

망간에 의한 과산화수소의 촉매분해

Mn-induced Decomposition of Hydrogen Peroxide

윤병호¹⁾, 김세종²⁾, 김영석¹⁾

1) 강원대학교 제지공학과, 2) 한국제지(주)

1. 서론

과산화수소(H₂O₂)는 기계펄프의 표백제로 널리 사용되어 왔으며, 1970년대 후반부터 알칼리 과산화수소에 의한 화학펄프의 표백이 연구되기 시작하여¹⁾ 현재는 실제 TCF 및 ECF 표백에 폭넓게 적용되고 있다. 그러나 알칼리 표백조건에서의 과산화수소는 매우 불안정하며 특히 Mn, Fe, 및 Cu 이온이 존재할 경우는 더욱 그러하다^{2,3)}. 이러한 전이 금속 중 망간에 의한 과산화수소의 분해 메카니즘에 대한 많은 연구들이 이루어져왔으나^{2,3)}, 아직 정확한 메카니즘 규명은 미흡한 실정이다.

알칼리 조건에서의 과산화수소는 반응식 [1]의 퍼하이드록실 음이온(HOO⁻)이 주요 활성 반응종으로 작용한다. 또한 반응식 [2]와 같이 과산화수소는 자체적으로 분해되어 수산기 라디칼과 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼이 생성될 수 있다. 이러한 라디칼들의 생성은 높은 pH, 높은 온도, 특히 전이 금속에 의해 촉진되며, 펄프의 강도저하의 주요 원인이 되고 있다.

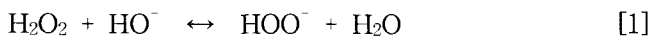


Table 1. Metal-catalyzed hydrogen peroxide decomposition reaction.

$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}^{n+} \rightarrow \text{M}^{(n+1)+} + \text{HO}^- + \text{HO}\cdot$	[3]
$\text{HOO}^- + \text{M}^{(n+1)+} + \text{HO}^- \rightarrow \text{M}^{n+} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2^-\cdot$	[4]
$\text{M}^{(n+1)+} + \text{O}_2^-\cdot \rightarrow \text{O}_2 + \text{M}^{n+}$	[5]
$\text{O}_2^-\cdot + \text{HO}\cdot \rightarrow \text{O}_2 + \text{HO}^-$	[6]

(M=transition metal ion)

표1과 같은 촉매 반응을 일으키는 전이 금속인 Fe, Cu 및 Mn은 과산화수소를 분해하여 수산기(라디칼), 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼을 생성하지만^{3,4)} Mg와 Ca는 과산화

수소의 분해를 억제하는 것으로 알려져 있다.³⁵⁾

본 연구에서는 과산화수소 분해에 가장 활성인 것으로 알려진 망간에 의한 과산화수소의 분해에 대하여 조사하였으며, 이온첨가량, pH, 시간 및 온도에 따른 과산화수소 분해량을 조사하였다. 또한 첨가제로 사용되는 규산소다와 황산마그네슘이 망간에 의한 과산화수소 분해에 미치는 영향을 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 시약

과산화수소 분해정도 측정을 위한 표준 금속이온 수용액 제조를 위하여 $MnSO_4 \cdot H_2O$, $CuSO_4$ (Anhydrous), $FeSO_4 \cdot H_2O$, $FeCl_2 \cdot nH_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 및 $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 를 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 의한 과산화수소의 분해량을 조사하였다. 금속 이온 수의 농도는 1~800ppm까지 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 분해정도를 조사하였다.

전체적인 실험에 사용한 초기 pH는 10.5 ± 0.2 로 하였으며 pH에 따른 영향을 조사하기 위하여 pH 7~12까지 변화시키며 분해 정도를 조사하였다. 또한 시간에 따른 영향을 알아보기 위하여 180분 동안의 잔류 과산화수소를 측정하였으며 pH 변화를 통하여 이를 확인하였다. 표준 반응시간은 10분으로 하였다.

2.4 망간 이온 농도 측정

Mn^{3+} 의 이온농도는 일찍이 Bodini 등에 의해 사용된 바 있는 sodium gluconate를 사용하여 착화합물을 형성시킨 후 UV-분광광도계로 측정하는 방법을 사용하였다. Mn^{3+} -gluconate 착화합물은 235nm와 450nm에서 흡수도를 나타내었으며 450nm 흡수도를 기준으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 망간이온 농도의 영향

망간에 의한 과산화수소 분해시 용액은 갈색(brownish)을 띠게 되며 이는 Mn^{3+} 의 존재($MnO(OH)$ 또는 $Mn(OH)_3$ 형태로 존재) 증거이다⁷⁾. 모든 과산화수소가 완전히 분해되면 검은 침전물이 형성되기 시작하는데, 이것은 Mn^{3+} 가 가수분해를 통해 MnO_2 을 형성하기 때문이다⁸⁾.

상온에서 망간은 소량(1ppm) 첨가하더라도 과산화수소를 분해하기 시작하며, 약 5 ppm 존재할 경우 10분 내에 모든 과산화수소를 분해하는 것으로 나타났다(그림 1). 과산화수소의 자체 분해시 일반적으로 pH는 저하된다(반응식 [1]). 그러나 망간에 의한 과산화수소의 분해 반응이 진행되면 반응식 [3]에 의해 pH는 상승하게 되며 분해가 활발할수록 pH는 더욱 더 큰 폭으로 상승한다(그림 2). 이는 과산화수소 분해가 진행되는 동안 Mn^{3+} 농도가 증가함을 의미한다.

표 2에 다른 금속이온들(Cu, Fe, Mg, Ca)과 망간의 과산화수소 분해정도를 비교하였다. 과산화수소 분해는 $Mn^{2+} > Cu^{2+} > Fe^{3+} > Fe^{2+}$ 순으로 나타났으며, Mg 및 Ca에 의한 영향은 거의 또는 전혀 없었다.

그림 3은 망간 첨가량을 고정시킨 상태에서 과산화수소 첨가량을 변화시킨 결과를 나타낸 것이다. 과산화수소 첨가량이 증가할수록 망간에 의한 과산화수소 분해량은 완만한 증가를 보이며, 실제 분해는 과산화수소 양보다는 망간 첨가량에 영향을 크게 받는다. 즉 이러한 결과를 통해 과산화수소 표백효율 향상을 위해서 표백제 증량보다는 공정 중의 금속이온 제어가 보다 효과적임을 알 수 있다.

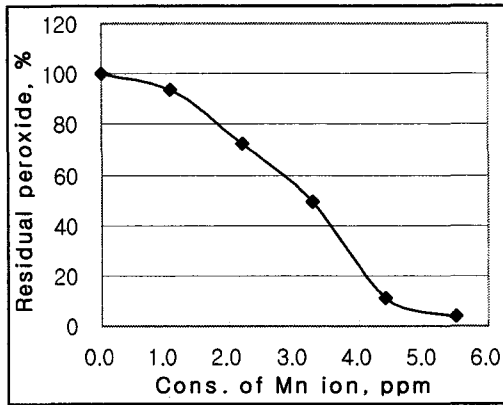


Fig. 1 Effect of Mn ion dosage on the decomposition of hydrogen peroxide.

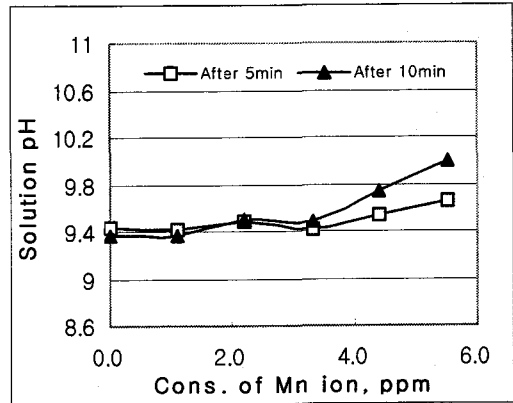


Fig. 2 pH shift of reacting solution during the decomposition of peroxide.

Table 2. Decomposition of peroxide by metal ions. pH 10.5, 25°C, 10 min.

	Metal Cons. (ppm)	Residual peroxide (%)
Mn(II)SO ₄	1.1	97.3
	5.5	4.1
Cu(II)SO ₄	6.5	97.4
	393	2.9
Fe(III)Cl ₃	34	95.7
	448	53.2
Fe(II)SO ₄	112	94.8
	560	83.2
MgSO ₄	560	97.5
CaCl ₂	560	100.0

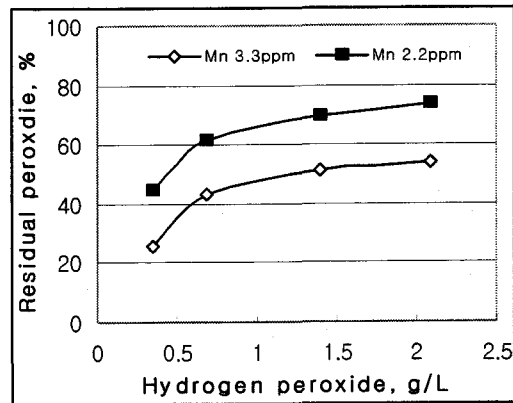


Fig. 3. Effects of peroxide dosage on the decomposition of peroxide by Mn.

3.2 반응시간의 영향

처리시간에 따라서 금속 이온(Mn²⁺, Cu²⁺)이 과산화수소 분해에 미치는 영향을 알아보기 위하여 1분에서부터 3시간까지 처리해 보았다. 금속 이온은 분해 정도를 고려하여 Mn²⁺는 2.2ppm, Cu²⁺는 65ppm을 첨가하였다(그림 4). 시간에 따른 과산화수소의 분해는 반응 중의 pH 변화를 통해서도 확인할 수 있었다(그림 5). 과산화수소는 반응식 [1]

또는 [2]에 의하여 자체 분해 되어 그림 5와 같이 pH가 급격히 저하되지만(잔류 과산화수소량과는 무관함), 망간에 의한 촉매 분해가 진행될수록 pH는 반응식 [3]을 통하여 증가하게 된다. 망간에 의한 촉매분해가 더 활성이기 때문에 분해가 종결되는 시점까지 반응액의 pH는 증가하게 된다. 이는 곧 Mn^{2+} 의 산화로 인한 Mn^{3+} 이온생성량의 증가로 해석될 수 있다. 구리의 경우 초기 pH 저하가 나타났으며 이후 급격한 pH 상승하였다. 이는 망간과 달리 반응식[4]가 반응식 [3]보다 먼저 진행되기 때문으로 판단된다. 이전 연구³⁾에서는 용액의 pH 증가가 멈추는 시점에서 과산화수소의 분해 반응이 종결됨을 확인하였다.

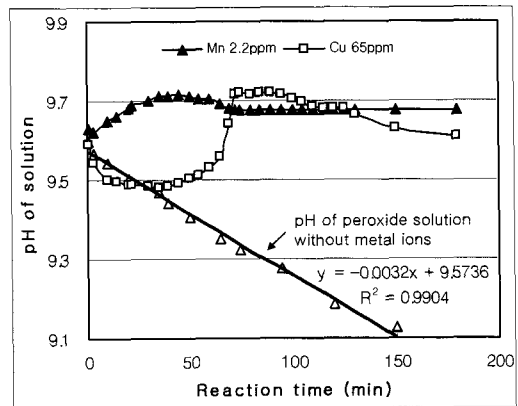
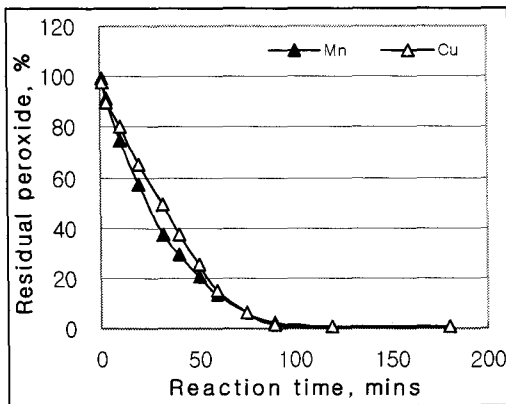


Fig. 4. Reaction time vs. residual peroxide. Mn 2.2ppm, Cu 65ppm, 25°C.

Fig. 5. The pH shift of solution during the decomposition of peroxide. 25°C.

3.3 반응 pH의 영향

그림 6에서 볼 수 있듯이 망간의 경우 초기 pH 9.0까지는 거의 분해가 일어나지 않으며 pH 9.5~10.8에서 과산화수소의 분해 정도가 심한 것으로 나타났다. 그러나 pH 10.8 이상의 조건에서 분해량은 급격히 저하되었다. 과산화수소의 분해와 크라프트 펄프 표백 효율의 상관관계는 해석하기 어려운 문제로 남아있다. 금속이온에 의한 과산화수소의 분해는 결국 수산기 라디칼 및 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼의 생성을 의미한다. 결과적으로 과산화수소의 분해 촉진은 백색도 개선이라는 점에서는 유리할 수 있으나, 펄프의 강도저하라는 문제점이 있으므로 실제 공정에서는 두 가지 인자를 적절히 고려해야 할 것이다.

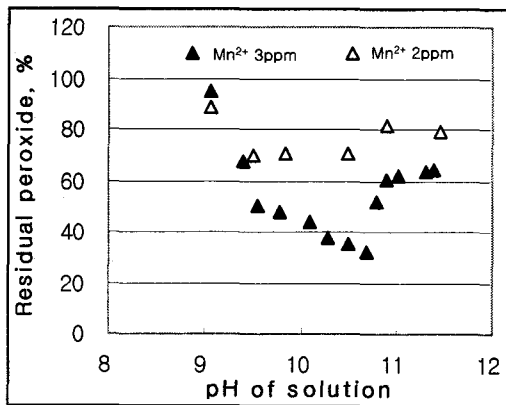


Fig. 6. The effect of reaction pH on the decomposition of peroxide by Mn.

Table 3. Concentration of Mn²⁺ and Mn³⁺ species during Mn-induced peroxide decomposition. (3.3ppm Mn²⁺, 10min, 25°C)

pH	Mn ²⁺	Mn ³⁺	Total Mn
7.3	3.3	0	3.3
9.1	3.1	0.2	3.3
10.0	2.1	1.1	3.2
10.6	0.6	2.5	3.1
11.5	1.0	1.9	2.9

Bodini 등의 방법⁶⁾에 따라 UV-분광광도계를 사용하여 pH 변화에 따른 Mn³⁺ 이온의 농도 변화를 조사한 결과를 표 3에 나타내었다. 과산화수소는 망간에 의해 분해되면서 갈색으로 변하게 되며 이는 Mn³⁺ 이온 농도의 증가와 관련이 있다. 또한 높은 pH 영역 (pH 11.0)에서는 HOO⁻ 이온의 과도한 증가로 인해 Mn³⁺ 이온의 환원(반응식 4), 또는 활성이 비교적 약한 Mn⁴⁺(또는 MnO₂)로 산화되는 것으로 판단된다. Wekesa 등에 따르면 MnO₂에 의한 알칼리 과산화수소 처리시 약 1.5% 미만의 MnO₂만 Mn²⁺와 Mn³⁺로 작용하여 과산화수소 분해 능력이 현저히 저하되었다⁹⁾. 이는 곧 흑색 침전물(MnO₂)이 생성되면 pH 제어를 하더라도 활성이 되기 어렵다는 것을 의미한다.

3.4 온도에 따른 영향

알칼리 과산화수소는 온도가 증가할수록 반응식 [2]를 통해 자체적으로 상당량 분해되는 것을 확인하였다(70°C에서 약 50%). 실제로 반응식 [1]은 잔류 과산화수소량에 변화를 주지 못한다. Wekesa와 Ni는 산소에 의한 산화로 인해 과산화수소의 분해가 촉진되며, 반응 중 질소 가스 주입을 통해 분해를 억제할 수 있음을 확인하였다^{8,9)}.

Mn²⁺ 첨가량이 증가할수록 과산화수소의 분해는 촉진되나 반응온도가 보다 중요한 인자로 작용하였다(표 4).

Table 4. Effects of reaction temperature and Mn^{2+} dosage on the decomposition of hydrogen peroxide.

Exp. No.	Mn^{2+} , ppm	Initial pH	Temperature, °C	Residual peroxide, %
1	—	7.0	70	96.3
2	—	10.5	30	89.3
3	—	10.5	50	76.5
4	—	10.5	70	51.3
5	0.1	10.5	70	37.3
6	0.3	10.5	30	88.5
7	0.3	10.5	50	69.3
8	0.3	10.5	70	11.8
9	0.5	10.5	70	3.8

* Reaction time : 1 hour

3.5. 첨가제가 금속에 의한 과산화수소 분해에 미치는 영향

본 연구에서는 과산화수소 표백시 일반적으로 첨가되는 규산소다와 황산마그네슘이 금속에 의한 과산화수소 분해에 미치는 영향을 조사하였다. 두 첨가제에 의해 망간에 의한 과산화수소의 분해는 저하되며, 규산소다가 보다 효과적이었다. 그러나 두 첨가제 모두 구리나 철에 의한 분해억제에는 효과적이지 못한 것으로 나타났다(그림 7, 8). 또한 실제 미표백 화학펄프에 적용시 규산소다 증량시 백색도는 직선적으로 개선되나 황산마그네슘의 경우 일정량(0.1~0.15%/pulp) 첨가시 백색도 개선에 효과적이었다(그림 9, 10).

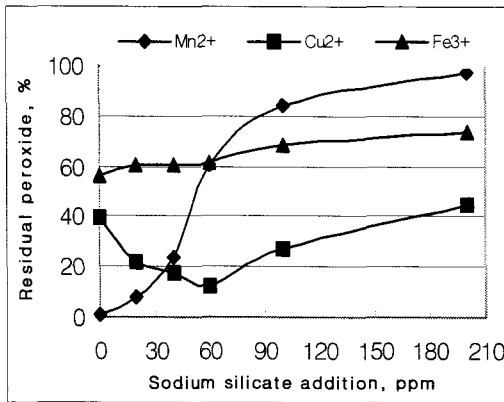


Fig. 7. Effect of sodium silicate dosage on peroxide consumption. Mn^{2+} 5.5 ppm, Cu^{2+} 65.5 ppm, Fe^{3+} 360 ppm, 25°C, 10 min.

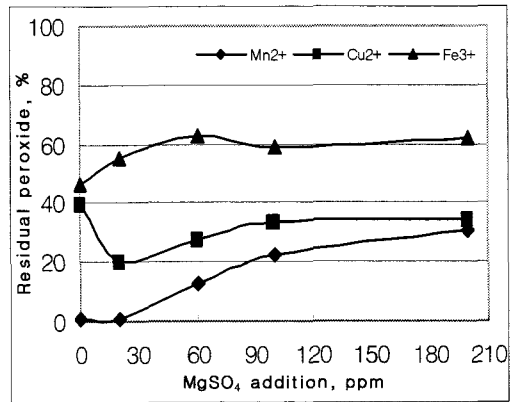


Fig. 8. Effect of $MgSO_4$ dosage on peroxide consumption by metal ions. Mn^{2+} 5.5 ppm, Cu^{2+} 65.5 ppm, Fe^{2+} 360 ppm, 25°C, 10 min.

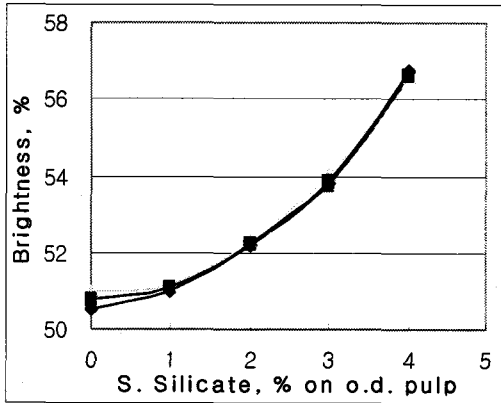


Fig. 9. Effect of silicate dosage on the brightness of UKP. H_2O_2 3%, NaOH 3%, $MgSO_4$ 0.05%, DTPA 0.1%, 80°C, 1hr.

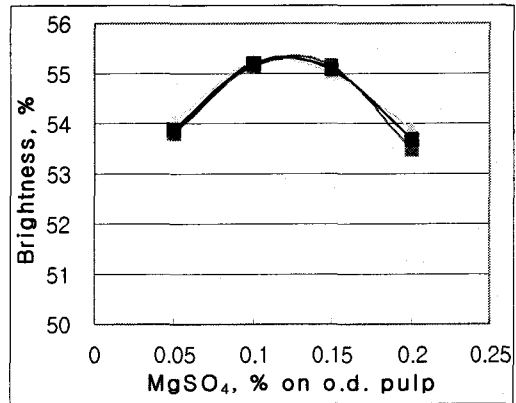


Fig. 10. Effect of $MgSO_4$ dosage on the brightness of UKP. H_2O_2 3%, NaOH 3%, silicate 3%, DTPA 0.1%, 80°C, 1hr.

4. 결론

펄프 중에 존재하는 망간의 양은 100ppm 전후로 비교적 적은 양이긴 하지만 알칼리 조건에서 과산화수소의 분해에 매우 활성이기 때문에 표백효율 개선을 위해서는 킬레이팅 처리와 같은 전처리 또는 첨가제 처리를 통한 제어가 요구된다.

망간에 의한 과산화수소의 분해는 pH 9.5~10.8에서 가장 활성화되었으며 그 이상의 pH 영역에서는 오히려 분해량이 감소하였다. 이는 Mn^{3+} 이온의 생성량과 관련이 있는 것으로 밝혀졌다. 또한 시간에 따른 과산화수소의 분해정도를 pH 변화를 통해 평가하여 과산화수소의 분해반응 메커니즘을 예측할 수 있었다.

과산화수소의 자체분해 역시 반응온도와 관련되며, 온도 증가에 따라 촉매 분해반응 또한 활발해졌다. 또한 첨가제로 사용한 규산소다와 황산마그네슘 모두 망간에 의한 과산화수소의 분해 억제에 효과적이었으며, 이중 규산소다가 보다 효과적이었다.

인용 문헌

1. Carlos, J.E., Lemoyne, H., Logan, W.R., "Peroxide Delignification of Unbleached Chemical Pulp by Minox Process", 1980 TAPPI Alkaline Pulping Conference

- Proceeding, TAPPI PRESS, Atlanta, p. 325 (1980).
2. L. Lapiere, J. Bouchard, R.M. Berry and B. van Lierop, "Chelation Prior to Hydrogen Peroxide Bleaching of Kraft Pulps : An Overview" *J. Pulp Paper Sci.*, 21(8):J268 (1995).
 3. Se-Jong Kim, Byung-Ho Yoon, "Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Transition Metal Ions", *J. of KTAPPI*, 38(3), pp. 79~84 (2006).
 4. Prasakis. J., Sain. M. and Daneault. C., "Metal Management Improves Peroxide Bleaching of TMP", *Tappi J.*, 79(10), pp. 161~166 (1996)
 5. 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*, Vol.21(4), pp. 323~331 (2001)
 6. Mario E. Bodini and Donald T. Sawyer, "Electrochemical and Spectroscopic Studies of Manganese(II),-(III) and -(IV) Gluconate Complexes 2. Reactivity and Equilibria with Molecular Oxygen and Hydrogen Peroxide" *J. Am. Chem. Soc.*, 98(26), pp. 8366~8371, (1976)
 7. F.A. Cotton and Wilkinson, G., *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th ED. John Wiley & Sons, pp. 736~749 (1980).
 8. M. Wekesa and Y. Ni, "Further Understanding of the Chemistry of Mn-induced Peroxide Decomposition", *Proceeding of 11th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*, Vol. III, pp. 429~434, (2001).
 9. M. Wekesa and Y. Ni, "Mechanism of Hydrogen Peroxide Decomposition by Manganese Dioxide" *Tappi J.* 2(9), pp. 23~26, (2003).