

공중합 고분자 수식 셀룰라아제를 이용한 폐지의 탈묵에 관한 연구

박귀남*, 오준택, 박진원, 김중현
연세대학교 화학공학과

Effect of modified cellulase with polyethylene glycol derivative on deinking

Park,K.N., Oh,J.T., Park,J.W., and Kim,J.H.

Dept. of Chemical Engineering, Yonsei university, Seoul 120-749, Korea

서론

폐지(wastepaper)의 재사용시 가장 문제가 되는 것은 폐지에 인쇄되어 있는 잉크의 처리이다. Xerography, lazer 프린팅 등의 인쇄기술로 인하여 컴퓨터 용지, 사무용지, 레저 용지(ledger paper)에 대한 재활용이 어려워지고 있으며, 이에 따라 새로운 탈묵기술이 요구되고 있다 고지에서 잉크 입자를 제거하는 탈묵공정은 크게 두 단계로 나누어지는 바, 펄핑공정과 floatation 공정이다. 이 때 계면활성제는 분산(dispersion)과 잉크 와 coatings 등을 제거하는 역할을 한다. 즉 계면활성제는 수용액상에서 셀룰로오스 fiber로부터 잉크 입자의 탈리를 촉진하고, 이를 분산시키는 역할을 한다. 펄핑공정은 mechanical shear stress에 의하여 폐지 중의 fiber를 하나하나의 fiber로 분리하는 동시에 fiber와 잉크 입자를 분리하는 공정이다. Floatation은 펄핑에 의하여 분리된 소수성인 잉크 입자를 계면활성제 등을 첨가하여 계면활성제가 만들어내는 거품을 이용하여 제거해내는 공정이다. 화학약품 등을 첨가하여 행하였던 기존의 탈묵공정에서는, mechanical shear stress 등에 의하여 종이를 펄핑시키며, NaOH 등을 첨가하여 fiber의 해리를 도왔다. 그러나 NaOH는 fiber의 황변현상을 일으키며 탈묵 후 얻은 생성물의 물성을 떨어뜨리게 된다. 최근에는 셀룰라아제를 이용한 탈묵의 유용성에 대하여 알려지면서 이를 이용한 공정 개발에 대하여 많은 관심을 갖게 되었다. Hydrogen peroxide, sodium hydroxide, sodium silicate 등을 비롯한 화학약품을 사용하는 공정에 비하여 탈묵 후 얻은 생성물의 물성 등에서 많은 장점을 가지고 있다. 특히 생성물의 brightness, whiteness 및 인장강도 등에서 우수한 성능을 나타내었다. 또한 온화한 조건에서 섬유질을 해리시키며, 탈묵 후 폐수의 COD도 화학적인 방법보다 20 ~ 30 % 정도 낮다.

본 연구에서는 제조한 수식 셀룰라아제를 탈묵 공정에 적용하여 펄핑 조건 등에 따른 영향을 규명하였으며, 탈묵된 종이의 물성, 탈묵 효과 등을 고찰함으로써 탈묵제로서의 수식 셀룰라아제의 역할에 대하여 살펴보았다.

실험방법

1. 수식셀룰라아제의 제조

본 실험에서는 *Aspergillus niger*로부터 생산된 셀룰라아제인 Y-NC(Yacult Co, Japan)를 사용하였다. 셀룰라아제의 활성은 1 분간 1.0 μ mol의 환원당을 생성하는 셀룰라아제의 양으로 정의하였으며, 환원당은 글루코오스를 기준물질로 하여 DNS법[Miller,G.L.:Anal. Chem., 31, 426(1959)]으로 측정하였다. Y-NC의

단백질 함유량과 FPase 활성도는 각각 21.1 %와 0.19 Unit/mg protein이었다. 수식제는 AKM-0530(Nippon Oil & Fats Co., Japan)를 사용하였는 바, 이는 PEG alkylallylether와 maleic acid anhydride의 공중합체로서 분자량은 18,000이었다.

고분자 수식제중의 무수 말레인 산이 효소의 아미노기와 결합하는 말레일화 반응(maleylation)을 일으켜 수식 셀룰라아제를 만든다. 이 수식제는 셀룰라아제와 결합하여 셀룰라아제의 활성을 장시간 유지시킴과 동시에 탈묵 공정 중 floatation 공정에서 거품을 생성시켜 잉크 입자를 제거하는 역할을 한다.

본 연구에서 사용한 수식 셀룰라아제는 셀룰라아제와 수식제를 1:4의 비율로 하여 제조하였으며, 셀룰라아제의 수식 방법은 Kajiuchi와 Park과 같은 방법을 사용하였다. 셀룰라아제의 아미노기는 trinitrobenzene sulfonic acid(TNBS)을 사용하여 측정하였다.

2. 펄핑 및 floatation

본 연구에서 사용한 고지는 white ledger 재질이며 레이저 인쇄, xerography 및 옵셀 등을 비롯한 여러 방법으로 인쇄된 용지이었다. 펄핑은 날개가 2 개인 1.5 L 용량의 mixer를 사용하였으며, 3000 rpm으로 교반하였다. 펄핑시 온도는 50 °C, 고지의 농도는 5.0 wt%로 하였고, 수식 셀룰라아제는 고지의 2.0 wt%가 되도록 첨가하였다. Floatation시에는 직접 교반기를 이용하여 교반하였으며, 공기는 4 L/min으로 공급하였다. Floatation은 3 분간 행하였으며, floatation시 고지의 농도는 0.8 wt%로 하였으며, 총 용액의 부피는 6 L였다.

3. 잉크 입자 및 종이 강도의 측정

잉크 입자의 분포를 측정하기 위하여 잉크를 포함하고 있는 펄핑된 일정 농도의 fiber 용액을 지름 12.5 cm의 여과지(Whatman No. 42)에 걸러 종이를 만든 후 종이 위의 잉크 입자를 광학 현미경으로 40 배 확대하여 종이의 여러 부분을 촬영한 후 크기를 측정하였다.

실험 결과 및 고찰

1. 잉크 입자 제거에 대한 pH의 영향

펄핑 공정이나 floatation 공정에서 탈묵 효과에 미치는 pH의 영향을 살펴보았다. 탈묵 효과는 펄핑 공정에서 fiber로부터 잉크 입자의 분리 뿐 만 아니라 floatation 공정에서 분리된 잉크 입자를 제거하는 거품의 생성 정도에 크게 의존한다. 펄핑 공정과 floatation 공정시 pH에 따라 셀룰라아제 활성이 달라질 뿐 만 아니라 거품 생성량에도 영향을 미치게 된다. 따라서 셀룰라아제를 이용한 탈묵 공정에서는 pH에 대한 영향을 고찰하는 것이 매우 중요하다. 수식비율(AKM0530/셀룰라아제)을 4로하여 제조된 수식 셀룰라아제를 고지의 2.0 %가 되도록 첨가하여 4 분간 펄핑 후, 3 분간의 floatation시켰다. 실험 결과 탈묵 효과는 수식 셀룰라아제의 최적 활성 pH인 5.2보다 큰 pH 7.7에서 가장 좋은 결과를 나타내었다. pH 5.2에서는 셀룰라아제의 활성이 가장 커 셀룰로오스를 분해하고 잉크 입자를 fiber와 분리시키는 능력은 크지만, 알칼리로 sizing된 종이를 펄핑시켰을 경우 pH는 7.5 이상이 되어 최적 pH와는 많은 차이가 나게되며, pH를 활성의 최적치로 낮추기 위해서는 HCl 등을 첨가하여야 한다. 그러나 넣어주는 HCl에 의하여 거품생성력은 크게 감소하여 결과적으로 탈묵 효과를 낮추는 원인이 된다. 이에 비하여 pH 7.7에서는 효소의 작용에 의한 잉크 입자의 분리 능력

은 낮으나 거품의 생성량이 커 전체적인 잉크 제거 효율이 가장 좋았다. pH 7.7은 펄핑 후 본 실험에서 사용된 폐지가 띄는 pH와 일치하는 것이다. 이 경우 초기 잉크 입자의 약 75%가 제거되었으며 7.7에서 벗어남에 따라 제거 효율은 크게 감소하였다. 따라서 MOP와 같은 alkaline-sizing 종이의 탈묵공정에서는 최적 pH가 5.0 ~ 5.5를 나타내는 일반적인 셀룰라아제보다도 중성 또는 알칼리에서 최적 활성을 나타내는 neutral or alkaline 셀룰라아제를 사용하는 것이 보다 효율적일 것으로 사료된다.

2. cellulase 농도 및 수식 비율의 영향

셀룰라아제의 농도를 변화시켜가며 일정량의 수식제 AKM0530와 수식시켜 탈묵효과에 미치는 영향을 살펴보았다(Fig. 1). AKM0530과 결합된 셀룰라아제의 비율을 달리하며 수식 셀룰라아제를 제조하였다. 이 제조된 수식 셀룰라아제를 고지의 양과 AKM0530의 비율이 일정하게 되도록 투입하여 첨가되는 셀룰라아제의 농도에 따른 탈묵효과를 살펴보았다. 셀룰라아제가 비교적 적게 첨가된 경우에도 첨가되지 않은 경우에 비하여 탈묵 효과는 크게 증가하였으며, 제거 효율은 셀룰라아제의 농도에 비례하였다. 그러나 AKM0530와의 비율이 0.25 이상인 경우(이 때 AKM0530과 cellulase의 수식비율은 1:4), 즉 셀룰라아제의 양이 0.1g(고지 질량 대비 0.2%) 이상인 경우, 탈묵효율에는 큰 변화는 없었으며 최고 제거 효율은 약 87%였다.

수식제 AKM0530와 셀룰라아제의 비율을 1:4로 하여 수식시킨 후 이 농도를 변화시켜가며, 탈묵 효율에 미치는 영향을 고찰하였다(Fig. 2). 이 결과 첨가되는 수식 셀룰라아제의 양이 고지의 1.0%가 될 때 까지는 탈묵 효율이 증가하나, 그 이후에는 거의 일정한 효율을 나타내었다. 따라서 일정 농도 이상의 수식 셀룰라

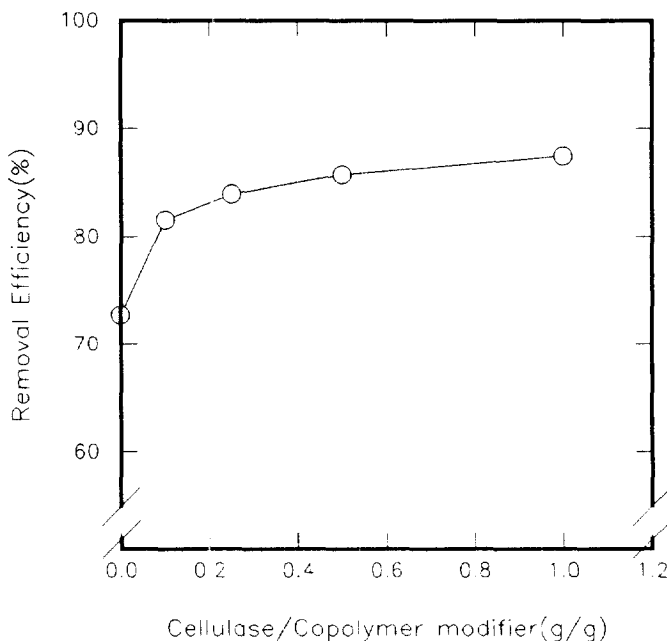


Fig. 1. Effect of cellulase on ink removal efficiency. (Copolymer modifier conc.=0.8% of paper)

아제는 탈묵 효율 증가에 큰 영향을 미치지 않음을 확인할 수 있었다.

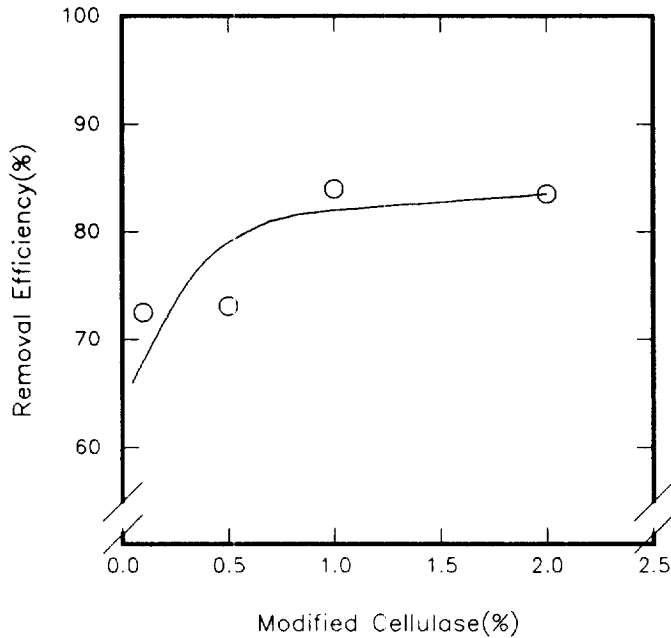


Fig. 2. Effect of modified cellulase concentration on ink removal efficiency.

참고문헌

1. Zyver, C, Joyce, T.W. Heitmann, J.A., and Rucker: *Tappi J.*, 77(10), 169(1994).
2. Miller, G.L.: *Anal. Chem.*, 31, 426(1959).
3. Habeeb, A.F.S.F.: *Anal. Biochem.*, 14, 328(1966).
4. Jeffries, T.W., Klungness, J.H., Sykes, M.S., and Rutledge-Cropsey, K.R.: *TAPPI J.* 77(4), 173(1994).
5. Vidotti, R.M., Johnson, D.A., and Thompson, E.V.: *TAPPI Pulping Conference Proceedings*, TAPPI PRESS, Atlanta, 643(1992).
6. Kim, T., Ow, S., and Eom, T.: *TAPPI Pulping Conference Proceedings*, TAPPI PRESS, Atlanta, 1023(1991).
7. Kajiuchi, T. and Park, J.W., J.: *Chem. Eng. Japan*, 25(2), 202(1992).