

〈논 문〉

폐기물 소각시 생성되는 유해 중금속물질과 연소실내 비산재와의 응축, 응집현상에 대한 연구

유 주 현* · 황 정 호**

(1996년 7월 22일 접수)

Condensation and Coagulation of Metallic Species with Fly Ash Particles in a Waste Incinerator

Joo-Hyun Rhyue and Jung-Ho Hwang

Key Words : Waste Incineration(폐기물소각), Heavy Metallic Species(중금속류), Coagulation(응집), Homogeneous Condensation(균질응축), Heterogeneous Condensation(비균질응축), Fly Ash(비산재)

Abstract

A numerical analysis on condensation and coagulation of the metallic species with fly ash particles pre-existing in an incinerator was performed. Waste was simplified as a mixture of methane, chlorine, and small amounts of Pb and Sn. Vapor-phase amounts of Pb- and Sn-compounds were first calculated assuming a thermodynamic equilibrium state. Then theories on vapor-to-particle conversion, vapor condensation onto the fly ash particles, and particle-particle interaction were examined and incorporated into equations of aerosol dynamics and vapor continuity. It was assumed that the particles followed a log-normal size distribution and thus a moment model was developed in order to predict the particle concentration and the particle size distribution simultaneously. Distributions of metallic vapor concentration (or vapor pressure) were also obtained. Temperature drop rate of combustion gas, fly ash concentration and its size were selected as parameters influencing the discharged amount of metallic species. In general, the coagulation between the newly formed metal particles and the fly ash particles was much greater than that between the metal particles themselves or between the fly ash particles themselves. It was also found that the amount of metallic species discharged into the atmosphere was increased due to coagulation. While most of PbO vapors produced from the combustion were eliminated due to combined effect of condensation and coagulation, the highly volatile species, PbCl₂ and SnCl₄ vapors tended to discharge into the atmosphere without experiencing either the condensation or the coagulation. For Sn vapors the tendency was between that of PbO vapors and that of PbCl₂ or SnCl₄. To restrain the discharged amount of hazardous metallic species, the coagulation should be restrained, the number concentration and the size of pre-existing fly ash particles should be increased, and the temperature drop rate of combustion gas should be kept low.

*회원, 연세대학교 대학원 기계공학과

**회원, 연세대학교 기계공학과

기 호 설 명

- A : 응집이 없을 때의 전체 에어로졸 표면적
- A_{coag} : 응집이 있을 때의 전체 에어로졸 표면적
- b_0, b_2 : 보정계수
 - $b_0 = 0.633 + 0.092\sigma_g^2 - 0.022\sigma_g^3$
 - $b_2 = 0.39 + 0.5\sigma_g - 0.214\sigma_g^2 + 0.029\sigma_g^3$
- $B_i (i=1, 2, 3, 4, 5)$: 상수
 - $B_1 = (36\pi)^{\frac{1}{3}} v_m n_s \left(\frac{k_B T}{2\pi m_m} \right)^{\frac{1}{2}}$
 - $B_2 = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{6}} \left(\frac{6k_B T}{\rho_p} \right)^{\frac{1}{2}}$
 - $B_3 = \frac{1}{3} (48\pi^2)^{\frac{1}{3}} \lambda v_m n_s \left(\frac{8k_B T}{\pi m_m} \right)^{\frac{1}{2}}$
 - $B_4 = \frac{2k_B T}{3\mu}$
 - $B_5 = 1.257$
- C_c : Cunningham 미끄럼 보정계수 (= $1 + B_5 Kn$)
- d_p : 비산재 직경
- k_B : 볼츠만 상수
- Kn : Knudsen 수
- I : 균질 응축률(액적 전류)
- M_k : K번째 에어로졸 모멘트
- m_m : 모노머 분자 하나의 질량
- n : 입자크기 분포함수
- N_m : 모노머 수 밀도
- N_p : 비산재 수 밀도
- N_{sat} : 모노머 포화수 밀도
- N : 입자의 초기 수 밀도
- P_{crit} : 모노머의 임계증기압
- P_m : 모노머의 초기 증기압
- P_{sat} : 모노머 포화 증기압
- S : 포화비
- T : 온도
- T_0 : 연소 온도
- t : 시간
- v, \bar{v} : 입자 하나의 부피
- v_m : 모노머 분자 하나의 부피
- v^* : 모노머 분자군의 임계부피

그리스문자

- β : 총돌 빈도 함수

- $\beta_{\text{FM}} = B_2 \left(\frac{1}{v} + \frac{1}{\bar{v}} \right)^{\frac{1}{2}} (v^{\frac{1}{3}} + \bar{v}^{\frac{1}{3}})^2$
- $\beta_c = B_4 \left(\frac{C_c(v)}{v^{\frac{1}{3}}} + \frac{C_c(\bar{v})}{\bar{v}^{\frac{1}{3}}} \right) (v^{\frac{1}{3}} + \bar{v}^{\frac{1}{3}})$
- γ : 표면장력
- ϵ : 응축계수 ($\epsilon = \frac{\epsilon_c \epsilon_{\text{FM}}}{\epsilon_c + \epsilon_{\text{FM}}}$)
 - $\epsilon_{\text{FM}} = B_2 v_g^{\frac{3}{2}} \exp(8 \ln^2 \sigma_g)$
 - $\epsilon_c = B_3 v_g^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{7}{2} \ln^2 \sigma_g\right)$
- ζ : 응집계수 ($\zeta = \frac{\zeta_c + \zeta_{\text{FM}}}{\zeta_c + \zeta_{\text{FM}}}$)
 - $\zeta_{\text{FM}} = b_2 B_2 v_g^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{3}{2} \ln^2 \sigma_g\right) \times \left[\exp\left(\frac{25}{8} \ln^2 \sigma_g\right) + 2 \exp\left(\frac{5}{8} \ln^2 \sigma_g\right) + \exp\left(\frac{1}{8} \ln^2 \sigma_g\right) \right]$
 - $\zeta_c = B_4 \left[1 + \exp(\ln^2 \sigma_g) + B_5 Kn \exp\left(-\frac{1}{2} \ln^2 \sigma_g\right) (1 + \exp(-2 \ln^2 \sigma_g)) \right]$
- η : 응축계수 ($\eta = \frac{\eta_c \eta_{\text{FM}}}{\eta_c + \eta_{\text{FM}}}$)
 - $\eta_{\text{FM}} = B_1 v_g^{\frac{3}{2}} \exp(2 \ln^2 \sigma_g)$
 - $\eta_c = B_3 v_g^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{2} \ln^2 \sigma_g \right)$
- η_{emission} : 배출효율
- ξ : 응집계수 ($\xi = \frac{\xi_c \xi_{\text{FM}}}{\xi_c + \xi_{\text{FM}}}$)
 - $\xi_{\text{FM}} = b_0 B_2 v_g^{\frac{1}{2}} \left[\exp\left(\frac{25}{8} \ln^2 \sigma_g\right) + 2 \exp\left(\frac{5}{8} \ln^2 \sigma_g\right) + \exp\left(\frac{1}{8} \ln^2 \sigma_g\right) \right]$
 - $\xi_c = B_4 \left[1 + \exp(\ln^2 \sigma_g) + B_5 Kn \exp\left(\frac{1}{2} \ln^2 \sigma_g\right) (1 + \exp(2 \ln^2 \sigma_g)) \right]$
- ρ_p : 입자고유밀도
- σ : 표준편차

하첨자

- C : 연속체 영역
- crit : 임계상태
- FM : 자유분자 영역
- g : 기하학적 평균
- m : 모노머(응축될 수 있는 중금속 증기)
- sat : 포화

1. 서론

폐기물 소각시 생성되는 유해 중금속물질의 배출을 억제하기 위해서는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 중금속물질의 물리 화학적 거동에 대한 이해가 필수적이다.^(1~3) 폐기물안에 미량의 광물질 형태로 함유되어 있던 중금속물질의 대부분은 연소 후 바닥재로 남게 되며 휘발성이 강한 중금속은 고온의 노내 환경에서 증발하여 연소가스의 흐름속에 섞여서 후류로 빠져나간다. 연소가스의 온도가 서서히 떨어짐에 따라 이 증기들은 핵을 형성하여 표면성장을 하거나, 노내 유입된 비산재(fly ash) 입자들의 표면에 응축된다. 이런 입자들은 응집(coagulation)으로 인해 더욱 성장하게 된다. 화학적 거동으로는 소각시 중금속이 폐기물내에 존재하던 염소, 황과 반응하여 중금속 염화물, 황화물을 형성하거나, 소각을 위해 산화제로 쓰인 산소 또는 폐기물내에 존재하던 산소와 반응하여 산화물을 형성하는 경우이다.⁽⁴⁾ 이러한 화합물들은 일반적으로 원래의 폐기물내에 존재하고 있던 중금속들보다 훨씬 휘발성이 강하여 고온의 노내 환경에서 더 쉽게 증발한다.⁽⁵⁾ 이와 같이 증발과 응축은 소각로내 유해 중금속물질이 겪게 되는 중요한 현상이므로 대기로의 배출 억제를 위해서 그간 연구가 수행되어 왔다. 이정진 등^(6, 7)은 폐기물 소각시 생성되는 유해 중금속류 결정을 위해 화학평형 계산을 하였고, 송유석 등⁽⁸⁾은 이정진의 연구를 기초로 여러 중금속 증기의 응축특성과 이에 따른 대기로의 배출효율을 산출하였다. 송유석 등⁽⁸⁾의 연구에서는 소각로내 $10^2-10^5 \text{ cm}^{-3}$ 의 수밀도로 존재하는 비산재

입자들이 공간적으로 균일하게 분포한다는 가정하에 입자 한 개가 전체 계를 대표한다고 간주하여 비균질응축으로 인한 중금속 증기압의 감소를 Fick의 확산방정식과 이상기체 방정식으로부터 구하였다. 이때 균질응축으로 인한 중금속 증기압의 감소가 계산에서 고려되었다. 송유석 등⁽⁸⁾의 연구는 입자의 크기가 균일하다는 단분산(monodisperse) 가정하에 수행되었으나 실제로는 균질응축에 의해 새롭게 형성된 중금속 입자와 기존의 비산재 입자간의 응집으로 인해 입자크기 분포가 변하게 되며 이에 따른 응축 현상도 달라진다. 본 연구에서는 응집으로 인해 입자크기 분포가 변하는 다분산(polydisperse)인 경우를 고려하여 계산을 수행하였으며 균질응축과 비균질응축이 동시에 고려되고 단위부피 당의 비산재 입자분포가 공간적으로 균일하다는 가정이 따로 필요 없으므로 송유석 등⁽⁸⁾의 연구에 비해 좀더 간편하다는 장점이 있다. 본 연구에서는 응축과 응집에 영향을 미치는 인자로 온도강하율, 기존 비산재 입자의 크기분포와 수밀도를 선택하여 이들이 유해 중금속물질의 배출에 미치는 영향을 고찰하였다. 기존입자와 생성된 중금속 입자의 형태는 구형이라고 가정하였다.

2. 모델

폐기물은 여러 물질의 복합체이며 중금속도 다양하게 존재하고 있어 현재까지 폐기물에 대한 열역학 자료가 일반화되어 있지 않으므로 본 연구에서는 탄화수소계 연료로 폐기물을 단순화하고,⁽⁶⁻⁹⁾ 여기에 염소와 미량의 중금속이 함유된 것으로 생각하여 해석을 수행하였다. 먼저 소각온도에서 화

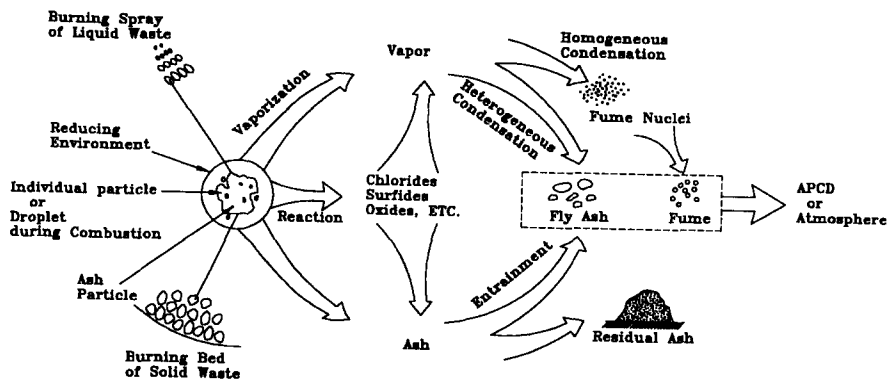


Fig. 1 PhysicoChemical behavior of metals in an incinerator

학반응이 매우 빠르게 일어나서 연소 생성물들이 국부적으로 열역학적 평형상태에 있다고 가정하여⁽¹⁰⁾ 중금속종들의 물분포를 NASA CEC CODE⁽¹¹⁾를 사용하여 계산하였다. 소각온도에서 생성된 증기는 후류로 흘러가면서 온도가 떨어짐에 따라 과포화 상태에 도달하게 되어 노내의 난류현상 등으로 연소가스에 유입된 비산재 등의 기존입자 표면으로 비균질응축을 하거나 어떤 임계상태에 도달하면 균질응축이 일어난다. 중금속 증기의 균질응축으로 인한 입자화, 비균질응축으로 인한 증기량의 감소, 그리고 중금속 입자와 기존 입자와의 응집에 따른 크기변화를 동시에 고려하기 위해서는 입자저동 방정식(General Dynamic Equation)의 해석이 필수적이다. 본 연구에서는 입자상 물질이 유선을 따라 움직이며 응집 현상으로 그 크기분포와 수밀도가 변하게 된다. 이때 중력과 전기력등과 같은 외력과 브라운 확산으로 인해 입자의 운동이 유선에서 벗어나지 않도록 유동장과 입자 크기 범위를 선정하였다. 즉 연소 배가스와 입자의 상대운동을 무시한다면 임의의 시간 t 에서의 입자 저동은 다음의 식으로 표시된다.⁽¹²⁾

$$\frac{\partial n(v, t)}{\partial t} = -\frac{\partial I}{\partial v} + \frac{1}{2} \int_0^v \beta(v-\bar{v}, \bar{v}) n(v-\bar{v}) n(\bar{v}) d\bar{v} - n(v) \int_0^\infty \beta(v, \bar{v}) n(\bar{v}) d\bar{v} \quad (1)$$

여기서 n 은 입자크기 분포 함수, v 는 입자 하나의 부피, \bar{v} 는 충돌 대상 입자의 부피, β 는 입자 충돌빈도 함수이다. I 는 액적전류(droplet current)라고 하며 생성과 응축과정시 손실되는 증기의 양을 의미한다. 식 (1)은 적분과 미분이 함께 사용되는 복잡한 형태로 표시되기에 많은 경우 입자크기 분포가 로그-정규 함수라는 가정과 모멘트 개념의 도입으로 상미분 방정식으로 변환되어 사용된다.⁽¹³⁻¹⁵⁾ 입자 부피에 관한 크기 분포 함수의 k 번째 모멘트는

$$M_k = \int_0^\infty v^k n(v, t) dv \quad (2)$$

로 정의된다. 입자크기 분포 함수 $n(v, t)$ 은 로그-정규 분포로 가정하였다.

$$n(v, t) = \frac{M_0}{3\sqrt{2\pi} \ln \sigma_g} \exp \left[-\frac{\ln^2(v/v_g)}{18 \ln^2 \sigma_g} \right] \frac{1}{v} \quad (3)$$

여기서 v_g 는 기하평균 입자 부피, σ_g 는 입자 크기 분포에 관한 기하 표준 편차를 나타낸다. M_0 는

임의의 입자상 물질의 수밀도를 의미하는데 본 연구에서 관심 있는 입자상 물질로는 소각로내 존재하는 비산재와 폐기물 연소로 발생한 중금속 증기의 균질응축으로 생성된 입자의 두 가지가 있다. 따라서 본 연구에서는 두 종류의 입자가 함께 어우러져 있을때의 크기 분포가 로그-정규분포를 따른다는 가정이 사용된다. 식 (3)을 식 (2)에 대입하여 정리하면 다음의 관계가 유도된다.⁽¹⁶⁾

$$M_k = M_0 v_g^k \exp \left(\frac{9}{2} k^2 \ln^2 \sigma_g \right) \quad (4)$$

식 (4)에 의해 세 가지 모멘트 M_0 , M_1 , M_2 로 다음의 식이 성립한다.

$$v_g = \frac{M_1^2}{M_0^{3/2} M_2^{1/2}}, \quad \ln^2 \sigma_g = \frac{1}{9} \ln \left(\frac{M_0 M_2}{M_1^2} \right) \quad (5)$$

그러므로, M_0 , M_1 , M_2 의 값을 알고 있다면 입자 크기 분포의 변화를 알려주는 인자인 σ_g 와 v_g 를 계산할 수 있다. 식 (1)의 양변에 v^k 를 곱하고 $0 \sim \infty$ 까지 적분한 후 모멘트 모델을 도입하면 식 (1)은 M_k 의 상미분방정식으로 단순화된다. 이때 적분을 수행하기 위해서는 입자 충돌빈도 함수 β 에 대한 정보가 필요하다. 자유 분자 영역($Kn > \sim 10$)과 연속체 영역($Kn < \sim 1$)의 각 영역에서 정의된 β 값을 대입하고 정리하여 각 영역에서 모멘트 방정식을 얻은 후에 평균하면 임의의 영역에서의 최종적인 모멘트 방정식은 다음과 같다.⁽¹³⁾

$$\frac{dM_0}{dt} = I - \xi M_0^2 \quad (6)$$

$$\frac{dM_1}{dt} = I v^* + \eta (S-1) M_0 \quad (7)$$

$$\frac{dM_2}{dt} = I v^{*2} + 2\epsilon (S-1) M_1 + 2\zeta M_1^2 \quad (8)$$

이때 v^* 는 분자 클러스터 또는 입자 핵의 체적이다. η , ϵ 은 응축계수, ζ , ξ 는 응집계수를 의미하며 두 영역에서 구한 값의 조화 평균값을 사용한다.⁽¹³⁾ 식 (6)~(8)을 보면 응축에 관련된 액적전류 I 는 중금속 증기의 포화비 S 의 항으로 변환되었으며 단지 입자생성에 관련된 항에서만 사용됨을 알 수 있다. 따라서 이때의 I 를 균질 응축률이라고 하며 Becker와 Doering의 이론⁽¹²⁾에 의하면 다음과 같이 나타낸다.

$$I = 2N_m^2 v_m \sqrt{\frac{\gamma_m}{2\pi m_m}} \exp \left\{ -\frac{16\pi \gamma_m^3 v_m^2}{3k_B^3 T^3 \ln^2 S} \right\} \quad (9)$$

N_m 은 응축하는 증기의 수밀도이며 γ_m , m_m , v_m 은 각각 증기의 표면장력, 분자질량, 분자부피이다. S 는 포화비(= N_m/N_{sat})를 나타내는데 이때 N_{sat} 은 증기의 포화 수밀도이다. 배가스의 온도 T 는 소각온도 T_0 로 부터 주어진 온도강하율 $\Delta T/\Delta t$ 로 선형적으로 감소한다고 가정하였다.

$$T(t) = T_0 - \frac{\Delta T}{\Delta t} t \quad (10)$$

증기의 수밀도 N_m 은 다음의 연속식으로부터 구할 수 있다.⁽¹³⁾

$$\frac{dN_m}{dt} = \frac{Iv^*}{v_m} - \frac{\eta}{v_m} (S-1) M_0 \quad (11)$$

최종적으로 식 (6)~(8), (11)은 네 개의 연립 상미분방정식이며 초기조건은 다음과 같이 식 (4)와 이상기체 방정식으로부터 정해진다.

$$\begin{aligned} M_0(t_1) &= N \\ M_1(t_1) &= Nv_g(t_1) \exp[4.5 \ln^2 \sigma_g(t_1)] \\ M_2(t_1) &= Nv_g^2(t_1) \exp[18 \ln^2 \sigma_g(t_1)] \\ N_m(t_1) &= P_m/k_B T(t_1) \end{aligned} \quad (12)$$

위에서 t_1 은 응축시작 시간(계산시작 시간)을 의미하며 이때 N 은 입자 수밀도의 초기값, $v_g(t_1)$ 는 평균 입자부피의 초기값, $\sigma_g(t_1)$ 은 입자크기 분포의 기하평균 편차의 초기값을 나타낸다. 증기압 P_m 은 소각온도에서 열역학 평형계산으로부터 구해진다. 연소실내에서 생성된 중금속증기가 계산 종료시간 t_n 까지 응축, 응집과정을 거치지 않고 배출되는 효율 $\eta_{emission}$ 은 다음과 같이 정의된다.

$$\eta_{emission} = 1 - \frac{t_1 \text{에서 } t_n \text{까지 응축된 증기량}}{t_1 \text{에서의 증기량}} \quad (13)$$

효율이 0이면 중금속 증기가 응축, 응집과정을 거치면서 모두 포집되었다는 것을 의미하며 효율이 1이면 응축, 응집과정을 거치지 않고 가스상태 그대로 대기로 배출된다는 것을 의미한다.

3. 결과 및 토의

폐기물내에 존재하는 C와 H의 무게비율 3대 1로 가정하여 폐기물을 메탄(CH_4)으로 단순화하고^(8,17) 여기에 미량의 중금속과 염소가 함유된 것으로 생각하였다. 소각로에 주입되는 과잉공기량이 연소생성물의 생성량에 미치는 영향이 작으므로^(6,7) 연소는 당량비 1로 일어난다고 가정하였다.

이정진 등^(6,7)에서 선정된 중금속종은 As, Be, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Sn인데 As, Be, Cr, Cu는 계산에 필요한 표면장력, 포화증기압 등의 물성치에 대한 자료가 부족하였고, 송유석 등⁽⁸⁾에 의하면 Cd, Hg는 계산온도 범위에서 포화상태에 도달하지 못하므로, 본 연구에서는 Pb와 Sn을 연구대상 중금속종으로 선정하였다. 폐기물에 함유된 Pb, Sn의 양은 미국의 도시형 폐기물내에 포함된 중금속의 평균농도를 택하여서 CH_4 1g 당 Pb 330 ppm과 Sn 20ppm으로 가정하였다.⁽¹⁸⁾ 이들의 지배종으로는 폐기물내 염소가 존재할 때는 $PbCl_2(g)$, $SnCl_4(g)$ 를, 염소가 존재하지 않을 때는 $PbO(g)$, $Sn(g)$ 를 선택하였다.⁽⁶⁾ 소각로내 존재하는 입자상 물질에 대한 자료로는 석탄연소에서 얻어지는 재(ash)의 경우를 택하였는데 석탄재의 크기는 대략 $0.1\mu m \sim 12\mu m$ 이며,^(19,20) 수밀도는 대략 $10^2 \sim 10^7/cm^3$ 이다.⁽¹⁹⁾ 석탄재의 대부분을 차지하고 있는 성분은 비산재로서 석탄재의 약 75~90%를 차지한다. 전형적인 비산재의 수밀도는 $10^6/cm^3$, 기하평균 표준편차는 1.4이며,⁽¹⁴⁾ 비산재의 주요 성분은 SiO_2 이다.⁽²¹⁾ 본 연구에서는 비산재의 크기를 $1 \sim 8\mu m$, 수밀도를 $10^2 \sim 10^6/cm^3$, 입자크기 표준편차를 1~1.4로 가정하여 계산을 수행하였다. 일반적으로 소각로내 연소실 온도는 약 $1100^\circ C \sim 1200^\circ C$ 이고 연소가스들이 수초 후에 약 $750 \sim 950^\circ C$ 의 온도로 배기부를 빠져나가며 후처리 장치에 도달하는 온도는 약 $250^\circ C \sim 400^\circ C$ 이다. 본 연구에서는 연소실내의 소각온도를 1400K으로, 대상 온도 범위를 후처리 장치에 도달하는 온도로 생각하여 600K까지로 설정하였고 연소가스의 온도 강하율 $\Delta T/\Delta t$ 는 80~200 K/s로 선정하였다. 온도강하율은 대상 온도 범위가 1400K~600K로 고정되어 있으므로 소각로내의 연소가스의 잔류시간 Δt 가 변화함에 따라 달라지는데 잔류시간을 대상 소각로의 길이 L 과 연소가스의 속도 U 로 표시한다면 $\Delta t \sim L/U$ 와 같이 나타낼 수 있다. 따라서, 길이 L 이 고정되어 있다면 U 의 변화에 따라 온도강하율이 달라지게 된다. 즉, 온도강하율이 크다는 것은 연소가스의 속도가 크다는 의미이며 온도 강하율이 작다는 것은 연소가스의 속도가 작다는 것을 의미한다.

먼저 수치해의 안정성을 검토하기 위해 식 (11)에서 $I=0$, M_0 =상수인 경우의 해석해와 수치해를 비교하였다. 그 결과 시간간격이 $\Delta t = 10^{-4} \text{sec}$ 인 경우 오차는 $10^{-3}\%$ 이하로 두 해가 잘 일치하였다.

이번에는 계산을 검증하기 위하여 응집을 고려하지 않은 조건에서 기존의 연구결과⁽⁸⁾와 본 연구결과를 비교하였다. 송유석 등⁽⁸⁾에 의하면 단분산 분포의 기존입자의 크기와 수밀도가 각각 $8\ \mu\text{m}$, $2.5 \times 10^8\ \text{m}^{-3}$ 인 경우 응축시작 온도 920K에서 PbO 증기의 수밀도가 $1.3 \times 10^{19}\ \text{m}^{-3}$ 이었으며 온도가 떨어짐에 따라 균질 및 비균질 응축으로 인해 PbO 증기의 수밀도가 감소하게 된다. 그 결과 온도 600K에서의 PbO 증기의 수밀도는 온도강하율 800K/s인 경우 $10^{18}\ \text{m}^{-3}$, 온도강하율 200K/s인 경우 $2 \times 10^{17}\ \text{m}^{-3}$ 였다. 본 계산으로는 $1.3 \times 10^{19}\ \text{m}^{-3}$ 의 수밀도가 온도강하율 800K/s, 200K/s인 경우 각각 $1.4 \times 10^{18}\ \text{m}^{-3}$, $2.5 \times 10^{17}\ \text{m}^{-3}$ 로 감소하는 결과를 얻었으며 송유석

등⁽⁸⁾의 결과와 잘 일치하였다. 다음은 지배방정식 (6)~(8), (11)을 IMSL DIVPAG 루틴⁽²²⁾을 이용하여 계산한 본 연구결과들이다.

• CH₄-Air-Pb 계

폐기물내에 염소가 존재하지 않는 경우의 지배종은 PbO(g)인데 소각온도 1400K에서 생성되는 PbO(g)의 증기압은 평형계산 결과에 의하면 $1.65 \times 10^{-6}\ \text{atm}$ 으로 이 값은 1400K에서의 PbO(g)의 포화증기압에 도달하지 못하여 불포화상태에 있다. 연소 가스의 온도가 점차 떨어지다 약 950K에서 PbO(g)가 포화상태에 도달하며 약 880K에서 균질 응축으로 인해 미세 PbO 입자가 생성되고 이후 비

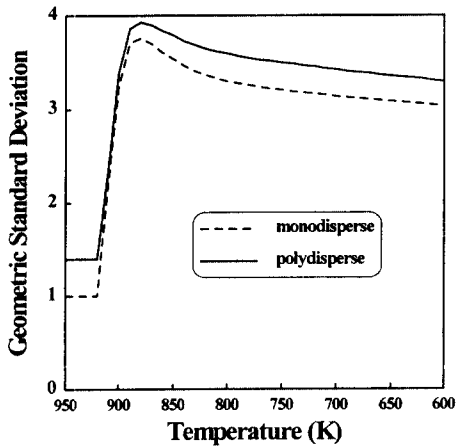


Fig. 2 Variation of geometric mean standard deviation : $N_p=2.5 \times 10^2/\text{cm}^3$, $d_p=1\ \mu\text{m}$, $\Delta T/\Delta t=200\text{K/s}$

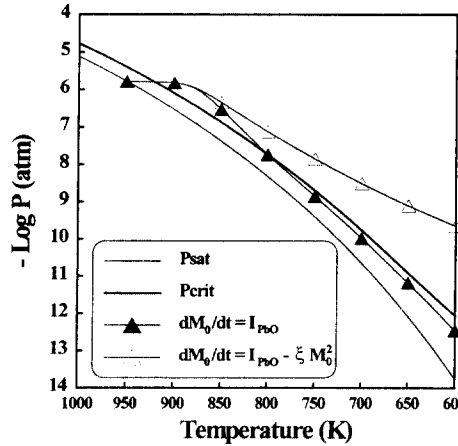


Fig. 4 Effect of coagulation on PbO(g) vapor pressure : $d_p=1\ \mu\text{m}$, $\Delta T/\Delta t=200\text{K/s}$, $\sigma_K=1.4$

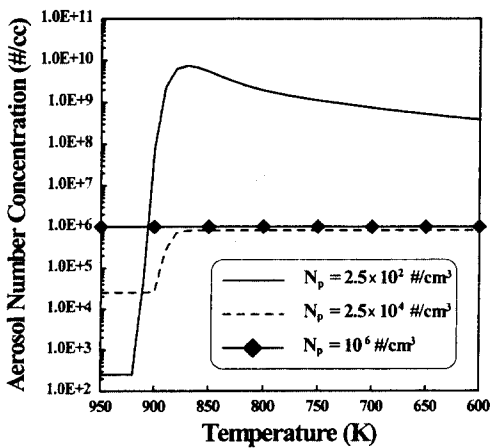


Fig. 3 Effect of number concentration on coagulation : $d_p=1\ \mu\text{m}$, $\Delta T/\Delta t=200\text{K/s}$, $\sigma_K=1.4$

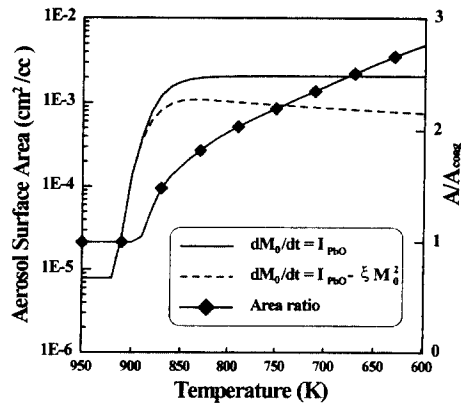


Fig. 5 Variation of total aerosol surface area : $d_p=1\ \mu\text{m}$, $\Delta T/\Delta t=200\text{K/s}$, $\sigma_K=1.4$

산재 입자와 응집이 일어난다. 따라서 전체 입자상 물질의 크기분포에 대한 표준편차는 미세 입자 생성시 크게 증가하고 응집으로 인해 서서히 감소하게 된다(Fig. 2). 이와 같은 응집은 ① 비산재 입자간의 응집, ② 균질응축으로 생성된 중금속 입자간의 응집, ③ 비산재 입자와 중금속 입자간의 응집의 복합적인 현상인데 유주현⁽²³⁾에 의하면 ①과 ②는 ③에 비해 매우 미미하였다. 연소 가스의 온도강하율이 200K/s, 초기의 비산재 평균크기가 1 μm , 표준편차가 1.4인 경우에 Fig. 3은 비산재의 수밀도가 전체 입자상 물질 수밀도 M_0 에 미치는 영향을 보여준다. 비산재의 수밀도가 감소할수록 균질응축으로 생성되는 PbO 입자의 양이 늘어나서 전체 입자수가 증가함을 알 수 있다. 이와 같이 생성된 PbO 입자는 가스온도가 점차 떨어짐에 따라 비산재와 응집을 하여 전체 입자수는 감소한다. 비산재 수밀도가 $10^6/\text{cm}^3$ 인 경우에는 응집효과가 거의 없는데 이는 PbO(g)가 비산재로 비균질 응축되는 정도가 균질응축으로 인한 PbO 입자의 생성률보다 훨씬 커지기 때문이다 (Fig. 6 참조). 이와 같이 응축과 응집으로 인해 PbO(g)의 증기압은 변하게 되는데 Fig. 4는 Fig. 3과 같은 조건에서 응집이 PbO(g)의 증기압에 미치는 영향을 나타낸 것이다(P_{crit} 은 균질응축이 일어나는 임계압력).⁽⁸⁾ 응집효과가 있는 경우의 증기압과 없는 경우의 증기압 차이가 온도가 떨어짐에 따라 점차 커지는데 이 현상은 Fig. 5로 설명된다. Fig. 5는 응집을 고

려한 경우의 입자의 총 표면적(A_{coag})과 응집을 고려하지 않은 경우의 총 표면적(A), 그리고 두 표면적의 비(A/A_{coag})를 나타낸 것이다. 응집을 고려한 경우, 입자의 총 표면적이 줄어드는데 이는 비균질 응축될 수 있는 표면적이 작아짐을 의미하므로 Fig. 4에서의 증기압이 커지게 된다.^(12, 23) 응집을 고려한 경우 Fig. 6과 7은 비산재 입자의 수밀도와 크기가 PbO(g)의 증기압에 미치는 영향을 보여주는데 비산재의 수밀도와 크기가 증가할수록 비산재로 비균질 응축되는 증기의 양이 많아져 증기압이 감소하는 것을 알 수 있다. Fig. 6은 또한

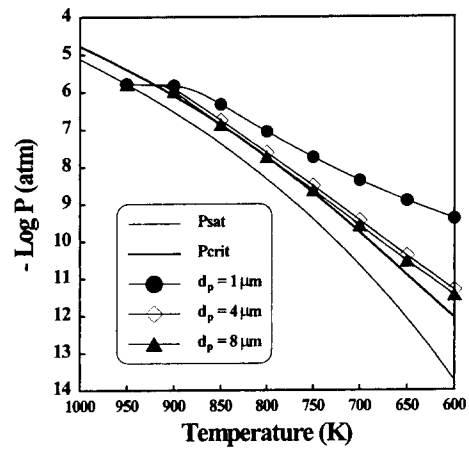


Fig. 7 Effect of diameter of particles on PbO(g) vapor pressure : $N_p=2.5 \times 10^2/\text{cm}^3$, $\Delta T/\Delta t=200\text{K/s}$, $\sigma_g=1.4$

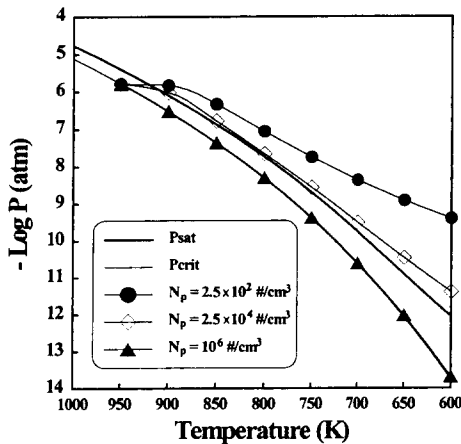


Fig. 6 Effect of number concentration on PbO(g) vapor pressure : $d_p=1\mu\text{m}$, $\Delta T/\Delta t=200\text{K/s}$, $\sigma_g=1.4$

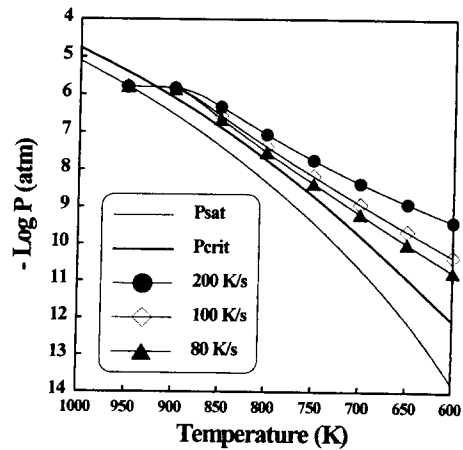


Fig. 8 Effect of temperature drop rate on PbO(g) vapor pressure : $N_p=2.5 \times 10^2/\text{cm}^3$, $d_p=1\mu\text{m}$, $\sigma_g=1.4$

수밀도가 $10^6/\text{cm}^3$ 인 경우의 증기압이 임계압력 P_{crit} 보다 작으므로 (그림에서는 거의 겹쳐서 나타남) 균질응축은 발생하지 않음을 보여준다. Fig. 8은 $\text{PbO}(\text{g})$ 의 증기압에 대한 온도강하율의 영향을 보여주는데 송유석 등⁽⁸⁾에서 논한대로 온도 강하율이 작아질수록 $\text{PbO}(\text{g})$ 의 증기압이 감소함을 알 수 있다. 이상의 결과로부터 비산재 입자의 크기와 수밀도가 클수록, 연소 가스의 온도 강하율이 작을수록, $\text{PbO}(\text{g})$ 의 배출 억제에 유리하다는 것을 알 수 있다. 폐기물내에 염소가 존재하는 경우의 지배종은 $\text{PbCl}_2(\text{g})$ 인데 $\text{PbO}(\text{g})$ 에 비해서 포화증기압

이 상당히 높으므로 염소가 10% 존재하는 경우 온도가 634K로 떨어질 때까지 균질응축으로 인한 입자생성이 없음이 계산결과 나타났다.⁽²³⁾

• $\text{CH}_4\text{-Air-Sn}$ 계

폐기물내에 염소가 존재하지 않는 경우의 지배종은 $\text{Sn}(\text{g})$ 인데 소각온도 1400K에서 생성되는 $\text{Sn}(\text{g})$ 의 분압은 평형계산 결과에 의하면 2.56×10^{-7} atm이며, 포화상태에 도달하는 온도는 1298K이다. Figs. 9와 10은 $\text{PbO}(\text{g})$ 의 경우와 같이 $\text{Sn}(\text{g})$ 의 증기압도 비산재 입자의 수밀도와 크기가 증가

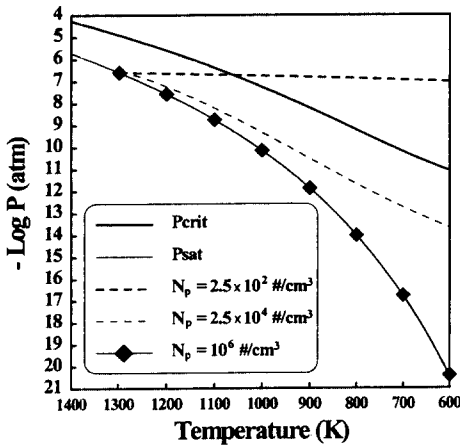


Fig. 9 Effect of number concentration of particles on $\text{Sn}(\text{g})$ vapor pressure : $d_p=1\mu\text{m}$, $\Delta T/\Delta t=200\text{K/s}$, $\sigma_g=1.4$

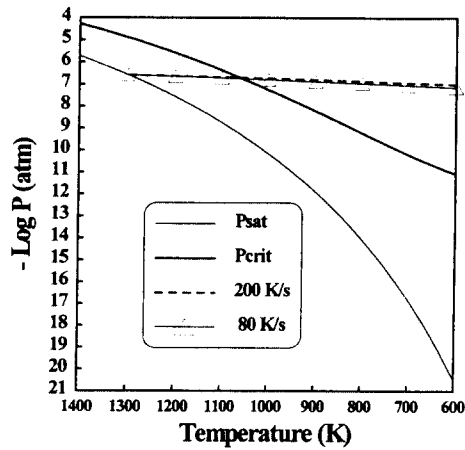


Fig. 11 Effect of temperature drop rate on $\text{Sn}(\text{g})$ vapor pressure : $N_p=2.5 \times 10^2/\text{cm}^3$, $d_p=1\mu\text{m}$, $\sigma_g=1.4$

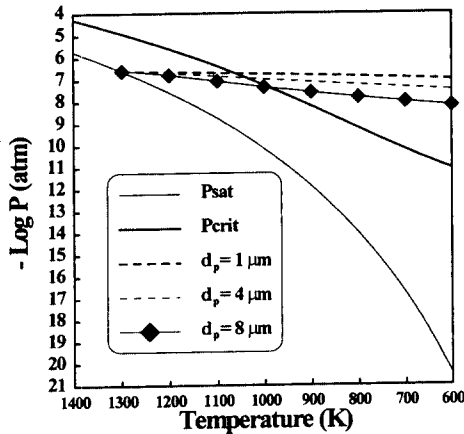


Fig. 10 Effect of diameter of particles on $\text{Sn}(\text{g})$ vapor pressure : $N_p=2.5 \times 10^2/\text{cm}^3$, $\Delta T/\Delta t=200\text{K/s}$, $\sigma_g=1.4$

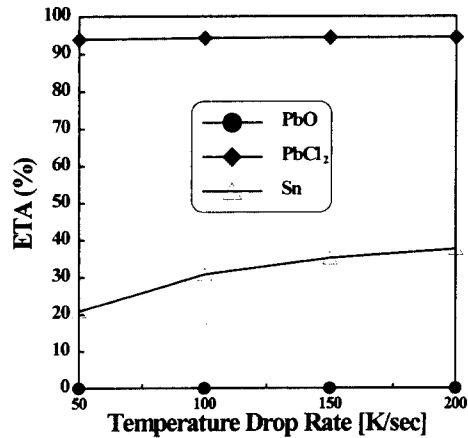


Fig. 12 Effect of temperature drop rate on emission efficiency : $N_p=2.5 \times 10^2/\text{cm}^3$, $d_p=1\mu\text{m}$, $\sigma_g=1.4$

할수록 증기압이 감소함을 보여주며, Fig. 11로부터 온도강하율의 변화에 따른 Sn(g)의 증기압의 변화가 PbO(g)의 경우에 비하여 상대적으로 적음을 알 수 있다. 폐기물내에 염소가 존재하는 경우의 지배종은 SnCl₄(g)인데 염소가 10% 존재하는 경우 온도가 600K로 떨어질 때까지 포화상태에 도달하지 못하므로 계산에서 제외되었다.

• 배출 효율

Figs. 12~14는 각각 온도강하율, 비산재의 수밀도, 크기를 변화시켰을 때 PbO(g), PbCl₂(g), Sn(g)의 배출효율의 변화를 보여준다. 전반적으로

온도강하율이 작을수록, 비산재 수밀도와 크기가 클수록, 배출효율이 줄어들음을 알 수 있다. PbCl₂(g)와 Sn(g)에 비하여 PbO(g)의 배출효율이 매우 작는데 이는 생성된 PbO 증기의 대부분이 비산재에 응축되어 증기상태로 배출되는 양이 매우 적음을 의미한다. 가장 포화압력이 높은 PbCl₂(g)는 비균질 응축되는 양은 거의 없고 대부분 증기 상태로 배출되는데 이를 억제하기 위해서는 비산재의 양을 매우 늘려야 함을 알 수 있다. Sn(g)의 경우는 PbO(g)와 PbCl₂(g)의 경우의 중간 성향을 보여준다.

4. 결론

본 연구는 폐기물 소각시 생성되는 유해 중금속 물질과 연소실내 비산재 입자와의 응축, 응집현상에 대한 계산을 수행하였다. 폐기물로는 메탄에 염소, Pb, Sn이 함유되었다고 가정하였다. 주입공기와 연소로 인해 생성되는 Pb, Sn 화합물들의 종류와 물수는 화학평형계산으로 구하였다. 이들 중금속 증기의 균질응축으로 생성되는 중금속 입자와 기존 비산재 입자의 크기 분포를 로그-정규 분포로 가정하고 모멘트 모델을 도입하여 입자의 수밀도 변화와 입자 크기 분포, 그리고 중금속 물질의 증기압을 계산하였고 대기로의 배출효율을 산출하였다. 그 결과로 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 응집효과는 비산재 입자와 중금속 입자 사이에서 지배적으로 일어나며, 비산재 입자의 크기와 수밀도가 작아질수록 응집효과가 더 크게 일어난다.

(2) 응집으로 인해 비균질 응축되는 중금속 증기량이 줄어들어 중금속의 배출량이 증가한다.

(3) 전반적으로 중금속종의 증기압은 비산재 입자의 크기와 수밀도가 클수록, 온도강하율이 작을수록 적게 나타난다.

(4) 포화압력이 매우 높은 PbCl₂(g)와 SnCl₄(g)는 응축과 응집현상을 거치지 않고 대기로 배출되려는 성향이 높았는데 이들의 배출효율을 줄이기 위해서는 기존의 비산재 입자수를 증가시켜야 필요하다. 이와 반대로 PbO(g)의 경우는 연소시 생성된 증기량이 응축과 응집으로 인해 대부분 입자화되므로 대기 배출효율이 매우 작았다. Sn(g)의 경우는 중간 성향을 보여주었다.

이와 같은 결론은 본 연구에서 가정한 1차원 유

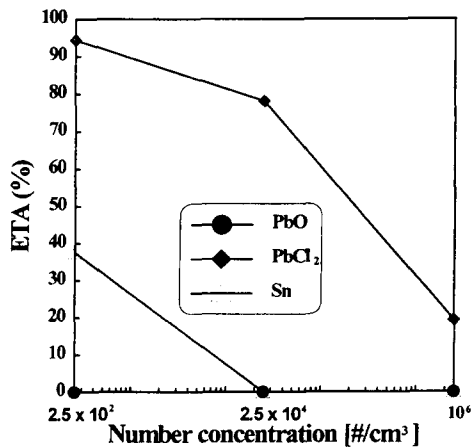


Fig. 13 Effect of number concentration on emission efficiency : $d_p=1\mu\text{m}$, $\Delta T/\Delta t=200\text{K/s}$, $\sigma_K=1.4$

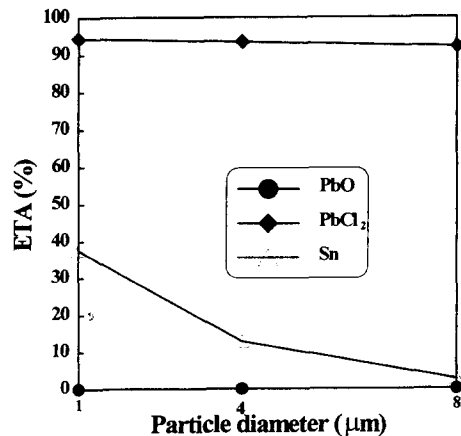


Fig. 14 Effect of diameter of particles on emission efficiency : $N_p=2.5 \times 10^2/\text{cm}^3$, $\Delta T/\Delta t=200\text{K/s}$, $\sigma_K=1.4$

동장과 온도장을 기본으로 한다. 좀더 실제 시스템에 근접하기 위해서는 2, 3차원 유동 및 온도장에 대한 정보가 필요하며 또한 본 연구에서 고려되지 않았던 중금속종의 화학반응에 대한 이해가 필요하다.

참고문헌

- (1) 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.
- (2) Seeker, W. R., 1990, "Waste Combustion," *Twenty-Third Symposium (International), The Combustion Institute*, pp. 867~885.
- (3) 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.
- (4) 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.
- (5) 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.
- (6) 이정진, 황정호, 1995, "염소를 함유한 폐기물의 소각시 생성되는 유해 중금속류 결정에 대한 화학평형 계산," *대한기계학회논문집*, 제19권, 제12호, pp. 3372~3381.
- (7) 이정진, 황정호, 1996, "염소와 황을 함유한 폐기물의 소각시 생성되는 유해 중금속류 결정에 대한 화학평형 계산," *한국연소학회논문집*, 제1권, 제1호, pp. 3372~3381.
- (8) 송유석, 황정호, 이진호, 1996, "폐기물 소각시 생성되는 유해 중금속 물질의 증발, 응축현상에 대한 연구," *대한기계학회논문집*, 제20권, 제6호, pp. 1983~1993.
- (9) Tillman, D. A., 1994, *Trace Metals in Combustion Systems*, Academic Press.
- (10) Yang, M., Karra, S. B. and Senkan, S. M., 1987, "Equilibrium Analysis of Combustion/Incineration," *Hazardous Waste & Hazardous Materials*, Vol. 4, pp. 55~68.
- (11) Sanford, G. and McBride, B., 1971, NASA-SP-273, NASA Lewis Research Center.
- (12) Friedlander, S. K., 1977, *Smoke Dust and Haze*. John Wiley & Sons, New York.
- (13) Pratsinis, S. E., 1988, "Simultaneous Nucleation, Condensation, and Coagulation in Aerosol Reactors," *J. Colloid and Interface Science*, Vol. 124, pp. 416~427.
- (14) Sethi, V. and Biswas, P., 1990, "Modeling of Particle Formation and Dynamics in a Flame Incinerator," *Journal of Air and Waste Management Association*, Vol. 40, pp. 42~46.
- (15) Lin, W. Y., Sethi, V. and Biswas, P., 1992, "Multicomponent Aerosol Dynamics of the Pb-O₂ System in a Bench Scale Flame Incinerator," *Aerosol Science and Technology*, Vol. 17, pp. 119~133.
- (16) Lee, K. W. and Chen, H., 1984, "Coagulation Rate of Polydisperse Particles," *Aerosol Science and Technology*, Vol. 3, pp. 327~334.
- (17) 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.
- (18) Tillman, D. A., Rossi, A. J. and Vick, K. M., 1989, *Incineration of Municipal and Hazardous Solid Wastes*, Academic Press, San Diego, CA.
- (19) McNallan, M. J., Yurek, G. J. and Elliott, J. F., 1981, "The Formation of Inorganic Particulates by Homogeneous Nucleation in Gases Produced by the Combustion of Coal," *Combustion and Flame*, Vol. 42, pp. 45~60.
- (20) Ondov, J. M., Ragaini, R. C. and Biermann, A. H., 1978, "Elemental Particle-Size Emissions from a Coal-fired Power Plants: Use of an Inertial Cascade Impactor," *Atmos. Environ.*, Vol. 12, pp. 1175~1185.
- (21) 김영관, 조홍재, 1995, "석회 안정화 슬러지와 플라이 애쉬 혼합재의 매립지 부토재료의 이용 타당성에 대한 연구," *한국폐기물학회지*, 제12권, 제4호, pp. 410~420.
- (22) IMSL., 1987, Problem-Solving Software Sys-

tems, International Mathematical and Statistical Libraries, User's Manual.

(23) 유주현, 1996, “폐기물 연소실내의 유해 증급

속물질의 배출 억제에 대한 연구,” 연세대학교 기계공학과 석사논문.