

펜톤반응과 막분리 기술을 이용한 난분해성 폐액처리기술

박진혁, 김명호, 엄제윤, 황인호

한국정수공업(주), 경기도 안산시 단원구 목내동 400번지

jhpark@haji.co.kr

1. 서론

원자로에서 발생하는 열을 증기로 바꾸어 주는 증기발생기의 세관 외측은 2차계통의 물이 순환되기 때문에 장기 순환 운전과정에서 발생하는 미량의 이물질로 인해 증기발생기의 내부는 슬러지가 축적되어진다. 이 슬러지는 세관의 격자지판 및 하부에 쌓여 종종 증기발생기 유로의 흠막힘 현상을 일으켜 광역수위변동(Level Oscillation)을 초래하기도 하고 세관틈새에 쌓인 슬러지는 세관부식을 가속화시켜 2차측 응력부식균열(ODSCC)를 발생시키기도 한다. 국내에서는 증기발생기의 진전성 유지를 위해 2007년부터 화학세정을 실시하고 있으며 세정 시 발생한 난분해성 화학세정폐액의 처리를 위해 최초로 적용한 기술로 진공 증발·농축시킨 후 농축된 폐액을 고온플라즈마로 처리하는 기술을 사용해 왔으나 장기간의 처리로 인한 발전소 부지사용의 제한 및 고전력의 사용으로 보다 새로운 기술의 개발 필요성이 대두되었다. 이 논문에서는 EDTA 폐액처리에 따른 전력소모량을 줄이고 폐액처리시간을 대폭 단축시킬 수 있는 신 개념의 폐액처리 기술인 펜톤반응과 막분리 기술을 결합시킨 분리기술과 분리된 농축슬러지를 열분해 처리하는 기술에 대해 간략히 기술하였다.

2. 본론

2.1 적용기술

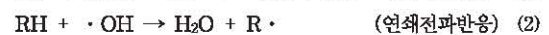
Table 1에 펜톤반응을 이용한 난분해성 폐액처리 시 적용했던 기술에 대해 요약, 기술하였다. 펜톤반응을 이용한 폐액처리 기술은 크게 3가지 공정으로 구성되어 있다. 첫째, 화학분리공정은 펜톤반응을 이용하여 난분해성 EDTA를 분해시킨 후 철산화물을 슬러지 상태로 침전시켜 분리하는 공정 둘째, 화학분리공정을 통해 분리된 상등수를 분리막으로 여과한 후 발전소 액체방사성폐기물처리계통(LRS)으로 배수, 처리하는 공정, 마지막 공정은 열분해공정으로 철산화물을 포함한 슬러지를 열분해로에 노즐을 통해 주입하면서 바닥재(Ash) 상태가 될 때까지 열분해 처리하는 공정으로 구성되며 최종적으로 남은 건조된 바닥재는 진공·흡입이송기술을 이용하여 폐기물 드럼에 포장한 후 발전소의 임시 저장고로 보낸다.

Table 1. Summary of applied technology.

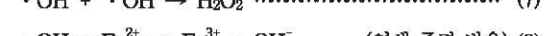
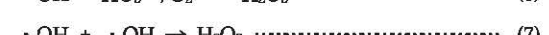
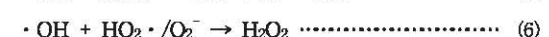
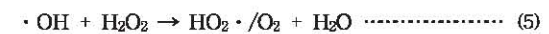
Items	Applied Tech.	
화학분리공정	펜톤반응을 이용한 분해, 응집 / 침전 분리	
막여과공정	UF, RO(NF)	
열분해공정	고체	열분해(Pyrolysis)
	기체	LPG 버너를 이용한 배기가스 산화 배기가스 촉매 산화(CO)/ 환원(NO)

2.2 펜톤반응기구

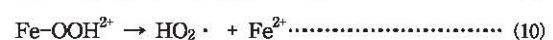
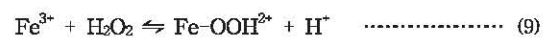
순환수 중에 함유된 일부 불순물로 인해 펜톤반응은 H_2O_2 와 Fe^{2+} 의 반응을 통해 산화 반응성이 큰 하이드록실라디칼($\cdot OH$)을 발생시켜 결합된 유기물을 분해시키는 반응으로 최초 발견자인 Henry John Hrtsman Fenton의 이름을 따 펜톤반응이라 명명되었다. 펜톤반응에 의해 유기물이 분해되는 개념은 많은 과학자들에 의해 규명되었지만 반응의 복잡성과 다양성으로 인해 현재까지도 완벽하게 규명되지 않았다. Harber와 Weiss는 펜톤반응에 의한 메커니즘을 수산화 라디칼 메커니즘[2]으로 다음과 같이 해석하였다.



수산화 라디칼은 식(5)와 같이 H_2O_2 와 반응하여 $HO_2 \cdot$ 를 생성하거나, 식(6)~(8)의 경로를 통하여 소모되어 라디칼 연쇄 반응을 종결시킨다.



식(1)을 통해 2가철은 3가철로 산화되는데, 이렇게 형성된 3가철은 식(9)~(10)과 같은 반응을 거쳐 2가철로 환원되고, 다시 위의 라디칼 연쇄반응이 진행되어 유기물이 분해된다.



2.3 화학폐액의 조성

Table 2는 화학세정 후 발생한 폐액의 초기 분석결과이다. Total EDTA 농도와 철 농도를 기준으로 탱크 A, B, C, G는 화학세정 공정에서 발생한 폐액이며 탱크 D, E, F는 화학세정 후 증기발생기 수세공정에서 발생한 수세폐액으로 각각의 저장탱크에 대해 EDTA 농도와 철의 농도를 분석하였다.

Table 2. Analysis of liquid samples from initial tanks.

	Items	T-EDTA(%)	Iron(ppm)
세정 폐액	KHNP TK A	2.339	4,247
	KHNP TK B	2.155	4,147
	KHNP TK C	2.736	4,981
	KHNP TK D	2.410	4,215
수세 폐액	KHNP TK E	1.177	328
	KHNP TK F	1.030	4,221
	KHNP TK G	0.390	154

2.4 펜톤반응에 의한 EDTA 분해 효율

Table 3은 폐액을 H₂O₂와 펜톤반응을 시킨 후의 EDTA 분해결과 값으로 EDTA는 pH 2~4 조건에서 H₂O₂를 주입하여 펜톤반응에 의해 급격한 발열반응이 일어나 대부분의 EDTA의 킬레이트 결합고리가 끊어진다. 실제 폐액을 대상으로 반응을 시킨 결과, 펜톤반응을 통해 EDTA는 99.57%가 완전 분해를 확인하였다.

Table 3. Analysis of liquid samples from initial tanks.

Items	T-EDTA(%)	
	Original	After reaction
KHNP TK A	2.339	0.01
분해율	99.57%	

2.5 펜톤반응 상등수의 막여과 수질분석 결과

펜톤반응에 의해 폐액을 상등수와 슬러지로 분리시킨 후 발생한 상등수에는 EDTA의 킬레이트 고리가 끊어지며 생성된 물질과 미반응 잔존 EDTA 화합물이 포함되어 있다. EDTA 분해에 의해 새로 생성되는 유기화합물질은 HCO₃, NH(COOH)₂, H₂N-CH-COOH, HOOC-NH-NH-COOH 등이 있다고 알려져 있다[1]. Table 4에 펜톤반응 상등수와 막여과 후 COD, TN 분석결과 값을 나타내었다.

Table 4. Analysis of supernatant after Fenton's reaction.

Items	Analysis Result			
	COD (ppm)	TN (ppm)	EDTA (ppm)	pH
상등수	3,280	4,200	100	7.8
RO 처리수	15	4.6	N/D	7.8

펜톤반응 상등수를 RO 멤브레인으로 여과시킨 후

의 제거율은 COD 기준 99.62%, TN 기준 99.84 %로 매우 높은 제거율을 나타냈으며 여과수의 수질은 수질환경법 청정지역의 배출기준을 만족시켰다.

2.6 열분해 시 발생하는 배기체 분석 결과

펜톤반응에 의해 침전된 슬러지를 열분해 시 배기체에는 상당량의 유기물질이 포함되어 있으며 이들을 완전연소 시키기 위해 방출단에 설치된 촉매반응로를 통과시키도록 하였다. 1단계에서는 LPG 버너를 이용하여 1차 산화시키고 2단계에서 산화·환원촉매를 통과시키면서 배기체중의 CO와 NOx를 제거하였다.

Table 5. Analysis of combustion gas.

Items	NO _x (ppm)	CO (ppm)	O ₂ (%)
환경기준	100	200	-
평균	42	82	14.5

3. 결론

화학세정폐액 1,000L를 기준으로 펜톤반응을 시킨 결과, 슬러지 발생량은 평균 100L가 발생되었고 발생된 슬러지를 열분해 시킨 후엔 최종적으로 2.5L의 바닥재가 발생되었다. 처리폐액기준 폐기물의 감량은 99.75%로 발생잔유 Ash는 대부분 철산화물로 변화되었다. 폐액처리공정을 통해 발생된 최종처리수와 기체는 환경방출기준을 만족시킨 수준이나 환경으로 직접 방출시키지 않고 발전소 핵연료건물의 Normal Sump와 HVAC계통을 통해 배출함으로써 환경오염의 가능성을 원천 차단시켰다. 본 기술은 원자력발전소에 실 적용한 신뢰성을 입증한 기술로서 운전의 간편성과 경제성 및 장치의 단순화로 향후 타 산업체에서 발생하는 난분해성 폐액 처리 시에도 매우 유용하게 활용할 수 있는 기술이며 난분해성 폐액처리 기술을 한 차원 끌어올려 Clean 환경방출관리에 한층 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

4. 참고문헌

- [1] 강덕원, "펜톤반응을 이용한 원전 증기발생기 화학세정 폐액의 고농도 Fe(III)-EDTA 분해", J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol.17, No. 5, pp. 552-556 (2006).
- [2] F. Haber and J. J.Weiss, Proc. R. Soc. London, Ser. A, pp147-332 (1934).
- [3] 임학규, "펜톤 화학반응의 이론적 이해", J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 16, No. 1, pp 9-14 (2005).