

활성탄 사용에 따른 습식세정시설에서의 대기오염물질 제거효율 평가

신찬기 · 권명희 · 전종주 · 신대윤*

국립환경연구원 폐기물공학과

*조선대학교 환경생명공학과

Removal Efficiencies Estimation of Air Pollutants at Wet Scrubber Using Activated Carbon

Chan-Ki Shin · Myung-Hee Kwon · Jong-Ju Jeon · Dae-Yun Shin*

Division of Waste Treatment Engineering, National Institute of Environmental Research

*Department of Environmental Bio Engineering, Chosun University

Abstract

This study carried out to recommend adaptable technologies and countermeasures for performance improvement of Wet Scrubber(WS) in industrial waste incinerator. When not using the Activated Carbon(AC), the removal efficiency of dust and HCl is 73%, 92%. And particulate phase and gaseous phase dioxins removal efficiency was evaluated up to 31% and 12%. In this case, dioxins enrichment was not revealed in WS. When using the AC mixing with scrubbing water, the case of 1,000ppm, removal efficiency of particulate phase dioxins was about 51%, and gaseous phase dioxins was about 96%. The case of 2,000ppm, removal efficiency of particulate phase dioxins was about 55%, and gaseous phase dioxins was about 97%. And the case of 3,500ppm, the removal efficiency of particulate phase dioxins was about 35%, and gaseous phase dioxins was about 96% respectively. By this study, using the AC was more useful to remove the gaseous phase dioxins, and needed to use proper concentration of the AC, that in case of 3,500ppm, the particulate phase dioxins removal efficiency was more lower than other cases.

Keywords : Wet Scrubber, Memory Effect , Air Pollutants, Dioxins

I. 서 론

폐기물소각시설에서 설치 운영되고 있는 대기오염물질 방지시설 중 습식세정탑(Wet Scrubber)은 염화수소(HCl), SO₂ 등의 산성가스와 염화수은

(HgCl₂) 등 휘발성 염소계 화학물질 및 중금속의 제거에 다른 방지시설에 비하여 건설 및 운전비용은 저렴한 반면, 효율은 우수하다고 알려지고 있다. 그러나 최근 국내 · 외 연구결과들^{2,3,4,5,6)}에 따르면 습식세정장치내의 세정수 및 충진재 등에 흡

수·흡착·농축된 오염물질이 탈착 등의 물리적인 현상에 의해서 배출가스와 함께 장치 외부로 유출되는 이른바 기억현상(Memory Effect) 때문에 습식세정장치의 후단에서 오히려 다이옥신 등 유기염소계 화학물질의 농도가 증가하는 문제점이 있는 것으로 나타나 기존시설을 폐쇄하거나 반건식 세정시설(Spray Dryer Absorber)로 대체하는 등 습식세정시설의 신규설치를 기피하고 있는 실정이다. 이러한 현상을 제어하기 위해서 세정수중에 활성탄(Activated Carbon, AC)을 혼합사용한 연구^{7,8,9)}들이 이루어지고 있으며, 이러한 연구결과들 중에는 출구측의 다이옥신 농도가 입구측보다 감소한 것으로 나타났으며, 이러한 현상은 활성탄 사용량 및 운전조건 변경에 따라서도 그 정도가 다른 것으로 조사되었다.

그러나, 이러한 연구의 대상시설은 대부분 생활폐기물소각시설로 국한되어 있어, 본 연구에서는 사업장 소각시설에 설치되어 있는 습식세정탑의 대기오염물질 제거효율을 알아보았으며, 또한 활성탄을 사용하지 않은 경우와, 활성탄을 세정수에 혼합사용한 경우를 구분하여 비교한 후 평가하였으며, 그리고 활성탄 사용 유무에 따른 세정수중의 오염물질 농도를 조사하였다.

II. 연구재료(시설) 및 방법

1. 연구시설의 개요

본 연구에서 사용한 시설은 스토크식의 사업장 폐기물 소각시설에 설치되어 있는 습식세정시설로서 그 구성은 아래의 Fig. 1과 같으며, 소각로의 사양 및 소각 대상 폐기물은 Table 1과 같다.

2. 연구 방법

본 연구는 사업장 소각시설에 설치 운영중인 습식세정시설을 대상으로 활성탄을 사용하지 않을

Table 1. Specification of industrial waste incinerator to be studied.

Type	Operating time (hr/day)	Incineration waste	Capacity (ton/hr)
stocker	24	PE, PP, PS*	1.4

Remarks) * PE : Polyethylene, PP : Polypropylene,
PS : Polystyrene

경우와 활성탄을 1,000 및 2,000, 3,500ppm의 농도로 세정수에 혼합사용 할 경우 각각에 대해서 습식세정시설 입구 및 출구에서의 배출가스중 대기오염물질을 측정·분석하였다. 측정 및 분석 항목으로는 배출가스 온도 및 수분량 등 일반적인 사항 및 CO, SOx 등 가스상 대기오염물질, 먼지 및 중금속 등 입자상 오염물질, 그리고 유기오염물질인 다이옥신을 대상으로 하였다. 또한 세정수중의 중금속 및 다이옥신류의 농도를 알아보고자 세정수를 순환 사용하기 위해 설치한 세정수집수조내의 세정수를 일정량 채취하여 분석을 행하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 활성탄 사용전의 대기오염물질 제거효율

본 연구에서 대상으로 한 사업장폐기물소각시설의 습식세정탑 전·후단에서 다이옥신류 등 오염물질의 농도변화를 분석한 결과는 Table 2와 같다. Table 2에서와 같이 습식세정탑 전단 및 후단의 온도는 175°C, 33°C로 측정되었으며, 수분량은 전단 11%, 후단 3%로 측정되었다. CO는 전단에서 0.5ppm, 후단에서 0.0ppm이며, HCl의 경우 전단 1.54ppm, 후단 0.12ppm으로 습식세정탑에서의 제거효율이 90% 이상인 것으로 나타났다. 또한 대상 시설에서의 먼지 및 중금속, 다이옥신류의 농도는 Table 3과 같으며, 먼지의 경우 전단에서 381.1

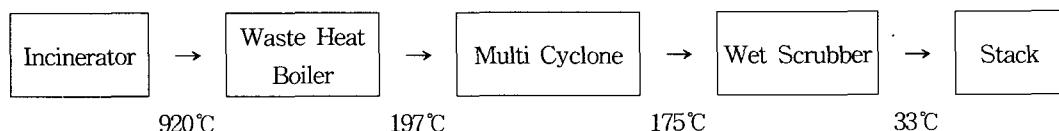


Fig. 1. Schematic diagram of incinerator facility

mg/Sm³, 후단에서는 101.9mg/Sm³로서 제거효율은 73.3%로 나타났다.

습식세정탑 전단에서의 다이옥신류의 농도는 입자상 다이옥신류가 1.662ng-TEQ/Nm³, 가스상 다이옥신류가 1.780ng-TEQ/Nm³으로 입자상 : 가스상의 비율이 48 : 52이며, 총 다이옥신류 농도는 3.442ng-TEQ/Nm³로 나타났다. 이는 생활폐기물 소각시설에서 배출되는 다이옥신류의 일반적인 입자상 : 가스상 비율과는 상이한 것으로 사업장폐기물 소각시설에 대한 좀더 많은 연구가 필요한 것으로 판단된다.

습식세정탑을 통과한 후단에서의 다이옥신류는 입자상 0.521ng-TEQ/Nm³, 가스상 0.210ng-TEQ/Nm³으로 입자상 : 가스상의 비율이 71 : 39이며, 총 다이옥신류는 0.731ng-TEQ/Nm³로서, 전단 및 후단에서의 제거 효율은 입자상 및 가스상 각각 69%, 88%로서 총 다이옥신류의 제거효율은 약

79%로 나타났다. 이러한 결과는 다른 연구 결과^{2,6)}와는 다른 것으로 습식세정장치의 운전방법 및 세정수 처리방법에 따라서 기억현상 등이 발생하지 않으며, 따라서 습식세정시설 후단에서의 다이옥신류가 높게 나타나는 메모리효과가 나타나지 않는 것으로 추정된다. 또한 본 연구이외의 습식세정시설의 다이옥신 제거효율을 조사한 기존 연구결과^{7,14)}를 정리한 Table 4를 보면 1998년도에 조사한 생활폐기물 소각시설(C, D, E)의 습식세정시설에 활성탄을 사용하지 않은 경우에는 습식세정장치 후단에서 오히려 다이옥신 농도가 증가하는 것으로 나타난 반면, 2002년도에 조사한 사업장폐기물 소각시설(A, B)의 경우 활성탄을 사용하지 않음에도 다이옥신 제거효율이 78.3~88.5%로 우수한 것으로 나타났으며, 이는 사업장폐기물 소각시설(A, B)의 다이옥신 농도가 5.2~14.2ng-TEQ/Nm³로 생활폐기물 소각시설의 다이옥신 농도수준에 비해

Table 2. Concentration of pollutants in exhaust gas before the AC injection in scrubbing water

Wet Scrubber	Temp. (°C)	Moisture (%)	O ₂ (%)	CO (ppm(12))	NOx (ppm(12))	SOx (ppm(12))	HCl (ppm(12))
Inlet	174	11.0	12.0	0.5	77.2	0.1	1.54
Outlet	34	3.0	11.8	0.0	76.2	0.1	0.12

Table 3. Concentration of dust and dioxins in exhaust gases before the AC injection in scrubbing water

Wet Scrubber	Dust (mg/Sm ³ (12))	Dioxins(ng-TEQ/Nm ³ (12))		
		Particulate	Gaseous	Total
Inlet	381.1	1.662	1.780	3.442
Outlet	101.9	0.521	0.210	0.731

Table 4. Removal efficiency of dioxins at Wet Scrubber

Incinerator Type	Exhaust Temp (°C)	Dioxins Concentration (ng-TEQ/Nm ³ (12))		Removal Efficiency (%)	Investigated Year
		Inlet	Outlet		
Industrial Incinerator A	60.0	5.20	1.113	78.3	2002
Industrial Incinerator B	52.3	14.22	1.64	88.5	2002
MSW ¹⁾ Incinerator C	64.3	0.292	0.364	-24.7	1998
MSW ¹⁾ Incinerator D	72	2.524	3.326	-31.8	1998
MSW ¹⁾ Incinerator E	72	0.459	0.820	-78.6	1998

Remarks) 1) MSW : Municipal Solid Waste

높아 분진의 제거와 함께 입자상 다이옥신류의 제거효율이 증가함으로서 총 다이옥신류의 제거효율이 증가되는 것으로 나타나 다이옥신류가 고농도로 배출되는 소각시설의 습식세정장치에서는 먼지를 제거하는 것이 다이옥신류 저감에 기여하는 것으로 추정되었다.

2. 활성탄 혼합사용후의 대기오염물질 제거효율

습식세정시설의 세정수에 활성탄 혼합비율을 변화시키면서 세정시설 전·후단에서 다이옥신류 등 오염물질의 농도를 분석한 결과는 Table 5와 같다. 표에서 보는 바와 같이 습식세정시설 전단의 온도는 평균 186°C였으며, 후단은 평균 17°C였다. 세정수에 활성탄을 1,000ppm으로 혼합하였을 경우 후단의 CO농도는 0.7ppm이었고, 활성탄을 2,000 ppm으로 혼합비율을 증가 하였을 때 CO농도는 0.2ppm으로 활성탄 혼합비율을 증가시킴에 따라 CO농도가 감소하는 경향을 보였다. 그러나 세정수에 활성탄을 3,500ppm으로 혼합하였을 경우는 순간적으로 CO농도가 높게 나타나는 경우가 있었으며, 이는 활성탄 농도가 고농도일 때는 활성탄의 탄소원소와 산소의 반응에 의하여 순간적으로 농도가 높아질 수도 있기 때문이라 추측되었다. 그리고 전단 및 후단에서의 먼지 및 다이옥신류의 농도변화는 Table 6과 같으며, 먼지의 경우 전단에서 평균 130.2mg/Sm³, 후단에서 평균 51.4mg/Sm³으로 제거효율은 평균 60.5%로 나타났다. 다이옥신류의 농도는 활성탄을 1,000ppm 혼합하였을 경우 입자상 다이옥신류

의 농도가 42.915ng-TEQ/Nm³에서 20.871ng-TEQ/Nm³로 약 51%가 제거되었으며, 가스상 다이옥신류는 11.958ng-TEQ/Nm³에서 0.532ng-TEQ/Nm³로 약 96%가 제거되었다. 그리고 활성탄을 2,000ppm 혼합하였을 경우에는 입자상 다이옥신류의 농도가 55.969ng-TEQ/Nm³에서 25.150ng-TEQ/Nm³로 약 55%가 제거되었으며, 가스상 다이옥신류는 7.972ng-TEQ/Nm³에서 0.246ng-TEQ/Nm³로 약 97%가 제거되었다. 또한 활성탄을 3,000ppm을 주입하였을 경우에도 입자상 약 35%, 가스상 약 96%가 제거되어 활성탄 혼합비율의 증가에도 다이옥신류 제거효율은 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 위의 결과를 활성탄을 주입하지 않았을 경우의 다이옥신제거효율과 비교하면 입자상 다이옥신류는 제거효율이 오히려 감소하였으며, 가스상 다이옥신류는 10%정도 제거효율이 증가하는 것으로 나타나 본 연구에서는 세정수에 활성탄을 혼합하여도 활성탄 주입전에 비하여 다이옥신 제거효율이 크게 개선되지 않은 것으로 나타났다. 입자상 다이옥신류의 농도가 증가한 원인으로 세정수중에 흡수된 먼지를 활성탄이 흡착시키게 되며, 먼지를 흡착한 활성탄이 포함된 세정수를 시설 상단부에서 분무 할 경우 배출가스 유속에 의해 세정수 및 활성탄입자가 비말동반(carry over)하여 나타나는 현상 때문으로 추측되었다. 이는 활성탄 사용전의 먼지 제거효율이 약 73%이였으나, 활성탄을 사용한 후 먼지 제거효율이 평균 약 61%로 나타나 활성탄 사용시 먼지 제거효율이 약 12% 감소되는 것으로부터 판단할 수 있다.

Table 5. Concentration of pollutants in exhaust gas after the AC injection in scrubbing water.

Wet Scrubber	AC injection Conc. (ppm)	Temp. (°C)	Moisture (%)	O ₂ (%)	CO (ppm(12))	NOx (ppm(12))	SOx (ppm(12))	HCl (ppm(12))
Inlet	1,000	185	13.6	11.9	0.2	95.9	0.5	0.45
	2,000	189	11.8	11.9	0.3	75.5	0.0	0.53
	3,500	184	10.1	12.2	0.2	75.7	0.0	0.29
Outlet	1,000	15	0.8	12.0	0.7	71.7	0.0	0.23
	2,000	18	0.2	11.7	0.2	67.4	0.0	0.07
	3,500	18	1.2	12.0	0.1	86.0	0.0	0.08

Table 6. Variation of dust and heavy metals concentration at the outlet and the inlet of Wet Scrubber

Wet Scrubber	AC injection Conc. (ppm)	Dust (mg/m ³)	Dioxins(ng-TEQ/Nm ³ (12))		
			Particulate	Gaseous	Total
Inlet	1,000	134.0	42.915	11.958	54.873
	2,000	145.6	55.969	7.972	63.941
	3,500	111.0	28.720	4.813	33.533
Outlet	1,000	54.8	20.871	0.532	21.403
	2,000	49.2	25.150	0.246	25.396
	3,500	50.2	18.668	0.176	18.844

3. 활성탄 주입 전·후의 세정수 중 오염물질 농도

본 연구에서는 습식세정시설 세정수 중의 오염물질 농도를 조사해 보았으며 그 결과는 Table 7 과 같다. 동 시설은 산성가스를 중화시키기 위하여 일반적으로 사용하는 NaOH를 별도로 주입하지 않고 있었으며, 활성탄 혼합사용 전 세정수중의 pH는 약 3, Cl⁻, SO₄²⁻농도는 각각 288ppm, 788 ppm으로 나타났다. 또한 다이옥신류 농도는 1.918 ng-TEQ/ℓ로 분석 되었으며, 이 농도는 일본의 다이옥신류 대책 특별조치법의¹¹⁾ 소각시설에서 배출되는 세정수중의 다이옥신류의 수질배출기준인 10pg-TEQ/ℓ과 비교하면 매우 높은 수준이었다. 또한 활성탄 혼합사용 전의 세정수를 채취하여 GF/C여지(0.7μm이하)로 여과하여 고체상물질(부유물질)과 액체상물질(물)을 분리하여 다이옥신류를 분석한 결과, 액체상중에서 약 34%, 고체상중에서

약 66%를 차지하였으며, 이는 Miyata¹³⁾의 연구결과와 유사하였다. 실제 수환경에서의 다이옥신류는 물에 대한 용해도가 낮으므로 부유물질(Suspended Solid)에 흡착되어 있기 때문에 세정수 중의 부유물질을 제거하는 것이 고농도 다이옥신류의 배출을 억제할 수 있을 것으로 판단되었다. 세정수에 활성탄을 혼합주입한 후의 다이옥신류의 세정수중 농도는 평균 2.652ng-TEQ/ℓ로서 활성탄을 주입하기 전 1.918ng-TEQ/ℓ에 비해 1.4배 증가되는 것으로 조사되었다. 이는 세정수중의 흡수된 먼지를 활성탄이 흡착하기 때문에 다이옥신이 세정수에서 활성탄으로 이동되기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 세정수중의 다이옥신은 배출가스유량 및 세정수량에 따라서 습식세정시설 내에서 제거된 양 만큼 세정수로 이동되어 저류조등에 축적될 수 있을 것으로 추측 되었으며, 따라서 세정수 중의 고형물을 분리·제거하는 조치가 배출가스중의 다이옥신 억제에 도움이 될 것으로 판단되었다.

Table 7. Variation of pollutants concentration of scrubbing water before and after the AC injection in scrubbing water

AC injection conc.(ppm)	pH	Cl ⁻ (mg/ℓ)	SO ₄ ²⁻ (mg/ℓ)	Dioxins (ng-TEQ/ℓ)
before the AC injection	2.9	288.1	788.3	1.267(66%) ¹¹⁾
				0.651(34%) ²⁾
				1.918(100%) ³⁾
1,000	2.5	159.4	217.3	2.879 ³⁾
2,000	2.4	170.4	216.2	2.688 ³⁾
3,500	2.4	174.4	200.6	2.388 ³⁾

Remark) 1) : Suspended Solid Phase, 2) : Liquid Phase, 3) : Suspended Solid Phase + Liquid Phase

IV. 결 론

사업장폐기물 소각시설에 설치되어있는 습식세정시설을 대상으로 활성탄 사용 여부에 따른 오염물질 제거수준을 평가하고 적정운전조건을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 세정수에 활성탄 혼합사용전 먼지의 제거효율은 약 73%, 입자상 다이옥신류의 제거효율은 약 69%, 가스상 다이옥신류는 약 88%, 총 다이옥신류는 약 79%의 제거효율을 나타났으며, 세정수에 활성탄 혼합에 따른 먼지의 제거효율은 평균 약 61%, 입자상 다이옥신류의 제거효율은 평균 약 49.3%, 가스상 다이옥신류의 제거효율은 평균 약 96%, 총 다이옥신류는 평균 57%의 제거효율을 나타냈다. 그 결과 먼지 및 입자상 다이옥신류의 제거효율은 감소하고, 가스상 다이옥신류만 제거효율이 증가하는 것으로 조사되었다.

이는 가스상 다이옥신류만 활성탄에 흡착하는 것으로 추측되며, 세정수중에 흡수된 먼지를 세정수에 혼합한 활성탄이 흡착하게 되고, 시설 상단부에서 분무 된 세정수 일부가 배출가스 유속에 의해 활성탄과 함께 비말동반(carry over)하기 때문에 먼지 및 입자상 다이옥신의 제거효율이 감소하는 것으로 판단된다.

- 활성탄 주입전의 세정수를 액상과 부유물질로 분리하여 다이옥신을 분석한 결과 부유물질중에 포함된 다이옥신류 농도비율이 전체의 66%를 차지하였으며, 활성탄 사용전·후의 세정수중의 다이옥신 농도는 활성탄 사용 후의 세정수에서 더 높게 나타났다. 따라서 습식세정시설 내의 침전물 및 세정수 중의 부유물질을 효율적으로 분리·제거하면 활성탄을 사용하지 않아도 기존 습식세정시설의 오염물질 제거효율을 어느 정도 향상 시킬 수 있을 것으로 판단되었다. 그러나 본 연구에서는 1개의 시설에 대하여 제한적으로 시험·검토되었기 때문에 보다 많은 시설을 대상으로 조사되어야 대표성이 있는 자료로 활용할 수 있을 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

- Theodoro G. Braa, Toxic Metal Emissions from MWCs and their control, Municipal Waste Combustion, Air & Waste Management Association, pp. 145~161, 1991.
- Adams, B., Buekens, A., Ex, W., Joannés, J., Dioxin emissions from a MSWI related to memory effects in a two-stage wet scrubber, Organohalogen Compounds, 46, pp. 178~181, 2000.
- Giugliano M., Cernuschi S., Grossi M., et al., The flux and mass balance of PCDD/F in a MSW incineration full scale plant, Chemosphere, 43, pp. 743~750, 2001.
- Hunsinger, H., Kerisz, S., Vogg, H., Formation of Chlorinated Aromatic Compounds in the Raw Gas of Waste Incineration Plants, Chemosphere, 34, 5, pp. 811~832, 1999.
- 이준홍 등, 도시쓰레기 소각시설의 방지시설별 다이옥신 제거패턴, 대전시 소각로 준공기념 워크샵, 한국폐기물학회, pp. 147~164, 1999.
- Giugliano, M., Cernuschi, S., Grossi, M. et al., PCDD/F mass balance in the flue gas cleaning units of a MSW incineration plant, Chemosphere, 46, pp. 1321~1328, 2002.
- 김삼권 등, 도시쓰레기 소각시설의 방지시설별 다이옥신 처리효율 조사연구, 국립환경연구원, 1998.
- Wever et al., Dioxin reduction emission of MSWI by injection of Activated carbon -the abatement of Memory effect-Organohalogen Compounds, 36, pp. 343~346, 1998.
- Kleut et al., Dioxin removal from wet phase flue gas treatment with Powdered Activated Carbon, Organohalogen Compounds, 36, pp. 101~104, 1998.
- A. Bassetti, M. Bodidni, M. Donega, et al., Reduction of PCDD/F Emission by wet scrubbing, Organohalogen Compound, 40, pp. 445~448, 1999.

11. 첨단환경, 수질 다이옥신류 대책 특별조치법의 기준, pp. 18~27, 2001.
12. 일본폐기물학회, 廃棄物ハンドブック, p. 313, 1996.
13. Hiroshi Miyata et al., PCDD/F Removal in Wet Scrubbing water by combination of po wderedmactivated carbon and ceramic filte ration, Organohalogenated Compounds, 45, pp. 415~418, 2000.
14. 국립환경연구원, 중.소형소각시설의 다이옥신 및 주요 대기오염물질 배출특성조사와 구조 및 성능평가(1), 2002.5