

음이온교환수지의 분해를 위한 파일럿플랜트 테스트 (I)

김경숙, 손순환, 송규민, 한주희*, 한기도*, 도승희*
 한국전력공사 전력연구원, 대전광역시 유성구 문지동 103-16
 *한화석유화학중앙연구소, 대전광역시 유성구 신성동 6번지
kskim@kepri.re.kr

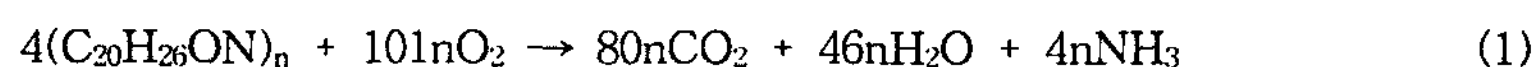
1. 서론

전력산업이 성장을 지속하기 위해서는 전력산업에서 발생하는 폐기물을 경제적이면서 환경친화적으로 처리할 수 있는 환경기술의 개발이 필요하다. 본 연구는 전력산업에서 발생하는 난분해성 폐기물로서 원자력발전소 2차측의 극미량 방사능을 가진 페이온교환수지의 처리에 초점을 두었다. 음이온교환수지는 질소성분을 포함하고 있어 소각하는 경우 대기오염 물질인 질소산화물(NOx)을 발생시킨다. 질소를 포함하는 유기물을 초임계수 산화(Super Critical Water Oxidation, SCWO)로 분해하는 경우 질소성분은 암모니아로 전환되거나 질소가스로 배출되는 것으로 알려져 있다. 질소 화합물이 질소가스로 분해되면 문제가 없으나 암모니아로 전환되면 처리수에 잔류하게 되어 배출수의 총질소(Total Nitrogen, T-N) 농도를 증가시켜 새로운 문제를 발생하게 된다. 암모니아를 초임계수 산화기술로 분해하기 위해서는 500 °C 이상 고온에서 반응시켜야 되기 때문에 질소 화합물을 초임계수 산화로 분해할 경우 암모니아로 변환되지 않도록 반응경로를 연구하는 것이 필요하다.

초임계수산화(SCWO) 기술은 높은 용해력, 빠른 물질이동과 열이동, 낮은 점도, 높은 확산계수 그리고 낮은 표면장력 등의 초임계 유체의 장점을 이용한 기술이다. 임계점 이상의 물은 산소와 대부분의 유기물과 완전하게 혼합되고 물질이동속도를 극렬하게 상승시켜 높은 유기물 분해가 짧은 체류시간에 이뤄질 수 있다. SCWO 기술은 유기물 분해에 탁월한 성능을 보이지만, 부식 및 무기물 석출문제로 인해 광범위한 폐기물 처리에 제약이 있으나, 미국, 일본, 유럽 등의 선진국에서 파일럿플랜트 규모의 성공을 토대로 상업화 기술이 점차 증가하고 있다.

2. 실험 및 결과

원전에서는 이온교환수지를 양이온과 음이온을 각각 사용하거나 1:1 등의 비율로 혼합하여 사용한다. 현재 원전에서 보관 중인 폐수지의 혼합 비율이 일정하지 않고, 음이온수지는 styrene과 divinyl benzene(DVB)의 공중합체에 관능기로 quaternary ammonium{N(CH₃)₃OH}이 포함된 것으로 조사되었다. 우선 혼합 시료를 비중차 분리기로 양이온(비중: 1.26)과 음이온(비중: 1.11)으로 분리한 다음, 수지가 수백 마이크론의 구형 알갱이 형태이므로 초임계수 산화장치에서 고압으로 주입할 수 있도록 적정 입도 이하로 분쇄하여 슬러리 형태로 제조하였다. 폐음이온수지 분해과정을 표현한 식(1)에서 알 수 있듯이 분해과정 중에 관능기가 탈기되어 암모니아가 발생하고 이로 인해 처리수의 T-N이 증가한다. 식(2)는 발생한 암모니아가 nitrate(NO₃⁻) 이온과 반응하여 질소와 물로 전환하는 과정을 나타내었다. 이러한 탈질제로 질산을 사용할 수 있으나 폐수 예열 부분에서의 부식이 발생할 수 있으므로 질산 대신 니트로메탄을 탈질제로 사용하였다.



우선 폐음이온수지를 분해하는 과정에서 반응기 형태에 따른 유기물 분해효율과 T-N의 변화를 확인하고 적절한 반응기 형태를 선정하기 위해 탈질제를 사용하지 않고 Fig 1에 나타난 바와 같이 파일럿플랜트 테스트를 수행하였다. 파일럿플랜트의 관형 반응기(부피: 24 L)에서 반응온도 480~560 °C, 반응압력 3,600 psi, 체류시간 2.2 min, 산소 100% 과량인 운전 조건으로 폐수를 주입한 후 정상상태에 도달한 약 2시간 운전한 결과는 처리수 COD 40 ppm, T-N 260~380 ppm,

pH 6.63. 부식 생성물(Ni, Fe, Cr, Mo)이 0.1 ppm 이하였다. 유기물 분해효율과 부식방지는 원하는 수준을 만족하였지만 탈질제를 주입하지 않아서 T-N은 다소 높았다.

한편 유사한 운전조건에서 관형 반응기를 새로 제작한 vessel 반응기로 교체하여 실험을 수행하였다. 반응온도 515~523 °C, 반응압력 3,600 psi, 체류시간 2.8 min, 산소 100% 과량인 운전조건에서 폐수가 주입된 후 정상상태에 도달한 약 1.5시간 운전한 결과는 처리수 COD 0 ppm, T-N 610 ppm, pH 6.49, 부식(Ni, Fe, Cr, Mo) 0.1 ppm 이하였다. 관형반응기와 비교하여 유기물 분해효율은 원하는 수준을 만족하였지만 처리수의 T-N이 1.60~2.35배 정도 다소 높은 것으로 확인되었다. 이는 vessel 반응기의 경우, 관형 반응기에 비해 반응기 내에서 유체의 혼합이 원활하지 않아서 나타나는 현상이라고 판단된다.

관형 반응기가 부착된 파일럿플랜트에서 탈질제로 니트로메탄을 주입하여 반응기 온도 440~560 °C, 반응압력 3,600 psi, 체류시간 2.5 min, NAR(nitrate to ammonia ratio) 1.70인 조건에서 운전한 결과, 처리수의 COD 90 ppm, T-N 50~60 ppm, pH 4~5, Ni 0.28 ppm, Fe, Cr은 0 ppm, Mo 1.40 ppm으로 Mo 부식이 약간 진행되었지만 원하는 수준의 결과를 얻을 수 있었다.

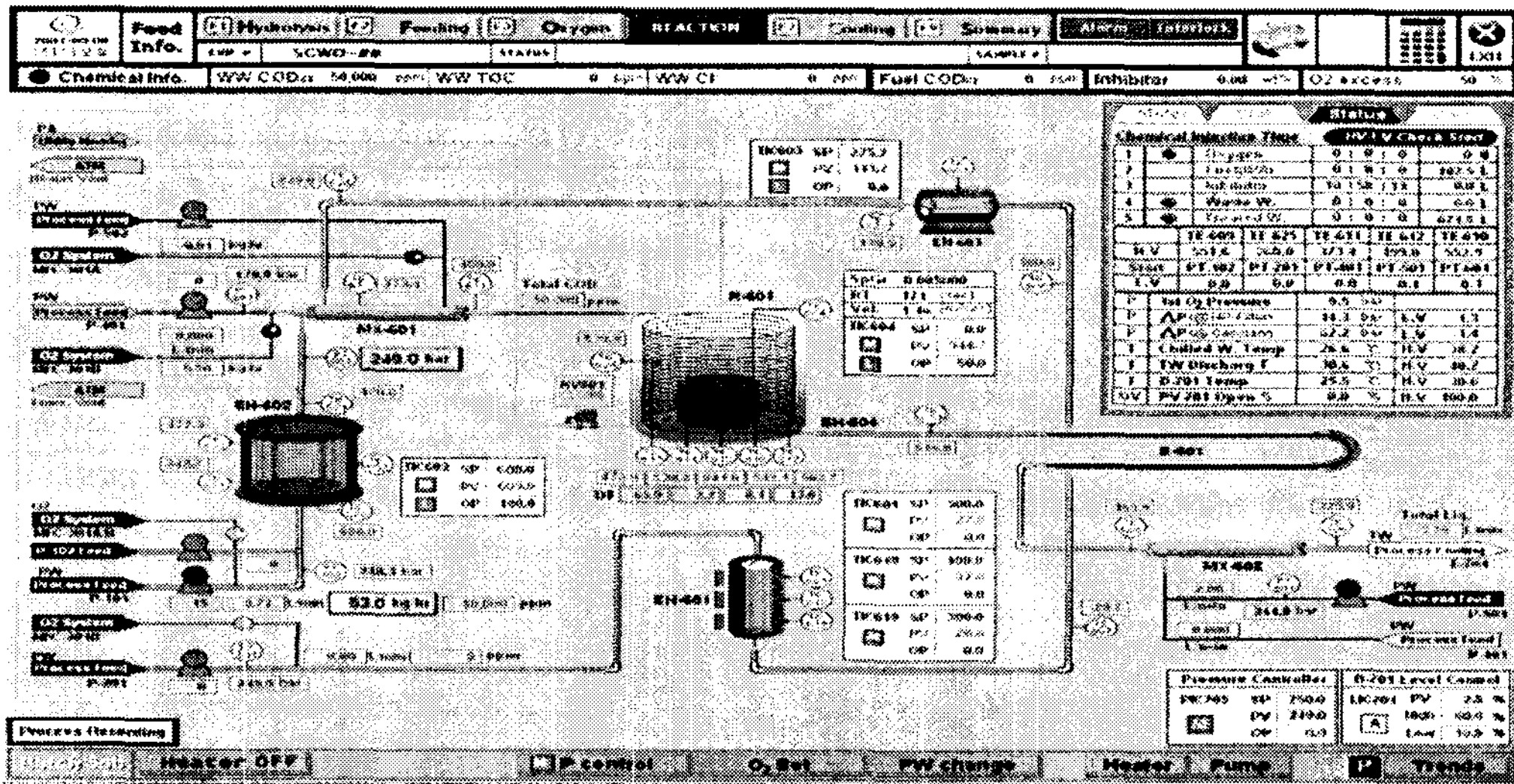


Fig 1. Pilot Plant with a tubular reactor for supercritical water oxidation process

3. 결론

본 연구에서는 원자력발전소 2차측의 증기발생기 blowdown에 사용했던 폐수지를 대상으로 실험실 규모의 소형 초임계수산화 장치로 처리조건을 확립한 다음, 파일럿플랜트에서 검증하였다. 유기물 분해율, T-N 및 부식 정도로 판단해 볼 때, 2개의 반응기 형태 중에서 vessel 반응기에 비해 관형(tubular) 반응기에서 좋은 결과를 얻을 수 있었다. 폐음이온의 분해에 탈질제가 필요하며, 탈질제로 니트로메탄을 사용함으로써 폐수 예열 부분에서의 부식을 줄일 수 있었다. 또한 폐음이온수지 분해 후 발생하는 기체 성분을 분석한 결과, NOx가 0 ppm으로 측정되어 대기 오염에 대한 우려가 없음을 입증하였다.

사 사

본 연구는 지식경제부(구 산업자원부)의 전력산업연구개발사업(과제번호: 05NK01)으로 수행되었으며, 한국전력공사 전력연구원은 주관기관으로 한화석유화학중앙연구소는 위탁기관으로 참여하였다.