

단 신

수용액상에서 과산화수소의 분해

김응호[†] · 김영환 · 정동용 · 신영준 · 유재형 · 최청송*

한국원자력연구소

*서강대학교 화학공학과

(1995년 5월 4일 접수, 1995년 9월 16일 채택)

Decomposition of Hydrogen Peroxide in the Aqueous Solution

Eung-Ho Kim[†], Young-Hwan Kim, Dong-Yong Chung, Young-Joon Shin, Jae-Hyung Yoo and Cheong-Song Choi*

Korea Atomic Energy Research Institute

*Dept. of Chemical Engineering, Sogang Univ.

(Received 4 May 1995; accepted 16 September 1995)

요 약

수용액상에서 과산화수소의 분해반응이 온도 70, 80, 90°C, 질산농도 0-4 M 범위에서 수행되었다. 분해반응은 과산화수소에 대하여 1차반응이었으며, 질산농도가 2 M 이상에서 산촉매 현상에 의해 반응속도는 증가되었다. 속도식은 다음과 같다.

$$\ln[H_2O_2]/[H_2O_2]_0 = -2.23 \times 10^{10} \exp(-18200/RT) \cdot t \quad ([H^+] < 2M)$$

$$\ln[H_2O_2]/[H_2O_2]_0 = -[2.23 \times 10^{10} \exp(-18200/RT) + 2.1 \times 10^{12} \exp(-21200/RT)([H^+] - 2)] \cdot t \quad ([H^+] > 2M)$$

또한 UO_2^{+2} , Nd^{+3} , Pd^{+2} , Fe^{+3} , MoO_4^{+2} , Sr^{+2} , Cs^{+1} 같은 금속이온들이 수용액상에서 과산화수소의 분해에 미치는 영향이 조사되었으며 이들 분해속도는 금속이온이 함유되지 않은 수용액상에서의 분해속도와 비교되었다.

Abstract—The Kinetics of the decomposition of H_2O_2 in the acidic solution was investigated. The investigation was conducted within the range of HNO_3 concentration of 0-4 M at temperature of 70, 80 and 90°C, respectively. The decomposition reaction is first order with respect to $[H_2O_2]$ and is enhanced by acid-catalytic effect above HNO_3 of 2 M. The rates are as follows;

$$\ln[H_2O_2]/[H_2O_2]_0 = -2.23 \times 10^{10} \exp(-18200/RT) \cdot t \quad ([H^+] < 2M)$$

$$\ln[H_2O_2]/[H_2O_2]_0 = -[2.23 \times 10^{10} \exp(-18200/RT) + 2.1 \times 10^{12} \exp(-21200/RT)([H^+] - 2)] \cdot t \quad ([H^+] > 2M)$$

The effect of UO_2^{+2} , Nd^{+3} , Pd^{+2} , Fe^{+3} , MoO_4^{+2} , Sr^{+2} , and Cs^+ on the decomposition of H_2O_2 in the solution were examined too, and the rate was compared with that obtained from metal ion-free solution.

Key words: Decomposition, Hydrogen Peroxide, Aqueous Solution, Kinetics

1. 서 론

환경문제가 대두되면서 과산화수소를 이용하여 수용액상의 유기물질을 산화분해시키려는 노력이 일반 폐수처리 분야[1]에서 뿐만 아니라, 방사성 폐기물 내 존재하는 유기물질 제거까지 매우 광범위하게 이용되고 있다[2].

유기물질을 분해시키는 과산화수소의 역할을 보면 과산화수소가 직접 유기물질과 반응하는 경우[3]와 hydroxyl radical로 분해된 후 반응성 높은 $\cdot OH$ 가 유기물질과 반응[4]하는 경우가 있다. 그런데 과산화수소는 수용액상에서 $H_2O_2 \rightarrow H_2O + 1/2O_2$ 자체분해가 일어나게 되며 이것은 결국 유기물질의 분해효율을 낮추게 되는

요인이 된다. 과산화수소가 자체 분해되는 요인은 일반적으로 수용액상의 pH[5], 온도[5], 그리고 부유물로 존재할 수 있는 금속 산화물입자[6] 및 금속이온[7] 등이 있다고 알려져 있다. 그러나 이러한 광범위한 연구에도 불구하고 수용액상에서 과산화수소의 분해에 관한 속도론 연구는 매우 부분적인 연구[3, 8] 외에는 보고된 것이 없고, 또한 과산화수소의 분해에 영향을 주는 다양한 요인이 존재함에도 불구하고 이들 인자들의 영향에 대한 포괄적인 비교 검토도 정리되고 있지 못한 실정이다.

한편 원자력 산업 분야에서 배출되는 고준위 액체 방사성 폐기물의 용액조성의 경우 높은 산도의 질산용액으로 구성되어 있고, 매우 다양한 방사성 핵종들이 수용액상에서 이온 형태로 존재하고

있으며 또 방사성 액체 폐기물을 처리할 시 사용되는 유기물질 (옥살산, 아스코빅산, Formic산 등)들이 다량 함유되어 있다. 그러므로 액체 폐기물에 존재하는 각종 방사성 원소들을 분리해 내기 위해서는 액체 폐기물에 존재하는 유기물질들을 H_2O_2 로 먼저 제거해야 한다[2].

본 연구는 이러한 연구목표의 사전 연구로서 우선 수용액상에서 과산화수소의 분해 거동 연구를 수행하여 이로부터 분해 속도식이 제시되었고, 이를 토대로 수용액상에 금속이온들이 함유되었을 시 H_2O_2 분해속도에 미치는 영향이 조사되었다.

2. 실험

본 실험에 사용된 과산화수소와 질산은 Merck사 제품으로 농도는 각각 30wt%와 65wt%이다. 일반적으로 고준위 방사성 액체 폐기물에 존재하는 핵분열 물질들을 보면 악티나이드 및 란타나이드계 원소를 비롯하여 전이원소, 알칼리금속 및 알칼리토금속 등 거의 대부분의 원소들이 존재한다[9]. 본 연구에서는 이 중 각 원소계열에서 주요 원소들을 대표원소로 추출하여 수용액상에서 과산화수소의 분해에 금속이온이 미치는 영향이 조사되었다. 그러므로 본 실험에 이용된 금속이온은 7종류(UO_2^{+2} , Nd^{+3} , Fe^{+3} , MoO_4^{-2} , Pd^{+2} , Sr^{+2} , Cs^{+})이며 선택된 각 금속이온의 수용액상 산화상태는 고준위 액체 폐기물 내 존재가능한 산화상태를 기준으로 하여 금속염이 선택되었다. 본 실험에 사용된 금속염들은 Mo를 제외하고는 모두 질산염 [$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Pd(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $CsNO_3$]이 사용되었고 Mo는 $(NH_4)_5Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ 를 사용하였다. 그리고 $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 를 제외하고는 모두 Aldrich사 제품이며, $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 는 한국원자력연구소의 변환시설에서 제조되었다. 각 금속염 용액은 각각 stock solution으로 제조하여 분해 실험시 일정량 첨가되었다. Stock solution은 금속염의 일정량을 증류수에 녹여 금속이온을 기준으로 1000 ppm, 20 ml을 제조하였다.

과산화수소 분해 반응기는 50 ml 삼각 플라스크에서 수행되었고, 반응 중 수분의 증발을 막기 위해 반응기 상부에 냉각기가 부착되었으며 반응물의 혼합 및 가열은 마그네틱 stirrer bar를 이용한 hot plate상에서 수행되었다. 반응기인 삼각 플라스크에 물과 질산을 넣고, 금속이온의 영향이 고려될 경우 각 금속염을 함유하는 stock solution들에서부터 3 ml씩 채취하여 주입되었고, hot plate를 이용하여 반응에 요구되는 온도까지 상승시킨 다음 과산화수소를 주입하여 과산화수소의 분해반응을 진행시켰다.

분해반응에 사용된 각 시약의 농도로서 질산농도는 0.4 M, 과산화수소농도는 0.5-2 M이었고 금속 이온 농도는 반응기 내 초기 농도 기준으로 모두 100 ppm으로 일정하게 유지시켰다. 반응온도는 70-90°C이며 반응물 전체부피는 30 ml로 매 실험 일정하게 회분식으로 수행되었다. 분해반응이 진행되는 동안 반응물 내 과산화수소 농도는 0.1 N-KMnO₄의 적정으로 분석되었다. 분해 방법은 잘 알려진 산화환원 적정법으로 수행되었다[10]. 그리고 과산화수소의 농도 분석을 위해 사용된 KMnO₄가 수용액속에 존재하는 이온들과 산화환원반응 가능성을 검토한 결과 현재 이온들의 산화상태는 KMnO₄에 영향을 주지 않는 것으로 확인되었다[11].

3. 결과 및 고찰

3-1. 과산화수소의 분해속도

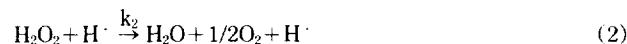
일반적으로 H_2O_2 는 수용액상에서 다음과 같이 분해되고,

Table 1. H_2O_2 concentration in the solution during the decomposition reaction, g/l

HNO ₃ M	Temp. °C	[H ₂ O ₂] ₀ M	Time, min				
			10	30	60	90	120
0	90	1	32.7	30.1	26.4	24.1	20.5
	80	1	34.0	32.3	31.0	28.6	27.5
	70	1	34.0	33.2	32.0	31.5	31.1
0.5	90	1	33.0	30.8	28.6	25.5	22.9
	90	0.5	16.6	15.4	14.2	13.1	12.0
	90	1	33.1	31.0	28.4	26.1	23.7
1	90	2	65.2	61.0	54.5	49.2	43.9
	90	1	32.8	30.6	28.6	25.0	22.3
	90	1	31.0	25.0	21.0	16.0	11.5
2	80	1	32.1	28.4	23.8	20.0	16.7
	70	1	32.7	29.6	25.8	22.1	20.0
	90	1	29.8	22.0	14.2	9.1	5.7



Homogeneous acid-catalyzed된 반응[12]에서는 다음과 같이 분해가 일어날 것으로 예측된다.



식 (1), (2)의 반응 속도식은 다음과 같다.

$$-d[H_2O_2]/dt = k_1[H_2O_2] \quad (3)$$

$$-d[H_2O_2]/dt = k_2[H_2O_2] \cdot [H^+] \quad (4)$$

식 (3)과 (4)로부터 H_2O_2 의 분해속도식은 다음과 같이 표현된다 [13].

$$-d[H_2O_2]/dt = k_1[H_2O_2] + k_2[H_2O_2] \cdot [H^+] \quad (5)$$

그러므로 식 (5)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} -d[H_2O_2]/dt &= k_1[H_2O_2] + k_2[H_2O_2] \cdot [H^+] \\ &= (k_1 + k_2[H^+])[H_2O_2] \\ &= k \cdot [H_2O_2] \end{aligned} \quad (6)$$

$$\ln[H_2O_2]/[H_2O_2]_0 = -k \cdot t \quad (7)$$

[H_2O_2]₀ = 초기 농도, t = 반응기간, hr

여기서 $k = (k_1 + k_2[H^+])$

Table 1은 질산농도와 온도 및 과산화수소 농도에 따른 과산화수소의 분해율을 보여주고 있다. Table 1에 제시된 질산 1 M, 90°C에서 과산화수소 농도에 따른 과산화수소 분해율 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1을 보면 과산화수소 농도에 관계없이 과산화수소 분해율이 시간에 따라 선형인 관계로부터 앞의 예측된 바와 같이 과산화수소의 분해속도는 과산화수소 농도에 대해 1차 반응임을 알 수 있다. 다시 과산화수소 분해의 질산농도 의존성을 보기 위해 90°C에서 질산농도에 따라 과산화수소의 분해에 관한 overall rate constant, k를 식 (7)에 의해 구한 결과는 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2를 보면 질산농도 2 M 이하에서는 k값이 거의 0.2 hr⁻¹로 일정하다고 가정할 수 있으며, 질산농도 2 M 이상에서 acid-catalytic 효과가 나타나는 것으로 인식할 수 있다. 이 때 질산농도와 k값의 선형관계로부터 기울기는 0.32 hr⁻¹이었다.

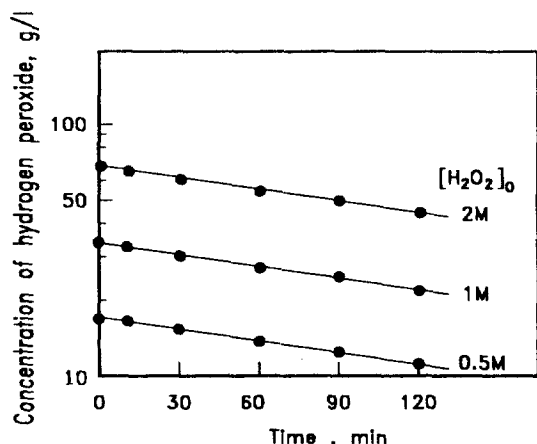


Fig. 1. A plot of log hydrogen peroxide concentration vs. time at 90°C for three different initial hydrogen peroxide concentration.

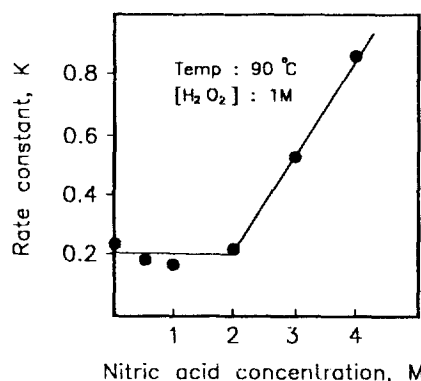


Fig. 2. Rate constant of H_2O_2 decomposition as a function of nitric acid concentration.

식 (1), (2)의 rate constant k_1 , k_2 는 다음과 같이 표현되어지고

$$k_1 = A_1 \cdot \exp(-E_1/RT)$$

$$k_2 = A_2 \cdot \exp(-E_2/RT)$$

Fig. 3에 질산농도 0 M과 3 M에서 온도에 따른 각 rate constant의 Arrhenius plot이 제시되었다. 이 결과로부터 과산화수소의 분해 속도는 다음과 같이 표현된다.

$$\ln[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = -k_1 \cdot t \quad ([\text{H}^+] < 2) \quad (8)$$

$$k_1 = 2.23 \times 10^{10} \exp(-18200/RT)$$

$$\ln[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = -[k_1 + k_2([\text{H}^+] - 2)] \cdot t \quad ([\text{H}^+] > 2) \quad (9)$$

$$k_2 = 2.1 \times 10^{12} \exp(-21200/RT)$$

3-2. 금속이온이 H_2O_2 분해속도에 미치는 영향

금속이온(Cs^+ , Sr^{+2} , Fe^{+3} , MoO_4^{+2} , Pd^{+2} , Nd^{+3} , UO_2^{+2})이 함유된 수용액상에서 과산화수소의 분해율을 Fig. 4에 나타내었다. 사용된 금속이온의 농도는 모두 100 ppm이었고, 질산농도는 0.5 M로 고정하였다. 그림에서 실선은 금속이온이 함유되지 않은 수용액에서 과산화수소의 분해율을 나타낸 것으로 식 (8)로부터 얻어진 이론 분해율이며 이것을 금속이온이 함유된 경우의 분해율과 비교하였다. 그림을 보면 전이원소를 제외한 알칼리 및 알칼리토금속, 희토류

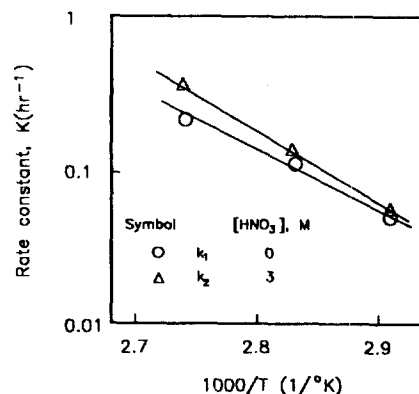


Fig. 3. Arrhenius plot for H_2O_2 decomposition.

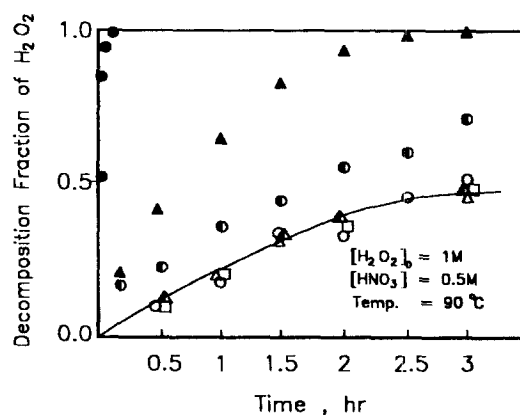
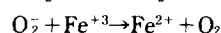
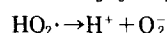
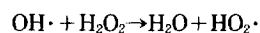
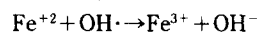
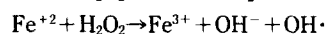


Fig. 4. Decomposition fraction of H_2O_2 in the aqueous solution in the presence of each metallic ion (●: Fe^{+3} , ▲: MoO_4^{+2} , ○: Pd^{+2} , ○: Sr^{+2} , ▲: Cs^+ , □: Nd^{+3} , △: UO_2^{+2}).

및 액티나이드계 원소가 함유되었을 경우 과산화수소의 분해속도는 금속이온을 함유치 않은 용액의 경우와 큰 차이가 없이 비슷한 분해율을 보여주고 있다. 즉 이와 같은 원소들은 과산화수소 분해에 영향을 주지 않는 것으로 판단된다. 그러나 전이원소계열인 Fe^{+3} , MoO_4^{+2} , Pd^{+2} 들은 과산화수소 분해를 촉진시키는 것으로 나타났다. 특히 Fe^{+3} 의 경우 반응시간 10분 이내에 99.9%의 분해율을 보여주고 있다. 이와 같이 Fe^{+3} 가 H_2O_2 분해속도를 급진적으로 촉진시키는 결과는 이전에 발표된 연구결과와도 일치한다[7, 14].

Bishop 등[14]은 H_2O_2 와 Fe^{+3} 이 다음과 같은 일련의 반응을 통해



$\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ 가 산화·환원반응이 반복되면서 H_2O_2 는 최종적으로 H_2O 와 O_2 로 급속히 분해되는 것으로 보고하였다. 그러나 H_2O_2 가 분해되는 과정에서 소위 펜톤 반응[15]이라 불리는 hydroxyl radical이 중간체로서 생성되며 이것은 수용액상에 존재하는 유기물질을 분해하는 것으로 보고되고 있고[16], 또한 Bishop 등은 수용액의

pH가 3-5일 때 Fe^{+3} 이온 존재하에서 과산화수소에 의한 유기물질 제거율을 최대로 할 수 있다고 보고하였다. 그러므로 본 실험결과와 같이 Fe^{+3} 이온을 촉매로 한 H_2O_2 분해는 오히려 유기물질 분해라는 긍정적인 면을 보일 수 있을 것으로 판단된다. 이러한 촉매분해현상은 MoO_4^{+2} 의 경우에도 거의 유사하다. 그러나 산성매질에서 MoO_4^{+2} 에 의한 H_2O_2 분해반응은 보고된 것이 없고, 다만 알칼리 매질에서 MoO_4^{+2} 가 H_2O_2 분해반응에 미치는 영향은 보고된 바 있으나 H_2O_2 가 최종 분해되는 과정에서 $\text{OH}\cdot$ 의 생성을 기대될 수 없는 것으로 알려지고 있다[17]. 그러므로 실제 원자력 시설에서 배출되는 방사성 액체 폐기물 내 존재하는 유기물질의 분해를 위해 과산화수소가 적용될 시 수용액상에 존재하는 전이원소 이온들에 의해 유기물질의 분해력이 떨어질 것으로 판단되며 이러한 현상은 특히 Fe^{+3} 이온보다 MoO_4^{+2} 이온에 의한 영향이 더 클 것으로 판단된다.

4. 결 론

(1) 수용상용액에서 과산화수소의 분해속도는 과산화수소 농도에 대해 1차 반응이고, 질산농도 2 M 이상에서 acid-catalytic 효과가 나타나기 시작했으며, 질산농도에 따른 분해속도식은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \ln[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{H}_2\text{O}_2]_0 &= k_1 \cdot t \quad ([\text{H}^+] < 2\text{M}) \\ &= [k_1 + k_2([\text{H}^+] - 2)] \cdot t \quad ([\text{H}^+] > 2\text{M}) \\ k_1 &= 2.23 \times 10^{10} \exp(-18200/\text{RT}) \\ k_2 &= 2.1 \times 10^{12} \exp(-21200/\text{RT}) \end{aligned}$$

(2) 전이금속이온(Fe^{+3} , Pd^{+2} , MoO_4^{+2})은 과산화수소 분해에 촉매역할을 한다. 특히 Fe^{+3} 는 100 ppm 존재에서도 과산화수소를 반응시간 10분 이내에 99.9% 분해시킨다.

참고문헌

1. 이동수 : *Chemical Industry and Technology*, 11(3), 163(1993).

2. 藏國正美 : 日本特許 昭 61-104299(1986).
3. Mailen, J. C., Tallent, O. K. and Arwood, P. C.: "Destruction of Oxalate by Reaction with Hydrogen Peroxide", OAK RIDGE NATIONAL Laboratory/TM-7474(1981).
4. Sun, Y. and Pignatello, J. J.: *Environ. Sci. Technol.*, 27, 304 (1993).
5. Kirk, R. E. and Othmer, D. F.: "Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd ed. vols. 13, 12, Wiley, New York(1980).
6. Kohler, J. J., Altomare, R. E. and Kittell, J. R.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 14(1), 36(1975).
7. Shanahan, K. L.: "The Effect of Fe^{+3} , Cr^{+3} , Ni^{+2} , and Mn^{+2} Ions on Decomposition of Hydrogen Peroxide Solution", Sandia Laboratory 78-1778(1978).
8. Lin, C. C., Smith, F. R., Ichikawa, N., Baba, T. and Itow, M.: *Int. J. Chem. Kinetics*, 23, 971(1991).
9. Kubota, M. and Fukase, T.: *J. Nuclear Sci. Tech.*, 17(10), 783 (1980).
10. Kolthoff, I. M., Sandell, E. B., Meehan, E. J. and Bruckenstein, S.: "Quantitative Chemical Analysis", Fourth ed., Macmillan Co., London(1971).
11. Kotrly, S. and Sucha, L.: "Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry", Ellis Horwood Limited, England (1985).
12. Stumm, W. and Morgan, J. J.: "Aquatic Chemistry", 2nd ed., Wiley-Interscience(1981).
13. Levenspiel, O.: "Chemical Reaction Eng.", 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York(1972).
14. Bishop, D. F., Storn, G., Fleishman, M. and Marshall, L. S.: *I&EC Process Design and Development*, 7(1), 110(1968).
15. Habor, F. and Weiss, J.: *Proc. Roy. Soc.(London)*, A147, 332 (1934).
16. 오동규, 전세진, 박상원, 윤태일 : 대한환경공학회지, 16(1), 51 (1994).
17. Bohme, K. and Brauer, H. D.: *Inorg. Chem.*, 31, 3468(1992).