

고농도 질산용액에서 Ag^+/Ag^{2+} 이온쌍의 산화환원 특성 연구 Redox Characteristic of Ag^+/Ag^{2+} Ion Couple in the High Concentrated Nitric Acid Solution

박상윤, 최왕규, 이근우, 문제권, 오원진
한국원자력연구소

전기화학적 매개산화(Mediated Electrochemical Oxidation, MEO) 공정은 화학적으로 유해할 뿐만 아니라 방사성물질로 오염된 혼성폐기물을 처리하는 데 효과적인 것으로 알려져 이 분야의 연구가 활발히 진행되고 있다. 이 공정에서 전해질로는 질산이, 매개체로는 Ag(II) 이온이 주로 사용되는 데, 산화환원 전위가 1.91~1.96 V_{SHE}로써 매우 높고, 산화력이 크기 때문이다. 질산과 Ag(I) 이온이 혼합되어 있는 전해조의 양극에서 Ag(I) 이온이 Ag(II) 이온으로 산화되고 산화된 Ag(II) 이온은 질산용액 중으로 확산되어 용액 중에 있는 폐기물을 산화시켜 분해시키고 자신은 Ag(I) 이온으로 환원된다. 이렇게 환원된 Ag(I) 이온은 양극에서 다시 산화됨으로써 매개체가 계속 순환/재생되어 공정의 경제성을 높이게 된다. 그러므로 이 공정에서 Ag(I)/Ag(II) 이온쌍의 산화환원 특성이 매우 중요하다. 그런데 지금까지의 연구는 주로 5M 이하의 산 용액에서 연구가 이루어졌고, 실제 MEO 공정에서 사용되는 5~10M의 질산용액에서는 이에 대한 연구가 이루어지지 않았다. 그래서 본 연구에서는 5~10M의 질산용액 중의 백금전극에서 cyclic voltammetry 기법으로 Ag(I)/Ag(II) 이온쌍의 산화환원 특성을 조사하였다.

Cyclic voltammetry 실험을 위하여 이중 실린더형의 전해셀을 사용하였는 데, 양극반응과 음극반응이 혼합되어 영향을 받지 않도록 직경 30cm 의 다공질 유리판을 이용하여 셀을 분리하였다. Potentiostat는 Bioanalytical System사 제품 BAS 100B/W 를 사용하였고, Working Electrode는 EG&G PAR 제품 RDE004를, Reference Electrode 는 SCE를, Counter Electrode 는 다공성 유리판으로 분리된 양극셀 내에 백금 판을 설치하여 사용하였다. 초순수로 제조된 5~10M의 질산용액 중에 5~15 mM 의 Ag(I) 이온을 첨가하고 고 순도 질소가스로 용존산소를 제거한 후 cyclic voltammogram을 얻었다.

Ag(I)/Ag(II) 이온쌍의 산화환원 전위가 높아 부 반응인 물 분해에 의한 전류의 영향을 받아 양호한 cyclic voltammogram을 얻기가 어려웠고 특히 Ag(II) 이온의 환원 피크분석이 어려웠다. 그래서 물 분해의 영향을 제거한 cyclic voltammogram을 모사하여 피크를 분석하였다. 질산 및 Ag(I) 이온의 농도의 영향, 전위의 scan rate의 영향 및 전극의 회전 속도의 영향 등을 고찰하여 이 이온쌍의 전달계수, 확산계수 및 비 균일 속도상수 등을 구하였다.