

## 전기화학적으로 생성되는 Ag(II)에 의한 유기성 고체폐기물의 분해

최 왕규\*, 이 근우, 김 영민, 박 상윤, 오 원진  
한국원자력연구소

### 요 약

방사성 물질로 오염된 유기성 고체폐기물의 분해를 위한 전기화학적 매개산화 공정을 개발할 목적으로 대상 폐기물로 셀룰로오스, latex 고무 및 플라스틱 물질에 대한 분해연구를 수행하였다. 매개체로써 Ag(II)를 사용하는 전기화학적 매개산화 공정에서 제어 가능한 인자인 전류밀도, 양극전해질의 농도 및 온도 등이 유기성 고체폐기물의 분해거동에 미치는 영향을 고찰하였다. 본 실험에서 사용한 유기성 고체폐기물은 전기화학적으로 생성되는 Ag(II)에 의해서 완전히 이산화탄소로 분해 되었으며, 한계전류밀도 이하에서 셀룰로오스 물질에 대해서는 80 %, latex 고무에 대해서는 76 %, 그리고 폴리프로필렌 물질에 대해서는 85 % 이상의 비교적 만족스러운 전류효율을 얻을 수 있었다. 질산의 농도 변화는 셀룰로오스 및 폴리프로필렌 물질의 분해에는 별 영향을 미치지 않았으나, latex 고무에 대해서는 비교적 큰 영향을 주었다. 또한 온도의 변화는 셀룰로오스 물질의 분해에는 거의 영향을 미치지 않았으나, latex 고무 및 폴리프로필렌 물질의 분해에는 비교적 큰 영향을 주었지만 전류효율 측면에서 85 °C 이하에서 조업하면 충분함을 알 수 있었다. 결론적으로, Ag(II)에 의한 전기화학적 매개산화 공정은 혼성폐기물 중의 유기물을 저온에서 안전하게 분해시킬 수 있으며, 소각 공정을 대체할 수 있는 한가지 방법이 될 수 있음을 확인하였다.

### 1. 서론

전통적으로 소각과 매립은 일반 산업 및 원자력 시설에서 발생하는 폐기물의 주된 처리 방법이었다. 특히 원자력 시설의 가동 중에는 발생하는 화학적으로 유해할 뿐만 아니라 방사능을 띠고 있는 혼성폐기물 (mixed waste)의 처분은 안전성과 경제성 측면에서 적절한 처리가 요구되며, 그에 대한 화학적, 생물학적, 광화학적 및 전기화학적 공정에 관한 연구가 많은 나라에서 수행되고 있다[1]. 이들 공정 중에서 최근에 소각의 대체공정으로써 영국, 프랑스 및 미국을 중심으로 산화력이 우수한 매개체를 산화제로 사용하는 전기화학적 매개산화 (Mediated Electrochemical Oxidation, MEO)에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다[2-4].

MEO 공정은 전해조의 양극에서 매개체 (mediator)를 산화시키고, 산화된 매개체는 전해질의 bulk 내에서 유기물을 산화시켜 분해하는 수용성 공정으로써, 이 공정을 통해 유기물은 거의 완전히 파괴되고, 궁극적으로는 유기물중의 탄소와 수소가 이산화탄소와 물로 전환되어 거의 대부분 무기물화 된다. 이 공정은 유해하면서 방사능을 함유한 물질을 수용상에서 처리하여 용해시킴으로써 수용상에 가뒀을 수 있으며, 조업온도가 낮고 상압에서 운전되기 때문에 원천적으로 안전한 공정이다. 매개체로는 전해반응조의 양극에서 생성되

는 Ag(II), Co(III) 또는 Ce(IV) 등이 있으며, 가장 일반적으로 사용되는 매개체-전해질 계는 산화환원 전위가 1.91~1.96 V<sub>SHE</sub> 로써 다른 매개체에 비하여 높은 질산용액-Ag(II)이다.

본 연구는 전기화학적으로 생성되는 Ag(II)를 사용하는 MEO 공정에서 여러 가지 유기성 고체폐기물의 산화분해에 대한 최적 공정조건을 도출하는데 있으며, 이를 위해 셀룰로오스, latex 및 플라스틱류를 대상으로 MEO 공정에서 제어될 수 있는 조업인자인 전류밀도, 전해질의 농도, 온도, Ag(I) 농도 등의 영향을 고찰하였다.

## 2. 실험

### 가. 실험장치

흐름 전해셀의 양극과 음극사이에서 일정한 전류를 흘려줌에 의해서 연속적으로 생성되는 Ag(II)에 의한 유기성 고체폐기물의 전기화학적 매개산화분해 실험장치를 Fig. 1에 나타내었다. 본 연구에 사용된 실험장치는 유기성 고체폐기물의 전기화학적 분해 장치부와 분해 생성물인 이산화탄소를 정량하는 분석 장치부로 이루어진다. 분해 장치부는 Ag(II)를 생성시키기 위해 양극실과 음극실이 Nafion 117 양이온교환 격막에 의해서 분리된 흐름 전해셀과 Ag<sup>2+</sup>에 의해서 유기성 고체폐기물이 분해되는 분해반응조로 구성된다. 이때 양극 및 음극실의 규격은 0.03×0.12×0.002 m 이고, 양극 및 음극 재료로는 각각 면적이 19.5 cm<sup>2</sup> (가로 3 cm, 세로 6.5 cm)의 백금 판을 사용하였다. 양극 전해용액 공급조 (분해 반응조) 및 음극 전해용액 공급조를 항온수조에 설치하여 실험온도가 유지되도록 하였으며, 음극용액 공급조 내로 일정하게 공기를 불어넣어 줌으로써 분해반응 동안 음극에서 생성되는 아질산을 질산으로 전환시킴과 동시에 아질산이 더욱 분해됨에 기인하는 질소 산화물의 생성이 억제되도록 하였다.

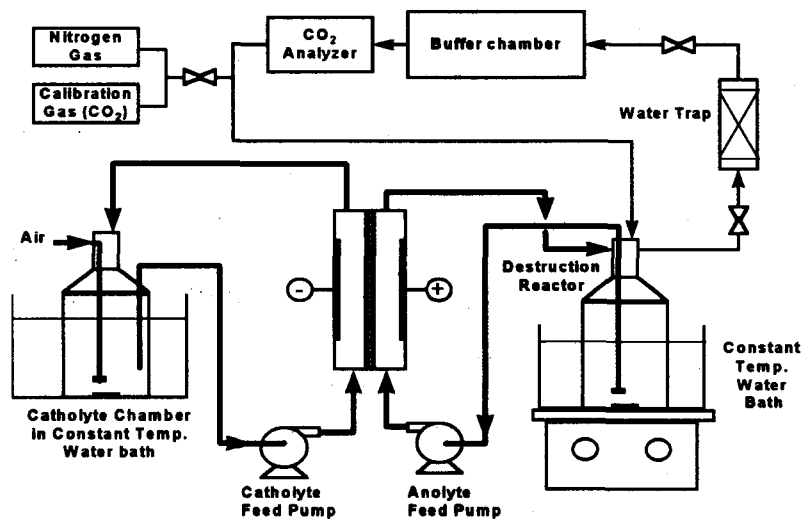


Fig. 1 Experimental Apparatus for Mediated Electrochemical Oxidation of Organic Solid Wastes

### 나. 실험 방법

유기성 고체폐기물의 분해실험은 전류밀도, 양극전해질 농도, 온도 및 Ag(I) 농도를

변화 시켜가며 수행하였으며, 양극 전해용액의 공급속도는 1000 ml/min 이 되도록 하였다. 양극 및 음극 전해용액의 부피는 각각 150~250 ml 가 되도록 미리 준비한 전해용액을 채웠으며, 여기에 분해 대상물인 유기성 고체폐기물을 일정량 투입한 다음 power supply를 사용하여 정전류를 흘려 보내줌으로써 분해실험을 개시하였다. 이때 양극과 음극사이의 전압은 실험조건에 따라 0.9~1.3 V를 유지하는 것으로 나타났다. 음극 전해용액은 8 M 질산에 양극용액에서 사용하는 Ag(I) 농도와 동일하게 조절하여 반응 동안에 Ag 이온이 양극에서 음극으로 이동되는 것을 억제하였다. 본 실험에 사용된 유기성 고체폐기물로서 셀룰로오스 물질로는 유한킴벌리 사의 산업용 종이 wipen인 KIMWIPES<sup>®</sup>를, 고무로는 서흥산업의 의료용 latex 고무장갑인 Skin Angel<sup>™</sup>을, 플라스틱 물질로는 유한킴벌리 사의 폴리프로필렌 재질로 된 일회용 실험가운인 크린가드<sup>®</sup>를 사용하였다. 이때 원소분석기 (C, H, N : Elementar Analysensystem GmbH Vario EL, O : Carlo-Erba)로 분석한 각 유기 물질들의 조성은 Table 1 에 수록하였다.

Table 1 Chemical Composition of the Organic Solid Wastes

Component	Ultimate Analysis, wt%				
	C	H	N	O	S
Organics					
KIMWIPES <sup>®</sup>	42.0	6.5	-	51.5	-
Skin Angel <sup>™</sup>	84.26	11.12	-	2.79	1.45
크린가드 <sup>®</sup>	79.16	19.19	-	1.65	-

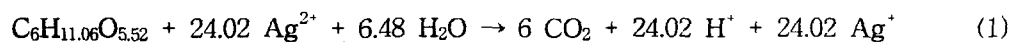
#### 다. 분석 및 평가

유기성 고체폐기물의 분해거동을 조사하기 위하여 분해 실험 동안 발생하는 이산화탄소는 IR 기체 분석기(ZFR type, Fuji Electric)를 사용하여 연속적으로 측정하였다. 이 결과를 통해서 유기성 고체폐기물의 유기탄소가 이산화탄소로 전환되는 비율로 나타낸 분해효율 및 이산화탄소를 생성시키는데 요구되는 이론적 전기량과 실제 공급한 전기량을 비교하여 계산된 전류효율을 평가하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 가. 셀룰로오스 물질의 분해

원소분석을 통해 얻어진 종이 wipen의 화학식은 C<sub>6</sub>H<sub>11.06</sub>O<sub>5.52</sub>로써 Ag(II)에 의해 다음과 같이 완전 산화 분해된다.



상기 반응식 (1)로부터 171.4 g의 wipen을 분해하는데 24.02 몰의 Ag(II)가 필요함을 알 수 있으며, 이 공정을 통해 6 몰의 이산화탄소가 발생된다. 1 몰의 Ag(II)를 생성시키기 위해서는 96,485 C의 전력이 소요되므로, 24.02 몰의 Ag(II)를 생성시키기 위해서는 2,317,570 C (643.8 A · h)의 전력이 필요하다.

질산농도 5 M, AgNO<sub>3</sub> 농도 0.5 M, 온도 70 °C 에서 전류밀도를 12.8, 25.6 및 51.3 mA/cm<sup>2</sup>로 변화 시켜가며 분해거동을 조사하였다. 가해진 총 전력에 따라 종이 wipen가 이산화탄소로 분해되는 거동을 Fig. 2에 나타내었으며, 종이 wipen는 완전히 이산화탄소로 분해됨을 알 수 있었다. 반응식 (1)에 기초하여 계산한 이론적인 종이 wipen의 분해거동 곡선은 Fig. 2에 점선으로 나타내었다. 분해율이 60% 이상에서 이론치 보다 높

아지며, 전류밀도의 증가에 따라 전류효율이 다소 감소하는 경향을 보였고, 실험범위 내에서 90 % 이상의 전류효율로 분해가 진행되었다.

또한 전류밀도 25.6 mA/cm<sup>2</sup>, AgNO<sub>3</sub> 농도 0.5 M, 온도 70 °C 에서 질산 농도를 5, 7 및 10 M 로 변화 시켜가며 종이 wipes의 분해거동을 조사하였고, 그 결과는 Fig. 3에 나타내었다. 종이 wipes의 분해속도는 질산의 농도가 증가함에 따라 약간씩 느려지는 경향을 나타내었으나 거의 영향을 주지 않는 것으로 나타났다.

온도의 변화에 따라 종이 wipes의 분해 거동을 조사한 결과 온도의 영향은 거의 없는 것으로 나타났다.

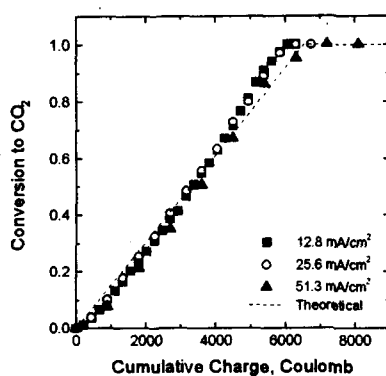


Fig. 2 Conversion of Paper Wipes to Carbon Dioxide Plotted Against Cumulative Charge.

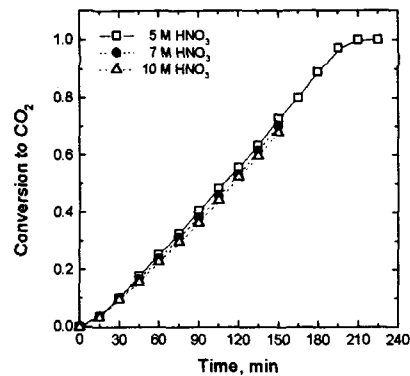
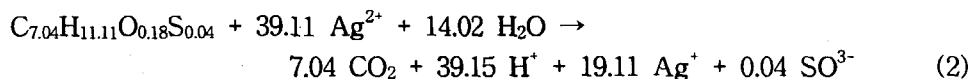


Fig. 3 MEO of Paper Wipes with the Variation of Nitric Acid Concentration.

#### 나. Latex 고무의 분해

원소분석을 통해 얻어진 latex 고무의 유사 화학식으로 부터 전기화학적으로 생성되는 Ag(II)에 의한 latex 고무의 산화반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



따라서 반응식 (2)를 기초로 하면, 1 몰의 latex 고무를 분해 시키는데 39.11 몰의 Ag(II)가 필요함을 알 수 있다.

전류밀도를 각각 12.82, 25.64 및 51.28 mA/cm<sup>2</sup> 로 변화 시켜가며 수행한 latex 고무의 전기화학적 매개산화 분해거동을 Fig. 4에 나타내었다. 이때 0.5 M AgNO<sub>3</sub>가 포함되어 있는 질산농도는 10 M 이었으며, 온도는 70 °C 를 유지하였다. Latex 고무는 반응초기부터 어느 정도 까지는 일정한 속도로 분해가 진행되다가 분해율이 65~70 % 에 이른 다음에는 분해속도가 급격히 감소되는 경향을 보여주고 있다. Latex 고무는 반응 초기에는 투입한 고체 물질의 형태를 그대로 유지하면서 분해가 진행되다가 반응 후반부로 갈수록 끈끈한 덩어리를 이루며 분해 반응조의 상단으로 부상하여 전해용액의 순환을 위해서 분해 반응조 내에 설치한 흡입관 외벽에 달라붙는 현상을 육안으로 관찰할 수 있었다. 따라서 분해반응의 후반부에서는 반응표면적 및 반응에 참여하는 유기물질의 농도가 감소됨으로 인해 분해속도가 급격히 감소되는 것으로 사료된다. 그러나 latex 고무가 분

해되면서 끈끈한 덩어리를 이루는 현상은 전류를 가하기 전에 질산용액 내에서 latex 고무를 완전히 용해 시킴에 의해 해결할 수 있었고 이때 공정의 전류효율은 76 % 를 얻었다.

양극 전해용액으로 사용하는 질산의 농도가 분해에 미치는 영향을 조사하기 위하여 질산의 농도를 각각 5, 7 및 10 M 로 변화 시켜가며 실험을 수행하였으며, 그 결과는 Fig. 5에 나타내었다. 이때 가해진 전류밀도는  $25.64 \text{ mA/cm}^2$  이었으며, 온도는  $70^\circ\text{C}$  를 유지하였다. 실험 결과, 7 M 이상의 질산 전해용액에서는 5 M 의 질산용액에서 보다 분해반응이 매우 빠르게 진행되었다. Latex 고무의 분해거동이 질산 농도에 크게 영향을 받는 것은  $70^\circ\text{C}$  로 유지되는 조건하에서 latex 고무가 질산 농도에 의존하여 질산 자체에 의해 용해됨과 동시에 산화 분해되는 화학적 분해가 동시에 발생하기 때문이다.

온도가 증가함에 따라 분해반응속도는 지수함수적으로 증가되었으며, 초기 분해반응 속도는 Arrhenius형 온도 의존 관계를 보였고, 이때 분해반응 활성화 에너지는  $5.1 \text{ kcal/mol}$  이었다. 온도가  $30^\circ\text{C}$  에서는 실험기간 동안 초기에 투입한 latex의 형상을 거의 그대로 유지하면서 분해반응이 진행된 반면에,  $50^\circ\text{C}$  이상 에서는 용해를 동반하여 분해반응이 진행됨을 보였고 온도가 증가할수록 그 현상은 더욱 현저하였다.

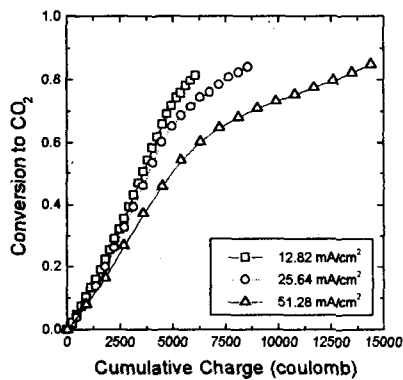


Fig. 4 Conversion of Latex Rubber to Carbon Dioxide Plotted Against Cumulative Charge.

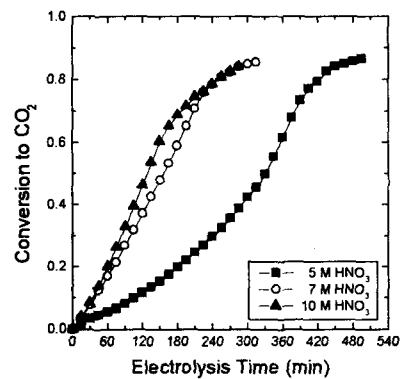
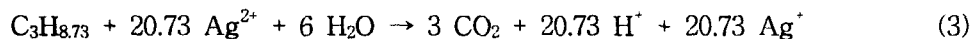


Fig. 5 MEO of Latex Rubber with the Variation of Nitric Acid Concentration.

#### 다. 폴리프로필렌 물질의 분해

원소분석을 통해서 얻어진 폴리프로필렌 재질로 된 크린가드의 유사 화학식으로 부터 전기화학적으로 생성되는 Ag(II)에 의한 폴리프로필렌 실험가운의 산화 분해반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



따라서 반응식 (3)을 기초로 하면, 1 몰의 폴리프로필렌 실험가운을 분해 시키는데 20.73 몰의 Ag(II)가 필요하다.

Ag(I)의 농도가 0.5 M 로 조절된 10 M 질산 전해 용액에서 산화 분해 실험을 수행하였다. 이때 반응 온도는  $70^\circ\text{C}$  를 유지하였고, 그 결과는 Fig. 6에 수록하였다. 전류밀도  $12.82 \text{ mA/cm}^2$  (한계전류밀도의 36.6 %) 이하에서는 98 % 이상의 전류효율로 산화 분해가 진행되었으나,  $25.64 \text{ mA/cm}^2$  (한계전류밀도의 73.2 %) 에서는 약 85 % 의 전류효율

을 나타내었다.

또한 질산 농도의 영향을 조사하기 위하여 수행한 실험 결과는 Fig. 7에 나타내었다. 이때 가해진 전류밀도는  $12.82 \sim 25.64 \text{ mA/cm}^2$  이었으며, 온도는  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 를 유지하였다. 질산의 농도가 5 M 에서 10 M 로 변화됨에 따라서 전류효율은 약 20 % 정도 상승됨을 보였으나, 7 M 이상에서는 거의 영향이 없음을 알 수 있었다.

폴리프로필렌 실험가운의 분해속도는 30, 50 및  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  에서 각각  $6.53\text{E-}6$ ,  $1.39\text{E-}5$  및  $2.05\text{E-}5 \text{ g/A} \cdot \text{s}$  로써, 이로부터 구한 산화 분해반응의 활성화 에너지는  $2.6 \text{ kcal/mol}$  이었고, 이로부터 공정의 전류효율을 극대화 시킬 수 있는 온도는  $85 \text{ }^\circ\text{C}$ 를 넘지 않음을 알 수 있었다.

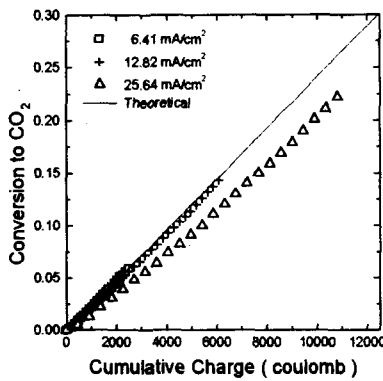


Fig. 6 Conversion of Polypropylene Gown to  $\text{CO}_2$  Plotted Against Cumulative Charge.

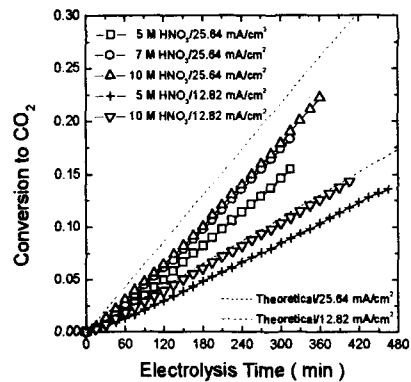


Fig. 7 MEO of Polypropylene Gown with the Variation of Nitric Acid Concentration.

#### 4. 결론

유기성 고체폐기물은 한계전류밀도 이하에서 76 % 이상의 비교적 만족스러운 전류효율로 전기화학적으로 생성되는  $\text{Ag(II)}$ 에 의해서 완전히 이산화탄소로 분해 되었다. 질산의 농도 변화는 셀룰로오스 및 폴리프로필렌 물질의 분해에는 별 영향을 미치지 않았으나, latex 고무에 대해서는 비교적 큰 영향을 주었다. 또한 온도의 변화는 셀룰로오스 물질의 분해에는 거의 영향을 미치지 않았으나, latex 고무 및 폴리프로필렌 물질의 분해에는 비교적 큰 영향을 주었지만 전류효율 측면에서  $85 \text{ }^\circ\text{C}$  이하에서 조업하면 충분함을 알 수 있었다. 결론적으로,  $\text{Ag(II)}$ 에 의한 전기화학적 매개산화 공정은 혼성폐기물 중의 유기물을 저온에서 안전하게 분해 시킬 수 있으며, 소각 공정을 대체할 수 있는 한가지 방법이 될 수 있음을 확인하였다.

#### 참고 문헌

1. International Atomic Energy Agency, Technical Report Series No. 360, IAEA, Vienna, pp.54-62 (1994).
2. A. Lehmani, P. Turq, and J.-P. Simonin, J. Electrochem. Soc., 143(6), 1860 (1996).
3. J. Bringmann, K. Ebert, U. Galla, and H. Schmieder, J. Appl. Electrochem., 25, 846 (1995).
4. Z. Chiba, UCRL-JC-112669 (1993).