

폐기물 소각과 다이옥신 처리 대책

The Treatment Method of Dioxin Emitted from the Waste Incinerator

폐기물 소각에 따른 다이옥신 배출량은 소각로의 형식, 연소실의 구조, 연소공기량이 투입조건, 폐기물 중의 원인물질 함유량 등 여러 가지 요인들이 있으나, 대부분의 소각장에서 배출되어진다. 그러나, 방지설비에 의한 처리보다는 소각로에서 완전연소를 이루어 다이옥신 배출량 자체를 최소화하는 연소기술이 최우선이라 볼 수 있다.



全錦河*
Jeon, Kuem Ha

1. 서 론

1965년 베트남 전에서, 당시 사용된 다량의 다이옥신류를 함유한 고엽제(Agent Orange)의 오염 사고로 유명한 다이옥신은 1977년 Olie와 Hutzinger 교수가 도시 쓰레기 소각 시설에서 배출되는 포집 분진류에 다량의 다이옥신류가 포함되어 있다고 발표함으로써 폐기물 소각과 다이옥신의 처리 문제가 대두되었다. 1985년 스웨덴은 도시 쓰레기 소각 시설 건설에 다이옥신류의 배출 규제치를 설정, 1986년부터 시행하였고 그에 대한 광범위한 조사가 유럽에서부터 착수되었다.

국내 쓰레기 소각 설비 건설이 1980년대 중반부터 시작되었을 때 다이옥신류의 규제는 전무한 상태였으며 1995년 이후부터 소각장 건설과 다이옥신류의 배출 권고치가 $0.5\text{ng}/\text{Sm}^3$ 로 결정하여 시행하고 있다. 그러나, 소각장 건설과 운영에 중요한 문제로 대두되고 있는 다이옥신류의 배출은 국가의 폐기물 소각 처리 정책의 사활이 걸려 있

는 문제로서 선진국과 동일한 $0.1\text{ng}/\text{sm}^3$ 의 배출 규제치를 엄격 적용하여 폐기물 소각처리의 지침이 되어야 할 것이다.

2. 본 론

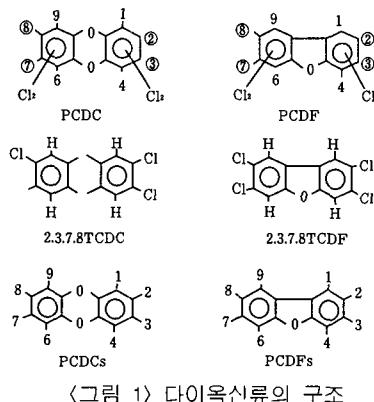
2-1. 다이옥신의 생성

1) 다이옥신(DIOXIN)이란

최근 쓰레기 소각로에서 배출되는 연소 가스 및 분진류 중 관심이 집중되는 다이옥신류는 염소를 함유한 PVC 및 폐 플라스틱류 연소 시 발생하는 독성 물질을 말한다. 일반적으로 다이옥신류는 Polychlorinated Dibenz-p-Dioxins(이하 PCDDs)와 Polychlorinated Dibenzofurans(PCDFs)를 총체적으로 말한다. 다이옥신류는 2개의 벤젠 핵 고리에 1~2개의 산소와 1~8개의 염소 원자가 결합된 구조로서 그 구조는 다음의 <그림 1>과 같다.

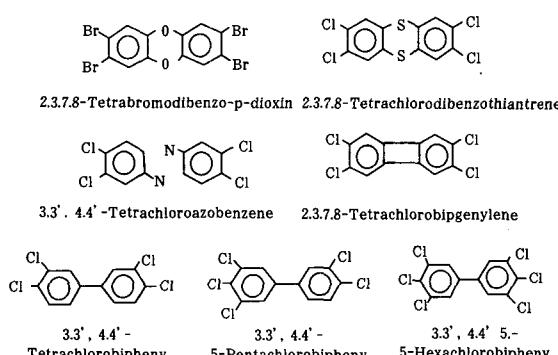
*대기관리기술사, (주)신원환경기술 부사장.

환경 ①



다이옥신의 동족 이성체는 염소의 치환수 및 치환의 위치에 따라 75개의 동족체(Nomologues)가 존재하며, 퓨란은 다이옥신과 같은 구조로서 약 135개의 동족체가 존재한다. 또한 염소의 혼합 구조에 따라 총 4600개의 동족체가 구성될 수 있다고 보고되었다. 이중 2, 3, 7, 8 위치에 염소를 갖는 화합물은 독성이 대단히 커서 특히 중요시되고 있다.

다이옥신류의 화합물은 다음과 같다.



2) 소각로에서의 생성 경로

- (1) 투입 쓰레기에 존재하던 PCDD/PCDF가 연소 시 파괴되지 않고 배기가스 중으로 배출.
- (2) PCDD/PCDF의 전구 물질(Precursors)이 전환되어 생성. 즉, CP(Chlorophenols)와 PBC(Polychlorinated Biphenyls) 등이 반응을 통해

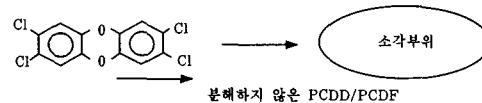
여 PCDD/PCDFS로 전환.

(3) 여러 가지 유기물과 염소공여체(Chlorine Donor)로부터 형성.

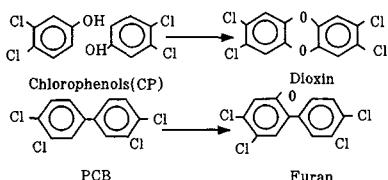
(4) 저온에서 촉매화 반응에 의해 분진과 결합하여 형성.

이들 4가지 생성 기전은 다음과 같다.

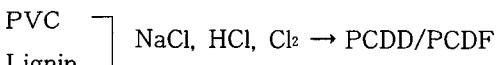
① 쓰레기 내에 존재할 경우



② 염소화된 전구 물질로부터 생성



③ 염소 공여체와 유기 물질로부터 생성



④ 고상 비산재 반응

전구 물질

비산재 + 염소 공여체 → 비산재 + PCDD

3) 물리, 화학적 성질

고체인 2, 3, 7, 8-TCDD의 물의 용해도와 증기압은 매우 낮아 흡착한 고체 표면에 오래 남아 있게된다. 또한 유기 용매이나 지용성이 크기 때문에 고온의 열에도 안정된 화합물이다. di나 tri-CDD, 2, 3, 7, 8-TCDD에 비하여 증기압 및 용해도가 크며, Octa-CDD 같이 TCDD 보다 염소가 더 많은 화합물은 증기압이 적고 Octanol /Water 분배 계수가 크다.

4) 다이옥신의 독성과 독성 등가환산치

다이옥신의 특성은 통상적으로 치사량 LD50

(시험군의 50%가 치사하는 독성량)으로 나타낼 때 대단히 적은 미량에서도 치명적인 독성을 나타내며, 청산가리 보다도 약 1,000배의 독성을 갖는다고 보고되어 있다. 최고로 독성이 강한 이성체는 2, 3, 7, 8-TCDD이다. 동족체의 혼합물에 대하여 농도를 표시할 때 독성 등가환산치를 사용하는데 각 동족체의 양에 따라 미치는 영향을 고려하여 2, 3, 7, 8-TCDD량으로 환산한다.

다이옥신류의 등가환산계수는 각 단체마다 그 적용기준이 다르다. 그러나, EU 공동연구에 의한 국제-TEF(International-TEF)를 대다수 채택하고 있다. 이같이 독성에 따른 계수를 적용하여 환산한 농도를 TCDD 등가환산농도(TCDD Equivalant, TEQ)라 한다. 이때, 사용하는 단위는 표준가스량 $1m^3$ 에 포함된 다이옥신의 양 ($10^{-9}g$)으로 표시한다.

5) 자연생태계의 다이옥신 배출

자연생태계의 다이옥신 발생 배출원은 PCBs, 제초제, 도시쓰레기의 소각, 자동차 배출가스, 금속제조, 펠트의 표백공정, 염소를 사용하는 제조공정 등으로, 크게 대별하면 화학물질에 의한 배출, 연소공정에서의 배출 및 제조공정에서의 배출 등이다. 연소에 기인된 다이옥신류의 배출은 비교적 다양한 이성질체로 구성되는데 대표적인 배출이 폐기물 소각분야이다.

2-2. 폐기물 소각과 다이옥신 생성

1) 발생 메카니즘

연소과정에서 생성되는 다이옥신류의 생성기구는 대단히 복잡하나, 다음과 같은 관점에서 생성기구를 볼 수 있다.

- (1) 물리 화학적 이론에 근거한 열 역학의 반응 속도론, 즉 분자의 전자상태에 의한 반

응 기구 및 반응성을 중심으로 한 관점.

- (2) 고도의 화학 분석 기술을 응용한 동족체와 이성체 분포의 해석으로부터 반응 경로를 검토하는 관점.
- (3) 처리 공학적인 입장에서 반응을 실제로 측정·파악함으로써 처리 장치와의 상관관계에서의 처리 특성을 밝히는 관점 등으로 분류할 수 있다.

2) 폐기물 소각에 따른 다이옥신 발생기구

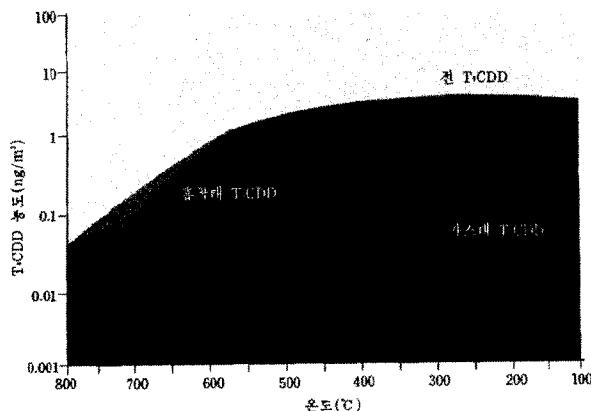
폐기물 소각시 다이옥신은 산소와 염소가 공존하는 상태 하에서, 즉 폐기물, 석유, 코우크스, 석탄, PVC, PCBs, 염화탄소 등 직접화학적인 관계로서 유기물에 다이옥신류가 열분해, 연소공정 과정에서 생성된다. 이같은 경로를 "DE NOVO SYNTHESIS"라고 칭하는데 다음과 같이 도표로 나타내었다. 다음과 같은 그림으로 보아서, 다이옥신류의 생성은 벤젠 등에 염소화합물이 중요하게 작용하는 것으로 볼 수 있으며 그 반응 중간체로서 여러 가지 조건에 따라 다이옥신류의 염소계 오염 물질이 생성된다는 것을 알 수 있다.

폐기물 연소시, 연소가 불량할 경우, 기상반응에 의한 다이옥신의 배출량이 증가한다. 또한 연소조건에 따른 다이옥신 농도의 변화는 온도에 의존성이 강하다고 한다. 즉, $600^\circ C$ 이하의 연소온도 조건하에서는 반응 속도가 대단히 늦어지고, $900^\circ C$ 이상이면 다이옥신의 분해속도가 대단히 빠르며, $700\sim800^\circ C$ 부근에서는 다이옥신의 배출량이 최고에 다다른다고 보고되었다. 다음의 도표는 다이옥신의 배출량과 온도와의 관계를 나타낸 것이다.

즉, 다이옥신은 고온의 연소 조건 하에서는 대단히 빠른 분해를 이끌어 배출되는 양이 극히 적다.

다이옥신의 생성, 분해반응은 크게 4가지로 구분된다.

화학적 반응



〈그림 3〉 가스온도와 다이옥신의 배출량

① 생성과정

가스상의 전구체 + 미세분진상의 전구체

→ 고상의 미세 다이옥신으로 생성

② 탈착반응

미세분진의 다이옥신

→ 가스상 다이옥신으로 탈착생성

③ 탈염소화반응

미세분진의 다이옥신

→ 저염소화 다이옥신으로 생성

④ 분해반응

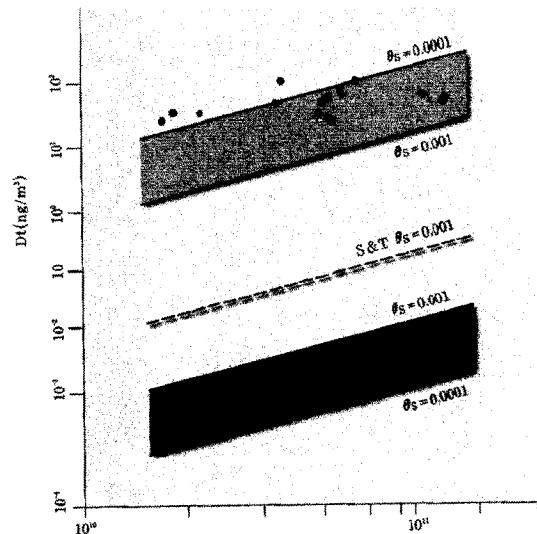
미세분진의 다이옥신 → 분해생성물

①의 반응은 0.001~0.01초 사이에 이루어지며 대부분 배가스 처리장치 입구전에서 완결된다.

②~④의 반응은 배가스처리장치 내에서 이루어진다. 이와 같은 반응을 다음과 같은 다이옥신 생성농도 모델로 표시된다. 따라서, 상기도표에 의하면 전기집전기 내의 재비산 분진, 전구체의 가스확산 및 집전극의 분진이동, 흡·탈착공정과 반응시간, 분진의 입자경 등의 영향으로 300°C 전후에서 반응이 대단히 빨라진다고 보고되었다.

2-3. 폐기물 소각과 다이옥신 처리대책

) 폐기물 중 원인물질



Comparison of Four Step Incinerator Kinetics with Incinerator Data.

■ Proposed Model. ■ Shaub and Txang(3). X Incinerator(Oswego)

(25) Data. Ⓛ Incinerator(Pittsfield) (24)Data.

The Incinerator Results Represent the Net Increase in D_t Between the ESP-inlet and the Boiler Outlet, Respectively, and the Stack.

θ_s Surface Coverage of Precursor

Pg. Gas Phase Precursor Concentration

〈그림 4〉 모델에 의한 다이옥신 계산결과

다이옥신 발생의 직접적인 영향을 끼치는 폐기물 중의 원인물질은

① 다이옥신, PCBs 등 함유 폐기물

② Cl₂계 고분자 폐합성 수지류

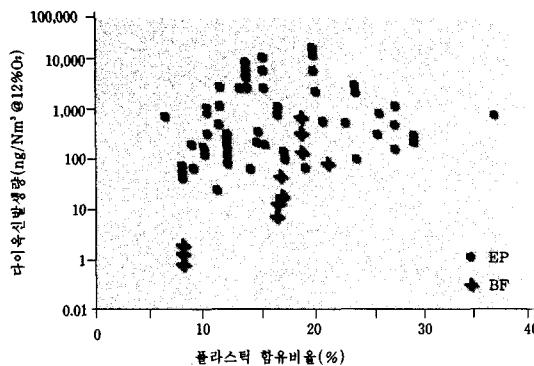
③ Cu 등 금속성분 등이다.

특히 PVC는 다이옥신 생성물질로서, PVC의 열분해 실험결과 탈염산반응에서 벤젠과 HCl의 반응하여 다이옥신으로 변화 생성된다. 다음의 그림은 폐기물중 폐플라스틱 함유량에 따른 다이옥신 발생량을 도표화 한 것으로 그 상관관계를 나타낸다.

2) 주요 각국의 다이옥신 기준 〈표 1〉

3) 연소에 의한 다이옥신 생성 억제기술

소각로에서 발생되어 배출되는 다이옥신류를



〈그림 5〉 배가스중 다이옥신 농도와 폐기물중 플라스틱 함유율 관계

〈표 1〉 주요 각국의 다이옥신 기준

국가	기준	O ₂	단위
덴마크	2378-TCDDeq(Eadon) 1ng/Nm ³	10%	1pg/kg/D
노르웨이	2378-TCDDeq(Eadon) 0.1ng/Nm ³	-	-
오스트리아	2378-TCDDeq(Eadon) 0.1ng/Nm ³	11%	-
이탈리아	PCDDs + PCDFs 0.01ng/Nm ³ TCDD + TCDF 50ng/Nm ³	10%	-
일본	신설연속로 0.1ng/Nm ³ (가이드라인의 기대치)	12%	100pg/kg/D

(주) 1pg(피코그램)은 1조분의 1그램, 1ng(나노그램)은 10억분의 1그램. (1ng = 1,000pg)

억제하는 기술은 이들 독성물질의 생성 및 파괴 메커니즘의 이해를 바탕으로 이루어져야 한다. 이들 방법은 사전방지 등의 1차적 방법, 노내 생성억제 및 파괴 등의 2차적 방법, 그리고 후처리 제거에 의한 3 차적 방법으로 구분된다.

■ 1차적(사전 방지) 방법

소각대상이 되고 있는 폐기물의 조성을 분석하여 주 원인이 될 수 있는 폐기물 종류는 분리수거토록 하는 방법이다. 즉, 염기성 물질인 플라스틱류는 분리수거하여 재활용하도록 하거나 아예 1회용 소모품 등은 제조하지 않도록 하는 것이

좋다. 정원 등에서 나오는 잡초 등에서도 다이옥신류가 함유되어 있을 수 있어 완전제거는 불가능하나 최소한으로 줄임으로써 2, 3차적 방법에 의한 공정으로 최소화 시킬 수 있다.

■ 2차적(소각로 내) 방법

① 쓰레기 공급상태의 균질화

쓰레기 조성 및 공급 특성이 갑작스럽게 변화하면 연소의 안전성이 매우 심하게 영향을 받는다.

연소 온도, 일산화탄소, 산소, 그리고 유기물의 변동을 피하기 위해서는 균등한 쓰레기 조성을 유지하고 균일한 공급체계가 이루어지도록 설계, 운전되어야 한다. 쓰레기의 조성 균일도는 소각로에 투입되기 전에 혼합을 확실하게 함으로써 개선시킬 수 있다.

② 적당한 연소온도

일반적으로 다이옥신과 퓨란류는 860~920°C에 도달하면 파괴되며, 몇몇 염화벤젠류들은 920~1000°C에서 파괴된다. 그러므로, 국부적 온도가 980°C 정도보다 높다면 연료과잉 포켓에서 발생된 유기성 물질들은 열적으로 분해될 수 있을 것이다. 이런 배경에서 EPA의 우수 연소 방안은 완전 혼합 상태에서 980°C의 평균 온도에 달성되도록 설계, 운전하는 것이 바람직하다고 추천하고 있다.

③ 연소용 공기의 양 및 분포

연소용 공기는 적정량을 효과적으로 배분하여 공급하여야 효과적인 연소가 가능하다.

각 소각로 형태에 따라 실험적인 방법에 의해 적당한 산소농도의 운전 범위를 결정하고 운전자는 적정한 공기량과 산소량을 확실하게 유지시키므로 다이옥신의 생성을 저감할 수 있다.

④ 연소가스와 연소공기의 혼합

완전 연소를 위해서 연료와 공기가 적절하게 혼합되어야 한다는 것은 너무나도 자명한 사실이다. 혼합이 불균일 해지면 국부적으로 유기물이

불완전 연소되기 때문이다. 소각로 내에서 최적의 혼합을 이루기 위하여 가장 중요한 역할을 하는 것은 2차 공기에 의하여 연소가스와 혼합연소를 시켜야 한다.

⑤ 입자 이월의 최소화

쓰레기 소각로로부터 배출되는 부유분진 중에는 중금속 및 유기 물질 등이 다양으로 존재한다. 이 분진류는 다이옥신류의 저온 형성에 참여하는 전구물질 들이다. 따라서 소각로에서 배출되는 입자 이월을 최소화 시켜야 한다.

⑥ 후단 시설의 온도 제어

다이옥신과 퓨란류의 생성량은 체류시간과 온도에 따라 변화하는데 300°C 부근에서 발생량이 최대이고 250°C 이하와 500°C 이상의 온도에서는 발생량이 상당히 감소된다. 그러므로 배기가스가 연도를 따라서 배출될 때 최대 발생가능 온도(300°C) 부근에서는 배기가스의 체류시간을 최소화하여야 한다.

⑦ 연소상태 모니터링과 제어

저공해 소각로를 실현하기 위해서는 연소 공기 온도, 유량, 공기분포, 연소가스 온도, 연소가스 중의 일산화탄소, 산소농도, 후류에서의 온도, 입자이월 등을 연속적으로 모니터링하여야 한다.



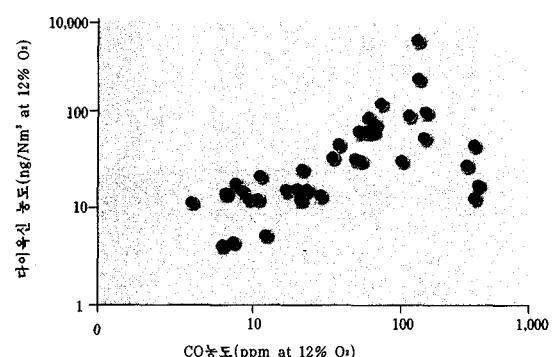
연소 개선에 따른 다이옥신 발생 억제

다이옥신류의 발생을 억제하기 위해서는 폐기물의 완전연소를 이루기 위해서는 3T (Time, Temperature, Turbulence) 조건을 충족시켜야 한다. 즉, ① 고온의 연소온도를 유지시켜야 하고, ② 충분한 가스의 로내 체류 시간, ③로내의 충분한 가스 교반, 2차 공기의 혼합등이 이루어질 때 다이옥신은 생성 자체가 억제될 수 있다. 이러한 조건은 연소가스 중 미연소 카본, 탄화수소(HC), 전구체 물질과 다이옥신의 변화에 의해 Chlorobenzene, Chlorophenol, Poly-

chlorinated Biphenyls 등의 물질을 저감시킨다.

또한 미연소 가스의 농도 측정 지표인 CO에 따라 다이옥신류의 생성량이 틀려지는데 이는 완전 연소에 근접하게 되면, 즉 CO의 농도가 낮을 수록 다이옥신의 발생량은 상당히 줄어든다.

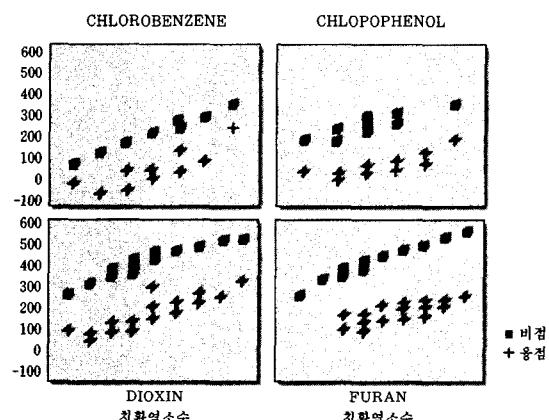
연구결과에 의하면 CO의 농도를 $1/5$ 정도 감소시키면, 다이옥신의 농도는 $1/10$ 정도가 감소되는 경향이 있다고 보고되었다.



<그림 6> CO와 다이옥신의 발생량 관계 (보일러 출구측)

연소 가스 처리 시스템에 의한 다이옥신 처리기술

배기가스 처리 과정 중 다이옥신류의 용점과 비등점, 증기압 파괴 온도와의 상관관계는 대단히 중요한 요인으로 <그림 7>과 같다.



<그림 7> 다이옥신류의 용점과 비점

(1) 배기가스 중의 다이옥신은 분진에 흡착되거나, 가스상으로 존재한다.

(2) 산화 분위기에서 다이옥신류는 분진 중 전구체물질에서 염화동, 염화철, 탄소를 촉매로 하며 300°C 전후에서 생성된다. 생성된 다이옥신은 분진에 흡착되어 고체 상태로 배출된다.

(3) 환원 분위기에서 분진 중에 존재하는 다이옥신은 300~500°C로 가열시 분해·생성되어 배출된다.

(4) 가스 상태의 다이옥신은 분진에 흡착되어 고체상태로 배출된다.

다음은 "De Novo Synthesis"라 칭하는 다이옥신 생성과정이다.

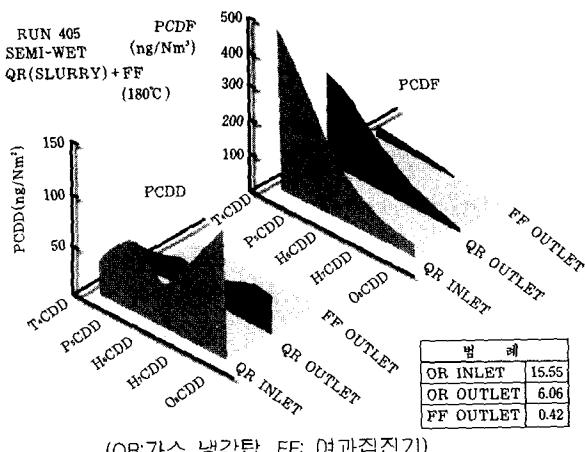


최근 연구보고에 의하면 상기조건은 470°C 부근에서 반응이 급격하게 발생되고, 전기 집진기 경우 300°C 전후에서 이같은 조건이 충족되어 다이옥신이 다량 배출된다고 한다.

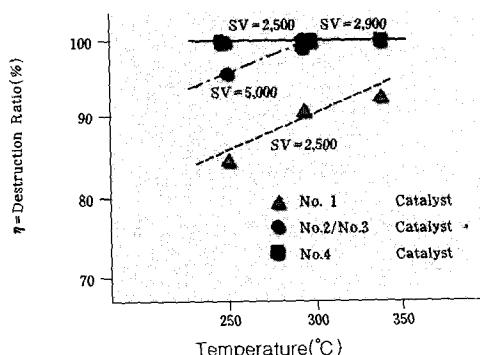
4) 연소가스의 처리설비에 의한 다이옥신 처리대책

■ 집진장치의 저온화

연소가스 중의 미연소탄소분과 다환방향족화합물(Cl₂, HCl, 금속화합물 등)은 일정한 조건 하에서 다이옥신화하는데 연소가스 온도 470°C 부근에서 배출량 자체가 상당히 증가한다고 한다. 또한 200~300°C 부근에서도 다이옥신의 배출량 자체가 감소는 하나 상당량 배출되며, 특히 전기 집진기의 경우 코로나 방전이 촉매의 역할을 하여 증가된다고 한다. 따라서 집진기에 유입되는 가스온도를 200°C 이하로 유입시켜 다이옥신류의



〈그림 8〉 방지시설에 의한 다이옥신 제거



〈그림 9〉 PCDFs destruction ratio versus temperature

생성을 억제하여야 한다.

■ 고효율 가스처리 설비의 채택

고체상의 미세 다이옥신의 경우, 여과집진기 등을 채택하여 분진의 배출농도를 10ng/sm³ 이하로 강력히 제어하는 설비가 필요하며, 이때 집진기의 통과시간을 최대한 단축시켜야 하고 통과온도는 150~200°C일때 가장 안정적인 처리가 가능하다고 한다. 가스상 다이옥신의 경우, 연소가스 중의 염소계 가스를 중화처리하여 10ppm 이하로 처리시켜야 하며, 특히 중화제나 활성탄을 유입시켜 다이옥신의 흡착·제거를 이루는 설비를 채택하여야 한다.



선택적 촉매 산화 반응 설비 채택

일반적으로 SCR(Selected Catalysts Reactor)은 탈질을 목표로 채택하여 사용하고 있으나, 탈질촉매의 경우 TiO_2 를 기초로 한 질소산화물의 제거촉매로서 다이옥신의 제거에는 어느 정도 효과는 있으나, 그 효용성이 그다지 높지는 않다. 다이옥신 처리촉매는 백금을 기초로한 산화촉매(Oxidation Catalysts)를 이용하여 벤젠고리를 산화, 파괴시키는 설비가 필요하다. 현재 유럽에서는 $0.1ng/Sm^3$ 의 배출 농도를 맞추기 위해 채택하여 상당한 효과가 있는 것으로 보고되고 있다.

5) 포집분진의 다이옥신 처리기술

도시쓰레기 연소시 포집되는 분진류에는 다량의 다이옥신이 함유되어 있다. 이러한 분진을 최종 매립처분시 침출수에 다이옥신이 용출하게 된다.

용출 특성

포집된 보일러 분진, 집진설비 분진 등에 중류 수를 섞어서 Batch식 용출시험을 한 결과 PCB 및 다이옥신이 다량으로 용출된 보고가 있었다. 이때 연소재의 용출액에서 $1pg/l$ 의 다이옥신이 검출되었고 보일러 분진 및 집진설비 포집분진의 용출액에서는 $20ng/l$ 의 다이옥신이 검출되었다.

연소재 및 포집분진의 최종처분시 다음의 사항을 꼭 고려하여야 한다.

- ① Fly ash 등 포집분진에는 다량의 다이옥신 및 미량의 중금속류가 포함되어 있다.
- ② 다이옥신류를 포함한 분진 매립시, 장기적인 용출이 지속된다.
- ③ 매립처분시 친수성이 없는 Fly ash의 경우 재비산의 우려가 있어 광범위한 오염이 될 수 있다.

열 분해 처리

포집 분진 중의 다이옥신을 처리하는 방법은 저산소 분위기에서 가열처리하는 미연소 열 분해 처리를 통하여 제거시킨다. 이때, $250\sim400^\circ C$ 의 온도로 가열하여 산화처리시킴으로써 각종 중금속류가 촉매 작용을 일으켜 다이옥신에서의 탈염소화/탈 수소화를 촉진, 처리시킨다.

용융 처리

다이옥신이 함유된 포집 분진의 안정적인 처리를 위하여 유럽에서는 고온용융처리 시스템을 개발하였다. 본 처리공법은 약 $1200\sim2000^\circ C$ 의 고열을 이용하여 포집된 분진을 용융 유리화(Vitrification)시키는 것으로 $114ng/g$ 의 다이옥신이 함유된 포집 분진을 유리화시켰을 경우 약 $0.01ng/g$ 이하로 처리시키는 공법이다.

3. 결 론

폐기물 소각에 따른 다이옥신 배출량은 소각로의 형식, 연소실의 구조, 연소공기량이 투입조건, 폐기물 중의 원인물질 함유량 등 여러 가지 요인들이 있으나, 대부분의 소각장에서 배출되어진다. 그러나, 방지설비에 의한 처리보다는 소각로에서 완전연소를 이루어 다이옥신 배출량 자체를 최소화하는 연소기술이 최우선이라 볼 수 있다.

다이옥신의 재합성 방지를 위한 다이옥신 처리기술은 유해가스 상의 물질인 HCl , Cl_2 의 고효율 제거 및 고효율 집진설비에 의한 방식을 채택하여 연돌에서 배출농도 $0.1ng/Sm^3$ 로 할 경우 산화촉매에 의한 다이옥신 파괴기술 등이 필요한 것이다. 그러나 다이옥신 처리에 있어서 중요한 점은 폐기물의 분리수거를 통하여 Cl 계를 함유한 고 분자 폐기물의 선별처리가 최우선 과제이기도 하다.

(원고 접수일 1998. 5. 4)