

증기발생기 세정폐액 처리 공정 평가

Evaluation on Decomposition Processes of Laundry wastewater produced from Steam Generator

강덕원, 이홍주, 최영우, 이두호
한국전력공사 전력연구원

요 약

국내 원전에서 증기발생기 세정 후 발생하는 Fe-EDTA 함유 폐액 처리를 위한 초임계수 산화 공정 (Supercritical Water Oxidation Process), 광촉매 산화 공정 (Photocatalyst Oxidation Process) 및 DBD 상온 플라즈마 공정 (Dielectric Barrier Discharge Atmospheric Pressure Plasma Process)이 평가되었다. 초임계수 산화 공정에 의해 99.98 %이상의 EDTA 전환율을 나타내어 EDTA 처리를 위한 효과적인 반응공정임을 확인하였으나 공정의 안정성, 부식 방지대책 등이 마련되어야 할 것으로 판단된다. 광촉매산화공정으로는 10 % 정도의 낮은 EDTA 전환율을 보여 세정폐액 처리 공정으로는 부적합한 것으로 나타났다. DBD를 이용한 Methylene Blue 분해 결과 저 에너지 소비율로 높은 유기물 분해 효율을 얻을 수 있었으나 실 EDTA 공정에서의 적용 및 공정 규모 확장 등에 대한 향후 연구 평가가 필요한 것으로 사료된다.

Abstract

For the decomposition of laundry wastewater containing Fe-EDTA produced from the steam generators in nuclear power plants, Supercritical Water Oxidation (SCWO) Process, Photocatalytic Oxidation (PO) Process, and Dielectric Barrier Discharge (DBD) Atmospheric Pressure Plasma Process were evaluated. Even though EDTA was converted over 99.98 % by the SCWO process, it was estimated that the countermeasure against corrosion of the equipment should be reinforced for the process stability. It was considered that the PO process is not appropriate for the decomposition of high concentrated laundry wastewater since the conversion ratio of EDTA was around 10 %. Finally, High efficiency of the decomposition of organic matter (methylene blue) was obtained using DBD process even low energy was supplied. However there is still room for the evaluation of EDTA decomposition in order that the DBD process should be applied for the field samples.

1. 서 론

증기발생기내 슬러지의 제거방법은 정상운전 중에는 blow-down을 실시하고, 정기보수기간에는 슬러지 랜싱을 실시하여 제거하나 이는 주로 연성슬러지(soft sludge) 만을 제거하는 방법으로 경성슬러지(hard sludge)는 제거 할 수 없음. 따라서 증기발생기 전열관 손상이 2차측 침전물에 의해서 대부분 발생하는 바, 이를 효과적으로 제거할 수 있는 고도 화학세정기술의 개발과 현장적용 기술의 조기구축이 필요하다. 특히, 최근 영광 4호기와 울진 3호기에서 발생된 ODSCC(outer diameter stress corrosion crack)는 슬러지 침적부위에서 주로 발생되고 있는바, 이의 적절한 제거

가 시급하며 국내 표준형 원전의 증기발생기는 세관 간격이 매우 좁아 물리적 방법의 제거는 매우 미흡하여 화학적 세정방법의 제거가 요구되고 있는 실정이다. 또한 화학적 세정 후 발생하는 세정 폐액의 효율적 처리 방안이 긴급히 강구되어야 하는데 본 연구에서는 다양한 처리 공정법을 이용한 세정폐액 처리 타당성을 평가하고 효과적인 처리 공정 평가를 통하여 경제성 높은 세정폐액 처리 기술 개발의 기초 연구 자료로서 활용하고자 하였다. 따라서, 본 연구에서는 초임계수 산화 공정, 광촉매 산화 공정 및 DBD (Dielectric Barrier Discharge) 상압 플라즈마 공정이 세정폐액 처리 기술로 적용 되었으며 세정폐액을 모사하여 각 공정에 적용하고 공정별 운전 조건에 따른 처리 효율을 비교 평가하므로써 향후 실제 세정폐액 처리 장치를 개발하기 위한 원천 기본 기술 능력을 확보하는데 평가의 목적을 두었다.

2. 실험 장치 및 방법

2. 1. 초임계수 실험 장치 및 실험방법

초임계수 공정을 이용한 세정폐액 처리 적용평가를 위한 연구에서 사용한 대상시료는 $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Ethylenediaminetetraacetic acid, disodium salt dihydrate, ALDRICH, 99+%) 및 NaFeEDTA 를 사용하였으며, 산화제로는 H_2O_2 (JUNSEL, 30%)를 사용하였다. 초임계수산화공정으로 처리된 유출수는 YONGLIN HPLC (SDV 300Plus, UV 730D, CTS 30)로 분석 하였으며, 유출수중에 함유된 유기화합물의 총량은 COD_{Cr} 으로 분석하였다. EDTA의 분석은 EDTA 자체가 가진 특성상 2가 혹은 3가의 양이온 금속과 빠른속도로 착염을 형성하게된다. 따라서 분석은 이러한 특성을 이용하여 Free EDTA를 FeCl_3 를 주입하여 FeEDTA 착염을 형성시켜 UV 254 nm에서 분석하였다.

2. 2. 광촉매 산화공정 실험장치 및 광촉매

실험에 사용된 자외선 램프의 파장 범위는 300 ~ 400 nm이며, 최고 파장이 약 360 nm에서 나왔다. 실험에 사용된 증류수는 760 mL가 사용되었고, 순환속도는 60 L/hr로 고정하였다. 어느 정도의 전화율을 고정시킬 수 있도록 UV lamp (15 W, Black light, 360 nm)를 50분 동안 조사시키면서 진행되었고 반응물 저장조에는 반응속도를 측정하기 위한 sampler가 부착되었다. 촉매로 사용된 티타니아 (Degussa P-25)는 80 %의 아나타제 (anatase) 상과 20 %의 루타일 (rutile) 상의 혼합구조로서 기본입자의 평균크기는 30 nm, 비표면적은 $57 \text{ m}^2/\text{g}$ 이다. 금속-EDTA 착화합물 제조에 사용된 시약 중 EDTA는 물이나 알코올 (alcohol) 그리고 그밖의 유기용매 (ether, acetone) 등에 쉽게 용해되지 않기 때문에 실험에서는 그 2Na 염인 Na_2EDTA (Ethylenediaminetetraacetic acid, sodium salt volumetric standard, 0.1 M solution in water, aldrich[®])를 사용하였다. 여기서 EDTA는 거의 모든 금속 이온과 1 : 1의 몰수비로 안정한 수용성 킬레이트를 만들기 때문에 EDTA와 금속이온이 1 : 1로 완전히 반응하였다.

2. 3. DBD 플라즈마 공정 장치 및 실험

세정 폐액처리용 Planar reactor 형 DBD 시스템을 제작하여 플라즈마 장치의 성능 시험을 위해 Methylene Blue (MB)를 이용한 분해실험을 수행하였다. He : O_2 의 혼합비를 40:1로 고정하였고, 입력전압은 30 mA, 150 W 용량의 Transformer를 이용하여 AC 180 V을 사용하였다. 실험시간은 30 초, 1 분, 3 분, 5분 등으로 변화를 시키면서 MB의 분해율을 조사하였다. 실험에 사용한 반응기의 실 부피는 20 mL이었으며 MB의 농도변화를 측정하기 위하여 UV-Vis Spectrophotometer를 사용하였다.

3. 결과 및 토의

3. 1. 초임계수 공정 장치의 성능 결과

10 w% Na₂EDTA의 초임계수 산화실험 결과를 그림 1에 나타내었다. 그림에서 보는바와 같이 10w%의 고농도임에도 불구하고 아임계 영역(Subcritical regime)에서부터 시작하여 초임계영역에 이르기까지 산화제투입량 100 %에서 99.98 % 이상의 전환율을 나타내었다. 산화제투입량을 화학양론량의 100 %를 주입한 것은 과산화수소수 원액 (30 % purity)을 사용할 경우 화학양론량의 약 100 %가 되기 때문에 결국 30 % 순도 과산화수소수 원액을 희석없이 사용하였다. NaFeEDTA의 분해경향을 조사하기위하여 본 연구에서는 압력을 250 bar로 고정시킨 다음 반응양론량의 산화제를 200 % 초과하여 주입한 다음 온도의 변화에 따른 NaFeEDTA의 초임계수산화 실험을 실시하였다. 그림 2에서 나타난 바와 같이 반응성의 증가는 약 200 °C부터 증가하기 시작하여, 임계 조건에서부터 초임계상태로 진행되는 과정에서 급격한 산화분해반응이 진행되었으며, 430 °C의 영역에서는 96 %이상의 분해가 진행되었다.

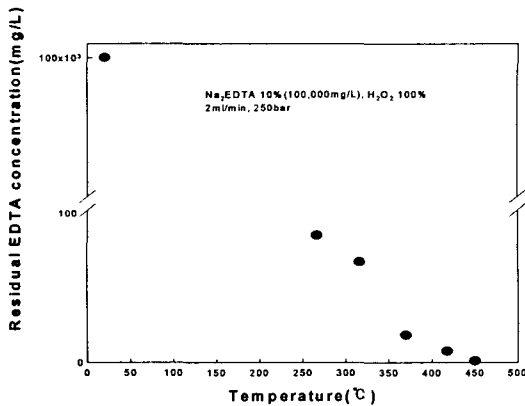


그림 1 온도에 따른 EDTA 분해 (250bar, 100% of H₂O₂)

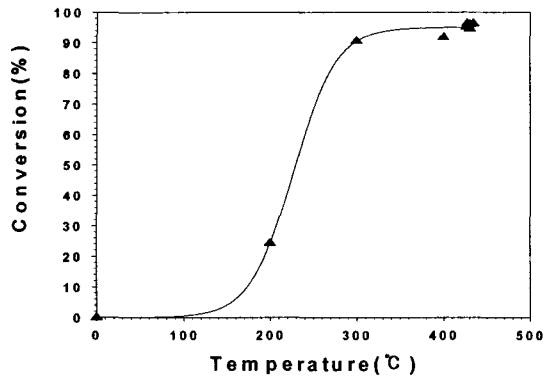


그림 2 온도에 따른 NaFeEDTA 전환율 (250bar, 300% H₂O₂, 2 ml/min of NaFeEDTA)

3. 2. EDTA 및 Metal Complexed EDTA의 광분해

단일 배치반응기를 이용하여 세정공정 폐액 처리를 위한 적용평가를 위하여 모의 세정폐액을 만든 후 EDTA 농도와 TiO₂의 양을 변화하면서 EDTA 제거율을 조사하였다. 산화제(H₂O₂)의 영향을 조사하기 위하여 Without H₂O₂, With H₂O₂ (15 H₂O₂/EDTA mole ratio), Only TiO₂ (Degussa P25 0.8g/L), TiO₂ with H₂O₂ 등의 네 가지 조건에서 실험을 수행하였다. 모의 세정폐액의 조성은 다음과 같다; EDTA 10wt.%, N₂H₄ 1.0wt.%, Fe concentration 7 g/L, Cu concentration 0.5 g/L, pH 7 (controlled by NH₄OH). 각각의 실험조건에 따른 EDTA 분해율을 살펴보면 그림 3에 나타낸 바와 같다. EDTA의 제거율은 광촉매를 사용한 경우 가장 높은 값을 보이고 있는데, 12 % 정도의 값을 보이고 있다. 산화제를 사용한 경우 분해율이 오히려 낮은 값을 보이고 있는데, 이는 EDTA : H₂O₂ = 1 : 15의 실험조건을 감안하면 부피가 증가하여 분해율이 낮아진 것으로 생각된다. 그림 4의 x축은 광촉매의 양, y축은 EDTA의 양의 나타내었으며, 각 조건에 대한 EDTA 분해율을 도시하였다. 그림에서 보는 바와 같이, 10 wt% EDTA의 분해율은 0.5 g/L, 1.0 g/L, 1.5 g/L가 증가함에 따라 2.87 %, 9.79 %, 17.52 %로 증가하였다. 이러한 실험결과와는 세정폐액을 처리하기 위한 공정으로 적합하지 않음을 알 수 있다. 세정폐액의 실험조건은 광촉매의 활성을 위한 선원이 투과하지 못하기 때문으로 생각된다.

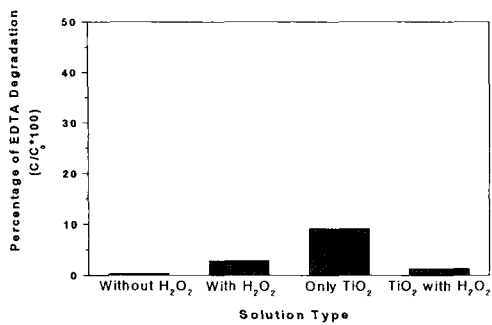


그림 3. 산화제 조건에 따른 EDTA 분해율의 비교

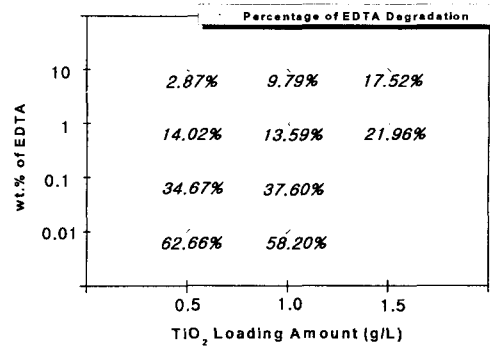


그림 4. EDTA 농도와 광촉매양에 따른 분해율

3. 3. DBD 상온플라즈마 공정 성능 평가

MB는 292 nm에서 maximum peak이 측정되었다. 그리고, 여러 가지 표준시료 농도에 대한 Absorbance를 측정하여 Calibration curve를 작성하였다. 평판형 DBD 반응기를 사용한 MB의 분해실험 결과, 분해율이 5 min의 반응시간 내에 98.2%의 제거율을 보였다. MB의 분해실험을 이용한 플라즈마 장치의 성능시험을 통하여 평판형의 DBD 반응기의 플라즈마 방전으로 인하여 빠른 속도로 유기물을 분해할 수 있음을 확인하였다 (그림 5, 6 참조).

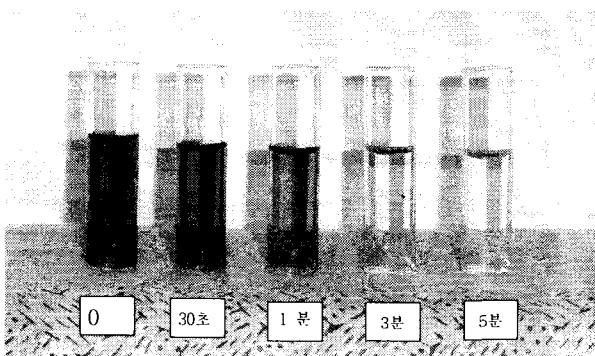


그림 5. 처리 시간에 따른 시료(MB)의 색의 변화

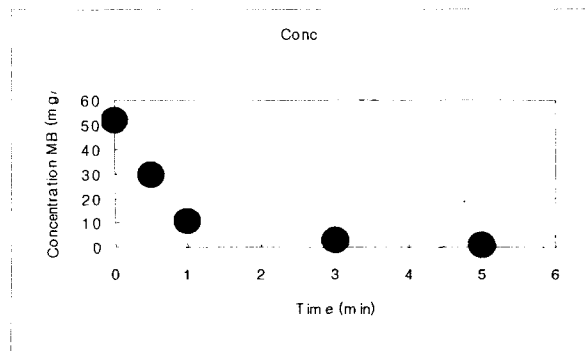


그림 6. 시간에 따른 Methylene Blue 분해경향

4. 결 론

SCWO 공정에 의한 10 wt%의 EDTA에 대한 실험결과, 고농도의 EDTA임에도 불구하고 아임계 및 초임계 영역에서 99.98% 이상의 전환율을 나타내어 EDTA 처리를 위한 효과적인 반응공정임을 확인하였다. 세정폐액처리를 위한 예비 적용평가에서 초임계수 공정은 공정의 안정성, 부식 방지대책 등이 마련되어야 할 것으로 여겨진다. 다음으로, 광촉매산화공정에 의한 세정폐액 처리 공정적용평가를 위하여 Degussa P-25 Titania를 이용한 광촉매산화공정에 관한 실험을 수행한 결과, 10% 정도의 낮은 EDTA전환율을 보여 광촉매산화공정이 세정폐액 공정에 적용하는 것은 적합하지 않음을 알 수 있었다. 이는 광촉매 활성을 야기시킬 수 있는 자외선원이 투과할 수 없기 때문으로 생각된다. 또한, DBD(Dielectric Barrier Discharge)을 이용한 모의 세정폐액 처리 공정 적용평가에 의해 수행된 실험 결과를 통하여 저 에너지 소비율로 높은 유기물 분해 효율을 얻을 수 있었으나 실 EDTA 공정에의 적용 및 공정 규모 확장 등에 대한 향후 연구 평가가 필요한 것으로 사료된다.

5. 참고문헌

1. Min Jung Kim, Seung Bin Park, Duk-Won Kang and Hong-Joo Lee, "Photoactivity enhancement by increasing surface area and changing pore morphology, *Proceedings The 4th Korean Conference on Aerosol and Particle Technology*, YongPyong, Korea, 2003
2. Chung Yun Seup and Seung Bin Park, "Preparation of titania coated NiFe₂O₄ photocatalyst by using spray pyrolysis", *Proceedings The 4th Korean Conference on Aerosol and Particle Technology*, YongPyong, Korea, 2003
3. Min Jung Kim, Seung Bin Park, Hong-Joo Lee, Duk-Won Kang and Sang Kyun Park, "Photocatalysis of Metal-EDTA Complexes by Macroporous Titania", *Theories and Application of Chemical Engineering*, 9[1] 1244, 2003
4. Dae Jong Seo, Sang Kyun Park and Seung Bin Park, "Anatase TiO₂ nanoparticle synthesis by flame spray pyrolysis", *Theories and Application of Chemical Engineering*, 9[1] 1044, 2003