Emission Control Technology for Hazardous Waste Incinerator

한국원자력연구소/핵화공연구팀

양 희 철
(nhcyang@kaeri.re.kr)

Outlines

1. *Incineration Basics*
2. *Operational Parameters for Incinerator Emission Control*
3. *Dioxin/Furan Formation and Control*
4. *Metals/Radionuclides Behavior and Control*
5. *Trial Burn (Demonstration) Technology*

Glossary

APCD	:	Air pollution control device
APCE	:	Air pollution control equipment
ESP	:	Electrostatic precipitator
D/F	:	Dioxins and furans
DRE	:	Destruction and removal efficiency
HEPA	:	High efficiency particulate air
HM	:	Hazardous metal
PICs	:	Products of incomplete combustion
PCC	:	Primary combustion chamber
PCDD	:	Polychlorinated dibenzo-p-dioxin
PCDF	:	Polychlorinated dibenzofuran
PM	:	Particulate matter
POHC	:	Principal organic hazardous constituent
RN	:	Radionuclide
SCC	:	Secondary combustion chamber

Incineration Basics

❑ Incineration

- ➢ The process of combustion or burning of something to ashes

❑ Purpose

- ➢ to destroy hazardous organics into harmless or less harmful forms
- ➢ to reduce the volume of waste to be dispose of

❑ Byproducts

- ➢ Ashes and Scrubber Residue
- ➢ Emission
  - D/F (PCDDs and PCDFs) and non-D/F PICs(Products of Incomplete Combustion)
  - PM (Particulate Matter), HM(Hazardous Metals) and RNs (Radionulcides)
  - Others (HCl/Cl_2, SO_2, NOx, etc)

Incineration Plants

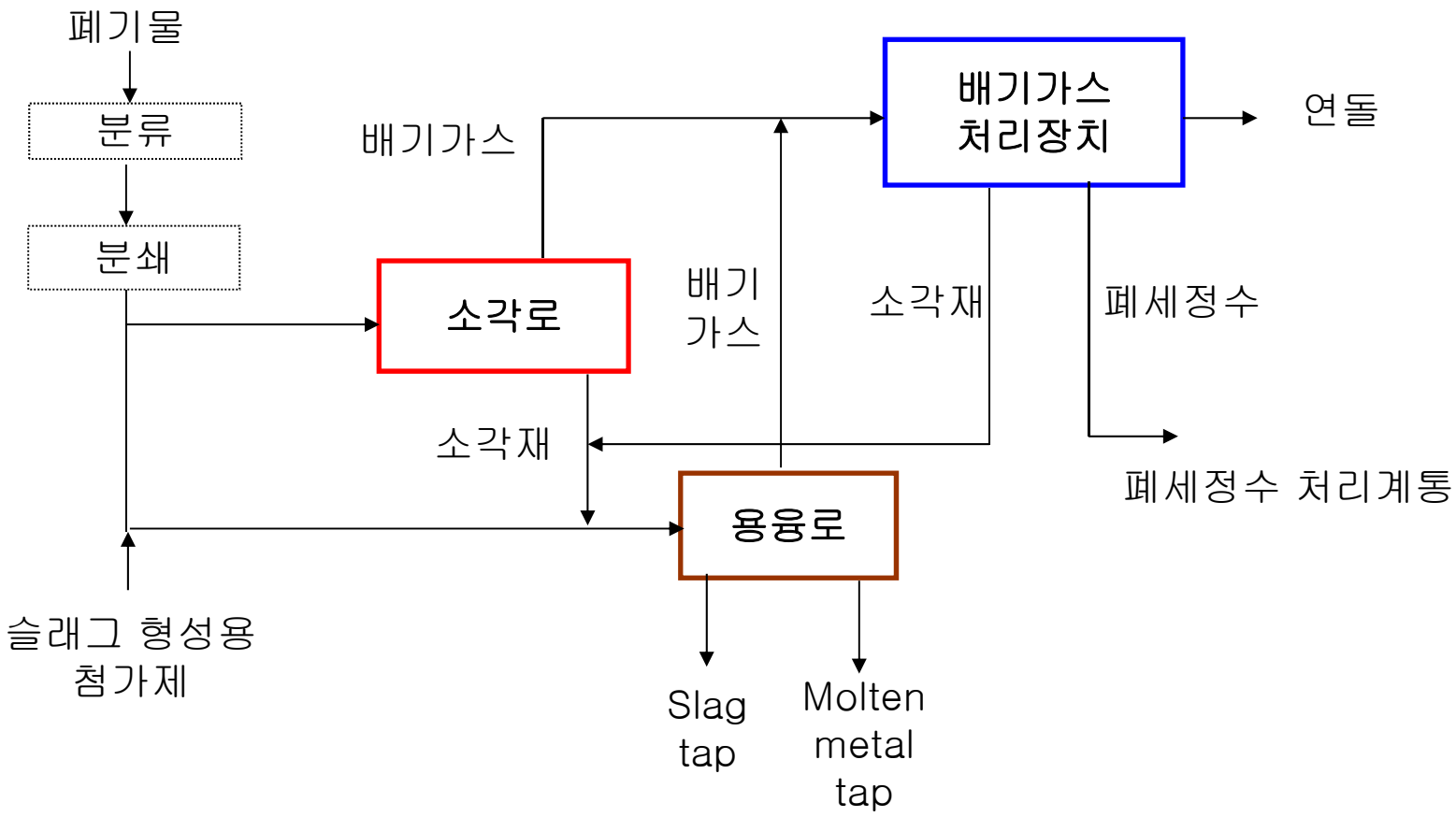
❑ 상용 소각공정
- ➢로터리 킬른 (Rotary Kiln)
- ➢폐유 소각로 (Liquid Injection Incinerator)
- ➢제어공기 소각로 (Controlled Air Incinerator)
- ➢유동층 소각로 (Fluidized Bed Incinerator)
- ➢보일러 (Boiler)

❑ 용융로
- ➢고온 (High-Temperature)
- ➢저온 (Low-Temperature)

❑ 기타 대체 기술
- ➢용융염 산화 (Molten Salt Oxidation)
- ➢습식 화학 촉매 산화 (Wet Chemical Catalyst Oxidation)

Integrated Waste Thermal Treatment Plant

Recommended by EPA-DOE Interagency Technical Workgroup



Operational Parameters of Interest

The Operational parameters that affect one or more of following:

- ❑ Emissions of hazardous (regulated) organic compounds
  - ✓ Principal organic hazardous constituents (POHCs) via DRE (destruction and removal efficiency)
  - ✓ Products of incomplete combustion (PICs) via carbon monoxide or hydrocarbon and air pollution control equipment temperature
- ❑ Emissions of hydrogen chloride (HCl) and chlorine (Cl_2)
- ❑ Emissions of particulate matters (PMs), toxic metals (TMs), and radionuclides (RNs)
- ❑ The likelihood of fugitive emissions and system upsets

Continuously monitored parameters
(interlocked with automatic waste feed cut off)

- Combustion chamber parameters
  - ✓ Temperature at each combustion chamber exit
  - ✓ CO and HCs concentrations at SCC exit
  - ✓ Pressures in PCC and SCC
  - ✓ Feed rate of (each) waste to (each) combustion chamber

- Off-gas system parameters
  - ✓ ΔP across particulate APCD
  - ✓ Liquid to gas ratio and pH to wet scrubber
  - ✓ Caustic feed rate to dry scrubber
  - ✓ kVA settings to ESP (wet/dry) and kV to IWS
  - ✓ Flue gas flow rate or velocity at the stack

Control Parameters of Primary Importance

Parameter	*POHCs /PICs*	*PMs /HMs /RNs*	*HCl /Cl_2*	*Fugitive Emissions*
Min. T	×			
Max. T		×		
Max. CO	×			
Max. gas flow	×	×	×	×
Max. pressure				×
Max. Waste feed	I		I	I
Particulate APCD parameters		×		
Acid gas APCD parameters			×	
Max. APCE inlet T		×		

Control Parameters of Secondary Importance

Parameter	*POHCs /PICs*	*PMs /HMs /RNs*	*HCl /Cl_2*	*Fugitive Emissions*
Incinerability	×			
Max. halide feed		I	×	
Max. ash feed		×		
Max. metals feed		×		
Max. size of batches	×			×
Min. blowdown		×		
Min./Max. scrubber Nozzle pressure change (if applicable)		×	×	
·Min. waste heating value	×			

D/F formation and control

❑ *D/F formation mechanisms in general*

- ➢ D/Fs 는 연소계통에서 다양하고 복잡한 부차적 반응에 의해 생성된다.
- ➢ 생성반응은 이차연소로 이후에서 주로 일어난다.
- ➢ 생성농도는 폐기물의 종류, 연소조건 및 APCE의 종류와 그 운전조건에 따라 다르다.

❑ *Predominating Mechanisms*

- ➢ Homogeneous gas-phase formation
- ➢ *de novo* synthesis (heterogeneous, surface-catalyzed D/F formation) from flyash-based organic material coupled with flyash-based catalyst (such as copper)
- ➢ Heterogeneous formation from gas-phase precursors and flyash-based metal catalyst

D/F formation on the surface of fly ash particles

- ***D/F formation involves the Deacon reaction*** *(Bruce(1993);Griffin (1986))*
  - *$2HCl + ½O_2 <==> Cl_2 + H_2O$,*
    with copper or other metals serving as catalysts (1)
  - *Free chlorine formed by the reaction (1) then chlorinates D/F precursors, including halogenated aromatics*

- ***Sulfur interferes with the Deacon reaction***
  (Bruce (1993);Griffin (1986));Raghunthen and Gullet (1994))
  - *$Cl_2 + SO_2 + H_2O <==> 2HCl + SO_3$* *(2)*
  - *$CuO + SO_2 + ½ O_2 <==> CuSO_4$* *(3)*

D/F emission control in general

- ***Historically, D/F emissions were believed to be controlled by***
  - *ensuring good combustion*
  - *cooling temperature (quench)*
  - *lowering oxygen and PM concentrations.*

- ***Recent studies indicates that even in systems achieving good combustion (with low CO conc.), DF formation may occur in cooler zones downstream of combustion chamber (Santorei, 1995)***
  - ***Critical operating parameters related to D/F formation includes***
    - *(1) Presence of particulates, which allow for solid-phase metal-catalyzed reaction*
    - *(2) Appropriate temperature window (approximately 200-400℃)*
    - *(3) Presence of Cl_2 and other precursor*
    - *(4) Particulate residence time*

Demonstration of combustion parameters to minimize D/F precursors by testing

- ***Minimum PCC and SCC combustion temperatures***
- ***Maximum combustion gas velocity***
- ***Maximum waste feed rate***
- ***For batch feed***
  - ***minimum feeding frequency***
  - ***maximum batch size***
  - ***minimum oxygen concentration***
- ***Maximum carbon monoxide***
- ***Maximum total hydrocarbons***

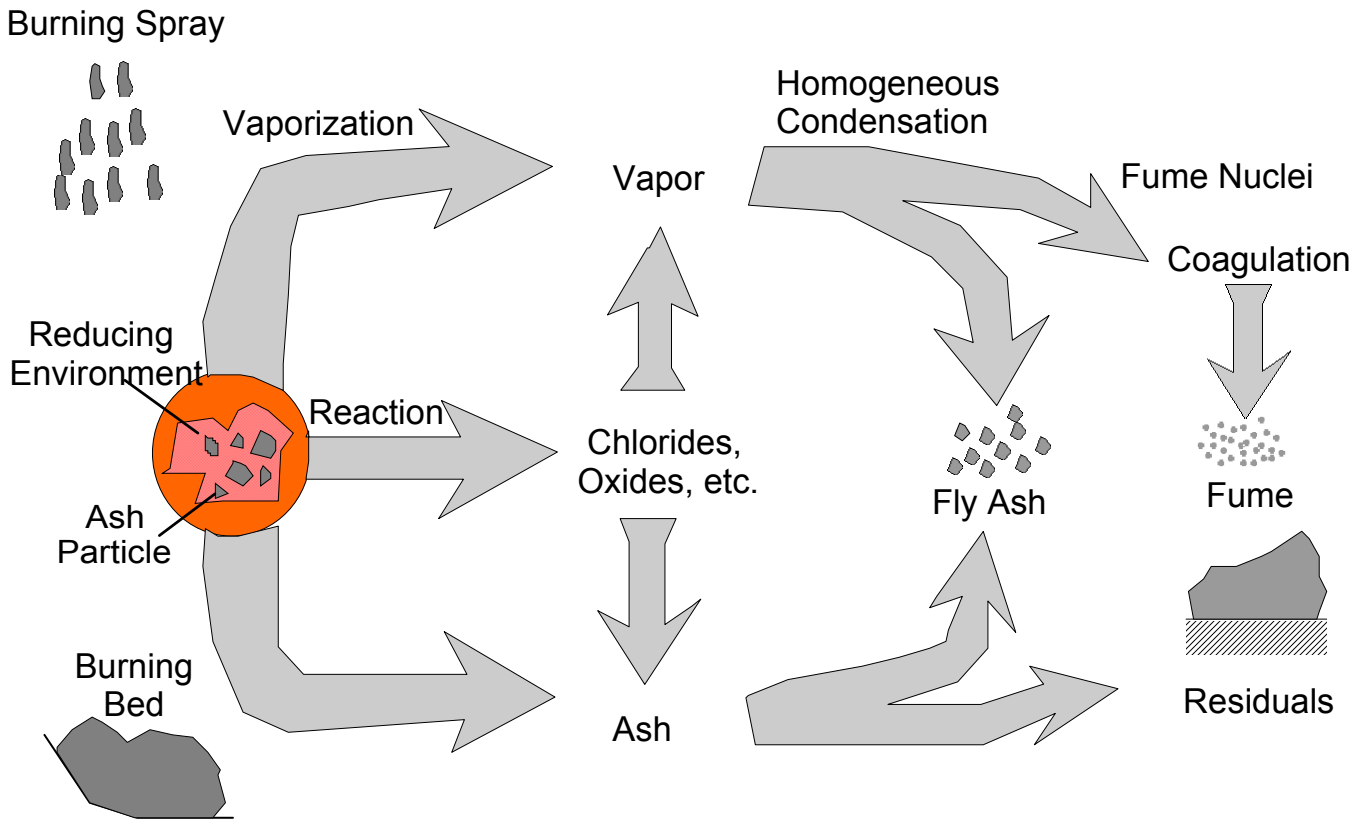
Summary of operating condition and parameters that are relevant to D/F formation and control

- 연소온도가 1,800˚F(980℃) 이하이거나 2,250˚F(1,250℃)이상일 때, Cl_2가 잘 생성되고 결과적으로 D/F 도 잘 생성된다.
- Cl_2를 HCl로 빨리 전화하기 위해 배기체를 급냉시켜야 한다.
- 황(S) 및 황산화물(SO_2)는 Cl_2를 HCl로 전화시키는데 효과적이므로 D/F의 생성을 억제시키는 역할을 한다.
- PM이 축적되는 곳(H/X tubes, ESP plates, bag house 및 HEPA filter)은 D/F 생성를 촉진시키는 reaction site가 된다.
  → D/F 형성을 억제하기 위하여 세정공정의 빠른 순환이 필요하다.

Metal/Radionuclide Behavior in an Incinerator

1. ***Remain with the bottom ash as a solid***
2. ***Become entrained in the gas stream***
3. ***Vaporize***

Behavior of Metals and Radionuclides



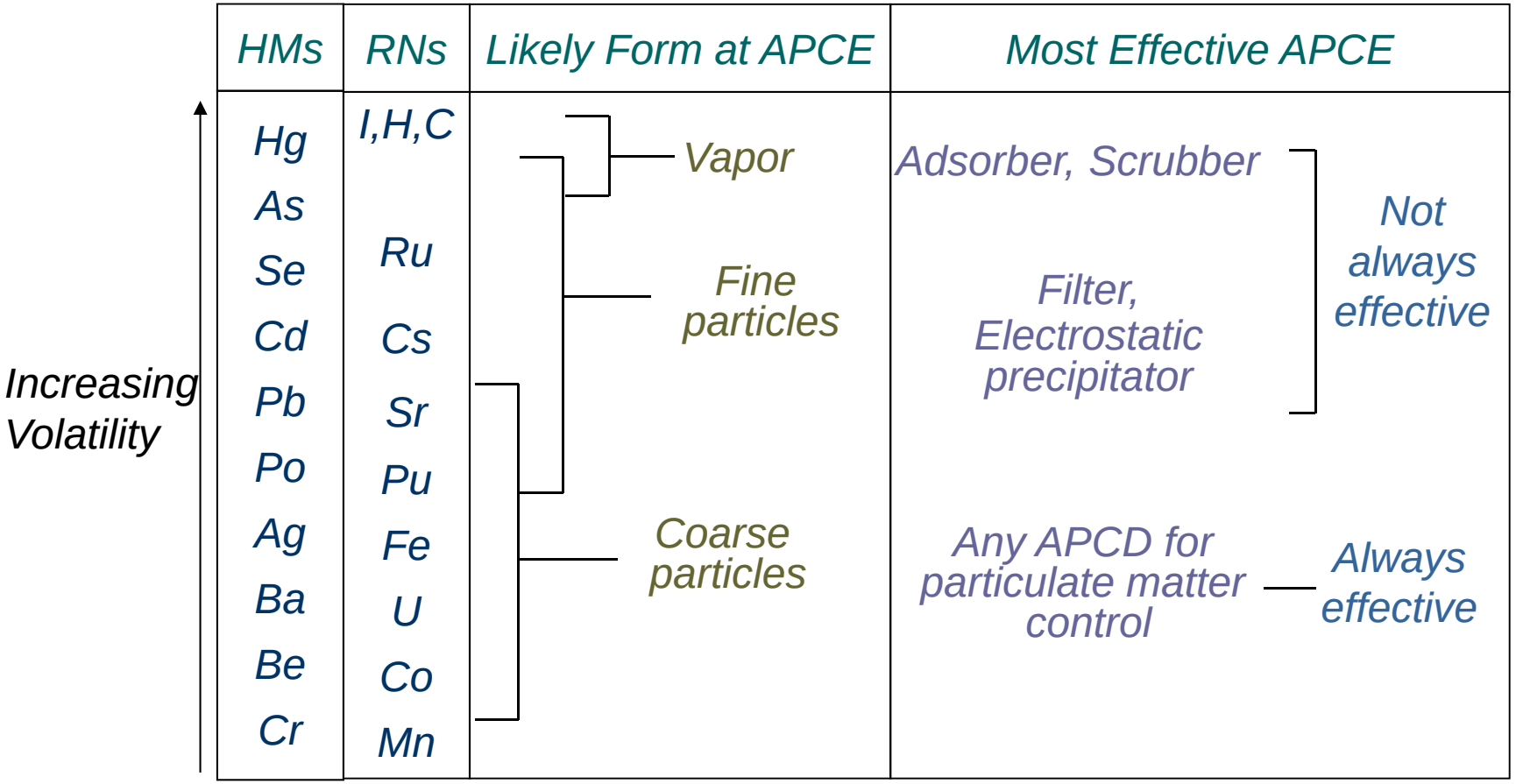
Metals/Radionuclides Partitioning in an Incineration Process

- *The bottom of the combustion device with the ash*
- *The bottom of the scrubber with the scrubber ash*
- *The bottom of the particulate control system with the fly ash*
- *The air when they are emitted from the stack*

Parameters that influence HM/RN behavior

- ***Physical and chemical forms of metals and radionuclides***
- ***Feed rate and characteristics***
- ***Propensity to fragment***
- ***Chlorine or halogen concentration***
- ***Combustion zone parameters***
- ***Air pollution control equipment parameters***
- ***Other parameters***

HM/RN Emission Control Practice



APCE: Air Pollution Control Equipment

시험소각 (Trial Burn)

❑ 시험소각 (Trial Burn) :

시설의 인허가 등에 필요한 "시설운전의 환경 무해성을 입증"하는 자료를 얻기 위해 수행되는 모의폐기물 (폐기물+유해물질)의 시험적 소각

❑ 시험소각의 목적:

- ➢ (주목적) 환경 무해성 입증 자료 확보
- ➢ (부수적 목적) 관련되는 모든 규정을 만족하면서 운전할 수 있는 조건 파악

❑ 시험소각을 통해 반드시 얻어야 할 Data

- ➢ POHCs에 대한 DRE, 중금속/방사성 핵종 투입속도에 따른 배출속도
- ➢ 운전 범위 설정

  예: 최저 온도 (유해 유기물), 최고 온도 (유해 중금속/핵종)

주) POHCs: Principal Organic Hazardous Constituents (주요 유기성 유해성분)
DRE : Destruction and Removal Efficiency (분해 및 제거효율)

유해유기물의 분해성능 시험법

- 대상폐기물에 있는 다양한 유해유기물 중 가장 분해가 어려운 **POHC**(주요 유기성 유해성분)를 선택하여 시험소각하여 그 **DRE**(분해 및 제거 효율)로 그 분해성능을 입증.

- 시험소각용 **POHC** 선택기준:
  - ✓ 폐기물 내 실제 함량
  - ✓ 구조적 범주 (aliphatics, aromatics, chlorinated aromatics 등)
  - ✓ 가격, 독성, 취급용이성 등
  - ✓ 소각 용이성 순위 (Incinerability Ranking)
  - ✓ "PIC를 POHC로 선택하지 말 것"

    주) PIC: Product of Incomplete Combustion (미연소 생성물)

- 소각 용이성 순위 **(Incinerability Ranking)**
  - ➢ 다양한 여러 유해 유기물에 대해서 분해되기 쉬운 정도의 상대적인 비교를 위한 개념적 순위
  - ➢ 이를 기준으로 시험소각에 의해 DRE가 입증된 유기물보다 분해가 쉬운 유해유기물은 처리 가능

- **CCl_4** 및 **C_6H_5Cl** 가 널리 시험소각용 POHCs 로 사용됨

POHCs Selection and Incinerability Parameter

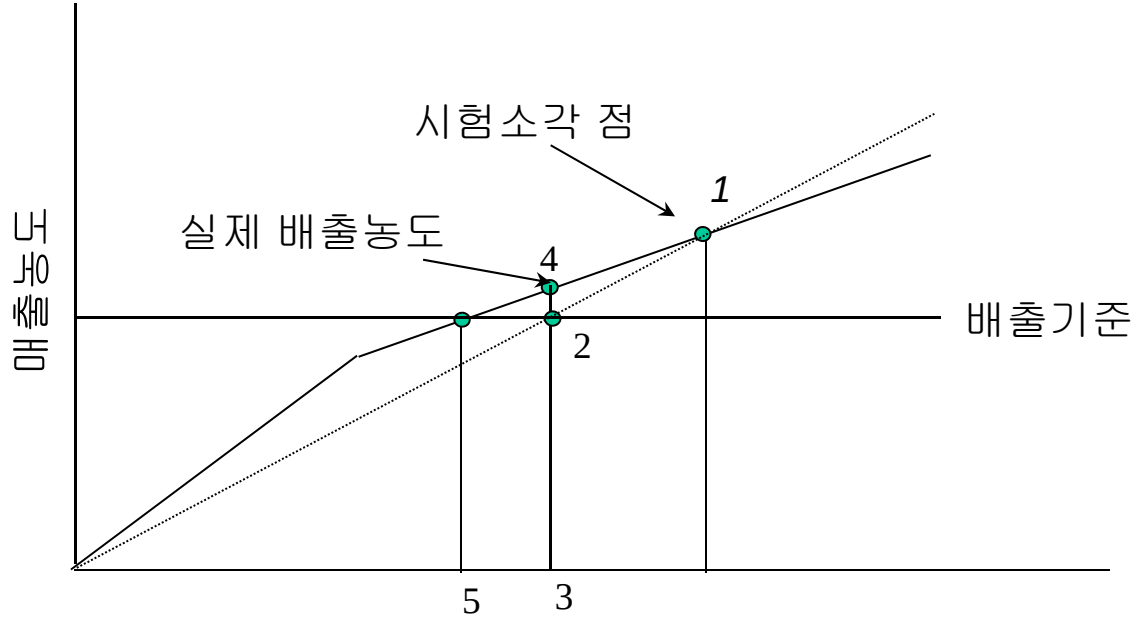
POHCs	Heating Value (kcal/gm)	Thermal Stability Ranking	Thermal Stability Class	Compound Type	Analysis Method
Benzene	10.03	3	1	V	GC, GC/MS
Naphthalene	9.62	5	1	SV	GC, GC/MS
Chlorobenzene	***6.60***	***19***	***1***	***V***	***GC, GC/MS***
Toluene	10.14	35	2	V	GC, GC/MS
Tetrachloroethylene	1.19	36	2	V	GC, GC/MS
Trichloroethylene	1.74	41	2	V	GC, GC/MS
I,I-Dichloroethylene	3.00	42-44	2	V	GC, GC/MS
Diphenylamine	9.09	42-44	2	SV	GC/MS
Formaldehyde	4.47	46-50	2	V	GC, GC/MS, HPLC
Vinyl chloride	4.45	60-64	2	V	GC, GC/MS
Methylene chloride	1.70	65-66	2	V	GC, GC/MS
Dichlorodifluoromethane	0.22	85-88	3	V	GC, GC/MS
Phenol	7.78	100-101	3	SV	GC, GC/MS, HPLC
Methyl ethyl ketone	8.07	108-109	3	V	GC, GC/MS
Carbon tetrachloride	***0.24***	***136-140***	***4***	***V***	***GC, GC/MS***
Chloroform	0.75	158-161	4	V	GC, GC/MS
1,1,2-Trichloroethane	1.99	158-161	4	V	GC, GC/M
Hexachloroethane	0.46	202-203	5	V	GC, GC/MS
Aniline	8.73	235-239	5	SV	GC/MS

V= Volatile SV= Semi-volatile GC= Gas chromatography GC/MS= Gas chromatography/mass spectrometry
HPLC = High performance liquid chromatography

중금속 (방사성 핵종) 배출에 대한 시험평가

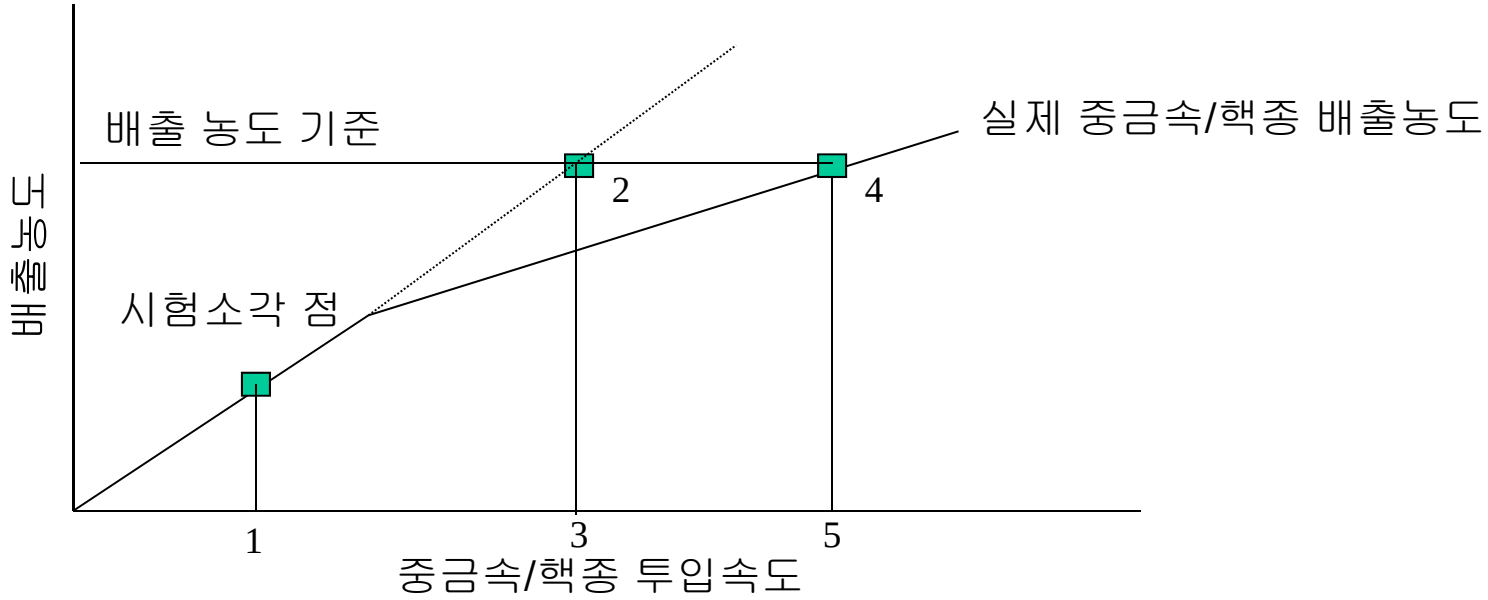
- 시험소각 결과에 근거한 환경영향 평가
  - 모의 중금속(Surrogate metal): 다른 중금속/핵종의 배출에 대해 Conservative Indicator 가 되는 중금속을 이용한 시험소각
  - Metals/Radionuclides Feed Rate VS. Emission Rate
  - 단계별 환경영향 평가
- 모의 중금속 사용의 장점
  - 시험소각 비용 절감
  - 시험소각시 환경에 미치는 악영향 방지
  - 중금속/핵종의 거동에 대한 체계적인 자료의 확보
- 모의 중금속(Surrogate Metal)의 사용에 대한 반대의견
  - 이론적인 휘발성에 기준을 둔 중금속의 배출정도에 대한 순위를 입증할 만한 충분한 실증 자료가 없음
  - 어떤 고온 휘발성 중금속/핵종의 경우에도 항상 고온에서 휘발 되지는 않으며 다른 무기물의 존재에 큰 영향을 받음
  - 중금속의 휘발시 다양한 운동학적 제한인자들 (Kinetic Limitations) 들이 있음

최대 중금속(핵종) 투입 시험법 (1)
downward extrapolation



❑ 이론적으로 보수적이 못하므로 바람직하지 않은 방법임

최대 중금속(핵종) 투입 시험법 (2)
upward extrapolation

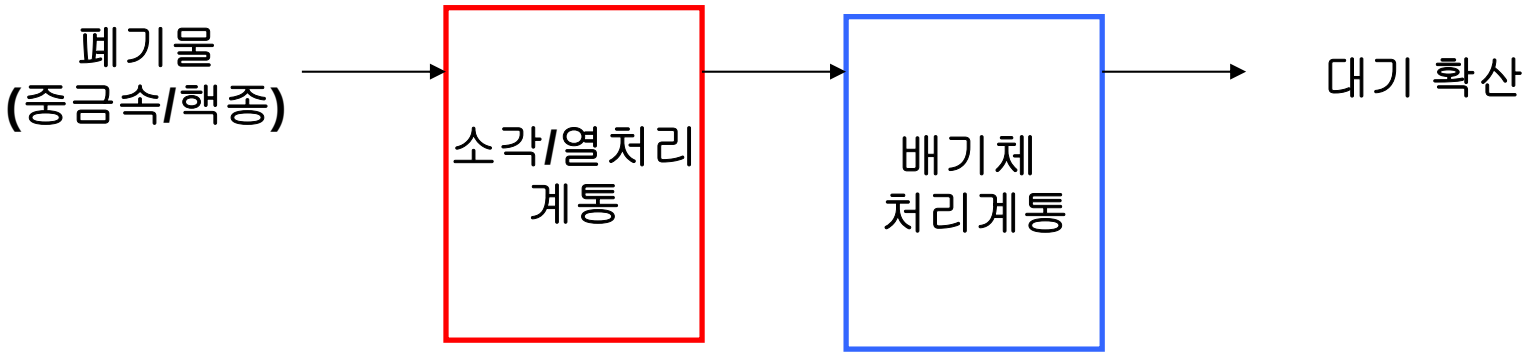


- 이론적으로 보수적임 (바람직한 접근법)
- 정확한 시료채취 및 분석기술의 뒷받침이 필요

중금속/핵종의 배출에 대한 단계별 환경영향 평가방법

1 단계: 폐기물 기준
- 모든 중금속/핵종이 배출된다고 가정
- 시험소각이 불필요
- 보수적인 확산인자 사용

3 단계: 확산 기준
- 시험소각이 필요
- 부지특성 확산 모델 사용



1 단계 조정: 폐기물 및 확산 기준
- 모든 중금속/핵종이 배출된다고 가정
- 시험소각이 불필요
- 부지특성 확산모델 사용

2 단계: 배출 기준
- 시험소각이 필요
- 보수적인 확산인자 사용