

〈논 문〉

**폐기물 소각시 생성되는 유해 중금속물질의
증발·응축현상에 대한 연구**

송 유석* · 황정호** · 이진호**

(1995년 7월 22일 접수)

**Vaporization and Condensation of Metallic Species
in Hazardous Waste Incineration**

You-Seok Song, Jung-Ho Hwang and Jin-Ho Lee

Key Words: Hazardous Waste Incineration(유해폐기물 소각), Heavy Metallic Species(중금속류), Vaporization(증발), Homogeneous Condensation(균질응축), Heterogeneous Condensation(비균질응축)

Abstract

For selected (pure and compound) metallic species effects of saturation ratio, temperature, particle size and number density on condensation mechanisms are first reviewed. The tendencies for vaporization and condensation differ between metallic species because of the significant differences in their saturation pressures. Then partial pressure of a metal vapor species at incineration temperature is calculated by simplifying waste as a compound of methane, chlorine and small amounts of metals and assuming a thermodynamic equilibrium state. Next the condition is assessed for which supersaturation of combustion gases by the species above the critical level for homogeneous condensation may occur, when the gases contain a large number of pre-existing particles such as entrained ashes. Regardless of the presence of chlorine in the waste, the homogeneous condensation of PbO vapors may occur, depending on number density of the pre-existing particles. However, when chlorine exists in the waste, the homogeneous condensation of $PbCl_2$ vapors does not occur, which is similar to the case of Cd and Hg vapors. Thus these highly volatile species, $PbCl_2$, Cd, and Hg, may emit to atmosphere as vapor phase. In general, for reducing the emission of hazardous metallic species into the atmosphere, the number density of pre-existing particles has to be increased. For fixed particle number density, the temperature drop rate must be kept in low if the temperature at which a condensable vapor species emits from a incineration system is fixed, while the temperature drop rate must be kept in high if the residence time for which a condensable species stays in the system is fixed.

기호설명

d_p : Diameter of a pre-existing particle

dt : Time step

D : Diffusivity

*연세대학교 대학원 기계공학과

k_B : Boltzmann constant

**회원, 연세대학교 기계공학과

Kn : Knudsen number

l	: Mean free path
m	: Mass of a molecule
n	: Number density of molecules
N	: Number density of pre-existing particles
P	: Vapor pressure
r	: Radius
r_c	: Critical radius of a nucleus
R	: Condensation ratio
$Rate_{Hete}$: Rate of heterogeneous condensation
$Rate_{Homo}$: Rate of homogeneous condensation
R_p	: Half-distance between particles
S	: Saturation ratio
t	: Time
t_1	: Starting time of condensation
T	: Temperature
T_1	: Starting temperature of condensation
T_n	: Terminal temperature of condensation calculation
T_o	: Combustion temperature
v_m	: Volume of a molecule
$\eta_{emission}$: Emission efficiency
η_{Hete}	: Heterogeneous condensation efficiency
η_{Homo}	: Homogeneous condensation efficiency
σ	: Surface tension

상첨자

$crit$: Critical
e	: Equilibrium
sat	: Saturation

하첨자

i	: Specific compound
-----	---------------------

I. 서 론

폐기물 소각시 생성되는 2차 공해물질 중에서도 암을 유발하거나 비록 암을 유발하지는 않더라도 인체에 치명적인 금속류에 대한 관심이 대두되어 왔다.^(1~5) 유해 중금속물질의 배출을 억제하기 위해서는 소각로에서 겪게 되는 중금속물질의 물리 화학적 거동에 대한 이해가 필수적이며 이는 다음과 같이 크게 세 가지 경우로 설명된다.^(6,7) 첫번째는

원래 폐기물안에 미량의 광물질 형태로 함유되어 있던 중금속물질이 소각로에서 연소되어 바닥재로 남게되는 경우로 대부분의 중금속물질이 이에 속한다. 두번째는 폐기물 안에 있던 휘발성이 강한 중금속의 일부분이 고온의 노내 환경에서 증발하여 연소가스의 흐름속에 섞여서 후류로 빠져나가게 되는 경우이다. 연소가스의 온도가 서서히 떨어짐에 따라 이 증기들은 응축되어 크기가 작은 1 μm 이하의 새로운 입자들을 형성하거나, 노내 강한 난류 현상으로 인해 유입된 재입자들의 표면에 응축된다. 새롭게 형성된 중금속 입자들은 대개 크기가 0.02 μm 정도이며 응집(coagulation)을 통하여 크기는 1 μm 까지 성장한다. 기존의 재입자에 응축되는 과정은 질량에 대한 표면적의 비가 큰 1 μm 이하의 작은 재입자인 경우에 많이 일어난다. 세번째 경우는 소각시 중금속들이 폐기물내에 존재하던 염소나 황과 같은 원자들과 반응하여 중금속 염화물이나 황화물을 형성하거나, 소각을 위해 산화재로 쓰인 산소 또는 폐기물내에 존재하던 산소와 반응하여 산화물을 형성하는 것이다.⁽⁸⁾ 이러한 화합물들은 일반적으로 원래의 폐기물내에 존재하고 있던 순수한 중금속들보다 훨씬 휘발성이 강하여 고온의 노내 환경에서 더 쉽게 증발하는 것으로 알려져 있다. 증발한 증기들은 응축과 응집과정을 거쳐 소각로를 빠져나가게 된다.⁽⁹⁾ 이와 같이 증발과 응축현상은 소각로에서 배출되는 유해 중금속물질이 가치게 되는 중요한 현상으로써 소각로에서 대기로 배출되는 중금속량의 대부분이 응축에 의하여 새롭게 생성된 입자들과 증기상태로 남은 것이다. 증발과 응축에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 소각로의 온도분포이며 스토커식 소각로의 경우 폐기물은 보통 200°C 근방에서 착화가 일어난 뒤 완전연소가 되면 약 1200°C 까지 온도가 올라가다가 수초 후에 약 750~900°C의 온도로 배기부를 빠져나간다.⁽¹⁰⁾ 입자 크기가 비교적 큰 중금속물질의 경우는 후처리장치를 사용하여 제거하기가 용이하지만, 1 μm 이하의 입자상 물질들은 이를 장치로 제거하기가 상당히 어렵다.⁽¹¹⁾ 또한 증기상태로 남아있는 중금속물질도 집전하기 어려운 물론이다. 이와 같은 중금속물질의 물리 화학적 거동에 대해서는 그간 많은 연구가 수행되어 왔다.^(12~22)

본 논문은 유해 중금속물질의 증발과 응축현상에 대한 연구로써 응축현상에 영향을 미치는 인자로 온도, 폐기물내 염소의 존재, 기존입자의 크기와

수밀도를 선택하여 이들이 응축현상과 유해 중금속 물질의 배출에 미치는 영향을 고찰하였다. 이러한 연구는 폐기물 소각시 발생하는 유해 중금속물질의 배출을 억제할 수 있는 소각로의 운전조건과 이를 효과적으로 집진할 수 있는 후처리장치의 개발에 대한 기초자료로서 제공될 수 있다.

2. 중금속류의 증발경향

Fig. 1은 각각의 중금속종의 증발경향을 나타내기 위해 여러 중금속종의 포화증기압을 온도에 대하여 나타낸 것이다.⁽²³⁻²⁵⁾ 포화증기압이 온도에 따라 급격히 변하며 중금속종마다 포화증기압 곡선이 현저히 다름을 알 수 있다. 대부분의 중금속종의 증기압이 작으므로 중금속종의 극히 일부분만이 증발할 것으로 예상된다. 같은 온도에서 Hg, HgCl₂의 증기압보다 Pb나 PbCl₂의 증기압이 상대적으로 작은 것으로 볼 때 Hg와 HgCl₂가 Pb나 PbCl₂ 보다 증발경향이 높음을 알 수 있다. 또한 PbO와 PbCl₂의 포화증기압을 비교해 보면 PbCl₂의 포화증기압이 높은 것으로 나타났다. 일반적으로 중금속염화물이 산화물보다 증발하려는 경향이 강한 것으로 알려져 있어 폐기물내 염소의 존재가 중금속의 증발을 촉진할 것으로 예상할 수 있다. 이러한 증발경향을 결정하는 중요한 특성 중의 하나가 중금속종의 휘발성(Volatility)이며 휘발성이 증금속종의 유효증기압과 휘발온도로 정량화된다.^(7,20) 휘발온도가 낮은 중금속종일수록 휘발성이 크므로 노내 온도범위에서 증발하려는 경향이 강하며 결과적으로 배기ガ스에 포함되어 배출되는 중금속의 양이 증가하게 된다. 휘발온도가 높은 중금속종은 노내 온도범위에서 증발이 일어나기 어려워 대부분 바닥재로 남게되며 미량이 증발하였다 하더라도 대부분 기존입자에 응축되는 경향이 강하기 때문에 배출량이 상대적으로 적다. Rizeq 등⁽²⁶⁾은 As, Cd, Pb, Hg 등은 휘발성이 큰 중금속종들이고, Cr, Be, Ba, Ni은 휘발성이 적은 중금속종으로 분류하고 있다. Barton 등⁽⁷⁾은 Rizeq 등⁽²⁶⁾이 언급한 중금속물질 외에 Cu도 휘발성이 강하다고 하였다. Seeker⁽²⁰⁾의 연구에서도 휘발성이 강한 중금속으로 As, Cd, Pb, Hg를 언급하고 있다. 그러나 Waterland 등⁽²⁷⁾과 Goldin 등⁽⁵⁾은 As를 휘발성이 상대적으로 약한 중금속으로 분류하고 있다. 휘발성이 강한 중금속물질의 액적표면에서는 잠열의 방

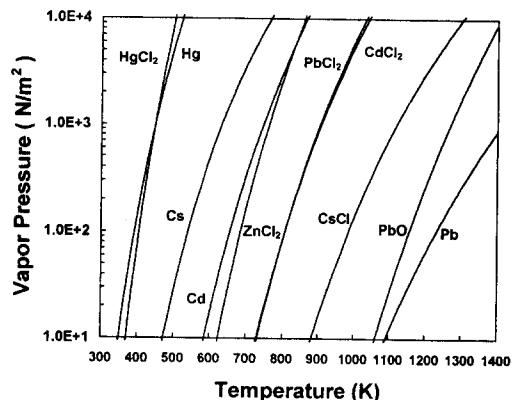


Fig. 1 Vapor pressure vs. temperature for selected metal compounds

출로 인하여 주위 증기의 온도보다 낮아지게 되는데 송유석⁽²⁸⁾에 의하면 그 영향이 그다지 크지 않음이 판명되어 본 연구에서는 입자표면의 온도와 주위 증기의 온도는 같다고 가정하였다. 또한 중금속의 배출정도는 농후성(Enrichment)으로 나타낼 수 있으며, 후처리과정을 거친 후 배기ガ스에 함유된 유해 중금속의 농도 대 바닥재에 함유된 유해 중금속의 농도의 비 등 몇몇 정의로서 표현할 수 있다. Vogg 등⁽¹³⁾은 Hg, Cd 등을 높은 농후성물질로 분류하고 있고, Ni, Cu는 낮은 농후성물질로 분류하고 있다. 그러나 Bennett 등⁽²⁹⁾은 Sn, Zn, Cd, Pb, Cu 등을 높은 농후성물질로 분류하고 있으므로 Cu에 대해서는 Vogg 등⁽¹³⁾과 다른 견해를 보였다.

3. 응축이론

연소실에서 생성된 중금속증기는 배기ガ스와 함께 후처리장치로 이동할 때 온도가 떨어지게 되어 응축이 일어나게 되는데 그 주된 기구는 균질응축(Homogeneous Condensation)과 비균질응축(Heterogeneous Condensation)이다. 균질응축은 증기자체에서 응축에 의해 핵을 생성하여 1μm 이하의 입자들을 형성하는 주된 기구이다. 열역학적으로 안정한 입자로 성장을 할 수 있는 임계 응축핵의 크기는 식 (1)과 같다.⁽³⁰⁾

$$r_c = \frac{2\sigma v_m}{k_B T \ln(P_i/P_e)} \quad (1)$$

여기서 σ 는 액적의 표면장력, v_m 은 응축된 액체

분자 하나의 부피, k_B 는 Boltzmann 상수, T 는 온도, P_i 는 증기의 주위분압, P_i^e 는 액적 표면에서의 증기의 평형분압이다. 증기상태로부터 임계 응축핵이 생성되는 율(nuclei/cm³·s)은 다음과 같다.⁽³⁰⁾

$$\text{Rate}_{\text{Homo}} = 2 \left[\frac{P_i}{(2\pi m k_B T)^{1/2}} \right] \frac{P_i}{k_B T} v_m^{2/3} \left(\frac{\sigma v_m^{2/3}}{k_B T} \right)^{1/2} \exp \left[- \frac{16\pi\sigma^3 v_m^2}{3k^3 B T^3 (\ln S)^2} \left(\frac{P_i}{P_i^e} \right)^2 \right] \quad (2)$$

여기서 m 은 액체분자 하나의 질량이다. 비균질 응축은 재와 같은 기존입자가 존재하고 있을 때 응축이 입자의 표면으로 일어나는 것을 말한다. 입자 크기에 따라 응축이 일어나는 기구가 다른 세 가지 영역이 존재하며 이는 Knudsen 수($=2l/d_p$)에 따라 결정된다: (1) 연속영역($Kn \ll 1$) (2) 자유분자 영역($Kn \gg 10$) (3) 천이영역($1 \leq Kn \leq 10$). 여기서 l 은 증기분자의 평균자유행로이고 d_p 는 기존입자의 직경이다. 연속영역에서는 입자 주위에 증기의 농도차가 존재하며 이 농도차로 인한 확산에 의하여 응축률이 결정된다. 자유분자 영역의 경우 응축률은 확산보다는 기존입자와 중금속증기의 불규칙한 충돌수에 의하여 결정되어 입자표면으로 응축하는 모든 중금속 증기들은 입자표면에 부착된다고 가정하면 응축률은 기체운동이론에 의하여 표현된다. 천이영역은 이 두 영역의 중간영역이다. 세 영역에서 비균질 응축률(molecules/cm³·s)을 계산할 수 있는 식은 다음과 같다.⁽³⁰⁾

$$\text{Rate}_{\text{Hete}} = \frac{2\pi d_p D (P_i - P_i^e)}{k_B T} \frac{1 + Kn}{1 + 1.71Kn + 1.333Kn^2} N \quad (3)$$

위 식은 $Kn \ll 1$ 일 때 연속영역으로 $Kn \gg 1$ 일 때는 자유분자 영역으로 접근하며, 이때 N 은 단위부피당 기존입자의 수이며 확산계수 D 는 기체운동론으로 구해진다.^(28,31,32)

공기와 같은 비반응 기체내에 특정 중금속물질의 증기와 액적이 포함되어 있고 액적의 크기가 상대적으로 커서 Kelvin 효과⁽³⁰⁾를 무시할 수 있는 경우, 물리적 평형만 생각한다면 평형분압 P_i^e 는 그 중금속종의 고유물성치인 포화증기압 P_i^{sat} 으로 극사화시킬 수 있다. 이때 포화비를 $S = P_i/P_i^{\text{sat}}$ 로 나타내면 식 (2)와 (3)은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\text{Rate}_{\text{Homo}} = 2 \frac{SP_i^{\text{sat}}}{(2\pi m k_B T)^{1/2}} \frac{SP_i^{\text{sat}}}{k_B T} v_m^{2/3} \left(\frac{\sigma v_m^{2/3}}{k_B T} \right)^{1/2} \exp \left[- \frac{16\pi\sigma^3 v_m^2}{3k^3 B T^3 (\ln S)^2} \right] \quad (4)$$

$$\text{Rate}_{\text{Hete}} = \frac{2\pi d_p D P_i^{\text{sat}} (S-1)}{k_B T} \frac{1 + Kn}{1 + 1.71Kn + 1.333Kn^2} N \quad (5)$$

이때 응축비 R 은 $\text{Rate}_{\text{Homo}}/\text{Rate}_{\text{Hete}}$ 로 정의되며⁽⁷⁾ 응축비 계산시 $\text{Rate}_{\text{Homo}}$ 와 $\text{Rate}_{\text{Hete}}$ 의 단위가 같지 않으므로 임계반경을 이루는 분자수를 계산하여 전체 응축되는 분자수를 구하여야 한다.⁽²⁸⁾

다음은 선정된 몇몇 중금속종의 포화비와 응축비 관계를 소개한다. 계산시 필요한 중금속종의 표면장력, 분자직경 등의 물성치들은 참고문헌^(23~25,33,34)에 나타난 값을 사용하였으며 포화증기압은 Fig. 1의 결과를 이용하였다. Fig. 2는 기존입자의 크기가 $5\mu\text{m}$, 수밀도가 1000cm^{-3} 일 때, PbCl_2 의 경우 온도가 응축비에 미치는 영향을 보여준다. 온도가 높을수록 응축비가 증가하는데 이는 온도가 높아질수록 포화증기압이 증가하기 때문이다. 또 포화비가 작을 때는 비균질응축이 지배적이며 포화비가 증가함에 따라 응축비가 갑자기 커지는 즉, 균질응축이 지배적인 응축기구로 바뀌는 천이포화비가 존재함을 알 수 있다. 온도가 823K, 803K에서 천이포화비는 각각 약 32, 43으로 포화비가 상당히 커질 때까지 비균질응축이 지배적이며, 774K에서는 포화비가 50에 도달할 때까지 천이포화비가 나타나

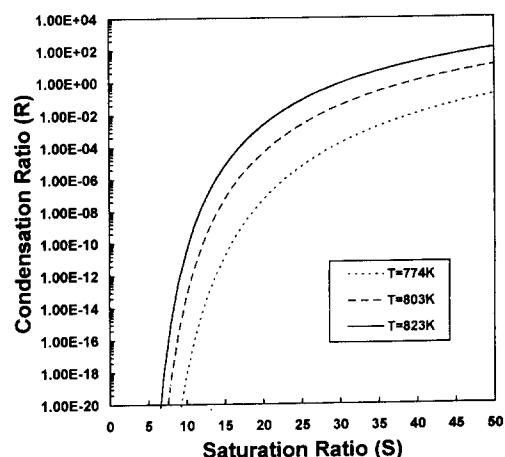


Fig. 2 Effect of temperature on saturation ratio vs. condensation ratio of PbCl_2 vapors; $d_p = 5\mu\text{m}$, $N = 1000/\text{cm}^3$

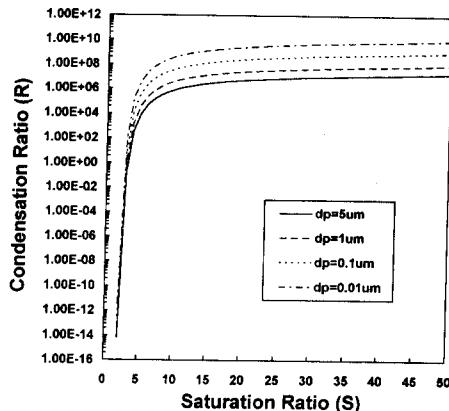


Fig. 3 Effect of particle size on saturation ratio vs. condensation ratio of CsCl vapors; T=1073K, N=1000/cm³

지 않았다. 이와는 대조적으로 포화증기압이 PbCl₂보다 큰 중금속종의 경우는 (예를 들면 ZnCl₂) 친이포화비가 매우 작은 값으로 판명됐다.⁽²⁸⁾ Fig. 3은 온도가 1073K이고 기존입자의 수밀도가 1000 cm⁻³인 경우 기존입자의 크기를 변화시켰을 때 포화비가 CsCl의 응축비에 미치는 영향을 보여준다. 주어진 포화비에서 입자 크기가 커질수록 응축비가 작아지게 되는데 이는 기존입자로 응축이 일어날 수 있는 표면적이 커져 비균질응축이 증가하기 때문이다. 주어진 기존입자의 크기에 대하여 기존입자의 수밀도를 증가시켰을 때도 응축이 일어날 수 있는 표면적이 커지기 때문에 기존입자로 응축이 많게 되어 응축비가 작아짐을 예상할 수 있다.⁽²⁸⁾ 이와 같이 중금속종 각각의 포화증기압, 표면장력 등의 물성치에 따라 응축비 경향이 다르게 나타나고 친이포화비가 존재함을 알 수 있다.

4. 소각시 중금속물질의 응축해석

폐기물은 여러 물질의 복합체이며 중금속도 다양하게 존재하고 있어 현재까지 폐기물에 대한 열역학자료가 일반화되어 있지 않으므로 본 연구에서는 탄화수소계 연료로 폐기물을 단순화하고,⁽³⁵⁾ 여기에 염소와 미량의 중금속이 함유될 것으로 생각하여 해석을 수행하였다. 먼저 소각온도에서 화학반응이 매우 빠르다고 가정하면 연소 생성물들은 국부적으로 열역학적 평형상태라고 생각할 수 있으므로 중금속종들의 몰 분포를 계산하였다.⁽³⁶⁾ 염소가스의 온도가 떨어짐에 따라 응축현상이 일어나는데

본절에서는 노내의 난류현상 등으로 연소가스에 유입된 재와 같은 기존입자가 존재할 때 중금속종 증기의 응축경향을 알아보았으며 응축에 영향을 주는 인자로는 온도강하에 한정하였다.⁽²²⁾ 소각온도에서 생성된 중금속종 증기는 후류로 흘러가면서 온도강하로 인하여 과포화 상태에 도달하게 되어 기존입자의 표면으로 비균질응축을 하거나 어떤 임계상태에 도달하면 균질응축이 일어난다. 균질응축에 의한 새로운 입자의 생성은 기존입자 주위에서 중금속종 증기의 압력 P_i 가 균질응축이 일어날 수 있는 임계압력 P_i^{crit} 보다 크게 되면 기존입자들 사이에서 새로운 입자들이 다량으로 생길 수가 있다고 판단할 수가 있다. 임계압력은 식 (2)에서 $Rate_{Homo} = 1 \text{ nuclei}/\text{cm}^3 \cdot \text{sec}$ 일 때의 압력으로 정의된다.⁽³⁰⁾ 기존입자로의 응축시 입자주위에서 증기의 압력은 거리 r 과 시간 t 에 대한 함수인데, 기존입자가 균일하게 분포하고 있고, 응축되는 증기들은 이상기체이고, 응축에 의한 입자의 직경변화는 무시할 수 있고(thin film approximation), 기존입자의 표면과 주위의 증기의 온도가 같다고 가정하면, 고립되어 있는 입자 하나에 관한 다음의 Fick 확산방정식과 이상기체식 $P_i = n_i k_B T$ 으로 구해진다.⁽²⁸⁾

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial n_i}{\partial r} \right) \quad (6)$$

여기서 n_i 는 중금속종 증기의 수밀도이며 기존입자와 연소가스의 유동속도 차이로 인한 대류의 영향은 무시하였다. 식 (6)을 풀기 위한 초기조건과 경계조건은 다음과 같다.

$$\text{초기조건 : } t=t_1 \text{에서 } n_i = n_i^\circ(T_1) \quad (7)$$

$$\text{경계조건 : } r=r_p \text{에서 } n_i = n_i^\circ(T) \quad (7)$$

$$r=R_p \text{에서 } \frac{\partial n_i(T)}{\partial r} = 0 \quad (8)$$

여기서 T_1 은 응축이 일어나는 초기온도, $n_i^\circ(T)$ 는 온도 T 에서의 평형 수밀도, $2R_p$ 는 기존입자 사이의 거리, r_p 는 기존입자의 반경을 의미하며 T 는 주어진 온도강하율에 따른 시간의 함수이다. 초기조건은 T_1 에서 응축된 액체와 증기가 평형을 이루는 조건이며 첫번째 경계조건은 임의의 온도 T 에서 입자 표면에서의 평형조건이고 두번째 경계조건은 기존입자가 균일하게 분포하고 있으므로 바깥쪽 계산영역 $r=R_p$ 에서의 대칭조건이다. 특정 중금속종의 액체와 증기가 평형을 이루는 압력은 공기안에 존재하는 중금속종 증기의 양이 적고 온도

가 떨어짐에 따라 소각온도에서 생성된 생성물들 사이에서 어떠한 화학반응도 일어나지 않는다고 가정하면 그 중금속종의 포화증기압으로 나타낼 수 있다.⁽³⁰⁾ 실제 평형계산을 수행한 결과 소각시 생성되는 중금속종의 증기압력은 매우 작아(약 10^{-6} ~ 10^{-8} atm) 이러한 가정은 타당성을 갖는다. 임계 압력 이상에서는 증기로부터 액적이 생기므로 증기 압력을 구할 때에는 액적의 생성으로 인해 감소하는 증기분자의 수도 고려해야만 한다. 이때 새롭게 생성된 액적의 직경은 안정된 입자로 성장할 수 있는 임계 응축핵의 직경과 같고 새롭게 생성된 액적의 표면적은 기존입자의 표면적에 비하여 매우 작으므로 새롭게 생성된 액적으로는 응축이 일어나지 않는다고 가정하였다.

온도강하로 인하여 기존입자로 응축된 증기는 대부분의 경우 후처리장치에서 집진이 가능하여 제거할 수 있으므로 기존입자로 응축된 증기의 양을 구하는 것은 후처리장치에서 중금속종의 집진효율과 관련될 수 있다. 소각시 생성된 중금속종 증기의 기존입자로의 비균질응축 효율 η_{hete} 를 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$\eta_{hete} = \frac{T_1 \text{에서 } T_n \text{까지 비균질응축된 증기량}}{T_1 \text{에서의 증기량}} \quad (9)$$

이때 T_n 은 응축계산 종료온도이다. 또한, 소각시 생성된 중금속종 증기의 균질응축으로 새로운 액적을 생성하는 균질응축 효율 η_{homo} 를 다음과 정의할 수 있다

$$\eta_{homo} = \frac{T_1 \text{에서 } T_n \text{까지 균질응축된 증기량}}{T_1 \text{에서의 증기량}} \quad (10)$$

응축과정을 거치지 않고 배출되는 율 $\eta_{emission}$ 은

$$\eta_{emission} = 1 - (\eta_{hete} + \eta_{homo}) \quad (11)$$

이 된다.

5. 결과 및 토의

폐기물내에 존재하는 C와 H의 무게비를 3 대 1로 가정하여 폐기물을 메탄(CH₄)으로 가정하였고^(35,37) CH₄ 1g에 0~10%의 Cl과 중금속종이 함유되었다고 생각하였다.⁽³⁸⁾ 중금속종으로는 Pb 330 ppm, Hg 1.2ppm, Cd 9ppm이 폐기물내에 각각 존재한다고 생각하였다.⁽³⁸⁾ 이들의 지배종으로 PbO(g), PbCl₂(g), Hg(g), Cd(g)를 선택하였는

데 그 이유는 이정진⁽³⁵⁾에 의하면 PbO(g)는 염소가 존재하지 않는 고온 환경에서, PbCl₂(g)는 염소가 존재하는 고온 환경에서의 지배종이며, Hg(g)와 Cd(g)는 염소농도에 관계 없이 지배종임이 판명되었기 때문이다. 이들의 분자부피, 분자량, 표면장력과 포화증기압 등의 물성치들은 참고문헌^(23~25,33,34)을 참조하였다. 또한 이정진⁽³⁵⁾의 연구에서 과잉공기량이 연소생성물의 생성량에 미치는 영향이 온도에 비하여 상대적으로 작았기에 소각로는 이론공기량으로 운전된다고 가정하였다. 폐기물이 소각될 때 연소실내의 온도는 약 1100~1200°C 이므로 본 연구에서는 소각온도를 1400K로 가정하였으며 연소실에서 생성된 증기가 냉각될 때의 온도는 선형적으로 감소한다고 가정하여 연소가스의 온도강하율을 800~200K/s로 정하였다. 기존입자로는 석탄연소에서 얻어지는 바닥재로 가정하였는데 그 크기를 2~8μm, 수밀도를 10^8 ~ 10^{11} /m³의 범위로 선정하였다.^(22,40) 이와같이 선정된 계산조건에서 P^e/P^{sat}~exp(10^{-3} ~ 10^{-4})~1 이므로 Kelvin 효과는 무시되었다. Fick의 확산방정식은 유한차분법으로 수치계산되었으며 시간과 공간에서의 격자간격은 수치해의 안정성범위에 맞추어 결정되었다. 다음은 선정된 PbO, PbCl₂, Cd, Hg에 대한 응축계산 결과를 소개하고 응축효율에 대하여 논한다.

● PbO(g)

폐기물내에 염소가 존재하지 않는 경우, 소각온도 1400K에서 생성되는 PbO(g)의 압력은 평형계산 결과에 의하면 1.65×10^{-6} atm으로 이 온도에서의 포화증기압 2.925×10^{-2} atm에 도달하지 못하여 불포화상태에 있다. 그러나 연소가스의 온도가 떨어짐에 따라 이 압력이 포화상태에 도달하는 온도는 950K로 이 온도 이하에서 응축이 일어나기 시작한다. Fig. 4는 기존입자의 직경과 수밀도가 각각 8μm, 2.5×10^8 m⁻³일 때, PbO(g)의 증기압에 대한 온도강하율의 영향을 온도범위 1000~600K에서 보여준다. 온도강하율이 800K/s인 경우에는 약 920K 이하에서, 200K/s인 경우는 약 915K 이하에서 균질응축이 일어날 수 있음을 알 수 있다. Fig. 5는 기존입자 직경이 8μm이고 온도강하율이 800K/s인 경우, 기존입자 수밀도가 변할 때 온도에 따른 증기압의 변화를 나타낸다. 수밀도가 커질수록 비균질응축이 일어나는 표면적이 상대적으로 크기 때문에 증기압이 낮음을 알 수 있고 수밀도가 2.5×10^8 ~ 2.5×10^9 m⁻³인 경우에 비하여 2.5×10^{10}

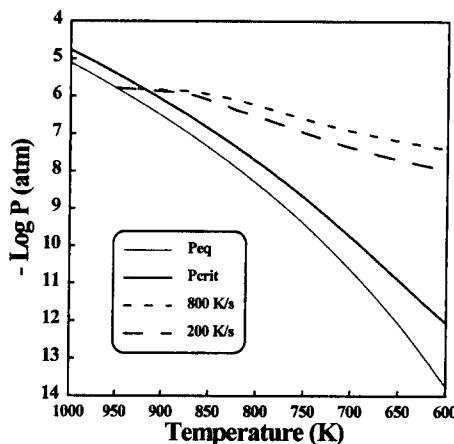


Fig. 4 Effect of temperature drop rate on tendency for homogeneous condensation of gases containing PbO vapors; $d_p = 8 \mu\text{m}$, $N = 2.5 \times 10^8 \text{ m}^{-3}$

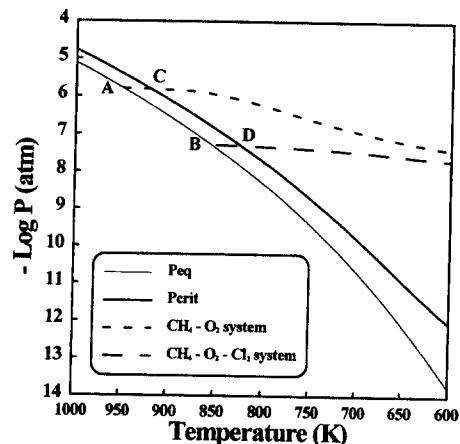


Fig. 6 Effect of Cl₂ on tendency for homogeneous condensation of gases containing PbO vapors; $d_p = 8 \mu\text{m}$, $N = 2.5 \times 10^8 \text{ m}^{-3}$, $\Delta T/\Delta t = 800 \text{ K/s}$

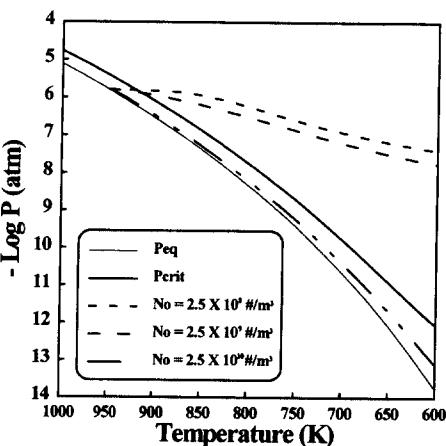


Fig. 5 Effect of particle number density on tendency for homogeneous condensation of gases containing PbO vapors; $d_p = 8 \mu\text{m}$, $\Delta T/\Delta t = 800 \text{ K/s}$

m^{-3} 인 경우는 균질응축이 일어나지 않음을 알 수 있다. 이와 같이 비균질응축이 일어날 수 있는 표면적의 변화가 증기압을 변화시키므로 기존입자의 수밀도가 높을수록 중금속의 배출억제에 유리하다. 폐기물내에 염소가 10% 존재하는 경우는 소각온도 1400K에서 생성되는 PbO(g)의 압력이 Pb의 Cl에 대한 친화력으로 인하여 Cl이 존재하지 않는 경우 보다 작아지게 되는데⁽⁴¹⁾ 이때 PbO(g)의 분압은 평형계산결과 $5.867 \times 10^{-8} \text{ atm}$ 으로 온도가 858K로

떨어질 때까지 포화상태에 도달하지 못한다. Fig. 6은 폐기물내에 같은 양의 Pb가 존재하고 (330 ppm) 기존입자의 직경이 $8 \mu\text{m}$, 수밀도가 $2.5 \times 10^8 \text{ m}^{-3}$, 온도강하율이 800K/s인 경우 Cl농도가 PbO(g)의 증기압에 미치는 영향을 나타낸다. 염소의 영향이 PbO(g)가 포화상태에 도달하는 온도를 낮추며 (A → B) 또한 균질응축이 일어날 수 있는 온도를 낮춘다(C → D)는 것을 알 수 있다.

● PbCl₂(g)

폐기물내에 Cl이 10% 포함된 경우 소각온도 1400K에서 생성되는 PbCl₂(g)의 압력은 평형계산 결과 $2.053 \times 10^{-6} \text{ atm}$ 으로 PbO(g)의 증기압($5.867 \times 10^{-8} \text{ atm}$)보다 높지만 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 PbCl₂(g)의 포화증기압이 PbO(g)의 포화증기압보다 상당히 크기 때문에 연소가스의 온도가 상당히 떨어질 때까지 포화상태에 도달하지 못한다. PbCl₂(g)가 포화상태에 도달하는 온도는 634K이다. Fig. 7은 기존입자의 직경이 $8 \mu\text{m}$, 수밀도가 $2.5 \times 10^8 \text{ m}^{-3}$ 인 경우 온도강하율에 대한 PbCl₂(g)의 증기압변화를 보여주는데 온도강하율에 관계 없이 증기압의 변화가 거의 없음을 알 수 있다. 이는 기존입자로 응축된 PbCl₂(g)의 분자수가 상당히 적음을 의미하므로 연소시 생성된 PbCl₂(g)의 대부분이 600K에서 증기상태로 남아 있음을 알 수 있다. 또한 PbCl₂(g)의 증기압이 같은 조건에서 PbO(g)의 증기압보다 큰 것으로 볼 때 Pb의 경우, 폐기물내에 Pb의 양이 같을지라도 염소의 존재가 Pb의 증기상태로의 배출량을 증가시킨다는

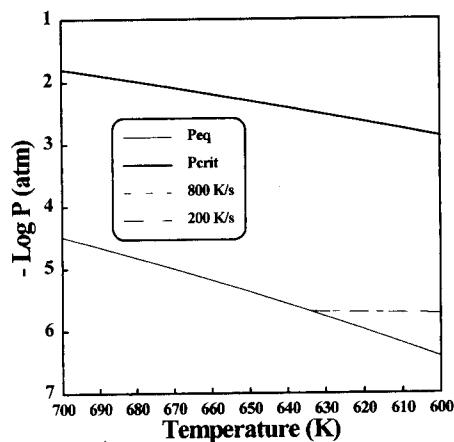


Fig. 7 Effect of temperature drop rate on tendency for homogeneous condensation of gases containing PbCl_2 vapors; $d_p = 8\mu\text{m}$, $N = 2.5 \times 10^8/\text{m}^3$

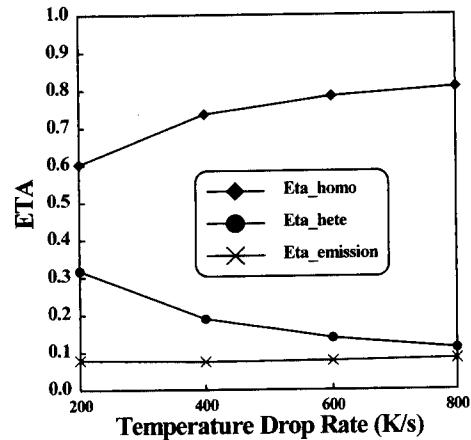


Fig. 8 Effect of temperature drop rate on condensation and emission efficiency of PbO vapors; $d_p = 8\mu\text{m}$, $N = 2.5 \times 10^8/\text{m}^3$, $T_n = 600\text{K}$

것을 알 수가 있다.

● Cd(g) , Hg(g)

Cl 이 폐기물내에 존재하지 않거나 10% 함유되어 있는 경우 소작온도 1400K에서 생성된 Cd(g) 의 양은 각각 $1.22 \times 10^{-7}\text{ atm}$, $1.213 \times 10^{-7}\text{ atm}$ 이고 Hg(g) 의 양은 각각 $9.123 \times 10^{-9}\text{ atm}$, $9.067 \times 10^{-9}\text{ atm}$ 이 된다. Fig. 1에 나타난 Cd(g) 와 Hg(g) 의 포화증기압을 계산했을 때 이 압력들은 연소가스의 온도가 600K로 떨어질 때까지 포화상태에 도달하지 못함을 알 수 있다. 이것은 Cd(g) 와 Hg(g) 는 응축과정을 거치지 않고 600K에서 가스상태로 존재함을 의미한다. Hg(g) 의 경우 Barton 등⁽⁶⁾은 바닥재로 남거나 후처리장치에서 집진되지 않고 소각시 생성된 양이 그대로 배출된다고 하였는데 이는 본 계산결과와 일치하는 내용이다.

● η_{hete} , η_{homo} , $\eta_{emission}$ 계산

계산종료 온도 600K, 입자 크기 $8\mu\text{m}$, 입자밀도 $2.5 \times 10^8\text{ m}^{-3}$ 인 경우 Fig. 8과 9는 각각 PbO(g) 와 $\text{PbCl}_2(\text{g})$ 에 대한 η_{hete} , η_{homo} , $\eta_{emission}$ 계산결과를 보여준다. η_{hete} 가 기존 입자의 크기와 수밀도가 일정할때 온도강하율이 작을수록 증가하지만 η_{homo} 의 영향으로 온도강하율이 작을수록 배출효율이 줄어든다. 또한 같은 양의 Pb 가 폐기물내에 존재할 때, 주어진 온도강하율과 입자 수밀도에서 $\text{PbCl}_2(\text{g})$ 의 η_{hete} 와 η_{homo} 가 PbO(g) 의 η_{hete} 와 η_{homo} 보다 작으므로 소각로의 운전조건이 같다면, 폐기물내의 염소의 존재가 Pb 의 배출량을 늘림을 알 수가 있

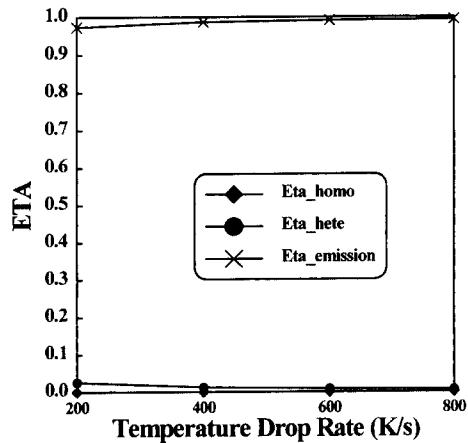


Fig. 9 Effect of temperature drop rate on condensation and emission efficiency of PbCl_2 vapors; $d_p = 8\mu\text{m}$, $N = 2.5 \times 10^8/\text{m}^3$, $T_n = 600\text{K}$

다. 이와 같이 Fig. 8과 9는 주어진 계산종료 온도 $T_n = 600\text{K}$ 에 대한 계산결과를 보여주었다. 즉, 온도강하율을 $\Delta T/\Delta t$ 라 할 때 분자의 ΔT 는 변하지 않고 분자의 Δt 가 변화하여 온도강하율 800, 600, 400, 200K/s가 도출된 것이며 그 결과 온도강하율이 작을수록 응축률이 커졌다. 이때 응축시간 Δt 를 L/U (L : 특성 길이, U : 연소가스의 속도)로 표시한다면 주어진 L 에 대하여 U 가 감소할수록, 주어진 U 에 대하여 L 이 증가할수록 응축이 일어날 수 있는 시간이 커지므로 이에 따라 응축률이 커짐을 의미한다. 이번에는 주어진 Δt 에 대하여 ΔT 가

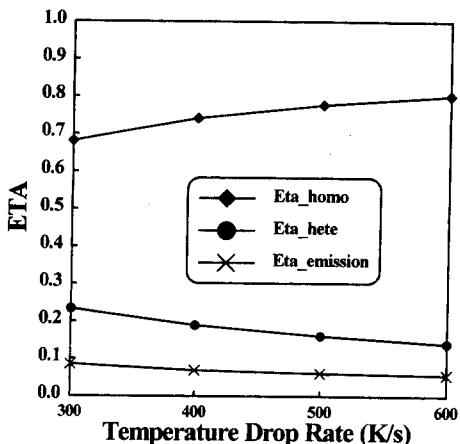


Fig. 10 Effect of temperature drop rate on condensation and emission efficiency of PbO vapors; $d_p=8\mu\text{m}$, $N=2.5\times10^8/\text{m}^3$, $\Delta t=1\text{ sec}$

변화할 때 응축해석을 수행한 결과를 알아본다. Fig. 10은 $\Delta T=T_1-T_n$ 에서 T_1 을 950K로 고정시키고 T_n 을 350K에서 650K까지 변화하였을 때 PbO(g)에 대한 결과를 보여준다. ($d_p=8\mu\text{m}$, $N=2.5\times10^8/\text{m}^3$) T_n 이 작을수록(온도강하율이 클수록), 균질응축이 일어나는 온도에 빨리 도달해서 응축이 활발히 일어나 η_{homo} 가 커짐을 알 수 있다. 이에 비해 η_{hete} 의 감소량이 적기 때문에 η_{emission} 은 감소하게 된다. 따라서, 응축이 일어날 수 있는 시간이 고정되었다면 응축계산 종료온도 T_n 의 값이 작을수록 즉, 온도강하율이 큰 경우가 작은 경우보다 유해 중금속의 배출억제에 더 유리하다는 것을 알 수 있다.

6. 결 론

폐기물 소각시 생성되는 유해 중금속물질의 증발경향에 대하여 알아보았고 응축현상에 관하여 수치계산을 수행하였다. 기존의 응축이론을 검토하여 여러 중금속물질의 포화비에 따른 응축비를 계산하였다. 또한 탄화수소계 연료로 단순화된 폐기물내에 중금속물질이 존재할 때 소각온도에서 중금속지배종의 분압들을 화학평형 가정하에 계산하였으며 재와 같은 기존입자가 존재할 때 연소가스의 냉각에 따른 증기상태의 중금속물질의 응축경향을 해석하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

① 중금속물질의 포화증기압은 물질마다 현저히 다

르므로 이들의 증발경향과 응축경향도 다르게 나타난다.

② 메탄으로 가정한 폐기물내에 Pb가 330 ppm이 함유될 때, 폐기물내 염소가 존재하는 경우가 존재하지 않는 경우에 비하여 Pb 계의 지배종인 PbO(g)의 균질응축이 일어나는 온도가 낮아진다. 폐기물내에 염소가 존재할 때의 지배종인 PbCl₂(g) 경우 균질응축은 연소가스의 온도가 600K로 떨어질 때까지 일어나지 않으며 이는 PbO(g)와 PbCl₂(g)의 포화증기압의 차이에 기인한다. 따라서 폐기물내 염소의 존재가 Pb화합물의 배출을 증가시킬 수 있다.

③ 메탄으로 가정한 폐기물내에 Cd가 9ppm, Hg가 1.2ppm 존재할 때 Cd(g)와 Hg(g) 모두 연소가스의 온도가 600K로 떨어질 때까지 포화상태에도 달하지 못하여 대부분 증기상태로서 대기로 배출된다.

④ 폐기물 소각로에서 중금속종의 배출을 억제하기 위해서는 기존입자의 수밀도를 증가시켜야 한다. 또한 주어진 입자 수밀도에 대하여, 소각온도와 응축종료온도 사이의 잔류시간이 변하는 경우는 온도강하율을 낮게 유지해야 하며 정해진 잔류시간과 소각온도에 대해 응축종료온도가 변하는 경우는 온도강하율을 증가시켜야 한다.

후기

본 논문의 끝맺음에 많은 도움을 준 연세대학교 대학원 기계공학과 유주현 군에게 감사의 뜻을 표합니다.

참고문헌

- 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.
- 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, pp. 566~573.
- 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.
- (4) 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.
- (5) 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.
- (6) Barton, R. G., Maly, P. M., Clark, W. D. and Seeker, W. R., 1988, "Prediction of the Fate of Toxic Metals in Waste Incinerators," *1988 National ASME Waste Processing Conference*, pp. 379~386.
- (7) 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.
- (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) 대한기계학회지, 1994, 소특집: 폐기물 처리 및 소각로 기술, 제34권, 제8호.
- (11) 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.
- (12) Brunner, P. H. and Monch, H., 1986, "The Flux of Metals through Municipal Solid Waste Incinerators," *Waste Management & Research*, Vol. 4, pp. 105~119.
- (13) Vogg, H., Braun, H., Metzger, M., and Schneider, J., 1986, "The Specific Role of Cadmium and Mercury in Municipal Solid Waste Incineration," *Waste Management & Research*, Vol. 4, pp. 65~74.
- (14) Vogg, H., 1987, "Behavior of (heavy) Metals in the Incineration of Municipal Wastes," *International Chemical Engineering*, Vol. 27(2), pp. 177~182.
- (15) Eddings, E. G. and Lighty, J. S., 1992, "Fundamental Studies of Metal Behavior during Solids Incineration," *Combustion Science and Technology*, Vol. 85, pp. 375~390.
- (16) Thurnau, R. C. and Fournier, D. Jr., 1992, "The Behavior of Arsenic in a Rotary Kiln Incinerator," *J. Air & Waste Management Association*, Vol. 42, pp. 179~184.
- (17) Biswas, P., Lin, W. Y. and Wu, C. Y., 1992, "Fate of Metallic Constituents during Incineration," *Proceedings of the 1992 Incineration Conference*, Albuquerque, NM, May, pp. 595~598.
- (18) 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.
- (19) Chesworth, S., Yang, G., Chang, D. P. Y., Jones, A. D., Kelly, P. B. and Kennedy, I. M., 1994, "The Fate of Arsenic in a Laminar Diffusion Flame," *Combustion and Flame*, Vol. 98, pp. 259~266.
- (20) Seeker, W. R., 1990, "Waste Combustion," *Twenty-Third Symposium (International)*, The Combustion Institute, pp. 867~885.
- (21) 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.
- (22) 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.
- (23) Comprehensive Inorganic Chemistry, 1973, 1st ed., Vol. 1-5, Pergamon Press, Oxford.
- (24) Kubaschewski, O. and Alcock, C. B., 1989, Metallurgical Thermochemistry, 5th ed., *International Series on Material Science and Technol-*

- ogy, pp. 379~384.
- (25) CRC HandBook of Chemistry and Physics, 1993, edited by D. R. Lide, 74th ed., CRC Press, Ann Arbor, MI.
- (26) Rizeq, P. G., Clark, W. and Seeker, W. R., 1992, "Analysis of Toxic Metals Emissions from Waste Combustion Devices," *Proceedings of the 1992 Incineration Conference*, Albuquerque, NM, May, pp. 625~630.
- (27) Waterland, L. R., Fournier, D. J., Whitworth, W. E. and Carroll, G. J., 1990, "Pilot-scale Testing to Evaluate Trace Metals Emissions from a Rotary Kiln Incinerator," *Ninth AAAR Annual Meeting*, Philadelphia, p. 221.
- (28) 송유석, 1995, "폐기물 소각시 발생하는 유해 중금속물질의 증발, 응축현상에 대한 연구," 연세대학교 기계공학과 석사논문.
- (29) Bennett, R. L. and Knapp, K. T., 1982, "Characterization of Particulate Emissions from Municipal Wastewater Sludge Incinerators," *Environmental Science and Technology*, Vol. 16 (2), pp. 831~836.
- (30) Friedlander, S. K., 1977, *Smoke, Dust and Haze*, John Wiley and Sons, New York.
- (31) Bird, R. B., Stewart, W. R. and Lightfoot, E. N., 1960, *Transport Phenomena*, 1st ed., John Wiley and Sons, New York.
- (32) Jeans, J., 1925, *Dynamics Theory of Gases*, 4th ed., Dover.
- (33) The Merck Index, 1989, 11th ed., Merck and Co., Rahway.
- (34) 열물성 Handbook, 일본열물성학회편, B. pp. 96~112.
- (35) 이정진, 황정호, 1995, "염소를 함유한 폐기물의 소각시 생성되는 유해 중금속류 결정에 대한 화학평형 계산," *대한기계학회논문집*, 제19권, 제12호, pp. 3372~3381.
- (36) 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*.
- (37) 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.
- (38) 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.
- (39) Tillman, D. A., Rossi, A. J. and Vick, K. M., 1989, *Incineration of Municipal and Hazardous Solid Wastes*, Academic Press, San Diego, CA.
- (40) 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.
- (41) Yang, M., Karra, S. B. and Senkan, S. M., 1987, "Equilibrium Analysis of Combustion/Incineration," *Hazardous Waste & Hazardous Materials*, Vol. 4, No. 1, pp. 55~68.