

도시소각로에서 Polychlorinated-dibenzofurans (PCDFs)의 생성 예측

Prediction of Polychlorinated-dibenzofurans (PCDFs) Formation in Municipal Waste Incinerator

류 재 용* · 서 정 민¹⁾

대구경북연구원 환경연구팀, ¹⁾부산대학교 지역환경시스템 전공

(2006년 3월 15일 접수, 2006년 6월 5일 채택)

Jae-Yong Ryu* and Jeong-Min Suh¹⁾

Environmental Research Team, Daegu-Gyeongbuk Development Institute

¹⁾Regional Environmental System Engineering, Pusan National University

(Received 15 March 2006, accepted 5 June 2006)

Abstract

The role of chlorination reactions in the formation of polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) in a municipal waste incinerator was assessed using a chlorination model for predicting PCDF isomer distributions. Complete distributions of PCDF congeners were obtained from a stoker-type municipal waste incinerator operated under 13 test conditions. Samples were collected from the flue gas prior to the gas cleaning system. While total PCDF yields varied by a factor of five to six, the distributions of congeners were similar. A chlorination model, dependent only on the observed distribution of monochlorinated isomers, was developed to predict the distributions of polychlorinated isomers formed by chlorination of dibenzofuran (DF). Agreement between predicted and measured PCDF isomer distributions was high for all homologues, supporting the hypothesis that DF chlorination can play an important role in the formation of PCDF byproducts.

Key words : PCDFs, Municipal waste incinerator, Chlorination model

1. 서 론

1.1 다이옥신류와 퓨란류 생성 경로

도시폐기물의 소각은 polychlorinated biphenyls (PCBs), naphthalenes (PCNs), dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs), dibenzofurans (PCDFs)과 같은 많은 종류

의 인체에 해로운 물질을 발생시키는 것으로 알려져 있다. 그 중에서도 특히 다이옥신(PCDD/Fs)은 인체에 가장 해로운 것으로 알려져 있다. 그리하여 다이옥신의 생성저감을 위해서 다양한 조건의 연소 공정으로부터 다이옥신 형성 과정에 대한 수 많은 연구가 여러 선진국에서 수행되어 왔다. 하지만 국내에서는 이 분야 연구는 거의 전무하거나 초보단계에 있는 실정이다.

소각로 내에서 다이옥신의 발생에 대해서 다양한

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)53-770-5112, E-mail : jyryu@dgi.re.kr

생성 경로가 제안되어 왔다. Hutzinger와 공동연구자들은 도시폐기물 자체에 다이옥신이 이미 6~50 ng I-TEQ/kg waste 정도가 존재하며 (Hutzinger *et al.*, 1985), 연소 또는 소각 과정 동안 완전히 연소가 되지 않기 때문에 다이옥신이 발생 한다고 보고 하였다. 이것 외에도 다이옥신은 연소공정에서 여러 경로를 통해서 새로이 생성된다. 다이옥신은 고온 영역(650°C 부근)과 저온 영역(300°C 부근)에서 염화벤젠, 염화페놀과 같은 전구물질로부터 생성된다(Born *et al.*, 1993, 1989).

저온 영역에서는 주로 입자상 물질의 촉매 역할에 의해 다이옥신 생성이 가속화 되며 이들 두 영역에서 생성된 다이옥신의 분포는 서로 다르다고 알려져 있다(Born *et al.*, 1993, 1989; Dickson *et al.*, 1992). 예를 들면, 저온 영역에서 발생한 다이옥신의 경우는 1, 3, 6, 8-과 1, 3, 7, 9-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxins (1, 3, 6, 8-과 1, 3, 7, 9-T₄CDD) 이성질체가 아주 많이 발생 한다. 이것은 2, 4, 6-염화 페놀의 전구물질이 소각로 내에 많이 존재 하기 때문인 것으로 보고되어 있다(Mulholland and Ryu, 2001). 그러나 고온영역에서는 염소기(chlorine)가 없거나 혹은 적은 수의 염소기를 가진 다이옥신류들을 많이 생성시킨다(Ryu *et al.*, 2004; Nakahata and Mulholland, 2000). 이들이 저온영역으로 이동을 하면서 염소화 반응에 의해 염소기가 많은 PCDD/Fs를 발생시킬 수가 있다. 이 염소화 반응에 의하여 2, 3, 7, 8-이성질체가 많이 발생되며, 결과적으로 독성이 강한 다이옥신류의 이성질체가 많이 생성된다(Ryu *et al.*, 2003a).

또 다른 하나의 다이옥신 생성경로는 *de novo synthesis*라고 불리는데, 이것은 다이옥신류나 퓨란류들이 염화 페놀이나 염화 벤젠과 같은 전구물질 없이, 산소와 촉매(입자상물질 중의 금속성분)의 존재 하에서 숯과 같은 탄소 덩어리에서 발생하는 것으로 알려져 있다(Stieglitz *et al.*, 1989). 이 생성경로의 주요한 예로서, Iino와 공동연구자들의 결과가 있다(Iino *et al.*, 2000). 그들은 octachlorinated dibenzo-*p*-dioxin and dibenzofuran (OCDD/F)가 먼저 연소공정 중에 발생한 입자상 물질의 카본 덩어리에서 먼저 생성되고, 다시 탈염소화 반응을 거치면서 다양한 다이옥신류와 퓨란류들을 발생시킨다고 보고한 바 있다. 이 반응은 염소화 반응과는 달리, 주로 1, 4, 6, 9-이성질체를 선택적으로 많이 발생시킨다.

이와 같이, 여러 가지의 다이옥신 생성 경로는 서로 완전히 다른 이성질체 분포를 나타내게 되는 것이다. 즉, 다이옥신류와 퓨란류들의 이성질체 분포를 이용하여 연소나 소각공정에서 어떠한 경로를 통하여 이들이 생성되는지를 규명할 수가 있다. 한편, 소각로에서 발생하는 다이옥신류와 퓨란류들이 어떠한 경로를 통해서 생성되는지를 정확히 규명을 하면 이들 위해성 화합물을 보다 효과적인 제어방법 또는 기술을 확보할 수 있을 것이다. 이와 같은 다이옥신류와 퓨란류들의 생성과정을 정확히 규명 하기 위해서는 위해성 평가에 주로 이용되고 있는 17종의 2, 3, 7, 8-이성질체 조사 및 분석이 아니라 가능한 다른 동족체들을 조사하여야 한다.

1.2 염소화 반응 경로의 중요성

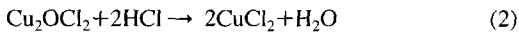
Zimmermann과 공동연구자들은 소각로의 배출가스에서 염소기가 없는 DF농도가 전체 PCDF 농도보다도 약 1,000에서 10,000배 가까이 높다고 보고한 바 있다(Zimmermann *et al.*, 2001). 고온인 600~800°C 정도의 온도 범위에서 DF는 페놀로부터 아주 쉽게 생성된다. 실제 소각로에서 DF의 직접적인 전구물질로 알려진 페놀 농도는 다른 염화페놀류 보다도 약 100배 정도 높은 것으로 알려져 있다. Wikstrom and Marklund도 도시폐기물 소각의 배출가스 중에서 DF의 농도가 매우 높게 나타난 것으로 보고한 바가 있다(Wikstrom and Marklund, 2000). DF의 농도가 열교환기 전에는 전체 PCDF농도보다도 약 100~1,000배 정도로 높고, 열교환기 후에서는 PCDF 농도가 열교환기 전의 농도에 비해 약 10~100배 정도 증가함과 동시에, DF의 농도는 열교환기 전의 농도보다도 감소하였다고 보고 하였다. 이 결과는 도시폐기물 소각로에서 PCDF 농도가 염소화 반응에 의해서 증가 하였다는 것을 나타내며, 소각로 내에서의 염소화 반응이 PCDF 형성에 매우 중요한 역할을 한다는 것을 보여준다.

그러나 도시폐기물 소각로에서의 PCDD 이성질체 분포도를 참조하면 염소화 반응과의 관련성이 적은 것으로 판단된다. 즉, 연소가스 냉각시스템 전이나 입자처리 장치 이전에서의 전체 PCDD 농도는 PCDF 농도보다도 훨씬 낮으며(Yamamoto *et al.*, 1989), PCDD 분포는 염소기를 많이 가지고 있는 동족체가 많이 생성되는 것으로 알려져 있다(Wikstrom and

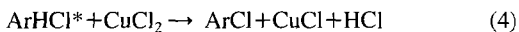
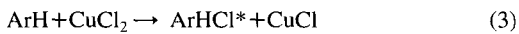
Marklund, 2000; Gullett *et al.*, 1998). 이 결과들은 염소화 반응이 PCDD 생성에 있어서는 주요 생성 경로가 아님을 보여주는 간접적인 증거가 된다. 즉 PCDD와 PCDF의 생성 경로는 서로 다르기 때문에 연소공정에서 다이옥신류와 퓨란류들을 제어하는데 있어서 서로 다른 접근 방법을 적용할 필요성이 있는 것으로 예측된다.

1.3 염소화 반응의 경로

염소화 반응은 주로 입자상 물질 (fly ash) 표면의 금속 촉매에 의해서 일어나며, 염화구리(CuCl₂)가 비교적 강한 촉매중의 하나로 알려져 있다(Gullett *et al.*, 1990). Addink와 공동연구자들은 염화구리에 의한 2개의 주요 염소화 반응 경로로 *Deacon reaction*과 *Direct ligand transfer* 염소화 반응을 보고 한 바가 있다(Addink *et al.*, 1990). Griffin과 공동연구자들은 연소 가스내의 염화수소(HCl)가 *Deacon reaction*에 의해서 염소가스(Cl₂)로 전환되는 것을 제안하였다(Griffin, 1986). 이 염소가스는 가스상에서 방향족 화합물들을 염소화 시키는데 사용된다. 이때 염화구리는 *Deacon reaction*에서 촉매로 사용되며, 산소와 염화수소 가스의 존재 하에서 다시 재생성 된다(반응 1과 2).



한편, 다른 연구자들은 *Deacon reaction*은 다이옥신을 생성하는 염소화 반응에 있어서 아주 무시할 정도로 적으며, *Direct ligand transfer* (반응 3과 4)가 중요한 염소화 반응이라고 제안을 하였다(Taylor *et al.*, 1998; Stieglitz *et al.*, 1991).



Hoffman과 공동연구자들도 역시 fly ash 표면에서의 *Direct ligand transfer* 반응이 중요한 염소화 반응 경로라고 제안을 하였다(Hoffman *et al.*, 1990). 하지만 아직도 어떠한 경로가 더 우세한지에 대해서는 명쾌한 결론이 없고 여전히 많은 토론 중에 있다.

이상과 같이 염소화 반응은 다이옥신 생성에 있어서 중요한 생성 경로로 생각된다. 본 연구는 염소화

반응에 근거를 두고, 소각로 내에서 발생하는 PCDF 이성질체 분포를 예측할 수 있는 한 개의 모델을 제시하며, 소각로에서 PCDF 이성질체 분포에 있어서 염소화 반응이 얼마나 중요한지를 살펴보고자 한다. 모델은 염소화 반응이 연속적으로 일어난다고 가정하였으며, 일어날 수 있는 확률(probabilities)에 근거를 두고 개발 되었다. 여기서 PCDF 이성질체 분포를 예측함과 동시에 실제 소각로에서 관측된 PCDF 이성질체 분포와 비교 분석을 하였다. 선행 연구에서 이미 DF 염소화는 2,3,7,8-이성질체를 많이 생성시킨다는 결과를 보고한 바가 있다(Ryu *et al.*, 2003a). 그 결과에서 반응온도와 가스속도에 따라 조금은 달랐지만, 주로 2-와 3-이성질체들이 1-과 2-의 이성질체 보다는 많이 생성되었음을 보였다.

2. 방 법

2.1 PCDF 예측 모델

그림 1에 나타난 것처럼 DF는 모두 8개의 탄소(1~8)를 가지고 있다. 이들 8개의 탄소에서 염소화 반응이 일어날 수 있다. 분자구조가 좌우 대칭을 이루고 있기 때문에, monochlorinated-dibenzofuran (MCDF)을 생성하기 위해서 염소화 반응이 일어날 수 있는 곳은 사실상 네 곳이므로 네 가지의 염소화 반응이 일어날 수 있는 확률(probabilities)이 있다.

1과 9의 탄소에서 염소화 반응이 일어날 수 있는 확률(probabilities), P(1)과 P(9)는 서로 같다고 볼 수 있다. 그리고 2와 8의 탄소에서 염소화 반응이 일어날 수 있는 확률, P(2)와 P(8), 또한 같다. P(3)와 P(7)과 P(4)와 P(6)도 역시 같다고 할 수 있다. 여기서 이 확률들을 A, B, C와 D로 정의를 내리면, 전체 확률의 합은 1이기 때문에 2A+2B+2C+2D가 1이 된다. 즉, P(1)=A, P(2)=B, and P(3)=C이기 때문에 D는

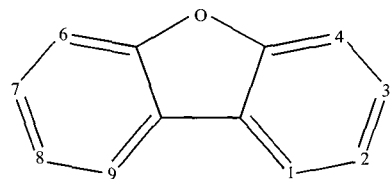


Fig. 1. Structure of dibenzofuran.

0.5-(A+B+C)가 되는 것이다. 만약 1의 탄소에 이미 염소화 반응이 일어나서 염소기가 존재한다면, 1의 탄소 위치에서는 더 이상 염소화 반응이 일어날 수 없으며, 1의 탄소를 제외한 다른 탄소(2~9)에서만 염소화 반응이 일어날 수 있다. 예를 들면, 만약 DF의 1의 탄소에 이미 염소기가 있는 경우, 3의 탄소보다 2의 탄소에서 염소화 반응이 일어날 수 있는 상대적인 확률은 다음과 같이 표현할 수가 있다.

$$\begin{aligned} P[2|1]/P[3|1] &= \{B/(1-A)\} / \{C/(1-A)\} = B/C \\ &= P(2)/P(3). \end{aligned}$$

여기서, P[2|1]은 이미 1의 탄소에 염소기가 있고, 다시 2의 탄소에 염소화가 일어날 수 있는 확률을 나타내고, P[3|1]은 이미 1의 탄소에 염소기가 있고, 다시 3의 탄소에 염소화가 일어날 수 있는 확률을 나타낸다. 그러므로, 염소화 반응에 의해 생성되는 모든 PCDF 분포는 아래의 식(5)와 (6)에 의해 간단히 표현될 수 있다.

$$F(i) = S(i)P(i) \tag{5}$$

$$P(i) = \sum_{j=1}^n P(j)P(i|j) \tag{6}$$

여기서, F(i)은 i 이성질체의 분율(fraction)을 나타내고, S(i)는 i 이성질체의 통계인자(statistical factor)이며, 그리고 P(i)는 i 이성질체가 생성될 수 있는 확률을 나타낸다. 염소화 반응에 의한 PCDF 생성에 있어서 통계인자(statistical factor)는 항상 1 또는 2가 된다. 여기서 통계인자란 염소화 반응에 의해 같은 PCDF 이성질체를 만들 수 있는 수를 말한다. 염소기의 개수가 n개인 PCDF 이성질체 i를 만드는데 있어서는 n개의 이성질체를 모두 합함으로써 위의 식(6)을 이용하여 계산할 수 있다.

이해를 돕기 위해서 염소화 반응에 의해 PCDF 이성질체를 계산하는 예를 들어 보면, 모든 MCDF 이성질체에 대한 통계학적 인자는 2이다. 그래서 위의 식(5)를 이용하면, MCDF 이성질체 분포는 다음과 같이 계산할 수 있는 것이다. F(1-MCDF)=2A, F(2-MCDF)=2B, F(3-MCDF)=2C, and F(4-MCDF)=2D=2(0.5-A-B-C)가 된다. 그리고 DCDFs가 MCDFs로부터 생성될 때 요구되는 확률은 표 1(a)에 나타내었다. 1,2-DCDF 생성은 다음과 같이 계산된다.

$$\begin{aligned} F(1,2\text{-DCDF}) &= S(1,2\text{-DCDF}) P(1,2\text{-DCDF}) \\ &= 2\{P(1) P(2|1) + P(2) P(1|2)\} \\ &= 2\{P(1) B/(1-A) + P(2) A/(1-B)\} \end{aligned}$$

여기서 P(1)=A, P(2)=B이다.

그러면, T₃CDF의 확률(Probabilities)은 식(6)에 의해 얻을 수 있다. 염소화 반응에 의해 T₃CDFs가 DCDFs로부터 형성될 때 확률은 표 1(b)로부터 얻을 수 있다. 그리하여 1,2,3-T₃CDF의 이성질체 분율은 다음과 같이 계산된다.

$$\begin{aligned} F(1,2,3\text{-T}_3\text{CDF}) &= S(1,2,3\text{-T}_3\text{CDF}) P(1,2,3\text{-T}_3\text{CDF}) \\ &= 2\{P(1,2) P(3|1,2) + P(1,3) \\ &\quad P(2|1,3) + P(2,3) P(1|2,3)\} \\ &= 2\{P(1,2) C/(1-A-B) + P(1,3) \\ &\quad B/(1-A-C) + P(2,3) A/(1-B-C)\} \end{aligned}$$

여기서, P(1,2), P(1,3)와 P(2,3) 들은 DCDF 이성질체의 계산과정 중에서 이미 얻을 수가 있다. 더 많은 염소기를 가지고 있는 PCDF동족체의 확률분포에 대해서도 위의 식(6)을 적용함으로써 계산할 수가 있는 것이다. 선행 연구에서 이미 염소화 반응 모델이 실험 결과와 잘 일치한다는 것을 보고 하였다 (Ryu *et al.*, 2003b).

실제 소각로 내에서 발생하는 PCDF 이성질체들을 예측하기 위해서 소각로에서 측정된 1-, 2-, 3-, 그리고 4-MCDF 이성질체의 분포를 본 연구에서의 예측 모델의 인자로 사용하였다. 이들 인자를 가지고 PCDF 이성질체 분포를 예측 하여 실제 소각로에서 염소화 반응이 PCDF 생성에 있어서 매우 중요한 역할을 한다는 것을 알 수가 있었다. 이 연구 결과는 소각로에서의 다이옥신 제어의 관점에서 볼 때, 아주 유용하게 사용될 수 있을 것으로 판단된다.

2.2 도시폐기물 소각로 데이터

PCDF 생성에 있어서 염소화 반응의 역할을 평가하기 위해서 미국의 Norfolk, VA (버지니아)에 위치한 스토키 타입(stoker-type) 도시폐기물 소각로로부터 측정된 모든 PCDF 동족체와 이성질체의 분포에 관한 데이터를 얻었다. 이 데이터는 1997년 7월에 배출가스로부터 13개의 서로 다른 운전조건에서 측정을 한 것이다. 소각로에서 얻어진 PCDF 분포를 모델에서 예측한 결과와 비교하였다. 선행 연구에서 발표를 하였듯이 (Gullett *et al.*, 2000), 소각로에서 측정

Table 1. Probability of chlorinating compound j at site i: P (i|j).

(a) MCDF chlorination to form DCDF

i \ j	1	2	3	4	6	7	8	9	Sum
1-MCDF	0	B/sum	C/sum	D/sum	D/sum	C/sum	B/sum	A/sum	1-A
2-MCDF	A/sum	0	C/sum	D/sum	D/sum	C/sum	B/sum	A/sum	1-B
3-MCDF	A/sum	B/sum	0	D/sum	D/sum	C/sum	B/sum	A/sum	1-C
4-MCDF	A/sum	B/sum	C/sum	0	D/sum	C/sum	B/sum	A/sum	1-D

(b) DCDF chlorination to form T₃CDF

i \ j	1	2	3	4	6	7	8	9	Sum
1,2-DCDF	0	0	C/sum	D/sum	D/sum	C/sum	B/sum	A/sum	1-A-B
1,3-DCDF	0	B/sum	0	D/sum	D/sum	C/sum	B/sum	A/sum	1-A-C
1,4-DCDF	0	B/sum	C/sum	0	D/sum	C/sum	B/sum	A/sum	1-A-D
1,6-DCDF	0	B/sum	C/sum	D/sum	0	C/sum	B/sum	A/sum	1-A-D
1,7-DCDF	0	B/sum	C/sum	D/sum	D/sum	0	B/sum	A/sum	1-A-C
1,8-DCDF	0	B/sum	C/sum	D/sum	D/sum	C/sum	0	A/sum	1-A-B
1,9-DCDF	0	B/sum	C/sum	D/sum	D/sum	C/sum	B/sum	0	1-2A
2,3-DCDF	A/sum	0	0	D/sum	D/sum	C/sum	B/sum	A/sum	1-B-C
2,4-DCDF	A/sum	0	C/sum	0	D/sum	C/sum	B/sum	A/sum	1-B-D
2,6-DCDF	A/sum	0	C/sum	D/sum	0	C/sum	B/sum	A/sum	1-B-D
2,7-DCDF	A/sum	0	C/sum	D/sum	D/sum	0	B/sum	A/sum	1-B-C
2,8-DCDF	A/sum	0	C/sum	D/sum	D/sum	C/sum	0	A/sum	1-2B
3,4-DCDF	A/sum	B/sum	0	0	D/sum	C/sum	B/sum	A/sum	1-C-D
3,6-DCDF	A/sum	B/sum	0	D/sum	0	C/sum	B/sum	A/sum	1-C-D
3,7-DCDF	A/sum	B/sum	0	D/sum	D/sum	0	B/sum	A/sum	1-2C
4,6-DCDF	A/sum	B/sum	C/sum	0	0	C/sum	B/sum	A/sum	1-2D

한 전체 PCDF 배출량은 소각로 운전조건에 따라서 많은 차이를 보였다. 그러나 PCDF 이성질체 분포는 거의 일정함을 보였다. 이것으로부터 판단해 볼 때, 이 소각로에서 생성된 PCDF는 거의 같은 생성 경로에 의해서 발생하였다고 볼 수 있다. 샘플링은 배출가스 제어 시스템 앞에서 하였고, 샘플링과 분석 방법은 EPA Method 23 protocol (US EPA, 1996)을 따랐다. 13개의 운전조건 및 샘플링 위치 등, 기타 상세한 내용에 대해서는 이미 발표된 연구 논문에 상세히 설명되어 있다 (Gullett *et al.*, 2000).

3. 결과 및 고찰

3.1 폐기물 소각로에서의 PCDF 배출량

소각로의 배출가스에서 측정된 전체 PCDF 동족체의 발생량을 표 2에 나타내었다. 전체 PCDF 배출량은 소각로의 운전조건에 따라서 5 내지 6배 정도로 차이가 났다. 그러나 그림 2에서 보여 주듯이, PCDF

동족체 분포는 13번의 측정 결과에 대해 거의 유사한 것으로 나타났다. 13개의 샘플 중 11개에서는 trichlorinated isomers (T₃CDFs) 가장 우세한 동족체로 나타났으며, 다른 2개 (test 11과 13)의 샘플에서는 pentachlorinated isomers (P₅CDFs) 이 가장 많이 발생하였다.

여기서 비록 측정을 하지 않았지만, 유사한 동족체 분포를 가지고 있는 다른 소각로에서의 분포처럼 이 소각로에서 측정하지 않은 DF 배출량도 아마 다른 전체 PCDF량보다도 훨씬 클 것으로 사료된다 (Wikstrom and Marklund, 2001; Zimmermann *et al.*, 2001). 다음, 염소화 반응 모델의 인자 (A, B, C와 D), 즉 소각로에서 측정된 MCDF 이성질체 분포도를 사용하여 실제 소각로에서 발생하는 PCDF 분포도 (DCDFs through H₇CDFs)를 예측하고, 실제 소각로에서 측정된 모든 동족체의 이성질체 분포도와 비교하여 소각로에서 PCDF 생성에 있어서 염소화 반응의 역할을 평가 하고자 시도 하였다.

Table 2. Total PCDF homologue emissions in MWI flue-gas (ng/dscm).

	Test 1	Test 2	Test 3	Test 4	Test 5	Test 6	Test 7	Test 8	Test 9	Test 10	Test 11	Test 12	Test 13
MCDF	152.2	157.2	220.7	148.5	123.9	52.0	86.7	29.6	22.1	73.2	123.5	8.3	118.1
DCDF	554.3	388.8	444.8	299.9	345.5	116.8	196.6	246.8	127.7	210.9	252.0	64.0	244.9
T ₃ CDF	1033.7	626.1	674.4	440.8	513.4	185.3	358.8	631.1	474.6	428.9	409.9	242.2	483.1
T ₄ CDF	930.7	522.2	575.6	322	438.7	148.1	318.5	540.9	416.1	363.2	298.4	71.0	441.3
P ₅ CDF	864.8	443.9	486.4	240.9	400	135.8	290.3	457.7	463.3	369.9	562.9	151.7	995.8
H ₆ CDF	509.5	241.0	303.7	111.8	276.5	116.3	173.7	304.5	317.3	251.1	206.2	81.8	438.3
H ₇ CDF	223.2	102.7	188.6	48.4	169.8	64.7	82.0	154.5	163.1	132.8	133.8	68.4	289.1
OCDF	31.6	9.8	32.5	5.6	38.9	8.2	10.5	27.6	34.4	20.5	28.2	13.5	56.8
Total PCDF	4300.0	2491.7	2926.7	1617.9	2306.9	827.2	1517.1	2392.7	2019.0	1850.6	2014.9	700.9	3067.3

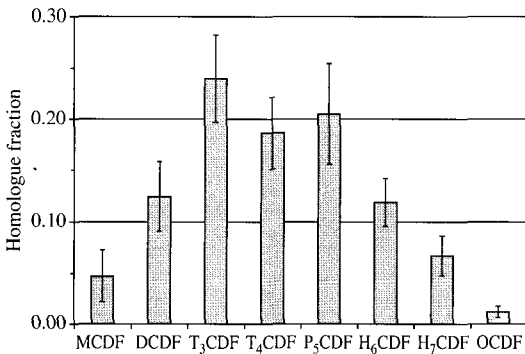


Fig. 2. PCDF homologue distributions from MWI flue-gas samples. Error bars represent one standard deviation.

3. 2 소각로내의 MCDF 이성질체 분포

도시폐기물 소각로에서 측정된 MCDF 이성질체 분포를 표 3에 나타내었다. 적은 표준편차에서 나타나듯이, MCDF 이성질체 분포는 거의 일정하였음을 알 수 있었다. MCDF 이성질체 분포로부터 염소화 반응 모델에 사용될 확률인자가 다음과 같이 얻어졌다. DF의 1, 2, 3과 4의 위치에서 염소화 반응이 일어나는 확률인자 A, B, C와 D는 각각 0.0770, 0.1365, 0.1750과 0.1115였다.

실제로 측정된 MCDF의 분포는 2, 3, 7과 8의 탄소에서 1, 4, 6과 9의 탄소 보다도 염소화 반응이 우세하다는 것을 알 수 있었다. 이 사실은 선행 연구의 결과와도 일치한다 (Ryu *et al.*, 2003a). 즉, 2-와 3-MCDF 이성질체가 1-과 4-MCDF 이성질체 보다 소각로에서 많이 생성된다는 것이다. PCDF 생성에 있어서 염소화 반응의 중요성을 평가하기 위해서, 우리

Table 3. Mean observed monochlorinated isomer distributions and model parameters.

MCDF	Isomer fraction	Model parameter
1-MCDF	0.154±0.067	A=0.0770
2-MCDF	0.273±0.024	B=0.1365
3-MCDF	0.350±0.043	C=0.1750
4-MCDF	0.223±0.036	D=0.1115

는 도시폐기물 소각로에서 얻어진 MCDF 이성질체 분포를 염소화 반응 모델의 인자로 사용하여 DCDF에서 H₇CDF의 모든 이성질체들을 모델을 이용하여 예측 하였다.

3. 3 PCDF 이성질체 분포 (소각로 실측과 모델 예측 비교)

도시 폐기물 소각로에서 측정된 PCDF 동족체의 이성질체 분포와 염소화 반응 모델에서 예측한 PCDF 분포 결과를 그림 3에 함께 나타내었다. 그림 3에서 보여 주듯이, 측정된 PCDF 이성질체 분포와 모델을 가지고 예측한 PCDF 분포가 비교적 잘 일치하는 것으로 나타났다. 이들 PCDF 이성질체 분포가 얼마나 일치하는지를 나타내기 위해서 DCDF로부터 H₆CDF에 대한 상관관계 계수(R² of Linear correlations and Spearman's rank correlations)를 계산하여 표 4에 나타내었다. H₇CDF 이성질체의 수는 단지 4개로 평가가 별 의미가 없어 여기에 나타내지 않았다. 표 3에 보여진 것처럼, 5% 중요성에 대한 Spearman's rank correlation coefficients도 함께 나타내었다. 이것은 상관관계가 95%의 신뢰도를 가질 때의 상관관계 값을 말하는 것이다. DCDF에서 H₆CDF까지의 Spearman's rank correlation의 R² 값이 0.85에서 0.92

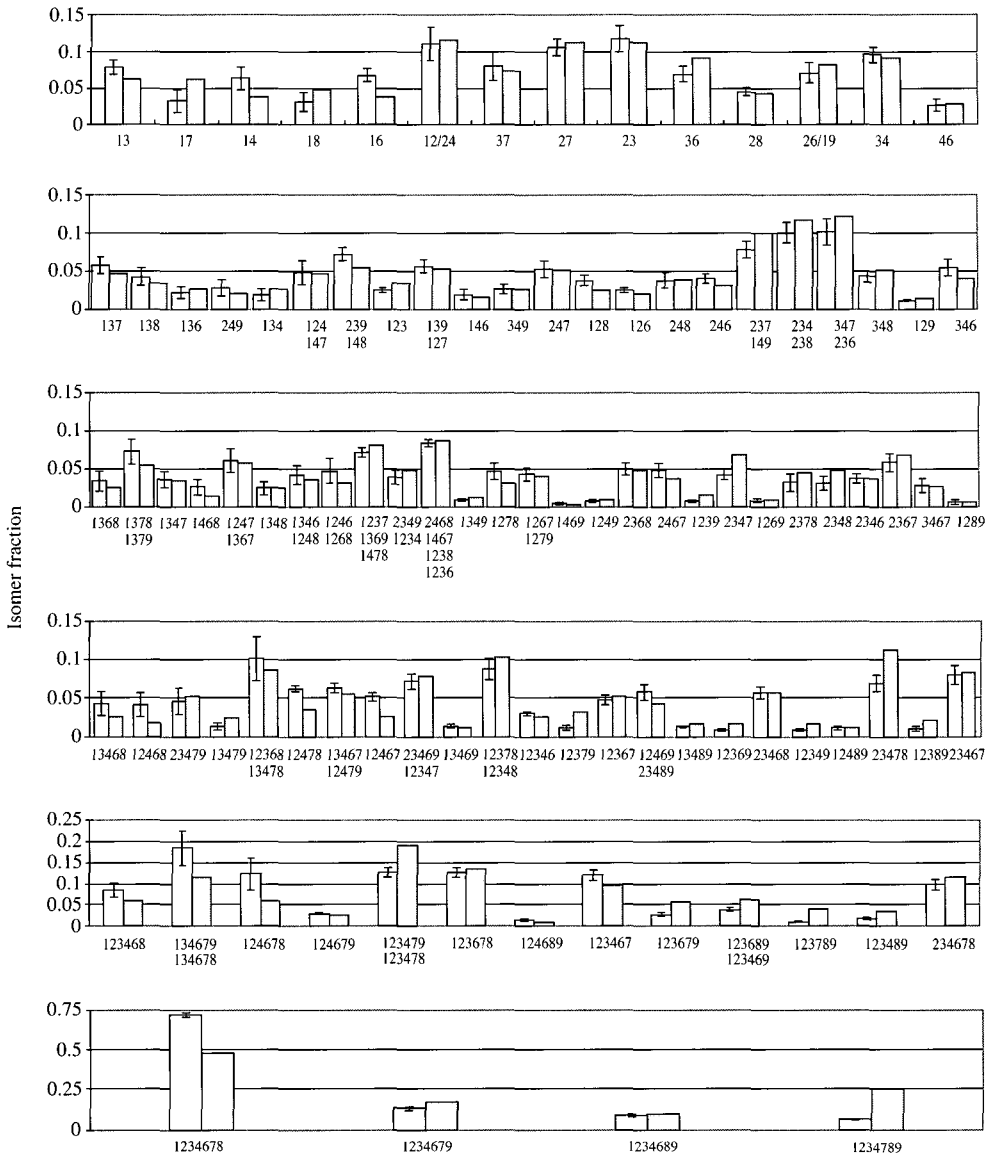


Fig. 3. Comparison of mean observed and predicted PCDF isomer distributions (white: MWI data; gray: DF chlorination model). Error bars represent \pm one standard deviation.

정도의 범위에 있는 것으로 나타났으며, 모든 동족체에서의 이성질체 분포의 상관관계가 95%의 신뢰도의 값보다 훨씬 높은 것으로 나타났다. 즉, 예측모델에서 얻어진 모든 PCDF 동족체의 이성질체 분포들이 실제 도시 폐기물 소각로에서 얻어진 분포와 상당히 일치하는 것으로 나타났다.

사실 여기 나타내지는 않았지만, H₇CDF에 대한 상관관계 계수 값이 조금 낮게 나타났지만, 염소화 모델에 의해서 예측된 주요 H₇CDF 이성질체, 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-H₇CDF는 소각로에서도 가장 우세한 이성질체라는 결과를 얻었다. 이 결과 역시 염소화 반응이 도시폐기물 소각로에서 PCDF 생성에 아주 중요한

Table 4. Correlation results between mean observed and predicted isomer distributions.

	Linear correlation R-squared value	Spearman's rank correlation	
		R-squared value	5% significance
DCDF	0.71	0.85	0.62
T ₃ CDF	0.88	0.9	0.48
T ₄ CDF	0.8	0.87	0.43
P ₃ CDF	0.73	0.89	0.47
H ₆ CDF	0.58	0.86	0.64

역할을 한다는 것을 보여주는 것이다. Norttrodt와 공동연구자들은 몇 개의 소각로에서 PCDF 이성질체 분포에 대해서 보고 한 바가 있다(Norttrodt *et al.*, 1984). 그들은 소각로의 형태(스토커 타입과 유동층 소각로)에 따라서 PCDF 이성질체 분포가 상이하다는 결과를 보여 주었으며, 유동층 소각로에서의 H₇CDF 분포는 *de novo synthesis*에 의해서 형성된 것과 유사하다고 발표하였다(Weber *et al.*, 2001). 한편, Hatanaka와 공동연구자들은 소각로에서 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-H₇CDF 이성질체가 전체 이성질체들 중에서 약 50~70% 정도로 가장 많이 생성된다고 보고 하였다(Hatanaka *et al.*, 2002). 이러한 결과들은 본 연구의 결과와 아주 유사함을 보여주고 있으며, DF 염소화 반응은 적어도 스토커 타입의 소각로에서는 PCDF 생성에 있어서 매우 중요한 역할을 한다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

DF 염소화 반응에 의해서 생성된 PCDF 이성질체들을 예측 하기 위하여 염소화 반응 모델을 개발하고, 소각로에서 측정된 MCDF 이성질체 분포를 이용하여 PCDF 이성질체 분포를 예측 비교하였다. 이 모델에 의해서 예측한 PCDF 모든 동족체의 이성질체 분포와 실제 소각로에서 측정된 PCDF 이성질체의 분포는 매우 유사한 분포를 보였다. DCDF에서 H₆CDF까지의 Spearman's rank correlation의 R² 값이 0.85에서 0.92 정도의 범위에 있었다. 동족체에서의 이성질체 분포의 상관관계가 95%의 신뢰도의 값보다 훨씬 높은 것으로 나타났다. 이것은 DF 염소화 반응이 소각로에서 PCDF 형성에 있어서 매우 중요한 역할을 한다는 것을 보여 주며, 소각로에서 발생하는 PCDF

는 저온영역의 배기가스 중의 입자상 물질에 의한 염소화 반응에 의해서 생성된다고 볼 수 있었다. 본 연구의 결과에 따르면, 염소화 반응 경로가 도시 폐기물 소각로에서 PCDF 발생에 있어서 매우 중요한 역할을 한다는 것을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

Addink, R., B.V. Bavel, R. Visser, H. Wever, P. Slot, and K. Olie (1990) Surface catalyzed formation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins/dibenzofurans during municipal waste incineration. *Chemosphere*, 20, 1929-1934.

Born, J.G.P., R. Louw, and P. Mulder (1989) Formation of dibenzodioxins and dibenzofurans in homogeneous gas-phase reactions of phenols. *Chemosphere*, 19, 401-406.

Born, J.G.P., P. Mulder, and R. Louw (1993) Fly ash mediated reactions of phenol and monochlorophenols: oxychlorination, deep oxidation, and condensation. *Environ. Sci. Technol.*, 27, 1849-1863.

Dickson, L.C., D. Lenoir, and O. Hutzinger (1992) Quantitative comparison of *de novo* and precursors formation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins under simulated municipal solid waste incinerator post-combustion conditions. *Environ. Sci. Technol.*, 26, 1822-1828.

Griffin, R.D. (1986) A new theory of dioxin formation in municipal solid waste combustion. *Chemosphere*, 15, 1987-1990.

Gullett, B.K., K.R. Bruce, and L.O. Beach (1990) The effect of metal catalysts on the formation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin and polychlorinated dibenzofuran precursors. *Chemosphere*, 20, 1945-1952.

Gullett, B.K., J.E. Dunn, S.-K. Bae, and K. Raghunathan (1998) Effects of combustion parameters on polychlorinated dibenzodioxin and dibenzofuran homologue profiles from municipal waste and coal co-combustion. *Waste Management*, 18, 473-483.

Gullett, B.K., J.E. Dunn, and K. Raghunathan (2000) Effect of Cofiring Coal on Formation of Polychlorinated Dibenzo-*p*-Dioxins and Dibenzofurans during Waste Combustion. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 282-290.

Hatanaka, T., T. Imagawa, and M. Takeuchi (2002) Effects of

- copper chloride on formation of polychlorinated dibenzofurans in model waste incineration in a laboratory-scale fluidized-bed reactor. *Chemosphere*, 46, 393-399.
- Hoffman, R.V., G.A. Eiceman, Y.-T. Long, M.C. Collins, and M.-C. Lu (1990) Mechanism of chlorination of aromatic compounds adsorbed on the surface of fly ash from municipal incinerators. *Environ. Sci. Technol.*, 24, 1635-1641.
- Hutzinger, O., M.J. Blumich, M. Van den berg, and K. Olie (1985) Sources and fate of PCDDs and PCDFs: An overview. *Chemosphere*, 14, 581-600.
- Iino, F., T. Imagawa, and B.K. Gullett (2000) Dechlorination-controlled polychlorinated dibenzo-furan isomer patterns from municipal waste incinerators. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 3143-3147.
- Mulholland, J.A. and J.-Y. Ryu (2001) Formation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins by CuCl₂-catalyzed condensation of 2,6 chlorinated phenols. *Combust. Sci. Technol.*, 169, 107-126.
- Nakahata, D.-T. and J.A. Mulholland (2000) Effect of dichlorophenol substitution pattern on furan and dioxin formation. *P. Combust. Inst.*, 28, 2701-2707.
- Nottrodt, A., K.D. Sladek, W. Zoller, H. Buchert, Th. Class, W. Kraemer, R. Kohnle, H. Magg, P. Mayer, M. Swerev, and K. Ballschmitter (1984) *Muell Abfall*, 16, 313.
- Ryu, J.-Y., J.A. Mulholland, J.-E. Oh, D.-T. Nakahata, and D.-H. Kim (2004) Prediction of polychlorinated dibenzofuran congener distribution from gas-phase phenol condensation pathways. *Chemosphere*, 55, 1447-1455.
- Ryu, J.-Y., J.A. Mulholland, and B. Chu (2003a) Chlorination of dibenzofuran and dibenzo-*p*-dioxin vapor by copper(II) chloride. *Chemosphere*, 51, 1031-1039.
- Ryu, J.-Y., J.A. Mulholland, and J.E. Dunn (2003b) Polychlorinated dibenzofuran (PCDF) prediction from dibenzofuran chlorination. *Organohalogen Compd.*, 63, 49-52.
- Stieglitz, L., G. Zwick, J. Beck, H. Bautz, and W. Roth (1989) Carbonaceous particles in fly ash-a source for the de-novo-synthesis of organochlorocompounds. *Chemosphere*, 19, 283-290.
- Stieglitz, L., H. Vogg, G. Zwick, J. Beck, and H. Bautz (1991) On formation conditions of organohalogen compounds from particulate carbon of fly ash. *Chemosphere*, 23, 1255-1264.
- Taylor, P.H., S.S. Sidhu, W.A. Rubey, B. Dellinger, A. Wehrmeier, D. Lenoir, and K.-W. Schramm (1998) Evidence for a unified pathway of dioxin formation from aliphatic hydrocarbons. *P. Combust. Inst.*, 27, 1769-1778.
- US EPA (1996) Test Method 0023A, Office of Solid Waste and Emergency Response; SW-856 (NTIS PB-88-239223); Washington, DC.
- Weber, R., F. Iino, T. Imagawa, M. Takeuchi, T. Sakurai, and M. Sadakata (2001) Formation of PCDF, PCDD, PCB, and PCN in de novo synthesis from PAH: Mechanistic aspects and correlation to fluidized bed incinerators. *Chemosphere*, 44, 1429-1438.
- Wikstrom, E. and S. Marklund (2000) Secondary formation of chlorinated dibenzo-*p*-dioxins, dibenzofurans, biphenyls, benzenes and phenols during MSW combustion. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 604-609.
- Wikstrom, E. and S. Marklund (2001) The influence of level and chlorine source on the formation of mono- to octa-chlorinated dibenzo-*p*-dioxins, dibenzofurans and coplanar polychlorinated biphenyls during combustion of an artificial municipal waste. *Chemosphere*, 43, 227-234.
- Yamamoto, T., S. Inoue, and M. Sawachi (1989) Post furnace formation and progressive chlorination of PCDD and PCDF in municipal waste incinerator. *Chemosphere*, 19, 271-276.
- Zimmermann, R., M. Blumenstock, H.J. Heger, K.-W. Schramm, and A. Kettrup (2001) Emission of non-chlorinated and chlorinated aromatics in the flue gas of incineration plants during and after transient disturbances of combustion conditions: delayed emission effects. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 1019-1030.