

廢棄物 固形燃料(RDF) 연소시의 鹽化水素 발생 및 저감 특성 연구

盧南善, 金廣鎬, 全相九, 李庚煥, 申大鉉, 徐地眉, 朴孝南

한국에너지기술연구원

Study on the HCl Exhaust and Reduction Characteristics of Refuse-Derived Fuel

Nam-Sun Nho, Kwang-Ho Kim, Sang-Goo Jeon, Kyong-Hwan Lee,
Dae-Hyun Shin, Jee-Mi Suh, Hyo-Nam Park

Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong, Daedeok-gu, Daejeon 305-343, KOREA

[†]Corresponding author Tel:042-860-3631, E-mail:nsroh@kier.re.kr

요 약

최근에 국내에서 활발히 보급되기 시작한 폐기물 고품연료(Refuse-Derived Fuel : RDF)에 적합한 HCl 배출 저감설비의 개발에 필요한 기본적인 자료를 확보하기 위한 첫 번째 단계로서 RDF 연소시의 HCl 생성 및 저감 특성에 대한 실험실적인 기초 실험을 수행하였다. 개당 무게가 2~3 g 정도인 RDF 시료는 실험실적 방법으로 제조하였고, Ca 계통의 흡수제를 선택하여 RDF 중의 Cl 함량 및 원료 조성에 따른 HCl 배출농도 및 흡수제 사용량, Ca/Cl 몰비에 따른 HCl 제거효율, 연소 조건별 생성물질, 반응온도별 HCl 배출농도 및 회재의 Cl 함량, 흡수제별 HCl 저감효율 변화 등을 살펴보았다. 또한 40 kg/hr과 200 kg/hr의 용량을 가진 RDF 연소용 실험설비에서 측정된 HCl 배출농도, RDF의 Cl 함량, 회재 종류별 Cl 함량 분포 등을 기초실험 결과와 비교분석하였다.

주제어: 폐기물 고품연료(RDF), 염화수소(HCl), 연소(Combustion)

1. 서론

폐합성수지류, 폐지류, 폐목재류 등의 가연성 폐기물을 분쇄한 후 불순물 선별 및 건조 과정을 거쳐 Pellet, Cube 형태로 압축 성형한 폐기물 고품연료(RDF)는 제조원료 중에 포함된 염소 성분에 의해 발생하는 염화수소(HCl)는 장치의 부식과 시설 노후화 촉진의 원인을 제공하며, 심각한 환경오염원인 다이옥신의 전구물질과 관련이 크기 때문에 RDF의 실용화에 큰 장애 요인이 되고 있다. 또한 현재 폐기물로 분류되는 RDF가 대체연료로 공인되면 RDF 연소설비는 폐기물 소각로가 아닌 기타설비로 간주되어 연소시설의 규모에 관계없이 RDF에 대한 HCl의 배출허용치

가 일률적으로 6 ppm 미만으로 대폭 강화될 가능성이 충분히 있다.

따라서 국내에서 RDF 기술의 실용화 기반을 확대하기 위해서는 RDF 연소설비에서 HCl의 배출을 효과적으로 저감시킬 수 있는 경제적인 저감 방안과 HCl의 저감효율을 증대시킬 수 있는 기술 개발이 필요한 실정이므로 본 연구에서는 실험실적 규모의 연소시험설비를 이용하여 RDF 연소시의 HCl 생성 및 저감특성에 대한 실험실적 실험을 수행하였고, RDF 연소용 실험설비에서 측정된 HCl 관련자료와 기초 실험결과를 비교해 보았다.

2. 시료 및 실험방법

HCl 발생특성 실험에 사용되는 RDF 시료는 폐합성수지류로 Low-Density Poly Ethylene (LDPE)과 Poly Propylene(PP), 폐지류로 신문지, 폐목재류로 톱밥, Cl성분으로 PVC 분말, 흡수제를 혼합한 후에 핸드프레스를 이용하여 50 bar의 압력으로 10 분간 유지시킨 후에 자연냉각하는 방식으로 내경이 10 mm, 길이가 25 mm, 무게가 약 2~3 g인 원통형으로 제조한다.

RDF의 연소실험은 JIS와 환경부고시에 규정된 연소관식 공기법을 이용하였으며, 실험설비에 대한 장치 구성을 Fig. 1에 나타내었다. 연소관식 공기법은 900~1,100 °C의 온도로 가열한 석영 재질의 연소관에 RDF 시료를 투입하고 1차 열분해 및 2차 완전연소를 시켜서 발생하는 연소가스를 흡수액에 통과시켜서 흡수액에 포집된 염소량을 측정하여 HCl 발생량을 분석하는 방식이다.

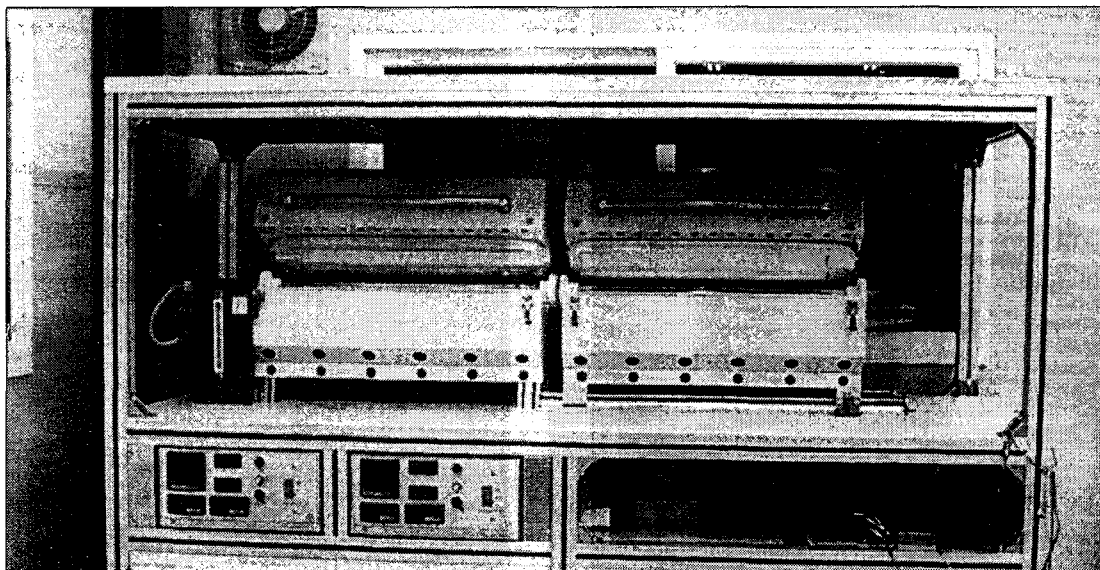


Fig.1 연소관식 RDF 연소실험 장치.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 연소관식 실험장치에서 측정된 배가스의 HCl 농도를 기준으로 하여 계산된 RDF 시료의 Cl 함량을 $Ca/(S+0.5Cl)$ 몰비에 따른 나타낸 것이다. 연소관식 공기법은 환경부고시에 의해서 RPF의 Cl 함량을 측정하는데 사용되지만 Fig.2에서 볼 수 있듯이 흡수제를 첨가하면 실제의 Cl 함량보다 훨씬 적은 측정값을 보이므로 연소관식 공기법으로 RDF 시료의 Cl 함량을 측정하는

경우에는 사전에 RDF 중에 포함된 흡수제의 종류와 함량을 정확히 인지하고 회분 중에 포함된 Cl 함량과 배가스 중의 HCl에 포함된 Cl 함량을 동시에 분석하여 합산해야 한다.

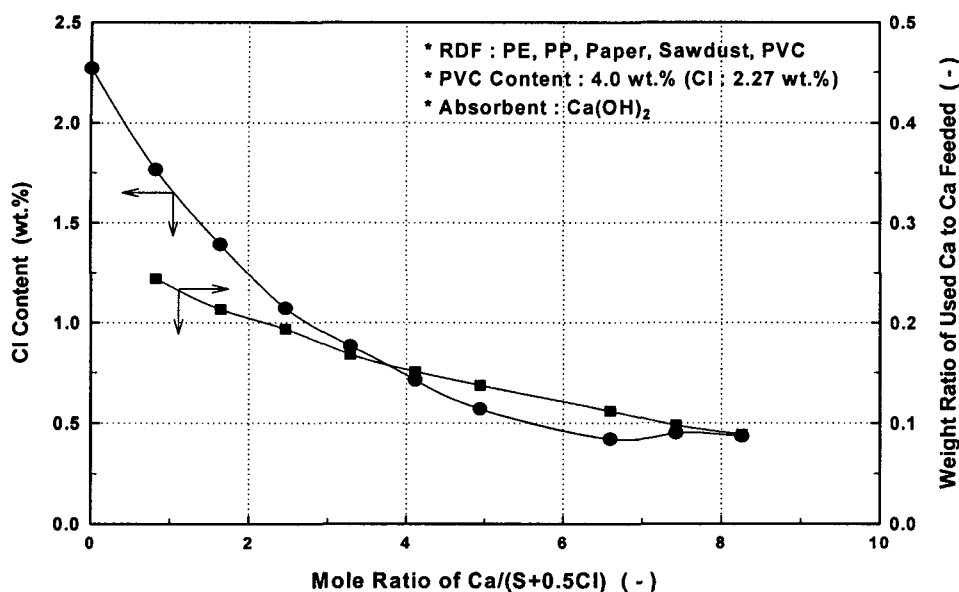


Fig.2 Ca(S+0.5Cl) 몰비에 따른 RDF 시료의 Cl 함량 변화.

Fig.3은 Ca/(S+0.5Cl)의 몰비에 따른 HCl 저감효율과 RDF 시료중의 흡수제(Ca(OH)₂)에 대한 Ca의 사용비율을 PVC 함량별로 나타낸 것이다. Ca/(S+0.5Cl) 몰비가 증가할수록 HCl 저감효율은 증가하고, 흡수제 사용비율은 감소하는 경향을 보이고 있으며, Ca/(S+0.5Cl) 몰비가 일정한 조건에서는 RDF 시료중의 Cl 함량이 높을수록 HCl 저감효율과 흡수제의 사용비율이 증가하였다. 또한 Ca/(S+0.5Cl) 몰비가 5 이상인 조건에서는 Ca/(S+0.5Cl) 몰비의 증가에 따른 HCl 제거효율과 흡수제 사용비율의 변화가 감소하였으며, Ca/(S+0.5Cl) 몰비가 3 이상인 조건에서는 실제로 반응에 사용된 흡수제의 양이 투입된 전체량의 30 wt.% 이하인 것이 본 실험을 통하여 확인되었다.

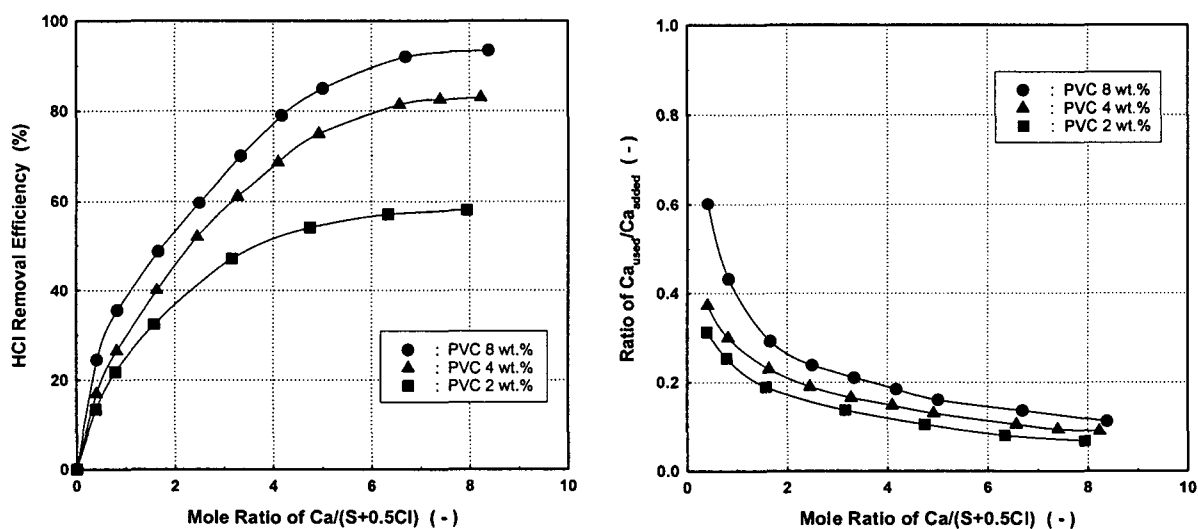


Fig.3 Ca/(S+0.5Cl) 몰비에 따른 HCl 저감효율 및 Ca_{used}/Ca_{added} 비율의 변화.

Fig.4는 PVC와 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 당량이 각각 1 : 0과 2 : 1인 조건에서 RDF 시료에 포함된 Cl 성분의 총량 중에서 HCl 가스로 배출되는 Cl 성분의 중량을 연소실의 온도 상승 구간별로 구분하여 표시한 것이다. 600 °C 이하의 저온에서는 Ca-Based 흡수제와 HCl이 반응하여 CaCl_2 나 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 등과 같은 화합물을 형성하므로 PVC의 당량이 일정한 조건에서 Ca 흡수제의 당량이 증가할수록 CaCl_2 나 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 가 생성된 확률은 높아지기 때문에 시간에 따른 Cl 성분의 발생량은 감소된다. 또한 700 ~ 1,100 °C로 연소실의 온도가 증가할수록 Cl 발생량이 증가하는데 이것은 800 °C 이상의 온도에서는 600 °C 이하의 온도에서 생성되었던 CaCl_2 (녹는점 772 °C) 형태의 화합물들이 고온에 의해서 Ca와 Cl^- 형태로 다시 재분해되기 때문인 것으로 판단된다.

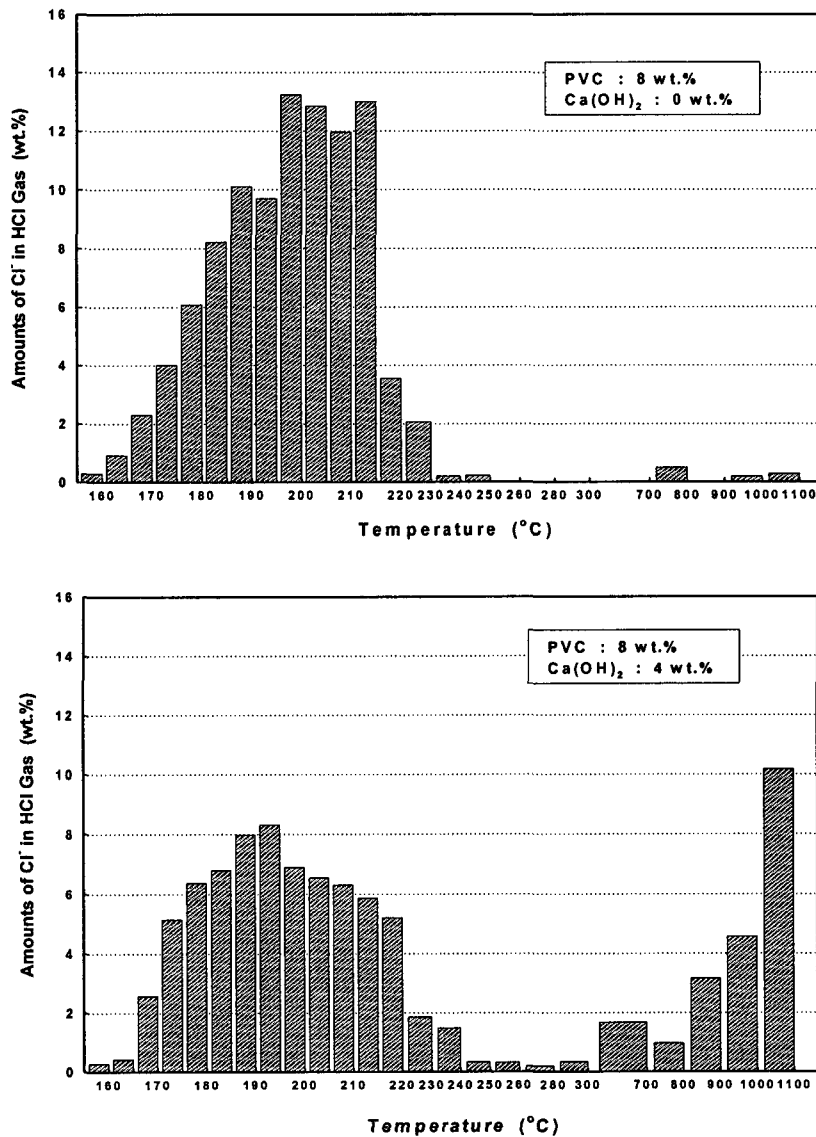


Fig.4 연소온도에 따른 HCl 가스 중의 Cl^- 함량의 변화.

4. 결론

실험실적으로 제조된 2~3 g의 RDF 시료를 대상으로 하여 JIS와 환경부고시에 규정된 연소 관식 공기법을 이용하여 RDF 중의 Cl 성분 함량, Ca/Cl 몰비, 연소 온도, 흡수제 종류 및 투입량

등이 HCl의 배출 및 저감 특성에 미치는 영향을 살펴본 결과 Ca/(S+0.5Cl) 몰비가 증가할수록 HCl 저감효율은 증가하고, 흡수제 사용비율은 감소하였으며, Ca/(S+0.5Cl) 몰비가 일정한 조건에서는 RDF 시료중의 Cl 함량이 높을수록 HCl 저감효율과 흡수제의 사용비율이 증가하였다. 600 ℃ 이하의 온도에서는 Ca 계통의 흡수제와 HCl이 반응하여 CaCl₂나 CaCl₂·2H₂O 등과 같은 화합물을 형성하였고, 700~1,100 ℃에서는 Ca와 Cl⁻ 형태로 다시 재분해하여 Cl 발생량이 증가하였다. 또한 흡수제 중에서는 Ca(OH)₂가 효율과 가격 면에서 가장 우수하였고, 실험용의 RDF 연소설비에서 도출된 HCl 배출농도, RDF의 Cl 함량, 회재 종류별 Cl 함량 분포 등의 측정자료들이 HCl의 배출특성 실험결과와 상당 부분이 일치하였다.

5. 참고문헌

1. 노남선 외, 2002 : 폐기물 고형연료(RDF)의 고효율 연소보일러 개발, 한국에너지기술연구원 최종보고서, 170 pp.
2. 노남선 외, 2002 : 무한주행식 화격자형 소형보일러에서의 RDF 연소특성에 관한 연구, 한국 폐기물학회지, 제19권, 제5호. pp534-541.
3. 윤근덕 외, 2003 : 환경성을 고려한 RDF 품질표준화 연구, 산업기술시험원, 최종보고서, 457 pp.
4. 환경부, 2003 : 폐플라스틱 고형연료 제품의 품질기준·사용처 등에 관한 기준, 환경부 고시 제 2003-127호.
5. 환경부, 2000 : 폐기물처리시설의 세부검사방법에 관한 규정, 환경부 고시 제 2000-92호.
6. 이민희, 2000 : 대기 오염 공정 시험방법, 신광 출판사, 910 pp.
7. G. Q. Liu et al., 2001 : *Fundamental Study of the Behavior of Chlorine During the Combustion of Single RDF*, Waste Management, 21, pp427-433.
8. H. Sugiyama et al., 1998 : *Chlorine Behavior in Fluidized Bed Incineration of Refuse-Derived Fuels*, Environmental Engineering Science, 15, pp97-105.
9. H. Kamiya et al., 2000 : *Fundamental Analysis of Chlorine Distribution Behaviors during Refused Derived Fuel(RDF) Combustion in Fluidized Bed*, 日本化學工學論文集, 第26卷 第3号, pp462-466.
10. H. Manninen et al., 1997 : *Co-Combustion of Refuse-Derived and Packing-Derived Fuels(RDF and PDF) with Conventional Fuels*, Waste Management & Research, 15, pp 137-147.