

## 고지재생연구 (제2보)

- 부상부유 및 효소처리에 의한 라이너지의 탈수성 및 강도 개선 -

지 경 락 · 류 정 용<sup>†</sup> · 신 중 호<sup>†</sup> · 송 봉 근 · 오 세 균

### Recycling of Wastepaper (II)

- Improvement of Drainage and Strength Properties of Testliner by Successive Treatments of Flotation and Mixed Enzyme -

Kyoung-Rak Ji, Jeong-Yong Ryu<sup>†</sup>, Jong-Ho Shin<sup>†</sup>, Bong-Keun Song, and Say-Kyoun Ow

#### ABSTRACT

Air froth flotation was applied to OCC recycling process as a new pulp fractionation method and the effects of strength and drainage properties of testliner were also investigated. Fines including inks, stickies, and inorganic substances in OCC stock furnish were efficiently separated by the flotation. After the flotation, selective enzymatic treatment on the flotation reject was separately performed, and then, the refined long fiber(flotation accept) portion was combined again with the fines(flotation reject) fraction for papermaking. This combination process was found to be effective in improving strength and drainage properties of testliner based on 100% OCC.

#### 1. 서 론

골판지 고지의 재생공정은 주로 스크린이나 세정, 혹은 클리너 등으로 구성되어 있으며 잉크나 점착물, 그리고 기타 플라스틱류의 불순물을 제거하는 방법이나 장치에 집중되어 있다. 이러한 재생공정들은 국외에서 도입된 기술에 많은 부분을 의존하고 있으나, 국내 골판지고지(Korean old corrugated container, KOCC)는 일반적인 골판지고지, 예로서 미국 골판지고지(American

old corrugated container, AOCC)와는 그 특성이 상당히 다르다. 즉, KOCC는 아트지와 같은 코팅지나 사무실 잡고지(Mixed office waste, MOW)등이 다량 혼합되어 있기 때문에 이들에 존재하는 다양한 무기물이 재생펄프 내에 잔존하게 될 뿐만 아니라, 거둬되는 재생처리에 의해 각질화되어 결과적으로 유연성을 상실한 다량의 단섬유들이 초지계 내에 누적된다. 따라서 KOCC 재생 시 탈수성 악화나 재생 라이너지의 강도저하 등의 문제점을 피할 수 없다.

\* 한국화학연구소 펄프제지연구센터 (Pulp and Paper Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O. Box 107, Taejeon 305-606, Korea).

<sup>†</sup> 주 저자 (corresponding author): e-mail: jyryu@pado.kriict.re.kr, jhshin@pado.kriict.re.kr

최근 Doshi<sup>1)</sup>는 초지계 내의 오염물질들이 미세 섬유와 밀접한 관계가 있다는 보고들<sup>2,3)</sup>을 정리, 발표하였으며, 이러한 결과들은 계 내에 축적되는 미세섬유가 재생펄프의 탈수성 및 물성을 저하시키고 약품사용량을 증가시키기 때문에 어느 정도의 원료 손실을 감수하더라도 미세섬유를 제거해야만 하는 것으로 인식하고 있다.

원료의 구성성분들을 효과적으로 사용하기 위한 방법으로써 펄프 분급에 관한 연구들이 보고되고 있다.<sup>4,8)</sup> Moller 등<sup>4)</sup>은 펄프 분급의 이유로써, (a) 다접지 제조 시 각 층의 특성에 부합되는 섬유장으로서의 분급, (b) 여러 대의 초지기에서 다양한 지종을 생산하는 경우 지종에 적합한 섬유 공급, 그리고 (c) 분급 후 필요부분에 대한 선별적 고해 처리의 결과로 에너지 절감 등을 열거하였다. Moss<sup>5)</sup>는 OCC펄프를 재생함에 있어 일반적인 가압 스크린과 디스크필터 또는 드럼필터에 의한 분급결과를 비교하였으며, 어떤 종류나 어느 정도의 미세분이 제거되어야만 펄프 특성이 회복되는가를 보여주고 있다. 또한 Rewartkar와 Masliyah<sup>6)</sup>는 펄프 분급에 사용 가능한 분급 설비들을 보고하였으나, 이러한 설비들은 섬유장 보다는 섬유의 부피나 비표면적, 섬유 직경, 또는 세포벽 두께 등에 의해 분급 조절이 가능하고 에너지 소비면에서도 경제성을 갖고 있지 못하기 때문에 널리 사용되고 있지 않다. Li 등<sup>7)</sup>과 Eckert 등<sup>8)</sup>은 혼합된 천연펄프를 부상부유법에 의해 섬유장에 따른 분급결과를 보고하고 있다.

전술한 펄프분급 연구들은 섬유의 물리적 형태에 따른 분급 또는 펄프의 회수에 국한되어 있다. 그러나, KOCC는 독특한 특성을 갖고 있다. 즉, 미세성분의 함량이 50% 이상을 차지하고, 평균 1.3 mm 이하의 단섬유로 구성되어 있으며, 각질화로 인한 낮은 보수력, 약 200 mL CSF 이하의 여수도, 약 10% 이상을 차지하는 섬유 이외의 불순물, 그리고 2000 ppm 이상의 용존물 등을 포함하고 있는 극도로 약화된 상태의 원료로 구성되어 있다. 따라서 흄 또는 슬러지 형태를 갖는 분급기에 의한 단순한 섬유 분급만으로는 KOCC 재생지료의 바람직한 물성을 얻기 힘들다.

본 연구에서는, KOCC 지료가 다량의 용존물과 무기물의 존재로 인하여 안정된 기포력을 갖는 것에 착안하여 신문지 고지 재생 시 널리 사용되고 있는 부상부유 공정을 KOCC 지료의 분급방법으로써 적용해 보고자 하였다. 또한 분급된 미세

분에 대해 효소를 선별적으로 처리하였으며 분급 및 효소처리에 의한 효과들을 분석하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 실험 재료

MOW와 코팅 고지가 약 30% 혼합된 KOCC를 안산소재 동일제지(주)로부터 입수하여 본 연구의 고지 원료로 사용하였다. 효소처리에는 amylase(Termamyl LS, *Bacillus Licheniformis*, Novo Nordisk, Denmark)와 cellulase(Pergalase FL60, *Trichoderma Longibrachiatum*, Genencor, Finland)의 2종의 효소를 사용하였다. 효소 처리는 부상부유로 분리된 미세분에만 적용되었으며, 농도 2%, pH 6.8, 50℃의 조건에서 저속으로 교반하면서 1시간 동안 처리하였다.

### 2.2 실험 방법

Voith사의 실험실용 부상부유기(E-18 type, Vioth GmbH, Heidenheim, Germany)를 사용하여 45℃, 1% 펄프 농도에서 부상부유 리젝트가 17%가 되도록 2분간 1차 부상부유 처리하여 펄프 분급을 행하였다 (1차 분급).

1차 부상부유 처리 후 분급된 리젝트에 대해서만 선별적으로 효소처리를 행하였으며 처리조건은 2.1항에서 설명한 바와 같다. 효소 처리된 미세분은 다시 한번 2차 부상부유기에서 분급하며 2차 분급된 리젝트 4%는 슬러지로 폐기하였다. 한편, 1차 분급의 역셉트는 실험실용 리파이너(대일기공사)를 사용하여 고해처리를 행한 후 초지를 위하여 2차 분급 역셉트와 혼합하였다. 선별적으로 고해처리된 1차 분급 역셉트와 효소 처리된 리젝트의 2차 분급 역셉트를 서로 혼합한 후 TAPPI 표준시험법에 의거 평량 150 g/m<sup>2</sup>로 초지하였다. 초지 시 탈수 특성을 측정하기 위해 자체 제작한 수두측정기(한국화학연구소)를 사용하였으며, 이 장치는 원하는 수두별로 탈수시간을 측정할 수 있도록 고안되어 있다.

TAPPI 표준시험법 T403 om-85와 T818 om-87에 의거하여 수초지된 Testliner의 파열강도와

압축강도를 각각 측정하였다. 섬유장 분석기(fiber quality analyzer, OpTest Equipment Inc., Canada)를 사용하여 KOCC 원지료의 평균 섬유장 및 섬유장 분포를 측정하였으며, 지료에 포함된 무기물은 X-ray 회절기(Rigaku D/MAX-3B X-ray Spectrophotometer, Japan)를 사용하여 5-80° (2θ)의 범위에서 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 부상부유처리에 의한 펄프 분급

Fig. 1에 KOCC 원지료 및 부상부유처리 전후의 미세분 함량 변화를 도시하였다. 200 mesh의 천공 스크린을 사용한 dynamic drainage jar(DDJ) 결과를 보면, 75 μm 크기 이하의 미세분 함량이 전체 지료의 51%를 차지하고 있음을 알 수 있으며, 이러한 지료를 부상부유 처리하게 되면 엑셉트에는 미세분 함량이 42%로 감소하는 반면 리젝트에는 85%로 증가됨을 보여주고 있다. FQA로부터 얻어진 결과 역시 DDJ 결과와 유사한 경향을 나타내고 있으나, 그 절대값이 상당히 다른 이유는 FQA의 측정범위를 200~75 μm의 입자 크기에 국한시켰기 때문이다. 이는 FQA가 75μm크기 이하의 입자와 복굴절을 일으키지 않는

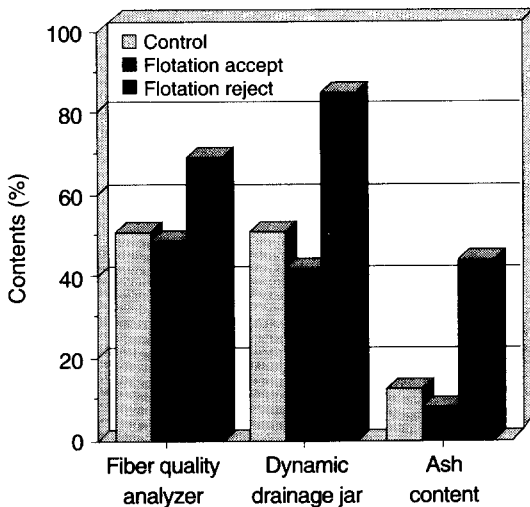


Fig. 1. Effect of flotation on fines contents in KOCC.

무기물 등을 검출하지 못하는 것에 기인한다. Fig. 1에 도시한 바와 같이, 원지료 내에 존재하는 12%의 무기물이 부상부유 처리에 의해 분급된 엑셉트와 리젝트에서는 8%와 44%로 각각 변화함으로써 전체 미세분의 함량변화와 동일한 경향을 보여주고 있다. Fig. 1의 결과로부터, 본 연구에서 도입된 부상부유법이 미세섬유 뿐만 아니라 무기물 제거에도 대단히 유용함을 알 수 있었다.

Fig. 1에서 KOCC 내에 무기물이 10% 이상 존재한다는 사실을 알 수 있었다. 무기물의 종류를 확인하기 위해 KOCC 원지료를 400℃에서 회화시킨 후 X-ray 회절 실험을 행하였으며 얻어진 회절스펙트럼을 Fig. 2에 도시하였다. KOCC의 회절스펙트럼을 제지용으로 사용되는 충전제들의 회절스펙트럼들과 비교한 결과 탈크가 주성분임을 확인할 수 있었으며, 탄산칼슘과 클레이가 소량 함유되어 있었다. 이러한 무기물들은 KOCC 내에 혼합된 잡고지료로부터 유입되는 것이다.

KOCC 지료 내에 존재하는 미세성분이 전체지료의 탈수성과 광학적 및 강도적 성질에 미치는 영향을 파악하기 위해 1차 부상부유에 의해 분급된 리젝트의 일정량을 엑셉트에 다시 첨가한 후 전술한 제반 성질들을 살펴보았다. Fig. 3에 탈수시간과 여수도를, Figs. 4와 5에 백색도와 파열강도의 변화를 각각 도시하였다.

Fig. 3에서 알 수 있는 바와 같이, 리젝트를 전혀 첨가하지 않았을 때의 탈수시간과 여수도가

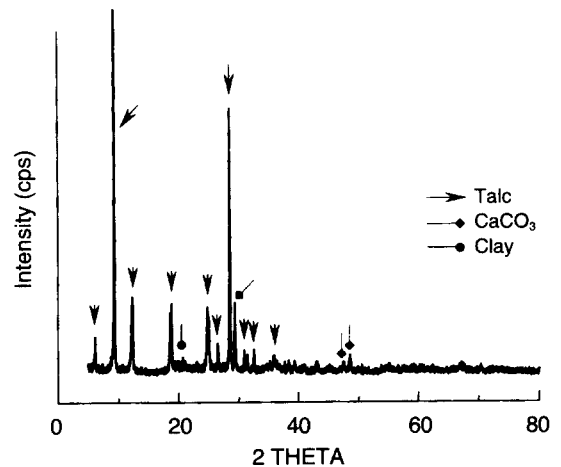


Fig. 2. X-ray diffraction(XRD) Spectrum of inorganic substances in KOCC.

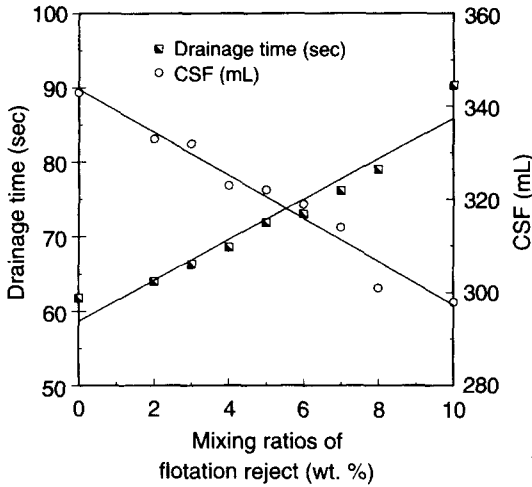


Fig. 3. Dependence of drainage properties on the mixing ratios of flotation reject.

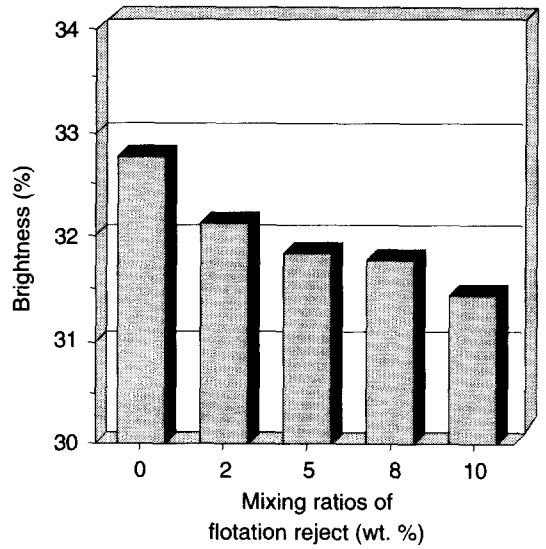


Fig. 4. Dependence of brightness of testliner on the mixing ratios of flotation reject.

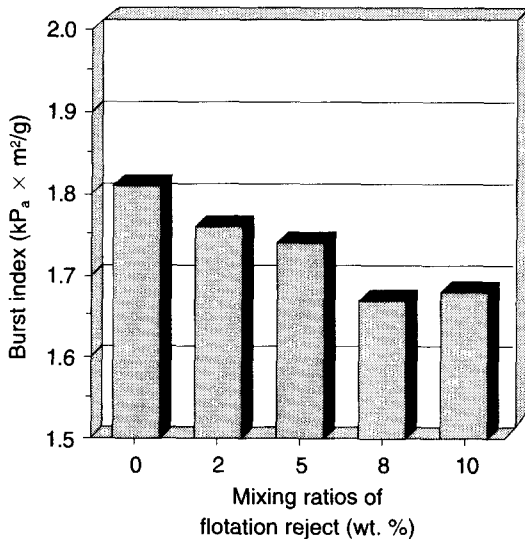


Fig. 5. Dependence of burst index of testliner on the mixing ratios of flotation reject.

각각 62초와 340 mL이었으나, 10%의 리젝트를 첨가하였을 때는 탈수시간이 90초로써 약 45% 증가하였고 여수도는 300 mL로 하락하였다. 이는 KOCC 내에 존재하는 미세분이 초지에 어느 정도 나쁜 영향을 미치는지 보여주는 것이며,

Fig. 1에서 확인한 바와 같이 KOCC 내에 존재하는 미세분이 50%를 상회한다는 점을 감안한다면 이러한 미세분은 초지계에서 제거되거나 어떤 형태이건 개질 처리되어야만 한다. Figs. 4와 5에 각각 도시한 백색도와 파열강도 역시 리젝트의 배합비가 증가함에 따라 감소하고 있다. 이는 KOCC 내에 존재하는 미세분이 전술한 무기물 이외에도 재생라이너지의 광학적 성질에 영향을 미칠 수 있는 오염물, 즉 잉크나 점착물, 또는 폐플라스틱류 등이 다량 혼합되어 있음을 보여줄 뿐만 아니라, 거둬들인 재생처리로 인해 각질화된 미세섬유들 역시 강도적 성질에 영향을 미치는 것으로 생각된다.

### 3.2 선택적 고해 및 효소처리

1차 부상부유 처리에 의해 분급된 역셉트와 리젝트에 고해 및 효소처리를 각각 선택적으로 행하였다. 이는 상대적으로 평균 섬유장이 길고 불순물이 적은 역셉트에 고해처리를 해서 섬유 피브릴화를 유도하고 유연성을 회복시킴으로서 결과적으로 재생라이너지의 강도를 향상시키고자 함이 그 목적이다. 고해처리 시 탈수시간의 증가는 피할 수 없으나 이는 부상부유 공정에서 미세분 제거에 의해 향상된 탈수시간으로 상쇄시킬 수 있

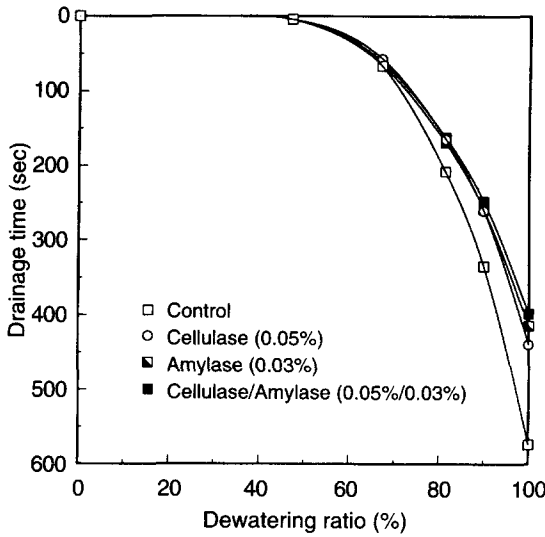


Fig. 6. Drainage properties of the first flotation reject as a function of recycling treatments.

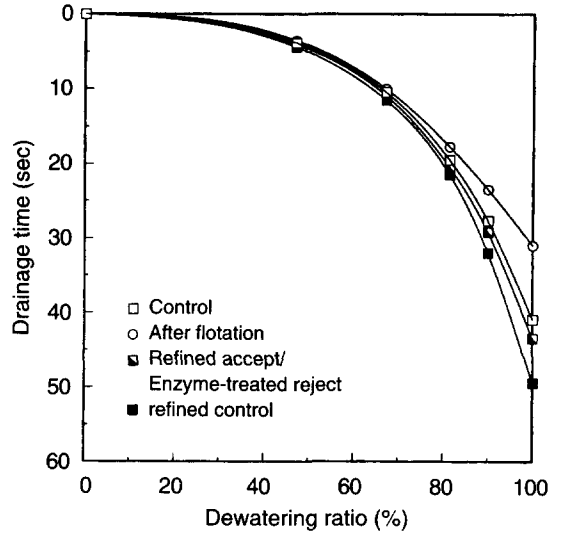


Fig. 7. Drainage properties of KOCC furnish as a function of recycling treatments

다. 즉 미세분 제거로 향상된 여수성을 고해처리에 의해 원래의 여수성으로 저하시키면, KOCC 지료의 여수성은 변화시키지 않은 상태에서 강도를 향상시키는 효과를 기대할 수 있다.

1차 부상부유 처리에 의해 제거된 리젝트는 KOCC 총중량에 대해 17%로서 극도의 악성 미세분으로 구성되어 있지만 폐기물로 처리하기에는 원료 손실이 너무 많다. 따라서, 탈수부하 및 강도저하를 유발하는 성분만을 제거하고 섬유를 회수하기 위해 리젝트분만에 대한 혼합효소 처리와 2차 부상부유 처리를 연속적으로 행하였다. 펄프 제지 산업에 있어서 효소를 사용하는 연구가 지난 20년간 꾸준히 이루어져온 결과, 탈수 향상<sup>9)</sup>과 재생섬유의 탈목<sup>10)</sup>, 그리고 섬유 자체의 개질<sup>11,12)</sup> 등의 분야에서 효소의 사용은 이제 일반적인 것으로 인식되고 있으며, 효소 중에서도 cellulase의 사용에 주로 집중되어 있다. 그러나, 본 연구팀이 일련의 보고에서 발표한 바와 같이<sup>13,14)</sup>, KOCC 지료 중에는 미세섬유나 무기물 이외에도 탈수부하를 유발하는 또 다른 요인이 존재한다. 그것은 원료고지의 주성분인 골판지 고지에 접착제로 사용되고 있는 Stein-Hall방식의 전분계 접착제로서 이에 미호화된 상태의 전분이 상당량 존재하고 있으며, 이것이 재생 시 물에 팽윤되어 탈수부하를 유발한다고 지적하고 있다. 따라서 전분분해

로 인한 탈수성 향상과 강도 증가를 동시에 달성하기 위해 amylase와 cellulase의 혼합효소를 1차 부상부유 리젝트에 처리하였으며, 효소적용 후 2차 부상부유 처리를 행하였다. 2차 부상부유 처리 시 발생한 리젝트는 KOCC 원지료 대비 4%이었으며 이는 슬러지로서 폐기하였다. 본 연구의 최종 단계로서, 고해 처리한 1차 부상부유 역셉트와 효소처리후 2차 부상부유 처리한 역셉트를 혼합하여 150 g/m<sup>2</sup> 평량으로 수초지하였다.

1차 부상부유 리젝트에 효소처리 시 처리조건에 따른 탈수성 변화를 Fig. 6에 도시하였다. 탈수시간이 570초 정도이던 리젝트에 amylase와 cellulase의 혼합효소(0.05/0.03, w/w)를 처리함으로써 400초 이하의 급격한 탈수성 향상을 보여주고 있을 뿐만 아니라, 각각을 단독으로 사용한 경우보다 탈수성이 더욱 향상되는 효과를 확인할 수 있었다.

Figs. 7-9는 본 연구에서 수행한 각 처리단계별 탈수성 및 강도적 특성을 각각 보여주고 있다. 어떠한 처리도 행하지 않는 KOCC 원지료로 초지할 경우 약 40초 정도의 탈수시간을 보이고 있으나, 단순한 부상부유 처리만으로 약 25% 정도 탈수시간을 향상시킬 수 있다. 1차 부상부유 역셉트에는 고해를, 리젝트에는 효소 및 2차 부상부유 처리를 각각 적용한 후 서로 혼합한 지료의 탈수

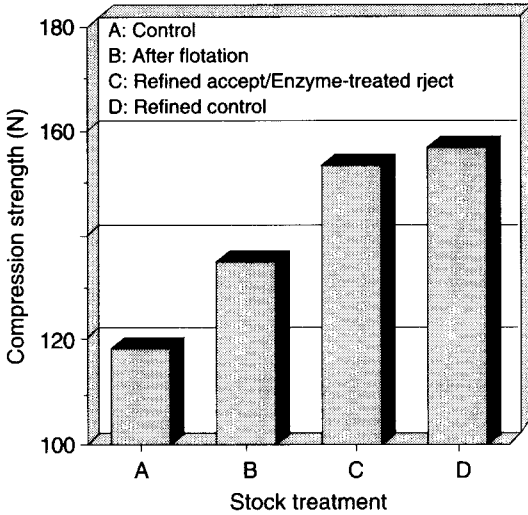


Fig. 8. Dependence of compression strength as a function of recycling treatments.

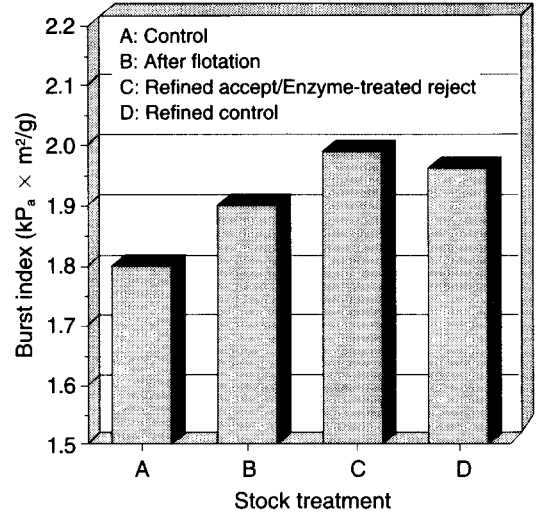


Fig. 9. Dependence of burst index as a function of recycling treatments.

성은 무처리 지료의 탈수성과 거의 비슷한 수준을 보이고 있으며, 이는 고해처리 정도를 조절함으로써 변화시킬 수 있다. 또한 원지료를 분급 없이 고해처리만을 행할 경우 비록 강도는 향상될지라도 탈수시간이 약 22%가 증가함으로써 엄청난 탈수 부하를 유발한다. 그러나, 고해와 효소를 선택적으로 처리함으로써 탈수시간은 원지료와 거의 차이가 없으면서도, Figs. 8과 9에서 알 수 있는 바와 같이 파열 강도는 약 11%, 압축 강도는 약 30%까지 향상되는 결과를 얻을 수 있었다. 이러한 결과는 고해처리로 인한 필연적인 탈수성 저하를 부상부유 처리 시 미세분 제거로 인한 탈수성 향상분으로 상쇄시킴과 동시에 불순물 제거 및 각질화된 섬유 유연성 회복 효과가 동시에 작용하기 때문인 것으로 사료된다.

#### 4. 결론

KOCC는 골판지 고지 이외에도 각종 잡고지가 다량 혼합되어 있을 뿐만 아니라 거둬들인 재생처리로 인하여 KOCC 재생지료 내에는 각질화된 단섬유, 무기물, 잉크, 그리고 점착성 물질 등이 다량 존재하고 있다.

재생 라이너지의 제조 시 심각한 탈수부하와 강도 및 광학적 성질에 악영향을 미치는 전술한 물

질들을 제거하기 위해 신문고지 재생 시 널리 사용되고 있는 부상부유법을 적용하여 지료 구성성분들의 입자크기에 따른 필드 분급을 시도하였다. 효과적으로 분급된 부상부유 여셉트에 존재하는 장섬유분에는 고해처리를 행하여 강도를 향상시키고, 리젝트에는 cellulase와 amylase의 혼합효소를 처리하여 탈수 부하를 방지하고자 하였다. KOCC 지료에 대한 선택적 처리를 행한 결과, 원지료와 유사한 탈수성을 유지하면서도 압축 강도는 약 30%, 파열 강도는 약 10% 이상 향상된 결과를 얻었다.

#### 감사의 글

본 연구의 일부는 청정생산기술개발사업 (과제번호: TS-9706)과 G7 연구개발사업 (과제번호: HG-9706)의 연구비 지원으로 수행되었으며, 특히 과제수행에 적극적으로 참여한 동일제지(주)와 연구방향설정에 도움을 주신 김진두 부장에게 깊이 감사드립니다.

#### 인용문헌

1. Doshi, M. R., Progress in Paper Recycling,

- 7 (8): 8 (1998).
2. Hutten, M., Diaz, R., Roberts, M. K., Jeffrey, C., and Banerjee, S., *Tappi J.*, 80 (4): 193 (1997).
  3. Hutten, M., and Banerjee, S., *Paper Recycling Challenge, Vol. I*, M. R. Doshi and J. Dyer., Eds., pp. 33, Doshi & Assoc., Inc., Appleton, WI (1997).
  4. Moller, K., De Ruvo, A., and Norman, B., *Paper Technol. Ind.*, 70 (3): 110 (1979).
  5. Moss, C. S., *TAPPI 1996 Recycl. Symp. Proc.*, TAPPI Press, Atlanta, pp. 387 (1996).
  6. Rewatkar, V. B. and Masliyah, J. H., in *Mixed-Flow Hydrodynamics*, N. P. Cheremisinoff, Ed., Gulf Publishing, Houston, pp. 871 (1996).
  7. Li, M. and Murundamina, M., *TAPPI 1994 Recycl. Symp. Proc.*, TAPPI Press, Atlanta, pp. 303 (1994).
  8. Eckert, W. F., Masliyah, J. H., and Afacan, A., *Tappi J.*, 80 (5): 210 (1997).
  9. Pommier, J.-C., Goma, G., Fuentes, J.-L., Rousset, C., and Jokinen, O., *Tappi J.*, 73 (12): 197 (1990).
  10. Ow, S. S.-K. and Eom, T.-J., *US Pat. 5785809* (1998).
  11. Mansfield, S. D., Wong, K. K. Y., De Jong, E., and Saddler, J. N., *Tappi J.*, 79 (8): 125 (1996).
  12. Kibblewhite, R. P. and Clark, T. A., *Appita*, 49 (6): 390 (1996).
  13. Ow, S.-K., Han, S. H., Shin, J.-H., Ryu, J.-Y., Kim, J.-E., Kim, J.-D., and Jeon, H.-K., *Kor. Pat., Appl. No., 98-10044* (1998).
  14. Kim, J.-E., Ryu, J.-Y., Shin, J.-H., and Ow, S.-K., *J. Kor. Tappi.*, 30 (3): 1 (1998)