

소각시설 비산재에서의 염소계유기화합물 흡착특성 연구

Adsorption Properties of Chlorinated Organic Compounds on MSWI Fly Ash

김영각·동종인·윤균덕
서울시립대학교 환경공학과

1. 서 론

국내 생활폐기물 소각시 발생하는 비산재에 대해서는 그동안 배출가스에 비해 그 연구 및 처리방안이 상당히 미흡하여 이에 대한 기초적인 연구가 우선적으로 필요한 실정이다. 더욱이 비산재는 소각로 후단에서의 배출가스 중 중금속이나 염소계 유기화합물의 비산재내 흡착에 따른 침출수에서의 용출이나 다이옥신과 같은 이차적인 오염을 유발할 소지가 크다.

따라서 본 연구는 생활폐기물 소각과정에서 발생하는 비산재의 흡착특성에 대한 연구의 일환으로서, batch type의 등온흡착실험 장치를 이용하여 비산재에서 염소계유기화합물 중 클로로벤젠류의 흡착형태를 온도 및 대상물질의 가스상 농도와의 관계로서 살펴보았다.

2. 연구방법

실험은 각각 0.1g의 비산재에 가스상 Chlorobenzene과 o-Dichlorobenzene을 주입하여 충분히 흡착시킨 후 GC(Varian Star 3400cx, FID)를 이용하여 분석하였다.

실험 온도범위는 150~210℃ 범위에서 30℃ 간격으로 변화시켰으며, 대상물질 주입농도는 바이얼내에서의 기상농도가 1~500ppm의 범위가 되도록 주입한 뒤 각 온도별로 비산재 등온흡착특성을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 각 온도에서 농도에 따른 경향성 분석

비산재가 들어 있는 각 바이얼에 Chlorobenzene과 o-Dichlorobenzene을 주입, 150, 180 및 210℃의 세 온도에서 등온흡착실험을 수행하였으며, 그 결과로서 피흡착체의 가스상 농도(ppm)와 흡착체 단위 중량당 흡착되는 피흡착체 양(mg/g)과의 관계를 plotting함으로써 각 온도별로 비산재에서의 Chlorobenzene 및 o-Dichlorobenzene의 흡착 경향을 분석하였다.

먼저, 그림 1과 그림 2에서는 온도에 따른 비산재 흡착 특성에 대한 전체적인 경향성을 보여주고 있다. 여기서 볼 수 있듯이 비산재내 Chlorobenzene과 o-Dichlorobenzene의 흡착은 온도가 증가할수록 흡착량이 감소한다는 일반적인 흡착특성이 나타남을 알 수 있으며, 특히 실험 결과에서는 150℃와 180℃에서는 거의 비슷한 흡착능을 가지나 210℃에서는 흡착이 뚜렷이 감소됨을 보여주고 있다.

한편, chlorobenzene과 o-Dichlorobenzene의 흡착특성을 비교하여 보면, 흡착량이나 전체적인 흡착형태에서 두 물질이 비슷한 경향을 보여주고 있는데, 각 온도에서의 농도에 따른 흡착 경향을 보다 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.

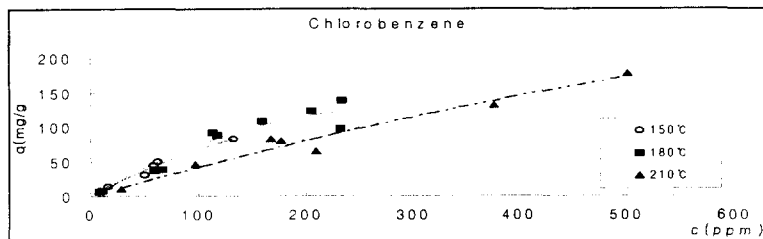


Fig. 1. Equilibrium weight adsorbed on fly ash as functions of gas-phase concentration and temperature[chlorobenzene].

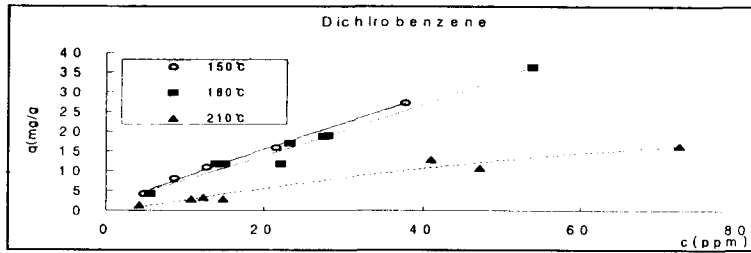


Fig. 2. Equilibrium weight adsorbed on fly ash as functions of gas-phase concentration and temperature[*o*-dichlorobenzene].

3.2 등온흡착식의 적용

Chlorobenzene와 *o*-Dichlorobenzene은 기상농도에 따른 비산재내 흡착량이 거의 선형에 가깝기는 하나 로그곡선의 형태에 보다 근접된 흡착 경향을 보여주고 있다.

따라서 본 연구에서는 이러한 형태의 흡착경향을 바탕으로 Freundlich 흡착식을 적용함으로써 비산재의 등온흡착평형식을 나타낼 수 있었다.

각 물질별, 온도별로 실험 데이터에 로그를 취하여 얻은 결과를 그림 3 및 그림 4에서 보여주고 있는데, 이를 직선으로 나타내었을 때의 상관관계는 보다 높게 나타나고 있으며, 이때 *n*은 Chlorobenzene의 경우 0.89~0.97, *o*-Dichlorobenzene의 경우 0.88~0.92로 거의 동일한 값을 가지고, 평형상수 *k*는 온도가 높아질수록 작은 값을 가짐을 알 수 있었다.

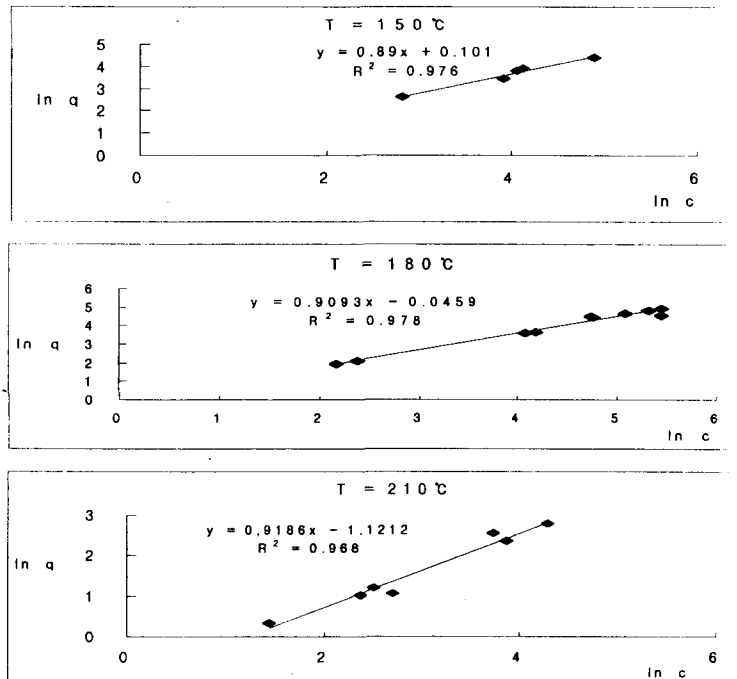


Fig. 3. Logarithmic plot of weight adsorbed vs gas phase Chlorobenzene concentration for three temperatures(The slope of each isotherm represents the exponent, *n*, for *c* of the Freundlich isotherm).

본 실험조건에서 Chlorobenzene과 *o*-Dichlorobenzene이 비산재 내에서 흡착되는 형태는 Freundlich

흡착식을 적용하여 잘 나타낼 수 있음은 물론, 보다 간략하게 나타내어 Henry 법칙을 적용함으로써 온도에 대한 가스상농도와 흡착량과의 관계를 k 만의 함수($q = kc$)로서 나타내어 질 수 있었다.

등온흡착식의 적용 결과로서 표 1에서는 흡착관계를 Freundlich 흡착식으로 나타내었을 경우 (Chlorobenzene : $n=0.93 \pm 0.04$, o-Dichlorobenzene : $n=0.90 \pm 0.02$) 온도에 따른 평형상수 k 값을 $n=1$ 즉, Henry 법칙을 적용하였을 시의 k 값 및 상관계수와 비교하여 보여주고 있다.

Table 1. Isotherm parameters for the adsorption on fly ash (chlorobenzene / o-dichlorobenzene)

피흡착제	온도 ($^{\circ}\text{C}$)	Freundlich 흡착식 ($q = kc^n$)			Henry 법칙 적용시 ($q = kc$)	
		k	n	R^2	k	R^2
Chloro benzene	150	1.11	0.89	0.98	0.66	0.95
	180	0.96	0.91	0.98	0.58	0.87
	210	0.46	0.97	0.97	0.36	0.95
o-Dichloro benzene	150	1.13	0.88	0.99	0.74	0.98
	180	0.94	0.90	0.96	0.68	0.97
	210	0.32	0.92	0.97	0.24	0.95

3.3 활성탄 혼합시 흡착 경향성 분석

현재 국내에서 사용되는 활성탄중 원료가 다른 두 종류의 활성탄을 선정, 순수 비산재에 각각 혼합하여 클로로벤젠에 대한 등온흡착실험을 수행함으로써 순수 비산재와의 흡착특성 차이를 살펴보고자 하였다.

본 실험에서 사용된 활성탄은 이후 각각 A/C(A)와 A/C(B)로서 구분하여 표기하고 있으며, Fig.4에서는 210 $^{\circ}\text{C}$ 에서 각 활성탄을 순수비산재에 각각 5:5의 비율로 혼합한 시료와 순수비산재만으로 Chlorobenzene에 대한 등온흡착실험을 수행한 결과를 비교하여 보여주고 있는데, 모두 순수비산재에 비하여 매우 큰 흡착능을 가지며, 특히 A/C(B) 혼합시의 흡착능이 가장 크다는 것을 알 수 있다.

210 $^{\circ}\text{C}$ 에서 Chlorobenzene에 대한 각각의 흡착평형식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

① A/C(A)의 혼합시 : $q = kc^{0.92}$ ($k=12.5$, 210 $^{\circ}\text{C}$)

② A/C(B)의 혼합시 : $q = kc^{0.83}$ ($k=51.0$, 210 $^{\circ}\text{C}$)

비록 한 온도에서 살펴본 것 하였지만, Freundlich 흡착식을 적용하였을 경우에 순수비산재와 활성탄을 혼합하였을 시의 상수 n 의 값은 거의 비슷한 수준으로 1에 근접한 값을 보이나, 평형상수 k 가 매우 큰 차이를 보여주고 있어 훨씬 흡착능이 크다는 것을 알 수 있다.

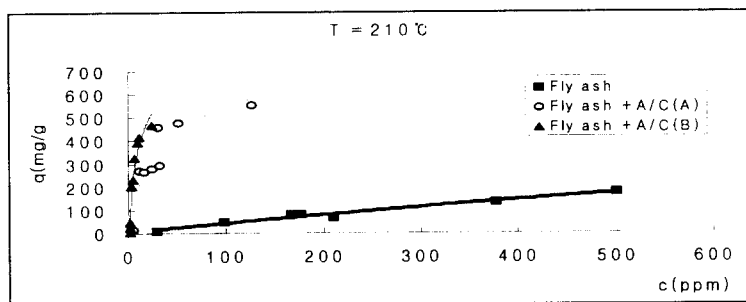


Fig. 4. Adsorption trend of chlorobenzene on fly ash mixed with A/C at 210 $^{\circ}\text{C}$ (fly ash = 0.05g, A/C = 0.05g).

3.4 van't Hoff 식을 이용한 흡착열 산정

표준상태가 아닌 온도에서 일어나는 반응에 대한 평형상수의 온도에 대한 의존성에 대하여 분석하고

자 본 흡착실험을 통하여 얻어진 온도별 평형상수, K값을 plotting함으로써 Chlorobenzene 및 o-Dichlorobenzene이 비산재에 흡착할 시 발생하는 흡착열(ΔH_0)을 산정하였다.

즉, 앞에서 Freundlich 흡착식을 적용하였을 시 얻어진 온도별 평형상수 K를 이용, $\ln K$ 와 $1/T$ 의 관계를 plotting하고 그 관계식의 기울기를 구하여 van't Hoff 식에 적용시킴으로써 흡착열, ΔH_0 를 산정하였다.

이때 산정된 흡착열은 다음과 같다.

Table 2. Heat of adsorption on fly ash

피 흡착 제	흡착열 $\Delta H^0(kJmol^{-1}K^{-1})$
Chlorobenzene	-24.5
o-Dichlorobenzene	-34.6

4. 결 론

등온흡착실험으로부터 얻어진 가스상농도와 비산재내 흡착량의 관계를 이용하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 비산재내 Chlorobenzene과 o-Dichlorobenzene의 흡착은 전체적으로 온도가 증가할수록 흡착량이 감소한다는 일반적인 흡착특성을 가지며, 두 물질에 대한 비산재에서의 흡착량이나 흡착형태에서 비슷한 경향을 나타내었다.
2. 두 물질 모두 흡착 경향은 대체적으로 기울기가 완만한 직선에 가까운 흡착형태를 보여주나 상관관계 면에서 농도가 증가함에 따라 기울기가 작아지는 로그곡선의 형태에 보다 근접함을 보여주었다.
3. Freundlich 흡착식을 적용할 경우 비산재의 흡착특성을 나타내는 상수 n의 값은 Chlorobenzene과 o-Dichlorobenzene이 각각 0.93 ± 0.04 , 0.90 ± 0.02 로 거의 1에 근접한 값을 가지며, 평형상수 k값은 예상대로 온도가 높아짐에 따라 작아짐을 볼 수 있었다.
4. 두 종류의 활성탄을 순수 비산재에 각각 혼합하여 210°C 온도에서 클로로벤젠에 대한 등온흡착실험을 수행하여 비교 분석한 결과, A/C(B)의 혼합시에 가장 큰 흡착능을 보여주고 있으며, Freundlich 흡착식을 적용하였을 경우에 순수비산재와 활성탄을 혼합하였을 시의 상수 n의 값은 거의 비슷한 수준으로 1에 근접한 값을 보이나 평형상수 k가 순수 비산재에 비하여 매우 큰 값을 보여주고 있다.
5. Chlorobenzene과 o-Dichlorobenzene이 비산재에 흡착할 시 발생하는 흡착열은 van't Hoff 식을 이용하여 계산될 수 있으며, 본 실험 결과에서는 모두 발열반응으로 각각 $-24.5(kJmol^{-1}K^{-1})$ 및 $-34.6(kJmol^{-1}K^{-1})$ 의 흡착열을 가지는 것으로 관찰되었다. 보다 정확한 흡착현상과 발열에너지 분석을 위해서는 온도, 농도 등의 변수에 대한 보다 광범위한 실험이 필요하고 또한 실제 소각 공정에서 일어나는 다양한 매체 즉, 반응제, 기타 흡착에 영향을 줄 수 있는 공정변수 등의 효과에 대해서도 추가적인 연구가 요청된다.

참 고 문 헌

- 육근, 한영호, 쓰레기 소각 플랜트 건설과 실무, pp. 200-204, 1996
- 생활폐기물 소각시설 운영관리지침, 환경관리공단, 1998
- 소각시설 배출 다이옥신등 유해물질 분석에 관한 조사연구, 환경관리공단, 1997
- Kenneth L. Forese, Polychlorinated Benzene, Phenol, Dibenzop-dioxin and dibenzofuran in Heterogeneous Combustion Reactions of Acetylene, Environ. Sci. Tech., vol 30, 998-1008, 1996
- S. Behrooz ghorishi, Elmar R. Altwicker, Formation of Polychlorinated Dioxins, Furans, Benzenes, and Phenols in the Post-Combustion Region of a Heterogeneous Combustor, Environ. Sci. Tech., vol 29, 1156-1162, 1995