

철 이온이 과산화수소 표백에 미치는 영향

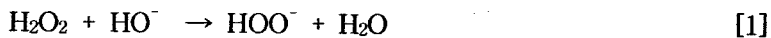
김영석 · 윤병호

강원대학교 산림과학대학 제지공학과

1. 서론

최근 환경에 대한 관심이 높아지면서, 염소표백의 독성에 대한 문제가 야기되었다. 이로 인해 ECF나 TCF 표백단에 염소가 포함된 표백제의 완전 또는 부분적 대체방안으로 과산화수소 표백의 이용이 증가되고 있다.

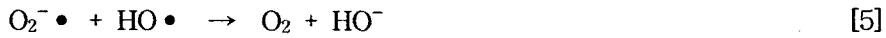
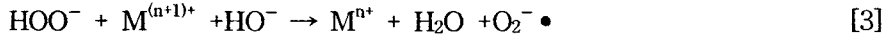
과산화수소는 이온화반응이나 라디칼 반응을 통해서 분해되며 알칼리 조건에서는 반응식 [1]의 생성물인 퍼하이드록실 음이온(HOO⁻)이 주요한 활성 반응종으로 작용한다. 즉 퍼하이드록실 음이온(HOO⁻)이 펄프중의 리그닌을 산화 분해시켜 용해시키고 또는 리그닌의 색을 나타내는 원자단을 색을 나타내지 않는 원자단으로 환원시켜 표백을 하는 것이다.¹⁾



이 퍼하이드록실 음이온은 Cu, Fe, Mn 등의 금속 이온의 영향을 받아서 분해속도가 매우 빨라진다. 그래서 펄프 표백전에 EDTA나 DTPA, Na₂SiO₃등의 시약을 첨가하면 퍼하이드록실 음이온의 분해가 감소하기 때문에 표백효율이 높아진다.²⁾

알칼리 과산화수소 표백시 분자 산소(O₂)와 과산화수소 분해 반응과 표백 중 리그닌의 자동산화에 의해 생성되는 수산화 라디칼과 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼 등이 있다. 이러한 라디칼들은 펄프 내 전이 금속에 의한 과산화수소 촉매 분해에 의하여 주로 생성되며, 반응식은 표1과 같다.

Table 1. Metal-catalyzed hydrogen peroxide decomposition reaction



(M=transition metal ion)

위에서 언급한 바와 같이 표 1과 같은 반응을 일으키는 전이 금속은 구리, 철, 망간 등이 있는데, 그 중 철 이온은 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 로 존재할 수 있으며, 이는 모두 과산화수소 분해에 상당한 영향을 미친다. 또한 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 이온들은 그림 1과 같이 페놀과 착화합물을 형성하거나 하이드록실 화합물을 형성함으로써 펄프가 색을 띄게 될 수 있다.³⁾

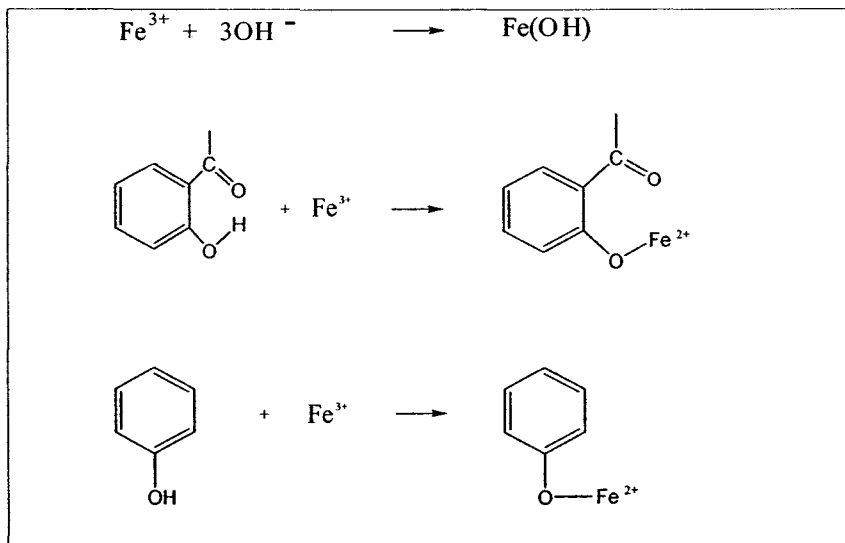


Fig 1. The complex formed with phenols or by hydrolyzing

따라서 본 연구에서는 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 에 의한 과산화수소의 분해에 대하여 조사하였으며 황산마그네슘과 규산소다와 같은 안정화제, DTPA/EDTA, 티오황산나트륨등의 첨가가 알칼리상태에서 과산화수소 분해에 미치는 영향을 연구하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1 시약

과산화수소 및 금속 이온 제조 그리고 안정화제와 첨가제등의 시약 규격은 표2와 같다.

Table 2. Specification of reagents.

Reagents	Fw	Assay, %
H ₂ O ₂	34.01	30.0~32.0
NaOH	40.00	98.0
FeSO ₄ ·H ₂ O	278.02	98.5
FeCl ₃ ·6H ₂ O	270.30	97.0
MgSO ₄	246.48	99.5
DTPA	393.35	99.0
EDTA	292.25	99.5
Na ₂ S ₂ O ₃	158.11	97.0

2.2 미표백 TMP 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 NaHSO₃ 용액을 첨가하여 pH 5로 조절하면서 펄프농도가 12%가 되도록 한 후 DTPA 0.05%를 첨가하여 30분씩 금속을 50℃에서 처리하였다. TMP 펄프를 5% 알칼리 용액으로 세척하여 재차 증류하였고, 3% 과산화수소와 첨가제를 넣고 표백하여 초기 백색도가 70.3%인 펄프를 사용했다.

2.3 철 이온 및 안정화제 첨가에 의한 표백

과산화수소로 표백한 백색도 70.3%의 펄프로 철 이온 및 과산화수소, 안정화제의 영향을 조사하기 위하여 펄프농도 10%, 과산화수소 2%, pH 10-13, 철 이온 0.001-0.002%, Na₂S₂O₃ 0-0.05% 그리고 MgSO₄ 0.1%로 처리하였다.

2.4 과산화수소 용액의 조제 및 정량

철이온에 의한 과산화수소의 분해량 측정 및 과산화수소 표백을 위하여 30~32% 과산화수소 원액을 10배 및 100배로 희석한 후 요오드 적정법을 사용하여 적정하였다.

2.5 철 이온 수용액의 조제

철 이온 수용액을 조제하기 위하여 FeSO_4 , FeCl_3 를 각각 사용하였다. 각 이온 수용액은 0.1~0.0001 M 용액까지 제조하여 사용하였고, 실험할 때마다 새로운 용액을 조제하여 사용하였다.

2.6 철 이온에 의한 과산화수소 분해량 측정

철 이온에 의한 과산화수소의 분해는 250 mL 플라스크에서 70°C, 60분의 조건으로 행하였다. 실험 조건은 3.5% 농도의 펄프, 과산화수소의 양은 0.3 ~ 2.1g/L을 사용하였으며, 1%의 수산화나트륨을 첨가한 후 80±2°C에서 행하였다. 이때 과산화수소 표백시 일반적으로 사용되고 있는 규산소다와 황산마그네슘 같은 안정화제와 킬레이트제(DTPA, EDTA)를 각각 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 이온 수용액에 첨가하여 각각의 철 이온에 의한 영향을 비교해 보았다. 또한, Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 에 환원시약인 티오황산나트륨을 첨가한 후 그 영향도 비교하였다.

2.7 펄프의 백색도 측정법

과산화 수소 분해량 측정후 각 펄프는 Tappi Standard T-205 sp-95에 의거하여 평량 60g/m²로 수초지한 후 Elrepho 3000 측정기를 이용하여 백색도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Fe(II) , Fe(III) 에 의한 과산화수소 분해

Fe^{2+} 는 산성 또는 알칼리 조건에서 안정하지 않으며 Fe^{3+} 로 쉽게 산화될 수 있다. 그림 2는 pH 10-11의 범위에서 세 개의 곡선이 거의 일치함을 보여주며 잔존 과산화수소 잔존량의 차이는 관찰되지 않았다. 알칼리 조건에서 pH가 강알칼리로 갈수록, Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 는 모두 과산화수소 분해에 촉매 역할을 강하게 한다.

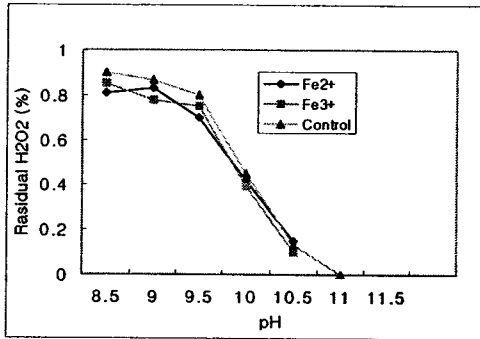


Fig. 2. Effect of iron ions on the decomposition of H₂O₂ of different pH

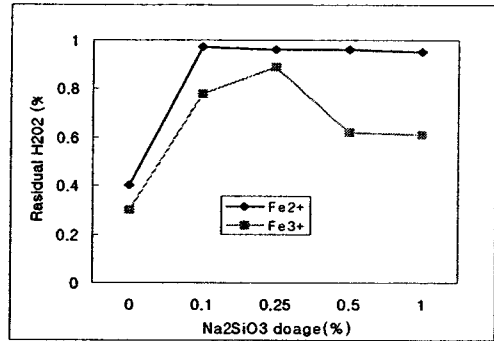


Fig. 3. Effect of the addition of Na₂SiO₃.

3.2 안정화제 첨가의 영향

황산마그네슘과 규산소다는 철이온을 안정화시킬 수 있다. 이러한 화합물들은 과산화수소 분해를 촉진하는 전이금속과 착화합물을 형성하여 촉매반응을 저하시킨다. 그림 3은 황산마그네슘을 0.1%로 고정하고 규산소다의 첨가량을 증가 시킨 결과 과산화수소를 철이온에 의한 분해로부터 상당히 안정화시킬 수 있음을 보여준다. Fe²⁺의 경우, 규산소다의 최적 투입량은 0.1% 처리시부터 과산화수소는 안정화되기 시작했다. 또한, Fe³⁺의 경우는 0.25%였다.

안정화제를 Fe²⁺이 포함된 용액에 첨가하면 Fe³⁺를 포함한 용액에 첨가했을때보다 과산화수소 분해를 감소시키는데 더 효과적이다. 이것은 주로 수산화물, 탄산염, 규산염 이온들이 음이온 성분이 되는 고체상태에서 Fe²⁺가 Mg²⁺에 의해 치환되는 동형치환 때문이다.

3.3 철 이온이 과산화수소 표백에 미치는 영향

Fe³⁺는 갈색이기 때문에 표백 전부터 펄프 백색도에 직접적으로 영향을 줄 수 있다.⁴⁾ 그리고 또한 페놀과 결합하여 상대적으로 안정한 구조가 되어 펄프로부터 제거되기 어려우며 펄프 백색도에 상당한 영향을 줄 수 있는 착화합물을 형성할 수 있다. 표3은

철 이온을 펄프에 첨가할 경우 펄프의 백색도가 감소함을 보여준다.

Table 3. Effect of Fe^{2+} and Fe^{3+} on hydrogen peroxide bleaching

FeSO ₄ conc. (%, on o.d. pulp)	Brightness (%, ISO)	FeCl ₃ conc. (%, on o.d. pulp)	Brightness (%, ISO)
0	70.3	0	69.1
0.005	69.5	0.005	69.0
0.01	66.8	0.01	66.0
0.02	64.4	0.02	64.2

3.4 DTPA와 EDTA가 Fe^{2+} 에 미치는 영향

DTPA와 EDTA는 과산화수소 표백에 사용되는 일반적인 킬레이트제이다. Fe가 함유된 알칼리 과산화수소 용액을 보다 안정화시키기 위하여 DTPA/EDTA를 황산마그네슘과 규산소다와 함께 용액에 첨가하였다. 여기서 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 는 DTPA나 EDTA와 결합함으로써 과산화수소의 안정성은 개선되며 Fe^{3+} 가 펄프 백색도에 미치는 영향은 감소된다. Fe^{2+} 이온의 경우, DTPA의 킬레이트 효과는 EDTA의 경우보다 우수하였다. 표백 공정 중에, DTPA나 EDTA는 철 이온들을 킬레이트화할 수 있으며, 철의 경우 2가보다 3가이온으로 스스로 환원되면서 과산화수소를 더욱 쉽게 분해하는데, 킬레이트제를 첨가했을 때, Fe^{3+} 로 산화될 수 있는 Fe^{2+} 의 가능성은 크게 줄어들었다. 그림 4는 킬레이트제의 최적 투입량은 0.1%임을 보여준다. 투입량이 0.1%일 때 가장 높은 펄프 백색도가 얻어지는데 EDTA는 급속히 백색도를 감소시켰다. 0.15%보다 많은 EDTA 첨가시 펄프 백색도는 감소하였다. 이는 킬레이트제가 펄프내 존재하는 추출물과 반응할 수 있기 때문일 것이다.

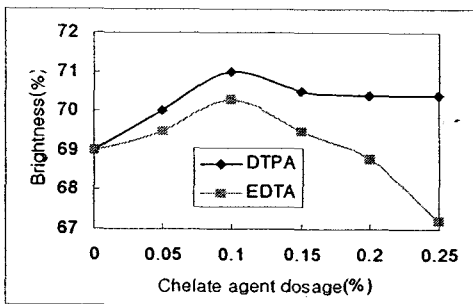


Fig. 4. Effect of chelants on Fe^{2+}

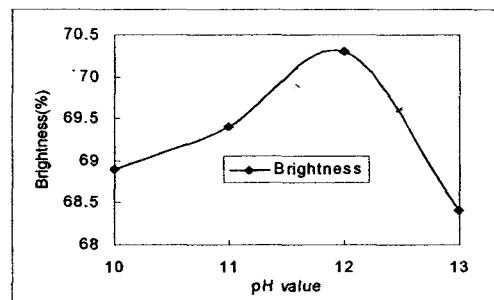


Fig. 5. Effect of pH on DTPA

또한, pH는 킬레이트 효과에 영향을 주는 중요한 인자이다. 그림 5는 펄프의 최대 백

색도는 pH 12 전후의 범위에서 얻어짐을 보여준다.

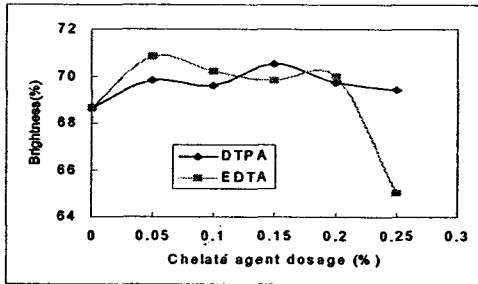


Fig. 6. Chelating effect on Fe³⁺

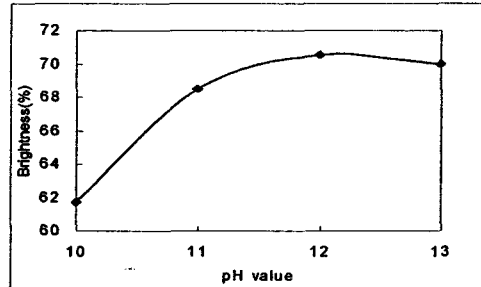


Fig. 7. Effect of pH on DTPA chelation of Fe³⁺

3.5 DTPA와 EDTA가 Fe³⁺에 미치는 영향

Fe²⁺와 비교할 때, Fe³⁺의 경우 킬레이트 효과의 규칙성은 뚜렷하지 않다. Fe³⁺의 경우, 0.2% 이상의 EDTA를 첨가시 펄프의 백색도는 크게 감소하였다.(Fig.6).

Fig.7은 Fe³⁺에서 DTPA를 첨가시 pH 11-12 범위에서 펄프 백색도는 최대값에 도달할 수 있음을 보여준다.

3.6 티오황산나트륨

Fe²⁺가 Fe³⁺로 산화되면서 펄프 백색도의 저하에 보다 영향을 줄 수 있다. 또한 전이 금속은 표 4와 같은 산화, 환원 반응으로 알칼리중의 과산화 수소를 분해한다.⁵⁾

Table 4. The reductive cleavage of H₂O₂ by transition metal ions.

$M^{n+} + O_2^- \cdot \rightleftharpoons M^{(n-1)+} + O_2$	[6]
$M^{n+} + OH^- + HOO^- \rightleftharpoons M^{(n-1)+} + H_2O + O_2^- \cdot$	[7]
$H_2O_2 \rightleftharpoons H^+ + HOO^-$	[8]
$M^{(n-1)+} + H_2O_2 \rightarrow M^{n+} + OH^- + HO \cdot$	[9]

본 연구에서는 Fe³⁺가 펄프 백색도에 미치는 영향을 최소화하기 위하여 Fe³⁺를 Fe²⁺로 환원시키거나 Fe²⁺가 Fe³⁺로 산화되는 것을 방지하기 위해 티오황산나트륨을 황산마그

네슘, 규산소다 및 DTPA와 함께 알칼리 과산화수소 용액에 동시에 첨가하여 펄프를 표백하였다. 그 결과 백색도에 있어서 큰 차이는 없었으나 다소 증가하였다.

표5는 Fe^{2+} 가 Fe^{3+} 로 산화되는 것을 막기 위하여 Fe^{2+} 를 함유한 용액에 티오황산나트륨을 첨가한 경우는 Fe^{3+} 를 함유한 용액에 티오황산나트륨을 첨가하는 것 보다 펄프 백색도를 약간 향상시켰다.

Table 5. Reducing effect of $Na_2S_2O_3$

FeSO ₄		Brightness(%)	FeCl ₃		Brightness(%)
0.001%	0% Na ₂ S ₂ O ₃	62.9	0.001%	0% Na ₂ S ₂ O ₃	65.4
	0.5% Na ₂ S ₂ O ₃	65.0		0.5% Na ₂ S ₂ O ₃	66.6
0.002%	0% Na ₂ S ₂ O ₃	61.8	0.002%	0% Na ₂ S ₂ O ₃	63.0
	0.5% Na ₂ S ₂ O ₃	63.7		0.5% Na ₂ S ₂ O ₃	63.2

4. 결론

1. 알칼리 조건에서 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 는 모두 과산화수소 분해에 촉매역할을 한다.
2. 황산마그네슘과 규산소다의 조합은 철 이온의 촉매 분해를 감소시키는데 매우 효과적이었다. Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 의 경우, 규산소다의 최적 투입량은 공히 0.1%였다.
3. DTPA/EDTA를 황산마그네슘과 규산소다와 함께 동시에 과산화수소용액에 첨가할 경우 펄프의 백색도를 효과적으로 향상시킬 수 있다.
4. 티오황산나트륨과 표백제 및 안정화제를 펄프에 동시에 첨가할 경우 펄프 백색도를 개선할 수 있었다.
5. 과산화수소용액에 DTPA 첨가시 가장 최적의 pH는 11~12사이였다.

5. REFERENCES

- 1) K. Lachenal, F. Wable, P. Damiens, H. Ledon, "The Potential of H₂O₂ as Delignifying and Bleaching Agent. Application to New Bleaching Sequences". Pan

Pacific Pulp and Paper Technology Conference Proceedings, TAPPI, P.33 (1992)

2) D. McArthur, D. Stott, M. Fairbank and P. Whiting, "The Role of Silicate in Peroxide Brightening of Mechanical Pulp. 1. The Effects of Alkalinity, pH. Pre-Treatment with Chelating Agent and Consistency". JPPS, VOL.12(6) : 166-170 (1986).

3) Yumeng Zhao, Shuhui Yang, Liang Sheng, "The Effect of Transition Metal Ions-iron on Hydrogen Peroxide Bleaching". Journal of Tianjin University of Science and Technology, VOL.19 : 179-183 (2004).

4) B.-H. Yoon, L.-J. Wang and G.-S. Kim, "Formation of Lignin-Metal Complexes by Photo-Irradiation and Their Effect on Colour Reversion of TMP". JPPS, VOL.25(8) : 289-293 (1999)

5) J. Gierer, T. Reitberger, E. Yang, and B.-H. Yoon, "Formation and Involvement of Radicals in Oxygen Delignification Studied by the Auto-oxidation of Lignin and Carbohydrate Model compounds". Journal of Wood Chemistry and Technology, VOL.21(4) : 329 (2001)