

도시쓰레기 소각시설 fly ash 중 PCDDs/DFs의 거동

옥 곤 · 석현진 · 지성희 · 문효방 · 이협희
부경대학교 지구환경과학부

Behavior of PCDDs/DFs in fly ash from municipal waste incineration plant

Gon Ok, Hyun-Jin Suk, Sung-hee Ji, Hyo-Bang Moon and Hyup-Hee Lee

Faculty of Earth Environmental Sciences, Pukyong National University
Nam-gu Daeyeon3-dong 599-1, Pusan 608-737, Korea

To investigate formation and behavior of PCDDs/DFs in MSWIs, we collected and analyzed fly ash at each process -boiler inlet, outlet, SDR outlet and bag filter outlet.

Variation of efficiency for dioxins in fly ash was appeared in order of boiler outlet > bag filter outlet > SDR outlet > boiler inlet. The highest concentration in boiler outlet showed the formation of dioxins causing by a sufficient reaction temperature with metal catalysis and retention time of fly ash in subsequent processing(boiler, bag filter etc). Congener distribution of dioxins in fly ash represented that OCDD had the highest value in the case of PCDDs and HpCDF in the case of PCDFs. Therefore, to inhibit the resynthesis of dioxins and to solve dioxins problems in MSWIs, it is the most important to achieve 2A(inhibition of Activity and capacity of Absorption · Adsorption) by 2T element(quenching Temperature and retention Time of fly ash) in subsequent treatment facilities.

Key words : PCDDs, PCDFs, MSWIs, fly ash, congener distribution, 2A, 2T

1. 서론

1977년 Olie 등에 의하여 도시 쓰레기 소각시설에서 다이옥신류 배출의 연구결과가 보고된 이후 도시 쓰레기 소각시설에서의 다이옥신류에 관한 많은 연구가 이루어져 왔으며, 다이옥신류에 의한 환경오염의 주요 발생원 중 하나로서 주목되어 왔다²⁻⁶. 쓰레기 소각과정에서 다이옥신류의 생성에 관한 생성이론은 크게 고온기상 라디칼 반응과 저온의 fly ash 표면에서의 금속 촉매작용에 의한 염소화 반응의 메커니즘으로 분류되어 제시되어 왔으며⁷⁻⁹, 반응 중간체가 존재하는 조건하에서는 염소화합물과 같은 직접적으로 화학적인 관계가 없는 유기물로부터도 다이옥신류가 연소과정에서 생성되는 "de novo synthesis"의 경로가 일반적으로 받아들여지고 있다^{10,11}.

소각시설에 있어 다이옥신류의 생성과 관련하여

염소화 반응에 대하여 검토한 花井 등의 연구결과에 의하면 염소화는 종래 생각되어온 로 내에서의 기상반응이 아닌 집진기에서 발생한 300°C 부근의 fly ash중에서 염소화 반응이 진행되고 있는 것으로 설명하여 염소화 반응 및 다이옥신류의 기화를 억제하기 위하여 저온 집진 방식을 제안하고 있다^{12,13}.

한편, Ross등은 다이옥신류의 생성에 관하여 쓰레기 소각 fly ash중에 염소화 페놀 및 염소화 벤젠의 첨가에 의하여 다이옥신류의 생성을 확인하고 있으며¹⁴, 최근의 다이옥신류 생성에 대한 연구 결과에서는 아세틸렌, 에틸렌, 에탄 등의 고온가스 열분해에 의하여 다이옥신류 생성의 가능성도 지적하고 있다¹⁵⁻¹⁷. Vogg 등은 도시쓰레기 소각시설 fly ash의 열분해반응으로 다이옥신류의 수율 변화가 확인되어 300°C 부근에서의 생성과 고온에서의 분해도 지적하고 있다¹⁸. 또한 필자는 도시쓰레기 소각시설에서 배출되는 fly ash중 다이옥신류를 연

속적인 열분해 장치의 개발에 의해 탈염소화 기술을 확립하였으며¹⁹⁻²¹, Schetter 등도 열분해장치에 의하여 유사한 결과를 보고하고 있다²².

그리고 필자는 도시 쓰레기 소각시설의 fly ash 중 다이옥신의 생성과 탈염소화 과정에 있어서 다이옥신류의 주 생성온도인 300°C 부근에서도 빈 산소상태의 경우는 탈염소화가 진행되어 fly ash의 열분해에 의한 다이옥신류의 저온 탈염소화를 제시하였으며 다이옥신류의 생성에 산소가 촉매활성을 높이는 작용을 하는 것을 규명하고 있다²³.

최근 도시 쓰레기 소각에 의한 fly ash뿐만 아니라 바닥재에 대해서도 규제 움직임이 선진국을 중심으로 제기됨으로서 소각 잔유물에 대한 대책 기술에 관한 연구도 활발해지고 있다.

따라서 본 연구에서는 도시 쓰레기 소각로에서의 다이옥신류의 생성억제를 최소화하고 대기로의 방출을 억제하기 위한 로 내에서의 3T의 개념만이 아닌 시설 전반에서의 온도(Temperature)의 요소가 소각시설에서의 다이옥신류 생성과 배출을 최소화하기 위한 가장 효과적인 제어요소인 것에 착안하여 시설의 주요공정에서 fly ash중 다이옥신류의 거동을 파악함으로써 환경 중으로의 총합적인 다이옥신류 배출억제와 시설의 운전향상을 도모하

기 위하여 연구결과와 의견을 보고하고자 한다.

2. 재료 및 방법

본 연구에서 채택된 도시쓰레기 소각시설은 스토커 방식으로 그 주요한 공정과 fly ash의 시료 채취위치는 Fig. 1에 나타내었으며, 쓰레기 소각 공정에서의 다이옥신류의 생성과 거동을 파악하기 위하여 보일러 입구, 보일러 출구, SDR 출구, 백필터 출구에서 배출되는 fly ash를 다량 채취하여 충분히 혼합한 후 1 l 용량의 갈색병에 분취하였다.

채취된 fly ash는 풍건 후 각각의 시료가 균질화 되도록 하였으며, 각 시료 10 g을 분취하여 Toluene 300 ml로 Soxhlet 추출 장치로 22시간 추출한 후, rotary evaporator로 10 ml가 되도록 농축하였다. 농축한 시료에 Nonane 300 μ l를 첨가하여 질소가스로 Toluene을 휘발시킨 후 n-Hexane 10 ml로 용매전환 하였다. 용매전환 후 ¹³C-내부표준물질을 첨가하여 정제용 시료로 하였다. 내부표준물질이 첨가된 시료는 Fig. 2에서 나타낸 것처럼 내경 10 mm의 다층 Silica gel column에 주입하고 n-Hexane 32 ml로 용출시켰다. 용출액은 다시 10 ml가 되게

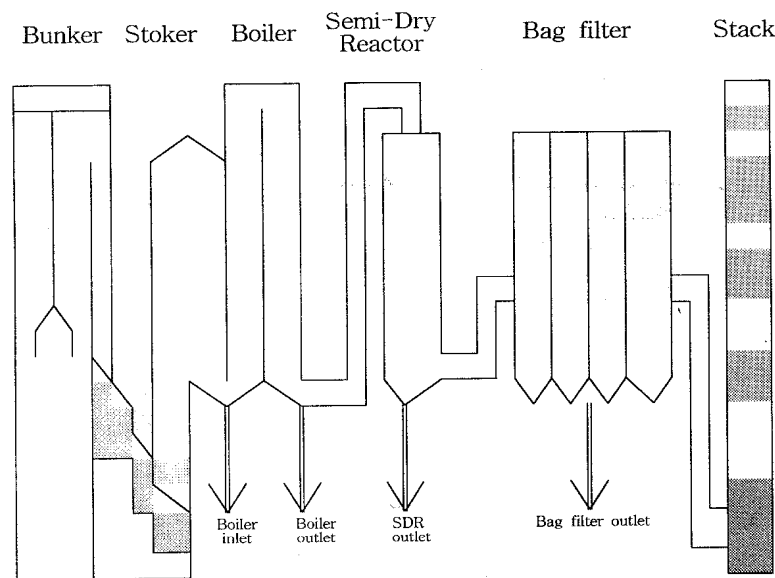


Fig. 1. Incinerator pro-section and sampling location of fly ash samples.

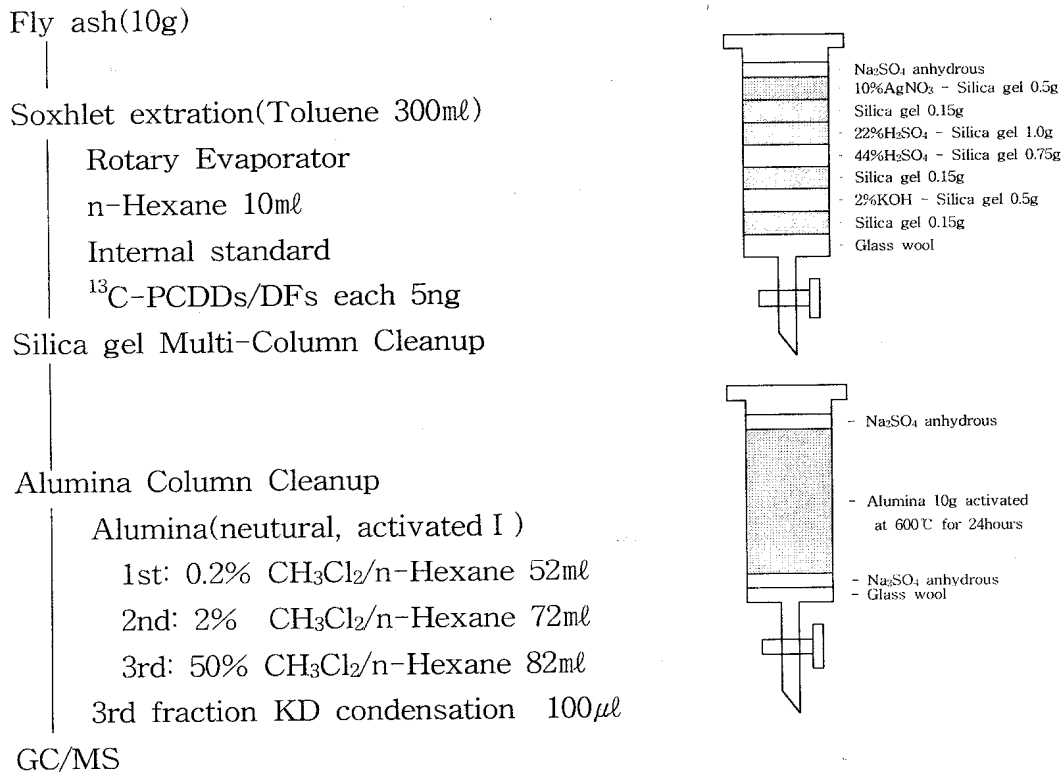


Fig. 2. Flowchart of sample analysis and cleanup column.

농축한 후, 600°C에서 24시간 활성화한 Alumina (중성, 활성도 I) 충전 column에 주입하여 0.2%-52 ml, 2%-72 ml, 50%-80 ml의 Dichloromethane/n-Hexane 용액으로 용출시킨 후 세 번째 fraction

의 용출액을 KD 농축한 후 최종 용량이 100µl가 되게 자연 농축한 후 HRGC/HRMS로 분석하였다²⁴. 본 연구에서 사용된 분석기기 및 분석조건을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Analytical Condition of GC/MS.

GC/MS : HP5890GC - JEOL SX102MS

I. 4~6 PCDDs/DFs

Column : SP-2331, 60m×0.32mm×0.2µm

Column temp. : 140°C(1min) → 200°C(10°C/min) → 260°C(3.5°C/min, 13min)

Injector temp. : 260°C, Interface temp. : 260°C, Chamber temp. : 260°C

II. 7~8 PCDDs/DFs

Column : DB-5, 30m×0.32mm×0.25µm

Column temp. : 140°C(1min) → 220°C(20°C/min) → 310°C(8°C/min, 2min)

Injector temp. : 260°C, Interface temp. : 280°C, Chamber temp. : 280°C

Carrier gas : He Ionization mode : EI Ionization current : 600µA Electron energy : 10kV Resolution : 7000~10000

3. 결과 및 고찰

3.1. 주요 공정별 fly ash 중 PCDDs/DFs의 수율 변화

각 주요 공정에서의 fly ash 중 PCDDs/DFs의 농도 비는 Table 2에 나타낸 결과에서 알 수 있듯이 fly ash중 농도는 PCDFs가 높은 것으로 나타났다. 또한 소각에 의한 fly ash중 PCDDs/DFs의 수율 경향을 고찰하기 위하여 로 본체내에서의 연소 과정을 고온 산화 분위기로 간주하여 생성기동의 측면에서 로 출구, 즉 보일러 입구의 fly ash에서의 PCDDs/DFs를 출발점의 농도로 본 수율 η 를 0으로 가정 할 때, Fig. 3에서 알 수 있듯이 보일러 출구에서는 $\eta=72.74$ 로 농도는 급격히 증가했으며, SDR 출구에서는 $\eta=9.20$, 백필터 출구에서는 $\eta=$

46.90을 나타내어 각 공정별 수율 변화가 큰 것으로 나타났다. 각 주요 공정별 온도 분포를 Table 3에 나타내었는데 보일러 출구에서의 온도는 180~210°C 범위를 유지하였으며, SDR 입구에서의 온도는 194~218°C, 백필터 입구에서의 온도는 187~205°C, 백필터 출구에서의 온도는 159~174°C 범위를 나타내었다.

주요 공정별 온도와 농도 변화를 비교 고찰 해보면, 특히 보일러 출구가 입구와 비교하여 수율의 급격한 증가를 나타내었으며, 이는 고온인 로 출구로부터 배가스가 520~210°C 범위의 보일러 냉각 과정에서 300°C 부근의 온도범위를 거치면서 배가스 중에 존재하는 다이옥신류 생성의 전구체가 fly ash에 흡착, 흡수 및 응축되어 냉각 과정에서 fly ash 내에 존재하는 Cu, Fe등의 금속 촉매 성분의 기여로 PCDDs/DFs의 생성이 활발해져 가장 높은

Table 2. Concentration ratio of PCDDs and PCDFs.

	Boiler inlet	Boiler outlet	SDR outlet	Bag Filter outlet
TCDD/TCDF		18.51	6.99	6.59
PeCDD/PeCDF	2.38	10.53	4.41	3.77
HxCDD/HxCDF	4.62	3.37	2.25	1.86
HpCDD/HpCDF	2.45	1.43	1.90	2.01
OCDD/OCDF	0.25	0.43	0.75	0.68
Total PCDDs/Fs	1.14	1.01	1.83	1.74

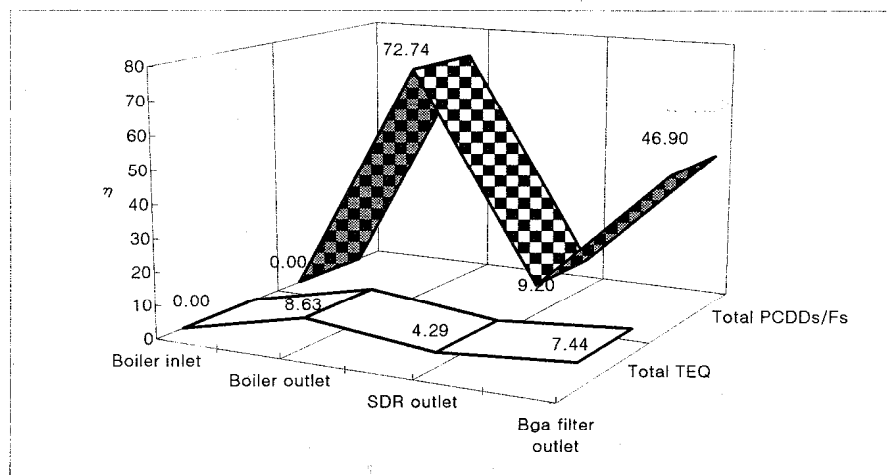


Fig. 3. Variation of efficiency of total PCDDs/DFs and total TEQ.

농도 증가가 나타난 것으로 사료된다. 또한 SDR 출구에서의 수율 증가는 로 출구에서 배출된 가스상의 PCDDs/DFs가 HCl등의 유해 물질제거 설비인 소석회에 흡착, 흡수됨으로서 가스상으로서 휘발된 PCDDs/DFs가 흡착 제거된 것으로 판단된다. 그리고 백필터 fly ash에서의 수율 증가는 보일러에서 생성된 미립자 중에 존재하는 PCDDs/DFs가 배가스와 가스상 휘발분이 200℃이하의 저온 상태의 백필터에서 제거됨으로서 배가스 중의 다이옥신류의 흡착과 흡수 등에 의한 미립자 중의 다이옥신류의 증가분으로 사료된다. SDR 및 백필터에서의 온도는 상당히 낮기 때문에 de novo synthesis에 의한 다이옥신 생성 경로는 열악한 것으로 판단되므로 백필터에서 생성에 의한 증가분으로는 생각하기 어렵다고 판단된다.

그리고 TEQ 독성도가 환산계수의 적용에 의한 수율 변화는 보일러 입구에서의 η 를 0으로 보면

보일러 출구에서는 $\eta=8.63$ 의 가장 높은 TEQ 농도 증가가 나타났으며, SDR 출구에서는 $\eta=4.29$, 백 필터 출구에서는 $\eta=7.44$ 의 TEQ 농도 증가가 나타난 것으로 보아 TEQ 환산농도도 PCDDs/DFs 총농도에 좌우되는 것을 알 수 있다.

Fig. 4에 PCDDs/DFs의 수율에 의한 농도 변화를 나타내었는데, PCDDs의 농도 변화는 보일러 입구에서의 수율을 0으로 볼 때 보일러 출구에서는 $\eta=77.50$ 의 가장 높은 농도 증가가 나타났으며, SDR 출구에서는 $\eta=12.17$ 의 농도 증가를 나타내었으며, 백 필터 출구에서는 $\eta=35.17$ 의 농도 증가를 나타내었다.

PCDFs도 PCDDs와 마찬가지로 보일러 출구에서 $\eta=68.57$ 로 가장 높은 농도 증가가 나타났으며, SDR 출구에서는 $\eta=6.60$, 백필터 출구에서는 $\eta=57.21$ 의 농도 증가가 나타났다.

PCDDs와 PCDFs의 각 공정에서의 수율 변화 현

Table 3. Distribution of temperature for each process.

Process	Site	Temperature range
Boiler	inlet	520 ~ 592℃
	outlet	180 ~ 210℃
Treatment facilities	SDR inlet	194 ~ 218℃
	Bag filter inlet	187 ~ 205℃
	Bag filter outlet	159 ~ 174℃

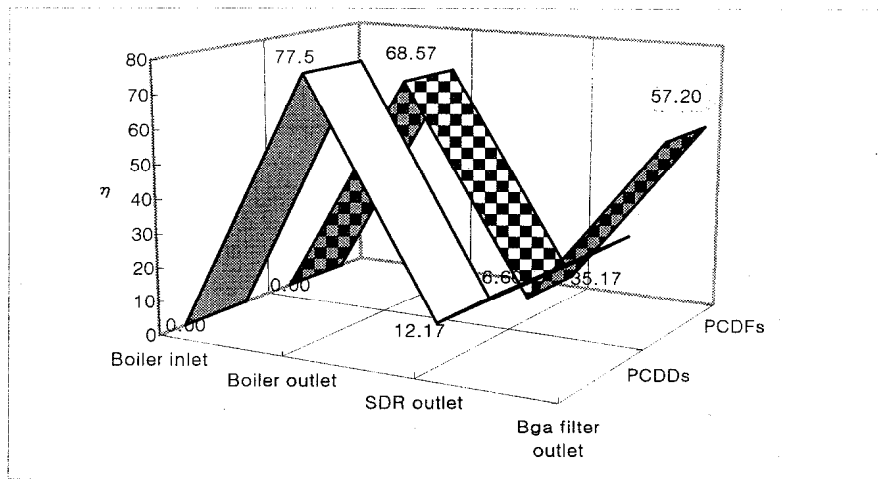


Fig. 4. Variation of efficiency for PCDDs/DFs.

상을 비교하여 살펴보면, 보일러 출구에서 PCDDs가 PCDFs보다 높은 수율을 나타내고 있으며, 또한 SDR 출구에서도 마찬가지로 PCDDs가 PCDFs보다 높은 수율 변화를 보였지만, 백필터 출구에서는 PCDDs보다 PCDFs가 높은 수율을 나타내었다. 이는 PCDDs와 PCDFs의 물리 화학적인 특성인 비점과 융점의 차이에 의해 PCDDs보다 PCDFs가 온도 등에 따른 흡수, 흡착성의 저하로 휘발될 가능성이 높은 것에 그 원인이 있는 것으로 판단된다. 이러한 결과로 볼 때 배가스 등에서도 PCDDs보다 PCDFs의 농도가 높을 것으로 사료된다.

3.2. 공정별 fly ash 중 PCDDs/DFs 동족체의 변화 특성

각 주요 공정상에서의 fly ash 중 PCDDs/DFs의 전체 농도에서 이들 각각의 동족체가 차지하는 농도 백분율을 Fig. 5에 나타내었다.

PCDDs의 경우 모든 공정에 걸쳐서 OCDD가 차지하는 비율이 가장 높으며, 이는 보일러 입구의 배가스 온도가 충분히 높은 것으로 인하여 고온 영역에서 유리 염소화된 상태의 Deacon 반응에 의한 이들 다이옥신류의 염소화 반응이 활발히 진행된 결과로 판단된다. 또한 PeCDD, HxCDD, HpCDD의 비율이 보일러 입구에서는 큰 차이를 보이지 않지만, 보일러 출구에서는 HpCDD가 차지

하는 비율이 급격히 증가한 것을 알 수 있다. 이것은 보일러 입구의 온도에서 출구까지의 온도 변화가 520~210℃로 출구 부분의 온도저하로 OCDD까지의 염소화 진전이 억제되어 HpCDD까지의 염소화 반응의 진전을 가져온 결과로 판단된다. 한편 이들 화합물의 비점 등 물성치를 고려할 때 출구의 저온화 과정이 fly ash로부터의 탈착을 억제한 것도 원인 중 하나인 것으로 판단된다. SDR 출구에서는 OCDD 및 HpCDD 등의 고염소화보다 저염소화인 HxCDD의 비율이 증가하고 있는 것을 알 수 있으며, 또한 PeCDD 및 TCDD 비율도 증가하는 것으로 나타났다. 이것은 고온에서 fly ash로부터 탈착된 물질 혹은 전구체등이 소석회 분말 중으로 흡수·흡착되어 저온화 과정에서 염소화 속도가 느리게 일어나 저염소화 PCDDs 존재비율의 증가를 나타낸 것으로 사료되며, SDR 출구 즉 백필터 입구에서 백필터 출구까지의 과정에서도 마찬가지로 온도의 감소와 더불어 이러한 결과를 나타냄으로 저온화에 의한 저염소화 PCDDs의 흡착이 지속적으로 일어나고 있는 것으로 판단할 수 있다.

PCDFs의 경우에는 보일러 입구를 제외한 대부분의 공정에서 HpCDF가 차지하는 비율이 가장 높으며 보일러 입구 부분에서는 HxCDF의 비율이 가장 높았다. 보일러 출구 부분에서 PCDFs 농도 증가를 가져온 지배적인 동족체는 HpCDF로 나타

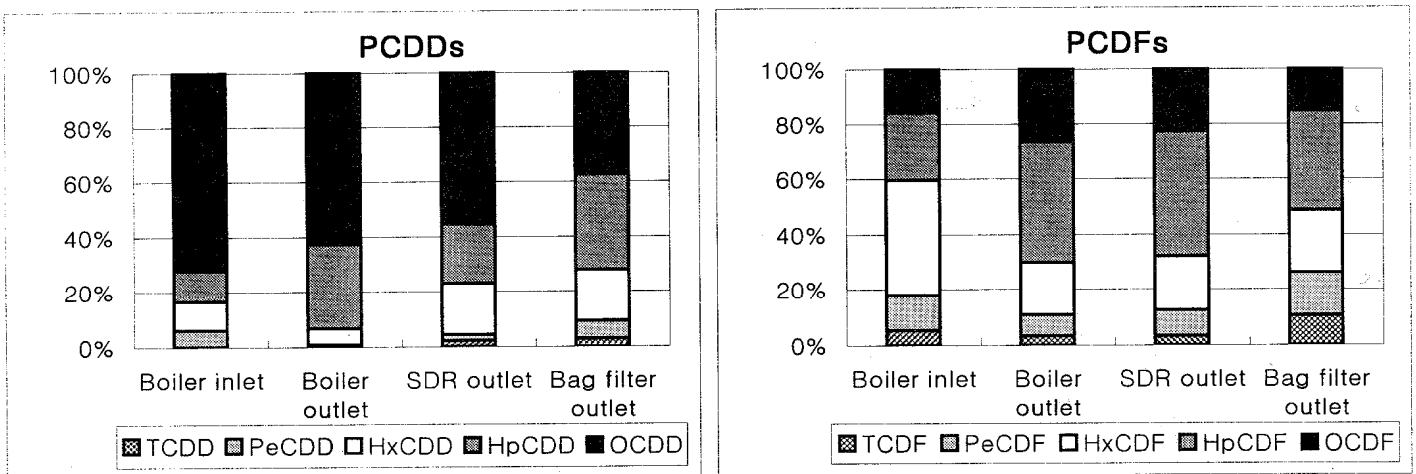


Fig. 5. Percentage of concentration for PCDDs/DFs congeners at each process.

났다. 이것도 PCDDs와 마찬가지로 fly ash 중 PCDFs가 배가스 온도 520~210°C 내에서 염소화 반응이 활발히 진행된 결과 보일러 출구에서 높은 농도를 나타내었으며, 보일러 출구에서 백필터 과정까지는 저온화에 의해 염소화 반응이 억제되어 저염소화물의 흡착성이 높아진 것으로 판단된다.

3.3. PCDDs/DFs의 동족체 중 각 공정에서의 2,3,7,8-위치 PCDDs/DFs의 농도변화

Fig. 6은 보일러 입구, 보일러 출구, SDR 출구, 백필터 출구에서의 PCDDs/DFs의 각 동족체 중 2,3,7,8-위치의 PCDDs/DFs가 차지하는 비율을 나타내었다.

보일러 입구에서는 OCDD/DF를 제외한 2,3,7,8-위치의 PCDDs/DFs에서, PCDDs는 2,3,7,8-HpCDD가 11.85%, 2,3,7,8-PeCDD 6.30%, 2,3,7,8-HxCDD 5.93%의 순으로 나타났으며, PCDFs의 경우 2,3,7,8-HxCDF가 41.61%, 2,3,7,8-HpCDF 24.38%, 2,3,7,8-PeCDF 12.58%, 2,3,7,8-TCDF 5.28%의 순으로 나타났다. 이러한 결과 fly ash 중 축매 성분과 온도 변화에 따른 다이옥신류의 염소화와 이성화 등이 fly ash 내에서 지속적인 변화가 있는 것으로 사료된다. 특히, 독성환산계수의 지표가 되는 2,3,7,8-TCDD는 보일러 및 집진기에서는 검출되지 않았지만 SDR에서의 소석회 함유 fly ash에서 2.01%

를 차지하고 있는 것으로 보아 소각시설 공정상 온도 특성에 좌우되어 2,3,7,8-TCDD의 가스화 가능성이 높은 것으로 판단할 수 있으며, 가스화 된 것이 소석회에 흡착 제거됨으로서 백필터의 fly ash에서는 검출되지 않은 것으로 판단된다.

4. 요약 및 결론

본 연구는 도시 쓰레기 소각시설에서의 각 공정별 fly ash 중 다이옥신류의 생성과 거동을 파악하기 위하여 로 출구 즉 보일러 입구, 보일러 출구, SDR 출구, 백필터 출구의 4개의 공정에서 fly ash를 채취하여 분석한 결과 다음과 같은 지견을 얻었다.

소각시설의 주요 공정상에서 fly ash중 다이옥신류의 수율 변화는 보일러 출구 > 백필터 출구 > SDR 출구 > 보일러 입구 순의 농도 분포를 나타내었고, 이는 fly ash에 의한 흡착, 흡수 및 응축 작용과 fly ash 내에 존재하는 금속성 축매 성분과의 충분한 반응온도(reaction temperature)와 fly ash의 체류시간(retention time)등에 의한 다이옥신류 재합성의 필요 충분 조건이 갖추어 짐으로서 보일러 출구에서 다이옥신류의 고농도 증가 현상이 나타나고 있다.

Fly ash내 다이옥신류 동족체의 구성비율은 고

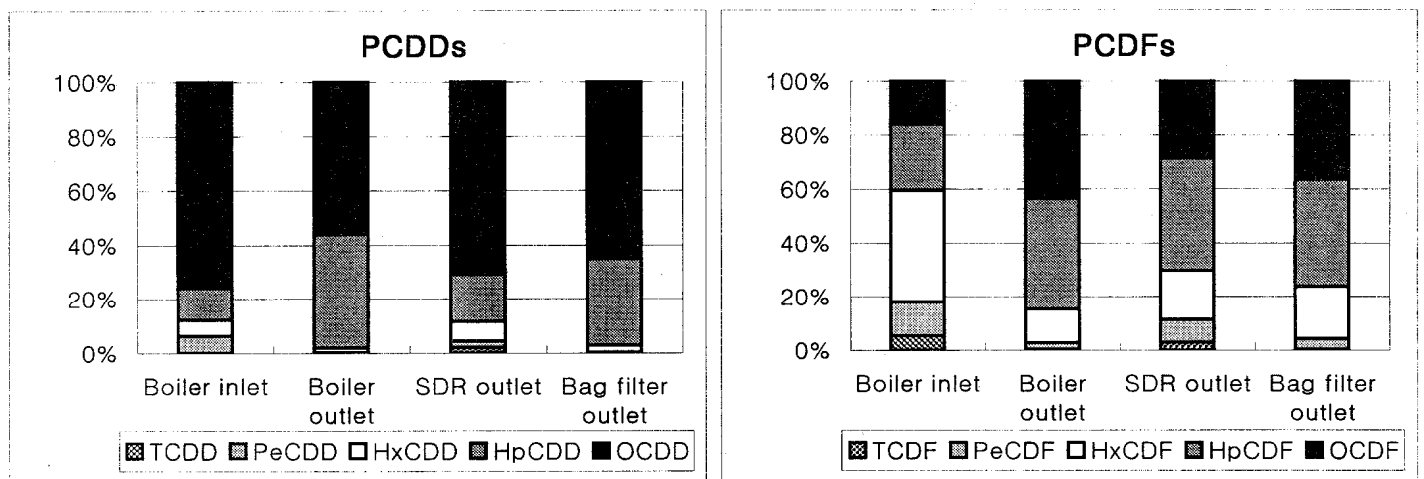


Fig. 6. Percentage of concentration for 2,3,7,8-substituted PCDDs/DFs at each process.

염소화 다이옥신류가 차지하는 비율이 높은 것으로 나타났으며, 특히 보일러 출구에서는 PCDDs의 경우 HpCDD가 차지하는 비율의 급격한 증가를 나타내었으며, PCDFs의 경우는 보일러 입구에서 HxCDF가 높았으나 출구에서는 HpCDF가 차지하는 비율이 높아진 것으로 나타났다. 이것은 보일러 내에서 다이옥신류의 염소화가 진전된 결과로서 판단되며, 배가스중 전구체의 흡수·흡착 및 응축 과정을 거쳐 fly ash내에서의 염소화와 동시에 일부의 가스화 비산이 일어남으로써 후처리 설비의 전이도 병렬적으로 일어나고 있음을 시사한다고 판단된다.

이상과 같은 연구 결과를 종합하면, 소각 시설에 있어서 다이옥신류 대책을 위한 로 내에서의 3T의 기본 개념을 초월한 소각로 후단시설에서의 주요 공정상에서의 2T 요소 즉, 급냉 저온(Temperature), 공정상 내의 fly ash의 체류 시간(Time)의 제어로 다이옥신 재합성의 활성화 억제(Activity)와 대기 방출의 가스화 억제의 흡수/흡착(Absorption/Adsorption)의 2A 달성이 가장 중요한 요소로서 판단할 수 있다.

참고문헌

1. K. Olie, P. L. Vermeulen and O. Hutzinger, *Chemosphere*, **1977**, 6, 455-459.
2. J. W. A. Loustehouwer, K. Olie and O. Hutzinger, *Chemosphere*, **1980**, 9, 501-522.
3. A. Liberti, G. Goretti and M. V. Russo, *Chemosphere*, **1983**, 12, 661-663.
4. O. Hutzinger et al, **1982**, "Chlorinated Dioxins and Related Compounds - Impact on the Environment", pp 275-301, Pergamon Press, Oxford.
5. T. Wakimoto and R. Tatsukawa, *Environmental Health Perspectives*, **1985**, 59, 159.
6. 宮田秀明, *安全工學*, **1996**, 35(6), 443-451.
7. L. C. Dickson and O. Hutzinger, *Chemosphere*, **1989**, 19, 277-282.
8. H. Hagenmier, H. Brunner, R. Hagg and M. kraft, *Environ. Sci. Technol.*, **1987**, 21, 1085.
9. K. P. Naikawadi, K. P. Hom and F. W. Karasek, *Chemosphere*, **1989**, 19, 579-584.
10. H. Hunsinger, S. Kreis and H. Seifert, *Organohalogen Compounds*, **1997**, 31, 382-387.
11. Y. Yang and J. A. Mulholland, *Organohalogen Compounds*, **1997**, 31, 465-468.
12. 花井義道, 加藤龍夫, 井手敬善, **1986**, 横浜國立大學環境科學センター-紀要, 13, 37-49.
13. 花井義道, 神田廣興, 高須賀玄太郎, 加藤龍夫, **1988**, 横浜國立大學環境科學センター-紀要, 15, 17-27.
14. B. J. Ross, K. P. Naikawadi, F. W. Karasek, *Chemosphere*, **1989**, 19, 291-298.
15. 花井義道, *安全工學*, **1988**, 27, 336-343.
16. J. G. P. Born, H. J. P. de Lijser, S. I. Ahonkhai, R. Louw and P. Mulder, *Chemosphere*, **1991**, 23, 1213-1220.
17. K. L. Froese and O. Hutzinger, *Organohalogen Compounds*, **1995**, 23, 335-338.
18. H. Vogg and L. Stieglitz, *Chemosphere*, **1986**, 15, 1373-1378.
19. G. Ok, Y. Hanai and T. Katou, *Organohalogen Compounds*, **1990**, 3, 393-396.
20. 花井義道, 玉坤, 大塚眞志, 加藤龍夫, **1992**, 横浜國立大學環境科學センター-紀要, 18, 1-8.
21. G. Ok, Y. Hanai, T. Katou, *Chemosphere*, **1993**, 26, 2167-2172.
22. G. Schetter, K. Horch, R. Stüzle, H. Hagenmainer, *Organohalogen Compounds*, **1990**, 3, 165-168.
23. 玉坤, 花井義道, 加藤龍夫, 上原陽一, *安全工學*, **1993**, 32, 11-16.
24. Teruyuki Nakao, Osamu Aozasa, Souichi Ohta, Hideaki Miyata, *Organohalogen Compounds*, **1997**, 31, 304-309.