

인산전해제염폐액 침전반응으로 형성된 Metal Oxalate Dihydrate의 열분해 특성

이승원*, 이현규, 김동연, 오원진, 최상준
경북대학교, 대구광역시 북구 대학로 80
*reaeration@knu.ac.kr

1. 서론

고리 1호기의 영구폐로가 2017년 6월로 확정됨에 따라 원자력발전소 제염해체과정에서 발생하는 폐기물저감 관련 제염기술 확보가 중요한 화두로 거론되고 있다. 특히 그 중에서도 전기화학적 제염은 높은 제염계수 및 금속대상 제염효과가 뛰어나다는 장점으로 인해 원전 1차 계통제염에 유용하게 사용될 수 있으나 무기산, 유기산, 중성염 등과 같은 전해질을 사용하기 때문에 폐기물을 효과적으로 감량하기 위해서는 재생과정이 필연적으로 수반되어야 한다.

전기화학적 제염과정에서 전해질로 어떤 물질을 사용하는지에 따라서 폐액처리 또는 재생과정이 달라진다. 최근에는 전해제염 시 전기전도성, 안정성 등이 우수한 인산을 제염제로 사용한 공정을 이용하는 추세에 있다. 이러한 인산제염 재생공정은 전해제염공정, 침전반응공정, 고액분리, 열분해공정, 증발농축공정과 같이 5개 단위공정으로 구성되며 재생을 끝마치게 되면 인산을 제염제로 재사용할 수 있을 뿐만 아니라 폐기물을 감량할 수 있다는 점에서 효과적이다.

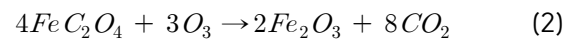
재생공정에서의 침전반응은 전해제염이 끝난 후 거쳐야 하는 단위공정으로 폐액 내 금속이온들을 최대한 많이 제거시킬수록 유리하다. 침전반응에서의 첨가화학적제로는 침전반응효율 및 최종산물처리가 유리한 옥살산을 사용하는 것이 효과적이며 폐액 내 형성된 방사선택종인 $^{60}\text{Co}^{2+}$, $^{59}\text{Fe}^{2+}$ 등과 같은 2가 금속이온에 대해 반응을 일으켜 최종산물로 metal oxalate dihydrate를 형성하게 된다. metal oxalate는 착화제를 포함하여 최종처분이 곤란하므로 열분해공정을 통해 폐기물 감용 및 최종처분이 가능한 금속산화물 형태로 전환해야한다.

본 연구에서는 전해제염폐액에 옥살산을 가하여 형성되는 metal oxalate 형태의 대표적인 주요 침전물인 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 에 대해 상압, air 상태에서 열분해 시 온도에 따른 산화물형성 특성을 확인하였다.

2. 본론

2.1 Metal oxalate dihydrate의 열분해이론

Metal oxalate dihydrate의 열분해는 일반적으로 dehydration 과정과 oxide 형성, 두 개의 과정으로 순차적으로 일어나게 되며 온도에 따라 최종산화물의 형태가 달라진다[1]. 250°C에서 Fe_2O_3 와 CO_2 를 형성하는 이상적인 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 열분해 반응식은 아래와 같다.



$\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 열분해과정 또한 위의 ferrous oxalate dihydrate의 반응과 동일하며, 최종산물로 산화물이 형성된다.

2.2 열분해실험

열분해 실험은 상압, air 조건하에서 furnace를 사용하여 진행하였다. $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 각 1.0000 g 씩 준비하여 200°C, 250°C, 275°C, 300°C, 325°C 에서 20 분 동안 열분해 시 무게변화 및 생성산화물의 원소조성을 FE-EPMA를 통해 확인하였다.

2.3 실험결과

1.0000 g 의 metal oxalate dihydrate를 200-325°C 의 각 온도에서 20 분 동안 열분해 시 생성된 생성물의 무게를 Fig. 1-3에 나타내었다.

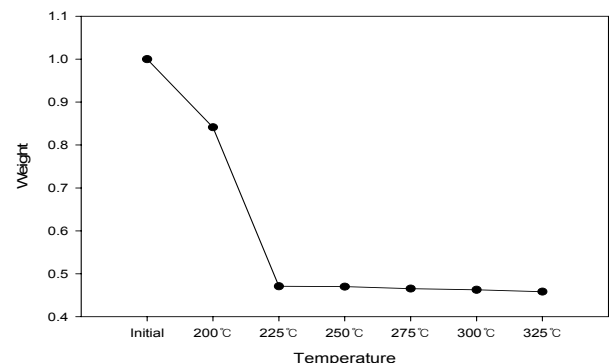


Fig. 1. Weight of solid product after calcining ferrous oxalate dihydrate at different temperatures.

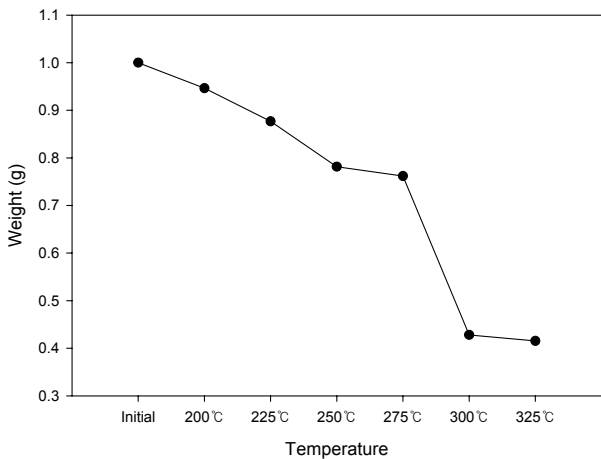


Fig. 2. Weight of solid product after calcining nickel oxalate dihydrate at different temperatures.

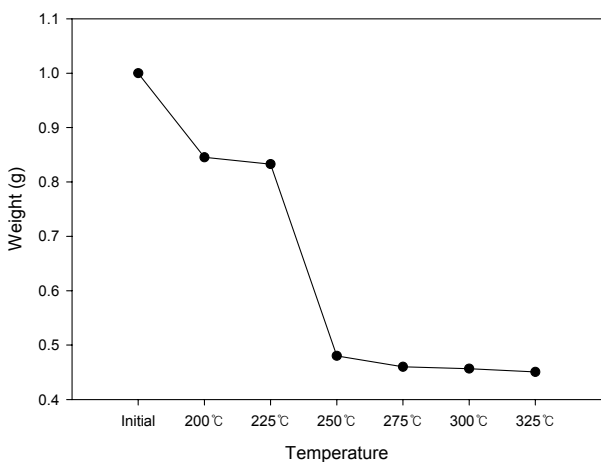


Fig. 3. Weight of solid product after calcining cobalt oxalate dihydrate at different temperatures.

Ferrous oxalate dihydrate의 열분해는 무게변화가 가장 큰 온도인 225°C 부근에서 산화물을 형성한다고 판단할 수 있으며, nickel oxalate dihydrate의 열분해는 무게변화가 가장 큰 온도인 300°C, cobalt oxalate dihydrate의 열분해는 무게변화가 가장 큰 온도인 250°C에서 산화물을 형성하는 것으로 나타났다.

산화물이 형성되었을 때의 무게는 초기 ferrous, nickel, cobalt oxalate dihydrate의 무게대비 약 50%가 감량되는 것을 확인하였다.

각 침전물별 무게변화가 크게 나타난 온도에서의 열분해 생성물을 FE-EPMA로 조성을 확인하였다 (Table 1). $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$, $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$, $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 의 열분해 시 금속이온과 산소에 대한 조성을 비교해보면 $Fe:O \approx 2:3$ 임을 확인하였으며, 이는 열분해 최종산화물로 Fe_2O_3 , Ni_2O_3 , Co_2O_3 와 같은 형태의 산화물을 형성한다고 판단된다.

Table 1. Elementary composition of solid product after calcining metal oxalate dihydrate

Initial compound	Temp. (°C)	Elementary composition of solid product after calcining			
		Fe (%)	Ni (%)	Co (%)	O (%)
$FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$	225	37.10	-	-	62.90
$NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$	300	-	39.13	-	60.87
$CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$	250	-	-	37.18	61.82

3. 결론

본 연구를 통해 metal oxalate dihydrate를 열분해할 경우 $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 는 225°C에서, $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 는 250°C에서, $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 는 300°C에서 산화물을 형성하는 것을 확인하였다. 또한 열분해 후 산화물을 형성하면, 무게가 감량되는 것을 확인하였다. 이에 따라 전해제염 침전반응으로부터 생성되는 metal oxalate 침전물을 300°C 수준으로 열분해 할 경우 감용 효과를 거둘 수 있을 뿐만 아니라 산화물형태로 전환하여 최종처분에 유용할 것으로 판단된다.

4. 감사의 글

본 연구는 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No.20141510300310).

5. 참고문헌

- [1] Andre Angermann et al., "Synthesis of magnetite nanoparticles by thermal decomposition of ferrous oxalate dihydrate", Journal of Materials Science, pp 5123-5130 (2008).