

초임계수산화공정을 이용한 폐양이온교환수지 분해 (I)

김경숙, 손순환, 이계우, 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 원자력발전소의 극미량 방사능을 가진 폐이온교환수지에 초점을 두었다. 이미 국내의 원전은 장기간 운전으로 인해 다량의 폐수지를 보관중이며, 운전과 더불어 매년 발생하고 있다. 이들 폐수지의 고형화 또는 소각이 쉽지 않아 운전기간이 늘어남에 따라 저장설비를 늘리거나 폐기물의 부피를 줄여야만 한다. 기체상태의 액중 방출은 최소화하고, 최종 처분을 위해 고형화할 수 있는 재내에 최대한의 방사성물질들을 포함하는 기술을 개발하고자 기존의 초임계수산화(Super Water Oxidation, SCWO) 공정을 폐수지의 처리기술에 적용하는 연구를 시작하였다.

초임계수 산화기술은 물의 임계점(Tc=374 °C, Pc=22.1 MPa) 이상의 온도와 압력에서 유기물과 산소 또는 공기와 같은 산화제로 유기물을 산화, 분해하는 공정이다. 물이 초임계 상태가 되면 극성용매로서의 특성을 잃게 되며, 유기물의 용해도가 매우 높고, 산소와 같은 기체와 완벽하게 혼합되기 때문에 기-액, 액-액 간의 물질 전달속도가 매우 빨라지게 되어 높은 산화반응 속도를 나타낸다. 반응속도가 빠르고 유기물 분해가 100%까지 가능하기 때문에 난분해성, 독성 유기화합물을 분해하는 등 여러 장점이 있으나, 초임계수 산화공정은 강한 산화력을 보유한 만큼 재질의 부식을 촉진시키는 단점도 있다.

2. 실험 및 결과

원전에서는 이온교환수지를 양이온과 음이온을 각각 사용하거나 특정 비율로 혼합하여 사용한다. 현재 원전에서 보관 중인 폐수지의 혼합 비율이 일정하지 않고, 양이온수지는 styrene과 divinyl benzene(DVB)의 공중합체에 관능기로 sulfonic acid(-SO₃H)가 포함된 것으로 조사되었다. 우선 혼합시료를 비중차 분리기로 양이온과 음이온으로 분리한 다음, 폐수지가 수백 마이크론의 구형 알갱이 형태이므로 초임계수 산화장치에서 고압으로 주입하기 위해 적정 입도 이하로 분쇄하여 입자가 균일하게 분산된 슬러리 형태로 제조하였다. 전체적인 실험 개요를 Fig 1에 나타내었으며, 산화 반응식은 다음과 같다. 식(1)에서 발생한 황산을 중화시키는 방법이 필요하여, 가성소다와 같은 알칼리를 소량 처방하여 식(2)와 같은 반응경로를 통하여 중화하는 것이 일반적이다.

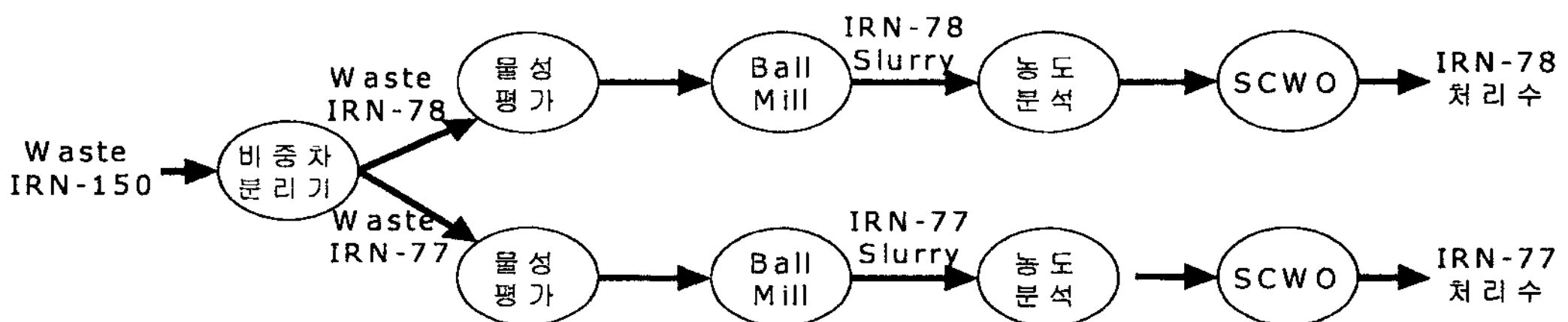
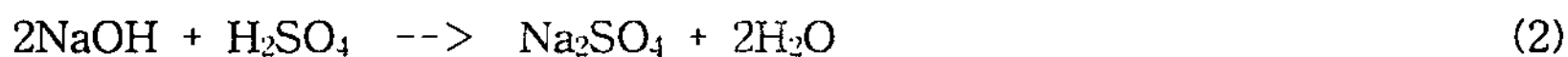
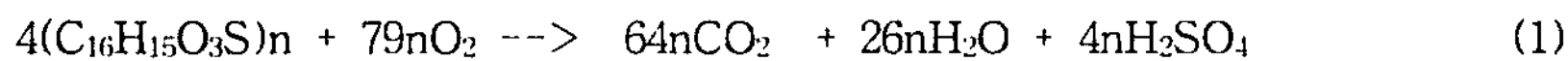


Fig 1. Overall reaction scheme

실험실 규모의 소형 초임계수 산화장치를 Fig 2에 나타내었다. 이 장치는 슬러리 주입용 다이어프램 펌프, 산화제 주입용 실린지 펌프를 비롯하여 예열기, 반응기 및 냉각기 등으로 구성하였고, 반응기는 Inconel 625 재질의 1/4" 튜브로 제작한 관형(tubular) 반응기이며 내부 용적은 220 mL이다. 습식 분쇄를 통해 제조한 슬러리를 초임계수 산화공정으로 분해하기 위해 필요한 산소량은 슬러리의 화학적 산소 요구량(COD)으로 결정하였고, 반응기 체류시간에 적합하도록 슬러리와 산화제의 주입 유량을 결정하였다. 슬러리는 25 MPa로 가압하여 주입하며, 산화제인 50% 과산화수소(H₂O₂) 수용액도 25 MPa로 가압하여 주입하였다. 주입된 슬러리와 산화제를 혼합하여 예열기에서 320 °C까지 가열한 다음 관형반응기로 주입한다. 반응기에서 배출되는 처리수를 냉각기에서 상온까지 냉각한 후에 상압으로 해압하여 기-액 분리기에서 기체 성분과 분리되며, 기체를 분리한 후 액상 시료(처리수)를 채취하여 COD를 측정하였다.

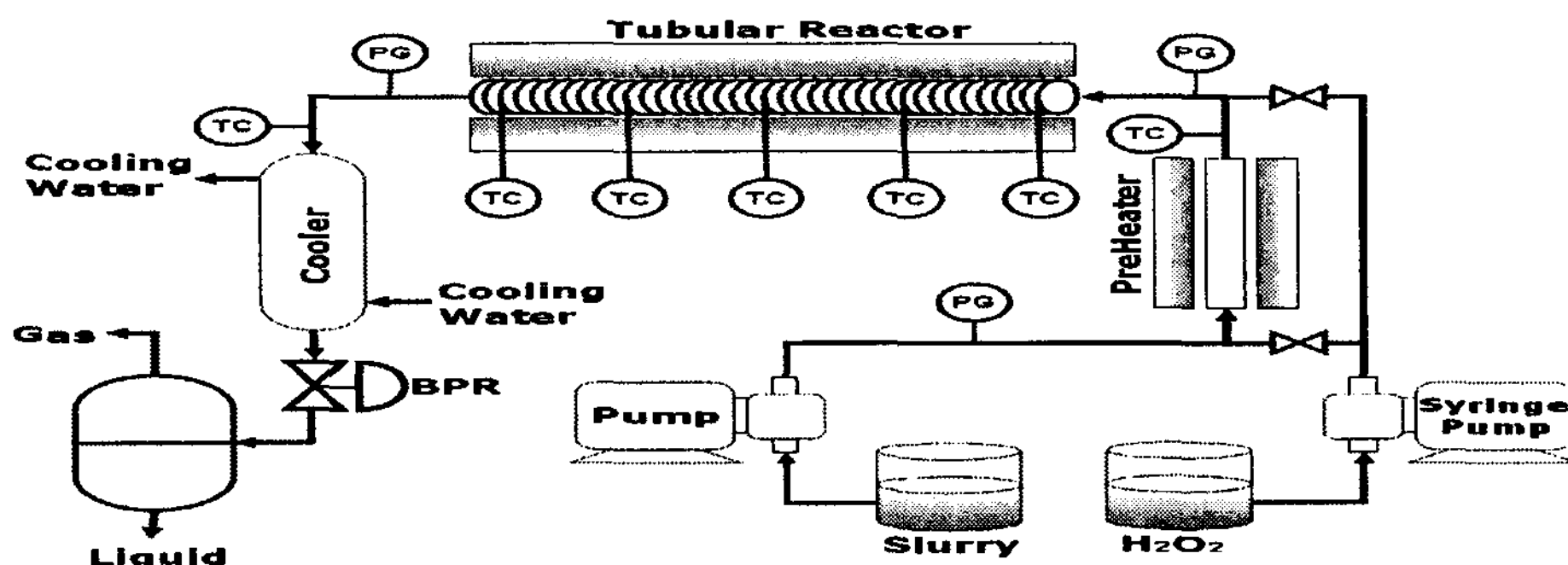


Fig 2. Schematic diagram of supercritical water oxidation system

실험실 규모의 소형장치로 폐양이온수지 분해율을 99.5% 이상을 얻은 다음, 파일럿플랜트 테스트를 수행하였다. 폐수지를 COD 25,000 ppm(pH 12.8)의 슬러리 상태의 시료로 제조하였으며, 중화제로 NaOH 0.6 wt%를 사용하였고, 그 외 운전조건을 Table 1에 나타내었다. 제시한 조건에서 알 수 있듯이 양이온은 초임계 조건이 아닌 아임계 조건에서 반응이 원활히 진행되었다. 6시간 연속운전을 하는 동안 plugging 징후는 전혀 관찰되지 않았다. 처리수를 분석한 결과, COD_{Cr} 180 ppm (분해율=99.3%, COD_{Mn}=0), pH=5.6으로 매우 양호하였으며, 또한 안정된 온도 및 압력 프로파일을 관찰할 수 있었다.

Table 1. Experimental conditions for the SCWO treatment of waste cation resins

Flow rate(kg/h)	Temperature(°C)	Pressure(psig)	Residence time(min)	Oxidizer excess(%)
35(slurry base)	350~360	3,600	30	60

3. 결론

본 연구에서는 원자력발전소 2차측의 증기발생기 blowdown에 사용했던 폐수지를 대상으로 소형 초임계수산화 장치로 처리조건을 확립한 다음, 파일럿플랜트에서 시험하였다. 폐수지를 주입하여 정상상태에 도달한 상태에서 약 6시간 운전한 결과, 처리수는 COD 85~185 ppm, 부식(Ni, Fe, Cr, Mo)은 1 ppm 이하로 유기물 분해효율과 부식방지 모두 원하는 수준을 만족하여, 현재 상용설비를 설계 중에 있다.

사 사

본 연구는 지식경제부(구 산업자원부)의 전력산업연구개발사업으로 수행하였으며, 한국전력공사 전력연구원은 주관기관으로 한화석유화학중앙연구소는 위탁기관으로 참여하였다.