

CT12) 소각 후처리의 포집단계에서 코로나방전 조건이 다이옥신 생성에 미치는 특성연구 A Characteristics Study on the Formation of PCDDs (Dioxins) by Corona Discharge Condition at the Collecting Step of Dust in Municipal Incinerator

하 상 안

경주대학교 건설·환경시스템공학부 환경공학과

1. 서론

우리의 일상생활에서 발생하는 생활쓰레기의 처리 문제가 심각한 사회문제로 대두되고 있다. 쓰레기의 일부는 재활용되지만 대부분의 쓰레기는 소각, 매립 등의 방법으로 처리되고 있다. 우리 나라는 협소한 국토사정과 매립과정의 악취, 먼지, 침출수 등으로 인한 환경문제를 감안할 때 쓰레기의 처리를 매립처리에 의존하는 것은 바람직하지 않다. 따라서 우리 나라의 현실성을 고려할 때 소각처리의 확대는 필연적으로 볼 수 있다(1999, 고윤화)

따라서 정부에서는 소각처리시설에 설치확대를 위하여 지자체에 대한 국고지원을 확대하는 정책을 마련하였으며, 또한 다이옥신에 대한 대책발표 이후 시설 보완이나 등을 통하여 다이옥신의 배출농도가 상당히 낮아지는 등 소각장인접지역의 민원해결의 실마리가 풀리기 시작하면서 소각시설의 설치확대와 시설운전을 행하고 있지만 남비현상을 경감시키기 위하여 많은 노력을 기울여 왔음에도 아직까지도 그 해결전망이 확실히 보이지 않는 사회문제로 대두고 있다. 우리 나라는 아직 소각장의 설치 운영은 초기 단계에 있는 만큼 추진상 많은 문제점을 안고 있지만, 시급히 해결해야 할 문제는 소각로에 대한 기술이 지나치게 외국에 의존되고 있는 문제와 소각로 운영에 따른 국내기술 부족에 있다는 사실이다. 따라서 본 연구는 소각 후처리단계에서 습식처리 단계로 미세한 분진을 제거하는 코로나방전조건이 다이옥신 생성에 미치는 관계를 정확하게 규명함으로써 전기집진장치에서 다이옥신 재생성의 원인을 밝히고자 한다.

2. 연구방법

본 연구는 원통형 코로나방전에 의한 실험장치를 이용하여 공기량과 N_2 , SO_2 , NH_3 , CO량과 온도와 수증기를 공급하여 다양한 배기상태의 조건과 소각장의 비산재와 집진장치에서 포집한 시료를 채취하여 주입량을 변화시켜 코로나방전에 미치는 영향과 집진 효율을 측정하였고, 코로나방전 조건이 다이옥신이 재생성 되는 관계를 나타내기 위해서 실험장치의 포집부에서 채취된 시료를 GC/MS를 이용하여 다이옥신 생성량을 분석하였다.

본 연구실험은 실제 소각시설에서 배출된 소각잔재와 비산재를 시료로 사용하였고, 코로나방전을 이용한 장치에서 온도조건과 배기조건을 변화시켜 시료에서 발생하는 다이옥신 생성관계를 연구하였다. 실험의 조건은 온도, 산소량, 수분량, 전기가스인 NH_3 , N_2 , NO_2 , CO, SO_2 변화량은 표 1에 따라서 실시하였다

Table 1. Experimental conditions in Study

Experimental Conditions	Variables
Temperate	200 - 400 °C
Generation time	0.5 - 6 h
Amount of oxygen	0 % O ₂ - 10 % O ₂
Additive amount of NH ₃	0-300 mg /m ³ at the 300 °C
Amount of Vapor water	0 - 150 mg/Nm ³
Additive amount of N ₂	100 % N ₂ at the 300 °C, 2h
Additive amount SO ₂	170 - 320 ppm
Additive amount NO ₂	25-170 ppm

소각잔재나 비산재를 시료로 주입하여 코로나방전에 의한 집진장치 단계에서 포집된 입자상물질을 채취하여 배기가스가스 조건의 실험에 따라 재생성 된 다이옥신 량을 분석하기 위해서 전처리단계인 추출과정에 의한 농축된 시료에 함유된 기질분해와 착색물질제거를 위해서 황산처리과정을 거쳐 비극성물질이나 PCB, PCN 유기염소계물질을 제거하기 위해서 알루미나 칼럼크로마토그래피와 프로실 칼럼크로마토그래피를 통한 정제과정을 거쳐 강극성물질과 착색물질을 제거하기 위해서 다층실리카겔 칼럼크로마토그래피에 통해서 시료를 추출하였다. 추출과정을 통해서 분리된 시료와 internal standard 용액 40 μ l을 준비한다. 분석하기 전에 추출된 시료에 internal standard 용액 20 μ l 를 첨가하게된다. 다이옥신 분석은 질량분석기와 가스크로마토그래피(GC/MS)를 연결하여 시료를 분석하였다. 다이옥신 분석에 이용된 Column은 SE 4염화물과 6염화물은 SP-2331를 이용하여 이성질체별로 분석하였고, 비점이 높고 질량이 큰 7염화물 및 8염화물은 칼럼 브리딩이 적은 DB-5의 비극성칼럼을 이용하였다.

Table 2. Instrumental parameter of GC/MS analytical apparatus

Gaschromatograph	Varian 3400
Temperate program	100 °C for 1 min. isotherm rate I : 20 °C/min. last Temperate :180 °C rate II : 5 °C/min. last Temperate : 320 °C
Injektor temperate	290 °C
Coupling temperate	290 °C
Carried gas	Helium
Column	DB-5 ; Length: 25mm; i.d: 0.2 mm Film thickness : 0.11 μ m SP-2331; Length: 30 mm i.d=0.25
Mass Spektrometer	Finnigan MAT 8200
Electric energy	70 eV
Data system	SS 300

분석은 추출된 시료를 실온에서 빛을 차단한 상태에서 45 °C로 질소 증발기에서 용출액 1 ml로 농축시킨다. 표준시료 1- 5 μ l를 GC에 주입하여 Table 2에 나타낸 조건에 의해서 추출과정에서 분리된 시료를 분석하였다.

코로나방전의 실험조건에서 따라서 시료에 함유한 다이옥신 량을 GC/MS로 분석하여 생성관계를 추정하였다. 실험조건에 따른 시료에서 생성된 다이옥신 량을 추정하기 위해서 사용된 GC/MS분석장치의 매개변수는 표 2의 조건에 따라 분석하였고, 코로나방전에 따른 실험장치의 개략도를 그림 1에 나타내었다.

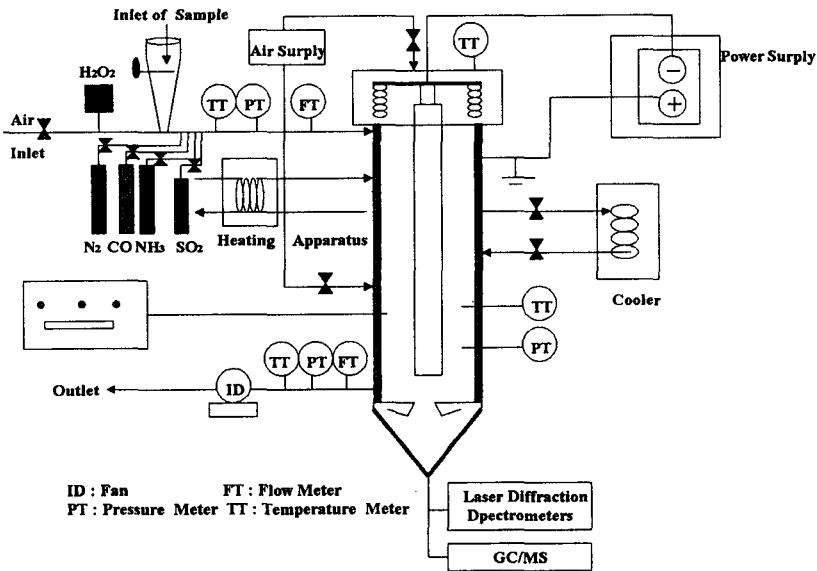


Fig. 1 Schematic diagram of Experimental Process

그림 1에 나타낸 실험장치에서 미세한 입자상 물질의 제거율은 레이저 회절분광계를 이용하여 입경분포 결과에 따라서 제거율은 새로 개발된 Ha/Pahl모델을 이용하여 정성적으로 분석하였다.

3. 실험결과

본연구결과 온도조건에 따라서 코로나방전과 다이옥신 재생성에 미치는 영향을 분석한 결과 다음과 같은 결론이 도출되었다.

그림 2의 결과에서 보면 수분량과 다른 조건을 고려하지 않고 배기상태의 조건에서 온도가 150-200°C 범위에서 온도의 변화에 따라서 먼지저항계수가 증가하여 집진 효율은 감소하였지만, 포집된 시료를 GC/MS를 이용하여 다이옥신 생성관계를 측정된 결과 재생성에는 큰 영향을 받지 않았지만, 반면 그림 3의 결과에서 보면 온도가 300- 350일때는 먼지저항계수는 유지하여 집진 효율에 큰 영향을 받지 않았지만 다이옥신 생성 율은 최대로 발생하였다.

배기상태의 수분 량에 따른 코로나방전에 미치는 영향을 보면 300 °C의 온도범위에서 먼지저항계수가 감소하였고, 시료중 황의 함유량이 높은 시료인 경우 수분이 10% 정도에서 효과적인 먼지저항계수를 유지시켜 효과적인 입자상 물질의 제거율을 보였고, 다이옥신 생성에 있어서는 수분이 다이옥신 기원물질이 Cl이 Cl₂가스로 전환하여 다이옥신 생성을 조장하는 것보다 HCl로 전환하여 탈염소화를 촉진시켜 다이옥신 생성이 억제됨을 볼 수 있었다.

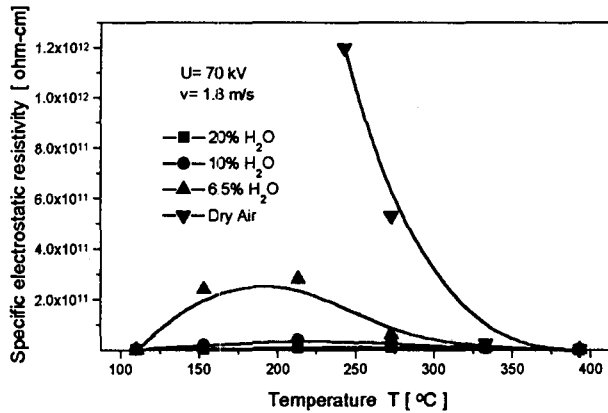


Fig. 2 Variation of specific electrostatic resistivity by the temperature condition at the corona discharge voltage 70 kV

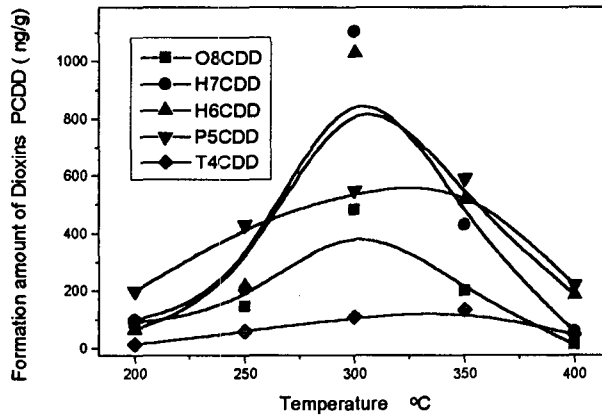


Fig. 3 Formation rate of PCDD_s by the temperature condition at the corona discharge voltage 70 kV

배기가스 조성성분에 따라 SO₂ 성분량 증가에 따라서 코로나방전과정의 먼지저항계수가 감소하여 제진 단계에서 입자상 물질이 재비산 되는 율은 증가하였고, 반면 NH₃ 농도변화에 따라서 먼지저항계수는 증가하였다. 이들의 결과에서 코로나방전과정에서 입자상 물질의 제거 효율은 SO₂/NH₃의 농도비율이 320/170 ppm일 때 가장 효과적으로 나타났다.

배기가스성분에 따른 실험결과에서 보면 SO₂성분량의 증가에 따라서 먼지저항계수가 감소하였고, NH₃의 증가에 다른 코로나방전 결과를 보면 먼지저항계수의 증가에 따라서 집진율에 큰 영향을 미쳤다. 반면 SO₂의 농도에 따라서 Cl₂가 수분과 반응하여 HCl로 전환하는 Deacon반응의 증가로 탈염화가 촉진 되어 다이옥신 재성율은 감소하였고, 또한 SO₂가 SO₃로 전환하여 다이옥신 기원물질인 Cl이 결합할 수 있는 촉매입자를 마스킹하는 역할을 함으로서 다이옥신 생성을 억제함을 볼 수 있었다.

배기가스내의 전자전하성 가스인 SO₂는 코로나방전에 따라서 발생하는 이온중배 과정에서 발생하는 자유전자와 효과적으로 부착할 수 있는 성질을 가짐으로서 코로나방전전압의 증가에도 전류의 흐름이 큰

변화가 일어나지 않으므로 SO₂농도가 적절하게 함유된 상태가 집진효율은 효과적으로 나타났다. 반면 불활성 기체인 O₂, N₂, CO₂는 이온화증가에 따라서 전류변화가 심하게 발생함으로써 방전효과가 감소하였고, 다이옥신 생성은 가스성분에 따라서 다양하게 발생하였다. O₂, CO량의 증가에 따라서 다이옥신의 생성은 불규칙한 변화를 보였고, N₂의 농도증가에 따라서 다이옥신 생성율은 감소하였다.

배기가스내의 입자상물질 성분에 따라서 금속성분을 함유한 경우 코로나방전 과정에서 이온화된 입자의 이동성이 증가함으로써 다이옥신 생성에 있어서 Cu와 같은 금속성 성분이 다이옥신 결합을 위한 촉매로서 작용하여 다이옥신 생성과정을 활성화시켜 생성량이 증가하였다.

참 고 문 헌

- 고운화(1988) 폐기물소각기술-다이옥신 저감을 위한 설계/건설/운영방안, 소각시설정책방향, 한국과학기술원, 3
- 이상안, 이영준(1999) 쓰레기 소각장치의 입자상물질에서 PCDD_s(다이옥신)생성에 관한 연구, 한국대기환경학회 학술대회 논문집, 206 ~207
- 신동천, 양지연, 박성은(1999) 다이옥신 다메체 다경로 인체 노출 평가, 한국대기환경학회 학술대회 논문집, 195 ~200
- Orth, R.G. Ritchie, C. and Hileman, F.(1989) Measurement of the photoinduced loss of vapor phase TCDD, chemoosphere, Vol. 18, 1275 ~1282
- 최성민, 선용선, 이용덕(1998)폐기물소각기술-다이옥신 저감을 위한 설계/건설/운영방안, 다이옥신 저감방향, 한국과학기술원,113 ~236
- Dulin, D., Drossman, H., and Mil, T.(1986) Products and quantum yields for photolysis of chloroaromatics in water, environ. sci. technol, Vol. 20, 72 ~77
- Subbanna, P(1998) Catalytic oxidation of polychlorinated biophenyls in a monolithic reactor system, enviro. sci. technol, Vol. 22, 557 ~561
- Hagenmaier, H(1991) Catalytic oxidation, a technology for the reduction of PCDD/PCDF emission from waste incineration facilities to below 0.1 ng TEQ/m³, International dioxin conference organohalogen compound, Vol. 3, 65 ~68