

염소와 황을 함유한 폐기물의 소각시 생성되는 유해 중금속류 결정에 대한 화학평형 계산

이 정 진*, 황 정 호**

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

Jung-Jin Lee* · Jung-Ho Hwang**

Key Words : equilibrium analysis, heavy metallic species, chlorine, sulfur, hazardous waste incineration, volatility

ABSTRACT

An equilibrium analysis was carried out to determine principal species in the incineration of hazardous waste, which was assumed as a compound of hydrocarbon fuel, chlorine, sulfur, and heavy metals, and their behaviors with variation of temperature, chlorine and sulfur concentrations. Calculated results showed that the most important parameter influencing the principal species was temperature. Chlorine concentration affected on mole fractions of the species, especially at high temperature. Existence of sulfur had a significant effect on the species at low temperature, regardless of sulfur concentration. Generally, principal species at high temperature were chlorides and oxides, while the principal species at low temperature were sulfides. As temperature increased, mole fractions of the principal species increased at low temperature, however, mole fractions of some metal species decreased at high temperature.

1. 서 론

일반적으로 원소분석법에 의한 폐기물의 화학적 조성은 C, H, O, N, S로 분류되며 특정 폐기물에 따라 Cl이나 중금속을 소량 포함하고 있다.^(1,2) 이와같은 폐기

물의 소각시 생성되는 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.⁽³⁻⁷⁾ 우리나라

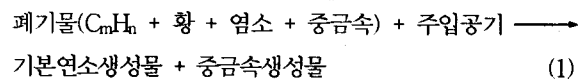
* 회원, 연세대학교 대학원 기계공학과
** 정회원, 연세대학교 기계공학과 조교수
120-749 서울시 서대문구 신촌동 134(Tel:361-2821)

의 환경오염 규제치를 살펴보면 배기가스 표준 산소량 12%를 기준으로 하여 중금속인 경우에는 Cd와 Cr은 1 mg/m^3 , As 와 Cu는 10 mg/m^3 , Ni은 20 mg/m^3 , Zn은 30 mg/m^3 미만으로 정하고 있으며 다른 중금속류에 대하여도 계속 규제치를 만들고 있는 실정이다. 이들 중금속류는 각각의 물리 화학적 특성 및 소각로의 온도, 압력 및 가스의 조성에 따라 염화물, 황화물, 산화물 및 단체상태로 변화한 후 대부분 소각재에 남지만 그 일부는 분진과 함께 입자상 오염물질로 소각로 배기스와 함께 대기중으로 배출되기도 하고 휘발온도가 낮은 중금속은 소각로에서 증기화하여 대기로 배출된다. 중금속류의 대기로의 배출을 억제하기 위해서는 먼저 연소시의 화학반응을 이해해야 하는데 이는 크게 두가지로 나눌 수 있다. 첫번째는 금속들은 염소나 황같이 유기물에서 나온 다른 원자들과 반응하여 염화물과 황화물을 형성한다. 두번째는 국부적으로 야기된 연소환경에서 금속들은 산소와의 환원반응으로 금속산화물들을 형성한다.⁽⁸⁾ 새롭게 형성된 이런 화합물들은 일반적으로 원래의 폐기물내에 존재하고 있던 금속들보다 훨씬 휘발성이 강하게 되며 소각로 하류로 이동될때 주입공기와의 산화반응을 거치거나 증발, 응축과정을 겪게 된다.⁽⁹⁾

본 논문에서는 중금속을 함유한 폐기물의 소각시 생성되는 중금속화합물의 지배종과 상(phase)을 열역학적 평형계산으로 추정하였고 이에 대한 온도, 염소함유량, 황함유량의 영향을 살펴보았다. 주입공기량과 폐기물의 C/H 비가 지배종의 물분포에 미치는 영향은 이정진⁽¹⁰⁾의 연구결과 그다지 크지 않았으므로 본 논문에서는 소개하지 않았다. 그리고 평형계산의 타당성 및 계산시 주의할 점, 그리고 황이 폐기물내에 포함되지 않은 경우의 평형계산결과에 대해서는 참고문헌(10)을 참조하기 바란다. 염소의 경우에는 달리 황에 대한 평형계산에 대해서는 Linak과 Wendt⁽¹¹⁾의 연구를 제외하고는 흔히 찾아볼 수 없는데, 국내도시쓰레기에 비록 소량이나마 약 1% 미만의 황이 함유되어 있고⁽¹⁾ 계산결과 온도가 강하함에 따라 황화합물이 지배종이 되므로 평형계산시 황의 고려는 중요하다고 할 수 있다. 다음에서는 선정된 여러 해석 모델들에 대하여 온도, 염소함량, 황함량, 주입공기량을 변화시키면서 수행된 화학평형 계산결과를 소개하였고 결과에 대한 고찰을 하였다.

2. 모델계산 결과 및 토의

반응온도, 폐기물내의 염소와 황의 함유량을 변화시킴에 따라 생성물중에서 중금속을 함유한 염화물, 황화물, 산화물등의 물분포를 계산하였다. 본 연구에서는 폐기물을 탄화수소계 연료로 가정하였고 여기에 염소와 황 그리고 미량의 중금속이 함유되어 있다고 간주하였으며 소각로내에서의 폐기물 연소반응식을 다음과 같은 하나의 식으로 가정하였다.



중금속종으로는 As, Be, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Sn을 선택하였으며⁽¹⁰⁾ NASA CEC Code⁽¹²⁾를 사용하여 평형계산을 수행하였다. 대부분의 계산조건에서 단열화염온도가 1500-1600K가 되므로 계산최대온도를 1600K로 하였고 소각로내에서의 폐기물 예열온도가 약 100°C이므로 계산 최저온도를 400K로 하였다. Cl과 S의 함유량의 변화는 각각 0-10%, 0-1%로 선정하였다.⁽¹⁾ 평형계산시 지배적인 중금속 황화합물들에 대한 기존의 연구가 미약하므로 열역학자료가 수집가능한 모든 황화합물들을 참고문헌⁽¹³⁻¹⁷⁾을 참조하여 계산에서 모두 고려하였으며 이는 Table 1에 소개되어 있다. 계산에 사용된 기본연소생성물, 중금속 염화물과 산화물들에 대해서는 이정진(10,18)를 참고하기 바란다. 본 연구에서는 먼저 각각의 중금속이 (산소+황), 그리고 (산소+염소+황)과 반응하는 두가지 경우에 대하여 온도변화에 따른 중금속 지배종들을 알아보았으며 이는 Table 2에 소개되어 있다. 이 계산에서는 실제 폐기물의 화학적 조성비와 유사한 몰비로서 1몰의 중금속과 10⁶몰의 O₂, 10⁴몰의 Cl₂, 10⁴몰의 S₂를 선정하였다. 기존의 연구자료가 존재하는 Cr의 경우⁽¹¹⁾ 계산결과는 그 연구결과와 잘 일치하였다. 또한 저온에서의 지배종을 살펴볼때 (산소+황)의 경우 As를 제외하고는 모두 황화물이었으며 (산소+염소+황)의 경우 역시 As와 Hg를 제외하고는 모두 황화합물임을 알 수 있다. 이들 황화합물들은 대략 온도 600-900K사이에서 급격히 감소하면서 소멸되었는데 이는 이 온도 범위에서 폐기물내에 존재하고 있는 황이 산소와 결합하여 황화산화물인 SO₂(g)와 SO₃(g)의 농도가 급격히 증가하기 때문이다. 이와같이 검증된 계산절차를 토대로 본 연구에서는 식 (1)에 나타나 있는 폐기물 석모형을 다음의 두단계로

Table 1. Principal metal sulfides considered in equilibrium calculations

Metal	Metal sulfide
As	As ₂ S ₂ (l), As ₂ S ₂ (s), As ₂ S ₃ (l), As ₂ S ₃ (s), As ₄ S ₄ (l), As ₄ S ₄ (s), As ₄ S ₄ (g), AsS(g)
Be	BeS(s), BeS(g), BeSO ₄ (s), BeSO ₄ *2H ₂ O(s) BeSO ₄ *4H ₂ O(s)
Cd	CdS(s), CdS(g) CdSO ₄ (s)
Cr	Cr ₂ (SO ₄) ₃ (s), CrS(s)
Cu	Cu ₂ S(l), Cu ₂ S(s), Cu ₂ SO ₄ (s), CuO*CuSO ₄ (s) CuS(s), CuS(g) CuSO ₄ (s) CuSO ₄ *H ₂ O(s) CuSO ₄ *3H ₂ O(s) CuSO ₄ *5H ₂ O(s)
Hg	Hg ₂ SO ₄ (s) HgSO ₄ (s) HgS(s), HgS(g)
Pb	Pb ₂ SO ₅ (s) PbO*PbSO ₄ (s) 2PbO*PbSO ₄ (s) 3PbO*PbSO ₄ (s) 4PbO*PbSO ₄ (s) PbS(s), PbS(l) PbS(g) PbSO ₄ (s) PbSO ₄ (l)
Sn	Sn(SO ₄) ₂ (s) Sn ₂ S ₃ (s) Sn ₃ S ₄ (s) SnS(l), SnS(s) SnS(g), SnS ₂ (s) SnSO ₄ (s)

나누어 평형계산을 수행하였다; (1) C₃H₄-중금속 (Pb, Hg, Cr)-Air-Cl₂-S₂ 모델, (2) C₂H₄-중금속 (As, Be, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Sn)-Air-Cl₂-S₂ 모델. 이 모델들은 참고문헌(10)에서 수행된 계산결과에 대한 황의 영향을 보고자 선정되었다. 다음은 각각의 모델에 대한 계산결과 및 토의를 소개하기로 하며 세 부사항은 이정진(18)을 참고하기 바란다.

2.1. C₃H₄-중금속(Cr, Pb, Hg)-Air-Cl₂-S₂ 모델

이 모델에서는 폐기물의 조성으로 C, H, Cl, S, Cr, Pb, Hg를 고려하였으며 탄소와 수소의 존재가 중금속 지배종에 미치는 영향을 온도, 염소와 황의 함유량을 변화시키며 알아보았다. 이들 원소들의 무게분율은 참고문헌(1,19)를 기준으로 실제 폐기물의 조성과 비슷하게 선정되었으며 (C, H, Cl, S, Pb, Hg, Cr -- 84.6, 9.4, 6.0, 0.3, 0.01, 0.01, 0.01) 이때 C/H 무게비는 약 9이므로 폐기물을 C₃H₄, Cl₂, S₂, Pb, Hg, Cr의 혼합물로 가정하여 평형계산을 수행하였다. Table 2에서 언급한 바와 같이 폐기물내의 황 함유량이 지배종에 미치는 영향은 저온의 경우를 제외하고는 일반적으로 미미하였는데 이는 고온으로 갈수록 황이 연소실 주입공기와 반응하여 SO₂(g)나 SO₃(g)로 형성되려는 경향이 크기 때문이다.(20) 염소의 함유량이 변할때 역시 저온의 경우를 제외하고는 계산결과가 참고문헌(10)의 결과와 거의 같았다. 그러므로 온도 변화에 따른 여러 금속지배종들의 몰분포를 살펴보는 것이 필요한데 Fig. 1은 6% Cl 농도, 0.3% S 농도, 100% 과잉공기율인 경우의 온도변화에 따른 금속 지배종들의 몰분포를 보여주고 있다. HgCl₂(g)는 1000K 이상의 온도에서 감소하는 반면에 PbCl(g)는 증가하였으며 PbO(g), CrO₃(g) 역시 온도증가에 따라 농도가 급격히 증가함을 알 수 있다. Cr-O₂-Cl₂-S₂계에서 지배종인 CrO₂Cl₂(g)는 800K에서부터 감소하고 있는데, 이는 Cl이 중금속과 결합하여 화합물을 만드는 경향보다 H와 결합하여 HCl을 형성하는 영향이 매우 크기 때문이다.(20) 저온에서는 황 화물인 Cr₂(SO₄)₃(s)와 PbSO₄(s)가 지배종으로 나타내며, 700K부근에서 다른 화학종으로 바뀔 수 있다.

Table 2. Principal metal species in Oxygen/Chlorine/Sulfur environment

Metal	With Oxygen and Sulfur		With Oxygen, Chlorine, and Sulfur	
	principal species	temperature range(K)	principle species	temperature range(K)
As	As ₂ O ₅ (s) As ₄ O ₆ (g)	400 - 600 700 - 1600	As ₂ O ₅ (s) AsCl ₃ (g)	400 - 600 700 - 1600
Be	BeSO ₄ (s) BeO(s)	400 - 800 900 - 1600	BeSO ₄ (s) BeO(s) BeCl ₂ (g)	400 - 800 900 - 1200 1300 - 1600
Cd	CdSO ₄ (s) Cd(g)/CdO(g)	400 - 1100 1200 - 1600	CdSO ₄ (s) CdCl ₂ (l) Cd(g)/CdO(g)	400 - 900 1000 - 1200 1300 - 1600
Cr	Cr ₂ (SO ₄) ₃ (s) Cr ₂ O ₃ (s) CrO ₃ (g)/Cr ₂ O ₃ (s)	400 - 900 1000 - 1400 1500 - 1600	Cr ₂ (SO ₄) ₃ (s) CrO ₂ Cl ₂ (g)	400 - 700 800 - 1600
Cu	CuSO ₄ (s) Cu ₂ OSO ₄ (s) CuO(s) Cu ₂ O(s) Cu(g)/CuO(g)	400 - 900 ~1000 1100 - 1300 ~1400 1500 - 1600	CuSO ₄ (s) (CuCl) ₃ (g) CuCl(g)	400 - 800 900 - 1000 1000 - 1600
Hg	HgSO ₄ (s) Hg(g)/HgO(g)	400 - 600 700 - 1600	HgCl ₂ (g) Hg(g)/HgCl ₂ (g)	400 - 1600 1500 - 1600
Pb	PbSO ₄ (s) PbO(g)	400 - 1100 1300 - 1600	PbSO ₄ (s) PbCl ₂ (g)	400 - 800 900 - 1600
Sn	Sn(SO ₄) ₂ (s) SnO ₂ (s) Sn(g)/SnO(g)/SnO ₂ (s)	400 - 600 700 - 1400 1500 - 1600	Sn(SO ₄) ₂ (s) SnO ₂ (s) SnCl ₄ (g) SnCl ₂ (g)/SnCl ₄ (g)	400 - 600 ~ 700 800 - 1500 1500 - 1600

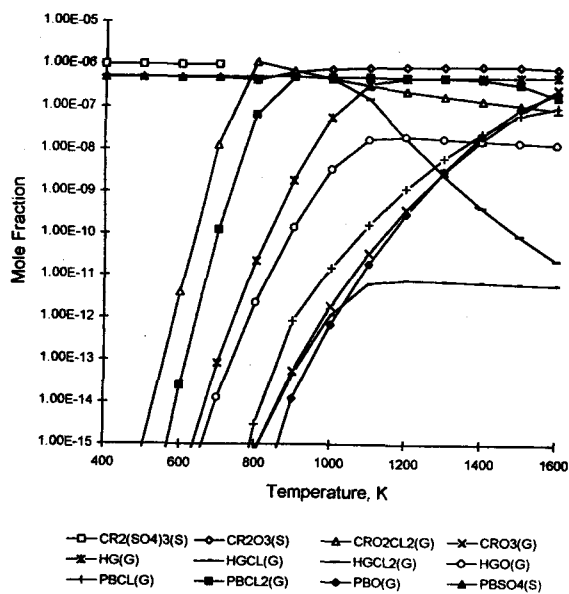


Figure 1. Moles of principal species for C₃H₄-Cr,Pb,Hg-Air-Cl₂ model as Temperature changes

2.2. C₂H₄-As,Be,Cd,Cr,Cu,Hg,Pb,Sn-Air-Cl₂-S₂ 모델

본 모델은 선정된 8가지 중금속들, As, Be, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Sn을 모두 포함하고 있는 폐기물 해석 모델이다. 탄화수소계 연료로는 국내 폐기물의 C/H비와 유사한 C₂H₄로 가정하였고 참고문헌(1,5,11)을 토대로 폐기물의 무게조성분율을 다음과 같이 선정하였다: (C, H, Cl, S, As, Be, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Sn -- 80.6, 13.4, 6.0, 0.3, 1x10⁻⁴, 2x10⁻⁴, 9x10⁻⁴, 55x10⁻⁴, 350x10⁻⁴, 1.2x10⁻⁴, 330x10⁻⁴, 20x10⁻⁴). 본 모델에서는 온도, Cl 함량, S 함량을 변화시키면서 화학평형 계산을 수행하였다. 계산결과 아주 미량이나 생성되는 중금속 화합물은 많게는 80여 종 이상이 생성되므로 각 중금속종에서 지배적인 화합물들에 대해서만 소개하기로 한다. 먼

저 일반 소각온도인 1100K에서 100% 과잉공기율인 경우 Cl 농도와 S 농도 변화에 따른 지배종의 변화를 살펴 보았다. 주어진 Cl 농도(6%)에서 S 농도가 변하는 경우는 2.1의 모델 계산결과와 같이 1100K의 고온에서 대부분의 S가 $SO_2(g)$ 나 $SO_3(g)$ 를 형성하기 때문에(20) 황화물이 나타나지 않았으므로 S 농도 변화에 따른 지배종의 변화가 전혀 없었다. 주어진 S 농도(0.3%)에서 Cl 농도가 변하는 경우 역시 고온에서 황이 $Cd(g)$, $Hg(g)$, $Cr_2O_3(s)$, $PbCl_2(g)$ 등의 중금속화합물의 물분포에 영향을 미치지 못하므로 계산결과가 참고문헌(10)의 결과와 같았다. 따라서 황이 중금속화합물의 물분포에 미치는 영향을 알기 위해서는 온도변화에 따른 계산이 필수적이다. Table 3은 6% Cl 농도, 0.3% S 농도, 100% 과잉공기율 하에서 온도의 변화에 따른 각 중금속의 지배종들과 그들의 물분포를 나타내고 있다. 그 결과를 자세히 설명하면 다음과 같다. As의 경우 저온에서는 $As_2O_3(s)$, 900K 이상에서는 $AsCl_3(g)$ 가 지배종으로 나타났다. Be의 경우는 600K 이하에서 H_2O 를 함유하고 있는 $BeSO_4 \cdot H_2O(s)$ 가 지배종으로 나타나고 있고, 온도가 증가함에 따라 H_2O 가 증발하고 남은 $BeSO_4(s)$ 가 지배종으로 나타난다. 온도가 더 증가할 수록 $SO_2(g)$ 와 $SO_3(g)$ 가 증가하므로 황화물은 없어지면서 지배종이 $BeO(s)$ 와 $Be(OH)_2(g)$ 로 바뀌었고 1200K 이상에서는 $Be(OH)_2(g)$ 외에도 $BeCl_2(g)$ 가 소량 생겨남을 알 수 있다. Cd의 경우, 900K 이하에서는 $CdSO_4(s)$ 가 지배종으로 나타나며 900K 이상에서 $Cd(g)$ 와 $CdO(g)$ 가 지배종이다. Cr의 경우 $Cr_2O_3(s)$ 와 $CrO_2Cl_2(g)$ 가 800K 이상에서 지배종으로 나타나고 있고 1500K 이상에서는 이외에도 $CrO_3(g)$ 와 $CrO_2(g)$ 가 많이 생겨났으며 700K 이하에서는 $Cr_2(SO_4)_3(s)$ 가 Linak과 Wendt⁽¹¹⁾의 연구에서와 같은 결과로 지배종으로 나타나고 있다. 또한 $CrAsO_4(s)$ 가 600K에서 800K까지 생성되었다가 사라지고 있다. 이는 600K부근에서 $As_2O_3(s)$ 의 As 일부가 $AsCl_3(g)$ 로 바뀌고 나머지는 $Cr_2(SO_4)_3(s)$ 를 형성하고 있지 않은 여분의 Cr과 결합하여 $CrAsO_4(s)$ 를 생성하기 때문이다. Cu에 대한 결과를 보면 Be와 유사한 경향을 보여 주는데 H_2O 를 함유한 $CuSO_4 \cdot H_2O(s)$ 가 500K 근방에서 $CuSO_4(s)$ 로 바뀌고 800-1200K에서는 $(CuCl)_3(g)$ 가, 1100K 이상에서는 $CuCl(g)$ 가 지배종으로 나타나고 있다. Hg에 대한 결과를 보면 1000K 이하에서는 염화물인 $HgCl_2(g)$ 가 지배종이고 1200K 이상에서는 $Hg(g)$ 와 $HgO(g)$ 가 지배종으로 나타나고 있다. Pb의 경

우 800K 이하에서는 $PbSO_4(s)$, 900-1400K에서는 $PbCl_2(g)$, 1500K 이상에서는 $PbCl_2(g)$, $PbO(g)$, $PbCl(g)$ 가 지배종이다. Sn의 경우 400-1300K까지 $SnO_2(s)$ 가 지배종이며, 1300K 이상에서는 $Sn(g)$ 와 $SnO(g)$ 가 지배종을 알 수 있다. 염화물인 $SnCl_2(g)$ 와 $SnCl_4(g)$ 는 Cl이 친화력이 강한 다른 원자와 결합하므로써 염화물이 아닌 $Sn(g)$ 와 $SnO(g)$ 이 지배종으로 나타나고 있다.

이번에는 온도변화가 각 중금속을 포함하는 중금속화합물들의 총 몰수에 미치는 영향을 도시화 하였다. Figures 2-5는 (0% Cl 농도 0% S 농도), (0% Cl 농도 0.3% S 농도), (6% Cl 농도 0% S 농도), (6% Cl 농도 0.3% S 농도)인 경우를 각각 보여주며 전체 중금속 몰수를 1로 하였을때의 상대적인 중금속 몰수를 도시화한 것이다. Cr, Cu, Pb를 제외한 다른 중금속들은 염소와 황의 영향을 거의 받지 않는 것처럼 보이지만 이는 계산 시 폐기물 100g내에 함유된 중금속들간의 무게를 실제 도시폐기물과 유사하게 (As, Be, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Sn -- 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})와 같이 선정하여 중금속종마다 초기 함유량이 달랐기 때문이다. 또 중금속들간의 산소, 염소, 황과의 친화도 차이로 직접적인 비교는 어렵지만 Figures 2-5를 비교함으로써 대체적으로 황은 저온에서의 중금속화합물에 영향을 미치며 염소는 고온에서의 중금속화합물에 영향을 미침을 알 수 있다.

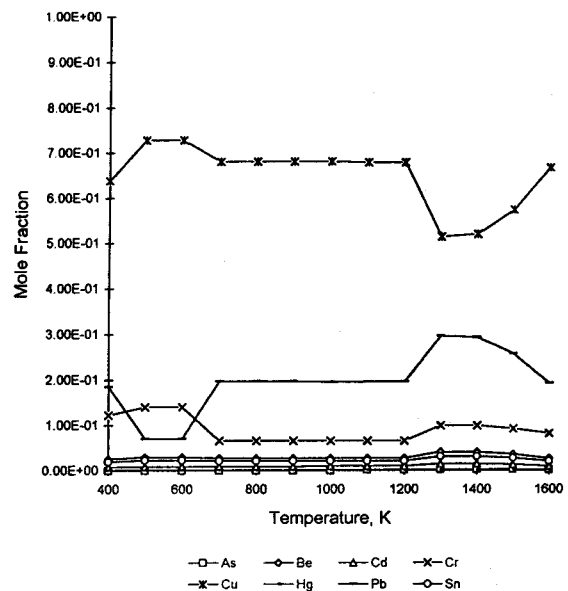


Figure 2. Moles of principal species for C_3H_4-Cr , $Pb, Hg-Air-Cl_2$ model as Temperature changes

Table 3. Principal metallic species with temperature variation

Temp. Range (K)	As		Be		Cd		Cr		Cu		Hg		Pb		Sn	
	Principal species	Mole Fraction	Principal species	Mole Fraction	Principal species	Mole Fraction	Principal species	Mole Fraction	Principal species	Mole Fraction	Principal species	Mole Fraction	Principal species	Mole Fraction	Principal species	Mole Fraction
400-500	As ₂ O ₃ (s)	10 ⁻⁹ -10 ⁻⁸	BeSO ₄ ·4H ₂ O(s)	10 ⁻⁷ -10 ⁻⁶	CdSO ₄ (s)	10 ⁻⁶ -10 ⁻⁷	Cr ₂ (SO ₄) ₃ (s)	10 ⁻⁷ -10 ⁻⁶	CuSO ₄ ·H ₂ O(s)	10 ⁻⁹ -10 ⁻⁵	HgCl ₂ (g)	10 ⁻⁹ -10 ⁻⁸	PbSO ₄ (s)	10 ⁻⁶ -10 ⁻⁵	SnO ₂ (s)	10 ⁻⁷ -10 ⁻⁶
500-600			BeSO ₄ ·4H ₂ O(s)	10 ⁻⁷ -10 ⁻⁶	CdSO ₄ (s)	10 ⁻⁶ -10 ⁻⁷	Cr ₂ (SO ₄) ₃ (s)	10 ⁻⁷ -10 ⁻⁶	CuSO ₄ (s)	10 ⁻⁹ -10 ⁻⁵	HgCl ₂ (g)	10 ⁻⁹ -10 ⁻⁸	PbSO ₄ (s)	10 ⁻⁶ -10 ⁻⁵	SnO ₂ (s)	10 ⁻⁷ -10 ⁻⁶
600-700			BeSO ₄ (s)	10 ⁻⁷ -10 ⁻⁶	CdSO ₄ (s)	10 ⁻⁶ -10 ⁻⁷	Cr ₂ (SO ₄) ₃ (s)	10 ⁻⁷ -10 ⁻⁶	CuSO ₄ (s)	10 ⁻⁶ -10 ⁻⁵	HgCl ₂ (g)	10 ⁻⁹ -10 ⁻⁸	PbSO ₄ (s)	10 ⁻⁶ -10 ⁻⁵	SnO ₂ (s)	10 ⁻⁷ -10 ⁻⁶
700-800			BeO(s)	10 ⁻⁷ -10 ⁻⁶	CdSO ₄ (s)	10 ⁻⁶ -10 ⁻⁷	Cr ₂ O ₃ Cl ₂ (g)	10 ⁻⁶ -10 ⁻⁵	CuSO ₄ (s)	10 ⁻⁶ -10 ⁻⁵	HgCl ₂ (g)	10 ⁻⁹ -10 ⁻⁸	PbSO ₄ (s)	10 ⁻⁶ -10 ⁻⁵	SnO ₂ (s)	10 ⁻⁷ -10 ⁻⁶
800-900			BeSO ₄ (s)	10 ⁻⁷ -10 ⁻⁶	CdSO ₄ (s)	10 ⁻⁶ -10 ⁻⁷	Cr ₂ O ₃ Cl ₂ (g)	10 ⁻⁶ -10 ⁻⁵	CuSO ₄ (s)	10 ⁻⁶ -10 ⁻⁵	HgCl ₂ (g)	10 ⁻⁹ -10 ⁻⁸	PbSO ₄ (s)	10 ⁻⁶ -10 ⁻⁵	SnO ₂ (s)	10 ⁻⁷ -10 ⁻⁶
900-1000	AsCl ₃ (g)	10 ⁻⁶ -10 ⁻⁷	BeO(s)	10 ⁻⁷ -10 ⁻⁶	Cd(g)	10 ⁻⁹ -10 ⁻⁷	Cr ₂ O ₃ (s)	10 ⁻⁷ -10 ⁻⁶	CuCl(g)	10 ⁻⁹ -10 ⁻⁵	HgCl ₂ (g)	10 ⁻⁹ -10 ⁻⁸	PbCl ₂ (g)	10 ⁻⁶ -10 ⁻⁵	SnO ₂ (s)	10 ⁻⁷ -10 ⁻⁶
1000-1100	AsCl ₃ (g)	10 ⁻⁶ -10 ⁻⁷	Be(OH) ₂ (g)	10 ⁻⁹ -10 ⁻⁷	Cd(g)	10 ⁻⁹ -10 ⁻⁸	Cr ₂ O ₃ Cl ₂ (g)	10 ⁻⁷ -10 ⁻⁶	CuCl(g)	10 ⁻⁹ -10 ⁻⁵	HgCl ₂ (g)	10 ⁻⁹ -10 ⁻⁸	PbCl ₂ (g)	10 ⁻⁶ -10 ⁻⁵	SnO ₂ (s)	10 ⁻⁷ -10 ⁻⁶
1100-1200	AsCl ₃ (g)	10 ⁻⁶ -10 ⁻⁷	BeO(s)	10 ⁻⁷ -10 ⁻⁶	Cd(g)	10 ⁻⁹ -10 ⁻⁸	Cr ₂ O ₃ (s)	10 ⁻⁷ -10 ⁻⁶	CuCl(g)	10 ⁻⁹ -10 ⁻⁵	Hg(g)	10 ⁻⁹ -10 ⁻⁸	PbCl ₂ (g)	10 ⁻⁶ -10 ⁻⁵	SnO ₂ (s)	10 ⁻⁷ -10 ⁻⁶
1200-1300	AsCl ₃ (g)	10 ⁻⁶ -10 ⁻⁷	Be(OH) ₂ (g)	10 ⁻¹⁰ -10 ⁻⁹	CdO(g)	10 ⁻⁹ -10 ⁻⁸	Cr ₂ O ₃ Cl ₂ (g)	10 ⁻⁷ -10 ⁻⁶	CuCl(g)	10 ⁻⁹ -10 ⁻⁵	HgO(g)	10 ⁻¹⁰ -10 ⁻⁹	PbO(g)	10 ⁻⁹ -10 ⁻⁷	SnO ₂ (s)	10 ⁻⁷ -10 ⁻⁶
1300-1400	AsCl ₃ (g)	10 ⁻⁶ -10 ⁻⁷	Be(OH) ₂ (g)	10 ⁻⁷ -10 ⁻⁶	Cd(g)	10 ⁻⁹ -10 ⁻⁸	Cr ₂ O ₃ (s)	10 ⁻⁷ -10 ⁻⁶	CuCl(g)	10 ⁻⁹ -10 ⁻⁵	Hg(g)	10 ⁻⁹ -10 ⁻⁸	PbCl ₂ (g)	10 ⁻⁶ -10 ⁻⁵	SnO ₂ (s)	10 ⁻⁷ -10 ⁻⁶
1400-1500	AsCl ₃ (g)	10 ⁻⁶ -10 ⁻⁷	Be(OH) ₂ (g)	10 ⁻⁷ -10 ⁻⁶	CdO(g)	10 ⁻⁹ -10 ⁻⁸	Cr ₂ O ₃ Cl ₂ (g)	10 ⁻⁷ -10 ⁻⁶	CuCl(g)	10 ⁻⁹ -10 ⁻⁵	HgO(g)	10 ⁻¹⁰ -10 ⁻⁹	PbO(g)	10 ⁻⁹ -10 ⁻⁷	SnO(g)	10 ⁻⁹ -10 ⁻⁷
1500-1600	AsCl ₃ (g)	10 ⁻⁶ -10 ⁻⁷	Be(OH) ₂ (g)	10 ⁻⁷ -10 ⁻⁶	CdO(g)	10 ⁻⁹ -10 ⁻⁸	Cr ₂ O ₃ (g)	10 ⁻¹⁰ -10 ⁻⁹	Cu(g)	10 ⁻¹⁰ -10 ⁻⁴	HgO(g)	10 ⁻¹⁰ -10 ⁻⁹	Pb(g)	10 ⁻⁹ -10 ⁻⁸	SnCl ₂ (g)	10 ⁻⁹ -10 ⁻⁶

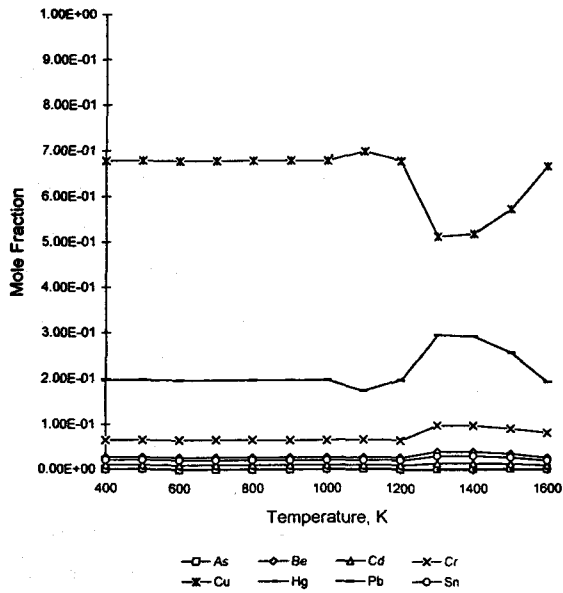


Figure 3. Total moles of principal species for C_2H_4 -As,Be,Cd,Cr,Cu,Hg,Pb,Sn-Air- Cl_2 model as Temperature changes (0% Cl concentration, 0.3% S concentration)

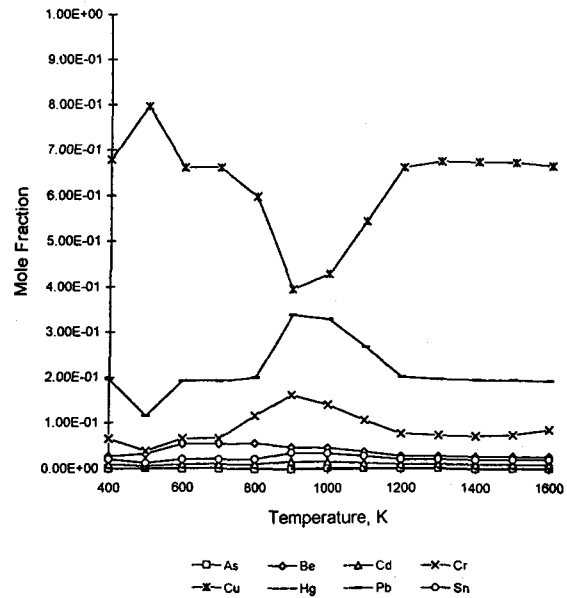


Figure 5. Total moles of principal species for C_2H_4 -As,Be,Cd,Cr,Cu,Hg,Pb,Sn-Air- Cl_2 model as Temperature changes (6% Cl concentration, 0.3% S concentration)

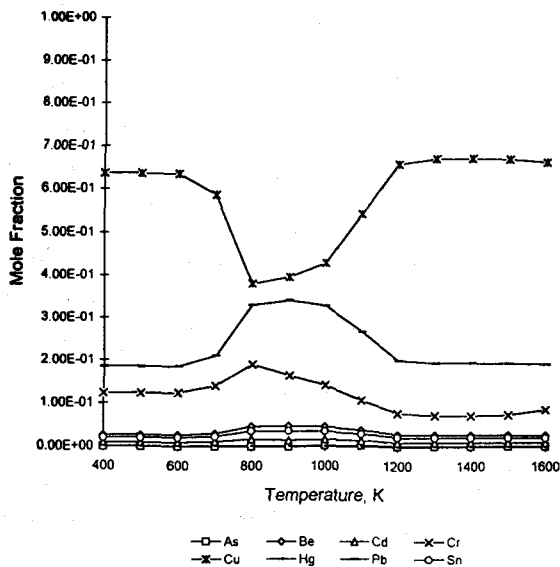


Figure 4. Total moles of principal species for C_2H_4 -As,Be,Cd,Cr,Cu,Hg,Pb,Sn-Air- Cl_2 model as Temperature changes (6% Cl concentration, 0% S concentration)

3. 결론

폐기물 소각시 발생하는 유해 중금속의 거동에 대한 화학평형 계산을 수행하였고 소각시 영향을 미치는 인자들인 온도, Cl 함량, S 함량을 선정하여 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. S 농도는 중금속들의 지배종에 큰 영향을 미치지 못하나 S의 존재유무는 저온에서 지배종에 큰 영향을 주는 인자다. (2) 일반적으로 각 중금속들의 지배종은 고온에서는 염화물이며 저온에서는 황화물이 지배종이다. 단, As의 경우는 산화물이며, 저온에서 Sn은 산화물이며, 고온에서 Be는 $Be(OH)_2(g)$, Cd, Hg와 Sn은 가상의 단원자 분자가 지배종이다. (3) As를 제외하고는 저온에서의 지배종들의 농도는 초기의 중금속의 농도보다 증가한다. 고온에서 As, Be, Cr, Cu의 지배종들의 농도는 초기의 중금속

의 농도보다 증가하나, Pb와 지배종이 단원자 분자인 Cd, Hg, Sn의 지배종들의 농도는 감소한다.

후기

본 연구는 교육부학술연구 조성비(기계공학분야) 지원(과제번호ME9-A-14)으로 진행되었으며 이에 관계자 여러분께 감사드립니다.

참고문헌

- (1) 대한기계학회 추계학술대회 논문집, 1993, 폐기물 소각 처리기술 Workshop.
- (2) Oppelt, E. T., 1987, Incineration of Hazardous Waste: A Critical Review, J. Air Pollution Control Association, Vol. 37, pp. 558-586.
- (3) 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.
- (4) 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.
- (5) 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.
- (6) 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.
- (7) 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.
- (8) 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.
- (9) 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.
- (10) 이정진, 황정호, 1995, 염소를 함유한 폐기물의 소각 시 생성되는 유해 중금속류 결정에 대한 화학평형 계산, 대한기계학회논문집, 제19권, 제12호.
- (11) 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.
- (12) Gordon, S., and McBride, B. J., 1971, Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks, and Chapman-Jouget Detonation, NASA SP-273.
- (13) 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.
- (14) Barin, I., Knacke, O., and Kubaschewski, O., 1977, Thermochemical Properties of Inorganic Substances, 1977 Supplement, Springer, Berlin.
- (15) Barin, I., 1989, Thermochemical Data of Pure Substances, VCH, Germany.
- (16) Lamoreaux, R. H., Hildenbrand, D. L., and Brewer, L., 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, 1987.
- (17) Cox, J. D., Wagman, D. D., and Medvedev, V. A., 1989, CODATA Key Values for Thermodynamics, Hemisphere, New York.

- (18) 이정진, 1995, 폐기물 소각시 발생하는 유해 중금속 거동에 대한 화학평형 계산, 연세대학교 기계공학과 석사논문.
- (19) Lee, C. C., 1988, A Model Analysis of Metal Partitioning in a Hazardous Waste Incineration System, Journal of Air Pollution Association, Vol. 38(7), pp. 941-945.
- (20) Yang, M., Karra, S. B., and Senkan, S. M., 1987, Equilibrium Analysis of Combustion/Incineration, Hazardous Waste & Hazardous Materials, Vol. 4(1), pp. 55-68.