

## 난분해성 환경오염물질의 고온·고압연소

윤재건\* · 홍호연\*\* · 이정우\*\* · 김종표\*\* · 장수석\*\*

### Disposal of Highly Toxic Wastes by using High Temperature and High Pressure Combustor

Jae Kun Yoon\* · Ho Yeun Hong\*\* · Jeong Woo Lee\*\* · Jong Pyo Kim\*\* and Su Sok Kang\*\*

#### ABSTRACT

Disposal of highly toxic wastes like polychlorinated biphenyls (PCBs) is very difficult. These substances create a growing mountain of problematic waste that has to be disposed properly. Conventional technologies that are based on common burning (rotary kiln,  $\sim 1100^\circ\text{C}$ ) and plasma technology ( $\sim 10000^\circ\text{C}$ ) do not satisfy important conditions, for example, complete combustion of the toxic waste and the price of waste disposal. The combustor like a rocket engine is operated at relatively high pressure ( $\sim 15$  bar) and relatively high temperature ( $> 3000^\circ\text{C}$ ) that are ideal for the complete destruction of extremely toxic substances. In this study, test compound (*o*-DCB) was dissolved in kerosine with a concentration of 10%. Pure gas oxygen was used as an oxidant. Analysis showed that the destruction efficiency achieved for *o*-DCB was 99.9999% or better. The results show that a combustor based on liquid propellant rocket technology is a validated tool for the disposal of highly toxic waste, and a good alternative technology when applied to the destruction of extremely toxic wastes.

**Key Words** : High Temperature & High Pressure Combustion, Toxic Waste, Liquid Propellant Rocket Engine

#### 기 호 설 명

UHC unburned hydrocarbon  
O/F oxygen/fuel(waste) ratio  
DE destruction efficiency  
PCBs polychlorinated biphenyls

$M_{in}$  mass feed rate  
 $M_{out}$  mass emission rate

#### 1. 서 론

현재 전 세계적으로 많은 종류의 화학물질이 각종 산업에서 여러 용도로 다량 사용되고 있으며, 그에 따른 폐기물의 발생량도 지속적으로 증가하고 있는 추세이다. 이러한 폐기물 처리 시 가장 문제가 되는 점은 PCBs 등과 같은 난분해성 할로겐족 화합물(Halogenated Hydrocarbon)이 함

유된 액상폐기물이라고 볼 수 있으며, 이들 대부분은 강한 독성(발암성), 장거리 이동성, 잔류성 및 생체 축적 등의 특성을 지니고 있어 인간의 건강과 환경에 장기간에 걸쳐 해로운 영향을 미칠 뿐만 아니라, 분자 간 결합력이 높기 때문에 이의 폐기 및 분해에 여러 가지 시도가 있어 왔지만, 분자 구조 내에 존재하는 염소(Cl)기 등으로 인해 저온소각 등 기존 처리방법으로는 dioxin 등과 같이 독성이 매우 높은 유기염소계 중간생성물들의 발생을 피할 수 없는 실정이다[1].

본 연구에서는 액체 로켓 추진기관 내에서 고온, 고압이 발생한다는 원리에 착안하여 난분해성 액상폐기물에 대한 안정된 열분해 처리기술을

\* 한성대학교 기계시스템공학과

† 연락저자, jkyoon@hansung.ac.kr

\*\* (주)엔솔

개발하는데 있다. 그림 1은 전체 처리공정을 나타내고 있다. 연소기 내에서 약 3000℃, 15기압 내·외에서 완전 분해하여, 저분자물질로 전환될 수 있도록 하며, 고속으로 배출되는 이들 저분자물질들 중 가연성물질(CO, UHC 등)을 재연소관 상에서 1차적으로 제거한 후, 미세 대기오염방지 시설을 이용하여 미량의 유해물질들을 대기환경 배출규제기준에 적합하게 최종 정화하도록 한다.

액체 로켓추진기관기술을 응용한 액상폐기물 처리는 1984년 독일의 Schmucker에 의해 「로켓엔진형 연소실에서의 유독성 폐기물 연소」라는 특허가 출원된 이후, 주로 유럽국가들 특히, 로켓엔진기술이 발달한 러시아에서 적극적으로 개발 및 상용화되어 자국 내의 PCBs 등 난분해성 유해폐기물 및 냉전 중식과 더불어 화학무기감축협정에 따른 일부 화학작용제를 성공적으로 처리하고 있는 것으로 알려져 있다[2].

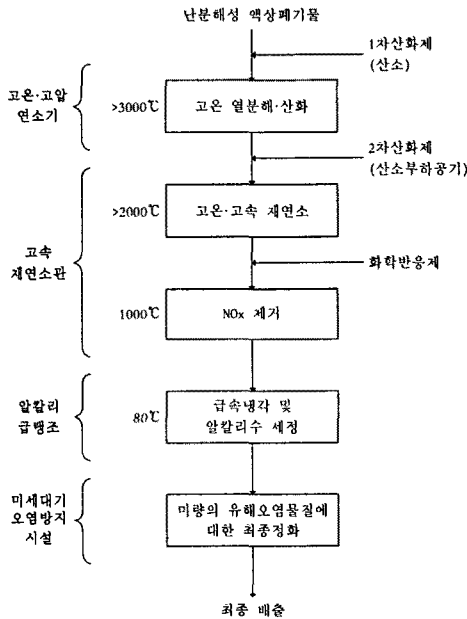


Fig. 1 Overview of the process

## 2. 실험장치 및 방법

### 2.1 실험장치

본 연구에 사용된 액상폐기물 처리용 고온·고압연소기는 등유와 산소를 추진제로 사용하는 소형 액체로켓추진기관을 응용하여 설계·제작하였다. 연소기 몸체는 유지보수가 용이하도록 단위 모듈로 구성토록 하였으며, 연료 및 액상폐기물을 연소실로 효율적으로 공급하기 위해 단일 동축 분사기를 장착하였다. 여기서, 동축 분사기는 고점도 폐액의 분사를 고려하여 제작하였으며, 장착 및 탈착이 가능토록 하였다. 시험에 사용된

연소기의 형상은 그림 2와 같다.

연소시스템은 고온·고압연소기, 연료/폐액 공급시스템, 산화제 공급시스템, 냉각수공급시스템 및 제어계측 시스템으로 구성하였으며, 연소시스템 내에서 액상폐액의 분해성능을 확인하는데 중점을 두었으므로 별도의 대기오염방지시스템은 장착하지 않았다. 그림 3은 실험설비의 개략도를 나타낸 것이다.

가스분석시스템은 배기가스 중의 NO, SO<sub>2</sub>, CO, O<sub>2</sub>, 등을 측정할 수 있는 자동가스 분석기 (Greenline-MK2, Eurotron(Italy)) 와 HCl, Cl<sub>2</sub> 와 실험대상의 분해율을 측정하기 위하여 가스채취기로 구성하였으며, 시험시간동안 15L 용량의 샘플링 백에 시료를 채취하여 산성가스의 경우 가스검지관 (GASTEC Co.)을 사용하여 분석하였으며, 실험대상의 분해성능의 경우 GC-MS (HP6890)를 이용하여 분석하였다. 측정 및 분석 위치는 그림 3에서 고속재연소관 (2nd Combustor) 후단에서 실시하였다.

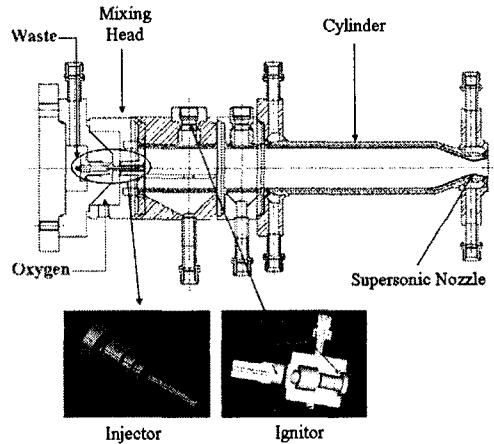


Fig. 2 Schematic diagram of high temperature & high pressure combustor

### 2.2 실험대상

분해 성능 시험을 위해서 o-dichlorobenzene (화학식: C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, 이하 o-DCB)을 등유에 혼합한 모사폐액을 사용하였다. o-DCB는 다른 유기염소계화합물과 달리 발암성 물질로 분류되지 않으며, 화학 구조적으로 다른 난분해성 유기염소계화합물(PCBs, dioxin)과 유사한 구조를 가지기 때문에 유기염소계 화합물 분해의 기초실험에 주로 사용되는 물질이다.

### 2.3 실험조건

모사폐액의 경우 분사 시 액적의 미립화를 극대화하기 위해 점도가 약 2 cps(@20℃)가 될 수 있도록 10% o-DCB, 90% 등유 혼합액을 제조하였다.

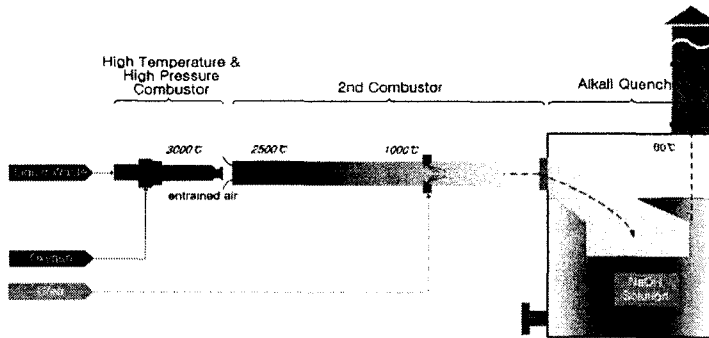


Fig. 3 Schematic diagram of experimental setup

모사폐액을 제조 및 폐기물공급탱크로의 주입 시는 보호장구 (방독면, 보안경, 보호의 등)들을 착용하여 인체가 노출이 되지 않도록 각별히 주의하였다. 표 1은 본 시험에서 연소기 시험조건을 나타낸 것이다. 연소기 내부 압력은 17bar 정도로 유지할 수 있도록 유량을 결정하였으며, 약 O/F=1.1이 되도록 산화물 (기체산소)을 주입하도록 하였다. 대상물질을 연소기 내에서 완전 산화시키기에는 화학 양론적으로 부족한 산소량이지만, 연소기가 최대한 안정적인 운전될 수 있는 조건으로 설정하였다.

연소시스템은 그림 4와 같이 자동프로그램 (Cyclogram)에 따라 운영하였다. X축은 시스템의 운영시간을 나타내며, Y축은 각종 공급시스템들의 자동밸브들의 ON/OFF 시점 및 유지시간을 나타내게 된다. 본 시스템에서 연소기내로 액상 폐액이 공급/중단되는 시점은 AV121이 ON/OFF 되는 시점이며, 가스시료의 채취시간 및 자동분석시간과 일치한다. AV102의 ON/OFF를 통하여 모사폐액을 주입 전·후에 등유만을 주입하여 초기점화와 모사폐액의 OFF시점에 연소기 내부에 남아 있을 수 있는 유해물질을 전부 연소시키도록 하였다.

Table 1. Flow rate of oxidant and waste

Parameter		Flowrate	Ref.
Oxidant(g/s)	Oxygen	110	
Waste(g/s)	DCB(10%) + Kerosine (90%)	100	
O/F Ratio		1.1	
Chamber Pressure(bar)		17.5	

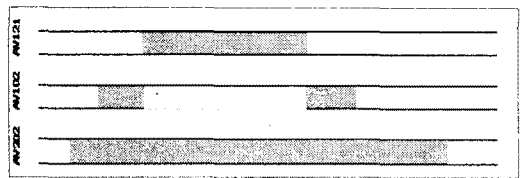


Fig. 4 Operation of cyclogram

- AV121: DCB mode, The Period of Sampling
- AV102: Kerosine mode
- AV202: Oxidant (Oxygen)

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 연소실 압력변화

그림 5는 연소실 압력변화를 나타낸 그림이다. 전체적으로 16~18 bar 정도의 압력분포를 나타내었으며, 200~300초 사이에 모사폐액 투입 시 압력이 등유투입 시와 비교했을 때, 평균적으로 16.3bar에서 17.5bar 정도로 약 1.2 bar 정도 상승하는 경향을 볼 수 있는데, 이는 발열량의 차이 등과 같은 다른 요인보다는 투입유량(40→100→40 g/sec)의 차이로 판단할 수 있다.

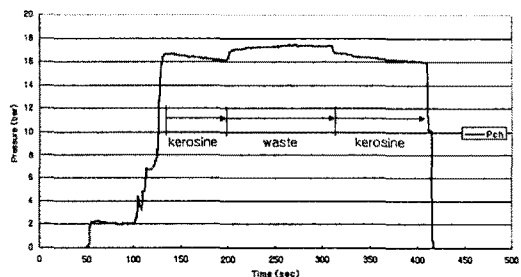


Fig. 5 Variation of chamber pressure

#### 3.2 연소가스 조성

표 2는 연소가스 중 대기오염물질 성분별 농도를 나타낸 것이다. 연소기 출구(㉠)에서의 농도는 고온(>2000°C)으로 인하여 측정이 불가하여 이론

적 화학평형[3] 계산치를 적용하였으며, 고속재연 소관 후단(②)에서의 농도는 시험시간 평균농도를 적용하였다.

CO의 경우 연소기 출구에서 양론적으로 부족한 O<sub>2</sub> 유량으로 인하여, 상당히 고농도로 배출됨을 계산을 통하여 예측할 수 있었으며, 연소기에서 발생된 화염과 후류가스가 재연소관 내로 유입될 때, 베르누이 원리에 의해 시스템 주위의 공기가 재연소관 내로 혼입, CO의 산화를 촉진시키는 역할을 하여 농도가 급격히 감소한 것으로 판단된다. 질소산화물(NOx)의 경우, 등유 자체에 N(질소분자)성분이 함유되어 있지 않기 때문에 Fuel NOx가 발생할 수 있는 확률이 거의 없다고 볼 때, 발생된 NOx는 유입된 공기에 의한 Thermal NOx로 볼 수 있다.

HCl, Cl<sub>2</sub>의 경우, 연소과정에서 o-DCB 내에 결합되어 있는 Cl이 분해될 때 발생하게 되는데, 본 시험결과에서는 재연소관 후단에서 Cl<sub>2</sub>의 농도가 HCl에 비해서 높게 나타나는 경향을 보였다. Cl<sub>2</sub>의 경우 부식성이 강하고 세정수에 잘 녹지 않기 때문에 HCl로의 전환을 촉진하기 위한 메카니즘적 연구가 있어야 할 것으로 판단된다.

Table 2. Composition of dry flue gas

Species	Unit	Concentration		Ref
		①*	②	
O <sub>2</sub>	%	0.001	3	Gas Analyzer
CO	%	57	4	
NOx	ppm	-	140	
HCN	ppm	-	N.D	Sampler/ Indicator
HCl	ppm	393	2	
Cl <sub>2</sub>	ppm	3.4	16	

①: Exit of combustor

②: After 2nd combustor

\*: estimated by CEA code[3]

N.D: not detected.

### 3.2 분해 효율(Destruction Efficiency)

표 3은 o-DCB 분해 성능 시험결과를 나타낸 것이다. 분해율은 식(1)과 같이 연소기로 주입되는 모사폐액 중 o-DCB의 질량유량과 배출가스 중의 o-DCB의 농도를 GC-MS로 측정하여 산출하였다.

$$DE = \left[ 1 - \left( \frac{M_{out}}{M_{in}} \right) \right] \times 100\% \quad (1)$$

시험 및 측정결과 o-DCB가 연소기에서 처리된 후 재연소관을 통과하면서, 거의 완벽하게 분해

되어 배출되는 것을 알 수 있었다.

Table 3. Destruction efficiency of o-DCB

Parameter		Result	Ref.
DCB	Feed rate (g/sec)	10.1	10% DCB
	Emission Conc. (μg/Nm <sup>3</sup> )	32.65	GC-MS analysis
Flue gas Flowrate (Nm <sup>3</sup> /min)		13	
DE (%)		99.9999	

## 4. 결론

본 연구를 통해 난분해성 할로젠족 화합물을 액체로켓추진기관을 응용한 소형화된 연소실에서 짧은 체류시간 내에 효율적으로 완전 분해시킬 수 있다는 가능성을 입증하였다. 본 기술을 통해 기존 소각시설의 대형연소실의 낮은 분해온도에서 발생될 수 있는 대기오염물질(특히, dioxin)로 인한 방지시설의 비대화를 해소할 수 있으며, 고온 아크플라즈마와 같이 과도한 시설 및 운전비용에 따른 경제적인 측면의 어려움도 없으며, 장치의 간소화 및 소형화로 설치 및 유지비용, 운영비용 등을 절감할 수 있는 효과가 있다고 본다. 하지만, 본 기술이 실제 처리장치로서의 역할을 하기 위해서는 실패액에 대한 장시간 연소를 통한 연소시스템의 내구성 및 안정성 등이 앞으로의 연구를 통하여 검토되어야 할 것이다.

## 참고문헌

- [1] Shin, S. K., Kim, H. J. and Chung, D., "A Study on the Appropriate Management of PCBs-Containing Wastes," *Report of NIER*, Korea, 2005
- [2] UNEP Chemical, "Survey of Currently Available Non-Incineration PCB Destruction Technologies," *UNEP*, 2000.
- [3] Gordon, S. and McBride, J., "Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications," *NASA*, 1994.