

## 혼합사무용지의 효소 탈묵(2)

—효소처리 혼합사무용지의 물성 및 용도—

박성배 · 윤경동 · 윤병태\*<sup>1</sup> · 엄태진<sup>†</sup>

(2004년 11월 16일 접수: 2005년 1월 26일 채택)

## Enzymatic Deinking of Mixed Office Waste Paper(2)

—Paper properties and utilization of DIP—

Soung-Bae Park, Kyung-Dong Yoon, Byung Tae Yoon\*<sup>1</sup>, and Tae-Jin Eom<sup>†</sup>

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

### ABSTRACT

The mechanical properties of deinked mixed office waste paper in relation to sorts and dosage of enzymes were investigated for successful enzymatic deinking of mixed office waste paper.

The increasing of  $\Delta$  freeness was most predominant in pulp of Denimax treated pulp. The tensile and burst properties are decreased with enzyme dosage while  $\Delta$  freeness were increased.

The fine content in disintegrated pulp was decreased with enzyme dosage of 0.4% on the dried weight of paper.

The water absorption of handsheets of enzyme deinked pulp was like as that of market roll tissue papers and the mechanical properties of handsheets of enzyme deinked pulp were improved with enzyme treatment comparing of market roll tissue papers.

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

• 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

폐지 중에는 펄프섬유이외에 다수의 이물이 혼입되어 있으며 폐지처리공정의 대부분은 이들 이물을 펄프와 분리하여 제거하는데 소요되고 있다. 또, 폐지펄프의 품질향상을 위한 하나의 수단으로서 양질의 섬유를 분리해내는 기술이 요구되고 있다. 폐지중의 이물질은 인쇄방식의 다양화, 인쇄용지의 고급화, 정보용지의 다변화 등으로 인해 점점 다양하고 복잡해지고 있으므로 이의 효율적 관리기술이 절실히 요구되고 있는 상황이다. 폐지는 생산되는 것이 아니고 발생되어 수거되는 것이므로 그 내용이 시대와 환경에 따라서 늘 변화하는 것이므로 능동적인 변화에 대응하여 설비·처리 방법 등을 고려해서 폐지 재활용기술을 변화 대응시켜가지 않으면 안 된다.

최근에 발생하는 폐지는 인쇄방식의 다양화, 고급인쇄용지의 사용, 정보용지의 다변화 등으로 인해 점점 다양하고 복잡해지고 있으므로 이의 효율적 관리기술이 절실히 요구되고 있는 상황이다. 폐지는 생산품이 아니고 발생 장소나 환경여건에 따라서 내용물이나 그 품질이 늘 변화하는 재료이므로 폐지처리기술도 수거 폐지의 조성 및 성상의 변화에 대응하여 설비·처리 방법 등을 고려하여 변화시켜가지 않으면 안 된다.

이물질의 100% 제거라고 하는 것은 불가능하지만 금후 폐지섬유의 이용율을 높이고 보다 높은 grade의 종이나 판지에 배합하려는 경우 비용 면에서 보다 이물질제거 효율이 높은 처리법의 개발이 필요하다. 아울러 폐지펄프가 배합된 종이로서의 최종제품 중에 잔류하는 이물질의 종류를 분석하여 이물질의 유입경로를 추적하는 것도 이물질의 제거 효율을 높이기 위한 하나의 방안으로서 시급히 해결해야 될 과제임에 틀림없다.

한편, 폐지 탈묵의 시작은 pulper에서의 해리공정으로부터 시작한다. 폐지의 효과적인 해섬은 에너지 절감 및 이물질의 탈리 촉진이라는 측면에서 매우 중요한 기술요소가 된다. 효소 탈묵 방법<sup>1-5)</sup>은 지료의 개질 효과, 환경친화적 및 탈묵 공정 에너지의 절감이라는 측면에서 적극 활용되고 있는 방법이지만 실제 폐지의 해섬 공정에 투입되었을 때 지

료의 해섬 거동 및 지료의 완전한 해리를 위해 요구되는 기계적 전단력 등에 관하여 자세히 조사된 예가 드물다.<sup>6)</sup> 한편, 효소처리에 의해 인장강도 및 파열강도 등의 기계적 강도가 개선된다는 연구<sup>7-9)</sup>와 개개 섬유의 강도는 감소하지만 섬유간의 결합성능이 개선되어 물성이 유지 된다는 연구<sup>10,11)</sup> 보고가 있으나 효소 첨가량과 효소처리를 위한 기계적 전단력과 탈묵 지료의 물성과의 상관성에 대하여 검토된 사례는 드물다.

본 연구에서는 전보<sup>12)</sup>에 이어서 사무실 등에서 발생되어 비교적 회수가 용이하고 펄프로서 단순한 조성을 갖고 있는 혼합사무용지(mixed office waste-paper)의 효소 탈묵에 있어서 효소의 종류, 투입량과 전단력에 대한 지료의 물성 상관관계를 조사하기 위하여 상업용 효소를 이용하여 폐지를 처리하였고 탈묵 지료의 물성이 화장지원료로서 이용 가능한지를 살펴보기 위해 시판되고 있는 화장지와 여수도, 인장강도, 파열강도, 회분함량, 흡수도를 비교분석하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

경북대학교의 각 학과사무실로부터 수집한 혼합사무용지를 2cm × 2cm 크기로 절단하여 시료로 사용하였다. 효소는 상업용 산성 Cellulase (Cellusoft, Novo Co.)와 약알칼리성 Cellulase (Denimax BT, Novo Co.) 2종을 사용하였다. 각 효소의 활성은 전보<sup>12)</sup>와 같다.

### 2.2 해섬방법

표준해리기를 사용하여 4%(전건지료중량 40g)의 지료농도로 전보에 의해 적정 수준이라고 판단된 3000회전을 가하여 해섬하였다. 초기 온도의 하강으로 인해 효소의 활성이 저해 받는 것을 방지하기 위해 표준해리기를 해섬 직전 적정 온도의 물로 예열하였다. 효소투입량은 지료 전건무게에 대한 백분율로 계산하여 투입하였으며, 또한 효소투입량에 따른 지료의 여수도 변화와 수초지의 강도변화를 파악하기 위해 효소투입량을 0.1%에서 1.0%까

**Table 1. The pH and temperature of white water in standard disintegrator**

Enzyme	Enzyme dosage(%)		pH & temperature	Revolution
Denimax	0.1	1.0	pH 7.0, 55°C	3000
Cellusoft				
Cellusoft			pH 5.0, 55°C	

지 증가시키면서 해섬하였다. 대조구로는 80°C에서 10분간 가열하여 활성을 제거한 효소와 지료중량에 대해 1%의 NaOH를 투입하였다.

해섬조건은 전보에 준하여 Table 1과 같은 조건으로 효소 첨가량을 변화시키면서 해섬하였다.

### 2.3 지료 물성 및 수초지의 물성측정

각 조건별로 해섬된 지료의 물성변화를 파악하기 위해 여수도, 지료내 미세분함량 및 보수도(WRV) 등을 TAPPI 법에 의거 측정하였다.

각 조건별로 해섬된 지료로 평량 60 g의 수초지를 제조하여 인장강도, 파열강도, 회분함량, 흡수도(KS M 7094)를 측정하였다. 그리고 시판화장지 섬유 물성과 비교를 위해 국내 화장지 제조업체인 K사, S사, M사의 평판 및 두루마리 화장지를 구입하여 55°C, 4%의 농도로 표준해리기에 의하여 해섬한 후 평량 60 g의 수초지를 제조하여 인장강도, 파열강도, 회분함량, 흡수도를 측정하였다. 수초지 제조 및 물성측정은 TAPPI법에 의거하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

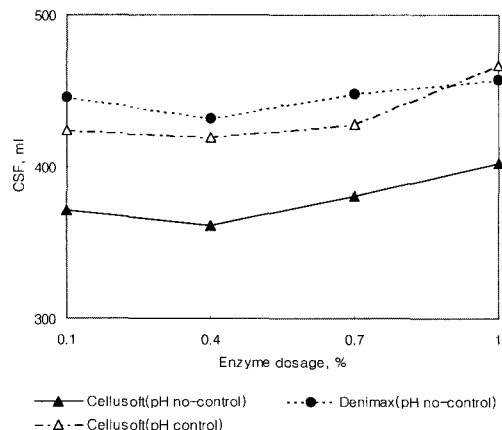
### 3.1 효소의 종류 및 투입량에 따른 여수도

앞의 실험결과로부터 적정 해섬 조건이라고 생각되는 3000 rev.을 선택하여 효소의 투입량을 증가시키면서 해섬한 후 지료의 여수도 및 수초지의 강도변화를 살펴보았다. Fig. 1은 효소의 투입량에 따른 지료의 여수도변화를 나타낸 것이다. 전반적으로 효소의 첨가량이 증가할수록 여수도도 같이 증가하는 경향을 보였으며 그 중 Denimax로 해섬한 지료가 가장 높은 여수도를 나타냈다. 이는 효소에 의해 물분자와의 친화력이 높은 섬유표면의 미

세피브릴이 효소의 첨가량이 증가할수록 많이 제거되어 생긴 결과로 생각된다.

적정 pH로 조절하지 않은 Cellusoft(pH 5)로 해섬한 지료의 경우 pH를 조절한 Cellusoft와 Denimax로 해섬한 지료보다 현저히 낮은 여수도를 보이는 데 이는 pH에 의한 영향으로 효소활성이 저하됨에 따라 섬유표면에 미세피브릴이 상대적으로 많이 잔존하여 생긴 결과라고 생각된다. 그리고 상대적으로 효소활성이 높은 Cellusoft가 Denimax로 해섬한 지료보다 여수도가 낮은 이유는 상대적으로 낮은 pH조건하에서 섬유의 팽윤 정도가 약하기 때문에 효소의 내부로의 침투가 어려워지기 때문에 생긴 결과가 아닌가 생각된다. 따라서 효소의 활성과 함께 효소가 기질의 특성에 따라 적합하게 반응할 수 있는 모든 요인들이 고려되어야 할 것으로 생각된다.

Cellusoft(pH 5), Cellusoft(pH 7), Denimax 모두 0.4% 효소투입농도에서 여수도가 일시적으로 감소하였다가 그 이후로 다시 증가하는 경향을 보



**Fig. 1. The changes of CSF on the enzyme dosage(3000rev.).**

였는데 이는 효소를 이용한 해섬이나 탈묵실험 등에서 보여지는 기질과 효소농도와의 상관관계에서 비롯되는 현상으로 여겨지나 이에 대한 정확한 원인은 알 수 없었다.

### 3.2 효소의 종류 및 투입량에 따른 미세분 함량

Fig. 2는 효소의 투입량에 따른 미세분 함량의 변화를 측정한 결과이다. 전반적으로 해섬시 효소 투입량이 증가할수록 미세분 함량은 감소하는 경향을 보이고 있다. Denimax로 해섬한 지료가 가장 높은 미세분 함량을 나타냈는데 이는 효소에 의한 섬유표면의 미세 피브릴의 제거 정도에 따른 결과라고 생각된다. 즉 Denimax가 Cellusoft에 비해 섬유표면 미세피브릴을 보다 많이 제거함으로써 상대적으로 여수도가 높아진 반면 이로 인해 인장강도와 파열강도가 저하되었으며 또한 섬유표면에서 제거된 피브릴조각과 제거된 피브릴과 함께 섬유표면에 존재하던 filler의 탈리로 인해 fine함량이 증가한 것으로 생각된다.

Denimax로 해섬한 지료의 경우 fine함량이 증가하였는데도 불구하고 여수도가 증가한 것은 다음과 같이 설명될 수 있다. 일반적으로 펄프를 고해할 때 생기는 2차 미세분(secondary fines)인 경우 여수도와 수초지의 강도적 특성에 영향을 주지만 표준헤리기를 사용하여 백상폐지를 해섬한 경우 2차

미세분보다는 1차 미세분(primary fines)과 같이 비표면적이 적은 각질화된 미세섬유와 소수성을 가지는 filler, 복사토너 등이 대부분이므로 지료의 여수도와 수초지의 강도적 특성에 크게 영향을 미치지 못하는 것으로 생각된다. 이에 반해 2차 미세분은 고해시 셀룰로오스의 표면에서 피브릴화된 마이크로피브릴이 절단된 미세섬유이므로 상당한 양의 수산기와 비표면적을 보유하고 있어 여수도와 수초지의 강도에 상당한 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.

### 3.3 효소의 종류 및 투입량에 따른 수초지의 인장강도

Fig. 3은 각 효소의 투입량을 증가시키면서 해섬하였을 때 수초지의 인장강도 변화를 나타낸 것이다. 전반적으로 효소의 투입량이 증가할수록 인장강도는 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 효소가 수분해에 의한 섬유표면 미세피브릴의 제거 및 과량의 효소투입에 의해 섬유표면뿐만 아니라 섬유직경의 감소 및 섬유장의 감소와 같은 섬유자체의 손상으로 인해 나타난 결과라고 생각된다. 적정 pH로 조절하지 않은 Cellusoft로 해섬한 지료의 경우 아주 완만한 기울기를 보이는데 이는 pH에 의한 효소활성의 억제로 인해 생긴 결과라고 생각된다. 그리고 0.4%의 투입농도로 효소 가수분해한 수초지에서 일시적으로 인장강도가 증가하는 경향을 보이는

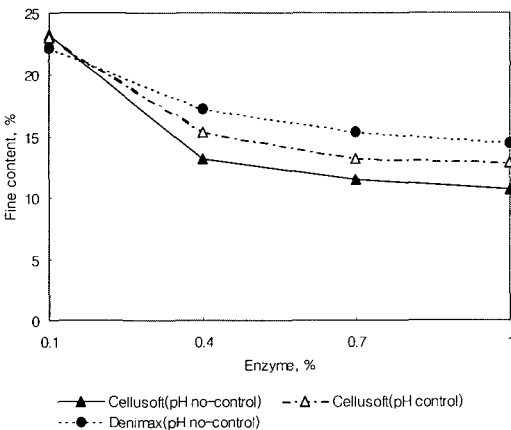


Fig. 2. The changes of fine content on the enzyme dosage.

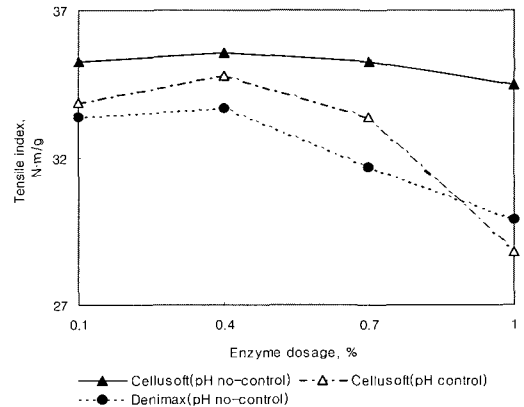


Fig. 3. The changes of tensile index on the enzyme dosage.

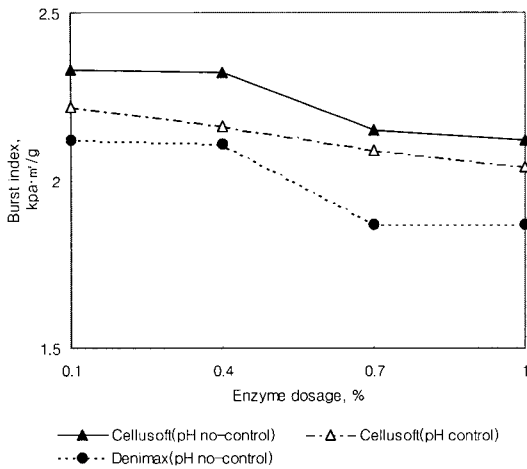


Fig. 4. The changes of Burst index by increasing the revolution.

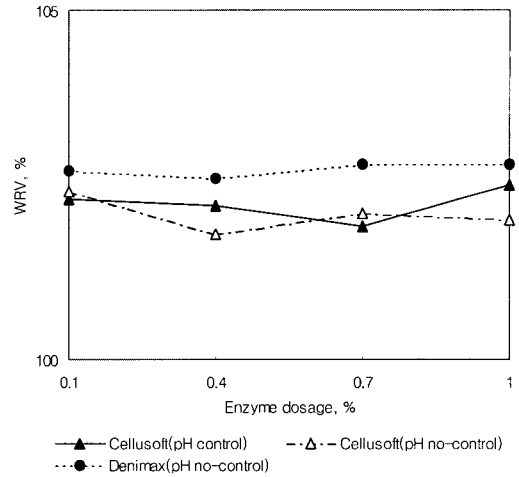


Fig. 5. The changes of WRV on the enzyme dosage(3000rev.).

것은 Fig. 1의 여수도 변화에서 나타난 바와 같이 여수도가 일시적으로 감소한 것과 관련이 있는 것으로 생각된다.

### 3.4 효소의 종류 및 투입량에 따른 파열강도

Fig. 4는 각 효소의 투입량을 달리하여 해섬하였을 때 수초지의 파열강도를 측정 한 결과이다. 전반적으로 효소투입량이 증가함에 따라 파열강도는 감소하여 인장강도와 같은 경향을 보였다. 이 역시 효소투입량이 증가함에 따라 섬유에 대한 효소의 가수분해가 심화되어 생긴 결과로 생각된다.

### 3.5 효소의 종류 및 투입량에 따른 보수도 변화

Fig. 5는 각 효소의 투입량에 따른 백상폐지 효소해섬지료의 보수도 변화를 나타낸 그림이다. 보수도는 섬유의 내부피브릴과 정도를 측정하는 물성으로 효소투입량에 따른 보수도의 차이는 살펴볼 수가 없었다.

따라서 표준해리기를 사용한 효소해섬으로는 최초 백상지로 제조되는 공정 중 건조응력으로 인해 층간끼리 결합된 섬유내층의 라멜라구조가 다시 delaminating되는 내부팽윤은 일어나지 않는다는 사실을 확인할 수 있었다. 다만, Denimax로 해섬한

지료의 경우 다른 두 지료보다 약간 높은 보수도를 나타내었다.

### 3.6 효소 처리한 혼합사무용지와 시판화장지 섬유의 물성

Fig. 6은 시판되는 평판화장지 3종과 두루마리 화장지 3종, 그리고 Cellusoft, Denimax로 해섬한 백상폐지로 제조한 수초지의 여수도, 인장강도 및 파열강도를 나타낸 것이다.

전체적으로 여수도는 시판평판화장지로 제조한 수초지, 인장강도는 효소해섬한 백상폐지로 제조한 수초지, 파열강도는 시판 두루마리화장지로 제조한 수초지가 가장 높게 나타났다. 효소해섬한 백상폐지로 제조한 수초지의 경우 파열강도는 평판화장지와는 비슷하였으나 두루마리 화장지에 비해서는 다소 낮은 강도를 보였다. 이와 같은 결과는 화장지의 경우 제조시 고해공정을 거치기 때문에 섬유표면에 많은 미세피브릴이 생성되는 반면 고해공정으로 인한 단섬유화가 발생하여 상대적으로 장섬유가 많고 효소가수분해에 의해 섬유표면의 미세피브릴이 일부 제거된 효소해섬 백상폐지에 비해 파열강도는 높으나 인장강도는 낮은 것으로 생각된다. 따라서 효소해섬한 백상폐지를 화장지로 이용하기 위해서는 고해와 같은 파열강도의 향상을 위한 공정을 거

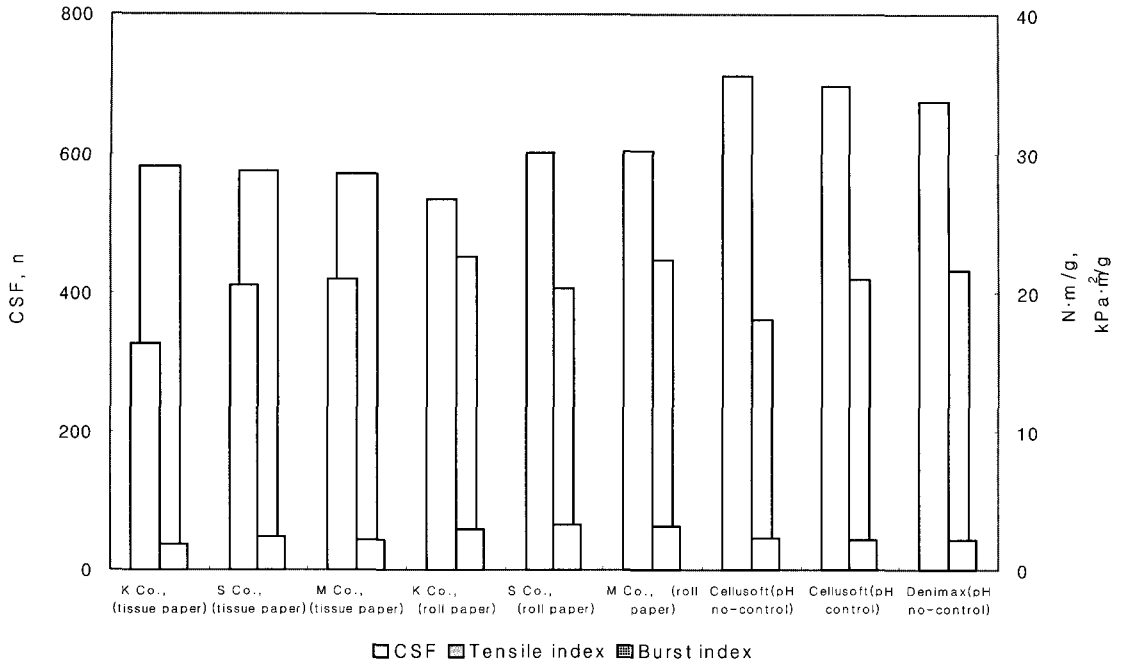


Fig. 6. CSF, Tensile strength & Burst strength of handsheets.

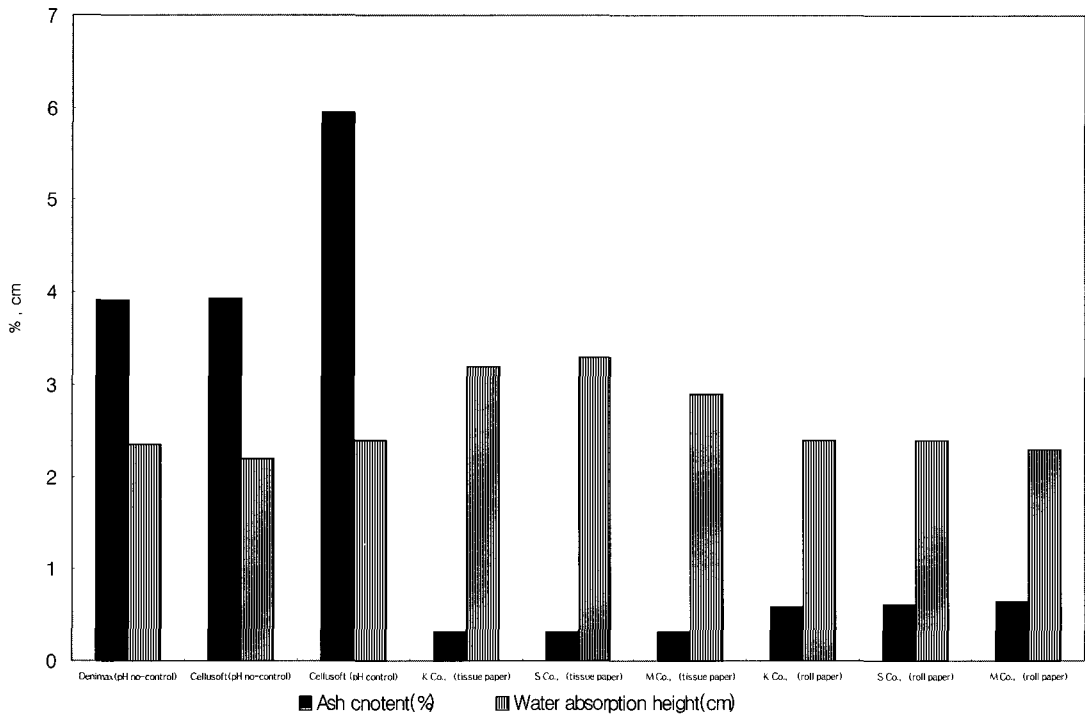


Fig. 7. The ash contents & water absorption of handsheets.

쳐야 할 것으로 생각된다.

Fig. 7은 시판화장지 및 효소 처리한 백상폐지로 제조한 수초지의 흡수도 및 회분함량 측정결과를 나타낸 것이다. 효소 처리한 백상폐지로 제조한 수초지의 경우 시판평판 및 두루마리화장지에 비해 10배정도 많은 회분을 함유하고 있었다. 백상지의 경우 인쇄적성과 백색도의 향상을 위한 filler의 첨가가 많고 이러한 filler들은 백상지의 표면에 치중한다는 사실과 화장지의 경우 지분을 최소화하기 위해 화장지제조 원료 내에 존재하는 이물질들을 최대한 제거한다는 사실을 고려할 때 위와 같은 수초지내의 잔류회분함량은 당연한 것으로 생각된다. 그리고 효소 처리한 백상폐지로 제조한 수초지의 경우 수초지 제조 시 수초지망을 통해 씻겨나간 것 외에는 이물질을 제거하는 과정이 없었기 때문에 많은 회분함량을 보이게 된 것으로 이후 탈묵 공정을 거치게 되면 보다 많은 회분이 제거 될 것으로 생각된다. 그리고 효소 처리한 백상폐지로 제조한 수초지 중 pH 5로 조절한 Cellusoft로 해섬한 경우가 pH 7의 Cellusoft와 Denimax로 해섬한 경우보다 1.5배 정도 많은 회분함량을 보이고 있는데 산성 pH에서의 충분치 않은 팽윤으로 인하여 섬유에 공극 및 미세간극에 존재하는 filler들이 수초지제조 시 씻겨나가지 않고 잔존하여 생긴 결과로 추정된다.

효소 처리한 백상폐지의 경우 해섬전 회분함량은 11.5%로 해섬과 수초지 제조공정을 거치면서 약 50-65% 정도의 회분이 제거되었다. 그러나 시판화장지의 경우 해섬전 회분함량은 평판화장지 0.3-0.4%, 두루마리화장지 0.8-0.9%로서 평판화장지로 제조한 수초지의 경우 회분은 거의 제거되지 않았고, 두루마리화장지로 제조한 수초지의 경우 약 20%정도 제거되었다. 따라서 평판화장지에 함유된 회분은 화장지 제조 공정에 있어서 정선과정에서 섬유로부터 탈리되어지지 않고 섬유에 강고히 부착되어 있는 무기물로 추정된다.

한편, 흡수도를 측정할 결과 평판화장지 섬유로 제조한 수초지가 가장 좋은 흡수력을 보였고, 효소 처리한 백상폐지 섬유로부터 제조한 수초지와 두루마리화장지 섬유로 제조한 수초지는 비슷한 흡수력을 나타내었다.

## 4. 결론

혼합사무용지의 효과적인 효소 탈묵 조건을 모색하기 위하여 효소처리방법과 탈묵지료의 기계적 성질에 관하여 조사하였다.

효소 종류별로는 여수도의 경우 Denimax가 가장 높았고, 인장강도와 파열강도는 적정pH로 조절하지 않은 Cellusoft가 가장 높았다. 그리고 효소투입농도가 증가할수록 여수도는 증가하는데 반하여 인장강도와 파열강도는 감소하였다.

보수도는 효소종류별 및 투입량과는 무관하였으며 미세분함량은 효소투입량이 증가함에 따라 0.4%까지는 급격히 감소하다가 그 이후로는 아주 완만하게 감소하는 경향을 보였다.

효소 해섬한 백상폐지 섬유로 제조한 수초지와 시판되는 평판화장지와 두루마리화장지 섬유로 제조한 수초지의 인장강도와 파열강도, 흡수도를 비교한 결과 인장강도는 효소 해섬한 백상폐지 섬유로 제조한 수초지가 평판 및 두루마리화장지 섬유로 제조한 수초지보다 훨씬 높은 인장강도를 보였고, 파열강도의 경우 두루마리화장지 섬유로 제조한 수초지보다 낮은 파열강도를 보였으나 평판화장지 섬유로 제조한 수초지와 비슷한 파열강도를 나타내었다.

## 인용문헌

1. Eom, T.-J., Park, S.-B., Development Trends of Deinking Agents, *Prospectives of Industrial Chemistry*, 5(3): 11-16 (2002).
2. 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).
3. 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).
4. Marguerite, S., Said, A., Jhon, K., Tan, F., Bleachability of recycled fibers deinked with enzyme preparations, *Recycling symposium 63-68, TAPPI proceedings* (1996).

5. 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).
6. Eom, T.-J., Ow, S.-K., Enzymatic deinking method of old news paper, *J. Tappi*, 45 (12): 81-86 (1991).
7. Prasad, D., Enzymatic deinking of office waste paper, *Pulp Pap. Can.*, 97, 28 -30 (1996).
8. Heise, O.U., Unwin, J.P., Klungness, J.H., Fineran, W.G., Sykes, M., Abubakr, S., Industrial scale up of enzyme enhanced deinking of non impact printed toners, *Tappi J.*, 79: 207-212 (1996).
9. Welt, T., Dinus, R., Enzymatic deinking, *Prog. Pap. Recycling* 4(2): 36-47 (1995).
10. Zeyer, T., Joyce, T.W., Heitmann, J.A., Rucker, J.W., Factors influencing enzyme deinking of recycled fiber, *Tappi J.*, 77: 169-177 (1994).
11. Jobbins, J.M., Franks, N.E., Enzymatic deinking of mixed office waste process condition optimization, *Tappi J.*, 80(9): 73-78 (1997).
12. Yoon, K.-D., Park,, S.-B., Yoon, B.-T., Eom, T.-J., Enzymatic Deinking of Mixed Office Waste Paper(1), *J. Korea Tappi*, in press (2005).