

금속 이온에 의한 과산화수소의 촉매분해

김세종* · 윤병호†

(2006년 6월 26일 접수: 2006년 8월 18일 채택)

Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Transition Metal Ions

Se-Jong Kim* and Byung-Ho Yoon†

(Received on June 26, 2006: Accepted on August 18, 2006)

ABSTRACT

Hydrogen peroxide has been a bleaching chemical for varied pulp, especially mechanical and deinking pulp. It is catalytically decomposed by some transition metals in pulp slurry. In this paper, some metals which can be contained in pulp such as manganese, copper, iron, magnesium and calcium were used to investigate their effect on the decomposition of hydrogen peroxide. From the result, hydrogen peroxide was more decomposed in the order of Mn, Cu, Fe³⁺ and Fe²⁺, while Mg and Ca had little effect on the decomposition of hydrogen peroxide. The effect of Mg/Mn ratio on the decomposition of hydrogen peroxide was also investigated. At the specific ratio of them(Mg/Mn=10), hindering effect of peroxide decomposition by Mg was decreased.

Keywords : Hydrogen peroxide, transition metal, decomposition, manganese, pulp

1. 서론

과산화수소는 이온화 반응과 라디칼 반응을 통해서 분해되며 알칼리 조건에서는 반응식 [1]의 생성물인 퍼하이드록실 음이온(HOO⁻)이 주요한 활

성 반응종으로 작용한다. 이 음이온은 보통 분해되지 않은 과산화수소와 평형상태로 존재하지만, pH(반응식 5)나 온도를 증가시킴으로써 조절될 수 있다 (Table 1).



• 강원대학교 산림과학대학 제지공학과 (Dept. of Paper Science & Engineering, College of Forest Sciences, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea).

* 한국제지(주) 연구원 (HanKuk Paper Mfg. Co., Ltd., Onsan-Up, Ulju-Gun, Ulsan, 689-890, Korea).

† 주저자 (Corresponding author) : E-mail ; bhyoon@kangwon.ac.kr

알칼리 과산화수소 표백 시 기타 반응종에는 분자 산소(O₂)와 과산화수소 분해 반응 및 표백 중 리그닌의 자동산화에 의해 생성되는 수산기 라디칼과 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼 등이 있다. 분해 산물로 생성된 이러한 라디칼들은 다른 반응종에 비하여 강력한 산화제로서 리그닌과 주로 반응하긴 하지만 선택성이 낮기 때문에 펄프 중의 셀룰로오스도 분해함으로써 펄프의 강도를 저하시키는 주요 원인이 되고 있다. 이러한 라디칼들은 펄프 내의 전이 금속에 의한 과산화수소의 촉매 분해에 의하여 주로 생성되며, 그 반응식은 Table 1과 같다.

Table 1. Metal-catalyzed hydrogen peroxide decomposition reaction

$H_2O_2 + M^{n+} \rightarrow M^{(n+1)+} + HO^- + HO\cdot$	[2]
$HOO^- + M^{(n+1)+} + HO^- \rightarrow M^{n+} + H_2O + O_2\cdot^-$	[3]
$M^{(n+1)+} + O_2\cdot^- \rightarrow O_2 + M^{n+}$	[4]
$O_2\cdot^- + HO \rightarrow O_2 + HO^-$	[5]

(M=transition metal ion)

위와 같은 촉매 반응을 일으키는 전이 금속으로는 Fe, Cu 및 Mn 등이 있으며¹⁾ 알칼리 토금속(특히 Mg) 등은 과산화수소의 분해를 억제시키는 것으로 알려져 있다.²⁾ 그러나 최근 Mg 이온도 첨가량에 따라 산소 용액 또는 과산화수소 용액 중에서 수산기 라디칼을 생성한다고 보고된 바 있다.³⁾ 따라서 적절한 금속 이온 제어를 통해 과산화수소 촉매 분해를 최소화함으로써 과산화수소 표백 효율의 최적화가 가능하다고 할 수 있으나 아직까지도 최적의 금속 이온 프로파일에 대해 명확히 규명된 바는 없다.

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

2. 재료 및 방법

2.1 시약

과산화수소 분해정도 측정을 위한 표준 금속이온 수용액 제조를 위하여 MnSO₄H₂O, CuSO₄(Anhydrous), FeSO₄H₂O, FeCl₂nH₂O, FeCl₃·6H₂O, MgSO₄·7H₂O, 및 CaCl₂·2H₂O를 사용하였으며 기타 제반 적정시약을 사용하였다. 각 이온 수용액은 0.1~0.0001 M 용액을 제조하여 사용하였다.

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 금속이온에 의한 과산화수소 분해량 측정

Mn, Cu, Fe, Mg 및 Ca 이온에 대하여 조사하였다. 금속 이온수의 농도는 1~800 ppm까지 조사하였으며, 과산화수소의 양은 0.3~2.1 g/L을 사용하였다. 금속이온에 의한 과산화수소 분해량 실험은 상온에서 행하였으며, 온도에 의한 영향을 알아보기 위하여 30°C, 50°C, 70°C 및 90°C에서의 분해 정도를 조사하였다.

전체적인 실험에 사용한 초기 pH는 10.5±0.2로 하였으며 pH에 따른 영향을 조사하기 위하여 pH 8~13까지 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 1~200으로 변화시키며 과산화수소의 분해 정도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 금속이온 농도의 영향

과산화수소는 표백 시 전이금속에 의한 촉매 분해를 통해 표백효율 저하 및 펄프 강도 저하를 초래할 수 있다.

금속 이온 농도에 따른 과산화수소의 분해량을 측정하기 위하여 각 금속 이온 수용액의 농도를 0.001~0.1몰까지 제조하여 사용하였다. 각 금속 이온을 ppm 단위로 첨가한 결과 Fig. 1~3에서 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, 철 보다는 약 200배 높은 분해력을 가지고 있으며, Fe²⁺ 보다는 Fe³⁺가 과산화수소 분해에 더 활성이며, Fe(II)SO₄ 와 Fe(II)Cl₂의 차이는 거의 없는 것으로 나타났다.

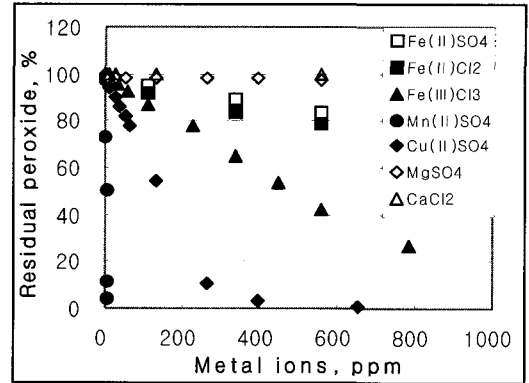


Fig. 3. Effects of metal ions on the decomposition of hydrogen peroxide.

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

Fig. 4는 망간량을 고정시킨 상태에서 과산화수소 첨가량을 변화시킨 결과를 나타낸 것이다. 과산화수소 양이 증가할수록 망간에 의한 과산화수소 분해량은 직선적으로 증가함을 확인할 수 있으며, 이를 통하여 촉매반응이 일어남을 알 수 있다.

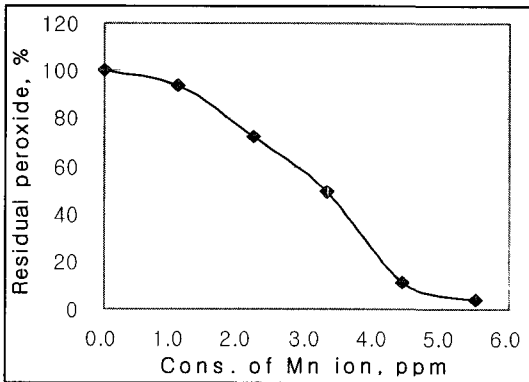


Fig. 1. Mn ions vs. residual peroxide.

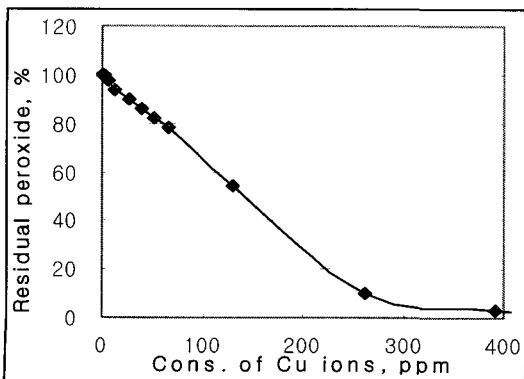


Fig. 2. Cu ions vs. residual peroxide.

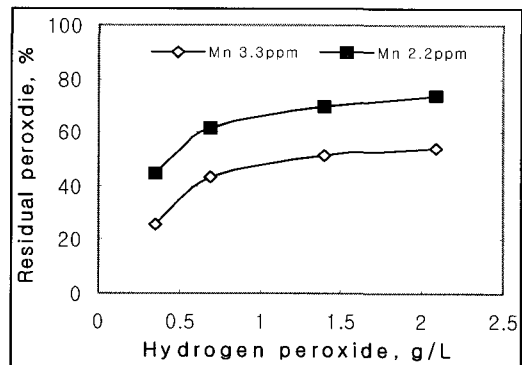


Fig. 4. Effects of peroxide dosage on the decomposition of peroxide by Mn.

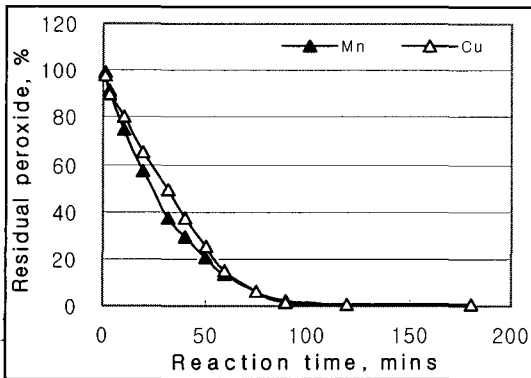


Fig. 5. Reaction time of Mn and Cu vs. residual peroxide.

3.2 반응시간의 영향

처리시간에 따라서 금속 이온(Mn^{2+} , Cu^{2+} 이온)이 과산화수소 분해에 미치는 영향을 알아보기 위하여 1분에서부터 3시간까지 처리해 보았다. 과산화수소의 농도는 $1.40\text{ g/L} \pm 0.01$ 로 조절하여 처리하였으며 금속 이온은 분해 정도를 고려하여 Mn^{2+} 는 2.2 ppm, Cu^{2+} 는 65 ppm이 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). 과산화수소는 자체분해 시 반응식 [1]에 의하여 pH가 저하되지만, 금속에 의한 촉매 분해가 진행될수록 pH

는 Table 1의 반응식 [2]를 통하여 증가하게 된다. 두 반응 중 촉매분해가 더 활성이기 때문에 금속이온에 의한 분해가 종결되는 시점까지 수용액 pH는 증가하게 된다. 따라서 pH가 증가하였다가 멈추는 시점이 과산화수소가 완전히 분해되는 시점임을 pH 변화와 더불어 적정과정을 통하여 확인하였다.

3.3 반응 pH의 영향

과산화수소 표백 공정은 알칼리 조건으로 행해지기 때문에 pH 제어는 필수적이다. 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 pH 10.8 이상의 조건에서 분해정도는 급격하게 낮아짐을 알 수 있었다 (Fig. 7). 구리 이온의 경우는 자체 용액의 pH가 너무 낮기 때문에 1 M NaOH 용액을 사용하여 임의로 pH를 조절한 후 분해정도를 조사하였으며, pH에 따른 과산화수소 분해 경향성은 망간과 유사하지만 보다 낮은 변곡점을 가지며, 상대적으로 활성이 낮은 Fe^{3+} 는 pH 상승에 따라 완만한 분해 증가를 나타냈으나 높은 pH영역에서는 Mn, Cu와 마찬가지로 분해정도가 다소 감소하였다 (Fig. 8).

전이금속들은 과산화수소와 지속적인 산화/환원 반응을 통해 원가가 변화가 일어나며, 각 원자가의 활성 정도는 상이하다. 그러나 아직까지도 수용액 조건에서 각 원자가의 생성정도 정량 및 분해능력

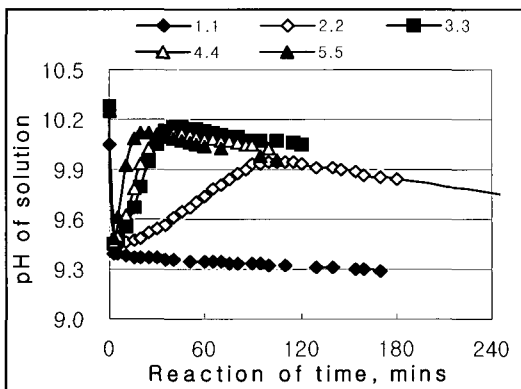


Fig. 6. The pH shift of solution during the decomposition of peroxide by Mn.

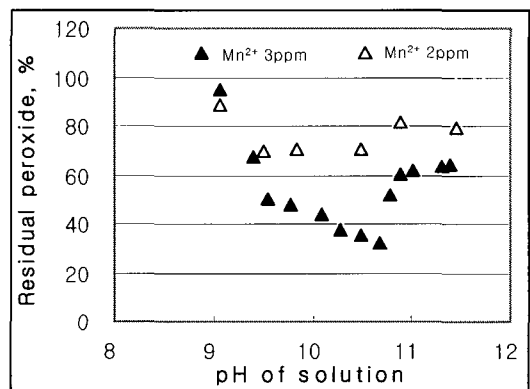


Fig. 7. The effect of reaction pH on the decomposition of peroxide by Mn.

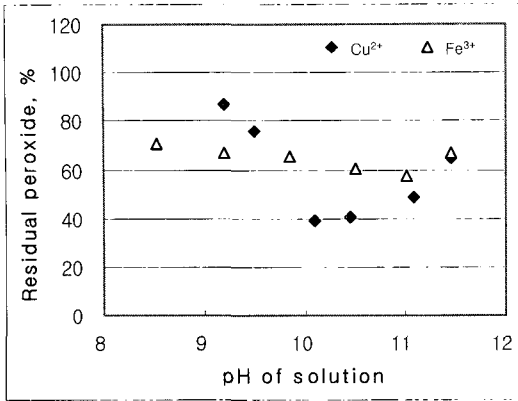


Fig. 8. The effect of pH on the decomposition of peroxide by Cu and Fe³⁺.

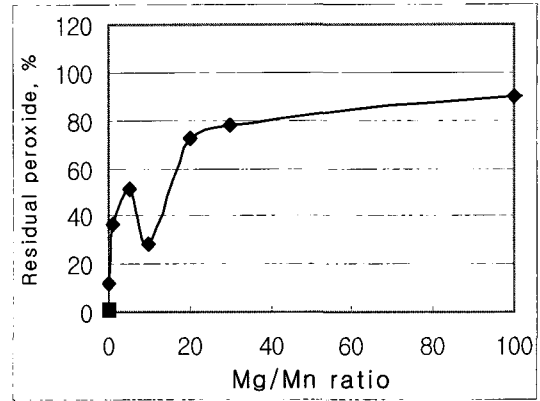


Fig. 10. The effect of Mg/Mn ratio on the decomposition of peroxide by Mn.

비교에 대한 연구는 미흡한 실정이다.

3.4 온도에 따른 영향

온도에 따른 과산화수소의 분해정도를 조사하기 위하여 20°C~90°C까지 변화시키며 분해 정도를 조사하였다. Fig. 9에서 볼 수 있듯이 처리 온도가 증가할수록 과산화수소 분해는 급격히 증가하였으며 고온으로 갈수록 금속이온에 의한 과산화수소의 촉매 분해반응은 활발해짐을 알 수 있었다. 물론 반응온도가 증가함에 따라 과산화수소의 자체 분해반응 역시 활발해진다.

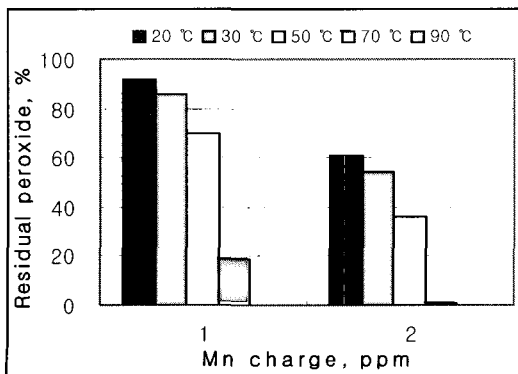


Fig. 9. The effect of temperature on the decomposition of peroxide by Mn.

3.5 Mg/Mn 비율에 따른 과산화수소의 분해

과산화수소 표백 시 킬레이팅 전처리 유무에 상관없이 황산마그네슘을 첨가하고 있다. 황산마그네슘은 수산기 라디칼 생성억제 및 착물 형성을 통한 강도향상 및 노화방지뿐만 아니라, 다른 전이금속과 착화합물을 형성함으로써 과산화수소의 분해를 억제하는 것으로 알려져 있다.⁴⁾ 본 연구에서는 Mg/Mn 배합비를 1~200배까지 하여 과산화수소의 분해 정도를 조사하였다 (Fig. 10). Mg/Mn 비율이 1 정도만 되어도 마그네슘에 의한 망간의 과산화수소 분해 억제효과는 높게 나타났으며 20배 이상일 경우 그 효과는 두드러졌다. 그러나 특이한 점은 Mg/Mn=10인 지점에서 분해 억제효과가 저하되었으며 마그네슘 양이 아무리 많다고 하더라도 망간에 의한 과산화수소 분해를 완전히 억제할 수는 없었다. 실제로 펄프 종류별 다소 차이는 있으나, 일반적으로 펄프 중에 마그네슘은 망간의 50~200배 정도 존재하기 때문에 과산화수소의 분해 억제 차원에서 황산마그네슘을 부가적으로 첨가하는 것은 의미가 적다고 할 수 있다.

4. 결론

1) 알칼리 조건에서 금속 이온에 의한 과산화수소의 촉매 분해는 Mn²⁺>Cu²⁺>Fe³⁺>Fe²⁺ 순으로

나타났으며, Mg^{2+} 및 Ca^{2+} 의 영향은 거의 없었다.

2) 전이 금속들은 pH 9.5~10.8에서 가장 많은 분해를 일으켰으며 pH가 증가하면 오히려 분해정도는 감소하였다.

3) 시간에 따라 금속 이온에 의한 과산화수소의 분해 경향성은 유사하게 나타났으며, 반응 중 pH 변화를 통하여 분해 정도를 예측할 수 있었다.

4) 일반적으로 반응온도가 증가할수록 과산화수소의 촉매 분해반응은 활발하였으며 고온으로 갈수록 분해정도는 활발해졌다.

5) 마그네슘이온은 망간에 의한 과산화수소 분해를 억제할 수 있었으나 특정 비율($Mg/Mn=10$)에서는 오히려 분해 억제효과가 저하되었으며 아무리 과량을 첨가하더라도 망간에 의한 과산화수소 분해를 완전히 억제하지는 못하였다.

인용문헌

1. Prasakis, J., Sain, M. and Daneault, C., Metal management improves peroxide bleaching of TMP, Tappi Journal 79(10):161~166 (1996).
2. Gierer, J., Reitberger, T., Yang E. and Byung-Ho Yoon, Formation and Involvement of Radicals in Oxygen Delignification Studied by The Autoxidation of Lignin and Carbohydrate Model Compounds, Journal of Wood Chemistry and Technology 21(4):323-331 (2001).
3. Gierer, J., Reitberger, T. and Byung-Ho Yoon, "The Effect of Hydroxyl Radical and Metal Ion on Oxygen Bleaching - Studies with Lignin Model Creosol", TRITA-PMT Research Report, pp.1~25, Royal Institute of Technology, Sweden (1995).
4. Dence, C. W. and Reeve, D. W., Pulp Bleaching-Principles and Practice, TAPPI, Atlanta, Georgia, p. 424 (1996).