Journal of Korea TAPPI
Vol.37.No.3, 2005
Printed in Korea

효소에 의한 초지용 펠트의 세척효과

윤병태† · 김성보 · 엄태진*1 · 최명재

(2005년 5월 19일 접수: 2005년 8월 10일 채택)

Cleaning Effect of Papermaking Felt with Enzymes

Byung-Tae Yoon†, Seong-Bo Kim, Tae-Jin Eom*1, and Myoung-Jae Choi

(Received on May 19, 2005: Accepted on August 10, 2005)

ABSTRACT

The cleaning efficiency of papermaking felt which is contaminated with fiber fines and various micro-materials was investigated and compared between the application of enzyme and commercial detergent. It was found that the cleaning efficiency by the treatment of acidic-based detergent was more efficient than that of alkaline-based one in the conventional commercial detergent. it was also observed that the treatment design of first acidic-based detergent treatment to second alkaline-based detergent procedure was better in the cleaning efficiency, compared to alkaline based-to-acidic based one. The cleaning property of felt with enzyme was resulted in good cleaning efficiency, without any addition of surfactant. Especially, the enzyme treatment under alkaline condition (pH 10) showed a better cleaning result than that under acidic condition(pH 5). The addition of nonionic surfactant to the enzyme increased the cleaning efficiency of felt and decreased the cationic demand of wastewater. These results showed more favour than the application of conventional commercial detergent.

Keywords : felt, enzyme, detergent, contaminants, nonionic surfactant

· 한국화학연구원 환경자원연구팀 (KRICT, Advanced Chemical Technology Div., Yuseong, Daejeon, 305-600, Korea)
*1 경북대학교 임산공학과(Dept. of Wood Sci. and Tech. Kyungpook Nat'l Univ.,Daegu 702-701, Korea)
† 주저자(Corresponding author):E-mail; btyoun@krict.re.kr

1. 서 론

최근 제지산업공정에 사용되는 초지기의 형태가 날로 복잡해지면서 대형화되고 초지속도 또한 고속화되고 있으며 각종 화학첨가제의 사용량이 급격히 늘고 있다. 아울러 환경규제와 원가절감을 달성하기 위해 고지(secondary fiber)의 사용량이 점차 늘고 있다. 정부에서는 자원 재활용을 장려하기 위한 리사이클법의 제정(1991년 4월) 및 산업별 폐기물 총량제 시행(1996년)등 환경에 관련된 규제를 강화하고 또한 소비자들의 소비 패턴도 이전과는 달리 고급지나 정보용지등의 소비량이 급격히 늘어나기 때문에 재활용되는 폐지의 종류도 점차 다양화되고 있다. 이로 인하여 환경보호 및 용수절감의 목적으로 closed system을 적용하고 있는 제지공장의 용수에는 각종 무기 및 유기물, 미세섬유, 공기, 미생물, 화학첨가제등이 복잡한 상호작용을 하고 있으며, 따라서 제지공정에는 다양한 형태의 오염물질들이 존재할 수 있다. 이와 같은 오염물질들은 초지공정에서 와이어나 펠트, 드라이어 등에 점착되어 초지과정에서 지절을 유발시켜 생산성을 저하시키는 요인이 되며 외관상 상품가치를 저하시킬 뿐만 아니라 최종제품의 강도적 물성 및 가공적성에도 영향을 준다. 다양한 섬유원료의 사용에 비해 초지설비 중의 오염물질의 제거는 단순 세척에 의존하는 경우가 대부분이다.

일반적으로 세척용도로 사용하고 있는 화학세정제는 산(acid), 알칼리(alkali), 용매 등이 포함한 세제의 혼합물이다. 첨가하는 약제는 공정의 조건이나 오염물질의 성질에 따라 다르며, 특히 산성의 화학세정제를 사용할 경우 장치의 부식을 초래하는 문제가 발생한다. 이러한 문제 때문에 일본 및 유럽에서는 공정의 청정화를 위해 효소의 생화학적 활성을 실제 공정에 적용한 사례를 보고하였다. 일본의 경우 상업용 리파아제를 공정에 적용하여 피치장애를 감소시켰다고 하며,[1] 유럽에서는 리파아제를 실험실 및 pilot 규모에서 적용하여 펄프 중의 triglyceride가 감소됨을 보고하였다.[2-3] 뿐만 아니라 여러 가지 상업용 효소를 사용하여 이물질을 제거하였을 때 기존의 연구는 효소에 의한 필링효과에 의해 기인된다고 알려져 있지만 그 보다도 filter paper activity가 높은 활성을 가진 효소가 이물질 제거에 가장 적합하고, 효소를 사용하는 것은 계면활성제를 사용한 이물질 제거에 비하여 생산성이 높다고 지적하고 있다.[4] 이처럼 공정의 청정화를 위하여 생화학적 활성을 이용한 생물공정의 도입은 피할 수 없는 선택이 되었다. 본 연구에서는 미세섬유를 비롯한 각종 오염물질들이 점착되어있는 펠트의 세척에 상업적 효소를 적용하여 그 효과를 검토하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

본 연구에 사용한 펠트는 국내 라이너지 제조업체인 "K"사의 오염된 펠트로서 5×5 cm^2의 크기로 절단하여 사용하였다. 효소는 약알칼리영역에서 최대 활성을 갖는 상업용 효소 Denimax BT(Novo Co.)을 사용하였으며, 경우에 따라서는 ethyleneoxide(EO)와 prophyleneoxide(PO)가 부가된 "T C I"사의 계면활성제 PE-62를 효소와 함께 사용하였다. 또한 비교평가를 위하여 "K"사의 상업용 세척제로서 비이온계면활성제에 sulfamic acid가 혼합된 산성(acid)계 세척제와 fatty alcohol sulfate의 침투제가 혼합된 강알칼리(alkali)계의 세척제를 사용하였다.

2.2 세정방법

Erlenmeyer flask 250 ml에 수돗물 150 ml를 채우고 세척제를 0.5-1.0% 범위로 첨가한 후, 오염된 felt 조각을 넣고 50℃의 shaking water bath에서 100 rpm으로 세척하였다.

2.3 평가 방법

2.3.1 세척력

먼저 오염된 펠트조각을 105℃에서 건조한 후, 데시케이터에 보관하고 무게를 측정(A)하였다. 동일 펠트를 세척한 후 상기와 같이 무게를 측정(B)하였다. 얻어진 A와 B의 무게차이를 계산하여 세척력으로 나타내었다.

2.3.2 양이온성 요구량(Cationic demand) 측정

제지 공정수에는 각종 유기 및 무기물의 오염물질들이 존재하고 있다. 공정수를 재사용하기 위해서는 물속에서 음전하(-)를 띠고 있는 오염물질들을 고분자 응집제로 처리하고 있는 실정이며, 응집제의 양은 오염물질들의 전하량에 따라 결정된다.

효소는 pH에 따라 (+)와 (-)를 띠는 양쪽성 물질로서 고분자응집제와 같은 성질이 있기 때문에 물속에 효소가 존재하고 있으면 그 만큼 고분자 응집제의 사용량이 감소되어 수처리비용이 절감되는 효과가 있다고 알려져 있다.[5] 이에 따라 Mütek 사의 PCD(particle charge detector)를 사용하여 세척한 물의 양이온성 요구량을 측정하여 상호 비교하였다. 측정은 sample 10 ml를 취하여 PCD장비의 cell에 주입하고 양전하(+)의 0.001 N p-DADMAC(poly-dially dimethyl ammonium chloride)과 음전하(-)의 0.001 N PVSK(poly vinylsulfate-potassium salt)로 전하가 중화될 때까지 투입하는 방식이다.

2.3.3 전자 현미경 분석

펠트표면의 세척효과를 알아보기 위하여 전자현미경(Quanta 400)을 통하여 100배에서 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 상업용 산, 알칼리계 세척제에 의한 펠트의 세척효과

먼저 효소에 의한 펠트세척효과를 비교하기 위하여 현재 많이 사용되는 상업용 산, 알칼리 펠트세척제를 수돗물 150 ml에 각각 0.5%씩 첨가하여 1시간동안 세척하였다. 그 결과 Fig. 1에서와 같이 산성계의 세척제(pH 2)에 의한 효과는 알칼리계 세척제(pH 12)에의한 효과보다 우수한 것으로 나타났다. 또한 Fig. 2에서와 같이 산, 알칼리계 세척제의 병행처리과정의 경우, 먼저 알칼리계 세척제로 처리한 후 이어서 산성계의 세척제로 처리하는 것보다 반대로 먼저 산성계의 세척제로 처리한 후 곧

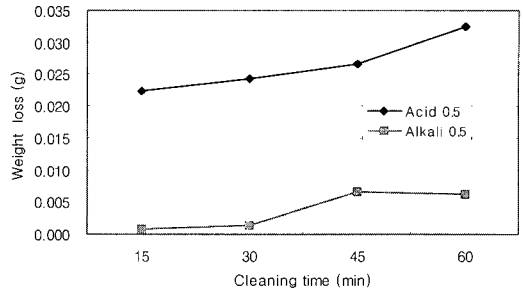

Fig. 1. Comparison of cleaning efficiency of felt for the acid and alkali-based detergent treatment.

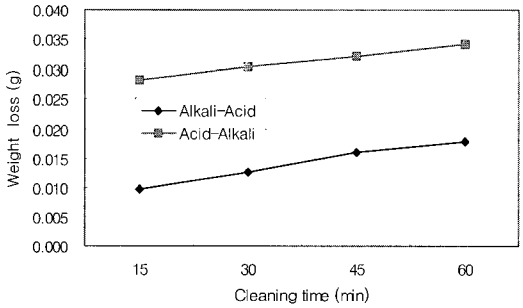

Fig. 2. Comparison of cleaning efficiency of felt according to the different procedures of acid and alkali-based detergent treatment.

바로 알칼리계 세척제로 처리하는 것이 양호한 결과를 나타냈다.

3.2 효소를 이용한 펠트의 세척효과

효소를 이용한 펠트의 세척효과를 확인하기 위하여 산성조건(pH 5)과 알칼리조건(pH 10)에서 수돗물 150 ml에 효소 1% 와 2%를 각각 첨가하여 24 시간동안 오염된 펠트를 세척하였다. 그 결과 Fig. 3과 4에서와 같이 효소 단독으로만 사용하여도 오염된 펠트에 대하여 세척효과가 있음을 확인하였다. Fig. 5의 결과에서와 같이 pH에 관계없이 효소 첨가량이 많으면 세척효과가 우수함을 알 수 있었으며, 산성조건(pH 5)보다 알칼리조건(pH 10)에서 양호함을 보였다. 제지공정의 pH 영역은 지종 및 공정조건에 따라 다양하지만, 특히 알칼리 영역의 조업조건인 공정에서는 pH 5-6 범위에서 활성

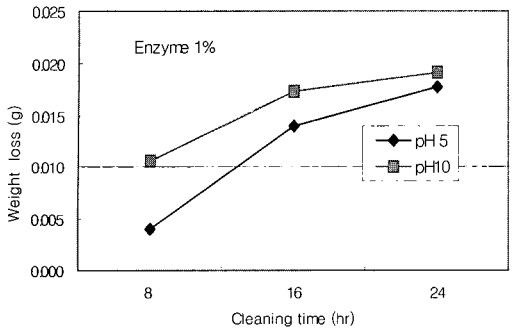

Fig. 3. Effect of pH conditions on cleaning efficiency of felt with 1% enzyme.

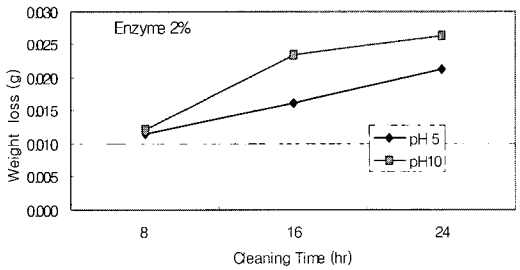

Fig. 4. Effect of pH conditions on cleaning efficiency of felt with 2% enzyme.

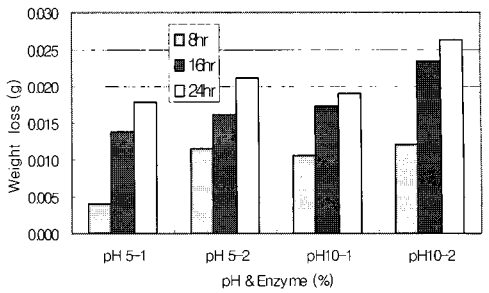

Fig. 5. Comparison of cleaning efficiency of felt on pH and enzyme dosages.

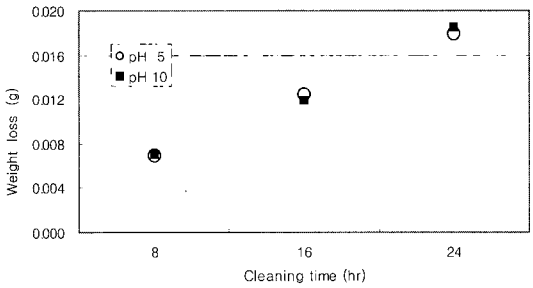

Fig. 6. Effect of pH conditions on cleaning efficiency of felt with nonionic surfactant.

이 높은 셀룰라아제계 효소를 사용하는 것이 문제가 있기 때문에 중성 및 알칼리성에서도 활성이 높은 효소가 개발되어 폐지의 해섬용도로서 사용되고 있다.[7,8] 효소에 의한 세척효과는 미세섬유와 함께 각종 오염물질들이 뭉친 상태로 점착되어있는 펠트에 효소가 침투하여 점착된 미세섬유를 부분적으로 효소 가수분해 시키거나 섬유표면에 탄수화합물의 부분적인 해중합을 야기하여 미세섬유와 함께 뭉친 상태의 각종 오염물질들이 동시에 탈착시키는 것으로 추정된다.[9]

3.3 비이온계면활성제에 의한 펠트의 세척효과

비이온계면활성제인 PE-62의 세척효과를 살펴보기 위하여 산성(pH 5) 및 알칼리(pH 10)조건에서 수돗물 150 ml에 PE-62를 1% 첨가하여 오염된 펠트의 세척을 실시하였다. 그 결과 Fig. 6에서와 같이 시간이 경과함에 따라 pH에 영향을 받지 않고 비슷한 경향으로 활성이 나타났다. 비이온성 계면활성제는 음이온성 및 양이온성 계면활성제에 비하여 공정수의 경도 및 pH에 크게 영향을 받지 않는 것으로 보고되고 있다.[6]

3.4 상업용 세척제와 효소의 활성비교

효소와 상업용 산성 및 알칼리계 세척제와의 펠트 세척효과를 상호비교 하였다. 알칼리조건(pH 10)에서 효소 1%(E-1)와 PE-62 1%(PE-1), 그리고 PE-62 0.5%에 효소 0.5%를 혼합(PEE-0.5)하여 각각 24시간동안 오염된 펠트를 세척하여 Fig. 7에서와 같은 결과를 얻었다. 또한 Fig. 2의 결과를 근거로 하여 상업용 산성(acid)계의 세척제 0.5%로 12시간 세척한 후 연속으로 알칼리(alkali)계 세척제 0.5%로 12시간 세척하여 Fig. 7의 결과와 비교하여 Fig. 8에 나타내었다. 그 결과 PEE-0.5가 가장 우수한 세척력을 보였고 반면에 acid-alkali가 가장 저조한 것으로 나타났다.

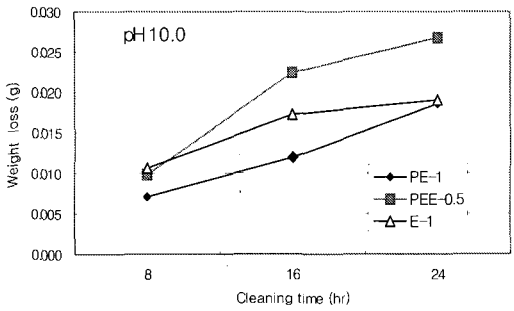

Fig. 7. Effect of the enzyme on cleaning efficiency of felt at alkali condition.

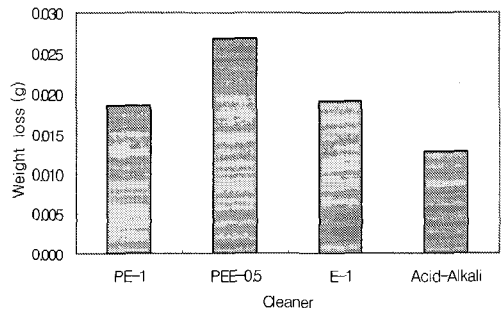

Fig. 8. Comparisons of cleaning efficiency of felt by various detergent and enzyme treatment.

이러한 결과는 Fig. 9와 같이 세척한 펠트표면의 전자현미경 사진에서도 확인할 수 있었다. 그림에서 ①의 사진은 세척 전의 사진으로서 오염물질들이 펠트의 공극을 막고 있는 현상을 볼 수가 있으며, ②의 사진은 acid-alkali로 세척한 사진으로서 완전히 세척되지 않고 일부 오염물질들이 잔존하고 있는 현상을 볼 수가 있다. 이와 대조적으로 PEE-0.5로 세척한 ③의 사진은 깨끗하게 오염물질들이 제거된 모습을 확인할 수 있었다.

3.5 세정제 사용에 따른 양이온요구량 검토

지료를 구성하고 있는 섬유, 미세섬유, 충전제 등은 물의 존재하에서 음전하(*anionic charge*)를 나타낸다. 최근 충전물 사용량의 증대, 폐지 사용량의 증대, 초지계의 공정수 폐쇄화 등의 기술변화에 따라 지료 내에 콜로이드성 미세 함유물질의 증가는 초지기의 탈수성에 악영향을 초래하고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해서 미세입자들 간의 반발력을 억제시켜서 응결 또는 응집을 일으키는 양전하(cationic charge)의 고분자 전해질을 통상적으로 사용하고 있다. 이러한 목적을 위하여 세척제 사용에 따른 세척한 물에 대한 양이온성 요구량을 측정하였다. 그 결과 Table 1과 같이 상업용 산성(acid)계의 세척제로 세척한 후, 이어서 알칼리(alkali)계 세척제로 세척하는 것보다 PE-62 0.5%에 효소 0.5%를 혼합(PEE-0.5)하여 세척할 경우의 양이온성요구량이 낮음을 알 수 있었다.

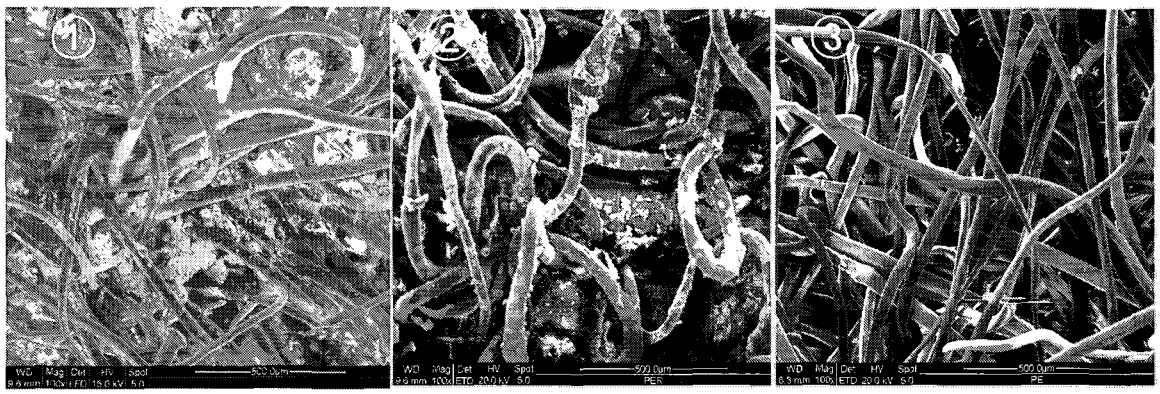

Fig. 9. Comparisons of the scanning electron micrograph of felt (① : before cleaning treatment, ② : cleaning with acid-based detergent and then alkali-based detergent treatment ③ : cleaning treatment with PEE-0.5).

Table. 1. the properties of cationic demand with the use of various detergents

Detergent	Cationic demand (V/ml)
PEE-0.5 (pH 10.0)	+ 2.45
Acid (pH 2.0)	- 0.42
Alkali (pH 12.0)	+ 12.2

이와 같은 결과는 효소가 pH의 변화에 따라 전하의 성질이 변화되는 양성(amphoteric)물질로서 고분자전해질처럼 공정수에 존재하고 있는 미세입자들을 응집시키는 성질이 있는 것으로 보고되고 있다.[5] 따라서 상기의 후자처럼 세척할 경우 제지 공정수 속에 존재하고 있는 오염물질들을 응집시키기 위하여 사용하는 고분자응집제의 양을 줄일 수 있기 때문에 관리비용을 절감하는 파급효과가 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

1. 상업용 산, 알칼리 펠트세척제의 활성은 산성계의 세척제(pH 2)가 알칼리계의 세척제 (pH 12) 보다 우수한 것으로 나타났다. 따라서 알칼리-산성 보다 산성-알칼리 순으로 병행하여 세척하는 것이 양호한 것으로 나타났다.

2. 비이온계면활성제(PE-62)의 세척효과는 pH에 영향을 받지 않고 비슷한 경향으로 나타났다.

3. 효소 단독으로도 세척효과가 있는 것으로 확인하였고 산성조건(pH 5)보다 알칼리조건(pH 10)에서 양호함을 보였다. 그리고 pH에 관계없이 효소의 사용량이 많으면 그만큼 세척효과가 상승함을 보였다.

4. 비이온계면활성제(PE-62)에 첨가제로서 효소를 사용하여 알칼리조건(pH 10)에서 세척한 결과 가장 효과가 우수한 것으로 나타났다. 이 경우 세척한 물의 양이온성 요구량도 가장 낮은 것으로 나타났다.

인용문헌

1. Fujita, Y., Awaji, H., Taneda, H., and Matsukura, M., Recent advances in enzymatic pitch control, J. Tappi, 75(4): 117-122 (1992).
2. Fischer, K., Puchinger, L., Schloffer, K., and Kreiner, W., Enzymatic pitch control of sulfite pulp on a pilot scale, J. Biotechnology, 27:341-348 (1993).
3. Fischer, K., Akhtar, M., Blanchette, R. A., and Burnes, T. A., Reduction of resin content in wood chips during experimental biological pulping processes, Holzforschung, 48(4): 285-290 (1994).
4. Jeffries, T., Patel, R. N., Sykes, M. S., and Klungness, J. H., Enzymatic solutions to enhance bonding, Bleaching and contaminant removal, Res. Soc. Symposium, 266:277-287 (1992).
5. Yoon, B. T., and Ow, S. K., Neutral deinking of mixed office wastepaper, J. Korea Tappi, 31(2):50-57 (1999).
6. Putz, H. J., Schaffrath, H. J., and Gëttsching, L., Deinking of oil and water-borne printing inks:A new flotation deinking model, Pulp and Paper Canada, 94(7):193-201 (1993).
7. Yoon, K. D., Park, S. B., Yoon, B. T., and Eom, T. J., Enzymatic deinking of mixed office waste paper(1), J. Korea Tappi, 37(1): 47-52 (2005).
8. Eom, T. J., Lee, J. M., and Park, Y. J., Abstracts Presented at the 18th KSIEC meeting, 200 (1998).
9. Kim, T. J., Ow, S. K., and Eom, T. J., TAPPI 1991 Pulping Conference Proceedings, TAPPI Press, Atlanta, p.1023 (1991).