2004 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

요오드 전환시 반응속도 증가에 관한 연구
Increase of the Reaction Rate in Iodine Formation

심명화*, 정흥석, 김광락, 임성팔
연합대학원*, 한국원자력연구소

대전광역시 유성구 어은동 52번지 연합대학원*
대전광역시 유성구 덕진동 150번지 한국원자력연구소

요약

요오드 이온(I^-)과 요오드산 이온(IO_3^-)을 요오드(I_2)로 전환하는 반응에서 반응속도를 증가시키기 위한 pH, 반응 이온 농도, 촉매의 영향을 관찰하였다. pH가 낮을 수록 요오드 생성 속도가 빨랐다. pH 2 정도에서 요오드 이온에 요오드산 이온을 평형 농도의 2, 5, 10, 20배 첨가시 농도가 높아질 수록 요오드 생성 속도가 빨라졌다. 또한 요오드산 이온에 평형 농도의 2, 5배 요오드 이온 첨가시 요오드 생성 속도는 농도가 증가함에 따라 역시 빨라졌다. pH를 낮출 때 황산(H_2SO_4) 용액을 쓰는 것보다 염산(HCl) 용액이나 질산(HNO_3) 용액을 사용하는 것이 반응 속도가 빨랐으며, 이 까닭은 Cl^- 이온과 NO_3^- 이온이 요오드 생성시 촉매 역할을 하기 때문인 것으로 사료된다. Cl^- 이온과 NO_3^- 이온중 Cl^- 이온이 NO_3^- 이온보다 촉매 효과가 높았다.

요오드 이온을 제거하기 위해 평형농도의 10배의 요오드산 이온을 첨가하고 염산 용액으로 pH를 낮추면 빠른 속도로 요오드가 생성되었다. 또한, 요오드산 이온을 제거하기 위해서는 5배의 요오드 이온을 첨가하여 요오드(I_2)로 전환 제거할 수 있었다. 낮은 농도의 요오드 이온과 요오드산 이온을 모두 제거할 때에는 반응비를 맞추어 용액의 농도를 높인 후 염산 용액으로 pH를 낮추면 요오드 생성 속도를 증가시킬 수 있다.

Abstract

In the formation of iodine by reaction of iodide ion(I^-) and iodate ion(IO_3^-), the effects of PH, the concentration of reactants and catalysts were investigated in order to increase reaction rate. As pH decreased, the reaction rate increased. As the concentration of iodate ion increased as 2, 5, 10, 20 times compared to the concentration of iodide ion, the reaction rate increased. As the concentration of iodide ion increased by 2, 5 times compared to the concentration of iodate ion, the reaction rate increased. HCl and HNO_3 were more effective than H_2SO_4 in lowering pH because

Cl^- and NO_3^- increased the reaction rate as catalysts. As catalyst, Cl^- was more effective than NO_3^-

For the removal of iodide ion, about 10 times concentration of iodate ion might be added and reacted with iodide ion at pH 1.5 using HCl. For the removal of iodate ion, about 5 times concentration of iodide ion might be added and reacted with iodate ion at pH 1.5 using HCl. For the removal of both iodide ion and iodate ion, the high concentration of iodide ion and iodate ion might be added according to reaction ratio in order to include low concentration of iodide ion and iodate ion. Then, pH might decrease using HCl. Also, the addition of NaCl might increase reaction rate as catalyst.

1. 서론

방사성 폐수 중의 요오드 화합물은 질량 127, 129, 131, 132, 133 등의 각종 요오드 원소의 동위원소 화합물로 존재한다. 요오드-129는 반감기가 $1.57x10^7$년으로, 인체에 섭취될 경우 농축되어 계속 방사선을 방출함으로 큰 해독을 끼친다.

요오드는 수용액에서 보통 요오드 이온(I^-), 요오드산 이온(IO_3^-), 요오드(I_2)의 형태로 존재한다. 휘발성이 높은 요오드는 수용액에서 비휘발성의 요오드 이온과 요오드산 이온으로 전환한다[1]. 요오드는 pH와 Eh에 따라 다양한 형태로 존재한다. 중성과 염기 pH(>3)의 약간 산화나 환원 용액에서 요오드 이온(I^-)으로 존재한다. 산화력이 큰 용액에서는 요오드산 이온(IO_3^-)으로 존재한다. 산(pH<3)과 산화력이 큰 용액에서는 요오드산 이온(IO_3^-)과 요오드(I_2) 형태로 주로 존재한다.

수용액 또는 폐수중에 존재하는 요오드 이온과 요오드산 이온을 제거하기 위해 반응식 (1)의 반응으로 낮은 pH에서 요오드로 전환시킨 후 생성된 요오드는 최종적으로 활성탄을 이용하여 흡착 제거하는 방법이 제기된 바 있다[2].

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O \qquad (1)$$

요오드 이온과 요오드산 이온이 산에서 요오드로 전환하는 반응은 1888년 이래로 연구되어 왔다[3-8]. 본 연구에서는 요오드 이온과 요오드산 이온을 산에서 요오드로 전환하는 반응 속도 증가를 연구하였다.

2. 실험방법

요오드 이온 용액 제조에는 KI(Merck Co.)을, 요오드산 이온 용액 제조에는 $NaIO_3$(Junsei che Co.)를 사용했고 pH는 1N H_2SO_4 표준용액, 1N HCl 표준용액, 1N HNO_3 표준용액을 각각 사용하여 조절하였다. 회분식 실험으로 1000mg/L의 요오드 이온 용액과 278mg/L의 요오드산 이온 용액을 사용하여 일정 농도의 반응 용액을 만든 후, PH를 조절하고 시간별로 요오드의 농도를 측정하였다. 요오드는 반응용액을 free chloride(Hach Co)

와 반응시킨 후 spectrophotometer(Hach DR 2000)를 사용해 530nm에서 농도를 측정하였다. 요오드 이온과 요오드산 이온이 반응하여 요오드로 생성하는 반응에 촉매제로 NaCl(Duksan Pharmaceutical Co.)을 첨가하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 요오드로 전환시 반응 농도에 따른 속도 증가 효과

요오드 이온과 요오드산 이온에 의한 요오드 생성 반응에 pH가 미치는 영향을 pH 1.7에서 pH 3의 범위에서 비교 평가하였다(그림 1). pH가 낮을수록 요오드 생성 속도도 빠르고, 요오드 생성량도 많았다.

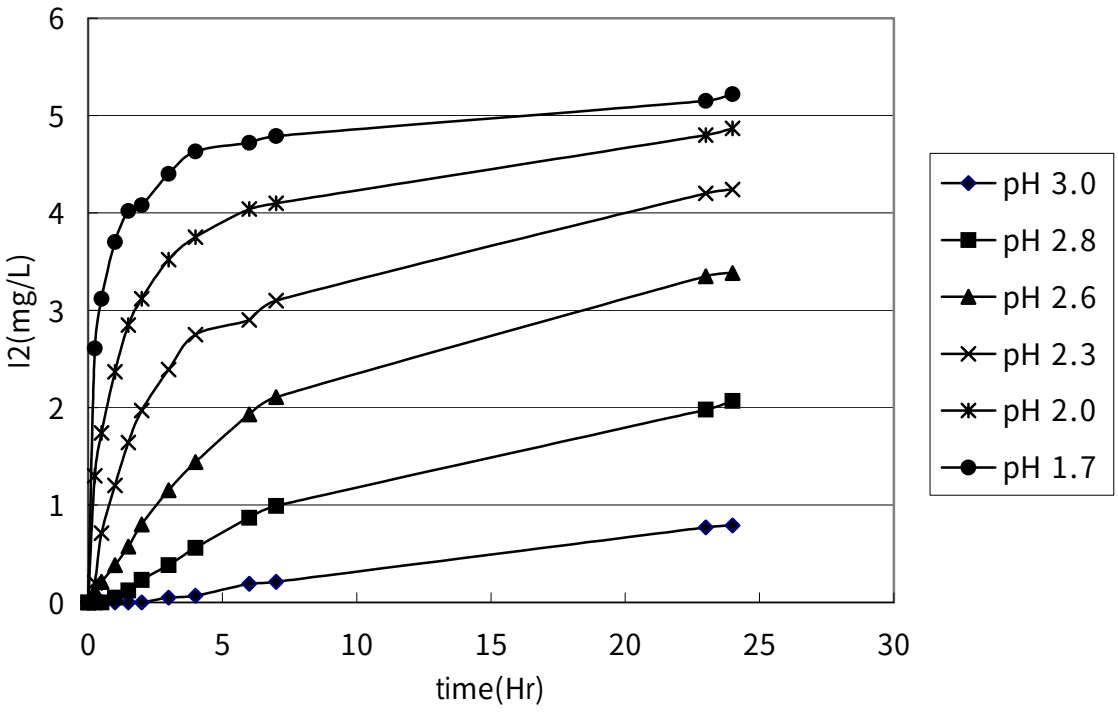

그림 1. 5.0mg/L I^- 이온과 1.4mg/L IO_3^- 이온에서 I_2 형성시 pH 영향 비교 평가

저농도의 요오드 이온을 요오드로 전환시 요오드산 이온의 농도의 영향을 그림 2에 나타내었다. 5mg/L의 요오드 이온에 평형 농도 1, 2, 5, 10, 20배의 요오드산 이온을 첨가해 반응 속도 변화를 관찰했다. 요오드산 이온 농도가 높을수록 반응 속도가 빨라졌으며, 평형 농도의 20배 요오드산 이온을 사용하면 1~2 시간만에 요오드 이온이 거의 요오드로 전환되었다. 따라서 요오드 이온만을 제거하는 목적으로 할 때는 요오드산 이온을 평형 농도

5~10배로 첨가해 주고, pH를 낮추어 주면 빠른 속도로 요오드로 전환할 수 있다.

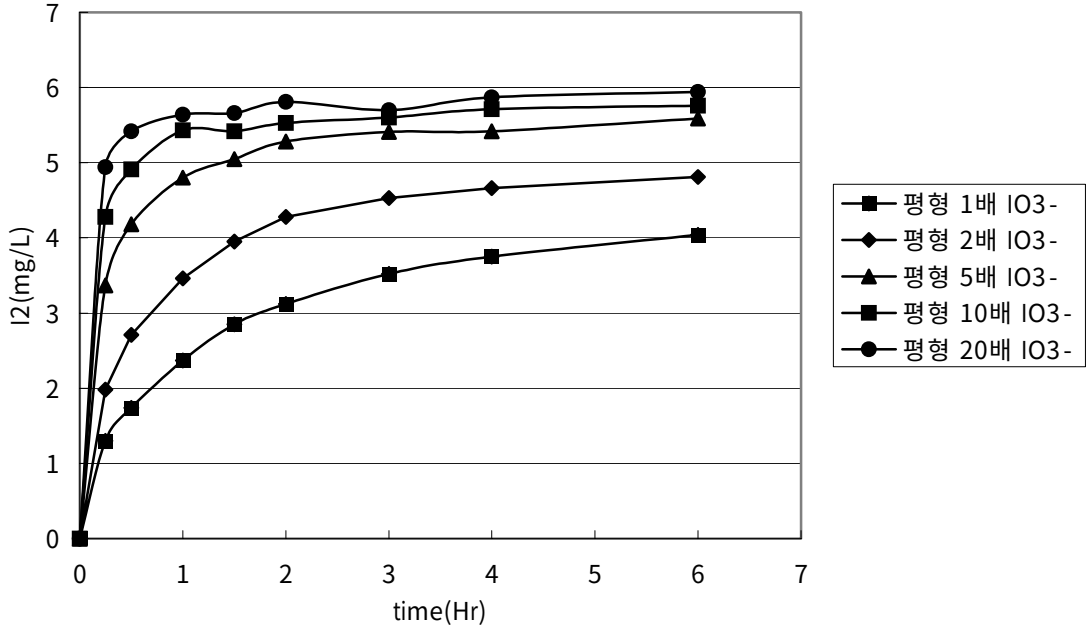

그림 2. pH 2에서 5mg/L I^-를 I_2로 변환 제거시 IO_3^-의 양의 영향 평가

그림 3에서 pH 2일때 요오드산 이온을 요오드 이온과의 반응으로 요오드로 전환시 요오드 이온의 농도가 높을수록 반응 속도가 급격히 빨라짐을 알 수 있었다. 요오드산 이온만을 제거하려 할 때 pH 2에서 평형 농도 5배 정도 요오드 이온으로 첨가해 줌으로 요오드로 전환할 수 있다.

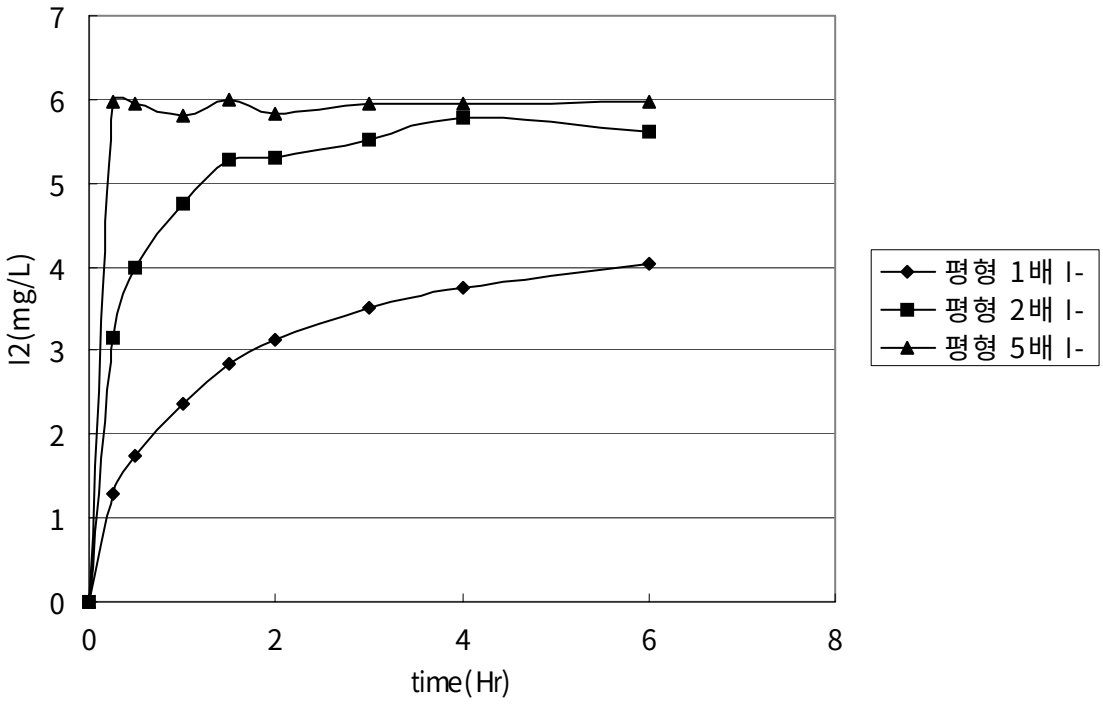

그림 3. pH 2.0 에서 1.4mg/L IO_3^-를 I_2로 전환 제거시 I^-의 양의 영향 평가

요오드 이온이 고농도 일때의 요오드 생성 속도를 그림 4에 나타내었다. 그림 1과 비교할 때 저농도 반응에서 보다 고농도 반응에서 요오드 생성 속도가 빠름을 알 수 있다(그림 1, 4). 고농도에서도 PH가 낮을수록 요오드 생성 속도가 빨랐다. 요오드 이온과 요오드산 이온의 반응을 이용하여 저농도의 요오드 이온과 요오드산 이온을 동시 제거하기에는 반응식 (1)의 반응 평형비를 맞추기 어렵고(두개의 농도 측정으로 계산) 요오드로 전환 속도가 느리다는 단점이 있다. 따라서 저농도를 포함하는 고농도의 요오드 이온과 요오드산 이온을 첨가함으로써 빠른 속도로 요오드를 생성시킬 필요가 있다.

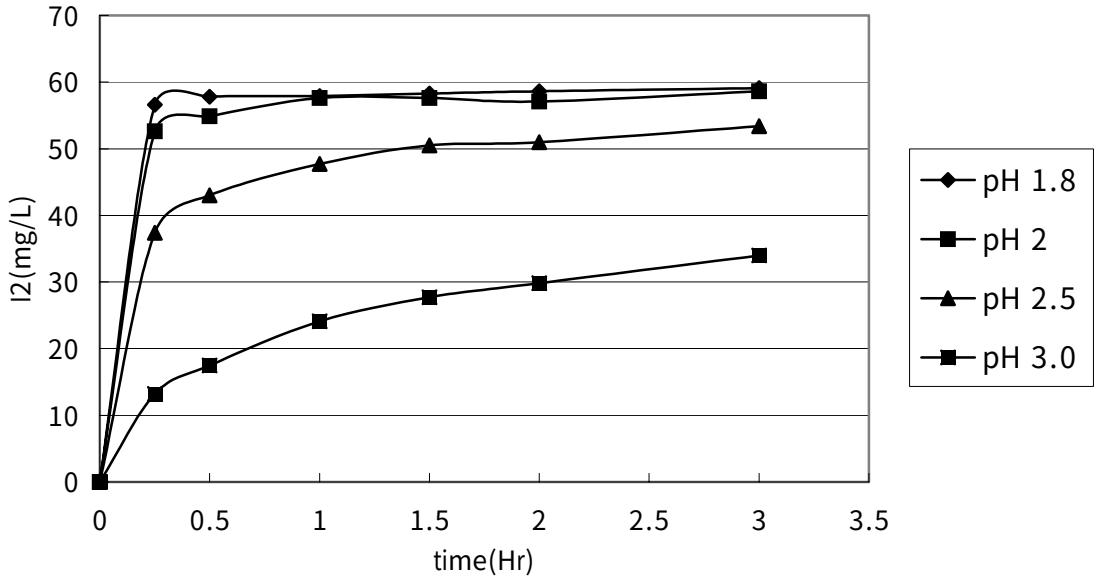

그림 4. 고농도 50ppm I^-와 평형 1배 IO_3^- 반응으로 I_2 형성 반응시 pH의 영향 평가

요오드 이온과 요오드산 이온을 반응시켜 요오드를 생성하는 메커니즘 연구에서 G. Schmitz는 다음과 같이 요오드산 이온이 산성에서 요오드 이온과 반응해 I_2O_2의 중간 생성물이 되며 중간 생성물인 I_2O_2는 다시 요오드 이온과 반응하여 최종적으로 요오드가 생성된다고 제시하고 있다[9, 10].

$IO_3^- + H^+ \rightarrow IO_3H$ (2)

$IO_3H + I^- + H^+ \rightarrow I_2O_2 + H_2O$ (속도 결정단계) (3)

$I_2O_2 + I^- \rightarrow IO_2^- + I_2$ (빠름) (4)

위의 메카니즘을 바탕으로 다음의 속도 반응식을 제시하였다.

낮은 요오드 이온(I^-) 농도에서 반응속도

$$r = k[IO_3^-][H^+]^2[I^-] \quad (5)$$

중간 요오드 이온(I^-) 농도에서 반응속도

$$r = k[IO_3^-][H^+]^2[I^-]^2 \quad (6)$$

높은 요오드 이온(I^-) 농도에서 반응속도

$$r = k[IO_3^-][H^+]^2[I^-]^{<2} \quad (7)$$

요오드 생성 속도는 수소 양이온(H^+) 농도의 이차에 요오드산 이온 농도의 일차에 비례함을 알 수 있다. 낮은 요오드 이온 농도에서는 요오드 이온 농도의 일차에, 중간 농도에서는 이차에 고농도에서는 이차보다 작은 차수로 반응속도가 비례한다. 따라서 50mg/L 요오드 이온 용액에서 요오드 생성 속도가 5mg/L 요오드 이온에서 더욱 빠름을 위의 반응 속도식으로 설명할 수 있다.

3-2. 요오드 생성 반응에서 다른 음이온 $M^-(Cl^-, NO_3^-)$의 효과

요오드 생성 반응 속도가 속도 반응식 (4), (5), (6)에서 알 수 있듯이 반응 이온 농도에 4차, 5차로 비례하기 때문에 이온 세기가 높을 때 반응 속도가 영향을 받는다. Barton과 Wright는 CH_3COO^- 이온과 PO_4^- 이온의 촉매 영향을 제시한 바 있다[11]. 또한, 요오드 생성 반응은 Cl^- 이온과 Br^- 이온이 있을 때 더 빨라진다[12, 13].

황산, 질산, 염산의 서로 다른 산 표준 용액으로 pH를 1.9로 낮추고 요오드 생성 속도를 비교 평가하였다(그림 5). 염산 표준 용액을 사용하였을 때 요오드 생성 속도가 빨랐다. 질산 표준 용액의 경우가 황산 표준 용액의 경우보다 빨랐다. 따라서 Cl^- 이온, NO_3^-이 SO_4^{2-} 이온 보다 요오드 생성 속도를 증가시킴을 알 수 있었다.

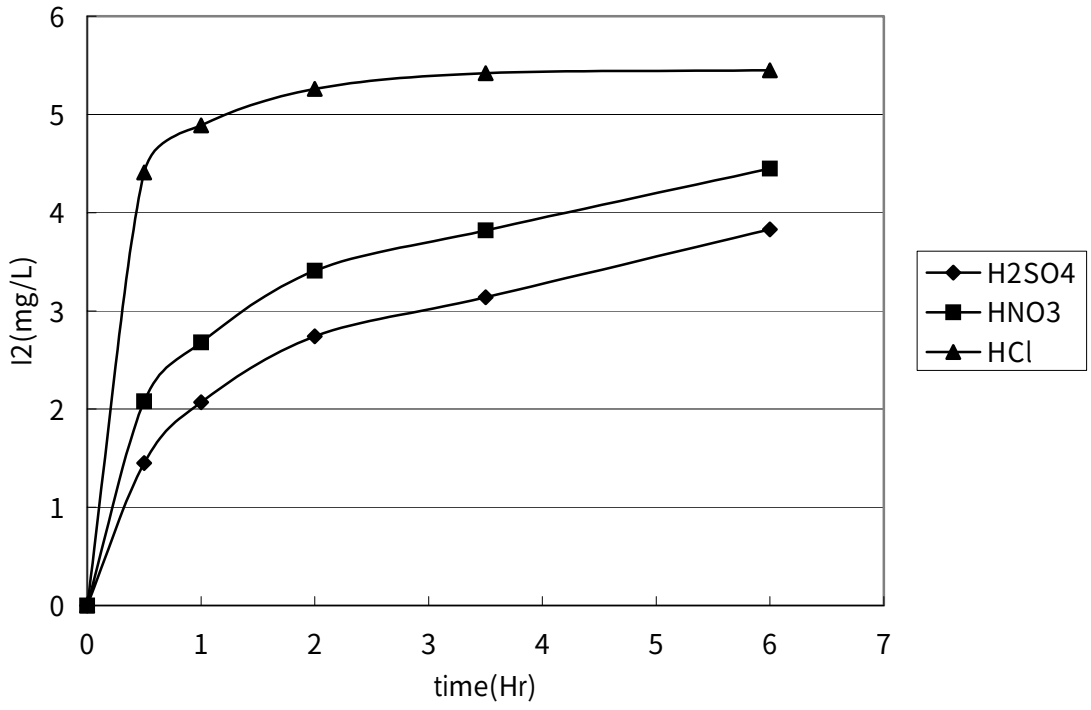

그림 5. 요오드 생성시 산의 촉매 영향 평가 (pH 1.9 정도)

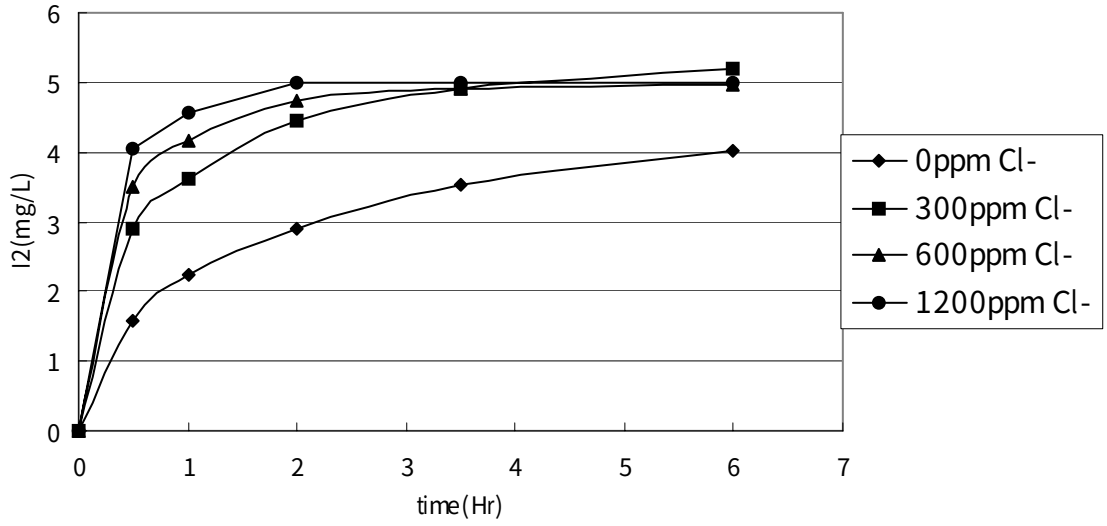

그림 6. H_2SO_4를 사용한 pH 1.9에서 I_2 생성시 Cl^- 이온의 촉매 반응 평가

Cl^- 이온의 촉매 효과를 알아보기 위해 황산 표준용액으로 pH를 1.9로 낮추고 Cl^- 이온을 300mg/L, 600mg/L, 1200mg/L 첨가시 그 반응속도를 비교 평가하였다(그림 6). Cl^- 이온이 300mg/L가 첨가되면 반응속도가 2배 가량 증가했고 Cl^- 이온의 농도가 높을수록 반응속도가 빨라졌다. Cl^- 이온이 반응속도를 높이는 촉매제로 작용함을 알 수 있었다..

Cl^- 이온과 NO_3^- 이온이 SO_4^{2-} 이온에 비해서 반응속도를 높일 수 있는 것은 다음의 반응 메카니즘에 의해 설명할 수 있다[9, 10].

$I_2O_2 + M^- \rightarrow I_2O_2M^-$ (속도 결정 단계) (8)

$I_2O_2M^- + I^- \rightarrow IO_2^- + I_2 + M^-$ (빠름) (9)

(M = chloride, bromide, phosphate, acetate)

$IO_3^- + I^- + 2H^+ \leftrightarrow I_2O_2 + H_2O$ (10)

$r = k[IO_3^-][H^+]^2[I^-]f([I^-],[M^-])$ (11)

$$f([I^-],[M^-]) = \frac{k_3 + k_4[I^-] + k_8k_9[I^-][M^-]/(k_{-8}+k_9[I^-])}{k_{-3} + \{k_3 + k_4[I^-] + k_8k_9[I^-][M^-]/(k_{-8}+k_9[I^-])\}}$$

(분자) (분모)

$f([I^-],[M^-])$ = $[IO_3^-]$가 제거되는 방향으로 I_2O_2의 제거 속도/ I_2O_2의 전체 제거속도

요오드산 이온(IO_3^-)이 제거되는 속도 결정 단계인 요오드산 이온(IO_3^-)이 I_2O_2나 $I_2O_2M^-$의 중간 생성물로 전환되어 요오드산 이온이 제거되는 반응의 속도 식을 반응식 (11)과 같

이 나타내었다. I^- 이온과 M^- 이온 농도의 영향을 f([I^-],[M^-])의 인자로 나타내었다. f([I^-],[M^-])는 I_2O_2가 제거되는 전체 속도에 대한 [IO_3^-]가 제거되는 방향으로 I_2O_2가 제거되는 속도비로 I^- 이온과 M^- 이온의 속도 영향 효과를 나타내었다.

즉, M^- 이온이 중간 생성물 I_2O_2를 I_2로 전환하는데 촉매 역할을 함으로 M^- 이온이 I_2 생성 속도를 증가시킨다. Cl^- 이온과 NO_3^- 이온이 I_2O_2와 반응하고 요오드 이온과의 반응으로 떨어지고 요오드를 생성함으로 요오드 생성 속도를 증가시킨다.

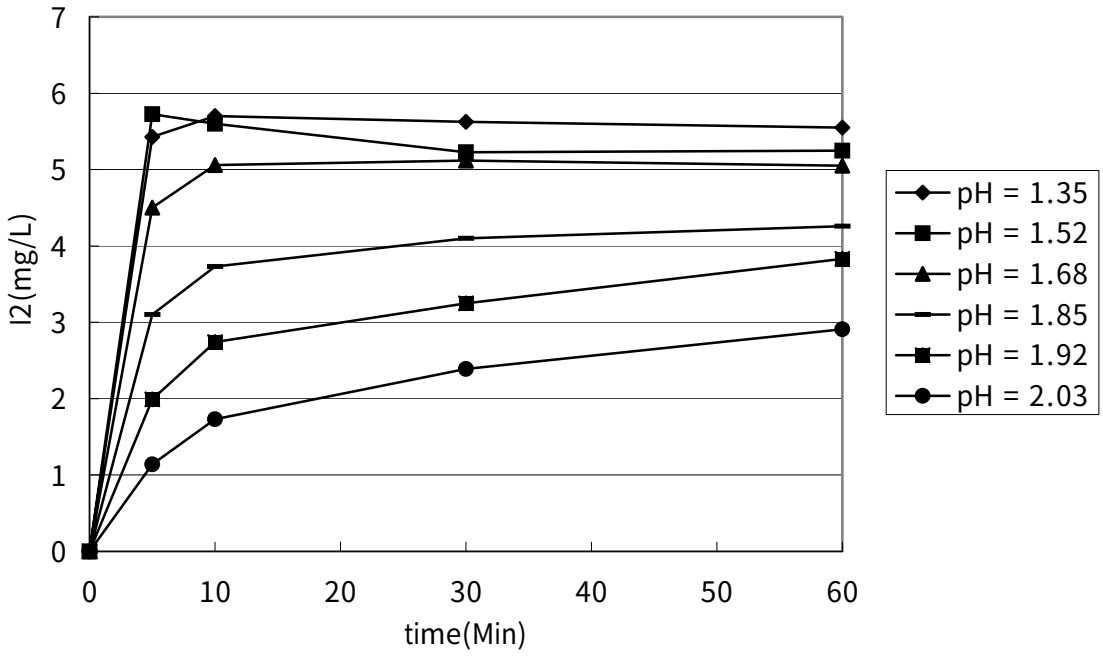

그림 7. HCl을 이용한 pH에 따른 요오드 생성속도 비교 평가

HCl로 pH를 낮추어 약 5mg/L의 요오드 이온(I^-)과 평형 1배의 1.4mg/L의 요오드산 이온(IO_3^-) 반응으로 요오드 생성 속도를 비교 평가하였다(그림 7). pH가 낮을 수록 속도가 빠르고 pH가 1.5 정도 되면 거의 바로 요오드가 생성되었다. 5mg/L 정도의 저농도의 요오드 이온 반응에서도 HCl로 pH를 1.5 정도로 낮추어 주면 빠르게 요오드를 생성함을 알 수 있었다.

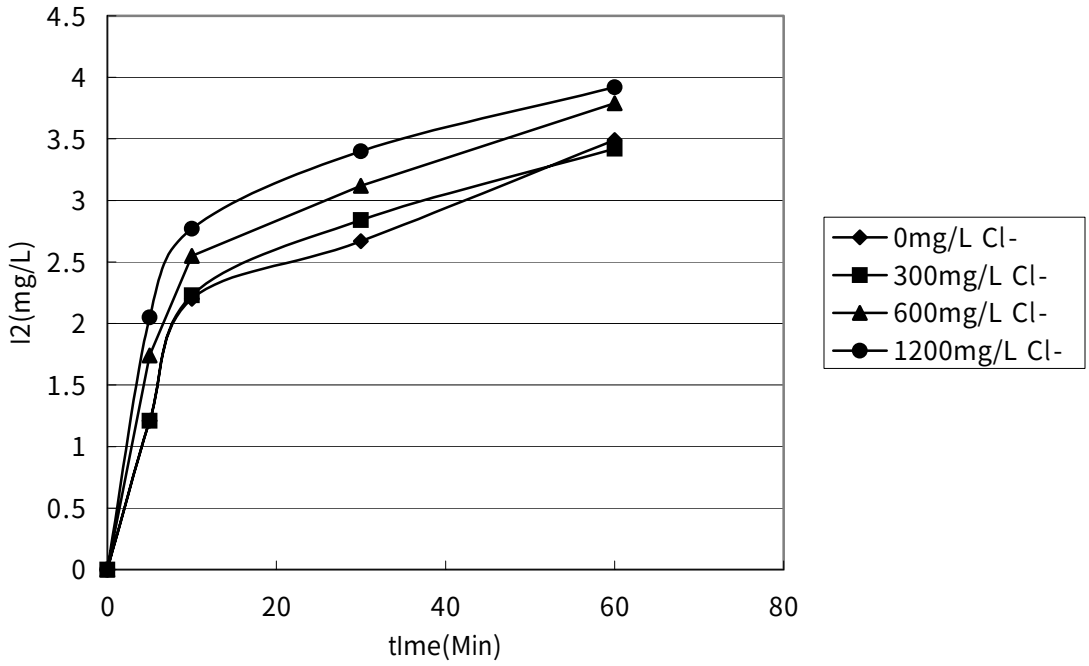

그림 8. 요오드 생성시 염산으로 pH를 2.0으로 낮춘뒤 Cl^- 이온 첨가 효과

염산으로 pH를 낮춘 후 Cl^- 이온을 첨가함으로 인한 속도 증가를 그림 8에 나타내었다. 염산을 pH 2로 낮추면서 첨가된 Cl^- 이온은 약 600mg/L 농도이었다. 300mg/L의 Cl^- 이온이 첨가된 경우 속도 향상 효과는 거의 없었고, 같은 양인 600mg/L의 Cl^- 이온이 첨가시 반응속도가 증가하였다. 또한, 2배인 1200mg/L Cl^- 이온 첨가시 600mg/L Cl^- 이온 첨가시보다 반응속도는 2배 가량 증가되었다. 요오드 이온과 요오드산 이온을 산성에서 요오드로 전환시 염산 용액으로 pH를 낮추는 것이 반응 속도를 높일 수 있고 더불어 Cl^- 이온을 첨가해 주면 반응 속도를 더 빠르게 할 수 있음을 알 수 있었다.

4. 결론

요오드 이온(I^-)과 요오드산 이온(IO_3^-)을 요오드(I_2)로 전환하는 PH, 각 이온의 농도, 촉매의 영향을 관찰하였다. 요오드 이온을 제거하고자 할때 평형 농도 10배 정도의 요오드산 이온을 첨가해 주고 pH를 HCl로 낮추어 빠른 시간안에 요오드로 전환할 수 있다. 요오드산 이온 제거를 목표로 할 때는 평형 농도 5배 정도의 요오드 이온을 첨가하고 HCl로 pH를 낮추어 주면 빠른 시간안에 요오드를 생성하였다. 반응속도를 높이기 위해 NaCl을 첨가해 줄 수 있다. 앞으로, 속도를 향상시키는 촉매로 Cl^-와 NO_3^-이외의 $^-$1가의 다른 촉매제를 연구할 필요가 있다.

참고문헌

[1] Lemire,-R.J. Paquette,-J. “Assessment of Iodine Behaviour in Reactor Containment Builiding from a Chemical Perspective” Atomic Energy of Canada Litimted, AECL-6812, 1981 June

[2] 임성팔, 특허 출원 제98-28927호(특허 제 266982호)

[3] Burchard, O.Z. Phys. Chem. 1888, 2, 796

[4] Dushman, S. J. Phys Chem. 1904, 8, 453-482

[5] W.C. Bray, J. Am. Chem. Soc., 1921, 43, 1262

[6] W.C. Bray and H.A. Liebhafsky, J.Am.Chem. Soc., 1931, 53,38.

[7] G. Schmits, J. Chem. Phys., 1987, 84, 957

[8] L. Kolar-Anic, Z. Cupic, S. Anic and G. Schmits, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1997, 93, 2147

[9] G. Schmitz, “Kinetics and mechanism of the iodate-iodide reaction and other related reactions”, Phys. Chem. Phys., 1999, 1, 1909-1914

[10] Yi Xie, Michael R. McDonald, and Dale W. Margerum ,“Mechanism of the reaction between Iodate and Iodide Ions in Acid Solutions(Dushman Reaction)”, Inorg. Chem. 1999, 38, 3938-3940

[11] A.F.M. Barton and G.A. Wright, J. Chem. Soc. A, 1968, 2096.

[12] P. Beran and S. Bruckenstein, J. Phys. Chem., 1968, 72(10), 3630

[13] D. P. Nikolelis, M. I. Karayannis and T.P. Hadjiioannou, Anal. Chim. Acta, 1977, 94, 415

-