

초임계수 산화를 이용한 음이온교환수지 분해

한주희[†] · 한기도 · 도승희 · 김경숙* · 손순환*

한화석유화학 중앙연구소 신소재연구센터 · *한국전력공사 전력연구원 원자력연구소

(2006년 1월 19일 접수, 2006년 5월 23일 채택)

Supercritical Water Oxidation of Anionic Exchange Resin

Joo Hee Han[†] · Kee Do Han · Seung Hoe Do · Kyeongsook Kim* · Soon Hwan Son*

Advanced Material Division, HANWHA Chemical R&D Center

*Nuclear Power Laboratory, Korea Electric Power Research Institute(KEPRI)

ABSTRACT : The characteristics of supercritical water oxidation have been studied to decompose the waste anionic exchange resins which were produced from a power plant. The waste resins from a power plant were mixture of anionic and cationic exchange resins. The waste anionic exchange resins had been separated from the waste resins using a solid-liquid fluidized bed. It was confirmed that the cationic exchange resins were not included in the separated anionic exchange resins by the elemental and thermogravimetric analysis. A slurry of anionic exchange resins which could be fed continuously to a supercritical water oxidation apparatus by a high pressure pump was prepared using a wet ball mill. Although the COD of liquid effluent had been reduced more than 99.9% at 25.0 MPa and 500°C within 2 min, the total nitrogen content was reduced only 41%. The addition of nitric acid to the slurry could reduce the total nitrogen content in treated water. The central composite design as a statistical design of experiments had been applied to optimize the conditions of decomposing anionic resin slurry by means of the COD and total nitrogen contents in treated waters as the key process output variables. The COD values of treated waters had been reduced sufficiently to 99.9~100% at the reaction conditions of 500~540°C, 25.0 MPa within 2 min. The effects of temperature and nitric acid concentration on COD were not significant. However, the effect of nitric acid concentration on the total nitrogen was found to be significant. The regression equation for the total nitrogen had been obtained with nitric acid concentration and the coefficient of determination(r^2) was 95.8%.

Key Words : Waste Ion Exchange Resin, Supercritical Water Oxidation(SCWO), Total Nitrogen(T-N)

요약 : 화력발전소에서 발생하는 폐 음이온교환수지를 분해하기 위해 초임계수 산화 특성 연구를 진행하였다. 폐수지는 음이온교환수지와 양이온교환수지가 혼합된 상태로 배출되었으며, 혼합된 폐수지에서 고-액 유동층을 이용하여 음이온수지를 분리하였다. 분리된 음이온 수지는 원소분석과 열분석을 통해 양이온 수지가 혼합되지 않았음을 확인하였다. 음이온수지를 고압 펌프를 이용하여 초임계수 산화 반응 장치에 연속적으로 주입하기 위해 습식 ball mill을 이용하여 분쇄, 슬러리로 제조하였다. 압력 25.0 MPa, 체류시간 2분, 반응 온도 500°C에서 처리수의 COD는 99.9%이상 분해됨을 확인하였지만, 총 질소 분해율은 41% 정도로 나타났으며, 슬러리에 질산을 혼합하면 처리수의 총 질소가 감소하였다. 처리수의 COD와 총 질소(T-N) 함량을 목적변수로 설정하여 음이온 수지 슬러리를 분해하는 최적 조건을 도출하기 위해 통계적 실험계획법인 중심합성계획법을 적용하였다. 처리수의 COD는 반응 온도 500~540°C, 압력 25.0 MPa, 반응기 체류시간 2분 조건에서 99.9~100%까지 충분히 분해되었으며, 온도 변화와 질산 주입량 변화에 영향을 받지 않았다. 그러나 처리수의 총 질소는 질산 주입량의 변화에 대한 영향이 큰 것으로 확인되었다. 처리수의 총 질소는 회귀분석을 통해 질산 주입량의 함수로 나타낼 수 있었으며, 결정계수(r^2)는 95.8%로 계산되었다.

주제어 : 폐 이온교환수지, 초임계수 산화, 총 질소

1. 서론

생활수준이 향상되면서 최종 소비되는 에너지 형태에서 전력이 차지하는 비중은 점차 증가하게 되는데, 우리나라의 경우 전력이 차지하는 비율이 2004년 16.1%에서 2009년에는 17.9%로 증가할 것으로 예측되고 있다.¹⁾ 우리나라는 1978년 4월 최초로 상업운전을 시작한 고리 1호기를 필두로 고리,

월성, 울진, 영광에 20기의 원자력 발전소를 운영하고 있으며, 국가 전체 사용되는 전력에너지의 40% 이상을 원자력 발전소에서 생산할 정도로 그 중요성은 매우 크다.²⁾ 원자력은 온실가스 발생량이 없고, 기술적으로 자립이 이루어져 있기 때문에 에너지 공급의 큰 비중을 차지할 수 있을 것으로 기대되지만 발전소에서 발생하는 방사성 폐기물 처리와 보관에 많은 어려움이 있고, 국내외 환경 단체들의 강력한 저항에 의해 원자력 발전소의 신증설이 매우 어려운 실정이다.

원자력 발전소에서 발생하는 폐기물 중에서 2차 계통에서 급속 이온 및 부식성 음이온을 제거하는데 사용되는 이온교

[†] Corresponding author

E-mail: jhhan@hanwha.co.kr

Tel: 042-865-6725

Fax: 042-865-6570

환수지 폐기물(폐수지)은 발생량이 많고 수분이 다량 포함되어 있어 처리가 곤란하고, 부피가 크기 때문에 장기간 보관하는 방안도 매우 비효율적이다. 이미 국내의 원전은 장기간 운전으로 인해 200,000 L 이상의 폐수지를 보관하고 있으며, 발전소 별로 18개월을 주기로 5,000~20,000 L 정도의 폐수지가 발생하고 있는 상황이다. 이들 폐수지를 처리하는 적합한 기술이 없기 때문에 현재는 원자력 발전소 내의 폐기물 보관소에서 저장하고 있으나 발생량이 많아서 저장 설비를 늘리거나 폐기물의 부피를 줄여야만 한다. 우리나라에서는 원전에서 발생하는 다양한 방사성폐기물을 처리하기 위해 유리화(Vitrification) 기술이 연구되었으며, 울진원자력 발전소에 대규모 설비가 건설 중인 것으로 알려져 있다.³⁾ 유리화 기술은 방사성 폐기물을 1,150~2,000°C 이상의 고온 용융로에서 유리형성제 등과 혼합하여 누출 염려가 없는 유리 형태로 만들어 안정화시키는 기술이다. 폐수지를 유리화하면 폐기물 부피를 1/6 정도 감소시킬 수 있으나,⁴⁾ 폐수지가 수분을 50% 정도 포함하고 있기 때문에 유리화시키기 전에 충분히 건조시켜야하고, 고온에서 운전되기 때문에 많은 에너지 비용이 소요되는 문제가 있다. 또한 폐수지는 극히 저농도의 방사성 물질을 포함하고 있기 때문에 유기물만을 효율적으로 분해하면서 가스 발생량이 적은 초임계수 산화(Supercritical Water Oxidation, SCWO)를 이용하여 폐수지 분해 연구를 추진하였다.

본 연구는 원자력 발전소의 폐수지 감량화 기술 개발의 일환으로 추진되고 있으나 원자력 발전소에서 발생하는 폐수지가 엄격히 관리되고 있으며, 외부로 반출될 수 없기 때문에 원자력 발전소에서 사용하는 양, 음이온 혼합수지(IRON-150)와 동일한 폐수지를 화력발전소에서 입수하여 초임계수 산화 기술로 분해하는 연구를 실시하게 되었다. 폐수지는 양, 음이온수지가 혼합되어 있으므로 효율적으로 분해하기 위해 혼합 폐수지를 비중 차 분리기를 이용하여 양이온 및 음이온수지로 분리하고, 음이온수지를 초임계수 산화로 분해하는데 필요한 주요 인자를 도출하는 실험을 실시하였다. 또한, 음이온수지 분해에서는 유기물 분해 외에도 총 질소를 저감시키기 위한 최적 조건을 도출하는 실험을 중심합성계획법을 이용하여 실시하였고 관계식을 도출하였다.

1.1. 초임계수 산화

초임계수 산화 기술은 물의 임계점($T_c = 374^\circ\text{C}$, $P_c = 22.1\text{ MPa}$) 이상의 온도와 압력 상태에서 물에 포함된 유기물과 산소 또는 공기와 같은 산화제를 이용하여 유기물을 산화 분해하는 방법이다. 물이 초임계 상태가 되면 극성용매로서의 특성을 잃어버린다. 따라서 초임계수는 유기물의 용해도가 매우 높고, 산소와 같은 기체와 완벽하게 혼합되기 때문에 기액, 액-액 간의 물질 전달속도가 매우 빨라지게 되어 높은 산화 반응속도를 나타낸다.^{5,6)} 이러한 특성으로 초임계수 산화는 반응속도가 빠르고 유기물 분해율이 100%까지 가능하기 때문에 난분해성, 독성 유기 화합물을 분해하는데 매우 큰 장점이 있다. 그리고 초임계수 산화 공정은 밀폐계(Closed

system)이므로 모든 반응물이 외부로 노출되지 않은 상태에서 산화 분해 반응을 수행할 수 있고, 반응 종료 후에 조절 가능한 방법으로 처리수와 가스를 외부로 배출할 수 있기 때문에 외부 노출 시 큰 문제를 발생할 수 있는 군(軍) 화학물질, 원전 폐기물 등을 분해하는데 장점이 있다. 소각로의 경우 유기물 분해 온도가 800~1,200°C 정도인데 반하여 초임계수 산화의 반응 온도는 통상 400~600°C이기 때문에 질소산화물(NOx)을 거의 발생시키지 않고, 상대적으로 적은 에너지를 사용한다. 특히, 폐기물의 유기물 함량이 10% 이하인 폐수를 소각법으로 처리하기 위해서는 다량의 에너지원(보조연료)을 필요로 하는데 비해, 초임계수 산화공정으로 처리하면 상대적으로 낮은 온도에서 운전되고, 반응후 처리수의 열에너지를 충분히 회수할 수 있기 때문에 소각법에 비하여 충분히 경제적인 것으로 알려져 있다.^{5,6)}

그러나 초임계수 산화공정은 강한 산화력을 보유한 만큼 재질의 부식을 촉진시키는 부작용도 동반한다. 특히, 고온과 고압에서 운전되기 때문에 재질 부식 속도가 빠르며 심각한 안전상의 문제를 유발할 수 있다. 특히, 할로젠 물질(대표적으로 염소 이온)이 포함된 폐수의 경우 특수 합금으로 반응기와 장치들을 제작해야 하기 때문에 장치 제작비용이 증가하게 되며, 이것이 초임계수 산화공정의 경쟁력을 떨어뜨리는 주된 이유가 된다.

1.2. 초임계수 산화를 이용한 폐수지 분해

원전과 화력발전소에서 사용되는 이온교환수지는 금속 이온을 제거하는 양이온수지와 부식성 음이온을 제거하는 음이온수지가 있으며 양이온수지는 고분자에 술폰산(sulfonic acid, $-\text{SO}_3\text{H}$)을 결합한 물질이기 때문에 초임계수 산화로 분해하게 되면 황산이 발생하여 장치를 심각하게 부식시킬 수 있다. 이러한 부식을 방지하기 위해 발생하는 황산이온을 CoSO_4 입자 형태로 회분식 반응기에 잔류시키거나,⁷⁾ 열분해 과정을 거쳐 술폰산을 제거한 후 탈황된 유기물만 초임계수 산화공정으로 보내 산화 분해하는 방법들이 개발되었으며,^{8,9)} 발생하는 황산을 중화시키기 위해 중화제를 주입하면서 분해하는 방법도 개발되었다.¹⁰⁾ 이들 연구 결과를 통해 초임계수 산화 기술을 이용할 경우 유기물 분해율은 99% 이상 가능하고, 90% 이상의 폐기물 감량 효과가 있으며, 배출가스에 대기오염 물질인 황산화물 배출이 없다는 것을 확인할 수 있다.

대부분의 폐수지 분해 관련 연구는 양이온수지 분해에 초점이 맞춰져 있고 음이온수지를 분해할 때 발생하는 문제에 대한 검토는 부족하다. 음이온수지는 질소성분을 포함하고 있기 때문에 소각하는 경우 대기오염 물질인 질소산화물(NOx)을 발생시킨다. 질소를 포함하는 유기물을 초임계수 산화로 분해하는 경우 질소성분은 암모니아로 전환되거나 질소가스로 배출되는 것으로 알려져 있다.¹¹⁾ 질소화합물이 질소가스로 분해되면 문제가 없으나 암모니아로 전환되면 처리수에 잔류하게 되어 배출수의 총 질소 농도를 증가시켜 새로운 문제를 발생하게 된다. 암모니아를 초임계수 산화기술로 분해

하기 위해서는 500℃ 이상 고온에서 반응시켜야 되기 때문에¹²⁾ 질소화합물을 초임계수 산화로 분해할 경우 암모니아로 변환되지 않도록 반응경로를 연구하는 것이 필요하다.

2. 실험 방법

2.1. 이온교환수지(IRN-150)의 특성 분석

본 연구에서는 화력발전소에서 발생된 혼합 폐수지를 사용하여 분해 실험을 실시하였다. 화력발전소에서 사용한 이온교환수지는 Rohm & Haas사(미국)가 생산하는 혼합 이온교환수지인 IRN-150이었으며, 크기는 300~1,200 μm, 모양은 구형 입자이며, 양이온수지인 IRN-77과 음이온수지인 IRN-78이 50 : 50으로 혼합된 상태의 제품이다. 이온 교환수지는 styrene과 divinyl benzene의 공중합체에 양이온수지는 술폰산을 첨가하였으며, 음이온수지는 quaternary ammonium을 첨가하여 제조하는 것으로 Table 1에 간략하게 특성을 요약하였다. 각 이온교환수지는 50% 정도의 수분을 포함하고 있으며, 평균 비중은 양이온수지가 1.26, 음이온수지는 1.11로 비중 분리가 용이한 것으로 파악되었다.

각 이온교환수지의 열분해 특성을 파악하기 위해 TA Instrument사(미국)의 Thermal Analyzer(Model No. 2950)를 이용하여 열중량 분석(Thermogravimetric Analysis, TGA)을 실시하였고, 분리된 양이온 및 음이온수지의 원소 분석은 FISONS사(이태리)의 원소분석기(Model No. EA1108)를 사용하였다.

2.2. 비중 차 분리를 이용한 혼합수지의 분리실험

Table 1에서 알 수 있듯이 양이온수지(IRN-77)와 음이온수지(IRN-78)의 관능기는 각각 술폰산(-SO₃H)과 quaternary ammonium(-N(CH₃)₃OH)으로 서로 다르다. 양이온수지를 초임계수 산화 분해하면 부산물로 황산(H₂SO₄)이 발생하며, 음이온수지의 경우에는 암모니아(NH₃)가 발생할 가능성이 크

게 된다. 혼합수지를 분리하지 않고 그대로 처리할 경우 부산물끼리 서로 반응하여 염(예; ammonium sulfate)이 발생되며, 양이온 수지 함량이 많은 경우 pH가 급격히 낮아져 장치를 부식시키게 된다. 따라서 우선적으로 혼합수지를 양이온수지와 음이온수지로 분리하여 각각에 대한 초임계수 산화 분해 특성을 파악하였다.

Table 1에 나타난 바와 같이 양이온수지와 음이온수지는 겔보기 형태와 입도가 거의 유사하지만 서로 간에 약 14%의 비중(SpGr)의 차이가 있다. 이러한 비중차를 이용하면 혼합된 수지를 효과적으로 분리할 수 있을 것으로 판단하여 Fig. 1과 같은 고-액 유동층 비중 차 분리를 설계하여 제작하였다. 비중 차 분리의 용량은 회당 2 L의 수지를 처리할 수 있으며, 공급수의 최대 유량은 3.2 L/min, 최대 공압 속도는 1.4 cm/s이다.

비중 차 분리의 탑 내부에 물을 채우고 상부에서 혼합수지(IRN-150) 2 L를 투입하여 빠르게 침강하는 동안 비중 차에 의하여 분리가 되도록 하였다. 즉 비중이 무거운 양이온수지는 보다 빠르게 침강하고 비중이 가벼운 음이온수지는 느린 속도로 침강되기 때문이다. 입자가 모두 가라앉으면 탑 하부에 1.5~3.0 L/min의 유속으로 물을 정량적으로 공급한다. 물이 공급되면 탑 내부에서 입자의 유동화와 함께 비중 차에 의한 분리가 빠르게 진행되면서 상부에는 비중이 가벼운 IRN-78 층이, 하부에는 비중이 큰 IRN-77 층이 형성되도록 하였다. 유속을 보다 빠르게 하면 분홍색의 IRN-78 입자는 상부의 노즐을 통해 배출되고 간헐적으로 하부 노즐의 밸브를 열어 진갈색의 IRN-77을 유출시켜 분리하였다.

분리된 IRN-77과 78 폐수지를 100배 확대한 현미경(Some-techna사, Model I Camscope, 한국) 사진을 Fig. 2에 나타내었다. 이온교환수지는 폐수지일지라도 화력 발전소의 발전용 초순수에 미량 포함되어 있는 양, 음이온을 제거하는 용도로 사용되었기 때문에 형체가 손상되지 않고 구형인 원형을 유지하고 있음을 확인할 수 있다.

Table 1. Characteristics of cationic and anionic exchange resins

	Cationic exchange resin (Amberlite IRN-77)				Anionic exchange resin (Amberlite IRN-78)			
Matrix	Styrene-DVB(Divinylbenzene) Copolymer							
Functional Group	Sulfonic Acid(-SO ₃ H)				Quaternary Ammonium (-N(CH ₃) ₃ OH)			
SpGr / Size	1.26 / 300~1,200 μm				1.11 / 300~1,200 μm			
Water Content	55%				49%			
Structural Formula ¹³⁾								
Theoretical Elements(wt%)	C	H	O	S	C	H	O	N
	66.9	5.2	16.7	11.2	81.1	8.8	5.4	4.7

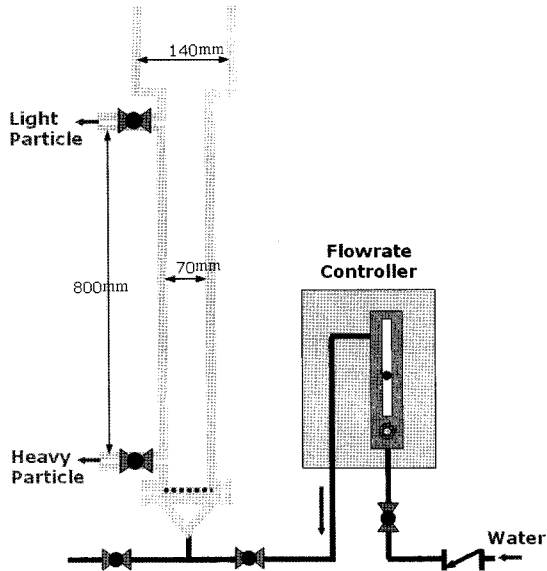
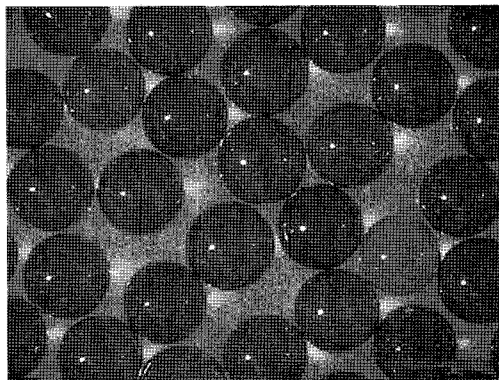
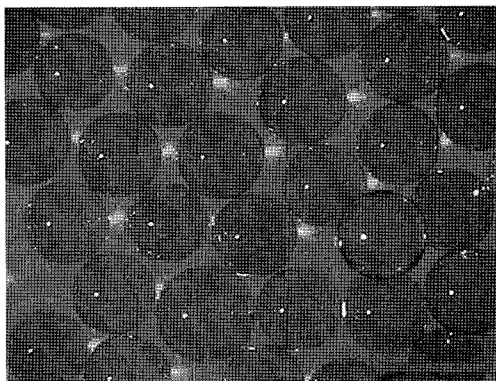


Fig. 1. Schematic diagram of gravimetric separation column.



(a)



(b)

Fig. 2. Microscope photographs(x100) of resins; (a) IRN-77, and (b) IRN-78.

2.3. 이온교환수지 초임계수 산화 분해 실험

Table 1에서 볼 수 있듯이 폐수지는 300~1,200 μm 크기의 구형 입자이므로 초임계수 산화장치에 diaphragm pump를 이용하여 25.0 MPa 압력으로 연속적으로 공급하기 위해서 입자를 분쇄하여 슬러리 형태로 준비하였다. 5 L 용량의 알루미늄 재질의 ball mill에 20 mm 크기의 세라믹 ball 2 L

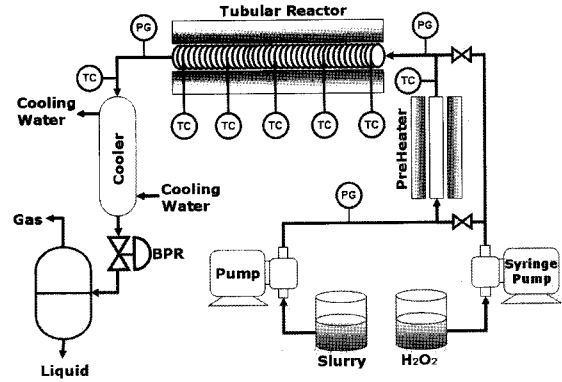


Fig. 3. Schematic diagram of supercritical water oxidation system(TC: Thermocouple, PG: Pressure gauge, BPR: Back Pressure Regulator).

와 함께 분쇄하고자 하는 폐수지 1 L와 물 2 L를 함께 가하고 밀봉한 후 약 200 rpm의 회전 속도로 24시간 동안 회전시켜 습식 분쇄하여 슬러리를 제조하였다.

초임계수 산화 장치는 Fig. 3에 간략히 도시하였다. 이 장치는 슬러리 주입용 diaphragm pump(Lewa Herbert Ott GmbH, Model LDB 1), 산화제 주입용 실린지 펌프(ISCO Model 260D) 등 고압 펌프 2기를 비롯하여 예열기, 반응기 및 냉각기 등으로 구성되어 있고 반응기는 Inconel 625 재질의 1/4" Tube로 제작한 관형(tubular) 반응기이며 내용적은 220 mL이다. 장치의 압력은 Tescom사(미국)의 후방압력조절기(Back Pressure Regulator, BPR)를 사용하여 조절하였다.

습식 분쇄를 통해 제조한 슬러리를 초임계수 산화로 분해하기 위해 필요한 산소량은 슬러리의 화학적 산소 요구량(COD)을 측정하여 결정하였고, 반응기 체류시간에 적합하도록 슬러리와 산화제의 주입 유량을 결정하였다. 슬러리는 diaphragm 펌프를 이용하여 25.0 MPa로 가압하여 주입되며, 산화제로 사용되는 50% 과산화수소(H₂O₂) 수용액은 실린지 펌프를 이용하여 역시 25.0 MPa로 가압하여 주입하였다. 주입된 슬러리와 산화제는 혼합된 후 예열기에서 320℃까지 가열된 후 관형 반응기로 주입된다. 관형반응기는 외부에 고온의 가열기가 설치되어 있으며 설정된 반응온도로 가열되며 반응기 온도는 중앙부에 위치하고 있는 표면온도계를 통하여 측정되고 가열기 온도가 조절되도록 하였다. 반응기에서 배출되는 처리수는 냉각기에서 상온까지 냉각된 후에 BPR에서 상압으로 해압된 후 기-액 분리기에서 기체 성분과 분리된다. 기체를 분리한 후 액상 시료(처리수)는 채취하여 COD와 총 질소를 측정하여 유기물 분해와 총 질소 제거 정도를 측정하였다. COD는 Hach 사(미국)의 Hach Method 8000으로 측정하였으며, 총 질소는 Hach사의 Hach Method 10072를 이용하여 측정하였고, TOC는 Dohrman사(미국)의 DC-190을 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분리실험

음이온수지(IRN-78)와 양이온수지(IRN-77)의 입자크기는 거

의 유사하지만 Table 1에서 보는 바와 같이 비중 차이가 있기 때문에 혼합 수지를 고-액 유동층에 넣어 유동화 시키면 비중이 작은 IRN-78 입자들은 위로 올라가고, 비중이 큰 IRN-77 입자들은 아래로 내려가게 된다. 또한, 음이온 및 양이온수지 입자들은 고-액 유동층에서 액상의 공탑 속도 변화에 따라 층 팽창률이 다르게 나타나게 된다. Fig. 4에 액상 유속에 따른 층 높이변화를 나타내었다. 이와 같이 비중 차이에 따라 층이 분리되는 특성과 유속에 따른 층 팽창 정도 차이를 이용하여 Fig. 1의 상층부 밸브를 열어 음이온수지를 채취하였으며, 하층부 밸브를 열어 양이온수지를 채취하였다.

분리실험을 통해 채취한 시료에 대한 원소분석 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 1에서 알 수 있듯이 IRN-78에는 질소성분이 포함되어 있으며, IRN-77에는 황성분이 포함되어 있다. 비록 수분함량이나 다른 이물질 함량에 따라 이론적인

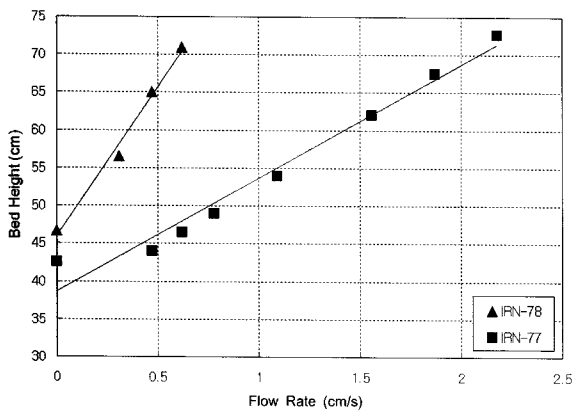
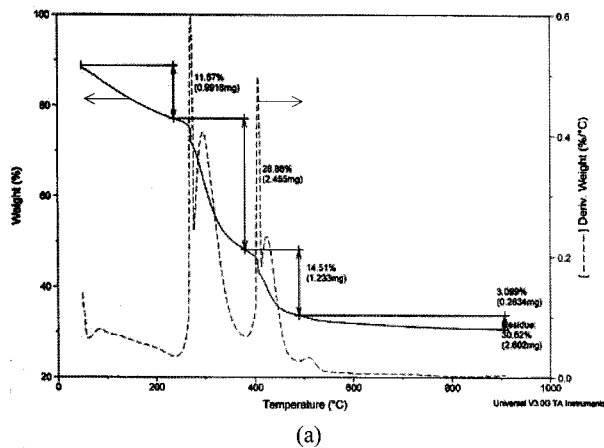


Fig. 4. Bed expansion characteristics of ion exchange resins with superficial velocity.

Table 2. Elemental components of resin samples

Sample	Element	Element(wt%)				
		C	H	O	N	S
Mixed Resin		48	8.0	34	2.4	6
Top Sample(IRN-78)		55	9.8	26	4.2	-
Bottom Sample(IRN-77)		42	5.5	39	0.05	10



원소함량과는 차이가 있지만 탑 상층부에서 채취한 시료에는 황성분이 존재하지 않으며, 하층에서 채취한 시료에는 질소 성분이 미량 검출되었다. 따라서 혼합 폐수지에서 양이온수지와 음이온수지가 잘 분리된 것을 확인할 수 있었다.

3.2. 열중량 감소 특성

비중 차 분리를 통해 채취한 양이온수지(IRN-77)와 음이온수지(IRN-78) 입자를 각각 50°C, 30 torr의 진공 건조기에서 24시간 동안 건조시켜 수분 함량을 22~24%로 감소시켜 생성된 건조 분말에 대한 열 중량 감소 분석을 실시하였다.

질소 분위기에서 분당 5°C의 승온속도로 900°C까지 승온시켰으며 시료의 중량 감소 측정 결과를 Fig. 5에 나타내었다. IRN-77(Fig. 5(a))의 경우 250~380°C 영역에서 약 37.5% (수분 효과 배제)에 이르는 큰 폭의 중량 감소가 일어나는데, 이는 결합에너지가 낮은 술폰산 관능기(-SO₃H)가 열분해되어 탈기된 것으로 판단된다. IRN-77에서 황(S)과 산소는 관능기에만 존재하므로 관능기의 산소량을 계산한 후, Table 2의 산소의 원소분석 결과에서 관능기의 산소량을 제하면 물에서 비롯된 산소량을 이론적으로 계산할 수 있으며, 동시에 물에서 기인한 수소량도 계산이 된다. 이와 같이 물에서 기인한 산소와 수소 함량을 제거하면 수지의 C, H, O, S 질량 합계를 계산할 수 있다. 또한 황(S)과 산소량으로 탈기된 것으로 추정된 관능기 질량을 구하여 수지 질량으로 나누면 이론적으로 추정된 관능기 함량이 36.5%로 계산되며 비교적 Fig. 5(a)와 잘 일치하였다. IRN-78(Fig. 5(b))의 경우에는 보다 낮은 온도인 180~320°C 구간에서 약 29.5%의 중량 감소가 일어나며, 이 역시 quaternary ammonium 관능기(-N(CH₃)₃OH)의 열분해에 의한 것으로 판단되었고, 이론적으로 추정된 32.0%와 유사한 결과를 보여주었다.

이상과 같은 열 중량 분석 결과를 통해서도 혼합 폐수지에서 양이온 및 음이온수지 분리가 잘 되었음을 알 수 있었다.

3.3. 음이온수지 분해

3.3.1. 음이온수지 분해 특성

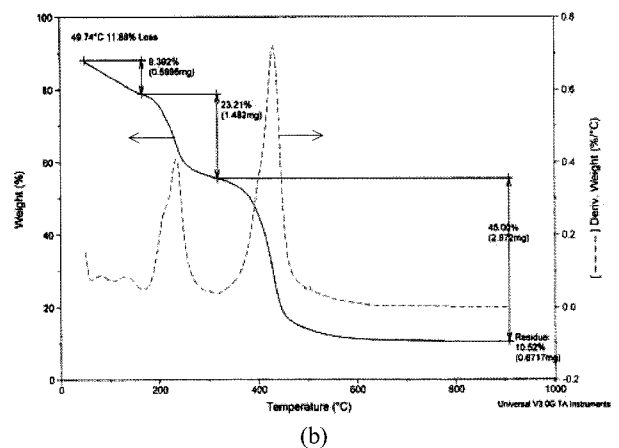


Fig. 5. TGA analysis results of (a) bottom(IRN-77) and (b) top(IRN-78) samples.

초임계수 산화 기술을 이용하여 음이온수지(IRN-78)를 분해하는 최적 조건을 도출하기 위한 실험을 실시하기 전에 주요 운전 조건인 반응 온도, 체류시간, 산소 농도 등에 대한 영향을 파악하기 위한 실험을 실시하였다.

고압 펌프로 주입하기 위해 음이온수지를 ball mill을 이용하여 습식 분쇄하여 슬러리로 제조한 후 물로 희석하여 COD 25,500 mgO₂/L의 폐수슬러리를 제조하였고, 이를 Fig. 3과 같은 실험실 규모의 연속식 초임계수 산화장치에 주입하여 실험을 실시하였다. 실험 결과 Table 3에서 볼 수 있듯이 이온교환 수지를 구성하는 고분자 유기물은 반응 온도가 500℃에 도달함에 따라 급격히 분해되는 것을 알 수 있다. 특히, 480℃와 500℃ 결과를 비교하면 산소 초과량과 반응기 체류시간이 동일하더라도 처리수의 COD값이 50배 이상 차이가 나는 것을 알 수 있었다. 따라서 유기물을 충분히 분해하기 위해서는 반응 온도를 500℃ 이상으로 하는 것이 효율적이라는 것을 알 수 있었다. 이러한 유기물 분해 효율의 차이는 원폐수와 처리수의 색상 비교에서도 극명한 차이를 확인할 수 있었다. Fig. 6은 음이온수지를 분쇄하여 슬러리화 한 원폐수(좌측)와 초임계수 산화 반응을 거친 후 채취한 시료를 함께 나타낸 것이다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이 원폐수는 탁한 상아색을 띠지만 처리수의 색상은 맑은 물과 같아 이온교환수지를 구성하는 고분자 유기물이 충분히 분해된 것을 육안으로도 확인할 수 있었다.

Table 3. Destruction results of IRN-78 by SCWO

Experimental Condition			Analysis Results				
Temp. (°C)	O ₂ Excess (%)	Res. Time (min)	COD (mgO ₂ /L)	TOC (ppm)	T-N (ppm)	pH	Color
IRN-78 slurry			25,500	10,950	590	10.3	Ivory
480	30	2	2,070	760	495	6.2	Pale Brown
480	100	2	1,270	450	480	6.3	Brown
500	30	2	40	20	433	6.3	Clear
500	100	4	16	13	348	6.3	Clear
380	100	8	4,400	1,534	279	4.3	Clear

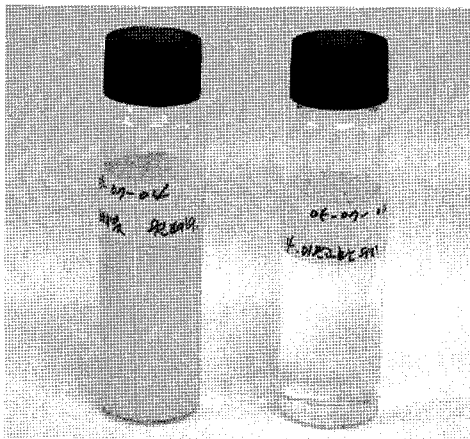
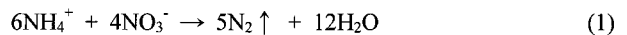


Fig. 6. Photograph of waste slurry(left) and treated water (right) of IRN-78.

한편, 유기물 분해 정도에 비해 총 질소 분해는 극히 저조한 것을 Table 3에서 확인할 수 있다. 유기물 분해를 나타내는 COD의 경우 최고 분해율이 500℃에서 99.9% 이상 되었지만, 총 질소(T-N)의 경우에는 동일한 조건에서 41%밖에 제거되지 않았다는 것을 알 수 있다. 이는 음이온수지를 초임계수 산화 반응으로 분해할 때 포함된 질소 성분이 제거되지 못하고 처리수에 잔류한다는 것을 의미한다. 질소를 포함한 유기물을 분해할 때 질소 성분이 암모니아로 변환되거나 질소 가스로 변환되어 제거된다는 연구 결과¹¹⁾를 참조할 때 IRN-78의 질소 성분은 초임계수 산화 과정에서 대부분 암모니아 성분으로 변환되어 처리수에 잔존하는 것으로 추정된다.

암모니아는 초임계수 산화 반응에서 대표적인 난분해성 물질인 것으로 알려져 있다. Goto 등¹²⁾의 연구결과에서 볼 수 있듯이 암모니아 성분은 초임계수 산화 조건에서 500℃ 이상에서도 분해율이 저조한 것을 확인할 수 있다. 따라서 반응 중에 유기물에 포함된 질소성분이 암모니아로 변환되는 경우 처리수의 총 질소 분해율은 낮으며 암모니아 성분을 단순히 초임계수 산화로 분해하여 처리수의 총 질소 농도를 낮추기 위해서는 550℃ 이상 고온에서 반응시켜야 하는 것으로 보고하였다.¹²⁾ 따라서 단순한 초임계수 산화 반응만으로 유기물에 포함된 질소성분을 질소가스로 제거하려면 매우 높은 온도에서 반응시켜야 하기 때문에 초임계수 산화 공정의 장점이 떨어진다고 할 수 있다.

암모늄이온(NH₄⁺)은 질소가 가장 환원된 형태이며, 질산이온(NO₃⁻)은 가장 산화된 형태이다. 암모늄이온은 반응식 (1)과 같이 질산이온을 환원시키며 자신은 산화되고, 반대로 질산이온은 암모늄이온을 산화시키며 자신은 환원되어 질소가스로 제거된다.¹⁴⁾ 즉, 음이온 교환수지 분해 시 처리수에 잔류하는 암모늄이온은 질산이온을 추가하면 질소가스로 제거될 수 있다.



식 (1)과 같은 반응을 거쳐 암모늄이온이 제거되는 과정은 질산암모늄(NH₄NO₃) 수용액과 질소를 포함한 유기물들을 초임계수 조건과 아임계수 조건에서 산화 반응시켜 질소성분이 제거되는 과정을 상세히 연구한 결과를 통해서도 확인할 수 있다.¹⁵⁾ 기존에 진행된 초임계수 산화 공정에서 질소성분을 효율적으로 제거하는 연구결과를 참조할 때 음이온수지를 분해하는 과정에서 총 질소를 낮추기 위해서는 질산이온을 추가하는 것이 바람직한 것으로 판단되었다.

음이온수지를 분해하는 과정에서 발생하는 처리수의 총 질소 농도를 낮추기 위해 음이온수지 슬러리에 질산을 추가한 후 처리수의 총 질소 농도를 측정하는 예비 실험을 실시하였다. Table 4에 반응온도 500℃에서 질산 농도를 증가시키면서 COD와 질소성분의 제거 효율을 평가하였다. Table 4에서 볼 수 있듯이 동일한 반응 온도에서 질산 농도가 증가함에 따라 총 질소의 농도는 감소하는 것을 확인하였으며 처리수의 pH도 점차 감소하였다. 이와 같이 pH가 감소하면서 총

Table 4. Effect of nitric acid concentration on the removal of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ in IRN-78 slurry(residence time = 2 min)

Experimental Condition				Analysis Results			
Temp. (°C)	O ₂ Excess (%)	NA* Conc. (g/L)	pH	COD (mgO ₂ /L)	TOC (ppm)	T-N (ppm)	pH
IRN-78 slurry				25,500	10,950	590	10.3
500	30	3.96	6.0	360	127	474	6.5
500	100	4.68	6.0	30	9	450	6.6
500	30	7.20	2.8	370	100	290	6.2
500	100	10.08	1.7	220	66	113	5.9

* NA Conc. : nitric acid concentration added to slurry

질소 농도가 감소하는 것으로 보아 질산을 추가하지 않은 경우(Table 3) 처리수의 총 질소 농도가 높게 유지되는 것은 처리수에 암모늄이온이 다량 잔존하고 있다는 것을 의미하며 질산을 추가함에 따라 식 (1)과 같은 반응에 의해 암모늄이온이 질산이온과 반응하여 질소가스로 제거되었다고 판단할 수 있다.

3.3.2. 음이온수지 분해 조건 최적화

전술한 바와 같은 음이온수지를 초임계수 산화로 분해하는 예비 실험결과를 토대로, 주요 공정인자를 최적화하기 위한 통계적 실험계획을 수립하였다. 폐수지 슬러리를 분해하여 처리수에 잔류하는 유기물과 총 질소 성분이 최소화 되는 조건을 도출하기 위해 최적화 목적변수, 즉 KPOV(key process output variable)는 처리수의 COD와 총 질소로 설정하였고, 최적화 대상 운전변수, KPIV(key process input variable)는 초임계수 산화 반응에서 유기물 분해와 총 질소 분해에 가장 영향력이 큰 운전 변수인 반응온도 및 질산농도로 설정하여 실험계획을 수립하였다. KPIV의 변화 폭과 실험범위는 예비 실험결과를 토대로 Table 5와 같이 설정하였다. 반응온도의 경우 Table 3의 예비 실험결과에서 반응온도 480°C와 500°C에서 처리수의 COD 차이가 매우 크게 나타났기 때문에 반응 온도 조건은 500°C 이상으로 설정하였다. 통계적 실험계획에 사용한 기법은 중심합성계획법(central composite design)이며, 총 실험 수는 중심조건 5회 반복을 포함하여 13 회로 계획되었다. 실험에 사용한 원료의 COD는 23,000 mgO₂/L, T-N은 560 ppm이었으며, 체류시간 2 min, 반응압력은 25.0 MPa, 산소 과량비는 30%로 동일하게 적용하였다. Table 6에 중심합성계획법으로 설정된 각 실험조건과 이에 준하여 13회 실시한 각 실험결과를 나타내었다.

Table 5. Level of KPIV(key process input variables) for optimizing the decomposing conditions of IRN-78 slurry

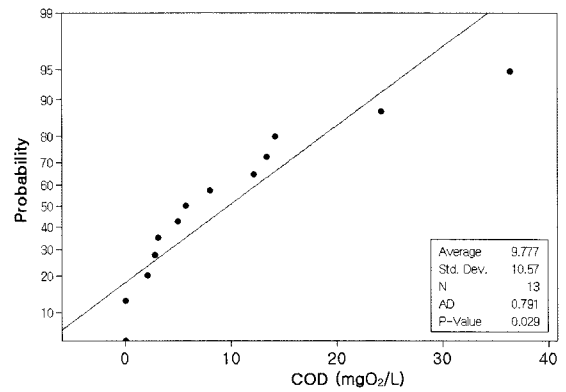
Level	-1.414	-1.0	0	+1.0	+1.414
Temp.(°C)	500	505.9	520	534.1	540
NA Conc.(g/L)	10.80	11.34	12.60	13.86	14.40

Table 6. Experimental conditions and results of optimization for decomposing IRN-78 slurry by SCWO using the central composite design

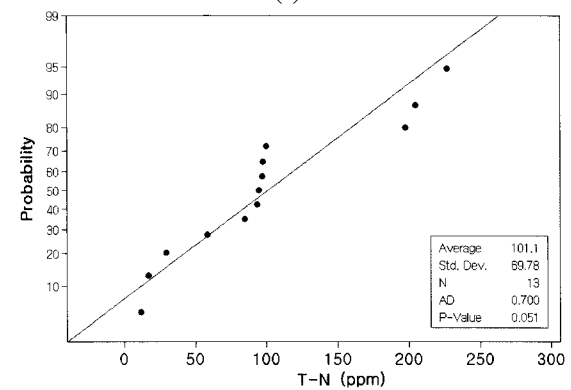
Std Order*	Run Order	KPIV		KPOV	
		Temp. (°C)	NA Conc. (g/L)	COD (mgO ₂ /L)	T-N (ppm)
11	1	520.0	12.60	36.4	100.0
9	2	520.0	12.60	24.2	97.0
3	3	505.9	13.86	13.4	205.0
5	4	500.0	12.60	12.2	94.7
8	5	520.0	14.38	5.0	227.0
12	6	520.0	12.60	3.1	93.5
13	7	520.0	12.60	2.8	84.8
10	8	520.0	12.60	14.2	58.2
7	9	520.0	10.82	0.0	29.4
2	10	534.1	11.34	5.7	17.0
1	11	505.9	11.34	2.1	11.9
4	12	534.1	13.86	0.0	198.0
6	13	540.0	12.60	8.0	97.5

* Std Order : Standard order of experimental design

최적화 실험을 통해 얻어진 결과에 대한 본격적인 통계적 해석에 앞서 실험 후 측정된 처리수의 COD와 총 질소에 대한 정규성(normality)을 검증하였다. Anderson-Darling 기법으



(a)



(b)

Fig. 7. Normality analysis results of (a) COD and (b) T-N by Anderson-Darling method.

로 두 집단의 정규성을 검정한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7(a)에서 볼 수 있듯이 처리수의 COD 측정결과는 정규성이 있다고 확인되지 않았으나, Fig. 7(b)와 같이 총 질소 결과는 P값이 0.05 이상으로 계산 되어 정규성이 있는 것으로 파악되었다. 이처럼 처리수의 COD 결과가 정규성이 없는 것으로 나타난 이유는 실험을 실시한 반응온도 500℃ 이상에서는 유기물 분해율이 99.9~100%로 매우 높기 때문에 온도변화에 따른 COD 변화가 오차 수준에 불과할 정도로 크지 않았기 때문으로 추정되었다.

그러나 총 질소의 경우는 슬러리에 추가하는 질산 농도 변화에 따라 처리수의 총 질소 변화가 뚜렷이 나타날 수 있기 때문에 2차식 모델로 회귀분석을 실시하였다. 회귀분석 결과 결정계수 r^2 값이 96.1%로 계산되어 2차식 모델이 실험 결과를 잘 설명하고 있는 것으로 파악되었다. Table 7에 나타낸 바와 같이 총 질소에 영향을 주는 유효한 인자는 P값이 0.05보다 작은 질산함량의 2차 항(NA^2)으로 나타났으며, 반응온도와 반응온도-질산농도간의 교호작용(interaction)은 유의성이 없는 것으로 나타났다. 즉, 중심합성계획법을 이용하여 최적조건 도출실험을 실시한 결과 처리수의 총 질소에 크게 영향을 미치는 인자는 질산함량이며 반응온도는 큰 영향이 없다는 것을 의미한다. 이러한 결과는 반응표면을 등고선 및 삼차원 형태로 도시한 Fig. 8(a), (b)에서 명확히 알 수 있다.

이상의 결과로 부터 본 최적화 실험범위 내에서 반응온도는 총 질소와는 무관하다고 판단하였으며, 그 결과 반응온도 항을 제거한 후 다시 통계적 분석을 실시하고 그 결과를 Table 8에 나타내었다. 최종적으로 도출한 총 질소에 대한 회귀분석 결과 상관관계는 식 (2)와 같이 얻을 수 있었으며, 결정계수 r^2 는 95.8%로 계산되었다.

$$T-N = 12.11 \times NA^2 - 240.42 \times NA + 1195.44 \quad (2)$$

(NA : 10.82 ~ 14.38 g/L)

식 (2)가 실제 실험 결과를 잘 나타내는가를 Fig. 9에 나타내었다. 거의 모든 실험 결과가 95% 신뢰구간(95% CI)에

Table 7. Results of regression analysis for T-N removal with quadratic model

Term	Coeff.	SE Coeff.	T	P
Constant	5067.55	9984.34	0.508	0.627
Temp.	-16.87	36.34	-0.464	0.657
NA	-159.94	286.35	-0.559	0.594
Temp.*Temp.	0.02	0.03	0.532	0.611
NA*NA	12.41	4.33	2.866	0.024
Temp.*NA	-0.17	0.51	-0.333	0.749

S = 18.14, R-Square = 96.1%, R-Square(Adj.) = 93.2%

SE: Standard error, T: value of t-distribution, P: p-value, S: standard deviation, R-Square: coefficient of determination, r^2 , R-Square(Adj.): adjusted coefficient of determination

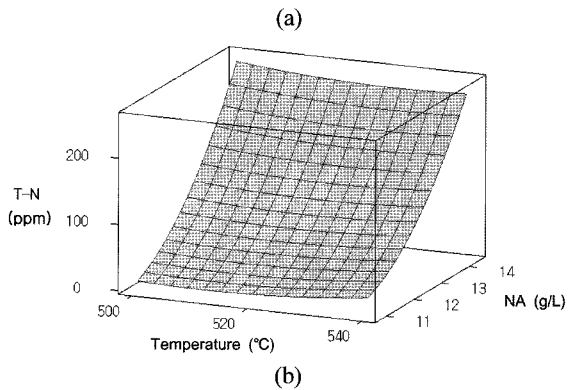
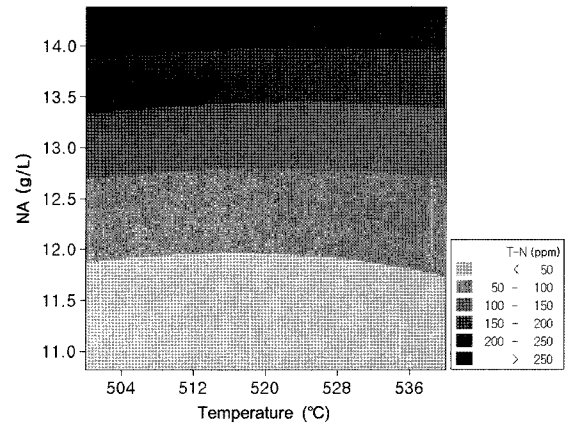


Fig. 8. Variation of T-N with temperature and nitric acid concentration(NA) as (a) contour plot and (b) 3 dimensional plot.

Table 8. Results of regression analysis for T-N removal with operating temperature and pressure

Term	Coeff.	SE Coeff.	T	P
Constant	1195.44	585.390	2.042	0.068
NA	-240.42	93.179	-2.580	0.027
NA*NA	12.11	3.693	3.280	0.008

S = 15.60, R-Square = 95.8%, R-Square(Adj.) = 95.0%

내에 위치하는 것으로 보아 식 (2)를 이용하여 총 질소를 정밀하게 조절할 수 있을 것으로 파악되었다.

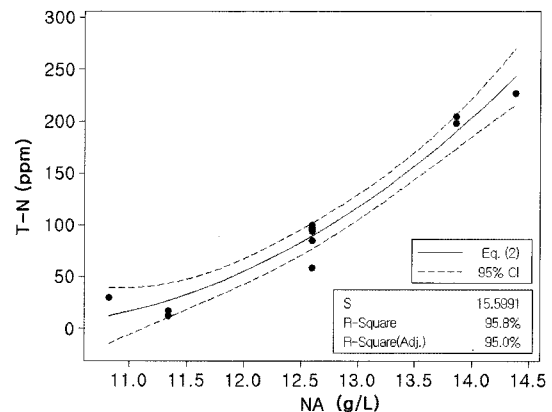


Fig. 9. Effect of nitric acid concentration on T-N removal.

4. 결론

고액 유동층 비중차 분리기를 이용하여 화력발전소에서 사용된 폐 이온교환수지를 양이온수지와 음이온수지로 분리하였으며 원소분석과 열분석을 통해 그 효율을 평가하였다.

음이온수지를 분쇄하여 슬러리를 제조한 후 초임계수 산화로 분해한 결과 반응온도 500℃에서 COD 분해율이 99.9% 이상으로 유기물 분해가 충분히 진행되었지만, 총 질소는 분해율이 41%로 잘 제거되지 않았으며, 총 질소 분해를 위해 질산주입이 필요한 것을 확인하였다.

통계적 실험계획법인 중심합성계획법을 이용하여 음이온수지를 분해하여 처리수의 COD와 총 질소를 최소화하는 최적 조건 도출실험을 실시하였다. 온도와 질산첨가량의 변화에 따라 처리수의 COD는 500℃ 이상에서 99.9~100%가 제거되어 통계적으로 유의한 변화를 확인할 수 없었으나, 총 질소는 질산첨가량에 크게 영향을 받는 것으로 확인되었고 회귀분석을 통해 처리수의 총 질소를 예측할 수 있는 상관관계식을 도출하였다.

사 사

본 연구는 산업자원부에서 시행한 전력산업연구개발사업(과제번호: 05NK01)으로 수행하였으며, 본 연구를 위해 기반기금을 제공한 산업자원부에 감사를 표합니다.

참고문헌

- 박광수, 김태현, 박호정, 최도영, 정창봉, KEEI 에너지 수요전망(2004~2009), 제6권, 에너지경제연구원, 서울, pp. 1~33(2004).
- 한국수력원자력(주), Home Page, <http://www.khnp.co.kr> (2006).
- “산업계 동향-세계 컷 중·저준위 폐기물 유리화 설비 건설,” *News & Inform. Chem. Eng.*, **22**(1), 8~9(2004).
- Park, J.-K., Song, M.-J., “Feasibility study on vitrification of low- and intermediate-level radioactive waste from pressurized water reactors,” *Waste Management*, **18**(3), 157~267(1998).
- 유기풍, 노민정, 정승남, 최기혁, 한주희, 장길상, “초임계수 산화법과 고준위 유기폐수 처리 기술 현황 - 제1부: 초임계수의 산화특성과 폐수처리 공정,” *화학공업과 기술*, **14**(3), 263~274(1996).
- 한주희, 노민정, “초임계수 산화기술을 이용한 유기폐수 처리,” *기계와 재료*, **13**(1), 35~44(2001).
- Huang, Y.-J., Wang, H. P., Li, C.-T., Chien, Y.-C., “Minimization of cobalt nuclide emissions in supercritical water oxidation of spent resin,” *Chemosphere*, **40**, 347~349(2000).
- Ohta, H., Umeda, S., Uchiyama, K., Kawasaki, S., Suzuki, A., Anjo, N., Ohe, T., “Method of processing of waste ion-exchange resin,” *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, JP 11049889 A2(1999).
- Sako, I., Sato, S., Akai, Y., Shigeniwa, S., Yamada, K., “Decomposition of ion-exchange resins to carbon dioxide,” *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, JP 10204206 A2(1998).
- Ohashi, S., Suzuki, A., “Volume reduction method of waste ion-exchange resin,” *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, JP 10279726 A2(1998).
- 구찬, 이동수, “질소를 함유한 방향족 유기화합물의 초임계수산화,” *화학공학*, **32**(3), 385~392(1994).
- Goto, M., Shiramizu, D., Kodama, A., Hirose, T., “Kinetic analysis for ammonia decomposition in supercritical water oxidation of sewage sludge,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 4500~4503(1999).
- 유사 히데오, 기꾸찌 마코토, 다마다 신, 마쓰다 마사미, 아오야마 요시유키, 가와무라 후미오, 호리우찌 스스무, “방사성폐수지의 처리방법 및 그 장치,” 대한민국특허공보(B1) 특1990-0000344(1990).
- Dell'Orco, P. C., Gloyna, E. F., Buelow, S. J., “Reactions of nitrate salts with ammonia in supercritical water,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 2547~2557(1997).
- 환경부, “고농도 질소함유 유기폐수처리 상용화 기술개발,” pp. 96~145, 서울(2001).