

Ag(II) 매개산화에 의한 폐 유기이온교환수지의 분해

최왕규[†] · 남 혁* · 박상윤 · 이근우 · 오원진

한국원자력연구소, *충남대학교 화학과

(1999년 7월 13일 접수 : 1999년 11월 10일 채택)

Destruction of Spent Organic Ion Exchange Resins by Ag(II)-Mediated Electrochemical Oxidation

Wang-Kyu Choi[†], Hyeog-Nam*, Sang-Yoon Park, Kune-Woo Lee, and Won-Zin Oh

Korea Atomic Energy Research Institute, Taejon 305-353, Korea

*Department of Chemistry, Chungnam National University, Taejon 305-335, Korea

(Received July 13, 1999 : Accepted November 10, 1999)

초 록

원자력 시설의 가동 및 유지보수 중에 중·저준위 방사성폐기물로 다량 생성되는 폐 유기이온교환수지를 상온의 수용상 내에서 분해 처리하는 공정을 개발할 목적으로, 전기화학적으로 생성되는 Ag(II)를 매개산화제로 사용하여 양이온 및 음이온교환수지의 분해 연구를 수행하였다. Ag(II) 매개산화 공정에서 제어 가능한 인자인 전류, 온도 및 전해질 농도가 이온교환수지의 분해거동에 미치는 영향을 고찰하였다. 양이온교환수지는 거의 대부분 CO₂로 분해되었으며, 전류밀도가 감소할수록 전류효율이 증가됨을 보인 반면에 양극전해질로 사용된 질산의 농도 및 온도가 증가하더라도 분해거동에는 영향을 미치지 않았다. 양이온교환수지와는 달리 음이온교환수지의 분해시에는 온도와 무관하게 약 10% 정도가 CO로 분해되었고, CO₂로의 분해효율은 온도에 의존하는 경향을 보였으며, 60°C 이상에서 효과적으로 분해가 가능하였다.

Abstract : A study on the destruction of organic cation and anion exchange resins by electro-generated Ag(II) as a mediator was carried out to develop the ambient-temperature aqueous process, known as Ag(II)-mediated electrochemical oxidation (MEO) process, for the treatment of a large quantity of spent organic ion exchange resins as the low and intermediated-level radioactive wastes arising from the operation, maintenance and repairs of nuclear facilities. The effects of controllable process parameters such as applied current density, temperature, and nitric acid concentration on the MEO of organic ion exchange resins were investigated. The cation exchange resin was completely decomposed to CO₂. The current efficiency increased with a decrease in applied current density while nitric acid concentration and temperature on the MEO of cation exchange resin did not affect the MEO. On the other hand, anion exchange resins were decomposed to CO and CO₂. The ultimate conversion to CO was about 10% regardless of temperature. The destruction efficiencies to CO₂ were dependent upon temperature and the effective destruction of anion exchange resin could be obtained above 60°C.

Key words : Destruction, Organic ion exchange resin, Ag(II), Mediated electrochemical oxidation, Current efficiency

1. 서 론

원자력 발전소를 비롯한 원자력 시설 계통 냉각수의 정화 및 시설의 가동 중과 정기적인 유지보수 시의 제염작업 등에서 발생하는 방사성 폐액의 처리에는 일반적으로 유기이온교환수지가 널리 사용되고 있으며, 이로 인해 방사능을 띠고 있는 폐 이온교환수지가 원자력 시설의 주된 폐기물 중의 하나로 발생된다. 이러한 폐 유기이온교환수지는 현재 원자력 시설 내에 장기간 저장하거나 시멘트로 고화처리하여 보관하고 있다. 유기이온교환수지는 수분을 유지하고 있기 때문에 제한된 용기 내에 그

대로 저장하여 관리하는 경우 방사선에 의한 분해로 수소가 발생할 가능성이 있으며, 시멘트 고화의 경우 팽윤 특성으로 인하여 고화체 및 저장용기의 안정성을 저해함으로써 폐 유기이온교환수지의 장기 저장 및 처분에 좋지 않은 영향을 끼치게 된다.¹⁾ 따라서 시설 내의 폐기물 저장한계를 극복하고 폐기물 고화체를 장기간에 걸쳐 안전하게 관리하기 위해서는 폐 유기이온교환수지를 분해시켜 무기물화하고, 처분 부피를 감소시키기 위한 적절한 처리기술이 요구된다.

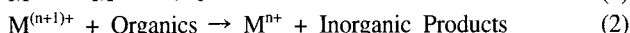
전통적인 유기성 폐기물의 건식 분해처리 방법으로써 소각이 사용되고 있으나 소각은 고온에서 운전되기 때문에 장치의 부식문제 등이 따르고, 운전조건에 따라 유해한 배기체가 발생할 가능성이 있다. 특히 유기 방사성폐기물의 경우에 있어서는 소

[†]E-mail: nwkchoi@nanum.kaeri.re.kr

각로부터 배출되는 배기체를 통해 방사성 입자가 대기로 전혀 유출되지 않도록 여과시키는 이차적인 배기체 처리장치가 요구된다.²⁾ 또한 이온교환수지의 소각을 위해서는 기존의 일반적인 소각법으로는 처리가 어려우며, 유동층 소각로를 사용한 촉매연소공정 개발³⁾ 등의 연구가 계속 진행되고 있다.

건식 분해처리의 대체 공정으로서 산 침지법, Fenton 산화법 및 전기화학적 산화법과 같은 습식 산화 분해처리에 대한 연구도 또한 병행하여 활발히 진행되고 있다. 현재까지 이온교환수지의 습식 분해처리 연구는 대부분 산 침지법 및 Fenton 산화법에 집중되어 수행되고 있다. 그러나 산 침지법은 산화제로 약 250°C의 질산 및 황산 혼합 용액이 사용되기 때문에 내부식성의 재질로 장치를 제작해야하고, 이 공정에 의해 유기물이 분해되는 동안 SO₂ 및 NO_x와 같은 유독성 기체가 생성되므로 이들의 처리를 위한 부가 설비가 요구되는 등 투자비가 비싼 단점이 있다.⁴⁾ 또한 Fenton 산화 시에는 철 및 구리와 같은 전이금속 촉매 하에서 산화제로 과산화수소가 사용되기 때문에 최종적으로 이차폐기물이 다량 발생하는 단점이 있다.

이들 습식처리 공정과 비교해서 전기화학적 분해처리 공정은 상온, 상압의 조건하에서 가동할 수 있고, 적용 및 장치의 설치 등이 비교적 쉬우며, 원격 조작 및 반응의 제어가 용이하여 방사능 분위기에서 일상적으로 사용될 수 있는 장점이 있다. 그 중에 전기화학적으로 생성되는 산화 매개체를 사용한 전기화학적 매개산화(mediated electrochemical oxidation, MEO) 공정을 유기 방사성폐기물의 분해처리에 적용하는 연구가 최근에 매우 활발히 진행되고 있다. 전기화학적 매개산화 공정은 전해조의 양극에서 매개체를 산화시키고[반응 (1)], 산화된 매개체는 전해질의 bulk 내에서 유기물을 산화시켜 분해[반응 (2)]하는 수용성 공정으로써, 이 공정을 통해 유기물은 거의 완전히 파괴되고, 궁극적으로는 유기물중의 탄소와 수소가 이산화탄소와 물로 전환되어 거의 대부분 무기물화 되는 원리를 이용하고 있다.⁵⁾



MEO 공정에 있어서 매개체로는 Ce³⁺/Ce⁴⁺, Fe³⁺/Fe⁶⁺, Co²⁺/Co³⁺ 및 Ag⁺/Ag²⁺ 등이 사용되고 있으며,⁶⁻⁸⁾ 이들 중 Ag⁺/Ag²⁺ 전극쌍은 거의 가역적이면서 산화환원전위가 다른 이온쌍들에 비해 높아서 유기물의 산화에 가장 광범위하게 적용되고 있다.⁹⁻¹²⁾ 특히 이 기술은 화학적으로 유해한 물질과 방사능을 띤 물질이 혼재하고 있는 혼성폐기물의 분해공정 개발을 목적으로 연구가 진행되고 있다.¹³⁻¹⁵⁾

본 연구에서는 원자력 시설의 가동 및 유지보수 중에 다량 발생하는 폐 유기이온교환수지의 전기화학적 매개산화 공정을 개발할 목적으로 질산용액 내의 백금 양극에서 생성되는 Ag(II)를 매개 산화제로 사용하여 양이온 및 음이온교환수지의 분해 거동을 조사하였으며, 매개산화 공정에서 제어 가능한 인자인 전류밀도, 온도 및 전해질로 사용된 질산의 농도가 이온교환수지의 분해효율에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 전기화학적 매개산화 공정확화

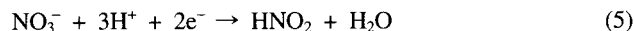
질산전해질에서 산화제로 Ag²⁺를 사용하는 전기화학적 매개 산화에 대한 화학반응은 다음과 같은 양극 및 음극반응으로 나타낼 수 있다. 먼저 Ag²⁺는 Ag⁺의 양극 산화반응에 의해서 다음과 같이 생성된다.⁵⁾



Ag⁺/Ag²⁺ 전극쌍의 산화환원 전위는 표준 수소전위에 대해서 1.91~1.98 V로써 매우 강력한 산화력을 지니고 있다.¹⁶⁾ 이렇게 높은 전극전위는 Ag(II)가 유기물을 공격하여 궁극적으로는 유기물중의 유기탄소를 이산화탄소로 전환시킬 수 있다는 것을 의미하고 있다. 질산용액 내에서 Ag(II)는 유기물이 존재하지 않는 경우 암갈색의 착화물인 AgNO₃⁺로 존재하게 된다.^{5,6,9,17)}



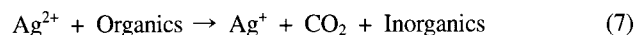
양극 산화반응에 대응하여 음극에서는 다음과 같이 질산이 아질산으로 환원되는 반응이 발생한다.^{6,9,18)}



아질산은 다음과 같이 산소와 접촉시켜 질산으로 재생할 수 있으며, NO_x의 생성을 억제할 수 있다.^{15,18)}



한편, 양극 표면에서 생성된 Ag²⁺는 유기물 및 물과 반응하게 된다. Po 등¹⁷⁾은 Ag²⁺와 물과의 반응은 Ag²⁺의 농도에 의존하여 서로 다른 반응기구를 따라 진행되며, 이 과정에서 ·OH 라디칼과 같은 반응성이 매우 큰 화학종이 생성된다고 보고하였다. 전해용액 내에 유기물이 존재하는 경우 Ag²⁺는 유기물과 반응하여 이산화탄소와 기타의 무기물로 분해시킨다.



그러나 Ag²⁺의 농도, 산의 농도, 유기물의 농도와 종류에 따라 산소와 일산화탄소가 발생하기도 한다.¹⁸⁾

3. 실험장치 및 방법

3.1. 실험장치

유기 이온교환수지의 전기화학적 매개산화분해에 사용된 실험장치는 전보^{19,20)}와 동일하며, 평판형 흐름 전해셀, 양극 및 음극 전해용액 저장조, 그리고 양극 및 음극 전해용액을 순환시키는 펌프들로 구성되어 있다.

매개 산화제로 사용되는 Ag²⁺는 0.03×0.12×0.002 m 규격의 양극실과 음극실이 Nafion 117 양이온교환 격막에 의해서 격리되어 있으며, 양극 및 음극 재료로 각각 면적이 19.5 cm²(가로 3 cm, 세로 6.5 cm)의 백금 판을 사용한 평판형 흐름 전해셀을 사용하여 연속적으로 생성시켰다. 생성된 Ag²⁺는 분해 대상 유기 이온교환수지가 담겨있는 분해반응조(양극 전해용액 저장조)를 통과하면서 유기물과 반응하도록 하였다. 양극 및 음극 전해용액 저장조는 항온수조 내에 설치하여 일정한 온도가 유지되도록 하였다. 실험 기간 내내 음극용액 저장조 내로 연속적으로 공기를 불어넣어 줌으로써 분해반응 동안 음극반응으로 생성되는 아질산을 질산으로 전환시킴과 동시에 아질산이 더욱 분해됨에 기인하는 질소 산화물의 생성이 억제되도록 하였다.

3.2. 시료

본 연구에서 사용한 유기 이온교환수지는 구슬형태의 Amberlite IRN 77 양이온교환수지와 Amberlite IRN 78 음이온교환수지(Rohm and Haas Co.)로써 이들의 화학적 구조는 Fig. 1에 수록하였다. 유기 이온교환수지는 분해실험 전에 50°C에서 24시간 이상 건조시킨 건조수지를 사용하였으며, 이때 양이온교환수지 및 음이온교환수지의 함수율²¹⁾은 각각 13.1 및 14.2% 이었다.

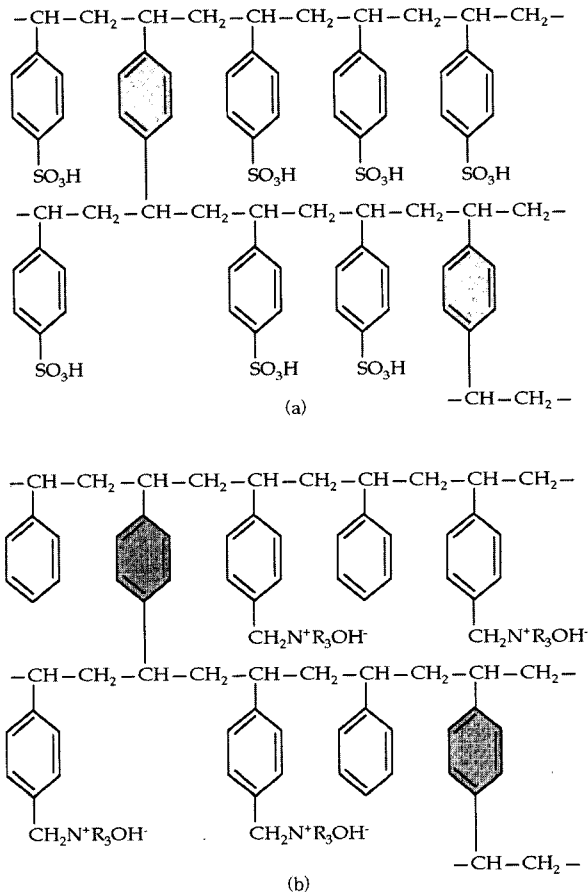


Fig. 1. Chemical structure of organic ion exchange resins. (a) Cation exchange resin (Amberlite IRN 77), and (b) Anion exchange resin (Amberlite IRN 78).

3.3. 실험조건 및 방법

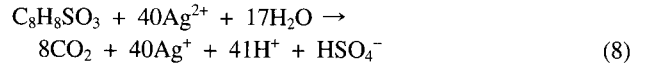
유기 이온교환수지의 분해실험은 전류밀도, 질산 농도 및 온도를 변화시켜 가며 수행하였으며, 양극 전해용액의 공급속도는 1000 ml/min이 되도록 하였다. 양극 전해용액 공급조에는 0.5 M AgNO_3 가 포함된 100 ml의 질산 용액을 채웠다. 본문에 특별한 언급이 없는 한 양이온교환수지의 분해에 사용한 건조수지의 양은 0.2 g이었으며 음이온교환수지의 경우에는 0.15 g이었다. 이온교환수지를 투입한 후 실험에서 설정한 온도가 유지되면 potentiostat(JS P-500, 지상중전기)에 의해 정전류를 가해주는 방법으로 분해실험을 개시하였다. 음극 전해용액으로 0.5 M AgNO_3 를 포함하고 있는 8 M 질산을 사용하여 분해반응 동안에 Ag 이온이 양극에서 음극으로 이동되는 것을 억제하였으며, 순환속도는 250 ml/min이 되도록 하였다. 분해실험은 전류밀도 6.4~25.6 mA/cm^2 , 질산의 농도 3~7 M, 그리고 온도 25~80°C 범위에서 수행하였으며, 각각의 실험 인자가 유기 이온교환수지의 분해거동에 미치는 영향을 평가하였다.

유기 이온교환수지의 분해거동을 조사하기 위해서 산화분해시 발생하는 분해기체 중 이산화탄소 및 일산화탄소는 IR 기체 분석기(ZFR type, Fuji Electric)로 측정하였고, 실험 종료 후 용액 내에 존재하는 총 유기탄소의 농도는 TOC 분석기(TOC-5000A, Shimadzu)를 사용하여 정량 하였다. 이 결과를 통해서 양이온 및 음이온교환수지의 유기탄소가 이산화탄소 등의 분해기체로 전환되는 비율로 나타난 분해율 및 분해반응에 요구되는 이론적 전기량과 실제 공급한 전기량을 비교하여 계산된 전류효율을 평가하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 양이온교환수지의 분해

본 연구에서 사용한 양이온교환수지는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 divinylbenzene이 가교된 polystyrene이 기본 구성 성분으로써, 간단히 $(-\text{C}_8\text{H}_8\text{SO}_3^-)_n$ 으로 나타낼 수 있다. Ag^{2+} 에 의한 양이온교환수지의 단위 구성 성분에 대한 양론적인 분해 반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



따라서 양이온교환수지 단위 구성 성분 1몰을 분해시키기 위해서는 40몰의 Ag^{2+} 와 이온교환수지가 분해되면서 발생하는 이산화탄소를 생성시키는데 필요한 일부 산소의 공급원으로써 17몰의 물이 소모된다. 이미 2절에서도 언급한 바와 같이 Ag^{2+} 는 물과 반응하여 $\cdot\text{OH}$ 와 같은 반응성 화학종을 생성시키며, 따라서 이온교환수지의 전기화학적 매개산화 시에는 수소원자의 떼어냄과 산소원자의 첨가가 교대로 발생하는 반응기구를 따른다고 알려져 있다.^{17,18)}

온도가 40°C로 유지되는 5 M 질산 용액 내에서 전류밀도를 6.4, 12.8 및 25.6 mA/cm^2 로 변화시킴에 따른 양이온교환수지의 분해거동을 조사하였으며, 분해시간에 따라 양이온교환수지가 이산화탄소로 분해되는 거동은 Fig. 2에 나타내었다.

분해반응 개시 후 일정 시간 동안의 초기 반응 단계에서는 거의 이산화탄소가 발생되지 않았으며, 이 유도기간(induction period)은 펜톤 산화에 의한 고분자 수지의 분해시 Baxter가 제안한 고분자 수지의 절단(fragmentation)반응²²⁾과 유사하게, Ag^{2+} 와 물과의 반응으로 생성되는 $\cdot\text{OH}$ 라디칼이 이온교환수지의 고리를 공격하고 이어서 Ag^{2+} 에 의한 산화반응으로 결사슬(side-chain)이 절단됨으로써 수지가 용해되는 단계로 설명할 수 있다. 이 유도기간 이후 양이온교환수지의 분해는 반응시간에 따라 선형적으로 진행되어 거의 완전히 이산화탄소로 분해되었고, 전류밀도의 증가에 따른 Ag^{2+} 생성속도의 증가로 인해 분해속도는 증가하였다.

Fig. 2의 결과를 추적된 총 전기량에 대한 분해효율로 재 도

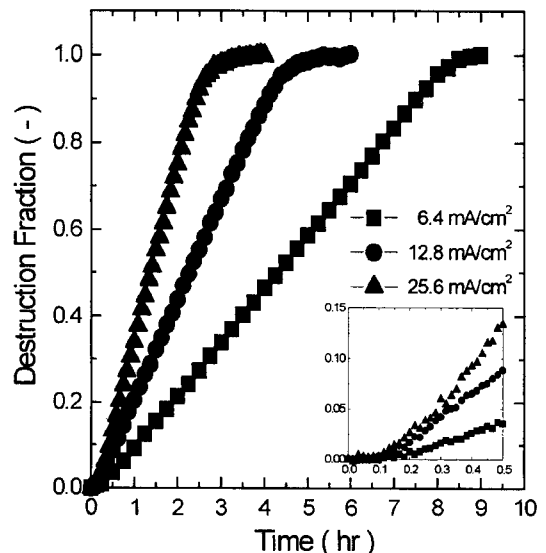


Fig. 2. Effect of applied current density on the destruction of cation exchange resin by electro-generated Ag^{2+} in 5 M nitric acid solution at 40°C.

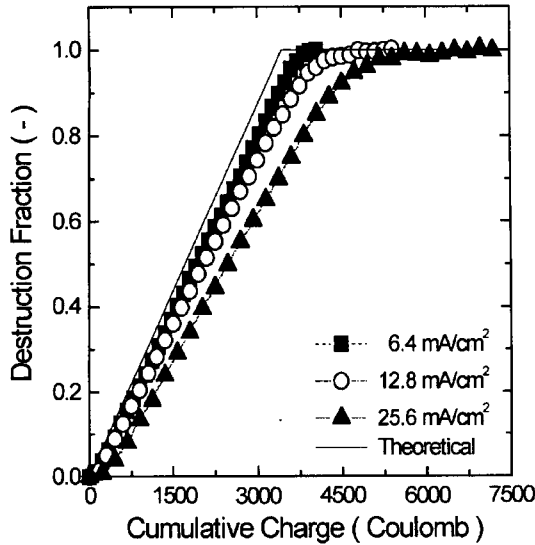


Fig. 3. Destruction fraction of cation exchange resin plotted against cumulative charge in 5 M nitric acid solution at 40°C.

시하여 Fig. 3에 나타내었다. 전류효율이 100%라고 가정하고 (8)식에 기초하여 Faraday 법칙에 따라 이론적으로 계산한 분해 거동 곡선은 Fig. 3에 실선으로 도시하였다. 전류밀도 6.4, 12.8 및 25.6 mA/cm²에서 계산한 전류효율은 각각에 대하여 대략적으로 86%, 73% 및 54%로써 전류밀도가 증가할수록 전류효율이 감소되는 경향을 보였다.

양이온교환수지의 분해반응 초기에는 생성된 Ag²⁺가 반응여거의 대부분 사용되기 때문에 전해용액은 색깔을 띠지 않지만 반응이 진행됨에 따라 용액 내에 Ag²⁺의 축적으로 인한 AgNO₃⁺ 농도의 증가로 점차 어두운 갈색을 띠게 된다. 용액 중의 Ag²⁺의 축적은 Ag²⁺의 생성속도가 이온교환수지의 분해속도보다 빠르거나 충분한 유기물이 존재하지 않을 때 발생하게 되며, 축적된 잉여의 Ag²⁺는 물과의 반응으로 소실됨으로 인해 결과적으로 공정의 전류효율이 감소된다. 이러한 전류효율의 감소현상은 전류밀도의 증가, 즉 Ag²⁺의 생성속도의 증가에 따라 더욱 현저하게 나타난다.

유기물질의 농도에 대한 효과를 파악하기 위하여 전류밀도 12.8 mA/cm², 질산 농도 3 M, 온도 40°C 및 전류밀도 25.6 mA/cm², 질산 농도 5 M, 온도 40°C의 분해조건에서 양이온교환수지의 투입량을 각각 0.3 g 및 0.4 g으로 1.5~2배 증가시키 이때의 분해거동을 조사하였으며, 그 결과는 Fig. 4에 수록하였다.

동일한 전류밀도에서 이온교환수지가 완전히 분해되는데 소요되는 시간은 투입량에 비례하므로 0.2 g의 양이온교환수지의 분해거동과 투입량이 증가된 경우의 분해거동과의 비교를 위해서 Fig. 4의 X축의 표준화 시간(normalized time)을 다음과 같이 정의하였다.

$$\text{Normalized time} = \frac{t_i}{W_i/0.2} \quad (9)$$

여기서 t_i 는 실험 i 의 경과시간이며 W_i 는 실험 i 에 투입된 양이온교환수지의 무게이다.

전류밀도가 12.8 mA/cm²에서는 전류효율이 약 73%, 25.6 mA/cm²에서는 약 54%를 얻었던 0.2 g의 양이온교환수지를 사용한 분해실험 결과와 비교해볼 때, 이온교환수지의 투입량을 증가시키더라도 분해효율의 변화에는 거의 영향을 미치지 않음을 알 수 있다. 고액 비균일 반응계로 볼 수 있는 본 실험에 있어서 양극에서 생성된 Ag²⁺가 전극표면 근처에서 물과의 반

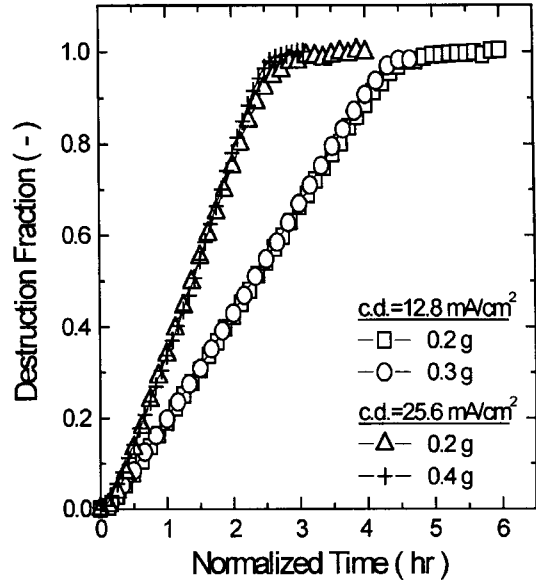


Fig. 4. Effect of input amount of cation exchange resin on the destruction by electro-generated Ag²⁺ with 12.8 mA/cm² in 3 M nitric acid solutions and with 25.6 mA/cm² in 5 M nitric acid solutions at 40°C.

응에 의해 소실되는 것은 피할 수 없으며, 이로 인하여 분해공정의 효율이 이온교환수지의 투입량을 증가시키더라도 변화 없이 증진되지 않는 것으로 판단된다.

양이온교환수지의 분해 시 질산의 영향을 조사하기 위하여 전류밀도가 12.8 mA/cm², 온도가 40°C로 유지되는 조건하에서 양극 전해용액의 질산 농도를 변화시켜가며 분해거동을 조사하였다. 분해시간이 경과함에 따른 양이온교환수지의 이산화탄소로의 분해거동은 Fig. 5에 나타내었다. 본 연구의 실험범위인 3 M 이상에서 양이온교환수지의 분해거동은 질산의 농도에는 거의 영향을 받지 않음을 알 수 있다.

그러나 질산의 농도가 3 M 이하로 더욱 낮아지면 다음과 같

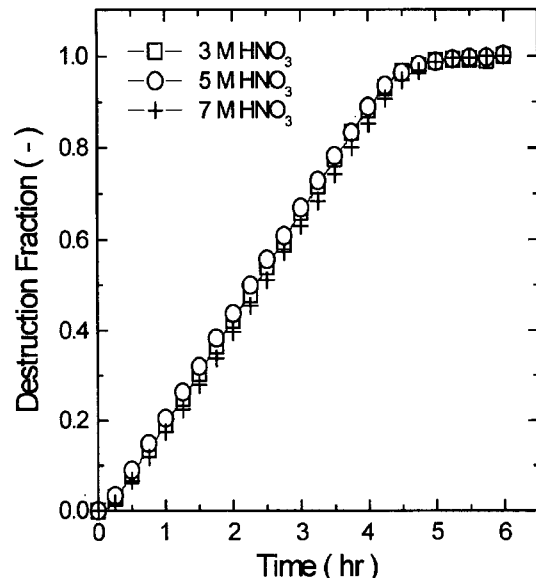


Fig. 5. Effect of nitric acid concentration on the destruction of cation exchange resin by electro-generated Ag²⁺ with applied current density of 12.8 mA/cm² at 40°C.

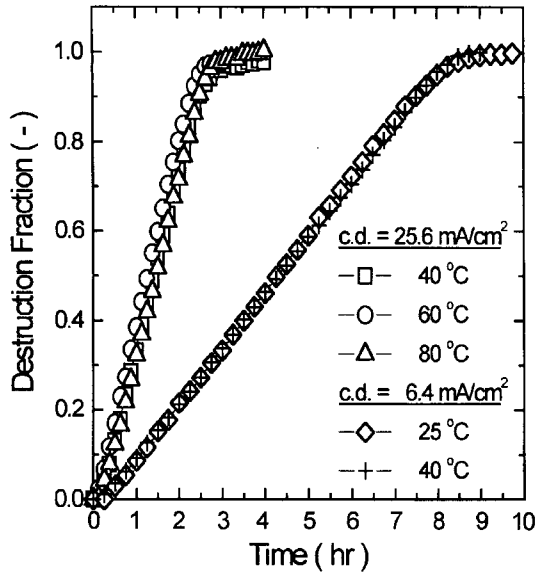
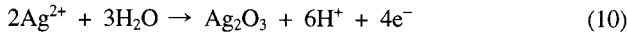


Fig. 6. Effect of temperature on the destruction of cation exchange resin by electro-generated Ag^{2+} with applied current density of 6.4 and 25.6 mA/cm^2 in 5 M nitric acid solution.

이 Ag_2O_3 의 생성반응에 의한 Ag^+ 의 손실로 인하여 분해효율이 감소하게 된다고 알려져 있다.^{23,24)}



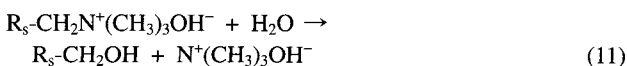
따라서 효율적인 분해를 위해서는 질산의 농도를 3 M 이상으로 유지하는 것이 바람직하다.

또한 전류밀도 6.4 및 25.6 mA/cm^2 이고 질산 농도가 5 M 인 양극전해용액 내에서 양이온교환수지의 전기화학적 매개산화 분해에 대한 온도의 영향을 조사하였다. 분해시간에 따라서 양이온교환수지가 이산화탄소로 분해되는 거동은 Fig. 6에 수록하였으며, 온도의 영향은 없는 것으로 나타났다. 따라서 Ag^{2+} 에 의한 전기화학적 매개산화에 의해 방사성 물질을 포함하고 있는 양이온교환수지를 상온에서 안전하게 분해시킬 수 있음을 확인하였다.

4.2. 음이온교환수지의 분해

Fig. 7은 5 M 질산용액 내에서 전류밀도를 12.8 mA/cm^2 로 유지시킨 조건하에서 온도의 변화에 따른 음이온교환수지의 분해거동을 조사한 결과로써, 양이온교환수지의 분해 시와는 다른 특징을 나타내었다.

분해반응 초기에 일정시간의 유도기간을 나타내었던 양이온교환수지와는 달리 실험 시작과 동시에 CO_2 가 발생하여 초기의 분해속도가 오히려 일정 시간 경과 후의 분해속도보다 더 빠른 경향을 보여준다. 이와 같은 현상은 질산만에 의한 음이온교환수지의 화학적인 분해로 인한 결과로 판단된다. OH^- 형태를 갖는 강 염기성 음이온교환수지를 상온의 공기 분위기에서 건조시키면 (11)식과 같은 반응에 따라 이온교환수지의 관능기가 가지고 있는 체적 교환 용량의 감소를 가져오게 되며, 온도가 증가할수록 용량의 감소는 가속화된다고 알려져 있다.²⁵⁾



따라서 본 연구에서 사용한 음이온교환수지 역시 건조 과정을 통해 R_5-CH_2OH 가 생성되고, 질산용액 내에서 Scheme 1과 같은 질산화 반응경로를 통해 질화물이 생성됨과 동시에 CO_2

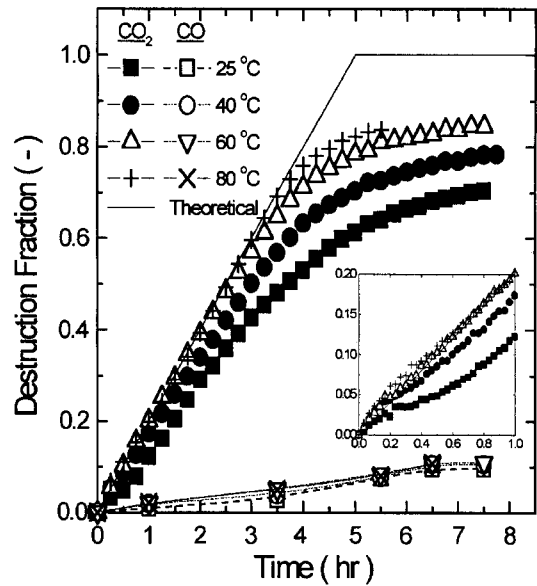


Fig. 7. Destruction of anion exchange resin by electro-generated Ag^{2+} with the variation of temperature under the applied current density of 12.8 mA/cm^2 in 5 M nitric acid solutions.

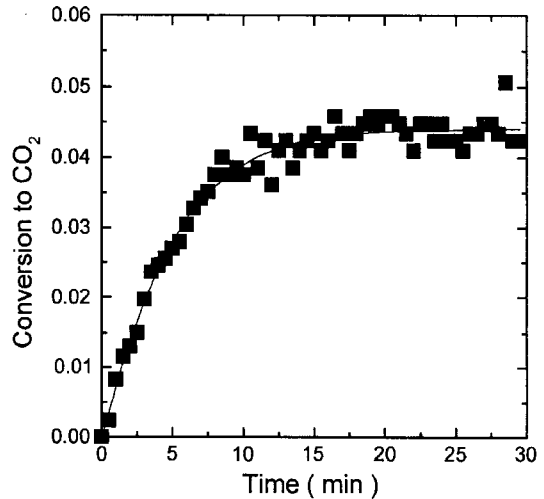
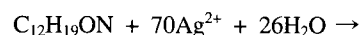


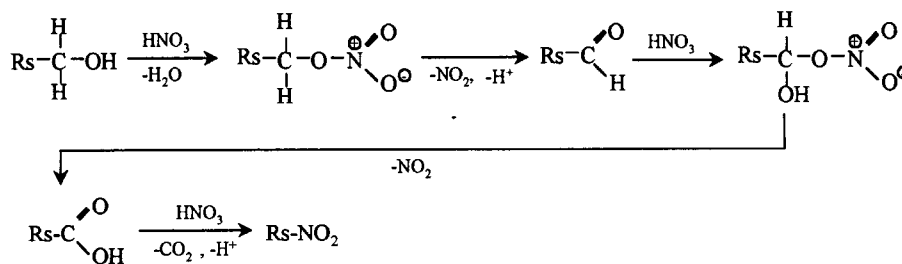
Fig. 8. Chemical destruction behavior of anion exchange resin in 5 M nitric acid solution at 40°C.

로 분해될 수 있을 것으로 생각된다. 또한 이 일련의 과정을 통해서 질소산화물 기체가 부수적으로 발생하게 된다. Fig. 8에 전류를 흘려주지 않은 조건하에서 40°C로 유지되는 5 M 질산용액 내로 음이온교환수지를 투입함과 동시에 발생하는 CO_2 를 측정된 결과를 나타내었으며, 전체의 약 4.5%까지 화학적인 분해가 발생하는 결과를 보였다.

CO_2 의 측정과 아울러 CO , NO 및 NO_2 의 발생 여부를 조사하였으며, 그 결과 CO 는 검출되지 않았지만 NO_2 및 NO 는 발생됨을 확인하였다. 여기서 NO 는 HNO_2 의 자발적인 분해²⁶⁾에 의한 것으로 판단된다.

음이온교환수지의 단위 구성 성분은 $C_{12}H_{19}ON$ 으로서, 음이온교환수지가 전기화학적으로 생성되는 Ag^{2+} 에 의해서 CO_2 로 완전히 분해된다는 가정 하에서의 양론적인 분해 반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.





Scheme 1



그러나 실제 음이온교환수지의 분해실험 결과 양이온교환수지의 분해 시와는 달리 약 10% 정도가 CO로 분해되는 현상을 나타내었으며, CO로의 분해거동은 온도와 무관한 경향을 보인 반면에 CO₂로의 분해는 온도에 의존하여 85% 정도까지 발생하는 현상을 보이고 있다. 음이온교환수지는 분해가 진행되면서 거품이 발생하게 되며 거품의 발생정도는 온도가 낮을수록 훨씬 격렬하였고, 온도가 낮을수록 반응이 진행되면서 깨어진 이온교환수지의 일부가 거품의 발생과 동시에 부상하거나 분해조 벽면에 부착됨으로 인해 분해효율이 감소되는 현상을 보였다. 그러나 60°C 이상에서는 거품의 발생이 현저하게 감소하였고, 유기물의 벽면으로의 부착현상도 없었으며, 분해효율에도 별 차이를 보이지 않았다. 따라서 CO₂ 및 CO로의 분해거동을 함께 고려해 볼 때 음이온교환수지는 60°C 이상에서 효과적으로 분해가 진행됨을 알 수 있다.

또한 (11)식을 기초로, Faraday 법칙에 따른 전류효율을 100%라고 가정하고 이론적으로 계산한 분해거동은 Fig. 7에 실선으로 도시하였으며, 4500 C의 전류가 흘렀을 때 60°C 이상에서 음이온교환수지가 CO₂ 및 CO로 전환된 분해율로부터 평균 분해공정의 순간적 전류효율은 85% 이상이었다. 그러나 그 이상의 전류를 계속 공급하더라도 분해율은 별로 증가하지 않았으며, 이로 인해 전류효율이 급속히 감소되었다. 이는 분해 반응 중에 고분자 수지로부터 분리되는 trimethylamine 및 이것의 산화로 인해 생성되는 질소화합물들의 연속적인 산화분해 반응의 효율이 매우 낮기 때문으로 보인다.

이상과 같은 결과를 통해, 음이온교환수지를 거의 완전히 분해시키기 위해서는 양이온교환수지의 경우보다 훨씬 큰 에너지가 소모되는 측면이 있으나, 약 95% 정도까지의 분해율을 얻는 데는 반응조건에 따라 전류효율의 큰 감소 없이도 적절하게 분해공정의 조업이 가능하다고 판단된다.

5. 결 론

질산용액 내에서 전기화학적으로 생성되는 Ag²⁺에 의한 유기이온교환수지의 분해실험을 통해서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Amberlite IRN 77 양이온교환수지는 거의 대부분 이산화탄소로 완전히 분해되었으며, 전류밀도가 감소할수록 전류효율이 증가됨을 보인 반면에 양극전해질로 사용된 질산의 농도 및 온도가 증가하더라도 양이온교환수지의 분해에는 영향을 미치지 않았다.

2. Amberlite IRN 77 음이온교환수지는 양이온교환수지와는 달리 약 10% 정도가 일산화탄소로 분해되었고, 이산화탄소로의 분해율은 온도에 의존하였으며, 60°C 이상에서 효과적으로 분해가 가능하였다.

3. 원자력시설에서 발생하는 폐 유기이온교환수지는 상온에서

전기화학적으로 생성되는 Ag²⁺를 사용하여 안전하게 분해시킬 수 있다.

감사의 글

본 연구는 1999년도 과학기술부의 원자력 연구개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. B. G. Place, Report WHC-EP-0375, Westinghouse Hanford Company, Richland, Washington (1990).
2. D. F. Steele, *Atom*, 393 (July, 1989).
3. K. Kinoshita, M. Hirata and T. Yahata, *J. Nucl. Sci. Tech.*, **28**, 228 (1991).
4. International Atomic Energy Agency, Technical Report Series No. 360, 54, IAEA, Vienna (1994).
5. M. Fleischmann, D. Pletcher and A. Rafinski, *J. Appl. Electrochem.*, **1**, 1 (1971).
6. J. C. Farmer, F. T. Wang, P. R. Lewis and L. J. Summers, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 3025 (1992).
7. R. G. Hickman, J. C. Farmer, and F. T. Wang, Report UCRL-JC-106676, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA (1991).
8. D. Pletcher and E. M. Valdes, *Electrochim. Acta*, **33**, 509 (1988).
9. A. Lehmani, P. Turq and J.-P. Simonin, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1860 (1996).
10. J. Bringmann, K. Ebert, U. Galla and H. Schmieder, *J. Appl. Electrochem.*, **25**, 846 (1995).
11. J. C. Farmer, F. T. Wang, R. A. Hawley-Fedder, P. R. Lewis, L. J. Summers and L. Foiles, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 654 (1992).
12. E. Pelizzetti, *J. C. S. Dalton Trans.*, 2086 (1975).
13. Z. Chiba, P. R. Lewis and R. W. Kahle, Report UCRL-ID-112283, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA (1993).
14. A. C. Almon and B. R. Buchanan, *WSRC-MS-90-263* (1992).
15. Z. Chiba, B. Schumacher, P. Lewis and L. Murguia, Report UCRL-JC-119133, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA (1995).
16. A. A. Noyes and A. Kossiakoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1238 (1935).
17. H. N. Po, J. H. Swinehart and T. L. Allen, *Inorg. Chem.*, **7**, 244 (1968).
18. D. F. Steele, D. Richardson, J. D. Campbell, D. R. Craig and J. D. Quinn, *Trans IChemE*, **68**, Part B, 115 (1990).
19. W. K. Choi, H. Nam, K. W. Lee, Y. M. Kim and W. Z. Oh, *J. Korea Soc. Environ. Eng.*, **21**, 423 (1999).
20. W. K. Choi, H. Nam, J. S. Kim, K. W. Lee and W. Z. Oh, *J. Korea Solid Wastes Eng. Soc.*, **15**, 524 (1998).
21. ASTM D2187-82, American Society of Mechanical Engineers.
22. R. A. Baxter, Report TPRD/B/1009/R87, Central Electricity Generating Board, Berkeley Nuclear Laboratories, Berkeley, Gloucestershire (1987).

23. M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", 393, NACE, Houston, Texas (1974).
24. W. K. Choi, H. Nam, Y. M. Kim, K. W. Lee and W. Z. Oh, Proc. of the Int. Conf. on Decommissioning And Decontamination and on Nuclear and Hazardous Waste Management, 1, 201, Denver, Colorado (1998).
25. J. Korkisch, "Handbook of ion exchange resins", 1, 23, CRC Press, Boca Raton (1989).
26. J. Crawford and R. M. Counce, *Separation Sci. Tech.*, **13**, 1594 (1988).