

## 연소조건에서 중금속 염화물의 휘발 및 유독성 제어

### Volatilization and Toxicity Control of Heavy Metal Chlorides under Combustion Conditions

서 용 칠\*  
Yong-Chil Seo

#### ABSTRACT

Volatilization of toxic heavy metals, especially, metal chlorides at elevated temperatures in oxidation conditions was observed using a thermogravimetric furnace since such metal chlorides used to be a cause for the disease of industrial workers by their toxicity and high volatile extent. Most of tested metal chloride compounds were evaporated or decomposed into gas phase at elevated temperatures ranged from 200~900°C, while CrCl<sub>3</sub> and NiCl<sub>2</sub> became stable with converting into oxide forms. A kinetic model for evaporation/condensation could predict maximum evaporation flux and the calculated values were compared with real evaporation flux. The ratio of two fluxes could be explained as the fraction of impinging gas molecules to the condensing surface( $\alpha$ ) and obtained in the range of 10<sup>-3</sup>~10<sup>-9</sup> for the experimented toxic heavy metal chlorides. This ratio might be used to define the volatile extent or toxicity of such toxic metal compounds. The schemes to avoid volatilization of toxic heavy metals into the atmosphere were suggested as follows; 1) controlling the compositions of metals and Chlorine produced substances(such as PVC) in the treated materials using a reverse estimation from regulatory limit and characteristics of a processing facility, 2) installation of wet type devices such as a scrubber for condensing the metal compounds.

#### 1. 서 론

유독성 물질이란 건강에 해를 끼치는 성질을 가진 물질로 정의되며 유독성의 정도로 말할 때에는

어떤 종류의 위해성 및 정도 또한 대상에 따라 상당히 다르게 표현될 수밖에 없는 경우가 대부분이다. 어떤 것은 실제 어느정도의 양은 인체에 좋은 영향을 주지만 그 이상을 섭취하거나 함유할 때에는 아주 독성을 갖게 된다. 최근에 산업체의 생산과정

\* 한국원자력연구소 방사성폐기물 처리기술연구실

또는 잔유물의 처리과정에서 이러한 유독성물질이 작업자에게 피폭되어 산업재해의 원인이 되고 있다. 특별히 중금속의 피해가 자주 문제가 되고 있으며 이러한 중금속의 경우에도 어느정도의 농도 또는 염(salt)형태로 있을 때에는 의학적 치료제로 사용되는 경우가 있다. 예를 들면 수은(Hg)의 경우 염화수은은 방부제로 요오드화 수은은 감염방지제로 살리실산 수은은 소독제에 미량 첨가되어 사용되며 비소(As)는 영양결핍증, 피부질환, 백혈병 치료제 등에 함유되기도 한다<sup>1)</sup>. 그러나 대부분의 유독성 또는 유해성 중금속들은 어느정도 이상을 섭취하게 될때 인체에 치명적인 영향을 미치게 되는데 두통, 신경마비, 종양, 조직파괴 등으로 인체의 각 부분(중추신경, 보조신경, 피부, 간, 혈관, 구강, 卍)에 영향 뿐만 아니라 암의 원인이 되기도 한다<sup>2)</sup>. 외국의 경우<sup>3)</sup> 이러한 영향을 주는 중금속의 유독성을 언급할 때 주로 대상이 되는 것은 납(Pb), 수은(Hg), 카드뮴(Cd), 비소(As), 셀레늄(Se), 탈륨(Tl), 인듐(In), 안티몬(Sb), 창연(Bi), 텔루륨(Tc) 등이 있다. 우리나라의 경우에도 이러한 유독성 중금속의 작업장내 농도제한 및 배출시설로 부터의 방출시 허용기준을 환경관계법규에 대상을 정하여 규제하고 있다.

특별히 이러한 중금속이 함유된 물질을 다루어 제품을 가열하면서 성형하거나 이러한 제품의 부산물로 발생되는 폐기물을 처리할 때에 고온처리법인 소각등을 실시하는 경우가 있다. 산업 폐기물의 양적 증가와 처리비용의 증대에 따른 자가 소각 처리가 더욱 활성화 되고 있는 시점에 있어서 이러한 중금속의 방출이 제한되어 대기오염을 최소화 시켜야 할 것이다. 이러한 필요성에 따라 국내 환경 법규상의 방출기준도 점점 강화되는 추세에 있다<sup>4)5)</sup>.

Table 1은 우리나라 대기환경보존법 시행규칙에 명시된 중금속 및 분진의 2000년까지의 방출허용기준이다. 유해중금속중 납의 방출허용기준이 1999년에는 10mg/Sm<sup>3</sup>에서 5mg/Sm<sup>3</sup>로 낮춰질 것이다. 또한 일부에서는 허용농도의 제한 뿐만 아니라 기간중 방출총량을 규제하는 법령을 제안하고 있다.

소각로에서 발생되는 유해물질들은 산성가스, 분진, 유해 중금속으로 대별되며 이중 산성가스나 분진의 경우 원심집진기, 포대여과기 등의 제진장치나 습식세정탑과 같은 산성 가스 흡수설비로 대기의 배출을 억제할 수 있을 뿐만 아니라 이들의 배

출농도 감시를 위한 장비가 잘 개발되어 있어 감시도 용이하다<sup>6)~8)</sup>. 반면, 소각되는 폐기물내에 존재하는 유해중금속은 각각의 물리 화학적 특성 및 소각로내의 온도, 압력 및 가스의 조성에 따라 염화물, 산화물 및 복합형태로 변화한 후 대부분 소각재에 남지만 그 일부는 소각로에서 배출되는 분진과 함께 입자상 오염물로 소각로 배가스와 함께 대기중으로 배출되기도 하고 휘발온도가 낮은 중금속은 소각로에서 증기화하여 대기로 배출된다. 배기체에 동반된 입자상 중금속은 배기체 처리시스템의 집진장치 등에서 포집이 가능하여 그 배출농도를 억제할 수 있으나 소각로에서 휘발된 증기상 중금속은 배기체 처리장치에서 포집을 거의 기대할 수 없다. 물론 소각로의 배가스는 공기희석기, 열교환기 등에서 온도가 하강함에 따라 응축되어 입자의 형태로 변화되겠지만 응축된 중금속은 마이크로이하의 입자로 고성능 공기여과기를 제외한 일반적인 배기체 처리장치에서의 포집을 크게 기대할 수 없다<sup>9)</sup>. 따라서 일부 중금속은 소각재에 전혀 남지 않고 모두 대기로 배출되는 것들로 소각시 모두 휘발되어 전혀 응축이 일어나지 않은 것으로 보인다. 어떤 중금속들은 소각시 모두 휘발되었지만 대기로 배출되기 전에 일부가 응축되어 침전을 일으키고 응축이 일어나지 않은 것들은 대기로 방출되는 것으로 보인다. 또한 재에는 일부만 남았으나 대기로의 배출이 전혀 없는 것은 비휘발성 중금속이 분진과 같은 부유물에 동반되어 날라가다 bag filter,

Table 1 Allowable concentration limits of hazardous metals in off-gas

Material	Allowable concentration limit(mg/Sm <sup>3</sup> )		
	~Dec. 31 1994	~Dec. 31 1998	After Jan. '99
Cd	1.0	1.0	1.0
Pb	10.0	10.0	5.0
Cr	1.0	1.0	1.0
Cu	10.0	10.0	10.0
As	3.0(ppm)	3.0(ppm)	3.0(ppm)
Zn	10.0	10.0	10.0
Ni	20.0	20.0	20.0
Hg	5.0	5.0	5.0
Dust(12% O <sub>2</sub> )			
high volumetric flow	100.0	80.0	80.0
low volumetric flow	200.0	100.0	100.0

HEPA filter 및 습식세정탑 등에서 모두 여과된 것으로 보인다. 따라서 이러한 중금속들의 보건학적인 유해성을 고려해 볼때 대기 배출허용농도를 만족시키기 위해 휘발정도에 따라 대상 폐기물내 유해 중금속의 농도를 제한하는 방법<sup>10)</sup>이 일부 알려져 있다.

본 연구에서는 유해중금속들의 거동을 알아보기 위해 상온에서 900°C까지의 온도범위에서 열천칭 분석<sup>11)</sup>을 실시하여 이들의 휘발 정도를 살펴본 논문의<sup>12)</sup> 연결논문으로서 특별히 금속염화물에 대한 산소분위기에서의 거동을 1000°C까지의 온도범위에서 관찰하였으며 이러한 감중현상을 휘발성 중금속의 증기화 과정에 대한 반응속도론적 모델링을 통하여 이론적 최대 휘발속도를 결정하고 실험결과와 비교 고찰하여 실제 휘발정도를 나타내는 상수(충돌이론의 응축표면에 충돌하는 분자의 분율( $\alpha$ ))을 결정하여 보았다. 또한 대부분의 중금속 염화물이 휘발성이 강하므로 많은 연구자에 의해 연소시 화학적 성질에 대해서도 연구가 실시되었는데 본 연구에서는 이러한 유독성 중금속이 함유된 폐기물을 소각할 때 대기중 법적 배출허용농도를 만족시키기 위하여 폐기물내에 존재하는 유해물질의 농도를 제한하는 방법을 일부 제시하였으며 습식 저온장치를 통한 유독성 제어를 위한 방안도 제시하여 보았다.

## 2. 실험

### 2.1 시 료

본 실험에서는 우리나라의 환경처에서 기체상으로 방출되는 농도를 규제하는 주요 유해 중금속인 Cd, Pb, Cr, Cu, Zn, Ni, As 및 Hg 등의 염화물을 실험 대상으로 하였으며 참고로 이들의 용융점과 비등점을 Table 2에 나타내었다<sup>5),7),13),14)</sup>. 대표적인 화합물로서 순금속, 산화물, 염화물에 대해 실험하였다.

### 2.2 실험장치 및 실험방법

본 연구에서 사용된 실험장치는 다음과 같이 크게 3가지의 단위장치로 나누어지며 그 구성도는 Fig. 1과 같다.

— 가열로

Table 2 Melting point and boiling points of tested metal chlorides

Metal Chlorides	m. p. (°C)	b. p. (°C)	Remarks
Cadmium Chloride (CdCl <sub>2</sub> )	568	960	
Lead Chloride(PbCl <sub>2</sub> )	501	950	
Chromium Chloride (CrCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O)	1,152	NA	Sublime
Copper Chloride (CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O)	620	993	
Zinc Chloride(ZnCl <sub>2</sub> )	283	732	
Nickel Chloride (NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O)	1,001	NA	Sublime
Arsenic Chloride(AsCl <sub>3</sub> )	-8.5	130.2	
Mercuric Chloride(HgCl <sub>2</sub> )	NA	NA	Sublime

- 가열로 제어 및 자료수집계통
- 분위기 가스 흡배기 설비

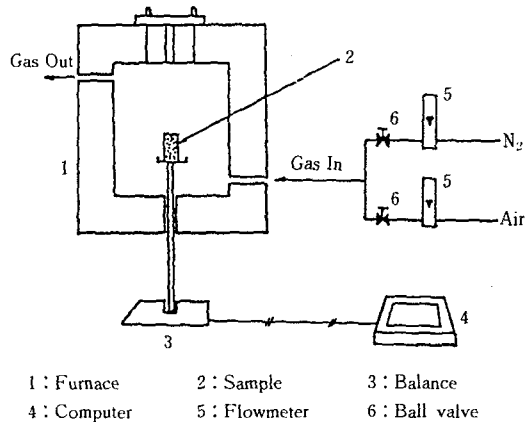


Fig. 1 A schematic diagram of the thermogravimetric furnace

그림에서 알 수 있는 것처럼 실험 장치는 노내의 분위기를 맞춰주는 가스의 흡, 배기 장치, 실제 실험이 진행되는 노, 실험결과를 기록하는 DATA ACQUISITION SYSTEM 등이다. 노내의 분위기는 O<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>로 조절되어지며, 노내의 온도조절을 쉽게하고 노내의 분위기를 깨끗하게 유지하기 위해 전기로를 사용했으며 실험에 따른 온도 및 무게의 변화는 연속적으로 DATA ACQUISITION SYSTEM에 의해 기록되어 진다. 노내에는 용기에 시료

를 담아 올려놓는 회전선반과 시료의 무게를 재는 천칭으로 구성되어 있다. 가열로의 온도는 전기 가열코일에 의해 올라가며 단위시간당 온도상승은 노내부의 열전대에 의해 측정되어지며 일정하게 유지되도록 되어 있으며 노내부에는 최고 20개의 시료용기가 놓여지는 회전판, 시료용기의 무게를 재기 위한 천칭이 설치되어 있다.

가열로의 산화/환원 분위기조절 및 온도조절은 시료를 넣은 후 산소를 주입하면서 분당 6°C의 온도 상승을 시켜 1,000°C까지 가열되어 20분 정도 유지하였으며 소형 컴퓨터에서 1분 간격으로 연속적으로 시료의 무게가 측정, 기록되게 되어있다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 산소 분위기에서 중금속 화합물의 일반적인 거동

본 논문에서는 주로 유독성 중금속의 염화물이 특히 휘발성향이 순금속이나 산화물보다 강하므로 이들에 대한 결과를 소개한다. 그러나 간단히 일반적 금속의 형태에 따른 열적 거동을 소개하면 다음과 같다. 순금속이나 산화물의 경우 알려진 바에 의하면 Hg, As 계통의 중금속은 휘발이 아주 잘되

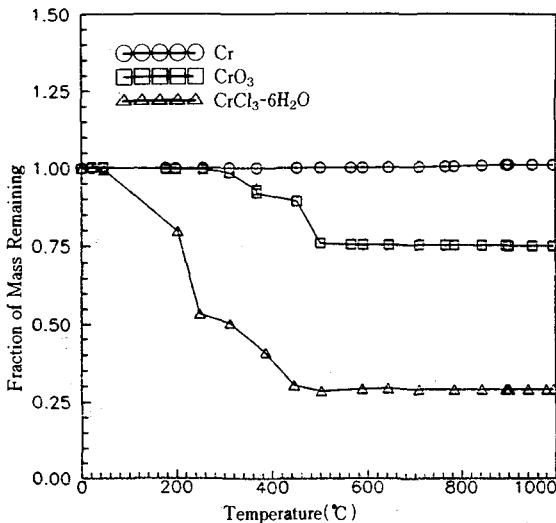
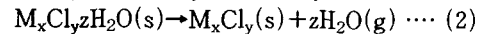
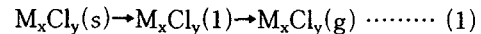


Fig. 2 A typical profile of weight changes of the metal (Cr compounds) at elevated temperatures

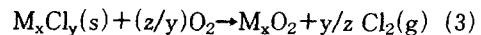
는 것으로 알려져 있으며 특히 약 600°C 이하는 낮은 온도에서 거의 모두 휘발이 되므로 아주 주의해야 하는 중금속이다. 그러나 대부분 중금속의 경우 순금속의 경우는 산화물 형태로 바뀌며 산화물 역시 보다 안전한 화합물로 되어 높은 온도에도 무게 감소가 없게 된다. 일례로 Fig. 2에 나타난 Cr, CrO<sub>3</sub>, CrCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O의 온도상승에 따른 무게의 감소를 살펴보면 Cr의 순금속인 경우는 900°C까지 온도에 따라 무게의 변화가 전혀 없었으며 산화물의 경우(CrO<sub>3</sub>) 약 400°C 이상에서 안정된 형태인 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 다른 산화물로 변형되었다. CrCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O의 경우 물성분이 휘발되어 약 50%까지 무게의 감소가 있었으며 200°C에서 400°C 사이의 온도범위에서 CrCl<sub>3</sub>가 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 형태로 변형되면서 약 50%가 감량이 되지만 그후에는 무게의 변화가 나타나지 않아 휘발되지 않고 안정한 상태에 있음을 알 수가 있다.

#### 3.2 유독성 중금속 염화물의 반응

환경처 규제대상의 유독성 중금속 염화물에 대한 1,000°C까지의 온도 증가시에 무게감소를 Fig. 3과 4에 나타내 보았다. Fig. 3에 나타낸 것과 같이 대부분의 중금속 염화물은 같은 종류의 순금속이나 산화물과는 다르게 실험범위온도에서 휘발하여 감량이 일어남을 알 수가 있었다. Cd, Pb, Cu, Zn, Hg, As의 염화화합물은 식 (1)과 같은 과정을 거쳐 액화후 증기화가 되거나 일부 승화되는 것으로 해석이 된다. CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O의 경우에는 식 (2)와 같이 수분 증발후 증기화 되는 것으로 보인다.



그러나 Fig. 4에 있는 Cr이나 Ni의 염화물의 경우에는 수분이 증발한 후에 식 (3)과 같이 Cl<sub>2</sub>가 기체로 발생되면서 금속이 산화되어 안전한 형태가 되어 더 이상의 유독성 금속은 증기화 되지 않음을 알 수 있다. 이를 당량비의 확인에 의해서도 설명이 가능하다.



이러한 현상을 종합적으로 요약하여 정리하면 Table 3과 같으며 특히 As와 Hg 등의 염화물은 앞에서도 설명한 대로 각각 130°C 및 200°C에서 휘발되기 시작하여 200°C 및 400°C 이하의 낮은 온도

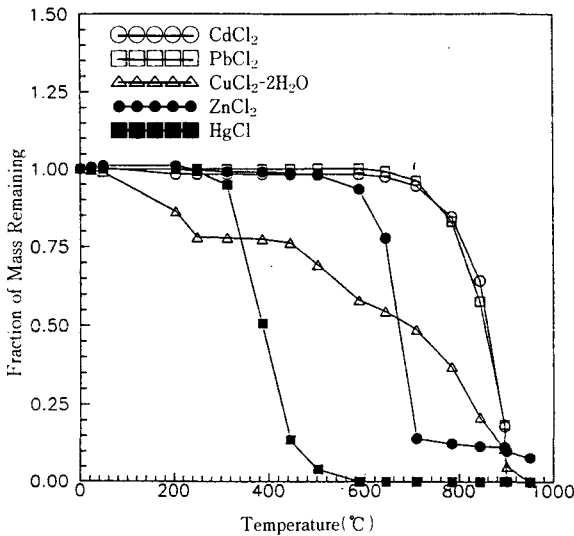


Fig. 3 Weight changes of metal chlorides(volatile) at elevated temperatures

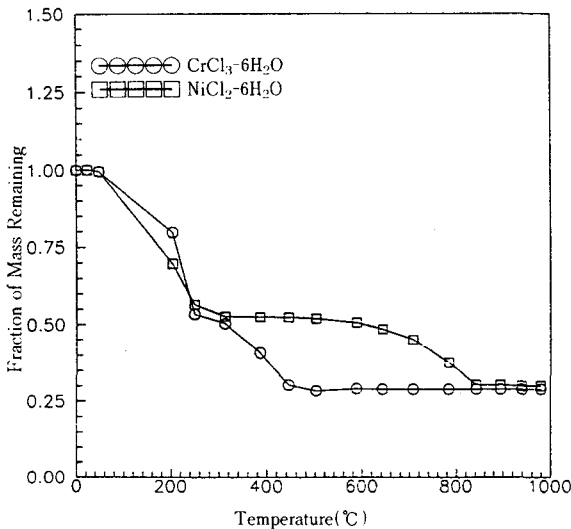


Fig. 4 Weight changes of metal chlorides(stable with converting into oxide forms) at elevated temperatures

금속 염화물은 400~900°C의 온도에서 휘발됨을 알 수 있었다. 이러한 화합물은 용융점보다는 높으나 비등점보다는 낮은 온도에서 휘발이 되는 것을 알 수 있으며 실험 결과를 보면 용융점이나 비등점이

높은 것이 낮은 것보다 먼저 휘발된 경우도 있다.

Table 3 Volilities of metal chlorides and their conversion into oxides changes of composition at elevated temperatures

Metal Comp.	Volatility	Initial Vaporizing Temp. (°C)	Possible Converted Form	Conversion Temp. (°C)
CdCl <sub>2</sub>	○	600	-	
PbCl <sub>2</sub>	○	600	-	
CrCl <sub>3</sub>	-		CrO	200
CuCl <sub>2</sub>	○	477	-	
ZnCl <sub>2</sub>	○	400	-	
NiCl <sub>2</sub>	-		NiO	500
AsCl	○	130	-	
HgCl	○	200	-	

### 3.3 유독성 중금속 염화물의 휘발거동의 고찰

중금속에 대한 고온에서의 휘발거동을 이론적으로 고찰하기 위하여 기체운동이론이 많이 사용되었다<sup>15)</sup>. 즉 Hertz-Knudsen식을 이용하여 표면에서 휘발되는 최대 휘발율은 식 (4)와 같이 나타낼 수 있다.

$$N_{max} = 44.3(T_s M)^{-1/2}(P_s - P_g) \dots\dots\dots (4)$$

T<sub>s</sub> : surface temperature(K)

P<sub>s</sub> : vapor pressure of solid(atm)

P<sub>g</sub> : partial pressure of vaporized component in bulk gas(atm)

또한 실험장치에서의 휘발율은 단위시간당 휘발된 양을 시료용기의 단면적으로 나누어 다음과 같은 식을 이용하여 계산하였다.

$$N_{exp} = \frac{1}{A \times M} \frac{dW}{dt} = \frac{1}{A \times M} \frac{W_1 - W_2}{\Delta t} \dots\dots\dots (5)$$

A : surface area(cm<sup>2</sup>)

M : molecular weight(g/mole)

dW : weight changes(g) in time difference, Δt(sec).

W<sub>1</sub> : weight(g) at time t + Δt

W<sub>2</sub> : weight(g) at time t.

식 (4)와 식 (5)로부터 한 예로서 CdCl<sub>2</sub>에 대하여 이론적인 최대 휘발율과 실험에 의한 휘발율을 각각 구하여 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 실험에 의한 실제 휘발율이 최대 휘발율보

다 적게 나타났다. 이는 최대 휘발율을 계산할 때 휘발된 기체의 응축율과 휘발이 일어나는 경계면에서 휘발에 대한 저항을 고려하지 않았기 때문인 것으로 보인다. 최대 휘발율과 실험에 의한 휘발율은 Fig. 5에서 보는 대로 온도에 따라 일정한 차이를 보이며 응축표면에서의 휘발된 가스의 응축표면에의 충돌분율을 나타내는 충돌계수  $\alpha$ 를 도입하므로서 식 (6)과 같이 실제 휘발율을 최대 휘발율로 나타낼 수 있다.

$$N_{exp} = \alpha N_{max} \dots\dots\dots (6)$$

일반적으로 충돌계수  $\alpha$ 는 물질의 대상계(본 연구에서는 산소-금속 염화물계)에 관계한다고 알려져 있으며 고체의 경우 약  $10^{-9}$ 에서 1사이에 존재한다<sup>16)</sup>. 식 (4)와 (5)를 이용하여 대상염화물에 대한  $\alpha$  값을 구해보았으며 Table 4에  $\alpha$  값과 증기화 온도범위를 나타내었다. 여기서 구한  $\alpha$  값을 이용하여 실험치와 이론치를 비교하여 Table 6에 나타내었으며 이들의 값이 거의 일치함을 알 수 있다. 이런 결과는  $ZnCl_2$ 의 경우 다른 중금속 염화물에 비해 이론적으로 휘발가능한 양의 훨씬 적은 양이 실

려나 이러한 휘발과 응축에서 휘발에 관계하는 분자의 충돌 빈도는 금속화합물과 같은 고체의 경우 상당히 낮아 본 실험 결과는  $10^{-3} \sim 10^{-9}$  정도를 보여 주고 있다. 온도에 따른 휘발점도 중요한 의미를 갖지만 이러한 증기화 이론에 의한 이론적 최대 휘발량에 대한 실제 휘발도의 비율 계산도 이런 중금속의 유해성을 확인하는 방법 또한 유독성 정도를 표시하는 척도로의 사용이 가능할 것이다.

Table 4 Values of  $\alpha$  for metal chlorides

Metal Chlorides	$\alpha$	Temperature Range(K)
CuCl <sub>2</sub>	$1.02 \times 10^{-3}$	733~853
PbCl <sub>2</sub>	$1.03 \times 10^{-6}$	600~900
CdCl <sub>2</sub>	$1.42 \times 10^{-6}$	650~900
HgCl	$1.08 \times 10^{-7}$	210~398
ZnCl <sub>2</sub>	$6.43 \times 10^{-9}$	400~610

\* AsCl : NA (Ps data not available)

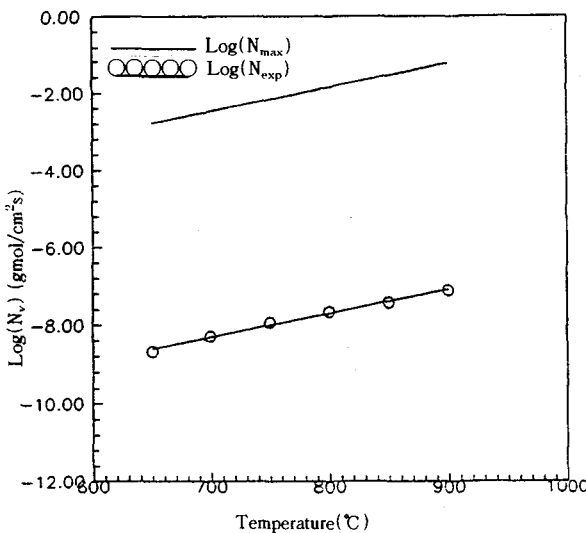


Fig. 5 A Typical plot for both maximum theoretical and experimental fluxes of evaporation in the case of CdCl<sub>2</sub>

제 휘발됨을 알 수 있으며 반대로 CuCl<sub>2</sub>는 이론 휘발치에 상대적으로 근접한 양이 휘발되고 있다. 그

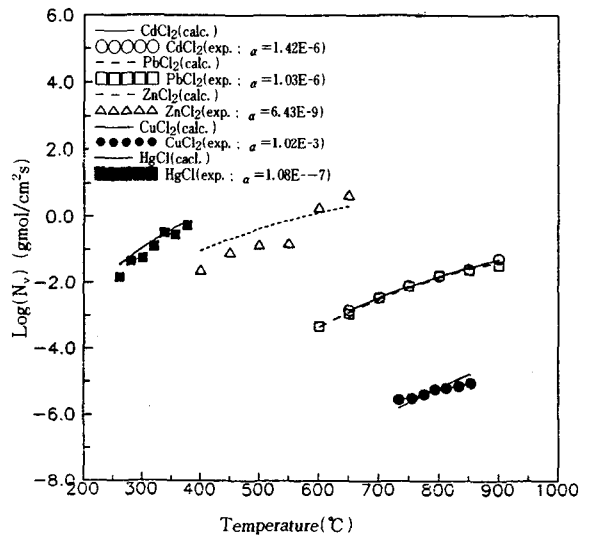
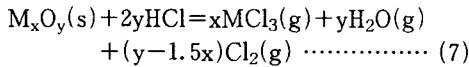


Fig. 6 Comparison of evaporation flux to theoretical estimation with  $\alpha$

### 3.4 유독성 중금속 염화물 휘발에 따른 유독성의 제어방안

위의 실험 결과로부터 실험온도범위에서 몇가지 중금속을 제외하고 대부분의 중금속 염화물은 휘발

되는 것으로 나타났다. 따라서 폐기물을 소각하거나 이러한 물질을 고온에서 열처리 하는 경우 대상 물질내의 휘발성 유해중금속이 포함되어 있는 경우 이들이 휘발되어 대기로 배출될 가능성이 있으므로 주의를 요한다. 가장 쉬운 제어방안으로는 휘발성이 강한 유해 중금속으로 오염된 폐기물을 열적처리 할 경우 폐기물중에서 이들의 성분을 제거하거나 이들이 포함되어 있는 폐기물을 비가연성으로 취급하여 처리대상으로 제외함으로서 대기중 방출억제가 가능하다. 일부에서는 PVC와 같은 HCl을 발생하는 폐기물이 이런 염화물을 형성하여 휘발을 유도할 가능성이 있으며 산성가스 제어측면에서 비가연성으로 분류하기도 한다<sup>8)</sup>. 실제 실험은 진행되지 않았지만 고온의 산소분위기에서 HCl을 발생하는 PVC와 같은 폐기물류를 소각할 경우 다음 식 (7)과 같은 반응을 거쳐 염화물로의 변화가 예상되므로 PVC를 소각할 경우 HCl 자체의 부식성도 문제가 되지만 Cd, Pb, Cu, Zn, As, Hg 등과 같은 비휘발성 순금속이나 금속산화물을 휘발성 금속염화물로 변화시킬 가능성도 있는 것으로 보고 되었다<sup>17)</sup>.



이런 반응의 정도는 소각로내의 oxide pressure, chloride pressure, water vapour pressure 및 온도의 영향으로 다소 달라질 수 있겠지만 이에 대한 해석이 어렵다<sup>18)</sup>. 뿐만 아니라 휘발된 금속 염화물은 폐열회수 등을 위한 열교환관을 거치면서 온도가 하강함에 따라 응축되어 관벽에 침전되어 부식을 가속화하고 열교환기의 효율을 저하시킨다. 이와같은 조건에서 소각시에는 대기중 배출허용 농도를 감안하여 역으로 투입되는 폐기물의 단위질량당 각 성분의 농도를 제한함으로써 환경기준을 만족시키는 소각허용농도기준이 각 소각설비에 대해 제시되어야 할 것이다<sup>10)</sup>. 즉 소각대상 폐기물내에 유해중금속의 농도를 다음의 식 (8)과 같은 방법으로 제한하므로써 대기 배출허용농도를 만족시킬 수 있다.

$$C_{m,max} = \frac{Q_n \cdot R}{W} \frac{\Pi}{i} \frac{1}{1-\eta_i} \text{ (mg/kg)} \dots\dots (8)$$

- $C_{m,max}$  : 폐기물 1kg내의 최대 중금속 농도
- $Q_n$  : 배기체의 유량( $m^3/h$ )
- $R$  : 중금속의 배출허용농도( $mg/Sm^3$ )

- $W$  : 소각 용량( $kg/h$ )
- $\eta_i$  : 단위공정의 중금속 제거효율  
( $\eta_i=0$  : 휘발성 중금속)

식 (8)에서 알 수 있듯이 소각 대상 폐기물내의 중금속 농도는 배기체의 유량, 소각용량 및 단위공정의 중금속 제거효율 등으로 조절할 수 있다.

또 다른 방안으로는 이상의 실험 결과로부터 온도의 상승이 이러한 중금속 염화물의 휘발(중기화)을 유발하므로 실제 고온 처리공정에서 발생되어 방출되는 배기가스의 온도를 세정탑(wet scrubber)과 같은 장치를 통과시켜 응축되게 함으로서 휘발정도를 저감시키는 것이 필요하다. 문헌에 의하면<sup>18)</sup> 소각로와 세정탑을 설치한 소각공정에서 중금속 물질의 종류에 따라 약 40~75%가 세정탑에 의해 제거됨이 알려져 있기도 하다. 이 수치는 다른 일반 건식 제진장치보다 훨씬 높은 값으로 낮은 온도 특히 물을 이용한 세정이 이러한 중금속의 제거에 상당히 도움이 됨을 보여준다. 이러한 경우에는 식 (8)에서  $\eta_i$ (단위공정의 중금속 제거효율)이 휘발성의 경우 0이었지만 실제 응축에 의해 제거가 가능하므로 어떤 때에는 0.7~0.8까지도 될 수 있을 것이다. 다시 말하면 이러한 중금속의 제어에는 습식처리 장치가 방지시설로 추가됨이 필요하게 된다.

#### 4. 결 론

우리나라의 환경처에서 규제하고 있는 유독성 중금속의 염화물을 연소조건인 1,000°C까지의 온도 상승시에 거동을 휘발온도와 이론적 최대 중기화에 비교하면서 관찰하여 본 결과 다음과 같은 결론과 이의 유독성 제어방안을 제시해 보았다.

- 1) 금속염화물의 휘발온도는 As, Hg의 경우 각각 200°C 및 400°C 이하로 낮았으며 기타 금속은 약 500°C 이상의 높은 휘발온도를 보였다. 또한  $CrCl_3$  및  $NiCl_2$ 의 경우는 산화물 형태로 변화하여 안전한 상태로 유지되어 유독 중금속 성분은 휘발하지 않았다.
- 2) 중기화에 대한 속도를 해석하기 위해 증발/응축에 대한 속도론적 모델을 적용하여 본 실험계(공기-금속 염화물계)에서의 응축표면에 가스 입자를 충돌분율,  $\alpha$  값을 계산하여 본 결과  $10^{-3}$  ~  $10^{-9}$  범위의 값을 가지며  $ZnCl_2$ 의 경우 다른

염화물보다 비교적 낮은 휘발비를 갖음을 알 수 있었다. 이러한 계수는 휘발도에 따른 유해성의 척도를 비교하는 인자로도 사용될 수 있을 것이다.

- 3) 유독성 중금속이 함유된 폐기물의 소각이나 제품의 생산과정에서 고온처리시 이의 제어 방안으로는 첫째 대상물질중의 중금속 함유량을 공정의 특성에 주어지는 제거효율과 연계하여 허용기준으로부터 역산하여 최대 성분치를 산출하여 제한하는 방법과 또한 열에 대해 휘발성향이 민감하므로 발생가스를 세정탑과 같은 낮은 온도에서 처리하는 방지시설의 이용이 바람직하다.
- 4) 본 연구의 결과는 실제공정에서의 중금속의 휘발정도에 대한 관찰을 실시하여 제거효율을 알아보고 응축을 이용한 중금속의 대기 방출로부터 제어할 수 있는 처리 장치가 개발되어 사용되기를 기대한다.

### 참 고 문 헌

- 1) Luckey, T.D and Venugopal, B., Metal Toxicity in Mammals, Pelemum Press; Vol.1, 1977.
- 2) Zielhuis, R.L., General Report: Health Effects of Trace Metals. in Di Ferrant, E. Ed., Trace Metals; Exposure and Health Effects; CEC/Pergamon; pp. 231~247, 1979.
- 3) Fergusson, J.E. The Heavy Elements; Chemistry, Environmental Impact and Health Effects, Pergamon Press. 1990.
- 4) 환경관계법령집, 대기환경보존법 시행규칙내 별표.
- 5) 서영화, Continuous Emission Monitoring 폐기물의 소각 및 청정에너지화 기술에 관한 산학협동 공개강좌, 한국과학기술원 토목과, pp. 22~3, 1991. 7.
- 6) D. Caramelle, J. Horestan, C. Waldura, Incineration of Radioactive Waste: A System for On-line Measurement of Gaseous Multicomponents, '90 Incineration Conference, May 14~18, 1990, San Diego, California, USA.
- 7) 김준형외, 방사성 폐기물 처리기술개발(IV)-방사

성 폐기물소각기술개발(V), KAERI-NEM-AC/RR-44/91, 한국원자력연구소, pp.61~63, 1992.

- 8) Walter S. Smith, Tony Wong, and Gray Williams, Incinerator Off-gas Monitoring. Incineration Basic Course, 1989 Incineration Conference, May 2, 1989, Knoxville, Tennessee, USA.
- 9) Joice Feldman, Contribution of Metals Emissions from Radioactive Waste in Incinerators, Lecture Notes, Incineration of Low Level and Mixed Wastes, April 21~24, Illinois, pp.11~16, 1987.
- 10) 서용철외, Volume Reduction Ratio and Decontamination factor of the Bench Scale Radwaste Incineration Process, J. of the KNS Vol.21, No.4, Dec., 1988.
- 11) C.H. Bamford and C.F.H. Tipper, Comprehensive Chemical Kinetics, ELSEVIER SCIENTIFIC PUBLISHING COMPANY, pp. 3~9, 1975.
- 12) 서용철외, 중금속의 열적거동분석과 대기오염에 미치는 영향( I ), 한국 폐기물학회지 제9권 2호, 233, 1992.
- 13) T.Kady, et al., Heavy Metals in the Stacks; Where are They?, Proceedings of 1991 Incineration Conference, Knoxville, TN, pp.597~600, May, 1991.
- 14) Rober C.Weast, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, p.B-1.
- 15) John Veranth and Grant Weed, Equipment Corrosion Control for Chlorinated-Waste Incineration, '91 Incineration Conference, Knoxville, Tennessee, May 13~17, 1991.
- 16) Sherwood, T.K. and Johannes, C., The Maximum Rate of Sublimation of Solids, AICHE J., Vol.8, No.5, p.590, 1962.
- 17) Sherwood, T.K., Pigford, R.L., and Wilke, C.R., Mass Transfer, McGraw Hill Inc. 1975.
- 18) Brunner, C.R., Handbook of Hazardous Waste Incineration TAB Books Inc., PA, pp. 230~232, 1988.