J. of the Korean Radioactive Waste Society
Vol.5(1), P. 85-90, Mar. 2007.

The Direct Dissolution of Ion-Exchange Resin by Fenton's Reagent

펜톤시약을 이용한 이온교환수지의 직접분해

Kil-Jeong Kim, Jong-Sik Shon and Woo-Seog Ryu
Korea Atomic Energy Research Institute, 150 DuckJin-dong, Yuseong-gu, Daejeon

nkjkim@kaeri.re.kr

김길정, 손종식, 류우석
한국원자력연구소, 대전광역시 유성구 덕진동 150번지

(Received December 7, 2006 / Approved January 4, 2006)

Abstract

Fenton 's Reagent is applied to directly dissolve the cation-exchange resin, IRN-77. The characteristics of the experimental procedure is to dry the resin first and $FeSO_4$ solution is completely absorbed into the resin, and then H_2O_2 is introduced later for an effective reaction between the reagents within the resin.

As a characteristic of the dissolution, the lag time is needed for about 1 hour until the main reaction is occurred, which was more affected with the less concentration of $FeSO_4$ and the less initial dose of H_2O_2. The dose of H_2O_2 was equally divided into the early stage and the later stage after the initial reaction to provide an effective and safe reaction condition.

The optimum conditions is appeared that the concentration of $FeSO_4$ is 0.9 M and the dose of 15 % H_2O_2 solution is 6-7 volume for the dissolution of unit weight of IRN-77.

The effect of the heating on the lag time was checked and the time could be reduced within 5 minutes at 50 ℃, which is a relatively low temperature. The large amount of the resin, 5g and 10g, was also completely decomposed by increasing the dose of H_2O_2 to 9-10 volume ratio.

Key Words : Ion-exchange resin, IRN-77, Dissolution, Fenton's reagent, $FeSO_4$, H_2O_2

요 약

양이온교환수지인 IRN-77을 직접 분해 처리하기 위하여 Fenton 시약을 적용하였으며, 분해 반응의 특징으로써 반응의 효율 및 안전을 위해 수지를 먼저 건조시키고 $FeSO_4$ 용액을 수지에 완전히 흡수시킨 후 H_2O_2를 첨가하는 방법을 적용하였다.

수지 분해반응의 특성은 반응이 개시되기까지 반응유도시간이 필요하였으며, 반응유도시간은 $FeSO_4$ 의 농도가 낮을수록 또한 H_2O_2의 초기 첨가량이 적을수록 길었다. 단위량의 수지를 분해하는데 적절한 반응조건으로서 $FeSO_4$의 농도는 0.9 M 및 15% H_2O_2의 용액의 첨가량은 수지량에 대해 6-7배 비율로 나타났으며, 반응유도시간을 포함하여 1.5시간 이내에 완전 분해가 가능하였다.

H_2O_2의 첨가방법은 반응 초기 및 반응개시 후로 나누어 첨가 하므로서 H_2O_2의 분해효율 및 첨가량을 최소화하였다. 가열효과로서 분해반응 개시 전에 비교적 낮은 온도인 50 ℃정도로 가열하면 반응유도시간이 5분 이내로 단축되었으며, 수지의 양을 5g 및 10g 으로 증가시킨 결과, H_2O_2의 첨가비율을 9-10배 정도로 증가시키면 완전분해가 가능하였다.

중심단어 : 이온교환수지, IRN-77, 분해, 펜톤시약, $FeSO_4$, H_2O_2

Ⅰ. 서 론

우리나라의 원자력발전소의 이용수는 2006년말 현재 20호기에 달하며 이들 발전용 원자로의 운영 및 연구용 원자로를 이용하는 원자력시설등에서 각종 방사성 폐기물이 다량 발생하고 있다. 이들 방사성폐기물중 방사성이온을 제거하기 위하여 사용하는 이온교환수지를 교체하므로서 최종적으로 폐수지가 발생되고 있다. 이와같이 다량으로 발생되고 있는 폐수지에 대한 처리기술은 이미 개발되어 있으며 주로 시멘트로 고화처리하는 방법을 사용하고 있다.

그러나 이들 폐수지의 시멘트고화체는 고화체중 폐수지의 함유량이 20%에 지나지 않으며 고화처리시 수지와 시멘트의 밀도차에 의한 불균일 고화 및 고화체가 수분과 접촉시 팽윤, 균열등의 단점이 있어 폐수지를 액체형태로 전환하는 기술이 시도되었다. 그중에서도 Fenton시약에 의한 유기물의 분해기술[1]을 폐수지의 분해에 적용하는 기술들도 보고되어 있다.[2-3]

Fenton 화학은 황산제2철 및 과산화수소의 반응에 의해 과산화수소로부터 발생되는 수산화라디칼 [OH ·]을 이용하여 유기물의 탈수소화 또는 불포화 탄화수소에 수소를 첨가하는 반응에 의해 유기물을 CO_2와 H_2O로 분해시키는 산화반응이다.

본 연구는 Fenton 시약을 이용하되 상온에서 물을 첨가하지 않고 직접 분해 시키므로서 최종 폐기물의 발생량을 줄일 수 있는 방법을 강구하였다. 실험에 사용한 수지는 현재 양이온교환수지로 널리 사용되고 있는 IRN-77을 사용하였으며, 촉매의 농도 및 과산화수소의 양 등에 따른 수지의 분해율을 측정하였다.

II. 실험방법

가. 실험의 특징

Fenton 화학에서 사용하는 시약인 $FeSO_4$와 H_2O_2는 혼합시 화학반응이 매우 격렬하여 직접 혼합할 수 없으므로 수지에 물을 첨가한후 $FeSO_4$를 첨가하고 H_2O_2를 서서히 첨가하는 방법을 사용해 왔다[4].

본 연구의 특징은 수지를 먼저 건조하여 수분을 증발시키고 건조수지에 $FeSO_4$ 용액을 완전히 흡수시킨 후 H_2O_2를 첨가하는 방법을 적용하므로서 $FeSO_4$와 H_2O_2가 직접 동시에 반응하는 것을 피하고 H_2O_2가 수지내부로 소량씩 흡수되면서 $FeSO_4$와 점차적으로 반응하여 분해반응이 수지내부에서 직접 효율적으로 일어나는 효과를 기하였다.

실험에서는 양이온 교환수지인 IRN-77을 2g씩 사용하고 $FeSO_4$의 농도 및 H_2O_2의 사용량을 변화시키면서 수지의 분해율에 미치는 영향 등을 고찰하였다.

III. 결과 및 고찰

가. 분해반응 기구

Fenton시약에 의한 이온교환수지의 습식산화반

응(5)은 $FeSO_4$와 H_2O_2가 반응하여 발생되는 하이드록실 라디칼〔HO·〕에 의하여 시작되는 반응성이 매우 높은 연쇄반응으로 각각의 반응식은 다음과 같다.

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + HO\cdot \quad (1)$$
$$HO\cdot + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HOO\cdot \quad (2)$$
$$HOO\cdot + H_2O_2 \rightarrow O_2 + H_2O + HO\cdot \quad (3)$$
$$HO\cdot + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH^- \quad (4)$$
$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow H^+ + Fe^{2+} + HOO\cdot \quad (5)$$
$$Fe^{3+} + HOO\cdot \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+ \quad (6)$$

생성된 하이드록실 라디칼〔HO·〕은 다음과 같이 유기물질로부터의 탈수소화 또는 불포화 탄화수소에의 첨가 반응에 의해 유기물질을 분해한다

$$RH + HO\cdot \rightarrow H_2O + R\cdot \quad (7)$$
$$R\text{-}C{=}C\text{-} + HO\cdot \rightarrow R\text{-}C\text{-}C\text{-}OH \quad (8)$$
$$R\cdot + O_2 \rightarrow ROO\cdot \quad (9)$$
$$ROO\cdot \rightarrow R' + CO_2 \quad (10)$$
$$2R\cdot \rightarrow R\text{-}R \quad (11)$$

또한 수지분해반응의 결과는 다음 반응과 같다.

$$C_8H_8SO_3 + 20H_2O_2 \rightarrow 8CO_2 + 23H_2O + H_2SO_4 \quad (12)$$
$$C_{12}H_{19}NO + 31H_2O_2 \rightarrow 12CO_2 + NH_4OH + 38H_2O \quad (13)$$
$$C_{10}H_{10} + 25H_2O_2 \rightarrow 10CO_2 + 30H_2O \quad (14)$$
$$C_8H_8 + H_2O_2 \rightarrow 8CO_2 + 24H_2O \quad (15)$$

위 반응식 (12)와 (13)은 수지의 기능기의 분해반응을 나타내며, 반응식 (14) 와 (15)는 가교제인 DVB와 스타이렌의 분해반응을 각각 나타내고 있으며, 분해후 해당 기능기의 산 또는 알카리 화합물 및 물과 탄산가스로 분해하게 된다.

나. 수지의 분해반응 특성

수지의 함수량은 100℃에서 5시간 건조하고 데시케이터속에서 2시간 방치후 무게를 측정하여 구하였으며, 초기 습윤상태 수지의 수분함유량은 77.5%로 나타났고, 건조수지를 흡수시킨 결과 수지가 유동하기 직전까지의 수분흡수율이 161%를 나타내었다. 이러한 결과는 초기 습윤상태의 수지를 실온에서 16% 정도만 풍건하여도 단위 수지당 단위 부피의 $FeSO_4$ 용액을 충분히 흡수시킬 수 있음을 의미하고 있다. 한편 습윤수지를 실내에서 풍건하면 수분함유량이 50% 미만을 나타내므로 $FeSO_4$ 용액의 흡수후에 주입되는 H_2O_2도 수지내로 일부 흡수될수 있는 여유를 가지며 이는 분해반응이 수지내부에서 일어남을 시사하고 있다.

상기 실험의 특징에서 기술한 방법으로 실온에서 Fenton시약에 의한 풍건수지의 분해반응의 특징은 일정량의 H_2O_2를 주입한 후에 분해반응이 즉시 일어나지 않고 일정한 시간의 반응 유도시간이 필요하였다. 이는 분해반응온도가 참고문헌〔4〕에서 사용한 100℃ 보다 낮은 실온이므로 분해반응에 필요한 [OH ·]의 생성속도가 상대적으로 낮으며 $FeSO_4$ 용액이 수지에 흡수되어 있는 상태에서 H_2O_2가 수지내로 소량씩 흡수되면서 분해반응이 서서히 일어나는 것에 기인하는 것으로 간주된다.

수지의 양을 2g으로 고정하고 $FeSO_4$ 및 H_2O_2의 양에 따른 반응 유도시간을 그림1에 나타내었다. 반응유도시간은 $FeSO_4$의 농도가 낮은 경우 7시간 이상이 소요되었으며 적정 농도범위에서는 약 1시간 정도의 시간이 소요되었고, 비교적 높은 농도에서는 H_2O_2 주입 5~15분 이내에 즉시 반응하였다. 전반적으로 수지의 분해율에 미치는 영향은 $FeSO_4$ 농도의 영향이 크고 H_2O_2의 양에 의한 영향은 크지 않은 것으로 나타났으며, $FeSO_4$의 농도가 높을수록 반응유도시간이 단축되는 현상은 반응 (1)-(6)에서와 같이 [OH ·] 및 [HOO ·]이 지배적으로 생성되는데 기인하는 것으로 사료된다.

먼저 IRN-77수지의 분해경향을 조사하기 위하여 각 농도의 $FeSO_4$ 용액들을 먼저 수지에 흡수시킨 후 H_2O_2의 일정량들을 일시에 주입하고 $FeSO_4$ 및 H_2O_2의 비교적 고농도에서 수지분해 경향을 보면 반응유도시간 이후의 초기 분해반응이 그림 2에서 보는바와 같이 비말을 동반하면서 부피가 증가하는 상당히 격렬한 반응을 보였다. 따라서 실제 다량의 수지의

분해 반응 시에는 $FeSO_4$ 및 H_2O_2의 적정 농도 및 양을 선정하고 반응기의 용량을 반응물의 약 5배 이상의 반응부피를 고려하여 분해반응시의 안전을 확보하여야 할 필요가 있음을 알 수 있다.

수지의 분해 특성은 그림 3에서 보는 바와 같이 $FeSO_4$ 및 H_2O_2의 적정 농도 범위에서 수지는 완전히 액체상태로 분해되었으며, 수지의 분해 반응은 반응 유도시간 및 H_2O_2의 주입시간내에 종료되었다. 또한 수지의 분해는 $FeSO_4$의 고농도에서는 오히려 분해율이 100%에 도달하지 못하였으며. $FeSO_4$의 농도가 높을수록, H_2O_2의 양이 증가할수록 더욱 격렬하였다. 이러한 현상은 $FeSO_4$의 농도가 높을수록 반응 (1)에서의 [OH ·]의 생성은 높으나 생성된 [OH ·]이 반응 (7)-(8)과 같이 생성 즉시 수지의 분해에 참여하지 못하고 반응(2)-(3)및 (4)-(5)에서와 같이 H_2O_2를 소비시키면서 [HOO ·]에 의한 반응이 진행되는 것에 기인하는 것으로 해석된다.

이상의 결과들로부터 수지의 분해에 적절한 $FeSO_4$ 및 H_2O_2의 농도 및 양의 범위를 확인하였다.

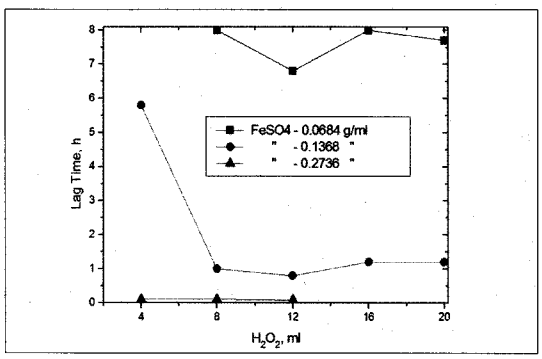

Fig. 1. Lag Time for the Dissolution of IRN-77 depending on the different Amount of Fenton Reagents

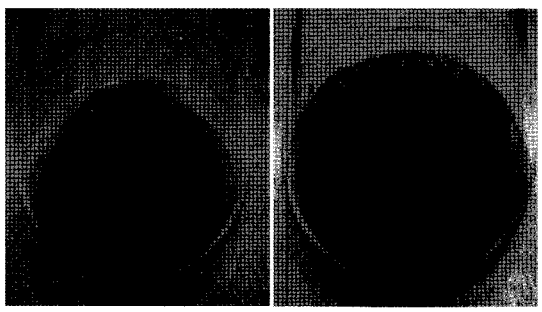

Fig. 2 Dissolution Reaction of IRN-77 Before and After the Lag Time

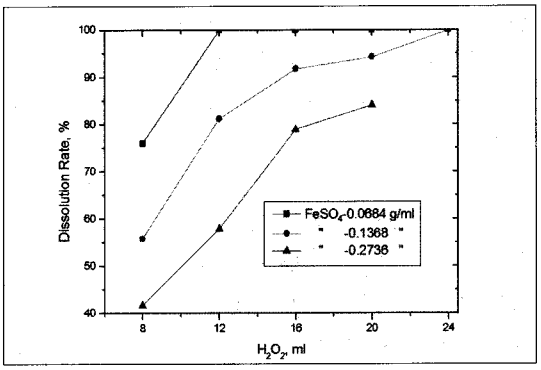

Fig. 3. Dissolution Rate of IRN-77 from the different Amount of $FeSO_4$ and H_2O_2

다. 수지의 분해율

수지의 분해율을 자세히 조사하기 위하여 반응시의 안전성을 고려하여 H_2O_2의 주입량을 반응초기 및 반응유도시간 이후로 나누어 주입하여 $FeSO_4$의 각 농도별로 반응유도 및 반응시간과 분해율을 조사하였다. 표 1의 결과를 보면 반응시간은 반응 유도시간 및 $FeSO_4$의 농도에 크게 의존함을 알 수 있다.

$FeSO_4$의 농도가 낮은 경우 반응시간이 긴 것은 그림 1에서의 결과와 같이 반응 유도시간이 7~ 8시간이 소요되는데 기인하며, H_2O_2의 주입시간에는 거의 무관함을 알 수 있다. 또한 $FeSO_4$의 농도가 높은 경우 분해반응이 15분대 이내로 반응이 시작되나 H_2O_2를 상대적으로 다량 첨가하였음에도 불구하고 분해반응이 완전히 이루어지지 못하였다.

결과적으로 IRN-77수지, 2g에 대해 0.9M 농도의 $FeSO_4$ 용액, 2 ml 및 15% H_2O_2용액, 24 ml를 사용하여 반응시간 1.5시간 이내에 수지를 완전히 분해 시킬 수 있었다.

라. H_2O_2의 주입속도의 영향

H_2O_2의 첨가속도가 수지분해에 미치는 영향(표 2)은 크지는 않지만 첨가속도가 어느 수준으로 높아지면 분해율이 낮아지는 것으로 보아 H_2O_2에 의한 분해율 및 분해후의 최종 폐액의 양을 최소화하기 위해서는 1 ml/min 이하로 충분히 첨가 속도를 낮출 필요가 있다.

마. 가열효과

수지내 $FeSO_4$용액의 흡수 및 H_2O_2를 첨가한 후

Table 1. Dissolution Time of IRN-77 with various Combinations of H_2O_2 Dose

$FeSO_4$ g/ml (M)	H_2O_2 , ml					
	Dose(D)	4	8	12	16	20
0.0684 (0.45)	Total D	-	20	20	16	20
	Reaction T, h		8	7.9	8.1	7.8
	Dissolution , %		100	100	100	100
0.1368 (0.9)	Total D	20	20	24	24	20
	Reaction T, h	6.1	1.9	1.2	1.25	1.2
	Dissolution, %	100	92.5	96.8	100	95.2
0.2736 (1.8)	Total D	30	32	32	-	-
	Reaction T, h	0.45	0.45	0.32		
	Dissolution, %	91.4	94.8	91.1		

Table 2. Effect of Dosing Rate of H_2O_2 on the Decomposition of IRN-77

IRN-77	$FeSO_4$		H_2O_2		Decomposition
	g/ml	ml	ml/min	ml	%
2 g	0.1368	2	0.89	24	100
			3.76		95.1
			5.56		95.5

분해반응이 개시되기까지의 반응유도시간에 미치는 가열효과를 조사하기 위하여 비교적 저온인 40 ℃ 및 50 ℃에서 반응유도시간을 측정한 결과, $FeSO_4$의 농도가 0.0684g/ml인 경우 7~8시간에서 10~50분 이내로 단축되었으며, 적정 농도인 0.1368 g/ml인 경우 1.2시간에서 5~15분 이내로 단축되므로써 저온에서도 분해율에 미치는 온도효과가 큼을 확인하였다. 따라서 실제 다량의 폐수지의 분해 처리에 적용할 시는 반응 유도시간 단축 및 Fenton 시약들의 반응효율을 높이기 위하여 50℃ 정도로 가열하는 것이 분해시간의 단축에서 효과적일 것으로 판단된다.

바. 수지량의 증가에 따른 분해율 특성

IRN-77 수지의 양을 5g 및 10g으로 증가시키고 동 수지 2g의 분해반응에서 얻어진 결과를 토대로 수지에 대한 H_2O_2의 초기 주입 비율 및 총 주입량을 고려하여 동일한 방법으로 분해반응을 수행한 결과 다량의 수지도 1.5 시간 이내에 완전히 분해처리가 가능하다는 결과를 얻었다.

수지량에 대한 H_2O_2의 초기 주입량의 비율은 5g의 경우, 4~5배로 2g의 경우에 비해 한 단계 낮추고, 10g의 경우 3배 정도로 2단계 낮추므로서 초기반응시의 안정성을 확보하도록 하였으며, 사용한 수지를 완전히 분해하는데 필요한 H_2O_2의 양은 2g 분해시의 12-14배에서 19-20 배로 증가하였음을 보여주고 있다(Fig. 5).

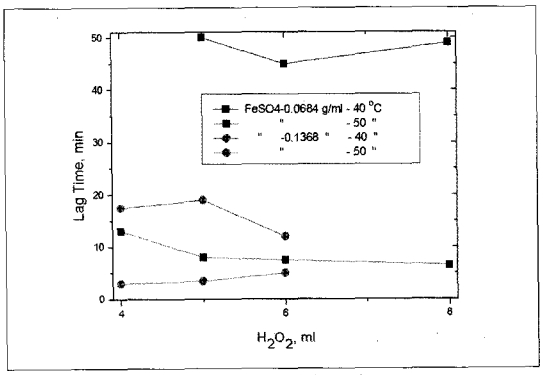

Fig. 4 Heating Effect on the Lag Time in the Decomposition Reaction

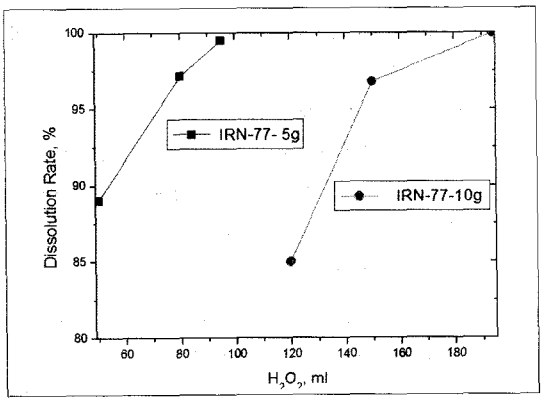

Fig. 5. The Amount of H_2O_2 needed for the Dissolution of large Amount of IRN-77

IV. 결 론

양이온교환수지인 IRN-77을 직접 분해 처리하기 위하여 Fenton 시약을 적용하였으며 처리방법 및 절차의 특징으로서 수지를 먼저 건조시켜 $FeSO_4$를 수지에 흡수시킨후 H_2O_2를 첨가하는 방법을 적용한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

수지 분해반응의 특성은 분해반응이 개시되기까지 반응유도시간이 필요하였으며, 단위무게의 수지를 분해 처리하는데 적절한 $FeSO_4$의 농도는 0.9M이었으며, 15% H_2O_2의 용액의 첨가량은 수지량에 대해 6~7배 비율로 나타났으며, 상기 반응조건에서 1.5시간 이내에 완전 분해가 가능하였다.

H_2O_2의 첨가방법은 반응 초기 및 반응개시 후로 동등하게 분할하여 첨가하므로서 H_2O_2의 반응효율 및 초기반응시의 안전성을 확보하였다.

분해반응 개시전에 비교적 낮은 온도인 50 ℃ 정도로 가열하면 반응유도시간을 5분 이내로 단축시킬 수 있으며, 수지량을 5g 및 10g으로 증가시킨 결과, H_2O_2의 첨가량을 9~10배 정도로 증가시키면 완전 분해가 가능하다는 결론을 얻었다.

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 Theyyunnl, T.K.., "Wet Oxidative Destruction of Spent Ion-Exchange Resins Using Hydrogen Peroxide", BARC/1994/E/-41, India(1994)

[4] 김진웅, 박성원, 김준형, 김환영, 김인태 등, "사용후 핵연료이용 기반기술개발", pp177-238, KAERI-NEMAC/RR-173/96, KAERI(1996)

[5] 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