

옥살산 침전여액으로부터 유기물질 제거

김응호[†] · 김영환 · 정동용 · 이일희 · 유재형

한국원자력연구소

(1996년 4월 3일 접수, 1996년 11월 27일 채택)

Removal of Organic Substances in Oxalate Filtrate

Eung-Ho Kim[†], Young-Hwan Kim, Dong-Yong Chung, Eil-Hee Lee and Jae-Hyung Yoo

Korea Atomic Energy Research Institute

(Received 3 April 1996; accepted 27 November 1996)

요 약

고준위 방사성 액체폐기물을 옥살산침전으로 처리할시 폐기물로 침전여액이 발생된다. 침전여액에는 옥살산과 아스코빅산과 같은 유기물질들이 함유되어 있고, 이들의 제거는 방사성 폐기물의 궁극적 처리처분에 대단히 중요하다. 본 연구에서는 모의 침전여액을 제조하고 모의 침전여액으로부터 유기물질(옥살산과 아스코빅산) 제거 연구가 수행되었다. 2가지 제거방법이 본 연구에 적용되었다. 하나는 과산화수소를 이용한 유기물질제거로서, 모의 침전여액에 존재하는 Ru³⁺과 Fe³⁺은 과산화수소를 자체분해시키는 역할을 하기 때문에 유기물질 분해를 방해하는 것으로 밝혀졌다. 그리고 반응물의 C.O.D를 낮추는데 있어서 회분식보다 반회분식이 보다 더 효율적이었다. 또 다른 방법으로는 NaOH를 첨가하는 방법으로서 용액 내 pH가 증가됨에 따라 침전이 발생하면서 C.O.D는 현격히 감소하는 경향을 보여주었다. 침전물은 Na₂C₂O₄로 확인되었고, pH 9인 용액을 90 °C에서 3시간 이상 유지시킨 후 과산화수소를 첨가하면 용액내 C.O.D는 98% 이상 감소된다.

Abstract— At a treatment of high level liquid radioactive waste by oxalate precipitation, a filtrate is occurred as waste. Organic substances such as oxalic acid and ascorbic acid are included in the filtrate and removal of those is very important in viewpoint of ultimate treatment and disposal of waste. The purpose of the present studies is to find means for removing organic substances in the filtrate. To achieve this, the simulated filtrate was prepared and two methods for removing organic substances in the simulated filtrate have been employed in this study. One is decomposition method of organic substances by using hydrogen peroxide. As a result of this method, it was found that both Ru³⁺ and Fe³⁺ prevented organic substances from decomposition in the simulated filtrate due to self-decomposition of hydrogen peroxide by those ions and semibatch operation was preferred to batchwise one at lowering C.O.D in the simulated filtrate. The other method is increasing pH of the simulated filtrate by adding NaOH. C.O.D decreased due to precipitation of oxalate ion as Na₂C₂O₄ form with pH of the simulated filtrate. Finally, C.O.D could be decreased to over 98% by addition of H₂O₂ after the simulated filtrate kept at 90 °C for 3 hours.

Key words: Oxalic Acid, Ascorbic Acid, Filtrate, Hydrogen Peroxide, Decomposition

1. 서 론

사용 후 핵연료의 재처리(reprocessing)에서 발생하는 고준위방사성 폐기물(high-level liquid radioactive waste: HLLW)에는 통상 trans-uranium(TRU)으로 간주하고 있는 장·반감기(long-lived half-life)의 MA(minor actinides) 및 Ln(lanthanides), 부생생성물, 기타 핵분열생성물들이 포함되어 있다[1]. 이의 관리방안으로는 현재 붕규산유리(borosilicate glass)에 의해 전량 고화처리한 후, 임시저장시킨 다음, 지하 깊은 층에 영구 처분하는 개념이다. 그러나 처분 후 방사성핵종의 누출을 최소화하여, 자연환경에 미치는 영향을 최소화한다는 관점에서 HLLW를 직접 유리고화 처리하기전에 장·반감기 핵종인 TRU(Am, Cm, Np)를 미리 분리하여 가속기나 원자로에 의해 안정

핵종 또는 단반감기 핵종으로 변환시키는 균분리/소멸처리(partitioning-transmutation; P-T) 연구가 원자력선진국을 중심으로 활발하게 연구되고 있다[2,3]. 고준위방사성 폐기물로부터 TRU를 분리시키는 화학적 방법으로 용매추출(solvent extraction)[4]이나, 침전법 등[5]이 제시되고 있다. 이 중 옥살산을 이용한 침전은 TRU원소와 희토류원소를 동시에 옥살레이트 침전물로 회수하고 다시 이온교환이나 용매추출을 이용하여 TRU만 회수하는 공정으로 기존 용매추출 공정에 비해 공정운전효율을 높일 수 있고, 폐용액 발생량이 적다는 장점을 지니고 있다[6]. 이러한 이유 등으로 해서 옥살산침전공정을 통해 고준위방사성 액체폐기물로부터 TRU와 희토류원소를 옥살레이트형태로 회수하려는 노력이 여러 나라에서 수행되어 왔다[7,8]. 그런데 옥살산침전 후 침전여액이라는 액체폐기물이 남게 되고, 이

침전여액에는 Cs 및 Sr과 같은 비교적 단반감기 핵종들과 유기물질인 옥살산과 아스코빅산이 함유되어 있다[9, 10]. 이런 유기물질들은 액체폐기물로 처리처분하는 과정에서 핵종제거에 방해를 주기 때문에 먼저 제거될 필요가 있다. 지금까지 옥살산에 의한 많은 침전연구에도 불구하고, 침전여액 중 유기물질제거에 관한 연구는 보고된 바 없다. 그러므로 본 연구에서는 옥살산침전여액으로부터 유기물질제거를 위해 과산화수소를 이용한 유기물질 분해방법과 중화에 의한 유기물질 분리방법을 본 연구에 적용해 보았고, 이 결과로부터 옥살산 침전여액내 유기물질 제거 가능성을 제시하고자 했다. 그리고 실험에 사용되는 침전여액은 실제 고준위 방사성폐기물로부터 얻어지는 침전여액을 직접 사용할 수 없기 때문에 실제 침전여액과 조성이 유사한 모의침전여액을 제조하고 이 모의침전여액을 이용하여 유기물질제거 연구가 수행되었다.

2. 실험

2-1. 모의침전여액 제조 및 시약

고준위 액체폐기물내에는 방사성 핵 분열성원소와 초우라늄원소들을 포함하여 대략 30여종 이상의 원소들이 함유되어 있다[1]. 일반적으로 고준위 액체폐기물로부터 옥살산을 이용한 침전실험시 30여종의 원소를 전부 사용하지 않고 서로 화학적 성질이 유사한 원소군으로 정리한 다음 각 원소군에서 농도가 비교적 높고 침전시 영향을 줄 수 있는 원소들을 대표원소로 하여 옥살산침전의 모의용액으로 사용해 왔다[11, 12]. 그래서 옥살산침전에 사용된 모의용액의 원소들로서는 알칼리족에서 Cs, 알칼리토금속에서 Sr 전이원소계열에서 Fe, Mo, Zr, 백금족원소군에서 Pd, Ru 그리고 초우라늄원소군에서 Np과 Am이 사용되었다. 이러한 원소들로 구성된 고준위 액체폐기물의 모의용액을 옥살산과 아스코빅산으로 침전시키면 Np, Am, Zr, Nd, Ce, Pd 등은 거의 모두 침전물로 떨어지고 실제 옥살산침전여액에는 Fe, Ru, Mo, Cs, Sr 등의 금속이온들이 주종을 이루게 된다[11]. 침전여액내 옥살레이트와 아스코베이트 이온의 농도는 김 등의 Np[9]과 Am[11] 옥살산침전의 최적침전조건에서 발생하는 침전여액 중의 농도조성을 보면 옥살산농도는 0.3M, 아스코빅산농도는 0.01M 그리고 산도는 2M이다. 그러므로 본 실험에 사용되는 모든 침전용액의 조성은 Table 1과 같이 정리할 수 있다. 모의용액에 존재하는 유기물질을 제거하는데 사용되는 과산화수소(30 wt%)와 NaOH는 시약급이 사용되었고, 금속이온들은 Mo를 제외하고는 질산염이 사용되었다. Mo는 $(NH_4)_2Mo_2O_7 \cdot 4H_2O$ 가 사용되었다.

2-2. 실험방법

실험은 크게 과산화수소를 이용하여 모의용액내 유기물질을 분해하는 실험과 NaOH를 첨가하여 모의용액의 pH를 증가시키면서 유기물질을 제거하는 실험이 수행되었다. 두 방법 모두 다 반응물 총 부피는 매 실험 40ml이다. 과산화수소를 사용한 실험의 경우 반응

온도는 90°C이고 NaOH첨가의 경우는 상온에서 실험이 수행되었다. 또 과산화수소를 이용한 유기물질분해의 경우 과산화수소 주입 방법에 따라 회분식과 반회분식이 사용되었다. 반회분식의 경우 과산화수소를 1 ml/hr씩 모의용액을 담고 있는 반응기에 주입하였다. 반응시간에 따른 용액내 유기물질의 변화는 C.O.D를 측정하여 잔류 유기물의 양을 계산하였다. 특히 과산화수소에 의한 모의용액내 유기물질분해시 금속이온의 영향을 조사하기 위해 각 개별원소가 유기물질분해에 미치는 영향이 조사되었다.

2-3. 분석

본 실험에 사용된 C.O.D 측정기기는 Hack 2000DR(Loveland, USA)이 사용되었고, 용액내 과산화수소의 농도분석은 광회절을 이용한 Reflectoquant(Merck, German)을 사용하였다. 일반적으로 용액내 함유된 유기물질을 C.O.D 측정으로 분석할 경우 용액내 잔류하고 있는 과산화수소가 함께 측정되기 때문에 유기물질만의 분석을 위해 과산화수소 영향을 제거시켜야 한다. 그래서 먼저 순수 과산화수소 용액의 농도에 따른 C.O.D 결과를 측정하여 보정표를 만든 다음 용액에 잔류하는 과산화수소를 Reflectoquant로 측정하고 이 수치를 보정표로부터 상당 C.O.D수치를 얻고 이것을 용액내 전체 C.O.D로부터 제외시키면 다음과 같이 순수 유기물질로 계산되는 C.O.D 수치를 얻을 수 있다.

$$C.O.D(\text{유기물질}) = C.O.D(\text{용액}) - C.O.D(\text{과산화수소})$$

그리고 모의용액내 금속이온의 초기농도는 Cs와 Sr의 경우 atomic absorption spectrophotometer로 그 외 원소들은 inductively coupled plasma atomic emission spectrometer(ISA Jobin-Yvon JY 50P)로 확인되었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 과산화수소 주입량이 모의용액 분해에 미치는 영향

옥살산 0.3M 그리고 아스코빅산 0.01M을 완전히 분해시키기 위해서는 이들 유기물질의 산소 요구량이 6900 ppm이기 때문에 이론적으로 요구되는 과산화수소량은 반응물 총 부피를 40 ml로 기준할 때 1.76 ml에 해당된다. 그러나 침전여액내 유기물질인 옥살산과 아스코빅산을 분해시키는데 실제적으로 필요한 과산화수소량을 알기 위해 침전여액내 금속원소들만 배제한 모의용액 40 ml를 만들고 반응온도 90°C에서 과산화수소 원액(30 wt%)을 각각 2 ml, 4 ml, 6 ml 첨가한 후 반응시간에 따른 유기물질의 분해율과 과산화수소 분해율을 각각 Fig. 1에 나타내었다. 이론요구량에 가까운 과산화수소 2 ml 첨가시 6시간 경과 후 과산화수소는 거의 분해된 반면 유기물질은 65% 분해되었다. 다시 과산화수소량을 증가시키면 따라 유기물질의 분해율이 증가됨을 알 수 있고, 과산화수소를 이론요구량의 3.4배인 6 ml를 첨가하였을시 용액내 유기물질이 99% 이상 분해됨을 관찰할 수 있다. 이와 같이 유기물질분해에 잉여 과산화수소가 소요되는 이유는 과산화수소는 유기물질분해 외에도 자체분해에 의해서도 소모되는데 이러한 현상은 이미 여러 문헌을 통하여 보고되고 있고, 김 등[13]은 질산 2M 매질에서 과산화수소로 옥살산을 분해시킬 시 이론소모량의 5배를 사용하였다. 그러므로 앞으로 침전여액내 유기물질분해를 위해 사용되는 과산화수소량은 실험조건에 관계없이 6 ml가 사용되었다.

3-2. 금속이온의 존재가 유기물질분해에 미치는 영향

금속이온들이 함유된 침전여액의 분해거동을 조사하기 위해 분해온도 90°C에서 과산화수소 6 ml를 첨가한 후 분해시간에 따른 용액내

Table 1. Chemical composition of the simulated filtrate

Chemical composition	Concentration, M
Cs	0.037
Sr	0.016
Fe	0.038
Mo	0.0069
Ru	0.0034
Oxalic acid	0.3
Ascorbic acid	0.01
H ⁺	2

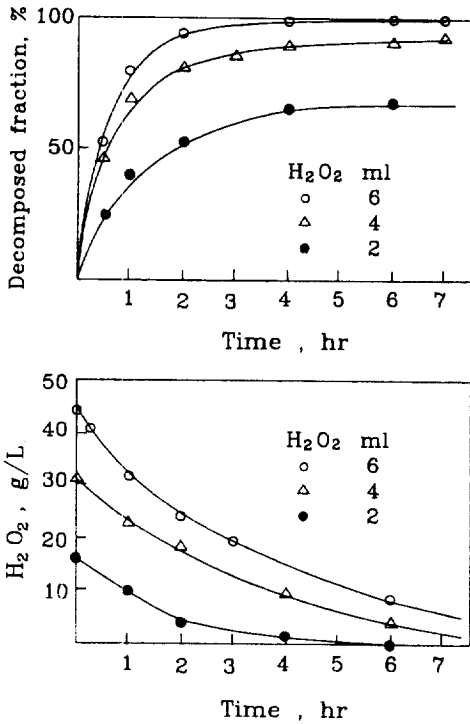


Fig. 1. Decomposition of organic substances(mixture of oxalic acid and ascorbic acid) and concentration of hydrogen peroxide at 90 °C.

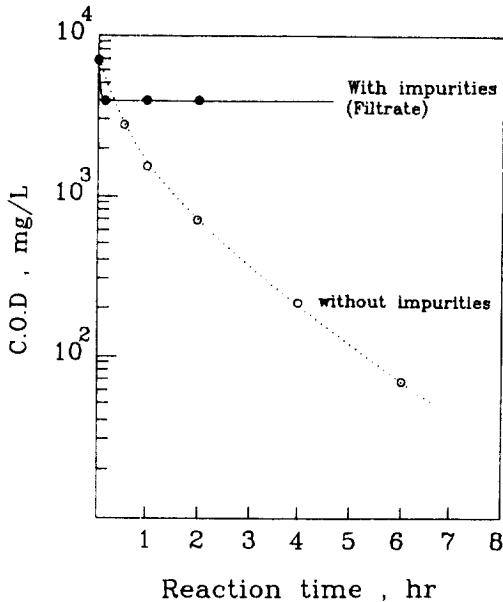


Fig. 2. Decomposition of organic substances in the aqueous solution with(filtrate) and without metal ions by hydrogen peroxide.

C.O.D를 Fig.2에 나타내었다. 그림을 보면 금속이온이 배제되고 옥살산과 아스코빅산으로 구성된 모의용액의 경우 분해반응 6시간 후 99%의 분해율을 보여주는 반면 금속이온들이 함유된 침전여액의 경우 과산화수소를 첨가한지 10분내 과산화수소는 폭발적으로 분해를 일으키면서 모두 소모되었고 침전여액내 유기물질의 분해율은 45% 정도였다.

유기물질분해를 위해 사용되는 과산화수소가 용액내 존재하는 금속이온에 의해 자체분해된다는 사실이 이미 잘 알려져 있고, 본 저자들에게 의해서도 일부 밝혀진 바 있다[13]. 그러므로 본 연구에서는 침전여액 중에 존재하는 금속이온들 중 어떤 특성이온들이 과산화수소를 분해시켜 종국적으로 유기물질의 분해를 억제시키는지 조사하기 위해 질산 2M 매질에서 옥살산 0.3M 그리고 아스코빅산 0.01M의 용액내 각 원소들을 개별적으로 첨가하여 얻어진 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig.3을 보면 점선으로 표시된 줄은 금속이온이 함유되지 않은 모의용액의 과산화수소에 의한 분해결과로서 금속이온이 함유된 모의용액과 비교되었다. 모든 실험은 90 °C 그리고 과산화수소는 6ml를 첨가하여 회분식으로 수행되었다. Cs'와 Sr'이 함유된 모의용액의 결과를 보면 금속이온이 함유되지 않은 결과와 큰 차이가 없다. 이것으로부터 Cs' 및 Sr'은 유기물질분해에 크게 영향을 주지 않는 것으로 인식할 수 있다. 이에 반해 Ru'와 Fe'의 경우 용액내 유기물질분해를 보면 루테늄의 경우 10분내 45% 정도 분해시킨 후 반응시간이 경과하더라도 분해반응이 일어나지 않았고 Fe'의 경우 20분 이내 60% 정도 분해시킨 후 루테늄의 경우와 마찬가지로 분해반응시간이 경과하더라도 더 이상의 분해반응은 일어나지 않고 있다. 이러한 현상은 Ru'와 Fe'이 용액내 과산화수소를 폭발적으로 분해시킨 것으로부터 이해될 수 있는데 과산화수소는 Fe'와 다음과 같은 일련의 과정을 거치면서

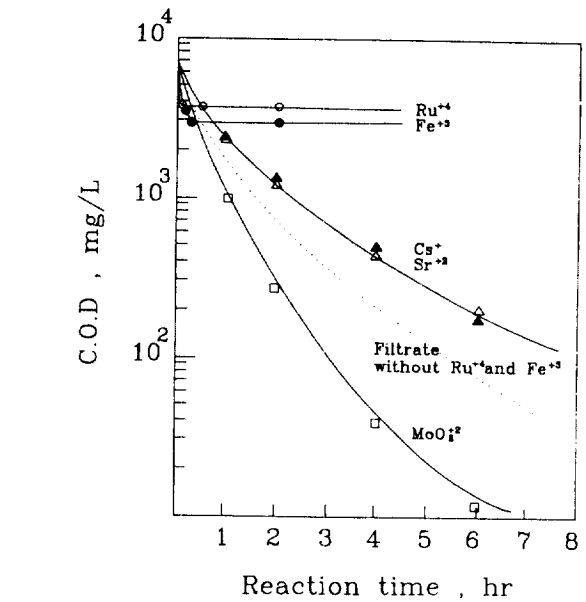
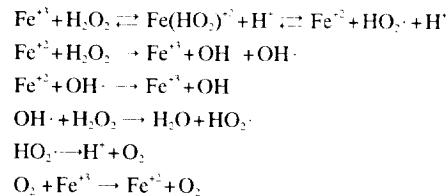


Fig. 3. Decomposition of organic substances in the filtrate with each metal ion by hydrogen peroxide at 90 °C.

속이온에 의해 자체분해된다는 사실이 이미 잘 알려져 있고, 본 저자들에게 의해서도 일부 밝혀진 바 있다[13]. 그러므로 본 연구에서는 침전여액 중에 존재하는 금속이온들 중 어떤 특성이온들이 과산화수소를 분해시켜 종국적으로 유기물질의 분해를 억제시키는지 조사하기 위해 질산 2M 매질에서 옥살산 0.3M 그리고 아스코빅산 0.01M의 용액내 각 원소들을 개별적으로 첨가하여 얻어진 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig.3을 보면 점선으로 표시된 줄은 금속이온이 함유되지 않은 모의용액의 과산화수소에 의한 분해결과로서 금속이온이 함유된 모의용액과 비교되었다. 모든 실험은 90 °C 그리고 과산화수소는 6ml를 첨가하여 회분식으로 수행되었다. Cs'와 Sr'이 함유된 모의용액의 결과를 보면 금속이온이 함유되지 않은 결과와 큰 차이가 없다. 이것으로부터 Cs' 및 Sr'은 유기물질분해에 크게 영향을 주지 않는 것으로 인식할 수 있다. 이에 반해 Ru'와 Fe'의 경우 용액내 유기물질분해를 보면 루테늄의 경우 10분내 45% 정도 분해시킨 후 반응시간이 경과하더라도 분해반응이 일어나지 않았고 Fe'의 경우 20분 이내 60% 정도 분해시킨 후 루테늄의 경우와 마찬가지로 분해반응시간이 경과하더라도 더 이상의 분해반응은 일어나지 않고 있다. 이러한 현상은 Ru'와 Fe'이 용액내 과산화수소를 폭발적으로 분해시킨 것으로부터 이해될 수 있는데 과산화수소는 Fe'와 다음과 같은 일련의 과정을 거치면서



분해되는 것으로 보고되고 있다[14]. 특히 철이온 이외에도 보다 포괄적으로 전이원소계열의 원소들이 수용액내에서 H₂O₂를 자체 분해시킨다는 사실도 본 연구자들의 이전 연구에서 밝혀진 바 있다[13]. 그러나 전이원소계열 중 Ru'에 의한 과산화수소의 폭발적 분해반응은 보고된 적이 없기 때문에 과산화수소 분해반응기구를 분명히 알 수 없으나 Fe'의 경우와 같이 환원과 산화가 반복되면서 과산화수

소는 최종적으로 불과 산소로 분해될 것으로 예측된다. 그러나 MoO_4^{2-} 의 경우 기타 금속이온이 함유되지 않은 모의용액에서의 분해 때보다 유기물질분해를 더욱 더 촉진시키는 것으로 나타났다. MoO_4^{2-} 역시 전이원소계열로서 과산화수소 단독 용액내에서 과산화수소를 자체분해시키는 것으로 보고되고 있어[13] 유기물질분해를 저해시킬 것으로 예측되었지만 본 연구에서와 같이 유기물질이 공존할지는 오히려 유기물질분해의 촉매로서 역할하는 것으로 나타났다. 이것은 아마도 MoO_4^{2-} 가 옥살산이나 아스코빅산과 쉽게 착물을 이룰 수 있기 때문[15, 16]인 것으로 판단된다. 일반적으로 수용액 상에서 과산화수소에 의한 전이원소들의 산화환원 반응은 앞서 언급된 Fe^{3+} 이온의 경우와 같이 HO_2 과 착물을 형성해야만 전자 이동이 쉽게 일어날 수 있게 된다. 그러므로 oxalate ion이나 ascorbic ion들이 HO_2 보다 전이원소와 쉽게 착물을 형성할 수 있다면 과산화수소에 의한 전이원소의 산화환원 반응속도는 느려질 것으로 설명될 수 있다. 이런 이유로 해서 MoO_4^{2-} 이 존재할시 과산화수소의 분해가 느려지게 되고 결국 용액속에 존재하는 과산화수소는 쉽게 유기물질을 분해시킬 수 있을 것으로 판단한다. 그러나 MoO_4^{2-} 이 유기물질분해에 촉매역할을 한다 하더라도 Fig. 2와 3에서 보는 바와 같이 침전여액의 분해거동과 Ru^{2+} 만을 함유한 모의용액의 거동을 보면 두 경우가 거의 유사한 분해거동을 보여주고 있다. 이것은 과산화수소를 순간적으로 분해시키는 Ru^{2+} 의 존재에 따라서 유기물질의 분해율이 결정됨을 알 수 있다. 그러므로 침전여액내 유기물질분해를 위해서는 본질적으로 Fe^{3+} 이나 특히 Ru^{2+} 의 제거가 필수적이라고 말할 수 있다.

3-3. 과산화수소 주입방법이 유기물질제거에 미치는 영향

Fig. 4에 90 °C에서 침전여액내 과산화수소의 주입방법이 유기물질분해에 미치는 효과를 나타내었다. 과산화수소를 반응시작 초기에 6ml 첨가한 회분식반응의 경우 앞서 언급된 바와 같이 10분 이내 과산화수소는 거의 순간적으로 분해되면서 유기물질은 45% 정도 분해되었다. 그러나 과산화수소를 시간당 1ml씩 반 회분식으로 주입한 결과 그림에서 보는 바와 같이 과산화수소 6ml가 들어간 6시간 후 반응용액내 유기물질은 82% 분해되었고 계속해서 시간당 1ml씩 주입했을 때 10시간 후 93% 분해 결과를 나타내고 있다. 반 회분식이 회분식 결과보다 유기물질분해율이 높은 이유는 아마도 반응기내 과산화수소농도가 높을 경우 과산화수소가 유기물질분해를 위해 소모되는 기회보다 반응용액내 함유된 Ru^{2+} 이나 Fe^{3+} 에 의해 소모되는 기회가 높기 때문으로 판단된다. 그러므로 반회분식 장치를 이용하여 가능한한 반응기내 과산화수소의 농도를 줄여줌으로써

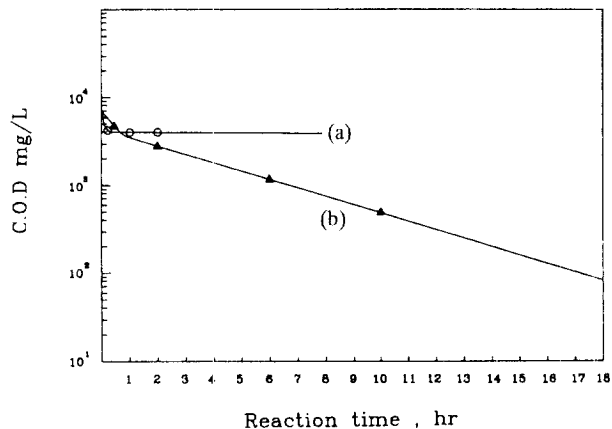


Fig. 4. Comparison of batch and semibatch type operation mode for decomposition of organic substances by hydrogen peroxide at 90 °C[(a) batch, (b) semibatch].

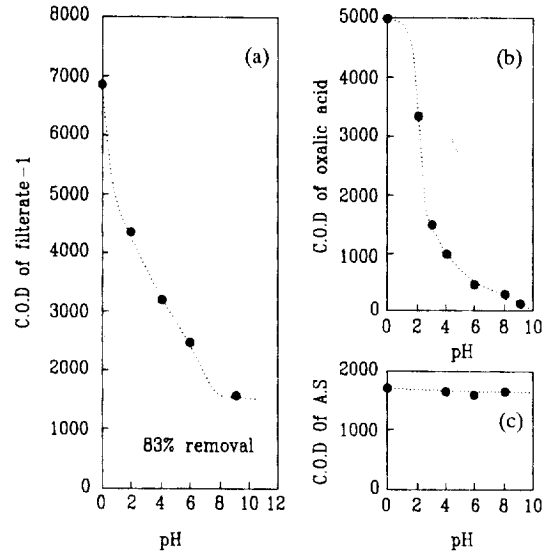


Fig. 5. Variation of C.O.D. with pH[(a) simulated filtrate, (b) oxalic acid alone, (c) ascorbic acid alone].

Ru^{2+} 이나 Fe^{3+} 에 의해 소모되는 기회를 적게 만들어 주는 것이 좋다. 그러나 반회분식으로 조업하더라도 반응기내 유기물질을 99% 이상 제거시키기 위해서는 거의 20시간이 소요됨을 예측할 수 있고 여기에 소모되는 과산화수소량도 20 ml로 최종 침전여액의 부피비는 50% 정도 증가하게 된다.

3-4. NaOH에 의한 중화반응이 유기물질 제거에 미치는 영향

침전여액에 고체상의 NaOH를 주입하면 pH 1.2부터 침전이 발생되기 시작하고 NaOH주입에 따른 침전여액의 pH가 증가됨에 따라 침전물의 양도 증가하였다. 이렇게 얻어진 침전물의 X-ray 분석결과, 금속옥살레이트 침전물로 확인되었다. 그러므로 옥살레이트이온이 pH에 따라 침전물로 석출되는 정도를 조사키 위해 Fig. 5-a에 침전여액의 pH에 따른 용액내 유기물질 변화를 나타내었다. pH가 증가됨에 따라 용액내 유기물질이 침전물로 제거됨을 알 수 있고 pH 9 이상에서는 용액내 C.O.D가 거의 일정하게 1400 ppm을 나타내고 있다. 이것은 중화반응에 의해 거의 80% 정도가 제거될 수 있음을 보여주고 있다. 침전여액 중에 존재하는 옥살산과 아스코빅산 중 어떤 물질이 중화반응에 의해 제거되는지를 조사키 위해 옥살산만의 용액 0.3 M과 아스코빅산만의 용액 0.01 M을 각각 준비하고 여기에 NaOH를 첨가하여 pH에 따른 용액내 C.O.D를 조사한 결과는 각각 Fig. 5-b, c와 같다. Fig. 5-b를 보면 옥살산 용액에 NaOH를 첨가함에 따라 침전이 발생하고 이로 인해 용액내 C.O.D가 감소하고 있음을 볼 수 있다. 그리고 침전물의 X-ray 분석결과 $Na_2C_2O_4$ 로 확인되었다. 그러므로 NaOH와 oxalic acid와의 반응으로 생성된 $Na_2C_2O_4$ 는 pH가 증가함으로써 용해도가 감소되는 것으로 해석할 수 있다. 그러나 Fig. 5-c의 경우를 보면 아스코빅산은 pH에 영향이 없음을 보여주고 있다. 이 결과로부터 pH 9 이상에서 침전여액내 존재하는 유기물질은 대부분 아스코빅산임을 알 수 있다.

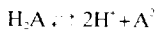
최종적으로 pH 9 용액내 존재하는 아스코빅산을 제거하기 위한 결과는 Table 2와 같다. Table 2를 보면 우선 pH 9 용액에 존재하는 아스코빅산을 분해시키기 위해 과산화수소를 첨가하였더니 10분 이내 폭발적 분해반응이 일어났으며, C.O.D 분석결과 과산화수소 첨가전과 용액내 C.O.D 차이는 별로 크지 않았다. pH 9 용액의 원소 분석결과 과산화수소를 파괴시키는 Ru^{2+} 와 Fe^{3+} 의 경우 농도가 각각 0.0027, 0.033 M로서 침전여액의 농도와 큰 차이가 없었다. 일반적

Table 2. Removal of ascorbic acid in the simulated filtrate of pH 9

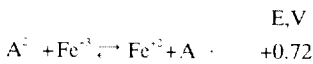
Temp.	Incubation time, min	Addition of H ₂ O ₂ , ml	Ru ²⁺ /Fe ³⁺ concentration, (M)	C.O.D ppm	Remark
90 °C	<10	2	2.7 × 10 ⁻³ /3.3 × 10 ⁻²	1400	* *
90 °C	180	2*	<10 ⁻⁵	100	*

*Explosive gas evolution due to decomposition of H₂O₂ catalyzed by Ru and Fe. *Addition of 2 ml H₂O₂ after heating of the solution for 3 hr. *Precipitation of Ru and Fe elements.

으로 전이원소들은 알칼리 매질에서 수산화물 형태로 침전이 일어나는 것으로 알려져 있다[17]. 특히 아스코빅산(H₂A)은 아스코베이트 이온(A²⁻)으로 다음과 같이 완전히 해리되고



아스코베이트 이온(A²⁻)은 Fe³⁺과 같은 전이원소와 다음과 같은 산화환원반응이 일어날 수 있고



Fe²⁺와 Ru²⁺는 알칼리 매질에서 hydroxide form을 형성하여 쉽게 공 침전된다는 사실이 보고되어 있다[18]. 그러나 앞서 언급된 바와 같이 Fe²⁺과 Ru²⁺의 농도는 초기 침전여액의 농도와 큰 차이가 있다. 이러한 이유는 아마도 Ru²⁺가 A²⁻ 이온과 알칼리 매질에서 착물을 형성할 수 있을 가능성[16]으로부터 쉽게 해석할 수 있다.

한편 Table 2에서 보는 바와 같이 pH 9 용액을 90 °C로 유지시키는 시간이 경과했을 때 서서히 침전이 생성되었고, 침전반응 후 수 용액내의 Fe과 Ru 농도는 모두 1ppm 이하로 거의 침전된 것을 확인할 수 있었다. 이것은 아마도 90 °C에서 장시간 시간이 경과함에 따라 아스코베이트 이온이 열화(degradation)[19]되어 Ru²⁺와의 착물을 이룰 수 있는 성질이 상실된 것으로 해석할 수 있다. 침전물을 제거한 용액에 다시 과산화수소를 첨가했을시 C.O.D는 최종 100 ppm 까지 낮출 수 있었고 이것으로부터 용액내 아스코빅산을 제거할 수 있었다.

4. 결 론

질산농도 2M, 옥살산농도 0.3M, 그리고 아스코빅산농도 0.01M의 조성을 갖고 금속이온으로 Cs, Sr, Fe, Mo, Ru을 함유하는 옥살산침전공정의 모의침전여액으로부터 유기물질(옥살산과 아스코빅산)의 분해실험이 수행되었다. 우선 금속이온이 배제된 용액에서 과산화수소를 이용한 분해실험결과 C.O.D를 99% 이상 감소시키기 위해서는 사용된 과산화수소량이 이론요구량의 3.4배 이상이 소요되었다. 그러나 금속이온이 함유된 모의침전여액에 같은 양의 과산화수소를 첨가하였을시 용액 중의 C.O.D를 45% 정도 감소시킬 수 있었다. 이것은 모의침전여액내 금속이온 중 Ru²⁺과 Fe³⁺이 과산화수소를 자체분해시키기 때문에 용액내 유기물질분해를 방해한 결과이다. 과산화수소의 주입방법을 회분식으로 운영하기 보다 반회분식으로 운영할 경우 유기물질분해율을 향상시킬 수 있었다. 그리고 생성소다를 이용한 유기물질 제거 실험결과 모의침전여액내 pH가 증가됨에 따라 옥살레이트 이온이 Na₂C₂O₄로 침전됨으로 인해 C.O.D가 감소하는 경향을 보여주었지만 아스코빅산은 pH에 영향을 받

지 않고 용액속에 남아 있었다. 최종적으로 pH 9 용액에 존재하는 아스코빅산은 90 °C에서 3시간 이상 방치하면 Ru²⁺와 Fe³⁺이 침전으로 석출되고 여기에 과산화수소를 주입하면 용액내 C.O.D를 99% 까지 감소시킬 수 있었다.

참고문헌

1. Kubota, M. and Fukase, T.: *J. Nucl. Sci. and Tech.*, **17**(10), 783 (1980).
2. Skalberg, M. and Liljenziz, J.O.: "Partitioning and Transmutation: the State of the Art", *Nucl. Eng. Inter.*, **Feb.**, 30(1993).
3. IAEA-TECDOC-783: "Safety and Environmental Aspects of Partitioning and Transmutation of Actinides and Fission Products", International Atomic Energy Agency, Vienna(1995).
4. IAEA Technical Reports Series No. 214: "Evaluation of Actinide Partitioning and Transmutation", IAEA, Vienna(1982).
5. Tedder, D.W. and Blomeke, J.O.: "Actinide Partitioning and Transmutation Program Progress Report for Period April 1 to June 30, 1977", ORNL/TM-6056(1977).
6. Kondo, Y. and Takitsuka, T.: "Technology Assessment of Partitioning Process(I)", JAERI-M94-067(1994).
7. Forsberg, C.W.: *Nuclear Technology*, **40**(July), 243(1980).
8. Kobayash, T., Morita, Y. and Kubota, M.: "Development of Partitioning Method: Method of Precipitation Transuranium Elements with Oxalic acid", JAERI-M88-026(1988).
9. Kim, E.H.: *J. Nucl. Sci. and Tech.*, **34**(3), 283(1997).
10. Rankin, D.T., Buoney, G.A., Smith, P.K. and Sission, R.D.Jr.: *Am. Ceramic Soc. Bull.*, **56**(5), 478(1977).
11. Kim, E.H., Shin, Y.J., Kim, W.H., Chung, D.Y., Kim, S.S., Yoo, J.H. and Choi, C.S.: *Korean J. Chem. Eng.*, **12**(5), 557 (1995).
12. Kobayashi, T., Shirahashi, K. and Kubota, M.: "Development of Partitioning Method: Precipitation Behavior of Other Elements in Separating the Transuranic Elements Group with Oxalic Acid", JAERI-M89-168(1989).
13. 김응호, 김영환, 정동용, 신영준, 유재형, 최정송: *화학공학*, **34**(2), 249(1996).
14. Bishop, D.F., Storn, G., Fleishman, M. and Marshall, L.S.: *I&EC Process Design and Development*, **7**(1), 110(1968).
15. Shirahashi, K. and Kubota, M.: *J. Nucl. Sci. and Tech.*, **29**(6), 559 (1992).
16. Agrawal, A., Rao, I., Gupta, C., Mishra, S.K. and Sharma, P.D.: "Chemical Kinetics and Reaction Mechanism", Ed. Gupta, K.S., RBSA Publisher, Jaipur(1991).
17. Mimura, H., Akiba, K. and Kawamura, K.: *J. Nucl. Sci. and Tech.*, **31**(5), 463(1994).
18. IAEA Technical Reports Series No. 337: "Chemical Precipitation Process for the Treatment of Aqueous Radioactive Waste", IAEA, Vienna(1992).
19. Kirk, R.E. and Othmer, D.F.: "Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd ed., Wiley, New York, **13**(1980).