

放射性 廢棄物의 電氣化學的 分解 廢液으로부터 銀의 回收

†文濟權 · 鄭宗憲 · 吳元鎮 · 李一熙

韓國原子力研究所

Recovery of Silver from the Spent Solution Generated from Electrochemical Oxidation of Radioactive Wastes

†Jei-Kwon Moon, Chong-Hun Jung, Won-Zin Oh and Eil-Hee Lee

Korea Atomic Energy Research Institute

요 약

방사성 유기 혼합폐기물의 저온 분해공정인 MEO(Mediated Electrochemical Oxidation) 공정에서 발생하는 폐액으로부터 Ag 를 화학적으로 회수하는 연구를 수행하였다. 고농도 질산용액과 함께 존재하는 AgNO₃를 HCl과 반응시켜 AgCl의 침전물로 회수하였다. 이 때 HCl의 최적 반응 당량비는 AgNO₃에 비해 1% 초과하였으며, 100% 침전시킬 수 있었다. AgCl은 알칼리 분위기에서 과산화수소와 반응시켜 순수 Ag 금속으로 환원됨을 알 수 있었고, Ag 금속의 환원 반응시 용액의 pH는 12.8-13.0의 범위가 적당하였다.

주제어: 은회수, 화학적환원, 침전, 방사성유기폐기물, MEO공정

ABSTRACT

Recovery of silver in the spent solution generated from MEO(Mediated Electrochemical Oxidation) process, which is a process to decompose radioactive organic mixed wastes at low temperature, was performed using chemical method. Silver nitrate in 5M nitric acid solution could be completely recovered as AgCl by using 1% excess of the stoichiometric HCl equivalents. Then, AgCl was transformed to Ag metal by reduction reaction with hydrogen peroxide under alkaline media. The optimum pH for the reduction to silver metal was found to be in the range of 12.8-13.0.

Key words: Silver recovery, Hydrogen peroxide, Precipitation, Radioactive organic waste, MEO process

1. 서 론

MEO(Mediated Electrochemical Oxidation) 공정은 난 분해성의 유기혼합 폐기물을 분해하여 이산화탄소와 물로 전환시키는 전기화학적 폐기물처리 공정이다.¹⁻⁶⁾ 이 공정은 원래 방사성폐기물 중의 초우라늄 원소를 산화 분리하기 위해 개발된 후로,²⁾ 중저준위 방사성 유기 폐기물의 분해처리나, 유해성 유기폐기물의 분해처리기술로 개발되어 오고 있다.³⁾ 이 공정은 섬유류, 고무류,

플라스틱류 등의 난 분해성 유기물을 포함한 각종 유기성폐기물 분해처리하는데 적용이 가능하며, 고온에서 운용되는 소각기술과 선택적으로 활용될 수 있는 것으로 알려지고 있다.^{3,4)}

이 공정에서는 전해질과 매개 산화제가 사용되는데, 전해질로는 5M 이상의 질산이 사용되고 매개산화제로는 Ag(II), Co(III), Ce(IV) 등과 같이 강력한 산화력이 있는 원소의 사용이 가능하다. 이 중에서도 특히 Ag(II) 이온을 이용한 분해방법이 가장 효과적일 것으로 보고되고 있다.^{5,6)}

유기성폐기물을 계속적으로 분해할 경우에는 회분이

† 2001년 6월 18일 접수, 2001년 8월 20일 수리

† E-mail: njkmoon@kaeri.re.kr

축적되거나, 방사성 유기폐기물을 분해할 경우에는 방사능의 증가로 용액을 교체해야 한다. 이 때 발생한 폐액중에는 고가인 Ag 이온이 0.5M 정도 존재하기 때문에 환경친화적 측면뿐만 아니라 경제적 측면에서도 회수할 필요가 있다. 일반 산업폐수로부터 Ag를 회수하는 것은 의약, 사진, 전기화학산업, 보석 등 Ag의 활용분야가 넓을 뿐만 아니라 가격도 비싸기 때문에 매우 중요한 과제가 되고 있다.⁷⁾ Ag를 회수하는 대표적인 공정으로는 막분리 공정,⁷⁾ 추출 공정,⁸⁾ 이온교환 공정,⁹⁾ 전기화학적 공정^{10,11)} 및 화학적 공정^{12,13)} 등 매우 다양하다. 그러나, 고농도의 질산매질에 함유된 Ag의 회수 방법으로는 전기화학적 방법과 화학적 회수 방법이 유력하게 개발되고 있다.

본 연구에서는 고농도 질산용액을 포함하는 MEO 공정폐액을 대상으로 Ag 성분을 화학적으로 재생하는 방법을 고찰하였다.

2. 실험

MEO 공정에서는 초기에 AgNO₃ 이온을 사용하게되며 전기적으로 1.98 V의 높은 산화 포텐셜을 걸어주면 Ag²⁺의 강한 산화제가 된다. 이 산화제는 유기물과 반응 후 Ag⁺로 환원되며 최종 폐액으로 0.5M의 Ag 이온이 5M의 질산과 함께 발생한다. 이 때 Ag 이온은

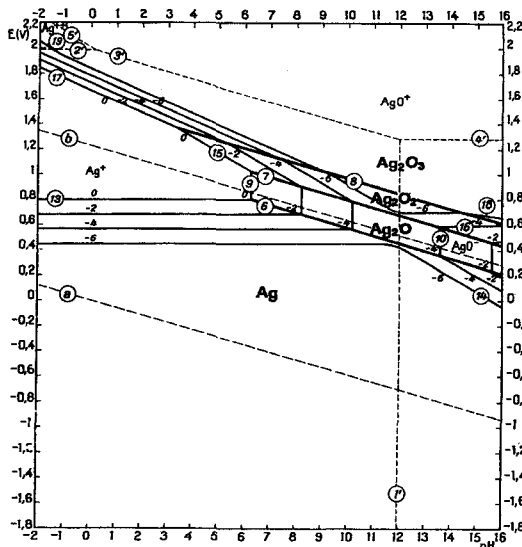


Fig. 1. Potential-pH equilibrium diagram for the system silver-water at 25°C.

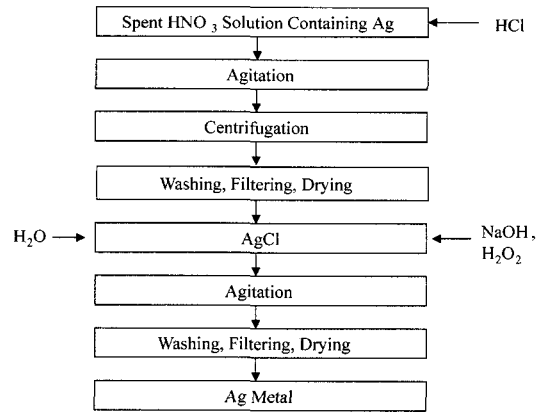
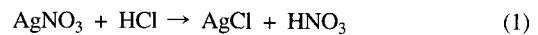


Fig. 2. Procedure for Ag metal recovery from MEO waste solution.

Fig. 1 (Potential-pH equilibrium diagram)에 나타난 바와 같이 전부 Ag⁺ 형태로 존재하게 된다. 폐액내 Ag⁺ 이온을 화학적으로 회수하는 공정은 AgCl 침전 형성과 형성된 AgCl로부터 Ag 금속으로 환원시키는 2단계의 화학반응이 포함되며, 그 절차를 Fig. 2에 나타내었다.

2.1. AgCl 침전

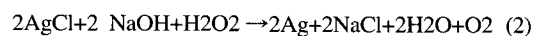
강한 질산매질에서 AgCl 침전 형성 반응은 다음과 같다.



5M의 질산용액에 녹아있는 0.5M AgNO₃ 용액 10 mL에 0.5M HCl의 첨가량을 변화시키면서 AgCl의 침전이 최대가 되는 화학반응 조건을 도출하였다. 동일한 실험을 3차례 반복하여 결과를 평균하였으며 상온에서 실험하였다. AgCl 침전 후에는 상등액을 여과하여 잔류 Ag의 농도를 AA(Perkin-Elmer, Model 1100)로 분석하였다. 분리된 AgCl 침전물은 증류수를 이용하여 불순물을 제거하였으며 세척수의 pH가 6 이상이 될 때까지 수행하였다. 불순물이 제거된 AgCl은 여과하여 70°C에서 1주일간 건조한 후 데시케이터에 보관하였다.

2.2. AgCl의 환원

AgCl은 난용성 침전물이며 알칼리 용액에서 H₂O₂와 반응하여 다음과 같이 Ag 금속으로 환원된다.¹⁾



이 식에서 보는 바와 같이 1 mol의 AgCl은 각각 1

mol과 0.5 mol의 NaOH 및 H₂O₂와 반응한다. 그러나 실제의 최적 반응비를 결정하기 위해 NaOH 첨가량 및 H₂O₂의 최적 사용량 등을 결정하였다.

2.2.1. NaOH 사용량의 결정

AgCl 1g(6.96 mmol)에 50 mL의 초순수를 넣고 NaOH 과포화 용액을 첨가하여 pH를 11.5~13.5 범위로 여러개의 시료를 제조하였다. 여기에 H₂O₂를 과량으로 반응시켜 생성되는 반응물을 X-ray 회절 분석으로 Ag 금속의 생성여부를 확인하였다.

2.2.2. H₂O₂ 사용량의 결정

AgCl 1g에 대하여 35% H₂O₂ 사용량을 5~30 mL 범위로 변화시키면서 Ag 금속의 생성조건을 X-ray 회절분석 통하여 확인하였다.

2.3. Ag 금속의 분석

최종적으로 Ag 금속의 생성여부는 Cu Target을 사용한 X-ray 회절분석으로 확인하였고 SEM 사진으로 형태를 확인하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. AgCl 침전 반응실험

0.5M AgNO₃ 10 mL에 0.5M HCl을 첨가하여 반응 당량에 따른 침전율을 확인한 결과를 Table 1에 나타내었다. AgNO₃와 HCl은 동일 당량비로 반응하여 이론적으로는 두 물질을 동일하게 첨가했을 경우 완전히 제거되어야 한다. 그러나 Table에서 보는 바와 같이 1 : 1 당량비의 경우 침전율은 99.39%로 아직 334 ppm의 잔류 Ag가 있음을 알 수 있다. Ag 이온은 환경에 유해한 물질로 분류되기 때문에 잔류 Ag를 회수하기 위해 이론치 보다 과잉으로 첨가하여 실험한 결과 약 1% 이상의 HCl을 초과 사용했을 때 Ag이온이 모두 제거되는 것을 알 수 있었다.

Table 1. Silver removal efficiencies with the HCl stoichiometry

반응 당량비 (HCl/AgNO ₃)	초기 Ag 농도 Ag (ppm)	잔여 Ag 농도 Ag (ppm)	침전율 (%)
0.90	55,140	5,960	89.19
1.00	55,140	334	99.39
1.01	55,140	not detectable	100
1.02	55,140	not detectable	100

3.2. AgCl로부터 Ag 환원 재생

3.2.1. 예비실험

AgCl을 알카리 분위기에서 H₂O₂로 환원하여 Ag 결정을 얻는 실험의 시행 착오를 줄이기 위하여 Fig. 1의 Ag 금속에 대한 pH-Potential Equilibrium Diagram을 활용하였다. 그림에서 보는 바와 같이 Ag 금속은 산화제가 없는 경우 전 pH 범위에서 안정한 원소이다. 그러나 산성 용액에서는 산화제를 첨가하면 무색의 Ag⁺ 이온으로 용해되고 알카리 조건에서는 NaOH의 존재하에 포텐셜을 가하면 Ag₂O 산화물로 전환된다. 중성 영역에서는 강한 산화제에 의해 불안정한 화합물인 AgO나 Ag₂O₃을 형성한다. 이상에서 AgCl을 알카리용액에서 과산화수소로 환원하는 경우 반응 경로 및 중간 생성물을 예측하기 곤란하여 Ag금속을 얻을 수 있다고 판단되는 5가지 실험 방법을 선정하였다.

Case 1: AgCl이 NaOH 와 반응하여 Ag₂O 등의 산

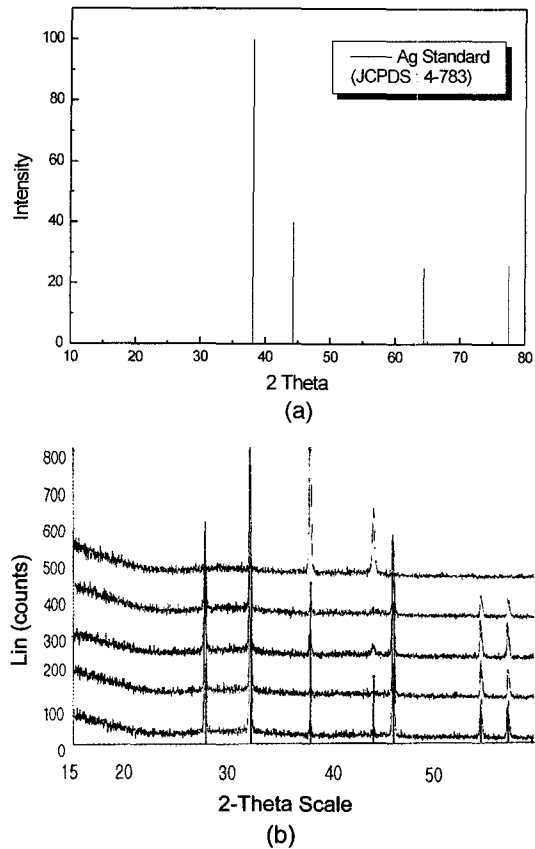


Fig. 3. X-ray diffractograms of standard Ag(a) and pre-experimental results for Ag metal synthesis(b).

화물이 형성된 후 과산화수소에 의해 Ag금속으로 환원되는 경우, AgCl을 NaOH 과포화 용액에 넣고 24시간 방치 후 용액을 걸러내고 중성 영역까지 세척한 다음 고체 입자에 과산화수소를 반응시킴.

Case 2: Case1과 같은 경로로 환원되나 과산화수소를 과잉으로 첨가하는 경우의 변화 고찰.

Case 3~5: AgCl이 NaOH에 의해 용해되나 속도가 느리기 때문에 과산화수소를 동시에 첨가하여 환원반응이 동시에 진행됨으로써 용해 및 환원속도가 가속되는 경우, AgCl 입자에 NaOH 용액을 넣고 과산화수소를

충분히 가함. 용액의 pH를 9.5, 10.5, 13.0의 3가지 경우로 조절하여 NaOH의 영향을 고찰.

AgCl에 NaOH를 반응시키면 흰색의 분말이 갈색으로 변하며 여기에 과산화수소를 넣으면 격렬한 발열반응이 진행됨을 알 수 있었다. 과산화수소는 충분한 양을 가하여 반응이 약해질 때까지 진행하였으며 5가지 경우에 대하여 실험한 결과를 XRD로 분석하여 Fig. 3에 나타내었다.

Figure의 하단이 Case 1에 대한 결과이고 맨 위 곡선이 Case 5에 대한 결과이다.

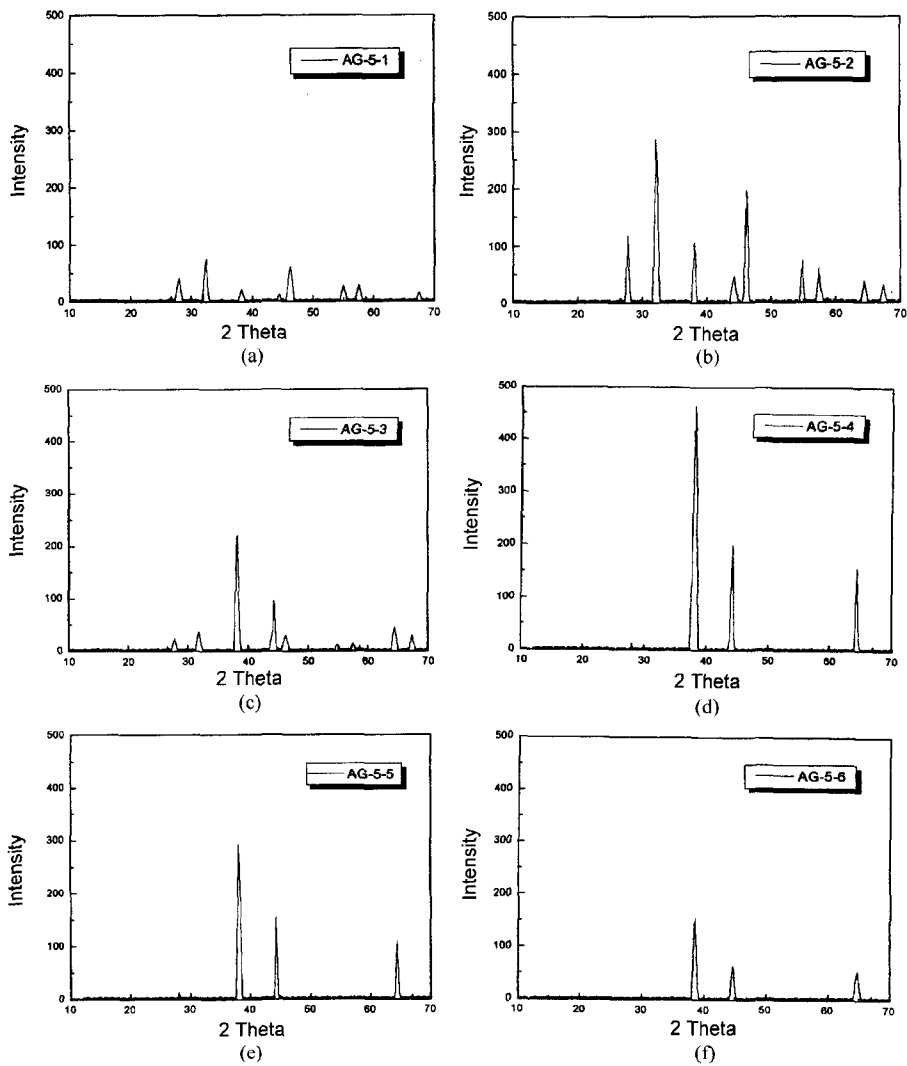


Fig. 4. X-ray diffractogram of Ag compound obtained from the chemical reduction of AgCl with H₂O₂ at solution (a) pH =11.5, (b) pH=12.0, (c) pH=12.5, (d) pH=12.8, (e) pH=13.0, (f) pH=13.5

Ag 금속의 전형적인 피크는 2-theta 가 38.1, 44.3, 64.4, 77.4에서 형성되는 바 Case 5의 경우, 즉, AgCl에 NaOH를 넣어 용액의 pH를 13정도로 맞춘 후 과산화수소를 첨가할 때 2-theta 값이 38.1과 44.3에서 Ag의 특성피크가 형성되었다. 2-theta를 60이상으로 확장하지 못하여 나머지 피크는 확인하지 못하였으나, 다른 불순물이 없는 순수 Ag 금속이 생성된 것으로 볼 수 있다. 그 외에 Case 1과 3에서 약간의 Ag금속이 형성되기는 했으나 대부분 AgCl로 존재하며, 나머지 경우에는 전혀 Ag가 생성되지 않았다.

이러한 결과는 AgCl의 환원 반응이 (3)식과 같이 NaOH에 의한 갈색의 Ag산화물 생성반응과 (4)~(6)식과 같은 환원반응의 단계로 진행된다고 볼 수 있으며, AgCl이 NaOH와 반응하여 산화물이 형성되는 속도는 느리고, 산화물이 과산화수소에 의해 환원되는 반응은 매우 빠르게 진행되며 (4)~(6)식의 반응은 (3)식의 반응을 촉진시켜주는 것으로 사료된다.

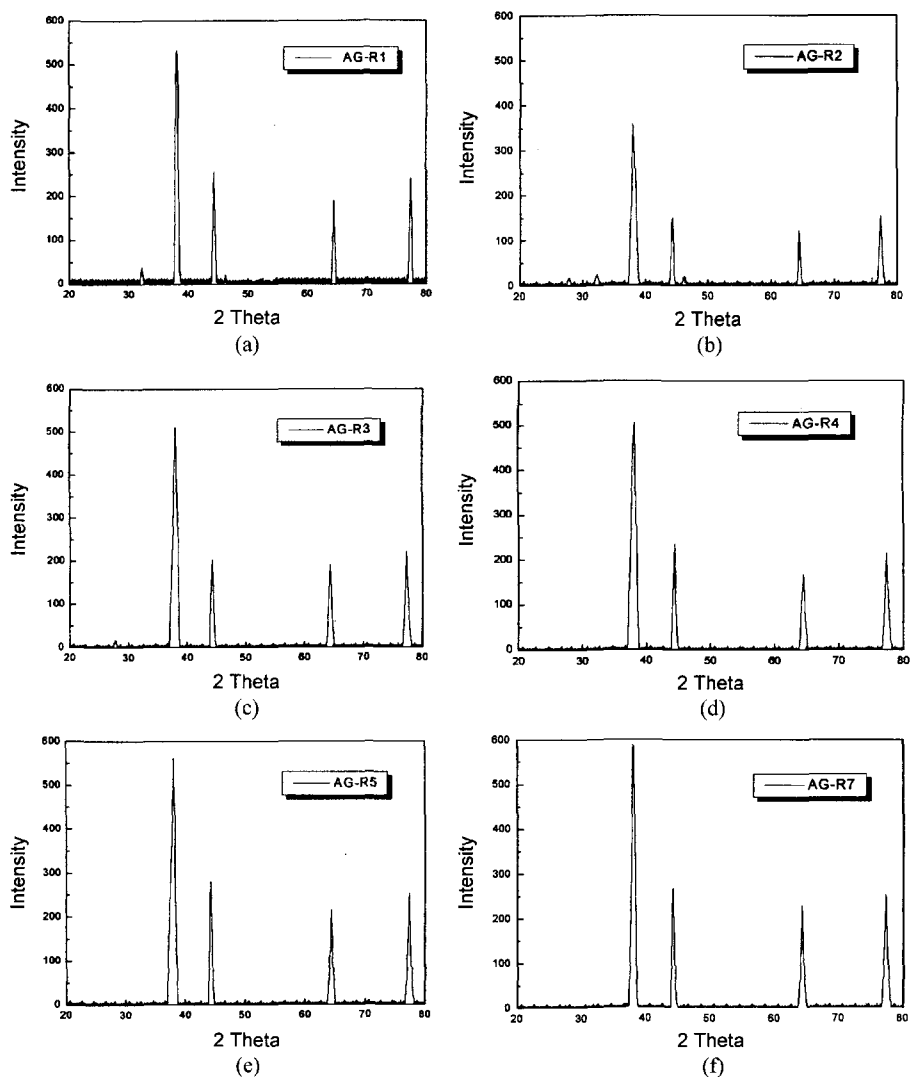
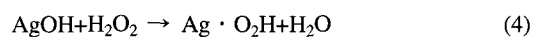
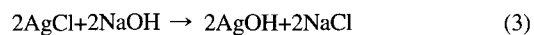
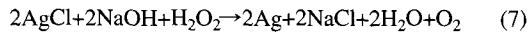
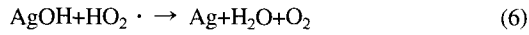


Fig. 5. X-ray Diffractograms showing the effect of hydrogen peroxide dosage on the reduction of AgCl compound. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{AgCl}$ mole ratio: (a)=8.1, (b)=9.7, (c)=11.4, (d)=13.0, (e)=16.2, (f)=48.8



3.2. Ag metal을 얻기 위한 화학적 환원 조건

3.2.1. NaOH 용액의 pH 변화에 따른 Ag 환원특성

예비실험을 통하여 확인된 Ag 재생 실험조건을 좀더 구체화하기 위하여 용액의 최적 pH 조건을 결정하고자 하였다. Ag 약 6.96 mmol에 대하여 용액의 pH는 11.5~13.5 까지 변화시켰고, 과산화수소는 일정한 양을 주입하였으며 생성된 Ag화합물을 분석한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 용액의 pH가 11.5 인 경우 생성된 Ag 화합물은 AgCl 형태를 나타내는 피크가 주로 나타났으며 일부 Ag 금속의 피크도 작게 나타난 것으로 보아 AgCl을 용해하기 위한 NaOH양이 부족했던 것으로 보인다. 실험에서 pH 11.5 용액의 경우 NaOH 과포화 용액을 첨가한 후의 최종 부피가 70 mL이었으며 따라서 NaOH 함량은 약 0.22 mmol에 불과하여 식 (3)에서 보는 바와 이론적 당량에 훨씬 못미치는 것을 알 수 있다. 그러나 (b), (c)에서와 같이 용액의 pH가 증가하면 AgCl에 비해 Ag 금속의 생성분율이 증가하였으며, pH가 12.8이상에서는 순수한 Ag 금속이 생성됨을 알 수 있었다. pH 12.8의 경우 NaOH 용액의 사용량은 110 mL로서 약 6.94 mmol이었으며 이는 AgCl과 거의 같은 당량임을 알 수 있다. pH가 13.0을 기점으로 생성된 피크의 높이가 작아짐을 알 수 있었으나 다른 불순물의 피크는 없었다. 따라서 NaOH를 당량비 이상으로 첨가해도 되지만 최적의 조건은 pH 12.8~13.0, 즉 AgCl과의 당량비를 약간 초과하는 것이 적당함을 알 수 있었다.

3.2.2. H₂O₂ 첨가량에 따른 환원 특성

NaOH 용액의 pH를 12.8에 고정된 후 과산화수소의 첨가량에 따른 Ag 금속의 재생특성을 고찰하였다. AgCl 1g(≅6.96 mmol)에 대해 35% 과산화수소(d=1.1)를 5 mL~30 mL(56.6 mmol~339.7 mmol) 범위로 변화시키면서 생성된 Ag화합물의 형태를 분석하여 Fig. 5에 나타내었다. 과산화수소의 첨가량을 5 mL (H₂O₂/AgCl 몰비=8.1, 그림(a))로 했을 경우 대부분 Ag 금속이 생성되지만 일부 AgCl이 혼합되어 나타났고, 7 mL(H₂O₂/AgCl 몰비=11.4, 그림(c))이상을 첨가하면서 순수한 Ag가 생성됨을 알 수 있다. 그러나 식 (2)에서 보는 바와 같이 이론적인 양에 비해 10배 이상

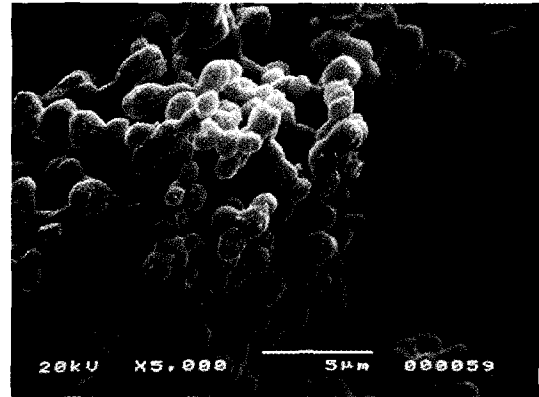


Fig. 6. SEM photograph for AgCl powder.

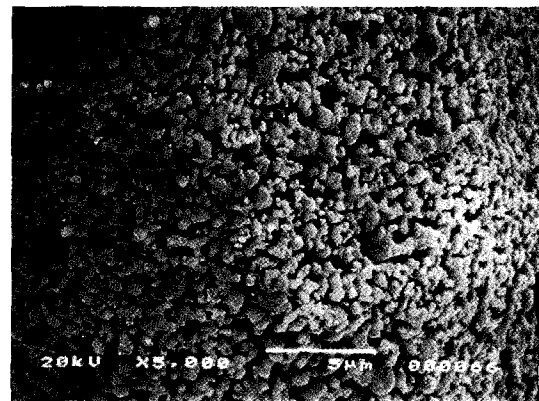


Fig. 7. SEM photograph for pure Ag metal obtained from chemical reduction of AgCl powder.

과잉으로 사용되었음을 알 수 있다. 이는 AgCl 분말이 입자상으로 되어 있어서 과산화수소와의 반응효율이 감소했기 때문에 여겨진다. 따라서 반응 효율을 향상시키기 위해서는 AgCl을 미세 분말로 하거나 과산화수소의 첨가속도를 줄이는 등의 추가 연구가 필요할 것으로 보인다.

Figs. 6~7에는 환원되지 않은 AgCl 분말과 순수 Ag 금속으로 확인된 시료의 전자현미경 관찰 결과를 나타내었다. AgCl의 경우 구형의 입자들로 구성되어 있으면 환원에 의해 순수 Ag로 됨에 따라 입자크기가 작아지고 불규칙한 형태를 나타내는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

MEO 공정에서 발생하는 폐기물중에 포함된 Ag 성

분을 화학적으로 회수 및 재생하는 연구를 수행하였다. 질산 용액에 녹아 있는 Ag 이온은 HCl을 1% 과잉으로 반응시켰을 때 AgCl 침전으로 100% 회수할 수 있었다. AgCl 화합물은 pH가 12.8~13.0 범위에서 과산화수소를 이온적 반응 당량비보다 과잉으로 반응시킴으로서 순수한 Ag금속을 얻을 수 있었다. 그러나 환원 반응의 효율을 향상시키기 위한 반응 조건의 개선 및 Scale-up 했을 경우 반응 효율의 변화 등에 대한 연구가 필요할 것으로 보인다.

감사의 글

이 연구는 과학기술부의 원자력증강기 개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Martyn G. Adamson, Zoher Chiba, Erica H. von Holtz, and Ronald D. Streit : "Development of Advanced Waste Treatment Technologies for Demonstration in the Mixed Waste Management Facility", UCRL-JC-120442 (1995).
2. Bray, L. A., Ryan, J. L., Wheelwright, E. J. : PNL-5657 (1985).
3. D. F. Steele, D. Richardson, J. D. Campbell, D. R. Craig and J. D. Quinn : "The low-temperature destruction of organic waste by electrochemical oxidation", Trans IChemE, 68(B), 115 (1990).
4. D. F. Steele : "Electrochemistry and waste disposal", Chemistry in Britain October, 915 (1991).
5. Zoher Chiba, Bruce Schumacher, Patrica Lewis, and Laura Murguia : "Mediated Electrochemical Oxidation as an Alternative to Incineration for Mixed Wastes", UCRL-JC-119133 (1995).
6. D. F. Steele : "Electrochemical Destruction of Toxic Organic Industrial Waste", Platinum Metals Rev., 34(1), 10 (1990).
7. L. Boyadzhiev and K. Dimitrov : "Recovery of silver from nitrate solution by means of rotating film pertraction", J. of Membrane Science, 68, 137 (1994).
8. A. P. Paiva : "Solvent Extraction and Related Studies on Silver Recovery from Aqueous Solutions", Separation Science and Technology 28(4), 947 (1993).
9. A. David Charlton : "Silver-Recovery Applications for Better Effluent Management", Materials Evaluation, 509 (1991).
10. Yang Bingkun : "Improvement of the performance of porous electrodes using ionic conducting particles: application to silver recovery", J. of Applied Electrochemistry, 20, 974 (1990).
11. A. Hubin, J. Vereecken : "Electrochemical reduction of silver thiosulphate complexes Part II Mechanism and Kinetics" J. of Applied Electrochemistry, 24, 396 (1994).
12. Peter C. Hsu, et al. : "Silver Removal Process Development for the MEO Cleanout", UCRL-ID-123601 (1996).
13. Peter C. Hsu, Zoher Chiba, and Bruce Schumacher : "Bench Scale Silver Recovery for MEO System", L-19707-1 (1995).



文濟權

- 1982년 연세대 화공과 학사
- 1984년 연세대 대학원 화공과 석사
- 1989년 연세대 대학원 화공과 박사
- 현재 한국원자력연구소 책임연구원



李一熙

- 1976년 고려대 화공과 학사
- 1981년 고려대 대학원 화공과 석사
- 1987년 고려대 대학원 화공과 박사
- 현재 한국원자력연구소 방사화학 분리 기술개발 과제책임자

吳元鎭

- 현재 핵연료주기 폐기물처리 기술개발팀장
- 本學會志 第8卷 4號 參照

鄭宗憲

- 현재 한국원자력연구소 핵화학연구팀 책임연구원
- 本學會志 第8卷 4號 參照