소각대체기술 개발현황

- 미국의 소각대체기술개발현황 및 주요기술 특성 -

2001. 9

한국원자력연구소 핵화공연구팀
양 희 철 (nhcyang@kaeri.re.kr)

1. 서론

소각대체기술이란 소각을 대신할 수 있는 폐기물 처리기술로 소각의 경험적 문제점을 근본적으로 발생시키지 않는 기술로 정의된다. 소각의 경험적 문제점이란 기술적인 문제점이라기 보다는 사회적인 또는 정치적인 문제점인 소각설비가 배출하는 유해가스에 대한 주민들의 불신에 기인된다. 최근에 가스화 등과 같은 개선된 열처리 기술들은 이전의 전통적인 소각기술에 비해 다이옥신을 포함한 유해가스의 배출을 상당히 억제할 수 있는 기술로 인정되고 있다. 그러나 이러한 개선된 열처리 기술들도 배출되는 배기가스에 극미량 이지만 유해한 다이옥신이나 유해중금속들이 포함될 수 있다는 사실에 대한 인근주민의 불신을 근본적으로 해소시키는 어렵다. 특히 그 양에 있어서는 적지만, 처리가 어려운 PCB, 농약류 및 폐화학 무기 등의 난분해성 독성 유기물이나 POPs (persistent organic pollutants)로 오염된 토양이나 sludge 등의 분해처리를 위한 소각로의 설치, 운전은 사회적으로 어려우므로 이에 대한 대체기술의 개발이 필요하다고 한다. 국내에서도 같은 이유에서 앞으로 소각대체 기술의 필요성이 대두될 것으로 예상된다. 본 기술현황 분석에서는 소각대체기술에 대한 독자의 이해를 돕기 위하여 미국의 소각대체 기술개발의 배경을 먼저 살펴보고 비열처리 소각대체 기술 (non-thermal alternative oxidation technology)을 대표할 수 있는 Delphy Detox, 직접 화학적 산화(Direct Chemical Oxidation), 산소화(Acid Digestion) 및 열처리 소각대체기술(thermal alternative oxidation technology)을 대표할 수 있는 수증기 개질 (Steam Reforming) 및 촉매 화학적 산화(Catalytic Chemical Oxidation)에 대한 기술의 특성을 요약, 정리하였다.

2. 미국의 소각대체기술 개발 배경

소각대체기술이란 보통 산화대체기술(Alternative Oxidation Technologies: AOTs)이라고도 하는데, 화염에 노출되지 않은 상태에서 자유산소(free oxygen)에 의한 산화처리 없이 유기물질을 분해하는 기술로 정의된다. 이러한 산화대체기술들은 열처리 공정이던 또는 비열처리공정이던 간에 전통적인 산화열처리 기술인 소각 등에 비해 상대적으로 아주 적은 배기체(flue gas)를 배출하고, 유해성 재조합 생성물(Products of Recombinations PRs)인 다이옥신류(PCDD/Fs)를 근본적으로 생성하지 않을 뿐만 아니라, 소각로의 운전 온도보다 낮은 중온이하에서 운전되므로 수은을 제외한 납, 카드뮴, 비소 등의 반휘발성(semi-volatile) 유해중금속 등을 쉽게 휘발시키지 않는다. 즉 소각대체

기술이란 근본적으로 과잉공기 연소에 대한 대체 기술을 의미한다고 할 수 있다. 소각이나 산화 열처리 공정에서 생성되는 기체상 오염물의 위해성에 대한 주민들의 우려가 이러한 소각대체기술에 대한 개발과 보급에 큰 동기가 되었다고 한다. 특히 주민들은 다음과 같은 사실들에 크게 우려하고 있다고 한다고 보고되고 있다[1].

- 불연소 산화물(products of incomplete combustion: PICs), 다이옥신이나 퓨란과 같은 재합성 물질(products of recombination: PRs) 및 유해중금속이나 방사성 물질의 배출
- 폐기물 처리공정의 운전과정에서 배출되는 많은 배기가스(상대적으로 더 적은 양의 배기가스를 발생시키는 공정이 근본적으로 더욱 바람직한 것으로 인식되고 있음)
- 비정상 운전이나 사고로 인한 오염물 배출 가능성, 즉 제어되지 않은 상태에서의 오염물질의 대량 배출 가능성
- 고온 배기체의 냉각과정에서의 다이옥신과 퓨란의 생성 및 결과적인 배출

이러한 우려사항 들에 대한 반대와 관심들이 조합되어 미국의 DOE 산하에 있는 운전중인 여러 기의 소각로가 현재 shutdown중이거나 계획 중에 있기 때문에 이를 대체할 신기술의 개발이 필요하다고 한다. 또 새로 배기체의 허용기준이 강화되어 발표된 MACT (Maximum Achievable Control Technology) 규정의 공포가 소각대체 기술의 개발을 가속화하는 원동력이 되었다고 하는데, DOE는 현재 존재하는 3기의 소각로가 강화된 MACT 규정을 만족하도록 개선되어야 하고 또 개선 후에도 이를 입증하기 위한 시험소각(trial burn)이 필요하다고 한다. 반면에 개발중인 AOTs는 PCDD/Fs(다이옥신류), HCl/Cl_2, CO 및 THC(Total Hydrocarbon)등에 대해 더욱 강화된 MACT(Maximum Achievable Control Technology) 규정도 쉽게 만족할 것으로 기대되므로 이에 대한 연구개발이 시급하다고 한다.

이러한 AOTs들은 지금까지 처리가 어려워 보관만 해오던 보통 niche waste라고 하는 삼중수소 또는 악틴족 원소를 포함하는 폐기물이나 폭발성이 있는 위험한 화학물질을 포함하는 폐기물을 안전하게 처리할 수 있는 기술이 될 것으로 기대하고 있다. 특히 지속적으로 생성되는 혼성(Mixed Waste: 유해성 유기물/중금속와 방사성 핵종이 포함된 폐기물)을 단지 저장하여 축적만 함으로서 발생되는 관리상의 문제점을 근본적으로 해결해 줄 수 있을 것으로 기대한다고 한다. 또한 이러한 AOTs는 DOE 산하 소각로들이 처리할

수 없던 이러한 문제성 폐기물들에 대한 대체 처리의 가능한 경로를 제공할 것으로 기대한다고 한다. 이러한 이유에서 소각대체기술의 효율성과 운전 신뢰성을 향상시키기 위한 연구개발에 적극적으로 투자하고 있다. 현재까지 거의 모든 소각대체기술들은 실증 시험된 바가 없기 때문에 미국의 관련기관들은 이의 실증연구를 서두르고 있다. 지금까지의 AOT 기술들에 대한 시험은 극히 제한된 부피의 처리가 어려운 niche 폐기물에 대한 적용을 위한 비교적 소극적인 시험이었다. 그러나 기존의 소각기술을 대체하기 위해서는 더욱더 적극적이면서 광범위하게 적용될 수 있는 처리기술로서의 개발과 실증연구가 필요하다고 한다. 처리능력, 폐기물 취급 및 접근 용이성, 장치의 부식 및 배기체의 특성에 대한 연구는 물론 이차폐기물의 발생량과 처리방안 등에 대한 연구도 포함되어야 한다. 아울러 전체적인 경제성 분석은 연구개발의 개선단계나 실증단계에서 수행되어야 후보기술 상호간 및 기존의 소각기술과 비교분석이 가능하다고 한다.

미국은 1995년도 중반부터 이러한 소각대체기술 개발의 필요성을 확신하고, 현재 사용중인 소각, 플라즈마 용융 및 유리화 등과 같은 전통적인 열처리 공정과의 기술성 비교를 위하여 여러 가지 소각대체기술의 연구 및 실증사업을 적극적으로 지원하고 있다[1, 2]. 소각대체기술에는 유기성 폐기물에 대한 고온에서 운전되는 열처리 또는 저온에서 운전되는 비열처리 산화기술들이 모두 포함되지만 산화처리조건은 소각의 산화조건과는 완전히 다르다. 미국의 DOE산하 연구소인 SRS (Savannah River Site)에서는 Delphi DETOX 및 산소화(acid digestion) 기술이, LLNL(Lawrence Livermore National Laboratory)에서는 직접화학적 산화(direct chemical oxidation) 기술이 연구되고 있다 [3-6]. 이러한 세가지의 저온 소각대체기술들은 기술수준이 개선단계 또는 실증단계로 진입하려는 정도의 상당히 숙성된 기술개발 단계에 있다. 또 LBNL(Lawrence Berkeley National Laboratory)에서는 비화염 열처리기술(nonflame thermal technology)로서 촉매화학적 산화(Catalytic Chemical Oxidation: CCO) 기술을 개발하고, 수증기 개질(steam reforming)을 DOE의 지원을 받아 상용규모로 실증연구를 수행하고 있다[7-8]. 이 두가지 열처리기술에는 Montana의 Butte에 있는 MSE, inc.에서 실증된 두가지의 저유량(low-flow) 비화염 산화공정인 Phoenix Unit 와 Thermatrix Unit가 후연소 장치로 포함되어 있다. 일부 소각대체기술에 대한 시험은 이미 종료되었지만, 대부분은 기술의 완성도를 높이기 위해 추가적인 실험을 필요로 한다고 한다[1].

3. 비열처리 소각대체 기술 (Nonthermal Alternative Oxidation Technology) 특성

가. Delphi DETOX [1, 2, 3]

New Mexico에 있는 Albuquerque사의 Delphi Research에 의해 개발된 DETOX 공정을 그림 1에 나타내었다. 이 공정은 그림에 보여진 바와 같이 촉매를 사용하여 산화제를 자체적으로 재생시키면서 유기물을 산화하는 공정이다. 약 150-250 °C의 저온에서 운전되고 또 촉매의 특성상 규제되는 배기가스를 근본적으로 생성시키지 않을 뿐만 아니라 배기가스에 휘발성 중금속이 포함되지도 않는다. Pt 및 Ru가 담지된 $FeCl_3$를 포함하는 시약용액(reagent solution)은 반응과정에서 소멸되지 않을 뿐만 아니라 금속성분을 쉽게 녹이므로 폐기물에 포함되어 있던 유해중금속 등은 회수되거나 처분되기 전까지는 이 시약용액 내에 계속해서 축적되고 환경으로 배출되지 않는다. 이 시약용액에 존재하는 산소는 환원된 철 이온을 철로 산화시키는 역할을 한다.

$$Fe(II) + O_2 + H_2O + e^- = Fe(III) + 2OH^- \quad (1)$$

난분해성 유기물에 대한 분해 및 제거효율은 PCB화합물에 대해 98.9%, 비염화 유기용매에 대해서는 99.999%까지의 높은 제거효율을 보이는 것으로 알려져 있다. 약 20-200 psig의 중저압에서 운전되는 공정으로 특히 액체폐기물에 대해 적용이 용이하며 어떤 고체폐기물에 대해서도 적용이 가능하나, 작용 유체(working fluid)내로 불활성 고체매질의 용해성 여부에 따라 그 적용이 제한된다. 이러한 공정에 대한 프로토 타입의 실증연구가 약 25 kg/h의 규모(건조 유기물 기준)로 수행되었다. 1998년도부터 수행된 최종실험단계에서는 (1) 기름과 기름이 섞인 물, (2)연소가능 고체(combustible debris) (3) 유기 슬러지(organic sludge) (4) 염화 유기용매 및 (5) scintillation fluids 와 Trimsol의 분해실험이 진행되고 있다.

연구개발자들은 이러한 DETOX 공정이 소규모의 운반 가능한 장치에서 대규모의 고정설치형 장치로도 적용이 가능할 것으로 기대하고 있다고 한다. 현재 약 190-L 용기로 5-25 kg/h의 처리 속도로 유해 유기물의 분해할 수 있는데 시간당 수톤 규모의 폐기물 처리용량을 가지는 대용량의 고정설치형 장치의 설치가 계획 중에 있다고 한다.

나. 직접 화학적 분해 (Direct Chemical Oxidation: DCO) [1, 2, 4]

미국의 LLNL에서 개발된 이 DCO 공정은 유해성 및 혼성 폐기물중의 유기성분을 인 상온 및 상압에서 산화분해하는 수용성 공정(aqueous based technology)이다. 이러한 공정들은 peroxydisulfate salts (주로 sodium 또는

ammonium)로 유기물을 이산화탄소와 물로 무기화 한다. 사용되는 산화제는 전극에서 재생하여 이차 폐기물의 발생을 최소화 한다. 알짜(net) 폐기물 처리반응은 다음과 같다.

$$S_2O_8^{2-} + (\text{Organics}) = 2HSO_4^- + (CO_2, H_2O, \text{inorganic residues}) \qquad (2)$$

이러한 peroxydisulfate 공정은 잘 개발되어 있는 기존 화학공정기술의 응용이라고 볼 수 있다. 산화된 ammonium peroxydisulfate는 가장 강한 산화제의 일종으로 이의 산화력은 불소, 오존 및 oxyfluoride 다음으로 강하다고 알려져 있다. Peroxydisulfate의 oxidation potential은 거의 모든 종류의 유기물을 분해할 수 있을 정도로 강하여 실로 널리 적용될 수 있는 공정이라고 할 수 있다. 여러 가지 유기물은 상압 및 80-100 °C의 온도에서 이 공정으로 분해될 수 있으나, PVC 중합체 등과 같은 난분해성 유기물의 경우 peroxydisulfate에 의한 산화처리에 앞서 140-180 °C에서 두 시간 정도의 열화 전처리가 필요하다고 한다.

광범위한 종류의 염화유기용액(chlorinated organic liquid)들과 유기물로 오염된 슬러지를 를 분해 처리하기 위해 조합된 bench-scale의 직접화학적 산화계통(DCO system)이 LLNL에서 실증 중에 있다. 많은 종류의 염화 유기용매는 물에서 휘발성이 클 뿐만 아니라 용해도가 낮으므로 물분해 반응(hydrolysis reaction)으로 쉽게 분해하기 어렵다. 따라서 이러한 첫 번째 단계의 물분해 반응은 밀봉된 반응기내에서 가열하면서 이루어진다. 이러한 첫 번째 반응의 결과 생성된 용해성이 크면서 휘발성은 적은 유기성분은 DCO 공정내에서 분해되어 무기질화 된다.

최근에 염화유기용매를 포함하는 LLNL 발생 폐기물에 대한 조합적인 실증연구가 수행되었다. 약 300 kg의 염화유기용매를 포함하는 유기성폐기물이 시험적으로 처리되었는데 시험중에 여러 가지 범주의 폐기물, 즉 acetic acid, formamide, ethylene glycol, trybutyl posphate, methyl chloroform, carbon tetra chloride 및 소각재에 남은 carbon 잔류물을 처리하고 있다. LLNL은 폐기물 처리업자와 협력하여 이 공정을 상용화하려고 하고 있다. DCO기술의 가장 큰 장점은 다양한 유기성 고체 및 액체의 산화분해에 적용될 수 있다는 것이다. 대상 폐기물에는 유기용매, 세제, 살충제, 불수용성 기름 (water-insoluble oil) 및 그리스(grease), charcoal filter media, incinerator chars와 tars, 종이류, 불화물을 제외한 플라스틱류, 염화, 황화 및 질화 폐기물류, 흙, 모래 및 슬러지와 같은 유/무기 매질에 포함되어 있는 유기물 등이 포함될 수 있다. 또 산화제 용액은

특히 접근이 용이하지 않은 폐기물, 즉 방사능으로 오염되어 있는 기계류나 Glove Box내에 포함되어 있는 유기물의 처리 및 화학무기류, 폭발물 및 추진제(propellants)의 제염이나 분해에 널리 사용될 수 있다. 또 Ammonium peroxysulfate 산화제는 거의 대부분 상온에서 아무런 제약없이 저장될 수 있으므로 유해폐기물 분해설비가 크게 겉으로 드러나지 않아도 되며 필요시 자주 쉽게 보충 받을 수 있다. 따라서 공정은 이동설치가 가능한 벤치규모에서 큰 고정 설치형 장치로 쉽게 scale의 변경이 가능하다.

다. 산소화(A id Digestion) [1, 2, 5]

SRS에서 개발된 acid digestion 기술은 질산인산염 (nitric-phosphoric acid)으로 종이, 플라스틱, 수지(resins) 및 군수품(munitions) 등을 분해할 수 있는 기술이다. 이 기술은 산화제로서 질산, carrier로서 인산 및 촉매로서 팔라듐이 혼합된 혼합물을 사용한다. 인산은 질산의 비등점을 상압에서 상승시켜 용액내에 잔존(retention)하도록 해 준다. 유기물의 산화는 보통 용액 내에 녹아있는 NO_2 및 NO에 의해 발생되는 유기성 라디칼(organic radical)의 생성으로부터 시작된다.

$$CH_3(CH)CH_2 + NO_2 \rightarrow CH_3(OH)CH + HNO_2 \qquad (3)$$

이 공정은 보통 상압하에서 130-180 °C로 운전되지만, 난분해성 플라스틱류를 분해하기 위해서는 그 이상의 가압과 가온이 필요하다. 산화속도는 종이류나 군수품류에 대해서는 수초밖에 걸리지 않을 정도로 빠르지만, 어떤 난분해성 플라스틱의 분해는 1시간 이상이 걸릴 수도 있다. 중금속이나 방사성 핵종들은 유기물의 분해후에 용액에 남는다. 이러한 산소화 공정에 대한 흐름도를 그림 3에 나타내었다. 0-5 psig 기압하에 130-150 °C 온도범위에서 대부분의 유기화합물은 쉽게 산화되어 물과 이산화탄소로 분해된다. Polystyrene 이온교환수지는 175 °C 및 5-10기압에서 효과적으로 분해된다. 과산화수소를 사용하여 NO와 NO_2를 회수하여 NO_x의 배출을 100 ppm 이하로 낮출 수 있다고 한다.

4. 열처리 소각대체 기술 (Thermal AOT Technology) 특성

가. 수증기 개질 (Steam Reforming) [1, 2. 7]

수증기 개질은 석유산업에서 널리 이용되어 오던 수증기를 이용하여 유기물을 분해시킬 수 있는 다양성을 지닌 기술이다.

$$C_nH_{2n+2} + {}_nH_2O \rightarrow nCO + (2n+1)H_2 \qquad (5)$$

위 반응에 의해 생성되는 CO는 수증기와 수소와 다음과 같이 반응한다.

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \quad (6)$$

$$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O \quad (7)$$

이러한 steam reforming 기술은 위와 같이 유기물을 분해할 수 있을 뿐만 아니라 무기성 질화물(inorganic nitrates)을 분해할 수 있다. 열처리공정이긴 하나 이 공정은 소각에 비해 비교적 낮은 온도에서 운전되기 때문에 유해중금속이나 방사성 핵종을 쉽게 휘발시키지 않는다. 이러한 수증기 개질 공정은 다음의 두 과정을 포함한다: (1) 폐기물이 고온(300-800 °C)의 고온에서 수증기와 접촉하여 열분해되어나 휘발된다. (2) 휘발된 증기상 물질들이 약 1200 °C의 고온에서 수증기와 반응하여 합성가스(synthetic gas)를 생성한다.

그림 4에 나타낸 thermochem 공정은 개질반응에서 촉매작용을 하는 Na_2CO_3 입자유동층(경우에 따라서는 다른 층물질이 사용될 수 있음)에서 약 550-600 °C로 유기성 폐기물을 가스화 한다. 입자상 물질의 제거후에 수증기 개질로에서 발생된 가스는 Thermatrix사의 비화염 열산화기(flameless thermal oxidizer)에서 수증기, 이산화탄소 및 산가스로 전환된다. 이후의 배기체 처리 계통에서 산가스를 dry salts의 형태로 제거하며, 여과포 집진기인 bag house와 고성능 공기여과기(HEPA filter)를 거쳐 입자상 물질을 제거한 후 배기가스를 대기로 배출한다. 최근에 실증시험을 통하여 우라늄과 PCB를 포함하는 모의 폐기물들을 처리하여 거의 대부분의 중금속을 수증기 개질로에 묶어두면서 유기물에 대한 분해 및 제거효율(destruction and removal efficiency)이 99.9999% 임이 됨을 입증하였다고 한다.

나. 촉매 화학적 산화 [Catalytic Chemical Oxidation: CCO) [1, 2, 8]

촉매 화학적 산화 (CCO)는 촉매로서 백금이 코팅된 알루미나 펠렛을 사용하여 유기물을 분해하는 고온 비화염 공정(high-temperature, non-flame process)이다. 생명과학(life science)이나 생의학 연구(biomedical study)에서 발생되는 삼중수소(H-3) 및 기타 방사성 핵종으로 오염된 유기성 폐기물의 처리에 가장 적합한 기술로 알려지고 있다. 이 기술은 이러한 폐기물의 처리기술로 적용되기 전에 유기물로 오염된 토양 등의 복원기술로도 널리 이용된 바 있으며, 자동차 산업에도 널리 적용되어온 기술이다.

그림 5에 나타낸 CCO 공정은 예열기(preheater), 산화챔버(oxidation chamber), 촉매입자로 채워져 가열되는 촉매층 반응기 및 배기체 처리장치로 이루어진다. 촉매층 반응기의 운전온도는 450-750 °C 정도이다. 처리성 연구(treatability study)를 통하여 폐기물중의 유기물과 수성산화물을 99.999%의 DRE (분해 및 제거효율)로 처리할 수 있다고 한다.

5. 결 론

분석한 5가지의 기술들은 앞으로 소각을 대신하여 유해성 폐기물을 처리할 수 있는 기술들로서의 잠재적 가능성을 가지고 있다고 볼 수 있다. 물론 기존의 소각이나 플라즈마 용융 기술들처럼 광범위한 폐기물을 모두 취급할 수 있는 기술들은 아니지만, 개개의 공정들이 지금까지 소각이나 고온용융 등의 기술로도 처리가 어려워 발생현장의 한 구석에 보관 중이던 난분해성 및 폭발성, 감염성 폐기물에 대한 적용이 가능할 것으로 사료된다.

참고문헌

1. W. E. Schwinkendore, B. C. Musgrave, and R. N. Drake, "Evaluation of Alternative Nonflame Oxidation Technologies for Destruction of Hazardous Organics Waste," INEL/EXT-97-00123, INEL (1997)
2. DOE/EM-0322, "Summary of Comparative Results: Integrated Nonthermal Treatment and Integrated Thermal Treatment Systems Studies" (1996).
3. P. M. DHOOGE, S. D. GOLDBLATT, J. E. MOSLANDER, D. T. ROBERSTON, T. W. ROGERS, AND J. A. ZIGMOND, "Engineering Development and Demonstration of DETOX^{SM} Wet Oxidation for Mixed Waste Treatment," WM'97 Proceedings, Tucson, Arisona (1997).
4. J. F. COOPER, F. WANG, R. KREUGER, K. KING, J. C. FARMER, AND M. ADAMSON, "Destruction of Organic Wastes by Ammonium Peroxydisulfate with Electrolytic Regeneration of the Oxidant," UCRL-JC-121979-Rev 2(1996)
5. R. A. PIERCE AND J. R. SMITH, "Nitric-Phosphoric Acid Oxidation of Organic Waste Materials," WSRC-MS-95-0080 (1995).
6. R. A. PIERCE, C. A. CICERO, AND W. G. RAMSEY, "Mixed Acid Remediation and Stablization of Low Level Waste from the Nuclear Industry," Presented at the ACS I&EC Emerging Technologies in Hazardous Waste Management VIII, Birmingham, Alabama (1996).
7. G. E. VOELKER, W. G. STEEDMAN, AND R. R. CHANDRAN, "Steam Reforming of Low Level Mixed Waste," DOE/FETC conference entitled "Industry Partnerships to Deploy Environmental Technology," Morgantown, West Virginia (1997).
8. L. Y. CHANG, C. THAN, H. MORIMOTO, AND P. G. WILLIAMS, "Tritiated Mixed Waste: Why Can't We Deal With It?-Catalytic Oxidation of Tritiated Mixed Waste. Presented at the ASME 4th Mixed Waste Symposium, Baltimore, Maryland (1997).

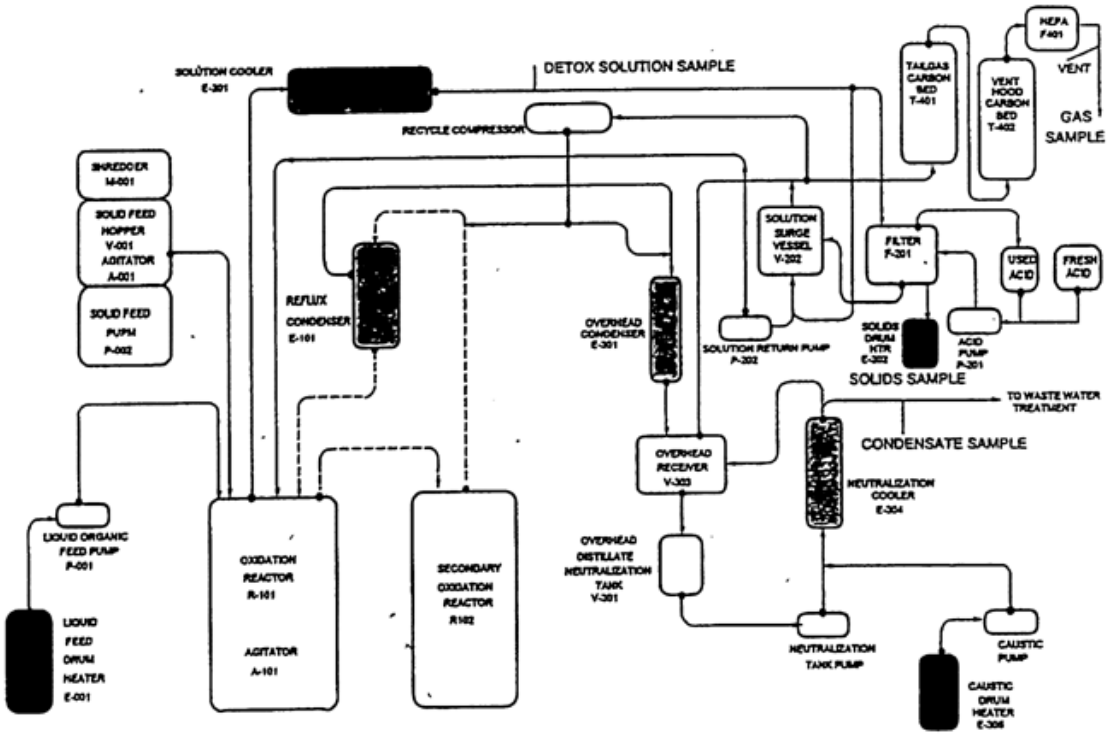

Fig. 1. DETOX^{SM} Wet Oxidation Process

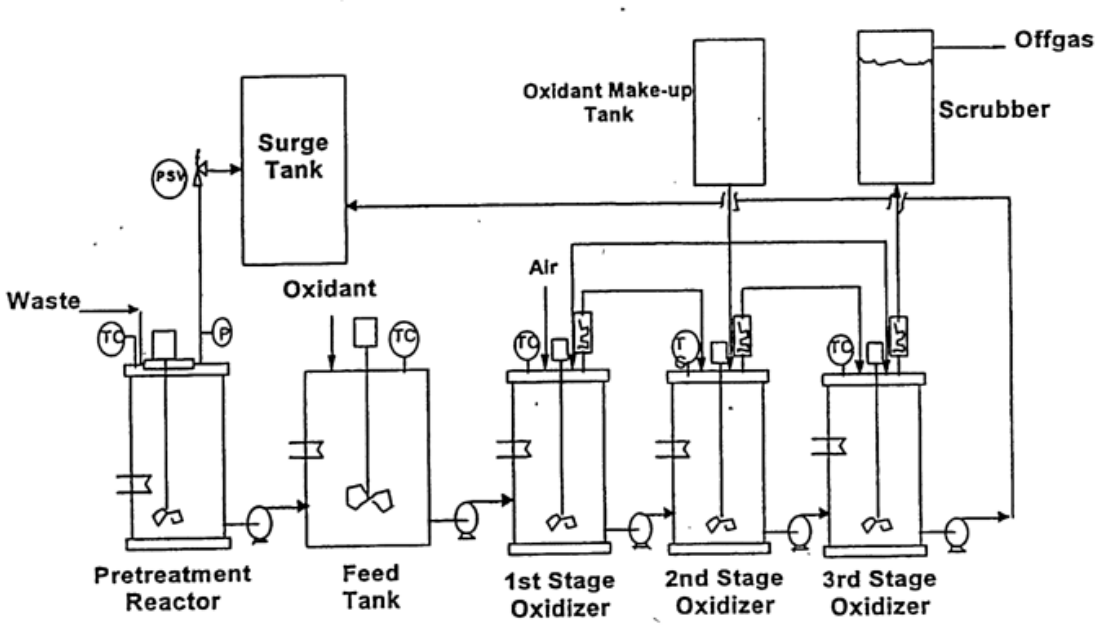

Fig. 2. Process Flow Diagram of DCO(direct chemical oxidation) system

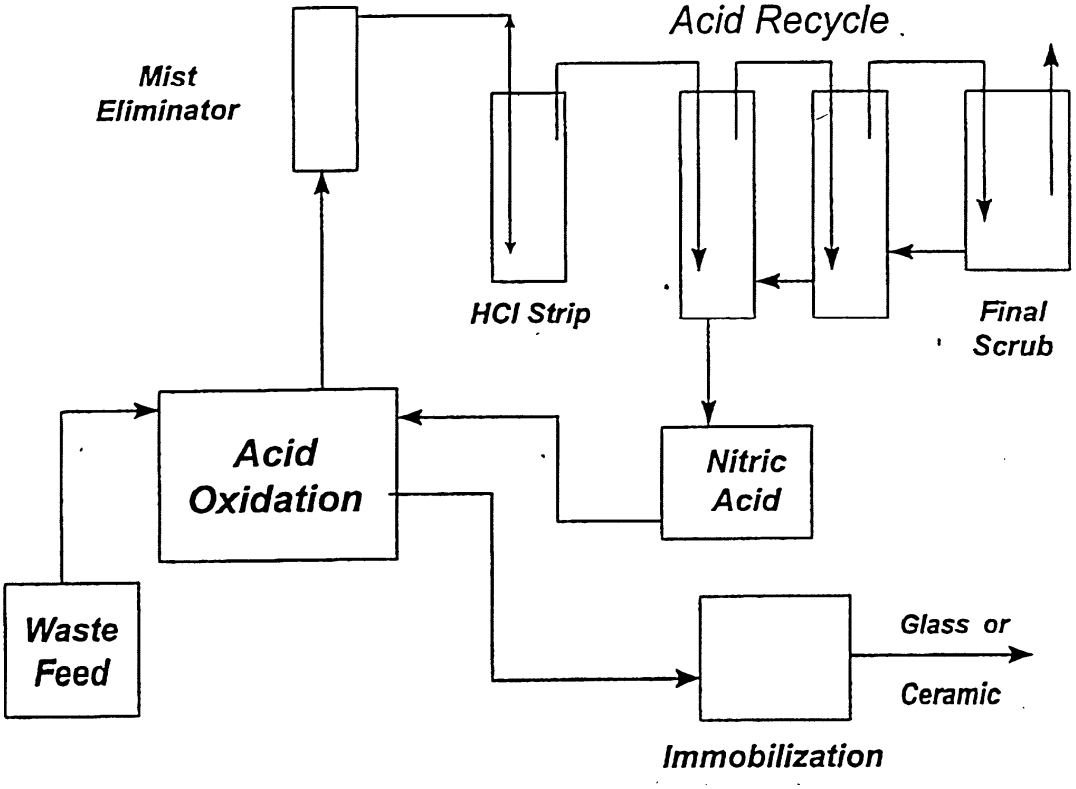

Fig. 3. Process Flow Diagram of Acid Digestion Process

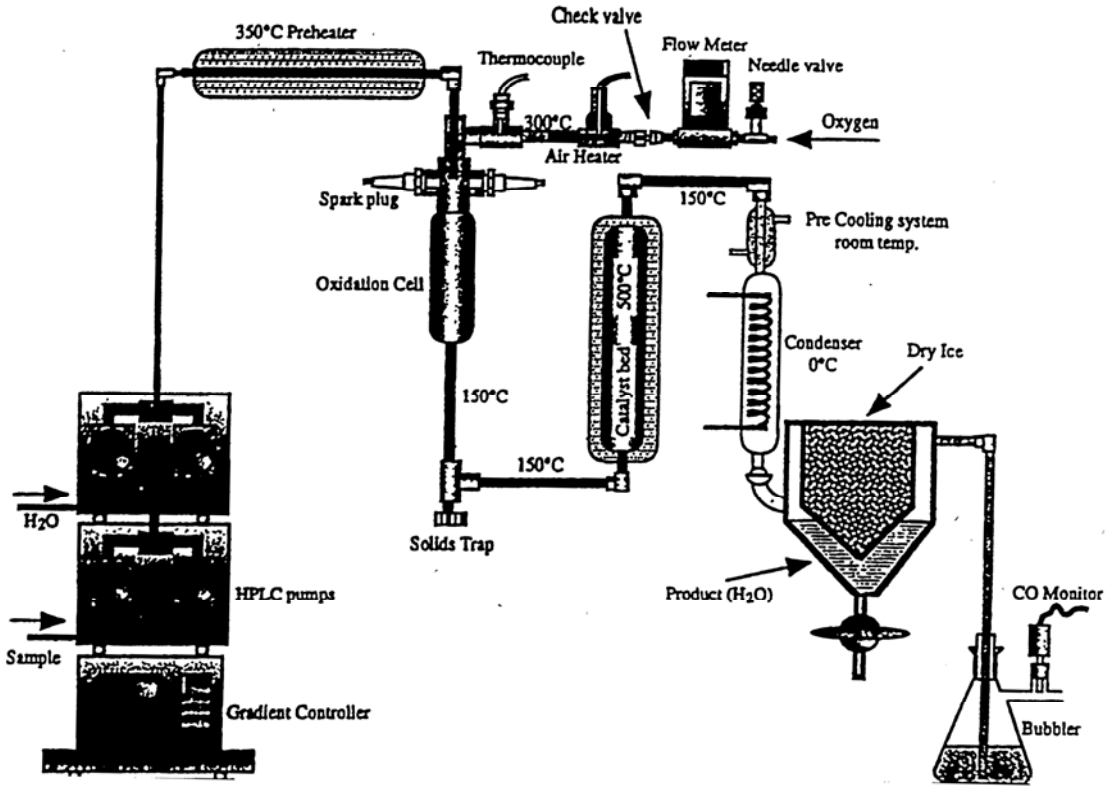

Fig. 4. Process Flow Diagram of Catalytic Chemical Oxidation Process

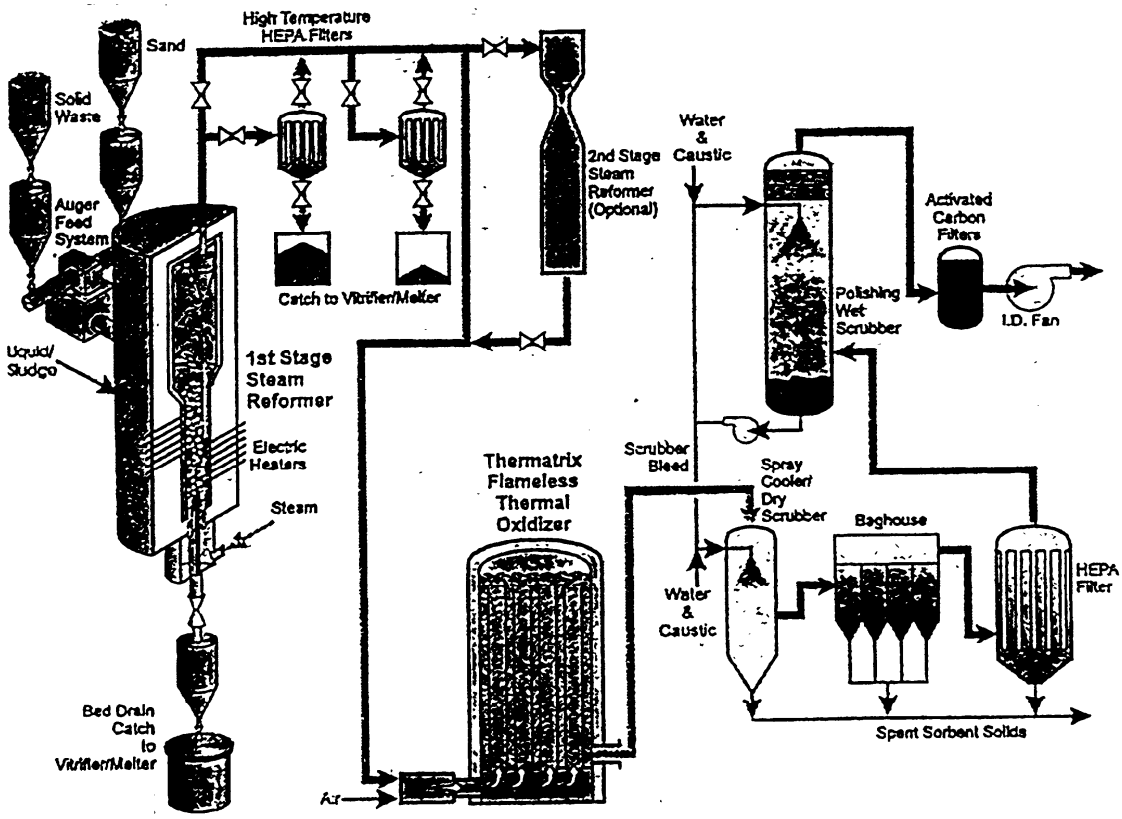

Fig. 5. Process Flow Diagram of Steam Reforming Process