

산처리가 펄프의 금속 이온 제거 및 백색도에 미치는 영향

이성규^{*1} · 백기현[†]

(2008년 9월 20일 접수: 2008년 11월 26일 채택)

The Effect of Acid Treatment on the Removal of Metal Ions and the Brightness of Pulp

Sung Gyu Lee^{*1} and Ki Hyon Paik[†]

(Received September 20, 2008: Accepted November 26, 2008)

ABSTRACT

This paper presents the effect of acid treatment on the removal of metals and the brightness of pulp. The bleached kraft pulps, metal-absorbed pulps and recycled pulps((ONP, OCC, MOW, and SC) were treated with the acidic solutions. Among metals in the bleached kraft pulps, Cu, Ca and Mg were removed easily by the acid washing, whereas Fe, Al and Si were not removed. The acid washing also removed distinctly metals from the metal-absorbed pulps. The metals absorbed in pulps reduced the brightness (% ISO). Especially, Fe was the most detrimental metal. However, the brightness which was decreased by metals was restored to the status quo by the acid washing. The level of metals in recycled pulps was gradually reduced after the first flotation and acid treatment. Hence, the degree of metal removal by the acid washing was mainly dependent upon the kinds of waste pulps and metal ions.

Keywords : acid washing, metal ions, kraft pulp, metal-absorbed pulps, recycled pulps

1. 서론

펄프에 함유된 금속은 몇 가지 측면에서 문제를 야기시킨다. 첫째로 금속은 펄프의 리그닌 또는 추출물과 착색된 복합물을 형성하여 펄프 표백에 영향을 주며^{1,2)}, 둘째로 과산화수소 표백에서 활성 반응종인 퍼하이드

록실 음이온을 급격하게 분해하여 표백 효과를 떨어뜨린다³⁻⁶⁾. 셋째로 폐지의 경우 재생지에 잔존하는 중금속 함량이 높으면 유해물질사용제한지침과 같은 환경 규제에도 영향을 준다. 그 외에도 금속의 종류에 따라 펄프의 점도 및 강도 등에도 영향을 준다⁷⁾.

최근에는 환경을 고려한 표백 방법인 완전 무염소

• 고려대학교 환경생태공학부(Division of Environmental Science and Ecological Engineering, Korea University, Seoul 136-713, Korea)

*1 Industrial Materials Development Tech. Center, LG Chem, Cheongju 361-721, Korea

† 교신저자(Corresponding author): E-mail: khpaik@korea.ac.kr

(totally chlorine free; TCF)표백 또는 무 염소 원소 (elemental chlorine free)표백이 일반화되고 있어서 과산화수소 표백은 필연적이다. 이에 따라 금속에 의한 과산화수소 분해가 큰 문제로 부각되어 왔다.

과산화수소는 알칼리 조건에서 이산화 반응 또는 라디칼 반응을 통하여 퍼하이드록실 음이온($\text{HO}\cdot$)을 생성하며, 이 음이온이 리그닌을 산화분해하여 용해시키며 또한 리그닌의 발색단을 환원시켜 표백한다. 그러나 펄프 중에 중금속은 과산화수소로부터 수산화 라디칼 ($\text{OH}\cdot$)을 생성하고, 표백 활성종인 퍼하이드록실 음이온을 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼(O_2^-) 등으로 분해하여 표백 효과를 감소시킨다^{4,6)}. 금속 중에서 경금속인 Ca나 Mg은 과산화수소 표백에 유리하며 Mn, Cu 및 Fe와 같은 전이금속이 불리하게 작용한다. 그러나 이들 이온의 농도가 각각 10 ppm 미만일 경우에는 큰 문제가 없다⁸⁾. 이들 전이금속 중에서도 Cu와 Fe는 ($\text{HO}\cdot$)와 (O_2^-)를 생성하지만 Mn은 ($\text{HO}\cdot$)를 형성하지 못하는 것으로 알려져 있다¹⁾. 따라서 과산화 표백에 미치는 중금속의 이러한 부정적인 영향을 제거하려는 연구가 오래 전부터 진행되어 왔다.

펄프에 함유된 금속의 영향을 억제시키기 위해서는 DTPA나 EDTA와 같은 킬레이팅제(chelating agents)를 첨가하거나, 산용액으로 전 처리한 후에 세척하여 금속을 제거하는 방법 등이 있다. 산세척은 산용액의 pH가 1.5-2.5 범위에서는 펄프의 거의 모든 음이온의 작용이 약화되고 양이온인 금속은 용액 상태로 용해하는 이론에 근거하고 있다⁹⁾. 산처리 과정은 프로톤(산의 수소 이온)이 공극을 거쳐 섬유 표면으로부터 금속이 위치하고 있는 섬유 내부의 여러 지역으로 확산되고, 여기서 프로톤과 금속 이온 간에 교환이 일어나며 금속 이온이 섬유에서 탈리한다. 탈리된 금속 이온은 대부분이 확산되어 치환수에 의해 제거된다¹⁰⁾.

고온 과산화수소 표백에서 1단 산처리, 또는 산처리 후에 Mg을 첨가, 및 2차 산처리를 하여 탈리그닌화와 백색도가 개선되었다는 결과도 보고되고 있다¹¹⁾. 한편 산처리는 여러 가지 인자 즉, pH, 온도, 펄프 농도, 액비, 금속 종류 등에 영향을 받을 수 있다¹⁰⁾. 보고에 따르면 전이금속의 제거는 pH가 낮을수록 효과가 있으며, 또한 전이금속 중에서는 Mn이 산처리로 가장 쉽게 제거되며 Cu와 Fe는 잘 제거되지 않는다¹²⁾. 그러나 산의 종류에는 영향을 받지 않는다¹³⁾.

본 연구의 목적은 크라프트 펄프에서 금속 종류 및 산처리 조건에 따른 금속 제거 효과와 백색도의 변화, 그리고 특히 재생 펄프에서 산처리의 영향을 구명하는데 있다.

2. 재료 및 방법

2.1 크라프트 펄프의 금속 흡착능과 산추출에 의한 금속 제거

2.1.1 공시 재료

본 연구에서는 캐나다 Canfor 社의 표백된 침엽수 크라프트 펄프(SW-BKP)와 미국 Stone Container Corporation 社의 표백된 활엽수 크라프트 펄프(HW-BKP) 시트(sheet)를 2 cm × 2 cm로 재단하여 3:7의 비율로 혼합하였다. SW-BKP는 western red cedar, white spruce, lodgepole pine으로 구성되어 있고, KW-BKP는 oaks, gum, poplar 등을 원료로 하여 제조한 것이다.

2.1.2 실험 방법

2.1.2.1 시료 조제 및 산추출

크라프트 펄프의 시료 조제 및 금속 흡착능과 산추출에 의한 금속 제거 실험의 흐름도는 Fig. 1과 같다.

크라프트 펄프는 고농도 펄퍼(high density pulper; HDP)에서 해리하였다. 450g(전건 기준)의 시료에 시료 무게기준으로 1.0% NaOH를 첨가한 후, 증류수와 혼합하여 펄프농도를 13%로 조절하여 온도 45°C, 600 rpm의 로터 속도로 30분간 해섬하였다.

탈양이온 펄프 제조는 3단계 세척으로 실시하였다. 해리한 시료를 실온에서 펄프 농도 3%, 반응시간 60분으로 하여 1차 3% NaOH, 2차 3% HCl, 3차 0.4% DTPA 순으로 3단계 세척을 실시하였다. 그리고 각 세척 단계 전에 pH 미터를 이용하여 각 용액의 pH를 측정하였다. 이렇게 펄프를 3단계로 세척하여 탈양이온 펄프(cation free pulp; CF pulp)를 제조하였다.

탈양이온 펄프에 금속 이온을 흡착시키기 위해 CuCl_2 (3 mmol/L), FeCl_2 (3 mmol/L), CaCl_2 (5 mmol/L), 및 $\text{CuCl}_2 + \text{CaCl}_2$ (3/5 mmol/L) 수용액 7.5 L를 각각 제조한 후, 90 g의 탈양이온 펄프 시료를 24시간 동안 침

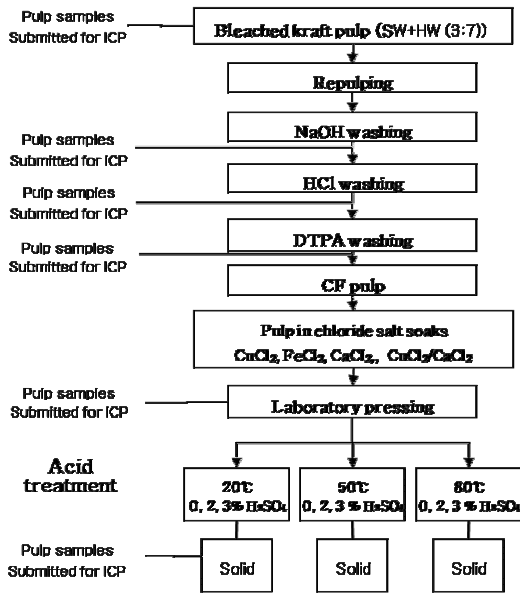


Fig. 1. Flow chart for processing samples from bleached kraft pulps.

지하였다. 그 다음 Buchner funnel을 이용하여 탈수시키고 실험실용 press를 이용하여 고형분 함량 40%가 되도록 5.41 MPa (785 psi)로 압착하였다.

산추출은 실험실용 프레스로 압착된 펄프 시료를 H₂SO₄ (0, 2, 3%) 용액으로 펄프 농도가 3%가 되도록 조절한 후, 주어진 온도 (20, 50, 80°C)에서 60분간 실시하였다.

2.1.2.2 금속 함량 분석

침엽수-활엽수 표백 크라프트펄프 혼합 원시료, 탈양이온 시료 (CF pulp), 금속 흡착시료 및 산추출 처리한 시료의 금속 함량을 분석하였다. 금속 함량 분석을 위한 전 처리는 미국환경보호청 실험방법인 EPA Method 3050B(1996)를 이용하였다¹⁴⁾.

이상의 방법으로 전처리한 시료에 함유된 금속 함량은 기초과학지원연구소 서울 분소에 있는 유도결합플라즈마장치(inductively coupled plasma-atomic emission spectrometer; ICP-AES)를 이용하여 정량하였다.

2.1.2.3 백색도 측정

원시료, 탈양이온 시료, 금속 흡착시료와 산추출 처

리한 시료들을 평량 100 g/m²로 초지하여 L&W사의 Elrepho 기기를 사용하여 ISO 백색도를 측정하였다.

2.2. 재생 펄프의 금속 함량과 산처리의 영향

2.2.1 공시 재료

ONP (old newspaper)는 일간지로 발간 2주일 이내의 시료를 사용하였고, OCC (old corrugated containers)는 국내에서 제조한 골판지를 이용하였다. SC(super calendered paper)는 국내 인쇄소에서 나온 용지를 수집하여 사용하였으며, MOW (mixed office wastepaper)는 ONP(15), OCC(10), OMG(5), WL(50), Color paper(20)의 조성 비율로 혼합하여 처리하였다.

2.2.2 실험 방법

재생 펄프의 처리는 재펄핑, 부상부유 및 산처리 과정을 거쳐 실시하였다.

해섬은 450 g(전건기준)의 각 시료를 물과 혼합하여 펄프농도를 13%로 조절한 후 고농도 펄퍼에서 온도 45°C, 600 rpm의 로터 속도로 일차적으로 20분간 해섬하였다. 그 다음 1% NaOH와 0.2% 계면활성제를 넣고 펄프농도를 11%로 재조정하여 20분 동안 해리하였다. ONP에서만 황변현상을 억제시키기 위하여 1% Na₂SiO₃와 1% H₂O₂를 첨가하였다.

고농도 펄퍼로 완전 해리한 ONP, OCC, MOW 및 SC 시료 각각 160 g을 부상부유 셀 내에서 45°C 온수로 펄프의 농도를 1%로 만들고 CaCl₂ (200 ppm)를 첨가한 후, 공회전시켜 잘 섞이도록 하였다. 그 다음 공기 유속을 10 L/min으로 하여 10분간 부상부유를 실시하였다.

산추출은 탈묵한 시료를 3% H₂SO₄, 펄프 농도 3%, 그리고 20°C에서 60분간 실시하였다.

금속 함량 분석과 백색도 측정 방법은 2.1.2.2 및 2.1.2.3과 동일하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 산처리에 의한 크라프트 펄프의 금속 함량의 변화

수입 크라프트 펄프를 NaOH, HCl 및 DTPA 순으로 추출한바 펄프에 잔존하는 몇 종류의 금속과 함량은

Table 1. Metal cation level of original pulp and washed pulps with NaOH, HCl, and DTPA

Samples	Metal cation level						
	Cu (ppm)	Fe (ppm)	Ca (ppm)	Mg (ppm)	Mn (ppm)	Al (ppm)	Si (ppm)
original pulp	9.3	52.5	923.9	204.9	3.8	23.0	120.8
NaOH washed pulp	6.3	58.9	255.2	299.8	4.0	24.2	284.2
HCl washed pulp	4.5	57.0	119.9	77.3	3.9	17.8	117.2
DTPA washed pulp	2.0	52.1	38.3	24.4	3.7	17.1	111.6

ppm represents mg metal/kg o.d. pulp.

Table 1과 같다.

Table 1에서와 같이 3단계 연속추출로 펄프에 잔존하는 Ca, Mg 및 Cu는 현저히 감소하였다. 그러나 Fe, Mn, Al 및 Si는 전혀 제거되지 않았다. 오히려 NaOH 추출 후에는 이들 금속들이 추출 전보다 증가하는 경향이 있다. 산처리 후에 DTPA추출은 pH가 2.3이므로 2차로 연속 산처리라고 할 수 있다. 2차 산처리도 1차 산처리와 비슷한 경향으로 금속량이 감소하거나 본래의 상태를 유지하였다.

Lapierre 등⁴⁾에 의하면, 캐나다산 크라프트 펄프에 존재하는 금속의 농도 범위는 Ca 1000-2500 ppm, Cu 0-10 ppm, Fe 20-100 ppm, Mg 200-400 ppm, Mn 50-250 ppm이다. 펄프에 존재하는 금속의 함량은 수종과 원료를 수급한 지역과 펄핑 방법에 따라 다소간의 차이가 있다. 본 시료의 금속 함량도 이상의 수준과 거의 비슷하다.

산처리에서는 펄프에 잔존하는 금속이 제거되고 알칼리처리에서는 금속 함량이 오히려 증가하였는데 그 이유는, 산성 조건에서는 이미 언급한바와 같이 이미 존재하는 고농도의 수소 이온에 의하여 펄프의 거의 모든 음이온 작용이 약화되고 펄프에 있던 금속 이온이 용액 상태로 용해하기 때문이다. 이와 반대로 알칼리 조건에서는 금속 이온이 하이드록실(hydroxyl) 또는 설파이드(sulfide) 침적 형태로 펄프에 잔존하기 때문이다¹⁵⁾.

한편 Fe는 산처리로 감소하지 않았는데 이는 Fe가 다른 금속에 비하여 펄프에 단단하게 결합되어 있기 때문이며 이미 여러 논문에서도 일치하고 있다¹⁰⁻¹²⁾ Mn은 산처리로 쉽게 제거된다고 하였으나¹²⁾. 본 연구에서

는 원 시료에 Mn함량이 적었으므로 산처리 효과가 뚜렷하지 않았다고 본다. Al과 Si도 근본적으로 산처리 효과가 거의 나타나지 않았는데 이들 금속도 Fe와 비슷한 성질을 지녔다고 추측한다. Ca와 Mg 함량이 급격히 감소하는데 이러한 현상은 차후에 과산화수소 표백에서 불리하게 작용할 수도 있다.

3.2 산처리가 금속이 흡착된 펄프의 금속 제거에 미치는 영향

금속 용액에 침적되어 금속 이온을 흡착한 크라프트 펄프를 산으로 추출한 후에 펄프에 잔존하는 금속량과 펄프의 백색도의 변화는 Table 2.와 같다.

Table 2에서와 같이 Cu는 산처리로 현저히 감소하였다. 산 농도 2%와 3%의 결과들은 서로 차이가 없다. 추출 온도가 높아지면 Cu가 미량 더 제거되지만 큰 차이는 없다. 80℃에서 황산 3%로 추출할 경우 Cu 제거율은 94.7%이다. 펄프의 백색도는 금속 침적처리 전에 88.06이었으나 금속처리로 2%가 낮아졌고, 산처리로 금속을 제거함에 따라 2-3% 다시 증가하여 원상태의 백색도를 유지하고 있다. 본 실험에 주어진 산 농도는 펄프의 백색도 변화에 영향을 주지 않았다. 한편 처리 온도(20-80℃)가 증가함에 따라 금속 제거가 미세하게 증가하였다. 본 결과에서처럼 산처리에서 펄프 농도와 액비는 금속 제거에 부수적인 관계라고 본다.

Fe도 산처리로 감소하였다. 주어진 산 농도와 추출 온도 범위에서는 금속 제거율에 차이가 없다. 80℃에서 황산 3%로 추출할 경우 Fe 제거율은 금속 침적 후 압착 펄프 기준으로 90.6%이다. 그러나 산처리 후에도 상당량의 Fe가 펄프에 잔존하고 있다. Table 1에서의 버

Table 2. Metal ions level and the brightness of pulps after acid treatment

Samples	Treat- ment temp.(°C)	H ₂ SO ₄		Cation level and brightness								
		Con.(%)	Cu			Fe			Ca			
			(ppm)	Bri. (%,ISO)	(ppm)	Bri. (%,ISO)	(ppm)	Bri. (%,ISO)	(ppm)	Bri. (%,ISO)		
CF Pulp	-	-	2.0	88.06	52.1	88.06	38.3	88.06	2.0	38.3	88.06	
Pressed Pulp	-	-	961.7	86.33	730.0	70.78	652.3	86.99	717.3	509.6	84.52	
			659.7	86.84	535.9	70.71	319.9	88.66	442.3	269.6	87.99	
Pulp soaked in metal solution	20	2	82.6	88.35	111.3	88.73	113.6	89.31	64.5	170.5	89.24	
		3	75.4	88.84	109.3	88.63	118.2	89.55	60.1	159.2	89.12	
	50	-	703.5	87.76	493.9	70.71	399.6	89.32	422.4	269.6	87.99	
		2	76.5	88.81	94.1	88.88	96.1	88.71	52.8	166.4	89.12	
		3	60.4	89.04	87.8	88.38	65.4	88.69	46.0	134.3	88.78	
	80	-	679.2	87.72	532.3	70.73	391.7	89.12	436.7	175.9	86.06	
		2	56.3	88.88	67.8	87.83	64.4	89.55	87.8	56.0	89.55	
		3	50.5	88.72	68.3	88.69	67.9	90.21	55.8	62.0	88.74	

진펄프의 경우 Cu와 Fe가 산처리로 쉽게 제거되지 않았으나, 침적처리 후의 결과는 전자와 차이가 있다. 이러한 이유는 침적 펄프에 고농도의 금속이 침적되었고 또한 침적된 금속과 섬유간의 결합이 버진펄프의 경우와는 약간의 차이가 있지 않은가 생각한다. 즉 Ohlsson과 Rydin¹⁶⁾에 의하면, 유리 양이온은 압착 과정 중에 쉽게 유출된다. 그러나 빠져 나오지 않은 양이온은 이온 교환 결합 또는 복합체 형성에 관계없이 펄프에 결합되어 있다. Fe의 경우 이러한 양이온에 영향받은 것으로 유추한다.

금속 용액에 침적된 펄프의 백색도는 70.78%로 침적처리 전의 백색도와 비교하여 18%나 하락하였다. 그러나 산처리로 백색도가 원상 회복되고 오히려 0.5-0.8% 더 증가하였다. Fe가 다른 금속이 흡착된 펄프와 비교하여 백색도가 가장 많이 감소하였는데, 그 이유는 Fe가 리그닌의 페놀과 착화합물을 형성하여 펄프의 색을 변화시키는 가장 해로운 전이금속 이온이기 때문이다^{17,18)} 이와 같이 Fe는 백색도 역전을 일어나게 하는 열반응에 있어 중요한 역할을 한다¹⁹⁾.

산처리에 의한 Ca의 제거는 Cu나 Fe의 경향과 거의 비슷하다. 이 경우도 주어진 추출 온도와 산 농도가 펄프의 잔존 금속량의 변화에 영향을 주지 않았다. 산처리한 펄프의 백색도는 2-3% 증가하였다. 산처리에서 Ca의 제거는 Mg에는 버금가지는 못하지만 펄프 표백에 악영향을 줄 수 있다⁸⁾. Cu와 Ca를 동시에 침적한 펄프는 단독의 경우보다 각각의 금속 함유량은 낮고 총 중

금속 함유량은 높다. 그러나 산처리 후의 펄프에 잔존 금속량은 각각의 경우와 거의 비슷하다. 즉 산처리에 의한 금속 제거율에 큰 차이가 없다. 펄프의 백색도는 Cu와 Ca를 단독으로 침적시킨 경우보다 약 2% 정도 낮은 84.52%를 나타내었다. 그러나 산처리로 백색도가 4-5% 증가하여, 산처리 전, 즉 본래의 펄프 백색도보다 2-3% 더 개선된 결과이다.

3.3 폐지의 처리 과정과 산처리에 의한 잔존 금속량 변화

폐지의 중금속은 주로 프린트 잉크와 충전제에서 전이되며 그 함량이 높으면 표백 과정에서 문제를 야기한다^{6,8)}. 여러 종류의 폐지가 탈묵 과정과 산처리를 거치는 동안 금속량의 변화는 Table 3과 같다

Table 3에서와 같이 폐지 원료에 함유된 전이금속 Cu, Fe 및 Mn의 합계는 MOW(659 ppm)에서 가장 높고, 그 다음 OCC(590 ppm), ONP(454 ppm) 그리고 SC(316 ppm) 순으로 감소한다. 전이금속 중에서는 Fe가 대부분을 차지하며 Cu는 40 ppm 그리고 Mn은 30 ppm 이하를 함유하고 있다. OCC에는 Cu와 Mn 함량이 높고, MOW와 OCC에서는 Fe와 Mn 농도가 높다. SC에는 전반적으로 전이금속 함량이 낮으나, Ca와 Mg 함량은 다른 지종의 폐지에서 보다 현저히 높다. 이것은 SC의 경우 종이 제조과정에 첨가하는 충전제와 코팅제에 기인한다고 본다. 즉 폐지의 종류와 폐지의 혼합 정도에 따라 전이금속의 함유량에 큰 차이가 있다.

Table 3. Metal ions level of recycled pulps after the first flotation and acid treatment

Samples	Processes	Cation level				
		Cu (ppm)	Fe (ppm)	Ca (ppm)	Mg (ppm)	Mn (ppm)
ONP	Original pulp	26.9	410.2	5651.7	911.2	17.2
	After flotation	13.8 (48.7)	264.0 (35.6)	4338.5 (23.2)	365.2 (59.9)	12.3 (28.5)
	Acid treatment	9.2 (65.8)	146.7 (64.2)	1304.4 (76.9)	301.2 (66.9)	5.7 (66.9)
OCC	Original pulp	40.0	538.1	13304.2	1388.6	32.1
	After flotation	19.1 (52.2)	370.7 (31.1)	5647.1 (57.6)	526.6 (62.1)	17.6 (45.2)
	Acid treatment	15.4 (61.5)	196.8 (63.4)	1296.7 (90.3)	262.0 (81.1)	6.0 (81.3)
MOW	Original pulp	10.4	625.4	31181.9	2473.7	23.4
	After flotation	7.5 (27.9)	157.7 (74.8)	11762.5 (62.3)	675.6 (72.7)	9.8 (58.1)
	Acid treatment	7.0 (32.7)	140.4 (78.6)	835.3 (97.3)	285.5 (88.5)	5.7 (75.6)
SC	Original pulp	17.0	280.7	40093.4	4723.9	18.6
	After flotation	8.9 (47.6)	187.6 (33.2)	32564.9 (18.8)	2107.6 (55.4)	10.5 (43.5)
	Acid treatment	5.9 (65.3)	98.2 (65.0)	1007.9 (97.5)	599.3 (87.3)	5.3 (71.5)

() : The ratio of metal removal.

다른 보고에 따르면 ONP에는 Cu가 10-20 ppm 그리고 SC에는 20 ppm 정도 잔존하고 있다²⁰⁾.

1단 부상부유 처리로 전이금속과 경금속 모두 감소하였다. Cu는 MOW에서 27.9%가 제거되었고 나머지 다른 폐지 종류들에서는 48-52%의 Cu가 제거되었다. MOW가 함유한 Fe와 Mn은 각각 74.8%, 72.7%가 제거되었으나, 다른 지종의 폐지들은 이들 전이금속의 제거율이 상대적으로 낮다. 한편 Ca와 Mg의 제거율은 ONP와 SC에서 다른 지종보다 낮다. Gehr²¹⁾에 따르면 신문지/주간지(80/20)의 경우 Cu 16.2 ppm, Fe 479 ppm Mn이 27.8 ppm, Ca 517 ppm 및 Mg 3950 ppm이 함유되어 있으나 실험실에서 1단 부상부유 처리로 Cu는 33.9 ppm으로 증가하였고, Fe는 283 ppm, Mn은 17.6 ppm 그리고 Ca와 Mg는 각각 497 ppm과 2241 ppm으로 현저히 감소하였다. 화장지 제조 공장에서 폐지 원료에 함유된 19.8 ppm의 Cu가 리젝트, 슬러지, 탈묵 슬러지 및 세정 슬러지로 제거되어 최종 재생지에는 1.39 ppm만이 전이되며²²⁾, 다른 논문에서는 인쇄용지

의 경우 Cu는 95%, Cr와 Pb는 55% 그리고 Cd과 Ni은 10-15% 정도만 제거된다고 한다²³⁾. 그러나 이들 결과는 3회의 탈묵 과정과 여러 번의 세정 과정을 거쳤으므로 본 결과보다 금속 제거율이 현저히 높다.

산처리로 탈묵된 펄프에 잔존하는 Cu, Fe 및 Mn은 계속 감소하였다. 이들 금속의 제거율은 폐지 종류에 따라 약간의 차이가 있다. 한편 Ca는 OCC, MOW 및 SC에서 약 90% 이상 제거되었다. Mg 제거율은 전반적으로 Ca 제거율보다 낮다. ONP의 경우 Ca와 Mg의 제거율이 다른 폐지보다 낮다. Gehr²¹⁾ 결과에서 폐지에 함유한 금속은 pH 2.3-2.5, 20℃에서 60분 동안 처리하면 Cu는 11.8 ppm으로 감소하였고, Fe는 483 ppm, Mn 3.3 ppm 그리고 Ca와 Mg는 각각 275 ppm과 3.2 ppm으로 현저히 감소하였다.

Fig. 2는 ONP, OCC, MOW, SC 펄프의 재펄핑, 탈묵, 그리고 산처리 후의 3단계 처리에서 각각의 펄프 백색도를 나타내고 있다. 4종류의 폐지 중에서 ONP와 MOW의 경우 탈묵 후 백색도가 ONP는 약 8%, MOW

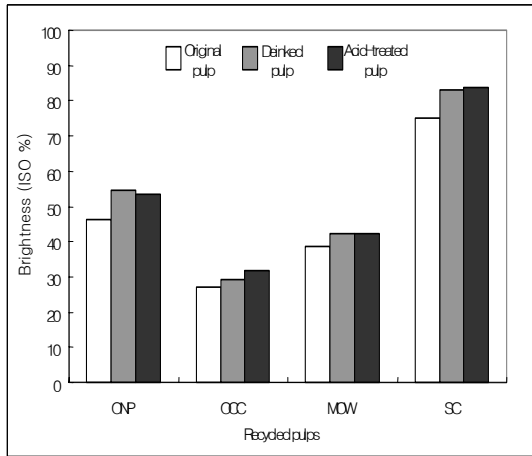


Fig. 2. Brightness (% ISO) of original, deinked, and acid-treated pulps.

는 약 4% 증가하였지만, 산처리 후에는 더 이상의 증가하지 않았다. 오히려 ONP의 경우 산처리 펄프의 백색도가 미약하게나마 낮다. 그러나 산처리 후에 실시하는 과산화수소 표백에서 전이금속이 상당량 제거되었으므로 표백 효과는 크게 증가할 것이다. OCC와 SC의 경우는, 탈묵 후 백색도가 각각 약 2%, 8% 증가하였고 산처리 후 다시 OCC는 약 3%, SC는 약 1% 증가하였다. 4종류의 폐지 모두 재펄핑 후보다 산처리 후 백색도가 증가한 것을 통해 산처리로 금속이 제거되어 백색도가 향상되는 것을 확인할 수 있다.

4. 결론

수입 침엽수. 활엽수 표백 크라프트펄프를 3% HCl 과 DTPA로 산처리를 할 경우 펄프가 함유한 금속 중에서 Fe, Al, 및 Si는 제거되지 않으나, Cu, Ca 및 Mg는 쉽게 제거된다. 한편 Mn은 펄프에 함유된 양이 적어서 본 실험으로 산처리 효과를 판별하기는 어렵다.

탈 양이온 표백 크라프트펄프에 침적방법으로 전위 금속 및 경금속을 넣어 주고 산처리 효과를 비교한 바, 산처리에 의한 금속 제거 효과는 뚜렷하다. 한편 처리 온도 황산 2%와 3% 사이에는 차이가 없으며 처리 온도 가(20°C-80°C) 증가함에 따라 금속 제거도 미약하게 상승한다. 산처리로서 Cu, Ca 및 Fe도 현저히 제거된다. 침적처리한 후의 펄프 백색도는 미처리 펄프에 비하여

감소하나, 산처리로 기존 상태의 백색도로 회복한다. 특히 Fe의 경우는 침적처리로 백색도가 18%나 하락하지만 산처리로 백색도가 원상 이상으로 회복된다.

폐지의 경우 전이금속인 Cu, Fe 및 Mn을 기준으로 하면 총 금속함량은 MOW>OCC>ONP>SC 순이다. 금속량의 대부분은 Fe이며, 특히 Cu는 OCC에, Fe와 Mn은 MOW, 그리고 Ca와 Mg은 SC에 다른 지층에 비하여 다량 함유되어 있다. 1단계 탈묵처리와 산처리로 폐지에 함유된 중금속은 현저히 감소한다. 그러나 지층과 금속 종류에 따라서 약간의 차이가 있다.

인용문헌

1. Chirat, C., and Lachenal, D., Beneficial and adverse effects of metal ions in ZP Bleaching Sequences, TAPPI Pulping Conf. (Atlanta, USA) Proc. Book 3. pp. 1239-1244 (1994).
2. Ghosh, A., and Ni, Y., Metal ion complexes and their relationship to pulp brightness, J. Pulp Pap. Sci. 24(1):26-31 (1998).
3. Abbot, J., Catalytic decomposition of alkaline hydrogen peroxide in the presence of metal ions: binuclear complex formation, J. Pulp Pap. Sci. 17(1):J10-17 (1991).
4. Lapierre, L., Bouchard, J., Berry, R. M., and Van Lierop, B., Chelation prior to hydrogen peroxide bleaching of kraft pulps: An overview, J. Pulp Pap. Sci. 21(8):268-271 (1995).
5. Sjögren, B., Danielson, J., Engstrand, P., Gellerstedt, G., Zachrisson, H., and Reitberger, T., The importance of radical reactions for brightness increases in hydrogen peroxide bleaching of mechanical pulps, International Wood and Pulping Chemical Symposium. (Atlanta, USA) Proc. Vol. 1. p. 161 (1989).
6. Abbot, J., and Brown, D.G., Stabilization of iron-catalysed hydrogen peroxide decomposition by magnesium, Can. J. Chem. 68:1537-1543 (1990).
7. Lachenal, D., Soria, L., De Choudens, C., and Monzie, P., Optimization of bleaching sequences using peroxide as first stage, Int. TAPPI Pulp Bleaching Conf. (Portland, USA) Proc. pp. 145~151 (1982).
8. Basta, J., Holtinger, L., Hermansson, W., and

- Lundgren, P., Metal management in TCF/ECF bleaching. Intl. Pulp Bleaching Conf. (Vancouver, Canada) Proc. pp. 29-32 (1994).
9. Bryant, P.S., Robarge, K., and Edwards, L. L., Transition-metal profiles in open and closed kraft fiber lines, TAPPI J. 76(10):148-159 (1993).
 10. Li, Z., Ni, Y., and Van Heiningen, A. R. P., Acid washing and chelation in a displacement system: A comparative study, J. Pulp Pap. Sci. 26(10):341-345 (2000).
 11. Lapirre, L., Paleologou, M., Berry, R. M., and Bouchard, J., The limits of metal removal from kraft pulp by acid treatment, J. Pulp Pap. Sci. 23(11):J539-542 (1997).
 12. Devenyns, J., and Plumet, L., The importance of the magnesium to manganese ratio in alkaline peroxide bleaching, Third European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, (Stockholm, Sweden) Proc. pp. 139-144 (1994).
 13. Ruhanen, M. and Dugal, H. S., First-stage bleaching of softwood kraft pulp with peroxide, instead of chlorine. TAPPI J. 65(9). pp. 107- 111 (1982).
 14. Environmental Protection Agency. Acid digestion of sediments, sludges, and soils. EPA Test Method 3050B. Boston, USA (1896).
 15. Bryant, P., and Edwards, L. L., Manganese removal in closed kraft mill bleach plants, TAPPI Pulping Conf. (Atlanta, USA) Proc. pp. 43-55 (1993).
 16. Ohlsson, A. and Rydin, S., Washing of pulps: Part 2. The sorption of Na, Mg and Ca on kraft pulp. Svensk Papperstidning, 78(10):549 (1975).
 17. Read, D.W., Eade, B.D., and Slingsby, N. R., The origin and some effects of contaminating metal ions in the groundwood bleaching environment. Pulp Pap. Mag. Can. 69(13):51-58 (1968).
 18. Sunden, A., Brelid, H., Rindby, A., and Engstrom, P., Spatial distribution and modes of chemical attachment of metal ions in spruce wood, J. Pulp Pap. Sci. 26(10):352-357 (2000).
 19. McLellan, F., Colodette, J. L., Fairbank, M. G., and Whiting, P., Factors affecting ambient thermal reversion of high-yield pulps, J. Pulp Pap. Sci. 16(6):J173 (1986).
 20. Hamm, U., Geller, A., and Götttsching, L., Das Papier 40(10A):V37, 1986. Cit. Götttsching, L., Recycled fiber and deinking, pp. 614-618, book 7, Papermaking Science and Technology, Finnish paper engineers, association and TATTI, Helsinki, Finland, (2000).
 21. Gehr, V., Untersuchungen zur Bleiche unterschiedlicher Altpapierstoffe für die Herstellung hochwertiger Druck- und Pressepapiere, Dissertation, pp. 81-105, Universität Hamburg, Hamburg, (1994).
 22. Hamm, U., Schadstoffbilanzierung bei der Herstellung von Tissue-Hygienepapier aus Altpapier, In UBA-Report 39/94, Berlin, (1994).
 23. Hamm, U., and Götttsching, L., Das Papier 43 10A):V39, 1989, Cit. Götttsching, L., Recycled fiber and deinking, pp. 614-618, book 7, Papermaking Science and Technology, Finnish paper engineers, association and TATTI, Helsinki, Finland, (2000).