

도시폐기물 소각공정에서의 다이옥신 배출특성(I)
- 방지시설의 영향 -

김진범 · 이우근*

녹색사람들(주) 연구개발부
*강원대학교 환경 · 생물공학부

(2000년 2월 28일 접수, 2000년 8월 7일 채택)

Emission Characteristics of PCDD/Fs in MSW Incinerator(I)
- The Effect of Air Pollution Control Device -

Jin-Beom Kim · Woo-Keun Lee*

Division of Research & Development, G.P. Inc.

**Division of Environmental & Biological Engineering, Kangwon National University*

ABSTRACT

This study is carried out to investigate the discharge characteristics of PCDD/Fs from municipal solid waste(MSW) incinerator. According to the results measured at several air pollution control devices(APCDs), the largest amount of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans(PCDD/Fs) are found at selective catalytic reduction (SCR) inlet. Therefore, it concludes that the electrostatic precipitator(EP) provides the appropriate condition for the formation of PCDD/Fs. The concentration of PCDD/Fs shows a large difference with the season. The concentration of PCDD/Fs in winter is higher than that of autumn, which suggests that the formation of PCDD/Fs is affected by the MSW components and the operation condition of municipal solid waste incinerator(MSWI).

Key Words : Dioxin, Formation Characteristics, MSW, PCDD/Fs, MSWI

요 약 문

본 연구는 도시폐기물 소각장 배출가스 중의 다이옥신 배출특성을 알아보기 위해 수행되었다. 소각로 내의 각 방지장치에서 측정된 결과에 의하면, 촉매반응탑 입구에서 가장 많은 양의 다이옥신이 측정되었다. 따라서 전기집진기는 다이옥신이 생성되는데 적당한 조건을 제공하는 것으로 보인다. 다이옥신 농도는 계절에 따라 큰 차이를 보여 겨울에 측정된 다이옥신 농도가 가을 보다 높았는데, 도시폐기물의 조성, 소각로 운전조건 등이 다이옥신 생성에 영향을 주고 있음을 제시해 준다.

주제어 : 다이옥신, 생성특성, 도시폐기물, 다이옥신, 도시폐기물 소각로

1. 서 론

최근 인구증가 및 산업화에 의해 발생된 도시폐기물 처리는 사회문제로 대두되었다. 지금까지는 발생된 도시폐기물 중에서 일부만이 소각 처리되고 있지만 한정된 매립장 부지를 감안하면 도시폐기물의 소각처리율은 점차 증가할 것으로 보인다. 소각처리에는 부피감용효과와 폐열을 재이용할 수 있는 이점이 있지만, 배기가스 중에는 불완전연소산물인 PAHs, PCBs, 다이옥신 등이 존재하는 것으로 보고되었다. 특히 다이옥신에 의한 유해성으로 인해 국내에서는 소각시설의 건설증대에 많은 어려움을 겪고 있는 실정이다. 도시폐기물 소각장에서의 다이옥신은 1977년 Olie 등이 소각재에서 검출한 것이 최초이며,¹⁾ 그 후 소각시설에서의 다이옥신 저감에 관한 연구들이 수행되고 있다.

일반적으로 소각장에서의 다이옥신은 (1) 폐기물 중에 함유된 다이옥신이 완전히 분해되지 않고 배출되는 경우와, (2) 고온영역에서 클로로벤젠, 클로로페놀, PCBs 등과 같은 화학적으로 유사한 전구물질로부터 생성되는 경우, (3) 후연소지역에서 벤젠핵을 갖고 있는 전구물질과 염소화합물로부터 *de novo* 합성에 의해 생성된다.^{2,3)} 다이옥신 생성반응이 일어나기 위해서는 염소원, 산소, 촉매로서의 금속이 필수적이다. 특히 *de novo* 합성에 의한 다이옥신의 생성은 실제 소각장에서 다이옥신이 생성되는 주된 반응기작이며, 많은 양의 다이옥신이 이 반응에 의해 생성되는 것으로 보고된 바 있다.^{4,5)} 그러나 다이

옥신의 최적생성조건은 연구자들마다 다소 차이가 있고 가스상 오염물질을 처리하는 방지장치의 종류나 운전조건에 있어서도 차이가 있기 때문에 굴뚝 배기가스 중의 다이옥신 농도만으로는 배출특성을 이해하는데는 한계가 있으며, 다이옥신의 생성기작을 보다 정확하게 이해하기 위해서는 방지장치 전후의 다이옥신 배출특성을 파악하는 것이 중요한 것으로 판단된다. 이러한 결과는 다이옥신의 생성특성 및 다이옥신 제거설비의 성능에 관한 정보를 제공하기 때문에 다이옥신 생성 억제 및 방지장치에 의한 저감대책에 관한 기초자료로 활용될 수 있다. 따라서 본 연구에서는 특정 소각장을 대상으로 가을과 겨울의 두 계절에 걸쳐 전기집진기 입구, 촉매반응탑 입구 및 굴뚝 배기가스 중의 다이옥신 농도를 측정·분석하여 다이옥신의 배출특성을 알아보았다.

2. 실험방법

2.1. 소각장 개요

경기도에 위치한 A 소각장은 1995년도에 처음으로 도시폐기물 소각장을 가동하기 시작하였으며 300톤/일의 소각용량을 갖는 스토카식 소각로이다. 배기가스 중의 분진은 전기집진기에서 포집하며, HCl, SO_x 등의 산성가스는 습식방식으로 처리한다.

2.2. 시료채취

시료는 1997년 11월(가을)과 1998년 2월(겨울)에 2회에 걸쳐 배기가스 중의 다이옥신을 측정하였으며, Fig. 1에서 보는 바와 같이 전기집진기 입구, 촉매반응탑 입구, 굴뚝 등 세 지점에서 시료를 채취하였다. 채취된 시료는 대기오염공정시험방법⁶⁾에 따라 전처리한 후 HRGC/MS로 분석하였다. 다이옥신 측정시의 소각로 운전조건과 소각 폐기물의 물리적 조성은 Table 1과 Table 2에 나타내었다.

3. 결 과

전기집진기 입구, 촉매반응탑 입구 및 굴뚝 배기가스 중의 다이옥신 농도와 동족체 분포는 각각 Table 3에 나타내었다.

3.1. 전기집진기 입구

전기집진기 입구에서의 다이옥신 농도는 겨울(48.903 ng/Nm³)이 가을(19.859 ng/Nm³)보다 2배 이상 높게 나타났다. 두 계절의 다이옥신 농도를 Table 1의 소각로 운전조건과 비교해 보면, 다이

Table 2. Physical composition of solid wastes at A MSWI¹⁶⁾ (unit: %)

Component	Season	Autumn	Winter
	Food wastes		61.8
Paper		14.5	18.4
Textile · Rubber · Leather		3.5	2.0
Vinyl · Plastics		16.3	10.9
Wood		0.4	0.1
Noncombustible	Metals	1.1	1.4
	Glass	2.3	2.5

옥신 농도가 높은 겨울의 전기집진기 입구온도가 가을보다 약 20℃ 정도 높게 나타났다. 국내의 소각장을 대상으로 수행된 이전의 연구⁷⁾에서는 전기집진기 입구온도가 증가함에 따라 다이옥신 농도는 지속적으로 증가하였는데, 이것은 전기집진기 입구온도가 다이옥신 생성량에 큰 영향을 주고 있음을 나타낸다. Table 2의 소각 폐기물의 조성과 두 계절의 다이옥신 농도를 비교해 보면, 가연성분 중에서는 음식물류, 종이류 등의 함량이 증가함에 따라 증가하는 것으로 나타났다. 일반적으로 다이옥신 농도는 염소원을 제공하는 비닐·플라스틱 함량과 관련이 있는 것으로 알려져 있으나, A 소각장의 경우 비닐·플라스틱 함량은 겨울보다 가을이 약 5% 정도 높게 나타나 다이옥신의 생성량과 일치하지 않았다.

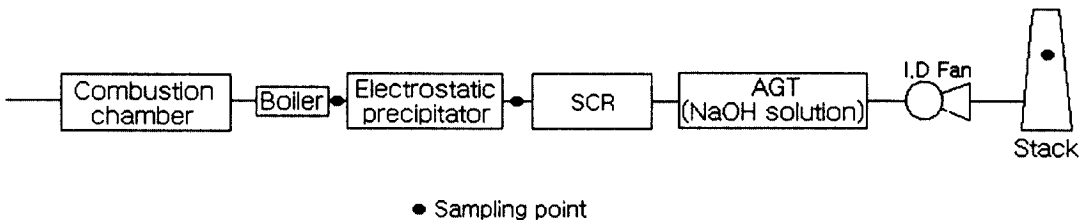


Fig. 1. Schematic diagram of incineration process.

Table 1. Operation condition at A MSWI

Season	Combustor temp.(℃)	EP inlet temp. (℃)	SCR inlet temp. (℃)	Stack temp. (℃)	O ₂ content (%)	CO conc. (ppm)	Dust conc. (mg/m ³)
Autumn	900	248	241	182	8.8	24.1	8.1
Winter	920	269	258	182	7.4	21.4	6.2

Data in the table are the mean values during sampling period.

Table 3. Homologue distribution of PCDD/Fs measured in three point from MSW incinerator A

Homologue	PCDD/Fs concentration (ng/Nm ³)					
	EP inlet		SCR inlet		Stack	
	Autumn	Winter	Autumn	Winter	Autumn	Winter
TCDD	0.009	0.071	0.104	0.146	0.032	0.006
P ₅ CDD	0.161	0.775	0.776	0.500	0.335	0.028
HxCDD	1.395	2.572	5.197	3.992	2.322	0.993
HpCDD	3.493	6.351	15.265	19.840	4.816	0.617
OCDD	2.513	6.573	18.158	26.169	3.305	3.739
TCDF	0.462	0.317	1.089	0.187	0.451	0.036
P ₅ CDF	1.488	4.053	6.647	2.966	2.731	0.572
HxCDF	4.485	10.263	33.364	50.375	10.022	6.231
HpCDF	4.598	13.171	49.592	78.059	11.595	9.285
OCDF	1.256	4.756	29.503	63.709	3.315	4.627
Total	19.859	48.903	159.700	245.943	38.925	26.134

이러한 결과는 염소원 이외에도 온도, 산소농도, 다이옥신 전구물질의 농도 등이 다이옥신 생성에 영향을 주기 때문이다.

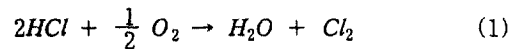
다이옥신의 동족체 분포는 가을과 겨울 모두 HxCDD/Fs, HpCDD/Fs, OCDD/Fs 등의 과염소화된 화합물이 TCDD/Fs, PCDD/Fs 등 저염소화된 화합물보다 고농도로 존재하는 것으로 나타났다. PCDDs 동족체를 PCDFs 동족체와 비교해 보면, OCDD/Fs를 제외하고는 PCDFs가 PCDDs보다 더 고농도로 존재하였으며, [PCDDs] : [PCDFs]의 비는 1보다 작았다.

Fig. 2는 전기집진기 입구 배기가스 중의 다이옥신 이성체 분포를 나타낸 것이다. PCDDs 그룹은 2,3,4,7,8-P5CDD, 1,2,3,4,7,8-HxCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD 등이 주된 이성체로 나타난 반면, PCDFs 그룹은 2,3,4,6,7,8-HxCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF가 주된 이성체였다. 동족체 내에서의 이성체 분포는 가을과 겨울이 유사한 경향을 보여주었다.

전기집진기 입구에서의 다이옥신 생성특성을 알 아본 결과, 다이옥신은 보일러실을 통과하면서 생성되었으며, 염소화반응도 일어나는 것으로 나타났다. 다이옥신의 염소화반응은 염소공여체를 필요로 하는데, A 소각장은 산성가스 처리설비가 촉매반응 후단에 있어서 비닐·플라스틱 등이 연소될 때 생성된 HCl이 제거되지 않은 상태로 배출되기 때문에 이들이 염소공여체로 작용한 것으로 판단된다. HCl은 식 (1)에서 보는 바와 같이, Deacon 반응에 의

Fig. 2. Isomer distribution of PCDD/Fs in EP inlet according to seasonal change.

해 자유염소를 생성한다.⁸⁾



전기집진기 입구에서의 다이옥신 총량은 촉매반응탑 입구보다 낮았는데, 이것은 배기가스의 체류시간과 관련이 있는 것으로 보인다. 유사한 온도조건에서 다이옥신의 전구물질인 유기염소계 화합물이 존재하더라도 다이옥신의 생성량은 체류시간에 의한 영향을 크게 받는다.^{9,10)} 배기가스의 체류시간이 수 분에 달하는 전기집진기 내에서는 가스-가스반응 이외에도 *de novo* 합성에 의해서 많은 양의 다이옥신이 생성된다.

3.2. 촉매반응탑 입구

촉매반응탑 입구 배기가스 중의 다이옥신 농도는 가을과 겨울이 각각 159.70 ng/Nm³과 245.94 ng/Nm³으로서 겨울이 상대적으로 높게 나타났다. 전기집진기 입구와 비교할 때 촉매반응탑 입구의 다이옥신 농도는 두 계절 모두 상대적으로 높게 나타났다. 이것은 다이옥신이 전기집진기를 통과하면서 고농도로 생성되었음을 제시해준다.

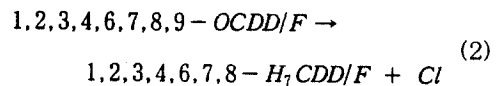
PCDDs 동족체 분포는 T₄CDD가 0.10~0.15 ng/Nm³으로 전기집진기 입구보다 2~10배 정도 높게 나타났다. P₅CDD와 H₆CDD는 겨울보다 가을에 크게 증가하였으며, 과염소화된 H₇CDD와 OCDD는 전기집진기 입구와 마찬가지로 PCDDs의 주된 동족체로 관찰되었다. PCDFs의 경우는 저염소화된 TCDF와 P₅CDF의 생성량이 10 ng/Nm³ 미만으로 적은 반면, H₆CDF, H₇CDF, OCDF 등의 과염소화된 화합물의 생성량이 크게 증가하였다. 이와 같은 과염소화된 다이옥신 농도의 증가는 배기가스가 전기집진기를 통과하면서 염소화 반응이 활발하게 일어나고 있음을 제시해준다. 이때 염소원으로는 HCl이 Deacon 반응을 통해 Cl₂를 제공하는 것 외에도 CuCl, CuCl₂, FeCl₃ 등 금속염화물로부터 탈리된 Cl₂가 염소원으로 제공된다.^{5,8,10,11} 또한 구리와 철 등의 금속 이온은 다이옥신 생성의 촉매작용과 더불어 방향족 화합물의 축합반응, 염소화 및 탈염소화 반응에도 촉매작용을 하는 것으로 보고되었다.¹¹

촉매반응탑 입구의 다이옥신 이성체 분포는 Fig. 3에 나타내었다. H₆CDD는 1,2,3,6,7,8로 치환된 이성체가 가장 높았고 1,2,3,7,8,9-, 1,2,3,4,7,8-HCDD의 순으로 감소하였는데, 이 중에서 1,2,3,6,7,8-H₆CDD는 다이옥신의 전구물질인 클로로페놀의 축합반응으로 생성되는 것으로 보고되었다.^{12,13} H₆CDF의 주된 이성체는 2,3,4,6,7,8-HCDF이며, 1,2,3,6,7,8-, 1,2,3,4,7,8-, 1,2,3,7,8,9-HCDF의 순으로 감소하였다.

이상의 결과에서 알 수 있듯이, 다이옥신의 양은 염소화가 커질수록 생성량이 증가하여 과염소화된 다이옥신이 주된 동족체로 나타났다. 그러나 과염소화된 다이옥신 중에서 OCDD/F의 농도는 오히려 감소하였는데, OCDD/Fs의 탈염소화 반응에 의해

Fig. 3. Isomer distribution of PCDD/Fs in SCR inlet according to seasonal change.

H₇CDD/Fs가 상대적으로 증가한 것으로 판단된다. 실제로 H₇CDF 이성체 중에서 1,2,3,4,6,7,8-HCDF는 1,2,3,4,7,8,9-HCDF보다 3배 정도 높게 나타났는데, 다음과 같은 반응을 통해 OCDF의 9번째 자리에 있는 염소가 탈리되면서 원인으로 작용할 수 있다.¹⁴⁾



촉매반응탑 입구 배기가스 중의 다이옥신 이성체 분포는 정성적으로 전기집진기와 거의 유사하였으며, 계절적인 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 전기집진기 입구와 촉매반응탑 입구에서의 다이옥신 생성반응이 거의 유사함을 제시해 준다.

3.3. 굴뚝 배기가스

굴뚝 배기가스 중의 다이옥신 농도는 가을과 겨울이 각각 38.92 ng/Nm³과 26.13 ng/Nm³로서, 가을은 전기집진기 입구보다 높지만 겨울은 상대적으로 낮게 나타났다. 굴뚝의 다이옥신 농도를 촉매반응탑 입구와 비교해 보면, 가을(76%)보다 겨울(89%)이 높은 제거율을 보여주었다. 촉매반응탑은 질소산화물 뿐만 아니라 다이옥신을 제거하는 설비로 다이옥신 동족체의 종류에 따라 제거율이 다르게

Fig. 4. Isomer distribution of PCDD/Fs in stack according to seasonal change.

나타났는데, PCDDs 동족체 중에서는 HxCDD, PCDFs 동족체 중에서는 P₅CDF의 제거율이 계절에 관계없이 가장 낮았다. 또한 촉매반응탑 입구에서의 다이옥신 농도가 가을보다 겨울이 높은 것을 고려하면, 굴뚝의 다이옥신 농도는 촉매반응탑의 다이옥신 제거효율에 의한 영향을 크게 받는 것으로 나타났다.

Fig. 4는 굴뚝에서의 PCDD/Fs 이성체 분포를 제시한 것으로서, 전기집진기 및 촉매반응탑 입구와 거의 유사한 배출특성을 보여주었다.

4. 고 찰

지금까지 도시폐기물 소각시설의 방지시설 전후에 대한 다이옥신의 배출특성을 알아보았다. 다이옥신의 총량은 계절에 따라 차이가 있었으나 동족체 분포와 이성체 분포는 계절에 관계없이 거의 유사한 특성을 보여주었다. 특히 다이옥신의 총량은 촉매반응탑 입구에서 급격히 증가하였는데, 이는 전기집진기를 통과하는 배기가스의 온도와 체류시간이 *de novo* 합성에 의한 다이옥신 생성반응에 적합한 조건으로 유지되기 때문에 다이옥신 생성량이 급증한 것으로 판단된다.

다이옥신의 총량은 소각 폐기물의 물리적 조성 중에서 음식물류 및 종이류의 함량변화와 일치하였으나 염소원으로 작용하는 섬유·고무·피혁 및 비

Fig. 5. The concentration of PCDD/Fs in stack flue gas from several MSW incinerators as a function of the type of dust collector and the temperature at the boiler exit.²⁾

닐·플라스틱류의 함량 변화와는 일치하지 않았다. 전기집진기 입구의 다이옥신 총량은 겨울이 가을보다 2.5배 정도 높았는데, 이것은 다이옥신 생성인자 중에서 각 시설의 온도에 의한 영향이 크게 작용한 것으로 판단된다. 배기가스의 온도는 다이옥신의 생성반응에 중요한 요인으로 작용하는 것으로 알려져 있으며,^{11,15)} 실제 전기집진기의 입구온도는 겨울(269℃)이 가을(248℃)보다 높게 나타났다. 이러한 온도조건에서 배기가스 중에 구리, 철 산화물이 존재할 경우, 다이옥신은 짧은 체류시간에서도 전이급속의 촉매반응으로 생성될 수 있다.¹¹⁾ Fig. 5는 집진장치의 종류에 따른 굴뚝 배기가스 중의 다이옥신 농도를 나타낸 것이다. 250℃ 미만에서는 백필터(BF)와 전기집진기(EP)를 설치한 소각장의 다이옥신 농도가 유사하였지만, 250℃ 이상에서는 집진장치의 입구 온도가 높은 전기집진기를 설치한 소각장이 대체적으로 높게 나타났다.²⁾ 그러나 이들 소각장 중에서 일부 소각장은 전기집진기의 입구온도(200℃)가 백필터의 입구온도보다 높지만, 다이옥신 농도는 대상 소각장 중에서 가장 낮게 나타났다. 이것은 굴뚝의 다이옥신 농도가 촉매반응탑 등 다이옥신 제거설비의 제거효율과 관련이 크다는 것을 제시한 것으로서, 다이옥신 저감을 위해서는 집진장치 입구 온도를 낮게 하는 것 외에도 다이옥신 제거설비의 제거효율을 높이는 것이 요망된다.

5. 결 론

- 1) 다이옥신의 총량은 촉매반응탑 입구에서 가장 높게 나타났는데, 이는 집진장치를 통과하면서 *de novo* 합성에 의해 다이옥신 생성량이 증가하였기 때문이다. 전기집진기 입구와 촉매반응탑 입구의 다이옥신 동족체 및 이성체 분포는 계절에 관계없이 정성적으로 유사한 경향을 나타내었는데, 이것은 다이옥신 생성반응이 거의 유사하게 일어남을 제시해 준다.
- 2) 촉매반응탑은 다이옥신 제거에 효과적이지만 동족체에 따라 제거효율에 차이가 있었으며, HxCDD와 PCDF의 제거율이 가장 낮았다.
- 3) 굴뚝 배기가스 중의 다이옥신 농도는 촉매반응탑의 제거효율에 의존적이지만 집진장치 입구에서 다량의 다이옥신이 생성된 점을 고려하면, 다이옥신의 생성량을 감소시키기 위해서는 배기가스의 저온화에 의한 생성억제가 동시에 고려되어야 할 것으로 보인다.

참 고 문 헌

1. Olie, K., Vermeulen, P. L., and Hutzinger, O., "Chlorodibenzo-p-dioxins and chlorodibenzofurans are trace compounds of fly ash and flue gas of some municipal incinerators in the Netherland," *Chemosphere*, **6**, 455~459(1977).
2. 환경관리공단, 소각시설 배출 다이옥신등 유해물질 분석에 관한 조사 연구, 한양대학교 환경공학연구소, P. 389(1997).
3. Barton, R. G., Clark, W. D., Lanier, W. S., and Seeker, W. R., "Dioxin emissions from waste incinerators," *Chemosphere*, **20**(10-12), 1825~1832(1990).
4. Vogg, H. and Stiglitz, L., "Thermal behavior of PCDD/F in fly ash from municipal incinerators," *Chemosphere*, **15**(9-12), 1373~1378(1986).
5. Stiglitz, L., Zwick, G., Beck, J., Roth, W.,

- and Vogg, H., "On the *de novo* synthesis of PCDD/F on fly ash of municipal waste incineration," *Chemosphere*, **18**(1-6), 1219~1226(1989).
6. 환경부, 대기오염공정시험방법, 동화기술, p. 730(1998).
7. 환경관리공단, 소각시설 배출 다이옥신등 유해물질 분석에 관한 조사연구, 한양대학교 환경공학연구소, p. 391(1997).
8. Griffin, R. D., "A new theory of dioxin formation in municipal solid waste combustion," *Chemosphere*, **15**, 1987~1990(1986).
9. Stieglitz, L., "Selected topics on the *de novo* synthesis of PCDD/F on fly ash," *Environ. Eng. Sci.*, **15**(1), 5~18(1998).
10. Addink, R. and Altwicker, E. R., "Role of copper compounds in the *de novo* synthesis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans," *Environ. Eng. Sci.*, **15**(1), 19~27(1998).
11. Addink, R. and Olie, K., "Mechanisms of formation and destruction of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in heterogeneous systems," *Environ. Sci. Technol.*, **29**(6), 1425~1435(1995).
12. Hong, J. K., Park, J. S., and Kim, K. J., "Formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and their reactions of chloroprenates," *Analytical Sci. & Technol.*, **8**(4), 821~824(1995).
13. Stiglitz, L. H., Bautz, W. R., and Zwick, G., "Investigation of precursor reactions in the *de-novo*-synthesis of PCDD/PCDF on fly ash," *Chemosphere*, **34**(5-7), 1083~1090(1997).
14. Karasek, F. W. and Dickson, L. C., "Model studies of polychlorinated dibenzo-p-dioxin formation during municipal refuse incineration," *Science*, **237**, 754~756(1987).

15. Tuppuramen, K., Halonen, I., Ruokojarvi, P., Tarhanen, J., and Ruuskanen, J., "Formation of PCDDs and PCDFs in municipal waste incineration and its inhibition mechanisms: A review," *Chemosphere*,

36(7), 1493~1511(1998).

16. 고양시, 고양시 생활폐기물 소각장 주변 대기환경 영향조사 연구용역, 건국대학교 산업기술연구원, p. 436(1998).