

피혁 제조 공정 중 발생하는 폐돈지를 이용한 음이온성 계면활성제 제조 및 특성

신수범* · 민병욱 · 양승훈 · 박민석 · 원기천¹ · 백두현²

한국신발 · 피혁연구소 동두천피혁분소, ¹SM 소프랜드, ²충남대학교 섬유공학과

Preparation and Characteristics of Anionic Surfactant Using Waste Fleshing Scrap

Soo-Beom Shin*, Byung-Wook Min, Seung-Hun Yang, Min-Seok Park,
Gi-Chun Won¹ and Doo-Hyeon Paek²

Korea institute of Footwear & Leather Technology, Dongducheon 483-080, Korea

¹SM Softland CO. Ltd Pochun 556-1, Korea

²Dept. of Textile Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(Received July 26, 2006/Accepted November 28, 2006)

Abstract — Study has been made for producing anionic surfactant using waste fleshing scraps from the leather making process through refining, esterification, sulfonation and blending processes. As a most optimum lard oil refining method, refining was carried out for 4 hours under temperature of 120°C and approximately 200 mbar vacuum, which gave a recovery of more than 80% lard oil. Refined lard oil obtained thus was undergone methyl-esterification, then sulfonated to make a degreasing agent. By methyl-esterification using lard oil, more than 85% of fatty acid and 12~13% of glycerine were extracted from the oil. Sulfonation of the extracted fatty acid ester lard oil has shown most optimum at 15~20% chlorosulfonic acid content, and the content of bonding sulfate at this time was higher than 3.5%. Finally the followed anionic surfactant having degreasing force of 80% and higher could be made by blending process.

Keywords: Lard oil, Esterification, Sulfonation, Surfactant, Fatty acid

1. 서 론

피혁 제조 공정 중 제육 공정에서 발생하는 제육 조각(Waste fleshing scrap)은 예전에는 원시적인 정제 공정을 거쳐 일부 유지 업체에 판매되었으나, 환경적인 문제로 인하여 현재는 매립 또는 해양 투기로 처리되고 있다. 하지만 제육 조각은 그 본래의 성질이 매우 양질의 유지(oil & fat) 및 단백질로 이루어져 있으므로 이를 잘 이용만 한다면 충분히 재자원화가 될 수 있는 귀중한 원료 물질이다. 이러한 제육 조각을 이용한 재자원화 기술은 10년 전부터 이태리, 일본, 미국

등 피혁 선진국에서 활발하게 연구되어 계면활성제, 바이오디젤 등으로 실용화 단계에 있으나, 국내에서는 여기에 대한 연구가 전무한 상황이다. 더군다나 제육조각은 부패성이 높아 적절하게 처리 처분되지 않고 불법투기 될 경우 악취, 오수 누출 등의 2차 오염 발생이 우려됨으로써 재자원화 기술이 시급하다. 제육조각은 50% 이상 수분을 함유한 동물성 유지 및 섬유성 단백질로 구성되어 있으며 원료를 가공 처리하는 과정에서 발생 한다^{1,3)}.

본 연구에서는 온도 및 감압 연구 등의 실험을 통한 최적의 폐돈지 정제 시스템을 거쳐 제육조각으로부터 Lard oil을 추출한 후 이를 이용하여 메틸 에스테르화를 통해 포화지방산 및 글리세린을 제거한 후 chlorosulfonic acid를 반응하여 술폰화

*Corresponding author. Tel.: +82-31-865-9701; Fax : +82-31-865-9703; e-mail: sbsin@kiflt.re.kr

하였다. 반응온도, 함량 등의 변화를 통해 제조된 음이온성 계면활성제를 블렌딩한 결과 피혁용 탈지제 제품으로서 안정성 및 외관이 뛰어나고, 피혁 적용 시 효과를 증진 시킬 수 있었다. 이러한 지방산을 이용한 계면활성제의 경우 석유계 계면활성제에 비해 bio-surfactant로서의 기능성을 부여할 수 있다는 점에서 중요성이 매우 크다고 할 수 있다.

2. 실험

2.1 시료

돈피 제조업체인 (주)태성 생산 공장에서 발생하는 제육조각을 이용하였다. 원료 물질로 사용한 제육조각의 특성을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Properties of fleshing scrap

| Color | Water content (%) | Amount of solid waste (kg/sheet) | Oil content (%) |
|----------------------|-------------------|----------------------------------|-----------------|
| White or pale yellow | 46 - 48 | 1.5 - 1.8 | 95 |

2.2 시약

술포화를 위한 chlorosulfonic acid는 일본 Junsei Chemical Co.의 시약을 사용하였고, 에스테르화를 위한 methanol은 Sigma Chemical Co.의 1급 시약을 사용하였다. 중화제로 사용된 sodium hydroxide는 Junsei Chemical Co.의 1급 시약을 사용하였으며, 블렌딩을 위한 계면활성제는 동남합성의 NP-6, NP-8와 SOF-50, SOF-70을 이용하였다.

2.3 황산화도 측정

음이온 활성제 수용액에 분상 지시약 methylene blue 염산염과 chloroform을 가하여 양이온 활성제 표준 용액으로 직접 적정한다. 최초로 암청색이 나타나고 chloroform 층에서부터 청색이 상층의 물 층으로 이동하여 곧 상층(물층)과 하층(chloroform 층)이 동일 청색을 나타내는 점이 종말점이 된다.

$$C(\%) = \frac{D \times (1/500) \times F \times 80}{S} \times 100$$

- C : Content of bonding sulfate of anionic surfactant(%)
- D : Consumption of cationic standard solution(mL)
- F : Factor of cationic standard solution(mL/mL)
- S : Weight of specimen(g)

2.4 실험 방법

2.4.1 정제

제육조각을 온도 및 진공 장치가 부착된 cooker에 넣고 1차 oil을 회수한 후 미 회수된 oil은 2차 착유기를 통해 물리적인 방법을 통하여 추출하였다. 최적 폐돈지 정제 시스템 개발을 위해 온도 및 감압 연구 등의 실험을 통하여 제육조각의 고형분 함량 대비 오일 추출 함량을 측정하였다.

$$\text{Purified oil content (\%)} = \frac{W_o}{W_f \times SC_f/100} \times 100$$

W_o : Extracted oil weight(g)

W_f : Fleshing scrap weight(g)

SC_f : Solid content of fleshing scrap(%)

Fig. 1에 정제 과정을 flow diagram으로 나타내었고, 정제 모식도를 Fig. 2에 나타내었다.

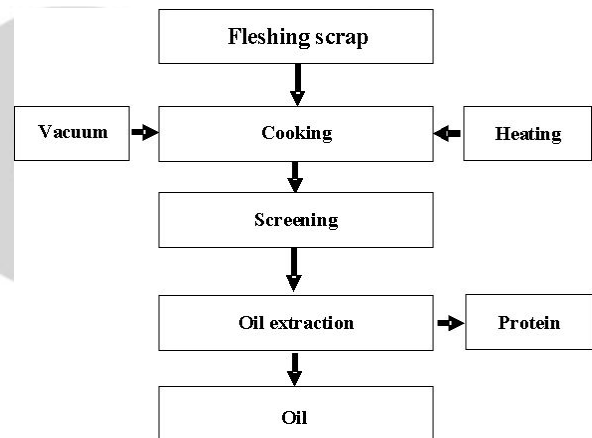


Fig. 1. Flow diagram of most optimum refining of waste pig fat.

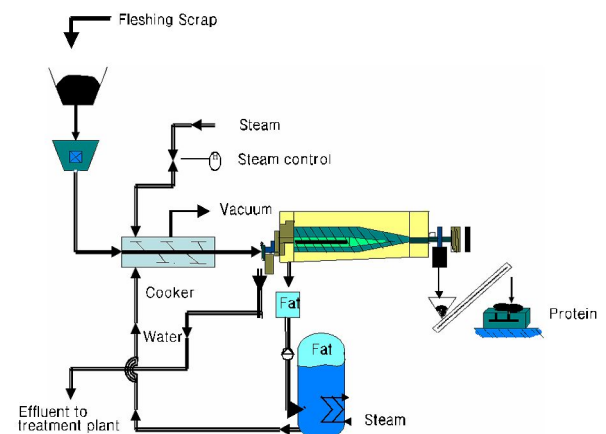


Fig. 2. Graphical array of refining process of waste pig fat.

2.4.2 메틸에스테르화 반응

계면활성제 제조 시 lard oil 내에 함유되어 있는 포화 지방산 등은 반응성 및 최종제품의 안정성에 문제를 일으키므로 메틸에스테르화 반응을 거친 후 계면활성제를 제조 하였다. Lard oil을 염기 촉매 존재 하에 메탄올과 반응시키면 에스테르 교환에 의해서 지방산 메틸에스테르와 글리세롤이 생성된다. 메틸에스테르화 교환반응에서는 일반적으로 유지의 유리 지방산보다도 약간 많은 몰수의 메탄올을 사용한다. 염기로는 NaOH, KOH, EtONa, t-BuONa 등이 사용되는데, 본 연구에서는 NaOH를 사용하였다^{4,7)}.

Lard oil의 메틸에스테르화 반응식을 Fig. 3에 나타내었으며, 반응 과정은 Fig. 4에 flow diagram으로 나타내었다. 실험 방법은 먼저 정제 lard oil 무게를 측정 후 반응기의 온도를 40℃로 유지하였다. 그 다음, 메탄올을 넣은 후 10분 동안 120rpm으로 교반하였다. 메탄올에 NaOH를 용해한 후 10분 동안 교반하고, 반응기내의 온도를 80℃로 승온시킨 후, 2시간동안 교반하였다. 마지막으로 60min. 동안 감압을 통해 잔존하는 메탄올을 회수하여 수율을 높인 다음 층 분리를 시켜 지방산 및 글리세린을 추출하였다⁸⁻¹⁰⁾.

정제된 lard oil를 이용한 메틸에스테르화 교환 반응을 통해 추출된 지방산, 글리세린을 IR Dryer (Mettler, Model No. HG 53)을 사용하여 120℃, 2시간동안 건조한 다음 고형분 함량을 측정하였다.

2.4.3 음이온성 계면활성제 제조

폐돈지를 이용한 음이온성 계면활성제를 제조하기 위해 먼저 메틸 에스테르화된 lard oil을 35℃로 가열하여 liquid 상태로 만든 후 chlorosulfonic acid를 10℃ 이하의 저온 상태에서 4시간 동안 Dropping

시켰다. 2시간 반응 시킨 후 5%의 NaCl solution을 넣은 후 수세를 하였다. 다시 하루 동안 숙성 시킨 다음 분리한 액체 상태의 반응물을 NaOH를 이용하여 중화하였다. 화학 반응식 및 제조 방법을 Fig. 5-6에 나타내었다

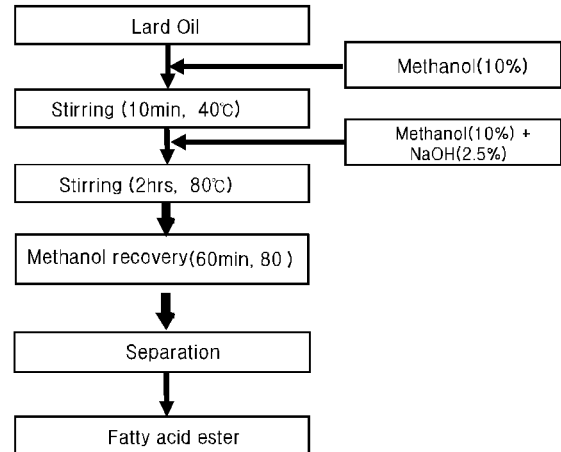


Fig. 4. Reaction diagram of transesterification reaction of lard oil.

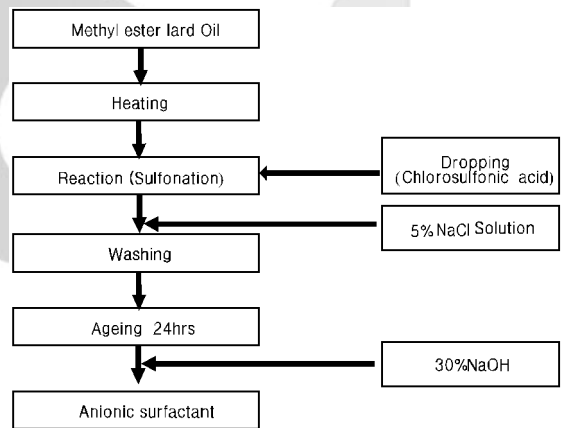


Fig. 6. Reaction diagram of sulfonation of methyl ester lard oil.

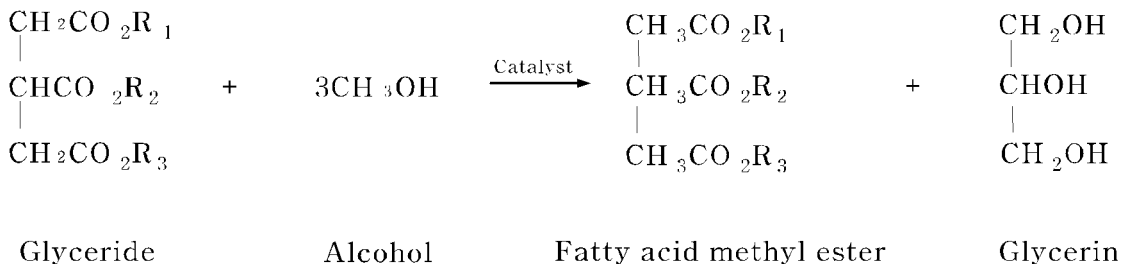


Fig. 3. Transesterification reaction of triglyceride.

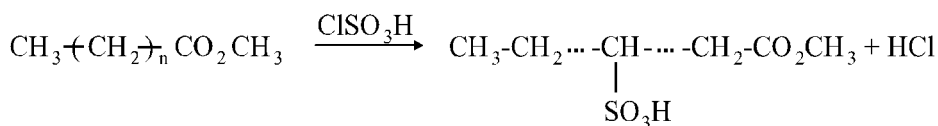


Fig. 5. Sulfonation reaction of fatty acid methyl ester.

3. 결과 및 고찰

3.1 폐돈지 정제

3.1.1 온도 변화

폐돈지를 정제하기 위하여 반응기의 온도를 변화시켜 실험을 실시하였다. 반응 온도는 80 °C, 100 °C, 120 °C로 변화 시켜 실시하였으며, 반응 시간은 4시간으로 고정하였다. 실험 결과를 Table 2에 나타내었다. 실험 결과 온도가 80 °C인 경우에는 기름과 수분의 분리가 원활히 일어나지 않아 oil의 정제가 불가능하였다. 반면 온도가 100 °C 이상에서는 정제는 가능하나, lard oil 회수가 힘들고 수분 제거에 문제점이 있었다.

3.1.2 진공압 변화

폐돈지의 경우 대표적인 구성 성분이 유지, 수분, 단백질 등으로 이루어져 있다. 앞 실험에서 반응기에 열을 가하여 폐돈지를 정제하는 경우 단백질 변성은 용이하게 이루어져 유지와 단백질의 분리는 원활하게 이루어졌으나, 수분은 반응기 안에 그대로 존재함으로써 폐돈지를 정제 하는데 문제점으로 대두 되었다.

본 실험에서는 반응 중에 수분을 제거하기 위하여 vacuum pump를 이용하여 감압시키는 시스템을 도입하고자 하였다. 실험 방법은 다양한 온도에서 4시간 동안 반응시키면서 감압을 100, 200, 400, 600mbar로 변화 시켰다. 실험 결과를 Table 3에 나타내었다. 실험 결과 압력이 증가하면 정제 시간은 빠른 반면 수율 및 안정성에 문제점이 있었다. 따라서 압력은 200mbar, 온도는 120 °C가 최적임을 알 수 있었다.

3.2 정제 Lard oil을 이용한 메틸에스테르화 반응

Fig. 7의 FT-IR에서 710~1070cm⁻¹ 와 1170~1380cm⁻¹의 영역에서 나타나는 메틸렌기 peak의 증가를 통해 lard oil의 지방산 메틸에스테르 반응을 확인하였다.

정제된 lard oil을 메틸에스테르화한 실험 결과를 Table 4에 나타내었다. 실험 결과 lard oil의 지방산 메틸에스테르와 글리세린 비율은 88:12의 비율로 회수 되었다.

Table 2. Waste fleshing scrap solid and purified oil contents with differen temperatures

| Temp. (°C) | Waste fleshing scrap solid contents (%) | Purified oil contents (%) |
|--------------------|--|---------------------------|
| 80 | 45 | - |
| 100 | 45 | 12.4 |
| 120 | 35 | 19 |
| Reaction condition | Raw material weight : 500g Reaction time : 4hrs | |

Table 3. Waste fleshing scrap solid and purified oil contents with different vacuum capacities

| Conditions | | Waste fleshing scrap solid contents (%) | Purified oil contents (%) |
|-------------|-------------|---|---------------------------|
| Temp. (°C) | Vac. (mbar) | | |
| 80 | 100 | 46 | 20.2 |
| | 200 | | 22.7 |
| | 400 | | 22.7 |
| | 600 | | 21.9 |
| 100 | 100 | 48 | 34.0 |
| | 200 | | 41.7 |
| | 400 | | 40.3 |
| | 600 | | 45.8 |
| 120 | 100 | 48 | 72.2 |
| | 200 | | 80.5 |
| | 400 | | 75.0 |
| | 600 | | 75.6 |
| 150 | 100 | 46 | 57.9 |
| | 200 | | 64.5 |
| | 400 | | 56.5 |
| | 600 | | 55.8 |

Table 4. Methyl esterification using refined lard oil

| Products | | Solid content (%) |
|-------------------|-------------------------|-------------------|
| Purified Lard oil | | 99.99 |
| Ratio of products | Fatty acid methyl ester | 88.0 |
| | Glycerin | 12.0 |

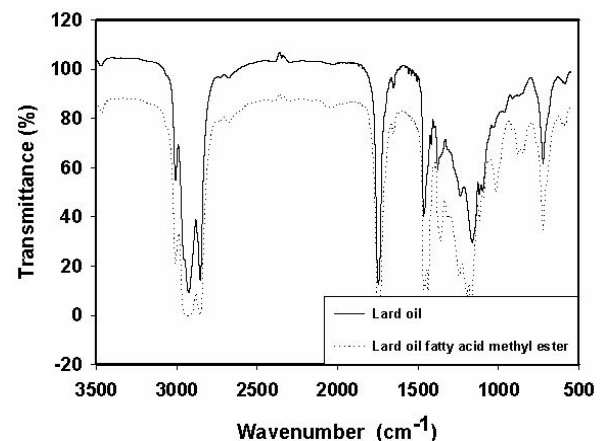


Fig. 7. FT-IR spectrum of methyl ester oil.

3.3 술폰화 반응을 통한 음이온성 계면활성제 제조

3.3.1 ClSO₃H 함량

메틸에스테르 반응 후 fatty acid ester lard oil 을 이용하여 ClSO₃H 을 10%, 15%, 20%, 30% 함량별로 실험을 실시하였다. 실험결과를 Table 5에 나타내었다. Fatty acid ester lard oil을 이용한 술폰화 반응은 chlorosulfonic acid 함량이 15% 에서 반응성이 가장 우수하였다. 이때의 황산화도는 3.9% 였다. Chlorosulfonic acid 의 함량이 많으면 점도 및 중화 후 응집 현상으로 paste화 되어 안정성이 불량하였다. 이러한 현상은 미 반응된 잔류 지방산 이 NaOH에 의해 비누화되기 때문에 판단된다

3.3.2 술폰화 반응 온도

메틸에스테르 반응 후 fatty acid 를 이용하여 chlorosulfonic acid(15%)를 사용하여 온도별 실험 을 실시하였다. 실험 결과를 Table 6에 나타내었다. 반응 온도가 낮을수록 반응성이 우수하였으며, 음이온성 계면활성제를 제조하기 위해서는 chloro-sulfonic acid를 낮은 온도에서 사용하여야 할 것으로 판단되었다. Chlorosulfonic acid를 높은 반응 온도에서 사용할 경우 기화되어 반응에 참여하는 chlorosulfonic acid량이 감소되기 때문이다.

3.3.3 반응시간에 따른 황산화도

정제된 lard oil을 메틸에스테르 반응시킨 후 chlorosulfonic acid(15%)를 이용하여 온도 5℃, 25℃에서 1~5시간 반응 후 시간별 황산화도를 측정 하였다. Table 7의 실험 결과에서 반응시간이 증가 할수록 반응물의 황산화가 증가하였다.

3.4 Blending 화 및 적용

폐돈지를 이용한 음이온성 탈지제를 피혁에 단독으로 사용할 경우 탈지효과가 현저히 떨어지므로 현재 동남합성에서 생산하고 있는 비이온성 탈지제 및 용제를 사용하여 피혁용 탈지제 제품의 안정성 및 외관에서 뛰어나고, 피혁 적용 시 효과를 증진 시킬 수 있는 최적의 음이온성 계면 활성제의 블렌딩 조합 및 특성을 Table 8 및 Table 9에 나타내었다. 이렇게 제조된 최종 계면활성제를 피혁에 원피 무게 대비 2.0%, 1시간 처리한 실험 결과를 Table 10-11에 나타내었다. 실험 결과 제조된 탈지제의 탈지력이 68% 이상으로 우수하였으며, 외국산 약품에 비해서도 동등이상의 효과를 얻을 수 있었다.

Table 5. Ratio of sulfonation with various ClSO₃H contents

| | | | | |
|--|-----|-----|-----|-----|
| Concentration of ClSO ₃ H (%) | 10 | 15 | 20 | 30 |
| Ratio of sulfonation (%) | 1.2 | 3.9 | 3.6 | 3.0 |

Table 6. Ratio of sulfonation with reaction temperatures

| | | | | |
|--------------------------|-----|-----|-----|-----|
| Temperature (℃) | 5 | 25 | 30 | 60 |
| Ratio of sulfonation (%) | 4.6 | 3.9 | 4.0 | 0.1 |

Table 7. Ratio of sulfonation with reaction times

| Reaction time (hr) | Temperature (℃) | Ratio of sulfonation (%) |
|--------------------|-----------------|--------------------------|
| 1 | 5 | 1.5 |
| | 25 | 1.2 |
| 2 | 5 | 2.6 |
| | 25 | 2.2 |
| 4 | 5 | 4.5 |
| | 25 | 3.9 |
| 5 | 5 | 5.9 |
| | 25 | 5.3 |

Table 8. Blending formulation

| Composition | Sample 1 | Sample 2 | Sample 3 |
|---------------------|----------|----------|----------|
| LD-16 ¹⁾ | 20 | 40 | 40 |
| SOF-50 | 5 | 20 | 15 |
| SOF-70 | - | - | 10 |
| NP-6 | 25 | 10 | - |
| NP-8 | - | 10 | - |
| IPA | 5 | 10 | 10 |
| Methanol | 5 | - | 5 |

¹⁾ product : sulfonated surfactant

Table 9. Properties of anionic surfactant

| Properties | Sample 1 | Sample 2 | Sample 3 |
|-------------------|----------|----------|----------|
| Active matter (%) | 65 | 68 | 71 |
| pH (10% solution) | 6.5 | 6.5 | 6.4 |
| Solid content (%) | 55 | 55 | 58 |

Table 10. Degreasing effect of anionic surfactant

| Sample No. | Before treatment (%) | After treatment (%) | Degreasing effect (%) |
|------------|----------------------|---------------------|-----------------------|
| Sample 1 | 4.7 | 1.0 | 79.7 |
| Sample 2 | 4.7 | 1.5 | 68.0 |
| Sample 3 | 4.7 | 1.1 | 76.6 |

Table 11. Properties of anionic surfactant

| Sample No. | Solid content (%) | Fat content (%) | Degreasing effect (%) |
|------------|-------------------|-----------------|-----------------------|
| Sample 1 | 60 | 1.0 | 79.7 |
| Sample 2 | 62 | 1.5 | 68.0 |
| Sample 3 | 60 | 1.1 | 76.6 |
| A | 55 | 1.2 | 74.4 |
| B | 60 | 1.8 | 61.7 |
| C | 50 | 1.9 | 60.0 |

A, B, C : Foreign-made chemical

A : Polyoxyethylene alkyl ether[RO(CH₂CH₂O)_nH]

B : Alkyl carbonate[R₂COONa]

C : Na-alkyl sulfonate[RSO₃Na]

4. 결 론

피혁 제조 공정에서 발생하는 fleshing scrap을 이용하여 정제, 메틸에스테르화, 술폰화 등의 과정을 거쳐 음이온성 계면활성제를 제조함에 있어서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 정제 방법으로는 온도가 120℃에서 vacuum을 이용하여 수분 및 냄새를 제거하는 방법이 다른 방법 보다는 수율 및 정제 기름의 함량에서 가장 우수한 것으로 나타났다. 또한 압력은 200mbar에서 가장 최적의 수율 및 제품 효율성을 얻을 수 있었다.
2. 정제 lard oil을 이용한 메틸에스테르화 반응 결과 oil의 지방산 메틸에스테르와 글리세린은 oil 대비 지방산이 약 88%, 글리세린이 12% 비율로 추출되었다.
3. Fatty acid ester lard oil을 이용한 술폰화 반응은 chlorosulfonic acid 함량이 15%에서 반응성이 가장 우수하고 이때 황산화도는 3.9%를 나타내었다.
4. 최종 블렌딩을 통해 제조된 음이온 계면활성제의 탈지력은 68%이상으로 우수하였다.

감사의 글

본 연구는 2004년 환경부 한국환경기술진흥원에 주관하는 차세대핵심환경기술개발사업의 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. E. M. Filachinon, M. L. Fein, and E. H. Harris, Application of Surfactant in Leather making with Technology, *J. of the American Leather Chemists Association.*, **54**, 668-776(1998).
2. E. H. Fein, E. M. Filachione, and E. H. Harris, The use and Subsequent Treatment of surfactant, *J. of the American Leather Chemists Association.*, **58**, 202-210(1993).
3. S. J. Viola, M. L. Fein, and J. Naghski, Effect of Addition on a Polyoxyethylene Lard Fatty acid Ester, *J. of the American Leather Chemists Association.*, **61**, 661-672(1996).
4. T. C. Mullen, Treatment of Raw Animal Hides and Skin, *J. Soc. Leather Trades' Chem.*, **46**, 162-173(2002).
5. T. C. Mullen, Surface Active Agent Used in Leather Industry, *Leather Manufacture.*, **81**, 18-29 (2003).
6. A. R. Mossop, Interaction with Fat, Grease Penetration, Degreasing, *J. Soc. Leather Trades' Chem.*, **49**, 470-483(2002).
7. A. J. Hall and R. W. Pinault, An analytical Method of Surfactants, *Textile World.*, **114**, 82-96(1999).
8. L. M. Woodley, Leather Chemicals Test Method, *J. Soc. Leather Trades' Chem.*, **50**, 24-33(2000).
9. J. H. Bowes and C. W. Cater, Study on Synthesis of The New Retanning-Fatliquoring Agent by Using Carboxyl Modified Lard, *Royal Micros, Soc*, **85**, 193-205(1996).
10. B. K. Barnwal and M. P. Sharma, Prospects of Biodiesel Production from Vegetable Oil in India, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **9**(4), 363-378(2005).