

폐기물 소각시 배출되는 유해가스의 처리방법

Review of treatment methods for gaseous air pollutants discharged from the incineration process of solid wastes

이 우 근
강원대학교 환경공학과

Woo-Keun, Lee
Dept. of Environmental Engineering, Kangwon University

일반폐기물의 효과적인 처리방법으로 소각처리가 중요 시되고 있으나 폐기물의 소각과정에서 대기오염물질이 발생·배출되게 되므로 이에 대한 적절한 대책이 필요하다. 배출되는 대기오염물질의 종류 및 양은 소각하는 폐기물의 성상이나 폐기물 소각로의 형태, 소각로의 운전 조건에 따라 달라질 수 있으나 주요 오염물질로는 최근 문제시되고 있는 Dioxin이나 광화학스모그를 유발시키는 질소산화물(이하 NOx), 염화수소 등을 들수 있다. 이러한 오염물질에 의한 환경오염을 방지하기 위해서는 적절한 배출억제대책이 필요하다.

본고에서는 폐기물의 소각시 배출되는 대표적인 오염물질의 특성과 그 배출억제 방법에 대해 기술하고자 한다.

1. 질소산화물

최근 대도시를 중심으로 광화학스모그가 중요한 대기 오염문제로 대두되고 있으며 특히 서울의 경우는 그 정도가 심해 적절한 대책마련이 시급한 실정이다. 광화학스모그의 원인물질인 NOx의 주요 배출원은 자동차나 향후 소각로의 보급이 확대되게 되면 소각로에 의한 NOx배출량도 무시할 수 없는 정도로 증가될 것으로 예상되기 때문에 소각과정에서 NOx의 생성·배출을 가능한 한 억제해야 하며 이에 대해 많은 연구가 이루어져 여러가지 방법 등이 실용화되어 있다.

쓰레기의 소각과정에서 배출되는 NOx는 Thermal NOx와 Fuel NOx로 나눌수 있으며 NOx배출량을 저감시키기 위해서는 연소조건을 개선하여 Thermal NOx의 생성량을 저감시켜야 한다. 일반적으로 소각과정에서의

NOx발생량은 Fuel NOx가 70~80%를 차지하고 있는 것으로 알려져 있다.

소각로에서 NOx의 생성 배출량을 저감시키기 위해서는 연소조건을 개선하여 Thermal NOx의 생성을 억제시키는 방법과 생성·배출되는 NOx를 분해제거하여 NOx배출량을 줄이는 방법이 연구되고 있다.

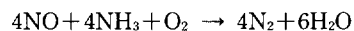
1.1 연소공정 개선에 의한 방법

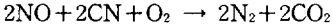
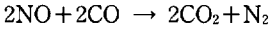
NOx는 질소의 산화반응에 의해 생성되기 때문에 산화반응을 억제하면 그 생성량을 줄일수 있다. 산화반응을 억제시키기 위해서는 저온연소와 저산소연소 등의 방법을 사용할 수 있으나 이때 불완전연소가 유발되어 다른 오염물질의 생성량을 증가시킬수 있기 때문에 다음과 같은 전제조건하에서 시행되어야 한다(加藤 等, 1989).

- ① 소각능력을 저하시키지 않고 NOx의 생성량을 저감시킬 것
- ② 배기가스, 소각잔사의 질(quality)이 저하되는 것을 방지할 것

1.1.1 저산소연전법

폐기물을 저산소분위기에서 가열하면 약 300°C에서 열분해가 시작되어 먼저 NH₃가 발생하고, 450°C에서 NH₃와 HCN이 발생되며 500°C 이상에서 탄화수소, CO, CO₂ 등의 가연성기체가 발생된다. NH₃나 CO 등의 환원성 기체는 건조 화격자부근에서 다량 발생하며 이 기체에 의해 NOx가 N₂와 O₂로 환원분해되는 반응을 자기탈질반응이라고 하고 그 반응식은 다음과 같다.





저산소운전법은 공급 공기량을 줄여 NOx로의 산화반응을 억제하고 환원성기체를 생성시켜 자기탈질반응을 유도하여 NOx의 총생성량을 줄이는 방법으로 다음의 5 단계로 이루어진다.

- ① 쓰레기중의 질소성분에 의한 NOx와 NOx 중간체로의 전환을 억제하기 위해 저산소연소를 행함 → 화격자밑의 공기량을 억제
- ② 환원성기체를 적극적으로 발생시킴 → 건조단부근의 화격자밑의 공기량을 가능한대로 억제
- ③ 소각로내에서 환원성기체와 NOx가 충분히 혼합되도록 기체흐름을 만듦 → 로내수분무등을 행하면 효과적임
- ④ 자기탈질반응이 일어날수 있는 영역을 확보
- ⑤ 미반응 환원성물질을 완전히 연소시킴

저산소운전시는 공급되는 공기량의 부족으로 소각로내의 온도가 상승하기 때문에 고온에 의해 용해된 fly ash가 로벽에 부착되어 로벽을 손상시키거나 소각능력의 저하 및 불완전연소에 의해 배기가스나 fly ash의 질이 악화되는 경향이 있다. 또한 로내 온도상승으로 보일러의 효율이 증가하면 배출가스량이 감소하여 열손실이 줄어드나 단위쓰레기량당 증기발생량이 증가하여 증기, 발전기 제동에 여유가 없는 소각장에서는 운전이 어렵다. 이런 경우 로내에서 수분사를 함으로써 증발량의 변동을 억제할수 있으며 이때 NOx의 생성량도 저하되는데 그 저감원인은 다음과 같다.

- ① 실제 산소농도의 저하에 따른 환원분위기의 조장
- ② 혼합효과에 의한 탈질반응의 촉진
- ③ 수성가스의 생성에 의한 환원반응의 촉진

1. 1. 2 배기가스재순환법

저산소운전에서 발생하는 소각로내 온도상승문제를 해결하기 위해서 배기가스재순환법(Exhaust Gas Recirculation: 이하 EGR법)이 도입되었다. EGR법은 소각후의 배기가스의 일부를 재순환시키는 방법으로 통상운전법의 경우와 동량의 혼합가스(공기와 배기가스)가 화격자에 공급되어 공급가스중의 산소농도가 낮게 유지되므로써 저산소운전법과 같은 효과를 갖게 된다. 이때 배기가스의 재순환율은 각각의 소각로내의 소각특성에 따라 다르며 동경도 청소국의 실험결과에(寺田 등, 1988) 따르면 재순환율은 0.25~0.3으로 했을 때 통상운전에 비해 발생되는 NOx가 40~50% 저감된 것으로 나타났다. 그러나 EGR법도 소각후의 배출가스를 재순환시키

기 때문에 이 가스에 의한 부식문제, 재순환용 배관설치에 따른 비용상승문제 등이 문제점으로 제기되고 있어 이에 대한 대책이 필요하며 재순환용 배관의 경우는 기 설치되어 있는 전기집진기의 bypass관의 사용 등이 검토되고 있다.

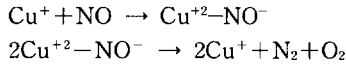
1. 2 제거방법

1. 2. 1 촉매분해

NH3 등의 환원제를 사용하지않고 1000°C 이하의 온도에서 NOx를 직접분해시키는 방법으로 열역학적으로 충분히 가능한 반응으로 최초로 주목을 받고 Fe2O3, Co3O4, NiO, CuO 등의 금속산화물과 Pt/Al2O3, Rh/Al2O3 등의 擔持金屬媒가 연구되었으나 O2가 공존할때 활성이 현저히 저하되는 문제점이 있었다.

현재는 Cu-ZSM-5, Ag-Co3O4, Ba2YCo3O7-x/MgO, Au/Co3O4, Cu함유 제올라이트 등이 검토되고 있으며 이중 Cu-ZMS-5가 가장 유망한 것으로 알려져 있다.

Cu-ZMS-5촉매는 400~500°C에서 높은 활성을 보이며 O2공존하에서도 비교적 NO전환율이 크다. 이 이유는 제올라이트 세공내에 분산담지된 Cu이온이 비교적 안정하게 존재하고 흡착중간체인 NO-를 생성하기 쉽기 때문으로 분해반응은 다음과 같다.



1. 2. 2 무촉매환원법

무촉매환원법은 무촉매상태에서 환원제(NH3 등)만을 주입하여 NOx를 N2와 O2로 분해시키는 방법으로 원리나 설비면에서 매우 간단하나 분해율은 그다지 높지 못하다. 분해율을 높이기 위해서 NH3를 과량 주입하면 미반응 NH3가 굴뚝에서 배출직후 HCl과 반응하여 NH4Cl 흙(백연)을 생성하기 때문에 미반응 암모니아를 제거하지 않으면 안되는 문제점이 있다.

1. 2. 3 촉매환원법

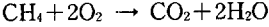
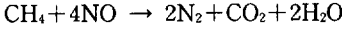
환원제를 주입시켜 촉매분해시키는 방법으로 환원제로는 NH3 등의 선택적 환원제와 CH4 등의 비선택적 환원제가 사용되며 그 반응은 다음과 같다.

- 선택적환원제; NH3

$$4NH_3 + 6NO \rightarrow 5N_2 + 6H_2O$$

$$8NH_3 + 6NO_2 \rightarrow 7N_2 + 12H_2O$$
- 비선택적환원제; CH4

$$CH_4 + 4NO_2 \rightarrow 4NO + CO_2 + 2H_2O$$



비선택적 환원제는 산화물을 모두 환원시키기 때문에 선택적 환원제에 비해 NOx 분해율이 낮아 주로 선택적 환원법이 채택·사용되고 있다. 촉매로는 V₂O₅나 TiO₂ 등의 금속산화물에 Pt, Pd 등을 담지시킨 촉매가 사용되며 촉매의 담체로 많이 사용되는 Al₂O₃는 SOx 존재시 반응하여 황산염을 형성시켜 표면적을 감소시키거나 세공구조를 변화시키기 때문에 NH₃ 환원촉매의 담체로는 부적합하다.

촉매에 의한 NOx 분해 메카니즘은 산점-활성산소 pair site 기구로 설명된다.

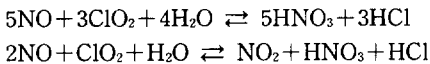
- 1단계: NH₃가 촉매표면상의 산점(M-OH)에 강하게 흡착되고
- 2단계: NO 분자가 흡착된 NH₃를 공격하여 N₂ 1분자와 H₂O 1분자를 형성한다
- 3단계: NH₃의 3개의 H 원자중 2개는 H₂O 생성에 사용되고 나머지 1개는 표면활성산소(M*=O)와 반응하여 M*-OH를 형성한다
- 4단계: M*-OH는 기상산소 혹은 촉매 bulk 산소에 의해 산화되어 M*=O를 재생한다

1. 2. 4 습식산화흡수법

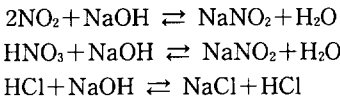
NOx가 물, 황산, 유기용액, 알칼리성 탄산염이나 수산화염에 흡수되는 성질을 이용한 방법으로 ClO₂를 사용한 기상산화법과 NaClO₂를 사용한 액상산화법이 있다.

1) 기상산화법

— 산화반응



— 흡수반응



2) 액상산화법

— 산화반응



— 흡수반응



이 방법은 NOx 제거율은 60~80% 정도되나 산화제의 비용이 고가이고 세연폐수처리등의 문제점이 있다.

1. 2. 5 전자선조사법

NH₃를 함유한 가스에 전자선을 조사하면 가스중의

NO가 NO₂로, NO₂는 HNO₃로 산화되며 HNO₃는 NH₃와 쉽게 반응하여 NH₄NO₃분말이 된다. 이 분말은 전기집진기 등을 이용하여 제거된다. 이 방법은 SOx도 동시에 제거가 가능하기 때문에 NOx와 SOx의 동시제거는 처리비용을 낮출수 있다.

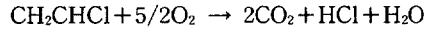
2. 염화수소

쓰레기소각시 발생하는 가스중의 HCl은 주로 쓰레기 중의 염화물, 특히 염화비닐의 연소에 의해 발생되며 그 배출농도는 쓰레기성분, 소각로형식, 운전조건 등에 따라 다르다. 플라스틱을 분별수집하는 경우의 배출농도는 110~340ppm인데 비해 혼합수집하는 경우는 농도가 340~830ppm으로 매우 높아 이 수치만 보더라도 분별수집의 중요성을 알수 있다. 염화수소의 주 발생원 및 생성반응은 다음과 같다.

2.1 염화수소의 발생원

2. 1. 1 염화비닐

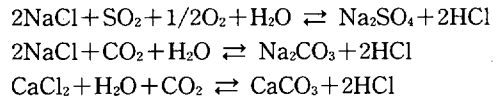
염화비닐은 산소존재하에서 연소하면 다음 반응에 의해 염화수소를 생성한다.



Hiraoka 등(1980)의 연소실험 결과에 따르면 플라스틱은 온도 600~800°C, 연소시간 10~15분에 거의 완전히 분해되었다. 보통 연속식 소각로에서는 체류시간도 충분하며 230°C에서 염화비닐의 50%가 분해된다는 실험결과도 보고된바 있어 소각로에서 염화비닐이 HCl 발생의 주 원인물질로 생각된다.

2. 1. 2 금속염화물

쓰레기중 주방쓰레기에는 수용성 염소가 dry basis로 0.2~0.4% 함유되어 있고 이들은 염화나트륨이나 염화칼슘 등의 금속염화물의 형태로 존재하고 있다. 이 금속염화물은 SO₂나 CO₂와 반응하여 HCl을 생성한다.



2. 1. 3 유기계염소

쓰레기중에는 염화물 이외에도 유기계염소가 0.2~0.4% 존재하는데 이들은 고온하에서 연소하면 분해되어 염화수소를 발생시킨다.

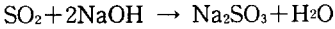
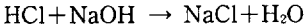
2.2 염화수소의 제거방법

염화수소의 제거방법에는 습식, 반습식, 건식법이

있다.

2. 2. 1 습식세정방법

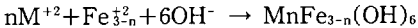
배기가스를 수분무방법에 의해 70°C로 냉각시킨 후 NaOH액에 통과, 흡수시켜 제거하는 방법으로 SO₂도 동시에 제거가 가능하다.



세연폐수는 중금속을 함유하고 있기 때문에 중금속을 제거하여야 하며 폐수중의 중금속 제거방법에는 ferrite 법과 응집침전후 chelate수지를 통과시키는 방법이 사용되고 있다.

1) ferrite법

세연폐수에 적량의 FeSO₄와 NaOH를 첨가하면 수용액중의 Fe⁺²와 다른 금속이온이 반응하여 청록색의 혼합수산화물이 된다.



이 혼합물을 70~80°C로 유지시키면서 공기를 불어 넣으면 수산화물이 산화되어 수용액중에 중금속을 흡수한 흑색의 ferrite가 침전된다.



2) 응집침전+chelate수지

NaOH나 Na₂SO₄를 폐액중에 가해 이것이 액중의 중금속과 반응하여 생성된 수산화물이나 황산화물을 침전제거한 후 잔류된 미량의 중금속이온을 일반 chelate수지나 수은 chelate수지로 제거시킨다.

2. 2. 2 반습식처리

알칼리액과 반응시켜 생성된 염화물을 고형상으로 포집하여 HCl을 제거하는 방법으로 폐수처리설비 대신에 고형물 포집설비가 필요하다. 수분을 함유한 고형물이 존재하면 포집단계에서 포집설비에 폐색이나 이상부착이 생기게 되기 때문에 고형물이 건조한 상태가 되도록 주의해야 한다.

1) 알칼리액분사 증발방식

배기가스를 450~500°C정도로 냉각하여 반응탑에 보내면 반응탑상부에 설치된 nozzle에서 분사된 알칼리액과 반응탑내를 병행으로 흐르면서 기액접촉 반응이 일어나며 건조된 고형물은 포집장치에 의해 제거된다.

2) 이동층 방식

배기가스를 230~320°C정도로 냉각한 후 HCl 흡수장치의 하부로 보낸다. 흡수장치는 직경 20mm정도의 구체로 충전되어 있고 장치의 중앙에 있는 screw-conveyor에 의해 구체가 천천히 아래로 이동하면서 알칼리액에

잠긴다. 구체표면에 부착된 알칼리액과 배기가스중의 HCl이 접촉반응하여 HCl이 흡수되고 구체의 표면에서 건조되어 고형물로 남게 된다. 고형물은 구체의 강화와 함께 분말로 하부에 침강된다.

2. 2. 3 건식처리

건식법은 알칼리분말을 배기가스에 분사하여 가스중의 HCl과 반응시켜 생성된 염화물을 고형상으로 포집하여 HCl을 제거하는 방법으로 알칼리분말을 연소실의 고온부에 분사하는 방법과 배기가스 연도부의 저온부에 분사하는 방법이 있다. 이 방법은 습식법에 비해 HCl제거율이 낮으나 반응시간을 길게하거나 반응효과가 좋은 약품을 사용하면 제거효율을 높일수 있다.

3. 다이옥신

다이옥신은 1872년에 최초로 합성되어 제초제나 살충제 등으로 사용되어 왔다. 그러나 1960년대에 베트남전쟁에 사용된 고엽제중에 불순물로 함유되어 있던 2,3,7,8-TCDD에 의해 기형아가 출생되면서 커다란 환경문제로 대두되게 되었다. 다이옥신류는 2개의 벤젠핵에 산소가 2개 결합되어 있는 다이옥신(정식명칭은 polychlorinated dibenzo-p-dioxin: PCDD)과 2개의 벤젠핵에 하나의 산소만이 결합되어 있는 퓨란(정식명칭은 polychlorinated dibenzo furan:PCDF)을 총칭하는 것으로 PCDD의 이성질체는 75종이고 PCDF의 이성질체는 135종이다.

다이옥신의 독성은 급성독성과 만성독성으로 나눌 수 있는데 급성독성으로는 몰도트에 대한 치사량 LD₅₀가 0.6μg/kg(체중)으로 극독성으로 알려졌은 파라티온이나 시안화합물에 비해(5~50mg/kg(체중)) 매우 강한 독성을 나타내고 있다. 만성독성으로는 다이옥신 이성질체중 독성이 약한 PCDD는 급속히 다른 물질로 전환되나 독성이 강한 2,3,7,8-TCDD 등은 간내에 그대로 잔류하여 D-Glucuronolactone과 같은 효소의 활성을 저하 시키거나 지방간을 유발시켜 DNA, RNA, 단백질 합성에 강한 저해작용을 하는 것으로 알려져있다. 이외에도 세포성 면역기능 저하라든가 최기성, 돌연변이성 등을 유발시킨다. 다이옥신의 독성은 이성질체에 따라 매우 다른데 각 이성질체별 상대적 독성계수는 표 1에 정리하였다. 이 독성환산계수는 가장 독성이 강한 것으로 알려져 있는 2,3,7,8-TCDD의 독성을 1로 하고 이것과 다른 이성질체의 독성을 상대평가하여 비교한 값으로 Eadon '82, US-EPA기준, Nordic, Internat-

표 1. PCDD와 PCDF의 독성 환산계수

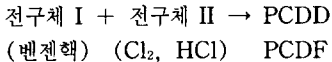
PCDD의 이성질체의 종류		독성 환산계수	PCDF이성질체종류		독성 환산계수
TCDD	2,3,7,8	1	TCDD	2,3,7,8	0.1
	others(21)	0		others(37)	0
PeCDD	1,2,3,7,8-	0.5	PeCDFs	1,2,3,7,8-	0.05
	others(3)	0		2,3,4,7,8	0.5
HxCDDs	1,2,3,4,7,8-	0.1	HxCDFs	1,2,3,4,7,8-	0.1
	1,2,3,6,8,9-	0.1		1,2,3,6,7,8-	0.1
	1,2,3,7,8,9-	0.1		1,2,3,7,8,9-	0.1
	others(6)	0		2,3,4,6,7,8-	0.1
				others(21)	0
HpCDD	1,2,3,4,6,7,8-	0.01	HpCDFs	1,2,3,4,6,7,8	0.01
	others(1)	0		1,2,3,4,7,8,9	0.01
			others(2)	0	
OCDD		0.001	OCDF		0.001

ional 기준 등에 따라 조금씩 차이가 있으나 표 1에 정리된 값은 International 기준이다.

쓰레기를 소각할때 배출되는 다이옥신의 이성질체는 매우 다양하기 때문에 어떤 배출원에서 다종의 다이옥신 이성질체가 배출될 때 그것을 incineration type이라고도 한다. 따라서 소각시 배출되는 다이옥신에 의한 환경 영향을 검토할 때는 배출되고 있는 다이옥신 총량 보다는 어떤 이성질체가 얼마나 배출되느냐 하는 것을 검토하는 것이 중요하다

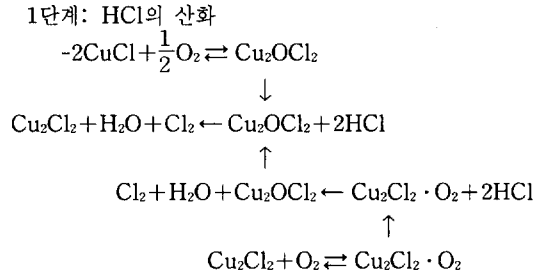
3.1 다이옥신의 생성

다이옥신의 생성반응은 다음과 같은 denovo synthesis로 설명되고 있는데 벤젠핵을 갖고 있으나 Cl은 함유하고 있지 않은 전구체 I과 벤젠핵이 없는 염소 화합물인 전구체 II가 동시에 존재할 때 염소화반응에 의해 다이옥



신이 생성된다. 이 생성반응이 일어나기 위한 온도조건은 300~600°C이고 소각과정에서 발생하는 fly ash가 촉매작용을 하며 특히 Cu가 존재할 경우 Cu가 염소화 반응을 촉진시키는 것으로 알려져 있다.

생성반응은 2단계로 일어나는데 1단계에서 Cu₂Cl₂가 생성이 되면 2단계에서 Cu₂Cl₂가 산화되어 생성된 CuCl₂가 촉매작용을 하여 유기물이 염소화반응이 일어난다.



2단계: Oxychlorination

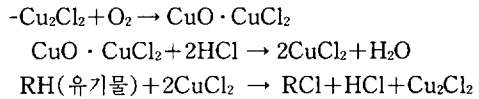


표 2. 다이옥신류의 배출량

종 류	다이옥신 농도		폐기물 1ton당 배기가스발생량 (Nm ³ /ton)
	PCDD (ng/Nm ³)	PCDF (ng/Nm ³)	
도시폐기물 소각	290~1700	300~1900	5000
유기염소계 폐기물 · 폐유등의 소각	150	340	15000
의료폐기물 소각	140	300	8000
하수슬러지 소각	5.0	30	2500
제지슬러지 소각	5.0	30	2500
목재 · 폐재의 소각	150	100	8100
금속제련 관련시설	320	940	210
담배연기(Nm ³ /개비)	5256	-	0.002
종이 · 판지제품	160	30	
	(μg/ton)	(μg/ton)	

소각과정에서 배출되는 다이옥신양을 개괄적으로 계산한 결과를 표 2에 정리하였다.

3.2 분해제거 방법

3.2.1 촉매분해

촉매를 이용한 다이옥신의 분해방법은 다이옥신을 함유한 가스와 공기를 촉매층에 흘려보내 산화분해시켜 다이옥신을 제거하는 방법으로 분해반응을 효과적으로 일으키기 위해서는 적절한 촉매의 선정과 반응조건(온도, 공간속도, 산소량 등)의 유지가 필요하다. 반응인자중 공간속도는 다음과 같이 정의되며 분해반응 효율에 영향을 미치는 중요한 인자이다.

$$\text{공간속도} = \frac{\text{유입가스속도}(m^3/hr)}{\text{촉매층 부피}(m^3)}$$

촉매로는 금속 산화물(V_2O_5 , TiO_2 등) 귀금속(Pt, Pd)이 사용되고 있으며 분해효율을 높이기 위해 Pt, Pd 등을 TiO_2 나 SiO_2 등에 담지시켜 사용하기도 한다. 귀금속촉매는 비록 고가이나 금속산화물 등이 염소에 의해 쉽게 피독이 되는 것에 비해 피독이 잘 일어나지 않기 때문에 많은 연구자들에 의해 연구되어지고 있다. Subbanna 등(1988)은 그림 1과 같은 장치를 이용하여 200~1000ppm의 PCB함유가스를 500~600°C에서 촉매 분해시키는 실험을 행하였다. 촉매로는 Cr_2O_3 ,

$CuCr_2O_4$, Co_3O_4 , CuO 를 Al_2O_3 에 담지시킨 촉매를 사용하였는데 이중 CuO 촉매에 의한 PCB분해 효율이 가장 커서 97.3%였으며 Cr_2O_3 촉매에 의한 분해율이 가장 낮아 69.3%였다. 분해율이 이와 같이 차이를 보이는 것은 촉매표면에 흡착되는 O_2 의 흡착강도에 따른 것으로 O_2 의 흡착강도가 너무 낮은 경우는 촉매표면에 흡착되는 O_2 분율이 낮아져서 반응효율이 떨어지며 O_2 의 흡착강도가 너무 높으면 탈착이 어려워 촉매표면의 활성점이 쉽게 열화되기 때문이다(Siveey, 1987). Jin 등(1989)은 280~350°C에서 V_2O_5 를 촉매로 이용한 1,4-dichlorobenzene(이하 DCB)의 분해실험을 행하고 DCB의 촉매분해 메카니즘을 검토하였다.

Jin 등에 따르면 DCB의 분해반응은

- ① DCB가 촉매표면에 흡착:
 $DCB(g) + S \rightarrow DCB(a)$
- ② 흡착된 DCB가 산소와 반응:
 $DCB(a) + O(a) \rightarrow CO(a) + C_s(a)$
or
 $DCB(a) + O_2(g) \rightarrow CO(a) + C_s(a)$
- ③ 흡착된 C_s 의 산화분해 반응:
 $C_s(a) + 3O_2 \rightarrow 5CO(a) + H_2O(g) + 2HCl(g)$
- ④ 흡착된 CO의 탈착반응:
 $CO(a) + 1/2O_2 \rightarrow CO_2(g)$

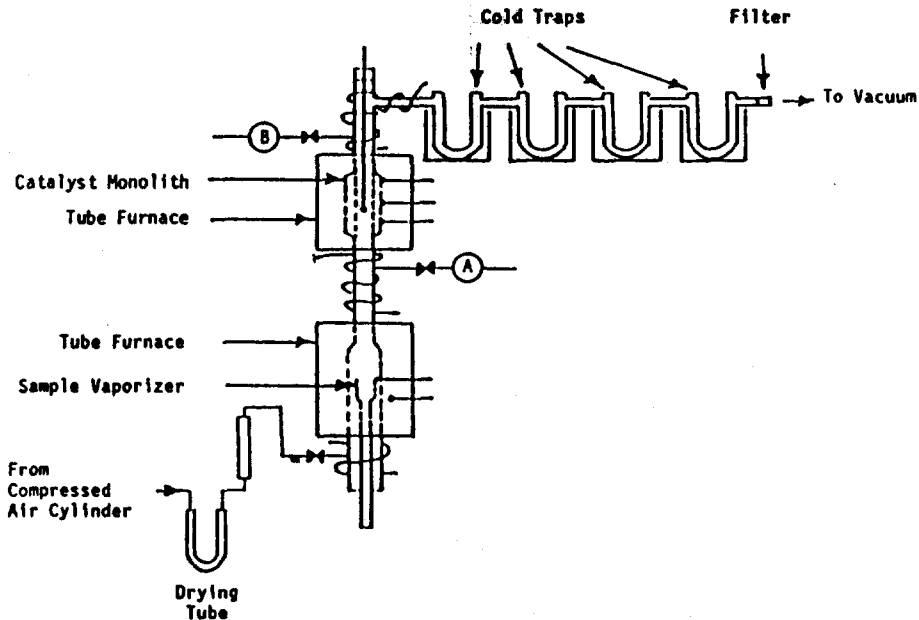


그림 1. Subbanna 등의 촉매 분해장치

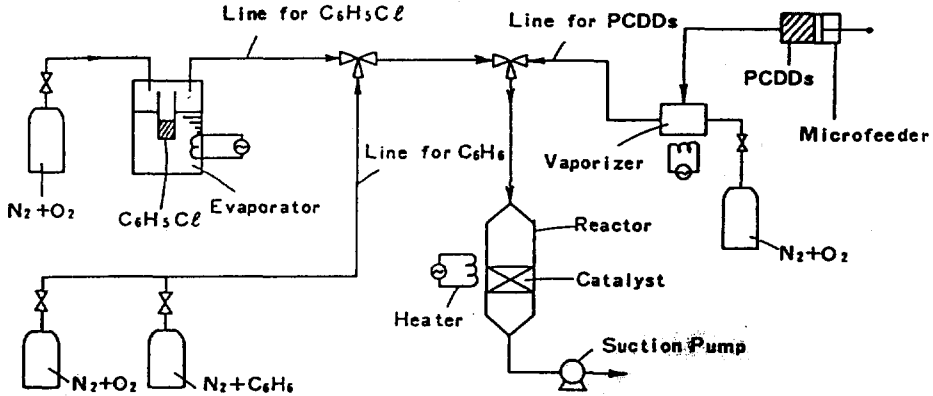
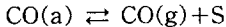


그림 2. Hiraoko 등의 PCDD분해 실험장치

or



(단 S는 촉매표면, (g)는 기체상태, (a)는 촉매표면에 흡착된 상태를 나타냄.)

의 4단계로 이루어지는 것으로 밝혀졌다. 또한 315°C에서 DCB가 촉매에 급격히 흡착이 되나 탈착반응은 온도에 거의 영향을 받지 않는 것으로 나타나 촉매표면에서의 반응이 율속단계임을 나타내고 있다. Hiraoka 등(1989)은 그림 2와 같은 장치를 이용하여 Pt를 TiO₂에 담지시킨 벌집형(honeycomb)촉매에 의한 PCDD분해 실험을 행하였는데 PCDD는 온도를 300~450°C, 공간속도를 5400hr⁻¹로 했을때 85~95%가 분해되는 것으로 나타났다. Hagenmaier 등(1991)은 탈질촉매가 PCDD/PCDF의 분해에도 효과가 있다는 연구에 착안하여 TiO₂, Fe₂O₃ 및 제올라이트형 금속산화물등의 SCR 촉매를 이용한 유기염소화합물의 분해실험을 행하였다. hexachlorobenzene, 2,4,8-Trichlorodibenzofuran 및 tetrachloroethene을 200~500°C, 공간속도 2000hr⁻¹에서 산화분해시킨 결과 250°C이상의 온도에서 90% 이상의 높은 분해율을 나타내었으며 촉매에 의한 SO₂의 산화속도와 PCDD/PCDF의 분해율 사이에 밀접한 상관관계가 있는 것으로 나타났다. 따라서 SO₂가 SO₃로 산화되는 정도를 측정함으로써 PCDD/PCDF의 분해율을 예측할 수 있을 것으로 생각된다.

3. 2. 2 광분해

광분해는 빛을 이용하여 화학결합을 파괴시키는 방법으로 특정파장의 빛을 조사하면 빛 에너지에 의해 화학물질이 분해된다. 다이옥신의 광분해에는 250~340nm

파장이 가장 효과적인 것으로 알려져 있다(原條, 1991; Dulin, et al., 1986; Orth, et al., 1989). 염소화 방향족화합물의 광분해는 염소분자가 자유라디칼로 제거되거나 용매 기질분자와의 친핵 치환반응에 의해 제거된다.

이때 다른 화합물의 존재나 반응에 의해 전체 반응효율이 영향을 받게 된다. 광분해연구는 자연계에서 다이옥신이 태양광에 의해 분해될 가능성을 보여주고 있는데, 실제 어느정도나 분해되는 가를 추정하기는 어렵지만 자연계에서 일어날수 있는 제거반응중 광분해가 가장 큰 비중을 차지할 것으로 예상된다.

Corsby 등(1971)은 메탄올에 2,3,7,8-TCDD, 2,7-DCDD 및 OCDD를 용해시킨 샘플을 이용하여 광분해 속도에 관한 연구를 수행하였다. 이 실험결과에 따르면 2,3,7,8-TCDD의 최대 흡수파장인 307nm에서 광강도 100MW/cm²인 태양광을 24시간 조사했을때 2,3,7,8-TCDD가 완전히 광분해되어 염소가 거의 없는 다이옥신 이성질체로 변환되었고 2,7-DCDD도 거의 완전히 광분해되었다. 그러나 OCDD의 경우는 광분해속도가 느려 24시간후에도 80%이상이 미반응상태로 잔류한 것으로 나타났다. TCDD 이성질체의 수증 광분해 실험결과에 따르면 계절적으로 약간 차이가 있으나 각 이성질체의 1차분해 반응속도상수는(農業環境技術研究所, 1990; Podol et al., 1986) 1,2,3,4-TCDD가 6.0×10⁻⁶~1.9×10⁻⁵ sec⁻¹, 1,3,6,8-TCDD가 3.2×10⁻⁶~1.3×10⁻⁵ sec⁻¹, 2,3,7,8-TCDD가 4.4×10⁻⁵~1.6×10⁻⁴ sec⁻¹이고 각각의 반감기는 10~32시간, 15~59시간, 1.2~4.4시간 이었다. Corsby 등(1977)은 2,3,7,8-TCDD를 함유한 고엽제(herbi-

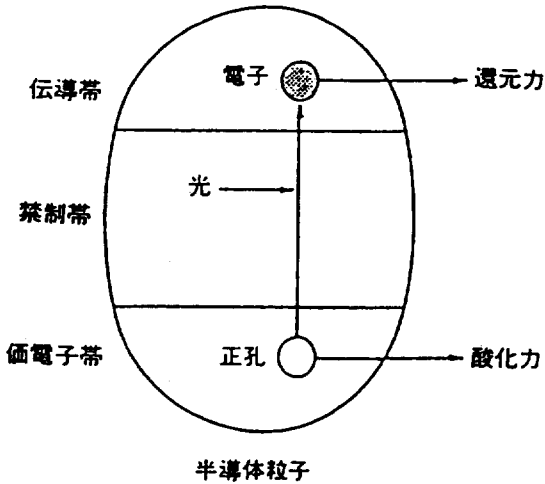


그림 3. 반도체에서의 산화력과 환원력 발생기구

cide orange)를 유리 페트리접시위에 놓고 태양광을 조사시켰는데 6시간 후 다이옥신이 60% 분해되었으며, 10ppm의 2,3,7,8-TCDD를 함유한 시판 제초제를 사용하여 같은 실험을 행한 결과 6시간 후 다이옥신이 70% 분해되었다고 보고하였다. 이와같이 반응조건이 충족되면 다이옥신의 광분해는 가능하며 많은 연구자들에

의해 광분해에는 다음의 조건이 필수적인 것으로 밝혀져 있다.

- ① 빛이 통과하는 층에 용해
- ② 유기수소 공여체의 존재
- ③ 적합한 파장의 자외선(250~340nm)

그러나 실리카겔에 2,3,7,8-TCDD를 흡착시킨 샘플에 290nm보다 장파장의 빛을 조사시켰을 때 7일후 다이옥신이 92%감소되었고 230m이하의 단파장을 조사시킨 경우는 다이옥신이 98% 감소되었다(Gebefuigi, et al., 1977). 따라서 지표면에서의 태양광의 강도가 요구되는 강도를 충족시키는 경우는 수소공여체가 존재하지 않더라도 다이옥신의 분해가 가능한 것으로 결론지을 수 있다. 광분해법을 다이옥신 함유 시료에 적용하는 경우는 fly ash나 토양 등의 고체중에 다이옥신이 함유되어 있는 경우와 폐수나 음류수 등의 수중에 다이옥신이 함유되어 있는 경우로 나눌수 있으며 각각의 경우 그 적용기술이 달라진다. 수처리방법으로는 고체 샘플을 가열하여 다이옥신류를 기화시켜 용매에 용해시켜 광분해를 행한다. 반도체 입자를 이용한 광분해 실험의 분해 메카니즘은 그림 3에 표시하였다. 반도체입자에 특정파장의 빛을 조사하면 가전자대의 전자가 전도대로 여기되며 (Clean Japan Center, 1990) 이 전자에 의해 전도대 하단의 에너지준위보다 환원전위가 낮은 화합물이 환

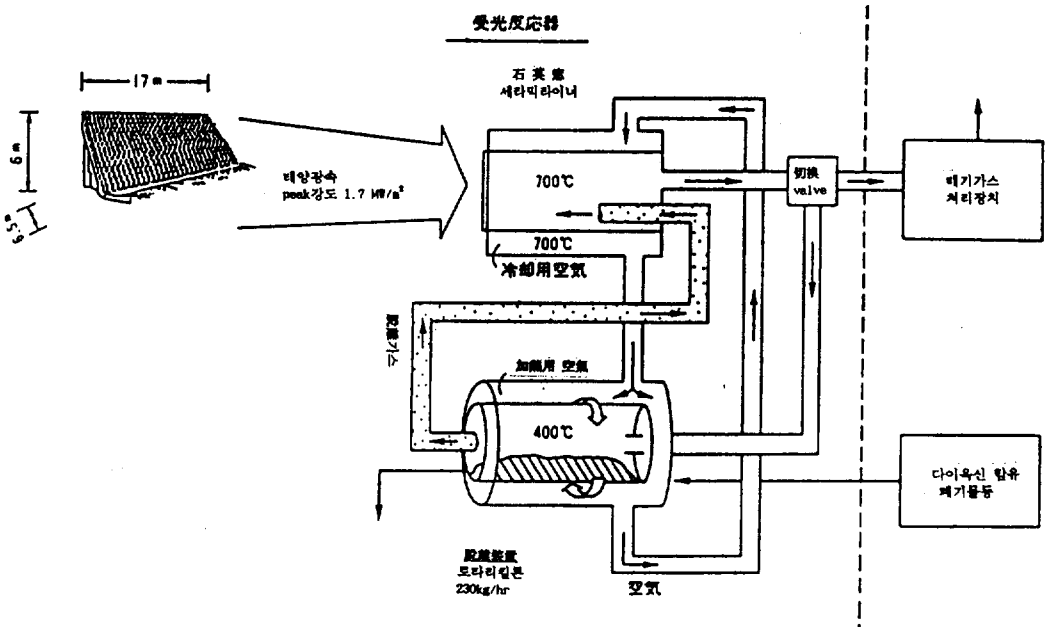


그림 4. 태양광 집적식 광분해장치

원된다. 한편 전자가 빠져나간후의 가전자대의 hole은 산화효과가 있어 산화전위가 가전자대 상단의 에너지준위보다 높은 화합물이 이 hole에 의해 산화된다. 유기화합물의 산화분해는 이 hole의 산화작용이나 전자에 의한 환원작용의 결과로 생성된 OH 및 HO₂ radical에 의한 산화작용으로 생각된다(Pelizzetti, et al., 1990). 촉매로 사용되는 반도체로는 이산화티타늄, 산화아연, 3산화 텅스텐 등이 많이 사용되나 이중 산화아연은 불속에서의 안정성이 떨어지고 3산화 텅스텐은 분해율이 조금 낮은 반면 이산화티타늄은 안정성도 좋고 분해속도도 빠르며 빛의 흡수가능 파장역이 넓어 가장 널리 사용되고 있다. 수증의 광분해 속도를 높이기 위해 과산화수소나 오존 등을 병용하기도 하는데, Palanschek(1987) 등은 오존을 병용하여 광분해를 행한결과 TCDD, TCDF, PCDD, PCDF 등의 분해속도가 증진되었다고 보고하였다. Hesel 등(1987)은 다이옥신으로 오염된 토양을 정화시킬 목적으로 광분해 실험을 행하였다. 오염된 토양을 로타리킬른형 반응기에 넣고 460~560°C로 가열하여 기화된 다이옥신을 유기용매에 용해시키고 이용액에 자외선을 조사시켜 분해실험을 한 결과 6시간후 99%가 분해되었다고 보고하였다. 또한 Sutton 등(1989)은 태양 에너지를 유효하게 이용하기 위해 그림 4와 같은 가열과 광조사를 조합한 처리방법을 제안하였다. 처리대상물을 400°C로 가열하여 기화된 다이옥신 함유기체를 700°C까지 가열한후 분해반응기로 보내 이곳에서 고밀도로 집적된 태양광을 조사하여 다이옥신을 분해시킨다. 소각법에 비해 비용이 적고 배기가스처리의 필요성이 거의 없으나(Sutton, et al., 1989) 여러 종류의 다이옥신 이성질체에 대한 데이터가 아직 미비한 실정이다.

3. 2. 3 소각 열분해방법

다이옥신은 기체상태외에도 fly ash에 흡착되어 입자상으로도 배출되며 fly ash에는 다이옥신이 농축되어 존재할 가능성이 있기 때문에 이에 대한 적절한 처리방법의 확립이 중요하다. fly ash중의 다이옥신 분해방법으로는 소각과 열분해방법이 있다

1) 소각법

소각은 고온에서의 산화분해반응을 이용하기 때문에 fly ash와 공기를 충분히 접촉시켜야 하며 fly ash는 낮은 유기물함량으로 발열량이 작기 때문에 보조연료를 사용해야 할 필요성이 있다. 또한 완전연소를 위해서는 연소실내의 온도 및 온도분포, 산소농도, 체류시간 등을 적절히 제어해야 한다(Hahn, et al., 1986). fly ash중의 다이옥신을 소각처리하는 장치로는 stoker, rota-

ry kiln, 유동층방식들이 있으나 다이옥신 등 유기염소 화합물의 처리에는 rotary kiln방식의 적용예가 많다(Freeman, et al., 1986; Hasberg, et al., 1989; Kahr, et al., 1990). Kahr 등(1990)은 pilot 규모의 rotary Kiln을 이용하여 600°C에서 200kg/hr의 fly ash를 소각처리 했는데 다이옥신류의 총량과 독성환산 계산값에서 모두 99.5%이상의 분해율을 얻었으며 bag filter와 활성탄 흡착장치를 조합한 처리시스템을 이용하여 소각후 배기가스중의 다이옥신 농도를 0.1ng-TEQ/m³이하로 할 수 있었다고 보고하였다. 독일에서도 천연가스를 보조연료로 사용한 rotary kiln으로 다이옥신 및 PCB 함유 토양을 소각처리하여 높은 분해율을 얻은 예가 있다(Piechura, 1989). 이외에도 소각로에서 발생하는 ash를 보조연료를 이용하여 1300~1400°C의 고온에서 용융시키는 용융로가 최근 주목을 받고 있는데 다이옥신류의 분해방법으로서 유망할 것으로 생각된다. 또한 미국의 Rockwell International社가 개발한 용융염 연소법이 있는데 이 방법은 용융염을 이용하여 유기염소 화합물 등을 분해시키는 방법이다. 용융염으로는 황산나트륨을 10% 함유한 탄산나트륨이나 탄산칼륨을 사용하며 800~1000°C로 유지되는 로안에 용융염과 유기염소계 폐기물을 투입하면 폐기물중의 탄소와 수소가 산화되어 CO₂와 수증기로 되고 염소는 나트륨과 반응하여 염화나트륨이 된다. bench scale규모의 실험결과에 따르면 유기염소계 화합물이 99%이상 분해되는 것으로 보고되었다(Wilkinson, et al., 1978).

2) 열분해방법

열분해방법은 산소가 아주 적은 환원성 분위기에서 탈염소화, 수소첨가 반응 등에 의해 다이옥신을 분해시키

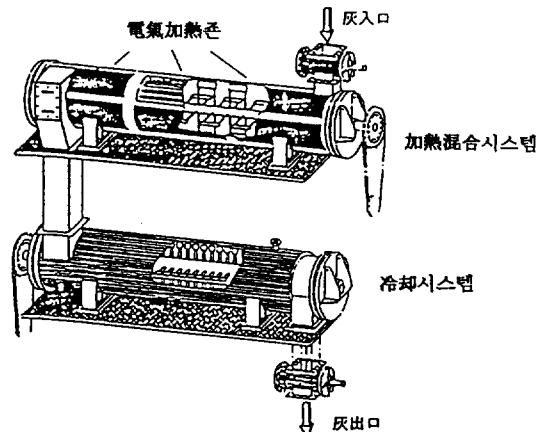


그림 5. fly ash의 열분해 장치

는 방법이다.

Hagenmaier 등(1987a, 1987b)은 산소가 없는 조건에서 fly ash중의 다이옥신류의 열분해 특성을 검토하고 열분해가 fly ash의 촉매작용에 의해 일어나며 200°C이하의 저온에서도 비교적 짧은 시간내에 탈염소화가 일어나는 것으로 보고했다. 또한 fly ash와 다이옥신류가 공존하는 경우 다이옥신의 생성반응과 분해반응이 동시에 일어나고, 두 반응의 속도는 온도조건에 따라 다르며 다이옥신류중에서 4염화물이나 2~4개의 염소가 결합되어 있는 이성질체는 비교적 열분해에 대해 안정한 것으로 나타났다(Berkal, et al., 1988). 花井(1988)는 스텐레스 밀폐용기를 이용한 fly ash의 가열 실험을 행하였는데 300°C에서 탈염소가 일어나고 500°C 이상이 되면 다이옥신에 결합되어 있는 염소가 완전히 치환되는 것으로 보고하였다. 또한 fly ash가 갖고 있는 촉매작용을 이용한 다이옥신의 연속분해 장치가 연구되어지고 있는데(玉埤 等, 1989) 그 일례는 그림 5와 같다.

이 실험장치를 이용하여 온도 400°C, 체류시간 2시간, 산소농도 1%미만으로 하고 열분해 한후 140°C로 냉각시켜 다이옥신의 재생성을 방지시켰을 때 다이옥신의 농도가 0.1ng-TEQ/g 이하가 되었으며 fly ash에 먼저 알칼리를 가하고 가압하여 고화시킨 후 가열처리하면 비교적 저온인 400°C에서 거의 완전히 탈염소가 일어났다는 보고도 있다(Ok, et al., 1990).

최근 열분해에 의한 다이옥신 함유 fly ash 처리방법의 실용화에 대한 연구가 추진되고 있는 데 다이옥신이 분해되었다고 해서 반드시 완전분해되어 무기화되었다고 할수 없다. 따라서 처리후 재생성이 일어나지 않도록 분해처리의 신뢰성을 높이는 것도 중요하리라고 생각된다.

4. 요약

이상 폐기물 소각시 발생하는 유해가스의 처리방법에 대한 연구개발 현황을 정리하였다.

소각과정에서 배출되는 유해가스를 처리하기 위해서는 고가의 방지설비를 설치 운영 해야 하며 설치된 방지설비를 적절히 운전하는 데도 많은 기술이 필요하다. 따라서 생성 배출되는 오염물질량을 줄일 수 있는 소각시설의 설치 운전이 필요하다고 할 수 있다.

아직 국내에서는 기술능력이 부족하여 외국의 소각 기술을 도입하고 있으나 단지 외국기술을 이용하여 소각로를 설치한다고 해서 그 소각로가 외국과 같은 효율로 운전된다고 할 수 없다. 또한 그렇게 했을때 소각로 운전

문제점이 발생할 경우 적절한 대처가 어려워 심각한 환경오염을 유발시킬 수 있는 가능성을 안고 있다고 할 수 있다. 이런 문제점을 개선하기 위해서는 소각로를 건설할 때 적어도 국내 폐기물을 이용한 Pilot Scale의 운전실적이 있는 시공업체만이 입찰에 응할 수 있는 자격을 부여하는 제도적인 뒷받침이 필요하리라고 생각된다.

참고 문헌

加藤等(1989) 固定發生源からのNOx SOx淨化プロセス, 觸媒, Vol 31, p578-583
 General G. de Soete(1991) Chemistry of nitrogen oxides related to combustion and flue gas after-treatment, Pollution Control, Vol 26, p1-22
 E.Richter(1990) Adsorption and catalytic reaction of NO and NH₃ on activated carbon, Chem. Eng. Technol. Vol 13, p332-340
 三宅玉雄等(1986) 觸媒法によるNOx低減, 清掃技報, No 11, p36-50
 M Grove, et al.(1989) NOx reduction with CER-NOx(SCR)process-using ceramic sieve honeycomb catalyst ASME ICE, Vol 4, p89-96
 四阿秀雄等(1984) 窒素酸化物の低減對策清掃技報, No 9, p37-55
 神山榮六等(1985) 排ガス循環法によるNOx抑制, 環境技術, Vol 14, p811-816
 寺田正敏等(1988) 排ガス再循環法の稼動狀況と課題, 清掃技報, No 13, p74-83
 環境施設(1984) ごみ焼却における窒素酸化物の除去對策, No 16, p 38-42
 徳永興公等(1985) 電子線によるNOx除去に對する粉體の効果, 公害と對策, Vol 19, p50-56
 井手義弘等(1985) 生石灰移動層における鹽化水素除去裝置, 環境技術, Vol 14, p817-825
 山田雅明等(1980) ごみ焼却施設における鹽化水素ガスの發生要因および除去技術に關する研究, Vol 16, p370-374
 平岡正勝等(1980) 都市ごみ處理ガイドブック, 理工新社
 P. Subbanna, et al.(1988) Catalytic oxidation of polychlorinated bi-phenyls in a monolithic reactor system, Environ. Sci. Technol., Vol 22, p 557-561.
 J. J. Spivey(1987) Complete catalytic oxidation of volatile organics, Ind. Eng. Chem. Res.,

- Vol 26, p 2165-2180.
- L. Jin and M. A. Abraham(1991) Low-temperature catalytic oxidation of 1,4-dichlorobenzene, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol 30, p 89-95.
- M. Hiraoka, et al.(1989) Catalytic destruction of PCDDs in flue gas, *Chemosphere*, Vol 19, p 361-366.
- H. Hagenmaier, et al.(1991) Catalytic oxidation—a technology for the reduction of PCDD/PCDF emission from waste incineration facilities to below 0.1ng TEQ/m³, *International Dioxin Conference—Organohalogen compound*, Vol 3, p65-68.
- 原篠原亮太, 貴戸東(1991) *ダイオキシン入門*, (財) 日本環境衛生センター, p 259-266
- D. Dulin, H. Drossman and T. Mill(1986) Products and quantum yields for photolysis of chloroaromatics in water, *Environ. Sci. Technol.*, Vol 20, P72-77
- R. G. Orth, C. Ritchie and F. Hileman(1989) Measurement of the photoinduced loss of vapor phase TCDD, *Chemosphere*, Vol 18, p1275-1282
- D. G. Crosby, et al.(1971) Photodecomposition of chlorinated dibenzo-p-dioxins, *Science*, Vol 73, p748-749.
- 農業環境技術研究所(1990) 難分解性芳香族塩素化合物の光分解, 農業環境技術研究所年報, P82-87
- R. T. Podoll, H. M. Jaber and T. Mill(1986) Tetrachlorobenzodioxin; Rates of volatilization and photolysis in the environment, *Environ. Sci. Technol.*, Vol 20, p490-492.
- D. G Crosby and A. S. Wong(1977) Environmental degradation of 2,3,7,8-tetrachloro-dibenzo-p-Dioxin(TCDD), *Science*, Vol 195, p1337-1338.
- I. Gebefuigi, et al.(1977) Photochemical degradation of 2,3,7,8-TCDD under simulated environmental conditions, *Naturwissenschaften*, Vol 64, p486-487.
- Clean Japan Center(1990) 再資原化技術の開発促進状況調査報告書(化学系廃棄物), p141-147.
- E. Pelizzetti, et al.(1990) Sunlight photocatalytic degradation of organic pollutants in aquatic system, *Waste Management*, Vol 10, p65-71
- N. Palanschek and B. Scholz(1987) Destruction of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in contaminated water samples using ozone, *Chemosphere*, Vol 16, p1857-1863.
- R. Hesel, et al.(1987) Technology demonstration of a thermal destruction-UV photolysis process for decontaminating soils containing herbicide orange, *ACS Symp. Ser.*, No 338, p319-331.
- M. M. Sutton and E. N. Hunter(1989) Photolytic/thermal destruction of dioxins and other toxic chloroaromatic compounds, *Chemosphere*, Vol 19, p685-690.
- M. M. Sutton and E. N. Hunter(1989) Solar destruction of hazardous organic wastes, *Pollut. Eng.*, Vol 21, p86-90.
- J. L. Hahn, et al.(1986) Effect of boiler operation and RDF feedstock on emissions of dioxins and furans from an RDF fired spreader-stoker system in Albany, *Chemosphere*, Vol 15, p 1239-1246.
- H. M. Freeman and R. A. Olexsey(1986) Treatment alternatives for dioxin waste, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, Vol 36, p 67-75.
- W. Hasberg, et al.(1989) Description of the residence-time behavior and burnout of PCDD, PCDF and other higher chlorinated aromatic hydro-carbons in industrial waste incineration plants, *Chemosphere*, Vol 19, p565-571.
- G. Kahr, et al. (1990) Destruction of dioxins and furans adsorbed on fly ash in a rotary kiln furnace, *Chemosphere*, Vol 20, p1855-1858.
- H. Piechura(1989) *Pyrolyseverfahren Zur Thermischen Bodensanierung*, *Wasser Luft Boden*, Vol 33, p56-58.
- R. R. Wilkinson, et al.(1978) State-of-the-Art report; Pesticide disposal research EPA-600/2-78-183.
- O. M. Van Berkal, et al.(1988) Thermal degradation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans on fly ash from a municipal incinerator, *Intern. J. Environ. Anal. chem.*, Vol 34, p 51-67.
- 花井義道(1988) 都市ごみ焼却施設のダイオキシンの生成と防止技術, *安全工学*, Vol 27, p336-343
- O. Hasenkopf, et al.(1987) *Wirksamkeit von pri-*

- maerund Sekundaer massnahmen Zur Dioxinminderung in Muellverdrennungsanlagen, VGB Kranftwerkstech, Vol 67, p1069-1073.
- 玉坤等(1989) 都市ごみ焼却施設灰中ダイオキシン類の連続処理, 横兵国立大學環境科學研究センター紀要, Vol 16, p43-47
- G. OK, et al.(1990) Dechlorination techniques of PCDDs and PCDFs in fly ash from municipal refuse incineration plants, Dioxin-90 Organohalogen Compound, Vol 3, p393-396.
- G. Schetter, et al. (1990) Low temperature thermal treatment of filter ash from municipal waste incinerators for dioxin decomposition on a technical scale, *ibid*, Vol 3, p165-168.
- D.von der Mark, et al.(1988) Dioxin:Treatment with ozone, 42nd Proc. Ind. Waste Conf., p499-507.
- N. Palauschek, et al.(1987) Reaktionsverhalten polychlorierter Dibenzo-p-dioxine und polychlorierter Dibenzofurane bei der Oxonrng von Waessern, Z Wasser-Abwasser Forsch, Vol 20, p41-44.
- N. Palauschek and B.Scholz(1987) Destruction of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in contaminated water samples using ozone, *chemosphere*, Vol 16, p 1857-1863.
- C. E. Mauk, et al.(1976) Oxidation of pesticides by ozone and ultrasonic light, U.S. Army Mobility Equipment Research and Development Command, AD-Ao28 306/9ST.
- E. Bilger(1988) Detoxification of organic liquids using sodium/dehalogenation of harmful substances, *Contam. Soil*, Vol 88, p943-945.
- R. Peterson, et al.(1987) Comparison of laboratory and field test data in the chemical decontamination of dioxin-contaminated soils, ACS Symp. Ser., No. 338, p291-298.
- P. E. des Rosiers(1989) Chemical detoxification of dioxin-contaminated wastes using potassium polyethylene glycolate, *Chemosphere*, Vol 18, p 343-353.
- T. O. Tiernan, et al.(1989) Laboratory and field tests to demonstrate the efficacy of KPEG reagent for detoxification of hazardous wastes-containing polychlorinated dibenzo-p-dioxins(PCDD) and dibenzofuran(PCDF) and soils contaminated with such chemical wastes, *ibid*, Vol 18, p835-841.
- P. F. van den Oosterkamp, et al.(1987) Dechlorination of PCB'S, dioxines and difuranes in organic liquids, *Manage. Hazard. Toxic. Wastes Process Ind.*, p542-551.
- P. F. van den Oosterkamp, et al.(1987) CHLORO-FF; A non destructive dechlorination process, *Environ. Technol.*, p275-283.
- J. R. Parsons, et al.(1989) Biodegradation of chlorinated dibenzo-p-dioxins in batch and continuous cultures of strain JBI, *chemosphere*, vol 19, p1297-1308.
- V. Strubel, et al.(1989) Enrichment of dibenzofuran utilizing bacteria with high cometabolic potential towards dibenzodioxin and other anellated aromatics, *FEMS Microbiol Lett.*, Vol 58, p233-238.
- J. A. Bumpus and S. D. Aust(1987) Biodegradation of chlorinated organic compounds by phanerochaete chrysosporium, a wood-rotting fungus, ACS Symp. Ser., p 340-349.
- R. J. Portier, et al.(1988) Detoxification of contaminated sludges using combined microbiological and photolytic degradative approaches, PB-89-174403, p371-389.