폐기물의 에너지 환원 기술

• 송 재 오 ▌대우건설 플랜트본부, 본부장/e-mail : josong@mail.dwconst.co.kr
• 윤기수, 민종민, 김우봉 ▌대우건설 에너지환경기술팀

이 글에서는 폐기물처리 기술 중에서 가장 환경친화적이고 고효율의 에너지를 회수할 수 있는 에너지 · 환원 기술, 즉 Thermoselect 열분해 용융 방식에 대해 소개하고자 한다.

폐기물의 종류가 다양한 만큼 그 처리방법 및 자원화를 위한 각종 기술도 다양하다. 폐기물을 연료로서 사용할 수 있는 방법 중에서 소각로를 설치하여 연소시 발생되는 폐열을 회수하거나, 폐열을 증기화하여 지역난방에 이용하거나, 증기로 발전을 하여 전기를 생산하는 방법으로 에너지 이용이 가능하다. 또한 폐기물을 고형연료화(RDF)하여 안정성과 저장성을 높이고, 아울러 균질성도 개선하는 것으로 효율이 좋은 연료를 실현할 수 있다. 아울러 액체연료를 전환하여 폐기물을 연료화하는 경우도 있다. 하지만 이들 기존 방식이 안고 있는 문제점들로 인해 현재 대안으로 떠오르고 있는 대표적인 에너지 환원 기술이 바로 가스화 용융기술이며, 앞으로 폐기물처리 기술의 주류를 이룰 것으로 생각된다. 이 방식은 폐기물을 무산소상태에서 열을 가하면 환원성분위기에서 유기물이 분해되어 에너지 형태인 오일, 가스, Char로 변환되는 원리를 이용한 것으로 폐기물로부터 천연가스와 유사한 청정도 높은 연료가스를 회수할 수 있으며, 이를 이용하여 발전, 메탄올 에탄올 암모니아와 같은 화학원료, 화학전지 등으로 다양하게 자원화 할 수 있다. 이와 같이 폐기물도 자원이란 인식에서 출발한 thermoselect 용융방식은 환경에 미치는 영향을 극단적으로 줄이고, 리사이클이 불가능한 폐기물도 자원화하기 위해 개발된 기술이다.

열분해

열분해(pyrolysis)란 가스화제(O_2, H_2O, CO_2, H_2 등)의 공급이 없는 상태에서 유기결합 물질이 가열되어 열적분해를 일으키는 것으로 정의할 수 있다. 열분해 공정은 흡열공정으로 고탄화 수소결합물은 저탄화수소 결합물질로 분해되고, 긴 사슬형 분자는 짧은 사슬형 분자로 분해된다. 이때 불안정하고 휘발성이 높은 생성물과 코크스가 생성되며, 이는 산소가 공급되는 가스화와는 구분된다. 열분해 공정은 온도에 따라 생성물질의 조성이 다르게 나타난다. 550°C 이하의 온도에서는 기름, 타르와 같은 액체 열분해 생성물에 대한 생성량이 가장 높게 나타나고, 800°C까지의 온도범위에서는 주로 발열량이 높은 가스가 많고 타르 기름은 적게 발생한다. 유기폐질의 화학적 조성, 수분량 그리고 체류시간 등이 열분해공정에 영향을 미치는 인자들이다. 온도에 따른 유기물질의 열적분해는 다음과 같다.

이러한 폐기물의 열분해는 그림 1과 같이 thermoselect 열분해용융 system의 탈가스 채널(degassing channel)에서 일어난다.

표 1 온도에 따른 유기물질의 열적분해

온도(℃)	화 학 반 응
100~200	· 열적분해, 수분증발, 건조
250	· 환원, 탈황, 결정수와 CO_2, CO, -COOH의 분해, 탈중합체, 황화수소물질의 분해시작, 셀루로스 분해
340	· 지방족 결합물질의 분해, 메탄의 분해시작
380	· 탄화단계
400	· 유기물 열분해의 주단계, 전형적인 유기 유해물질인 HCl, H_2S, NH-결합, HCN 등이 분해하기 시작함. 탄소-산소 결합과 탄소-질소 결합의 분해
480	· 후 열분해 : 열적으로 안정한 합성물질 잔여물의 분해
600	· 열적으로 안정한 물질로 역청(천연아스팔트)의 균열(가스형, 짧은 사슬형의 탄화수소 물질), 방향족 결합물질의 생성(벤졸 유도체)
600	· 벤졸과 고 방향족 결합물질로 열적 방향족화 · 무기 탄산염의 탈탄화 시작 · 올레핀-(에틸렌) 이합체화하여 부틸이 됨. · 탈수화하여 부타딘이 됨. · 열적 방향족화하여 벤졸과 고비 등 방향족 물질로 됨.

압입된 폐기물은 탈가스 채널에서 수분은 증발되고 폐기물 안에 있는 유기물은 부분적으로 건류화되며 온도가 상승됨에 따라 탄화된다. 이 상태에서 폐기물은 1.5~2시간 동안 체류하며, 가스화용(gasification)융로(HTR)로 넘어간다. 탈가스 채널의 내벽에는 탄화물층이 형성되어 부식을 방지하며 부드럽게 빠져나가게 된다.

탈가스 채널은 폐기물과 생성된 부산물로 가득찬 밀폐구조이나 0.35bar의 양압운전을 하기 때문에 구조적으로 안정하다.

탈가스 채널과 가스화용융로가 연결되어 있어 가스의 대류 및 복사작용 활발히 일어나며, 온도는 600°C 정도로 최적의 열분해 조건을 유지하게 된다.

가스화 및 용융

탈가스화 채널에서 폐기물의 열분해가 일어난 후 연결된 가스화용융로 넘어가게 되며, 여기에서 탄소를 함유한 물질은 고온에서 가스형태의 연료로 변환된다. 가스화제로는 산소를 사용하며, 가스화는 탈가스화에 이어 연속적으로 일어난다. 가스화제의 종류에 따라 탄소를 함유한 물질의 가스화는 [$C + 1/2O_2 \rightarrow CO$, $C+O_2 \rightarrow CO_2$]의 반응에 따라 탄소의 부분연소를 통해 로 내 온도가 상승하며, 이미 형성된 이산화탄소와 더불어 다음과 같은 Bou-douard반응(흡열반응)을

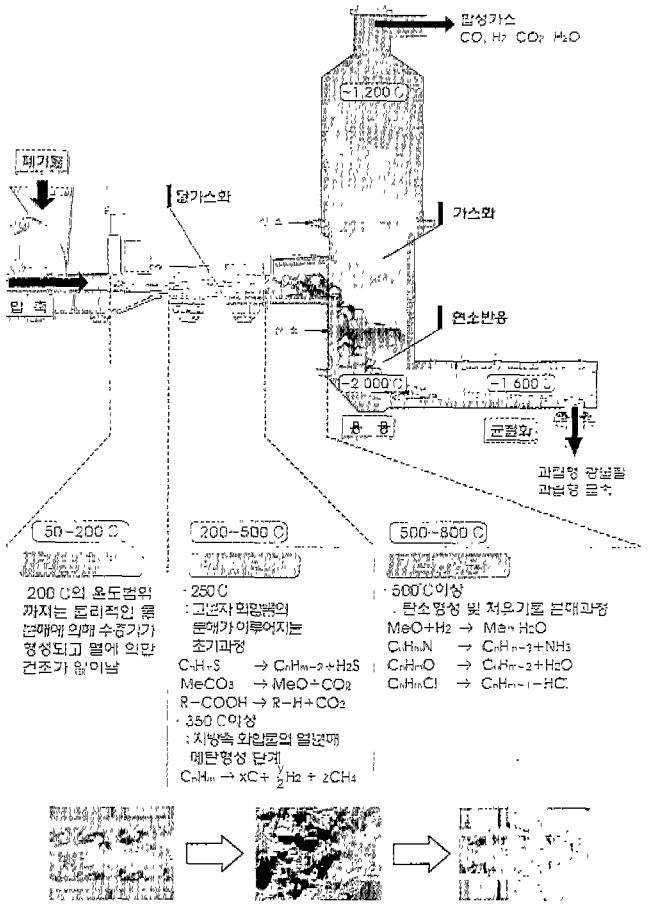

그림 1 탈가스 채널에서의 열분해 반응

한다. Boudouard 반응[$C + CO_2 \rightarrow 2CO$]은 연료층 속의 온도가 높으면 높을수록 일산화탄소의 형성이 더 강하게 일어난다. 가스화 용융로의 각 영역에서 일어나는 가스화·용융의 반응 Mechanism은 그림 2와 같다.

열분해 용융 시스템의 가스화 용융로상부에서는 가스화된 유기물이 순수산소 및 수증기와 반응하여 합성가스(1,200°C 이상)가 생성되고, 로하부에서는 무기물을 용융시켜 슬래그(slag) 형태(1,600°C 이상)로 회수하여 재활용하는 것이 열분해 용융의 핵심기술이다.

가스화용융로 내의 내화물은 수랭 자켓이 설치되어 있어 효과적으로 냉각되며, 재질은 고알루미나와 같은 물질을 사용하여 안정되고 내구성이 있다. 그리고 가스화용융로 하부는 모듈화되어 있어 바닥 전체를 교체하는데 약 3일 정도 소요되므로 정비, 보수가 용이하여 실제가동률이 높게 나타난다. 균질화로는 가스화용융로와 직접 연결되어 있으며 생성된 합성가스를 이용 1,600°C 이상 유지하여 용융물질 내의 잔류탄소를 제거시키고 무기물인 금속과 광물을 균질화시킨다. 결정화된 광물은 천연광물과 같은 성질을 지니므로 도료포장용 골재, 콘크리트용 골재 등 다양한 용도로 사용이 가능하다. 또한 금속은 자력선별후 철강산업에서 재사용 가능하다.

용융기술은 전기, 가스, 석유, 코크스, 산소 등의 에너지를 필요로 한다. 폐기물 용융기술로는 크게 "직접용융기술"과 소각재를 용융하는 "재용융기술"로 분리할 수 있다. Thermoselect 열분해용융은 직접용융기술로서 균질화로 내에서 5분 이상 체류하면 이것은 평형상태로 균질화 및 안정화된다. 무기물을 전량 용융시켜 산화물(CaO), 규화물(SiO_2), 염(CaF_2)등으로 구성된 슬래그를 회수하게 된다. 유리화된 광물질들은 다양한 용도로 사용 가능하며, 천연 광물과 같은 성질을 지닌다. 금속 과립형태의 철합금은 철강산업에서 재사용하기 위하여 자석에 의해 분리된다.

합성가스 세정

가스화용융로(HTR)에서 형성된 합성가스는 급세정탑에서 70°C로 급냉시킨다. 합성가스의 급냉으로 다이옥신 및 퓨란, 그리고 다른 유해한 물질의 재합성을 방지한다. 동시에 광물질의 입자들은 정제되지 않는 가스에서 용융된 액상의 작은 입자형태로 가스화반응로를 나와 침천된다. 또한 가스 급냉은 가스에서 과도한 열압력으로부터 설비를 보호하고, 효과적인 입자포집을 가능하게 한다. 급냉시킨 물에 의해 가스에서 제거되어진 탄소입자는 두 개의 배출구를 통하여 밀폐과정에서 순환되는 물로부터 배출된다. 먼저 이 물이 고온의 정화되지 않는 1,200°C의 가스와 접촉하게 되면, 급냉 세정탑은 일정의 "뜨

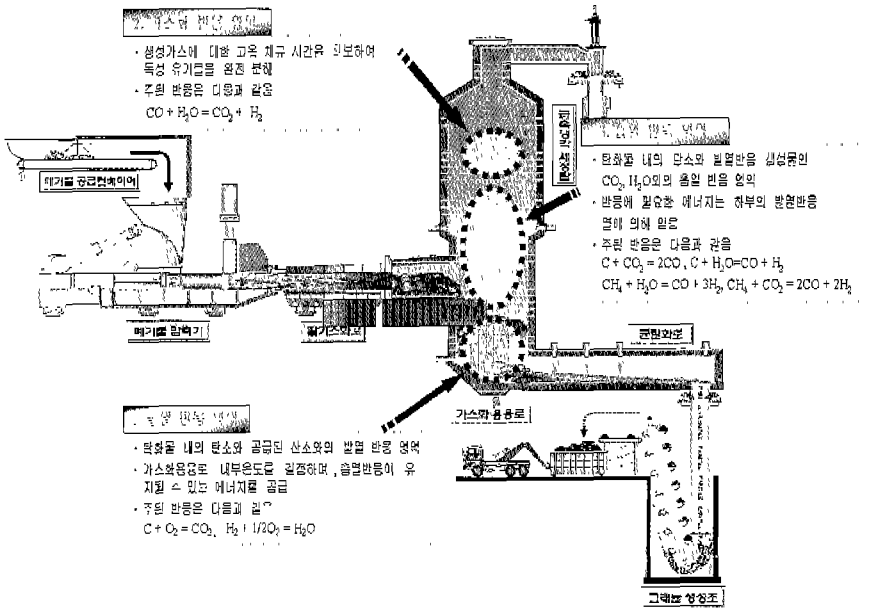

그림 1 탈가스 채널에서의 열분해 반응

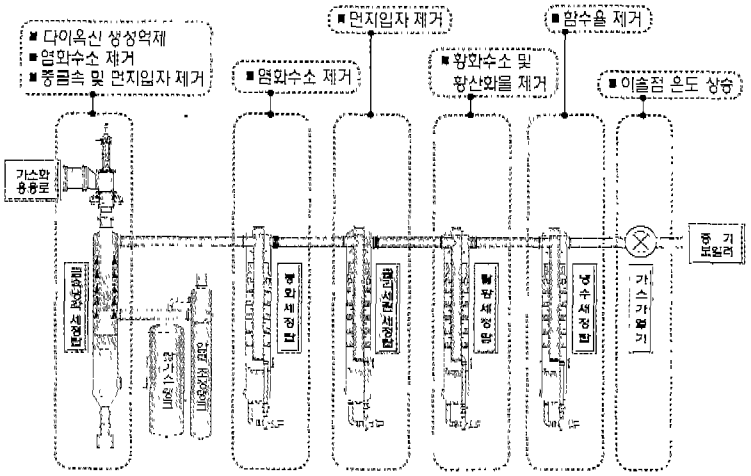

그림 3 합성가스 세정 흐름도

거운 수증기 반응기"와 같은 역할을 하는데 이 안에서 유기성의 미미한 성분은 분리된다. 침전된 무기물질인 슬러지와 [$2CO \rightarrow C + CO_2$]에서 형성된 소형의 탄소는 가스화용융로 속으로 투입되어 처리된다. 그림 3과 같이 급냉세정을 거친 합성가스는 먼저 황산화물 정화단계로 들어가기 전에 글리세린을 사용하여 미세한 입자를 세정하고, 3산화철 혼합물이 함유된 황화수소 오염물은 산화되어 합성가스로 유입되는 수소와 황을 형성하게 된다. 황은 재활용품으로 회수한다. 다음의 건조단계에서는 합성가스로부터의 수증기 응축은 침전의 효과도 갖게 되는데 이는 온도가 10 °C 아래로 떨어지며, 여전히 남아 있는 미량의 산 성분도 침전된다. 이런 일련의 과정을 거치면 청정한 연료가스 형태로 되어 다양하게 활용할 수 있다.

에너지 회수의 유연성과 효율

폐기물에서 에너지로의 전환과 관련하여 열분해용융 공정은 새롭고, 높은 유연성을 나타낸다. 첫 단계에서 폐기물의 화학적 에너지가 깨끗한 연료가스로 변환되고, 두 번째 단계에서는 열/전기적 에너지로 변환된다. 이 특별한 특징으로 인해 합성가스전환 시스템의 선택에 있어서 유연성을 가질 수 있다. 그림 4에서와 같이 이 합성가스는 전환 플랜트에서 직접 사용되거나 메탄올, 에탄올, 암모니아 등을 만드는 화학 플랜트에도 사용될 수 있다.

환원성 분위기를 유지하므로 SOx, NOx 대신 H_2S, NH_3가 생성되며, 아울러 다이옥신 생성을 억제하고 무기물질을 용융 Slag로 재활용함으로써 경제적 및 환경적으로 유리하다. 폐기물 내의 C.H성분을 가스 연료인 CO, H_2를 화학적 에너지로 전환할 수 있으며, 냉각 등에 의한 에너지 손실을 최소화할 수 있고 에너지 효율 측면에서도 복합발전, 연료전지, 화학원료 등으로 그 활용범위가 다양하다.

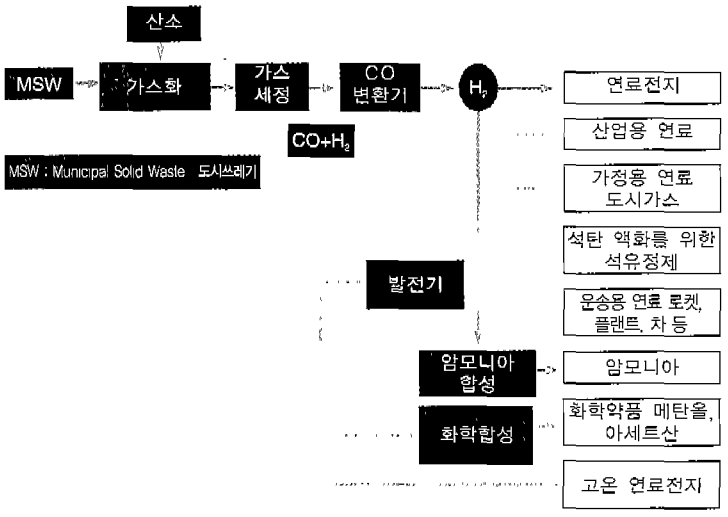

그림 4 합성가스의 활용