

## 증기발생기 화학 세정폐액 처리시스템의 온도별 NO<sub>x</sub> 생성에 대한 고찰

박병목, 채경선, 신경욱, 장희곤, 강석철, 윤상정, 김상태  
 세안기술주식회사, 서울특별시 금천구 가산동 481-10 벽산디지털밸리 2차 910호  
 pbm@sae-an.co.kr

### 1. 서론

원자력발전소 증기발생기 2차계통 내부 전열관 등에 침적된 금속화합물을 제거하는 화학 세정시 금속 이온들의 이동성을 통제 조정하기 위해 금속이온 킬레이트제로 EDTA(Ethylene Diamine Tetraacetic Acid)를 사용하고 있으나, EDTA는 착화합물을 만드는 성질이 매우 뛰어나므로 자연 상태에 노출되면 잘 분해되지 않으며, 중금속 및 방사성물질과 착화합물을 형성한 EDTA가 자연 상태에 노출될 경우 2차 오염원이 될 수 있다.

EDTA는 기존 시멘트 고화처리가 불가능하고, 고화농도 이하에서도 현행 고화기준강도를 만족시키기 어려울 뿐만아니라 습기의 존재하에 용리가 용이하여 고화용기를 쉽게 부식시키며, 더욱이 미량의 방사능 물질과 고농도의 EDTA를 함유함으로써 종합 폐수처리 설비로 이를 처리할 수 없다. 이러한 EDTA 처리를 위한 기술 중 하나는 고온을 이용 EDTA를 분해하는 기술이 있으나, EDTA의 고온처리시 NO<sub>x</sub>의 생성이라는 문제를 가지고 있음으로 고온에 따른 NO<sub>x</sub>에 대해 알아보고 이러한 문제 해결하기 위한 기술의 개발 동향을 살펴보고자 한다.

### 2. 본론

#### 2.1 EDTA의 일반적 성질

EDTA는 흰색고체 화합물로서 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>의 화학식을 가지며, 분자량은 292.24로서 C (41.10%), H (5.52%), N (9.59%), O (43.80%)의 원소 조성을 갖는다. 순수 EDTA 고체는 220℃에서 용해와 동시에 분해되며, Fig. 1 “EDTA 화학 구조식”과 같은 구조를 갖는다.

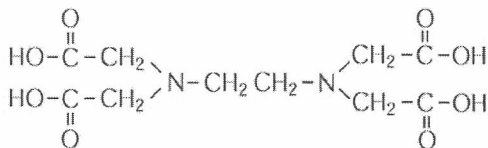


Fig. 1. EDTA 화학 구조식.

#### 2.2 질소화합물의(NO<sub>x</sub>) 생성원리

질소화합물로 알려진 종류는 NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 및 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>로 7가지이다. 이중 NO(Nitric Oxide)와 NO<sub>2</sub>(Nitrogen Dioxide)는 대량으로 배출되기 때문에 중요한 대기 오염물질로 분류되며, 배출되는 NO<sub>x</sub>의 대부분을 차지하고 있다. “NO<sub>x</sub>”는 모든 질소화합물을 통칭하지만 대기 오염분야에서는 일반적으로 NO와 NO<sub>2</sub>만을 의미한다. NO<sub>x</sub>의 발생형태는 크게 이동오염원과 고정오염원으로 분리되며, 고정 연소오염원에서 배출되는 NO<sub>x</sub>의 약 95%는 NO 형태로 배출된다. NO<sub>x</sub>는 연소시 공기중의 산소가 고온에서 유리된 공기중의 질소 분자를 산화시켜 생성되는 고온 NO<sub>x</sub> 그리고 연소시 발생하는 탄화수소가 공기중의 질소와 반응하여 생성되는 Prompt NO<sub>x</sub> 등의 반응 메커니즘에 의해 생성된다.

#### 2.3 연소방식에 의한 NO<sub>x</sub> 저감 인자 및 국외동향

NO<sub>x</sub> 생성량 저감을 위한 대표적 인자는 온도, 체류시간, 산소농도이며, 각 인자별 NO<sub>x</sub> 생성량 저감 방법은 아래와 같다.

- 1) 화염지역에서 최고치 온도를 감소시킨다.
- 2) 화염지역에서 가스의 체류시간을 감소시킨다.
- 3) 화염지역에서 산소농도를 감소시킨다.

NO<sub>x</sub> 저감을 위해 국외에서는 저 NO<sub>x</sub> 버너와 Reburning 기술을 이용한 Advanced reburnig technology를 개발 저 NO<sub>x</sub> 버너 보다 효과적으로 NO<sub>x</sub>를 저감 할 수 있고, 연소효율 면에서도 우수한 성능을 유지하고 있다.

#### 2.4 고온에서의 NO<sub>x</sub> 생성

Zeldovich 반응에 의한 NO<sub>x</sub> 생성속도는 고온 100℃ 이내에 화염온도에도 수배의 NO<sub>x</sub>가 생성되므로 온도에 민감하며, 고온 체류시간이 길수록 그리고 산소가 충분할수록 NO<sub>x</sub>의 생성은 증가된다. 그러므로 화학평형에 의하여 배기중의 NO<sub>x</sub>를 정확하게 예측할 수 없으므로 동력학적 모델로 화학평형에 이르기까지의 반응과정을 계산해서

NOx 농도를 예측하고 있으며, Table. 1 “Equilibrium constant for creating NO and NOx”에 나타 내었다.

Table 1. Equilibrium constant for creating NO and NOx.

Temperature		Kp (Equilibrium constant)	
K	°C	$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$	$NO + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons NO_2$
300	25	$1 \times 10^{-30}$	$1 \times 10^6$
500	225	$2.7 \times 10^{-18}$	$2.7 \times 10^2$
1,000	725	$7.5 \times 10^{-9}$	$1.2 \times 10^2$
1,500	1,225	$1.1 \times 10^{-5}$	$1.1 \times 10^{-2}$
2,000	1,725	$4.0 \times 10^{-4}$	$3.5 \times 10^{-3}$
2,200	1,925	$3.5 \times 10^{-3}$	$2.6 \times 10^{-3}$

NO의 생성속도는 실제 NOx 농도에 영향을 주는 인자이다. 상온도가 850°C 이상이 되면 NO와 SO<sub>2</sub> 배출농도가 증가하는 반면에 800°C 이하가 되면 연소효율 감소와 더불어 연소로의 성능을 저하시키는 결과를 초래하므로 800 ~ 850°C 범위에서 운전하되, 상온도가 증가함에 따라 NO의 배출 농도는 증가하는 경향을 보임으로 NOx 발생량을 저감하면서 최적의 연소효율을 갖는 온도는 800 ~ 850°C 범위임을 알 수 있다. 아래 그림. 2 “온도별 Kp(NO) × Kp(NOx)”에 온도별 생성되는 NOx 값을 나타 내었다.

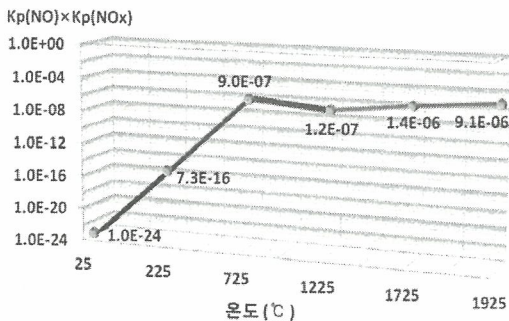


Fig. 2. 온도별 Kp(NO) × Kp(NOx).

위의 내용으로 볼 때 증기발생기의 화학 세정 폐액 처리시스템의 연소효율을 최적화하고, NOx 발생을 최소화하기 위해 온도 범위가 매우 중요함을 알 수 있으며, 당사가 개발한 증기발생기 화학 세정폐액 처리를 위해 시스템은 연소효율 최적화 및 NOx 발생 최소화를 위해 전기로의 내부 온도를 245°C에서 900°C까지 유지할 수 있도록 하였다.

### 2.5 플라즈마의 문제점 해결

점성이 높은 세정폐액이 완전 무화되지 않은 상태에서 짧은 시간 동안 플라즈마 화염 속에 노출되어 열분해과정을 거치기 때문에 충분히 분해되지 못하는 문제점이 있을 수 있으며, 세정폐액을 분무상태로 플라즈마 화염 내부로 통과시키는 과정에서 다량의 비산재가 생성되기 때문에 이것을 제거하기 위한 별도의 사이클론 집진기 등의 부대설비가 설치되는 단점 및 플라즈마 장치의 주기적 전극교체, 전력소모 및 고온의 플라즈마 화염에 따른 NOx의 생성 등의 단점을 해결하기 위해 당사는 전기로를 선택하였다.

### 3. 결론

원자력발전소 증기발생기 2차계통 내부 전열관 등에 침적된 금속화합물을 제거하는 화학 세정시 금속 이온들의 이동성을 통제 조정하기 위해 금속이온 킬레이트제로 사용되는 EDTA에 의해 발생하는 NOx의 양을 최소화 할 수 있는 인자에 대해 알아보았다. 연소효율을 최적화하고, NOx 발생을 최소화를 위해 연소온도의 설정이 매우 중요한 요인임을 알 수 있었으며 당사가 개발한 “증기발생기 화학 세정폐액 처리시스템”은 전기로의 내부 온도를 245°C에서 900°C 의 온도 범위 내에서 유지함으로써 EDTA를 분해시 NOx의 생성을 최소화하고, 산화 단계에서 존재할 수 있는 NOx와 같은 유해 가스를 SCR(Selective Catalytic Reduction-선택적 촉매환원) 촉매가 구비된 촉매반응로에 의해 제거되도록 설계하였다.

### 4. 참고문헌

- [1] 플라즈마 기술을 이용한 EDTA 분해에 관한 연구-서울대학교, 2006.12.
- [2] 증기발생기 화학 세정폐액 처리시스템 및 이를 이용한 방법-세안기술, 특허공보, 2011.1.14.
- [3] 하수슬러지의 유동상 소각에서 NOx 발생 적감방안에 관한 연구-계명대학교대학원, 진균하, 2009. 6.
- [4] 원전 발생 난분해성 유기폐액 처리 기술 및 장치 개발-(주)지피엔이 부설연구소, 2004. 10. 31.
- [5] 오존 및 스모그 오염 개선기술 개량요소용액을 이용한 Hybrid SNCR-SCR 기술개발 및 실용화-광운대학교 산학협력단.