

# 고급산화처리법(AOP)을 통한 폐제염제(Oxalic Acid)의 분해특성 평가

김진희\*, 이현규, 오원진, 최상준  
경북대학교, 대구광역시 북구 대학로 80  
\*kimjinhee33@knu.ac.kr

## 1. 서론

2011년 후쿠시마 원전사고 이후 원자력시설의 안전성에 대한 세계적인 관심과 우려가 고조되었으며, 노후화 된 원전시설에 대한 해체 필요성이 제기되어왔다. 우리나라 또한 2017년 부로 국내 첫 원자력 발전소인 고리 1호기를 국내 원자력발전 37년 역사상 처음으로 폐로하기로 결정하면서, 제염·해체 시장이 급부상 하게 되었으며 이를 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

제염이란 방사능으로 오염된 인체·장치·실내시설 등에서의 방사성 물질을 제거하는 것을 의미하며, 원자로 해체에 있어서 제염을 위해 물리적 방법, 화학적 방법, 전기화학적 방법 등이 이용되고 있다. 화학적 방법의 경우 다양한 종류의 유기산을 사용하여 원자력 발전소 각종 설비의 내부표면에 형성되어 있는 산화침전물을 제거하고 있으며 가장 일반적으로 CO<sub>2</sub>로 분해가 용이한 옥살산을 이용하고 있다. 옥살산을 이용한 화학제염을 통해 발생한 유기폐액의 경우 다양한 금속이온과 착물을 형성하고 있으며 이를 처리하기 위해 고급산화처리법(AOP)을 적용하는 방안이 연구되고 있다[1].

본 연구에서는 금속이온, 특히 철 이온과 착물을 형성하고 있는 옥살산 유기폐액에 대하여 고급산화처리법을 적용하고자 하였으며 그 중 대표적인 예인 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>, UV/O<sub>3</sub> 처리법을 이용하여 옥살산의 분해특성을 평가하였다.

## 2. 본론

### 2.1 실험방법

본 연구에서 처리하고자 하는 유기폐액의 경우 Iron(III) Chloride anhydrous (FeCl<sub>3</sub>) 2 mM과 oxalic acid dihydrate (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) 30 mM을 혼합하여 착물을 형성할 수 있도록 제조하였다. 처리법에 있어 공통적으로 사용되는 UV의 경우 11 W 출력의 UV-C (100-280 nm) 자외선을 이용하였으며 UV의 접촉면적을 최대한 넓게 하기 위해 유기폐액의 부피는 800 mL로 설정하였다. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 처리의 경우 주입량 변화에 따른

옥살산 분해특성 효율성 비교 실험 결과를 근거로 하여 30 mM의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 를 사용하였으며 자석교반기를 통해 500 rpm의 속도로 교반을 하며 처리를 진행하였다. UV/O<sub>3</sub> 처리의 경우 농도 31.6 g/m<sup>3</sup>의 오존을 2 L/min의 유량으로 주입하였으며 Diffuser를 통해 오존을 산기 시키면서 옥살산을 분해하였다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> 처리법에서는 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 와 UV/O<sub>3</sub>에서와 동일한 조건으로 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 주입량과 오존 농도를 설정하여 진행하였다. 최종 반응시간은 2 시간으로 설정하였으며 각 처리법의 시간에 따른 옥살산 분해특성을 비교하기 위해 동일한 반응시간에서의 시료를 채취한 뒤 옥살산 분해 정도를 분석하였다. 각 시료의 옥살산 분해 정도는 TOC 분석을 통해 평가하였다.

### 2.2 결과

UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>, UV/O<sub>3</sub> 처리법에서 시간에 따른 옥살산 잔류농도 및 초기 농도에 대한 제거율을 각각 Table 1, Table 2, Table 3에 나타냈으며 각 처리법에서의 시간에 따른 옥살산 농도 변화 추이를 Fig. 1에 나타냈다. 각 처리방법 별로 2 시간 동안 옥살산을 분해한 결과 UV/O<sub>3</sub> 처리방법에서 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> 처리방법에 비해 빠른 시간 내에 높은 수준의 제거율을 달성하였다. 최종 잔류 옥살산의 농도 및 제거율을 비교하였을 때 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> > UV/O<sub>3</sub> > H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> 순서로 제거율이 높게 나타났다. UV/O<sub>3</sub> 처리방법의 경우 4 시간 반응 후 제거율이 99.47%로 나타났으며, 이는 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 방법으로 2 시간 반응에서 나타난 제거율(99.42%)과 비슷한 값을 나타냈다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> 처리방법에서는 30분 반응 후 제거속도가 현저히 줄어드는 결과가 나타났다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> 처리 시 주입한 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 및 O<sub>3</sub> 주입농도는 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 및 UV/O<sub>3</sub> 처리방법과 동일하였고, UV만 조사되지 않았는데, 최종 제거율은 27.31%로 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 및 UV/O<sub>3</sub> 처리방법에 비해 현저히 낮게 나타났다.

Table 1. Concentration of residual oxalic acid and Rate of destruction in UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process

Time(min)	C <sub>-(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sup>2-</sup> [mM]</sub>	Rate of destruction (%)
0	30.283	
30	20.533	32.20
60	11.575	61.78
90	3.504	88.43
120	0.176	99.42

Table 2. Concentration of residual oxalic acid and Rate of destruction in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> process

Time(min)	C <sub>-(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sup>2-</sup> [mM]</sub>	Rate of destruction (%)
0	30.426	
30	25.576	16.93
60	25.831	15.10
90	23.971	21.21
120	22.117	27.31

Table 3. Concentration of residual oxalic acid and Rate of destruction in UV/O<sub>3</sub> process

Time(min)	C <sub>-(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sup>2-</sup> [mM]</sub>	Rate of destruction (%)
0	31.052	
30	18.761	39.58
60	11.392	63.31
90	3.276	88.00
120	0.321	98.97
240	0.165	99.47

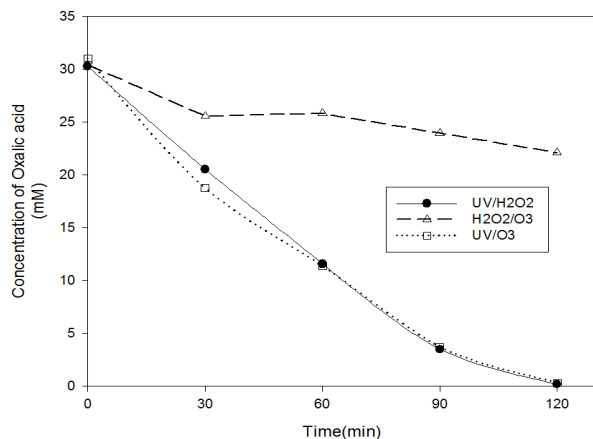


Fig. 1. Destruction of Oxalic acid by several process.

### 3. 결론

본 연구에서는 원자로 내부 시설을 옥살산을 이용하여 화학적으로 제염할 경우 발생하게 되는 유기 폐액에 대하여 고급산화처리법, 특히 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>, UV/O<sub>3</sub> 처리법을 적용하여 옥살산 분해특성을 확인하였다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> 및 UV/O<sub>3</sub> 처리법을 통해 옥살산을 분해할 시 고농도의 오존이 배출되는 것으로 나타났으며 실제 공정에 적용하기 위해서는 배오존의 처리에 대해 고려를 해야 할 필요가 있다고 판단된다. 실험결과 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 및 UV/O<sub>3</sub> 처리에 비해 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> 처리에서 동일한 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> 주입량을 설정했음에도 현저히 낮은 제거율을 나타냈다. UV를 사용할 경우 착물인 ferric oxalate의 chelate를 끊을 수 있는 것으로 예상하는 연구결과[2]를 참고해볼 때 착물을 형성하고 있는 옥살산 폐액을 분해하는데 있어 UV가 큰 영향을 미치고 있는 것으로 예상된다. 이에 따라 화학제염 시 발생하는 유기폐액을 처리하기 위해 UV를 활용하는 것이 바람직하다고 판단된다.

### 4. 감사의 글

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 20141510300310).

### 5. 참고문헌

- [1] 하동윤, 조순행, 최영수, 경규석, 김동현, "Oxalic Acid와 Citric Acid의 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 의한 분해특성 조사", 대한환경공학회지, 22(7), 1307-1318(2000).
- [2] Zuo, Y, Hoigne, J, "Formation of Hydrogen peroxide and Depletion of Oxalic Acid in Atmospheric water by Photolysis of Iron(III)-Oxalato Complexes", Environ. Sci. Technol., 26, 1014-1022(1992).