

# STEAM REFORMING (수증기 개질)

## 공정 기술 분석

고온(300-1200°C)에서 수증기를 폐기물내 유기성분과 반응시켜 CO, CO<sub>2</sub>, 및 H<sub>2</sub>로 주로 구성되는 합성가스 (synthesis gas) 를 발생시킨다. 미량의 메탄가스 (CH<sub>4</sub>) 도 불완전 반응 생성물로 발생되며 할로겐화 유기폐기물의 처리시에는 할로겐화산을 포함하는 배기가스를 발생하며 질화물이나 황산화물이 폐기물에 존재할 때에는 SO<sub>x</sub> 및 NO<sub>x</sub>가 발생되어 배기가스에 포함된다. 유해폐기물의 steam reforming 공정은 다음의 기본적인 두 단계를 반드시 거치면서 폐기물내의 유기성분을 분해하는 공정이다.

1. 약 300-800°C의 온도 범위에서 폐기물내의 유기성분이 수증기나 수증기와 합성가스의 혼합가스와 접촉하여 열분해 되면서 휘발성 유기성분은 휘발하고 비휘발성 유기성분은 비휘발성 무기성분과 함께 coke나 char의 형태로 남는다.
2. 앞의 1 단계의 과정에서 휘발된 유기성분은 약 1200°C의 고온에서 수증기에 의해 분해되어 합성가스를 생성한다. 합성가스에 포함된 산가스는 scrubber에 의해 세정되고 합성가스는 다시 산화되어 이산화탄소와 물로 전환되어 대기로 배출된다.

이 수증기 개질 공정도 지난번에 소개한 CDO(direct chemical oxidation) technology와 마찬가지로 지난 수십년 동안 화학공학 산업 분야 (석탄으로부터 합성가스의 생산)에서 이용되어 오던 상업화된 기술의 폐기물 처리기술에의 응용이다.

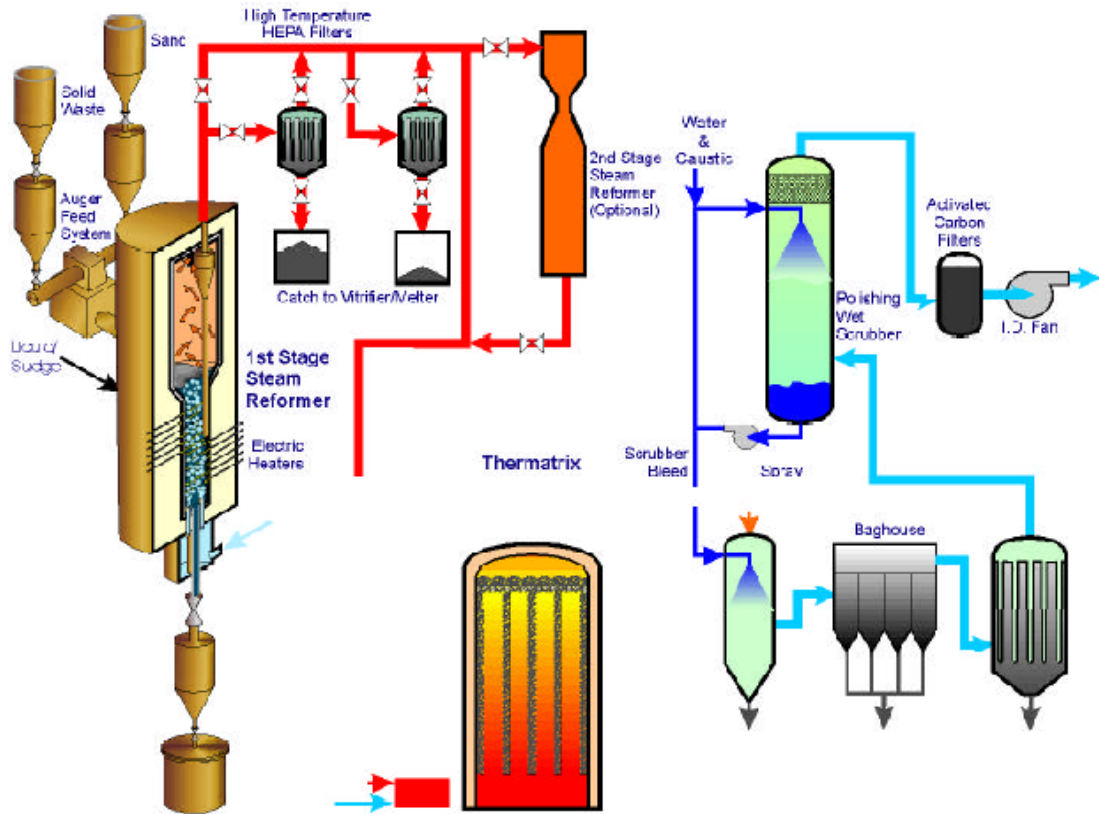
미국의 Synthetica Technologies<sup>1</sup> 및 ThermoChem, Inc.<sup>2,3</sup>이 미국 DOE (department of energy) 의 혼성 폐기물 (mixed waste: hazardous and/or radioactive waste)를 처리하기 위한 공정을 개발하였다. Synthetica Technologies사의 steam reforming plant인 Synthetica Detoxifier는 두 단계 공정으로 구성된다. 첫 단계는 폐기물의 열분해 공정으로 폐기물의 특성에 따라 달리 적용되는 다음의 4가지 폐기물의 투입설비에서 300-600°C의 고온 수증기 및 합성가스와 접촉하면서 폐기물 중의 유기물이 열분해되고 휘발된다.

- Drum feed evaporator : 드럼 포장된 폐기물 투입용
- Moving bed evaporator : 슬러리나 할로겐화 탄화수소 및 질산화물 투입용
- Heated shredder : 잡고체 폐기물을 투입용
- Screw feeder : 오염토양의 처리용

각각의 폐기물 투입계통에서 휘발된 유기물질 및 부분적으로 개질된 배가스들은 전기적으로 가열되어 1100°C 이상의 온도로 유지되는 고온의 수증기 개질로 (steam reforming reactor) 인 detoxifier로 공급된다. 수증기 개질 반응로에서 배출되는 배가스는 냉각된 후 입자상 물질의 제거장치, 산가스 제거장치 및 흡착층 (adsorption bed) 를 통과하면서 잔여 유기물, 중금속 및 산가스를 제거한 후 대기로 배출되게 된다. Thermatrix라는 촉매 산화기 (catalytic oxidizer)를 통해 피 (bleed)와 같은 생물학적 폐기물 등도 쉽게 분해되어 이산화탄소와 수증기로 전환된다. 배가스의 일부는 재가열되어 폐기물 증발계통 (feed evaporator) 으로 환류된다. 이 공정을 개발한 Synthetica사는 용매 (solvent), 기름으로 오염된 천조각 이나 종이 (oil contaminated rags and paper) 및 방호복 (protective clothing) 등을 8시간에 200-liter drum을 처리하는 속도로 실증에 성공하였으며 폐기물의 감량 및 감중은 각각 99.7% 및 98%였다. 공정은 많은 에너지를 필요로 하는 공정이며 1 ton/day 용량의 군용 화학제 (military chemical agent) 를 처리하는데 335 kW 용량의 전기적으로 가열되는 Detoxifier가 필요하다고 한다.

그림 1에 나타낸 Themochem사의 수증기 개질공정도 마찬가지로 두개의 큰 공정으로 구분된다. 우선 폐기물의 종류에 따라 650-900°C의 광범위한 온도범위로 간접적(전기적)으로 가열되어 유지되는 유동층로에서 폐기물이 수증기와 반응하여 열분해된다. 액체와 슬러리는 유동층 위로 분무되고 고형 폐기물은 7mm 고리 크기 정도로 분쇄되어 스크류 피더를 통해 유동층로 내로 투입된다. 유동층로에서 발생하는 배기가스는 여과된 후 더 고온의 이차 반응기에서 다시 개질 반응을 통해 완전히 분해된다. 이차 개질 반응기를 나오는 배기가스는 분사 벤추리 세정기 (ejector venturi scrubber) 를 거치는데 이 때 포함되어 있던 산가스와 입자상 물질이 세정되며 수증기도 응축, 제거된다. 된다. 세정된 합성가스는 열적 산화기 (thermal oxidizer) 에서 산화된 후 다시 냉각되어 대기로 배출되기 전에 충전탑 (packed tower) 이나 분무탑 (spray tower) 에서 다시 세정된다. 이 수증기 개질공정의 이차 폐기물에는 유동층 물질 (fluidized bed material), 세정탑 슬러지 (scrubber

sludges) 및 오염 차르 (contaminated char) 가 있다.

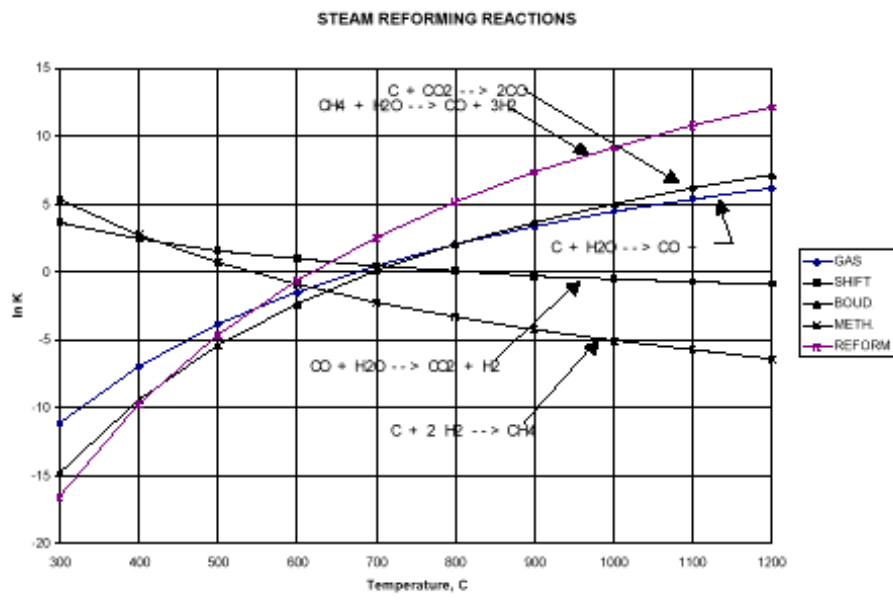


**Figure 1.** Waste Steam Reforming Plant Developed by Thermochem.

Synthetica 공정은 Detoxifier로부터 환류되는 수증기를 이용하여 선택된 폐기물 증발기내에서 수증기 개질 반응을 개시하고 열분해를 한다. 그러나 참고문헌 1에는 어떠한 방식으로 수증기가 발생시키는지, 얼마나 많은 양의 수증기가 고온 배가스에 포함되어 폐기물 증발기로 투입되는지에 대한 정보가 소개되어 있지 않다. 그러나 그림 1의 가장 기본적인 나타낸 개질 반응 평형에서 보여지는 바와 같이 메탄 및 차르의 수증기 개질반응은 300-600°C로 운전되는 폐기물 개질로에서는 잘 일어나지 않을 것으로 보여진다.

이론적으로 보면 Synthetica가 제시한 저온 및 저압의 폐기물 증발기에서 충분한 수증기 개질반응이 일어나지 않을 것으로 판단된다. Synthetica는 acetone 66%, xylene 66%, 1,1,1-TCE 1%과 1,2-DCB 1%의 혼합물을 분해하였을 때의 고온 반응후 가스의 조성은 CO<sub>2</sub> 80%, H<sub>2</sub>O 80%, H<sub>2</sub> 1.4%, 및 CO 0.2%라고 보고하고 있다. 수증기 개질 반응에 의해 유기성분은 수소와 일산화탄소로 전환된다고 볼 때 결과가 이러한 결과는 수증기 개질이 아닌

소각처리의 결과와 같다고 할 수 있다. 잘 알려져 있는 메탄의 수증기 개질 반응평형을 나타낸 그림 1에서 보면 Detoxifier의 운전 온도에서 산소가 도입되지 않는다면 CO and H<sub>2</sub> 가 주성분이 되어야지 CO<sub>2</sub>가 주성분이 될 수는 없다는 것을 알 수 있다.



**Figure 2.** Thermodynamic Equilibrium Data for Selected Steam Reforming Reactions.

또 하나의 문제점은 전기적으로 가열되는 개질 공정은 할로겐화 탄화수소의 분해시 발생하는 염화수소와 같은 부식성 가스에 취약하다는 것이다. 이상과 같은 참고문헌 1, 2 및 3에 근거한 기술분석의 결과는 다음과 같이 정리할 수 있다.

### 처리가능 폐기물

농축폐액이나 순수한 유기폐액도 수증기 개질 공정으로 특별한 문제점 없이 처리할 수 있다. 특히 수용성 폐기물은 폐기물의 증발로나 유동층에서와 같은 1단계의 개질로에 자동적으로 수증기를 공급해주는 역할을 할 수 있다는 장점도 가지고 있다. 토양이나 슬러지 같은 물질들은 1단계의 개질로로의 투입이나 가스와의 접촉과 관련된 몇가지 문제점을 가지고 있지만 일반적인 산업기술을 응용함으로써 쉽게 해결될 수 있을 것이다. 폐기물의 투입 및 1 단계의 접촉방법에 따라 입자상 물질들의 취급할 수

있는 공정 장비가 추가되어야 할 필요성도 있다. 수증기 개질 공정은 가연성 잡고체 매질이나 유해성 유기물에 대한 감용 처리 효과는 소각과 비교될 수 있을 정도로 높다. 만약에 유기성 성분들이 비가연성 물질내에 포함되어 있어도 공정 수증기와의 접촉에 의해 충분히 분해될 수 있다.

### 처리 효과

수증기 개질은 유기물의 분해에 상당한 효과가 있는 것으로 실증되었다. 표 1에 여러가지 폐기물에 대한 Synthetica 수증기 개질 공정의 DREs (destruction and removal efficiency: 분해 및 제거효율)을 나타내었다. 아울러 수증기 개질공정은 대부분의 유기성 폐기물 매질 및 유해유기성분을 에너지화 할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

**Table 1. Summary of Typical DRE Results for Synthetica Steam Reforming**

COMPOUND	TEMPERATURE (°C)	DRE (%)
Acetone	1190	99.9995
Carbon Tetrachloride	1150	99.9952
Chloroform	1150	99.9992
Dichlorobenzene	1120	99.9904
Isopropanol	1150	>99.9994
Methanol	1150 >	99.9996
Methylene Chloride	1150	99.9978
Methyl Isobutyl Keytone	980	>99.99
1,1,1-Trichloroethane	1090	99.9916
Xylene	1110	99.9926

### 이차폐기물

수증기 개질로 발생 폐기물은 건조고체 폐기물이며 이는 최종 처분을 위해 쉽게 안정화될 수 있다. Synthetica 공정은 사용후 고체 흡착제 (GAC, Selexsorb) 를 이차폐기물로 발생한다. ThermoChem 유동층 물질이 고체폐기물로서 발생하고 습식 세정탑의 세정탑 슬러지도 유동층 물질로

발생된다.

## 기술수준

생활폐기물 처리를 위해 상업화된 이러한 수증기 개질공정이 공정이 개발되어 있고 유해폐기물의 처리기술로 실증되고 있으므로 기술 개발 수준은 높다고 할 수 있다.

## 공정의 복잡성

폐기물이나 공정장치의 설계에 따라 취급되는 폐기물의 전처리가 요구된다. Synthetica사는 염화 유기화합물의 처리시에 발생하는 HCl 가스에 의한 200-L 철재드럼의 부식문제를 해결하지 못하고 있다. ThermoChem사의 유동층로는 7-mm 고리 크기이내로의 폐기물의 분쇄가 필요하다. 어쨌든 수증기 개질을 위해서 반드시 폐기물의 전처리가 필요한 만큼 공정이 복잡하다고 할 수 있다. ThermoChem 공정은 10개의 단위조작을 필요로 하는 일련의 연속적인 공정장치로 구성되어 있다. 보조 및 부수장비는 고전력 설비, 수증기 발생기 및 과열기 (superheaters), 공정 냉각 순화계통 (process cooling water loops), 화학제 보충계통, 습식 세정탑 조절계통 및 세정탑 슬러지 분리 및 안정화 계통이 포함된다. 수증기 개질로에서 생성되는 가연성 가스를 분해하기 위한 열적 산화기 (thermal oxidizer) 도 반드시 필요한 단위 공정이다. 계통은 많은 양의 수소와 일산화탄소를 취급하기 때문에 방사성 물질의 취급에 어려움이 있다. 이러한 관점에서 방사성물질을 취급할 경우 폭발성 또는 독성가스의 가스의 누출이 생겼을 때 방사성 물질의 확산을 방지하기 위한 이차 방벽이 요구된다. 이러한 가스를 저장하는 구역이 방사성 물질이 존재하는 구역과 완전히 격리되어 누출되는 가스가 방사성 물질 취급구역으로 들어가는 것을 방지할 수 있어야 한다.

## 결 론

이상과 같은 기술분석의 결과로부터 소각대체기술로서 수증기 개질공정의 장단점은 다음과 같다고 결론 지을 있다.

## 수증기 개질공정의 장점

1. 수증기 개질 공정은 PCB등과 같은 POCs (principle organic constituents: 주요유기성분)를 분해하고 유기물의 산화나 개질된 폐기물 성분의 연소에 앞서 염소성분을 제거한다. 따라서 다이옥신이나 다른 염화 PICs (products of incomplete combustion) 의 생성 가능성의 거의 없다. 또한 PICs가 생성되더라도 이차반응기 (secondary reactor) 나 열적 산화기 (thermal oxidizer) 에서 완전히 분해된다.
2. 이 공정은 폐기물에 따른 다양한 폐기물 투입 및 증발장치 (waste feed evaporators) 를 적용할 수 있어 광범위한 종류의 폐기물도 처리할 수 있는 잡식성 (omnivorous한) 공정이다.

### 수증기 개질공정의 단점

1. 많은 양의 수소 및 다른 연료를 고온에서 취급해야 하는 공정이다.
2. 수증기 개질공정은 최소 3가지의 반응기 즉, 1) 폐기물 투입증발기 (waste feed evaporator) 나 유동층로 (fluidized bed), 2)이단계 개질로 (second stage reformer) 및 3)촉매 산화기 (catalytic oxidizer) 또는 열적 산화기 (thermal oxidizer) 를 필요로 한다.
3. 가열된 스크류, 분쇄기 및 이동층 (moving bed) 등을 이용하는 폐기물의 증발공정 기술은 실증되지 않았을 뿐만 아니라 공정이 복잡하다.

### **References**

1. T. Galloway and S. S. Depetris, "Destroying LLW and Hazardous Waste On-Site with the Synthetica Steam Reformer," Proceedings of the Waste Management '94 Conference, Tucson, AZ, March-February 1994.
2. B. Aghamohammadi, "Test Report for Sandia National Laboratory," MTCI Project No. 10075, March 1995.
3. Anon, "Steam Reforming of Municipal Wastewater Sludge," Phase I Final Report for the Environmental Protection Agency, MTCI 20049-PI-F, Manufacturing and Technology Conversion International, Inc., Columbia, MD.