



2008년 2월 博士學位論文

熱分解가스化 鎔融施設의 有害物質 排出特性에 關한 硏究

朝鮮大學校 大學院

環境生命工學科

辛燦基

熱分解가스化 鎔融施設의 有害物質 排出特性에 關한 硏究

A Study on Emission Behavior of Hazardous Materials in the Pyrolysis Gasification and Melting Facility

2008년 2월 25日

朝鮮大學校 大學院

環境生命工學科

辛燦基

熱分解가스化 鎔融施設의

有害物質 排出特性에 關한 硏究

指導教授 申 大 允

이 論文을 博士學位 申請論文으로 提出함

2007年 10月 5日

朝鮮大學校 大學院

環境生命工學科

辛燦基

辛燦基의 博士學位論文을 認准함

- 委員長 漢陽大學校 教授 柳 在 根 (인)
- 委員 朝鮮大學校 敎授 崔炯 (인)
- 委員 朝鮮大學校 敎授 鄭 京 勳 (인)
- 委員 朝鮮大學校 敎授 田 榮 男 (인)
- 委員 朝鮮大學校 教授 申 大 允 (인)

2007年 12月 10日

朝鮮大學校 大學院

次

List	of	Figures	 V
List	of	Tables	 /ii
ABST	RAC	тт	 х

저	∥1장	서 론	 1
	제1절	연구배경	 1
	제2절	연구목적	 2

제2장 이론적 배경
제1절 열분해가스화 용융기술4
1. 열분해 기술4
2. 가스화 기술
가. 폐기물의 열분해반응
나. 폐기물의 열분해특성
3. 용융기술16
4. 열분해가스화 용융기술
가. 원리 및 특성
나. 소각 후 바닥재용융과 열분해가스화용융방식의 경제성20
제2절 열분해가스화 용융기술의 연구동향
1. 국내 ~~~~~22
2. 국외
3. 스토커방식 소각기술과 열분해가스화 용융기술의 연구동향25

제3절 형식 및 구조	·28
1 일체식 열분해 용융 고온연소로	·28
2 압축가열식 열분해가스화 용융로	·29
3 화격자식 열분해 고온 용융로	·30
4 유동상식 열분해가스화 용융로	•31
제4절 다이옥신 및 다이옥신 전구물질	·32
1. 다이옥신	·32
2. 다이옥신의 발생	·37
가. 연소공정의 다이옥신 생성메커니즘	·37
나. 소각과정의 다이옥신발생	·39
(1) 불완전연소 시 먼지형태배출	·39
(2) 연소과정의 생성	·39
(3) 폐기물의 다이옥신함량과 배출가스의 다이옥신농도	•41
3. 다이옥신 전구물질	•41
4. 코프라나-PCB ······	·42
가. 다이옥신과 코프라나-PCB	·42
나. 환경중의 코프라나-PCB실태	•46
(1) 환경대기중의 코프라나-PCB	•46
(2) 공공수역의 코프라나-PCB	·47
(3) 배출가스 및 소각잔사중의 코프라나-PCB	·48
5. 다이옥신 기준 및 독성등가환산	·49
가. 소각시설의 다이옥신 배출기준	·49
(1) 우리나라	·49
(2) 일본	·50
(3) 미국	·50
나. 배출가스의 다이옥신 측정	·51

다. 다이옥신 독성등가환산농도
6. 외국의 다이옥신방지시설
가. 일본
나. 미국
다. 유럽
제5절 열분해가스화 용융로의 부산물
1 바닥재 재활용제품의 환경유해성
2. 외국의 소각부산물 재활용 기준 및 시험방법
제3장 실험장치 및 분석방법 ·······61
제1절 실험장치61
1. S형 용융시설(스토커방식 열분해가스화 용융로)61
2. T형 용융시설(압축투입방식 열분해가스화 용융로)63

З.	Р형	용융시설((플라스마방스	님 열분해가스화	용융로))

제2절 시료채취 및 전처리 ······ 67 1. 현장측정 ······· 67 2. 시료채취 ······ 67 3. 다이옥신 전처리 ····· 67 4. 클로로벤젠류 및 클로로페놀류 전처리 ····· 70 가. 클로로벤젠류 ···· 70

나. 결정질	구조	′4
다 중금속	용출율	'4

제4장 결과 및 고찰
제1절 시료 폐기물의 성상
제2절 열분해가스화 용융시설의 유해가스 배출특성76
1. S형 용융시설(스토커방식 열분해가스화 용융로)76
가. 다이옥신
나. 코프라나-PCB ~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~
2. T형 용융시설(압축투입방식 열분해가스화 용융로)80
가. 다이옥신80
나. 코프라나-PCB ······82
3. P형 용융시설(플라스마방식 열분해가스화 용융로)84
가. 다이옥신 ~~~~~84
나. 코프라나-PCB ~~~~~86
다. 클로로벤젠90
라. 클로로페놀
제3절 열분해가스화 용융시설 부산물의 재활용성94
1. 슬래그의 표면특성 및 화학조성94
2. 슬래그의 결정질 특성97
3. 슬래그의 중금속 용출율 및 유기염화물 함량99
가. 슬래그의 중금속 함량 및 용출율99
나. 용융슬래그의 다이옥신 함량99
다. 용융슬래그의 클로로벤젠 함량
4. 용융슬래그의 재활용성

제5장	결	론	······································	106
Refere	ence	s		109
Apper	ndixe	s	······································	121

List of Figures

Fig. 2-1. Cellulose structure by gasification temperature	6
Fig. 2-2. Composition of byproducts according to pyrolysis temperature	·•8
Fig. 2-3. Composition of pyrolysis gas by temperature	-9
Fig. 2-4. Composition of waste coke by pyrolysis temperature	-9
Fig. 2-5. Effect of process temperature on pyrolysis gas composition	10
Fig. 2-6. CO concentration by pyrolysis temperature by pyrolysis temperature	13
Fig. 2-7. CO, CO ₂ concentration by pyrolysis temperature and pressure \cdots	13
Fig. 2-8. Carbon gasification equilibrium of pyrolysis temperature	14
Fig. 2-9. Carbon gasification equilibrium of pyrolysis pressure	15
Fig. 2-10. Phase diagram of CaO - Al_2O_3 - SiO_2 \cdots	17
Fig. 2-11. Phase diagram of CaO - Al $_2O_3$ - SiO $_2$	17
Fig. 2-12. Distribution chart of ash composition after treatment	18
Fig. 2-13. Flow diagram of traditional gasification melting process	20
Fig. 2-14. Comparison of incineration and ash melting type and pyrolysis	
gasification melting type	21
Fig. 2-15. Unit cost of incineration+ash melting type and pyrolysis	
gasification melting type	21
Fig. 2-16. Shaft type(one body) pyrolysis gasification melting process	28
Fig. 2-17. Pusher P-type pyrolysis gasification melting process	29
Fig. 2-18. Stoker P-type pyrolysis melting process	30
Fig. 2-19. Fluidized bed pyrolysis gasification melting process	31
Fig. 2-20. Dioxins & Furans formation mechanism in waste incinerator	37
Fig. 2-21. PCDDs/PCDFs formation pathways from precursors	38
Fig. 2-22. Dioxin contents of RDF waste	39
Fig. 2-23. Formation of furan	40
Fig. 2-24. Formation of dioxin	40
Fig. 2-25. Correlation of dioxin concentration and PVC mixing rate	41

Fig.	2-26	. Annual variation of dioxin concentration in ambient air47
Fig.	2-27	. Flow diagram of sampling and pre-treatment for dioxin analysis $\cdot 52$
Fig.	3-1.	Schematic diagram of S-type facility62
Fig.	3-2.	Schematic diagram of T-type facility62
Fig.	3-3.	Schematic diagram of P-type facility63
Fig.	3-4.	Extraction method for PCDDs/PCDFs64
Fig.	3-5.	Pre-treatment for PCDDs/PCDFs analysis65
Fig.	3-6.	Multi layer silica gel column for chlorobenzenes
		pre-treatment
Fig.	3-7.	Extraction method for dioxin(PCDDs/PCDFs)68
Fig.	3-8.	Pre-treatment for dioxin(PCDDs/PCDFs) analysis69
Fig.	3-9.	Multi layer silica gel column for chlorobenzenes
Fig.	3-10	. Pre-treatment method of the chlorophenols71
Fig.	4-1.	Particulate and gas phase dioxins concentration variation
		on the each sampling site at the S-Type facility78
Fig.	4-2.	Gas and particulate phase coplanar-PCBs concentration
		variation at the S-type facility
Fig.	4-3.	Congener profiles of coplanar-PCBs at the P-type facility80
Fig.	4-4.	Particulate and gas phase dioxins concentration variation
		on the each sampling site at the T-type facility82
Fig.	4-5.	Gas and particulate phase coplanar-PCBs concentration
		variation at T-type facility83
Fig.	4-6.	Congener profiles of coplanar-PCBs at the T-type facility
Fig.	4-7.	Particulate and gas phase dioxins concentration variation
		on the each sampling site at the P-type facility
Fig.	4-8.	Gas and particulate phase coplanar-PCBs concentration
		variation at the P-type facility
Fig.	4-9.	Congener profiles of coplanar-PCBs at the P-type facility
Fig.	4-10	. Chlorobenzenes concentration of gas phase and particulate

phase in pyrolysis gasification furnace outlet and stack90

Fig.	4-11.	Congener profiles of chlorobenzenes isomer in pyrolysis
		gasification furnace outlet and stack flue gas
Fig.	4-12.	Chlorophenols concentration of gas phase and particulate phase
		in pyrolysis gasification melting furnace outlet and stack flue gas $\ 92$
Fig.	4-13.	Congener profiles of chlorophenols isomer in pyrolysis gasification
		melting furnace outlet and stack flue gas
Fig.	4-14.	Surface image of melting slag93
Fig.	4-15.	EDX patterns of melting slag95
Fig.	4-16.	XRD patterns of melting slag ······97
Fig.	4-17.	Dioxins pattern of slag in pyrolysis gasification melting system …102

List of Tables

Table 2-1. Pyrolysis process of waste by temperature
Table 2-2. Composition of waste
Table 2-3. Composition of byproducts according to pyrolysis temperature
Table 2-4. Heat capacity of generator gas and water gas15
Table 2-5. Plans of ordering the pyrolysis gasification melting process plant in Korea22
Table 2-6. The present technology state of pyrolysis gasification melting
process in Korea23
Table 2-7. The number and capacity of operating facility of pyrolysis gasification
melting in Japan
Table 2-8. Comparison of stoker incineration process and pyrolysis gasification
melting process ·····25
Table 2-9. Factors affecting the demand for pyrolysis gasification
melting process
Table 2-10. Number of position isomers for tetra- to octa- PCDD/PCDFs32
Table 2-11. US EPA classification of carcinogenicity of chemicals
Table 2-12. Dioxin emissions from various combustion sources
Table 2-13. International toxicity equivalent factors(I-TEF) for PCDDs/PCDFs36
Table 2-14. Toxic equivalent factor(TEF) of dioxins and coplanar- PCB44
Table 2-15. Dioxin and coplanar-PCB of ambient air monitoring result
in Japan46
Table 2-16. Dioxin monitoring result of public water area in Japan48
Table 2-17. Dioxin standards of municipal solid waste incinerator in Korea49
Table 2-18. Dioxin standard of incinerator c gas, waste water and bottom
ash in Japan50
Table 2-19. Performance analysis data of emission gas control system of
incinerator in Japan53
Table 2-20. Emission gas control system status of incinerator in U.S.A54

Table 2-21. Emission gas control system status of incinerator in E.U55 Table 2-22. Dioxin control system assembly and dioxin removal efficiency ...55 Table 2-23. Analytical results of recycled bottom ash brick and general for-construction brick57 Table 2-24. XRF analysis results of recycled bottom ash brick and Table 3-3. GC/MS analytical condition of chlorobenzenes and chlorophenols ...73 Table 3-4. Analytical condition of X-Ray diffractometer74 Table 4-1. Composition of waste used in this study75 Table 4-2. The air pollutants and dioxin concentration in pyrolysis gasification melting process of the S-type facility77 Table 4-3. The air pollutants and dioxins concentration in pyrolysis gasification Table 4-4. The air pollutants and dioxin concentration in pyrolysis gasification melting process of the P-type facility85 Table 4-5. The coplanar-POBs concentrations of stack at the 3-type pyrolysis gasification melting system ······89 Table 4-8. Dioxins pattern of slag in pyrolysis gasification melting system101 Table 4-9. Chlorobenzenes concentrations of melting slag103 Table 4-10. Recycling and landfill standard for MSW incinerator bottom ash in Germany105

Abstract

A Study on Emission Behavior of Hazardous Materials in the Pyrolysis Gasification and Melting Facility

Shin Chan-ki Advisor : Prof. Shin Dae-yewn Ph.D. Department of Environmental Bioengineering Graduate School of Chosun University

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 furnace is presented as a alternative of incineration process.

In this study, I selected three types(S,T,P) of pyrolysis-gasification-melting facilities with pilot scale, investigated emission behaviors of dioxin and hazardous materials having similar toxicity of dioxin, investigated an environmental review for melting slags from by-product of the facilities, and could obtain the following results.

1. In the case of S-type(stoker type pyrolysis-gasification-melting), domestic wastes with 39.81% of moisture content, 47.15% of combustible content, and 3.03% of ash content are used, and dioxin concentration at outlet of waste heat boiler(184°C) under low temperature zone is higher than that at outlet(878°C) of pyrolysis-gasification furnace or at outlet(650°C) of melting furnace of under high temperature zone. However, it was examined that

dioxin concentration at the stack is 0.155 ng TEQ/Sm³ and lies below the emission standard(10 ng TEQ/Sm³) of dioxin concentration for small size incinerator. Also, average removal efficiency of dioxin is 93.23% in semi-dry-reactor/bag-filter(SDR) as a prevention facility. It is found that concentration of co-planar-PCB at outlet of pyrolysis-gasification chamber of S-type facility is 0.126 ng-WHO TEQ/Sm³ and ratios of gas-phase and particle-phase are 12.8% and 87.2%, respectively. It occurs that concentration of total co-planar-PCB at outlet of waste heat boiler is 0.101 ng-WHO TEQ/Sm³ and this concentration at outlet of waste heat boiler is about 20% less than that at outlet of pyrolysis-gasification chamber.

2. In the case of T-type(compression-pusher type pyrolysis-gasification-melting), domestic wastes with 52.82% of moisture content, 41.21% of combustible content, and 5.97% of ash content are used, and dioxin concentration at outlet(39°C) of water-jet-type cooling system under low temperature zone is higher than that at outlet(1,026 $^{\circ}$) of gasification-melting burner under high temperature zone. Also, it is found that removal efficiency of gasification treatment facility as dioxin prevention facility are 0.217 ng-TEQ/Sm³ of dioxin at back-end of gasification-melting chamber and 0.046 ng-TEQ/Sm³ of dioxin at outlet of water-jet-type cooling facility. It occurs that dioxin concentration in gasification treatment facility is about 4.7 times less than that at outlet of gasification-melting chamber and this type facility satisfies the emission standard(10 ng TEQ/Sm³) of dioxin concentration for small size incinerator. It is found that concentrations of co-planar-PCB are 0.070 ng-WHO TEQ/Sm³ at outlet of gasification-melting chamber and 0.009 TEQ/Sm³ the na-WHO at final outlet and removal efficiency of co-planar-PCB in gasification treatment facility is about 87%.

3. In the case of P-type(plasma pyrolysis-gasification-melting), contents of

target wastes containing much vinyl are 8.83% of moisture, 83.62% of combustible, and 7.55% of ash, respectively. It occurs that dioxin concentration at outlet(250°C) of semi-dry-reactor/bag-filter(SDR) under low temperature condition is higher than that at outlet(893℃) of pyrolysis-gasification furnace. It occurs that dioxin concentrations of each process are 3.107 ng-TEQ/Sm³ at outlet of pyrolysis-gasification burner and 0.439 ng-TEQ/Sm³ at the final outlet and that average removal efficiency of dioxin in semi-dry-reactor/bag-filter is about 85.87%. However, it is found that the concentration at the final outlet satisfies the emission standard(10 ng TEQ/Sm³) of dioxin concentration for small size incinerator. It would be concluded that combination of bag-filters having excellent removal efficiency for micro-size particles might have advantage as dioxin prevention facility because ratio of particulate-phase dioxin is higher than that of gas-phase in flue gas of all of three type facilities.

4. While passing heat exchanger, waste heat cooling system, and semi-dry-reactor/bag-filter in P-type facility, concentration of particulate-phase chlorobenzenes decreases that and of gas-phase chlorobenzenes increases. Also, among six kinds of chlorobenzene isomers, concentrations of mono-chlorobenzene and hexa-chlorobenzene decrease, and concentrations of di-chlorobenzene, tri-chlorobenzene, tetra-chlorobenzene, and penta-chlorobenzene increase. While passing heat exchanger, cooling system,and semi-dry-reactor/bag-filter, concentration of particle-phase chlorophenols decreases and that of gas-phase chlorophenols increases. Also, among five kinds of chlorophenol isomers, concentrations of mono-chlorophenol and tetra-chlorophenol decrease, and concentrations of di-chlorophenol, tri-chlorophenol, penta-chlorophenol increase.

5. Observation result of scanning electron microscope about surface of

melting slag from three pyrolysis-gasification-melting processes represents that melting slag cooling with water has smooth surface, on the other hand melting slag cooling with air has rough surface and small-sized bubbles. It is concluded that crystalline structure of slag is influenced by composition of domestic waste melted, melting condition, cooling condition of slag, and so on. In melting slag of three facilities, amount of dioxin existence is 2.92 pg-TEQ/g of S-type, 0.87 pg-TEQ/g of T-type, and 0.21 pg-TEQ/g of P-type, and lies below the Japanese emission standard(3 ng TEQ/Sm³) of dioxin concentration for burning materials. Also, it is investigated that almost no heavy metal flows out from slag of three facilities(S,T,P) and slag becomes stable passing through pyrolysis-gasification-melting processes.

6. Through a case study on domestic and foreign researches and a result of this study on pyrolysis-gasification-melting processes and emission behavior of hazardous materials, exhibition operation and political support for research and development would be required because of advantages of pyrolysis-gasification-melting technology that reduces toxic hazardous materials of dioxin, chlorobenzene, chlorophenol etc. as against existing incinerating facility and makes very stable and harmless melting slag.

제1장 서 론

제1절 연구배경

폐기물 소각기술의 연구는 과거 비위생 매립지 주변의 악취 및 위생해충 발생, 하천·토양·지하수 오염 등의 요인으로 지역 이기주의가 팽배하여 매립 부지를 확보 하기 어렵고, 쾌적한 환경에 대한 국민의 요구 수준이 향상되어 짧은 시간 동안 폐기물을 감용, 감량하여 안정화하고 소각열을 회수하기 위한 목적으로 1990년대 이후 급속히 진행되었다.

소각시설은 1995년 폐기물 종량제 도입 이후, 중·소형 규모가 급속히 설치되어 2002년 현재 운영중인 것은 6,168개소이다. 이 중 자치단체가 관리하는 생활폐기 물 소각시설이 전체의 31%인 1,912개소이고, 사업자가 자체처리하거나 중간처리업 소에 위탁하여 운영하는 사업장폐기물 소각시설이 69%인 4,256개소이다.¹⁾

생활폐기물 발생량은 2004년 말 환경부 통계에 따르면²⁾ 1996년부터 2003년까지 IMF 직후인 1997년과 1998년에 다소 감소하다가 1999년 이후 지속적으로 증가하는 추세이다. 생활폐기물의 처분은 매립비율이 점차 감소하고, 소각 및 재활용 비율 이 증가하고 있다. 소각비율은 폐기물 발생량의 증가, 매립지 확보의 어려움, 가 연성 폐기물의 조기 안정화 등의 요인으로 당분간 증가할 것으로 예상된다.

생활폐기물 소각의 가장 큰 문제점은 음식물류폐기물과 같은 염소화합물과 비 닐, 플라스틱 등 2중 결합을 가진 고분자물질이 포함되어 있어서, 소각부산물로서 HCI, Cl₂ 및 유독성 유기염화물 등이 배출되는 것이다.^{3~6)} 이와 같은 염화물 소각 부산물의 생성을 억제하기 위해 정부에서 음식물류폐기물을 분리·수집하여 퇴비화, 사료화 등의 방법으로 별도 처리도록 함으로써 소각시설에서 침출수관리의 어려움 이 없어지고, 악취까지 현저히 줄어들게 되었다.

소각시설에서 배출되는 염화물 소각부산물 중에서 대표적인 물질은 다이옥신 (PCDD/PCDFs: Polychlorinated dibenzo-p-dioxin & Polychlorinated dibenzofuran) 이다.^{5~13)} 폐기물 소각시설에서 배출되는 다이옥신을 통제하기 위해서 폐기물관리 법¹⁴⁾에 소각시설 설치기준을 제정하여 다이옥신 최소 배출조건인 연소실 출구온도 850℃이상, 보일러 출구온도 200℃이하, 가스체류시간 2초 이상유지하여 운전하 고, 다이옥신 배출농도를 0.1ng-TEQ/S㎡미만으로 규제하고 있으며, 그 기준은 점 차 엄격해질 전망이다.^{13~15)}

페기물의 열분해가스화 용융기술은 당초 일본에서 스토커방식 소각로에서 영화 물 소각부산물이 많이 배출되는 문제점을 해소하고, 스토커방식 소각로나 유동상 식 소각로에서 배출되는 바닥재를 용융처리하기 위해 개발되었다.^{16,19,30~41)} 페기물 을 가열 혹은 부분 연소하여 미연가스(unburn gas), 촤(char)등을 발생시키고, 동 시에 발생한 불연성물질과 재를 용융점이상의 고온에서 열적처리한 후 냉각시키는 기술이며,^{16,17,30,31)} 용융 시 로의 온도를 고온으로 유지해야 하기 때문에 발열량이 많은 페기물에 유리하다.

열분해가스화 용융기술은 일본에서는 2002년 이후 상업운전이 실시되었고, 우리 나라에서도 3-4기가 설계 및 건설 중에 있으며, 여러 연구기관에서 연구하고 있 다.³⁰⁻³⁴⁾ 2000년 이후 국내 열분해가스화 용융기술 개발현황을 살펴보면 상용화 시 설의 독자적 기술개발은 거의 없고, 선진국과 제휴하여 기술도입을 추진하고 있 다.²⁵⁾

지금까지 폐기물처리시설에서 배출되는 염화물 소각부산물 등 유해오염물질의 발생 및 제어에 대한 연구는 주로 생활폐기물 소각시설의 대기오염방지시설이나 배출가스를 중심으로 이루어졌으며, 열분해가스화 용융시설에 관한 연구는 미미하 다.^{18,19)}

제2절 연구목적

생활폐기물 소각시설이 늘어남에 따라 소각재 배출량이 증가하여 소각재 발생량 을 저감하거나 안전하게 재활용하는 방안을 모색하고, 소각시설 배출가스 중의 유 해물질을 제어할 필요성이 대두되고 있다.

본 연구에서는 소각시설 배출가스의 유해물질발생을 최소화하고 바닥재를 용융 하여 안전하게 재활용하기 위한 목적으로, 국내에서 개발하여 실증단계를 마치고 최적 운전조건을 모색하여 상용화를 추진 중인 세 가지 생활폐기물 열분해가스화 용융시설에서 부산물로 발생하는 배출가스와 용융슬래그의 특성을 조사하고자 한 다.

이를 위하여 시료 폐기물의 조성을 분석하고, 스토커방식 열분해가스화 용융 로(이하 S형 용융시설), 압축투입방식 열분해가스화 용융로(이하 T형 용융시설) 및 플라스마방식 열분해가스화 용융로(이하 P형 용융시설)의 배출가스와 용융슬 래그의 특성을 조사한다.

배출가스는 가스냉각설비, 방지시설 등 부대설비의 전. 후단에서 기체상 및 입 자상 다이옥신, 다이옥신과 유사한 독성 때문에 세계보건기구(WHO)와 일본 등 선진 국에서 다이옥신으로 관리하고 있는 코프라나-PCB(coplanar polychlorinated biphenyl), 다이옥신 전구물질로 알려진 chlorobenzenes과 chlorophenols의 특성을 조사한다.

또한 용융슬래그의 재활용성을 검토하기 위해 표면특성, 화학조성, 결정 질 특성, 중금속 용출율 및 유기염화물의 함량 등을 조사한다.

제2장 이론적 배경

제1절 열분해가스화용융기술

열분해는 500~1,000℃의 무산소 상태에서 유기성 폐기물이 탄화수소·일산화탄 소 등의 가연성 가스, 각종 유기화합물을 함유한 타르(tar)·기름(oil) 등의 열분 해유 및 촤(char) 등으로 탄화 분해하는 프로세스이고, 가스화는 저산소 분위기에 서 탄화 분해하는 프로세스를 말한다.

열분해가스화용융은 폐기물을 저산소 분위기에서 부분 열분해 및 가스화하여 탄 화하고, 부산물인 가연성 가스 및 열분해유 등을 연소시켜 바닥재를 1,300~1,450℃ 에서 용융슬래그로 만들며, 여분의 가연성 가스를 2차 연소실에서 완전 연소시켜 폐열보일러에서 열을 회수하는 기술이다.^{25,26,30,31)}

1. 열분해 기술

가. 폐기물 열분해반응

Table 2-1에 온도에 따른 폐기물의 열분해반응을 나타내었다.

폐기물의 열분해반응은 크게 건조 - 건류 - 가스형성단계로 구분된다. 200℃이 하에서는 수분이 열적으로 분리되는 건조공정이 진행되는 데, 1기압일 경우 540 kcal/kg-H₂O 이상의 많은 에너지가 소비된다. 따라서 수분함량이 많은 sludge, 오 수 등 액상 폐기물을 처리할 경우에는 압축, 건조 등 전처리과정을 거쳐 투입하는 것이 좋다.

200~250℃에서는 탈산화, 탈황, 탈CO₂, H₂S화합물 분리 등의 반응이 일어나고, 250~340℃에서는 탈지방질 및 탈메탄이 진행된다. 또 340~400℃에서는 C-O 및 C-N 화합물이 분리되고, 400~600℃에서는 피치, 타르 등이 생성되며, 회화온도인 600℃ 이상에서는 올레핀, 에틸렌 등이 부틸렌으로 전환된다. 600~1,200℃영역에서는 건류 부산물들이 분해되고 다양한 가스가 생성된다. 즉 고체 카본 및 액상 유기물로부터 H₂, CO, CO₂, CH₄ 등 무기가스가 생성된다. 이와 같은 기체상 또는 고·액상 물질의 기본적인 생성반응식은 다음과 같다.

$CnHm \rightarrow xCH_4 + yH_2 + zC$	[1]
$CH_4 + H_2 O \rightarrow CO + 3H_2$	[2]

$$C + H_2 O \rightarrow CO + H_2 C \qquad [3]$$

$$C + CO_2 \rightarrow 2CO \qquad [4]$$

또한 다중 고분자 C-H화합물은 H₂, CH₄, 고체탄소로 분해되는데, 메탄은 H₂O와 반응하여 CO 와 H₂로 전환되고(합성가스), 분리된 고체탄소는 수증기 또는 CO₂와 반응하여 수소나 연료가스를 생성한다.

Temperature	Chamical reaction		
(Ĵ)			
100~200	Thermal drying, evaporation		
200-250	De-acidification, de-sulfurization, de-carbon monoxide,		
200~250	de-polymerization, H ₂ S-compound separation		
250~340	De-fatty material, de- methane and another fatty material		
340~380	Carbonization (C-carbonization oil)		
380~400	Isolation of C-O and C-N compound		
400~600	Transformation of pitch(or carbonization tar)		
600	Isolation of thermal material from pitch, generation of		
000	aromatic compound		
>600	Olefin.(Ethylene-) Ethylene → Butylene		

Table 2-1. Pyrolysis process of waste by temperature

Fig. 2-1에 가스화온도에 따른 셀룰로오스의 구조변화를 나타내었다.

종이류, 판지, 나무 및 주방이나 정원폐기물 등 셀룰로오스 함유물질은 온도에 따라 중합물과 H₂O, CO₂, NH₂, HCI, H₂S, CH₄ 등의 가스를 생성하는 데, 기본적인 열분해 반응식은 다음과 같다. $3(C_6H_{10}) \rightarrow 8H_2O + C_6H_8O + 2CO_2 + CH_4 + H_2 + 7C$ [5]

중합물은 열적 탈중합에 의해 탄소수가 다른 다양한 단위체로 분해된다. 즉 PE 나 PP는 열분해 되어 파라핀왁스를 형성하는 데, 1차 반응은 대개 2차 반응과 동 시에 일어난다. 이때 1차 반응 생성물의 중합반응도 진행되는 데, 저온에서 대부 분 타르를 생성한다. 또한 타르는 일부 분해되어 가스와 coke를 형성한다.



Fig. 2–1. Cellulose structure by gasification temperature.

나. 폐기물의 열분해 특성

폐기물의 열분해반응에서는 타르, 오일 및 오염물질 등을 함유한 응축된 액상물 질, 금속, 유리, 모래, coke와 같은 잔류물 및 기체상 물질 등 여러 부산물이 생 성되며,³⁹⁾ 이러한 부산물의 조성과 함량은 여러 인자들에 따라 달라진다.

Table 2-3에 도시생활폐기물의 조성을 나타내었다.

Parameter	Unit	Composition
Moisture	wt %	32.1
Low calory	MJ/kg	7.2
Ash	wt %	34.3
С	wt %	19.0
Н	wt %	6.2
0	wt %	38.7
N	wt %	1.1
S	wt %	0.1
CI	wt %	0.6

Table 2-2. Composition of solid waste

Table 2-3과 Fig. 2-2에 폐기물의 열분해 온도에 따른 부산물의 조성을 나타내 었다. 550℃이하에서는 오일, 타르 등 액상생성물의 농도가 높고, 550~800℃범위 에서는 오일, 타르의 생성량은 적고, 주로 열량이 높은 가스가 생성된다. 열분해 온도가 상승함에 따라 열량이 높은 가스농도가 높아지고 반대로 coke량은 감소하 였다.

Table 2-3. Composition of byproducts according to pyrolysis temperature

Pyrolysis temperature [℃]	Pyrolysis gas [kg/kg-waste]	Acid condensation (moisture) [kg/kg-waste]	Waste coke [kg/kg-waste]
482	0.123	0.611	0.247
648	0.186	0.186	0.592
815	0.237	0.597	0.172
926	0.244	0.587	0.177



Fig. 2–2. Composition of byproducts according to pyrolysis temperature.

Fig. 2-3에 폐기물의 열분해 온도에 따른 배출가스의 조성을 나타내었다. 열분 해 온도가 상승함에 따라 CO₂발생량이 감소하고 H₂O생성량이 증가하며, 650℃이상 에서는 CH₄와 C₂H₀생성량이 감소하고 CO 및 C₂H₄의 생성량이 증가한다.

열분해 온도는 열분해가스의 열량에 대한 공정변수가 된다. H₂와 CO의 연소열이 HO = 12.7 MJ/N㎡ 또는 HO = 12.6 MJ/N㎡ 일 때 CH₄와 C₂H₄의 값은 대략 3배와 5배 크다. 따라서 열량이 높은 메탄과 같은 탄화수소화합물의 발생량을 증가시키기 위 해서는 열분해 온도를 고온으로 유지하는 것이 좋다.



Fig. 2-3. Composition of pyrolysis gas by temperature.

Fig. 2-4에 폐기물의 열분해 온도에 따른 폐 coke의 조성을 나타내었다. 열분해 온도가 증가함에 따라 액상생성물의 생성량이 감소하고, 550~800℃범위에서 카본 의 생성량이 증가하는 경향을 나타낸다.



Fig. 2-4. Composition of waste coke by pyrolysis temperature.

Fig. 2-5에 종이류의 열분해 온도에 따른 생성가스의 조성을 나타내었다. 온도 가 상승함에 따라 열분해 가스의 CO분율은 약간씩 감소한 반면, CO₂분율은 크게 감 소한다. CH₄와 CnHm농도는 약 550℃에서 최대치에 이른 후 수소분해반응에 의하여 감소하고, 수소는 550℃이후 급격히 증가하여 700℃ 부근에서 최대치에 이른 후 감소한다.



Fig. 2-5. Composition of gas by pyrolysis temperature in papers.

2. 가스화 기술

열분해 중간생성물인 기체상, 고·액상 물질에 가스화제를 첨가하여 가스화 반 응을 일으키면 기체상 가연성물질과 ash 또는 슬래그로 전환된다.

가스화반응이 일어날 때 coke함유 잔류물들은 가스화제를 첨가함에 따라 더 많 은 기체상 물질들을 생성한다. 따라서 가스화란 열분해공정이 더욱 진전된 상태라 고 할 수 있다. 또한 화상에서 열분해 잔류물 중에 잔류하는 카본물질들은 800℃ 이상 온도에서 산소주입량이 화학양론비에 못 미치더라도 산화된다.

가스화반응의 가스화제로서는 수증기, CO₂, 산소, 공기 등이 이용되며, 반응생성 물은 가스화제에 따라 달라진다. 가스화는 부분연소이지만, 배출가스와 가스화 생 성물의 결합공정으로서 독립된 공정이다. 가스화 반응에너지는 가스화 반응로에서 유기성 물질의 부분 연소를 통해서 공급된다.

가스화 반응은 사용된 산소, 공기, 수증기, 수소, CO₂ 등 가스화제에 따라 다음 과 같이 진행된다.

산화반응 (발열)

$C + O_2 \rightarrow CO_2$ [1]
------------------------------	---	---

$$CxHy + (x + 1/4y)O_2 \rightarrow xCO_2 + 1/2yH_2O$$
 [2]

 $CxHy + xH_20 \rightarrow xC0 + (x + 1/2y)H_2$ [5]

$$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$$
 [6]

반응식[1]과 [2]의 카본 부분연소에 의해서 가연성물질이 연소되고, Boudouard 반응[3]에 의해 카본은 CO₂와 반응한다. 연소온도가 높고 산소농도가 낮을수록 CO 발생량은 증가한다. 카본연소에 의한 [3]식의 CO/CO₂비는 Boudouard 평형에 따라 다음과 같이 계산된다.

$$\mathcal{C}(g) + CO_2 = 2CO \qquad [7]$$

$$K_2 = \frac{1}{a_c} \cdot \frac{\vec{P}_{CO}}{P_{CO_2}}$$

- Δ பூ은 다음 식으로 계산된다.

$$CO_2 = C + O_2 \qquad \Delta G = -94,200 - 0.20 T$$
 [8]

$$2C + O_2 = 2CO$$
 $\Delta \mathring{G} = -53,400 - 41.90T$ [9]

$$C + CO_2 = 2CO$$
 $\Delta \mathring{G} = -40,800 - 41.70T$

 $-\Delta G = -RT \ln K$ 의 관계식으로부터

$$RT \ln a_c = 40,800 + 41.70 T + RT \ln \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}$$
 [10]

- (10)식에서 _{*a_c*=1로 하면,}

$$RT \ln \frac{\vec{P}_{CO}}{P_{CO_2}} = -40,800 + 41.70 T$$
 [11]

- (11)식에서
$$P_{CO} = P \cdot \frac{(CO)}{100}$$
이므로,
 $P_{CO_2} = P \cdot \frac{(CO_2)}{100} = P - \frac{[100 - (CO)]}{100}$ [12]

- (12)식을 (11)식에 대입하면,

$$RT\ln\left[\frac{\cancel{P}}{100} \left\langle \frac{(CO)^2}{100 - (CO)} \right\rangle\right] = 40,800 + 41.70T$$
 [13]

 $\therefore P = P_{CO} + P_{CO_2} + P_C \rightarrow P_{O_2}; P_{CO}$ 에 비해 극소 조작이므로 무시

Fig. 2-6 및 2-7은 [10]식과 [13]식의 결과를 나타낸 것이다.

카본의 연소반응에서 a_c가 일정하면 CO/CO₂비는 온도가 증가함에 따라 증가하고, 카본의 활성도가 클수록 증가한다. 또한 a_c = 1인 상태에서는 Pco + Pco₂가 1atm 이하로 갈수록 CO/CO₂비가 증가한다.



Fig. 2-6. CO concentrations by pyrolysis temperature.



Fig. 2-7. CO, CO₂ concentrations by pyrolysis temperature and pressure.

수소가스반응은 가스화공기에 수증기를 첨가함으로써 일어나는 데, 저온에서는 CO₂와 H₂의 반응[3식], 고온에서는 CO와 H₂의 반응[4식]이 진행된다.

탄소의 산화반응은 발열반응이고, Boudoudard반응과 수소가스반응은 흡열반응이 며, 수증기첨가에 의한 가스화반응[5식]은 발열반응이지만 비용이 많이 들어 실행 되지는 않는다.

Fig. 2-8과 2-9에 수증기로 가스화할 때 탄소의 온도와 압력에 따른 [4식]과 [5 식]의 부분평형반응을 각각 나타내었다.

가스화 반응속도는 온도뿐만 아니라 연소물질의 내부확산, 기공직경 등 기공성 에 따라 달라진다. 이러한 이유로 열분해된 폐가스는 전처리되지 않은 폐가스보다 훨씬 더 잘 가스화되고, 액상물질보다는 고상물질이 더욱 가스화하기 쉽다.

가스화반응에서 생성되는 gas 생성물의 조성은 가스화제 및 배기 온도에 따라 달라진다. 공기와 수증기의 혼합가스화제가 투입될 때에는 generator 가스와 water 가스의 혼합비율에 따라 gas형 생성물의 성분과 열량이 결정된다. 비록 열 량이 낮은 가스일지라도 1,000℃이상 고온 가스화 공정의 수율이 중온 정도의 가스 화 공정보다 높게 나타난다.



Fig. 2–8. Carbon gasification equilibrium of pyrolysis temperature.



Fig. 2-9. Carbon gasification equilibrium of pyrolysis pressure.

Table 2-4에 혼합가스와 수성가스의 발열량을 나타내었다. 수성가스의 조성이 CO 40%, H₂ 50%일 때 발열량이 12,600 KJ/N㎡임을 알 수 있다.

Gas composition	Generator gas	Water gas
CO	21 ~ 30%	40%
H ₂	11 ~ 18%	50%
CO ₂	5 ~ 11%	5%
N ₂	47 ~ 56%	4%
H ₂ 0	_	1%
Low calority	5,040 KJ/Nm³	12,600 KJ/Nm*

Table 2-4. Heat capacity of generator gas and water gas

3. 용융기술

열분해-가스화공정에서 유기성폐기물은 대부분 가스화되어 배출가스와 함께 배 출되지만, 무기물, 금속류 등 가스화 되지 않는 물질들은 잔류한다. 잔류물질에는 중금속이 포함되어 있다. 따라서 소각잔류물을 고온에서 용융시켜(유리화 또는 slag화) 재활용하거나 중금속이 용출되지 않게 처리하여야 한다.

용융에 사용되는 에너지원은 전기, 탄소류, 가스류 등이며, 용융로의 특성에 따 라 선정된다. 에너지비용을 절감하기 위해서 열분해가스화 부생물인 합성가스 (syngas) 또는 폐수증기로 만든 전기에너지를 이용한다.

용융기술은 단순히 폐기물이나 소각재를 고온 분해시키는 것만이 아니다. 발생 된 ash의 화학성분에 따라 용융온도, 물리적 특성, 용도, 중금속 고용도 등이 달 라지기 때문에 여건에 맞는 슬래그를 만드는 것이 중요하다.

생활폐기물 바닥재의 화학적 성분은 보통 7~12종이며, 주요 성분은 다음과 같은 3성분계이다.

- 1) CaO SiO₂ Al₂O₃ 계
- 2) CaO SiO₂ FeO 계

바닥재 주요 성분인 3가지 산화물의 조성에 따라 용융온도와 처리 후 만들어진 용융슬래그의 광물상을 추정할 수 있으며, 3상 상태도로서 나타낸다.

Fig. 2-10에 CaO - Al₂O₃ - SiO₂ 3상구조도를 나타내고, Fig. 2-11에 CaO - FeO - SiO₂ 3상구조도를 나타내었다.

두 가지 3상 구조도에서 보는 바와 같이 SiO2망상구조에 Ca²⁺이 침입하면 망상구조 가 파괴되고 슬래그의 물리적 특성이 달라진다.

위 사항을 종합하면, 도시폐기물 소각재를 연속 용융처리하기 위해서는 염기성 산 화물과 산성 산화물을 적절히 혼합하고, 용융온도, 용융시간 등을 알아두어야 한다. 또한 용융슬래그를 재활용하기 위해서는 냉각조건이 주요 변수이다.



Fig. 2-11. Phase diagram of CaO - FeO - SiO₂.
Fig. 2-12에 생활폐기물 용융슬래그의 조성을 나타내었다. Fig. 2-11과 비교하 면, 용융온도는 1,400℃이고, 광물상은 Wollostonite구조임을 알 수 있다. 슬래그 는 여러 산화물들로 구성되며 화학적 조성에 따라 슬래그의 물리적 특성이 달라지 고, 용융슬래그 이용에 영향을 미친다.



Fig. 2–12. Distribution chart of ash composition after treatment.

슬래그 용융의 주요 영향인자는 점도(viscosity), 전기전도도(electrical conductivity), 밀도(density) 및 표면적(surface tension) 등 4가지 성질이며, 이 특성이 무기물을 슬래그로 전환하는 용융로 설계, 연속 조업, 에너지수지 및 설비선정 등에 고려된다.

슬래그의 구조를 파악할 때에는 여러 가지 슬래그구성 성분의 용매를 선정하는 것이 중요한 데, 일반적으로 유리의 주성분인 SiO2를 중심으로 조사한다. 보통 SiO2의 망상구조를 파괴할 수 있는 물질의 액성에 따라 산성, 중성 및 염기성 산화 물로 구분하거나, 산화물을 구성하는 산소와 금속 ion간의 인력에 따라 구분한다. 1) SiO₂ + 20²⁻ → SiO₄⁻ (산성) 2) CaO → Ca²⁺ + 0²⁻ (염기성) 3) Al₂O₃ → 2Al³⁺ + 30²⁻ (중성) Al₂O₃ + 30²⁻ → 2AlO₃³⁻

SiO2는 용융상태에서 다음과 같이 염기성 산화물과 반응한다.



4. 열분해가스화 용융기술

가. 원리 및 특성

소각은 과잉공기를 이용하여 폐기물을 태우는 공정이며, 소각 후 폐기물 용량의 15~20%에 상당하는 바닥재가 잔류한다. 바닥재는 매립하거나 용융시켜 슬래그를 만든다.

열분해란 공기가 없는 상태에서 폐기물을 열분해하여 숯, 열분해유(잔사) 및 가 연성 가스를 얻는 공정이고, 가스화란 미량 공기를 주입하면서 탄화수소를 분해하 여 가연성 가스와 잔사 등을 얻는 공정이며, 열분해가스화용융은 폐기물을 가스화 로에서 수 백℃로 열분해하여 가연성 가스와 바닥재를 얻고, 가연성 가스로서 바 닥재를 용융시켜 슬래그를 만드는 공정이다.

Fig. 2-13에 열분해가스화용융의 개략적인 흐름도를 나타내었다.

열분해가스화용융의 공기비는 스토커방식 소각로 1.8보다 훨씬 작은 1.3이기 때 문에 배출가스량이 2/3로 줄어들어 시설규모가 작아지고, 가스화 연소이기 때문에 비산재가 적어 다이옥신이나 중금속 배출이 적으며, 소각재가 용융되므로 자원화 하기 용이하고, 발전효율이 기존 소각로보다 5% 정도 높은 장점이 있다.

반면에 전처리가 필요하고 폐기물, 배출가스, 바닥재의 성상이나 용융슬래그의 용도에 따라 고려할 사항이 많고, 운전에 전문성이 요구되며, 모든 상황을 고려한 최적 운전조건을 적용하기 어렵다는 단점이 있다.



Fig. 2–13. Flow diagram of traditional gasification melting process(solid line).

나. 소각 후 바닥재용융과 열분해가스화용융방식의 경제성

일본에서는 생활폐기물의 80%정도인 연간 약 4천만 톤씩 소각하므로 바닥재 발 생량이 많고, 바닥재 중금속 함량에 대한 매립기준이 강화되어, 소각과 소각재 용 융을 동시에 수행하는 열분해가스화용융방식을 개발하게 되었다.

2002년 기준으로 가동되고 있거나 건설 중인 열분해가스화용융로는 60기 이상이 며, 기존의 소각로에서 배출되는 바닥재도 용융하고 있다.

Fig. 2-14에 바닥재 용융방식과 열분해가스화용융방식을 나타내고,¹¹⁶⁾ Fig. 2-15에 일본 NEDO(신에너지·산업기술총합개발기구)가 제공한 바닥재 용융과 열분해가스 화용융방식의 건설비 및 운영비를 나타내었다.¹¹⁷⁾



Fig. 2-14. Comparison of incineration+ash melting type and pyrolysis gasification melting type.



Fig. 2–15. Unit cost of incineration+ash melting type and pyrolysis gasification melting type.

건설비는 처리규모가 300톤/day이하일 경우, 약 5,500만 엔(4억4천만 원)/ton이고, 100톤/day일 경우에는 약 6,500만 엔(5억2천만 원)/ton으로 두 방식 모두 같다. 그리고 운영비는 열분해가스화용융방식이 약 5,000엔/ton 적게 든다.

따라서 생활폐기물 처리규모가 600톤/day이하일 경우에는 열분해가스화용융방식 이 성능 및 경제성 측면에서 유리하다

제2절 열분해가스화용융기술의 연구동향

1. 국내

열분해가스화용융기술은 여러 연구기관에서 개발하고 있으나, 일부 기술이 실증 단계에서 상용화단계로 접어들고 있을 뿐 아직 상용화된 시설은 없다.

Table 2-5에 열분해가스화용융시설을 발주한 지방자치단체 4곳의 추진 현황을 나타내고, Table 2-6에 2000년 이후 진행되고 있는 열분해가스화용융기술의 개발 현황을 나타내었다. 상용화 시설규모의 독자적 기술개발은 거의 없고, 선진국과 제휴하여 기술도입을 추진하고 있다.

Table 2-5. Plans of ordering the pyrolysis gasification melting facility in Korea

Province	Capacity	Budget(Won)	Project period	Current Progress
Yangsan	200ton/d	627 ×10 ⁸	2003.8~2007.8	Designing plant
Yangju	200ton/d	880 ×10 ⁸	2000.7~2007.12	Performing project
Goyang	300ton/d	945 ×10 ⁸	2004.3~2008.3	Plans project
Chuncheon	100ton/d	450 ×10 ⁸	2004.3~2008.3	Plans project

Table 2-6. 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 production pyrolysis melting process		2005~2008	Daewoo Co.

2. 국 외

외국에서 열분해가스화용융기술은 폐기물의 열분해, 가스화, 연소, 바닥재 용융 등의 단위공정을 조합하는 형태로 개발되고 있다. 일본 Ebara는 유동상가스화연소 와 소각재용융을 조합한 방식이고, 일본 Nippon Steel은 가스화연소(고로식)와 소 각재용융을 결합한 방식이며, 독일 PKA는 열분해가스화방식을 개발하여 상업화 초 기단계에 이르고 있다.^{16,25)}

일본에서는 생활폐기물을 대부분 소각하기 때문에 소각비율이 약 80%로서 매우 높고 바닥재 처리기준도 엄격하기 때문에 열분해가스화 용융시설이 활발하게 연 구·개발되어 2004년도 기준으로 43기(처리용량 7,497톤/일)가 운전되고 있다.^{6,25)}

Table 2-7에 1994년 이후 일본의 열분해가스화 용융시설 설치현황 및 처리용량 을 나타내었다. 2004년 처리용량은 1994년의 10배 이상이다.

Table 2-7. The Number and capacity of operating facility of pyrolysis gasification melting in Japan

Year	~1994	1997	1998	1999	2000	2001	2004
Number of facility	3	5	6	10	11	18	43
Capacity(t/day)	700	1,130	1,280	1,796	1,858	3,212	7,497

영국의 Juniper는 열분해가스화용융 플랜트가 2001년부터 10년간 세계적으로 200~1,000개 건설되고, 비용은 110억 달러정도이며, 주요 시장은 유럽일 것으로 예상하고 있다.

3. 스토커방식소각과 열분해가스화용융기술의 비교

Table 2-8에 기존의 스토커방식 소각과 열분해가스화용융기술을 비교하여 나타 내었다.

ltem	Stoker Incineration process	Pyrolysis melting
Application	-Medium and large size of municipal solid waste	-Medium and large size of industrial and municipal solid waste
Optimum target	-Municipal solid waste	-Synthesis resin, waste oil, mixed waste
Advantage	-Unnecessary of pre-treatment -low cost for operating, repairing -Proven technology	-Low secondary pollutant emission -Wide application range -Highly development technology -Recycling ash
Disadvantage	 -Poor efficiency for high heat value waste -Spending long time for start and stop facility -High secondary pollutant emission 	-High cost for installation -High cost for operation
Economical aspect	-Economical process(Wildly used)	-Poor economical efficiency
Cases	-MSW incineration	-Verification of commercial plant

Table 2–8. Comparison of stoker Incineration process and pyrolysis gasification melting process

열분해가스화용융시설은 기존의 스토커방식 소각로에 비해 경제적 측면과 적용 사례, 공정의 안정화측면에서 비효율적이라고 알려져 있다.^{30,42,47)} 그러나, 배출가 스의 유해물질 농도가 낮고, 소각잔류물이 매우 적으며 재활용할 수 있는 용융슬 래그로서 배출된다는 점에서 보다 친환경 공정이라고 할 수 있다.^{30,42,47)}

열분해가스화용융시설은 기존의 스토커소각로보다 친환경적이라는 관점에서 소 각시설 설치에 반대해 온 지역주민들을 설득하기에 유리하나, 운영비가 많이 소요 되기 때문에 시설도입이 지연되고 있다.

Table 2-9에 열분해가스화용융시설의 도입에 따른 긍정적 요인과 부정적 요인을 나타내었다.

열분해가스화용융시설의 장점은 환원분위기에서 폐기물을 분해하여 금속을 회수 하고, 가연성 가스를 연소시키기 때문에 다이옥신, HCI, SOX, 먼지 등 유해물질 이 적게 발생되고, 바닥재가 매우 안정하고 무해한 용융슬래그로서 배출되며, 공 기비가 낮아 배출가스가 적기 때문에 방지설비, 연돌 등 부대설비가 콤팩트하고 건설비가 적게 소요된다는 점이다.

열분해가스화용융시설의 부지면적은 유동상 소각로의 1/2 이하이고, 부생가스를 이용한 발전효율이 약 5% 높기 때문에 소비전력이 저감되어 건설비 및 ·에너지비용 을 낮출 수 있다. 또한 소각하기 어려운 폐타이어, 폐플라스틱, 기름찌꺼기, 오니 등을 처리하기 쉽고, 알루미늄캔, 철캔 등을 저산화 형태로 회수하여, 자원화하기 용이하다.

단점으로는 전처리가 필요하고, 프로젝트에 따라 고려할 사항이 많으며, 모든 상황에 적용할 수 있는 인자를 확립하기 어렵고, 안전성에 세심한 유의가 필요하 며, 운전에 전문성이 요구된다는 점이다.

Table 2-9. Factors affecting the demand for pyrolysis gasification melting process

Increasing demand	Decreasing demand		
-Desire to recover valuable	-Relatively unproven technology		
products	-Conservative nature of the		
and energy from wastes	industry		
-Negative image of incineration	-Mass burn incineration is proven		
-Perception of new processes as	technology		
"greener" "high technology"	-Fluidised bed technology is		
-Constraints on landfilling	gaining acceptance in a number		
untreated waste	of countries		
-Smaller chimney	-Lack of commercial track record		
-Increasing cost of, and regulatory	by many suppliers		
focus on, residue disposal from	-Lack of knowledge of many		
incinerator	processes among potential		
-Compatible with recycling	customers		
(stable residue)			
-Marketing efforts of suppliers			

제3절 형식 및 구조

열분해용융시설은 열분해가 일어나는 열분해로, 열분해 잔재물이 용융되는 열용 융부, 배연가스 온도를 떨어뜨리며 열을 회수하는 냉각부로 구성된다.⁵⁾

열분해용융시설은 기능에 따라 일체식 열분해용융고온연소로, 압축가열방식 열 분해가스화 용융로, 화격자방식 열분해고온 용융로 및 유동상식 열분해로/고온연 소용융로 등 크게 4종으로 분류한다. 이들 시설은 열분해 로와 용융로는 공통적으 로 가지고 있으나, 열분해와 가스화의 동일한 로 사용여부, 열의 순환사용여부, 보조열 공급여부 등에 따라 구분된다.

1. 일체식 열분해용융 고온연소로

Fig. 2-16에 일체식 열분해용융고온연소로⁴¹⁾의 개략도를 나타내었다.

생활폐기물을 열분해용융로에 투입시켜 로의 상단에서 하단으로 이동시키면서 건조, 열분해, 용융을 순차적으로 진행시키고, 바닥재를 용융슬래그로서 배출한 다. 특히 수세과정에서 입자화한 바닥재 중의 금속성분을 분리하여 재활용한다.^{41,4}



Fig. 2-16. Shaft type(one body) pyrolysis gasification melting process.

로의 중·하부에서 생성된 열분해 가스는 상부로 이동되어 연소실에서 연소되 고, 열은 폐열보일러, 증기터빈 등 여열이용설비에 의해 전기, 증기, 온수 등으로 회수된다. 1,200℃ 이상 온도에서 오염물질을 분해시키고 폐열보일러를 고압 (40atm), 고온(400℃)상태로 운전함으로써 에너지회수율이 높다.⁴³⁻⁴⁶⁾

2. 압축 가열식 열분해가스화 용융로

Fig. 2-17에 압축 가열식 열분해가스화 용융로의 개략도를 나타내었다.

압축 가열식 열분해가스화 용융로는 폐기물을 무산소 상태에서 간접 가열하여 천연가스를 만드는 기술을 이용한 것이다.^{41,42)} 이 시스템은 폐기물을 탈가스화로 에 압축 투입하여 탈가스화한 후 열분해가스화용융로에서 syngas, 메탄, 일산화탄 소 등을 회수하여 발전소의 열원 또는 자체 에너지로 사용한다. 잔재하는 탄화무 기물을 2,000℃이상에서 용융하여 도로 포장재, 콘크리트 골재 등으로 재활용하는 기술이다.



Fig. 2-17. Pusher P-Type pyrolysis gasification melting process.

3. 화격자식 열분해고온 용융로

Fig. 2-18에 화격자식 열분해고온용융로의 개략도를 나타내었다.

화격자식 열분해고온용융로는 폐기물을 약 500℃의 열분해로에서 열분해하고, 열분해 잔재물은 1,400℃의 용융로에서 용융슬래그로 전환되며, 부생물인 char는 용융로의 열원으로 사용된다.^{41,42)} 용융로에서 배출된 가스는 열분해로에 유입되어 열분해 가스와 함께 연소실에서 연소되고 다시 열교환기나 보일러를 거치면서 열 이 회수되며, 대기오염방지시설을 거쳐 최종 배출된다.



Fig. 2-18. Stoker P-Type pyrolysis melting process.

4. 유동상식 열분해 고온연소용융로

Fig.2-19에 유동상식 열분해 고온연소용융로의 개략도를 나타내었다.

유동상식 열분해 고온연소용융로는 일본의 EBARA, 히다찌, 밥콕사 등에서 주로 개발되고 있다. 폐기물을 유동할 수 있게 파쇄하고 유동화로에 투입하여 열분해하 며 불연성 잔류물은 철이나 알루미늄을 선별한 후, 유동화로의 하부에 있는 열분 해가스화로에서 용융한다.^{41,42)} Char와 열분해 가스는 유동화로의 상부에 연결된 선회류 방식의 용융로에서 연소 용융되며 용융로를 통과한 가스는 열교환기와 대 기오염방지시설을 거친 뒤 최종 배출된다.



Fig. 2-19. Fluidized bed pyrolysis gasification melting process.

제4절 다이옥신 및 다이옥신전구물질

1. 다이옥신

다이옥신(Dioxins)은 폴리클로리네이티드 디벤조파라다이옥신(Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, PCDDs)과 폴리클로리네이티드 디벤조퓨란(Polychlorinated dibenzofuran, PCDFs)을 총칭하는 용어이다.

폴리클로리네이티드 디벤조파라다이옥신(PCDDs)은 산소 2개로 가교되어진 2개의 벤젠핵의 1~9의 수소위치에 1~8개의 염소가 치환된 것(1~8염소화)으로, 75종의 이 성체(congener)가 존재하고,^{23,30,37)} 폴리클로리네이티드 디벤조퓨란(PCDFs)은 벤젠 핵 2개를 산소 하나로 연결한 구조이며, 치환된 염소수와 위치에 따라 135종의 이 성체가 존재한다.

Table 2-10에 이론적으로 존재하는 다이옥신이성체 210종을 나타내었다.^{25 59)}

Cl No.	Homologue	Molecular Formular	M.W	PCDD	Homologue	Molecular Formular	M.W	PCDF
1	MCDD	$C_{12}H_7CIO_2$	218	2	MCDF	$C_{12}H_7CIO$	202	4
2	DCDD	$C_{12}H_6CI_2O_2$	252	10	DCDF	$C_{12}H_6CI_2O$	236	16
3	TrCDD	$C_{12}H_5CI_3O_2$	286	14	TrCDF	C ₁₂ H ₅ Cl ₃ O	270	28
4	TeCDD	$C_{12}H_4CI_4O_2$	320	22(1)	TeCDF	$C_{12}H_4CI_4O$	304	38(1)
5	PeCDD	C ₁₂ H ₃ Cl ₅ O ₂	354	14(1)	PeCDF	C ₁₂ H ₃ Cl ₅ O	338	28(2)
6	HxCDD	$C_{12}H_2CI_6O_2$	388	10(3)	HxCDF	C ₁₂ H ₂ Cl ₆ O	372	16(4)
7	HpCDD	C ₁₂ HCI ₇ O ₂	422	2(1)	HpCDF	C ₁₂ HCI ₇ O	406	4(2)
8	OCDD	$C_{12}CI_8O_2$	456	1(1)	OCDF	C ₁₂ Cl ₈ O	440	1(1)
	MCDD~OCDD			75(7)	MCI	DF~OCDF		135(10)w

Table 2-10. Number of position isomers for tetra- to octa- PCDD/PCDFs

다이옥신 이성체 중에서 가장 독성이 강한 것은 2,3,7,8위치에 염소가 치환된 2,3,7,8-TCDD이며, 오염도가 높기 때문에 다이옥신이라고 통칭하기도 한다.^{25 59)} 다이옥신 이성체는 치환된 염소수와 치환위치에 따라 물리 화학적 성질이 다르 고, 구조상 수평 및 수직의 양 축에 대하여 대칭적이고 반응성이 큰 작용기가 없 기 때문에 화학적으로 매우 안정한 화합물이다.²⁵⁻²⁷⁾ Tetra-에서 octa- 염화물의 분자량은 306~460g/mol이며, 상온에서 무색 결정성 고체로서 반휘발성유기화합물 (semi-volatile organic compound)이다.⁵¹⁻⁵³⁾

다이옥신은 맹독성 물질이며, 폐기물 소각 시 배출된다는 이유로 세계인의 관심 을 끌고 있다.^{17,51~53)} 다이옥신의 맹독성 실험결과에 따르면 미량으로도 동물들에게 피부질환, 면역체계 및 간에 대한 독성, 발암성, 기형 등을 일으켰다고 보고된 바 있다.^{53~55)}

Table 2-11에 미국 EPA의 인체 발암성 여부에 따른 화합물의 분류체계를 나타내었다.

Group	Weight of evidence of carcinogenicity
A	There is sufficient evidence from epidemiologic studies to support a causal association between exposure to the chemical agent and cancer
B1	The weight of evidence of carcinogenicity based on animal is sufficient but there is limited evidence of carcinogenicity from epidemiologic studies.
B2	The weight of evidence of carcinogenicity based on animal studies is sufficient but there is inadequate evidence or no data from epidemiologic studies.
С	There is limited evidence of carcinogenicity in animal studies but no human data.
D	Not classified as to human carcinogenicity because there is inadequate human and animal evidence of carcinogenicity or no data available.
E	Not a human carcinogen

Table 2-11. US EPA classification of carcinogenicity of chemicals

이 분류체계에서 다이옥신은 B2군으로 분류되는데, B2군이란 동물에 대한 발암 성 증거는 충분하지만 사람에 대한 발암성은 역학적 연구증거가 부적절하거나 존 재하지 않는 경우에 해당한다.⁵¹⁻⁵³⁾

International Agency for Research on Cancer에서는 동물실험 결과를 바탕으로 2,3,7,8-TCDD가 인체의 발암가능성이 있는 물질(possible human carcinogen)로 분 류하고, 가능한 한 이들 물질과 접촉을 피할 것을 권고하고 있다.^{74,75,76)}

2,3,7,8-TCDD가 맹독성 물질인 것은 틀림없으나 독성에 대한 민감도는 동물의 종류에 따라 크게 다르며, 특히 사람의 경우 실험된 대부분의 동물에 비해서 저항 력이 더 큰 것으로 보고되고 있다.²¹⁾ 그러나 사람마다 특성이 다르기 때문에 2,3,7,8-TCDD에 대한 민감도를 정확히 평가하기는 어렵다.^{43,44)}

Table 2-12에 몇 가지 연소공정의 다이옥신을 배출량을 나타내었다.^{74~76)}

Combustion source	Dioxin in flue gas (ng-TEQ/m³)	Dioxin in fly ash (ng-TEQ/g)
Municipal waste incineration	0.2~63	1~28
Wood combustion Natural wood Waste wood	0.02~1.8 2.7~14	n.a. 0.08~8
Hazardous waste incineration	0.1~0.5	n.a.
Coal combustion	n.d.	n.d.~10
Plastics pyrolysis	detected	detected
Oil combustion Oil furnace Leaded gasoline in vehicle Lead-free gasoline in vehicle	0.03~0.3 10~60(pg/l-oil) 3.5(pg/l-oil)	n.a.
Gas combustion	0.07~100	n.a.

	Table 2-12.	Dioxin	emissions	from	various	combustion	sources
--	-------------	--------	-----------	------	---------	------------	---------

n.a.= not available, n.d.= not detected.

다이옥신은 생활폐기물 소각로 배출가스에 0.2~63ng-TEQ/N㎡, 비산재에 1~28 ng-TEQ/g 들어 있다. 한편 자연 목재보다 폐목재를 연소할 때 훨씬 많은 다이옥신 이 발생되는 것을 알 수 있다.

Table 2-13에 다이옥신 독성이성체 17종의 국제독성등가환산농도를 나타내었다. 다이옥신의 독성은 이성체마다 다르기 때문에 이성체중에서 가장 높은 독성을 갖 는 2,3,7,8-사염화디벤조파라다이옥신(2,3,7,8-TCDD)의 독성을 1로 하였을 때 다 른 이성체의 상대적인 독성을 국제독성등가계수(I-TEF)로 나타내며⁷⁹⁻⁸⁰⁾, 이것을 사용하여 이성체의 독성을 2,3,7,8-TCDD의 등량(TEQ)으로 환산하여 표시한다.⁷⁹⁻⁸⁰⁾

2,3,7,8-TCDD 다음으로 독성이 강한 물질은 1,2,3,7,8 Pentachlorodibenzo -p-dioxin과 2,3,4,7,8 Pentachlorodibenzofuran 등이며, 물질에 따라 독성의 차이가 크다. 독성이성체로 분류된 17종의 녹는점은 196~305℃이고, 대기압에서 끓는점은 438~537℃이다.

독성이성체 17종을 제외한 나머지 이성체는 활성이 없는 것으로 간주하여 I-TEQ = 0 으로 나타낸다. 최근 유럽에서는 생활폐기물(MSW, municipal solid waste) 소 각로에서 발생되는 규제농도를 0.1 ng I-TEQ/Nm³으로 정하고 있다. ⁷⁹⁻⁸⁰⁾

PCDD and PCDF congeners	I-TEF
2,3,7,8 Tetrachlorodibenzo-p-dioxin	1
2,3,7,8 Tetrachlorodibenzofuran	0.1
1,2,3,7,8 Pentachlorodibenzofuran (P)	0.05
2,3,4,7,8 Pentachlorodibenzofuran	0.5
1,2,3,7,8 Pentachlorodibenzo-p-dioxin	0.5-1 ^ª
1,2,3,4,7,8 Hexachlorodibenzofuran	0.1
1,2,3,4,6,7,8 Hexachlorodibenzofuran	0.1
2,3,4,6,7,8 Hexachlorodibenzofuran	0.1
1,2,3,7,8,9 Hexachlorodibenzofuran	0.1
1,2,3,4,7,8 Hexachlorodibenzo-p-dioxin	0.1
1,2,3,6,7,8 Hexachlorodibenzo-p-dioxin	0.1
1,2,3,7,8,9 Hexachlorodibenzo-p-dioxin	0.1
1,2,3,4,6,7,8 Heptachlorodibenzofuran	0.01
1,2,3,4,7,8,9 Heptachlorodibenzofuran	0.01
1,2,3,4,6,7,8 Heptachlorodibenzo-p-dioxins	0.01
Octachlorodibenzofuran	0.001
Octachlorodibenzo-p-dioxin	0.001

Table 2-13. International toxicity equivalent factors(I-TEF) for PCDDs/PCDFs

a) The I-TEQ for 12378 pentachlorodibenzo-p-dioxin was upgraded from 0.5 to 1 by the World Health Organization in 1997; 2,3,7,8-TCDD.

2. 다이옥신의 발생

가. 연소공정의 다이옥신 생성메커니즘

Fig. 2-20에 연소공정의 다이옥신생성메커니즘을 나타내었다.

연소공정의 다이옥신생성메커니즘은 4가지로 구분한다.⁵²⁻⁵⁴⁾ 첫째, 폐기물 중에 원래 함유되어 있던 다이옥신(PCDDs/PCDFs)이 열적으로 분해되지 않고 배출가스와 함께 배출되는 경우, 둘째, PCBs, 클로로벤젠류, 클로로페놀류와 같은 전구물질과 반응하여 생성되는 경우, 셋째, PVC, lignin 등 고분자유기화합물과 무기염소, HCI 등 염화물이 반응하여 생성되는 경우, 넷째, 전구물질이 비산재 표면에 부착 되어 표면반응으로 생성되는 경우이다.



Fig. 2–20. Dioxins & Furans formation mechanism in waste incinerator.

폐기물의 열처리공정에서 전구물질에 의한 다이옥신생성메커니즘은 Fig.2-21에 나타낸 바와 같이, 클로로벤젠류와 클로로페놀류가 연소온도 500~800℃에서 반응 한 후, 소각재 표면에 부착되어 200~450℃에서의 입자상 반응으로 다이옥신이 생 성된다.^{86,87)} 소각재 중의 Cu는 촉매로서 작용하고, 다이옥신 생성량은 미량이며 대부분 전구물질은 산소와 반응하여 CO나 CO₂로 배출된다.⁸⁸⁾

이론적으로는 PCDDs가 PCDFs보다 많이 생성되지만 실제로는 그렇지 않다. 이는 기체상에서 ortho couplings이 oxygenortho보다 선호되어 퓨란생성이 활발하기 때 문이다. 또한 PCDFs의 전자배치는 전자이탈 측면에서 안정하지만, PCDDs는 구조적 으로 불안정하다. 염화페놀의 biaryl synthesis인 Ullmann 반응에서는 C-CI이 결 합되는데, C-H결합이 없는 조건에서는 300℃에서 쉽게 생성된다.^{99.100)}



Fig. 2-21. PCDDs/PCDFs formation pathways from precursors.

나. 소각과정의 다이옥신 발생

1) 불완전연소 시 먼지형태 배출

폐기물은 대부분 폐품이나 음식물류 폐기물이기 때문에 제조과정이나 토양에 연 유하여 폐기물 중에 다이옥신이 포함된다. 또한 발열량이 높은 가연성 산업폐기물 은 RDF로 제조되어 열원으로 활용되는데 그러한 폐기물 중에도 다이옥신이 함유되 어 있다.

Fig. 2-22에 일본에서 RDF로 제조된 폐기물의 종류별 다이옥신 함량을 나타내었 다. 고무피혁류, 섬유류, 목재류, 합성수지류로 만들어진 RDF의 다이옥신 함량이 비교적 높으며, 폐기물의 종류에 따라 다소 차이는 있으나 건조중량 1그램당 수 pg-TEQ수준이다. 따라서 RDF가 소각로에서 완전히 연소되지 않을 경우에는 먼지형 태로 배출될 수 있다.



Fig.2-22. Dioxin contents for the kind of RDF waste.

2) 연소과정의 생성

다이옥신은 여러 가지 염소함유 폐기물이 연소되는 과정에서 발생한다. 완전연 소 되면 탄산가스, 물 및 염화수소 등이 생성되고 다이옥신은 생성되지 않지만, 연소조건이 불량하여 불완전 연소되면 다이옥신이 생성될 수 있다.

Fig. 2-23에 퓨란의 생성과정을 모형으로 나타내었다. 폐기물의 불완전연소과정에서 벤젠핵이 형성되고, 고온반응에서 벤젠고리의 수소원자가 염소원자로 치환되

어 폴리염화벤젠이 만들어지며, 이 폴리염화벤젠 2개가 결합되어 폴리염화비페닐 (PCB)이 되고, 이것이 다시 연소하여 퓨란(PCDF)이 된다.



Fig. 2-24에 다이옥신의 생성과정을 모형으로 나타내었다. 소각로에서 폴리염화 벤젠이 고온에서 연소되면 폴리염화페놀이 되고, 이것 두 분자가 중합하여 다이옥 신(PCDD)이 형성된다. 폴리염화벤젠, 폴리염화페놀 등은 다이옥신 구조와 유사하 며 고온에서 다이옥신을 형성하기 때문에 다이옥신 전구물질이라고 한다.



Fig. 2-24. Formation of dioxin.

페기물의 연소과정에서 생성되는 물질들에 의해서도 다이옥신이 생성될 수 있 다. 즉 다이옥신 전구물질이 비산재 표면에 달라붙은 염화동과 같은 금속염의 촉 매작용에 의하여 다이옥신이 생성되는데, 이러한 촉매반응은 320℃정도의 저온에 서 쉽게 진행된다. 또한 화학 구조적으로 비교적 관련이 적은 미연카본, 공기, 수 분, 무기염소 등으로부터도 다이옥신이 생성(de novo)된다.

3) 폐기물의 염소함량과 배출가스 다이옥신농도

Fig. 2-25에 PVC혼합비와 다이옥신농도의 상관관계를 나타내었다.³⁾ 소각 폐기물 의 염소함량이 증가함에 따라 다이옥신 생성량이 증가함을 알 수 있다.³⁾ 따라서 폐기물에 따른 다이옥신 생성을 억제하기 위해서는 소각할 때 vinyl, 플라스틱과 같이 2중 결합을 가진 물질과 염화물이 동시에 투입되지 않도록 하고, 특히 PVC처 럼 한 분자 내에 2중 결합과 염소원자가 들어 있는 물질이 적은 양씩 투입되도록 관리하는 것이 바람직하다.



Fig. 2-25. Correlation of dioxin concentration and PVC mixing rate.

3. 다이옥신 전구물질

생활폐기물 소각로 배연가스 중의 다이옥신(PCDDs/PCDFs)농도는 전구물질농도와 상관성이 크다고 보고되었으며.^{98~101)} 연소가스에서 헥사클로로벤젠(PeCBz + HeCBz) 과 펜타클로로페놀(PCP)의 상관성은 신뢰도 80%이상이라고 보고되었다.⁹⁵⁾

특히 기체상 반응에서 다이옥신 전구물질과 다이옥신의 상관성은 매우 크며, 생 활폐기물 소각로에서 발생하는 비산재 중의 총 클로로벤젠류 농도와 다이옥신농도 는 상관성이 크다.^{80,81)} 온도가 다이옥신 생성에 미치는 영향이 매우 큰데, 500~700℃에서 생성률이 높고, 촉매가 존재하면 200~400℃의 저온에서도 촉매입자 의 표면반응으로 생성된다고 보고되었다.^{108.109)}

다이옥신의 입자상 반응은 2가지 경로로 생성된다. 하나는 클로로벤젠류, 클로 로페놀류와 같은 전구물질이 반응하여 생성되고, 다른 하나는 탄소입자의 de novo 반응에 의하여 생성된다. 전구물질에 의한 생성은 전구물질이 입자표면에 흡착되 고 금속촉매의 영향으로 생성된다.

폐기물 소각로에서 배출되는 다이옥신과 비산재 사이에는 완전하지는 않지만 비 례관계가 있고, 도시폐기물 소각로에서 다이옥신전구물질인 클로로벤젠류와 클로 로페놀류의 농도는 각각 3µg/N㎡ 및 20µg/N㎡정도로 보고되고 있다.¹¹³⁾

Huang 과 Buckeen⁷⁸⁾은 전구물질에 의해서 생성되는 양은 de novo반응에 의해서 생성되는 양보다 적고, 소각로에서 배출되는 다이옥신의 대부분은 de novo 반응에 서 생성되며, 전구물질에 의한 다이옥신 생성속도는 de novo 반응속도보다 100~100,000배정도 빠르다고 보고하였다. 또한 산소를 변수로 한 de novo반응실험 에서는 무산소 상태에서는 de novo반응이 일어나지 않고, 산소농도가 0~2%일 때 다이옥신 생성량이 산소농도에 비례하였다고 보고하였다.^{59-60.106)}

4. 코프라나-PCB

가. 다이옥신과 코프라나-PCB

코프라나-PCB(coplanar polychrolinated biphenyl)란 209종의 PCB이성체를 말하 며, 동일평면(coplanar)구조인 다이옥신과 유사한 독성을 갖는 화합물이다. PCB구 조가 다이옥신과 유사한데도 그 유해성에 대하여 관심을 갖고 있는 사람은 별로 없다.

PBCs는 과거 이상적인 공업재료로서 각광을 받아 장기간 다량 사용되었으나, 공해 물질로 판명된 이후부터는 제조 금지되었고 특수한 목적에만 제한적으로 이용되고 있다. 따라서 PCB는 다이옥신과는 달리 과거에는 의도적으로 대량 생산되었지만 다 이옥신만큼 사회적 관심을 끌지 못하였다. PBC에 대하여는 우리나라도 일찍부터 규 제 대상물질로 각종 기준이 제정되어 있다..¹¹⁵⁾

일반적으로 PCB독성은 다이옥신보다 낮다고 알려져 있지만, 코프라나-PCB 등 몇

가지 이성체는 다이옥신과 유사한 독성을 나타내는 것으로 알려져, 일부 선진국에 서는 이들 이성체를 Dioxin-like PCBs(다이옥신 유사 PCBs)로 분류하여 다이옥신 과 같이 취급하고 있으며, 그에 대한 연구를 수행하고 있다..^{40.115)}

그 이외에 독성이 강하여 다이옥신 유사 화합물로 주목받고 있는 물질은 다이옥 신 구조에 염소대신 불소가 치환된 불화다이옥신과 퓨란 등이며, 선진국에서는 이 에 대한 연구도 심도 있게 이루어지고 있다.^{40.115)}

Table 2-14에 다이옥신과 코프라나-PCB의 독성등가계수를 나타내었다.

다이옥신(PCDD/PCDF)에는 210종의 이성체가 존재하며 그 독성은 치환된 염소수 와 위치에 따라 다르기 때문에 가장 독성이 강한 2,3,7,8-사염화디벤조파라다이옥 신 (2,3,7,8-TCDD)의 독성 1과 비교한 다른 이성체의 상대적인 독성을 독성등가계 수(TEF)로 나타내고, 이것을 사용하여 이성체의 독성을 2,3,7,8-TCDD의 등량(TEQ) 으로서 환산하여 표시한다.

TEF에 관해서는 독성평가에 대한 정보의 집적에 의해 개정을 계속할 수 있고, NATO 제국의 공동연구에 근거하는 국제독성등가계수(I-TEF)나 세계보건기구 (WHO) 가 제안하고 있는 독성등가계수(WHO-TEF, 1993, 1997년)가 있다.

PCDDs, PCDFs	WHO-TEF (1997)	International-TEF (I-TEF, NATO, 1988)
2,3,7,8-TCDD	1	1
1,2,3,7,8-PCDD	1	0.5
1,2,3,4,7,8-HCDD	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8-HCDD	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9-HCDD	0.1	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HCDD	0.01	0.01
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	0.0001	0.001
2,3,7,8-TCDF	0.1	0.1
1,2,3,7,8-PCDF	0.05	0.05
2,3,4,7,8-PCDF	0.5	0.5
1,2,3,4,7,8-HCDF	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8-HCDF	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9-HCDF	0.1	0.1
2,3,4,6,7,8-HCDF	0.1	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HCDF	0.01	0.01
1,2,3,4,7,8,9-HCDF	0.01	0.01
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	0.0001	0.001
another PCDDs, PCDFs	0	0

Table 2-14. Toxic equivalent factor(TEF) of dioxins and coplanar-PCB a) Dioxins

Table 2-14	continued
------------	-----------

b) Coplanar-PCB

ltem	lsomer	IUPAC No.	WHO-TEF(1997) man/mamolia	WHO/IPCS- TEF (1993)
	3,4,4',5-TeCB	#81	0.0001	-
	3,3',4,4'-TeCB	#77	0.0001	0.0005
Non-ortho	3,3',4,4',5-PeCB	#126	0.1	0.1
	3,3',4,4',5,5'-HpCB	#169	0.01	0.01
	2',3,4,4',5-PeCB	#123	0.0001	0.0001
	2,3',4,4',5-PeCB	#118	0.0001	0.0001
	2,3,3',4,4'-PeCB	#105	0.0001	0.0001
Mana artha	2,3,4,4',5-PeCB	#114	0.0005	0.0005
	2,3',4,4',5,5'-HpCB	#167	0.00001	0.00001
	2,3,3',4,4',5-HpCB	#156	0.0005	0.0005
	2,3,3',4,4',5'-HpCB	#157	0.0005	0.0005
	2,3,3',4,4',5,5'-HxCB	#189	0.0001	0.0001
Di-ortho	2,2',3,4,4',5,5'-HxCB	#180	-	0.00001
	2,2',3,3',4,4',5-HxCB	#170	_	0.0001

나. 환경중의 코프라나-PCB 실태

1) 환경대기 중의 코프라나-PCB

Table 2-15에 일본 환경대기 중의 다이옥신과 코프라나-PCB농도를 나타내고, Fig. 2-26에 일본 환경대기 중의 다이옥신농도의 격년변화를 나타내었다.

일본 환경청에서는 환경대기 중의 다이옥신농도를 1986년부터 1996년까지는 격 년, 1997년부터는 코프라나-PCB를 포함하여 매년 측정해오고 있으며, 1997년에는 여름철 및 겨울철 2회에 걸쳐 전국 14지점에서 총 28검체를 측정하였는데, 각 지 방 공공단체의 다이옥신 monitoring결과와 환경청 조사결과를 통합하여 정리한 것 이다.³³⁾

코프라나-PCB농도는 대도시가 소도시의 2배 정도 높은 수준을 나타내고 있다.

Pollutants	Area	Sites	Sample size	Average	Minimum	Maximum	
	Ambient eir	63	181	0.55	0.010	1.4	
	Ampient all	(218)	(407)	(0.46)	(0.00043)	(2.1)	
	Around of	2	8	0.58	0.40	0.75	
Dioxin	source	(29)	(49)	(0.65)	(0.00044)	(3.3)	
	Pood	3	8	0.47	0.14	0.80	
	nuau	(7)	(14)	(0.63)	(0.14)	(1.4)	
	Total	68	197	0.55	0.010	1.4	
	TOLAI	(254)	(470)	(0.49)	(0.00043)	(3.3)	
	Around of	0	Λ	0.012	0.012	0.013	
	residential area	2 4	0.012	0.012	0.013		
	Metropolitan	1	Q	0.020	0 0050	0.026	
Coplanar	area	4	0	0.020	0.0039	0.020	
-PCB	Small town	2	1	0.012	0 0083	0.015	
	area	2	4	0.012	0.0000	0.015	
	Background	2	1	0.0063	0.0044	0 0000	
	area	2 4		0.0000	0.0044	0.0002	

Table	2-15.	Dioxin	and	coplanar-PCB	of	ambient	air	monitoring	result	in	Japan
								(unit	: pg-TE	Q/ m	1)

* coplanar - PCB concentration calculated WHO-TEF



Fig. 2-26. Annual variation of dioxin concentration in ambient air.

2) 공공수역의 코프라나-PCB

Table 2-16에 일본 공공수역의 다이옥신농도를 나타내었다.

일본 환경청에서 1986년에 유해화합물 오염실태 추적조사의 일환으로 하천 및 호소의 다이옥신농도를 조사하고, 1990년부터 1997년까지 하천 및 해역의 다이옥 신농도 조사결과이다. 1997년에 전국 12개 지점의 다이옥신농도는 0.005~3.9 pg-TEQ/ℓ로서 과거 조사결과와 거의 비슷한 수준이다.¹¹⁵⁾

또한 일본의 지방공공단체에서 1996년에 전국 30지점, 1997년에 전국 21지점에 서 공공용수역의 다이옥신농도를 조사한 결과 검출농도는 0~1.58 pg-TEQ/ℓ로서 환경청의 1997년 조사결과의 범위이내에 있었다.

Table 2-16. Dioxin monitoring result of public water area in Japan

(unit : pg-TEQ/l)

Survey year	Sample size	Maximum	Minimum	Average	Median
1990(sea, river)	8	1	0	0	0
1991(sea, river)	6	3	0	2	1
1992(sea)	14	0	0	0	0
1995(sea)	12	0.3	0.0	0.1	0.1
1996(river)	7	0.1	0.0	0.0	0.0
1997(sea, river)	12	3.9	0.005	0.37	0.021

다. 배출가스 및 소각잔재물 중의 코프라나-PCB

우리나라 환경부에서 비의도적 잔류성유기오염물질(POPs)의 배출저감을 위한 스 톡홀름협약에 따라, 소각과정에서 발생하는 다이옥신, 코프라나-PCB, 헥사클로로 벤젠 등의 배출목록 작성의 일환으로 일부 소각시설에 대한 코프라나-PCB조사를 실시한 결과¹²⁾ 대형 사업장 소각시설의 다이옥신농도에 대한 코프라나-PCB농도 비율 은 배출가스 7.9%(0.7~33.3%), 바닥재 2.6%(1.7~34.3%), 비산재 2.5%(0.2~6.9%), 세 정수 0.8%(0.0~11.6%) 등으로 나타났다.

대기환경 및 식품의 다이옥신 분석 시 코프라나-PCB를 포함하는 경향이 있으나, 소각시설 배출가스측정에 코프라나-PCB를 포함할 경우 배출기준을 훨씬 초과하게 되므로 실태조사 및 충분한 검토가 필요하다. 우리나라는 현재 코프라나-PCB는 관 리하지 않고, 다이옥신농도와 비교하여 그 비율을 나타내고 있다

5. 다이옥신 기준 및 독성등가환산

가. 소각시설의 다이옥신 배출기준

우리가 호흡하는 대기는 공장, 소각시설 등의 고정 발생원과 자동차, 항공기 등 의 이동 발생원에서 배출되는 유해물질에 의해 오염되는데, 이와 같은 대기오염물 질은 일산화탄소 등 기체상과 먼지, 중금속류 등 입자상 물질로 구분한다.

대기오염물질에 의한 건강 등의 생활환경을 보전하기 위해 발생원의 배출을 억 제하는 규제기준을 두게 되는데, 그 기준은 나라마다 보건적, 사회경제적, 기술적 여건에 따라 다르다. 다이옥신은 소각시설 배출가스에 대해서 규제되고 있으며, 유해하기 때문에 상대적으로 엄격하게 규제하는 경향이다.

1) 우리나라

Table 2-17에 생활폐기물 소각시설의 다이옥신배출기준을 나타내었다.^{13,16)}

우리나라는 1997년부터 생활폐기물을 1일 50톤 이상 처리하는 소각시설에 대하여 다이옥신을 규제하기 시작하였으며, 당시 기존 소각시설은 0.5 ng-TEQ/N㎡, 신규 소 각시설에 대하여는 0.1 ng-TEQ/N㎡을 설정하였다.

Table	2-17.	Dioxin	standard	of	municipal	solid	waste	incinerate	or	in Korea
							(Star	ndard unit	t:	ng-TEQ/Nm [*])

Capacity			New facility	E	Existing facility			
≥50ton/day Municipal solid waste incinerator	Applio	cation year	'97.7.19~	'97.7.19~ '99.6	'99.7~' 03.6	'03.7~		
	Dioxin standard		0.1	0.5	0.5	0.1		
	Applio	cation year	'01.1~	'01.1~'0 2.12	'03.1~' 05.12	'06.1~		
Except upper	Dioxin standard	\geq 4ton/hr	0.1	20	20	1		
facility		2~4ton/hr	1	40	40	5		
		0.2~2ton/hr	5	40	40	10		

2003년 7월부터는 1일 50톤 이상 처리하는 생활폐기물소각시설은 신규 및 기존 시설 모두 0.1 ng-TEQ/N㎡미만으로 배출하도록 강화하고. 2006년 1월부터는 1일 50톤 미만 처리하는 소각시설까지 포함하여 대형 1ng-TEQ/N㎡, 중형 5ng-TEQ/N㎡ 소형 10 ng-TEQ/N㎡미만으로 배출하도록 다이옥신기준을 대폭 강화하였다. 아울러 대기환경보전법에 폐기물을 시간당 25kg이상 소각하는 시설을 대상으로 기체상물 질, 입자상물질 등 23개 항목의 대기오염물질의 배출허용기준이 정해져 있다.

2) 일본

Table 2-18에 일본 생활폐기물 소각시설의 배출가스, 폐수 및 바닥재의 다이옥신 배출기준을 나타내었다. 다이옥신배출기준은 화격자 면적이 2㎡ 이상이거나, 혹은 시간당 소각능력이 200kg 이상인 폐기물 소각시설에 대해서 적용하고 있으며, 배 출가스뿐만 아니라 배출수와 소각 잔재물에 대해서도 다이옥신 기준이 설정되어 있다^{.15)}

Table 2-18. Dioxin standard of incinerator emission gas, waste water and bottom ash in Japan

Emission gas a	and incinerato	New facility	Existing facility	
Emission gas (ng-TEQ/N㎡)	Appli	ication	2000.1.15~	2002.12~
	Dioxin standards	≥4 ton/hr	0.1	1
		2~4 ton/hr	1	5
		<2 ton/hr	5	10
Waste water	Appli	ication	2000.1.15~	2003.1.15~
(pg-TEQ/ℓ)	Dioxin	standards	10	10
Bottom ash (ng-TEQ/g)	Appli	ication	2000.1.15~	2002.12~
	Dioxin	standards	3	3

3) 미국

미국은 소각로 연소조건을 유지하여 배출가스의 다이옥신 등 유해물질이 적게 함유되도록 유도하고, 다이옥신농도 배출기준을 강화하고 있다. 소각로 연소조건 은 다음과 같다.

① 다이옥신 측정 시 폐기물을 최대 110% 초과하여 투입해서는 안 된다.

② PM제거장치의 입구온도를 다이옥신 측정온도보다 17℃ 초과 운전해서는 안 된다.

③ CO는 시설에 따라 신규 소각로는 50~150ppm, 기존 시설은 50~250ppm을 유지 하여야 한다.

④ 활성탄을 사용하여 다이옥신, 수은을 제거할 경우 처리량이 수급량보다 많 아야 한다.

한편, 1995.12월 이후 신규 도시폐기물 소각시설의 다이옥신 기준은 13 ng/N㎡, 기존시설의 경우 35~250톤/일 규모는 125 ng/N㎡, 250톤/일 이상의 규모는 방지시 설의 종류에 따라 전기집진기 60 ng/N㎡, 백필터 30 ng/N㎡, 내화벽돌소각로 123 ng/N㎡등으로 구분 적용하고 있다.

미국의 경우 우리나라, 일본과 달리 총 다이옥신농도(ng/N㎡)로 규정하고 있는 데, 총 다이옥신농도를 50~60으로 나누면 독성등가환산농도(ng-TEQ/N㎡)가 구해진 다.

나. 배출가스의 다이옥신 측정

Fig. 2-27 소각로 배출가스의 다이옥신 측정분석의 계통도를 나타내었다. 다이 옥신은 대기오염공정시험방법에 따라 측정 분석한다.

즉 굴뚝에 원통여지로 입자상 다이옥신을 XAD 수지, 흡수병으로 기체상 다이옥 신을 채취할 수 있도록 다이옥신 채취장치를 설치하여 배출가스를 4시간 이상 등 속흡인하여 3 Nm^{*} 이상을 취한다.¹⁴⁾ 다음에 원통여지, XAD 수지 등을 톨루엔 용매 로 soxhlet추출하고 농축·정제 등을 반복한 후에 분석시료를 GC/MS로 분석한다. 추 출 및 농축·정제 등에 소요되는 기간은 최소한 10일 이상이다.

일반적으로 다이옥신 이성체는 210종이 있으나, 주요 분석항목은 인체에 유해한 2,3,7,8-CI4DD 등 17종이다.



GC/MS quantative analysis and calculation (1 days) refining and concentration (10 days)

Fig. 2-27. Flow diagram of sampling and pre-treatment for dioxin analysis.

다. 다이옥신 독성등가농도

인체에 유해한 다이옥신 17종의 농도를 GC/MS로 분석하여 독성등가환산계수 (TEFs)를 곱하면 독성등가농도(ng-TEQ/N㎡)가 얻어지며, 이 농도(단위)가 법적 규 제농도(단위)와 비교된다.

6. 외국의 다이옥신 방지시설

도시폐기물 소각시설의 배출가스에 포함된 다이옥신 등 유해물질을 제거하기 위 해서 유해물질의 물리화학적 특성을 고려한 여러 형태의 배출가스 방지시설이 도 입되고 있다.

본 연구에서는 일본, 미국 및 유럽의 사례를 살펴보았다.

가.일본

Table 2-19에 일본 소각로의 배출가스 방지시설별 성능평가 자료를 나타내었다. 적정 운전온도에서 배출가스 관로에 소석회 및 활성탄을 투입하여 백필터에서 포 집하는 시스템과 활성탄 탑이 최신의 배출기준을 달성하는 것으로 평가되었다.

한편, 2002년 12월부터 적용되는 다이옥신 규제기준에 대응하기 위해 고도배기 가스처리(예; 소석회 및 활성탄 분무 + 200℃ 이하의 급속냉각장치 + 백필터) 사 업이 추진되고 있다.^{111,117)}

Table 2–19. Performance analysis data of Emission gas control system of incinerator In Japan

Emission gas control system type	Dust	Acid gas	Dioxin	Heavy metal/Hg	NOx	Oper temp(℃) inlet/ outlet
ESP	0	×	×	×	×	>180
Bag Filter(only) Lime [dry/semi dry)] +Lime/Active carbon	0 0	×	× ○ ◎	× △ ◎	× × ×	200~250 140~160 140~160
Cyclone	0	×	×	×	×	>180
2 Stage wet scrubber +Mist control tower	0	0	0	0	× ×	140~300/60~70 60~70
Active Cokes tower	(⊚)	(⊚)	O	O	×	90~150
Catalyst tower(SCR) - Ceramics -Active core	× (©)	× (○)	0 (0)	× (○)	© ○?	>170 100~140
Non Catalyst(SNCR)	×	×		×	○?	850~950

 \odot : New standard sufficient, \bigcirc : Some sufficient, \triangle : almost insufficient,

×: insufficient, (): not available, O? : not confidence
나.미 국

Table 2-20에 미국의 대형 도시폐기물 소각시설 102개소의 형식별 배출가스 방 지시설을 나타내었다. 소각시설 방지시설로서 약 70%는 반건식 흡수탑(SDA)과 백 필터(BF), 약 55%는 활성탄 분무시설을 채택하고 있다.^{110,111)}

Incinerator type	Acid gas control			Dioxin cont	(dust) rol	NOx control	
	SDA	WS Cyclone		Lime spray	Bag Filter	ESP	SNCR
Fixed incinerator (70 facility)	57	1	0	7	54	17	44
Movable incinerator (13 facility)	2	2 3 1		2	3	7	0
RDF incinerator (19 facility)	11	1	1	3	14	4	3
Total (102 facility)	70	5	2	12	71	28	47

Table 2-20. Emission gas control system status of incinerator in U.S.A

* more 35ton/day energy recovery incinerator

다. 유럽

Table 2-21에 유럽 국가들의 도시폐기물 소각시설(처리량 3만 톤/year 이상 규 모)의 처리량과 배출가스 방지시설을 나타내었다.

배출가스 방지시설은 전기집진기+산가스 스크러버(H₂0)+중화 스크러버(NaOH)+소 석회첨가 수처리조 방식의 습식이 60%, 소석회슬러리 주입+백필터 방식의 반건식 이 25%, 소석회가루 분무+활성탄 분무+백필터 방식의 건식이 15%로서, 주로 습식 을 채용하고 있다. 특히, 스위스와 네델란드는 대부분 습식인 반면, 영국은 습식 은 없고, 건식과 반건식이 절반씩이다.

			Emission gas control system								
Nations lncinera Nations tor (facility)			Dry			Semi dry			Wet		
	ation amount	Incinerat	Incineration amount		Inci nera	Inci Incinerat nera amount		Inci nera	Incinera amoun	tion t	
	(1,000to n/year)	or(facili ty)	1,000 ton/year	%	tor(faci lity	1,000 ton/year	%	tor (faci lity)	1,000 ton/year	%	
France	77	10,830	16	1,439	13	18	2,277	21	29	5,493	51
Germany	57	13,458	_	_	-	19	4,217	31	38	9,210	69
Italy	32	3,407	13	1,106	32	1	84	3	18	2,217	65
Denmark	26	2,814	8	482	17	7	790	28	11	1,469	55
Swiss	24	2,722	-			1	85	3	23	2,637	97
Belgium	17	2,151	1	55	3	8	741	34	8	1,355	63
Sweden	15	2,094	6	778	37	-	-	_	9	1,310	63
Nether Land	11	3,600	_	_	_	1	80	2	10	5,163	98
U.K	7	2,140	4	1,140	53	3	1,000	47	-	-	-
Total (EU)	254	42,276	46	5,200	15	59	9,704	25	126	26,727	60

Table 2-21. Emission gas control system status of incinerator in E.U

Table 2-22에 도시폐기물(MSW)소각로와 배출가스 방지시설별 다이옥신 제거율을 나타내었다. 다이옥신 제거율은 bag filter(여과집진기)를 주체로 한 방지시설이 90% 이상으로서 높고, ESP(전기집진기)를 주체로 한 방지시설은 65% 정도에 불과 하다.

Table 2-22. Dioxin	control	system	assembly	and	dioxin	removal	efficiency
--------------------	---------	--------	----------	-----	--------	---------	------------

Incinerator type	Dioxin concentration of incinerator(ng/m³)	Control system assembly	Dioxin removal efficiency(%)
RDF/MSW incinerator (5 facility)	43~2,157	WS + BF	>95.7
MSW incinerator (3facility	28~783	SCR + WS + BF	87.7~99.6
Pilot plant MSW incinerator	87~2,277	Lime slurry spray + BF	>99.55
MSW incinerator	170	WS + ESP	64.3

제5절 열분해가스화용융로의 부산물

1. 용융슬래그제품의 환경유해성

Table 2-23에 J 산업에서 보고한 바닥재를 용융하여 만든 재활용 벽돌 및 일반 벽돌의 용출시험결과를 나타내었다.

pH는 재활용 벽돌이 11.8로서 일반 벽돌 12.4보다 낮고, 강열감량은 재활용 벽돌이 7.4%로서 일반 벽돌 3.6%보다 3.8% 정도 높다.

중금속 용출농도는 Pb은 재활용 및 일반 벽돌 모두 0.02 mg/l로서 같고, Cd은 재활용 및 일반 벽돌이 각각 0.00 및 0.01 mg/l로서 두 가지 모두 용출농도가 매우 낮다. Cu는 재활용 및 일반 벽돌이 각각 0.10 및 0.03mg/l이고, Cr은 재활용 및 일반 벽돌이 각각 0.10 및 0.03mg/l이고, Cr은 재활용 및 일반 벽돌이 각각 0.09 및 0.02mg/l이었다. Cu와 Cr의 용출농도는 다소 높다.

용융슬래그 벽돌의 중금속 용출농도를 토양의 중금속 잔류농도와 비교하면, 재 활용 벽돌에 대한 용출시험방법이 토양시험법과 다르지만, 우리나라 토양의 중금 속 잔류농도보다 훨씬 낮고,¹³⁾ 현행 폐기물 육상 매립처분을 위한 용출기준과 비 교하면 Pb는 1/100이하, Cu는 1/30 정도로서 용융슬래그를 벽돌로 재활용할 때 환 경에 미치는 영향은 미미할 것으로 판단된다.

Sample		рН	Moisture	Ash	Heavy metal elution concentration (mg/ l)				
		(70)		(/0)	Pb	Cu	Cd	Cr	
	Bottom Ash(municipal waste incinerator)	9.4	18.5	15.5	0.10	0.35	0.02	0.02	
Recycled Bottom ash	Bottom Ash(industry waste incinerator)	10.2	20.8	25.2	0.06	0.01	0.01	0.00	
BLICK	Bottom Ash	12.6	8.5	6.3	0.52	0.10	0.02	0.05	
	Brick	11.8	1.5	7.4	0.02	0.10	0.00	0.09	
General for-Construction Brick		12.4	2.1	3.6	0.02	0.03	0.01	0.02	

Table 2-23. Analytical results of recycled bottom ash brick and general for construction brick

Table 2-24에 J 산업에서 제조한 재활용 벽돌의 원료로 사용되는 생활 및 사업 장 폐기물의 바닥재와 벽돌로 성형되기 전의 안정제 등을 섞지 않은 벽돌재료, 용 융슬래그 벽돌 및 일반 벽돌의 XRF 분석결과를 나타내었다.

생활폐기물 바닥재의 조성은 SiO₂, Al₂O₃ 및 CaO점유율이 74.17%를 차지하고 염 기도(#1)가 0.25로 낮으며, 사업장폐기물의 바닥재도의 조성은 SiO₂, Al₂O₃ 및 CaO 점유율이 81.74%를 차지하고 염기도가 0.09로서 매우 낮다.

재활용 벽돌로 성형하기 직전 바닥재에 시멘트와 모래 등을 첨가한 재활용 벽돌 재료의 조성은 SiO₂, Al₂O₃ 및 CaO점유율이 80.06%이고 염기도는 0.61로서 염기도 가 생활 및 사업장 폐기물의 바닥재에 비하여 다소 높다.

또한, 슬래그용융 벽돌의 조성은 SiO₂ 49.80% > CaO 19.35% > Al₂O₃ 15.62% 순이 고, 이들 3성분의 점유율이 84.77%이고, 염기도는 0.39이며, 일반 벽돌의 조성은 SiO₂ 56.40% > CaO 16.04% > Al₂O₃ 14.26% 순이고 이들 3성분의 점유율이 86.70%이 고 염기도는 0.28이다.

슬래그용융 벽돌과 일반 벽돌의 조성을 비교하면 슬래그용융 벽돌의 CaO 및 Al₂O₃함량이 다소 높고 SiO₂함량은 약간 낮은데 그 이유는 모래 첨가량이 일반 벽 돌보다 적기 때문이며, 마찬가지로 염기도도 상대적으로 낮게 나타났다.

			General		
ltems	Bottom Ash (municipal incinerator)	Bottom Ash (industry waste incinerator)	ottom Ash ustry waste Brick material cinerator)		for-Constructi on Brick (wt%)
Na ₂ 0	0.70	0.02	0.84	1.01	0.37
MgO	1.38	1.14	1.47	1.26	1.63
A1203	24.61	29.41	19.34	15.62	14.26
SiO ₂	39.76	47.86	37.81	49.80	56.40
P ₂ O ₅	0.62	0.33	0.68	0.56	0.11
SO ₃	1.43	0.77	2.04	1.34	0.95
CI	1.93	0.22	0.78	0.46	0.08
K ₂ 0	3.96	4.47	3.44	4.31	4.00
CaO	9.80	4.47	22.91	19.35	16.04
TiO ₂	2.47	2.21	1.42	0.77	0.61
Cr ₂ 0 ₃	0.10	0.02	0.16	0.04	0.01
Fe ₂ 0 ₃	10.25	8.24	6.60	4.46	5.11
Cu0	0.69	0.04	0.56	0.25	0.01
Zn0	0.68	0.05	0.59	0.20	0.05
Pb0	0.23	0.02	0.16	0.09	0.02
Basicity #1	0.25	0.09	0.61	0.39	0.28
Basicity #2	0.15	0.06	0.40	0.30	0.23
Basicity #3	0.24	0.09	0.60	0.38	0.28

Table 2-24. XRF analysis results of recycled bottom ash brick and general for construction brick

* Basicity #1 : CaO/SiO₂, Basicity #2 : CaO/(SiO₂+AI₂O₃), Basicity #3 : CaO/(SiO₂+P₂O₅)

2. 외국의 소각재 재활용 기준 및 시험방법

미국에서는 바닥재와 비산재를 분리하지 않고 용출시험 결과에 따라 처리 및 처 분방법을 결정한다. 지금까지는 일반적으로 RCRA(Resource Conservation and Recovery Act)의 항목 C에 의거하여 단독 매립하거나 고형화 또는 안정화하였으 나, 최근에는 바닥재의 재활용에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있으며, 일부는 도로기층재 및 복토재 등으로 재활용하고 있다.¹⁴⁾

또한 소각재의 재활용성을 검토하기 위해서 성상에 따라 금속류 및 비금속류, 유리, 세라믹, 불연성분 및 기타 물질로 분류하고, 구성성분의 화학적 조성 및 입 경분포, 겉보기밀도, 비중, 압축강도 등 물리적 특성을 ASTM(American Society for Testing and Materials)방법으로 측정한다.

캐나다에서는 바닥재와 비산재를 분리수거하여, CCME(Canadian Council of Ministers of the Environment)의 가이드라인에 의해 바닥재를 매립하고 있으나, 일부 지역에서는 매립지내에서 도로건축자재로 사용한다.

덴마크와 네델란드에서는 바닥재를 분리수거하여 80~90%를 도로건축자재로 재활 용하고 있다. 덴마크의 재활용 기준항목은 pH, 알칼리도, Pb, Cd, Hg, 강열감량, 수분 등이고, 네델란드는 토양보호법에 재활용기준을 규정하고 있다.

또한, 독일에서는 바닥재와 분리수거하여 60%이상을 도로건축자재 및 도로소음 방지재 등으로 재활용하고 있다. 바닥재를 도로건축자재로 재활용할 경우에는 <광 물성분의 품질관리를 위한 가이드라인(RG Min-StB 93)>중 생활폐기물 소각재의 재 활용 기술 치침(TL HMVA-StB⁹⁵⁾의 기준2)에 적합하여야 한다. 기준시험은 성분분 류, 입경분류, 밀도, 수분함량, 충격실험, 결빙/해빙실험이고, 중금속 용출시험은 DEV S4-Test를 이용하여 pH, 전기전도도, Ni, Pb, Cd, Cr, Cu, Hg, Zn, Cl, CN, S04²⁻ 등을 평가한다.

바닥재 용출시험은 재활용에 따르는 수리학적 영향을 고려하여 Class 1(바닥재: 증류수 = 1:10, 24시간 용출) 및 Class 2(기타) 두 종류로 구분되는 데,¹⁵⁾ 주로 Class 2의 기준을 적용하여 도로기반재로 재활용하고 있다.

프랑스에서도 바닥재를 분리수거하여 약 45% 정도를 도로건축자재로 재활용하고 있다. 재활용할 경우에는 용출시험법(AFNOR NF X-31-210)에 의한 TSS, As, Cd, Cr⁶⁺, Pb, Hg, SO4²⁻ 등이 기준이내이어야 하며, 매립할 경우에는 강열감량이 5%이 하이어야 한다.

스웨덴에서는 바닥재를 분리수거하여 대부분 매립하고 있으며, 영국에서는 특별 한 규정은 없으나 지정폐기물로 분류하여 허가된 시설에서 처리하거나 노후 매립 지의 복토재 등으로 사용하고 있다.

일본에서는 소각장 배출가스뿐만 아니라 배출수, 바닥재 등에 대해서도 법적으 로 다이옥신을 규제하고 있다. 바닥재의 다이옥신농도는 신규 소각시설에 대해서 는 2000년부터, 기존시설은 2002년 12월부터 3 ng/g이하로 배출하도록 규정하고 있다. 또한 생활폐기물의 매립기준이 엄격하여 소각 또는 용융하여야만 매립할 수 있으므로, 바닥재를 비산재와 같이 용융고화하고 있다.

제3장 실험장치 및 분석방법

제1절 실험장치

실험장치는 국내에서 생활폐기물 열분해가스화 용융시설로 개발되어 실증단계를 거쳐 상용화가 진행 중인 S형 용융시설(스토커방식 열분해가스화 용융로), T형 용 융시설(밀폐식 열분해용융로) 및 P형 용융시설(플라스마방식 용융로)을 사용하였 으며, 각 시설들의 특징은 다음과 같다.

1. S형 용융시설(스토커방식 열분해가스화 용융로)

Fig. 3-1에 S형 용융시설의 개략도를 나타내고, Fig. 3-2에 S형 용융시설의 공 정별 배출가스 측정지점의 사진을 나타내었다.

S형 용융시설은 열분해부와 용융부로 구성되고, 열분해부는 열분해실과 연소실 로 이루어져 있다. 열분해실은 기존의 생활폐기물 소각시설에서 가장 많이 사용되 고 있는 화격자방식이고, 용융부는 유리용해로 방식으로 많이 사용되는 용탕식을 적용하고 있다.

바닥재를 용융시킬 때 발생되는 500℃이상의 폐열에 의해 폐기물을 화격자식 소 각로에서 열분해하고, char를 포함한 열분해 잔재물을 용탕식 용융로에서 자체 보 유열량을 이용하여 1,300℃ 이상의 고온으로 연소시키면서 용융하는 공정으로서 폐기물이 가지고 있는 에너지를 최대한 활용하여 열분해용융하는 것이 특징이다



Fig. 3-1. Schematic diagram of S-type facility.



Fig. 3-2. Pictures of emission gas sampling site in main process of S-type facility.

2. T형 용융시설(압축투입방식 열분해가스화 용융로)

Fig. 3-3에 T형 용융시설의 개략도를 나타내었다.

T형 용융시설은 폐기물을 압축하여 공급하는 폐기물압축기, 압축된 폐기물을 건 조·탈휘발·열분해하는 열분해로, 부분산화에 의해 가연성분을 가스화하고 불연성 분을 용융하는 가스화용융로 및 가스화공정에서 생성된 합성가스를 냉각·세정하는 냉각세정설비로 구성되어 있다.

이 시스템은 폐기물을 압축 투입시켜 탈가스화하고, 이후 열분해·용융로로 이 동시켜 고온 열분해로에서 syngas, 메탄, 일산화탄소 등 합성가스를 생성한다. 이 합성가스는 발전소의 열원 또는 자체 에너지로 사용하고, 바닥재는 용융처리 한 다. 이 시스템에서는 수분사냉각설비를 사용하여 연소가스를 냉각시키기 때문에 냉각력은 우수하나 가스발생량이 많다.



Fig. 3-3. Schematic diagram of T-type facility.



Fig. 3-4. Pictures of T-type facility.

3. P형 용융시설(플라스마방식 열분해가스화 용융로)

Fig. 3-5에 P형 용융시설의 개략도를 나타내었다. P형 용융시설은 폐기물을 투 입 건조, 건류 및 열분해 소각공정을 거치는 1차 열분해로와 열분해건류가스를 완 전소각 시키는 2차 연소로로 구분되며, 각 연소실에서 적정공기량 조절 공급한다. 열분해 잔재물은 용융부에서 플라스마 토치의 고열(5,000 ~6,000℃)을 이용하여 용융슬래그상태로 배출한다. 본 시스템의 특징은 종전 열분해소각로의 경우 잔재 물중의 잔류탄소를 최소화하고 낮은 온도로 배출하기 위해 차가운 공기를 공급하 였으나, 본 공정에서는 고온 연소공기를 분무하여 잔재물중의 잔류탄소를 연소시 키고, 이때 발생되는 열로서 잔재물의 일부를 용융시킨다는 점이다.



Fig. 3-5. Schematic diagram of P-type facility.



Fig. 3-6. Pictures of P-type facility.

Facility	S-type	T-type	P-type	
type	Stoker + melting Type	Tunnel air tight type	plasma Type	
capacity	4.8 ton/day	3 ton/day	6 ton/day	
pyrolysis gasification furnace	- capacity : 200kg/hr -type: Stoker pyrolysis	 tunnel sealing type melting furnace is used a heat source of pyrolysis furnace 	- bottom of pyrolysis chamber is composed iron grate	
melting furnace	- capacity : 40kg/hr - type : melting	 oxygen supply : oxygen/waste(weight) 0.7~1.0 syn gas emission : 1.4~2.0 Sm³/kg-waste 	- bottom of melting furnace is installed electrode and plasma zet torch	
combustion chamber	- size : 1200×3300 - nozzle : air nozzle 40	- syn gas combustion boiler	 NaOH spray system. second combustion chamber heat is use preheating of pyrolysis chamber 	
excess air	-combustion chamber : 605S ^{m³} /hr -melting furnace : 352S ^{m³} /hr	- syn gas combustion boiler excess air rate : 1.1	450~500Sm ³ /h m = 0.7	
flue gas emission amount	- 1,435Sm³/hr	-1.7~2.3Sm ³ /kg-waste	650~700S㎡/h	
waste retention time	- combustion chamber : 2~3hr - melting furnace : 2hr	 combustion chamber 1hour gasification furnace: 10~20 min 	15~20min	
combustion air retention time	- 1.5sec	2.5~4.0 sec	2 sec	
flue gas cooling system	- waste heat boiler - air pre-heater	- water spray system	heat exchanger, Quenching chamber	
air pollutant control system	- SDR/BF - gas absorption system - bag filter	- NaOH spray - water spray - de-sulfurization	Mixing chamber, SDR/BF	

Table 3-1. Outline of experiment facilities

제2절 시료채취 및 전처리

1. 현장 측정

CO, O₂, SOx 및 NOx 등 일반 대기오염물질은 휴대용 연소가스분석기(Digitron사, Model: Greenline)를 사용하여 1분 간격으로 측정하였다.

2. 시료 채취

형식별(S, T, P) 열분해가스화 용융시설 배출가스의 다이옥신분석시료는 현행 대기오염공정시험방법⁸⁾의 다이옥신 측정방법에 따라 시료채취지점에서 등속흡인 (isokinetic suction)하여 채취하였다.

모든 시료 채취장치는 유리재질로 이루어져 있어 시료채취 전 채취장비는 누출 시험을 실시하고, 누출시험이 끝나면 시료채취용 내부표준물질 37CI-TCDD 일정량 을 흡착관 또는 임핀저에 가하여 시료채취효율을 평가한 후, 4시간 평균 3N㎡이상 을 채취하는 것을 원칙으로 하였다.⁸⁾

3. 다이옥신 전처리

채취된 시료의 다이옥신 분석을 위한 전처리는 추출, 농축, 정제과정으로 수행 하였다. 먼저 Fig. 3-7에 나타낸 바와 같이 채취된 시료를 각각 톨루엔 또는 디클 로로메탄으로 액체/액체추출하고 16시간 동안 soxhlet추출하였다. 시료는 입자상 과 기체상으로 구분하여 각각 회수하였다.



Fig. 3-7. Extraction method for dioxin(PCDDs/PCDFs).

그리고 농축, 정제 등의 과정에서 발생하는 손실평가 및 정량을 위하여 13C122,3,7,8-T4CDD 등 15종의 정제용 내부표준물질을 첨가하여 Fig. 3-8과 같이 전처리하며, 알루미나 칼럼 전개용매 중 50% 디클로로메탄함유 노르말 헥산 150㎡ 를 농축하여 다이옥신의 분석용 시료로 사용하였다.

또한, GC/MS에 최종분석시료를 주입할 때 생기는 오차를 보정하기 위하여 농축 액에 13C122,3,7,8-T4CDD 및 13C121,2,3,7,8,9-T6CDD 등의 실린지 첨가용 내부표 준물질 일정량을 첨가하여, 최종 용액을 약 40~100#l로 조정하였다.^{8,9)}

Extracted sample Spiking internal standards(15kinds including ¹³C₁₂-2,3,7,8-TCDD) Concentration Less than 1ml Rinse separatory funnel with 100ml of n-hexane with Treatment Washing the concentrates with 5ml of sulfuric acid sulfuric acid 2 or 3times until the color disappears Washing with water and dewatering Concentration to 100^{µl} with N₂ gas Adding 2ml of n-hexane Elution with 150ml of n-hexane Silicagel column Concentration to about $5m\ell$, and then to $1m\ell$ with N₂ gas Alumina column Elution with 150ml of 50% dichloromethane/n-hexane Concentration to about $1m\ell$, and then to $100\mu\ell$ with N₂ gas Concentration Spiking internal standards(¹³C₁₂-1,2,3,4-TCDD and ¹³C₁₂-1,2,3,7,8,9-HxCDD) Adjust the final volume to about 40~100 µl GC/MS Analysis SIM, Resolution 10,000

Fig. 3-8. Pre-treatment for dioxin(PCDDs/PCDFs) analysis.

4. 클로로벤젠류 및 클로로페놀류의 전처리

가. 클로로벤젠류

클로로벤젠류의 전처리는 Fig. 3-9에 나타낸 안지름 1.5cm, 길이 30cm인 칼럼에 실리카겔을 충전하고, 이 칼럼에 시료추출액을 옮겨 넣고 13C12-CBz 100ng을 정제용 내부표준물질로 첨가한 후, n-헥산 100㎡를 매초 1방울의 속도로 유출시킨다. 유출 액을 농축기에서 약 5㎡되게 농축한 다음, 실린지용 표준물질로 phenanthrene-d10 100ng 을 첨가하고 질소가스를 불어 넣어 약 100㎡로 농축시킨 뒤, 1㎡로 조정하였다.



Fig. 3-9. Multi layer silica gel column for chlorobenzenes pre-treatment.

나. 클로로페놀류

클로로페놀류의 전처리는 Fig. 3-10에 나타낸 "생물시료 중 알킬페놀류, 클로 로페놀류 및 비스페놀 A 분석법"의 전처리 방법 중 일부를 사용하였다. 즉 메탄 올 100째 를 넣어둔 300째 분액깔때기에 샘플추출액과 5종의 정제용 내부표준물질 13C12-CPs를 주입하고, 10분간 진탕 추출한 다음 헥산포화증류수 3~5째 및 헥산 30째 를 넣고 5분간 진탕 추출한다.

메탄올 층을 별도의 300째 분액깔때기에 옮기고, 다시 헥산 30째를 넣고 진탕 혼합하고 정치한다. 메탄올 층을 5% 염화나트륨용액 500째를 넣어둔 1ℓ의 분액깔 때기에 옮기고, 염산 1째²를 첨가하고 디클로로메탄 50째²를 넣어 10분간 진탕한다. 이 조작을 2회 반복하고 디클로로메탄층을 합하여 무수황산나트륨으로 탈수하고 회전식 감압농축기를 사용하여 농축하고, 실린지용 표준물질로 phenanthrene-d10 100ng을 첨가하고, 질소가스를 불어넣어 약 100^μ로 농축하여 1^μ로 조정하였다.



Fig. 3-10. Pre-treatment method of the chlorophenols.

제3절 시료의 분석방법

1. 다이옥신 분석

다이옥신 정량방법은 검출된 각 2,3,7,8-치환이성체와 이에 대응하는 13C12체 및 37C14체를 내부표준물질로 하는 상대검량선법을 이용하여 정량(S/N비 2.5이상) 하였다. 또한, 시료 채취용 내부표준물질인 37C14-2,3,7,8-T4CDD, 13C12-2,3,7,8-T4CDD 등 15종의 농도는 절대검량선법으로 회수율을 구하였다.

Table 3-2에 다이옥신 정량을 위한 고분해능 가스크로마토그래프 질량분석계 (HRGC/HRMS)의 분석조건을 나타내었다.

Parameters	Conditions						
Column	DB-5ms(60m X 0.25mm ID X 0.2um)						
Oven temperature	20℃/min 5℃/min 100℃(5min) → 200℃(7min) → 260℃(25min)						
Injection Method	Splitless						
Injector	260°C						
Carrier gas	He, 20psi						
Ionizing Mode	Electron Impact, Selective Ion Monitoring						
Resolution	Above 1,0000(at 10% valley)						
Ion Source Temp.	270 °C						
Interface Temp.	260 °C						
Electron Energy	32-34 eV						
Acceleration	7500V						

Table 3-2. GC/MS analytical condition of dioxin(PCDD/PCDF)

2. 클로로벤젠류 및 클로로페놀류 분석

Table 3-3에 클로로벤젠류 및 클로로페놀류 분석에 사용한 가스크로마토그래프 질량분석계(GC/MS)의 분석조건을 나타내었다.

Table 3-3. GC/MS analytical condition of chlorobenzenes and chlorophenols

Parameters	Conditions				
Injector temperature	270°C				
Column	DB-5ms(60mX0.25mm ID X 0.2um)				
Oven temperature	$50^{\circ}(2min) \rightarrow 5^{\circ}(min to 220^{\circ}(4min))$				
Carrier gas	He, 20psi				
Ionization	EI, 34eV				
lon source temp.	200 °C				

3. 용융슬래그의 특성분석

가. 표면특성 및 화학적 조성

용융슬래그의 표면특성은 고분해능, 고배율 성능을 가진 EDX 장착주사 전자현미 경(Scanning Electron with Energy Dispersive X-ray Spectrometer ; SEM-EDX, 모 델: JSM-5600/JEOL Co., INCA Energy/OXFORD Co.)을 이용하여 시편의 미세조직을 관찰하였다.

3가지 시설의 공정별 부산물중 용융슬래그 시료를 카본코팅 과정을 거친 후 SEM 배율 2,000배로 촬영하여 용융슬래그의 표면을 분석하고, EDX를 이용하여 특정범 위의 성분을 분석하였다.

나. 결정질 구조

X-선 회절분석기(X-Ray Diffractometer ; XRD)는 물질의 결정구조를 분석하는데 가장 널리 사용되는 기기로서 X선이 물질의 결정면에서 산란 및 회절 되는 현상을 이용한 것으로, 어떤 각도 Θ로 입사된 X선이 Bragg 법칙을 만족할 때 얻어지는 X 선 회절패턴을 측정하여 물질의 결정구조, 불순물의 존재여부 등을 분석한다.

용융슬래그 시료를 50㎞이하로 미분쇄하여 XRD, D/MAX-2200 Ultima를 이용하여 용융슬래그의 유리질 및 결정질을 관찰하였다.

Table 3-4. Analytical condition of X-ray diffractometer

Start angle	5.000	Current	40KV	
Stop angle 120.000		Guirent	30mA	
Sampling W.	0.020	Div Slit	1 deg.	
Scan speed	3.000	Div H.L. Slit	10mm	

다. 중금속 용출율

슬래그의 중금속 용출율(leaching ratio)은 다음 식으로 계산한다.

Leaching Ratio =
$$\frac{C_L \times V}{C \nearrow M} \times 100$$

- CL : 용출액의 중금속 농도(mg/ℓ)
- Ⅴ : 용출액의 부피(ℓ)
- C : 시료 중의 총 중금속 함량(mg/Kg-dry)
- M : 용출시험에 사용된 시료의 양(Kg-dry)

제 4 장 결과 및 고찰

제1절 시료 폐기물의 성상

Table 4-1에 실험에 사용한 폐기물의 3성분을 나타내었다. S 형 시설에 사용된 폐기물의 3성분 조성은 수분 39.81%, 가연성분 47.15%, 회분 13.03%이고, T형 시 설에 사용된 폐기물은 수분 52.82%, 가연성분 41.21%, 회분 5.97%이었으며, P시설 의 폐기물은 대부분 비닐류로서 3성분 조성은 수분 8.83%, 가연성분이 83.62%, 회 분 7.55%이었다. 3 시설에서 처리하는 폐기물은 인근지역 생활폐기물을 반입한 후 파쇄하여 사용한다.

Туре	Waste	Moisture(%)	Combustible material(%)	Ash(%)
S-type	Waste	39.81	47.15	13.03
T-type	Waste	52.82	41.21	5.97
P-type	Waste	8.83	83.62	7.55

Table 4-1. Three major composition of wastes used in this study

제2절 열분해가스화 용융시설의 유해가스 배출특성

1. S 형 용융시설(스토커방식 열분해가스화 용융로)

가. 다이옥신

S 형 용융시설은 열분해부와 용융부로 구성되어 있으며, 열분해부는 열분해가스 화실과 연소실로 이루어져있다. 열분해실은 기존의 생활폐기물소각시설에서 가장 많이 사용되는 화격자방식을, 용융부는 용탕식을 적용하고 있다. 공정별 온도구성 은 열분해가스화실 후단의 온도가 평균 878℃로 유지하고 있으며, 냉각설비인 폐 열보일러를 통과한 후 가스의 온도는 평균 184℃로 냉각능력이 우수하다.

S 형 시설의 공정별 대기오염물질의 농도는 Table 4-2 에 나타낸 바와 같으며, NOx는 열분해가스화로 후단에서 37.4ppm로 일반적인 화격자방식 도시폐기물 소각 시설에서의 배출농도인 150~200ppm에 비해 매우 낮은 편이었다, 수분함량은 열분 해로, 용융로 및 보일러 후단에서 각각 25.4%, 8.5%. 17.4%로 기존의 화격자식 도 시폐기물 소각시설 연소실 후단 및 폐열보일러 후단의 수분함량 14~17%와 유사한 것으로 나타났다.¹⁰⁻¹³⁾

S형 용융시설의 공정별 다이옥신의 농도는 Table 4-2 및 Fig. 4-1 에서 보는 바와 같이 열분해가스화실 후단에서 기체상 다이옥신가 0.158 ng-TEQ/S㎡, 입자상 다이옥신가 0.720 ng-TEQ/S㎡ (총 0.879 ng-TEQ/S㎡) 로 기체상 다이옥신과 입자 상 다이옥신의 비율은 각각 18%, 82%로 입자상이 높게 나타났다.

그러나 폐열보일러(Waste Heat Boiler) 후단에서의 다이옥신은 기체상 다이옥신 0.268ng- TEQ/S㎡ 및 입자상 다이옥신 2.022ng-TEQ/S㎡ (총 2.290ng-TEQ/S㎡)로 열분해가스화실 후단에 비해 약 2.6배 증가되는 경향을 보였으며, 이는 일반적인 화격자식 소각로에서 일어나는 디노버 합성(de novo synthesis)^{9,11)}과 유사한 현상 으로 판단된다.

S형 용융시설의 공정별 다이옥신 배출거동을 종합하면, 수분 39.81%, 가연성분 47.15%, 회분 13.03%인 S형 시설 인근의 생활폐기물을 사용하였으며, 고온이 형성 되는 열분해가스화로 출구(878℃) 및 용융로 후단(650℃)보다 저온이 형성되는 폐 열보일러 후단(184℃)의 농도가 높게 나타났다. 또한 연소가스가 열분해로에서 폐 열보일러로 통과한 후 기체상 다이옥신농도가 증가하였다.

Sampling site	Temp. (℃)	0 ₂ (%)	CO2 (%)	CO* (ppm)	NOx (ppm)	SOx* (ppm)	H20 (%)	HF (ppm)	HCI (ppm)	Dust (mg/Sm³)	Dioxin (ng-TEQ/S㎡)
											0.158(18.0)
outlet of pyrolysis	878.9	6.1	7.4	93.6	37.4	0.0	25.4	6.99	124.6	1197.9	0.720(72.4)
furnace											0.878(100.0)
											0.075(5.3)
Outlet of melting	649.6	3.0	8.9	_	13.2	_	8.5	_	_	_	1.325(94.7)
furnace											1.400(100.0)
											0.268(11.7)
Outlet of	183 8	1 1	1/1 7	_	99 J	_	17 0	16 16	167 3	1031 8	2.022(88.3)
boiler	183.8 4.4	.8 4.4 14.7	14.7		- 99.4		17.9	16.16	167.3	1031.8	2.290(100.0)
											0.031(20.0)
Stack	107.5	9.7	6.3	32.3	27.7	2.7	16.1	0.17	35.6	25.3	0.125(80.0)
STACK											0.155(100.0)

Table 4-2.	The air pollutants	and dioxin	concentration	in pyrolysis	gasification
	melting process of	of the S-typ	be facility		

* : 12% O2 correct dioxin concentration indicate upper is gas phase, middle is particulate phase, lower is total gas phase and particulate phase



Fig. 4-1. Particulate and gas phase dioxins concentration variation on the each sampling site at the S-type facility.

Fig. 4-1에 S형 용융시설의 측정지점별 입자상 및 기체상 다이옥신의 농도를 나 타내었다.

보일러를 거친 연소가스는 반건식 흡수탑과 백필터(SDA/BF, Spray Dryer Absorber/Bag Filter)를 거쳐 배출되는데, 입자상 다이옥신의 농도는 보일러 후단에서 2.022 ng-TEQ/Sm, 배출구(굴뚝)에서 0.125ng-TEQ/S㎡로서 SDA/BF의 입자상 다이옥신 제거 율은 93.8%이고, 기체상 다이옥신의 농도는 보일러 후단에서 0.268ng-TEQ/S㎡, 배출 구에서 0.031ng-TEQ/S㎡로서 기체상 다이옥신 제거율은 약 88.4%이었다.

총 다이옥신의 농도는 보일러 후단에서 2.290ng-TEQ/S㎡ 배출구에서 0.155 ng-TEQ/S㎡로서 SDA/BF의 총 다이옥신 제거율은 평균 93.23%로서, 기존 스토커방 식 소각시설의 SDR/BF 제거율 95%와 비슷하다.^{10.11.12.13)} 그러나 최종배출구의 총 다 이옥신농도가 0.155 ng-TEQ/S㎡로 현행 소형소각시설 다이옥신 배출기준 10 ng -TEQ/S㎡ 보다는 훨씬 낮은 수준이다.

이와 같이 본 연구의 S형 용융시설과 기존 스토커방식 소각시설의 SDR/BF 제거 율이 유사한 것은 S형 용융시설이 파일로트규모로 제작되어 실규모와 다르게 운영 되기 때문이라고 판단된다.

일본에서는 열적처리시설의 다이옥신제거율을 제고하기 위해 활성탄 분무 및 활 성코크스방법 등이 추천되고 있다.^{5.15,16)}

나. 코프라나-PCB

Fig. 4-2에 S형 용융시설의 공정별 다이옥신과 유사한 독성을 가진 코프라나 -PCB의 농도를 나타내었다.

입자상 코프라나-PCB는 폐열보일러후단 70.052pg-WHO TEQ/S㎡, 최종배출구 9.235pg-WHO TEQ/S㎡로 약 86.8%의 제거율을 나타냈으며 기체상 코프라나-PCB는 폐열보일러 후단 30.601 ng-TEQ/S㎡, 최종배출구 7.537 ng-TEQ/S㎡로 약 75.4%의 제거율을 나타내어 평균 83.3%의 제거율을 나타내었다.



Fig. 4-2. Gas and particulate phase coplanar-PCBs concentration variation at the S-type facility.

Fig. 4-3에 냉각시설인 폐열보일러 전·후단에서 코프라나-PCB 치환이성체의 농 도변화를 나타내었다. 코프라나-PCB 치환이성체 12종 중 거의 모두가 폐열보일러 를 통과하는 동안 농도가 감소한 것으로 나타났다. 특히 열분해가스화실 후단에서 기체상 3,3',4,4',5-P5CB 와 입자상 3,3',4,4',5,5'-H6CB는 전체 TEQ의 각각 92.4% 및 6.4%를 차지하여 총 코프라나-PCB의 98.8%를 차지하는 것으로 나타났다.



Fig. 4-3. Congener profiles of coplanar-PCBs at the P-type facility.

2. T형 용융시설(압축투입방식 열분해가스화 용융로)

가. 다이옥신

T형 용융시설은 폐기물 압축과 공급을 동시에 진행하는 폐기물압축기, 압축된 폐기물을 건조·탈휘발·열분해 시키는 열분해로, 부분산화에 의해 가연성분을 가스화 하고 불연성분을 용융시키는 가스화용융로 및 가스화에 의해 합성된 합성가스의 냉각·세정설비로 구성되었다.

T형 용융시설의 공정별 가스온도는 가스화용융로 후단이 평균 1,027℃, 수분사 식냉각설비 후단이 평균 39.4℃로 유지되어 냉각능력이 매우 우수한 것으로 나타 났다. Table 4-3에 T형 용융시설 수분사 전·후단의 대기오염 농도를 나타내었다. NOx는 가스화용융로 후단이 14.8ppm으로서 스토커방식 도시폐기물 소각시설의 150~200 ppm보다 낮고, 수분함량은 열분해가스화실 및 보일러 후단이 15.0~29.8%로서 일반 적 도시폐기물 수분함량 14~17%^{5.11.15)}보다 약 10배 높게 유지된다.

Table 4-3 및 Fig. 4-4에 T형 용융시설의 공정별 다이옥신농도를 나타내었다. 가스화용융실 후단의 기체상 다이옥신농도가 0.098ng-TEQ/S㎡, 입자상 다이옥신농 도가 0.119ng-TEQ/S㎡로 총 농도는 0.217ng-TEQ/S㎡이다.

기체상과 입자상 비율은 각각 45.2%와 54.8%로서 규모가 비슷한 중형 스토커방 식 소각시설에 비해 기체상 다이옥신농도의 비율이 높게 나타났다.^{5,11,15,18)} 그러 나, 수분사식냉각설비후단에서는 기체상 다이옥신농도 0.007 ng-TEQ/S㎡, 입자상 다이옥신농도 0.039 ng-TEQ/S㎡(총 0.046 ng-TEQ/S㎡)으로 가스화용융실 후단에 비해 약 4.7배 감소되는 경향을 보였다.

T형 용융시설의 공정별 다이옥신 배출거동을 종합하면 소각대상 폐기물은 수분 52.82%, 가연성분 41.21%, 회분 5.97%인 생활폐기물을 사용하였으며, 고온이 형성 되는 가스화용융로 후단(1,026℃)보다 저온이 형성되는 수분사식냉각설비후단부 (39 ℃)의 다이옥신농도가 낮게 나타났다. 수분사식 냉각설비는 다이옥신이 재합

Table 4-3. The air pollutants and dioxins concentration in pyrolysis gasification melting process of the T-type facility

Sampling	Temp.	O_2	CO ₂			SO _x *	H ₂ O (%)	HCI (ppm)	Dust (mg/Sm³)	Dioxin
										conc.
SILE	(0)	(70)	(70)	(ppm)	(ppm)	(ppm)				(ng-TEQ/S m³)
Outlet of	1026.6		15.5	_	14.8	_	29.8	265.2	10651.2	0.098(45.2)
gasification		0 1								0.119(54.8)
melting		0.0 3.4								0 217(100 0)
furnace										0.217(100.0)
Outlet of	39.4	39.4 3.9 9.		9.5 –	10.3	_	15.0	55.1	1780.4	0.007(15.4)
cooling			0.5							0.039(84.6)
water			9.0							
sprayer										0.046(100.0)

* : 12% 02 correct

Dioxin concentration indicate upper is gas phase, middle is particulate phase, lower is total gas phase and particulate phase 성되지 않는 장점이 있으나 수분사로 인해 배출가스량이 많아지고 폐열보일러와 같이 폐열을 회수할 수 없는 단점이 있다.

Fig.4-4에 T형 용융시설의 공정별 다이옥신 제거율을 나타내었다. 기체상 다이 옥신농도는 가스화용융실 후단에서 0.098ng-TEQ/S㎡,수분사 후단에서 0.007ng-TEQ/S㎡로 서 제거율은 약 92.9%이고, 입자상 다이옥신농도는 가스화용융실 후단에서 0.119ng-TEQ/S㎡, 수분사 후단에서 0.039ng-TEQ/S㎡로서 제거율이 약 67.2%를 나 타내어 기체상 다이옥신의 제거율이 높게 나타났으며 평균 제거율은 78.8%이었다. 그러나 가스화용융실 후단의 다이옥신농도가 매우 낮기 때문에 수분사식 냉각설비 만으로도 소각시설 다이옥신 배출기준을 만족시킬 수 있을 것으로 판단된다.¹⁴⁾



Fig. 4-4. Particulate and gas phase dioxins concentration variation on the each sampling site at the T-type facility.

나. 코프라나-PCB

Fig. 4-5에 T형 용융시설의 공정별 코프라나-PCB농도를 나타내었다. 가스화용융 실 후단에서 기체상 코프라나-PCB가 33.867pg-WHO TEQ/S㎡, 입자상 코프라나-PCB 류가 36.257pg-WHO TEQ/S㎡ (총 70.125pg-WHO TEQ/S㎡)로 기체상과 입자상의 비율 은 48.3%, 51.3% 로 비슷한 수준으로 나타났다.

그러나 수분사식냉각설비후단에서 코프라나-PCB농도는 기체상이 2.557pg-WHO TEQ/S㎡, 입자상이 코프라나-PCB 6.560 pg-WHO TEQ/S㎡이고 전체 9.117pg-WHO TEQ/S㎡로서 가스화용융실 후단에 비해 약 87% 감소되는 경향을 나타내었다.



Fig. 4–5. Gas and particulate phase coplanar–PCBs concentration variation at T–type facility.

Fig. 4-6에 T형 용융시설의 수분사 전·후단에서의 코프라나-PCB농도변화를 나타 내었다. 입자상 코프라나-PCB농도는 가스화용융실 후단에서 36.257 pg-WHO TEQ/S ㎡, 배출구에서 6.560 pg-WHO TEQ/S㎡로서 제거율은 약 81.9%이었으며, 기체상 코 프라나-PCB농도는 가스화용융실 후단에서 33.867pg-WHO TEQ/S㎡, 배출구에서 2.557 pg-WHO TEQ/S㎡로서 제거율은 약 92.4%이었다.

총 코프라나-PCB농도는 가스화용융실 후단에서 70.125 pg-WHO TEQ/S㎡, 배출구 에서 9.117 pg-WHO TEQ/S㎡로서 총 제거율은 약 87%이었다.

코프라나-PCB 12종 모두 냉각시설을 통과하는 동안 농도가 감소한 것으로 나타 났다. 특히 가스화용융실 후단에서 기체상 및 입자상 3,3',4,4',5-P5CB와 3,3',4,4',5,5'-H6CB 는 전체 농도의 각각 89.7% 및 9.1%를 차지하여 전체적으로 는 98.8%를 차지하고 있는 것으로 나타났다.



Fig. 4-6. Congener profiles of coplanar-PCBs at the T-type facility.

3. P 형 용융시설(플라스마방식 열분해가스화 용융로)

가. 다이옥신

P형 용융시설은 폐기물을 투입 건조, 건류 및 열분해 소각공정을 거치는 1차 열 분해로와 열분해건류가스를 완전 소각시키는 2차 연소로로 구분되며, 각 연소실에 서 적정공기량을 조절 공급하도록 되어 있다. 열분해 잔재물을 플라스마 토치의 고온(5,000℃ -6,000℃)을 이용하여 용융슬래그 상태로 배출하는 공정이다.

P형 용융시설의 공정별 가스온도는 열분해가스화실 후단이 평균 893℃로 유지되고, 반건식 흡수탑/백필터(SDR/BF, Semi Dry Reactor/Bag Filter) 후단이 평균 155℃로 유지된다.

Table 4-4에 P형 용융시설의 공정별 대기오염물질과 다이옥신농도를 나타내었 다. NOx는 열분해가스화로 후단이 169.1ppm으로 기존 스토커방식 도시폐기물 소각 시설에서의 배출농도인 150~200ppm과 비슷하고, 수분함량은 열분해가스화실 및 굴 뚝에서 각각 5.3~9.7%로 스토커방식 도시폐기물 소각시설의 수분함량 14~17%보다 낮게 나타났다.^{5,11,15.18)}

Fig. 4-7에 P형 용융시설의 공정별 다이옥신농도를 나타내었다.

열분해가스화실 후단의 기체상 다이옥신농도가 0.245ng-TEQ/S㎡, 입자상 다이옥 신농도가 2.862 ng-TEQ/S㎡로서 총 다이옥신농도는 3.107ng-TEQ/Sm로 나타났다. 기체상과 입자상다이옥신농도의 비율은 각각 8% 및 92%로 기존 스토커방식 소각시 설의 다이옥신 비율과 유사하였다.^{5.11,15.18)}

방지시설의 다이옥신 제거율은 입자상 다이옥신의 경우 열분해가스화실 후단 2.862ng-TEQ/S㎡, SDA/BF배출구 0.210ng-TEQ/S㎡로서 약 92.7%로 높은 반면, 기체상 다이옥신은 열분해가스화실 후단 0.245ng-TEQ/S㎡, SDA/BF배출구 0.229ng-TEQ/S㎡로 서 제거율이 약 6.5%로 낮게 나타났다.

Sampling site	Temp. (℃)	O2 (%)	CO2 (%)	CO* (ppm)	NOx (ppm)	SOx* (ppm)	H₂O (%)	HCI (ppm)	Dust (mg/Sm³)	Dioxin conc. (ng-TEQ/S㎡)
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)

Table 4-4. The air pollutants and dioxin concentration in pyrolysis gasification melting process of the P-type facility.

* : 12% 02 correct

Dioxin concentration indicate: upper is gas phase, middle is particulate phase, lower is total gas phase and particulate phase



Fig. 4-7. Particulate and gas phase dioxins concentration variation on the each sampling site at the P-type facility.

P형 용융시설의 공정별 다이옥신 거동을 종합하면 비닐류가 많은 수분 8.83%, 가연성분 83.62%, 회분 7.55%의 폐기물을 소각할 때, 고온이 형성되는 열분해가스 화로후단부분(893℃)보다 저온이 형성되는 반건식백필터(SDR/BF)후단(250℃)의 다 이옥신농도가 낮게 나타났다.

총 다이옥신농도는 열분해가스화실 후단 3.107ng-TEQ/S㎡, 배출구 0.439ng-EQ/S㎡ 로서 반건식백필터(SDR/BF)의 다이옥신 제거율은 평균 85.87%이었으며, 현행 소각 시설 다이옥신 배출기준인 5ng-EQ/S㎡보다 훨씬 낮은 수준이었다.

나. 코프라나-PCB

Fig. 4-8에 P형 용융시설의 공정별 코프라나-PCB의 기체상 및 입자상농도를 나타내었다.

생각설비 및 방지시설에 유입되는 코프라나-PCB농도는 기체상 8.410pg-WHO TEQ/S㎡, 입자상 141.134pg-WHO TEQ/S㎡ 전체 149.544 pg-WHO TEQ/S㎡)이고, 배출 농도는 기체상 54.638pg-WHO TEQ/S㎡, 입자상 23.210pg- WHO TEQ/S㎡, 전체 204.182pg-WHO TEQ/S㎡이었다. 냉각설비 및 방지시설을 통과하는 동안 기체상은 오 히려 약 6.5배 증가한 반면, 입자상은 약 83.6% 제거되었다.

Fig. 4-9에 P형 용융시설의 열분해가스화실 후단 및 배출구의 코프라나-PCB 치 환이성체의 농도를 나타내었다.

12종의 코프라나-PCB 치환이성체 대부분이 냉각설비 및 방지시설을 통과하는 동 안 농도가 감소하였다.

기체상 및 입자상 3,3', 4,4', 5-P5CB (126)와 3,3', 4,4', 5,5'-H6CB(169)농도 는 열분해가스화실 후단에서 전체 코프라나-PCB 치환이성체의 98.9%를 차지하고, 방지시설 후단에서 98.1%를 차지하였다.



Fig. 4-8. Gas and particulate phase coplanar-PCBs concentration variation at the P-type facility.



Fig. 4-9. Congener profiles of coplanar-PCBs at the P-type facility.

	S-ty (pg-WHO	/pe FEQ/Sm³)	T-ty OHW-gq)	ype FEQ∕Sm³)	P-type (pg-WHO TEQ/Sm³)		
Coplanar-PCBs	Concentration	Percentage (%)	Concentration	Percentage (%)	Concentration	Percentage (%)	
3,4,4',5-T4CB	0.012	0.1	0.006	0.1	0.083	0.1	
3,3',4,4'-T4CB	0.026	0.2	0.013	0.1	0.160	0.2	
2,3,3',4,4'-P5CB	0.018	0.1	0.001	0.0	0.017	0.0	
2,3,4,4',5-P5CB	0.158	0.9	0.220	2.4	0.510	0.7	
2,3',4,4',5-P5CB	0.028	0.2	0.003	0.0	0.048	0.1	
2',3,4,4',5-P5CB	0.025	0.1	0.015	0.2	0.145	0.2	
3,3',4,4',5-P5CB	15.522	92.5	8.170	89.6	74.374	95.5	
2,3,3',4,4',5-H6CB	0.027	0.2	0.021	0.2	0.129	0.2	
2,3,3',4,4',5'-H6CB	0.038	0.2	0.035	0.4	0.273	0.4	
2,3',4,4',5,5'-H6CB	0.003	0.0	0.000	0.0	0.005	0.0	
3,3',4,4',5,5'-H6CB	0.884	5.3	0.628	6.9	2.062	2.6	
2,3,3',4,4',5,5'-H7CB	0.031	0.2	0.004	0.0	0.042	0.1	
Coplanar-PCB	16.772	100.0	9.117	100.0	77.849	100.0	

Table 4-5. The coplanar-PCBs concentrations of stack at the 3 type pyrolysis gasification melting system.
다. 클로로벤젠

Fig. 4-10에 열분해가스화용융로 후단 및 배출구의 클로로벤젠류 농도를 나타내었다.

생각설비 및 방지시설에 유입되는 클로로벤젠류의 농도는 기체상 0.384, µg/S㎡, 입자상 0.848, µg/S㎡, 전체 1.232, µg/S㎡이고, 배출농도는 기체상 2.303, µg/S㎡, 입 자상 0.008, µg/S㎡, 전체 2.311, µg/S㎡이었다. 냉각설비 및 방지시설을 통과하는 동 안 기체상은 약 6배 증가하고 입자상은 약 99% 감소하였으며, 전체적으로 46.7% 증가하였다.



Fig. 4–10. Chlorobenzenes(CBs) concentration of gas phase and particulate phase in pyrolysis gasification furnace outlet and stack.

Fig. 4-11에 열분해가스화용융로 전·후단의 클로로벤젠류 이성체농도를 나타내었다,

열분해가스화실 후단에서 기체상과 입자상 헥사 및 펜타클로로벤젠의 양은 각각 45.5%와 22.2%를 차지하여 총 점유율은 67.7%이고, 방지시설 후단의 기체상 및 입 자상 헥사클로로벤젠의 점유율은 45.5%에서 5.8%로 감한 반면, 디클로로벤젠의 점 유율은 6.1%에서 43.9%로 증가하였다. 이러한 결과는 클로로벤젠이 연소온도가 500~800℃일 때 비산재 표면의 입자반응이 잘 일어났다는 보고와 유사하다.^{21.22)}

냉각설비 및 방지시설을 통과하는 동안 6종의 클로로벤젠류 중 모노 및 헥사클 로로벤젠의 농도는 감소하고 디, 트리, 테트라 및 펜타클로로벤젠의 농도는 증가 하였다.



Fig. 4–11. Congener profiles of chloro benzenes(CBs) isomer in pyrolysis gasification furnace outlet and stack flue gas.

위 사항을 종합하면, 플라스마방식 열분해가스화 용융공정에서 클로로벤젠류의 공정별 배출거동은 열교환기. 냉각시설, 반건식 백필터(SDR/BF)를 통과하는 동안 입자상은 약 99% 감소하고, 기체상은 약 60% 증가하였다.

또한 6종의 클로로벤젠 이성체 중에서 모노클로로벤젠(MCB)과 헥사클로로벤젠 (HCB)농도는 감소하고, 디-, 트리-, 테트라- 및 펜타클로로벤젠 등 4종의 이성체 농도는 증가하였다

라. 클로로페놀

Fig. 4-12에 열분해가스화용융로 후단 및 배출구의 클로로페놀류 농도를 나타내었다.

생각설비 및 방지시설에 유입되는 클로로페놀류농도는 기체상 1.868µg/S㎡. 입 자상 3.737µg/S㎡, 전체 4.605µg/S㎡이고, 배출농도는 기체상 3.158µg/S㎡, 입자 상 1.260µg/S㎡, 전체 4.418µg/S㎡이었다.

열교환기. 냉각시설, 반건식 백필터(SDR/BF)를 통과하는 동안 기체상은 약 1.7 배 증가한 반면, 입자상은 약 66.3% 감소하였으며, 전체적으로는 약 4.07%감소하 였다.



Fig. 4–12. Chlorophenols(CPs) concentration of gas phase and particulate phase in pyrolysis gasification melting furnace outlet and stack flue gas.

Fig. 4-13에 열분해가스화용융로 후단 및 배출구의 클로로페놀류 이성체농도를 나타내었다.

열분해가스화실 후단에서 기체상 및 입자상 디클로로페놀(DCP)과 모노클로로페 놀(MCP)의 점유율은 각각 39.6%와 22.8%로써 전체의 62.4%를 차지하였으나, 방지 시설 후단에서 기체상 및 입자상 디클로로페놀(DCP)과 트리클로로페놀(TCP)의 점 유율은 각각 54.7%와 21.4%로써 전체의 76.1%를 차지하였다.

냉각시설 및 방지시설을 통과하는 동안 모노클로로페놀(MCP) 및 테트라클로로페 놀(TeCP)의 농도는 감소하고, 디클로로페놀(DCP), 트리클로로페놀(TCP) 및 펜타클 로로페놀(PCP)의 농도는 증가하였다.



Fig. 4-13. Congener profiles of chlorophenols(CPs) isomer in pyrolysis gasification melting furnace outlet and stack flue gas.

위 사항을 종합하면 플라스마방식 열분해가스화 용융시설에서 클로로페놀의 거 동은 열교환기. 냉각시설, 반건식 백필터(SDR/BF)를 통과하는 동안 입자상은 약 66% 감소하고, 기체상은 약 170% 증가하였다. 모노클로로페놀(MCP) 및 테트라클로 로페놀(TeCP)의 농도는 감소하고, 디클로로페놀(DCP), 트리클로로페놀(TCP) 및 펜 타클로로페놀(PCP)의 농도는 증가하였다.

따라서 향후 다이옥신 전구물질인 클로로페놀류 및 클로로벤젠류 등이 열교환 기. 냉각시설, 반건식 백필터(SDR/BF) 등을 통과하는 동안 농도변화의 원인을 규 명하는 연구가 필요할 것으로 사료된다.

제3절 열분해가스화 용융시설 부산물의 재활용성

1. 슬래그의 표면특성 및 화학조성

용융슬래그의 재활용성을 평가하기 위하여 주사전자현미경(SEM)/에너지확산 X선 분석기(EDX) 및 X선회절분석기(XRD)를 이용하여 생성된 용융슬래그의 중금속, 다 이옥신 및 클로로벤젠 등의 함량을 조사하였다.

일반적으로 슬래그는 냉각방식에 따라 형태가 달라진다. 출탕과정에서 고온상태 로 물속에 투입하면 미세입자가 된다.

Fig. 4-14에 용융슬래그의 표면을 2,000배 확대한 SEM사진을 나타내었다.

고온상태에서 물로 냉각시킨 P형 시설의 용융슬래그는 표면이 비교적 매끄럽고, 공기 냉각한 P형 시설의 용융슬래그는 표면이 거칠고 매우 작은 기포가 형성되어 있는 것을 볼 수 있다.

Fig. 4-15 및 Table 4-6에 EDX분석에 의한 용융슬래그의 표면형태와 주요 원소 의 함량을 나타내었다. 염기도를 나타내는 Ca/Si비는 S형 시설의 용융슬래그는 0.52, T형 시설은 1.34, C형 시설은 0.62로 나타났다. T형 시설 용융슬래그의 Ca/Si비가 약간 높게 나타났는데, 그 이유는 T형 용융시설과 S 및 P형 용융시설에 투입한 폐기물의 조성이 다르기 때문이라고 사료된다.

한편, 철 분리 공정이 없는 T형 용융시설의 Fe함량이 35.79%로서 S형 1.73%보다 훨씬 높게 나타났다.

위 사항을 종합하면, S형 시설의 용융슬래그는 염기도를 나타내는 Ca/Si비가 크고, T형 시설 용융슬래그는 Fe함량이 매우 높다



(a)S-Type slag(water cooling)



(b)T-Type slag(water cooling)



20kU X2,000 10 Mm 21 25 SEI

(c)P-Type slag(water cooling)

(d)P-Type slag(air cooling)







E lement		Element	weight(%)	
Element	S-type(W.C)	T-type(W.C)	P-type(W.C)	P-type(A.C)
0	41.34	11.02	27.86	42.07
Na	3.90	1.12	2.98	2.42
Mg	2.01	2.65	3.94	1.94
AI	8.93	17.50	8.66	8.97
Si	25.98	11.19	24.23	24.19
Р	0.73	1.68	0.70	-
S	-	-	-	0.24
CI	-	-	-	0.22
К	0.78	-	1.05	1.53
Ca	13.46	14.97	15.08	11.07
Ti	0.84	1.66	0.78	0.84
Cr	-	1.38	-	0.35
Mn	0.28	1.04	1.00	0.53
Fe	1.73	35.79	12.54	5.61
Cu	_	-	0.44	_
Zn	-	-	0.72	-

Table 4-6. EDX Chemical composition of melting slag

* W.C ; Water cooling ; A.C : Air Cooling

2. 슬래그의 결정질 특성

용융슬래그는 용융대상물의 성분구성, 용융온도 및 냉각방법 등에 따라 중금속 의 거동, 강도 등의 물리화학적 특성이 다른 유리질 및 결정질로 형성된다.

Fig. 4-16에 시설별 용융슬래그의 x선회절(XRD: x- ray diffraction) 분석결과 를 나타내었다. S형 및 P형 용융시설에서는 유리질 슬래그가 형성되고, T형 용융 시설에서는 결정질 슬래그가 형성된 것을 알 수 있다. 이와 같이 슬래그 형태가 다른 이유는 S형 및 P형 용융시설과 T형 용융시설의 폐기물 조성이 다르고, 염기 도와 용융온도 등 용융조건에 따라 결정화도가 영향을 받았기 때문이라고 판단된 다.

T형 용융시설 슬래그의 결정구조는 Fe성분이 많이 함유되어 Fe₂O₃나 Fe₃O₄에 의한 Chromite나 Magnetite구조이다.



(a)S-type slag(water cooling)



(**b**)T-type slag(water cooling)



Fig. 4-16. XRD patterns of melting slag.

3. 슬래그의 중금속 용출율 및 다이옥신 함량

가. 슬래그의 중금속 함량 및 용출율

열분해 잔류물에는 Cr, Cd, Cu, Pb 등 유해 중금속이 다량 함유되어 있으나, 열 분해용융공정을 거치면서 농도가 낮아지고 안정화된다.

S형 용융시설 비산재의 중금속 농도는 Cr 349.6mg/kg, Cd 517.0mg/kg, Cu 2,665.0mg/kg 및 Pb 13,250.0mg/kg으로 Pb > Cu > Cd > Cr의 순으로 높게 나타났다. 이와 같이 비산재의 중금속농도가 높은 이유는 비점이 낮은 중금속이 소각로의 고온에서 증기상태가 되고 대기오염 방지시설을 거치는 동안 온도가 낮아짐에따라 응축, 응결되고 미연소분과 결합하여 비산재에 포함되었기 때문이라고 판단된다.

용융슬래그의 중금속 농도는 Cr 312.1mg/kg, Cd ND, Cu 105.9mg/kg 및 Pb 3.0mg/kg이고, 용융에 의한 중금속별 저감율은 Cr 10.72%, Cd 100%, Cu 95.0% 및 Pb 99.9%로서 열분해용융공정을 거치면서 중금속 농도가 크게 저하되었다.

저감율이 금속에 따라 큰 차이를 나타냈는데 그 원인을 규명하기 위해서는 여러 가지 금속의 열화학적 특성 및 고온에서 다른 물질과의 화학적 반응성 등을 고려 하여야 할 것으로 판단된다. 한편 각 중금속들의 열적 성질이 Cr (mp 1,905℃, bp 2,200℃, 융해열 75.8cal/g, 증발열 1,470cal/g), Cd(mp 320.9℃, bp 766℃, 융해열 13.99cal/g, 증발열 286.4cal/g), Cu(mp 1,083℃, bp 2,630℃, 융해열 49cal/g, 연소열 590cal/g), Pb(mp 327.4℃, bp 1,750℃, 융해열 5.5cal/g,)인 점을 비교하면 이와 같은 물리적 성질도 관련이 있는 것으로 보인다.

위 사항을 종합하면 용융슬래그의 중금속 함량은 Cr 312.1mg/kg, Cd ND, Cu 105.9mg/kg 및 Pb 3.0mg/kg이고, 용융에 의한 중금속별 저감율은 Cr 10.72%, Cd 100%, Cu 95.9%, Pb 99.9%로서 바닥재에 다량 함유된 중금속이 열분해용융과정을 거치면서 농도가 낮아지고 안정화되었다.

Table 4-7에 시설별 용융슬래그의 중금속 함량 및 용출특성을 나타내었다.

S형 시설의 슬래그 1은 발생된 원 시료이고, 슬래그 2는 슬래그 1을 미분쇄하여 시료로서 사용한 것이다. S형, T형 및 P형 시설 용융슬래그의 용출특성을 보면 중 금속은 대부분 용출되지 않은 것으로 나타나, 용융슬래그를 재활용하더라도 2차 오염 가능성은 희박할 것으로 판단된다.

Туре	Byproducts	Cr(mg/ℓ)	Cd(mg/ℓ)	Cu(mg/ℓ)	Pb(mg/ℓ)
		0.01	ND	0.02	0.01
	Slag I	(0.03)	(0.00)	(0.19)	(3.33)
		0.01	ND	0.02	0.73
	Slag Z	(0.06)	(0.00)	(0.51)	(730.00)
S-type	Char	0.01	ND	0.20	0.01
	Char	(0.25)	(0.00)	(1.52)	(0.05)
		0.07	29.50	5.55	259.00
	Fly ash	(0.20)	(57.06)	(2.08)	(2.08)
T_type	Slog	ND	ND	0.04	ND
I-type	Slay	(0.00)	(0.00)	(0.43)	(0.00)
D-type	Slog	0.05	ND	0.07	ND
P-type	Siag	(0.46)	(0.00)	(0.83)	(0.00)

Table 4-7. Heavy metals concentration of byproducts of each facility

* () : Leaching Ratio

나. 용융슬래그의 다이옥신 함량

S형 용융시설 비산재의 다이옥신 2,3,7,8-이성질체 농도를 Appendix 11에 나타 내었다. 퓨란류(PCDFs) 1,369.68 (80.6%) pg-TEQ/g, 다이옥신(PCDDs) 328.7109 (19.4) pg-TEQ/g으로서 PCDFs : PCDDs 비가 81 : 19이고, 전체 다이옥신농도는 1,698.389 pg-TEQ/g를 나타내었다.

열분해 중간생성물인 char의 PCDFs는 9.384(69%) pg-TEQ/g, PCDDs는 4.221(31%) pg-TEQ/g 이 발생되어 PCDFs : PCDDs 비가 81 : 19이고, 전체 다이옥신농도는 13.604 pg-TEQ/g으로서 일본의 소각재 다이옥신 기준 3ng-TEQ/g 보다 훨씬 낮은 수준이었다.

최종 부산물인 용융슬래그의 PCDFs함량은 1.533(52.6%) pg-TEQ/g, PCDDs는 1.384(47.4) pg-TEQ/g으로서 PCDFs : PCDDs 비가 53 : 47이고, 전체 다이옥신농도는 2.917 pg-TEQ/g를 나타내었다. Char를 용융시켜 용융슬래그를 제조하는 S형 시설의 다이 옥신 저감율은 78.56%로 나타났다.

T형 용융시설 비산재의 다이옥신 2,3,7,8-이성질체 농도를 Appendix 12에 나타 내었다. PCDFs 138.777(82.1%) pg-TEQ/g, PCDDs 30.305(17.9) pg-TEQ/g으로서 PCDFs : PCDDs 비가 82 : 18이고, 전체 다이옥신농도는 169.082 pg-TEQ/g으로서 일본의 소각재 다이옥신 기준 3 ng-TEQ/g 보다 훨씬 낮은 수준이었다.

열분해 중간생성물인 soot의 다이옥신 함량은 PCDFs는 567.191(74%) pg-TEQ/g, PCDDs는 199.621(26%) pg-TEQ/g으로 PCDFs : PCDDs 비가 74 : 26이고, 전체 다이 옥신농도는 766.811 pg-TEQ/g이었다.

최종 부산물인 용융슬래그의 PCDFs는 0.725(83%) pg-TEQ/g이고, PCDDs는 0.146 (17%) pg-TEQ/g으로 PCDFs : PCDDs 비가 83 : 17이고, 전체 다이옥신농도는 0.871pg -TEQ/g으로서 일본의 소각재 다이옥신 기준 3 ng-TEQ/g보다 훨씬 낮은 수준이었다.

P형 용융시설 비산재의 다이옥신 2,3,7,8-이성질체의 농도를 Appendix 13에 나타내 었다. PCDFs가 0.200(93%) pg-TEQ/g이고, PCDDs는 0.015(7%) pg-TEQ/g로서 PCDFs : PCDDs 비가 93 : 7이고, 전체 다이옥신농도는 0.215 pg-TEQ/g로 낮게 나타났다.

세 가지 시설에서 발생되는 최종 부산물인 용융슬래그의 다이옥신농도는 일본의 소각재 다이옥신 기준 3 ng-TEQ/g보다 훨씬 낮은 수준으로 나타났다.

Table 4-8 및 Fig. 4-16에 시설별 용융슬래그의 다이옥신농도를 나타내었다. S 형 시설 용융슬래그의 다이옥신이성질체 농도와 분포율은 2,3,4,7,8-PeODF는 0.612(21%) pg-TEQ/g, 1,2,3,7,8-PeODD는 0.586(20.1%)pg-TEQ/g, 1,2,3,7,8,9-HxCDF는 0.271 (9.3%) pg-TEQ/g로 나타났다. 2,3,4,7,8-PeCDF와 1,2,3,7,8,9-HxCDF의 점유율이 전체 다이옥신 TEQ의 41.1%를 차지하고 있다.

T형 용융시설 슬래그의 다이옥신이성질체 농도와 분포율은 2,3,4,7,8-PeCDF 0.224(25.7%)pg-TEQ/g 및 2,3,4,6,7,8-HxCDF 0.163(18.7%)pg-TEQ/g로서 두 불질의 점유율이 전체 TEQ의 44.4%를 차지하였다.

그리고 P형 용융시설 슬래그의 다이옥신이성질체 농도와 분포율은 2,3,4,7,8-PeCDF 0.047(21.7%)pg-TEQ/g 및 2,3,4,6,7,8-HxCDF 0.061(28.6%)pg-TEQ/g로서 두 불질의 점유율이 전체 TEQ의 50.3%를 차지하였다.

	S-typ	be	T-ty	ре	P-type		
Dioxins	Contents (pg-TEQ/g)	ratio (%)	Contents (pg-TEQ/g)	ratio (%)	Contents (pg-TEQ/g)	ratio (%)	
2,3,7,8-TCDF	0.049	1.7	0.031	3.5	0.003	1.2	
1,2,3,7,8-PeCDF	0.059	2.0	0.011	1.3	0.003	1.3	
2,3,4,7,8-PeCDF	0.612	21.0	0.224	25.7	0.047	21.7	
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.147	5.0	0.078	8.9	0.020	9.4	
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.164	5.6	0.098	11.3	0.023	10.6	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.190	6.5	0.163	18.7	0.061	28.6	
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.271	9.3	0.043	4.9	0.014	6.7	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.025	0.8	0.069	8.0	0.024	11.3	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.014	0.5	0.005	0.6	0.002	1.1	
OCDF	0.002	0.1	0.003	0.4	0.002	1.0	
PCDFs	1.533	52.6	0.725	83.2	0.200	93.0	
2,3,7,8-TCDD	0.251	8.6	0.006	0.7	ND	0.0	
1,2,3,7,8-PeCDD	0.586	20.1	0.032	3.7	ND	0.0	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.172	5.9	0.015	1.7	0.002	1.1	
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.144	4.9	0.038	4.3	0.003	1.6	
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.202	6.9	0.025	2.8	0.004	1.8	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.026	0.9	0.026	3.0	0.005	2.1	
OCDD	0.003	0.1	0.004	0.5	0.001	0.4	
PCDDs	1.384	47.4	0.146	16.8	0.015	7.0	
PCDFs+PCDDs	2.917	100.0	0.871	100.0	0.215	100.0	

Table 4-8. Dioxins pattern of slag in pyrolysis gasification melting system

위 사항을 요약하면 용융슬래그의 다이옥신농도는 S형 2.917 pg-TEQ/g, T형 0.871 pg-TEQ/g, P형 0.215 pg-TEQ/g이고, 다이옥신이성질체 배출농도는 시설에 따라 다르지만 배출패턴은 유사하였다.



Fig. 4-17. Dioxins pattern of slag in pyrolysis gasification melting system.

다. 용융슬래그의 클로로벤젠 함량

Table 4-9에 용융슬래그의 클로로벤젠함량을 나타내었다. S형 시설 용융슬래그 의 클로로벤젠 함량은 모노클로로벤젠(MCB)이 14,680pg/g으로서 전체 클로로벤젠 (CBs)함량의 95.3%를 차지하였고, T형 시설에서는 디클로로벤젠(DCB)이 36.956 pg/g, 펜타클로로벤젠(PCB)이 24.653pg/g으로서 전체 클로로벤젠의 52.4%와 35.0% 를 각각 차지하였다. 그리고 P형 시설에서는 헥사클로로벤젠(HCBO)이 29.735pg/g, 펜타클로로벤젠(PCB)이 19.466pg/g으로서 전체 클로로벤젠의 60.4%와 39.6%를 각 각 차지하였다.

위 사항을 요약하면, 용융슬래그의 클로로벤젠함량은 S형 시설은 모노클로로벤 젠 14,680pg/g, T형 시설은 디클로로벤젠 36.956 pg/g, 펜타클로로벤젠 24.653 pg/g, P형 시설은 헥사클로로벤젠 29.735pg/g, 펜타클로로벤젠 19.466pg/g이다.

	S-typ	De	T-typ	De	P-type		
CBs	Contents (pg/g)	Ratio (%)	Contents (pg/g)	Ratio (%)	Contents (pg/g)	Ratio (%)	
МСВ	14680	95.3	ND	0.0	ND	0.0	
DCB	606	3.9	36.956	52.4	ND	0.0	
ТСВ	59	0.4	ND	0.0	ND	0.0	
TeCB	ND	0.0	ND	0.0	ND	0.0	
PCB	57	0.4	24.653	35.0	19.466	39.6	
HCB	ND	0.0	5.920	8.4	29.735	60.4	
CBs	15402	100.0	70.529	95.7	49.201	100.0	

Table 4-9. Chlorobenzenes(CBs) concentrations of melting slag

4. 용융슬래그의 재활용성

소각로 바닥재를 재활용하기 위하여 네델란드에서는 자국뿐만 아니라 독일 바닥 재까지 반입하여 용융시킨 후 도로성토재 등으로 100% 재활용하고 있으며, 도로기 층재의 기준도 설정되어 있다.

미국에서도 American Ash Recycling이 1993년도부터 처리규모 65Ton/hr(실적기 준 100Ton/hr)의 Nashivile Facility를 가동하고 있으며, Pennsylvania의 York Facility에서도 같은 규모로 처리하여 아스팔트 제조 및 도로기층재로 활용하고 있다. 또한 Engineered Materials Corp.(SEMASS Facility)는 1989년에 상업운전을 개시한 2,700Ton/d규모의 Rochester시 소각로에서 배출되는 소각재를 반입하여 Ferrous metal과 Non Ferrous metal 및 재생골재로 분리하여 매립지 복토재 및 도 로용 골재로 활용하고 있다.

일본의 경우 바닥재는 일반 생활폐기물과 같이 위생매립하고, 비산재는 특별관 리 일반폐기물로 지정하여 관리한다. 비산재의 다이옥신 함량이 3ng/g 이상이면 후생성이 정한 용융고화방식, 시멘트고화방식, 약제처리방식, 산 및 기타용매에 의한 방법 등 4가지 방식 중에서 한 가지 방식으로 처리하여 안정화한 후 일본 환 경청 고시 제13호 "매립처분을 위한 폐기물시험"의 용출기준 이하로서 매립하 고, 다이옥신함량이 3ng/g 미만이면 단순매립 하도록 규정하고 있다. 비산재의 재 활용에 대한 별도의 기준은 없다.

독일의 경우 Table 4-10에 나타낸 도로건축자재용 광물성분의 품질관리를 위한 가이드라인(RGMin-StB 93)에서 보는 바와 같이, 생활폐기물 소각재 재활용 및 매 립을 위한 기술지침(TLHMVA-Stb 95)에 의거 바닥재를 Limit Value Class 1과 Limit Value Class 2의 두 가지로 구분한다. Limit Value Class 1은 바닥재가 댐 이나 방파제 축조 등과 같이 물과 직접 접촉하는 부분에 사용되는 경우이고, Limit Value Class 2는 도로기반재 등과 같이 물과 직접 접촉하지 않는 부분에 사 용되는 경우인 데, 대부분 바닥재는 Limit Value Class 2로 분류되어 도로기반재 등으로 재활용된다.

우리나라 용융슬래그의 특성을 독일의 소각재 재활용기준에 적용한다면 Limit Value Class 2로 분류되어 도로기반재 등으로 재활용될 수 있으며, 용융슬래그의 재활용이 환경에 미치는 영향은 미미할 것으로 판단된다. 그러나 앞으로 환경에 대한 국민적 욕구가 큰 것을 감안할 때 소각재 및 용융슬래그의 다이옥신 함량 등 미량 유해물질에 대한 기준을 설정할 필요가 있을 것으로 사료된다.

ltem	Unit	(Recycling standard 1) Limit Value Class 1	(Recycling standard 2) Limit Value Class 2	(Landfill standard) LAGA 19
рН		7~13	7~13	7~13
Conductivity	mS/m	250	600	600
Ni	mg∕ℓ	0.04	0.04	0.04
As	mg∕ℓ	-	-	-
Pb	mg∕ℓ	0.05	0.05	0.05
Cd	mg∕ℓ	0.005	0.005	0.005
Cr(total)	mg∕ℓ	0.05	0.05	0.2
Cu	mg∕ℓ	0.3	0.3	0.3
Hg	mg∕ℓ	0.001	0.001	0.001
Zn	mg/l	0.3	0.3	0.3
CI	mg∕ℓ	30	250	250
CN	mg/l	0.02	0.02	0.02
S04 ⁻²	mg∕ℓ	250	600	600
EOX	mg/kg	3	3	3
TOC	wt%	3	3	1

Table 4-10. Recycling and landfill standard for MSW incinerator bottom ash in Germany

- Recycling standard 1(Limit Value Class 1): Materials of usually contact water (example: dam)

- Recycling standard 2(Limit Value Class 2): Materials of not usually contact water(example: road base)

- Landfill standard(LAGA 19) : Landfill standard of bottom ash

제 5 장 결 론

국내에서 생활폐기물 열분해가스화 용융시설로 개발되고 있는 파일로트 규모의 3개 시설을 대상으로 다이옥신 및 다이옥신과 유사한 독성을 갖는 유해물질의 배 출특성을 조사하고, 부산물로 발생하는 용융슬래그의 재활용성을 검토하여 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 대표적인 열분해가스화 용융시설들의 운전특성 및 공정별 다이옥신 및 다이옥신 유사독성을 가진 코프라나-PCB 농도는 다음과 같이 나타났다.

<스토커방식 열분해가스화 용융로(S형)>

(1) 사용한 생활폐기물의 조성은 수분 39.81%, 가연성분 47.15% 및 회분 13.03% 이었다.

(2) 공정별 다이옥신농도는 비교적 고온이 형성되는 열분해가스화 용융로 출구 (878 ℃) 및 후단(650℃)보다 저온이 형성되는 폐열보일러 후단(184℃)에서 높았으 며, 반건식 백필터(SDR/BF) 유입 및 배출농도는 각각 2.290 및 0.155ng-TEQ/S㎡이 었다.

(3) 방지시설의 다이옥신 제거율은 93.23%이었으며, 소형 소각시설 다이옥신 배 출기준보다 훨씬 낮은 수준이었다.

(4) 폐열보일러 유입 및 배출가스의 총코프라나-PCB농도는 126.310 및 100.652 pg-WHO TEQ/S㎡로서 약 20% 감소하였으며, 기체상과 입자상 비율은 12.8 : 87.2이 었다.

<압축투입방식 열분해가스화 용융로(T형)>

(1) 사용한 생활폐기물의 조성은 수분 52.82%, 가연성분 41.21% 및 회분 5.97%이었다.

(2) 공정별 다이옥신농도는 고온이 형성되는 가스화용융로 후단(1,026℃)보다 저 온이 형성되는 수분사식 냉각설비 후단(39℃)이 낮았고, 가스처리시설의 유입 및 배출농도는 각각 0.217 및 0.046ng-TEQ/Sm³이었다.

(3) 방지시설의 다이옥신 제거율은 78.8%이었으며, 최종배출구의 다이옥신농도

는 소형 소각시설의 다이옥신 배출기준보다 훨씬 낮은 수준이었다.

(4) 가스화용융실 유입 및 배출가스의 총코프라나-PCB농도는 각각 70.125 및 9.117pg-WHO TEQ/S㎡로서 제거율은 약 87%이었다.

<플라스마방식 열분해가스화 용융로(P형)>

(1) 사용한 생활폐기물의 조성은 수분 8.83%, 가연성분 83.62% 및 회분 7.55%이며, 비닐류가 많이 포함되어 있다.

(2) 공정별 다이옥신농도는 고온이 형성되는 열분해가스화로후단(893℃)보다 저 온이 형성되는 반건식 백필터(SDR/BF) 후단(250℃)이 낮았으며, 반건식 백필터 (SDR/BF)의 유입 및 배출농도는 각각 3.107 및 0.439 ng-TEQ/S㎡이었다.

(3) 방지시설의 제거율은 85.87%이었으며, 최종배출구의 다이옥신농도는 소형 소각시설다이옥신 배출기준보다 훨씬 낮은 수준이었다.

 3가지 형식 모두 방지시설 유입가스 중에 기체상보다 입자상 다이옥신이 많이 포함되어 있어서 방지시설에 백필터를 조합하는 것이 유리한 것으로 나타났다.

3. 클로로벤젠류 농도는 열교환기. 냉각시설 및 반건식 백필터(SDR/BF)를 통과하는 동안 입자상은 감소하고 기체상은 증가하였다. 6종의 클로로벤젠 이성체 중 모노 및 헥사클로로벤젠의 농도는 감소하고, 디, 트리, 테트라 및 펜타클로로벤젠의 농도는 증가하였다.

4. 클로로페놀류 농도는 열교환기. 냉각시설 및 반건식 백필터(SDR/BF)를 통과하는 동안 입자상은 감소하고 기체상은 증가하였다. 5종의 클로로페놀 이성체 중 모노 및 테트라클로로페놀의 농도는 감소하고, 디, 트리 및 펜타클로로페놀의 농도는 증가하였다.

 8융슬래그를 물로 냉각한 것의 표면은 매끄럽고, 공기로 냉각한 것은 표면은 거칠고 작은 기포가 형성되어 있었다. 슬래그의 결정질은 소각폐기물이나 바닥재 의 조성, 염기도, 용융온도 등의 영향을 받는 것으로 나타났다. 6. 용융슬래그의 다이옥신 함량은 S형 시설 2.92 pg-TEQ/g, T형 시설 0.87 pg-TEQ/g 및 P형 시설 0.21pg-TEQ/g이고, 다이옥신 이성체 배출농도는 시설에 따 라 다르지만 배출패턴은 유사하였으며, 모두 일본의 소각재 다이옥신 기준 (3ng-TEQ/g)보다 훨씬 낮은 수준이었다. 클로로벤젠 함량은 S형 시설은 모노클로 로벤젠 14,680 pg/g, T형 시설은 디클로로벤젠 36.956 pg/g, 펜타클로로벤젠 24.653 pg/g, P형 시설은 헥사클로로벤젠 29.735pg/g, 펜타클로로벤젠 19.466pg/g 으로 조사되었다.

7. 용융슬래그의 중금속 함량은 Cr 312.1mg/kg, Cd ND, Cu 105.9mg/kg 및 Pb 3.0mg/kg이고, 용융에 의한 중금속별 저감율은 Cr 10.72%, Cd 100%, Cu 95.9%, Pb 99.9%로서 바닥재에 다량 함유된 중금속이 열분해용융과정을 거치면서 농도가 낮아 지고 안정화되는 것으로 나타났다.

8. 3가지 시설의 용융슬래그 모두 중금속이 거의 용출되지 않았으며, 용융슬래그는 독일의 소각재 재활용기준 및 일본의 소각재 다이옥신 기준을 충족시키고 있어서 도로기반재 등으로 재활용할 때 환경에 미치는 영향은 미미할 것으로 판단된다. 또한 쾌적한 환경에 대한 국민의 욕구가 큰 것을 감안하여 소각재 및 용융슬래그의 다이옥신 함량 등 미량 유해물질에 대한 기준을 설정할 필요가 있다고 사료된다.

열분해가스화용융시설의 국내.외 사례 및 유해물질 배출실태를 조사한 결과를 종합하면 열분해가스화용융기술은 다이옥신, 클로로페놀, 중금속 등 유해물질이 기존 소각시설보다 적게 발생되고, 열분해가스화 잔재물을 안정하고 무해한 용융 슬래그로 배출하는 장점이 있으므로 국내 기술개발에 정책지원 및 시범운영이 필 요할 것으로 사료된다.

REFERENCES

- 1. 전국 소각시설 설치운영 현황, 환경부, 2003
- 2. 2004 전국폐기물 발생 및 처리현황, 환경부, 국립환경과학원, 2005
- 김삼권, 전성환, 정일록 외, "도시폐기물 소각시설의 방지시설별 다이옥신 처리효율 조사연구, 한국폐기물학회지 Vol. 17, No. 1, 2000
- 이동수, "생활폐기물의 소각에 따른 다이옥신과 퓨란의 위해성", 대한환경공학 회지 Vol. 16, No. 3
- 최기인, 이동훈, 최동혁, "중형 폐기물 소각시설에 설치된 습식세정탑 유입 및 유출가스에서의 다이옥신농도변화", 한국폐기물학회지 Vol. 21, No. 5, 2004
- 6. 이우근, 심영숙, 김진범, "소각잔사 중의 클로로벤젠과 클로로페놀의 함량
 및 이성체 분포특성", 한국대기보전학회지 Vol. 14, No.3, 1998
- 7. 정태섭, 김종국, 김경수, 윤병석, "다이옥신 전구물질인 Chlorophenol의 열분해에 관한 연구", 대한환경공학회지 Vol. 22, No. 1, 2000
- 김삼권, 전성환, 정일록 외, "도시폐기물 소각시설의 방지시설별 다이옥신 처리효율 조사연구, 한국폐기물학회지 Vol. 17, No. 1, 2000
- 이재효, 이동훈, 강학철, "소형 폐기물 소각시설에서의 대기오염물질 및 다이옥신 배출특성", 한국폐기물학회지 Vol. 21. No. 3, 2004
- 10. 신찬기, 김삼권, 정일록 외 6인, 소각시설 구조 및 성능 평가기준(안) 제정에 관한 연구(II), 국립환경연구원, 1999.
- 11. 중소형 소각시설 다이옥신 및 주요 대기오염물질 배출특성 조사와 구조 및 성능 평가(I), 국립환경연구원, 2002
- 12. 중소형 소각시설 다이옥신 및 주요 대기오염물질 배출특성 조사와 구조 및 성능 평가(II), 국립환경연구원, 2003
- 13. 폐기물관리법, 환경부, 2005

- 14. 대기환경보전법, 환경부, 2005
- 15. 대기오염공정시험방법, 환경부, 2005
- 16. 김기헌, 신찬기, 이원석 외 6인 "열분해가스화용융시스템의 구조 및 성능평가
 에 관한 연구(1), 국립환경과학원, 2005
- 17. 정일록, "폐기물의 열분해가스화용융" 환경 이슈의 이해, 국립환경과학원,2004. 12
- 18. 박현서, "열분해가스화 용융처리기술" 열분해가스화용융포럼, 환경관리공단,2004. 4.23
- 19. 이재효, 이동훈, 김신도 외 3, "중형 폐기물 소각시설 냉각설비에서의 다이옥신 생성", 한국폐기물학회지 Vol.19 No. 7, 2002
- 20. 윤균덕, "화격자 방식의 도시고형폐기물 소각시설과 사업장고형폐기물
 소각시설의 공정운전 및 다이옥신 배출특성 비교", 대한환경공학회지
 Vol. 25. No. 6, 2003
- 21. 장은석, 김승도, 엄유진 외 5인, "생활폐기물의 열분해 특성에 대한 연구", 한국폐기물학회지 Vol. 21, No. 1, 2004
- 22. 신찬기, 권명희, 전종주, 신대윤, "활성탄 사용에 따른 습식세정시설에서의 대기오염물질 제거율 평가", 대한위생학회지 Vol. 18, No. 2, 2002
- 23. 신찬기. 신대윤, "대표적인 열분해가스화 용융시설의 공정별 다이옥신 배출 거동에 관한 연구", 대한위생학회지 Vol. 22, No. 1, 2007
- 24. 신찬기. 신대윤, 김기현, 손지환, "플라즈마 방식 열분해가스화 용융시설의
 공정별 클로로벤젠 및 클로로페놀의 배출 거동에 관한 연구",
 대한위생학회지 Vol. 22, No. 2, 2007
- 25. 藤吉 秀昭, 次世代闻기号 處理方式-次世代 給炭機(stoker)とガス化溶融爐,
 日本工業新聞社 地球環境, Vol. 9, 2003

- 26. 藤吉 秀昭, 次世代ガス化溶融爐の經濟性について-導入狀況と今後の課題-, Energy, Vol. 4, 2003
- 27. 日本 特許廳, ダイオキシン類の 對策技術, 1999
- 28. 石川禎昭, 2004, ごみ焼却爐の選定と導入, オーム社.
- 29. 長野廣域聯合ごみ處理施設建設及び管理運營計劃策定委員會 専門部會 中間報告 書, 2004
- 30. (財)日本環境衛生センター, 技術管理者 等 ブロック別 研修會テキスト, 2003
- 31. 大澤正明, 都市와 廢棄物, Vol.34, No.9, 2004
- 32. 長田守弘, 環境淨化技術, Vol.3, No.1, 2004
- 33. 日本 環境廳, 日本의 ダイオキシン類 배출현황과 발생 抑制對策,1997
- 34. 平岡正勝, 廢棄物處理におけるダイオキシン類 削減對策の手引き, 環境新聞社, 1998.
- 35. 平岡正勝, 廢棄物處理におけるダイオキシン類 生成の抑制, 廢棄物學會誌, Vol.
 1, No. 1, pp.20-37, 1990.
- 36. 永田勝也, 廢棄物處理ごみ燒却爐におけるダイオキシン對策の現狀と動向, 廢棄 物學會誌, Vol. 3, No. 3, 1992.
- 37. 新エネルギー・産業技術總合開發機構, 廢棄物ガス化溶融發電技術開發(2002).
- 38. エコパークに關する研究會, ガス化溶融爐に關する研究結果について(2003).
- 39. Phillip E. Savage, 2000, "Mechanisms and kinetics models for hydrocarbon pyrolysis", J. Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 54
- 40. S. Sakai, M. Hiraoka, N. Takeda, K. Shiozaki, 1993, "coplanar-PCBs and PCDDs/PCDFs in Municipal Waste Incineration", Chemosher, Vol. 27
- N. Kannan, S. Tanabe, R. Tatsukawa, 1988. "Toxic potential of non-ortho and mono-ortho coplanar-PCBs in commercial PCB preparations", Bull Environmental Contam Toxicol, Vol. 41
- 42. U. G. Ahlborg, A. BrouWer, M. A. Fingerhut, J. L. Jacobson, S. W.

Jacobson, S. W. Kennedy, A. A. F. Kettrup, J. H. Koeman, H. Poiger, C. Rappe, S. H. Safe, R. F. Seegal. J. Tuomisto, G. M. Vandenber, 1992, "Impact of Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, and biphenyls on human and environmental-health, with special emphasis on application of the toxic equivalency factor concept", Eur. J. Pharmacol., Vol. 228

- 43. M. Van den Berg, L. Birnbaum, A. T. C. Bosveld, B. Brunstrom, P. Cook, M. Feeley, J. P. Giesy, A. Hanberg, R. Hasegawa, S. W. Kennedy, T. Kubiak, J. C.Larsen, F. X. R. van Leeuwen, A. K. D. Liem, C. Nolt, R. E. Peterson, L.Poellinger, S. Safe, D. Schrenk, D. Tillit, M. Tyskland, M. Younes, F. Waern, T. Zacharewski, 1998, "Toxic equivalency foctors(TEFs) for PCBs, PCDs, PCDFs for humans and wildlife, Environ. Health Perspect", Vol. 106
- USEPA, 1994, "Health Assessment Document for 2,3,7,8-Tetrachlorodiben zo-p-dioxin (TCDD)and Related Compounds", EPA/600/Bp-92/001c Estima ting Exposure to Dioxin-Like Compounds, EPA/600/6-88/005cb, office of Research and Development, Washington, DC
- 45. D.Mackay, W. Shiu, K. Ma, 1992, "Monocyclic hydrocarbons, chlorobenzenes and PCBs", Illustrated Handbook of Physicochemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals, Vol. 1, Lewis Publishing Company, Michigan
- 46. Sam Cwan, K., Sung Hwan, J., II Rok, J., Ki Heon, K., Myung Hee, K., Jae Hyung, K., Jun Heung, Y., Seung Jin k., Jae Cheon, Y. and Dong Hee, J. 2001, "Formation and emission status of PCDDs/PCDFs in municipal solid waste incinerators in Korea," Chemosphere, Vol. 43
- 47. Sam Cwan, K., Sung Hwan, J., Il Rok, J., Ki Heon, K., Myung Hee, K., Jae Hyung, K., Jun Heung, Y., Seung Jin k., Jae Cheon, Y. and Dong Hee, J. 2001, "Removal efficiencies of PCDDs/PCDFs by air pollution control

devices in municipal solid waste incinerators", Chemosphere, Vo. 43

- 48. H. Vogg, L. Stieglitz, 1986, "Thermal behavior of PCDD/PCDF in fly ash fron municipal incinerators', Chemosphere, Vol. 15
- K. Ballschmiter, M. Swerev, 1987, "Reaction pathways for the formation of polychlorodibezodioxin(PCDD) and-furans(PCDF)in combustion processes I", Fresenius. Z. Anal. Chem., Vol. 328
- A. Yasuhara, M. Morita, 1988, "Formation of chlorinated hydrocarbons by thermal decomposition of vinylidene chloride polymer", Environ. Sci. Technol. Vol. 22
- W. M. Shaub, W. Tsang, 1983, "Dioxin formation in incinerators", Environ.
 Sci. Technol. Vol. 17
- 52. K. Ballschmiter, I. Graunmiller, 1988, "Reaction pathways for the formation of polychlorodibezodioxin(PCDD) and-furans(PCDF) in combustion pro cesses II", Chemosphere, Vol. 17
- 53. T. Oberg, J, G. T. Bergstrom, 1985, "Hexachlorobenzene as an indicator of dioxin production from combustion", Chemospher Vol.14, No.8
- 54. L. Stieglitz, G. Zwick, J. Beck, W. Roth, H. Vogg, 1989, "On the de-novo synthesis of PCDD/FCDF on fly ash of municipal waste incinerators Chemosphere", Vol. 18
- 55. B. J. Ross, K. P. Naikwadi, F. W. Karasek ,1989, "Effect of temperature, carrier gas and precursor structure on PCDD and FCDF formed from precursors by catalytic activity of MSW incinerator fly ash", Chemosphere, Vol. 19, No. 1-6
- L. Z. Stieglitz, G. Zwick, J. Beck, H. Bautz, W. Roth, 1989, "Carbonaceous particles in fly ash-A source for the de-novo-synthesis of organochloro -compound", Chemosphere, Vol. 19, No.1-6

- 57. R. De Fre, T. Rymen, 1989, "PCDD and PCDF formation from hydrocarbon combustion in the presence of hydrogen chloride", Chemosphere, Vol. 19
- 58. R. Addink, K. Olie, 1995, "Role of Oxygen in formation of polychlorinated dibenzofurans form carbon on fly ash", Environ. sci. Technol, Vol. 29, No. 6
- 59. M. S. Milligan, E. Altwicker, 1993, "The relationship between de novo synthesis of polychlorinated dibenao-p-dioxins and dibenzofurans and low-temperature carbon gasification", Environ. Sci. Technol., Vol. 27
- 60. M. S. Milligan, E. R Altwicker, 1995, "Mechanistic aspects of the novo synthesis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and furans in fly ash from experiments using isotopically labeled reagents", Environ. Sci. Technol., Vol. 29
- 61. B. K. Gullett, K. R. Bruce, L. O. Beach, 1990, "The effect of metal catalysts on the formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofuran precursors", Chemosphere, Vol. 20, No. 10-12
- 62. H. G. Rigo, A. J. Chandler, W. S. Lanier, 1995, "The Relationship between Chlorine in Waste Streams and Dioxin Emissions from Waste Combustor Stacks", ASME Research Report, CRTD-Vol. 36
- 63. P. Costner, 1997, "Correlation of chlorine input and dioxin output from combustors" Organohalogen Compound, Vol. 32
- 64. V. Thomas, T. Spiro, 1994, "Summary of PCDD/PCDF Emissions in the United States, History and Relationship to Chlorine in Combusted Material", Organohalogen Compounds, Vol. 20
- 65. W. F. Carroll, 1996, "Correlation of Chlorine in Feedstock with Dioxin Emission Factors from Various Forms of Combustion, A Reanalysis", Organohalogen Compounds, Vol. 27
- 66. J. R Visalli, 1987. "A comparison of dioxin, furan and combustion gas data from test programs at three MSW incinerators", Hazardous waste

management, Vol. 37, No.12

- 67. J. Vikelsoe, P. R. Nielsen, P. Blinksbjerg, H. Madsen, O. Mansher, 1990,
 "Significance of chlorine source for the generation of dioxin during incineration of MSW", Organohalogen Compounds, Vol. 3
- C. Rappe, I. Fangmark, S. Marklund, M. Tysklind, 1990, "Formation of dioxins and dibenaofurans during incineration and pyrolysis of PVC", Organohalogen Compounds, Vol. 3
- J. Huotari, R. Vesterinen, 1996, "PCDD/F emissions from co-combustion of RDF with peat, wood, waste, and coal in FBC boilers", Hazardous Waste & Hazardous Materials, Vol. 13, No. 1
- 70. E. Wikstroem, G. Lofvenius, C. Rappe, S. Marklund, 1996, "Influence of level and form of chlorine on the formation of chlorinated dioxins, dibenzofurans and benaenes during combustion of an artificial fuel in a laboratory reactor", Environmental Science and Technology, Vol. 30, No.5
- 71. M. J. Kanters, R. V. Nispen, R. Louw, P. Mulder, 1996, "Chlorine input and chlorophenol emission in the lab-scale combustion of municipal solid waste", Environmental Science and Technology, Vo. 30, No. 7
- 72. W. Christman, D. Kasiske, K. D. Kloppel, H. Partscht, W. Rotard, 1989,
 "Combustion of polyvinylchloride an important source for the formation of PCDD/PCDF", Chemosphere, Vol. 19
- 73. J. Theisen, W. Funcke, E. Balfanz, J. Konig, 1989, "Determination of PCDFs and PCDDs in fire accidents and laboratory combustion tests involving PVC-containing materials", Chemospher, Vol. 19
- 74. A. Yasuhara, M. Morita, 1989, "Formation of Chlorodibenzofurans by thermal decomposition of vinylidene chloride polymer", Chemosphere, Vol. 18
- 75. USEPA, Municipal Solid Waste in the Unites States: 2000 FACTS AND

FIGURES, 2001

- 76. R. Kikuchi, H. Sato, Y. Matsukura and T. Yamamoto, "Semi-pilot scale test for production of hydrogen-rich fuel gas from different wastes by means of a gasification and melting process with oxygen multi-blowing", Fuel Processing Technology, Vol. 86, Issues 12-13, 2005
- 77. K. J. Shin, Y. S. Chang, "Characterization of polychlorinated dibenzo-pdioxins, dibenzofurans, biphenyls, and heavy metals in fly ash produced from korean municipal solid waste incinerators", Chemosphere, Vol. 38, Issue 11, 1999
- H. Huang and A. Buekens"On the mechanisms of dioxin formation in combustion processes", Chemosphere, Vol. 31, Issue 9, 1995,
- 79. K. Ballschmiter, I. Braunmiller, R. Niemczyk and M. Swerev, "Reaction pathways for the formation of polychloro-dibenzodioxins (PCDD) and —dibenzofurans (PCDF) in combustion processes: II. Chlorobenzenes and chlorophenols as precursors in the formation of polychlorodibenzodioxins and —dibenzofurans in flame chemistry" Chemosphere, Vol. 17, Issue 5, 1988
- A. Mulholland, U. Akki, Y. Yang, and J. Y. Ryu, "Temperature dependence of DCDD/F isomer distributions from chlorophenol precursors", Chemosphere, Vol. 42, Issues 5-7, 2001
- L. Vlková, V. Pekarek, V. Pacáková, J. Karban, "Dechlorination ability of municipal waste incineration fly ash for polychlorinated phenols", Chemosphere, Vol. 56, Issue 10, 2004
- 82. C Heermann, F J Schwager, 2000, Pyrolysis & Gasification of Waste a

Worldwide Technology & Business Review, Volume 1 : Markets & Trends, Juniper Consultancy Services Ltd.

- C Heermann, F J Schwager, 2000, Pyrolysis & Gasification of Waste a Worldwide Technology & Business Review, Volume 2 : Technologies & Processes, Juniper Consultancy Services Ltd.
- 84. Paul T. Williams, 2002, Waste Treatment and Disposal, John Wiley and Sons, London.
- Bavid A. Tillman, The combustion of solid waste fuels and waste, Academic Press Inc.,
- 86. M. Takaoka, P. Liao, 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,
- 87. Malcolm P. Stevens, 1999, Polymer Chemistry, Oxford University Press
- Jozef M. PAcyna, Knut Breivik, Jorg Munc, Janina Fudala, Atmospheric Environment 37 Supplement (2003)S19-S13
- 89. A. V. Bridgwater, 2003, "Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass", Chemical Eng. J., Vol. 91
- 90. W. Randall, "Waste Combustion", International Symposium on Combustion, Univ. of Camus of Orleans, France, 1990
- 91. K. Tuppurainen, J. Ruuskanen, "A plausible mechanism for copper catalyzed oxidative chlorophenol coupling reactions. Semi-empirical AM1 and ab initio 3-21G molecular orbital studies", Chemosphere, Vol. 38, Issue 8, 1999
- 92. B. K. Gullett, K. R. Bruce, L. O. Beach, A. M. Drago, "Mechanistic steps in the production of PCDD and PCDF during waste

combustion", Chemosphere, Vol. 25, Issues 7-10, 1992

- 93. H. Vogg, M. Metzger and L. Stieglitz, "Recent findings on the formation and decomposition of PCDD/PCDF in municipal solid waste incineration", Waste Management & Research, Vol. 5, Issue 3, 1987
- 94. J. A. Mulholland, U. Akki, Y. Yang, and J. Y. Ryu, "Temperature dependence of DCDD/F isomer distributions from chlorophenol precursors", Chemosphere, Vol. 42, Issues 5-7, 2001
- 95. L. Vlková, V. Pekarek, V. Pacáková, J. Karban, "Dechlorination ability of municipal waste incineration fly ash for polychlorinated phenols", Chemosphere, Vol. 56, Issue 10, 2004
- 96. G. McKay, "Dioxin characterization, formation and minimisation during municipal solid waste (MSW) incineration: review", Chemical Engineering Journal, Vol. 86, Issue 3, 2002
- 97. A. Halasz, "PCDD/F EMISSION CONTROL BY INTERMEDIATE DUST REMOVAL AT MEDICAL WASTE INCINERATORS", Waste Management &Research, Vol. 14, Issue 1, 1996
- 98. K. Hell, L. Stieglitz, E. R. Altwicker, R. Addink and R. Will, "Reactions of 2,4,6-trichlorophenol on model fly ash: oxidation to CO and CO₂, condensation to PCDD/F and conversion into related compounds", Chemosphere, Vol. 42, Issues 5-7, 2001
- 99. K. H. Chi, M. B. Chang, G. P. Chang and Chieh Lin, "Characteristics of PCDD/F congener distributions in gas/particulate phases and emissions from two municipal solid waste incinerators in Taiwan", Science of The Total Environment, Vol. 347, Issues 1-3, 2005
- 100. Y.S. Lee, D.Q. Jin, S.H. Park, "2,3,7,8-Tetrachlorobenzo-p-dioxin

Inhibits Proliferation of SK-N-SH Human Neuronal Cells Through Decreased Production of Reactive Oxygen Species", Free Radical Research Vol. 36, No. 12, 2002

- 101. B. R. Stanmore, "The formation of dioxins in combustion systems", Combustion and Flame, Vol. 136, Issue 3, 2004
- 102. K. Jay and L. Stieglitz, "Identification and quantification of volatile organic components in emissions of waste incineration plants" ,Chemosphere, Vol. 30, Issue 7, 1995
- 103. K. Ballschmiter, I. Braunmiller, R. Niemczyk and M. Swerey, "Reaction pathways for the formation of polychloro-dibenzodioxins (PCDD) and —dibenzofurans (PCDF) in combustion processes: II. Chlorobenzenes and chlorophenols as precursors in the formation of polychloro-dibenzodioxins and —dibenzofurans in flame chemistry" Chemosphere, Vol. 17, Issue 5, 1988
- 104. H. Huang and A. Buekens, "Chemical kinetic modelling of PCDD formation from chlorophenol catalysed by incinerator fly ash", Chemosphere, Vol. 41, Issue 6, 2000
- 105. A. Kaune and A. Kettrup, "Treatment of values below the detection limits in correlation analysis of chlorinated dioxins and related compounds" Chemosphere, Vol. 29, Issues 9-11, 1994
- 106. R. Addink, P. A. J. P. Cnubben and K. Olie, "Formation of poly chlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans on fly ash from precursors and carbon model compounds" Carbon, Vol. 33, Issue 10, 1995
- 107. Wolfgang Adlhoch 외, High-Temperature Winkler Gasification of Municipal Solid Waste,2000
- 108. NETL(USDOE), A Comparison of Gasification and Incineration of Hazardous Wastes, 2001

- 109. JSWME, Incineration of Municipal Solid Waste in Japan(4)/Background, Present Status and Issues of the Next Generation Type Incinerator Development, 2001
- 110. 川島 修(財團法人廢棄物研究財團), RDFの利用促進に關する研究, 2001
- 111. 中川原 實외, ダイオキシン發生 抑制技術, 橫河技報 Vol 44. No 2, 2000
- 112.東京都環境科學研究所,家庭用燒却爐から排出されるダイオキシン類の實態について, 2000
- 113. Shigeki Masunaga 외, Source and Behavior Analyses of Dioxins Based on Composition Data, 2001
- 114. Henry C. Perkins, Air Pollution, McGraw-Hill, 1974
- 115. 廢棄物研究財團, 廃棄物処理におけるダイオキシン類の発生と挙動に関する研究, 2001
- 116. 石川 楨昭, 最先端のごみ處理熔融技術, 日報企劃販賣, 2001
- 117. NEDO(新エネルギー·産業技術總合開發機構), 廢棄物ガス化溶融發電技術開發, 2002

APPENDIXES

		0	utlet of (ng-TE	pyroly: Q/Sm ³)	ser		Outlet of melting furnace (ng-TEQ/Sm ³)							
PCDDs/PCDFs	Gas phase	Perce ntage (%)	Partic ulate phase	Perce ntage (%)	Total	Perce ntage (%)	Gas phase	Perce ntage (%)	Partic ulate phase	Perce ntage (%)	Total	Perce ntage (%)		
2,3,7,8-TCDF	0.002	1.3	0.008	1.1	0.010	1.1	0.002	2.2	0.048	3.6	0.050	3.6		
1,2,3,7,8-PeCDF	0.002	1.3	0.011	1.5	0.013	1.5	0.001	1.8	0.033	2.5	0.035	2.5		
2,3,4,7,8-PeCDF	0.018	11.4	0.209	29.0	0.227	25.9	0.022	29.9	0.498	37.6	0.520	37.2		
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.005	3.2	0.070	9.7	0.075	8.5	0.004	4.9	0.096	7.2	0.100	7.1		
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.005	3.2	0.088	12.2	0.093	10.5	0.005	6.3	0.125	9.4	0.130	9.3		
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.006	3.8	0.130	18.1	0.136	15.5	0.006	8.5	0.190	14.3	0.196	14.0		
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.009	5.4	0.034	4.7	0.042	4.8	0.002	3.1	0.044	3.3	0.047	3.3		
1,2,3,4,6,7,8-HpCD F	0.002	1.0	0.066	9.1	0.067	7.6	0.002	2.2	0.051	3.9	0.053	3.8		
1,2,3,4,7,8,9-HpCD F	0.001	0.6	0.007	1.0	0.008	0.9	0.000	0.4	0.007	0.6	0.008	0.5		
OCDF	ND	0.0	0.005	0.7	0.005	0.6	ND	0.0	0.002	0.2	0.002	0.2		
PCDFs	0.049	31.1	0.627	87.0	0.676	77.0	0.044	59.4	1.096	82.7	1.140	81.4		
2,3,7,8-TCDD	0.069	43.5	ND	0.0	0.069	7.8	0.013	17.0	0.079	6.0	0.092	6.5		
1,2,3,7,8-PeCDD	0.026	16.2	0.029	4.0	0.054	6.2	0.007	9.8	0.082	6.2	0.089	6.4		
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.003	1.6	0.010	1.4	0.013	1.4	0.002	2.7	0.012	0.9	0.014	1.0		
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.005	2.9	0.019	2.6	0.024	2.7	0.003	3.6	0.021	1.6	0.024	1.7		
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.007	4.1	0.014	1.9	0.021	2.3	0.004	4.9	0.016	1.2	0.020	1.4		
1,2,3,4,6,7,8-HpCD D	0.001	0.6	0.018	2.4	0.019	2.1	0.002	2.2	0.016	1.2	0.018	1.3		
OCDD	ND	0.0	0.005	0.6	0.005	0.5	0.000	0.4	0.002	0.2	0.002	0.2		
PCDDs	0.109	68.9	0.094	13.0	0.202	23.0	0.030	40.6	0.229	17.3	0.260	18.6		
PCDFs+PCDDs	0.158	100.0	0.720	100.0	0.878	100.0	0.075	100.0	1.325	100.0	1.400	100.0		

Appendix 1. 2,3,7,8-Substituted Isomers concentration on pyrolysis and melting furnace in the S-type facility

	Outle	et of g	asificati (ng-TE	on mel Q/Sm³)	lting fu	nace	Stack (ng-TEQ/Sm³)							
PCDDs/PCDFs	Gas phase	Perce ntage (%)	Partic ulate phase	Perce ntage (%)	Total	Perce ntage (%)	Gas phas e	Perce ntage (%)	Partic ulate phase	Perce ntage (%)	Total	Perce ntage (%)		
2,3,7,8-TCDF	0.002	1.7	0.002	1.4	0.003	1.5	ND	0.0	0.002	3.9	0.002	3.3		
1,2,3,7,8-PeCDF	0.001	1.4	0.003	2.8	0.005	2.1	ND	0.0	0.001	2.6	0.001	2.2		
2,3,4,7,8-PeCDF	0.031	31.5	0.035	29.1	0.066	30.2	0.004	50.0	0.017	42.9	0.020	44.4		
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.007	6.8	0.005	4.5	0.012	5.5	0.001	7.1	0.004	9.1	0.004	8.8		
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.007	7.1	0.006	5.0	0.013	6.0	0.001	7.1	0.004	10.4	0.005	9.9		
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.010	10.2	0.008	6.7	0.018	8.3	0.001	7.1	0.004	10.4	0.005	9.9		
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.001	1.0	0.007	5.6	0.008	3.5	ND	0.0	0.001	2.6	0.001	2.2		
1,2,3,4,6,7,8-HpCD F	0.003	3.4	0.001	1.1	0.005	2.1	ND	0.0	0.001	2.6	0.001	0.0		
1,2,3,4,7,8,9-HpCD F	0.000	0.3	0.000	0.3	0.001	0.3	ND	0.0	ND	0.0	ND	0.0		
OCDF	ND	0.0	ND	0.0	ND	0.0	ND	0.0	ND	0.0	ND	82.4		
PCDFs	0.062	63.4	0.067	56.6	0.130	59.7	0.005	71.4	0.033	84.4	0.038	3.3		
2,3,7,8-TCDD	0.004	4.1	0.010	8.1	0.014	6.3	0.002	21.4	ND	0.0	0.002	9.9		
1,2,3,7,8-PeCDD	0.011	11.5	0.026	22.1	0.038	17.3	0.001	7.1	0.004	10.4	0.005	1.1		
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.002	2.4	0.004	3.6	0.007	3.1	ND	0.0	0.001	1.3	0.001	1.1		
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.007	7.1	0.005	3.9	0.012	5.4	ND	0.0	0.001	1.3	0.001	1.1		
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.005	5.4	0.005	4.5	0.011	4.9	ND	0.0	0.001	1.3	0.001	1.1		
1,2,3,4,6,7,8-HpCD D	0.005	5.1	0.001	1.1	0.006	2.9	ND	0.0	0.001	1.3	0.001	1.1		
OCDD	0.001	1.0	ND	0.0	0.001	0.5	ND	0.0	ND	0.0	ND	0.0		
PCDDs	0.036	36.6	0.052	43.4	0.088	40.3	0.002	28.6	0.006	15.6	0.008	17.6		
PCDFs+PCDDs	0.098	100.0	0.119	100.0	0.217	100.0	0.007	100.0	0.039	100.0	0.046	100.0		

Appendix 2. 2,3,7,8-Substituted Isomers concentration on gasification melting furnace and stack in the T-type facility

	Outlet of pyrolysis (ng-TEQ/Sm³)							Stack (ng-TEQ/Sm³)					
PCDDs/PCDFs	Gas phase	Perce ntage (%)	Partic ulate phase	perce ntage (%)	Total	Perce ntage (%)	Gas phase	Perce ntage (%)	Partic ulate phase	Perce ntage (%)	Total	Perce ntage (%)	
2,3,7,8-TCDF	0.006	2.5	0.065	2.3	0.071	2.3	0.049	21.4	0.012	5.7	0.061	13.9	
1,2,3,7,8-PeCDF	0.004	1.5	0.057	2.0	0.061	2.0	0.006	2.8	0.004	1.9	0.010	2.4	
2,3,4,7,8-PeCDF	0.108	44.3	1.095	38.2	1.203	38.7	0.083	36.4	0.074	35.4	0.158	35.9	
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.018	7.5	0.209	7.3	0.228	7.3	0.008	3.4	0.010	4.8	0.018	4.0	
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.021	8.7	0.269	9.4	0.291	9.4	0.011	5.0	0.017	7.9	0.028	6.4	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.027	11.2	0.457	16.0	0.484	15.6	0.014	6.0	0.027	12.7	0.040	9.2	
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.006	2.6	0.160	5.6	0.166	5.4	0.005	2.2	0.010	4.9	0.015	3.5	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.012	4.8	0.158	5.5	0.170	5.5	0.003	1.3	0.008	3.8	0.011	2.5	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.001	0.4	0.029	1.0	0.030	1.0	0.000	0.1	0.001	0.3	0.001	0.2	
OCDF	0.001	0.3	0.016	0.6	0.017	0.5	ND	0.0	0.000	0.2	0.000	0.1	
PCDFs	0.205	83.7	2.516	87.9	2.721	87.6	0.180	78.6	0.163	77.6	0.343	78.1	
2,3,7,8-TCDD	0.006	2.6	0.093	3.2	0.099	3.2	0.022	9.8	ND	0.0	0.022	5.1	
1,2,3,7,8-PeCDD	0.013	5.4	0.136	4.8	0.149	4.8	0.016	6.9	0.018	8.4	0.033	7.6	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.005	1.9	0.030	1.0	0.034	1.1	0.002	1.0	0.006	2.7	0.008	1.8	
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.006	2.5	0.019	0.7	0.025	0.8	0.005	2.3	0.011	5.2	0.016	3.7	
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.005	1.9	0.026	0.9	0.030	1.0	0.002	0.9	0.006	3.0	0.008	1.9	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.004	1.8	0.034	1.2	0.038	1.2	0.001	0.6	0.005	2.5	0.007	1.5	
OCDD	0.001	0.3	0.009	0.3	0.010	0.3	ND	0.0	0.001	0.5	0.001	0.2	
PCDDs	0.040	16.3	0.346	12.1	0.386	12.4	0.049	21.4	0.047	22.4	0.096	21.9	
PCDFs+PCDDs	0.245	100.0	2.862	100.0	3.107	100.0	0.229	100.0	0.210	100.0	0.439	100.0	

Appendix 3. 2,3,7,8-Substituted Isomers concentration on pyrolysis and stack in the P-type facility

		Ou (p	tlet of g-WHO	pyrol TEQ/S	ysis m³)	Outlet of melting furnace (pg-WHO TEQ/Sm³)						
Coplanar-PCBs	Gas phase	Perc enta ge (%)	Particu I a t e phase	Perc enta ge (%)	Total	Perc enta ge (%)	Gas phase	Perc enta ge (%)	Partic ulate phase	Perc enta ge (%)	Total	Perc enta ge (%)
3,4,4',5-T4CB (81)	0.011	0.1	0.021	0.0	0.032	0.0	0.046	0.1	0.014	0.0	0.060	0.1
3,3',4,4'-T4CB (77)	0.022	0.1	0.044	0.0	0.066	0.1	0.096	0.1	0.028	0.1	0.123	0.1
2,3,3',4,4'-P5CB (105)	0.012	0.1	0.027	0.0	0.040	0.0	0.068	0.1	0.014	0.1	0.082	0.1
2,3,4,4',5-P5CB (114)	0.030	0.2	0.280	0.3	0.310	0.2	0.136	0.2	0.110	0.4	0.246	0.2
2,3',4,4',5-P5CB (118)	0.046	0.3	0.039	0.0	0.085	0.1	0.196	0.3	0.008	0.0	0.204	0.2
2',3,4,4',5-P5CB (123)	0.013	0.1	0.038	0.0	0.050	0.0	0.061	0.1	0.009	0.0	0.069	0.1
3,3',4,4',5-P5CB (126)	15.429	95.2	101.225	91.9	116.654	92.4	68.180	95.3	26.245	93.8	94.425	94.9
2,3,3',4,4',5-H6CB (156)	0.028	0.2	0.174	0.2	0.202	0.2	1.479	2.1	0.035	0.1	1.514	1.5
2,3,3',4,4',5'-H6CB (157)	0.048	0.3	0.532	0.5	0.579	0.5	0.017	0.0	0.064	0.2	0.082	0.1
2,3',4,4',5,5'-H6CB (167)	0.001	0.0	0.006	0.0	0.007	0.0	0.002	0.0	0.001	0.0	0.003	0.0
3,3',4,4',5,5'-H6CB (169)	0.566	3.5	7.551	6.9	8.117	6.4	1.232	1.7	1.420	5.1	2.651	2.7
2,3,3',4,4',5,5'-H7CB (189)	0.006	0.0	0.162	0.1	0.168	0.1	0.028	0.0	0.028	0.1	0.057	0.1
Coplanar-PCB	16.212	100.0	110.099	100.0	126.310	100.0	71.542	100.0	27.976	100.0	99.518	100.0

Appendix 4. Coplanar-PCB concentration at the pyrolysis and melting sampling point in S-type facility

	С	utlet (pg	of wast -WHO	te hea TEQ/S	nt boile m³)	r	Stack (pg-WHO TEQ/Sm³)					
Coplanar-PCBs	Gas phase	Perc enta ge (%)	Partic ulate phase	Perc enta ge (%)	Total	Perc enta ge (%)	Gas phase	Perc enta ge (%)	Particulate phase	Perc enta ge (%)	Total	Perc enta ge (%)
3,4,4',5-T4CB (81)	0.023	0.1	0.006	0.0	0.029	0.0	0.008	0.1	0.004	0.0	0.012	0.1
3,3',4,4'-T4CB (77)	0.042	0.1	0.017	0.0	0.059	0.1	0.015	0.2	0.011	0.1	0.026	0.2
2,3,3',4,4'-P5CB (105)	0.022	0.1	0.024	0.0	0.046	0.0	0.004	0.0	0.014	0.2	0.018	0.1
2,3,4,4',5-P5CB (114)	0.092	0.3	0.184	0.3	0.276	0.3	0.066	0.9	0.092	1.0	0.158	0.9
2,3',4,4',5-P5CB (118)	0.048	0.2	0.014	0.0	0.062	0.1	0.009	0.1	0.019	0.2	0.028	0.2
2',3,4,4',5-P5CB (123)	0.024	0.1	0.016	0.0	0.040	0.0	0.007	0.1	0.018	0.2	0.025	0.1
3,3',4,4',5-P5CB (126)	29.644	96.9	65.692	93.8	95.336	94.7	6.787	90.0	8.735	94.6	15.522	92.5
2,3,3',4,4',5-H6CB (156)	0.051	0.2	0.086	0.1	0.137	0.1	0.016	0.2	0.011	0.1	0.027	0.2
2,3,3',4,4',5'-H6CB (157)	0.100	0.3	0.254	0.4	0.353	0.4	0.022	0.3	0.016	0.2	0.038	0.2
2,3',4,4',5,5'-H6CB (167)	0.001	0.0	0.003	0.0	0.004	0.0	0.001	0.0	0.002	0.0	0.003	0.0
3,3',4,4',5,5'-H6CB (169)	0.543	1.8	3.668	5.2	4.211	4.2	0.589	7.8	0.295	3.2	0.884	5.3
2,3,3',4,4',5,5'-H7CB(1 89)	0.011	0.0	0.088	0.1	0.099	0.1	0.014	0.2	0.017	0.2	0.031	0.2
Coplanar-PCB	30.601	100.0	70.052	100.0	100.65 2	100.0	7.537	100.0	9.235	100.0	16.772	100.0

Appendix 5. Coplanar-PCB concentration at the boiler and stack sampling point in S-type facility
Appendix 6. Coplanar-PCB concentration at the gasification melting and stack in T-type facility

	Outlet of gasification melting furnace					stack						
		(pg)			(pg-	WHO	TEQ/	Sm [°])	
Coplanar-PCBs	gas phase	perce ntage (%)	particu I a t e phase	perce ntage (%)	total	perce ntage (%)	gas phase	perce ntage (%)	partic ulate phase	perce ntage (%)	total	perce ntage (%)
3,4,4',5-T4CB (81)	0.026	0.1	0.028	0.1	0.054	0.1	0.002	0.1	0.004	0.1	0.006	0.1
3,3',4,4'-T4CB (77)	0.039	0.1	0.039	0.1	0.078	0.1	0.003	0.1	0.010	0.1	0.013	0.1
2,3,3',4,4'-P5CB (105)	0.010	0.0	0.008	0.0	0.018	0.0	0.000	0.0	0.001	0.0	0.001	0.0
2,3,4,4',5-P5CB (114)	0.161	0.5	0.186	0.5	0.347	0.5	0.043	1.7	0.177	2.7	0.220	2.4
2,3',4,4',5-P5CB (118)	0.014	0.0	0.010	0.0	0.024	0.0	0.001	0.0	0.002	0.0	0.003	0.0
2',3,4,4',5-P5CB (123)	0.021	0.1	0.019	0.1	0.040	0.1	0.003	0.1	0.012	0.2	0.015	0.2
3,3',4,4',5-P5CB (126)	30.019	88.6	32.854	90.6	62.873	89.7	2.212	86.5	5.958	90.8	8.170	89.6
2,3,3',4,4',5-H6CB (156)	0.071	0.2	0.049	0.1	0.120	0.2	0.006	0.2	0.015	0.2	0.021	0.2
2,3,3',4,4',5'-H6CB (157)	0.088	0.3	0.068	0.2	0.156	0.2	0.009	0.4	0.026	0.4	0.035	0.4
2,3',4,4',5,5'-H6CB (167)	0.002	0.0	0.001	0.0	0.003	0.0	0.000	0.0	0.000	0.0	0.000	0.0
3,3',4,4',5,5'-H6CB (169)	3.395	10.0	2.983	8.2	6.378	9.1	0.276	10.8	0.352	5.4	0.628	6.9
2,3,3',4,4',5,5'-H7CB(1 89)	0.021	0.1	0.012	0.0	0.033	0.0	0.001	0.1	0.003	0.0	0.004	0.0
Co-PCB	33.867	100.0	36.257	100.0	70.125	100.0	2.557	100.0	6.560	100.0	9.117	100.0

		Outl	et of	pyro	lysis				Sta	ck		
		(pg-	WHO	TEQ/	Sm ³)			(pg-	WHO	TEQ/	Sm ³)	
Coplanar-PCBs	gas phase	perce ntage (%)	partic ulate phase	perce ntage (%)	total	perce ntage (%)	gas phase	perce ntage (%)	partic ulate phase	perce ntage (%)	total	perce ntage (%)
3,4,4',5-T4CB (81)	0.003	0.0	0.076	0.1	0.079	0.1	0.076	0.1	0.007	0.0	0.083	0.1
3,3',4,4'-T4CB (77)	0.007	0.1	0.106	0.1	0.113	0.1	0.140	0.3	0.020	0.1	0.160	0.2
2,3,3',4,4'-P5CB (105)	0.002	0.0	0.054	0.0	0.056	0.0	0.014	0.0	0.003	0.0	0.017	0.0
2,3,4,4',5-P5CB (114)	0.065	0.8	0.310	0.2	0.375	0.3	0.448	0.8	0.062	0.3	0.510	0.7
2,3',4,4',5-P5CB (118)	0.003	0.0	0.061	0.0	0.064	0.0	0.044	0.1	0.004	0.0	0.048	0.1
2',3,4,4',5-P5CB (123)	0.008	0.1	0.071	0.1	0.079	0.1	0.118	0.2	0.027	0.1	0.145	0.2
3,3',4,4',5-P5CB (126)	7.881	93.7	134.62 6	95.4	142.50 6	95.3	52.668	96.4	21.706	93.5	74.374	95.5
2,3,3',4,4',5-H6CB (156)	0.027	0.3	0.315	0.2	0.341	0.2	0.089	0.2	0.040	0.2	0.129	0.2
2,3,3',4,4',5'-H6CB (157)	0.053	0.6	0.412	0.3	0.464	0.3	0.176	0.3	0.097	0.4	0.273	0.4
2,3',4,4',5,5'-H6CB (167)	0.001	0.0	0.005	0.0	0.006	0.0	0.003	0.0	0.002	0.0	0.005	0.0
3,3',4,4',5,5'-H6CB (169)	0.351	4.2	4.989	3.5	5.339	3.6	0.845	1.5	1.217	5.2	2.062	2.6
2,3,3',4,4',5,5'-H7CB(1 89)	0.011	0.1	0.111	0.1	0.122	0.1	0.018	0.0	0.025	0.1	0.042	0.1
Co-PCB	8.410	100.0	141.13 4	100.0	149.54 4	100.0	54.638	100.0	23.210	100.0	77.849	100.0

Appendix 7. Coplanar-PCB concentration at the pyrolysis and stack sampling point in P-type facility

Chlorobenzens	Outlet of pyrolyseis (#g/Sm³)					Stack (#g/Sm³)						
	gas phase	perce ntage (%)	partic ulate phase	perce ntage (%)	total	perce ntage (%)	gas phase	perce ntage (%)	partic ulate phase	perce ntage (%)	total	perce ntage (%)
МСВ	0.019	5.0	0.000	0.0	0.019	1.6	0.014	0.6	0.001	12.5	0.015	0.7
DCB	0.048	12.5	0.026	3.1	0.075	6.1	1.011	43.9	0.003	35.3	1.014	43.9
ТСВ	0.065	16.9	0.071	8.3	0.136	11.0	0.331	14.4	0.001	10.4	0.332	14.4
TeCB	0.070	18.2	0.099	11.7	0.169	13.7	0.493	21.4	0.001	8.1	0.494	21.4
PCB	0.088	22.9	0.185	21.8	0.273	22.2	0.320	13.9	0.001	16.3	0.321	13.9
НСВ	0.094	24.4	0.466	55.0	0.560	45.5	0.133	5.8	0.001	17.3	0.134	5.8
total	0.384	100.0	0.848	100.0	1.232	100.0	2.303	100.0	0.008	100.0	2.311	100.0

Appendix 8. Chlorobenzen concentration at the pyrolysis and stack sampling point in P-type facility

Kind of	Sample name	Dioxins[A]	Coplanar-PCB[B]	B/A
sample		(ng-IEQ/Nm [®])	(ng-leq/Nill)	(%)
	A-1	2.651	0.054	2.0
	A-2	3.516	0.602	17.1
	A-3	0.841	0.074	8.8
	A-4	2.545	0.606	23.8
	A-5	38.689	9.178	23.7
	A-6	0.263	0.065	24.7
	A-7	9.409	0.070	0.7
	A-8	2.171	0.066	3.0
	A-9	1.908	0.083	4.4
Stack	A-10	0.779	0.054	6.9
emission gas	A-11	61.999	0.490	0.8
	A-12	0.381	0.010	2.6
	A-13	12.125	0.878	7.2
	A-14	10.629	0.762	7.2
	A-15	22.359	0.389	1.7
	A-16	0.018	0.006	33.3
	A-17	0.344	0.010	2.9
	A-18	0.017	0.002	11.8
	A-19	0.080	0.002	2.5
	A-20	0.197	0.031	15.7
Average		8.546	0.672	7.9

Appendix 9. Coplanar-PCB concentration of stack in incineration

Sample	Sample name	Dioxins[A] (ng-TEQ/g)	Coplanar-PCB[B] (ng-TEQ/g)	B/A (%)
	B-1	0.035	0.012	34.3
	B-2	0.266	0.010	3.8
	B-3	0.069	0.004	5.8
	B-4	0.118	0.002	1.7
Bottom ash	B-5	1.340	0.027	2.0
	B-6	0.607	0.012	2.0
	B-7	0.021	0.001	4.8
	B-8	0.040	0.001	2.5
	B-9		0.005	
Average		0.312	0.008	2.6

Appendix 10. Coplanar-PCB concentration of residue in incineration

Sample	Sample name	Dioxins[A] (ng-TEQ/g)	Coplanar-PCB[B] (ng-TEQ/g)	B/A (%)
	C-1	0.133	0.002	1.5
	C-2	27.937	1.624	5.8
	C-3	6.794	0.174	2.6
	C-4	0.115	0.000	0.0
	C-5	0.122	0.004	3.3
Ely ach	C-6	4.032	0.107	2.7
Fly dSII	C-7	28.885	0.425	1.5
	C-8	18.270	0.045	0.2
	C-9	0.288	0.010	3.5
	C-10	0.547	0.016	2.9
	C-11	0.029	0.002	6.9
	C-12		0.003	
Average		7.923	0.201	2.5

(Continued Appendix 10)

Sample	Sample name	Dioxins[A] (ng-TEQ/L)	Coplanar-PCB[B] (ng-TEQ/L)	B/A (%)
Waste water	D-1	0.023	0.000	0.0
	D-2	56.112	0.025	0.0
	D-3	0.341	0.006	1.8
	D-4	1.090	0.022	2.0
scrubber	D-5	6.662	0.331	5.0
	D-6	0.095	0.011	11.6
	D-7	0.110	0.006	5.5
	D-8		0.184	
Average		9.205 0.073		0.8

	Fly as	sh	Char		Slag		
Dioxins	Contents (pg-TEQ/g)	Ratio (%)	Contents (pg-TEQ/g)	Ratio (%)	Contents (pg-TEQ/g)	Ratio (%)	
2,3,7,8-TCDF	268.074	15.8	0.957	7.0	0.049	1.7	
1,2,3,7,8-PeCDF	32.588	1.9	0.490	3.6	0.059	2.0	
2,3,4,7,8-PeCDF	554.808	32.7	5.028	37.0	0.612	21.0	
1,2,3,4,7,8-HxCDF	86.213	5.1	0.467	3.4	0.147	5.0	
1,2,3,6,7,8-HxCDF	120.107	7.1	0.869	6.4	0.164	5.6	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	175.221	10.3	0.954	7.0	0.190	6.5	
1,2,3,7,8,9-HxCDF	78.255	4.6	0.460	3.4	0.271	9.3	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	42.854	2.5	0.145	1.1	0.025	0.8	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	9.668	0.6	ND	0.0	0.014	0.5	
OCDF	1.893	0.1	0.015	0.1	0.002	0.1	
PCDFs	1369.680	80.6	9.384	69.0	1.533	52.6	
2,3,7,8-TCDD	59.086	3.5	1.734	12.7	0.251	8.6	
1,2,3,7,8-PeCDD	131.807	7.8	1.500	11.0	0.586	20.1	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	25.578	1.5	0.228	1.7	0.172	5.9	
1,2,3,6,7,8-HxCDD	59.876	3.5	0.315	2.3	0.144	4.9	
1,2,3,7,8,9-HxCDD	26.744	1.6	0.288	2.1	0.202	6.9	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	24.009	1.4	0.116	0.9	0.026	0.9	
OCDD	1.610	0.1	0.039	0.3	0.003	0.1	
PCDDs	328.709	19.4	4.221	31.0	1.384	47.4	
PCDFs+PCDDs	1698.389	100.0	13.604	100.0	2.917	100.0	

Appendix 11. Dioxins pattern of byproducts in S-type facility

Diovins	Dust		Soot		Slag		
Dioxins	Contents (pg-TEQ/g)	Ratio (%)	Contents (pg-TEQ/g)	Ratio (%)	Contents (pg-TEQ/g)	Ratio (%)	
2,3,7,8-TCDF	2.529	1.5	33.164	4.3	0.031	3.5	
1,2,3,7,8-PeCDF	2.972	1.8	21.011	2.7	0.011	1.3	
2,3,4,7,8-PeCDF	84.283	49.8	360.041	47.0	0.224	25.7	
1,2,3,4,7,8-HxCDF	9.406	5.6	33.352	4.3	0.078	8.9	
1,2,3,6,7,8-HxCDF	10.437	6.2	43.081	5.6	0.098	11.3	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	19.131	11.3	53.271	6.9	0.163	18.7	
1,2,3,7,8,9-HxCDF	6.385	3.8	14.003	1.8	0.043	4.9	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	3.193	1.9	8.232	1.1	0.069	8.0	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.393	0.2	0.861	0.1	0.005	0.6	
OCDF	0.049	0.0	0.176	0.0	0.003	0.4	
PCDFs	138.777	82.1	567.191	74.0	0.725	83.2	
2,3,7,8-TCDD	8.915	5.3	82.046	10.7	0.006	0.7	
1,2,3,7,8-PeCDD	14.317	8.5	87.919	11.5	0.032	3.7	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	1.940	1.1	5.990	0.8	0.015	1.7	
1,2,3,6,7,8-HxCDD	1.596	0.9	10.395	1.4	0.038	4.3	
1,2,3,7,8,9-HxCDD	2.259	1.3	10.225	1.3	0.025	2.8	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1.179	0.7	2.871	0.4	0.026	3.0	
OCDD	0.098	0.1	0.176	0.0	0.004	0.5	
PCDDs	30.305	17.9	199.621	26.0	0.146	16.8	
PCDFs+PCDDs	169.082	100.	766.811	100.0	0.871	100.0	

Appendix 12. Dioxins pattern of byproducts in T-type facility

Dioxins	Slag							
Dioxins	Contents(pg-TEQ/g)	Ratio(%)						
2,3,7,8-TCDF	0.003	1.2						
1,2,3,7,8-PeCDF	0.003	1.3						
2,3,4,7,8-PeCDF	0.047	21.7						
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.020	9.4						
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.023	10.6						
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.061	28.6						
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.014	6.7						
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.024	11.3						
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.002	1.1						
OCDF	0.002	1.0						
PCDFs	0.200	93.0						
2,3,7,8-TCDD	ND	0.0						
1,2,3,7,8-PeCDD	ND	0.0						
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.002	1.1						
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.003	1.6						
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.004	1.8						
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.005	2.1						
OCDD	0.001	0.4						
PCDDs	0.015	7.0						
PCDFs+PCDDs	0.215	100.0						

Appendix 13. Dioxins pattern of byproducts in P-type facility

	저작물 이용	허락서						
학 과 환경생명공	학과 학번 2	0027581	과 정	박 사				
성 명 한글 : 신천	성 명 한글 : 신찬기 한문 : 辛 燦 基 영문 : Shin Chan - Ki							
주 소 경기도 고	양시 일산구 주엽동 4	13 강선마을	303동 160)4호				
연락처 E-MAIL : :	scknier@me.go.kr							
(한글) 熱分	(한글) 熱分解가스化 鎔融施設의 有害物質 排出特性에 關한 硏究							
논문세목 (영어) A S	tudy on Emission Beh	navior of Ha	azardous M	Materials				
in ·	the Pyrolysis Gasif	ication and	Melting f	acility				
본인이 저작한 위의	비 저작물에 대하여 디	음과 같은 불	조건아래 2	조선대학교가				
저작물을 이용할 수 있	l도록 허락하고 동의힡	비다.						
 다 음 - 지작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함 2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집ㆍ형식상의 변경을 허락 함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함. 3. 배포ㆍ전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함. 4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사 표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함. 5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 또는 출판을 허락을 하였 일 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함. 6. 조선대학교는 저작물의 이용허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음 7. 소속대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용 한 저작물의 전송ㆍ출력을 허락함. 								
	동의여부 : 동의(O) 2008년 2월	반대() 일						
	저작자 : 신 찬	기 (서명 또	또는 인)					
2	조선대학교 총	통장 귀히	ił					

감사의 글

본 논문이 완성되기까지 아낌없는 지도와 관심을 가지고 이끌어 주셨던 지도교 수님이신 신대윤 교수님께 깊은 감사를 드립니다. 아울러 본 논문을 세심하게 심사 하여 주시고 충실한 내용이 될 수 있도록 자상하게 검토하여 주신 최형일, 전영남, 정경훈 교수님과 한양대학교 류재근 교수님께 진심으로 감사드립니다.

그리고 국립환경과학원과 조선대학교와의 학·연 협동연구과정의 국립환경과학원 측의 지도교수님이신 정일록 환경진단연구부장님께 감사드립니다.

또한 바쁜 가운데도 자료와 논문정리에 많은 협조를 하여준 유재정 박사, 윤종수 박사, 김삼종, 권헌각 연구원등 낙동강물환경연구소 직원들에게도 감사드리며 논문 심사과정에 많은 자문을 해주신 국립환경과학원 교통환경연구소 박용희 박사님에 게도 감사드립니다.

그리고 본 논문의 영문초록 작성에 도움을 주신 경성대 이남주 교수님에게도 감사 의 말씀 드립니다.

이 논문을 준비하고 완성하기까지 많은 자료를 제공하여 주신 국립환경과학원의 김기헌 박사, 한국환경기술진흥원의 류동길 연구원과 수도권대기환경청의 손지환 연구사에게도 감사드리며 이 논문의 심사과정에서 준비와 원고 수정등에 도움 주 신 조선대학교 문옥란 선생님께도 감사드립니다.

끝으로 내게 항상 힘이 되어준 아내와 가족들과도 이 작은 결실의 기쁨을 함께 나누고자 합니다.

> 2008년 1월 신찬기