

소각과 가스화 반응에 의한 Dioxin류 발생의 비교

윤 용 승, 유 영 돈

고등기술연구원 Plant Engineering 센터

90년대 이후 국내의 폐기물 소각에서 발생하는 다이옥신류의 환경문제에 대해 관심이 고조되어 왔고 근래에는 엄격한 환경규제를 실시하고 있다. 가스화반응을 통하면 환경적으로 시료중의 S 나 N 성분들을 처리와 회수가 용이한 H₂S와 NH₃ 형태로 발생케 되어 소각에 의해 발생하는 SO_x와 NO_x의 문제를 크게 해결할 수가 있고, 아울러 고온에서 산소가 부족한 환원분위기의 반응이기 때문에 다이옥신류 같은 유해물질의 발생이 거의 생기지 않는 장점도 있다. 가스화반응의 특성과 환경적 장점에 대한 자세한 기술은 본 연구단 자료 (<http://infosys.korea.ac.kr>의 연구단-가스화복합발전) 중의 '폐기물 가스화 응용기술의 개요' 2-3 페이지에 나타나 있다.

여기서는 가스화가 소각과 어떻게 다르며 왜 다이옥신류의 발생이 가스화과정에서 발생치 않는지를 메카니즘 측면에서 설명하고 실제 폐기물을 대상으로 가스화시험을 통해 측정된 다이옥신류의 자료를 소개하고자 한다. 주로 화학반응의 분위기가 소각과 가스화일 때 다이옥신의 생성이 어떻게 달라지는지에 초점을 맞추어 설명하였다.

가스화와 소각의 운전 압력, 온도, 반응물 등의 특성을 비교해 보면 아래 표와 같이 요약될 수 있다.

<표 1> 소각과 가스화의 비교

	Incineration (소각)	Gasification (가스화)
운전 온도	~ 1000℃ Ash의 melting point 이하에서 운전	> 1300℃ Ash의 melting point 이상에서 운전
운전 압력	atmospheric	high pressure (atmospheric)
회재 상태	ash	slag
공급 가스	air	oxygen(air), steam
주 반응	$C + O_2 = CO_2$ $H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O$	$C + H_2O = CO + H_2$ $C + CO_2 = 2CO$
생성 가스	CO ₂ , H ₂ O	CO, H ₂ , CH ₄ , CO ₂
가스 세정	Post scrubbing	Intermediate scrubbing
오염 물질	SO ₂ , NO _{2x} , PCDD/PCDF's	H ₂ S, HCN, NH ₃ (H ₂ S는 elemental sulfur나 황산으로 회수)
Char 반응	fast (with O ₂)	slow (with H ₂ O, CO ₂)
산화제	In excess	Deficient
목적	폐기물의 감량화, 안정화 시료를 최대한 CO ₂ 와 H ₂ O로 변환	폐기물의 감량화, 안정화, 재활용 연료 가스, 화학 원료 생성 시료를 최대한 CO와 H ₂ 로 변환

소각과정에서의 다이옥신 생성은 연소과정과 연소가스의 후처리공정에서 발생한다고 보고되고 있다. 그 주요 생성 메카니즘을 요약하면 다음과 같다.

- 1) In-furnace formation : 연소과정중에 시료에서 발생한 탄화수소 전구물질 (precursor) 들이 Cl이 포함된 화합물 또는 complex organic molecule들과 반응하여 dioxin/furan의 다이옥신류 화합물을 생성
- 2) Post-combustion formation : 다이옥신 전구물질이 낮은 온도영역에 있는 후연소영역의 flyash에 기상응축과 flyash 같은 입자의 표면에서 촉매반응을 통해 형성

소각에서는 이 2가지 생성과정중 2)과정을 통하여 더 많은 다이옥신이 발생된다고 알려져 있다. 후연소 영역에서의 생성은 free chlorine (Cl_2), 미연탄소 또는 전구물질 그리고 flyash 중의 Cu같은 촉매성분의 존재하에서 생성된다. Free chlorine은 폐기물 소각시 Decon 반응을 통하여 후연소 과정에서 발생한다고 알려져 있다. Decon 반응은 산소와 구리촉매의 존재 하에서 HCl이 flyash의 표면에서 Cl_2 로 변환되는 반응이다. Free Chlorine (Cl_2)는 치환반응을 통하여 전구물질들의 방향족 구조에 Cl성분을 포함시키게 된다. HCl은 dioxin/furan 화합물을 생성하는데에 효과적이지 못한 염화 agent로 알려져 있어서 Cl_2 로 변환되지 않고는 다이옥신류의 생성에 큰 관계가 없게 된다.

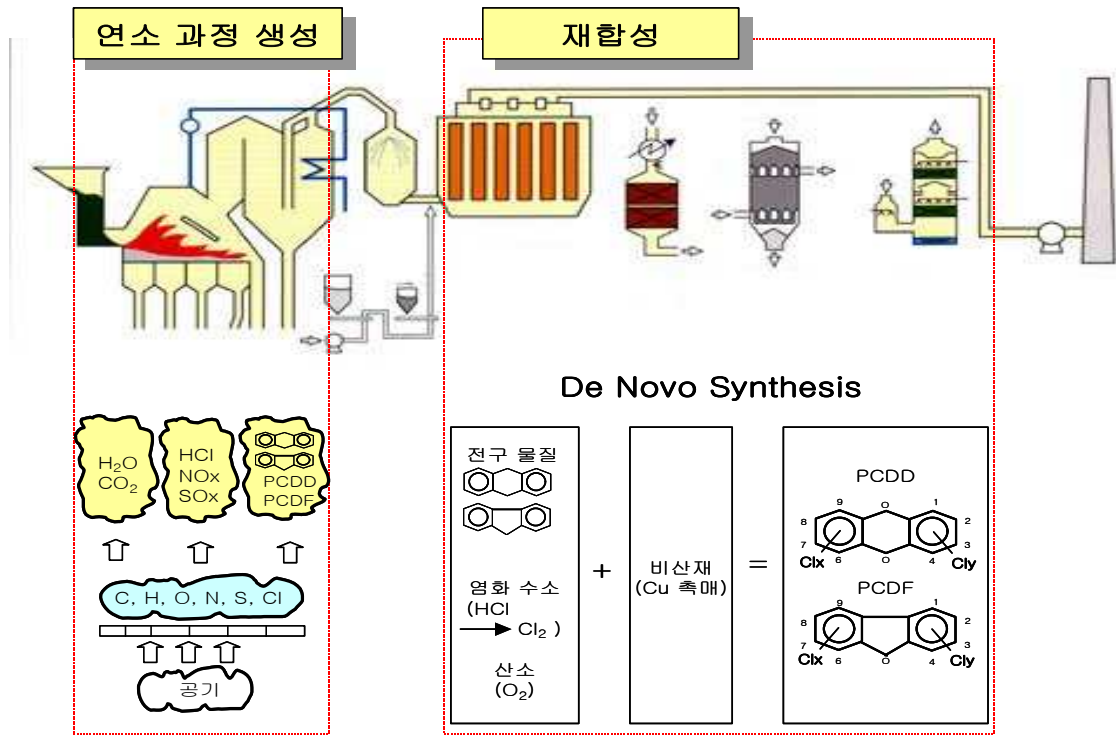
소각반응에서 dioxin/furan 화합물의 최적 생성온도는 450-650°F (232-343°C)로 알려져 있고 온도가 낮아지면 형성이 저하된다. 이러한 이유로 폐기물 소각설비의 환경기준에서 대기공해 방지설비로 들어가는 가스의 온도를 구체적으로 규정하고 있다. 즉, 폐기물 소각로를 빠져나가는 최대허용 가스온도를 미국의 경우는 400°F (204°C)로 규정하고 있다.

아래 [그림 1]은 소각로에서 발생하는 dioxin의 생성과정을 연소과정과 후처리설비에서의 재합성 과정으로 구분하여 보여주고 있다. 소각로에서는 화격자를 통해 공급되는 공기에 의해 폐기물이 연소하면서 시료중의 C, H, O, N, S 및 Cl 성분들이 H_2O , CO_2 의 주성분과 공해가스로 HCl, SOx, NOx 및 dioxin 성분인 PCDD(Poly Chloro Dibenzo-p-Dioxin)와 PCDF(Poly Chloro Dibenzo-Furan)들이 생성되게 된다. 또한, 이 연소가스가 후처리공정을 통과하면서 전구물질과 Cl_2 , 산소 같은 dioxin 생성에 필요한 필요조건을 갖추게 되면서 De Novo 화합반응이 비산재내의 Cu같은 물질의 촉매작용으로 PCDD나 PCDF의 다이옥신 성분이 생성되는 과정을 보여주고 있다.

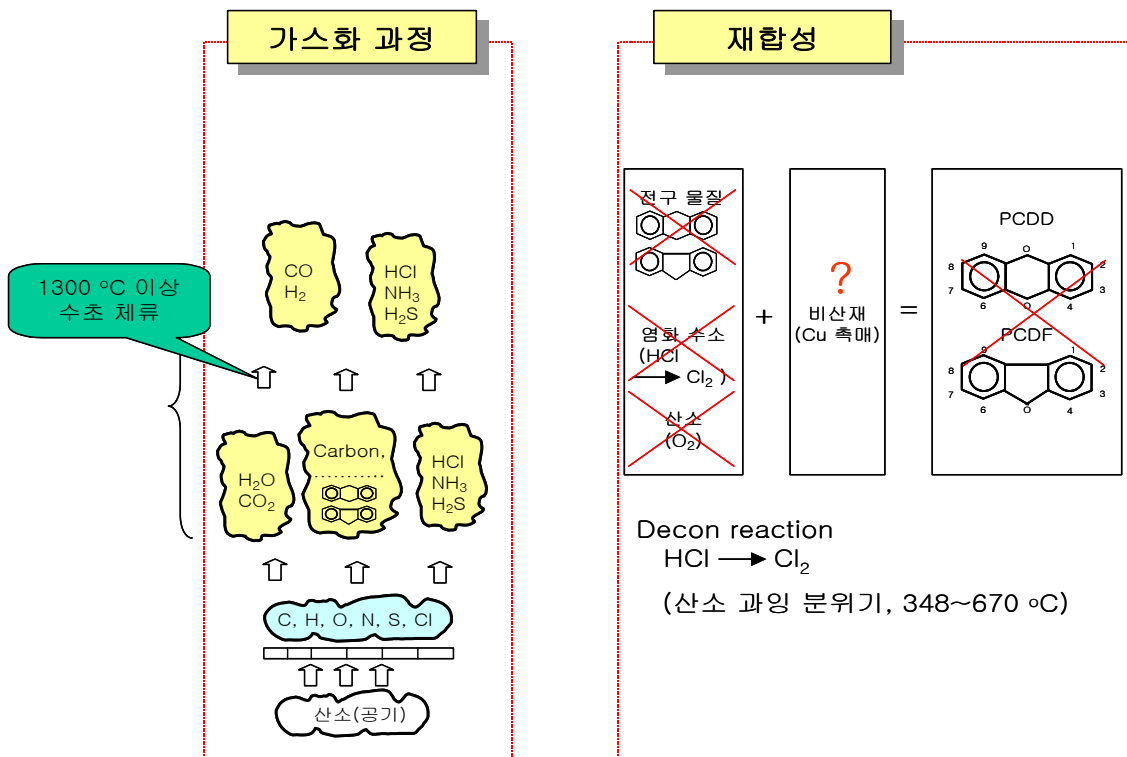
가스화 반응을 통해서도 dioxin과 furan 화합물들이 생성되지 않는 주요 이유는 다음의 두가지이다. 첫 번째 이유는 가스화 반응로 내의 온도자체가 1,300°C 이상으로 높아 소각의 경우에는 생성될 dioxin/furan 화합물과 그 전구물질들이 모두 효과적으로 파괴되게 된다. 두 번째 이유는 가스화반응의 산소가 부족한 환원분위기는 Decon 반응에 의한 HCl의 free Cl (Cl_2)로의 전이를 방지하여 주므로 가스화 생성가스 내에 혹시 dioxin/furan 전구물질이 포함되어 있더라도 다이옥신류로 변화되는 염화반응을 방지하기 때문이다. 그리고, 가스화 생성 가연성가스가 발전에 활용되기 위해서 가스터빈에서 연소되더라도 dioxin/furan 화합물은 가스화에 의한 가연성가스 중에 다이옥신이 후연소 영역에서의 형성에 필요한 입자상 물질이 거의 없어서 발생이 이루어지기 어렵다. 게다가, 터빈내의 연소영역 온도가 다이옥신 생성의 주요 전단계인 Decon 반응이 일어나기 쉬운 660-1,290°F (349-699°C)의 온도보다 훨씬 높아 HCl로부터 free Cl이 발생키 어렵다.

이렇게 다이옥신이 가스화 과정에서는 발생키 어려운 상황을 아래의 [그림 2]에 도식적으로 표현하였다. 즉, 가스화반응이 1,300°C로 높고 수초의 체류시간을 거치면서 다이옥신 형성에 필요한 전구물질이 효과적으로 전부 파괴되고, 또한 생성가스의 후처리공정에서 발생할 수 있는 다이옥신

재합성도 전구물질이 없고 온도/산소 조건이 맞지 않아 Decon 반응이 일어나기 어려워짐에 따른 Cl₂ 형성이 없으며 산소도 부족한 상황이다가 촉매역할을 할 비산재도 거의 없는 상황이라면 다이옥신류가 발생할 확률은 소각에 비해 현저히 적어질 수 밖에 없을 것이다.

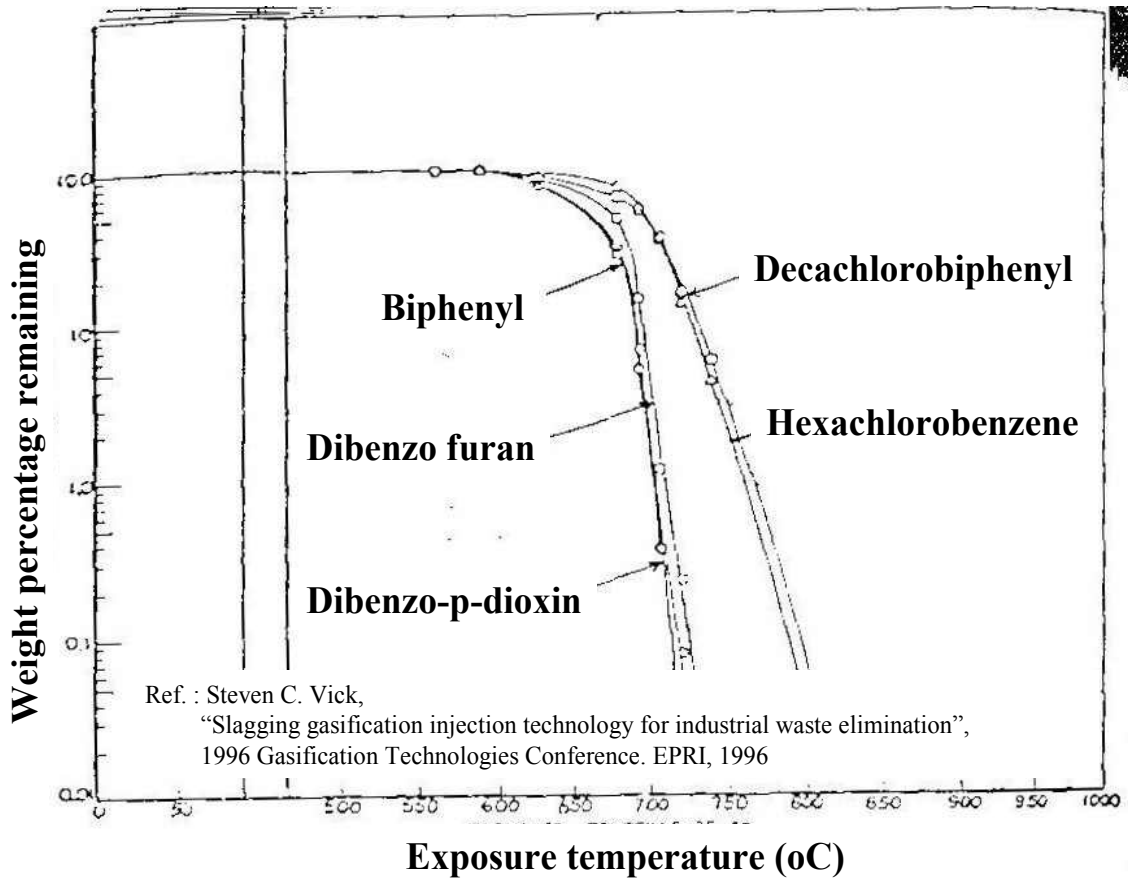


[그림 1] 소각에 의한 다이옥신류의 생성 機構 [Ref.1]



[그림 2] 가스화에 의해 다이옥신류가 생성되지 않는 이유

[그림 3]은 반응온도에 따라 다이옥신류 물질들이 파괴되는 특성을 나타내는 그래프로서 600°C 이상에서 급격히 분해되기 시작하여 850°C 이상에서는 0.1% 이하로 양이 현저히 낮아짐을 볼 수 있다. [그림 3]은 실험의 어려움으로 다이옥신류 물질 자체를 시험하지는 않았으나 다이옥신류와 구조가 가장 유사한 물질을 선별하여 얻은 결과이다. 일반적으로 물질의 열적 안정성 (thermal stability)은 화합물의 탄소구조 골격보다는 halogen 함량에 따라 더 영향을 받는다고 알려져 있으므로, 이에 따라 시험물질이 선별되었다.



[그림 3] 다이옥신류 화합물들의 온도에 따른 분해 특성 [Ref. 3]

그리고, <표 2>는 350 psig의 가스화압력 하에서 약 2초의 체류시간을 가지고 여러 운전온도 조건에 따라 파괴되는 PCB (Poly Chlorinated Biphenyls)의 가스화 특성 결과를 보여주고 있다. 파괴되는율이 99.99999% 이상임을 알 수 있고, <표 3>에는 <표 2>의 B, C 두 경우에 대해 정밀 정량분석한 다이옥신류의 발생량이 나타나 있다. 정량결과를 보면 다이옥신류중 가장 유독하다고 알려진 2,3,7,8-TCDD가 전혀 검출되지 않았음을 보여주고 있다. 분석기기의 검출한계 이하인 경우는 검출한계 만큼 그 물질이 있다고 계산한다해도 <표 3>의 밑에 나타난대로 최대 0.03 ng/m³임을 볼 수 있다. 이 수치는 환경규제치인 1.0 ng/m³ 보다 훨씬 낮은 수치이다.

<표 2> 가스화의 의한 PCB의 파괴 효율 (350 psiag 압력, 2초 체류시간) [Ref. 3]

test	Operation Temperature (°C)	PCB fed (gm)	PCB at outlet (µg)	Destruction Efficiency (%)
A	1550	13.980	1.3	99.99999
B	1620	14.509	n.d	-
C	1620	14.509	n.d	-

<표 3> PCB 시료의 가스화반응후 발생한 다이옥신류의 정량분석 결과 (단위: ng/m³)

	Test A	Test B
Operating temperature (°C)	1620	1620
PCDF		
2,3,7,8 Tetra	0.05	0.09
Total Tetra	0.61	0.83
Total Penta	0.04	0.32
Total Hexa	0.04	0.15
Total Hepta	0.07	nd
Total Octa	0.18	0.22
PCDD		
2,3,7,8 Tetra	nd	nd
Total Tetra	0.37	0.26
Total Penta	nd	nd
Total Hexa	0.04	0.09
Total Hepta	0.07	0.09
Total Octa	0.35	0.33
2,3,7,8 Tetra CDD Equivalence (Total using EPA 8290 factors)	0.0187	0.0305

PCDD, PCDF의 단위는 ng/Nm³

References

1. 石川 禎昭 編著, “最先端의 垃圾處理 熔融技術 - 열분해가스화용융기술과 소각잔사 용융기술,” 2001.
2. Wetherold, B., “A Comparison of Gasification and Incineration of Hazardous Wastes,” DOE Report DCN99.803931.02, March 20, 2000. (<http://infosys.korea.ac.kr>의 IGCC연구단 자료물 목록에서 download 가능)
3. Vick, S.C., “Slagging Gasification Injection Technology for Industrial Waste Elimination,” Proceedings of 1996 Gasification Technologies Conference, Paper 4-6, 1996.