

TBP 폐기물의 열분해 가스 성분 분석

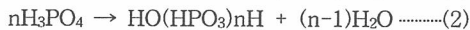
홍순재, 양희철, 김계남, 최왕규, 이근우

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 덕진동 150-1번지

hsj@kaeri.re.kr

1. 서론

한국원자력연구원의 우라늄변환시설에서 발생된 TBP 유기용제는 Dodecane, TBP 그리고 우라늄, 질산 등의 화학적 복합체($UO_2(NO_3)_2 \cdot 2(TBP)_2$)가 혼합되어 있는 액체 폐기물이다. 이의 소각 처리시에는 이온상태의 우라늄이 미세한 입자로 환경으로 유출될 수 있으며, 산성가스인 NO_x 와 PO_x 도 발생한다. PO_x 의 경우 아래 (1)반응에 의해 탄화수소와 인산으로 분리된다. 이 때 발생된 인산은 배기체 처리공정에서 (2)반응에 의해 응축되어 강한 부식성을 갖는 인산으로 변화하여 여과장치 및 판내부식 등을 발생시켜 공정의 안전성을 저하시키는 것으로 보고되고 있다[1].



따라서, 수증기개질 및 열분해 등의 소각대체기술 개발이 필요할 것으로 판단된다[2]. 본 연구에서는 폐 TBP 유기용제 폐기물을 대상으로 열분해시 발생하는 배기가스의 조성을 규명하여 수증기개질 공정시험 및 장치 개발에 필요한 자료를 확보하고자 하였다.

2. 실험 및 결과

Py-GC/MS를 이용하여 우라늄 함유 TBP 유기용제의 열분해 발생가스 분석하였다. 시료는 순수 TBP와 한국원자력연구원의 변환시설 발생 라늄 함유 TBP 유기용제 2종 (T-1, T-2)를 사용하였으며, 사용된 시료의 조성을 표 1에 나타내었다.

Table 1. 유기폐액 시료의 조성

	조성(Mol%)		
	Dodecane	TBP	$[(UO_2)(NO_3)_2(TBP)_2]$
TBP	.	100	.
T-1	44.19	45.64	10.17
T-2	79.68	14.61	5.71

T-1 및 T-2 시료는 변환시설에서 고온 진공증류를 통해 Dodecane이 상당량 감소된 상태에서 TBP가 주성분이며, 우라늄 복합체($UO_2(NO_3)_2 \cdot 2(TBP)_2$)를 함유하고 있다. 조성은 순수 TBP의 화학종 1 mol을 기준으로 T-1은 Dodecane 1.52, TBP 1.52, $(UO_2)(NO_3)_2(TBP)_2$ 0.35 mol 이며, T-2는 Dodecane 3.49, TBP 0.64, $(UO_2)(NO_3)_2(TBP)_2$ 0.25 였다. JAI Portable Pyrolyzer JCI-21, HP6890N Series GC/MSD system (GC/MS) 를 사용하여 시료의 열분해 발생가스를 분석하였으며 표 2에 나타내었다.

315°C에서 세 시료 모두 열분해가 일어나지 않았으며, 590°C와 764°C에서 순수 TBP는 C_4H_8 , C_4H_8O , C_4H_9OH , $C_{12}H_{27}O_4P$ 발생가스를 생성하였고, T-1과 T-2에서는 TBP 열분해시 나오는 발생가스와 Dodecane($C_{12}H_{26}$)이 가스로 발생되었다. 다음 그림 1에 순수 TBP의 열분해시 초기 발생가스의 조성을 HSC-Chemistry 를 이용하여 열역학적 평형 농도 계산방법으로 구한 결과를 나타내었다. Py-GC/MS의 열분해 가스 분석시에 수 msec 이내에 해당온도 까지 상승하므로 이를 모사하기 위하여 C4이상의 가스성분은 분해되지 않는 조건으로 계산하였는데 앞의 Py-GC/MS의 열분해 가스에서 발생된 Butene, Butanal, Butanol 등의 성분이 존재하고 온도의 증가에 따라 Butene은 증가하였다 감소하고 Butanal 감소하였다.

본 연구에서 규명된 TBP 폐기물 열분해 시 발생하는 배기가스의 조성은 열분해 및 steam reforming 공정 시험 및 장치 개발에 필요한 Kinetic Model 연구의 기초자료로 활용될 것이다.

3. 참고문헌

- [1] Toshiki Sasaki et al, Steam-Assisted Pyrolysis System for Decontamination and Volume Reduction of Radiactive Organic Waste, J. Nucl. Sci. Technol. 46(3) p. 232-239 (2009).

[2] Hee-Chul Yang, et al., Korean Chemical Engineering Research, On the Alternative Incineration Technologies for the Treatment of Hazardous Waste 45(4) 319-327 (2007).

Table 2. Py-GC/MS 발생가스 분석 결과

Temp.(°C)	Compound	GC Area(%)
315°C	TBP	C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P(100)
	T-1	C ₁₂ H ₂₆ (7.77), C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P(92.23)
	T-2	C ₁₂ H ₂₆ (19.84), C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P(80.16)
590°C	TBP	C ₄ H ₈ (30.22), C ₄ H ₈ O(0.81), C ₄ H ₉ OH(1.93), C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P(67.03)
	T-1	C ₄ H ₈ (21.58), C ₄ H ₈ O(0.29), C ₄ H ₉ OH(0.42), C ₁₂ H ₂₆ (20.59), C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P(57.13)
	T-2	C ₄ H ₈ (28.24), C ₄ H ₈ O(1.34), C ₄ H ₉ OH(1.36), C ₁₂ H ₂₆ (6.91), C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P(62.15)
764°C	TBP	C ₄ H ₈ (18.22), C ₄ H ₈ O(2.64), C ₄ H ₉ OH(2.41), C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P(76.73)
	T-1	C ₄ H ₈ (23.21), C ₄ H ₈ O(1.20), C ₄ H ₉ OH(6.60), C ₁₂ H ₂₆ (3.98), C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P(65.01)
	T-2	C ₄ H ₈ (38.47), C ₄ H ₈ O(3.32), C ₄ H ₉ OH(6.22), C ₁₂ H ₂₆ (8.48), C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P(43.51)

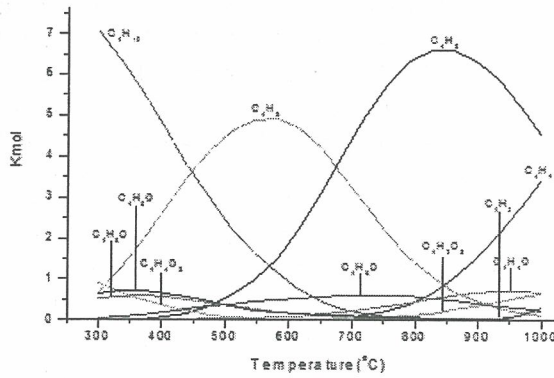


Fig. 1. 온도에 따라 TBP의 초기 열분해 가스 조성 분석