

2001 춘계학술발표회 논문집

한국원자력학회

폐수지 유리화공정의 NOx 발생에 대한 기술적 평가

Technical Assessment of NOx Generation from Vitrification Process of Spent Ion-Exchange Resin

박승철, 양경화, 김혜숙, 류창수, 이경호, 황태원 신상운

한전 원자력환경기술원
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

방사성폐수지를 유리화할 때 음이온교환수지의 구성물질 중 질소성분 및 유입공기 중의 질소로 인해 유리화공정 단계중 유리용융로 및 2차연소에서 질소산화물(NOx)이 생성된다. 이 NOx는 환경 및 인체에 유해하기 때문에 엄격히 규제되고 있다. 본 논문에서는 모의 방사성폐수지를 대상으로 수행한 최근 유리화실증시험 결과를 바탕으로 질소산화물의 발생특성을 기술적으로 분석하였다. 모의폐수지를 30kg/h로 CCM에 공급하고 순수 산소를 이론보다 50%과잉으로 하여 유리화할 경우 발생하는 NOx농도는 연소가 안정된 1시간 이후부터 약 3000~3500ppm 사이로 분석되었으며 대부분 fuel NOx로 판단된다. 한편, CCM에 폐수지를 투입하지 않고 2차연소로에 해당되는 PCC에서 보조연료인 프로판만을 연소하였을 경우 PCC 후단에서 측정된 NOx 농도는 휴대용분석기의 분석한계치인 4000ppm을 초과하였으며 대부분 thermal NOx인 것으로 나타났다. 이 두 가지 NOx의 합은 정상적으로 전 유리화 시설을 정상적으로 가동할 경우 유리화시설에서 발생하는 NOx농도와 동일한 것으로 판단된다.

Abstract

When the radioactive spent ion-exchange resin is being treated in vitrification system, due to the nitrogen in the anion exchange resin media and the nitrogen in air inleaked to the system, the nitrogen oxide(NOx) is generated from both the glass melter and the second combustion chamber among the unit-processes in the vitrification plant. The NOx is very hazardous to environment and to human health the emission limit of NOx is regulated very severely. In this study, the NOx generation characteristics are technically analyzed based on the demonstration-test results conducted recently by burning simulated spent resin. When burning 30kg/h of simulated resin in CCM under 50% of excess the theoretically needed, the NOx was measured as between 3000~3500ppm after 1h of transient test period. And when only the propane is burning in PCC without resin burning in CCM, the concentration of NOx exceeded the detectable limit(4000 ppm) of PGA. The former and the latter were considered as the fuel NOx and the thermal NOx respectively.

1. 서 론

중·저준위방사성폐기물중 가연성폐기물을 고온에서 유리화하면 적은 부피의 안정된 유리내에 방사성물질들을 효과적으로 가두어 고화할 수 있다. 유도가열식저온로(Cold Crucible Melter:CCM)내의 용융유리표면에 직접 투입된 방사성폐수지는 CCM상부챔버에서 1차적으로 열분해/연소된 다음 대부분의 방사성 물질은 용융유리 내에 남아 유리와 함께 고화되고 극히 미량의 방사성물질은 일부 휘발되어 배기체처리시스템(Off-gas Treatment System:OGTS)으로 유입된 입자 및 가스처리 공정을 단계적으로 거치면서 깨끗한 공기로 완전하게 처리된다. 이렇게 CCM을 이용하여 중·저준위 방사성폐기물중 가연성폐기물을 처리하면 구조적으로 건전하고 안정성이 높은 유리고화체를 얻을 수 있을 뿐 아니라 큰 감용비를 얻을 수 있는 장점이 있다.

그러나 투입된 폐기물중의 대부분의 질량은 배기체로 변환되어 배기계통으로 유입되어 처리된 후 환경으로 배출된다. 배기계통으로 넘어오는 off-gas 중에는 미량의 방사성 물질뿐 아니라 일반 환경에 유해한 가스들이 포함되어 있기 때문에 배기체처리공정은 방사성폐기물 유리화공정의 안전성을 한층 높여 줄 수 있는 중요한 분야이다. 폐수지를 유리화하는 도중에 발생하는 유해 배기체중에서도 질소산화물은 대기중에 존재하는 휘발성유기화합물(volatile organic compounds:VOCs)과 함께 태양광선 아래서 반응하여 오존(O₃)을 생성하며, 광화학 스모그의 원인이 낮은 농도에서도 인체건강에 해를 주기 때문에 국내 소각로에서는 연돌에서 200ppm(12%O₂)의 배출기준을 만족하도록 엄격히 규제되고 있는 물질이다. 질소산화물의 생성기구는 연구자들에 의해 많은 부분의 규명이 이루어져 왔으며, 그 결과 암모니아 취입법, 스팀주입법 등으로 연소로 또는 용융로에서 부터 그 발생 자체를 줄일 수 있는 방법들이 개발되었다. 많은 부분 대부분의 질소화합물은 후연소로에서도 발생되며 저감 후에도 연돌을 통해 환경으로 배출하기에는 아직도 높은 수준의 질소산화물이 존재하기 때문에 배기체공정에는 질소산화물 처리를 위한 별도의 처리단계가 필요하게 된다. 이와 관련 탈질공정은 암모니아와 같은 환원제를 사용하여 NO_x를 질소와 산소로 분해하는 공정을 주로 사용하고 있는데 이때 산화촉매를 사용하는 선택적촉매환원(selective catalytic reduction:SCR) 공정과 촉매를 사용하지 않는 선택적무촉매환원(selective non-catalytic reduction:SNCR) 공정이 널리 사용된다.

본 논문에서는 용융로에서 폐기물을 연소시킬 때 질소산화물의 생성기구를 고찰해 보고, 한전 원자력환경기술원이 개발하여 시험중인 유리화실증시설에서 모의방사성 폐수지를 대상으로 최근에 수행한 실증시험을 바탕으로 유리화 때 배기체중 질소산화물의 발생특성을 분석하고 공정의 질소산화물 제거성능을 기술적으로 분석하였다.

2. 이론적 고찰

2.1 질소산화물(NO_x)의 생성기구

질소산화물은 N₂O(nitrous oxide), NO(nitric oxide), N₂O₃(nitrogen trioxide), NO₂(nitrogen dioxide), N₂O₅(nitrogen pentoxide), NO₃(nitrogen trioxide) 등 다양한 형태로 존재하며 이 모두를 통틀어서 NO_x라고 한다. NO_x는 폐기물내 결합된 질소화합물로 부터 생성되거나 공기중의 질소가 높은 온도의 산화분위기로부터 생성되며 무색의 NO와 적갈색인 NO₂ 형태로 주로 존재한다. 일반적으로 1000℃ 이상의 열적산화온도에서는 질소산화물은 NO로 발생하나 대기로 방출되면서 냉각됨에 따라 NO₂로 산화된다. 이러한 NO_x는 생성원인으로 분류할 경우 다음과 같은 3가지 생성기구조로 설명된다.

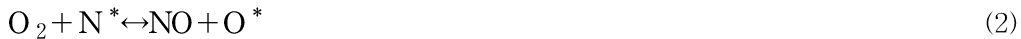
Fuel bound NO_x

폐기물이나 연료자체에 존재하는 질소화합물이 산화하는 과정에서 생성되는 질소산화물로서 일

반적으로 연료를 연소할 때 발생하는 질소산화물의 70~80%가 이 fuel bound NOx이며, 연료나 폐기물내 질소 성분의 NOx로의 전환율은 많은 변수들이 개입되기 때문에 정확하게는 알수 없지만 20~70 % 범위이다.

Thermal NOx

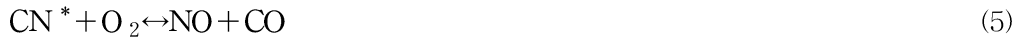
연소온도가 1000℃ 이상이 되면 공기중의 질소가 급격히 산화하기 시작하는데 이때 생성되는 질소산화물을 thermal NOx라한다. Thermal NOx는 생성기구는 일반적으로 다음의 Zeldovich 평형반응식으로써 설명된다.



여기서, N^* 와 O^* 는 증가된 온도에서 N_2 와 O_2 의 열적분해(thermal dissociation)에 의해 생성되는 중간물질이다.

Prompt NOx

Prompt NOx는 NO로의 산화과정과 N_2 환원과정을 거치기 전, 공기내 질소와 탄화수소 연료사이의 반응으로부터 화염영역의 전단에서 주로 발생한다. 예를 들어 연료의 분해(fragmentation)로부터 생성된 탄화수소라디칼(CH , CH_2 등)이 연소공기내 질소와 반응하여 HCN 중간생성물을 형성한다. HCN은 연소 공기중의 산소, 질소와 반응하여 아래의 반응식과 같이 질소산화물의 형성하게 된다.



이 prompt NOx는 연료 내에 존재하는 탄소원자의 수에 비례하며 온도의 영향을 크게 받지 않고 극히 짧은 시간동안 존재한다. Prompt NOx는 주로 연료과잉 화염영역에서 중요하며 전체적인 NOx 배출량에서 차지하는 비율은 석탄연소의 경우 약 5% 이내이다.

2.2 질소산화물의 제거공정

선택적촉매환원(Selective Catalytic Reduction; SCR)

환원제인 암모니아 증기를 배기체에 투입하여 혼합한 상태에서 산화촉매층을 통과하면서 NOx를 제거 질소와 산소로 환원시키는 공정이다. 이 공정의 NOx 제거율은 80~90%이며 최적의 반응을 위해서는 촉매활성화 온도인 300~400℃까지 배기체를 가열해야 하는 단점이 있다. SCR의 시스템은 환원제저장조, 환원제주입격자, 반응기, 촉매, 송풍기 및 관련 계측장비로 구성된다. 선택적촉매환원 반응은 아래와 같다.

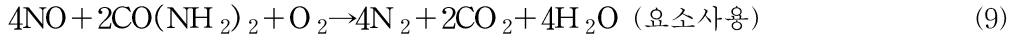
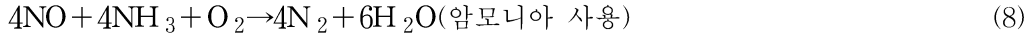


SCR 시스템의 NOx 제거율은 반응기 입구에서 배가스와 암모니아의 적절한 혼합, 촉매부피에 의해 달라지며, NH_3/NO_2 화학양론비를 이론값에서 $\pm 5\%$ 이내에서 제어해야만 탈질반응의 수율이 증가하여 미반응 암모니아 배출(NH_3 slip)을 줄일 수 있다. SCR시스템에서 사용하는 촉매로는

V₂O₅와 TiO₂의 혼합물을 평판형(flat type) 및 벌집형(honeycomb type)으로 제조하여 사용한다.

선택적 무촉매 환원법 (Selective Noncatalytic Reduction)

배기체에 암모니아 또는 요소를 반응제로 주입하여 NO_x를 질소와 물로 환원시키는 방법으로 이 공정의 주요 반응식은 다음과 같다.



SNCR system에서 NO_x를 효율적으로 제거하기 위해 900~1100℃에서 0.3~0.4sec의 체류시간 필요하며, 반응온도가 1000℃ 이상이면 암모니아의 열분해로 NO_x 제거율이 감소되며 1000℃ 이하에서는 미반응 암모니아가 증가되고 NO_x제거율도 감소한다. 이 시스템의 NO_x 제거효율은 보통 30~50% 정도이며, SCR과 동일한 NO_x 제거율을 얻기 위해서는 3~4 배의 암모니아 필요하다. SNCR 시스템은 반응제저장조, 다층반응제주입기(multi-level reagent injection equipment), 제어 계측기구 등으로 구성된다.

3. 실험 및 분석방법

3.1 폐수지중 질소성분 분석

일반적으로 국내 원전에서 사용하는 수지는 polystyrene DVB이며 여기에 양이온 혹은 음이온 교환기능기를 부착하여 이온교환능력을 부여한 일종의 고분자물질이다. 특히 음이온교환수지는 수지 구조물에 trimethylammonium(-CH₂N⁺(CH₃)₃)이 기능기로 부착되고 여기에 다시 OH가 치환되어 있는 형태를 가지고 있는데 이 기능기에 포함된 질소성분기가 폐수지유리화공정에서 NO_x 발생의 한 원인이 되고있다. 따라서 본 연구에서는 모의폐수지로서 국내 원전에서 사용하는 혼합수지(NRW-36LiLC)를 선정하여 시험목적에 필요한 모의핵종을 흡착시킨 후 원소분석기(Atomic Analyzer Model CE EA-1108)를 이용하여 주요 유기원소의 조성을 분석하였다. Table 1에 시험에 사용한 수지의 원소조성 분석결과를 나타내었다.

C	H	O	N	S	H ₂ O	합 계
34.48	3.52	7	1.35	3.65	50	100

Table 1. NRW-36LiLC(Mixed) 수지의 원소분석 결과(단위 : wt%)

원전에서 실제 발생하는 폐수지(spent resin)는 냉각수의 정화처리과정에서 핵종이온 이외에도 여러 이온들이 흡착되어 있을 뿐 아니라 새수지(fresh resin) 자체에도 다양한 불순물이 존재하기 때문에 위에서 분석된 5종의 유기원소 외에도 다양한 무기원소들이 존재할 것으로 예상되나 미량이므로 여기서는 분석하지 아니하였다.

3.2 NO_x 분석기

휴대용가스분석기(Portable Gas Analyzer:PGA)

폐수지의 유리화실증시험시 배기체중 NO_x농도 분석에 휴대용가스분석기(Model:GreenLine

Mk-2)를 사용하였다. 이 분석기는 화학전지셀(chemical cell) 방식을 채택하고 있으며 오염되지 않은 공기로 이 셀을 표준화한 다음 probe를 가스방출구(sampling port)에 연결하여 일정 2.7L/min으로 유입하여 각 분석셀(O₂, CO, SO₂, NO/NO₂, HC)의 전해용액에 용해됨에 따라 형성되는 pH변화로 가스의 농도를 분석한다. CCM후단의 배기체관(off-gas duct)은 내경이 15cm인 수평관으로 스텐레스스틸 재질이며 배기체 중 수분 및 산성가스의 응축을 막기 위해 보온 jacket 구조를 하고 있는데 이곳에 분석기를 설치하였다.

비분산적외선(Non-Dispersive Infrared) 분석계

유리화 실증시설의 SCR 전단 및 후단에서 NO_x를 분석은 on-line으로 설치된 비분산적외선 분석계(model : ULTRAMAT 6)를 사용하였다. 이 분석기는 별도로 산소농도를 측정하여 보정하고 NO₂를 NO로 변환시 graphite 촉매를 사용한다. 즉 NO₂ 농도는 converter를 켜놓은 상태에서 측정한 NO_x값에서 converter를 끈 상태에서 측정한 NO 값을 빼어 구한다. 그러나 NO₃ 및 N₂O₅등 기타 다른 질소산화물에 대한 측정은 불가능하다.

이 분석기의 분석원리는 복광속(double beam)에서 방사된 적외선이 chopper에 의해서 일정한 주기로 단속되어 시료셀과 기준셀로 들어가게 된다. 이 때 시료셀에서는 시료가스 중에 함유된 측정성분에 의해 적외선이 흡수되어지고 불활성가스로 봉입된 기준셀에서는 적외선이 흡수되지 않은 상태로 통과된다. 따라서 시료측 검출조가 적외선에 의해서 미량의 변화를 갖게 된다. 이러한 광량이 적외선을 잘 투과할 수 있는 창으로 밀봉된 검출조에 도달하면 봉입가스는 측정성분 파장의 적외선을 흡수해서 압력이 상승한다. 적외선이 검출조에 조사되어질 때 기준측에서 시료측으로 가스가 흐르게 되며, 이와 반면에 차광으로 될 때는 평형으로 되돌아간다. 이러한 미소한 움직임은 센서에 의하여 검출되어 전기적 신호로 출력되어진다.

직독식가스검지관(Precision Gas Detector:PGD)

CCM직후단에서 NO_x 농도가 PGA의 분석한계치를 넘을 경우 보조적으로 분석한계치를 넘을 경우 직독식 가스검지관을 이용하여 분석하였다. 분석은 3회를 시행하여 평균값으로 순간값을 구하였다.

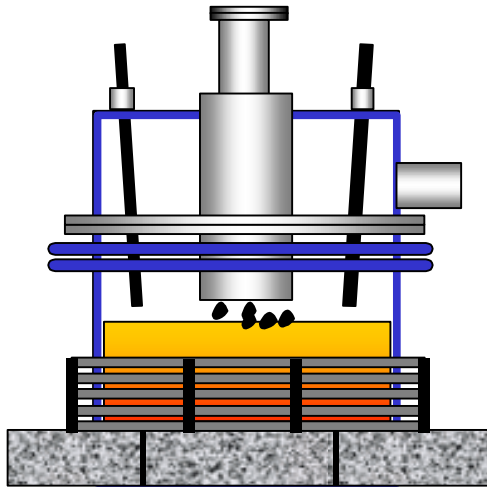
3.3 시험 및 분석 방법

폐수지 유리화공정중에는 1차연소로에 해당하는 CCM과 2차연소로에 해당하는 PCC에서 NO_x가 발생할 수 있다. 따라서 폐수지를 유리화하면서 두 공정의 후단(outlet)에서 각각 NO_x 농도를 측정하여 그 발생량을 평가하였다. 한편, 일단 발생된 NO_x는 SCR 및 습식세정기(wet scrubber)에서 주로 처리되기 때문에 각 공정의 전단(inlet) 및 후단(outlet)에서 NO_x 농도를 분석하여 각 공정의 NO_x제거 성능을 분석하였다.

CCM에서 NO_x 발생특성

CCM은 외부열원(유도전류) 및 순수산소에 의해 폐수지의 열분해 및 연소가 동시에 일어나는 장소로서 상부챔버로 용융유리가 접촉하는 부분인 하부챔버와 연소/열분해가 일어나는 상부챔버로 구성되어있다(Fig. 1 참조). 상부챔버는 다시 폐기물 및 유리주입기, 산소공급기, sight glass를 지지하고 배기체의 출구를 제공하는 구조로 되어있다. 수지는 폐기물공급기를 통해 용융유리 상부에 투입하였으며, 투입된 수지는 CCM상부챔버에서 수분증발(흡열반응) → 수지고분자 열분해(흡열반응) → 열분해가스의 연소(발열반응) 등 3단계로 이루어진다. 이 과정에서 발생하는 배기체는 CCM의 운전변수에 따라 수지의 열분해/연소현상이 영향을 받게 되고 따라서 배기체의 발생특성이 크게 영향을 받는다. CCM의 주요 운전변수로는 폐수지의 투입속도, 외부열원(유도전류)의 공급조건, CCM내 부압, 중앙/주변 산소공급기의 배열, 중앙/주변 버블러의 배열, 열분해가

스와 산소의 혼합조건, 외부 공기의 in-leakage 등이며, 이러한 운전조건이 연소도 및 배기체의 특



성이 달라진다. CCM에서 수행한 시험은 다음과 같다. 첫째, system in-leakage에 의해 유입된 일부 공기중의 질소로 인한 thermal NOx 발생정도를 평가하기 위해 수지의 공급 없이 N2를 용융유리 표면에 분사하는 시험을 수행하였다. 둘째, 모의 폐이온교환 수지를 30kg/h로 CCM 내부의 용융유리에 공급하면서 수지중의 질소 구성물에 의한 fuel NOx의 발생정도를 분석하였다. 이때 용융유리는 1100±30 °C를 유지하고 CCM 후단(SP1 or SP2)에서 PGA를 이용하여 반연속식으로 NOx 농도를 분석하면서 필요시 검증을 위해 PGD를 이용하여 회분식 분석도 수행하였다. Table 2에 CCM에서 수지의 연소시 NOx발생에 영향을 줄 수 있는 구체적인 운전변수를 나

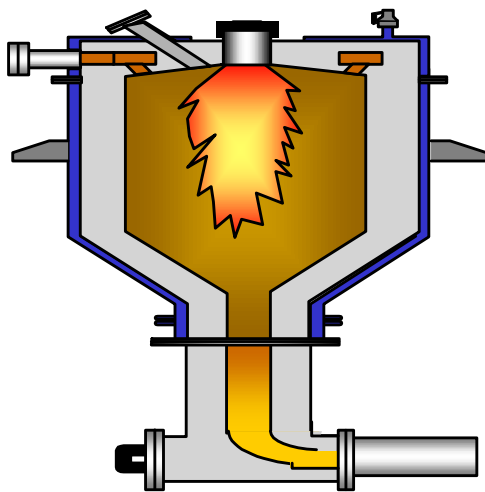
타내었다.

Operation Parameters	Condition	Operation Parameters	Condition
Inductor Power	80 kw/kg resin	Resin Feeding	30 kg/h
Oxygen(O ₂)	135%	Glass Frit Feeding	4 kg/h
Combustion Temperature	> 1100±30 °C	Feeder gas(N ₂)	1.5 Nm ³ /h
Glass Bubbling(O ₂)	0.5Nm ³ × 4	Negative Pressure	-40 mmH ₂ O
Viewing Glass Air(O ₂)	3 Nm ³ /h	In-leakage(Air)	< 30 Nm ³ /h

Table 2. CCM에서 폐수지연소시 NOx 발생과 관련된 운전 조건

후연소공정(PCC)에서 NOx발생특성

PCC는 CCM에서 불완전 연소되어 OGTS로 유입된 유기물질을 2차적으로 연소하는 공정이다(Fig. 2 참조). 불완전 연소 생성물은 주로 매연(soot), HC(hydrocarbon), CO(monooxide carbon), PCB(poly chlorinated bi-phenyl), dioxin 그리고 휘발성유기물질(volitile organic compounds:VOCs)이며, 프로판(propane)을 보조연료로하고 순수산소를 공급하여 산화한다. 이때 다이옥신(dioxin)의 발생을 제어하기 위해 1100C 이상에서 2초 이상 배기체가 체류하도록 하는 등 세심한 운전기술이 필요하다. 한편 PCC에서는 불가피 하게 thermal NOx가 발생하게 되는 데 그 발생정도를 아는 것은 후단의 NOx 제거공저인 SCR의 처리전 농도가 되기 때문에 중요하다. 따라서 PCC후단



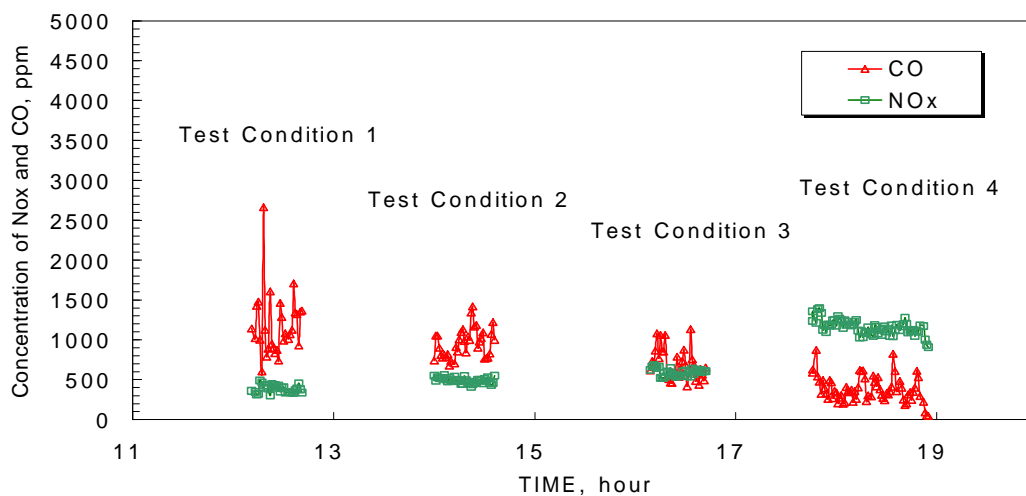
(SP4)에서 휴대용가스분석기(PGA)를 가지고 반연속적으로 분석을 수행하는 한편 고농도 범위의

NO_x에 대해서는 직독식가스검지관(PGD)를 사용하여 회분식으로 NO_x농도를 측정하였다. PCC에 유입되는 농도는 CCM후단(SP2)의 농도와 동일하므로 별도로 분석하지 않았다. 여기서 CCM에서 주로 발생하는 fuel NO_x이므로 PCC 후단(SP4)에서 분석된 NO_x와의 차이를 thermal NO_x로 계산하였다.

4. 시험 결과 및 토의

4.1 Test NET-R13

폐수지를 20kg/h로 CCM상부 feeder를 통해서 CCM내의 용융유리에 연속적으로 공급하고 산소는 이론량 보다 50%과잉으로 일정하게 공급하는 가운데 CCM의 1개의 중앙산소주입구와 주변의 6개 산소주입기에 대한 산소 배분비를 70:30 → 50:50 → 30:70 → 30:70(최적조건)으로 변화하면



서 시험을 수행하였다. 그리고 앞의 3개 시험조건(test condition) 가운데 가장 연소조건이 좋은 마지막 30:70 조건에서 폐수지공급량을 30kg/h로 늘려 공급하면서 시험을 수행하였다. 이때 각 시험조건마다 30분씩 반연속적으로 CCM후단(SP2)에서 PGA를 가지고 NO_x 및 CO 농도를 분석하였다. Fig. 1에서 보듯 시험결과는 주변산소주입기를 통한 산소공급이 늘어갈 수록 NO_x의 농도가 증가(400→1350ppm)함을 알 수 있었다. 반면, CO농도는 NO_x 농도와는 반대 방향으로 움직이면서 줄어드는 경향이 뚜렷하였다. 이런 현상은 점차 산소가 분산되면서 공급되므로써 CCM내에서 수지의 열분해 gas와 산소의 접촉이 원활해지기 때문에 수지 내에 존재하는 질소의 전환율(conversion)이 높아진 때문으로 판단된다. 한편으로는 시간이 경과함에 따라 CCM내의 연소조건이 정상상태에 도달하고 연소율이 100%에 가까워지면서 화염온도가 높아져서 feeder에 1.5Nm³/h로 공급되는 질소의 일부가 thermal NO_x로 발생할 가능성이 있다. 시간에 따라 연소가 좋아진 것은 배기체 온도의 상승만 아니라 수지 공급조건이 20kg/h로 유지되는 동안에도 배기체 유량이 79 → 86 Nm³/h로 증가한 것으로도 알 수 있다. 이때 용융유리의 온도는 1200±30℃로 유지되었다. 한편, 수지 공급량이 30kg/h로 약 1.5배 증가함에 따라서도 NO_x 농도는 약 2배로 증가하였는데 이 것은 공급되는 수지량에 따라 NO_x의 공급원인 질소의 공급이 증가하였기 때문이다. 참고로 NO_x의 발생과 관련된 시험변수의 변화를 Table 3에 종합하여 요약하였다.

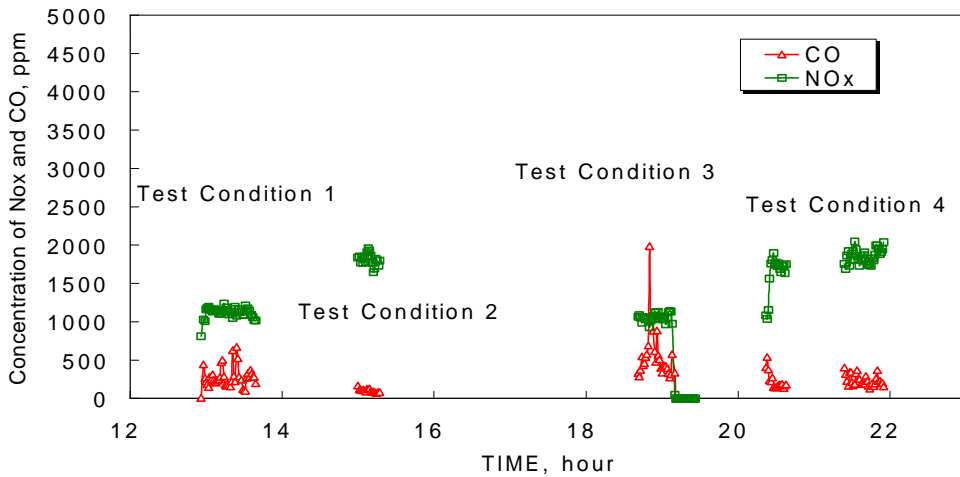
Table 3. Summary of Test Result on NET-R13

() : calculated value

Off-gas / Test Cond.	Resin 20kg/h Oxygen 7:3	Resin 20kg/h Oxygen 5:5	Resin 20kg/h Oxygen 3:7	Resin 30kg/h Oxygen 3:7
temp. of off-gas, °C	330±20	350±20	350±20	420±20
CO(PGA-2 @SP2), ppm	100~700	100~150	300~1000	150~400
steam, %	(~30)	(~30)	(~30)	(~30)
peripheral Oxygen, %	18~28	18~28	18~28	18~28
off-gas flow rate, Nm ³ /h	79	83	86	88
NO _x (PGA-2 @SP2), ppm	400	500	600	1350~1100
NO _x (@SCR in), ppm	155~195	180~230	fail	fail

4.2 Test NET-R14

산소공급을 50%과잉으로 일정하게 유지한 상태에서 주변버블러의 정렬은 동일하게 유지한 상



태에서 중앙버블러의 높이가 용융유리 수면 아래 2cm에 위치한 경우와 수면 위 2cm에 위치한 경우로 나누어 유리화 시험을 수행하였다. 아울러 수지의 공급량을 20kg/h 및 30kg/h로 변화하면서 CCM 후단(SP2)에서 PGA를 가지고 배기체 중의 NO_x 및 CO를 반연속적으로 시험조건마다 약 30분씩 분석을 수행하였다. Fig. 4에서 보듯 시험결과 폐기물 공급량이 30kg/h 일 경우 20kg/h일 때보다 NO_x의 농도가 600~800 ppm 높았다. 폐수지공급속도에 따른 NO_x 발생농도는 20kg/h수지 공급시 1200~1050ppm, 30kg/h에서는 1700~1850ppm으로 동일한 수지공급속도에서는 버블러의 위치에 따라 NO_x 발생량은 큰 차이가 없었다. 그러나 폐기물의 공급량에 따라 유량과 배기체의 온도가 상승하였고 배기체중 잔여산소량이 감소한 것을 확인할 수 있었다. 참고로 구체적인 시험결과는 Table 5에 요약하였다.

Table 5. Summary of Test Result on NET-R14

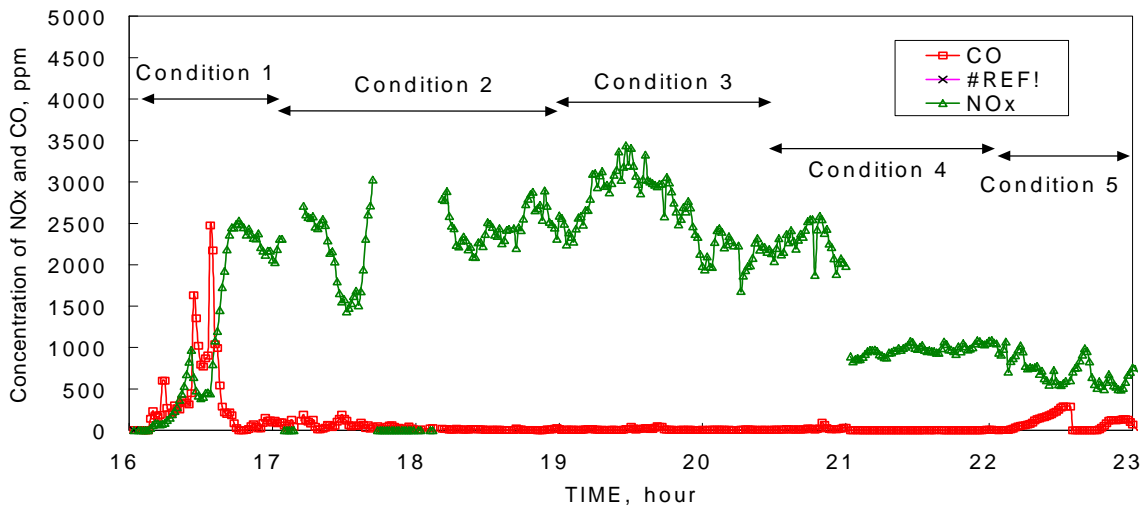
() : calculated value

4.3 Test NET-R16

폐수지를 30kg/h로 하고 산소를 50% 및 30%잉여로 공급하는 가운데 공급산소 전량을 주변에 공급하는 조건으로 시험한 다음 전량을 중앙으로 공급하는 시험조건으로 수행하였다. Fig. 5에서 보듯 시험조건별로 NO_x발생 양상은 다음과 같았다. 첫째, Feeding을 시작한 후 최초 1시간 동

Off-gas	Test Cond.	Resin 20kg/h C-bubbler -2cm	Resin 30kg/h C-bubbler -2cm	Resin 20kg/h C-bubbler +2cm	Resin 30kg/h C-bubbler +2cm
temp. of off-gas, °C		330±20	440±20	380±20	480±20
CO(PGA-2 @SP2), ppm		100~700	100~150	300~1000	150~400
steam in off-gas, %		about 30	about 30	about 30	about 30
oxygen in off-gas, %		20	22	18	21
off-gas flow rate, Nm ³ /h		55	84	63	92
NO _x (PGA-2 @SP2), ppm		1200	1800	1050	1700/1850
NO _x (@SCR전), ppm		600/700	800/1000	800/950	1100, 750

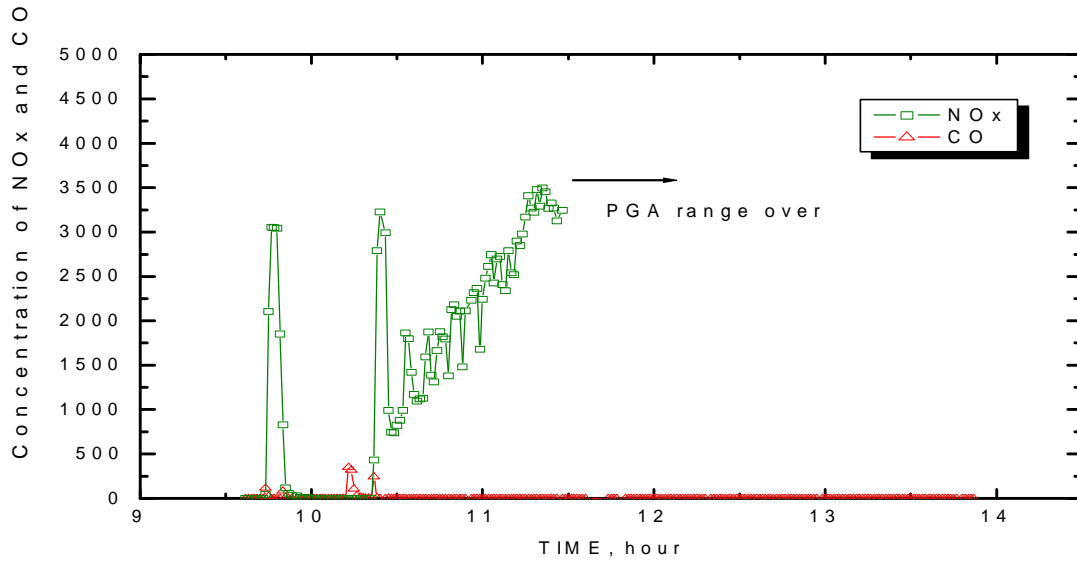
안의 예비시험조건(preliminary test condition)에서는 잉여산소 50%조건에서 유리화가 수행되었으며 NO_x의 농도가 약 2500ppm까지 급격히 상승하였다. 이는 시간에 따라 연소가 안정되는 현상으로 CO농도가 2500ppm까지 급격히 상승하였다가 200ppm 이하에서 곧바로 안정되는 것을 알 수 있었다. 둘째, 이후 시험조건2 및 시험조건3은 잉여산소 조건 50%에서 30kg/h으로 유리화시험을 수행하였다. 큰 폭의 fluctuation은 있지만 NO_x농도가 평균 3000~3500 ppm를 유지하였으며, 이 상태가 CCM내에서 수지 성분중 질소성분에 의해 발생할 수 있는 정상상태의 fuel NO_x 농도범위로 판단된다. 셋째, 시험조건4는 잉여산소율을 50%에서 30%로 줄였으며, 시험조건5부터는 추가로 산소주입을 주변100%에서 중앙 100%로 변경하였다.



4.4 PCC에서 프로판 연소시험

PCC는 일반소각로의 2차연소로에 해당하는 것으로 CCM에서 발생된 유해기체 및 미연소물질을 연소하여 그 유해성을 감소시키는 목적으로 설치된 것이다. 그러나 본 시험에서는 순수하게 PCC만을 가동하였을 때 발생할 수 있는 NO_x농도를 분석하기 위해 프로판(propane)을 연소하면서 후단(SP4)에서 PGA를 가지고 분석하였다. 시험중 배기체 유량은 153 Nm³/h, 배기체온도는 1100°C로 유지되었으며 이때 배기체의 PCC내 체류시간은 약 2초로 계산되었다. 시험결과 Fig. 6에서 보듯 CO농도는 PCC 버너를 점화한 직후에 최고 약 370ppm의 농도를 나타내었지만 시간이 경과하고 PCC내부 분위기 온도가 상승되면서 50ppm 이내로 안정 거의 완전한 연소가 이루어지고 있음이 확인되었다. 한편, NO_x 농도는 시험시작 2시간 이후부터 4000ppm을 초과하여 가스분석기(PGA)의 분석한계를 초과함을 확인하였다.

5. 결 론



모의 방사성폐수지를 대상으로 유리화실증시험을 수행하고 NOx 발생특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1차연소로에 해당되는 CCM에서 50% 과잉산소 조건에서 30kg/h로 수지를 유리화할 경우 정상상태에서 발생하는 NOx는 3000~3500ppm이었다.
- 2차연소로에 해당되는 PCC에서 보조연료인 프로판만을 태울 경우 NOx 농도는 4000ppm 이상이였다.
- CCM에서는 발생하는 것은 대부분 fuel NOx로 판단되며, PCC에서 발생하는 것은 대부분 thermal NOx로 판단된다.
- 연소영역의 잉여산소 농도 및 화염온도를 낮게 유지하면 NOx 발생농도가 감소한다.
- 주변에 대한 산소공급비율이 커질수록 수지중의 질소의 NOx로의 전화율이 커진다.

참고문헌

1. Air Pollution It's Origin and Control, Kenneth Wark and Cecil F. Warner, 1981.
2. '99원환기-단27, 중·저준위방사성폐기물 유리화기술 개발(I), 1999.12 한전 원자력환경기술원
3. The Role of the Filter Cake in Hot Gas Cleaning with Ceramic Filters. WenliDuo et.al, Ind. Eng. Chem. Res., Vol38, No. 1, 1999 PP260-269
4. Air Pollution Control Engineering, Noel de Nevers, McGraw-Hill, Inc., 1995.