

## 화학공정 기반 기술개발 사업

Development of Main Technology for Chemical Process

## 고지 재생기술의 하이테크화

Advanced Technology for Waste Paper Recycling

주관연구기관  
한국화학연구소

과 학 기 술 처

# 제 출 문

## 과학기술처 장관 귀하

본 보고서를 “화학공정 기반 기술개발 사업” 과제 (세부과제명 고지 재생기술의 하이테크화)의 보고서로 제출합니다.

1997. 12.

주관연구기관명	한국화학연구소
총괄연구책임자	이 정 민
세부과제책임자	오 세 균
연 구 원	한 신 호
연 구 원	신 종 호
연 구 원	류 정 용
연 구 원	김 정 은
연 구 원	윤 병 태
연 구 원	강 문 희
연 구 원	조 천 희
연 구 원	안 은 속
연 구 원	서 형 일
연 구 원	박 영 속

# 요 약 문

## I. 제 목

고지 재생기술의 하이테크화

## II. 연구개발의 목적 및 필요성

종이는 인간의 생활과 다방면으로 밀접한 관계가 있는 필수품이며 문화의 척도로서 종이의 생산 및 소비량은 그 나라의 경제 규모와 비례한다. 우리 나라는 세계 10위의 종이 생산 및 소비국으로서 1996년 지류 총 생산량이 약 9백만 톤에 달하였으며 그 생산액은 10조원에 육박하였다. 이러한 지류 생산 및 소비량의 증가에도 불구하고 우리 나라의 천연펄프 자급능력은 20% 내외로서 낮은 실정이며 주원료의 약 80%를 수입펄프와 고지에 의존하고 있다. 따라서, 국내 제지산업의 발전을 위해서는 안정적인 주원료의 확보가 우선되어야 하며 고지의 재활용을 촉진하는 한편, 특히 고지 재활용 기술의 발전이 병행되어야 한다.

고지를 재활용함은 경제, 사회 및 환경 측면에서 중요한 의미를 가진다. 고지의 재활용을 증진시킨다면 천연 펄프를 대체하는 자원 보호의 효과뿐만 아니라 천연 펄프에 비해 생산비용 면에서 전력, 용수 등의 사용량을 약 1/3로 절감시키는 경제적인 효과를 거둘 수 있다. 아울러 생활 쓰레기의 감량에도 크게 기여하므로 환경보전, 자원절약과 함께 일석삼조의 효과를 거둘 수 있다.

고지의 재활용은 크게 문화용지와 산업용지의 재생처리로 나뉜다. 문화용지의 재생처리는 인쇄잉크를 제거하는 탈묵처리가 주요한 공정이다.

기존의 알칼리 탈묵처리는 탈묵펄프의 황변현상, 공정수의 오염 및 non-impact print물에 대한 탈묵효율 저하 등의 문제점을 유발시키는 것으로 보고되었다. 따라서 현재 알칼리 pulping 및 탈묵처리를 새로운 탈묵법으로 대체해야 하는 필요성이 대두되고 있다.

전술한 문화용지와 달리 산업용지는 상품의 포장에 사용되어 상품의 운송 및 보호 등을 담당하는 종이로서 그 재생처리 시 고강도의 재생 펄프를 생산하는 것은 중요한 과제이다.

산업용지 중 골판지 원지는 산업용지 생산량의 60%, 전체 지류 생산량의 30%에 해당할 만큼 그 비중이 매우 크며 포장에 사용되어 상품의 가치를 향상시키는 역할을 담당하기에 이러한 골판지 원지의 제조업이 산업에 미치는 영향 또한 매우 크다. 현재 품질이 우수한 골판지 원지 및 골판지를 전체 산업계에서 요구하고 있으나, 국내의 골판지 관련 산업체의 규모가 작고 기술개발이 미약하며, 골판지 원지의 주원료가 거듭 재활용된 고지로 재생 펄프의 강도가 낮은 이유 등으로 대부분 수입에 의존하고 있는 실정이다.

지금까지 거듭된 재생처리로 인해 각질화된 재생 펄프의 유연성 회복과 강도 개선을 위해서 적용되었던 방법으로 재생섬유 자체를 기계적으로 처리하거나 재생섬유에 강도향상용 약품을 첨가하는 방법 등이 있었으나 미세섬유를 다량 발생시켜 초지시 생산성을 저하시키고, 공정수를 오염시키거나 화학 첨가제의 효율 저하로 인해 용수의 오염이 더욱 심화되는 단점이 있었다. 더욱이 폐수

및 폐기물의 종량제가 실시되어 생산원가의 부담이 가중되고 있기 때문에 골판지 고지의 pulping시 미세섬유 발생으로 인한 폐수와 폐기물의 양을 절감시킬 수 있는 기술의 개발이 절실하다.

### III. 연구개발의 내용 및 범위

기존의 알칼리 탈묵처리시 발생하는 여러 가지 문제점들을 보완하기 위하여 알칼리를 대신하는 중성 효소 탈묵법에 대한 관심이 크게 높아지고 있다. 중성 효소 탈묵은 고지를 강알칼리가 아닌 중성에서 pulping하고 탈묵 처리하기에 섬유의 황변현상과 anionic trash 용출에 의한 공정수 오염을 방지하고 기존의 난탈묵성 nonimpact-print의 탈묵에도 적합한 장점이 있다. 또한 효소를 이용한 중성 탈묵 처리는 단순히 고지로부터 잉크를 박리시키는 역할 이외에도 탈묵펄프의 강도를 향상시키고 탈수성을 개선하며 공정수의 오염을 절감시키는 이점이 있다.

이에 본 연구에서는 기존의 알칼리 탈묵법과 새로운 중성 및 중성 효소 탈묵법의 탈묵효율을 비교하고 이러한 중성 효소 탈묵 기술을 이용하여 백상지 고지를 탈묵처리할 때 기존의 알칼리법에 비하여 변화되는 공정수의 변화와 탈묵펄프의 강도 변이를 파악하고자 하였다.

아울러 기존의 중성 효소 탈묵 처리법을 더욱 심화, 발전시키는 방안으로 단독 효소만이 아닌 세 가지 이상의 배합 효소를 사용하여 탈묵 처리에 대한 상승효과를 보고자 하였으며 탈묵공정의

주요 parameter인 백색도와 flotation reject의 변이를 삼성분 디자인을 적용하여 분석하였다. 이러한 배합효소에 대한 분석을 통하여 그 상승효과를 확인하고 효소의 최적 배합비를 구하고자 하였다.

현재 우리 나라로 수입되고 있는 노화된 수입 고지들은 일광에 의한 고지의 변색으로 백색도가 저하됨은 물론, 건성유 잉크의 경화반응이 진행되었기에 pulping시 잉크의 박리가 원활하지 못한 단점이 있다. 이러한 난 탈묵성 고지의 처리를 위해 kneader를 이용하여 탈묵 펄프 중의 미 해리 잉크를 분산시키고 착색섬유로부터 잉크입자를 박리시키고 있으나 잉크입자의 지나친 미분화로 인해 탈묵펄프의 백색도가 감소하고 과도한 미세섬유의 생성으로 탈묵펄프의 drainage가 저하되는 단점을 피할 수 없었다.

본 연구에서는 이러한 백색도의 저하와 탈수성의 악화를 막기 위한 방법으로 효소를 이용한 새로운 kneading처리법을 제시하고자 하였다.

각질화된 산업용지 고지의 재활용을 위한 새로운 생물학적 처리 기술로서 탄수화물계 분해효소를 택하고 고지의 해리 과정에 적용하여 고지의 재생처리 시 발생하는 미세섬유분을 줄이며 재생펄프의 강도를 향상시키는 처리법을 개발하고자 하였다. 이를 위해 효소의 첨가수준과 반응시간을 달리하여 재생지료의 탈수성, 섬유장 분포, 보수도, 미세섬유 함량 및 Confocal Laser Scanning Microscope(CLSM) image 분석을 실시하였고, 재생지의 각종 강도를 측정하였으며 그 결과를 해석하여 효소의 최적 처리 조건을 선별하고자 하였다. 아울러 효소의 작용기작에 대한 보다 근본적인 해석을 제시하고 이것을 새롭게 개발된 효소처리 기술의 현장 적

용을 위한 기초 자료로 삼고자 하였다.

새로운 효소 처리법을 적용하여 표면을 개질시킨 골판지 고지펠프에 적합한 지력증강제의 선별 기준을 파악하고자 분자량과 전하 및 전하밀도가 다른 4종의 PAM계 수지의 지력증강 및 탈수 촉진 효과를 분석하였으며, 기타 전분과 guar gum 및 3종의 건조 지력 증강용 PAM을 적용하여 재생지의 강도를 비교하였다.

고지의 탈묵과 개질에 전술한 바와 같이 사용되는 효소는 목재 섬유질의 cellulose 표면에 흡착된 후 온도적 실활과 강한 흡착으로 섬유를 가수분해하는 동안에 상대 효소 역가를 잃어버리는 단점이 있다. 따라서 이러한 cellulase의 역가를 개선하기 위해서는 cellulase의 활성을 증가시켜야 하며 글루코오스 또는 다른 최종산물의 생성시 반응결정단계가 되는 가수분해율을 가속화시켜야 한다. 이에 본 연구에서는, cellulose 표면에 대한 cellulase의 흡착과 탈착 반응에 영향을 미치며 cellulase에 의한 cellulose 기질의 당화를 촉진하는 비이온성 계면활성제인 polyoxyethylenefattyalcohol ether를 이용하여 효소를 개질시켰으며, 새롭게 개발된 enzyme-surfactant complex의 역가와 안정성 개선여부를 검토하여 새로운 효소 개질법의 기초자료를 얻고자 하였다.

#### IV. 연구개발의 결과

기존의 알칼리 탈묵법을 대체하는 새로운 중성 효소탈묵 기술을 적용함에 따라 탈묵효율이 개선됨을 확인하였으며 탈묵백수

의 오염을 획기적으로 절감시킬 수 있었다. 또한 중성 효소탈묵 처리시 단독 효소가 아닌 세가지 효소를 배합 적용한 결과 각 효소의 탈묵효율에 대한 상승효과를 거두었다. 아울러 난 탈묵성의 고지 탈묵을 위한 새로운 처리법으로서 효소가 첨가된 중성 kneading법을 개발하여 그 탈묵효과를 확인하였다.

KOCC 재생펄프의 강도를 향상시키는 탄수화물 분해 효소의 작용기작을 제시하였으며 최적 적용조건을 확립하였다. 이와 함께 효소처리된 재생펄프에 적합한 지력 증강제를 선별하였으며 지력의 발현기구를 규명하였다.

비이온성 계면활성제인 polyoxyethylenefattyalcohol ether를 이용하여 효소를 개질시켜 기존의 효소보다 넓은 온도 및 pH 구간에서 그 역가와 안전성이 우수한 Enzyme-Polymer Complex를 합성하였다.

## V. 연구개발 결과의 활용계획

본 연구 결과를 3차 년도의 효소배합 및 효소-고분자 착체에 의한 제지공정의 wet-end chemistry 및 지제품의 강도 향상 연구에 활용한다. 아울러 본 연구 개발을 통해 개발되어 기존의 알칼리 탈묵법을 대체하는 새로운 중성 효소탈묵 기술을 실제 현장에 적용할 수 있도록 추진한다.

새롭게 개발된 중성 kneading법을 활용하여 난 탈묵성 고지의 탈묵효율 향상을 도모하고 국내 탈묵기술의 향상에 기여할 수



있도록 홍보한다.

효소를 적용하여 KOCC 재생펄프의 강도를 향상시키는 기술을 더욱 발전시켜 국내 기업의 국제 경쟁력 강화를 도모하며 효소 처리된 재생펄프에 적합하도록 선별된 지력 증강제를 더욱 개선하여 저급의 국산 OCC로부터 고품질의 라이너지 생산하는 신기술을 개발한다.

# SUMMARY

Deinking technology has been developed for the recycling of waste papers which are widely used in the papermaking industry. In the conventional deinking method called alkaline deinking, caustic soda and various surfactants are used as the deinking agents for the production of deinked pulp. However, the alkaline deinking gives rise to many problems or disadvantages such as yellowing of deinked pulp, contamination of white water, low deinking efficiency of non-impact printed matter, and etc. Therefore, in this work, ENZYMATIC DEINKING TECHNOLOGY firstly developed at KRICT is further optimized for transferring the laboratory and mill tests to the paper industry.

Experimental results of mill tests show that the enzymatic deinking technology reduces contamination of grey water, e.g., COD and turbidity, with improved deinking efficiency (Chapter I). Chapter II shows a typical mixed enzymatic treatment by using a multi-components experimental design is more efficient in deinking efficiency. Each enzyme including endo, exo, and CDH components shows a certain synergistic effects in deinking by the proper mixing of different enzymes. It is also evident that the enzymatic deinking combined with kneading technology has an additional advantages in deinking aged ONP wastepaper (Chapter III). The ink tightly adhered or occluded in the fiber can be easily removed by the mechanical action of kneader with a second enzyme treatment. In the application of mixed enzyme treatments to KOCC, Chapter IV shows that the enzyme

treatment reduces fines content in pulp slurry resulting increased the paper machine runnability by 15% corresponds to improved drainage. Furthermore, the pulp strengths are also increased by 20% for the enzyme-treated KOCC due to fiber swelling and crill removal, which were determined by confocal laser scanning microscope (CLSM) and the analysis of fiber length, respectively.

In Chapters V and VI, six kinds of polyacrylamides (PAM) which are developed for this work as paper strengthening agents are applied to the enzyme-treated pulp in order to investigate the mechanism of paper strength development. Amphoteric PAM with medium molecular weight is effective to the burst and tensile strength of enzymatic deinked pulp.

In Chapter VII, a modification of cellulase with nonionic surfactants was carried out to determine the performance of modified cellulase in improving the activity and stability. Amino groups of the cellulase molecule are covalently coupled with the hydroxyl end group of the surfactant. The relative activities of modified cellulase are increased up to 30% compared with unmodified native cellulase, however, the activities decreased drastically as the weight ratio of surfactant to cellulase exceeds the value of 0.8. The modified cellulase with nonionic surfactants exhibits a higher stability of activities against pH change.

# CONTENTS

Chapter 1. Introduction .....	1
Chapter 2. Worldwide status of technical development .....	10
Chapter 3. Research progress and results .....	12
Chapter 4. Achievement of research objectives and its contributions .....	175
Chapter 5. Application plan of the results .....	178
Reference .....	179

# 목 차

제 1장 서 론 .....	1
제 2 장 국내외 기술개발 현황 .....	10
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과 .....	12
제 1 절 백상지 고지의 탈묵 .....	12
1. 서 설 .....	12
2. 재료 및 방법 .....	14
가. 공시재료 .....	14
(1) 공시 펄프 .....	14
(2) 효소 및 탈묵약품 .....	14
나. 실험방법 .....	14
(1) 해리, 숙성 및 탈묵 .....	14
(2) Flotation reject와 회분을 측정 .....	16
(3) 백색도 및 잉크 제거율 측정 .....	16
(4) 여수도 및 섬유장 측정 .....	17
(5) 종이강도 측정 .....	17
(6) 수질분석 .....	18
3. 결과 및 고찰 .....	19
가. 탈묵조건에 따른 탈묵효과 .....	19
나. 탈묵조건에 따른 섬유장 분포 .....	27
다. 탈묵조건이 탈묵펄프의 강도적 특성에 미치는 영향 .....	30
라. 탈묵조건에 따른 백수(flotation filtrate)의 수질에 미치는 영향 .....	35
4. 결 론 .....	38

제 2 절 신문고지의 탈묵 처리 시 배합효소의 효과 .....	40
1. 서 설 .....	40
2. 재료 및 방법 .....	42
가. 공시 재료 .....	42
(1) 공시 펄프 .....	42
(2) 공시 효소 및 효소 혼합비 .....	42
나. 실험방법 .....	45
(1) Pulping .....	45
(2) 숙성 및 탈묵처리 .....	45
3. 결과 및 고찰 .....	47
가. 배합 효소 첨가에 따른 백색도 및 flotation reject의 변화 .....	47
나. 배합 효소 첨가에 따른 여수도, 투기도 및 섬유 강도의 변화 .....	50
4. 결 론 .....	52
 제 3 절 노화된 난 탈묵성 ONP의 탈묵법 개량에 관한 연구 .....	53
1. 서 설 .....	53
2. 재료 및 방법 .....	55
가. 공시재료 .....	55
(1) 공시지료 .....	55
(2) 탈묵 약품 및 효소 .....	55
나. 실험 방법 .....	56
(1) 해리 .....	56
(2) 숙성 및 1st-flotation .....	56
(3) Kneading .....	56
(4) 2nd-flotation 및 탈묵효율 분석 .....	56
(5) 여수도 측정 .....	57
3. 결과 및 고찰 .....	59
가. 탈묵조건이 탈묵펄프의 백색도에 미치는 영향 .....	59

나. 탈묵조건이 탈묵펄프의 물성에 미치는 영향. ....	62
4. 결 론 .....	64
제 4 절 효소A를 이용한 KOCC 재생펄프의 강도향상 및 미세분 억제 .....	65
1. 서 설 .....	65
2. 재료 및 방법 .....	68
가. 공시 재료 .....	68
(1) 공시펄프 .....	68
(2) 공시 효소 .....	68
나. 실험방법 .....	69
(1) 고지의 해리 및 수초지 .....	69
(2) 재생 OCC 펄프의 강도 측정 .....	69
3. 결과 및 고찰 .....	71
가. 효소A 첨가에 따른 과열강도 및 압축강도의 변화 .....	71
나. 효소A 첨가에 따른 탈수시간 및 여수도 변화 .....	78
다. 효소A를 이용한 미세섬유의 제거 .....	87
라. 효소A 첨가로 인한 재생섬유의 보수도 및 섬유 자체강도 변화 .....	89
4. 결 론 .....	94
제 5 절 효소 첨가 지료의 PAM 적용기술 개발 .....	95
1. 서 설 .....	95
2. 재료 및 방법 .....	97
가. 공시재료 .....	97
(1) 공시펄프 .....	97
(2) 공시 효소 및 PAM resin .....	97
나. 실험방법 .....	98
(1) 해리 및 초지 .....	98
(2) 보류도 및 강도 측정 .....	99

(3) 장섬유분에 대한 PAM 흡착량 분석 .....	99
3. 결과 및 고찰 .....	102
가. PAM 첨가에 따른 파열강도 및 인장강도의 변화 .....	102
나. PAM 첨가에 따른 재생지의 지합 변화 .....	109
다. PAM 첨가에 따른 탈수시간 및 여수도의 변화 .....	112
라. PAM 첨가에 따른 미세섬유 보류도의 변화 .....	116
마. 고지의 재생처리시 효소첨가에 따른 PAM의 섬유에 대한 흡착량 변화 .....	119
4. 결론 .....	129
 제 6 절 효소 첨가 지료의 지력증강제 선별 .....	130
1. 서 설 .....	130
2. 재료 및 방법 .....	132
가. 공시재료 .....	132
(1) 공시 지료 .....	132
(2) 지력증강제, 보류제 및 효소 .....	132
나. 실험 방법 .....	133
(1) 해리, 숙성 및 고해 .....	133
(2) 초지 및 물성분석 .....	133
(3) 지력증강제와 효소의 혼합사용에 따른 비교실험 .....	136
(4) 보류 시스템에 따른 비교실험 .....	136
3. 결과 및 고찰 .....	137
가. 지력증강제의 영향 .....	137
나. 지력증강제와 효소의 혼합사용에 따른 영향 .....	144
다. 보류 시스템에 따른 영향 .....	150
4. 결 론 .....	156
 제 7 절 비이온성 계면활성제에 의한 효소개질 .....	157
1. 서 설 .....	157
2. 재료 및 방법 .....	159



가. 공시재료 .....	159
(1) 효소 및 계면활성제 .....	159
(2) 표준기질 .....	159
나. 실험 방법 .....	159
(1) Standard curve 작성 .....	159
(2) CMCase activity 측정 .....	160
(3) Avicelase activity 측정 .....	160
다. 실험방법 .....	162
(1) Cellulase의 개질 .....	162
(2) 반응시간에 따른 pH 변화 관찰 .....	162
(3) 셀룰라아제에 대한 계면활성제의 중량비에 따른 영향 ..	162
(4) 효소역가에 미치는 pH의 영향 .....	164
(5) 효소역가에 미치는 EO(ethylene oxide) 중합도의 영향 .	164
3. 결과 및 고찰 .....	165
가. 반응시간에 따른 pH 변화 관찰 .....	165
나. 셀룰라아제에 대한 계면활성제의 중량비에 따른 영향 ....	165
다. 효소역가에 미치는 pH의 영향 .....	169
라. 효소역가에 미치는 EO(ethylene oxide) 중합도의 영향 ...	172
4. 결 론 .....	174
제 4 장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도 .....	175
제 1 절 연구개발목표 달성도 .....	175
제 2 절 연구개발목표 달성에 의한 대외기여도 .....	177
제 5 장 연구개발결과의 활용계획 .....	178
참고문헌 .....	179

## 제 1장 서론

종이는 인간의 생활과 다방면으로 밀접한 관계가 있는 필수품이며 문화의 척도로서 종이의 생산 및 소비량은 그 나라의 경제 규모와 비례한다. 우리 나라는 세계 10위의 종이 생산 및 소비국으로서 1996년 지류 총 생산량이 약 9백만 톤에 달하였으며 그 생산액은 10조원에 육박하였다. 지류 생산량은 국민소득의 증대와 더불어 꾸준히 증가해 왔으며 특히 지난 10년간 그러한 증가율이 급속히 상승하여 1992년의 5백 88만 톤보다 4년만에 생산량이 52.9%이상 증가하는 양상을 나타내었다. 아울러 1997년의 지류 총 생산 capacity는 1천 83만톤에 달하였다. 이러한 생산설비 확충에도 불구하고 우리 나라의 천연펄프 자급능력은 20% 내외로서 낮은 실정이며 주원료의 70% 이상을 수입펄프와 고지에 의존하고 있다.

우리나라의 펄프 수요량 및 자급률을 살펴보면 1995년 전체 펄프 수요량 2,468천톤 중 자급량은 554톤으로 펄프의 자급률이 22.4%에 불과하였다. 1996년에는 이보다 낮은 21.6%의 자급에 머물러 총 펄프 사용량 2,859천톤 중 2,241천톤을 수입에 의존하였다. 따라서, 국내 제지산업의 발전을 위해서는 안정적인 주원료의 확보가 우선되어야 하며 고지의 재활용을 촉진하는 한편, 특히 고지 재활용 기술의 발전이 병행되어야 한다.

고지를 재활용함은 경제, 사회 및 환경 측면에서 중요한 의미를 가진다. 천연 펄프 1톤을 고지로 대체한다면 20년생 나무 20그루이상을 베어내지 않아도 되는 환경 보전 효과를 얻을 수 있다. 또한 에너지 측면에서 볼 때 탈묵 펄프를 생산하는데 소요되는 에

너지가 천연 표백 화학 펄프의 1/3, 산업용지용 재생펄프의 1/5에 지나지 않는 장점이 있다. 따라서 고지의 재활용을 증진시킨다면 천연 펄프를 대체하는 자원 보호의 효과뿐만 아니라 천연 펄프에 비해 생산비용 면에서 전력, 용수 등의 사용량을 약 1/3로 절감시키는 경제적인 효과를 거둘 수 있다. 아울러 생활 쓰레기의 감량에도 크게 기여하므로 환경보전, 자원절약과 함께 일석삼조의 효과를 거둘 수 있다.

이와 같이 우리의 생활과 밀접한 관련이 있는 고지의 재활용은 고지의 종류와 처리법 및 재생 펄프의 용도에 따라 문화 용지와 산업 용지의 재활용으로 구분할 수 있다. 문화용지란 주로 인쇄나 필기에 사용되는 지종으로서 이러한 문화용지의 재생처리는 인쇄잉크를 제거하는 탈묵처리가 주요한 공정이다.

기존의 탈묵처리는 주로 지방산 soap 및 합성 계면 활성제 계통의 탈묵제와 강알칼리의 가성소다, 물유리 등을 사용하여 고지를 해리하고 잉크를 제거하는 것이 대표적이었다. 그러나 이러한 알칼리 탈묵처리는 탈묵펄프의 황변현상, 공정수의 오염 및 non-impact print물에 대한 탈묵효율 저하 등의 문제점을 유발시키는 것으로 보고되었다.

탈묵 펄프의 황변현상은 고수율 펄프가 포함된 신문지 고지 등의 탈묵처리시 강알칼리에 의하여 섬유에 포함된 리그닌이 변색됨으로부터 비롯되는데 이를 방지하기 위해서 현재 과산화수소를 표백약품으로 첨가하고 있다. 이러한 표백약품 첨가에 소요되는 비용은 탈묵펄프의 생산원가를 상승시키는 요인이 되고 있다.

알칼리 탈묵 공정의 공정수에는 여러 가지 오염물질이 존재

한다. 특히 강알칼리로 인해 고지로부터 용출되어 공정수 내에 잔존하는 여러 가지 협잡물들은 주로 음이온성을 띄며 계내에 축적되는 양상을 나타낸다. 이러한 anionic substances는 각종 제지용 첨가제와 반응하여 그 효율을 저하시키고 일정 농도 이상으로 농축될 때는 점착성을 띄는 이물질로 초조용구의 오염과 지절 등을 유발하며 생산성을 저하시키는 원인이 된다. 더욱이 알칼리 상태의 탈묵단계에서 산성의 초지계로 지료가 이송됨에 따라 각종 음이온성 콜로이드가 급격히 응결되며 발생하는 stickies problem은 현재 국내의 대다수 알칼리 탈묵 공정에서 심각한 문제로 대두되고 있다.

선진국의 경우 전술한 anionic substances 즉, anionic trash를 전기적으로 중화시켜 제거하는 기술로 Dissolved Air Flotation(DAF)처리를 활용하고 있으나 이때 Anionic Trash Controller(ATC)로서 첨가되는 高價의 cationic polymer는 탈묵펄프의 제조원가 상승요인이 되고 있다. 이와 같은 알칼리 탈묵처리의 단점 이외에 인쇄 방법의 변화에 따라 다음과 같은 알칼리 탈묵 효율 저하가 보고되었다.

최근에는 기존의 충격식 인쇄방법을 대체하는 비충격식 인쇄술(nonimpact-print)인 toner ink에 의한 photocopy나 laser print가 점차 증가되는 추세이다. 열이나 IR에 의해 용착되는 toner ink가 알칼리 pulping시에 섬유로부터 탈착되기 어려운 문제점이 있기 때문에 Mixed Office Waste(MOW) 내에 포함된 nonimpact-print물들은 현재 알칼리 조건의 탈묵효율을 저하시키는 요인이 되고 있다. 따라서 알칼리 pulping 및 탈묵처리를 새로운 탈묵법으로 대체

해야 하는 필요성이 대두되고 있다.

기존의 알칼리 탈묵처리시 발생하는 여러 가지 문제점들을 보완하기 위하여 최근에는 알칼리가 아닌 중성조건으로 고지를 pulping하는 중성 탈묵법에 대한 연구가 활발하게 수행되고 있다. 특히 중성조건으로 알칼리를 대신하는 중성 효소 탈묵법에 대한 관심은 크게 높아지고 있는데 다양한 종류의 효소와 적용조건에 대한 연구가 진행되고 있으며 그 우수성이 점차 인정되고 있다. 중성 효소 탈묵은 고지를 강알칼리가 아닌 중성에서 pulping하고 탈묵처리하기에 섬유유황변현상과 anionic trash 용출에 의한 공정수 오염을 방지하고 기존의 난탈묵성 nonimpact-print의 탈묵에도 적합한 장점이 있다. 또한 효소를 이용한 중성 탈묵 처리는 단순히 고지로부터 잉크를 박리시키는 역할 이외에도 탈묵펄프의 강도를 향상시키고 탈수성을 개선하며 공정수의 오염을 절감시키는 이점이 있다.

이에 본 연구에서는 기존의 알칼리 탈묵법과 새로운 중성 및 중성 효소 탈묵법의 탈묵효율을 비교하고 이러한 중성 효소 탈묵 기술을 이용하여 백상지 고지를 탈묵처리할 때 기존의 알칼리법에 비하여 변화되는 공정수의 변화와 탈묵펄프의 강도 변이를 파악하고자 하였다. 아울러 본 연구에서는 기존의 중성 효소 탈묵 처리법을 더욱 심화, 발전시켜 단독효소만이 아닌 세 가지 이상의 배합 효소를 사용하여 각 효소의 탈묵처리에 대한 상승효과를 보고자 하였으며 탈묵공정의 주요 parameter인 백색도와 flotation reject의 변이를 삼성분 디자인을 적용하여 분석하였다. 이러한 배합효소에 대한 분석을 통하여 그 상승효과를 확인하고 효소의 최적 배합비

를 구하고자 하였다.

현재 우리나라로 수입되고 있는 외산 고지들은 수거되고 일단 야적되었다가 처리되는 과정에서 최소 3개월 이상이 경과되어 일광과 열에 의해 노화된 것들이다. 이처럼 구입과정에서 노화된 수입 고지들은 일광에 의한 고지의 변색으로 백색도가 저하됨은 물론, 건성유 잉크의 경화반응이 진행되었기에 pulping시 잉크의 박리가 원활하지 못한 단점이 있다. 노화된 고지의 탈목펄프 내에 포함된 미 해리 잉크와 잉크의 박리가 불량함으로부터 비롯된 착색섬유 등은 탈목펄프의 품질을 저하시키는 요인이기에 이러한 단점을 보완하기 위해 국내의 탈목공정에도 kneader와 disperser의 설치가 증가하고 있다.

Kneader를 이용한 2차 처리 공정은 강한 기계적 분쇄력을 이용하여 탈목 펄프 중의 미 해리 잉크를 분산시키고 착색섬유로부터 잉크입자를 박리시키기 위하여 이용되고 있다. 이러한 kneading 처리시 잉크입자의 지나친 미분화로 인해 탈목펄프의 백색도가 감소하고 과도한 미세섬유의 생성으로 탈목펄프의 drainage가 저하되는 단점이 발생한다.

이러한 백색도의 저하와 탈수성의 악화를 막기 위한 방법으로 본 연구에서는 효소를 이용한 새로운 kneading처리법을 제시하고자 하였다. 이를 위해 효소를 고지의 pulping공정에 투입하여 각 질화된 섬유를 팽윤시키고 잉크입자의 박리를 촉진하며, 과도한 기계적 작용으로 인한 잉크의 미세화 및 미세화된 잉크의 섬유 흡착을 억제하고자 하였다.

전술한 문화용지가 인쇄 및 필기용으로 정보를 전달, 보관하

는 용도라면 산업용지는 상품의 포장에 사용되어 상품의 운송 및 보호 등을 담당하는 종이라고 할 수 있다. 따라서 문화용지의 경우에 재활용하여 고 백색도의 탈묵 펄프를 제조해야 하는 만큼, 산업용지의 재생처리에는 고 강도의 재생 펄프를 생산하는 것이 주요한 과제이다.

산업용지 중 골판지 원지는 95년도에 2,121천톤, 96년도에 2,281천톤이 생산되었으며 이는 산업용지 생산량의 60%, 전체 지류 생산량의 30%에 해당하는 것으로서 골판지의 비중이 크다는 것을 의미한다.

포장은 상품의 가치를 향상시키는 역할을 담당하기에 이러한 골판지 원지의 제조업이 산업에 미치는 영향은 매우 크다. 현재 품질이 우수한 골판지 원지 및 골판지를 전체 산업계에서 요구하고 있으나, 국내의 골판지 관련 산업체의 규모가 아직 중소기업형이고 기술개발이 미약하여 국제 경쟁에서 뒤지며, 골판지 원지의 주원료가 거듭 재활용된 고지로서 섬유질 함량의 저하로 인해 이미 그 강도가 저하된 이유 등으로 품질이 우수한 골판지 원지 및 골판지는 대부분 수입되고 있는 실정이다. 더욱이 폐수 및 폐기물의 종량제가 실시되고 있어 생산원가의 부담이 가중되고 있는 시점에서 골판지 고지의 pulping시 미세섬유 발생으로 인한 폐수와 폐기물의 양을 절감시킬 수 있는 기술을 개발하지 않고서는 국내 골판지 관련 산업계의 국제 경쟁력 제고는 불가능한 실정이다. 따라서 국산 고지에 적합한 새로운 재생섬유 처리 기술의 개발이 시급하다 하겠다. 즉, 국산 골판지를 다시 원료로 사용하여 더욱 우수한 품질과 강도적 성질을 지닌 골판지 원지를 생산하고, 수질오염 등의 환경문제

를 최소화하기 위해서는 원료의 조성 과정에서 섬유의 과도한 단섬유화를 방지해야만 할 것이며, 섬유의 유연성을 회복시켜 강도를 개선하고 첨가제 활용의 최적화 및 이를 위한 공정 적용기술 확립이 필수적이라 하겠다.

골판지의 원료로서 거둬진 재생처리로 인해 각질화된 재생섬유의 유연성 회복과 재생지의 강도 개선을 위해서 적용되는 방법으로 재생섬유 자체를 기계적으로 처리하거나 재생섬유에 강도향상용 약품을 첨가하는 방법 등을 들 수 있다. 이러한 기존의 처리법 외에 재생섬유를 생물학적 처리로 개질시키는 새로운 방법이 최근 보고되고 있다.

기계적 처리 방법은 섬유를 고해하는 처리가 대표적이며 섬유의 팽윤을 일으켜 종이의 강도를 향상시키는 특징이 있지만 미세섬유를 다량 발생시켜 초지시 생산성이 저하되고 공정수를 오염시킬 뿐만 아니라 화학 첨가제의 활용도를 저하시키는 단점이 있다.

각종 지력 증강용 첨가제를 사용하여 재생지의 강도를 향상시키고자 할 때에는 장차 공정수 사용량이 감소됨에 따라 초지계 내의 각종 이온성 물질과 염류의 농도가 증가하여 첨가제의 효능이 급격히 저하되는 문제에 직면할 것이다. 아울러 종이에 보류되지 못한 첨가약품이 공정수에 잔존함에 따라 용수의 오염이 더욱 심화되는 악순환을 피하지 못할 것이다. 따라서 공정 폐쇄화에 의해 발생하는 이러한 첨가제의 효능 저하를 근본적으로 방지할 수 있는 새로운 첨가제의 개발과 공정 운영 기술의 확립이 뒤따르지 못한다면 지력 증강용 첨가제를 이용한 종이의 강도 개선은 불가



능하다는 점에 주의해야만 한다.

이에 따라 최근에는 이상과 같은 문제점들을 해결하기 위해 새로운 생물학적 처리법에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 특히 효소를 이용한 생물학적 처리는 수질오염 등의 환경문제를 최소화할 수 있는 새로운 기술로 인식되고 있다.

효소는 천연의 생화학 물질로서 섬유 자체에 물리적인 손상 없이 세포벽의 팽윤 및 표면 개질을 통해 종이의 강도와 지료의 탈수성을 향상시키는 효과가 있으며 첨가제와 같이 용수의 조건에 영향받지 않는 장점이 있다. 그러나 아직까지 효소의 목재 펄프 섬유에 대한 강도 향상과 탈수 촉진 작용의 반응기작이 정확히 밝혀진 바 없을 뿐만 아니라 국산 고지는 virgin pulp와 물성이 다르기에 효소 적용에 따른 국산 골판지 고지 재생 펄프의 강도 향상 및 탈수 촉진을 위한 연구가 시급한 실정이다.

이에 본 연구에서는 새로운 생물학적 처리 기술로서 탄수화물계 분해효소를 택하고 고지의 해리 과정에 적용하여 고지의 재생처리 시 발생하는 미세섬유분을 줄이며 재생펄프의 강도를 향상시키는 처리법을 개발하고자 하였다. 효소의 첨가수준과 반응시간을 달리하여 재생지료의 탈수성, 섬유장 분포, 보수도, 미세섬유 함량 및 Confocal Laser Scanning Microscope(CLSM) image 분석을 실시하였고, 재생지의 각종 강도를 측정하였으며 그 결과를 해석하여 효소의 최적 처리 조건을 선별하고자 하였다. 아울러 효소의 작용기작에 대한 보다 근본적인 해석을 제시하고 이것을 새롭게 개발된 효소처리 기술의 현장 적용을 위한 기초 자료로 삼고자 하였다.

새로운 효소 처리법을 적용함에 따라 변화된 물성의 재생 펄프에 적합한 지력증강제의 선별 기준을 파악하고자 효소를 첨가하여 개질시킨 지료에 대한 분자량과 전하 및 전하밀도가 다른 4종의 PAM계 수지의 지력증강 및 탈수촉진 효과를 분석하였으며 기타 전분과 guar gum 및 3종의 건조지력 증강용 PAM을 적용하여 재생지의 강도를 비교하였다.

고지의 탈묵과 개질에 전술한 바와 같이 사용되는 효소는 목재 섬유에 cellulose 표면에 흡착된 후 온도적 실패와 강한 흡착으로 섬유를 가수분해하는 동안에 상대 효소 역가를 잃어버리는 단점이 있다. 따라서 이러한 cellulase의 역가를 개선하기 위해서는 cellulase의 활성을 증가시켜야 하며 글루코오스 또는 다른 최종산물의 생성시 반응결정단계가 되는 가수분해율을 가속화시켜야 한다.

이에 본 연구에서는, cellulose 표면에 대한 cellulase의 흡착과 탈착 반응에 영향을 미치며 cellulase에 의한 cellulose 기질의 당화를 촉진하는 비이온성 계면활성제인 polyoxyethylenefattyalcohol ether를 이용하여 효소를 개질시켰으며, 새롭게 개발된 enzyme-surfactant complex의 역가와 안정성 개선여부를 검토하여 새로운 효소 개질법의 기초자료를 얻고자 하였다.

## 제 2 장 국내외 기술개발 현황

현재 전세계적으로 펄프제지산업에 기존의 기계적, 화학적 처리의 단점을 보완하는 새로운 생물학적 처리, 생화학 물질을 이용한 처리가 중요한 역할을 담당해가고 있다. 펄프의 생산과 재생 처리에 이용되는 새로운 생물학적 처리는 균류와 효소를 이용하는 두가지로 구분할 수 있다. 특히 효소는 주로 고지의 recycling과 펄프의 처리에 이용되었으나 아직까지 molecular level에서의 효소의 작용에 대한 이해가 부족한 실정이며 새로운 효소 생산용 균주에 대한 연구와 효소의 응용기술에 대한 연구가 절실히 요구되고 있다.

효소를 이용한 중성 탈묵법을 적용함에 따라 기존의 강알칼리를 이용한 경우보다 탈묵펄프의 황변현상, 공정수의 오염 및 non-impact print물에 대한 탈묵효율 저하 등의 문제점이 완화되는 것으로 보고되고 있다. Sreenath 등은 cellulase를 이용한 효소탈묵 처리가 toner ink제거에 효과적이라고 하였는데 이때 효소는 toner ink가 부착된 fibril을 절단하는 역할을 수행한다고 하였으며 Jobbins 등은  $80\mu\text{m}$  이상의 잉크입자 제거에 중성 탈묵 조건이 알칼리의 경우보다 높은 효율을 나타낸다고 하였다. 또한 현재 중성 효소 탈묵법을 적용함에 따라 탈묵펄프의 강도는 그대로 유지하면서 배출수의 COD와 Turbidity를 감소시키는 효과를 얻을 수 있다는 보고가 있었다.

현재 국내 산업용지 생산업체의 생산성 향상 및 품질개선을 위해서는 초지공정의 보류도를 높여서 공정수의 오염을 감소시키고 폐기물의 양을 줄이며 폐수의 양을 절감하는 고지 처리

및 초지 기술이 절실히 요구되고 있다. 이와 같은 기술은 선진국에서는 개발되어 현재 보편화되고 있으나 국내는 일부 고급 인쇄용지를 제조하는 제지공정에 근래에 적용되고 있을 뿐, 골판지 원지와 같이 부가가치가 낮은 경우에는 기술개발에 대한 투자가 미흡하여 아직 개발 초기단계에 머무르고 있다. 또, 국내에서 골판지 원지 제조 시에 사용되는 원료와 공정수가 선진국의 조건과는 다르므로 선진국의 기술을 적용하였을 때에도 효율적인 성과를 얻지 못하고 있는 실정이다. 따라서 국내 산업용지 업체의 생산공정에 부합되는 고지 처리 기술 및 공정 개선 기술은 아직까지 확립되지 못한 실정이다.

새로운 고지처리 기술로서 기계적 처리나 화학 첨가제의 투입 등이 아닌 생물학적 처리법에 대한 연구가 전세계적으로 활발히 이루어져 왔는데 특히 효소를 이용한 생물학적 처리는 수질오염 등의 환경문제를 최소화할 수 있는 새로운 기술로 인식되고 있다. 이와 관련하여 Moran은 OCC의 거듭된 재활용으로 인한 강도 저하를 개선하기 위하여 refining 처리를 실시할 때 효소를 이용하여 여수도 저하없이 재생펄프의 강도를 향상시킬 수 있다고 하였다.

그러나 아직까지 생물학적 고지 처리기술로서 재생 펄프의 탈수축진을 위해 첨가되고 있는 cellulase계 효소나 hemicellulase계 효소의 정확한 작용 mechanism이 밝혀진 바 없고 이에 따라 종이의 원료와 공정수 수질 및 첨가약품에 따른 효소의 적용기술이 마련되지 못한 실정이다.

## 제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

### 제 1 절 백상지 고지의 탈묵

#### 1. 서 설

현재 우리 나라의 고지 이용률이 제지원료의 60-70 %에 달하는 중요한 원료임에도 불구하고 효율적인 처리기술이 아직 확립되지 않은 실정이다. 이는 인간의 생활수준 및 문화의 발달과 더불어 인쇄 기술이 향상됨에 따라 고도의 탈묵기술이 요구되기 때문이다. 특히, 백상지 고지의 경우 Laser CPO(Computer Printed Out)와 MOW(Mixed Office Waste paper)와 같은 고품질의 펄프로 제조된 고지들의 발생량이 급속도로 증가하고 있는 추세이다. 그러나, 이러한 고지들은 난 탈묵성 고지라는 단점을 가지고 있다. MOW 고지에 사용되는 toner ink는 일반잉크와는 달리 oil vehicle이 없으며, carbon black pigment와 styrene-acrylate 및 polyester등과 같은 thermoplastic resin binder로 구성되어 있으며, 인쇄시 고착되는 열 용착 형태를 띠고 있기 때문에 섬유로부터 완벽한 박리가 어렵고 박리된 잉크입자의 크기가 flotation 제거영역의 범위를 초과하여 제거가 어렵다고 알려져 있다. 백상지 고지에는 toner ink 및 일반 offset ink로 인쇄된 고지가 혼합한 상태이기 때문에 기존 알칼리 탈묵조건으로 실시하고 있는 탈묵공정에서는 mechanical force의 기준설정이 어렵다. 따라서, 백상지 고지를 재생할 때 이러한 난탈묵성 고지들의 사용율이 낮다. 또한, 기존 알칼리 탈묵조건은 가성소다 및 과산화수소와 같은 화학약품을 사용하기 때문에 폐수의

부하를 증가시킬 뿐만 아니라, 점착성물질들이 발생되어 생산성이 저하되고 생산원가가 증가되는 것으로 알려져 있다. 이로 인하여 미국, 일본, 캐나다, 독일등 선진 각국에서는 알칼리 탈묵조건에서 중성 탈묵조건으로 전환하는 연구가 진행되고 있는 실정이다. 중성 탈묵조건은 알칼리 탈묵조건에 비해서 pulping 시간이 길고, 이에 따라 종이의 강도적 성질이 저하되며 잉크입자가 섬유로부터 완전히 박리되지 않아 flotation시 잉크 제거율과 수율이 저하되는 것으로 알려져 있다. 따라서 이러한 문제점들을 해결하기 위하여 중성 조건에서 효소를 적용하는 탈묵기술 개발에 관한 연구가 세계적으로 관심의 초점이 되고 있다.

본 연구는 이러한 난 탈묵성 고지들이 혼합된 백상지 고지를 이용하여 기존 알칼리 탈묵 조건과 중성조건, 그리고 효소를 이용한 중성 탈묵조건을 적용하였다. 이러한 탈묵조건에 따라 탈묵효과와 강도적 특성, 그리고 발생하는 폐수의 수질에 미치는 영향을 비교함으로써 난 탈묵성 고지들의 혼합율을 높일 수 있는 방안을 사전에 모색하기 위한 일환으로 본 연구를 실시하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 가. 공시재료

#### (1) 공시 펄프

실제 국내의 위생용지 생산공장에서 구입한 미국산 백상지 고지(woodfree wastepaper)를 아래와 같이 혼합하여 사용하였다.

Woodfree wastepaper	60
Laser CPO (Computer Printed Out) :	20
MOW (Mixed Office Waste paper)	20

#### (2) 효소 및 탈묵약품

중성 탈묵시에는 미국 E社의 탈묵용 효소 A를 고지 pulping 시 사용하였으며 알칼리로 시약등급의 NaOH를 사용하였다. 고지가 해리된 후 pulp slurry 중에 존재하고 있는 잉크입자를 비롯한 이물질들을 flotation시 제거하기 위해 ink collecting surfactant로서 미국 L사의 C-1, T사의 C-2-1 및 본 연구실에서 개발한 C-2-2를 사용하였다.

### 나. 실험방법

#### (1) 해리, 숙성 및 탈묵

본 연구소에서 제작한 Helico type의 rotor가 장착된 고농도 펄퍼를 고지의 해리에 사용하였다. 먼저 온도 65℃의 탈묵용수에

Table 1-1에 나타낸 바와 같이 알칼리와 중성 조건으로 구분하여 탈묵약품을 첨가하였다. 이어서 적당한 크기로 찢은 전건중량 200g의 고지를 탈묵용수가 채워진 펄퍼에 투입하여 지료 농도를 13%로 조정하고 다음 로터의 회전수를 300rpm으로 고정하여 pulping하였다. 알칼리 pulping시의 pH는 약 10.75였으며 중성 pulping시의 pH는 8.25였다. Pulping시간은 20분과 30분으로 구분하여 실시하였다.

Table 1-1. Pulping/deinking chemicals

(% chemicals/on O.D pulp)

Symbol	Alkaline conditions (A)		Neutral conditions			
			Without Enzyme (N)		With Enzyme (E)	
I	NaOH	0.3 %	NaOH	0.05 %	NaOH	0.05 %
	C-1	0.1 %	C-1	0.1 %	C-1	0.1 %
					Enzyme	0.2 %
II	NaOH	0.3 %	NaOH	0.05 %	NaOH	0.05 %
	C-2-1	0.07 %	C-2-1	0.07 %	C-2-1	0.07 %
	C-2-2	0.03 %	C-2-2	0.03 %	C-2-2	0.03 %
					Enzyme	0.2 %

Pulping 후 전건무게 170g의 지료를 채취하여 5% 농도로 희석시킨 후, 온도 50℃의 항온수조(water bath)에서 30분 동안 숙성시켰다. 숙성이 끝난 지료를 온도 45℃의 탈묵용수로 농도 1.0%가 되게 희석하고, 섬유로부터 박리된 잉크가 균일하게 분산되도록 3



분동안 교반시켰다. 잉크를 비롯한 이물질들을 제거시키기 위한 목적으로 Voith 社에서 제작한 탈묵기(flotaer)에서 5분간 flotation을 실시하였다. 이때 알칼리 flotation시의 pH는 약 8.5였으며 중성의 경우는 pH가 약 7.75였다.

### (2) Flotation reject와 회분을 측정

탈묵조건 및 ink collecting surfactant에 따른 탈묵수율을 평가하기 위하여 flotation시 foam으로 걸혀지는 reject와 그 속에 포함된 회분함량을 다음과 같은 절차에 따라 측정한 후, 그 결과를 비교 평가하였다. Flotation 단계에서 걸혀진 reject를 Whatman No. 1 여과지를 이용하여 탈수시킨 후 전건중량을 측정하여 reject율을 산출하였다. 일반적으로 백상지에는 주원료인 천연 펄프보다 값싼 원료를 사용하여 생산 원가를 절감시키고, 인쇄적성을 개선하기 위한 목적으로 충전제인 무기안료를 첨가한다. 이러한 무기안료가 flotation 단계에서 제거되는 정도를 파악하기 위하여 flotation reject를 온도 600℃의 회화로에서 2시간동안 연소시켜 잔존 회분함량을 측정하였다.

### (3) 백색도 및 잉크 제거율 측정

탈묵처리된 재생펄프의 백색도 및 잉크 제거율을 다음과 같은 절차에 따라 측정한 후, 그 결과를 비교 평가하여 탈묵방법 및 ink collecting surfactant에 따른 탈묵효과를 분석하였다. Pulping 후와 flotation 후의 지료를 일부 채취하여 평량 150g/m<sup>2</sup>의 백색도 및 잉크 제거율 측정용 pad를 수초지기(TAPPI handsheet) 또는 Büchner 깔대기에서 제조하였다. Büchner 깔대기를 이용한 pad구

성은 약 1% 농도의 flotation accept를 Whatman No. 1 여과지로 탈수시켜 이루어지지만 수초지에 의한 pad의 구성은 이와 달리 flotation accept를 20배 이상 희석하여 0.043% 농도의 slurry(7L)로 만들고 150mesh wire로 탈수시키는 방법이다. 따라서 수초지법으로 제조한 pad는 flotation accept를 다시 세척처리하여 탈수시킨 것으로서 flotation으로 제거하기 어려운 미세 잉크입자들이 다소 제거되었음을 유추할 수 있다.

이어서 압착기로 pad에 잔류하고있는 수분을 제거시킨 다음 송풍 건조시켰다. TAPPI standard에 의거하여 pad의 백색도를 측정하였고, 화상분석기를 이용하여 잉크 제거율을 측정하였다.

#### (4) 여수도 및 섬유장 측정

탈묵된 지료의 여수도를 TAPPI standard에 의한 Canadian Standard Freeness test법으로 측정하였다. OpTest사의 Fiber Quality Analyzer를 이용하여 탈묵된 지료 내의 평균 섬유장과 미세 섬유함량을 측정하였다.

#### (5) 종이강도 측정

탈묵조건에 따른 종이의 강도를 측정할 목적으로 재생 지료를 이용하여 평량 60 g/m<sup>2</sup>의 재생지를 수초하였다. TAPPI standard에 의거하여 재생지의 인열, 인장, 파열 및 내부결합도를 측정하였다.

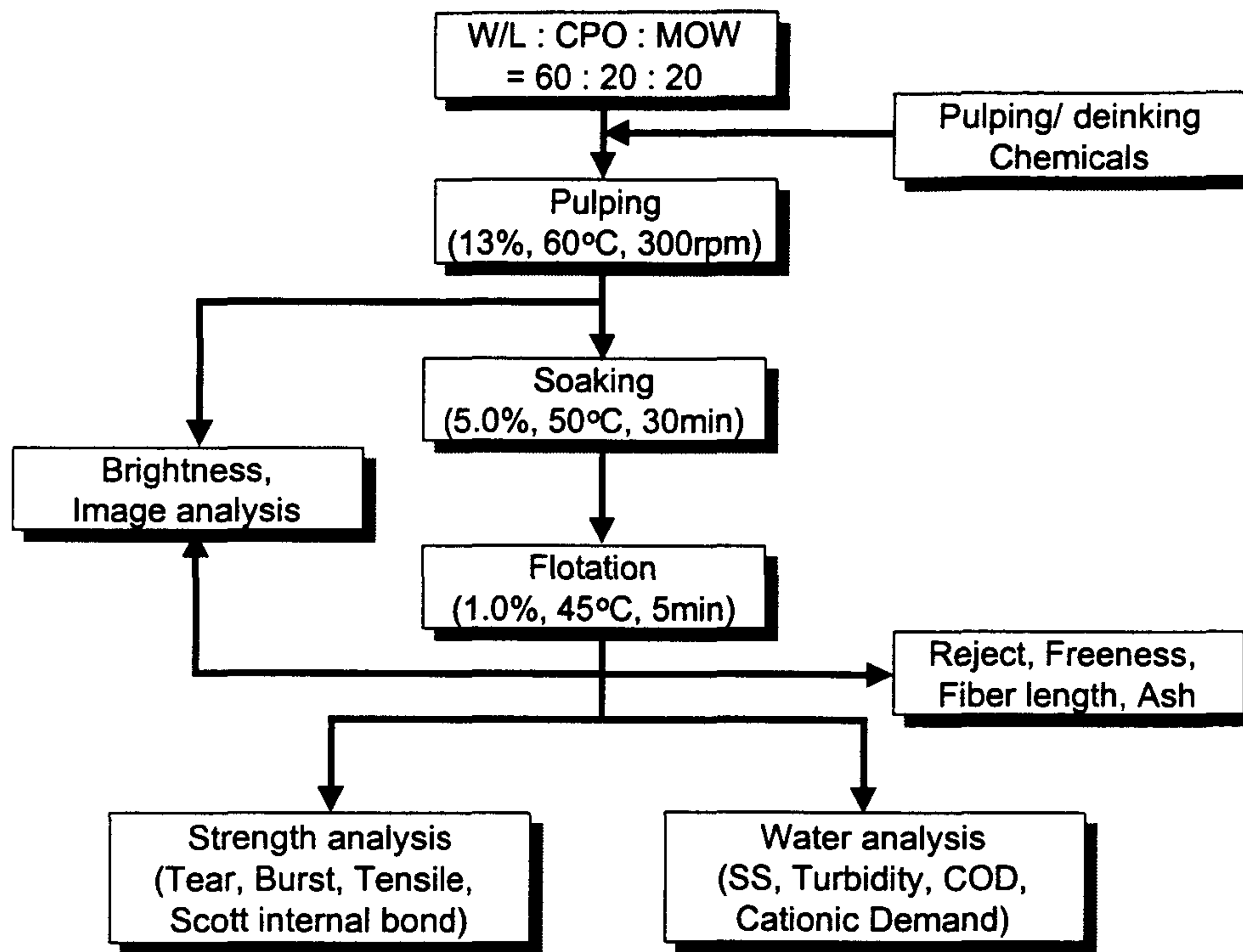


Fig. 1-1. Deinking process of alkaline/neutral conditions for woodfree wastepaper.

#### (6) 수질분석

탈묵한 재생지료를 실제 현장의 forming fabric과 유사한 개공률의 150mesh wire로 탈수시킨 후 그 여과액을 분석하였다. 수질환경시험 공정법에 준한 현탁 고형분량(Suspended Solids SS)과 탁도(Turbidity), 그리고  $\text{KMnO}_4$ 법에 의한 화학적 산소 요구량(Chemical Oxygen Demand COD)을 측정하였다. 아울러 여과액의 cationic demand를 Mütek사의 Particle Charge Detector(PCD)를 이용하여 측정하였다.

이상과 같은 종합적인 실험방법에 대하여 Fig. 1-1에 간략하게 나타내었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 가. 탈묵조건에 따른 탈묵효과

본 실험은 표1-1에서 ink collecting surfactant II만을 이용하여 알칼리(A)조건 및 중성(N)조건, 그리고 효소에 의한 중성(E)조건의 pulping 시간을 20분으로 실시하였고, 백색도 측정 및 잉크 제거율 측정용의 paper pad를 수초지기(TAPPI handsheet)와 büchner funnel에서 제조하여 표1-2와 같은 결과를 얻었다. 또한, 이에 대하여 Fig. 1-2에서 1-4까지 각각 구분하여 나타내었다.

Table 1-2. The effects of varying deinking treatments on the optical properties of deinked pulp at the addition of ink collecting surfactant II

Sheet molding methods	Sym -bol	Rejects (%)	Brightness (%)			Ink Count (ppm)		Ink Removal (%)
			AP	AF	△	AP	AF	
TAPPI handsh-eet	A	9.5	72.0	75.8	3.8	19,100	642.0	96.6
	N	11.0	73.9	78.0	4.1	17,550	177.0	98.1
	E	9.4	74.7	78.5	3.8	21,750	413.0	99.0
Büchner pad	A	9.5	69.6	74.3	4.7	26,050	721.0	97.2
	N	11.0	71.3	75.8	4.5	21,575	145.0	99.1
	E	9.4	70.6	76.1	5.5	38,550	336.0	99.3

Fig. 1-2와 1-3은 각각 잉크 제거율 및 백색도에 대한 결과를 나타내고 있다. 여기서 TH는 pad를 수초지기 방법(TAPPI handsheet method)으로 제조한 것에 대한 잉크 제거율을 뜻하며, BP는 büchner funnel 방식으로 제조한 pad의 잉크 제거율을 의미하는 것이다.

Fig. 1-2와 같이 탈묵조건에 따른 잉크 제거율은 A 조건에 비해서 N 조건 및 E 조건에 의한 것이 훨씬 높은 상태로 나타내고 있다. N 조건 및 E 조건에 의한 경우는 N 조건에 비해서 E 조건에 의한 잉크 제거율이 높은 것으로 나타내고 있다. 한편, pad 제조에 따른 잉크 제거율은 TH 방법보다 BP 방식에 의한 것이 높게 나타내고 있다.

Fig. 1-3은 백색도에 대한 결과를 나타내고 있다. 탈묵조건 및 pad 제조에 따른 백색도는 잉크 제거율에 대한 결과와 유사한 경향으로 나타내고 있다.

Fig. 1-4는 flotation시 이물질 제거(reject)율에 대한 결과를 나타내고 있다. A 조건에 의한 이물질 제거율은 N 조건보다는 낮고, E 조건에 의한 것보다는 높게 나타내고 있다. 또한 E 조건에 의한 이물질 제거율이 가장 낮게 나타내고 있다.

Fig. 1-2부터 1-4까지의 결과에서 나타낸 바와 같이 A 조건 및 N 조건보다 E 조건에 의한 이물질 제거량이 가장 낮은데도 불구하고 백색도가 가장 높게 나타내었다. 이것은 E 조건에 의한 잉크 제거율이 가장 높게 나타내고 있는 바와 같이 효소가 섬유표면에 부착되어 있는 잉크입자와 cellulose 표면사이에서 작용하여 잉크의 박리를 효율적으로 수행하는데 도움을 준 것으로 생각된다.

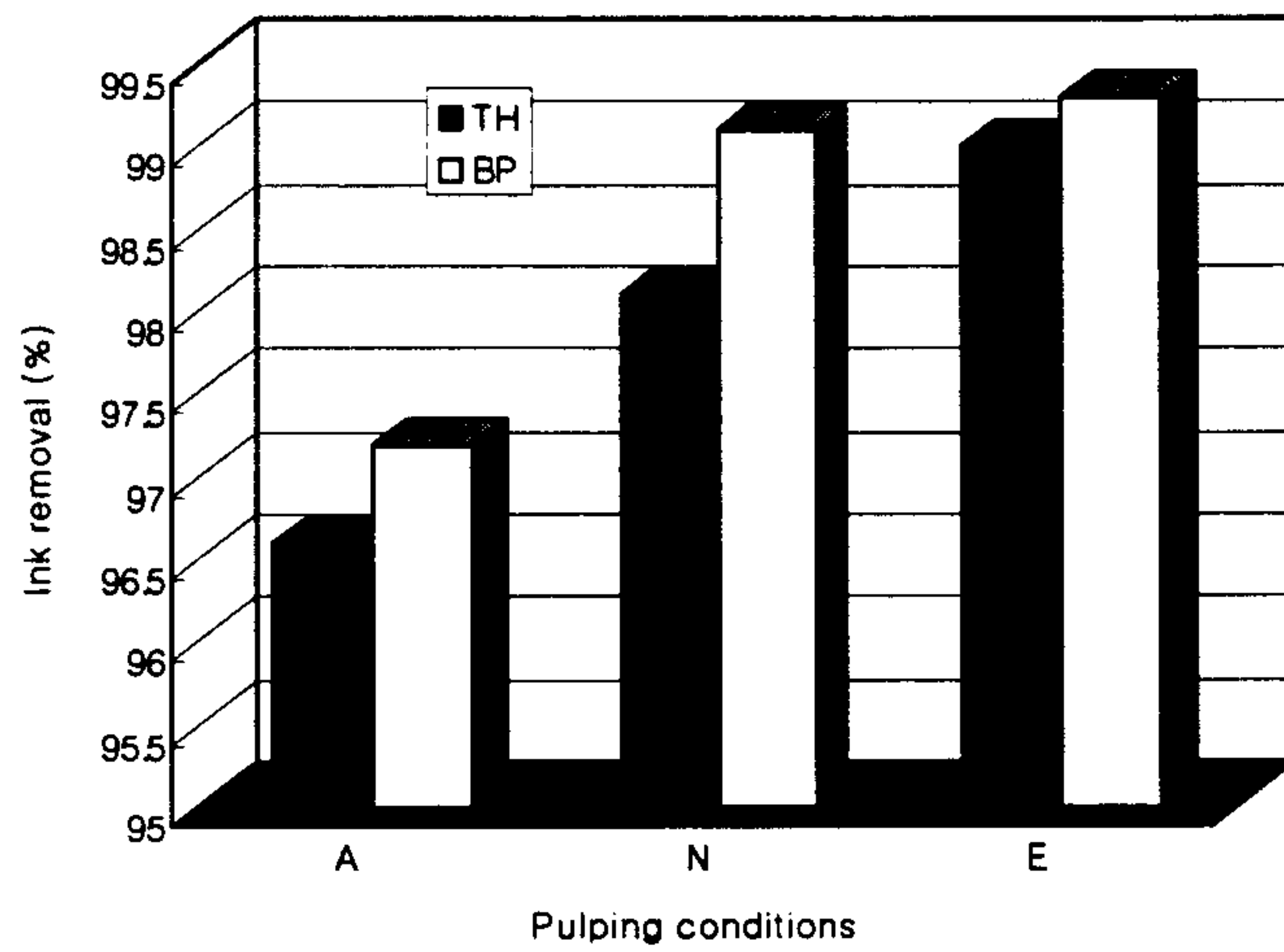


Fig. 1-2. The effects of different pulping conditions on the ink removal of woodfree wastepaper at the addition of ink collecting surfactant II.

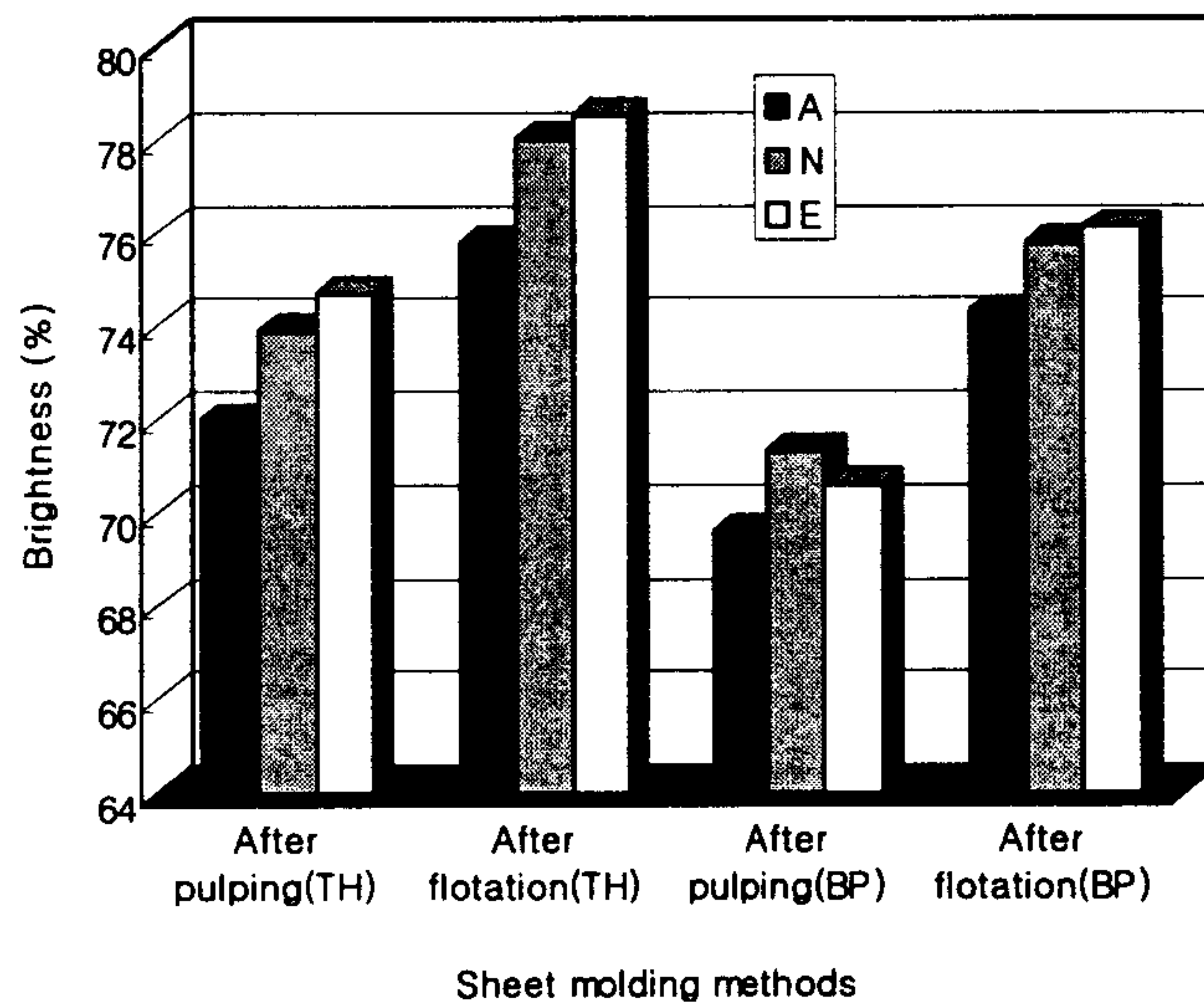


Fig. 1-3. The effects of different pulping conditions on the brightness of deinked pulp at the addition of ink collecting surfactant II.

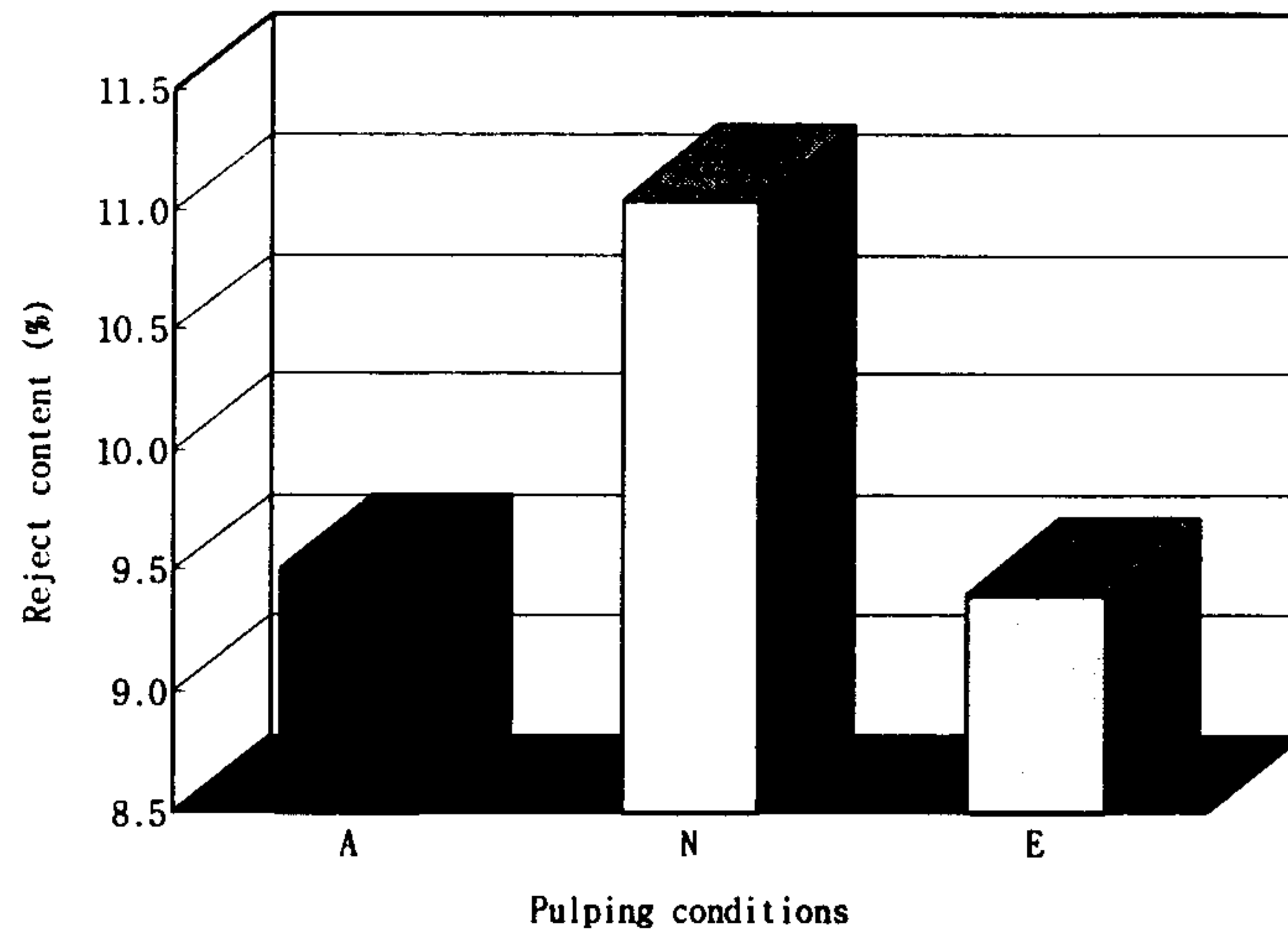


Fig. 1-4. The effects of different pulping conditions on the reject content as flotation at the addition of ink collecting surfactant II.

이상과 같은 결과에 의하여 다음으로는 A, N, E 조건의 pulping시간을 30분으로 실시하면서 백색도 및 잉크 제거율 측정용의 pad를 büchner funnel 방식으로 제조하여 표1-3과 같은 결과를 얻었다. 그리고 이에 대하여 Fig. 1-5부터 1-8까지 각각 구분하여 나타내었다. Fig. 1-5는 잉크 제거율에 대한 결과를 나타내고 있다. Ink collecting surfactant I에서 A 조건에 의한 잉크 제거율은 N 조건 및 E 조건에 의한 것보다 낮은 상태로 나타내고 있다. 그리고 N 조건 및 E 조건에 의한 잉크 제거율은 동일한 상태로 나타내고 있다. 마찬가지로 ink collecting surfactant II에서도 A 조건에 의한 잉크 제거율이 N 조건 및 E 조건보다 낮게 나타내고 있는 것을 볼 수가 있다. 그리고 E 조건은 N 조건보다 약간 높은 것으로 나타내고 있다. 이와 같은 결과는 Fig. 1-2와 같이 유사한 경향임을 알 수가 있다.

Table 1-3. The effects of varying deinking treatments on the optical properties of deinked pulp

Symbol	Rejects		Brightness (%)			Ink Count (ppm)		Ink Removal (%)	
	%	Ash%	AP	AF	△	AP	AF		
I	A	8.7	36.0	71.1	74.9	3.8	27,917	394.7	98.6
	N	11.6	39.7	70.4	75.4	5.0	26,617	265.2	99.0
	E	9.6	37.3	71.6	77.1	5.5	29,083	297.8	99.0
II	A	7.4	33.7	70.8	74.1	3.3	37,350	217.7	99.4
	N	9.1	36.3	70.6	74.9	4.3	31,600	120.4	99.6
	E	8.5	31.4	70.9	75.4	4.5	29,783	89.6	99.7

I : ink collecting surfactant C-1 0.1%, II : ink collecting surfactant C-2-1 0.07% + C-2-2 0.03%  
A: Alkali, N : Neutral without enzyme addition, E : Neutral with enzyme addition.



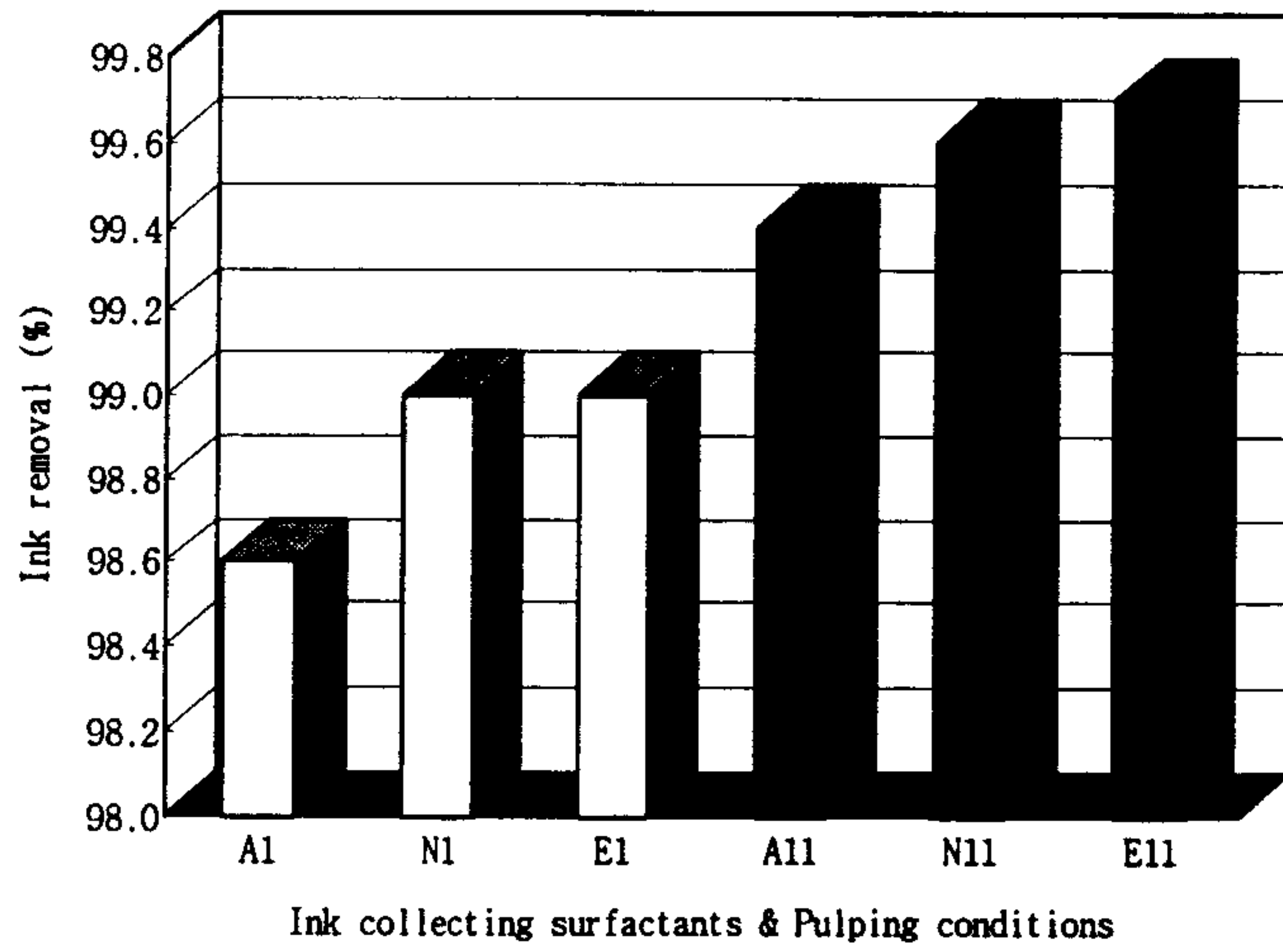


Fig. 1-5. The effects of varying commercial ink collecting surfactant and pulping conditions on the ink removal of woodfree wastepaper.

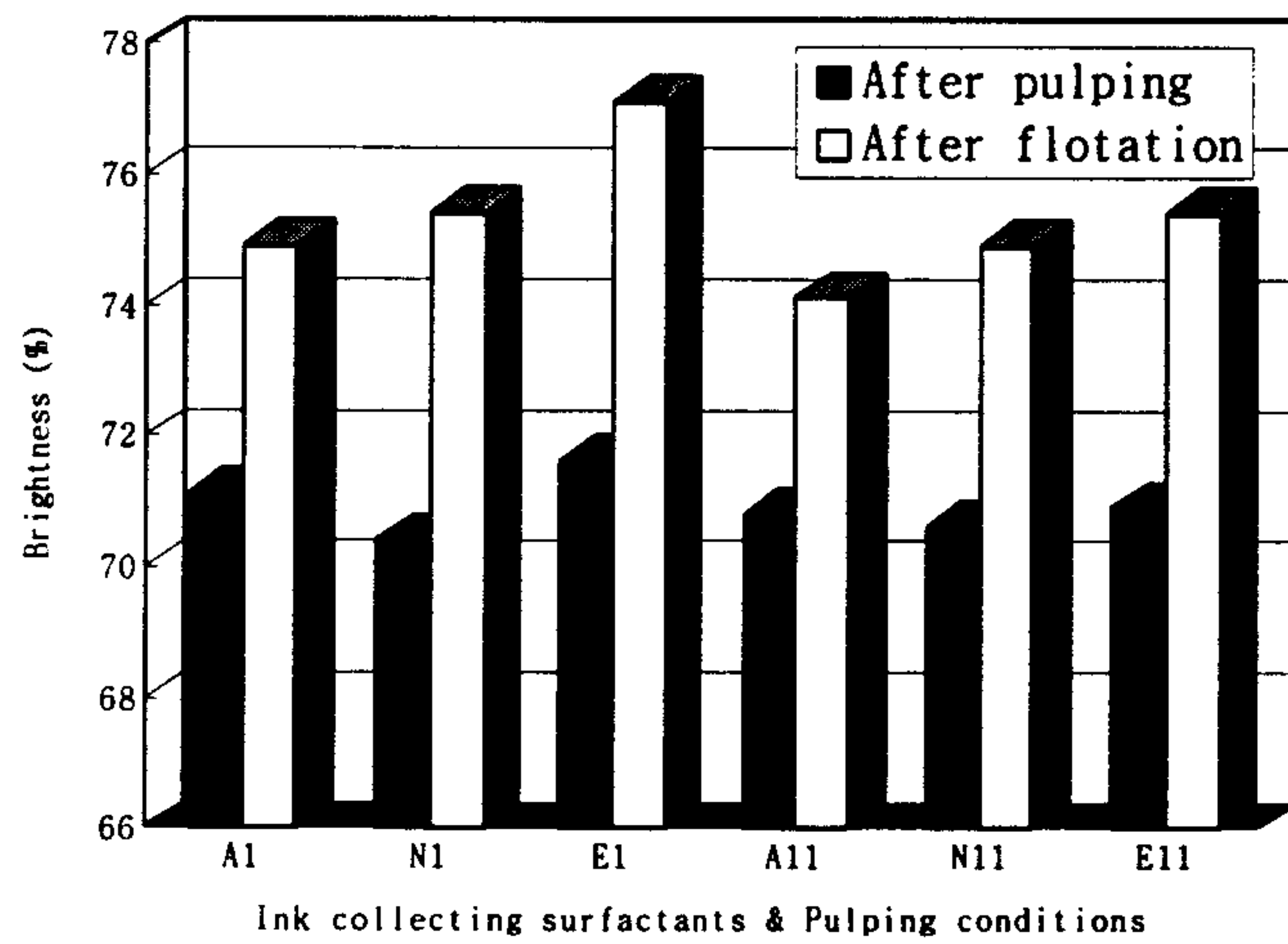


Fig. 1-6. The effects of varying commercial ink collecting surfactant and pulping conditions on the brightness of deinked pulp.

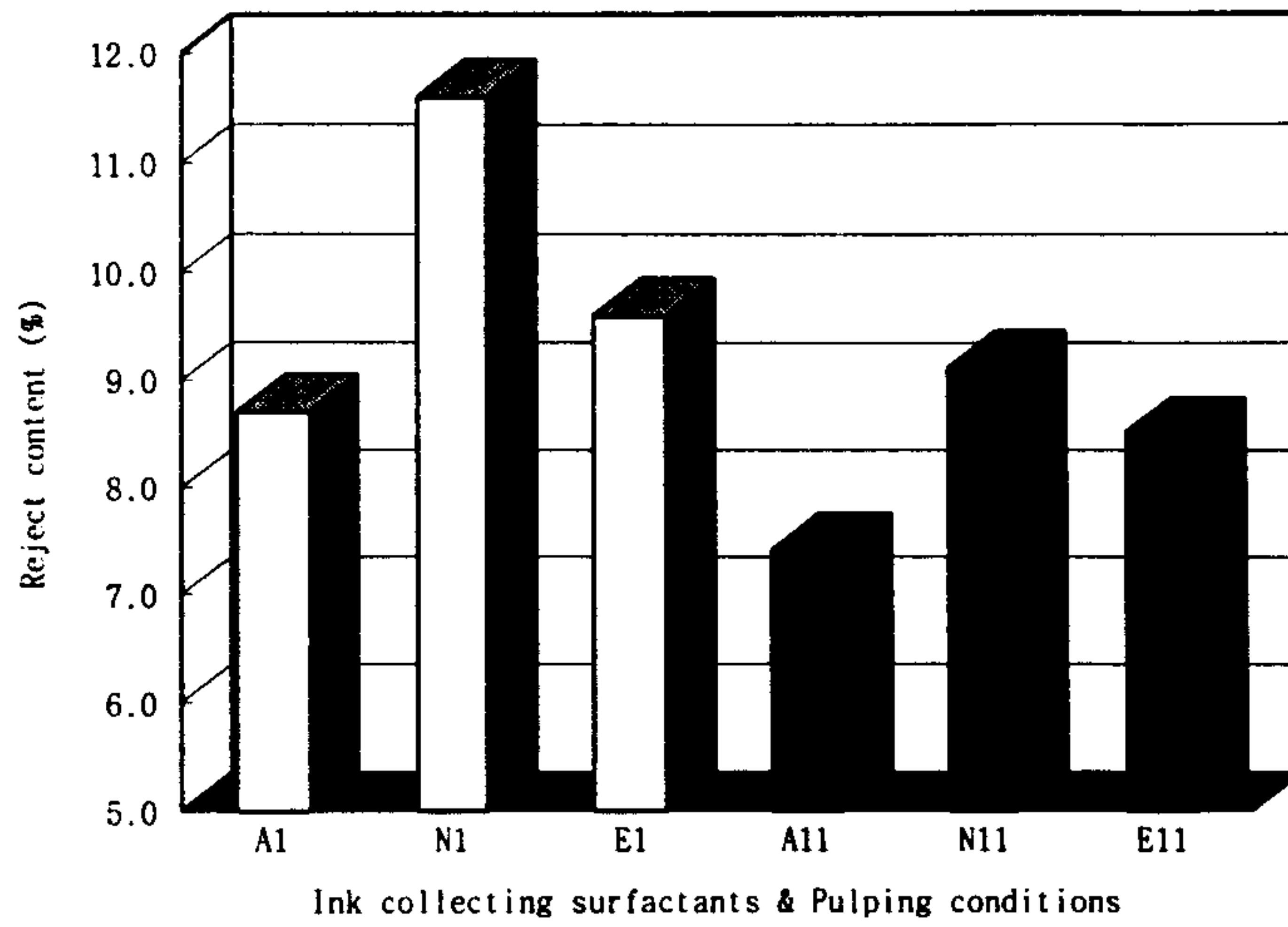


Fig. 1-7. The effects of varying commercial ink collecting surfactant and pulping conditions on the reject content as flotation.

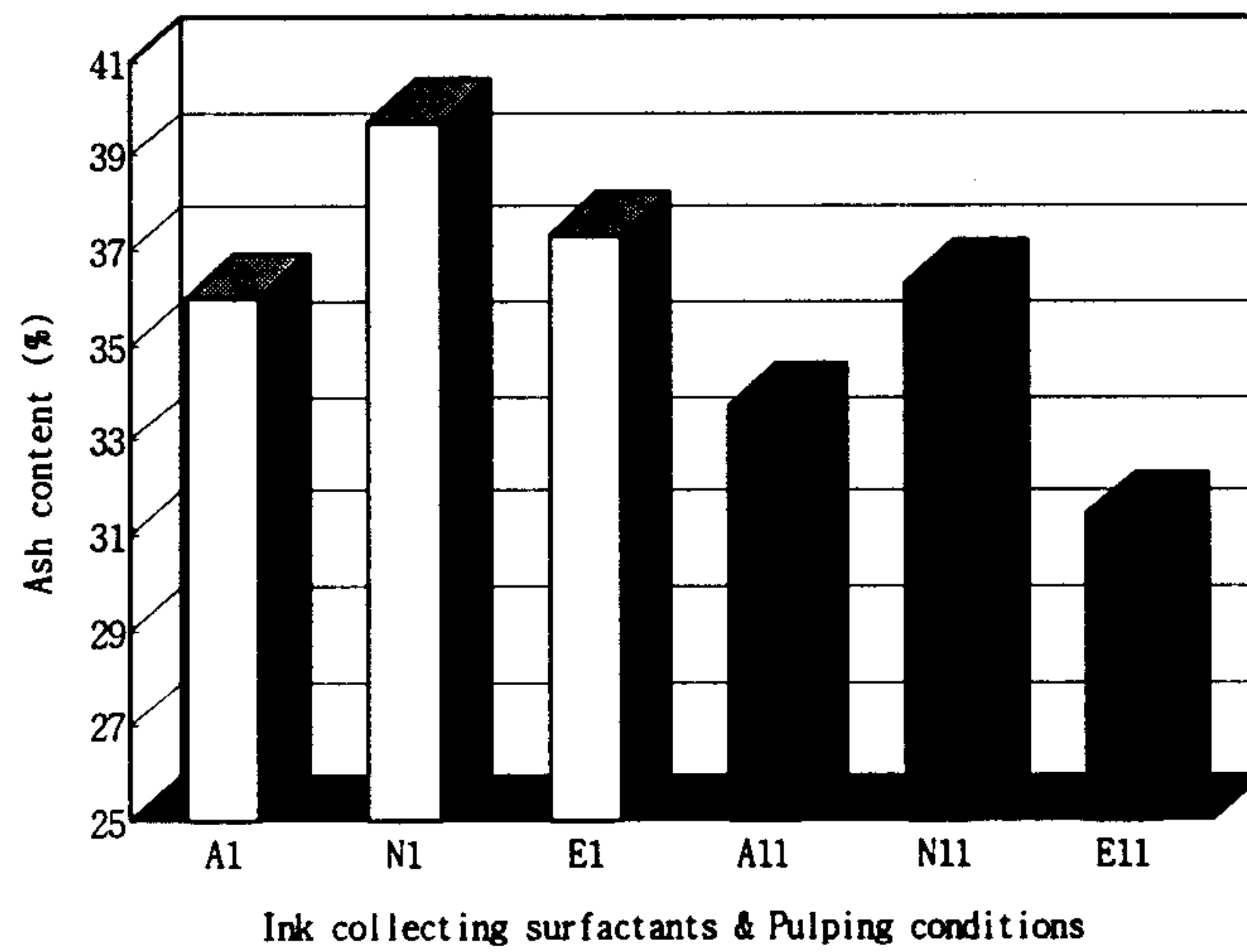


Fig. 1-8. The effects of varying commercial ink collecting surfactant and pulping conditions on rejected ash content as flotation.

Fig. 1-6은 백색도에 대한 결과를 나타내고 있다. Ink collecting surfactant I 뿐만 아니라 II면에서도 A 조건에 의한 백색도는 N조건 및 E 조건보다 낮게 나타내고 있다. 그리고, N 조건 보다는 E 조건에 의한 백색도가 높게 나타내고 있다.

Fig. 1-7은 flotation시 이물질 제거(reject)율에 대한 결과를 나타내고 있다. Ink collecting surfactant I 과II에 대하여 A 조건에 의한 이물질 제거율은 N 조건 및 E 조건에 의한 것보다 낮게 나타내고 있고, E 조건은 N 조건보다 낮게 나타내고 있다.

Fig. 1-8은 flotation시 제거된 무기물 양, 즉 회분함량에 대한 결과를 나타내고 있다. Ink collecting surfactant I에서는 A 조건이 N 조건 및 E 조건보다 낮게 나타내고 있고, E 조건은 N 조건보다 낮게 나타내고 있다. Ink collecting surfactant II의 경우는 A 조건이 N 조건보다 낮고 E 조건보다는 높게 나타내고 있다.

Fig. 1-5부터 1-8까지의 결과에서 나타낸바와 같이 ink collecting surfactant II가 I 보다 백색도면에서는 약간 떨어지는 현상을 나타내고 있지만, 이물질 제거율이 낮으면서 잉크 제거율이 훨씬 높게 나타내고 있어서 구성하고 있는 성분에 관심을 갖게 한다. 한편. 탈묵조건 및 ink collecting surfactant에 따른 탈묵효과에 대한 실험을 통해서 중성조건이 기존 알칼리조건보다 이물질 제거량이 높을 뿐만 아니라 제거된 무기물 함량이 높게 나타낸 현상을 보여주었다. 이것은 flotation 시 pH에 따라 filler 입자의 표면전하가 부분적으로 변화되기 때문인 것으로 생각된다.<sup>1)</sup>

나. 탈묵조건에 따른 섬유장 분포

A, N, E 조건의 pulping 시간을 30분으로 실시하여 탈묵한 지료내의 미세분 함량 및 섬유의 길이를 측정하였다.

지료내에 구성하고 있는 미세분은 초지 공정 상에서 탈수를 감소시킴으로써 생산성을 악화시키고 종이물성에 영향을 주는 요인이 되고있다.

표1-4는 탈묵조건에 따른 섬유장 분석 및 여수도에 대한 결과를 나타내었고, 각각 구분하여 Fig. 1-9부터 1-11까지 나타내었다.

Table 1-4. The effects of varying deinking treatments on the fiber quality analysis of deinked pulp from woodfree wastepaper

DIA	Fiber Length (mm)			Fine content (%)			Freeness (ml, CSF)		
	A	N	E	A	N	E	A	N	E
I	0.441	0.466	0.477	54.4	50.9	50.5	230	342	347
II	0.402	0.433	0.482	57.7	53.4	50.1	311	321	348

Fig. 1-9와 1-10은 탈묵된 지료내에 미세섬유량과 섬유의 길이에 대한 결과를 나타내고 있다. A 조건은 N 조건 및 E 조건보다 미세분 함량이 많고, 섬유의 길이가 짧은 것으로 나타내고 있다.

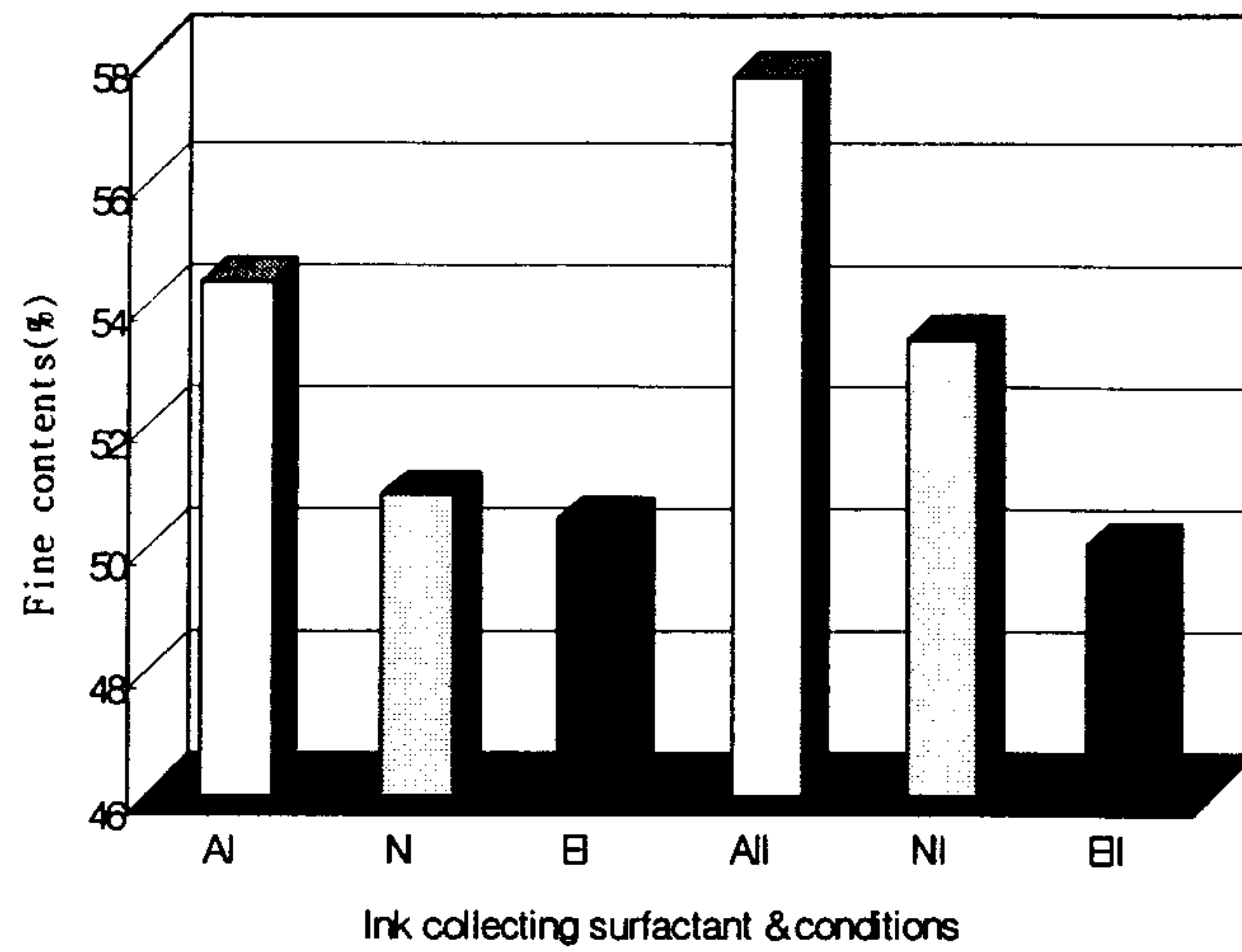


Fig. 1-9. The effects of varying commercial ink collecting surfactants at different pulping conditions on the fine content of deinked pulp from woodfree wastepaper.

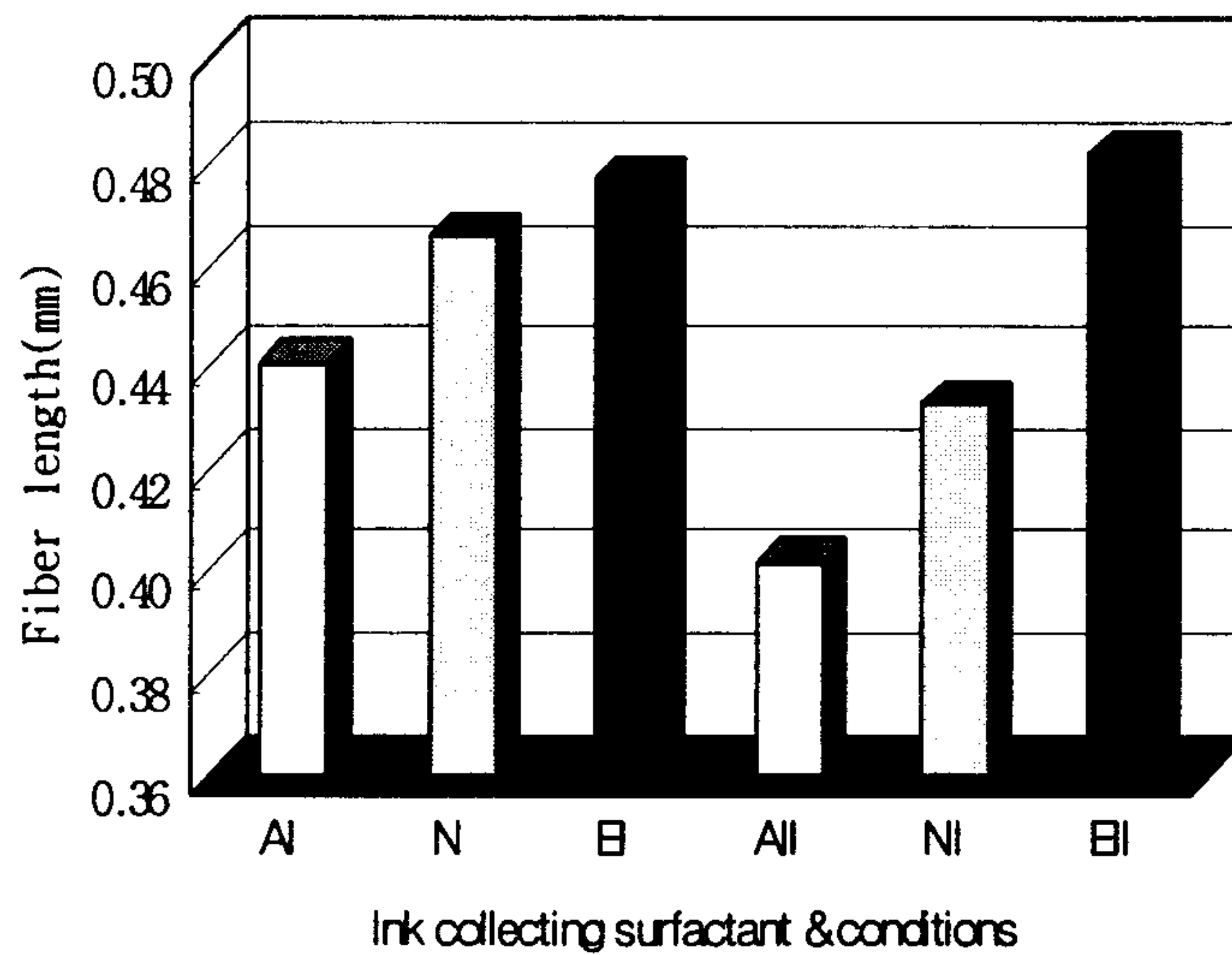


Fig. 1-10. The effects of varying commercial ink collecting surfactants at different pulping conditions on the fiber length of deinked pulp from woodfree wastepaper.

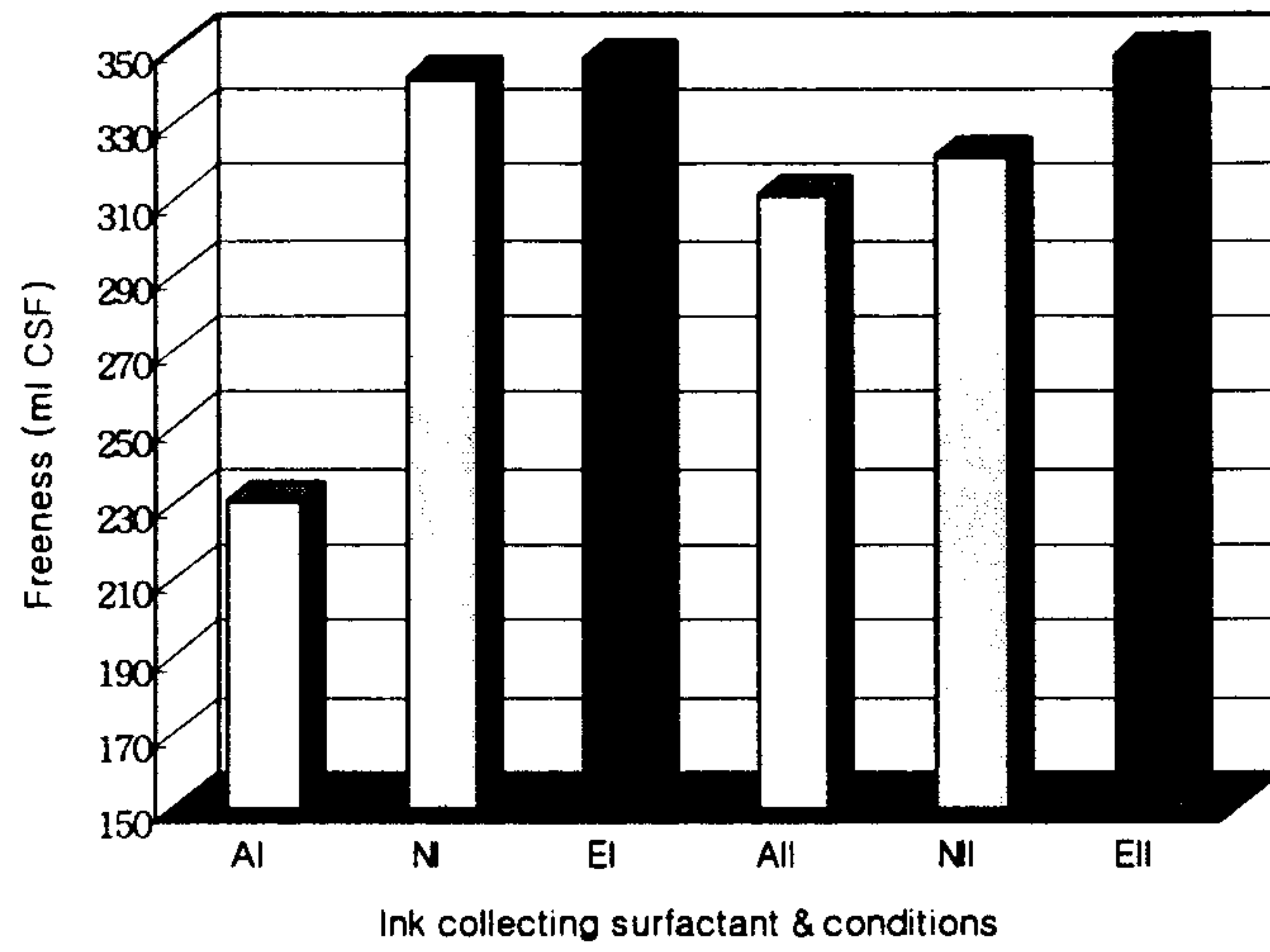


Fig. 1-11. The effects of varying commercial ink collecting surfactants at different pulping conditions on the freeness of deinked pulp from woodfree wastepaper.

N 조건 및 E 조건의 경우, E 조건이 N 조건보다 미세분 함량이 적으면서 섬유 길이가 긴 것으로 나타내고 있다. 이로 인하여 Fig. 1-11처럼 E 조건에 의한 여수도가 가장 높은 것으로 나타내고 있다.

#### 다. 탈묵조건이 탈묵펄프의 강도적 특성에 미치는 영향

탈묵펄프는 천연펄프보다 가격이 저렴한 반면에 종이강도가 낮은 단점이 있다. 재생섬유는 건조-재습윤 과정을 거친 섬유이다. 다시 말해서, 천연펄프로부터 종이 제조되면서 첫 번째 건조과정을 거치게 되며, 이것을 회수하여 다시 종이로 만들 때 물을 가하여 다시 해리시켜야 하므로 재습윤 과정을 거치게 된다. 이러한 재습윤 과정은 종이의 강도적 특성에 매우 큰 영향을 끼치게 되는데, 이는 섬유가 건조될 때 섬유의 각질화(hornification)가 발생하기 때문이다. 각질화는 건조-재습윤 과정이 반복되면서 발생하는 섬유 세포벽의 팽윤 능력 감소를 말한다. 이 현상은 섬유를 강하게 만들어 섬유간 결합을 형성하는 능력을 감소시킨다. 재생펄프를 이용하여 제조한 종이는 섬유간 결합이 약한 이유로 강도가 저하된다고 알려져 있다.

표1-5는 탈묵조건에 따른 파열(burst), 인열(tear) 및 인장강도(breaking length)와 내부결합도(internal bonding)에 대한 강도적 특성의 결과를 나타내고 있고, Fig. 1-12부터 1-15까지 각각 구분하여 나타내었다.

Table 1-5. The effects of varying deinking treatments on the strength properties of deinked pulp

Symbol	Burst index (kPa · m <sup>2</sup> /g)			Tear index (mN · m <sup>2</sup> /g)			Breaking length (km)			Internal bonding (kJ/m <sup>2</sup> )		
	A	N	E	A	N	E	A	N	E	A	N	E
I	3.83	3.57	3.43	9.6	9.1	11.3	5.51	5.32	5.27	395	387	307
II	3.65	3.68	3.51	8.9	9.0	9.4	5.41	5.38	5.28	412	410	338

Fig. 1-12는 파열강도(burst index)에 대한 결과를 나타내고 있다. Ink collecting surfactant I에서 A 조건에 의한 파열강도는 N 조건 및 E 조건보다 높은 상태를 나타내고 있다. 한편, E 조건에 의한 파열강도는 N 조건에 의한 파열강도보다 낮은 상태로 나타내고 있다. 그리고, Ink collecting surfactant II에서 A 조건은 N 조건과 비슷하게 나타내고 있고, E 조건에 의한 파열강도는 이들보다 낮은 상태로 나타내고 있다.

Fig. 1-13은 인열강도(tear index)에 대한 결과를 나타내고 있다. Ink collecting surfactant I에서 A 조건에 의한 인열강도는 N 조건보다 약간 높게 나타내고 있고, E 조건보다는 훨씬 낮은 상태로 나타내고 있다. 그리고, ink collecting surfactant II에서 A 조건에 의한 인열강도는 N 조건과 비슷하게 나타내고 있고, E 조건에 비해서는 낮은 상태로 나타내고 있다.

Fig. 1-14는 인장강도(breaking length)에 대한 결과를 나타내고 있다. Ink collecting surfactant I과 II에 대하여 A 조건에 의한 인장강도는 N 조건 및 E 조건에 의한 것보다 높은 상태로 나타내고



있다. 그리고 N 조건에 의한 인장강도는 E 조건에 의한 것보다 높은 것으로 나타내고 있다. 이 결과는 Fig. 1-12의 파열강도에 대한 결과와 유사한 경향으로 나타내고 있다. 현장에서는 인장강도를 간단하게 측정할 수 있는 파열강도로 대처하여 추정한다고 알려져 있다.

Fig. 1-15는 내부결합도(internal bonding)에 대한 결과를 나타내고 있다. Ink collecting surfactant I 과 II에 대하여 A 조건에 의한 내부결합도가 N 조건 및 E 조건보다 높은 상태로 나타내고 있다. 그리고, N 조건에 의한 내부결합도는 E 조건에 의한 것보다 높은 것으로 나타내고 있다.

이상과 같이 종이의 강도적 특성은 섬유장 분포와 밀접한 관계가 있다. 파열, 인장강도 및 내부결합도는 미세섬유량이 많으면 증가하는 것으로 알려져 있다. A 조건에 의한 파열, 인장 및 내부결합도가 N 조건 및 E 조건보다 높은 것은 Fig. 1-9에서 언급한바와 같이 A 조건에 의해서 탈묵한 지료내에 미세분 함량이 N 조건 및 E 조건에 의한 것보다 많기 때문인 것으로 생각된다. 그리고 인열강도는 섬유의 길이가 길면 증가하는 것으로 알려져 있다. 따라서, E 조건에 의한 인열강도가 A 조건 및 N 조건에 의한 것보다 높게 나타낸 것은 Fig. 1-10에서 알 수 있듯이 E 조건에 의해서 탈묵한 지료내의 섬유길이가 A 조건 및 N 조건에 의한 것보다 길기 때문인 것으로 생각된다.

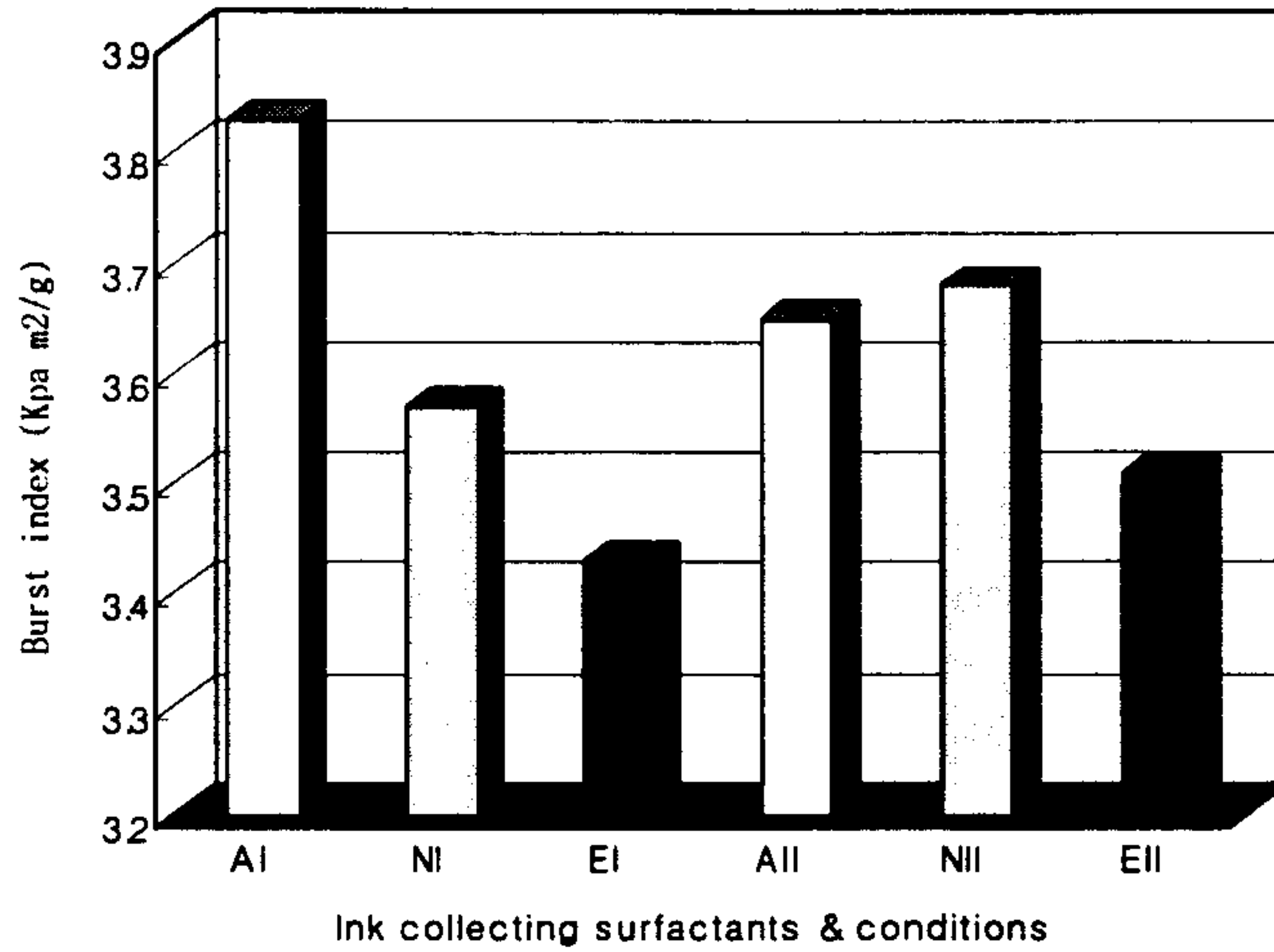


Fig. 1-12. The effects of varying commercial ink collecting surfactant and pulping conditions on the burst index of deinked woodfree pulp.

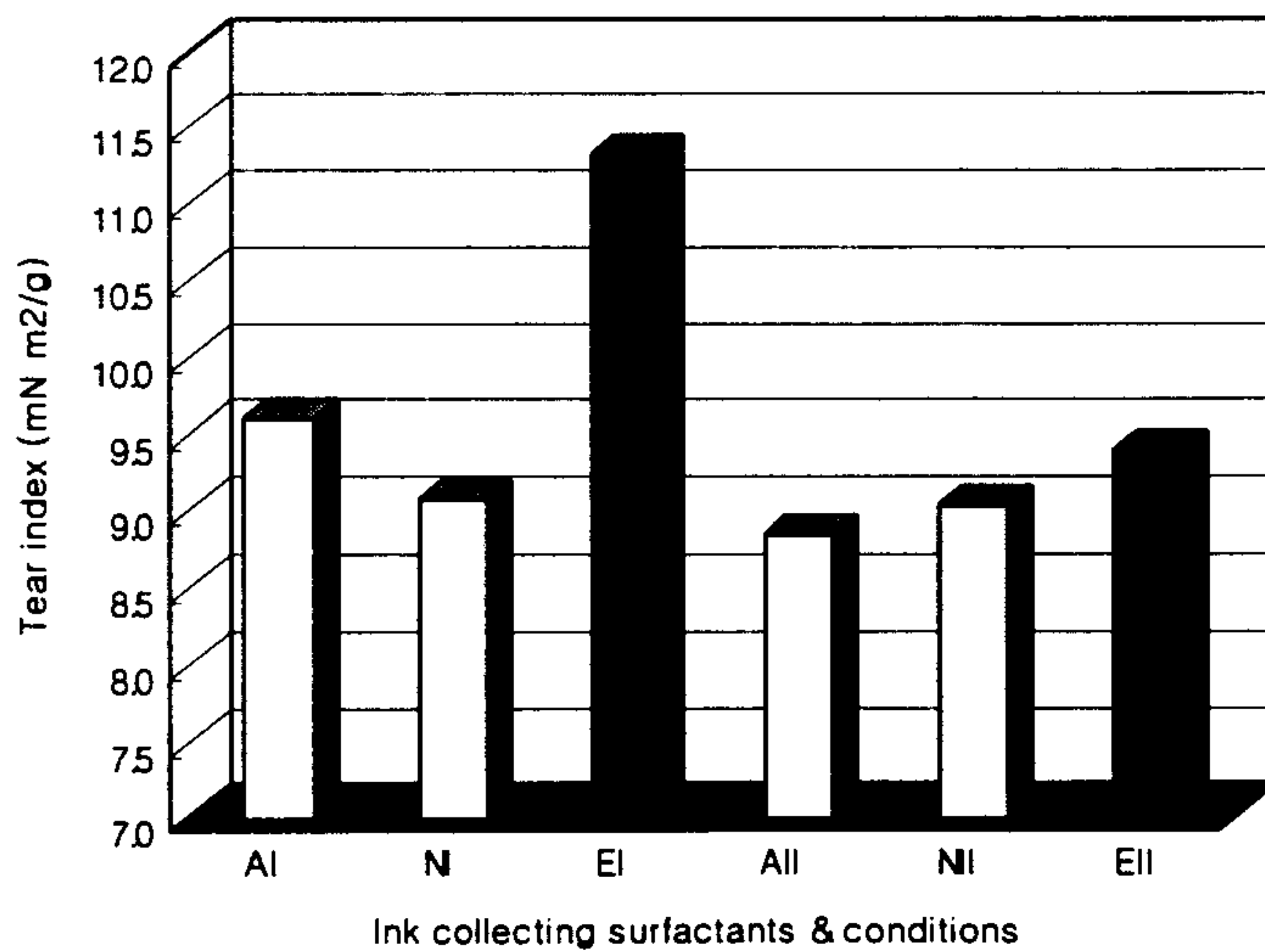


Fig. 1-13. The effects of varying commercial ink collecting surfactant and pulping conditions on the tear index of deinked woodfree pulp.

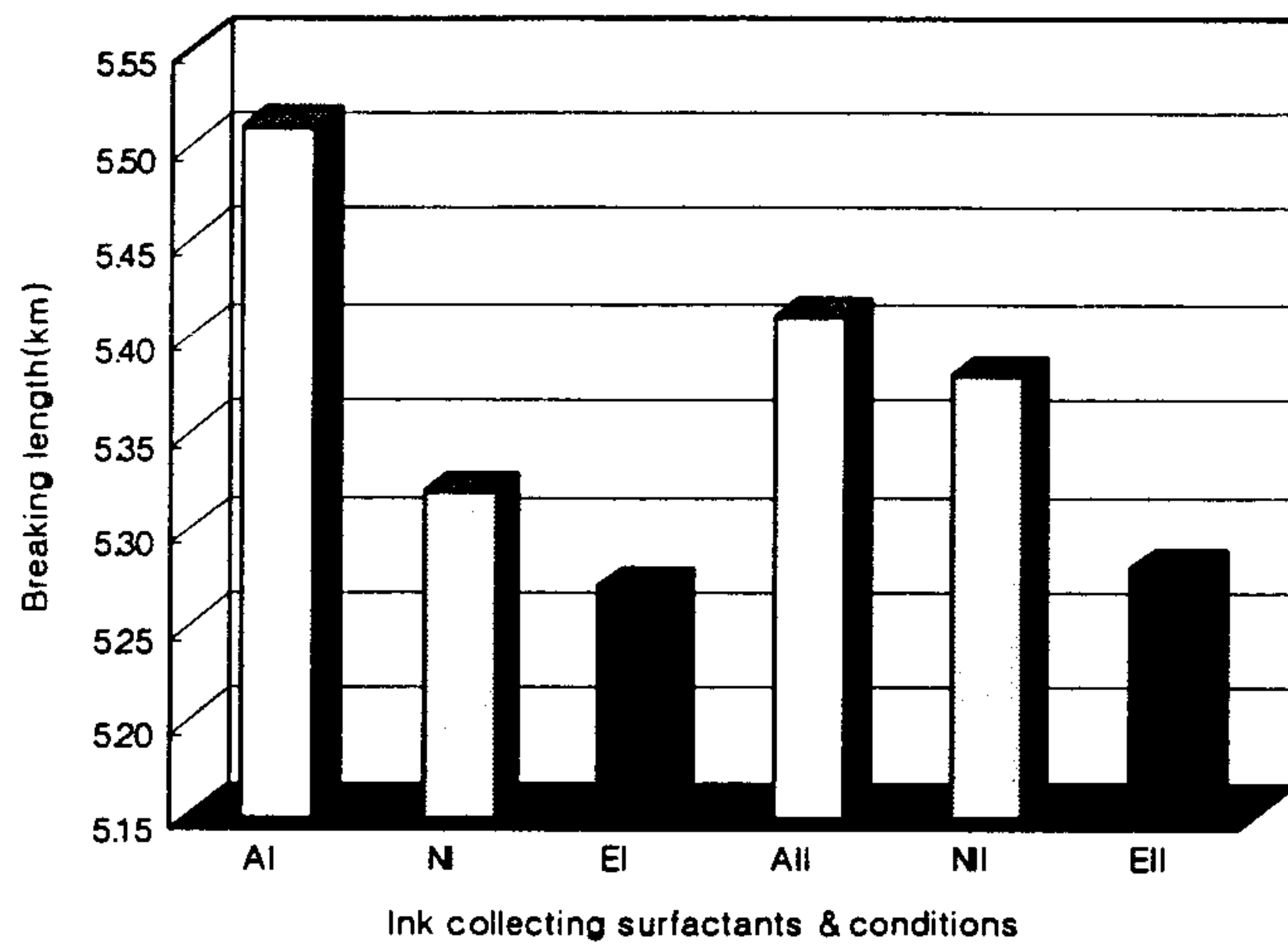


Fig. 1-14. The effects of varying commercial ink collecting surfactant and pulping conditions on the breaking length of deinked woodfree pulp.

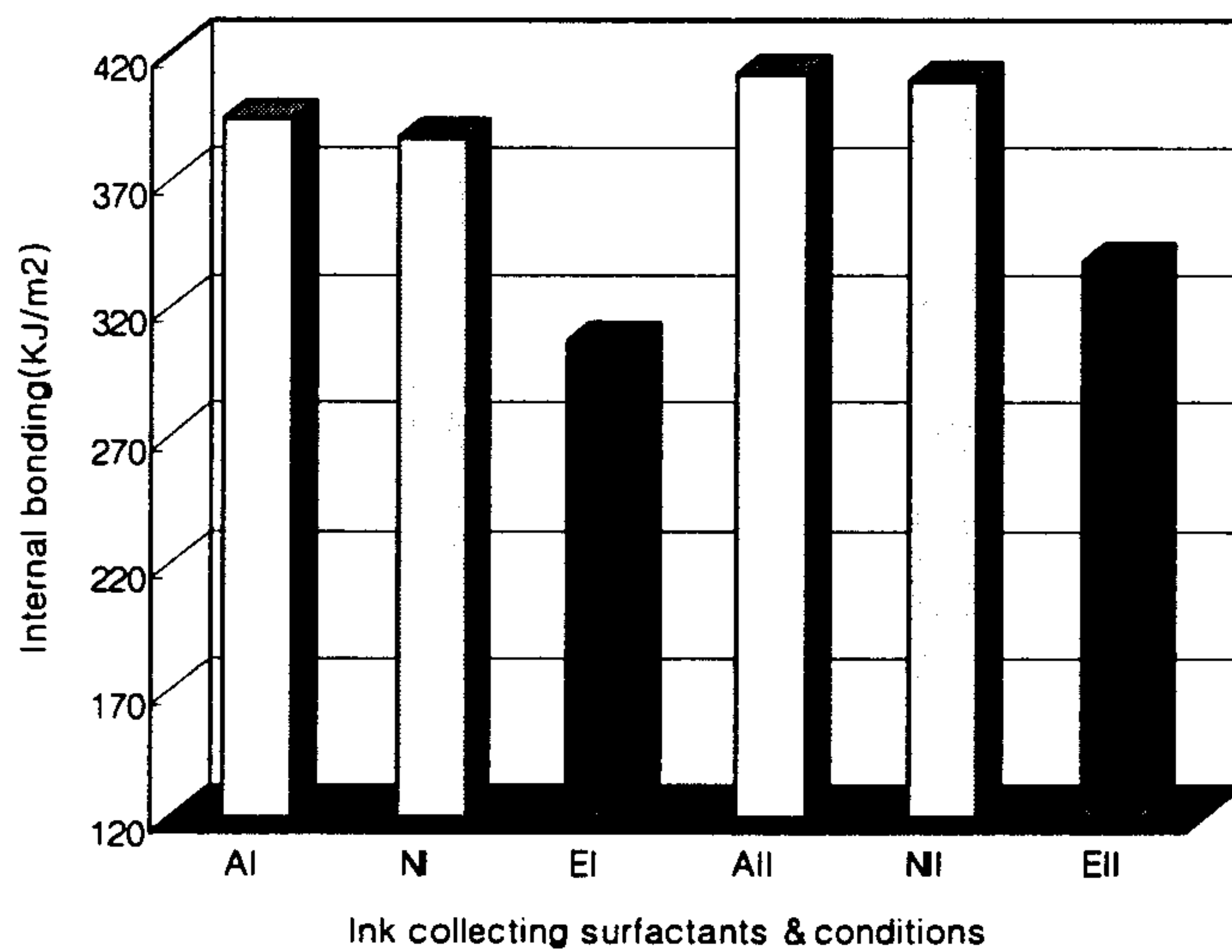


Fig. 1-15. The effects of varying commercial ink collecting surfactant and pulping conditions on the internal bonding of deinked woodfree pulp.

라. 탈묵조건에 따른 백수(flotation filtrate)의 수질에 미치는 영향

표1-6은 탈묵조건에 따른 SS(Suspended Solids)와 탁도(turbidity), 그리고 COD에 대한 결과를 나타내었고, Fig. 1-16에 각각 나타내었다.

Table 1-6. The effects of varying deinking treatments on the water quality of flotation filtrate

DIA	SS (ppm)			Turbidity (200 NTU)			COD (ppm)		
	A	N	E	A	N	E	A	N	E
I	144.0	117.8	200.5	252.5	254.5	373.5	180.0	144.0	228.0
II	157.8	139.5	161.8	276.0	291.0	347.5	156.0	128.0	180.0

그림에서 보는바와 같이, ink collecting surfactant I 과 II에 대하여 A 조건에 의한 SS값은 N 조건보다 높고 E 조건보다는 낮게 나타내었다.

탁도는 ink collecting surfactant I 에서 A 조건이 N 조건과 비슷하며, E 조건보다는 아주 낮은 상태로 나타내고 있다. Ink collecting surfactant II에서 A 조건은 N 조건 및 E 조건보다 낮은 상태로 나타내었고, N 조건은 E 조건보다 낮게 나타내었다. COD는 SS값과 같은 경향으로 나타내고 있다.

이상과 같이 A 조건 및 N 조건보다 E 조건에 의한 SS와 탁도, 그리고 COD 측정치가 기대이상으로 높게 나타낸 것은 Fig. 1-10에서 언급한 것처럼 E 조건에 의해서 탈묵된 지료내의 섬유질

이가 가장 길기 때문에 진공탈수과정에서 단섬유와 충전제 입자들, 그리고 용존성분들이 wire망에 retaining이 되지 않고 filtrate속으로 많이 빠져나왔기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 1-17은 ink collecting surfactant II를 이용하여 탈묵한 지료의 filtrate에 대한 cationic demand를 측정한 결과를 나타내고 있다. 지료의 대부분을 구성하고 있는 섬유, 미세섬유, 충전제 등은 수분상태로 음전하(anionic charge)를 띠고있기 때문에 정전기적인 반발력에 의하여 지료내에서 분산상태로 존재한다. 그러나 이 지료를 초지 할 경우 탈수성이 악화되고 보류율이 하락되며 건조에너지를 증가시킴으로써 종이 생산성 감소를 비롯하여 생산원가를 증가시키는 원인이 되고 있다. 이러한 문제의 심각성은 최근 충전물 사용량의 증대, 고지 사용량의 증대, 초지계의 폐쇄화 등의 기술변화에 따라 지료 내에 함유된 미세분의 증가로 더욱 가중되고있다. 이러한 문제를 해결하기 위해서는 양전하(cationic charge)를 띠고 있는 고분자 전해질을 이용하여 이들 미세분들간에 반발력을 억제시켜 응결 또는 응집을 일으키게 하는 것이다. 이러한 목적을 위해서 Fig. 1-5와 같이 탈묵조건 따른 탈묵한 백수의 cationic demand를 측정한 것이다. 그림에서 보는바와 같이 효소를 첨가한 중성 탈묵조건(E)에 의한 cationic demand 값이 가장 낮게 나타내고있다. 이것은 효소가 pH의 변화에 따라 전하의 성질이 변화되는 양성(amphoteric)물질로써 중성에서 양전하(cationic charge)의 물질로 작용하였기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 E 조건이 다른 조건들 보다 미세분들을 응결 또는 응집시키기 위한 약품 값이 그만큼 절약시킬 수 있을 것으로 생각된다.

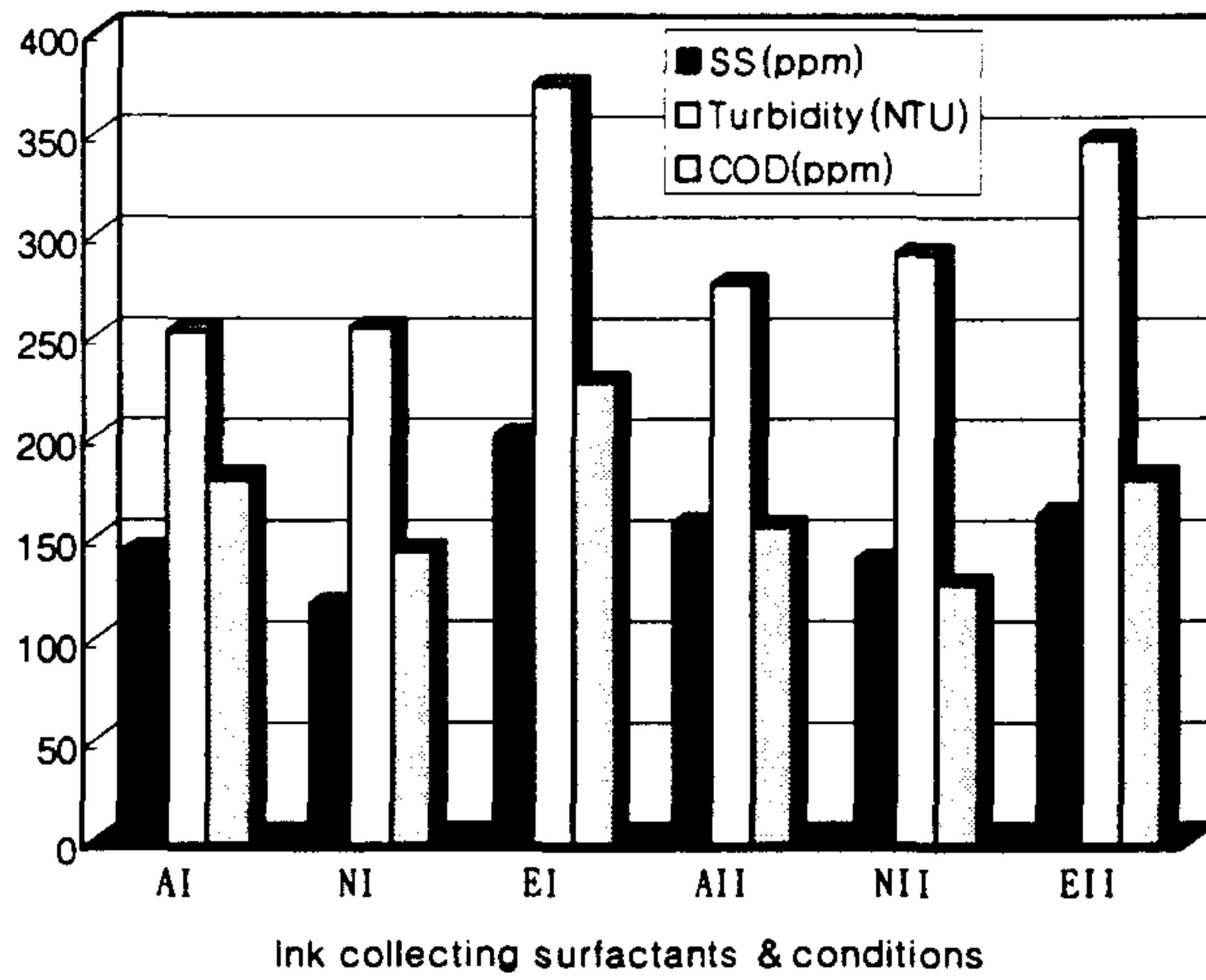


Fig. 1-16. The effects of varying commercial ink collecting surfactant and pulping conditions on the water quality of flotation filtrate.

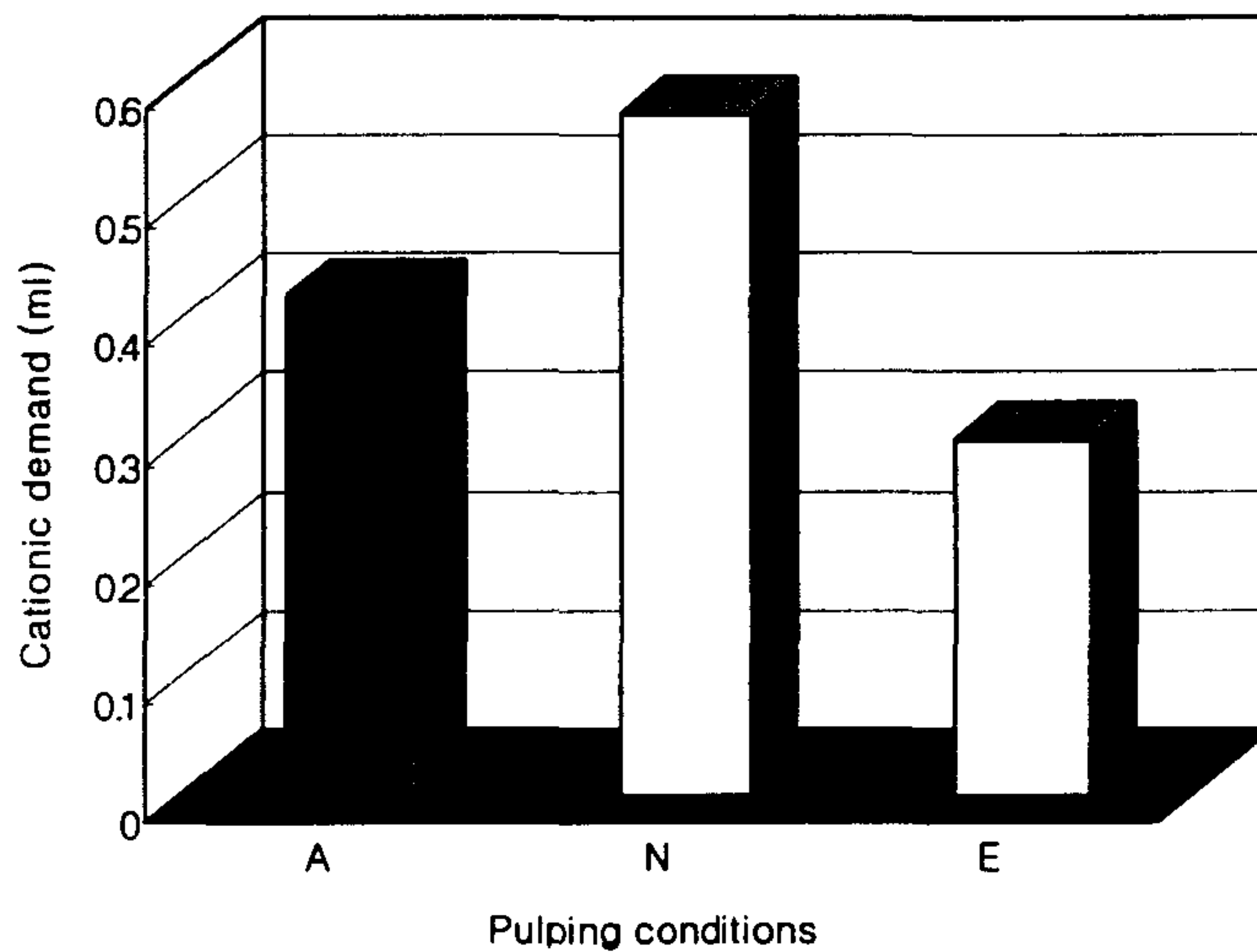


Fig. 1-17. The effects of different pulping conditions on the cationic demand of flotation filtrate at the addition of ink collecting surfactant II.

#### 4. 결 론

국내외적으로 널리 이용되고 있는 백상지 고지용 ink collecting surfactant중 2가지 ink collecting surfactant를 이용하여 혼합된 백상지 고지(W/L CPO MOW = 60 20 20)를 기존의 알칼리 탈묵조건과 중성 탈묵조건, 그리고 효소에 의한 중성 탈묵조건에 의해서 탈묵을 실시하였다. 이에 대한 종합적인 결과를 다음과 같이 비교하였다.

1. 잉크 제거율은 중성조건이 알칼리조건보다 우수한 상태로 나타내었고, 중성조건에 효소를 첨가하면 이보다 더 향상되는 것으로 나타내었다. 이에 따라 백색도면에서도 같은 경향으로 나타내었다.
2. 이물질 제거율은 중성조건이 알칼리조건보다 증가되는 것으로 나타내었지만, 효소를 첨가할 경우에는 감소되는 현상을 나타내었다.
3. 탈묵펄프의 강도적 특성은 파열, 인장강도 및 내부결합도면에서 알칼리조건이 중성조건 과 효소 중성조건보다 높게 나타내었고, 중성조건에 효소를 첨가한 경우는 이와 같은 강도적 특성들이 향상되는 현상을 볼 수가 없었다. 그러나, 인열강도 면에서는 효소 중성조건이 알칼리조건 뿐만 아니라 중성조건보다도 뛰어난 결과를 나타내었다. 이것은 flotation시 단섬유가 많이 제거되었

기 때문인 것으로 생각된다.

4. Microflotation 백수처리시 요구되는 cationic polymer demand는 amphoteric 물질인 효소로 인하여 효소 중성조건이 다른 조건들보다 훨씬 감소되는 것으로 나타내었다.
5. Flotation filtrate에 대한 SS와 COD는 중성조건이 알칼리조건보다 감소되는 것으로 나타내었고, 효소 중성조건은 예상과는 달리 증가되는 현상을 보였다.



## 제 2 절 신문고지의 탈묵 처리 시 배합효소의 효과

### 1. 서 설

문화용지 중 특히 신문용지의 재활용을 위한 기존의 탈묵처리는 주로 지방산 soap 및 합성 계면 활성제 계통의 탈묵제와 강알칼리의 가성소다, 물유리 등을 사용하여 고지를 해리하고 잉크를 제거하는 것이 대표적이었다. 그러나 이러한 알칼리 탈묵처리는 탈묵펄프의 황변현상, 공정수의 오염 및 non-impact print물에 대한 탈묵효율 저하 등의 문제점을 유발시키는 것으로 보고되었다.

탈묵 펄프의 황변현상은 고수율 펄프가 포함된 신문지 고지 등의 탈묵처리시 강알칼리에 의하여 섬유에 포함된 리그닌이 변색됨으로부터 비롯되는데 이를 방지하기 위해서 현재 과산화수소를 표백약품으로 첨가하고 있다. 이러한 표백약품 첨가에 소요되는 비용은 탈묵펄프의 생산원가를 상승시키는 요인이 되고 있다.

알칼리 탈묵 공정의 공정수에는 여러 가지 오염물질이 존재한다. 특히 강알칼리로 인해 고지로부터 용출되어 공정수 내에 잔존하는 여러 가지 헵잡물들은 주로 음이온성을 띄며 계내에 축적되는 양상을 나타낸다. 이러한 anionic substances는 각종 제지용 첨가제와 반응하여 그 효율을 저하시키고 일정 농도 이상으로 농축될 때는 점착성을 띄는 이물질로 초조용구의 오염과 지절 등을 유발하며 생산성을 저하시키는 원인이 된다. 더욱이 알칼리 상태의 탈묵단계에서 산성의 초지계로 지료가 이송됨에 따라 각종 음이온성 콜로이드가 급격히 응결되며 발생하는 stickies problem은 현재 국내의 대다수 알칼리 탈묵 공정에서 심각한 문제로 대두되고 있

다. 선진국의 경우 전술한 anionic substances 즉, anionic trash를 전기적으로 중화시켜 제거하는 기술로 Dissolved Air Flotation(DAF)처리를 활용하고 있으나 이때 Anionic Trash Controller(ATC)로서 첨가되는 高價의 cationic polymer는 탈목펄프의 제조원가 상승요인이 되고 있다.

기존의 알칼리 탈목처리시 발생하는 여러 가지 문제점들을 보완하기 위하여 최근에는 알칼리가 아닌 중성조건으로 고지를 pulping하는 중성 탈목법에 대한 연구가 활발하게 수행되고 있다. 특히 중성조건으로 알칼리를 대신하는 중성 효소 탈목법에 대한 관심은 크게 높아지고 있는데 다양한 종류의 효소와 적용조건에 대한 연구가 진행되고 있으며 그 우수성이 점차 인정되고 있다. 중성 효소 탈목은 고지를 강알칼리가 아닌 중성에서 pulping하고 탈목처리하기에 섬유유황변현상과 anionic trash 용출에 의한 공정수 오염을 방지하는 장점이 있다. 또한 효소를 이용한 중성 탈목 처리는 단순히 고지로부터 잉크를 박리시키는 역할 이외에도 탈목펄프의 강도를 향상시키고 탈수성을 개선하며 공정수의 오염을 절감시키는 이점이 있다.

이에 본 연구에서는 기존의 알칼리 탈목법을 대체하는 중성 효소 탈목 기술을 이용하여 신문지 고지를 탈목처리할 때 단독효소만이 아닌 세 가지 이상의 배합 효소를 사용하여 탈목처리에 대한 상승효과를 보고자 하였으며 탈목공정의 주요 parameter인 백색도와 flotation reject의 변이를 삼성분 디자인을 적용하여 분석하였다. 이러한 배합효소에 대한 분석을 통하여 그 상승효과를 확인하고 효소의 최적 배합비를 구하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 가. 공시 재료

#### (1) 공시 펄프

탈묵 실험의 공시 고지로는 신문고지로 매일경제신문의 1997년 8월 19일자만을 이용하였으며 105°C oven에서 2시간동안 노화시킨 뒤 매 탈묵 실험마다 동일한 면을 취하여 사용하였다.

#### (2) 공시 효소 및 효소 혼합비

단독 효소를 사용할 때보다 효소의 활성화도 및 탈묵효과를 향상시키기 위하여 다음의 세 가지 탄수화물 분해 효소를 배합하고 각각의 탈묵효과를 분석하여 최적 효소 배합 비를 확립하고자 하였다. 고지탈묵용 탄수화물 분해 효소로서 A, B 및 C를 사용하였으며 이의 최적 혼합비를 결정하기 위해서 세 가지 효소를 Table 2-1과 같이 혼합하여 시험하였다. 세 종류 효소 혼합에 따른 재생지의 물성변화는 공식 [1]에 나타낸 Scheffe의 분석법을 이용하여 평가하였다. 이를 위해서 먼저 Table 2-1에 나타낸 10종류 혼합 효소 첨가에 따른 재생지의 물성을 측정하고, 이 가운데 7가지, 즉 No. 1~7의 측정치를 식 [1]에 대입하여 세 가지 효소의 비율에 따른 물성 계산에 필요한 계수  $b_1$ ~ $b_7$ 을 구하였다. 이러한 방법으로 얻어진 공식 [1]의 계수를 이용하여 임의 혼합 상태에서의 물성을 계산하고 그 결과를 삼각좌표 상에 등고선으로 도시하였다. 또 직접 측정된 3가지 효소 혼합물의 배합비에 따른 No. 8~10의 실제

측정치와 계산치를 비교하여 본 분석법의 신뢰성을 평가하였다. Fig. 2-1에는 실험에 사용된 효소 혼합물 10가지의 삼각선도 내 위치를 나타내었다.

Table 2-1. Enzyme blend composites for three-component simplex design

Blend Nos. of three components	Fraction of component A, B, C			Response Y
	A	B	C	
1	1	0	0	$Y_1$
2	0	1	0	$Y_2$
3	0	0	1	$Y_3$
4	1/2	1/2	0	$Y_{12}$
5	1/2	0	1/2	$Y_{13}$
6	0	1/2	1/2	$Y_{23}$
7	1/3	1/3	1/3	$Y_{123}$
8	2/3	1/6	1/6	$Y_{1123}$
9	1/6	2/3	1/6	$Y_{1223}$
10	1/6	1/6	2/3	$Y_{1233}$

$$A + B + C = 1$$

$$Y = b_1A + b_2B + b_3C + b_4AB + b_5AC + b_6BC + b_7ABC$$

..... [1]

$$b_1 = Y_2$$

$$b_2 = Y_2$$

$$b_3 = Y_3$$

$$b_4 = 4Y_{12} - 2(Y_1+Y_2)$$

$$b_5 = 4Y_{13} - 2(Y_1+Y_3)$$

$$b_6 = 4Y_{23} - 2(Y_2+Y_3)$$

$$b_7 = 27Y_{123} - 12(Y_{12}+Y_{13}+Y_{23}) + 3(Y_1+Y_2+Y_3)$$

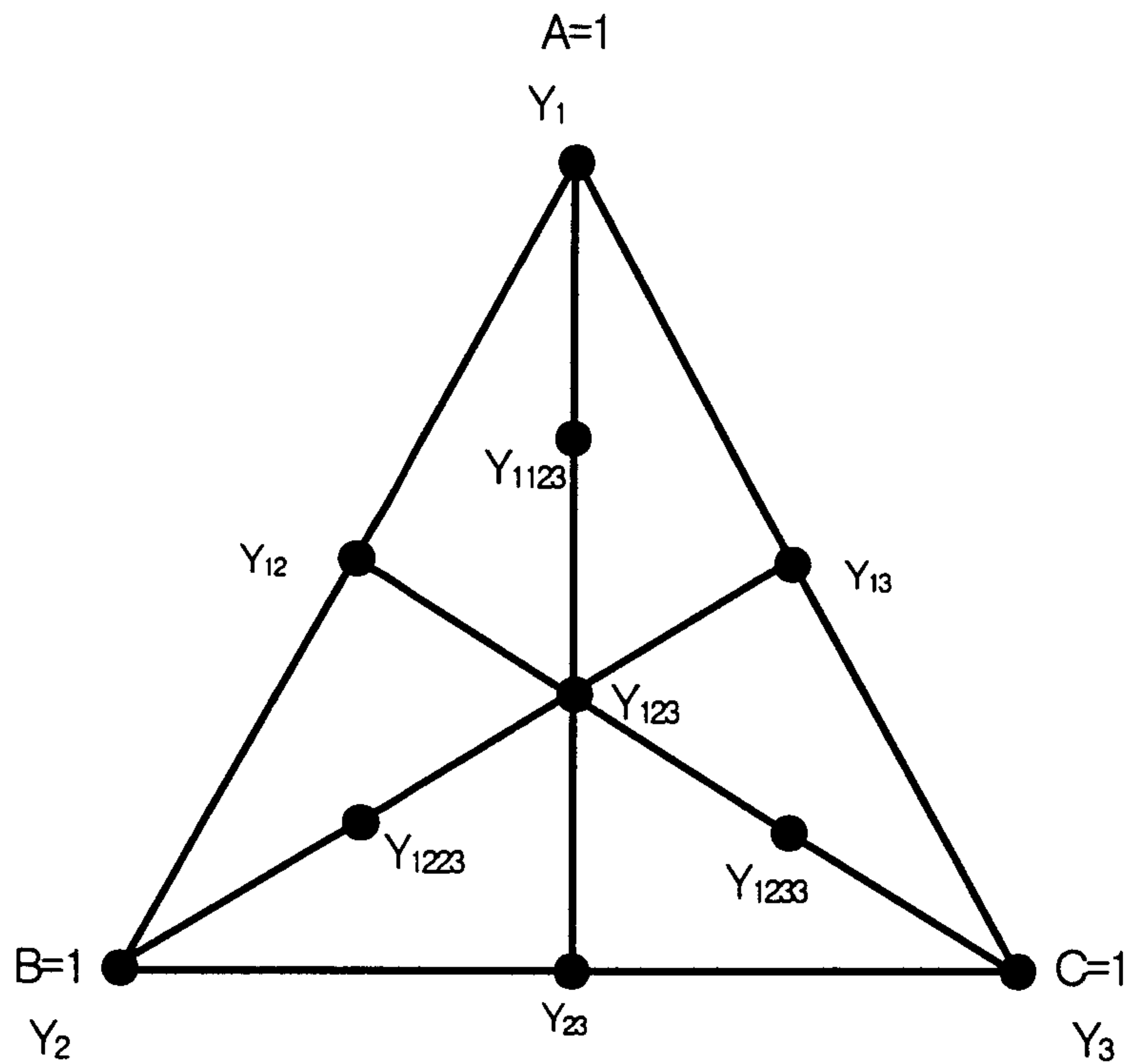


Fig. 2-1. Positions of the components blends at triangular coordinate.

## 나. 실험방법

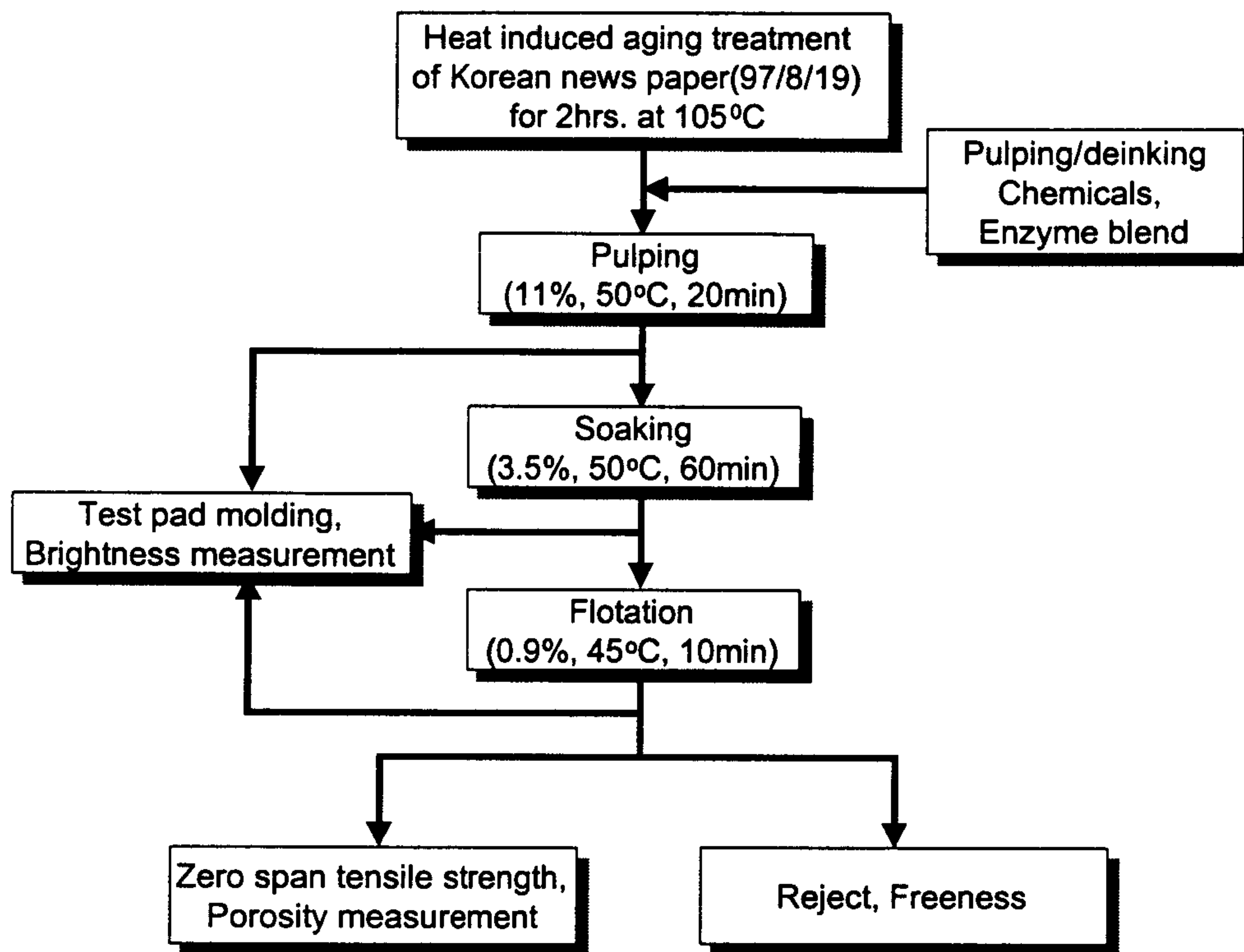
### (1) Pulping

공시 고지를 본 실험실 보유의 고농도 펄퍼에 투입하여 지료 농도 11%, 온도 50°C의 조건으로 20분간 해리하였다. 이때 사용된 탈묵용수는 필터를 통해 걸러진 수돗물의 칼슘경도를 400ppm으로 조절한 것이었으며 탈묵용 약품으로서 지방산 emulsion과 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 및 Na-Silicate 소량을 첨가하였다. 효소 A, B, C의 배합비율을 10가지 종류로 다르게 조제한 복합 enzyme을 고지의 해리시 전전 고지량에 대해 0.05% 수준으로 첨가하였다.

### (2) 숙성 및 탈묵처리

해리된 지료를 온도 50°C의 탈묵 용수로 희석하여 3.5% 농도로 조절한 후 잘 교반시켜 온도 50°C의 항온 수조에서 60분간 숙성처리 하였다. 숙성 처리시킨 지료를 다시 45°C의 탈묵용수로 0.9% 농도로 희석시킨 다음, 10분간 Voith사의 실험실용 flotation cell A-type을 이용하여 탈묵처리 하였다.

실험 진행 중 해리 초기, 해리 후, 침지 후 및 flotation 초기의 지료 pH를 기록하였으며 flotation시 배출된 리젝트분을 측정하고 해리, 숙성 및 탈묵처리 후 지료의 백색도를 분석하였다. 또한 재생지를 평량 60g/m<sup>2</sup>으로 수초하여 zero span tensile strength와 투기도를 측정하였다. 이러한 실험 과정을 다음의 모식도에 나타내었다.



Enzymatic deinking process for heat induced aged Korean old newspaper

### 3. 결과 및 고찰

가. 배합 효소 첨가에 따른 백색도 및 flotation reject의 변화

Table 2-2는 각 효소 blend 첨가에 따른 해리, 숙성 및 탈묵 처리 후의 지료의 백색도 및 flotation reject를 기록한 표이다.

Table 2-2. The effects of different enzyme blend addition on the brightness of deinked ONP pulp and its flotation reject ratios

Blend No.	Brightness(%)			$\Delta$ Br.	Flotation reject (%)
	Post Pulping	Post Soaking	Post Flotation		
1	43.05	43.53	52.75	9.25	14.90
2	42.44	42.34	51.22	8.88	17.70
3	42.05	42.38	53.20	10.82	20.10
4	42.73	42.43	52.93	10.50	17.60
5	41.84	42.23	52.69	10.46	19.40
6	42.31	42.48	52.63	9.88	18.15
7	41.90	41.90	50.90	10.02	15.50
8	41.90	41.24	52.80	11.56	16.00
9	42.20	41.90	53.03	11.13	15.0
10	41.93	41.81	52.08	10.27	17.1



Fig. 2-2는 Table 2-2를 바탕으로 세 가지 효소 배합에 따른 백색도와 flotation reject의 변이를 삼각선도로 나타낸 그래프이다. 점선은 백색도를 나타낸 것으로서 효소의 배합비가 변화됨에 따라 최저 50%로부터 최대 53%까지 완만한 변화를 나타내었다. 실선은 flotation시 기포와 함께 걸혀진 reject분을 나타낸 것으로서 특히 효소C의 배합비가 증가됨에 따라 급격히 증가하는 경향을 보이며 효소 배합 비에 따라 reject가 15%에서 20%까지 현격히 변화되는 양상을 나타내었다.

세 가지 효소의 배합비 중 효소A와 효소B를 약 7 : 3 정도로 조절했을 때와 효소 C의 비율이 85% 이상일 때의 백색도가 가장 우수하였다. 전자의 경우 reject양은 16 -17% 수준으로 낮았던 반면 효소 C를 이용한 후자의 경우에는 약 20%의 reject가 제거되었다. 이러한 결과로부터 효소C의 배합비가 높을 때의 백색도 향상은 탈묵 reject의 양이 많았기 때문임을 알 수 있었다. 효소A나 효소B와 달리, 탄수화물 분해효소 C는 고지의 해리를 촉진시키는 효과가 없었기 때문에 해리된 지료 내에 미세섬유의 함량이 많았고 이에 따라 reject가 증가되었다고 판단된다. 효소 A와 B를 혼합했을 때에는 C의 함량이 높을 때와 다르게 효소 blend가 고지의 해리뿐만 아니라 잉크의 박리를 촉진시켰기에 flotation reject가 적었음에도 불구하고 재생지의 백색도가 향상될 수 있었다고 판단된다. 이러한 결과로부터 신문고지만의 재활용에 탄수화물 분해효소 C의 배합비를 높이는 것은 적절치 못하나 실제 수집된 신문고지에는 안료도 공이 된 잡지고지가 많이 포함되어 있으므로 효소 A와 B에 혼합하여 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

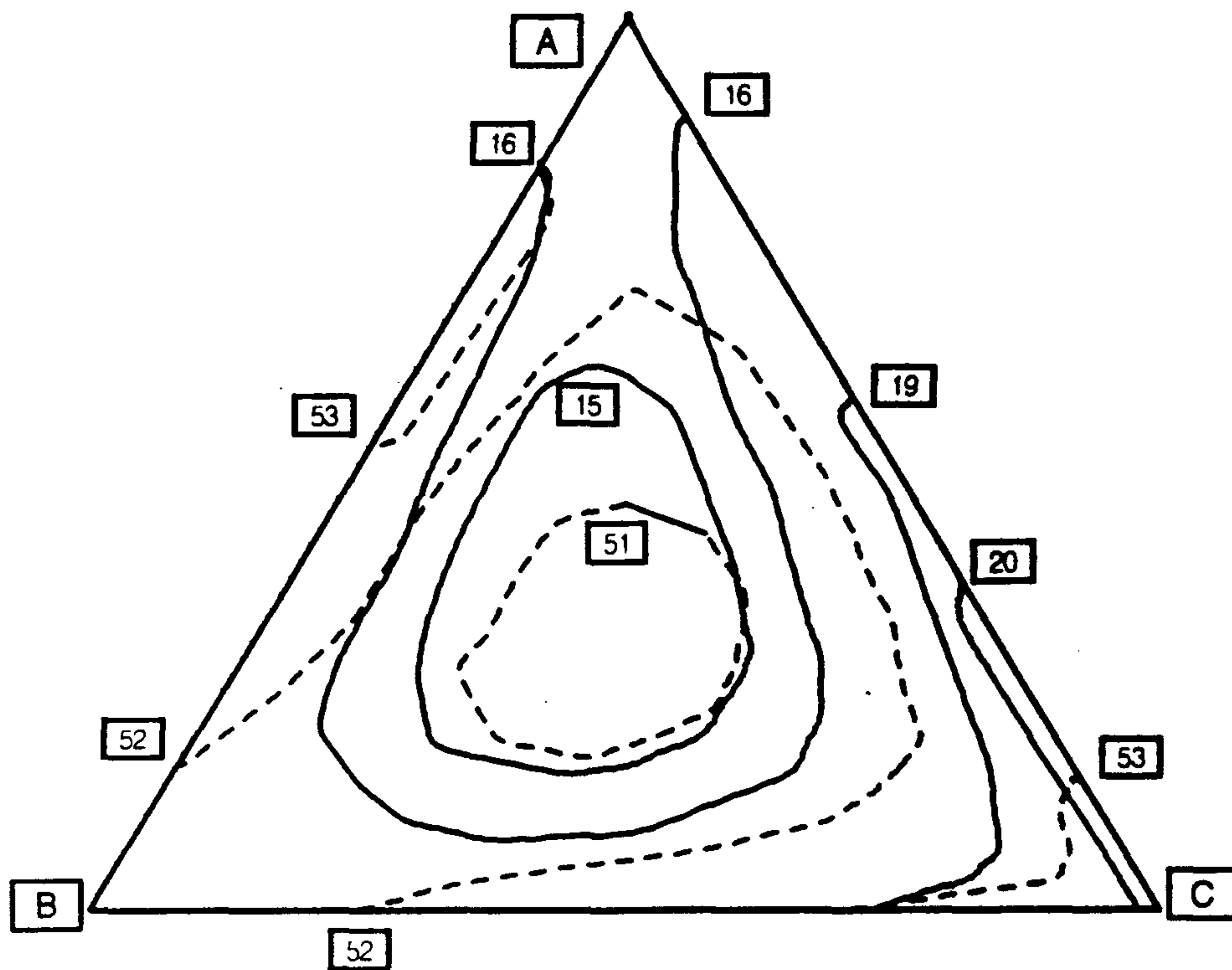


Fig. 2-2. Contour plot of the brightness and flotation reject of recycled pulp at triangular coordinate.

## 나. 배합 효소 첨가에 따른 여수도, 투기도 및 섬유 강도의 변화

Table 2-3에는 각 효소 blend의 첨가에 따른 지료의 여수도와 재생지의 투기도 및 zero span tensile strength를 나타내었다.

효소A의 배합 비율이 낮을 때 지료의 여수도는 저하되었는데 이처럼 효소 A이외의 효소 B나 C의 배합비가 증가할 때 flotation reject량이 많았던 점으로 미루어 pulping된 지료에 포함된 미세섬유 함량이 많았음을 짐작할 수 있었다. 여수도가 낮은 지료를 사용하여 초지한 재생지는 역시 지료 내의 미세섬유 함량이 많은 이유로 그 조직이 치밀하였기 때문에 투기도가 낮았다고 여겨진다.

효소C를 단독으로 첨가한 재생지는 그 밖의 효소 blend를 첨가하였을 때보다 낮은 21.9kg/mm의 zero span strength를 나타내었다. 이처럼 탄수화물 분해효소 C를 첨가하여 처리한 재생지의 섬유 자체 강도를 의미하는 zero span strength가 낮은 이유는 다른 효소A나 B는 pulping시 고지 섬유에 대한 swelling효과가 있어 고지의 해리가 촉진되었던 반면, 효소 C는 고지의 해리를 촉진시키지 못하여 pulping시 pulper의 기계적 shear작용에 의해 섬유가 손상되었기 때문으로 추측된다. 특히 본 실험의 공시고지인 노화된 국산 신문은 거듭된 재생처리로 인하여 이미 섬유의 자체 강도가 저하되었으며 2시간 동안의 가열 노화 처리로 인하여 심한 각질화가 이루어진 상태였기 때문에 고농도 해리시 섬유의 손상 및 미세 섬유의 발생이 심화되었다고 판단된다.

효소 A와 효소B를 첨가한 재생지의 zero span strength가 상대적으로 높았던 결과를 감안할 때 효소A와 B를 첨가함에 따라

해리시 섬유의 팽윤이 유도되었으며 따라서 고속의 rotor가 회전할 때 발생하는 강한 전단력 하에서도 섬유의 기계적 손상이 방지되었음을 유추할 수 있었다.

노화된 국산 신문고지의 재활용시 섬유의 강도를 보전하고 신문용지를 높은 여수도로 고속 초지하기 위해서는 효소 A와 효소 B를 7 : 3의 비율로 배합하여 첨가하는 것이 적합하며 탄수화물 분해효소 C를 필요 이상 사용하는 것은 적절치 못하다고 판단된다.

Table 2-3. The effects of different enzyme blend addition on the freeness, porosity and zero span tensile strength of recycled pulp

Blend No.	CSF (mL)	Porosity (sec/100mL)	Zero-span tensile strength (kg/mm)
1	289	14.3	24.2
2	287	18.1	24.2
3	290	11.9	21.9
4	272	15.8	23.4
5	269	13.0	23.5
6	235	18.6	23.6
7	233	16.6	23.8
8	285	11.8	24.1
9	265	13.0	24.7
10	— 247	17.0	25.2

#### 4. 결 론

1. 노화된 신문고지의 탈묵에 효소를 단독 사용하는 않고 배합하여 적용함에 따라 탈묵에 상승효과를 거둘 수 있었다.
2. 신문고지의 탈묵에는 탄수화물 분해효소 A와 B를 7 : 3의 비율로 배합하여 첨가하는 것이 적합하였다.
3. 효소 A나 B와 달리 탄수화물 분해효소는 고지의 해리를 촉진시키지 못하여 섬유의 손상을 유발하고 미세섬유를 다량 발생시켰다.

## 제 3 절 노화된 난 탈묵성 ONP의 탈묵법 개량에 관한 연구

### 1. 서 설

기존의 탈묵처리는 주로 지방산 soap 및 합성 계면 활성제 계통의 탈묵제와 강알칼리의 가성소다, 물유리 등을 사용하여 고지를 해리하고 잉크를 제거하는 것이 대표적이었다. 그러나 이러한 알칼리 탈묵처리는 non-impact print물에 대한 탈묵효율 저하 등의 문제점을 유발시키는 것으로 보고되었다.

최근에는 기존의 충격식 인쇄방법을 대체하는 비충격식 인쇄술(nonimpact-print)인 toner ink에 의한 photocopy나 laser print가 점차 증가되는 추세이다. 열이나 IR에 의해 용착되는 toner ink가 알칼리 pulping시에 섬유로부터 탈착되기 어려운 문제점이 있기 때문에 Mixed Office Waste(MOW) 내에 포함된 nonimpact-print물들은 현재 알칼리 조건의 탈묵효율을 저하시키는 요인이 되고 있다. 따라서 알칼리 pulping 및 탈묵처리를 새로운 탈묵법으로 대체해야 하는 필요성이 대두되고 있다.

현재 우리나라로 수입되고 있는 외산 고지들은 수거되고 일단 야적되었다가 처리되는 과정에서 최소 3개월 이상이 경과되어 일광과 열에 의해 노화된 것들이다. 이처럼 구입과정에서 노화된 수입 고지들은 일광에 의한 고지의 변색으로 백색도가 저하됨은 물론, 건성유 잉크의 경화반응이 진행되었기에 pulping시 잉크의 박리가 원활하지 못한 단점이 있다. 노화된 고지의 탈묵펄프 내에

포함된 미 해리 잉크와 잉크의 박리가 불량함으로부터 비롯된 착색섬유 등은 탈묵펄프의 품질을 저하시키는 요인이기에 이러한 단점을 보완하기 위해 국내의 탈묵공정에도 kneader와 disperser의 설치가 증가하고 있다.

Kneader를 이용한 2차 처리 공정은 강한 기계적 분쇄력을 이용하여 탈묵 펄프 중의 미 해리 잉크를 분산시키고 착색섬유로부터 잉크입자를 박리시키기 위하여 이용되고 있다. 이러한 kneading 처리시 잉크입자의 지나친 미분화로 인해 탈묵펄프의 백색도가 감소하고 과도한 미세섬유의 생성으로 탈묵펄프의 drainage가 저하되는 단점이 발생한다.

이러한 백색도의 저하와 탈수성의 악화를 막기 위한 방법으로 본 연구에서는 효소를 이용한 새로운 kneading처리법을 제시하고자 하였다. 이를 위해 효소를 고지의 pulping공정에 투입하여 각질화된 섬유를 팽윤시키고 잉크입자의 박리를 촉진하며, 과도한 기계적 작용으로 인한 잉크의 미세화 및 미세화된 잉크의 섬유 흡착을 억제하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 가. 공시재료

#### (1) 공시지료

본 실험에 사용된 지료는 1997년 8월 19일자의 매일경제신문으로서 105℃에서 2시간 노화시켜 일정한 크기(5cm×5cm)로 찢은 뒤 사용하였다.

#### (2) 탈묵 약품 및 효소

탈묵제로는 본 연구소에서 fatty acid soap계열의 탈묵제 3종을 일정비율로 혼합하여 개발한 탈묵제A를 사용하였다. 본 실험에 사용한 효소로는 미국 E사의 ONP용 효소 E였다.

Table 3-1. Pulping / deinking chemicals

	Deinking Agent	Deinking Chemical	Enzyme	Breaching Chemical
Alkaline condition	A	NaOH 0.7% Na-silicate 2.4%	No	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0.8%
Enzymatic condition	A	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0.5% Na-silicate 0.5%	Enzyme 0.05%	No



## 나. 실험 방법

### (1) 해리

해리 기구로는 본 연구소에서 제작한 Helico type의 rotor가 장착된 고농도 펄퍼를 사용하였다. 온수로 예열시킨 펄퍼에  $\text{CaCl}_2$ 를 첨가하여 Ca경도를 400ppm으로 조정하고 온도 55°C의 탈묵용수를 채우고 Table 3-1에 나타낸 바와 같이 탈묵 약품을 첨가하였다.

전건중량 180g의 지료를 펄퍼에 투입하여 지료의 농도를 11%로 조정하고 다음, rotor회전수를 1200rpm으로 고정하여 20분간 해리하였다.

### (2) 숙성 및 1st-flotation

해리된 지료를 5% 농도로 희석하여 50°C의 항온수조에서 1시간동안 숙성시켰다. 숙성된 지료를 1%로 희석한 후 Voith A타입의 실험실용 flotation cell을 사용하여 10분간 탈묵 처리하였다.

### (3) Kneading

알칼리 탈묵조건으로 탈묵처리된 지료를 원심 탈수하여 25% 농도로 농축시킨 뒤 kneading 처리하였다. 중성으로 탈묵된 지료는 2차 효소 투입 후 일정시간 동안 방치시킨 뒤 전술한 kneading 처리를 실시하였다.

### (4) 2nd-flotation 및 탈묵효율 분석

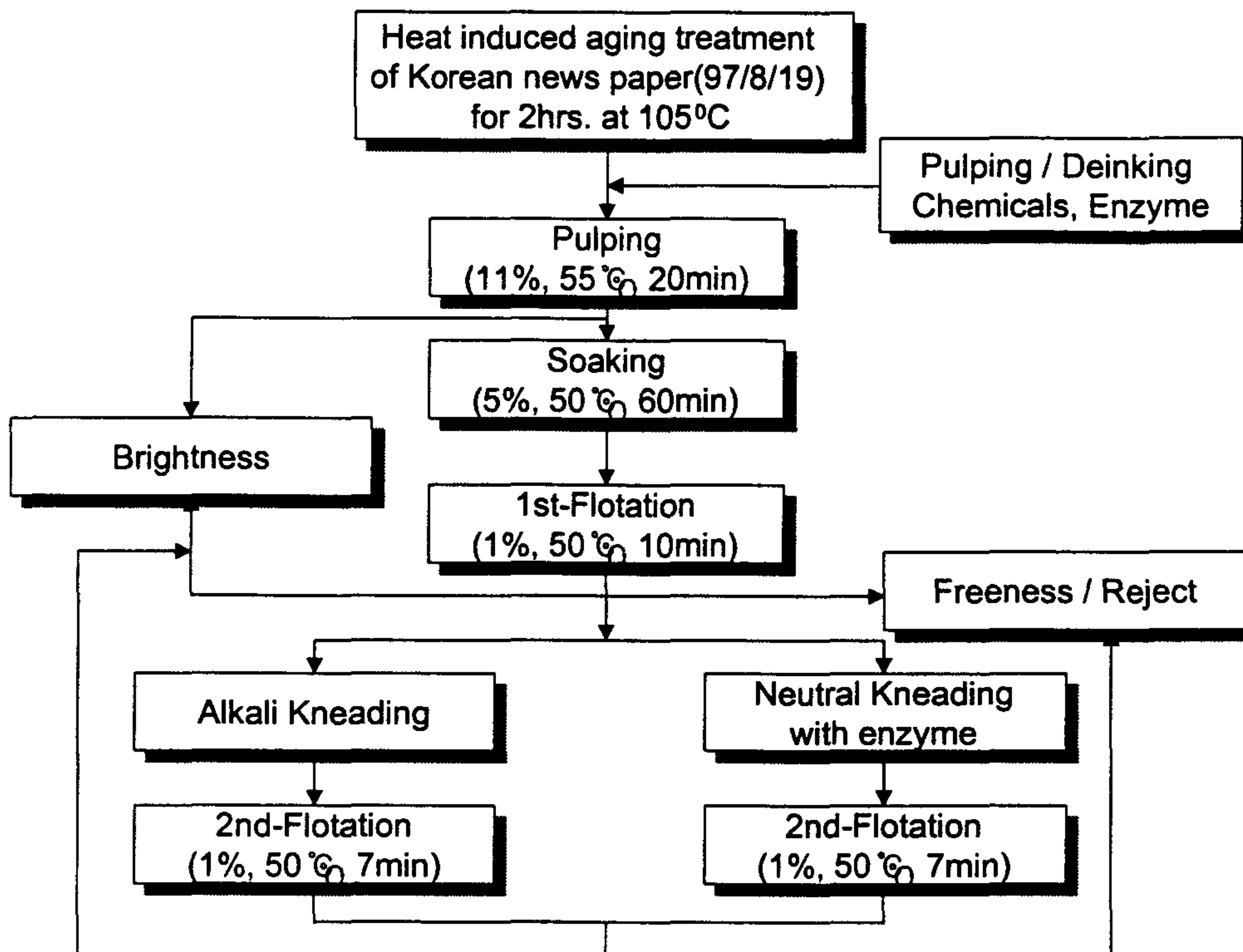
Kneading된 지료를 1%로 희석하여 계면 활성제를 소량 첨가

한 후 각각 7분간 flotation을 실시하였다. 탈묵 조건에 따른 재생펄프의 수율을 측정하기 위해 flotation시 견혀진 reject를 Whatman No. 1 여과지를 사용하여 탈수시킨 뒤 전건중량을 측정하였으며 탈묵펄프의 수율을 계산하였다.

탈묵펄프의 백색도 측정을 위하여 해리 후, 1st-flotation 및 2nd-flotation 후의 accept를 채취하여 Büchner깔때기에서 pad를 구성하였다. 구성된 pad의 백색도를 TAPPI Standard에 의거하여 측정하였다.

#### (5) 여수도 측정

1st-flotation accept와 2nd-flotation accept의 여수도를 TAPPI Standard의 Canadian Standard Freeness test 법에 의거하여 측정하였다.



Enzymatic deinking process for heat induced aged Korean old newspaper

### 3. 결과 및 고찰

#### 가. 탈묵조건이 탈묵펄프의 백색도에 미치는 영향

Fig. 3-1은 탈묵조건과 처리에 따른 탈묵펄프의 백색도 변이를 나타낸 그래프이다. 탈묵과정 중 kneading 처리 전 지료의 백색도는 알칼리와 중성조건에 관계없이 유사하였으며 숙성 처리 후 1st-flotation 처리로 지료의 백색도가 12% 이상 증가하였다. 그러나 kneading 처리 후 2nd-flotation accept의 백색도는 감소하였으며 특히 알칼리 탈묵처리 시의 백색도 감소가 두드러졌다.

Kneading 처리는 Fig. 3-2에 나타낸 바와 같이 미해리 잉크 입자를 분산시켜 dirt를 줄이는 반면 섬유에 고착되어 박리되지 않은 잉크를 미분화시켜 백색도를 저하시키는 특징이 있다. 그러나 효소를 첨가한 중성 조건으로 탈묵처리된 재생펄프의 경우가 알칼리 조건에서 탈묵한 재생 펄프에 비해 kneading처리 후 백색도의 저하가 적었다. 이는 알칼리 상태에서 saponification과 swelling과정을 거친 잉크 입자들이 kneader에서 과도한 전단력을 받으며 미분화된 반면 중성조건의 탈묵과정을 거친 잉크 입자들의 미분화 경향이 상대적으로 미약한 데에서 첫 번째 원인을 찾을 수 있다.

Kneading 처리로 인해 발생하는 크기  $5\mu\text{m}$ 이하의 미립자 잉크는 2nd-flotation시 제거하기 어려운 문제점이 있다. 더욱이 크기가 작아진 잉크 입자가 정전기적 반발력으로 인해 분산된다면 flotation 처리만으로 제거되기에 더욱 어려워진다. Table 3-2에 나타낸 바와 같이 알칼리 조건으로 처리한 재생지료의 filtrate가 중

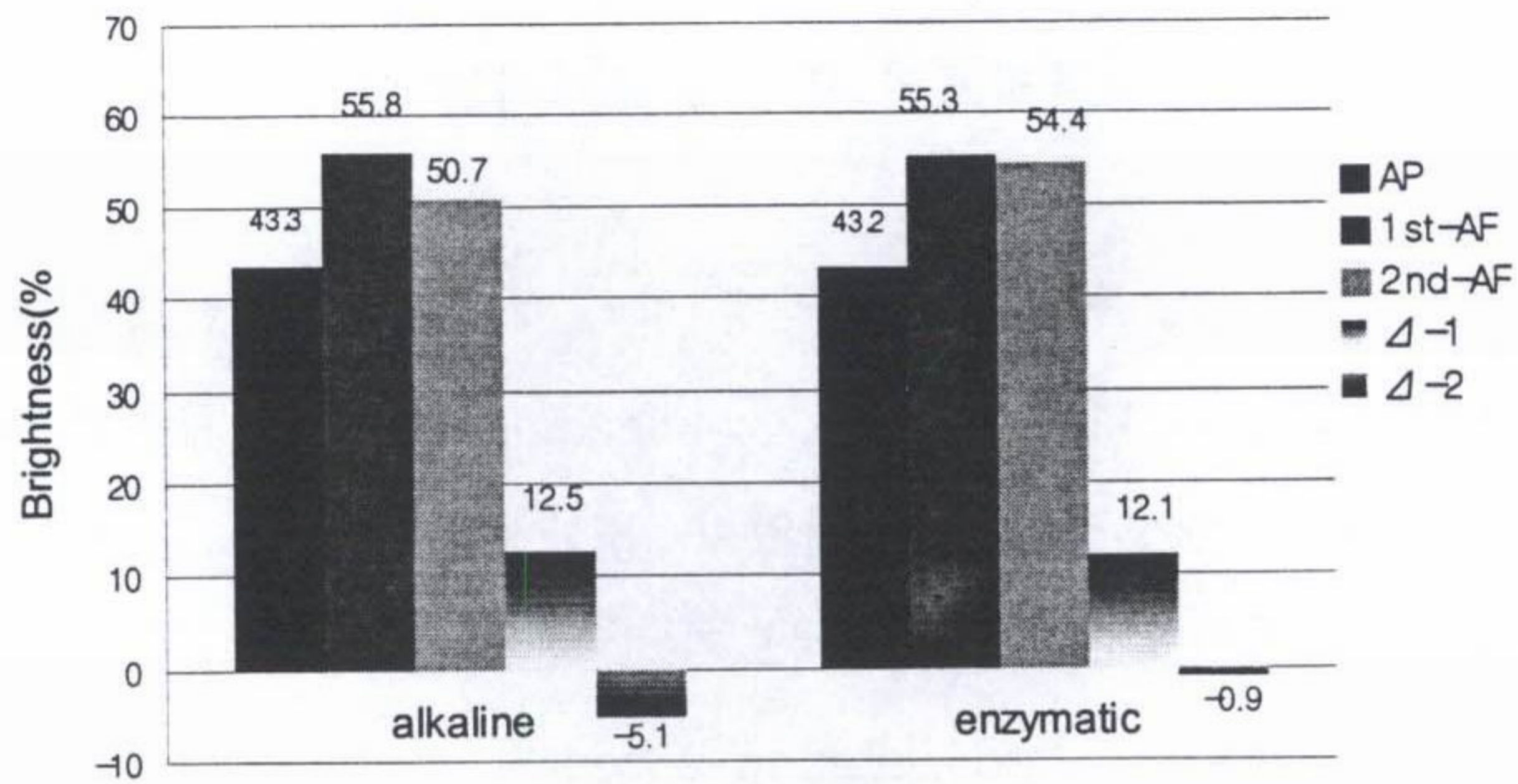


Fig. 3-1. The effect of different deinking conditions on the brightness of recycled stocks.

- AP : Brightness of KONP stock after pulping.
- 1st-AF : Brightness of deinked stock after 1st-flotation.
- 2nd-Af : Brightness of deinked stock after 2nd-flotation.
- Δ-1 : Brightness increase of deinked stock through 1st-flotation.
- Δ-2 : Brightness decrease of deinked stock through 2nd-flotation.

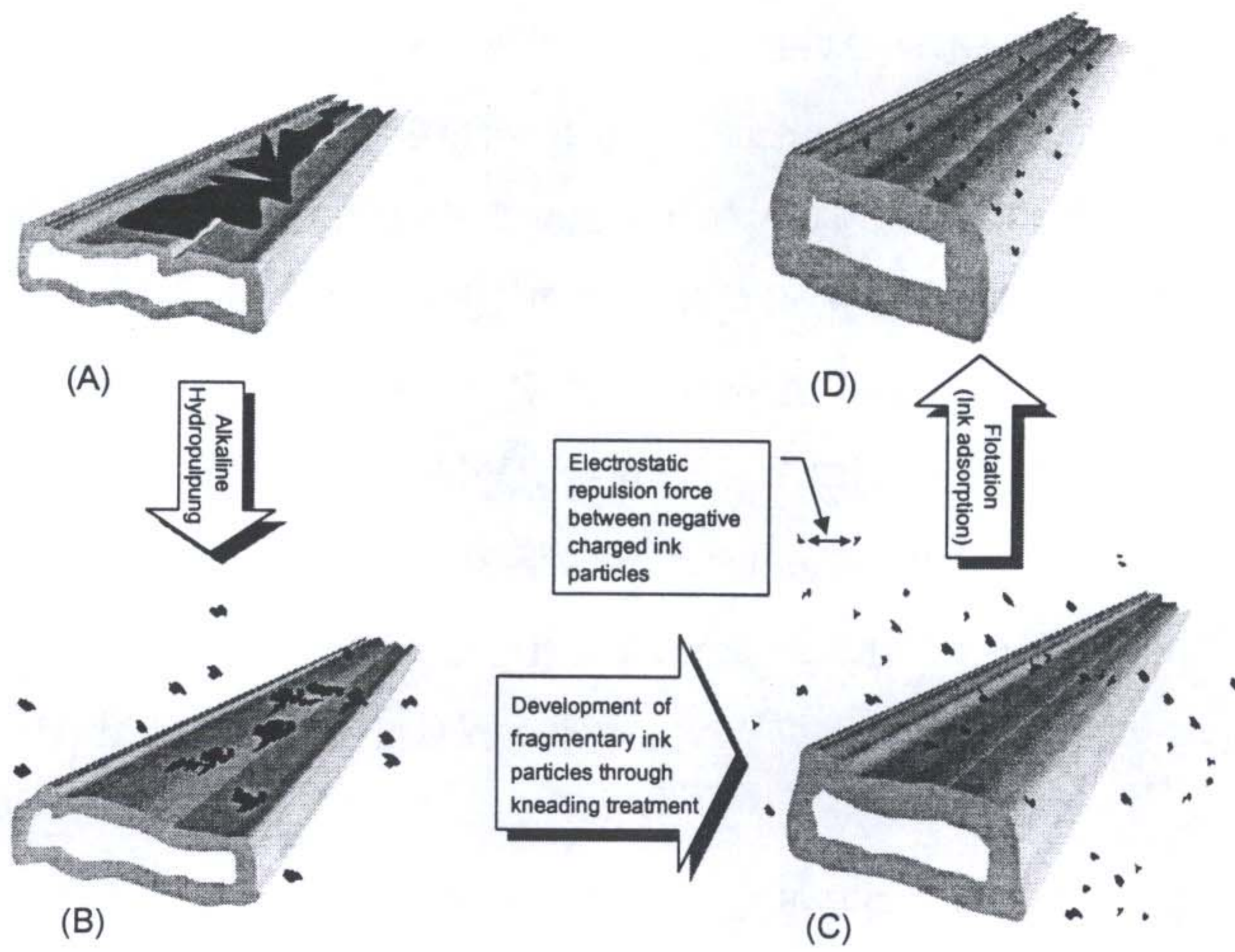


Fig. 3-2. Schematic drawing for the development and adsorption of fragmentary ink particles through alkaline deinking process.

성 효소처리의 경우보다 큰 cationic demand를 나타내었다. Cationic demand가 크다는 것은 잉크 입자에 흡착되어 그 분산을 유발하는 anionic substance가 많음을 의미하며 따라서 중성조건에 비하여 알칼리 탈묵 처리시에 flotation으로 제거할 수 없는 미세잉크가 많이 발생될 뿐만 아니라 그러한 잉크의 분산이 용이함을 나타낸다. 이와 관련하여 Azevedo 등<sup>(1)</sup>은 flotation시 pH가 산성쪽으로 갈수록 filler와 잉크의 제거율이 증가되는데, 이는 pH에 따라 입자의 표면전하가 부분적으로 변화되기 때문이라고 보고하였다. 따라서 알칼리 조건으로 kneading처리된 지료의 2nd- flotation accept가 중성의 경우보다 낮은 백색도를 나타내었다고 판단된다.

#### 나. 탈묵조건이 탈묵펄프의 물성에 미치는 영향.

Table 3-2는 고지의 탈묵처리 시 각 단계에서의 pH와 flotation reject 및 flotation accept의 여수도와 cationic demand를 나타낸 표이다. 알칼리 조건의 해리, 숙성, flotation pH는 모두 중성 조건의 경우보다 높았다. 특히 알칼리 조건의 최종 2nd-flotation accept의 pH도 9.4로서 중성 처리의 8.0보다 1이상의 높은 양상을 나타내었다. 이처럼 지료의 pH가 알칼리 일 때에는 전술한 바와 같이 anionic substance가 증가하는 문제점이 있다.

1st-flotation reject와 2nd-flotation reject를 합한 총 reject량을 비교한 결과, 알칼리 조건으로 탈묵 처리했을 때보다 중성 탈묵 처리의 경우에 3.1% 정도 많은 reject가 발생되었음을 확인하였다. 특히 중성 처리의 경우 kneading처리 후의 2nd-flotation에서 발생

된 reject가 알칼리에서보다 3.88%만큼 많았다. 따라서 kneading 처리에 따른 2nd-flotation accept의 백색도 저하가 다소 완화되었다고 판단된다.

각 탈묵 단계의 여수도 측정 결과를 통해 중성처리 지료의 여수도가 알칼리 처리의 경우보다 전반적으로 낮게 나타남을 확인하였다. 특히 중성조건과 알칼리 조건 사이의 여수도 차는 kneading 후 더욱 현격하게 증가하였다. 이러한 결과는 중성 kneading 처리로 인하여 알칼리 조건에서 보다 많은 미세 섬유가 형성되었음을 의미한다.

Table 3-2. Parameters of deinking process

Deinking Condition	pH		Reject (%)		Freeness (mL)		Cationic Demand (meq/L)		
	IP	AS	1st-IF	2nd-IF	1st-AF	2nd-AF			
Alkaline	11.1	10.6	9.6	9.4	20.36	4.98	360	490	0.039
Enzymatic	8.7	8.4	8.3	8.0	19.68	8.86	310	380	0.015

본 실험 결과를 분석할 때 새로운 중성 효소 탈묵법으로서 1차 flotation 후 2차 kneading처리를 병용하는 처리법을 적용한다면 재생펄프의 dirt를 감소시키고, 백색도의 저하를 방지하여 재생펄프의 품질을 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.



#### 4. 결 론

1. 열가속노화된 국산 신문지의 탈묵시 kneading 처리에 따라 탈묵 펄프의 백색도는 감소하였으나 중성 효소 탈묵의 경우, 알칼리 탈묵처리에 비하여 백색도의 감소를 완화시킬 수 있었다.
2. 중성 탈묵처리 시에 kneading 처리로 인해 발생하는 미세섬유는 알칼리 조건의 kneading에서 보다 많았다.
3. 새로운 중성 효소 탈묵법으로서 1차 flotation 후 2차 kneading 처리를 병용하는 처리법을 적용한다면 재생펄프의 dirt를 감소시키고, 백색도의 저하를 방지시킬 수 있을 것으로 기대된다.

## 제 4 절 효소A를 이용한 KOCC 재생펄프의 강도향상 및 미세분 억제

### 1. 서 설

포장은 상품의 가치를 향상시키는 역할을 담당하기에 이러한 골판지 원지의 제조업이 산업에 미치는 영향은 매우 크다. 현재 품질이 우수한 골판지 원지 및 골판지를 전체 산업계에서 요구하고 있으나, 국내의 골판지 관련 산업체의 규모가 아직 중소기업형이고 기술개발이 미약하여 국제 경쟁에서 뒤지며, 골판지 원지의 주원료가 거듭 재활용된 고지로서 섬유의 각질화로 인해 이미 그 강도가 저하된 이유 등으로 품질이 우수한 골판지 원지 및 골판지는 대부분 수입되고 있는 실정이다. 더욱이 폐수 및 폐기물의 종량제가 실시되고 있어 생산원가의 부담이 가중되고 있는 시점에서 골판지 고지의 pulping시 미세섬유 발생으로 인한 폐수와 폐기물의 양을 절감시킬 수 있는 기술을 개발하지 않고서는 국내 골판지 관련 산업계의 국제 경쟁력 제고는 불가능한 실정이다. 따라서 국산 고지에 적합한 새로운 재생섬유 처리 기술의 개발이 시급하다 하겠다. 즉, 국산 골판지를 다시 원료로 사용하여 더욱 우수한 품질과 강도적 성질을 지닌 골판지 원지를 생산하고, 수질오염 등의 환경문제를 최소화하기 위해서는 원료의 조성 과정에서 섬유의 과도한 단섬유화를 방지해야만 할 것이며, 섬유의 유연성을 회복시켜 강도를 개선하고 첨가제 활용의 최적화 및 이를 위한 공정 적용기술 확립이 필수적이라 하겠다.

골판지의 원료로서 거듭된 재생처리로 인해 각질화된 재생섬

유의 유연성 회복과 재생지의 강도 개선을 위해서 적용되는 방법으로 재생섬유 자체를 기계적 처리를 들 수 있다.

기계적 처리 방법은 섬유를 고해하는 처리가 대표적인데, 섬유의 팽윤을 일으켜 종이의 강도를 향상시키는 특징이 있지만 미세섬유를 다량 발생시켜 초지시 생산성이 저하되고 공정수를 오염시킬 뿐만 아니라 화학 첨가제의 활용도를 저하시키는 단점이 있다. 이에 따라 최근에는 이상과 같은 문제점들을 해결하기 위해 새로운 생물학적 처리법에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 특히 효소를 이용한 생물학적 처리는 수질오염 등의 환경문제를 최소화할 수 있는 새로운 기술로 인식되고 있다.

효소는 천연의 생화학 물질로서 섬유 자체에 물리적인 손상 없이 세포벽의 팽윤 및 표면 개질을 통해 종이의 강도와 지료의 탈수성을 향상시키는 효과가 있으며 첨가제와 같이 용수의 조건에 영향받지 않는 장점이 있다. 그러나 아직까지 효소의 목재 펄프 섬유에 대한 강도 향상과 탈수 촉진 작용의 반응기작이 정확히 밝혀진 바 없을 뿐만 아니라 국산 고지는 virgin pulp와 물성이 다르기에 효소 적용에 따른 국산 골판지 고지 재생 펄프의 강도 향상 및 탈수 촉진을 위한 연구가 시급한 실정이다.

이에 본 연구에서는 새로운 생물학적 처리 기술로서 탄수화물계 분해효소를 택하고 고지의 해리 과정에 적용하여 고지의 재생처리 시 발생하는 미세섬유분을 줄이며 재생펄프의 강도를 향상시키는 처리법을 개발하고자 하였다. 효소의 첨가수준과 반응시간을 달리하여 재생지료의 탈수성, 섬유장 분포, 보수도, 미세섬유 함량 및 Confocal Laser Scanning Microscope(CLSM) image 분석을

실시하였고, 재생지의 각종 강도를 측정하였으며 그 결과를 해석하여 효소의 최적 처리 조건을 선별하고자 하였다. 아울러 효소의 작용기작에 대한 보다 근본적인 해석을 제시하고 이것을 새롭게 개발된 효소처리 기술의 현장 적용을 위한 기초 자료로 삼고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 가. 공시 재료

#### (1) 공시 펄프

실험에 사용된 시료는 본 개발과제의 참여기업인 경기도 안산소재 동일제지(주)의 제품으로서 100% 국산 골판지 고지(Korean Old Corrugated Container; KOCC)를 주원료로 초지된 평량  $180\text{g/m}^2$ 의 Test liner였다. 실제로 수거된 골판지 상자를 시료로 삼을 경우 주원료의 변이로 인한 실험 오차가 발생할 수 있기에 본 실험에서는 일정한 lot의 제품을 시료로 사용하였다.

C-stain을 이용하여 해리시킨 지료를 분석한 결과 국산 골판지 고지는 40% 이상의 표백 화학펄프가 함유되어 있음을 확인하였다. 본 실험에서는 시료를 일정한 크기( $5\text{cm} \times 5\text{cm}$ )로 찢은 후 해리시켰다.

#### (2) 공시 효소

본 실험에 사용한 효소는 C사의 효소A였으며 그 물성을 Table 4-1에 나타내었다. 효소A는 endo-cellulase가 주를 이루며 exo-cellulase와 hemicellulase가 배합된 효소이다.

Table 4-1. Characteristics of enzyme A

Description	Cellulase
pH	4.8 - 5.2
Activity	CMC 2500 IU/mL
Appearance	Amber liquid

#### 나. 실험방법

##### (1) 고지의 해리 및 수초지

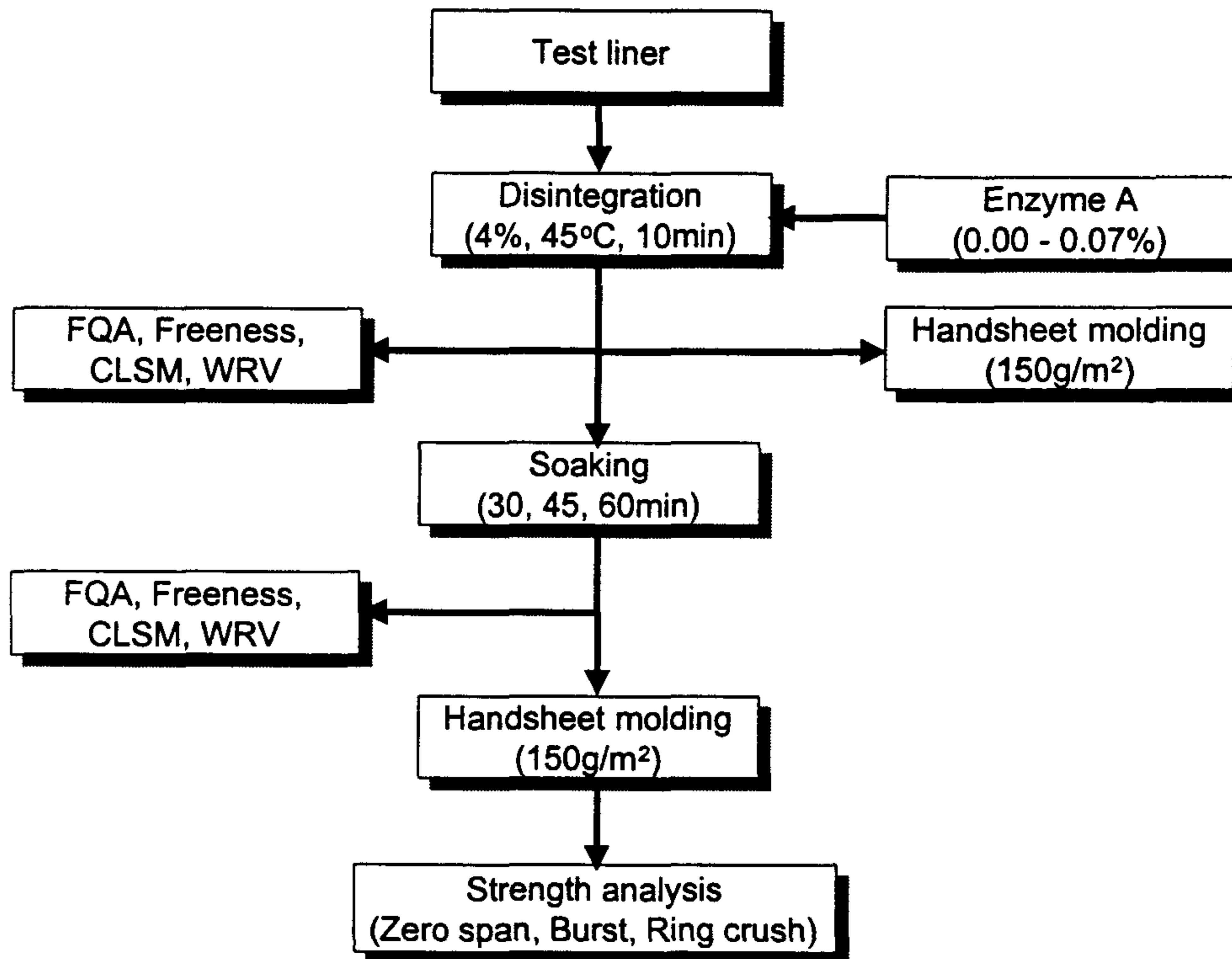
아래 그림은 본 실험의 실험방법을 도시한 것이다. 그림 상에 나타낸 바처럼 국산 골판지 원지(Test liner)를 온도 45°C의 온수에 4% 농도로 해리시켰다. 이때 효소A를 0~0.07% 수준으로 첨가하였는데 해리시간은 10분으로 고정하였다. 해리된 지료의 여수도 및 보수도를 측정하였으며 OpTest Equipment사의 FQA(Fiber Quality Analyzer)를 사용하여 섬유장 및 미세섬유 함량을 분석을 하였다. Confocal laser scanning microscope(CLSM)를 이용하여 섬유의 팽윤상태 및 외부 피르릴을 관찰하였다. 수초지는 TAPPI Standard에 의거하여 평량 150g/m<sup>2</sup>으로 실시하였다.

상기의 지료를 본 실험실 보유의 저속 교반기를 이용하여 온도 45°C, 50rpm의 조건으로 교반하면서 숙성시켰다. 숙성시간을 30, 45, 60분으로 달리하여 각각의 여수도, 보수도, 섬유장 분석 및 CLSM 촬영을 실시하고 역시 평량 150g/cm<sup>2</sup>으로 초지하였다.

##### (2) 재생 OCC 펄프의 강도 측정

TAPPI Standard T 402 om-83에 의거 시편을 조습처리한

후, TAPPI Standard 시험법에 의거하여 파열강도(T 402 om-85), 압축강도(T 818 om-87) 및 Zero span 인장강도를 측정하였다. 전체 실험 개요를 아래의 모식도에 나타내었다.



Experimental scheme of enzymatic KOCC recycling process and recycled pulp analysis

### 3. 결과 및 고찰

#### 가. 효소A 첨가에 따른 파열강도 및 압축강도의 변화

Fig. 4-1은 효소A의 첨가수준 및 숙성처리시간 증가에 따른 재생 라이너지의 파열지수 변이를 나타낸 그래프이다. 효소A의 첨가수준을 증가시켰을 때에는 파열강도가 점진적으로 증가됨을 확인할 수 있었으나, 숙성시간을 늘임에 따른 강도증가는 볼 수 없었다. 효소A의 첨가수준이 0.04%를 넘지 않는 한 오히려 숙성처리에 따라 파열강도가 감소됨을 관찰하였다. 이러한 효소첨가에 따른 파열강도 변이 결과로부터 효소가 일정 수준 이상 첨가되지 않는 한 파열강도 향상을 위해 지료의 숙성처리 시간을 짧게 유지해야 함을 알 수 있었다.

효소A 첨가에 따른 압축강도의 향상을 보여주는 Fig. 4-2를 보면 효소 첨가수준이 0.04% 미만인 경우와 그 이상일 때, 숙성시간에 따른 압축강도의 변화가 다른 양상으로 나타남을 알 수 있었다. 효소 첨가수준이 낮을 때에는 숙성 처리시간이 증가함에 따른 압축강도의 차이가 나타났지만 효소의 첨가수준이 0.04%이상으로 증가됨에 따라 숙성처리로 인한 압축강도의 차가 감소하는 것을 알 수 있었다. 이러한 양상으로부터 효소A의 압축강도 개선 효과는 파열강도와 달리 그 첨가수준이 낮을 경우 숙성시간에 따라 영향을 받지만, 효소가 일정수준 이상 첨가되면 숙성처리의 영향을 거의 받지 않음을 확인하였다.

효소첨가에 따른 강도의 향상은 Fig. 4-3의 confocal laser scanning microscope를 이용한 섬유단면 사진으로부터 확인할 수



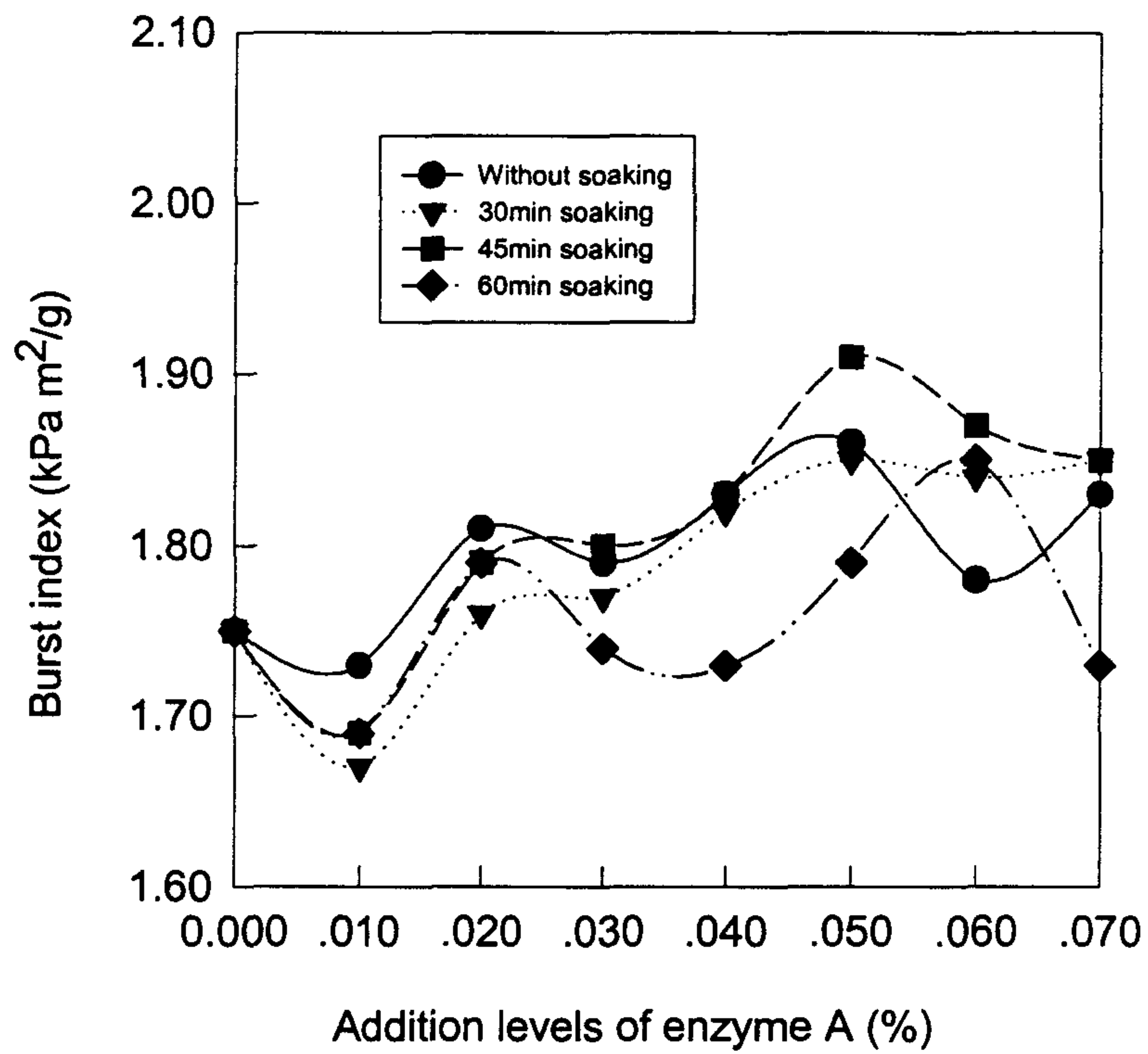


Fig. 4-1. The burst index of recycled OCC pulp versus the addition levels of enzyme A with increased soaking time.

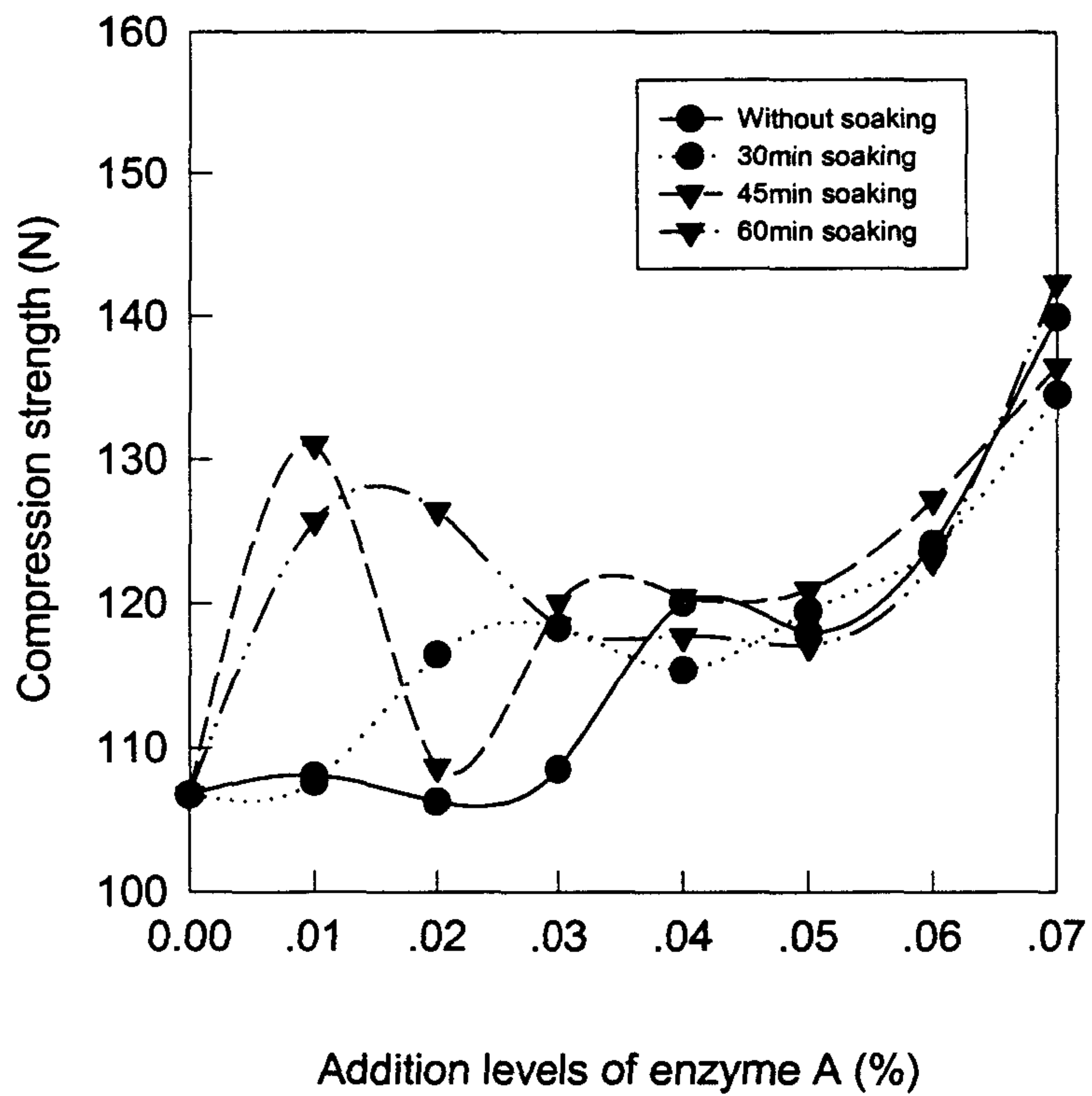


Fig. 4-2. The ring crush strength of OCC pulp versus the addition levels of enzyme A with increased soaking time.

있듯이, 섬유의 팽윤으로 인하여 그 유연성이 향상되고 이에 따라 섬유간 결합이 촉진되었기 때문으로 추측된다. 또한 실험실적 수초 조건은 현장과 달리 정적인 압축 압력이 낮은 수준( $3.5\text{kg/cm}^2$ )으로 적용되므로 섬유의 유연성 증가에 따른 강도 향상이 두드러지게 발현되었다고 생각된다.

Fig. 4-3에 나타낸 바와 같이 효소의 첨가수준이 높을수록 또 숙성시간이 길수록 섬유의 팽윤은 촉진되지만 숙성처리에 따라 효소가 소량 첨가된 재생펄프의 파열강도가 오히려 저하되고 압축강도가 단조 증가가 아닌 fluctuation을 나타내는 결과 등으로 미루어 재생지의 강도에는 단순한 섬유의 팽윤 이외에 또 다른 인자가 영향을 미치는 것으로 판단된다.

이러한 섬유팽윤 이외의 영향인자로 예상되는 유력한 효소의 작용으로서 다음과 같은 섬유표면 개질 반응들을 들 수 있다. 본 연구에서는 섬유표면 개질반응을 크게 효소에 의한 미세섬유, 외부피브릴의 소멸 및 생성반응과 섬유표면 비결정 영역의 gel화 및 gel 제거 반응의 두 가지로 나누어 다음과 같이 제안하고자 한다.

먼저 각 강도 변이의 굴곡을 유발한 미세섬유의 생성 및 소멸과 섬유 표면 modification을 살펴보면 다음과 같다. 섬유표면의 외부피브릴과 미세섬유는 숙성처리 중 Fig. 4-4의 모식도에 나타낸 바와 같이 효소와 반응한다고 예상된다.

지료 내의 미세 섬유 함량이 증가되는 반응으로 효소에 의한 외부피브릴의 절단(Fig. 4-4 (B))이 일어나고 미세섬유의 절대량이 아닌 수를 증가시키는 반응으로서 기 절단된 외부피브릴의 절단과 기존 미세섬유의 절단(Fig. 4-4 (C))이 함께 이루어진다고 여겨진

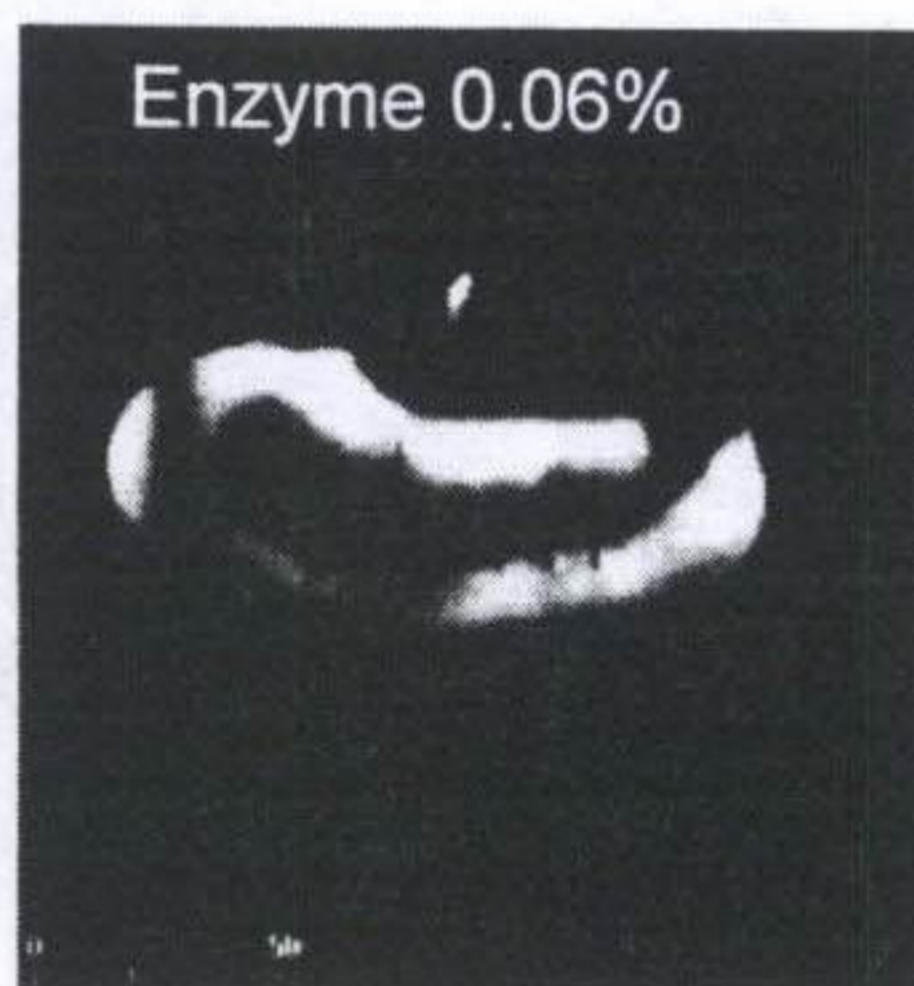
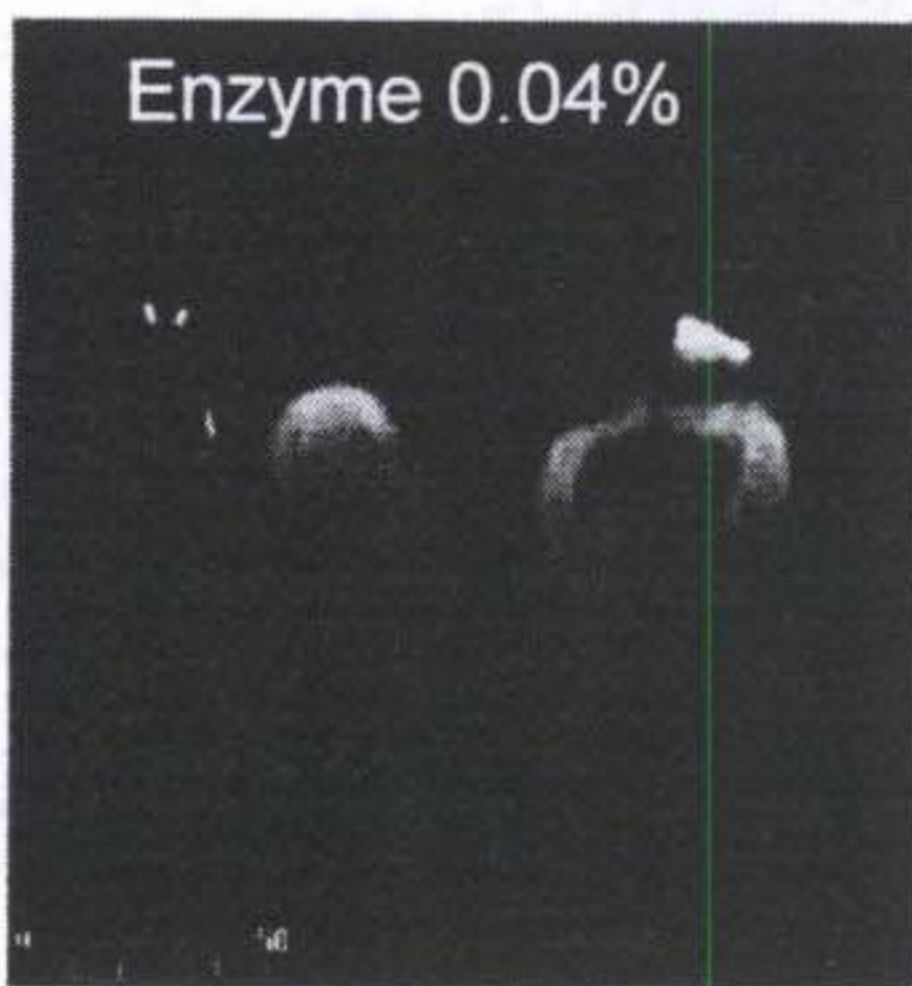
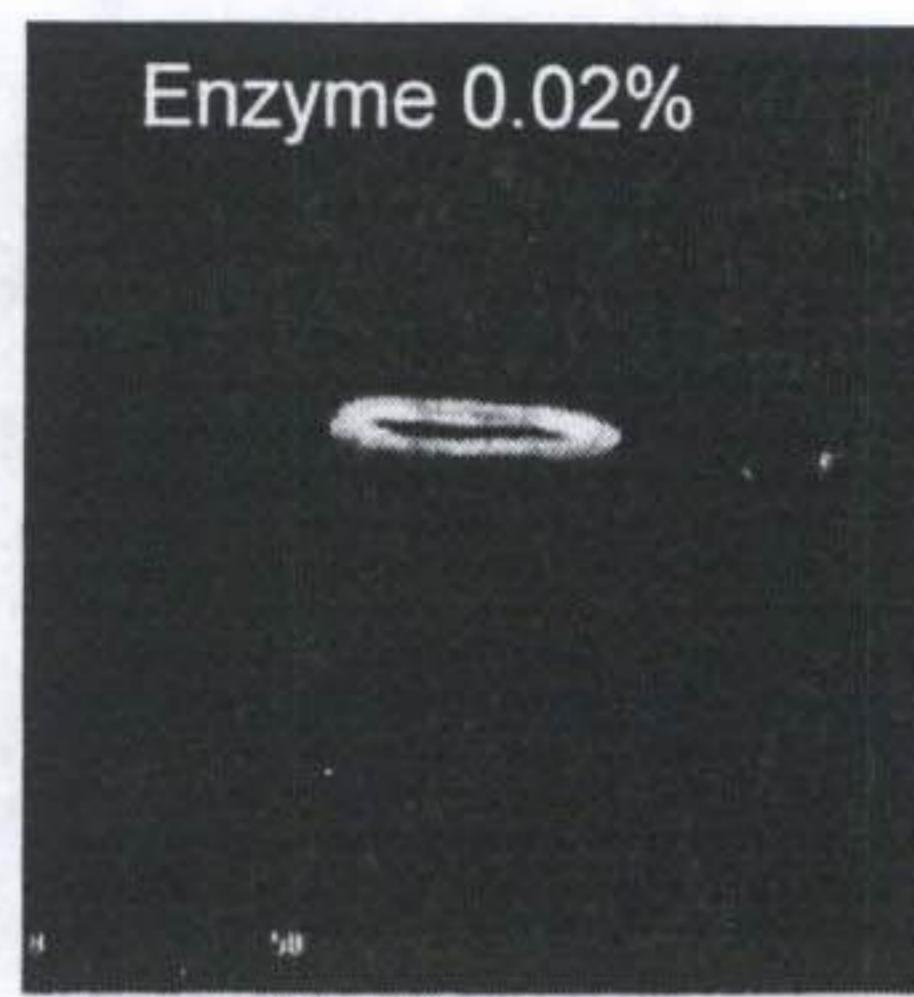
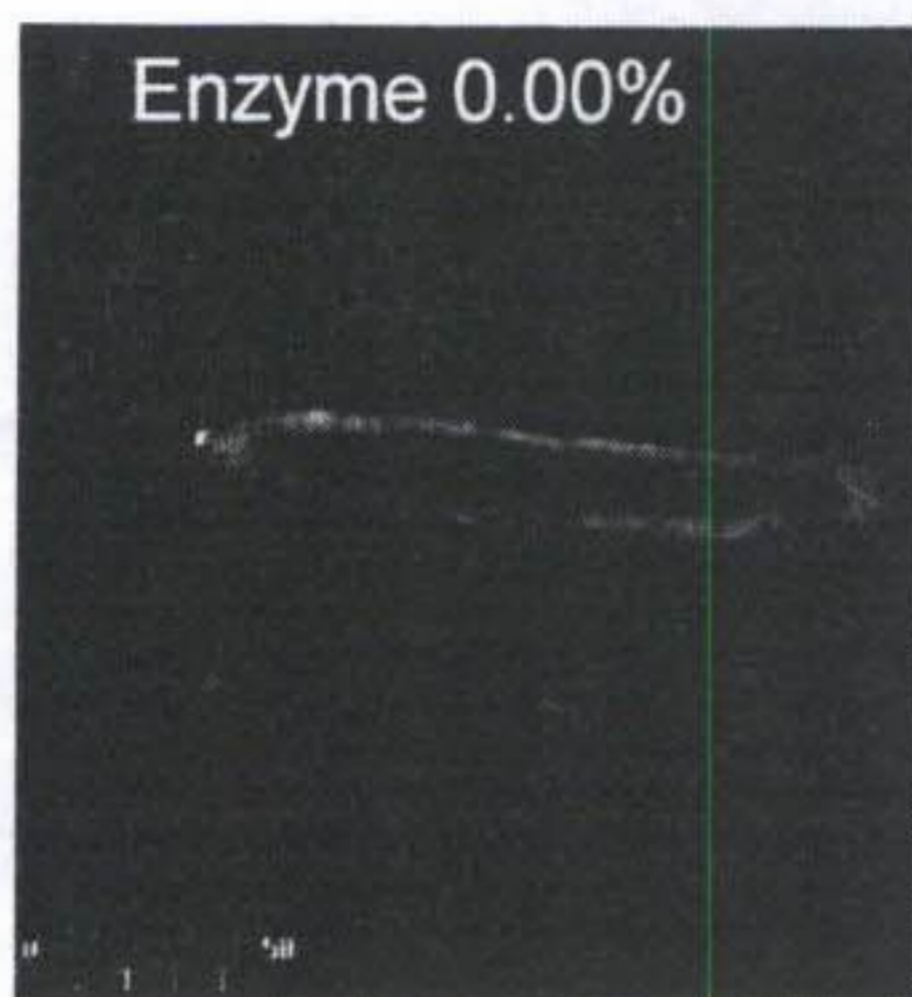


Fig. 2-2. Confocal Laser Scanning Microscope image for the cross section of enzyme treated KOCC fiber after 60min soaking time.

다. 이와 달리 미세분 함량을 감소시키는 반응으로서 미세섬유 및 절단된 외부피브릴의 과도한 재절단으로 인한 미세섬유의 미분화 반응(Fig. 4-4 (D)) 역시 가능한 효소의 기작 중 하나이다. 이러한 미세섬유의 생성 및 소멸의 반응 이외에 섬유 표면에 새로운 외부 피브릴의 형성(Fig. 4-4 (D))이 일어날 수도 있으나, 궁극적으로 섬유 표면은 효소에 의한 가수분해가 진행될수록 외부피브릴이 없는 매끈한 형태로 바뀌어 간다고 예측되며 이러한 이유로 충분한 숙성 처리 후 탈수속도와 여수도의 개선이 이루어졌다고 판단된다 (Fig. 4-6, 4-7, 4-8 & 4-9). 아울러 이러한 과정을 거치면서 탈수 시간이 변화되고 미세분의 형질과 보류도가 달라졌으므로 강도의 변이가 균일한 경향이 아닌 굴곡형으로 나타났다고 생각한다.

숙성처리에 따른 강도변이에 대하여 효소에 의한 섬유 표면의 gel 생성 및 소멸 작용을 들어 설명한다면 다음과 같다. 본 실험에 사용된 효소A는 endo-cellulase가 주를 이루며 exo-cellulase와 hemicellulase, 주로 xylanase가 혼합된 제품이다. 효소의 첨가수준이 증가함에 따라 효소A 내에 배합된 hemicellulase의 지료에 대한 투입량이 일정 수준 이상으로 증가하면서 섬유표면 비결정 영역에 대한 hemicellulase의 작용이 이루어진다. 이때 hemicellulose gel이 형성되는 섬유표면 개질반응이 일어나는데 이러한 hemicellulase에 의한 섬유 표면의 개질 상황을 모식도인 Fig. 4-5에 나타내었다.

모식도에는 숙성처리가 진행됨에 따라 섬유 표면의 비결정 영역(Fig. 4-5 (A))에 대한 hemicellulase의 작용으로 gel상태의 hemicellulose가 섬유표면에 형성된 다음(Fig. 4-5 (B)), 지속적인

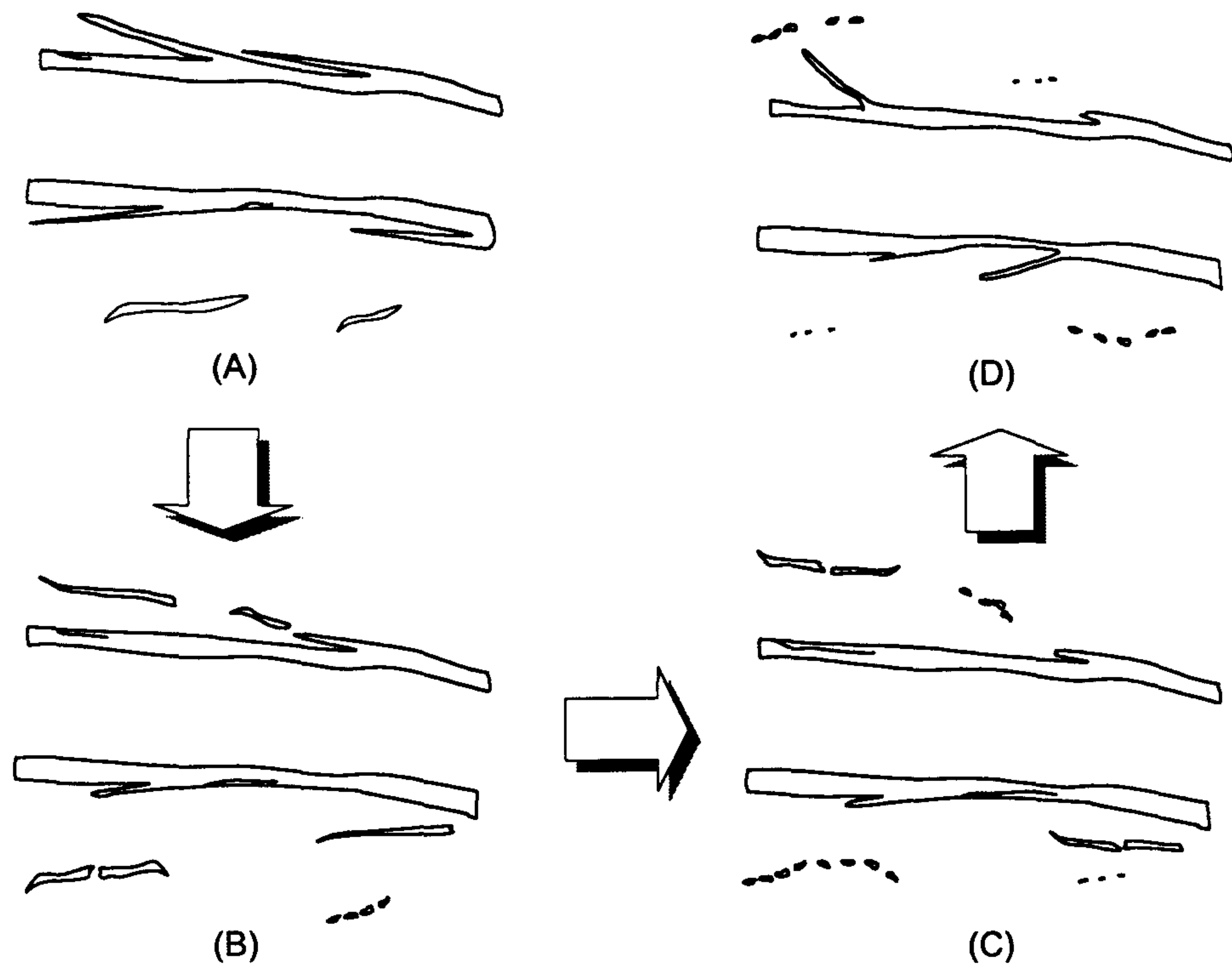


Fig. 4-4. Schematic drawing for the hypothetical reaction mechanism of enzyme A and KOCC fiber.

- (A) Before the enzymatic hydrolysis of wood fiber
- (B) Increase of the fines contents(<math><0.2\text{mm}</math>) through the cutting off external fibrils on the fiber surface
- (C) Increase of the short fine contents through further breaking down the detached external fibrils and fines
- (D) Formation of the new external fibril at the fiber surface and decrease of the fines contents through a excessive breaking down the detached fibrils and fines

숙성처리로 생성된 헤미셀룰로오스 gel이 분해되고(Fig. 4-5 (C))  
말끔한 표면의 팽윤된 섬유(Fig. 4-5 (D))가 형성되는 과정을 나타  
내었다. 이때 섬유 표면에 형성되는 hemicellulose gel은 섬유간 결  
합을 촉진시키며 강도를 향상시키는 장점이 있는 반면, 탈수를 저  
해하는 단점을 지니고 있다. 그러나 본 실험에서는 전술한 바와 같  
이 hemicellulase가 cellulase에 소량 배합된 효소A를 투입하였기  
때문에 hemicellulase가 주성분인 효소B를 사용했을 때만큼 강도의  
향상이 이루어지지 못하였다.

이러한 섬유 표면 gel형성 반응도 지료의 탈수 시간과 섬유  
표면의 형질을 변화시키기에 강도의 fluctuation이 유발된다고 추측  
된다.

#### 나. 효소A 첨가에 따른 탈수시간 및 여수도 변화

Fig. 4-6과 Fig. 4-7은 효소A 첨가수준 및 숙성처리시간 증가  
에 따른 수초지시의 탈수시간 변이를 나타낸 그래프이다. 숙성처리  
를 하지 않는 한 효소의 첨가수준이 증가할수록 탈수가 지연됨을  
볼 수 있으며 일반적으로 숙성시간이 증가할수록 탈수속도가 향상  
됨을 확인하였다.

Fig. 4-10에 나타낸 바와 같이 숙성처리를 하지 않더라도 효  
소의 첨가수준이 증가하면 미세섬유 함량이 감소하는 것으로 확인  
되었으나 탈수속도는 비록 효소A의 첨가량이 많더라도 숙성처리를  
거치지 않는다면 오히려 무처리 지료보다 저하되는 것으로 밝혀졌  
다. 이처럼 숙성처리치 않은 지료의 탈수속도가 저하된 원인은  
Fig. 5에서 전술한 바와 같이 효소의 첨가수준이 증가할수록

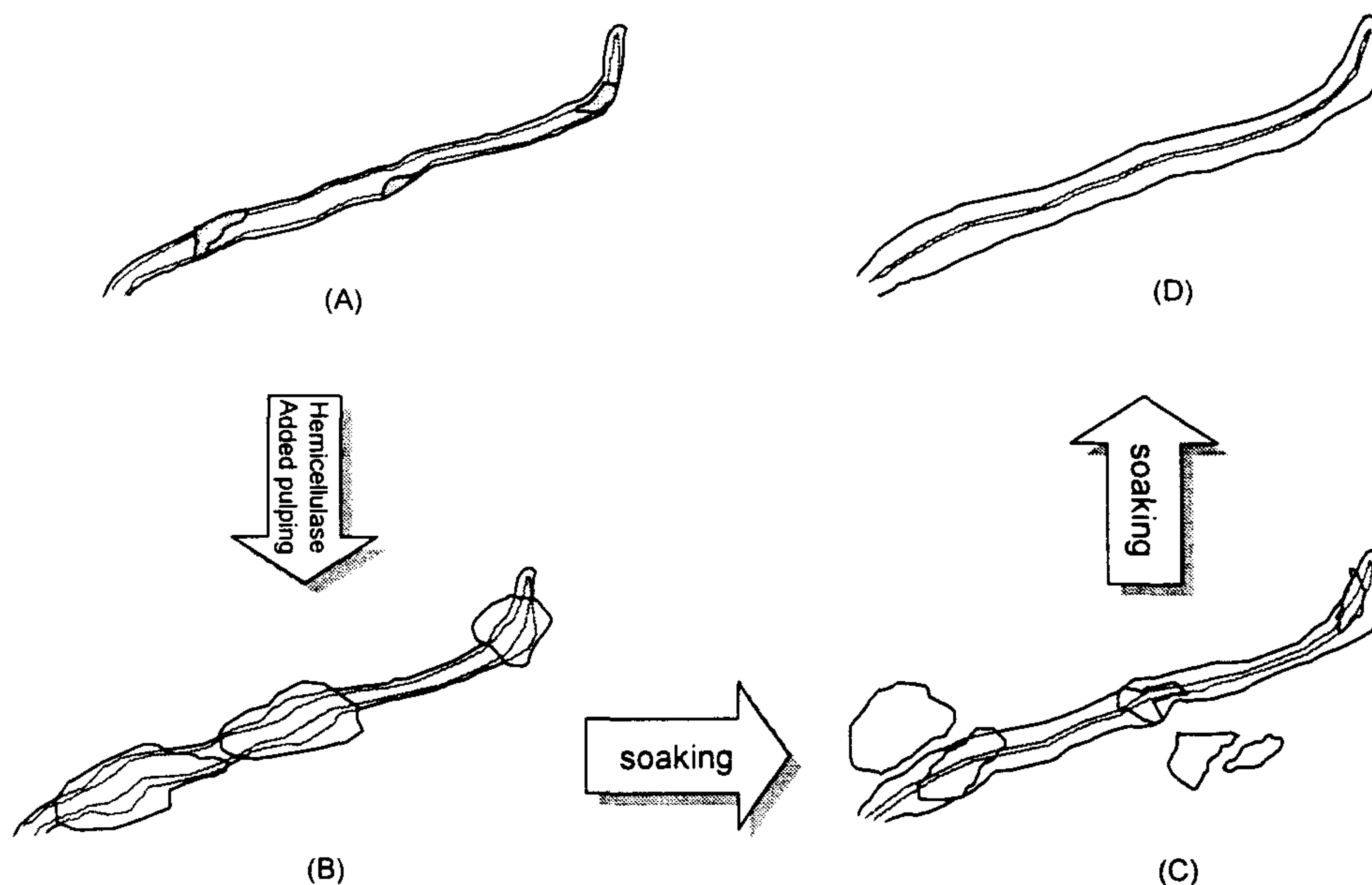


Fig. 4-5. Schematic drawing for the hypothetical reaction mechanism of hemicellulase and KOCC fiber.

- (A) Wood fiber containing amorphous area(dark green)
- (B) Modified surface of wood fiber through the enzymatic hydrolysis of the amorphous area
- (C) Disrupture of swelled amorphous portion mainly consisted of low molecular weight hemicellulose
- (D) Hydrophobic and swelled wood fiber with increased water holding



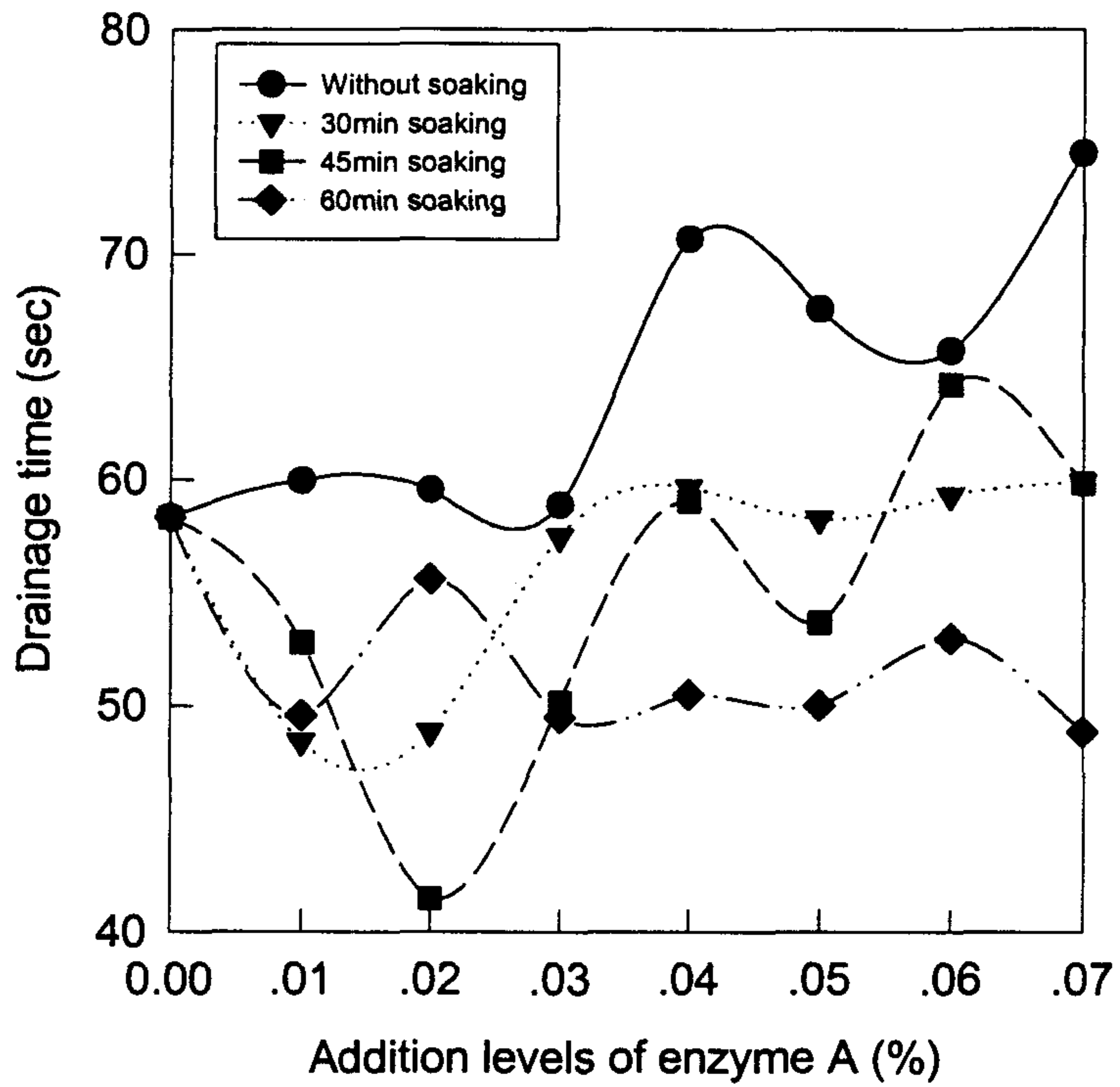


Fig. 4-6. The Drainage time of KOCC stock versus the addition levels of enzyme A with increased soaking time.

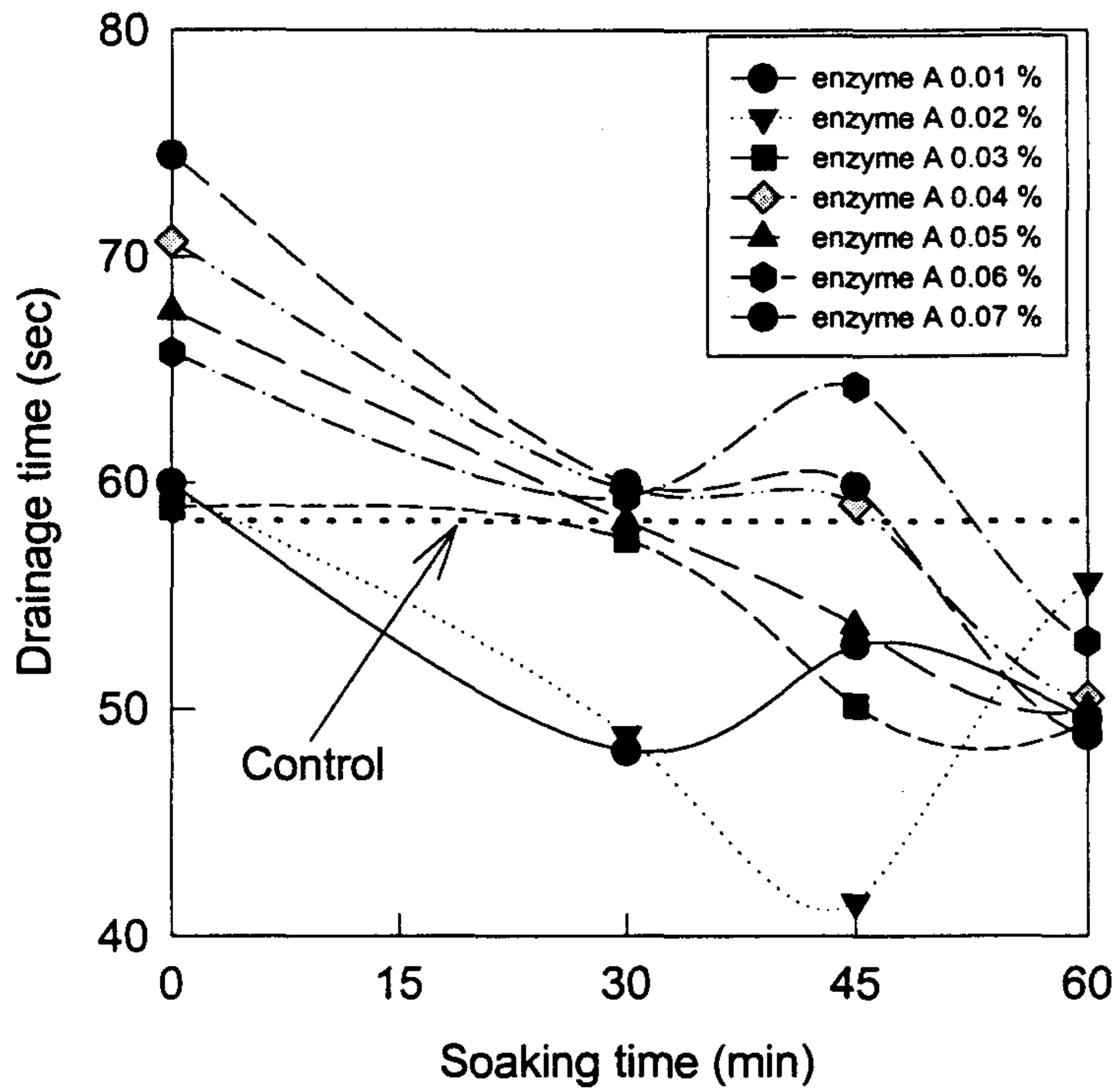


Fig. 4-7. The drainage time of KOCC stock versus soaking time at varying addition levels of enzyme A.

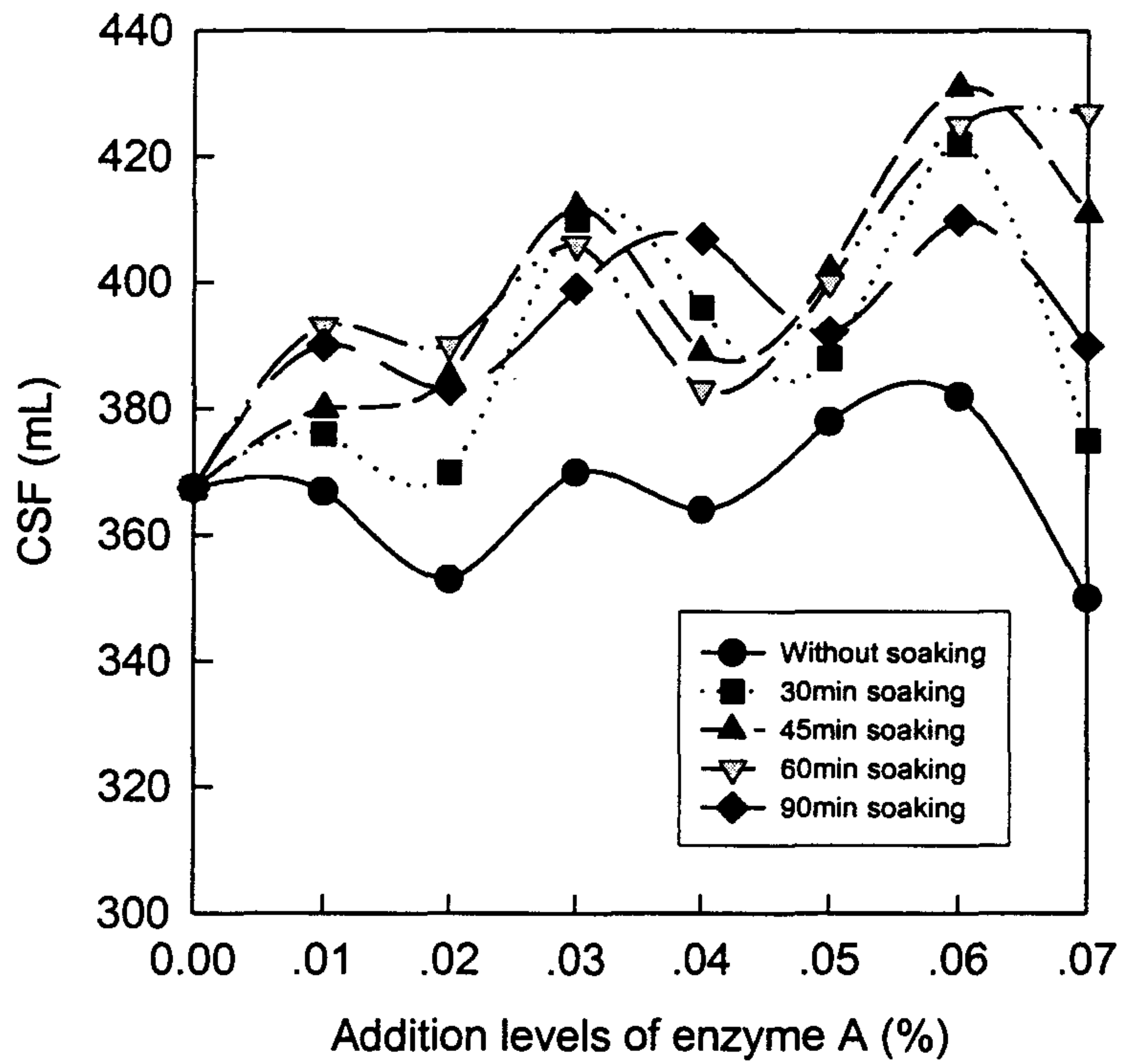


Fig. 4-8. The freeness of KOCC stock versus the addition levels of enzyme A with increased soaking time.

hemicellulase(xylanase)의 첨가량이 증가하여 hemicellulose gel의 형성이 촉진되었기 때문이라고 생각된다. 이러한 탈수 저해 물질이 연이은 숙성처리 과정에서 분해되었기에 숙성처리 시간이 증가함에 따라 효소처리 지료는 무처리 지료보다 우수한 탈수속도를 나타내었다.

Hemicellulose gel 형성에 의한 강도 향상과 탈수 저하현상은 모식도인 Fig. 4-9와 4-10으로 좀더 자세히 설명할 수 있다. Fig. 4-9는 무처리 지료를 탈수시킬 때의 습지필 형성과정을 모식화한 그림으로서 매끈한 섬유로 구성된, 투수도가 양호한 습지필이 형성됨을 나타낸 것이다. 이와 달리 고지의 해리시 효소B가 첨가되면 Fig. 4-10에 나타낸 것처럼 hemicellulose gel이 섬유표면에 형성된 습지필이 구성됨을 볼 수 있다. 이처럼 효소를 첨가치 않은 무처리 습지필보다 치밀한 구조일 뿐만 아니라 수분의 유동을 방해하는 친수성 gel을 함유한 습지필이 형성되었기에 초지시의 탈수속도가 급격히 저하되었다고 설명할 수 있다.

동일한 조건에서의 여수도 변화는 Fig. 4-6에 나타낸 바와 같이 탈수속도의 경향과 일치하였다. 지료 내 탈수를 저해하는 미세 섬유의 함량이 효소의 첨가수준이 증가함에 따라 감소되었기에 여수도가 증가하였다고 생각된다. 이로부터 효소A를 첨가하여 재생 지료의 탈수성을 개선시키기 위해서는 일정시간 이상의 숙성처리가 필요함을 알 수 있었다.

Fig. 4-11은 숙성처리시간이 여수도에 미치는 영향을 나타낸 그래프로서 60분 이상의 숙성처리를 실시할 때에는 여수도가 숙성처리 시간이 증가함에 따라 오히려 감소되었다. 60분 이상의 숙성

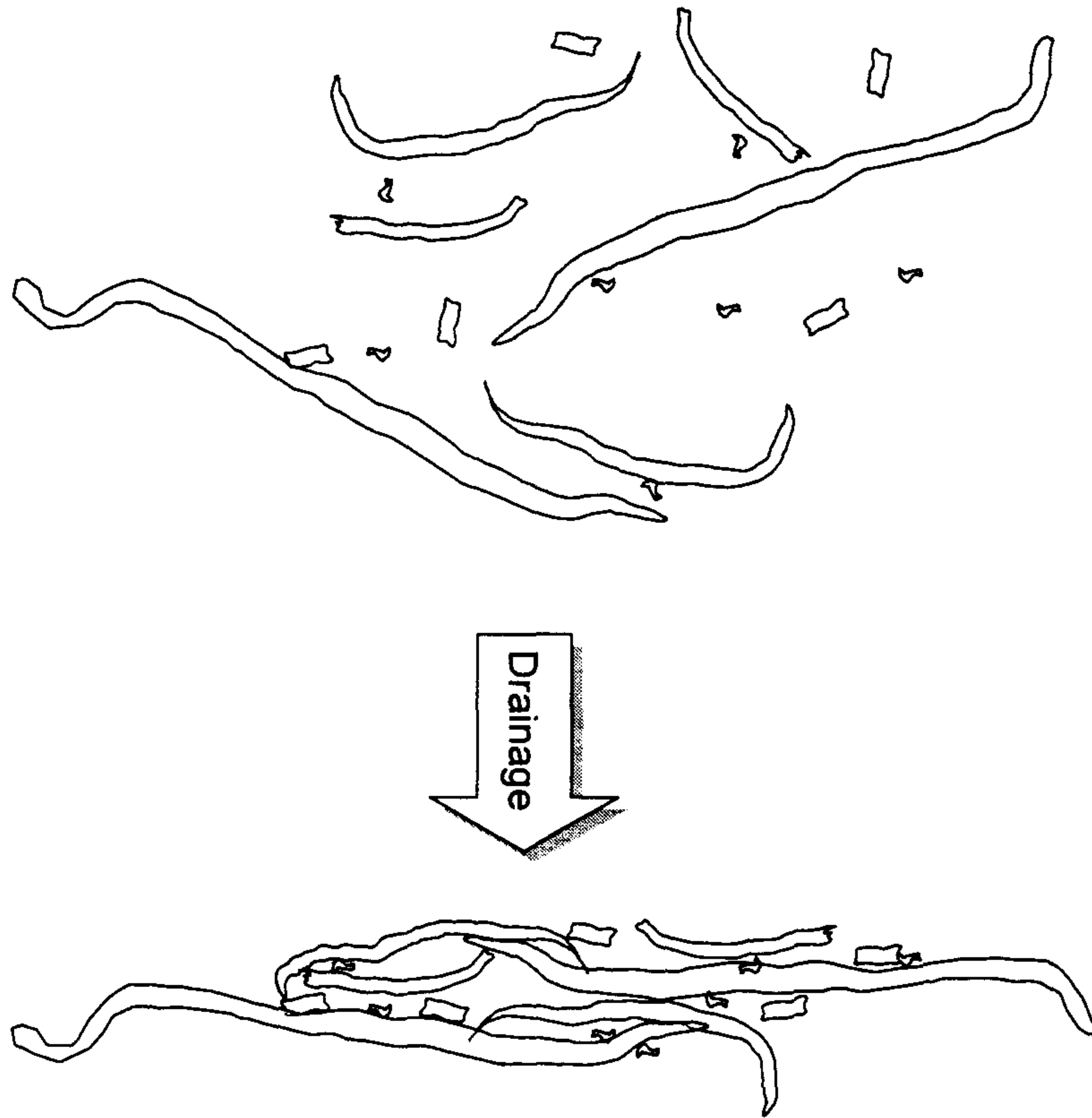


Fig. 4-9. Schematic drawing for the deposition of control fiber by filtration drainage.

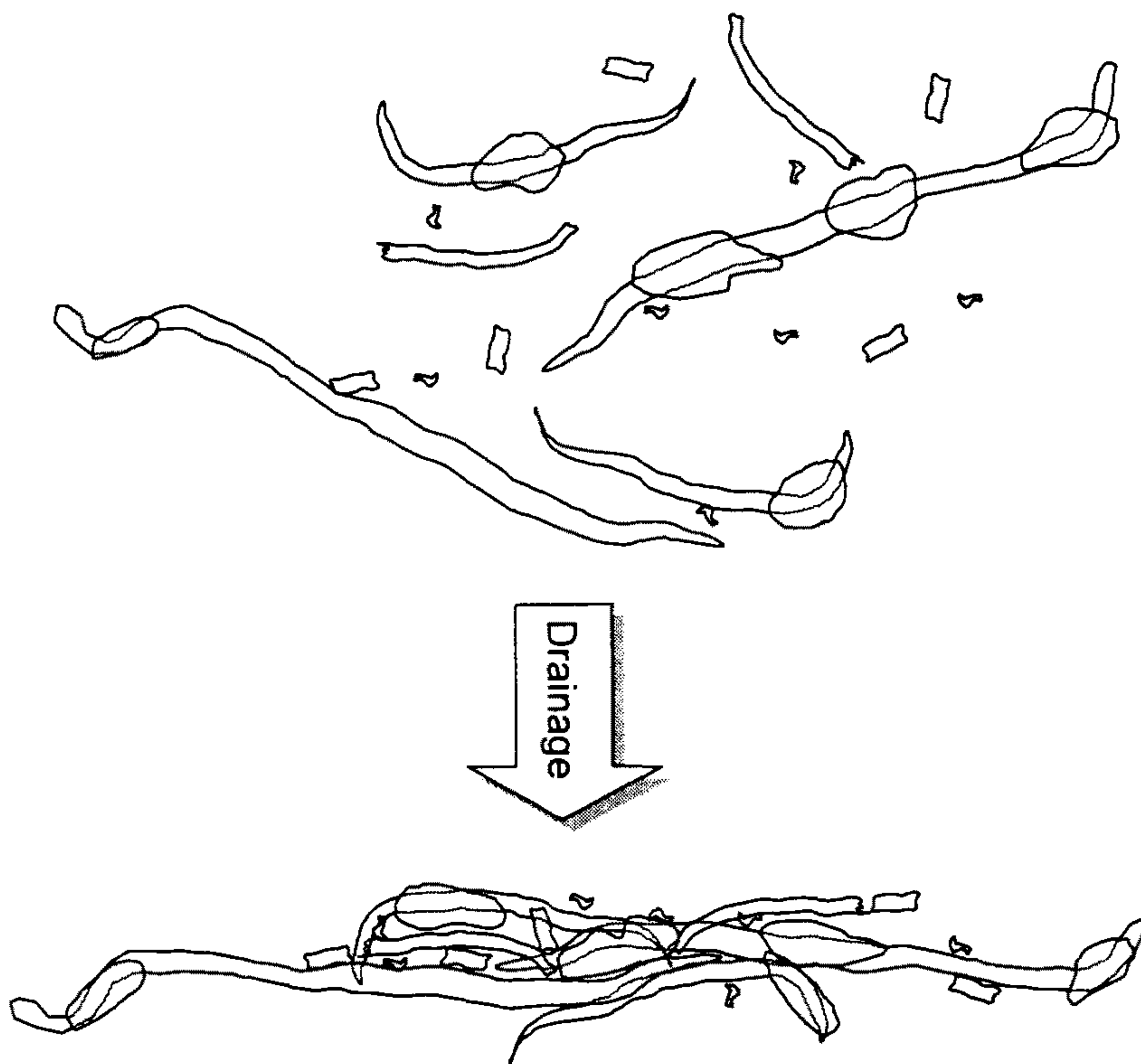


Fig. 4-10. Schematic drawing for the deposition of hemicellulase treated fiber by filtration drainage.

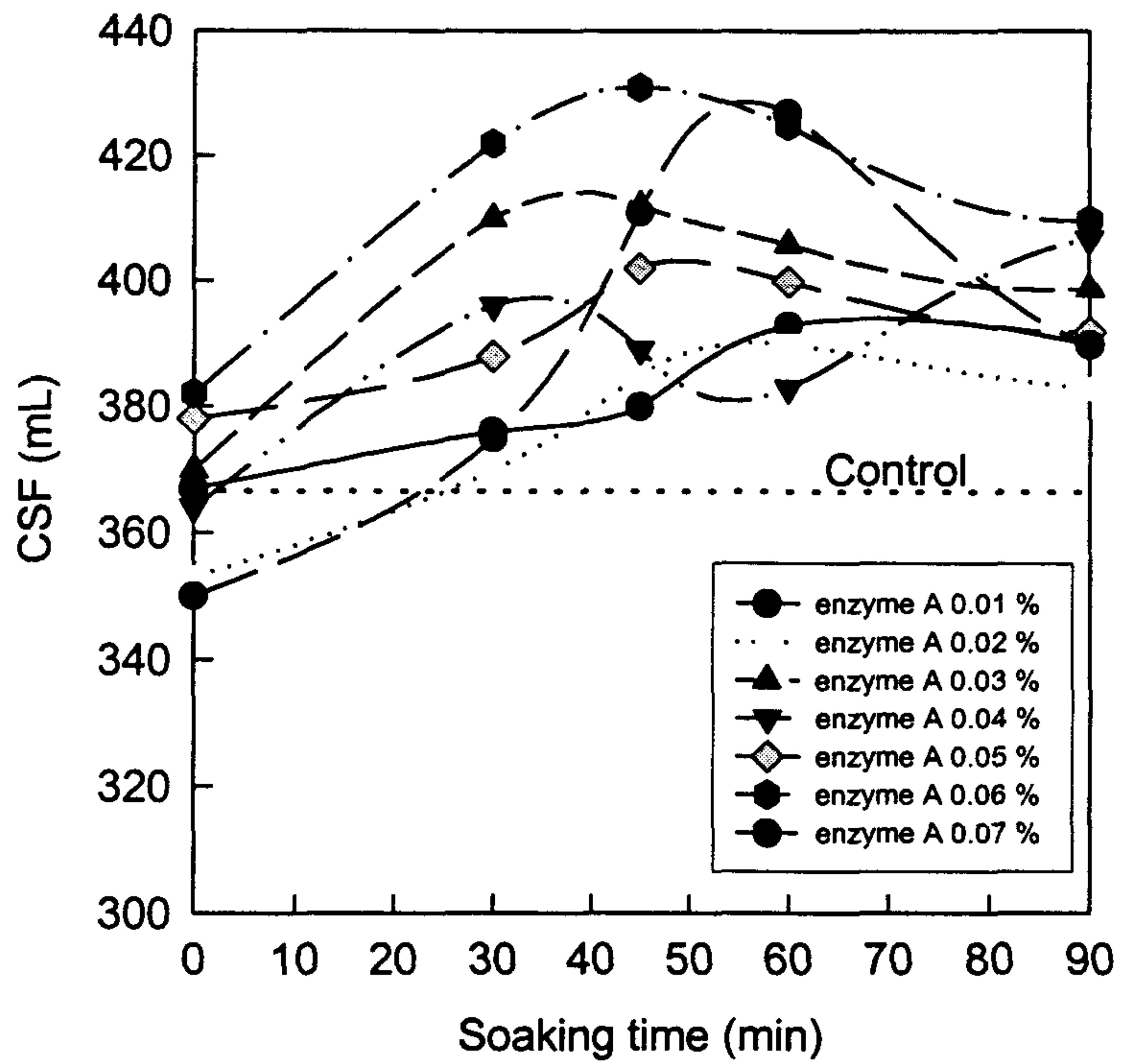


Fig. 4-11. The freeness of KOCC stock versus soaking time at varying addition levels of enzyme A.

처리에 따른 미세섬유 함량의 변화가 없음에도 불구하고 여수도가 되는 이러한 경향으로부터 지나친 숙성처리로 인하여 여수성을 저해하면서 섬유장 분석기(Fiber quality analyzer)로 검출되지 않는 미세섬유( $70\mu\text{m}$ >)가 발생하였거나 그 밖의 섬유 유연성 향상을 통한 탈수저항이 증가했음을 추측할 수 있다.

또한 Fig. 4-7과 Fig. 4-11을 비교하면 효소A를 0.01% 첨가한 재생 지료가 숙성시간에 상관없이 무처리 지료보다 높은 여수도를 나타낸 반면 (Fig. 4-11) 탈수시간은 숙성처리치 않았을 때 무처리 지료보다 효소 첨가량에 비례하여 더 늘어나는 양상(Fig. 4-7)을 볼 수 있다. 이러한 상반된 양상에 대한 고찰을 통해 효소 첨가량이 높을 때의 탈수 저하원인은 여수도에 주된 영향을 미치는 미세 섬유분이 증가하여서가 아니라 섬유표면에 hemicellulose gel이 형성되었기 때문이라고 추측된다.

#### 다. 효소A를 이용한 미세섬유의 제거

Fig. 4-12는 효소A 첨가 및 숙성처리에 따른 길이 0.2mm이하의 미세섬유 함량 변이를 나타낸 그래프로서 이로부터 효소 첨가 수준이 증가함에 따른 미세섬유의 감소를 확인할 수 있었다. 또한 효소의 첨가수준이 0.04% 미만인 한 숙성처리가 미세섬유의 절감에 효과적임을 확인하였다. 이러한 효소 첨가에 따른 미세섬유 감소 효과는 Fig. 4-4에 전술한 바와 같이 효소A가 미세섬유를 절단하여 0.2mm 이하의 짧은 미세섬유분으로 분해하였기에 얻어진 것으로 이로 인하여 재생지료의 여수도가 개선되면서 섬유장이 증가하는 결과를 얻을 수 있었다.



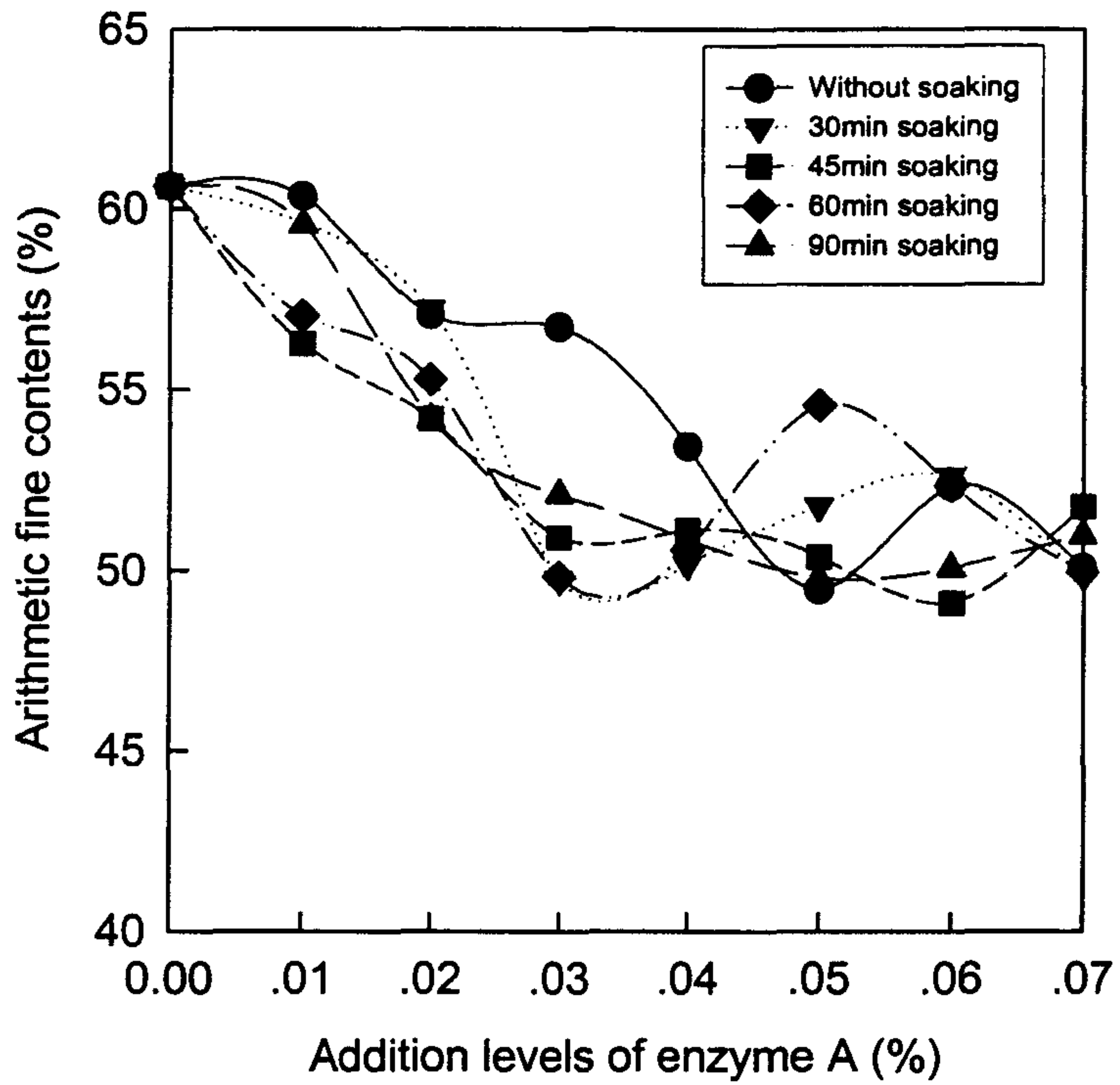


Fig. 4-12. The arithmetic fine contents of KOCC stock versus the addition levels of enzyme A with increased soaking times.

일반적으로 강도에 중요한 영향을 미치는 미세섬유 함량이 줄어들었음에도 불구하고 전술한 바와 같이 효소첨가에 따라 재생 라이너지의 강도가 향상된 점에 대해서는 다음과 같은 해석이 가능하다. 재생펄프 내의 미세섬유는 고해로 인해 발생하는 이차 미세분이 아니라 각질화된 섬유의 일부로서 종이의 섬유간 결합에 큰 도움을 주지 못했다. 따라서 각질화된 미세섬유가 다소 감소했음에도 불구하고 강도의 저하가 적었던 반면, 효소 첨가에 따라 섬유가 팽윤되면서 재생 섬유의 유연성이 회복되어 재생지의 강도가 증가할 수 있었다고 판단된다.

Fig. 4-13은 재생 지료의 무게가중 증량평균 섬유장에 미치는 효소A의 효과를 나타낸 것으로서 Fig. 4-12의 미세섬유 변이와 상반된 양상을 보이고 있다. 따라서 효소가 첨가된 재생지료의 무게가중 증량평균 섬유장은 미세섬유 함량에 의해 결정되며 미세섬유가 제거된 만큼 평균 섬유장이 증가하였음을 알 수 있었다.

#### 라. 효소A 첨가로 인한 재생섬유의 보수도 및 섬유 자체강도 변화

Fig. 4-14는 효소A를 첨가한 재생지료의 보수도(water retention value)를 측정된 결과이다. 효소를 첨가하지 않은 무처리 지료보다 전반적으로 보수도가 10% 가량 증가하였음을 확인할 수 있었다. 수분 함유 능력이 큰 미세섬유의 함량이 효소 첨가량이 증가함에 따라 Fig. 4-12에 나타난 바와 같이 감소하였음에도 불구하고 이처럼 보수도가 증가한 이유는 Fig. 4-5의 (D)항에서 전술하였던 것처럼 효소 처리에 의해 섬유 세포벽이 팽윤되었기 때문이다. 이러한 고찰은 Fig. 4-3의 효소 첨가에 따라 팽윤된 섬유 단면 사

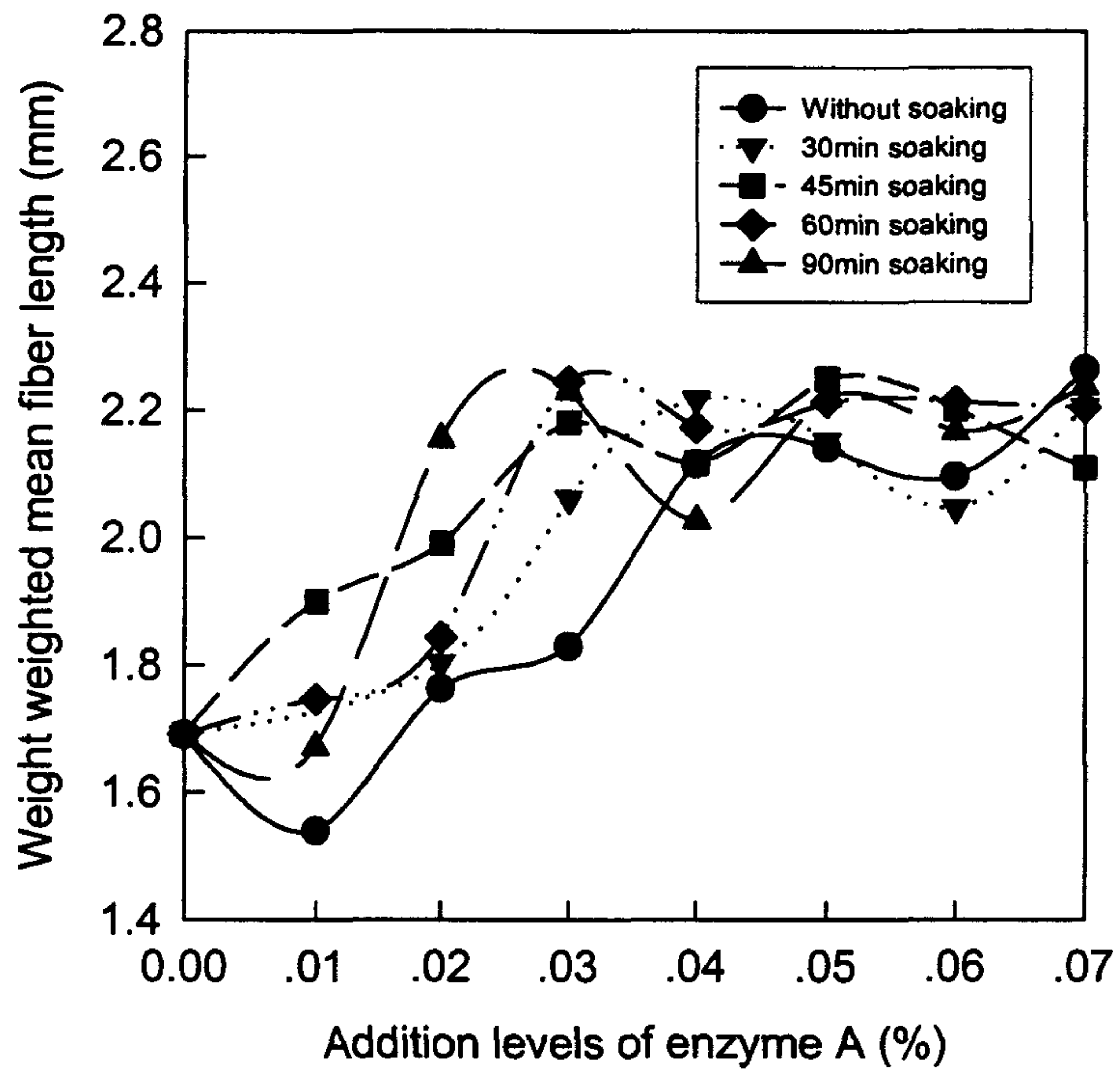


Fig. 4-13. The weight weighted fiber length of KOCC stock versus the addition levels of enzyme A with increased soaking times.

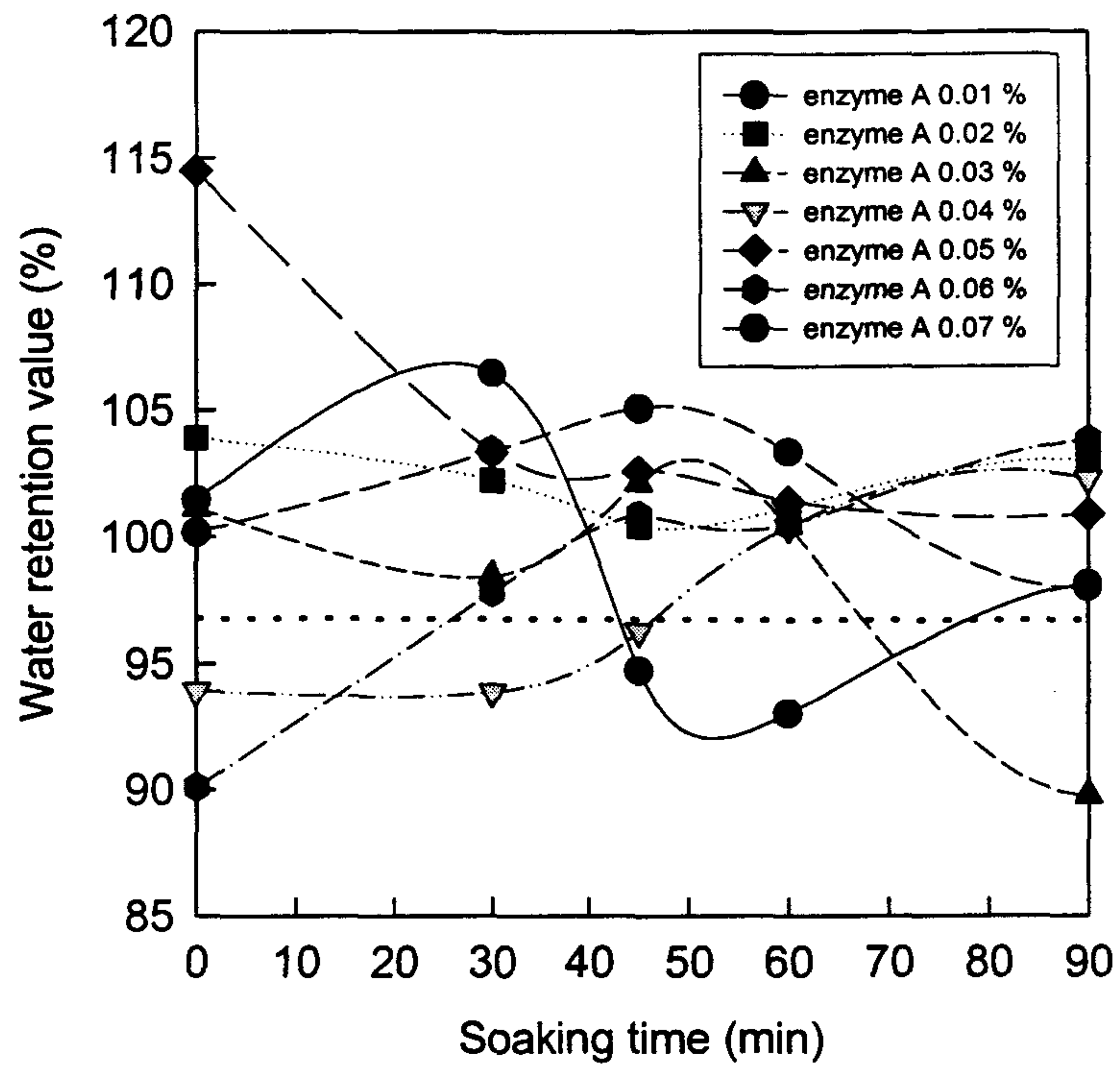


Fig. 4-14. The water retention value of KOCC stock versus the duration time of soaking at the varying addition levels of enzyme A.

진으로 확인할 수 있다. Fig. 4-15는 재생 라이너지의 zero span 인장강도를 나타낸 그래프로서 효소를 첨가함에 따른 유의한 강도 차를 볼 수 없었다. 따라서 효소A 첨가 처리로 인한 섬유 자체 강도의 변화는 없다고 판단된다. 이로써 효소A를 첨가함에 따라 섬유 자체 강도의 손실없이 재생지의 강도를 향상시키고 재생지료의 미세섬유 함량을 줄일 수 있음을 확인하였다.

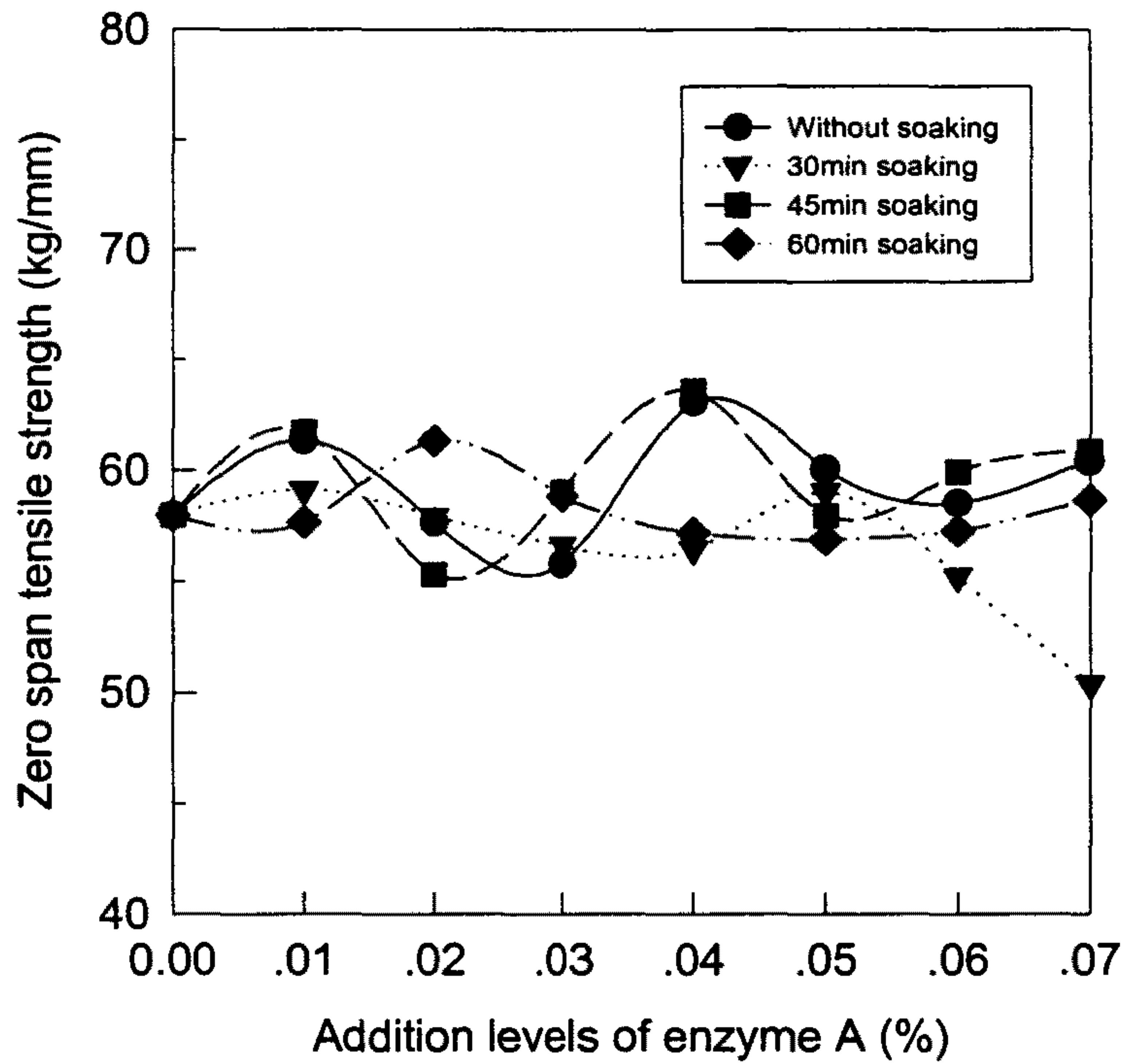


Fig. 4-15. The zero span strength of KOCC stock versus the addition levels of enzyme A at different soaking times.

#### 4. 결 론

1. KOCC의 재생처리 시 효소A를 적용함에 따른 재생펄프의 강도 증가와 지료 내의 미세섬유 억제 및 이에 따른 섬유장 증가와 탈수 촉진 효과를 확인하였다.
2. 효소의 재생 지료에 대한 작용기구로서 첫 번째 반응양식으로 섬유의 세포벽 팽윤 반응을 들 수 있으며 섬유의 유연성이 개선됨에 따라 재생펄프의 강도가 향상됨을 확인하였다.
3. 두 번째는 섬유 표면의 개질 반응으로서 external fibril의 제거와 비결정 영역에 대한 효소의 가수분해를 제안하였으며 효소의 숙성처리가 진행됨에 따라 재생지료의 탈수성이 개선됨을 확인하였다.
4. 세 번째는 섬유표면의 hemicellulose gel형성으로 매우 빠른 반응 속도를 나타내며 이에 따라 강도의 급속한 증가와 탈수성 저하가 유발됨을 관찰하였다.
5. 효소와 재생 펄프의 반응에 대한 새로운 해석을 통하여 cellulase계 효소의 실험실적 적용 조건으로서 첨가수준 0.05% 및 숙성처리 시간 30분을 설정할 수 있었다.

## 제 5 절 효소 첨가 지료의 PAM 적용기술 개발

### 1. 서 설

국내의 제지 생산공정에서 발생하는 폐수와 폐기물의 양은 방대하다. 고지를 주원료로 사용하여 골판지 원지 100 톤을 생산할 때 폐수는 약 350~450 톤, 폐기물은 약 3~5톤 정도가 발생되고 있다. 전체 골판지 생산량 대비로 폐수는 850만 톤, 폐기물은 10만 톤 이상이 발생하고 있는 셈이다. 따라서 제지공장에서 발생하는 폐수와 폐기물을 재활용하는 기술은 자원의 보호 측면에서 제고되어야 하며, 궁극적으로 폐수와 폐기물의 발생량을 절감하는 기술의 확립이 요구되고 있다.

제지공정으로부터 배출되는 폐수는 전체 배출량은 크나 그 오염물질의 농도가 낮기에 폐수에 대한 총량규제가 실시되기 전인 1996년도까지 폐수 방류에 대한 법적인 제제가 미미하였다. 그러나 현재 각 기준 지역별로 부과되는 폐수에 대한 환경오염 부담금은 이미 생산원단위를 상승시키는 요인이 되고 있다. 갈수록 심화되는 용수 부족 및 용수가격의 인상과 함께 1999년 1월 1일자로 시행될 예정인 폐수의 화학적 산소 요구량 기준 강화 조치 등은 모든 종이 생산 설비의 폐수 배출량에 대한 직접적인 절감 요인이 되고 있다. 따라서 국내의 각 제지 업체들은 현재 공정수의 재활용을 증대시키려 노력하고 있다. 이렇게 제지 공정의 공정수를 재활용하고 궁극적으로 용수를 폐쇄화하려는 시도가 이루어짐에 따라 지력 증강용 첨가제를 사용하여 재생지의 강도를 향상시키고자 할 때, 초지계 내의 각종 이온성 물질과 염류 농도의 증가로 인하여 첨가제의 효능이 급격히 저하되는



문제에 직면하게 되었다. 아울러 종이에 보류되지 못한 첨가약품이 공정수에 잔존함에 따라 용수의 오염이 더욱 심화되는 악순환이 유발되고 있다. 따라서 공정 폐쇄화에 의해 발생하는 이러한 첨가제의 효능 저하를 근원적으로 방지할 수 있는 새로운 첨가제의 개발과 공정 운영 기술의 확립이 뒤따르지 못한다면 지력 증강용 첨가제를 이용한 종이의 강도 개선은 불가능하다고 판단된다.

이에 본 연구에서는 제 4 절에 언급한 바와 같이 골판지 고지의 pulping 시 미세섬유 발생으로 인한 폐수와 폐기물의 양을 절감시키는 새로운 효소 처리법을 적용함에 따라 변화된 물성의 재생 펄프에 적합한 지력증강제의 선별 기준을 파악하고자 하였다.

특히 공정수의 오염 정도에 따라 변화되는 지력 증강용 첨가제의 효율을 분석하기 위해, 실제 골판지 생산 현장의 공정수와 같은 칼슘 농도 및 전기 전도도로 조절한 초지 용수를 이용하여 분자량과 전하 및 전하밀도가 다른 4종의 PAM계 수지의 지력증강 및 탈수촉진 효과를 분석하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 가. 공시재료

#### (1) 공시펄프

시료는 본 개발과제의 참여기업인 경기도 안산소재 동일제지(주)의 제품으로서 100% 국산 골판지 고지(Korean Old Corrugated Container; KOCC)를 주원료로 제조된 평량 180g/m<sup>2</sup>의 testliner였다. 본 실험에서는 시료를 일정한 크기(5cm x 5cm)로 찢은 후 해리시켰다.

#### (2) 공시 효소 및 PAM resin

본 실험에 사용한 효소는 Ciba-Geigy사의 효소B와 효소C였으며 효소C의 물성을 Table 5-1에 나타내었다. 효소C는 endo-cellulase가 주를 이루는 효소이다.

Table 5-1. Characteristics of enzyme C

Description	Cellulase
pH	4 - 6
Activity	-
Appearance	Amber liquid

지력증강용 PAM은 국내 제지용 고분자 첨가제 제조사인 U사로부터 분양받은 polyacrylamide계 4종을 사용하였으며 그 물성은 Table 5-2와 같다.

Table 5-2. Characteristics of polyacrylamides

Item	Viscosity (20%, cps #4)	Cationic density (mol %)	Anionic density (mol %)
Low molecular weight amphoteric polyacrylamide (AM Low MW)	8,680	9.29	10.61
High molecular weight amphoteric polyacrylamide (AM High MW)	25,500	9.38	10.70
Low charge density cationic polyacrylamide (Low cationic)	7,400	9.37	4.16
High charge density cationic polyacrylamide (High cationic)	7,720	19.99	4.50

#### 나. 실험방법

##### (1) 해리 및 초지

국산 골판지 원지를 본 실험실 보유의 저농도 펄퍼를 이용하여 농도 3%, 온도 45℃ 및 pH 6.5의 조건으로 60초간 해리하였다. 이때 효소첨가수준은 0.00%와 0.05%의 두 가지로 구분하였다. 이렇게 해리된 지료로부터 전건 무게 기준으로 지료 30g을 취한 다음, 저속 교반기를 이용하여 온도 45℃에서 30분간 교반(50 rpm)하며 숙성시켰다.

숙성처리된 지료는 200mesh wire를 이용하여 농도 10%까지

농축시키고 그 여액을 보관하였다. 농도 10%로 농축된 지료를 PFI-mill을 이용하여 온도 20℃, pH 6.5의 조건으로 60초간 고해하였다. 농축처리시 따로 보관해두었던 여액을 이용하여 지료를 농도 3%로 희석한 다음 다시 이전과 동일한 조건으로 숙성처리를 실시하였다.

분자량이 다른 PAM 2종과 전하밀도가 다른 PAM 2종을 각각 펄프 전건중량에 대하여 0%, 0.1%, 0.2% 및 0.3% 수준으로 투입하였다. TAPPI 원형 수초지기를 이용하여 평량 150g/m<sup>2</sup>으로 초지하였고 이때 탈수시간을 측정하였다.

## (2) 보류도 및 강도 측정

전건무게 2.5g의 지료를 농도 0.5%로 희석한 후, dynamic drainage jar(DDJ)에서 500rpm으로 교반하면서 펄프 전건중량에 대하여 0%, 0.1%, 0.2% 및 0.3% 수준으로 PAM을 투입하고 지료의 보류도를 측정하였다.

TAPPI Standard T 402 om-83에 의거 시편을 조습처리한 후, TAPPI Standard 시험법에 따라 재생펄프의 파열강도(T 402 om-85) 및 인장강도(T 220 om-83)를 측정하였다.

## (3) 장섬유분에 대한 PAM 흡착량 분석

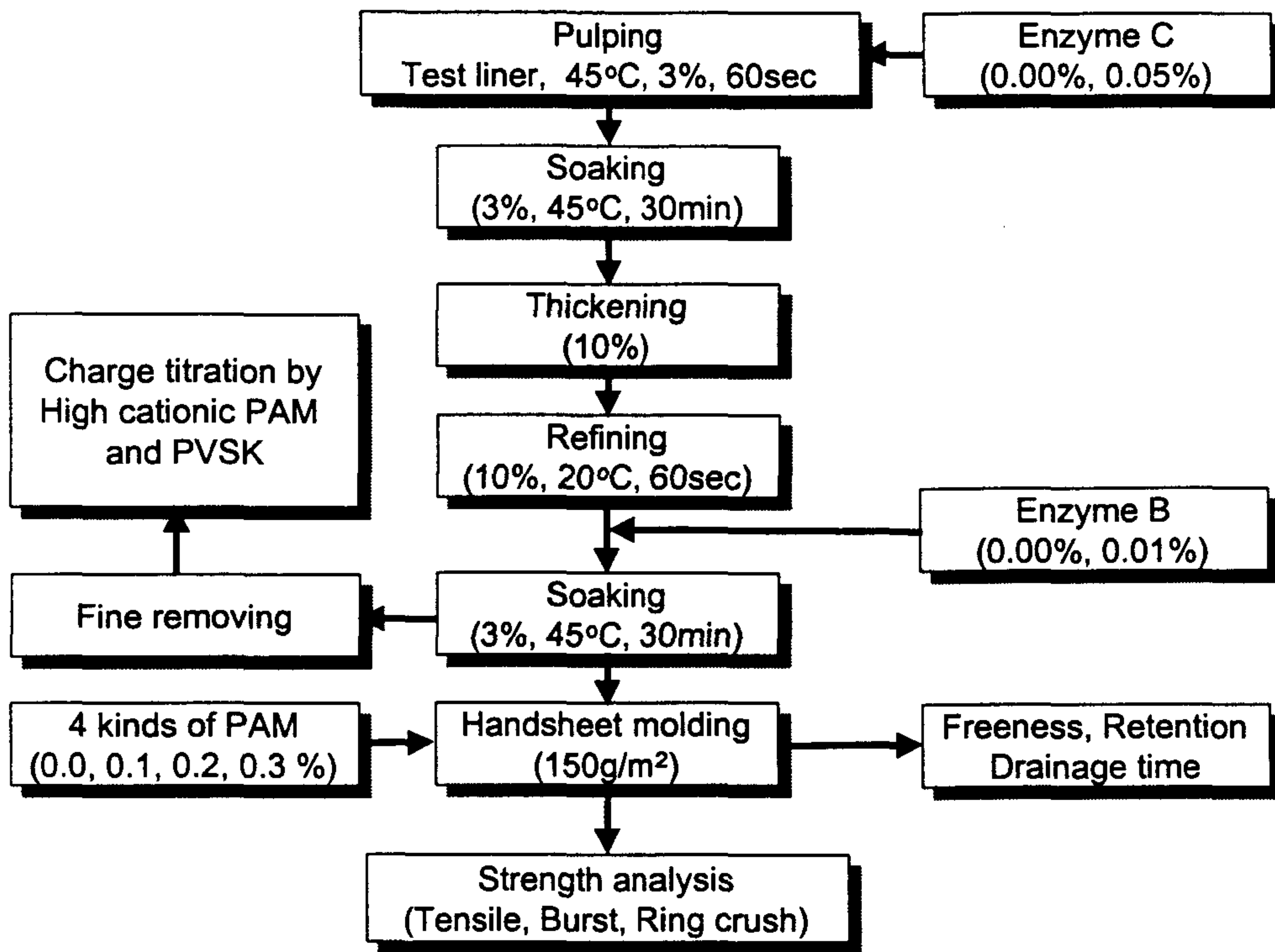
해리시 효소 첨가에 따른 high cationic PAM의 섬유에 대한 흡착량 변화를 분석하기 위하여 미세섬유를 제거한 장섬유분에 대하여 다음과 같은 방법으로 charge titration을 실시하였다.

먼저 DDJ를 이용하여 미세섬유를 제거해 내고 다시 0.5%로 희석시킨 장섬유 지료에 전건 지료대비 0.3%의 PAM을 투입한 후,

DDJ에서 탈수시켜 그 여액을 채취하였다. 채취한 여액 중 50mL를 취하여 증류수 50mL를 더하고 지시약인 Toluidine Blue Q 용액 몇 방울 가하여 푸른색을 띄게 하였다. Potassium poly vinyl sulfate(PVSK)용액을 사용하여 푸른색이 분홍색으로 바뀔 때까지 적정하였으며 이때 적정에 소요된 PVSK의 부피를 아래 식에 대입하여 여액의 anionic demand 즉, cationic charge density를 계산하였다.

$$\frac{(A-B)}{50mL} = \text{cationic charge density (meq/L)}$$

*A* PVSK(mL) for filtrate from PAM added stock  
*B* : PVSK(mL) for filtrate from blank stock



Scheme for recycled pulp handsheet making and measurement of paper strength value through the addition of PAM

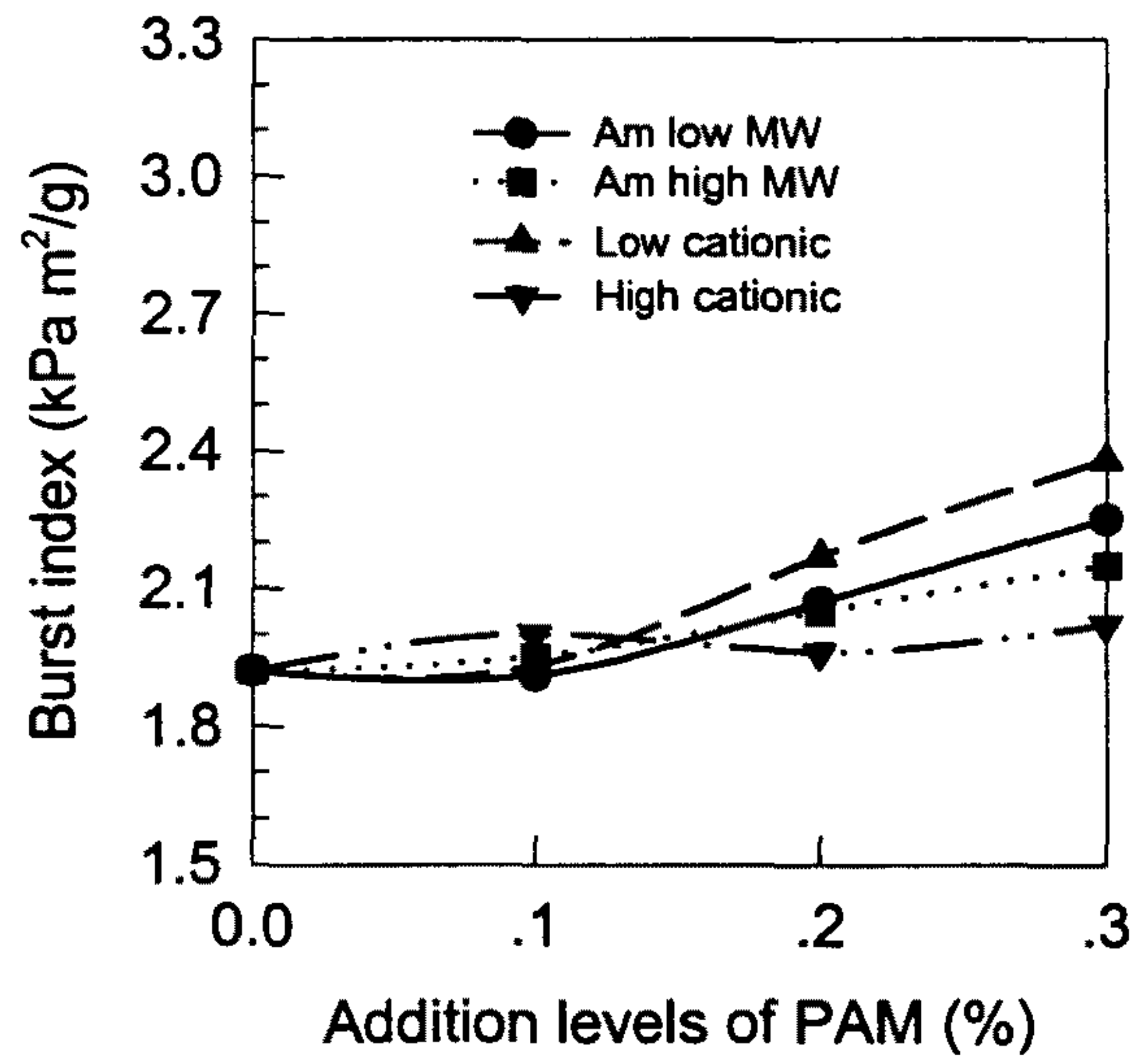
### 3. 결과 및 고찰

#### 가. PAM 첨가에 따른 파열강도 및 인장강도의 변화

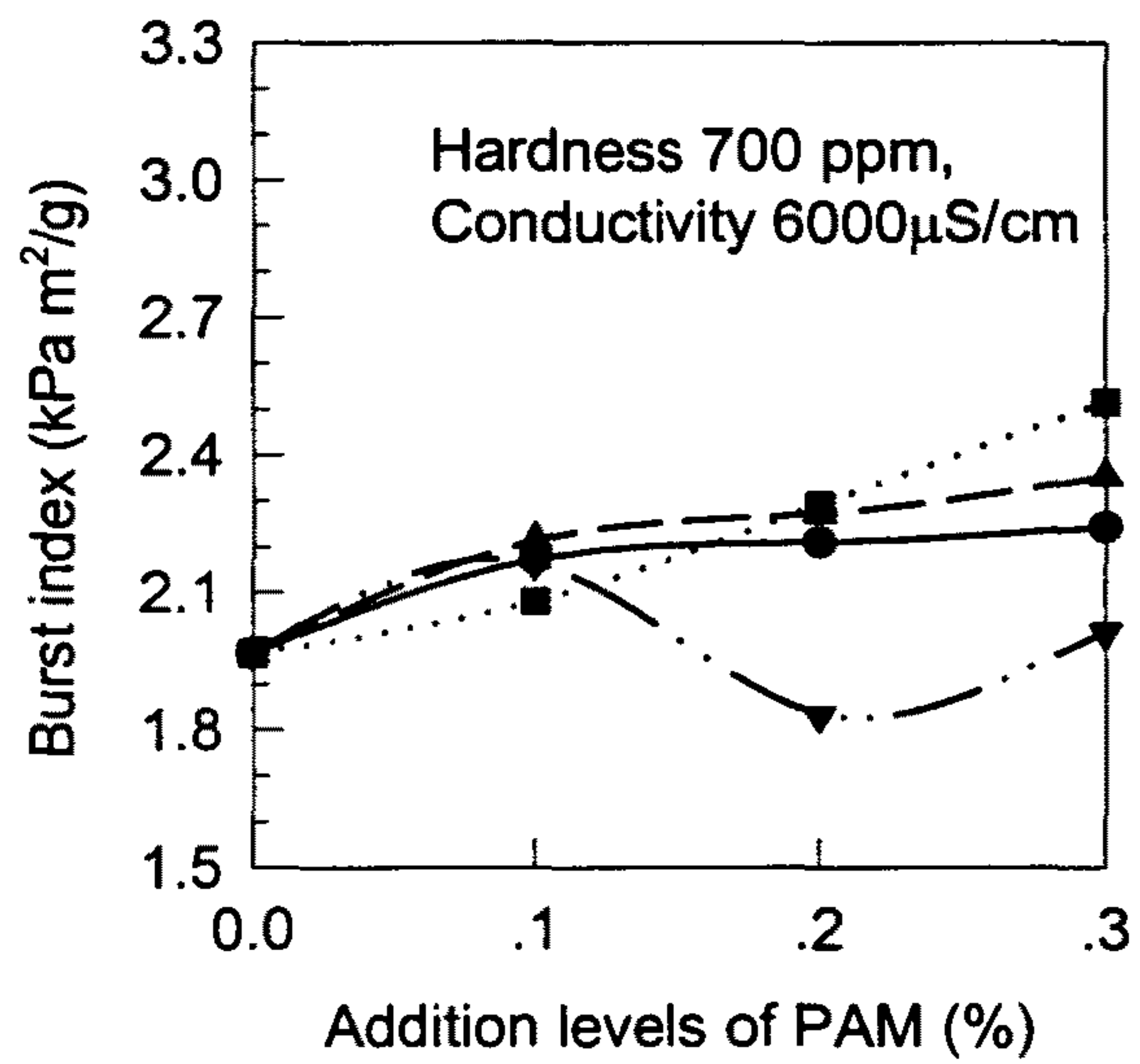
Fig. 5-1은 네 가지 종류의 지력증강용 PAM을 첨가한 재생지의 PAM 첨가수준 증가에 따른 파열강도 변이를 나타낸 그래프이다. 용수의 칼슘 정도 및 전기 전도도를 증가시키고(Fig. 5-1.(b)), 지료에 효소를 첨가함에(Fig. 5-1.(c)) 따라 재생지의 강도는 무처리(Fig. 5-1.(a))의 경우보다 증가함을 알 수 있었다.

Fig. 5-1의 (a) 그래프에 도시된 것처럼 청수를 사용하여 초지한 재생지의 파열강도는 고 전하밀도의 양이온성 PAM을 첨가한 경우를 제외하고 모두 PAM 첨가수준이 증가함에 따라 증가하였다. 고 전하밀도의 양이온성 PAM을 첨가한 경우는 Fig. 5-4의 (a)항에 나타낸 바와 같이 종이의 지합이 불량하였기 때문에 강도의 증가를 볼 수 없었다. 고 분자량 양성 PAM을 첨가한 종이 역시 이러한 지합 불량으로 인하여 다른 PAM을 첨가한 종이보다 PAM 첨가수준 증가에 따른 강도의 증가 경향이 완만했다고 판단된다. 따라서 효소를 첨가하지 않은 무처리 재생지를 청수로 초지할 때에는 4가지 종류의 PAM 중에서 저 전하밀도의 양이온성 PAM과 저 분자량의 양성 PAM이 우수한 강도 개선 효과를 나타내었다.

본 과제에의 참여기업인 안산소재 동일제지(주)의 백수 상태를 기준으로 설정하여 정도와 전기전도도를 조절한 용수로 초지한 재생지의 파열강도는 Fig. 5-1의 (b)에 나타낸 바와 같이 전반적으로 청수 초지의 경우(Fig. 5-1.(a))보다 향상되었다. 이러한 파열강도의 전반적인 증가는 용수의 정도 및 전기전도도가 상승됨에 따라 미

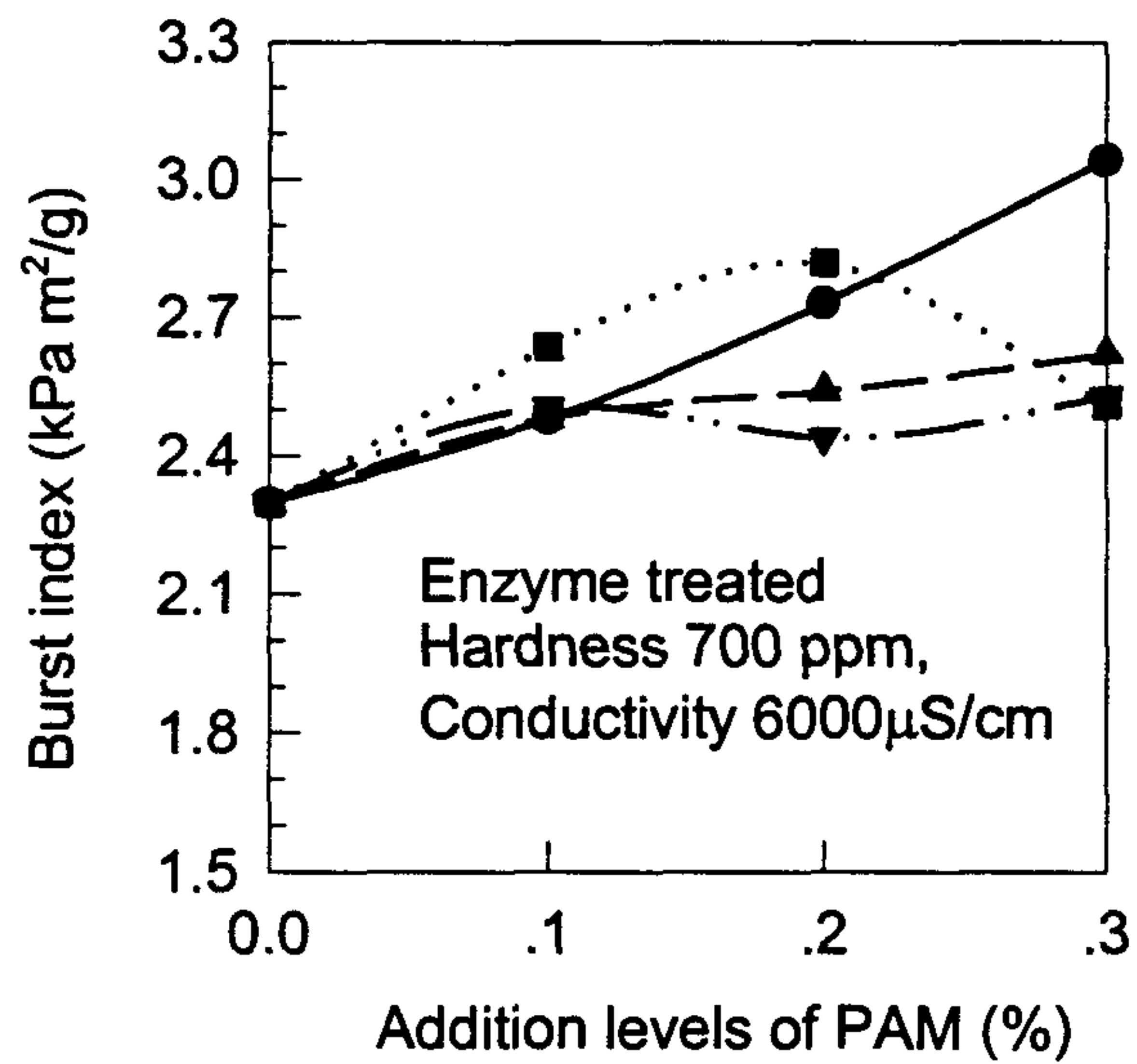


(a)



(b)





(c)

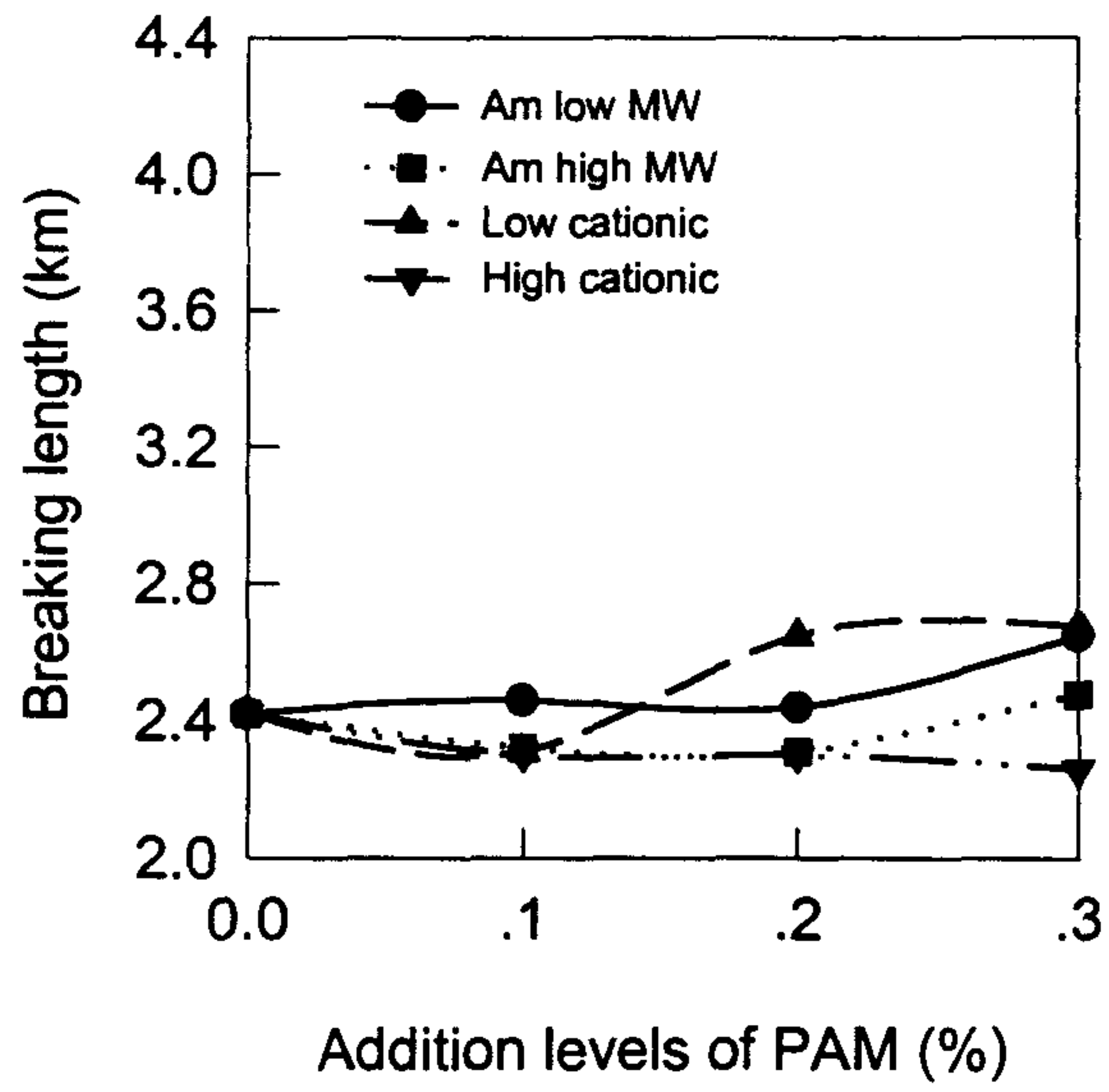
Fig. 5-1. The effect of varying polyacrylamide resins on the burst index of recycled test liner from KOCC.

- (a) disintegrated in tap water
- (b) disintegrated in hardness and conductivity controlled water
- (c) disintegrated in hardness and conductivity controlled water with enzyme C 0.05% and enzyme B 0.01%

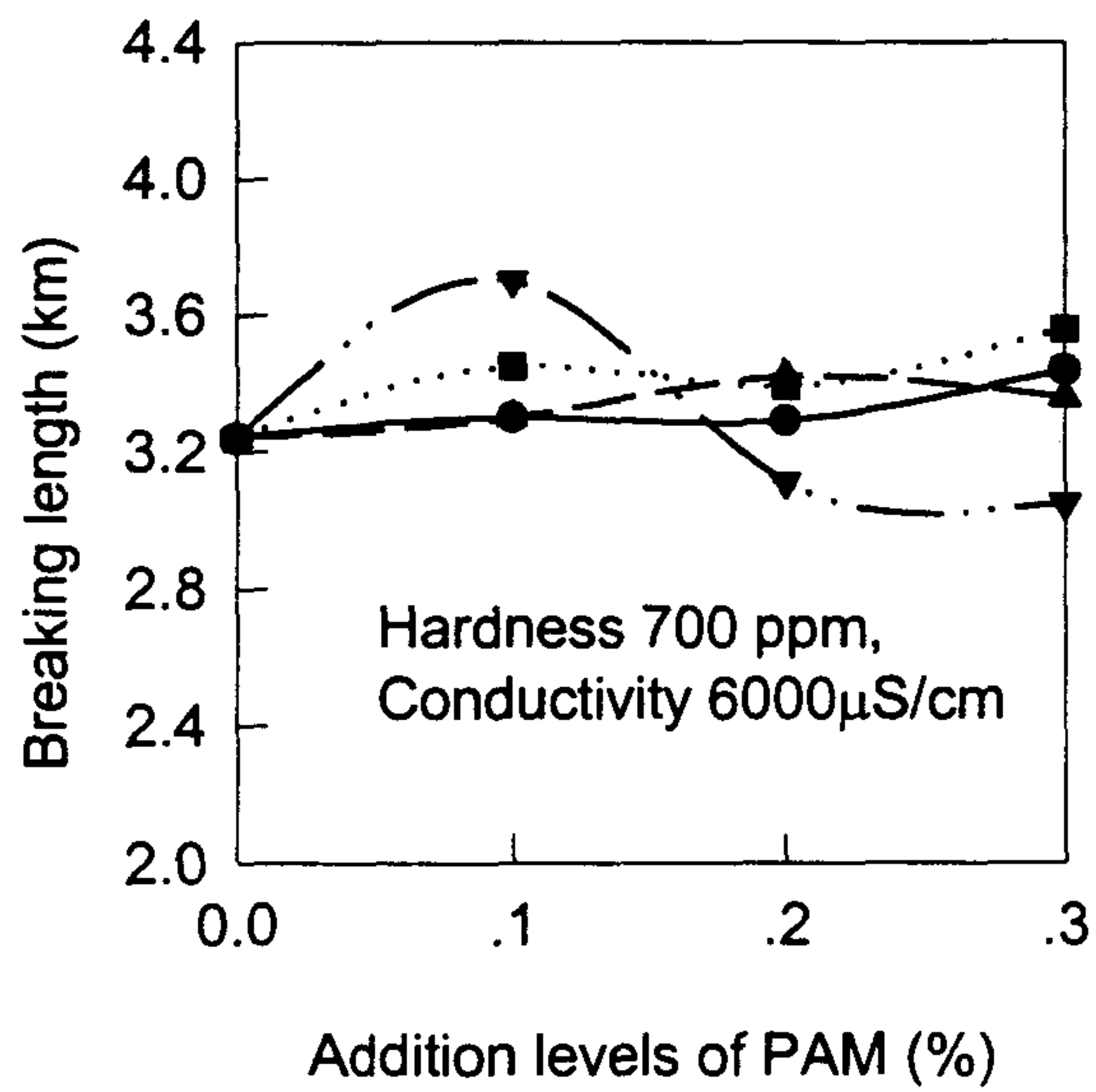
세섬유의 응결, 보류로 인하여 섬유간 결합이 촉진되었기 때문이다. 이처럼 용수의 특성이 달라졌을 때에도 고 전하밀도 양이온성 PAM을 첨가한 재생지는 지합 불량으로 인하여 파열강도가 낮았다. 따라서 용수의 물성이 변화되어도 고 전하밀도 양이온성 PAM의 섬유에 대한 흡착은 크게 영향받지 않으며 유지됨을 알 수 있다.

청수 초지시 저 분자량 양성 PAM을 0.3% 첨가한 재생지는 PAM을 첨가치 않은 재생지보다 20% 이상 파열강도가 증가되었으나 경도 및 전기전도도를 Fig. 5-1의 (b)항과 같이 조정함에 따라 이러한 강도 증가폭은 5% 미만으로 줄어들었다. 이처럼 용수의 특성이 바뀔에 따라 첨가된 PAM의 강도 개선 효과가 감소한 이유는 섬유 표면에 흡착된 고분자 사슬이 압축된 상태로 그 conformation에 제약을 받게 됨에 따라 섬유간에 충분한 가교 결합을 이루지 못하고 PAM의 아미드기와 섬유의 수산기간에 수소결합이 여의치 못했기 때문으로 추측된다. 따라서 Fig. 5-1의 (b)항처럼 경도나 전기전도도가 증가된 용수를 이용하여 초지할 때에는 고분자 사슬이 coil-up된 상태에도 어느 정도 extend된 체적을 갖는 분자량이 큰 양성 PAM이 지력 증강을 위해 적합함을 알 수 있었다.

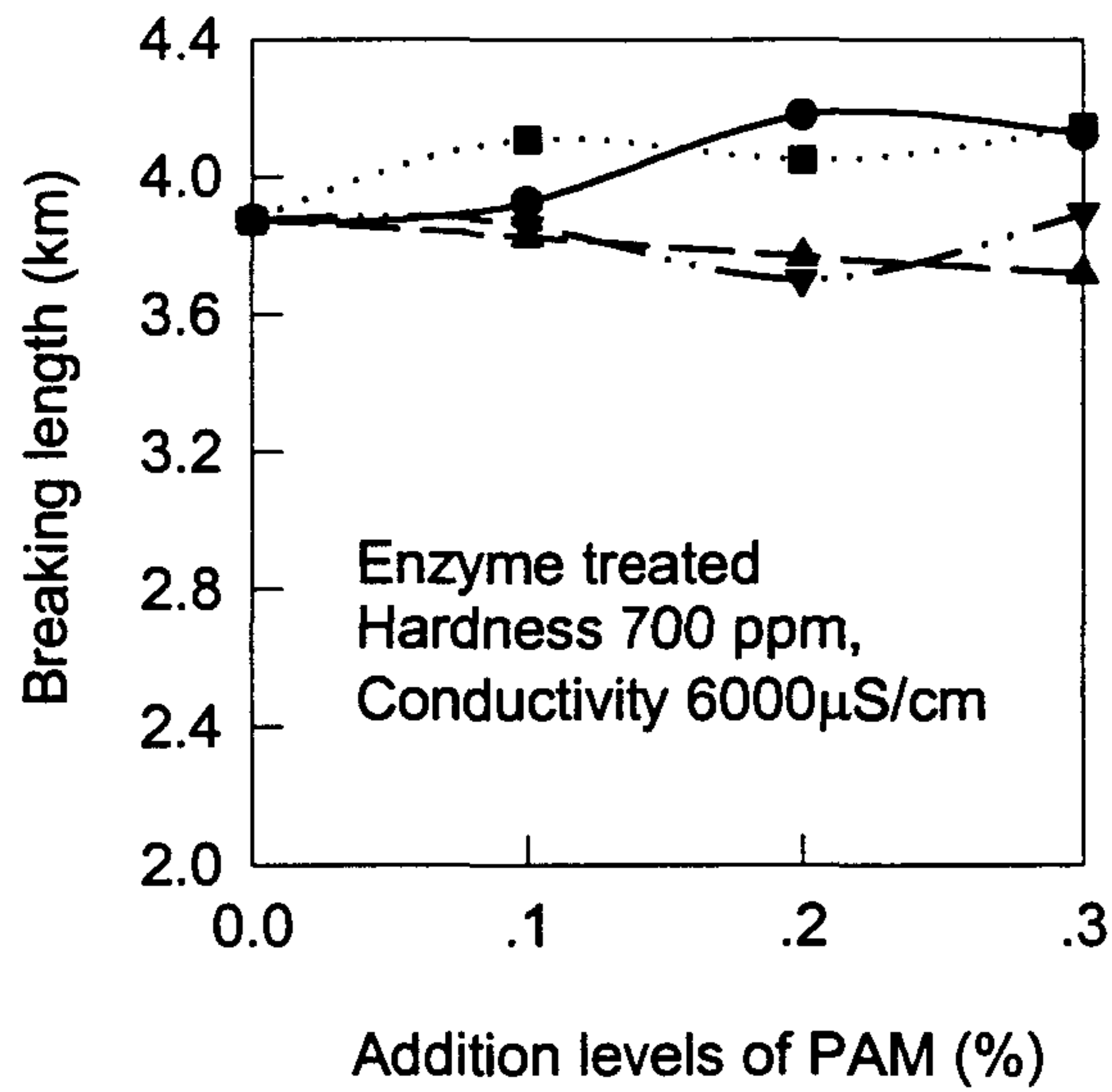
본 (b)항에 사용된 용수의 경도 및 전기전도도 조건은 본 과제의 참여기업인 안산소재 동일제지(주)의 백수 상태를 기준으로 설정한 것이었다. 현재 국내의 각 제지회사들은 용수의 사용량을 줄여 궁극적으로 공정수의 무방류화를 이루기 위해 노력하고 있다. 따라서 각 제지공정수의 경도 및 전기전도도는 점차 더욱 증가될 전망이다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 5-2. The effect of varying polyacrylamide resins on the Breaking length of recycled test liner from KOCC.

- (a) disintegrated in tap water
- (b) disintegrated in hardness and conductivity controlled water
- (c) disintegrated in hardness and conductivity controlled water with enzyme C 0.05% and enzyme B 0.01%

Fig. 5-1의 (c)항은 실제 현장 백수의 정도 및 전기전도도 조건으로 조정된 용수를 사용하여 시료를 처리할 때, 저농도 펄퍼와 추후 숙성처리 시에 효소를 첨가한 재생지의 파열강도를 나타낸 그래프이다. 전체적으로 (a)나 (b)항의 강도보다 향상된 경향을 나타내었으며 이로부터 전술한 바와 같은 효소의 강도 향상 효과 (Fig. 5-1, 5-4)를 확인할 수 있었다.

Fig. 5-3의 (a)항과 (b)항에 나타난 것처럼 효소를 첨가치 않은 무처리 지료에 고 전하밀도의 양이온성 PAM을 첨가하여 초지한 종이의 지합은 불량하였으나 효소를 첨가한 경우에는 양이온성 PAM을 첨가한 종이가 오히려 두 가지 양성 PAM을 첨가했을 때보다 우수한 지합을 나타내었다.

효소를 첨가하여 해리 및 숙성시킨 재생지의 파열강도는 양이온성 PAM보다 양성 PAM을 첨가했을 때 더 우수하였다. 지력증강용 PAM의 종류에 따른 재생지의 지합 변화가 효소를 첨가하여 처리한 지료의 경우에 효소를 첨가치 않은 무처리 지료와 반대의 양상을 나타내었고 이때 양성 PAM을 첨가하여 지합이 불량한 재생지의 강도가 양이온성 PAM을 첨가하여 지합이 양호했던 경우보다 우수한 이유에 대하여 다음의 가설로서 설명할 수 있다.

효소가 첨가된 지료의 섬유 표면은 Fig. 4-4에 전술한 바와 같은 반응을 통해 비표면적과 비결정 영역이 감소되는 방향으로 개질된다. 이에 따라 섬유표면의 음전하 밀도는 감소하여 섬유표면의 전하가 점차 중성으로 변해간다. 이처럼 고분자 전해질이 흡착될 수 있는 섬유 표면적이 줄어들 뿐만 아니라 섬유표면의 음전하가 감소되면서 흡착된 전해질로 인하여 곧 섬유 표면전하의 역전

이 유발되는 이유로 효소를 첨가한 지료의 PAM 흡착량이 저하되었다고 판단된다. 특히 섬유 표면전위의 역전현상은 지료에 고 전하밀도의 양이온성 PAM을 적용했을 때 더욱 심화되므로 PAM의 흡착량 저하로 인해 종이의 지합은 개선될 수 있었던 반면 강도는 향상될 수 없었다.

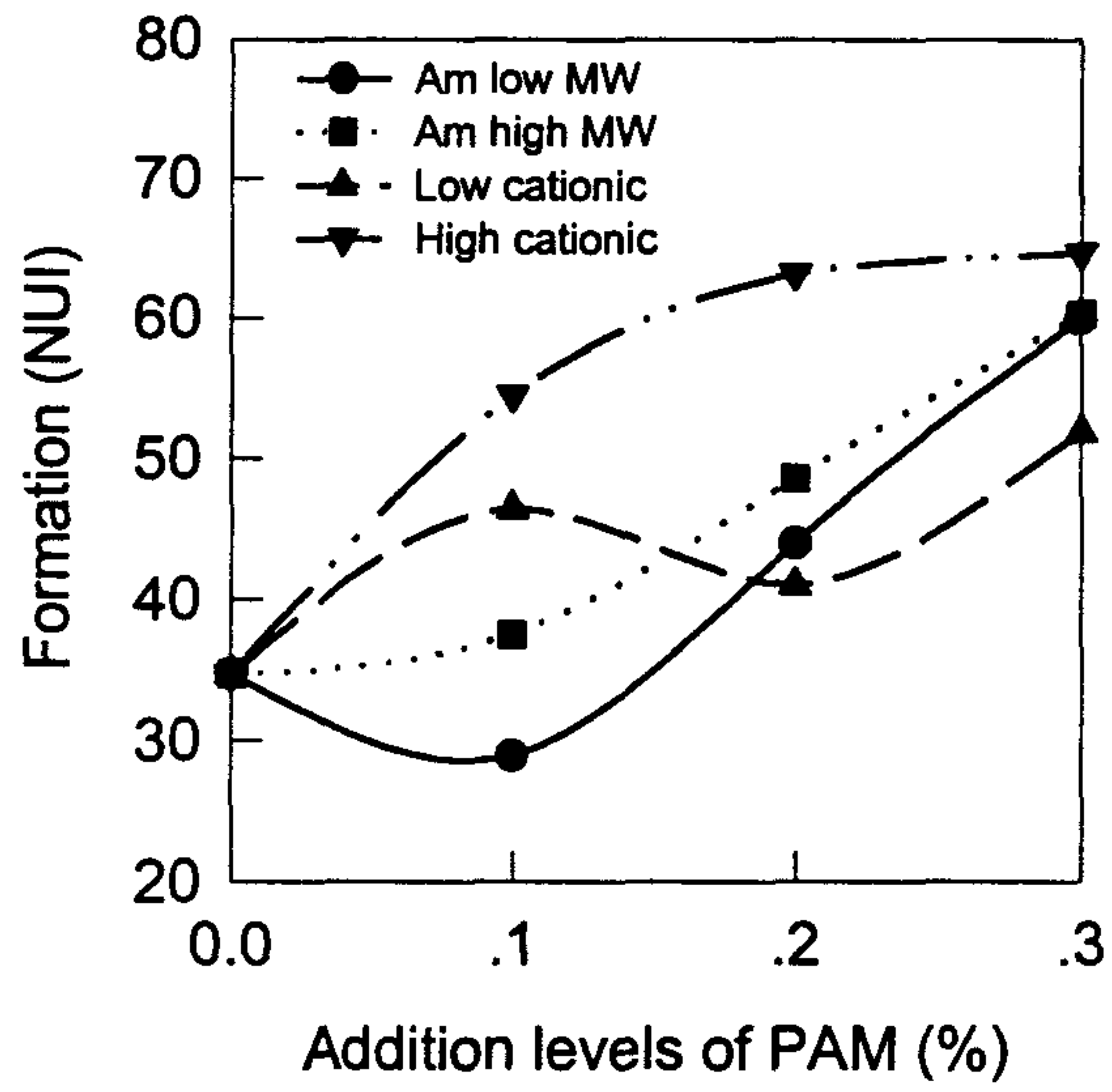
양이온성 PAM과 달리 양성 PAM은 전기적으로 중성이기에 섬유 표면 전하의 역전을 유발시키지 않으면서 양이온성 PAM보다 더 많이 흡착되었으므로 종이의 강도를 효과적으로 향상시킬 수 있었다.

Fig. 5-2에 나타낸 재생지의 인장강도 변이 역시 파열강도의 경향과 일치하였다.

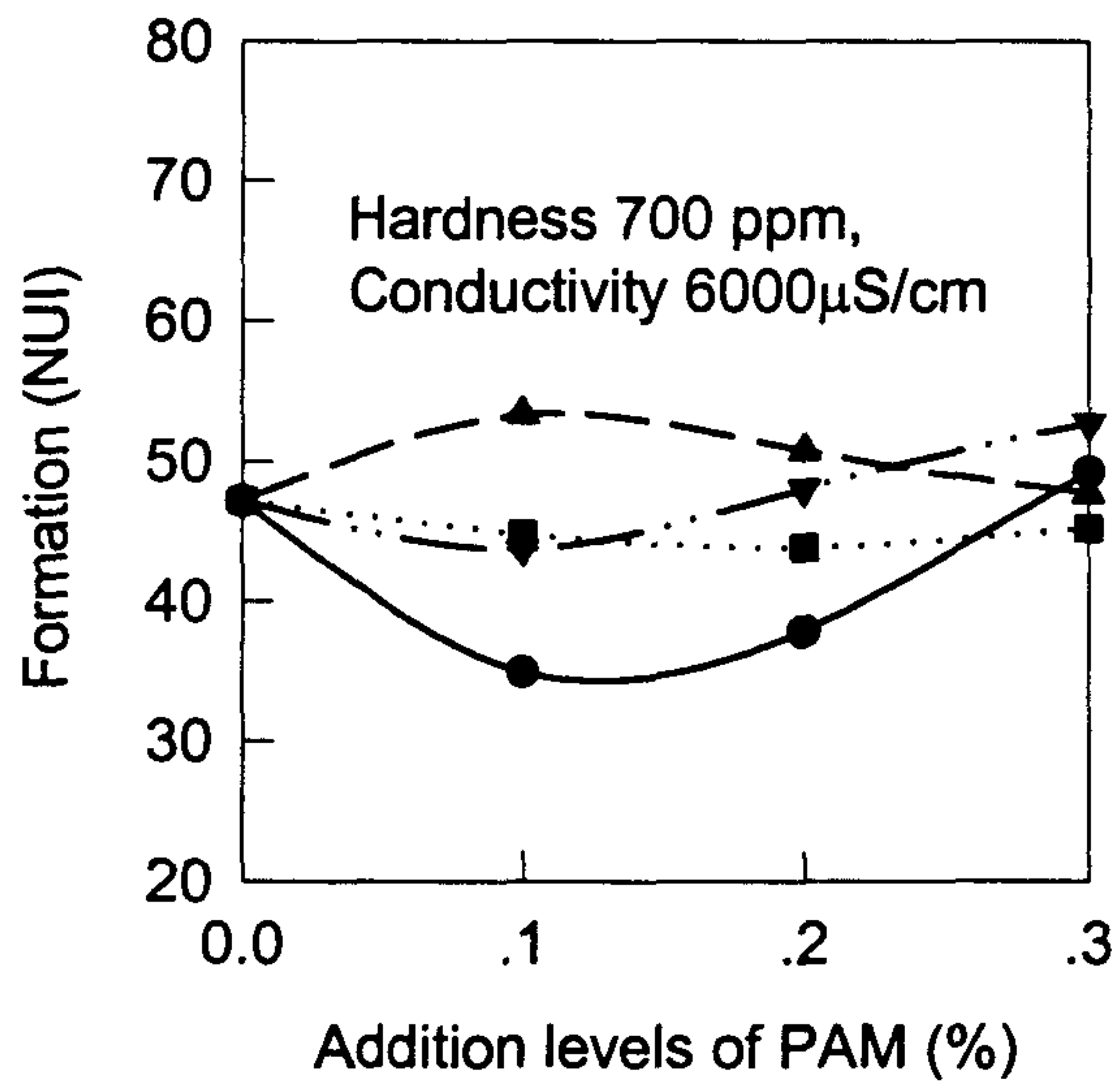
#### 나. PAM 첨가에 따른 재생지의 지합 변화

Fig. 5-3은 네 가지 종류의 PAM을 첨가함에 따른 재생지의 지합 변화를 나타낸 그래프이다. (a)항은 청수로 초지한 재생지의 지합으로서 PAM 첨가수준 증가로 인하여 지합이 저하되었음을 볼 수 있다. 특히 이러한 지합 불량은 고 전하밀도의 양이온성 PAM의 경우에 더욱 심하게 발생하였다. 분자량이 낮은 고분자 전해질을 첨가하였을 때 flocc이 발생하는 주된 기작은 patch에 의한 것이다. 따라서 고 분자량의 양성 PAM을 첨가했을 때보다 고 전하밀도의 양이온성 PAM을 첨가했을 때 종이의 지합이 더욱 악화되었다고 여겨진다.

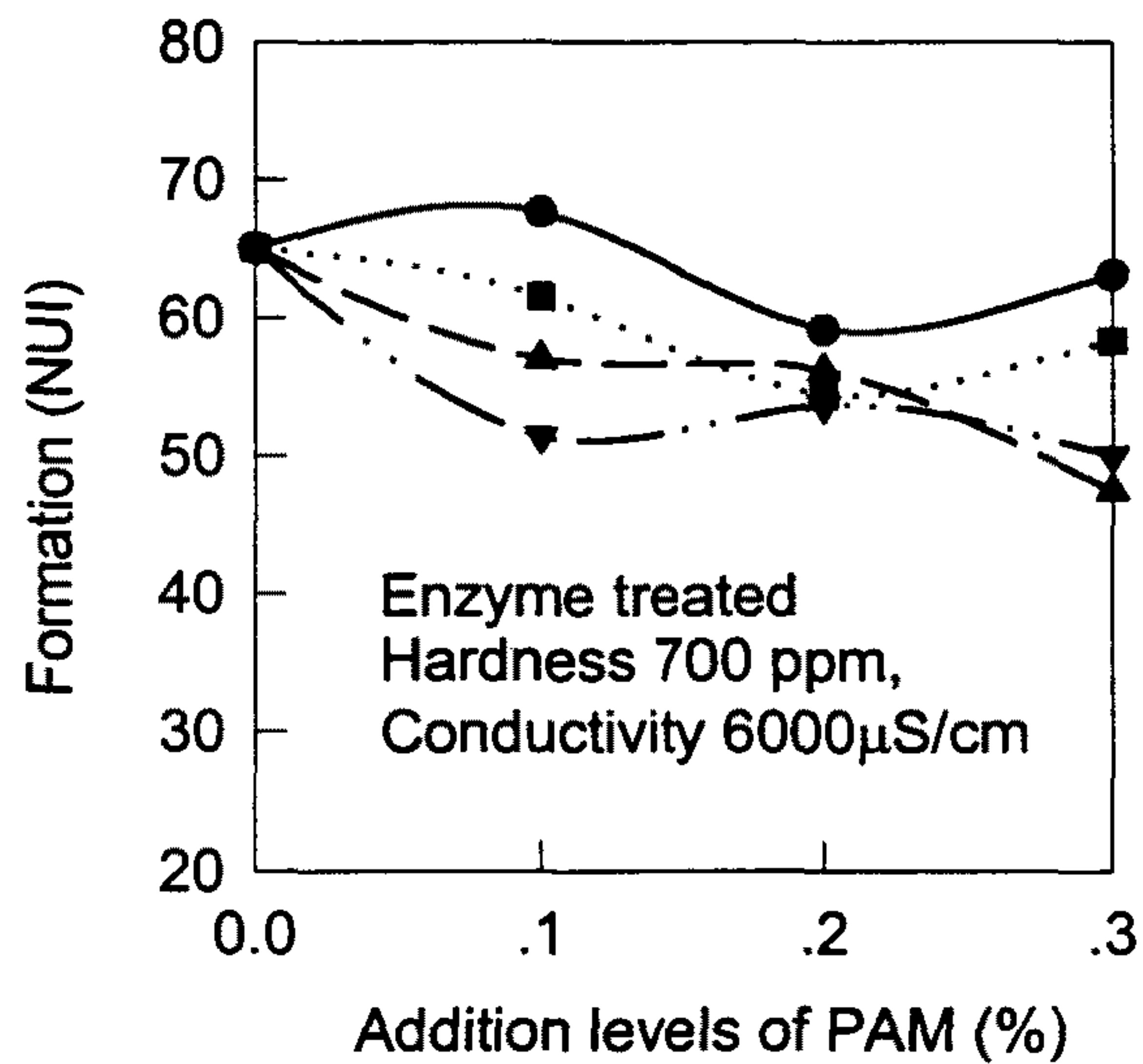
Fig. 5-3의 (b)항은 경도와 전기전도도를 증가시킨 용수로 초지한 재생지의 지합을 나타낸 그래프이다. 첨가한 PAM의 종류별



(a)



(b)



(c)

Fig. 5-3. The effect of varying polyacrylamide resins on the formation of recycled test liner from KOCC.

- (a) disintegrated in tap water
- (b) disintegrated in hardness and conductivity controlled water
- (c) disintegrated in hardness and conductivity controlled water with enzyme C 0.05% and enzyme B 0.01%



지합차를 볼 수 있었던 반면, PAM의 첨가수준 증가에 따른 지합의 저하가 (a)항 만큼 현격하게 나타나지 않았다. 이는 전술한 바와 같이 PAM의 conformation이 용수의 ionic strength가 증가함에 따라 compact한 모양으로 유도되면서 섬유간 가교결합의 형성으로 인한 섬유의 응집이 억제되었기 때문으로 생각된다.

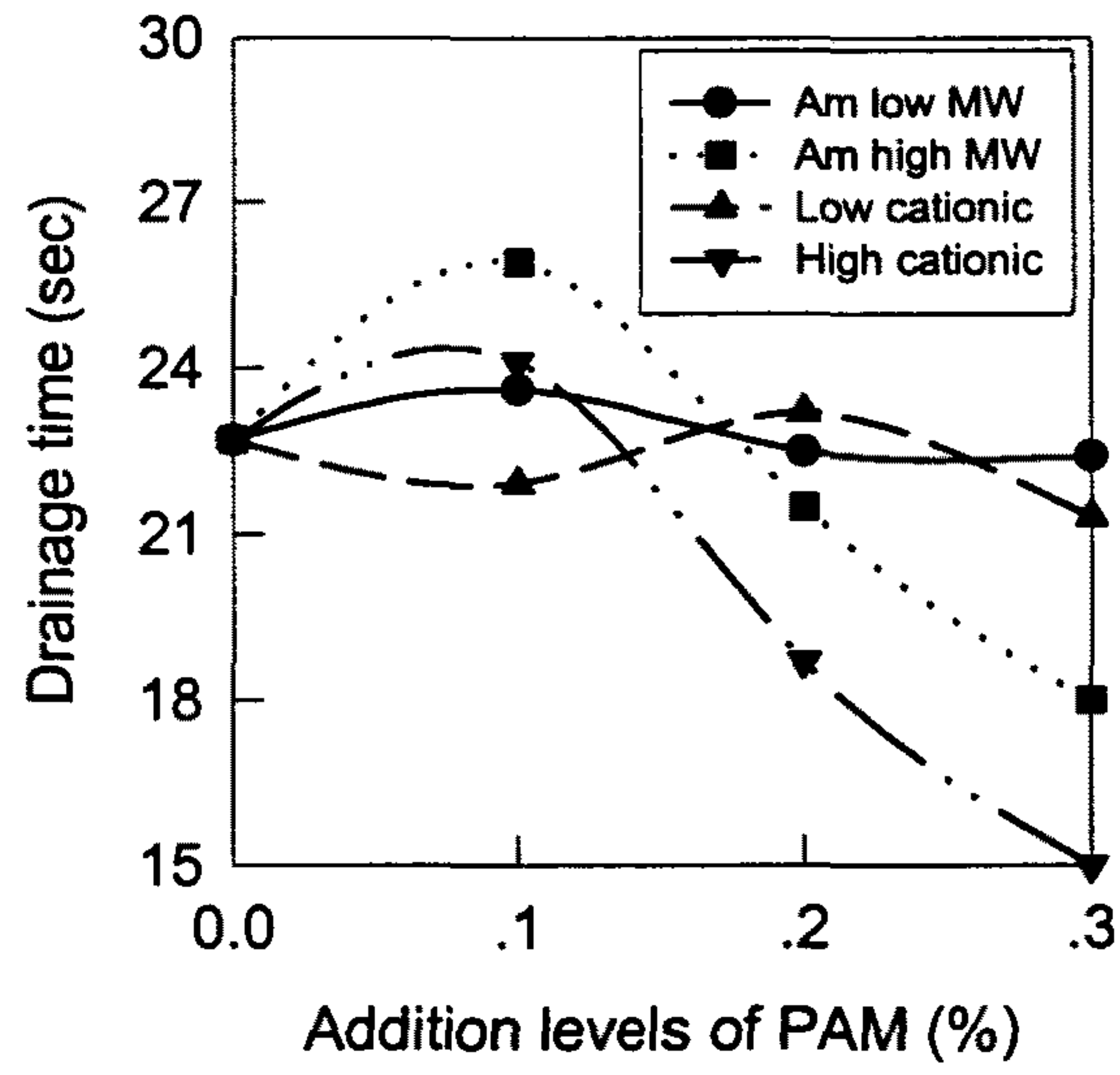
또한 용수의 ionic strength가 증가됨에 따라 하전된 입자의 정전기적 인력에 대한 shielding effect가 유도되면서 patch에 의한 섬유 응집 현상이 약화되었기에 비록 고 전하밀도의 양이온성 PAM 첨가수준을 증가시켰을 때에도 청수로 초지한 재생지보다 지합이 양호한 종이를 얻을 수 있었다고 추측된다.

Fig. 5-3의 (c)항은 저농도 pulper와 숙성처리시에 효소를 첨가하고 경도와 전기전도도를 증가시킨 용수로 초지한 재생지의 지합을 나타낸 그래프이다. (a)나 (b)항의 경우와 반대로 고 전하밀도의 양이온성 PAM의 경우에 지합이 가장 양호하였으며 저분자량의 양성 PAM을 첨가했을 때 가장 불량한 지합을 나타내었다.

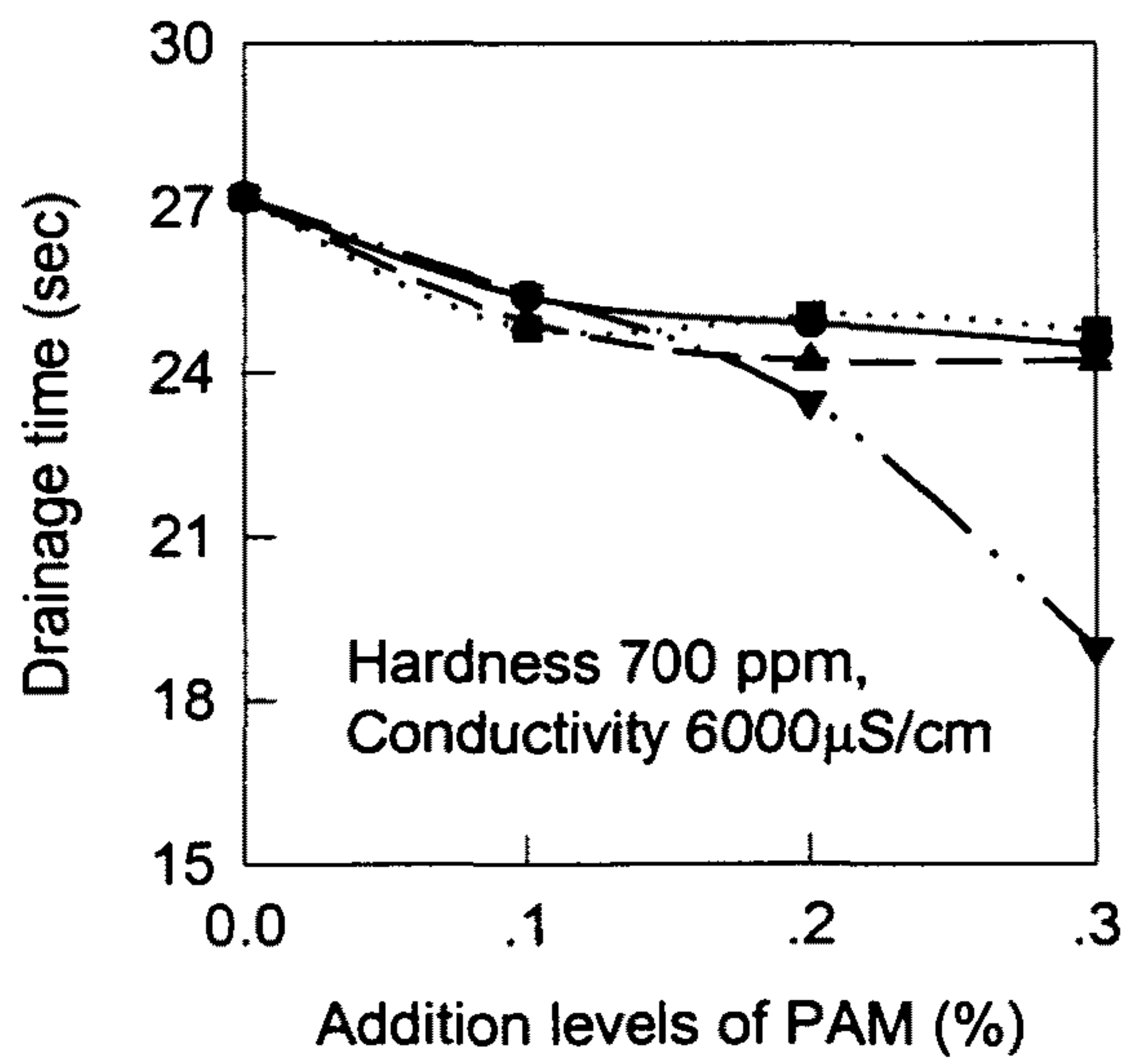
이러한 결과는 전술한 다항의 열단장 결과와 같은 맥락으로 설명할 수 있다. 즉, 효소를 첨가하여 섬유의 표면을 개질시킴에 따라 양성 PAM의 흡착량보다 양이온성 PAM의 흡착량이 적었기 때문에 효소를 첨가하지 않은 경우와 반대로 양이온성 PAM이 투입된 handsheet의 지합이 우수하였다고 판단된다.

#### 다. PAM 첨가에 따른 탈수시간 및 여수도의 변화

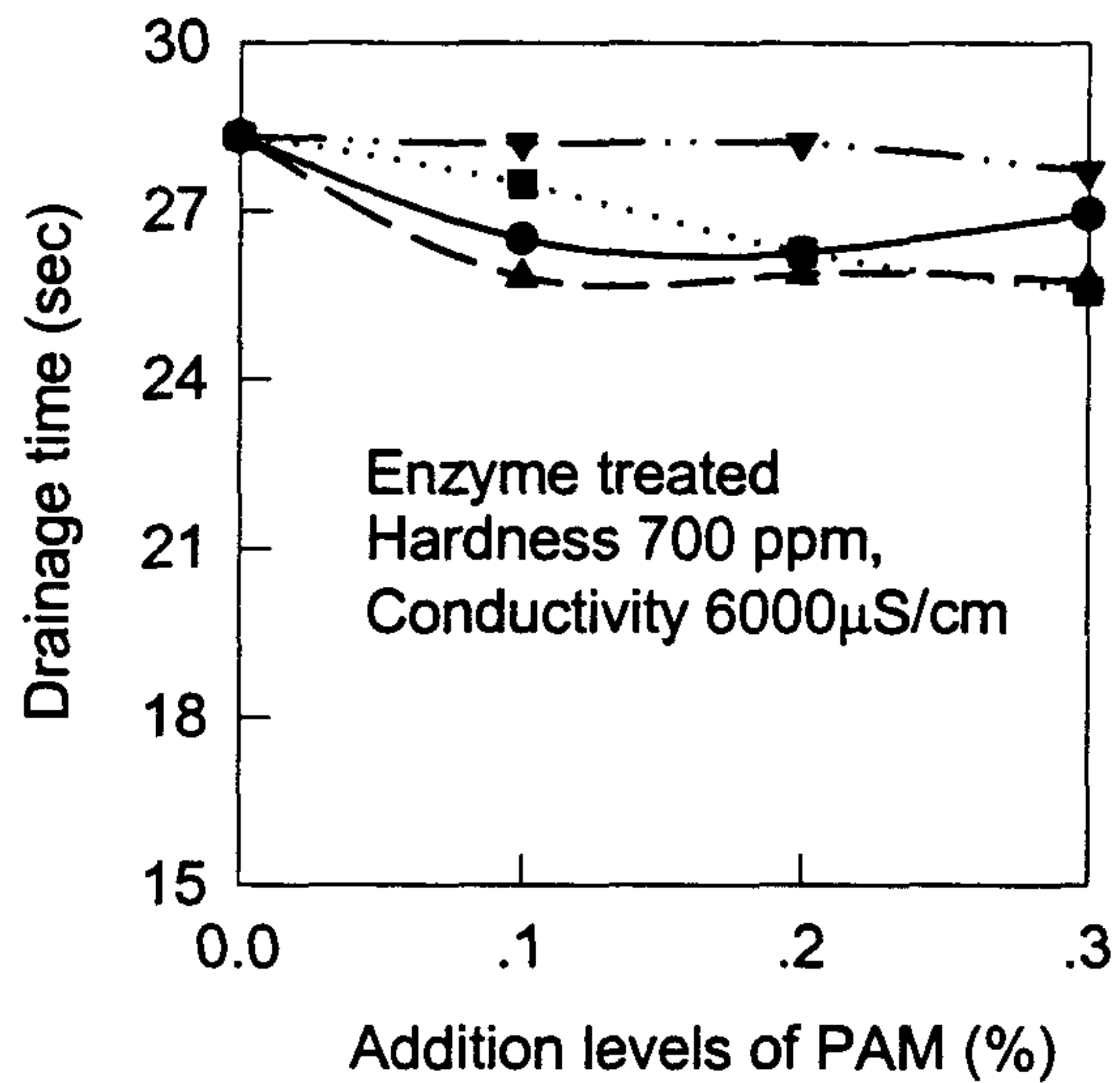
Fig. 5-4와 5-5는 네 종류의 PAM 첨가에 따른 수초지 시의 탈수시간 및 여수도 변이를 나타낸 그래프이다. Fig. 5-4와 5-5의



(a)



(b)



(c)

Fig. 5-4. The effect of varying polyacrylamide resins on the drainage time of KOCC.

- (a) disintegrated in tap water
- (b) disintegrated in hardness and conductivity controlled water
- (c) disintegrated in hardness and conductivity controlled water with enzyme C 0.05% and enzyme B 0.01%

(a)항들에 나타낸 바와 같이 고 분자량의 양성 PAM과 고 전하밀도의 양이온성 PAM은 재생지를 청수로 처리할 때 탈수시간을 단축시키고 여수도를 증가시키는 효과가 있었다. 특히 고 전하밀도의 양이온성 PAM은 이러한 탈수 촉진 및 여수도 개선 효과가 가장 우수하였다. 기본적으로 본 실험에 적용했던 PAM들은 지력 증강을 주목적으로 선별되었으므로 그 분자량이 50만 미만이었다. 따라서 지료의 응집은 고분자에 의한 hard floc보다 정전기적 인력에 의한 soft floc이 주를 이루었으며 이러한 이유로 양 전하밀도가 높은 PAM이 분자량이 긴 PAM보다 탈수촉진과 여수도 개선에 효과적이었다고 판단된다.

이에 비하여 저 분자량의 양성 PAM과 저 전하밀도의 양이온성 PAM을 첨가했을 때에는 섬유간 가교결합을 통한 hard floc이나 정전기적 인력에 의한 soft floc 모두가 미약했던 이유로 탈수속도와 여수도의 개선을 볼 수 없었다.

Fig. 5-4와 5-5의 (b)항들은 PAM 첨가수준을 증가시킴에 따라 칼슘 농도와 전기전도도를 증가시킨 용수로 재생지를 초지할 때의 탈수시간 및 여수도 변이를 나타낸 그래프이다. 전술한 (a)항의 경우처럼 고 전하밀도 양이온성 PAM의 첨가수준을 증가시킴에 따라 탈수속도가 개선되는 효과를 확인할 수 있었으나 청수로 초지했을 때보다 탈수시간의 개선 폭이 감소함을 관찰하였다. 더욱이 고 분자량 양성 PAM 첨가에 따른 탈수속도의 개선은 전혀 관찰되지 않았다. 이처럼 탈수속도 및 여수도의 변이가 청수를 이용하여 초지한 (a)항과 크게 다른 이유는 전술한 ionic strength 증가에 따른 고분자의 conformation변화 때문으로 판단된다. 즉, 용수의 농도

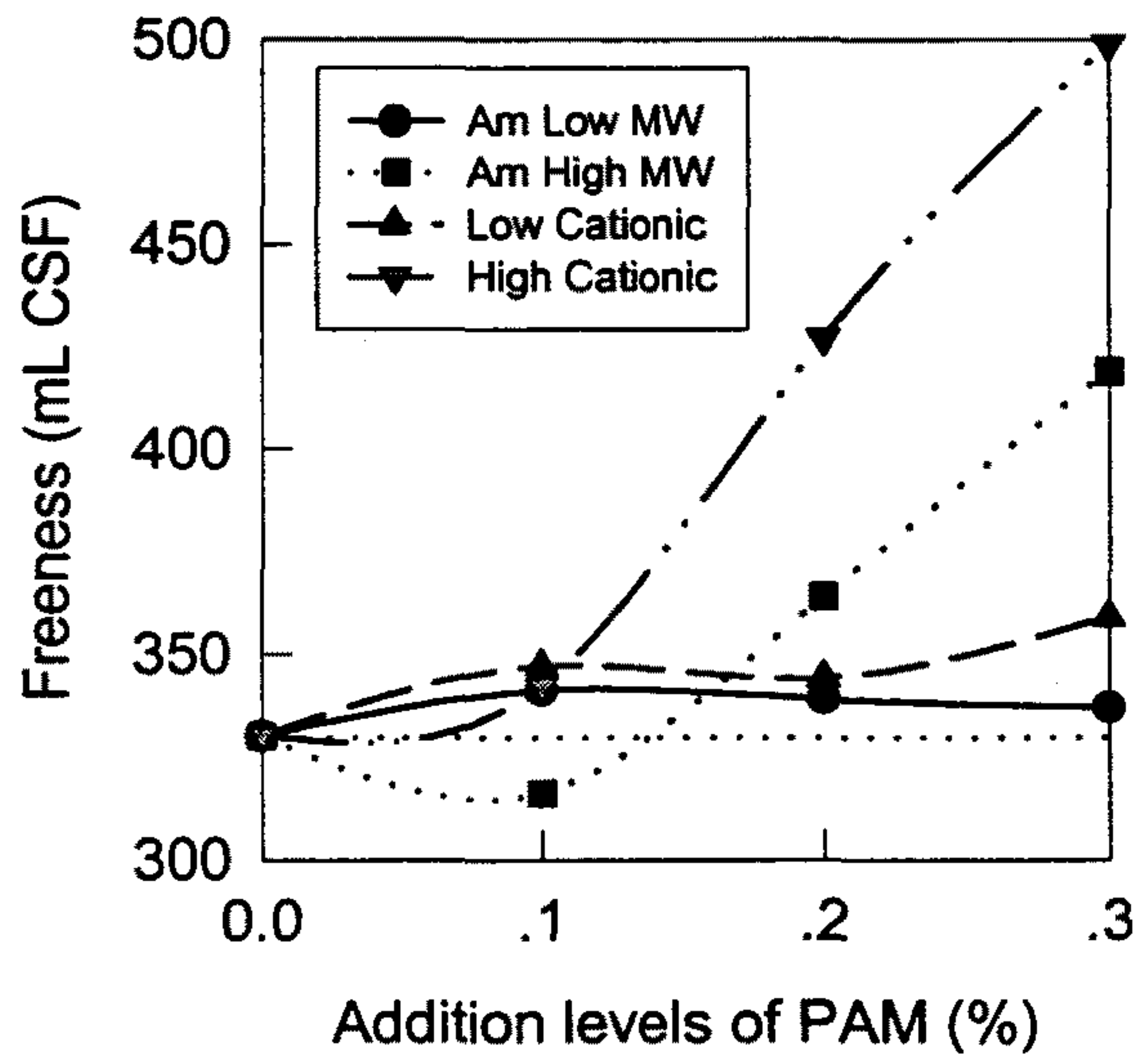
및 전기전도도가 증가함에 따라 청수에서 extended state로 섬유간  
가교결합을 할 수 있었던 고 분자량 양성 PAM의 conformation이  
coil-up되면서 탈수촉진과 여수도 개선의 효과를 충분히 발휘치 못  
하였다고 판단된다.

효소 처리한 지료를 경도 및 전기전도도가 조절된 용수로 수  
초지할 때의 탈수속도 및 여수도는 Fig. 5-4, 5-5의 (c)항에 나타낸  
바와 같이 (a), (b)항의 경우보다 전반적으로 저하되었다. 특히 (a)  
항과 (b)항에서 탈수 개선과 여수도 증가에 효과적이었던 고 전하  
밀도의 양이온성 PAM의 효과를 전혀 볼 수 없었으며 이를 첨가함  
에 따라 도리어 다른 PAM을 첨가한 경우보다 탈수속도가 저하됨  
을 확인하였다. (a), (b)항보다 (c)항의 경우에 탈수속도와 여수도가  
전반적으로 저하된 이유는 Fig. 5-5에서 전술한 바와 같이 효소B  
에 의해 형성된 hemicellulose gel이 지료의 탈수를 저해하였기 때  
문이다. 고 전하밀도의 양이온성 PAM이 발휘하던 탈수속도 및 여  
수도 개선 효과가 사라진 이유는 Fig. 5-1과 5-3의 (c)항에 나타냈  
던 바와 같이 PAM 자체의 보류가 저하되었기 때문이다.

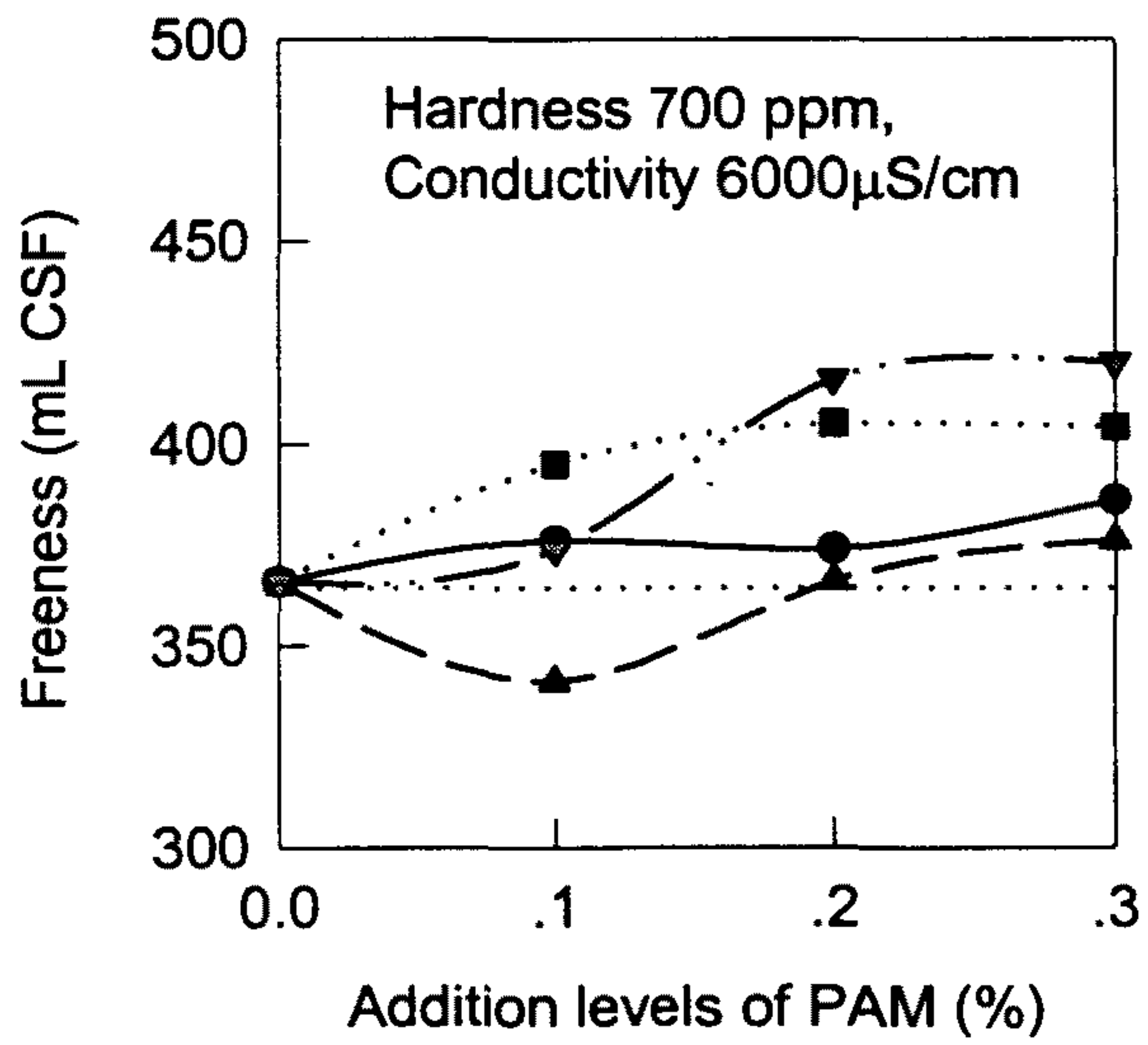
#### 라. PAM 첨가에 따른 미세섬유 보류도의 변화

Fig. 5-6과 5-7은 네 가지 PAM의 첨가수준에 따른 미세분  
보류도를 나타낸 그래프이다. 그래프에 나타난 바와 같이 DDJ의  
교반속도를 증가시켜 전단력을 향상함에 따라 지료의 미세섬유 보  
류도는 저하되었다.

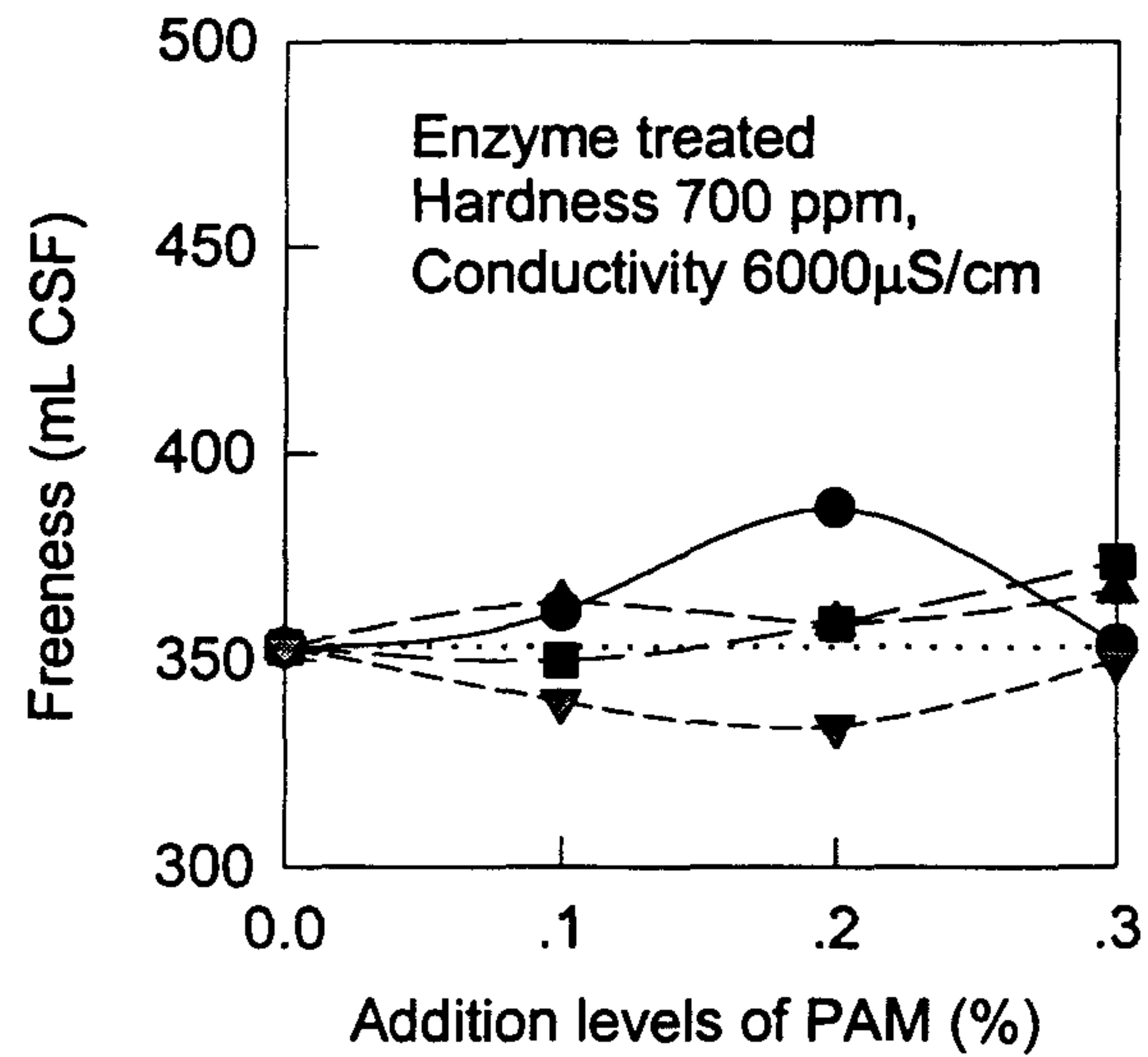
저 분자량과 고 분자량의 양성 PAM을 첨가한 지료의 미세섬  
유 보류도는 지료에 대한 효소 처리 여부에 관계없이 유사한 양상



(a)



(b)



(c)

Fig. 5-5. The effect of varying polyacrylamide on the freeness of KOCC.

- (a) disintegrated in tap water
- (b) disintegrated in hardness and conductivity controlled water
- (c) disintegrated in hardness and conductivity controlled water with enzyme C 0.05% and enzyme B 0.01%

을 나타냈으나 두가지 종류의 양 이온성 PAM을 적용했을 때에는 지료의 해리시 효소처리의 유무에 따라 미세섬유의 보류도에 차이가 발생하였다. 특히 고 전하밀도의 양 이온성 PAM의 경우 저 전단력의 교반조건으로 보류도를 측정했을 때, 재생처리시의 효소처리로 인한 미세섬유의 보류도 저하가 현격하게 나타났다. 이러한 양상에 대하여 다음과 같은 설명이 가능하다.

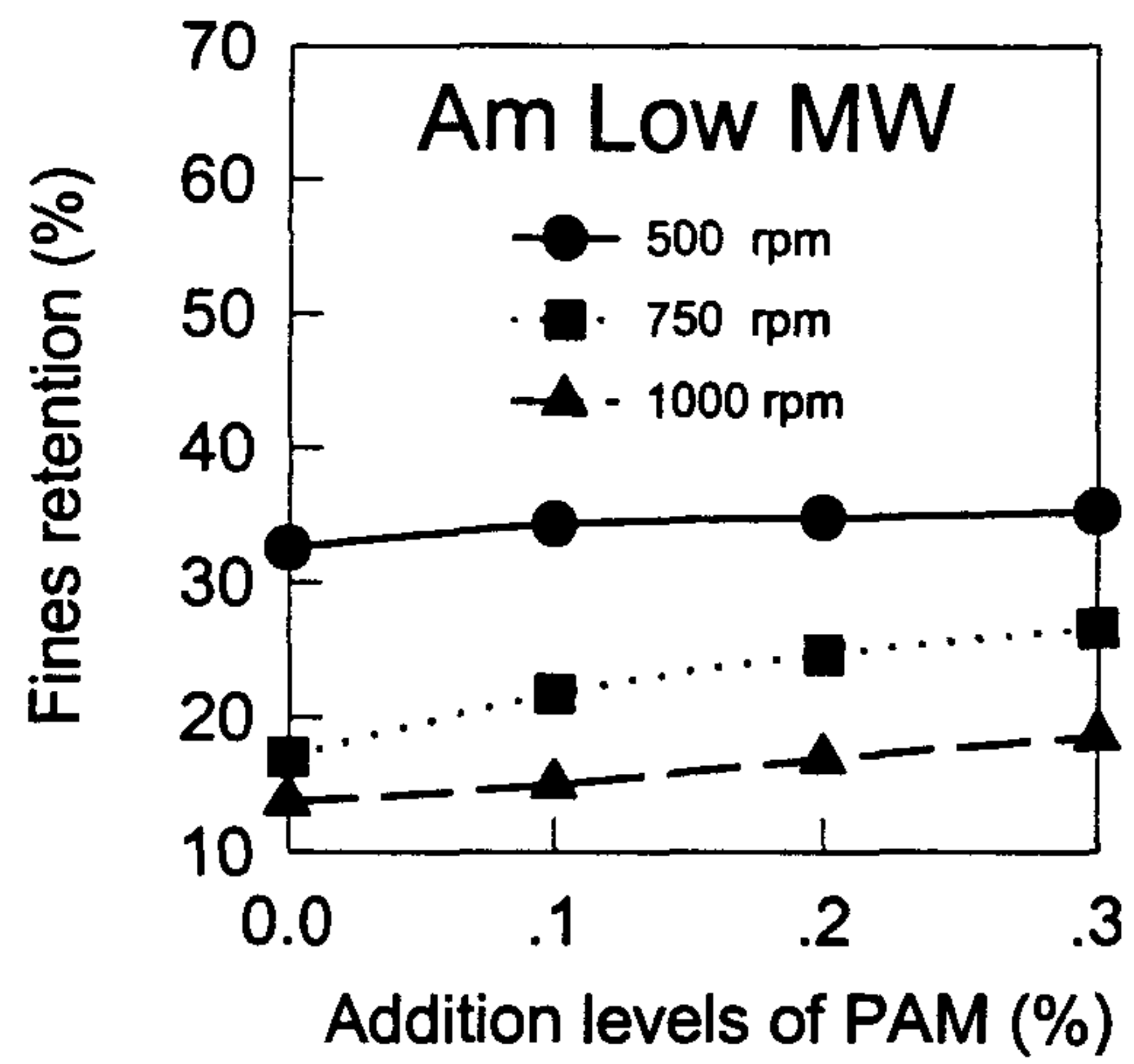
고 전하밀도의 양이온성 PAM은 섬유에 흡착되어 섬유표면에 부분적인 양전하를 유도하였다. 이 섬유 표면의 양전하가 유발하는 정전기적 인력으로 인해 patch model로 설명되는 섬유간 응결이 일어나며 미세섬유의 보류도가 향상될 수 있었다. 보류도 측정시의 전단력이 약할수록 섬유간의 정전기적 인력에 의해 비롯되는 보류도의 향상은 더욱 두드러지게 나타났다. 그러나 재생처리시 첨가된 효소가 섬유의 표면을 개질함에 따라 섬유의 비표면적이 줄어들고 섬유 표면의 음전하가 감소되면서 양성 PAM 자체의 보류가 저하되어 patch에 의한 미세섬유의 보류향상이 충분히 이루어지지 못하였다.

특히 patch에 의한 미세섬유의 보류향상이 두드러졌던 저 전단력하의 보류도 측정시에는 효소첨가 유무에 따른 보류도의 차가 현격하게 나타났다고 설명할 수 있다.

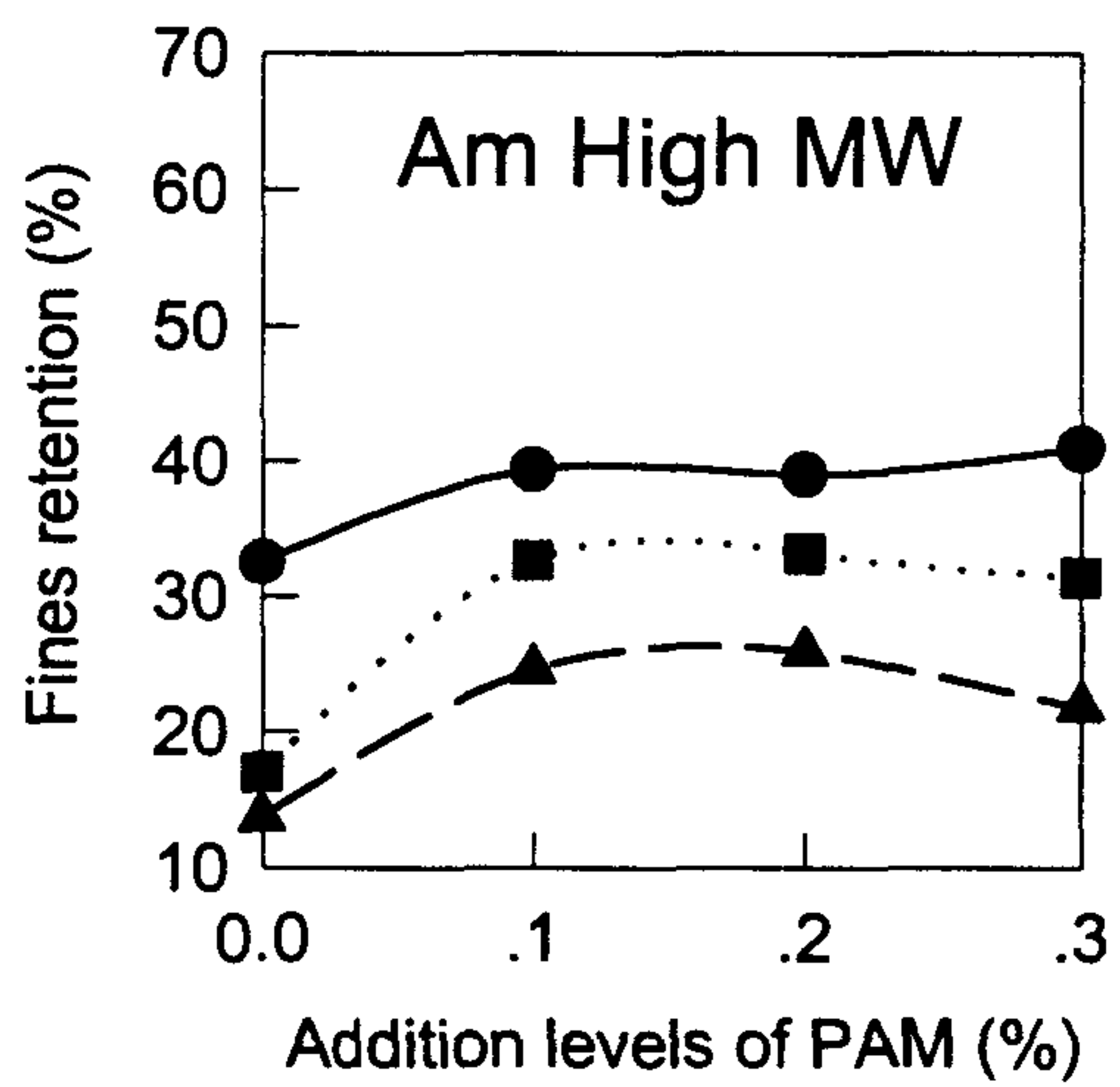
#### 마. 고지의 재생처리시 효소첨가에 따른 PAM의 섬유에 대한 흡착량 변화

효소의 섬유표면 개질로 인한 고분자 전해질의 흡착량 저하를 확인하기 위하여 네 종류의 PAM중 본 실험에서 효소처리에 따

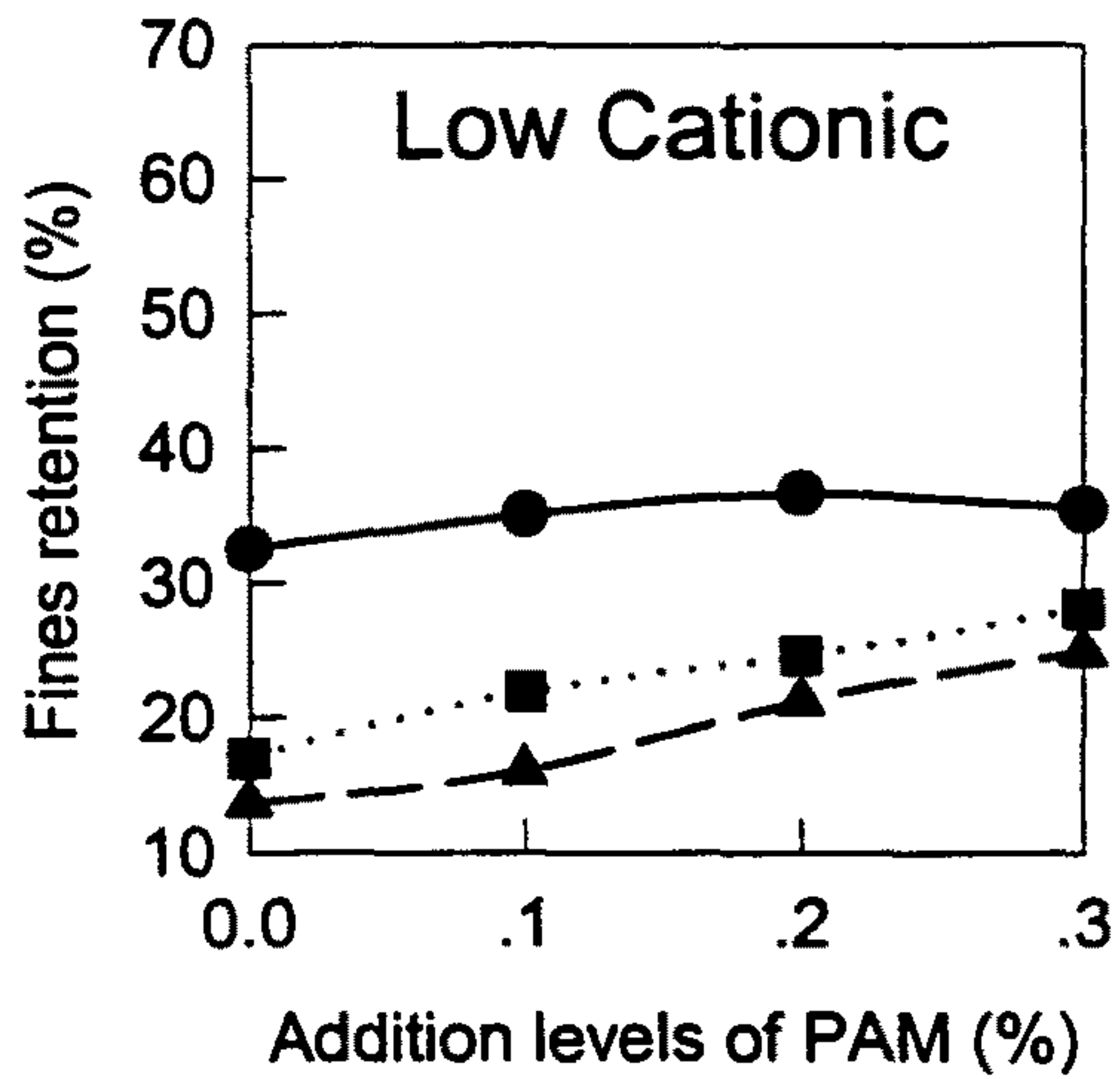




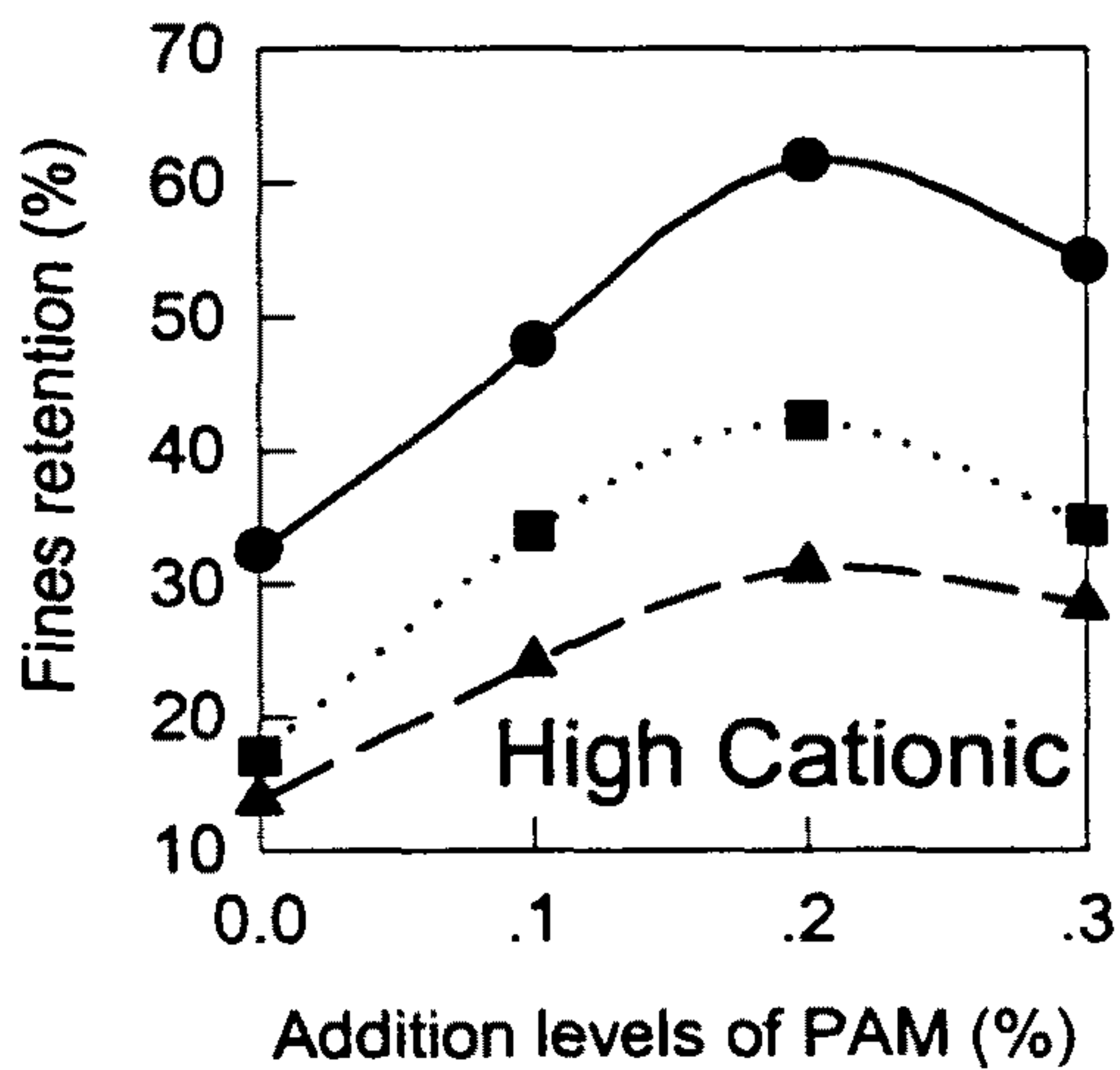
(a)



(b)



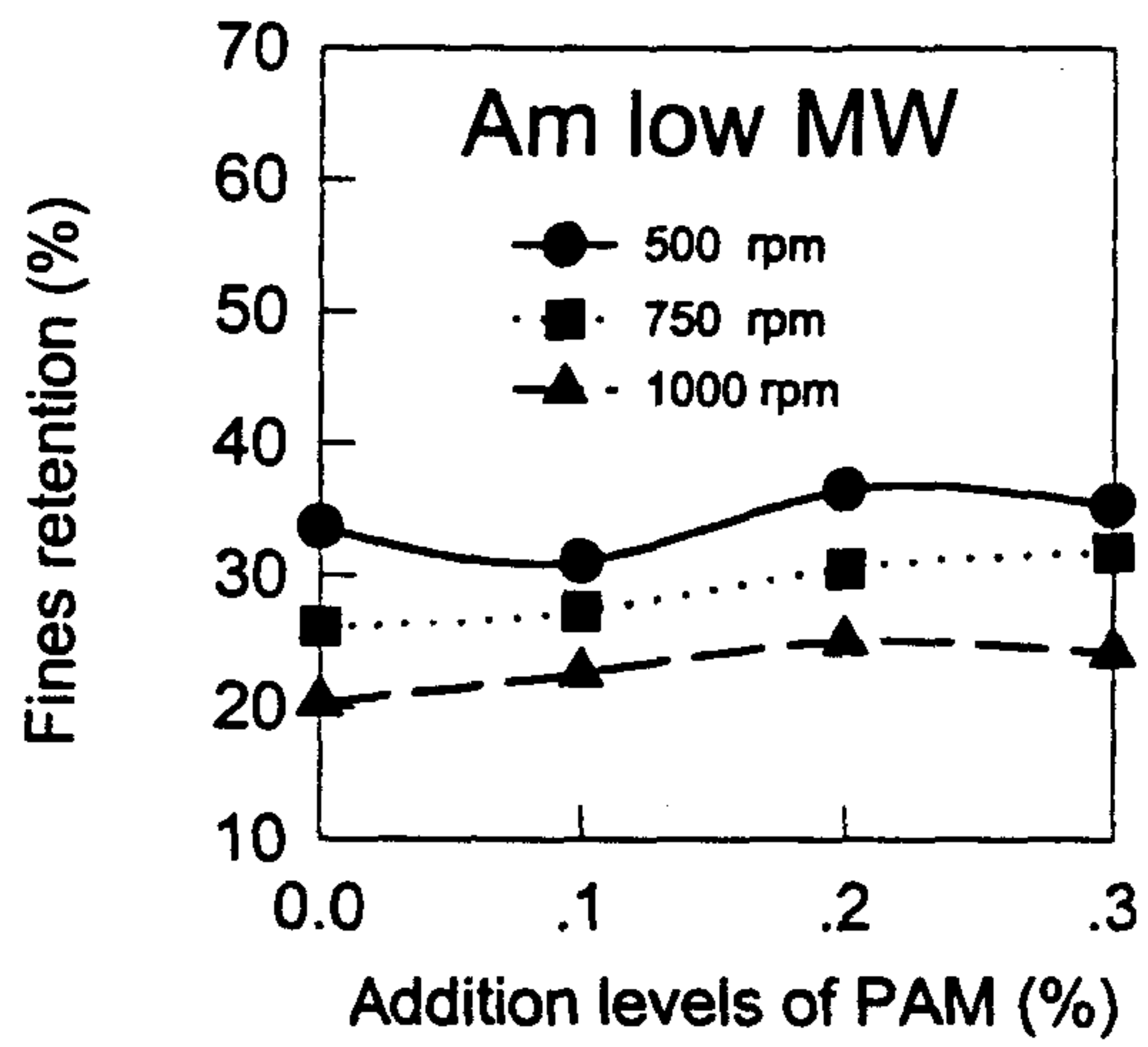
(c)



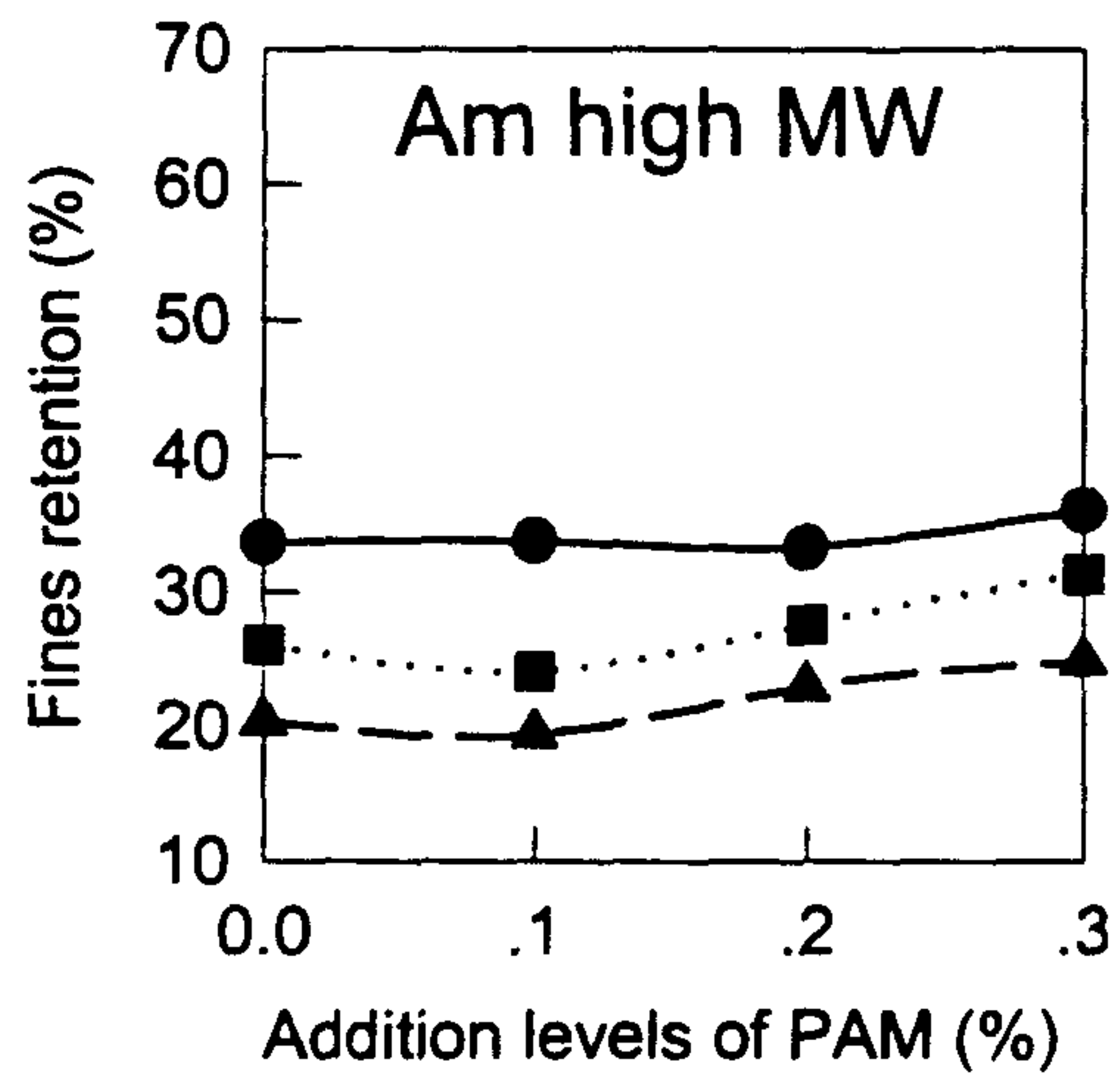
(d)

Fig. 5-6. The effect of addition levels of PAM resins on the fine retention of KOCC stock in hardness and conductivity controlled water.

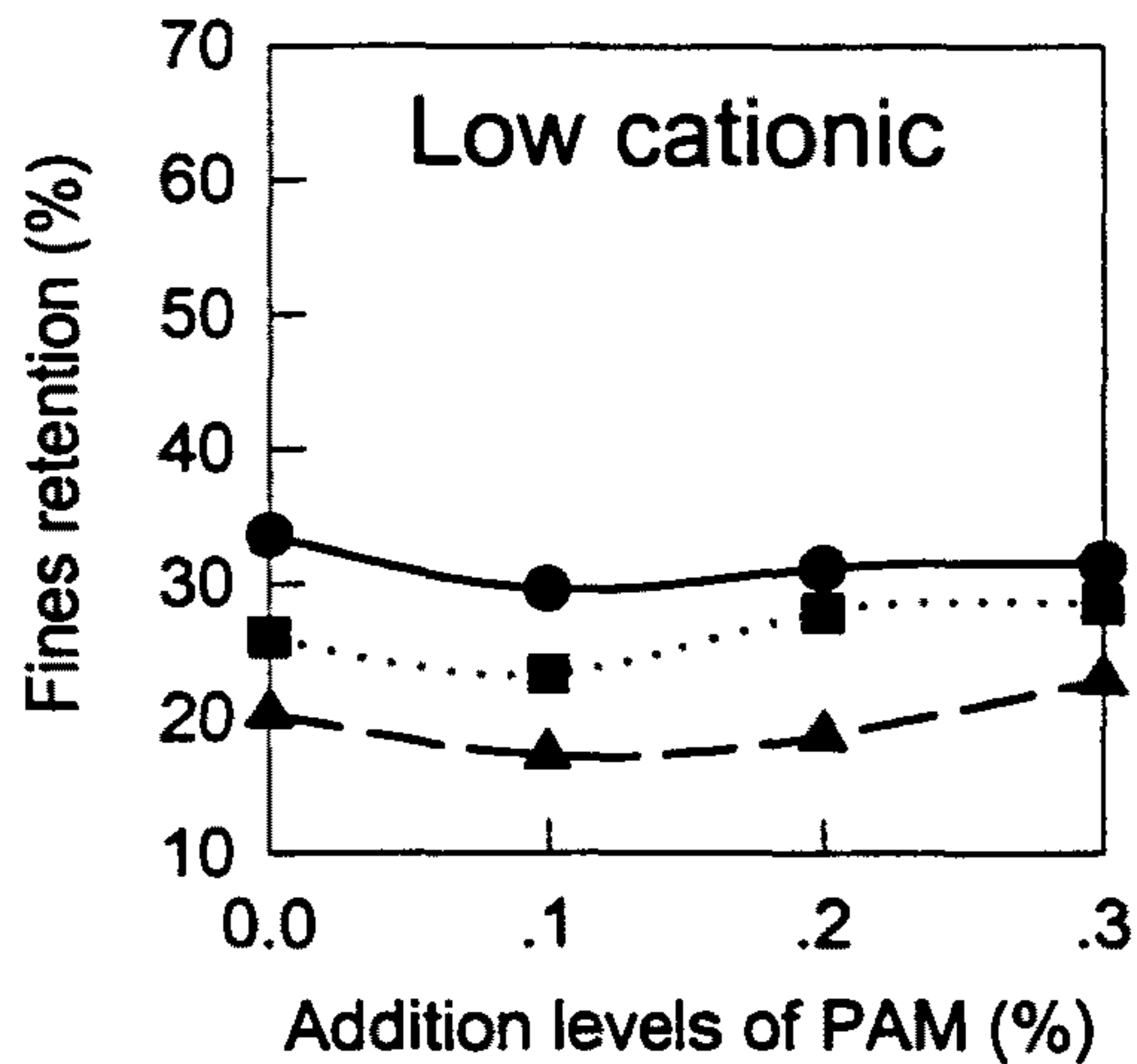
- (a) Amphoteric low molecular PAM
- (b) Amphoteric high molecular PAM
- (c) Pure cationic low charge density PAM
- (d) Pure cationic high charge density PAM



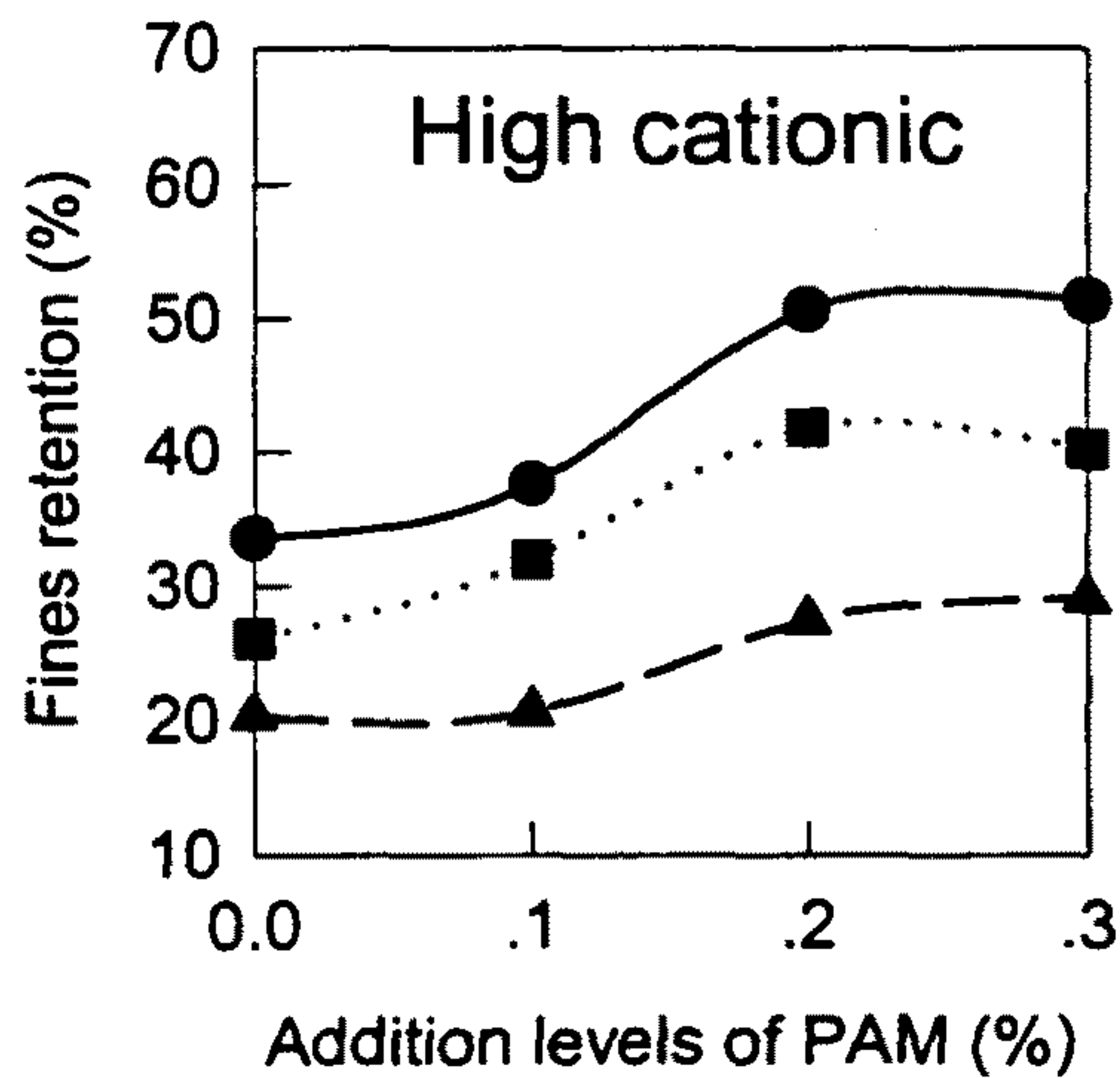
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 5-7. The effect of addition levels of PAM resins on the fine retention of KOCC stock with enzyme treatment in hardness and conductivity controlled water.

- (a) Amphoteric low molecular PAM
- (b) Amphoteric high molecular PAM
- (c) Pure cationic low charge density PAM
- (d) Pure cationic high charge density PAM

라 흡착량이 가장 많이 변화되었다고 판단되는 고 전하밀도 양이온성 PAM을 흡착실험용으로 선정하였다. 미세섬유가 존재하는 지료에서는 섬유의 비표면적이 너무 넓어 효소 처리로 인한 PAM의 흡착량 변화를 측정할 수 없었기 때문에 미세섬유를 제거한 장섬유 지료를 이용하였다.

장섬유 지료에 고 전하밀도의 양이온성 PAM을 첨가하고 탈수시켜 얻은 각종 여과액의 anionic demand를 PVSK 적정을 이용하여 측정하였으며 이를 바탕으로 섬유에 대한 PAM의 흡착량을 계산하여 그 결과를 Fig. 33에 나타내었다.

지료에 첨가되는 PAM의 양은 전건 펄프대비로 0.3%로 고정하여 0.5% 농도의 지료 500mL에 전건무게의 PAM을 0.0075g 투입하였다. 지료가 아닌 tap water 500mL에 0.0075g의 PAM을 희석시킨 후 PVSK로 적정한 결과 그 anionic demand는 Fig. 5-8의 (A)항에 나타낸 것처럼 0.035 meq/L였다.

(A)항과 달리 PAM을 지료에 투입하여 흡착시킨 후 탈수하여 얻은 여액을 PVSK로 적정한 (B), (C) 및 (D)의 anionic demand는 모두 (A)항보다 낮았다.

(B)항은 효소를 첨가하지 않은 지료로부터 미세섬유를 제거해 내어 조성한 장섬유 지료에 0.3%의 high cationic PAM을 첨가한 후, 그 여액을 PVSK로 적정한 결과이다. (A)항에 비해서 0.0207 meq/L만큼 anionic demand가 줄어든 것으로 보아 여액 내의 PAM 함량이 줄어들었으며 그림에서 화살표로 나타낸 0.0207 meq/L에 상당하는 PAM이 섬유에 흡착되었음을 알 수 있었다.

(C)항에 사용된 지료는 (B)항의 경우와 달리 고지의 해리시

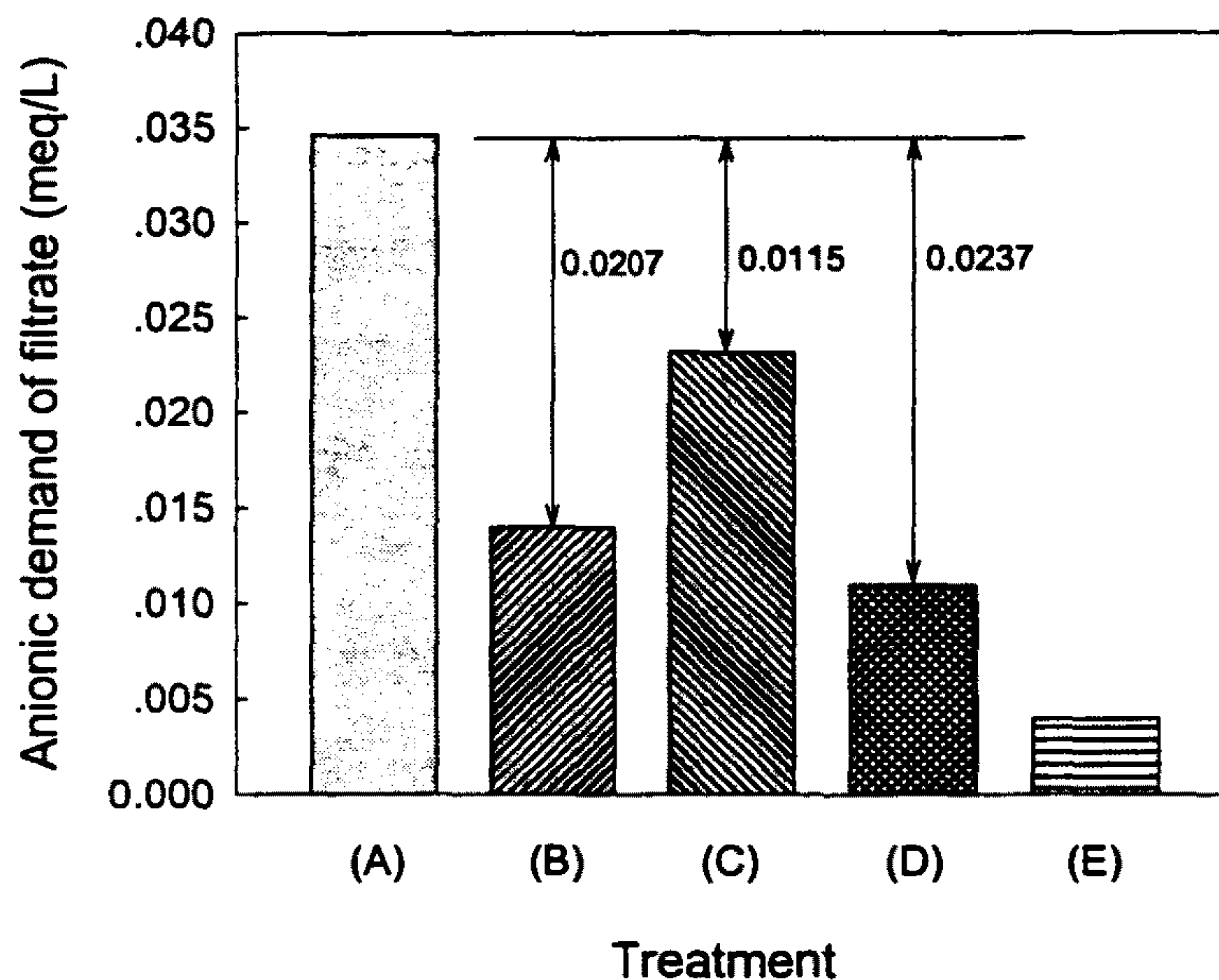


Fig. 5-8. The effect of different enzymatic treatment on the charge neutralization of filtrate from mixture of PAM and fine free pulp stock.

- (A) , 0.0015% consistency PAM solution
- (B) , Filtrate from a fines-free stock which was treated with PAM without enzyme pretreatment
- (C) , Filtrate from fines-free stock which was pretreated with enzyme A & B followed by PAM addition
- (D) , Filtrate from a stock of which fines was first removed and then only mixed with enzyme A & B followed by PAM addition immediately
- (E) , Filtrate from a stock of which fines was first removed and then mixed only with enzyme A & B

효소A와 B를 첨가하고 숙성처리한 다음, DDJ를 이용하여 미세섬유와 섬유에 흡착되지 않은 효소를 모두 제거해낸 지료였다.

효소로 전처리된 장섬유 지료에 PAM을 첨가한 후, 탈수시킨 여액을 PVSK로 적정한 결과, 효소를 첨가치 않은 무처리 지료의 여액보다 anionic demand가 증가하였음을 알 수 있었다. 따라서 섬유에 흡착되지 못하고 여액 내에 존재하는 고 전하밀도 양이온성 PAM이 여액 내에 다량 존재하였다고 판단된다. 이러한 결과는 효소의 섬유 표면 개질 작용으로 인하여 고 전하밀도 양이온성 PAM의 흡착량이 크게 감소하였음을 의미한다.

Fig.5-8의 (D)항은 효소를 첨가하지 않은 무처리 지료로부터 미세섬유를 제거하여 장섬유 지료를 조성한 다음, PAM을 첨가하기 전에 효소를 전건 지료대비 0.05% 수준으로 첨가하고 30초 후 바로 PAM을 투입하여 탈수시킨 여액을 PVSK로 적정한 결과이다. 이때 전하 중화를 위해 소요되는 PVSK의 양은 (B)항의 장섬유 지료에 PAM만을 첨가하여 조성한 여액의 경우보다 적었으며 따라서 (D)항의 anionic demand는 (B)항보다 0.003 meq/L만큼 낮은 값을 나타내었다. 이러한 결과는 여액 내에 잔존하는 PAM의 함량이 감소하였음을 의미하므로 장섬유 지료에 효소를 배합하고 PAM을 투입함에 따라 섬유에 대한 PAM의 흡착량이 0.003 meq/L만큼 증가하였음을 알 수 있었다.

(E)항에 나타낸 것처럼 장섬유 지료에 PAM을 제외한 효소만을 첨가하여 얻은 여액을 중화 적정시켰을 때에도 PVSK가 소요되었다. 이것은 섬유에 흡착되지 못하고 여액 내에 잔존했던 효소에 PVSK가 흡착되었기 때문에 비롯된 결과로 해석되었다. 효소가 잔

존하는 여액의 anionic demand를 계산한 결과 0.004 meq/L에 달함을 알 수 있었으며 따라서 (D)항의 경우 중화 적정에 소요된 PVSK 중 0.004 meq/L만큼은 효소에 흡착된 것임을 추측할 수 있었다. 결국 장섬유 지료에 효소를 배합하고 PAM을 투입함에 따라 증가된 섬유에 대한 PAM의 흡착량은 0.003 meq/L에 0.004 meq/L를 더한 0.007 meq/L라고 판단된다.

지료에 첨가된 효소 자체는 PAM의 흡착을 촉진시키지만 그러한 효소가 섬유와 반응할 때에는 도리어 PAM의 흡착을 저해함을 알 수 있으며 이에 대하여 다음과 같은 설명이 가능하다.

효소는 분자량이 수백만에 달하는 단백질로서 전기적으로 양성(amphoterics)을 지니는 특징이 있다. 이러한 효소는 섬유 표면에 흡착하여 섬유의 비표면적을 증가시킬 뿐 아니라 양이온성의 고분자 전해질로 인한 섬유 표면의 전하 역전현상(charge reversion)을 완화시켜 고분자의 흡착을 촉진시킨다고 판단된다. 그러나 효소는 섬유와 반응 시 Fig. 5-4에 전술한 것처럼 섬유 표면을 매끈하게 하고 비결정 영역을 제거하는 반응을 일으킨다. 이렇게 섬유 표면의 개질이 일어나면 섬유의 비표면적이 줄어들고 표면 음전하가 감소되어 PAM의 흡착량이 감소된다. 특히 본 실험에서는 미세섬유를 제거한 장섬유만의 흡착실험을 수행하였기에 전술한 바와 같이 효소의 가수분해로 섬유의 비표면적이 감소하고 표면 음전하가 중화되었기에 PAM의 흡착저하가 두드러지게 나타났다고 판단된다. 그러나 실제로 효소를 고지의 해리과정에 첨가하고 지료를 충분히 숙성처리하여 비표면적이 넓은 미세섬유를 제거해낸다면 미세섬유에 흡착될 지력증강용 PAM이 장섬유에 흡착되면서 그 지력증강



효율이 증가되므로 궁극적으로 종이의 강도가 향상될 수 있다고 판단된다.

#### 4. 결론

1. 재생처리 시 효소를 적용한 종이의 지력증강제로서는 양이온성 고분자보다 양성의 고분자가 적합함을 확인하였다.
2. 효소를 고지의 재생처리에 적용하여 해리 및 숙성시킴에 따른 섬유표면 변화로 인하여 양이온성 고분자 전해질의 흡착은 저하되었다.
3. 지료에 첨가된 효소 자체는 지력증강용 PAM의 흡착을 촉진시키는 것으로 확인되었다.
4. 효소로 고지 펄프를 전처리하고 지력증강제로 양성 PAM을 투입하면 효소처리 단독이나 지력증강제만을 첨가한 경우보다 강도가 개선되었다.

## 제 6 절 효소 첨가 지료의 지력증강제 선별

### 1. 서 설

천연자원부족 및 환경오염에 대한 의식이 높아지면서 폐지로만 생각되어져 왔던 고지를 다시 재생하여 사용하는 것이 강조되고 있다. 그러나, 이러한 재생섬유펄프, 특히 저급지인 골판지는 거듭된 재생처리로 인하여 발생하는 미세섬유와 섬유의 각질화 등으로 인한 강도저하 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 많은 미세분을 발생시킴으로서 초지기 상에서의 탈수부하 및 초지속도 감소, 계내의 용존물질 상승으로 인한 백수오염 등의 공정트러블이 발생하는 문제점이 유발된다. 이에 종이의 강도향상과 품질개선을 위해 지력증강제 및 기타 첨가제가 적절히 병용되고 있으며, 특히 최근에는 환경오염에 대한 문제가 대두되면서 효소를 사용한 생물학적 처리법도 시도되고 있다.

Fungi 또는 bacteria와 같이 살아있는 조직에 의해 만들어지는 효소는 공정상의 오염을 유발하지 않으며, 음이온성 협잡물에 영향받지 않고 섬유와 직접적으로 반응하는 선택성을 지니므로 복잡한 성분의 지료에 첨가되었을 때에도 제 기능을 다할 수 있는 환경친화적인 안정한 화합물이다. 따라서 효소를 이용한 섬유의 물

성 개선법은 앞으로 펄프제지 산업에서의 중요한 이용분야로 많은 연구가 필요하리라 생각된다. 이에 따라 본 실험에서는 폴리아크릴아미드계 합성고분자와 양성전분, 식물검 등의 천연고분자를 내침용 지력증강제로 사용하였을 때 각각의 종류와 투입농도에 따른 재생지의 지력증강효과를 비교하였다. 아울러 효소를 이용하여 기존의 지력증강제 투입량을 절감시키는 가능성도 검토하였다.

미세분과 충전제의 보류로 인한 강도향상 및 지합 개선을 위해 사용되고 있는 Compozil과 Hydrocol의 두 가지 보류 시스템에 대하여 효소처리에 따른 각종 효율 분석을 시도하였다. 아울러 이러한 분석을 통하여 골판지 원지의 물성개선을 위한 효소와 각종 첨가제의 혼용법을 파악하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 가. 공시재료

#### (1) 공시 지료

현 골판지라이너지 생산회사인 D제지회사에서 입수한 KOCC (Korean Old Corrugated Container)를 사용하였다.

#### (2) 지력증강제, 보류제 및 효소

지력증강제로는 Cationic Starch 1종, Cationic Polyacrylamide 3종 및 Guar Gum 1종 등 총 5종을 사용하였으며, 효소로는 cellulase계 효소 1종과 hemicellulase계 효소 1종을 사용하였다. 또한, Compozil system으로 사용된 보류제는 양성전분과 silica를 사용하였으며, Hydrocol system으로는 cationic polyacrylamide와 Bentonite를 사용하였다. 적용한 지력증강제의 종류 및 용도를 Table 6-1에 나타내었다.

Table 6-1. Chemical classification of strength agents and usage.

Sample No.	Classification	Usage
1	Cationic PAM	dry strength agent
2	Cationic Starch	dry strength agent
3	Cationic PAM	dry strength agent
4	Cationic PAM, Amphoteric, low M.W.	dry strength agent
5	Guar Gum	dry strength agent

## 나. 실험 방법

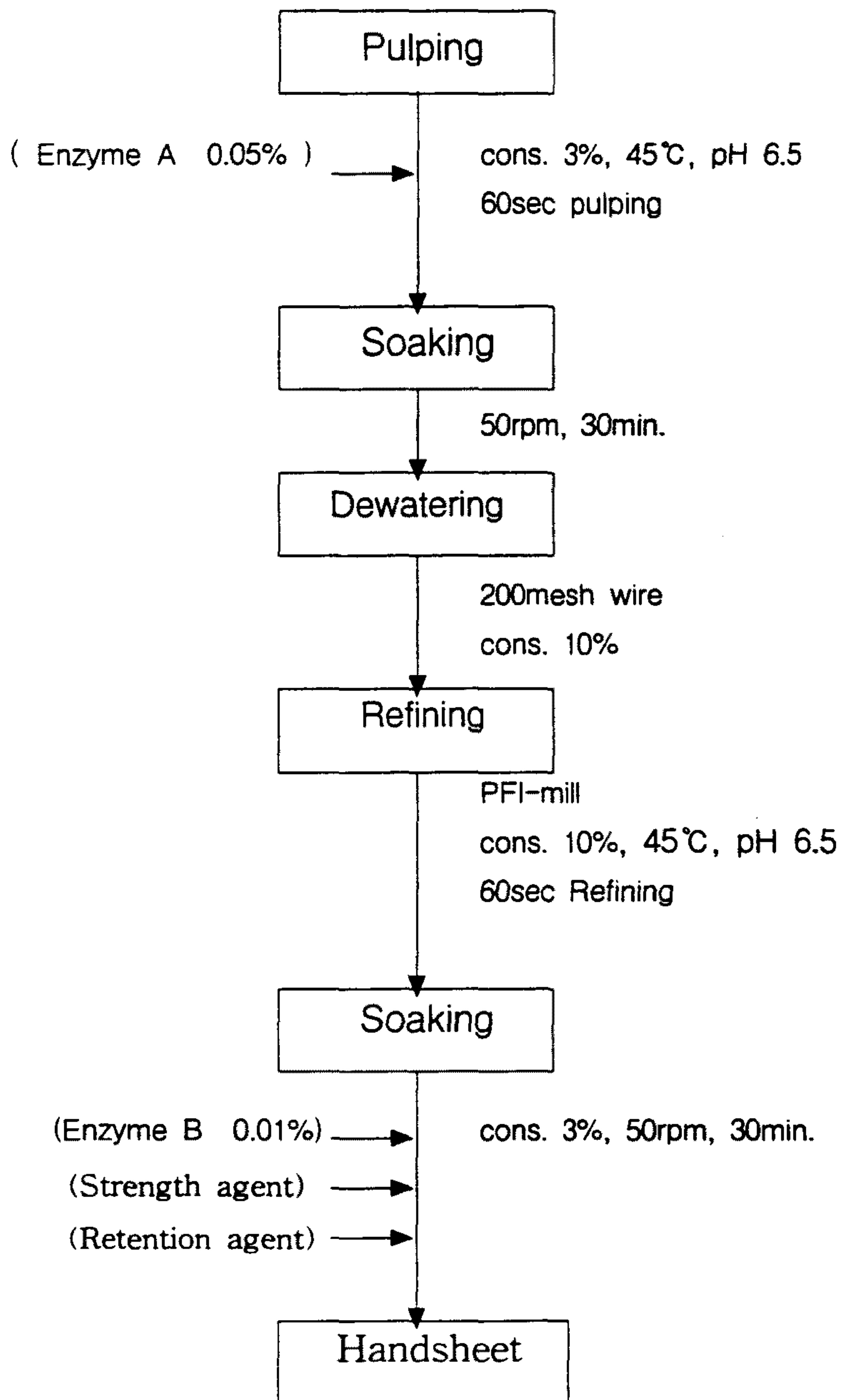
### (1) 해리, 숙성 및 고해

고지를 해리 시키기 위한 장치는 본 실험실이 보유한 저농도 pulper를 사용하였다. 공시재료인 KOCC 300g을 저농도 펄퍼에서 지료농도 3%, pH 6, 온도 45℃조건으로 60초간 해리시켰다. 여기서 전건무게로 30g의 지료를 취해 50rpm 상태인 교반기를 이용하여 온도 45℃에서 30분 동안 교반시켰다. 이 지료를 고해시키기 위하여 200mesh wire로 농도 10%까지 탈수시킨 후 MESSMER사의 PFI-mill로 60초간 고해시켰다. 고해진 지료에 탈수여액을 첨가하여 다시 농도 3%로 희석시킨 다음, 온도 45℃에서 50rpm으로 교반하며 숙성시켰다.

### (2) 초지 및 물성분석

교반 10분 경과시 지력증강제를 펄프전건무게당 0, 0.1, 0.25, 0.5 및 0.75% 수준으로 각각 투입한 후, 계속해서 20분 동안 교반시켰다. 지력증강제의 첨가 변화량에 따른 각각에 대한 sheet를 평량 150g/m<sup>2</sup>로 초지 하였고, 동시에 탈수시간을 측정하여 비교하였다. 지력증강제의 첨가 변화량에 따른 종이강도는 아래와 같이 TAPPI Standard Methods에 의해 측정하였고, 아래의 모식도에서 실험과정을 나타내었다.

항 목	측정방법
Handsheet making	T 205 om-88
Caliper	T 411 om-84
Tear Index	T 414 om-82
Tensile strength	T 404 om-87
Burst strength	T 403 om-85
Ring crush	T 818 om-87



Experiment Process.



### (3) 지력증강제와 효소의 혼합사용에 따른 비교실험

현재 사용되고 있는 지력증강제의 첨가량을 줄이고, 효소를 사용함으로써 섬유의 표면개질로 인한 강도 및 탈수에 미치는 영향을 관찰하기 위해 지력증강제와 효소를 복합사용하였다. 사용된 지력증강제는 서로 다른 물성을 가진 5종이었으며, 지력증강제에 따라 각각 펄프전건무게당 0.1~0.75% 범위로 첨가하였다. Pulping 시 cellulase계 효소 A를 0.05% 첨가하였고, refining 후 hemicellulase계 효소 B를 0.01% 첨가하였다. 실험방법은 앞과 동일하다.

### (4) 보류 시스템에 따른 비교실험

효소를 첨가하지 않은 경우와 첨가한 경우, 보류시스템에 따른 강도 및 탈수에 미치는 영향을 관찰하였다. Compozil system으로 펄프전건무게당 양성전분 1.2%, silica sol 1.0%를 위 그림의 2차 숙성(soaking)단계에서 교반한지 10분과 20분에 각각 투입하였다.

또한, Hydrocol system으로 cationic polyacrylamide 0.02%와 Bentonite 0.2%를 Compozil system과 동일한 방법으로 투입하여 비교하였다. 실험방법은 앞과 동일하다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 가. 지력증강제의 영향

PAM, 양성전분, 식물검 등 지력증강제의 분자량 및 전하밀도가 강도 및 탈수, 지합과 보류 등 물성에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 5종의 지력증강제를 펄프 전건무계당 투입농도 0, 0.1, 0.25, 0.5, 0.75%로 각각 첨가하였다. 실험한 강도 및 탈수시간 결과를 Table 6-2에 나타내었으며, Fig.6-1~6-5에서 각각 비교하였다.

지력제의 종류에 관계없이 지력제를 0.1% 첨가한 경우 모든 강도에 있어서 월등한 상승효과가 나타났으며, 탈수속도는 첨가량이 많아짐에 따라 현저히 빨라짐을 알 수 있었다. 이중 가장 우수한 효과를 나타내는 하나의 지력제 선별에는 사실상 어려움이 있었으나, 골판지에 가장 중요시되고 있는 파열강도는 양성전분 0.25% 첨가 시 가장 효과적이었고, 압축강도는 No. 3, amphoteric PAM계인 No. 4와 식물검을 0.25% 첨가하였을 때 우수한 결과를 나타냈다. 또한, 양이온성 전분 및 PAM계 지력증강제가 다소 지필도를 해치는 경향이 있는데 반하여 지필도 개선 효과가 있는 식물검은 비교적 모든 강도에 있어 우수하였다. 이와 같이, 다양한 특성을 지니고 있는 지력증강제를 실제 제지 공정에 적용하기 위해서는 적합한 지력제의 선정이 필요하다.

예를 들면, 분자량이 높거나 전하밀도가 높은 PAM의 경우는 over charge를 띄게 되어 펄프 흡착을 방해하며, 커다란 floc을 형성하여 지합을 저하시키고, 분자량이 낮은 PAM은 섬유 내 작은

Table 6-2. Results of strength properties by strength agents.

Sample No.	Addition Levels	Basis Weight (g/m <sup>2</sup> )	Tear Index (mN.m <sup>2</sup> /g)	Burst Index (KPa.m <sup>2</sup> /g)	Breaking Length (Km)	Ring Crush (N)	Freeness (mL)	Drainage Time (sec)
0	0%	160.2	6.32	1.02	2.08	128.2	270	90.0
No.1	0.1%	153.2	8.88	2.23	3.49	168.4	237	60.5
	0.25%	154.2	9.60	2.28	3.08	169.0	274	28.2
	0.5%	150.1	9.82	2.39	3.34	164.8	270	24.7
	0.75%	153.0	9.17	2.31	3.30	167.2	263	27.6
	0.1%	152.4	9.84	2.09	3.00	163.9	277	28.4
No.2	0.25%	152.7	9.49	2.60	3.50	178.5	282	37.5
	0.5%	159.1	10.64	2.20	2.85	152.8	277	41.8
	0.75%	154.8	9.13	2.06	3.36	175.8	256	41.6
	0.1%	158.6	9.41	2.28	2.80	156.3		58.7
No.3	0.25%	152.8	9.60	2.17	3.48	212.0	232	48.1
	0.5%	152.1	10.61	2.14	2.89	159.1	266	31.7
	0.75%	155.7	9.33	2.18	3.07	156.1	252	44.7
No.4	0.1%	155.7	8.82	1.97	2.84	152.5	290	27.1
	0.25%	152.5	11.63	2.02	3.36	214.2	261	38.4
	0.5%	157.4	8.49	2.08	3.12	158.1	239	43.7
	0.75%	151.4	9.33	2.28	3.36	178.1	246	40.5
	0.1%	159.3	8.85	2.27	2.96	172.9		50.5
No.5	0.25%	152.6	9.26	2.13	3.45	208.4	270	37.6
	0.5%	148.2	9.18	2.33	3.37	162.1	296	32.1
	0.75%	158.7	9.80	2.28	3.35	163.2	315	30.6

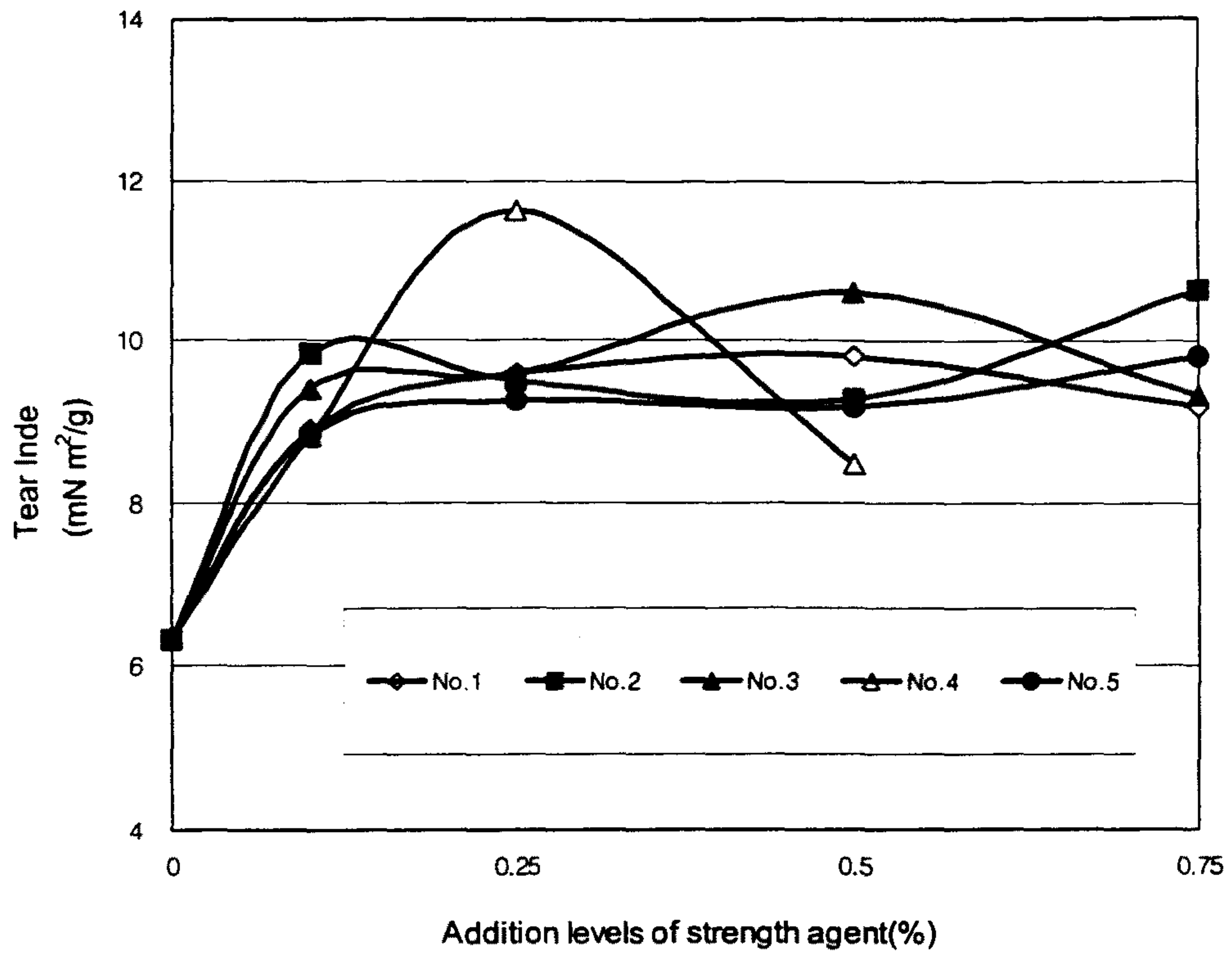


Fig. 6-1. Effects of different strength agents on Tear Index of handsheet.

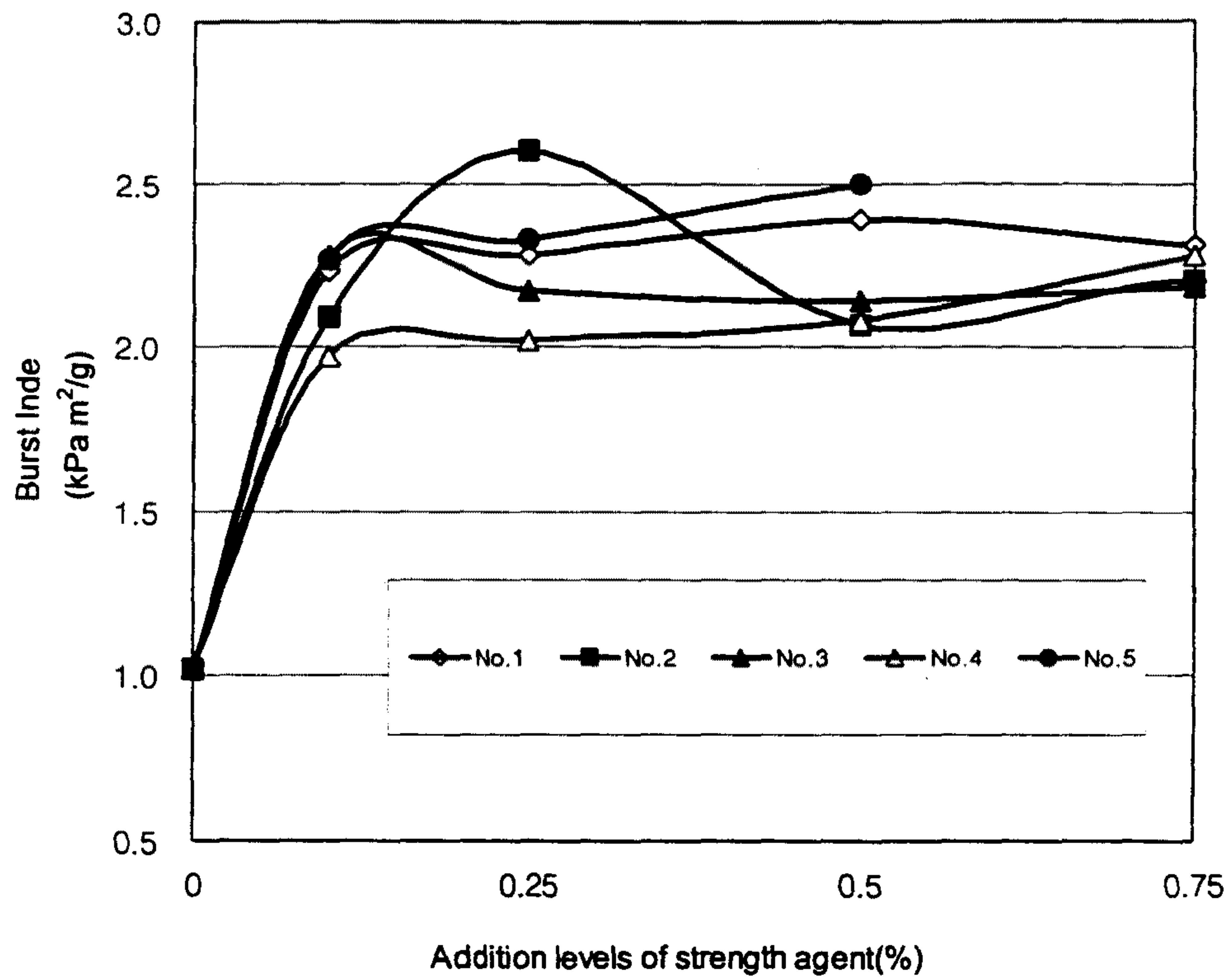


Fig. 6-2. Effects of different strength agents on Burst Index of handsheet.

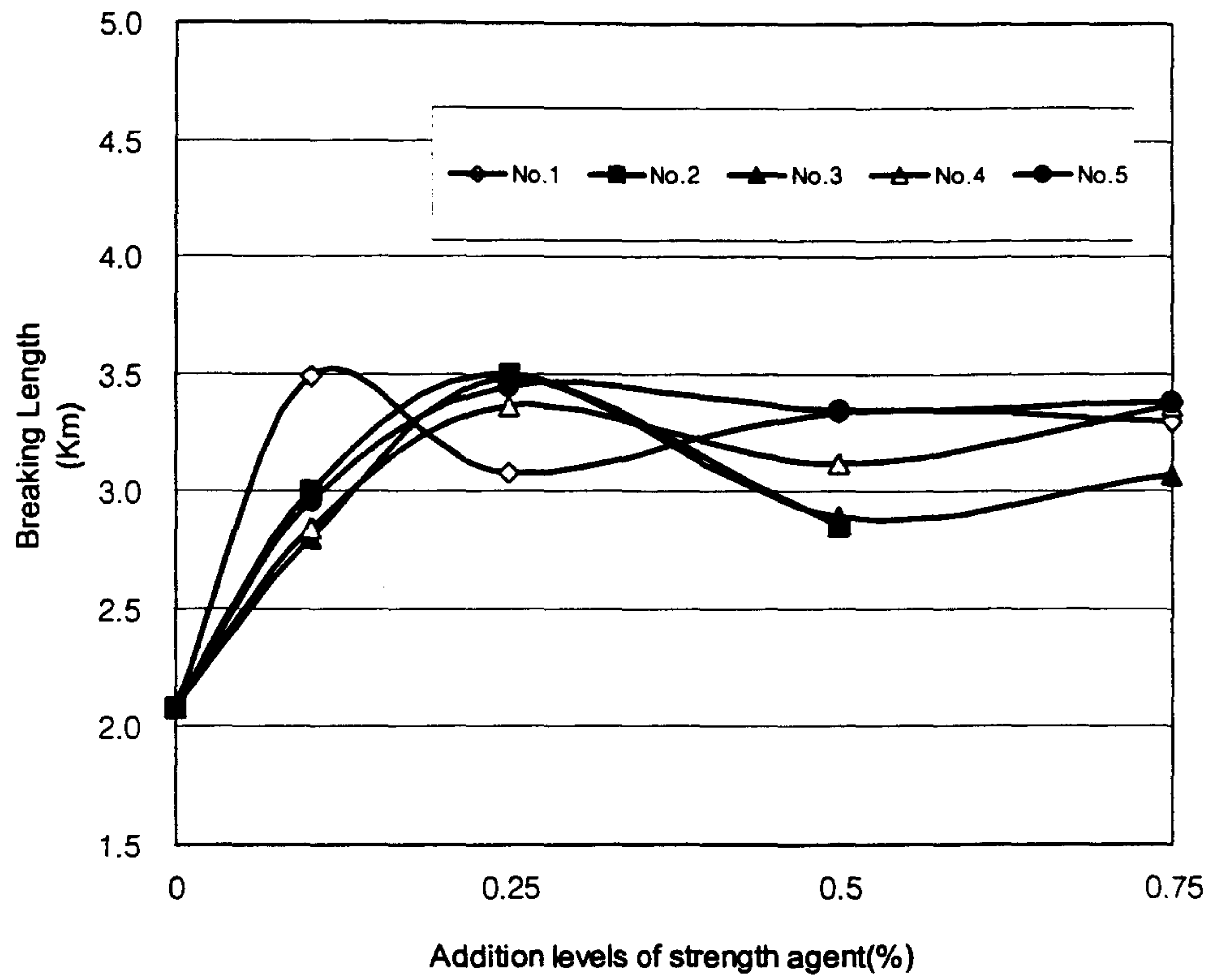


Fig. 6-3. Effects of different strength agents on Breaking Length of handsheet.

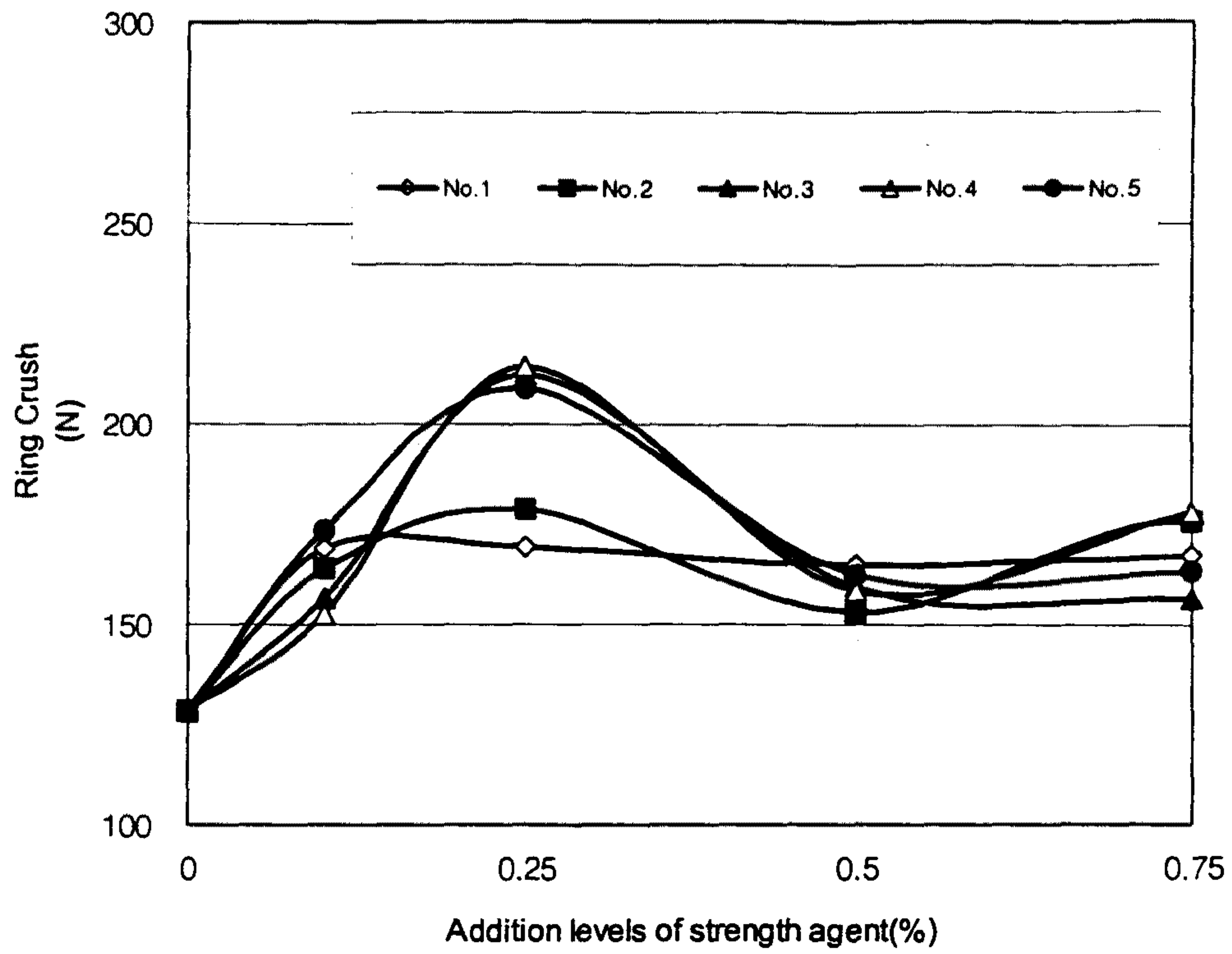


Fig. 6-4. Effects of different strength agents on Ring Crush of handsheet.

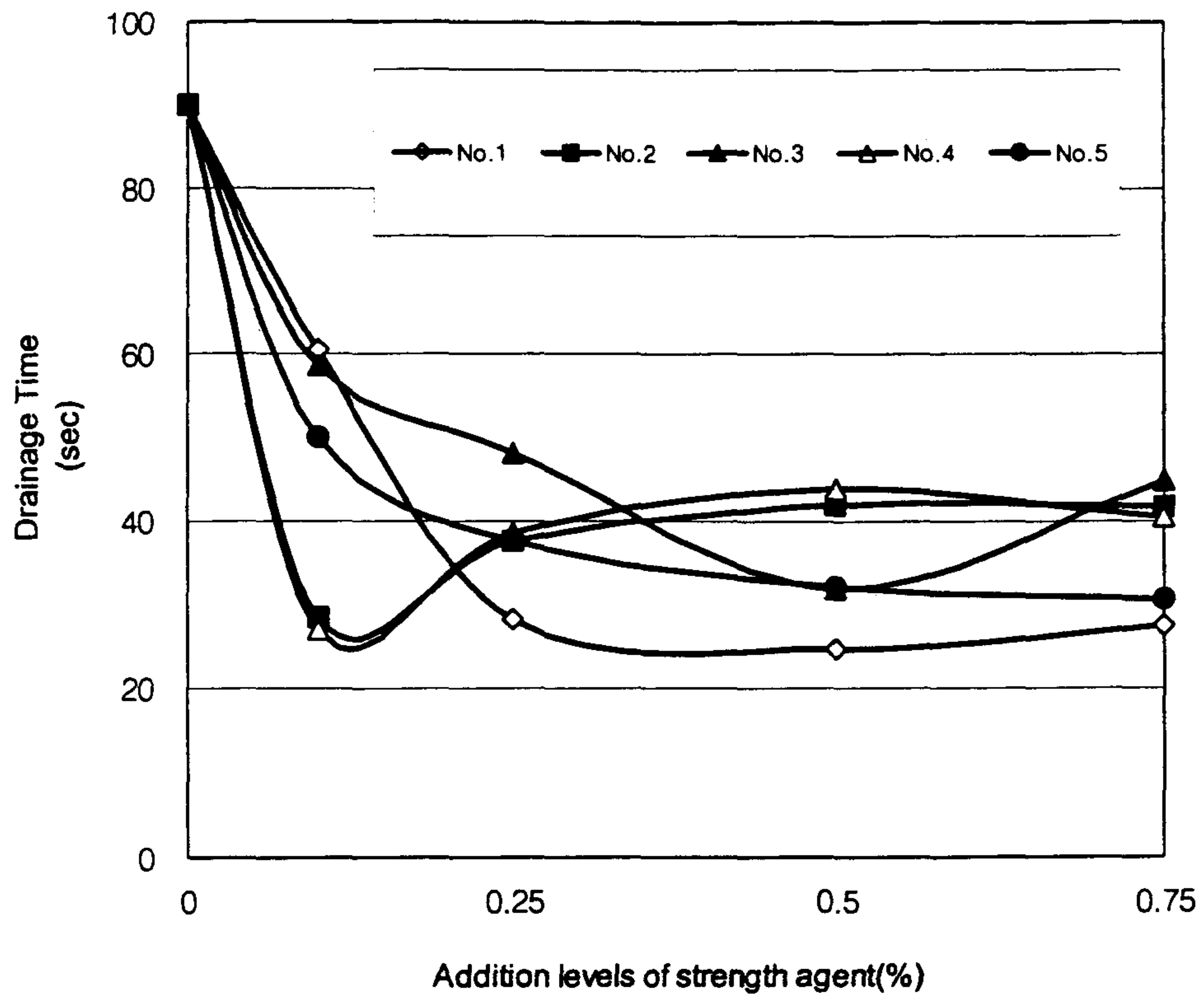


Fig. 6-5. Effects of different strength agents on Drainage Time of handsheet.



구멍으로 들어가 결합효율을 저하시키게 되므로 강도향상에 도움을 주지 못하게 된다. 그러므로, 지력증강제를 적용할 경우 기본 물성을 알고, 적당한 분자량 및 전하밀도를 갖는 지력제의 선정이 먼저 이루어져야 한다고 생각된다.

#### 나. 지력증강제와 효소의 혼합사용에 따른 영향

5종의 지력증강제를 단독으로 사용한 경우의 강도 변화를 Table 6-3에, 지력증강제와 효소를 병용하여 첨가한 경우의 결과를 Table 6-4에 나타내었고, 각각의 강도변화를 Fig. 6-6에서 Fig. 6-9에 나타내었다. 먼저, 지력증강제를 첨가하지 않고 효소만을 첨가한 경우를 살펴보면, 강도 향상효과가 매우 크게 나타났다. 이것은 효소가 섬유표면을 공격하여 표면구조를 변화시킨 것으로 생각되며, cell wall의 팽윤으로 인한 섬유 유연성을 회복함으로써 종이의 강도가 향상된 것으로 사료된다. 또한, 지력증강제에 효소를 혼합 사용한 경우는 지력증강제를 단독으로 사용한 경우보다 모든 강도에서 거의 같거나 조금 향상되었음을 볼 수가 있었다.

Starch의 경우는 파열강도 및 인장강도 면에서 오히려 감소되는 경향을 보였다. 이것은 효소가 지력증강제와 혼합하여 사용될 경우, peeling effect를 갖는 효소가 섬유표면을 매끈하게 함으로써 starch의 흡착을 감소시킨 것으로 생각된다. 따라서, 효소 적용 시 효소의 종류 및 투입위치와 투입농도에 대한 많은 연구가 필요하며, 특히, 지력증강제에 효소를 혼합시킬 경우, 지력증강제의 분자량 및 전하밀도에 따른 흡착성이 중요한 변수로 작용하는 것으로 생각된다.

Table 6-3. Results of strength properties of strength agents  
without enzyme

Sample No.	Basis Weight (g/m <sup>2</sup> )	Tear Index (mN.m <sup>2</sup> /g)	Burst Index (KPa.m <sup>2</sup> /g)	Breaking Length (Km)	Ring Crush (N)	Freeness (mL)	Drainage Time (sec)
0	160.2	6.32	1.02	2.08	128.2	270	90.0
No.1	153.2	8.88	2.23	3.49	168.4	237	60.5
No.2	152.7	9.49	2.60	3.50	178.5	282	37.5
No.3	152.8	9.60	2.17	3.48	212.0	232	48.1
No.4	152.5	11.63	2.02	3.36	214.2	261	38.4
No.5	152.6	9.26	2.13	3.45	208.4	270	37.6

Table 6-4. Results of strength properties of strength agents  
with enzymatic treatment

Sample No.	Basis Weight (g/m <sup>2</sup> )	Tear Index (mN.m <sup>2</sup> /g)	Burst Index (KPa.m <sup>2</sup> /g)	Breaking Length (Km)	Ring Crush (N)	Freeness (mL)	Drainage Time (sec)
0	154.7	9.48	2.22	3.48	171.8	256	
No.1	151.4	9.25	2.21	3.76	191.6	232	81.0
No.2	156.5	9.55	2.31	2.17	193.0	245	70.0
No.3	156.1	11.61	2.31	3.57	218.0	220	66.0
No.4	155.4	11.02	2.12	3.22	215.6	242	50.2
No.5	155.6	12.08	2.33	3.57	224.6	271	41.3

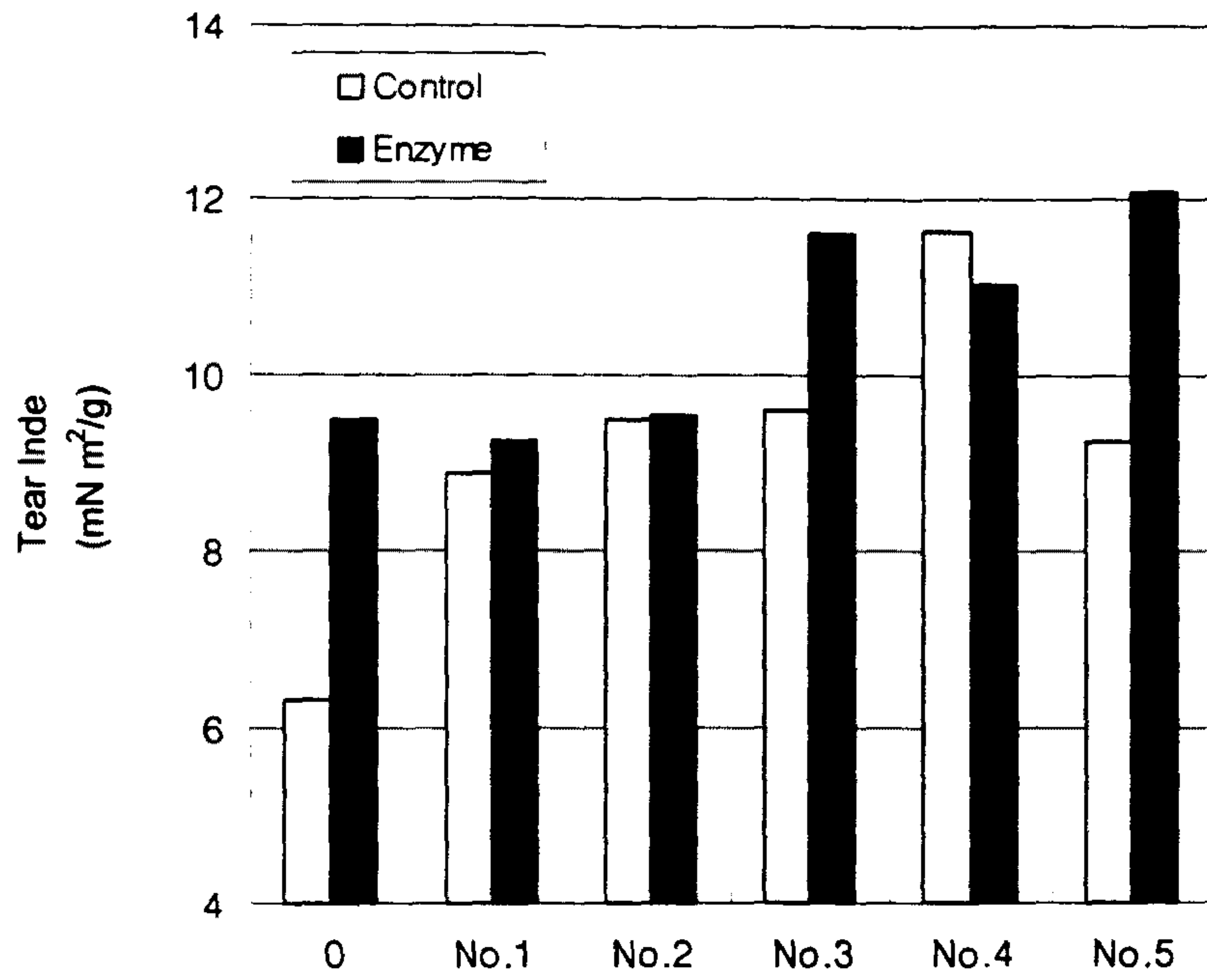


Fig. 6-6. Effects of different strength agents without enzyme vs with enzymatic treatment on Tear Index of handsheet.

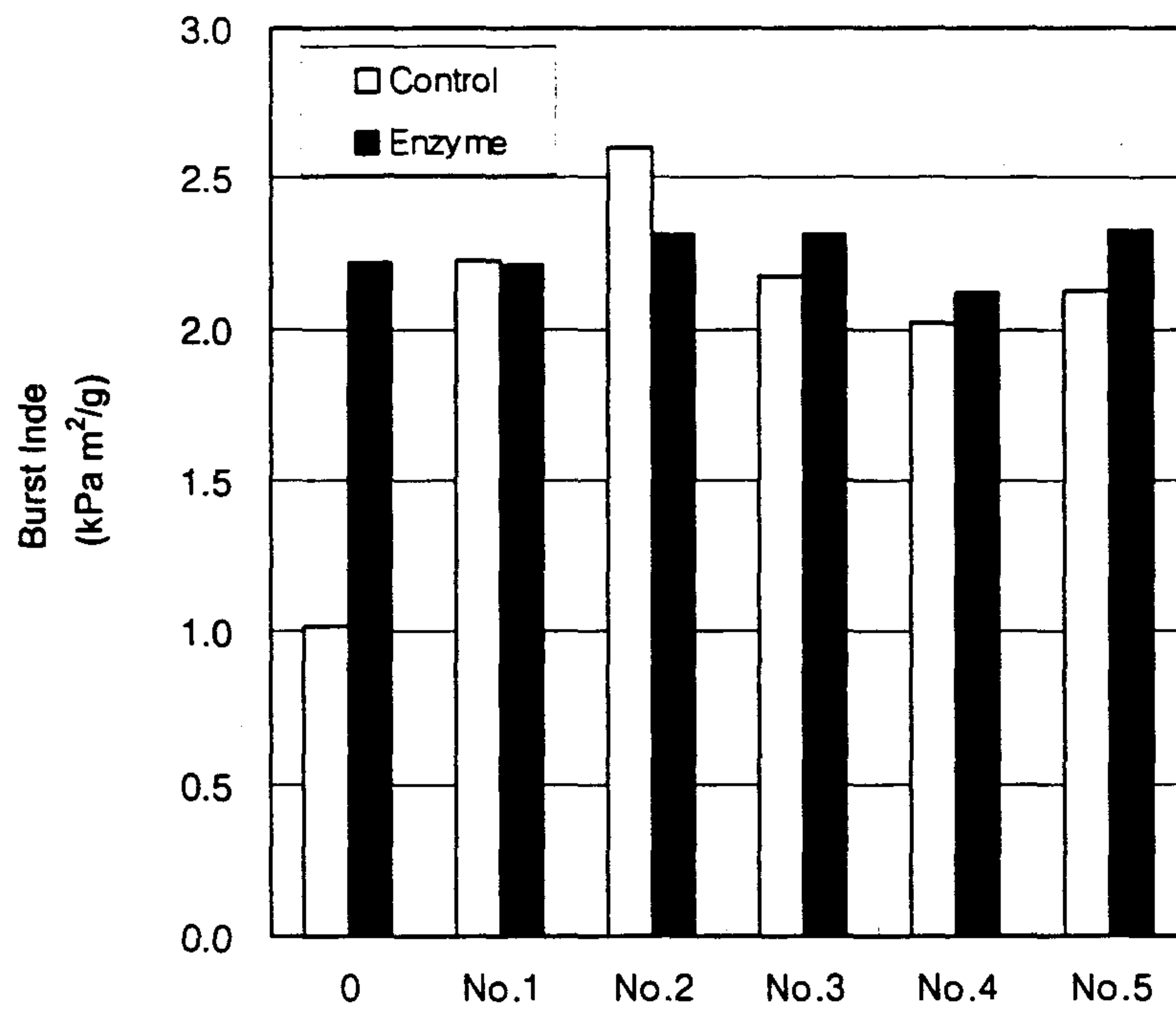


Fig. 6-7. Effects of different strength agents without enzyme vs with enzymatic treatment on Burst Index of handsheet.

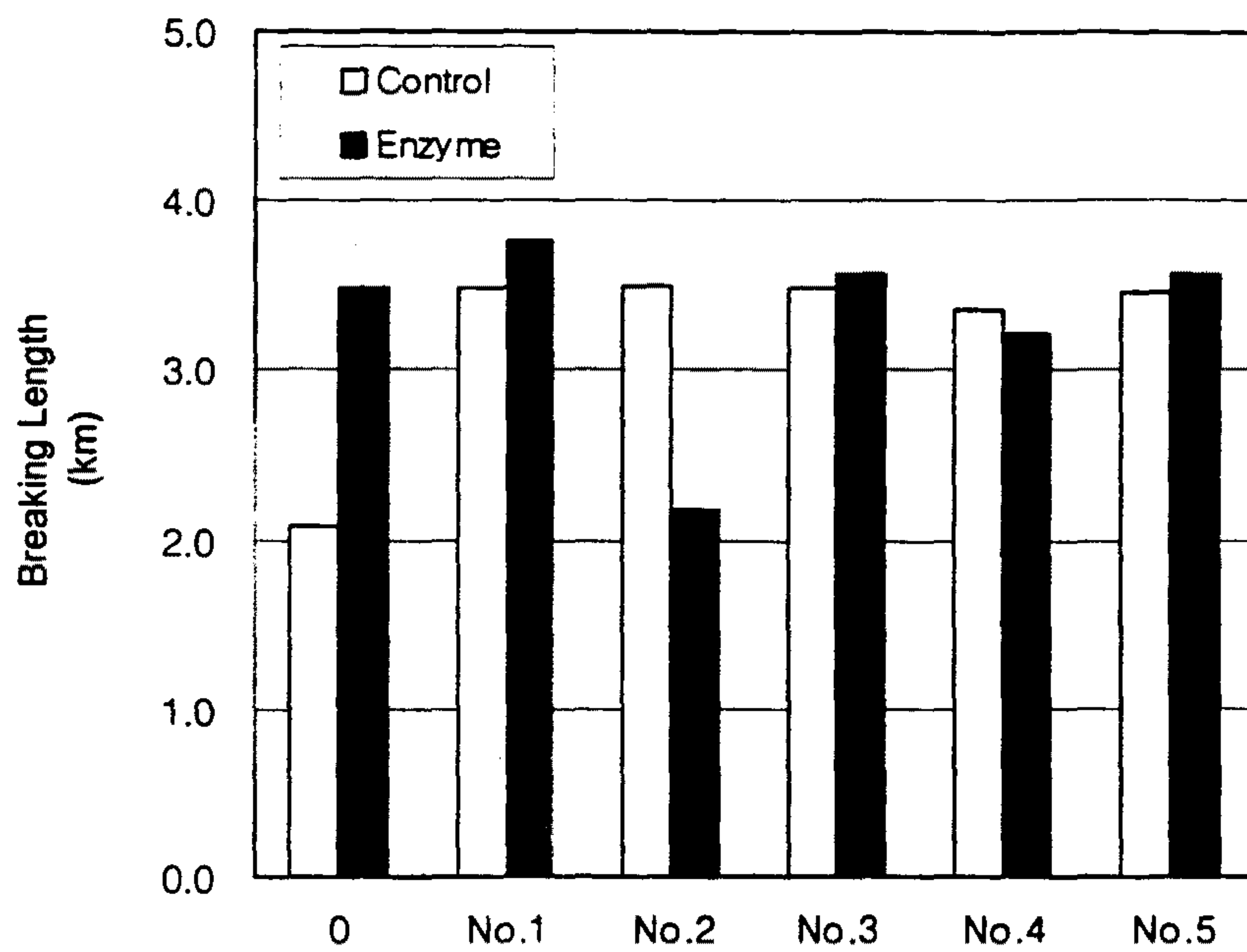


Fig. 6-8. Effects of different strength agents without enzyme vs. with enzymatic treatment on Breaking Length of handsheet.

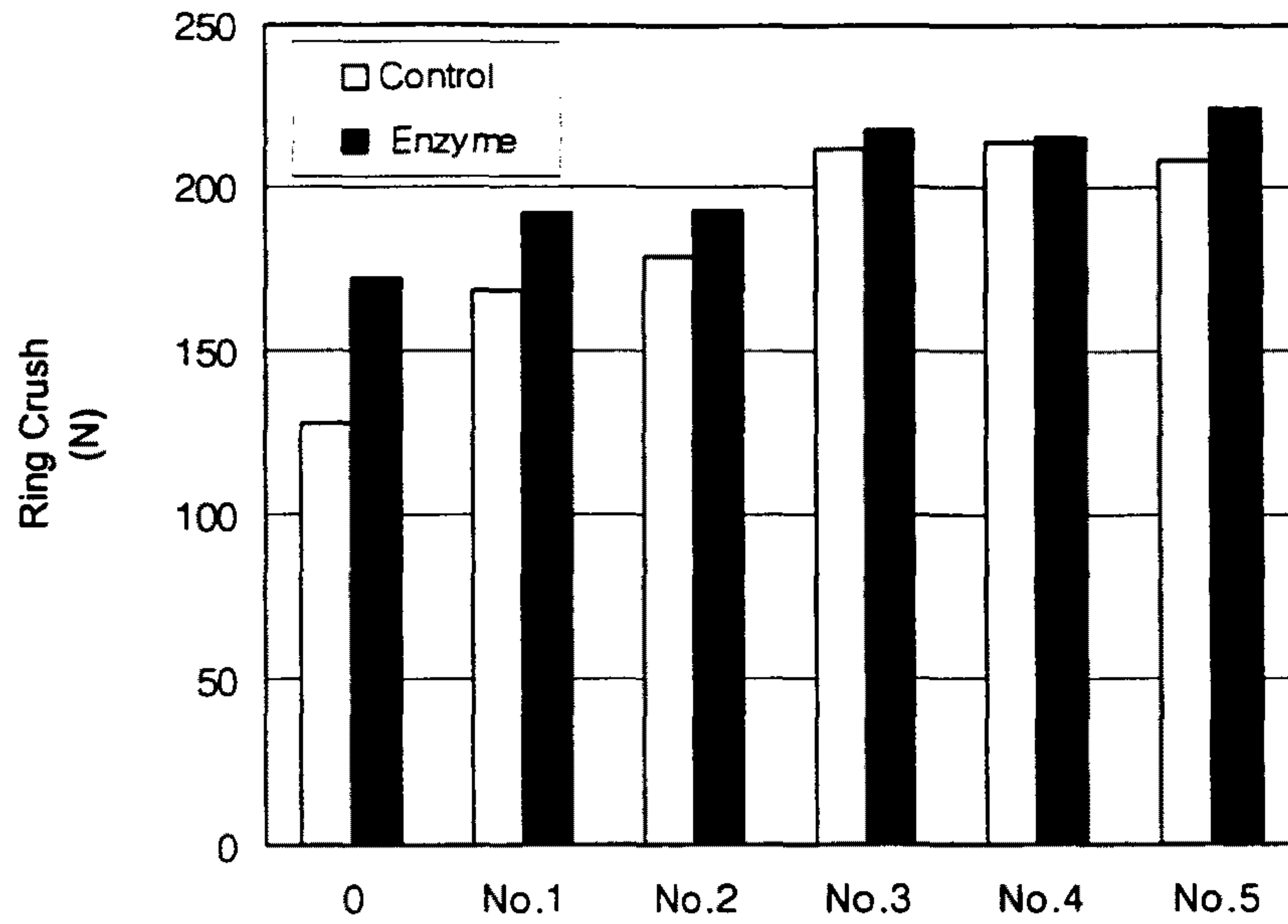


Fig. 6-9. Effects of different strength agents without enzyme vs with enzymatic treatment on Ring Crush of handsheet.

#### 다. 보류 시스템에 따른 영향

Table 6-5에 효소를 첨가하지 않은 보류시스템에 대한 강도변화 결과를 나타내었고, Table 6-6에 효소를 첨가한 보류시스템에 대한 강도변화 결과를 나타내었다.

과열, 인열, 인장, 압축강도 변화를 각각 Fig.6-10 ~ Fig. 6-13에서 비교하였다. 그림에서 보는바와 같이 retention system에 따른 강도변화는 효소를 첨가하지 않은 경우와 효소를 첨가한 경우 모두 compozil system에서 월등한 강도향상 효과를 나타내었다. 또한, 효소를 첨가한 경우가 효소를 첨가하지 않은 경우보다 우수한 강도향상을 나타내었다. 특히, compozil system에서 효소를 첨가한 경우의 강도가 크게 향상되었다.

이는 효소의 작용으로 인하여 흡착이 어려웠던 PAM에 비해서 다분지성의 Starch는 자체 강도향상 능력이 우수할 뿐만 아니라 amphoteric 성향이 있어 그 흡착이 용이하며, 아주 작은 입자를 갖는 음이온성 silica가 지료내에서 유동성이 크고, 비표면적이 큰 다공성 전분 응집체 내부로 쉽게 침투하여 부분적인 전하중화를 일으키기 때문으로 생각된다. 그러므로, compozil system은 microparticle system과 같이 아주 작은 size로 응집을 하며, 전단력에 대한 높은 저항성과 우수한 지필도를 가지므로 hydrocol system보다 강도개선 효과가 우수한 것으로 생각된다.

Table 6-5. Results of strength properties by Retention system without enzyme.

Retention system	Basis Weight (g/m <sup>2</sup> )	Tear Index (mN.m <sup>2</sup> /g)	Burst Index (KPa.m <sup>2</sup> /g)	Breaking Length (Km)	Ring Crush (N)	Freeness (mL)	Drainage Time (sec)
-	0	6.32	1.02	2.08	128.2		
Compozil	152.3	9.72	2.56	4.15	163.4	290	44.4
Hydrocol	151.9	9.48	2.53	1.69	163.6	230	48.2

Table 6-6. Results of strength properties by Retention system with enzymatic treatment.

Retention system	Basis Weight (g/m <sup>2</sup> )	Tear Index (mN.m <sup>2</sup> /g)	Burst Index (KPa.m <sup>2</sup> /g)	Breaking Length (Km)	Ring Crush (N)	Freeness (mL)	Drainage Time (sec)
-	154.7	9.48	2.22	3.48	171.8	256	
Compozil	153.1	12.11	3.02	4.51	249.7	230	49.8
Hydrocol	151.5	9.95	2.26	1.68	167.6	237	61.4



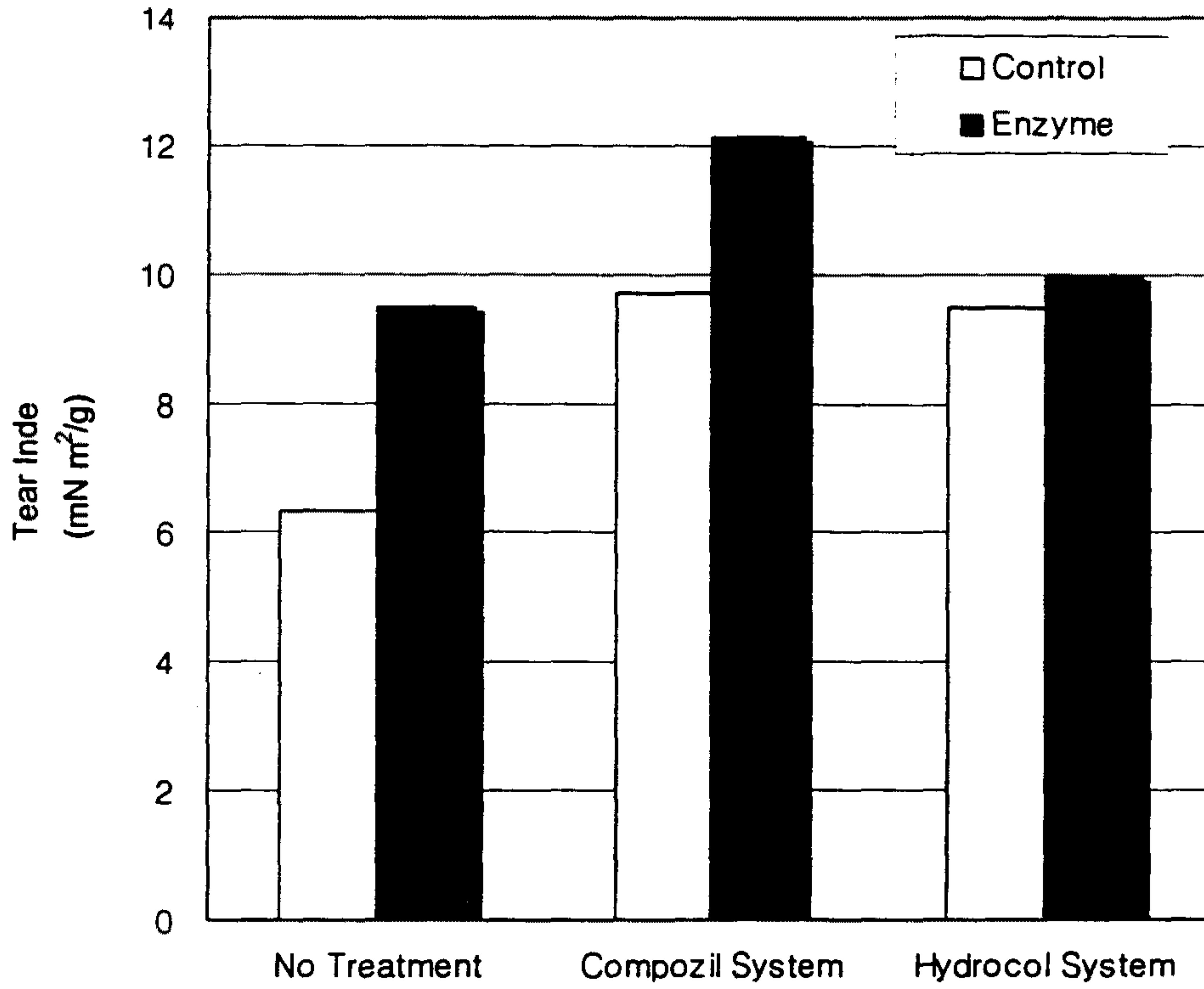


Fig. 6-10. Effects of Retention system with enzyme vs. without enzyme on Tear Index of handsheet.

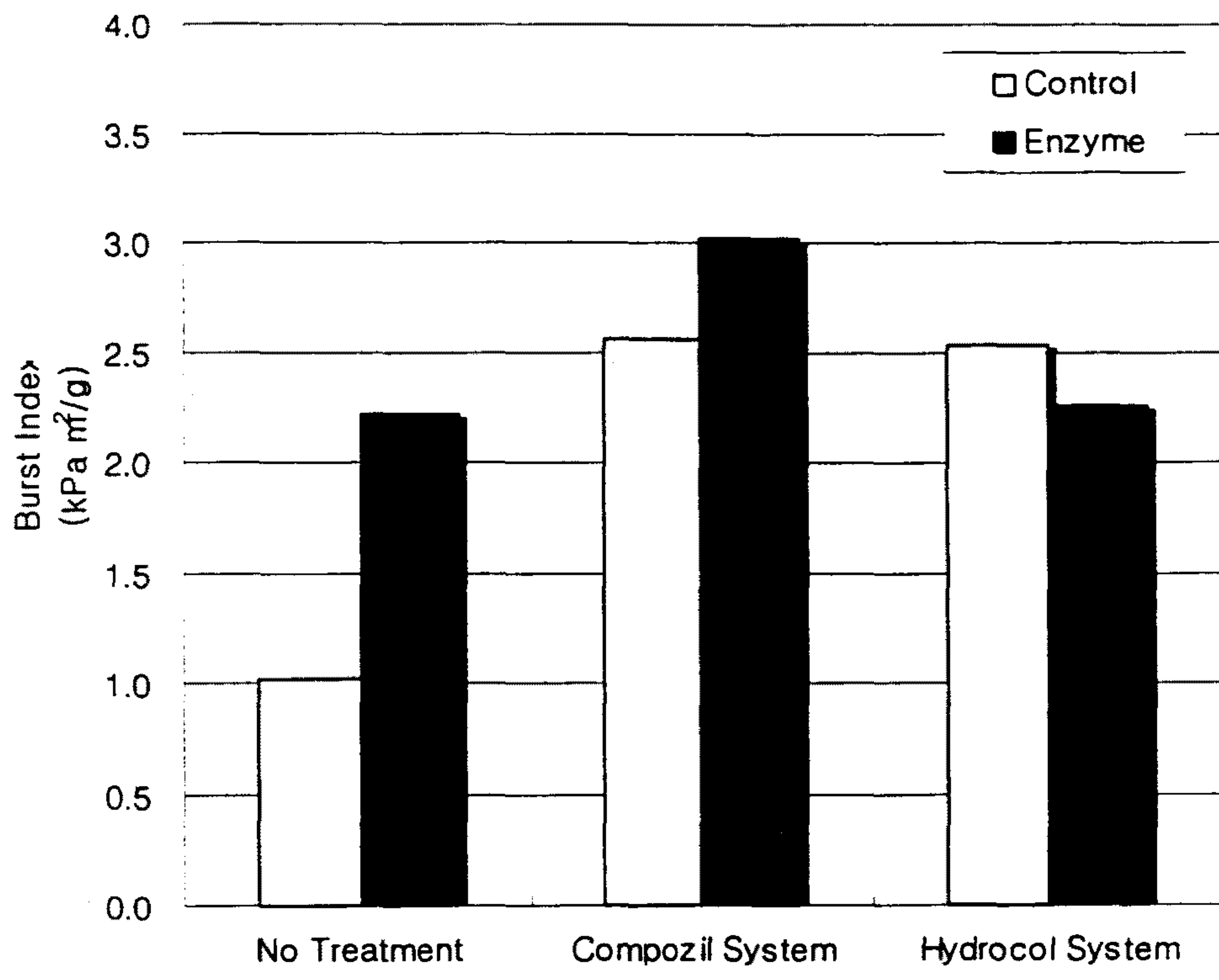


Fig. 6-11. Effects of Retention system with enzyme vs. without enzyme on Burst Index of handsheet.

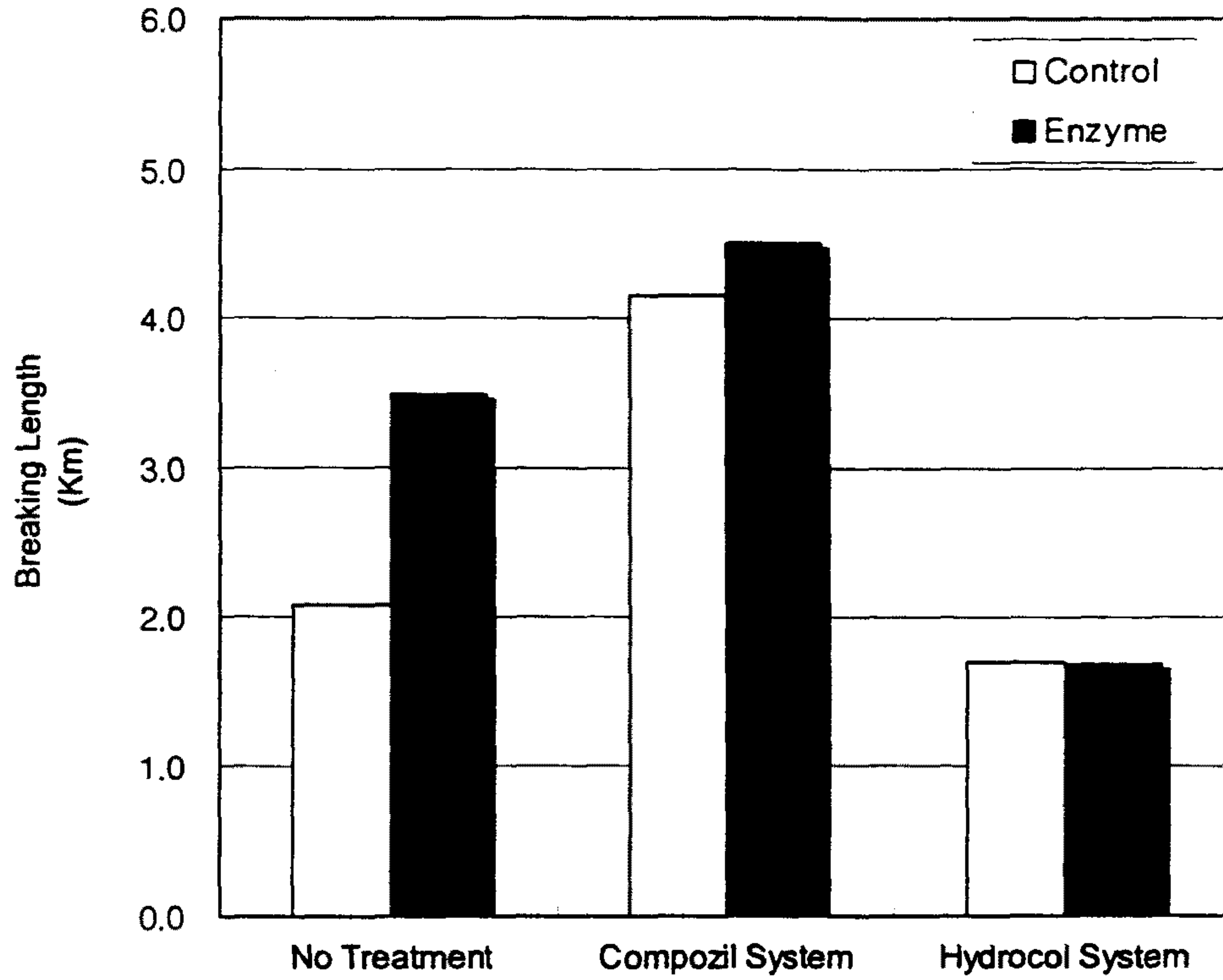


Fig. 6-12. Effects of Retention system with enzyme vs. without enzyme on Breaking Length of handsheet.

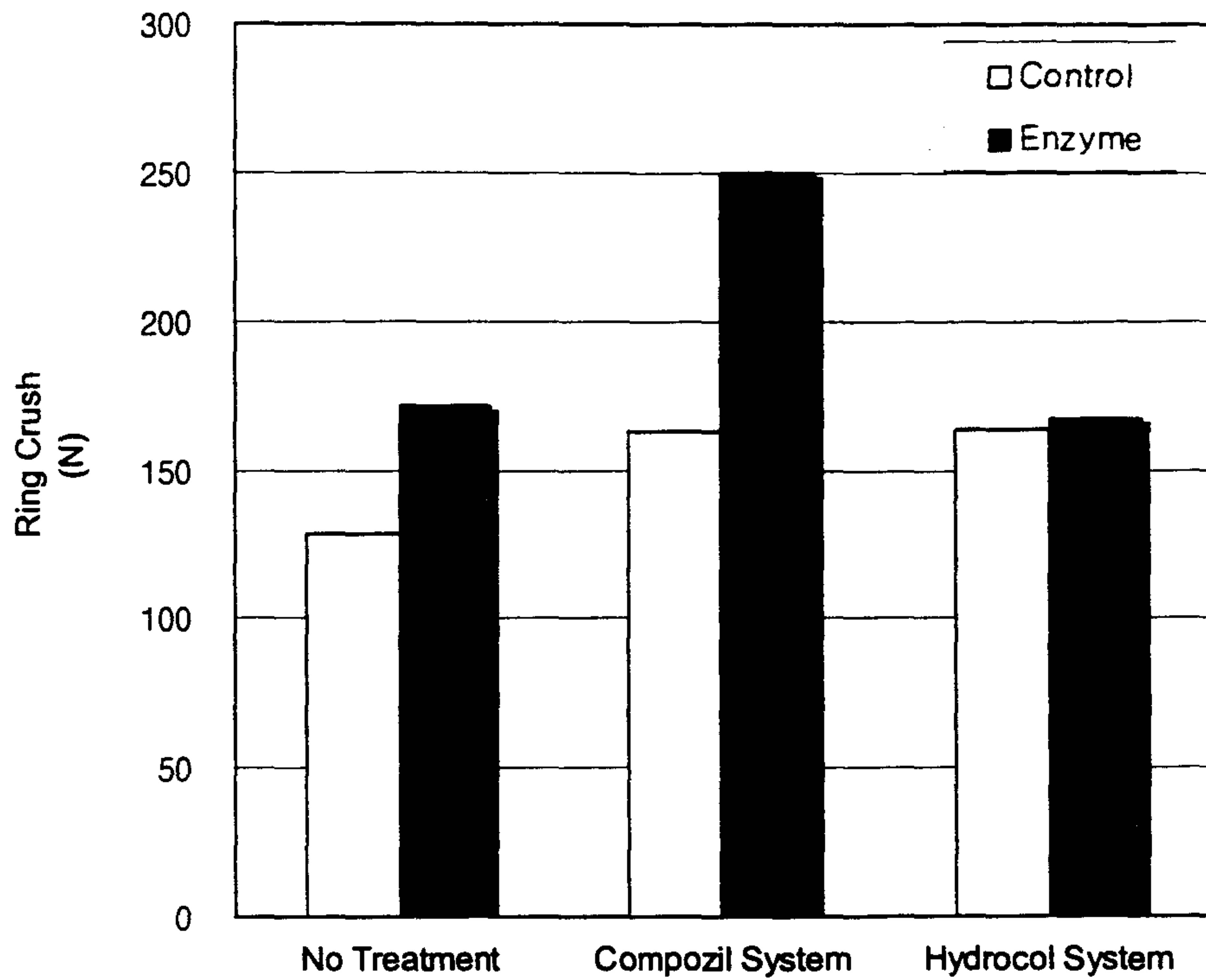


Fig. 6-13. Effects of strength agents without enzyme vs. with enzymatic treatment on Ring Crush of handsheet.

#### 4. 결 론

OCC(Old Corrugated Container)를 이용한 저비용, 고품질의 골판지 원지를 생산하기 위한 개발사업으로 지력증강제 및 보류향상제와 효소를 투입하여 종이의 강도변화를 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 전 강도에 우수한 효과를 나타내는 하나의 지력제 선별에는 사실상 어려움이 있었으나, 골판지에 있어 가장 중요시되고 있는 파열강도 및 압축강도에 효과적인 지력제는 guar검으로 나타났다.
2. 효소를 단독으로 첨가한 경우 우수한 강도향상효과가 나타났으며, 지력증강제와 효소를 혼합하여 사용한 경우 지력증강제를 단독으로 사용한 경우보다 모든 강도에서 거의 같거나 조금 향상되었다.
3. Hydrocol system보다 compozil system에서 우수한 강도향상효과를 나타내었으며, compozil system에서 효소 첨가 시 강도가 크게 개선되었다.

## 제 7 절 비이온성 계면활성제에 의한 효소개질

### 1. 서 설

셀룰로오스는 지구상에 가장 풍부한 재생자원으로, 주로 탄수화물 고분자, 리그닌, 소량의 ash와 추출물로 구성되어 있다. 이러한 셀룰로오스 기질에 축적된 다당류를 이용하여 공업용 약품과 미생물 단백질을 생산하기 위해서는 산 또는 효소처리를 함으로서 다당류를 빠르게 가수분해 시켜야만 한다. 그러나, 실제적으로 산 가수분해 기술은 적용하기에 아직 미흡한 실정이므로 최근 효소 가수분해 공정을 개발하기 위한 연구가 다각도로 진행되고 있다. 예를들면, Inada와 Nishio는 Lipase, catalase, chymotrypsin과 peroxidase와 같은 효소를 monomethoxy polyethyleneglycol과 cyanuric chloride의 공중합체를 사용하여 개질시켰으며, Kajiuchi와 Park는 polyethyleneglycol alkylallylether와 maleic acid anhydride의 합성 공중합체를 사용한 효소의 개질에 대해 보고한 바 있다.

효소는 셀룰로오스 표면에서의 밀착된 흡착과 온도적 실활에 의하여 가수분해되는 동안에 상대 효소 역가를 잃어버리는 특성이 있으므로, 셀룰라아제 역가를 개선하기 위해서는 첫째, 어떻게 더 많은 활성 셀룰로오스 효소를 생성할 것인가, 둘째, 글루코오스 또는 다른 최종산물의 생성에 있어서 반응결정단계가 되는 가수분해율을 가속화시킬 것인가 하는 점이 매우 중요하다.

이에 본 연구에서는, 셀룰로오스 표면에 대한 셀룰라아제의 흡착과 탈착 반응에 영향을 미치며 셀룰라아제에 의한 셀룰로오스

기질의 당화를 촉진하는 비이온성 계면활성제로서 polyoxy-ethylene fattyalcohol ether를 이용하여 효소를 개질시켰으며, 그 역가와 안정성 개선여부를 검토하여 새로운 효소 개질법의 기초자료를 얻고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 가. 공시재료

#### (1) 효소 및 계면활성제

*Penicillium funiculosum*(EC 3.2.1.4.) cellulase를 미국 Sigma 사로부터 구입하여 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

한농화학에서 공급받은 비이온성 계면활성제를 사용하였다.

#### (2) 표준기질

Carboxymethylcellulose(CMC) sodium salt와 글루코오스 표준용액은 미국 Sigma사로부터 구입하여 정제하지 않고 그대로 사용하였으며, 50micrometer의 평균입도를 갖는 Microcrystalline cellulose(PH101, Fluka Chemie AG, Switzerland)로서 사용된 avicel 역시 구입한 그대로 사용하였다.

### 나. 실험 방법

#### (1) Standard curve 작성

기질의 가수분해에 의해 생성되는 환원당을 측정하기 위한 표준곡선을 만들기 위하여 0.1% 희석한 무수 글루코오스 표준용액 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5mL를 volumetric flask에 넣고 증류수로 25mL까지 채운다. 이렇게 조제한 글루코오스 용액 3mL에 DNS시 약 3mL를 넣고 100℃에서 10분간 증탕법으로 가열한 후 냉각한다.



이렇게 반응한 시료를 dinitrosalicylic acid(DNS)법에 따라 SHIMADZU사의 UV spectrophotometer를 이용하여 575nm에서의 absorbance를 측정하였다(Fig. 1).

### (2) CMCase activity 측정

CMC(carboxymethyl cellulose)를 1%로 희석하여 80℃에서 3시간 동안 반응시켜 CMC용액을 제조하였다. 역가를 측정하고자 하는 효소액 1mL에 제조한 CMC용액 1mL를 첨가한 후, 50℃에서 30분간 반응시켰다. DNS시약 3mL를 넣고 100℃에서 10분간 중탕법으로 가열한 후 냉각하였다.

이렇게 반응한 시료를 dinitro-salicylic acid (DNS)법에 따라 UV spectrophotometer를 이용하여 575nm에서의 absorbance를 측정하였다. Activity unit는 1분당 기질로부터 환원당 1.0micromole을 생성하는 효소의 양으로 정의되어 있다.

### (3) Avicelase activity 측정

역가를 측정하고자 하는 효소액 1mL에 1%로 희석한 Avicel 1mL를 첨가한 후, 60℃에서 30분간 반응시켰다. DNS시약 3mL를 넣고 100℃에서 10분간 중탕법으로 가열한 후 냉각시킨 시료를 원심분리(3,000G, 10분간)시킨 후 dinitrosalicylic acid (DNS)법에 따라 UV spectrometer를 이용하여 575nm에서의 absorbance를 측정하였다.

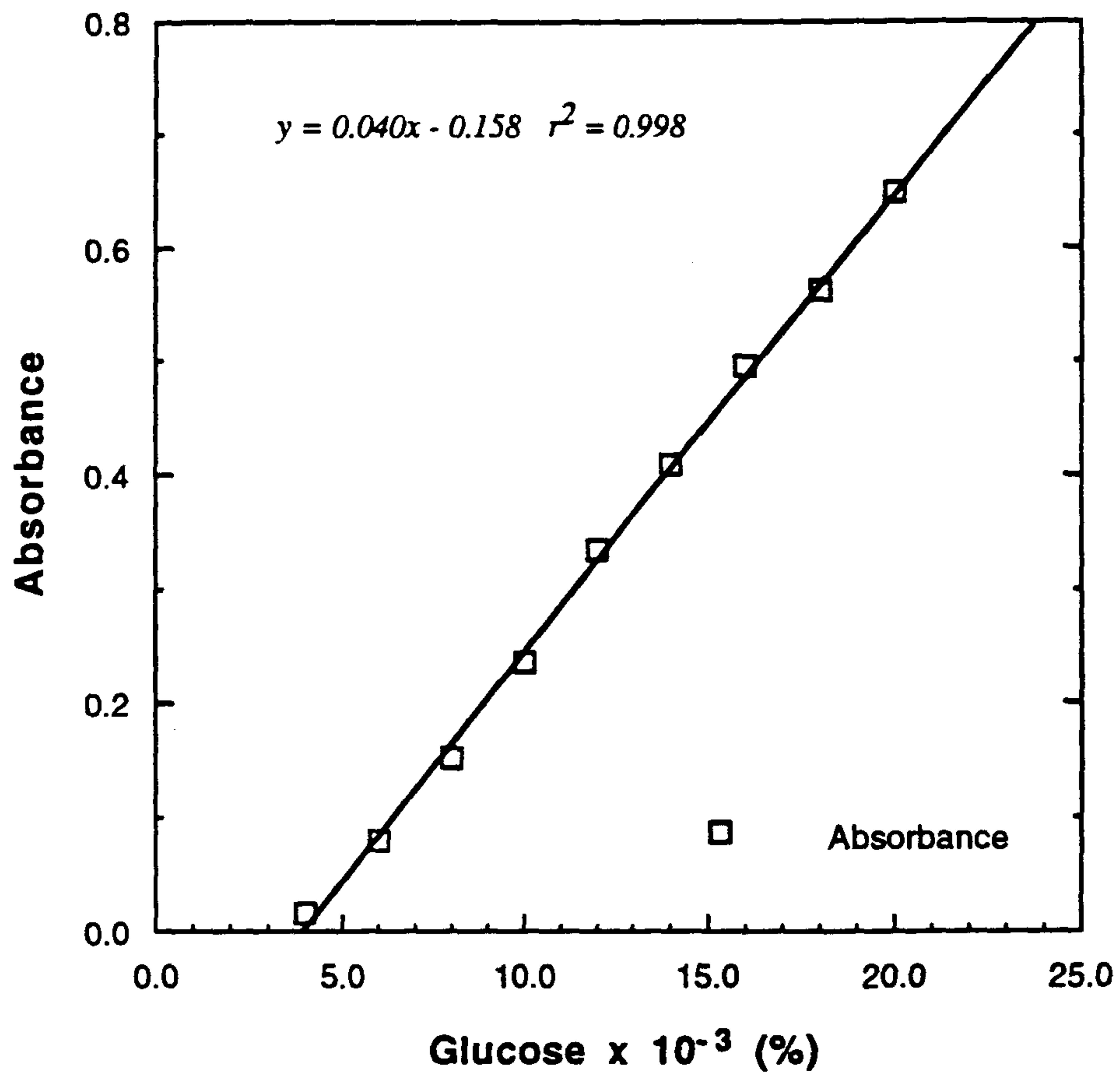


Fig. 7-1. Standard Curve of glucose solution at the wavelength of 575nm.

## 다. 실험방법

### (1) Cellulase의 개질

Cellulase의 개질을 위하여 Polyoxyethylene fattyalcohol-ether, p-toluenesulfonyl chloride (p-TsCl)과 pyridine을 methylene chloride에 첨가하였다. 반응물은 2~4시간동안 reflux하였고, 실온까지 낮추어 밤새도록 가동시켰다. 그후, 침전된 침상의 결정을 여과시킨 후, 반응체의 잔류 pyridine을 제거하기 위하여 묽은염산 용액(0.1N)과 물로 세척하였다.

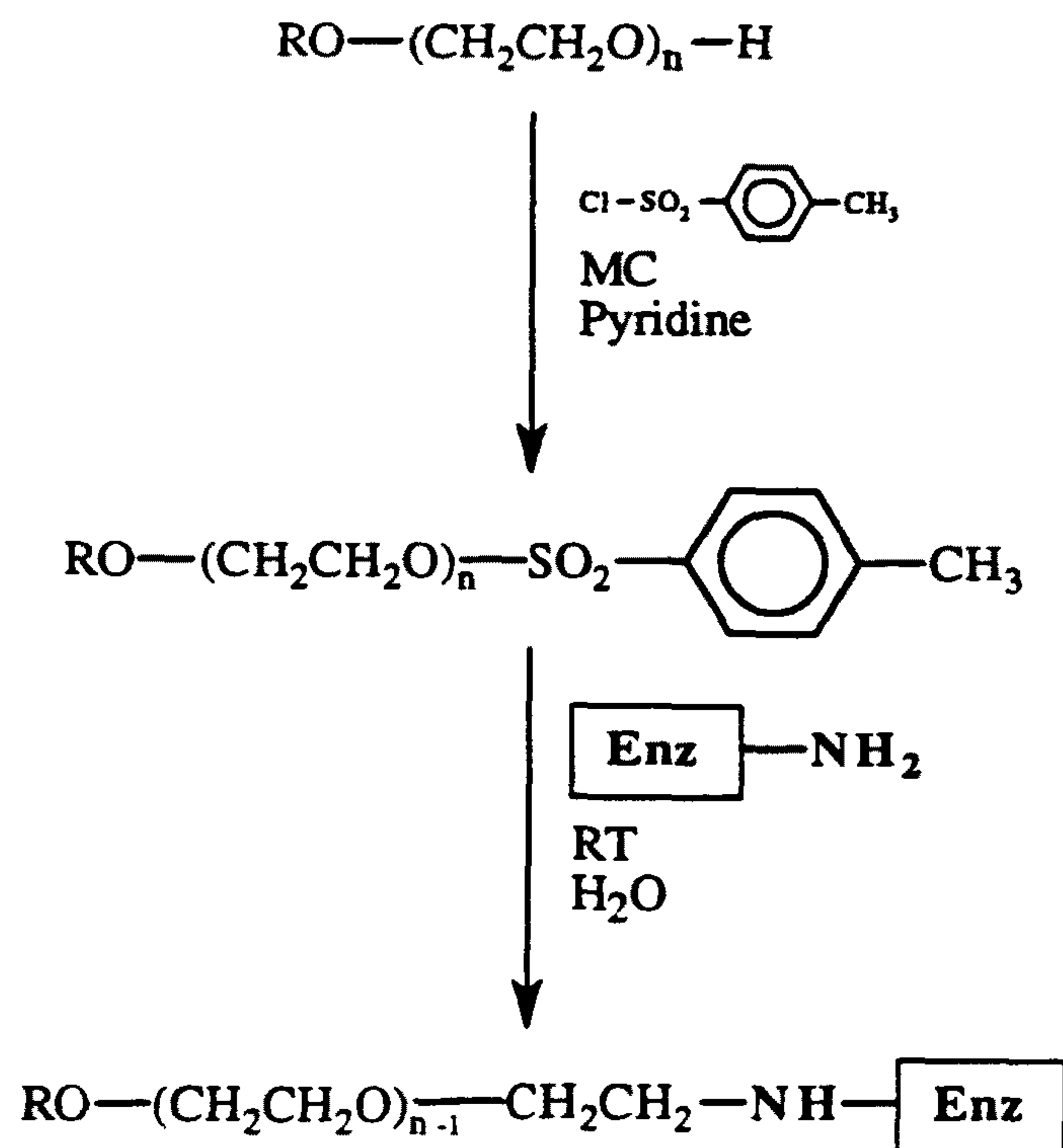
용매를 증발시켜 얻은 비이온성 계면활성제 p-tosylated polyoxyethylene fattyalcohol-ether를 순수한 효소와 실온에서 반응시킴으로서 개질하였다. 반응경로를 Fig. 2에서 나타내었다.

### (2) 반응시간에 따른 pH 변화 관찰

셀룰라아제에 대한 계면활성제의 중량비가 0, 0.2, 0.4, 0.6, 1.0, 1.4(w/w)가 되도록 첨가하여 실온에서 4시간동안 반응시키면서 pH를 측정하였다.

### (3) 셀룰라아제에 대한 계면활성제의 중량비에 따른 영향

*Penicillium funiculosum*로부터의 셀룰라아제를 개질함에 있어 개질의 정도를 측정하기 위하여 셀룰라아제에 대한 계면활성제의 중량비를 0.2~2.0(w/w)으로 변화시켰다. 이때의 효소역가는 DNS법에 의거, relative avicelase activity와 CMCCase activity를 각각 측정하였으며, 순수효소 역가에 대한 개질효소 역가의 비로 정



where,  
R : fatty group

Fig. 7-2. Reaction scheme between cellulase and nonionic surfactant.

의하였다.

(4) 효소역가에 미치는 pH의 영향

넓은 pH 범위에서의 셀룰라아제 역가의 안정성에 대하여 알아보기 위하여 효소에 대한 계면활성제의 중량비를 0.8(w/w)로 고정한 후 계면활성제와 단순혼합된 효소와 개질된 효소를 각각 pH 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0으로 조절한 후, 50℃에서 20시간 배양시켰다. 이때의 relative avicelase activity와 CMCase activity를 각각 DNS법에 준하여 측정하였다.

(5) 효소역가에 미치는 EO(ethylene oxide) 중합도의 영향

분자 중에 존재하는 EO (ethylene oxide)의 중합도가 0, 5, 7, 10, 12, 15인 계면활성제를 사용하여 개질하였고, DNS법에 의하여 avicelase activity를 측정하였다. EO가 0인 경우는 미 개질된 순수한 셀룰라아제를 의미하는 것이며, 다른 EO값은 계면활성제에 있어서 EO 단위수를 나타내었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 가. 반응시간에 따른 pH 변화 관찰

셀룰라아제에 대한 계면활성제의 중량비를 0, 0.2, 0.4, 0.6, 1.0, 1.4(w/w)가 되도록 첨가하여 반응시키면서 반응시간에 따른 pH의 변화를 Fig. 7-3에 나타내었다. 각각의 초기 pH는 5.7, 5.5, 5.2, 5.1, 5.0이었으며 시간에 따라 pH는 감소됨을 알 수 있었다. 이는 반응이 진행됨에 따라 tosyl group의 good leaving 특성에 기인하여 반응부산물인 p-toluenesulfonic acid가 생성됨으로서 pH가 점차적으로 감소하는 것으로 생각된다.

이렇게 시간에 따른 pH 감소는 반응이 경로대로 진행하고 있음을 나타내지만, Fig. 7-3에서 보는바와 같이 pH의 감소에 따른 실험실적인 범위에서의 효소역가에 미치는 영향은 미미하므로 pH를 조절하기 위하여 별도로 염기를 첨가할 필요는 없는 것으로 생각된다.

#### 나. 셀룰라아제에 대한 계면활성제의 중량비에 따른 영향

효소와 계면활성제를 단순히 혼합한 경우와 계면활성제를 사용하여 효소를 개질시킨 경우, 셀룰라아제에 대한 계면활성제의 중량비를 0.2~2.0(w/w)로 변화시킨 후, 계면활성제의 중량비에 따른 각각의 relative avicelase activity를 Fig. 7-4에, relative CMCCase activity를 Fig. 7-5에 나타내었다. 그림에서 보는바와 같이, 순수한 효소와 비교하여 개질된 효소의 역가는 계면활성제의 양이 증가함

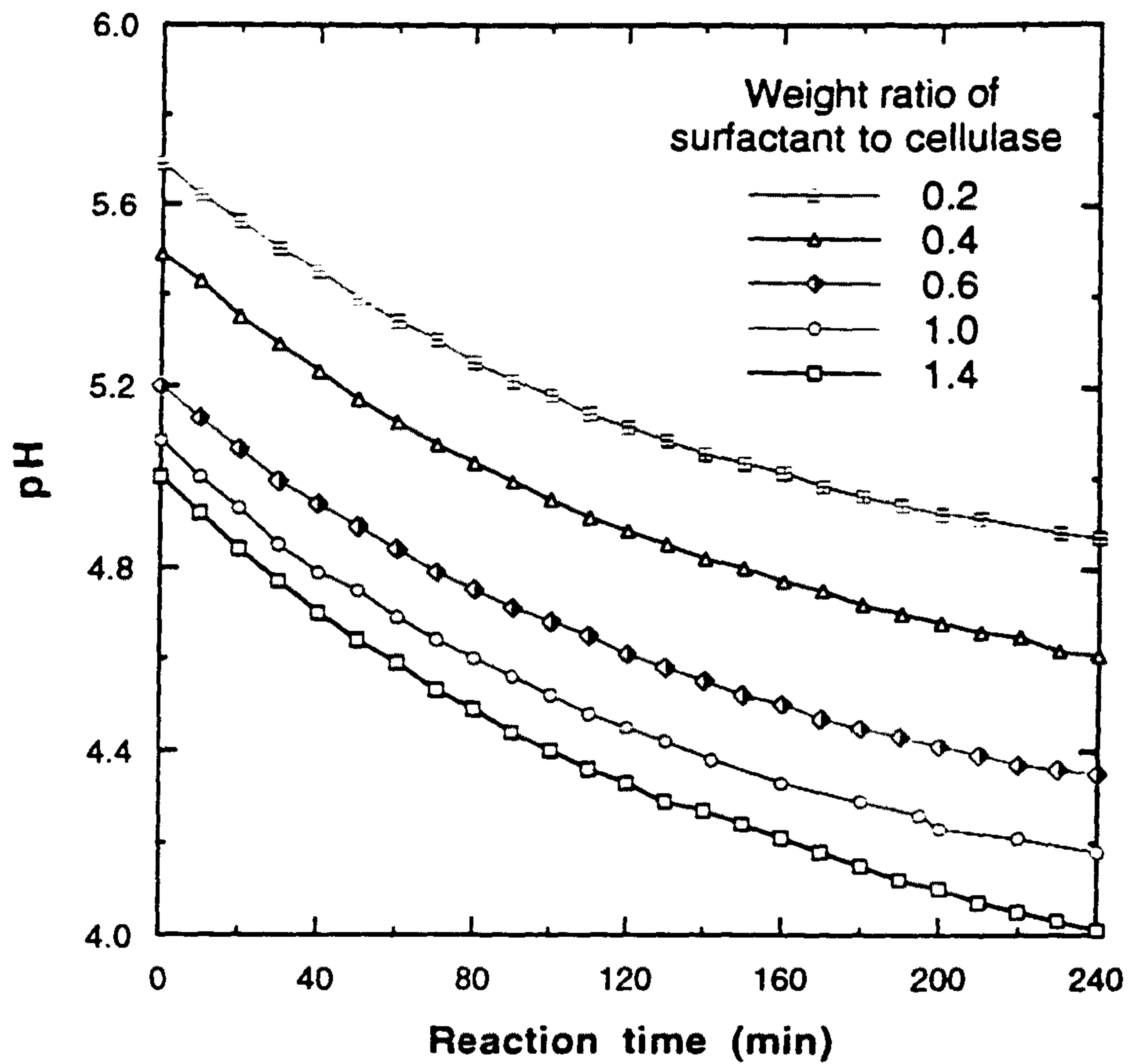


Fig. 7-3. Effect of reaction time pH. The reaction was carried out between cellulase and p-tosylate of oxyethylene fattyalcholether at room temperature.

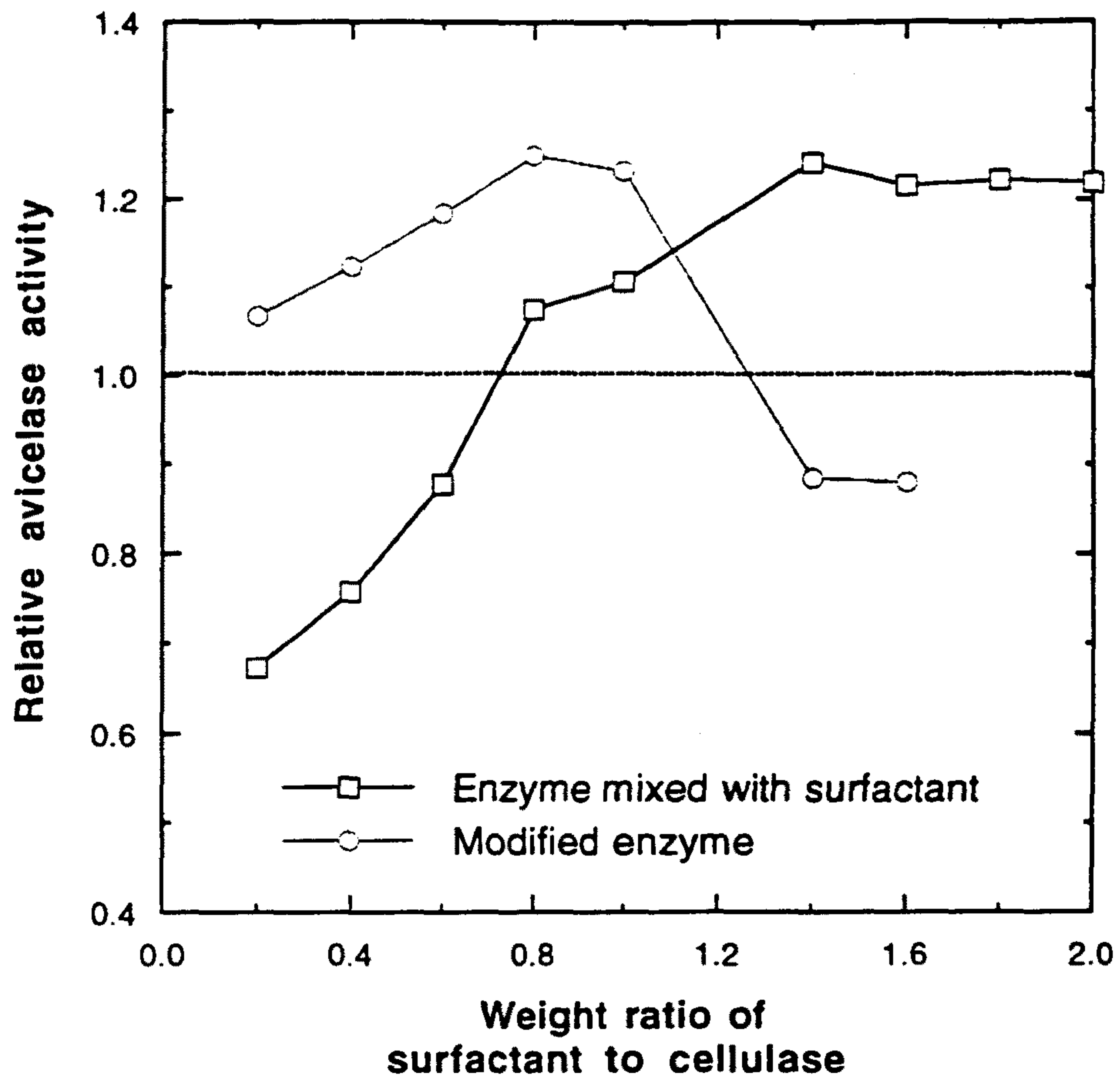


Fig. 7-4. Effect of relative avicelase activity on the weight ratio of surfactant to cellulase.



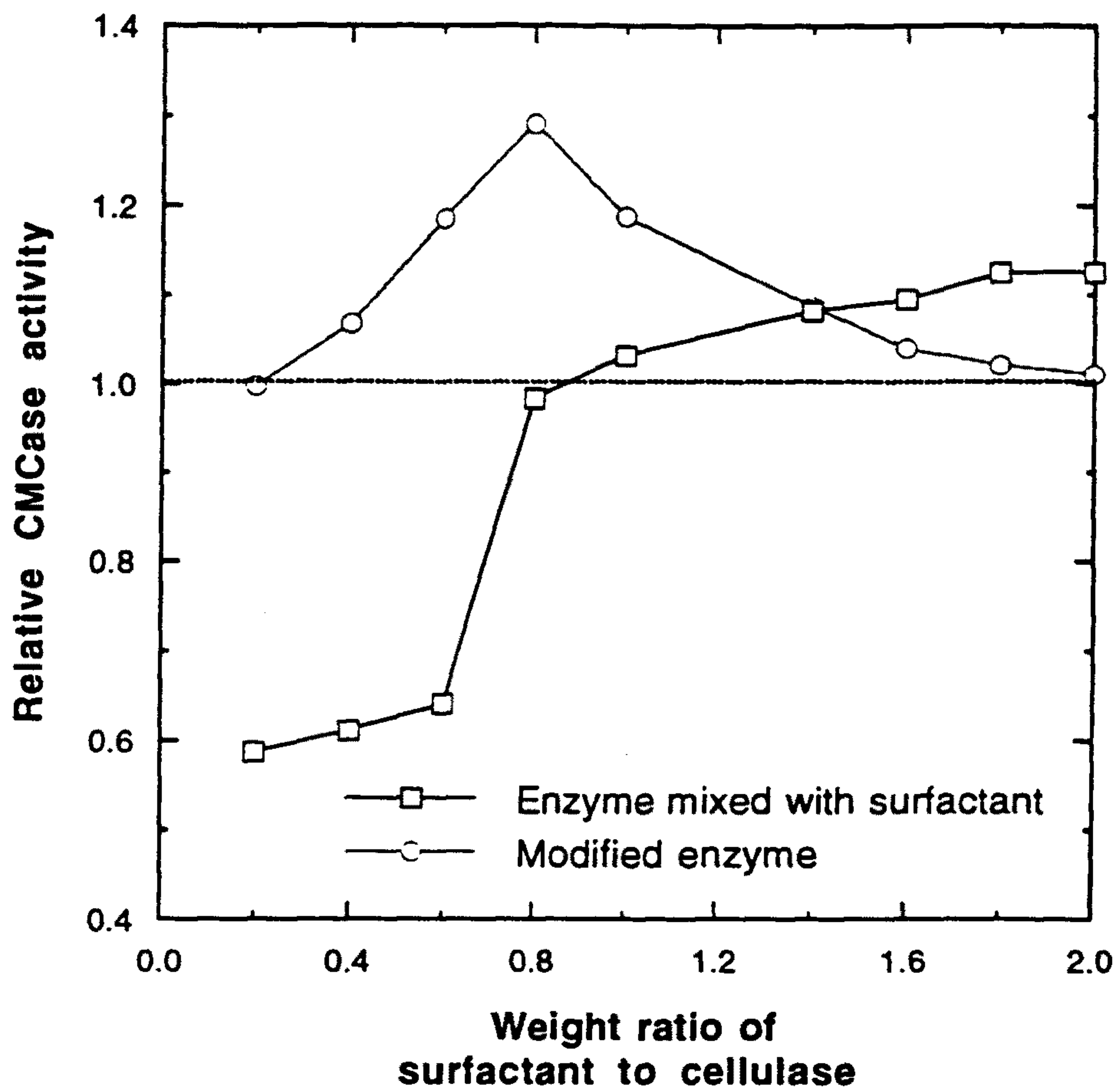


Fig. 7-5. Effect of relative CMCase activity on the weight ratio of surfactant to cellulase.

에 따라 30%정도 증가됨을 알 수 있었다. 그러나, 셀룰라아제에 대한 계면활성제의 중량비가 0.8을 초과할 경우 avicelase activity와 CMCCase activity 모두 크게 감소하였으며 avicelase activity에서 보다 현격한 감소를 나타내었다. 이러한 현상으로 보아, 셀룰라아제 역가를 증가시키는데 셀룰라아제 개질 시스템이 이용되지만 개질의 정도가 과도하게되면 셀룰라아제 역가는 오히려 떨어지게 됨을 알 수 있었다.

또한, 계면활성제를 단순혼합한 경우에 있어서, 혼합된 계면활성제 중량비가 1.4 이상으로 증가되면 효소 역가는 개질 효소에 비하여 크게 나타나지만, 더 많은 양의 계면활성제가 요구됨을 알 수 있었다.

#### 다. 효소역가에 미치는 pH의 영향

pH 변화에 따른 셀룰라아제 역가의 안정성에 대하여 알아보기 위하여 단순혼합된 효소와 개질된 효소를 각각 pH 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, 10.0으로 조절한 후, pH에 따른 relative avicelase activity 변화를 Fig. 7-6에, relative CMCCase activity 변화를 Fig. 7에 각각 나타내었다.

Avicelase activity와 CMCCase activity 모두에 있어서 순수한 효소의 역가는 pH 5.0~6.0에서 최대값을 갖으며 pH가 증가함에 따라 점차적으로 감소하여 20시간 후에는 본래 역가의 57~70%정도를 유지하는 것으로 나타났다. 또한, 개질된 효소는 온도적인 실활로 인하여 20시간 후에는 본래 역가의 40~50%정도만을 유지하나, pH 9.0까지 비교적 넓은 범위의 pH에서도 그 역가가 유지되며,

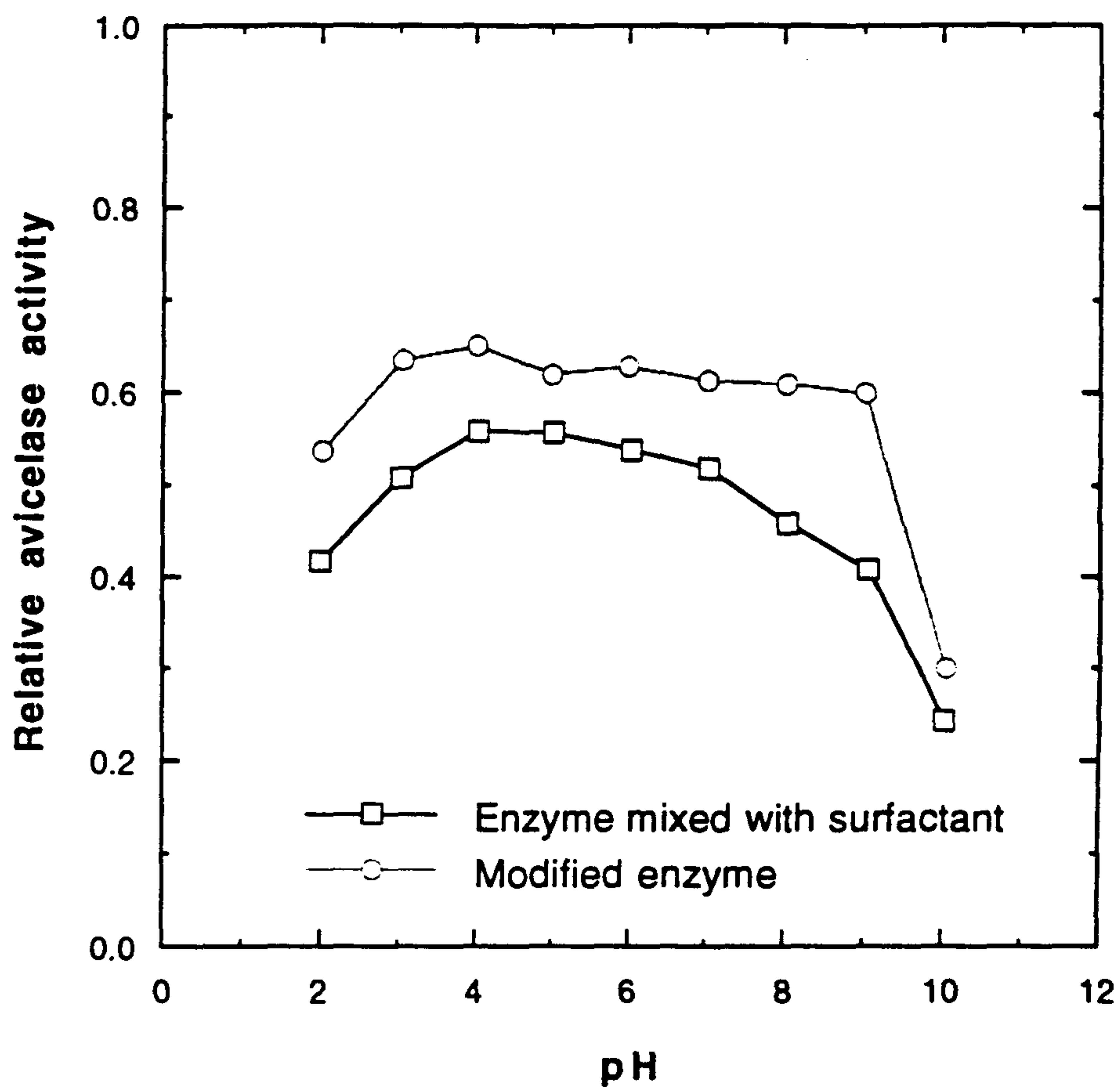


Fig. 7-6. Stability of avicelase activity against pH at 50°C for 20 hrs.

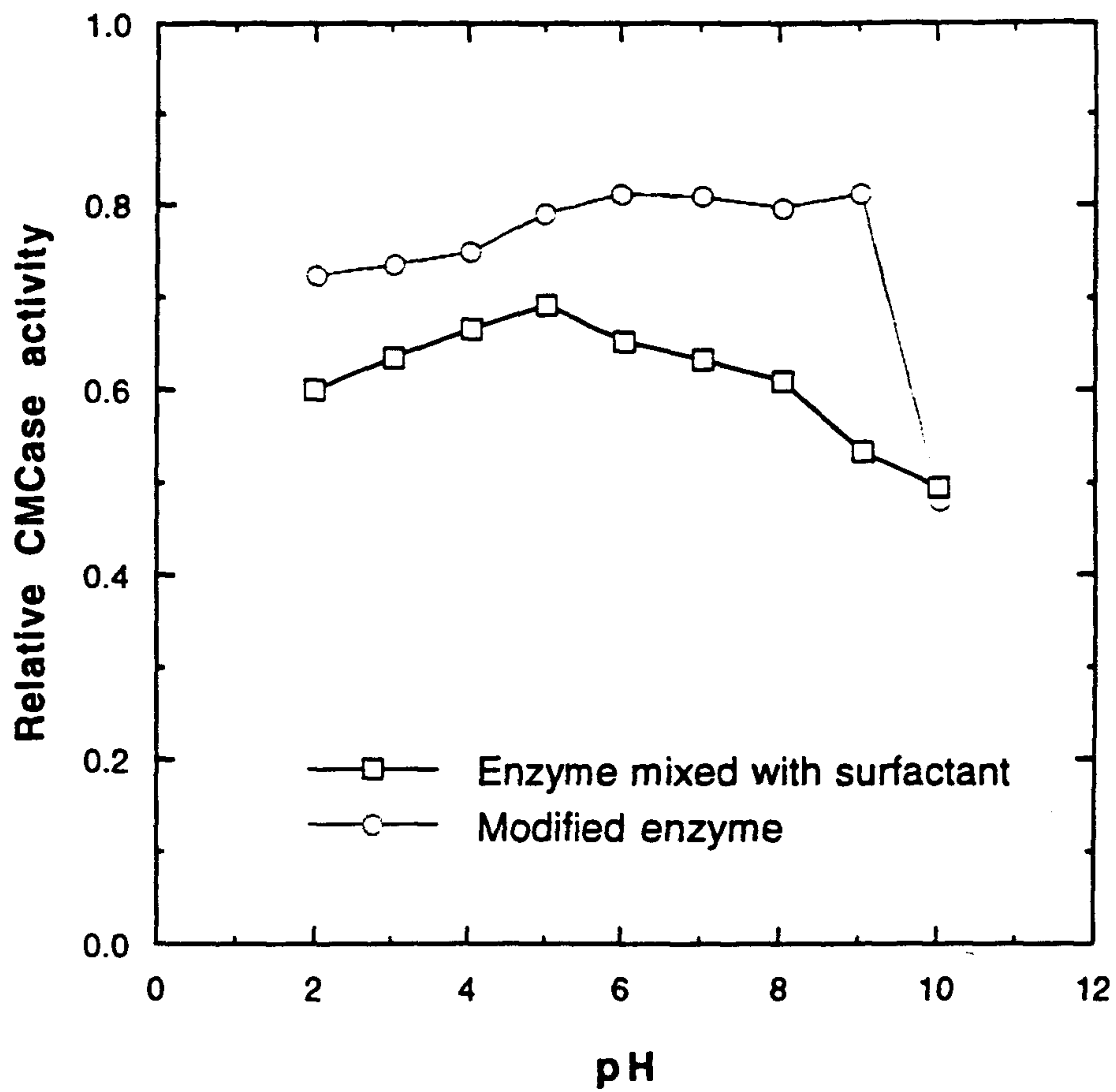


Fig. 7-7. Stability of CMCase activity against pH at 50°C for 20hrs.

실제적인 개질 효소의 역가가 순수한 효소의 역가보다 10-20% 더 높게 나타났다.

이와같은 결과에서 보듯이, 비이온성 계면활성제로 개질된 효소는 계면활성제와 단순혼합된 순수한 효소보다 pH와 온도 변화에 더 안정적이며, 이는 비이온성 계면활성제에 의해 적절한 hydrophilic-hydrophobic balance가 유지되기 때문으로 사료된다.

#### 라. 효소역가에 미치는 EO(ethylene oxide) 중합도의 영향

Ethylene oxide(EO) 중합도에 대한 개질된 효소의 avicelase activity를 Fig. 7-8에 나타내었다. EO의 수가 0인 경우는 계면활성제로 개질되지 않은 순수한 셀룰라아제를 의미하는 것이며, 다른 EO값은 계면활성제에 있어서 EO단위수를 나타냈다. EO단위수가 증가함에 따라 avicelase activity는 거의 직선적으로 증가하지만, EO수가 10이상이면 현격히 감소하였다.

EO수가 큰 계면활성제일수록 친수성을 띄며, 개질된 효소의 총 hydrophobicity는 EO수가 증가함에 따라 감소된다. 이로써 최대 효소역가를 유지하기 위해서는 셀룰라아제에 대한 계면활성제의 중량비에 의해 나타나는 최적 hydrophilic-hydrophobic balance를 유지해야할 것으로 사료된다.

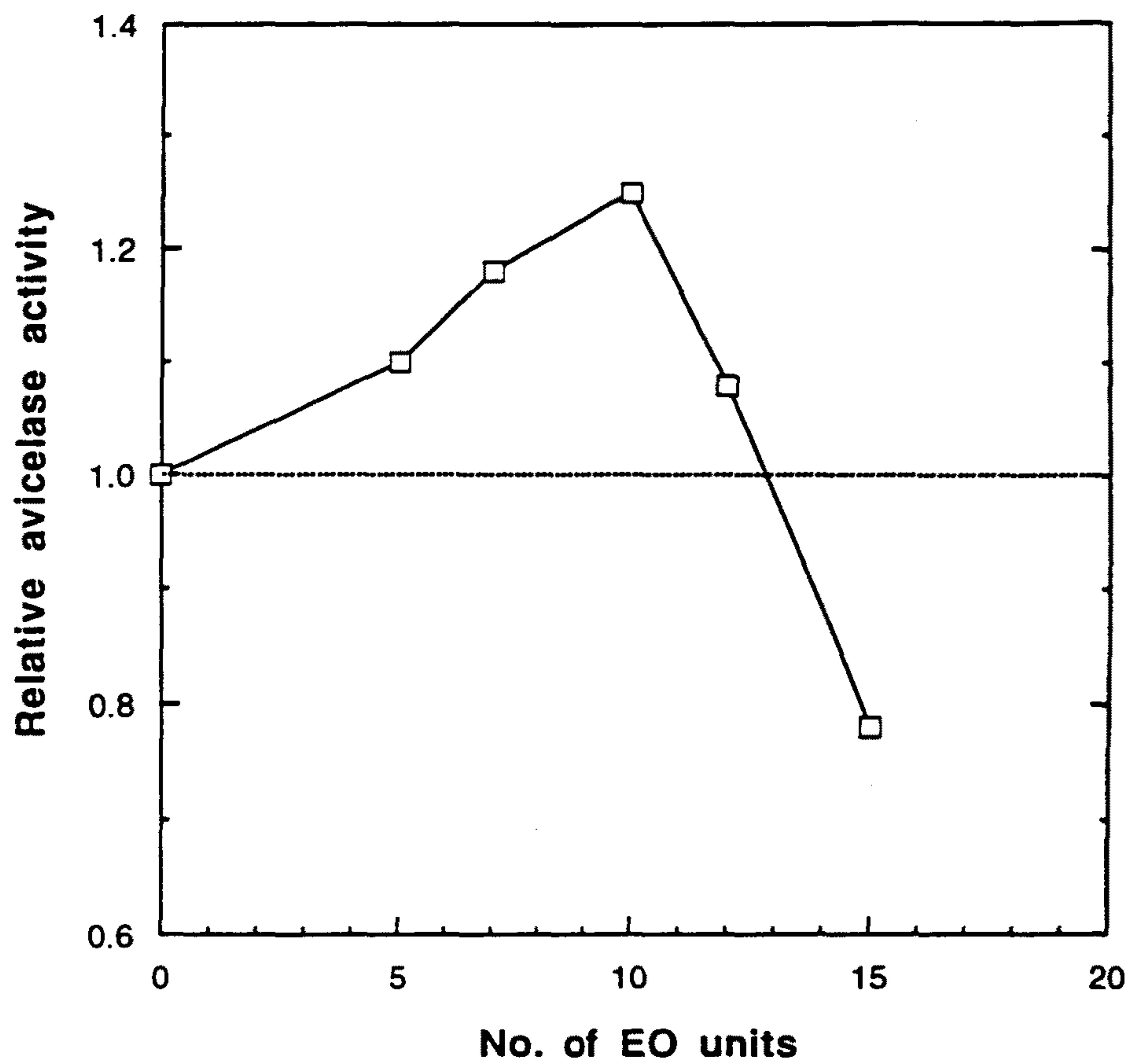


Fig. 7-8. Effect of the number of EO units contained in surfactants on the relative avicelase activities. Weight ratio of surfactant to cellulase is 0.8.

#### 4. 결 론

1. 순수 셀룰라아제를 아민기와 계면활성제의 tosylate기를 trans-esterification에 의하여 공중합시키는 개질 시스템으로 효소의 역가를 증가시킬 수 있었다.
2. 셀룰라아제에 대한 계면활성제의 중량비가 0.8(w/w)까지 증가됨에 따라 relative avicelase activity와 relative CMCase activity가 25~30%의 증가를 보였다.
3. 일반적으로 알칼리 pH상태에서 실행되는 셀룰라아제를 비이온성 계면활성제로 개질시킴으로서 pH 9.0까지의 비교적 넓은 범위의 pH와 온도에서도 높은 안정성을 갖는 개질 시스템을 얻을 수 있었다.

## 제 4 장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도

### 제 1 절 연구개발목표 달성도

본 과제에 의해 연도 연구개발 목표는 아래와 같다.

1. 난 탈묵성 고지에 대한 새로운 처리기술 개발
2. 알칼리와 중성의 계면 화학적 탈묵원리 파악
3. 활성도 및 상승효과를 극대화하기 위한 효소의 배합연구
4. Enzyme-Polymer Complex Product의 합성연구
5. 효소의 섬유 표면 개질 효과와 지력증강 기구 규명
6. 효소 처리된 재생 펄프의 지력 증강용 수용성 고분자의 적용 연구 및 지력의 발현 기구 규명

본 과제의 수행을 통하여 난 탈묵성 고지의 탈묵 처리법으로서 효소가 첨가된 중성 kneading법을 개발하였으며 종래의 알칼리 탈묵과 새로운 중성 효소 탈묵의 효율 및 그 계면 화학적 탈묵 원리 비교하고 중성 효소 탈묵 처리 시 세 가지 효소의 배합 적용에 따른 탈묵 효율에 대한 상승효과를 확인하였다. 또한 효소의 활성과 안전성을 증대시키는 Enzyme-Polymer Complex를 합성하고 그 역가와 안전성을 검토하였다.

아울러 산업용지 고지의 재생처리 시 탄수화물 분해 효소를 적용하여 재생지의 강도를 증가시키며 지료 내의 미세 섬유를 제거하면서 섬유장을 증가시키고 탈수를 촉진하는 새로운 고지 처리



기술을 확립하였다. 또한 효소의 재생 지료에 대한 작용기구를 세 가지 반응 양식을 들어 설명함으로써 탄수화물 분해 효소의 최적 적용 조건을 설정하는 성과를 거두었다.

재생처리 시 효소를 적용한 종이의 지력 증강제로서는 양이온성보다 양성의 고분자가 적합함을 확인하였으며 초지 조건의 변화에 적응하기 위한 지력 증강제와 보류 시스템의 탐색 연구 등을 수행하여 전체 연구개발 목표의 90% 이상을 달성하였다.

## 제 2 절 연구개발목표 달성에 의한 대외기여도

본 연구과제를 통하여 확립된 중성 효소 탈묵 기술을 난 탈묵성 고지의 재활용에 이용함에 따라 저급고지의 활용을 촉진하고 탈묵펄프의 품질 개선 및 생산성 향상에 따른 국내 제지산업의 국제 경쟁력 강화를 기대할 수 있다. 특히 효소의 탈묵 효율을 증가시키는 배합효소법이나 효소-고분자 착체를 이용함에 따라 현재의 알칼리 탈묵기술을 획기적으로 향상시킬 수 있다고 기대된다.

새로 개발된 산업용지 고지의 효소 처리 기술을 적용하게 되면 고지의 pulping시 미세분을 억제함에 따라 공정수의 오염을 감소시킬 수 있으며 종이의 품질을 향상시키고 강도를 개선할 수 있다.

아울러 초지시 탈수가 촉진됨에 따라 그 생산성이 향상되며 공정수의 오염이 감소함에 따라 폐수처리 부하가 줄어들고 결국 생산원가가 절감되기에 국내 산업용지 생산업체의 대외 경쟁력이 기대된다. 따라서 고지의 재활용이 촉진됨에 따라 환경 보전은 물론, 생활 쓰레기의 감소에도 기여할 것으로 생각된다. 또한 궁극적으로 국산 저급 원료를 활용하여 현재 수입에 의존하고 있는 고품질의 라이너지를 생산함에 따라 수입대체 효과 역시 거둘 수 있다고 판단된다.

## 제 5 장 연구개발결과의 활용계획

본 연구 결과를 3차 년도의 효소배합 및 효소-고분자 착체에 의한 제지공정의 wet-end chemistry 및 지제품의 강도 향상 연구에 활용한다. 아울러 본 연구 개발을 통해 개발되어 기존의 알칼리 탈묵법을 대체하는 새로운 중성 효소탈묵 기술을 실제 현장에 적용할 수 있도록 추진한다.

새롭게 개발된 중성 kneading법을 활용하여 난 탈묵성 고지의 탈묵효율 향상을 도모하고 국내 탈묵기술의 향상에 기여할 수 있도록 홍보한다.

효소를 적용하여 KOCC 재생펄프의 강도를 향상시키는 기술을 더욱 발전시켜 국내 기업의 국제 경쟁력 강화를 도모하며 효소 처리된 재생펄프에 적합하도록 선별된 지력 증강제를 더욱 개선하여 저급의 국산 OCC로부터 고품질의 라이너지 생산하는 신기술을 개발한다.

## 참고문헌

1. M.A.D. Azevedo, 4<sup>th</sup> Research forum on recycling/4<sup>e</sup> Forum de recherche sur le recyclage, 125-128(1997).
2. Barry R Read, Pulping conference 851-856 (1991).
3. Eriksson A., Heitmann J.A., Venditti A., Drainage and strength properties of OCC and ONP using enzymes with refining, Recycling Symposium(Tappi Proceedings) , 423(1997).
4. Lothar Pfalzer, TAPPI J 63(9),113-116(1980).
5. R.C Howard, Paper technology, 4, 20-25(1991).
6. Duggiralay Prasad, Appita, 46(4), 289-292(1993).
7. John K. Borchardt, Recycling symposium, 131-151(1993).
8. Steven say-kyoun Ow, EUCEPA international symposium 85-1014(1990).
9. Steve paraskevas, Contaminant problems and strategies in wastepaper recycling symposium, 41-45(1989).
10. Mark R.E, Handbook of physical and mechanical testing of paper and paperboard, 1, 23(1983).
11. Casey.J.P, Pulp and paper, chemistry and chemical technology, III, 1739-1817(1981).
12. Scott W.E, Properties of paper, TAPPI press, 65(1985).

13. Jawed M. sarkar, Tappi J. 78(2),89(1995).
14. Pommier, J.C., Tappi J. 72(6),187(1989).
15. Jackson, S.L., Tappi J. 76(3),147(1993).
16. Bhardwaj, N.K., Appita J. 48(5),378(1995).
17. Jawed M. sarkar, Paper presented at 50th annual General Conference, Auckland, Appita J. 50(1),57(1996).
18. Ahn, M.J., Paper Technology. (10),16(1997)
19. Won, J.M., Paper Technology. (5),43(1996)
20. Gerhard stork, Tappi J. 78(2),79(1995)
21. Kumar A., Yoon M.Y., and Purtell C., Optimizing the Use of Cellulase Enzymes in Finishing Cellulosic Fabrics, Textile Chemist and Colorist, vol(4) , 37(1997).
22. Kantelinen A., Jokinen O., and Pere J., The mechanism of cellulase/hemicellulase treatment for improved drainage, Biological Sciences Symposium , 267(1997).
23. Pommier J. C., Goma G., and Fuentes J. L., Jokinen O., Using enzymes to improve the process and the product quality in the recycled paper industry, Tappi Journal, vol(12) , 197(1990).
24. Koning J. K., Godshall W. D., Repeated recycling of corrugated containers and its effect on strenth propertise,

- Tappi, vol(9) , 146(1975).
25. Gruber E., Gelbrich M., Zur Entwässerungsbeschleunigung mit enzymatischen und chemischen Hilfsmitteln, DAS PAPIER, vol(4) , 166(1997).
  26. Olson J. A., Robertson A. G., Finnigan T. D., and Turner R. R. H., An Analyzer for fibre Shape and Length, Pulp And Paper Science, vol(11) ; J367(1995).
  27. Caram F. C., Sarkar J. M., Espinoza E., Didwania H. P., and Benavides J. C., Paper mill evaluation of a cellulolytic enzyme and polymers for improving the properties of waste paper pulp, Papermakers Conference ; 481(1996).
  28. Thomase W. J., Rajesh N. P., Marguerite S. S., and John K., Enzymatic solutions to enhance bonding, Bleaching and contaminant removal, Materials Research Society , -277(1992).
  29. Pommier J. C., Gerard G., Fuentes J. L., and Rousset C., Using enzymes to improve the process and the product quality in the recycled paper industry, Tappi Journal, vol(12) , 197(1990).
  30. Enzymes are breaking into paper, Tappi, vol(9) , 81(1991).
  31. Schwonke P. A., Davis W. S., Enzyme Enhanced Turbidity Removal Through Primary Treatment, Tappi, vol(1) , 93(1973).
  32. Litchfield E., Dewatering aids for paper applications, Appita

,vol(1) , 62(1).

33. Lascaris E., Mew L., Forbes L., Mainwaring and Lonergan G., Drainage improvement of recycled fibre backwater following  $\alpha$ -amylase bio-modification, Appita Journal, vol(1) , 51(1997).
34. Lascaris E., Forbes L., and Lonergan G., Drainage improvement using starch degrading enzyme blend in a recycling paper mill, Biological Sciences Symposium, , 271(1997).
35. Zollner K., Schroeder L.R., Enzymatic deinking of non-impact printed white office paper with  $\alpha$ -amylase, Recycling Symposium(Tappi Proceedings) , 403(1997).
36. Sarkar J.M., Recycle paper mill trial using enzyme and polymer for upgrading recycled fibre, Appita Journal, vol(1) , 57(1997).
37. Enzyme Treatment Improves Refining Efficiency, Recycled Fiber Freeness, PULP & PAPER , 119.
38. Bhardwaj N.K., Bajpi P., and Bajpai P.K., Use of enzymes to improve drainability of secondary fibres, Appita, vol(5) , 378.