

## 호알칼리성 목질 분해 효소를 이용한 폐지 재생(제3보)

-폐지의 이물질 제거 및 표백-

강석현·이중명\*·박성배·엄태진†  
(2003년 2월 13일 접수: 2003년 6월 20일 채택)

## Recycling of Waste Paper with Alkaline Cellulolytic Enzyme(III)

- Elimination of sticky contaminants and bleaching of recycling pulp-

Suk-Hyun Kang, Jung-Myoung Lee\*, Soung-Bae Park and Tae-jin Eom†

(Received on February 13, 2003; Accepted on June 20, 2003)

### ABSTRACT

Waste papers(MOW and ONP) were deinked with alkaline cellulolytic enzyme from *Coprinus cinereus* 2249. The effectiveness of alkaline enzyme on sticky contaminant removal and bleaching of recycling pulp was investigated.

The conclusions obtained from the results are as follows.

① The brightness of deinked pulps MOW and ONP was most high in 0.4IU enzyme treatment.

② The removal effect of sticky contaminant was enhanced with alkaline cellulolytic enzyme treatment.

③ Bleaching with sodium hydrosulfite was most effective in one and two stage bleaching after enzyme treatment of mixed wastepaper of MOW and colored paper.

④ The brightness of alkaline enzyme deinked ONP was increased 20% with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bleaching.

*Keywords* : recycling, enzyme, deinking, bleaching, cellulose, sticky

---

• 경북대학교 임산공학과(Wood Sci. and Tech. Kyungbook Nat'l University, Daegu 702-701, Korea)

\* Department of Paper Science, North Carolina State University, USA.

• 본 논문은 과학재단 특정기초연구(과제번호 1999-1-31700-002-2)의 지원에 의해 수행되었음.

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

## 1. 서론

우리나라의 종이 수요는 연 평균 10~20%씩 증가하여 2002년 총 생산량 1000만 톤의 시대가 도래하였다<sup>1)</sup>. 경제 활동 문화생활의 향상에 따라 일인당 종이 소비량도 급격히 증가할 것이다.

우리나라의 경우 정보화 시대가 진행됨에 따라 종이 수요량이 급격히 증가하고 있으나 원료 펄프의 자급율은 45.8%에 불과하고 종이 수요량의 증가와 함께 폐지의 발생량도 또한 비례적으로 증가하고 있다. 하지만, 국내의 폐지 자급율은 저조한 실정으로 상당 부분의 폐지를 수입에 의존하고 있으며 국내에서 수집되는 폐지는 재차 재생하여 종이 원료로 사용되는 양보다 소각되어지거나 매립되어지는 양이 많은 실정이다.

국내 목재자원의 한계성으로 미루어 볼 때 우리나라의 펄프-제지 산업에 있어서 원료대책의 방향으로 폐지의 최대 활용은 그 최종 단계로서 중요하게 인식될 수밖에 없다<sup>2)</sup>.

폐지는 신문, 사무용지, 잡지, 골판지 폐지가 대부분이다. 우리나라 신문용지의 재생펄프 이용률은 70% 이상으로 외국에 비해 상대적으로 높은 편이지만, 화장지나 필가인쇄용지에 사용되는 사무용 폐지(MOW : Mixed Office Waste)는 회수율이 적어 상당부분 수입에 의존하고 있다<sup>3)</sup>. 사무용 폐지에는 각종 폐지가 섞여 있으나 이 중에서 복사폐지와 컴퓨터 프린트 아웃(CPO), 특히 레이저 프린트 폐지가 주를 이루고 있으며 복사폐지의 발생량은 더욱 증가하고 있어, 이와 같은 고품질 폐지의 이용에 대한 잠재성과 중요성은 더욱 커지고 있다. 복사기에 사용되는 잉크는 카본블랙과 바인더로 구성되며 이 가운데 바인더로 사용되는 열가소성 고분자가 종이에 전이되어 장착된 뒤 열에 의해 용융 결합된다. 레이저 프린트의 경우에도 복사기와 유사하지만 잉크가 열과 압력에 의해 보다 급속히 정착된다. 이들은 열에 의해 잉크가 섬유에 강하게 부착되고 고분자화되며, 산소에 의해 산화되어 극성을 띠는 특징이 있다<sup>4)</sup>.

토너잉크는 styrene-butadiene copolymer, acrylic polymer, 또는 polyester 등 열가소성 고분

자와 카본블랙이나 안료, 그리고 소량의 산화철(iron oxide)로 구성되어 있다. 토너의 잉크입자는 해리 되었을 때 사이즈가 크고 얇은 판상형태로 분리되므로 스크린처리로 분리하기 어려우며 토너잉크입자들은 섬유를 포함하는 hairy particle을 형성해 친수 화되므로 soap을 이용한 부유부상법에 의해서도 잘 제거되지 않는 경향을 나타낸다. 따라서 기존의 알칼리조건에서 soap을 이용한 부유부상법은 토너의 제거 효율이 낮으며, 섬유 손실이 많고, 일정한 정도의 용수를 유지해야 하며, 초지공정에서 침적물을 형성하는 등의 단점이 있다<sup>5) 7)</sup>.

이러한 문제를 해결하기 위해 최근에 효소 및 비이온성 계면활성제에 의한 중성부근의 pH 조건에서 탈묵을 실시하는 연구가 진행되고 있다. 종래의 탈묵공정에 비해 효소탈묵 및 중성탈묵은 약품첨가량의 최소화, 고폐쇄화에 따른 백수처리효율 향상, 방류수의 COD감소, 이물질 제거 개선, pH 쇼크를 피할 수 있는 장점이 있다<sup>8) 12)</sup>.

본 연구에서는 전보에 의해 얻어진 alkaline cellulolytic enzyme를 이용한 폐지 재생에 관한 실험 결과를 고찰하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료 및 효소

MOW와 ONP를 각각 약 2 × 3 cm로 절단하여 사용하였다. 효소는 전보의 Coprinus cinereus 2249로부터 추출된 crude enzyme를 사용하였다.

### 2.2 재생 펄프의 탈묵 및 백색도 측정

탈묵은 6%의 농도로 표준해리기에서 500 회전시켜 약하게 해설했던 지료를 pH 9.0로 조절하고 일정량의 효소를 첨가하여 50°C 반응조에서 20 rpm 교반속도로 30분간 효소반응을 시켰다. 반응이 끝난 지료를 다시 표준해리기에서 5000회전하여 해설했다. 얻어진 펄프를 1%로 희석시켜 실험실에서 제작한 flotation cell에 넣어 ONP의 경우 지방산 soap을 MOW의 경우 EOPO surfactant 0.01% 넣고 5분간 3 mL/min.의 공기를 투입하여 suction

**Table 1. Bleaching conditions**

Stages	Pulp Conc.(%)	Temp.	Reaction time (Min.)	pH	Chemicals(%)
Eo	4	60	60	-	3% NaOH 0.5% MgSO <sub>4</sub>
Eop	4	60	60	-	3% NaOH 0.5% MgSO <sub>4</sub> 1% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
P	4	80	110	11	1% NaOH 0.5% MgSO <sub>4</sub> 1% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0.2% DTPA 1% Silicate
F	4	60	30	7	0.5% FAS 0.3 NaOH
Y	4	60	30	6	1% NaOH

방법으로 flotation을 하였다. 탈묵된 지료를 Buechner 여과기를 이용하여 2 g 짜리 직경 10 cm의 pad를 제조하여 건조시킨 후 양면의 백색도를 측정하여 평균하였다. 백색도 측정은 Brightmeter (Micro S-5, U.S.A)를 사용하였다.

### 2.3 재생 펄프의 이물질 분석

효소에 의한 지료의 이물질 제거 효과를 실험하기 위하여 ONP와 MOW에 10%의 광고용 점점착 전단지를 혼입하여 시료로 하고 NaOH를 사용하여 pH 9.0로 조절한 시료에 0.4 IU의 효소를 첨가하여 지료농도 6%로 표준해리기 상에서 10분간 해섬하였다. 해리된 pulp slurry를 Sweco screen을 이용하여 분급하였다. Accept와 reject의 일부를 절건 후 칭량하여 수율을 측정하고 기건된 accept와 reject를 toluene으로 추출한 후 용제를 rotary evaporator를 이용하여 건조시킨 후 칭량하여 추출물을 정량 하였다.

### 2.4 재생 펄프의 표백

공시재료로서는 MOW와 color paper를 일정한 비율(70 : 30)로 혼합한 지료와 ONP만으로 구성된 지료를 사용하였다.

각기 혼합된 지료를 2.2의 방법과 동일한 방법으로 0.4 IU의 효소를 처리 한 후 부상부유법으로 탈

묵된 펄프를 표백의 공시 재료로 사용하였다.

MOW와 Color paper의 혼합지료의 표백은 Table 3 와 같은 조건으로 실시하였다.

과산화수소 표백(P)는 Table 1의 조건으로 pulp slurry를 시판되고 있는 비닐팩에 넣어 공기를 차단하여 일정시간 온도를 유지시켜 반응을 실시하였다. 환원표백제는 대기 중 산소와의 반응이 민감하기 때문에 산소를 제거하기 위해 시판되고 있는 비닐팩에 펄프를 넣고 산소를 제거시키기 위해 일정 시간 질소가스를 주입한 후 밀봉하여 표백을 실시하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 탈묵 재생 펄프의 백색도

Fig. 1은 MOW를 효소 첨가량에 따른 탈묵 전후의 백색도 변화 차를 나타낸 그림이다.

pH 9.0, pH 12.0로 조절된 경우가 무처리된 경우보다 Delta-Brightness가 1정도 높게 나타났고 pH 12.0의 경우가 pH 9.0보다 약간 더 높게 나타났다. pH 9.0에서 효소를 0.1 IU, 0.4 IU로 처리한 지료가 효소를 처리하지 않은 지료보다 Delta-Brightness가 높았으며 pH 12.0로 처리했을 때보다도 0.5~1정도 높게 나타났다.

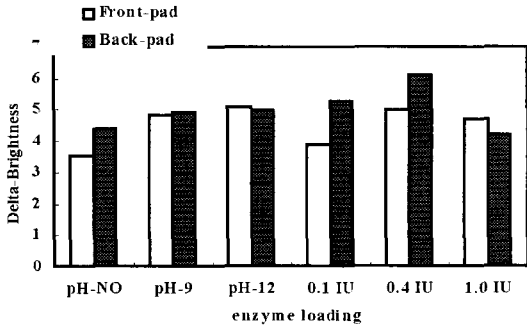


Fig. 1. Brightness gain of MOW.

Delta-Brightness는 효소의 양이 0.4 IU일 때가 가장 높게 나타났고 1.0 IU일때는 오히려 떨어지는 것을 관찰할 수 있다. 이는 과량의 효소는 잉크 입자를 지나치게 미분화하여 미세 잉크입자가 펄프의 미세 공극에 침투하여 제거하기 힘들게 되기 때문으로 생각된다.

Fig. 2는 ONP의 flotation전후의 brightness 측정용 pad의 백색도 차이를 나타낸 값이다.

우선 pH 9.0, pH 12.0로 조절된 경우가 무처리된 경우보다 Delta-Brightness가 0.5정도 높게 나타났고 pH 12.0의 경우가 pH 9.0보다 약간 더 높게 나타났다. pH 9.0에서 효소를 0.1 IU, 0.4 IU로 처리한 지료가 효소를 처리하지 않은 지료 보다 Delta-Brightness가 높았으며 pH 12.0로 처리했을 때보다도 1정도 높게 나타났다.

ONP의 경우도 Delta-Brightness는 효소의 양이 0.4 IU일 때가 가장 높게 나타났고 1.0 IU일 때는 오히려 떨어지는 것을 관찰할 수 있다.

### 3.2 재생펄프의 점착성 이물질 제거

폐지와 점착전단지에 포함된 점착이물질로서 toluene에 추출된 추출물 함량을 측정한 결과를 Table 2에 나타내었다. ONP와 MOW는 그 자체만으로는 toluene 추출성분이 극히 낮은 것으로 미루

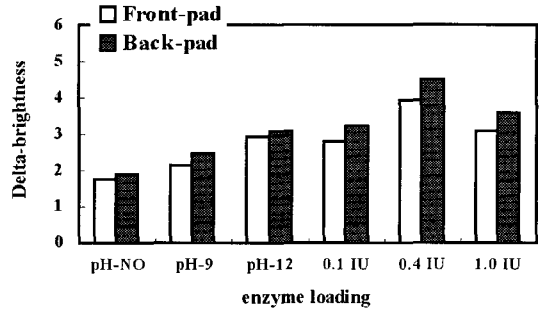


Fig. 2. Brightness gain of ONP.

어 볼 때 분리회수만 잘 된다면 탈묵 및 재생공정 중에 점착물질에 의한 장애는 무시 될 수 있을 것으로 생각된다. 전단지 등 점착성 수지의 도입을 피할 수 없는 경우는 충분한 주의가 요구된다.

Table 2. Content of toluene extractive of waste paper and sticky adhesives

Sample	Toluene extractives(%)
ONP	0.2
MOW	1.1
Masking tape	36.7
Sticky leaflet	35.8

전단지 중에 포함된 점착성 이물질의 함량을 toluene추출로 정량 분석하여 Table 2에 결과를 나타내었다. Tape의 종류에 따른 toluene 가용부의 함량은 상대적으로 점착성 전단지가 35.8%로 나타났다. 점착테이프 및 점착 전단지로부터 toluene에 용출 되는 성분 이외는 종이 섬유인 점을 고려하면 상당량의 점착성 수지가 사용된 것을 알 수 있다.

점착전단지가 함유된 MOW와 ONP를 고농도 펄퍼로 펄핑하고 Sweco screen으로 분급 한 후 200 mesh screen으로 pass분과 accept분으로 재차 분급하였다. 분급 수율은 Table 3에 나타내었다.

Table 3. Distribution of ONP and MOWwith pulping methods

	Sweco screen Reject(%)		200 mesh Accept(%)		200 mesh Pass(%)	
	ONP	MOW	ONP	MOW	ONP	MOW
Water	4.5	4.1	82.5	82.1	13.0	13.8
Enzyme	4.2	4.2	84.7	86.2	11.1	10.6

효소처리의 경우는 200 mesh accept 분획이 증가한 것으로 보아 기존의 방법에 의한 해리보다 단섬유화 및 절단섬유의 증가를 억제하는 효과가 있어 자원의 재활용에 있어 보다 개선된 방법이라 생각된다.

분급된 MOW 및 ONP 중의 점착성 이물질의 함량 측정 결과를 Table 4에 나타내었다. Sweco screen reject분 중에 함유되어 있는 점착성 이물질 유래의 가용부 함량은 효소처리가 대조구 보다 높았다. 200 mesh pass분 중의 toluene 가용부의 함량이 낮고 sweco screen reject분의 함량은 높은 결과를 보여 효소처리 할 경우 분산성 점착이물질이 배수에 순환하는 잠재적인 가능성을 감소할 수 있을 것으로 판단된다.

### 3.3 재생펄프의 표백

재생 펄프의 표백방법에는 여러 가지가 있지만, 기본적으로 종이의 백색도에 영향을 미치는 발색단 및 조색단을 완전하게 분해하여 펄프로부터 제거하는 방법과 이러한 발색단 및 조색단의 작용기를 부분적으로 차단시켜 백색도를 향상시키는 방법으로 대별 될 수 있다.

표백방법의 선정은 제지공정중 중요한 부분을 차지하는데, 전통적으로 폐지의 표백제로는 chlorine이나 hypochlorite가 사용되고 있다. 그러나 여러 가지 환경적인 문제점들이 야기되면서 무염소 표백에 대한 관심이 집중되고 있다. 널리 사용되는 무염소 산화표백제로는 과산화수소(P), 오존(Z), 산소(O) 등이 있으며, 환원표백제는 sodium hydrosulfite(Y), formamidine sulfonic acid(F) 등이 있다. 기존에는 Y표백이 보편적이었지만, 사용하는데 있어 공기 중의 산소에 민감하다는 문제점이 발생하여 FAS 표백 방법으로 이용되고 있다.

재생용지 탈묵에 있어 표백제는 지중에 따라 표

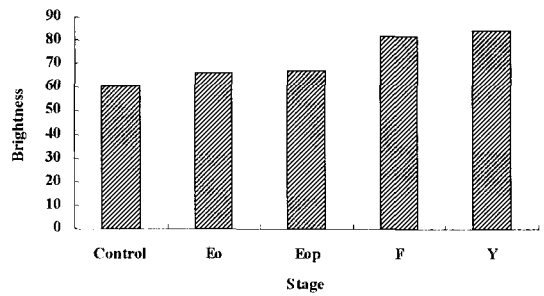


Fig. 3. Brightness after one-stage bleaching.

백 효율이 상당한 차이가 발생하므로 적당한 표백제를 선택하는 것이 중요하다. 기계펄프가 많이 포함된 지중에는 과산화수소가 효과가 큰 반면 hypochlorite는 별 효과가 없으며, 표백제를 선정하는데 있어서는 발색단에 대한 특이성 여부, 처리나 저장이 용이한 지의 여부, 환경 친화성 여부 등을 고려해야만 한다.

Fig. 3은 MOW와 color paper를 7 : 3으로 혼합한 폐지를 산화표백제인 Eo와 Eop, 환원표백제인 F, Y를 각각 1단 표백시험 한 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 효소처리에 의해 얻어진 펄프의 백색도는 61이었지만 1단 표백을 한 경우 산화 및 환원 표백 모두 백색도가 상승하는 것을 알 수 있었다. 특히, 산화표백 보다는 환원표백이 약 20정도의 백색도 상승을 얻을 수 있었다. Fig. 4는 이단표백으로 MOW를 표백한 결과이다. 알칼리-산소표백을 한 후 여기에 환원표백제인 FAS와 sodium hydrosulfite 표백을 한 결과 알칼리-산소표백을 한 후 sodium hydrosulfite를 처리한 경우가 FAS에 비해 약 7의 백색도 향상을 보이고 있고(Fig. 4), Fig 5는 알칼리-산소-과산화수소처리 한 후 환원표백제인 FAS와 sodium hydrosulfite를 처리한 경우이다. Fig. 4의 경우와 마찬가지로 FAS보다는 sodium hydrosulfite를 처리한 경우가 약 5의 백색

Table 4. Stickies content of ONP and MOW

	Sweco screen Reject(%)		200 mesh Accept(%)		200 mesh Pass(%)	
	ONP	MOW	ONP	MOW	ONP	MOW
Water	16.8	17.3	0.2% below	0.2% below	83.0	82.5
Enzyme	21.6	20.4	"	"	78.2	78.2

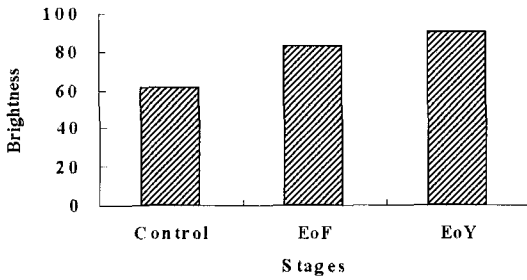


Fig. 4. Brightness of pulp after two stage bleaching.

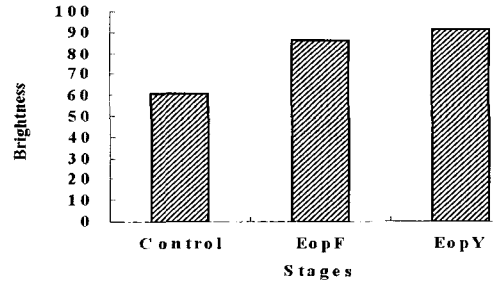


Fig. 5. Brightness of pulp after two stage bleaching.

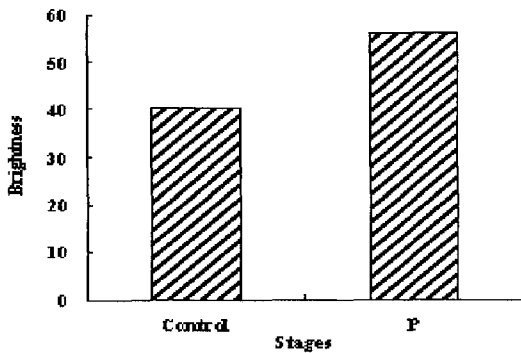


Fig. 6. Brightness of pulp after p-bleaching.

도 상승을 얻을 수 있었다.

Fig. 6은 100%의 ONP에 과산화수소 표백을 한 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 효소탈묵한 자료의 경우 약 41의 백색도를 보이지만, 과산화수소 표백에 의해 약 9의 백색도 향상 효과가 있었다.

#### 4. 결론

먹물버섯으로부터 얻어진 alkaline cellulolytic enzyme를 이용하여 MOW 및 ONP의 탈묵, 이물 질제거 및 표백 적성 등을 시험한 결과로부터 얻은 결론은 다음과 같다.

① MOW나 ONP 모두 pH 9.0의 조건으로 0.4 IU의 효소량을 처리하였을 때 가장 탈묵효과가 좋았다.

② 효소의 처리에 의해 폐지 중 점착성 이물질의 제거효율이 개선되었다.

③ MOW와 색지의 혼합 폐지의 경우, 효소처리 후 sodium hydrosulfite에 의한 환원 표백이 FAS에 의한 경우보다는 1단 및 2단 표백에 있어서 효과

적이었다.

④ 알칼리성 효소탈묵 신문용지는 과산화수소 표백에 의해 약 20의 백색도 상승효과가 있었다.

#### 인용문헌

- Clarke, J.H., K. Davidson, J.E. Rixon, J.R. Halstead, M.P. Fransen, H.J. Gilbert and G.P. Hazlewood, A comparison of enzyme aided bleaching of softwood paper pulp using combination of xylanase, mannanase and galactosidase, *Appl Microbiol Biotechnol*, Vol.53, 661-667 (2000).
- Bisaria, V. S. and Ghose, T. K. Biodegradation of cellulosic materials: Substrate, microorganisms, enzyme and products, *Enzyme and microb. Technol.*, 3, 90-104(1981).
- Sreenath, H. K., Yang, V. W., Burdsall, H. H. Jr., Jeffries, T. W., Toner removal by alkaline active cellulase from desert *Bisidiomycetes*, ACS Symposium series 655, American Chemical Society, 267-279 (1996).
- Nishi, K., Pratima, B. and Pramod, K.B., Separation by flotation of contaminants from recycled fiber, *Appita*. 48(5), 378-380(1995).
- Jeffries, T.W., Klungness, J.H., Sykes, M. S. and Rutledge-cropsey, K.R, Comparienzyme enhance with conventional deinking of xerographic and laser printed paper, *Tappi Journal* Vol.77(4), 173-179(1994).
- Mansfield, Shawn D. Swa주, D. Jason, Roberts, Norm, Olson, James A., Saddler, John N., Enhancing douglas-fir pulp properties with a combination of enzyme treatments and fiber fractionation, *Tappi Journal*, Vol. 82(5), 152-158(1999).

7. Jackson, L.S., Heitmann, J.A. and Joyce. T. W., Enzymic modification of secondary fibers, *Tappi journal* Vol.76(3), 147-154 (1993).
8. Morgan, B.R., Enzymatic deinking of offset waste, *Pulp and paper*, Vol. 9, 119-121(1996).
9. Abukakr, M., Rutledge-Copsey, K. and Klungness, J.H., Alkaline cellulases and enzymatic deinking of mixed office waste, *Tappi pulping conf.*, 639-643, Atlanta (1995).
10. Kang, S-H., J-M. Lee, S-B Park, T-J. Eom, Recycling of waste paper with alkaline cellulolytic enzyme(1) *Korea TAPPI*, 35(3). 66-73(2003).
11. Iwanczyk, J.S., and Debrowski, A.J., The effect of charge trapping on the spectrometric performance of n- type cadmium detectors, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A*, Vol. 380, 288-294(1976).