

혼합사무용지의 효소 탈묵(1)

—혼합사무용지의 효소 해섬 특성—

박성배 · 윤경동 · 윤병태*¹ · 엄태진[†]

(2004년 11월 16일 접수: 2005년 1월 26일 채택)

Enzymatic Deinking of Mixed Office Waste Paper(1)

—Pulping properties of mixed office waste paper with enzymes—

Soung-Bae Park, Kyung-Dong Yoon, Byung Tae Yoon^{*1}, and Tae-Jin Eom[†]

(Received on November 16, 2004: Accepted on January 26, 2005)

ABSTRACT

Enzymatic pulping properties of mixed office waste paper in standard disintegrator were investigated for successful enzymatic deinking of mixed office waste paper.

Enzymatic pulping need more revolution in standard disintegrator than alkaline pulping and Cellusoft need more revolution than Denimax.

The freeness of disintegrated pulp with enzyme was higher than those of disintegrated pulps with alkaline and heat killed enzyme. The freeness of disintegrated pulp with Denimax was higher than that of disintegrated pulp with Cellusoft. The freeness of disintegrated pulps were increased with a dosage of enzymes.

The mechanical properties of disintegrated pulp were improved with enzyme addition comparing with heat killed enzyme. The tensile and burst index of hand sheet of disintegrated pulps with acidic Cellusoft were higher than that of others.

Key words : *mixed office waste paper, disintegrator, enzyme, freeness, reject, mechanical properties*

• 경북대학교 임산공학과(Dept. of Wood Sci. and Tech. Kyungpook Nat'l Univ., Daegu 702-701, Korea)

*1 한국화학연구원 환경자원연구팀 (KRICT, Advanced Chemical Technology div., Yusung, DaeJeon, 305-600, Korea)

† 주저자(Corresponding author): E-mail; tjeom@knu.ac.kr

1. 서론

펄프제지산업에 있어서 국내부존자원의 활용극대화를 위한 방안으로서 폐지의 재활용은 유용한 수단이라고 할 수 있다. 폐지는 산업체를 비롯하여 우리의 일상생활 주변에서도 매일 엄청난 양이 발생하고 있으며 일부는 재활용되고 일부는 매립 혹은 소각 폐기되고 있다. 현재 우리나라의 폐지 회수율은 70%를 넘고 있으며 이 분야에서는 선진국의 지표와 같은 수준을 보이고 있다.¹⁾ 그러한 폐지의 재활용기술, 즉 저급의 폐지로부터 고급용지용 DIP(Deinking Pulp)를 생산하는 기술면에서는 아직 부족한 감이 있다. 이는 매년 상당량의 외국폐지나 DIP를 수입하고 있는 것을 통해서도 잘 알 수 있다. 폐지재활용처리에 관련된 핵심기술은 ① 폐지의 해섬에 관한 기술, ② 분리·분급 기술 ③ 탈묵 및 이물질 분리기술 ④ 표백 ⑤ DIP의 고해 및 개질이다.²⁾ 이상의 핵심기술요소 중 폐지의 탈묵 및 이물질 분리에 관련된 기술은 타 기술요소와 관련되어지는 부분이기도 하지만 DIP제조에 가장 중요한 기술요소이며 DIP의 용도확대와 품질향상을 위한 핵심요소라고 할 수 있다. 잉크를 포함한 폐지 중에 포함되어 있는 모든 종류의 이물질을 완벽히 제거한다는 것은 불가능한 것일 수도 있으나 금후 폐지 섬유 재활용 비율을 높이고 보다 높은 품질의 종이나 판지원료로 사용하기 위해서는 반듯이 현재 수준보다는 이물질제거 효율이 높은 처리법의 개발이 필요하다.

환경 친화적이고 이물질 제거 효율이 높으며, DIP의 물성 개선에 효과적인 폐지 탈묵 기술로서 선진 각국으로부터 적극적으로 도입되고 있는 기술의 하나가 효소 탈묵기술이다.³⁻⁸⁾ 효소공학 기술은 펄프의 표백, 여수도 개선, 피치 장애의 개선 등에도 널리 응용될 수 있으며 그 가능성이 여러모로 검토 적용 시험되고 있다.⁹⁾

이물질제거 효율을 높이기 위한 또 다른 방안으로서 폐지펄프가 배합된 최종 지류제품 중에 잔류하는 이물질의 종류를 분석하여 이물질의 유입경로를 추적하여 적극적 대처 방안을 모색하는 것도 폐지 재활용기술의 극대화를 위한 이물질의 제거효율을 높이기 위한 하나의 방안임에 틀림없다.

한편, 폐지 탈묵의 시작은 펄퍼에서의 해리공정으로부터 시작한다. 폐지의 효과적인 해섬은 에너지 절감 및 이물질의 탈리 촉진이라는 측면에서 매우 중요한 기술요소가 된다. 이미 언급한 바와 같이 효소 탈묵 방법은 지료의 개질 효과, 환경친화적 및 탈묵 공정 에너지의 절감이라는 측면에서 적극 활용되고 있는 방법이지만 실제 폐지의 해섬 공정에 투입되었을 때 지류의 해섬 거동 및 지류의 완전한 해리를 위해 요구되는 기계적 전단력 등에 관하여 자세히 조사된 예가 드물다. 저자 등은 신문용지의 효소 탈묵에 관한 초기의 연구를 통하여 효소의 작용에 의하여 신문용지의 해섬이 촉진 된다는 사실을 보고¹⁰⁾한 적이 있으나 혼합사무용지와 같은 표백화학 펄프를 원료로 하는 백상지 폐지의 해섬 특성을 조사한 적이 없다.

본 연구에서는 사무실 등에서 발생되어 비교적 회수가 용이하고 주로 표백화학펄프를 원료로 만들어진 혼합사무용지(mixed office waste-paper)의 효소 탈묵에 있어서 효소에 의한 폐지의 해섬 특성과 해섬된 지료의 탈묵 적성을 조사하기 위하여 상업용 효소를 이용하여 폐지를 해섬하고 해섬된 지료의 제반 물성을 관찰하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

대학 내의 각 사무실로부터 수집한 백상폐지를 2 cm × 2 cm 크기로 절단하여 시료로 사용하였다. 효소는 상업용 산성 Cellulase(Cellusoft, Novo Co.)와 약알칼리성 Cellulase(Denimax BT, Novo Co.) 2종을 사용하였다. 각 효소의 활성은 Table 1과 같다.

Table 1. The activity of enzymes

Enzyme	Cellusoft (40°C, pH 4.8)	Denimax BT (60°C, pH 6.0)
Activity	1,500 NCU*	280 NCU

* NCU : The ability of degrading CMC corresponding to 1 μ mol glucose per minute

2.2 해섬방법

본 실험에 사용한 백상폐지의 조성분을 파악하기 위해 함수율, Klason lignin, 1% NaOH extract, Ash content, Alcohol-benzene extract 함량을 TAPPI standard에 의거하여 측정하였다.

표준해리기를 사용하여 4%(전건지료중량 40 g)의 지료농도로 해섬 하였다. 이때 효소에 의한 해섬 효율과 표준해리기의 회전수 증가에 따른 지료의 여수도 및 수초지의 강도변화를 파악하기 위해 회전수를 1000회전을 시작으로 5000회전까지 변환시켜 해섬 하였으며, 해섬 초기 온도의 하강으로 인해 효소의 활성이 저해 받는 것을 방지하기 위해 표준해리기 용기를 해섬 직전 적정 온도의 물로 예열하였다. 효소투입량은 지료 전건무게 대비 0.1%의 투입하였으며 대조구로는 80℃에서 10분간 가열하여 활성을 제거한 효소와 지료중량에 대해 1%의 NaOH에 해당하는 NaOH 수용액을 사용하였다.

Denimax BT로 해섬한 경우 용수의 pH가 7.5로 효소활성에 적절한 pH(6.0 - 8.0)와 동일하여 pH를 조절하지 않고 그대로 사용하였으나, Cellusoft는 적정효소활성 pH가 4.5 - 5.5로 용수의 pH(7.5)와 큰 차이를 보여 pH에 의한 효소 해섬 효과의 차이를 파악하기 위해 적정 pH인 5.0으로 pH를 조절한 것과 pH를 조절하지 않고 해섬한 것(pH 7.0)을 비교 실험하였다. 이때 온도는 예비실험을 통하여 효소의 활성을 저해하지 않는 범위에서 수온에 의한 최적의 해섬 효과를 나타내는 온도를 기준으로 하였다. 해섬조건은 Table 2와 같다.

2.3 미 해섬 지료의 선별 및 reject 함량 측정

효소와 대조구의 폐지 해섬 효율을 비교하기 위해 해섬한 지료를 Sweco screen으로 처리하여 미해섬된 지료를 선별한 후 reject분을 건조기에서 105℃로 건조하여 함량을 측정하였으며, reject 함량은 지료투입량에 대한 전건중량비로 나타내었다.

Table 2. The pH and temperature of white water in standard disintegrator

Enzyme	Enzyme dosage(%)	pH & temperature	Revolution
Denimax	0.1	pH 7.0, 55℃	1000
Cellusoft			5000
Cellusoft		pH 5.0, 55℃	

2.4 해섬된 지료의 물성

각 조건별로 해섬된 지료의 여수도(CSF) 및 각 조건별로 해섬된 지료로 평량 60 g의 수초지를 제조하여 인장강도, 파열강도를 TAPPI standard에 의거하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 백상폐지의 조성분 분석

본 실험에 사용한 백상폐지의 조성분 분석결과를 표 3과 같다.

수집된 혼합사무용지는 수분 함량이 5% 전후로 나타났는데, 이러한 결과는 일반적으로 유통되고 있는 종이보다 2 - 5% 낮게 나타났다. 이러한 이유로는 복사기나 컴퓨터 프린터 상에서 고온에 의해 수분이 이탈되어 수분 흡착 부위가 일부 손실되었기 때문으로 추측된다.

혼합사무용지에 함유된 리그닌 함량과 회분의 함량이 11.5 - 11.6%로 거의 동일하게 나타났는데, 이는 혼합사무용지중에 목재의 주요성분의 하나인 리그닌이 거의 존재하지 않는다는 것을 의미하고 있다. 이러한 사실은 사무용지의 제조에 있어서 사용된 원료 펄프가 표백된 화학펄프를 사용했다는 것을 의미한다.

3.2 회전수에 따른 미해섬 지료의 함량 변화

Table 3. The chemical composition of MOW

Moisture content (%)	Klason lignin (%)	1% NaOH extract (%)	Ash content (%)	Alcohol-benzene extract(%)
5.6	11.6	11.32	11.5	1.15

Fig. 1은 표준해리기에 혼합사무용지와 활성을 제거한 효소(이하 Heat-killed enzyme), NaOH 수용액, 효소를 각각 투입하여 해섬한 후 Sweco screen으로 미세섬된 섬유를 선별하여 screen위에 남은 reject 함량을 지료투입량에 대한 전건중량비로 나타낸 결과이다.

알카리를 투입하여 해섬시킨 경우 표준해리기에 2000회전만으로도 reject 함량이 1% 이하로 되었으나 효소를 투입하여 해섬한 경우는 4000회전이상이 되어야 reject 함량이 1% 이하로 되었다. 이러한 결과는 주로 기계펄프로 만들어진 신문용지가 효소활성에 의하여 매우 용이하게 해섬되었던 경우¹⁰⁾와는 다른 결과를 보이는 것으로 화학 펄프를 원료로 한 지료의 경우는 섬유 간 결합력이 강하여 펄프 중에서 용이하게 해섬시키기 위해서는 비교적 빠른 시간에 섬유의 팽윤이 필요하고 섬유의 조속한 팽윤을 위해서는 알카리가 효과적이라는 것을 시사하고 있다. 결과적으로 본 연구에서의 혼합사무용지의 경우에는 NaOH 수용액이 효소보다 해섬효과가 우수하다고 판단하였다. 그러나 reject 함량을 기준으로 한 지료의 해섬 효과 판정은 잉크입자의 탈리, 용수의 오염 등에 관한 사항은 간과한 것으로 보다 자세한 평가 분석이 요구된다고 생각한다.

Heat-killed enzyme로 해섬한 경우 5000회전

이상의 해리를 하여야 잔존 미세섬 지료함량이 1%이하로 되었다. 따라서 효소해섬한 경우 효소에 의한 영향으로 해섬 에너지가 절감되었음을 알 수 있었다. 이는 펄프 내에서 섬유간 결합 부분이 부분 효소가수분해에 의해 약화되고 각질화된 재생섬유의 표면이 제거됨으로써 물에 의한 섬유의 팽윤이 원활하게 되어 섬유가 보다 유연해져 생긴 결과로 생각된다.

3.3 회전수에 따른 백상폐지의 여수도 변화

Fig. 2는 혼합사무용지를 Heat-killed enzyme, 알카리, 효소를 투입하여 해섬한 지료의 표준해리기의 회전수 증가에 따른 여수도 변화 결과이다. 효소는 혼합사무용지 전건중량의 0.1%로 계산하여 투입하였으며, 알카리는 백상폐지 전건중량의 1%로 계산하여 투입하여 실험한 결과이다.

효소와 Heat-killed enzyme으로 해섬한 혼합사무용지의 해섬된 지료의 여수도는 3000회전까지 감소하다 그 이후에는 비슷한 여수도를 나타냈다. 이때 효소를 투입하여 해섬한 지료의 여수도는 대조구(Heat-killed enzyme, 알카리)보다 30 ml - 150 ml 정도 높은 여수도를 나타내었다. 이는 효소에 의해 상대적으로 비표면적이 크고 물과의 친화력이 높은 미세섬유와 섬유표면에 존재하는 미세피브릴이 가수분해 됨으로써 여수도가 높아진 것으로

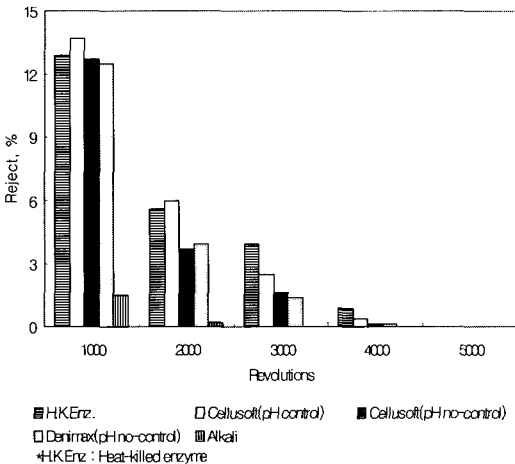


Fig. 1. The content of reject by increasing revolution.

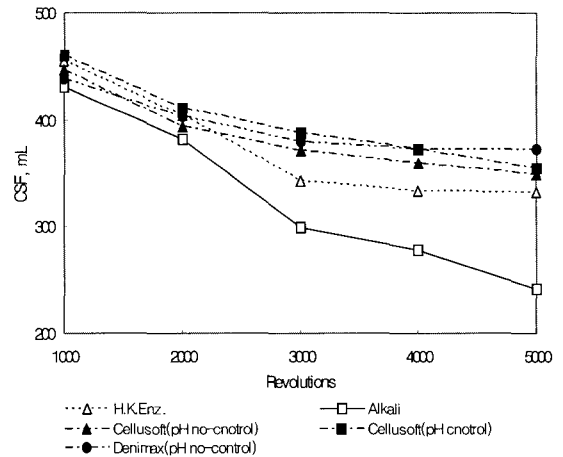


Fig. 2. The changes of CSF by increasing revolution.

생각된다. 알칼리에 의한 경우 표준해리기의 회전수가 증가할수록 여수도가 급격히 떨어지는 것을 볼 수 있는데 이는 해섬된 섬유가 알칼리에 의해 지속적으로 팽윤됨으로써 생긴 결과로 생각된다.

3.4 회전수에 따른 혼합사무용지의 인장강도 변화

Fig. 3은 온도와 pH를 조절하지 않은 상태에서 Heat-killed enzyme, 알칼리, 효소로 해섬한 자료로부터 제조된 수초지의 인장강도를 나타낸 것이다.

인장강도는 전반적으로 알칼리로 해섬한 수초지가 가장 좋았다. 이는 알칼리에 의한 섬유의 팽윤으로 섬유 간 결합면적이 넓어지고 섬유의 유연성이 향상됨으로써 초지시 지합이 향상 되어 수초지의 인장강도가 좋아진 것으로 생각된다. 여수도가 가장 낮으면서 인장강도는 가장 높으므로 일반적인 자료의 여수도와 인장강도의 반비례 관계와 일치하나 효소를 투입하여 해섬한 경우 여수도는 가장 높았으나 인장강도의 경우 상대적으로 여수도가 낮은 Heat-killed enzyme으로 해섬한 수초지보다 높은 것으로 볼때 일반적인 여수도와 인장강도의 반비례 관계를 벗어난 효소만의 독특한 해섬 결과를 보이고 있는 것으로 생각된다. 이는 효소에 의해 섬유표면의 각질화된 부분이 어느 정도 제거되어 물로만 해섬한 자료에 비해 섬유가 보다 팽윤되어 섬유 간 결합면적이 넓어지고 지합이 향상되어 생긴 결과로

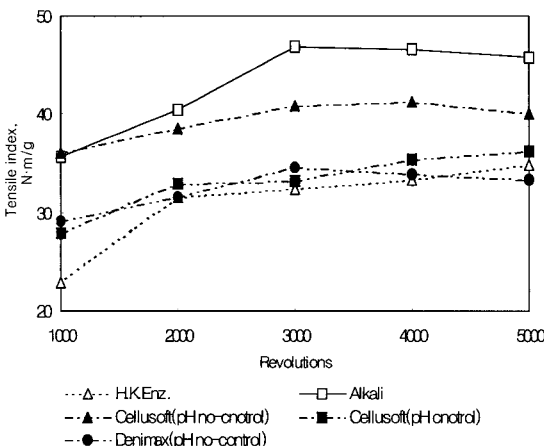


Fig. 3. The changes of tensile index by increasing of pulping evolution.

생각된다.

효소 해섬한 수초지의 경우 알칼리 해섬한 수초지보다는 인장강도가 낮았지만 Heat-killed enzyme으로만 해섬한 수초지 보다는 인장강도가 높았다. 이는 Fig. 1의 여수도변화의 결과와 함께 생각해 보았을 때 1% NaOH의 경우 그리고 알칼리 해섬의 경우 4000회전부터, 효소 해섬의 경우 5000회전부터 인장강도가 다소 저하되는 경향을 보였는데 이는 아마도 회전수의 증가로 인한 섬유 직경의 감소 및 평균섬유장의 감소 즉, 표준해리기의 물리적 힘에 의한 섬유의 손상으로 인해 생긴 결과로 추측된다.

그러나 효소 해섬한 수초지의 인장강도를 상호 비교하여 보면 중성 영역에서 Cellusoft로 해섬한 수초지가 Cellusoft와 Denimax로 해섬한 수초지보다 훨씬 높은 인장강도를 보였다. 이는 적정 pH에서 효소의 가수분해작용에 의해 섬유표면에 존재 하던 미세피브릴들이 Cellusoft보다 상대적으로 많이 제거되어 섬유간 결합력이 감소하여 생긴 결과로 생각된다. 적정 pH로 조절한 Cellusoft의 경우 효소가수분해에 의한 미세피브릴의 제거와 함께 pH에 의한 자료의 경직으로 인한 섬유간의 결합능력저하도 수초지의 인장강도저하의 한 요인으로 추정된다. 중성의 영역에서 Cellusoft로 해섬한 경우 효소활성의 최적 pH를 벗어난 것으로서 자료의 효소가수분해작용이 지류 섬유의 표면에서만 제한적으로 일어나게 되어 생성된 수산기의 친수성증대와 중성 영역에서 섬유의 유연성이 증대되어 섬유간의 결합 정도가 향상되어 인장강도가 좋아진 것으로 생각된다.

3.5 회전수에 의한 파열강도변화

Fig. 4는 Heat-killed enzyme, alkali, enzyme 으로 해섬한 자료의 파열강도 변화를 나타낸 것이다.

전체적으로 회전수가 증가함에 따라 파열강도도 같이 증가하는 경향을 보였다. 일반적으로 파열강도는 섬유의 신장력과 인장강도에 비례하는 것으로 알려져 있다. 따라서 Fig. 3에 나타난 인장강도의 증가추세와 동일한 경향을 보이는 것으로 생각된다. 파열강도도 인장강도와 마찬가지로 알칼리로 해섬한 수초지가 가장 높은 수치를 보였다. 이는 인

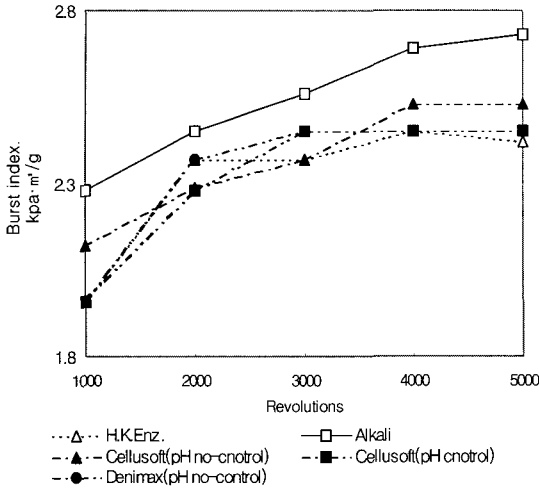


Fig. 4. The changes of Burst strength by increasing revolution.

장강도의 경우에서 서술한 바와 같이 알칼리에 의한 섬유간의 팽윤으로 섬유간 결합면적이 증가하여 나타난 결과로 생각된다. 효소와 Heat-killed enzyme으로 해섬한 수초지의 파열강도는 상호간에 큰 차이를 보이지는 않았으나 중성영역에서 Cellusoft으로 해섬한 수초지의 경우 조금 높은 파열강도를 나타내었다. 그리고 효소 투입량을 고정하고 표준해리기의 회전수를 증가시키면 수초지의 인장강도 및 파열강도가 모두 증가하였는데 이러한 결과는 결국 효소의 투입도 수초지의 강도적 특성에 긍정적 영향을 미치지만 표준해리기의 전단력과 같은 물리적 요인도 수초지의 강도적 특성에 큰 영향을 미친다는 것을 의미한다.

4. 결론

혼합사무용지의 효과적인 효소 탈묵을 위하여 표준해리기상에서의 해섬 특성을 조사하였다.

혼합사무용지의 해섬 시험 결과 가성소다 수용액을 첨가한 경우 가장 적은 회전수에 완전히 해섬되었으며 효소의 경우 Denimax가 Cellusoft보다 적은 회전수에 해섬되었다.

여수도는 효소를 사용하여 해섬한 지료가 알칼리와 Heat-killed Enzyme으로 해섬한 지료보다

높았으며 Denimax를 투입한 경우가 Cellusoft의 경우 보다 높은 여수도를 보였고 효소투입량에 따라 여수도도 증가하였다.

인장강도의 경우 Heat-killed Enzyme으로 해섬한 수초지보다 높은 인장강도를 나타내어 여수도의 증가와 함께 강도도 같이 증가하였고 인장강도와 파열강도는 적정 pH로 조절하지 않은 Cellusoft가 가장 높았다.

인용문헌

1. 한국제지공업연합회, 국내지류수급현황, 제지계, 356, 64-70 (2002).
2. Eom, T.-J., Park, S.-B., Development Trends of Deinking Agents, *Prospectives of Industrial Chemistry*, 5(3): 11-16 (2002).
3. Santosh, V., Anil, L., Biodeinking of mixed office waste paper by alkaline active cellulases from alkalotolerant fusarium sp., *Enzyme and Microbial Technology*, 32, 236-245 (2003).
4. Gubitz, G.M., Mansfield, S.D., Bohm, D., Saddler, J.N., Effect of endoglucanases and hemicellulases in magnetic and flotation deinking of xerographic and laser-printed papers, *Biotechnology*, 65: 209-215 (1998).
5. Marguerite, S., Said, A., Jhon, K., Tan, F., Bleachability of recycled fibers deinked with enzyme preparations, *Recycling symposium 63-68, Tappi proceedings* (1996).
6. Park, S.-B., Lee, J.-M., Eom, T.-J., The control of sticky contaminant with enzymes in the recycling of wastepaper, *J. Ind. Eng. Chem.*, 20(1): 72-77 (2004).
7. Lee, J.-M., Eom, T.-J., Preparations and characteristics of alkaline active cellulases from coprinaceae, *J. Korea Tappi*, 31(3): 68-76 (1999).
8. Kang, S.-H., Lee, J.-M., Park, S.-B., Eom, T.-J., Recycling of wastepaper with alkaline cellulolytic enzymes, *J. Korea Tappi*, 36(1): 30-36 (2004).
9. Bajpai, P., Bajpai, P.K., Kondo, R., *Biotechnology for environmental protection in the pulp and paper industry*, Springer-verlag Berlin Heidelberg, pp.1-11 (1999).
10. Eom, T.-J., Ow, S.-K., Enzymatic deinking method of old news paper, *J. Tappi*, 45(12): 81-86 (1991).