

The Direct Decomposition of Ion-Exchange Resins by Fenton's Reagent

펜톤시약에 의한 이온교환수지의 직접산화분해

Kil-Jeong Kim, Jong Sik Shon and Woo-Seog Ryu

Korea Atomic Energy Research Institute, 1045 Daedeokdaero, Yuseong-gu, Daejeon

nkjkim@kaeri.re.kr

김길정, 손종식, 류우석

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045

(Received July 16, 2007/Approved September 10, 2007)

Abstract

Fenton's reagent is applied to directly decompose the ion-exchange resins, IRN-78 and the mixed resin with IRN-77. The newly applied procedures is to dry the resin first and the catalyst solution is completely absorbed into the resin, then a limited dose of H_2O_2 is introduced for an effective reaction between the reagents within the resin.

As a characteristic on the decomposition of IRN-78, the resin mixture should be heated to $40^\circ C$ to induce the initial reaction and lag time is also needed for about 20 minutes until the main reaction occurs.

The effectiveness of the decomposition is investigated using $CuSO_4$, $Cu(NO_3)_2$ and $FeSO_4$ as a catalyst and the decomposition rate is compared depending on the concentration of each catalyst and the amount of H_2O_2 .

The most effective catalyst was found to be $FeSO_4$ for IRN-78 alone and the mixed resin with IRN-77, and $FeSO_4$ showed a special effect that the reaction was initiated without heating and a lag time.

Furthermore, the optimum concentration of the catalyst for each resin and the mixed one is suggested in the view point of the amount of H_2O_2 needed and the stability of the decomposition reaction.

Keywords : Resins, IRN-77, IRN-78, Fenton's reagent, Decomposition, $FeSO_4$, $CuSO_4$

요약

음이온교환수지인 IRN-78 및 IRN-77과의 혼합 수지를 액체 상태로 직접 분해 처리하기 위하

여 Fenton 시약을 이용하였다. 개선된 분해방법의 특징은 수지를 먼저 건조시키고 FeSO₄ 용액을 수지에 완전히 흡수시킨 후 일정량의 H₂O₂를 첨가하여 분해반응을 유도하는 방법을 적용하였다.

촉매로서 CuSO₄, Cu(NO₃)₂ 및 IRN-77 수지의 분해시 사용한 FeSO₄를 각각 사용하여 각 이온교환수지의 단독 및 혼합수지의 분해에 필요한 적절한 촉매와 그의 농도 및 H₂O₂의 소요량을 측정하였다.

IRN-78 수지에 대해 CuSO₄ 촉매를 사용한 경우, 초기 분해반응을 유도하기 위해 40℃까지 가열이 필요하였으며, 반응유도시간은 촉매의 적정온도에서 약 20분 이내 개시되는 것으로 나타났다. 동 수지에 FeSO₄를 사용한 경우에는 가열 없이 즉시 분해반응이 진행되었으며 분해율도 수% 높게 나타났다.

결론적으로 IRN-78 및 IRN-77과의 혼합수지의 분해를 위한 최적 촉매는 FeSO₄로 나타났으며 가열하지 않고 상온에서 반응유도시간 없이 각 수지를 단독으로 분해한 경우보다 적은 양의 H₂O₂로 완전히 액상으로 분해시킬 수 있는 좋은 결과를 얻었다.

또한 이들 각각의 수지 및 혼합수지에 대한 적절한 촉매 및 적정 농도와 완전분해에 필요한 H₂O₂의 양을 제시하였다.

중심단어 : 수지, IRN-77, IRN-78, 분해, 펜톤시약, FeSO₄

I. 서론

우리나라는 2006년 말 현재 20호기의 원자력발전소를 운영하고 있으며 발전용 원자로 및 연구용 원자로 등의 원자력시설에서는 방사성 폐액중 방사성 이온을 제거하기 위하여 이온교환수지를 사용하고 있다. 발생된 폐수지의 처리기술은 상업용 발전소에서는 주로 시멘트로 고화처리하고 있으며, 폴리에틸렌 등의 고분자물질에 의한 고화 및 HIC 용기에 의한 저장 및 직접처분 등의 방법을 다양하게 적용하고 있다.

그러나 시멘트에 의한 고화는 고화처리후 폐수지의 함유량이 고화체의 20 wt%에 지나지 않으며 고화처리시 수지와 시멘트의 밀도차에 의한 불균일 고화 및 수분과 접촉시 팽윤, 균열등의 문제점이 있어 폐수지를 액체형태로 전환하는 기술개발이 시도되었다. 폐수지 분해기술중에서도 Fenton시약에 의한 유기물의 분해기술[1]로서 폐수지의 분해에 적용한 사례들이 보고되어 있다[2-3]. Fenton 화학은 황산제1철 및 과산화수소와의 반응에 의해 과산화수소로부터 발생하는 활성 수산화라디칼 [OH·]을 이용하여 유기물의 탈수소화 또는 불포화 탄화수소에 수소를 첨가하

는 반응에 의해 유기물을 CO₂와 H₂O로 분해시키는 산화반응이다.

본 연구의 특징은 전보[4]에서 IRN-77의 분해 시 적용한 방법과 동일하게 Fenton 시약을 이용하되 수지량의 20배[5]에 해당하는 물을 첨가하지도 않으며 100℃로 가열[5-6]하지 않고 상온에서 직접 분해 시키므로 결과적으로 최종 폐기물의 발생량도 감소되는 방법이다.

이온교환수지로서는 음이온교환수지인 IRN-78 및 양이온교환수지인 IRN-77과의 복합수지를 대상으로 각 촉매의 종류 및 농도, 과산화수소의 양에 따른 분해반응의 특징과 수지의 분해율 등을 조사하였다.

II. 실험방법

가. 실험재료

실험에 사용한 수지는 현재 원자력발전소 등에서 널리 사용되고 있는 양이온교환수지인 IRN-77과 음이온교환수지인 IRN-78을 사용하여 촉매의 종류 및 농도, 과산화수소의 양 등에 따른 수지의 분해율을 측정하였으며, 각각의 수지 및 촉매의 제원은 다음과 같다.

① 이온교환수지 :

Rohm and Hass Co.
100 Independence Mall West Philadelphia, Pa
19106, USA

- 양이온교환수지 : Amberlite IRN-77, H⁺ form
- 음이온교환수지 : Amberlite IRN-78, Cl⁻ form

② 촉매 : CuSO₄ · 5H₂O :

EP, Junsei Chemical Co. Ltd.
FeSO₄ · 7H₂O : EP, Showa Chemical Co. Ltd.
Cu(NO₃)₂ · 3H₂O : EP, Showa Chemical Co. Ltd.
H₂O₂(30%) : EP, Showa Chemical Co. Ltd.

나. 실험방법의 특징

Fenton 화학에서 사용하는 시약인 FeSO₄ 등의 촉매는 H₂O₂와 직접 혼합시 화학반응이 매우 격렬하므로 물에 수지와 촉매를 첨가하고 90°C 이상으로 가열한 후 H₂O₂를 서서히 첨가하면서 수지를 분해하는 방법을 사용하여 왔다[5].

본 연구에서 사용한 분해방법의 특징은 전보[4]에서 보고한 IRN-77의 분해방법과 동일하게 수지를 먼저 실내에서 건조하여 수분을 증발시키고 이 풍건수지에 촉매용액을 완전히 흡수시킨 후 H₂O₂를 첨가하는 방법을 적용하므로서 FeSO₄ 등의 촉매와 H₂O₂가 일시에 반응하는 것을 피하고 H₂O₂가 수지내부로 소량씩 흡수되면서 FeSO₄와 점차적으로 반응하며 분해반응이 수지내부에서 직접적으로 효율적으로 일어나는 효과를 기하였다.

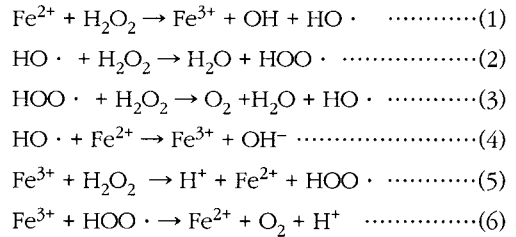
분해실험에서는 음이온교환수지인 IRN-78을 1g씩 사용하고 혼합수지의 경우 IRN-77과 IRN-78을 각각 0.5g 씩 혼합하여 사용하였으며, 각 촉매의 농도 및 H₂O₂의 사용량을 변화시키면서 수지의 분해율에 미치는 영향을 측정하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

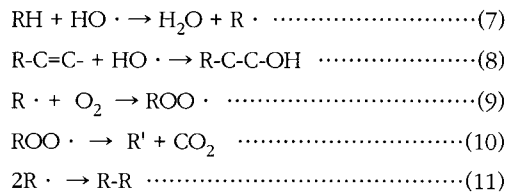
가. 분해반응 기구

Fenton시약에 의한 이온교환수지의 습식산화반응 [6]은 FeSO₄와 H₂O₂가 반응하여 발생되는 수산화 라디칼[HO·]에 의하여 시작되는 반응성이 매우 높은

연쇄반응으로 각각의 반응식은 다음과 같다.



생성된 수산화 라디칼[HO·]은 다음과 같이 유기물질로부터의 탈수소화 또는 불포화 탄화수소에의 첨가 반응에 의해 유기물질을 분해한다. 산화분해 후에는 기능기의 산 또는 알카리 화합물 및 물과 탄산가스로 분해하게 된다



나. 수지의 분해반응 특성

① 수지의 함수량

IRN-78수지의 함수량은 105°C에서 6시간 건조하고 데시케이터속에서 1시간 방치 후 무게를 측정하여 구하였다. 초기 습윤상태 수지의 함수량은 57.6%로 나타났고, 습윤수지를 24°C의 실내에서 7일간 건조한 풍건수지의 함수량은 15.5%로 나타났다. 이는 단순 실내 자연건조에서도 초기 수분량의 40% 이상이 건조되었음을 의미한다. 건조 수지가 수분을 흡수하여 유동하기 직전까지의 최대흡수량이 134%를 나타내는 것으로 보아 단위무게의 수지당 단위부피의 촉매용액을 충분히 흡수할 수 있으며, 동시에 촉매용액 흡수 후에도 H₂O₂가 수지내부로 일부 흡수될 수 있는 여유를 가지므로 분해반응이 수지내부에서 일어남을 입증해 주고 있다.

② 분해반응의 특성

양이온교환수지인 IRN-77의 분해반응 시 적용한 방법[4]과 동일하게 음이온교환수지인 IRN-78을 풍건하여 촉매를 흡수 시킨 후 일정량의 H₂O₂를 주입

하는 방법을 적용하였으며, 촉매로서는 Jian[6]등이 음이온교환수지에 분해효과가 우수한 것으로 보고한 Cu^{2+} 를 대상으로 $CuSO_4$ 와 $Cu(NO_3)_2$ 를 촉매로 선정하였다. 두 촉매의 물에 대한 용해도는 $CuSO_4$ 의 경우 0.274g(1.7mM)에서 0.399g(2.5mM)으로 증가하면 쉽게 용해하지 않아 약간의 가열이 필요하였으며, $Cu(NO_3)_2$ 는 0.564g(3 mM)에서도 잘 용해되었다.

이들 촉매에 의한 IRN-78 수지의 분해반응의 특징도 IRN-77의 경우와 유사하게 초기에 30 ml의 H_2O_2 를 주입한 후에도 분해반응이 즉시 일어나지 않고 일정한 시간의 반응 유도시간이 필요하였으며, 초기 반응을 유도하기 위하여 촉매가 흡수된 수지 및 H_2O_2 와의 혼합액을 40°C 이상으로 가열이 필요하였다. 이는 IRN-77의 분해 반응과 유사하게 분해반응 온도가 참고문헌[5-6]에서 사용한 100°C 보다 낮은 실온이므로 분해반응에 필요한 $[OH \cdot]$ 의 생성속도가 상대적으로 낮으며 $FeSO_4$ 용액이 수지에 흡수되어 있는 상태이므로 H_2O_2 가 수지내로 소량씩 흡수되면서 제한적으로 분해반응이 진행되는 것에 기인하는 것으로 간주된다.

상기 두 촉매를 사용한 분해반응의 반응유도시간은 표 1에서 보는 바와 같이 $CuSO_4$ 촉매의 경우 40°C에서 18분 정도 이내에 분해반응이 개시되었고, $Cu(NO_3)_2$ 의 경우에는 20분에서 50분 까지 지연되는 일정치 않은 결과를 나타내므로서 $Cu(NO_3)_2$ 촉매의 반응효율이 낮음을 보여주고 있다.

수지 분해반응의 특성은 반응개시 전까지는 온도가 서서히 상승하면서 기포발생도 서서히 증가하고, 반응이 개시 되면서 농후한 증기를 동반하며 분해반응이 일시에 급격히 진행된 후 바로 반응이 약화되는 현상을 나타내었으며, 이때 추가의 H_2O_2 를 일정한 속도로 첨가하여 분해반응을 계속시켰다. 반

Table 1 Lag time for IRN-78 depending on different catalysts

Anion Resin	Catalyst	Concentration g/ml	Lag Time, minute				
			H_2O_2 , ml				
IRN-78	$CuSO_4$	0.274	30	40	60	100	130
			18	17	18	16	17
	$Cu(NO_3)_2$	0.322	60	100	150	200	250
			20	34	33	50	40

응개시 후에는 온도가 90°C 이상으로 상승하며 분해반응도 급격하게 진행되었다.

특히 $CuSO_4$ 촉매의 농도가 0.399 g/ml인 경우 반응기 내부에 거품망이 형성되고 동시에 수지가 비탈 동반하며 분출하는 현상이 있어 반응효율 저하 및 안전도 측면에서 비효율적이었다.

다. 수지의 분해율

① 음이온교환수지의 분해

수지의 분해율 실험은 풍건수지 1g에 $CuSO_4$ 또는 $Cu(NO_3)_2$ 용액 1ml 를 흡수시키고 H_2O_2 30 ml를 첨가한 후 40°C에서 분해반응을 유도하고 반응개시 이후 일정량의 H_2O_2 를 약 1.8 ml/분의 속도로 첨가하여 H_2O_2 의 첨가량에 따른 분해율을 측정하였다.

$CuSO_4$ 촉매에 의한 분해의 경우 그림 1에서 보는 바와 같이 0.274 g/ml의 촉매 농도에서는 H_2O_2 의 첨가량이 40 ml 이후부터 분해율이 크게 증가하였으며, 80 ml 이상의 첨가시 90% 이상의 분해율을 얻었다. 분해율이 90% 이상에서는 잔존 수지의 형태가 부유상의 미세 분말형태로 존재하므로서 그 이상의 H_2O_2 의 첨가는 폐기물 발생량 저감 차원에서 의미가 없는 것으로 간주되었다.

촉매의 농도가 0.399 g/ml로 증가되면 초기 분해율은 높았지만 H_2O_2 의 양을 50 ml에서 130 ml까지 단계적으로 증가시켜도 90% 이상의 분해율을 얻을 수 없었다. 이는 금속이온의 농도가 H_2O_2 의 농도에 비해 상대적으로 높으면 생성된 수산화 라디칼

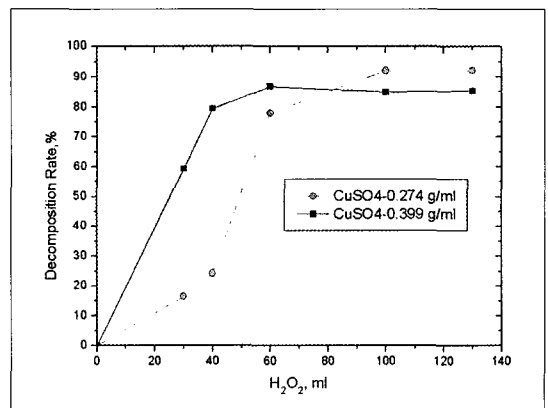


Fig. 1 Decomposition Rate of IRN-78 depending on the different Concentration of $CuSO_4$

[HO·]이 반응 메카니즘의 제4식과 같이 [OH⁻]으로 소비되는 것에 기인하는 것으로 간주된다. 실제 분해반응에서도 반응중 거품망 구조가 생성되면서 거품망 사이로 수지가 비말동반하여 수지의 일부가 분해되지 못하고 입자 형태 그대로 잔존하는 현상이 나타났으며, 거품망이 계속 쌓이면서 일시에 분출하는 불안정한 현상도 발생되었다.

Cu(NO₃)₂ 촉매에 의한 분해의 경우(그림 2) 약 90%의 분해율을 얻기 위해서는 H₂O₂의 첨가량이 200 ml 이상 소요되었으며, CuSO₄ 촉매에 의한 분해의 경우보다 2배의 H₂O₂의 양이 소요되었다. 촉매의 농도가 0.322 g/ml의 거의 2배에 달하는 0.564 g/ml로 증가하여도 분해율은 46% 이하로 IRN-78 수지에 대한 Cu(NO₃)₂ 촉매의 분해효율이 낮은 것으로 판명되었다.

결과적으로 IRN-78 음이온교환수지에 대한 촉매로서는 CuSO₄가 Cu(NO₃)₂보다 효율적이었으며 약 2분의 1 양의 H₂O₂로 보다 높은 분해율을 얻을 수 있었다.

② 혼합수지의 분해

폐수지는 발생시 양이온교환수지와 음이온교환수지로 각각 별도로 수집하여 별도로 저장되어 있거나 이들을 혼합하여 저장 중에 있다. 따라서 분리 저장 시에는 수지 각각에 대하여 가장 효율적인 촉매, 즉, 양이온교환수지는 FeSO₄ 촉매를, 음이온교환수지는 CuSO₄ 촉매를 각각 사용하여 분해 처리 할 수 있다. 그러나 혼합 저장 시에는 각각의 다른 촉매를 해당

수지에 각각 흡수시킬 수 없으므로 IRN-77 수지에 대해서는 CuSO₄ 촉매를, IRN-78 수지에 대해서는 FeSO₄ 촉매를 서로 다르게 사용하여 분해효율을 비교하였다.

IRN-77 수지에 대한 CuSO₄ 촉매의 분해특성은 IRN-78 수지의 분해 시 적용한 촉매의 농도 및 동일 온도조건에서 H₂O₂를 80 ml까지 첨가하였으나 5시간 이후에도 분해반응이 일어나지 않고 수지입자가 팽윤된 상태로 남아 있었다.

한편 IRN-78 수지에 대한 FeSO₄ 촉매의 분해특성은 H₂O₂의 첨가 시 상온에서 반응유도시간 없이 즉시 반응이 개시되었으며 반응온도가 96°C에 달하는 격렬한 반응을 보였다.

FeSO₄ 촉매의 농도가 0.228 g/ml인 경우(그림 3), IRN-77 수지 분해시[4]의 적용 농도인 0.137 g/ml 보다 높지만 H₂O₂의 증가에도 불구하고 분해율이 증가하지 않는 것으로 보아 촉매의 농도가 낮음을 알 수 있다. 촉매의 농도가 0.303 g/ml인 경우, 분해율이 급격히 증가하여 96.6%의 최대 분해율을 얻었으며, 그 농도가 0.4576 g/ml로 증가된 경우에는 분해율이 87% 이상 증가하지 않고 FeSO₂의 결과(그림 1)와 유사한 결과를 보였다. 동일한 H₂O₂의 첨가량에서는 FeSO₂의 촉매에 의한 분해율이 CuSO₄ 촉매에 의한 분해율 보다도 수 % 높게 나타났고, 특히 반응 초기 40°C까지 가열하지 않고 또한 반응유도시간 없이 분해반응이 즉시 일어나는 좋은 결과를 나타내었다.

나아가서 IRN-77 과 IRN-78 수지를 각각 동일무

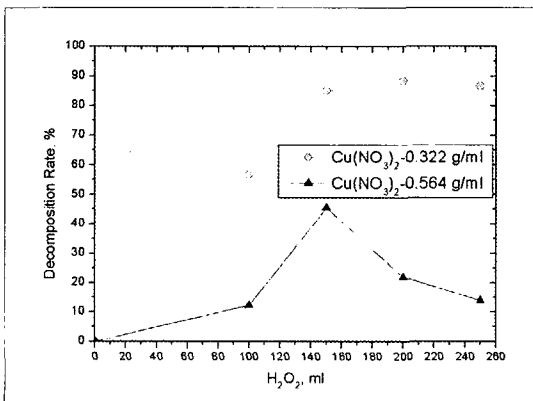


Fig. 2 Decomposition Rate of IRN-78 depending on the different Concentration of Cu(NO₃)₂

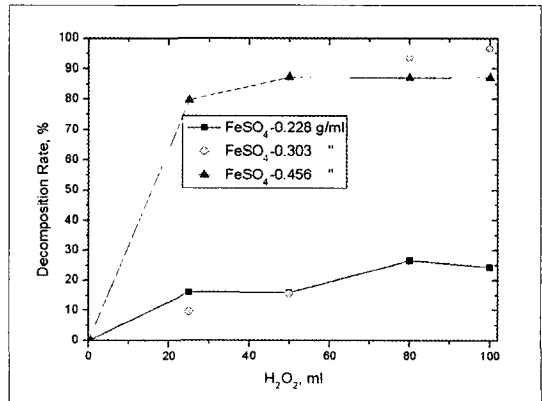


Fig. 3 Decomposition Rate of IRN-78 depending on the different Concentration of FeSO₄

게비로 혼합한 수지에 대한 FeSO_4 촉매에 의한 분해 특성을 그림 4에 나타내었다. FeSO_4 용액의 농도는 IRN-78 수지에 대하여 적정 농도인 0.303 g/ml을 적용하였으며, 이 농도는 IRN-77 수지의 분해 시 적정 농도인 0.1368 g/ml 보다 높으므로 혼합수지의 분해에 필요한 충분한 농도로 간주된다. 혼합수지에 대한 FeSO_4 의 분해반응도 IRN-78 수지만 단독 분해시의 반응특성과 유사하게 가열 없이 상온에서 반응유도시간 없이 H_2O_2 의 첨가 즉시 분해반응이 격렬하게 진행되었으며 혼합수지가 완전히 분해되는 좋은 결과를 보여 주었다.

혼합수지의 1g의 분해에 필요한 H_2O_2 의 소요량은 FeSO_4 촉매에 의한 각각의 단독 수지의 분해에서 90% 이상의 분해율을 나타낸 IRN-77에 대한 10 ml와 IRN-78에 대한 80 ml의 각각의 2분의 1에 해당하는 양인 45 ml가 소요될 것으로 예상하였다[표2]. 그러나 실제 혼합수지의 분해에서 소요된 H_2O_2 의 양은 그 절반에 해당하는 25 ml의 첨가량으로 혼합수지가 완전히 분해되었으며 결과적으로 최종 폐액의 발생량을 각각의 수지를 단독으로 분해할 때보다 약 2분의 1로 줄일 수 있는 좋은 결과로 평가되었다. 이러한 결과는 FeSO_4 의 농도가 IRN-77에 적용한 농도보다 높고 분해반응시의 온도가 각 수지의 경우 $80^\circ\sim 88^\circ\text{C}$ 인 것에 반해 혼합수지의 경우 보다 높은 촉매농도에서 반응온도가 95°C 이상으로 격렬하게 진행되는 반응온도 상승에 기인한 반응효율 상승효과로 해석된다.

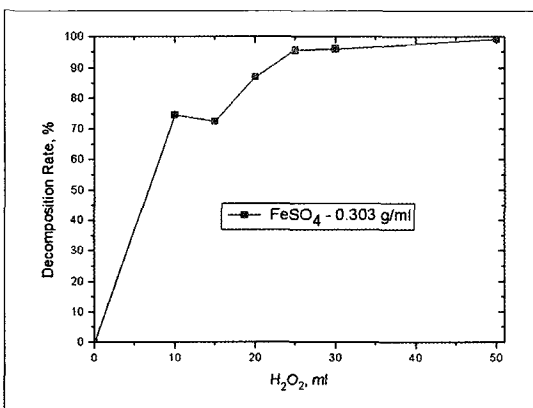


Fig. 4 Decomposition Rate for the Mixed Resin of IRN-77 and IRN-78 by FeSO_4 Catalyst

IV. 결론

음이온교환수지인 IRN-78 및 IRN-77과의 혼합 수지를 대상으로 Fenton 시약의 촉매로서 CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, FeSO_4 와 H_2O_2 를 사용하여 수지를 액체 상태로 직접 분해 처리한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

분해방법의 특징으로서 대상 수지를 먼저 건조시키고 촉매용액을 수지에 완전히 흡수시킨 후 일정량의 H_2O_2 를 첨가하여 분해반응을 유도하여 처리하는 방법을 적용하였다.

IRN-78 수지의 경우 분해반응을 유도하기 위해 40°C 까지 가열이 필요하였으며 반응유도시간은 촉매의 적정 농도에서 약 20분 정도 소요되는 것으로 나타났다. IRN-78 수지의 분해를 위한 촉매로서는 CuSO_4 가 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 보다 효율적인 것으로 나타났으며 IRN-77 수지의 분해시 적정 촉매인 FeSO_4 촉매가 IRN-78 수지에 대해서도 CuSO_4 촉매와 동등 이상의 분해율을 보였다.

IRN-77과 IRN-78과의 혼합수지의 경우, FeSO_4 촉매에 의한 분해시 99.4%의 최대 분해율을 얻었으며, 특히 IRN-78 수지의 분해시 조건과는 달리 상온에서 반응유도시간이 없이 분해반응이 가능하였고, H_2O_2 의 양도 각 수지의 분해반응에서 적용한 양의 절반으로 완전분해가 가능하므로써 최종 폐액의 발생량도 반으로 줄일 수 있는 좋은 결과를 얻었다.

결론적으로 IRN-77과 IRN-78의 각 수지 및 혼합수지의 분해를 위한 촉매로서 FeSO_4 가 가장 우수한 촉매라는 결론을 얻었다.

Table 2. Decomposition Rate of IRN-77 and IRN-78 by FeSO_4 Catalyst depending on the Amount of H_2O_2

Resins (1 g)	Catalyst	Concentration g/ml	Decomposition Rate, %					
			H_2O_2 , ml					
IRN-77	FeSO_4	0.137	4	6	8	10*	12	
			55.8	81.2	91.8	94.3	100	
IRN-78	FeSO_4	0.303	25	50	80*	100		
			9.6	15.4	93.5	96.6		
IRN-77	FeSO_4	0.303	10	15	20	25*	30	50
IRN-78			74.7	72.5	87.1	95.7	96.1	99.4

참고문헌

- [1] Fenton, H.J.H., "Oxidation of Tartaric Acid in Presence of Iron", J. Chem. Soc., 65:899(1984).
- [2] Geng, Z., Wu, J., Yun, G., and Wu, T., "A Study on Free Radical Oxidation of Spent Ion-Exchange Resins", L/ILW Management & Final Disposal, Proc. of Sino-French Sem.(1993).
- [3] Srinivas, C., Ramaswamy, M., and Theyyunnal, T.K., "Wet Oxidative Destruction of Spent Ion-Exchange Resins Using Hydrogen Peroxide", BARC/1994/E/-41, India(1994).
- [4] 김길정, 손종식, 류우석, "펜톤시약을 이용한 이온교환수지의 직접분해", J. of the Korean Radioactive Waste Society, Vol.5(1), p.85-90(2007).
- [5] 김진웅, 박성원, 김준형, 김환영, 김인태 등, "사용후 핵연료이용 기반기술개발", p177-238, KAERI-NEMAC/RR-173/96, KAERI (1996).
- [6] Jian Xingchao, Wu Tianbao, and Yun Guichun, "A Study of Wet Catalytic Oxidation of Radioactive Spent Ion Exchange Resin by Hyderogen Peroxide", Nuclear Safety, Vol.37, No.2, 1996.