

펜톤산화를 이용한 ETA 폐액의 분해 실험

김현기, 강덕원, 김승일, 성진현, 허준
한국정수공업(주), 경기도 시흥시 정왕동 1281-2
hkim@haji.co.kr

1. 서론

원자력발전소의 계통수에는 계통의 부식 방지 및 pH 조절을 위해 에탄올아민, 하이드라진, 암모니아 등을 인위적으로 주입하며 정화과정에서 이들 이온들은 복수탈염설비의 이온교환수지에 부착되게 되는데 이온교환수지의 재생과정에서 부착된 에탄올아민(Ethanolamine, ETA)이 함유된 재생폐수가 발생된다. 이러한 에탄올아민은 상온에서도 매우 자극적인 휘발성 물질로 눈, 피부, 호흡기 등에 접촉하여 각종 질환을 일으킬 수 있으며 또한 수중에 존재할 경우 COD 및 TN을 유발하는 난분해성 유기물질이다. 복수탈염설비 재생폐수(ETA 폐액)는 재생 시에 발생하는 고농도 재생폐수를 공정상의 희석수와 혼합하여 폐수처리시설로 보내어 일반적인 물리·화학적 처리인 응집침전공정으로 처리하고 있으나 ETA제거 효율이 매우 낮으며, 대안기술로 전기분해 처리공정을 시험·적용해 오고 있으나 아직까지는 처리 효율이 매우 낮은 편이다.

본 연구에서는 복수탈염설비 재생폐액에 함유되어 있는 에탄올아민을 환경방출치 이하로 낮추기 위하여 화학적방법인 펜톤산화법을 이용하여 ETA 폐액을 분해/처리한 후 COD 및 TN에 대한 저감 효율을 평가하였다.

2. 본론

2.1 실험방법 및 실험

본 연구에 사용된 복수탈염설비 재생폐액은 98% H₂SO₄로 재생된 복수탈염설비 재생폐수 중 초-고농도 ETA 폐액이며 pH는 1.0이하, COD_{Mn}는 약 12,000~16,000ppm, 총질소는 약 9,000~12,000ppm(수질오염공정시험기준:2011)을 함유하고 있다. ETA 폐액의 처리는 고농도 ETA 폐액 중 존재하는 입자성 및 이온성 물질의 제거를 위한 1단계 1차응집-여과공정, 폐액 중 난분해성 물질인 에탄올아민 및 기타 COD 물질 분해를 위한 2단계 펜톤산화공정, Fe(OH)₃ 생성물 및 Fe이온성 물질제거 및 회수를

위한 3단계 2차응집-여과공정, 총질소 제거를 위한 4단계 TN 제거공정의 4단계를 거쳐 실험을 수행하였다.

2.1.1 1차응집-여과공정(1단계 공정)

고농도 ETA폐액의 pH를 약 8~8.5로 조절한 뒤 Amide계 응집제를 투입하여 Floc을 생성시키고 0.2~10μm 필터를 이용해 여과하였다. 펜톤 산화공정 전에 1차응집-여과공정을 통해 폐액 중 입자성 및 이온성 물질을 충분히 제거해야만 펜톤공정을 통하여 COD 및 TN의 효과적인 저감효과를 기대 할 수 있다.

2.1.2 펜톤산화공정(2단계 공정)

입자성 및 이온성 물질을 제거한 후 Fe와 과산화수소를 투입한 후 약 120~150분간 교반하여 펜톤산화를 유도하였다. Fe와 과산화수소 투입시 pH는 약 2.5~3.2로 조절되므로, 별도의 pH조절은 하지 않았다.

2.1.3 2차응집-여과공정(3단계 공정)

펜톤산화에 의해 폐액 중 ETA 및 COD유발물질의 분해가 완료되면 중화한 뒤 Amide계 응집제를 투입하고 0.2~10μm 필터로 여과하여 사용된 Fe를 회수한다. 회수된 Fe는 전처리를 통해 다음 펜톤산화반응 유도 시 재사용이 가능하다.

2.1.4 TN 제거공정(4단계 공정)

2차응집-여과공정이 끝난 후의 폐액을 30~35°C로 가온하고 TN 제거제를 투입한 후 2시간 동안 기체상 물질의 제거를 위해 폭기시켰다.

2.2 실험결과

Fig. 1은 펜톤산화제 투입량에 따른 복수탈염설비 재생폐액의 COD와 TN의 농도변화량 그래프이다. COD는 수질오염물질의 배출허용기준에 따라 Mn법을 사용하였으며 시험법은 “수질오염공정시험기준: 2011”에 따라 시행하였다. ETA 폐액의 초기 COD_{Mn}는 약 12,000ppm이었으며 펜톤산화법을 이

용하여 최대 76ppm까지 제거할 수 있었다. 또한, 투입된 펜톤시약의 양이 27,000ppm 이상일 경우에는 펜톤반응의 유도가 어려울 뿐만 아니라 COD 저감에 전혀 효과가 없음을 알 수 있었다. TN의 경우, 펜톤 산화공정에 의해 일부 제거되는 것을 확인하였으나 펜톤 산화반응만으로는 1,000ppm 이하로 낮추는데에는 한계가 있었다.

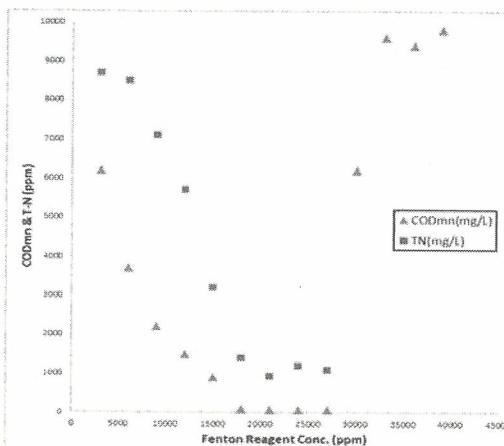


Fig. 1. The reduction of CODmn & TN from ETA waste solution by Fenton's Reaction.

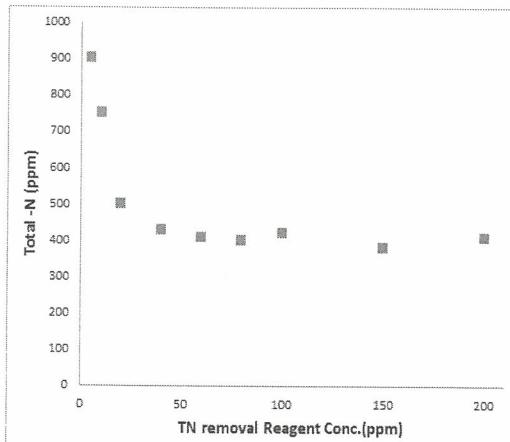


Fig. 2. The reduction of TN from ETA waste solution using TN Reagent.

Fig. 2는 TN 제거제 투입량에 따른 TN의 농도 변화량에 대한 그래프이다. pH는 11.0~11.5 조건에서 30~35°C로 가열하여 TN 제거제를 투입한 다음, 교반하면서 2시간동안 폭기하였다. 펜톤반응에 의해 제거된 TN 농도는 약 1,000ppm이었으며 여기에 TN을 기체 상태로 변화시킬 수 있는 제거제를 주입후 일정시간동안 폭기시킴으로써 약 400ppm까지 낮아

짐을 확인하였다. 하지만 수질환경보전법 수질오염물질의 배출허용기준치에는 많이 미치지 못하였다.

3. 결론

펜톤산화제 투입량과 ETA폐액중의 COD 존재는 매우 밀접한 관계를 이루고 있었으며 산화제 투입량 증가와 더불어 제거율이 높아짐을 나타냈으나 과량의 펜톤산화제 투입은 ETA 폐액의 처리에 오히려 악영향을 끼침을 알 수 있었다. 펜톤산화제 27,000 ppm 투입시 CODmn는 12,000ppm에서 약 70ppm 수준으로 가장 분해가 잘 이루어지는 것으로 나타났다. 펜톤산화시 유의할 점은 반응시 50°C를 초과해서는 안되며, 반응종료 후 잔존 H₂O₂는 COD를 크게 유발하므로 잔존 H₂O₂가 남아있지 않도록 잘 조절해야 한다. TN의 경우 약 400ppm 수준까지는 낮출 수 있었으나 수질환경보전법상의 수질오염물질의 배출허용기준치(60ppm 이하)에는 도달하지 못하였다. 펜톤반응의 단점은 펜톤시약에 의해 다량의 슬러지가 발생하는 것인데, 펜톤시약의 투입량을 줄일 수 있는 제거조건만 도출해 낼 수 있다면, ETA물질과 같은 난분해성 액체폐기물의 처리기술로 매우 유용하게 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

4. 참고문헌

- [1] 수질공학의 응용과 해설2, 조용덕, 이상화, 이 담북스 2010.
- [2] 에탄올아민 및 암모니아의 응축 및 용해 특성 연구, 안현경, 순천향대학교 2006.