

Thiourea 첨가에 의한 MOW의 산화-환원 연속 표백

김승호 · 안병준* · 백기현†

(2002년 5월 25일 접수; 2002년 8월 5일 채택)

Sequential Oxidative and Reductive Bleaching of MOW by the Addition of Thiourea

Seung-Ho Kim, Byoung-Jun Ahn* and Ki-Hyon Paik†

(Received on May 25, 2002; Accepted on August 5, 2002)

ABSTRACT

The effect of sequential oxidative-reductive bleaching on brightening of the MOWs is investigated. The improvement in brightnesses of MOWs is more effective in conventional PFAS bleaching than in P/T bleaching. There is no difference in the mechanical properties of the bleached pulps between PFAS and P/T sequences. Considering the brightness gains and bleaching chemicals cost, for the MOW A(initial brightness: 68.3% ISO) containing 5% ONP and 20% colored paper, the P/T bleaching is more economical than the PFAS bleaching. However for MOW B(initial brightness: 59.1% ISO) containing 15% ONP and 35% colored paper, there is no difference in the bleaching efficiency between PFAS and P/T bleaching.

Keywords: MOW, oxidative and reductive bleaching, FAS, Thiourea, strength

1. 서 론

사무실 혼합고지(mixed office wastepaper; MOW)는 여러 종류의 고지로 구성되어 있으며 특히 색지에 함유된 염료로 인하여 표백 방법을 선택할 경우 만족할 만한 결과를 얻기 위해서는 세심한 주의가 요구된다.

과거에는 주로 염소계 표백제인 차아염소산(HOCl)이 색지에 함유된 염료제거용으로 가장 많이 사용되었

으나 환경오염물질을 생산하는 단점이 있어 국내에서도 제한적으로만 사용되고 있다. 이미 구미의 일부 지역에서는 염소 계통으로 표백된 펠프 및 종이는 수출입을 금지시키고 있는 실정이다. 현재 가장 널리 사용되고 있는 표백제로는 산소계 표백제인 과산화수소(H_2O_2 : P), 산소(O_2 : O), 오존(O_3 : Z)과 환원표백제인 formamidine sulfinic acid($NH_2NHCSOOH$: FAS)와 sodium hydrosulfite ($Na_2S_2O_4$: Y)가 있다. 특히 색지에 함유된 염료를 제거하는 데는 환원표백제

* 고려대학교 생명환경과학대학 생태공학부 (Division of Environmental Science and Ecological Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea).

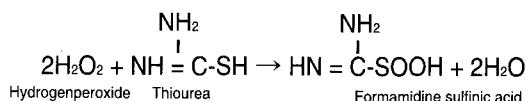
* 임업연구원 임산공학부 화학미생물학과

† 주저자(Corresponding author): e-mail: khpaik@korea.ac.kr

가 가장 우수하다.

따라서 MOW 표백에는 P 표백 또는 P 표백에 Y 혹은 FAS를 조합한 1단 내지는 2단 표백이 이용되고 있다.^{1,2)} 국내 현장에서도 원료의 질과 최종목적에 따라 1단 또는 2단 표백을 선택하고 있다. 특히, 환원표백약품인 FAS는 MOW에 다량 함유되어있는 유색잉크에 의한 색을 제거시키는데 큰 효과가 있어서³⁾ 구미의 경우 널리 사용되고 있으며 양호한 표백결과를 얻고 있다.^{3,4)} 그러나 국내의 경우 FAS가 고가이므로 일부 현장에서만 제한적으로 사용되고 있다.

한편, 과산화수소와 thiourea가 반응하면 아래와 같이 FAS가 생성된다는 원리를 이용하여 기존의 1단계 표백인 P표백 후에 표백계에 반응하고 남은 잔존 과산화수소에 thiourea를 반응시켜 아래 반응식에서와 같이 FAS를 생성시키면 표백제의 비용을 감소시킬 수 있다^{5,6)}.



Arifoglu 등⁷⁾은 이 방법을 양모섬유의 표백에 적용하였다. 즉, 1단 과산화수소 표백 이후, pH 7~8로 조절하고 소량의 thiourea를 첨가하여 연속적인 표백을 실시한 결과, 2단 산화-환원표백(PFAS)을 1단 산화-환원 연속표백(PpT, P/T)으로 단축시킬 수 있었다. 또한 소량의 thiourea를 첨가시켜 고가의 FAS를 표백반응 중에 스스로 발생시킬 수 있으므로 고가의 FAS에 대한 대체 효과가 있다는 연구결과를 보고하였다. 위의 반응에서 과산화수소와 thiourea는 몰 비율(2 : 1)로 반응하며 pH가 중성일 경우만 FAS가 생성되며 이들은 100% 전부 FAS로 전환된다. 현재 이 방법을 양모의 갈색화 방지와 표백에 적용하기 위하여 연구되고 있으며, 산화-환원 연속방법으로 양모를 표백할 경우 물리적 손실이 적으며, 백색도는 36% ISO에서 44% ISO로 증가되고 갈색화도 방지할 수 있다고 발표하였다.^{8,9)}

그러므로 본 연구에서는 FAS 생성 원리를 목재 펄프에 적용시켜보자 한다. 즉, MOW에 P, PpT(단속), P/T(연속) 및 PFAS 표백단계를 적용하여 표백효율을 비교하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1 시료조제

본 연구에 사용한 시료는 수입 백상고지(백색도: 75.7% ISO), 색지(61.2% ISO) 및 신문고지(46.8% ISO)를 일정 비율로 혼합하여 두 종류의 시료(Sample A, B)를 조제하였다. 각 고지의 혼합 비율 및 재해리 후의 백색도와 kappa no.는 Table 1과 같다.

Table 1. Mixed ratio, brightness after repulping, and kappa no. of MOW A and MOW B

MOW	Mixed ratio(%)			Brightness after repulping (% ISO)	Kappa no.
	WL	Paper color	ONP		
A	75	20	5	68.3	6.8
B	50	35	15	59.1	13.1

2.2 해설 및 탈목

450g의 고지시료(전진기준)에 물을 혼합하여 펄프농도를 13%로 조절한 후 고농도 펄퍼에서 온도 45°C, 600rpm의 로터속도로 20분간 일차적으로 재해설했 후 1.0% 가성소다와 0.2% 비이온성 계면활성제(DI-100)을 첨가하고 다시 20분간 펄핑을 계속하였다. 고농도 펄퍼로 완전 해리된 시료 140g을 부유부상 셀 내에서 펄프농도 1%로 희석하고, CaCl₂(200ppm)를 첨가하여 40°C에서 7분간 탈목을 실시하였다.

2.3 표백

2.3.1 과산화수소(P) 및 FAS 표백

과산화수소 표백(P)은 탈목된 펄프를 이중 비닐 백에 넣고 일차적으로 규산소다, DTPA, 가성소다를 넣고 잘 혼합시킨 후, 일정량의 과산화수소를 넣고 밀봉하여 표백하였다. FAS 표백에서는 질소를 충전시켜 산화를 방지시켰다. 표백 조건은 Table 2와 같다.

2.3.2 Thiourea 첨가 환원표백

2.3.2.1. 단속식 환원표백(PpT)

2.3.1의 방법으로 과산화수소 표백을 한 시료를

Table 2. Bleaching conditions of MOWs

	Time (min.)	Temp. (°C)	Chemical conc.
P	90	85	H ₂ O ₂ 1.0~2.5%, NaOH 1.0%, Na ₂ SiO ₃ 1.0%, DTPA 0.3%
P/T	120	85	Thiourea, NaHSO ₃ , H ₂ O ₂ 0.25~0.75%
PT	120	85	Thiourea, NaHSO ₃
FAS	30	70	FAS 0.5%, NaOH 0.3%, Pulp consistency: 10%

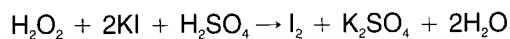
NaHSO₃를 사용하여 pH 7로 조정한 후 일정한 비율로 thiourea와 과산화수소를 다시 첨가한 후 새로운 비닐백에서 표백하였다.

2.3.2.2 산화-환원 연속표백(P/T)

2.3.1과 같은 방법으로 과산화수소 표백(산화 표백)을 주어진 시간 동안 실시한 후, highflex한 표백 비닐백 안으로 이미 알고 있는 일정량의 초산을 넣어 pH 7로 조절하고 동일한 방법으로 thiourea를 1단 표백에서 첨가한 과산화수소의 몰비율(2/1)로 첨가시켜 표백하였다.

2.4 잔사 H₂O₂ 정량

잔사 과산화수소량은 아래 반응식에서와 같이 ammonium molybdate을 촉매로 첨가한 산성영역에서 과산화수소가 iodate와 정량적으로 반응하여 I₂를 생성시키므로 이것을 Na₂S₂O₃로 역적정하는 방법으로 정량하였다(CPPA Standard J. 16P).



2.5 수초지의 물리적 · 광학적 성질 측정

표백한 시료를 평량 50g/m²으로 초지하여 다음과 같은 기준에 의거 물리적 · 광학적 성질을 측정하였다.

Handsheet : TAPPI Standard 205 om-88
Brightness, Lab : TAPPI Standard T452 os-58
Tensile index : TAPPI Standard T404 om-88
Tear index : TAPPI Standard T414 om-88
Burst index : TAPPI Standard T403 om-85

3. 결과 및 고찰

3.1 백색도

Fig. 1과 2는 MOW 시료 A와 B를 P, PpT, P/T 및 PFAS로 표백할 경우 과산화수소 첨가량에 따른 백색도의 변화를 나타내고 있다.

과산화수소 표백(P) : 탈목 전 백색도가 각각 68.3, 59.1% ISO인 두 종류의 시료(Sample A, B)를 탈목 시킨 바 백색도가 70.3과 62.4% ISO로 각각 증가되었다. 이렇게 탈목된 펄프를 Table 2 조건으로 표백한 바 과산화수소의 첨가량이 1.0%일 경우, 백색도는 76.7% ISO, 그리고 시료 B의 백색도는 68.3% ISO로 증가하였다. 과산화수소 첨가량을 2.0% 첨가할 경우는 시료 A의 백색도가 79.4% ISO 그리고 시료 B의 백색도는 70.6% ISO를 각각 나타내었다. 즉, 탈목 후의 백색도를 기준으로 하여 시료 A, B는 각각 9.3% ISO, 7.8% ISO가 증가하였다. 그러나 과산화수소 첨가량을 더 증가시키더라도 백색도는 미미하게 증가하는 것으로 나타났다. 특히 과산화수소 첨가량 1.25% 와 1.5%를 비교하면 시료의 종류에 상관없이 0.2~0.5% ISO 증가하는 것으로 나타났으며, 첨가량 1.5%와 1.75%에서는 0.5~1.0% ISO 증가하는 결과가 나타났다. 과산화수소 농도에 증가에 따른 백색도의 증가 경향은 일정 과산화수소 첨가량이상 에서는 완만한 증가를 보였다. Kappel과 Sbaschnigg¹⁰⁾도 과산화수소의 첨가량을 1~3%로 증가시키면서 표백한 결과, 과산화수소의 농도가 증가할수록 백색도의 증가폭은 줄어든다고 보고하였다. 또한 P 표백에서는 표백 효율을 최대로 증가시키기 위한 가성소다와 과산화수소 첨가량간에 일정한 비율이 존재하는데 일반적으로 과산화수소 1%에서는 NaOH 1.2%, 그리고 과산화수소 2%에서는 1.5% NaOH가 최적으로 알려져 있다¹¹⁾.

단속식 산화-환원 표백(PpT) : 단속식 산화-환원 표백은 P 표백 직후에 소량의 과산화수소(0.25 ~0.5%)와 thiourea를 과산화수소 첨가량의 몰비로 계산하여 첨가한 후 pH 7에서 환원표백한 결과이다. PpT 표백은 P 표백에 비하여 반응시간이 30분더 연장되었으므로 그 결과를 직접 비교하는데는 문제점이 있을 수 있으나 여기서는 thiourea 첨가에 의한 후기 표백의 결과에 초점을 맞추었다.

Fig. 1에서와 같이 시료 A의 단속식 산화-환원 표백으로 백색도는 P 표백에 비교하여 단지 1.0% ISO 미만의 증가가 있었다. 즉, 단속식 산화-환원표백은 P 표백 보다 미미하게 우수한 것으로 나타났다. 또한 초

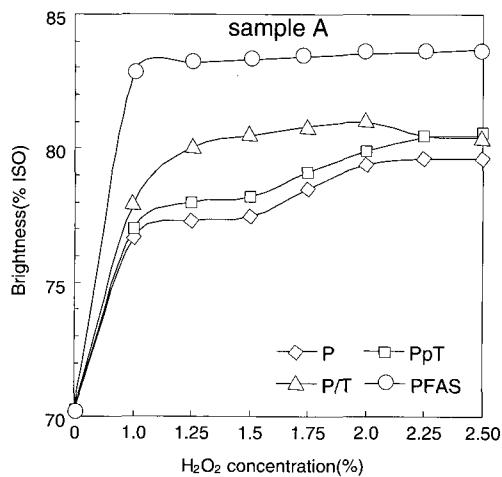


Fig. 1. Effect of bleaching methods on the brightness(Initial brightness after flotation : 70.3% ISO).

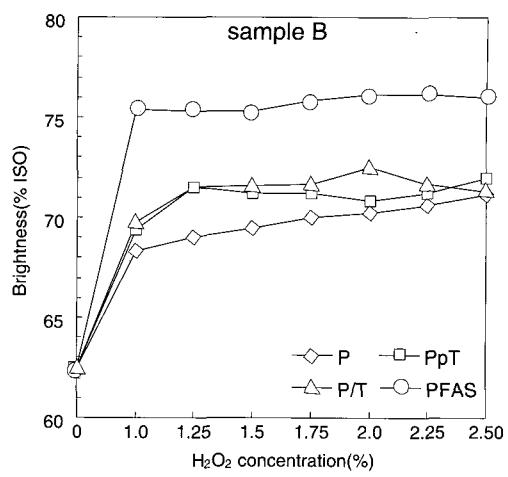


Fig. 2. Effect of bleaching methods on the brightness(Initial brightness after flotation : 62.4% ISO).

기 과산화수소 농도에 따른 환원표백에서의 백색도는 거의 일정한 경향을 보이면서 증가하는 것으로 나타났다. 시료 B의 경우 Fig. 2에서와 같이 P 단계에서의 과산화수소를 1.0~1.5% 첨가하여 표백하고 환원 단계에서 과산화수소 0.25% 및 thiourea를 함께 넣고 표백할 경우 백색도 증진이 단독 P 단계에 비하여 1.7~2.5% ISO 증가하였다. 그러나 초기 P 단계에서 과산화수소 첨가량을 높여도 thiourea 첨가에 의한 환원 표백의 효과가 미미하였다.

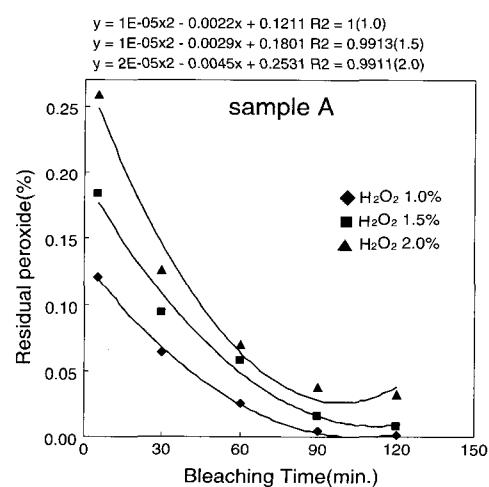


Fig. 3. Residual hydrogen peroxide relative to bleaching time during hydrogen peroxide bleaching.

연속식 산화-환원 표백(P/T) : 과산화수소 표백 후기에 표백계에 잔존하는 과산화수소량은 Fig. 3, 4와 같다. 즉 P 단계 표백을 60min. 동안 실시하고 FAS를 발생시키기 위하여 잔존 과산화수소에 thiourea를 넣고 표백하였다. 60min. 표백 후 표백계내에 잔존하는 과산화수소의 량은 초기 과산화수소 첨가량의 약 5~10%만이 잔조하였다.

표백 결과는 Fig. 1, 2에서와 같이 초기 백색도가

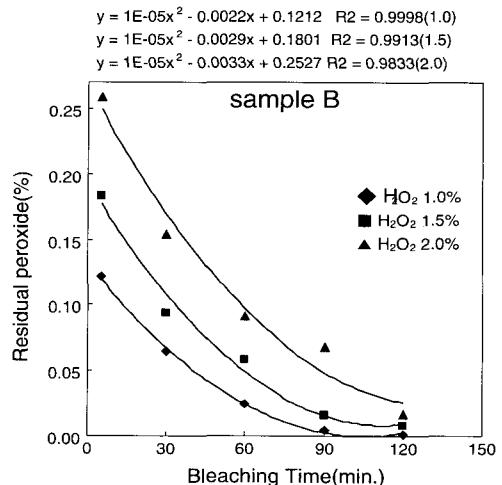


Fig. 4. Residual hydrogen peroxide relative to bleaching time during hydrogen peroxide bleaching.

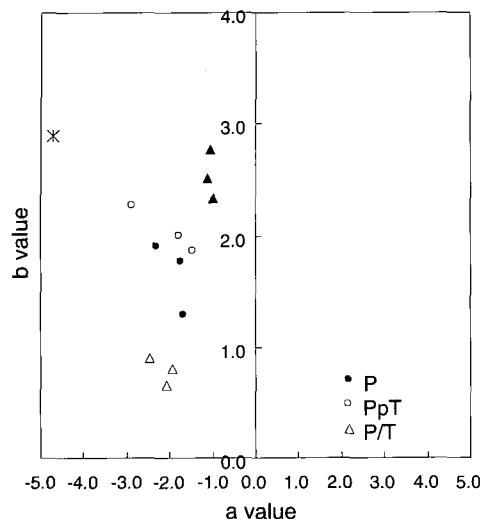


Fig. 5. Transition tendency of a^* and b^* values.

높은 시료 A는 과산화수소 첨가량을 2%까지 증가시킬 경우 P/T 표백은 P 또는 PpT 표백보다 백색도 개선효과가 뚜렷하였다. P 단계에서 과산화수소 1.5% 첨가에 비하여 P/T는 백색도가 3.0% ISO 더 증가하였다. 그러나 과산화수소를 2.0% 이상 첨가할 경우에는 백색도 증진에는 큰 효과가 없었다. 단지 PpT와 거의 비슷한 수준이었다. 한편 초기 백색도가 낮은 시료 B는 P 단계보다는 백색도가 더 증가하였으나 PpT와는 거의 동일한 수준이었다. 이 경우도 과산화수소 첨가량이 2.0% 이상이 되어도 thiourea 첨가의 영향은 나타나지 않았다. 이러한 이유는 Fig. 4에서와 같이 P 단계 후 표백계에 잔존하는 과산화수소량이 근본적으로 적기 때문이다.

과산화수소-FAS 표백(PFAS) : Fig. 1, 2에서와 같이 시료 A, B 모두 1단 표백인 P 표백에서 과산화수소 1.0%를 사용하고 FAS 표백을 한 표백펄프의 백색도가 과산화수소 첨가량 증가에 관계없이 거의 일정하였다. 한편 1단 P 표백에서 과산화수소 1.0%를 첨가하여 표백하고 2단으로 FAS 표백을 할 경우 시료 A 와 B의 백색도는 82.8% ISO, 75.4% ISO를 각각 나타내었다. 이것은 P 표백 후 FAS 표백에 의하여 시료 A에서는 6.1% ISO 그리고 시료 B에서는 7.1% ISO의 백색도 획득을 의미한다. 이러한 PFAS 표백 효과는 이미 알려져 있다. 즉, 사무용 고지에 대한 고온 과산화수소표백 후에 2단으로 FAS표백을 실시한 결과, 3~8% ISO의 백색도 증가를¹²⁾ 그리고 화학펄프와 기계펄프가 함유된 초기 백색도가 77% ISO인 사무용 고

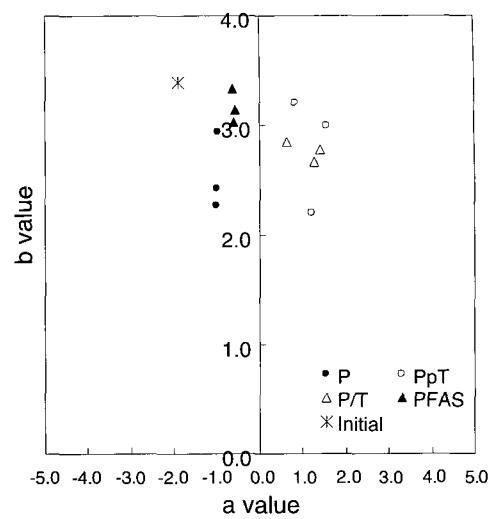


Fig. 6. Transition tendency of a^* and b^* values.

지에 2단 PFAS 표백을 실시하여 85% ISO의 백색도에 도달할 수 있다고 보고된 바 있다.¹³⁾

3.2 표백에 따른 탈색 효과

Fig. 5, 6은 시료 A와 B의 산화-환원 표백에 따른 a, b 값의 변화 경향을 보여주고 있다. a 값은 녹색과 적색을 나타내고, b 값은 청색과 황색을 나타내는 지표이다.¹⁴⁾ 수치상으로 a 값은 낮을 수록 녹색, 높을 수록 적색을 띠게 되며, b 값은 수치가 낮을수록 청색 그리고 높을수록 황색을 띠게 된다. 시료 A의 경우 표백이 진행됨에 따라 가장 먼저 녹색이 탈색됨에 따른 a값의 증가를 보이며 0에 가까워졌다. b값은 PFAS를 제외하고는 일반적으로 낮아졌다. b값의 감소는 산화환원 연속 표백인 P/T에서 가장 낮았다. 시료 B의 경우 시료 A와 거의 비슷한 경향을 나타내었으나 PpT 와 P/T의 a값이 +쪽으로 움직였다. 이 것은 시료 B의 경우 A 보다 백색도가 낮고 염료 함량이 많은 것에 기인한다. 시료 B도 b값의 감소는 뚜렷하지 못하였다. 이는 표백 시에 탈색되는 색에 차이에 의한 것으로 표백이 진행됨에 따라 가장 먼저 제거되는 색은 녹색이고, 다음으로 청색, 황색 순으로 탈색된다.

일반적으로 초기 b 값이 큰 경우는 표백에 따라서 b 값이 현저히 감소하는 연구결과가 보고되고 있다. Granfeldt 등¹²⁾에 따르면 사무용 고지의 고온 과산화수소 후의 b 값이 8.4에서 4.8이하로 감소하였으며,

Table 3. Mechanical properties of bleached pulps

Bleaching sequences	H_2O_2 (%)	NaOH (%)	Thio ^{a)} $/H_2O_2$ (%)	FAS (%)	Tensile index (N · m/g)		Tear index (m · N · m ² /g)		Burst index (kPa · m ² /g)	
					A	B	A	B	A	B
Initial					22.58	26.73	7.87	8.11	0.90	0.96
P	1.0	1.0			18.41	22.85	9.32	7.86	0.87	0.77
	1.5	1.0			17.60	19.66	8.54	7.60	0.73	0.88
	2.0	1.0			18.38	21.18	8.15	7.89	0.75	0.74
	2.5	1.0			17.23	18.18	8.20	6.71	0.66	0.65
PpT	1.0	1.0	0.50/0.5		16.96	17.87	6.76	6.86	0.61	0.65
	1.5	1.0	0.75/0.5		17.12	19.44	6.30	6.65	0.62	0.72
	2.0	1.0	1.00/0.5		18.08	16.43	8.17	6.27	0.63	0.67
P/T	1.5	1.0	0.75/0.5		16.78	18.88	7.21	6.62	0.67	0.73
	2.0	1.0	1.00/0.5		15.84	19.30	7.12	6.70	0.65	0.67
PFAS	1.0			0.5	12.33	14.78	6.38	7.21	0.59	0.73
	1.5			0.5	16.58	16.83	6.62	7.06	0.67	0.68
	2.0			0.5	14.68	18.27	7.47	7.58	0.62	0.71

a) Thio: thiourea

과산화수소 농도 및 반응시간이 증가함에 따라 크게 감소하였다. 그러나 본 연구에서 b값의 감소가 작은 것은 시료 고지에 청색이 많이 함유되어 있고 표백에 의해서 황색보다 청색이 먼저 제거되므로 b 값은 상대적으로 큰 감소가 없었던 것으로 사료된다.

3.3 표백 후 펄프의 기계적 특성

Table 3은 시료 A, B에 과산화수소를 1.0~2.0%

첨가하고 단속식(PpT), 연속식 산화환원표백(P/T)과 PFAS 2단 표백을 실시한 펄프들의 인장지수, 인열지수, 파열지수를 나타내고 있다.

Table 3에서와 같이 산화 또는 산화환원 표백으로 표백펄프의 제반 강도는 감소하였다. P 표백의 경우 다른 표백 방법에 비하여 강도가 높으며, 특히 인열지수는 미표백 펄프보다도 높았다. PFAS 단계로 표백된 펄프의 경우 백색도가 가장 높으나 제반 강도는 가장 낮았다. 또한 시료 B의 경우 시료 A보다 제반 강도가 높았다.

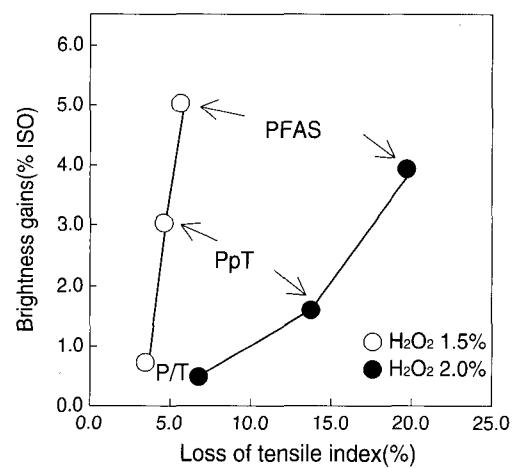


Fig. 7. Relation between the brightness gains and loss of tensile index.

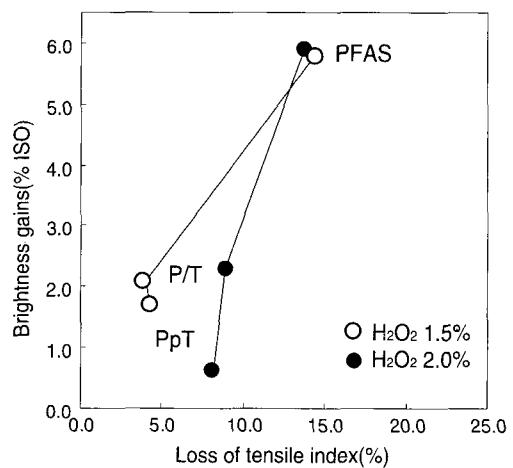


Fig. 8. Relation between the brightness gains and loss of tensile index.

Fig. 7, 8은 백색도 증진 효과에 따른 인장 강도의 감소를 나타내고 있다. 시료 A의 경우 과산화수소를 1.5% 첨가할 경우 인장 강도는 5% 미만으로 표백 방법 간에 큰 차이가 없었으나 백색도 증진 효과는 PFAS에서 5% ISO로 뚜렷하였다. 그러나 과산화수소를 2.0% 첨가할 경우 오히려 백색도 증가 효과가 감소하였고 더불어 인장 강도의 감소도 현저하였다. 시료 B의 경우 과산화수소 1.5% 첨가에서는 PpT와 P/T 간에 백색도 증가와 인장강도의 감소도 각각 비슷하였다. PpT의 경우는 인장 강도가 약 15% 감소하였다. 과산화수소를 2.0% 첨가하면 PpT와 P/T 간에 인장 강도에는 차이가 없으나 백색도는 후자에서 전자보다 1.5% ISO 높았다. 한편 PFAS는 과산화수소 첨가에 관계없이 백색도가 6.0% ISO 증가하였고 인장 강도는 15% 감소하였다.

3.4 표백 효율 비교

Table 4는 각 표백방법에서 백색도 증진효과와 표백약품 가격을 고려하여 표백효율을 비교한 것이다. 즉 총 표백약품비용을 백색도 획득량으로 나누어 표백지수를 계산한 결과이다.

Table 4에서와 같이 시료 A의 경우 P/T 표백, 즉 과산화수소 표백과 thiourea 첨가에 의한 산화-환원 연속표백이 가장 경제적이었으며, 시료 B에서는 P/T 또는 기존의 PFAS 표백이 다른 표백방법에 비하여 저렴하였다. 즉, 색지와 신문지 함량이 높아 초기백색도가 낮은 시료 B는 FAS를 직접 투여하여 탈색효과를 최대로 유지하는 것이 유리하고, 초기백색도가 높은 시료 A는 산화-환원 연속표백(P/T) 표백으로 표백효율과 경제성 측면에서 양호한 결과를 얻을 수 있다.

4. 결 론

과산화수소 표백후에 thiourea를 첨가하여 FAS를 생성시키는 방법으로 산화-환원 연속표백(P/T)을 실시하였고, 이 결과를 기존 PFAS 및 P 표백의 결과와 비교하였다.

백상고지, 신문고지 및 색지가 함유된 시료 A(초기 백색도: 68.3% ISO)와 시료 B(초기 백색도: 59.1% ISO)를 표백한 바, 백색도 증진효과는 시료 A에서는 PFAS > P/T > PpT > P, 그리고 시료 B에서는 PFAS > P/T = PpT > P 순으로 나타났다. 과산화수소 2%를 사용할 경우 시료 A에서 PFAS 표백으로 백색도가 83.3% ISO, 그리고 P/T 표백에서는 81.0% ISO까지 증가하였다. 한편 시료 B 역시 과산화수소 2%를 사용한 경우 PFAS는 76.1% ISO 그리고 P/T에서는 72.5% ISO를 나타내었다.

표백펄프의 강도는 각각의 시료에서 백색도 증진효과와는 반대의 순서로 나타났다. 한편 백색도 증진효과와 표백약품 비용을 고려한 표백효율은 색지와 신문지 고지 함량이 낮은 시료 A에서는 P/T가 가장 높았고, 색지의 함량이 높은 시료 B에서는 P/T와 PFAS간에 차이가 없었다.

감 사

본 연구는 통상산업부에서 시행한 청정생산기술사업(한국생산기술원)의 지원에 의한 것입니다.

인 용 문 현

- Kronis, J. D., Nimmerfroh, N., Opportunities for FAS in secondary fiber processing. Paper presented

Table 4. Bleaching cost index

Bleaching sequences	Brightness gains(% ISO)		Bleaching cost** (won/ton of pulps)	Bleaching cost index*	
	Sample A	Sample B		Sample A	Sample B
P _{1.5}	7.2	7.1	49.110	6821	6917
P _{1.5} P _{0.5} T	7.9	8.8	57.625	7294	6548
P _{1.5} T	10.2	9.2	57.625	5650	6264
P _{1.5} FAS _{0.5}	12.2	12.9	80.610	6607	6249

* Cost per point of ISO brightness per ton of pulps = chemical cost/brightness gains

** H₂O₂(100%): 1,714won/kg, NaOH: 500/kg, Na₂SiO₃: 600/kg, NaHSO₄: 2,000/kg

DTPA: 800/kg, FAS: 6,000/kg, Thiourea: 4,500/kg

- at development in Wastepaper Technology, Gatwick, UK, 24-25 Mar. 1993, p. 17 (1993).
2. Quinnett, P. E., Ward, L. R., Chlorine dioxide for decolorizing deinked mixed office waste, TAPPI Recycling Symposium Proceedings, New Orleans, LA, USA, 20-23 Feb. p. 149 (1995).
3. Patt, R., Gehr, V., Matzke, W., Kordsachia, O., New approaches in bleaching of recycling fibers, *Tappi J.* 79(12):143-151 (1996).
4. Ferguson, L. D., Bleaching wastepaper, 1995 Deinking Short Course, Vancouver, WA, USA, 4-7 June, pp. 273-310 (1995).
5. Arifoglu, M., Marmer, W. N., Sequential oxidative and reductive bleaching of stained and pigmented wool in a single bath, *Textile Research J.* 60(9):549-554 (1990).
6. Fallon, C. K., In situ formation of formamidine sulfonic acid : An oxidative/reductive bleaching process for recycled fibre, 1994 Pulping Conference San Diego, CA, USA, 6-10 Nov. 1994, pp. 263-270 (1994).
7. Arifoglu, M., Marmer, W. N., Dudley, R. L., Reaction of thiourea with hydrogen peroxide: ^{13}C NMR Studies of an oxidative/reductive bleaching process, *Textile Research J.* 62(2):94-100 (1990).
8. Arifoglu, M., Marmer, W. N., Sequential oxidative and reductive bleaching in a multicomponent single liquor system, U. S. Patent, 4,961,752, Date Oct. 9, (1990).
9. Arifoglu, M., W. N. Marmer, Carr, C. M., Sequential oxidative and reductive bleaching of wool in a single bath, *Textile Research J.* 62(6):319-327 (1990).
10. Kappel, J., Sbaschnigg, J., Bleaching of groundwood pulp at temperatures up to 95°C, *Pulp & Paper Mag. Canada*, 92(9):229-233 (1991).
11. Helmling, O., Süss, H. U., Eul, W., Upgrading of waste paper with hydrogen peroxide, *Tappi pulping Conf.(Toronto)*, Proc., pp. 407-417 (1986).
12. Granfeldt, T., Grundstrom, P., Lary, E., High brightness bleaching of mixed office waste, *Pulp & Paper Mag. Canada*, 98(1):62-67 (1997).
13. Sutman, F. J., Use of chemi-mechanical office waste deinking systems to recycle lower grade wastepapers, 1994 Recycling Symposium, Boston, MA, USA, 15-18 May, pp. 59-66 (1994).
14. Popson, S. J., Malthouse, D. D., Robertson, P. C. Applying brightness, whiteness, and color measurements to color removal, *Tappi J.* 80(9):137-146 (1997).