

## Treatment of Spent Ion-Exchange Resins from NPP by Supercritical Water Oxidation(SCWO) Process

### 초임계수 산화공정에 의한 원전 폐수지 처리기술

**Kyeongsook Kim<sup>1)</sup>**, Soon Hwan Son, Kyu-Min Song, Joo Hee Han\*, Kee Do Han\*  
and Seung Hoe Do\*

Korea Electric Power Research Institute, 103-16 Munji-Dong, Yuseong-gu, Daejeon

\*Hanwha Chemical R&D Center, #6 Shinsung-Dong, Yuseong-gu, Daejeon

**김경숙<sup>1)</sup>**, 손순환, 송규민, 한주희\*, 한기도\*, 도승희\*

한전 전력연구원 원자력발전연구소, 대전광역시 유성구 문지로 65번지

\*한화석유화학중앙연구소, 대전광역시 유성구 신성동 6번지

(Received June 17, 2009 / Revised September 22, 2009 / Approved September 28, 2009)

#### Abstract

The spent cationic exchange resins and anionic exchange resins were separated from mixed spent exchange resins by a fluidized bed gravimetric separator. The separated resins were identified by an elemental analysis and thermogravimetric analysis. The each test sample was prepared by diluting the slurry made by wet ball milling the cationic exchange resins and the anionic exchange resins separated as a spherical granular form for 24 hours. The resulting test samples showed a slurry form of less than 75  $\mu\text{m}$  of particle size and 25,000 ppm of  $\text{COD}_{\text{cr}}$ . The decomposition conditions of each test samples from a thermal power plant were obtained with a lab-scale(reactor volume : 220 mL) supercritical water oxidation(SCWO) facility. Then pilot plant(reactor volume : 24 L) tests were performed with the test samples from a thermal power plant and a nuclear power plant successively. Based on the optimal decomposition conditions and the operation experiences by lab-scale facility and the pilot plant, a commercial plant(capacity : 150 kg/h) can be installed in a nuclear power plant was designed.

**Key words** : Supercritical Water Oxidation(SCWO), Ion-exchange resin, Slurry, Pilot test, Gravimetric separator.

#### 요약

유동층 비중차 분리기를 이용하여 혼합 폐 이온교환수지에서 폐 양이온수지와 폐 음이온수지로 분리하였으며, 원소분석과 열분석으로 분리가 잘 되었음을 확인하였다. 비중차 분리를 통해 얻은 수백 마이크론의 구형 알갱이 형태의 폐 양이온수지와 폐 음이온수지 각각을 불밀로써 24시간 습식 분쇄하여 적정 입도 이하의 입자가 균일하게 분산된 고농도 슬러리를 얻은 다음, 회석하여  $\text{COD}_{\text{cr}}$  농도 25,000 ppm의 시료를 준비하였다. 실험실 규모의 소형 초임계수산화(Super Critical Water Oxidation, SCWO) 장치(반응기 용량 : 220 mL)로써 화력발전소에서 발생한 폐 양이온수지와 폐 음이온수지에 대해 최적의 분해조건을 확립한 다음, 파일럿플랜

1) Corresponding Author. E-mail : kskim@kepri.re.kr

트(반응기 용량 : 24 L)로 scale-up 실험을 수행하였다. 우선 화력발전소의 폐수지로서 파일럿테스트를 실시한 다음, 원자력발전소의 폐수지로서 파일럿테스트를 수행하여 최적의 분해조건을 설정하였다. 실험실 규모의 소형 SCWO 장치와 파일럿플랜트의 설계 및 운전에서 얻은 경험을 바탕으로 원자력발전소 내에 설치 가능한 규모로 상용설비(처리용량 : 150 kg/h)를 설계 중에 있다.

**중심단어 :** 초임계수산화, 양이온교환수지, 음이온교환수지, 슬러리, 파일럿 테스트, 비중차 분리기

## I. 서론

전력산업이 성장을 지속하기 위해서는 전력산업에서 발생하는 폐기물을 경제적이면서 환경친화적으로 처리할 수 있는 환경기술이 필요하다. 원자력발전소의 2차 계통에서 금속 이온 및 부식성 음이온을 제거하는데 사용된 이온교환수지 폐기물(폐수지)은 발생량이 많고 수분이 다량 포함되어 있어 처리가 곤란하므로 장기간 보관하는 방안은 비효율적이다. 본 연구는 원자력발전소 운영 중 발생하는 극미량 방사능을 가진 폐이온교환수지 처리에 관한 것이다. 이를 위해 우선 국내 원자력발전소 2차측에서 발생한 폐 이온교환수지의 보관량, 발생량 및 현재의 보관상태 등에 대해서 조사하였다[1]. 원전 2차측의 Condensate Polishing Plant(CPP)와 증기발생기의 Blowdown(SG B/D)에 사용된 이온교환수지는 Dow water & process solutions(구 Rohm & Haas) 및 Purolite을 포함해서 여러 회사제품들이 사용되고 있다. 또한 폐수지 보관량은 경수로 원전(고리, 울진 및 영광원자력)에서 CPP용 약 36,000 L, SG B/D용 약 160,000 L이고, 연간 총 발생량은 CPP용 약 60,000 L, SG B/D용 약 70,000 L로 조사되었다(2007.10월 기준임). 방사능 분석은 CPP에서 사용된 폐수지에서는 전혀 검출되지 않았지만, 일부 SG B/D의 폐수지에서는 Cs-134, 137 및 Co-60이 간헐적으로 미세하게 검출되었다. 관리 및 처리방법은 원전에 따라 다양했다. 원전발생 폐수지는 자체처분 기준에 따라 매립 또는 위탁소각하고 있으며, 자체처분 요건을 만족하지 못하는 경우 드럼처리하고 있는 것으로 조사되었다.

현재 국내 원전에서 발생된 다양한 방사성 폐기물을 처리하기 위해 2008년 8월에 울진 원전에 유리화공정을 설치하여 운전 중에 있는데[2, 3, 4], 이 설비에서는 원전 작업자들이 사용했던 작업복, 장갑, 양말 및 폐수지 등을 처리하고 있으나, 수분을 40% 이상 함유하고 있고 원전 2차 계통에서 발생한 극미량의 방사성 물질을 포함하고 있는 폐수지의 감량화는 초임계수산화(Super Critical Water Oxidation, SCWO) 기술이 처리 비용 및 효율성에 있어서 유리할 것으로 판단된다[5,

6, 7]. 따라서 본 연구는 SCWO 기술을 적용한 파일럿플랜트 실험을 통해 상용화 가능성을 확인하였다.

SCWO 공정은 높은 용해력, 빠른 물질이동과 열이동, 낮은 점도, 높은 확산계수 그리고 낮은 표면장력 등의 초임계 유체의 장점을 이용한 기술이다. 임계점 이상의 물( $T_c=374\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_c=22.1\text{ MPa}$ )은 산소와 대부분의 유기물과 완전하게 혼합되고 물질이동속도를 격렬하게 상승시켜 높은 유기물 분해가 짧은 체류시간에 이뤄질 수 있다. SCWO의 반응온도는 대개  $400\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 이기 때문에 질소산화물( $\text{NO}_x$ )을 거의 발생시키지 않고, 상대적으로 적은 에너지를 사용한다. 또한  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$  및 다이옥신 등의 대기오염 물질이 발생하지 않아 2차 처리계통이 필요 없으며, 처리시간이 짧고 연속운전이 가능하여 장치를 소형화할 수 있다는 장점이 있다[8, 9, 10].

본 연구를 위해 실험실 규모의 소형 SCWO 장치로써 폐 이온교환수지의 최적 분해조건 도출을 위한 선행연구 결과를 발표하였으며[11, 12, 13, 14], 또한 원자력발전소에 사용한 폐 양이온수지의 경우 Co를 함유할 가능성이 있으므로 양이온교환수지에 Co를 치환시킨 모의시료(Co-substituted mock sample)로 실험한 결과, 방류기준을 만족하는 유기물 분해율 결과를 얻었으며,  $0.2\text{ }\mu\text{m}$  필터로 여과한 처리수(treated water)는 1 ppm 미만의 Co만이 존재하여 Co를 99.9% 이상 회수할 수 있다는 실험결과를 얻었다[15, 16, 17]. 본 논문에서는 최적 분해조건을 확보하는 과정을 간단히 소개한 다음, 파일럿플랜트의 운전결과 및 상용설비의 설계 과정에 대해서 소개하고자 한다.

## II. 실험 및 시료 준비

실험에 대한 전반적인 공정은 우선 혼합 폐수지를 비중차 분리기로 폐 양이온교환수지와 폐 음이온교환수지로 분리한 다음, 불밀로 슬러리를 제조한다. 일정한 농도의 시료를 제조한 다음, SCWO 공정으로 처리하고 처리수를 분석하는 일련의 공정으로 실험을 진행하였으며 다음에 각 단계를 자세히 설명하였다[11, 12, 14, 15, 17].

**가. 폐수지의 특성 및 분리실험**

화력 및 원자력발전소에 사용되는 이온교환수지는 Dow water & process(구 Rohm & Haas)의 혼합 이온교환수지 IRN-150로써, 크기는 300~1200 μm, 모양은 구형입자이며, 양이온수지인 IRN-77과 음이온수지인 IRN-78이 1:1로 혼합된 제품이다. 이온교환수지는 styrene과 divinyl benzene (DVB)의 공중합체에 양이온수지는 술폰산, 음이온수지는 quaternary ammonium을 첨가하여 제조하는 것으로 파악되었다. 앞서 언급한 바와 같이 양이온수지와 음이온수지의 관능기는 각각 sulfonic acid(SO<sub>3</sub>H)와 quaternary ammonium (N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>OH)으로 서로 다르다. 양이온수지는 황(sulfur), 음이온수지는 질소성분을 함유하고 있어 두 수지의 이러한 차이는 SCWO 처리 시 부산물 측면에서 매우 상이한 결과로 나타날 수 있다. 즉, 양이온수지의 경우 SCWO 처리 시 부산물로 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)이 발생할 가능성이 있는 반면, 음이온수지의 경우에는 암모니아(NH<sub>3</sub>)가 발생할 수 있다. 따라서 혼합수지를 분리하지 않고 그대로 처리할 경우 부산물끼리 서로 반응하여 염(예를 들면, ammonium sulfate)이 발생하거나 pH 조절 실패에 따른 부식의 우려가 있어 우선적으로 혼합수지를 양이온수지와 음이온수지로 분리하여 각각에 대한 SCWO 공정특성을 파악하는 것이 바람직할 것으로 판단되었다.

양이온수지와 음이온수지는 겔보기 형태와 입도가 거의 유사하지만 약 14%의 비중차가 있으므로 이러한 비중차를 이용하면 혼합수지를 효과적으로 분리할 수 있을 것으로 판단하여 Fig. 1에 나타난 유동층(fluidized bed) 비중차 분리를 설계하여 제작하였다. 비중차 분리의 용량은 배치당 2L의 수지를 처리할 수 있으며, 공급수의 최대 유량은 3.2 L/min, 최대 공탑속도는 1.4 cm/s 이다. 상, 하부에서 유출된 입자를 각각

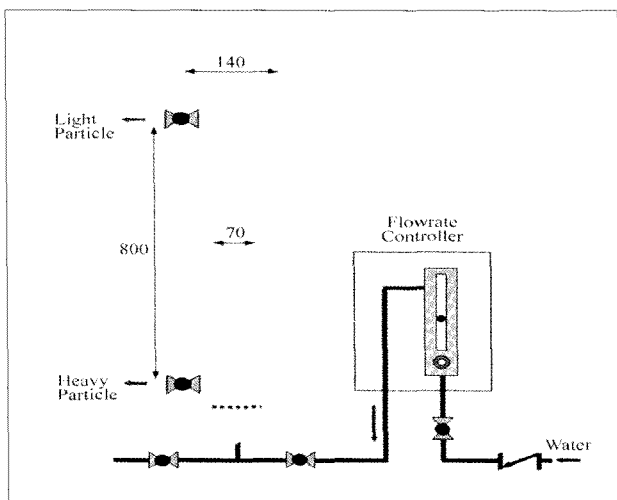


Fig. 1. Schematic diagram of gravimetric separation column.

스크리닝 하였으며, 젖은 상태의 양이온 교환수지와 음이온 교환수지를 얻을 수 있었다. 각 이온교환수지의 열분해 특성을 파악하기 위해 열중량 분석기(TA Instrument, Model No. 2950)로 분석하였고, 분리된 양이온 및 음이온수지의 원소분석은 원소분석기(Fisons, Model No. EA1108)를 사용하였다.

**나. 습식 분쇄를 통한 슬러리 제조**

비중차 분리기를 이용하여 분리한 시료는 수백 마이크론의 구형 알갱이 형태이므로 SCWO 공정으로 처리하기 위해서는 이를 분쇄하여 적정 입도 이하의 입자가 균일하게 분산된 슬러리 형태로 전환해야 한다. 5 L 용량의 알루미늄 용기에 2 cm 크기의 세라믹 볼 2 L과 함께, 분쇄하고자 하는 폐수지 1 L과 물 2 L을 함께 충전하였다. 이를 밀봉한 후 200 rpm의 회전속도로 24시간 동안 볼밀로 처리하였다. 비중차 분리를 통해 얻은 양이온수지와 음이온수지 각각을 Fig. 2에 나타난 형태의 볼밀로써 24시간 동안 습식으로 분쇄하여 고농도 슬러리를 얻었다.

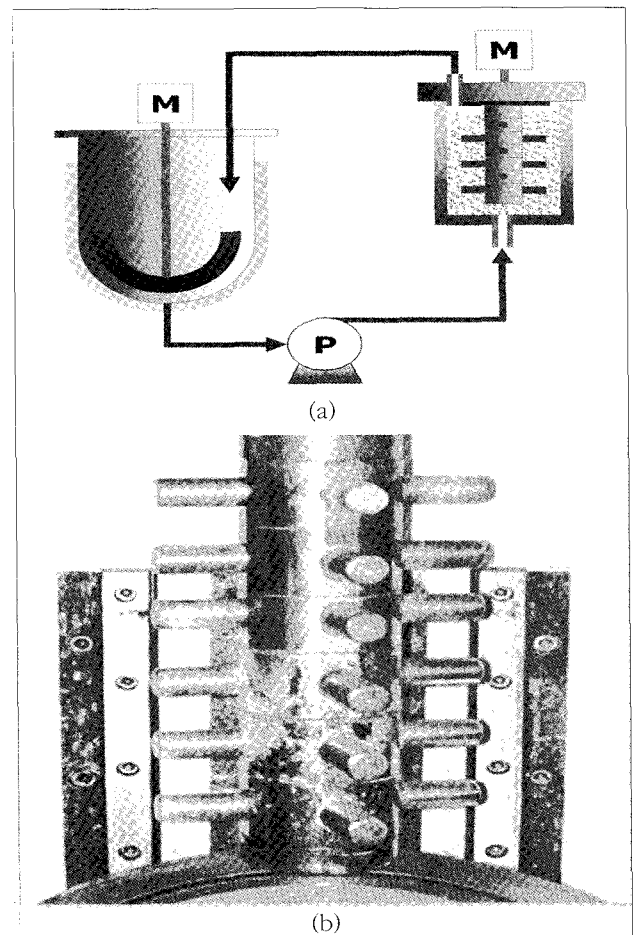


Fig. 2. Schematic diagram of slurry preparation(a), ball mill(b).

**다. 초임계수산화(SCWO) 공정**

실험실 규모의 소형 SCWO 장치를 Fig. 3에 나타내었다. (a)는 개념도이며, (b)는 실제 장치에 대한 사진이다. 이 장치는 슬러리 주입용 다이아프램 펌프(Lewa Herbert Ott GmbH, Model LDB 1), 산화제 주입용 실린지 펌프(ISCO Model 260D) 등 고압 펌프 2기를 비롯하여 예열기, 반응기 및 냉각기 등으로 구성되어 있고 반응기는 Inconel 625 재질의 1/4" 튜브로 제작한 관형(tubular) 반응기이며 내용적은 220 mL이다. 장치의 압력은 Tescom사의 BPR(back pressure regulator)로써 조절하였다. 슬러리는 다이아프램 펌프를 이용하여 25 MPa로 가압하여 주입되며, 산화제로 사용되는 50% 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 수용액은 실린지 펌프를 이용하여 역시 25 MPa로 가압하여 주입하였다. 주입된 슬러리와 산화제는 혼합된 후 예열기에서 320 °C까지 가열된 후 관형반응기(tubular reactor)로 주입된다. 관형반응기는 외부에 고온의 히터가 설치되어 있으며 설정된 반응온도로 가열되며 반응기

온도는 중앙부에 위치하고 있는 표면온도계를 통하여 측정되고 가열기 온도가 조절되도록 하였다. 반응기에서 배출되는 처리수는 냉각기에서 상온까지 냉각된 후에 BPR에서 상압으로 해압된 후 기-액 분리기에서 기체 성분과 분리된다. 최종 처리수의 일부는 필요에 따라 계통으로 재순환될 수 있다. 파일럿플랜트의 공정 개념을 Fig. 4에 나타내었다.

각각의 실험 조건에서 얻어진 처리수의 COD(Chemical Oxygen Demand)와 TN(Total Nitrogen)을 분석하여 유기물 분해율과 총질소 저감율을 측정하였으며, 아울러 Ni, Cr, Mo, Fe 등의 4가지 금속 이온의 농도를 ICP-MS(Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer)로 분석하여 계통의 부식 정도를 정량적으로 측정하였다.

**III. 결과 및 고찰**

**가. 분리실험 및 슬러리 제조**

상, 하부에서 유출된 입자를 각각 스크리닝하여 젖은 상태의 IRN-77과 IRN-78을 얻었으며, Table 1에서 볼 수 있듯이 두 시료에 대한 원소분석을 실시하여 분리가 양호하게 진행되었음을 확인하였다[11].

비중차 분리를 통해 얻은 IRN-77과 IRN-78의 젖은 파우더 각각을 50 °C, 30 torr의 진공 건조기에서 24시간 동안 건조시켜 함수분율을 22~24%로 감소한 분말을 얻고, 이 건조 분말을 대상으로 열중량 분석을 실시하였다(Fig. 5 참조). 질소분위기에서 분당 5 °C의 속도로 900 °C까지 승온시키면서

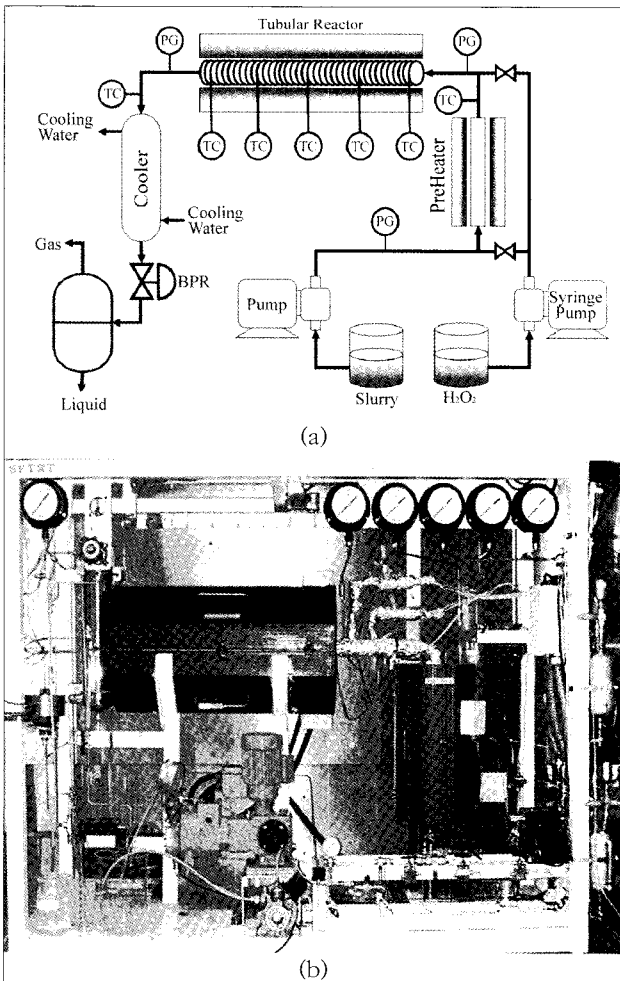


Fig. 3. SCWO system of Lab-scale (a) schematic diagram, (b) Photograph.

**Table 1. Results of Elemental Analyses**

Sample \ Element (wt%)	C	H	O	N	S
Mixed sample	48	8	34	2.4	6
Low density sample	55	9.8	26	4.2	-
High density sample	42	5.5	39	0.05	16

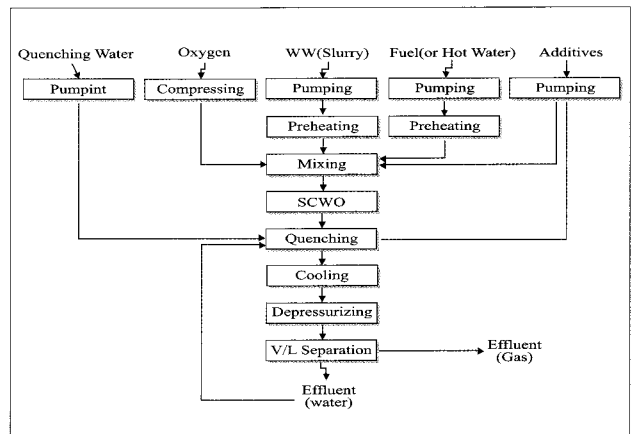


Fig. 4. Process concept of pilot plant.

시료의 중량감소를 측정할 결과, IRN-77의 경우 250~380 °C 영역에서 38%(수분 효과 배제)에 이르는 큰 폭의 중량감소가 일어나는데, 이는 결합에너지가 낮은 sulfonic acid 관능기가 열분해되어 탈기되기 때문으로 판단되며, 이론적으로 추정된 36.6%와 잘 일치하였다. IRN-78의 경우에는 보다 낮은 온도인 180~320 °C 구간에서 약 30%의 중량 감소가 일어나며, 이 역시 quaternary ammonium 관능기의 열분해에 의한 것으로 판단되었고, 이론적으로 추정된 32.5%와 유사한 결과를 보여주었다.

비중차 분리를 통해 얻은 양이온수지와 음이온수지 불밀로써 24시간 동안 습식으로 분쇄하여 Table 2와 같은 사양을 갖는 고농도 슬러리를 얻었다.

Table 2. Analytical results of high concentrated slurry

Items\Samples	IRN-77 slurry	IRN-78 slurry
TOC(ppm)	38,500	68,360
CODCr(ppm)	148,000	160,760
Total Nitrogen(ppm)	-	2,520
pH	2,8	10,6
Particle size	<75 μm	

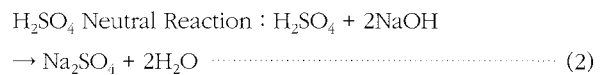
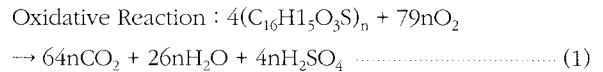
나. 소형장치에 의한 최적 분해조건 선정

화력발전소의 폐수지 시료로써 실험실 규모의 소형 초임계 산화장치를 이용해서 반응온도, 반응압력, 체류시간, 산화제 양, 중화제 및 탈질제의 양 등을 포함하는 최적 분해조건을 확립하였다[11, 17].

① 폐 양이온교환수지

폐 양이온교환수지에 대해 도출된 최적조건은 반응온도 358 °C, 반응압력 3,600 psi, 산소량 60% 과량, 체류시간 22.5 분, NaOH 0.615 wt%이고 상기의 조건에서 처리수의 COD 80~185 ppm, pH 4.0~6.0, 부식성분(Ni, Fe, Cr, Mo) <1.0 ppm을 확인하였다.

여기서 NaOH는 SCWO 공정에서 발생한 황산과 이를 중화시키기 위해 투입되는 chemical inhibitor로써 전체 산화반응과 NaOH와의 중화반응은 식 (1)과 식 (2)로 표현될 수 있다.



② 폐 음이온교환수지

폐 음이온교환수지에 대해 도출된 최적조건은 반응온도 515 °C, 반응압력 3,600 psi, 산소량 50% 과량, 체류시간 75 초, NAR(nitrate to ammonium ratio) 1.70이고 상기의 조건에서 처리수의 COD 90 ppm, T-N 50 ppm, pH 4.50, Ni 0.28 ppm, Fe 0.00 ppm, Cr 0.00 ppm, Mo 1.40 ppm의 결과를 얻었다.

여기서 분해공정 중에 발생하는 화학 반응은 식 (3)으로 표현한 폐수의 산화반응을 비롯하여, 산화반응 중에 발생하는 암모니아와 이를 분해하기 위해 첨가하는 chemical inhibitor인 니트로메탄(CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>)과의 탈질반응은 식 (4)로 표현될 수 있다.

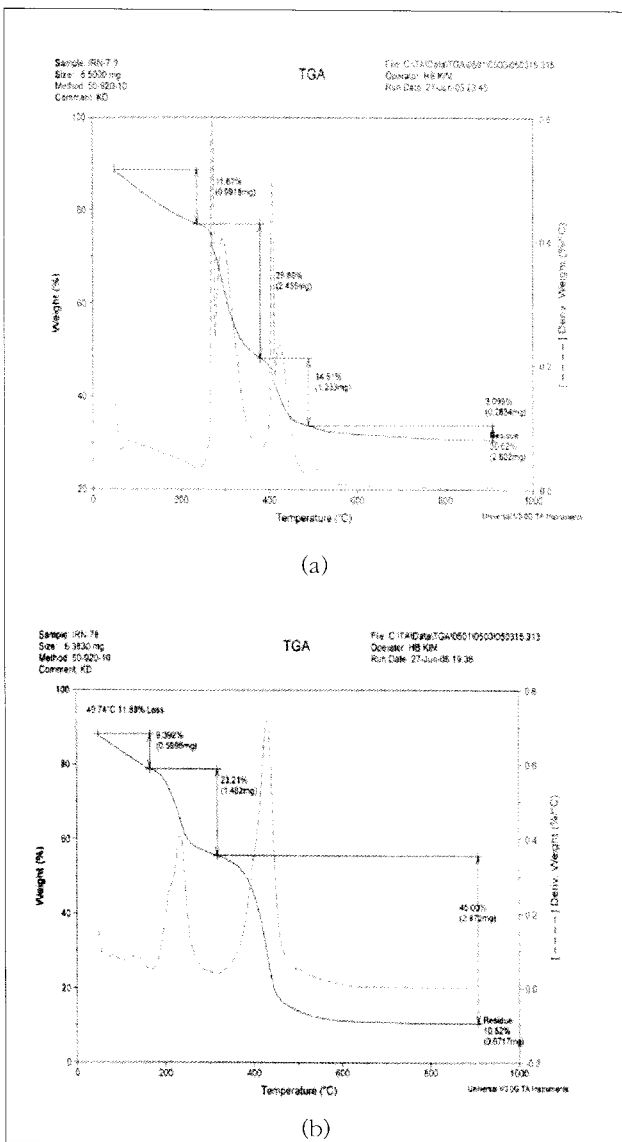
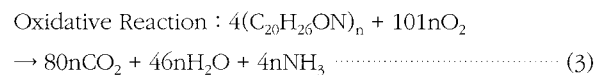
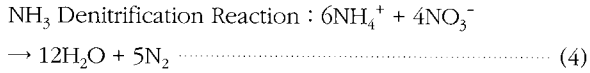


Fig. 5. Results of TGA (a) IRN-77, (b) IRN-78.



**다. 파일럿 플랜트에 의한 scale-up 테스트**

**① 폐 양이온교환수지**

먼저 소형 SCWO 장치에 사용했던 화력발전소 폐수지로 파일럿 테스트를 한 다음, 고리원자력 제1발전소 2차측 증기 발생기의 blow down에 사용했던 폐수지로 파일럿플랜트에서 분해실험을 실시하였다. 시료를 주입하여 정상상태에 도달한 후 8.5시간 동안 운전하였다. 초기에 실험실 규모의 소형장치에서 얻은 최적화 조건에서의 검증 실험이 원활히 진행되지 않은 이유를 확인하기 위해 원소분석(EA)과 금속 성분분석(ICP-MS)을 진행하였다. Table 3에서 볼 수 있듯이 화력발전소에서 발생된 폐수지와 원자력 발전소에서 발생된 폐수지의 원소분석에서 sulfur의 함량 차이가 나는데 이로 인해 산화반응이 진행되면서 발생하는 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)의 양이 줄어들어 NaOH 투입량에서 차이가 나는 것으로 생각되었다.

또한 폐 양이온수지를 분해함에 있어서 폐수지에 포함되어 있는 금속성분이 산화반응 과정에서 금속 산화물로 치환되는데 이렇게 치환된 금속 산화물이 유기물을 분해하는데 있어 촉매로 작용한다. 하지만 Table 4에서 보듯이 전체적으로 화력발전소의 폐수지가 원자력발전소의 폐수지보다 금속 함량이 많은 것을 볼 수 있는데 특히 Cu의 경우에는 많은 차이를 보였다. 그러므로 원자력발전소 폐수지를 대상으로 분해 실험을 진행함에 있어서 발생된 촉매의 양이 적기 때문에 체류시간을 22.5분에서 30분으로 증가시켜 실험을 진행해야만 원하는 수준의 유기물 분해율을 확보할 수 있었다. 그리하여 파일럿플랜트에서는 유기물 분해율과 방식을 위해 중화제 투입량을 0.615 wt%에서 0.3 wt%로 줄이고 체류시간을 22.5분에서 30분으로 늘려서 실험을 진행하였으며, 운전

결과는 처리수 COD 85~185 ppm, pH 4.0~6.0, 부식(Ni, Fe, Cr, Mo) 1.0 ppm 이하로 유기물 분해효율과 부식방지 모두 원하는 수준을 만족시켰다. 여러 결과 중에서 원자력발전소에서 사용한 폐 양이온교환수지를 처리한 최적화 실험 시 파일럿플랜트의 관형 반응기의 온도 및 압력 변화실험 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 온도와 압력이 일정하게 유지됨을 볼 수 있었다.

산화반응 후 배출되는 기체 중의 NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>를 분석한 결과 NO<sub>x</sub>는 0 ppm, SO<sub>x</sub>는 3 ppm으로 대기 오염물질 배출기준인 100 ppm이하를 만족시켰다.

**② 폐 음이온교환수지**

먼저 소형 SCWO 장치에 사용했던 화력발전소 폐수지로 파일럿 테스트를 한 다음, 고리원자력 제1발전소에서의 2차측 steam generator의 blow down에 사용했던 폐수지를 파일럿 플랜트에서 분해실험을 진행하였다. 파일럿플랜트의 관형반응기에 탈질제로 니트로메탄을 0.544 wt% 투입하여 반응기 온도 440~555 ℃, 반응압력 3,600 psi, 체류시간 2.5분, Nitrate 이온(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>)과 ammonium 이온(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)의 비율 1.70인 조건에서 파일럿플랜트를 운전하였다. 탈질제인 니트로메탄은 탈질제용 고압펌프를 추가로 사용하여 폐수와 산소가 만나 예열된 유체가 반응기로 들어가기 전에 mixer에서 폐수, 산소, 니트로메탄이 혼합되도록 실험을 변경하였다. 폐수 주입 후, 정상상태에 도달한 1.25시간 동안 운전이 원활하게 진행되었으며 처리수의 COD <90 ppm, T-N <50 ppm, pH 4~5이며, 부식정도를 확인한 결과 Ni, Fe, Cr, Mo <1.0 ppm로 실험실에서 확보한 최적화 조건을 만족하였다. 운전 중인 파일럿플랜트 제어 패널의 모습을 Fig. 7에 나타내었다.

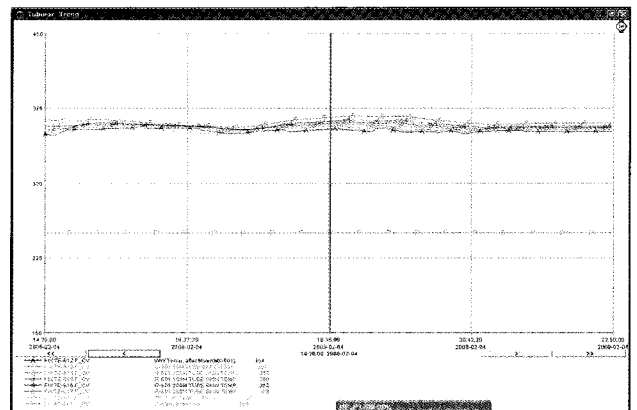
산화반응 후 배출되는 기체 중의 NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>를 분석한 결과 NO<sub>x</sub>와 SO<sub>x</sub> 모두 0 ppm으로 대기 오염물질 배출기준인 100 ppm이하를 만족시켰다.

**Table 3. Results of Elemental Analysis**

Source\Element	C	H	O	N	S
Thermal Power Plant	42	5.5	39	0.05	16
Nuclear Power Plant	48	6.7	25	4.78	12.6

**Table 4. Concentration of metal ions by ICP-MS**

Element\Source	Thermal Power Plant	Nuclear Power Plant
Na	754	91
Mg	199	38
K	286	18
Ca	752	174
Cr	12	58
Mn	39	83
Fe	54	343
Ni	567	22
Cu	44,000	9
Zn	301	9



**Fig. 6. Variation of temperature and pressure of Pilot Plant.**

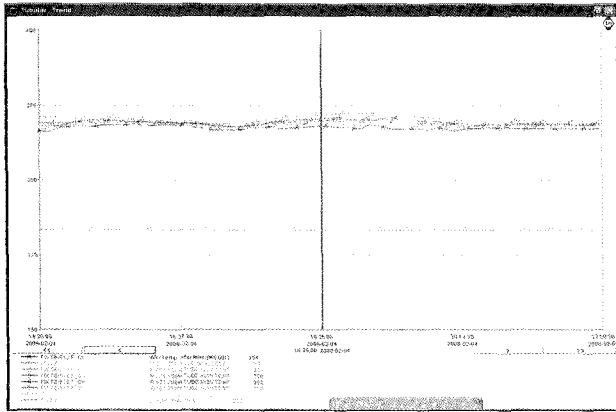


Fig. 6. Variation of temperature and pressure of Pilot Plant.

라. 상용설비의 설계

본 SCWO 플랜트는 국내에서 운전 중인 원자력발전소의 2차 계통에서 발생하는 폐 이온교환수지(폐 양이온교환수지와 폐 음이온교환수지의 혼합물)를 처리하는 것으로 각 폐수지 별로 처리유량 150 kg/h의 기준으로 설계되었다. 처리 대상의 원료의 상세한 규격을 Table 5와 6에 제시하였다.

Table 5. Specification of waste cationic resins

Capacity	Items	Unit	Design Basis
Waste spec.	Waste Water	kg/h	150,0
	TOC(Total Organic Carbon)	ppm	7,500
	CODCr(Chemical Oxygen Demand)	ppm	25,000
	TS(Total Sulfur)	ppm	1,300
	Particle Size	μm	<100
	Density	g/mL	1,26

Table 6. Specification of waste anionic resins

Capacity	Items	Unit	Design Basis
Waste spec.	Waste Water	kg/h	150,0
	TOC(Total Organic Carbon)	ppm	16,000
	CODCr(Chemical Oxygen Demand)	ppm	50,000
	TN(Total Nitrogen)	ppm	1,100
	Particle Size	μm	<100
	Density	g/mL	1,11

VI. 결론

실험실 규모의 소형 SCWO 장치로 확보한 최적조건으로 화력발전소의 폐수지로 파일럿테스트를 실시한 다음, 원자력발전소의 폐수지로 파일럿테스트를 진행하였다.

폐 음이온교환수지의 파일럿테스트는 실험실 규모에서 확보한 최적 조건으로 화력발전소 폐수지와 원자력발전소 폐수지의 처리가 원활하게 진행되었으며, 처리수를 분석한 결과 COD <90 ppm, T-N <50 ppm, pH 4~5 및 Ni, Fe, Cr, Mo <1.0 ppm으로 배출기준을 만족하는 분해율을 얻었다. 산화

반응 후 배출되는 기체 중의 NOx와 SOx 모두 0 ppm으로 측정되어 대기 오염물질 배출기준인 100 ppm 이하를 만족시켰다.

폐 양이온교환수지의 파일럿테스트는 실험실 규모에서 확보한 최적 조건에서 화력발전소의 폐 양이온교환수지는 원활히 처리가 되는 반면에 원자력발전소의 폐 양이온교환수지로 써는 운전이 원활하게 진행되지 않아서 원인 규명을 시도하였다. 화력발전소 폐수지에 비해 원자력발전소 폐수지는 sulfur 함량이 적었으며, 이로 인해 산화반응이 진행되면서 발생하는 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 양의 감소와 SCWO 공정에서 촉매로 작용될 수 있는 금속 함량이 적다는 것을 확인할 수 있었다. 그리하여 파일럿테스트에서는 유기물 분해율과 방식을 위한 중화제인 NaOH 투여량을 0.615 wt%에서 0.3 wt%로 줄였으며, 촉매로 사용되는 금속 함량이 적으므로 체류시간을 22.5분에서 30분으로 늘려서 운전하여, COD 85~185 ppm, pH 4.0~6.0 및 Ni, Fe, Cr, Mo 1.0 ppm 이하로 유기물 분해효율과 부식방지 모두 원하는 수준을 만족하는 처리수를 얻을 수 있었다. 산화반응 후 배출되는 기체 중의 NOx는 0 ppm, SOx는 3 ppm으로 대기 오염물질 배출기준인 100 ppm 이하를 만족시켰다.

현재 본 Lab-scale 실험결과와 파일럿플랜트 테스트 결과를 반영하여 상용설비의 설계를 거의 완료하였으며, 조만간 상용설비의 상세 설계과정에 대해 발표할 예정이다.

감사의 글

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

참고문헌

- [1] 김경숙, 이계우, 정은수, 손순환, "원자력발전소 2차측 폐이온교환수지에 대한 조사 보고서(II)", KEPRI 보고서, TM.SO4.R2007.111 (2007).
- [2] J.-K. Park and M.-J. Song, "Feasibility Study on Vitrification of Low- and Intermediate-level Radioactive Waste from Pressurized Waste Reactors". Waste Management. 18(3), pp.157-167 (1998).
- [3] C. Kim, J. Kim, J. Choi, P. Ji, J. Park, S. Shin, S.

- Shin, J. Ha, M. Song, "Characterization of Vitrification Process and Vitrified Form for Radioactive Waste", 방사성폐기물학회지, 2(3), pp175-180 (2004).
- [4] S. Park, T. Hwang, S. Shin, J. Ha, H. Kim, S. Park, "Performance of High Temperature Filter System for Radioactive Waste Vitrification Plant", 방사성폐기물학회지, 2(3), pp201-209 (2004).
- [5] S. Ohashi and A. Suzuki, "Volume Reduction Method of Waste Ion-exchange Resin", Jpn. Kokai Tokkyo Koho., JP 10279726 A2 (1998).
- [6] H. Ohta, S. Umeda, K. Uchiyama, S. Kawasaki, A. Suzuki, N. Anjo and T. Ohe, "Method of Processing of Waste Ion-exchange Resin", Jpn. Kokai Tokkyo Koho., JP 11049889 A2 (1999).
- [7] Y.-J. Huang, H. Paul, Wang, C.-T. Li and Y.-C. Chien, "Minimization of Cobalt Nuclide Emissions in Supercritical Water Oxidation of Spent Resin". Chemosphere, 40, pp.347-349 (2000).
- [8] P. Kritzer and E. Dinjus, "An Assessment of Supercritical Water Oxidation (SCWO) Existing Problems, Possible Solutions and New Reactor Concepts", Chemical Engineering Journal, 83, pp.207-217 (2001).
- [9] P. A. Marrone, S. D. Cantwell and D. W. Dalton, "SCWO Designs for Waste Treatment: Application to Chemical Weapons Destruction", Ind. Eng. Chem. Res., 44(24), pp.9030-9039 (2005).
- [10] 유기풍, 노민정, 정승남, 최기혁, 한주희, 장길상, "초임계수산화법(SCWO)과 고준위 유기폐수처리기술 현황 제1부: 초임계폐수의 산화특성과 폐수처리 공정", 화학공업과 기술, 14(3), pp.263-274 (1996).
- [11] 한주희, 한기도, 도승희, 김경숙, 손순환, "초임계수 산화를 이용한 음이온교환수지 분해", 대한환경공학회지, 28(5), pp.549-557 (2006).
- [12] J. H. Han, K. D. Han, S. H. Do, C. M. Chung, K. Kim and S. H. Son, "Optimization of Supercritical Water Oxidation Conditions for Anionic Exchange Resin", 8th International Symposium on Supercritical Fluids, Kyoto International Conference Hall, Kyoto, November 5-7, Japan (2006).
- [13] 김경숙, 손순환, 송규민, 정양근, 한기도, 한주희, "폐음이온교환수지를 초임계수산화기술로 처리하는 방법", 대한민국 특허 제 10-0819092 (2007).
- [14] 김경숙, 손순환, 송규민, 한주희, 한기도, 도승희, "초임계수산화공정을 이용한 폐음이온교환수지 분해 (II)", 2008 춘계 한국방사성폐기물학회 학술발표회, 서울대학교 (2008).
- [15] 김경숙, 손순환, 이계우, 한주희, 한기도, 도승희, "초임계수산화공정을 이용한 폐양이온교환수지 분해 (I)", 2008 춘계 한국방사성폐기물학회 학술발표회, 서울대학교 (2008).
- [16] 김경숙, 손순환, 정양근, 한주희, 한기도, "원자력발전소에서 발생하는 폐 양이온교환수지를 초임계수산화기술로 처리하는 방법", 대한민국 특허 제 10-0858510 (2007).
- [17] K. Kim, S. H. Son, K. S. Kim, J. H. Han, K. D. Han and S. H. Do, "Optimization of Super-Critical Water Oxidation for Cationic Exchange Resin", Nuc. Eng. and Design에 2009. 3월에 투고함 (2009).