

# 미생물 전처리에 의한 kraft pulping 증해약품 및 에너지 절감 효과

강규영\* · 조병목<sup>1)</sup> · 오정수

(동국대학교 산림자원학과, <sup>1)</sup>강원대학교 제지공학과)

## 1. 서론

최근 전세계적인 지구환경 보호정책에 의한 각종 규제와 관심의 증가로 펄프·제지 산업에도 환경친화적인 청정생산기술의 도입이 다각적으로 검토되고 있다. 생물 펄프화(bio-pulping) 기술은 펄프·제지산업에서의 대표적인 청정생산기술로서 북미 및 EU 선진국에서는 이미 수년 전부터 생물공학(biotechnology) 기술을 도입, 이에 관한 연구를 꾸준히 진행해오고 있으며, 현재 기계 펄프화 공정 개선과 관련된 일부의 기술은 이미 공정화 단계를 거쳐 실제 산업 현장에 적용되고 있는 시점에 있다. 그러나 국내의 경우에는 전반적인 산업의 침체와 함께 이러한 연구에 대한 절실한 필요성 결여로 그 연구 및 시도가 아직까지 미미한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 생물 펄프화 기술의 체계적인 연구 및 적용성 확대를 목표로 아직까지 그 적용 결과가 명확하게 밝혀지지 않은 크라프트 펄프화법을 대상으로 다각적인 실험방법을 통하여 그 적용성을 평가하고자 하였으며, 특히 크라프트 증해시 소요되는 약액 및 에너지, 그리고 고해 동력에너지 절감 효과에 그 초점을 두고 bio-kraft pulping 적용 가능성을 다각적으로 검증하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

#### 2.1.1. 공시균주 및 접종원

본 실험에 사용된 공시균주는 선행된 실험의 결과로써 국내 보존균주 중 목재 내 리그닌의 선택적 분해 특성이 가장 우수한 것으로 평가된 담자균류에 속하는 백색부후균 *Phanerochaete chrysosporium* (KCCM 34740)으로 한국미생물보존센터(KCCM)에서 분양받아 사용하였다. 공시균주는 무균장치 내에서 공시배양기에 접종하고, 29±1℃ 및 상대습도 70±1% 조건 하의 배양기에서 7일간 진탕배양한 후, homogenizer로 균질화하여 목재 칩의 전처리에 접종원으로 사용하였다.

### 2.1.2 공시배지 및 배양기

공시균주의 배양에 사용한 공시배지는 YM broth(DIFCO 271120)이며, 배양기는 500 ml 진탕플라스크에 250ml의 액체배지를 조성하여 120℃, 1.2기압에서 30분간 가압멸균한 후 항온항습기에서 29±1℃까지 냉각시켜 사용하였다.

### 2.1.3 목재 칩

화학펄프 적합수종 중 현재 국내 산림 식재율이 비교적 높은 현사시나무(*Populus alba*×*glandulosa*)를 공시목으로 선정, 디스크 칩퍼(disc chipper :  $\phi$  13.8", Abraham Co., Finland)를 이용하여 목재 칩을 제조하였으며, 크기 20×15×3mm(W×L×T) 이내의 표면 상태가 양호한 것만을 선별하여 사용하였다.

### 2.1.4 생물반응기(Bioreactor)

목재 칩의 전처리에 이용한 생물반응기는 생물 배양에 적합하도록 온도·습도 및 광도를 조절할 수 있도록 설계, 제작하였으며, 배양조건에 따른 전처리 효과를 평가하기 위하여 항온항습 설비가 장착된 용기 내에 별도의 정치식 및 회전식 생물반응기(용량 10 l) 각 3개씩을 설치할 수 있도록 고안하였다.

## 2.2 목재 칩의 전처리

가스멸균 처리한 목재 칩에 *P. chrysosporium* 균사가 함유된 균질 배양액 일정량(0.005g/ml : 목재 칩 1g(O.D)당 균사체 0.005g에 해당)을 무균장치 내에서 분무장치를 이용해 접종하고, 생물반응기에서 최고 60일까지 배양하였다.

## 2.3 Kraft pulping

Kraft pulping은 2가지 시험으로 구분하여 실시하였다. 첫 번째는 최적 전처리 기간 및 배양조건 탐색을 위한 시험이었으며(Test 1), 두 번째는 증해조건을 달리함으로써 무처리 대조구 대비 전처리 목재 칩의 증해에 소요되는 약액 및 에너지, 그리고 고해동력 에너지 절감 효과 검증을 위한 시험이었다(Test 2).

### 2.4 최적 전처리 조건 탐색(Test 1)

#### 2.4.1 펄프 수율 및 섬유 특성 평가

각 조건별 펄프는 수율, 여수도, WRV, 카파값(kappa number) 및 백색도를 측정하여 그 특성을 평가하였다. 수율은 정선수율을 측정하였으며, WRV는 Jayme 등이 제안한 초원심분리법을 이용하여 측정하였고, 나머지 물성은 TAPPI Test Methods에 의거 측정하였다.

Table 1. Conditions of kraft cooking

Parameters	Test 1 <sup>a)</sup>	Test 2 <sup>b)</sup>		
		Untreated (control)	Treated	
			KP- I	KP- II
Active alkali	17 %	17 %	<u>12 %</u>	17 %
Sulfidity	20 %	20 %	<u>15 %</u>	20 %
Liquor-to-wood ratio	5:1	5:1	5:1	5:1
Max. cooking temp.	170 °C	170 °C	170 °C	<u>165 °C</u>
Time to max. temp.	1 hr.	1 hr.	1 hr.	1 hr.
Time at max. temp.	2 hr.	2 hr.	2 hr.	<u>1.5 hr.</u>

<sup>a)</sup> for evaluation of optimum pretreatment conditions

<sup>b)</sup> for evaluation of the effect of pretreatment

#### 2.4.2 수초지 제작 및 물성 평가

각 처리조건별로 제조된 펄프(UKP)는 종이의 물성에 미치는 전처리 효과를 검증하기 위하여 TAPPI T 205 om-88에 따라 물성 측정용 수초지를 제작하였다. 이 때 백색 부후균에 의한 전처리 효과를 보다 절대적으로 평가하기 위하여 물리적 고해는 실시하지 않았으며, 제작된 각 조건별 수초지는 TAPPI Test Methods에 따라 인장강도, 인열강도, 내절도 및 파열강도를 측정하고, 그 물성을 비교·평가하였다.

#### 2.5 Kraft pulping 증해조건별 전처리 효과 검증(Test 2)

최적 전처리 탐색 시험(Test 1) 결과, 그 효과가 가장 우수한 것으로 평가된 회전식 10일 배양조건의 목재 칩을 사용하여 증해조건별(KP- I, KP- II) 정선수율, 여수도, WRV 및 카파값을 측정하여 무처리 대조구와 비교함으로써 전처리에 따른 증해 약액 및 에너지 절감 효과를 검증하였다. 또한 증해조건별 펄프의 고해시간에 따른 여수도 변화를 측정·비교하여 고해에 소요되는 동력 에너지 절감 효과를 평가하였다.

#### 2.6 목재 칩, 펄프 및 수초지의 미세 구조적 변화 관찰

백색부후균 전처리에 의한 목재 칩의 생물 펄프화 기작을 육안적으로 확인하기 위하여 주사전자현미경(SEM : Hitachi S-300N, Japan)을 이용하여 전처리 기간에 따른 목재 칩, 펄프 및 수초지의 미세구조적 변화를 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 최적 전처리 조건 탐색 및 펄프 섬유 특성 변화(Test 1)

전처리 결과, 펄프의 수율은 무처리 대조구와 비교했을 때 전처리 10일까지는 최대

약 2%까지 증가를 보였으며, 이후로는 계속 감소하는 경향을 보였다. 펄프 섬유 특성 평가에서는 전처리 목재 칩으로 제조한 펄프가 무처리에 비해 여수도는 감소하고, WRV는 다소의 증가 경향을 나타냈다. 또한 전처리 기간의 증가에 따라 상관적으로 카파값은 감소하였고, 백색도는 전처리 초기에는 약간의 향상 효과를 나타냈지만 전처리 기간이 경과될수록 감소하는 경향을 나타냈다. 이러한 결과들은 전처리에 의한 펄프 섬유 내 잔존 리그닌의 감소, 미세공극의 증가, 탈충 및 미세섬유화에 기인하는 것으로 사료된다. 그러나, 전처리 기간이 길어지면 백색부후균의 생리활성에 따른 영향으로 백색도는 감소하는 것으로 보인다. 결론적으로 본 생물반응기로의 최적 전처리조건은 회전식 10일 배양으로 나타났다.

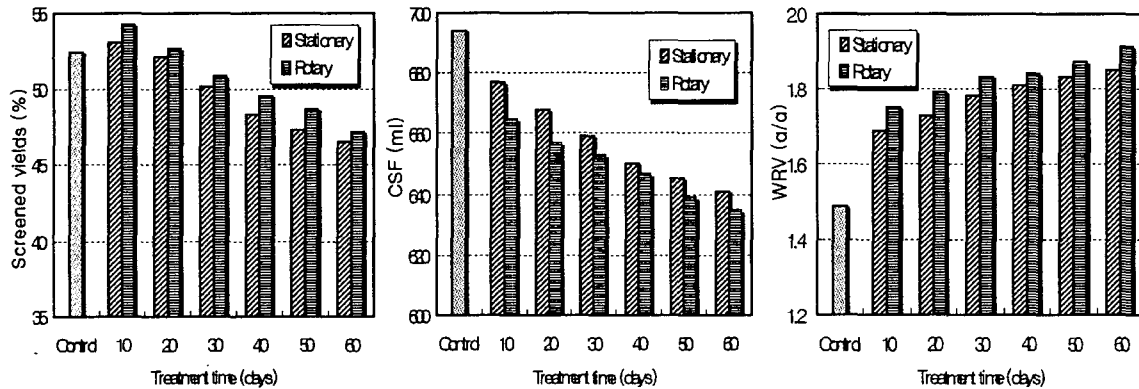


Fig. 1. Changes in screened yields, freeness and WRV of pulps by pretreated with *P. chrysosporium*.

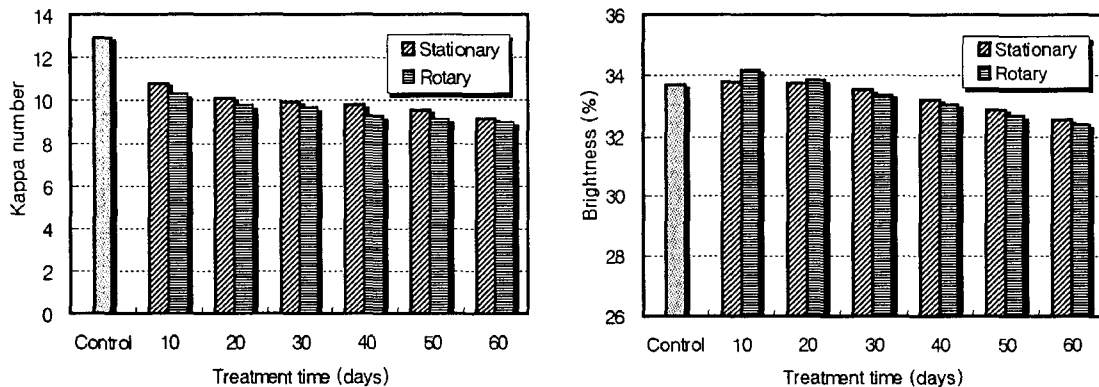


Fig. 2. Changes in kappa number and brightness of pulps by pretreated with *P. chrysosporium*.

### 3.2 Kraft pulping 증해조건에 따른 전처리 효과(Test 2)

증해 약액의 알칼리 투입량을 줄였음에도 불구하고 정선수율은 다소 증가하였으며, 펄프의 품질도 다소간 개선됨을 확인할 수 있었다. 증해 온도 및 시간을 단축한 경우, 펄프의 수율 면에서는 약간의 감소를 보였다. 그리고, 증해조건별 펄프의 고해시간에 따른 여수도 변화 관찰 결과, 백색부후균 전처리로써 고해공정에 소요되는 동력에너지를 어느 정도 절감할 수 있다는 결론을 내릴 수 있었으며, 이는 생물고해 작용에 의한 펄프 섬유 다공질화 및 미세섬유화에 기인하는 것으로 사료된다.

### 3.3 수초지의 물성 변화

전처리 수초지가 무처리 대조구에 비해 인장강도, 내절도 및 파열강도에 있어서는 다소간의 강도적 증가 효과를 나타냈으며, 인열강도의 경우는 감소하는 경향을 보였다. 이러한 결과는 전처리에 의한 목재 세포벽의 다공질화와 그에 따른 크라프트 증해 약액의 침투 및 확산력의 강화에 기인하는 펄프 섬유의 내부 및 외부 미세섬유화에 근거하는 것으로 사료된다.

Table 2. Changes in characteristics of pulps in two different kraft cooking conditions(Test 2)

Characteristics of pulps	Untreated (control)	Pretreated	
		KP- I	KP- II
Screened yields (%)	52.4	53.7	50.2
CSF (ml)	694	679	683
WRV (g/g)	1.5	1.7	1.6
Kappa number	12.9	12.1	13.5

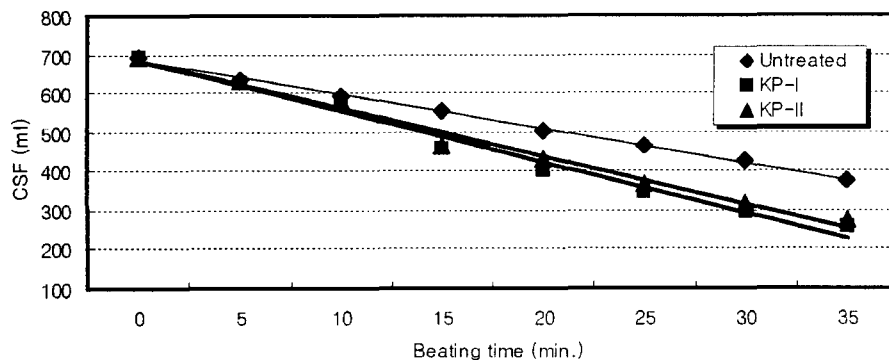


Fig. 3. Changes in freeness of pulps according to the beating time between untreated and pretreated with *P. chrysosporium*.

### 3.4 목재 칩, 펄프 및 수초지의 미세구조적 변화

*P. chrysosporium* 전처리가 펄프 섬유 및 미세섬유화는 물론 다공질화에 따른 섬유의 유연성 증대 효과를 야기하여 최종적으로는 수초지의 강도 개선에 기여하였음을 확인할 수 있었다.

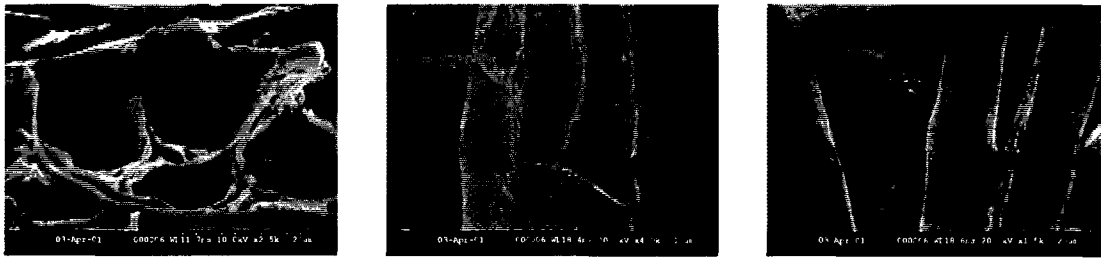


Photo. 1. Scanning electron micrographs of wood chip, pulp fiber and handsheet pretreated with *P. chrysosporium*.

## 4. 결 론

목재 내의 선택적 리그닌 분해 특성이 우수한 것으로 평가된 백색부후균종 국내 보 존균주인 *Phanerochaete chrysosporium* (KCCM 34740) 균주를 현사시나무 목재 칩에 전처리하여 bio-kraft pulping 적용 가능성을 평가하였다. 결론적으로 미생물 전처리는 회전식 배양 전처리 초기 조건에 있어 크라프트 펄프의 품질 개선에 효과적이었으며, 어느 정도 수초지의 물성 개선에도 기여하였다. 또한 증해조건의 조절을 통한 펄프 특성 변화를 살펴본 결과, 사용 알칼리 및 증해 에너지의 절감 효과를 확인할 수 있었으며, 또한 고해 에너지의 절감에도 효과가 있는 것으로 나타났다. 이를 토대로 향후 kraft pulping 공정 및 제지공정에서 소요되는 증해 약품 및 에너지, 그리고 고해 동력 에너지 절감 효과를 기대할 수 있을 것으로 사료된다.

## 참 고 문 헌

1. Akhtar, M., M. C. Attridge, G. C. Myers and R. A. Blanchette. 1993. Biomechanical pulping of loblolly pine chips with selected white-rot fungi. *Holzforchung* 47:36-40
2. Blanchette, R. A. 1991. Delignification by wood-decay fungi. *Annu. Rev. Phytopatol.* 29:381-398
3. 飯塚堯介 外. 1991. 木質バイオマスの利用技術. 文永堂出版. pp.3~5