한국대기환경학회 2000 추계학술대회 논문집
Proceeding of the 31st Meeting of KOSAE (2000)
Korean Society for Atmospheric Environment

PA8) 다양한 소각시설 배출가스 중 다이옥신류의 배출특성

Characteristics of the PCDD/DFs Emissions in the Flue Gases of Full Scale Incinerators

최진수 · 문영훈 · 김민관 · 오정은 · 김병훈 · 장윤석
포항공과대학교 환경공학부

1. 서 론

환경오염 유기물질 중 다이옥신류는 높은 화학적 안정성과 생화학적 잔류성으로 인해 1970년대 이후 외국에서는 가장 중요한 환경물질의 하나로 취급되면서 다양한 연구가 이루어지고 있다. 이러한 다이옥신은 여러 가지 경로를 통해 생성되는데 이 중에서도 연소과정, 특히 폐기물 소각로에서 생성되는 것이 주 배출원으로 알려져 있다. 국내에서 1997년도 1차로 실시한 전국의 소각시설 다이옥신 배출 실태조사 이후 정부에서는 신설 도시쓰레기 소각장에 대해서는 0.1 ng-TEQ/Nm^3의 배출기준을 설정하고 정기적인 다이옥신 측정을 의무적으로 실시할 것을 법규화한 바 있다. 현재 도시쓰레기 소각시설과 같은 대형 시설에 대해서는 다이옥신 배출규제가 엄격해지고 이에 따라 다이옥신 배출저감을 위한 제어시설이 추가적으로 도입되는 등 많은 노력이 뒤따르고 있다(국립환경연구원, 2000).

1998년 기준 전국의 14,800여 개의 소각시설 중 수적인 측면에서 볼 때는 0.2톤/hr 이하의 소형 소각시설이 97% (평균 약 66 ng-TEQ/Nm^3 수준)정도를 차지하고 있으며, 2톤/hr이상의 대형 소각시설은 전체의 0.6% (평균 약 21 ng-TEQ/Nm^3 수준)에 지나지 않는 것으로 조사되고 있다. 소형소각시설 중 사업장폐기물 소각시설이 약 70%를 차지하고 나머지는 생활폐기물 소각시설들로 구성되고 있다. 특히 주목할만한 사실은 사업장 및 생활폐기물 소각시설에서는 95% 이상이 각각 약 54 및 89 ng-TEQ/Nm^3 수준의 배출가스 중 다이옥신 농도를 가지는 것으로 나타나고 있다(김삼권, 1999). 소각시설에 의한 다이옥신류의 총 배출량 측면에서 볼 때 중소형 소각시설의 배출비중은 상당한 것으로 평가될 수 있으며 (Tseng, 1991), 향후 엄격한 배출규제를 위해서는 무엇보다도 각종 소각시설(중소형 소각로 포함)에 대한 다이옥신의 배출실태 조사가 우선적으로 실시되어 그 배출특성이 파악되어야 할 것이다.

따라서 본 연구에서는 소각시설의 규모와 소각대상물질 및 방지시설의 유형이 서로 다른 실규모의 다양한 소각시설을 대상으로 배출가스 중 다이옥신의 배출농도를 조사하고 배출특성을 파악하고자 하였다. 또한 현재 국내에서 주로 이용하고 잇는 활성탄흡착-여과제진 시설에서의 다이옥신 제거효율 특성도 함께 조사하였다. 이러한 사항들은 향후 보다 엄격한 배출규제를 위한 기본적인 자료산출이라는 1차적인 목적은 물론 나아가 비교적 영세하고 낙후된 제어시설들을 갖추고 있는 소형소각시설에 대해서도 비교적 저비용으로 배출가스 중 다이옥신 배출제어를 보다 효과적으로 수행할 수 있는 활성탄 흡착공정과 이에 연계한 백필터에 의한 여과집진 공정에서의 다이옥신류 제거특성도 함께 고찰하고자 하였다.

2. 연구 방법

본 연구에서는 1999년 6월부터 2000년 8월까지 전국의 중소형 지정폐기물 소각시설 5개소 및 대형 도시쓰레기 소각시설 3개소를 대상으로 한 소각로 배출가스 중 다옥신류의 배출특성을 조사하였다. 일부 소각시설에 대해서는 굴뚝 배출가스 뿐만 아니라 다양한 배출방지시설 전단과 후단의 동시측정도 병행하여 방지시설에 의한 다이옥신류의 제어 및 배출특성도 함께 파악하였다. 시료채취에는 미국 EPA Method 5에서 준한 CAE사의 Stack gas sampler가 사용되었고, 모든 시료채취 절차와 방법은 미국 EPA method 23 및 대기오염공정시험법에 준하여 이루어졌다. 배출가스의 농도와 산소보정을 위해서는 Eurotron사의 가스분석기 (GreenLine MK2)가 이용되었다. 또한 시료채취시 소각 대상물질의 구성비, 배출가스 제어시설의 종류와 특징, 배가스의 온도 등 소각시설의 운전조건에 관한 사항도 함께 조사하였다. 시료의 추출과 분석은 EPA method 1613과 대기오염공정시험법에 준한 절차를 따랐다. 다이옥신류의 분석에는 HRGC/HRMS(High Resolution Gas Chromatography HP 6890 series II/High Resolution Mass Spectrometry, JMS-700T, JEOL, Japan)를 사용되었다. 사용된 컬럼은 주로 DB-5MS (30 m,

0.32 mm, 0.25 μm)를 이용하였고, 경우에 따라서는 4염화물에서 5염화물까지는 분리능을 높이기 위하여 SP-2331 (60 m, 0.2 mm, 0.25 μm)이 이용되기도 하였다. 운반기체로는 초고순도 He을 사용하였고, 시료 주입구의 온도는 260~280 ℃정도로 유지하였고 splittless 방식으로 주입되었다. 오븐의 초기온도와 승온조건 등은 칼럼의 종류에 따라 약간 달리 하였다. HRMS의 이온화 에너지는 70 eV를 가하였고, 인터페이스 온도와 이온화 온도는 칼럼의 특성상 (260 ℃;SP-2331, 280 ℃;DB5-MS)와 (250 ℃;SP-2331, 280 ℃;DB5-MS)으로 각각 달리 적용하였고, SIM mode으로 분석되었다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 조사된 자료 표 1을 보면 중소형 소각시설의 경우는 우리나라 대형 도시쓰레기 소각시설의 소각로 배출가스 흐름도에서 주로 택하고 있는 활성탄분무->반건식반응기->여과집진/전기집진->선택적촉매환원장치 등 일련의 다이옥신 제어를 위한 공정이 도입되지 않아 1~23 ng-TEQ/Nm^{3}의 농도수준을 가지고 배출되고 있으며, 대형 도시쓰레기 소각시설에서는 국내 다이옥신류 배출기준을 만족시키기 위한 다양한 노력에 힘입어 한 개소를 제외하면 0.1 ng-TEQ/Nm^3 이하의 배출수준을 보여주었다.

모든 소각시설에 대해 배출가스 중 1,2,4,7,8-PeCDF는 가장 고농도로 배출되는 특성을 보여주었으며, 소형 및 중형 소각시설에서 그 농도는 17개 Isomer중 약 30~45% (TEQ로써) 차지하고 있었으며, 대형 도시쓰레기 소각시설의 배출가스 중에는 약 25~35% 정도 차지하고 있는 것으로 나타났다. 그 다음으로 빈번히 검출되는 HxCDFs 동족체로 나타나고 있다. 그러나 이러한 배출특성은 소각물질의 성분이나 방지시설에 따라서도 약간 차이가 있었지만 대형 도시쓰레기 소각로에서는 상이한 특성을 보여주었으며, 특히 두드러지는 특성은 소형 및 중형 지정폐기물 소각시설에 비해 PCDDs의 배출점유율이 전반적으로 높게 나타나고 있었다.

Table 1. PCDD/DFs concentrations (ng-TEQ/Nm^3) in the stack gas of incinerators

Isomer	A	B	C	D	E	F	G	H
2,3,7,8-TCDF	0.0343	0.0742	0.4443	0.0208	0.1585	0.0004	0.0135	0.1900
1,2,3,7,8-PeCDF	0.0138	0.0746	0.3877	0.0093	0.0831	0.0004	0.0031	0.2600
2,3,4,7,8-PeCDF	0.4722	1.8186	8.9253	0.1091	1.3122	0.0103	0.0434	2.4950
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.0492	0.7400	2.1330	0.0236	0.2080	0.0034	0.0043	0.7200
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.0944	0.5920	1.9300	0.0144	0.2820	0.0051	0.0097	0.6275
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.0882	0.9368	3.2400	0.0079	0.4114	0.0007	0.0071	0.8675
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.0233	0.1992	0.7443	0.0215	0.0216	0.0069	0.0043	0.0000
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.0216	0.6201	1.0223	0.0075	0.1435	0.0055	0.0033	0.1975
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.0032	0.1129	0.2847	0.0019	0.0000	0.0015	0.0006	0.0000
OCDF	0.0011	0.1119	0.2033	0.0012	0.0232	0.0002	0.0001	0.0000
2,3,7,8-TCDD	0.0464	0.0442	0.3103	0.0183	0.0506	0.0004	0.0021	0.0000
1,2,3,7,8-PeCDD	0.0920	0.1529	0.8807	0.0216	0.0800	0.0016	0.0106	1.2625
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.0216	0.0502	0.2230	0.0025	0.0252	0.0008	0.0027	0.3600
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.0223	0.0952	0.7093	0.0051	0.0533	0.0018	0.0052	1.0875
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.0125	0.0683	0.5270	0.0035	0.0147	0.0015	0.0027	0.6650
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.0043	0.0975	0.4660	0.0021	0.0295	0.0016	0.0020	0.5875
OCDD	0.0004	0.0279	0.1043	0.0005	0.0107	0.0001	0.0021	0.2975

* A-E: 중소형 지정폐기물 소각시설, F-H: 대형 도시쓰레기 소각시설

참 고 문 헌

국립환경연구원 (2000) 「중·소형 소각시설에 대한 다이옥신 등 배출실태 조사」, 2000.

김삼권 (1999) 도시폐기물 소각시설에서의 다이옥신 저감방안, 한국환경분석학회 하계심포지움, 44-64.

Tseng, S.C., W. Jozewicz and C.B. Sedman (1991) Emission control of polychlorinated dibenzo-p-dioxin and polychlorinated dibenzofuran at municipal waste combustors, municipal waste combustion, Air & Waste Management Association, 995-1012.