

재생섬유에 잔류하는 형광증백제의 제거 기술에 대한 연구

A Study on the Removal of Fluorescent Whitening Agents from the Recycled Fibers

이학래 · 윤혜정 · 이지영 · 임형우
서울대학교 산림과학부 환경재료과학전공

1. 서 론

형광증백제는 인쇄용지의 백색도를 높이기 위해 가장 널리 사용되는 첨가제의 하나로 펄퍼나 체스트에서 내첨되거나, 사이즈 프레스에서 전분이나 폴리비닐알코올 등과 함께 표면에 도피되고 있다¹⁾. 이처럼 종이의 내부, 표면 및 도공층에 함유된 형광증백제는 이들 종이를 재활용할 경우 다시 제조된 생산품에 필연적으로 잔류하게 되기 때문에 잔류 형광증백제를 제거하기 위한 기술 개발이 필요하다. 특히 형광증백제의 인체에 대한 위해성에 대한 관심이 고조되면서 인쇄용지를 주로 재활용하는 위생용지 제조공장에 잔류 형광증백제 제거 기술의 적용이 시급하고 할 수 있다. 그러나 현재 국내 위생용지 제조공장에서는 원료와 함께 유입되는 형광물질의 제거를 위한 기술이나 그의 관리기법이 전혀 적용되지 않은 실정이다. 단지 무형광을 요청하는 위생용지를 제조하기 위해서는 천연펄프를 원료로 사용하거나, 형광물질을 기본적으로 사용하지 않는 종이 컵원지, 우유팩용지 등을 원료로 사용하는 등 소극적인 방안으로 대처하는 것이 전부이다.

지금까지 개발된 재활용 원료에 함유된 형광물질의 제거기술은 산화제에 의한 분해^{2,3,4)}, 양이온성 고분자를 이용한 마스크링⁵⁾, 자외선 흡수특성이 있는 원료의 추가적 투입과 같은 방법이 주류를 이루고 있다. 하지만 이러한 방법은 과도한 약품의 사용을 유발할 뿐 아니라 실제로 형광증백제의 근원적 제거에는 이루어질 수 없다고 할 수 있다.

백상지와 인쇄용지에 함유된 형광증백제는 내첨이 약 30%, 전분 등의 표면 사이즈 액과 함께 투입되는 양이 약 70%로 알려져 있다. 따라서 표면에 처리된 산화전분의 용출을 유도하여 형광증백제를 섬유로부터 분리시킴으로써, 재생섬유를 사용하여 생산되는 지류에 잔류하는 것을 근원적으로 방지하는 방안이 될 수 있을 것으로 판단하였다.

본 연구에서는 재생섬유에 존재하는 산화전분과 형광증백제를 제거하고자 재생섬유로 조성된 펄프의 pH, 온도를 조절하여 형광증백제의 제거를 위한 최적의 조건을 탐

색하였고 친환경첨가제인 효소를 적용하여 산화전분의 용출을 유도함으로써 형광증백제를 재생섬유로부터 분리시키고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

공시펄프로는 시중에 판매되고 있는 H사의 백상지를 사용하였다. 백상지를 실험실용 해리기를 이용하여 농도 3.5% 조건에서 50,000 rev. 동안 해리를 실시한 후 농도 1.0%로 희석하였다. 본 연구에서 사용된 효소로 전분의 β -D-(1-4) glucosidic linkage를 임의로 분해하는 endo-type의 α -amylase를 사용하였고 효소의 활성도는 2000 WU/ml였다. 펄프상등액의 전분 농도를 평가하기 위하여 사용된 KI-I₂ 용액을 제조하기 위하여 KI와 I₂를 사용하여 하였다. pH 조절을 위하여 HCl과 NaOH를 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 형광증백제의 제거를 위한 최적 조건 탐색

펄프의 pH와 온도가 형광증백제의 제거에 미치는 영향을 조사하였다. 상온에서 백상지로 조성된 펄프의 pH를 6.5, 7.5, 8.5로 조절한 후 1시간동안 600 rpm으로 교반하였다. 또한 pH 8.5 조건에서 25, 65, 80℃로 조절한 후 1시간동안 600 rpm으로 교반하였다. 교반한 후 TAPPI Test Method T205 sp-02에 의거하여 평량 80 g/m²으로 수초지를 제작하였다. 또한 분리된 산화전분과 형광증백제를 측정하기 위하여 500 G, 25℃ 조건에서 30분간 원심분리를 실시하였다.

2.2.2 효소 적용

백상지로 조성된 지료를 2.2.1에서 평가된 pH와 온도조건에서 α -amylase를 적용하였다. 1.0% 농도를 갖는 지료에 효소를 투입한 후 1시간동안 반응시킨 후 평량 80 g/m²으로 수초지를 제작하였다. 또한 백상지로부터 분리된 형광증백제를 측정하기 위하여 500 G, 25℃ 조건에서 30분간 원심분리를 실시하였다.

2.2.3 형광증백제의 제거 및 상등액 평가

백상지로부터 형광증백제의 제거를 평가하기 위하여 제조된 수초지를 23℃, 50% RH의 조건으로 조습처리한 후 Elrepho 분광광도기(spectrophotometer)를 이용하여 형광지수(fluorescence index; FI)를 측정하였다. 형광지수는 광원이 UV를 포함할 때와 cutoff filter로 UV가 제거되었을 때 측정된 화이트니스 차이로 나타난다. 측정된 형광지수를 통해 형광증백제의 증감을 평가하였다^{2,6)}.

펄프 상등액에 용출된 형광증백제의 증감과 함량을 평가하기 위하여 형광광도기(spectrofluorometer)⁷⁾를 이용하여 형광 excitation 파장을 337 nm로 하여 438 nm에서의 형광 emission을 측정하였다. 측정된 형광 emission은 형광증백제의 농도와 형광 emission의 상관관계를 통해 유도된 회귀식에 대입하여 형광증백제의 농도를 평가하였다. 또한 TAPPI Test Method T420 wd-34에 의거하여 펄프 상등액내에 존재하는 전분의 농도를 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 펄프의 pH와 온도가 형광증백제의 제거에 미치는 영향

펄프의 pH에 따른 형광증백제의 증감을 Fig. 1에 도시하였다. pH가 8.5에서 6.5로 감소함에 따라 수초지의 형광지수가 증가하였다. 펄프상등액에 존재하는 형광증백제의 농도를 Fig. 2에 나타내었는데 수초지의 형광지수와 상등액의 형광증백제는 반비례한 관계를 나타내었다. 이는 형광증백제가 재생섬유에서 분리되면서 펄프상등액으로 용출되기 때문에 수초지의 형광지수가 낮을수록 상등액의 형광증백제 함량이 증가하게 됨을 보여준다. pH가 감소함에 따라 상등액에 존재하는 형광증백제 함량이 감소하였다. 그리고 상등액의 전분 농도를 살펴보면 pH가 변화함에도 불구하고 전분 농도는 유의한 변화를 보이지 않았다 (Fig. 3). 이러한 결과로 볼 때 pH가 감소함에 따라 형광증백제의 용해도가 감소함으로써 섬유에 대한 친화도가 증가하기 때문에⁸⁾ pH가 낮을 경우 형광증백제가 다시 섬유상으로 흡착하는 현상이 발생하는 것으로 판단된다.

펄프의 온도에 따른 형광증백제의 증감을 Fig. 4에 나타내었다. 이 때 pH를 8.5로 고정하였다. 상온에서 80℃로 온도가 증가함에 따라 수초지의 형광지수가 감소하였다. 이는 온도가 증가함에 따라 산화전분의 용출과 동시에 형광증백제가 펄프상등액으로 분리되기 때문이라 판단된다. 이는 펄프상등액의 전분 농도와 형광증백제 농도가 온도에 따라 증가하였기 때문이다 (Fig. 5, 6).

따라서 pH와 온도의 결과를 고려하면 형광증백제가 가능한 용출되어 펄프의 상등액에 잔류하도록 하는 것이 형광증백제의 제거에 유익할 것으로 생각되고 이를 위해서는 pH는 약 알칼리성인 8.5 수준으로 유지하면서 치료의 온도를 높이는 것이 필요할 것으로 판단된다.

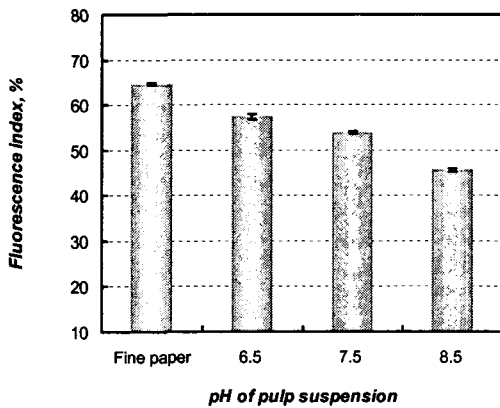


Fig. 1. Effect of pH on fluorescence index of handsheet.

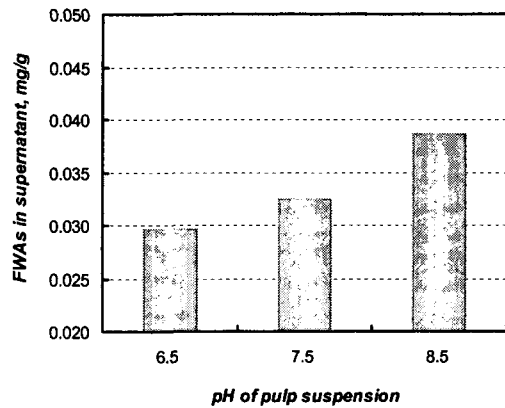


Fig. 2. Effect of pH on FWA content in supernatant.

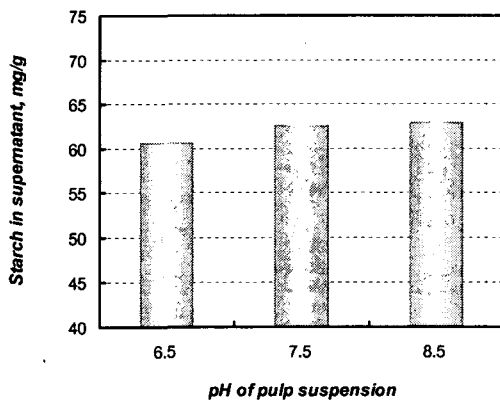


Fig. 3. Effect of pH on starch concentration in supernatant.

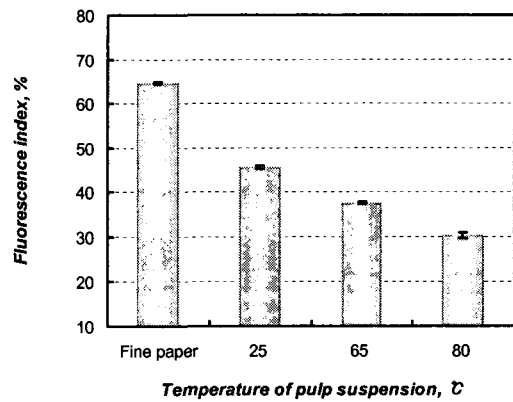


Fig. 4. Effect of temperature on fluorescence index of handsheet.

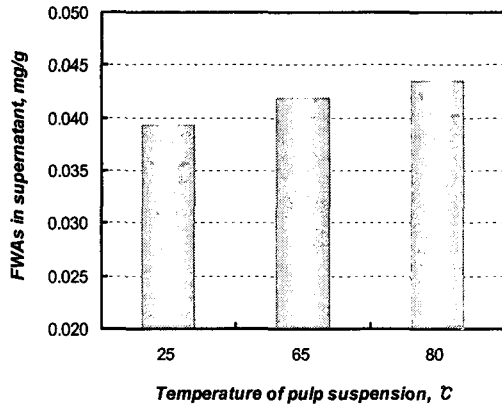


Fig. 5. Effect of temperature on FWA content in supernatant.

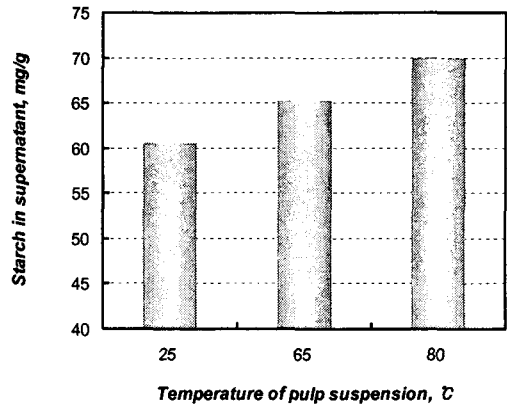


Fig. 6. Effect of temperature on starch concentration in supernatant.

3.2 효소처리를 통한 형광증백제 제거

형광증백제의 제거에 있어 pH와 온도가 상당한 영향을 한다는 것을 알 수 있었다. 특히 pH 8.5에서 높은 온도가 형광증백제의 제거에 있어 가장 좋은 효과를 나타내었다. 이를 토대로 하여 자료의 pH는 8.5로 하였고 온도는 65°C의 조건으로 효소를 적용하였다. 온도의 경우 80°C에서 형광증백제의 제거가 가장 우수한 것으로 나타내었으나 80°C는 현장에서 적용하기는 힘들기 때문에 자료의 온도를 65°C로 고정하였다.

효소의 첨가에 따른 수초지의 형광지수를 Fig. 6에 도시하였다. 여기서 control은 상온에서 해리된 펄프로 제작된 수초지를 나타낸다. 먼저 해리만 진행된 경우 형광증백제도 상당수준으로 제거가 되었음을 알 수 있다. 이는 해리시 기계적 작용에 의해 전분과 형광증백제가 백상지로부터 분리되었기 때문이라고 판단된다. 해리된 자료의 온도를 65°C로 높인 상태에서 효소를 적용하지 않았을 경우에도 형광증백제는 더 제거되었다. 여기에 효소가 첨가됨에 따라 형광증백제의 분리가 더욱 증가함을 알 수 있었다. 효소의 첨가량이 4.6 WU에서 9.2 WU로 증가함에 따라 형광증백제의 분리가 더 증가하였으나 18.4 WU로 증가하였을 때는 9.2 WU의 첨가량에서의 제거와는 그리 큰 차이를 보이지 않았다. 9.2 WU의 투입량은 섬유대비 0.1%수준을 나타내었기 때문에 0.1%수준 이상은 과량이라고 판단된다. 또한 Fig. 6에서도 볼 수 있듯이 효소에 의해 백상지로부터 형광증백제가 분리되었음을 알 수 있었다.

따라서 자료의 pH와 온도를 조절함으로써 상당량의 형광증백제가 분리됨을 알 수 있었지만 최적의 pH와 온도에서 효소를 첨가함으로써 형광증백제의 제거를 더욱 높일

수가 있었다.

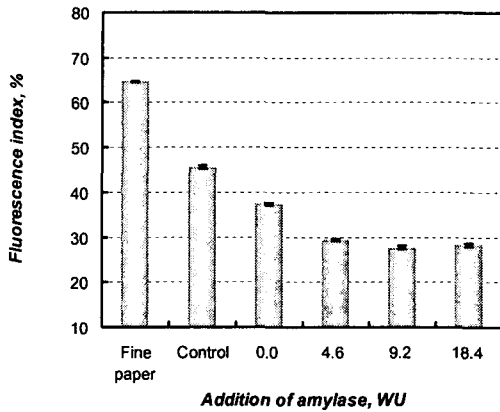


Fig. 7. Effect of enzyme on the removal of FWAs from fine paper.

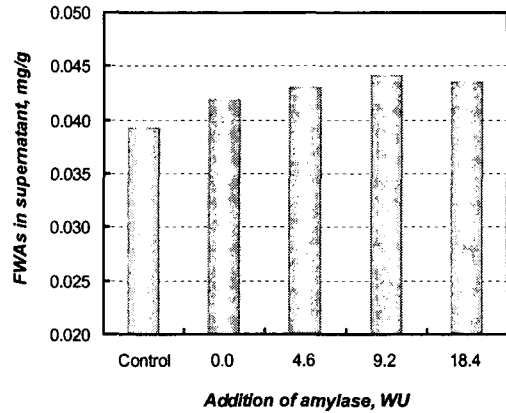


Fig. 8. Effect of enzyme on FWA content in supernatant.

4. 결 론

본 연구에서는 재생섬유에 잔류하고 있는 형광증백제를 분리하기 위하여 공정조절 변수인 지료의 pH와 온도를 조절하였고 친환경첨가제인 효소를 적용하였다.

지료의 pH는 형광증백제의 용해도를 높여 섬유와의 친화성을 낮출 수 있는 약 알칼리성이 형광증백제의 제거에 유리한 것으로 나타났다. 또한 지료의 온도가 높을수록 형광증백제의 제거가 증가하였다. 이를 통해 판단해 보면 실제 초지공정에서 pH 8.5와 65°C 수준으로 공정을 조절할 경우에 상당량의 형광증백제의 분리를 유도할 수 있을 것으로 판단된다.

효소를 이용한 형광증백제의 가능성을 확인하였다. 형광증백제의 제거에 있어 최적이라고 판단되는 pH와 온도에서 효소를 전건섬유대비 0.1% 수준을 투입하였을 경우 pH와 열에 의한 형광증백제 제거보다 더 높은 형광증백제의 제거를 유도할 수 있었다.

사 사

본 연구는 환경부의 지원에 의해 수행되었음. 일부 BK21 핵심사업의 지원을 받았음.

인용문헌

1. Weaver, H., Surface brightening of paper in surface application of paper chemicals, Ch. 8, Blackie academic & Professional Press (1997).
2. Roy, P.B., How do you remove/destroy/extinguish fluorescent materials in deinked pulp? in Paper Recycling Challenge, Vol. 3, Doshi & Associates Inc. (1997).
3. Earl, F.P. and Znajewski, T., Removal of fluorescence from recycled fibre using chlorine dioxide, 2000 TAPPI Recycling Symposium Proceedings, TAPPI PRESS.
4. Meng, X.M., Ozone removal of fluorescent whitening agents (FWA's) from pulp, 1997 Pulping Conference Proceedings. TAPPI PRESS.
5. Ivanov, K., Gruber, E., Schempp, W., Interaction of optical brighteners with fillers in paper; comparison of natural zeolite and kaolin, Papier 49(10): 611-615 (1995).
6. Crouse, W.B. and Snow, H.G., Fluorescent whitening agents in the paper industry: their chemistry and measurement, Tappi J. 64(7):87 (1981).
7. Dubreuil, M., Introduction of fluorescence in fiber recycling in "Paper Recycling Challenge", Vol. 3, Doshi & Associates Inc. (1997).
8. Holmberg, M., Dyes and fluorescent whitening agents in Papermaking Chemistry, Papermaking Science and Technology, Vol. 4, Ch. 14, TAPPI PRESS (1997).