

〈論 文〉

염소를 함유한 폐기물의 소각시 생성되는 유해 중금속류 결정에 대한 화학평형 계산

이정진* · 황정호**

(1995년 7월 14일 접수)

An Equilibrium Analysis to Determine the Speciation of Metals in the Incineration of Waste Containing Chlorine

Jung-Jin Lee and Jung-Ho Hwang

Key Words : Equilibrium Analysis(화학평형), Heavy Metallic Species(중금속류), Chlorine, Hazardous Waste Incineration(유해 폐기물의 소각), Volatility(휘발성), Toxicity(유독성)

Abstract

An equilibrium analysis was carried out to determine principal species of heavy metals in waste incineration and their behaviors with variation of temperature, chlorine concentration, excess air ratio, and C/H ratio. The waste was assumed as a compound of hydrocarbon fuel, chlorine, and metals. Calculated results showed that the most important parameter to determine the principal species was temperature. Chlorine concentration also affected on mole fractions of the principal species. Generally, principal species at high temperature were chlorides while there were some metals of which principal species were oxides. At low temperature mole fractions of the principal species increased, but at high temperature mole fractions of some metal species decreased. C/H ratio of the hydrocarbon fuel and excess air ratio had little effect on mole fractions of the metal species, compared to the temperature and chlorine concentration.

1. 서 론

폐기물 소각시 생성되는 2차 공해물질에는 불완전 연소생성물, 중금속을 포함하는 유해물질, 분진 등이 있으며 그 배출량은 폐기물의 조성, 소각방법, 그리고 소각로의 구조에 따라 다르다.^(1~6) 2차 공해물질중에서도 납(Pb), 크롬(Cr), 안티몬(Sb), 카드뮴(Cd), 은(Ag), 수은(Hg), 구리(Cu),

아연(Zn), 비소(As), 니켈(Ni), 셀레늄(Se), 바나듐(V), 주석(Sn), 베릴륨(Be), 알루미늄(Al)과 같이 암을 유발하거나 비록 암을 유발하지는 않더라도 인체에 치명적인 금속류에 대한 관심이 대두되어 왔다.^(7~19) 원래 폐기물에 미량의 광물질 형태로 함유되어 있는 이들 중금속류는 각각의 물리 화학적 특성 및 소각로의 온도, 압력 및 가스의 조성에 따라 염화물, 산화물 및 단체상태로 변화한 후 대부분 소각재에 남지만 그 일부는 분진과 함께 입자상 오염물질로 소각로 배가스와 함께 대기중으로 배출되기도 하고 휘발온도가 낮은 중금속은 소각로에서 증기화하여 대기로 배출된다. 배가

*회원, 연세대학교 대학원 기계공학과

**정회원, 연세대학교 기계공학과

스에 동반된 입자상 중금속은 배가스 처리시스템의 집진장치 등에서 포집이 가능하여 그 배출농도를 억제할 수 있으나 소각로에서 휘발된 증기상 중금속은 배가스 처리장치에서의 포집을 거의 기대할 수 없다. 물론 소각로 배가스의 온도가 하강함에 따라 중금속은 응축되어 입자의 형태로 변화되겠지만 응축된 중금속입자는 $1\mu\text{m}$ 이하의 입자로 일반적인 배가스 처리장치에서의 포집을 크게 기대할 수 없다.

소각시 발생하는 중금속류의 대기로의 배출을 억제하기 위해서는 먼저 이들 금속류의 거동에 대한 이해가 필요하다. 주요 물리적 현상들로는 가열된 폐기물로부터의 금속의 증발, 폐기물내 존재하는 재입자의 연소가스로의 유입, 증발된 금속증기의 응축과정으로 인한 입자화, 입자들간의 충돌에 의한 유합(coagulation) 등이 있다.^(20~22) 또한 금속물질의 거동을 이해하기 위해서는 연소시의 화학반응을 이해해야 하는데 이는 크게 두가지로 나눌 수 있다. 첫번째는 금속들은 염소(Cl)나 황(S)같이 유기물에서 나온 다른 원자들과 반응하여 염화물과 황화물을 형성한다. 두번째는 국부적으로 야기된 연소환경에서 금속들은 산소와의 환원반응으로 금속산화물들을 형성한다.⁽²³⁾ 새롭게 형성된 이런 화합물들은 일반적으로 원래의 폐기물내에 존재하고 있던 금속들보다 훨씬 휘발성이 강하게 되며 소각로 하류로 이동될때 주입공기와의 산화반응을 거치거나 위에서 설명한 증발, 응축과정을 겪게 된다.⁽²⁴⁾ 중금속류의 대기로의 배출양에 영향을 미치는 또 다른 인자로는 폐기물내의 중금속류의 함량이 있다. Fig. 1은 중금속의 유입률(함량)과 중금속 배출량의 관계를 정성적으로 보여주고 있다.⁽²⁵⁾ 중금속의 유입률이 작으면 연소에 의해 생성된 중금속 증기는 포화상태에 도달하지 못하고 대부분 증발한다. 유입률이 증가함에 따라 포화상태에 도달하여 중금속의 증기압은 평형상태의 값을 갖게 된다. 포화상태 이후에는 더 이상의 증발은 일어나지 않으며 이때의 배출량 증가는 기존입자의 농도에 의존하게 되는데 이는 중금속 증기가 기존입자로 응축되어 배출되기 때문이다. Pb와 같이 휘발성이 강한 중금속의 경우는 유입률이 증가함에 따라 그 배출량이 계속 증가하며 Cr, Ag, Ba과 같이 저휘발성 금속의 경우는 생성된 증기들이 포화상태에 빠르게 도달하기 때문에 그 유입률이 증가하더라도 기존입자의 농도가 크게 변하지 않는한 중금속 배

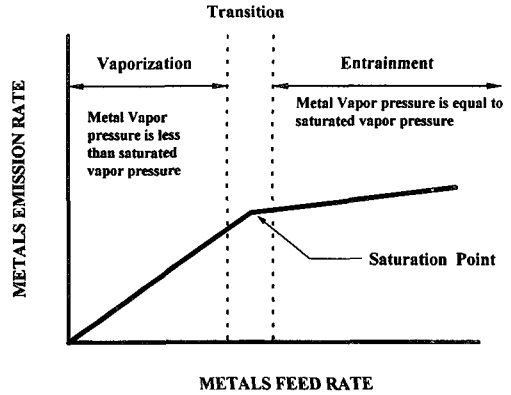


Fig. 1 Metal emissions as a function of metal feed rates

출량은 거의 증가하지 않는다.

이와같이 소각로내의 비산재의 거동과 금속류의 증발, 응축, 유합, 그리고 연소현상을 모두 규명했을때 금속류의 생성, 소멸에 대한 완전한 이해가 가능할 것이다. 이를 위한 시도로서 본 논문에서는 중금속을 함유한 폐기물의 소각시 생성되는 여러 금속화합물의 지배종과 상(phase)을 추정하는데 먼저 초점을 맞추었으며 이에 대한 온도, 염소함유량, 그리고 주입공기량의 영향을 살펴보았다. 소각시 연소반응은 일반적으로 매우 빠르기 때문에 국부적으로 연소생성물이 열역학적 평형상태에 있다고 가정하여⁽²⁶⁾ 생성물들의 몰분포를 계산할 수 있지만 평형계산시에는 생성물들을 미리 예상해야 한다는 제한이 있다. 따라서 평형상태로 존재하지 않는 화학종을 계산에서 고려했을때에는 큰 오류를 범할수 있음은 물론이다.⁽¹⁸⁾ 이번에는 Fig. 1의 의미를 평형계산 측면에서 고찰해 보자. 포화점에 이르기 전까지는 중금속의 유입률(함량)이 증가할때 증가한만큼 증발하게 된다. 휘발성이 작은 금속인 경우는 폐기물내의 함량이 미량이라도 포화점에 쉽게 도달하므로 평형상태 가정에 대한 큰 오류가 없으나 휘발성이 큰 금속인 경우 함량에 따라 평형상태에 도달하지 않을 수도 있으므로 평형계산시 실제와 다른 경향을 보여줄 수 있다. Rizeq 등⁽²⁵⁾에 의하면 금속의 휘발성은 온도와 염소의 양에 크게 영향을 받으므로 포화점 위치 역시 이와같은 주변 여건에 따라 변함을 알 수 있다. 따라서 평형계산시에는 폐기물내의 중금속 유입률을 포화점 이후의 유입률로 택하여야만 평형계산이 의미가 있으나 실제의 경우 각 중금속류에 대한 이런 정보는 알려져

있지 않은 실정이다. 본 연구에서는 일반 소각로에서 소각되는 폐기물의 양과 그 주입율을 고려했을 때 폐기물내에 포함된 여러 중금속종의 함량이 평형계산 조건을 만족한다고 가정하였다. 이와같이 시도된 화학평형계산을 통해서 소각로에서 생성되는 화학종들의 거동에 영향을 미치는 주요 인자들을 제시할 수 있으며 이는 추후 수행될 금속에어로졸 거동해석을 위한 기초자료로 사용될 것이다. 다음에서는 먼저 폐기물 모델의 설정에 대해 언급하였고, 선정된 모델들에 대하여 온도, 염소함량, 주입공기량들을 변화시키면서 수행된 계산결과를 소개하였고 결과에 대한 고찰을 하였다.

2. 폐기물 모델 설정

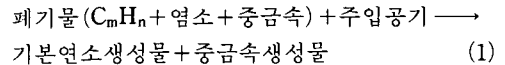
일반적으로 원소분석법에 의한 폐기물의 화학적 조성은 C, H, O, N, S으로 분류되며 특정 폐기물에 따라 Cl이나 금속 같은 타원소도 소량 포함하고 있다. 그러나 실제 폐기물에 대한 열역학적 자료들이 없는 관계로 이들 폐기물의 화학적 조성을 탄화수소계 연료(C_mH_n)로 가정하고 여기에 염소와 미량의 중금속이 함유되어 있다고 간주하여 평형계산을 수행하였다. 국내외에서 조사한 도시폐기물의 C/H의 질량비는 지역, 계절 등에 따라 크게 변하지만 작게는 대략 3:1 부터 크게는 대략 9:1 정도가 되므로⁽¹⁾ 본 연구에서는 탄화수소계 연료로서 CH_4 , C_2H_4 , C_3H_4 , C_8H_{18} 를 각각 선정하였다.

본 연구에 사용된 중금속종을 선정하는데 있어서 중요한 요소로서 휘발성(volatility)과 유독성(toxicity)이 고려되었다. 휘발성은 원소의 증기압이 1×10^{-6} atm일때의 온도, 즉 휘발온도를 기준으로 정하며, 여러 금속류에 대한 휘발온도와 그 온도에서의 지배종이 참고문헌^(22,27)에 나타나 있다. 기존의 연구들을 살펴보면, Rizeq 등⁽²⁵⁾의 연구에서 As, Cd, Pb, Hg 등은 휘발성이 큰 금속류들이고, Cr, Be, Ba, Ni은 휘발성이 작은 금속류로 분류되고 있다. Barton 등⁽²²⁾은 Rizeq 등이 언급한 금속류에 Cu도 휘발성이 강하다고 하였다. Seeker⁽²⁷⁾의 연구에서도 휘발성이 강한 금속으로 As, Cd, Pb, Hg를 언급하고 있다. 그러나 Goldin 등⁽¹⁷⁾은 As를 휘발성이 상대적으로 적은 금속으로 분류하고 있다. Linak과 Wendt⁽¹⁸⁾은 금속류중에서 As, Be, Cd, Cr는 암을 유발하고, Pb, Hg 등은 비록 암을 유발하지 않지만 유해금속물질들이라고

하였고, 그 밖에 여러 규제들에서 보면 Hg, Cd, As, Cr, Cu, Zn 등을 유해금속물질로써 규제하고 있다. Wu와 Biswas⁽²⁸⁾는 미국 환경청(EPA)에서 유해금속물질로 분류되어 있으면서 폐기물 소각시 일반적으로 관찰되는 As, Cd, Cr, Hg, Pb, Sn의 여섯가지 중금속에 대해 평형 계산을 수행하였다. 이들 금속류에 대한 기존의 연구를 살펴보면 서용철 등⁽²⁹⁾은 As와 같이 휘발성이 강한 금속뿐만 아니라, Pb, Cr, Cd 등의 금속들과 이들의 산화물인 PbO_2 , CrO_3 , CdO , As_2O_3 또는 염화물인 $PbCl_2$, $CrCl_3$, $CdCl_2$, $HgCl$, $AsCl$ 등이 어떠한 산소조건에서 휘발하거나 어떠한 안정된 산화물로 변화하는지를 열천칭분석법으로 실험하였고, 이로부터 관계되는 화학 반응식들을 제시하였다. 그들의 실험결과는 Wu와 Biswas⁽²⁸⁾가 수행한 평형계산 결과와 정성적으로 유사함을 알 수 있다. 이와 같이 제반 모든 사항들을 고려하여 본 연구에서는 연구대상 금속류로 As, Be, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Sn를 선정하였다.

3. 모델계산 결과 및 토의

본 연구에서는 염소와 중금속을 함유한 폐기물이 소각로내에서 연소되는 현상이 다음과 같은 하나의 화학반응식으로 나타난다고 가정하였다.



이에 대하여 반응온도, 주입공기율, 염소의 함유량을 변화시키기에 따라 생성물중에서 금속을 함유한 염화물, 산화물등의 물분포를 계산하였다. 대부분의 조건에서 단열화염온도가 1500~1600K가 되므로 최대온도를 1600K로 하였고 최소온도는 폐기물의 예열온도를 기준으로 400K로 하였다.^(1,2) 주입공기율의 변화는 과잉공기율 0-100%로 하였으며 Cl 함유량의 변화는 0-10%로 선정하였다. 계산을 위해서는 평형상태에서 물질의 Gibbs 자유에너지가 최소화되는 원리를 이용한 NASA CEC Code⁽³⁰⁾를 사용하였다. 기본연소생성물에 대해서는 Yang 등⁽²⁶⁾이 수행한 연구결과를 참고로 하였으며 이는 이정진⁽³¹⁾에 소개되어 있다. 중금속생성물로는 Table 1에 언급된 화학종들을 사용하였으며 필요한 열역학 자료들은 참고문헌⁽³²⁻³⁶⁾들을 이용하였다. As, Cd, Cr, Hg, Pb, Sn의 화합물 선정은

Wu와 Biswas⁽²⁸⁾의 연구를 참조하였는데 Wu와 Biswas⁽²⁸⁾에서는 PbCl₄(g)가 중요하게 고려되었지만 Eddings와 Lighty⁽¹⁴⁾의 연구결과로 비추어서

PbCl₄(g)는 대상에서 제외하였으며 As₄O₆는 Srinivasachar 등⁽³⁷⁾의 주장에 따라 고려하였다. 또한 Wu와 Biswas⁽²⁸⁾에서 언급된 화학종 CrO₂

Table 1 Metal species considered in equilibrium calculations

Monoatomic compounds	Oxides	Chlorides	Others
As(g) As(s) As ₂ (g) As ₃ (g) As ₄ (g)	As ₂ O ₃ (s) As ₂ O ₃ (l) As ₂ O ₅ (s) As ₄ O ₆ (g)	AsCl(l) AsCl ₃ (g) AsCl ₃ (l)	AsH ₃ (g)
Be(g) Be(l) Be(s) Be ₂ (g)	BeO(g) BeO(s) BeO(l) Be ₂ O(g) (BeO) ₂ (g) (BeO) ₃ (g) (BeO) ₄ (g) (BeO) ₅ (g) (BeO) ₆ (g)	BeCl(g) BeCl ₂ (g) BeCl ₂ (l) BeCl ₂ (s) (BeCl ₂) ₂ (g)	BeH(g) BeH ₂ (g) BeOH(g) Be(OH) ₂ (g) Be(OH) ₂ (s) Be ₂ C(s) Be ₂ C(s) Be ₃ (AsO ₄) ₂ (s) Be ₃ N ₂ (l) Be ₃ N ₂ (s) BeN(g)
Cd(l) Cd(s) Cd(g)	CdO(s), CdO(g)	CdCl ₂ (s) CdCl ₂ (l)	CdCO ₃ (s) Cd ₃ As ₂ (s) Cd ₃ (AsO ₄) ₂ (s) Cd(OH) ₂ (s)
Cr(g) Cr(l) Cr(s)	CrO(g) Cr ₂ O ₃ (l) Cr ₂ O ₃ (s) CrO ₂ (g) CrO ₂ (s) CrO ₃ (g) CrO ₃ (l) CrO ₃ (s) Cr ₅ O ₁₂ (s) Cr ₈ O ₂₁ (s)	CrCl ₂ (l) CrCl ₂ (s) CrCl ₃ (s) CrCl ₄ (g)	CrO ₂ Cl ₂ (g) CrAsO ₄ (s) Cr ₃ (AsO ₄) ₂ (s) Cr(CO) ₆ (s) Cr ₂₃ C ₆ (s) Cr ₃ C ₂ (s) Cr ₂ N(s) Cr ₇ C ₃ (s) Cr ₂ N(s) CrN(s) CrN(g)
Cu(g) Cu(l) Cu(s) Cu ₂ (g)	CuO(g) CuO(s) Cu ₂ O(l) Cu ₂ O(s)	CuCl(g) CuCl(l) CuCl(s) CuCl ₂ (s) (CuCl) ₃ (g)	Cu(OH) ₂ (s) CuCO ₃ (s) Cu ₃ As(s) Cu ₃ (AsO ₄) ₂ (s) Cu ₃ AsO ₄ (s) CuCN(l) CuCN(s) CuCO ₃ (g)
Hg(g) Hg(l)	HgO(g) HgO(s)	HgCl(g) HgCl ₂ (g) HgCl ₂ (s) HgCl ₂ (l) Hg ₂ Cl ₂ (s)	Hg ₃ (AsO ₄) ₂ (s) HgH(g)
Pb(g) Pb(l) Pb(s) Pb ₂ (g)	PbO(g) PbO(l) PbO(s) PbO ₂ (s) Pb ₂ O ₂ (g) Pb ₃ O ₃ (g) Pb ₄ O ₄ (g) Pb ₅ O ₅ (g) Pb ₆ O ₆ (g) Pb ₃ O ₄ (s)	PbCl(g) PbCl ₂ (g) PbCl ₂ (l) PbCl ₂ (s)	Pb ₃ (AsO ₄) ₂ (s) Pb ₂ CO ₄ (s) PbCO ₃ (s) PbH(g)
Sn(g) Sn(l) Sn(s)	SnO(l) SnO(g) SnO(s) SnO ₂ (s) SnO ₂ (l)	SnCl ₂ (g) SnCl ₂ (l) SnCl ₂ (s) SnCl ₄ (l) SnCl ₄ (g) SnCl(g)	Sn ₃ (AsO ₄) ₂ (s) SnH ₄ (g)

OH(g), CrO₂(OH)₂(g), CrO(OH)₃(g), CrO(OH)₂(g), PbO₂(g), Pb₂O₃(s)는 계산에 필요한 열역학자료를 구할수 없었으므로 대상에서 제외하였는데 이들이 지배종이 아닌 관계로 전체적인 윤곽에는 큰 영향을 미치지 않을 것으로 예상되었다. Ebbinghaus⁽³⁸⁾의 연구에 의하면 경우에 따라 CrO₂(OH)₂(g)이 주 화학종이 되기도 하지만, 최근의 Linak와 Wendt⁽¹⁸⁾의 연구에서는 CrO₂(OH)₂(g)이 고려되지 않았다. Be와 Cu의 화합물에 대해서는 저자가 알기에 화학평형종들에 대한 기존의 연구가 아직 없기에 참고문헌^(32~36)에 나와있는 모든 화학종들을 계산에서 고려하였다. Table 1에는 NASA CEC Code에 내장되어 있지 않은 일반 중금속화합

물도 소개되어 있으며 (g)는 기체, (l)는 액체, (s)는 고체상태를 나타내고 있다.

본 연구에서는 먼저 계산결과를 검증하는 의미에서 기존의 Wu와 Biswas⁽²⁸⁾가 수행한 화학평형 계산결과와 비교하였으며 그들이 고려하지 않았던 Be와 Cu의 경우를 소개하였다. 경우에 따라서는 그들의 계산결과와 상이한 결과가 얻어졌는데 이는 평형계산에 사용된 화학종들이 다소 차이가 있기 때문이다. 본 연구에서는 그들이 사용한 화학종들을 다른 자료들을 통하여 검증해서 보완하였다. 예를 들면 Srinivasachar⁽³⁷⁾의 주장에 따라 본 연구에서는 Wu와 Biswas가 고려하지 않은 As₄O₆(g)를 첨가하였으며, Eddings와 Lighty⁽¹⁴⁾에 근거하여

Table 2 Principal metal species in Oxygen/Chlorine environment

Metal	With Oxygen		With Chlorine		With Oxygen and Chlorine	
	Principal species	Temperature range (K)	Principle species	Temperature range (K)	Principle Species	Temperature range (K)
As	As ₂ O ₅ (s) As ₄ O ₆ (s)	400- 600 700-1600	AsCl ₃ (g)	400-1600	As ₂ O ₅ (s) AsCl ₃ (g)	400- 600 700-1600
Be	BeO(s)	400-1600	BeCl ₂ (s) BeCl ₂ (g)	400- 500 600-1600	BeO(s) BeCl ₂ (g)	400-1200 1300-1600
Cd	CdO(s) Cd(g)/CdO(g)	400-1000 1200-1600	CdCl ₂ (s) CdCl ₂ (l) Cd(g)	400- 800 900-1200 1300-1600	CdCl ₂ (s) CdCl ₂ (l) Cd(g)/CdO(g)	400- 800 900-1200 1300-1600
Cr	CrO ₂ (s) Cr ₂ O ₃ (s) CrO ₃ (g)	400- 600 700-1400 1500-1600	CrCl ₃ (s) CrCl ₄ (g)	400- 600 700-1600	CrO ₂ (s)/CrO ₂ Cl ₂ (g) CrO ₂ Cl ₂ (g)	~ 400 500-1600
Cu	CuO(s) Cu ₂ O(s) Cu(g)/CuO(g)	400-1300 ~ 1400 1500-1600	CuCl ₂ (s) (CuCl) ₃ (g) CuCl(g)	400- 600 700-1100 1300-1600	CuCl ₂ (s) CuO(s) (CuCl) ₃ (g) CuCl(g)	400- 500 ~ 600 700- 900 1100-1600
Hg	HgO(g) Hg(g)/HgO(g)	~ 500 600-1600	HgCl ₂ (g)	400-1600	HgCl ₂ (g) HgCl ₂ (g)/Hg(g)	400-1200 1200-1600
Pb	PbO ₂ (s) Pb ₃ O ₄ (s) PbO(s) PbO(g)	400- 500 ~ 600 700- 900 1100-1600	PbCl ₂ (s) PbCl ₂ (g)	400- 600 800-1600	PbCl ₂ (s) PbCl ₂ (g)	400- 600 700-1600
Sn	SnO ₂ (s) Sn(g)	400-1400 ~ 1600	SnCl ₄ (g)	400-1600	SnO ₂ (s) SnCl ₄ (g) SnCl ₄ (g)/SnCl ₂ (g)	400- 700 800-1400 1500-1600

PbCl₄는 고려되지 않았다. Table 2는 각각의 중금속이 산소 또는 염소와 반응했을때의 지배종들을 반응온도에 따라 보여주고 있다. 이때 실제 폐기물의 화학적 조성비⁽¹⁾와 유사한 몰비로서 1몰의 중금속과 10⁶몰의 O₂, 10⁴몰의 Cl₂를 선정하였다. 염소가 없을 때에는 As, Be, Cr, Pb의 경우 산화물이 전 온도 범위에서 지배종으로 나타났으며 Cd, Cu, Hg, Sn의 경우는 다소 차이는 있지만 고온에서는 기상의 단원자 분자가 지배종이며 저온에서는 산화물이 지배종임을 알 수 있다. 염소가 존재할때에는 대부분의 경우 염화물이 지배종으로 나타났다.

이와같이 검증된 계산절차를 토대로 본 연구에서는 식 (1)에 나타나 있는 실제 폐기물 해석모델을 다음의 3단계로 나누어 평형계산을 수행하였다; (1) C_mH_n-단일중금속-Air-Cl₂ 모델, (2) C₃H₄-중금속(Pb, Hg, Cr)-Air-Cl₂ 모델, (3) C₂H₄-중금속(As, Be, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Sn)-Air-Cl₂ 모델. 다음은 각각의 모델에 대한 계산결과 및 토의를 소개하기로 하며 세부사항은 참고문헌⁽³¹⁾을 참고하기 바란다.

3.1 C_mH_n-단일중금속-Air-Cl₂ 모델

본 모델은 폐기물에 포함되어 있는 C/H 비가 변화할 때 특정 중금속 화합물들의 변화를 보고자 설정된 모델로서 이 논문에서는 Pb의 경우를 소개한다. 일반적인 폐기물의 C/H비는 대략 3 : 1에서 9 : 1사이이므로 CH₄, C₂H₄, C₃H₄, C₈H₁₈의 4가지의 탄화수소계 연료에 대하여 온도를 변화시키면서 각각 화학평형 계산을 수행하였다. Fig. 2는 6% Cl 농도, 100% 과잉공기율인 경우 온도변화에 따

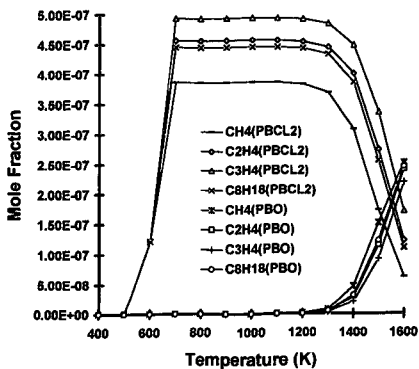


Fig. 2 Effect of C/H Ratio on C_mH_n-Pb-Air-Cl₂ model as Temperature changes

른 평형 계산을 수행하여 폐기물에 포함된 C/H비가 변화할 때 지배종인 PbCl₂(g)와 PbO(g)의 몰변화를 나타내고 있다. PbCl₂(g)의 양은 C₃H₄>C₂H₄>C₈H₁₈>CH₄의 순으로 많은데 C/H 비가 클수록 더 많이 생성됨을 알 수 있다. PbCl₂(g)와는 달리 PbO(g)는 C₃H₄<C₂H₄<C₈H₁₈<CH₄의 순으로 생성되었다. 이와같이 폐기물의 C/H비에 따라 생성되는 중금속들의 몰비가 변화하는 것은 Cl과 결합하여 생성되는 HCl의 몰비에 영향을 받기 때문이다. 이로 인하여 Cl과 결합하여 염화물을 생성하는 중금속들의 몰비가 변화하게 되고, 다시 이들과 결합하는 중금속들의 잔여 몰비가 변화하여 산화물이나 기타 다른 화합물을 생성하는데 영향을 미치기 때문이다.⁽²⁶⁾ 전반적으로는 탄화수소계 연료 변화가 지배종의 몰분포에 미치는 영향은 그다지 크지 않았다.

3.2 C₃H₄-중금속(Cr, Pb, Hg)-Air-Cl₂ 모델

이 모델에서는 폐기물의 조성으로 C, H, Cl, Cr, Pb, Hg를 고려하였으며 탄소와 수소가 중금속들 지배종에 미치는 영향, 그리고 온도, 염소함량, 과잉공기량의 변화가 평형계산에 미치는 영향을 살펴보고자 하였으며 이들 원소들의 무게분율은 참고문헌^(1,20)을 기준으로 선정되었다 (C, H, Cl, Pb, Hg, Cr—84.6, 9.4, 6.0, 0.01, 0.01, 0.01). C/H 무게비가 약 9이므로 폐기물을 C₃H₄, Cl, Pb, Hg, Cr의 혼합물로 가정하였다. Fig. 3

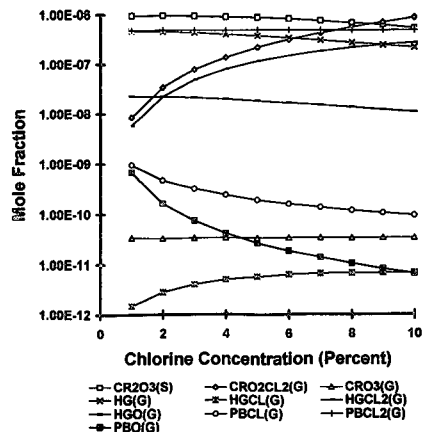


Fig. 3 Moles of major species for C₃H₄-Pb, Hg, Cr-Air-Cl₂ model as Cl concentration changes

은 1100K, 과잉공기율 100%인 경우 Cl 농도를 변화시킬때의 지배종들이 $PbCl_2(g)$, $HgCl_2(g)$, $Hg(g)$, $HgO(g)$, $CrO_2Cl_2(g)$, $Cr_2O_3(s)$ 임을 보여주고 있다. Cl 농도가 증가함에 따라 $CrO_2Cl_2(g)$, $HgCl(g)$, $HgCl_2(g)$ 는 증가하고 $PbO(g)$, $PbCl(g)$, $Hg(g)$, $HgO(g)$ 는 감소하는 경향을 보인다. 또한 $PbCl_4(g)$ 를 고려한 Wu와 Biswas의 연구에서는 $Cr_2O_3(s)$ 와 $CrO_2(s)$ 는 Cl 농도가 8%이상에서는 급격히 떨어지고 있으나, 본 연구에서는 $CrO_2(s)$ 는 나타나고 있지 않으며, $Cr_2O_3(s)$ 는 8% 전후로 지배종이 $CrO_2Cl_2(g)$ 로 바뀌거나 크게 감소하지는 않는다. Cl 농도가 낮을때 지배종인 $Cr_2O_3(s)$, $Hg(g)$, 그리고 $PbCl(g)$, $PbO(g)$ 들은 Cl 농도가 증가할수록 감소하는 반면 $CrO_2Cl_2(g)$, $HgCl_2(g)$ 는 증가함을 알 수 있다. Fig. 4는 6% Cl 농도, 100% 과잉공기율인 경우의 온도변화에 따른 몰분포를 보여주는데 Fig. 3에서 Cl 농도가 증가할수록 증가하던 $HgCl_2(g)$ 는 1000K 이상의 온도에서는 감소하는 반면에 Cl 농도가 증가할수록 감소하던 $PbCl(g)$ 는 오히려 증가함을 알 수 있다. Fig. 4는 또한 $PbO(g)$, $CrO_3(g)$ 가 온도가 증가함에 따라 급격히 증가함을 보여준다. Cr-O₂-Cl₂계에서 지배종인 $CrO_2Cl_2(g)$ 는 700K 이상에서부터 감소하고 있는데, 이는 Yang 등⁽²⁶⁾의 결과에서 알 수 있듯이 Cl이 중금속과 결합하여 화합물을 만드는 경향보다 H와 결합하여 HCl을 형성하는 영향이 매우 크기 때문이다. 저온에서는 $CrO_2(s)$ 와 $PbCl_2(s)$ 가

지배종으로 나타내며, 600K 이상에서는 없어지면서 다른 화학종으로 바뀐다. Fig. 5는 1100K, 6% Cl 농도인 경우 과잉공기율의 변화에 따른 분포를 보여주는데 Cl 농도와 온도의 영향에 비하여 전반적으로 과잉공기율의 영향이 작음을 알 수 있다. 과잉공기율이 증가함에 따라 $CrO_2Cl_2(g)$ 와 $CrO_3(g)$ 는 증가하나 $PbCl_2(g)$, $Hg(g)$, $Cr_2O_3(s)$ 등은 감소한다.

3.3 C₂H₄-As, Be, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Sn-Air-Cl₂ 모델

본 모델은 선정된 8가지 중금속들, As, Be, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Sn를 모두 포함하고 있는

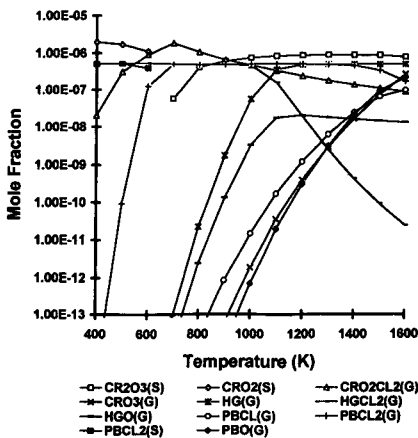


Fig. 4 Moles of major species for C₃H₄-Pb, Hg, Cr-Air-Cl₂ model as temperature changes

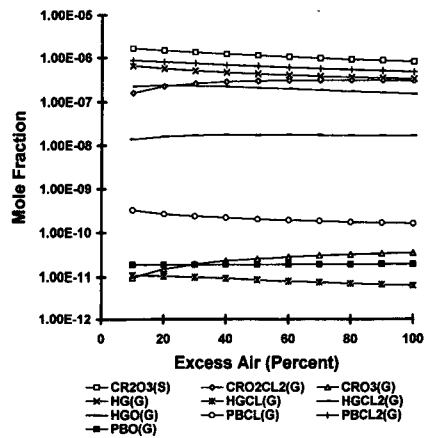


Fig. 5 Moles of major species for C₃H₄-Pb, Hg, Cr-Air-Cl₂ model as excess air concentration changes

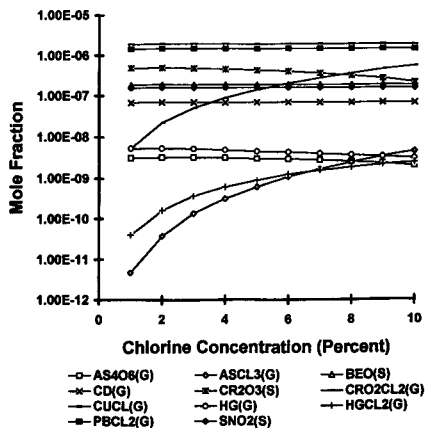


Fig. 6 Moles of major species for C₂H₄-As, Be, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Sn-Air-Cl₂ model as Cl concentration changes

폐기물 해석 모델이다. 탄화수소계 연료로는 국내의 폐기물의 C/H비와 유사한 C_2H_2 로 가정하였고 참고문헌^(1,9,18)을 토대로 폐기물의 무계조성분율을 다음과 같이 선정하였다: (C, H, Cl, As, Be, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Sn—80.6, 13.4, 6.0, 1×10^{-4} , 2×10^{-4} , 9×10^{-4} , 55×10^{-4} , 350×10^{-4} , 1.2×10^{-4} , 330×10^{-4} , 20×10^{-4}). 본 모델에서도 Cl 농도, 온도, 과잉공기율을 변화시키면서 화학평형 계산을 수행하였는데 Fig. 6은 1100K, 100% 과잉공기율하에서 Cl 농도 변화에 따른 각 중금속들의 지배종들을 보여주고 있다. 온도와 과잉공기율의 변화가 지배종 물질포에 미치는 영향에 대해서는 참고문헌(31)을 참고하기 바란다. Fig. 6으로부터 Cl 농도 변화가 Be, Cd, Cu, Pb, Sn 지배종에 미치는 영향은 거의 없음을 알 수 있는데 이 중 Be, Sn은 산화물이 지배종이며 Cu, Pb는 염화물이 지배종이고 Cd는 단원자 분자가 지배종으로 나타난다. As의 경우 지배종이 산화물인 $As_4O_6(g)$ 에서 Cl 농도가 8% 이상에서는 $AsCl_3(g)$ 로 바뀐다. Cl 농도가 증가함에 따라 Cr은 지배종이 $Cr_2O_3(s)$ 에서 $CrO_2Cl_2(g)$ 로 바뀌며, Hg는 $Hg(g)$ 에서 $HgCl_2(g)$ 로 거의 접근한다. 따라서 Pb, Cu, Be는 앞의 단일 중금속 O_2-Cl_2 모델의 결과와 일치하나, 나머지 원소는 지배종에 변화가 있음을 알 수 있다. 앞의 경우와 지배종이 약간 다른것은 각 중금속들간의 Cl과의 친화도의 차이로 Cl의 농도가 작을 때에는 친화도가 작은 중금속들은 염화물을 이루지 못하고 산화물이 지배종으로 나타나기 때문이다.

4. 결 론

폐기물 소각시 발생하는 유해 중금속의 거동에 대한 화학평형 계산을 수행하였고 소각시 영향을 미치는 인자들인 온도, 염소의 함량, 주입공기의 양, C/H 비에 대하여 본 연구에서 가정한 폐기물 해석모델에 대한 화학평형계산을 수행하여 이들이 유해 중금속의 거동에 미치는 영향을 살펴 보았다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 온도는 유해 중금속의 거동에 가장 큰 영향을 미치는 인자이며 Cl 농도는 휘발성이 강한 염화물의 생성과 각 중금속들의 지배종에 영향을 미치는 중요한 인자이다.

(2) 일반적으로 각 중금속들의 지배종은 고온에

서는 염화물이며 저온에서는 산화물이 지배종이다. 단, Cd, Hg와 Sn은 고온에서 단원자 분자가 지배종이다.

(3) 폐기물의 C/H 비와 과잉공기율은 중금속의 물질포에 다소 영향을 미치나 온도와 Cl 농도에 비하여 그 영향이 매우 작다.

후 기

본 연구는 교육부학술연구조성비(기계공학분야) 지원(과제번호 ME93-A-14)으로 진행되었으며 이에 관계자 여러분께 감사드립니다. 또한 계산시 자료정리에 많은 도움을 준 연세대학교 기계공학과 4년 박수열군에게 감사의 뜻을 포함합니다.

참고문헌

- (1) 대한기계학회 추계학술대회 논문집, 1993, 폐기물 소각 처리기술 Workshop.
- (2) 1994, "소특집: 폐기물 처리 및 소각로 기술," 대한기계학회지 제34권, 제8호.
- (3) 김성중, 김승기, 유영돈, 최상민, 1994, "폐기물 소각로의 연소실 설계 고찰," 한국폐기물학회지, 제11권, 제4호, pp. 619~629.
- (4) 김승기, 신동훈, 류창국, 최상민, 1994, "소각로내 열유동의 계산과 실험," 한국폐기물학회지, 제11권, 제4호, pp. 545~555.
- (5) 류창국, 김승기, 최상민, 1994, "소각로의 형상설계를 위한 냉간유동실험," 대한기계학회논문집, 제18권, 제8호, pp. 2184~2193.
- (6) Oppelt, E. T., 1987, "Incineration of Hazardous Waste: A Critical Review," *J. Air Pollution Control Association*, Vol. 37, pp. 558-586.
- (7) Davison, R. L., Natushe, D. F. S., Wallace, J. R. and Evans, Jr., C. A., 1974, "Trace Elements in Fly Ash: Dependence of Concentration on Particle Size," *Environmental Science and Technology*, Vol. 8, No. 13, pp. 1107~1113.
- (8) Greenberg, R. R., Zoller, W. H, and Gordon, G. E., 1978, "Composition and Size Distributions of Particles Released in Refuse Incineration," *Environmental Science and Technology*, Vol.12, No. 5, pp. 566~573.
- (9) Law, S. L, and Gordon, G. E., 1979, "Sources of

- Metals in Municipal Incinerator Emissions," *Environmental Science and Technology*, Vol. 13 (4), pp. 432~438.
- (10) Brunner, P. H, and Monch, H., 1986, "The Flux of Metals through Municipal Solid Waste Incinerators," *Waste Management & Research*, Vol. 4, pp. 105~119.
- (11) Vogg, H., Braun, H., Metzger, M. and Schneider, J., 1986, "The Specific Role of Cadmium and Mercury in Municipal Solid Waste Incineration," *Waste Management & Research*, Vol. 4, pp. 65~74.
- (12) Vogg, H., 1987, "Behavior of (Heavy) Metals in the Incineration of Municipal Wastes," *International Chemical Engineering*, Vol. 27(2), pp. 177~182.
- (13) Korzun, E. A. and Heck, H. H., 1990, "Sources and Fates of Lead and Cadmium in Municipal Solid Waste," *J. Air & Waste Management Association*, Vol. 40(9), pp. 1220~1226.
- (14) Eddings, E. G. and Lighty, J. S., 1992, "Fundamental Studies of Metal Behavior during Solids Incineration," *Combustion Science and Technology*, Vol. 85, pp. 375~390.
- (15) Thurnau, R. C. and Fournier, D. Jr., 1992, "The Behavior of Arsenic in a Rotary Kiln Incinerator," *J. Air & Waste Management Association*, Vol. 42, pp. 179~184.
- (16) Biswas, P., Lin, W. Y. and Wu, C. Y., 1992, "Fate of Metallic Constituents during Incineration," *Proceedings of the 1992 Incineration Conference*, Albuquerque, NM, May, pp. 595-598.
- (17) Goldin, A., Bigelow, C. and Veneman, P. L. M., 1992, "Concentrations of Metals in Ash from Municipal Solid Waste Combustors," *Chemosphere*, Vol. 24, No. 3, pp. 272~280.
- (18) Linak, W. P. and Wendt, J. O. L., 1993, "Toxic Metal Emissions from Incineration: Mechanisms and Control," *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 19, pp. 145~185.
- (19) Chesworth, S., Yang, G., Chang, D. P. Y., Jones, A. D., Kelly, P. B. and Kennedy, I. M., 1994, "The Fate of Arsenic in a Laminar Diffusion Flame," *Combustion and Flame*, Vol. 98, pp. 259~266.
- (20) Lee, C. C., 1988, "A Model Analysis of Metal Partitioning in a Hazardous Waste Incineration System," *Journal of Air Pollution Control Association*, Vol. 38(7), pp. 941~945.
- (21) Barton, R. G., Maly, P. M., Clark, W. D. and Seeker, W. R., 1988, "Prediction of the Fate of Toxic Metals in Waste Incinerators," *1988 National ASME Waste Processing Conference*, pp. 379~386.
- (22) Barton, R. G., Clark, W. D. and Seeker, W. R., 1990, "Fate of Metals in Waste Combustion Systems," *Combustion Science and Technology*, Vol. 74, pp. 327~342.
- (23) Quann, R. J., and Sarofim, A. F., 1982, "Vaporization of Refractory Oxides during Pulverized Coal Combustion," *19th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute*, pp. 1429~1440.
- (24) Senior, C. L., and Flagan, R. C., 1984, "Synthetic Chars for the Study of Ash Vaporization," *Twentieth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute*, pp. 921~929.
- (25) Rizeq, P. G., Clark, W. and Seeker, W. R., 1992, "Analysis of Toxic Metals Emissions from Waste Combustion Devices," *Proceedings of the 1992 Incineration Conference*, Albuquerque, NM, May, pp. 625~630.
- (26) Yang, M., Karra, S. B. and Senkan, S. M., 1987, "Equilibrium Analysis of Combustion/Incineration," *Hazardous Waste & Hazardous Materials*, Vol. 4, No. 1, pp. 55-68.
- (27) Seeker, W. R., 1990, "Waste Combustion," *Twenty-Third Symposium (International), The Combustion Institute*, pp. 867~885.
- (28) Wu, C. Y. and Biswas, P., 1993, "An Equilibrium Analysis to Determine the Speciation of Metals in an Incinerator," *Combustion and Flame*, Vol. 93, pp. 31~40.
- (29) 서용철, 양희철, 강권호, 박헌휘, 1992, "중금속의 열적거동 분석과 대기오염에 미치는 영향 (I)," 한국폐기물학회, 제9권, 제2호, pp. 233~240.
- (30) Gordon, S. and McBride, B. J., 1971, "Com-

- puter Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks, and Chapman-Jouget Detonation," NASA SP-273.
- (31) 이정진, 1995, "폐기물 소각시 발생하는 유해 중금속 거동에 대한 화학평형 계산," 연세대학교 기계공학과 석사논문.
- (32) Chase, M. W., Davies, C. A., Downey, J. R., Frurip, D. J., McDonald, R. A. and Syverud, A. N., 1986, JANAF Thermochemical Tables, 3rd ed., American Chemical Society and American Institute of Physics for the National Bureau of Standards, Midland, MI.
- (33) Barin, I., Knacke, O. and Kubaschewski, O., 1977, Thermochemical Properties of Inorganic Substances, 1977 Supplement, Springer, Berlin.
- (34) Barin, I., 1989, *Thermochemical Data of Pure Substances*, VCH, Germany.
- (35) Lamoreaux, R. H., Hildenbrand, D. L., and Brewer, L., 1987, "High-Temperature Vaporization Behavior of Oxides II. Oxides of Be, Mg, Ca, Sr, Ba, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Zn, Cd, and Hg," *Journal of Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 16(3), pp. 419~443.
- (36) Cox, J. D., Wagman, D. D. and Medvedev, V. A., 1989, *CODATA Key Values for Thermodynamics*, Hemisphere, New York.
- (37) Srinivasacher, S., Morency, J. R. and Wyslouzil, B., 1992, *85th Annual Meeting*, Air Waste Management Association, Paper 92-41.07.
- (38) Ebbinghaus, B. B., 1992, "Analysis of Chromium Volatility in the DWTF Incinerator and in the Molten Salt Processor," *Proceedings of the 1992 Incineration Conference*, Albuquerque, NM, May, pp. 599~604.
- (39) Seeker, W. R., Lanier, W. S. and Heap, M. P., 1987, "Municipal Waste Combustion Study," *Combustion Control of Organic Emissions*, EPA PB87-206090.