

## 유리화시설에서의 후단연소기 CO 제거성능 및 NO<sub>x</sub> 발생 특성 평가 Evaluation of the characteristics for CO removal efficiencies and NO<sub>x</sub> generation in the Post Combustion Chamber of vitrification plant

이경호, 양경화, 박승철, 황태원, 신상운

한수원(주) 원자력환경기술원  
대전광역시 유성우체국 사서함 149

### 요 약

방사성폐기물 유리화시 발생하는 배기체 중 불완전연소물의 완전연소를 위해 설치한 후단연소기에 대한 CO 및 thermal NO<sub>x</sub>의 제거 및 발생 특성을 분석하였다. CO 제거특성은 850, 1,100℃의 온도에서 분석하였으며, 제거효율은 모두 99.5% 이상으로 나타나 배출기준을 충분히 만족하였다. 또한 thermal NO<sub>x</sub>의 발생특성은 잡고체 폐기물의 유리화 시험을 통해 PCC의 승온과정과 1,100℃의 안정된 상태에서 폐기물의 투입여부에 따른 발생원인과 양을 분석하였으며, 후단연소기가 안정된 상태에서 운전되고 있을때 thermal NO<sub>x</sub>의 주 생성원인은 온도나 체류시간 보다는 과잉의 산소공급 인 것으로 평가되었다.

### Abstract

A Post Combustion Chamber(PCC) is installed for the treatment of unburned hazardous material generated from a Cold Crusible Melter(CCM). Characteristics of CO removal and NO<sub>x</sub> generation inside the PCC was evaluated. CO removal efficiencies were measured at the temperature of 850℃ and 1,100℃. In the both cases, the efficiencies above 99.5%, which are high enough to meet the exhaust regulations in the studied process, were obtained. Thermal NO<sub>x</sub> amount in the outlet of PCC was analyzed during the various PCC operation modes, such as the build-up mode, the stand-by mode, and the steady state with or without feeding. The results showed that the thermal NO<sub>x</sub> generation was affected by excess O<sub>2</sub> amount rather than temperature and residence time of off-gas in the PCC during the steady state. However, the residence time and local non-uniform mixing of gases inside the PCC were dominant parameters in the NO<sub>x</sub> generation during the transient(build-up) mode

### 1. 서론

유도가열식 저온로(Cold Crusible Melter, CCM)를 이용한 방사성폐기물 연소시 CO, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, HCl, Soot와 같은 유해 배기체가 발생된다. 이러한 유해 배기체의 농도는 배출구에서 엄격한 관련 규정을 통해 규제하고 있으며, 이들중 불완전연소로 인해 발생하는 CO, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> 등을 제거하기 위해 유리화 설비에서는 후단연소기(PCC)를 설치·운영하고 있다.

국내 폐기물관리법에 따르면 일반소각시설은 연소실 출구온도를 850℃로 규정하고 있으며, 고온소각시설의 경우 1,100℃이상 2초이상의 체류시간을 요구하고 있다. 유리화 설비의 경우 아직 별도의 기술기준이 제정되어 있지 않은 상태이나, 취급 폐기물 특성상 일반소각시설로 분류할 수 있을 것으로 판단되기 때문에 PCC 출구온도를 850℃로 유지하는 것도 가능한 것으로 생각된다.

PCC는 일반적으로 CO와 C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>등의 불완전연소생성물을 완전연소시키는 기능을 수행하나 운전 중 내부온도 및 연료와 산소의 혼합, 체류시간 등의 원인에 의해 thermal NO<sub>x</sub>를 발생시

키고 있다. 이것은 후단에 있는 배기체 처리설비인 세정기와 SCR(Selective Catalyst Reactor)의 용량에도 영향을 미치기 때문에 실증시험을 통해 최적의 PCC 설계자료를 확보할 필요가 있다. 이를 위해 폐기물 유리화시 PCC의 운전온도를 800℃와 1,100℃로 설정하고 승온 단계와 안정화 단계에서 각 특성을 분석하여 성능을 확인하고자 한다.

## 2. 실험장치 및 방법

유리화 설비의 공정계통도는 그림1과 같다. CCM에서 수지 및 잡고체의 연소에 의해 발생하는 유해 배기체는 PCC, 세정기, SCR을 통해 처리되어 배출기준을 충분히 만족시키면서 배출토록 되어있다. 본 유리화 설비의 PCC는 최대 유량이 150Nm<sup>3</sup>/hr 일때, 내부온도 1,100℃에서 2초의 체류시간을 유지할 수 있도록 설계되어 있다.

운전모드는 온도를 800℃까지 상승시키는 승온모드, 800℃로 유지하는 Standby-mode, 1,100℃까지 상승시키는 PC(Post Combustion) 모드로 되어있다. 사용하는 연료는 프로판 가스이며, 산소와의 이론상 혼합비율은 1:5로 되어있다.

CCM에서는 과잉공기 대신 산소를 사용하므로 배출되는 배기가스에 과잉산소가 포함되어 있다. 따라서 PCC에서는 배기가스내의 과잉산소량을 고려하여 PCC에 산소공급 유량을 조절한다.

## 3. 결과 및 토론

### 3.1 CO 제거 성능

PCC의 운전온도에 따른 CO가스 제거성능은 표1에 나타난 것처럼 폐기물 연소시 발생하는 CO농도가 1,000ppm 이하였으며, 최대 2,000ppm까지 변화하였다. 그러나 배출구로 배출되는 CO농도는 약 5ppm으로, PCC의 운전온도와 (1,100℃ 및 850℃) 무관하게 거의 일정하였다. 결과적으로 PCC의 CO 제거성능은 운전온도가 850℃ 이상일 경우에도 99.5% 이상으로 배출기준을 충분히 만족할 수 있었다.

표1. 후단연소기 운전온도에 따른 CO 제거성능

후단연소기 온도	CO 농도		설계성능	효율
	발생	Stack		
1,100℃	< 1,000ppm (max. 2000)	~ 5ppm	< 50 ppm	99.5% 이상
850℃		~ 5ppm		99.5% 이상

이 시험에서는 CO의 제거성능만을 분석하였으나, CO와 거동이 유사한 CxHy등의 불완전 연소생성물 역시 효과적으로 제거될 것으로 예상된다. PCC 운전 온도를 낮출수 있을 경우에는 연료사용량과 thermal NOx 생성량이 감소되는 등의 장점이 있다.

### 3.2 Thermal NOx 발생특성

유리화시설 실증시험중 SCR 전단에서 측정된 NOx 농도(그림 2)에서는 다음 두 가지의 특이한 현상이 나타났다.

첫째는 폐기물을 투입하고 있지 않을 때 NOx의 농도가 급증하고 폐기물 투입을 시작하면 즉시 낮아졌다.

둘째는 PCC 운전모드가 Stand-by mode인 800℃로 유지되는 동안 NOx의 농도는 계속 감소하였다.

이 시험에서는 잡고체가 투입을 중단한 경우가 몇 차례 있었는데, 이 경우 모두 NO<sub>x</sub> 농도가 폐기물이 투입하는 동안 측정된 농도에 비해 크게 증가했다. 이는 CCM에서 유발된 현상은 아닌 것으로 분석되었는데, 배기체 분석 결과에 의하면 폐기물 투입이 중단되면 CCM 후단의 NO<sub>x</sub> 농도도 낮아졌으며, 운전 초기에 유리 용탕을 만들기 위해 유리만 용융할 때에는 NO<sub>x</sub>가 거의 측정되지 않았기 때문이다. 폐기물을 유리화하는 동안 CCM 후단에서 측정된 NO<sub>x</sub> 발생농도는 약 380 ppm에 불과했으므로, NO<sub>x</sub>의 대부분이 폐기물 연소에 의한 것이 아닌 PCC에서 발생하는 것이며 그 변화 또한 PCC 자체에서 유발되는 것으로 볼 수 있다.

다음 표 2는 잡고체 시험에서 운전 조건에 따라 PCC에서 생성된 NO<sub>x</sub> 량을 계산한 결과이다.

표 2. 잡고체 시험중 PCC에서의 thermal NO<sub>x</sub> 생성량

No	운전조건		PCC 후단 NO <sub>x</sub> <sup>1)</sup> (ppm)	PCC 후단 유량 (Nm <sup>3</sup> /h)	PCC에서의 thermal NO <sub>x</sub> 생성량 <sup>2)</sup> (ℓ/h)
	PCC 상태	폐기물 투입여부			
1	800℃ (transient)	×	2600	70	182
2	800℃ (stable)	×	700	60	42
3	1100℃ (transient)	×	3000	75	225
4	1100℃ (stable)	×	2500	68	170
5	1100℃ (stable)	○	2250	120	233 <sup>3)</sup>
6	1100℃ (stable)	× (투입 중 중단)	3750	110	413

주1) 세정기의 NO<sub>x</sub> 제거성능을 60%로 가정하고 SCR 전단의 농도로부터 계산

주2) Thermal NO<sub>x</sub> 농도와 HEPA 후단의 배기체 유량으로부터 계산. 가스 부피는 25℃ 기준임

주3) CCM에서 연소에 의해 발생한 NO<sub>x</sub> 량 제외

이 결과를 보면, PCC는 조건에 따라 자체적으로 시간당 400ℓ가 넘는 NO<sub>x</sub>를 생성하는데, 폐기물을 처리하지 않는 경우에는 공기 중의 질소 외에는 질소 공급원이 없으므로 발생한 NO<sub>x</sub>가 thermal NO<sub>x</sub>임을 알 수 있다.

특이한 점은 이론적으로 thermal NO<sub>x</sub>는 1090℃ 미만에서는 그 양이 미미한 것으로 알려져 있으나<sup>(1)</sup> 유리화 시설의 PCC에서는 800℃ 미만에서도 농도가 급증했다는 것이다. 또한 일정 온도로 운전할 때보다 승온 과정에서 더 많은 NO<sub>x</sub>가 생성된 것으로 나타나, PCC에서의 thermal NO<sub>x</sub> 발생요인이 단지 온도 때문은 아닌 것으로 판단된다.

일반적으로 thermal NO<sub>x</sub> 형성에 주요한 영향을 미치는 요인으로는 운전온도, 산소농도, 고온 영역에서의 체류시간이며, 이 중 온도가 가장 중요한 요건이다.<sup>(2)</sup> 따라서, PCC 온도가 낮은 상태에서도 NO<sub>x</sub>가 다량 생성된다는 것은 평균 온도가 낮을지라도 국부적으로 1,100℃가 넘는 고온영역이 존재하거나 고온의 불꽃 근처에서 NO<sub>x</sub>가 생성된다는 것을 의미한다.

폐기물 투입 중단시 NO<sub>x</sub> 농도가 급증한 이유를 살펴보면, 폐기물을 투입할 때와 투입을 멈췄을 때 thermal NO<sub>x</sub>의 생성원인(온도, 산소농도, 체류시간) 중 PCC의 온도는 1,100℃로 유지되었기 때문에 변한 것은 가스 체류시간과 산소농도이다.

이 중 체류시간이 미치는 영향을 보기 위해 PCC로 유입되는 배기체의 유량 변화를 보면 다음과 같다.

- i) PCC 1,100℃ 폐기물공급전 : ~37 Nm<sup>3</sup>/h
- ii) PCC 1,100℃, 폐기물 투입 : 95~100 Nm<sup>3</sup>/h
- iii) PCC 1,100℃, 폐기물 투입 중단 : 80~95 Nm<sup>3</sup>/h

위의 세 가지 경우를 볼 때, 체류시간이 NO<sub>x</sub> 생성의 주요한 요인이라면 NO<sub>x</sub>의 농도는 i ≫ iii > ii 순서이어야 하나 실제로는 iii ≫ ii > i 순서로 나타났다. 또한 ii와 iii 조건의 유량차가 크지 않음에도 NO<sub>x</sub> 생성량이 233 ℓ/h에서 413 ℓ/h로 77%나 증가했다는 것은 체류시간이 직접적인 원인이 아니라는 것을 의미한다.

반면, thermal NO<sub>x</sub> 생성요인 중 하나인 산소 농도는 폐기물 투입 상태에 따라 크게 변화되었다. 표 3에 나와있는 PCC로 유입되는 산소공급량 계산결과에 의하면, 폐기물 투입이 잠시 중단되었을 때(No. 6) PCC에서의 과잉산소량은 폐기물 투입시에 비해 약 12 Nm<sup>3</sup>/h 증가하였다. 따라서 폐기물 투입이 중단되었던 상황에서 산소공급량 변화가 NO<sub>x</sub> 발생량의 변화를 초래하는 것으로 판단된다.

표 3. 잠고체 시험에서 PCC로의 산소 공급량

No	운전조건		배기체 유량 (Nm <sup>3</sup> /h)	배기체 중 O <sub>2</sub> 농도 (%)	PCC에서의 O <sub>2</sub> 공급 (Nm <sup>3</sup> /h)	PCC로의 총 산소 유입량 <sup>1)</sup> (Nm <sup>3</sup> /h)	PCC에서의 과잉산소량 <sup>2)</sup> (Nm <sup>3</sup> /h)
	PCC	폐기물					
1	800℃ (transient)	×	43	20	24	33	5.5
2	800℃ (stable)	×	40	25	8	18	5
3	1100℃ (transient)	×	39	25	25	35	6
4	1100℃ (stable)	×	37	22.5	15	23	3
5	1100℃ (stable)	○	95~100	34~36	7	39~43	~17
6	1100℃ (stable)	×	80	> 42.5 (cal. 55.2)	7	51	~29

주1) (배기체 유량 × 배기체 중 O<sub>2</sub> 농도) + PCC에서의 O<sub>2</sub> 공급

주2) PCC로의 총 O<sub>2</sub> 유입량 - (프로판 공급량 × 5)

PCC만 운전할 때의 NO<sub>x</sub> 농도 변화를 보면, PCC 온도가 800℃에 도달되는 시점과 같은 온도로 4시간 지속한 후의 NO<sub>x</sub> 농도는 큰 차이가 난다 (표 2의 No. 1, 2). PCC가 같은 온도로 유지되었음에도 NO<sub>x</sub> 생성량은 초기상태 182 ℓ/h에 비해 4시간 후에는 42 ℓ/h 까지 약 77%가 감소하였다. 이때 PCC로 유입되는 산소량은 15 Nm<sup>3</sup>/h로 감소하였으나 프로판 공급량도 점차 감소하였기 때문에 과잉 산소량은 5.5와 5 Nm<sup>3</sup>/h로 거의 차이가 없었다(표 3의 No. 1, 2).

과잉산소량이 유사함에도 PCC로 공급되는 프로판과 산소량이 급증할 때 NO<sub>x</sub> 농도가 높았다는 것은 다음과 같은 이유 때문으로 판단된다.

- 산소와 프로판 양이 증가하자 PCC의 불꽃길이가 길어져, 배기체가 고온영역에서 체류하는 시간이 길어졌다.
- 연료가 노즐에서 분사되면서 산소와 잘 섞이지 않아 산소가 과다한 영역이 형성되었다.

표 3에서 No. 1&2, No. 3&4는 각각 PCC 내부온도가 800℃와 1,100℃로 승온된 직후와 안정상태에서의 NO<sub>x</sub> 농도를 비교한 것이며, No. 5와 6은 PCC가 안정된 후 폐기물 투입상태에 따른 NO<sub>x</sub> 발생특성을 나타내고 있다. 따라서 두 경우의 NO<sub>x</sub> 생성 메커니즘이 같다고 볼 수 없다. No. 1~4의 경우에는 프로판 주입량을 고려하여 계산한 과잉산소량이 NO<sub>x</sub> 생성량과 큰 상관성이

없었던 반면, 폐기물 투입 여부에 따라서는 (No. 5, 6) 과잉산소에 따라 NO<sub>x</sub> 생성량이 비례하였다. 이는 PCC가 안정화되지 않은 동안에는 단순히 산소량이 많기 때문보다는 고온영역에서의 체류시간이나 혼합문제가 NO<sub>x</sub> 생성에 영향을 끼친 것으로 생각되며, No. 5, 6의 차이는 산소주입량의 차이 때문에 발생한 것으로 판단된다.

표 3의 계산 결과를 토대로 하여 PCC의 온도가 1,100℃로 안정화된 상태일 때 PCC에서의 과잉 산소량과 NO<sub>x</sub> 생성량간의 관계를 나타내면 그림 3과 같다. PCC가 같은 상태일 때의 비교를 위해 800℃ 조건과 순간적인 상태 (No. 1, 2, 3)에서의 결과는 제외하였다.

그림 3에 나타나는 것처럼 PCC로의 산소유입량과 NO<sub>x</sub> 생성량은 거의 비례하였다. 이 결과는 PCC가 같은 온도의 안정화된 상태에서 NO<sub>x</sub> 발생량이 증감하는 주요한 원인은 온도나 체류시간 보다는 과잉의 산소공급 때문이라는 것을 보여주고 있는 것으로 판단된다.

#### 4. 결론

유리화 설비에서 발생하는 불완전연소물의 완전연소를 위한 PCC의 특성을 평가한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) CO의 제거 효율 측면에서 보면 PCC의 온도가 850℃ 일때도 제거효율이 설계온도인 1,100℃ 일때와 동일한 99.5% 이상으로서 낮은 온도에서도 운전이 가능하다.

2) 800℃ 까지의 PCC 승온과정에서도 PCC 내부에 국부적으로 고온영역이 형성되어 thermal NO<sub>x</sub> 생성량이 크게 증가된다. 승온과정의 thermal NO<sub>x</sub>는 산소량 보다는 체류시간이나 연료의 불균일 혼합이 그 원인일 것으로 추정된다.

3) PCC가 안정된 상태에서 운전되고 있을 때에는 과잉의 산소공급이 thermal NO<sub>x</sub> 발생에 큰 영향을 미친다.

4) PCC에서의 thermal NO<sub>x</sub> 생성량은 정상운전 상태에서 PCC 내부온도가 800℃에서 1,100℃로 증가될 경우 CCM 운전조건에 따라 4~10배 증가된다.

CO농도와 연료사용량, thermal NO<sub>x</sub> 생성량 같은 측면에서 보면 PCC 운전온도를 낮추는 것이 바람직하나 이에 대한 결정은 PCC 운전시 발생하는 Soot 발생량 및 다이옥신의 제거성능을 고려하여 결정할 계획이다.

#### 참고문헌

[1] "Air Pollution Control and Design for Industry", ed. Paul N. Cheremisinoff, Marcel Dekker, Inc., 1993

[2] "월간열관리", Vol. 16, No. 173, 2001년 2월호, 한국에너지정보센터

그림 1. 유리화 실증설비 공정 개략도

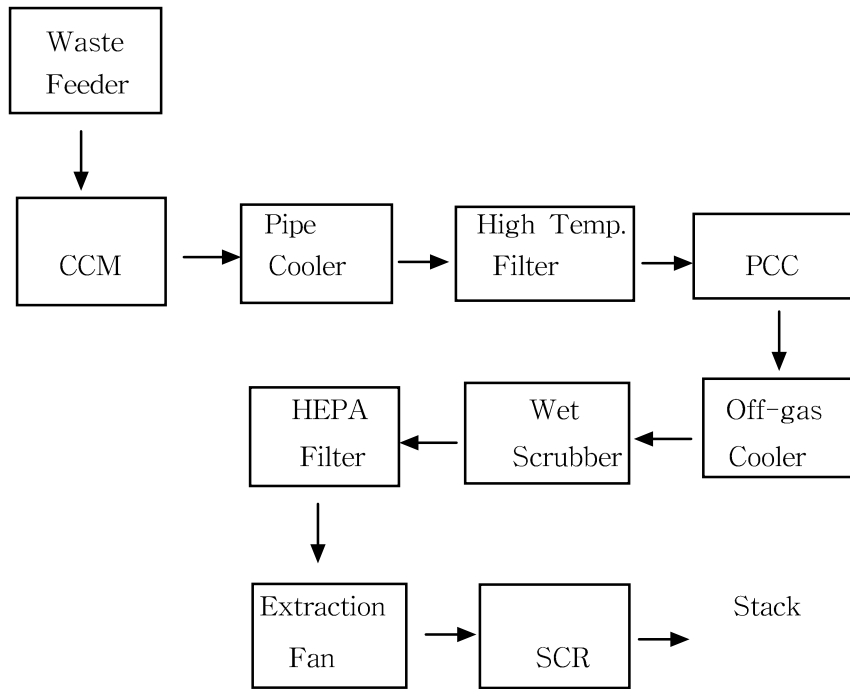


그림 2. 잡고체 시험시 PCC 온도와 SCR 전단의 NOx 농도 변화

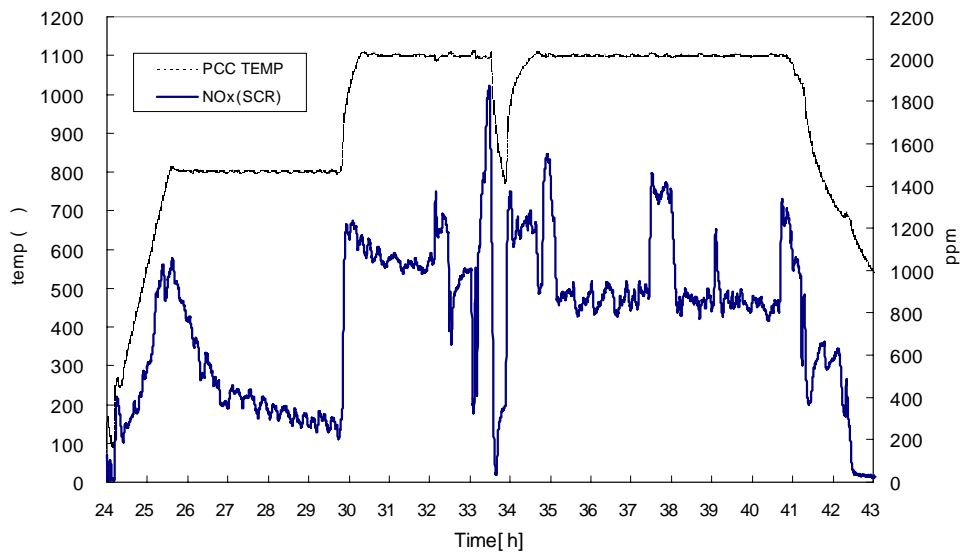


그림 3. 잡고체 시험에서 산소농도와 thermal NOx 생성량과의 관계

