

고온플라즈마를 이용한 폐기물처리기술



최연석

(KIMM 열유체시스템연구부)

- '77-'84 부산대학교 화학기계과(학사)
- '84-'85 현대정공(주)
- '91-'92 부산대 화공과(석사)
- '86-현재 한국기계연구원 선임연구원



최갑석

(KIMM 열유체시스템연구부)

- '64-'72 한양대학교 기계공학과(학사)
- '81-'87 충남대학교 기계공학과(박사)
- '72-'74 인천제철(주) 사원
- '74-'76 한국과학기술연구소, 기계기관연구실, 연구원
- '76-현재 한국기계연구원 책임연구원



김한석

(KIMM 열유체시스템연구부)

- '80-'84 한양대학교 기계공학과(학사)
- '85-'85 대우자동차 설계부 사원
- '86-'88 한국과학기술원 기계공학과(석사)
- '88-현재 한국기계연구원 선임연구원

1. 서 론

현재 인류는 지구환경의 심각한 오염으로 생존이 위협을 받고 있으며 범지구적 대처를 위해 Green Round와 같은 협정을 만들기에 이르렀다. 환경은 대기, 수질, 폐기물, 토양, 소음진동등 여러 분야가 있고 각 분야별로 필요한 여러가지 제도 와 기술이 개발되고 있다. 이들중에서 폐기물은 산업의 발달과 함께 국민수준의 향상에 따라 발생량이 급증하여 심각한 사회문제가 되고 있는데, 처리량 감소를 위해 분리수거 및 종량제, 폐기물 처리 예치금제 등이 실시되고 있다. 지금까지 주로 매립에 의존해 오던 폐기물처리는 매립지확보 의 어려움으로 점차 소각처리의 비중이 높아지고 있는데 다이옥신 발생과 같은 대기오염문제와 중금속함유 소각재나 비산재등의 처리문제가 계속 과제로 남아있다. 따라서 환경오염의 피해도 줄이고 폐기물에 내재되어 있는 유기물질의 에너지화 가 가능한 새로운 기술의 개발이 연구개발과제로 되고 있다. 폐기물의 열분해는 일반적으로 소각보다는 배연가스의 발생량이 적고 부산물로서 연료유나 가연성가스를 회수할 수 있으므로 무산소 열분해, 가스화건류등의 기술이 개발되어 일부 실용화되고 있다.

최근에 플라즈마시스템을 이용하여 유독성 액상폐기물 및 난분해성 고상폐기물을 열분해처리 하는 기술이 발표되고 있으며 새로운 열분해 기술로서 관심을 끌고 있다. 플라즈마시스템은 유독성폐기물을 파괴할 목적으로 10,000°C이상의 초고 온상태를 형성할 수 있는 플라즈마 아아크를 이

용하는데 이 시스템은 난연성화합물을 열분해할 수 있고, 일반소각시설보다 크기를 작게 만들 수 있으며 시동주기(on-off cycle)가 매우 짧다는 장점이 있다. 세계여러나라에서 현재 개발단계에 있는 이 기술은 일부 유해가스를 제외하고 대부분 액상폐기물과 고상폐기물을 대상으로하며 각각의 사용목적에 적합하도록 여러형태로 고안되고 있는데, 금속철강산업분야에서는 수년전부터 플라즈마아아크가 성공적으로 적용되어왔지만, 유해폐기물처리를 위한 플라즈마는 아직까지 파이롯트 플랜트의 연구단계이다. 표1은 각종 유해폐기물의 유해원소성분을 나타내고있는데 이 분야중에서 다이옥신합유슬러지와 같이 처리가 매우 난해한 유독성폐기물의 처리기술로서 플라즈마시스템의 적용가능성이 입증되고 있으며 또한 슬래그중의 중금속을 안정화시키거나 발생가스를 이온화하여 무해화하는 기술로서도 많은 관심의 대상이 되고 있다.

표 1. 각종 폐기물의 유해원소

대상 폐기물	유해원소
소각재(ash)	Pb, Hg, Cd, Dioxine, Cr ⁺⁶
병원폐기물	Formalin, Alchol, Xylene
유독화학폐기물	PCB, Pesticides
폐합성고분자화합물	Cl-compound
저준위방사성폐기물	방사성원소
오염된 토양	Pb, Hg, Cu, As, Cr ⁺⁶
폐수 슬러지	Cr ⁺⁶ , Cd, AS, Pb, Hg, Cu
전기로 분진	Cr ⁺⁶ , Cd, Pb, As, Hg, Cl

2. 플라즈마 열분해기술

기체, 액체, 고체에 이어서 흔히 제4의 물질상태라고 불리우는 플라즈마는 자유로이 운동을 하는 양, 음의 하전입자가 대략 같은수로 공존하여 공간전하가 거의 '0'인 전기적으로 중성상태의 이온기체를 말하는데 넓은 의미로는 하전된 입자를

포함한 중성의 입자집단으로 정의하기도 한다. 플라즈마의 과학적 정의는 1928년 Langmuir가 보통의 회박기체 방전관의 실험에서 양극의 발광기둥 부분에는 전기적 중성조건을 깨뜨리고 전자의 부족이나 과잉상태를 만들면 그것이 중성으로 돌아가려고 진동을 한다는 사실을 발견하고 그것을 플라즈마진동이라고 설명한데서 비롯된다. 아아크, 백열방전, 불꽃등의 소규모에서부터 대규모의 핵융합이나 MHD발전, 우주의 오로라, 전리층, 태양공간등 많은 대상에서 볼수있는 플라즈마는 온도가 수백도에서 수백만도에까지 이르는데 최근에 주목받는 플라즈마 탈황, 탈질기술에 사용하는 코로나 방전은 저온플라즈마로서 반응기내의 온도가 100°C정도이며 본고에서 논하는 폐기물처리용 플라즈마시스템의 토오치에서 나오는 플라즈마제트는 1만~2만도의 고온플라즈마이고 물질의 기본생성원리나 우주생성과정 연구등에 사용하는 입자광 가속기는 백만도 이상의 초고온플라즈마를 형성한다.

고온플라즈마제트를 발생시키는 가장 일반적인 방법은 기체방전으로 생긴 플라즈마를 냉각한 금속의 미세구멍에 분출시켜서 고온, 고속의 가스유동기류로 만드는 것이다. 전도도가 높은 기류의 주변이 냉각되기 때문에 중앙부에 전류가 집중하고, 또 기류가 전류를 수반할 때에는 그 자기장에 의해 흐름의 직경이 좁혀지므로 보통의 방전에 비해서 훨씬 가늘고 고온인 플라즈마가 형성된다. 고온플라즈마에서 가스종류는 방전에는 중요하지 않고 방전생성물에 영향을 미치는데 가스속을 전기에너지가 통과하면서 열에너지로 변환되고, 이 열은 원자를 여기(excitation)시켜 전자를 방출하고 이온상태로 되게한다. 이 때 재순환 와류영역의 중심부는 아아크온도가 10,000°C이상에 이른다. 여기상태의 원자나 분자가 고에너지 준위에서 저에너지 준위로 떨어질 때는 강한 복사선을 방출하게 되는데 이것이 폐기물분해에 있어서 플라즈마에 의한 에너지변환 및 에너지전달의 수단이 된다. 즉 먼저 플라즈마의 여기된 성분들이 분해되면서 에너지를 폐기물에 전달하고 다음에 폐기

물들은 원자화, 이온화, 열분해되어 최종적으로 파괴되는데 이때 폐기물의 온도는 통상적으로 1,500°C 이상이며 2,700°C까지 올라가기도 한다. 플라즈마 열분해는 이론적으로 말하면 폐기물속의 유기성분이 파괴되어서 수소, 일산화탄소, 탄소와 같은 간단한 분자체나 원자로 되는데 이들은 연료로서 가치가 있는 최소단위의 가스이므로 2차 생성물을 에너지화 할수있는 특징이 있다. 플라즈마 시스템에서 배출되는 가스중의 HCl과 같은 유해성분은 가성소다나 수산화칼슘과 같은 중화제를 사용하는 스크라바에서 제거되며 금속성 분진들은 Quencher에서 물을 뿌려 금속입자로 걸러지게 되고 마지막으로 가연성가스는 포집되어 스팀 발생등의 열원으로 사용되거나 혹은 화염처리 (flaring)된다.

플라즈마에 의한 폐기물처리의 핵심요소는 복사열전달이다. 복사열전달은 다음처럼 표현된다.

$$P=QGT^4$$

P:단위면적당 흑체복사크기 W/cm^2

Q:Stefan-Boltzmann 상수, $5.3 \times 10^{-13} W/(cm^2 K^4)$

G:물질의 복사계수, $0 < G < 1$

T:물질의 절대온도, K

이 함수는 그림1처럼 나타나는데 1650°C까지는 복사열전달이 크지않음을 보여준다. 또한 흑체복사 스펙트럼은 그림2처럼 온도에 따라 변한다.적외선근처에서는 많은 물질이 강한 흡수계수값을 가지는데 석탄의 경우 $10^5 cm^{-1}$ 로서 이것은 입사에너지의 대부분이 표면에서 $10^{-5} cm$ 두께층에 흡수됨을 뜻한다. 석탄의 표면온도가 2,200°C상승하는데 걸리는 시간은 이론적으로는 불과 1.4×10^{-4} 초이다.

플라즈마 열분해장치는 폐기물의 플라즈마형성용 전기전도여부에 따라 transfer형과 non-transfer형으로 나누는데, transfer형은 폐기물에 직접 전기를 흘려서 고온을 형성시키는 것으로 금속분진등의 처리에 이용하고 non-transfer형은 플라즈마

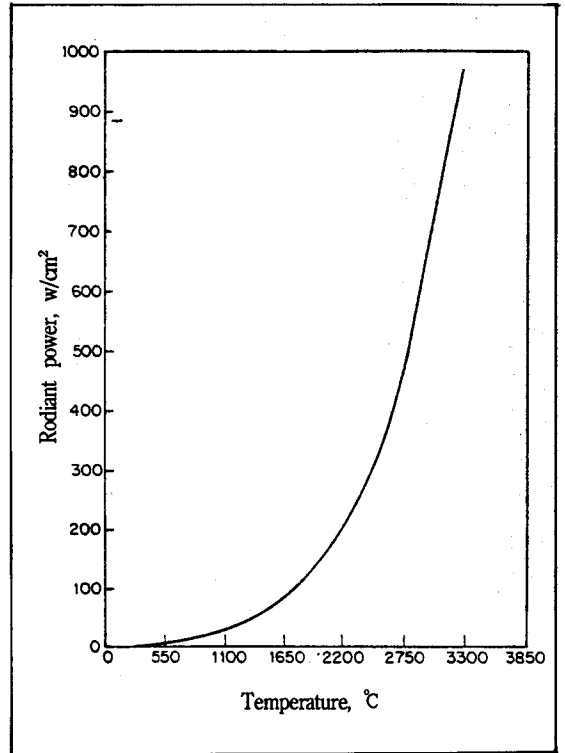


그림 1. 온도와 흑체복사관계

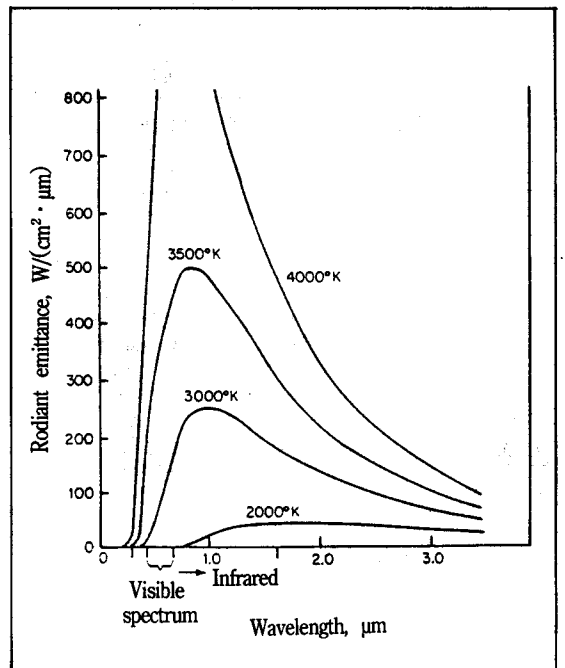


그림 2. 온도별 흑체복사와 스펙트럼관계

토오치에서 플라즈마를 형성한 후 폐기물을 접촉시키는 것으로 절연성인 PCB 분해 등에 이용한다.

플라즈마 시스템의 설계시에는 폐기물공급, 아아크, 재결합영역, 스크라버, 화염탑, 모니터링 등을 고려해야 하는데 핵심기술은 필요한 아아크를 생성하는 전극부이다. 플라즈마 시스템은 현재까지 일반화된 기술이 아니기 때문에 사용목적에 관한 상세한 설계자료가 가장 중요하다.

3. 플라즈마 시스템의 개발사례 및 동향

플라즈마시스템은 폐기물의 종류에 따라 약간씩 다른형태로 개발되며 폐기물 공급방식에서 차이점이 있다. 액상폐기물처리용 플라즈마 아아크 시스템은 그림3과 같으며 폐기물공급장치, 플라즈마토치, 반응로, 스크라버, 분석기기 및 화염탑으로 되어있다. 1982년경 미국 EPA와 뉴욕주 환경보호부의 공동연구에 의해 처리용량 4kg/min 약 55gal/h의 이동용 액상폐기물 플라즈마분해 시스템이 만들어진 사례가 있으며 이 시스템은 뉴욕 Love Canal에서 가동중이다.

고형폐기물처리의 예로서 PCB함유 밀폐콘덴서 파괴용 플라즈마시스템이 있는데 그림4와 같은 구조로 되어있다. 1986년경 미국전기연구소, ATC,

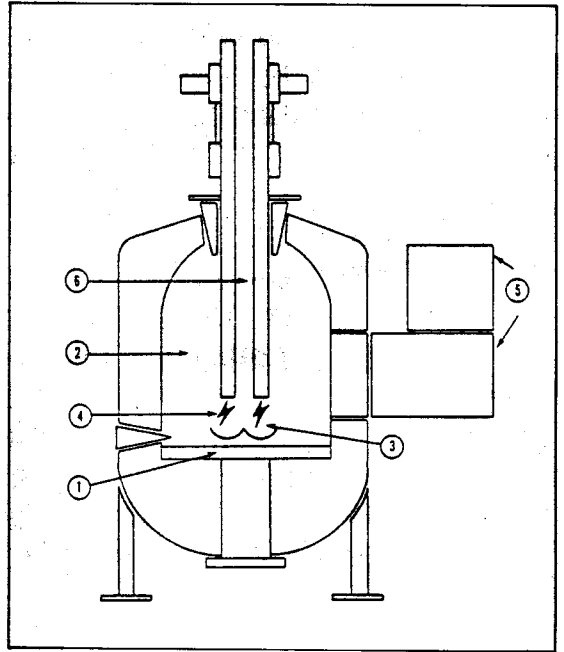


그림 4. PCB 분해용 플라즈마 장치

- 1) 용해금속, 약 3000°F
- 2) 용해로, 약 3000°F
- 3) 플라즈마영역, 약11,000°F
- 4) 플라즈마아아크, 약11,000°F
- 5) 밀폐된 인입부
- 6) 가스출구

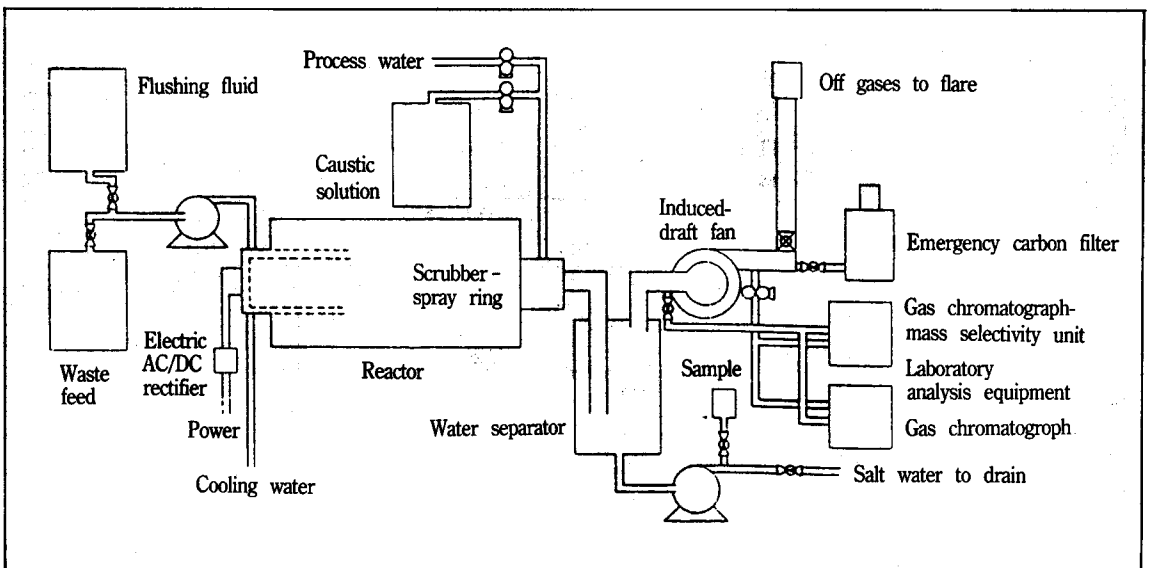


그림 3. 플라즈마 열분해시스템

Electro-Pyrolysis Inc.가 공동으로 개발한 이 시스템은 처리용량이 약 3,000~5,000 lb/h이며 RCRA (Resource Conservation and Recovery Act)와 협의하에 뉴욕Model City에 적용중에 있다. 이외에 Mason & Hanger National Inc.에서 약 \$2,000,000을 투입하여 설계, 제작한 500kw플라즈마토치 시스템으로 미국 샌디에고의 Kaiser Permanente medical center에서 1993년부터 500kg/h의 병원폐기물을 처리하고 있는데 배연가스량이 일반소각로의 10~20%정도이며 유리화된 슬래그는 건축자재로서 100% 활용하고있고 생성가스는 보일러의 연료나 메타놀 생산원료로 사용가능한 것으로 보고 하고있다. 표2에 각종플라즈마를 이용하여 유해폐기물을 처리하고 있는 현황을 나타내었다. 표2에 나타난 바와 같이 Plasma를 이용하여 처리되고 있는 폐기물들의 설비규모는 대부분이 Pilot규모이거나 일부분에 한하여 상용화 되고 있는 실정이다. 이 외에도 현재 스웨덴의 SCAN Arc사,

핀란드의 크베어사등에서는 실 설비규모로 유독 화학폐기물에 대하여 연구중이다.

그림5는 Retech사의 PCF(Plasma Centrifugal Furnace)구조를 나타내며 그림6은 유해폐기물을 저장한 금속용기채로 분해로에 투입하는 구조를 나타내고 그림7은 PCF내에서 플라즈마에 의해 폐기물이 분해되고 있는 모습이다.

표3은 전기로 분진설비로서 Plasma를 이용하고 있는 예를 나타내었다. 표3에 나타난 바와같이 고철이나 합금철을 전기로에서 발생하는 dust를 Plasma설비를 이용하여 유독중금속(Pb²⁺, Cd²⁺, Cr⁶⁺)을 회수 또는 slag내 안정화하는 동시에 자원 회수도 할 수 있는 설비이며 대부분 실설비로 가동중에 있다.

독일이나 일본의 경우에는 Plasma-arc설비로 도시쓰레기 또는 산업폐기물 소각후 발생하는 ash를 slag화 시킬 목적으로 이용하고 있으며 그 현황을 보면 표 4에 나타난 바와 같다.

표 2. 플라즈마를 이용한 유해폐기물처리현황

처리대상물	회사	처리량	처리국
toxic landfill	Westinghouse	2.5ton/h	USA
PCBs	Arc Tech	1.5ton/h	USA
	Pyral	-	USA
	IOT	750Kg/h	Russia
	Retech/DOE	90Kg/h	Austria
radioactive waste	IT/IMM	60Kg/h	Russia
	Daido Steel	-	Japan
	PEC	200Kg/h	Canada
MSW	Daido Steel	800Kg/h	USA
	Aerospatiale	500Kg/h	Austria
hospital waste	PEC	1ton/h	USA
	Radon - NPO	28Kg/h	Russia
	Krupp Mak AG	1.3ton/h	Germany
toxic waste	Skygas	1ton/h	USA
	Retech	1.1ton/h	Switzerland
chemical waste	Retech	225Kg/h	Austria
	Aerospatiale	200Kg/h	Austria
	SP Ass	700T/yr	Russia
organic liquid	Westinghouse	180gal/h	Brazil

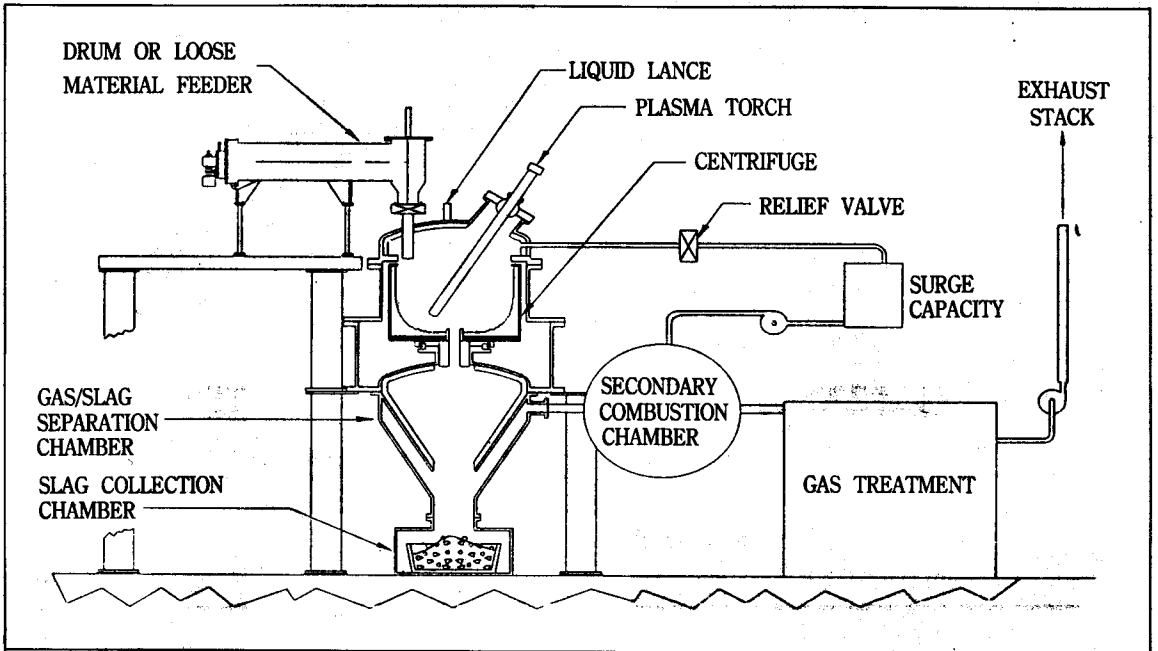


그림 5. Retech사의 Plasma Centrifugal Furnace 구조



그림 6. 폐기물투입부

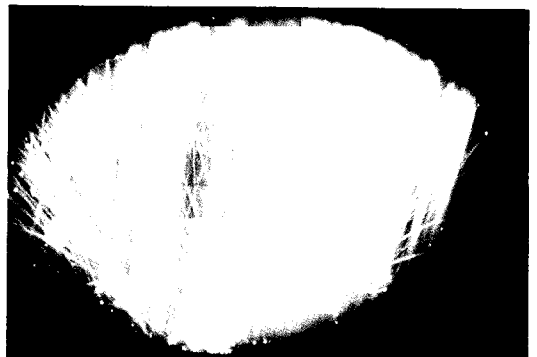


그림 7. 폐기물의 플라즈마분해 모습

표 3. Plasma를 이용한 전기로 분진 및 처리현황

처리대상물	회사	처리량	국가
Stainless dust	SKF-steel	5.5만ton/년	스웨덴
Carbon steel EAF dust	Davy Mckee	1ton/h	영국
Alloy steel EAF dust	BS/TRD	1.5ton/h	영국(British steel)
Alloy steel EAF dust	ILSERV/TRD	5ton/h	이태리
Carbon steel EAF dust	IMS/TRD	1.5ton/h	미국
Carbon steel EAF dust	IMS/TRD	3ton/h	일본
Carbon steel EAF dust	Minteh	0.5ton/h	South아프리카

표 4. 소각재(ash) 안정화 처리현황

처리대상물	회 사	처 리 량	국 가	비 고 (방 법)
소각재 (fly ash, bottom ash)	Krupp Mak AG	연구개발	독일	Plasma
	Mannesmann	Pilot-plant		DC-Arc
	대동특수강	연구, 산업화 단계 또는 산업화	일본	AC-Arc가열
	가와사키, MHI, 화원			Plasma
	일본강관			저항가열
	고베제강			저주파가열
	신일본제철			고로Type(C-가열)

표 5. 유리화된 슬래그의 용출정도

(단위 :mg/l)

구 분		용해검출농도		
금속류	허용 한계	도시고형 폐기물	소각재	산업폐기물 /석탄재
As	5.0	<0.002	<0.01	<0.05
Cd	1.0	<0.002	<0.01	<0.01
Pb	5.0	0.02	<0.5	0.03
Ag	5.0	<0.005	-	<0.01
Ba	100.0	0.1	-	0.52
Cr	5.0	<0.005	<0.2	<0.05
Hg	0.2	<0.001	<0.001	<0.002
Se	1.0	<0.001	-	<0.05

표 4에 나타난 바와같이 소각재를 안정화시키는 방법으로는 용융에 따른 slag화가 최적의 방법으로 알려져 있다. 이를 실행하기 위한 energy 이 용에 약간씩 설비의 차이점이 나타나고 있으나 대부분의 소각재 처리설비는 상품화 단계까지 와 있는 실정이다. 표5는 유리화된 슬래그의 수분에 의한 용출상태를 나타내는데 유해물질이 화학적으로 안정하게 결합되어 고정된 유리질이므로 환경적으로 매우 안전한 상태이다.

4. 플라즈마 시스템의 장·단점

플라즈마시스템의 장점은 다음과 같다.

- (1) $P \propto T^4$ 의 복사열전달을 하기때문에 플라즈마 시스템은 매우 강한 복사에너지를 가지며 일반 화염보다 훨씬 빨리 열을 전달할 수있다.
- (2) 고온플라즈마는 자외선 복사가 매우 많은데 이것은 PCB와 같은 유기염소화합물에 대해 탈수소화 반응을 일으켜 분해를 잘한다.
- (3) 폐기물분해에 있어서 플라즈마아아크는 열분해공정이므로 산소공급이 필요없고 따라서 공기에열에너지가 절약되며, 또한 2차오염가스의 생성량이 훨씬 적어 대기오염 방지시설의 부하가 작기 때문에 설비가 작아진다.
- (4) 소각재속에 포함된 중금속성분이 슬래그내에 고정되어 용출이 되지 않으므로 매립시 토양

- 오염, 지하수오염과 같은 2차오염의 처리부담이 없다.
- (5) 용융슬래그의 재활용 및 생성가스의 연료화가 가능하다.
 - (6) 금속용기에 저장된 유해액상 및 고상폐기물을 별도의 분리과정이 없이 용기채로 열분해로에 투입하여 처리할 수 있다.
 - (7) 플라즈마 공정은 매우 짧은 시동주기(on-off cycle)를 가진다.
 - (8) 시스템이 작으므로 트레일러와 같은 이동시스템이 가능하다.
- 플라즈마시스템의 단점은 다음과 같다.

- (1) 10,000°C이상의 고온이기 때문에 아아크전극이나 내화소재의 내구성이 떨어진다.
 - (2) 갑작스런 전압강하나 시스템의 에너지 및 수지균형의 불안정등에 매우 민감하므로 숙련된 운전기술자가 필요하다.
- 일반적으로 플라즈마시스템의 DRE(destruction & removal efficiency)는 six nines 이상인 것으로 알려져 있으나 아직까지 실증자료는 불충분하며 주로 액상폐기물에 관한것이 대부분이다. 표6은 RCRA에 규정된 사염화탄소의 실험결과이며 표7은 TSCA(Toxic Substances Control Act)에 규정된 PCB에 관한 실험결과이다.

표 6. 사염화탄소 실험결과

구분	시험1	시험2	시험3
시료채취시간(분)	60	60	60
공급율(L/min.)	0.63	0.63	0.63
총공급량(Kg)	60	60.6	60.6
염소비율(무게%)	35	40	35
반응로온도(°C)	974	1008	1025
플라즈마토치(kW)	280	298	300
<u>배연가스자료</u>			
평균유량(dscmm)	38.13	29.69	29.81
평균온도(°C)	893.3	807.1	677.3
NOx 농도(ppm)	106	92	81
배출율(kg/h)	0.46	0.31	0.28
CO 농도(ppm)	48	57	81
배출율(kg/h)	0.13	0.12	0.17
O ₂ (%)	12.7	14.4	15.1
CO ₂ (%)	6.0	5.7	4.9
HCl(mg/m ³)	-	137.7	247.2
배출율(kg/h)	-	0.25	0.44
CCL ₄ 농도(ppb)	2	2	2
배출율(mg/h)	29.3	22.8	22.9
<u>스크라바 배출자료</u>			
스크라바유량(LPM)	30.0	30.0	30.0
CCL ₄ 농도(ppb)	1.3	5.5	3.3
배출량(mg/h)	2.3	9.9	5.9
<u>파괴제거효율(DRE)</u>			
CCL ₄ (%) DRE	99.99995	99.99996	99.99999

주: DRE는 굴뚝에서의 분석치임.

표 7. PCB 실험 결과

구 분	시험 1	시험 2	시험 3
시료채취시간(분)	50	60	60
배연가스자료			
유량(dscmm)	37.9	45.0	38.1
온도(°C)	836	678	962
NOx(ppm)	117	-	139
HCl(mg/m ³)	-	43	68
O ₂ (%)	14	14.5	16.5
CO ₂ (%)	5.5	5.0	3.0
CO(%)	0.01	0.01	0.01
총PCB(μg/m ³)	0.013 ⁽¹⁾	0.46	3.0
	0.013 ⁽²⁾	0.32	0.011
총 다이옥신(μg/m ³)	0.076 ⁽³⁾	0.43	0.13
총 퓨란(μg/m ³)	0.26	1.66	0.3
파괴제거율(DRE)			
PCB(%)	99.99999 ⁽¹⁾	99.99994	99.9999
	99.99999 ⁽²⁾	99.99997	99.999999

주: (1) 이 값은 monodecachlorobiphenyl기준임.

(2) 이 값은 tridecachlorobiphenyl기준임.

(3) GC에서 0.05ng에서는 tetra 혹은 pentadioxins이 검출안되고, 0.06ng에서 1번시험만 tetradiioxin이 검출됨.

5. 결 언

고온플라즈마를 이용한 폐기물처리기술은 높은 분해율을 가지는 고도의 폐기물처리 신기술로서 선진국에서는 활발한 연구가 진행되고 있으며 국내에서도 G7과제로 연구를 시작한 단계이다. 특히 생성가스가 간단한 분자체이므로 현재 국내에서 논란이 많은 다이옥신이나 퓨란의 생성문제가 없고 또한 소각잔재물속의 중금속성분이 유리상의 슬래그에 안정화되기 때문에 매립침출수에 의한 토양오염의 문제가 없고 나아가 생성가스를 적정 처리하여 유기화합물의 원료로 사용이 가능하며 슬래그는 건축자재로도 활용이 가능하다. 그러나 플라즈마시스템은 아아크발생에 필요한 전기에너지의 비용이 현재까지는 일반 연료용 기름보다 비싸므로 경제성확보를 위해서 PCB와 같이 높은 분해율이 필요한 유독성물질의 처리부터 적용하면서 부산물의 자원화율을 향상시켜 일반폐기물에도 적용할수 있는 연구가 필요하다.

참 고 문 헌

1. Harry M. Freeman, Plasma Systems, Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment & Disposal, McGraw-Hill, 1989
2. Gerald Ondrey, Plasma Arcs Sputter, Chem Eng, vol.98, 1991
3. T.A. Damberger, Plasma Pyrolysis of Medical Waste, Assoc. of Energy Engineers World 14th Congr, 1993
4. Marlin D. Springer, Destruction of Medical Waste using Plasma Energy, UCLA Incineration Conf., 1992
5. Calvin R. Brunner, Hazardous Waste Incineration, McGraw-Hill, 1993
6. William J. Librizzi, Hazardous Waste Treatment Processes, WPCF, 1990