

도시 폐기물로부터 알콜생산(I) *1

— 전처리된 lignocellulosic biomass의 조성분 변화 —

林富國 *2 · 梁載卿 *2 · 張竣福 *3 · 李鍾潤 *2

The Production of Alcohol from Municipal Waste(I) *1

—The Changes of Components of the Pretreated Lignocellulosic Biomass—

Bu-Kug Lim *2 · Jae-Kyung Yang *2 · Jun-Pok Jang *3 · Jong-Yoon Lee *2

ABSTRACT

In recent years, the municipal wastes recognized resources.

This study was performed to survey the changes of main components of the pretreated(chemical, physical) lignocellulosic biomass.

The result can be summerized as follows:

In pulp fiber composition, newsprint and corrugating container were mainly consist of softwood fiber(tracheid). But computer print out and magazine had a large amount of hardwood fiber(wood fiber). And, carbohydrate content in the various lignocellulosic biomass increases as the following orders : Magazine < Newsprint < Corrugating container < Computer print out.

In the chemical pretreatments for the delignification, sodium hypochlorite pretreatment was more effective than sodium hydroxide. By washing, ash content of lignocellulosic biomass was decreased.

Physical pretreatments were less effective than chemical pretreatment for the delignification. On the other hand, in physical pretreatments, ash content of lignocellulosic biomass was the same tendency as in the chemical pretreatments.

Keywords : Municipal wastes, lignocellulosic biomass, fiber, newsprint delignification, corrugating container, computer print out.

1. 緒 論

현대과학의 진보는 인류로 하여금 풍요로운 물질문명을 누릴 수 있게 이바지 하였지만, 이러한

과학의 진보는 대기오염, 수질오염, 토양오염 등의 환경오염을 초래하게 되었다. 한편 인구의 도시 집중화와 생활수준의 향상에 따라 각종 도시 폐기물량이 급격하게 증가되었으며, 도시 폐기물의 증가

*1 接受 1994年 6月 20日 Received June 20, 1994

*2 慶北大學校 農科大學 College of Agriculture, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea.

*3 中部大學校 Jungbu University, Chungnam Kumsan 312-940, Korea.

에 반해 도시 폐기물 처리시설 및 처리기술은 매우 낙후되어 있는 실정에 있다. 현재 시행되고 있는 도시 폐기물의 처리기술은 거의 소각 및 매립에 의존하고 있고, 이러한 처리기술로 인해 발생하는 문제로서는 도시폐기물 매립지의 용지확보, 소각처리시 발생하는 dioxin¹⁾이 환경 오염원으로 발생됨에 따라 소각 및 매립에 의존하던 기존 처리기술의 개선이 중요한 과제가 되고있다.

한편 최근들어 석유 energy를 비롯한 화석자원의 고갈과 함께 소각, 매립에 의존해오던 도시 폐기물이 오염원이 아닌 하나의 재활용 자원으로써 그 가치가 재평가됨에 따라 세계 각국에서는 도시 폐기물의 재활용 방안에 관한 연구가 많이 시행되고 있다. 도시폐기물 중 재활용이 가능한 cellulosic biomass 자원은 전 도시폐기물 중 약 26%에 해당하며, 그 중 폐지자원은 약 13%를 점하고 있다²⁾.

목질계 자원으로 부터 알콜을 생산하기 위한 공정은 오래전부터 연구되어져 왔지만, 상업적 규모의 경제성으로 인하여 목질계 자원의 연료화 공정은 현실화되지 못하고 있다. 한편 효소가수분해시 고수율의 glucose를 생산하기 위해서는 섬유소 분해효소와 기질과의 반응성을 증대시키기 위한 전처리 과정이 반드시 필요한 것으로 알려져 있으며³⁾, 특히 Mandel 등⁴⁾은 신문고지를 사용하여 실험한 경우 알카리 전처리보다 ball milling의 효과가 더 컸다고 보고하였다. Goldstein 등⁵⁾은 도시폐기물중 분리가 불가능한 신문지를 염산으로 전처리한 후, 효소가수분해를 행하여 약 60%정도의 당화율을 얻었다는 보고가 있으며, Emert 등⁶⁾은 통상적으로 폐지중 약 55%의 cellulose가 함유되어 있고, 효소가수분해시 저해인자를 제거한 후 동시당화발효법으로 발효를 행하여 약 25%의 에탄올을 생산하였다는 보고가 있다.

본 연구는 현재 도시 폐기물의 처리문제가 심각해짐에 따라 도시 폐기물에 다량 함유된 cellulosic biomass의 재자원화를 위하여 도시 폐기물중 약 13%에 해당하는 폐지자원의 화학적 조성 분석 및 화학적, 물리적 전처리를 행하여 cellulosic biomass 자원의 전처리 효과 및 전처리된 시료의 성분 변화를 규명하는데 그 목적이 있다.

2. 材料 및 方法

2. 1 公事재료

본 연구실에서 배출되는 폐지를 신문지, 골판지, 전산용지, 잡지(binder 제거)등으로 분류한

후, 3cm×3cm크기로 절단하여 공시재료로 사용하였다.

2. 2 시료의 성분분석

시료의 성분분석은 aiditol-acetate법으로 탄수화물 분석^{7,8)}을 행하였으며, Klason lignin법으로 lignin함량을 측정⁹⁾하였다. 회분함량은 Tappi법에 의거하여 측정¹⁰⁾하였으며, 폐지의 섬유비율측정¹¹⁾은 폐지를 Schurz법으로 해리시킨 후, 시료를 무작위로 프레파라아트에 고정하여 현미경관찰에 의해서 활엽수재 섬유(목섬유)와 침엽수재 섬유(가도관)의 비율을 측정하였다.

2. 3 시료의 전처리

2. 3. 1 화학적 전처리

2. 3. 1. 1 수산화나트륨 전처리

폐지 4g을 300ml conical beaker에 넣고 1.5% 수산화나트륨용액을 각각 96ml씩 첨가한 후, 1.0시간동안 shaking water bath에서 50℃로 처리하여 1G3 glass filter로 여과한 다음 냉수, 메탄올 순으로 세정하여 수율을 구하였다.

2. 3. 1. 2 차아염소산나트륨 전처리

폐지 4g을 300ml conical beaker에 넣고 1.5% 차아염소산나트륨용액을 각각 96ml씩 첨가한 후, 1.0시간동안 shaking water bath에서 50℃로 처리하여 1G3 glass filter로 여과한 다음 냉수, 메탄올순으로 세정하여 수율을 구하였다.

2. 3. 2 물리적 전처리

2. 3. 2. 1 Autohydrolysis 전처리

폐지 4g을 취하여 300ml conical beaker에 넣고 sodium citrate buffer(pH 4.8, 0.05M)를 93ml 첨가하여 autoclave(120℃)에서 30분간 autohydrolysis처리를 행한 후 glass filter(1G3)로 여과하여 수율을 구하였다.

2. 3. 2. 2 Refining 전처리

Refiner에 폐지 4g과 sodium citrate buffer(pH 4.8, 0.05M)를 93ml 첨가하여 5분간 refining처리를 행한 후 glass filter(1G3)로 여과하여 수율을 구하였다.

2. 3. 2. 3 Autohydrolysis 및 Refining 복합 전처리

폐지 4g을 취하여 300ml conical beaker에 넣고 sodium citrate buffer(pH 4.8, 0.05M)를 93ml 첨가하여 autoclave(120℃)에서 30분간 autohydrolysis처리를 행한 후, refiner에서 5분간 refining처리를 행하여 glass filter(1G3)로 여과하

Table 1. Analysis of waste paper.

Material	Carbo- hydrate (%)	Lig- nin (%)	ASL* ¹ (%)	Ash (%)	S:H Rate* ²
Newsprint	76.0	18.5	1.4	4.1	73:26
Corrugating container	80.0	12.9	1.4	5.7	68:32
Computer print out	81.1	3.9	1.4	13.6	16:84
Magazine	72.0	7.7	1.8	18.5	26:74

*1 ASL(%): Acid soluble lignin.

*2 S:H Rate: The rate of softwood pulp and hard-wood pulp.

여 수율을 구하였다.

2. 3. 3 세척(Washing)처리

2. 3. 1항과 2. 3. 2항에서 제조된 시료를 100 mesh망울 사용하여 충분히 세척한 후 잔사를 회수하여 시료로 사용하였다.

3. 結果 및 考察

3. 1 시료의 성분분석

Table 1은 각 시료의 주요 성분을 분석한 결과로서, lignin함량의 경우 신문지가 18.5%로 가장 높게 나타났고, 골판지가 12.9%, 전산용지와 잡지는 각각 3.9%와 7.7%로 나타났다. 신문지의 경우 lignin함량이 다른 시료에 비해 다소 높게 나타난 것은 주로 신문지가 기계펄프화에 의해 제조되어 지기 때문으로 생각되며, 전산용지와 잡지의 경우는 주로 화학표백펄프화에 의해 제조되어 lignin함량이 다소 낮은 것으로 생각된다.

산가용성 lignin(ASL)은 잡지의 경우 1.8%로 나타났으며, 나머지 시료의 경우는 1.4%로 균일하게 나타났다. 현미경 관찰에 따른 각 시료의 섬유 비율 측정결과에서는 신문지와 골판지의 경우 주로 침엽수재의 섬유(가도관)로 구성되어 있고, 전산용지와 잡지의 경우는 주로 활엽수재 섬유(목섬유)로 구성되어 있음을 알 수 있었다. 회분함량은 잡지의 경우가 18.5%로서 가장 높게 나타났고, 신문지의 경우가 4.1%로 가장 낮게 나타났다. 폐지중의 회분은 초지공정중 loading제로 사용되는 talc, clay등의 첨가에 의해 증가하는 것으로 알려져 있으며¹²⁾, 통상적으로 코팅되지 않은 종이의 경우 회분함량은 2~5%정도로 알려져 있다¹³⁾. 한편 전산용지와 잡지의 회분함량이 13.6%와 18.5%로 높게 나타난 것은 안료의 충전과정이나 코팅과정중에 첨가된 무기물에 의한 것으로 생각된다.

Table 2. Sugar composition of waste paper.

Materials	Sugar composition(%)					
	Rham.	Ara.	Xyl.	Man.	Gal.	Glu.
Newsprint	T	1.3	6.8	14.6	T	77.3
Corrugating container	T	1.3	8.7	12.5	T	77.5
Computer print out	T	2.0	13.1	5.3	T	79.6
Magazine	T	2.3	14.6	11.2	T	71.9

T: trace, below 0.1%

3. 2 시료의 탄수화물 분석

Table 2는 각 시료의 탄수화물 분석 결과를 나타낸 것으로, 전 시료의 70%이상이 glucose잔기로 구성되어 있음을 알 수 있었다. 한편 신문지와 골판지의 경우 mannose의 함량은 각각 14.6%와 12.5%로서 xylose의 함량보다 각각 7.8%와 3.8%가 높았으며, 전산용지와 잡지의 경우는 xylose 함량이 각각 13.1%와 14.6%로 mannose의 함량보다 각각 7.8%와 3.4%가 높게 나타났다. 이것은 신문지와 골판지의 hemicellulose 주체가 glucomannan인 침엽수재 섬유로 구성되어 있고, 전산용지와 잡지의 hemicellulose는 glucuronoxylan이 주체로 주로 활엽수재 섬유로 구성되어 있음을 나타내고 있으며, Table 1의 섬유비율 측정결과와 일치하였다¹⁴⁾.

3. 3 시료의 전처리

3. 3. 1 화학적 전처리 및 세척처리

3. 3. 1. 1 수산화나트륨 전처리

Table 3은 시료를 수산화나트륨 단독 전처리와 수산화나트륨처리 후 세척처리를 병행하여 얻어진 결과를 나타낸 것이다.

일반적으로 cellulosic biomass의 alkali 전처리는 cellulose의 팽윤과 탈 lignin에 효과가 있는 것으로 알려져 있으며, 현재까지 화학적 전처리 중에서 가장 폭넓게 사용되고 있다¹⁵⁾. Table 3에서는 알카리 전처리시 섬유의 팽윤 효과와 세척처리를 병행하여 잔존하는 회분을 제거한 후 그 분석결과를 조사하여 제거되었던 회분량과 수율을 파악하기 위하여 행하였다. Table 3에서 보는 바와 같이 세척처리를 병행한 경우 수율은 전체적으로 약 2%가량 저하되었으며, 회분함량 또한 약 2~3% 정도 감소됨을 보여주고 있다. 한편 각 시료의 lignin함량은 세척처리를 병행한 시료와 거의 차이가 없었다. 이것은 탈염처리 과정동안 미세섬유와 잔존하는 회분이 제거됨에 따라 수율이 낮게 나타난 것으

Table 3. Analysis of waste paper treated with 1.5% sodium hydroxide for 1.0hr (Temp. 50℃).

Material	Primary treatment*1				Secondary treatment*2			
	Yield	K. L.	ASL	Ash	Yield	K. L.	ASL	Ash
Newsprint	95.5	16.8	1.3	3.2	93.0	16.5	1.2	1.3
Corrugating container	91.9	9.1	1.3	5.2	89.2	8.7	1.3	2.5
Computer print out	93.3	1.4	1.6	13.4	90.2	1.6	1.5	10.4
Magazine	94.1	6.6	1.3	16.5	91.3	5.6	1.0	13.7

*1 : Waste paper treated with sodium hydroxide.

*2 : Washing waste paper after treated with sodium hydroxide.

Table 4. Analysis of waste paper treated with 1.5% sodium hypochlorite for 1.0hr (Temp. 50℃).

Material	Primary treatment*1				Secondary treatment*2			
	Yield	K. L.	ASL	Ash	Yield	K. L.	ASL	Ash
Newsprint	90.4	14.2	1.5	3.3	85.4	14.0	1.5	1.7
Corrugating container	86.4	5.6	1.7	4.8	82.3	5.8	1.7	2.4
Computer print out	90.2	0.9	1.8	12.7	86.1	1.2	1.8	9.8
Magazine	90.9	3.7	1.4	17.0	85.7	3.8	1.4	13.6

*1 : Waste paper treated with sodium hypochlorite.

*2 : Washing waste paper after treated with sodium hypochlorite.

Table 5. Analysis of autohydrolyzed waste paper for 0.5hr (Temp. 120℃).

Material	Primary treatment*1				Secondary treatment*2			
	Yield	K. L.	ASL	Ash	Yield	K. L.	ASL	Ash
Newsprint	98.4	17.1	1.4	4.0	96.8	17.8	1.5	3.1
Corrugating container	97.5	11.5	1.8	4.8	95.9	12.7	1.7	5.4
Computer print out	98.3	2.8	1.9	13.7	96.1	3.0	1.8	12.8
Magazine	98.7	6.7	1.2	18.0	96.0	5.8	1.4	17.6

*1 : Waste paper treated with autohydrolysis.

*2 : Washing waste paper after treated with autohydrolysis.

로 생각되며, Table 1과 비교해 불매 lignin함량이 신문지의 경우 16.5%로서 약간의 탈 lignin효과를 보이고 있으며, 전산용지의 경우는 다소 높은 탈 lignin효과를 얻을 수 있었다.

3. 3. 1. 2 차아염소산나트륨 전처리

Table 4는 차아염소산나트륨 전처리를 단독으로 행한 것과 차아염소산나트륨으로 전처리한 후 세척처리를 병행하여 얻어진 시료의 분석결과를 나타낸 것이다.

위의 결과에서 처리시료의 수율은 차아염소산나트륨 단독처리의 경우 골판지의 수율이 86.4%로 나타났고, 나머지 시료는 약 90% 정도의 수율을 보였다. 회분함량은 Table 3의 수산화나트륨처리와 거의 유사한 수치를 보이고 있으며, lignin함량은 전산용지의 경우 잔존하는 lignin양이 0.9%로

나타났고, 다른 시료는 Table 1과 비교해 불매 전체적으로 다소 높은 탈 lignin효과를 얻을 수 있었다. 차아염소산나트륨처리 후 세척처리를 병행한 경우 수율은 약 82~86%로 나타났으며, 차아염소산나트륨 단독처리와 비교하여 불매 lignin함량에는 거의 차이가 없었고, 회분량이 2~3% 가량 줄어들었다. 이것은 세척처리로 인해 약 2~3% 가량의 미세섬유가 회분과 함께 제거되었기 때문으로 생각된다.

3. 3. 2 물리적 전처리 및 세척처리

3. 3. 2. 1 Autohydrolysis 전처리

Table 5는 각 시료를 autoclave에서 30분간 120℃로 autohydrolysis처리한 시료와 autohydrolysis처리와 세척처리를 병행한 시료의 autohydrolysis효과를 검토하여 그 분석결과를 나타낸

Table 6. Analysis of refined waste for 5min(Room Temp.).

Material	Primary treatment*1				Secondary treatment*2			
	Yield	K. L.	ASL	Ash	Yield	K. L.	ASL	Ash
Newsprint	97.3	17.2	1.5	4.2	88.0	17.0	1.2	2.5
Corrugating container	96.1	12.6	1.7	5.6	85.9	13.1	1.6	3.4
Computer print out	98.2	3.9	1.4	13.7	89.1	3.9	1.6	10.2
Magazine	98.9	6.7	1.4	18.0	90.3	6.4	1.3	14.6

*1 : Waste paper treated with refining.

*2 : Washing waste paper after treated with refining.

Table 7. Analysis of refined waste paper after autohydrolysis.

Material	Primary treatment*1				Secondary treatment*2			
	Yield	K. L.	ASL	Ash	Yield	K. L.	ASL	Ash
Newsprint	96.4	17.4	1.4	4.0	85.2	16.7	1.8	2.1
Corrugating container	93.7	11.6	1.7	5.2	83.0	10.8	1.6	3.2
Computer print out	94.3	3.2	1.6	13.0	86.7	2.9	1.8	9.8
Magazine	95.9	6.8	1.5	17.8	88.0	6.3	1.4	14.4

*1 : Waste paper treated with refining after autohydrolysis.

*2 : Washing waste paper after treated with refining after autohydrolysis.

것이다.

위의 결과에서 보는 바와 같이 autohydrolysis 처리의 경우 수율은 각 시료 모두 약 98% 정도로 나타났으며, lignin함량 측정 결과는 Table 1의 결과와 비교해 볼때 lignin함량이 다소 감소하는 경향을 보이고는 있으나, 전처리 효과는 아주 미흡함을 알 수 있었다. 무기물함량은 세척처리를 행한 경우 전체적으로 다소 감소하는 경향을 나타내고 있지만, lignin함량은 다소 증가하는 경향을 보이고 있다.

3. 3. 2. 2 Refining 전처리

Table 6은 섬유 refining 효과를 검토하기 위해서 refiner를 사용하여 각 시료를 5분간 refining 한 후 얻어진 결과를 나타낸 것이다.

위의 결과에서 refining만 단독으로 행한 경우 각 시료는 약 96~98%의 수율을 보이고 있으며, lignin함량과 무기물함량은 Table 1의 성분분석 결과와 비교해 볼때 거의 차이가 없었다. 하지만 refining후 세척처리를 병행한 결과, 수율은 신문의 경우 88.0%, 골판지 85.9%등으로 많이 낮아졌으나, lignin함량은 별 다른 차이를 보이지 않았다. 한편 세척처리 후 무기물함량의 경우는 전체적으로 다소 감소하는 경향을 보였다. 이 결과로 미루어 볼때 refining로 인해 약 2%정도의 무기물과 생성된 다량의 미세섬유가 세척처리에 의해 제거

되었음을 알 수 있었다.

3. 3. 2. 3 Autohydrolysis 및 Refining 복합 전처리

Table 7은 autohydrolysis처리와 refining의 복합처리로서 시료의 autohydrolysis 효과와 refining 효과를 검토하기 위하여 실시하였으며, 그 분석결과를 나타낸 것이다.

위의 결과에서 autohydrolysis처리 및 refining을 병행하여 처리한 후 세척처리를 행하였을때 신문지의 수율은 85.2%로 떨어졌고, 무기물함량은 2.1%로 떨어졌다. 또 lignin함량은 16.7%로서 Table 1과 비교해 볼때 다소 감소하는 경향을 보이고 있다. 다른 물리적 전처리에 비해 수율이 다소 낮게 나타난 것은 autohydrolysis처리에 따른 섬유의 autohydrolysis 효과와 refiner에 의한 refining으로 인하여 다량의 미세섬유가 발생하였기 때문으로 생각되어진다. 이러한 경향은 나머지 시료에서도 거의 유사한 경향을 나타내었다.

4. 結 論

최근 도시 폐기물을 매립, 소각처리하는데 있어서 매립지의 확보 및 소각처리 설비에 막대한 경비가 소요되고 있다. 한편 석유에너지와 같은 화석자원의 고갈에 따른 대체 에너지 개발 측면과 환경오

염 감소를 위한 노력차원에서 매립, 소각에 의존하던 도시 폐기물이 환경오염원이 아닌 재활용 자원으로서의 재평가를 받게 되었다.

본 연구는 도시 폐기물중 lignocellulosic biomass 자원을 효과적으로 재활용하기 위하여 1차적 단계로 도시 폐기물중 약 13%에 해당하는 폐지의 구성성분분석과 화학적, 물리적 전처리를 행하여 cellulosic biomass 자원의 전처리 효과 및 전처리 시료의 분석결과를 규명하는데 그 목적이 있다.

본 연구에서 얻어진 결과를 요약하면 다음과 같다.

시료의 섬유비율측정 결과에서 신문지와 골판지의 경우는 침엽수재 섬유(가도관)의 비율이 높았으며, 전산용지와 잡지는 활엽수재 섬유(목섬유)의 비율이 높게 나타났다. 또한 탄수화물의 함량은 전산용지가 가장 높게 나타났으며, 그 다음으로 골판지, 신문지, 잡지의 순으로 나타났다.

화학적 전처리중에서 차아염소산나트륨 전처리가 수산화나트륨 전처리보다 탈 lignin 측면에서 효과적이었으며, 세척처리를 병행한 경우 다량의 회분이 감소하는 경향을 나타내었다.

물리적 전처리는 화학적 전처리에 비해 탈 lignin 효과는 아주 미흡하였고, 세척처리로 인하여 다량의 회분이 감소되었다. Refining 처리 후 세척처리를 병행한 경우, 시료의 수율이 다른 물리적 전처리 시료에 비해 매우 낮게 나타난 것은 refining 처리과정동안 발생한 미세섬유가 세척처리과정동안 회분과 함께 손실되었기 때문으로 생각된다.

參 考 文 獻

1. 小野寺祐夫. 1991. Dioxin發生機構の對策(I). *Alpha*. 15(2):2~9
2. 대구직할시. 1993. 시정백서:450~456
3. Ryu, S. K. and J. M. Lee. 1983. Bioconversion of waste cellulose by using an attrition bioreactor. *Biotech. & Bioeng.* 25:53~65

4. Mandel, M., L. Hontz, M. Mary, H. Loyd and N. Jhon. 1974. Enzymatic hydrolysis of waste wood. *Biotech. & Bioeng.* 16: 1471~1493
5. Goldstein, I. S. and J. M. Easter 1992. An improved process for converting cellulose to ethanol. *Tappi* 75(8):135
6. Emert, G. H. and Katzen, R. 1980. Gulf cellulose-to-ethanol process. *CHEMTECH*. No. 8:610
7. Borchardt, L. G. and C. V. Piper. 1970. A Gas Chromatographic Method for Carbohydrates as Alditol-Acetates. *Tappi* 53 (2):257~260
8. Vidal, T. and J. F. P. Colom. 1984. Determination of Carbohydrates by Gas Chromatography. *Tappi* 70(9):132
9. 이종윤외 3명. 1980. 목재화학. 선진출판사. 서울:369~372
10. TAPPI. 1992. Ash in paper and paper board. TAPPI Standard test method T 413 om-85
11. 박상진외 2명. 1987. 목재조직과 식별. 향문사. 서울:362
12. 온두현, 전병관. 1984. 紙·Pulp공장의 폐섬유소의 자원화에 관한 연구(I). *펄프종이기술* 16(2):15
13. Casey, J. P. 1981. Pulp and paper III, Wileyinterscience:1903~1904
14. 임태진, 양재경. 1993. 목재부후균에 의한 재생 pulp의 표백 및 개질. *펄프종이기술* 25(4):53
15. Millett, M. A., A. J. Baker and L. D. Satter. 1976. Physical and chemical pretreatments for enhancing cellulose saccharification. *Biotech. & Bioeng. Symp.* 6:125