

# 첨가제가 과산화수소의 금속 촉매 분해에 미치는 영향

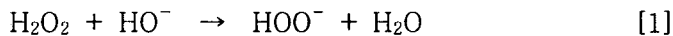
윤병호<sup>1)</sup> · 김세종<sup>2)</sup> · 김영석<sup>1)</sup>

1) 강원대학교 산림과학대학 제지공학과, 2) 한국제지 기술연구소

## 1. 서 론

최근 환경 규제의 강화로 인하여 펄프 표백은 TCF(totally chlorine-free) 표백에 대한 연구가 활발히 진행 중이며, 고지 회수 및 사용량의 증가로 과산화수소에 대한 관심이 급증하고 있다. 그러나 펄프 자체 또는 공정상에서 유입되는 일부 금속이온들은 과산화수소 표백 시 과산화수소 분해를 촉진하여 표백 효율을 저하시킬 뿐만 아니라 최종 상품의 색전환(color reversion)을 유발하는 것으로 알려져 있다.

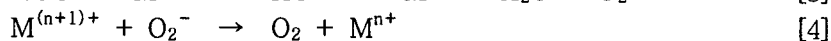
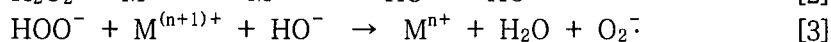
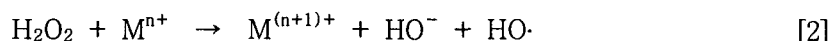
과산화수소는 이온화반응이나 라디칼 반응을 통해서 분해되며 알칼리 조건에서는 반응식 [1]의 생성물인 퍼하이드록실 음이온( $\text{HOO}^-$ )이 주요한 활성 반응종으로 작용한다. 이 음이온은 보통 분해되지 않은 과산화수소와 평형상태로 존재하지만, pH(반응식 5)나 온도를 증가시킴으로서 조절될 수 있다(표 1).



알칼리 과산화수소 표백 시 기타 반응종에는 분자 산소( $\text{O}_2$ )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 저하시킨다. 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 있다. 과산화수소 표백시 이러한 금속 이온을 제어하여 과산화수소 촉매 분해를 최소화함으로써 표백 효율을 최적화할 수 있을 것으로 생각된다.

본 연구에서는 각 금속 이온들(Fe, Cu, Mn, Mg, Ca)이 과산화수소 분해에 미치는 영향을 고찰하고 과산화수소 펄프 표백 시 첨가되는 약품 등이 과산화수소의 금속 촉매 분해에 미치는 영향을 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 <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	34.01	30.0	Oriental Chemical Industries
MnSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	169.02	98.0	Oriental Chemical Industries
CuSO <sub>4</sub> (Anhydrous)	159.1	97.5	Kanto Chemical Co., Inc.
FeSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	278.02	98.5-102.0	DC Chemical Co., Ltd.
FeCl <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	126.75	99.5	Katayama Chemical
FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	270.30	97.0	Showa Chemicals Inc.
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	246.48	99.5	Duksan Pharmaceutical Co.
CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> 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)SO<sub>4</sub>, Cu(II)SO<sub>4</sub>, Fe(III)Cl<sub>3</sub>, Fe(II)SO<sub>4</sub>, Fe(II)Cl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub> 및 CaCl<sub>2</sub>를 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/L을 사용하였다. 각 금속 이온에 대하여 첨가량(금속별 상이), 온도(20-95), pH(pH 7 - pH 12)에 따른 영향을 조사하였으며, 첨가제들의 영향을 검토하였다.

본 연구에서는 실제 과산화수소 표백 시 보편적으로 사용되고 있는 규산소다, MgSO<sub>4</sub>와 킬레이트제(EDTA, DTPA)를 첨가제로 사용하여 그 효과를 평가하였다.

## 2.5 미표백 크라프트 펄프의 전처리

펄프 내에는 표백시 착색의 원인이 되거나 과산화수소의 분해를 촉진시키는 Mn, Fe, Cu 등의 전이금속이 잔존하고 있다. 따라서 과산화수소 표백시 이러한 전이 금속을 제거하기 위하여 pH 5에서 2회 산세척한 후 50℃에서 지료 농도가 3.5%가 되도록 한 후 DTPA 0.05%를 첨가하여 30분간 킬레이트 처리하였다. 전처리 후 펄프의 카파값은 21.85, 백색도는 28.0% Elrepho, 점도는 21.8cPs였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 금속이온에 의한 과산화수소의 촉매 분해

##### 3.1.1 이온 첨가량에 따른 영향

금속 이온 농도에 따른 과산화수소의 분해량을 측정하기 위하여 각 금속 이온 수용액의 농도를 0.001 ~ 0.1몰까지 제조하여 사용하였다. Fig. 1에서  $Mn^{2+}$ 은 1 ppm 정도면 분해가 일어나기 시작한 후 그 양이 많아질수록 급격한 분해를 일으키며 5 ppm 첨가하였을 경우 10분 내에 모든 과산화수소를 분해하였다. 각 금속 이온의 첨가량은 ppm 단위로 첨가한 결과 Fig. 2에서 볼 수 있듯이  $Mn^{2+} > Cu^{2+} > Fe^{3+} > Fe^{2+}$  순으로 과산화수소의 촉매 분해 능력이 뛰어난 것으로 나타났다. 분해력을 비교하면  $Mn^{2+}$ 은  $Cu^{2+}$ 의 약 50배, Fe보다는 약 200배 높은 분해력을 가지고 있으며, Fe의 경우  $Fe^{2+}$ 보다는  $Fe^{3+}$ 가 더 많은 과산화수소를 분해하였고, Fe(II)SO<sub>4</sub>와 Fe(II)Cl<sub>2</sub>의 차이는 거의 없는 것으로 나타났다. 또한 알칼리 토금속인  $Ca^{2+}$ 과  $Mg^{2+}$  이온은 과산화수소 분해에 거의 영향을 주지 않는 것으로 나타났다. 이러한 알칼리 토금속(즉, Mg와 Ca) 화합물과 규산소다는 과산화수소 분해를 촉진하는 전이금속과 착화합물을 형성하여 촉매 반응을 저하시키는 것으로 알려져 있다.

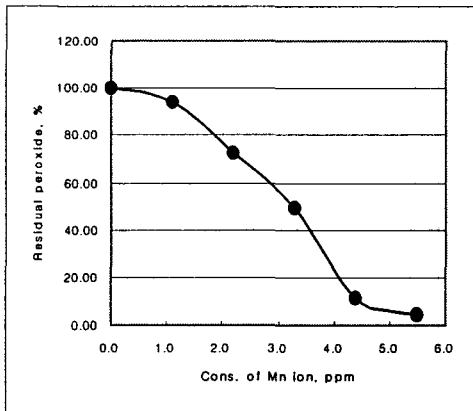


Fig. 1. Effect of  $Mn^{2+}$  ion dosage on peroxide consumption.

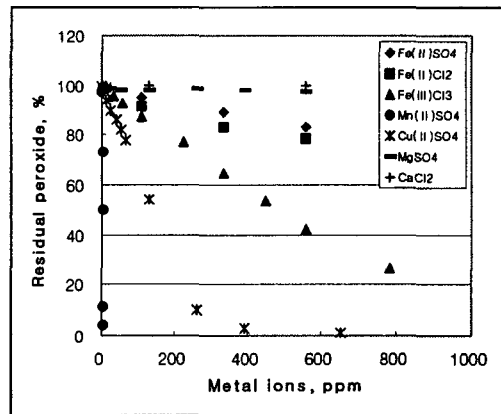


Fig. 2. Effect of the amount of metal ions on peroxide consumption.

### 3.1.2 pH에 따른 영향

3.1.1의 결과에서 과산화수소의 분해를 가장 많이 일으켰던  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  이온에 대하여 pH에 따른 영향을 조사하였다.

$Mn^{2+}$ 의 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 더 높은 pH 범위에서 (>pH 10.8) 분해정도는 급격하게 낮아짐을 알 수 있었다(Fig. 3).  $Cu^{2+}$ 와  $Fe^{2+}$ 의 경우 분해 경향성은  $Mn^{2+}$ 과 유사하였다. 그러나  $Fe^{3+}$ 의 경우는 상대적으로 낮은 pH 범위에서도 과산화수소의 분해를 촉진하여 pH 11.5 정도까지 직선상의 분해를 일으켰으나 2가(Mn, Cu, Fe) 이온과 마찬가지로 더 높은 pH 영역 (>pH 11.5)에서는 과산화수소의 분해가 감소하였다(Fig. 4).

이러한 현상은 과산화수소의 자체 분해(반응식 1) 정도와 금속에 의한 과산화수소의 분해 반응들(반응식 2-4) 사이의 대소 관계에 의한 것으로 생각된다.

### 3.1.3 처리시간에 따른 영향

처리시간에 따라서 금속 이온( $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  이온)이 과산화수소 분해에 미치는 영향을 알아보기 위하여 1분에서부터 3시간까지 처리해 보았다. 시간에 따른  $Mn^{2+}$ 과  $Cu^{2+}$ 에 의한 과산화수소 분해 경향성은 같은 것으로 나타났다(Fig. 5).

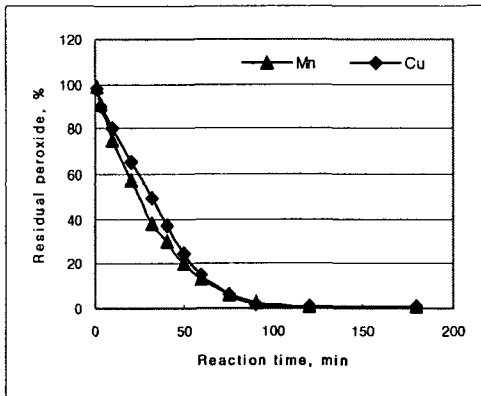


Fig. 5. Effect of reaction time on peroxide consumption,  $Mn^{2+}$  1.1ppm,  $Cu^{2+}$  65.5ppm.

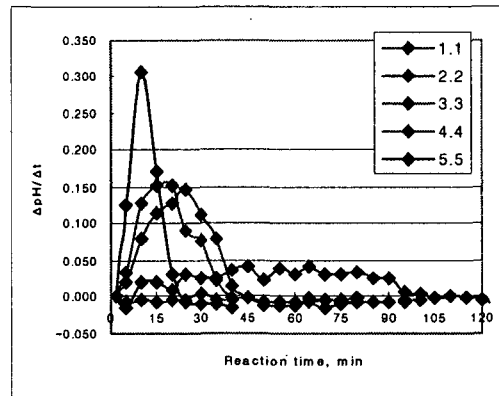


Fig. 6. Effect of reaction time on pH variation of  $Mn^{2+}$ -peroxide system.

시간에 따른 과산화수소의 분해는 반응 중의 pH 변화를 통해서도 확인할 수 있었다 (Fig. 6). pH가 증가하였다가 멈추는 시점 ( $\Delta\text{pH}/\Delta t=0$ )이 과산화수소가 완전히 분해 되는 시점임을 pH 변화와 더불어 적정과정을 통하여 확인하였다.

### 3.1.4 온도에 따른 영향

온도에 따른 과산화수소의 자체 분해 및  $\text{Mn}^{2+}$ 에 의한 영향을 Table 3에 나타내었다. 펄프가 존재하지 않을 때, 알칼리 과산화수소는 고온에서 상당량 분해되는 것을 확인하였다(70℃에서 약 50%).  $\text{Mn}^{2+}$  첨가량이 증가할수록 과산화수소의 분해를 촉진하였으나 온도를 저하시킬 경우 영향이 적었다(30℃에서 0.3ppm의  $\text{Mn}^{2+}$  처리시 88.5%잔류).

Table 3. Effect of reaction temperature and  $\text{Mn}^{2+}$  dosage on the decomposition of hydrogen peroxide. Reaction time was 60min.

Exp. No.	$\text{Mn}^{2+}$ , ppm	Initial pH	Temperature, °C	Residual peroxide, %
1	—	6.09	70	96.25
2	—	10.52	30	89.25
3	—	10.48	50	76.50
4	—	10.54	70	51.25
5	0.1	10.52	70	37.25
6	0.3	10.50	30	88.50
7	0.3	10.48	50	69.25
8	0.3	10.49	70	11.75
9	0.5	10.52	70	3.75

### 3.2 첨가제가 과산화수소의 금속 촉매분해에 미치는 영향

일반적으로 과산화수소 표백시 규산소다,  $\text{MgSO}_4$  및 킬레이트제를 첨가한다. 본 연구에서는 이들의 첨가제들이 자체적으로 금속에 의한 과산화수소 분해에 미치는 영향을 조사하였다.

규산소다의 경우 Mn에 의한 분해 억제에 뛰어난 효과가 있는 것으로 나타났다(Fig. 7). 그러나 Cu와 Fe에 의한 분해를 억제하는데는 효과가 적었다. 펄프에 적용하였을

경우 규산소다의 첨가량이 증가할수록 백색도는 직선적으로 상승하였다(Fig. 8). 그러나 현장 적용시 스케일 문제가 발생하기 때문에 적정 수준에서 첨가해야 한다.

MgSO<sub>4</sub>의 경우 규산소다에 비하여 금속 이온에 의한 과산화수소의 분해 억제 효과는 적었다(Fig. 9). 펄프 적용시 일정 투입량 이상이 되면 백색도 개선에서 효과가 없는 것으로 나타났다(Fig. 10). 일반적으로 MgSO<sub>4</sub>는 백색도 상승보다는 Hydroxyl 라디칼의 생성을 억제함으로써 셀룰로오스의 점도 저하를 방지할 목적으로 사용되고 있다.

킬레이트제인 EDTA와 DTPA의 경우도 Mn<sup>2+</sup>에 의한 과산화수소의 분해 억제에 큰 효과가 있었으나, Cu<sup>2+</sup>나 Fe<sup>2+</sup>의 경우 킬레이트제 사이의 효과 차이는 거의 없는 것으로 나타났다(Fig. 11). 펄프 표백 시 킬레이트제의 적정 첨가량은 펄프 내 존재하는 금속 이온의 함량과 관계되어 있다(Fig. 12).

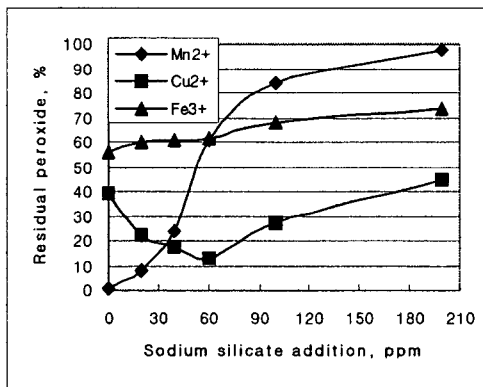


Fig. 7. Effect of sodium silicate dosage on peroxide consumption. Mn<sup>2+</sup> 5.5 ppm, Cu<sup>2+</sup> 65.5ppm, Fe<sup>2+</sup> 360ppm.

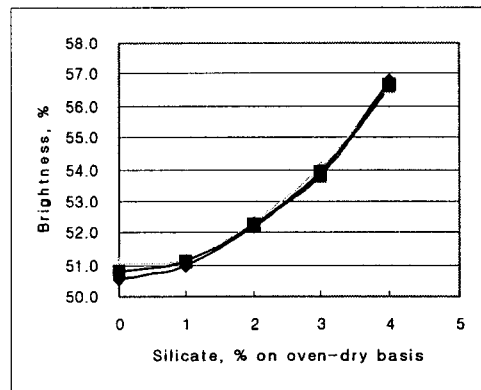


Fig. 8. Effect of silicate charge on brightness of UKP after H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> delignification. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3%, NaOH 3%, MgSO<sub>4</sub> 0.05%, DTPA 0.1%, 80°C, 1hr.

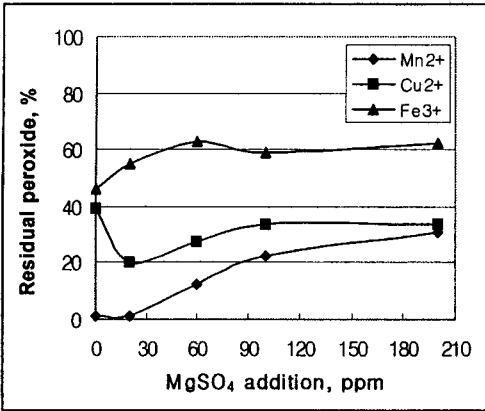


Fig. 9. Effect of MgSO<sub>4</sub> dosage on peroxide consumption by metal ions.

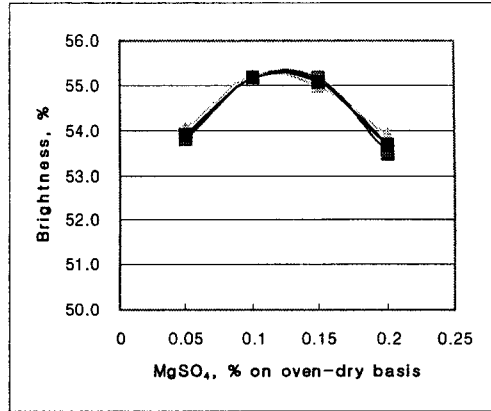


Fig. 10. Effect of MgSO<sub>4</sub> dosage on brightness. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3%, NaOH 3%, silicate 3%, DTPA 0.1%, 80°C, 1hr.

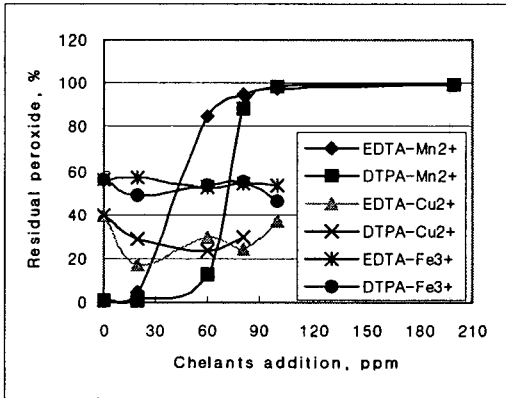


Fig. 11. Effect of chelants dosage on peroxide consumption by metal ions.

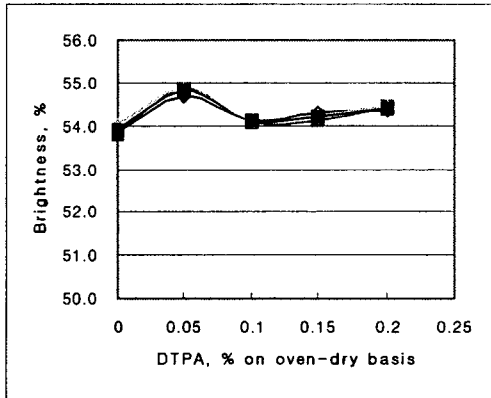


Fig. 12. Effect of DTPA dosage on brightness. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3%, NaOH 3%, silicate 3%, MgSO<sub>4</sub> 0.05%, 80°C, 1hr.



#### 4. 결 론

- 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.  $Mn^{2+}$ 과  $Cu^{2+}$  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) 규산소다,  $MgSO_4$  및 킬레이트제 모두  $Mn^{2+}$ 에 의한 과산화수소 분해 억제 효과가 있었으며  $Cu^{2+}$ 나  $Fe^{3+}$ 의 경우는 효과가 없었다.
- 5) 금속이온이 복합 존재하는 펄프에 적용 시 규산소다의 경우만 첨가량 증가 시 백색도 개선 효과가 있었으며  $MgSO_4$ 와 킬레이트제의 경우는 한계점을 가지고 있었다.