

## 도시 쓰레기 소각시설에서 활성탄을 이용한 배출가스 다이옥신 제거 연구

이준홍, 김승진, 유재천, 문만상, 유만식\*

환경관리공단 기술관리처 중앙검사소, \*환경관리공단 다대사업소

### A Study of Dioxin Removal by the A/C from Flue Gas at Two Kinds of MSW Incinerators

Junheung Yi, Seungjin Kim, Jaechon You, Mansang Mun and Mansik Yoo\*

Analytical Research Center, Engineering Management Division

Boondang-gu Hasanwoon-dong Mt 26-4, Sungnam Kyonggi-do 463-430, Korea

\*Dadae Incinerator Plant

Saha-gu Dadae-dong 1548-5, Pusan 604-050, Korea

Two MSW Incinerators with the processes of [EP+W/S] and [SDR+B/F] were investigated the removal efficiency of PCDDs/PCDFs with the injection of additional activated carbon powder. The rate and temperature condition of using A/C were operated properly to each process. i-TEQ concentration at the inlet and outlet of [EP+W/S] was decreased from 5.02 ng-TEQ/Nm<sup>3</sup> to 0.78 ng-TEQ/Nm<sup>3</sup>, which showed 84.5% removal efficiency, at the inlet and outlet of [SDR+B/F] was decreased from 3.734 ng-TEQ/Nm<sup>3</sup> to 0.015 ng-TEQ/Nm<sup>3</sup>, which showed 99.6% removal efficiency.

Key words : PCDDs/PCDFs, PAC, Incinerator

### 1. 서론

도시쓰레기 소각시설의 방지시설로서 집진시설은 EP(전기집진기) 또는 B/F(여과 집진기)를 채택하고 있으며, 산가스, 중금속 등 기타 오염물질을 위해서는 W/S(습식 세정탑) 또는 SDR(반건식세정탑)이 이용되고 있다.

근래 사회적으로 크게 관심이 되고 있는 다이옥신 저감을 위하여 국내 도시쓰레기 소각시설의 대부분이 활성탄 분무시설 또는 SCR(선택적 환원촉매장치) 설치를 계획하고 있는 곳이 많다.<sup>1</sup> 그러나 SCR은 질소산화물 제거용으로 개발되어 대상물을 환원시키는 원리가 적용되어 산화분해가 필요한 유기오염물질 제거는 기대하기가 어려우며, 후단에 별도의 산화촉매를 설치하여 어느 정도의 효과를 거두고 있으나,<sup>2</sup> 설치 및 운전에 필요한 비용이 과다하여 논란이 되고 있다.

또한 활성탄 분무시설은 간이시설로 긴급 설치되어 연소가스의 용량에 대한 분무 활성탄량의 제어장치가 없는 곳이 대부분이며, 활성탄의 제거효율 역시 외국의 제조사에서 제시하고 있는 자료 외에 실제 우리나라에서 그 효율을 측정해본 적이 전무한 실정이다. 현재 국내에 가동되고 있는 도시쓰레기 소각시설의 방지시설의 공정은 SCR이나 SNCR 등 특별한 공정을 제외하면 EP+W/S와 SDR+B/F로 크게 분류할 수 있다.<sup>3</sup>

근래 이러한 공정에 다이옥신 저감을 위하여 활성탄을 이용하고 있는 시설이<sup>4,5</sup> 많으며 사용하는 활성탄의 종류 및 적용방법 등은 소각장 형편에 따라 다르다. 활성탄은 미세 분말로 분사할 경우 충분한 연소가스와의 반응시간이 필요하며 흡착 반응온도는 제조사에 따라 130℃~150℃를 권장하고 있다.<sup>4,6</sup>

본 연구에서는 우리나라 소각시설의 방지시설의

가장 대표적인 공정인 EP+W/S 공정(A Plant) 과 SDR+B/F(B Plant)의 두 공정에서 활성탄을 분무 하였을 때 다이옥신 제거효율을 측정하고, 각 형태 별 배출특성을 조사하였다.

## 2. 본 론

### 2.1. 연구 대상 소각시설

본 연구에 사용된 A, B 소각시설의 개요를 Table 1에 나타내었다. A, B 소각장은 하루 처리 용량이 각각 200, 300 톤 규모의 도시쓰레기 소각을 위한 스토커식 대형 소각로이다. A 소각로는 폐열보일러와 전기집진기 사이의 거리가 짧아 활성탄 분무시설의 설치가 어려운 여건이었으나 시설보완하여 활성탄 분무-EP 공정을 갖추었다.

### 2.2. 운전 조건 및 특성

측정 당시의 운전조건을 Table 2에 나타내었다. 폐열 보일러의 온도는 각각 237°C, 274°C로 측정되었다. A Plant는 급속 냉각을 통해 전기집진기 입구 온도가 시설보완 전에 308°C 이었던 것이 공기 냉각을 위하여 설치한 송풍기의 효과로 237°C로 낮아졌다.

A, B Plant에서 사용한 활성탄의 특성 및 활성탄 사용량은 Table 3에 나타내었으며, A Plant의 경우 W/S에서 394 mg/Nm<sup>3</sup> EP전단에서 164 mg/Nm<sup>3</sup> 가 사용되었다.

### 2.3. 다이옥신 시료채취

시료채취는 대기오염공정시험방법 제 29항 배출가스 중 다이옥신 및 퓨란류 분석방법에 따라 배출가스의 유속과 같은 속도로 등속흡인하여 입자상과 가스상의 다이옥신을 모두 채취하였다. 시료채취과정에서 사용된 표준물질은 <sup>37</sup>Cl-2,3,7,8-TCDD (EDF2522, CIL)을 사용 전에 XAD 흡착관에 4 ng을 투입하였다. A, B 소각로의 시료채취지점 및 활성탄 투입지점을 Fig. 1, 2에 나타내었다. A 소각로는 전기집진기 전단에 설치한 활성탄 분무지점의 앞에 측정공을 설치하여 시료를 채취하였고 동시에 W/S후단에서 시료를 채취하였다. B Plant는 SDR 전단과 B/F 후단에서 동시 측정하였다.

A Plant는 EP전단에서는 2회에 걸쳐 각 EP 전단에 2회, W/S 출구에서 4회 시료채취하였고, B Plant는 1회에 걸쳐 각 3회씩 6회 시료채취하였다. 시료채취시 측정 또는 계산된 파라미터는 Table 4와 같다. 등속흡인의 지표인 흡인계수는 100.76~105.17%(기준: 95~110%)였다.

Table 1. Overview of Two Incinerators.

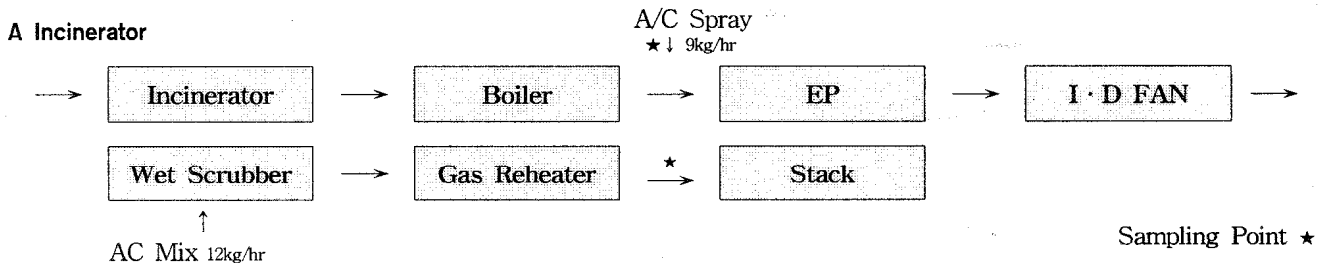
	Plant A	Plant B
Capacity(Ton/day)	200	300
Waste	Municipal Solid Waste	Municipal Solid Waste
Furnace system	Continous Combustion(Stocker)	Continous Combustion(Stocker)
Flue Gas Treatment System	Incinerator→WHB→(EP→W/S)→Stack	Incinerator→WHB→(SDR→B/F)→SCR→Stack

Table 2. Operating Conditions of Incinerator A and B.

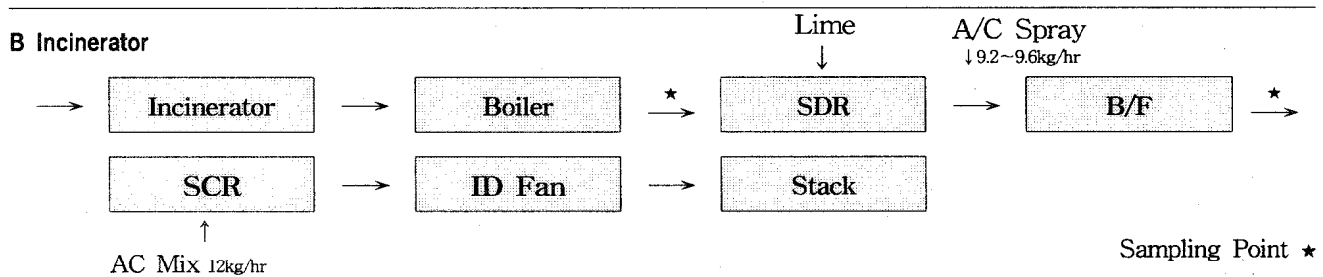
Operation Temp.(°C)	Plant A	Plant B
Combustion Inner Temp.	943°C	900°C
Boiler Outlet	237°C	274°C
EP, W/S, SDR, B/F	EP Inlet 237°C W/S Inlet 193, Inner 70°C	SDR Outlet 155°C B/F Inlet 150°C
O <sub>2</sub> Conc.(WHB Outlet)	10~14%	7%
Stack Gas Temp.	116°C	115°C
Dust(mg/Nm <sup>3</sup> )	5.5~6.5	6.3~6.5

**Table 3.** Physical Property of A/C.

	Incinerator A		Incinerator B
A/C Injection point	EP Outlet	Wet Scrubber	B/F
Source	Bituminous coal	Peat	Peat
Iodine Number(mg/g)	800 Over	750	700
Total Pore Volume(cc/g)	-	0.75	-
Particle size	325mesh(65~80%)	325mesh (80%)	< 44micron 72%
Pore Size	micro(10Å) 0.17	micro(10Å) 0.25	-
Use Amount	5kg/hr 164mg/Nm <sup>3</sup>	12kg/hr 394mg/Nm <sup>3</sup>	9.2~9.6kg/hr 170~180mg/Nm <sup>3</sup>



**Fig. 1.** Sampling point and A/C injection point in A Plant.



**Fig. 2.** Sampling point and A/C injection point in B Plant.

**Table 4.** Sampling Data of A Incierator.

Item	Unit	Plant A		Plant B	
		EP Inlet	W/S Outlet	SDR Inlet	B/F Outlet
O <sub>2</sub> (In dry gas)	%	10.92	12.75	7.04	12.63
CO <sub>2</sub> (In dry gas)	%	5.46	6.19	7.75	4.62
Dydamic Pres.	mmH <sub>2</sub> O	7.356	0.869	6.917	0.561
Static Pres.	mmH <sub>2</sub> O	-16.34	-7.0	-13.77	-7.16
Water	%	14.85	11.3	26	9.7
Sample size	m <sup>3</sup> (Nm <sup>3</sup> )	1.63	3.38	1.67	2.48
Dry Gasmeter Temp.	℃	33.6	21.6	31.38	32.45
Sampling Time	min	135	327	120	180
Isokinetic Coeff.	%	105.17	100.76	102.07	101.33

2.4. 재료 및 분석

분석에 사용된 표준물질은 Cambridge Isotope Lab. Inc.사의 제품을 사용하였으며, 칼럼 크로마토 그래피 재료로 실리카겔은 Merck제(70~230 mesh)을 130°C에서 18 시간 이상 건조하여 사용하였고, 알루미늄은 Fisher제 염기성, 활성도 I (60~325 mesh)을 500°C 회화로(Furnace)에서 8 시간 이상 건조한 후 130°C에서 보관 사용하였다. 분석방법은 우리나라 대기오염공정시험방법을 따랐다.

추출용매는 톨루엔을 사용하였으며, 정제용 표준물질(EDF 8999, CIL, USA)은 황산처리전에 1 ng을 사용하였으며, 최종 농축은 350 mbar, 45°C에서 1 ml 이하로 농축, n-Nonane으로 용매를 교환한 후 40µl 이하로 농축하고 실린지침가용 표준물질 EDF 5999(CIL)을 2 ng을 사용하였다.

분석장비는 CE사 GC8000 모델을 탑재한 Autospec Ultima(Micromass, UK)을 사용하였고, 분석방법은 분해능 10,000 이상(5% Valley)에서 SIM(Selected Ion Monitoring)방식으로 4 그룹으로 나누어 분석하였다.<sup>7</sup> 기타의 세부 분석조건은 Table 5에 요약하였다.

Table 5. The Summary of HRGC/HRMS Conditions.

GC	• Column : SP2331 (60m×0.32mm×0.2µm Film)
	• Temp. Program : 120°C(3min) → 200°C[10°C/min,3min] → 265[3°C/min,15min]
MS	• Injector Temp. : 260°C
	• Injection : Splitless
	• Purge Off Time : 60sec
	• Resolution : 10,000 over (10% Valley)
MS	• Ionization Current : 500µA
	• Ionization Voltage : 34eV
	• Source Chamber Temp. : 260°C
	• Method : EI-Selected Ion Monitoring

3. 결 과

Fig. 3, 4에 2,3,7,8 치환 이성체에 대한 B 공정 전·후의 분포를 총 농도 및 독성등가 환산농도로 나타내었다. 이는 일반적인 도시 쓰레기 소각로에

서 나타나는 패턴과 유사하였으며<sup>2</sup> 공정의 종류 또는 공정 전·후에 관계없이 같은 경향을 나타내었다.

분무형태로 A/C을 사용할 경우 일반적인 사용량이 20~200 mg/Nm<sup>3</sup>임을 감안할 때 본 연구에 사용된 A/C의 양이 비교적 많았던 것으로 판단되며 경제적인 운전조건 획득을 위하여는 적정 A/C 주입량을 다이옥신의 배출농도를 고려하여 최적화시킬 필요가 있다.

A, B Plant의 폐열 보일러 후단에서 농도는 Table 6에서와 같이 110.67와 89.50 ng/Nm<sup>3</sup>을 나타내었다. 두 공정 모두 폐열 보일러 후단에서는 PCDFs가 PCDDs에 비해 높으며(60:40), Table 7에 나타낸 바와 같이 i-TEQ 농도로는 PCDFs:PCDDs의 비율이 70:30로 배출되는 것을 알 수 있다. 각 공정을 통과한 배출가스는 0.78(A Plant), 0.015 ng-TEQ/Nm<sup>3</sup>(B Plant)을 나타내었다. 공정 전·후

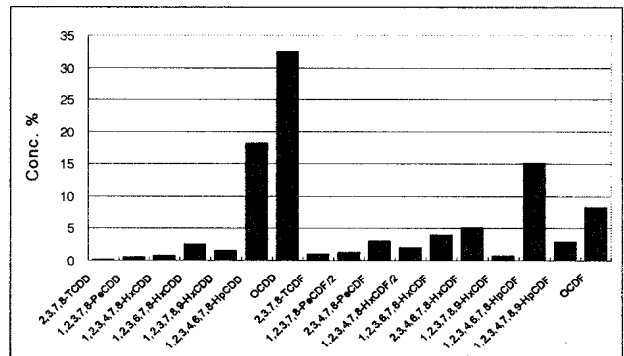


Fig. 3. Congener's Concentration Percent Profile of the Outlet of WHB in Plant B.

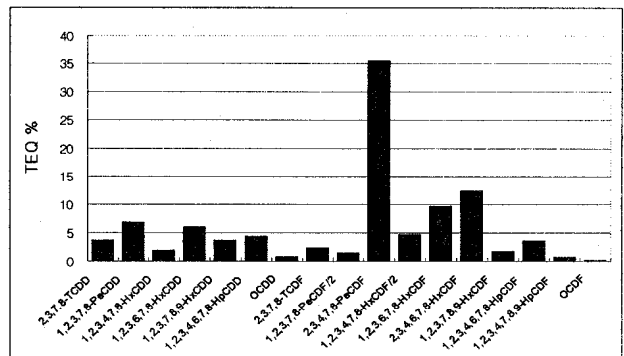


Fig. 4. Congener's TEQ Percent Profile of the Outlet of WHB in Plant B.

의 PCDDs 및 PCDFs의 농도제거효율을 보면 A Plant에서는 PCDFs(85.1%)가 PCDDs(92.1%)에 비해 낮은 제거효율을 보였으며, 전체적으로는 평균 89.0%의 제거효율을 나타내어, Hajime, Isamu Kawakami등의 연구결과와<sup>8,9</sup> 비슷한 효율을 나타내었다. 이 소각장의 EP 입구온도가 250℃로 다이옥신 재합성이 가능한 온도 범위에 있을 뿐만 아니라 A/C의 최적 운전온도를 유지하지 못하고 있으며 A/C 분무지점과 EP 사이의 거리가 짧은 관계로 접촉 시간이 충분치 않아 다이옥신 제거에 불리한 조건임에도 다이옥신 저감에 상당한 기여를 하고 있음을 알 수 있었다. B Plant에서는 PCDDs, PCDFs에서 모두 99.5% 이상의 높은 제거효율을 보였다.

독성등가 농도의 제거효율은 Table 7에서와 같이 A Plant의 경우 PCDDs는 96.3%의 높은 제거효율을 보였으나, PCDFs는 81.2%의 낮은 제거효율을 보였다. B Plant는 농도제거효율과 마찬가지로 PCDDs와 PCDFs에 대해 99.6%의 높은 제거효

율을 보여, 도시 쓰레기 소각로의 배출특성을 볼 때 다이옥신과 퓨란류에 제거효율이 높은 SDR+B/F 공정이 독성등가치를 저감시키는 데 효율적임을 알 수 있다.

Fig. 5는 [EP+W/S] 공정에서 2,3,7,8 치환 이성체의 각 제거효율을 보여주고 있는데, 각 이성체별로 일정치 않은 것을 알 수 있고, PCDF의 제거효율이 PCDD에 비해 떨어지는 것을 볼 수 있다. [SDR+B/F] 공정에서는 각 congener에서 높은 제거효율을 보였으며, PCDD보다는 PCDF에서 더 높은 제거효율을 보였다. (Fig. 6)

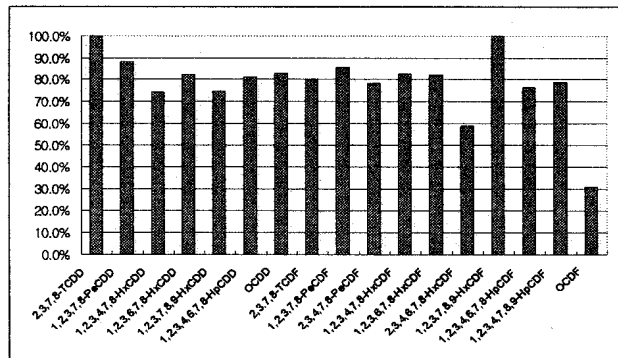
이와 같은 결과는 연소실 출구의 다이옥신 농도가 5 ng-TEQ/Nm<sup>3</sup>정도로 가정했을 때 SDR+B/F의 시설로 0.02 ng-TEQ/Nm<sup>3</sup>이 가능하여 선진국의 다이옥신 배출허용기준인 0.1 ng-TEQ/Nm<sup>3</sup>을 충족이 가능함을 시사한다. EP+W/S의 경우 예상되었던 바대로 제거효율은 높지 않았으나 상당한

**Table 6.** The Results as PCDDs & PCDFs.  
(unit : ng/Nm<sup>3</sup>, O<sub>2</sub> 12%)

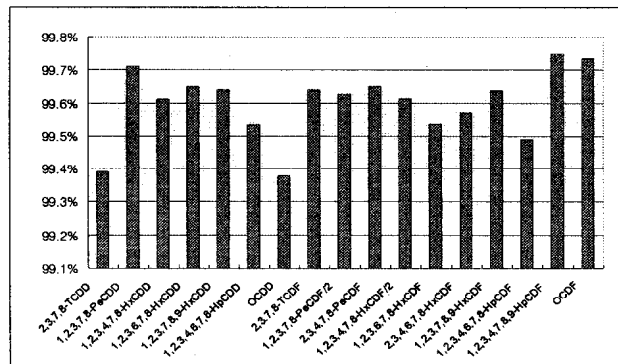
Process		Inlet	Outlet	Removal Efficiency
EP+WS (Plant A)	PCDDs	61.29	4.85	92.1%
	PCDFs	49.38	7.35	85.1%
	PCDDs+PCDFs	110.67	12.20	89.0%
SDR+B/F (Plant B)	PCDDs	50.47	0.28	99.5%
	PCDFs	39.03	0.16	99.6%
	PCDDs+PCDFs	89.50	0.44	99.5%

**Table 7.** The Results as i-TEQ Concentration.  
(unit : ng-TEQ/Nm<sup>3</sup>)

Process		Inlet	Outlet	Removal Efficiency
EP+WS (Plant A)	PCDDs	1.11	0.04	96.3%
	PCDFs	3.91	0.74	81.2%
	PCDDs+PCDFs	5.02	0.78	84.5%
SDR+B/F (Plant B)	PCDDs	1.028	0.004	99.6%
	PCDFs	2.705	0.011	99.6%
	PCDDs+PCDFs	3.734	0.015	99.6%



**Fig. 5.** Removal Efficiency for Each Congeners in [EP+W/S] Process.



**Fig. 6.** Removal Efficiency for Each Congeners in [SDR+B/F] Process.

효과를 거둘 수 있으며 0.1 ng-TEQ/Nm<sup>3</sup>을 충족시키기 위해서는 연소조건을 혁신적인 개선 또는 추가적인 방지시설의 적용이 필요할 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

이상의 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

EP+W/S 공정에서 EP 전단과 W/S에 활성탄을 사용하였을 경우 독성등가 환산농도 제거효율은 84.5%를 나타내어 상당한 저감효과가 있는 것으로 나타났으나 0.1 ng-TEQ/Nm<sup>3</sup> 이하로 안정적으로 저감하기 위해서는 활성탄 사용과 더불어 재합성 방지 등을 위한 최적의 운전조건 확립이 필요하며 경우에 따라서는 추가적인 설비가 필요한 것으로 사료된다.

SDR+B/F (150°C) 공정에서 SDR에 활성탄을 분무하였을 경우 독성등가 환산농도 제거효율이 99.6%로 나타나 안정적으로 0.1 ng-TEQ/Nm<sup>3</sup> 이하로 저감할 수 있음을 알 수 있었다. 따라서 좋은 연소조건과 방지시설의 온도제어 등을 통해 0.1

ng-TEQ/Nm<sup>3</sup>의 선진국의 배출허용기준을 만족시킬 수 있음을 알 수 있었다.

활성탄 분무에 의한 다이옥신 제거는 EP+W/S 공정보다 SDR+B/F 공정에서 훨씬 큰 효과를 거둘 수 있음을 확인하였다.

#### 참고문헌

1. 환경부, 1997, "소각장 배출 다이옥신 적정관리대책", pp 3.
2. 환경부, 1998, "방지시설 효율 조사용역(진행중)".
3. 환경관리공단, 1997, "소각시설 배출 다이옥신등 유해물질 분석에 관한 조사 연구", pp 13.
4. 환경관리공단, 1997, "다이옥신 제어기술", pp s28.
5. J. Blubach, *Chmosphere*, 1996, 32, 119-131.
6. N. Maeda, I. Maeda, H. Matsunami and T. Kudo, *Dioxin 97*, 1997, 31, 410-414.
7. 김삼권, 이동훈, 이길철, *한국환경분석학회지*, 1998, 1, 5-31.
8. H. Tejima, I. Nakagawa, T. Shinoda and I. Maeda, *Chemospere*, 1996, 32, 169-175.
9. I. Kawakami, M. Esaki, M. Sumitomo, M. Nakano and M. Tanaka, *Dioxin 97*, 1997, 31, 393-396.