

## Oxalic Acid와 Citric Acid의 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 의한 분해특성 조사

하동윤 · 조순행 · 최영수 · 경규석 · 김동현\*

아주대학교 환경 · 도시공학부  
\*(주)팍콘

(2000년 1월 4일 접수, 2000년 4월 25일 채택)

## Degradation Characteristics of Oxalic Acid and Citric Acid by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Oxidation

Dong-Yun Ha · Soon-Haing Cho · Young-Soo Choi · Gyu-Seok Kyung · Dong-Hyun Kim\*

*Division of Environmental and Urban System Engineering, Ajou University*  
*\*PEPCON. Co., Ltd.*

### ABSTRACT

The purpose of this study is to investigate the degradation characteristics of oxalic acid and citric acid by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation. For this purpose, the effects of pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage and the concentration of each compounds on the degradation of oxalic acid and citric acid by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> were investigated.

Oxalic acid was effectively degraded at the wavelength of 254 nm, while the degradation efficiency of citric acid was very low at the same wavelength. It was also found that both organic substances were not degraded by the injection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> only. The optimum pH of degradation of oxalic acid and citric acid was 4 and 4 to 6, respectively. In the case of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation, the degradation efficiency was increased by increasing H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage. The degradation efficiency decreased when the dose of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> exceeds 200 mg/L.

From these results, it can be concluded that the optimum reaction conditions for the degradation of oxalic acid and citric acid by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation were pH 4 and 200mg/L of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

## 요 약 문

원자력 발전소에서 발생하는 제염폐수에 함유된 Oxalic acid와 Citric acid를 고급산화방법(Advanced Oxidation Process) 중의 하나인 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 적용하여 이들 물질의 분해특성 및 최적처리조건을 파악하고자 하였다. 이를 위하여 각각의 물질에 대하여 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>나 UV를 단독사용할 경우, pH 및 과산화수소의 주입량 변화, Oxalic acid와 Citric acid의 농도변화에 따른 분해특성에 대하여 조사하였다.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>나 UV를 단독사용하였을 경우 분해효율을 조사한 결과, Oxalic acid는 주도파장이 254 nm인 UV만으로도 완전분해가 가능한 반면 Citric acid는 같은 파장의 UV 만으로는 분해가 잘 되지 않는 것으로 조사되었다. 또한 과산화수소와는 두 물질 모두 반응성이 없는 것으로 조사되었다. 산화공정에서 반응속도상수, 반응시간, 제거효율, 과산화수소 소모량 등에 대한 결과를 종합한 결과 Oxalic acid의 경우 pH 4 이하의 낮은 pH에서, Citric acid는 pH 4~6 정도의 약산성 부근에서 높은 분해효율을 나타내는 것으로 조사되었다. 최적 pH에서는 과산화수소의 주입량이 증가할수록 두 물질 모두 제거효율이 증가하는 것으로 조사되었으나 과산화수소의 주입량이 200 mg/L 이상을 초과하는 경우에는 과산화수소에 의한 OH radical trap에 의하여 제거효율이 감소하는 것으로 조사되었다. 이상의 결과 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 광분해에 의한 Oxalic acid와 Citric acid의 처리시 pH 4에서 과산화수소 주입량 200 mg/L일 경우 가장 효율적인 것으로 조사되었다.

주제어 : 제염폐수, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, AOP, 광분해, Oxalic Acid, Citric Acid

## 1. 서 론

원자력 발전소에서는 발전과 관련된 배관, 펌프, 열교환기 등 각종 설비의 내부표면에서 형성되어 있는 산화피막, 즉 산화침전물을 제거하기 위하여 Oxalic acid, Citric acid, DTPA(Diethylenetriaminopentaacetic acid), HDEHP(Di-2-ethylxylphosphoric acid) 등과 같은 다양한 종류의 유기산으로 제염(decontamination)시키고 있다. 이 중 가장 일반적으로 사용되는 제염제는 Oxalic acid와 Citric acid이다.<sup>1,2)</sup> 주입된 Oxalic acid나 Citric acid는 산화침전물과 결합하여 착물형태로 수중에 존재하게 되며, 이 착화합물과 잉여의 Oxalic acid와 Citric acid를 제거하여 한다.<sup>2)</sup>

Oxalic acid 및 Citric acid의 제거공정으로는 크롬산, KMnO<sub>4</sub>와 같은 산화제를 이용하는 방법,<sup>2~4)</sup> 이온교환법 등 다양한 방법들<sup>5,6)</sup>이 제시되고 있다. 그러나 이러한 방법들은 최종처리액내에 금속이온이 잔류하거나 처리약품이 과다하게 소요

되어 폐액 또는 폐기물 등이 과량으로 발생한다는 문제점이 있다.

AOP(Advanced Oxidation Process)는 Ozone, UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 같은 산화제 중에서 2 또는 3종류를 조합하여 사용하여 OH radical의 생성을 촉진시켜 수중에 존재하는 유기물질을 처리하는 방법<sup>7)</sup>으로 근자에 들어 수처리분야에서 활발히 연구되고 있다. 산화제의 조합 중에서 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 과산화수소를 UV를 이용하여 광분해시켜 2몰의 OH 라디칼을 생성시켜 오염물질을 산화시키는 방법으로 고급산화법 중 가장 간단한 방법으로 널리 이용되고 있다.<sup>8)</sup>

본 연구에는 제염폐수의 주성분인 Oxalic acid와 Citric acid의 제거 방안을 수립하기 위한 기초 실험으로 Oxalic acid와 Citric acid가 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 광분해 반응에 의하여 분해되는 반응기작과 이 반응에 미치는 영향 인자를 조사하여 효율적인 제염폐수처리에 적용 가능한 기초자료를 제시하는데 그 목적을 두었다.

## 2. 실험

UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 의한 산화공정에서 pH, 과산화수소 주입량, Oxalic acid와 Citric acid의 농도 변화, 반응시간 변화에 따른 산화효율을 측정하여 각 물질의 분해 특성을 조사하였다. 이에 사용된 실험장치, 시료 및 시약, 실험방법은 다음과 같다.

### 2.1. 실험장치

Fig. 1은 실험장치의 개략도이다. 반응기는 Stainless steel로 제작되었으며 크기는 외경이 60 mm (D)×460 mm(H)이고 반응기 중앙에는 내부에 UV Lamp가 설치된 외경 40 mm인 석영관을 설치하였다. 시료는 반응기와 석영관 사이(10 mm)로 통과하는데 유효 용량은 644 mL이다. 시료는 pump를 사용하여 storage tank에서 반응기로 유입시켰으며, 반응 후의 유출수는 다시 storage tank로 유입시켜 재순환시키는 반응 형태로 수행하였다. 이때 UV 램프는 실험목적에 따라 주도파장이 254 nm 또는 365 nm인 Lamp(Sankyo Denki)를 사용하였다. 반응조는 실험에 소요되는 시간에 따라 2개에서 6개를 연결하여 설치하였으며, 과산화수소 및 pH 조정에 사용되는 시약은 storage tank에 주입하였다. 유량은 3 L/min으로 유지하였고, 시료는 반응조를 순환한 후 storage tank에 유입되기 전에 별도의 valve에서 채취하여 유기물 잔류량을 TOC로 분석하여 처리효율을 평가하였다.

Fig. 1. Schematic diagram of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation system.

### 2.2. 실험조건

Table 1은 Oxalic acid와 Citric acid를 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 의한 산화에 적용한 실험조건이다. 산화반응에 적절한 pH 조건을 구하기 위하여 pH가 2, 4, 6, 8, 10, 12에서의 처리 특성을 평가하였다. 시료는 100 mg/L(TOC 기준)의 Oxalic acid 및 Citric acid를 각각 함유한 인공시료를 제조하여 사용하였으며, 실험에 사용된 시료의 양은 각각 5L 이었다. 과산화수소는 50 mg/L씩 주입하였으며 과산화수소 잔류량이 10 mg/L 이하로 감소될 경우에는 재주입하였다. pH 조정은 필요에 따라 0.1N, 1N, 10N의 NaOH 또는 HCl을 사용하였다.

과산화수소의 주입량 변화에 따른 처리효율에 대한 조사는 pH 변화에 따른 분해특성 실험에서 도출된 적정 pH 조건에서 과산화수소 주입량이 50, 100, 200, 300, 400 mg/L인 경우에서 Oxalic acid와 Citric acid의 분해정도를 조사하였다. 시료의 양이나 Oxalic acid 및 Citric acid의 농도는 pH 변화에 따른 처리효율에 대한 실험과 동일하였다. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 병용하는 경우와 UV 또는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 단독으로 적용하는 경우에 따른 유기물질의 처리효율을 평가하기 위하여 UV 또는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 단독으로 적용하는 경우에 따른 실험도 수행하였다. 이 경우

Table 1. Standard experimental conditions for UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation

Content	pH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> dosage	Concentration of Oxalic acid and Citric acid
Sample Volume	5L		
Flow rate	3 L/min		
Reaction pH	2, 4, 6, 8, 10, 12	4	4
Oxalic acid (mg/L as TOC)	100	100	0, 100, 300, 600, 1200, 2400
Citric acid (mg/L as TOC)	100	100	0, 100, 200, 300
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> dosage (mg/L)	50*	50, 100, 200, 300, 400	200*

\* As residual concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decreased below 10 mg/L, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was re-dosed in the same concentration.

UV Lamp는 주도파장이 254 nm 또는 365 nm 이었다.

Oxalic acid와 Citric acid의 농도 변화 실험에 따른 처리효율을 조사하기 위하여 현재 제염폐수에 함유되어 있는 각 유기물질의 실제농도를 고려하여 Oxalic acid의 경우에는 2,400 mg/L(TOC 기준) 까지 Citric acid의 경우에는 300 mg/L(TOC 기준)까지 변화시켜 실험하였다. 과산화수소는 과산화수소 주입량 변화에 따른 효율성을 조사한 실험에서 도출된 결과를 근거로 하여 초기 주입량을 200 mg/L로 정하고 과산화수소 잔류량이 10 mg/L 이하로 감소할 경우 재주입하여 유기물질이 목표 농도인 1 mg/L(TOC 기준) 이하로 제거될 때까지의 반응시간 및 소요되는 과산화수소 주입량을 조사하였다.

유기물질의 농도는 TOC(Rosemount, DC-180 model) 농도를 분석하여 평가하였으며, 잔류하는 과산화수소의 양은 analytical test strip(MERCK)으로 분석하였다. 실험에 사용된 시약은 First grade의 Oxalic acid(Yakuri pure chemical), Citric acid(Duksan Pure chemical) 시약으로 stock solution(10 mg/mL, TOC 기준)을 각각 제조하여 적절한 농도로 희석하여 실험에 사용하였다. 과산화수소는 35% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(Junsei chemical)를 사용하여 실험조건에 적절하게 희석하여 주입하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 및 UV 단독 사용에 의한 분해특성

수중에 존재하는 유기물질이 자외선의 흡수성이 높을 경우에는 UV 조사만으로도 효과적으로 분해된다.<sup>9)</sup> 또한, 유기물질이 과산화수소와 반응성이 우수할 경우에는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>만 사용하여도 쉽게 분해가 되는 것으로 알려져 있다. Fig. 2는 Oxalic acid, Citric acid 및 산화제인 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 각 UV 파장별 흡수 계수를 측정한 결과이다. Oxalic acid는 286 nm까지 6 L/mol·cm 이상의 흡수수도를 나타내었고 Citric acid의 경우 240 nm까지는 7 L/mol·cm

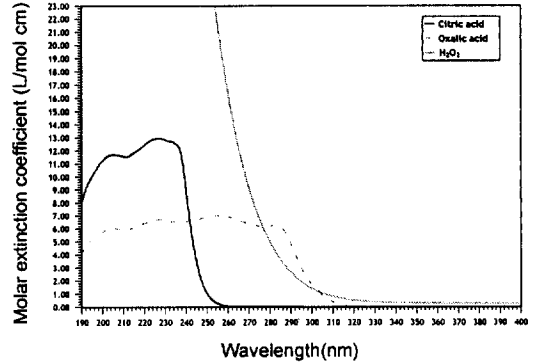


Fig. 2. UV adsorption spectra of citric acid, oxalic acid and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

이상으로 Oxalic acid의 흡수도 보다 높은 것으로 나타났다. 이 결과에 의한다면 두 물질을 UV에 의하여 처리하고자 할 경우 Oxalic acid는 파장이 286 nm 이하인 UV 램프가 효율적이고 Citric acid는 파장이 240 nm 이하인 UV 램프를 사용하는 것이 적절할 것으로 판단되었다.

본 연구에서 주로 사용한 UV 램프의 주도파장인 254 nm에서 Oxalic acid, Citric acid, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 흡수도는 각각 7.0 L/mol·cm, 0.4 L/mol·cm, 22.9 L/mol·cm로 254 nm에서의 흡수도는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>>Oxalic acid>Citric acid의 순으로 조사되었다. 따라서 파장이 254 nm의 UV 램프를 사용할 경우에는 Oxalic acid가 Citric acid 보다 분해가 용이할 것으로 추측되었다.

Fig. 3과 4는 pH 4에서 과산화수소 또는 UV를 단독으로 사용하였을 경우 Oxalic acid와 Citric acid의 제거 특성을 비교한 결과이다. Oxalic acid는 주도파장이 254nm인 UV 램프만을 사용하였을 경우 반응시작 77분 후에 완전히 분해되었고 주도파장이 365nm인 UV 램프만을 사용하였을 경우에는 115분 동안 반응 후에도 약 55% 정도만이 분해되는 것으로 조사되었다. 그러나 과산화수소만을 사용하였을 경우에는 115분간 반응시켜도 약 2% 정도만 분해되는 것으로 나타난 바 Oxalic acid를 과산화수소만을 사용하여 처리하는 것은 불가능한 것으로 조사되었다.

Citric acid는 주도파장이 254 nm인 UV 램프만 사용하였을 경우 전체 반응시간 275분 동안에 60% 정도가 분해되었으나 주도파장이 365 nm인 UV 램

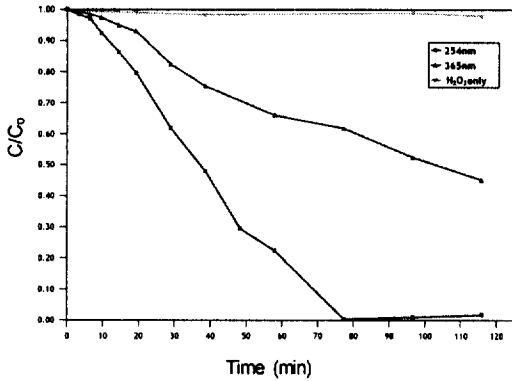


Fig. 3. Degradation characteristics of oxalic acid by oxidation methods (UV-254 nm, UV-365nm, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). (Initial concentration of oxalic acid : 100 mg/L as TOC)

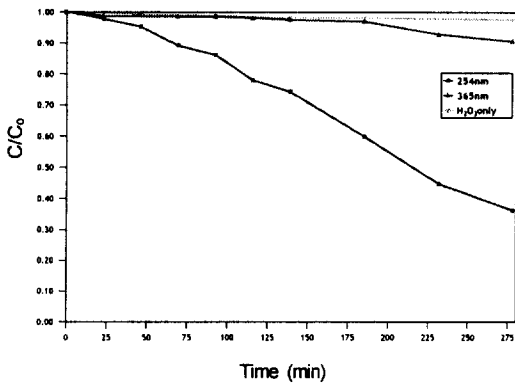


Fig. 4. Degradation characteristics of citric acid by oxidation methods (UV-254 nm, UV-365nm, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). (Initial concentration of citric acid : 100 mg/L as TOC)

프를 적용시켰을 경우에는 제거율이 약 10% 정도로 254 nm의 UV 램프에 비하여 처리효율이 낮았고 과산화수소만을 사용하였을 경우에는 Oxalic acid의 경우와 마찬가지로 제거효율이 미미한 것으로 조사되었다. 따라서 Oxalic acid는 주도파장이 254 nm인 UV만 조사하여도 충분히 분해가 가능할 것으로 판단되나 Citric acid의 경우에는 주도파장이 254 nm인 UV만을 조사하여서는 분해가 용이하지 않을 것으로 판단되었다. 또한, 과산화수소만을 사용할 경우 Oxalic acid와 Citric acid의 경우 공히 과산화수소의 소모량이 5 mg/L 이하로 대부분의

과산화수소가 유기물질과 반응하지 않고 잔류하는 것으로 조사되었다. 따라서 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 조합에 의하여 두 가지 물질을 분해할 경우 사용된 과산화수소의 대부분은 유기물질과 직접 반응하여 소모된다고 보다는 OH 라디칼 생성반응에 의하여 소모되는 것으로 결론지을 수 있었다.

이상의 결과를 종합하면 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 조합에 의하여 Oxalic acid를 분해하는 경우에는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 UV 반응에 의하여 생성되는 OH 라디칼에 의한 분해와 UV에 의한 분해가 동시에 일어날 것으로 예측되며, Citric acid의 경우에는 UV에 의한 분해 반응 보다 OH 라디칼에 의한 분해 반응이 주도적으로 일어날 것으로 판단된다. 또한, Citric acid는 240 nm 이하의 UV 파장에서 Oxalic acid 보다 UV 흡수도가 우수하였으므로 향후 240 nm 이하의 파장을 갖는 UV 램프를 사용하여 분해 특성이 평가되어야 할 것으로 판단된다.

### 3.2. pH 변화에 따른 분해특성

일반적으로 고급산화법(AOP)은 pH 변화에 따라 분해효율에 차이가 있다. 즉 유기물질이 과량으로 존재할 경우에는 pH 8 이상에서 유기물질의 분해과정에서 생성되는 CO<sub>2</sub>가 수중에서 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 형태로 존재하여 OH 라디칼을 소비하는 scavenger 역할을 하기 때문에 유기물질의 제거효율이 저하되는 것으로 알려져 있다.<sup>7,10)</sup> 또한, 본 연구의 대상시료인 Oxalic acid 및 Citric acid와 같은 유기산은 pH에 따라 존재하는 형태가 다르므로 pH 변화에 따라 UV(254nm)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 반응에 의하여 분해되는 특성이 상이할 것으로 예상되었다.

Fig. 5와 6은 pH 변화에 따른 Oxalic acid와 Citric acid의 분해 특성을 나타낸 결과이다. 유기산의 농도가 1 mg/L(TOC 기준) 이하로 분해되는 조건은 Oxalic acid는 pH 2, 4, 6에서 반응시간이 각각 40분, 58분, 116분인 것으로 조사되었다. 반면에 pH 8 이상인 경우에는 pH가 6 이하인 경우보다 Oxalic acid의 제거효율이 급격히 감소하여 반응시간이 270분까지 경과하여도 1 mg/L(TOC 기준) 이하로 분해되지 않는 것으로 조사되었다.

Citric acid가 1 mg/L(TOC 기준) 이하로 분해되기 위한 최적 pH는 4에서 6 부근인 것으로 조사되

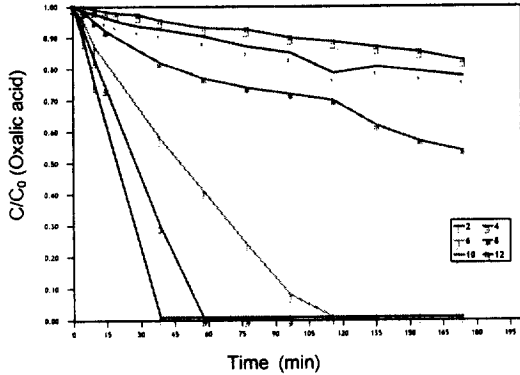


Fig. 5. Effect of pH on the degradation of oxalic acid by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation. (Initial concentration of oxalic acid : 100 mg/L as TOC)

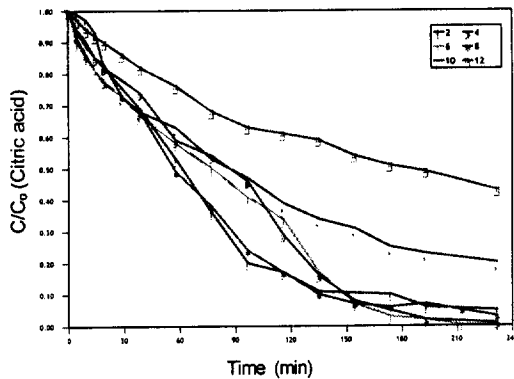
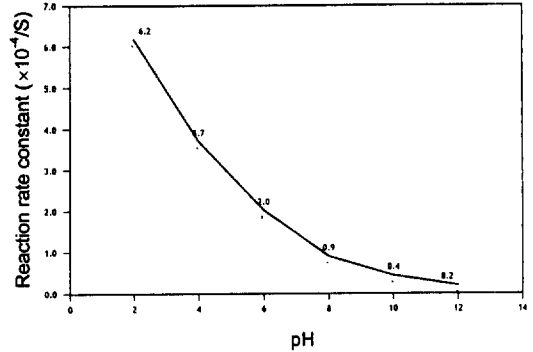
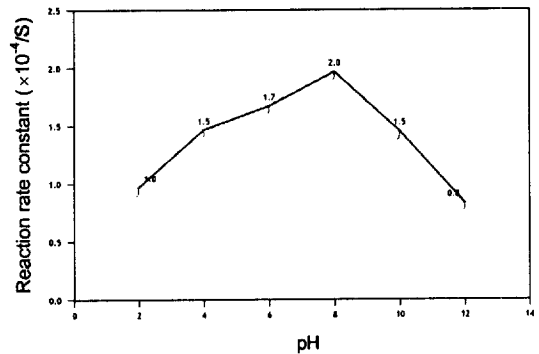


Fig. 6. Effect of pH on the degradation of citric acid by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation. (Initial concentration of citric acid: 100 mg/L as TOC)

었고 이 때의 반응시간은 각각 230분, 210분인 것으로 조사되었다. pH 8 이상에서는 Oxalic acid의 경우와 마찬가지로 pH가 증가함에 따라 분해 효율이 감소하는 것으로 조사되었다. 두 유기산의 분해에 소요되는 반응시간은 Oxalic acid의 경우 pH 4 이하에서 약 60분 정도의 반응시간에서 1 mg/L (TOC 기준) 이하로 분해가 가능하였으나, Citric acid의 경우에는 pH가 4에서 6 범위에서 약 210분 정도의 반응시간이 필요한 것으로 조사되었다. 이는 UV(254 nm)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 의하여 두 물질을 제거하고자 할 경우 동일한 농도 조건에서 Oxalic acid가 Citric acid 보다 더 쉽게 분해가 가능함을 나타내는 결과이다. 따라서 두 가지 유기산이 동일한 농도로



(a) Oxalic acid

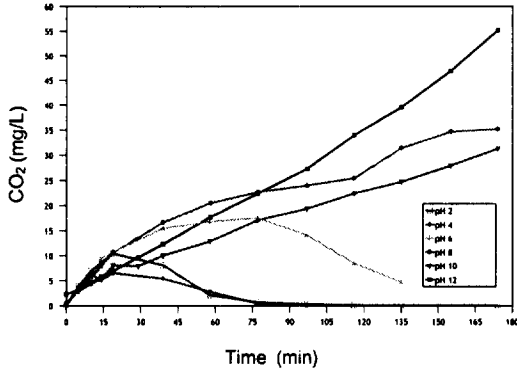


(b) Citric acid

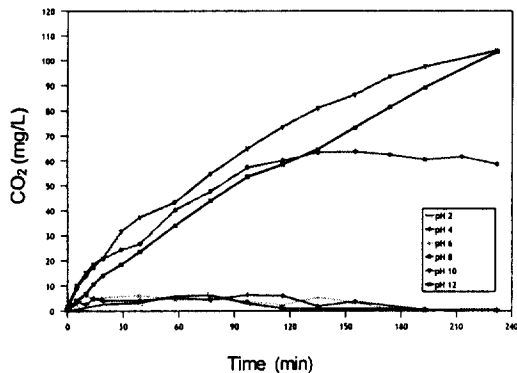
Fig. 7. Effect of pH on the pseudo first-order rate constant of oxalic acid (a) and citric acid (b).

혼합되어 있을 경우에는 Citric acid의 농도 및 분해 특성이 전체 처리효율 및 처리조건 결정에 있어서 주요한 인자로 고려되어야 할 것으로 판단되었다.

Fig. 7은 pH 변화에 따른 Oxalic acid와 Citric acid의 반응시작 후 20분 동안의 분해효율을 조사한 자료를 이용하여 분해정도가 1차 반응을 따른다고 가정하고 반응속도 상수값을 산출한 결과이다. Oxalic acid는 pH 2에서 반응속도 상수값이  $6.2 \times 10^{-4}/s$ 로 가장 높았고, pH가 증가함에 따라 급격히 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 pH가 상승함에 따라 최종분해산물인 CO<sub>2</sub>가 수중에 alkalinity (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) 형태로 존재하게 되어 OH 라디칼의 scavenger로 작용하기 때문인 것으로 판단된다. 이와는 반대로 Citric acid는 pH 8까지는 pH가 증가함에 따라서 반응속도도 함께 증가하여 pH 8에서  $2.0 \times 10^{-4}/s$ 로 가장 높은 반응속도 값을 나타내었으나 그 이상의 pH에서는 다시 감소하는 것으로 조사



(a) Oxalic acid



(b) Citric acid

Fig. 8. Concentration profile of CO<sub>2</sub> in the solution at various pH during the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation of oxalic acid (a) and citric acid (b).

되었다. pH 8 이상에서 Citric acid의 반응속도가 감소하는 이유는 Oxalic acid의 경우와 마찬가지로 Citric acid가 분해되면서 발생하는 CO<sub>2</sub>가 수중에 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>나 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 형태로 존재하여 OH 라디칼의 scavenger로 작용하였을 것으로 판단된다.

Fig. 8은 대기 중으로 배출되는 CO<sub>2</sub> 가스를 제외하고 수중에 용존되어 있는 CO<sub>2</sub> 농도를 측정한 결과이다. 일반적으로 수중에 존재하는 CO<sub>2</sub>는 pH 6 이상에서는 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 및 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 형태로 존재한다고 가정할 수 있다. 따라서 pH가 증가함에 따라 분해효율이 낮아지는 이유는 유기물의 분해과정에서 생성되는 CO<sub>2</sub>가 pH가 높아질수록 alkalinity를 유발시키는 물질로 존재할 가능성이 높아지기 때문에 OH 라디칼의 scavenger 역할을 한다는 실험 결과를 입증하는 것이라 할 수 있다.

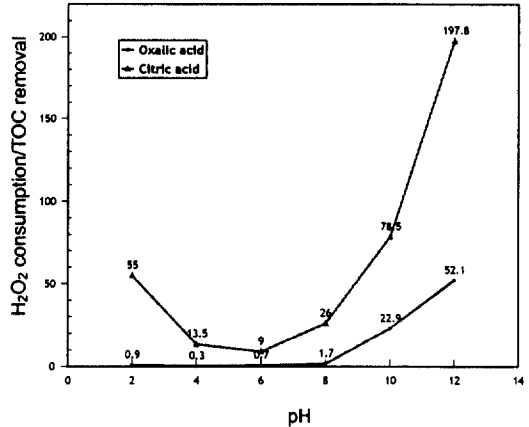


Fig. 9. Effect of pH on H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> consumption during UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation.

UV(254 nm)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 의한 분해반응에서 과산화수소의 사용량은 운영비를 결정하는 중요한 인자가 된다. 따라서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 사용량을 최소화하는 방안은 경제성 측면에서 매우 중요하다. Fig. 9는 Oxalic acid와 Citric acid를 UV(254nm)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 의하여 분해할 경우 과산화수소의 소모속도를 계산하여 도시한 결과이다. 이 결과에 의하면 Oxalic acid와 Citric acid 공히 pH가 4~8 부근에서 과산화수소의 소모량이 적었으나 pH가 8 이상에서는 과산화수소의 소모량이 증가하는 것으로 조사되었다. 또한, pH 2 부근에서도 pH 4~8보다 과산화수소의 소모량이 증가하는 것으로 조사되었다. 이는 pH 2 부근에서는 UV와 과산화수소가 직접 반응하여 과산화수소가 분해되기 때문인 것으로 추정된다. pH 4~8에서는 유기물질의 자외선 흡수정도가 증가함에 따라 UV에 의한 제거와 OH radical 생성에 의한 제거가 동시에 발생하여 과산화수소의 소모속도가 감소되는 것으로 판단된다. 또한, pH가 8 이상으로 높아지면 수중에 잔존하는 CO<sub>2</sub>가 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 등의 형태로 존재하게 되므로<sup>11)</sup> 이들 물질에 의하여 과산화수소의 소모량이 증가하는 것으로 판단된다.

동일한 농도에서 Oxalic acid와 Citric acid의 과산화수소 소모량을 비교할 경우 Citric acid가 Oxalic acid보다 과산화수소 소모량이 큰 것으로 나타났다. 따라서 Oxalic acid와 Citric acid가 동일한 농도로 혼합되어 있을 경우에는 Citric acid가 Oxalic acid 보다 과산화수소 주입량 및 전체 제거 효율에 큰 영향을 미칠 것으로 판단되었다.

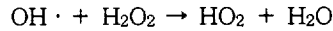
제염폐수는 Oxalic acid와 Citric acid가 혼합되어 있으므로 UV(254 nm)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>로 이들 물질을 처리할 경우 최적 pH 조건은 반응시간, 제거효율, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 소모량, 반응속도상수 등을 종합하여 결정하는 것이 타당할 것이다. Table 2와 Table 3은 각 대상물질별로 처리조건을 비교한 결과이다. 이 결과를 해석하면 Oxalic acid는 pH가 낮을수록 효과적이며 pH 2에서 가장 큰 반응속도상수값인 6.2×10<sup>-4</sup>/s을 가지며 40분내에 99.5%가 분해되는 것으로 나타났다. pH 4에서도 반응시간과 반응속도는 pH 2보다 떨어지나 분해효율은 99.4%로 비슷하였고 과산화수소의 주입량은 오히려 pH 2인 경우보다 50% 정도 감소시킬 수 있는 것으로 평가되었다. Citric acid는 pH 8에서 반응시간 및 반응속도가 좋은 것으로 나타났으나, pH 4와 6에서도 반응속도에서 약간의 차이가 있을 뿐 분해효율 및 과산화수소의 주입량을 감안한다면 pH 8보다 더 효율적인 것으로 평가되었다.

따라서 현재 제염공정이 pH 2~3 부근에서 실시되고 있다는 점을 감안한다면 반응 pH 조건을 4 이하로 결정하는 것이 타당할 것으로 판단된다. 이상의 결과에 의하면 Oxalic acid와 Citric acid가 혼

합되어 있는 제염폐수를 UV(254 nm)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 의하여 처리할 경우 pH 4에서 처리하는 것이 효율적인 것으로 결론지을 수 있다.

### 3.3. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 주입량 변화에 따른 제거특성

UV(254 nm)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 의한 유기물질 처리시 과산화수소는 OH 라디칼을 생성하는 initiator로 작용할 뿐만 아니라 촉매반응에 의하여 생성된 OH 라디칼과 반응하여 다음 식과 같이 OH 라디칼을 소비한다.<sup>7)</sup>



따라서 과산화수소를 과량으로 주입할 경우에는 생성된 OH 라디칼을 소비하게 되므로 유기물질의 분해효율을 저하시키는 원인이 될 수 있다.

Fig. 10과 11은 현재까지의 실험에서 도출된 최적 pH인 pH 4에서 Oxalic acid와 Citric acid를 분해시킬 경우 과산화수소의 주입량 변화에 따른 분해특성을 나타낸 결과이다. 이 결과에 의하면 UV (254 nm) 만을 적용하였을 경우보다 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 UV

Table 2. Degradation characteristics of oxalic acid by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation at various pH

Content	pH					
	2	4	6	8	10	12
Reaction time (min)	40	58	116	174	270	270
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> dosage (mg/L)	100	50	100	100	350	1,050
Removal efficiency (%)	99.5	99.4	99.1	46.1	29.1	24.4
Reaction constant (×10 <sup>-4</sup> /s)	6.2	3.7	2.0	0.9	0.4	0.2
Optimum condition	◎	◎				

Table 3. Degradation characteristics of citric acid by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation at various pH

Content	pH					
	2	4	6	8	10	12
Reaction time (min)	290	230	210	210	230	230
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> dosage (mg/L)	550	300	150	300	500	1,050
Removal efficiency (%)	95.8	99.4	99.6	95.3	80.4	57.2
Reaction constant (×10 <sup>-4</sup> /s)	1.0	1.5	1.7	2.0	1.5	0.8
Optimum condition		◎	◎			



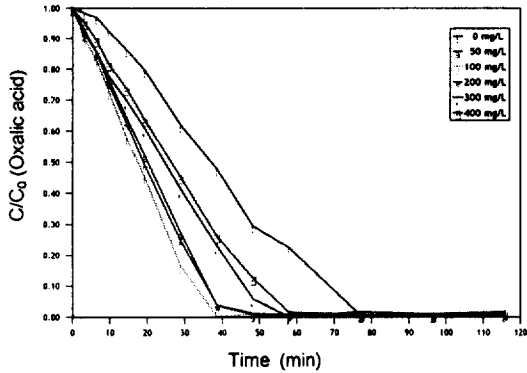


Fig. 10. Change of degradation efficiency of oxalic acid by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation at various H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage.

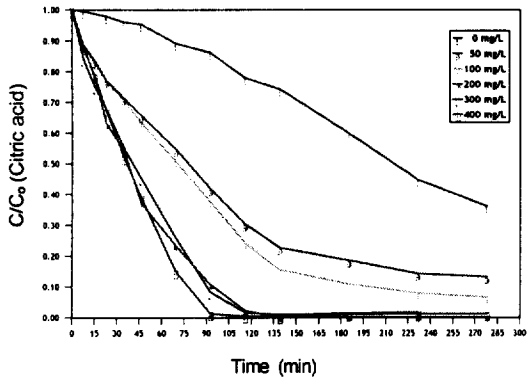


Fig. 11. Change of degradation efficiency of citric acid by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation at various H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage.

(254nm)를 같이 적용시켰을 경우가 Oxalic acid 및 Citric acid의 분해에 소요되는 반응시간을 단축시킬 수 있는 것으로 조사되었다.

Oxalic acid는 과산화수소의 주입량을 100 mg/L 까지 증가시킬 경우에는 완전히 분해되는데 소요되는 반응시간이 감소하였으나 과산화수소를 100 mg/L 이상 주입하였을 경우에는 오히려 완전분해 되는데 소요되는 시간이 점차적으로 증가하는 것으로 조사되었다. Citric acid는 과산화수소의 주입량이 증가함에 따라 분해효율이 증가하는 것으로 조사되었으며 완전분해에 소요되는 시간 역시 감소하는 것으로 조사되었다. 두 물질이 1 mg/L(TOC 기준) 이하로 제거되는데 소요되는 반응시간을 기준으로 하면 Oxalic acid는 과산화수소를 100 mg/L 주입하였을 경우가, Citric acid는 과산화수소를 100~200

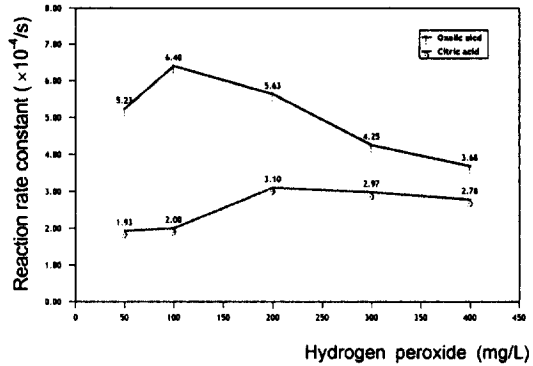


Fig. 12. Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage on the pseudo first-order rate constants of oxalic acid and citric acid by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation.

mg/L 주입하였을 경우가 최적 조건인 것으로 나타났다.

Fig. 12는 과산화수소의 주입량 변화에 따른 Oxalic acid와 Citric acid의 초기 반응속도를 비교한 결과이다. Oxalic acid는 과산화수소 농도를 100 mg/L 주입하였을 경우 반응속도상수는  $6.4 \times 10^{-4}/s$ 로 가장 크게 조사되었으며 과산화수소를 그 이상 주입하였을 경우에는 반응속도가 감소하는 것으로 조사되었다. Citric acid는 과산화수소를 200 mg/L 주입하였을 경우 반응속도상수는  $3.1 \times 10^{-4}/s$ 로 가장 크게 조사되었고 과산화수소를 그 이상 주입하였을 경우에는 Oxalic acid와 마찬가지로 반응속도가 감소하는 것으로 조사되었다. 이같이 과산화수소 농도가 증가함에 따라 반응속도가 감소하는 이유는 과산화수소가 OH radical scavenger로 작용하였기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 Oxalic acid와 Citric acid 분해시 과산화수소의 농도를 200 mg/L 이하로 주입하는 것이 과산화수소로 인한 OH radical의 trap을 감소시킬 수 있을 것으로 판단된다.

과산화수소 주입량 변화에 따른 반응속도상수를 계산한 결과에 의하면 Oxalic acid와 Citric acid의 처리에 효과적인 과산화수소 주입량은 각각 100 mg/L와 200 mg/L인 것으로 조사되었다. 그러나 Citric acid의 반응속도가 느리므로 제거에 소요되는 시간이 긴 점을 감안한다면 두 물질이 함유된 폐염폐수를 처리하는 경우에는 Citric acid의 산화에

적정한 과산화수소 주입 조건으로 적용하는 것이 타당할 것으로 판단되므로 초기 과산화수소 주입량은 200 mg/L로 정하는 것이 적정한 조건인 것으로 결론지을 수 있다. 아울러 과산화수소 잔류량이 10 mg/L 이하로 감소할 경우 과산화수소를 재주입하여 주는 것이 효율적인 것으로 판단된다.

이상의 결과에 의하면 Oxalic acid와 Citric acid가 공존하는 제염폐수의 UV(254 nm)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 의한 광분해시 적정조건은 pH 4에서 과산화수소 주입량은 200 mg/L로 정할 수 있었다.

### 3.4. 유기산 농도변화에 따른 분해특성

Oxalic acid와 Citric acid의 초기농도의 변화에 따른 산화효율을 조사하였다. 이 경우에도 설정된 각각의 유기물질의 농도가 1 mg/L(TOC 기준) 이하로 제거되는데 소요되는 반응시간과 과산화수소의 주입량을 비교 검토하였으며 그 결과를 Fig. 13과 Fig. 14에 나타내었다. 과산화수소의 주입농도는 주입량 실험에서 결정된 200 mg/L를 초기농도로 하고 잔류하는 과산화수소 농도가 10 mg/L 이하가 될 경우 같은 농도로 재주입하여 실험을 수행하였다.

Oxalic acid의 경우 초기농도를 300~2400 mg/L(TOC 기준)로 변화시켜서 분해특성을 조사한 결과 농도가 증가함에 따라 반응시간 및 과산화수소 주입량이 비례적으로 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 Citric acid는 Oxalic acid와는 달리 초기농도가 300 mg/L(TOC 기준) 이상으로 증가함에 따라 제거에 소요되는 반응시간 및 과산화수소 주입량이 급격히 증가하는 것으로 나타났다. 이는 Oxalic acid는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 UV 반응에 의하여 생성되는 OH 라디칼에 의한 분해와 UV에 의한 분해가 동시에 일어나기 때문인 것으로 판단되며, Citric acid는 UV에 의한 분해 반응 보다 OH 라디칼에 의한 분해 반응이 주도적이기 때문인 것으로 판단된다.

Citric acid의 농도가 Oxalic acid의 농도에 비하여 낮다는 점을 감안하면 분해에 소요되는 반응시간과 과산화수소의 주입량이 그다지 큰 차이가 없음을 나타내고 있다. 이는 앞서 언급한 바와 같이 Citric acid가 반응속도가 Oxalic acid에 비하여 상대적으로

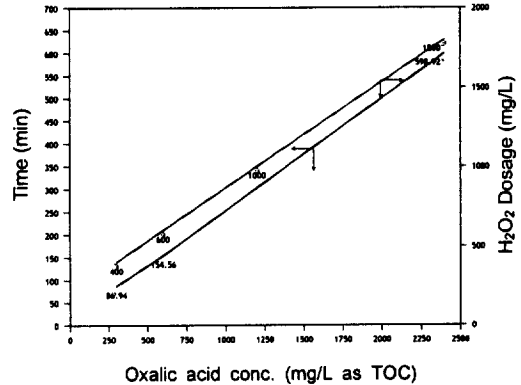


Fig. 13. Required reaction time and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> consumption for the complete degradation of various concentration of oxalic acid.

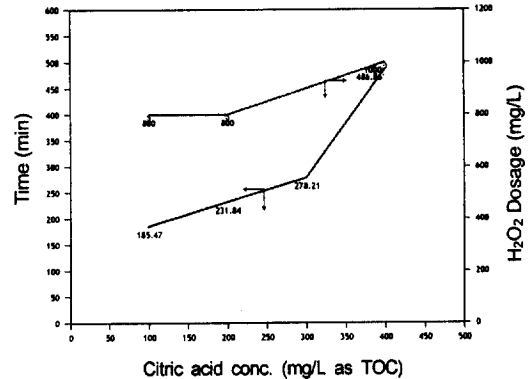


Fig. 14. Required reaction time and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> consumption for the complete degradation of various concentration of citric acid.

로 느리고 과산화수소 소모량도 많음을 입증하는 결과라 할 수 있다.

## 4. 결 론

- 1) 본 연구에서 주로 사용한 UV Lamp의 주파장인 254 nm에서 Oxalic acid, Citric acid, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 흡수계수는 각각 7.0 L/mol·cm, 0.4 L/mol·cm, 22.9 L/mol·cm로 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>> Oxalic acid>Citric acid의 순으로 조사되었다. 따라서 254 nm의 UV램프를 사용할 경우에는 Oxalic

acid가 Citric acid 보다 분해가 용이할 것으로 판단된다.

- 2) 과산화수소 또는 UV를 단독으로 사용하여 Oxalic acid와 Citric acid의 분해특성을 조사한 결과 Oxalic acid의 경우에는 주도파장이 254 nm인 UV만에 의해서도 충분히 분해가 가능한 것으로 조사되었다. 반면 Citric acid의 경우에는 254 nm 파장의 UV만으로는 분해가 잘 되지 않는 것으로 조사되었다. 또한, 과산화수소만을 사용하였을 경우에는 두 물질 모두 과산화수소와 반응성이 낮아 과산화수소만으로는 분해가 되지 않는 것으로 조사되었다.
- 3) Oxalic acid와 Citric acid의 pH 변화에 따른 산화효율의 조사결과 반응속도상수, 제거율, 반응시간, 과산화수소 소모량을 종합적으로 감안한다면 Oxalic acid는 pH 4 이하가 가장 효과적인 것으로 조사되었으며, Citric acid는 pH 4~6에서 가장 효과적인 것으로 조사되었다. 따라서 두 물질이 공존하는 제염폐수의 경우에는 pH 4에서 처리하는 것이 효과적일 것으로 결론지을 수 있다.
- 4) 최적 pH 조건에서 과산화수소의 최적 주입량은 반응속도상수와 처리효율을 고려할 때 Oxalic acid는 과산화수소 주입량 100 mg/L에서, Citric acid는 200 mg/L에서 가장 높은 제거효율을 나타내었으며, 과산화수소 주입량이 200 mg/L 이상으로 주입되면 과산화수소에 의한 OH radical trap 효과가 발생하여 제거율이 감소하는 것으로 조사되었다.
- 5) Oxalic acid와 Citric acid의 초기농도의 변화에 따른 처리효율을 조사한 결과 Oxalic acid는 초기농도가 증가함에 따라 반응시간 및 과산화수소 주입량이 비례적으로 증가하는 것으로 조사되었다. 그러나 Citric acid는 Oxalic acid와는 달리 농도가 300 mg/L(as TOC) 이상으로 증가하면 산화에 소요되는 반응시간 및 과산화수소 주입량이 급격히 증가하는 것으로 조사되었다. 이는 Oxalic acid의 경우 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 UV 반응에 의하여 생성되는 OH 라디칼에 의한 분해와 UV에 의한 분해가 동시에 일어나기 때문인 것으로 판단되며, Citric acid의 경우에는 UV에 의한 분해 반응 보다 OH 라디칼에 의한 분해

반응이 주도적이기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 두 물질이 함유된 제염폐수의 처리시에는 Citric acid의 제거에 주안점을 두어야 할 것으로 판단된다.

따라서 Citric acid는 과산화수소의 소모율이 높고, 반응시간이 긴 점을 감안할 때 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 이용하여 제염폐수내에 함유된 Oxalic acid와 Citric acid의 처리시 pH 4에서 과산화수소 주입량을 200 mg/L로 하여 처리하는 것이 가장 효과적인 것으로 판단된다.

## 참 고 문 헌

1. Choppin, G., Rydberg, J. and Liljenzin, J. O., Radiochemistry and Nuclear Chemistry, Butterworth-Heinemann Ltd, pp. 79~85(1995).
2. KEPRI, A Feasibility Study on the Decontamination Technology Development for the RCP and the SG, pp. 69~81(1999).
3. Bakore, G. V. and Jain, C. L., "Chromic acid oxidation of oxalic Acid," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **31**, 805~810(1969).
4. Barek, S., Berka, A. and Civišova, D., "Kinetic Analysis of oxalic and citric Acid Mixtures with Manganese(III) Sulfate," *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **49**, 954~962(1984).
5. Mailen, S. C., Tallent, O. K. and Arweed, P. C., Destruction of Oxalate by Reaction with Hydrogen Peroxide, ORNL/TM-7474 (1980).
6. Chung, D. Y., Kim, E. H., Shin, Y. J., Yoo, J. H., Choi, C. S. and Kim, J. D., "Decomposition of Oxalate by Hydrogen Peroxide in Aqueous Solution," *J. Radional Nucl. Chem., Letters*, **201**(6), 495~507 (1995).
7. Robero Andreozzi, V., Caprio, A., Insole, R., Marotta, "Advanced oxidation proc-

- esses(AOP) for water purification and recovery," *Catalysis Today*, **53**, 51~59(1999).
8. EPA, Handbook : Advanced Photochemical Oxidation Processes, EPA/625/R-98/004 (1998).
  9. Jack, D. Zeff, Jerome, T. Barich, "UV/oxidation of organic contaminants in ground, waste and leachate waters," *Water Poll. Res. J. Canada*, **27**(1), 139~150(1992).
  10. Staehelin, J., J. Hoigne, "Decomposition of ozone in the presence of organic solutes action as promoters and inhibitors of radical chain reactions," *Envir. Sci. Technol.*, **19**, 1206(1985).
  11. Vernon L, Snoeyink, David Jenkins, *Water Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., pp. 156~179(1980).