

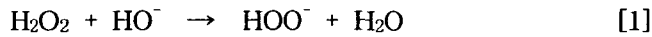
금속 이온에 의한 과산화수소의 분해

윤병호 · 김세중 · 최경화

강원대학교 산림과학대학 제지공학과

1. 서 론

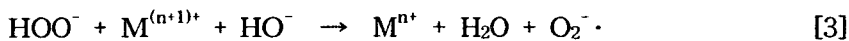
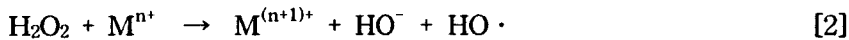
과산화수소는 이온화반응이나 라디칼 반응을 통해서 분해 되며 알칼리 조건에서는 반응식 1의 생성물인 퍼하이드록실 음이온(HOO^-)이 주요한 활성 반응종으로 작용한다. 이 음이온은 보통 분해되지 않은 과산화수소와 평형상태로 존재하지만, pH(반응식 5)나 온도를 증가시킴으로서 조절될 수 있다(표 1). 예를 들면, pH 10.5에서는 과산화수소의 10% 미만이 퍼하이드록실 음이온으로 존재하지만, pH 12.5에서는 95%가 분해 된다¹⁾.



알칼리 과산화수소 표백시 기타 반응종에는 분자 산소(O_2)와 과산화수소 분해 반응과 표백중 리그닌의 자동산화에 의해 생성되는 수산기 라디칼과 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼 등이 있다.

분해 산물로 생성된 이러한 라디칼들은 다른 반응종에 비하여 강력한 산화제로 리그닌과 작용하기도 하지만 선택성이 낮기 때문에 펄프의 강도를 저하시키는 문제점을 야기시킨다. 이러한 라디칼들은 펄프 내의 전이 금속에 의한 과산화수소의 촉매 분해에 의하여 주로 생성되며, 반응식은 Table 1과 같다.

Table 1. Metal-catalyzed hydrogen peroxide decomposition reaction.



(M=transition metal ion)

위와 같은 촉매 반응을 일으키는 전이 금속으로는 Fe, Cu 및 Mn 등이 있으며 알칼리 토금속(특히 Mg) 등은 과산화수소의 분해를 억제시키는 것으로 알려져 있다²⁾. 그러나 최근 Mg 이온도 첨가량에 따라 산소 용액 또는 과산화수소 용액 중에서 수산화 라디칼을 생성한다고 보고된 바 있다³⁾. 따라서 적절한 금속 이온 제어를 통해 과산화수소 촉매 분해를 최소화함으로써 과산화수소 표백 효율의 최적화가 가능하다. 그러나 아직 최적의 금속 이온의 프로파일에 대해 명확히 규명되어 있지 않다.

본 연구에서는 최적 금속 이온 프로파일을 규명하기 위한 기본실험으로서 각 금속 이온(Fe, Cu, Mn, Mg, Ca)이 과산화수소 분해에 미치는 영향을 보다 자세히 알아보기 위하여 이온첨가량, pH, 시간, 온도 및 Mg/Mn 배합비에 따른 과산화수소의 분해 정도를 조사하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 시약

과산화수소 및 금속 이온 수용액 제조를 위한 시약의 규격은 Table 2와 같다.

Table. 2. Specification of reagents.

Reagents	Fw	Assay, %	Manufacturer
H ₂ O ₂	34.01	30.0	Oriental Chemical Industries
MnSO ₄ · H ₂ O	169.02	98.0	Oriental Chemical Industries
CuSO ₄ (Anhydrous)	159.1	97.5	Kanto Chemical Co., Inc.
FeSO ₄ · H ₂ O	278.02	98.5-102.0	DC Chemical Co., Ltd.
FeCl ₂ · nH ₂ O	126.75	99.5	Katayama Chemical
FeCl ₃ · 6H ₂ O	270.30	97.0	Showa Chemicals Inc.
MgSO ₄ · 7H ₂ O	246.48	99.5	Duksan Pharmaceutical Co.
CaCl ₂ · 2H ₂ O	147.02	98.0	Duksan Pharmaceutical Co.

2.2 과산화수소 용액의 조제 및 정량

금속에 의한 과산화수소의 분해량 측정 및 과산화수소 표백을 위하여 시판되고 있는

30-32% 과산화수소 원액을 10배 및 100배로 희석한 후 요오드 적정법을 사용하여 적정하였다.

2.3 금속 이온 수용액의 조제

Mn, Cu, Fe, Mg 및 Ca 이온 수용액을 조제하기 위하여 Mn(II)SO₄, Cu(II)SO₄, Fe(III)Cl₃, Fe(II)SO₄, Fe(II)Cl₂, MgSO₄ 및 CaCl₂를 각각 사용하였다. 각 이온 수용액은 0.1~0.0001 M 용액까지 제조하여 사용하였고, 실험할 때마다 새로운 용액을 조제하여 사용하였다.

2.4 금속이온에 의한 과산화수소 분해량 측정

Mn, Cu, Fe, Mg 및 Ca 이온에 대하여 조사하였다. 금속 이온수의 농도는 1~800ppm까지 조사하였으며, 과산화수소의 양은 0.3~2.1 g/L를 사용하였다. 금속이온에 의한 과산화수소 분해량 실험은 주로 실온(20~23℃)에서 행하였으나 온도에 의한 영향을 알아보기 위하여 30℃, 50℃, 70℃ 및 90℃에서의 분해정도를 조사하였다.

전체적인 실험에 사용한 초기 pH는 10.5±0.2로 하였으며 pH에 따른 영향을 조사하기 위하여 pH 9.0~ pH 11.5까지 변화시키며 분해 정도를 조사하였다. 또한 시간에 따른 영향을 알아보기 위하여 1~180분까지 일정한 분급을 나누어 잔류 과산화수소를 측정하였으며 pH 변화를 통하여 이를 확인하였다. 표준 반응시간은 10분으로 하였다.

또한 Mg/Mn 비율을 1~200로 변화시키며 과산화수소의 분해정도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 금속 이온 농도에 따른 과산화수소 분해량 측정

금속 이온 농도에 따른 과산화수소의 분해량을 측정하기 위하여 각 금속 이온 수용액의 농도를 0.001~0.1몰까지 제조하여 사용하였다. 각 금속 이온의 첨가량은 ppm 단위로 첨가한 결과 Fig. 1에서 볼 수 있듯이 Mn>Cu>Fe 순으로 과산화수소의 촉매 분해 능력이 뛰어난 것으로 나타났다. 망간은 1 ppm 정도면 분해가 일어나기 시작한 후 그 양이 많아질수록 급격한 분해를 일으키며 5 ppm 첨가하였을 경우 10분 내에 모든 과산화수소를 분해하였다. 분해력을 비교하면 망간은 구리의 약 50배, 철보다는 약 200배 높은 분해력을 가지고 있으며, 철의 경우 2가보다는 3가가 더 많은 과산화수소를 분

해하였고, Fe(II)SO_4 와 Fe(II)Cl_2 의 차이는 거의 없는 것으로 나타났다.

또한 예상한 바와 같이 알칼리 토금속인 Ca과 Mg 이온은 과산화수소 분해에 거의 영향을 주지 않는 것으로 나타났다. 알칼리 토 금속(즉, Mg와 Ca) 화합물과 규산소다는 과산화수소 분해를 방해 한다²⁾. 이러한 화합물들은 오히려 과산화수소 분해를 촉진하는 전이금속과 착화합물을 형성하여 촉매 반응을 저하시킨다. 그러나 정확한 안정화 메카니즘은 아직 구명되지 않고 있다.

Fig. 2는 망간량을 고정시킨 상태에서 과산화수소 량을 변화시킨 결과를 나타낸 것이다. 과산화수소 량이 증가할수록 망간에 의한 과산화수소 분해량은 직선적으로 증가함을 확인하였다.

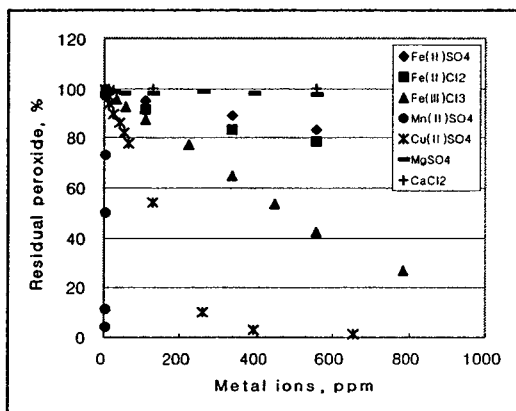


Fig. 1. Effect of the amount of metal ions on peroxide consumption.

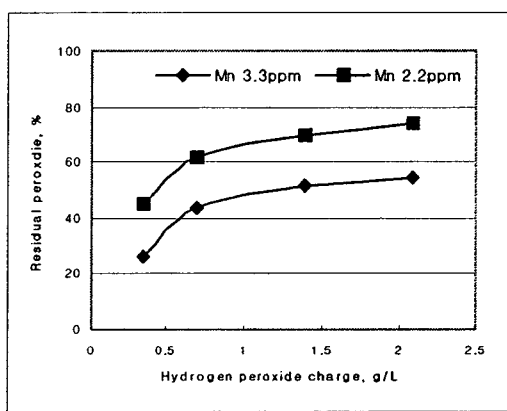


Fig. 2. Effect of H_2O_2 charge on peroxide consumption.

3.2 pH에 따른 과산화수소 분해량 측정

3.1의 결과에서 과산화수소의 분해를 가장 많이 일으켰던 Mn^{2+} 와 Cu^{2+} 이온에 대하여 pH에 따른 영향을 조사하였다.

과산화수소 표백 공정은 알칼리 조건으로 행해지기 때문에 pH에 대한 제어는 필수적이다. 따라서 1 mol/L 및 0.01 mol/L 가성소다 용액을 사용하여 초기 pH 9.0에서 11.5까지 조절한 후 분해량을 조사하였다.

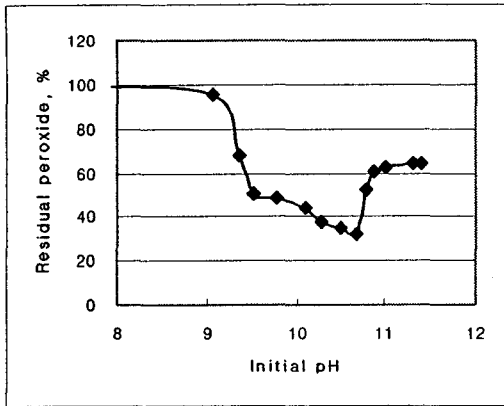


Fig. 3. Effect of initial pH of Mn^{2+} on peroxide consumption.

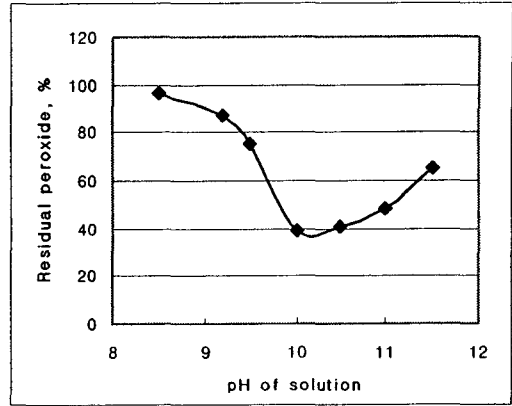
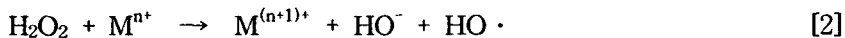


Fig. 4. Effect of initial pH of Cu^{2+} on peroxide consumption.

망간의 경우 0.01 mol/L 가성소다 용액 첨가량을 달리하여 조사하였다. Fig. 3에 그 결과를 나타내었다. 망간의 경우 초기 pH 9.0까지는 거의 분해가 일어나지 않으며 pH 9.5~10.8에서 과산화수소의 분해 정도가 심한 것으로 나타났고 그 범위 내에서는 pH가 증가할수록 분해정도도 증가하였다. 그러나 그 범위를 벗어나게 되면 분해정도는 급격하게 낮아짐을 알 수 있었다. 구리 이온의 경우는 자체 용액의 pH가 너무 낮기 때문에 1mol/L 가성소다 용액을 사용하여 임의로 pH를 조절한 후 분해정도를 조사하였으며, pH에 따른 과산화수소 분해 경향성은 망간과 유사하게 나타났다(Fig. 4).

3.3 시간에 따른 과산화수소 분해량 측정

처리시간에 따라서 금속 이온(Mn^{2+} , Cu^{2+} 이온)이 과산화수소 분해에 미치는 영향을 알아보기 위하여 1분에서부터 3시간까지 처리해 보았다. 과산화수소의 농도는 $1.40 g/L \pm 0.01$ 로 조절하여 처리하였으며 금속 이온은 분해 정도를 고려하여 Mn^{2+} 는 2.2ppm, Cu^{2+} 는 65ppm이 되도록 차등을 두어 첨가하였다(Fig. 5). 시간에 따른 망간과 구리에 의한 과산화수소 분해 경향성은 같은 것으로 나타났다. 시간에 따른 과산화수소의 분해는 반응 중의 pH 변화를 통해서도 확인할 수 있었다(Fig. 6). 금속에 의한 과산화수소의 분해가 진행될수록 pH는 반응식 2를 통하여 증가하게 된다.



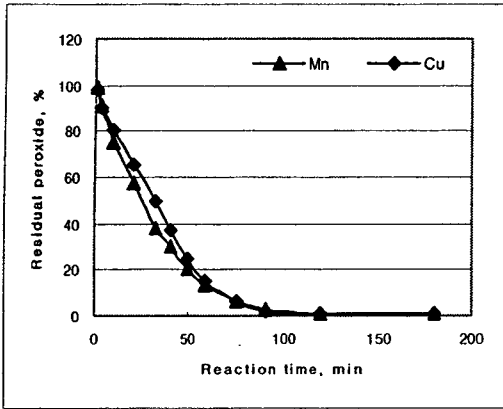


Fig. 5. Effect of reaction time on peroxide consumption, Mn 1.1ppm, Cu 65.5ppm.

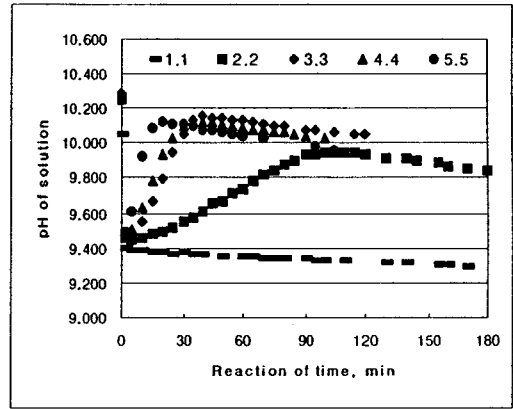


Fig. 6. Effect of reaction time on pH during the peroxide decomposition by Mn^{2+}

따라서 pH가 증가하였다가 멈추는 시점이 과산화수소가 완전히 분해 되는 시점임을 pH 변화와 더불어 적정과정을 통하여 확인하였다.

3.4 온도에 따른 영향

온도에 따른 과산화수소의 분해정도를 조사하기 위하여 20℃에서 90℃까지 변화시키며 분해 정도를 조사하였다. Fig. 7에서 볼 수 있듯이 처리 온도가 증가할수록 과산화수소 분해는 급격히 증가하였으며 고온으로 갈수록 금속이온에 의한 과산화수소의 촉매 분해반응은 활발해짐을 알 수 있었다.

3.5 Mg/Mn 배합비에 따른 과산화수소의 분해

과산화수소 표백의 경우 킬레이팅 전처리 유무에 상관없이 황산마그네슘을 첨가하고 있다. 황산마그네슘은 수산화 라디칼 생성억제 및 착물 형성을 통한 강도향상 및 노화 방지뿐만 아니라, 다른 전이금속과 착화합물을 형성함으로써 과산화수소의 분해를 억제하는 것으로 알려져 있다^{2, 4)}. 본 연구에서는 Mg/Mn 배합비를 1~200배까지 하여 과산화수소의 분해 정도를 조사하였다(Fig. 8). Mg/Mn 배합비가 1정도만 되어도 마그네슘에 의한 망간의 과산화수소 분해 억제효과는 높게 나타났으며 20배 이상일 경우 그 효

과는 두드러졌다. 그러나 약 10배의 경우 분해 억제효과는 저하되는 것으로 나타났으며 마그네슘 양이 아무리 많다고 하더라도 망간에 의한 과산화수소 분해를 완전히 억제할

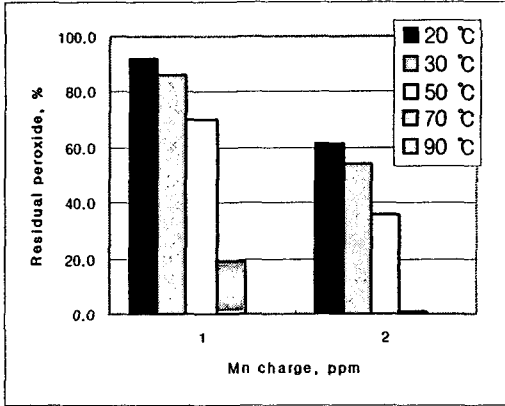


Fig. 7. Effect of reaction temperature on peroxide consumption by Mn^{2+} .

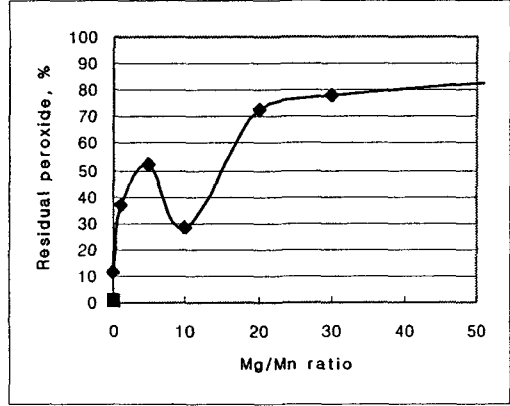


Fig. 8. Effect of Mg/Mn ratio on peroxide consumption by Mn^{2+} .

수는 없었다. 실제로 펄프 중에 마그네슘은 망간의 50~200배 정도 존재하기 때문에 과산화수소의 분해 억제 차원에서 마그네슘을 부가적으로 첨가하는 것에는 의미가 적다고 생각된다.

4. 결론

- 1) 알칼리 조건에서 금속 이온에 의한 과산화수소의 촉매 분해는 $Mn^{2+} > Cu^{2+} > Fe^{3+} > Fe^{2+}$ 순으로 나타났으며, Mg^{2+} 및 Ca^{2+} 의 영향은 거의 없었다.
- 2) 과산화수소의 금속 촉매 분해는 pH에 따라 크게 좌우되었다. 망간과 구리 모두 pH 9.5~10.5에서 가장 많은 분해를 일으켰으며 pH가 증가하면 오히려 분해정도는 감소하였다.
- 3) 시간에 따라 금속 이온에 의한 과산화수소의 분해 경향성은 유사하게 나타났으며, pH 변화를 통하여 분해 정도를 예측할 수 있었다.
- 4) 일반적으로 반응온도가 증가할수록 과산화수소의 촉매 분해반응은 활발하였으며 고온으로 갈수록 그 정도는 더욱 심하였다.

5) 마그네슘이온은 망간에 의한 과산화수소 분해를 억제할 수 있었으나 특정 배합비 (Mg/Mn=10)에서는 오히려 억제효과가 저하되었으며 아무리 과량을 첨가하더라도 망간에 의한 과산화수소 분해를 완전억제하지는 못하였다.

참고 문헌

- 1) Martin, D. H., Tappi 40(2): 65, 1957.
- 2) Colodette, J.L., Rothenberg, S., Dence, C.W. J. Pulp Pap. Sci.: 15(2):J45, 1989.
- 3) J.Gierer, T.Reitberger, and Byung-Ho Yoon, "The Effect of Hydroxyl Radical and Metal Ion on Oxygen Bleaching, Part I Studies with Lignin Model Creosol", Research report, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 1995.
- 4) Dence, C. W., Reeve, D. W., Pulp Bleaching-Principles and Practice, TAPPI, Atlanta, Georgia, p. 424, 1996.
- 5) J. Prasakis, M. Sain, and C. Daneault, "Metal management improves peroxide bleaching of TMP", Tappi Journal, 79(10), pp. 161 ~ 166, 1996.