

TCE (trichloroethylene)으로부터 클로로벤젠과 클로로페놀의 생성특성

Formation Characteristics of Chlorobenzenes and Chlorophenols from TCE

김 은 미 · 심 영 숙¹⁾ · 이 우 근¹⁾

한국화학연구원 화학기술연구부 분자활성공학팀

¹⁾강원대학교 환경공학과

(2001년 8월 13일 접수, 2002년 3월 19일 채택)

Eun-Mi Kim, Young-Suk Sim¹⁾ and Woo-Keun Lee¹⁾

*Catalysis Center for Molecular Engineering of
Korea Research Institute of Chemical Technology*

¹⁾*Department of Environmental Engineering, Kangwon National University*

(Received 13 August 2001; accepted 19 March 2002)

Abstract

The objective of this study was to evaluate the formation characteristics of CBs and CPs from TCE, aliphatic compound. The experiment was carried out in a fixed reactor during 30 min under the oxidation condition at the range of temperature, 300~700°C. MSWI fly ash was used as catalyst in this study. Total amount of CBs formed greater magnitude than that of CPs overall range of reaction temperature. It is proposed that the formation of CPs was caused from hydroxylation of CBs. According to increasing temperature to 600°C, the yield of CBs and CPs increased but significantly decreased at 700°C. It is suggested that decomposition rate was faster than formation rate at the high temperature. In the homologue distribution of CBs, DCBs were major products at 300°C and the amount of higher chlorinated compound increased to 600°C. Because they were formed by chlorination of lower chlorinated compounds. In case of CPs, the amount of DCPs was 90% of total amounts in both thermal formation and catalytic reaction. On the other hand it was clearly observed that the chlorination rate in catalytic reaction was higher than in thermal formation with TCE only.

Key words : trichloroethylene, chlorobenzenes, chlorophenols, fly ash

1. 서 론

발생원에서의 폐기물 감량화로 폐기물 배출원단
위는 줄어들고 있으나 배출되는 폐기물 총량은 매

* Corresponding author
Tel : +82-(0)42-860-7596, E-mail : eunmi001@hanmail.net

년 증가하고 있다. 발생된 폐기물은 현재까지 주로 매립처리 하였으나 매립지 확보의 어려움, 악취발생 등의 부작용으로 인해 폐기물 처리방법이 소각처리 후 잔사만을 매립하는 방법으로 전환되고 있다. 소각처리는 매립해야 할 폐기물의 부피를 줄이고 폐열을 이용할 수 있는 장점이 있으나, 도시폐기물을 소각할 때 배출되는 배기가스나 소각재에는 중금속과 불완전 연소생성물인 PCBs, PAHs, 클로로벤젠(chlorobenzenes), 클로로페놀(chlorophenols), 다이옥신류 등의 유해물질이 함유되어 있다 (Froese and Hutzinger, 1996a). 이 중 클로로벤젠과 클로로페놀 등의 유기전구물질은 가스상으로 생성되어 비산재 표면과 비균질촉매반응에 의해 다이옥신류를 생성하는 것으로 알려져 있다(Tuppurainen *et al.*, 1998).

클로로벤젠과 클로로페놀은 불완전 연소로 인해 방향족 화합물의 산화 또는 분해반응에 의해 생성되지만, 비산재의 촉매작용으로 지방족 화합물에서도 생성된다(Froese and Hutzinger, 1997, 1996a). 1, 2-DCB, 헥산, 클로로포름, 메탄과 같은 여러 유기화합물에서 방향족 화합물이 생성될 때 TCE는 중간생성물로 검출되었고 또한 폐기물의 불완전 연소로 인해 생성된다. 이전의 연구에서도 C_2HCl_3 (TCE)의 열분해에서 불완전 연소생성물이 다량 검출되었고 연속적인 chain propagation 반응을 통해 C_6Cl_6 이 생성되었다(Taylor and Dellinder, 1988).

이와 같이 다이옥신은 방향족 화합물 뿐만 아니라 지방족 화합물에서도 생성될 수 있지만, 지금까지의 연구는 방향족 화합물을 이용한 생성경로가

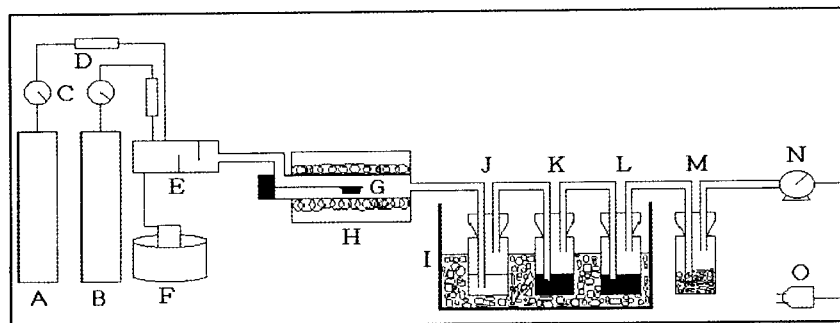
대부분이고, 지방족 화합물로부터의 연구는 많지 않으므로 다이옥신의 생성경로를 보다 잘 이해하기 위해서는 지방족 화합물에서 방향족 화합물의 생성 특성에 관한 연구가 필요할 것으로 생각된다.

따라서 본 연구에서는 Diels-Alder 반응으로 방향족 화합물을 생성하는 대표적인 물질인 TCE을 이용하여 온도와 비산재의 촉매작용 유·무에 따른 생성특성을 검토하고자 하였다. 다이옥신의 배출량은 방향족 전구물질로부터 계산할 수 있으므로 클로로벤젠과 클로로페놀의 생성특성은 소각공정에서 다이옥신의 생성 메커니즘을 규명하는데 중요한 기초자료로 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

2. 실험 방법

비산재는 다이옥신 생성에 촉매로 작용하므로 클로로벤젠과 클로로페놀의 생성에 미치는 비산재의 촉매작용을 규명할 필요가 있다. 이를 위해 본 연구에서는 촉매로 사용한 비산재가 없는 빈 반응관에 TCE를 함유한 공기를 흘린 경우와 비산재를 반응관의 중앙에 놓고 TCE를 함유한 공기를 흘려 실험한 경우로 나누어 클로로벤젠과 클로로페놀의 생성 특성을 알아보았다.

본 연구에 사용한 실험 장치도는 그림 1에 나타났다. 전기로(Lindberg)는 일정 온도($\pm 1.0^\circ C$)를 유지하고 $1,100^\circ C$ 까지 가열이 가능하며 전기로 내에 반응관이 위치하고 비산재는 반응관의 중앙에 위치



A, B: Air C: regulator D: flow meter E: mixing chamber F: TCE evaporator G: fly ash port H: electronic furnace I: ice bath J: impinger (NaOH) K, L: impinger (benzene) M: impinger (silica gel) N: gas meter O: hood

Fig. 1. Schematic diagram for experimental apparatus.

Table 1. Experimental conditions.

Reaction temp.	300~700°C
Reaction time	30 min
Input gas	air (99.999%)
Catalyst	fly ash
Gas flow rate	2 l/min ($\pm 5\%$)

시켰다. 공기 (99.999%)는 기화된 TCE와 가스혼합 부에서 균일혼합시킨 후 반응관에 유입시켰고, 클로로벤젠과 클로로페놀의 가스상 생성물을 포집하기 위해 전기로 후단에 0~5°C의 ice bath에 임핀더(흡수액; 벤젠)를 설치하였다. TCE는 60°C의 항온수조에서 기화시켜 전자저울을 이용하여 반응 전·후의 무게차로 기화량을 측정하였다.

본 실험의 실험조건을 표 1에 나타냈다. 비산재를 사용한 경우 비산재를 Soxlet 추출하여 얻은 용액과 가스상 물질을 포집한 임핀더의 용액을 합하여 농축하였다. 농축 방법은 KD(Kuderna-Danish) 농축기를 이용하였으며 실험방법은 10 ml까지 농축한 다음 초고순도 질소(99.9999%)를 이용하여 2 ml까지 재농축하였다.

2.1 비산재의 전처리

실험에 사용한 비산재에 존재하는 유기물질에 의한 영향을 배제하기 위해 비산재 15g을 벤젠 250 ml로 24시간 이상 Soxlet 추출한 후 dry oven에서 건조한 후 600°C의 전기로에서 공기 (2 l/min $\pm 5\%$)를 흘리면서 3시간 이상 가열하여 다시 Soxlet 추출, 건조하여 데시케이터에 보관하였다.

2.2 회수율 실험

회수율 실험은 비점이 낮을수록 농축과정에서 기화되기 쉬워 손실될 가능성이 크기 때문에 본 연구에서 분석한 각각의 이성체 중에서 비점이 가장 낮은 물질인 1,3-DCB, 3,4-DCP를 사용하였다. 실험은 1,3-DCB와 3,4-DCP의 알고 있는 농도를 각각 KD농축 전에 주입하여 시료와 동일하게 2 ml까지 농축한 후 GC로 분석하여 농축 전·후의 농도로부터 회수율을 계산하였다.

2.3 GC 분석

2 ml까지 농축한 최종 분석용 시료는 DB-5 Cap-

Table 2. Operating conditions of gas chromatography analysis.

	CBs	CPs
Detector	Electron Capture Detector (ECD)	
Column	DB-5, 30 m, 0.25 mm I.D.	
Injector temp.	250°C	
Detector temp.	280°C	300°C
Oven temp.	60°C (2 min) - 6°C/min - 280°C (10 min)	60°C (2 min) - 8°C/min - 300°C (10.5 min)
Injection vol.	1 μ l	
Flow rate	30 ml/min	
Carrier gas	N ₂ (99.999%)	

Table 3. Recovery percent of dichlorobenzene and dichlorophenol. (unit: %)

30°C	First	Second	Third	Average
1,3-DCB	66	60	61	62
3,4-DCP	79	75	81	78

illary 컬럼을 장착한 GC (Varian 3400, USA)에 할로젠 화합물에 대해 분석감도가 높은 검출기 ECD (Electron Chapter Detector)를 이용하여 분석하였다. GC로만 분석하였기 때문에 피크의 identification은 혼합표준물질을 생성물 분석시와 똑같은 GC 운전조건에서 머무름 시간 (retention time)을 측정하여 비교·결정하였다. 표 2에 GC의 분석조건을 나타냈다.

3. 결과 및 고찰

3.1 회수율 및 분석오차

3.1.1 회수율

KD 농축은 항온수조 (water bath)의 온도가 30°C 일 때 40°C보다 15% 이상의 높은 회수율을 나타내 항온수조의 온도에 영향을 받는 것으로 나타났다 (심영숙 등, 1998). 따라서 본 연구에서는 항온수조의 온도를 30°C로 유지하였고 표 3과 같이 1,3-DCB의 평균 회수율 62%, 3,4-DCP는 78%의 회수율을 얻었다.

3.1.2 분석 오차

시료를 GC로 분석하였을 때 생기는 분석오차를

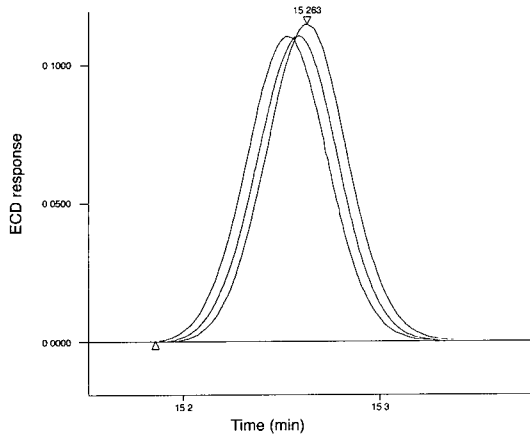


Fig. 2. Analytical error of GC for 1, 3, 5-T₃CP.

구하기 위해 동일시료에 대해 3회 이상 분석을 수행하였고, 대표적으로 1, 3, 5-T₃CB에 대한 크로마토그램을 그림 2에 나타냈다. 각 이성체별 분석오차는 아래에 나타낸 것과 같이 모든 이성체가 30% 이하의 분석오차를 보였고 대부분의 이성체는 10% 이하로 나타났다.

- 1, 3-DCB, 1, 4-DCB, 1, 2-DCB, 1, 3, 5-T₃CB, HCB, 2, 3-DCP, 2, 4-DCP, 2, 5-DCP, 2, 3, 5-T₃CP, 2, 4, 6-T₃CP, 2, 3, 4, 6-T₄CP, PCP; 10% 이하
- 1, 2, 4-T₃CB, 1, 2, 3, 4-T₄CB, 3, 4-DCP, 2, 4, 5-DCP; 20% 이하
- 1, 2, 3-T₃CB, 1, 2, 4, 5-T₄CB, PCB, 2, 3, 6-T₃CP; 30% 이하

그림 3과 4는 시료의 클로로벤젠과 클로로페놀 크로마토그램을 나타낸 것으로 이성체의 분리가 양호한 것으로 나타났다. 크로마토그램에서 고염소 화합물인 PCB, HCB, T₄CP, PCP 등의 peak가 크게 나타났으나, 실제 농도는 저염소 화합물인 DCBs, DCPs 등이 고농도로 나타났다. 이것은 ECD 검출기가 염소수가 많은 이성체에 대해 상대적으로 높은 감도를 갖기 때문으로 보인다(전해상 등, 1988).

3.2 클로로벤젠과 클로로페놀의 생성특성

본 연구에서는 지방족인 TCE로부터 방향족 화합물의 생성특성을 알아보기 위해서 TCE를 포함한 공기를 빈 반응관에 흘린 경우(이하 “TCE 열생성”이라 함)와 비산재 표면이 클로로벤젠과 클로로페

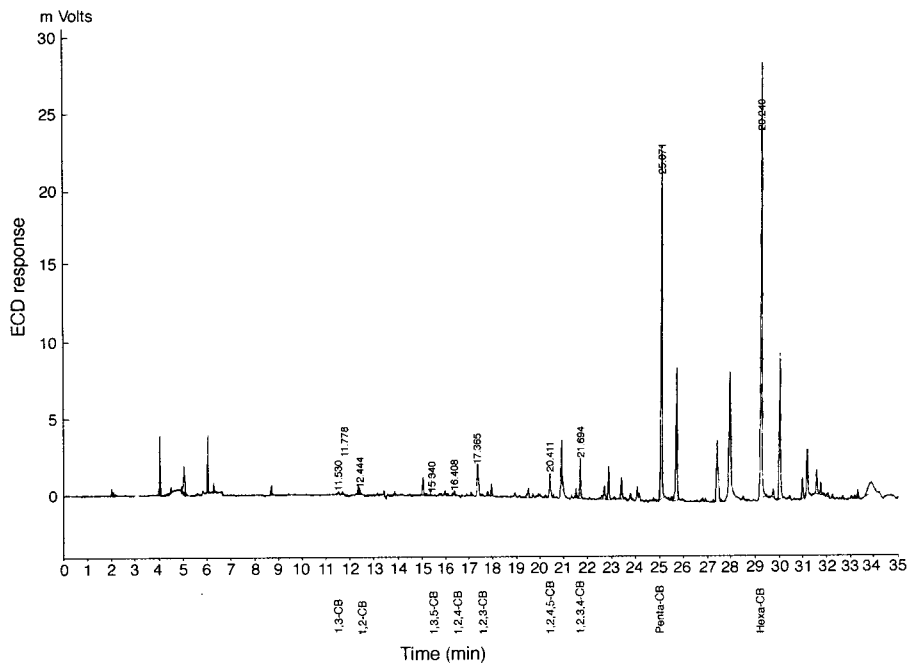


Fig. 3. Typical chromatogram of chlorobenzene isomers.

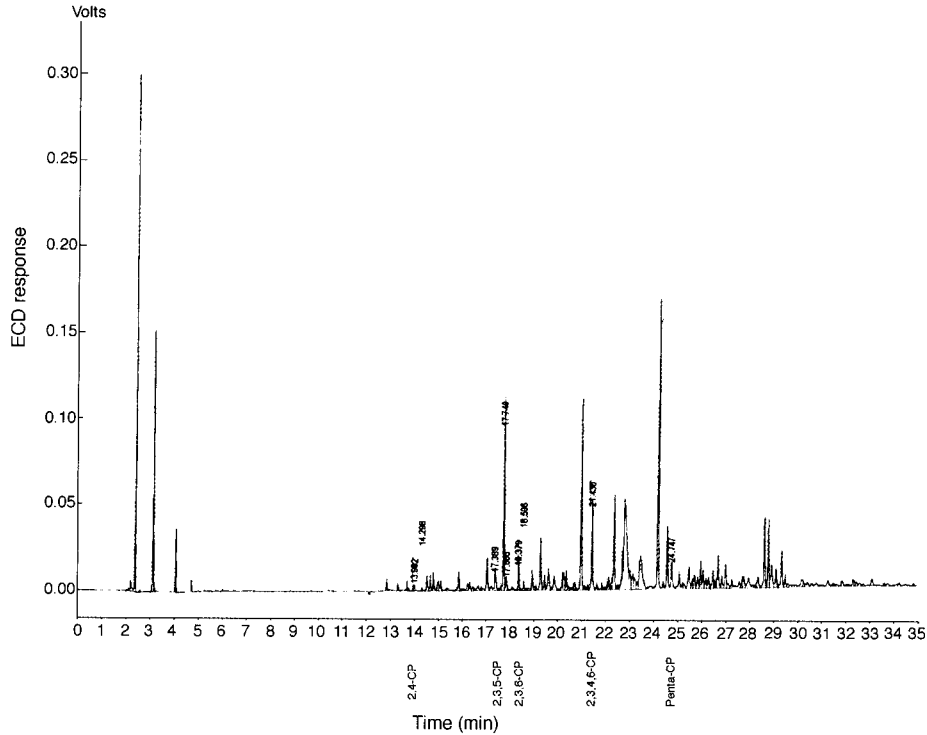


Fig. 4. Typical chromatogram of chlorophenol isomers.

놀의 생성에 영향을 주는지 알아보기 위해 비산재를 담은 석영접시를 반응관의 중앙에 놓고 TCE를 포함한 공기를 흘린 경우(이하 “축매생성반응”이라 함)로 나누어 실험을 수행하였다. 온도범위는 300~700°C로 하였는데, 고온인 700°C의 경우는 클로로벤젠이 600°C에서 최대 생성량을 나타냈기 때문에 그 이상의 온도에서 생성분포 특성을 알아보기 위해 실험을 수행하였다. 축매생성반응은 실험 후 비산재와 임핀저 추출용액을 합하여 농축하였기 때문에 가스상과 고체상으로 구분하지 않고, 이것의 합을 생성량으로 나타냈다.

3. 2. 1 총량 및 동족체 분포특성

TCE 열생성과 축매생성반응에 의한 클로로벤젠과 클로로페놀의 총량을 그림 5-8에 나타냈다. 두 반응에서 클로로벤젠의 총량은 유사하게 나타났는데, 300°C에서 생성량이 적고 온도에 따라 증가하여 600°C에서 최대의 생성량을 보인 후 700°C에서는 급격히 감소하였다. 클로로페놀의 총량은 300°C에

서 매우 낮았고 TCE 열생성은 500°C에서, 축매생성반응은 600°C에서 각각 가장 높게 나타났으며, 600°C 이상에서는 거의 비슷한 함량을 나타냈지만 동족체 분포는 다르게 관찰되었다. 또한 클로로벤젠보다 총량이 적게 나타났는데, 이것은 클로로페놀이 클로로벤젠의 oxyhydration 반응으로 생성되기 때문으로 사료된다 (Froese and Hutzinger, 1994; Hagenmaier *et al.*, 1987).

반응온도 300°C, 500°C에서 축매생성반응의 총량은 TCE 열생성보다 낮게 나타났다. 축매생성반응의 GC 분석결과, 클로로벤젠과 클로로페놀보다 체류시간이 긴 영역에서 큰 면적을 갖는 피크가 관찰되었으므로 중간생성물로 다른 고분자화합물이 생성된 것으로 생각된다. 하지만 600°C에서는 클로로벤젠과 클로로페놀을 생성할 수 있는 라디칼이 충분하기 때문에 중간생성물보다 클로로벤젠과 클로로페놀의 생성량이 더 큰 것으로 나타났다 (Tuppurainen *et al.*, 1998). 또한 TCE를 포함한 공기를 고온의 반응

관에 흘렸을 때 유해물질인 사염화탄소(CCl₄), 사염화에틸렌, hexachlorobenzene, octachloronaphtalene, hexachloroethane, hexachlorobutadiene 등이 생성되는 것으로 보고되었지만(Yasuhara and Morita, 1990) 본 연구에서는 GC만으로 다른 생성물을 분석하기 어려워 확인할 수 없었다.

그림 5, 6에 나타낸 클로로벤젠의 동족체 분포를

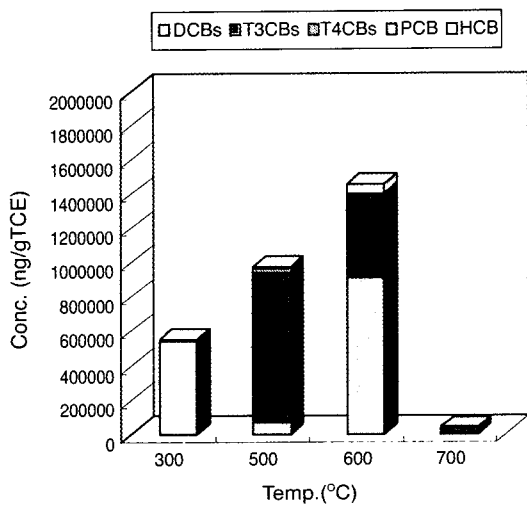


Fig. 5. Homologue distribution of CBs by the thermal formation.

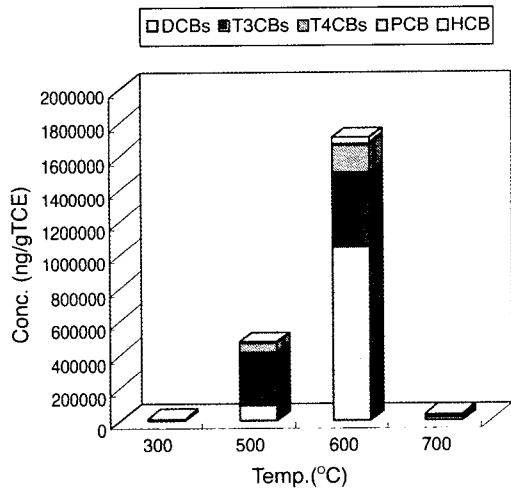


Fig. 6. Homologue distribution of CBs by the catalytic formation.

살펴보면, 300°C에서 저염소화합물인 DCEs가 주된 생성물이고, 500°C, 600°C에서 DCBs 외에도 T₃CBs ~HCB 등 고염소화합물의 생성량이 증가하여 이 온도에서 염소화 반응이 뚜렷이 관찰되었다. 600°C에서 모든 동족체가 최대 생성량을 나타냈으나, 700°C의 고온에서는 대부분의 클로로벤젠과 클로로페

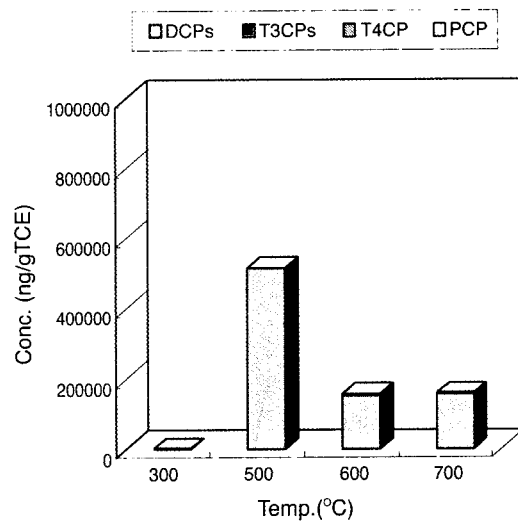


Fig. 7. Homologue distribution of CPs by the thermal formation.

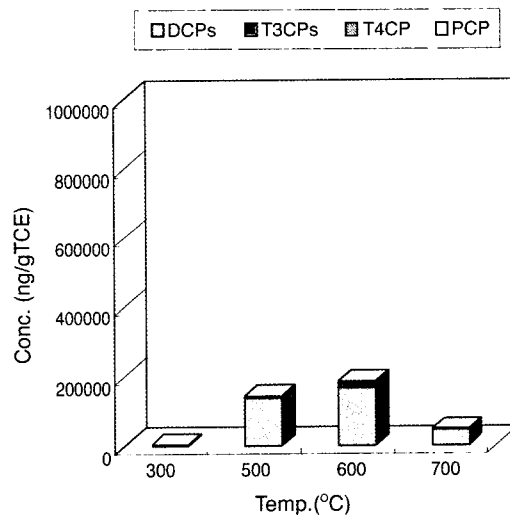


Fig. 8. Homologue distribution of CPs by the catalytic formation.

놀의 동족체가 분해되어 미량 검출된 것으로 생각된다 (Milligan and Altwicker, 1996; Hoffman *et al.*, 1990).

그림 7과 8의 클로로페놀 동족체 분포를 살펴보면 모든 온도범위에서 DCPs가 90% 이상으로 나타났고, 염소화반응은 클로로벤젠과 유사하게 DCPs가 염소화되면서 고염소화합물이 생성되는 것으로 판단되며, 고온인 700°C에서는 감소하였다. 특히 촉매 생성반응의 경우 클로로페놀의 염소화와 분해율이 TCE 열생성보다 더 빠른 것으로 나타나 비산재가 클로로페놀의 생성에 영향을 미치는 것으로 나타났다. 이와 같이 TCE로부터 방향족화합물인 클로로벤젠과 클로로페놀이 생성되었고, 총량과 동족체 분포는 온도에 따라 상당히 다른 것으로 나타나 염소화 반응도 온도에 크게 의존적인 것으로 나타났다. 이것은 저온에서 클로로벤젠과 클로로페놀을 생성할 수 있는 라디칼의 생성부족으로 인해 생성량이 적은 반면에 고온에서는 Diels-Alder 반응에 필요한 라디칼 생성의 증가로 인해 높은 생성량을 보여준 것으로 생각된다 (Tuppurainen *et al.*, 1998).

3. 2. 2 클로로벤젠의 이성체 분포특성

클로로벤젠 이성체의 분포특성을 그림 9~12에 나타냈다. 그림 9와 같이 300°C에서 TCE 열생성은 1,2-DCB, 1,3,5-T₃CB가 높은 생성물로 나타났고, 고염소화합물인 T₄CBs, PCB, HCB는 생성되었으나

1,2,3,4-T₄CB를 제외하면 매우 적은 생성량을 보여 염소화 반응이 거의 진행되지 않았음을 알 수 있다. 촉매생성반응은 총량이 TCE 열생성보다 적었고 주된 생성물은 1,4-DCB, 1,2,3-T₃CB로 나타나 TCE 열생성과 다른 특성을 보였다.

500°C에서 생성된 클로로벤젠의 이성체 분포특성을 그림 10에 나타냈다. TCE 열생성의 경우 1,2-DCB는 300°C보다 감소하고 1,3,5-T₃CB, 1,2,3-T₃CB, 1,2,4,5-T₄CB의 생성량은 300°C보다 크게 증가하였는데, 특히 1,3,5-T₃CB와 1,2,3-T₃CB는 이 온도에서 최대생성량을 나타냈다. 이것은 300°C에서 생성량이 많은 1,2-DCB 등의 DCBs가 이 온도에서 염소화된 것으로 생각된다 (Froese and Hutzinger, 1994). 촉매생성반응은 DCBs 이성체를 비롯하여 T₃CBs 이상의 이성체 생성량이 크게 증가하였는데, TCE 열생성과 달리 1,2,3-T₃CB, 1,2,4,5-T₄CB의 생성량이 300°C보다 90배 이상 높게 나타나 지방족화합물에서 방향족고리를 생성하기 위해서는 고온이 필요한 것으로 생각된다 (Froese and Hutzinger, 1996a).

그림 11에 600°C에서 클로로벤젠의 이성체 분포특성을 나타냈다. 이 온도는 두 반응에서 총량이 최대를 나타낸 온도인데, 이것은 클로로벤젠을 생성할 수 있는 라디칼이 많이 생성되었기 때문으로 판단된다 (Froese and Hutzinger, 1996b). 600°C에서 TCE 열생성의 경우 1,3,5-T₃CB는 500°C와 비교하여

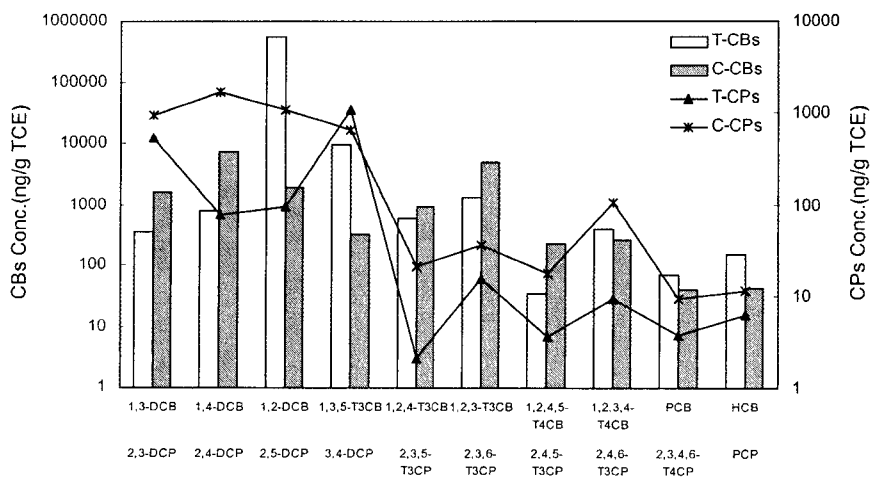


Fig. 9. Isomers distribution of CBs, CPs by the thermal formation and catalytic formation at 300°C.

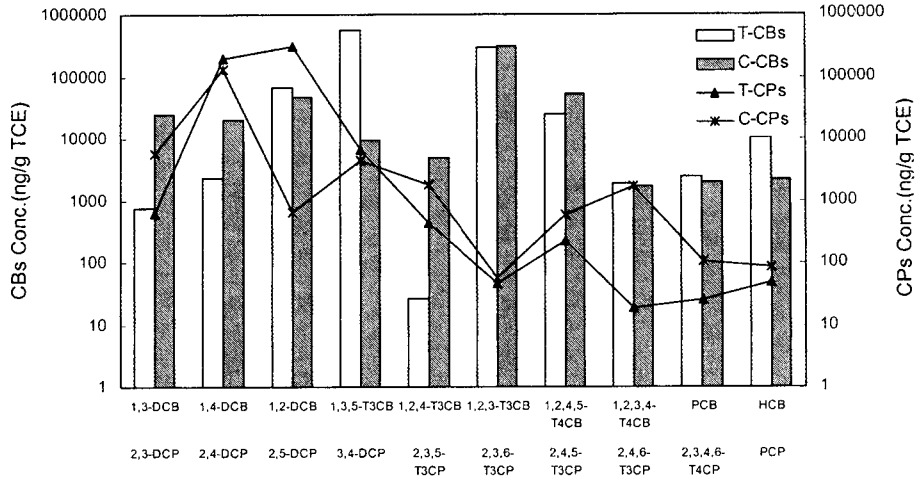


Fig. 10. Isomers distribution of CBs, CPs by the thermal formation and catalytic formation at 500°C.

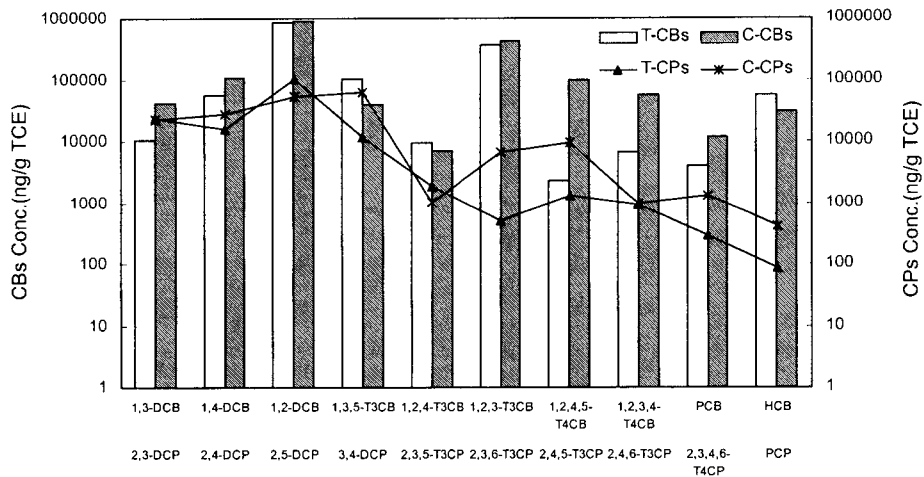


Fig. 11. Isomers distribution of CBs, CPs by the thermal formation and catalytic formation at 600°C.

감소하고 1,2,4-T₃CB는 증가, 1,2,3-T₃CB는 500°C와 비슷한 생성량을 보였고 1,2,3,4-T₄CB, PCB와 HCB는 500°C보다 증가하였다. 600°C 촉매생성 반응에서 주된 이성체는 1,2-DCB, 1,2,3-T₃CB, 1,2,4,5-T₄CB으로 나타났고 1,2,4-T₃CB은 클로로벤젠 이성체 중에서 가장 적은 생성량을 나타냈다.

본 연구에서 가장 고온인 700°C는 그림 12에서 보는 바와 같이 대부분의 클로로벤젠 이성체가 600°C보다 크게 감소하였는데, 이것은 생성반응보다 분

해반응이 우세하게 일어남을 나타낸다. 700°C에서 TCE 열생성은 DCBs 이성체 분포가 600°C 이하의 온도와 다른 경향을 보여주었다. 600°C 이하에서는 1,2-DCB가 주된 이성체이나 이 온도에서는 1,4-DCB가 주된 것으로 관찰되었는데, 고온에서는 각 이성체의 온도에 대한 열적 안정성에 따라 이성체 분포특성이 영향을 받는 것으로 보여진다. TCE 열생성은 1,2-DCB가 모든 온도범위에서 주된 이성체로 관찰되었으나, 촉매생성반응은 1,2-DCB 외에

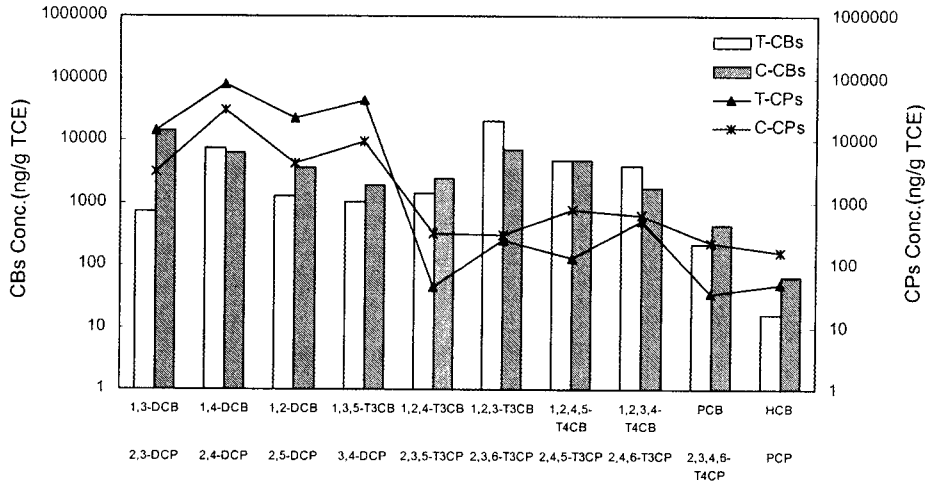


Fig. 12. Isomers distribution of CBs, CPs by the thermal formation and catalytic formation at 700°C.

도 1,4-DCB, 1,3-DCB 등의 생성량이 많은 것으로 나타났는데, 이것은 지방족화합물에서 방향족화합물이 생성될 때 비산재가 다양한 반응경로를 제공함을 나타낸다.

3. 2. 3 클로로페놀의 이성체 분포특성

온도에 따라 TCE의 열생성과 촉매생성반응에 대한 클로로페놀의 이성체 분포를 그림 9-12에 나타냈다. 그림 9의 300°C에서 TCE 열생성의 이성체는 3,4-DCP, 2,3-DCP 등의 DCBs 이성체가 대부분을 차지하나 3,4-DCP를 제외하면 모든 이성체의 생성량이 촉매생성반응에서 높게 나타났다. 500°C에서 이성체 분포특성은 TCE 열생성의 경우 클로로벤젠과 달리 고염소화합물의 생성량이 적어 염소화가 거의 발생하지 않은 것으로 관찰되었고, 2,4-DCP, 2,5-DCP가 최대의 생성량을 나타냈다. 이것은 클로로벤젠 이성체인 1,3,5-T₃CB와 1,2,3-T₃CB가 각각 산화되어 2,4-DCP와 2,5-DCP의 생성량이 증가한 것으로 판단된다 (Yasuhara and Morita, 1990). 촉매생성반응의 경우 500°C에서 300°C보다 이성체의 생성량이 증가하였고, 주로 2,4-DCP, 2,3,5-T₃CP, 2,4,6-T₃CP가 생성되었다. 600°C, TCE 열생성은 그림 11에 나타난 바와 같이 500°C보다 2,4-DCP가 감소하였고, T₃CPs, T₄CPs, PCP 등의 고염소화합물의 이성체가 증가하는 것으로 나타났다. 특히 2,4,6-T₃CP의 생성량이 500°C보다

크게 증가하였고, 이 온도에서 주된 이성체는 2,5-DCP로 관찰되었다. 600°C, 촉매생성반응에서는 저염소화합물인 DCPs 뿐만 아니라, 고염소화합물인 T₃CPs, T₄CP, PCP 이성체 생성량이 크게 증가하였으며, 이것은 클로로벤젠의 이성체 분포와 마찬가지로 비산재가 클로로페놀 생성에 촉매작용을 하기 때문으로 판단된다 (Hofman *et al.*, 1990). 그림 12는 700°C에서 클로로페놀의 이성체 분포특성을 나타낸 것이다. TCE 열생성에서 주된 이성체는 2,4-DCP, 3,4-DCP로 나타났는데, 이것은 고온에서 매우 안정한 화합물로 판단되고, 촉매생성반응에서는 모든 이성체의 생성량이 크게 감소하는 것으로 나타났다.

클로로벤젠과 클로로페놀의 최대 생성온도는 280~300°C, 350~550°C, 600°C 전·후로 연구자에 따라 다른 것으로 나타났다 (Tuppurainen, 1998; Froese and Hutzinger, 1996a). 본 연구도 클로로벤젠과 클로로페놀의 생성분포특성은 온도와 촉매인 비산재의 영향을 받는 것으로 나타났고, 600°C까지 클로로벤젠과 클로로페놀의 생성량이 증가하는 것을 보여주고 있어 이들이 소각로 후연소 지역의 600°C 부근에서 생성된다는 이론과 일치한다 (Froese and Hutzinger, 1994). 또한 특정 클로로벤젠의 이성체는 특정 클로로페놀 이성체를 생성하고, 촉매반응이 발생하는 클로로페놀의 이성체에 따라 생성되는 다이옥신의 이

성체가 다른 것으로 사료된다. 예를 들면, 1, 2, 4-T₃CB는 2, 4, 6-T₃CP를, 1, 3, 5-T₃CB는 2, 4, 6-T₃CP를, 1, 2, 4, 5-T₄CB는 2, 3, 4, 6-T₄CP로 산화되고 (Yasuhara and Morita, 1990), 2, 4, 5-T₃CP는 T₄CDDs, H₆CDDs를 주로 생성하였다. 1, 3, 6, 8-T₄CDD, 1, 3, 7, 9-T₄CDD, 1, 2, 4, 7, 9-P₅CDD, 1, 2, 3, 6, 8-P₅CDD, 1, 2, 3, 4, 6, 8-H₆CDD, 1, 2, 3, 7, 8, 9-H₆CDD는 열역학적으로 가장 안정한 2, 4, 6-T₃CP, 2, 3, 4, 6-T₄CP, PCP의 축합반응으로 생성된다 (Tuppurainen *et al.*, 1998).

Froese and Hutzinger (1996a)에 의하면, 클로로벤젠과 클로로페놀은 후연소 지역에서 비산재에 결합된 지방족 fragment와 라디칼로 인해 지속적으로 생성될 수 있고, 도시폐기물의 불완전 연소는 이러한 물질의 생성을 촉진시키는 것으로 나타났다. 실제 소각로의 연소실 출구에서 제어장치 입구까지의 온도범위를 고려할 때 연소실 내의 불완전 연소생성물로 배출된 지방족화합물이 클로로벤젠과 클로로페놀 등의 다이옥신 전구물질을 생성할 수 있는 것으로 판단된다.

한편 TCE 열생성으로부터 방향족 화합물이 생성된 것을 고려할 때 반응관에서 촉매층의 위치에 따른 생성물의 분포특성을 알아보기 위해 비산재를 반응관의 전·후단에 놓고 최대생성량을 나타낸 600°C에서 동일한 조건으로 실험하였다.

그림 13과 같이 비산재 위치에 따라 클로로벤젠의 동족체 분포가 매우 다르게 관찰되었으며, 전단에서 후단으로 옮김에 따라 HCB 생성량이 급격히 증가하였다. 총량에 대한 동족체의 함량비로 살펴보면, 비산재가 전단에 있는 경우 98% 이상이 DCBs로 나타났고, 중앙에서는 DCBs 61%, T₃CBs 27%, T₄CBs 9%, 후단은 HCB 67%, DCBs 16%, T₃CBs 8%로 나타났다. 이 결과를 실제 소각장 비산재 중에 함유된 클로로벤젠과 클로로페놀의 동족체 분포와 비교해 보면, 클로로벤젠은 고염소화합물인 PCB, HCB가 우세하여 반응관 후단의 실험결과와 유사하였다. 이것은 TCE 등의 지방족화합물에서 클로로벤젠과 클로로페놀이 생성될 때 HCB와 같은 고염소화합물이 생성되었으나 고온의 반응관을 지나면서 분해되어 저염소화합물의 생성량이 증가한 것으로 생각되지만 (Tuppurainen *et al.*, 1998; Froese and Hutzinger, 1997; Yasuhara and Morita, 1990), 그 원인

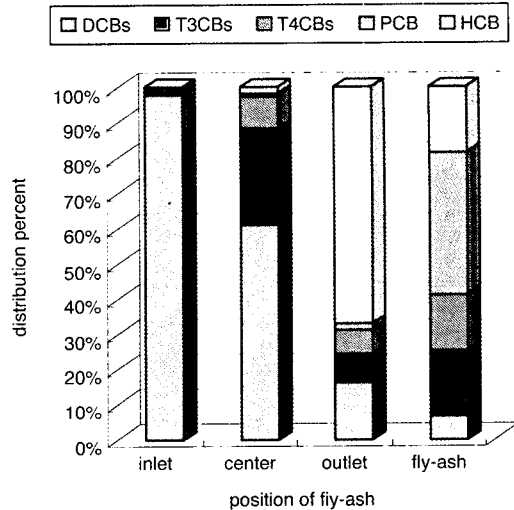


Fig. 13. Homologue distribution of CBs according to the position of fly-ash.

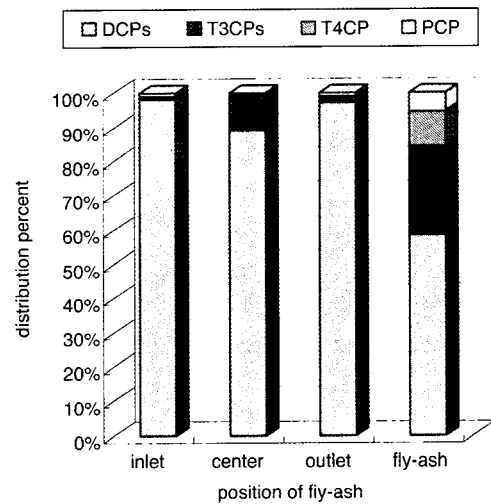


Fig. 14. Homologue distribution of CPs according to the position of fly-ash.

은 명확하게 밝히지 못하였다. 그림 14의 클로로페놀은 비산재의 위치에 상관없이 DCPs가 90% 이상으로 나타났고, 이것은 클로로벤젠보다 클로로페놀이 고온에서 빠르게 분해되기 때문으로 사료된다.

향후 반응관의 위치에 따른 생성특성, 반응시간, 산화·환원조건, 공간속도 등이 클로로벤젠과 클로

로페놀의 생성특성에 영향을 줄 수 있기 때문에 이 인자들에 대한 검토가 필요한 것으로 판단된다.

4. 결 론

1. TCE 열생성과 촉매생성반응에서 클로로페놀은 클로로벤젠보다 총량이 적었는데, 이것은 클로로벤젠의 hydroxylation 반응에 의해 클로로페놀이 생성되기 때문이다.

2. 동족체 분포를 보면 클로로벤젠은 TCE 열생성과 촉매생성반응의 경우 300°C에서 DCBs가 대부분이며, 500°C에서 T₃CBs가 주로 생성됨을 알 수 있었다. 600°C에서는 모든 동족체가 최대의 생성량을 나타낸 반면 700°C에서 모든 동족체의 생성반응보다 분해반응이 빠르기 때문에 양이 감소하는 것으로 나타났다.

3. 클로로페놀의 경우 TCE 열생성과 촉매생성반응 모두 DCPs가 우세한 것으로 나타났으나 TCE 열생성보다 촉매생성반응에서 염소화반응이 촉진되는 것으로 관찰되었다. 또한 모든 온도범위에서 2,4-DCP, 2,4,6-T₃CP, 2,3,4,6-T₄CP가 우세하여 이성체는 고온에서 매우 안정한 것으로 판단된다.

4. 700°C의 고온을 제외하면 대부분의 이성체 생성량이 600°C까지 증가하는 것으로 나타나 실제 소각로의 후연소 지역 온도 분포를 고려할 때 연소실 내의 불완전 연소생성물로 배출된 지방족화합물이 클로로벤젠과 클로로페놀 등의 다이옥신 전구물질을 생성될 수 있을 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

심영숙, 김진범, 이우근 (1998) 소각잔사 중에 함유된 클로로벤젠과 클로로페놀의 열분해 거동, 한국대기보전학회지, 14(4), 293-302.
전해상, 우성열, 김영건 (1988) 열분해 온도에 따른 폴리염화비닐의 분해생성물 연구, 한국폐기물학회, 5(1), 1-6.
Froese Kenneth, L. and Otto Hutzinger (1994) The Formation

of chlorinated benzenes and phenols in flyash catalyzed reaction of trichloroethylene, Chemosphere, 28, 1977-1987.

Froese Kenneth, L. and Otto Hutzinger (1996) Polychlorinated benzene, phenol, dibenzo-p-dioxin, and dibenzofuran in heterogeneous combustions reactions of acetylene. Environ. Sci. Technol., 30, 998-1008.

Froese Kenneth, L. and Otto Hutzinger (1996) Polychlorinated benzene and polychlorinated phenol in heterogeneous combustion reactions of ethylene and ethane, Environ. Sci. Technol., 30, 1009-1013.

Froese Kenneth, L. and Otto Hutzinger (1997) Mechanism of the formation of polychlorinated benzenes and phenols by heterogeneous reactions of C₂ aliphatics, Environ. Sci. Technol., 31, 542-547.

Yasuhara Akio and Masatoshi Morita (1990) Formation of chlorinated compound in pyrolysis of trichloroethylene, Chemosphere, 21, 479-486.

Hagenmaier Hanspaul, Michael Kraft, Hermann Brunner, and Roland Hang (1987) Catalytic effects of fly ash from waste incineration facilities on the formation and decomposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofuran, Environ. Sci. Technol., 21, 1080-1084.

Taylor, P.H. and B. Dellinger (1988) Thermal degradation characteristics of chloromethane mixture, Environ. Sci. Technol., 22, 438-447.

Tuppurainen Kari, Ismo Halonen, Paivi Ruokojarvi, Juhani Tarhanen, and Juhani Ruuskanen (1998) Formation of PCDDs and PCDFs in municipal waste incineration and its inhibition mechanism: A review, Chemosphere, 36, 1493-1511.

Milligan Michael, S. and Elmar R. Altwicker (1996) Chlorobenzene reactions on fly ash. I. adsorption/desorption equilibria and conversion to polychlorinated dibenzo-p-dioxin, Environ. Sci. Technol., 30, 225-229.

Hoffman Robert, V., Gary A. Eiceman, Yao-Ting Long, Margaret C. Collins, and Mao-Qin Lu (1990) Mechanism of chlorination of aromatic compounds adsorbed on the surface of fly ash from municipal incinerations, Environ. Sci. Technol., 24, 1635-1641.