

고지재생연구 (제4보)

- 고분자 전해질이 KOCC 재생지료에 미치는 영향 -

김정은·안은숙·류정용[†]·신종호[†]·송봉근·오세균

Recycling of Wastepaper (IV)

- The effect of polyelectrolytes on recycled KOCC stock -

Jeong-Eun Kim, Eun-Suk An, Jeong-Yong Ryu[†], Jong-Ho Shin[†],
Bong-Keun Song, and Say-Kyoun Ow

ABSTRACT

The effects of polyelectrolytes and enzyme, alone and in combination, were investigated in OCC recycling system. Four types of the polyelectrolytes based on acrylamide, cationic and anionic monomers were applied to the enzyme-treated KOCC stock to improve the strength and drainage properties of testliner. The polyelectrolytes used in this work were designed in terms of molecular weight and charge density. The water conditions used for recycling were also varied. The results showed that the hydrolytic action of enzyme gave reduced surface area and amorphous region of fiber, and as a result, the cationic polymer was lost apparently its flocculating power due to the reduced bonding site of fiber surface. When the hardness and conductivity of water had been controlled to the conditions of OCC paper mill, the application of amphoteric polyelectrolyte to the enzyme-treated recycled stock was the most effective with respect to the strength and drainage properties of testliner.

1. 서론

천연자원 부족 및 환경오염에 대한 의식이 높아지면서 폐지로만 생각되어져 왔던 고지를 다시 재생하여 사용하는 것이 강조되고 있다. 그러나, 이러한 고지, 특히 저급지인 골판지 고지는 거듭된 재생처리로 인하여 발생하는 미세섬유와 섬유의 각질화 등에 기인하는 강도 및 탈수성 저해현상이

나타나게 된다. 종이의 강도는 섬유간 결합으로부터 비롯되는데 이러한 섬유간 결합을 촉진시키는 방법으로서 섬유를 유연하게 만들고 그 비표면적을 증가시키는 고해처리를 들 수 있다. 그러나, 과도한 고해처리에는 많은 고해동력이 소요될 뿐만 아니라 내부 및 외부피브릴화, 미세분 발생과 제거¹⁾, colloidal polysaccharide layer^{2,3)}의 형성 등 섬유구조를 변화시킴으로서 초지기 상에

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

† 주저자 (corresponding author): e-mail: jyryu@pado.kriict.re.kr, jhshin@pado.kriict.re.kr

서의 탈수부하나 계내의 용존물질 상승으로 인한 백수오염 등의 공정상의 다양한 문제점이 유발된다. 이러한 문제점을 개선하고 종이의 강도향상과 탈수개선을 위해 지력증강제 및 기타 첨가제가 적절히 병용^{4,5)}되고 있으며, 특히 최근에는 환경오염에 대한 문제가 대두되면서 효소를 사용한 생물학적 처리법도 시도되고 있다. 균이나 박테리아 등에 의해 만들어지는 효소³⁾는 공정상의 오염을 크게 유발시키지 않으며 계내의 협잡물에 영향받기보다는 섬유와 직접적으로 반응하는 선택성을 지니므로 복잡한 성분의 지료에 첨가되었을 때에도 안정하고 환경친화적인 화합물이라고 할 수 있다. 이에 Kantelinen등⁶⁾은 cellulase와 hemicellulase를 사용하여 비표면적이 큰 미세섬유와 섬유 표면의 외부 피브릴을 선택적으로 가수분해시킴으로써^{3,6-8)} peeling effect를 얻을 수 있다고 보고하였다.⁷⁻¹⁰⁾

따라서 본 실험에서는 효소와 지력증강제를 복합적으로 적용하여 그 효과를 극대화시킴과 동시에 효소 사용 시 지력증강제의 분자거동을 검토함으로써 적용조건에 적합한 지력증강제를 선별하고자 하였다. 현장적용의 가능성을 검토하기 위해 경도와 전기전도도를 현장과 유사한 조건으로 조절한 용수와 실험실 청수를 사용하여 비교하였다. 탄수화물 분해효소들인 cellulase와 hemicellulase를 사용하였으며, 지력증강제로는 분자량과 전하밀도가 다른 4종의 고분자 전해질을 사용하여

그 결과를 비교·분석하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험재료

고지원료로는 안산소재 동일제지(주)의 국산 골판지 고지(Korean old corrugated container, KOCC)를 100% 사용하여 제조된 testliner를 사용하였다.

본 실험에 사용한 효소는 endo-cellulase가 주를 이루는 cellulase (Pergalase A-40, *Trichoderma Longibrachiatum*, Ciba-Geigy)와 xylanase가 주를 이루는 hemicellulase (Irgazyme 10A-X4, *Trichoderma Longibrachiatum*, Ciba-Geigy)이었다. 지력증강용 고분자 전해질들은 Unico(주)로부터 제공받은 polyacrylamide계 4종을 사용하였으며 그 물성은 Table 1과 같다.

2.2 실험방법

Testliner를 저농도 펄퍼를 이용하여 농도 3%, 온도 45°C에서 pH 6.5의 조건으로 1 분간

Table 1. Characteristics of polyelectrolytes used in this work

	Viscosity* (cps)	Cationic density (mol.%)	Anionic density (mol.%)
Low molecular weight amphoteric polyacrylamide (LMW-AMPAM)	8,680	9.29	10.61
High molecular weight amphoteric polyacrylamide (HMW-AMPAM)	25,500	9.38	10.70
Low charge density cationic polyacrylamide (LCD-CPAM)	7,400	9.37	4.16
High charge density cationic polyacrylamide (HCD-CPAM)	7,720	19.99	4.50

* 20 wt.% polymer concentration, No. 4 spindle.

해리하였다. 이때 사용된 물은 현장 백수와 비슷한 정도의 전기전도도와 경도로 조절하기 위해 NaCl과 CaCl₂를 첨가하여 각각 6000 μ S/cm와 700 ppm으로 조절한 용수 및 실험실 청수로 구분하여 사용하였다. 고지 해리시 cellulase를 펄퍼에 투입하였으며, 효소첨가수준은 무 첨가와 0.05%의 두 가지로 구분하였다. 이렇게 해리된 지료로부터 전건 중량 기준으로 지료 30 g을 취한 다음, 저속 교반기를 이용하여 온도 45℃에서 30분간 50 rpm으로 교반하며 숙성시켰다. 숙성처리된 지료는 200-mesh wire를 이용하여 농도 10%까지 농축시키고 그 여액을 보관하였다. 농축된 지료를 PFI-mill을 이용하여 온도 20℃, pH 6.5의 조건으로 1분간 고해하였으며, 농축처리시 보관해 두었던 여액을 이용하여 지료를 농도 3%로 희석한 다음 hemicellulase를 무 첨가와 0.01%로 구분하여 첨가한 후 cellulase 처리시와 동일한 조건으로 숙성처리를 실시하였다.

분자량이 다른 2종과 전하밀도가 다른 고분자 전해질 2종을 지료 전건중량에 대하여 0, 0.1, 0.2 및 0.3% 수준으로 각각 투입하여 500 rpm에서 1분간 반응시킨 후 원형 수초지기를 이용하여 평량 150 g/m²로 초지하였고 이때 탈수시간을 측정하였다.

전건무게 2.5 g의 지료를 취하여 농도 0.5%로 희석한 후, Dynamic drainage jar (DDJ)에서 교반하면서 펄프 전건중량에 대하여 0, 0.1, 0.2 및 0.3% 수준의 고분자 전해질들을 투입한 후 500, 750, 1000 rpm의 교반 조건하에서 미세섬유의 보류도를 측정하였다.

TAPPI 표준시험법 T402 om-85에 의거하여 재생지의 파열강도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 파열강도

Fig. 1은 4 가지 종류의 지력증강용 고분자 전해질을 첨가한 재생지의 첨가수준 증가에 따른 파열강도 변이를 도시한 그래프로써, (a)는 실험실 청수, (b)는 칼슘 경도 및 전기전도도를 각각 700 ppm와 6000 μ S/cm으로 증가시킨 용수, 그리고 (c)는 (b)용수를 사용하고 효소로 전처리된 지료에 실험한 결과를 나타낸 것이다. 그림

(a)에서 알 수 있는 바와 같이, 청수를 사용하여 초지한 재생지의 파열강도는 4가지 고분자 전해질 중에서 저 전하밀도 양이온성 고분자 전해질(LCD-CPAM)과 저 분자량 양쪽성 고분자 전해질(LMW-AMPAM)이 우수한 강도 개선 효과를 나타내었다. 고 전하밀도 양이온성 고분자 전해질(HCD-CPAM)은 Fig. 2(a)에 나타낸 바와 같이 종이의 지합이 불량하였기 때문에 다른 것들에 비해 고분자 전해질 첨가수준 증가에 따른 강도의 증가 경향이 완만했다고 판단된다.

경도와 전기전도도를 조절한 용수로 초지한 재생지의 파열강도는, (b)에 도시한 바와 같이, 전반적으로 청수 초지의 경우보다 향상되었다. 이러한 파열강도의 전반적인 증가는 용수의 경도 및 전기전도도가 상승됨에 따라 미세섬유의 보류가 향상되었기 때문이다. 고분자 전해질의 첨가수준이 0.3%일 때 각 파열강도 및 지합측정치를 비교하면 다음과 같은 사항을 추론할 수 있다. 용수의 특성이 달라졌을 때에도 HCD-CPAM을 0.3% 첨가한 재생지는 지합이 불량하였으며 파열강도가 낮았다. 특히 Fig. 3에 도시된 바와 같이 HCD-PAM은 용수의 경도와 전기전도도가 증가하였을 때에도 현격한 탈수속진 효과를 나타내었다. 따라서 용수의 물성이 변화되어도 HCD-CPAM의 섬유에 대한 흡착능력은 그대로 유지됨을 알 수 있었다. 청수 초지시 LMW-AMPAM을 0.3% 첨가한 재생지는 고분자 전해질을 첨가하지 않은 경우보다 20% 이상 파열강도가 증가되었으나 경도 및 전기전도도를 조정함에 따라 이러한 강도 증가 폭은 10% 미만으로 줄어들었다. 이처럼 용수의 특성이 바뀔 때 따라 첨가된 고분자 전해질의 강도 개선효과가 감소한 이유는 섬유 표면에 흡착되는 고분자 사슬의 conformation이 제약을 받게 됨에 따라 고분자 사슬이 압축되고 결과적으로 섬유 간에 충분한 가교 결합을 이루지 못하기 때문인 것으로 추측된다. 따라서 경도와 전기전도도가 증가된 용수를 이용하여 초지할 때에는 고분자 사슬이 coil-up된 상태에서도 어느 정도의 체적을 가질 수 있는 분자량이 큰 양쪽성 고분자 전해질이 지력 증강을 위해 적합함을 알 수 있었다.

Fig. 1(c)는 경도 및 전기전도도를 현장백수와 유사한 조건으로 조절한 용수를 사용하여 시료를 처리하고, 섬유를 효소처리한 경우의 파열강도를 나타낸 그래프이다. 전체적으로 (a)나 (b)의 경우보다 향상된 강도를 나타내었으며, 효소를 처리하

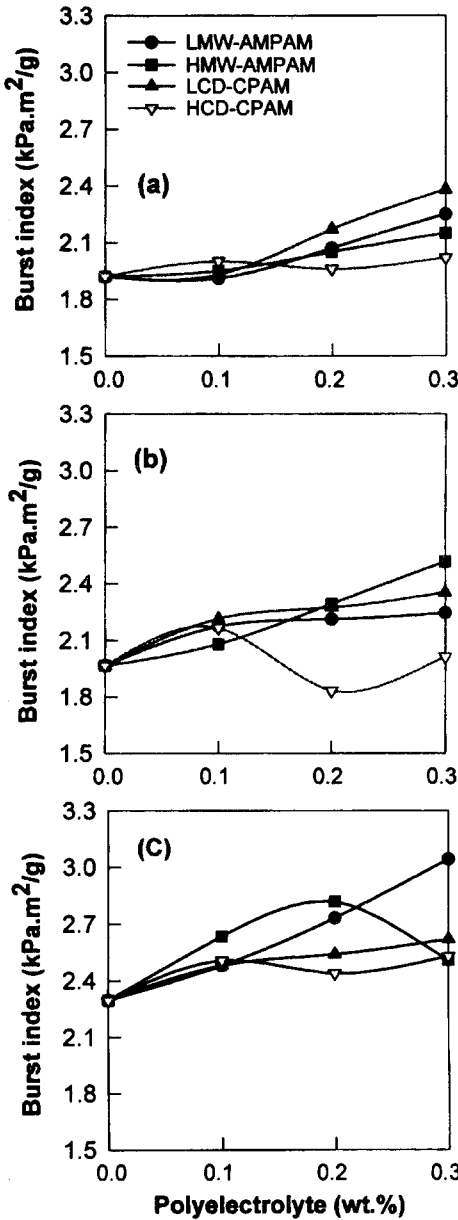


Fig. 1. The effect of polyelectrolyte levels on burst index of testliner as a function of polymer characteristics. KOCC was disintegrated by low consistency pulper with (a) tap water and (b) controlled water (calcium hardness; 700ppm, conductivity; 6000 μ S/cm). The (c) was enzyme-treated stock in controlled water.

지 않은 경우 지합이 불량하였던 HCD-CPAM이 효소를 첨가한 경우에는 오히려 2가지 양쪽성 고분자 전해질을 첨가했을 때 보다 우수한 지합을 나타내었으며(Fig. 2), 파열강도 역시 더 우수하였다. 상기한 결과의 해석을 위해서 다음과 같은 추론을 도입하고자 한다. 효소는 섬유 표면을 개질함으로써 비표면적과 비결정 영역을 감소시킬 뿐만 아니라¹⁾, 비 결정영역을 이루는 헤미셀룰로오스와 저분자량의 열화된 셀룰로오스가 분해됨에 따라 섬유표면의 음전하 밀도는 감소하여 섬유표면의 전하가 점차 중성으로 변해간다고 추측된다. 이처럼 고분자 전해질이 흡착될 수 있는 섬유 표면적이 상대적으로 줄어들 뿐만 아니라 섬유표면의 음전하가 감소되면서 흡착된 전해질로 인하여 섬유의 표면전하가 역전되기 때문에 효소를 첨가한 지료의 고분자 흡착량이 저하되었다고 판단된다. 특히 섬유 표면전위의 역전현상은 지료에 HCD-CPAM을 적용했을 때 더욱 심화되므로 고분자의 흡착량 저하로 인해 종이의 지합은 개선될 수 있었던 반면 강도는 향상될 수 없었다. 특히 Fig. 3의 (c)에 나타난 탈수시간 결과를 보면 HCD-PAM 조차 (b)에서와 같은 두드러진 탈수 촉진효과를 보이지 못한 점으로 미루어 전술한 결과를 확인할 수 있다. 양이온성과 달리 양쪽성 고분자 전해질은 전기적으로 중성에 가깝기 때문에 섬유 표면전하의 역전을 유발시키지 않으면서 양이온성의 경우보다 더 많이 흡착되어 종이의 강도를 효과적으로 향상시킬 수 있었다.

3.2 지합

Fig. 2는 4가지 종류의 고분자 전해질을 첨가에 따른 재생지의 지합 변화를 나타낸 그래프이다. 청수로 초지한 경우 그림 (a)에서 보는 바와 같이, 고분자의 첨가수준이 증가함에 따라 재생지의 지합은 전반적으로 저하되었으며, 특히 HCD-CPAM의 경우에 더욱 심한 저하현상을 보였다. 이는 전하밀도가 강한 고분자 전해질에 의해 강한 응집이 발생하기 때문이며, 수초지 시 전단력의 영향이 적어 HCD-CPAM이 비교적 저분자임에도 불구하고 patch 기작¹⁾에 의한 응집이 그대로 유지되기 때문인 것으로 판단된다.

그림 (b)는 경도와 전기전도도를 증가시킨 용수로 초지한 재생지의 지합을 나타낸 그래프로서,

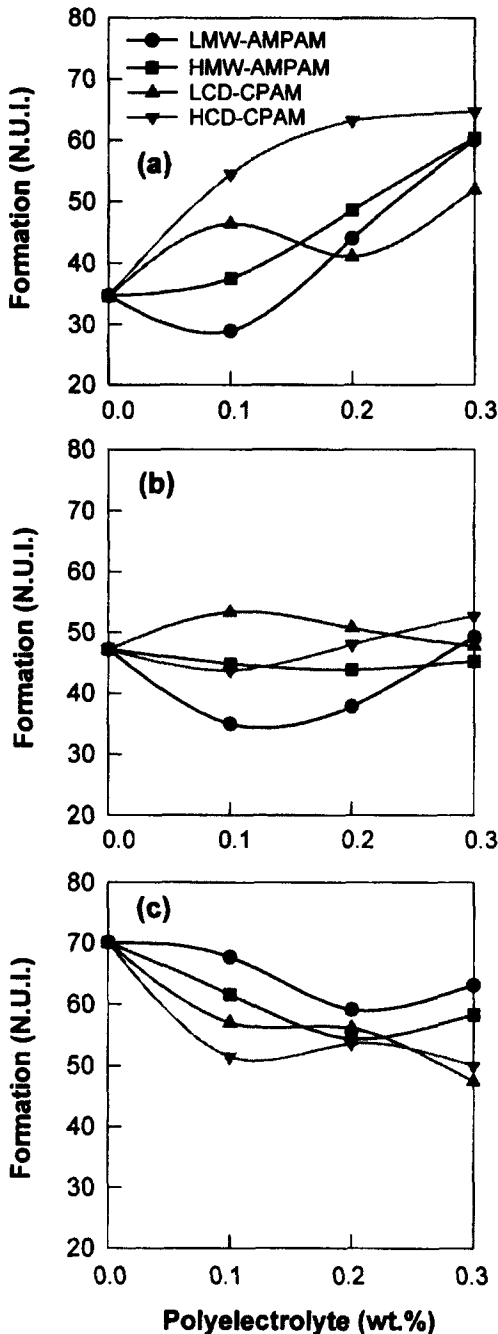


Fig. 2. The effect of polyelectrolyte levels on formation of testliner as a function of polymer characteristics. The conditions of (a), (b), and (c) were the same as described in Fig. 1.

첨가한 고분자 전해질의 종류에 따른 지합차이는 뚜렷하게 나타난 반면 첨가수준 증가에 따른 지합의 변화는 관측되지 않았다. 이는 전술한 바와 같이, 용수의 이온강도가 증가함에 따라 고분자 전해질의 conformation이 압축된 모양으로 유도되면서 섬유용집이 억제되었기 때문으로 생각된다. 또한 용수의 이온강도가 증가함에 따라 하전된 입자의 정전기적 인력에 대한 차폐효과 (shielding effect)가 유도되면서 patch에 의한 섬유용집현상이 약화되었기에 청수로 초지한 경우보다 지합이 양호한 종이를 얻을 수 있었다고 추측된다.

그림 (c)는 저농도 펄퍼와 숙성처리시에 효소를 첨가하고 경도와 전기전도도를 증가시킨 용수로 초지한 재생지의 지합을 나타낸 그래프이다. (a)나 (b)의 경우와 반대로 고 전하밀도의 양이온성 PAM의 경우에 지합이 가장 양호하였으며 저분자량의 양성 PAM을 첨가했을 때 가장 불량한 지합을 나타내었다. 이러한 결과는 효소를 첨가하여 섬유의 표면을 개질시킴에 따라 양성 PAM의 흡착량보다 양이온성 PAM의 흡착량이 적었기 때문에 효소를 첨가하지 않은 경우와 반대로 양이온성 PAM이 투입된 handsheet의 지합이 우수하였다고 판단된다.

3.3 탈수시간

Fig. 3은 4종류의 고분자 전해질 첨가에 따른 수초지 시의 탈수시간 변이를 나타낸 그래프이다. 그림 (a)에서 알 수 있는 바와 같이 HMW-AMPAM과 HCD-CPAM이 재생지를 청수로 처리할 때 탈수시간을 단축시키는 효과가 있었으며, 특히 HCD-CPAM의 경우가 가장 우수하였다. 기본적으로 본 실험에 적용했던 고분자 전해질들은 지력 증강이 주목적이었기 때문에 그 분자량이 50만 미만으로 설계되었다. 따라서 지료의 용집은 고분자의 분자량에 의한 hard floc보다는 정전기적 인력에 의한 soft floc이 주를 이룰 것으로 생각되며, 따라서 양전하 밀도가 높은 고분자 전해질이 탈수촉진에 효과적이었다고 판단된다. 이에 비하여 LMW-AMPAM과 LCD-CPAM을 첨가했을 때에는 섬유간 가교결합을 통한 hard floc이나 정전기적 인력에 의한 soft floc 모두가 미약했던 이유로 탈수속도와 여수도

의 개선효과를 볼 수 없었다.

그림 (b)는 칼슘 정도와 전기전도도를 증가시킨 용수로 재생지를 초지할 때의 탈수시간 변이를 나타낸 그래프이다. HCD-CPAM의 첨가수준을 증가시키에 따라 탈수속도가 개선되었으나 청수로 초지했을 때보다 탈수시간의 개선폭이 줄어들었음을 관찰하였다. 더욱이 HCD-CPAM을 제외한 다른 고분자 전해질들을 적용한 경우에는 탈수성 개선이 전혀 관찰되지 않았다. 이처럼 탈수속도 변이가 청수를 이용한 경우와 다른 이유는 전술한 이온강도의 증가에 따라 고분자 전해질의 conformation이 변화하기 때문인 것으로 판단된다. 즉, 청수에서는 고분자 사슬이 펼쳐진 상태로 존재하여 섬유간 가교결합이 어느 정도 가능하였으나, 용수의 경도 및 전기전도도가 증가함에 따라 고분자 전해질의 입체구조가 coil-up되어 체적이 감소할 뿐만 아니라 양이온기 또한 매몰되어 응집능력이 감소되기 때문에 탈수촉진 효과를 충분히 발휘하지 못하였다고 판단된다.

효소 처리한 지료를 경도 및 전기전도도가 조절된 용수로 수초지할 때의 탈수속도는 그림 (c)에 나타낸 바와 같이 (a)와 (b)의 경우보다 전반적으로 저하되었다. 특히 (a)와 (b)의 경우 탈수 개선에 효과적이었던 HCD-CPAM의 효과를 전혀 볼 수 없었으며 이를 첨가함에 따라 도리어 다른 고분자 전해질을 사용한 경우보다 탈수속도가 저하됨을 확인하였다. 이는 3.1항에서 자세히 설명한 바와 같이, 효소 처리된 섬유표면의 특성으로 인하여 전하 역전현상이 발생하고, 결과적으로 고분자 전해질 자체의 보류가 저하되었기 때문으로 판단된다.

3.4 미세섬유 보류도

4가지 고분자 전해질의 첨가수준에 따른 미세분 보류도를 Fig. 4와 5에 도시하였다. Fig. 4에서 HCD-CPAM의 경우가 다른 3가지 고분자 전해질에 비해 10% 이상 보류도가 향상됨을 알 수 있었다. 이는 고 전하밀도를 갖는 HCD-CPAM이 섬유에 대한 흡착능이 가장 우수하기 때문에 섬유 표면에 부분적인 양전하를 유도하고, 결과적으로 patch에 의한 섬유간 응집으로 보류도가 향상되는 것으로 생각된다. 경도 및 전기전도도가 증가된 용수를 사용하고 효소 처리된 지료에 HCD-

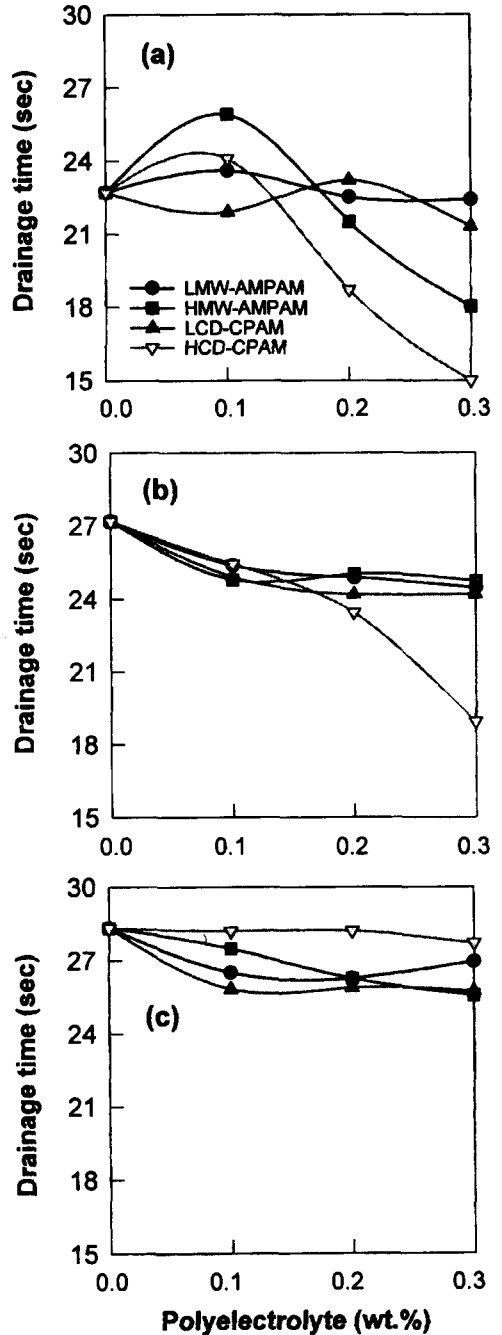


Fig. 3. The effect of polyelectrolyte levels on drainage time of recycled KOCC stock as a function of polymer characteristics. The conditions of (a), (b), and (c) were the same as described in Fig. 1.

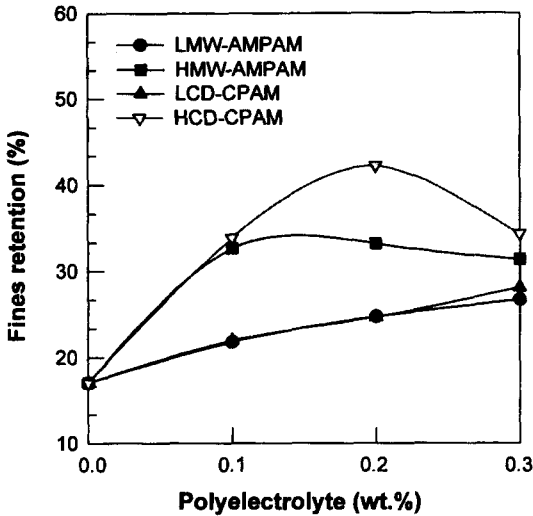


Fig. 4. The effect of polyelectrolyte levels on fines fraction of recycled KOCC stock at 750 rpm as a function of polymer characteristics.

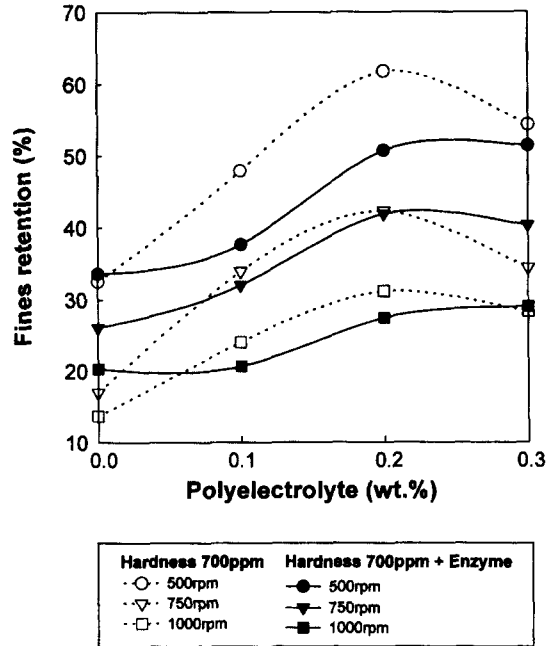


Fig. 5. The effect of addition levels of HCD-CPAM on fines retention of recycled KOCC stock.

CPAM을 투입한 경우를 효소 처리하지 않은 경우의 보류도와 DDJ의 회전속도에 따라 비교해 보면, Fig. 5에서 알 수 있는 바와 같이, 효소 처리한 경우의 보류도가 전반적으로 감소하고 있다. 이는 재생처리시 첨가된 효소가 섬유 표면의 개질함에 따라 섬유의 비표면적이 줄어들고 섬유 표면의 음전하가 감소되면서 양이온성 고분자 전해질 자체의 보류가 저하되어 patch 기작에 의한 미세섬유의 보류향상이 충분히 이루어지지 못하였다. 특히 patch에 의한 미세섬유의 보류향상이 두드러진 저 전단력하의 보류도 측정시에는 효소 첨가 유무에 따른 보류도의 차가 현격하게 나타난 것으로 판단된다.

4. 결론

국산 골판지 고지(KOCC)의 재생 시 청수료 처리한 경우와 경도 및 전기전도도를 현장용수와 유사한 조건으로 조절한 경우, 그리고 현장 용수 내의 지료를 효소로 전처리한 3가지 경우에 대해서 특성이 다른 4종의 폴리아크릴 아마이드계 고분자 전해질들을 지력증강제로서 각각 적용하였으며, 이에 따른 파열강도와 지합, 탈수시간, 그리

고 미세섬유의 보류도를 조사하였다.

재생처리 시스템의 용수 특성에 따라 사용되는 고분자 전해질의 분자설계가 달라져야 할 뿐만 아니라 고분자의 사용목적, 즉 최종 목표물성에 따른 사용약품의 선정이 대단히 중요함을 실험결과들로 부터 알 수 있었다. 또한 고지재생 시 증가하고 있는 효소적용을 기존공정이나 약품 사용과는 별개로 인식하는 경우가 있으나 효소에 의한 섬유의 표면 개질효과를 고려하면, 펄프의 종류, 효소 처리조건, 공정 등을 종합적으로 검토한 후 사용약품을 선정해야 할 것으로 생각된다.

사 사

본 연구의 일부는 기관고유사업(과제번호: KK-9805-06)에 의해 수행되었으며, 특정 사양의 고분자 전해질을 공급해 주신 유니코(주)와 김명진 대리에게 감사드립니다.

인용문헌

1. Lindström, T., Ljunggren, S., De Ruvo, A., (Soremark, C., Svensk) Papperstidning, 12: 397 (1978).
2. Smook, G. A., Handbook for Pulp & Paper Technologists, Ed., M. J. Kocurek, Joint Textbook Committee of the Paper Industry, ch. 13 (1989).
3. Kumar, A., Yoon, M. Y., and Purtell, C., Textile Chemist and Colorist, 4: 37 (1997).
4. Reynolds, W. F., Dry Strength Additives, Tappi Press, Atlanta, ch. 1 (1980).
5. Neal, C. W., Wet and Dry Strength Short Course, Tappi Press, Atlanta, ch. 1 (1988).
6. Kantelinen, A., Jokinen, O., and Pere, J., Biological Sciences Symposium, p. 267 (1997).
7. Lee, S. B. and Kim, I. H., Biotechnol. Bioeng., 25 (1): 33 (1983).
8. Chanzy, H. and Henrissat, B., Fed. Eur. Biochem. Soc. Lett. 184 (2): 285 (1985).
9. Paquot, M., Thonart, P., Jacquemin, P., and Rassel, A., Holzforschung, 35 (2): 87 (1981).
10. Pommier, J. C., Goma, G., Fuentes, J. L., and Jokinen O., Tappi J., 73 (12): 197 (1990).
11. Litchfield, E., Appita, 47 (1): 62 (1994).