

깨끗한 환경, 국민건강 책임지는

폐기물소각과 대기오염처리기술



연재

V. 폐기물소각과 다이옥신처리

정부에서는 97년 다이옥신 규제기준을 작성하여 99년 7월 1일부터 기존소각장 0.5ng-TEQ/Nm³ 및 신설소각로에 대해서는 0.1ng-TEQ/Nm³를 적용하고 있고, 신규 소각시설의 설치비용 및 기존 소각설비의 개·보수 비용의 일부에 대한 국고지원, 소각처리 기술지원단에 의한 기술평가 및 자문 활동, 다이옥신 공인 측정·분석기관을 지정·고시하는 등 그 동안 국내에서는 다이옥신과 관련하여 짧은 시간 내에 많은 노력들을 기울여 왔다.

그러나, 98년 2월말 현재 우리나라 소각시설은 <표 5-1>에서 보는 바와 같이 전국적으로 사업장폐기물 소각로 10,290개소 및 생활폐기물 소각로 3,551개소 등 총 13,841개의 소각시설이 운영되고 있으나, 현행 폐기물관리법에서는 시간당 2톤 이상의 대형도시폐기물 소각시설에 대해서만 다이옥신류 규제기준이 마련되어 있고 기타 소각시설에 대해서는 규제기준이 마련되어 있지 않고 있는 실정이다. 특히, 소형소각시설은 95년 1월 1일 쓰레기종량제 실시이후 급격히 증가하여 전체의 97%인 13,421개소를 차지하고 있으나, 소각처리량은 전체 폐기물 발생량 2,490천톤/년의 9.8%인 319천톤/년에 불과하며 이들 소형 소각시설은 소각로 및 대기오염방지시설 등에 구조 및 성능상의 문제점을 나타내고 있을 뿐만 아니라, 현행 대기환

경보전법에는 시간당 100kg 규모 미만의 소각시설에 대해서는 대기오염물질에 대한 규제기준이 마련되어 있지 않아 향후 다이옥신 등 대기오염물질의 배출저감을 위한 정책적·기술적 대책 마련이 필요한 시점이다.

<표5-1> 우리나라 소각시설 설치현황(98.2)

구분	계	100kg/hr 미만	100~200kg/hr	200kg/hr~50톤/일	50톤/일 이상
계(비율)	13,841(100.0)	13,146(95.0)	275(2.0)	327(2.4)	93(0.6)
생 활	3,551(25.7)	3,370	116	56	9
사업장	10,290(74.3)	9,776	159	271	84

1. 도시폐기물 소각시설에서의 다이옥신류 배출 원인

도시쓰레기 쓰레기소각시설에서 다이옥신류가 배출되는 원인은 크게 2가지로 대별하여 쓰레기 소각시 생성되는 경우와 냉각시설 및 방지시설 등에서 재합성되는 경우를 들 수 있다.

1-1. 쓰레기 소각시 생성

(가) 쓰레기중에 불순물로 함유되어 있는 다이옥신류가 소각로에서 열분해, 산화분해 되지 않고 배출되는 경우

(나) 염소치환형의 벤젠핵을 가지고 있는 다이옥신류의 전구물질(precursor), 예를 들어 폴리염화비페닐류(PCBs : polychlori-

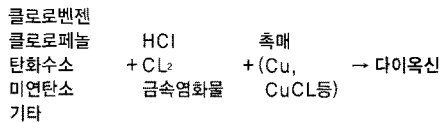
nated biphenyls), 염화벤젠류(CBs : chlorobenzenes), 염화페놀(CPs : chlorophenols), 염화나프탈렌(CNs : chloronaphthalenes) 등으로 부터 다이옥신류가 생성되는 경우

- (다) 폴리염화비닐(PVC : polyvinyl chloride), 4염화탄소(CCl₄), 4염화에틸렌(C₂Cl₄), 클로로포름(CHCl₃) 등과 같이 벤젠핵을 가지고 있지는 않지만 고온에서 열화학반응에 의해 다이옥신류 및 전구물질이 생성되는 경우
- (라) 리그닌(ligine) 및 폴리프로필렌(PP : polypropylene) 등과 같이 염소성분을 함유하고 있지 않은 유기물과 탄소 등이 HCl, Cl₂, NaCl, AlCl₃ 등과 같은 무기물로 부터 다이옥신류가 생성

1-2. 냉각시설 및 대기오염방지시설 등에서 재합성

냉각시설이나 방지시설 등에 퇴적된 비산재가 촉매역할을 하여 염소공여체(chlorine donor)와 반응하여 디노버합성(de novo synthesis)에 의해 생성.

<그림5-1> 디노버 재합성(de novo synthesis)의 개요



2. 도시폐기물 소각시설에서의 다이옥신류 생성 및 배출 특성

- (1) 도시폐기물 소각시설에서 다이옥신류의 생성에 영향을 미치는 인자로는 쓰레기의 질, 소각로 구조 및 형상, 노내온도, 체류시간, 연소가스의 혼합, 산소 및 일산화탄소 등 연소가스의 조성 등 많은 인자들이 있다.
- (2) 우리나라 도시폐기물소각시설의 냉각설비

후단에서 발생하는 다이옥신류의 농도는 총농도(total dioxin)로는 약 130 ~ 1,400ng/Nm³정도를 나타내고 있으며, PCDDs가 PCDFs보다 약간 많이 배출되는 것이 일반적인 특징이라 할 수 있다.

- (가) 동족체(Homologue)별로는 PCDFs의 경우 4염화물이 가장 많이 배출되고 PCDDs의 경우는 8염화물 > 7염화물 > 6염화물 > 5염화물 > 4염화물의 순으로 배출되어 고염화물 쪽이 저염화물보다 많이 발생되며,
- (나) 독성등가환산농도(TEQ : Toxic Equivalents as 2, 3, 7, 8-TCDD)로는 평균 5.75ng-TEQ/Nm³정도가 보일러후단에서 발생되고 있으며, 쓰레기의 질적 특성이나 연소조건 등에 따라 변화의 폭은 1.18~29.61ng-TEQ/Nm³으로 매우 크다.
- (다) PCDFs : PCDDs의 발생비는 평균 78:22로 PCDFs가 PCDDs보다 약 3~4배 정도 많으며, 17종의 2, 3, 7, 8-치환이성체중 2, 3, 4, 7, 8-PeCDF 및 2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF가 각각 전체 TEQ값에 36.36% 및 14.37%로 두 이성체가 차지하는 비율이 전체의 50%를 상회하고 있는 것이 특징이다.
- (라) 우리나라 9개 대형도시폐기물 소각시설의 최종배출구에서 배출되는 다이옥신류의 농도는 0.026 4.548ng-TEQ/Nm³ (평균 0.924ng-TEQ/Nm³)으로 소각장에 따라 큰 차이를 나타내고 있으며, 2, 3, 7, 8-치환이성질체별 배출농도는 PCDFs : PCDDs가 평균 84:16으로 PCDFs가 PCDDs보다 약 4~5배정도 많으며, 17종의 2, 3, 7, 8-치환이성체중 2, 3, 4, 7, 8-PeCDF 및 2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF가 각각 전체 TEQ값에 42.95% 및 21.22%로 두 이성체가 차지하는 비율이 전체의 64%를 상회하고 있다.

3. 다이옥신 저감을 위한 단계적 기술전략

도시폐기물 소각시설에서 다이옥신류의 생성 및 배출을 저감시키기 위해서는 첫째 쓰레기의 균질화 및 균일화, 둘째 쓰레기 연소과정에서 다이옥신류의 생성억제, 셋째 보일러 및 에코너마이저, 공기예열기, 수분사냉각장치 등 연소가스의 열회수·가스냉각과정에서 다이옥신류의 재합성 억제, 넷째 집진 및 산성가스 제거 등 배가스 처리과정에서 다이옥신류의 고효율 제거 등 4가지로 요약할 수 있다.

3-1. 1 단계 : 쓰레기의 균질화 및 균일화

(가) 도시쓰레기 소각시설에서 다이옥신류의 생성·발생을 저감시키기 위해서는 먼저 쓰레기를 소각로에 투입하기 전에 균질화 및 균일화하는 작업이 선행되어야 한다.

(나) 쓰레기는 일반적으로 질적 특성이나 크기가 매우 다양한데, 특히 우리나라 쓰레기와 같이 수분함량이 약 56%로 높고 계절적 특성변화가 심한 경우에는 쓰레기를 소각로에 투입하기 전에 균질화 및 균일화하지 않으면 쓰레기의 연소속도 및 발열량 등이 매우 불규칙하여 노내 압력 및 온도를 일정하게 유지하기가 매우 어렵다.

3-2. 2 단계 : 다이옥신 발생의 최소화

(가) 다이옥신 발생의 최소화는 소각로내에서 이루어져야 하는데 이를 위해서 소각로내에서 안정연소(Stable Combustion) 및 우수연소관리(GCP : Good Combustion Practice)에 의한 완전연소(Complete Combustion)를 달성하고자 하는 노력이 중요하다.

1) 쓰레기를 안정연소하기 위해서는 1단계에서 균질화 및 균일화시킨 쓰레기 일정량을 일정시간간격으로 투입함으로써 쓰레기의 연소속도 및 발열량을 일정하게 유지하여 노내 온도 및 압력 등이 일정하게

유지될 수 있도록 해야 하며,

2) 이와같은 안정연소를 토대로 이른바 3T의 우수연소조건, 즉 온도(Temperature), 체류시간(Time) 및 혼합(Turbulance)을 적절히 유지하여 연소효율을 높임으로서 미연분의 일종인 다이옥신류가 발생되지 않도록 완전연소를 유도하는 노력이 매우 중요하다.

3) 국립환경연구원 조사결과 우리나라 9개 대형도시폐기물 소각시설 보일러후단에서의 다이옥신발생농도는 평균 5.748ng-TEQ/Nm³, 쓰레기 톤당 배출가스량은 4,537Nm³/톤으로 조사되었다.

3-3. 3 단계 : 다이옥신 재합성 억제

3-3-1. 냉각설비 및 폐열회수시설 등에 비산재가 퇴적되는 것을 막고 연소가스를 급속 냉각시켜 다이옥신류가 재합성 되는 것을 막아야 한다.

1) 보일러 및 에코너마이저, 공기예열기 등에 비산재가 퇴적되어 다이옥신류의 생성에 적당한 온도가 존재하면 디노버합성에 의해 다이옥신류가 재합성 되기 때문에, 열회수·냉각과정에서 가능한 한 연소가스를 급속냉각시키는 것이 필요

2) 이를 위해서 냉각설비는 소각온도 변화에 충분히 대처 할 수 있는 냉각용량을 갖출 수 있도록 설계 되어야 하며, 냉각설비에서의 전열 촉진 및 체류시간의 단축, 수분사냉각 방법 및 위치의 변경, 냉각설비 등에 비산재가 퇴적하기 어려운 구조 및 형상의 채택, 부착된 분진을 제거할 수 있는 장치(Soot Blower)의 설치 및 작업 등이 필요

3) 연소가스의 급속냉각과 더불어 냉각설비 등에 분진의 퇴적으로 인한 디노버합성을 막는 것이 물론 중요하지만 연소가스를 급냉시키는 것은 미연분의 재연소를 저해할

가능성도 크기 때문에 이에 대한 고려도 필요

3-4. 4 단계 : 다이옥신류의 고효율 제거

위의 3단계에 걸친 노력에도 불구하고 생성된 다이옥신류를 최종 효율적으로 제거하는 단계로서 적정 방지시설의 선정 및 운전, 방지시설로 유입되는 연소가스 온도의 통제 등이 중요하다.

3-4-1. 전기집진장치

1) 일반적으로 전기집진장치(EP : Electrostatic Precipitator)의 내부온도가 200°C 이상인 경우에는 다이옥신류가 합성되기 쉬운 것으로 알려져 있는데, 특히 고온 전기집진장치는 집진효율상의 이유로 집진기의 내부온도가 약 300°C로 다이옥신류가 합성되기 쉬운 온도영역에서 운전되고 있기 때문에 다이옥신류의 동질체(congener)들이 대부분 합성되는 것으로 보고되고 있다.

가) 북미지역에서도 전기집진장치만을 사용하는 경우 대부분 소각시설에서 다이옥신류가 합성되는 것으로 조사되었고, 다이옥신류의 합성율은 전기집진장치의 유입온도가 낮을수록 낮아지는 경향을 보이며 일부 소각시설에서는 전기집진장치 전단에 활성탄 등의 흡착제를 주입하여 다이옥신류를 약 64% 저감한 사례도 보고된 바 있다.

나) 따라서, 전기집진장치에서 다이옥신류가 재합성되는 것을 막기 위해서는 전기집진장치의 저온화 등이 선행되어야 하는데, 井上三郎 등은 연소개선 및 전기집진장치의 운전온도를 200°C이하로 조절하면 전기집진장치 내부에서 다이옥신류가 재합성되는 것을 억제할 수 있다고 밝힌 바 있다.

2) 전기집진장치 전단에 활성탄을 분무하여

유입농도를 줄이는 것도 다이옥신류를 저감할 수 있는 하나의 방법인데, 최근 국내 도시폐기물 소각시설중 연소조건 개선과 냉각공기를 이용하여 전기집진장치의 유입온도를 과거 270°C에서 210°C로 낮춘 다음, 전기집진장치 전단에 활성탄을 분무하여 전기집진장치에 의한 다이옥신류를 95%정도까지 제거하여 전기집진장치 후단에서의 다이옥신농도를 0.1ng-TEQ/Nm³이하로 낮춘 사례도 있다.

3-4-2. 선택적 환원촉매장치(SCR)

1) 선택적 환원촉매장치(SCR : Selective Catalytic Reactor)는 De-NO_x기술로 개발된 기술로써 다이옥신류의 제거효율을 높고 현재 분해메커니즘 등 논란이 되고 있는 기술중의 하나이나, 최근 De-Dioxin 용으로 V₂O₅의 함량을 높인 산화촉매(TiO₂/V₂O₅/WO₃: TiO₂의 담체에 Pt, V₂O₅ 및 WO₃ 등을 코팅한 촉매는 다이옥신을 산화시키는 효과가 있다는 보고가 있음)를 이용하여 210~260°C의 상대적으로 낮은 온도에서 다이옥신을 제거한 사례가 보고되고 있다.

가) 동일한 촉매를 사용하더라도 촉매의 조성비율 및 촉매량, 운전온도, 공간속도(SV: Space Velocity) 등에 따라 다이옥신류의 제거효율은 차이를 나타낼 수 있는데, 최근 국내 연구 결과 도시폐기물 소각시설에 설치된 선택적 환원촉매장치에 의해 최고 93%까지 평균 89%의 다이옥신류의 제거효율을 나타내고 있는 것으로 조사된 바 있으며, 운전온도가 낮아질수록 다이옥신류의 제거효율이 향상된 결과를 나타낸 바 있다.

나) 외국에서도 SV 3,000hr⁻¹이하 및 250~300°C의 온도범위에서는 99%의 높은 분해효율이 보고되고 있으며, CO도

용이하게 산화되는 것으로 보고된 바 있고, 또한 275℃에서 NO_x에 대해 0.8~1.6의 몰비로 암모니아를 첨가하면 45~75%의 탈질효율을 얻었다는 보고도 있다.

2) 그러나, 아직까지 SCR에 의한 다이옥신류 및 이의 전구물질에 대한 명확한 분해·제거 메커니즘이 밝혀지지 않고 있다.

3-4-3. 습식세정장치

1) 습식세정장치는 산성가스 및 수은 등의 제거에는 아주 우수한 효율(HCl : 99%이상, SO₂ : 95%이상, 수은 : 90%이상)을 나타내지만, 추가적인 폐수처리시스템이 필요하고 산성 세정수에 의한 장치의 부식문제가 문제점으로 지적되고 있으며,

2) 특히, 낮은 농도의 다이옥신류를 함유하고 있는 연소가스가 유입시 세정수 및 세정탑 내부의 피복재(PP, PE, Rubber 등) 및 충전물질 등에 함유되어 있는 다이옥신류 등에 의해 오히려 배가스중의 농도가 증가하는 현상, 즉 Memory Effect에 의한 농도의 증가(enrichment)를 나타내는 것으로 알려지고 있다.

3) 이와 같이 재래 습식세정장치는 다이옥신류의 제거에 큰 효과가 없는 것으로 알려져 있으나 최근에는 습식 고성능 집진·세정장치로 EDV(Electro Dynamic Venturi)가 개발되었다.

가) EDV는 제진탑, 벤투리집진탑, 흡수탑 및 습식전기집진기로 구성되어 있어 산성가스의 제거 및 제진이 이루어지며 종래의 습식세정장치에 비교해서 설치공간이 적고 약품비의 저감이 가능한 것 등의 특징이라 할 수 있다.

나) 다이옥신류의 제거효율에 관한 측정 예는 많지 않지만 대략 90 ~ 95%가 보고되고 있으며, 또한 활성탄을 순환수중에

첨가한 시험에서는 99%이상의 제거효율을 나타내고 있는 것으로 보고되고 있다.

다) EDV는 비산재를 pH 2정도의 세정액으로 산추출·처리하기 때문에 탈수처리후에 중금속의 용출이 적다는 이점이 있다.

4) 최근 국내 연구결과에 의하면, 습식세정탑에 의한 다이옥신류의 제거효율은 세정수에 활성탄을 혼합사용하지 않은 경우 -5,731 ~ -25%로 평균 -135%로 습식세정탑을 통과하면서 다이옥신류의 농도가 증가(enrichment)하는 경향을 나타내지만,

5) 세정수에 활성탄을 섞어 배가스를 처리한 결과 활성탄의 혼합비율이 증가됨에 따라 다이옥신류의 제거효율이 증가되는 것으로 나타났으며, 활성탄을 18,300ppm정도 혼합 사용한 경우 다이옥신류의 제거효율은 약 83%를 나타낸 바 있다.

6) 세정수에 활성탄을 혼합사용하여 다이옥신류의 제거효율을 연구한 결과는 외국에서도 보고되고 있는데, 세정수에 활성탄을 섞어 배가스를 처리한 결과 처음에는 약 75%의 제거효율을 나타냈으나 일정기간 후에는 0.1ng-TEQ/Nm³이하를 기록한 것으로 나타났다.

3-4-4. 반건식세정탑/여과집진장치

1) 최근 국내 연구결과를 살펴보면 반건식세정탑/여과집진장치의 다이옥신류 제거효율은 평균 약 99%로 나타나 1차 제진장치로 여과집진장치를 사용하는 것이 전기집진장치를 사용하는 것보다 효과적이라고 판단된다.

2) 반건식세정탑/여과집진장치는 전기집진장치에 비해 연소가스의 저온화가 상대적으로 용이하고 비산재에 의한 흡착효과도 가능하기 때문에 다이옥신류의 배출저감에 유효한 것으로 알려져 있다.

3) Marjorie 및 Shiaw 등에 의하면 유럽 및

북미지역의 도시폐기물 소각로 다이옥신류 저감기술은 대부분 SDA/BF나 SDI/BF 등을 이용하며 이에 의한 다이옥신류의 제거효율은 99%이상(일반적으로 여과집진장치의 전단에 50mg/Nm³정도의 활성탄을 투입하고, 접촉시간은 0.35 ~ 0.5초 정도로 유지)을 나타내는 것으로 보고되고 있다.

- 4) 일반적으로 다이옥신류의 제거효율은 활성탄의 첨가량에 따라 향상되는 결과를 나타내나, 적정 주입량은 배가스중의 다이옥신류의 함량에 따라 차이가 있어 성능시험을 통한 주입량의 환산이 필요하고 대략 소석회 : 활성탄 = 95:5의 비율로 99.9% 이상이 제거되는 것으로 알려져 있다.
- 5) 유럽 및 북미지역에서는 다이옥신 저감기술로 SNCR/SDA/BF기술을 주로 채택하고 있는데, SNCR은 SCR에 비해 NO_x의 저감효율은 다소 떨어지나 설치 및 운용비가 저렴하고 로에 주입되는 요소나 암모니아에 의해 염소의 활성도가 저하되는 것으로 알려져 다이옥신류의 생성억제 효과도 있는 것으로 보고되고 있다.

가) 최근 국립환경연구원의 연구결과에 의하면 보일러후단에서 다이옥신류의 발생농도는 입자상 : 가스상의 비율이 약 90 : 10으로 주로 입자상의 다이옥신이 발생되나 여과집진장치를 거친 후에는 입자상 : 가스상의 비율이 약 40 : 60으로 가스상의 다이옥신류가 많으며, 또한 여과집진장치 운전온도 및 반응제의 종류에 따라 가스상의 다이옥신류가 재합성되는 때문인 것으로 판단되었다.

나) 활성코우크의 비표면적은 활성탄의 1/2 ~ 1/3정도인데, 세공 내부표면의 흡착소 관능기의 작용에 의해서 100 ~ 200 °C의 저온에서 탈질 및 탈황효과가 있는 것으로 알려져 있다.

다) 이외 흡착탑은 Hg의 제거효율도 우수하고, SO_x, PCBs, PAHs(polycyclic aromatic hydrocarbons) 등도 고효율로 제거 가능하나 공간속도가 적기 때문에 장치의 규모가 상당히 커지는 단점도 있다.

자료제공 : 환경보전협회 환경연수처
다음호에 계속 ...

3-4-5. 기타

- 1) 다이옥신류를 고효율로 제거하기 위해 여과집진장치 후단에 활성탄 및 활성코우크의 흡착탑을 설치하는 방법도 검토되고 있다.

