

기능성 고분자를 이용한 수식 셀룰라아제의 폐 신문용지 탈묵에 관한 연구

김홍현 · 콧태헌 · 박진원 · 박귀남

연세대학교 화학공학과* 우)120-749 서울시 서대문구 신촌동134

(접수일자 : 2004. 9. 20. / 채택일자 : 2004. 10. 23)

Deinking process of Old Newsprint(ONP) by using Modified Cellulase with synthesized copolymer

Honghyun Kim · Tae-Heon Kwak · Jinwon Park · and Kwinam Park*
Dept. of Chemical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

요 약

기능성 고분자와 셀룰라아제가 화학적으로 결합된 수식 셀룰라아제를 이용하여 폐신문용지(Old Newsprint, ONP)의 탈묵공정에 적용하였다. 수식 셀룰라아제 중의 셀룰라아제는 섬유의 피브릴화(fibrillation)를 촉진시켜 잉크입자의 박리를 향상시켰으며, 수식 셀룰라아제 중의 수식 고분자가 탈묵공정에서 분리된 잉크입자를 부상제거하는 새로운 탈묵 공정이 완성되었다. 수식 셀룰라아제를 이용한 공정은 극소량의 수식 셀룰라아제의 사용으로 인장강도, 백감도(brightness), 백색도(whiteness)를 포함한 물리적 성질을 기존 탈묵공정에서의 그것보다 향상시켰다. 잉크와 섬유의 결합은 저장 기간이 증가함에 따라 더욱 강해지고, 기존의 방법으로는 잉크입자 제거가 어려운 반면, 수식 셀룰라아제를 이용한 공정은 잉크입자 제거에 매우 탁월한 효과를 나타내었고, 약 1년간의 보존 기간을 가진 폐신문용지의 탈묵 효과를 41% 향상시켰다. 또한 이 공정은 황변현상을 제거했으며, 섬유의 피브릴화를 촉진시켜 재생지의 물리적 성질인 인장강도와 내부결합도를 향상시켰다.

ABSTRACT : Cellulase was modified with copolymer with polyethylene(PE) /polypropylene(PP) oxide and maleic anhydride(MA) by maleylation reaction, and modified cellulase was applied to the reprocessing of old newsprint (ONP). Cellulase of modified cellulase enhanced the detachment of ink particles by fibrillation of fiber. The copolymer, which acted as the surfactant formed bubbles and removed the ink particles in the floatation process. Modified cellulase showed the same deinking ability without excess dosage compared with the conventional method. And, it improved the physical properties including tensile strength, brightness, and whiteness compared with the conventional deinking process. The bond between the ink and fiber got stronger as the storage time increased, and it became very difficult to remove the ink particle. But, modified cellulase increased the deinking ability by 41% compared with the conventional process at the experiment of the ONP for 1 year storage time. It removed the yellowing and increased the whiteness and brightness as well as tensile strength and internal bond strength.

* corresponding author : kwinamp@paran.com

1. 서 론

현재 전 세계적으로 문제가 되고 있는 산림자원의 빠른 고갈 문제의 해결 및 환경 보호를 위하여 고지의 재생 및 재활용에 대한 인식이 고조되고 있다. 특히 대부분의 화학펄프와 막대한 양의 고지를 수입에 의존해야만 하는 국내 현실을 감안할 때 고지의 효율적인 재활용은 시급한 문제이다. 현재 고지의 재활용 시 가장 문제가 되는 것은 재생 섬유의 강도 저하인데, 그것은 고지의 탈묵과정에서 일어나는 섬유질의 파손에 기인한다. 따라서 신문용지(old newspaper)나 white ledger 등의 사무용 폐지(wastepaper)의 인쇄되어 있는 잉크의 효율적인 처리에 대한 해결이 절실한 실정이다[1]. 섬유의 주요한 성분은 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌이며 강한 결합을 이루고 있다. 섬유의 조성 중 70%를 차지하는 셀룰로오스를 가수분해하여 섬유의 해리를 유발하는 물질로서 셀룰라아제라는 효소가 쓰이며, 이를 이용한 효소가수분해 반응에 관한 많은 연구가 진행되어 왔다[2-3].

최근에는 셀룰라아제를 이용한 탈묵의 유용성이 널리 알려지면서 이를 이용한 공정 개발에 대하여 많은 관심이 모아지고 있다. 과산화수소, 수산화나트륨, 규산나트륨 등을 비롯한 화학약품을 사용하는 탈묵공정에 비하여 셀룰라아제를 이용한 탈묵공정은 탈묵생성물의 물성을 비롯해 다면적으로 많은 장점을 갖고 있는 것으로 보고 되고 있다. 즉, 탈묵생성물은 백감도, 인장강도 등에서 우수한 성능을 나타내며, 실온 조건에서 섬유질을 해리시키는 것으로 연구 보고 되고 있다[4-5]. 펄프 공정에서 고지에 가해진 물리적 전단력에 의하여 잉크 입자가 부착된 섬유질의 셀룰로오스가 노출되게 되어 셀룰라아제의 접근이 용이하게 된다. 이 노출된 셀룰로오스는 셀룰라아제에 의하여 분해가 되며 표면으로부터 잉크 입자가 떨어지게 된다. 한편 셀룰라아제는 단백질로 구성된 생리 활성 물질로서 pH, 온도와 같은 반응 환경에 따라 쉽게 활성을 상실한다. 셀룰라아제의 지속적인 활성 유지를 위하여 고분자와의 수식결합 연구가 진행되었으며 셀룰라아제에 결합된 고분자가 효소의 활성을 보호한다는 연구결과가 보고된 바 있다[6-10].

탈묵공정의 flotation에 적용될 수 있는 비이온성 계면 활성제를 이용한 수식 셀룰라아제가 고지의 탈묵공정에 이용될 수 있다면, 셀룰라아제의 섬유 해리 특성에 의한 잉크 입자 박리 기술과 수식 셀룰라아제 중의 수식 고분자의 flotation에 의한 분산 잉크 입자 분리 기술이 조합된 새로운 탈묵 공정을 완성할 수 있다. 이러한 환경 친화적 탈묵 시스템 개발은 폐지의 과다한 펄프 손실과 펄프의 강도 저하를 방지 할 것으로 기대된다.

본 연구에서는 MA(Maleic anhydride)와 PEO(Polyethylene oxide) / PPO(Polypropylene oxide) allyl ester 기능을 가진 새로운 고분자를 합성한 후 셀룰라아제의 아미노산 그룹과 수식하였다. 수식 셀룰라아제의 잔존활성도 및 수식률을 측정하였고, 수식 셀룰라아제를 ONP 탈묵공정에 적용하여 재생지의 물성치 및 잉크입자제거율을 기존 탈묵공정의 그것과 비교하였다.

2. 실험

1) 수식고분자 합성

Polyethylene oxide (PEO) 와 maleic anhydride (MA)로 구성된 합성고분자 제조과정은 Fig. 1.에 나타내었다. 처음단계에 allyl alcohol은 PEO과 70°C에서 4시간동안 KOH 촉매 하에서 고압반응기에서 반응시켰다. 그 후에 PEO allyl alcohol 은 ester를 형성하기 위해 lauric acid와 반응시켰고, PEO allyl alcohol과 lauric acid 혼합액은 6시간동안 2% p-toluene sulfonic acid와 0.3% sodium phosphate 촉매 하에서 온도를 증가시키며 반응시켰다. 전환율은 반응온도가 일정 온도 증가할 때마다 반응물을 취하여 acid value를 측정함으로써 평가하였다. 24 0°C에서 acid value와 전환율은 각각 3.3과 95.8%이다. PEO/PPO allyl ester와 MA의 공중합 반응을 통해 최종 수식용 고분자를 제조하였으며 분석은 FT-IR 및 FT-NMR을 이용하였다[11-12]. 최종적으로 무수말레인산이 ester와 결합하면서 수식용 고분자와의 반응이 완결된다. 무수말레인산은 효소의 아미노기와 반응하는 수식기이므로 고분자 가공 셀룰라아

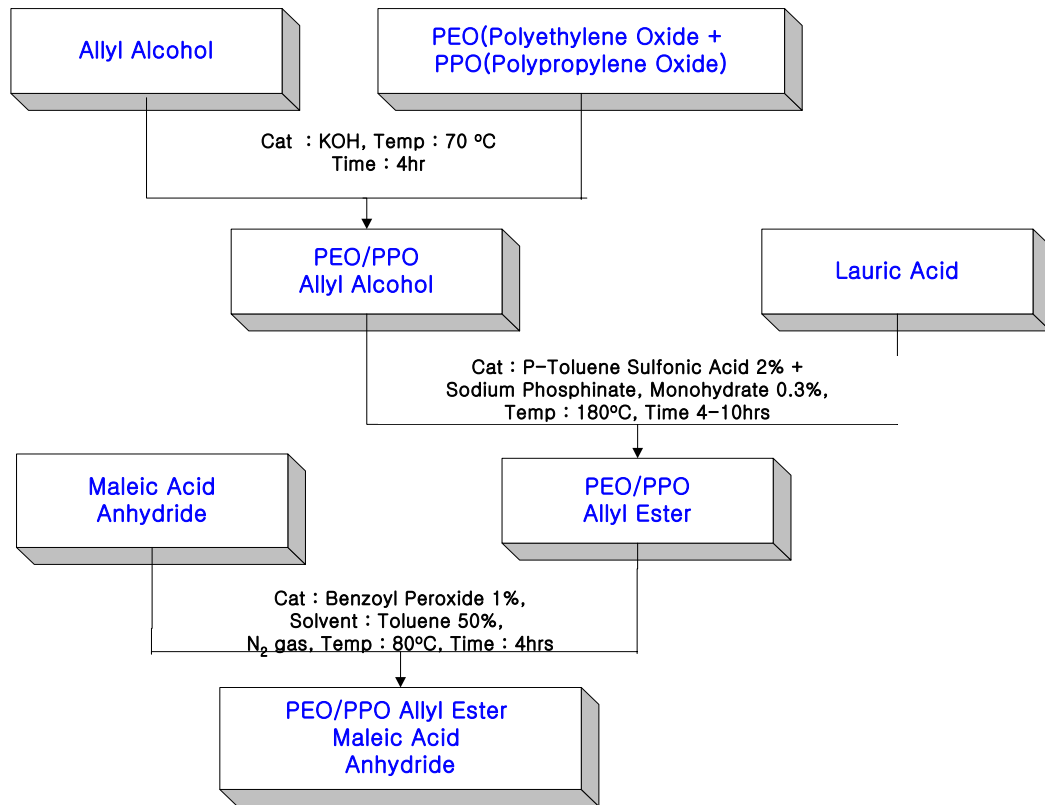


Figure 1. copolymer synthesis

제 제조에 꼭 필요한 원료이다.

2) 효소의 고정화

고정화 효소는 고분자의 특별한 기능기와 단백질의 화학적 수식으로 이루어 지는데, 본 실험에서는 단백질의 아미노기(-NH₂)의 말레일화 반응을 이용하여 Fig. 2.과 같은 방법으로 고분자 가공 효소를 제조하였다. 고정화에 사용된 고분자는 폴리 옥시에틸렌 유도체와 아미노기 가공 관능기인 무수 말레인산으로 이루어진 기능성 고분자이다. pH 8 이상의 조건에서 무수 말레인산을 아미노기와 공유결합 시켜야 하는데 이 반응은 pH 8.0과 4℃ 이하의 낮은 온도에서 효과적으로 일어나며, 반응이 진행됨에 따라 pH가 감소하므로 염기에 의한 pH 조절이 필요하다. pH 8 이상을 유지하기 위하여 0.2M의 NaOH를 첨

가하여 보정하였다. 수식물은 수식된 셀룰라아제의 아미노기를 미수식 셀룰라아제의 전체 아미노기로 나누어 준 값을 사용하며 TNBS(Trinitrobenzene sulfonic acid)을 사용하여 측정하였다[11-12].

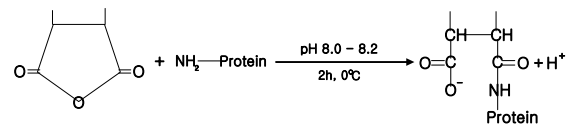


Figure 2. Modification of cellulase

3) 고지 탈록 실험

본 연구에서 사용한 고지는 ONP로서 15mm*15mm로 잘라 사용하였다. 펄핑(pulping)은 TAPPI standard

205 sp-95 방식의 날개가 3 개인 2.5 L 용량의 펄프제조기를 사용하였으며, 2000 rpm의 교반속도로 교반하였다. 폐지의 펄핑 농도는 3.3 wt.%로 하였다. 펄핑 시간은 5분에서 25분까지 변화를 주면서 선정하였으며, 펄핑 조건을 선정하기 위하여 펄핑 온도, 펄핑 pH 등을 변화시켰다. flotation시에는 직접 교반기를 이용하여 1500 rpm으로 교반하였으며 공기는 4 L/min으로 공급하였다. floatation 시 고지의 농도는 0.8 wt.%로 하였으며 총액의 부피는 6L이다. 재생지의 물성을 측정하기 위해 슬러리는 탈수하여 셀룰라아제의 활성을 방지하고자 4℃ 냉장보관 하였다.

freeness 측정은 TAPPI standard T227om-94, 종이의 물성은 TAPPI standard T205om-88 방법에 의해 수초지를 만든 후 재생지의 물성을 측정하였다. 수초지의 밀도는 79.2 g/m³에서 80.8 g/m³의 범위를 유지시키며 freeness, 광학적 성질 그리고 인장강도를 측정하였다. 백감도는 TAPPI standard 452om-92, 백색도는 TAPPI standard T560-96, 인장강도는 TAPPI standard T404cm-93 방법으로 물리적, 광학적 특성을 측정하였다. 또한 재생지의 잉크 입자의 크기 및 수를 Image analyzer로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

1) 수식 셀룰라아제의 수식률과 잔존활성

고분자와 셀룰라아제의 무게비에 따른 수식 셀룰라아제의 수식율과 잔존 활성을 중합도 EO mol수 와 EO/PO 조합비가 다른 8종류의 고분자에 따라 Fig. 3, Fig. 4에 각각 나타내었다. 8종류의 고분자로 수식한 수식 셀룰라아제의 수식률과 잔존활성 변화는 서로 유사한 경향을 나타내었다. 모든 종류의 고분자에서 무게비가 증가할수록 수식률은 증가하였으며 잔존활성은 감소하였다. 고분자/셀룰라아제 무게비가 2이상에서는 수식율과 잔존 활성의 변화가 매우 완만하며 거의 일정한 값을 유지하였다. 최대 수식률의 범위는 45~55%이며 잔존활성의 범위는 63~80% 범위였다. EO(20)인 PEO Allyl Ester-MA 수식제 고분자를 제외하면 최대 수식 반응에도 불구하고 70% 이상의 높은 잔존활성을 나타내었다. 이상의 결

과로부터 수식제 고분자로 효소를 수식할 수 있음을 알 수 있다.

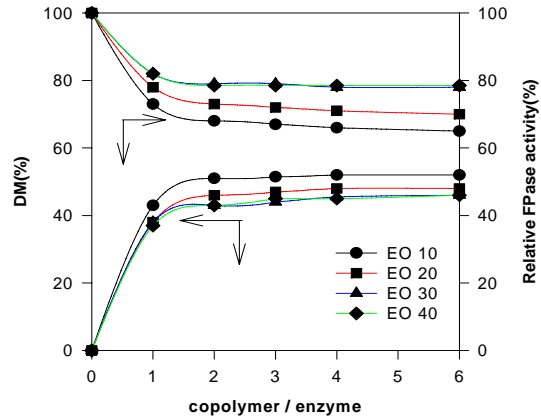


Figure 3. Degree of modification and relative FPase activity of modified cellulase according to the weight ratio of copolymer to cellulase (E.O mol)

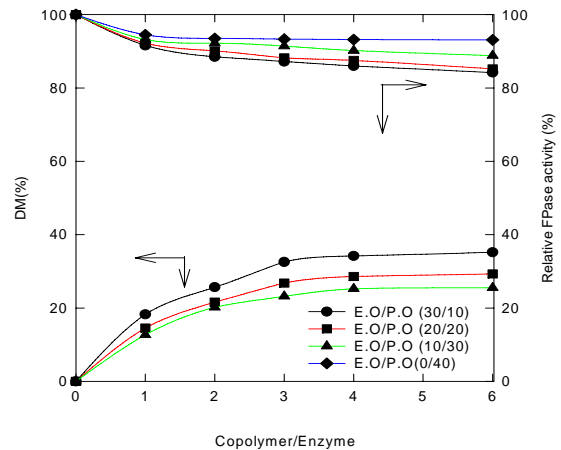


Figure 4. Degree of modification and relative FPase activity of modified cellulase according to the weight ratio of copolymer to cellulase (E.O/P.O mol)

2) 수식 셀룰라아제에 의한 탈묵 실험

본 연구에서 수식 셀룰라아제 탈묵공정의 변수는 농도 및 펄핑시간이다. 수식 셀룰라아제의 농도는

Table 1. Physical properties of the reprocessed paper according to the conventional variation

Modified cellulase Concentration (wt%)	Whiteness (%)	Brightness (%)	Tensile strength (Kg/m)	Internal bond (Kg*m*13 8.3)
0.03	47.2	51.8	6.23	42
0.06	47.3	52.9	6.14	42
0.09	47.5	52.9	6.28	44
0.12	48.6(15.7%)	53.2(2.0%)	6.45(4.0%)	47(9.3%)
0.24	47.8	52.8	6.38	48
Control	42.0	52.2	6.20	43

@ refers to conventional process which uses 1.5wt% NaOH and 0.45wt% surfactant

0.03~0.24wt.%로 변화시켰으며, 이를 이용한 재생지와 기존 공정인 1.5 wt.% 수산화나트륨과 0.45 wt.% 계면활성제를 이용한 재생지와 비교하였다(Table 1.). 펄핑시간은 20 분이며 pH는 조절하지 않았다. 수식 셀룰라아제를 이용한 재생지는 기존 약품을 이용한 그것과 비교해 볼 때, 백색도, 인장강도와 내부결합도에서 큰 향상을 보였다. Table 1.에서 보면 ONP 탈묵공정에서 과량의 효소 투입 없이 수식셀룰라아제를 이용하여 탈묵할 수 있음을 볼 수 있다.

펄핑시간에 따른 residual ink area를 Fig. 5.에 나타내었다. 펄핑시간은 5~25 분까지 변화시켰으며, 기존 공정 및 수식 셀룰라아제를 이용한 공정 모두 시간이 흐름에 따라 잉크 면적이 줄어들었다. 특히 수식 셀룰라아제가 펄핑시간이 증가함에 따라 큰 효과를 보였다. 기존 방법은 residual ink area이 낮게 시작하였으나, 펄핑시간이 10분 근처에서 탈묵의 제한을 보였다. 이와 반대로 수식 셀룰라아제 방법은 20분까지 꾸준히 residual ink area이 감소하였다. 그 결과 15분 근처에서 두 공정이 residual ink area가 거의 같은 값을 나타냈으며, 그 후의 펄핑시간에서는 수식 셀룰라아제가 기존 공정보다 더 좋은 탈묵 성능을 보였다.

Table 2.는 펄핑시간에 따라 재생지의 여수도를 살펴보았다. 두 공정 모두 시간이 증가함에 따라 여수도의 감소 현상을 나타냈는데, 이것은 펄핑시간의 증가에 따른 미세섬유의 증가로 여수도가 감소하였다. 다른 한편, 여수도는 ONP 경시성에 따라 증가하

Table 2. Effect of pulping time on the freeness (a) Conventional deinking method

Pulping time (min)	Freeness measured for each storage time (ml)			
	5 months	7 months	9 months	11 months
5	325	330	360	400
10	325	325	355	370
15	300	310	350	370
20	290	305	350	360
25	290	305	350	355

(b) Modified cellulase deinking method

Pulping time (min)	Freeness measured for each storage time (ml)			
	5 months	7 months	9 months	11 months
5	345	385	410	455
10	345	360	390	410
15	325	360	390	400
20	320	355	385	400
25	320	355	380	395

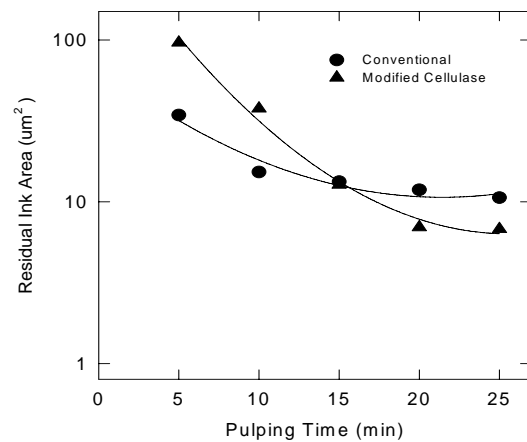


Figure 5. Effect of pulping time on the residual ink area

였다. 이것은 ONP 섬유조직의 각질화(horinification) 현상 때문이다.

ONP 경시성에 따라 탈묵 효과를 보기 위해 같은 실험 조건으로 5, 7, 9, 11개월의 보존 기간에 따라 실험을 행하였다. Fig. 6.는 각각의 보존 기간에 따라 residual ink area를 살펴본 것이다. 기존 공정의 경시 기간이 5개월일 때 residual ink area가 가

장 작았으며, 7개월일 때는 residual ink area의 두 공정의 차이가 크게 줄어들었다. 수식 셀룰라아제를 이용한 탈묵 실험이 9개월 이후에는 기존 탈묵공정보다 residual ink area이 적었다. 즉, 수식 셀룰라아제를 이용한 탈묵은 최근 인쇄된 ONP보다 고지에 더 좋은 탈묵 효과를 보였다. 또한 경시 기간이 증가함에 따라 잉크 입자크기의 증가를 Fig. 7.에 나타내었다. 이것은 잉크 입자와 섬유조직 사이의 결합이 시간이 흐름에 따라 강해짐으로써 경시 기간이 길수록 탈묵 효과가 떨어지는 것이다.

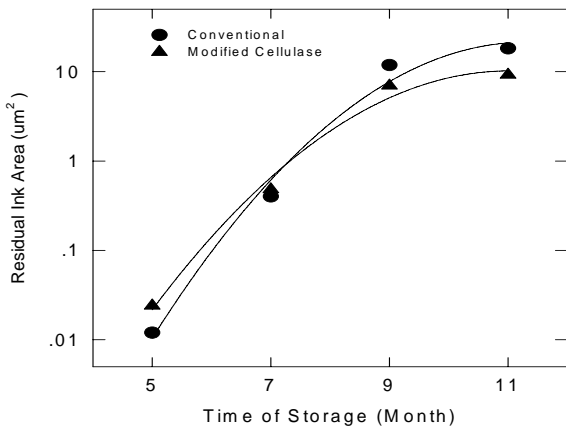


Figure 6. Effect of the storage time on the residual ink area

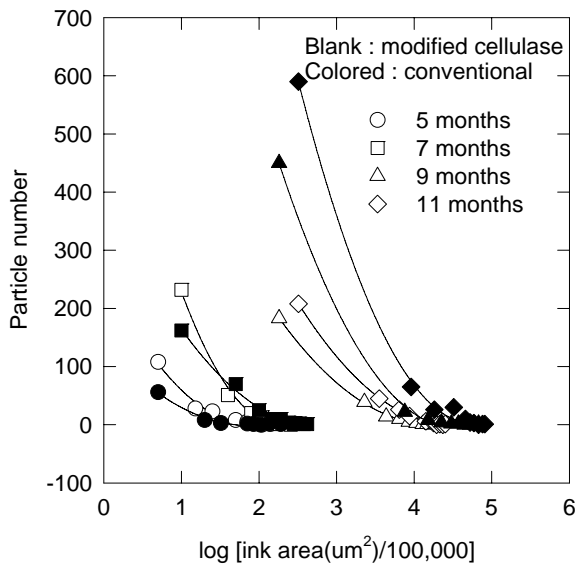


Figure 7. Storage time effect on the distribution of the ink particle

Fig. 8., Fig. 9.는 경시 기간의 변화에 따라 재생지의 물리적 성질을 나타내었다. Fig. 8.는 각 공정의 백감도와 백색도를 비교하였다. 이 두 경우 수식셀룰라아제를 이용한 공정은 기존 공정보다 더 높은 수치를 보였다. 백감도의 경우 경시 기간이 5개월일 때는 두 공정이 같은 값을 가졌으나, 기간이 늘어남에 따라 기존공정의 값이 수식 셀룰라아제의 공정의 값보다 급격한 감소를 보였다. 백색도는 경시 기간이 증가함에 따라 선형적으로 감소했으나, 수식 셀룰라아제의 공정이 기존 공정보다 약 5%차이의 높은 값을 얻었다.

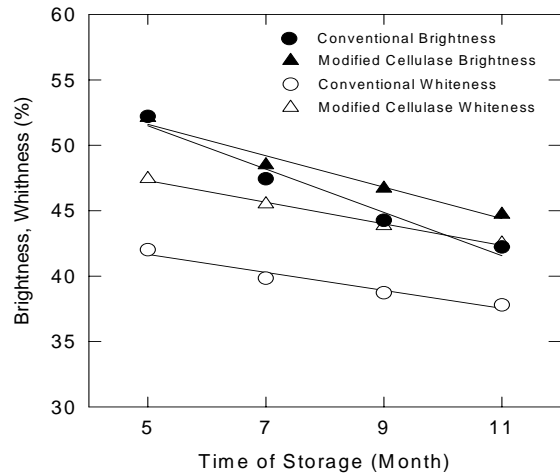


Figure 8. Change of the optical properties according to the storage time order

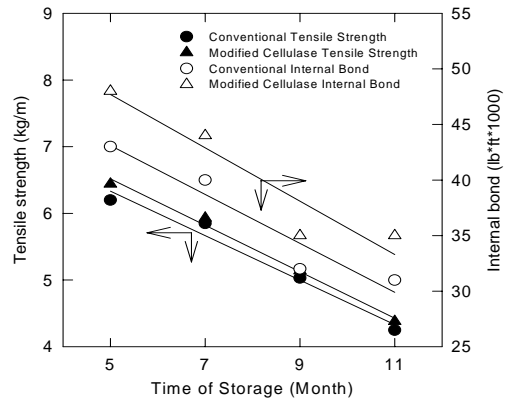


Figure 9. Change of the internal bond/strength according to the storage time order

Fig. 9는 재생지의 인장강도와 내부결합도를 나타내었다. 수식 셀룰라아제의 공정을 이용한 재생지가 두 경우 모두 높은 값을 나타냈는데, 이것은 섬유조직의 피브릴화로 인해 섬유조직 간의 강한 결합을 유도한 효소의 작용이다. 이 결과 강도를 나타내는 인장강도와 내부결합도가 경시 기간에 따라서는 각 질화(horinification) 때문에 감소하지만, 기존공정보다는 수식 셀룰라아제의 공정이 높은 재생지 강도 향상을 보였다.

4. 결론

수식 셀룰라아제를 ONP 탈묵공정에 적용하여 재생지의 물성치 및 잉크입자제거율에 대하여 기존 탈묵 공정과 비교하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

수식 셀룰라아제를 이용한 ONP 탈묵 실험 결과 수식 셀룰라아제 농도가 0.12wt.% 및 펄핑시간 20 분에서 최적의 조건을 보였다. 결과는 residual ink particles area 및 물리적 성질로부터 판단되었다.

감사의 글

This work was supported by the Brain Korea 21 project in 2004

5. 참고문헌

- [1] Shrinath A. and Szewczak J. T. : Tappi J., 74, pp.85-93(1991)
- [2] Ooshima H., Durand M., and Harono Y. : Biotech. & Bioeng., 28, pp.1723-1733(1986)
- [3] Clanet M., Durand H., and Tiraby G. : Biotech. & Bioeng. 45, pp.366-373(1995)
- [4] Paul A. : Kor. Tappi J., 25, pp.70-76(1993)
- [5] Zeyer C., Joyce T. W., and Heitmann J. A. : Tappi J., 77, pp.169-177(1994)
- [6] Rivers D. and Emert G. H. : Biotechnol. Bioeng., 31, pp.278-281(1998)
- [7] Tanaka M. and Matusno R. : Enzy. Microbiol. Technol., 7, pp.197-203(1985)
- [8] 紙ハオルフ○技術便覽.. 紙ハオルフ○技術協會. 5, pp.174(1992)
- [9] Kajiuchi T. and Park J. W. : Jr. Chem. Eng. jpn, 25, pp.202-206(1992)
- [10] Park J. W. and Park K. N. : Biotechnol., Tech., 10(6), pp.457-462(1996)
- [11] Park K. N. and Park J. W. : Korean J. Chem. Eng., 19(2), pp.285-289(2002)
- [12] Park J. W. and Park K. N. : Biores. Tech., 79, pp.91-94(2001)