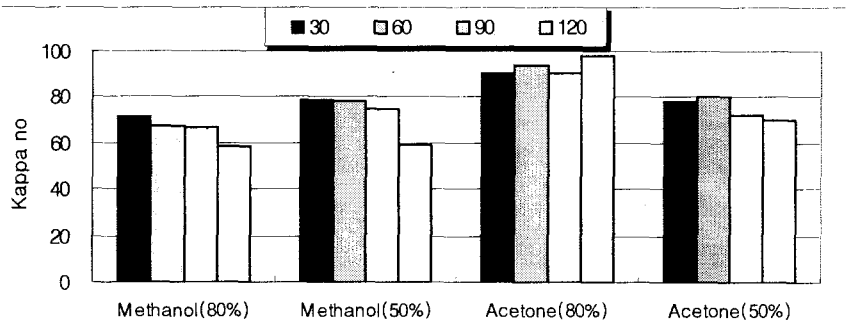


Fig. 1-15. Effect of time on kappa no. by the difference of solvent in 80% and 50% solvent ratio.

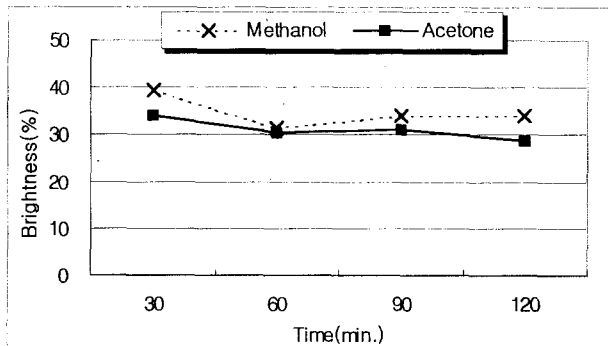


Fig. 1-16. Effect of time on Britness by the difference of solvent in 80% solvent ratio.

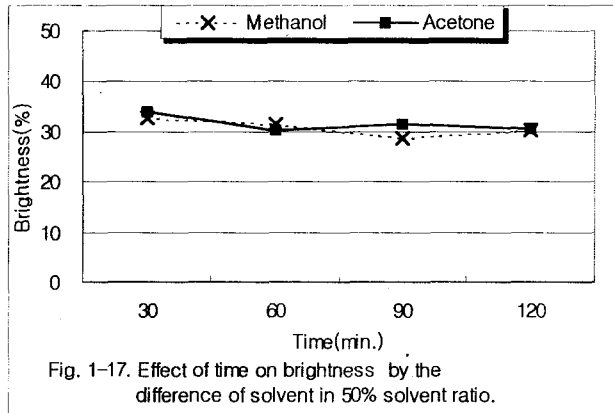
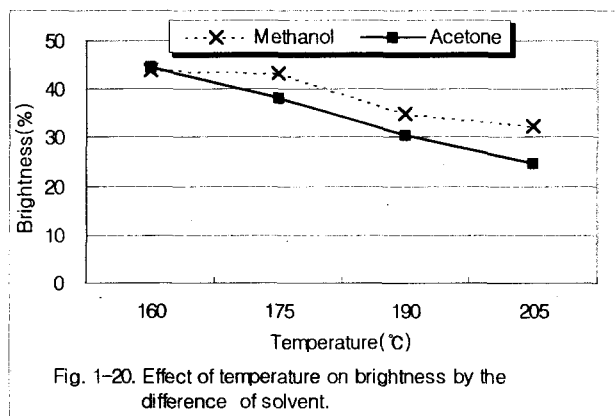
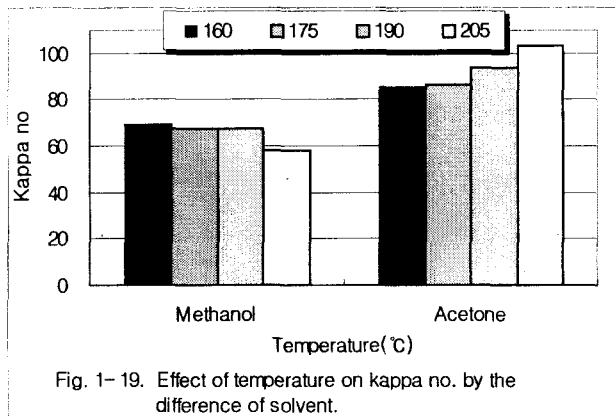
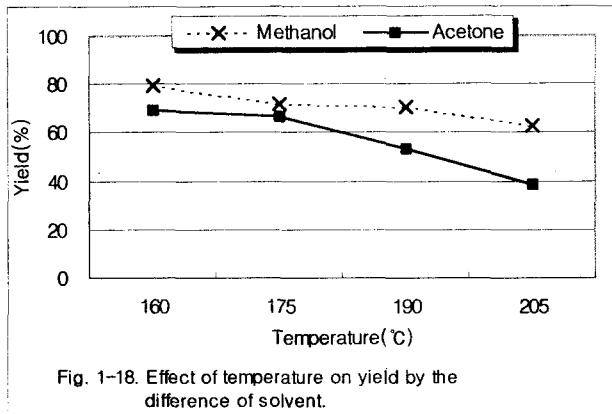


Fig. 1-17. Effect of time on brightness by the difference of solvent in 50% solvent ratio.

4) 증해온도의 영향

Fig. 1-18, 19, 20은 증해시 최고온도 변화에 따른 결과를 나타내고 있다. 액비 15:1, 용매 비율 80%, 황산 농도 1.0%, 증해시간 60분 조건에서 증해 최고온도를 160~205℃로 변화시켰을 경우, 용매 종류와 무관하게 증해온도가 증가함에 따라 수율의 전반적인 하락이 발생한다. methanol을 사용할 경우 증해 온도 증가로 kappa no.와 백색도가 감소하였다. 그러나 acetone을 용매로 사용하였을 때에는 증해온도 증가에 따라 수율과 백색도가 감소하였으나 kappa no.는 오히려 증가하였다.

일반적으로 수율이 감소함에 따라 리그닌 함량은 감소하고, 백색도는 증가하게 된다. 그러나 본 실험 결과에서는 용매 종류와 온도조건에 따라 상이한 결과를 나타내고 있다. 즉, methanol을 용매로 사용하였을 경우에는 증해온도 증가에 따라 수율 감소와 함께 kappa no. 또한 감소되지만, 백색도는 오히려 낮은 온도에서 우수한 결과를 보이고 있다. 이러한 결과로 미루어 용매에 의해 용해된 리그닌이 용출되지 않고 펄프내에 상당량 잔존하고 있는 것으로 사료된다.

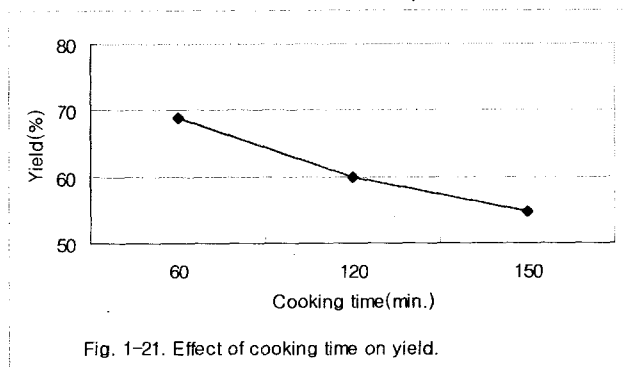


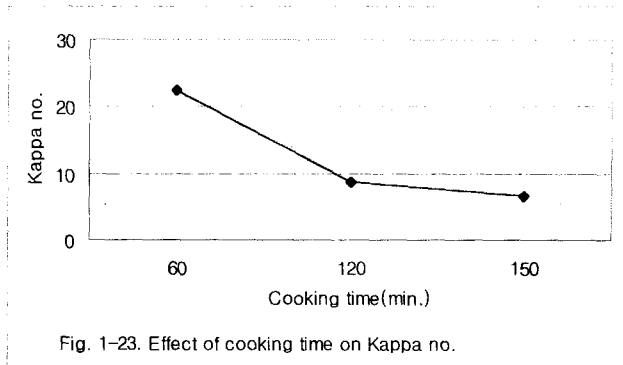
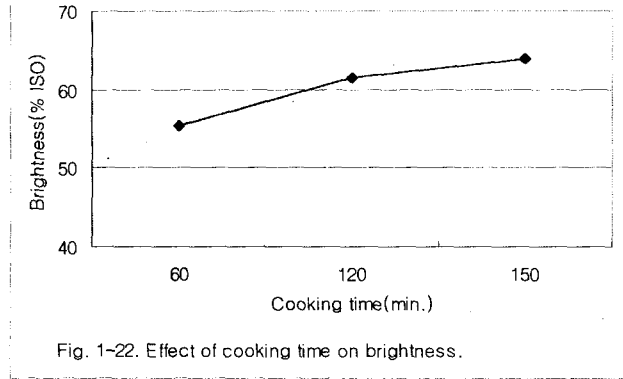
나. ASAM법에 의한 셀룰로오즈 (펄프) 분리

유기 용매 펄핑 중에서도 ASAM 펄핑은 lignosulfonate를 직접 얻을 수 있다는 측면에서 유리하다. 그러므로 본 연구에서는 Table 1-1에서 제시한 조건에 따라 ONP를 10 l 다이제스티에서 증해시켜 섬유, 당, 및 리그닌을 분리하였다. 이 경우에는 실험실 결과를 토대로 하여 증해시간 만을 변화시켰다.

Fig. 1-21, 22, 23은 ASAM 증해시 증해시간에 따른 펄프의 수율, kappa no. 및 백색도를 나타내고 있다. 증해시간이 연장됨에 따라 수율은 거의 직선적으로 감소하였다. 증해시간 120분에서 60.0%의 수율을 나타내었다. kappa no.는 120분 까지 급격히 감소하고 그 이후에는 완만하게 감소하여 다른 기존 펄핑 방법과 비슷하였다(34,36). 120분 증해시 kappa no.는 8.8로서 저농도 약품으로 표백가능한 펄프가 분리되었으며 이 경우 백색도는 61.5% ISO로서 침엽수 kraft 펄프에 버금간다(35).

침으로 ASAM 펄핑을 할 경우 150분 이상 증해시켜야 kappa no. 25 정도의 펄프를 얻을 수 있으나 (35,36), ONP를 증해할 경우에는 60분간 증해시켜도 수율 68.9%에 kappa no. 22.5, 그리고 백색도 55.4% ISO인 펄프를 얻을 수 있다.





2. 셀룰로오즈(펄프)의 이용

가. 펄핑

제3절 1. 가. 항의 결과(mini autoclave; 250 ml)에 근거하여 10ℓ 다이제스터에서 조성분 분리를 위한 증해를 실시하였다. methanol과 acetone에 의한 증해조건은 ONP 600g , 용매비는 80/20, 액비 15/1, 온도 175℃, 촉매인 H₂SO₄ 1.0%, 증해 시간은 최고 온도에서 60분이었다. 한편 ASAM 의 증해조건은 ONP 600g, 액비 5/1, NaOH 4%, Na₂SO₄ 16%(as NaOH), AQ 0.15%, 최고 온도 175℃, 증해시간 120분이었다. 증해된 펄프의 수율, 백색도, kappa no.는 Table 1-3과 같다.

Table 1-3. The properties of pulp after organosolv. pulping

| Sample | Pulp yield (%) | Brightness (% ISO) | Kappa no. |
|----------|----------------|--------------------|-----------|
| Initial | - | 47.3 | 90.5 |
| Methanol | 60.3 | 24.5 | 64.6 |
| Acetone | 49.2 | 24.2 | 92.5 |
| ASAM | 60.0 | 61.5 | 8.8 |

펄프수율은 methanol 증해시 acetone보다 약 10% 높았다. 그러나 펄프의 백색도는 거의 동일한 수준이었다. 한편 kappa no.는 methanol의 경우 26포인트가 감소되었으나 acetone에서는 오히려 2 포인트 증가된 결과를 나타내었다. 이는 펄프 수율의 급속한 감소에서 보는바와 같이 다량의 탄수화물이 분해하는 반면에 상대적으로 리그닌의 분해는 적은 양만이 일어났고 이 리그닌들이 분해된 탄수화물과 축합반응을 일으킨 것으로 추측된다. Paszner와 Chang(20)은 CaCl₂등을 촉매로 하는 methanol 펄핑에서 kappa no. 25에 수율 63%의 가문비나무 펄프를 생산하였다. 또한 acetone(6:4)에 0.04N H₂SO₄을 촉매로 하여 200°C에서 증해시켜 aspen으로부터 수율 43.5%, 잔사 리그닌량 1.0%, 그리고 douglas fir에서는 수율 34.1%, 잔사 리그닌 2.1%의 펄프를 생산하였다. 그러나 본 연구에서는 이런 획기적인 결과는 얻을 수 없었다.

나. 펄프의 표백

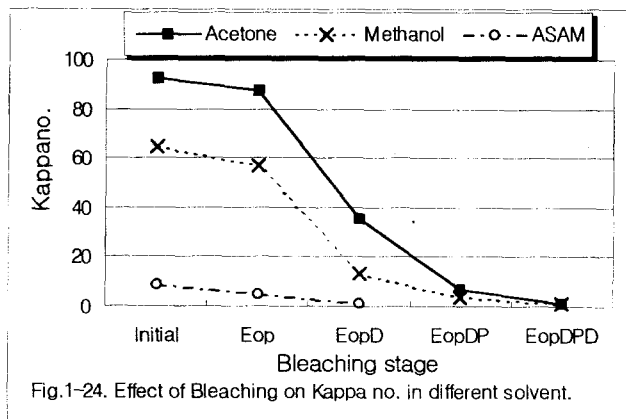
1) 수율, kappa no. 및 백색도

증해된 펄프를 제2절 가의 1)항에서와 같은 조건으로 표백하였다.

Fig. 1-24에서와 같이 표백단계에 따른 kappa no.의 감소는 Eop단계에는 각 30 포인트 정도 일어나지만 D1단계에서는 뚜렷하여 40 - 45 포인트가 하락하였다. P 단계에서는 리그닌 분해가 다시 완만해지며 D2단계에는 큰 변화가 없었다.

acetone 증해시 표백에 의한 리그닌 감소가 methanol 펄프보다 현저히 일어나는

데 이는 초기 펄프에 전자의 경우 kappa no.가 높기 때문이며 또한 섬유에 흡착된 것으로 추측되는 리그닌이 표백과정 중에 용출하는 것으로 여겨진다. 한편 EopDPD의 최종 표백단계에서는 methanol과 acetone 펄프 모두 동일한 kappa no.를 나타내었다. 즉, kappa no.의 변화로 보면 표백약품과 표백단계에 따른 표백 적용력은 methanol펄프와 acetone 펄프가 동일하다고 사료된다. ASAM 펄프의 경우 초기 kappa no. 8.8이 EopD 단계를 거치면서 거의 대부분의 리그닌이 분해 용출되었다.

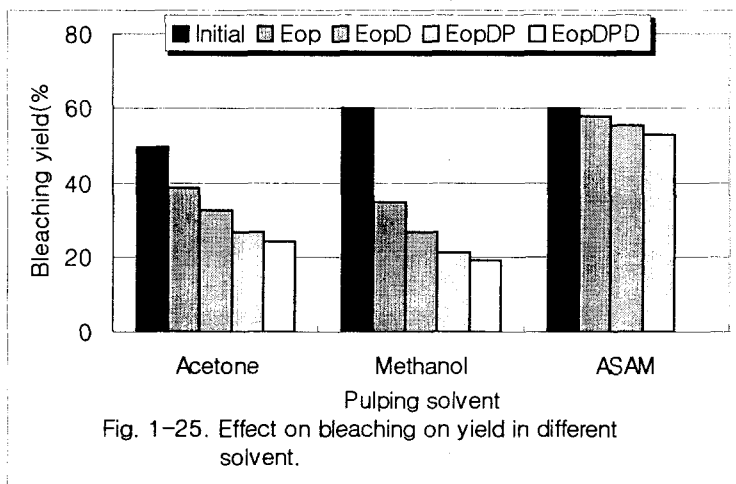


표백단계에 따른 표백 수율은 Fig. 1-25에서와 같이 acetone펄프의 경우는 Eop단계에서 약 80%를 나타내었고 표백을 계속함에 따라 큰 변화는 없었으나 D2단계에서는 90%이상을 나타내었다. 이는 D2단계에서 리그닌의 분해가 적은 것과 일치한다. 한편, methnlol 펄프는 acetoen 펄프와 비슷한 향을 나타내었다.

일반 칩펄프보다 표백단계별 수율이 낮는데 이러한 현상은 신문지제조시의 압착과 장기보관에 따른 리그닌의 축합에 따른 변화로 증해시에 리그닌 용출이 적고 그 다음 단계인 표백 단계에서 많은 량의 리그닌이 분해되는 것으로 사료된다. 즉, 증해 단계에서는 유기용매와 황산에 의하여 리그닌 보다는 탄수화물의 분해가 우선적으로 일어나며 오히려 리그닌은 탄수화물의 분해물에 의하여 일부 축합될 수도 있다. 물론, 기존 유기용매 펄프와 같이 증해온도를 210℃까지 상승시킨다면 그 리고 당회수를 최소화시키기 위하여 황산첨가를 제외시킨다면 리그닌의 분해는 증

가될 것이다. 그러나 본 실험에서는 당회수 및 펄프재이용이 일차적 목적이므로 이러한 증해 조건으로 유도할 수 없었다.

한편 ASAM 펄핑의 경우는 표백 단계에 따른 수율 변화가 일정하고 EopDP 단계 이후에도 칩펄프와 거의 비슷한 수준을 유지하고 있다. 이런 현상은 황산이 첨가된 acetone과 methanol 펄핑과는 달리 ASAM 펄핑에서는 NaOH와 Na₂SO₃를 첨가했기 때문에 리그닌의 용출이 많고 알칼리 영역에서는 축합반응이 덜 일어나기 때문으로 사료된다.



표백단계에 따른 펄프의 백색도 변화는 Fig. 1-26과 같다. 표백단계에 따라 일정한 수준으로 백색도가 증가하며 최종표백단계에서 methanol 펄프는 66.1% ISO 그리고 acetone 펄프는 62.9% ISO를 나타내었다. methanol 펄프에서 전표백단계를 거쳐 acetone 펄프보다 2 - 4 % 항상 높았다. 초기 백색도가 낮으므로 70%ISO 이상의 백색도를 얻기는 어려웠다. Cl₂ 사용으로는 가능하겠으나 환경적 문제를 고려할 때 ECF표백으로 국한하였다. ASAM 펄프는 다단 표백과정을 거치면서 백색도가 증가하여 단지 3단계 표백인 EopDP에서 81.6% ISO를 나타내었다.

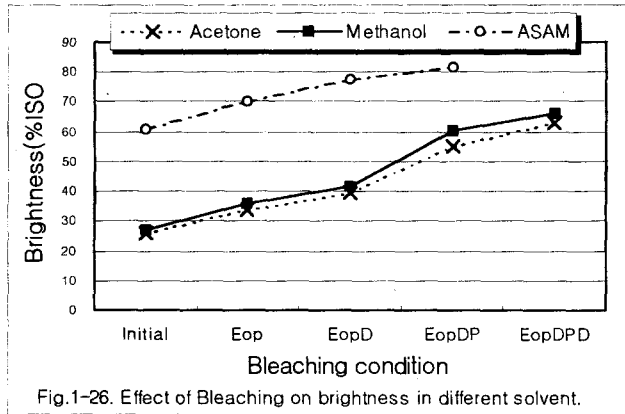


Fig.1-26. Effect of Bleaching on brightness in different solvent.

2) 표백펄프의 기계적 성질

Fig. 1-27, 28, 29는 표백 펄프의 인장지수, 인열지수 및 파열지수를 나타내고 있다. 기계적 성질은 표백 단계를 진행함에 따라 증가하였다. Eop후, D1 단계에서는 표백 펄프의 강도증가가 미미하지만 그 다음 단계인 P단계에서는 인장지수와 파열지수가 급격히 증가하였다. 또한 D2단계로서 더 이상의 강도증가는 미미하였다.

한편, acetone 펄프의 강도가 methanol 펄프의 강도보다 전반적으로 높았다. 최종 EopDPD표백후에 methanol 펄프는 인장지수 $10.78 \text{ N} \cdot \text{m/g}$, 인열지수 $8.06 \text{ mNm}^2/\text{g}$, 파열지수 $1.29 \text{ Kpa} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ 를 나타내었다. 또한 acetone 펄프는 인장지수 $12.18 \text{ N} \cdot \text{m/g}$, 인열지수 $8.52 \text{ mNm}^2/\text{g}$, 파열지수 $1.43 \text{ Kpa} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ 를 보여주었다. methanol과 acetone 펄프의 인장강도는 기존 발표된 유기용매 펄프의 수준과 비슷하며(15,18) kraft 펄프보다는 낮고 아황산 펄프보다는 다소 높았다. 한편 ASAM 펄프는 Fig. 1-30에서와 같이 최종표백(EopDP)후에만 기계적 성질을 측정하였는데 인장지수의 경우 $18 \text{ N} \cdot \text{m/g}$ 로서 높은 강도를 나타내었다. 그 외 인열지수와 파열지수는 acetone이나 methanol 펄프 수준에 머물렀다.

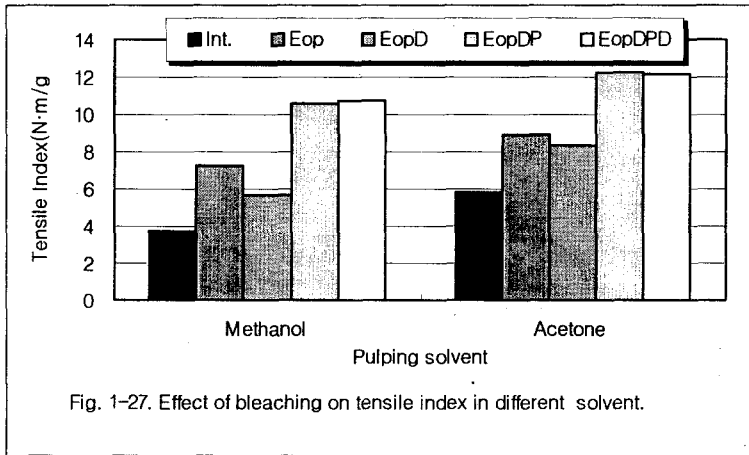


Fig. 1-27. Effect of bleaching on tensile index in different solvent.

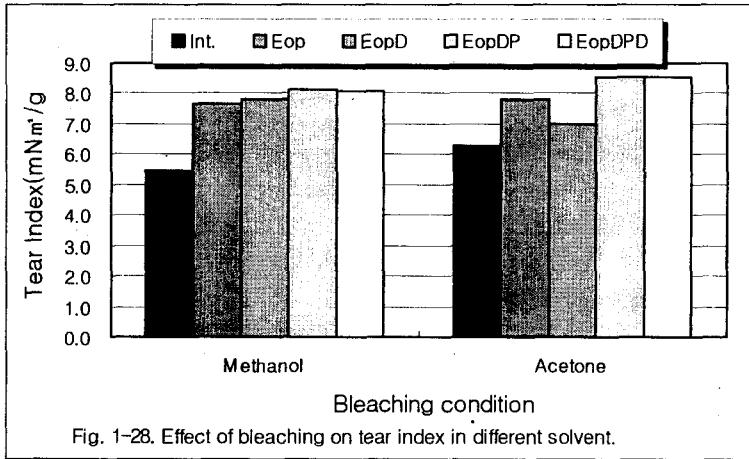


Fig. 1-28. Effect of bleaching on tear index in different solvent.

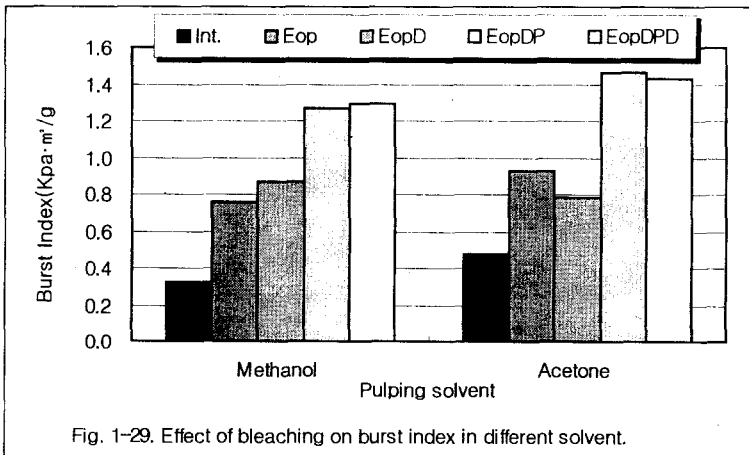


Fig. 1-29. Effect of bleaching on burst index in different solvent.

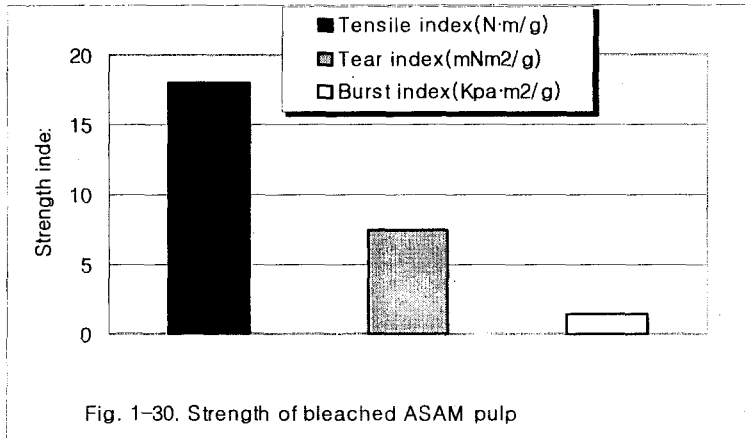


Fig. 1-30. Strength of bleached ASAM pulp

다. 천연펄프와 혼합초지

유기용매펄핑에서 회수된 섬유를 수입 천연펄프와 혼합초지하여 이들의 광학적, 기계적 특성을 조사하였다. acetone과 methanol 펄프에 사용된 천연펄프는 BCTMP로서 백색도는 78.6%ISO였으며 1.0%농도에서 90분간 고해시켜 CSF를 500ml로 맞춘 후에 유기용매펄프와 일정비율로 혼합하여 초지하였다. 한편 ASAM 펄프에 혼합 초지된 펄프는 활엽수와 침엽수가 혼합(7/3)된 BKP로서 백색도는 88.0% ISO 였다.

1) 백색도

혼합초지된 종이의 백색도는 Fig. 1-31과 같다. BCTMP의 백색도는 78.6% ISO였고 유기용매표백펄프는 각각 methanol 66.1% ISO, acetone 62.9% ISO였다. 유기용매펄프를 일정비율로 증가시키에 따라 백색도는 낮아졌다. 천연펄프와 표백펄프를 7:3으로 혼합 초지함에 따라 ASAM 펄프는 백색도가 86.0% ISO로 증가되어 고급 백상지로 사용할 수 있으며, acetone과 methanol 펄프는 백색도가 70% ISO를 상회하여 중질지의 백색도를 유지하고 있었다.

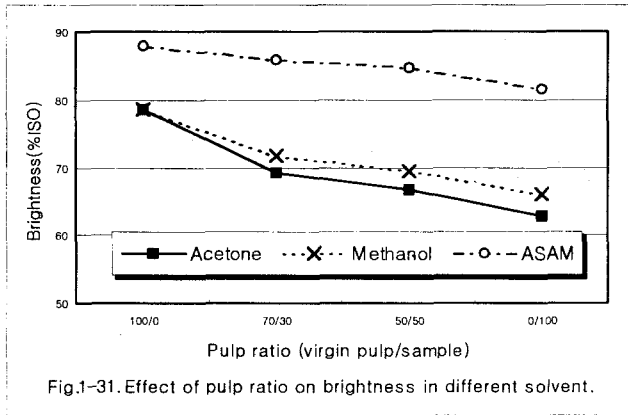


Fig.1-31. Effect of pulp ratio on brightness in different solvent.

2) 기계적 성질

혼합초지된 종이의 기계적 성질은 Fig. 1-32, 33, 34와 같다. 표백시료에 천연섬유를 첨가한 경우, 인장지수와 인열지수는 증가하는 반면, 파열지수는 오히려 감소하였다. 또한 초기에 acetone 펄프가 인장지수, 인열지수, 파열지수의 모든 강도에서 methanol 펄프보다 높게 나타났으나 천연 펄프를 혼합하여 초지함으로써 그 차이가 감소하였다. 이것은 methanol 섬유유 경우, 펄핑 후 수축하고 영키는 경향을 나타내어 초지시 지역평량의 불균형으로 인한 강도적 손실을 천연섬유가 보강하는 것으로 사료된다. ASAM 펄프는 인장지수가 현저히 높으며 인열과 파열지수는 acetone과 methanol 펄프와 비슷한 수준이었다. 인장지수는 천연펄프의 혼합비율에 따라 약간 변화되었으나 일정한 경향은 없었다.

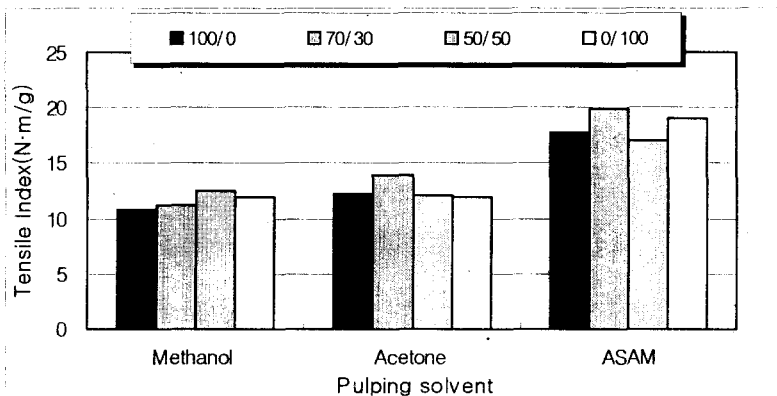


Fig. 1-32. Effect of pulp ratio on tensile index in different solvent.

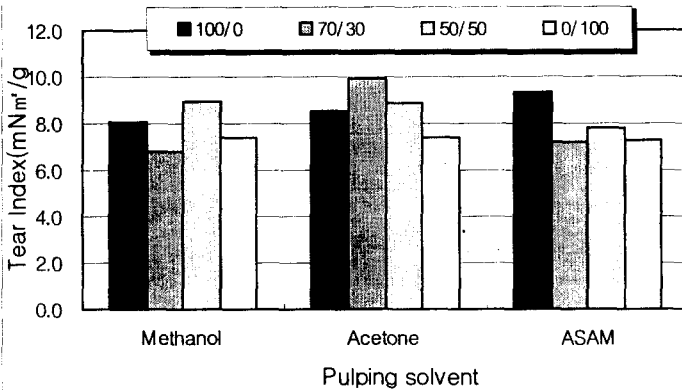


Fig. 1-33. Effect of pulp ratio on tear index in different solvent.

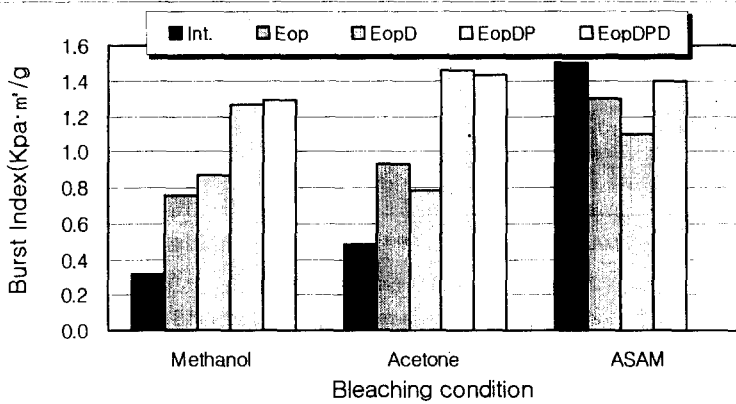


Fig. 1-34. Effect of pulp ratio on burst index in different solvent

3. 폐액으로부터 당과 리그닌 분리

제3절 1. 가) 항의 최적 조건에서 펄핑(10 l)한 후 폐액을 회수하여 Fig. 1-1 및 1-2에 준하여 당과 리그닌을 회수한 결과는 Table 1-4와 같다.

Table 1-4. Composition of pulp and black liquor in organosolv pulping(%)

| Sample | Cellulose ¹⁾ | Sugars ²⁾ | Extractives | Lignin ²⁾ | Total |
|----------|-------------------------|--------------------------|-------------|---------------------------|-------|
| Methanol | 64.9 | 16.3 (2.9) ³⁾ | 0.15 | 7.85(7.16) ³⁾ | 89.2 |
| Acetone | 50.4 | 14.4 (3.2) ³⁾ | 2.00 | 3.24(2.69) ³⁾ | 70.0 |
| ASAM | 61.5 | 8.5 - | 0.09 | 16.30(4.35) ³⁾ | 86.4 |

1) Inclusive of fine, 2) Crude sugar and lignin,

3) Sugar and lignin after the purification

Table 1-4에서와 같이粗당은 methanol 증해시 16.3%로 가장 높았다. acetone 증해시에는 이미 언급한 바와 같이 3단계로 정선함에 따라 수율은 3.2%로 감소되었다. acetone 증해시 셀룰로오스의 분해가 많이 일어난 것으로 보아 당의 함량도 높을 것으로 예측되었으나 실제로는 낮았다. 이것은 생성된 당이 다시 저 분자 상태로 분해된 것으로 사료된다.

회수된 유기용매 리그닌 양은 acetone 및 methanol 증해시 낮았다. 이것은 kappa no.가 크게 감소되지 않은 것과도 일치한다. ASAM 리그닌은 16.3%로 높았는데 이것도 물에 대한 용해성이 높으므로 충분히 세척하기 전에 건조시킨 것이다. 완전히 세척하여 건조시키면 최초량의 1/3정도만 회수되었다. 완전 세척된 시료에서 회분과 탄수화물을 제거한 후의 정선된 ASAM lignosulfonate의 량은 4.35%였다.

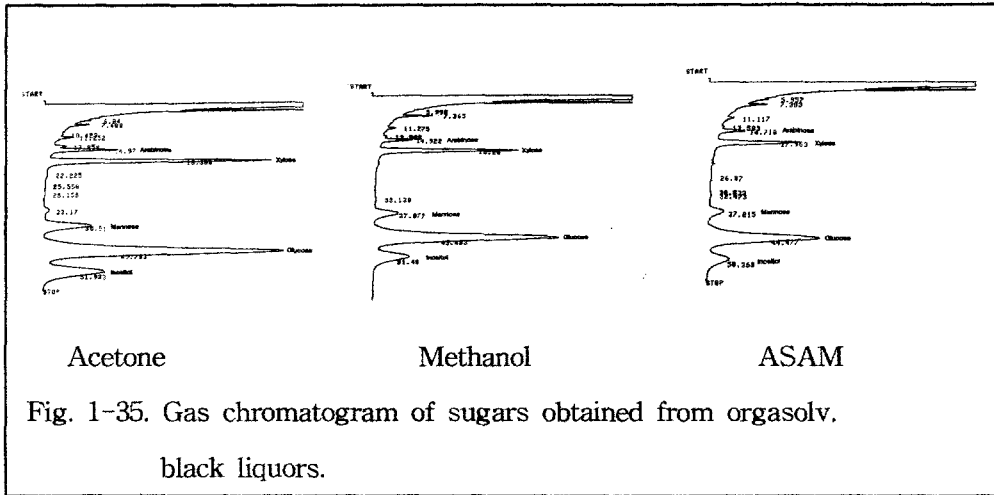
회수된 당의 구성성분은 Table 1-5와 같다.

Table 1-5. Composition of sugars obtained from organosolv. black liquors

| | Sugar Composition (%) | | | |
|----------|-----------------------|-----------|---------|--------|
| | Glucose | Arabinose | Mannose | Xylose |
| Methanol | 70.2 | 3.1 | 7.0 | 19.7 |
| Acetone | 65.9 | 4.7 | 9.8 | 21.7 |
| ASAM | 70.0 | 4.1 | 6.7 | 19.2 |

Table 1-5에서 보는 바와 같이 용매 종류에 따른 당의 구성비는 큰 차이가 없었

다. 글루코오스가 65.9-70.2%, 만نان이 6.7-9.8%, 그리고 자일로스가 19.2-21.7% 함유되어 있었다. acetone 증해폐액으로 부터 회수된 당은 만노오스와 자일로스 함량이 다소 높았으며 글루코오스 함량이 다른 리그닌에 비하여 낮았다. 특히 유기 용매 펄핑 폐액으로 부터는 상당수의 아라비노오스가 회수되었다.



4. 유기용매 리그닌과 시판 lignosulfonate의 특성 비교

가. 회분

acetone 리그닌에 함유된 회분량은 1.71%였고 methanol 리그닌에는 1.67%의 회분이 함유되었다. 분석용 ASAM-lignosulfonate(LSA I)는 Fig. 1-2에서와 같은 방법으로 회분을 제거 정선하였으므로 정량하지 않았다.

나. 리그닌의 UV 스펙트라

단리된 리그닌과 시판 lignosulfonate의 UV 스펙트라 특성은 Fig. 1-36과 같다. 용매는 ethylen glycolmonoethylether : ethanol : H₂O (2:1:1)를 vol/vol 혼합하여 사용하였다.

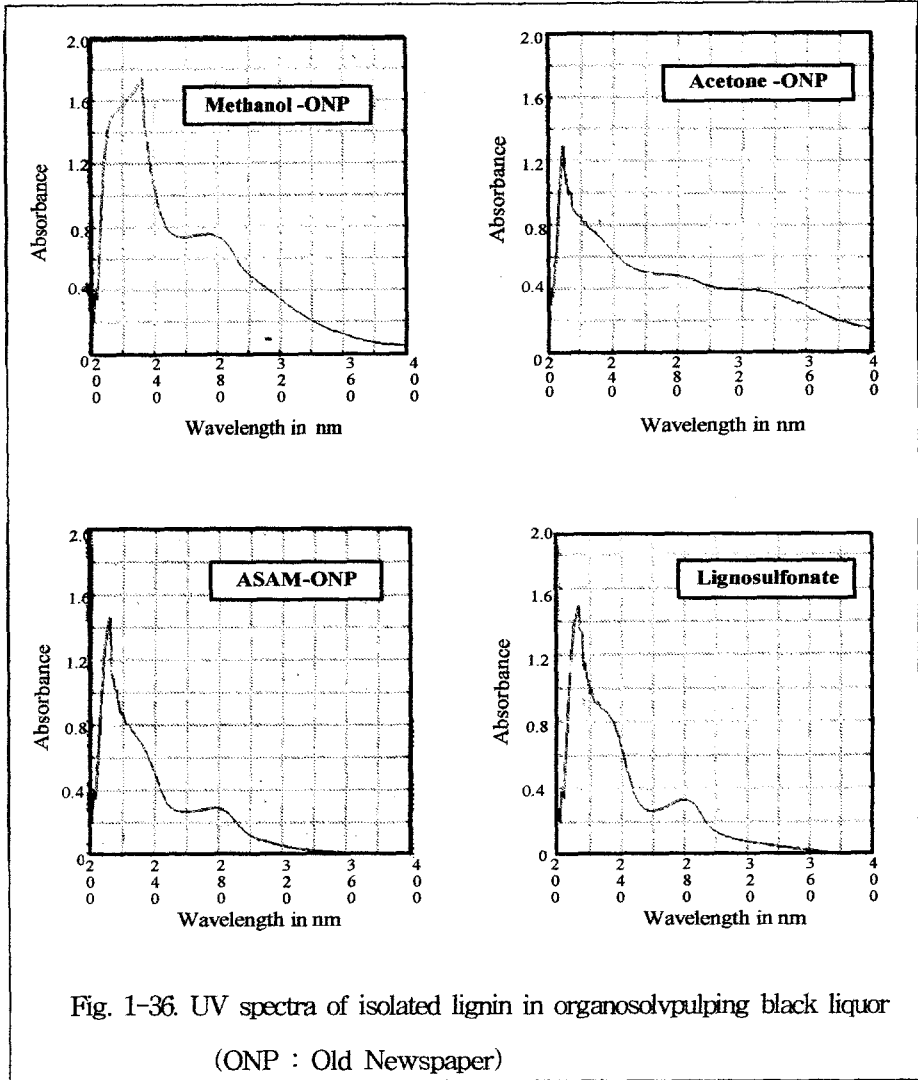


Fig. 1-36. UV spectra of isolated lignin in organosolv pulping black liquor
(ONP : Old Newspaper)

일반적으로 리그닌의 UV 스펙트라는 205nm와 280nm 근처에서 최대 흡수치를 나타내며, 230nm 및 310-350nm 부근에서는 약한 흡수를 나타낸다. 본 실험의 결과로 이와 동일하나 methanol 리그닌의 경우 205nm 보다 장파장 쪽으로 밀리면서 최대치가 나타났다. 또한 acetone 리그닌에서는 280nm의 피크가 평편하게 나타났다. ASAM-lignosulfonate와 시판 lignosulfonate의 피크는 정확하게 205nm와 280nm에서 최대 흡수치를 나타내었다.

Table 1-6은 각각의 리그닌의 extinction coefficient를 나타내고 있다.

Table 1-6. Extinction Coefficients of isolated lignins

| | Con. mg/ℓ | 280nm | | 230nm | | 205nm | |
|----------------|--------------|-------|------|-------|------|-------|------|
| | | Abs. | ε | Abs. | ε | Abs. | ε |
| MeOH-ONP | 24.38 | 0.765 | 30.6 | 1.605 | 64.2 | 1.725 | 69.0 |
| Acetone-ONP | 16.71 | 0.475 | 27.9 | 0.725 | 42.6 | 1.250 | 73.5 |
| ASAM-ONP | 18.71 | 0.311 | 16.7 | 0.700 | 36.8 | 1.463 | 77.0 |
| Lignosulfonate | 18.77 | 0.325 | 17.1 | 0.888 | 46.7 | 1.493 | 78.6 |

* Ash 함량 제거

Table 1-6에서 보는 바와 같이 methanol과 acetone 증해시 유기 용매의 농도가 높으면 이들로부터 단리된 리그닌의 extinction coe.도 높은 편이었고 유기 용매 첨가량이 적은 ASAM 리그닌의 extinction coe.값은 낮았다. 시판 lignosulfonate도 ASAM 단리 리그닌과 거의 비슷하게 낮은 extinction coe.값을 나타내었다. 그러나 205nm에서는 리그닌 간의 extinction coe.값에 차이가 없었다. 일반적으로 유기용매 리그닌 (ethanol/H₂O)의 extinction coe.값은 소나무 22.6, 가문비나무 23.3 그리고 참나무 25.0으로 높은 편이며, lignosulfonate는 11.0-9.0 자작나무는 10.4로서 낮다(48). 본 연구의 ASAM-lignosulfonate도 시판 lignosulfonate와 비슷한 값을 지녔다.

다. IR 스펙트라

단리된 리그닌의 IR-스펙트라는 Fig.37과 같고 Table 1-7은 IR 스펙트라의 각 흡수대를 귀속시킨 것이다.

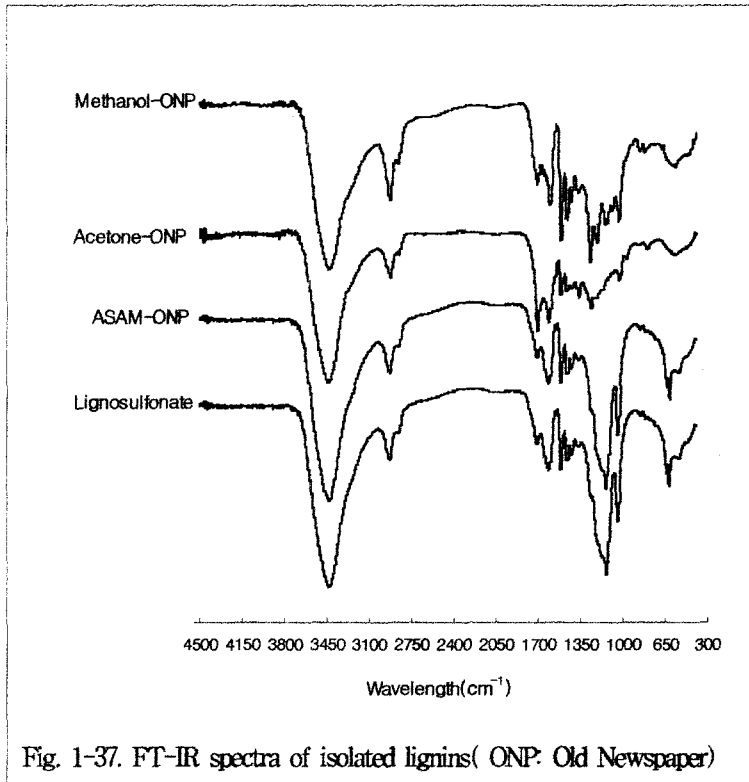


Fig. 1-37. FT-IR spectra of isolated lignins(ONP: Old Newspaper)

Fig. 1-37에서와 같이 1710cm^{-1} 파수에서는 비공역 카보닐기가 귀속되는데 ASAM 리그닌과 lignosulfonate의 경우 1710cm^{-1} 에서 흡수대가 methanol 리그닌과 acetone 리그닌보다 현저하였다. 1510cm^{-1} , 1470cm^{-1} 그리고 1430cm^{-1} 는 방향핵에 귀속되는데 ASAM 리그닌과 acetone 리그닌에서 흡수대가 뚜렷하며, lignosulfonate는 흡수가 미약하였다. 일반적으로 $1265\text{cm}^{-1} - 1030\text{cm}^{-1}$ 영역은 리그닌에 함유된 $-\text{OCH}_3$ 기 때문에 흡수대가 분명하게 나타났다. 1200cm^{-1} 에서는 sulfonic acid group이 나타나는데 lignosulfonate의 경우 흡수가 분명하게 확장되었다. 그외의 다른 흡수 band는 리그닌 간에 큰 차이가 없었다. 유기용매 리그닌 (ethanol/ H_2O)은 Ca에 CO기가 있기 때문에 알칼리 리그닌에 비하여 960cm^{-1} 에서 피크가 약하다(53). 그러므로 여기서는 비교되지 않았다.

Table 1-7은 1510cm^{-1} 의 흡수를 기준(100)으로 하여 다른 흡수대의 흡수를 환산하여 전자의 흡수강도를 비교한 것이다(54). 파수 1510cm^{-1} 는 방향핵(골격)에 귀속되는데, 이 방향핵(골격)의 비교적 안정한 전자진동 때문에 흡수강도를 비교하기

위한 기준으로 자주 사용된다.

Table 1-7. IR spectra absorption bands and relative band intensity of isolated lignins (the base on 1510 cm⁻¹ band)

| Position (cm ⁻¹) | | MeOH (ONP) | Acetone (ONP) | ASAM (ONP) | Sulfonate |
|------------------------------|--|------------|---------------|------------|-----------|
| 1710 | C=O stretching in methyl and methylen groups | 107 | 95 | 103 | 132 |
| 1605-1593 | C=O stretching in conjugated para-substituted aryl ketons | 108 | 99 | 102 | 117 |
| 1510 | Aromatic skeletal ring vibrations | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 1460 | C-H deformations in CH ₃ and CH ₂ ⁻ | 102 | 101 | 101 | 111 |
| 1425 | Aromatic ring vibrations | 104 | 101 | 102 | 112 |
| 1365 | aliphatic C-H deformations | 106 | 100 | 103 | 120 |
| 1270 | Guaiacyl ring breathing | 96 | 98 | 96 | 99 |
| 1220 | C-C, C-O, C=O stretching aromatic C-H deformation(S) | 99 | 99 | 91 | 92 |
| 1125 | C-O stretching in secondary alcohol | 101 | 102 | 88 | 105 |
| 1085 | C-O deformation in secondary alcohol and aliphatic ethers | 103 | 103 | 98 | 114 |
| 1030 | aromatic C-H deformation, C-O deformation in primary alcohol | 102 | 102 | 96 | 92 |

Table 1-7에서와 같이 methanol 리그닌 및 ASAM-lignosulfonate는 1710cm⁻¹에서는 1510cm⁻¹에서보다 흡수강도가 약간 높거나 비슷한 수준이었다. 그러나, 1220~1270cm⁻¹ 흡수대에서는 흡수강도가 1510cm⁻¹에서 보다 낮았다. 시판 lignosulfonate는 1510cm⁻¹보다 높은 흡수대에서는 1510cm⁻¹에서보다 흡수강도가 전부 높았으며 1220~1270cm⁻¹에서는 다른 리그닌과 마찬가지로 흡수강도가 낮았다. 그러나 1150cm⁻¹이하에서는 흡수강도가 다시 증가하였다. 한편 acetone 리그닌은 1710cm⁻¹에서의 흡수강도가 1510cm⁻¹에서의 흡수강도보다 낮은 것이 특이하였다.

라. ¹H-NMR 스펙트라

단리 리그닌들의 ¹H-NMR 스펙트라는 Fig. 1-38과 같다. 또한 이들 스펙트라를 각 종 proton의 흡수대를 구분하여 백분율로 비교(55)한 결과는 Table 1-8과 같다.

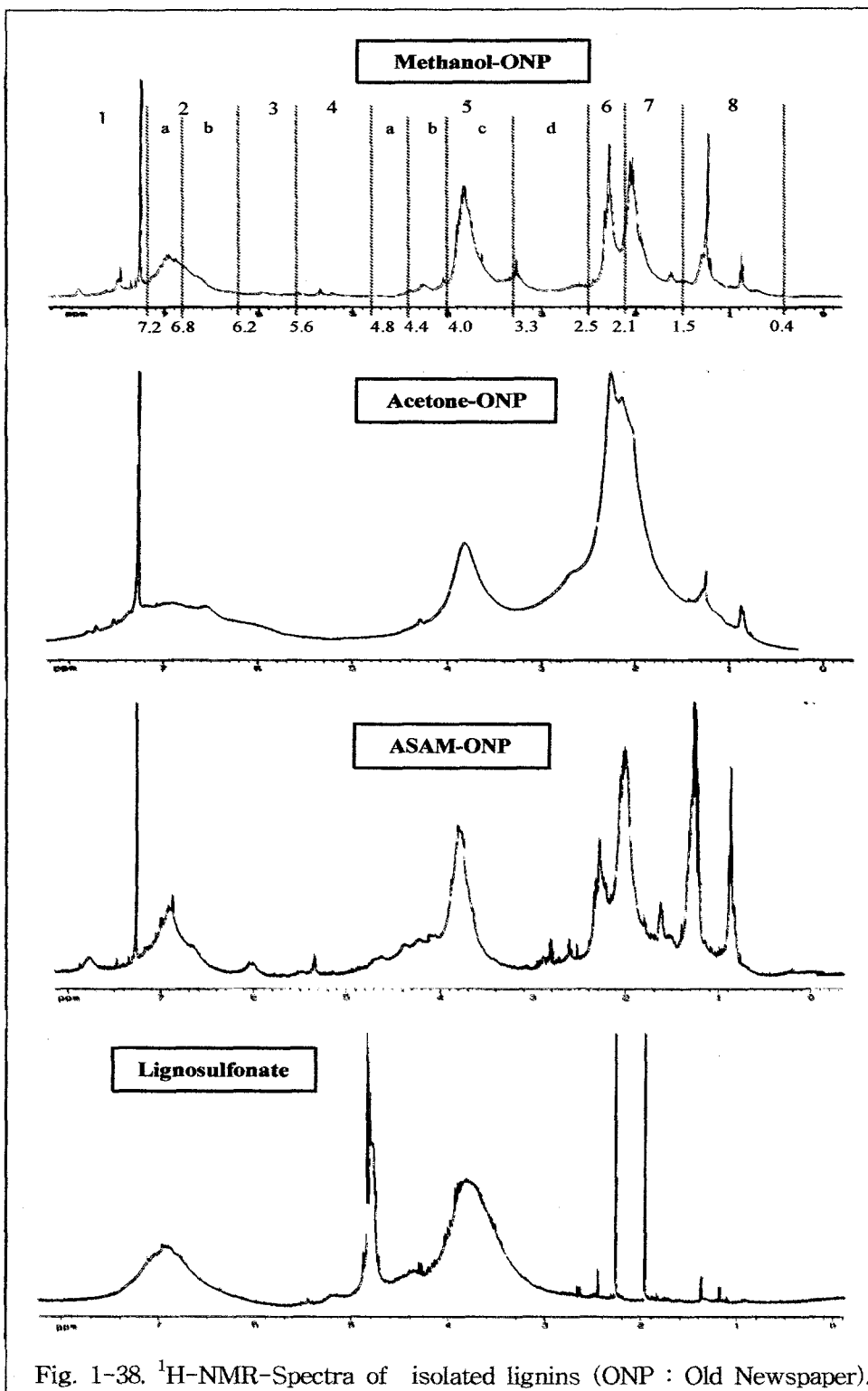


Fig. 1-38. $^1\text{H-NMR}$ -Spectra of isolated lignins (ONP : Old Newspaper).

Fig. 1-38에서 aromatic rings에 포함되는 H(No.1)은 7.2~6.2 ppm에서 나타나며, 이 중에서 H(G)는 6.2~6.8, 그리고 H(S)는 6.8~7.2 ppm에서 나타났다. β -O-4 결합의 H α (No.2)는 6.2~5.6 ppm 그리고 H β (No.4)는 4.8~4.4 ppm에서 시그날이 나타났다. 또한 β -O-4 구조에의 H γ 와 몇가지 구조의 H γ (No.5)는 4.4~4.0 ppm에서 나타났다. 4.0~3.3 ppm에서는 aromatic methoxy기(-OCH₃)에 함유된 H(No.6), 2.3~2.1 ppm에서는 페놀성 OH(No.7) 그리고 2.1~1.5 ppm에서는 측쇄에 함유된 OH(No.5)의 시그날이 각각 나타났다. No.7에서는 acetylated proton의 시그날이 나타났다.

No. 1 영역, No. 4 영역(C α -h, phenylcumaran), 5d 영역(aliphatic, OMe) 및 No. 8 영역을 제외한 나머지 각 영역의 integration 수치를 백분율로 표시한 것이 Table 1-8이다.

Table 1-8. Percent distribution of proton in acetylated lignin.

| Lignin | Arom. H 2(a+b) | H α 3 | H β 5a | H γ 5b | OMe 5c | OH phen. 6 | OH Aliph. 7 |
|----------------|-------------------|-----------------|-----------------|------------------|-----------|---------------|----------------|
| MeOH-ONP | 20.51 | 0.96 | 0.14 | 3.53 | 34.78 | 14.22 | 25.85 |
| Acetone-ONP | 13.09 | 0.42 | 1.09 | 3.23 | 24.10 | 27.46 | 30.61 |
| ASAM-ONP | 16.72 | 1.07 | 0.33 | 4.21 | 28.22 | 13.44 | 35.99 |
| Lignosulfonate | 27.25 | 0.41 | 0.20 | 5.07 | 53.14 | 12.22 | 1.71 |

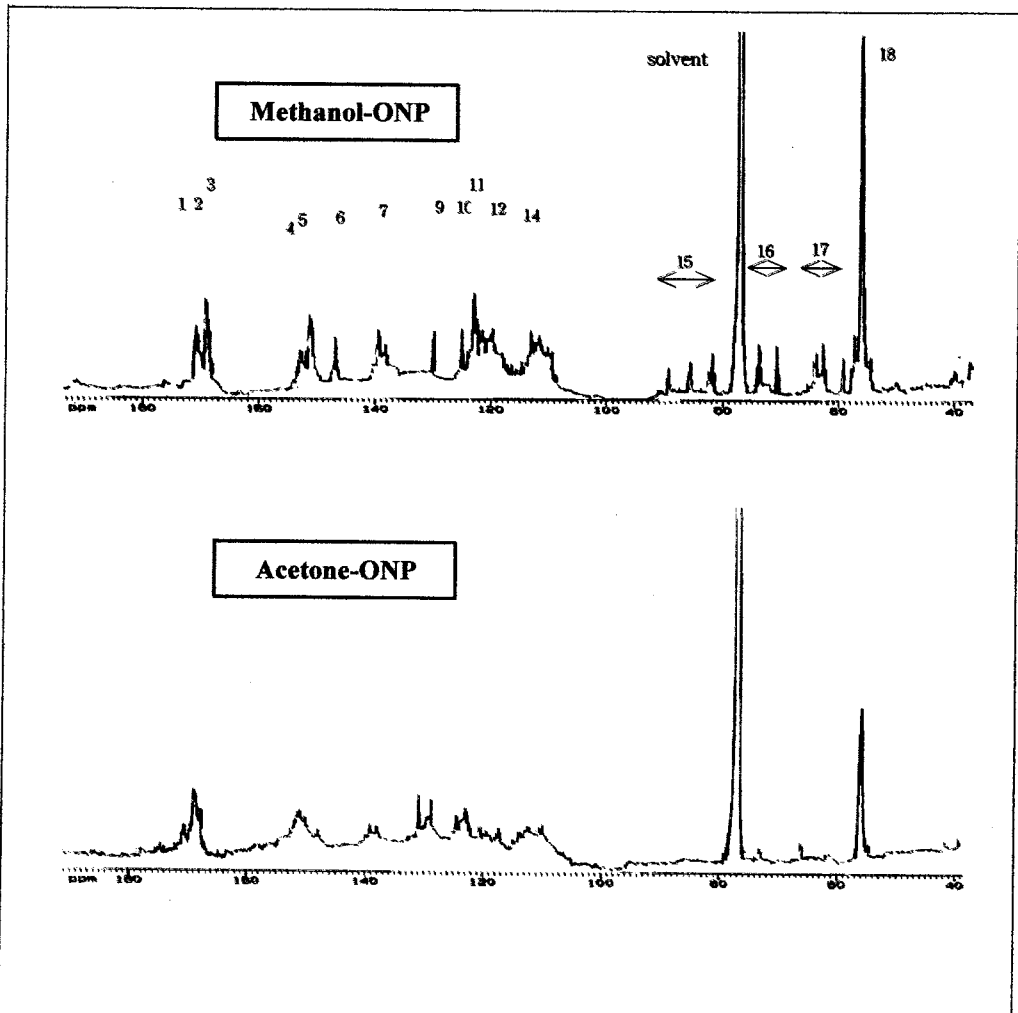
Table 1-8에서와 같이 lignosulfonate는 aromatic ring의 H와 OCH₃의 프로톤 백분율이 다른 리그닌보다 높으며 aliphatic chain 중의 OH에서 기인하는 프로톤의 백분율이 현저히 낮았다. 이는 이 부분이 상당히 설폰화되었다는 것을 의미한다. acetone 리그닌은 phenolic OH가 높았으나, methanol 리그닌이나 ASAM-lignosulfonate의 경우 프로톤의 백분율이 상대적으로 낮았다. 그러나 aromatic ring의 H는 acetone 리그닌에서 다른 유기용매 리그닌 보다 높았다. 한편 H α , H β , H γ 및 -OCH₃에서 프로톤 백분율은 단리 리그닌간에 큰 차이가 없었다. 그러나 -OCH₃의 프로톤 백분율이 다른 영역에 비하여 높은 것은 Ludwig(56)

가 지적인 바와 같이 유기용매 리그닌에서 solvolysis 반응에 의하여 stilbene 구조가 일부 형성된 것에 기인한다고 본다.

마. ^{13}C -NMR 스펙트라

단리된 리그닌을 ^{13}C -NMR로 분석한 결과는 Fig. 1-39와 같다.

methanol 리그닌, acetone 리그닌 및 ASAM-lignosulfonate를 CDCl_3 에 용해시켜 분석하였다. lignosulfonate는 CDCl_3 에 용해되지 않으므로 D_2O 에 용해시켜 분석하였다. 그러므로 용매 시그널도 전자들은 77.0δ (ppm)에서 나타났으나, 후자의 경우는 용매에 C가 없으므로 나타나지 않았다.



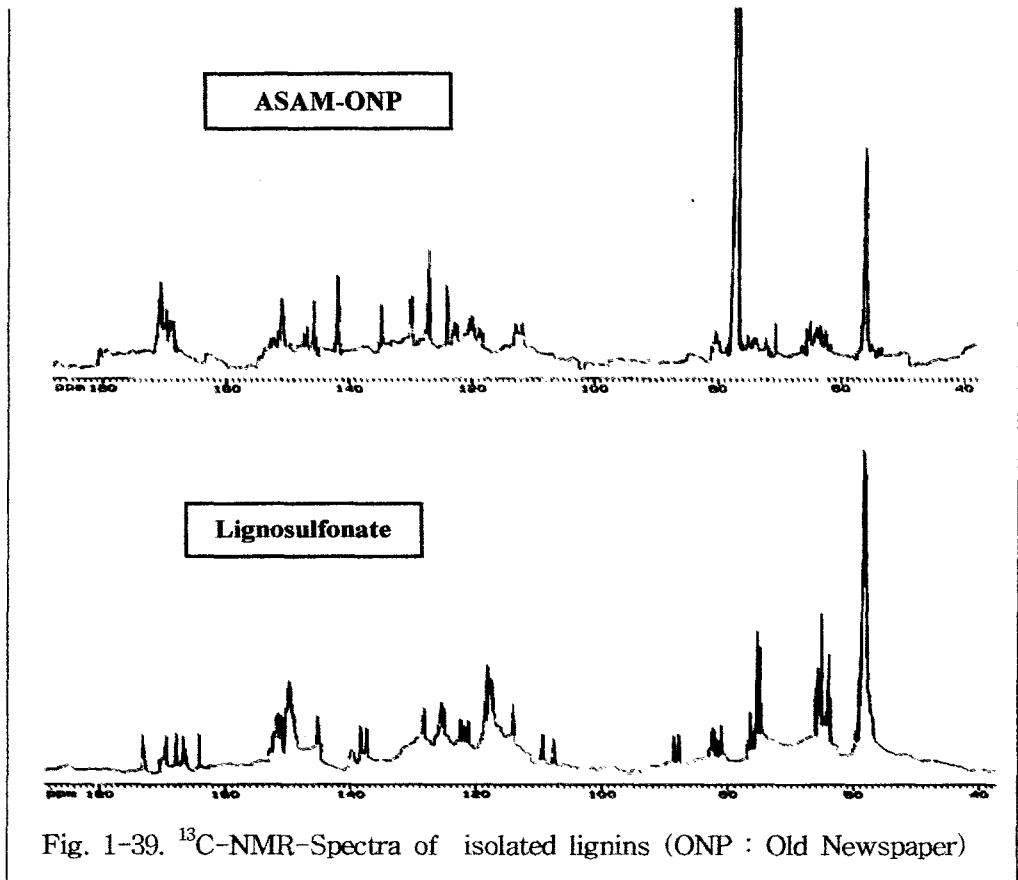


Fig. 1-39. ^{13}C -NMR-Spectra of isolated lignins (ONP : Old Newspaper)

Fig. 1-39와 Table 1-9에서와 같이 ^{13}C -NMR spectrum의 170~176 ppm 범위에서는 세 종류의 carbonyl-C 원자, 160~110 ppm에서는 벤젠핵 그리고 olefinic-C 원자, 100 ppm 이하는 aliphatic-C 원자의 시그널이 나타났다. ASAM 리그닌과 acetone 리그닌에서는 G/S β -O-4와 β -5의 C_β 시그널이 나타나지 않았다. 한편 lignosulfonate에서는 G/S β -O-4와 β -5의 C_α 시그널이 나타나지 않았다. 한편 lignosulfonate는 No. 13, 16, 17 시그널이 다른 리그닌과 일치되지 않았다. 이외의 시그널은 리그닌 간에 차이가 없었다. Table 1-9의 시그널은 본 실험에서 문헌과 일치되는 것만 열거한 것이다.

Table 1-9. ^{13}C -NMR assignment for acetylated lignins

| No. | δ (ppm) | proton types |
|-----|----------------|---|
| 1 | 170-169 | Primary Hydroxyl groups |
| 2 | 169-168 | Secondary Hydroxyl groups |
| 3 | 168-167 | Phenolic Hydroxyl groups |
| 4 | 151-150 | C3 in G |
| 5 | 149-148 | C4 in G(β -arylether, threo) |
| 6 | 147.1 | C4 in G(β -arylether, erytho) |
| 7 | 139-138 | C1 in G/S(β -O-4) |
| 8 | 130.3 | Olefinic(C α), C5 in G |
| 9 | 128.4 | Olefinic(C α), C β in G-CH=CH=CHO |
| 10 | 127.2-124.1 | Olefinic(C β), G-CH=CH- |
| 11 | 122.0 | C5 in G, C6 in G-CH ₂ , G-CH=CH-(cis) |
| 12 | 120.5-119.3 | C6 in G-CH ₂ -CH ₂ -, G-CH(OAc), G-CH=CH-(trans) |
| 13 | 117-115 | C5 in G |
| 14 | 112.0-110.6 | C2 in G-CH(OAc), in G-CH=CH-CHO |
| 15 | 86.5-81.7 | C β in G/S β -O-4. C α in β - β / β -5 |
| 16 | 73.8-71.4 | C α in G/S β -O-4(threo and erytho) |
| 17 | 64.4-61.6 | C γ in G/S β -O-4 and in β -5 |
| 18 | 57-55 | -OCH ₃ |

바. 페놀성 OH기

단리 리그닌 중의 페놀성 수산기를 정량하기 위한 시차복선(ionization difference spectrum)은 Fig.1-40과 같다. UV 측정은 single beam spectrophoto meter에서 측정한 관계로 산성용액에 함유된 리그닌을 기준으로하여 알칼리성 용액의 리그닌을 측정하여 시차복선을 구하였다.

Fig. 1-40에서와 같이 phenolate 이온에 기인하는 $\Delta \epsilon_i$ 는 250nm와 300nm 부근에서 최대 꼭지점을 나타내었다. 그러나 acetone 증해에서 단리된 리그닌은 300nm와 350nm 부근에서도 최대 흡수치를 나타내었다.

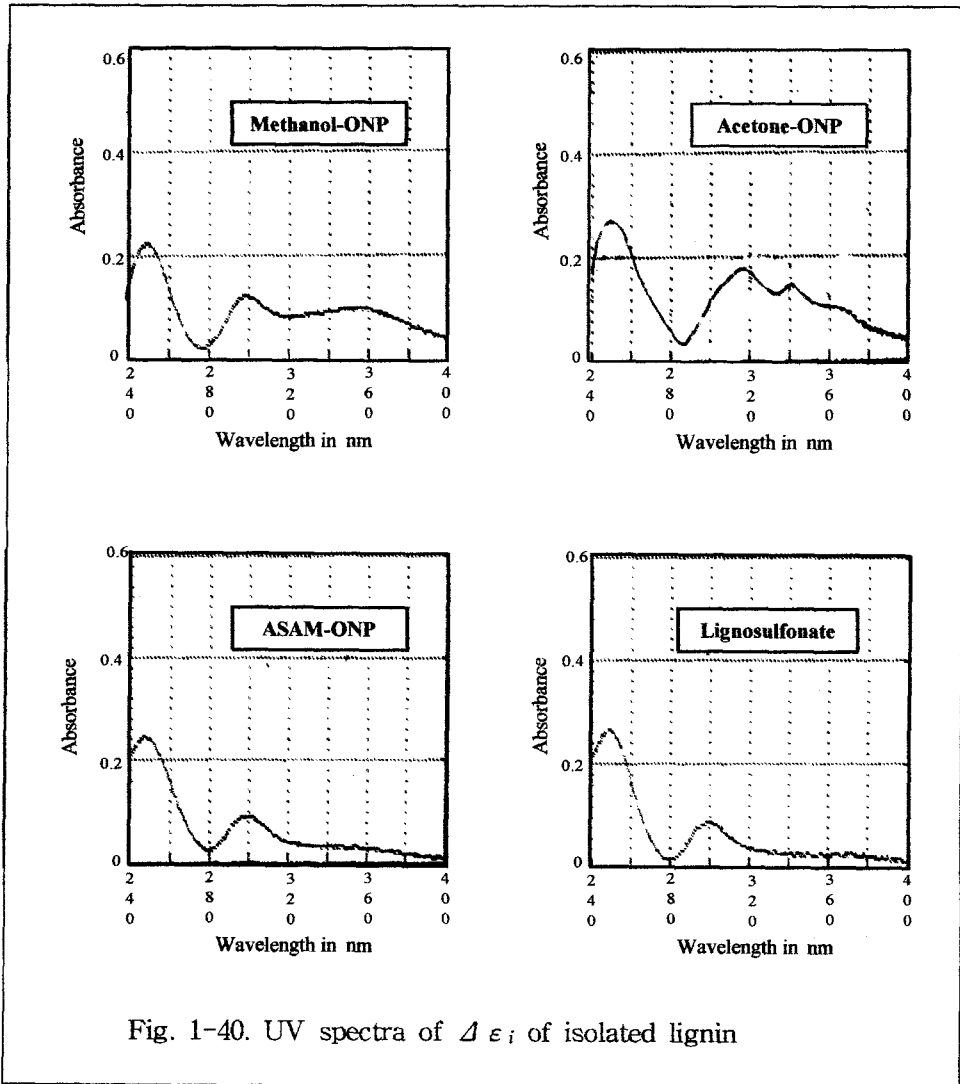


Table 1-10는 Fig. 1-40을 근거로 하여 페놀성 수산기 함량을 계산한 결과이다.

Table 1-10. Content of phenolic hydroxyl groups on isolated lignins according to $\Delta \epsilon$ method

| Lignin | Con. mg/ℓ | Abs. | | Abs. ℓ | | OH phen.(%) | |
|----------------|--------------|-------|-------|--------|-------|-------------|-------|
| | | 250nm | 300nm | 250nm | 300nm | 250nm | 300nm |
| MeOH-ONP | 17.83 | 0.225 | 0.125 | 12.62 | 7.01 | 2.53 | 2.90 |
| Acetone-ONP | 22.90 | 0.275 | 0.150 | 12.01 | 6.55 | 2.41 | 2.71 |
| ASAM-ONP | 16.38 | 0.250 | 0.085 | 15.26 | 5.19 | 3.06 | 2.15 |
| Lignosulfonate | 19.50 | 0.265 | 0.085 | 13.59 | 4.36 | 2.72 | 1.81 |

Factor for Abs. 205 nm = 0.2005 (by Aulin-Erdtman)

Factor for Abs. 300 nm = 0.4140 (by Goldschmid)

Table 1-10에서와 같이 페놀성 수산기 함량을 300nm에서 측정한 바, 시판 lignosulfonate에서 1.81%로 가장 낮으며 methanol 리그닌에서 가장 높은 2.90%를 나타내었다. 페놀성 -OH기는 가문비나무 kraft 리그닌에서 2.0% 그리고 가문비나무 유기용매 리그닌(ethanol/H₂O)은 38개/100 C₉로 보고되고 있다(46). ASAM-lignosulfonate는 시판 lignosulfonate 보다 -OH기 함량이 높는데 이는 Patt 등(47)이 주장한 바와 같이 ASAM 증해에서는 β-0-4 결합이 개열되기 때문이다.

사. 메톡실기

단리된 리그닌의 메톡실기를 정량한 바 Table 1-11과 같다.

Table. 1-11. Methoxyl content of isolated lignins

| Lignin | Acetone | Methanol | ASAM | Lignosulfonate |
|-------------|---------|----------|------|----------------|
| Methoxyl(%) | 13.64 | 14.08 | 9.09 | 8.83 |

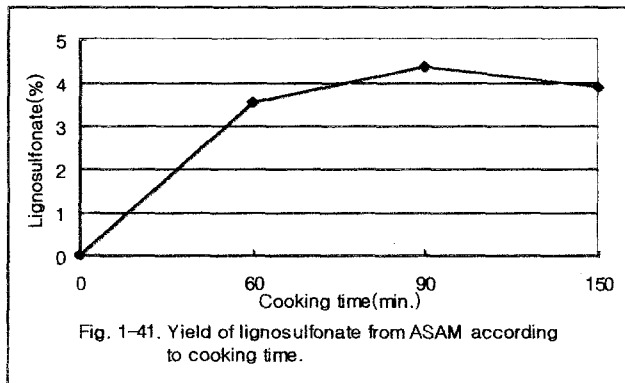
Table 1-11에서와 같이 acetone이나 methanol 리그닌의 메톡실기 함량은 13-14%로 높았으나 ASAM-lignosulfonate나 시판 lignosulfonate의 메톡실기의 함량은 낮았다. 문헌에 따르면 가문비나무 kraft 리그닌의 -OCH₃ 함량은 12.2% (45), 가문비나무 유기용매 리그닌(ethanol/H₂O)은 14.9% (46) 그리고 lignosulfonate는

8.3%(48)로 보고 되고 있다. 본 연구에 사용된 liginosulfonate의 $-OCH_3$ 함량은 8.83%로 문헌과 거의 동일하게 함유되어 있었다. 시판 liginosulfonate와 ASAM-liginosulfonate는 다른 유기용매 리그닌보다 $-OCH_3$ 함량이 낮는데 이것은 펄핑 과정 중에 탈메톡실화가 일어났기 때문이다(47).

아. ASAM 폐액으로부터 liginosulfonate

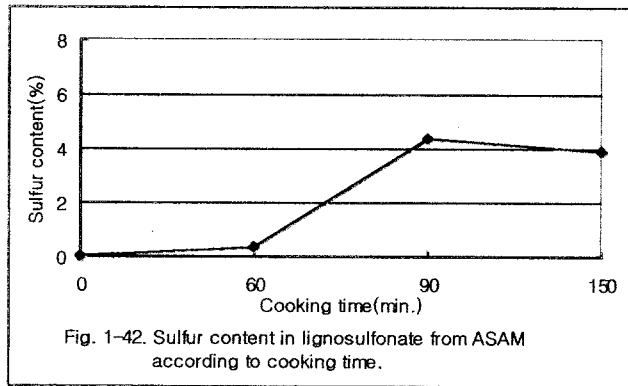
ASAM 펄프 폐액으로부터 회수된 crude liginosulfonate를 Fig. 1-2 방법으로 정제하여 회분과 탄수화물을 제거시킨 후의 정제된 liginosulfonate의 양이 Fig. 1-41과 같이 증해 시간에 따라 비교되었다.

증해시간 90분까지는 liginosulfonate 양이 계속 증가하여 4.35% 였으나, 증해시간을 150분까지 연장할 경우에도 더 이상의 증가는 없었다. 그러나 Patt(47)등은 ASAM 증해시 증해초기에 설폰화가 급격히 일어나며 증해 시간이 연장됨에 따라 ASAM-liginosulfonate의 양이 증가한다고 보고하였다.



한편 이들 정제된 liginosulfonate에는 S를 함유하고 있는데 이들 함량은 Fig. 1-42에서와 같이 증해 시간에 따라 변화하였다. 증해 초기에는 점점 증가하고 다량의 리그닌이 용출된 후에는 다시 감소하였다. 즉, 증해시간 60분에서 ASAM-liginosulfonate에는 0.35%의 S가, 그리고 150분에는 3.88%의 S가 함유되었

다. 한편 시판 lignosulfonate에는 4.96%의 황화합물이 함유되어 있었다. 일반적으로 100 C₉당 70-100개의 관능기가 설펜화를 일으킬 수 있는데 이중에서 페놀성 수산기를 지닌 30개 정도가 우선적으로 설펜화 된다(57).



제 4 절 결론

용매 종류(methanol, acetone)에 관계없이 황산 농도를 증가시키기에 따라 수율의 전반적인 감소가 나타났다. 황산 농도를 0.5% 이하로 첨가할 경우에는 0.1% 첨가 시와 수율에 큰 변화는 없었다. 그러나 황산농도 2.0%일 경우에는 셀룰로오스의 심각한 분해로 수율이 급격히 하락하였다. kappa no.는 methanol을 용매로 사용하였을 경우, 촉매량이 증가함에 따라 낮아지는 경향이 있었으나 acetone에서는 kappa no.가 오히려 상승하는 경우도 나타났다. 백색도는 methanol(175°C)을 용매로 사용할 경우에는 0.5%의 황산 농도에서 38.8% ISO로 가장 높았다. 또한 acetone(175°C)을 용매로 사용하면 황산 농도 1.0% 43.3% ISO의 백색도를 나타내었다.

용매로 methanol을 사용하였을 경우에는 methanol과 물의 비율이 70:30에서 수율, kappa no. 및 백색도가 가장 우수하였다. 한편 acetone을 용매로 사용하였을 경우

에는 60:40 조건에서 고수율, 낮은 kappa no. 및 높은 백색도를 나타냈다

증해 시간이 증가함에 따라 수율이 감소하였다. 그러나 용매 농도가 낮을 경우 (50%)는 증해시간에 따라 수율에 큰 변화가 없었다. 이런 현상은 methanol과 acetone 증해시 동일하였다. methanol 증해 시 증해 시간의 연장으로 kappa no.가 감소하는 것이 뚜렷하였으나 acetone 80%에서는 오히려 kappa no.가 높은 경향이 나타났다. 백색도는 용매에 관계없이 증해 시간 60분 이상에서는 변화가 없었다.

증해온도가 증가함에 따라 수율의 전반적인 하락이 발생한다. methanol을 사용할 경우 증해 온도 증가로 kappa no.와 백색도가 감소하였다. 그러나 acetone을 용매로 사용하였을 때에는 증해온도 증가에 따라 수율과 백색도가 감소하였으나 kappa no.는 오히려 증가하였다.

펄프 생산 목적으로 acetone 증해는 적합하지 않으며 기존의 산가수분해에 의한 단당류 생산을 acetone 증해로 대체하는 것이 유리하다. 용매를 80/20, 황산 농도를 2.0%로, 175℃에서 60분간 증해시킬 경우 신문 폐지의 88.6%가 가수분해되었다. 한편 methanol 증해시 펄프 생산으로는 황산 농도 1.0%, 용매비 70/30, 190℃에서 60분간 증해가 적당하며 이 경우 수율은 75.3%, kappa no.는 61.9, 백색도는 35.6% ISO였다.

ASAM 증해시에는 증해시간이 연장됨에 따라 수율은 거의 직선적으로 감소하였다. 증해시간 120분에서 60.0%의 수율을 나타내었다. kappa no.는 120분 까지 급격히 감소하고 그 이후에는 완만하게 감소하였다. 120분 증해시 kappa no.는 8.8로서 저농도 약품으로 표백가능한 펄프가 분리되었으며 이 경우 백색도는 61.5% ISO였다.

methanol 펄프, acetone 펄프를 다단 표백(EopDPD)을 함에 따라 Eop 단계에서 kappa no.의 감소는 각 30 포인트 그리고 D1단계에서는 뚜렷하여 40 - 45 포인트

가 하락하였다. P단계에서는 리그닌 분해가 다시 완만해지며 D2단계에는 큰 변화가 없었다. EopDPD의 최종 표백단계에서는 methanol과 acetone 펄프 모두 동일한 kappa no.를 나타내었다. ASAM 펄프는 EopD 단계를 거치면서 거의 대부분의 리그닌이 분해 용출되었다. EopDPD 표백 후에 methanol 펄프는 백색도 66.1% ISO 그리고 acetone 펄프는 62.9% ISO를 나타내었다. ASAM 펄프는 EopDPD에서 81.6% ISO를 나타내었다.

EopDPD 표백후에 methanol 펄프는 인장지수 10.78 N·m/g, 인열지수 8.06mNm²/g, 파열지수 1.29Kpa·m²/g를 나타내었다. 또한 acetone 펄프는 인장지수 12.18N·m/g, 인열지수 8.52mNm²/g, 파열지수 1.43Kpa·m²/g를 보여주었다. 한편 ASAM 펄프는 인장지수의 경우 18.0N·m/g로서 높은 강도를 나타내었다. 그 외 인열지수와 파열지수는 acetone이나 methanol 펄프 수준에 머물렀다.

천연펄프와 표백펄프를 7:3으로 혼합 초지함에 따라 ASAM 펄프는 백색도가 86.0% ISO로 증가되어 고급 백상지로 사용할 수 있으며, acetone과 methanol 펄프는 백색도가 70% ISO를 상회하여 증질지의 백색도를 유지하고 있었다. 혼합 전 acetone 펄프가 인장지수, 인열지수, 파열지수의 모든 강도에서 methanol 펄프보다 높게 나타났으나 천연 펄프를 혼합하여 초지함으로써 그 차이가 감소하였다. 천연 펄프와 ASAM 표백 펄프를 혼합하였을 경우 인장지수가 현저히 높으며 인열과 파열지수는 acetone과 methanol 펄프와 비슷한 수준이었다.

粗당은 methanol 증해시 16.3%, acetone 증해시에는 14.4%, 그리고 ASAM에서는 8.5%였다. 이 粗당을 양이온, 음이온 이온 수지와 활성탄으로 정제함에 따라 수율은 2.0-3.2%로 감소되었다. 정제된 당은 글루코오스가 65.9-70.2%, 만난이 6.7-9.8%, 그리고 자일로스가 19.2-21.7% 함유되어 있었다. acetone 증해폐액으로부터 회수된 당은 만노오스와 자일로즈 함량이 다소 높았으며 글루코오즈 함량이 다른 리그닌에 비하여 낮았다. 특히 유기 용매 펄핑 폐액으로부터는 상당수의 아라비노오즈가 회수되었다. 회수된 유기용매 리그닌 양은 acetone 증해 시 3.24%

그리고 methanol 증해시 7.85로 낮았다. ASAM 리그닌은 16.3%로 높았는데 이것도 물에 대한 용해성이 높으므로 충분히 세척하기 전에 건조시킨 것이다. 완전히 세척하여 건조시키면 최초 량의 1/3정도만 회수되었다.

리그닌의 UV 스펙트라는 기존 리그닌과 마찬가지로 205nm와 280nm 근처에서 최대 흡수치를 나타내며, 230nm 및 310-350nm 부근에서는 약한 흡수를 나타낸다. 그러나 methanol 리그닌의 경우 205nm 보다 장파장 쪽으로 밀리면서 최대치가 나타났다. 또한 acetone 리그닌에서는 280nm의 피크가 평편하게 나타났다. ASAM-lignosulfonate와 시판 lignosulfonate의 피크는 정확하게 205nm와 280nm에서 최대 흡수치를 나타내었다. methanol과 acetone 증해시 유기 용매의 농도가 높으면 이들로부터 단리된 리그닌은 280nm에서 extinction coe.(각각 30.6ϵ , 27.9ϵ)가 높은 편이었고 유기 용매 첨가량이 적은 ASAM 리그닌의 extinction coe.값(16.7ϵ)은 낮았다. 시판 lignosulfonate(17.1ϵ)도 ASAM 단리 리그닌과 거의 비슷하게 낮은 extinction coe.값을 나타내었다.

과수 $1605-1595\text{cm}^{-1}$ 은 공역 카보닐기에 귀속되는데 methanol-ONP와 lignosulfonate는 1605cm^{-1} 에서 그리고 acetone-ONP 리그닌은 1595cm^{-1} 에서 나타났다. 1200cm^{-1} 에서는 sulfonic acid group이 나타나는데 lignosulfonate의 경우 흡수가 분명하게 확장되었다. 그외의 다른 흡수 band는 리그닌 간에 큰 차이가 없었다. 한편 1510cm^{-1} 를 기준으로 비교할 경우 시판 lignosulfonate는 $1710-1365\text{cm}^{-1}$ 와 1085cm^{-1} 에서 흡수광도가 높으며 1220cm^{-1} 에서는 낮았다. ASAM lignosulfonate는 1220cm^{-1} 와 1125cm^{-1} 에서 1510cm^{-1} 보다 흡수광도가 낮았다. acetone 리그닌과 methanol 리그닌의 흡수광도는 1510cm^{-1} 의 흡수대와 큰 차이가 없었다.

lignosulfonate는 aromatic ring의 H와 OCH_3 의 프로톤 백분율이 다른 리그닌보다 높으며 aliphatic chain 중의 OH에서 기인하는 프로톤의 백분율이 설펜화로 인하여 현저히 낮았다. acetone 리그닌은 phenolic OH가 높았으나, methanol 리그닌이나 ASAM-lignosulfonate의 경우 프로톤의 백분율이 상대적으로 낮았다. 그러나

aromatic ring의 H는 acetone 리그닌에서 다른 유기용매 리그닌 보다 높았다. H α , H β , H γ 및 -OCH₃에서 프로톤 백분율은 단리 리그닌간에 큰 차이가 없었다. ¹³C-NMR spectrum의 170~176 ppm 범위에서는 세 종류의 carbonyl-C 원자, 160~110 ppm에서는 벤젠핵 그리고 olefinic-C 원자, 100 ppm 이하는 aliphatic-C 원자의 시그널이 나타났다. ASAM 리그닌과 acetone 리그닌에서는 G/S β -O-4와 β -5의 C β 시그널이 나타나지 않았다. 한편 lignosulfonate에서는 G/S β -O-4와 β -5의 C α 시그널이 나타나지 않았다. 그 외의 시그널들은 모든 리그닌에서 동일한 위치에 나타났다.

페놀성 수산기 함량을 300nm에서 측정할 바, 시판 lignosulfonate에서 1.81%로 가장 낮으며 methanol 리그닌에서 가장 높은 2.90%를 나타내었다. acetone 리그닌과 ASAM-lignosulfonate의 페놀성 수산기 함량은 각각 2.71%, 2.15% 였다. acetone 이나 methanol 리그닌의 메톡실기 함량은 13-14%로 높았으나 ASAM-lignosulfonate(9.09%)나 시판 lignosulfonate(8.83%)의 메톡실기의 함량은 낮았다.

ASAM-lignosulfonate 양은 증해시간 90분까지는 계속 증가하여 4.35% 였으나, 증해시간을 150분까지 연장할 경우에는 약간 감소하여 3.91%를 나타내었다. 한편 증해시간 60분에서 회수된 ASAM-lignosulfonate에는 0.35%의 S가, 90분에서는 4.23%, 그리고 150분에는 3.88%의 S가 함유되었다. 한편 시판 lignosulfonate에는 4.96%의 황화합물이 함유되어 있었다.

제 5 절 인용문헌

1. Goldstein, I. S., Ameri. Chem. Soc. San Francisco Meeting. August. 632-638(1980).
2. Goldstein, I. S., Tappi. 63(9). 141-143(1980).
3. Dietrichs, H. H., M. Sinner and J. Puls, Holzfor. Bd. 32, H. 6 193-199(1977).
4. Jeong C. and Paik, K. H, Jor. of Tappik. 18(1):14-23(1986).
5. Puls, J., C. Ayla and H. H. Dietrichs, J. Appl. Polym. Sci. 685-695(1983).
6. Shimizu, K., Sudo, Nagasawa and Ishinara, M., Mokuzai Gakkaishi. 29(6):428-437(1983).
7. Marchessault, R. H., Coulombe, S., Morikawa, H., and Robert, D., Can. J. Chem. 60:2472-2382(1982).
8. Kessler, R. W., M. A. Gutjahr and R. L. Scholz, Comm. Eur. Communities. Energy and biomass. 940-944(1983).
9. Wayman. M., and J. H. Lora, Tappi. 61(6):55-57(1978).
10. Wayman. M., and J. H. Lora, Tappi. 62(9):113-114(1979).
11. Wayman. M., and M. G. S. Chua, Can. J. Chem. 57:2599-2602(1979).
12. Wayman. M., and M. G. S. Chua, Can. J. Chem. 57:2612-2616(1979).
13. Chau, M. G. S., M. Wayman, Can. J. Chem. 57(19):2603-11(1979).
14. Kleinert, T. N., U.S. Pat. 3,583,104(1971).
15. Kleinert, T. N., Tappi 57(8):99(1974).
16. Kleinert, T. N. and Tayenthal, U.S. Pat. 1,856,567(1931).
17. Aziz, S., and J. Lora, Tappi J. 68(8):94(1985).
18. Katzen, R. et al., Chemtech 3(11):186(1981).
19. Edel, E., Deut. Papoerwirt. 1:62-63(1987).
20. Paszner, L., and P. Chang, Canadian patent. 1,100,266(1981).
21. Aronvsky, S. I., and R. A. Gortner, Industrial and Engineering Chemistry. 28:1270(1936).
22. Wedekind, E., and O. Engel, German patent. 581,806(1993).
23. Wiltshire, W. A., Proc. Tech. Sect. Papermakers Assoc. Gt. Brit. and Ireland 24:327(1944).

24. Young, R. A., *Southern Pulp Paper Mfr.* 48(12):15(1985).
25. Young, R. A., and K. W. Baiert, *Proceedings of the Int. Symp. Wood and Chem.*(1985).
26. Nimz, H. and R. Casten, Germany pate. offen. DE 3 445 132(1986).
27. Paik, K. H., An, B, J. and Nahm, W. S. *Wood Science and Techno. korea* 16(4):70-78 (1988).
28. Bobmolov, B. V., *Khim. Drev.* 4. 21(1979).
29. Schweers, W. H., *Chemtech.* 132(8):490(1974).
30. Tirtowedjojo, S., University of Washington, Seattle(1984).
31. Paszner, L., and H. J. Cho. *Liquid Fuel Production.* 6(1):39-60(1988).
32. Aziz, S., University of Washington, Seattle(1980).
33. Chiang, V. L., *Proceedings of Solvent Pulping Conference, Appleton, Wis*(1987).
34. Patt, R. and O. kordsachia, Germany Pate. 3518005.20.11(1986).
35. Patt, R. and O. kordsachia, *Das Papier* 40(10A):1-8(1986).
36. Paik, K. H., Oh, S. H. and Koo, J. O, *Jor of Tappik* vol.20, No2, 24-32(1988).
37. Glasser, W. G.; Leitheiser, R. H., *Polym. Bull.* 12:1-5(1984).
38. Linder, A., Wegner G, *Jor. of Wood Chem. and Techno.* 10(3), 351-363(1990).
39. Linder, A., Wegner G, *Jor. of Wood Chem. and Techno.* 10(3), 331-350(1990).
40. Wexler, S., *Analytical Chemistry* 36(1):213-221(1964).
41. FAIX, O., Lange, W. and Beinhoff, O. *Holzforschung* 34, 174-176(1980).
42. Hortling, B., T. Tamminen and E. Turunen, *Proc. 9th Int. Symp. Wood Pulp. Chem.* June 9-12. Montreal, Canada. vol 1. B6-4.
43. Goyal, G. C., J. H. Lora und E. K. Pye, *Tappi* 75. 110-116(1992).
44. Lora, J. H., A. W. Cremer, L. C. F. Wu und G. C. Goyal. *Proc.6th Int. Symp. Wood Pulp. Chem.* April 30-May 4, Melbourne, Australia. 2:431-438(1991).
45. Jiang, Z. H. und D. S. Argyropoulso, *Pro. 9th Int. Symp. Wood pulp. Chem.* June 9-12, Montreal, Canada. 1:J2-1 - J2-6(1997).
46. Lindner, A. und G. Wegener, *Journal of Wood Chemistry and Technology.* 9:443-465 (1989).

47. Patt, R., J. Knoblauch, O. Faix, O. Kordsachia und J. Puls, *Das paper*. 45:389-396 (1991).
48. Pelzer, R. und TH. Krause, *Das Papier*. 41:352-359(1987).
49. Borchardt, L. G. und C. V. Peper, *Tappi*. 53(2):257(1970).
50. Aulin-Erdtman, G. und *Svensk Papperstidn*. 55:745-749(1952).
51. Goldstein, I. S., *Appel. Polym. Symp.* 28:259-267(1975).
52. 농업기술연구소. 토양화학분석법. 삼에인쇄사. 137-138(1988).
53. Meier, D., *Dissertation. Hamburg Uni.*, 59(1980).
54. Sarkanen, K. V., H. M. Chang und G. G. Allan, *Tappi*. 50:572-575(1967).
55. Ludwig, C. H., B. J. Nist und J. L. McCarthy, *Journal of American Chemical Society*. 86:1186-1196(1964).
56. Ludwig, C. H., B. J. Nist und J. L. McCarthy, *Journal of American Chemical Society*. 86:1196-1202(1964).
57. Rydholm, S., *New Interscience Publishers, John Wiley & Sons*(1965).

제 3 장 미이용 목질폐잔재의 탄화 이용개발

제 1 절 서 설

목탄은 주로 연료로서 옛부터 이용되어오다가 간편한 연료인 연탄, 석유, 가스 등의 대체로 우리주변에서 사라졌다가 최근 고기구이용으로서의 우수성과 높은 흡착성 때문에 새로운 각광과 새로운 용도의 개발이 활발히 일어나고 있다. 결국 목탄은 대표적 흡착제인 활성탄과 같은 이용방법이지만 목탄은 활성탄보다 가격이 싸고 잣나무, 낙엽송 등의 간벌재와 목질재료를 이용할 수 있고 부산물로 목초액도 얻을 수 있어 주목받는 것으로 생각된다. 연료로서는 음식점의 고기구이용, 레저용 목탄의 이용이 늘고 있고 흡착성을 이용한 이용에는 토양개량제, 주택, 냉장고, 신발장 등의 조습과 탈취제, 음료수중의 미량유기화합물의 제거 등 흡착제로서의 이용에 쓰이고 있다. 또한 하천과 정화조의 수질개선을 위해 하천과 정화조에 목탄을 넣어 목탄표면에 부착한 미생물에 의한 생물산화작용에 의해 정화하는 이용도 목탄의 흡착성과 높은 비표면적을 이용한 것이다. 최근 우리나라도 이에 부응하여 이용의 관심 고조로 목탄의 고기구이용 및 흡착제로서의 이용이 증가돼 전국 50여 곳의 전통가마의 부활과 10여 곳의 공업적 탄화로가 증설되었다. 앞으로 목탄은 위의 이용 이외에 전자파차단제, 건강재료 등 이용 범위의 확대로 생산량은 더욱 증가되어 우리나라의 목탄산업은 활성화될 것으로 생각된다. 그러나 목탄을 흡착제로 이용하기 위해서는 목탄의 세공구조 및 비표면적과 흡착특성 파악 등의 기초 물성 조사가 필수적이거나 우리나라에서는 우리나라 수종과 목질재료에 대한 조사는 전무하고 숯에 대한 이해는 지극히 제한되어, 모든 수종의 탄화물을 같은 성능의 것으로 인식하고 있다. 따라서 목탄산업을 발전시키기 위해서는 대량 간벌이 예상되는 수종과 폐기되는 목질재료 목탄의 물성과 제조 특성을 조사하여 이들 목탄이 이용 목적에 맞게 사용되어야 할 것으로 생각된다.

따라서 본 연구에서는 목질폐잔재(간벌재) 및 목재성분이외에 접착제 등 이물질

이 혼합된 이물질혼합 목질폐잔재(목질재료)에 대하여 그 기초적 제탄 기술 확립과 이 탄화물을 이용하여 토양개량, 탈취, 수분 등의 흡착, 미생물활동담체, 하천등의 수질정화제 등으로 이용하는데 기초 자료가 되는 탄화물의 성능을 조사하고, 성능과 탄화온도 및 시간과의 관계 그리고 이물질혼합 목질폐잔재에의 탄화물로서의 이용가능성을 알아보기 위해 목질폐잔재(간벌재) 탄화물과 이물질혼합 목질폐잔재(목질재료)간의 성능도 비교 검토하였다. 또한 위 결과를 토대로 실질적인 목탄의 이용을 위해 재료확보 및 성능측면을 고려하여 탄화물을 선정해 생활오수 정화처리 및 토양개량실험을 실시하였다.

제 2 절 재 료 및 실험방 법

1. 공시재료

본 실험에 사용된 재료는 목질폐잔재(간벌재)는 침엽수로서 잣나무, 낙엽송, 적송, 리기다소나무이며, 활엽수로는 갈참나무, 굴참나무, 아까시나무, 자작나무, 은사시나무, 물푸레나무 등으로 흉고직경, 수령, 수고는 Table 2-1과 같다. 이물질혼합 목질폐잔재(목질재료)는 파티클보드, 하드보드 및 MDF 또한 이들의 오버레이 제품으로, 사용한 접착제와 비중은 Table 2-2와 같다.

Table 2-1. Descriptions of the samples for the thinned trees

| Species | DBH(cm) | Age | Height(m) |
|---|---------|-----|-----------|
| <i>Pinus koraiensis</i> | 7.0 | 12 | 5.5 |
| <i>Larix leptolepis</i> | 10.0 | 19 | 8.0 |
| <i>Pinus densiflora</i> | 9.5 | 19 | 7.5 |
| <i>Pinus rigida</i> | 9.0 | 20 | 8.0 |
| <i>Quercus aliena</i> | 7.5 | 16 | 6.5 |
| <i>Quercus variabilis</i> | 12.5 | 27 | 11.5 |
| <i>Robinia pseudoacacia</i> | 11.0 | 11 | 7.0 |
| <i>Betula platyphylla</i> | 9.5 | 15 | 6.0 |
| <i>Populus x tomentiglandulosa</i> T. Lee | 10.0 | 14 | 6.0 |
| <i>Fraxinus rhynchophylla</i> | 8.5 | 15 | 7.5 |

Table 2-2. Descriptions of the samples for the wood-based materials

| Wood-based materials | | Adhesives | Specific gravity |
|----------------------|---------|-------------|------------------|
| Particleboard | PB | Urea resins | 0.71 |
| | PB-MFC* | | 0.71 |
| Hardboard | HB | Urea resins | 0.87 |
| | HB-MFC | | 0.85 |
| MDF | MDF | Urea resins | 0.75 |
| | MDF-MFC | | 0.74 |

*MFC : Melamine Faced Chipboard

2. 공시재료의 공업분석

공시재료를 60mesh로 분쇄하여 이들에 대하여 JIS M 8812 석탄시험법을 이용하여 수분, 휘발분, 회분, 고정탄소를 측정하였다.

3. 공시재료의 탄화시험

공시재료를 일정 크기(1×1×1cm³)로 제작하여 도가니에 담고 이것을 전기로 (Thermolyne 4800)에서 탄화온도 400, 600, 800℃로 4시간, 6시간 탄화하여, 수율, 수축률, 비중을 측정하였다.

4. 공시재료 탄화물의 물성

가. 공업분석

공시재료탄화물을 60mesh로 분쇄하여 JIS M 8812 석탄시험법을 이용하여 수분, 휘발분, 회분, 고정탄소를 측정하였다. 그리고 목질재료에 사용된 요소수지 접착제와 황성탄(Duksan pure chemicals co.)에 대해서도 분석을 하였다.

나. 수소이온농도

탄화물을 황성탄시험법 (JIS K 1470)에 따라 시료 1.0g(전건중량환산)을 200ml 삼각플라스크에 넣고 물을 100ml 가해서 5분간 끓인 후 상온까지 냉각하였다. 그 후 물을 첨가하여 100ml로 만든 후, 잘 저어서 수소이온농도를 측정하였다.

다. 보수성

보수성(有馬 등 1966)은 60mesh 목탄분 5g을 취해 비이커에서 충분히 물을 흡착시킨 후, 여과지를 이용해 수분을 분리하고 사레에 옮겨 항온항습실에서 10일간 중량감소를 측정하였다.

라. 흡습성

탄화물에 대해 온도 20℃, 각종의 RH(90%, 65%, 25%) 조건에서 흡습성을 조사하였다.

마. 안전성 평가

목질재료 탄화물에 대해서 안전성 평가를 실시하였고, 목질재료 탄화물을 통과한 수돗물과 증류수를 수돗물 수질검사기준에 준한 수질검사로 평가했으며, 특히 분말 활성탄의 선정표준(JWWA K 113-1947)이 정하는 기준 내에 속하면 안전한 것으로 평가했다. 여과 방법은 Fig. 2-1과 같이 측정하였다.

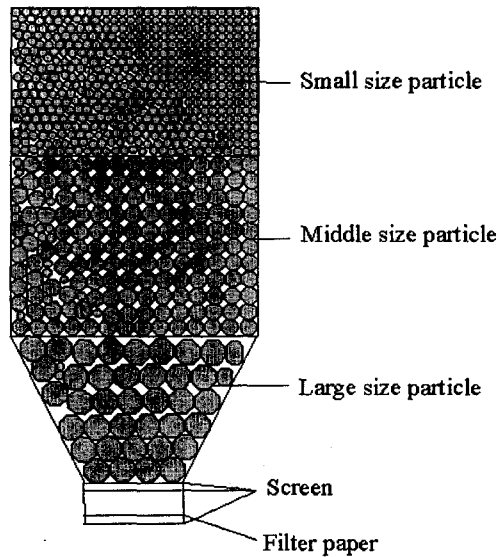


Fig. 2-1. The model of filtering method.

바. Methylene blue 흡착시험

탄화물(60mesh)에 대하여 KS M1802 활성탄 시험법에 의거 잔류농도 0.24mg/l 일 때의 흡착량을 구했다.

사. 세공분석

탄화물(60mesh)에 대하여 기공분석장치(제작사: Micromeritics, 모델명: ASAP 2010)을 이용해 비표면적, 총세공용적, 세공직경 등을 측정했다.

5. 소형탄화로에 의한 탄화시험

소형탄화로(제작사: 日本電池株式會社, 모델명: IMS-502형)를 이용하여 준비된 시료를 30cm 길이로 절단하여 탄화기에 잘 세워서 넣고 점화구를 이용하여 시료에 불을 붙인다. 불이 붙으면 점화구의 입구를 막고 승온 밸브를 이용하여 400℃에서 탄화를 실시한다. 탄화가 완료되면 정련을 실시하고, 정련이 완료되면 소화하여 출탄하였다.

6. 탄화물의 이용기술 개발

가. 가정생활오수의 정화

소형탄화로를 이용하여 만든 목탄, 재래탄 및 대형탄화로탄(여주산림조합탄, 이하 대형탄)을 이용하여 생활오수(주방오수, 정화조오수) 정화 실험을 하였다. 검사항목은 수소이온농도, BOD, 암모니아성질소, 아질산성질소, 인산염 인, 투시도, 색도, 냄새 등을 측정하였다.

나. 토양개량자재 시험

1) 파종 및 이식실험

공시재료 탄화물중에서 성능이 우수한 수종을 선정하여 0.2×0.2×1m²의 면적에 100g의 목탄을 첨가하여 서양측백과 칠엽수의 파종과 이식시 사용하였다.

3) 사과나무 문우병

공시재료 탄화물중에서 성능이 우수한 수종과 대형탄을 선정하여 문우병 피해가 있는 사과나무주변을 파고 목탄을 그루 당 30kg씩 사용하였다.

제 3 절 결과 및 고찰

1. 목질폐잔재 및 이물질혼합 목질폐잔재의 탄화기술 개발

가. 재료의 공업분석

공시재료의 공업분석 결과를 Table 2-3에 나타냈다. 간벌재의 수분은 약 7~10% 사이로 나타났으며, 휘발분은 77~80%, 회분은 0.22~0.73%, 고정탄소는 10~14%였다. 또한 목질재료는 수분 6.6~7.8%, 휘발분 71~74%, 회분 0.37~1.59, 고정탄소 17~20%로서 수분, 휘발분은 간벌재가 높게 나타났으며, 회분과 고정탄소는 목질재료가 높게 나타났다. 수분과 휘발분이 낮은 이유는 목질재료를 성형제조과정에 높은 압력과 열압 등에 의해 휘발분이 1차로 휘발되었기 때문이라고 생각된다. 본 실험에 사용한 수종과 목질재료들은 목탄으로서의 이용가능성을 보면 휘발분이나 고정탄소에서 약간의 차이를 보이고 있으나 특별히 열악한 값을 나타내는 것이 없어 탄화물로의 이용에 문제가 되는 것은 없는 것으로 사료된다. 石橋등(1991)은 일본산 낙엽송의 공업분석에서 회분 0.31%, 휘발분 76.5%, 고정탄소 14.46%로 본 실험과 비슷한 결과를 보고하면서 원료의 공업분석은 탄화원료의 열특성 등의 관리에 있어서 중요한 분석수단이라고 하였다.

Table 2-3. Proximate analysis of samples

| Species | MC(%) | Ash(%) | Volatil matter(%) | Fixed carbon(%) |
|---|-------|--------|-------------------|-----------------|
| 1 ¹⁾ . <i>Pinus koraiensis</i> | 7.82 | 0.73 | 80.89 | 10.58 |
| 2. <i>Larix leptolepis</i> | 10.25 | 0.25 | 74.96 | 14.54 |
| 3. <i>Pinus densiflora</i> | 9.88 | 0.49 | 78.31 | 11.42 |
| 4. <i>Pinus rigida</i> | 9.63 | 0.22 | 77.62 | 12.53 |
| 5. <i>Quercus aliena</i> | 8.54 | 0.46 | 78.27 | 12.73 |
| 6. <i>Quercus variabilis</i> | 8.81 | 0.37 | 77.74 | 13.08 |
| 7. <i>Robinia pseudoacacia</i> | 10.32 | 0.41 | 75.16 | 14.11 |
| 8. <i>Betula platyphylla</i> | 8.40 | 0.47 | 79.95 | 11.18 |
| 9. <i>Populus x tomentiglandulosa T.Lee</i> | 8.74 | 0.27 | 80.17 | 10.82 |
| 10. <i>Fraxinus rhynchophylla</i> | 8.79 | 0.52 | 79.19 | 11.50 |
| 11 ²⁾ . Particleboard | 7.10 | 1.30 | 73.77 | 17.83 |
| 12. Particleboard-MFC | 7.27 | 1.59 | 73.39 | 17.75 |
| 13. Hardboard | 6.74 | 0.37 | 74.15 | 18.74 |
| 14. Hardboard-MFC | 7.82 | 0.50 | 71.22 | 20.46 |
| 15. MDF | 6.76 | 0.43 | 74.70 | 18.08 |
| 16. MDF-MFC | 6.62 | 0.73 | 73.63 | 19.02 |
| 17. Adhesive(Urea) | 63.01 | 0.019 | 32.69 | 4.28 |

Legend : ¹⁾ 1~10 : thinned trees, ²⁾ 11~16 : Wood-based materials.

나. 탄화시험

Fig. 2-2~5는 400, 600 및 800℃의 탄화온도에서 탄화시간 4시간, 6시간의 탄화수율을 나타낸 것이다. 간벌재의 탄화수율은 Fig. 2-2, 2-3에서 보는 것과 같이 온도가 높아지고 탄화시간이 길어짐에 따라서 탄화수율은 낮게 나타났다. Humphreys 등(1974)의 연구에 의하면 탄화에 의한 수율은 목재의 주요 성분의 구성에 의해 영향을 받아 리그닌의 양이 많으면 수율도 높다고 하였다. 간벌재의 탄화수율은 낙엽송, 리기다소나무 등이 많게 나타났는데 이 수종은 정 등(1985)의 침엽수 수종의 화학적 조성분 연구에서 리그닌의 함량이 많은 수종이라 하였다. 탄화시간 4시간에서는 리기다소나무가 가장 높은 탄화수율을 나타냈으며 다음으로 낙엽송, 아까시나무, 적송, 갈참나무의 순으로 높은 탄화수율을 보였고 잣나무, 굴참나무가 낮은 수율을 보였다. 탄화시간 4시간에서의 탄화온도가 600℃로 온도가 상승함에 따라서 수율은 급격히 떨어졌고 800℃에서는 탄화수율의 변화가 크지 않았다. 반면에 탄화시간 6시간에서는 800℃까지 거의 일직선에 가깝게 탄화수율이 떨어졌다. 이는 탄화시간이 탄화수율에 영향을 미치는 것을 보여준다고 할 수가 있다. 목질재료의 탄화수율은 Fig. 2-4, 2-5에 나타났다. 목질재료의 탄화수율은 간벌재의 탄화에 의한 수율과 같이 탄화온도가 올라가면 수율은 낮아지는 경향을 보였으며, 탄화수율은 간벌재보다 높게 나타나 적게는 약 5% 정도 많게는 약 10%정도 높은 수율을 나타냈다. 목질재료간의 탄화수율은 모든 목질재료에서 큰 차이 없이 나타났다. 그 중 파티클보드는 400℃-4시간에서 낮은 수율을 보여 다른 재료보다 낮은 온도에서 빨리 탄화가 일어남을 보여주었으며, 파티클보드에 멜라민을 오버레이한 제품은 탄화가 더디 일어남을 Fig. 2-4에서 보여주었다. 탄화시간에 대한 수율은 간벌재와는 다르게 4시간과 6시간 모두 수율이 비슷한 값을 보였다. 이로서 목질재료는 탄화시간에 대한 영향을 간벌재 보다는 덜 받는다고 볼 수 있다.

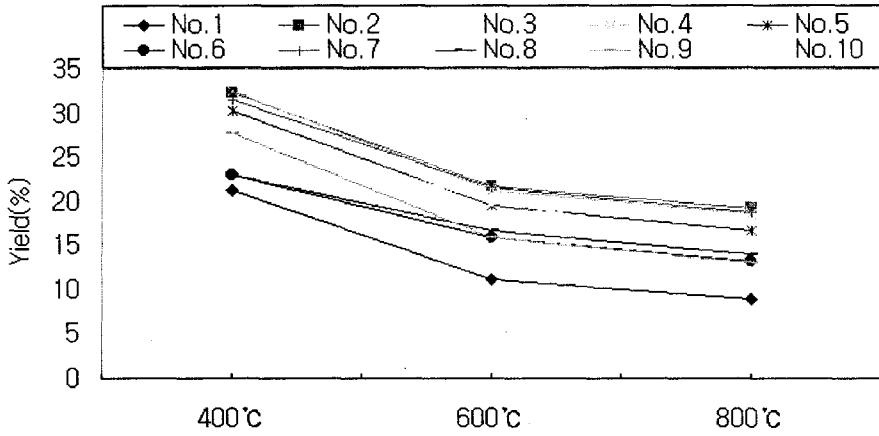


Fig. 2-2. The charcoal yields for the samples with each temperature (Time 4 hours). (See table 3 for number.)

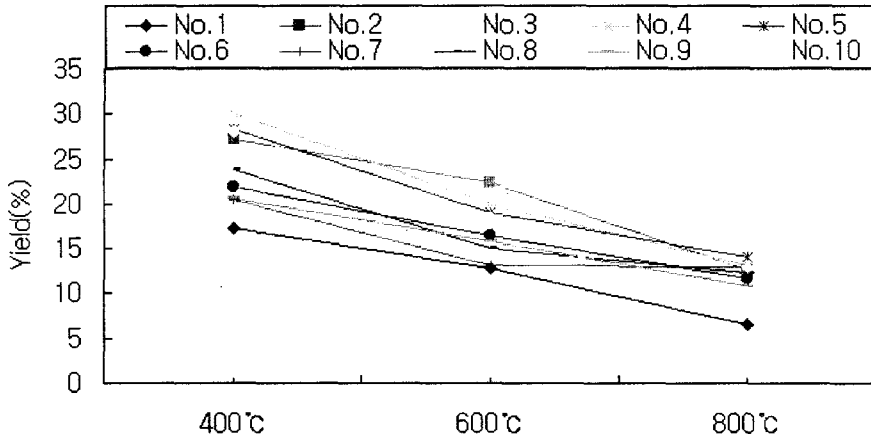


Fig. 2-3. The charcoal yields for the samples with each temperature (Time 6 hours). (See table 3 for number.)

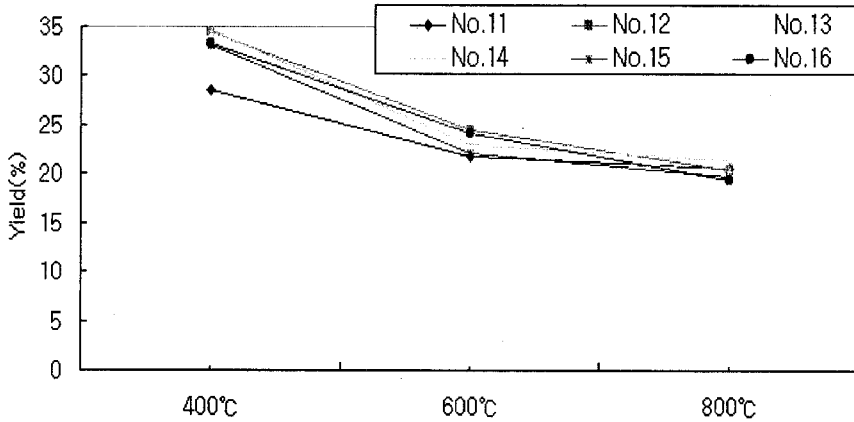


Fig. 2-4. The charcoal yields for the samples with each temperature (Time 4 hours). (See table 3 for number.)

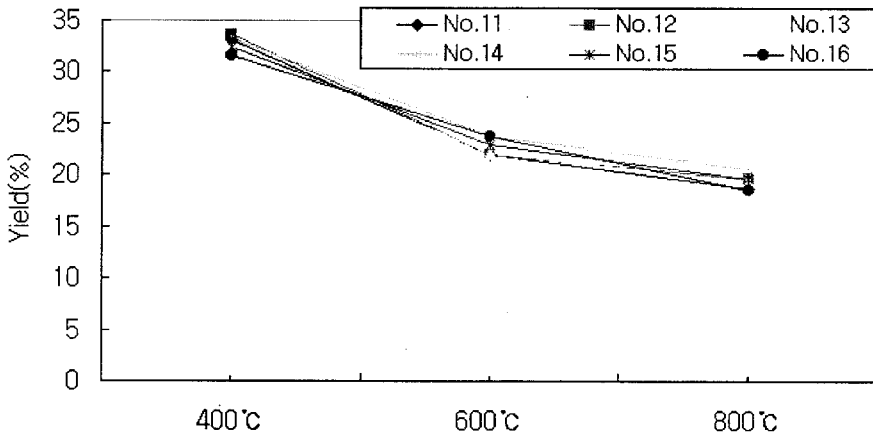


Fig. 2-5. The charcoal yields for the samples with each temperature (Time 6 hours). (See table 3 for number.)

Photo 2-1, 2-2는 탄화전후의 형상을 나타낸 것이고, Fig. 2-6~10은 탄화에 의한 수축률을 나타낸 것이다. 간벌재는 탄화온도가 높아짐에 따라서 높은 수축률을 보였으며, 수종간에는 갈참나무가 각 온도에서 가장 컷고 잣나무, 적송, 아까시나무가, 작은 수축률을 나타냈다. 3방향의 수축률은 목재가 수분의 탈착에 의한 수축률과 같이 접선, 방사, 섬유방향순이었다. 400°C-4시간의 경우 용적수축률이 평균적

으로 58%였으며, 600℃-4시간은 66%, 800℃-4시간의 경우는 69%로 나타났다. 섬유방향의 수축률 또한 400℃에서는 17%정도였으며, 600℃는 22%, 800℃는 26% 정도의 수축률을 보였다. 목질재료의 수축률은 간벌재의 수축률과 같은 경향으로 탄화온도가 올라감에 따라서 수축률이 커졌으며, 두께방향의 수축이 길이와 폭방향보다 월등히 높게 나타났다. 목질재료간의 수축률 차이는 두께방향에서만 나타났으며 폭과 길이방향에서는 수축률의 차이가 심하지 않았다. 400℃-4시간에서 하드보드와 파티클보드의 수축률은 MDF에 비해서 낮게 나타났지만 800℃-4시간에서는 비슷한 수축률을 보였다.

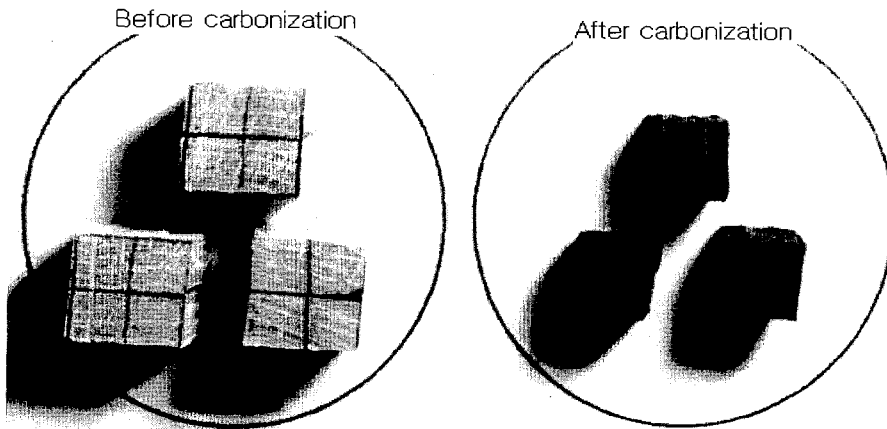


Photo 2-1. The photograph of *Quercus variabilis* before and after carbonization.

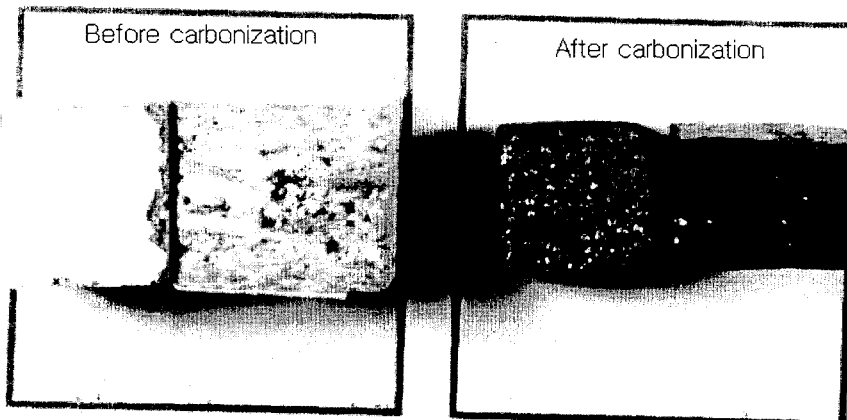


Photo 2-2. The photograph of particle board - MFC before and after carbonization.

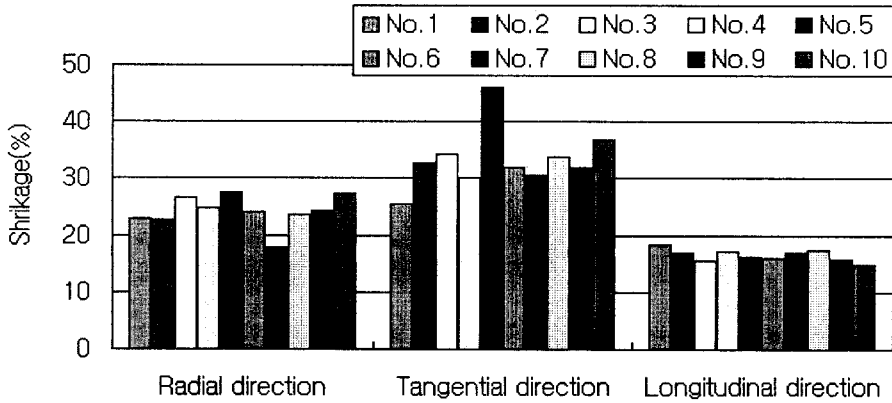


Fig. 2-6. The rates of shrinkage for the samples after carbonization for 4 hours at 400°C. (See table 3 for number.)

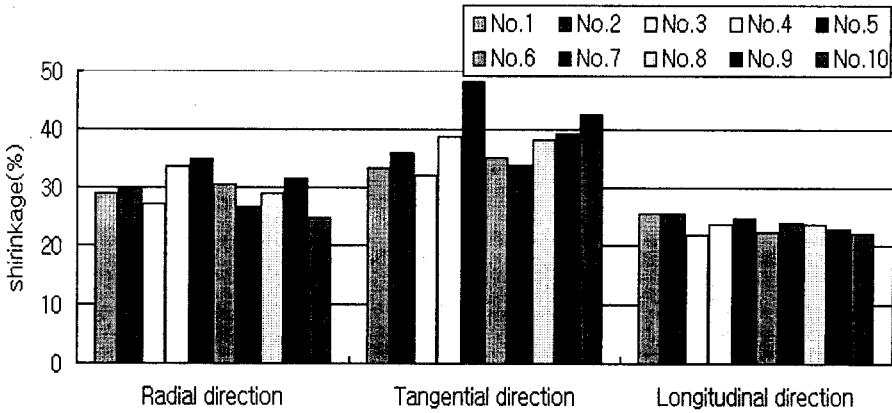


Fig. 2-7. The rates of shrinkage for the samples after carbonization for 4 hours at 600°C. (See table 3 for number.)

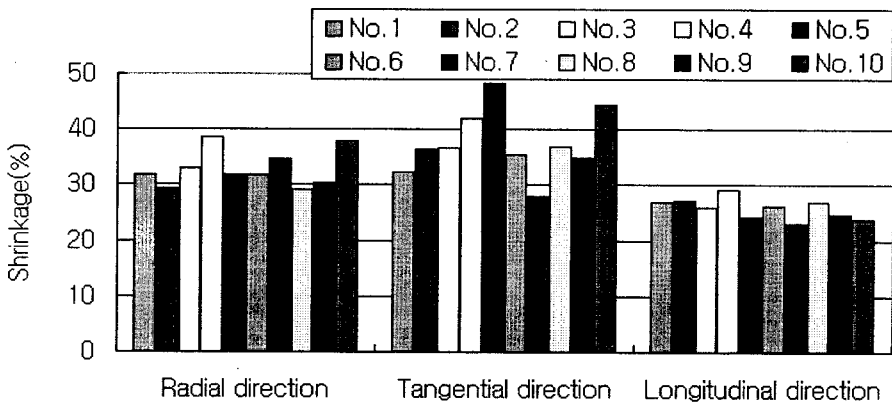


Fig. 2-8. The rates of shrinkage for the samples after carbonization for 4 hours at 800°C. (See table 3 for number.)

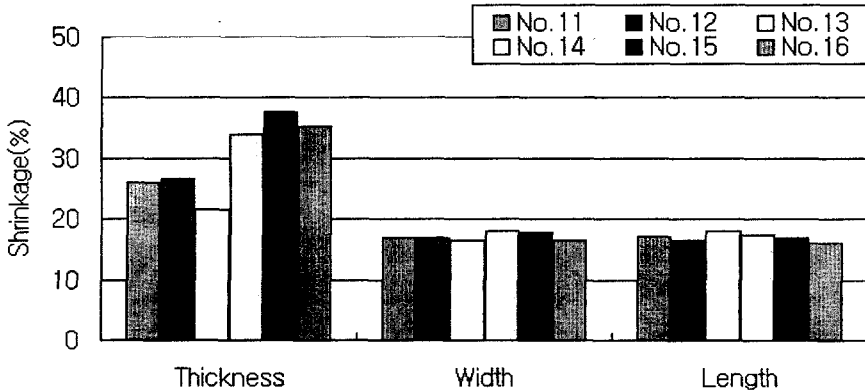


Fig. 2-9. The rates of shrinkage for the samples after carbonization for 4 hours at 400°C. (See table 3 for number.)

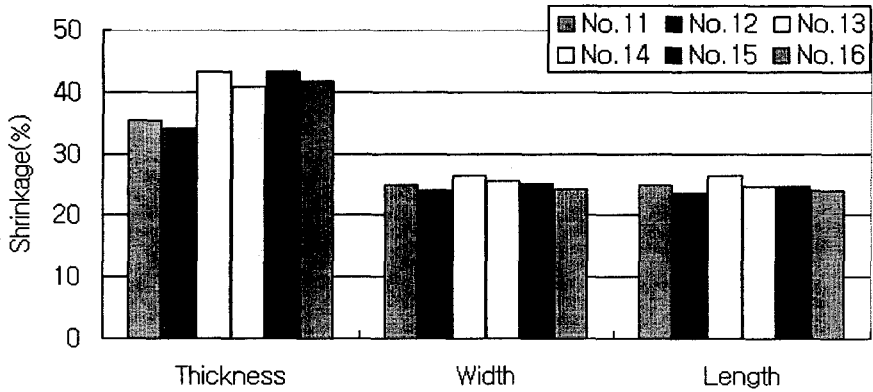


Fig. 2-10. The rates of shrinkage for the samples after carbonization for 4 hours at 800°C. (See table 3 for number.)

Table 2-4는 탄화전후의 비중을 나타낸 것으로 탄화후 비중은 탄화 전보다 낮은 것으로 나타났다. 간벌재의 탄화전후의 비중을 살펴보면 탄화 후의 비중이 전에 비해서 약 50%정도 감소를 하였다. 또한 목질재료의 경우는 약 40~45% 정도로서 간벌재보다는 높게 나타났다. 온도에 따른 비중의 변화는 관계가 없는 것으로 나타났다지만 탄화 후 부피감소, 경량화의 효과가 있어 폐기처리시 유용한 효과가 있을 것으로 생각된다.

Table 2-4. The specific gravity of samples before and after carbonization at 4h

| Species | S.g*. Before carbonization | S.g. Before carbonization | | |
|--|----------------------------|---------------------------|-------|-------|
| | | 400°C | 600°C | 800°C |
| 1 ¹⁾ . <i>Pinus koraiensis</i> | 0.43 | 0.19 | 0.18 | 0.21 |
| 2. <i>Larix leptolepis</i> | 0.76 | 0.25 | 0.21 | 0.26 |
| 3. <i>Pinus densiflora</i> | 0.45 | 0.26 | 0.24 | 0.24 |
| 4. <i>Pinus rigida</i> | 0.59 | 0.32 | 0.33 | 0.24 |
| 5. <i>Quercus aliena</i> | 0.98 | 0.51 | 0.38 | 0.55 |
| 6. <i>Quercus variabilis</i> | 0.92 | 0.47 | 0.41 | 0.34 |
| 7. <i>Robinia pseudoacacia</i> | 0.91 | 0.38 | 0.33 | 0.42 |
| 8. <i>Betula platyphylla</i> | 0.54 | 0.27 | 0.20 | 0.28 |
| 9. <i>Populus x tomentiglandulosa T. Lee</i> | 0.43 | 0.21 | 0.16 | 0.20 |
| 10. <i>Fraxinus rhynchophylla</i> | 0.94 | 0.49 | 0.47 | 0.58 |
| 11 ²⁾ . Particleboard | 0.71 | 0.39 | 0.37 | 0.37 |
| 12. Particleboard-MFC | 0.71 | 0.40 | 0.36 | 0.38 |
| 13. Hardboard | 0.87 | 0.49 | 0.45 | 0.49 |
| 14. Hardboard-MFC | 0.85 | 0.51 | 0.49 | 0.54 |
| 15. MDF | 0.75 | 0.43 | 0.40 | 0.42 |
| 16. MDF-MFC | 0.74 | 0.44 | 0.45 | 0.44 |

Legend : *S.g : Sepecific gravity, ¹⁾ 1~10 : thinned threes, ²⁾ 11~16 : Wood-based materials.

2. 목질폐잔재 및 이물질혼합 목질폐잔재 탄화물의 물성

가. 탄화물의 공업분석

목탄의 성분은 가열자체로는 감량되지 않는 고정탄소분과 가열에 의해 휘산하는 휘발분 및 연소 후에 잔류하는 무기물(회분)로 대별된다. Table 2-5에는 공시재료 탄화물을 60mesh로 분쇄한 후, 목탄의 용도를 결정짓는 중요한 수단으로 이용되는 공업분석(JIS의 석탄시험법)의 결과를 나타냈다. 수분은 모든 수종에서 5%미만으로 나타났다. 간벌재는 낙엽송, 리기다소나무, 아까시나무, 적송이 다른 수종에 비해 높게 나타났으며, 목질재료의 경우는 전 수종에서 2~3%의 값을 나타내어 위에 열거한 수종을 제외하면 간벌재보다 높은 값을 보였다. 회분은 0.89~4.18%의 범위

로서 간벌재에서는 낙엽송, 리기다소나무, 적송이 낮은 회분 값을 보였고, 목질재료에서는 Hardboard 제품과 MDF가 낮은 회분량을 보였다. 탄화물의 회분 값은 원료 자체의 회분 값과 달리 간벌재와 목질재료간의 차이가 없는 특징을 보여주었다.

Table 2-5. Proximate analysis of sample carbonized at 600°C for 4h

| Species | MC(%) | Ash(%) | Volatil matter(%) | Fixed carbon(%) |
|---|-------|--------|-------------------|-----------------|
| 1 ¹⁾ . <i>Pinus koraiensis</i> | 1.14 | 2.68 | 13.04 | 85.79 |
| 2. <i>Larix leptolepis</i> | 4.78 | 0.89 | 12.53 | 82.68 |
| 3. <i>Pinus densiflora</i> | 4.48 | 1.12 | 15.74 | 79.77 |
| 4. <i>Pinus rigida</i> | 4.84 | 1.00 | 12.62 | 82.53 |
| 5. <i>Quercus aliena</i> | 1.43 | 4.08 | 15.11 | 83.41 |
| 6. <i>Quercus variabilis</i> | 1.01 | 3.92 | 14.58 | 84.37 |
| 7. <i>Robinia pseudoacacia</i> | 3.19 | 1.98 | 11.29 | 85.50 |
| 8. <i>Betula platyphylla</i> | 1.83 | 3.01 | 14.07 | 84.07 |
| 9. <i>Populus x tomentiglandulosa T.Lee</i> | 2.45 | 3.90 | 17.88 | 79.54 |
| 10. <i>Fraxinus rhynchophylla</i> | 1.72 | 3.97 | 12.91 | 85.33 |
| 11 ²⁾ . Particleboard | 3.02 | 4.18 | 8.34 | 84.28 |
| 12. Particleboard-MFC | 2.00 | 4.06 | 13.79 | 80.15 |
| 13. Hardboard | 2.40 | 1.08 | 6.31 | 90.21 |
| 14. Hardboard-MFC | 1.80 | 1.38 | 5.88 | 90.94 |
| 15. MDF | 3.10 | 1.67 | 6.45 | 88.78 |
| 16. MDF-MFC | 3.10 | 3.01 | 10.83 | 83.06 |
| 17. Adhesive(Urea) | 2.41 | 8.15 | 7.45 | 71.99 |
| 18. Active carbon | 3.49 | 4.23 | 4.06 | 88.22 |

Legend : ¹⁾ 1~10 : thinned threes, ²⁾ 11~16 : Wood-based materials.

휘발분은 목질재료가 간벌재 탄화물보다 낮은 값을 보였으며, 그 중에서 Hardboard제품이 다른 재료에 비해서 더 낮은 값을 보여주었다. 간벌재에서는 은사시나무가 17.88%, 그리고 적송과 줄참나무가 15%정도로 높은 값을 보였다. 고정탄소는 간벌재보다는 목질재료가 더 높은 값을 보였으며, 목질재료간에는 Particleboard-MFC와 MDF-MFC가 낮은 고정탄소 값을 보였다. 간벌재는 은사시나무를 제외하면 모든 수종에서 80% 전후의 값을 보였다. 국내 시판되고 있는 활성탄(덕산 chemical co.)은 수분 3.49%, 회분 4.23%, 휘발분 4.06%, 그리고 고정탄소 88.22%로 간벌재보다는 고정탄소가 높았으나 목질재료와는 비슷한 값을 보였다.

나. 수소이온농도

Fig. 2-11~14는 탄화물의 각 탄화시간에서 탄화온도 400, 600, 800℃에 따른 수소이온 농도를 나타낸 것이다. 간벌재의 수소이온농도는 탄화시간이 길어지고 탄화온도가 높아짐에 따라서 높은 수소이온농도 값을 나타냈다. 간벌재의 수소이온농도는 400℃-4시간의 경우 약 7.5를 나타냈고, 600℃에서 갑자기 증가하는 경향을 보였으며 600℃와 800℃의 차이가 거의 없거나 약간 낮은 값을 보였다. 6시간의 경우도 4시간과 같은 경향을 보였으며 수종간의 차이를 보면 탄화온도 600, 800℃ 탄화시간 4시간에서의 간벌재는 잣나무, 갈참, 굴참, 아까시나무가 높은 수소이온농도(9.69~10.23)를 보였으며, 낙엽송, 적송, 리기다소나무, 자작나무가 낮은 수소이온농도(8~9.2)를 보였다. 또한 탄화시간 6시간에서의 수소이온농도는 4시간과 비슷한 경향을 보였으나 리기다소나무의 경우에는 수소이온농도가 400℃-4시간에서 6.76이었고 600℃-4시간에서는 8.45였으나 400℃-6시간에서 8.21, 600℃-6시간에서 9.64로 갑자기 증가하는 결과를 보여주었다. 목질재료 탄화물의 경우도 간벌재의 경우와 비슷한 경향을 보여 탄화시간과 온도가 증가함에 따라서 수소이온농도가 증가하였다. 수소이온농도의 값에서는 목질재료가 간벌재보다 낮은 온도에서는 높은 값을 보였으나 온도가 높아짐에 따라서 다소 낮은 값을 보였다. 목질재료간의 수소이온농도는 파티클보드가 높은 값을 보였으며, MDF가 낮은 수소이온농도를 보였다. 비교를 위하여 실시한 접착제(Urea resine)와 활성탄은 접착제 9.72(600℃-4h), 활성탄 9.99로 목질재료와 비슷한 값을 보였다.

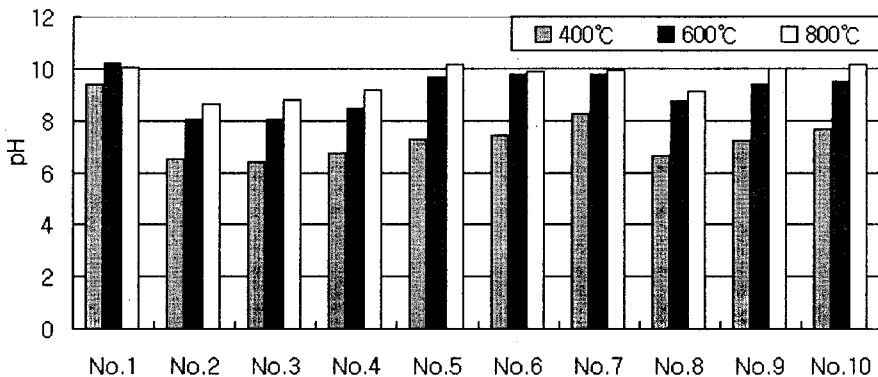


Fig. 2-11. The pH for the carbonized samples with different treatment temperature(Time 4 hours). (See table 3 for number.)

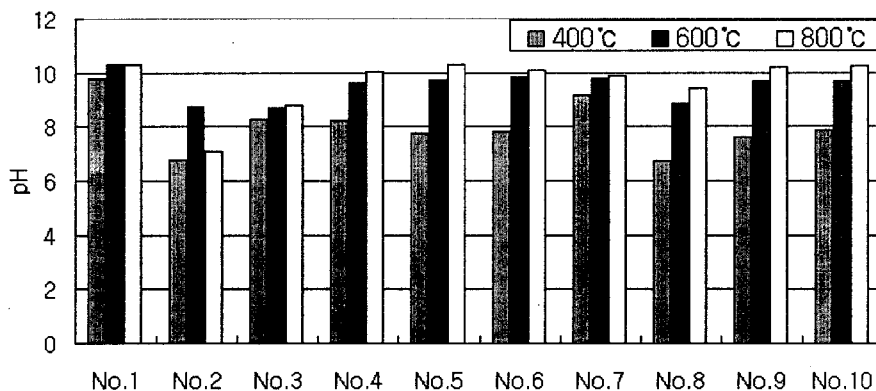


Fig. 2-12. The pH for the carbonized samples with different treatment temperature(Time 6 hours). (See table 3 for number.)

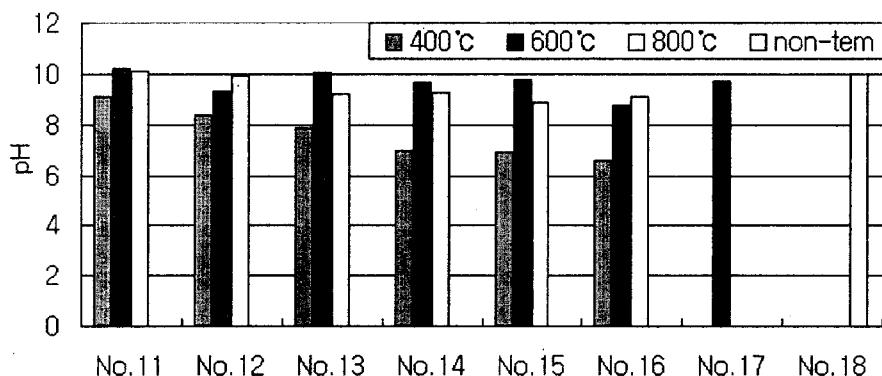


Fig. 2-13. The pH for the carbonized samples with different treatment temperature(Time 4 hours). (See table 5 for number.)

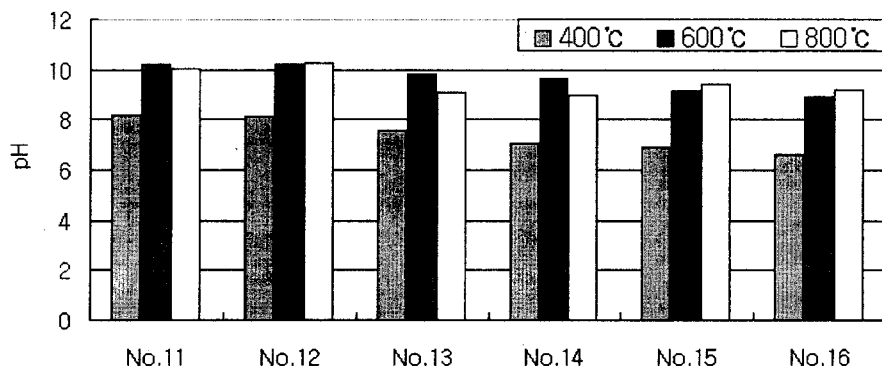


Fig. 2-14. The pH for the carbonized samples with different treatment temperature(Time 6 hours). (See table 3 for number.)

다. 보수성

목탄을 토양개량제로서 이용할 때 중요한 참고 자료가 되는 보수성에 대해서 Fig. 2-15~16에 나타내었다. Fig. 2-15는 간벌재에 대한 것으로 탄화온도 시간이 600℃-4시간이었으며, 초기 보수량은 시료무게의 2.5~3배로 나타났다. 또한 액상의 수분은 경과시간 24시간 후에는 평형상태를 이루었으며 평형함수율은 2~10%범위였다. 수종간의 초기보수성은 은사시나무, 자작나무, 잣나무, 낙엽송이 높은 값을 보였고 아까시나무, 물푸레가 낮은 초기보수성을 보였다. 또한 평형함수율은 잣나무, 갈참나무, 자작나무, 은사시나무가 높은 값을 보였으며 물푸레나무, 아까시나무, 적송, 리기다소나무가 낮은 평형함수율을 보였다. 비교를 위하여 실시한 활성탄의 초기보수량은 12.6g으로 간벌재보다 낮거나 비슷한 값을 보였으며, 액상의 수분 증발 시간 또한 12시간 정도로 간벌재에 비하여 짧았다. 하지만 평형함수율은 22%로서 간벌재보다 높게 나타났다. 탄화온도와 시간에 따른 차를 보기 위하여 굴참나무를 Fig. 2-16에 나타내었다. Fig. 2-16에서 보는 것과 같이 탄화시간과 온도에 따른 보수성의 차이는 나타나지 않았다.

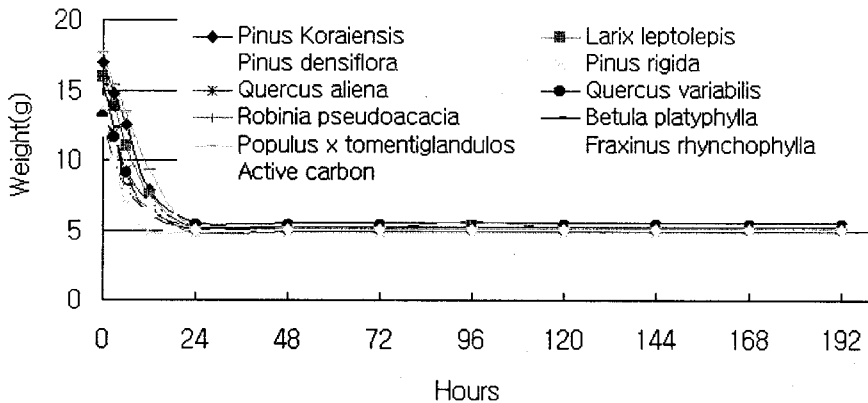


Fig. 2-15. Water-retention capacity of samples after carbonization.
(600℃-4h)

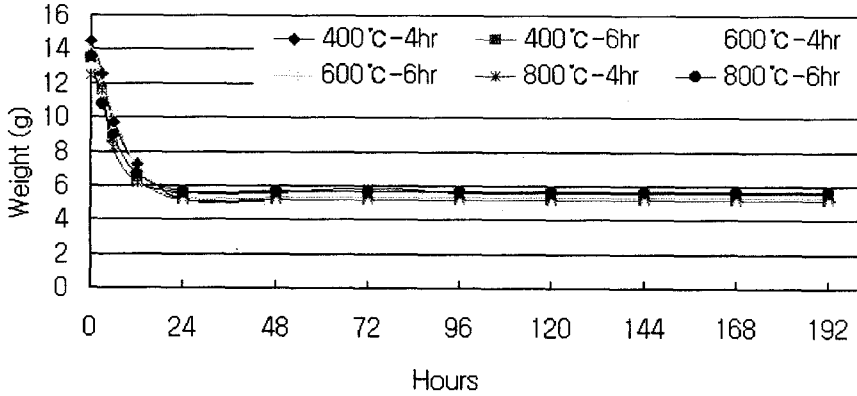


Fig. 2-16. Water-retention capacity of *Quercus variabilis* after carbonization.

목질재료의 보수성은 Fig. 2-17, 2-18에 나타내었다. 초기보수량은 2~2.6배로 간벌재보다 낮은 값을 보였으며 액상 수분의 증발에 의한 평형함수율은 3~10%로서 간벌재 값과 비슷한 값을 보였다. 또한 초기 간벌재 탄화물과 목질재료 탄화물의 보수량의 차를 알아보기 위해서 목질재료 제조시 사용한 요소수지의 보수성을 측정한 결과 요소수지 접착제 탄화물의 초기보수성은 시료무게의 약 2배로 나타났다. 따라서 목질재료는 접착제의 영향으로 보수성이 낮은 것으로 사료된다. 또한 목질재료간의 보수성을 비교하면 파티클보드가 높은 초기보수성을 보여주었으며 하드보드는 낮은 초기보수성을 보였다. 평형함수율은 하드보드가 높은 값을 보였고 파티클이 낮은 값을 보였으며 멜라민을 오버레이한 MFC제품이 원제품에 비해서 평형함수율이 낮게 나타났다. Particle board-MFC에 대한 탄화시간과 탄화온도에 따른 변화를 Fig. 2-17에 나타내었는데 초기 보수성과 평형함수율에서 큰 차이를 보이지 않았다. 그러나 Particleboard-MFC의 평형함수율은 약간의 차이를 보였는데 낮은 온도인 400°C에서는 2%정도의 평형함수율을 보인 반면에 높은 온도인 800°C에서는 11~12%의 평형함수율을 보였다. 시간에 따른 차이는 600°C에서만 보였으며 4시간에서는 3%의 평형함수율 값을 보였고 6시간에서는 13%의 평형함수율 값을 보였다.

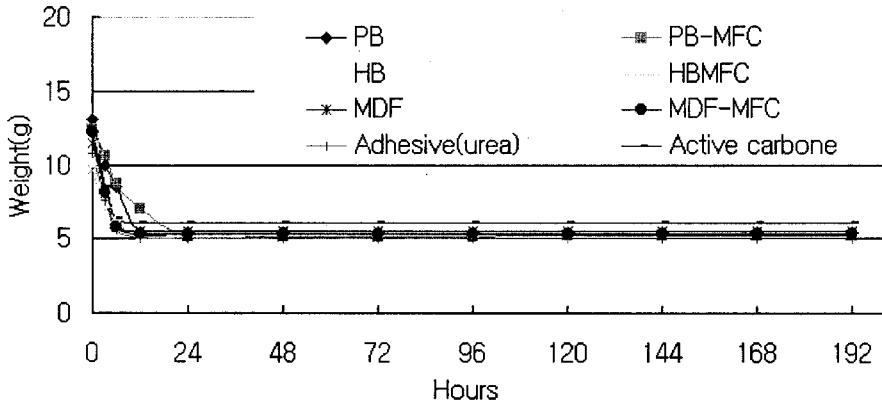


Fig. 2-17. Water-retention capacity of samples after carbonization. (600°C-4h)

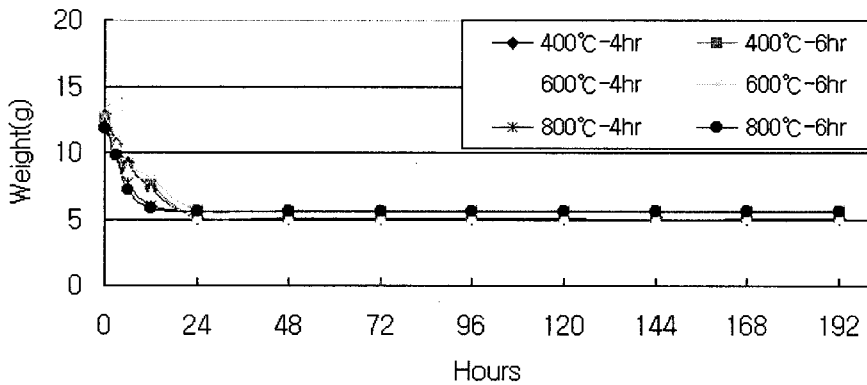


Fig. 2-18. Water-retention capacity of particleboard-MFC after carbonization.

라. 흡습성

Table 2-6은 간벌재 및 목질재료 탄화물의 흡습성을 나타낸 것이다. 또한 Fig. 2-19, 2-20은 적송과 MDF-MFC의 흡착과 탈착에 의한 이력곡선을 보여준 것으로 목재의 이력곡선과는 다르게 흡착이 탈착보다 높게 나타났다. 간벌재 탄화물은 20°C, RH 30%에서 1.7~2.8%, 20°C, RH 65%에서 6.8~7.6%, 20°C, RH 90%에서 9.4~11.8%를 보여 安部(1994)의 보고와 비슷한 값을 보였다. 목질재료 탄화물은 20°C, RH 30%에서 3.60~4.60%, 20°C, RH 65%에서 7.69~8.25%, 20°C, RH 90%에서 9.56~13.35%를 나타냈다. 有馬등(1996)은 목질재료 탄화물을 흡습재로서의 가

능성을 알아보기 위해 수종의 목질재료와 삼나무의 500℃ 탄화물의 흡습성을 조사하였는데 20℃, RH 65%에서의 흡습성이 6~8%로 본 보고와 비슷한 값을 보였고, 삼나무는 가장 작은 값을 나타냈다. RH 90%에서의 흡습력은 간벌재 탄화물과 목질재료 탄화물이 비슷한 값을 보였으나, 20℃, RH 30%, 65%에서는 목질재료 탄화물이 간벌재 탄화물보다 높은 평형습수율을 나타내 흡습재료로 사용시 더 유리하리라 생각된다.

Table 2-6. E.M.C of the carbonized materials(600℃-4hrs)

| | 20℃, RH 30% | 20℃, RH 65% | 20℃, RH 90% |
|---|-------------|-------------|-------------|
| 1 ¹⁾ . <i>Pinus koraiensis</i> | 2.81 | 6.87 | 11.82 |
| 2. <i>Quercus variabilis</i> | 2.19 | 7.61 | 24.42 |
| 3. <i>Larix leptolepis</i> | 1.69 | 6.84 | 9.40 |
| 4. <i>Pinus densiflora</i> | 2.19 | 7.09 | 11.21 |
| 5 ²⁾ . Particleboard | 3.60 | 8.25 | 10.69 |
| 6. Particleboard-MFC | 4.02 | 8.23 | 13.35 |
| 7. Hardboard | 4.54 | 8.14 | 9.86 |
| 8. Hardboard-MFC | 4.42 | 7.69 | 8.63 |
| 9. MDF | 4.46 | 7.90 | 9.56 |
| 10. MDF-MFC | 4.60 | 7.95 | 9.85 |

Legend : ¹⁾ 1~10 : thinned threes, ²⁾ 11~16 : Wood-based materials.

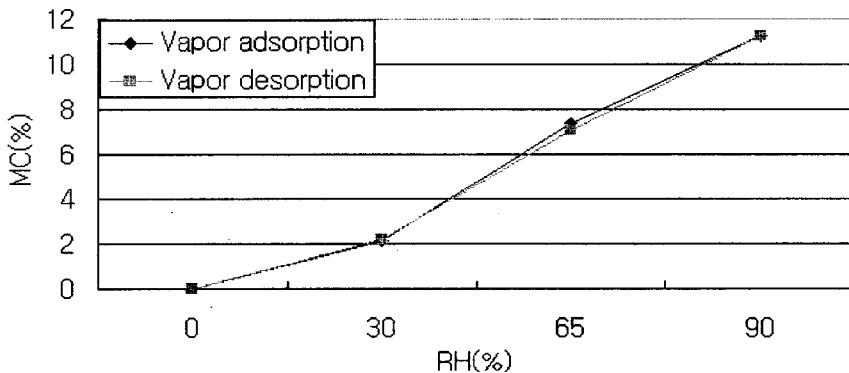


Fig. 2-19. The hysteresis isotherm of *Pinus densiflora*.

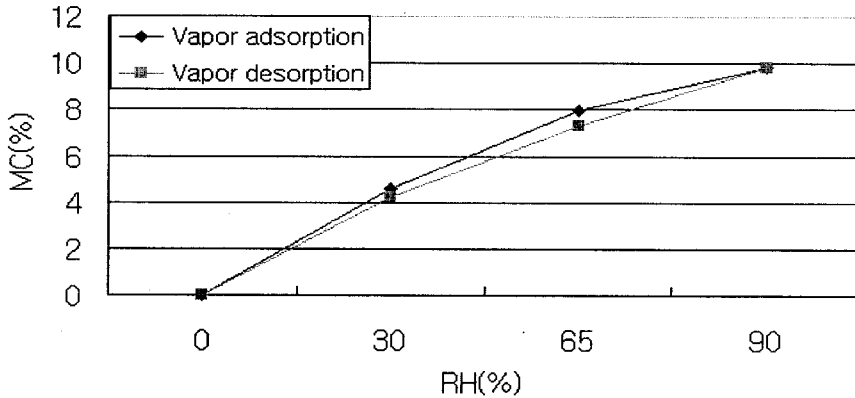


Fig. 2-20. The hysteresis isotherm of MDF-MFC

마. 안전성 평가

목질재료는 접착제 등 이물질이 함유되었기 때문에 토양개량, 수질정화용으로 사용시 안전성이 보장되어야 한다. Table 2-7은 목질재료 탄화물의 안전성을 평가한 것이다. 안전성 평가는 수돗물 수질검사 기준으로 평가했다. 수도용 분말활성탄은 분말활성탄 선정표준(JWWA K 113-1947 일본약물협회)이 정하는 기준범위 및 기준내에 속하면 안전한 것으로 평가하고 있다. 기준범위 및 기준 내는 Table 2-7에 나타낸 것과 같이 수소이온농도 4~11 범위, 비소 0.05mg/ℓ 이하, 아연 1mg/ℓ 이하, 카드뮴 0.01mg/ℓ 이하, 납 0.05mg/ℓ 이하로 목질재료 탄화물은 기준치 범위 내 및 기준치 이하를 나타냈으므로 위의 규정 내에서는 안전성에 문제가 없을 것으로 생각된다. 이것은 탄화하는 동안 목질재료내의 이물질이 연소 또는 탄소로 고정화된 것으로 사료된다.

Table 2-7. The test of safety about the carbonized wood-based materials

| Standard value | PB (distilled water) | PB (tap water) | PB-MFC (distilled water) | PB-MFC (distilled water) | Control (tap water) | Control (distilled water) |
|-------------------|----------------------|----------------|--------------------------|--------------------------|---------------------|---------------------------|
| pH 4~11 | 6.9 | 7.1 | 8.2 | 8.1 | 6.4 | 6.5 |
| As below 0.05mg/ℓ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Zn below 1mg/ℓ | 0.079 | 0.062 | 0.061 | 0.114 | 0.045 | 0.974 |
| Cd below 0.01mg/ℓ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Pb below 0.05mg/ℓ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

바. Methylene blue 흡착시험

메틸렌블루 흡착력을 Fig. 2-21~24에 나타냈다. 간벌재(Fig. 2-21, 2-22)는 탄화 온도 및 탄화시간이 증가함에 따라서 흡착력이 증가하는 경향을 보였다. 탄화시간 4시간에서 탄화온도 변화에 따른 MBA(Methylene Blue Adsorption)는 저온(400°C)에서는 0.6~4.0mg/g으로 매우 낮은 값을 보였으며 그 중 굴참나무와 갈참나무가 높은 흡착력을 보였다. 반면에 온도가 높아짐에 따라서 흡착량이 조금씩 증가하여 800°C에서는 대부분의 수종이 20mg/g 이상의 흡착량을 보였고 일부수종은 60mg/g 이상을 보였다(잣나무, 리기다소나무, 은사시나무). 대부분의 수종이 600°C까지는 흡착량이 적게 나타났지만 800°C에서 갑자기 증가하는 경향을 띠는 반면에 잣나무의 경우는 오히려 800°C 보다 600°C에서의 흡착량이 더 높게 나타났다. 탄화시간 6시간에서도 4시간과 같이 온도가 증가함에 따라서 흡착량이 증가하여 800°C에서 최대치를 보였으나 4시간과는 다르게 600°C에서부터 흡착량이 증가하는 수종이 발생하였다. 또한 4시간보다 6시간에서 전체적인 MBA값이 높게 나타났다. 수종간에는 갈참나무가 400°C-6시간의 경우 5.3mg/g으로 가장 높은 흡착량을 보였다. 또한 은사시 나무와 아까시 나무가 높은 흡착량을 보였고 그 외 수종은 낮은(대체로 3 mg/g 이하) 흡착량을 보였다. 반면 800°C-6시간에서는 대부분의 수종이 약 80mg/g의 흡착량을 보였다. 잣나무의 경우는 탄화시간 4시간과 같이 800°C보다 600°C가 더 높은 흡착량을 보였는데 이것은 수종마다 최대로 흡착할 수 있는 탄화온도와 시간이 있음을 알려주는 것으로 Blankenhorn(1978) 등은 Black Cherry를 이용한 total porosity 측정 결과 탄화온도 700°C까지는 값이 증가하지만 700°C이상에서는 porosity가 증가하지 않는다고 보고하고 있어 수종마다 최대의 흡착력을 보이는 온도가 따로 있음을 암시하였다. 침엽수와 활엽수사이에서는 침엽수가 활엽수보다 높은 흡착력을 보였고, 활엽수중에는 은사시나무, 자작나무가 높은 흡착력을 보여주었다.

목질재료(Fig. 2-23, 2-24)의 메틸렌블루 흡착량은 간벌재와 같이 탄화온도가 증가하고 탄화시간이 증가함에 따라서 흡착량이 증가를 하였다. 저온인 400°C에서의 메틸렌블루 흡착량은 4시간일 경우 1.0mg/g전후의 값을 보였으며 6시간에서는 1.

2~3.1mg/g의 값을 보였다. 800℃-4시간의 경우는 전 수종에서 10mg/g이상의 흡착량을 보였고 6시간에서는 15mg/g이상의 값을 보여 400℃와 같이 시간이 증가함에 따라서 흡착량이 증가함을 보여주었다. 수종간에는 MDF-MFC가 가장 높은 흡착량을 보여 주었으며, 파티클보드의 흡착량 또한 높은 값을 보였다. 온도변화에 의한 메틸렌블루 흡착량은 온도가 증가함에 따라서 그 값이 증가하였고 특히 800℃에서 증가의 폭이 크게 나타났다. 이것으로 목질재료의 탄화물은 높은 온도로 탄화를 실시함이 유리할 것으로 사료된다. 또한 6시간에서의 탄화 온도에 따른 흡착량의 변화는 4시간과 비슷하였으나, 파티클보드의 경우는 600℃에서도 흡착량의 증가가 두드러지게 나타났다. 간벌재와 비교를 했을 때는 흡착량이 매우 낮게 나타났으며, 이 이유를 목질재료의 원료 문제라 생각하여 원료에 대하여 MBA를 측정 한 결과 원료의 MBA는 3.4(400℃-6h)~35.3(800℃-6h)mg/g을 보여 낮은 MBA를 보였다. 만일 흡착량이 높은 수종을 이용하여 목질재료를 제조하면 높은 흡착량을 보일 것으로 사료된다. 또한 국내 시판되고 있는 D사의 활성탄에 대하여 메틸렌블루 흡착량을 측정하여 위 수종들과 비교한 결과 활성탄의 흡착량은 109mg/g인 반면에 잣나무 600℃-6시간의 경우에는 128mg/g의 메틸렌블루 흡착량을 보여 활성탄과 비교해도 손색이 없는 흡착량을 보였다. 잣나무 이외에 리기다 소나무, 은사시나무 등도 활성탄과 비슷한 흡착량을 보였다. 이에 손쉽게 제조가 가능한 목탄은 활성탄의 대체 이용 가능성을 보여주었다.

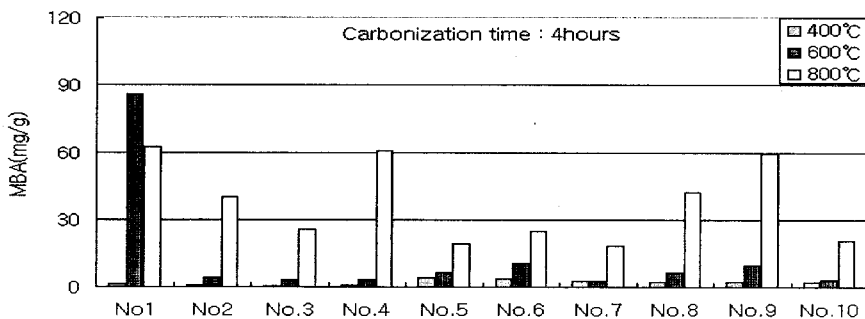


Fig. 2-21. Amount of MBA of samples during the each temperature at 4h.

(See table 3 for number.)

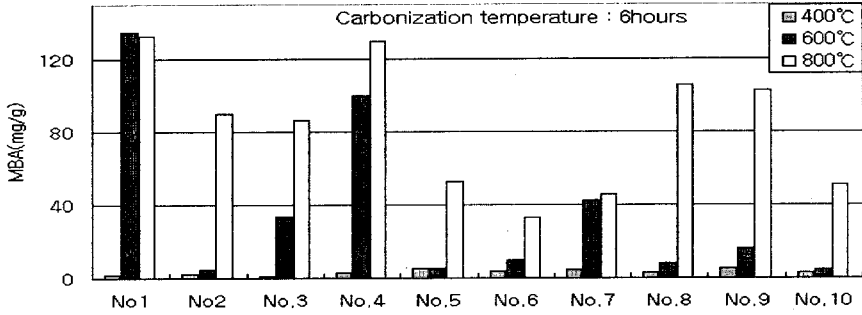


Fig. 2-22. Amount of MBA of samples during the each temperature at 6h. (See table 3 for number.)

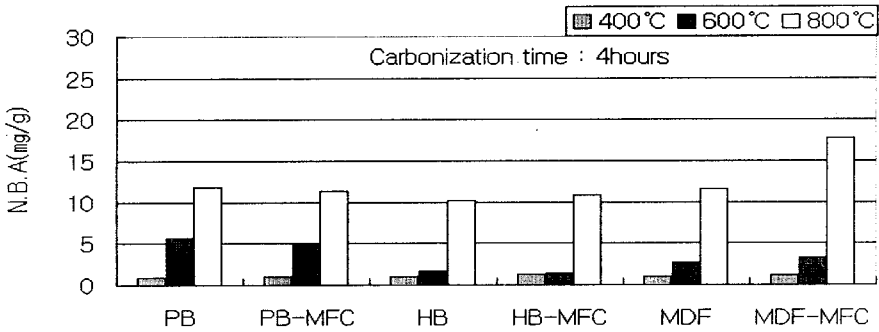


Fig. 2-23. Amount of MBA of samples during the each temperature at 4h.

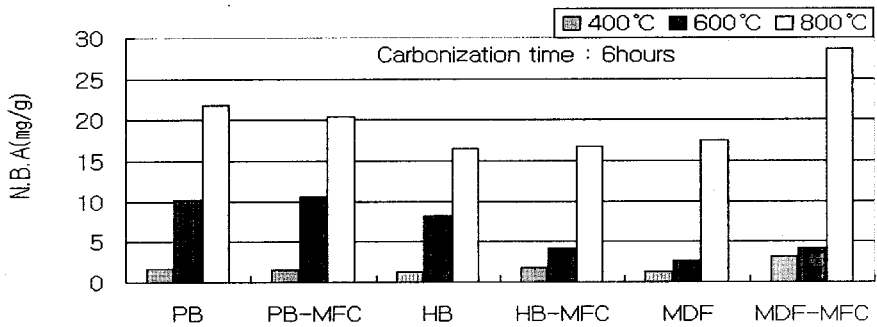


Fig. 2-24. Amount of MBA of samples during the each temperature at 6h.

메틸렌블루 흡착량과 비중과의 관계성을 Fig. 2-25, 2-26에 나타내었다. 그림에서 보듯이 비중이 낮아지면 흡착량이 증가하는 경향을 보여 주었다. R^2 값이 0.5로서 상관성이 떨어지는 듯 보이지만 일부를 제외하면 0.9이상의 R^2 값을 보여 상관성이 있음을 보여 주었다. 이로서 흡착을 요하는 곳에서는 비중이 낮은 목재를 이용하는

것이 더 유리하리라 사료된다.

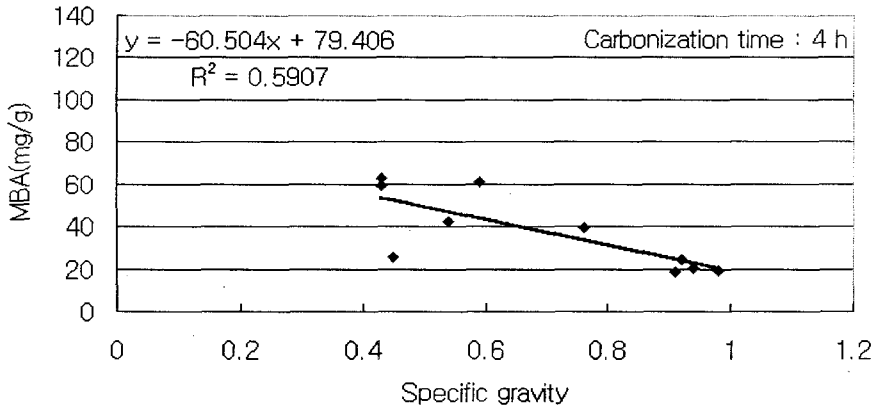


Fig. 2-25. Relationship between MBA of carbonized materials and specific gravity of samples at 800°C

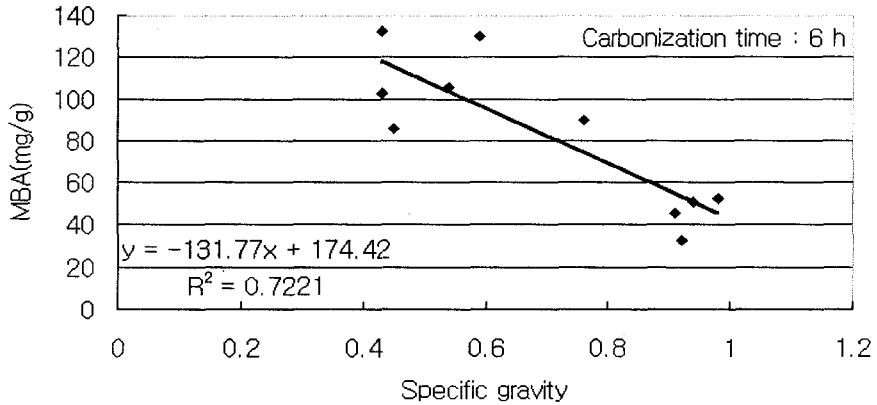


Fig. 2-26. Relationship between MBA of carbonized materials and specific gravity of samples at 800°C

Table 2-8은 분말탄 및 입상탄의 요오드 흡착을 나타낸 것이다. 이는 분말탄으로의 메틸렌블루 흡착량 시험에서는 간벌재가 목질재료보다 높게 나타났는데 입상탄으로의 오수처리에서는 목질재료의 탄화물이 여러 수질측정 항목에서 오수처리 능이 높게 나타난 것을 알아보기 위해 조사한 것이다. 동일하게 MBA를 측정하여야 하나 입상탄의 경우 측정방법을 적용하기가 어려운 관계로 요오드흡착방법으로 하

였다. 분말탄이나 입상탄의 요오드흡착도 재래탄을 제외하고는 간벌재 탄화물이 높은 경향을 나타냈다. 따라서 오수 처리시 반대의 경우는 오수처리 항목의 설명과 같은 것으로 생각된다.

Table 2-8. Amount of iodine of samples

| Samples(800℃-6h) | powder (mg/g) | Samples | particle (mg/g) |
|-------------------------|------------------|-------------------------------------|--------------------|
| <i>Pinus koraiensis</i> | 800.22 | <i>Pinus koraiensis</i> (F.W-C) | 44.1 |
| | | <i>Pinus koraiensis</i> (T.W-C) | 11.0 |
| | | <i>Larix leptolepis</i> (F.W-C) | 40.9 |
| <i>Larix leptolepis</i> | 543.64 | <i>Larix leptolepis</i> (T.W-C) | 10.8 |
| | | <i>Larix leptolepis</i> (N.F.C.F-C) | 49.7 |
| | | Particleboard | 728.87 |
| MDF | 452.18 | MDF(F.W-C) | 38.7 |

F.W-C : fast wood-carbonizer, T.W-C : traditional wood-carbonizer,

N.F.C.F-C : National Forestry Cooperatives Federation - Charcoal

사. 세공분석

비표면적(BET방식), 총세공용적, 세공직경을 Table 2-9에 나타냈다. 간벌재는 탄화온도가 증가함에 따라서 비표면적, 총세공용적이 증가하였다. 비표면적은 낙엽송 800℃-6시간이 약 1077m²/g으로 가장 높게 나타났고 가장 작은 비표면적을 보이는 것은 잣나무 400℃-6시간으로 약 71m²/g이었다. 총 세공용적은 잣나무 600℃-6시간이 64cc/g로서 가장 높게 나타났으며, 다음으로 낙엽송 800℃-6시간이 63cc/g을 나타냈다. 가장 작은 총 세공용적은 굴참 400℃-6시간으로 0.06cc/g이었다. 또한 온도가 증가함에 따라서 총세공용적 값은 증가하였으나 잣나무의 총세공용적은 600℃-6시간에서 최대치를 보였다(0.64cc/g). 세공직경은 잣나무 400℃-6시간이 가장 크게 나타났으며, 굴참나무 600℃-6시간이 가장 작은 세공직경을 보였다. 비표면적이 높은 값을 보인 낙엽송 800℃-6시간이 높은 메틸렌블루 흡착력을 보일 것으로 생각되었으나 실제로는 잣나무 600℃-6시간이 더 높은 메틸렌블루 흡착력을 보였다. 그 다음은 잣나무 800℃-6시간 순 이었다(Fig. 2-21~22 참조).

Mitsuyoshi(1995) 등은 흡착력은 비표면적만의 문제가 아니라 총세공용적과 세공 크기 등의 인자에 의해서 정해진다고 하였다. 본 실험에서도 비표면적은 낙엽송 800℃-6시간이 높게 나타났으나 오히려 메틸렌블루 흡착력은 잣나무 600℃-6시간, 800℃-6시간이 높은 메틸렌블루 흡착력을 보였다. 목질재료인 파티클보드와 MDF의 세공분석을 보면 간벌재와 같이 탄화온도가 올라가면 비표면적과 총 세공용적은 증가하였다. 총세공용적은 파티클보드가 0.034~0.31cc/g였고, MDF는 0.045~0.28cc/g였다. 평균 세공직경은 파티클보드가 23.86~17.18Å이었고, MDF가 19.96~16.34Å이었다. 파티클보드 400℃-6시간의 비표면적은 57.26m²/g 이었는데 미세 세공의 면적은 52.77m²/g로서 매우 높게 나타났다. 또한 800℃-6시간의 경우는 비표면적이 727.64m²/g, 미세 세공면적이 711.46m²/g였다. 낙엽송의 경우는 비표면적이 1077m²/g이고 미세 세공이 988m²/g로 나타나 파티클보드보다 미세 세공면적의 비율이 더 적게 나타났다. 그 결과 미세세공이 많은 목질재료는 메틸렌블루의 흡착은 떨어졌다고 볼 수가 있다. 하지만 미세한 세공을 이용하는 가스흡착에는 더욱 유리하리라 사료된다. 또한 본 실험에서 메틸렌블루 흡착이 우수한 경우의 비표면적, 총세공용적, 세공직경을 정리하면 비표면적은 900cm²/g이상, 총세공용적은 0.54~0.64cc/g, 세공직경은 23.4~26.38Å이었다.

Table 2-9. Summary of carbonized wood porosimetry data (Carbonization time 6h)

| Species | Carbonization temperature (°C) | BET Surface area(m ² /g) | Total Pore volume (cc/g) | Average Pore diameter (Å) |
|---------|--------------------------------|-------------------------------------|--------------------------|---------------------------|
| No.1 | 400 | 71.23 | 0.07 | 37.71 |
| No.1 | 600 | 999.75 | 0.64 | 25.59 |
| No.1 | 800 | 913.75 | 0.60 | 26.38 |
| No.2 | 400 | 129.97 | 0.07 | 22.62 |
| No.2 | 600 | 611.89 | 0.31 | 20.20 |
| No.2 | 800 | 1077.60 | 0.63 | 23.40 |
| No.6 | 400 | 133.87 | 0.06 | 19.12 |
| No.6 | 600 | 424.07 | 0.20 | 18.42 |
| No.6 | 800 | 713.57 | 0.37 | 20.47 |
| No.11 | 400 | 57.27 | 0.034 | 23.86 |
| No.11 | 800 | 727.64 | 0.31 | 17.18 |
| No.15 | 400 | 90.57 | 0.045 | 19.96 |
| No.15 | 800 | 679.48 | 0.28 | 16.34 |
| No.18 | - | 980.43 | 0.54 | 21.84 |

See Table 5 for number.

Fig. 2-27, 2-28은 간벌재인 낙엽송, 잣나무 800°C-6시간에 있어서의 세공분포를 나타낸 것이다. 낙엽송의 세공분포는 미세한 세공이 무수히 발달된 것에 비해서 잣나무의 세공은 미세 세공뿐 아니라 다양한 크기의 세공이 잘 발달되어 있다. Table 2-8에서 보듯이 낙엽송의 비표면적은 매우 크게 나타났다. 하지만 메틸렌블루의 흡착은 잣나무의 경우에 더 많았다. 낙엽송의 경우 미세한 세공이 많이 발달하여 입자가 작은 물질은 흡착을 더 많이 할 것으로 사료된다. 비표면적은 흡착력에 영향을 미치지만 세공의 크기와 분포에 따라서 흡착력은 더욱 크게 변할 수 있다고 사료된다. 목질재료중 파티클보드의 세공분포를 Fig. 2-28, 2-29에 나타냈는데 간벌재의 세공분포와 다르게 미세한 세공이 더 많이 발달되어 있었고 400°C의 세공분포는 아직 덜 발달된 것으로 사료된다.

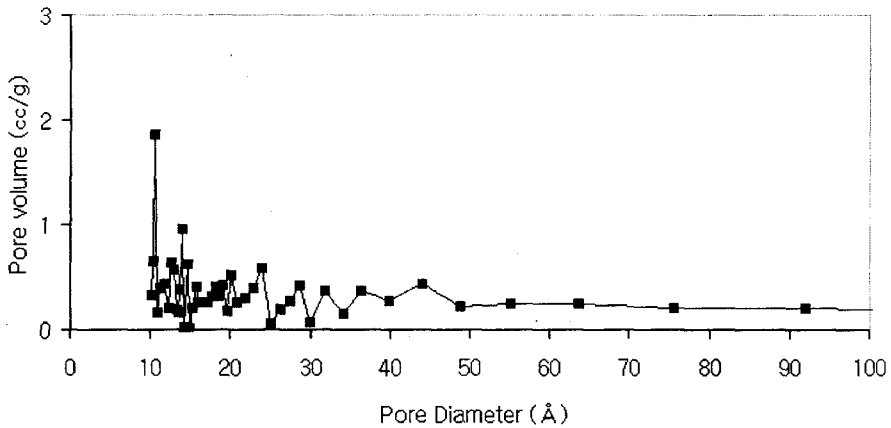


Fig. 2-27. Pore distribution of *Pinus koraiensis*.

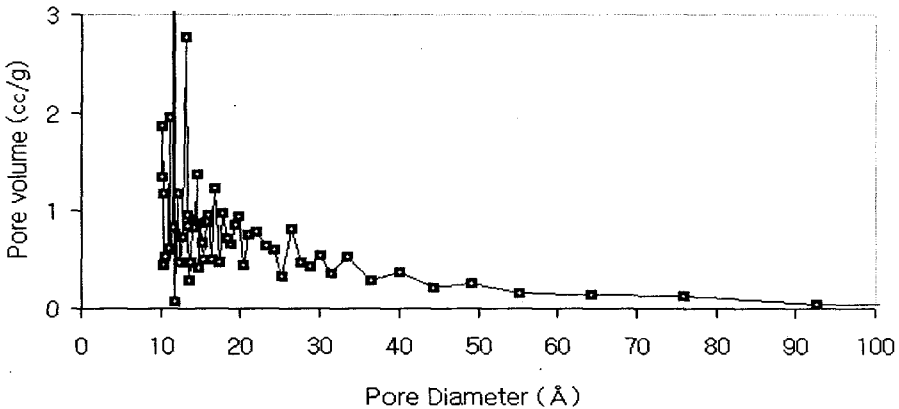


Fig. 2-28. Pore distribution of *Larix leptolepis*.

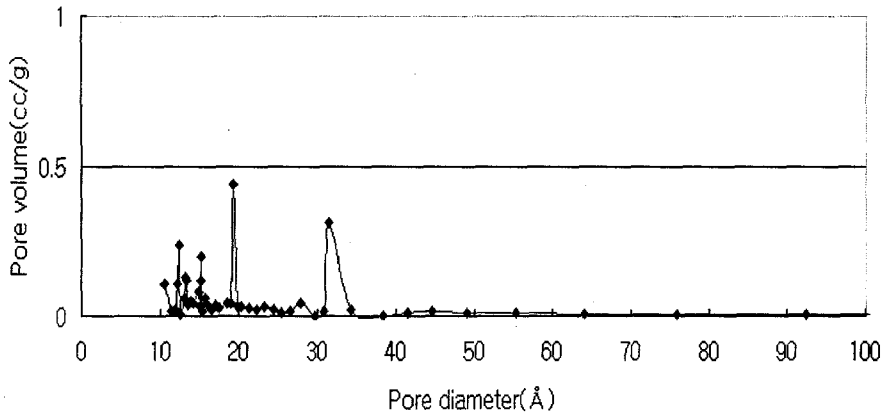


Fig. 2-29. Pore distribution of particle board at 400°C-6h

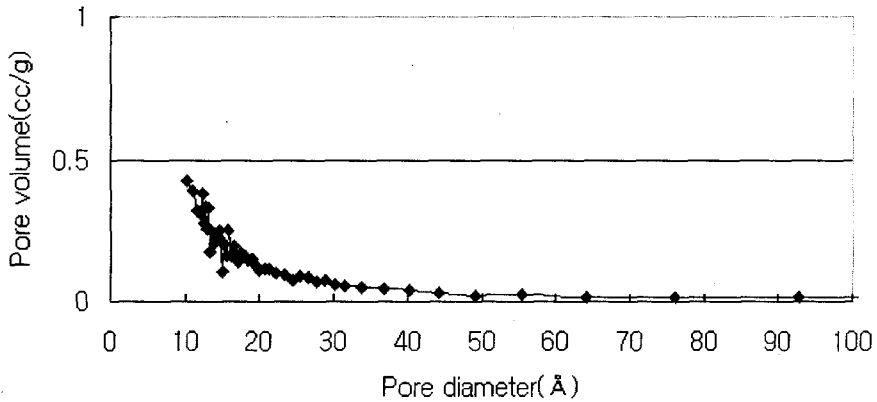


Fig. 2-30. Pore distribution of particle board at 800°C-6h

3. 소형탄화로에 의한 탄화시험

소형탄화로에 의한 탄화시험은 연기의 색으로 탄화의 정도를 측정하기 때문에 전기로에 의한 것과는 다르게 부위별 온도가 다를 뿐 아니라 탄화하는 시간이나 기 후 조건 등에 의해서 수율의 차이가 조금씩 나타났다. 또한 수율과 수축률을 측정하기 위한 시료를 따로 넣을 수 없는 단점을 가지고 있다. 그래서 수율은 여러 번 탄화하여 수율의 평균값을 냈다. 간벌재인 잣나무의 경우는 수율이 11% 정도의 값을 보였으며, 낙엽송은 18% 정도의 수율을 보였다. 이는 실내탄화로에 의한 수율로

보면 600℃ 값과 비슷하였다. 목질재료의 수율은 파티클보드가 20.4%로 역시 전기로에 의한 수율은 600℃정도의 수율을 보였다.

4. 탄화물의 이용기술 개발

가. 가정생활오수의 정화

1) 주방오수

탄화물중에서 성능이 우수하고, 확보가 용이한 탄화물을 선정해 가정용 주방오수의 처리 실험한 결과는 Table 2-10, 2-11과 같다. Table 2-10은 주방오수에 대한 공시재료의 효과를 나타낸 것으로 각각 pH, BOD, COD, NH₃-N, NO₂-N, PO₄-P를 측정된 값이다. pH는 미처리 오수의 값이 4.37이었고 잣나무탄과 낙엽송탄은 6.80, 6.81의 값을 보여 pH가 상승하였다. 파티클보드탄과 MDF탄은 7.12과 7.54로 미처리 오수보다 증가하였고 간벌재 탄화물보다 pH가 높게 상승하는 결과를 보여주었다. BOD는 미처리 오수의 값이 121.2mg/l였으며 잣나무탄은 76.30, 낙엽송탄은 93.80mg/l로 각각 나타나 많은 양이 정화됨을 알 수 있었다. 파티클보드탄은 92.08, MDF탄은 66.70mg/l로 파티클보드탄은 간벌재 탄화물인 잣나무탄보다 다소 높은 BOD 값을 보였지만 MDF는 간벌재 탄화물보다 더 좋은 값을 보였다. COD값에서는 미처리 오수가 242.40mg/l였던 것에 비하여 잣나무탄과 낙엽송탄이 각각 109.70, 144.30mg/l의 값을 보였고 파티클보드탄과 MDF탄 또한 115.10과 111.10mg/l로 줄었으나 낙엽송을 제외한 세 가지의 값이 비슷한 값을 보였다. NH₃-N은 미처리 오수가 27.60mg/l였던 것이 잣나무탄과 낙엽송탄이 각각 22.43, 19.44mg/l로 파티클보드탄과 MDF탄이 13.23, 14.43mg/l로 각각 나타났다. NH₃-N에서도 간벌재 탄화물보다는 목질재료 탄화물이 좋은 값을 나타냈다. NO₂-N의 측정에서는 미처리 오수가 2.40mg/l에서 잣나무탄이 2.77, 낙엽송탄이 2.16mg/l의 값을 나타낸 것에 비해 파티클보드탄이 1.46, MDF탄이 1.60mg/l를 나타냄으로써 역시 목질재료 탄화물이 좋은 결과를 나타냈다. 또한 PO₄-P에서도 초기 미처리 오수가 8.51mg/l의 값에서 잣나무과 낙엽송탄이 12.54, 5.22mg/l를 파티클보드탄과 MDF탄이 3.80, 4.68mg/l의 값을 나타냄으로써 목질재료 탄화물이 간벌재 탄화물보다 좋은 값을 보였다. 대체적으로 간벌재 탄화물에 비하여 목질

재료 탄화물이 좋은 값을 나타냈으며 효과가 더 좋은 것으로 나타났다. 잣나무탄은 NO₂-N, PO₄-P의 값에서 미처리 오수보다 오히려 값이 증가하는 현상이 나타났다. 또한 산림조합에서 생산하고 있는 대형탄의 성능을 측정한 결과 미처리 오수에 비하여 pH 7.16, BOD 59.40mg/l, COD 84.80mg/l, NH₃-N 7.60mg/l, NO₂-N 0.84mg/l, PO₄-P 3.18mg/l의 값으로 위의 네가지 탄보다 대체적으로 좋은 값을 나타냈다.

Table 2-10. Effects of charcoal on the purification of kitchen-wastewater

| | pH | BOD (mg/l) | COD (mg/l) | NH ₃ -N (mg/l) | NO ₂ -N (mg/l) | PO ₄ -P (mg/l) |
|-----------------------------------|------|---------------|---------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Original wastewater | 4.37 | 121.20 | 242.40 | 27.60 | 2.40 | 8.51 |
| Pinus koraiensis(F.W-C)1) | 6.80 | 76.30 | 109.70 | 22.43 | 2.77 | 12.54 |
| Larix leptolepis(F.W-C) | 6.81 | 93.80 | 144.30 | 19.44 | 2.16 | 5.22 |
| Particleboard(F.W-C) | 7.12 | 92.08 | 115.10 | 13.23 | 1.46 | 3.80 |
| MDF(F.W-C) | 7.54 | 66.70 | 111.10 | 14.43 | 1.60 | 4.68 |
| Larix leptolepis (N.F.C.F-C)2) | 7.16 | 59.40 | 84.80 | 7.60 | 0.84 | 3.18 |

Legend : ¹⁾F.W-C : fast wood-carbonizer,

²⁾N.F.C.F-C : National Forestry Cooperatives Federation - Charcoal

Table 2-11은 공시재료의 주방오수 처리후의 외관상의 변화를 나타낸 것이다. 처리후의 color는 초기의 농황색에서 처리후 모두 황색에서 담황색으로 변화된 것을 볼 수 있었고 목질재료 탄화물인 파티클보드탄과 MDF탄이 간벌재 탄화물인 잣나무탄과 낙엽송보다 더 옅은 색을 보였다. SS(부유물질)은 처리전에 미처리 오수의 값이 263.33mg/l 였으나 잣나무탄과 낙엽송탄이 87.00, 84.00mg/l로 비슷한 값을 보이며 크게 낮아졌고, 파티클보드탄과 MDF탄 역시 68.00, 74.00mg/l로 간벌재 탄화물보다 낮은 값으로 낮아졌다. 대형탄은 77.00mg/l의 값으로 비슷한 값을 나타냈다. SS에서는 잣나무탄이 가장 적은 효과를 나타냈고, 파티클보드탄이 가장 좋은 효과를 나타냈다. 냄새는 모두 감소하는 경향을 보이기는 했으나 완전하게 없애지는 못했다. 수질환경 보전법 규정에 의하면 1일 폐수배출량이 2000m³ 미만인 경우 I급수의 BOD는 40 mg/l, COD는 50mg/l, 총인은 4mg/l 이하였고, II급수

의 BOD, COD, 총인은 80mg/ℓ, 90mg/ℓ, 8mg/ℓ 이하였다. 또한 III, IV급수의 기준은 BOD 120 mg/ℓ, COD 130mg/ℓ, 총인 8mg/ℓ 였다. 주방 오수를 처리한 본 실험에서 나타난 결과는 대형탄이 II급수의 기준을 만족하였고, 다른 탄화물은 III, IV급수의 기준에 만족을 하였다.

Table 2-11. Appearances of kitchen-watewaters after charcoal treatments

| | Colors | Suspended solids (mg/ℓ) | Smells |
|-------------------------------|--------------|-------------------------|--------|
| Original wastewater | dark yellow | 263.33 | +++3) |
| Pinus koraiensis(F.W-C)1) | yellow | 87.00 | ++ |
| Larix leptolepis(F.W-C) | yellow | 84.00 | ++ |
| Particleboard(F.W-C) | light yellow | 68.00 | ++ |
| MDF(F.W-C) | light yellow | 74.00 | ++ |
| Larix leptolepis(N.F.C.F-C)2) | light yellow | 77.00 | ++ |

Legend : ¹⁾F.W-C : fast wood-carbonizer,

²⁾N.F.C.F-C : National Forestry Cooperatives Federation - Charcoal,

³⁾+++ : strong bad smell, ++ : normal bad smell, + : weak bad smell

2) 정화조 오수

Table 2-12, 2-13은 공시재료를 이용하여 정화조 오수를 처리한 결과이다. Table 2-12는 정화조 오수에 대한 공시재료의 효과를 나타낸 것으로 각각 pH, BOD, COD, NH₃-N, NO₂-N, PO₄-P를 측정된 값이다. pH는 미처리 오수의 값이 7.29이었고 잣나무탄과 잣나무재래탄이 8.30, 7.57의 값을 보였고, 낙엽송탄, 낙엽송재래탄과 상수리탄이 7.98, 7.52, 7.39의 값을 나타내었다. 이에 비해 파티클보드탄과 MDF탄의 경우 9.52, 8.94의 값으로 역시 간벌재 탄화물의 증가폭이 컸다. BOD는 미처리 오수의 값이 46.74mg/ℓ였으며 잣나무탄 25.54, 잣나무재래탄 33.55, 낙엽송탄 23.04, 낙엽송재래탄 30.20, 상수리탄 10.45mg/ℓ로 각각 감소하였으며 파티클보드탄은 16.10, MDF탄은 11.88mg/ℓ로 큰 폭으로 감소되었다. COD값에서는 미처리 오수가 131.40mg/ℓ였으나 잣나무탄과 잣나무재래탄이 각각 46.00, 61.00mg/ℓ의 값을 보였고 낙엽송탄, 낙엽송재래탄과 상수리탄이 각각 32.00, 98.00, 19.00mg/ℓ의 값을 나타냈다. 파티클보드탄과 MDF탄 또한 25.60과 18.00mg/ℓ로 줄었으나 재래탄은 변화의 폭이 매우 작은 것을 알 수 있었다. NH₃-N은 미처리 오수가 105.35mg/ℓ였던 것이 잣나무탄과 잣나무재래탄이 각각 42.84, 49.70mg/ℓ

으로 나타났고 낙엽송탄, 낙엽송재래탄, 상수리탄이 각각 49.68, 35.27, 66.43mg/ℓ의 값을 보였으며, 파티클보드탄과 MDF탄이 2.42, 10.55mg/ℓ로 각각 나타났다. NO₂-N의 측정에서는 미처리 오수가 33.60mg/ℓ에서 잣나무탄, 잣나무재래탄이 14.69, 16.24mg/ℓ의 값을 보였고 낙엽송탄, 낙엽송재래탄, 상수리탄이 12.26, 19.55, 22.78mg/ℓ의 값을 나타낸 것에 비해 파티클보드탄이 0.86, MDF탄이 2.81mg/ℓ를 나타냄으로써 목질재료 탄화물이 좋은 결과를 나타냄을 보였다. 또한 PO₄-P에서도 초기 미처리 오수가 20.59mg/ℓ의 값에서 잣나무, 잣나무재래탄은 17.92, 19.89mg/ℓ를 낙엽송탄, 낙엽송재래탄은 17.79, 23.89mg/ℓ의 값을 보였으며, 상수리탄은 41.05mg/ℓ의 값을 나타냈다. 파티클보드탄과 MDF탄은 4.91, 6.97mg/ℓ의 값을 나타내었다. 대형탄은 미처리 오수에 비하여 pH 8.86, BOD 30.60mg/ℓ, COD 51.00mg/ℓ, NH₃-N 14.48mg/ℓ, NO₂-N 3.66mg/ℓ, PO₄-P 7.91mg/ℓ의 값을 나타내었다. 위의 결과에서 보듯이 간벌재 탄화물보다 목질재료 탄화물이 더 좋은 정화능을 보였다. 또한 재래식의 탄보다 소형탄화로를 이용한 탄의 성능이 더 좋은 것으로 나타났다.

Table 2-12. Effects of charcoal on the purification of toilet- wastewater

| | pH | BOD (mg/ℓ) | COD (mg/ℓ) | NH ₃ -N (mg/ℓ) | NO ₂ -N (mg/ℓ) | PO ₄ -P (mg/ℓ) |
|--|------|---------------|---------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Original wastewater | 7.29 | 46.74 | 131.40 | 105.35 | 33.60 | 20.59 |
| <i>Pinus koraiensis</i> (F.W-C) ¹⁾ | 8.30 | 25.54 | 46.00 | 42.84 | 14.69 | 17.92 |
| <i>Pinus koraiensis</i> (T.W-C) ²⁾ | 7.57 | 33.55 | 61.00 | 49.70 | 16.24 | 19.89 |
| <i>Larix leptolepis</i> (F.W-C) | 7.98 | 23.04 | 32.00 | 49.68 | 12.26 | 17.79 |
| <i>Larix leptolepis</i> (T.W-C) | 7.52 | 30.20 | 98.00 | 35.27 | 19.55 | 23.89 |
| <i>Quercus acutissima</i> (F.W-C) | 7.39 | 10.45 | 19.00 | 66.43 | 22.78 | 41.05 |
| Particleboard(F.W-C) | 9.52 | 16.10 | 25.60 | 2.42 | 0.86 | 4.91 |
| MDF(F.W-C) | 8.94 | 11.88 | 18.00 | 10.55 | 2.81 | 6.97 |
| <i>Larix leptolepis</i> (N.F.C.F-C) ³⁾ | 8.86 | 30.60 | 51.00 | 14.48 | 3.66 | 7.91 |

Legend : ¹⁾F.W-C : fast wood-carbonizer,

²⁾T.W-C : traditional wood - carbonizer,

³⁾N.F.C.F-C : National Forestry Cooperatives Federation - Charcoal

Table 2-13은 공시재료의 정화조 오수 처리 후의 외관상의 변화를 나타낸 것이다. 처리 후의 color는 초기 미처리 오수의 갈색에서 대부분 개선되는 효과를 나타냈으며 그 중에서 낙엽송탄과 파티클보드탄이 가장 큰 효과를 나타냈다. 그러나 상

수리탄은 큰 효과를 가지지 않는 것으로 나타났다. SS(부유물질)은 처리 전에 미처리 오수의 값이 11.00mg/l 였으나 낙엽송탄이 8.00mg/l 로 가장 적은 값을 나타냈고, 잣나무재래탄이 14.00mg/l 로 가장 큰 값을 나타냈지만 대체적으로 비슷한 값을 보이는 것으로 나타났다. 냄새는 잣나무탄과 낙엽송탄, 파티클보드탄과 MDF탄은 개선의 효과가 컸지만 잣나무재래탄, 낙엽송재래탄, 상수리탄 등은 개선효과가 적었다. 수질환경 보전법 규정에 의하면 1일 폐수배출량이 2000m³ 미만인 경우 I 급수의 BOD는 40mg/l, COD는 50mg/l, 총인은 4mg/l 이하였고, II 급수의 BOD, COD, 총인은 80mg/l, 90mg/l, 8mg/l 이하였다. 또한 III, IV급수의 기준은 BOD 120mg/l, COD 130mg/l, 총인 8mg/l 였다. 본 실험에서 측정한 결과 BOD, COD는 II급수의 기준에 모든 탄화물이 합당한 것으로 나타났고 총인의 경우는 파티클보드탄과 MDF탄 및 대형탄이 II급수의 기준에 만족하였다. Mitsuyoshi 등(1995)은 낙엽송 탄화물을 이용한 COD와 총인을 측정한 결과 COD는 6.4 mg/l, 총인은 7.69mg/l 로 보고하였으나 원수의 COD와 총인 값이 낮아 제거율로 비교를 하면 COD는 38.3%, 총인은 49.7%의 제거율을 보였다. 본 실험에서 나타난 값은 소형탄의 COD가 32mg/l, 재래탄이 98mg/l 로 각각 75%, 25%의 제거율을 보여주어 Mitsuyoshi의 보고보다 높거나 비슷한 값을 보였다. 그러나 총인의 경우는 제거율이 13.5%정도로 낮은 제거율을 보였다.

Table 13. Appearances of toilet-watewaters after charcoal treatments

| | Colors | Suspended solids (mg/l) | Smells |
|---|--------------|-------------------------|-------------------|
| Original wastewater | brown | 11.00 | +++ ⁴⁾ |
| <i>Pinus koraiensis</i> (F.W-C) ¹⁾ | light yellow | 11.00 | + |
| <i>Pinus koraiensis</i> (T.W-C) ²⁾ | yellow | 14.00 | ++ |
| <i>Larix leptolepis</i> (F.W-C) | white | 8.00 | + |
| <i>Larix leptolepis</i> (T.W-C) | dark yellow | 9.00 | ++ |
| <i>Quercus acutissima</i> (F.W-C) | brown | 11.00 | ++ |
| Particleboard(F.W-C) | light yellow | 12.00 | + |
| MDF(F.W-C) | white | 13.00 | + |
| <i>Larix leptolepis</i> (N.F.C.F-C) ³⁾ | white | 14.00 | + |

Legend : ¹⁾F.W-C : fast wood-carbonizer,

²⁾T.W-C : traditional wood - carbonizer,

³⁾N.F.C.F-C : National Forestry Cooperatives Federation - Charcoal,

⁴⁾+++ : strong bad smell, ++ : normal bad smell, + : weak bad smell

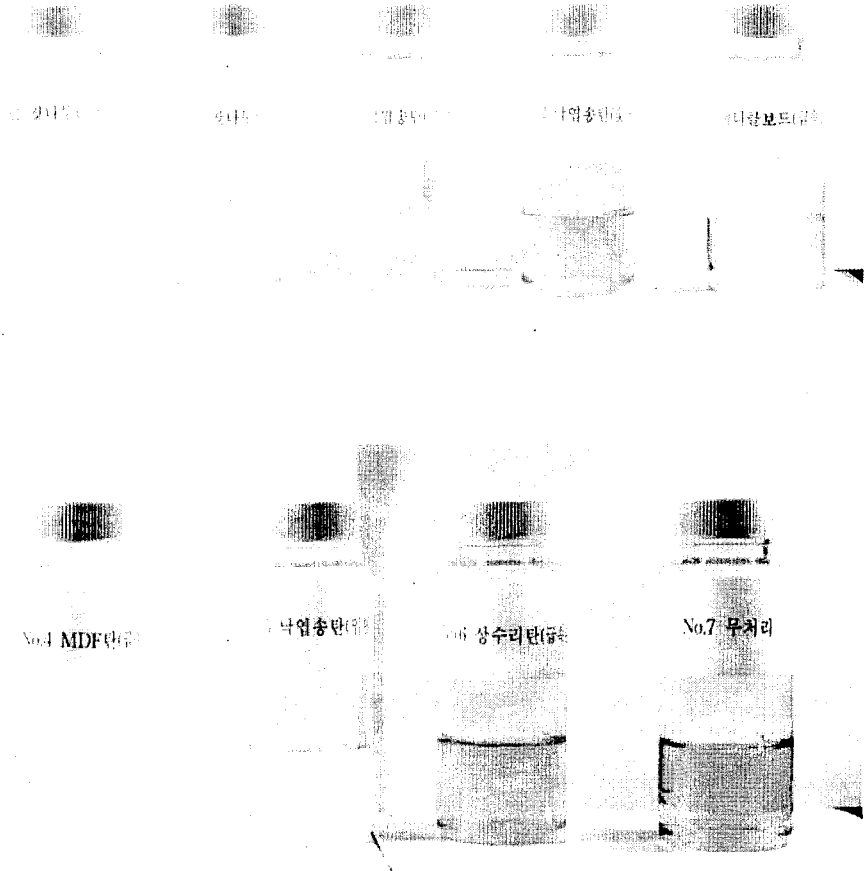


Photo 2-3. Colors of toilet-watwwaters after charcoal treatments.

위의 주방오수와 정화조 오수의 정화실험에서 같은 수종(낙엽송)으로 소형탄화로와 재래 숯가마에 의해 제탄된 간벌재 탄화물이 산림조합의 대형탄화로에서 제탄된 탄화물보다 열악한 정화능을 나타내는 것은 탄화온도에 의한 것으로 생각된다. 금번 이용한 소형탄화로의 탄화온도는 약 400℃이고, 대형탄화로의 탄화온도는 약 1000℃였다. 앞의 탄화물의 물성에서 나타난 것과 같이 탄화온도가 높으면 흡착능이 높아지는 것에 기인한 것으로 생각된다. 목질재료, 즉 파티클보드 및 MDF는 소형탄화로에 의해 탄화했는데 정화능이 간벌재 탄화물보다 또는 대상오수에 따라서는 산림조합탄보다 높은 정화능을 나타난 것은 주목해야 할 것으로 생각된다. 즉

앞의 분말탄화물의 성능평가에서 같은 온도하에서의 메틸렌블루 흡착량은 간벌재 탄화물이 목질재료 탄화물보다 현저하게 높게 나타났는데 입상상태의 오수정화실험에서는 반대로 나타났다. 이는 입상탄 상태에서는 micro한 세공보다는 파티클보드 및 MDF의 섬유간 macro한 세공이 더 유효했다고 생각된다. 따라서 이들 목질재료 탄화물이 오수처리효과가 간벌재 탄화물보다 현저한 효과가 있을 것으로 생각한다. 현재 목제품의 주류를 이루고 있는 파티클보드, MDF 등의 목질재료는 앞으로 목질폐기물중 대부분을 차지할 것으로 예상되나 이들 이물질혼합 목질폐잔재는 대부분 비닐계통이나 LPM 오버레이 제품으로 폐기처리에 어려울 뿐만 아니라 재활용에도 많은 문제점을 가지고 있다. 따라서 이들의 탄화처리 이용이 재활용의 좋은 방안의 하나라고 생각한다. 이들 탄화물은 앞의 물성에서의 결과와 같이 이물질에 의한 안전성의 위험도 없으며 평가 항목에 따라서는 간벌재(원목)보다 우수해 이들의 탄화에 의한 탄화물로서의 이용은 환경문제 해결과 아울러 경제성을 창조하는 이상적인 폐기물 재활용이 될 것으로 생각된다. 또한 목질재료의 경우 낮은 온도에서 탄화하여도 오수처리에서 충분한 효과를 거둘 수 있을 것으로 기대되며 낮은 온도에서 탄화함으로써 비용절감 효과를 얻을 수도 있을 것으로 생각된다.

나. 토양개량자재

1) 과중시험

가) 미측백 로지실험

Table 2-14는 미측백에 종류별 목탄사용에 대한 묘목의 성장을 나타낸 결과이다. 분말상태에서는 잣나무탄 처리구가 length, root length, weight 모두 가장 좋은 값을 나타냈다. 이에 비해서 낙엽송탄 처리구는 분말상에서는 대조구보다도 좋지 못한 값을 나타냈다. 분말상의 탄을 처리한 처리구는 낙엽송탄 처리구를 제외하고 대체적으로 대조구보다 좋은 값을 나타내었다. 입상의 처리구에서는 잣나무탄 처리구가 가장 좋은 결과를 보였고, 파티클보드탄 처리구는 대조구와 비슷한 값을 보였으나, 그 밖에는 무처리보다 좋은 성장을 보였으며 잣나무탄 처리구가 length, root length, weight에서 가장 좋은 성장을 보였다. 분말보다는 입상이 좋은 성장을 보여 토양개량시는 분말보다는 입상이 좋을 것으로 생각되었다.

Table 2-14. Growth of seeding tree after charcoal treatments

| Charcoal kinds | | length(cm) | root length(cm) | weight(g) | root condition |
|----------------|--|------------|-----------------|-----------|-----------------|
| Control | | 5.41 | 7.15 | 0.177 | △ ²⁾ |
| powder | <i>Larix leptolepis</i> (F.W-C) ¹⁾ | 4.95 | 4.85 | 0.183 | △ |
| | <i>Pinus koraiensis</i> (F.W-C) | 7.32 | 9.79 | 0.357 | △ |
| | <i>Quercus acutissima</i> (F.W-C) | 5.11 | 7.53 | 0.190 | △ |
| | Particleboard (F.W-C) | 5.76 | 7.08 | 0.182 | △ |
| particle | <i>Larix leptolepis</i> (F.W-C) | 6.61 | 8.78 | 0.205 | ○ |
| | <i>Pinus koraiensis</i> (F.W-C) | 7.19 | 10.14 | 0.306 | ○ |
| | <i>Quercus acutissima</i> (F.W-C) | 6.84 | 10.27 | 0.276 | △ |
| | Particleboard (F.W-C) | 5.37 | 7.66 | 0.157 | △ |

Legend : ¹⁾F.W-C : fast wood-carbonizer, ²⁾△ : Normal, ○ : Good

나) 미촉백 pot 실험

미촉백 pot 실험에 관한 결과는 Table 2-15에서 나타내었다. 분말상의 탄 처리구에서는 초기 4월까지 잣나무탄 처리구가 가장 좋은 성장을 보였다. 그러나 6월에는 파티클보드탄 처리구가 잣나무탄보다 더 좋은 결과를 나타냈다. 또한 입상의 탄 처리구에서도 4월까지 잣나무탄 처리구가 가장 좋은 성장을 보였고 이후 6월에도 가장 좋은 성장을 보였다.

Table 2-15. Growth of three month length after charcoal treatments

| Charcoal kinds | | April length (cm) | May length (cm) | Jun length (cm) |
|----------------|--|----------------------|--------------------|--------------------|
| Control | | 5.08 | 5.84 | 6.55 |
| powder | <i>Larix leptolepis</i> (F.W-C) ¹⁾ | 6.14 | 6.19 | 6.47 |
| | <i>Pinus koraiensis</i> (F.W-C) | 7.92 | 8.31 | 8.74 |
| | <i>Quercus acutissima</i> (F.W-C) | 6.46 | 6.59 | 7.04 |
| | Particleboard (F.W-C) | 7.69 | 8.22 | 8.79 |
| particle | <i>Larix leptolepis</i> (F.W-C) | 6.21 | 6.69 | 7.35 |
| | <i>Pinus koraiensis</i> (F.W-C) | 7.01 | 7.58 | 7.85 |
| | <i>Quercus acutissima</i> (F.W-C) | 6.87 | 7.18 | 7.61 |
| | Particleboard (F.W-C) | 4.96 | 5.31 | 6.11 |

Legend : ¹⁾F.W-C : fast wood-carbonizer

여기서 주목해야 할 것은 분말상의 낙엽송탄 처리구와 입상의 파티클보드탄 처리구로 분말상에서 낙엽송탄 처리구는 오히려 무처리구보다 저조한 성장을 보였다. 하지만 입상에서는 잣나무와 비슷한 좋은 결과를 나타냈다. 파티클보드탄 처리구는 이와 반대로 입상에서는 무처리구보다 좋지 못한 결과를 나타냈으나 분말상에서는 잣나무보다 좋은 결과를 나타냈다. 하지만 대부분 목탄을 사용하지 않은 무처리에 비해서 좋은 결과를 나타냈다.

2) 칠엽수 이식

Table 2-16과 Fig. 2-31은 목탄을 처리한 처리구에 이식한 칠엽수의 길이 성장을 나타낸 것이다. 무처리에 비해서 목탄(분말, 입상)을 처리한 처리구의 성장이 우수하였으며, 입상탄보다는 분말탄의 성장이 대체로 우수하였다. 재료간의 성장을 보면, 잣나무탄은 입상탄의 성장이 분말탄보다 우수하였다. 그러나 낙엽송과 파티클보드탄은 입상탄보다 분말탄의 성장이 우수한 결과를 보여주었다. 길이 성장이 가

장 우수한 탄은 잣나무 입상탄으로 24.5cm, 파티클보드 분말탄이 24cm의 성장을 보여 무처리의 8배를 성장하였다. 그 외에 다른 재료의 길이성장은 2~5배의 성장을 보였다. 잣나무의 길이성장은 다른 재료와는 다르게 분말과 입상탄 모두에서 잘 자라는 결과를 보여주어 토양 처리시에 가장 편리하게 사용할 수 있으리라 사료된다.

Table 2-16. Growth of length on the *Aesculus turbinata* after charcoal treatments

| Charcoal kinds | | length of before treatments (cm) | length of after treatments (cm) | difference of before and after treatments(cm) |
|---|----------|----------------------------------|---------------------------------|---|
| Control | | 28.25 | 31.25 | 3.00 |
| <i>Pinus koraiensis</i> (F.W-C) ¹⁾ | powder | 23.50 | 39.00 | 15.50 |
| | particle | 23.50 | 48.00 | 24.50 |
| <i>Larix leptolepis</i> (F.W-C) | powder | 24.75 | 41.00 | 16.25 |
| | particle | 27.00 | 33.00 | 6.00 |
| Particleboard (F.W-C) | powder | 26.25 | 50.25 | 24.00 |
| | particle | 26.00 | 32.75 | 6.75 |

Legend : ¹⁾F.W-C : fast wood-carbonizer

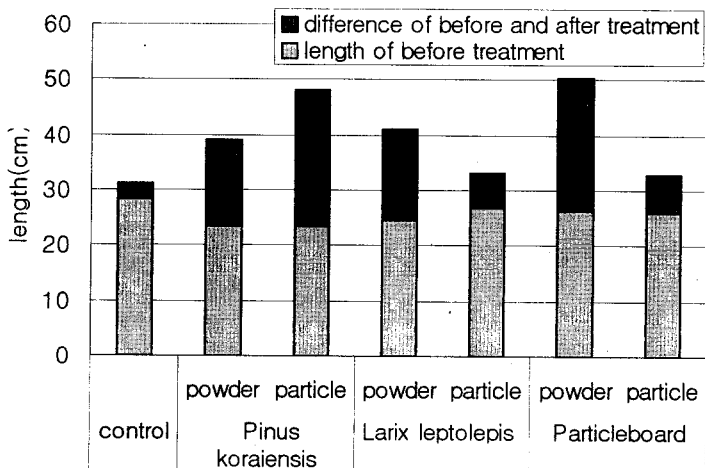


Fig. 2-31. Graph of length on the *Aesculus turbinata* after charcoal treatments.

Photo 2-4, 2-5는 칠엽수의 이식한 모습과 이식 후 길이성장을 한 후의 모습을 나타낸 것이다. 이식 시에는 비슷한 길이였는데, 성장 후에는 길이차이가 나는 것을 볼 수가 있다. Photo 2-5에서 보면 좌측부터 잣나무 분말탄, 낙엽송 분말탄, 파티클보드 분말탄, 무처리, 잣나무 입상탄, 낙엽송 입상탄, 파티클보드 입상탄 순으로 파티클보드 분말탄의 성장이 다른 재료에 비해서 성장과 수세가 월등함을 볼 수가 있다. 또한 잣나무 입상탄의 경우도 수세의 성장이 좋게 나타났다.

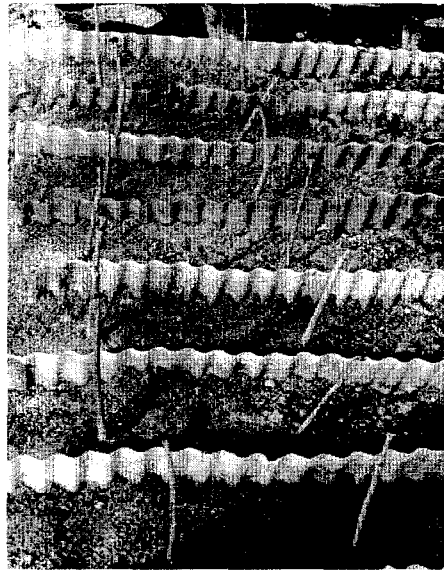


Photo 2-4. *Aesculus turbinata* after transplant.

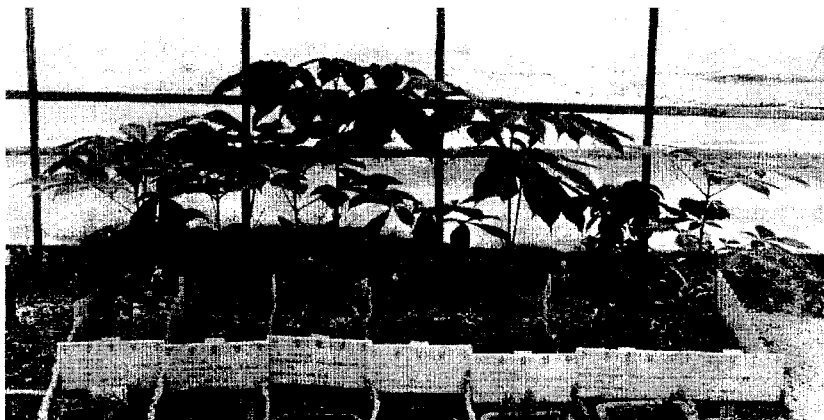


Photo 2-5. *Aesculus turbinata* after growth.

3) 사과나무 문우병

공시재료를 이용한 사과나무 문우병에 시용결과는 Table 2-17과 같다. 문우병에 걸린 4그루의 사과나무에 파티클보드탄, 낙엽송탄(급속탄화기), 대형탄을 사용하였다. Photo 2-6~8은 문우병 피해목과 문우병 균사를 나타낸 사진이다. 파티클보드탄을 시용한 사과나무는 뿌리생존율이 10% 밖에 되지 않는 거의 고사직전의 과수였으나 탄을 시용함으로써 수세가 회복되는 효과를 보였고 뿌리생존율이 각각 20%와 30% 밖에 되지 않는 과수에도 낙엽송탄(급속탄화기)과 대형탄을 사용하여 수세가 회복되는 효과를 나타냈으며 대형탄을 시용한 과수는 문우병이 걸리지 않은 다른 과수와 거의 같은 수세를 이루었다. 또한 문우병이 걸렸던 토양에 과수를 이식하면 대부분이 고사하지만 목탄을 시용한후 이식한 어린 과수의 경우에는 잎의 상태나 수세가 그리 좋은 편은 아니었으나 일반적으로 문우병이 있던 토양에 과수를 이식하면 죽는 것과는 달리 어린 과수임에도 잘 자라고 있었다.

Table 2-17. Effect of charcoal on the of root rot

| Charcoal kinds | before treatments | after treatments | effect of treatments | points of other |
|--------------------------------|-----------------------------------|-----------------------|----------------------|------------------------------------|
| particleboard (F.W-C)1) | living percentage of roots - 10% | recovery of tree form | ++3) | |
| Larix leptolepis (F.W-C) | living percentage of roots - 20% | recovery of tree form | ++ | |
| Larix leptolepis (N.F.C.F-C)2) | living percentage of roots - 30% | recovery of tree form | +++ | |
| Larix leptolepis (N.F.C.F-C) | living percentage of roots - 100% | | + | transplant from soil take root rot |

Legend : ¹⁾F.W-C : fast wood-carbonizer,

²⁾N.F.C.F-C : National Forestry Cooperatives Federation - Charcoal,

³⁾+ : normal effect, ++ : good effect, +++ : very good effect

이것에 대해서는 좀더 관찰이 요구되며 과수 주인인 K씨에 의하면 살아 날 수 있을 것 같다는 말을 남겨 기대를 갖게 하였다. 재료간의 성과를 비교하면 대형탄이 가장 치유의 효과가 우수하였고 다음은 소형탄과 파티클보드탄이었다. 하지만 뿌리의 생존률이 있어 단순한 비교는 어렵다고 사료되며, 문우병 치료에 이용한 모든 재료의 목탄이 문우병 치유에 효과를 보여 앞으로 더욱 많은 관심을 가져야 할 것으로 사료된다.

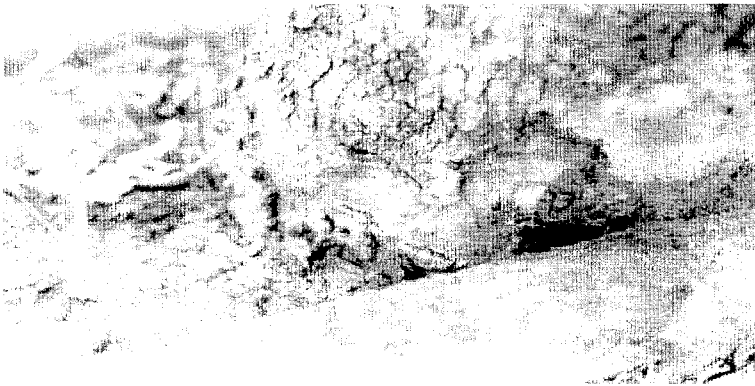


Photo 2-6. Damage by root rot.



Photo 2-7. Damage by root rot.



Photo 2-8. A mushroom of root rot.

Photo 2-9, 2-10은 문우병에 걸린 과수의 사진이다. 사진에서 보는 것처럼 과수의 수세가 약하고 잎의 수도 적으며 잎이 작은 것을 볼 수가 있다. Photo 2-11은 문우병에 걸린 과수에 목탄을 사용하는 사진이다. Photo 2-12, 2-13은 목탄(낙엽송탄)을 사용한 과수의 사진이다. Photo 2-9, 2-10에서는 수세가 약하고 잎이 작았지만 목탄을 사용한 후에는 수세가 회복이 되고 잎의 크기도 커진 것을 확인할 수가 있었다.



Photo 2-9. Non-treatment apple tree in damage root rot.



Photo 2-10. Non-treatment a leaf of apple tree in damage root rot.

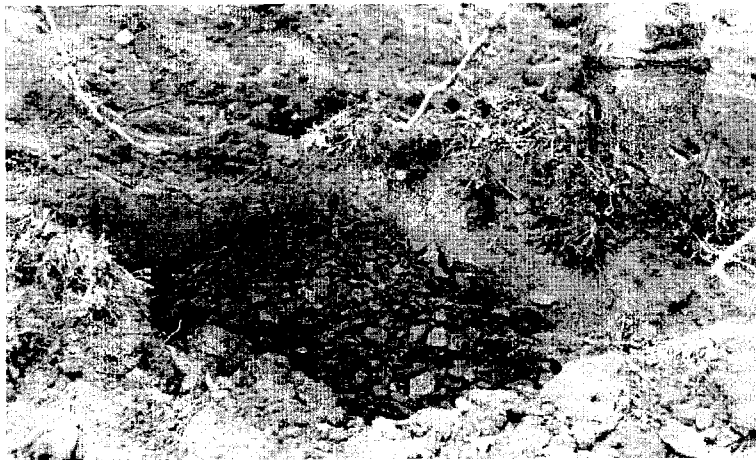


Photo 2-11. Charcoal treatment at the apple tree in damage root rot



Photo 2-12. Charcoal Treatment apple tree in damage root rot.



Photo 2-13. Charcoal treatment a leaf of apple tree
in damage root rot.

Photo 2-14는 E농원에 생활오수처리를 위해 설치한 정화조이다. Photo 2-15는 정화조 내에 넣을 탄화물을 담아 놓은 사진으로 일정한 크기의 자루에 담아 넣고 빼내기에 편리하게 하였다.



Photo 2-14. The tub for purification of wastewater.



Photo 2-15. The charcoal for purification of wastewater.

농가에서 이 같은 정화시설을 이용한다면 탄화물을 1차적으로 오수처리에 이용하고 오수처리능이 떨어지면 2차적으로 토양개량제로 이용하여 환경정화 및 경제성을 창조하는 효과적인 이용이 될 것으로 생각한다.

제 4 절 결론

1) 원료의 공업분석결과는 간벌재가 회분 0.22~0.73%, 휘발분 77~80%, 고정탄소 약 10~14% 범위로 나타났고, 목질재료가 회분 0.73~2.27%, 휘발분 70~74% 고정탄소 17~20%로 두 목질폐잔재간에는 간벌재가 휘발분이 높았으며 회분과 고정탄소는 목질재료가 높았다.

2) 간벌재의 탄화수율은 온도가 높아질수록, 탄화시간이 길수록 낮게 나타났고 수축율은 높게 나타났다. 수율은 낙엽송, 리기다소나무, 소나무가 높았고, 잣나무, 굴참나무가 낮았다. 탄화에 의한 수축율은 목재의 수분에 의한 수축률과 같이 접선, 방사, 섬유방향순이었으며 섬유방향도 약 22%의 높은 수축률을 나타냈다. 탄화 후 비중은 각 수종에서 약 50% 감소했다. 목질재료의 탄화수율은 온도가 높아지면 수율이 감소되었으나 시간의 영향은 없었고 목질재료간의 차가 없었다. 수축율은 두께방향이 너비 및 길이방향보다 현저히 높게 나타났고, 탄화 후 비중은 탄화전보다 30~40% 감소하였다.

3) 간벌재 탄화물의 공업분석결과는 회분 0.89~4.08%, 휘발분 6.31~13.79%, 고정탄소 73.9~83.5% 였다. 목질재료 탄화물의 공업분석는 회분 1.08~4.18%, 휘발분 5.88~13.79%, 고정탄소 80.15~90.94%를 나타냈다.

4) 수소이온농도는 온도가 높아질수록, 탄화시간이 길수록 높게 나타났다. 간벌재 탄화물은 탄화온도 400℃의 경우 약 pH 7.5를 나타냈고, 600℃와 800℃의 경우는 차이가 거의 없이 약 pH 10정도를 나타냈다. 각 온도와 시간에서 수종간에는 잣나무, 갈참, 굴참, 아까시나무, 물푸레가 높았다. 목질재료 탄화물은 탄화온도 400℃의 경우 약 pH 7 이상을 나타냈고, 600℃와 800℃의 경우는 약 pH 10 정도를 나타냈다. 목질재료 탄화물중에서는 합판, 파티클보드가 섬유판보다 수소 이온농도가 높았다.

5) 간벌재 탄화물의 보수성은 탄화온도와 시간의 조건에 따른 영향 없이 비슷한

값을 나타냈다. 초기 24시간내의 보수성은 시료무게의 약 2.5~3배 정도이고, 그 후 평형함수율은 2~10%의 범위를 나타냈다. 수종간에는 잣나무, 낙엽송, 갈참, 은사시가 높았다. 목질재료 탄화물의 보수성도 탄화온도와 시간의 조건에 따른 영향이 없었고, 또한 목질재료간에는 차가 없었다. 초기 24시간내의 보수성은 시료무게의 약 2~2.5배 정도로 나타났고, 그 후 평형 함수율은 2~10%를 나타냈다.

6) 간벌재 탄화물의 흡습성은 20℃, RH 90%에서 9.40~11.82%, 20℃, RH 65%에서 6.87~7.61%, 20℃, RH 25%에서 1.69~2.81%로 나타났다. 목질재료 탄화물의 조습능력은 20℃, RH 90%에서의 간벌재 탄화물과 비슷한 값(약 9%~11%)을 보였으나 20℃, RH 25%, 65%에서는 목질재료 탄화물의 흡습력이 약 2~3% 높게 나타났다.

7) 목질재료 탄화물의 안전성평가는 모든 목질재료에서 분말 활성탄 선정 표준(JWWA K 113-1947 일본약물협회)이 정하는 기준치(수소이온농도 4~11 범위, 비소 0.05mg/ℓ 이하, 아연 1mg/ℓ 이하, 카드뮴 0.01mg/ℓ 이하, 납 0.05mg/ℓ 이하)를 만족하였다.

8) 국산간벌재 및 목질재료 탄화물의 메틸렌블루 흡착량(MBA)은 시간이 증가하고 온도가 증가함에 따라서 증가하였다. 수종간에는 잣나무 탄화물이 가장 높은 값을 보였고, 침엽수의 MBA가 활엽수의 MBA보다 높게 나타났다. 비중과 흡착량과는 정의 상관관계를 보였다. 목질재료간 메틸렌블루 흡착량을 비교하면 MDF-MFC가 높은 흡착량으로 800℃ 6시간에서 약 30mg/g을 보였고 하드보드가 16.55mg/g로 낮은 흡착량을 보였다. 이는 간벌재 MBA인 잣나무(134mg/g), 낙엽송(89mg/g), 적송(86mg/g), 리기다 소나무(130mg/g), 은사시나무(102mg/g), 자작나무(105mg/g)에 비해 적은 것이었다.

9) 국산 주요수종의 비표면적, total pore volume은 탄화온도가 높아짐에 따라서 값이 증가(잣나무 제외)하였다. 수종간의 비표면적은 낙엽송 800℃-6시간이 1077.6

m³/g으로 가장 높은 값을 보였고, 잣나무 400℃ -6시간이 71.23m³/g으로 가장 낮은 값을 보였다. Total pore volume은 잣나무 600℃-6시간이 가장 높은 0.64cc/g을 보였고, 굴참나무 400℃ -6시간이 가장 낮은 값(0.06cc/g)을 보였다. 평균 세공직경은 잣나무 400℃-6시간이 37.71Å으로 가장 큰 값을 보였고, 굴참나무 600℃-6시간이 18.42Å으로 가장 작은 값을 보였다. 세공분포도는 낙엽송의 경우 작은 세공 직경을 가진 것이 많은 반면, 잣나무의 세공직경은 작은 것에서 큰 것까지 다양하게 존재를 했다. 또한 흡착력이 우수한 상태의 비표면적은 900m²/g이상, total pore volume은 0.6~0.64cc/g, 평균 세공직경은 23.4~26.38Å이었다.

10) 입상탄으로한 주방오수 및 정화조의 실질적인 정화실험에서는 분말탄의 흡착력과는 달리 이물질혼합 목질폐잔재의 탄화물인 파티클보드 및 MDF가 간벌재 탄화물(잣나무, 낙엽송)보다 우수한 처리능을 나타냈다.

11) 주요 조립, 조경수종 중 과중 후 발아시 제반병에 약한 수종에 대해 탄화물을 토양개량자재로서 사용한 실험에서 묘목생장량이 좋아졌고, 사과나무 문우병에 의한 뿌리썩음 때문에 쇠약해진 사과나무에 목탄립을 시용하여 수세회복에 현저한 효과를 얻었다.

제 5 절 인용문헌

1. 김외정. 1993. 우리나라 목재수급동향과 대응전략. 가구소식 NO.91: 30-33
2. 岸本定吉. 1991. 環境の木炭 -木炭の新らしい利用方法-. green age 12(8)
3. 栗山旭. 1979. 木材の炭化過程, 林業試験場研究報告. NO.304:7-76
4. Tatom,J.W., A.R.Colcord, J.A.Knight, L.W.Elston, and P.H.Haroz. 1975. Clean fuels from agricultural and forestry wastes- The mobile pyrolysis concept. Pap Am SocMech Eng 75(47):10
5. Grimes,D.P. 1983. Wood waste utilization project under the U.S. Department of Energy appropriate energy Technology Small grants program. U.S. DOE Rep 7(1):50
6. 雲林院源治, 谷全具光克, 杉浦銀治. 1987. 組立式U字型炭化爐の試作製炭. 木材學會誌 33(1):71-76
7. 雲林院源治, 谷全具光克. 1989. 可搬式炭化爐の試作と製炭. 木材學會誌 35(6):549-554
8. 大野秀夫. 1986. ドラム缶利用による桑材の木炭化の試み, 신천현천業센터-試驗研究 報 NO.15:63-67
9. 阿部房子等. 1983. 早生樹などを原料とした木炭の製造と生産木炭の燃焼性およびガス 化反應性について -I 製炭用試験材の氣乾比重に對する考察-. 木材學會誌 29(1):82-95
10. 阿部房子等. 1983. 早生樹などを原料とした木炭の製造と生産木炭の燃焼性およびガス化 反應性について-II 早生樹および本邦産廣葉樹の樹皮率と發熱量-. 木材學會誌 29(12):915924
11. 阿部房子等. 1987. 早生樹などを原料とした木炭の製造と生産木炭の燃焼性およびガス化反應性について-III 炭化過程の概要および生産木炭の工業分析値と發熱量について. 木材學會誌 33(4):325-334

12. 大内山道男,渡邊重之.1982.簡易炭化器具による炭化試験. 愛知懸林業試験場報告 18:117-131
13. Cutter, B.E., Cumbie, B.E., McGinnes, E.A. Jr. 1980. SEM and shrinkage analysis of Southern pine wood following pyrolysis. *Wood Sci. Technol.* 14:115-130
14. Parameswaran, N., Stamm, A. 1983. Strukturelle und chemo-physikalische veränderungen bei der verkohlung von vier tropischen Laubholzern (Structural and chemo-physical changes occurring during carbonisation of four tropical hardwoods). *Holzforshung.* 37(6):309-320
15. Beall, F.C., Blankenhorn, P.R., Moore, G.R. 1974. Carbonized Woodphysical properties and use as SEM preparation. *Wood Science* 6(3):212-219
16. Slocum, D.H., McGinnes, E.A. Jr., Beall, F.C. 1978. Charcoal yield, shrinkage, and density changes during carbonization of oak and hickory wood. *Wood science* 11(1):42-47
17. Baileys, R.T., Blankenhorn, P.R. 1982. Calorific and porosity development in carbonized wood. *Wood science* 15(1):19-28
18. MaGinnes, E.A. Jr,Kandeel, S. A., Szopa, P.S.,1971. Some structural changes observed in the transformation of wood into charcoal. *Wood and Fiber* 3(2):77-83
19. Bastian, C.R.,Schmidt, P.W., Szopa, P.S., MaGinnes, E.A. Jr. 1972. Small angle X-ray scattering study of Oak charcoals. *Wood and Fiber* 4(3):185-192
20. Casteel, J.L., Prigle, O.A., Lin, J.S., McGinnes, E. A. Jr. 1978. Small angle X-ray scattering study of the porosity in charcoals. *Wood and Fiber* 10(3):200-209

21. Slocum, D.H., McGinnes, E.A. Jr., Mckown, D.M. 1978. Elemental analysis of Oak and hickory charcoal using neutron activation analysis. *Wood and Fiber* 10(3):200-209
22. Cutter, B.E., McGinnes, E.A. Jr., Mckown, D.H. 1980. Inorganic concentration in selected woods and charcoals measured using NAA. *Wood and Fiber* 12(2):72-79
23. Cutter, B.E., McGinnes, E.A.Jr. 1981. A note on density changes patterns in charred wood. *Wood and Fiber* 13(1):39-44
24. Moore, G.R., Blankenhorn, P.R., Beal, F.C. and Kline, D.E. 1974. Some physical properties of birch carbonized in a nitrogen atmosphere. *Wood and Fiber* 6(3):193-199
25. Blankenhorn, P.R., Basrnes, D.P., kline, D.E. and Murphey, W.K. 1978. Porosity and pore size distribution of black cherry carbonized in an inert atmosphere. *Wood science* 11(1):23-29
26. 谷田貝光克等. 1995. 木炭の 水質浄化効果. *木材學會誌* Vol.41, No.4, p.425~432
27. 安部郁夫. 1996. 木炭吸着の製造と利用. *木材工業* Vol. 51, No.7
28. 森美知子. 2000. 木質系材料から調製された炭化物質の吸着特性. *木材學會誌* Vol. 46, No.4, p.355~362
29. 本間千晶等. 2000. 窒素及び空気零囲氣下で製造したトドマツ 材炭化物の化學構造とマンモニア吸着能. *木材學會誌* Vol. 46, No.4, p.355~362
30. 岸本定吉等. 1964. 市販木炭の比表面積. *木材學會誌* 第10卷 第3号 p.120~122
31. Sang Cheol Kim, In Kwon Hong, and Kyung Ai Park. 1997. Preparation and Performance of the Briquette Type Activated Carbon Based on Bituminous Coal. *Journal of Ind. & Eng. Chemistry*, Vol.3, No.3, p.218~222
32. Sang Cheol Kim, and In Kwon Hong. 1988. Pore Development of the Activated Carbon Prepared by Steam Activation Process. *Journal of Ind. & Eng. Chemistry*, Vol.4, No.3 p.177~184

33. 김종규, 오원춘, 김명건. 1998. 은이 침착된 활성탄의 표면과 세공특성에 관한 연구. *Journal of Ind. & Eng. Chemistry*, Vol.9, No.5, p.729~733
34. 유상희, 김학희. 커피폐기물을 이용한 활성탄의 제조: ZnCl₂-활성화1998. *Journal of Ind. & Eng. Chemistry*, Vol.9, No.4, p.509~515
35. W. T. Tsai, C. Y. Chang and S. L. Lee. *Carbon*: 1997. 35, 1198
36. 眞田雄三, 鈴木基之 共著. 1996. “新版 活性炭 - 基礎と應用. 25 講談社
37. F.Salvador and C. Sanchez Jimenez. 1990. *Carbon*. 34,511
38. Barret E. p., L.S., and Halenda P. P. 1951. *J. Am. Chem. Soc.* 73, 373
39. 문성필, 황의도. 2000. 소나무 수피의 ZnCl₂활성화에 의한 활성탄 제조. 한국목재 공학회. p.258~261
40. Paul A. Webb. 1997. *Analytical Methods in Fine Particle Technology*. Micromeritic Instrument Corporation, Norcross, GA USA

제 4 장 저이용 목질계재료를 이용한 고반응성 기질의 제조 및 고부가 신소재 개발연구

제 1 절 서 설

유한자원인 화석자원의 대체 자원으로서 가장 축적량이 풍부 (1.84×10^{11} ton) 하고, 그 분포도 광범위하며, 재생산 가능 (년간 1.7×10^{10} ton) 한 바이오매스 자원의 이용에 관한 많은 관심이 집중 되고 있으며, 따라서 이들 자원을 원료로 한 에너지원 및 화학공업 원료로의 전환기술을 개발하려는 연구가 세계적으로 활발히 추진되고 있다.

목질계 바이오매스 자원은 cellulose 와 hemicellulose 그리고 lignin 으로 구성되어 있으며, 이들 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스로 이루어진 Polysaccharide는 리그닌으로 싸여있고, 결정성이 매우 크므로 인하여, 그 반응성이 매우 낮다. 따라서 이와 같이 다당류 및 목질재료의 효소 반응성을 높일 목적으로 여러가지의 전처리 방법이 제안되고 있는바, 목재를 γ - 선으로 조사하는 방법(1, 2), 미분쇄화(3, 4, 5, 6), 증저 및 자기가수분해처리와 같이 물리적으로 목재를 파괴하는 방법 (2, 4, 7, 8, 9), 산, 알카리 등의 용제로 팽윤시키는 방법(1, 2), 과초산, 오존 및 유기용매등으로 탈리그닌 하는 방법(10 - 18), 목재 부후균의 리그닌 분해력을 이용한 미생물적 탈리그닌 방법 등이 그것이다. 따라서 상기한 여러가지의 전처리목적달성하기 위한 많은 장치가 연구,개발되고 있으며, 그가운데서도 특히 Organosolv법(19), Autohydrolysis 법(8, 20, 21), 폭쇄법(22, 23) 및 Hydrotropic 법(24, 25)등이 유망한 방법으로 평가되고 있다.

바이오매스를 대체에너지화 하려는 연구는 과학기술연구원, 산림청 임업연구원 및 농촌진흥청을 중심으로 과거 10 여년간에 걸쳐 널리 연구되어 왔으며, 그 연구의 중심은 에틸알콜 생산, 메틸알콜 생산, 메탄가스 생산등으로 집약할 수 있다. 바이오매스의 사료화연구(26,27) 와 함께 에틸알콜생산과 관련된 연구에 있어서는

바이오메스자원의 전처리(28 - 30)가 연구의 핵심을 이루었고, 이러한 전처리의 경제성은 전분질 원료와의 경합을 불리하게 하여, 목질계 바이오메스 자원은 에틸알콜 생산을 위해서는 비경제적인 원료라는 결론을 얻게 되었을 뿐이다. 그리고 전처리로서 물리적 처리, 화학적 처리, 생물학적 처리와 같은 전통적인 방법만 적용하여 보았을뿐, 효과적인 전처리 장치의 개발에 관한 연구가 절실하게 요청되고 있는 실정이다.

목질계 자원을 대체자원으로 이용함에 있어서 선결되어야 할 문제는 그 이용의 경제성을 높이는 일로서, 목재중의 셀룰로오스의 이용에 국한되어서도 안되고, 헤미셀룰로오스 및 리그닌을 종합적으로 이용하는 프로세스를 확립하지 아니하면 안 된다. 그러므로 이들 주요 성분을 어떻게 높은 효율로, 그리고 고수율로 분리시킬 것인가가 문제이다. 본 연구에서 수행하고자 하는 "자기가수분해(Autohydrolysis)"는 목재에 소량의 물을 가하고, 고온(180°C - 260°C)에서 단시간(1 - 15분) 처리하는 방법인데, 가수분해의 기작은 확실히 알고있지는 못하지만, 현재까지 얻은 결과를 요약하면 고온, 고압처리과정에서 목재 자체로부터 생성되는 유기산과, 물 분자의 해리도가 온도, 압력에 따라 달라지는바, 고온,고압에서 물의 이온농도가 상온,상압하에서의 보통물보다 10^7 배나 높아지며, 따라서 H 이온과 OH 이온이 증가하게 되어 물이 활성을 띠게되며, 이들 활성화된 물의 작용으로 목질재료의 가수분해가 일어나는 것으로 생각되고 있다. 상기와 같은 자기가수분해처리는 아무런 약품을 사용하지 않고 시료가 가지는 소량의 물(H₂O)만의 힘을 빌려 목재 주성분을 효율적으로 분리시킬 수 있으며, 분리된 셀룰로오스의 반응성이 다른 어떤 전처리보다도 높기 때문에 효소에 의한 가수분해율을 용이하게 하여 많이 이용되고 있다. 그리고 한번의 처리로서 성분의 분획과 전처리 효과를 동시에 달성할 수 있는 특성을 갖으며, 폐액은 거의 없기 때문에 무공해하며, 단시간의 처리로 다른 어떤 전처리보다도 에너지 소비가 적은 유망한 처리법으로 평가되고 있어, 목질계 바이오메스 원료의 자원화 이용연구에 매우 바람직한 전처리법으로서, 지금까지는 셀룰로오스계 원료를 이용한 당화, 알콜제조 및 가축의 사료 제조목적의 응용 연구가 활발히 진행되고 있다(19-24).

세계에서 공업적으로 사용되는 셀룰로오스의 수요량은 3,500 만톤에 달하는데, 그 원료는 고도로 정제된 목재로부터 제조된 화학 펄프, 면화 등이며, 이들 원료의 반가량이 목재로부터 공급되고 있다. 오늘날 셀룰로오스를 원료로 한 화학공업 가운데 량적으로 가장 큰 비중을 차지하고 있는 분야는 섬유공업이고, 이 이외에 셀룰로오스 유도체로서 이용되는 분야는 섬유 및 직물의 호료제조, 성형프라스틱, 필름, 식품첨가물, 화장품, 각종 의약품, 농약, 도료, 도기, 폭약 등 광범위하게 이용되고 있다. 나아가서 고성능 기능성을 가진 유도체로서 역삼투막, 한외여과막, 정밀여과막, 투석막의 수요가 매우 많으며, 이 이외에도 셀룰로오스의 난연화, 이온교환체, 흡착제, 광전도체, 생물 활성물질, 액정분야(4 - 7)에 까지 걸쳐, 그 용도가 매우 다양하여 금후의 기술개발이 크게 기대되고 있는 실정이다.

셀룰로오스의 유도체분야는 역사나, 그 용도가 매우 많으며, 따라서 가장 많이 이용되고 있는 셀룰로오스의 에틸화 제품가운데 카복시메틸화 (Carboxy methylation) 유도체에 초점을 맞추고져 한다. 카복시메틸화 (C M 화)는 CMC로서 우리에게 가장 잘 알려졌으며, 이는 알카리셀룰로오스에 monochloroacetic acid를 작용시켜 만드는데, 그 제조공정에서 용제의 사용여부에 따라 수매법(水媒法)과 용매법(溶媒法)의 2가지방법 (8) 이 있는데, 일본의 경우 용매법(9)을 중심으로 한 공업화가 진척되었다.

이러한 C M 화는 전술한 셀룰로오스 제품으로서의 용도 이외에 펄프 및 종이의 결합강도를 증진시키기 위한 연구(50 - 52) 또한 많이 진행되었으며, C M 치환도의 증가와 종이의 강도가 직선적인 증가현상을 결과하였다. 우리나라의 경우 1999년의 통계에 의하면, 셀룰로오스제품의 수입량이 약 5,000천톤, 금액으로 환산하여 8억불에 상당하는데, 그 가운데 셀룰로오스 유도체로서 3천만불이나 수입하며, 특히 식품첨가물, 도료, 약품, 화장품등 그용도가 매우 넓은 Carboxymethyl cellulose 만도 약 1,000톤에 달해, 금액으로서 280만불이나 되며, 금후도 그수요는 점증하여 그 수입량 또한 계속하여 늘어날 전망으로 있는 실정이다.

근년에 와서 기능성 고분자에 관련된 연구(31 - 34)가 주목을 끌고있으며, Cellulose 에 관해서도 종래까지의 소재로서의 용도로 부터, 유도체를 만들므로서 인한 기능성 고분자 재료의 제조 및 그 용도 개발에 관심이 기우려지고 있는 실정이다. 오늘날 셀룰로오스를 원료로 한 화학공업가운데 량적으로 가장 큰 비중을 차지하고 있는 분야는 섬유공업이고, 이 이외에 셀룰로오스 유도체 (35 - 39)로서 이용되는 분야는 섬유 및 직물의 도료제조, 성형프라스틱, 필름, 식품첨가물, 화장품, 각종 의약품, 농약, 도료, 도기, 폭약 등 광범위하게 이용되고 있다. 나아가서 고성능 기능성을 가진 유도체로서 역삼투막, 한외여과막, 정밀여과막, 투석막의 수요가 매우 많으며 (세계 시장의 수요량 약 3,500만톤), 이 이외에도 셀룰로오스의 난연화, 이온교환체, 흡착제, 광전도체, 생물 활성물질, 액정분야에 까지 걸쳐, 그 용도가 매우 다양하여 금후의 기술개발이 크게 기대되고 있는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 자기가수분해 처리한 목질계 시료를 이용하여 반응성이 매우 높고, 리그닌을 거의 함유치 않은 순수한 셀룰로오스 기질을 제조하는것을 제 1의 목적으로 하였다. 그리고 이렇게 제조된 고반응성의 시료를 재료로 하여 셀룰로오스계 유도체를 제조하는것과 관련하여, CMC는 그 용도가 매우 넓고, 셀룰로오스 에틸화 유도체 가운데 가장 많이 사용되고 있는 유도체이기도 하다. 그 원료로서 목면 셀룰로오스나 고순도 목재펄프가 사용되고 있지만, 리그닌을 상당량 가지고 있는 자기가수분해 시료로부터 CMC가 제조된다면 생산원가도 매우 싸질것에 예상되며, 자원의 절약은 물론, 에너지 절약적 측면에서 매우 유리하다고 생각된다. 한편 효소의 고정화와 관련하여, 효소를 물리적으로 흡착시켜 고정화함에 있어서 담체로서 이온 결합형을 사용하는 경우, 고 알파셀룰로오스를 사용하는데, 이와같은 담체는 가격면에서 매우 비싸고, 종이의 형태를 갖추지 못하여 사용시 매우 불편한점이 있는바, 본 연구에서 제조될 C M 화 시료는 섬유상으로도 조제가 가능하므로 시트 (Sheet) 상의 효소고정지 제조를 시도하고자 하였다.

제 2 절 실험재료 및 방법

1. 공시수종 및 시료의 준비

공시재료로서는 우리나라에서 조림을 많이 했으나 그 용도개발에 문제가 있는 침엽수종으로서 일본잎갈나무의 간벌재를, 활엽수종로서는 축적량이 가장 많은 신갈나무를 사용하였으며, 톱밥제조기로 만든 톱밥을 제조, 기건후 공시하였다.

2. 시료의 전처리

가. 자기가수분해처리

최대 내압력 80kg/cm^2 의 자기가수분해 장치를 이용하여 목재칩 300g(기건 중량)을 반응기에 충전하고, 20kg/cm^2 , 22kg/cm^2 및 24kg/cm^2 의 수증기 압력하에서 2, 4, 6 분 처리한 다음, 수율 및 리그닌함량을 측정하였다.

나. 설파이트 전처리

아황산계 펄프화 전처리약품으로 주로 사용되고 있는 Na_2SO_3 및 NaHSO_3 2종의 약품을 전처리시약으로 사용하였다. 전처리 조건으로서는 12% Na_2SO_3 (pH 8.6)를 사용, 12% NaHSO_3 (pH 4)를 사용하여 액비 1:6으로 150°C 에서 전처리수율이 90% 전후가 되는 조건을 찾았다.

3. 전처리시료의 고반응성 기질화

가. 알칼리처리

자기가수분해처리한 시료에 대하여 1%, 4%, 10% 의 NaOH 농도 조건으로 환류 냉각기를 부쳐 1시간 처리하였으며, 수율 및 리그닌함량을 측정하였다.

나. Sodium Chlorite 처리

아염소산나트륨을 사용하여 최적조건에서 자기가수분해 처리한 시료 (일본잎갈나

무 22kg/cm², 4분처리, 신갈나무 22kg/cm², 2분처리) 에 대하여 10%, 30%의 농도에서 침엽수재 시료는 4회, 활엽수재는 3회처리하여 수율 및 리그닌함량을 측정하였다.

다. 산소-알칼리 처리

제1단의 알칼리 처리는 1% NaOH 농도, 70℃에서 1시간 처리하였다. 제2단의 산소 - 알칼리 처리는 산소 초기압 10kg/cm², 반응 온도 120℃에서 적정알칼리농도를 찾기위하여 알칼리농도를 변화시키면서 소정시간동안 처리하였다.

4. 고반응성 기질의 제조조건 구명

가. 카르복시메틸화 처리

본 실험에서 제조된 고반응성 셀룰로오스(high reactive cellulose, HRC), 시판 알파셀룰로오스(commercial alpha-cellulose, CAC) 및 침엽수 리파이나기계펄프(Refiner mechanical pulp, RMP) 3종의 시료를 사용하여 Isopropanol 을 이용한 표준용매법 (9)에 의해 카르복시메틸화를 수행하였다.

나. 카르복시메틸화 처리시료의 정상분석

○ 물 불용분의 분리

○ Carboxymethyl (C M) 기의 정량 : C M 화 시료 4g 에 메틸알콜성 질산 100ml를 가하고 교반후 유리여과기로 여과후, 80% 에틸알콜 1 l 를 서서히 가하며 세척하고, 진공건조시킨 시료 2g을 80% 메틸알콜 15ml 로 충분히 적신다음, 물 250ml, 0.5N NaOH 50ml를 가한다음, 실온에서 4 - 5 시간 교반하고, 현탁액을 페놀프타레인을 지시약으로 하여 0.4N HCl 로 적정하여 구하였다.

$$C M \text{ 기 량 (meq/g)} = \frac{Na OH \text{ meq} - HCl \text{ meq}}{C M \text{ 화물의 전건중량 (g)}}$$

5. 고반응성 기질의 효소적 당화 특성

가. 효소

셀룰레이스효소는 시판되고 있는 cellulase onozuka를 사용하였으며, 이의 활성은 CMCase 가 $4.1\mu\text{m G/mg.min.}$, Avicelase가 $14.3\mu\text{m G/mg.min.}$ 이었다.

나. 효소적 당화

일정량의 시료에 일정농도의 효소를 30ml의 삼각후라스크에 넣고 40℃에서 pH 4.5의 sodium acetate 완충용액을 가하여 소정시간동안 효소당화를 행하였으며, 그 후 당화잔사를 glass filter 를 사용, 여과시키고, 이를 $105\pm 3^\circ\text{C}$ 의 건조기에서 항량이 될 때까지 건조.평량하여 다음식에 의거 당화율을 구하였다.

$$\text{효소당화율(\%)} = \left(1 - \frac{\text{잔사의 증량(g)}}{\text{시료의 증량(g)}} \right) \times 100$$

6. 카르복시메틸화 처리시료를 이용한 효소의 고정화

가. 침엽수재 리파이너 기계펄프(Refiner mechanical pulp, RMP)의

카르복시메틸화

15g의 RMP를 400ml의 isopropyl alcohol에 넣고 잘교반하면서 30%의 NaOH 40ml를 30분간 천천히 적하시키면서 교반을 계속, 실온에서 1시간 반응시켰다. 다음 monochloroacetic acid 18g을 30분간에 걸쳐서 천천히 가해주며, 반응용기를 5 5℃의 항온수조로 옮겨, 3시간 교반하면서 반응시켰다. 반응이 끝나면 바로 여과하여 카르복시메틸화물을 80% ethanol에 현탁시키고, 현탁액중의 과잉으로 포함되어 있는 알칼리를 중화시키고 여과하여 30% ethanol로 3회세척하고, 다시 100% ethanol로 수회 세척하여 진공건조시켜 CRMP를 얻었다.

나. CRMP의 정제

CRMP를 실온에서 3회이상 이온교환수로로 추출하여 물가용부(CRMP-S)와 물불용부(CRMP-IS)를 얻었다. CRMP-S는 45°C에서 농축하여 동결건조시키고, 산가용성 리그닌함량을 측정하였다. CRMP-IS는 80%의 ethanol 및 methanol로 용매치환시킨후, Klason 리그닌 및 산가용성 리그닌량을 구하였다.

다. Invertase 및 단백질분해효소(Trypsin)의 고정화

침엽수재로부터 조제한 CRMP-IS를 이온교환수에 현탁시키고, 0.1N HCl과 0.1N NaOH로서 pH를 4.75가 유지되도록 조정하였다. Invertase를 2, 4, 10ml 씩 가하고, 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)-carboiimide(EDC)를 각각 0.1g 씩 가하고 나서 pH 4.75에서 교반하면서 실온에서 2시간 반응시켰다. 반응이 끝나면 여과하고, 미반응물을 제거할 목적으로 이온교환수로 4회 세척하였으며, 잔사를 이온교환수로 회석, 전체량이 100ml로 하여 활성측정용 시료(CRMP-ISI)로 하였다.

단백질분해효소(Trypsin)의 경우에는 CRMP-IS 5g에 0.2M(pH 5.0) 인산완충용액에 현탁시키고, 효소 5g을 가하였다. 이에 EDC를 5g가하고, 교반시키면서 실온에서 8시간 반응, 여과하여 반응을 중지시키고, 인산완충용액 (0.1M, pH 5.0)으로 2회, 염산-구연산나트륨 완충용액(0.1M, pH 3.0, 1M NaCl)으로 8회, 이온교환수로 5회 세척후 정당량의 이온교환수에 현탁시켜 조제(CRMP-IST)하여, 동결건조시켜 보존하였다.

라. 고정화 CRMP-ISI 및 CRMP-IST 의 효소활성 측정

전향에서 조제한 CRMP-ISI 용액 5ml를 취하여 Invertase 의 경우에는 1M saccharose용액(0.2M acetate buffer, pH 4.5 및 5.5) 5ml와 합쳐서 32°C에서 10분간 반응시킨 다음, 여과하여 중지시키고, 잔사를 세척한 여액을 합쳐서 100ml로 하였다. 이로부터 1ml를 취하여 Somogyi-Nelson 법(43)으로 환원당량을 측정하였다.

단백질분해효소(Trypsin)의 경우에는 CRMP-IST를 10, 20, 50mg 취하고, 0.1N

NaOH로 pH를 조절한 1% 카제인용액 2ml, 0.2M, pH 7.5의 인산완충용액 1.5ml와 혼합후, 35℃에서 30분간 반응시켰다. 반응은 trichloroacetic acid 수용액 5ml를 가하여 중단시키고, 생성된 침전은 원심분리시켜 제거하고, 상등액만의 280nm에서의 흡광도를 측정하였다.

마. 고정화효소 시트제조

제조한 고정화효소의 사용 및 취급을 편리하게 하기 위한 방법으로서는 섬유형태를 살려서 고정화효소 시트를 조제하고자 하였다. 먼저 고정화효소시트를 제조하기 위하여 표백 침엽수 크라프트펄프 (Softwood Bleached Kraft Pulp, SwBKP)와 혼합초지하기 위하여 SwBKP를 PFI mill을 사용, 고해처리하고, 펄프와 단백질분해효소(Trypsin)를 고정화시킨 시료를 혼합, 초지, 조습후 인장강도 및 시트의 효소활성을 측정하였다.

1) NBKP 의 고해

고정화효소시트를 제조하기 위하여 표백 침엽수 크라프트펄프(Softwood Bleached Kraft Pulp, SwBKP)와 혼합초지하기 위하여 SwBKP를 PFI mill을 사용하여 1.8kg/cm, Clearance 0.2mm, 펄프농도 10% 조건에서 5600회전 고해처리 하였다.

2) 고정화효소시트의 조제

전향에서 고해한 펄프와 단백질분해효소(Trypsin)를 고정화시킨 CRMP-IST를 혼합, 현탁시켜 원통형 수초지기에서 초지한다.

3) 고정화효소 시트의 활성측정

상기 라 항의 방법으로 활성을 측정하였다.

제 3 절 결과 및 고찰

1. 목질시료의 전처리

가. 자기가수분해처리의 최적 조건 구명

공시재료로서는 우리나라에서 조림을 많이 했으나 그 용도개발에 문제가 있는 침엽수재료로서 일본잎갈나무, 활엽수재료로서 축적량이 가장 많은 신갈나무를 사용하였으며, 실험실용 칩퍼로 칩을 제조, 기건후 공시하였다.

1) 공시재의 화학적 성분분석

Table 3-1. Chemical compositions of tested wood samples

| Components | Larch wood <i>Larix leptolepis</i> | Oak wood <i>Quercus mongolica</i> |
|---------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| Extractives | | |
| Cold-water | 13.3 | 4.65 |
| Hot-water | 16.6 | 6.53 |
| 1% NaOH | 27.8 | 21.3 |
| Alcohol - benzene | 5.50 | 3.54 |
| Holocellulose | 71.7 | 74.4 |
| Pentosan | 10.8 | 13.1 |
| | 27.0 | 22.4 |
| Lignin | | |
| Acid-soluble lignin | 3.86 | 3.33 |
| Ash | 0.30 | 0.39 |

Table 3-1 에서 보는 바와같이 공시재의 일반 화학조성은 일본잎갈나무와 신갈나무간에 큰 차이가 있음을 알 수 있었다. 추출물함량은 일본잎갈나무가 신갈나무보다 상당량 많았다. 특히 냉.온수추출물함량은 2.5 - 3.5배 많았다. 이러한 추출물함량의 큰 차이는 일본잎갈나무에는 arabinogalactan 이 많이 함유되어 있기 때문인 것으로 사료된다. 리그닌함량은 신갈나무가 잎갈나무보다 5%정도 낮았으며, 그대신 홀로셀룰로오스 및 펜토산함량이 각각 3% 정도 높은 값으로 나타났다.

2) 자기가수분해처리

자기가수분해 최적 조건을 구명하기 위하여 최대 내압력 80 kg/cm² 의 자기가수분해 장치를 이용하여 목재칩 300 g 을 소정의 압력 및 시간의 조건으로 자기

가수분해하여 수세하지 아니하고 건조하여 공시하였다. 자기가수분해 처리의 원리는 목질재료를 소량의 물과함께 고온,고압하에서 처리하는 자기가수분해는 목재에서 생성되는 유기산의 역할과, 고온,고압 조건에서 물분자의 이온농도가 상온,상압하에서의 보통 물분자보다 10^7 배나 높아지며, 이러한 상태에서 H^+ 및 OH^- 이온이 증가되어 물분자가 더욱 활성화되는데, 이러한 활성화된 물의 작용으로 목질재료가 단시간에 가수분해된다. 동시에 이러한 상태의 목편을 고압에서 순간적으로 상압의 조건으로 해주면, 목재의 세포벽 및 내강에 도입된 압축되었던 수증기가 대기압상태로 개방됨에 따라 단열팽창이 발생하게 되면서 목재조직이 폭발적으로 분쇄된다. 이와같이 자기가수분해 조건하에서 목재의 파쇄는 화학적요인 및 물리적 요인에 의해 일어나게 된다.

나. 자기가수분해처리 시료의 특성

Table 3-2. Changes in chemical compositions of autohydrolyzed larch wood

| Autohydrolysis ₂ pressure, kg/cm ² | Time min. | Yield % | Lignin % |
|--|-----------|---------|----------|
| 20 | 2 | 83.7 | 25.8 |
| | 4 | 81.5 | 26.9 |
| | 8 | 78.0 | 27.1 |
| 22 | 2 | 80.3 | 27.8 |
| | 4 | 79.6 | 27.9 |
| | 8 | 78.5 | 31.1 |
| 24 | 2 | 74.3 | 35.8 |
| | 4 | 72.8 | 36.9 |
| | 8 | 71.0 | 37.5 |

Table 3-3. Changes in chemical compositions of autohydrolyzed oak wood

| Autohydrolysis ₂ pressure, kg/cm ² | Time min. | Yield % | Lignin % |
|--|-----------|---------|----------|
| 20 | 2 | 84.4 | 23.7 |
| | 4 | 82.6 | 25.7 |
| | 8 | 79.0 | 26.0 |
| 22 | 2 | 82.5 | 25.4 |
| | 4 | 80.8 | 27.3 |
| | 8 | 78.7 | 29.6 |
| 24 | 2 | 78.4 | 30.4 |
| | 4 | 75.8 | 31.7 |
| | 8 | 73.0 | 33.8 |

목재칩 300g(기건 중량)을 반응기에 충전하고, 20kg/cm², 22kg/cm² 및 24kg/cm²의 수증기 압력하에서 2, 4, 8 분 처리한 다음, 수율 및 리그닌함량을 측정하였다. 수율은 처리전후의 전건중량의 차이로부터, 그리고 리그닌함량은 Klason 법을 사용하여 정량하였으며, 그 결과는 Table 3-2 및 Table 3-3에 나타났다. 자기가수분해압력 및 처리시간이 증가함에 따라서 잔사의 수율이 감소하였으며, 리그닌함량은 증가하는 것으로 나타났다. 리그닌함량이 증가하는것은 헤미셀룰로오스가 가수분해되면서 이러한 붕괴산물이 리그닌과의 축합을 일으켜, 리그닌함량이 증가된 것으로 생각된다. 자기가수분해 압력 20kg/cm²에서는 2분 및 4분간 처리에서는 목재칩의 균일한 분쇄가 일어나지 않았으나, 22kg/cm² 이상의 수증기압력하에서는 매우 양호한 분쇄효과를 볼 수 있었다. 다만 일본잎갈나무는 22kg/cm², 2분처리로는 충분한 분쇄가 일어나지 않았다.

처리시료의 색깔은 매우 진한 갈색을 나타냈는바, 이는 리그닌의 고온고압상태에서 리그닌의 용융이 일어나면서 생성된 리그닌의 라디칼과 시스템중의 산소와의 반응에 의한 생성되는 QUINONE METHIDE 구조에 기인하는 것으로 생각된다. 최적 자기가수분해 조건은 수율 및 리그닌함량으로부터 판단할 때 일본잎갈나무재의 22kg/cm², 4분처리였으며, 신갈나무재는 22kg/cm², 2분처리였다.

다. 처리시료의 화학적 조성변화

처리재의 가수분해물중의 가용성리그닌은 분광광도법으로, 환원당함량은 DNSA (dinitrosalicylic acid)법 (44)으로, 유기산은 적정법(45)으로 측정하였다. 잔사중의 리그닌은 Klason법으로, xylose 함량은 Alditol-acetate 법으로 측정하였다.

Table 3-4 는 일본잎갈나무재의 경우, 자기가수분해 처리압력 22kg/cm²에서 5분 - 60분 처리하면서 경시적으로 조성분의 변화를 분석한 결과이다. 목재의 주성분인 셀룰로오스를 구성하고 있는 glucose 는 처리과정을 통해서 커다란 변화를 보이지 않고 있는데 대하여 리그닌 및 헤미셀룰로오스 fractions 은 상당한 차이를 보이는 것으로 나타났다. 즉 일본잎갈나무 헤미셀룰로오스의 주성분을 이루는

mannose 의 함량이 가수분해시간이 증가함에 따라 급격한 감소를 나타내며, 이와는 반대로 리그닌함량이 증가되는 현상을 보였다. 이러한 결과는 처리압력이 증가함에 따라 헤미셀룰로오스의 분해가 일어나 풀프랄이 생성되면서, 일부 분해생성물들은 리그닌과 축합을 일으켜 겔보기 리그닌 함량이 증가되는 것으로 나타났다.

Table 3-4. Chemical component of effluents and residues of autohydrolyzed larch wood (22kg/cm²)

| | Autohydrolysis time , min. | | | | | | |
|------------------------|----------------------------|------|------|------|-------|-------|------|
| | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 30 | 60 |
| Hydrolyzates, % | | | | | | | |
| Sol. lignin | - | 0.15 | 1.67 | 2.55 | 4.06 | 3.63 | 3.12 |
| Reducing sugars | - | 2.16 | 2.76 | 3.95 | 15.30 | 12.80 | 6.33 |
| Organic acids | - | 0.33 | 0.42 | 1.80 | 3.81 | 6.54 | 7.07 |
| pH | | 7.00 | 4.50 | 4.00 | 3.00 | 2.80 | 2.80 |
| Residues, % | | | | | | | |
| Klason lignin | 27.0 | 27.9 | 28.2 | 30.5 | 31.4 | 32.6 | 34.9 |
| Mannose | 23.5 | 18.5 | 15.7 | 10.7 | 5.5 | 4.3 | 1.3 |
| Glucose | 70.5 | 68.4 | 68.3 | 67.5 | 67.3 | 66.9 | 66.7 |

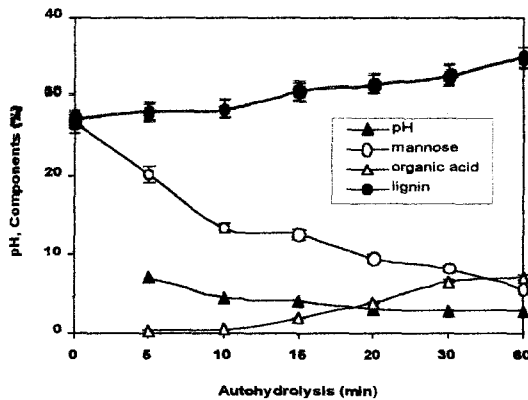


Fig. 3-1. pH and chemical components as a function of autohydrolysis time (larch wood).

Fig 3-1 은 자기가수분해과정에서 일어나는 pH 및 주요성분의 경시적 변화를 나타낸 것으로서, 가수분해물중에 함유되어 있는 가용성 리그닌함량이 소량이나마 증가되고 있으며, 유기산이 상당한 증가를 결과하면서 pH 가 중성으로부터 20분처리 로 3.0, 30분처리로 2.8까지 pH 가 낮아지는 것으로 나타났다. 그리고 헤미셀룰로 오스인 mannose 의 함량이 급격히 감소되면서 유기산이 증가되고, 그 결과로 pH 가 저하되고 있는 것으로 나타났다.

Table 3-5. Chemical component of effluents and residues of autohydrolyzed oak wood (22kg/cm²)

| | Autohydrolysis time , min. | | | | | | |
|-----------------|----------------------------|------|------|------|-------|-------|------|
| | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 30 | 60 |
| Hydrolyzates, % | | | | | | | |
| Sol. lignin | - | 0.03 | 1.31 | 1.75 | 4.10 | 3.87 | 3.33 |
| Reducing sugars | - | 1.20 | 1.75 | 1.88 | 13.80 | 11.60 | 5.14 |
| Organic acids | - | 0.29 | 0.40 | 0.89 | 3.11 | 5.54 | 6.07 |
| pH | | 6.80 | 5.00 | 4.70 | 3.50 | 3.00 | 3.00 |
| Residues, % | | | | | | | |
| Klason lignin | 22.4 | 25.6 | 25.9 | 26.4 | 26.4 | 27.2 | 28.9 |
| Xylose | 23.5 | 18.5 | 15.7 | 10.7 | 5.5 | 4.3 | 1.3 |
| Glucose | 68.5 | 66.4 | 65.3 | 65.5 | 64.9 | 64.5 | 64.7 |

Table 3-5 는 신갈나무재에 대하여 가수분해 압력 22kg/cm² 에서 반응시간에 따른 가수분해물 및 잔사의 성분함량을 분석한 결과이다. 자기가수분해 전과정에 걸쳐 수소 이온의 농도와 헤미셀룰로오스의 가수분해와는 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다. 즉 가수분해물의 수소 이온농도가 낮아지면서 반응의 초기에는 가용성 리그닌의 함량이 증가하다가 30 분이 지나면서 부터 다시 감소되기 시작하였다. 수소 이온의 농도는 시간 및 온도의 함수로서 나타나며, 초기의 10분만에 급격히 감소하였고, 그후 5분간 산도 5.0 를 유지하다가 15 분이 경과하면서 부터 다시 급격히 감소하였으며 반응시간 20분이 지나면서 부터 pH 3.5 로 level-off 하는 현상을 나타냈다. 이와같은 수소이온 농도의 변화과정은 자기가수분해 과정에서 일어나는 복잡한 반응에 의해 일어나는 것으로서 목재 구성성분 및 가수분해 산물의 경시적인 변화를 동반한다.

잔사 중 리그닌의 함량은 원료의 그것보다 더 많은것으로 나타났다. 이는 리그닌이 탄수화물의 붕괴산물과 반응하여 불용성의 혼합물을 생성시키기 때문인 것으로 생각된다. 활엽수 헤미셀룰로오스 주성분인 xylose 의 함량이 급격히 감소되는 것으로 나타났으며, 일본잎갈나무에서와 마찬가지로 glucose 함량은 큰 변화가 없었다. 그림에서 명백한 바와같이 유기산의 생성량은 침엽수재가 활엽수재보다 다소 높은 것으로 나타났으며, 이러한 결과는 Tanahashi 등 (46 - 49) 이 보고한 결과와도 일치하고 있다.

2. 전처리시료의 특성

가. 알칼리처리

Table 3-6. The effect of alkali treatment of autohydrolyzed woods on yields and lignins

| NaOH dosage % on wood | <i>Larix leptolepis</i> | | <i>Quercus mongolica</i> | |
|--------------------------|-------------------------|-----------|--------------------------|--------|
| | Yield, % | Lignin, % | Yield, % | Lignin |
| 1 | 61.5 | 26.4 | 56.8 | 18.5 |
| 4 | 56.8 | 25.1 | 54.3 | 14.7 |
| 10 | 50.3 | 24.3 | 50.1 | 14.3 |

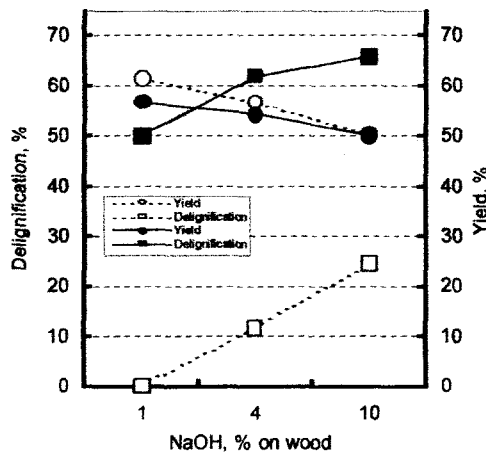


Fig. 3-2. The effect of alkali treatment on delignification of autohydrolyzed woods.

..... oak, — larch

자기가수분해 처리한 시료에 대한 탈리그닌을 위하여 알칼리처리한 결과를 Table 3-6에 나타냈다. Fig 3-2 에서 보는 바와같이 일본잎갈나무 및 신갈나무 모두 탈리그닌을 효과적으로 일으키지 못하고, 오히려 탄수화물의 peeling-off 반응에 의한 수율감소가 지배적으로 일어나고 있음을 알 수 있었다.

나. 아염소산 나트륨 처리

Table 3-7. The effect of sodium chlorite treatment of autohydrolyzed woods on yields and lignins

| NaClO ₂ dosage % on wood | <i>Larix leptolepis</i> | | <i>Quercus mongolica</i> | |
|--|-------------------------|-----------|--------------------------|--------|
| | Yield, % | Lignin, % | Yield, % | Lignin |
| 5 | 75.3 | 20.5 | 70.6 | 17.9 |
| 10 | 67.8 | 15.3 | 63.4 | 12.5 |
| 20 | 63.9 | 11.4 | 60.7 | 8.65 |
| 30 | 54.8 | 6.56 | 48.6 | 3.45 |

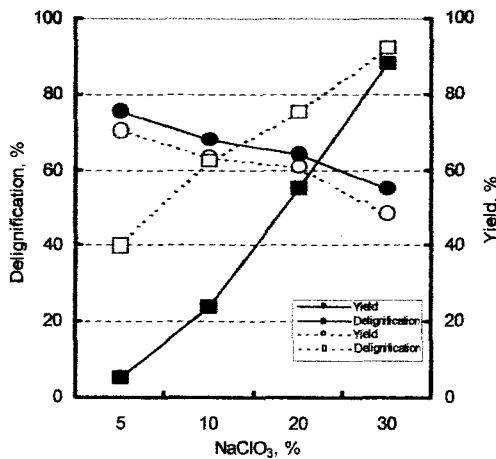


Fig. 3-3. The effect of sodium chlorite treatment on delignification of autohydrolyzed woods.
 oak, — larch

아염소산처리에 의한 탈리그닌효과는 알칼리처리보다 매우 선택적인 탈리그닌이

일어나는 것으로 나타났다. Table 3-7 및 Fig 3-3 에서 보는 바와같이 수율이 매우 높으며, 리그닌함량도 매우 낮은 처리효과를 얻을 수 있었다.

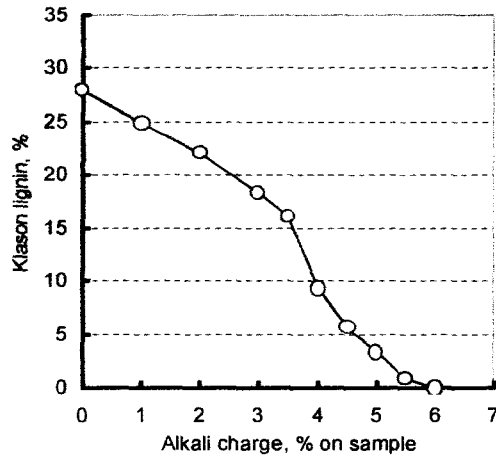


Fig. 3-4. Effect of alkali charge on oxygen-alkali delignification of autohydrolyzed.

다. 알칼리-산소, 알칼리 2단처리 효과

고반응성시료를 제조하기 위해서는 기질의 비표면적이 매우 높아야하며, 셀룰로오스가 가지는 경정성은 크게 기여하지 않는 것으로 보고되고 있다. 아울러 가능한 기질내의 리그닌을 제거하는 것이 고반응성기질의 관건이다. 왜냐하면 반응할 셀룰로오스는 리그닌으로 그 표면이 피복되어 있기 때문에 리그닌이 제로로 되는 시료를 만드는 것이 매우 중요하다.

Fig 3-4 는 산소알칼리처리시 리그닌제거에 미치는 알칼리첨가량의 효과를 나타낸 것이다. 알칼리첨가량 5.5%에서 0.2% 정도의 매우 낮은 기질을 얻을 수 있었으며, 알칼리 6% 정도에서 리그닌 제로기질을 얻을 수 있었다.

라. 전처리(Na_2SO_3 , NaHSO_3)시료의 산소-알칼리처리효과

아황산나트륨 및 아황산수소나트륨을 이용하여 전처리 시료를 자기 가수분해 하였을때 시료의 탈리그닌 특성이 매우 우수하였으므로 산소-알칼리 처리만을 적용

하였다. 산소-알칼리의 적용조건은 앞에서 실시한 자기가수분해 처리시료의 조건과 동일하게 적용한결과, 알칼리첨가량 5.5% 에서 탈리그닌함량이 매우 낮은 고순도의 셀룰로오스 시료를 얻을 수 있었다. 그 결과는 Fig 3-5(Na_2SO) 및 Fig 3-6(NaHSO_3)에 나타냈다.

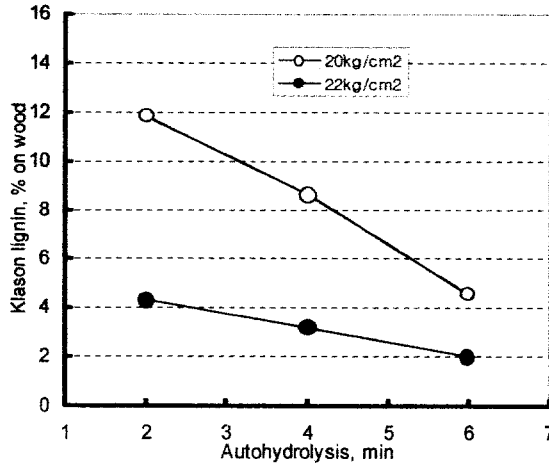


Fig. 3-5. The effect of autohydrolysis on delignification of sulfite pretreated wood.

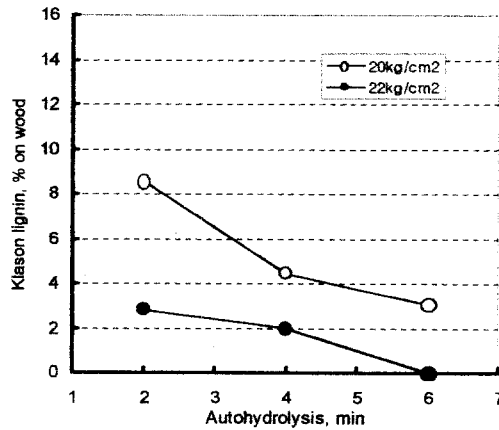


Fig. 3-6. The effect of autohydrolysis on delignification of bisulfite pretreated wood.

3. 고반응성 기질의 카르복시메틸화 처리

가. 리그닌함량에 따른 카르복시메틸화도

공시시료에 대하여 표준용매법을 적용, 55°C에서 소정시간동안 반응시켜 얻은 카

트복시메틸화물(이하 CM화물)을 얻었다. HRC 및 CAC 는 리그닌함량이 거의 없는 순수한 셀룰로오스였으며, 시판 RMP 는 리그닌함량이 26.8%로 매우 높았다. Fig 3-7에서 보는 바와 같이 리그닌함량이 낮은 시료의 CM 화가 용이하였고, 1 이상의 높은 치환도를 나타냈으며, 리그닌함량이 많은 RMP 는 0.85 정도의 낮은 치환도를 나타냈다.

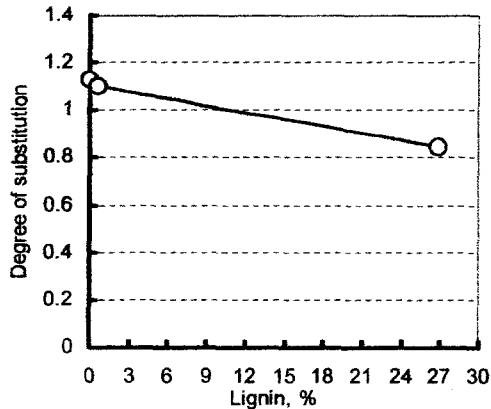


Fig. 3-7. The effect of lignin content on carboxymethylation.

나. 반응조건에 따른 카르복시메틸화도

CM화는 제조조건에 따라 상이한 치환도를 나타내는바, 본 실험에서는 반응시간 및 사용되는 알칼리의 농도에 따른 최적 반응조건을 검토하였다. Fig 3-8 은 반응시간에 따른 치환도의 변화를 나타낸것으로서 모든 시료에서 반응시간 3시간이 가장 높은 치환도를 나타냈다. 그리고 리그닌함량이 많으면 0.8 이상의 치환도를 올리기 불가능하였다.

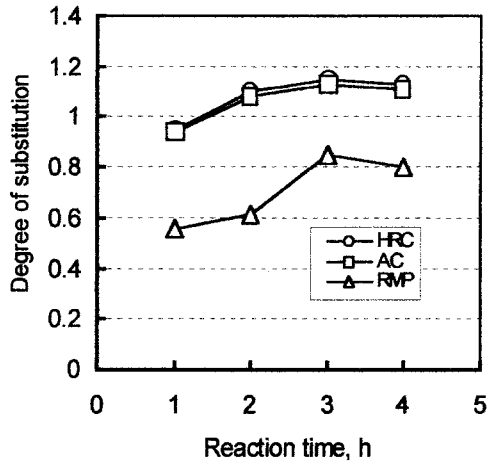


Fig. 3-8. The effect of reaction time on carboxymethylation.

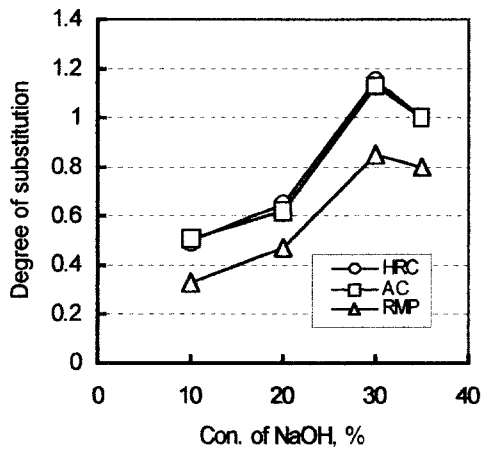


Fig. 3-9. The effect of NaOH concentration on carboxymethylation.

Fig 3-9 는 알칼리의 농도가 CM 화에 미치는 영향을 본것으로서 30%의 농도에 서 가장 높은 치환도를 달성할 수 있었고, 이 이상으로 알칼리농도가 높아도 오히려 치환도가 저하하는 결과를 얻었다.

다. 카르복시메틸화 시료의 정상

1) 물 불용부의 함량

Fig 3-10은 제조된 CM화물로부터 수용성부의 양을 측정한 결과로서 치환도가 높은 고반응성 및 알파셀룰로오스의 CM화물로부터는 리그닌함량이 높은 RMP에 비해 훨씬 높은 수용성부분을 얻을 수 있었다. 이러한 결과는 잔존하는 리그닌이 CM화를 방해하면서 CM화된 부분의 용출을 물리적으로 저해하기 때문인 것으로 사료된다.

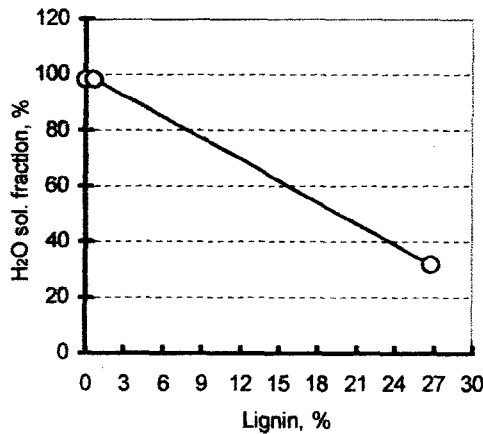


Fig. 3-10. The effect of lignin content on water-solubilization.

2) 내부표면적 및 보수도

CM화 재료의 물성을 측정한 결과, Table 3-8에서 보는바와 같이 비표면적은 목분과 RMP가 시료간 큰 차이가 없었으나, 보수도, 점도에 있어서는 상당한 차이가 나타났다. 보수도에 있어서는 비표면적이 높았던 목분이 다소 높았으나 팽윤도에 있어서는 비표면적이 높았던 목분보다도 CM화 RMP의 팽윤율이 높았다.

Table 3-8. Specific surface area and water retention value of CM products

| CM products | Specific surface area m ² /g | Water retention value % | Viscosity cp | Swelling ratio ml/g |
|-------------|--|----------------------------|-----------------|------------------------|
| Wood meal | 172 | 189.6 | 167 | 71.5 |
| HRC | 218 | 321 | 89 | 78 |
| CAC | 243 | 435 | 21 | 94 |
| RMP | 168 | 137 | 40 | 85 |

4. 고반응성기질의 효소적 당화특성

본 실험에서 제조한 카르복시메틸화처리시료로부터 제조된 고반응성기질(HRC)의 효소적 당화처리를 수행한 결과를 그림 3-11에 나타냈다. 이 고반응성시료(HRC)는 12시간 당화처리로 70%가 넘는 당화율을 나타냈으며, 24시간이 지나면서 90%이상의 당화율을 72시간처리로 99.5%의 높은 당화율을 기록하여 본 시료가 매우 우수한 반응성을 가진 기질로 평가할 수 있었다. 이에 대하여 시판되고 있는 알파셀룰로오스는 리그닌을 거의 포함하지 않고 있는 시료임에도 불구하고 24시간 당화처리를 하더라도 약 35%의 당화율을, 60시간의 당화처리로

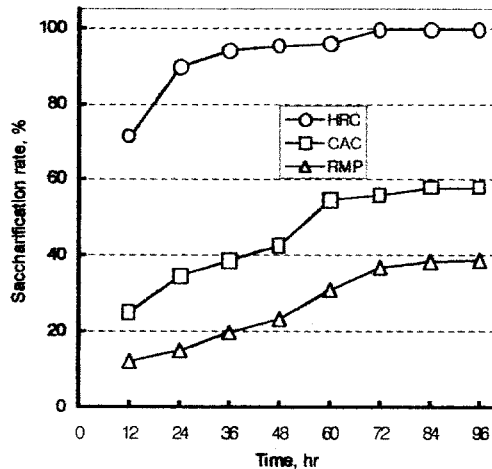


Fig. 3-11. Saccharification rate of high reactive cellulose (CM product) substrate.

겨우 55%의 당화율을 나타내는데 그쳤다. 한편 미처리 RMP의 경우에는 그 당화율이 매우 낮아서 24시간처리로 약 15%의 당화율을, 60시간처리로 31%의 당화율을, 72시간처리로 겨우 38%의 당화율을 나타내는데 그쳤다.

본 고반응성 기질을 이용한 효소의 활성측정결과, 본 실험에서 사용한 cellulase onozuka의 효소활성에 있어서 CMCase 가 $4.09 \mu\text{mG}/\text{mg}\cdot\text{min}$., Avicelase가 $14.0 \mu\text{m}$

G/mg.min.으로서 큰 활성의 변화가 없었다. 이러한 결과는 본 기질이 효소의 흡착이나 셀룰레이스 효소의 활성을 저하시키지 않았음을 알 수 있었다.

5. 카르복시메틸화 처리시료를 이용한 효소의 고정화

가. CRMP의 성상

RMP를 표준적인 용매법으로 55°C에서 3시간 반응시켜 조제한 CRMP 및 이를 물로 추출하여 가용부(CRMP-S), 그리고 불용분(CRMP-IS)의 리그닌함량을 측정 한 결과를 Table 3-9에 나타냈다. Lam 등(53)은 Klason 리그닌함량 26.4%, 산가용성 리그닌함량 0.2%의 RMP를 사용하여 Kalsom lignin 함량 25%, 산가용성 리그닌 함량 0.7%의 RMP-IS를 얻을 수 있었으며, 저자들의 결과와 잘 일치하고 있다.

Table 3-9. Lignin content of carboxymethylated RMP(CRMP) products

| Sample | Klason lignin, % | Acid soluble lignin, % |
|--------------|------------------|------------------------|
| RMP(control) | 27.5 | 0.35 |
| CRMP-IS | 25.6 | 1.4 |
| CRMP-S | - | 2.0 |

Carbodiimide 시약의 반응을 통한 고정화과정은 CRMP 시료가 가지고 있는 carboxyl기에 carbodiimide 시약인 1-ethyl-3-(3-dimethyl aminopropyl)-carbodiimide(EDC)를 사용하여 효소단백질이 가지는 amino기를 peptide결합시켜 효소를 CRMP에 고정화시키는 것이다. Fig 3-12는 CRMP-IS와 EDC, 그리고 Invertase 및 단백질분해효소인 Trypsin을 반응시켜 얻은 IR 스펙트럼이다. 그림에서 보는 바와 같이 원료로 사용한 CRMP-IS 가 가지고 있던 1600cm^{-1} 의 $-\text{COONa}$ 흡수대가 2시간 반응시킨결과, 이 흡수가 없어지고 $-\text{CONH}-$ 의 peptide 결합에 의한 1680cm^{-1} 및 $-\text{COOCH}_3$ methylester의 1735cm^{-1} 의 새로운 흡수대가 확인되었다. 그리고 이 반응을 경시적으로 살펴본결과 carbodiimide 가 peptide결합을 형성시키는 것은 반응후 불과 5분정도 경과되었을 때였으며, 매우 신속하게 일어나는 반응으로서 60분이면 반응이 모두 끝나는 것으로 확인되었다. 이러한 결과로부터 carbodiimide의

반응은 glycine methylester 과 같은 저분자의 아미노산과 반응시켰을때 비록 불균일계 반응이라 하더라도 실온에서 신속하게 일어남을 확인할 수 있었다.

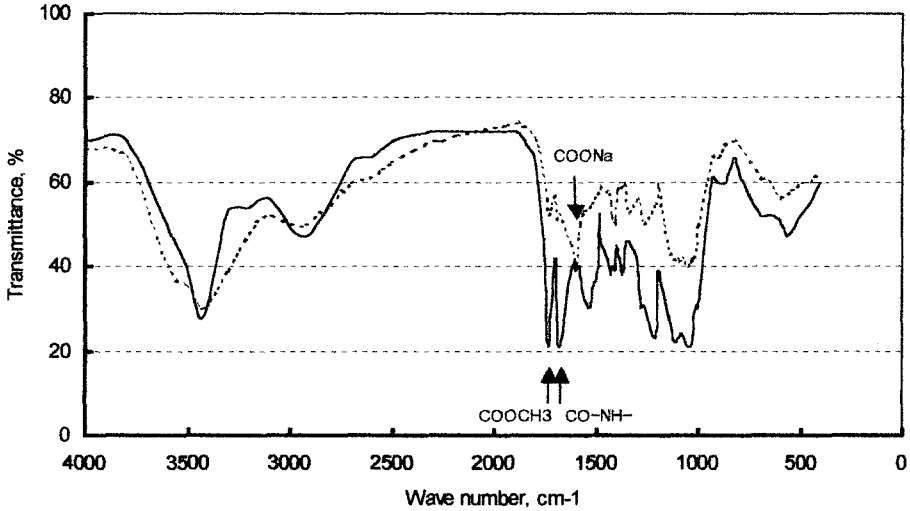


Fig. 3-12. Peptide formation between CRMP and glycine methyl ester.
 CRMP-IS; — CRMP-ISE

나. Invertase 의 고정화

1) 고정화 Invertase의 활성

Invertase는 sugar(saccharose)를 가수분해시켜 glucose 및 fructose를 생성시키는 효소로서 이의 활성을 측정하기 위하여 생성되는 환원당의 함량을 측정하는 방법을 사용하였다. 환원당 정량에는 여러 가지 방법이 있으나 가장 정확한 방법으로 alditol acetate 유도체를 제조하여 가스크로마토그래프로 분석하는 방법을 사용하였다. 여러가지 온도 및 pH조건에서 측정한 Invertase의 효소활성을 Table 3-10에 나타냈다. 온도는 32 - 40°C, pH는 4.5가 최적 조건이었으며, pH 4.0, pH 5.0에서는 32°C, 그리고 pH 5.5 온도 40°C에서도 비교적 높은 활성을 나타냈다.

Table 3-10. Activities of invertase under different reaction conditions

| Temperature ℃ | Activity kat/kg protein/ U/mg protein | | | |
|------------------|--|-----------|-----------|-----------|
| | pH 4.0 | pH 4.5 | pH 5.0 | pH 5.5 |
| 24 | 15.4/824 | 11.4/890 | 10.5/630 | 12.8/871 |
| 28 | 14.3/860 | 16.8/1021 | 14.3/855 | 15.5/910 |
| 32 | 20.2/1200 | 22.1/1332 | 22.0/1318 | 13.8/840 |
| 36 | 16.0/962 | 21.4/1288 | 16.5/994 | 18.8/1150 |
| 40 | 19.0/750 | 21.5/1137 | 16.1/831 | 20.5/1003 |

2) 고정화 invertase(CRMP-ISI)의 효소활성 측정

Table 3-11 은 고정화시킨 CRMP-ISI 의 활성을 나타낸것으로서 효소 4ml를 사용하여 고정화시킨 것이 가장 좋은 결과를 보여주었으며, 그러나 전체적으로 어떠한 조건에서도 효소의 활성이 매우 낮았다. 따라서 너무 효소활성이 낮아서 고정화시트를 만들더라도 제대로 고정화효소의 특징을 충분히 나타낼 수 없을것으로 판단하여 고정화시트를 제조하지 않았다.

Table 3-11. Activity of immobilized invertase on CRMP-IS

| pH | Enzyme activity (kat/kg matrix) (CRMP 1g, EDC 0.1g) | | |
|--------|--|-----------------------|-----------------------|
| | Enzyme 2ml | Enzyme 4ml | Enzyme 10ml |
| pH 4.5 | 3.06×10^{-4} | 9.65×10^{-5} | 2.12×10^{-4} |
| pH 5.5 | 2.15×10^{-4} | 5.50×10^{-5} | 2.40×10^{-4} |

다. 단백질분해효소(Trypsin)의 고정화

Trypsin은 arginine 또는 Lysine의 carboxyl기측의 peptide결합을 우선적으로 분해시키는 효소로서 소, 돼지의 췌장에 들어 있으며, 분자량은 23,000 - 24,000 이며, 최적 pH는 8 - 9 정도로 알려져 있다. 그리고 이 효소는 피혁의 제조, 비단의 처리등에 사용되고 있다. 단백질분해효소의 활성측정은 기질로서 casein을 사용하는 Caseinolysis (Casein 가수분해법)를 사용하였다. Casein은 고분자단백질로서 등전점부근의 pH에서는 물에 녹이기 어려우며, pH 2.0 - 3.5, pH 6.0 - 11.0 에서는 물

에 불용성이다. 따라서 0.2M 인산완충용액(pH 7.5)으로 casein을 희석시켜, 아미노산의 방향핵에서 유래되는 280nm에서의 흡수를 사용하여 검량선을 작성하였다. 1% casein(pH 7.5)에 단백질을 분해효소인 trypsin을 가하고 소정시간 반응시켜, 가수분해시킨 다음, 5% trichloroacetic acid 용액을 가하면 가수분해되지 않은 고분자의 casein분자 및 단백질로부터 유래되는 효소도 활성을 잃으면서 침전되므로 이들 침전을 원심분리시켜 제거할 수 있으며, 상등액을 280nm에서의 흡수로부터 trypsin의 활성을 측정할 수 있다. Fig 3-13 및 Fig 3-14는 이러한 방법으로 구한 trypsin의 검량선이다.

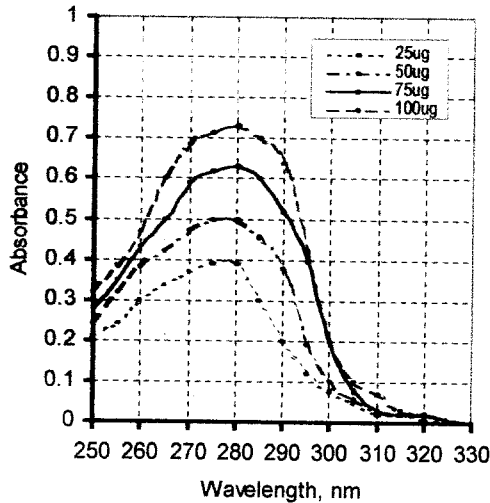


Fig. 3-13. UV spectra for calibration curve of Trypsin.

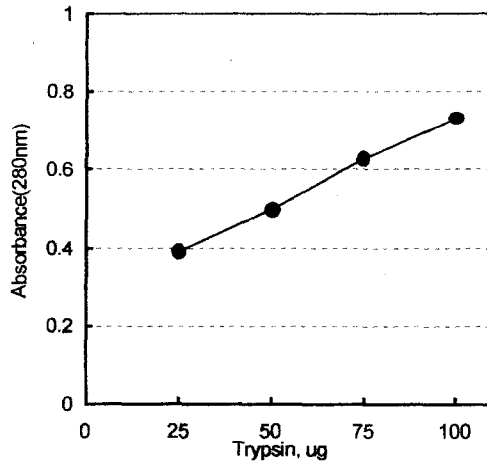


Fig. 3-14. Calibration of trypsin activity by caseinolysis.

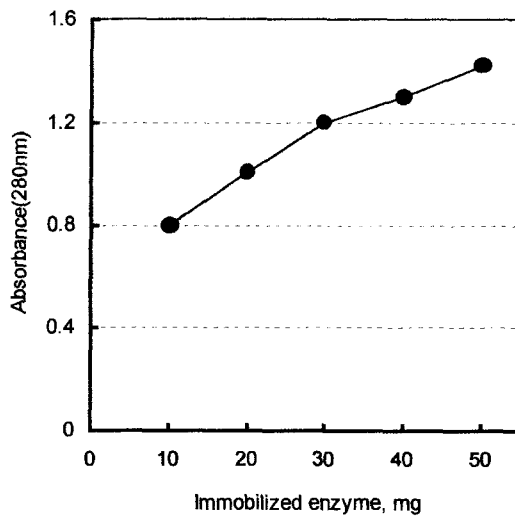


Fig. 3-15. Activity of immobilized trypsin (CRMP-IST) on CRMP-IS.

Fig 3-15는 고정화효소(CRMP-IST)의 총중량은 고정화전후의 중량 변화로부터 CRMP기질에 결합된 효소량을 구하고, 이로부터 고정화효소중의 조효소량을 환산 하였을때 x축의 10, 20, 30, 40, 50mg은 각각 1.2, 2.4, 3.6, 4.7 및 5.9mg이다. 따라서 고정화된 양이 많을수록 활성이 크게 증가하는 것으로 나타났다.

6. 고정화효소 시트제조

제조한 고정화효소의 사용 및 취급을 편리하게 하기 위한 방법으로서 CRMP-IS가 가지는 섬유형태를 살려서 고정화효소 시트를 조제하였다. 먼저 고정화효소시트를 제조하기 위하여 표백 침엽수 크라프트펄프 (Softwood Bleached Kraft Pulp, SwBKP)와 혼합초지하기 위하여 SwBKP를 PFI mill을 사용하여 1.8kg/cm, Clearance 0.2mm, 펄프농도 10% 조건에서 5600회전 고해처리하였다. 고해한 펄프와 단백질분해효소(Trypsin)를 고정화시킨 CRMP-IST를 5, 10, 20% 혼합하여, 현탁시켜 원통형 수초지기에서 초지하였으며, 20℃, 65%의 관계습도조건에서 조습후 인장강도 및 시트의 효소활성을 측정하였다.

고정화 trypsin을 펄프에 혼합하여 동일한 평량이 되도록 시트를 제조하였으나 제조된 시트의 무게는 Fig 3-16에서 보는 바와 같이 효소의 첨가량이 증가함에 따라 증가되는 것으로 나타났으며, 그림에서의 중량 증가값으로 보았을 때 고정화효소가 100% 시트에 잔류됨을 알 수 있었다.

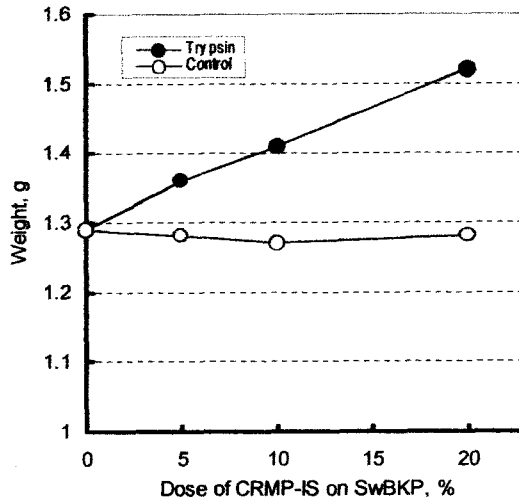


Fig. 3-16. Effect of dose of immobilized trypsin(CRMP-IST) on weight of handsheet.

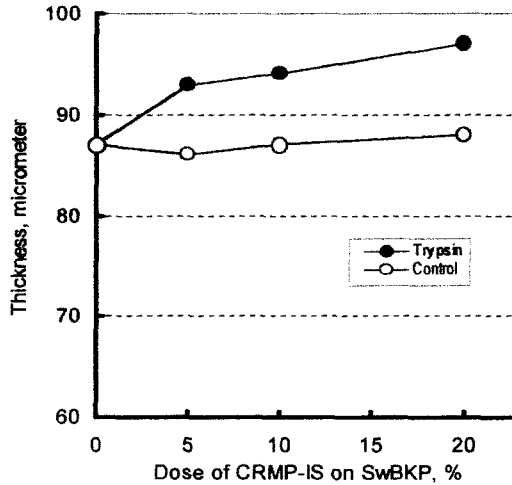


Fig. 3-17. Effect of dose of immobilized trypsin(CRMP-IST) on thickness of handsheet.

고정화효소를 첨가함에 따른 종이의 두께의 변화를 조사한 결과 Fig 3-17에 나타낸 바와 같이 대조구에 비하여 고정화효소를 첨가함으로써 시트의 두께가 다소 증가되는 것으로 나타났다. 그러나 두께의 증가율이 무게의 증가율 만큼은 크지 않았다.

Fig 3-18은 초지시 고정화효소를 첨가하였을 경우 밀도의 증가현상을 나타낸 것으로서, 전술한 바와 같이 종이두께의 증가율이 무게의 증가율만큼 크지 않기 때문에 첨가량이 많아짐에 따라 밀도가 직선적으로 증가하는 현상을 나타냈다. 이러한 사실은 고정화시키지 않은 CRMP가 펄프현탁액중에서 충분히 팽윤되면서 고정화시킨 시료에 비하여 훨씬 bulky한 상태로 펄프간에 결합이 일어나므로써 시트의 밀도가 낮아지는 것으로 생각된다.

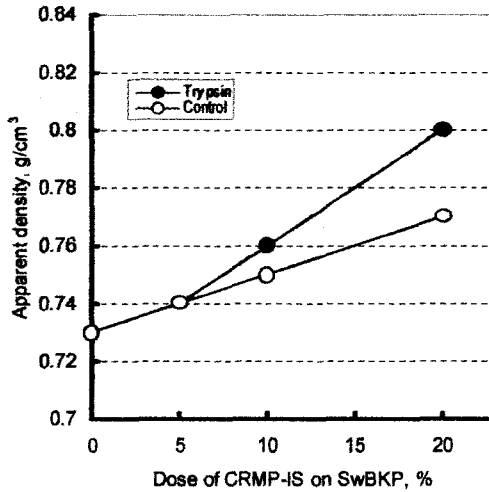


Fig. 3-18. Effect of dose of immobilized trypsin(CRMP-IST) on apparent density.

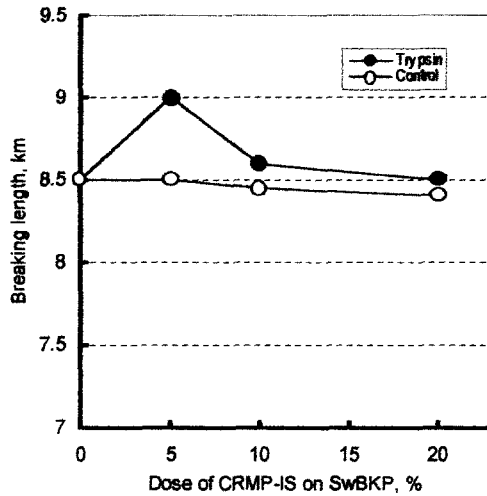


Fig. 3-19. Effect of dose of immobilized trypsin(CRMP-IST) on handsheet strength.

초지한 종이의 강도를 Fig 3-19에 나타냈는바, 고정화효소를 첨가한 경우에는 대조구에 비하여 강도가 높게 나타났으며, 첨가량이 증가할수록 열단장이 감소하는 것으로 나타났다. 그리고 5% 정도 첨가한 경우에는 대조구의 강도보다 상당히 높

은데 대하여, 10% 이상 첨가하면 시트의 강도차이가 줄어드는 결과를 보여주었다. 이러한 현상은 첨가량이 적은 경우 그 분포가 많지 않기 때문에 응력집중의 불균일로 인하여 일정장소에 응력이 집중되는 현상을 나타내서 강도의 차이가 크게 나타나는 것으로 생각된다. 반대로 첨가량이 많아지는 경우에는 충분히 팽윤된 원료들이 잘 분산되어 시트를 이룸으로서 시트의 전 면적에 응력의 집중이 일어나기 때문에 강도의 차이가 크게 나타나지 않는다. 그리고 대조구의 펄프를 충분히 해섬하여 시트를 제조한 경우 강도의 오차가 적어지면서 전체적인 강도는 증가됨을 확인할 수 있었다.

Fig 3-20은 사례상에 1매의 고정화시트를 놓고 카제인의 분해반응을 관찰한 결과로서 반응중 진탕을 하지 않았다. 그림에서 보는 바와 같이 흡광도의 값이 효소량의 첨가량이 증가하더라도 그다지 현저히 증가하지 않았는데, 이는 효소의 촉매작용이 시트의 표면에서만 일어난 결과로 생각된다.

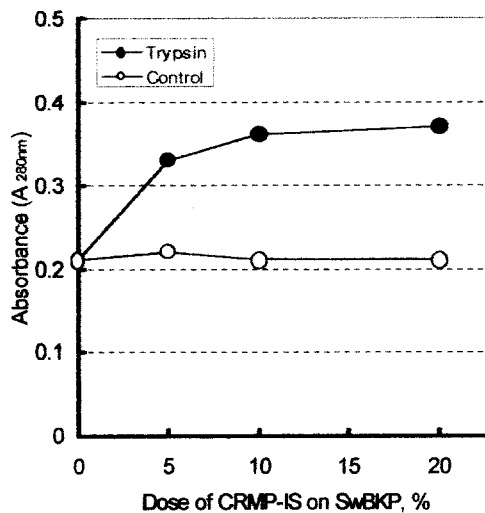


Fig. 3-20. Activity of immobilized trypsin (CRMP-IST) on handsheet by caseinolysis (sheet shape, without shaking).

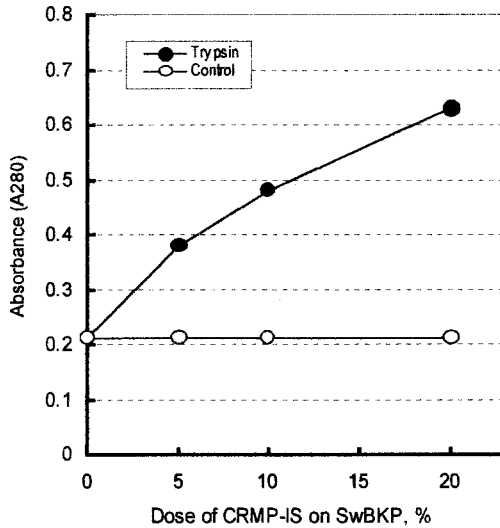


Fig. 3-21. Activity of immobilized trypsin (CRMP-IST) sheet by caseinolysis (teared-off sheet, with shaking).

Fig 3-21은 시트를 세단하고 진탕하면서 반응시킨 결과로서 고정화 효소의 첨가량이 증가할수록 흡광도의 변화가 매우 크게 나타났다. 이는 고정화시트를 세단하므로써 시트의 반응 표면적이 늘어났으며, 아울러 진탕효과가 첨가되면서 높은 효소의 활성을 나타내고 있다.

제 4 절 결 론

공시재의 일반 화학조성은 일본잎갈나무와 신갈나무간에 큰 차이가 있음을 알 수 있었다. 추출물함량은 일본잎갈나무가 신갈나무보다 상당량 많았다. 특히 냉.온수추출물함량은 2.5-3.5배 많았다. 이러한 추출물함량의 큰 차이는 일본잎갈나무에는 arabinogalactan 이 많이 함유되어 있기 때문인 것으로 사료된다. 리그닌함량은 신갈나무가 잎갈나무보다 5%정도 낮았으며, 그대신 홀로셀룰로오스 및 펜토산함량이 각각 3% 정도 높은 값으로 나타났다.

일본잎갈나무재의 경우, 자기가수분해 처리압력 22kg/cm^2 에서 5분 - 60분 처리하면서 경시적으로 조성분의 변화를 분석한 결과, 목재의 주성분인 셀룰로오스를 구성하고 있는 glucose 는 처리과정을 통해서 커다란 변화를 보이지 않고 있는데 대하여 리그닌 및 헤미셀룰로오스 fractions 은 상당한 차이를 보이는 것으로 나타났다. 즉 일본잎갈나무 헤미셀룰로오스의 주성분을 이루는 mannose 의 함량이 가수분해시간이 증가함에 따라 급격한 감소를 나타내며, 이와는 반대로 리그닌함량이 증가되는 현상을 보였다. 이러한 결과는 처리압력이 증가함에 따라 헤미셀룰로오스의 분해가 일어나 플프랄이 생성되면서, 일부 분해생성물들은 리그닌과 축합을 일으켜 겔보기 리그닌 함량이 증가되는 것으로 나타났다.

신갈나무재에 대하여 가수분해 압력 22kg/cm^2 에서 반응시간에 따른 가수분해물 및 잔사의 성분함량은 자기가수분해 전과정에 걸쳐 수소 이온의 농도와 헤미셀룰로오스의 가수분해와는 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다. 즉 가수분해물의 수소 이온농도가 낮아지면서 반응의 초기에는 가용성 리그닌의 함량이 증가하다가 30분이 지나면서 부터 다시 감소되기 시작하였다. 자기가수분해과정에서 일어나는 pH 및 주요성분의 경시적 변화를 나타낸 것으로서, 가수분해물중에 함유되어 있는 가용성 리그닌함량이 소량이나마 증가되고 있으며, 유기산이 상당한 증가를 결과하면서 pH 가 중성으로부터 20분처리로 3.0, 30분처리로 2.8까지 pH 가 낮아지는 것으로 나타났다. 그리고 헤미셀룰로오스인 mannose 의 함량이 급격히 감소되면서 유기산이 증가되고, 그 결과로 pH 가 저하되고 있는 것으로 나타났다. 잔사중 리그닌의 함량은 원료의 그것보다 더 많은것으로 나타났다. 이는 리그닌이 탄수화물의 붕괴산물과 반응하여 불용성의 혼합물을 생성시키기 때문인 것으로 생각된다. 활엽수 헤미셀룰로오스 주성분인 xylose 의 함량이 급격히 감소되는 것으로 나타났다으며, 일본잎갈나무에서와 마찬가지로 glucose 함량은 큰 변화가 없었다. 유기산의 생성량은 침엽수재가 활엽수재보다 다소 높은 것으로 나타났다.

알칼리-산소,알칼리 2단처리결과 산소알칼리처리시 알칼리첨가량 5.5%에서 0.2% 정도의 매우 낮은 기질을 얻을 수 있었으며, 알칼리 6% 정도에서 리그닌 제거기질

을 얻을 수 있었다. 카르복시메틸화물의 리그닌함량이 낮은 시료의 CM 화가 용이하였고, 1 이상의 높은 치환도를 나타냈으며, 리그닌함량이 많은 RMP 는 0.85 정도의 낮은 치환도를 나타냈다. 모든 시료에서 반응시간 3시간이 가장 높은 치환도를 나타냈다. 그리고 리그닌함량이 많으면 0.8 이상의 치환도를 올리기가 불가능하였다. 알칼리의 농도가 CM 화에 미치는 영향을 본 결과, 30%의 농도에서 가장 높은 치환도를 달성할 수 있었고, 이 이상으로 알칼리농도가 높아도 오히려 치환도가 저하하는 결과를 얻었다.

제조된 CM화물로부터 수용성부의 양을 측정된 결과로서 치환도가 높은 고반응성 및 알파셀룰로오스의 CM화물로부터는 리그닌함량이 높은 RMP 에 비해 훨씬 높은 수용성부분을 얻을 수 있었다. CM화 재료의 물성을 측정된 결과, 비표면적은 목분과 RMP가 시료간 큰 차이가 없었으나, 보수도, 점도에 있어서는 상당한 차이가 나타났다. 보수도에 있어서는 비표면적이 높았던 목분이 다소 높았으나 팽윤도에 있어서는 비표면적이 높았던 목분보다도 CM화 RMP의 팽윤율이 높았다.

CM화물로부터 제조한 고반응성시료(HRC)는 12시간 당화처리로 70%가 넘는 당화율을 나타냈으며, 24시간이 지나면서 90%이상의 당화율을, 72시간처리로 99.5%의 높은 당화율을 기록하여 본 시료가 매우 우수한 반응성을 가진 기질로 평가할 수 있었다. 아울러 cellulase onozuka의 효소활성에 있어서 CMCase 가 $4.09\mu\text{Mg}/\text{mg}\cdot\text{min.}$, Avicelase가 $14.0\mu\text{Mg}/\text{mg}\cdot\text{min.}$ 으로서 큰 활성의 변화가 없었다는 결과로부터 본 고반응성기질이 효소의 흡착이나 셀룰레이스효소의 활성을 저하시키지 않았음을 알 수 있었다.

CRMP 시료가 가지고 있는 carboxyl기에 carbodiimide 시약인 1-ethyl-3-(3-dimethyl aminopropyl)-carbodiimide(EDC)를 사용하여 효소단백질이 가지는 amino기를 peptide결합시켜 효소를 CRMP에 고정화시킨 결과, 원료로 사용한 CRMP-IS 의 1600cm^{-1} 의 $-\text{COONa}$ 흡수대가 없어지고 $-\text{CONH}-$ 의 peptide 결합에 의한 1680cm^{-1} 및 $-\text{COOCH}_3$ methylester의 1735cm^{-1} 의 새로운 흡수대가 확인되었다.

그리고 이 반응을 경시적으로 살펴본결과 carbodiimide 가 peptide결합을 형성시키는 것은 반응후 불과 5분정도 경과되었을 때였으며, 매우 신속하게 일어나는 반응으로서 60분이면 반응이 모두 끝나는 것으로 확인되었다.

리파이나기계펄프(Refiner mechanical pulp, RMP)를 카르복시메틸화하여 물로 추출함으로써 카르복시메틸화 RMP 불용분 (CRMP-IS)을 70%의 수율로 얻었다. 이 물불용분은 고도로 카르복시메틸화(Carboxymethylated, CM화)된 다당류분자로 이루어지는데 펄프중에 잔존하는 리그닌분자가 물리적,화학적으로 작용하여 고도로 치환도를 가지면서 친수성화된 재료이면서도 물에 불용인 상태로 섬유 형태를 유지하였다. 그리고 액체의 흡수성이 우수하였으며, 이들 CM기에 효소류를 peptide 결합시킴으로서 매우 우수한 chelate 재료를 조제할 수 있었다.

고정화효소를 첨가한 경우 대조구에 비하여 강도가 높게 나타났으며, 첨가량이 증가할수록 열단장이 강소하였다. 5% 정도 첨가한 경우에는 대조구의 강도보다 상당히 높은데 대하여, 10% 이상 첨가하면 시트의 강도차이가 줄어드는 결과를 보여주었다. 반대로 첨가량이 많아지는 경우에는 충분히 팽윤된 원료들이 잘 분산되어 시트를 이룸으로서 시트의 전 면적에 응력의 집중이 일어나기 때문에 강도의 차이가 크게 나타나지 않는다.

본 연구에서는 이러한 방법을 이용하여 카르복시메틸화기에 invertase 및 trypsin 효소를 peptide 결합시켜 고정화효소를 제조하였으며, 충분히 높은 효소활성을 가지고 있었다. 이 재료가 가지는 섬유형태를 갖춘 물불용분의 특성을 살려 침엽수펄프와 혼합초지함으로서 취급이 매우 편리한 Trypsin 를 고정화시킨 고정화효소시트를 제조할 수 있었다. 이 효소고정화시트는 크라프트만으로 초지한 종이의 강도와 비교하여 강도의 저하가 크지 않았으며, 반응시 다시 세단하고 진탕하므로써 충분히 높은 활성을 나타내게 할 수 있었다.

제 5 절 참고 문헌

- 1) Millett, M.A., A.J. Baker & L.D. Satter, *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 5 : 193-197 (1975)
- 2) Pew, J.C., Properties of powdered wood and isolation of lignin by cellulolytic enzymes. *Tappi* 40:553(1957)
- 3) Pew, J.C. & P. Weyna, Fine grinding, enzyme digestion and the lignin-cellulose bond in wood. *Tappi* 45:247(1962)
- 4) Muraki, E., F. Yaku & T. Koshizima, Enzymatic degradation of finely divided wood meal (II). *Mokuzai gakkaiishi* 28:122-128 (1982)
- 5) -----, Enzymatic degradation of finely divided wood meal (III). *ibid.* 30(11):936-941(1984)
- 6) -----, Enzymatic degradation of finely divided wood meal (I). *Cellul. Chem. Technol.* 14:859-868(1980)
- 7) Shimizu, K., K. Sudo & M. Ishihara, Enzymatic susceptibility of autohydrolyzed woods. *Mokuzai gakkaiishi* 29:428-437(1983)
- 8) Lora, J.H. & M. Wayman, Delignification of hardwoods by autohydrolysis and extraction. *Tappi* 61(6):47-50(1978)
- 9) Chua, M.G.S. & M. Wayman, Characterization of autohydrolysis of aspen lignins. *Can. J. Chem.* 57:2603-2608(1979)
- 10) Kaneko, H. et al., Delignification of lignin with ozone. *Mokuzai gakkaiishi* 11(11):752-758(1980)
- 12) -----, Reactions of biphenyl and α -carbinol type model compounds with ozone. *ibid.* 27(9):678-683(1981)
- 13) Singh, R.P., Ozone replaces chlorine in the 1st bleaching stage. *Tappi* 65(2):45-52(1982)
- 14) April, G.C., R. Bharoocha, J. Sheng and S. Hansen, Prehydrolysis achieves higher organosolv delignification. *Tappi* 65(2):41-44(1982)
- 15) Kleinert, T.N., Organosolv pulping with aqueous alcohol. *Tappi*

- 57(8):99-103(1974)
- 16) -----, Ethanol-water delignification of wood rate constant and activation energy. *Tappi* 58(8):170-173(1975)
 - 17) Nakano, J., C. Takatsuka & H. Daima, Studies on the alkali-methanol cooking *Japan Tappi* 30:650-655(1976)
 - 18) Dehaas, G.G. & C.J. Lang, Delignification with ketones and ammonia. *Tappi* 57(5):127-130(1974)
 - 19) Kleinert, T.N., U.S. Patent 3,585,104 (1971)
 - 20) Chua, M.G.S. & M. Wayman, *Can. J. Chem.*, 57:1141, 2599, 2603(1979)
 - 21) Cho, N.S., Autohydrolysis and enzymatic saccharification (I). *Korea Tappi* 21(3):24-34(1989)
 - 22) Tanahashi, M. & T. Higuchi, Characterization of explosion wood (I). *Wood Research* 69:36-51(1983)
 - 23) 조남석, 이종윤, 폭쇄처리가 효소적 가수분해에 미치는 영향. *임산에너지학회지* 9(1):1(1989)
 - 24) Suguri, N. & T. Kondo, Hydrotropic cooking (I). *Japan Tappi* 25:18(1971)
 - 25) Yamada, Y. & T. Kondo, Hydrotropic cooking (II). *Japan Tappi* 25:606(1971)
 - 26) Beardsley, D.W., Nutritive value of forage as affected by physical form, *J. Anim. Sci.*, 23:239(1964)
 - 27) Bender, F., D.P. Heaney, & A. Bowden, Potential Of steamed wood as a feed for ruminants, *For. Prod. J.* 20:36(1970)
 - 28) Kim, B.H. *Korean Appl. Microbial. Bioeng.* 6:197-203(1978)
 - 29) Reese, E.T. & M. Mandels, *Biotechnol. Bioeng.* 22:323-335(1980)
 - 30) Ferchak, J.D., D. Haegerdal, E.K. Pye, *Biotechnol. Bioeng.* 22:1527-1542(1980)
 - 31) Freeman, C. & L. Pyle, Methane generation by anaerobic fermentation, *Intermediate Technol. Publ. Co., London* (1977)
 - 32) Kim, S.K., S.I. Hong & T.J. Kang, Liquid crystalline properties of phenylacetoxyl- and trimethylsilylcellulose, "Cellulose, Structural and Functional Aspect, Ellis Horwood Ltd., pp.361-366(1989)

- 33) Okamura, K., Chemistry of Organic Resources, Tokyo Kagakudojin (1981)
- 34) Ohara, H., Chemical Reaction of High Polymer, I < Tokyo Kagakudojin(1972)
- 35) Haines A.H., Relative reactivity of OH groups in carbohydrates, Adv. Carbohydr. Chem. Bioeng. 33:101-109(1970)
- 36) Bikales, N.M., Ethers from alpha, beta - unsaturated components, Cellulose & Cellulose Derivatives, 811-833, Wiley Intersci. N.Y.,(1971)
- 37) Tesoro, G.C. & J.J. Willard, Crosslinked cellulose. In : Cellulose & Cellulose Derivatives(Bikales, N.M. & L. Segal Eds.), Wiley Intersci.,N.Y., 835-875(1971)
- 38) Balsler, K. & M. Iseringhausen, Celluloseather. In: Ullmann Encyklopadie der technischen Chemie, 4th Ed., vol. 9, Verlag Chemie, Weinheim, 192-212(1975)
- 39) Buytenhuys, F.A. & R. Bonn, Distribution of substituents in C M C, Papier 31 : 525-527(1977)
- 40) Tesoro, G.C. & J.J. Willard, Crosslinked cellulose. In : Cellulose & Cellulose Derivatives(Bikales, N.M. & L. Segal Eds.), Wiley Intersci.,N.Y., 835-875(1971)
- 41) Balsler, K. & M. Iseringhausen, Celluloseather. In: Ullmann Encyklopadie der technischen Chemie, 4th Ed., vol. 9, Verlag Chemie, Weinheim, 192-212(1975)
- 42) Buytenhuys, F.A. & R. Bonn, Distribution of substituents in C M C, Papier 31 : 525-527(1977)
- 43) Somogyi, M., J. biol. Chem. 195:19(1952)
- 44) Miller, G.L., Anal. chem. 31(3):426-428 (1959)
- 45) Andrew, E.K., Nascent acid prehydrolysis. North Carolina State University, Ph.D. Thesis (1980)
- 46) Tanahashi, M. & T. Higuchi, Wood Research 69:36(1983)
- 47) Tanahashi, M., Biomass & Biotechnol. 4:1-9(1983)
- 48) Tanahashi, M. & T. Higuchi, Japan Tappi 39(1):118-127(1985)
- 49) Tanahashi, M. & T. Higuchi, Wood Research 75:1-12(1988)

- 50) Fujimoto,R., Wakasaki, W., M. Hosono & W. Tsuji, Carboxymethylation of cotton fabrics by one step method, Sen-I gakkaiishi 30(5,6):137-143(1974)
- 51) Alince, B., Interfiber bonding by partial carboxymethylation of pulp, Svensk Papperstidn. 8:259-262(1976)
- 52) Green, J.W., Carboxymethyl Cellulose. In : Methods in Carbohydrate Chemistry, Vol. III, Academic Press, N.Y., 322-326(1963)
- 53) Bach Tuyet, L.T., K. Iiyama, J. Nakano, Mokuzaigakkaishi 31(9):752-760(1985)

제 5 장 폐목재류의 재활용에 따른 경제성 분석

제 1 절 폐목재의 발생 및 처리현황

우리나라에서 발생하는 총 폐목재 발생량은 1997년도 현재 11,011천 m³으로 추정되고 있는데, 이는 우리나라의 총 목재 사용량의 40%에 달하는 규모이다. 이러한 폐목재의 발생원에 따라 크게 4가지로 구분할 수 있다. 첫째로, 임지에서 이루어지는 산림작업 후에 반출되지 않고 산림작업 지역 안에 방치되는 임지 폐잔재가 있다. 둘째로는 목재공장에서 제재, 합판, 칩, 보드류를 생산할 때 발생하는 1차 가공 폐목재와 가구, 악기, 등을 생산할 때 발생하는 2차 가공 폐목재가 있다. 셋째, 건물의 신축이나 해체시에 폐기되는 목재와 토목공사시에 폐기되는 목재인 건설 폐목재를 들 수 있다. 마지막으로, 사업장에서 발생하는 사업장 폐기물 이외의 폐기물 중에서 목재류에 해당하는 것인 생활 폐목재가 있다. 임업연구원이 추정한 폐목재의 발생원별 발생량과 재활용실적은 Table 4-1과 같다.

Table 4-1. Quantity of waste-wood disposal and recycling by source of occurrence
(unit : thousand m³, %)

| Source of Occurrence | Recycling | Disposal | | Total |
|----------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | | Incineration | Reclamation | |
| Forestry | 551 (60.5) | 0 (0) | 360 (39.5) | 911 (100) |
| Industrial | 3,533 (100) | 0 (0) | 0 (0) | 3,533 (100) |
| Construction | 250 (4.3) | 3,405 (59.2) | 2,097 (36.5) | 5,752 (100) |
| Living | 23 (12.1) | 19 (10.0) | 148 (77.9) | 190 (100) |
| Logistic | 421 (67.4) | 204 (32.6) | 0 (0) | 624 (100) |
| Total | 4,778 (43.4) | 3,628 (32.9) | 2,605 (23.7) | 11,011 (100) |

Source : Korea Forest Research Institute, The Collecting System for Enhancement of Wastewood Recycling, 2000.3

Table 4-1 에서 알 수 있는 것은 배출된 폐목재중 43.4%만이 재생보드, 톱밥, 기타 상품의 원료로 이용되거나, 재이용을 통해 재활용되고 있고, 폐기되는 폐목재가 전체의 56.6%를 차지하고 있는 바 이를 재활용하는 방안이 강구될 필요가 있다. 특히 건설 폐목재와 생활 폐목재의 의 경우 재활용율이 각각 전체 폐기량의 4.3%, 12.1%에 불과한 것으로 나타나 이러한 폐목재의 활용을 위한 방안의 강구가 절대적으로 필요하다고 보겠다.

제 2 절 목탄과 목초액의 생산실태

목탄은 목질을 원료로 탄화시킨 것으로서 탄화방법에 따라 임목탄, 톱밥 숯, 폐목탄 성형목탄으로 구분 할 수 있다. 임목탄은 섭씨 600도에서 구운 후 가마에서 제탄한 흑탄과 섭씨 1000도에서 구워 탄화로 밖에서 소화시킨 백탄으로 나눌 수 있는데, 재래식(가마식) 탄화로에서 생산되고 있다. 톱밥 숯은 원목을 칩이나 톱밥 등을 원료로 하여 제탄한 것을 말하며, 폐목탄은 폐잔재나 제재폐지를 이용하여 제탄한 것을 말한다. 한편 성형목탄은 목질재를 성형하여 탄화한 것으로 국내의 인건비 상승등에 따른 제조원가의 상승으로 인해 주로 중국, 인도네시아, 말레이시아 등지에서 생산된 것이 수입되어 사용되고 있다. 국내에서 목탄과 목초액을 생산하는 업체들은 대부분 한국탄화물협회의 회원사들이고 그 외에 영세업체들이 생산을 하고 있으나 그 생산량은 미미한 정도이다. 한국 탄화물협회의 회원사들의 목탄, 목초액의 생산실적과 계획은 Table 4-2와 같다.

Table 4-2. Production of Charcoal and Wood Vinegar in Korea

(Unit : M/T)

| Company | Equipment | Year 1998(Actual) | | | Year 2000(Planned) | | | Input Required | |
|----------|-----------|-------------------|---------|-------|--------------------|---------|-------|----------------|--------|
| | | Char. | A.Char. | W.V. | Char. | A.Char. | W.V. | Log | Chip |
| 수촌임산 | M | 143 | - | 59 | 800 | - | 294 | | 4,200 |
| 거여산업 | " | 184 | - | 396 | 800 | - | 1,350 | - | 4,500 |
| 동양목초 | " | 150 | - | 300 | 200 | - | 350 | - | 1,500 |
| 대승 | " | - | 400 | 276 | - | 210 | 1,200 | - | 3,000 |
| 임산물유통센터 | " | - | - | - | 1,000 | - | 1,000 | - | 5,000 |
| 청정환경 | " | - | - | - | - | 200 | 250 | - | 1,000 |
| 강촌임산 | " | - | - | - | 150 | - | 500 | - | 1,500 |
| 강원목초 | " | - | - | - | - | 120 | 480 | - | 1,200 |
| 태백목탄 | T | 60 | - | 40 | 100 | - | 240 | 500 | - |
| 금강산식물연구원 | " | 120 | - | 170 | 400 | 120 | 300 | 3,000 | - |
| 한국목초 | " | 200 | - | 150 | 300 | - | 200 | 1,500 | - |
| 진영상사 | " | - | - | - | 100 | - | 100 | 500 | - |
| 태양연료 | " | - | 1,000 | 150 | - | 1,000 | 50 | 1,000 | - |
| 아산임산 | " | - | - | - | 200 | - | - | 1,200 | - |
| 안국농림자원 | " | - | 200 | 150 | - | 300 | 200 | 1,500 | - |
| 우리숯농법 | " | - | 5- | 100 | 200 | 200 | 300 | 2,000 | - |
| 제일참숯 | " | 400 | - | 180 | 1,000 | - | 300 | 2,000 | - |
| 엽돈제참숯 | " | 140 | - | 48 | 140 | - | 48 | 560 | - |
| 칠봉참숯 | " | 200 | - | 300 | 250 | - | 192 | 2,400 | - |
| 월상참숯 | " | 120 | - | 120 | 280 | - | 200 | 3,000 | - |
| 산림참숯 | " | - | - | - | 156 | - | 115 | 2,160 | - |
| 백곡목탄 | " | 108 | - | 45 | 108 | - | 48 | 840 | - |
| 안성목재 | " | 64 | - | 28 | 64 | - | 28 | 504 | - |
| 숯제조마을 | " | 320 | - | 100 | 320 | - | 100 | 2,400 | - |
| 총계 | | 2,219 | 1,600 | 2,462 | 6,668 | 2,150 | 7,845 | 34,504 | 21,900 |

Note. In equipment column, M and T denote automated machine and traditional system respectively. Char. A.Char. W.V. denote Charcoal, Activated Charcoal, and Wood Vinegar respectively.

Source : Association of Carbide Products of Korea, 1999

한편 목탄제품의 수출입동향을 살펴보면 Table 4-3과 Fig. 4-1과 같다. 하수처리장 등에서 사용되는 활성탄과 음식점에서 열원으로 사용되는 성형목탄의 경우에는 수입이 꾸준히 증가하는 경향을 보이고 있으나, 기타 목탄의 수입은 점차 감소되는 경향을 보이고 있다. 결국 목탄의 수입단가가 우리나라의 국내가격에 비해 현저히 낮기 때문에 목탄에 대한 수요의 대부분을 수입에 의존하고 있는 실정이다.

Table 4-3. Import of Charcoal

(Unit : M/T)

| Type | 1990 | 1991 | 1992 | 1993 | 1994 | 1995 | 1996 | 1997 | 1998 | 1999 | 2000 |
|------------|-------|-------|-------|--------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| A.Ch ar. | 5,835 | 8,130 | 7,436 | 9,776 | 11,516 | 12,587 | 12,230 | 18,583 | 9,780 | 19,912 | 18,860 |
| Form ed C. | - | - | - | 21,365 | 74,398 | 28,731 | 31,822 | 45,275 | 36,828 | 49,760 | 43,048 |
| Other | - | - | - | 15,033 | 22,350 | 30,925 | 27,399 | 30,426 | 11,605 | 20,549 | 19,836 |
| Total | 5,835 | 8,130 | 7,436 | 46,174 | 108,264 | 72,243 | 71,451 | 94,284 | 58,213 | 90,221 | 81,744 |

Source : National Tax Services, Annual Report of Import and Export, several issues

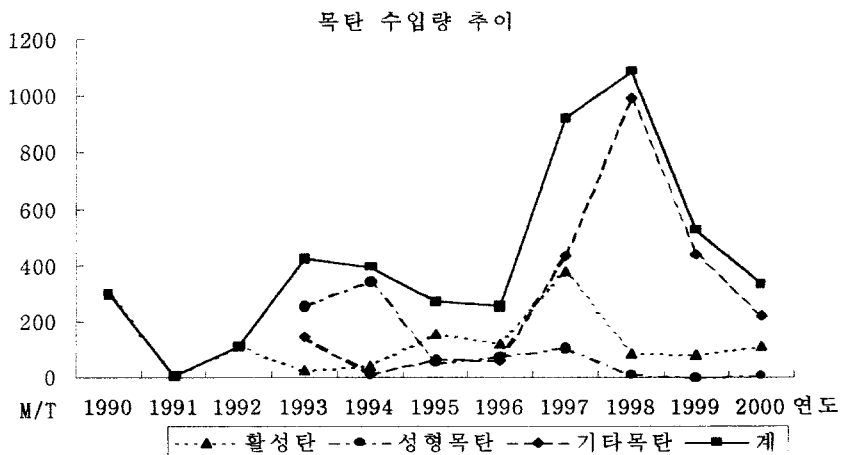


Fig. 4-1. Trend of Charcoal Import in Korea.

한편 목탄의 수출은 일본과 미국으로 소량이 수출되고 있을 뿐인데 수출량의 추이는 Table 4-4와 같다.

Table 4-4. Export of Charcoal Products

(Unit : M/T)

| Type | 1990 | 1991 | 1992 | 1993 | 1994 | 1995 | 1996 | 1997 | 1998 | 1999 | 2000 |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|------|
| A.Ch ar. | 299 | 5 | 112 | 23 | 40 | 152 | 118 | 377 | 83 | 82 | 108 |
| Form ed C. | - | - | - | 256 | 343 | 49 | 74 | 107 | 11 | 0.5 | 5 |
| Other | - | - | - | 142 | 9 | 66 | 60 | 435 | 993 | 440 | 220 |
| Total | 299 | 5 | 112 | 421 | 392 | 267 | 252 | 919 | 1,087 | 522.5 | 333 |

Source : National Tax Services, Annual Report of Import and Export, several issues

우리나라에서 수입하는 목탄을 생산국가별로 보면 약 94%가 인도네시아, 중국, 말레이시아에서 생산된 것들이 수입되고 있다. 1999년도의 국가별 목탄의 수출입 현황은 Table 4-5와 같다.

Table 4-5. Import and Export by Country

(Year 1999)

| 국 가 | Import | | Export | |
|------------|---------------|------------|---------------|------------|
| | Quantity(M/T) | Value(천\$) | Quantity(M/T) | Value(천\$) |
| Indonesia | 37,737 | 11,984 | - | - |
| China | 16,690 | 5,280 | - | - |
| Malaysia | 11,475 | 3,044 | - | - |
| Thailand | 2,445 | 317 | - | - |
| Philippine | 1,423 | 719 | - | - |
| Other | 539 | 221 | 920 | 227 |
| Total | 70,309 | 21,565 | 920 | 227 |

Note : Export countries are Japan and the U.S.A. and quantities of exports are 909ton(189 thousand U.S. dollar)and 11ton(38 thousand U.S. dollar), respectively

Source : National Tax Services, Annual Report of Import and Export, several issues

목초액의 경우는 목탄과 달리 해외에서 수입하는 양이 많지 않은데, 이는 그동안 국내에서 목초액의 수요가 크지 않아 국내의 생산량으로 대부분의 수요를 충족할 수 있었기 때문이다. 우리나라의 목초액 수입량 추이는 다음 Table 4-6과 Fig. 4-2와 같다.

Table 4-6 Import of Wood Vinegar

| | 1990 | 1991 | 1992 | 1993 | 1994 | 1995 | 1996 | 1997 | 1998 | 1999 | 2000* |
|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|---------|
| Quantity (M/T) | 82 | 100 | 178 | 98 | 150 | 229 | 217 | 204 | 131 | 163 | 72(55) |
| Value(Thous and \$) | 228 | 474 | 776 | 648 | 818 | 470 | 666 | 487 | 436 | 481 | 55(365) |

* 1999년도까지는 목초액이 목 타르, 목타르유, 목크레오소오트이함께 집계되어 별도로 구분할 수 없었으나, 2000년도부터 목초액이 별도의 품목으로 계산됨.

()안의 숫자는 목초액 이외의 목 타르, 목타르유, 목크레오소오트에 포함되는 제품의 양임.

자료 : 국세청, 무역통계연보, 각 년도

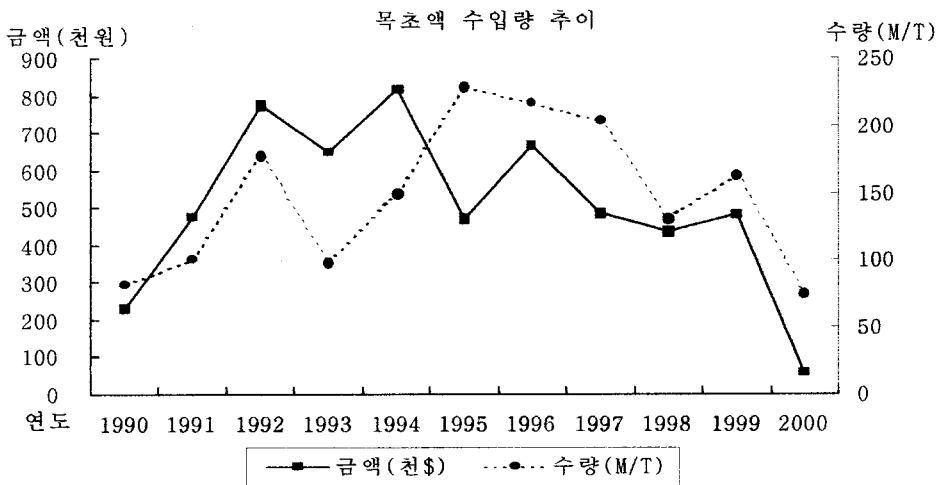


Fig. 4-2. Trend of Import of Wood Vinegar.

그러나 목초액의 활용용도가 다양화되어 농업 및 축산에의 응용이 증가되고 있어 그 수요가 증가될 것으로 전망된다. 특히 최근에 바이오키키(주) 같은 기업에서 목초액을 식용화하는데 성공하여 음용수 등에 이용되고 있다.1) 앞으로 목초액의 식

품으로의 사용과 의약품 원료로의 사용에 대한 기술개발이 더 진전될 경우 목초액에 대한 수요에 큰 변화가 있을 것으로 기대되어 앞으로 국내생산을 증대시킬 필요가 있다. 목초액이 사용될 수 있는 분야는 다음 Table 4-7과 같다.

Table 4-7. Possible Usage of Wood Vinegar

| Application | Content of Application |
|-------------|--|
| Food | 건강보조식품, 특수영양식품, 다이어트식품, 스포츠음료 등 |
| Medical | 중양치료제, 당뇨병예방 및 치료, 간 질환예방 및 치료제 등 |
| Agriculture | 토양개량, 연작피해예방, 농약사용감소, 농약 및 중금속의 해독, 제초제 등 |
| Livestock | 질병예방, 소화흡수율 향상, 축사 살균소독, 목질의 개선, 폐사율 감소, 등 |

결과적으로 볼 때, 목탄과 목초액에 대한 수요는 앞으로도 지속적으로 증가될 것으로 보이나 목탄의 경우는 국내에서의 생산비용이 높기 때문에 해외로부터의 수입이 계속될 것으로 예상된다. 수입을 통해 수요를 충족하는 것이 생산비 차원에서는 효율성을 갖고 있으나 국내의 폐목재의 처리비용을 감안하면 수입을 국내의 생산으로 대체하는 노력이 필요하다고 하겠다. 한편 목초액의 경우는 현재의 국내수요가 그리 많지 않기 때문에 수입에 의존하는 정도가 적으나 앞으로 수요가 증대될 경우에 대비한 생산능력의 확충과 효율적 생산방법의 개발에 대한 노력이 필요하다고 보겠다.

제 3 절 소형 목탄제조기 사용에 따른 경제성분석 예시

본 연구팀은 일본의 伊勢공업소의 목탄제조장치를 이용하여 수율을 측정하였는데 동사가 생산하는 제품의 사양은 다음 Table 4-8과 같다.

Table 4-8. Specification of Small Charcoal Production Machine

| | Capacity | Efficiency Ratio | Burning Time | Price |
|---------|-----------|---|--------------|----------------|
| IMS-502 | 50 liter | Needle leaf 11-25% Broad leaf 20-35% | 3-4 hours | 41,965,000 Won |
| IMS-700 | 692 liter | " | 8-9 hours | 113,400,000Won |

1) 이 회사의 경우 목초액을 연간 50ton을 정제할 수 있는 설비를 갖추고 있는 것으로 조사되었다.

여기서는 IMS-502를 이용하여 농가가 목탄과 목초액을 생산하여 사용하는 경우의 기대수익을 산출하였다. 실제로 본 연구팀의 경우 목초액 제조를 위한 설비가 부착되어 있지 않으므로 경제성분석의 예시에서는 국내 생산업체들의 목초액 생산수율을 기준으로 산출되었다.

목탄제조기 사용에 따른 경제성 분석을 위해서는 비용과 수익을 계산하는데 있어서 기준을 설정하여야 하는데, 비용을 계산하기 위한 기초자료는 다음과 같이 설정하였다. 생산량은 월간 25일을 가동하는 것으로 하고, 제조원가에는 원재료비와 감가상각, 수선·유지비 등의 제조경비만을 계상하였다. 원재료비는 재료를 어떤 것을 구입하여 사용하는냐에 따라 다르게 나타난다. 임업연구원의 자료(2000)에 의하면, 원자재의 수집비용은 m³당 원목이 44,556원, 임지폐목재 37,425원, 제재죽더기 31,889원, 폐골목 26,200이었다. 한편 폐목재 구입후 칩을 생산하여 이용하는 경우의 원료비용이 34,013원/ton, 원목칩의 경우는 70,824원/ton, 제재칩은 65,000원/ton, 재생칩은 60,000원/ton으로 조사되었기 때문에 여기서는 원자재의 가격을 톤당 50,000원으로 계산하였다. 부재료는 포장을 위한 비용으로 목탄은 30kg들이 비닐백을 사용하고 목초액은 5liter가 들어가는 PE통을 사용하는 것으로 하고, 가격은 각각 개당 300원, 2000원으로 하였다. 인건비는 이 목탄제조기가 일단 점화되면 자동으로 모든 탄화과정이 이루어지므로 계상하지 않았다. 제조경비에서 감가상각은 내용년수를 10년으로 하여 정율제 방법을 사용하였고, 수선유지비는 시설비의 5%를 계상하였다.

한편 수입의 계산을 위해서 이용되는 기초자료는 다음과 같이 설정하여 계상되었다. 우선 생산수율은 목탄의 경우 22%, 목초액의 경우 10%의 수율로 계산하면 하루에 목탄 11kg, 목초액은 5 liter가 생산될 수 있을 것으로 계상되었고, 연간 300일 가동할 경우의 수익은 다음 Table 4-9와 같다. 이때 수익의 계산에는 농가의 목탄과 목초액의 평균적인 구입가격을 기준으로 산정하였다. 실제로는 농가의 목탄과 목초액의 구입경로가 복잡하여 유통마진의 폭이 크다는 점 때문에 목탄의 구매가격이 400원/kg에서 800원/kg 이상의 가격이 형성되고 있다. 목초액의 경우도

liter 당 2,000원부터 4,000원 이상의 가격에 농가들이 구입하는 것으로 나타났다. 특히 목초액의 경우는 정제된 정도에 따라 품질에 큰 차이가 있다는 점을 감안하여 볼 때, 농가가 자체 생산하는 경우의 품질은 시중에 유통되는 것보다는 더 양질의 것이 될 수 있을 것으로 보인다. 이러한 조건하에서 계산된 수지표는 다음 Table 4-9와 같다.

Table 4-9. Production Cost and Revenue

| Item | Value (Won) | Details of Calculation |
|------------------------|------------------|---|
| Materials | 945,000 | Main material : $50(\text{Kg}) \times 20(\text{일}) \times 12(\text{개월}) \times 50,000(\text{원/ton}) = 600,000\text{원}$ Supp. Material : Charcoal $\rightarrow (12,000\text{kg}/30\text{kg}) \times 300(\text{원/bag}) = 120,000\text{원}$ Wood Vinegar $\rightarrow 5 \text{ liter통 } 30\text{개} \times 2,500\text{원} = 75,000\text{원}$ |
| Depreciation | 3,780,000 | Machine : 42 Million won, Years of Depreciation : 10 year \rightarrow Dep. cost : 3.78 million won/year |
| Repair and Maintenance | 2,100,000 | 5% of Total Value of the Machine |
| Total Cost | 6,825,000 | |
| Charcoal | 1,980,000 | $11(\text{kg}) \times 25(\text{day}) \times 12(\text{month}) \times 600(\text{won/kg})$ |
| Wood Vinegar | 4,500,000 | $5(\text{liter}) \times 25(\text{day}) \times 12(\text{month}) \times 3,000(\text{won/liter})$ |
| Total Revenue | 6,480,000 | |
| Net Profit | $\Delta 345,000$ | |

위의 결과로 알 수 있는 것은 농가의 구매단가가 목탄 600원, 목초액 3,000원인 경우에는 연간 345,000원의 손실을 보는 것으로 나타났다. 이때 기계의 도입비용이 높기 때문에 이러한 결과가 나왔는데, 만약에 목탄제조기를 해외에서 수입하기 때문에 발생하는 관세, 운반비, 무역업체 마진 등의 제 경비를 제외하면, 실제 목탄제조기의 가격은 45%정도 절감될 수 있을 것으로 추정되기 때문에 이 경우 감가상각과 수선유지비가 제조비용이 2,646,000원이 줄어들게 된다. 따라서 기계의 국산화

가 이루어지고 기계의 구매가격이 45%적어진다면 순이익은 2,301,000원이 되게 된다. 여기에 폐목재를 활용하는 경우 원재료비의 감소도 가능함에 따라 순이익을 더욱 증가시킬 수 있을 것이다. 한편 여기서는 농가의 노력비를 계상하지 않았는데, 이것은 기계의 작동이 일단 점화해 놓으면 자동으로 탄화가 이루어지고, 시간을 맞추어 식히는 작업만을 하면 되는 것이므로 노력비의 책정이 필요하지 않기 때문이다.

여기에서 예시로 작성한 경제성 분석에서 목탄과 목초액의 수율을 어떻게 책정하느냐가 수익성에 절대적인 영향을 주고 있기 때문에, 수율의 차이에 따른 수익성을 살펴보기로 한다. 실제로 본 연구팀의 실험결과에 따르면 사용된 목탄제조기의 수율이 온도와 탄화시간에 따라 크게 차이가 나고 있는데, 목탄의 경우 6.5%에서 34.51%의 수율을 보이고 있다. PB나 PB-MFC의 경우가 원목을 사용하는 경우보다 수율이 높게 나타났다. 여기서는 목탄과 목초액의 수율에 따라 4가지 시나리오에 따른 수익성을 산출하여 앞에서 예시된 결과와 비교하여 보았는데, 그 결과는 다음 Table 4-10과 같다.

Table 4-10. Profitability of Small Charcoal Production Machine

(단위 : 원)

| | Items | Scenario I | Scenario II | Scenario III | Scenario IV | Result in the Above |
|------|------------------------------------|------------|-------------|--------------|-------------|---------------------|
| Cost | Input Cost | 945,000 | 945,000 | 945,000 | 945,000 | 945,000 |
| | Depreciation | 3,780,000 | 3,780,000 | 3,780,000 | 3,780,000 | 3,780,000 |
| | Maintenance | 2,100,000 | 2,100,000 | 2,100,000 | 2,100,000 | 2,100,000 |
| | Total | 6,825,000 | 6,825,000 | 6,825,000 | 6,825,000 | 6,825,000 |
| Rev. | Charcoal | 1,080,000 | 1,080,000 | 1,350,000 | 1,980,000 | 1,980,000 |
| | Wood Vinegar | 2,250,000 | 4,500,000 | 2,250,000 | 2,250,000 | 4,500,000 |
| | Total | 3,300,000 | 5,580,000 | 3,600,000 | 4,230,000 | 6,480,000 |
| | Net Profit | △3,495,000 | △1,245,000 | △3,225,000 | △2,595,000 | △345,000 |
| | Cost Reduction by Domestic Machine | 2,646,000 | 2,646,000 | 2,646,000 | 2,646,000 | 2,646,000 |
| | Net Profit with Domestic Machine | △849,000 | 1,401,000 | △579,000 | 51,000 | 2,301,000 |

Note : Scenario I : Efficiency Ratio of 12 % and 5% for Charcoal and Wood vinegar, respectively.
 Scenario II : Efficiency Ratio of 12 % and 10% for Charcoal and Wood vinegar, respectively.
 Scenario III : Efficiency Ratio of 8 % and 5% for Charcoal and Wood vinegar, respectively.
 Scenario IV : Efficiency Ratio of 22 % and 5% for Charcoal and Wood vinegar, respectively.
 Original Example : Efficiency Ratio of 22 % and 10% for Charcoal and Wood vinegar, respectively.

위의 결과로부터 알 수 있는 것은 제조경비중에서 재료비가 차지하는 비중은 그다지 크지 않은데, 제조기계의 도입가격이 매우 높아 제조경비중 감가상각비가 차지하는 비중이 매우 높아 수익성이 저조한 것으로 나타났다. 앞으로 이러한 제조기계의 국산화를 하여 일본에서 생산되는 기계의 시장가격(약 200만엔)을 기준으로 계산할 경우 수익성은 향상될 수도 있을 것이다. 이 때 목초액의 생산이 중요한 수입원이 되므로 앞으로 목초액의 수출에 대한 연구가 필요할 것으로 보인다. 한편 생산된 목초액은 타르를 비롯한 많은 불순물들이 35%정도 포함되어 있기 때문에 이를 정제하면, 조목초액의 65% 정도가 정제된 양이 될 것이다. 실제로 시장에 유통되는 목초액의 성분에 대한 기준이 책정되어 있으나 이에 대한 실질적인 검사과정이 제대로 이루어지지 않고 거래되고 있기 때문에 여기서는 조목초액의 생산수율을 기준으로 수익성을 계산하였다.

한편 이러한 목탄제조기를 도입할 경우에도 각 농가가 사용하는 목탄과 목초액이 많지 않으므로 모든 농가가 제조기를 보유할 필요는 없을 것이다, 따라서 몇 개의 농가가 공동구매하여 사용하는 방안도 강구되어야 할 것이다. 이 제조기를 이용할 경우 생산되는 목탄의 양은 총 3,300kg이다. 농촌경제연구원(1999)의 조사에 따르면 밭농사의 경우 평당 1 kg 정도의 목탄을 사용하고 있는 것으로 나타났고, 우리나라의 농가당 평균재배 면적이 1633.5평임을 감안할 때, 대략 2개 농가가 공동으로 구입하여 사용하면 적당할 것으로 보인다. 목초액의 경우는 농업생산의 경우 평당 0.11 liter를 사용하는 것으로 나타나 2개 농가가 사용할 수 있는 목초액은 360liter 정도이므로 잔여분 1,140 liter는 판매할 수 있을 것으로 보인다. 이러한 경우 판매가격이 liter당 2,000원 정도 될 것을 가정하여 계산하면, 목초액으로 부터의 수익은 사용하는 데 따른 수익 1,080,000원(360(liter/원) * 3,000(원/liter))과 판매에 따른 수익 2,280,000(1,140 * 2,000원)을 합한 3,360,000원이 되게 되어 손실규모는 1,345,000원이 증가하여 총손실 규모가 1,485,000원이 발생하는 것으로 나타났다.²⁾ 만약에 목탄제조기가 국산화되어, 실제 목탄제조기의 가격이 45%정도 절감 될 경우 감가상각과 수선유지비가 제조비용이 2,646,000원이 절감될 수 있게 된다. 따라

2) 판매가격은 농가의 구입가격보다는 낮게 책정되었다.

서 농가가 이러한 기계를 도입하여 사용하므로써 1,151,000원의 수익을 얻게 되어 농가경제에 도움을 줄 수 있을 것으로 사료된다.

목탄과 목초액을 사용하는 축산농가의 이용실태에 따르면 돼지와 닭의 경우에는 목탄과 목초액을 동시에 사용하는 농가들이 다수 있는 것으로 나타났다. 그러나 한우의 경우에는 목초액을 사용하는 농가는 거의 없고 목탄을 주로 사용하고 있는 것으로 나타났다. 축산농가들의 목탄, 목초액 평균사용량은 Table 4-11과 같다.

Table 4-11. Average Dosage of Charcoal and Wood Vinegar by Livestock Farmers

| | Poultry | Hog | Cattle |
|--------------|-----------------|-----------------|--------------|
| Charcoal | 0.06 kg/head | 2.65 kg/head | 15.1 kg/head |
| Wood Vinegar | 0.11 liter/head | 0.51 liter/head | - |

Source : KREI. A Study on the Utilization and Industrialization of Charcoal and Wood-tar Processed with Small-Sized or Inferior Wood in Agriculture, Fishery, and Livestock, 1999

이러한 사용량을 기준으로 하여볼 때 한우나 젓소를 키우는 축산농가의 경우, 예시된 결과의 생산량으로 220두의 젓소를 키우는데 필요한 목탄이 생산되므로 우리나라 평균적인 젓소축산농가의 평균두수 38.2두를 감안하면 5-6가구가 공동구입하여 사용할 수 있는 양이다. 축산농가의 경우 목초액을 사용하는 농가가 거의 없으나 두당 3 liter의 목초액을 사용할 경우 660 liter가 소요될 것이고 나머지는 판매되어야 한다.

한편 돼지를 키우는 축산농가의 경우 주어진 생산량으로 1,245두의 돼지를 키우는데 필요한 목탄이 생산되고 2,942두의 돼지를 사육할 수 있는 목초액이 생산되므로 우리나라 평균적인 돼지축산농가의 평균두수 327.7두를 감안하면 4 가구가 공동으로 구입하여 사용할 수 있는 양이 될 것으로 추정된다. 1,245두를 사육하는 경우 소요되는 목초액은 약 635 liter가 된다.

양계를 하는 축산농가의 경우 수당 0.06kg의 목탄과 0.11 liter의 목초액을 사용하는 것으로 나타나 목초액의 사용이 더 많다. IMS-520으로 생산된 목탄의 양으로는

55,000수, 목초액은 13,600수 이상의 양계가 가능할 것으로 추정된다. 우리나라 평균적인 양계농가의 평균사육규모가 450수임을 감안해 볼 때 양계농가들은 목초액 기준으로 30가구 정도가 공동으로 구입하여 사용할 수 있을 것으로 보인다.

Table 4-12. Number of Livestock and Households(Year 1999)

| | Milk Cow | Hog | Poultry |
|------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|
| # of Livestock | 535 thousand heads | 7,864 thousand heads | 94,587 thousand heads |
| # of Households | 14 thousand households | 24 thousand households | 210 thousand households |
| Average # of Livestock | 38.2 heads | 327.7 heads | 450.4 heads |

Source : Ministry of Agriculture and Forestry, Statistical Yearbook of Agriculture and Forestry, 2000

위의 결과들을 정리하면 Table 4-13과 같다.

Table 4-13 Optimal Number of Households for Cooperative Use of Charcoal Machine

| | | Cultivation | Livestock | | | Remarks |
|--|----------|------------------|----------------|------------|-----------------|--------------------------------|
| | | | Pig | Cattle | Poultry | |
| 사용가능 면적/두수 | Charcoal | 3,300 pyung | 1245 heads | 220 heads | 55,000 heads | Based on the average dosage |
| | W.V. | 13,036 pyung | 2940 heads | - | 13,600 heads | |
| Cultivated Area & Head/Household | | 1,633.5 pyung | 327.7 heads | 38.2 heads | 450.4 heads | |
| Optimal # of Households | | 2 house. | 4 house. | 6 house. | 30 house. | |
| Cultivated Area & Head for Actual Use | | 3267 pyung | 1,310 heads | 230 heads | 13,512 heads | |
| Quantity Required | Charcoal | 3,267kg | 3,412kg | 3,473kg | 810kg | Based on the average dosage |
| | W.V. | 360 liter | 635 liter | - | 1,486 liter | |
| Overs & Shorts | Charcoal | 33kg | △112kg | △173kg | 690kg | Based on the average dosage |
| | W.V. | 1140 liter | 865 liter | 1500 liter | 14 liter | |

Note : Calculated based on the average dosage of charcoal and wood vinegar are 1 kg/pyung, 0.11 liter/pyung, respectively.

제 4 절 폐기 목재류의 재활용에 따른 경제성분석

환경부의 자료에 따르면 우리나라에서 배출되는 폐기물중 나무류의 발생량을 보면 다음 Table 4-14와 Fig. 4-3과 같다. 근년에 와서 쓰레기 종량제의 도입과 환경에 대한 일반인들의 인식변화로 생활폐기물 중 나무류의 발생량은 감소추세를 보이고 있으나 사업장과 건설폐기물의 발생량 추세에는 큰 변화가 없다. 그러나 건설 폐기물중 많은 부분을 차지하고 있던 지하철공사에 이용된 나무류의 양이 지하철공사가 종료단계에 이룸에 따라 앞으로 그 규모가 축소될 것으로 기대된다.

Table 14 Quantity of Disposal of Wastewood

(Unit : ton/day)

| | Living | Industry* | Construction | Total |
|------|--------|-----------|--------------|-------|
| 1990 | 2,838 | - | - | 2,838 |
| 1991 | 3,515 | - | - | 3,515 |
| 1992 | 3,077 | 1,380 | - | 4,457 |
| 1993 | 2,822 | 1,445 | - | 4,267 |
| 1994 | 2,443 | 845 | - | 3,288 |
| 1995 | 1,938 | 1,215 | - | 3,153 |
| 1996 | 1,857 | 1,343 | 1,064 | 4,264 |
| 1997 | 1,905 | 892 | 1,848 | 4,645 |
| 1998 | 1,848 | 671 | 1,547 | 4,066 |

* Include waste-wood from construction until 1995.

Source : Ministry of Environment, Evaluation of Potential Reduction of Greenhouse Gas, 2008

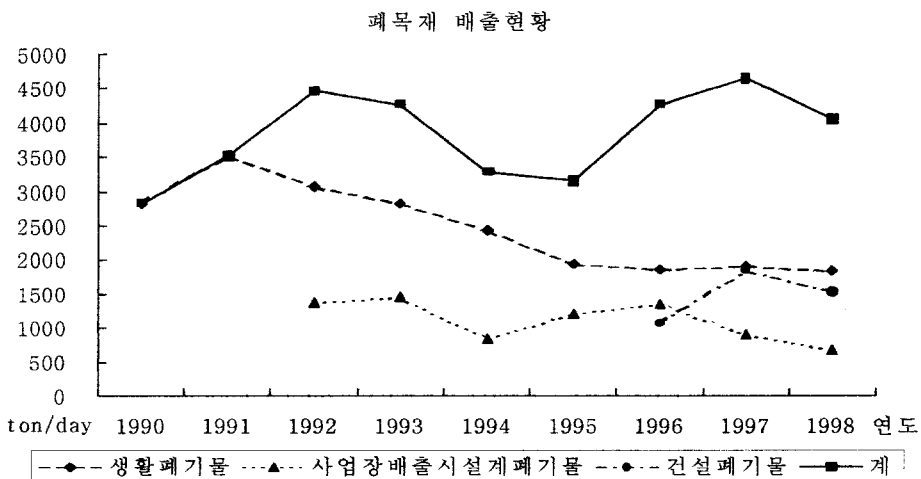


Fig. 4-3. Trend of Disposal of Waste-wood.

한편 폐목재류의 처리현황을 보면 Table-15와 같은데, 98년 현재 일당 1824.9톤이 매립되고 1310.2톤이 소각 처리되고 있다. 이를 년간으로 계산하면 매립되는 폐목재의 양이 672,440ton이며, 소각되는 양은 478,150ton이 된다. 매립하는데 드는 비용이 지역마다 다르나 톤당 매립비용을 14,000원정도로 계상할 때 처리비용이 93억 원이상의 비용이 들게된다. 한편 2001년 1월 1일 이후부터는 가연성 폐기물은 일단 소각하여 잔재물만을 매립하게 되어 있어 앞으로 나무류를 매립하지 못할 경우에는 이의 효율적인 활용 방안이 강구되어야 한다. 1998년도에 매립된 나무류의 양이 연간 672,660톤에 달하고 있음을 감안할 때 이를 목탄생산에 활용하는 것을 적극적으로 고려하여야 할 것이다. 목탄 생산에 있어서의 수율을 10%만 잡더라도 67,300톤에 달하는 목탄이 생산될 수 있고, 연료용 목탄의 가격을 수입가격인 kg당 300원으로 환산하여도 200억 정도의 경제적 이익이 발생되게 된다.

Table 4-15. Recycling of Waste-wood

(Unit : ton/day)

| | Reclamation | | | | Incineration | | | |
|------|-------------|----------|--------------|---------|--------------|----------|--------------|---------|
| | Living | Industry | Construction | Total | Living | Industry | Construction | Total |
| 1997 | 1391.3 | 75.4 | 571.6 | 2,038.3 | 445.3 | 521.2 | 690.9 | 1,657.4 |
| 1998 | 1255.5 | 47.8 | 539.6 | 1,842.9 | 528.4 | 371.2 | 410.6 | 1,310.2 |

Source : Ministry of Environment, op. cit., 2000.8

한편 이렇게 처리되는 나무류가 발생시키는 환경적인 피해는 이보다 훨씬 큰데, 폐 목재류의 매립과 소각에 따른 온실가스물질과 탄소톤의 양은 다음 Table 4-16과 같다.

Table 4-16. 폐 목재류의 온실가스물질과 탄소톤 배출계수

| | CH ₄ | CO ₂ | N ₂ O | Carbo-ton Exhaustion Ratio(TC/ton) | |
|-------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|------------------------------------|--------------|
| | Exhaustion Ratio(kg/ton) | Exhaustion Ratio(kg/ton) | Exhaustion Ratio(kg/ton) | Reclamation | Incineration |
| | -Reclamation | -Incineration | -Incineration | | |
| Paper | 164.3 | 0 | 0.173 | 0.941 | 0.015 |
| Wood | 187.6 | 0 | 0.173 | 1.074 | 0.015 |

Source : Ministry of Environment, op. cit., 2000.8

환경부의 자료에 따르면 국내 소각장에서의 온실가스 처리비용은 CO₂의 경우 ton 당 171-212천원, N₂O는 톤당 636-790천원이 소요되는 것으로 나타났다. 한편 온실가스 1탄소톤의 처리에는 576-716천원의 비용이 소요되는 것으로 나타났다. 결국 우리나라에서 일년간의 매립되는 나무류의 양이 672,660ton임을 감안할 때, 722,437TC의 탄소톤이 발생되고, 소각되는 양이 연간 478,220ton이 되어 7,172 TC가 발생되게 된다. 따라서 이의 처리비용은 가히 4,378억원이 된다.

Table 4-17. Treatment Cost of Greenhouse Gas

| Method | Amount of Disposal per Year(ton) | Exhausted Carbon-ton(TC) | Treatment Cost (10 million won) |
|--------------|----------------------------------|--------------------------|---------------------------------|
| Reclamation | 672,660 | 722,437 | 4,335 |
| Incineration | 478,220 | 7,173 | 43 |
| Total | 1,150,880 | 729,610 | 4,378 |

Note : Treatment cost of TC is 600,000 won/ton.

Source : Self calculation.

결국 폐목재를 이용하여 목탄을 생산하는 경우에는 소각을 통해 일차생산물을 얻고 그것을 다시 소각하여 열량을 얻는데 이용하는 것이므로 폐목재의 재활용에 따른 TC 발생량의 환산에서는 매립에 의한 발생량과 소각에 의한 발생량의 차이가 순 TC 발생량의 감소효과라고 할 수 있다. 나무류의 매립시와 소각시의 탄소톤 배출계수의 차이가 $1.074 - 0.015 = 1.059$ 이므로 1톤의 폐목재를 탄화과정을 거쳐 목탄을 만들어 소비하는 경우 $1.059 * 600,000\text{원} = 635,400\text{원}$ 의 처리비용이 절감되는 효과가 있게 된다. 연간 나무류 폐기량의 10%를 목탄제품 생산에 활용할 경우 67,266ton의 폐목재가 재활용되게 되어 온실가스의 처리비용의 절감액이 400억 이상이 되어 폐목재의 재활용을 통해서 얻을 수 있는 경제적 이익은 탄화물 생산에 따른 이익은 오히려 작은 부분이고, 환경비용의 절감이라는 큰 이익도 가져오게 될 것을 알 수 있다.

제 5 절 결 론

우리나라의서 폐목재 발생량은 목재사용량의 40%에 달하고 있으므로 이의 재활용을 위한 방안의 강구가 필요한 상황이다. 특히 폐목재가 처리되는 과정에서 매립되는 물량이 절반을 넘고 있는데, 이러한 방법은 환경친화적이지 못하다는 것이 잘 알려져 있다. 국내의 목탄 생산량은 수요량에 훨씬 못 미치고 있기 때문에 수입으로 충당되고 있는데, 이러한 추세는 앞으로도 계속될 것으로 전망된다. 특히 숲의 사용용도로 전통적인 연료용 이외에 농업을 비롯한 공산품의 생산에도 함께 이용되는 등 새로운 용도가 개발되고 있어 앞으로 이러한 숲에 대한 수요는 지속될 것으로 전망되지만 국내의 생산은 수익성이 좋지 않아 정체되어 있는 실정이다. 한편 최근 숲의 생산과 함께 생산될 수 있는 목초액의 새로운 용도개발이 되어 이에 대한 수요도 증가하고 있으나, 그 절대량이 그리 크지 않기 때문에 국내의 생산량으로 대부분 충족되고 있다.

본 연구팀이 사용한 목탄제조기를 사용하여 목탄과 목초액을 생산할 경우 목탄의 경우 생산수율이 온도와 탄화시간, 목재의 재질에 따라 6.5%에서 34.51%를 보이고 있다. 만약 목탄의 생산수율을 22% 목초액의 생산수율을 10%를 가정하여 수익성을 분석한 결과 연간 345천원의 손실 발생되는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 수입된 기계를 사용함에 따라 기계구입비가 매우 높아 감가상각비용이 크게 나타났기 때문으로 기계의 국산화를 통한 농가보급이 필요하다고 본다. 한편 소형 기계의 생산수율을 고려한 적정 농가의 수는 농업생산농가의 경우 2개 농가, 돼지와 소를 기르는 축산농가의 경우는 각각 4개, 6개 농가가 함께 사용하는 것이 적당할 것으로 나타났다.

한편 폐목재류의 폐기에 따른 온실가스물질의 발생과 이의 처리비용을 기준으로 폐목재의 재활용의 편익을 계산한 결과 매립되는 폐목재의 10%가 탄화과정을 거쳐 활용될 경우 탄화를 통한 목탄과 목초액의 생산을 고려하지 않더라도 연간 400억원 이상의 온실가스 처리비용이 절감되는 것으로 나타났다.

앞으로 폐목재의 재활용을 통한 경제적 이익과 목탄과 목초액의 농업에의 활용도가 증대되고 있는 점을 고려할 때 목탄과 목초액을 생산하는 소형기계를 개발하여 농가에 보급하는 것이 유용한 정책이 될 수 있을 것이다. 한편 이러한 개발을 위한 재원조달은 환경피해에 따른 처리비용의 절감에 따른 이익을 사용할 수 있을 것으로 기대된다.