

효소를 이용한 폐지중의 이물질 제거

이 증명 · 박 성배 · 엄 태진
경북대학교 농과대학 임산공학과

1. 서 론

제지산업에 있어 원료수급에 관한 문제는 환경보존 및 자원의 유효이용과 불과분의 관계를 가지고 있어 고지의 이용에 관하여 많은 연구가 이루어지고 있다. 고지 이용에 관한 이들 연구 중 기존의 화학약품을 이용하는 방법보다 환경친화적인 효소를 이용하는 방법에 대하여 관심이 높아지고 있는 것도 이러한 이유에서이다. 펄프·제지공장에서 폐지를 사용하는데 있어 문제점은 폐지 중에 존재하는 점착성 이물질(Stickies)이다. 일반적으로 제지공장에서 발생하는 점착성 이물질은 PSA, Hot melts, Coating binders, ink와 Pitch등으로 와이어나 펠트, 드라이어 등에 점착되어 초지공정에서 여러 가지 Trouble의 원인이 되고 있다.

이중 현재 고품점접착제로 Book binding에 사용되고 있는 Hot melts는 합성수지와 Diluent로 구성되어 있으며 사용상의 편리성 때문에 그 사용량은 계속하여 증가하여 왔다. 실제로 성립제지의 MOW 해리공정 중 2차 Reject분 중에 존재하는 점착성 이물질의 대부분이 Hot melt에서 유래하는 것으로 판정되어 MOW중의 Hot melt를 중심으로 고지 해리공정 중 점착성 이물질의 거동 및 분획별 Toluene추출량을 분석하였다. KONP의 경우는 점착지를 투입하여 실험 하였다. 고지의 재생공정 중 효과적인 점착성 이물질의 제거방법을 모색하기 위하여 효소, NaOH 및 Water을 사용하여 실험하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 재료

사용된 고지는 KONP와 MOW를 사용하였다. 점착성 이물질의 거동을 관찰하기 위하여 NOVO사의 알카리성 분해 효소인 DeniMax(Cellulase)와 1.5% NaOH 그리고 Water에서 해리하여 실험 하였다. 점착성 이물질로는 MOW의 경우 시판되는 연질 Hot melt를 사용하였고, KONP의 경우는 점착전단지(sticker)를 사용하여 실험하였다. MOW의 경우 실제 조업 중인 공장에서 사용되고 있는 고농도 해리기는 Hot melt가 분쇄되나 실험실용 고농도 해리기로는 Hot melt가 분쇄되지 않아 실험실용 고해기를 저농도 해리기로 대신 사용하였다. KONP의 경우는 점착전단지가 고농도 해리기에서도 해리되기 때문에 고농도 해리기를 사용하여 실험하였다. 또한 고속해리기를 사용하여 해리 시간에 따른 점착성 이물질 입자의 거동을 화상분석기로 관찰하였다.

2.2 방법

고지를 해리후 Sweco screen으로 Reject를 제거한후 Accept를 200 mesh로 다시 분급하여 Accept와 Pass로 분획 하였다. 분급 중 점착성 이물질의 정량분석은 유기용제 추출법으로 양호한 결과를 얻었을 수 있었기 때문에 본 실험에서도 분급 중의 점착성 이물질의 정량 분석에는 유기용제 추출법으로 치료중에 포함된 Hot melt의 함량을 측정하였다. 치료 분획의 유기용제 추출은 Toluene으로 추출하여 산출하였다.

MOW의 경우 시판되는 연질 Hot melt를 시료 고지 중량에 대하여 5% 용해 도포하여 실험하였다. KONP의 경우는 Y사에서 발간되는 같은 날짜의 일간지를 시료로 사용하여 점착 전단지를 시료 고지 중량에 대하여 10%를 첨가하여 실험하였다. 실험실용 해리기를 사용한 해리에서는 치료농도 3%에서 17분간 실온에서 해리 하였다. NaOH는 펄프에 대하여 1.5%를 첨가하여 해리 하였고, 효소를 첨가한 경우에는 pH 9에서 펄프에 대하여 효소를 0.05% 첨가하여 해리 하였으며 Water의 경우는 수돗물을 사용하였다. 저농도 고속해리기에 서 위와 같은 해리 조건에서 해리 시간만을 달리하여 치료중의 Hot melt 및 점착 전단지의 이물질의 입도를 화상분석기를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 유기용제 추출물

시료 중에 일정 함량의 Hot melt를 용융시켜 도포한 다음 Toluene으로 추출 실험을 행하여 Fig. 1과 같은 결과를 얻었다. 실험 결과 Hot melt의 추출은 대단히 높은 정량성을 보여 다음의 실험에서도 분획 중의 점착성 이물질의 정량분석에는 유기용제 추출법으로 실험하였다. KONP에 대하여 10% 첨가한 점착 전단지의 Toluene 가용부의 함량은 10.3% 였다.

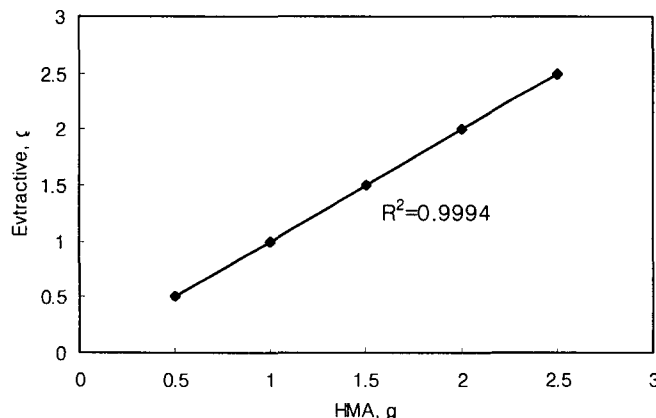


Fig. 1. Toluene에 의한 Hot melt의 추출.

3.2 고속해리기를 이용한 MOW의 해리적성

저농도 고속 해리기로 고해시간에 따른 여수도의 변화를 실험하기 위하여 MOW에서 Book binder를 제거한 시료로 실험하였다. 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 여수도의 차이를 살펴보면 초기에는 높았으나 해리 시간이 경과함에 따라 낮아졌다. 해리 효과는 효소처리가 가장 높았고 Water로 해리 하였을 때가 가장 낮은 것으로 나타났다. 효소를 첨가하여 해리 하였을 경우 이것이 효소에 의한 것인지 효소의 활성을 높이기 위하여 pH를 9로 조절한 것 때문인지를 확인하기 위하여 Water의 pH를 9로 조절하여 해리 실험을 실시하였다. 그 결과 NaOH를 1.5% 첨가한 경우보다는 낮지만 효과를 보여 극히 미미하나 pH의 영향이 있는 것으로 확인되었다.

이러한 결과로 보아 약 알칼리 영역의 pH 9는 섬유의 팽윤에 다소 영향을 미치고 효소의 활성을 최고로 높일 뿐만 아니라 효소가 고지 섬유 표면에 보다 효과적으로 작용할 수 있도록 하여 짧은 시간에 여수도를 낮출 수 있었던 것으로 생각된다. 즉 동일한 여수도 까지 해리 할 경우 효소처리로 에너지의 절감을 도모 할 수 있을 것으로 생각된다. 이러한 효소의 효과는 점착성 이물질의 제거에도 기여하리라 생각하여 다음의 실험을 실시하였다.

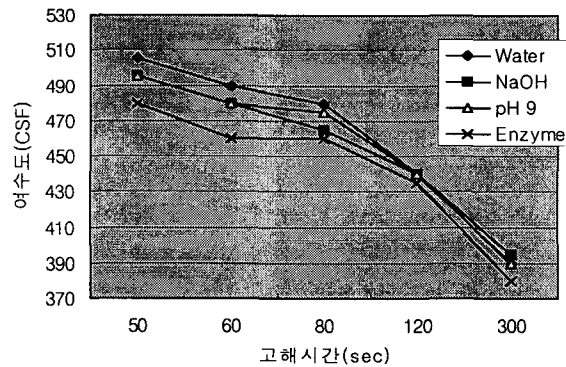


Fig. 2. 고해시간에 따른 여수도의 변화.

3.3 MOW의 저농도 해리에 따른 분급과 Toluene 추출물의 함량

Table 1. MOW의 저농도 해리에 따른 분급

Treat	Fraction	Sweco screen Reject(%)	200 mesh	
			Accept(%)	Pass(%)
Water		2.38	77.52	20.11
NaOH		2.23	83.75	14.04
Enzyme		2.58	79.83	17.59

Table 1은 MOW의 저농도 해리시 Sweco screen으로 Reject와 Accept로 분급한 후 Accept만을 다시 200 mesh로 Accept와 Pass로 분급 하였다. Sweco screen의 Reject분은 효소처리 하였을 경우가 가장 높은 반면 알카리 처리인 NaOH 처리를 행하였을 때가 가장 낮았다. 지표로 사용될 수 있는 200 mesh Accept분의 경우는 NaOH 처리가 가장 높은 수율을 나타내었고 200 mesh Pass분은 제일 낮은 경향을 보였으나 효소처리의 경우는 NaOH와 Water의 중간 정도의 수율을 보였다.

Table 2에서는 저농도 해리한 고지 분획을 Toluene으로 추출하여 각분획에 함유된 Hot melt의 함량을 정량적으로 분석하였다. Sweco screen Reject분 중의 추출물 함량은 NaOH와 Water가 비슷한 수치를 보이는 반면 효소 처리의 경우는 상대적으로 10 % Point 정도 높은 경향을 보이고 있다. 이러한 결과는 효소를 처리하여 고지를 해리 할 경우 점착 이물질의 입자가 조대한 상태에서 재생섬유와 Hot melt의 분리를 촉진시켜 Screen에 의한 Reject중의 유용 섬유 손실을 방지 할 수 있을 것으로 생각된다. 반면 지표로 사용될 수 있는 200 mesh Accept 중에 함유된 Toluene 추출물의 함량은 NaOH가 가장 높은 수치를 나타내고 있다. 200 mesh Pass 분획 중의 추출물 함량은 Water 처리한 것이 NaOH나 효소에 비하여 월등히 높은 결과를 얻었다.

NaOH의 경우 200 mesh Accept 분획의 수율은 높으나 Toluene 추출물로 대변되는 Hot Melt의 함량도 가장 높아 초지시 점착성이물질에 의한 문제 발생의 요인으로 작용할 가능성이 높은 것으로 사료된다. 또한 200 mesh Pass 분획은 효소처리의 경우가 NaOH보다 높지만 Toluene 추출물의 함량은 반대로 NaOH 보다 낮은 것은 초지 공정에 있어 점착성 이물질에 의한 Trouble의 소지를 줄일 수 있는 효과적인 방법이라 생각된다. NaOH의 경우 200 mesh Accept 분획 중의 Toluene 추출물의 함유량이 가장 높았고 200 mesh Pass 분획 중의 Toluene 추출물의 함량이 효소 처리보다 높았던 것은 NaOH에 의하여 검화된 일부 Hot melt가 고지의 섬유 표면에 부착되거나 미세화 되었기 때문이라 생각된다. Water로 해리 하였을 경우는 알카리 처리나 효소에 의한 처리보다 고지 섬유의 팽윤이 더디게 일어나기 때문에 섬유의 절단으로 인한 미세분의 발생량이 많아져 200 mesh Pass 분획의 수율이 높아졌고 더불어 Hot melt가 미세화 되었기 때문에 Toluene 추출물의 함량이 높아졌다고 생각된다.

Table 2. MOW의 저농도 해리 고지 분획중의 Toluene 추출물 함량(%)

Treat \ Fraction	Sweco screen Reject(%)	200 mesh	
		Accept(%)	Pass(%)
Water	43.12	43.13	13.75
NaOH	44.79	49.45	5.76
Enzyme	53.69	42.51	3.80

상기의 결과로 Hot melt가 함유된 고지의 해리에는 기존의 NaOH를 이용한 알카리 해리보다 효소를 이용하여 해리 하는 것이 보다 효과적이며 초지 공정에서 이물질에 의한 Trouble을 줄일 수 있는 대안이 될 수 있다고 생각된다.

3.4 고속해리 시간에 따른 Hot melt 입자의 거동

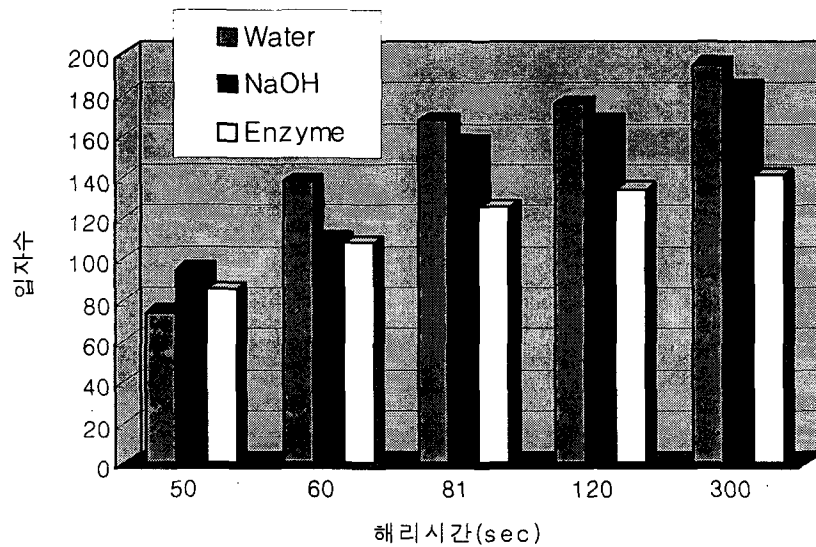


Fig. 3. 해리시간에 따른 Hot melt 미세입자(1 mm²)의 거동

저농도 고속 해리기를 사용하여 MOW의 해리 시간에 따른 Hot melt 입자의 거동을 살펴 보기 위하여 해리 후 Sheet를 만들고 화상분석 장치를 이용하여 Sheet중의 Hot melt 입자 크기를 측정하였다. 화상분석장치로 분석한 결과 해리 시간이 경과됨에 따라 Hot melt의 미세 입자의 개수는 증가하는 반면 조대한 입자의 개수는 줄어드는 경향을 보였다. 이러한 경향은 Enzyme < NaOH < Water 순으로 높게 나타났다.

Fig. 3에는 입자의 면적이 1 mm² 이하로 분쇄되어 미세화된 Hot melt 입자의 개수를 해리 시간에 따라 나타내었다. 해리 시간이 길어짐에 따라 입자 면적이 1 mm² 이하인 것의 숫자가 극단적으로 증가하는 경향을 보이지는 않았다. 반면 각각의 입자 면적이 넓은 것들이 급격하게 감소하는 경향을 보였다. 이렇게 절단된 Hot melt 입자들은 실제 정선공정 상에서 제거되지 못하고 지료 중에 포함되어 초지 공정에서 점착성 이물질로 Trouble의 원인이 되거나 백수 중에 포함되어 초지 공정에서 2차 적인 문제의 원인 물질로 작용할 가능성이 대단히 높다고 생각된다.

3.5 KONP의 고농도 펄퍼에 의한 해리

KONP의 해리 실험에는 고농도 펄퍼를 지료농도 9%, 실온에서 7분간 해리 하였으며, 효소와 NaOH의 첨가는 MOW와 동일한 조건에서 실험하였다. 지료는 신문고지에 대하여 점착 전단지를 10% 첨가하여 해리 하였다.

Table 3에 나타낸 바와 같이 Sweco screen에 의한 Reject 분획은 모두 비슷한 결과를 보였다. 200 mesh 분획의 경우 Water와 NaOH 처리에 있어서는 Accept 되는 양이 비슷하였으나 효소의 경우는 10 % point 정도 낮았으며 200 mesh pass분의 경우는 효소 처리한 경우가 높게 나타났다. 이러한 MOW와는 다소 다른 분급 결과는 MOW와 KONP가 가지는 자체 섬유 조성 차이에 기인하는 것으로 생각된다. KONP의 경우 MOW에 비하여 상대적으로 높은 비율의 고지가 사용되고 있기 때문에 효소의 작용으로 미세 섬유의 절단 등으로 200 mesh Pass 분획의 함량이 높아 졌다고 생각된다.

Table 3. KONP의 고농도 해리에 따른 분급

Treat \ Fraction	Sweco screen Reject(%)	200 mesh	
		Accept(%)	Pass(%)
Water	4.0	82.5	13.5
NaOH	5.4	83.0	11.6
Enzyme	4.0	73.7	22.3

Table 4. KONP의 고농도 해리 고지 분획중의 Toluene 추출물 함량(%)

Treat \ Fraction	Sweco screen Reject(%)	200 mesh	
		Accept(%)	Pass(%)
Water	17.2	0.2% 이하	82.6
NaOH	15.6	"	84.2
Enzyme	20.1	"	79.7

Table 4에서는 KONP의 고농도 해리 고지 분획중의 Toluene 추출물의 함량을 나타내었다. 특이한 사항은 200 mesh Pass 분획 중에 함유된 Toluene 가용부의 함량이 MOW에 비하여 대단히 높다는 것과 200 mesh Accept중의 Toluene 가용부의 함량이 0.2% 이하로 대단히 낮다는 것이다.

효소와 Water 처리의 경우 Sweco screen Reject 분획은 비슷하였으나 Toluene 추출물의 함량은 효소를 처리한 경우가 가장 높은 Toluene 추출물의 함량을 보였다. NaOH로 처리하였을 경우 점착 이물질은 NaOH에 의한 검화에 많은 영향을 받는 것으로 생각된다. 이에

비하여 200 mesh 분획의 경우 Accept중의 Toluene 추출물의 함량이 0.2% 이하로 낮게 나타났으나, Pass분획에서는 NaOH에 의한 Toluene 추출물 함량이 가장 높게 나타났다. 200 mesh Pass 분획의 양은 효소로 처리 하였을 경우 가장 높았으나, Toluene 추출물 함량은 가장 낮게 나타났다. 이러한 결과로 보아 MOW와 동일하게 효소 처리시 KONP에서도 Screen에서 제거 될 수 있는 점착 이물질의 양이 증가하고, 백수 중에 함유될 수 있는 점착성 이물질의 함유량을 낮추어 초지공정에서 발생될 수 있는 문제의 원인을 다소나마 줄일 수 있다고 생각된다.

4. 결 론

본 연구는 고지중의 점착성 이물질의 분석 및 효과적인 제거 방안을 검토하기 위하여 화학약품과 효소 및 Water을 첨가하여 실험하였다. 그 결과를 간단히 요약하면 다음과 같다.

1. 고지중의 점착성 이물질은 Toluene을 이용한 유기용제 추출법로 효과적으로 정량 할 수 있었다.
2. 고지를 효소로 처리 할 경우 화학약품을 사용하는 것보다 해리 적성이 뛰어난 것을 확인 할 수 있었다.
3. 고지를 화학약품 보다 효소를 이용하여 해리하는 것이 Sweco screen 분획중 Hot melt 함량을 높여 점착 이물질에 의한 부차적 피해를 줄일 수 있다고 생각된다.
4. 고지를 효소처리 할 경우 200 mesh Pass되는 미세 Hot melt의 함량이 감소됨을 확인 할 수 있었다.