

다이옥신 전구물질인 Chlorophenol의 열분해에 관한 연구

정태섭 · 김종국 · 김경수* · 윤병석

전북대학교 토목환경공학부
*군산대학교 공과대학 토목공학부

(1999년 4월 6일 접수, 1999년 10월 15일 채택)

The Study of Pyrolysis Characteristics of Dioxin Precursor Chlorophenol

Tae-Seop Jeong · Jong-Guk Kim · Kyoung-Soo Kim* · Byeng-Seok Yoon

Faculty of Civil and Environmental Engineering, Chonbuk National University
**Department of Civil Engineering, Kunsan National University*

ABSTRACT

In this study, we examined the movement of chlorophenol as a precursor of the dioxin in the after-combustion to minimize the creation and emission of dioxin in a municipal waste incinerator.

The CPs was injected to the electric incinerator in temperature 300~500°C, using N₂ gas to control the reaction time. The oxygen quantity supplied into the CPs's isomer combustion was added with the value of experience formula.

When the space velocity in reactor was 60~80/sec, the removal efficiency of CP was obtained in the presence of Mo-V catalyst and non catalyst. The efficiency in non-catalyst was 74% to 80% mono-CP, di-CP 55~66%, tri-CP 50~58%, while mono-CP 90~99.9%, di-CP 96~97%, tri-CP 76~99% in a catalyst. Consequently, it was shown that these were 20~30% more efficient than those.

요 약 문

도시쓰레기 소각로에서 다이옥신류의 생성과 대기로의 방출을 최소화하기 위해 소각로의 후연소 영역에서 다이옥신 전구물질의 원인이 되는 클로로페놀(이하 CP로 표기)의 거동에 대해 검토하였다. 전기관상로를 이용하여 온도조건 300~500℃에서 CP를 주입하고 질소가스를 이용하여 반응시간을 조절하였으며 CP의 이성질체별 연소에 필요한 산소량은 계산된 실험식을 이용하여 주입하였다. 반응기내의 공간속도가 60~80/초의 조건에서 Mo-V계 촉매를 사용하여 촉매유무에 따른 CP의 분해 효율을 살펴보았다. 무촉매 열분해시 mono-CP은 74~80%, di-CP은 55~66%, tri-CP은 50~58%의 효율을 보였고, Mo-V계 촉매가 존재할 때 mono-CP은 90~99.9%, di-CP은 86~97%, tri-CP은 76~99%의 효율을 나타내 Mo-V계 촉매를 사용함으로써 약 20~30%의 효율이 증가함을 확인할 수 있다.

주제어 : 소각, 다이옥신, 전구물질, 클로로페놀, 촉매

1. 서 론

급속한 산업활동의 증가와 에너지 소비의 증가에 따라 각종 환경 오염물질의 배출이 날로 증가하고 있으며, 특히 문화수준의 향상과 더불어 발생하는 폐기물의 양이 증가되고 있어 매립지 부족과 처리비용의 증가 등의 문제가 대두되고 있다. 따라서 폐기물의 부피를 크게 줄이고 위생적으로 처분할 수 있다고 판단되는 소각방식이 대안으로 제시되어 적용되고 있다. 한편, 도시쓰레기 소각로에서 맹독성으로 알려진 다이옥신이 Olie, Hutzinger¹⁾ 등에 의해 검출된 이후 많은 연구에 의해 도시폐기물 소각과정 중 연소과정이 다이옥신의 중요한 발생원으로 알려져 있다²⁾. 다이옥신류가 전 세계적으로 첨예한 사회 문제로 대두되고 있는 이유는 다이옥신이 물리·화학적으로 매우 안정하며 인체 및 생물체내에 축적되기 쉽고 발암성을 지니고 있으며 급성, 만성, 면역, 유전 등 폭넓은 분야에 강한 독성을 나타내기 때문이다. 다이옥신은 소각 및 연소, 그리고 종이 및 펄프공장 주변뿐만 아니라 자연적인 1차 오염원인 산불과 화산활동, 그리고 미생물에 의해서도 발생되고 퇴비화 과정에서도 발생하는 것으로 알려져 있다.

소각로에서 생성되는 다이옥신은 소각로의 후연소 과정에서 불완전 연소로 발생한 CP과 클로로벤젠 등의 다이옥신 전구물질과 배기중의 염소화합물, 산소 등 비산재에 함유된 Cu, Fe 등의 촉매작용에

의해 소각 온도보다 낮은 300℃ 정도에서 반응하여 생성되는 것으로 알려져 있다.^{3~5)} 그리고, Choudhry⁶⁾ 등은 쓰레기 소각로의 배기에서 다이옥신류의 생성원인으로 다음 3가지 경우를 제시하고 있다.

- ① 생쓰레기 중에 원래 함유되어 있던 다이옥신류가 열분해를 받지 않고 그대로 배출되는 경우
- ② 생쓰레기 중에 원래 함유되었던 PCB, CP 등의 다이옥신류의 전구물질이 연소와 분해에 의해서 생성되는 경우
- ③ PVC, 석탄, 담배, DDT, Chlorocarbon류와 무기염소, HCl 등 본래는 다이옥신류와 관계가 없는 물질이 열반응에 의해서 복잡한 과정을 거쳐 다이옥신류를 생성하는 'de novo synthesis'의 경우

소각로에서 다이옥신 배출을 줄이기 위해서는 연소과정 및 배기 처리과정에서의 다이옥신 생성인자와 현상을 규명하여 다이옥신 생성을 원천적으로 저감시켜야 하는데, 다이옥신은 고온에서 균일상의 가스반응에 의하여 생성되기보다는 600℃ 이하 저온에서의 불균일 메카니즘에 의하여 생성된다. 이러한 온도영역은 소각로의 후연소영역에 해당된다.^{7~10)}

본 연구에서는, 도시 쓰레기 소각로에서의 다이옥신류의 생성을 최소화하고 대기로의 배출을 억제하기 위해 소각로의 후연소 영역에서 가장 문제시되는 다이옥신 생성의 원인물질로 대두되는 CP의 거동을 파악하고 제거할 수 있는 최적조건에 대해 검토할

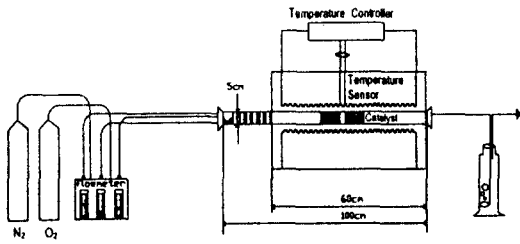


Fig. 1. Schematic flow diagram of reactor.

수행하였다. 즉, 온도와 반응시간의 최적 연소조건을 검토하고 이때 촉매사용 유무에 따른 CP의 처리 효율을 밝혀 소각시설의 후연소에서 다이옥신을 저감할 수 있는 방안을 제안하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 실험장치

본 연구에 사용된 실험장치의 개요를 Fig. 1에 나타내었다. 장치는 가스공급부, 가열반응부 및 가스포집부의 세 부분으로 구성하였다. 가스공급부에서는 로내 반응시간을 조절하기 위해서 질소가스를 주입하였고, CP의 연소를 위해 실험 이론산소량을 계산하여 주입하였다. 가열반응부는 지름이 5cm이고 길이가 1m인 석영관을 로의 중앙에 배치하고 히팅밴드의 온도조절을 통해 일정하게 CP를 주입하였다. 또한, 촉매반응 실험을 할 경우에는 석영관의 중앙에 $\Phi 50\text{mm} \times 50\text{mm}$ 의 촉매를 2cm 간격으로 2개 배치하여 실험하였다. 가스포집부는 150ml 정도의 메탄올이 담긴 흡수병을 이용하여 열분해 반응이 일어나는 동안 로의 후단으로 배출되는 가스를 전량 포집하였다.

2.2. 열분해 실험

2.2.1. 실험에 사용된 CP

본 실험의 주된 목적은 쓰레기 소각로에서 발생하는 다이옥신의 전구물질을 제거하여 다이옥신 생성을 억제시키는 것이다. 따라서 소각로에서 발생하는 대표적인 다이옥신 전구물질인 CP 중 가장 문제시

Table 1. Structural formula and theoretical O₂ volume of isomer

Isomer	Theoretical O ₂ volume (L/g)
o-Chlorophenol (C ₆ H ₅ ClO)	0.56
2,4-dichlorophenol (C ₆ H ₄ Cl ₂ O)	0.45
2,3,5-trichlorophenol (C ₆ H ₃ Cl ₃ O)	0.36
2,3,4,6-tetrachlorophenol (C ₆ H ₂ Cl ₄ O)	0.51

되는 이성질체인 2-(o-)mono CP, 2,4-di CP, 2,3,5-tri CP, 2,3,4,6-tetra CP를 선정하여 실험 물질로 이용하였다.

2.2.2. 열분해 조건

다이옥신 전구물질인 CP를 열분해 연소시키는데 필요한 각각의 이론산소량은 $O_o = 1.867C + 5.6H + 0.7S - 0.7O (\text{Sm}^3/\text{kg})$ 식¹¹⁾을 이용하여 수치적으로 계산하였으며 Table 1에 CP의 연소에 필요한 이론산소량을 나타내었다.

본 실험에서는 CP의 연소를 위하여 mono-CP, di-CP, tri-CP은 이론 산소량의 절반값을 주입하였고, tetra-CP은 전부 주입하였다.

2.3. 촉매 제작방법

본 실험에 사용한 촉매는 Mo-V계 촉매로서 제작 방법은 다음과 같다. 증류수 500ml를 가열 교반하면서 오산화바나듐(V₂O₅)과 몰리브덴산암모늄4수화물((NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O)을 일정 비율로 혼합 용해하여 담체 합침용 시약을 조제하였다. 이 시약을 1,000ml 비이커에 옮긴 후 온욕상에서 담체를 합침시키고 서서히 교반하면서 증발건조시켜 용해된 시약이 충분히 담체에 흡수되도록 한 후 건조시켜 건조된 담체를 1시간에 100℃의 승온조건으로 400℃까지 승온시킨후 400℃에서 5시간 소성시켜 촉매를 조제하였다.

2.4. 측정방법

열분해 가스가 배출되는 연소로의 후단 가스포집 부에는 메탄올 약 150ml가 담긴 250ml 흡수병을 부착하였다. 모든 실험조건에서 배출된 각각의 CP를 30분간 메탄올에 포집하고 이것을 GC-FID를 이용하여 분석하였다. 이때, 가스포집부 즉 실리콘 마개와 흡수병 입구 등에 묻어있는 CP는 메탄올을 이용하여 3회 이상 세척한 후 세척 메탄올을 포집용액과 섞어 GC분석용 용액으로 사용하였다. 또한, 분해생성 물질의 검출은 위와 같은 방법으로 포집하여 GC/MS를 이용하여 분석하였다.

2.5. 열분해 실험조건

본 연구에서는 온도변화에 따라 다이옥신 전구물질인 CP류의 열분해 반응을 실험하였다. 또한, Mo-V계 촉매의 사용 유무에 따른 CP의 제거율을 비교 관찰하였다.

이때, 온도는 다이옥신 전구물질인 CP류가 소각로 내에 있는 비산재와 반응하여 다이옥신으로 변화할 수 있는 최적온도 조건인 300℃~600℃로 분류하였고 Mo-V계 촉매를 사용할 경우는 촉매 사용의 최적 온도조건인 400℃를 기준으로 300~500℃에서 실험하였다. 또한, 반응기 내에서 CP의 체류시간 변화에 따른 열분해 특성을 검토하기 위해서 로내 반응시간 즉 공간속도 60~80/초에서 Mo-V계 촉매의 유무에 따른 CP의 제거율을 검토하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 무촉매 열분해반응 특성

다이옥신 전구물질인 CP 중 mono-CP, di-CP, tri-CP, tetra-CP를 석영관 입구에 설치된 도가니를 이용하여 1g씩 주입하고 30분동안 일정한 속도로 통과시켰다. 로내의 온도를 300~600℃로 변화시키고 로내 공간속도는 60~80/초로 해서 실험을 수행한 결과 다음 Fig. 2와 같은 결과를 얻었다.

이때, CP의 분해특성은 mono-CP 74~80%, di-

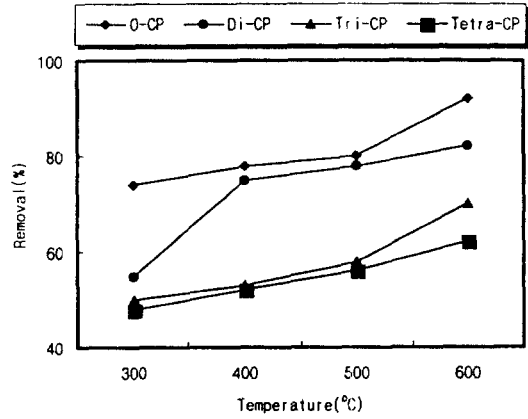


Fig. 2. Removal rate of non-catalyst CP.

CP 55~66%, tri-CP 50~58%, tetra-CP 48~62%으로서 같은 온도조건에서 염소수가 증가할수록 분해효율은 감소하고, 염소수가 같을 때는 온도가 증가할수록 분해효율도 증가하였다.

3.2. 촉매를 이용한 열분해반응 특성

Mo-V계 촉매가 입혀진 지름 5cm, 길이 5cm인 담체 2개를 석영관의 중심부에 2cm의 간격을 두고 배치하였고 촉매를 이용한 열분해반응 실험은 무촉매 반응 실험과 동일한 조건에서 실험을 행하였다. 단지 온도 조건은 촉매 사용의 최적 온도조건인 300~500℃에서 실험을 행했다.

3.2.1. 본 실험에 사용된 촉매의 특성

본 연구에 사용된 촉매는 Mo-V계 촉매로서 하니컴 형상의 담체에 Mo-V계 촉매를 2.3에서 기술한 방법으로 제작하였다. 촉매를 입히기 전에 하니컴 형상의 담체를 SEM 사진을 통해 성분 분석한 결과 Mg, Al, Si, O로 구성되어 있고 성분을 무게비로 분석하면 O가 가장 많았고 다음으로 Si, Al, Mg순으로 많았다. 산소가 결합된 분자로서의 성분은 SiO₂가 53.90%, Al₂O₃가 34.74%, 그리고 MgO가 11.36%였다. 또한 위의 담체에 Mo-V계 촉매를 입힌 후 담체를 분석한 결과 Mo성분이 무게비 30.45%로 가장 많았고 Mg이 1.42%로 가장 적었다. 산소가 결합된 분자로서의 성분 조성은 MoO₃이 45.68%, V₂O₅ 22.05%, SiO₂ 16.81%, Al₂O₃ 13.12%,

MgO 2.35%로 구성되었다. Mo-V계 촉매는 같은 담체에 Mo과 V를 함침법에 의해 입힌 것으로 Mo과 V이 400℃에서 소성화되면서 SEM 사진을 통한 성분 조성은 Mo과 V이 충분히 결합되어 나타난 것으로 판명되었다. 다음 Table 2와 3은 SEM 사진을 통한 분석 결과를 나타내고 있다.

3.2.2. 공간속도 60~80/초에서의 분해특성

로의 중심부에 가스흐름을 원활히 하기 위해 Mo-V 계 촉매 2개를 2cm 간격으로 배치하였다. Fig. 3은 Mo-V 촉매가 있고 공간 속도 60~80/초에서 석영 관내 주입된 1g의 CP를 mono-CP, di-CP, tri-CP 에 대한 30분의 연소 결과로서 300℃~500℃ 온도조건에서 제거율을 나타냈다. Mono-CP은 90~99.9%, di-CP은 86~97%, tri-CP은 76~99%의 처리율을 나타냈다. 이 결과는 무촉매 실험인 3.1의 결과와 비교하면 촉매의 사용으로 무촉매 실험보다 처리효율이 20~30% 증가됨을 알 수 있었다.

Table 2. Composed compound of honeycomb

Element	Spect Type	Element (wt%)	Atomic (at%)	Element Compound	
Mg	ED	6.85	5.68	MgO	11.36
Al	ED	18.39	13.74	Al ₂ O ₃	34.74
Si	ED	25.19	18.09	SiO ₂	53.90
O		49.57	62.48		
Total		100	100		100

Table 3. Composed compound of Mo-V catalyst

Element	Spect Type	Element (wt%)	Atomic (at%)	Element	Compound
Mg K	ED	1.42	1.57	MgO	2.35
Al K	ED	6.94	6.92	Al ₂ O ₃	13.12
Si K	ED	7.86	7.53	SiO ₂	16.81
V K	ED	12.35	6.52	V ₂ O ₅	22.05
Mo L	ED	30.45	8.54	MoO ₃	45.68
O		40.99	68.92		
Total		100	100		100

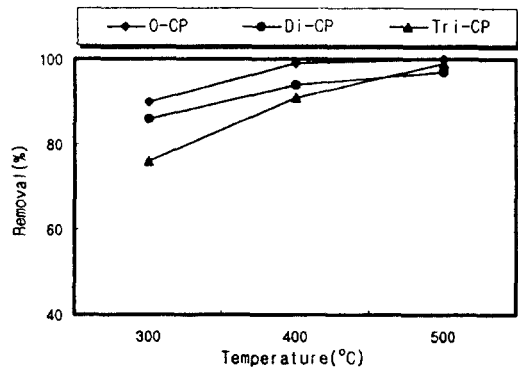


Fig. 3. Removal rate of catalyst CP.

3.2.3. 열분해 생성물질 분석

본 연구에서 사용한 CP은 다이옥신 전구물질로서 연소시 다이옥신이 생성되는 것으로 알려져 있어 CP의 열분해시 생성물질을 구체적으로 분석하고 다이옥신류의 발생유무를 확인하기 위해서 GC/MS 분석을 행하였다. 열분해 생성물질의 확인 실험은 소각로의 후연소에서 다이옥신 발생온도 범위인 250~400℃중에서 400℃에서만 실험을 행하였고, 이 온도에서 Mo-V계 촉매의 유무에 따른 di-CP의 경우만을 실험하였다.

Table 4는 촉매가 존재하지 않는 경우이고 Table 5는 촉매가 존재하는 경우의 분해생성물물 GC/MS로 분석한 것이다. 크로마토그래피에 나타난 미지의 물질을 GC/MS로 검색한 결과 Table 4와 5에서 나타난 바와 같이 시료로 사용된 2,4-di CP과 여러 가지 다른 성분들이 발견되었다.

이때, 촉매가 존재하지 않은 Table 4를 보면,

Table 4. Results of GC/MS (Non-catalyst)

Retention time(min)	Products	% of total
4.599	2,4-dichlorophenol	2.08
4.930	methanol	91.32
5.923	2-chloro-1,4-Benzenediol	1.05
5.993	2,4,5-trichlorophenol	0.72
6.123	2,4,6-trichlorophenol	0.65
6.705	2,5-dichloro-4-methoxyphenol	3.16
10.024	2,3,7-trichlorodibenzodioxin	0.62
10.796	2,3,6,8-tetrachlorophenol	0.39

Table 5. Results of GC/MS (Catalyst)

Retention time(min)	Products	% of total
4.059	ND	3.24
4.610	methanol	86.06
4.801	ND	1.48
4.941	2,4-dichlorophenol	1.75
5.944	2,5-dichloro-1,4-Benzenediol	0.78
6.124	2,4,6-trichlorophenol	0.56
6.706	4,5-dichloro-2-methoxyphenol	5.68
7.378	2,3,4,6-tetrachlorophenol	0.46

* ND=Not detected

10.02분 때 2,3,7-TCDD라는 다이옥신이 생성되었으나 촉매 처리후인 Table 5에서는 이 화합물이 발견되지 않았다. 따라서, 같은 시료인 2,4-di CP를 사용했을 때, 촉매 처리후에 다이옥신 성분이 제거됨을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서 다이옥신 전구물질인 CP를 대상으로 공간속도 60~80/초에서 온도범위를 무촉매 반응은 300~600℃, Mo-V계 촉매반응은 300~500℃로 설정하여 열분해를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 무촉매 열분해시 mono-CP은 74~80%, di-CP은 55~66%, tri-CP은 50~58% 제거되었으며, 촉매 열분해시 mono-CP은 90~99.9%, di-CP은 86~97%, tri-CP은 76~99% 제거되었다.

따라서 Mo-V계 촉매반응의 경우 무촉매 반응보다도 CP의 제거율이 약 20~30% 증가하였음을 확인할 수 있었다.

- 2) 열분해 생성물질을 GC/MS로 분석한 결과 촉매 사용 유무에 관계없이 다이옥신이 생성되었으나, Mo-V계 촉매를 사용하였을 때 다이옥신(2,3,7-TCDD) 제거율이 높았다. 따라서, 다이옥신 발생의 원인물질인 CP를 소각로의 후연소에서 Mo-V계 촉매를 이용하여 분해효

율을 높임으로서 다이옥신 발생량을 저감시킬 수 있는 것으로 사료된다.

사 사

본 연구는 1997년도 전북대학교의 지원연구비에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. K. Olie, P. L. Vermeulen, O. Hutzinger, "PCDD/Fs are Trace Components of Fly Ash and Flue Gas of Some Municipal Incinerators in the Netherlands," *Chemosphere*, **6**(8), 455~459(1977).
2. Ghorishi, S. B., Altwicker, E. R., "Chlorophenol Reactions on Fly Ash. 2. Equilibrium Surfaces Coverage and Global Kinetics," *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 230~236 (1996).
3. Born, G. P., Mider, P., Louw, R., "Fly Ash Mediated Reactions of Phenol and Monochlorophenols. Oxychlorination, Deep Oxidation, and Condensation," *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 1849~1863(1993).
4. Heeb, N. Ver, M., Distributi., Dolezal, I. S., Buhner, T., Mattrel, P., "Wolfensbergen of Halogenated Phenols including Mixed Brominated and Chlorinated Phenols in Municipal Waste Incineration Flue Gas," *Chemosphere*, **31**(4), 3033~3041(1995).
5. Milligan, M. S., Altwicker, E. R., "Chlorophenol Reactions on Fly Ash. 1. Adsorption/Desorption Equilibria and conversion to Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins," *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 225~229(1996).
6. G. G. Choudhry, O. Hutzinger, "Mechanistic aspects of the thermal formation of halogenated organic compounds including

- polychlorinated dibenzo-p-dioxins," Part V. Hypotheses and summary, *Toxicol. Environ. Chemosphere*, **5**, 295~309(1982).
7. Luijk, R., Akkerman, D. M., Slot, P., Olie, K., Kapteijn, "Mechanism of Formation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in the Catalyzed Combustion of Carbon," *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 312~321(1994).
 8. Goldfarb, A. S., Vogel, G. A., Lundquist, D. E., "Technical Aspects of Site Remediation, Carbon Adsorption," *Waste Management*, **14**(2), 145~152(1994).
 9. Addink, R., Govers, H. A. J., Olie, K., "Desorption Behaviour of PCDD/F on a Packed Fly Ash Bed," *Chemosphere*, **31**(8), 3945~3950(1995).
 10. Ide, Y., Kashiwabara, K., Okada, S., Mori, T. & Hara, M., "Catalytic Decomposition of Dioxin From MSW Incineration Flue Gas," *Chemosphere*, **32**(1), 189~198(1996).
 11. 任齊彬, 田炳英, 大氣污染과 防止技術, 東和技術, pp. 185~234(1994).