

대표적인 열분해가스화 용융시설의 공정별 다이옥신 배출거동에 관한 연구

신찬기·신대윤*

국립환경과학원, 조선대학교 환경생명공학과

A study on the Dioxin behavior in the process of representative pyrolysis/gasification/melting plant

Chan-Ki Shin·Dae-Yun Shin*

National Institute of Environmental Research

Department of Environmental Bio Engineering, Chosun University

Abstract

The incineration process has commonly used for wastes amount reduction and thermal treatments of pollutants as the technologies accumulated. However, the process is getting negative public images owing to matter of hazardous pollutants emission. Specially dioxins became a main issue and is mostly emitted from municipal solid wastes incineration. In this reason, pyrolysis/gasification/melting process is presented as a alternative of incineration process. The pyrolysis/gasification/melting process, a novel technology, is middle of verification of commercial plant and development of technologies in Korea. But the survey about the pollutant emission from the process, and background data in these facilities is necessary. So in this survey, it is investigated that the behavior of dioxins in three pyrolysis/gasification/melting plant (S, T, P) of pilot scale.

In case of S plant, concentration of dioxins shows high at latter part of cogenerated boiler and stack which are operate on low temperature conditions than a latter parts of pyrolysis and melting furnace which are operate on high temperature condition. Concentration of gas phage dioxins had increased after combusted gas passed cogenerated boiler and this is attributed to react of precursor materials such as chlorobenzene and chlorophenol.

Concentration of dioxins in T plant showed lower levels at latter part of cooling equipment which are operate with water spray type on low

temperature conditions than a latter parts of gasfied melting furnace which are operate on high temperature condition. Removal efficiency of dioxins at gas treatment equipment was 78.8 %.

Concentration of dioxins in P plant was low at latter part of SDA/BF which is operate at low temperature conditions than a latter parts of pyrolysis gasfied chamber which are operate at high temperature condition. Removal efficiency of dioxins of SDA/BF was 85.9 % and therefore, it showed high efficiency at those of stoker type incineration facility. However, concentration of dioxins which emitted at high temperature condition were low in three facilities and satisfied present standard emission level of dioxins.

To consider the distribution ratio of dioxins, particulate phase dioxins at S and P plants showed similar ratio with which shows in current stoker type for middle scale domestic waste incineration facility. It is necessary to continuos monitoring the ratio of distribution of dioxins in T plant in because ratio of gas phage dioxins showed high.

Key Words : dioxin behavior, pyrolysis, gasification, melting plant

I. 서 론

2004년말 환경부 통계¹⁾에 따르면 1996년부터 2003년까지 생활폐기물 발생량은 IMF 직후인 97년과 98년에 다소 감소하다가 1999년부터 2003년까지는 지속적으로 증가하고 있는 실정이다. 또한 생활폐기물 처리방법 중 매립이 차지하는 비율은 점차 감소하고, 소각과 재활용의 비율은 지속적으로 증가하고 있다. 이와 같이 폐기물의 발생량이 증가하고 국내 매립지 확보에 어려움이 있는 시점에서 소각처리 등 열적처리는 당분간 증가할 것으로 판단된다. 하지만 생활쓰레기에는 많은 염소화합물이 포함되어 있고, 소각시설 운전 시 증금속, HCl, Cl₂ 등이 배출된다. 또한 일부 유독성 염소유기화합물이 형성되어 2차오염이 야기되면서, 소각시설 설치에 부정적한 영향을 미치고 있다^{17,22)}.

소각시설에서 배출되고 있는 염소 유기화합물 중에 대표적인 물질이 다이옥신(PCDD/Fs: Polychlorinated Dibenzo-p-dioxin & Polychlorinated Dibenzofuran)이다 [22-25]. 사회적으로 문제되고 있는 다이옥신은 대부분 폐기물 소각시설에 의해서 발생된다고 보고되어지고 있고, 이에 상응하여 폐기물관리법¹⁴⁾에서 정하고 있는 소각시설의 설치기준은 운영 시 다이옥신을 최소로 배출할 수 있는 조건으로 연소실 출구온도 850℃ 이상, 보일러 출구온도 200℃ 이하, 가스체류시간 2초 이상, 다이옥신 배출농도 0.1ng-TEQ/S m³, 성능검사 매 3년 등의 설치요소 (design factor)를 정하고 있으며, 그 기준은 점차 엄격해지고 있는 실정이다 [1,17,22,25).

이렇게 소각시설 설치기준이 강화되고 있는 반면에 기존 소각시설의 대체 공정으로서 열분해가스화 용융기술이 제시되고 있다^{18,19,24)}. 폐기물 열분해가스화

*Corresponding author E-mail : dysin@chosun.ac.kr

용융기술은 폐기물을 가열 혹은 부분 연소하여 char나 oil을 발생시키고, 동시에 발생한 불연물과 재를 용융점이상의 고온에서 열적처리를 한 후 냉각시키는 기술이다^{8,19,24,26,27)}.

열분해가스화 용융공정은 폐기물처리에 있어 기존 스토크식 소각에 의한 다이옥신을 보다 저감 할 수 있는 신공정기술이라 할 수 있다^{5,26,27)}. 이러한 신 공정기술의 경우 기존의 공정보다는 좀 더 궁정적으로 주민들에게 수용될 수 있는 장점을 가지며, 이런 면에서 열분해가스화 용융공정은 지역이기주의 현상을 해소할 수 있는 하나의 대안으로 부각되고 있다. 아울러 기존의 스토크식 소각공정과는 달리 열분해가스화 용융공정에서는 용융시로내의 온도를 높게 유지해야 하기 때문에 고발열량 폐기물이 유리하게 작용될 수 있다. 일본의 경우 2002년도 이후 본격적으로 상업운전을 하고 있는 실정이며, 우리나라의 경우도 3~4기 정도가 건설 중이거나 건설을 준비 중에 있다. 그러나 일본의 경우^{26,27)} 기존의 스토크식 소각로나 유동상 소각로에서 배출되는 소각 잔재물을 용융 처리하는 방식의 대안으로 떠오르고 있으나

아직은 기술적으로 성숙된 단계는 아니다.

따라서 현재 연구가 진행 중에 있는 열분해가스화 용융공정에서의 오염물질 발생에 대하여 조사할 필요가 있고, 특히 사회적으로 이슈가 되고 있는 다이옥신 등 유해 대기오염물질의 발생과 배출실태에 대한 조사연구가 필요하다.

국내에서는 아직 상용화 규모의 열분해가스화 용융시설은 없으며, Table 1과 같이 국내 4개 지자체에서 발주를 추진 중에 있다. 또한 여러 연구기관에서 열분해 용융공정에 대하여 국내기술을 개발 중에 있다. Table 2는 2000년 이후에 진행되고 있는 국내 열분해 가스화 용융기술 개발현황을 나타낸 것이다. 상용화 시설에 대해서 독자적인 기술모델의 개발은 거의 없으며, 선진기술의 기술제휴로 상업시설의 공급을 추진하고 있다. 따라서 본 연구에서는 국내에서 시범적으로 운영되고 있는 대표적인 열분해가스화 용융시설(파일롯트 규모) 3개 시설에 대하여 공정별로 다이옥신 배출거동을 확인하고자 하였다.

Table 1. Facilities of ordering the pyrolysis/gasification melting process plant in Korea

| Position | Capacity | Budget(Won) | Propeling period | Current Progress |
|----------|--------------|-------------------|------------------|--------------------|
| Yangsan | 200ton/d | 627×10^8 | 2003.8~2007.8 | Designing plant |
| Yangju | 100ton/d × 2 | 880×10^8 | 2000.7~2007.12 | Performing project |
| Goyang | 300ton/d | 945×10^8 | 2004.3~2008.3 | Plans project |
| Chunchun | 100ton/d | 450×10^8 | 2004.3~2008.3 | Plans project |

Table 2. The present technology state of pyrolysis/gasification melting process in Korea

| Development of technology | Facility | Survey period | Agency |
|---|----------------------------------|---------------|----------------|
| Syngas recovery and material recovery by combustible wastes gasification process | Combustible wastes | 2000~2003 | KIER |
| Melting system by using Brown gas | 5ton/d hazardous wastes | 2001~2003 | ENE Co. |
| Pyrolysis/gasification melting process for treatment of combustible wastes | 3ton/d Combustible wastes | 2002~2003 | IAE |
| Wastes pyrolysis/melting process for recycling | 5ton/d combustible wastes | 2001~2004 | CNGN tech Co. |
| Hospital waste treatment process with microwave | 10kg/hr Hospital wastes | 2001~2004 | KIER |
| Hospital & hazardous wastes treatment system by plasma | 250kg/h Hospital wastes | 2001~2004 | Junju Univ. |
| Fluidised Bed Pyrolysis and a melting incineration for Sewage Sludge | 5ton/d Sewage Sludge | 2001~2004 | KIER |
| Wastes Pyrolysis/gasification melting process for melting product and syngas | 5ton/d Municipal solid wastes | 2003~2005 | Etten Sys. Co. |
| Pyrolysis/gasification melting process for treatment of combustible wastes | 5ton/d Industrial wastes | 2000~2005 | IAE |
| Pyrolysis/melting system for combustible wastes | 3ton/d combustible wastes | 2001~2005 | KIMM |
| Recycling syngas by partial combustion of combustible wastes | combustible wastes | 2003~2006 | KIER |
| Pyrolysis/gasification melting process for treatment of wastes including asbestos | hazardous wastes | 2004~2006 | Junju Univ. |
| Verification of hospital & hazardous wastes pyrolysis /melting process by plasma | hazardous wastes | 2004~2006 | Young Eng. Co. |
| Verification of wastes pyrolysis /melting system for syngas product | 50ton/d Industrial wastes | 2004~2006 | IAE |
| Recovery of syngas & melting productin pyrolysis/melting process | | 2005~2008 | Daewoo Co. |

II. 연구대상 시설의 구성 및 다이옥신 분석 방법

1. 연구대상 시설의 구성

연구대상 시설로 선정된 대표적인

열분해가스화 용융시설(파일롯트 규모) 3개 시설은 국내에서 실증단계에 있으며 상용화가 진행 중에 있는 화격자식 열분해가스화용융방식(S), 밀폐형열분해용융방식(T), 플라즈마용융방식(P) 공정으로서 각각의 구성도는 Fig.1 와 같다

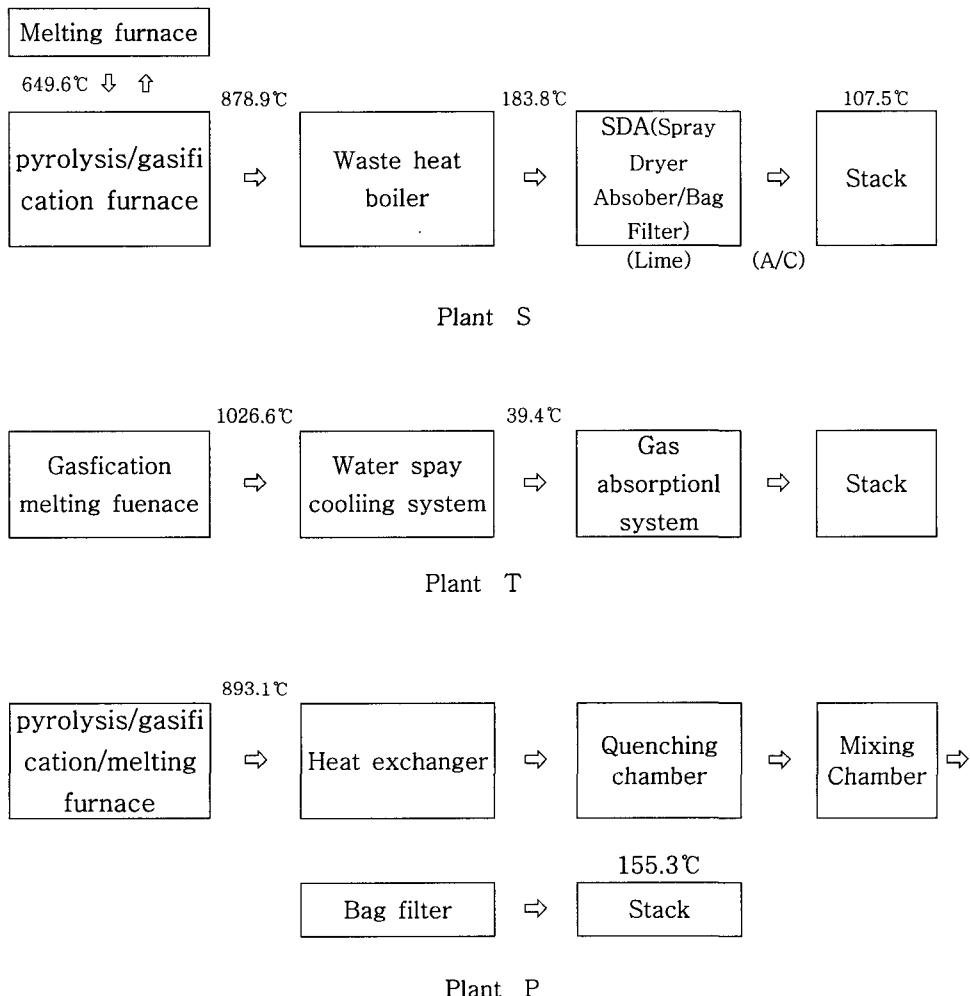


Fig. 1. Flow diagram of 3 Plants (S,T,P) process

2. 시료채취 및 분석방법

다이옥신등의 분석을위한 방법은 시료 채취, 전처리, 가스크로마토그래프/질량분석기(Gas Chromatograph/Mass Spectrometry, GC/MS)분석과정으로 나누어 수행하였다.

2.1. 시료채취

배출가스중의 다이옥신시료의 채취방법은

미국 환경보호청(EPA)의 분진 측정방법인 Method 5를 일부 수정한ified Method 5(MM5, Method23)을 토대로 자기나라 특성에 맞게 수정·보완하여 사용하고 있으나, 아직까지 전 세계적으로 통일된 방법은 없는 실정이다. 본 조사에서는 여지·응축법(Filter Condenser Method)으로 Fig.2 과 같은 시료채취장치를 이용하여 등속흡인(isokinetic suction)하였다.

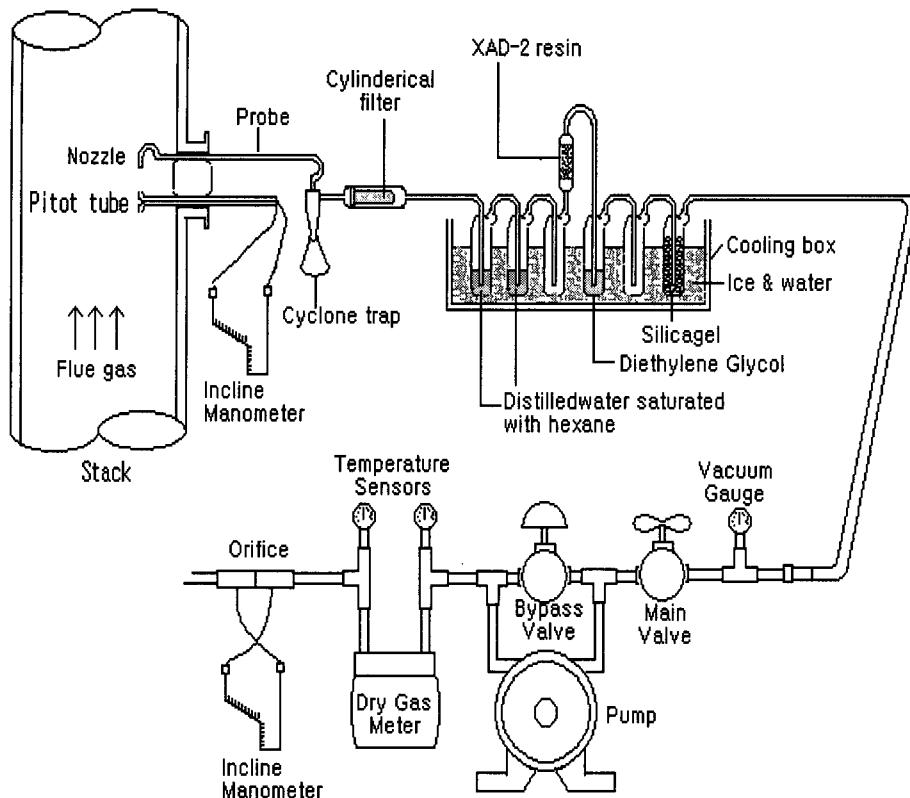


Fig. 2. Isokinetic suction sampling apparatus

모든 시료 채취 장치가 유리재질로 이루어져 있기 때문에 시료 채취 전 채취 장비는 반드시 누출시험을 실시하고, 누출 시험이 끝나면 시료 채취용 내부 표준 물질 $^{37}\text{Cl-TCDD}$ 일정량을 흡착판 또는 임판저에 가하여 시료 채취 효율을 평가한 후, 4시간 평균 3Nm^3 이상을 채취하는 것을 원칙으로 하였다^{4,14)}.

2.2. 시료의 전처리

채취된 시료의 전처리는 추출, 농축, 정제과정으로 하였으며, 시료의 추출은 Fig.3 와 같이 채취된 시료를 각각 톨루エン 또는 디클로로메탄으로 액체/액체 추출 및 16시간동안의 속실렛 추출하였다. 시료는 입자상과 가스상으로 구분하여 각각 회수하였다.

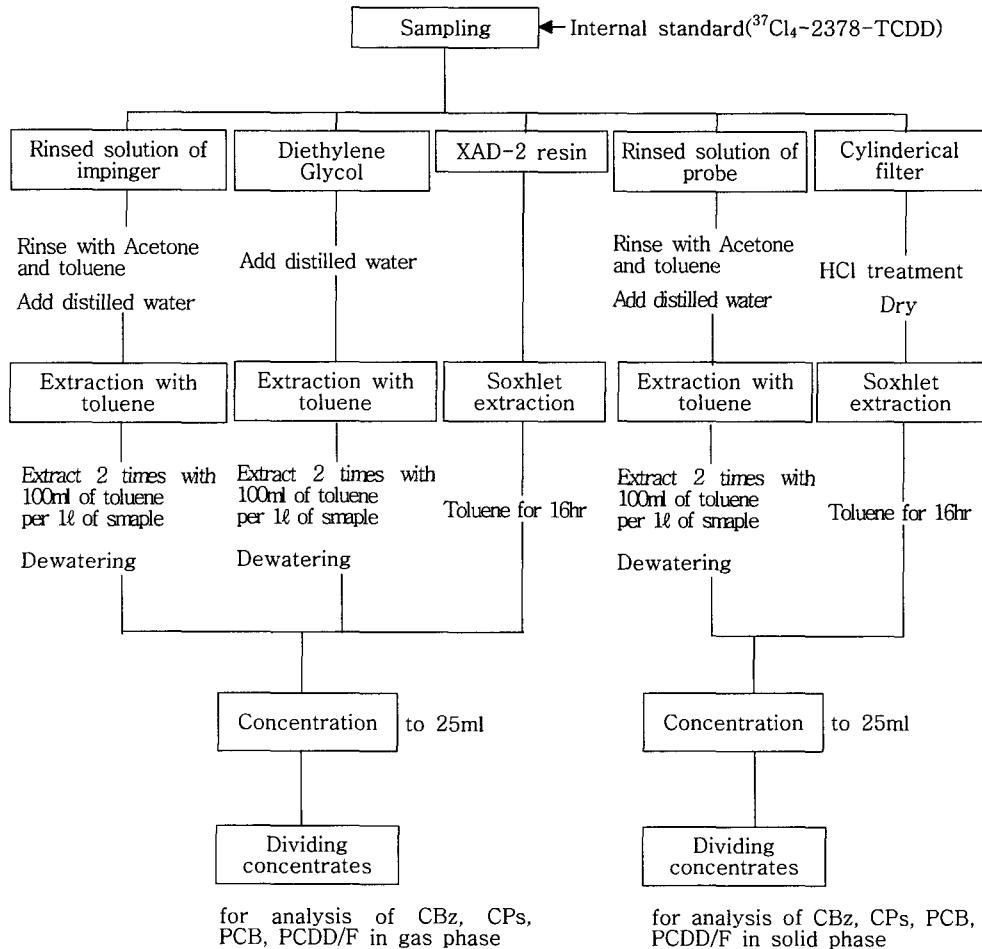


Fig. 3. Extraction method for Dioxin (PCDDs/PCDFs)

우선 농축과 정제과정 등에서 생기는 손실평가 및 정량을 위하여 $^{13}\text{C}_{12}2,3,7,8-\text{T}_4\text{CDD}$ 등 15종의 정제용 내부표준물질을 첨가하여 Fig.3과 같이 전처리하며, 알루미나 컬럼 전개용매 중 50% 디클로로메탄함유 노르말 헥산 150ml를 농축하여 다이옥신류의 분석 용 시료로 하였다^{3,4)}.

또한, GC/MS에 최종분석시료를 주입할 때 생기는 오차를 보정하기 위하여 농축액에 $^{13}\text{C}_{12}2,3,7,8-\text{T}_4\text{CDD}$ 및 $^{13}\text{C}_{12}1,2,3,7,8,9-\text{T}_6\text{CDD}$ 등의 실린지 첨가용 내부표준물질 일정량을 첨가하여, 최종용액을 약 40~100 μl 로 하였다^{2,3,4)}.

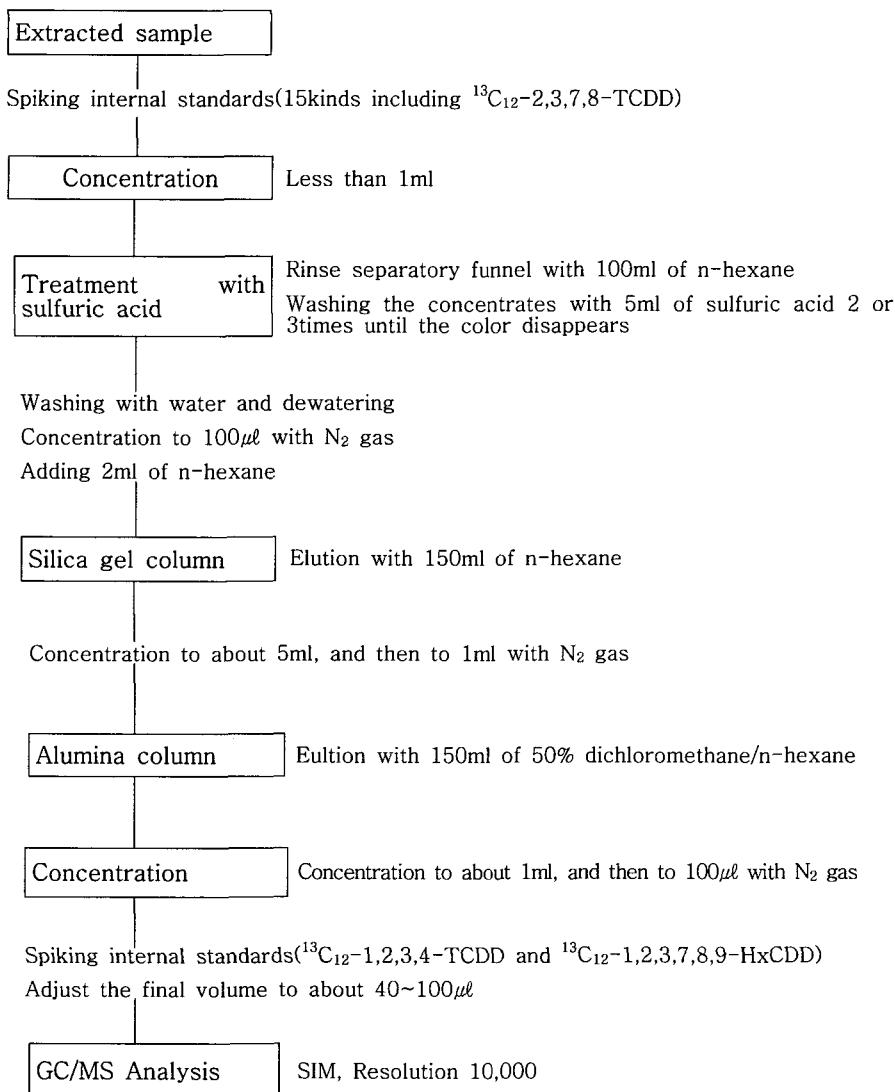


Fig. 4. Pretreatment for Dioxin (PCDDs/PCDFs) analysis

2.3. 다이옥신 분석 방법

다이옥신류 정량방법은 검출된 각 2,3,7,8-치환이성체와 이에 대응하는 ¹³C₁₂체 및 ³⁷Cl₄체를 내부표준물질로 하는 상대 검량선법을 이용하여 정량(S/N비 2.5이상)하였다. 또한, 시료 채취 용 내부 표준물질인 ³⁷Cl₄-2,3,7,8-T₄CDD 와

¹³C₁₂-2,3,7,8-T₄CDD 등 15종의 내부표준 물질에 대한 농도는 절대검량선법으로 구하여 회수율을 구하였다. 다이옥신 정량을 위한 고분해능 가스크로마토그라프 질량분석계(HRGC/HRMS)의 분석조건은 Table 3에 나타낸바와 같다.

Table 3. HRGC/HRMS analytical condition of Dioxin (PCDD/PCDF)

| Parameters | Conditions |
|------------------|--|
| Column | DB-5ms(60m X 0.25mm ID X 0.2um) |
| Oven temperature | 20 °C/min 100°C(5min) → 200°C(7min) → 260°C(25min) 5°C/min |
| Injection Method | Splitless |
| Injector | 260 °C |
| Carrier gas | He, 20psi |
| Ionizing Mode | Electron Impact, Selective Ion Monitoring |
| Resolution | Above 10000(at 10% valley) |
| Ion Source Temp. | 270 °C |
| Interface Temp. | 260 °C |
| Electron Energy | 32-34 eV |
| Acceleration | 7500V |

Table 4. Composition of waste used in this study

| Plant | Composition | Moisture(%) | Volatile(%) | Ash(%) |
|-------|-------------|-------------|-------------|--------|
| S | Waste | 39.81 | 47.15 | 13.03 |
| | Char | 44.76 | 33.27 | 21.97 |
| | Ash | 23.90 | 10.61 | 65.49 |
| | Slag | 1.11 | 0.02 | 98.87 |
| T | Waste | 52.82 | 41.21 | 5.97 |
| | Slag | 3.71 | 0.04 | 96.26 |
| P | Waste | 8.83 | 83.62 | 7.55 |
| | Slag | 3.32 | 0.04 | 96.64 |

III. 결과 및 고찰

지금까지 국내외 폐기물 열적처리설에서의 다이옥신류 등 오염물질 제거 및 거동 해석 등에 관한 연구는, 주로 대기오염 방지시설출구 및 굴뚝(최종배출구)을 중심으로 연구가 이루어져 왔으며 열분해가스화시설의 냉각설비 등 부대설비를 대상으로 이

루어진 거의 없는 실정이다.

본 연구대상시설에 사용한 폐기물의 삼성분은 Table 4과 같다. S 시설에 사용된 폐기물의 성분은 가연분 47.15%, 불연분 13.03%로 나타났고, T시설에 사용된 폐기물은 가연분 41.21%, 불연분 5.97%로 측정되었다. 그리고 P시설의 폐기물은 가연분이 83.62%로 대부분 비닐류였다.

1. S 시설(화력자 용탕용용방식)

S 시설의 공정은 열분해가스화실 후단의 온도는 평균 878°C로 유지하고 있으며, 냉각설비를 통과한 후 가스의 온도는 평균 184°C로 냉각설비의 냉각능력이 우수하였다.

S 시설의 공정별 대기오염물질의 농도는 Table 5에 나타낸바와 같으며, NOx는 열분해가스화로 후단에서 37.4ppm로 일반적인 화력자식 도시폐기물 소각시설에서 배출농도인 150 ~ 200ppm에 비해 매우 낮은 편이었으며, 수분함량은 열분해가스화실 및 보일러 후단에서 8.5 ~ 25.4%로 기존의 화력자식 도시폐기물 소각시설의 일반적인 수분함량 14 ~ 17%와 유사한 것으로 나타났다.^{10,13,16,17)}

S 시설의 공정별 다이옥신류의 농도는 Table 5 및 Fig. 5에서 보는 바와 같이

열분해가스화실 후단에서 가스상 다이옥신류가 0.158 ng-TEQ/Sm³, 입자상 다이옥신류가 0.720 ng-TEQ/Sm³ (총 0.879 ng-TEQ/Sm³)로 가스상 다이옥신과 입자상 다이옥신류의 비율은 각각 18%, 82% 이었으며, 이는 화력자식 중형 도시폐기물 소각시설의 다이옥신류 비율과 유사한 것으로 나타났다.^{2, 3, 13)}

그러나, 폐열보일러(Waste Heat Boiler) 후단에서의 다이옥신류는 가스상 다이옥신류 0.268ng- TEQ/Sm³ 및 입자상 다이옥신류 2.022ng-TEQ/Sm³ (총 2.290ng-TEQ/Sm³)로 열분해가스화실 후단에 비해 약 2.6배 증가되는 경향을 보였으며 이는 일반적인 화력자식 소각로에서 일어나는 디노버합성(de novo synthesis)^{3, 13)}과 유사한 현상으로 사료된다.

Table 5. Air Pollutants concentration in pyrolysis/gasification/melting process of the S Plant

| sampling site | Temp (°C) | O ₂ (%) | CO ₂ (%) | CO* (ppm) | NOx (ppm) | SOx* (ppm) | H ₂ O (%) | HF (ppm) | HCl (ppm) | Dust (mg/Sm ³) | Dioxin conc. (ng-TEQ/Sm ³) |
|-----------------------------|-----------|--------------------|---------------------|-----------|-----------|------------|----------------------|-----------|-----------|----------------------------|--|
| outlet of pyrolysis furnace | 878.9 | 6.1 | 7.4 | 93.6 | 37.4 | 0.0 | 25.4 | 6.99 | 124.6 | 1197.9 | 0.158(18.0) |
| | | | | | | | | | | | 0.720(72.4) |
| | | | | | | | | | | | 0.878(100.0) |
| outlet of melting furnace | 649.6 | 3.0 | 8.9 | - | 13.2 | - | 8.5 | - | - | - | 0.075(5.3) |
| | | | | | | | | | | | 1.325(94.7) |
| | | | | | | | | | | | 1.400(100.0) |
| outlet of waste heat boiler | 183.8 | 4.4 | 14.7 | - | 99.4 | - | 17.9 | 16.1 6 | 167.3 | 1031.8 | 0.268(11.7) |
| | | | | | | | | | | | 2.022(88.3) |
| | | | | | | | | | | | 2.290(100.0) |
| stack | 107.5 | 9.7 | 6.3 | 32.3 | 27.7 | 2.7 | 16.1 | 0.17 | 35.6 | 25.3 | 0.031(20.0) |
| | | | | | | | | | | | 0.125(80.0) |
| | | | | | | | | | | | 0.155(100.0) |

* : 12% O_{2c} correct

비고 : 다이옥신류 농도중 맨위칸²²⁾도는 가스상 다이옥신류의 농도를, 중간칸은 입자상 다이옥신류의 농도를, 맨 아래 칸은 이들의 합을 나타낸 것임.

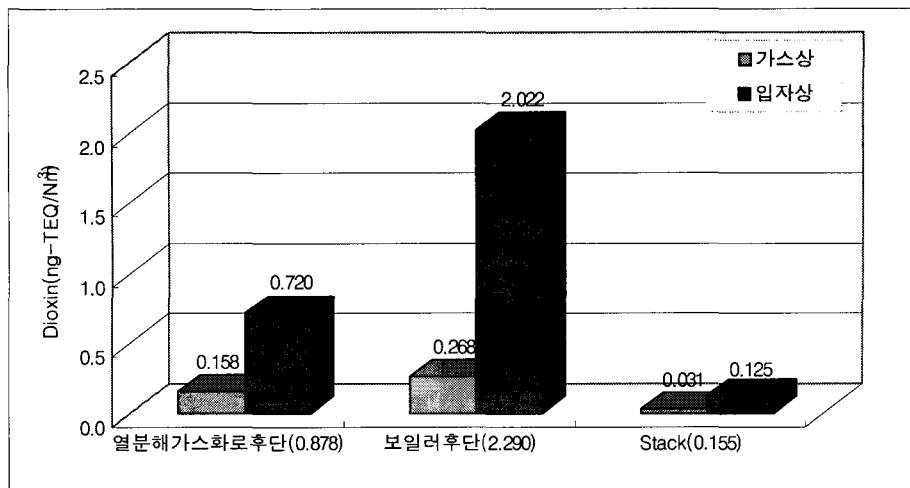


Fig. 5. particulate and gas phase Dioxins concentration on the each sampling site in the S Plant

또한 보일리를 거친 연소ガ스는 반건식 흡수/백터 SDA/BF(Spray Dryer Absorber/Bag Filter)를 거쳐 최종배출 되는데, Fig.5에서 보는 바와 같이 입자상 다이옥신류는 보일러후단 2.022ng-TEQ/Sm³, 최종배출구(굴뚝) 0.125ng-TEQ/Sm³로 SDA/BF에서의 다이옥신제거율은 93.8%였으며, 가스상 다이옥신류는 보일러 후단 0.268ng-TEQ/Sm³, 최종배출구 0.031ng-TEQ/Sm³로 약 88.4%의 제거율을 보였다. 전체 다이옥신류는 보일러후단 2.290ng-TEQ/Sm³ 최종배출구 0.155ng-TEQ/Sm³로 SDA/BF에서의 제거율이 평균 93.23%로 나타나, 일반 스토커식소각시설에 설치된 SDA/BF 제거율 99%^{10,13,16,17)}에 비해 다소 낮은 것으로 조사되었다. 이는 실제시설보다 작은 규모의 실험시설규모로 운영되고 있기 때문으로 사료되며, 다이옥신제거율을 향상시키기 위해서는 활성탄 분무 및 활성코크스방법 등이 추천되고 있다^{15,24,28)}.

2. T 시설(밀폐형 열분해용융방식)

T시설의 공정은 가스화용융로 후단에서

의 가스 온도가 평균 1027°C로 유지하고, 수분사식냉각설비 후단의 가스의 온도는 평균 39.4°C로 냉각능력이 매우 우수한 것으로 나타났다. T시설의 수분사 전·후단에서 대기오염물질의 농도변화를 Table 6에 나타냈다. NOx는 가스화용융로 후단에서 14.8ppm을 나타내고 있어 일반적인 스토커식 도시폐기물 소각시설에서의 배출농도인 150 ~ 200ppm 보다 낮은 수준이며. 수분 함량은 열분해가스화실 및 보일러 후단에서 15.0 ~ 29.8%를 나타내고 있어 기존 스토커식 도시폐기물 소각시설의 일반적인 수분 함량인 14 ~ 17%^{13,15,24)}보다 다소 높게 조사되었다.

다이옥신류의 농도는 Table 6 및 Fig. 6에서 보는 바와 같이 가스화용융실 후단에서 가스상 다이옥신류가 0.098ng-TEQ/Sm³, 입자상 다이옥신류가 0.119ng-TEQ/Sm³로 총 0.217ng-TEQ/Sm³의 농도를 나타냈다. 가스상과 입자상의 비율은 각각 45.2%, 54.8%로 T시설 규모와 비슷한 중형 스토커식 소각시설에 비해 가스상의 비율이 높은 것으로 나타났다^{13,15,24)}.

그러나, 수분사식냉각설비후단에서는 가스상다이옥신 0.007ng-TEQ/ Sm^3 , 입자상 다이옥신류 0.039ng-TEQ/ Sm^3 (총 0.046ng-TEQ/ Sm^3)로 가스화용융실 후단에 비해 약 4.7여배 감소되는 경향을 보였다. 이와 같이 수분사식 냉각설비

는 다이옥신류가 재합성되지 않는 장점이 있으나 수분사로 인해 배출가스량이 많아지고 폐열보일러와 같이 폐열을 회수할 수 없는 단점도 있는 것으로 판단되었다.

Table 6. Pollutants concentration in pyrolysis/gasification/melting process of the T Plant

| sampling site | Temp. (°C) | O ₂ (%) | CO ₂ (%) | CO* (ppm) | NOx (ppm) | SOx* (ppm) | H ₂ O (%) | HCl (ppm) | Dust (mg/Sm^3) | Dioxin conc. (ng-TEQ/ Sm^3) |
|--|------------|--------------------|---------------------|-----------|-----------|------------|----------------------|-----------|----------------------------------|---------------------------------------|
| outlet of gasification meltibg fuenace | 1026.6 | 3.4 | 15.5 | - | 14.8 | - | 29.8 | 265.2 | 10651.2 | 0.098(45.2) |
| | | | | | | | | | | 0.119(54.8) |
| | | | | | | | | | | 0.217(100.0) |
| outlet of water sprayer | 39.4 | 3.9 | 9.5 | - | 10.3 | - | 15.0 | 55.1 | 1780.4 | 0.007(15.4) |
| | | | | | | | | | | 0.039(84.6) |
| | | | | | | | | | | 0.046(100.0) |

* : 12% O₂보정

비고 : 다이옥신류 농도중 맨위칸 농도는 가스상 다이옥신류의 농도를, 중간칸은 입자상 다이옥신류의 농도를, 맨 아래칸은 이들의 합을 나타낸 것임.

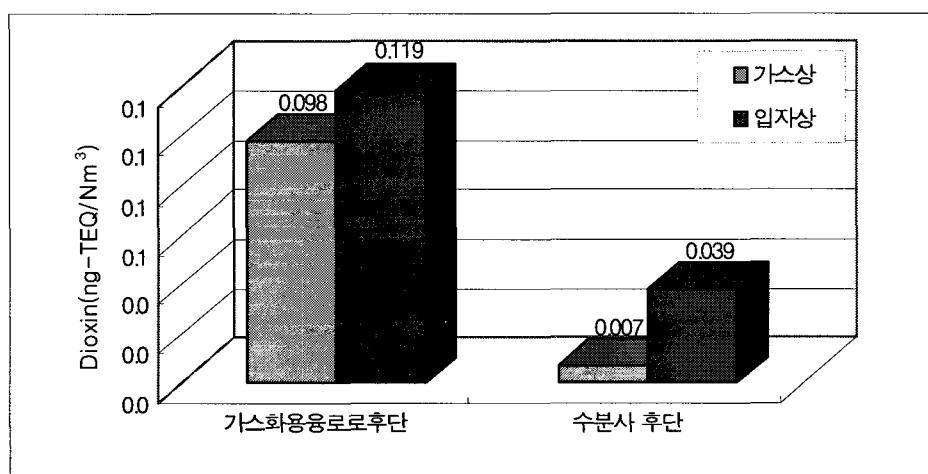


Fig. 6. Solid and gas phase Dioxins concentration on the each sampling site in the B Plant

T시설의 공정별 다이옥신류는 Fig. 6에서 보는 바와 같이 가스상 다이옥신류는 가스화용융실후단 0.098ng-TEQ/Sm³, 수분사후단 0.007ng-TEQ/Sm³로 약 92.9%의 제거율을 나타내는 반면 입자상 다이옥신류는 가스화용융실후단 0.119ng-TEQ/Sm³, 수분사후단 0.039ng-TEQ/Sm³로 약 67.2%의 제거율을 나타내어 가스상 다이옥신의 제거율이 우수한 것으로 나타났으며 평균 78.8%의 제거율을 보여 일반적인 스토커소각시설에 설치된 방지시설 SDA/BF 제거율인 99%^{2, 3, 13)}에 비해 낮은 것으로 조사되었다. 그러나 가스화용융실에서의 다이옥신 발생농도 자체가 매우 낮기 때문에 수분사식 냉각설비만으로 현행 다이옥신 배출 허용기준¹⁴⁾을 만족할 수 있을 것으로 판단되었다.

3. P 시설(플라즈마 용융방식)

C 시설의 공정특성은 열분해가스화실 후단에서 가스의 온도는 평균 893°C로 유지되며, 냉각설비 및 방지시설인 반건식흡

수탑/백필터 (SDA/BF, Spray Dryer Absorber/Bag Filter)를 거쳐 최종배출되며 가스의 온도는 평균 155°C로 나타났다. P 시설의 공정별 대기오염물질의 농도는 Table 7에 나타낸 바와 같이 NOx는 열분해가스화로 후단 169.1ppm으로 일반적인 기존 스토커식 도시폐기물 소각시설에서의 배출농도인 150 ~ 200ppm과 비슷한 수준이고, 수분함량은 열분해가스화실 및 굴뚝에서 각각 5.3 ~ 9.7%로 스토커식 도시폐기물 소각시설의 일반적인 수분함량인 14 ~ 17%^{13,15,24)}에 비해 다소 낮은것으로 나타났다.

다이옥신류의 농도는 Fig.9에서 보는 바와 같이 열분해가스화실 후단에서 가스상 다이옥신류가 0.245ng-TEQ/Sm³, 입자상 다이옥신류가 2.862ng-TEQ/Sm³ (총 3.107ng-TEQ/Sm)로 나타났으며, 가스상과 입자상의 비율은 각각 8%, 92%로 기존 스토커식 소각시설의 다이옥신 비율^{13,15,24)}과 유사한 것으로 나타났다.

Table 7. Air Pollutants concentration in pyrolysis/gasification/melting process of the P plant

| sampling site | Temp. (°C) | O ₂ (%) | CO ₂ (%) | CO* (ppm) | NOx (ppm) | SOx* (ppm) | H ₂ O (%) | HCl (ppm) | Dust (mg/Sm ³) | Dioxin conc. (ng-TEQ/Sm ³) |
|--|------------|--------------------|---------------------|-----------|-----------|------------|----------------------|-----------|----------------------------|--|
| outlet of pyrolysis/gasification furnace | 893.1 | 8.9 | 9.0 | 178.8 | 169.1 | 0.0 | 5.3 | 40.9 | 655.1 | 0.245(7.9) |
| | | | | | | | | | | 2.862(92.1) |
| | | | | | | | | | | 3.107(100.0) |
| stack | 155.3 | 12.1 | 4.5 | 18.4 | 178.0 | 0.0 | 9.7 | 32.4 | 0.9 | 0.229(52.1) 0.210(47.9) 0.439(100.0) |

* : 12% O₂ correct

비고 : 다이옥신류 농도 중 맨위칸 농도는 가스상 다이옥신류의 농도를, 중간칸은 입자상 다이옥신류의 농도를, 맨 아래칸은 이들의 합을 나타낸 것임.

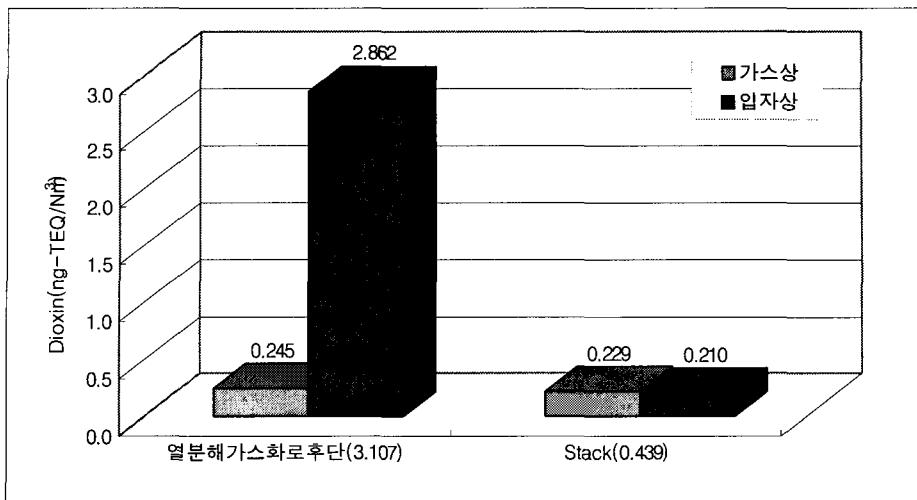


Fig. 7. particulate and gas phase Dioxins concentration on the each sampling site in the P Plant

입자상 다이옥신류 농도는 Fig. 7에서 보는 바와 같이 열분해가스화실 후단 2.862ng-TEQ/ Sm^3 , 최종배출구 0.210ng-TEQ/ Sm^3 로 SDA/BF의 제거율이 약 92.7%로 높은데 비해, 가스상 다이옥신류는 열분해가스화실 후단 0.245ng-TEQ/ Sm^3 , 최종 배출구 0.229ng-TEQ/ Sm^3 로 SDA/BF의 제거율이 약 6.5%로 매우 낮은 것으로 나타났다.

총 다이옥신류는 열분해가스화실후단 3.107ng-TEQ/ Sm^3 , 최종배출구 0.439ng-TEQ/ Sm^3 로 SDA/BF의 다이옥신제거율이 평균 85.87%로 나타나, 기존의 일반 스토커식 소각시설에 설치된 방지시설 SDA/BF의 다이옥신 제거율 99%^{12,3,13)}에 비해 낮은 것으로 나타났다.

IV. 결 론

본 연구에서는 국내에서 실증단계에 있으며 상용화가 진행 중에 있는 폐기물 열분해가스화/용융시설을 3개 선정하여, 소각 시설에서 문제가 되고 있는 다이옥신류를

중심으로 공정별 배출 거동을 조사하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

S시설의 경우 고온조건으로 운영되는 열분해로후단 및 용융로후단 보다 저온조건으로 운영되는 폐열보일러 후단 및 굴뚝에서 다이옥신 농도가 높은 것으로 나타났다. 또한 연소가스가 열분해로에서 폐열보일러로 통과한 후의 가스상다이옥신농도가 증가하는 것으로 나타났으며, 이는 주로 chlorobenzene이나 chlorophenol과 같은 전구물질의 반응에 의한 것으로 사료된다.

T시설의 경우 저온에서 운영되는 수분사식냉각설비후단부분이 고온에서 운영되는 가스화용융로 후단부분보다 낮게 나타났다. 또한 가스처리시설의 다이옥신 제거율은 평균 78.8%로 나타났다.

P 시설의 경우 고온에서 운영되는 열분해가스화실후단부분 보다 저온영역에서 운영되는 SDA/BF 후단부분이 다이옥신농도가 낮게 나타났고 SDA/BF의 다이옥신제거율이 평균 85.87%로 나타나, 기존 스토커식 소각시설에 설치된 SDA/BF에 비해 다소 낮은 효율을 보였다.

그러나 3시설 고온영역에서 배출되는 다

이옥신 자체농도가 낮아 현행 다이옥신배출 기준은 만족하는 것으로 나타났다.

3개 시설의 입자상 및 가스상 다이옥신 구성비는 S, P시설의 경우 입자상다이옥신 비율이 높아 기존 스토커식 중형 도시폐기물소각시설의 다이옥신 구성비와 유사한 것으로 나타났으며, T시설은 가스상 다이옥신 비율이 높은 것으로 나타나 지속적인 연구가 필요한 것으로 판단되었다.

참고문헌

1. 2004 전국폐기물 발생 및 처리현황, 환경부.국립환경과학원, 2005
2. 중소형 소각시설 다이옥신 및 주요 대기오염물질 배출특성 조사와 구조 및 성능 평가(I), 국립환경연구원, 2002
3. 중소형 소각시설 다이옥신 및 주요 대기오염물질 배출특성 조사와 구조 및 성능 평가(II), 국립환경연구원, 2003
4. 대기오염공정시험방법, 환경부, 2005
5. 박현서, “병원폐기물의 열분해 특성 연구”, 한국폐기물학회지 Vol. 21, No. 7, 2004, P 706-714
6. 김기현, “고분자폐기물 열분해 용융시설의 열적특성 및 PCDDs/PCDFs의 거동연구”, 연세대학교 대학원 환경공학과, 2003.
7. 이원준, “Bag filter의 운전조건에 따른 다이옥신, Chlorinated Benzene류, Chlorinated Phenol류 제거효율의 변화”, 한국폐기물학회지 vol. 19, No. 5, 2002, P 586-591
8. 이원준, “도시쓰레기 소각로에서 발생되는 다이옥신과 Chlorinated benzenes 및 Chlorinated Phenol의 관계”, 한국폐기물학회지 Vol. 19, No. 5, 2002, P 577-585
9. 環境省 大氣汚染防止法 및 ダイオキシン類對策特別措置法, 2002
10. 日本 特許廳, ダイオキシン對策技術, 1999
11. 김삼권, 전성환, 정일록 외, “도시폐기물 소각시설의 방지시설별 다이옥신류 처리효율 조사연구, 한국폐기물학회지 Vol. 17, No. 1, 2000, P 70-82
12. 폐기물관리법, 환경부, 2005
13. 최기인, 이동훈, 최동혁, “중형 폐기물 소각시설에 설치된 습식세정탑 유입 및 유출가스에서의 다이옥신 농도변화”, 한국폐기물학회지 Vol. 21, No. 5, 2004, P 447-455
14. USEPA, Municipal Solid Waste in the Unites States:2000 FACTS AND FIGURES, 2001
15. 이동수, “생활쓰레기의 소각에 따른 다이옥신과 퓨란의 위해성”, 대한환경공학회지 Vol. 16, No. 3, P 353-364
16. 환경관리공단, 2005, 제3회 폐기물처리 기술 워크숍
17. 환경관리공단, 2004, 폐기물처리기술 워크숍
18. 김기현, 신찬기, 이원석 외 6인 “열분해가스화용융시스템의 구조 및 성능평가에 관한 연구(1), 국립환경과학원, 2005
19. K. J. Shin and Y. S. Chang, “Characterization of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, biphenyls, and heavy metals in fly ash produced from korean municipal solid waste incinerators”, Chemosphere, Vol. 38, Issue 11, 1999, P 2655-2666
20. M. Takaoka, P. Liao and N. Takeda, “The behavior of PCDD/Fs, PCBs, chlorobenzenes and chlorophenols in wet scrubbing system of municipal

- solid waste incinerator", Chemosphere, Vol. 53, Issue 2, 2003, P 153-161
23. Malcolm P. Stevens, 1999, Polymer Chemistry, Oxford University Press
24. 신찬기, 김삼권, 정일록 외 6인, 소각시설 구조 및 성능 평가기준(안) 제정에 관한 연구(II), 국립환경연구원, 1999.
25. Jozef M. PAcyna, Knut Breivik, Jorg Munc, Janina Fudala, Atmospheric Environment 37 Supplement (2003) S19-S13
26. 藤吉 秀昭, 새로운 쓰레기 處理方式-次世代 紙炭機(stoker)とガス化溶融爐, 日本工業新聞社 地球環境, Vol. 9, 20030
27. 藤吉 秀昭, 次世代ガス化溶融爐の經濟性について-導入状況と今後の課題-, Energy, Vol. 4, 2003
28. 신찬기, 전종주, 신대윤 외 1명, “활성탄 사용에 따른 습식세정시설에서의 대기오염물질 제거효율 평가”, 대한위생학회지 Vol. 18, No. 2. P 87-93
29. 손지환, 생활폐기물 열분해용융공정에서 다이옥신 등 대기유해물질 거동, 한국외국어대학교 대학원 석사학위논문