

소각잔사 중에 함유된 클로로벤젠과 클로로페놀의 열분해 거동

The Behavior of Chlorobenzenes and Chlorophenols in Fly Ash by Thermal Treatment

심 영 숙 · 이 우 근 · 김 진 범

강원대학교 환경·생물공학부

(1998년 2월 18일 접수, 1998년 6월 8일 채택)

Young-Suk Sim, Woo-Keun Lee and Jin-Beom Kim

Division of Environmental & Biological Engineering, Kangwon National University

(Received 18 February 1998; accepted 8 June 1998)

Abstract

This study was performed to investigate the behavior of chlorobenzenes (ClBzs) and chlorophenols (ClPhs) in a thermally treated MSWI fly ash. The experiment was carried out in a fixed bed reactor at the temperature range of 300 ~ 600°C. Reaction time range was between 30 and 120 minutes, and N₂ and O₂ gases were used as carrier gas.

The decomposition rate of ClBzs was more affected by reaction time than by the reaction temperature. The decomposition rate of ClPhs was affected by both parameters. Decomposition rate of ClBzs and ClPhs reached 80.4% and 96.6% at 600°C, 120 min, respectively.

Considering the effect of O₂ content, decomposition rate of ClBzs and ClPhs was the highest at 10% of O₂ content.

Dechlorination and decomposition reactions were investigated by analyzing homologue distribution. Higher chlorinated ClBzs and ClPhs homologue decreased but lower chlorinated compounds increased with the increase of temperature. Effect of O₂ on the homologue distribution of these compounds was not clear in the range of our experiment conditions.

Key words : Chlorobenzenes, Chlorophenols, Decomposition rate, Dechlorination, Homologue

1. 서 론

최근 인구증가, 도시화 및 생활수준의 향상으로 인해 가정 및 사업장에서 배출되는 폐기물 발생량은 매년 증가하고 있는 실정이다. 이에 대해 정부에

서는 감량화, 안정화에 우수하고 폐열을 이용할 수 있는 소각법으로 폐기물을 처리한 후 매립하는 방안을 계획하고 있으며, 현재 서울시를 비롯한 대도시에서는 도시폐기물 소각시설이 가동되고 있거나 건설 중에 있다.

도시폐기물은 대부분 가연성분으로 구성되어 있

어서 소각처리할 경우, 부피를 크게 감소시키고 소각시 발생하는 폐열을 재이용할 수 있는 잇점이 있다. 그러나 소각후 배출되는 배기가스 및 소각잔사 중에는 다이옥신류와 같은 유해물질이 고농도로 함유되어 있어 이에 대한 처리가 필요하다. 특히 다이옥신은 인체에 암을 유발하거나 기형아를 출산시키는 등 매우 유해한 물질로 알려져 있어 최근 새로운 환경문제로 대두되어 소각시설 보급을 제한하고 있다.

다이옥신에 대한 환경문제는 1962년 베트남 전쟁 중 고엽제가 사용된 지역에서 기형아가 많이 발생하였는데, 이는 고엽제에 불순물로 함유된 다이옥신에 의한 것으로 밝혀진 것이 최초이다(Paasivirta, 1988). 소각시설에서의 다이옥신 문제는 1977년 Olie 등이 비산재에서 다이옥신을 검출한 것이 처음이다(Olie *et al.*, 1977). 소각시설에서 다이옥신은 다양한 경로를 통해 생성되며, 배출가스보다 비산재 중에 더 높은 농도로 존재하는 것으로 알려져 있다(환경관리공단, 1997).

다이옥신은 다른 오염물질과는 달리 소각로 내의 저온 후연소지역에서 비산재 중에 함유된 금속이온의 촉매작용으로 생성되며, 생성량은 온도, 산소농도, 체류시간 등에 따라 다르다(Addink and Olie, 1995). Altwicker *et al.* (1990)에 의하면, 다이옥신은 전구물질로 작용하는 휘발성 방향족 화합물과 탄소를 함유하는 비산재의 촉매작용에 의해 형성된다고 보고하였다. Hoffman *et al.* (1990)은 도시폐기물 비산재 표면에 흡착된 방향족 화합물의 염소화기작을 알아본 결과, 폐놀의 가스 중의 염소와 결합하여 클로로페놀로 전환되고 이 클로로페놀은 축합반응을 거쳐 PCDD가 형성됨을 관찰하였다. 다이옥신을 생성하는 전구물질로는 불완전 연소생성물인 염소화된 벤젠과 페놀 등이 있으며, 이들은 간단한 결합과 재배열(rearrangement)에 의해 다이옥신을 생성한다(Milligan and Altwicker, 1993). 비산재 중에 존재하는 클로로벤젠(이하 CIBzs)과 클로로페놀(이하 CIPhs) 등의 전구물질은 비산재 표면의 촉매반응을 통해 다이옥신을 생성하기 때문에 반응온도, 산화 및 환원조건에서 이들의 거동을 정확하게 파악하는 것이 중요하며, 이러한 결과는 다이옥신의 생성 억제 및 비산재 중의 다이옥신 분해·제거에도 적용 가능하다.

따라서 다양한 온도 범위를 갖는 소각시설에서 다이옥신류의 생성메카니즘을 이해하기 위해서는 전구물질로 작용하는 CIBzs과 CIPhs의 열적 거동을 규명하는 것이 필요하다. 특히, 소각시설 보급율이 확대될 예정이고 외국에 비해 다이옥신 생성 및 제거기술에 관한 연구가 거의 없는 점을 고려할 때, 이에 대한 연구가 필요한 것으로 보인다.

다이옥신의 전구물질인 CIBzs과 CIPhs 등은 고온에서 쉽게 분해되는 반면에 저온에서는 다이옥신을 생성하므로 열처리 온도에 따른 CIBzs과 CIPhs의 거동 파악은 다이옥신의 생성이나 배출억제 대책에 중요한 기초자료를 제공할 수 있다. 또한 CIBzs과 CIPhs이 다이옥신으로 생성되는 반응은 비산재의 표면에서 일어나는 표면 촉매반응으로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 열처리 온도와 반응시간에 따른 CIBzs과 CIPhs의 거동을 검토하였으며, 산소농도가 비산재 표면에서 CIBzs과 CIPhs의 분해반응에 미치는 효과 및 이성체 분포변화 등을 검토하였다.

2. 연구방법

2.1 대상시료

본 연구의 대상시료는 1997년 5월 25일 현재 가동되고 있는 P소각장에서 채취하였다. P소각장은 스토카식인 연속식 소각로로서 소각용량은 200톤/일이다. 분진 제거장치로는 백필터를 사용하며, 소석회를 사용하여 산성가스를 처리한다.

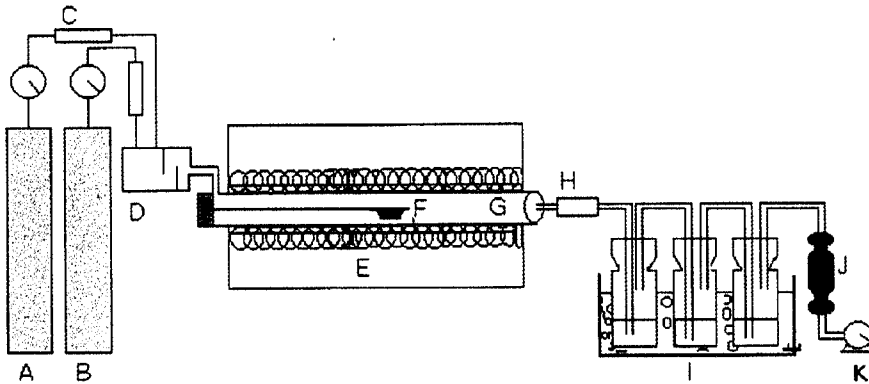
2.2 실험방법

2.2.1 반응조건

도시폐기물 비산재에 대한 열분해 반응조건은 표 1에 제시하였다. 반응온도는 300~600°C로 하여 30~120분 동안 열처리하였다. 산소농도가 유기염소계화합물의 열분해에 미치는 영향을 알아보기 위해 무산소상태와 공기공급 상태 및 이 두조건 중

Table 1. Experimental Conditions.

Reaction temperature (°C)	300, 500, 600
Reaction time (min)	30, 60, 120
Oxygen percent (%)	0, 10, 21
Gas flow rate (L/min)	2



A: N₂ gas, B: O₂ gas, C: Flow meter, D: Mixing chamber, E: Electrical furnace (3830W)
 F: Fly ash port, G: Reaction tube, H: Filter, I: Impinger, J: Amberlite, K: Wet gas meter

Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

간상태인 산소농도 0%, 10%, 21%에서 실험을 수행하였으며, 산소농도는 질소가스와 산소가스를 혼합하여 조정하였다.

2. 2. 2 실험장치도

그림 1은 본 연구에 사용된 실험장치도를 나타낸 것이다. 전기로 (Linderberg/Blue M, General signal company, USA)는 1,100°C까지 가열이 가능하며, 시료가 놓여있는 부분에는 열전대가 설치되어 있어서 정밀한 온도(±0.1°C)가 제어된다. 반응관에 유입되는 산소농도는 고순도 질소가스와 혼합하여 조절하였으며, 가스유속은 가스유량계 (Gilmont, USA)로 입구 유량을 측정하고 출구에서는 습식가스메타로 유출가스량을 측정하였다. 반응관은 내경 50 mm, 길이 1,100 mm의 투명한 석영관으로서 관의 중앙에 시료를 포함한 용기를 전기로의 중심축상에 수평으로 설치하였다. 반응관 출구에는 반응생성물을 포집하기 위해 3개의 임핀저 (Impinger)를 병렬로 설치하였으며, 임핀저에 포집되지 않은 물질은 Amberlite (Acros organics, USA)수지 흡착관에 흡착된다. 열분해 실험에 앞서 일정한 온도를 유지하기 위해 약 30분간 예열하였다.

2. 2. 3 실험방법

실험은 시료 5g을 도가니에 넣고 반응관 중앙에 도입한 후 일정한 산소농도가 유지되는 가스를 반응관으로 흘려주었다. 반응생성물은 반응관 출구의

디에틸렌글리콜이 포함된 임핀저에 포집되며, 임핀저 온도는 15°C 이하로 유지하기 위해 얼음으로 냉각시켰다. 임핀저 뒷부분에는 Amberite수지 흡착관을 두어 임핀저에서 포집되지 않은 반응생성물을 포집하였다.

실험은 30~120분 동안 수행하였으며, 실험이 끝난후 반응관을 빠르게 실온으로 냉각시켰다. 열처리된 비산재는 반응관에서 꺼낸후 벤젠 250 ml를 사용하여 24시간 동안 속실텐추출하였다. 반응관은 톨루엔으로 세척하고 세척된 액은 임핀저의 증류수 및 디에틸렌글리콜과 혼합하였다. 혼합된 액은 벤젠으로 액-액추출하여 별개의 시료로 하였다. 속실텐추출액과 임핀저 및 반응관 세척액은 Kuderna Danish (이하 KD) 농축기로 10 ml까지 농축한 후 초고순도 질소가스를 천천히 흘려 2 ml까지 재농축하였다.

추출 및 농축과정에서 시료의 회수율을 알아보기 위해 예비실험을 실시하였다. 예비실험에서는 본 연구대상 화합물 중 비점이 가장 낮은 monochlorophenol과 dichlorophenol을 사용하여 시료의 추출 및 농축공정과 동일한 조건으로 수행하였으며, 전처리 전·후의 농도차로 회수율을 계산하였다.

2. 2. 4 ClBzs과 ClPhs의 분해율

비산재의 열처리에 따른 ClBzs과 ClPhs의 분해율은 아래 식으로 계산하였다.

Table 2. Operation condition for gas chromatography analysis.

Detector	Electron Capture Detector (ECD)
Column	DB-5, 30m, 0.25 mm ID
Oven temperature (°C)	70°C, 8°C/min to 300°C
Detector temperature (°C)	320
Injector temperature (°C)	250
Flow rate (mL/min)	30

$$\text{분해율} = (A - B) / A \times 100$$

A : 열처리하지 않은 비산재 중의 CIBzs과 CIPhs의 농도 (ng/g)

B : 열처리된 비산재 중의 CIBzs과 CIPhs의 농도 (ng/g)

2.3 분석

추출 및 농축과정을 거친 시료는 ECD (Electron Capture Detector) 검출기가 장착된 GC (Varian 3400 CX)를 사용하였으며, 유기화합물에 선택적인 분리능을 가지고 있는 DB-5 칼럼을 이용하여 CIBzs과 CIPhs 이성체를 분석하였다. GC의 분석조건은 표 2에 나타내었다.

3. 결과 및 토의

예비실험으로 수행한 회수율 실험결과, 전처리 방법 중 질소농축보다는 KD농축기에 의한 회수율 저하가 두드러지게 나타났다. 따라서 KD농축에 따른 회수율 저하를 방지하기 위해 회수율의 변화에 큰 영향을 미치는 KD농축기의 항온수조 온도에 따른 회수율 변화를 검토하고 그 결과를 표 3에 정리하였다. 표 3에서 보는 바와 같이 항온수조의 온도를 40°C로 할 때 Cl₂Ph의 평균 회수율이 62.7%인 반면에 30°C에서는 78.1%로 높게 나타났다. 따라서 본 연구에서는 시료를 농축할 때 항온수조의 온도를

30°C로 유지하여 수행하였다.

3.1 CIBzs과 CIPhs의 분해율

비산재의 열처리에 따른 CIBzs과 CIPhs의 분해율을 알아보기 위해 산소농도 0, 10, 21%에서 반응 온도 및 반응시간에 따른 비산재의 열처리 실험을 수행하였으며, 그 결과는 표 4에 나타내었다.

3.1.1 온도 및 반응시간의 영향

열처리하지 않은 시료 중에 함유된 CIBzs과 CIPhs의 총합량은 각각 373 ng/g, 348 ng/g으로 CIBzs이 상대적으로 높았다. 300°C에서 30분간 열처리한 경우, CIBzs과 CIPhs은 각각 221 ng/g, 274 ng/g으로 열처리 전과 비교할 때 40.8%와 21.3% 정도 감소하였으며, CIBzs이 CIPhs보다 2배 정도 높은 분해율을 보여주었다. 반응시간 60분일때는 CIBzs이 183 ng/g으로 50.9%의 분해율을 나타낸 반면에 CIPhs은 120 ng/g으로 65.5%가 분해되었다. 반응시간 120분에서는 CIBzs과 CIPhs이 각각 87 ng/g, 66 ng/g으로 감소하여 75% 이상의 높은 분해율을 나타내었다.

반응온도 500°C의 경우, CIBzs은 반응시간 60분까지 분해율이 증가하였으나 120분간 열처리한 경우에는 300°C에서 보다 약간 낮은 분해율을 보여주었다. 일반적으로 벤젠이 염소화되어 클로로벤젠이 되고 클로로벤젠은 산화되어 클로로페놀이 되며, 클로로페놀의 산화 및 축합반응에 의해 다이옥신이 생성된다. 반응온도가 증가하면서 CIBzs의 분해율이 낮아지는 이유는 이와 같은 다이옥신 생성반응의 역반응(분해반응)에 따른 것으로 다이옥신이나 PCB, 클로로페놀 등이 500°C에서 분해되면서 CIBzs의 농도가 증가한 것으로 보인다. CIPhs은 30분의 반응시간으로 300°C보다 2배 이상 높은 분해율을 나타내었고 반응시간이 증가함에 따라 분해율도 증가하는 경향을 보여주었다.

열처리 온도를 600°C로 증가시킨 경우, CIBzs은 30분일 때 분해율이 59.5%로 500°C와 비슷한 것으로 나타난 반면에 CIPhs은 83.0%로 높은 분해율을 나타내었다. 두 화합물 모두 반응시간이 증가함에 따라 분해율도 증가하였으며, 반응시간 120분일 때 CIBzs과 CIPhs의 분해율은 각각 80.4%, 96.6%로 나타나 CIPhs의 분해율이 상대적으로 높은 것을 알

Table 3. Recovery of CIPh and Cl₂Ph. (Unit : %)

	CIPh		Cl ₂ Ph	
	30°C	40°C	30°C	40°C
Run-1	68.1	57.0	82.0	55.0
Run-2	70.0	57.8	78.0	63.0
Run-3	72.9	60.4	74.3	70.0
Average	70.3	58.4	78.1	62.7

Table 4. Concentrations of ClBzs & ClPhs in a non-treated fly ash and treated fly ash according to reaction conditions.

experiment no.	reaction temp. (°C)	reaction time (min)	non-treated fly ash(ng/g)		treated fly ash(ng/g)					
					ΣClBzs			ΣClPhs		
			ΣClBzs	ΣClPhs	0% O ₂	10% O ₂	21% O ₂	0% O ₂	10% O ₂	21% O ₂
1	300	30	373	348	221(40.8)	164(56.0)	228(38.9)	274(21.3)	144(58.6)	254(27.0)
2		60			183(50.9)	116(68.9)	177(52.5)	120(65.5)	135(61.2)	152(56.3)
3		120			87(76.7)	97(74.0)	75(79.9)	66(81.0)	72(79.3)	59(83.0)
4	500	30			158(57.6)	119(68.1)	147(60.6)	185(46.8)	107(69.3)	122(64.9)
5		60			141(62.2)	102(72.7)	144(61.4)	47(86.5)	82(76.4)	75(78.4)
6		120			89(76.1)	45(87.9)	61(83.6)	36(89.7)	36(89.7)	14(96.0)
7	600	30			151(59.5)	73(80.4)	123(67.0)	59(83.0)	63(81.9)	39(88.8)
8		60			121(67.6)	64(82.8)	110(70.5)	26(92.5)	23(93.4)	19(94.5)
9		120			73(80.4)	40(89.3)	55(85.3)	12(96.6)	9(97.4)	10(97.1)

() : Decomposition rate (%)

수 있다.

이상의 결과를 살펴보면, ClBzs은 저온 및 짧은 반응시간으로 약 41% 정도가 분해되지만 그 이상의 분해율을 얻기 위해서는 높은 온도와 긴 반응시간이 필요한 것으로 나타났다. 반면에 ClPhs의 경우, 저온에서는 분해효율을 높이기 위해 긴 반응시간이 필요하지만 고온에서는 짧은 반응시간으로도 높은 분해율을 얻을 수 있었다. 이러한 결과는 ClBzs과 ClPhs의 열적 거동이 서로 다르다는 것을 제시해준다. 즉, ClBzs은 ClPhs에 비해 비교적 고온에서도 열적으로 안정하여 완전한 분해를 위해 긴 반응시간이 필요하지만 ClPhs은 ClBzs에 비해 열적으로 불안정하여 고온에서 짧은 반응시간으로도 높은 분해효율을 얻을 수 있는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 Froese와 Hutzinger (1994)의 연구결과에서도 비슷하게 관찰되었다.

3. 1. 2 산소농도의 영향

소각로 후연소지역에서 산소는 다이옥신이 생성되는 *de-novo* 합성에 필수적인 요소로 알려져 있고 축합반응에 의한 다이옥신 생성경로에 산소의 영향이 있는 것으로 보고되었다(Addink and Olie, 1995).

본 연구에서는 산소농도가 ClBzs과 ClPhs의 탈염소화 및 분해반응에 미치는 영향을 알아보았으며, 그 결과는 표 4에 제시하였다.

300°C에서 반응시간에 따른 영향을 살펴보면, 반응시간 30분에서는 산소농도 10%일 때 ClBzs과 ClPhs의 분해율이 각각 56.0%, 58.6%로 가장 높은

것으로 나타났으며, 무산소조건과 21% 산소농도에서는 비슷한 분해율을 보여주었다. 특히 ClPhs의 경우에는 10% 산소농도에서의 분해율이 0%나 21% 산소농도에서의 분해율보다 2배 이상 높은 값을 나타내었다. 반응시간 60분일 때 ClBzs은 10% 산소일 때 분해율이 가장 높고 무산소조건과 21% 산소농도에서는 50.9~52.5%로 상대적으로 낮은 분해율을 보여주었다. 반면에 ClPhs은 무산소상태에서의 분해율이 가장 높았으며, 21% 산소농도에서도 분해율이 높게 나타나 반응시간 30분일 때와 반대되는 경향을 보여주었다. 반응시간 120분일 때 분해율은 ClBzs이 74.0~79.9%로 ClPhs의 79.3~83.0%보다 낮은 것으로 나타났다. 두 화합물 모두 21% 산소농도에서 가장 높은 분해율을 나타내었고 10% 산소농도일 때 가장 낮다.

500°C에서 열처리한 경우, 반응시간 30분에서는 10% 산소농도에서 ClBzs과 ClPhs의 분해율이 가장 높고 21% 산소농도, 무산소조건 등의 순으로 감소하였다. 반응시간 60분일 때 ClBzs은 10% 산소농도에서 72.7%의 분해율로 가장 높고 21% 산소농도와 무산소조건에서는 61.4~62.2%로 거의 비슷하였다. ClPhs은 무산소조건에서 86.5%로 가장 높았고 10%, 21% 산소농도에서는 76.4~78.4%로 비슷한 분해율을 보여주었다. 120분간 열처리한 경우, ClBzs은 산소농도 10%, 21%에서 80% 이상의 분해율을 나타낸 반면에 무산소조건에서는 76.1%로 낮았다. ClPhs의 경우에는 21% 산소농도에서 96.0%의

높은 분해율을 나타내었고 무산소조건과 10% 산소농도에서는 90% 미만의 분해율을 보여주었다.

반응온도 600°C일 때 분해율을 살펴보면, 반응시간 30분일 때 CIBZs는 10% 산소농도에서 80.4%로 가장 높고 무산소조건일 때 59.5%로 가장 낮은 것으로 나타났다. ClPhs는 21% 산소농도에서 88.8%로 가장 높고 무산소조건과 10% 산소농도에서는 81.9~83.0%로 비슷한 분해율을 나타내었다. 반응시간 60분에서는 CIBZs과 ClPhs 모두 10%와 21% 산소농도에서 높은 분해율을 보여주었다. 즉 CIBZs는 10% 산소농도에서 82.8%로 0%에서의 분해율 67.6%보다 15% 정도 높은 분해율을 나타내었다. ClPhs는 21% 산소농도에서 94.5%로 분해율이 가장 높지만 0%와 21% 산소농도에서도 90% 이상의 높은 분해율을 보여주고 있어 산소농도에 의한 영향이 크지 않은 것으로 나타났다. 반응시간 120분에서는 CIBZs과 ClPhs 모두 10% 산소농도 > 21% 산소농도 > 0% 산소농도의 순으로 분해율이 감소하는 경향을 보여주었다. 그러나 ClPhs의 경우는 분해율이 96.6~97.4%로 대부분 제거된 것으로 나타났으며, 반응시간 60분과 마찬가지로 산소농도에 의한 영향이 거의 없었다.

이상의 결과를 정리하면, CIBZs의 분해율은 300°C, 120분일 때를 제외하면 10% 산소농도(300~600°C)에서 가장 높고 무산소조건보다는 10%와 21% 산소농도에서 상대적으로 높은 것으로 나타났다. ClPhs는 500°C, 60분일 때를 제외하면 0% 산소농도보다 10%와 21% 산소농도에서 분해율이 높고 600°C에서는 반응시간 60분 이후에 거의 비슷한 것으로 나타나 산소농도에 의한 영향이 거의 없는 것으로 보인다.

CIBZs과 ClPhs는 500°C 이하의 저온영역에서 반응시간을 짧게 할 때 산소농도를 0%에서 10%로 하면 분해율이 증가하다가 21%로 높이면 분해율이 오히려 저하하는 경향을 나타냈다. CIBZs과 ClPhs의 분해반응이 산화반응인 점을 감안할 때 산소농도의 증가에 따라 분해율이 증가해야 하나 10% 이상의 농도에서 오히려 낮아지는 이유로는 이들 산화반응이 촉매 표면반응이고 반응이 active site상에서 일어나지만 산소가 촉매표면에 강하게 흡착하므로(Milligan and Altwicker, 1996) 순간적인 active site 수의 저하에 따른 반응효율의 저하 때문으로 판단

된다. 한편 600°C에서 CIBZs과 ClPhs의 분해율을 비교해보면, ClPhs는 95% 이상의 높은 분해율을 보여준 반면에 CIBZs는 10% 산소농도에서 89.3%로 상대적으로 낮은 분해효율을 나타내었다. 이는 CIBZs이 ClPhs보다 열적으로 더 안정함을 제시해주며, 로타리킬른 전기로를 사용한 이전의 연구결과에서도 비슷한 경향을 보여주었다(Takasuka *et al.*, 1994).

3. 2 CIBZs과 ClPhs의 동족체 분포

3. 2. 1 온도의 영향

반응온도에 따른 CIBZs과 ClPhs의 동족체 분포를 알아보기 위해 300~600°C에서 60분 동안 환원 조건에서 수행하였으며, 그 결과는 그림 2와 3에 나타내었다. 그림 2에 따르면, 열처리하지 않은 시료의 경우, CIBZs는 ClBz, Cl₂Bz, Cl₃Bz, Cl₄Bz, Cl₅Bz, Cl₆Bz, Cl₇Bz의 순으로 감소하였다. ClPhs는 Cl₃Ph이 169 ng/g으로 가장 높고 ClPh이 126 ng/g의 순으로 감소하였으며, Cl₂Ph와 Cl₃Ph은 각각 24 ng/g, 29 ng/g으로 매우 낮은 함량을 보여주었다.

300°C에서 열처리한 결과, 대부분의 CIBZs 동족체는 열처리 전에 비해 감소하는 것으로 나타났으나 Cl₂Bz는 70 ng/g으로 약간 증가하였다. 반면에 ClPhs는 300°C에서 모든 동족체가 감소하였는데, 특히 Cl₃Ph와 Cl₅Ph이 크게 감소하는 것으로 나타났다.

500°C에서는 Cl₅Bz과 Cl₆Bz이 크게 감소하였고

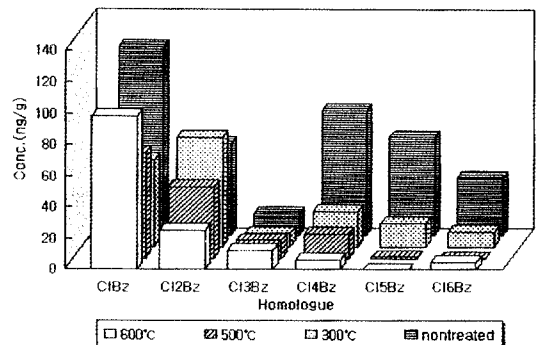


Fig. 2. Homologue distribution of CIBZs as a function of reaction temperature (reaction time of 60 mins in N₂ gas).

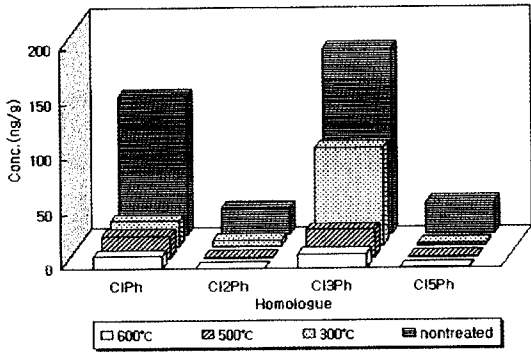


Fig. 3. Homologue distribution of CIPhs as a function of reaction temperature (reaction time of 60 mins in N₂ gas).

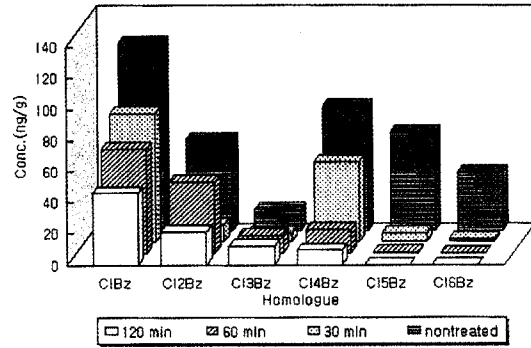


Fig. 4. Homologue distribution of CIBzs as a function of reaction time (reaction temperature of 500 °C in N₂ gas).

Cl₃Bz과 CIBz은 300°C보다 약간 증가하는 것으로 나타났다. 이와같이 고염화벤젠은 감소하고 저염화벤젠이 증가하는 결과는 CIBzs의 분해반응이 일어날 때 고염화벤젠의 일부가 탈염소화되는 반응이 동시에 일어나고 있음을 나타낸다.

600°C에서는 CIBz, Cl₄Bz, Cl₆Bz이 증가하였고 다른 동족체는 감소하는 경향을 보여주었다. CIPhs은 Cl₃Ph이 500°C에서보다 증가하였고 그외의 동족체는 감소하였다.

3. 2. 2 반응시간의 영향

반응시간은 CIBzs과 CIPhs의 분해율에 중요한 영향을 주는 것으로 나타났다(표 4). 여기서는 반응시간에 따른 CIBzs과 CIPhs 동족체의 열적거동을 알아보기 위해 시료를 500°C에서 30~120분 동안 열처리하였으며, 그 결과는 그림 4와 5에 나타내었다.

CIBzs 동족체는 30분간 열처리했을 때 농도가 크게 감소하는 것으로 나타났으며, CIPhs 동족체도 비슷한 경향을 보여주었다. 반응시간 60분에서는 CIBzs 동족체 중 Cl₂Bz과 Cl₃Bz이 반응시간 30분보다 증가하였고 그외의 동족체는 감소하는 것으로 나타났다. 반면에 모든 CIPhs 동족체는 반응시간이 증가함에 따라 감소하였다. 반응시간 120분에서 CIBzs은 Cl₃Bz과 Cl₆Bz이 검출한계 미만을 나타내었고 그외의 동족체는 9~46 ng/g으로 열처리하지 않은 시료에 비해 낮은 함량을 보여주었다. CIPhs은 CIPh이 60분의 반응시간보다 증가한 것을 제외하

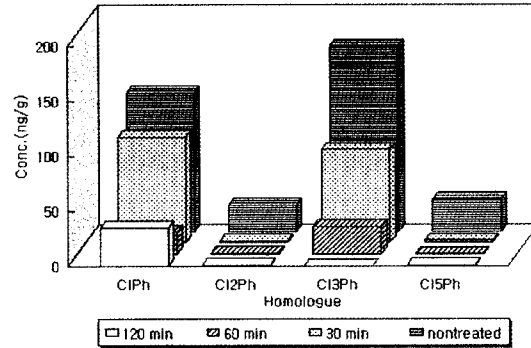


Fig. 5. Homologue distribution of CIPhs as a function of reaction time (reaction temperature of 500°C in N₂ gas).

면 열처리하지 않은 시료와 비교할 때 크게 감소하였다.

3. 2. 3 산소의 영향

이전 실험결과를 보면, 저온 및 짧은 반응시간에서 CIBzs과 CIPhs의 분해율은 산소에 의한 영향을 받는 것으로 나타났다. 여기서는 500°C에서 60분 동안 비산재를 열처리했을 때 산소농도에 따른 CIBzs과 CIPhs의 동족체 변화를 알아보았으며, 그 결과를 그림 6과 7에 나타내었다.

산소농도 0%에서는 Cl₃Bz을 제외한 대부분 CIBzs과 CIPhs 동족체가 열처리 전보다 감소하였다. 10% 산소농도에서 CIBzs은 Cl₅Bz과 Cl₆Bz이 환원 조건보다 약간 증가하였고 그외에는 감소하는 것으

로 나타났다. 반면에 ClPhs 동족체는 10% 산소농도에서 0% 산소농도보다 증가하는 것으로 나타나 산소에 의한 영향이 ClBzs과 다른 것으로 보인다. 산소농도 21%에서는 ClBzs 동족체 중 Cl₂Bz과 Cl₃Bz은 열처리하지 않은 시료와 비교할 때 약간 증가하거나 거의 일정한 것으로 나타난 반면에 Cl₄Bz, Cl₅Bz 등 고염화벤젠은 크게 감소하는 것으로 나타났다. ClPhs의 경우에는 ClPh과 Cl₂Ph이 각각 25 ng/g, 48 ng/g으로 높고 Cl₃Ph과 Cl₅Ph은 1 ng/g 미만으로 낮은 함량을 나타내었다.

이상의 결과를 정리하면, ClBzs과 ClPhs 동족체 모두 산소에 의한 영향이 염소원자수에 따라 다르게 나타났다. 즉 ClBzs의 경우, 염소원자 3개까지는

10% 산소농도에서 가장 낮은 함량을 나타내는 반면에 염소원자 4개 이상에서는 21% 산소농도에서 가장 낮다. ClPhs의 동족체도 염소원자수에 따라 다른 특성을 보여주고 있다. 염소원자를 1개 또는 3개를 갖는 동족체는 무산소조건에서, 염소원자 2개 또는 5개를 갖는 ClPhs은 21% 산화조건에서 가장 낮은 함량을 보여주었다. ClBzs과 ClPhs 모두 열처리 전에 비해 함량이 감소하는 것으로 나타났는데, 이는 탈염소화반응과 분해반응이 동시에 일어나지만 저분자 염소화합물의 함량이 크게 증가하지 않은 점을 고려할 때 분해반응이 더 우세하게 일어남을 제시해준다. 또한 두 화합물 모두 고염소화 화합물로 갈수록 산소에 의한 영향이 거의 없는 것으로 나타났다.

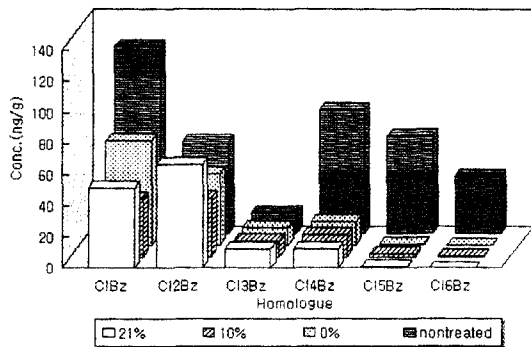


Fig. 6. Homologue distribution of ClBzs as a function of O₂ content (reaction temperature, 500°C; reaction time of 60 min).

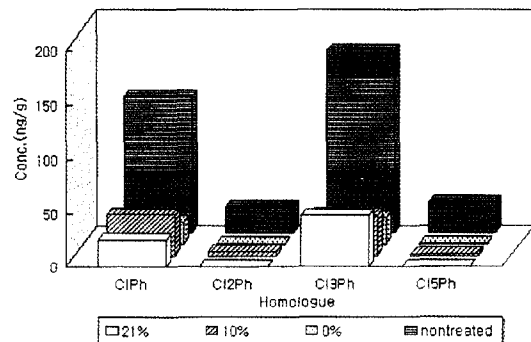


Fig. 7. Homologue distribution of ClPhs as a function of O₂ content (reaction temperature, 500°C; reaction time, 60 mins).

4. 결 론

도시폐기물 비산재의 열처리에 따른 ClBzs과 ClPhs의 분해율 및 동족체 분포특성을 알아본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) ClBzs과 ClPhs의 분해율은 온도 및 반응시간에 따른 영향이 서로 다른 것으로 나타났다. 즉 두 화합물 모두 동일한 온도에서 반응시간이 증가할수록 높은 분해율을 보여주지만 300°C를 제외하면 ClPhs이 ClBzs보다 열적으로 더 불안정한 것으로 나타났다.

2) ClBzs과 ClPhs은 산소농도 0%보다 10%와 21%에서 높은 분해율을 나타내며, 특히 500°C 이하에서 산소의 영향이 큰 것으로 나타났다. 그러나 고온 및 반응시간이 긴 조건에서는 산소의 영향이 거의 없는 것으로 나타났다.

3) 온도에 따른 ClBzs과 ClPhs의 동족체 분포를 보면, 고염소화 화합물은 온도가 증가함에 따라 매우 낮은 함량을 나타낸 반면에 저염소화 화합물은 상대적으로 높은 함량을 보여주었다. 이러한 결과는 고온에서 고염소화 화합물이 저염소화 화합물로의 탈염소화 반응과 분해반응이 동시에 일어나기 때문으로 보인다.

4) ClBzs과 ClPhs의 반응시간에 따른 동족체 분포는 온도에 따른 영향과 비슷한 경향을 보여주었다.

5) 산소농도에 따른 ClBzs과 ClPhs의 동족체 분

포를 보면, 염소원자수에 따라 다른 특성을 보여주었다. ClBzs의 경우 염소원자가 3개 이하인 화합물은 10% 산소농도에서 가장 높은 분해율을 나타내지만 그 이상의 염소원자수를 갖는 화합물은 21% 산소농도에서 높은 분해율을 보여주었다. ClPhs의 경우 ClPh와 Cl₃Ph는 무산소조건에서, Cl₂Ph와 Cl₅Ph는 21% 산소농도에서 가장 높은 분해율을 보여 주었다.

사 사

본 연구는 한국과학재단 (과제번호 961-1202-006-2)의 연구비 지원에 의해 행해졌으며, 이에 감사를 표합니다.

참 고 문 헌

환경관리공단 (1997) 소각시설 배출 다이옥신 등 유해물질 분석에 관한 조사연구, 한양대학교 환경공학연구소, 391pp.

Addink, R., K. Olie (1995) Mechanisms of formation and destruction of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in heterogeneous systems, *Environ. Sci. Technol.*, 29(6), 1425-1435.

Altwicker, E.R., R. Kumar, N.V. Konduri, M.S. Milligan (1990) The role of precursors in formation of polychloro-dibenzo-p-dioxins and polychloro-dibenzofurans during heterogeneous combustion, *Chemosphere*, 20(10-12), 1935-1944.

Froese, K.L., O. Hutzinger (1994) The formation of chlorinated benzens and phenols in fly ash catalysed reactions of trichloroethylene, *Chemosphere*, 28(11), 1977-1987.

Hoffman, P.V., G.A. Eiceman, Y.T. Long, M.C. Collins, and M.Q. Lu (1990) Mechanism of chlorination of aromatic compounds adsorbed on the surface of fly ash from municipal incinerators, *Environ. Sci. Technol.*, 24(11), 1635-1641.

Milligan, M.S., E.R. Altwicker (1993) The relationship between de-novo synthesis of polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofurans and low-temperature carbon gasification in fly ash, *Environ. Sci. Technol.*, 27(8), 1595-1601.

Milligan, M.S., E.A. Altwicker (1996) Chlorophenol reactions on fly ash. 2. Equilibrium surface coverage and global kinetics, *Environ. Sci. Technol.*, 30(1), 230-236.

Olie, K., P.L. Vermeulen, O. Hutzinger (1977) 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.

Paasivirta, J. (1988) Organochlorine compounds in the environment, *Water Science Technol.*, 20, 119-129.

Takasuka, G., M. Itaya, S. Kojima (1994) Thermal decomposition of PCDDs/PCDFs in MSW incinerator fly ash, *Dioxin '94*, 19, 491-494.