

생활폐기물 열분해-가스화-용융공정시설에서 다이옥신의 분포특성

손지환 · 김기현¹ · 강영렬¹ · 박선구^{1*}

한국외국어대학교 환경학과, ¹국립환경과학원
(2006. 11. 6. 접수. 2006. 12. 15. 승인)

Distribution characteristics of dioxin concentration in pyrolysis-gasification-melting process facilities

Jihwan Son, Kiheon Kim¹, Youngyeol Kang¹ and Sunku Park^{1*}

Department of Environmental Science, Hankuk University of Foreign Studies,
Mohyun Yongin Kyongki, 449-791, Korea

¹The National Institute of Environmental Research, Incheon, 404-170, Korea

(Received November 6, 2006; Accepted December 15, 2006)

요 약: 생활폐기물 열분해-가스화-용융공정 2개 시설(A 및 B 시설)에 대하여 PCDDs/PCDFs 농도를 조사한 결과, A시설은 2차연소로후단, 보일러후단, 굴뚝에서 PCDDs/PCDFs의 농도는 각각 0.88, 2.29, 0.16 ng I-TEQ/m³으로 나타났다. B시설에서 열분해-가스화-용융로후단, 굴뚝에서 PCDDs/PCDFs 농도는 각각 0.22, 0.05 ng I-TEQ/m³로 나타났다. 두 시설 모두에서 고온의 연소로보다 냉각구간의 보일러에서 다이옥신의 재합성으로 인하여 농도가 증가되었다. 또한 A시설에서는 2, 3, 4, 7, 8-PeCDF, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF, 1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF 순서로 높은 농도를 나타냈으며, B시설은 2, 3, 4, 7, 8-PeCDF, 1, 2, 3, 7, 8-PeCDD, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF 순서로 높게 나타났다.

Abstract: This research was designed to investigate the formations of hazardous air pollutants in the MSWs pyrolysis-gasification-melting process. In this survey, PCDDs/PCDFs (polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofuran) were investigated in the two facilities (A and B facilities). In A facility, the PCDDs/DFs concentrations were 0.88, 2.29, 0.16 ng I-TEQ/m³ respectively on the secondary incinerator, boiler and stack. In B facility, the PCDDs/PCDFs concentrations were 0.22, 0.05 ng I-TEQ/m³ respectively on the pyrolysis-gasification-melting furnace and stack. The concentrations of PCDDs/PCDFs increased due to resynthesis during cooling process in the both facilities. High concentrations of PCDDs/PCDFs isomers were founded as 2, 3, 4, 7, 8-PeCDF, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF and 1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF orderly in A facility, and 2, 3, 4, 7, 8-PeCDF, 1, 2, 3, 7, 8-PeCDD and 2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF orderly in B facility.

Key words: PCDDs/PCDFs, pyrolysis, gasification, melting process

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)32-560-7374 Fax : +82-(0)32-563-0348

E-mail: j02son@me.go.kr

1. 서 론

생활폐기물의 발생은 인구의 증가 및 경제규모가 확대됨에 따라 지속적으로 증가하고 있고, 생활폐기물은 14.5%가 소각을 통하여 처리되고 있다¹. 현재 폐기물의 발생량이 증가함에 따라 국내 매립지 확보에 어려움이 있는 시점에서 소각처리비용의 상승은 불가피하지만, 생활쓰레기에는 염소화합물 등 다양하고 무수한 종류의 유기화학물질이 포함되어 있고 소각시설 운전시 중금속, HCl, Cl₂ 등의 오염물질이 배출되고 있다^{2,4}. 특히, 소각처리시 de novo 합성과정을 통하여 독성이 강한 다이옥신류 등 새로운 유기염소계 화합물의 생성으로 2차적인 오염이 야기되어,² 전세계적으로 많은 관심을 갖고 이들을 매우 낮은 농도까지 정량분석할 수 있는 분석기술개발과 최적의 저감가능방지시설 등에 대하여 집중적인 연구를 하고 있는 실정이다. 왜냐하면 환경중에는 무수하고 다양한 종류의 유기화학물질이 존재하고, WHO에서도 약 2000여종의 오염물질이 존재한다고 보고하고 있다. 다이옥신 중 2,3,7,8-TCDD는 국제암연구센터(IARC, International Agency for Research on Cancer)에서 동물실험 결과를 바탕으로 사람에게 암을 유발할 가능성이 있는 물질(possible human carcinogen)로 분류하고 있으며, 또한 미국 EPA에서도 다이옥신은 동물에 대한 발암성 증거는 충분하지만 사람에 대한 발암성에 대해서는 역학적인 연구로부터 얻어진 증거가 부적절하거나 존재하지 않는 B2군으로 분류하는 등 독성이 있는 물질로 분류하고 있다.^{5,6}

다이옥신류 화합물은 제철산업 등 다양한 업종에서 발생하는 폐기물 소각과정에서 발생되고 있는데, 일반적으로 다이옥신의 생성기작은 4가지로 구분하고 있다.⁴ 첫째로, 폐기물 중에 원래 함유되어 있던 PCDDs/PCDFs가 열적으로 분해되지 않고 배출가스와 함께 배출되는 경우이다. 두 번째는 PCBs, Chlorobenzenes, Chlorophenols와 같은 전구물질과 반응하여 PCDDs/PCDFs가 형성되는 경우가 있고, 세 번째는 PVC, Lignin 등의 유기물질과 무기염소 및 HCl 등의 염소원과 반응을 해서 PCDDs/PCDFs가 형성되는 경우가 있다. 마지막으로 전구물질이 비산재의 표면으로 이동하고, 비산재 표면위에서 반응이 진행되어 PCDDs/PCDFs가 형성되는 경우가 있다.^{2,4,7}

열분해-가스화-용융공정은 연소챔버→폐열보일러→건조 반응기→뿔 필터 등의 과정을 거쳐 폐기물을 소각하는 일반적인 소각시설과는 달리, 폐기물의

건조→열분해→고온용융을 순차적으로 진행시켜서 자원화가 가능한 슬래그를 최종 부산물로 생산할 뿐만 아니라 다이옥신 생성저감에 더욱 효과적인 것으로 알려져 있다.⁸ 금년내로 다이옥신 특별법 제정⁹이 예정됨에 따라 중소형 소각시설까지도 다이옥신 축적을 의무화 하는 등 환경부에서는 다이옥신 저감을 위해서 최선의 노력을 다하고 있다. 따라서 국내에서는 열분해-가스화-용융공정을 거친 소각시설 운영에 대해 실증단계를 거쳐 상용화 단계로 진보되고 있는 실정이며, 더 나아가서 국내의 많은 전문가들이 지속적으로 많은 관심과 연구를 수행중에 있다. 이에 환경정책적으로 이를 활용하기 위해서는 열분해 용융시설에서 발생하는 오염물질에 대한 기본적인 데이터 구축이 필요하며, 특히 생활폐기물 열분해용융공정에서 발생하는 다양한 종류의 유해화학물질에 대한 생성과 거동에 대한 체계적인 조사연구가 필요하다. 본 연구에서는 최근 많은 환경선진외국에서 커다란 관심과 집중적인 연구를 수행하고 있으나 국내에서는 체계적인 연구가 미흡한 생활폐기물 열분해-용융공정시설을 대상으로 다이옥신에 대한 분석과 분포특성을 조사하였다.

2. 실험 및 방법

2.1. 조사대상시설

4.8 ton/day과 3 ton/day 규모의 열분해-가스화-용융공정으로 제작한 2개 시설로서(Pilot Plant), A시설은 폐기물 투입장치→열분해로→2차 연소실→용융로 및 배가스 처리설비로 구성이 되어있고, B시설은 열분해-가스화-용융로→수분사냉각장치→가스처리장치로 구성되어있다(Fig. 1). A시설과 B시설에 투입되는 폐기물은 도시생활폐기물로서 각각 160 kg/hr과 125 kg/hr로 주입된다. A시설에서는 450°C 온도에서 열분해가 이루어지며, 열분해로에서는 차(char)가 생성되고, 생성된 차는 용융로로 주입된다. 차는 용융로에서 열원으로 사용되며, 1450°C 온도에서 용융공정이 이루어고 냉각을 거친 뒤 슬래그(slag)로 전환된다. B시설은 1400°C 온도에서 열분해/가스화/용융공정이 하나의 로에서 동시에 일어난 다음, 배가스는 수분사 냉각장치에서 냉각 과정을 거친 후 가스처리시설로 배출되게 된다. 시료채취는 A시설에서 2차연소로후단, 보일러후단, 굴뚝에서 실시하였으며, B시설은 열분해-가스화-용융로후단과 굴뚝에서 실시하였다(Fig. 1).

시료채취시 조사지점에 대한 온도 및 산소 등의 파

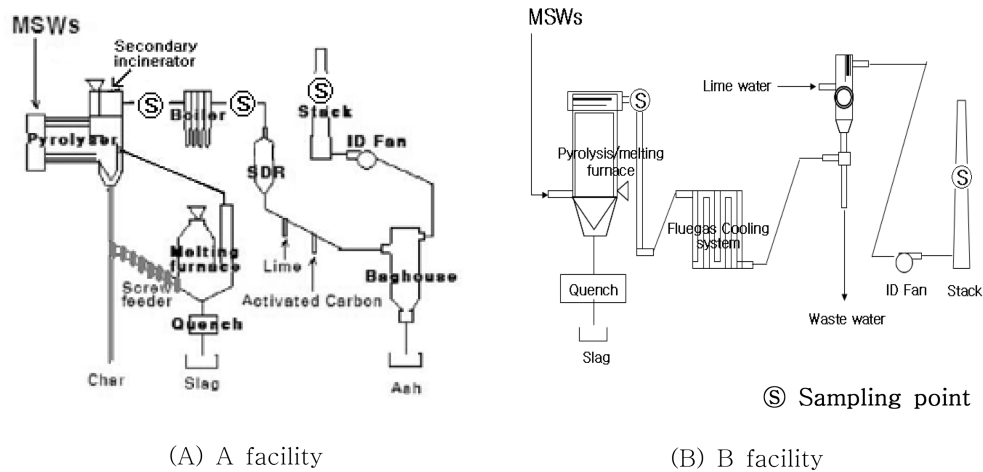


Fig. 1. Schematic diagram of pyrolysis-gasification-melting process systems.

Table 1. Parameters of the sampling site

Sampling site		Temp. (°C)	O ₂ (%)	CO ₂ (%)	NO _x (ppm)	H ₂ O (%)	HCl (ppm)	Dust (mg/Sm ³)
A facility	Secondary incinerator	879	6.1	7.4	37	25.4	124.6	1198
	Boiler	184	4.4	14.7	99	17.9	167.3	1032
	Stack	108	9.7	6.3	28	16.1	35.6	25
B facility	Pyrolysis/gasification/melting furnace	1027	3.4	15.5	15	29.8	265.2	10651
	Stack	40	3.9	9.5	10	15.0	55.1	1780

라미터 결과를 Table 1에 나타내었다. A시설에는 대기 오염방지공정으로 질소산화물과 다이옥신을 제어하기 위하여 석회석과 활성탄이 주입되었고, 그 후단에 백필터(bagfilter)가 있다. B시설에는 다이옥신을 저감하고 합성가스(syngas)를 활용하기 위한 일체형 열분해-가스화-용융로가 있으며, 대기오염물질 저감과 배연가스의 급냉을 위하여 수분이 분사되도록 하였다.

배출가스중의 다이옥신 시료채취는 대기오염 공정 시험법의 다이옥신 및 퓨란류의 분석방법에 따라서 실시하였다¹⁰.

2.2. 분석방법

2.2.1 PCDDs/PCDFs

Fig. 2에 나타난 것처럼 채취된 두가지 시료 중 액체 시료는 톨루엔으로 액-액추출하고, 고체시료는 톨루엔으로 16시간동안 속실텐 추출을 실시하여 두 추출액을 합친다. 합한 추출액 중 일부를 분취하여 헥산 100 mL가 포함된 250 mL 분액갈때기에 첨가하고, 농축과 정제과정에서 손실평가 및 정량분석을 위하여 ¹³C₁₂ 2, 3,

7, 8-TCDD 등 15종의 내부표준물질을 첨가한 후, 액의 색이 맑아 질 때까지 황산을 첨가하여 황산처리를 한 다음, 두층 중 헥산 층은 다시 중성이 될 때까지 증류수로 세척하였다. 그리고 불순물을 제거하기 위하여 실리콘겔 14 g이 충전된 컬럼에 150 mL 헥산을 천천히 전개한 다음, 염기성 알루미늄 14g이 충전된 컬럼에 50% 디클로로메탄(Dichloromethane)으로 천천히 전개하고 농축하였다. 내부표준물질로 ¹³C₁₂ 2, 3, 7, 8-TCDD 및 ¹³C₁₂ 1, 2, 3, 7, 8, 9-TCDD를 주입하여 분석용 시료로 하였다.^{10,11} 이때 HRGC/HRMS로 분석한 조건은 Table 2에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열분해 가스화 용융공정의 일반적 특성

일반적인 소각시설과는 달리 다이옥신 저감 효율이 좋은 열분해-가스화용-융공정 시설에 대한 일반적인 특성은 다음과 같다.

열분해(pyrolysis)란 공기가 부족한 상태에서 폐기물

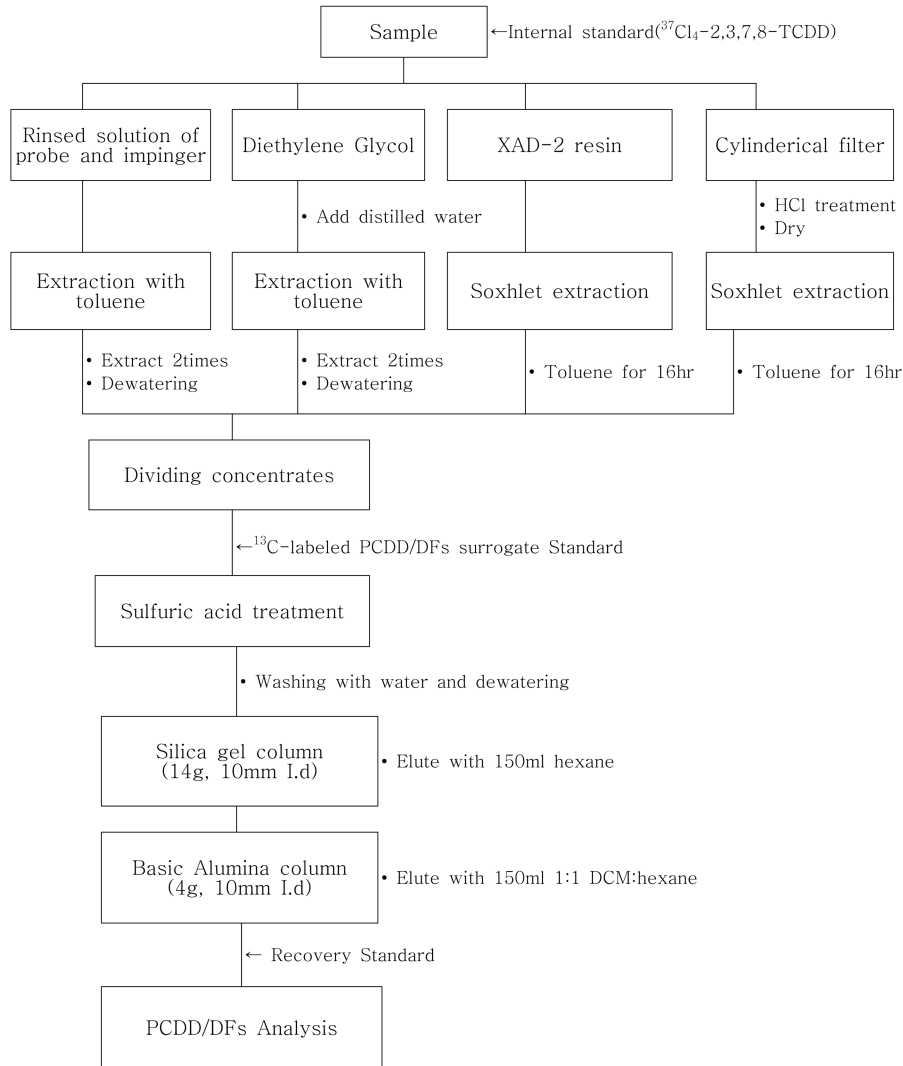


Fig. 2. Procedure for PCDDs/DFs analysis.

Table 2. GC/MS analytical conditions for PCDDs/DFs

Parameters	Conditions
HRGC/HRMS	Autospec Ultima, Micromass
Injector temperature	250°C
Column	DB-5 (60 m×0.25 mm ID×3.0 μm) 10°C/min 3°C/min
Oven temperature	100°C(3 min)→200°C(3 min)→ 265°C (15 min)
Carrier Gas	He, 2.5 ml/min
Injection Mode	Splitless
Ionization	EI, 36eV
Ion Source	260°C
Resolution	10,000

(유기물)을 무산소 또는 저산소 분위기 상태에서 가열하여(400-600°C) 가스(syngas), 액체(oil, refined fuels) 및 고체 상태(carbonaceous char)의 연료를 생성하는 공정을 말한다. 대부분의 유기물질은 열적으로 불안정하기 때문에 산소가 없는 공기 중에서 가열하면 열과 파괴(thermal cracking)와 응축작용을 통하여 가스, 액체, 고체로 분해 될 수 있다. 일반적인 소각기술의 연소공정은 외열적(exothermic)인 발열반응이라 할 수 있으나, 열분해 공정은 내열적(endothermic)인 흡열반응이다.

가스화(gasification)란 탄소, 수소 등을 함유한 고체, 액체의 원료에서 합성용 가스, 공업용 연료가스 등을 제조하는 반응을 총칭한다. 폐기물 처리에서는 폐기물

을 열분해(600-1000°C)하여 연료가스를 생산하는 것을 일컫는다. 좁은 의미로는 폐기물에 열을 가하여 화학적 변화를 야기시켜 기체로 변환하는 공정을 말한다. 일반적으로 가스화는 열분해 되는 물질이 공기, 산소, 물, 이산화탄소 등의 반응가스 첨가에 의해 활성화되는 열분해의 한 형태로서 정의되고 있다. 가스화에서 폐기물내의 대부분의 탄소는 소각을 통하여 불활성 잔재물을 남기면서 가스상 생성물로 전환된다. 연소의 목적은 폐기물 등을 CO₂와 물로 되는 것이라면, 가스화의 목적은 에너지가 풍부한 “syngas”라고 불리는 기체생성물을 생성하는 유기분자들을 부분적으로 절단하는 것이다. 가스화 공정의 하나의 예로는 석탄이 도시가스로 전환되는 것을 들 수 있다.

용융(melting)이란 대상을 가열하여 유동이 가능한 상태로 만드는 것을 말하며 용융 공정에서는 용융슬래그와 용융 비산재를 포함하는 배가스가 생산된다. 폐기물처리에 있어서 주로 열분해 잔재물이나 소각재를 1300°C-1600°C의 온도 범위에서 용융하게 되는데 함유되어 있던 다이옥신류는 열에 의해 파괴되며, 중금속류는 일부 비산하고 나머지는 슬래그의 망상구조 내에 안정화되어 용출의 우려가 없게 된다.

열분해(pyrolysis)와 가스화(gasification)에 대한 차이는 반응 온도에 따라 구분할 수 있다. 큰 차이는 각 공정의 생성물에 따라 구분할 수 있는데, 열분해는 탄화수소계열 가스(CH₄, C₂H₄, C₃H₈, C₄H₆...)와 탄소가 주성분인 고형잔재물이 발생된다. 열분해로에서 발생된 가스 중에 C₅이상의 가스를 냉각 시키면 액상(오일 또는 타르라고도 함)의 응축물로 발생된다. 열분해 공정은 궁극적으로 폐기물을 열분해가스, 오일, 탄화물로 회수하는 공정으로 고형 잔재물이 탄화물로 존재한다. 반면 가스화의 경우는 고형 잔재물이 대부분 불연물로 존재하여 고형 잔재물에서 열분해와 가스화는 구별된다.

일반적인 연소는 소각시 과량의 산소가 접촉하게 하여 산화반응이 일어나게 한다. 반면 열분해와 가스화는 공기가 없는 상태나 부분적 산화상태에서 진행된다. 일반소각시설은 감량화, 무해화에 목적을 두고 있다면 열분해는 어떠한 형식이든 재활용에 목적이 있다.

3.2. 다이옥신 농도분포

A시설과 B시설의 시료채취 전지점에 대한 PCDFs의 농도는 PCDDs의 농도에 비하여 상대적으로 높게 나타났다. A시설의 경우, 냉각구간에 해당하는 보일러

공정에서의 PCDDs/PCDFs 농도 2.29 ng I-TEQ/m³가 2차 연소로 후단에서 농도 0.88 ng I-TEQ/m³비해 160%가 증가하여 나타났다. 이것으로 일반적으로 고온공정(850°C이상)보다는 냉각구간의 공정(250~350°C)에서 de novo 합성에 의해 다이옥신의 농도가 더 높게 나타난다고 보고하고 있는 사실을 확인 할 수 있었다.¹⁴⁻¹⁶ 폐보일러공정을 거친 다음, 활성탄주입과 백필터(Bagfilter) 공정을 거친 이후의 농도는 0.16 ng I-TEQ/m³로 저감되어 대기오염방지시설에서 93.3%의 제거효율을 보여주었다. A 시설에서 검출된 농도는 국내 폐기물 소각시설 다이옥신 배출허용기준 중 신설시설에 대하여 시간당 처리능력 2톤 미만~25킬로그램 이상에서는 5 ng I-TEQ/m³의 규제기준¹² 보다 훨씬 이하로 처리됨을 알 수 있었다. 또한 이 시설이 시험시설(pilot plant)임을 감안할 때 현장에 적용하고 상용화하기 위해 보다 전문적이고 많은 연구를 수행한다면, 폐기물 투입이나 교반부하 등이 보다 효율적으로 개선될 수 있을 것으로 사료된다.

B시설의 경우, PCDDs/PCDFs농도는 열분해-용융로 후단에서 0.22 ng I-TEQ/m³로 나타났으며, 이후 냉각구간을 거친 후 최종 배출구에서의 농도는 0.05 ng I-TEQ/m³로 88.9%의 제거효율을 보여 주었다(Fig. 3). B시설에서 최종배출농도 0.05 ng I-TEQ/m³는 대형 생활폐기물 소각시설의 기준치 0.1 ng I-TEQ/m³ 보다 이하임을 알 수 있었다.

PCDDs/DFs의 이성질체의 배출 분포를 살펴보면, A시설의 경우 모든 시료채취 지점에서 2, 3, 4, 7, 8-PeCDF의 농도가 가장 높게 나타났으며, 다음으로 2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF, 1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF의 순서로 높은 농도를 나타내었다. 이 세가지 이성질체의 농도 합은 2차연소로 후단, 보일러후단, 굴뚝에서 전체 다이옥신 농도의 각각 52%, 60%, 55%를 차지하여 WHO

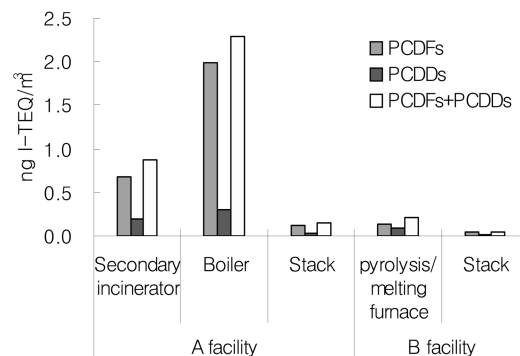


Fig. 3. Dioxin concentration in the facilities.

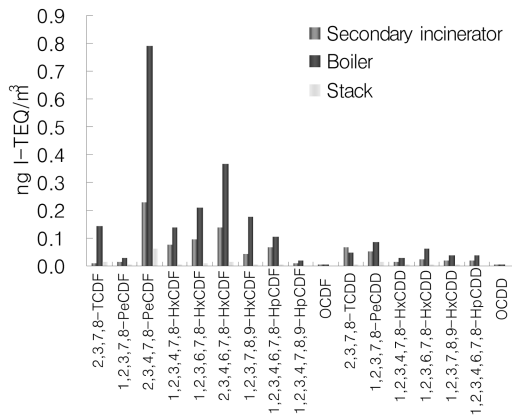


Fig. 4. Distribution of dioxins isomers in the A facility.

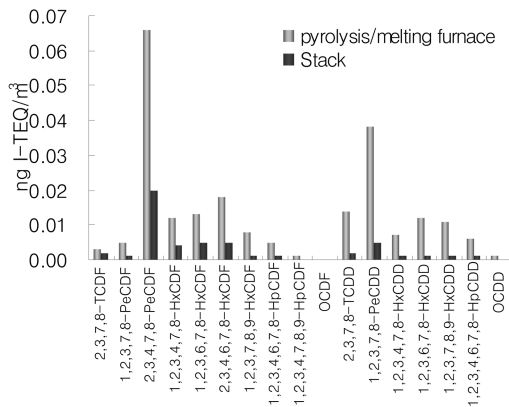


Fig. 5. Distribution of dioxin isomers in the B facility.

독성등가의 17종 중 가장 큰 비중을 차지하고 있었다. 또한 2, 3, 4, 7, 8-PeCDF가 전체 다이옥신 농도에 차지하는 비율은 2차연소로후단에서 26%, 보일러에서 35%, 굴뚝에서 40%로 공정의 후단쪽으로 갈수록 점차 증가하는 경향을 보여주었다(Fig. 4).

B시설의 경우, 이성질체 분포는 2, 3, 4, 7, 8-PeCDF, 1, 2, 3, 7, 8-PeCDD, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HCDF 순으로 농도가 높게 나타났다. 열분해-가스화-용융로 후단과 굴뚝에서 이들 세가지 이성질체의 농도 합은 전체 다이옥신 농도의 각각 55%와 60%를 차지하는 높은 분포를 나타내었다. 특히 고온영역인 열분해-가스화-용융로 후단에서 PCDDs가 40%를 차지하고 있어, PCDFs와 유사한 분포를 나타내고 있었다. 2, 3, 4, 7, 8-PeCDF의 분포는 열분해-가스화-용융로 후단과 굴뚝에서 각각 30%, 40%를 나타내어, A시설과 마찬가지로 공정의 후단쪽으로 갈수록 농도 분포가 증가하는 것으로 나타났다.

또한 A시설과 비교했을 때, PCDD의 이성질체 농도분포가 A시설보다 상대적으로 높은 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

국내 생활폐기물 열분해-가스화-용융공정을 갖는 2개 시설에서 다이옥신의 분포특성에 대하여 조사결과는 다음과 같다.

1. A 시설과 B 시설에서 PCDDs/PCDFs의 최종 배출 농도는 각각 0.16, 0.05 ng I-TEQ/m³ 이었으며, 본 시설들이 중형(Pilot Plant)임을 감안 할 때, 보다 대형으로 상업화 될 경우 최종배출농도는 더욱 저감될 수 있을 것으로 보인다.

2. A 시설과 B 시설에서의 다이옥신류 중 PCDFs농도가 PCDDs에 비하여 상대적으로 높은 농도의 분포를 나타내었으며, 냉각공정의 보일러후단에서 PCDDs/PCDFs농도가 급격하게 증가함을 보였음을 미루어 볼 때 고온에서보다 대체적으로 약 250~300°C에서 다이옥신이 재합성됨을 알 수 있었다.

3. A 시설의 경우 모든 지점에서 2, 3, 4, 7, 8-PeCDF, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HCDF, 1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF 순서로 높은 농도분포가 확인되었으며, B 시설의 경우 2, 3, 4, 7, 8-PeCDF, 1, 2, 3, 7, 8-PeCDD, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HCDF 순으로 나타났다.

상기의 연구결과는 기존의 소각시설보다 열분해/가스화/용융공정시설에서 PCDDs/PCDFs 저감이 보다 효율적이라는 것을 감안할 때, 환경정책적으로 소각시설에 의한 다이옥신 배출 관리를 위해서 기초자료로 활용될 것이라 기대된다. 또한 국내의 많은 전문가들에게도 본 연구에 결과를 토대로 실용화 단계를 거쳐 세계적으로 상용화 연구에 밑바탕이 될 것이라 판단된다.

참고문헌

1. 전국 폐기물 발생 및 처리현황, 환경부, 2005.
2. B.R Stanmore, *Combustion and Flame*, **136**, 398-427(2004).
3. Gordon McKay, *Chemical Engineering Journal*, **86**, 343-368(2002).
4. H. Hwang, A. Buekens, *Chemosphere*, **3**(9), 4099-4117 (1995).
5. 이동수, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, **16**(3), 353-364(1994).

6. M. Takaoka, P. Liao, N. Takada, *Chemosphere*, **53**(2), 153-161(2003).
7. R. Kikuchi, H. Sato, Y. Matsukura, T. Yamamoto, *Fuel Processing Technology*, **86**(25), 1279-1296(2004).
8. 다이옥신 등 잔류성 유기오염물질의 관리에 관한 특별법안, 환경부, 2006.
9. 대기공정시험방법, 환경부.
10. 김삼권, 이동훈, 이길철, *Environmental Analysis*, **1**(1), 15-31(2001).
11. 폐기물처리시설 설치업무 편람, 환경부, 2004.
12. R. Pohjanvirta, J. Tuomisto, *Pharmacol*, **46**, 483-549 (1994).
13. M. Kato, K. Urano, *Waste Management*, **21**, 63-68 (2001).
14. R. Weber, H. Hagenmaier, *Chemosphere*, **38**(3), 529-539(1999).
15. 이원준, *J. Korean Society of Waste Management*, **19**(5), 577-585(2002).
16. 이재효, 이동훈, 김신도, 배성근, 이경옥, 김삼권, *J. Korean Society of Waste Management*, **19**(7), 895-903 (2002).