가스화융融 실증 시스템에서 HFC-134a 冷媒分解 特性 研究[†]

鄭大星 · 洪秉權 · 金宇顯* · 魯仙娥*

現代自動車, *韓國機械研究院

Destruction of HFC-134a Refrigerant in Gasification-melting Demonstration System[†]

Dae Sung Jung, Byeong Kwon Hong, Woo Hyun Kim* and 魯仙娥*

Hyundai Motor Company

*Korea Institute of Machinery & Materials

요 약

본 연구는 가스화융용 시스템을 활용한 폐차 냉매의 친환경 파괴 기술개발을 목표로 하였다. 실증규모(생활폐기물 100톤/일) 가스화융용 시스템내 냉매를 주입할 수 있는 주입장치를 개발 및 제작하였으며, HFC-134a 주입량에 따른 냉매 분해효율 및 유해가스 특성을 고찰하였다. 분해효율은 3 kg/hr 냉매 주입시 99.995%이었고, 18시간 동안 유해가스 연속 측정 및 샘플링 측정결과, CO, SOx, NOx, HCl, HF 등의 유해가스는 환경법규를 만족하였고, 특히 냉매파괴 발생 HF는 0.1 ppm으로 법적 기준치 2ppm에 비해 미량으로 검출되었다.

주제어 : 냉매, 폐차, HFC-134a, 파괴, 가스화융용

Abstract

Destruction of HFC-134a from ELV (End of Life Vehicle) were determined in a gasification-melting demonstration system of municipal solid waste (100ton/day). The injection system has been developed for the uniform injection of HFC-134a to the gasification-melting system. The destruction characteristics of HFC-134a and analysis of exhaust gases have been performed. The destruction efficiency was 99.995% for HFC-134a feeding of 3 kg/hr and the exhaust gases such as CO, SOx, NOx, HCl and HF satisfied the environmental standards.

key words : Refrigerant, ELV (End of Life Vehicle), HFC-134a, Destruction, Gasification melting

1. 서 론

HFC-134a는 오존층파괴물질인 CFC-12의 대체물질로, 1990년대 후반부터 자동차 냉매로 사용되었으나, 지구 온난화지수(GWP)가 높아 교토의정서의 6가지 규제물질 중 하나로 선정되었다. 또한 국내에서는 2008년 시행된 '전기전자제품 및 자동차의 자원순환에 관한 법률'에서 자동차 및 가전제품에 사용되는 냉매를 반드시 회

수하여 처리하도록 규정되어 있다. 그러나 국내실정은 냉매회수 인프라가 전무하며, 처리시설도 확보되지 않아 회수를 하여도 처리가 불가능한 실정이다. 폐차장에서는 자동차 해체 작업시 에어컨 냉매가 적정 처리되지 않고 그대로 방출되어 심각한 사회문제를 야기시키고 있다. 현재 50만 여대의 폐차가 발생하고, 폐차 1대당 평균 300 g 정도의 냉매가스가 방출되므로, 연간 총 150톤의 냉매가스가 대기중으로 버려지고 있다는 계산이 나온다. 국내 업체들이 사용하는 HFC-134a의 경우 이산화탄소(CO₂)보다 1천300배 이상 온난화를 초래하는 온실가스이다. 따라서 폐차되는 차량의 에어컨에서

[†] 2012년 3월 29일 접수, 2012년 4월 19일 1차수정

2012년 5월 15일 수리

*E-mail: sos@kimm.re.kr

발생하는 냉매는 이산화탄소 환산시, 연간 최소 20만톤 규모이다.

국내에서는 올산화학 외 냉매파괴를 위한 연구개발 사례, 원천기술 및 파괴시설이 존재하지 않아, 냉매 자체 특성에 대한 연구기반이 매우 취약하다. 올산화학의 기술은 일본의 INEOS FLUORO社 소유 기술이며, 별도의 연료 및 수분을 공급하여 냉매를 1200~1250°C 상태에서 연소시키기 때문에 고온수증기 분해법이라고도 불리며, 높은 초기 투자비용(약 30억원)과 기술 로열티 지불의 단점을 가지고 있다.¹⁻³⁾ 또한 냉매 파괴 시설을 보유한 일본, 미국 등의 해외 처리시설에는 폐기물 운송 관련 국제협약인 바젤 협약 및 높은 운송비용으로 인해 어려움이 있다. 따라서 향후 온실가스 감축 사업을 위해, 독자적인 기술개발 및 주입량 검증 시스템을 위한 주입장치 개발이 필요하다.

본 연구는 가스화용융 시스템인 양산시 생활폐기물 처리시설을 적용하여, 자동차 폐냉매를 친환경적으로 파괴하는 기술 확보를 목적으로 하였다. 가스화용융 시스템은 가스화용융로, 연소로, 후처리 설비로 이루어져 있

다. 생활폐기물, 산업폐기물, 하수슬러지 등의 고체폐기물은 가스화용융로에서 건조/예열, 열분해, 가스화, 용융의 과정을 거쳐, 잔사는 슬래그로 배출되어 처리되고, 열분해된 가스는 연소로에서 완전연소되며, 연소된 배기가스는 후처리설비에서 오염물질이 제거된 후 대기 배출된다. 냉매 파괴는 1700°C 이상의 가스화용융로를 이용하여 폐냉매를 1차적으로 파괴하고, 850~1000°C의 연소실에서 2차적으로 파괴한다. 또한 가스화용융로 및 연소로내에서의 냉매 파괴는 고체폐기물의 처리과정에서 형성된 고온의 분위기에서 가능하며, 외부적인 열원 추가 없이 파괴가 가능하다. 이러한 가스화용융 시스템은 폐기물과 냉매를 혼소하는 시스템으로, 국내 기존 설비를 사용할 수 있어 별도의 냉매파괴 시설 구축이 불필요하며, 추가적인 연료 및 수증기 투입이 없기 때문에 경제성 확보가 가능하다.⁴⁻⁵⁾ 본 연구에서는 실증규모(생활폐기물 100톤/일) 가스화용융 시스템에 냉매를 주입할 수 있는 주입장치를 개발 및 제작하였으며, HFC-134a 주입에 따른 냉매 분해효율 및 유해가스 특성을 고찰하였다.

Fig. 1. Refrigerant destruction flow of gasification-melting system.

2. 실험장치 및 방법

Fig. 1은 가스화 용융로 및 연소로의 고온 분위기에 서 냉매를 분해하는 실증규모(생활폐기물 100톤/일) 가 스화용융 시스템의 개략도이다. 첫째, 폐냉매는 냉매주 입장치를 통해 유량 및 압력 등이 조절되어 가스화용융 로로 주입되며, 고체 폐기물의 처리 과정에서 형성된 고 온 분위기 및 수분에 의해 폐냉매가 1차 파괴된다. 둘째, 가스화 용융로에서 배출되는 열분해 가스 및 미분 해된 냉매가스가 연소로로 공급되며, 열분해 가스의 연 소시 형성되는 고온 분위기 및 수분에 의해 미분해된 냉매가 2차 파괴된다. 셋째, 연소로로부터 배출된 배기 가스는 반전식반응탑/여과집진기 등의 후처리설비에서 CO, SOx, NOx, HCl, HF 등의 유해가스가 제거되어, 대기로 배출된다.

Fig. 2은 가스화용융 시스템에 폐냉매를 안정적으로 투입하기 위해, 개발 및 제작된 냉매주입장치이다. 냉매 용기내 냉매를 1차적으로 증발시키는 감압장치와, 오일 과 미스트를 제거하는 필터와, 냉매의 유량을 조절하는 유량계와 미터링 밸브로 이루어져 있다. 그리고 가스화 용융로와 연결되어 냉매를 직접 투입하는 주입배관과, 유량의 캘리브레이션을 위해, 유량계A와 유량계B에 연 결된 bypass 배관과 밸브가 설치되어 있다. 냉매주입장 치는 폐냉매의 가스화용융로 주입 기능과 냉매 주입량 의 실시간 제어 및 모니터링 기능을 가진다. 냉매 주입 량의 측정 신뢰도 향상을 위해, 오차율이 0.5% 이하인

질량유량계를 2개 설치하였으며, 미터링 밸브로 폐냉매 주입량을 조절하여 주입할 수 있다. 또한 냉매 파괴량 검증을 위해 폐냉매 주입량의 적산 누적 및 실시간 기록 가능한 레코드를 설치하였고, 2개의 유량계에서 측 정된 유량값은 레코더에 실시간으로 저장되고 외부 모 니터로 표시된다.

본 연구에서의 폐차 회수 HFC-134a는 Fig. 2와 같 이 냉매용기에서 냉매주입장치를 통해, 3kg/hr로 조절하 여 가스화용융 시스템에 주입된다. 용융대(1,700 이상) 에 주입된 HFC-134a는 고체폐기물에 포함된 H₂O와 반응하여 고온에서 HF, H₂, CO₂ 등으로 분해되고 미분 해된 HFC-134a는 연소로에서 2차 분해된다. 최종적으 로 생성된 HF, H₂O, CO₂ 등의 가스는 후처리설비를 통과하여 오염물질을 제거하게 되며, 특히 냉매파괴로 생성된 산성가스인 HF는 Ca(OH)₂와 반응하여 CaF₂으 로 안정화된다. 그 밖의 배기가스내 함유된 유해가스는 후처리설비에서 적절하게 처리된 후 청정가스는 굴뚝으 로 배출된다.

UN은 냉매 분해효율을 99.99% 이상으로 권고하고 있으며, 일본은 냉매 파괴법 시행규칙 내에 분해효율 99% 이상을 기준으로 선정하였다. 냉매 분해효율은 아 래 식과 같이 계산할 수 있고, 분해효율 계산을 위해 배기가스내 미분해 냉매 양 측정은 반드시 필요하다.

냉매 분해효율 =

$$[1 - (\text{배기가스내 미분해 냉매량}) / (\text{주입냉매량})] \times 100$$

미분해 냉매량 =

$$\text{배기가스내 냉매 농도} \times \text{배기가스량} \times \text{냉매 밀도}$$

가스화용융 시스템의 냉매 분해효율을 측정하기 위해, 배기가스의 미분해 HFC-134a 농도는 굴뚝에서 테슬러 백으로 채취후 Table 1과 같은 조건에서 GC/MS로 분 석하였다. 또한 냉매파괴 발생 유해가스를 평가하기 위 하여, 배기가스를 실시간으로 분석하였고 측정 전문기 관(이수환경기술)에 분석을 의뢰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. HFC-134a 분해효율

Fig. 3와 같이, 냉매주입배관을 가스화용융로에 공기를 공급하는 환상관에 연결하여, HFC-134a 3 kg/hr를 가스화용융로에 주입하여 시험을 실시하였다. 폐냉매는 고체폐기물의 열분해 및 용융을 위한 공기와 함께 혼합

Fig. 2. Refrigerant injection system.

Fig. 3. Refrigerant injection in air loop for gasification.

되어 가스화용융로의 용융대로 분산 주입되고 균일하게 분해되어, 냉매파괴에 의한 국부적 온도하강에 따른 파괴성능 저하를 방지할 수 있다.

Fig 4와 같이, 가스화용융로에 냉매 주입이 없는 경우 HFC-134a 피크가 검출되지 않았다. 반면에, 냉매를 3 kg/hr 주입하는 경우, 피크 면적이 160으로, 1.06ppb를 나타내었다. Table 2에 배기가스내 냉매농도 측정결과 및 분해효율을 제시하였다. 냉매 3 kg/hr 주입시, 미분해 HFC 농도는 1.06 ppb이고, 분해효율은 99.995%이었다. 이는 UN 및 일본의 파괴기준을 만족하며, 신일본제철의 가스화용융 시스템 적용 냉매파괴 대비 동등 수준으로 확인되었다.

Fig. 4. Analysis chromatogram of exhaust gases for HFC-134a destruction.

Table 2. Destruction efficiency of HFC-134a

구분	GC/MS 피크 면적	최대 배기가스량 (m ³ /hr)	배기가스내 냉매농도 (ppb)	분해효율(%)
냉매주입 前	미검출	34,300	-	-
3kg/hr 주입	160	34,300	1.06	99.995
3,1kg/hr 주입 (신일본제철)	-	30,000	0.7	99.996

Table 1. Analysis conditions of undecomposed HFC in exhaust gases

구분	분석조건
분석장비	GC/MS(질량분석기) SIM(selected ion monitoring)
컬럼	비극성 PLOT (porous layer open tubular) 컬럼 30 m × 0.53 mm × 20 μm
오븐 온도	40°C(2min), 10/min 250
Split ratio	5

3.2. 유해가스 평가

HFC-134a 분해반응은 수증기와의 고온 반응에 의해 진행되며, 강산물질인 HF가 발생한다. 냉매 분해시 발생하는 HF는 연소로 부식을 일으키며, 이러한 HF 부식을 방지하기 위해 연소로 및 백필터 내부에 HF 내부식성 재료 사용시, 설비 업그레이드에 따른 비용이 100만 달러 이상이 초과된다. 또한 일본 특허 공개평 8-224441에 의하면, 냉매파괴시 발생하는 강산물질인 HF로 인한 연소로 내부 및 백필터 부식 방지를 위해, 운전조건 설정이 필요하다고 하였다.⁶⁻⁸⁾ 이러한 HF 부식 문제로 인해, Fig. 5와 같이 HF를 실시간으로 측정할 수 있는 HF 분석기를 가스화용융시스템의 굴뚝에 설치하여 분석하였다.

Fig. 5. HF analyzer and sample probe.

HFC-134a 분해반응:

3 g/hr 냉매를 가스화융합 시스템에 18시간 동안 연속 주입하면서, CO, SOx, NOx, HCl, HF, 먼지 등의 유해가스를 연속적으로 분석하였다. Table 3 및 Fig. 6

과 같이, 18시간 동안 냉매 주입 시, CO, SOx, NOx, HCl은 법적 기준치를 초과하지 않았고, 특히 HF는 0.1 ppm으로 법적 기준치 2 ppm에 비해 미량으로 검출되었다. 이는 냉매 주입량이 폐기물 투입량 대비 0.1% 정도로, 냉매주입에 따른 유해가스 영향이 거의 없는 것으로 사료되며, 냉매파괴시 생성된 HF는 후처리설비에 알칼리약품(Ca(OH)₂) 주입에 의해 CaF₂로 안정화 처리되기 때문이다.⁵⁾

HFC-134a 배기가스 안정화 반응:

또한 Fig. 7과 같이, 3 kg/hr 냉매를 주입하면서 굴뚝에서 배출되는 배기가스 및 먼지 등을 전문기관(이수환경)에 의하여 CO, SOx, NOx, HCl, HF 등의 유해가스와 중금속 등을 측정하였다. Table 4와 같이, CO, SOx, NOx, HCl, HF 등의 유해가스는 법적 기준치를 초과하지 않았고, 중금속도 기준치를 만족하였다.

Fig. 6. Continuous measurement result of exhaust gases for HFC-134a destruction.

Table 3. Continuous measurement result of exhaust gases for HFC-134a destruction

항목	단위	現 법규 기준	냉매주입 前 (최대값/평균)	냉매주입 後 (최대값/평균)
CO	ppm	50	13.0/2.1	15.8/2.8
SOx	ppm	30	10.4/5.3	18.6/7.0
NOx	ppm	70	43.2/28.1	47.1/26.1
HCl	ppm	20	5.1/0.9	9.3
Dust	mg/m ³	20	1.3/1.0	1.3/1.0
HF	ppm	불소화합물 : 2	0.11/0.1	0.11/0.1

Table 4. Sampling measurement result of exhaust gases for HFC-134a destruction

항목	HF	HCl	SOx	NOx	CO	Dust
법규기준	2 ppm	20 ppm	30 ppm	70 ppm	50 ppm	20 mg/m ³
측정값	불검출	불검출	불검출	9.37 ppm	0.67 ppm	2.1 mg/m ³

Fig. 7. Sampling measurement result of exhaust gases for HFC-134a destruction.

4. 결 론

실증규모(양산시 생활폐기물 처리시설, 100톤/일) 가스화용융 시스템내 냉매를 주입할 수 있는 주입장치를 개발 및 제작하여 냉매인 HFC-134a의 파괴 실험을 수행하였다. 냉매 분해효율 99.99% 이상으로 stack에서 배출되는 배기가스가 환경법규를 만족하는 것을 확인하였다. 첫째 분해효율은 3 kg/hr 냉매 주입시 99.995%이었고, 이는 UN 및 일본의 파괴기준을 만족하며, 가스화용융 시스템 적용 생활폐기물 처리시설인 신일본체철 대비 동등 수준으로 확인되었다. 둘째 3 kg/hr 냉매를 가스화용융 시스템에 18시간 동안 연속주입하면서 유해가스를 연속 측정시, CO, SOx, NOx, HCl는 법적 기준치를 초과하지 않았고, 특히 HF는 0.1 ppm으로 법적 기준치 2 ppm에 비해 미량으로 검출되었다. 또한 추가적으로 3 kg/hr 냉매를 주입하면서 굴뚝에서 배기가스 및 먼지 등을 샘플링하여 분석한 결과, CO, SOx, NOx, HCl, HF 등의 유해가스는 법적 기준치를 초과하지 않았고, 중금속도 법적 기준치를 만족하였다.

사 사

본 연구는 환경부 에코스타사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Jasinski, M., Dors, M., Mizeraczyk, J., 2009: "Destruction of freon HFC-134a using a nozzleless microwave plasma source", Plasma Chemistry and Plasma Processing 29 (5), pp. 363-372
2. Watanabe, T., Tsuru, T., 2008: "Water plasma generation under atmospheric pressure for HFC destruction", Thin Solid Films 516 (13), pp. 4391-4396
3. The Ministry of the Environment of Japan, 2006: "Revised Report of The Study on ODS Disposal Options in Article 5 Countries", May 2006
4. Koichi Mizuno, "Manual of Destruction Technologies for Chlorofluorocarbons"
5. ICF international, "Study on the Collection and Treatment of Unwaned OzoneDepleting Substances in Article 5 and Non-Article 5 Countries", May, 2008
6. 일본 특허 2002-166165, "프론분해법", 2000년 출원
7. 일본 특허 9-159136, "프론 주입방법 및 장치", 1995년 출원
8. 일본 특허 공개평 8-224441 "프론의 무해화 처리 방법", 1995년 출원

鄭 大 星

- 한양대학교 화학공학과 학사
- 한국과학기술원 생명화학공학과 석사
- 현재 현대자동차 청정기술개발팀 연구원

洪 秉 權

- 경희대학교 화학공학과 학사
- 현대자동차 비금속재료연구팀 연구원
- 현재 현대자동차 청정기술개발팀 팀장

金 宇 顯

- 현재 한국기계연구원 책임연구원
- 당 학회지 제18권 2호 참조

魯 仙 娥

- 현재 한국기계연구원 선임연구원
- 당 학회지 제18권 2호 참조

學會誌 投稿 安內

種 類	內 容
論 說	提案, 意見, 批判, 時評
展望, 解説	現況과 將來의 견해, 研究 技術의 綜合解説, Review
技 術 報 告	實際的인 試驗, 調査의 報告
技術, 行政情報	價値있는 技術, 行政情報를 간결히 解説하고, comment를 붙인다.
見 聞 記	國際會義의 報告, 國內外의 研究 幾關의 見學記 등
書 評	
談 話 室	會員相互의 情報交換, 會員 自由스러운 말, 隨霜 등
Group 紹介	企業, 研究幾關, 大學 등의 紹介
研究論文	Original 研究論文으로 本 學會의 會誌에 掲載하는 것이 適當하다고 보여지는 것

수시로 원고를 접수하오니 많은 투고를 바랍니다.