

질산매질에서 UV 조사에 의한 옥살산 분해

김 응 호 · 김 영 환 · 정 동 용 · 유 재 형

한국원자력연구소

(1996년 10월 24일 접수, 1996년 12월 26일 채택)

Decomposition of Oxalic Acid in Nitric Acid by UV Radiation

Eung-Ho Kim, Young-Hwan Kim, Dong-Yong Chung, and Jae-Hyung Yoo

Korea Atomic Energy Research Institute, Taejon 305-353, Korea

(Received October 24, 1996, Accepted December 26, 1996)

요 약 : 본 연구에서는 질산매질에서 UV 광조사에 의한 옥살산 분해연구가 수행되었다. UV 광원은 2537Å의 파장을 방출하는 수은램프가 사용되었다. UV 광조사에도 불구하고 옥살산 자체는 분해되지 않았다 그러나 질산매질하에서 UV 광조사에 의해 옥살산은 쉽게 분해되었다. UV광조사에 의해 NO_3^- 으로부터 발생되는 산소라디칼이 옥살산을 분해시키는 것으로 조사되었다. 옥살산 분해율은 질산 0.5M 부근에서 최대를 이루다가 질산농도 증가에 따라 점차 감소하였다. 이것 역시 산소라디칼과 NO_3^- 사이에서 반응으로 쉽게 설명될 수 있다.

Abstract: Decomposition of oxalic acid was studied in nitric acid media by using UV radiations. The UV source is Hg-lamp, emitting 2537Å wavelength. Oxalic acid was not decomposed by itself in spite of UV radiation, but in the presence of nitric acid decomposed easily under UV radiation. It is believed that oxygen radical generated from nitrate ion by UV radiation results in the decomposition of oxalic acid. Decomposition rate of oxalic acid reached a maximum in around 0.5M HNO_3 and then gradually decreased with nitric acid concentration. The decrease can be also explained to be due to the reaction between oxygen radical and NO_3^- .

1. 서 론

원자력 산업 분야에서는 TBP(Tributyl phosphate), HDEHP(di-2-ethylhexylphosphoric acid), oxalic acid 등 다양한 종류의 유기용매가 사용되고 있고 사용 후 폐용매들의 처리를 위한 연구들이 활발히 진행되고 있다[1]. 이 중 oxalic acid는 수용액상에서 방사성 핵종들의 침전제[2]나 방사능 물질의 오염제거를 위한 용출제[3]로 사용되고 있다. 특히 원자력 발전소에서 사용 후 핵연료가 배출된다. 사용 후 핵연료에는 유용원소가 다량 함유되어 있는 관계로 질산으로 용해시켜 일련의 과정을 거치고 난 후

우라늄과 플루트륨을 제거하면 최종적으로 고준위 액체 폐액(HWWL ; high level liquid waste)이 남게 된다. 그런데 고준위 액체 폐액 내에는 장수명 핵종인 Am 및 Cm이 함유되어 있어 고준위 폐액 관리 측면에서 이들을 분리해내는 것은 대단히 중요하다. 특히 분리공정으로 침전이나 용매추출과 같은 공정들이 제시되고 있다[4]. 이중 옥살산 침전을 도입하여 장수명 핵종의 회수 및 분리도 향상을 위해 최근까지 많은 연구가 진행되고 있다[4-8]. Fig. 1은 옥살산 침전에 의한 장수명 핵종의 회수 공정을 보여주고 있다. 공정에 관한 자세한 설명은 여러 문헌에 보고되고 있다[5].

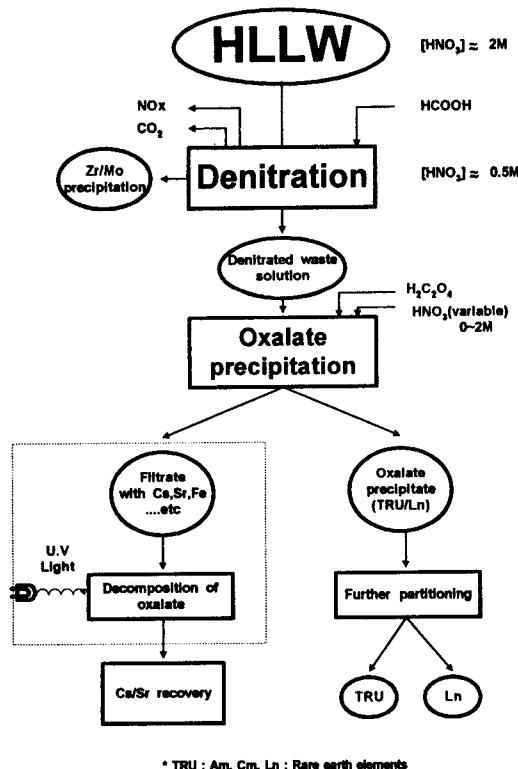


Fig. 1. Flow diagram for TRU partitioning by oxalate precipitation from HLLW.

일반적으로 장수명핵종을 회수하고 남은 용액에는 Cs, Sr 등과 같은 발열성 방사성 핵종들이 존재하고 있고 이들은 다시 분자체를 이용한 흡착공정에서 거의 모두 제거된다[9]. 그런데 옥살산침전의 경우 침전여액에는 옥살산이 잔류하게 된다. 그러므로 흡착공정에서 Cs 및 Sr과 같은 핵종들을 효과적으로 제거하기 위해 먼저 침전여액 내 잔류하고 있는 oxalic acid를 제거해야만 한다[10].

수용액상에 존재하는 oxalic acid의 제거를 위해 다양한 방법이 제시되고 있다. 이 중 산화력이 강한 chromic acid[11], $MnSO_4$ [12], $KMnO_4$ [13] 등 사용은 최종 수용액 상에 금속 이온을 잔류 시키기 때문에 사용이 억제되고 있다. 이에 반해 H_2O_2 의 경우 금속이온을 폐기물에 남기지 않는 장점을 지니고 있어 최근 많이 연구되고 있으나[14, 15] 이 경우도 적지않은 양의 과산화수소가 요구되고 있고 또한 수용액 상에서 90°C의 비교적 고온이 요구되고 있다. 특히 방사성 액체 폐기물과 같이 수용액 중에 미량의

금속 이온이 함유되어 있을 경우 과산화수소를 자체 분해시키기 때문에 과산화수소의 효율이 낮은 것으로 보고되고 있다[10]. 그러므로 본 연구는 별도의 산화제를 사용하지 않고 상온에서 UV에 의해 oxalic acid를 분해시킬 수 있는 방법을 제시하고자 하며, 이것은 Fig. 1내 점선으로 네모를 그린 공정에 해당된다.

UV에 의한 oxalic acid의 광분해는 1930년대부터 주로 UO_2^{+2} 에 의한 actinometry 연구와 관련하여 많이 연구되어 왔다[16, 17]. 그러나 액체폐기물을 처리와 관련해서는 비교적 최근에 연구되고 있다[18]. 특히 고준위 방사성 폐기물을 포함하여 원자력 분야에서 배출되는 액체폐기물은 Fig. 1에서 보듯이 질산매질로 되어있는데 질산매질 하에서 oxalic acid의 광분해에 관한 연구는 전무한 상태이다. 그러므로 본 연구에서는 질산이 oxalic acid의 광분해에 미치는 영향이 조사되었다. 실제 고준위 액체 폐기물을 이용하여 옥살산 침전을 시킬 시 침전여액에 핵분열 생성물들인 여러 종류의 금속 이온들이 함유되어 있지만, 질산이 옥살산의 광분해에 미치는 영향만을 조사하기 위해 본 연구에서는 금속 이온들을 모두 배제하였다.

2. 실험

2.1. 실험장치 및 방법

본 연구에 사용된 oxalic acid와 HNO_3 는 각각 Merck사에서 제공되는 Reagent grade이다. 각 시약의 사용 농도는 oxalic acid는 0.05~0.1M, 질산은 0~2M 범위로 사용되었다. Oxalic acid의 광분해에 사용된 장비는 Rayonet Model RPR-208으로 2537 Å의 파장을 내는 수은 램프로 구성되어 있고 출력은 120W이다. 실험장치는 Fig. 2과 같다. 수은 램프는 원통형 반응기 가장자리에 위치해 있고 빛의 방향은 반응기 가장자리에서 중앙으로 향하게 되어 있다. 반응물이 채워지는 시료튜브의 재료는 quartz이며 크기는 15ml로서 그림에서 보는 바와 같이 아크릴 수평지지대에 8개의 시료튜브가 동시에 실험되도록 설치하였고 가능한 한 램프 가까이 위치하게 하였다. 자외선이 시료에 조사되는 과정에서 온도 상승을 막기 위해 반응기 하부에 설치된 공기순환포트를 통해 공기 냉각을 시켰다. 광분해에 사용된 시료량은 매 실험당 10ml가 사용되었다. 광조사에 따른 oxalic acid의 분해정도를 측정하기 위해 광조사를 일시 중단

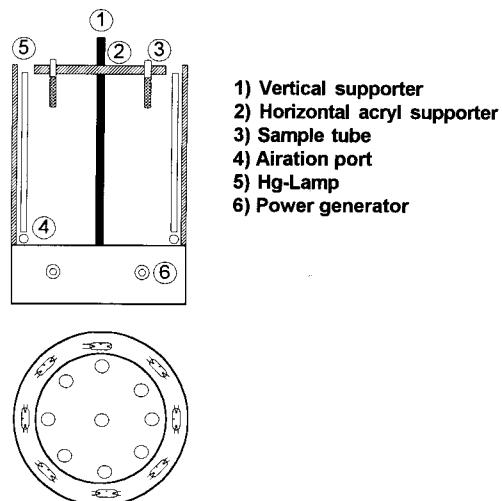


Fig. 2. Schematic diagram of photolysis system.

하고 분석에 필요한 시료를 $10\sim100\mu\ell$ 범위로 채취하고 난 후 다시 시료튜브를 광 조사시키는 방법으로 실험하였다.

2.2. 분석

Oxalic acid와 HNO_3 의 빛 흡수 과정 대를 조사하기 위해 UV spectrophotometer(Model : Shimadzu UV-160A)가 사용되었고, 광조사되는 과정에서 채취된 분석 시료로부터 oxalic acid 분해율은 C.O.D를 측정하여 분해율의 정도를 확인하였다. 사용된 C.O.D 기기는 Hack 2000DR이다. 그리고 HNO_3 가 광 조사되어 생성되는 NO_2^- 이온의 농도 분석은 Reflectoquant(Merck)로 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 0.5M의 질산용액과 질산 0.5M 매질 속에 oxalic acid 0.1M이 함유된 용액의 UV spectra이다. 두 수용액은 350nm 이하 과정에서 빛을 흡수하고 있으며 특히 oxalic acid의 경우 254nm 부근에서 높은 흡수율을 나타나고 있다. 그러므로 본 연구에서 oxalic acid의 광분해에 사용된 빛은 2537Å의 파장을 방출하는 수은 Lamp가 사용되었다. Fig. 4은 Photolysis 시간에 따른 oxalic acid의 분해정도를 나타내고 있다. Oxalic acid 0.1M 수용액은 photolysis 시간이 20시간 경과하더라도 5% 미만의 분해율을

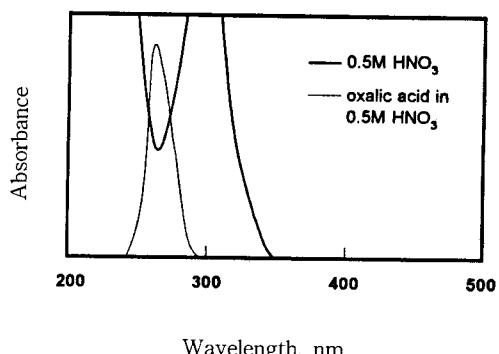


Fig. 3. UV absorption spectra of HNO_3 and oxalic acid.

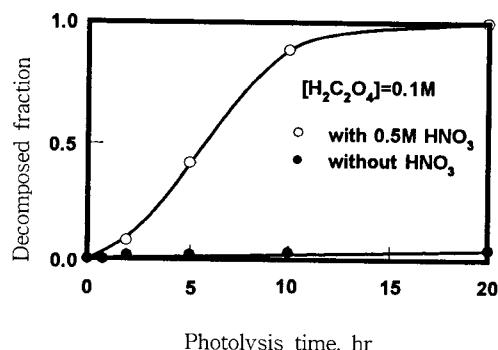
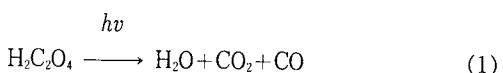


Fig. 4. Decomposed fraction of oxalic acids with and without HNO_3 by photolysis.

보여주고 있다. Carter와 Weiss[16]는 oxalic acid 가 다음과 같은 반응으로 oxalic acid가 분해된다고 보고하였다.



그러나 Forbes and Heidt[19]는 unsensitized된 oxalic acid 단독용액의 광분해 경우 양자수율(quantum yield, ϕ)이 0.02 정도로 매우 낮다고 보고하였다. 이것은 현재 연구결과를 잘 설명하고 있다. 이러한 현상은 아마도 충분히 빛을 흡수하여 여기상태에 있는 oxalic acid 분자가 광분해되는 경로로 진행되기보다는 오히려 luminiscence나 deactivation 과정을 거치는 것으로 판단할 수 있다. 그러나 질산 0.5M 매질에서 0.1M의 oxalic acid는 그림에서 보는 바와 같이 매우 빠른 속도로 분해되며 광조사시간 20시간

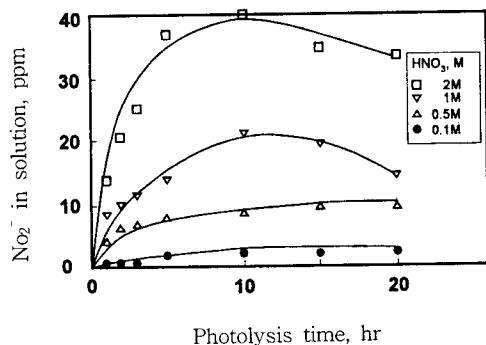
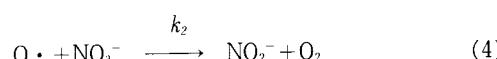
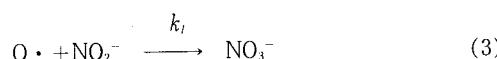
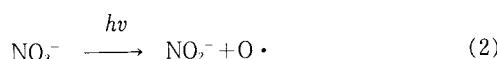


Fig. 5. Effect of nitrate concentration on nitrite formation during photolysis.

이내에 거의 모두 분해됨을 알 수 있다. 질산 매질에서 어떻게 oxalic acid가 쉽게 광분해되는지를 조사하기 위해 먼저 질산 수용액을 광조사시켜 보았으며 이 결과는 Fig. 5와 같다. 광조사 시간이 경과함에 따라 용액의 NO_2^- 농도는 증가하고 있다. 그리고 일정 시간이 경과하면 NO_2^- 농도는 거의 포화상태에 도달되거나 초기 NO_3^- 농도가 높은 경우는 오히려 감소하는 경향을 나타내고 있다. Daniels 등[20]은 NO_3^- 이온이 광조사에 의해 다음과 같은 분해반응을 일으키는 것으로 보고하고 있다.



본 연구결과 nitrate ion의 광조사 결과 얻어진 NO_2^- 이온은 Daniels 등이 제시한 nitrate 이온의 광분해 mechanism을 따르는 것으로 판단된다. 특히 nitrate 이온농도가 높을 경우 photolysis에 의해 생성된 oxygen radical이 화학반응 (4)에 의해 NO_3^- 이온과 반응하여 NO_2^- 이온농도를 증가시킬 것으로 예측할 수 있는데, 이것 역시 본 연구결과를 잘 설명해 주고 있다. 그러나 Daniels 등의 결과와 비교해보면 NO_3^- 농도에 따라 본 연구결과가 3배 정도 NO_2^- 이온의 생성속도가 느리게 나타나고 있다. 이러한 이유는 크게 2가지로 그 원인을 찾아 볼 수 있다.

일반적으로 광 조사에 의한 생성속도는 다음과 같

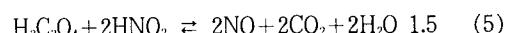
이 표현된다.

$$dA/dt = \phi \cdot I_a$$

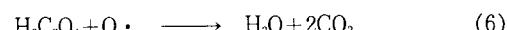
여기서 dA/dt 는 생성물 A의 생성속도, ϕ 는 광반응의 양자 수율을 나타내며, I_a 는 단위시간에 반응물에 흡수된 photon 수를 나타낸다. NO_3^- 으로부터 NO_2^- 생성에 관한 양자수율이 일정한 것으로 보고되고 있기 때문에[20], 생성속도는 I_a 에 비례할 것으로 예측할 수 있다. Daniels 등은 NO_3^- 광분해 실험에서 450W Hg-Lamp가 사용된 반면 본 연구에서는 120W Hg-Lamp가 사용되었다. 이것은 Daniels 등이 본 연구에 비해 빛의 세기가 3.5배정도 높다는 데서 앞서 언급된 차이점을 설명할 수 있고 또 다른 이유로서 사용된 nitrate source가 다른 점을 들 수 있다. Daniels 등의 경우 NaNO_3 를 사용하여 pH 6에서 광조사시켰으나, 본 연구의 경우 HNO_3 를 사용한 강산성용액에서 광조사시켰다. 이러한 것들이 NO_2^- 생성에 있어 본 연구결과가 Daniels 등의 결과와 차이를 보인 것으로 판단된다. 그리고 Daniels 등의 연구에서는 보고되지 않았지만 본 연구에서는 질산농도 1M 및 2M의 경우 photolysis되는 동안 수용액내 NO_2^- 농도가 최대를 이루다 다시 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이것은 NO_2^- 가 다시 photolysis되어 분해되는 것으로 최근 몇몇 연구가들에 의해 보고된 바 있다[21, 22].

그러므로 질산매질에서 oxalic acid의 분해는 NO_3^- 의 photolysis product인 NO_2^- 와 $\text{O} \cdot$ 에 의해 oxalic acid가 분해되는 것으로 유추할 수 있다. NO_2^- 이온에 의한 영향인 경우 다음과 같은 반응에 의해 oxalic acid가 분해될 것으로 판단되고,

$$E, V$$



또한 oxygen radical 역시 쉽게 oxalic acid를 분해시킬 것으로 예상된다.



우선 NO_2^- 이온에 의한 oxalic acid 분해정도를 조사하기 위해 oxalic acid 0.1M 수용액을 질산농도에 따라 광조사 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 그림을 보면 질산농도 0.5M일 때 oxalic acid 분해율이 최대에 이르렀다가 다시 질산농도가 증가할수록 오히려 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이것은 앞서 질산수용액

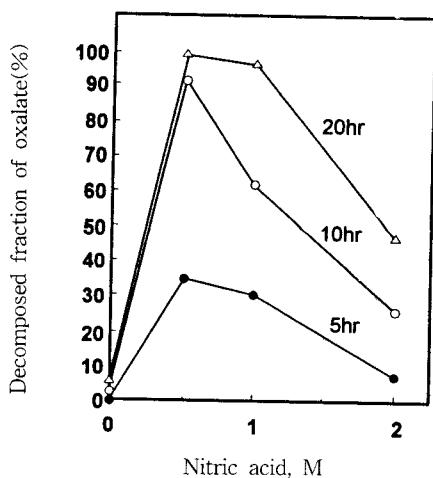
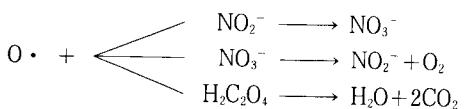


Fig. 6. Effect of nitrate concentration on photo-destruction of oxalic acid.

의 광조사 결과 질산농도가 증가할 때 NO_2^- 이온의 농도가 증가하기 때문에 반응식 (5)에 의해 oxalic acid의 분해속도를 증가시킬 것으로 예측되었으나 실제 실험결과는 질산농도 0.5M 이상에서는 질산농도가 증가됨에 따라 oxalic acid 광분해가 억제되고 있음을 보여주고 있다. Fig. 7은 oxalic acid 농도 0.1M 수용액 중에 질산농도에 따라 광분해 생성물인 NO_2^- 이온의 농도를 나타내었다. 그림을 보면 질산농도가 높을수록 NO_2^- 이온의 농도는 증가하고 있음을 보여주고 있다. 그러므로 NO_3^- 이온의 광분해 생성물인 NO_2^- 이온이 oxalic acid를 분해시킨다고 가정할 경우 질산농도 0.5M 이상에서의 oxalic acid 분해율 감소를 설명할 수 없다. 이상의 결과로부터 질산매질에서 oxalic acid의 광분해는 NO_2^- 이온의 영향보다는 오히려 oxygen radical에 의한 영향으로 유추할 수 있다. oxygen radical이 화학반응에 참여하는 반응식은 (3), (4) 그리고 (6)식으로 아래와 같이 다시 정리할 수 있다.



Daniels 등[20]은 질산수용액에서 $k_1/k_2 \approx 2 \times 10^4$ 라고 보고하였다. 그러므로 NO_3^- 이 photolysis되어 생성되는 NO_2^- 이온은 산소 radical에 의해 채빨리 NO_3^- 으로 역반응이 일어나게 되므로 저농도 질산 수

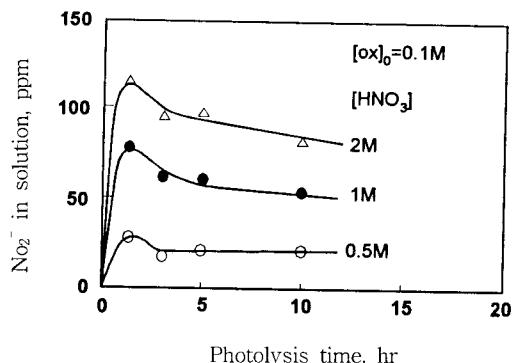


Fig. 7. Effect of nitrate concentration on nitrite formation in the presence of oxalic acid.

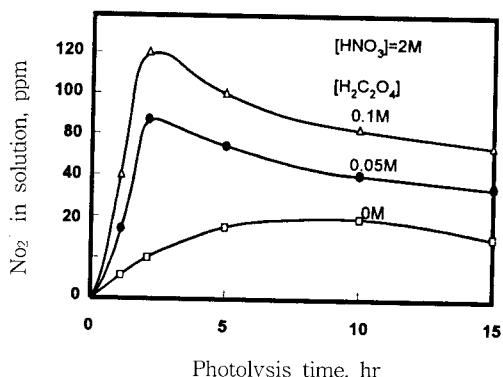


Fig. 8. Effect of oxalic acid concentration on rate of nitrite formation during photolysis.

용액의 경우 광조사 동안 수용액 내 NO_2^- 의 증가율은 매우 느리게 증가하게 된다. 그러나 질산농도가 증가할수록 photolysis에 의해 NO_3^- 으로부터 NO_2^- 생성 외에도 oxygen radical이 NO_3^- 과의 반응에 의한 NO_2^- 이온이 생성될 수 있기 때문에 앞서 언급된 바와 같이 질산농도가 증가할수록 수용액 내 NO_2^- 이온의 농도는 증가하게 된다. 그리고 질산수용액에 oxalic acid가 공존할 경우 비록 oxygen radical과 oxalic acid와의 반응 정도가 알려지지 않았지만 photolysis에 의해 생성된 oxygen radical이 oxalic acid와 반응한다면 oxygen radical에 의한 NO_2^- 이온의 소모 속도가 낮아져 반응계 내 NO_2^- 이온농도는 급증할 것으로 예상된다. 이러한 결과는 Fig. 5와 Fig. 7을 비교함으로서 쉽게 예측할 수 있으며 질산농도 2M에서 oxalic acid 농도만 변화시킨 Fig. 8을 보면

보다 쉽게 예견할 수 있다. Oxalic acid 농도가 증가 할수록 NO_2^- 농도가 증가하고 있다. 이는 oxygen radical이 oxalic acid와 반응함으로 인해 NO_2^- 이온과의 반응율을 낮춘 것으로 판단된다. 이상의 결과로부터 질산매질에서 oxalic acid 분해는 NO_3^- 이온의 photolysis 생성물인 oxygen radical의 영향임을 알 수 있었다. 그러나 질산농도 0.5M을 깃 점으로 해서 질산농도가 높아질수록 oxalic acid 분해율은 낮아지고 있음을 알 수 있다. 이것은 질산농도가 고 농도일 경우 생성되는 oxygen radical이 oxalic acid나 NO_3^- 이온과 경쟁반응을 할 것으로 예측케 하며 이로 인해 oxalic acid의 분해율이 낮아지는 것으로 판단된다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 옥살산 침전이 탈질공정 이후에 수행되기 때문에 옥살산 침전공정의 질산농도는 0.5M이 된다. 특히 김 등[8]은 HLLW로부터 장수명 핵종인 Am과 희토류 원소를 옥살산을 이용하여 침전시킬 시 질산농도가 0.5M 이상에서 최적 회수율 및 분리도를 얻을 수 있다고 보고하였다. 그러므로 질산농도가 0.5M인 옥살산 침전여액은 앞서 언급된 바와 같이 쉽게 광분해 될 수 있으며, 이러한 결과는 옥살산 침전여액 처리공정에 적용하는데 어려움이 없을 것으로 판단한다.

4. 결 론

질산매질에서 UV 광조사에 의해 옥살산을 분해 시킨 결과 질산의 광분해생성물인 산소라디칼에 의해 옥살산이 분해됨을 알 수 있었고, 질산농도 0.5M일 때 옥살산 분해속도가 최대였으며 분해시간 20시간 내에 거의 모든 옥살산을 산화시킬 수 있었다.

참 고 문 헌

1. G. Choppin, J. Rydberg, and J. O. Liljenzин, "Radiochemistry and Nuclear Chemistry", Butterworth-Heinemann Ltd(1995).
2. T. Rankin, G. A. Burney, P. K. Smith, and R. D. Sisson, Jr., *Ceramic Bulletin*, **56**, 478(1977).
3. 歲國正美, 日本特許, 昭61-104299(1986).
4. IAEA Technical Reports Series No. 214, "Evaluation of Actinide Partitioning and transmutation", IAEA, Vienna(1982).
5. J. H. Yoo, "Development of Long-lived Radionuclide Partitioning Technology", KAERI/RR-1632/95, MOST(1996).
6. C. W. Forsberg, *Nuclear Technology*, **49**, 243(1980).
7. T. Kobayashi, Y. Morita, and M. Kubita, JAERI-M88-026(1988).
8. E. H. Kim, Y. J. Shin, W. H. Kim, D. Y. Chung, S. S. Kim, J. H. Yoo, and C. S. Choi, *Korean J. Chem. Eng.*, **12**, 557(1995).
9. H. Mimura, K. Akiba, and H. Igarashi, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **31**, 136(1994).
10. E. H. Kim, Y. H. Kim, D. Y. Chung, E. H. Lee, and J. H. Yoo, *Hwahak Konghak*, to be published(1997).
11. G. V. Bakore and C. L. Jain, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **3**, 2527(1969).
12. S. Barek, A. Berka, and D. CiVisora, *Coll. Czechoslovak Chem. Commun.*, **49**, 954(1984).
13. J. M. Malcolm and R. M. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.*, **7**, 2769(1952).
14. S. C. Mailen, O. K. Tallent, and P. C. Arweed, *Rep. ORNL/TM-7474(1980)*.
15. D. Y. Chung, E. H. Kim, Y. J. Shin, J. H. Yoo, C. S. Choi, and J. D. Kim, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters*, **201**, 495(1995).
16. A. H. Carter and J. Weiss, *Proc. Roy. Soc. A.*, **174**, 351(1940).
17. D. H. Volman and J. R. Seed, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5095(1964).
18. F. T. Wang and B. Y. Lum, UCRL-JC-119739(1995).
19. G. S. Forbes and L. J. Heidt, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 2363(1934).
20. M. Daniels, R. V. Meyers, and E. V. Belardo, *J. Phys. Chem.*, **72**, 389(1968).
21. M. Sarakha, P. Boule, and D. Lenoir, *J. Photochem. Photobiol. A, Chem.*, **75**, 61(1993).
22. Y. Wada, S. Sasaki, and H. Tomiyasu, 4th OECD/NEA International Information Exchange Meeting on Partitioning and Transmutation Tech., Mito, Japan(1996).