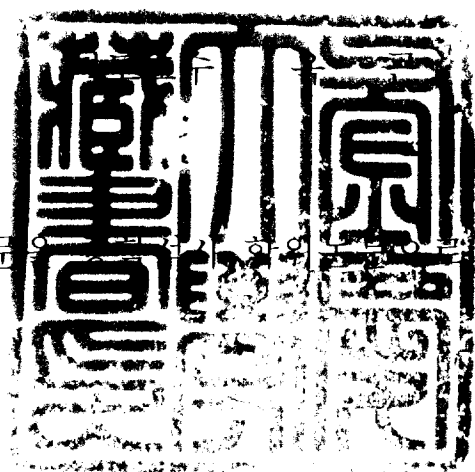


공학석사 학위논문

도시생활폐기물소각장 대기오염방지시설
(APCDs)의 프로세스 중 다이옥신류의
거동과 배출특성에 관한 연구

이 논문은



제출함

2005년 2월

부경대학교 대학원

지구환경공학 · 학연합동과정

김 철 수

김철수의 공학석사 학위논문을 인준함.

2004년 12월 23일

주 심 이학박사 김 영 섭



부 심 공학박사 정 용 현



부 심 공학박사 옥 곤



< 목 차 >

List of Tables	III
List of Figures	IV
1. 서론	3
1.1 연구 배경 및 목적	3
1.2 다이옥신류의 이론적 고찰	5
2. 실험방법	10
2.1 연구대상 시설의 개요	10
2.2 시료채취 및 전처리	12
2.3 시료의 정제	14
2.4 기기 분석	16
3. 결과 및 고찰	19
3.1 다이옥신류의 농도 수준 및 제거효율	19
3.1.1 폐열보일러(Waste heat boiler)	19
3.1.2 전기집진장치(Electronic precipitator)	24
3.1.3 습식세정장치(Wet scrubber)	29
3.1.4 여과집진장치(Bag filter)	34
3.2 Dust의 농도기여도와 APCDs에서의 가스상/입자상 분배특성	39
3.2.1 Dust의 농도 기여도	39
3.2.2 APCDs에서 PCDDs/DFs의 가스상/입자상 분배특성	42

3.2.3 APCDs에서 DLPCBs의 가스상/입자상 분배특성	55
3.3 배출가스 성분과의 상관성 조사	62
3.3.1 O ₂ , CO ₂ , CO, NO _x , SO _x , 수분량, 온도와의 상관성	62
3.3.2 회귀식의 도출	64
4. 결 론	68
참고 문헌	70
감사의 글	75

< List of Tables >

Table 1. Physical and chemical properties of PCDDs/DFs and DLPCBs	8
Table 2. Word Health Organization toxic equivalency factor (WHO, 1997)	9
Table 3. The Characteristics of wastes	11
Table 4. Mass labeled compounds of internal standards solution (EDF 8999)	17
Table 5. Mass labeled compounds of internal standards solution (68A LCS)	17
Table 6. Instrumental conditions of HRGC/HRMS for PCDDs/DFs	18
Table 7. Instrumental conditions of HRGC/HRMS for DLPCBs	18
Table 8. Contribution of NO _x , SO _x , and moisture content to the particulate phase of PCDDs/DFs	65
Table 9. Contribution of CO, SO _x , and reciprocal temperature to the homologue concentration	66

< List of Figures >

Figure 1.	Temperature of incinerating control process in each sampling point.	7
Figure 2.	Molecular structures and numbering systems of PCDDs and PCDFs.	8
Figure 3.	Molecular structures and numbering systems of PCBs.	9
Figure 4.	Flow diagram and sampling points of the MSWI investigated.	13
Figure 5.	Multi layer silica gel column chromatography for PCDDs/PCDFs, DLPCBs analysis.	17
Figure 6.	Activated alumina column chromatography for PCDDs/PCDFs analysis.	17
Figure 7.	The homologue profiles (upper figure) and isomer profiles (lower figure used WHO-TEF 1997) of PCDDs/PCDFs in exhausted heat retrieving boiler inlet and outlet.	25
Figure 8.	The gaseous/particulate phase distribution of PCDDs/PCDFs congener in exhausted heat retrieving boiler.	26
Figure 9.	The homologue profiles (upper figure) and isomer profiles (lower figure) of PCDDs/PCDFs in electronic precipitator inlet and outlet.	28
Figure 10.	The gaseous/particulate phase distribution of PCDDs /PCDFs congener in Electronic precipitator.	29
Figure 11.	The homologue profiles (upper figure) and isomer profiles (lower figure) of PCDDs/PCDFs in Wet scrubber inlet and outlet.	32
Figure 12.	The gaseous/particulate phase distribution of PCDDs/PCDFs congener in Wet scrubber.	33

Figure 13. The homologue profiles (upper figure) and isomer profiles (lower figure) of PCDDs/PCDFs in Bag filter inlet and outlet.	36
Figure 14. The gaseous/particulate phase distribution of PCDDs/PCDFs congener in Bag filter.	37
Figure 15. The PCDDs/DFs ratio of particulate/gaseous phase ratio(left) and dust concentration(right) in sampling sites.	39
Figure 16. The DLPCBs ratio of particulate/gaseous phase ratio (left) and dust concentration (right) in sampling sites.	39
Figure 17. The congener contributions of gaseous phase PCDDs in each sampling sites from MSWI investigated.	45
Figure 18. The congener contributions of particulate phase PCDDs in each sampling sites from MSWI investigated.	46
Figure 19. The congener contributions of gaseous phase PCDFs in each sampling sites from MSWI investigated.	47
Figure 20. The congener contributions of particulate phase PCDFs in each sampling sites from MSWI investigated.	48
Figure 21. The contributions of gaseous phase DLPCBs in waste heat boiler (upper figure) and electronic precipitator (lower figure).	49
Figure 22. The contributions of gaseous phase DLPCBs in wet scrubber (upper figure) and bag filter (lower figure).	50
Figure 23. The contributions of particulate phase DLPCBs in waste heat boiler (upper figure) and electronic precipitator (lower figure).	51
Figure 24. The contributions of gaseous phase DLPCBs in wet scrubber (upper figure) and bag filter (lower figure).	52

A Study of Emission Characteristics and Behavior of Dioxins (PCDDs/DFs and DLPCBs) in process of Air Pollution Control Devices in MSWI

Chul Su Kim

*Interdisciplinary Program of Earth Environmental Engineering,
Graduate School, Pukyong National University Busan 608-737, Korea*

Abstract

This study was carry out for evaluation of concentration and removal efficiencies of the air pollution control devices(APCDs) for Dioxins, such as polychlorinated dibenzo p-dioxins (PCDDs), polychlorinated dibenzofurans (PCDFs), dioxin like polychlorinated biphenyls (DLPCBs), in municipal solid waste incinerator (MSWI) in Korea. It is investigated for MSWI to equipped with electrostatic precipitators (E/P), wet scrubbers (W/S) and bag filter (B/F) as APCDs. Sampling points were selected by main stream of APCDs, such as boiler, electronic precipitator, wet scrubber and bag filter.

Samples were analyzed for Dioxins using high resolution gas chromatography (HRGC) coupled to high resolution mass spectrometer (HRMS). The concentration of dioxins in incinerator, electronic precipitator and wet scrubbers were 24.95 ng-TEQ/Nm³, 1.34 ng-TEQ/Nm³, 2.55 ng-TEQ/Nm³, respectively. The concentration of emission gas in stack was 0.045 ng-TEQ/Nm³. PCDDs/DFs concentration of emission gas in stack was dominated by particulate phase higher than gaseous phase. Waste heat boiler was 1st treatment device in incineration facility and effluent flue gas temperature was about 200°C. Distribution of Dioxins concentration was occupied a high level of particulate phase under waste heat boiler. Ratio of Dioxins concentration (particulate phase/gaseous phase) was rapidly decreased in electronic precipitator by the removal of fine particle. Nevertheless, PCDDs/DFs concentration was not reduction. PCDDs/DFs of Particulate phase and TEQ concentration from wet scrubber were increased by memory effect. Removal efficiency of Bag filter was higher than other precipitator such as electronic precipitator and wet scrubber. Consequently, the PCDDs/DFs distribution ratio of particulate phase was higher than gaseous phase. In this result, It was confirmed that Dioxins were decreased by injection into the bag filter if activated carbons in flue gas and it is useful to the emission control from MSWI.

Keywords : APCDs, PCDDs, PCDFs, DLPCBs, MSWI

1. 서론

1.1 연구 배경 및 목적

현대 과학의 진보는 인류의 ‘삶의 질’ 향상을 그 목적으로 수많은 화학 물질을 합성, 생산하였으며, 이러한 화학물질은 인류의 ‘풍요로운 삶’ 영위에 지대한 영향을 주었다. 반면, 일부 합성화학물질들의 인간 및 생태계에 독성 및 내분비계에 장애를 초래는 문제가 제기되고 있으며(Fiedler et al., 2000), 이러한 물질들을 총칭하여 내분비계장애물질(Endocrine disrupting chemicals, EDCs)이라 한다. 내분비계장애물질의 특징은 독성(toxic), 잔류성(persistent), 장거리 이동성(long range transfer) 및 생체농축성(bioaccumulative)을 가지고 있으며, 그 중 12종의 화합물을 잔류성 유기오염물질(Persistent organic pollutants, POPs)로 분류하여 관련물질들의 근절, 제거 및 저감을 위한 국제적인 움직임이 활발히 일어나고 있다(UNEP, 1999; Meneses et al., 2004).

본 연구에서의 대상물질은 POPs 중 비의도적으로 발생하는 다이옥신류(Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin: PCDDs, Polychlorinated dibenzofuran : PCDFs, Dioxin-like polychlorinated biphenyls: DLPCBs)로서 인체 및 생태계에 유전자 발현, 물질대사의 이상, 생식발달의 이상, 갑상선 및 내분비계 장애, 발암성의 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다(Goldman et al., 1989; Garban et al., 2002).

다이옥신류의 배출원으로는 여러 종류의 폐기물소각시설(산업폐기물, 생활 쓰레기소각시설), 철강 및 비철제조 산업, 비금속광물제조 산업, 노천소각 및 산불 등 다양한 연소공정에서 배출되며, 특히 폐기물 소각시설은 다이옥신류의 가장 중요한 배출원으로 분류되고 있으며, 많은 연구

들이 이루어지고 있다(Ok et al., 1990; Ok et al., 1991; Ok et al., 1993; Stieglitz et al., 1997; Fiedler et al., 2000; Caserini et. al., 2004)

U.S EPA (2000)에 의하면, 다이옥신류의 대규모 배출원인 폐기물 소각시설의 효과적인 제어는 환경 중으로 배출되는 다이옥신의 저감에 가장 큰 기여를 하는 것으로 보고하고 있다. 현재 국내 생활 폐기물의 발생량은 꾸준히 증가하고 있으며, 그 처리 방법으로 생활 폐기물의 재활용율을 높이고 소각 처리율을 높여, 매립되는 폐기물을 줄이기 위해 노력해 오고 있다. 이러한 노력은 대형 생활 쓰레기 소각시설의 신축을 가속화 시켰으며, 2003년 12월 보고에 따르면, 국내에서 정상 가동 중인 대형 생활 폐기물 소각시설은 33개 시설에 달한다(환경부, 2003).

이에, 폐기물 소각시설로 부터의 다이옥신 배출저감을 위하여 폐기물 소각시설 중 대기오염 방지시설에서의 다이옥신류의 농도 특성에 대한 조사, 즉 집진성능에 의한 다이옥신류의 저감과 온도에 의한 다이옥신류의 재합성(de-novo)에 대한 연구는 소각공정의 효율적 관리와 다이옥신류에 대한 최적의 운전방안을 위한 기초자료의 축적이 필요로 되고 있다.

따라서, 본 연구에서는 현재 가동 중인 생활폐기물 소각시설의 각 공정별 전·후단의 PCDDs/DFs와 DLPCBs의 배출농도와 입자상/가스상의 분배특성과 거동을 살펴봄으로써, 각 공정에서의 다이옥신류의 저감 효율에 대하여 조사하고 고찰한다. 또한 배출가스 중의 일반대기오염물질(CO, NO_x, SO_x)과 연소조건의 지표(O₂, CO₂, 수분량, 온도)와 다이옥신과의 상관성을 조사하여 소각시설에서의 다이옥신류 배출 저감을 위한 기초 자료를 마련하기 위한 목적을 가지고 있다.

1.2 다이옥신류의 이론적 고찰

다이옥신류란 두 개의 벤젠환 가운데 산소가 두 개 연결된 다이옥신계 화합물(PCDDs)과 산소원자 한 개가 연결된 퓨란계 화합물(PCDFs)을 통칭하여 일반적으로 다이옥신류라 한다.

Figure 2에 나타난 것과 같이 두 개의 벤젠환의 치환기에 수소원자가 염소원자로 치환된 개수 및 위치에 따라 PCDDs는 75개, PCDFs는 135개의 이성체가 존재하여 다이옥신류는 총 210개의 이성체를 가진다. 특히 다이옥신류의 이성체 중 2,3,7,8의 위치에 염소가 치환된 이성체 (2,3,7,8-substituted congener) 17종이 생물에 대한 독성이 강하며, 그 중 가장 강한 것이 2,3,7,8-TCDD이다. 따라서 독성이 큰 2,3,7,8-TCDD에 대한 상대적인 독성으로 계수를 산정 한 후 각 동족체의 합을 독성등가량(Toxicity equivalency quantity, TEQ)로 표시한다. 다이옥신류의 다양한 독성실험에 관한 광범위한 연구들은 유전자 발현, 대사의 이상, 생식 발달의 이상, 발암성, 갑상선 및 내분비계 장애 등 매우 다양한 작용을 보여주고 있다(US EPA, 1985; Safe, 1990; Mocarelli et al., 1996).

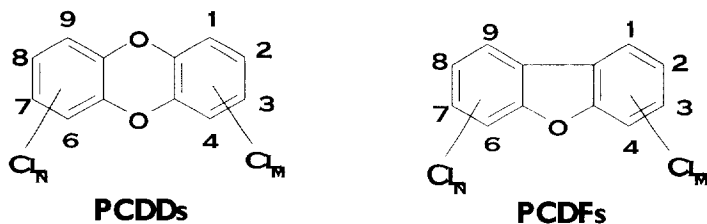


Figure 1. Molecular structures and numbering systems of PCDDs and PCDFs.

다이옥신류는 분자량이 Mono-CDDs의 218부터 Octa-CDDs의 460의 범위를 가지며, 옥탄올/물 분배계수는 4.75-8.2의 범위로 전형적인 소수성의 특성을 가진다. 따라서 다이옥신류는 치환된 염소수의 증가에 따라 증기압이 낮아지며 옥탄올/물 분배계수가 높아져 환경 중 높은 잔류 특성을 가지는 오염물질로 존재하게 된다. 이러한 다이옥신류의 물리·화학적 특성을 Table 2에 나타내었다.

다이옥신류의 주요한 발생원은 산업 및 생활 폐기물 소각, 펄프 제조공정 중 염소표백 및 살균, 금속 및 비철금속의 제련과 정련, 펜타클로로페놀(Pentachlorophenol, PCP)과 폴리염화비페닐(Polychlorinated biphenyls, PCBs)등 유기염소계 화합물의 제조와 같은 각종 산업공정 중에서 생성되는 것으로 보고되고 있다(Olie et al., 1977; Hutzinger et al., 1985; Rappe et al., 1991; Harrad and Jones, 1992; Webster and Connett, 1998).

최근, 다이옥신류의 용어는 이와 유사한 독성과 생물학적 영향을 가지는 Dioxin-like PCBs (DLPCBs)를 포함한다. 폴리염화비페닐(PCBs)은 Figure 3과 같이 두 개의 벤젠환에 염소가 치환되어 있는 구조를 가지고 있으며, 염소원자 치환 위치와 개수에 따라 총 209종의 이성체를 가진다. 이들 중 두 개의 벤젠환이 동일 평면에 위치하여 ortho 위치에 염소를

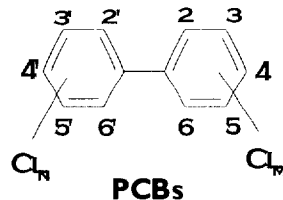


Figure 2. Molecular structures and numbering systems of PCBs.

포함하지 않은 PCBs (Non ortho PCBs)와 ortho 위치에 하나의 염소가 치환된 PCBs (Mono-ortho PCBs) 12종의 화합물이 다이옥신류와 유사한 독성영향과 위해성을 가지고 있는 것으로 보고되고 있다(WHO, 1997).

Ah (Aryl hydrocarbon)리셉터와 결합하며 다이옥신류와 유사한 작용을 가지는 잔류성 물질에 대한 독성평가를 위해 독성등가 환산계수 (Toxicity equivalency factor, TEF)가 사용되어 왔으며 Table 3에 그 계수를 나타내었다.

DLPCBs는 2,3,7,8-TCDD에 대하여 TEF가 0.1~0.00001의 범위를 가진다. Mono-CBs에서 188, Deca-CBs에서 497의 분자량을 가지고, 옥탄올/물 분배계수는 4.3~8.3의 범위로 낮은 수용해도, 낮은 증기압 등의 특성을 가지며 염소수 증가와 함께 수용성과 증기압이 저하하여 환경 중이나 생체 내에서 분해되기 어렵고 장기간 환경 중에 잔류한다. 이러한 PCBs의 물리·화학적 안정성의 특성을 이용하여 1930년대 이후로 변압기와 축전기의 절연유, 접착제, 윤활제, 페인트 등에 널리 사용되어왔다 (Cains et al., 1994).

특히, 난분해성과 안전성의 특성을 가지는 PCBs는 환경 중에서도 높은 잔류성과 생체 농축성을 가지는 것으로 보고하고 있다(Tanabe et al., 1987; Patterson et al., 1989; Takayama et al., 1991).

Table 1. Physical and chemical properties of PCDDs/DFs and DLPCBs

	Melting Point (°C)	Solubility (ng/L)	Vapor Pressure (mmHg)	Kow	Henry's Constant (H)
2,3,7,8-TeCDD	305.5	19.0	7.40×10^{-10}	4.37E+06 ^a	1.62E-03 ^a
1,2,3,7,8-PeCDD	240.5		4.35×10^{-10}	4.37E+06 ^a	1.48E-03 ^a
1,2,3,4,7,8-HxCDD	274.0	4.4	3.82×10^{-11}	6.17E+07 ^a	1.45E-03 ^a
1,2,3,6,7,8-HxCDD	285.5		3.60×10^{-11}	6.17E+07 ^a	1.45E-03 ^a
1,2,3,7,8,9-HxCDD	243.5		4.88×10^{-11}	2.00E+07 ^a	8.32E-04 ^a
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	264.5	2.4	5.62×10^{-12}	1.00E+08 ^a	8.32E-04 ^a
OCDD	325.5	0.4	8.25×10^{-13}	1.58E+08 ^a	5.13E-04 ^a
2,3,7,8-TeCDF	227.5	419	1.50×10^{-8}	3.39E+06 ^a	2.69E-03 ^a
1,2,3,7,8-PeCDF	226.0		1.72×10^{-9}	6.17E+06 ^a	1.91E-03 ^a
2,3,4,7,8-PeCDF	196.5	236	2.63×10^{-8}	8.32E+06 ^a	2.57E-03 ^a
1,2,3,4,7,8-HxCDF	226.0	8.3	2.40×10^{-10}	2.00E+07 ^a	1.91E-03 ^a
1,2,3,6,7,8-HxCDF	233.0	17.7	2.18×10^{-10}	2.00E+07 ^a	1.91E-03 ^a
1,2,3,7,8,9-HxCDF	248.0			2.00E+07 ^a	9.55E-04 ^a
2,3,4,6,7,8-HxCDF	239.5		1.95×10^{-10}	2.00E+07 ^a	1.78E-03 ^a
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	236.5	1.4	3.53×10^{-11}	7.94E+07 ^a	1.41E-03 ^a
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	222.0		4.65×10^{-11}	7.94E+07 ^a	1.00E-03 ^a
OCDF	259.0	1.2	3.75×10^{-12}	6.31E+08 ^a	7.76E-04 ^a
3,3',4,4'-TeCB	453.0	596	1.34×10^{-5}	1.62E+06	
3,3',4,4',5-PeCB	398.0	1030	2.9×10^{-16}	7.76E+06	
3,3',4,4',5,5'-HxCB	485.0	36.1	1.52×10^{-5}	2.95E+07	

^aData from Govers and Krop (1998).

Table 2. World Health Organization toxic equivalency factor (WHO, 1997)

Isomer	WHO TEF
PCDDs	
2,3,7,8-TeCDD	1
1,2,3,7,8-PeCDD	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01
OCDD	0.0001
PCDFs	
2,3,7,8-TeCDF	0.1
1,2,3,7,8-PeCDF	0.05
2,3,4,7,8-PeCDF	0.5
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01
OCDF	0.0001
Non-DLPCBs	
3,3',4,5'-TeCB	0.0001
3,3',4,4'-TeCB	0.0001
3,3',4,4',5-PeCB	0.1
3,3',4,4',5,5'-HxCB	0.01
Mono-DLPCBs	
2,3,3',4,4'-PeCB	0.0001
2,3,4,4',5-PeCB	0.0005
2,3',4,4',5-PeCB	0.0001
2',3,4,4,5-PeCB	0.0001
2,3,3',4,4',5-HxCB	0.0005
2,3,3',4,4',5'-HxCB	0.0005
2,3',4,4',5,5'-HxCB	0.00001
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	0.0001

2. 실험방법

2.1 연구대상 시설의 개요

연구대상 시설은 1일 소각량이 200 ton이며, 스토커 식으로 24시간 연속 가동하는 방식을 따르고 있다. 소각로의 운전온도는 937-984℃를 유지하고 있으며, 폐열 보일러를 이용하여 주변 주거지역에 폐열을 공급하고 있다.

대기 중으로 방출되는 오염물질의 제거를 위한 방지시설로써, 가스 냉각기(gas cooler, GC)와 전기집진장치(electronic precipitator, E/P), 습식 세정탑(wet scrubber, W/S), 여과집진장치(bag filter, B/F)등의 시설을 갖추고 있다. 또한, 다이옥신류의 제거를 위하여 여과집진장치 전단에서 5.6-5.8 kg/hr의 활성탄(activated carbon, AC)을 투입하고 있으며, 황산화물 및 미세분진의 제거를 위해 설치되어 있는 습식세정탑(wastewater treatment capacity : 200 m³/day)의 운전온도는 65.2-68.2℃이다. 대기오염물질의 제거를 위한 약품의 사용량은 47.3-50.2 L/hr의 범위로 사용하고 있다.

조사기간 중(2003년 11월-2003년 10월)의 당 소각시설의 소각대상 쓰레기의 물리적 조성 및 3성분의 분석 결과와 소각로 및 각 방지시설의 운전온도를 각각 Table 1과 Figure 1에 나타내었다.

Table 3. The Characteristics of wastes

	Physical composition (%)					Elementary analysis (%)				
	Paper	Fiber	Wood	Vinyl	Food	C	N	H	S	O
spring (2002)	35.2	4.5	8.5	29.5	8.5	26.9	0.5	4.5	0	13.3
summer (2003)	33.7	3.2	5.4	30.7	18.2	25.6	0.2	4.3	0	15.9
autumn (2003)	37.3	4.5	2.6	29.6	19.2	25.4	0.4	4.3	0	13.7
winter (2003)	37.3	4.7	2.2	33.6	15.2	26.4	0.3	4.2	0	18.1
Average	35.8	4.2	4.7	30.9	17.5	26.2	0.4	4.3	0	15.3

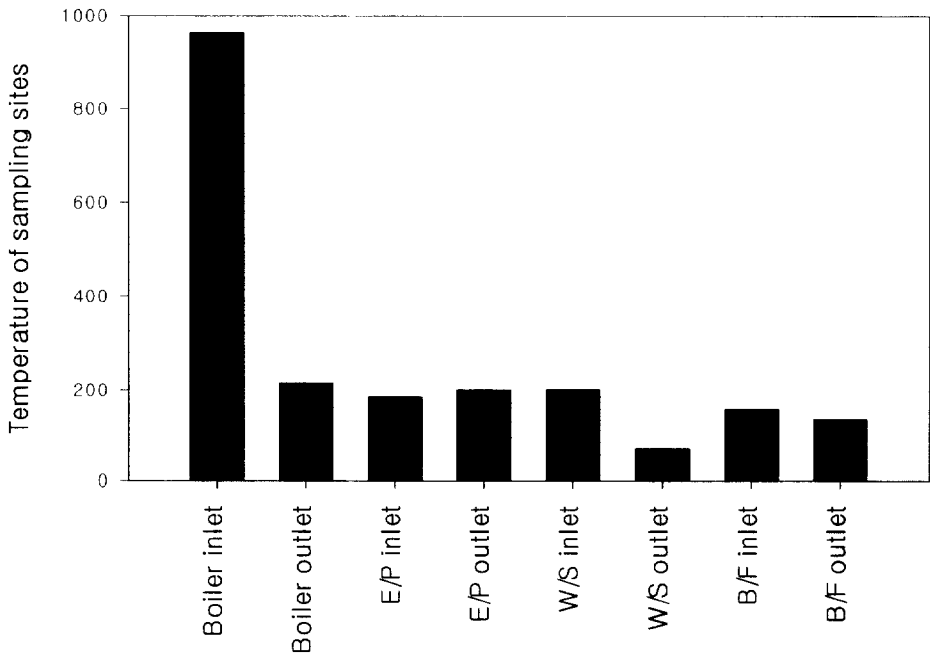


Figure 3. Temperature of incinerating control process in each sampling point (unit, °C).

2.2 시료채취 및 전처리

대형 생활쓰레기 소각시설의 방지시설에서의 공정별 입자상/가스상 다
이옥신류의 분포 특성을 살펴보기 위하여 각 방지시설의 전단과 후단
에서 시료 채취를 실시하였다. 현재 가동 중인 실험대상 소각시설의 구성
도와 측정지점을 Table 5에 나타내었다.

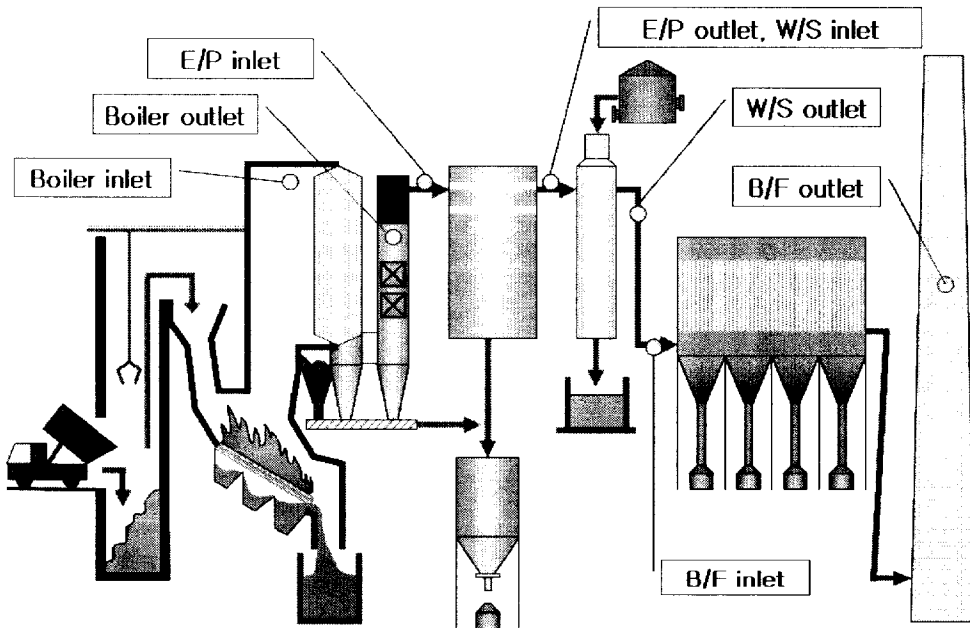


Figure 4. Process diagram and sampling points of the MSWI.

공정 간의 배출가스의 채취는 폐열보일러에서 여과집진장치 후단까지의 4개의 방지시설의 전단과 후단의 8지점에서 실시하였으며, 각각의 방지시설 유입구와 유출구에서 배출가스를 동시 측정하였다.

본 연구에서, 배출가스 시료는 대기오염 공정시험법에 준하여 채취하였다. 채취된 시료는 즉시 가스상과 입자상으로 구분하여 분리 회수 하였다. 배출가스는 여과지까지의 시료를 입자상으로 하였으며 이후의 물과 Amberlite® XAD-2® (Supelco, USA), 그리고 Diethylene glycol (Kanto chemical, Japan)은 가스상으로 분리하였다.

각 시료는 추출 전 내부표준물질(EPA-1613LCS, Wellington Laboratories, Canada) 2000 pg과 DLPCB의 내부표준물질(68A-LCS, Wellington Laboratories, Canada) 1000 pg을 첨가하여 추출하였다.

채취된 시료의 전처리는 입자상인 경우 그 무게를 정확히 측정한 뒤 Toluene (Ultra residue analysis, J.T. Baker, USA)을 사용하여 18시간 동안 속슬렛 추출(S Soxhlet extraction)하였다. 또한 가스상 시료 중 물과 Diethylene glycol은 Toluene과 Methanol (Ultra residue analysis, J.T. Baker, USA)을 사용하여 액-액 추출(Liquid-Liquid extraction)하였다.

Amberlite® XAD-2® 수지는 입자상 시료와 같은 방법으로 Toluene을 사용하여 18시간동안 속슬렛 추출하였다. 액-액 추출물과 Amberlite® XAD-2® 수지 추출물을 합하여 가스상 시료로 사용하였다.

이렇게 추출된 시료는 회전증발진공농축기(Rotary vacuum evaporator, Eyela, Japan)를 이용하여 시료 부피가 10 mL가 되도록 농축하여 정제용 시료로 사용하였다.

2.3 시료의 정제

각 추출된 시료 중 PCDDs/DFs의 분석 시료는 정제를 위해 keeping solvent로 *n*-Nonane (Pesticide residue analysis, Fluka, Switzerland) 500 μ L를 첨가한 후 질소로 농축하고 추출용매인 Toluene과 Methanol을 제거 후 *n*-Hexane (Dioxin analysis, Kanto, Japan)으로 용매 전환하였다.

PCDDs/DFs의 방해물질 정제를 위하여 Figure 5의 다층 실리카겔 칼럼 크로마토그래피(Multi-layer silica gel column chromatography: 70-230 mesh, 중성, Merck)를 사용하였다. 충전된 칼럼은 *n*-Hexane으로 예비세정을 한 후, 용매 전환된 시료를 일정한 용출 속도를 유지하면서 *n* Hexane 3 mL씩 두 번 시험관을 세정하여 정제칼럼에 주입 후 적정량의 *n* Hexane으로 용출하여 정제를 실시하고 회전증발진공농축기로 10 mL까지 농축하였다. 농축된 시료를 Figure 6에 나타낸 활성 알루미나 칼럼 크로마토그래피(Activated alumina column chromatography: 70-230mesh, 활성도 1, Merck)를 통과시켜 정제하였다. 최종적으로 알루미나 칼럼 크로마토그래피를 통과한 시료는 첫 분획(1st fraction)에선 3% CH_2Cl_2 /*n*-Hexane 70 mL로 용출시키고 두 번째 분획(2nd fraction)에선 50% CH_2Cl_2 /*n*-Hexane 80 mL로 용출시켰다. 이 중 두 번째 분획에서 용출된 용출액을 취하여 회전증발진공농축기로 농축한 후 최종적으로 50 μ L로 표선을 한 후 분석용 시료로 사용하였다.

DLPCBs의 경우, 내부표준물질(68A-LCS, Wellington Laboratories, Canada)을 1000 pg을 주입한 후, PCDDs/DFs 정제와 같은 방법으로 다층 실리카겔 칼럼 크로마토그래피를 사용하였으며, 이 용출액을 최종 농축하여 분석용 시료로 하였다(Miyata et al., 1994; Ok et al., 1999).

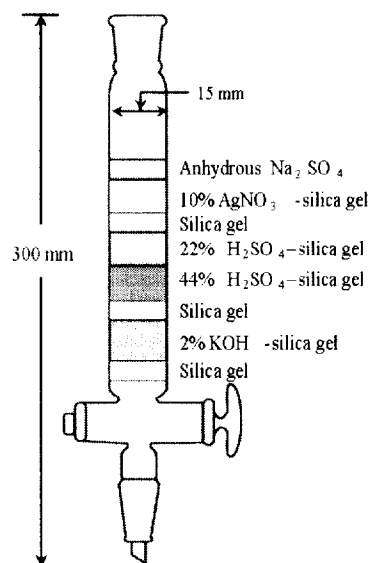


Figure 5. Multi-layer silica gel column chromatography for PCDDs/PCDFs, DLPCBs analysis.

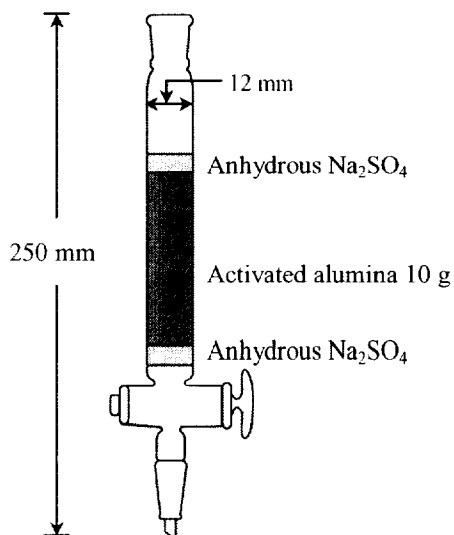


Figure 6. Activated alumina column chromatography for PCDDs/PCDFs analysis.

2.4 기기 분석

PCDDs/DFs와 DLPCBs를 분석하기 위하여 HP-6890 고분해능 가스크로마토그래프(High resolution gas chromatography, HRGC)와 JMS 700D 고분해능 질량분석계(High resolution mass spectroscopy, HRMS)를 사용하여 분석하였다. PCDDs/DFs의 각 동족체의 2개의 이온을 이용한 선택적 이온검출법(Selected ion monitoring, SIM)에 의해 정성하였으며, 크로마토그램의 피크 면적으로부터 첨가된 내부표준물질과 실제 시료 중 PCDDs/DFs와의 상대반응계수(Relative response factor, RRF)를 구하여 정량하였다.

분석에 사용한 캐피리리칼럼은 SP-2331 (60 m length, 0.25 mm inner diameter, 0.2 μ m thickness, Supelco, USA)과 DB-5MS (30 m length, 0.25 mm inner diameter, 0.25 μ m thickness, J&W Scientific, USA)을 사용하여 염소 치환 수가 각각 4-6개인 화합물과 7-8개인 화합물을 분석하였다.

PCDDs/DFs와 DLPCBs의 분석에 사용된 대표준 물질을 Table 4와 Table 5에 나타내었고, 기기분석조건은 Table 6, 7에 나타내었다.

Table 4 .Mass labeled compounds of internal standards solution (EDF-8999)

PCDDs	PCDFs
2,3,7,8-TeCDD ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)	2,3,7,8-TeCDF ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)
1,2,3,7,8-PeCDD ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)	1,2,3,7,8-PeCDF ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)
1,2,3,4,7,8 HxCDD ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)	2,3,4,7,8-PeCDF ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)
1,2,3,6,7,8-HxCDD ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)	1,2,3,4,7,8-HxCDF ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)
1,2,3,4,6,7,8 HpCDD ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)	1,2,3,6,7,8-HxCDF ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)
OCDD ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)	1,2,3,7,8,9 HxCDF ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)
	2,3,4,6,7,8-HxCDF ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)

Table 5. Mass labeled compounds of internal standards solution (68A LCS)

DLPCBs	IUPAC No.
3,3',4,4'-TeCB ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)	77
3,4,4',5-TeCB ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)	81
2,3,3',4,4'-PeCB ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)	105
2,3,4,4',5-PeCB ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)	114
2,3',4,4',5-PeCB ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)	118
2',3,4,4',5-PeCB ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)	123
3,3',4,4',5-PeCB ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)	126
2,3,3',4,4',5 HxCB ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)	156
2,3,3',4,4',5'-HxCB ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)	157
2,3',4,4',5,5'-HxCB ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)	167
3,3',4,4',5,5'-HxCB ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)	169
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB ($^{13}\text{C}_{12},99\%$)	189

Table 6. Instrumental conditions of HRGC/HRMS for PCDDs/DFs

Items	4-6 PCDDs/DFs	7-8 PCDDs/DFs
GC/MS	HP6890 GC/JMS700D MS	HP6890 GC/JMS700D MS
Column	SP-2331 (60 m×0.25 mm×0.2 μm)	DB-5MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm)
Oven	100℃ (1 min)→20℃/min→200℃ →2℃/min→250℃ (29 min)	150℃ (1 min)→10℃/min→250℃ →5℃/min→300℃ (4 min)
Carrier gas	Helium 1.2 mL/min	Helium 1.2 mL/min
Injection mode	Splitless	Splitless
Ionization mode	EI+	EI+
Ionization energy	38 eV	38 eV
Injector temp.	250℃	280℃
Ion Source temp.	250℃	280℃
Resolution	≥ 10,000	≥ 10,000

Table 7. Instrumental conditions of HRGC/HRMS for DLPCBs

Items	DLPCBs
GC/MS	HP 6890 GC/JMS700 MS
Column	HT-8 (50 m×0.22 mm×0.25 μm)
Oven	90℃ (1 min)→20℃/min→170℃ (4 min) →3.5℃/min→290℃ (5 min)→5℃/min→320℃ (0.71 min)
Carrier gas	Helium 1 mL/min
Injection mode	Splitless
Ionization mode	EI+
Ionization energy	40eV
Injector temp.	290℃
Ion Source temp.	270℃
Resolution	≥ 10,000

3. 결과 및 고찰

3.1 다이옥신류의 농도 수준 및 제거효율

3.1.1 폐열보일러(Waste heat boiler)

본 연구의 대상 소각시설은 스토커 식으로 24시간 연속 가동되고 있으며, 소각로의 운전온도는 907~1027℃로 조사되었다. 시료의 채취는 폐열보일러의 전단과 후단에서 연소 배기가스를 동시에 측정하였다.

폐열보일러 전단과 후단에서의 다이옥신의 총 농도는 각 812 ng/Nm³과 122.5 ng/Nm³으로 조사되었으며, WHO-TEF를 적용한 17종의 농도는 폐열보일러 전단에서 24.95 ng-TEQ/Nm³이며, 후단에서는 2.46 ng-TEQ/Nm³으로 조사되어 총 농도에서와 마찬가지로의 PCDDs/DFs 농도의 감소가 큰 것으로 나타났다. 이러한 결과는 Yoshio et al. (1997)의 연구결과와 유사하였으며, homologue와 17종 congener의 전단과 후단 profile을 Figure 7에 나타내었다.

폐열보일러에서 12종의 DLPCBs 농도는 폐열보일러 전단에서 15.68 ng/Nm³으로 나타났으며, 후단에서는 18.22 ng/Nm³으로 조사되었다. WHO TEF를 적용한 독성등가량은 각각 0.116 ng-TEQ/Nm³과 0.097 ng-TEQ/Nm³으로 조사 되었으며, 폐열보일러의 전단과 후단에서의 농도 분포를 Figure 8에 나타내었다.

폐열보일러 출구에서 4-8 CDDs/DFs의 경우는 85%의 제거효율을 나타내었으며, 17종 congener에 대한 다이옥신제거효율은 90%로 조사되어 소각로내에서 발생된 PCDDs/DFs는 폐열보일러공정에서 제거효율이 높은 결과를 나타내었다. 특히 다이옥신화합물중 저염소화 다이옥신의 제거효율이 높게 나타났으나, 독성등가 환산의 TEQ DLPCB의 제거 효율

은 14%를 나타내었지만, 독성 환산되지 않은 실측농도는 후단에서 증가하는 결과로서 나타나고 있다. 이러한 결과는 PCDDs/DFs에 비교하여 독성환산의 DLPCBs의 제거 효율이 낮고, 실측농도에서의 후단에서의 증가를 나타내는 결과는 폐열보일러의 운전동도가 약 910℃로서 PCBs의 물리·화학적 특성상 PCDDs/DFs 보다 비점이 낮아 휘발되어 다음 후처리 설비로 전이되는 결과로 판단된다.

Homologue profile은 TCDFs의 분포가 두드러지는 소각공정의 전형적인 특성을 나타내고 있으며, 폐열보일러 후단의 배출가스에 있어서도 PCDFs의 농도가 PCDDs에 비교하여 높은 것으로 확인 되었다.

폐열보일러 전단에서의 독성등가량에 영향을 주는 주요한 congener로써 1,2,3,7,8-PCDD, 2,3,4,7,8-PCDF, 2,3,7,8-TCDD 그리고 1,2,3,6,7,8-HCDF로 조사 되었으며, 후단에서는 2,3,4,7,8-PCDF, 1,2,3,7,8-PCDD 그리고 2,3,4,6,7,8-HCDF가 차지하는 농도 수준이 높았으며, 전단에서의 이성체 분포비의 양상은 유사한 패턴을 나타내었다.

Figure 9에서 알 수 있듯이 폐열보일러 입구에서의 입자상에 존재하는 17종의 2,3,7,8- 위치의 염소화 다이옥신 농도는 가스상에 비하여 매우 높은 분포 비율을 나타내었다.

이러한 결과는 PCDDs/DFs가 보일러 출구의 운전온도보다 높거나 유사 온도 범위를 보이고 있어 fly ash에 가스상의 흡착을 비롯하여, 연소 과정에서 발생한 미연분봉의 함량에 의한 영향으로 판단된다. 또한, 폐열보일러를 지나온 배기가스 중에 존재하는 fly ash가 보일러내에서 일부가 제거되어, 배기가스 량에 대한 분진농도의 저하로 배기가스 중 입자농도 주준은 저하되지만 냉각과정의 흡수/흡착으로 가스상의 농도보다 높은 수준을 나타내는 것으로 판단된다.

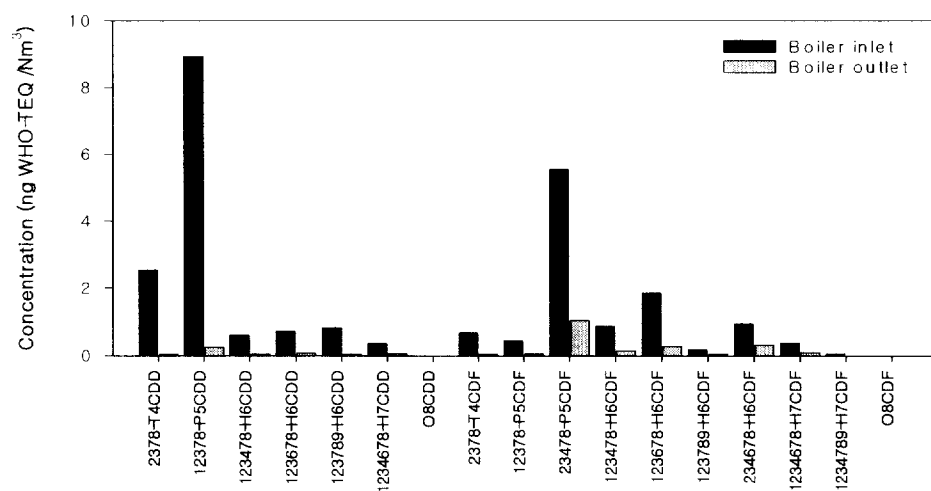
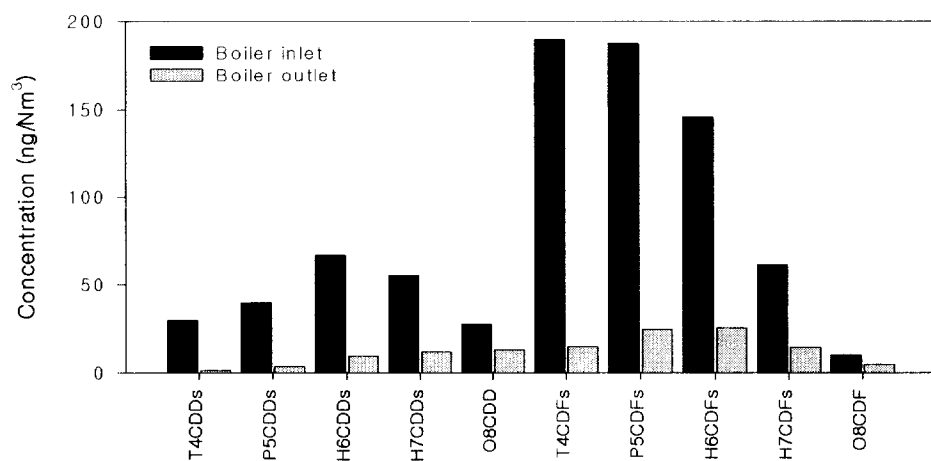


Figure 7. The homologue profiles (upper figure) and congener profiles (lower figure) of PCDDs/DFs in waste heat boiler inlet and outlet inlet and outlet.

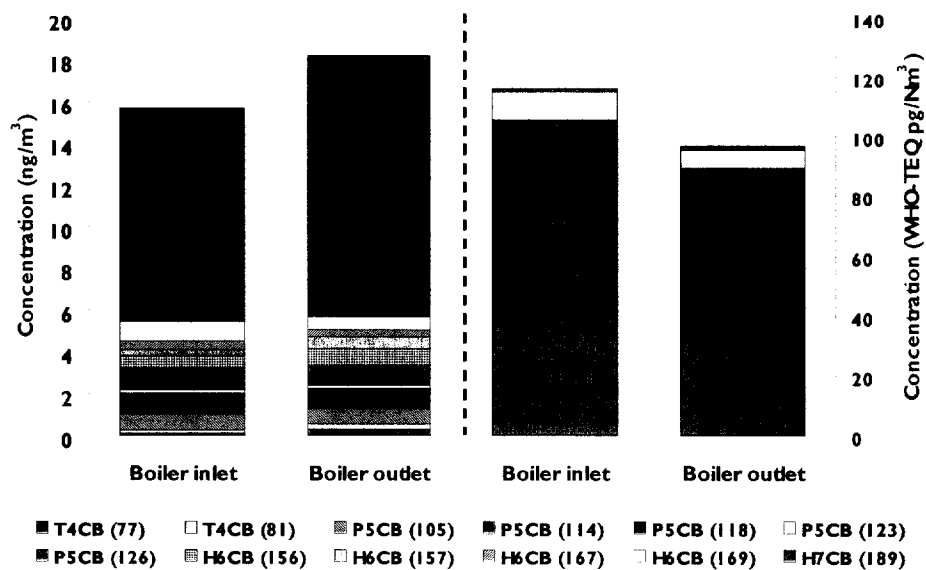


Figure 8. Concentrations of DLPCBs in waste heat boiler inlet and outlet.

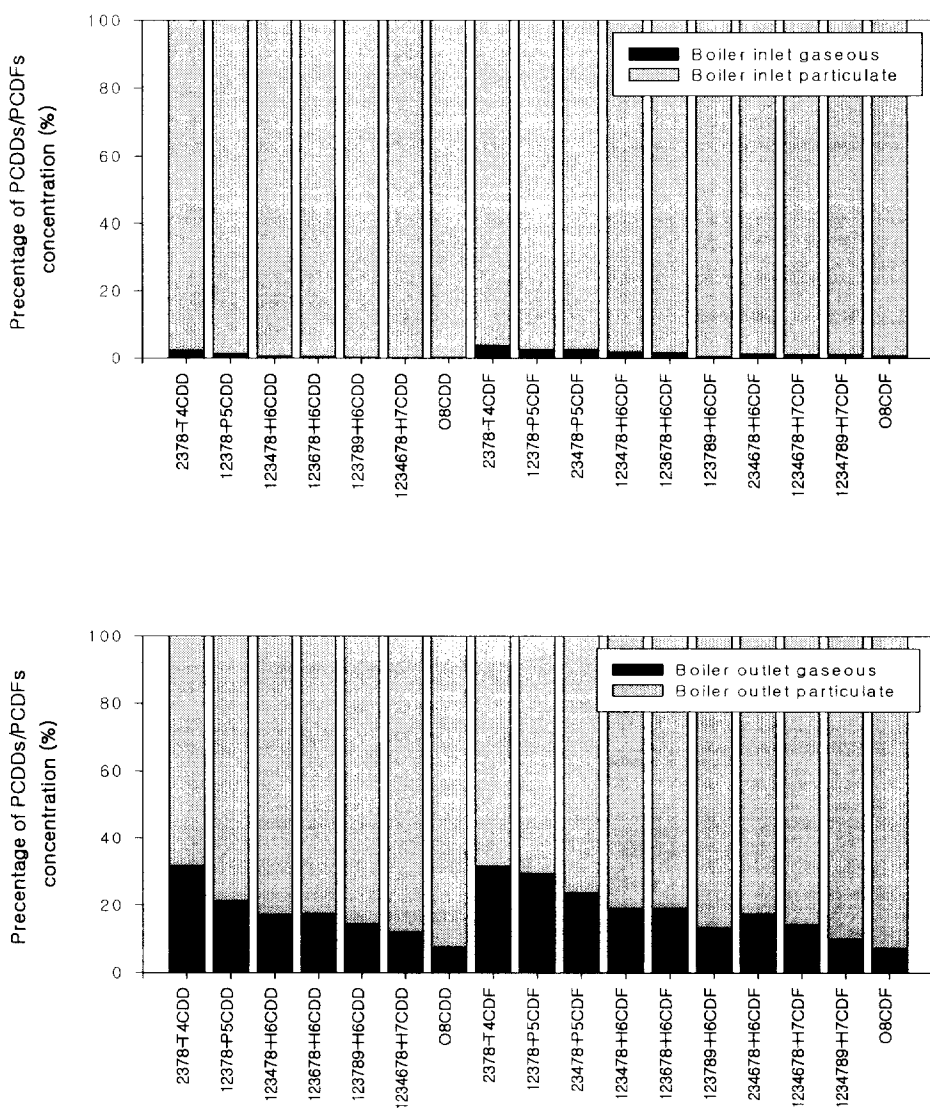


Figure 9. The gaseous/particulate phase distribution of PCDDs/DFs congener in waste heat boiler.

3.1.2 전기집진장치(Electronic precipitator)

본 소각시설의 연소 가스는 평균 18%의 수분을 포함하고 있으며, 폐열보일러를 지난 합진 가스의 처리 장치로 전기집진장치가 운영되고 있다.

전기집진장치의 전단과 후단에서의 다이옥신류의 총 농도는 81.08 ng/Nm^3 과 83.87 ng/Nm^3 으로 조사되었으며, 전기집진장치 내부에서 다이옥신의 증가가 확인되었다. 반면, WHO-TEF를 적용한 다이옥신의 농도는 전·후단에서 각각 1.46 ng-TEQ/Nm^3 과 1.34 ng-TEQ/Nm^3 으로 나타나 TEQ 농도는 감소되었으며 homologue와 congener의 profile을 Figure 10에 나타내었다.

전기집진장치 전단과 후단의 DLPCBs의 농도는 각각 2.67 ng/Nm^3 과 5.74 ng/Nm^3 이며, WHO-TEF 적용농도는 전기집진장치 전·후단에서 각각 $28.80 \text{ pg-TEQ/Nm}^3$ 과 $56.28 \text{ pg-TEQ/Nm}^3$ 으로 조사 되었다. 전기집진장치의 전단과 후단의 농도분포를 Figure 11에 나타내었다.

전기집진장치에 의한 TEQ 환산의 다이옥신의 제거 효율은 8.3%로 나타났다으나, TEQ 환산의 DLPCBs는 -95%로 생성되는 결과로서 전기 집진장치에 의한 농도가 증가 하는 결과를 나타내었다.

이러한 결과는 전기집진기에서 fly ash가 제거됨에도 불구하고 PCDDs/DFs 및 DLPCBs의 증가가 나타나 전기집진기에서의 재합성이 발생하는 것으로 판단된다. 특히, DLPCBs의 증가가 큰것은 집진기 내에서의 fly ash 체류시간이 존재하며 집진기의 운전온도가 200°C 내외로서 전기집진기에서 fly ash가 제거됨에도 불구하고 출구배기가스 중 농도의 증가는 fly ash내에서의 합성이 활발히 일어나고, 가스상으로 휘발되는 량도 큰 것으로 판단된다. 이와 같은 현상에 대하여 Ok et al.(1998)등은

2T제어에 의한 2A이론으로 설명하며 대책의 제시가 되는 결과와 일치하고 있다.

Homologue profile 분포비율에서 전기집진장치를 통과 전후를 비교해보면 저염화 PCDDs/DFs의 농도는 증가하고 있으며, 6, 7, 8염화 다이옥신과 같은 고염화 PCDDs/DFs의 경우 농도가 감소하는 경향을 나타내고 있는 것으로 조사 되었다. 이러한 현상은 고염화 PCDDs/DFs가 입자에 흡착되어 전기집진장치에서 제거됨에 따라 농도의 감소가 일어나는 것으로 판단된다.

17종 congener의 입자상과 가스상의 profile의 변화는 매우 크게 나타났으며, 전기집진장치를 통과한 이후 배기가스 중 입자상의 분진농도가 급격히 감소됨으로 인하여 배기가스 절대량에 대한 17종의 농도는 급격한 감소가 있는 것으로 조사 되었다. 특히 2,3,7,8-TCDD는 전기집진장치 후단에서는 검출되지 않는 것으로 조사되었다. 또한 가스상에서 저염화 PCDDs/DFs의 증가가 매우 크게 일어났으며, 고염화 PCDDs/DFs의 증가폭도 큰 것으로 조사 되었다. 이러한 전기집진장치에서의 입자상과 가스상 분배비율을 Figure 12에 나타내었다.

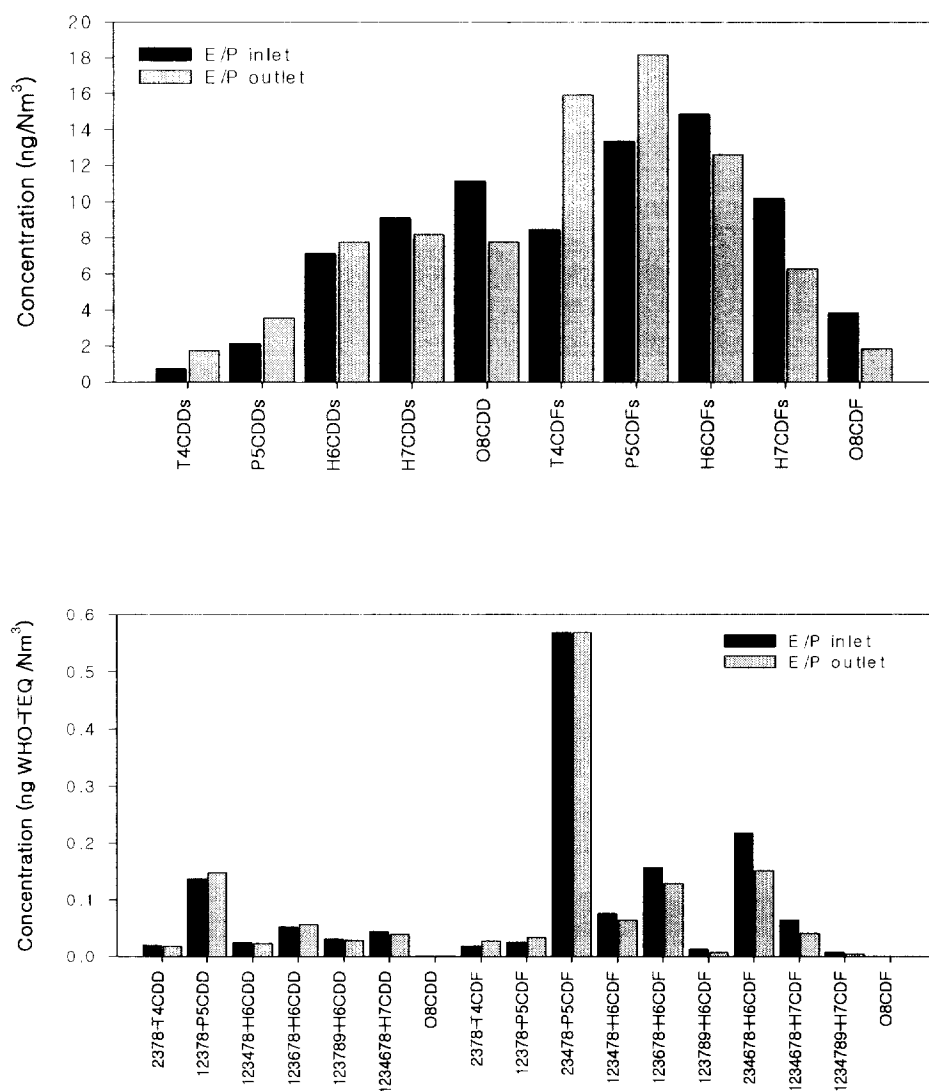


Figure 10. The homologue profiles (upper figure) and congener profiles (lower figure) of PCDDs/DFs in electronic precipitator inlet and outlet.

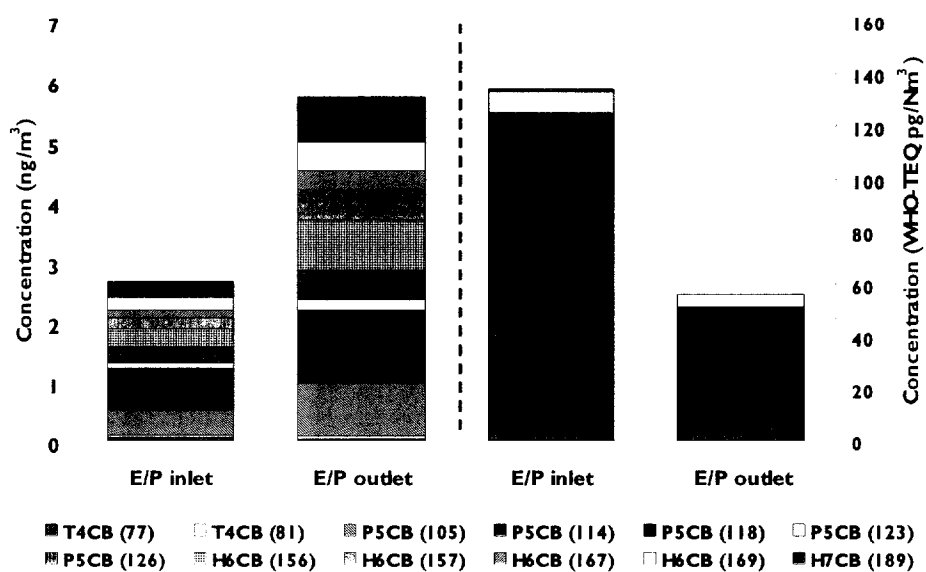


Figure 11. Concentrations of DLPCBs in electronic precipitator inlet and outlet.

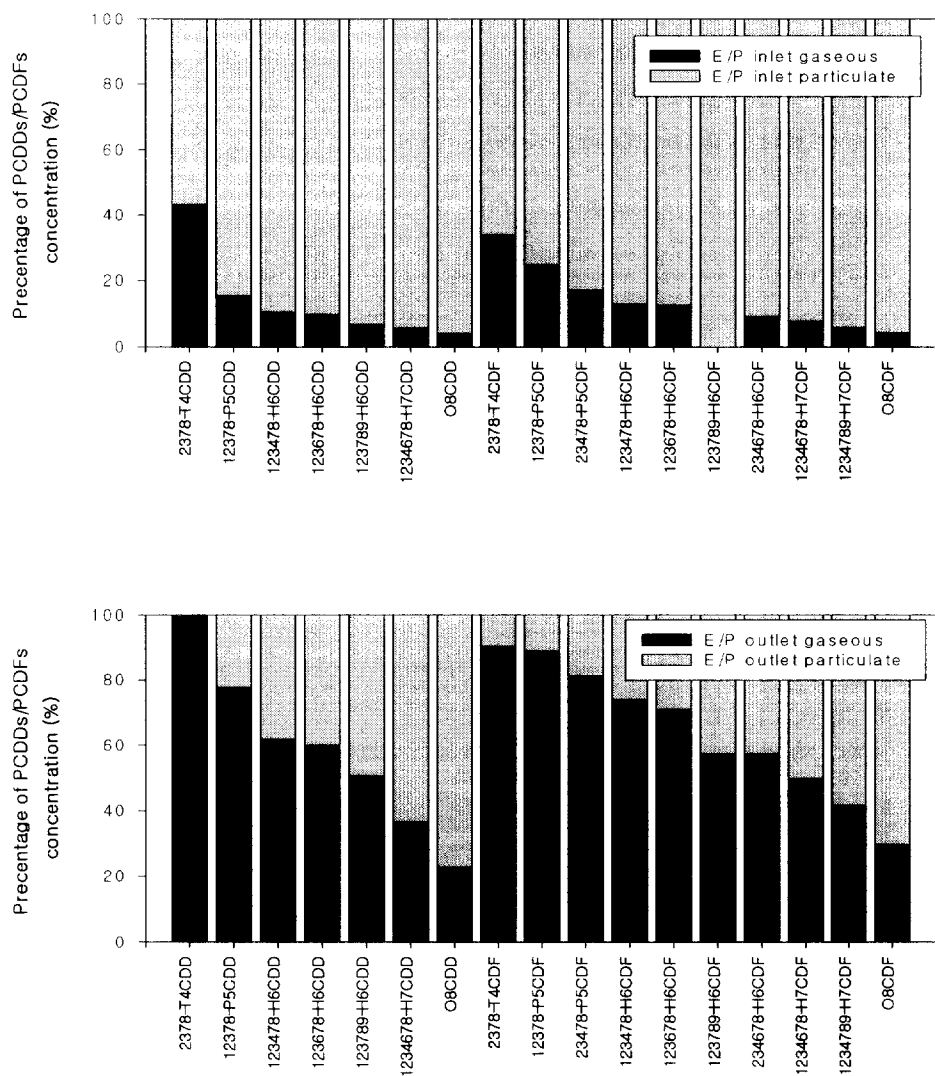


Figure 12. The gaseous/particulate phase distribution of PCDDs/DFs congener in Electronic precipitator.

3.1.3 습식세정장치(Wet scrubber)

습식세정탑은 전기집진장치의 후단에 위치하고 있으며, 전기집진장치를 통과한 배출가스로부터의 미세 분진과 황산화물, 염화수소를 제거하기 위하여 세정수를 분무하고 있으며, 습식세정탑내의 세정수 온도는 70℃로 유지하여 운전되고 있다.

습식세정탑 입구에서 flue gas의 다이옥신 총 농도는 103.0 ng/Nm³ 이었으며, 습식세정탑을 통과한 배기가스 중의 다이옥신의 총 농도는 128.5 ng/Nm³으로 나타났다. 습식세정탑 전단에서의 WHO-TEF를 적용한 17종의 농도는 1.96 ng-TEQ/Nm³으로 조사되었으며, 후단에서의 농도는 2.55 ng-TEQ/Nm³으로 농도가 증가 하였다.

DLPCBs의 경우 습식세정탑 전단과 후단의 농도가 각각 31.61 ng/Nm³, 23.46 ng/Nm³으로 조사 되었으며, 독성 등가계수를 적용하였을 때, 95.88 pg-TEQ/Nm³과 134.1 pg-TEQ/Nm³으로 조사 되어 DLPCBs의 농도가 증가 하였으며, 이러한 결과는 다이옥신과 유사한 경향을 나타내었다. 12종의 DLPCBs 농도를 Figure 14에 나타내었다.

습식세정탑 전·후단에서 24.4%의 다이옥신농도 증가가 있는 것으로 확인되었으며, 이러한 현상은 'Memory Effect'에 의한 농도증가 현상에 대한 보고와 유사한 결과로 나타났다(Chang and Lin, 2001).

습식세정탑 입구에서의 다이옥신 농도의 증가에 기여를 크게 하는 homologue로서는 PeCDF와 HxCDF의 비중이 두드러지게 나타났으며, PCDDs 보다 PCDFs의 농도 증가 폭이 큰 것을 Figure 13의 homologue profile에 나타낸 결과에서 알 수 있다.

특히 2,3,7,8 위치의 독성환산 17종 congener에 의한 농도 변화의 영향을 지배하는 이성체로 1,2,3,7,8 PCDD와 2,3,4,7,8 PCDF로 확인되었다.

습식세정탑으로 유입되는 다이옥신류 중 약 75%이상이 가스상태로 존재하고 있으며, 이는 전기 집진장치에 의한 분진제거 효율이 높고, 또한 집진과정의 체류시간에 따른 가스상 전환이 농도 증가현상의 원인인 것으로 판단된다. 특히 고염화 PCDDs/DFs로 갈수록 분배비율의 입자에 의존도의 증가 폭은 크게 나타났으며, 이러한 현상에 있어 가스상과 입자상의 분배특성에 대하여 검토한 결과를 Figure 15에 나타내었다. Figure 15에서 알 수 있듯이 습식세정탑의 입구에서는 입자상보다 가스상이 차지하는 분배가 큰 것으로 나타났지만, 습식세정탑 통과후 입자상으로의 분배 기여가 크게 나타나고 있다. 특히, 습식세정의 입구에서는 고염화 다이옥신의 증가가 있었으며, 출구에서도 입구와 유사경향을 나타내었다. 또한 습식세정탑 출구에서 입구에 비하여 입자상으로 증가현상은 세정탑에서의 수분액적에 의한 응결핵의 성장에 따른 에어로졸의 생성 배출에 의한 입자상의 존재비 증가의 원인으로 판단된다.

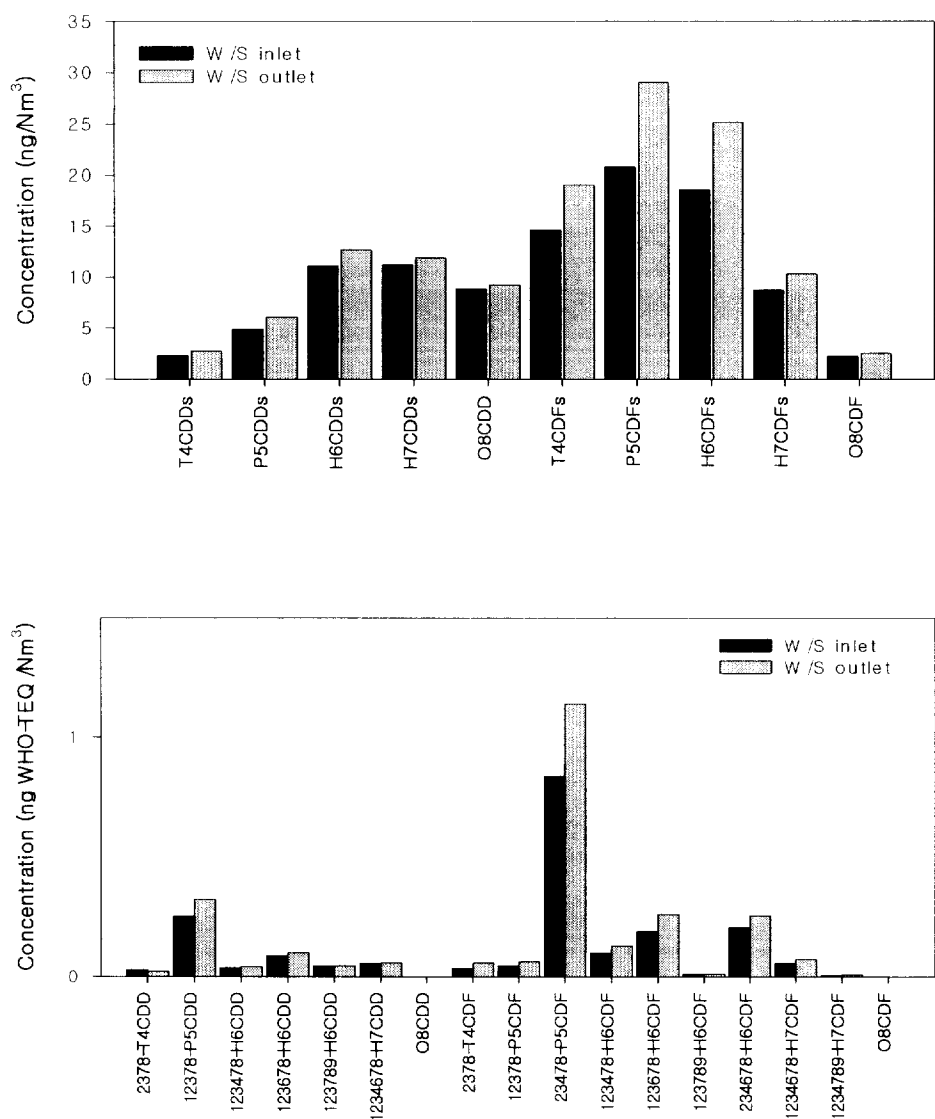


Figure 13. The homologue profiles (upper figure) and congener profiles (lower figure) of PCDDs/DFs in wet scrubber inlet and outlet.

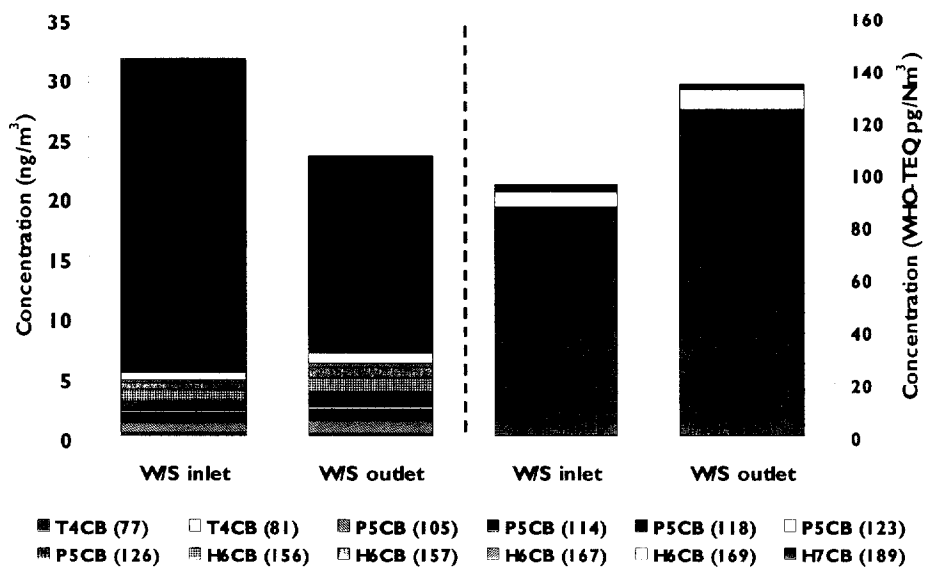


Figure 14. Concentrations of DLPCBs in wet scrubber inlet and outlet.

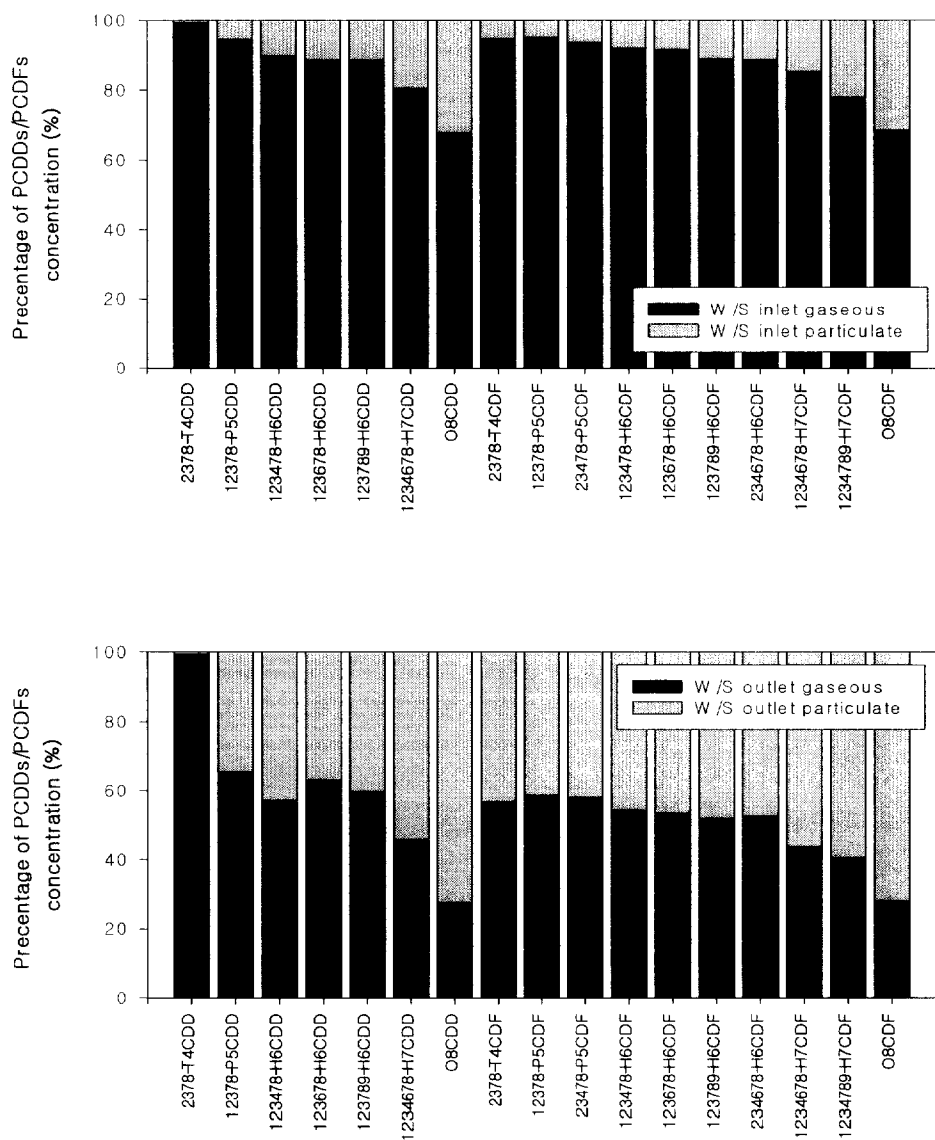


Figure 15. The gaseous/particulate phase distribution of PCDDs/DFs congener in wet scrubber.

3.1.4 여과집진장치(Bag filter)

습식세정장치로부터 배출된 가스의 온도는 70℃ 전후의 온도를 유지하고 있다. 이러한 온도는 여과포의 산성부식을 초래할 우려가 있으므로 가스 재가열기를 이용하여 유입구의 flue gas의 온도를 170℃ 정도 수준으로 유지하는 것이 유지 관리적 측면에서 바람직한 것으로 지적되고 있다(Kerisz et al, 1995).

연구 대상 소각시설은 여과집진장치의 유입구 온도를 167-172℃로 유지하고 있는 것으로 조사되었으며, 대기로 방출되는 최종 처리장치로써, 다이옥신류의 제거를 위하여 5.6-5.8 kg/hr의 활성탄을 투입하고 있다.

여과집진장치로 유입되는 가스의 다이옥신 총 농도는 122.1 ng/Nm³으로 나타났으며, 여과집진장치를 통과한 이후 연돌로 배출되는 배출가스의 총 농도는 2.85 ng/Nm³으로 나타났다. WHO-TEF를 적용한 2,3,7,8 위치의 염소화다이옥신 17종의 농도는 전단과 후단에서 각각 2.31 ng-TEQ/Nm³과 0.045 ng-TEQ/Nm³으로 나타났다. 여과집진기 전단과 후단에서의 17종 congener의 profile을 Figure 16에 나타내었다.

여과집진장치 후단으로 배출되는 DLPCBs의량은 4.044 pg-TEQ/Nm³으로 나타났다. 여과집진기 전단에서의 DLPCBs는 93.73 pg-TEQ/Nm³으로 조사 되었으며, 전단과 후단의 농도를 Figure 17에 나타내었다.

여과집진장치에 의한 다이옥신의 제거 효율은 97.67%로 나타났으며, DLPCB의 제거효율도 95.69%로 매우 큰 값을 나타내어 대기로 배출되는 다이옥신류의 농도 감소가 매우 큰 것으로 확인 되었다.

이러한 제거 효율의 달성은 우선 집진기의 운전온 160-170℃의 저온 집진으로 다이옥신류의 재합성의 억제와 활성탄의 투입으로 인한 흡착제거에 의한 결과로 판단된다.

여과집진장치에서의 homologue profile은 입구와 출구의 농도 감소의 경향이 뚜렷하게 나타났으며, 모든 이성체에서 큰 폭의 농도 감소가 있었다. 17종 독성등가 적용 congener 대한 전단과 후단의 분포비율도 homologue profile과 유사한 경향을 나타내었다.

독성등가 계수가 가장 큰 2,3,7,8-TCDD와 1,2,3,7,8-PCDD 그리고 2,3,4,7,8 PCDF의 제거율이 매우 높게 나타났으며, 전체 농도감소에 큰 영향을 준 것으로 나타났다.

여과집진장치로 유입되는 flue gas의 다이옥신은 대부분이 가스상으로 존재하고 있었으며, 여과포의 산성부식과 제거효율 향상을 위한 가스 재가열기에 의해 입자상 다이옥신이 가스상으로의 전환에 따른 가스상 농도 증가도 원인 중의 하나로 사료되며, 집진기 후단에서의 다이옥신 분배의 특성결과는 여과집진장치에서 투입되는 활성탄에 의해 PCDDs/DFs, DLPCBs의 활성탄 표면 흡착이 이루어지며 이로 인해 가스상 다이옥신류의 제거가 이루어지는 것으로 판단된다.

또한, 이러한 흡착에 의해 제거됨으로써 다이옥신이 흡착된 미세활성탄이 여과포를 통과하여 연돌에서의 입자상 다이옥신의 분포비율 증가에 영향을 줄 수 있는 소지가 존재함으로써, 집진여포의 관리 및 탈진, 차압의 유지/관리에 더욱 고려할 필요성이 있을 것으로 사료되며, 여과집진장치에서의 입자상과 가스상 분배비율을 Figure 17에 나타내었다.

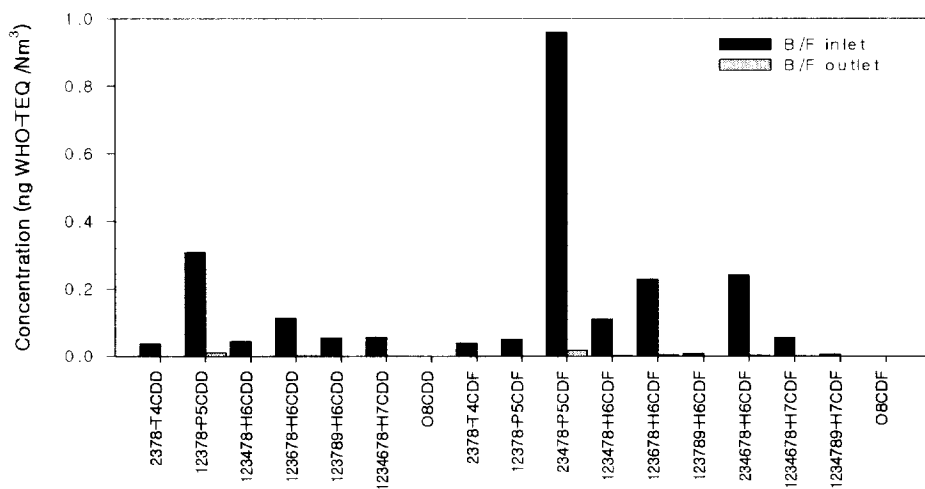
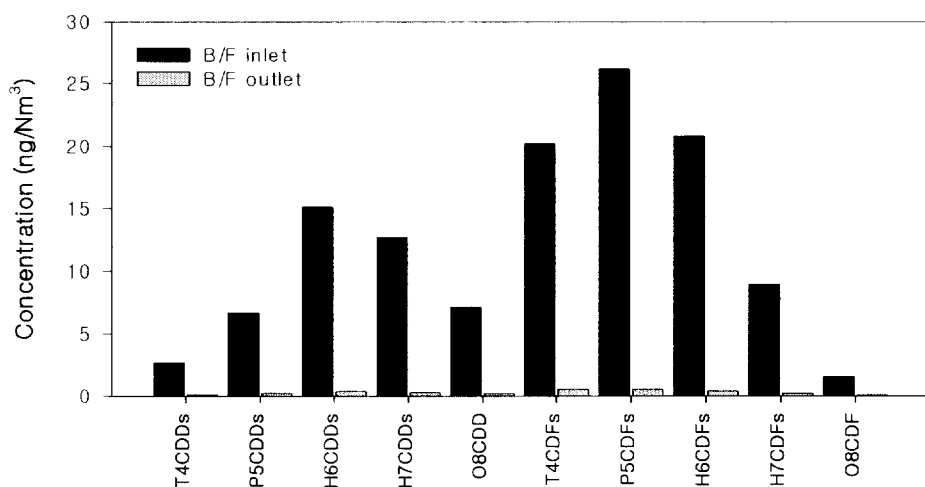


Figure 16. The homologue profiles (upper figure) and congener profiles (lower figure) of PCDDs/PCDFs in bag filter inlet and outlet.

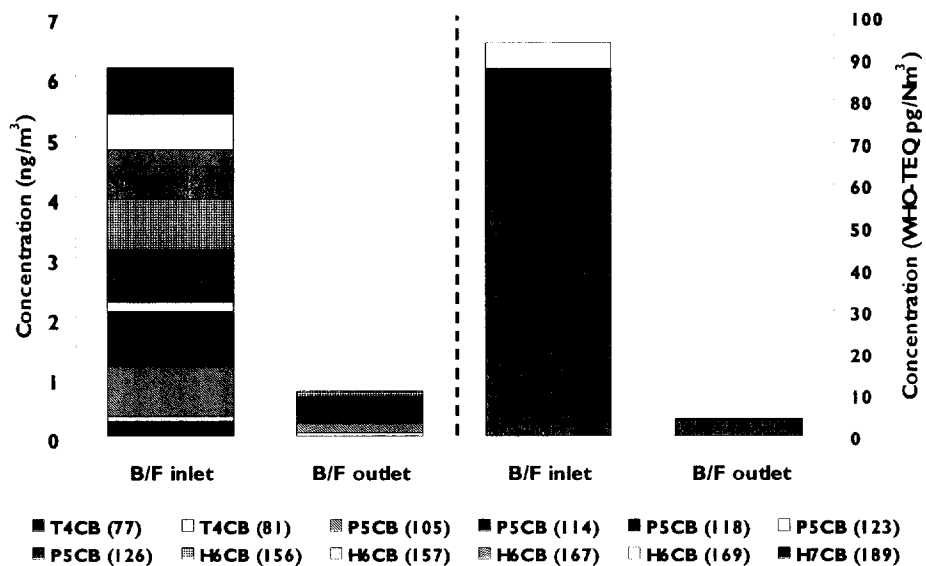


Figure 17. Concentrations of DLPCBs in bag filter inlet and outlet.

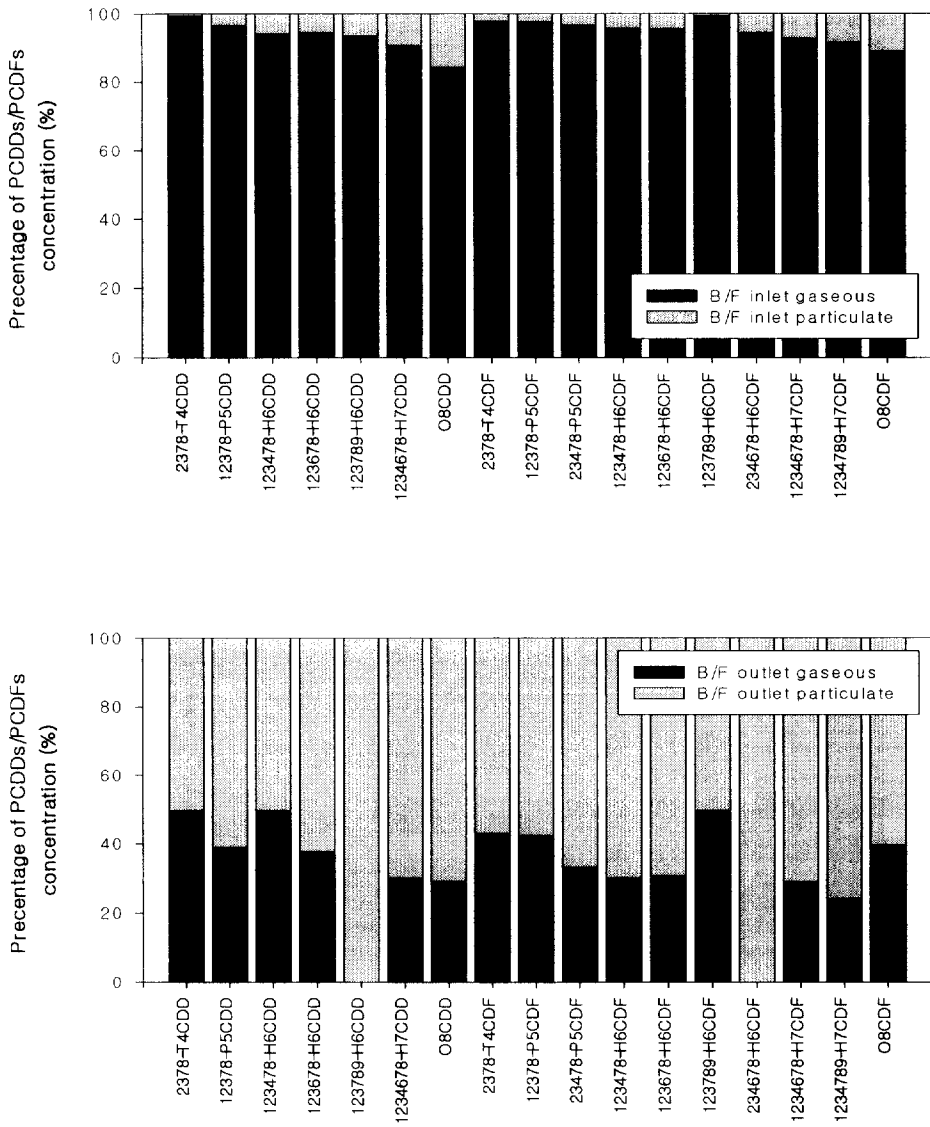


Figure 18. The gaseous/particulate phase distribution of PCDDs/DFs congener in bag filter.

3.2 Dust의 농도기여도와 APCDs에서의 가스상/입자상 분배특성

3.2.1 Dust의 농도 기여도

방지시설 공정간 flue gas의 시료 채취는 가스상/입자상으로 분리하여 채취하였다. 17종 독성화합물이 포함된 TCDDs/DFs에서 OCDD/DF까지 10개 homologue중 134종의 congener에 대한 분배 경향을 파악하고자 하였다.

입자상 분배비율은 소각로 출구를 통과한 flue gas에서 가장 높게 나타났다으며, 습식세정탑을 통과한 flue gas에서 가장 낮은 비율로 조사되었다. 최종적으로 배출되는 stack에서는 가스상과 입자상의 분배비율이 유사한 것으로 조사되었다. 또한 각 측정지점에서 배출되는 flue gas에서의 분진량을 조사한 결과 폐열보일러 진단에서 523.5 mg/Nm^3 으로 가장 높은 농도 값을 나타내었다. 대기로 방출되는 stack에서 0.15 mg/Nm^3 으로 조사되어 APCDs에서의 분진량 제거효율은 99.97%로 양호한 상태를 나타내었다.

Figure 19, 20에서 알 수 있듯이 연소로 출구에서의 분진 발생량은 많으며, 또한 분진 중 PCDDs/DFs 및 DLPCB 함유비율도 크게 나타나고 있다. 이는 연소에 의한 미연분의 충분한 열분해 효과의 달성이 되지 못하고 있는 결과로 나타나고 있으며, 보일러에서의 일부 fly ash의 축적 및 체류에 의한 가스상으로의 전환과 재합성의 진전 및 흡수·흡착의 진전 과정으로 설명할 수 있으며, 전기 집진기에서의 장시간 체류에 따른 가스상으로의 전환과 입자상의 제거 현상은 최대달성이 나타나고 있다. 이후 습식세정탑으로 유입된 배기가스는 세정효과에 의하여 입자상의 일부 세정이 달성되고 있으며, 가스상의 수용해도의 미약으로 인하여 가스

상 배출전환은 증가 되는 것으로 설명할 수 있다. 한편 습식세정탑을 통과함으로써 가스상의 수분 및 미세 입자의 에어로졸 형성으로 입자의 증가 현상이 나타나고 있다.

한편, 습식세정을 통과한 배기가스는 여과집진장치에서의 활성탄 투입에 따른 에어로졸 핵의 표면흡수/흡착에 따라 여과집진장치에서 입자상의 제거현상이 나타나고 있다.

최종적으로 연돌로 배출되는 다이옥신은 집진과정에서 저온의 상태로 가스상과 입자상의 흡착/흡수의 과정으로 농축에 의해 $0.15\text{mg}/\text{Nm}^3$ 의 분진량임에도 불구하고 입자상의 존재기여는 증가하는 결과를 나타내고 있다.

따라서, 배기가스의 최종배출에 따른 다이옥신류(PCDDs/DFs 및 DLPCBs)의 저감을 위한 관리에 있어 집진설비 관리의 중요성으로서 필터 미세공의 최소화 및 탈진주기, 필터의 부식에 의한 미세공 발생억제를 위한 산성 부식의 면에서도 충분히 고려하여 운전할 필요성이 있는 것으로 판단되었다.

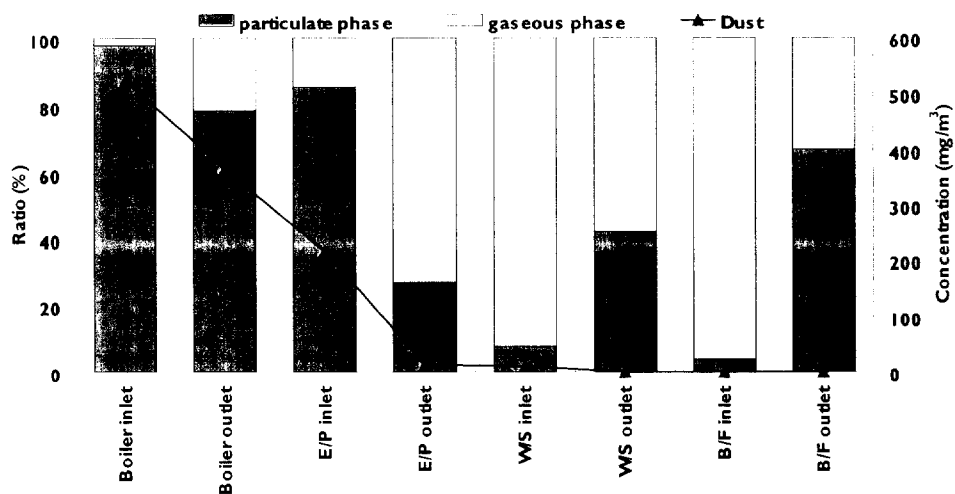


Figure 19. The PCDDs/DFs ratio of particulate/gaseous phase ratio (left) and dust concentration (right) in sampling sites.

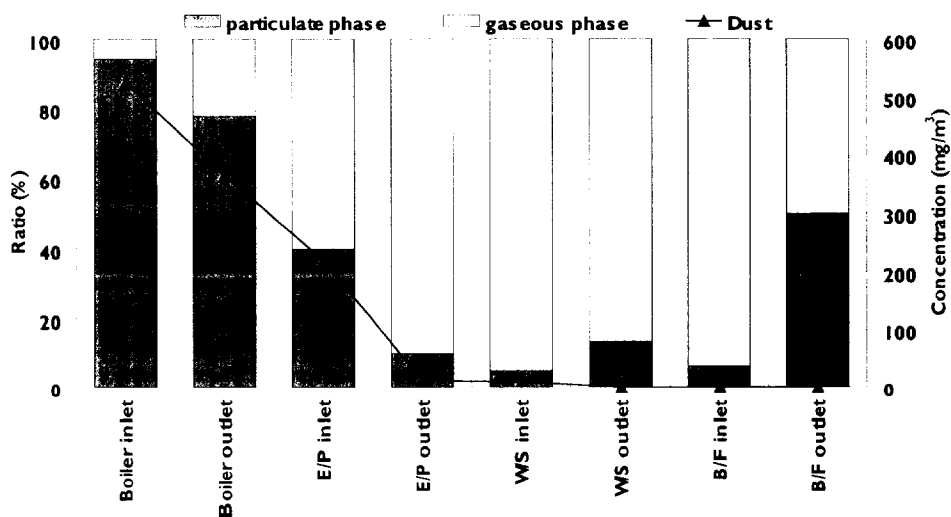


Figure 20. The DLPCBs ratio of particulate/gaseous phase ratio (left) and dust concentration (right) in sampling sites.

3.2.2 APCDs에서의 PCDDs/DFs의 가스상/입자상 분배특성

3.2.2.1 폐열보일러

소각로에서 발생한 congener의 대부분은 냉각과정을 거치면서 그 농도가 현저히 감소하는 것으로 조사되었으며 가스상보다 입자상에서의 농도 감소가 크게 나타나는 것으로 조사되었다.

폐열 보일러의 전단과 후단에서의 가스상 다이옥신류 분배에서 PCDDs의 TeCDDs와 PeCDDs의 분배비율의 감소하였지만, 이를 제외한 congener와 PCDFs에서는 분배비율이 증가 하는 것으로 조사되었다.

폐열보일러 공정에서의 PCDDs/DFs에 대한 입자상과 가스상의 분배를 Figure 21과 22에 나타내었으며, 그림에서 알 수 있듯이 본 조사에서 분리된 이성체 중 1,3,6,8-TCDD, 1,3,6,9/1,2,4,7/1,2,4,8-TCDD, 1,2,4,6,8/1,2,4,7,9-PCDD, 1,2,3,4,6,8/1,2,4,6,7,9/1,2,4,6,8,9-HCDD의 분배비율 감소가 가장 두드러지게 나타나는 것으로 조사되었지만, TeCDFs의 대부분의 congener에서는 농도 증가가 있는 것으로 조사되어 연소과정을 통한 폐열보일러에서의 PCDFs에 의한 다이옥시류 농도 증가가 나타남으로서 PCDFs의 전환은 PCDDs 보다 탁월한 것으로 사료된다. 1,3,7,8/2,3,7,8-TCDD 및 1,2,4,7,8/1,2,3,7,9/1,2,3,7,8-PCDD의 경우는 분배비율이 증가 하였다.

특히, PCDF에서는 1,3,6,8/1,3,7,8/1,3,7,9/1,3,6,7/1,4,7,8/1,3,6,9/1,2,3,4-TCDF의 분배비율 증가가 현저한 이성체로 확인되었다.

입자상 다이옥신의 congener 분포의 경우에는 1,2,3,4,6,8/1,2,4,6,7,9/1,2,4,6,8,9-HCDD와 1,2,4,6,8-PCDD이 큰 감소경향을 나타내었으며, PCDFs에서는 2,3,6,8/2,4,6,7/2,3,4,7,2,3,4,8-TCDF를 제외한 대부분의 congener에서 농도의 증가가 있는 것으로 조사 되었다. 이에 대한 주요 기여를 나타내는

congener로서 PCDDs 중에는 1,3,7,8-TCDD, 1,2,4,7,8/1,2,3,7,8-PCDD, 1,2,3,6,8,9-HCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD가 주된 이성체였으며, PCDFs의 경우에는 1,3,6,8/1,3,7,8/1,3,7,9/1,3,6,7,1,4,7,8/1,3,6,9/1,2,3,4-TCDF의 분배비율의 증가가 있는 것으로 조사되어, 대부분의 congener 분배비율의 증가는 입자상과 유사한 경향을 나타내고 있는 것으로 확인되었다. 한편, 배기가스 중 다이옥신류의 농도 감소는 폐열보일러를 통과하면서 연소실에서 불완전 연소된 미연입자가 보일러내에서 일부 제거되어 입자상 분진농도의 감소에 의한 결과로 평가되며, 또한 온도 변화에 의한 물리적 구조의 변화가 원인인 것으로 판단된다.

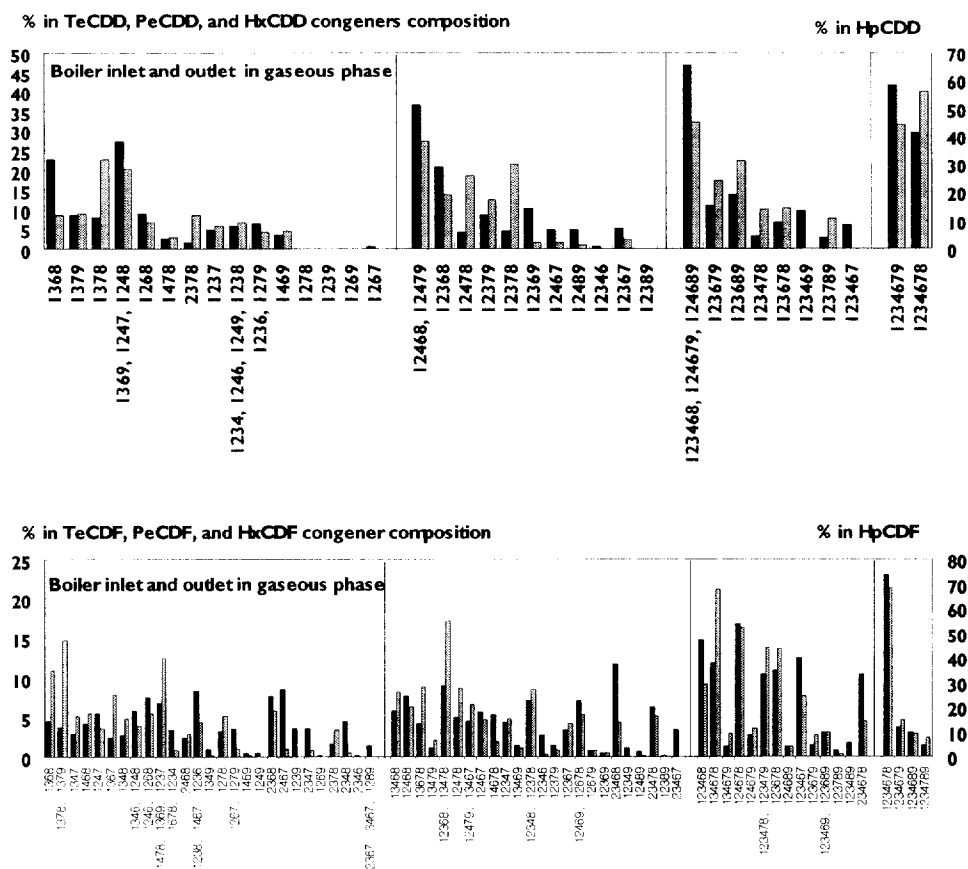


Figure 21. The congener contributions of gaseous phase PCDDs/DFs in waste heat boiler of MSWI (■ ; inlet, □ ; outlet).

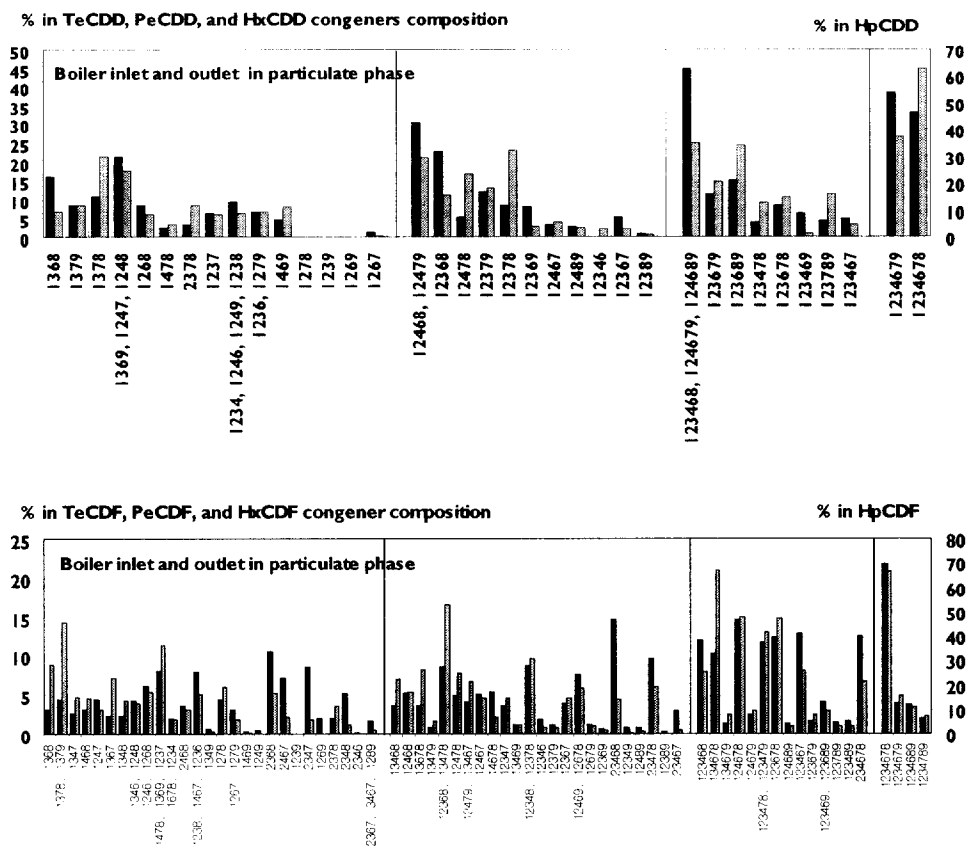


Figure 22. The congener contributions of particulate phase PCDDs/DFs in waste heat boiler of MSWI(■ ; inlet, □ ; outlet).

3.2.2.2 전기집진장치

전기집진장치 내부에서 발생 가능한 다이옥신의 생성과 제거의 메커니즘을 이해하기 위하여 실제 소각시설에서 운영되고 있는 전기집진장치의 전단과 후단의 분배비율을 비교 검토함으로써 그 메커니즘을 알아보고자 하였으며, 전기집진장치에 의한 다이옥신의 농도는 증가하는 것으로 나타났다.

전기집진장치에서의 가스상 congener의 분배비율은 1,3,6,9/1,3,7,8/1,3,7,9-TCDF를 포함한 대부분의 TCDFs에서 농도비율이 증가한 것으로 조사되었으며, 이를 제외한 PCDDs와 PCDFs에서의 변화율이 낮은 것으로 조사되었다.

반면, 입자상에서의 1,4,7,8/2,3,7,8/1,2,3,7/1,4,6,9 TCDD를 포함한 TCDDs에서는 입구에서 존재 하지 않는 congener가 전기집진장치를 통과하며 생성된 것으로 판단되며, 이러한 TCDDs의 생성은 총 농도의 증가에 영향을 무시할 수 없을 것으로 판단된다.

전기집진장치에서의 입자상과 가스상의 TCDFs농도의 증가 현상은 조대입자에 부착되었던 다이옥신은 제거 되고, 미세 입자의 표면에 흡착된 상태로 전기 집진장치를 통과하여 후단으로 배출되는 것으로 판단된다.

전기집진장치에서의 분진량 저감은 있었으나, 전기집진장치의 전기적 특성에 의한 입자상과 가스상의 분배경향은 입자의 제거에 의한 다이옥신 congener의 profile의 변화는 없었다.

전체 공정에서의 PCDDs/DFs에 대한 입자상과 가스상의 분배를 Figure 23, 24에 나타내었다.

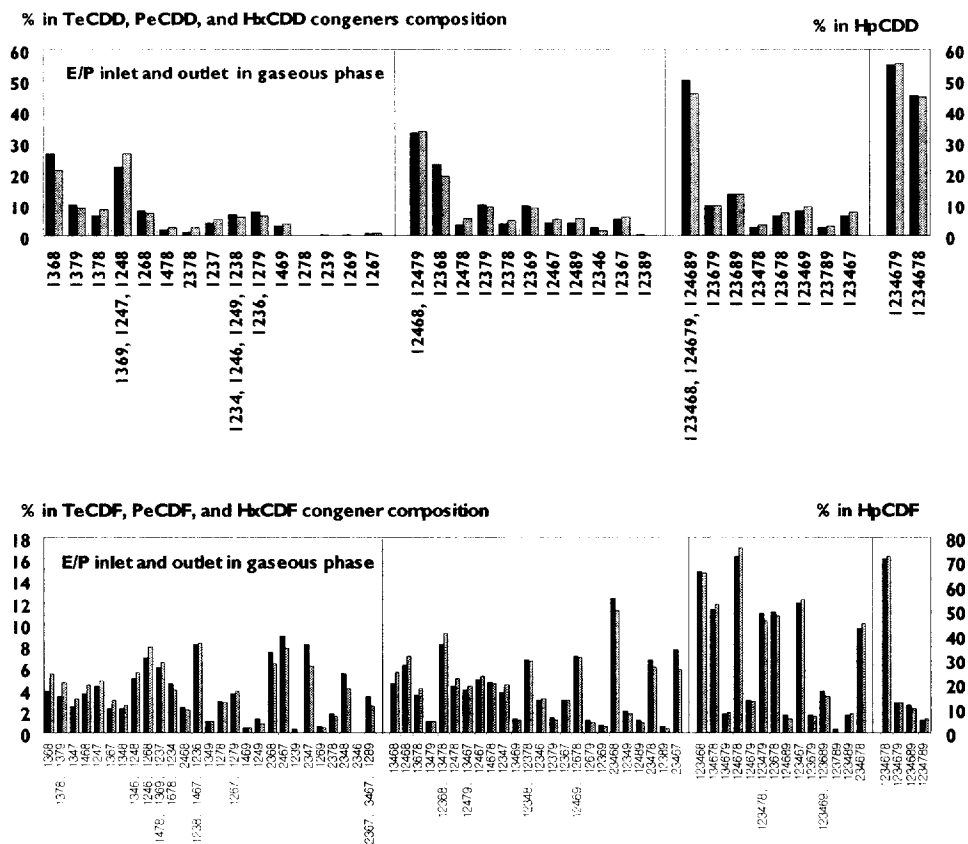


Figure 23. The congener contributions of gaseous phase PCDDs/DFs in electronic precipitator of MSWI (■ ; inlet, □ ; outlet).

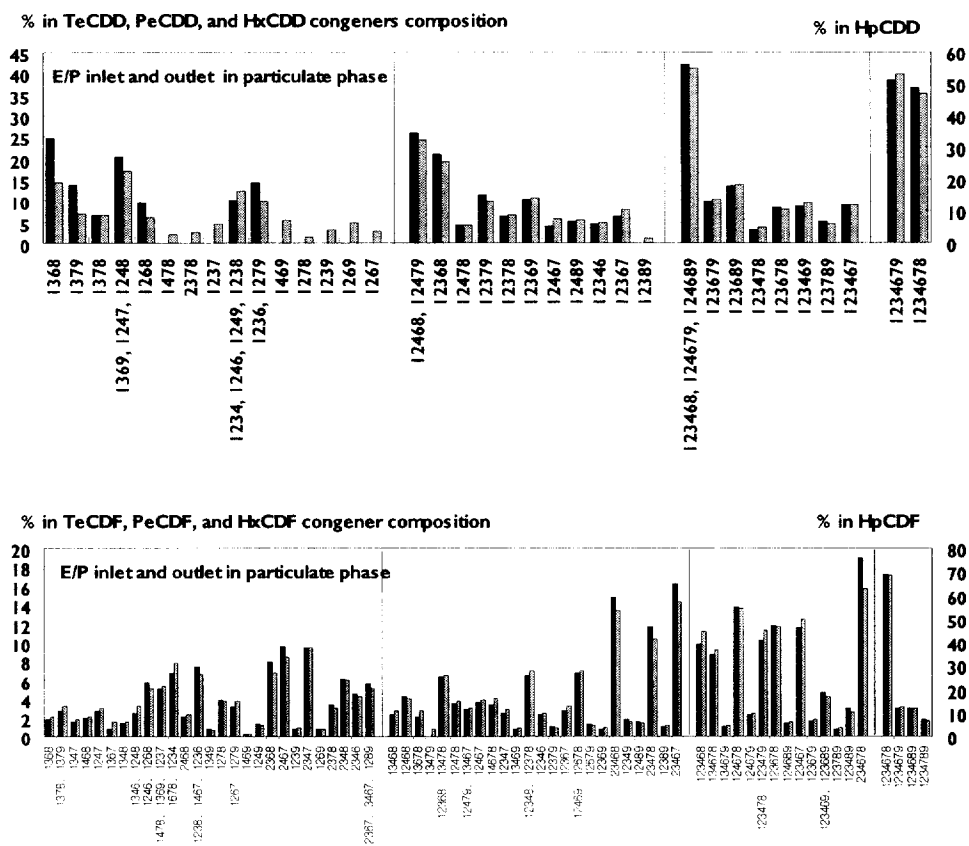


Figure 24. The congener contributions of particulate phase PCDDs/DFs in electronic precipitator of MSWI (■ ; inlet, □ ; outlet).

3.2.2.3 습식세정탑

다이옥신은 수용성이 매우 적기 때문에 습식세정으로 인한 다이옥신의 제거는 적은 것으로 보고되고 있다. 습식세정탑의 유입가스상 중에 포함된 미세 입자의 흡착 제거를 위해 활성탄 투입으로 인한 다이옥신의 농도감소가 있는 것으로 연구·보고 되고 있다(Chang et al., 2002). 하지만 본 연구 대상 소각시설의 시료 채취 당시의 활성탄 투입은 하지 않았다.

입자상에 흡착된 다이옥신의 농도는 습식세정탑을 거치면서, 급격히 증가하는 경향을 나타내는 것으로 조사되었으며 이러한 농도의 변화는 Takaoka et al. (2003)의 연구에서도 유사한 결과를 나타내었으며, 이 연구에서의 다이옥신의 증가는 수십 배에 달하는 것으로 보고되고 있다.

습식세정탑에서의 가스상 congener의 분배비율은 PCDD에서는 1,3,6,9/1,2,4,7/1,2,4,8/1,2,3,6/1,2,7,9-TCDD와 2,4,6,7/2,3,4,7-TCDF를 제외한 모든 congener에서 분배비율의 감소가 있는 것으로 확인되었다. 하지만 입자상의 congener 분배에서는 PCDDs/DFs 대부분의 congener에서 분배 비율이 증가 한 것으로 조사되었다. 특히 1,3,6,8/1,3,7,9-TCDD와 1,2,6,7/1,2,7,9-TCDF, 2,3,4,7,8-PCDD 그리고 2,3,4,6,7은 매우 큰 비율의 증가가 있는 것으로 조사되었다.

공정에서의 PCDDs/DFs에 대한 입자상과 가스상의 분포 비율을 Figure 25, 26에 나타내었다.

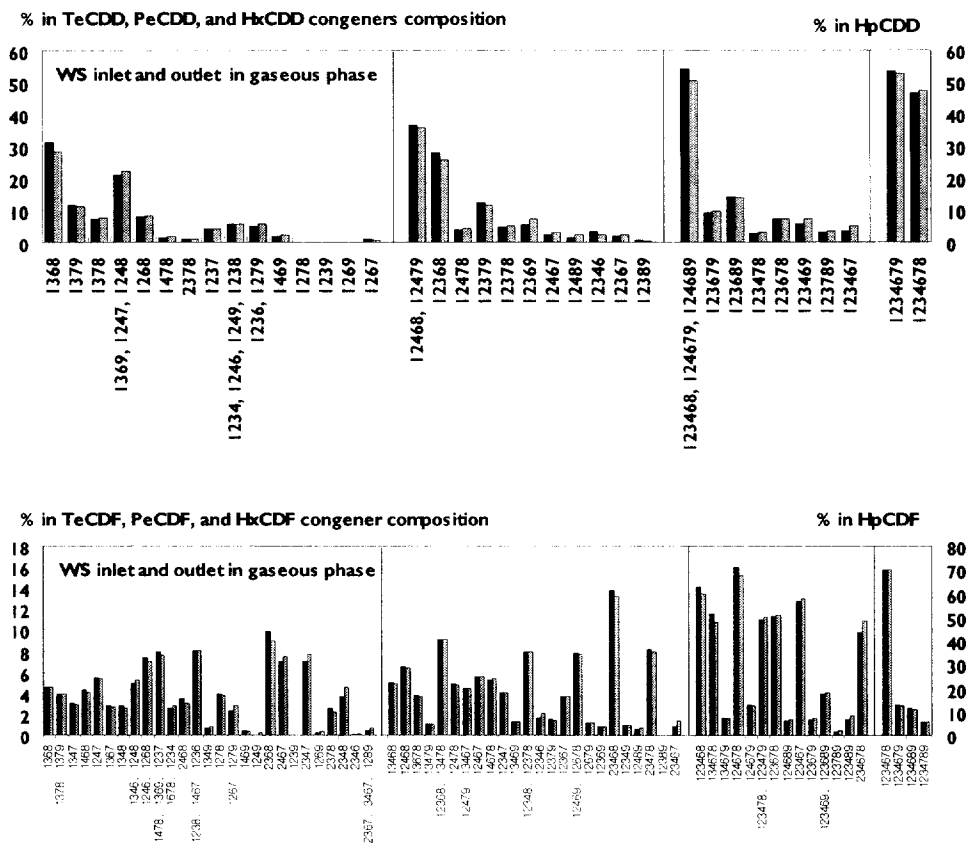


Figure 25. The congener contributions of gaseous phase PCDDs/DFs in wet scrubber of MSWI (■ ; inlet, □ ; outlet).

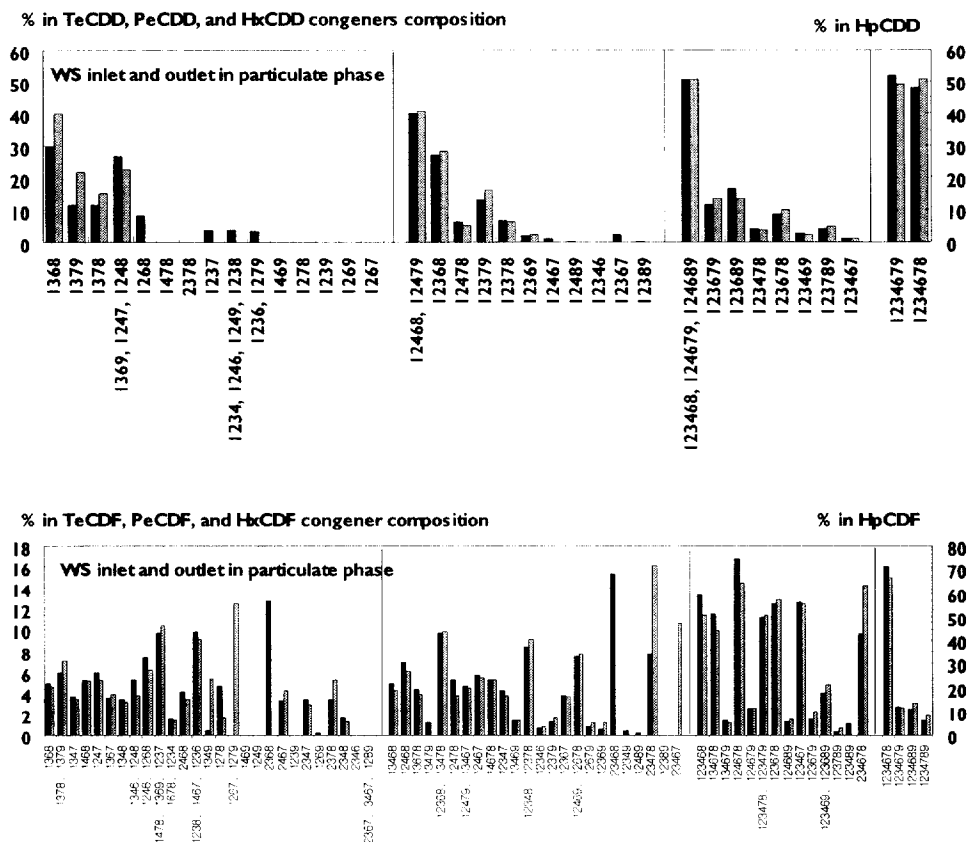


Figure 26. The congener contributions of particulate phase PCDDs/DFs in wet scrubber of MSWI (■ ; inlet, □ ; outlet).

3.2.2.4 여과집진장치

최종 방지시설인 여과집진장치는 미세 입자의 제거율이 매우 높게 나타나며, 일반적으로 다이옥신의 물리적 성질에 의하여 공극률이 높고 비표면적이 큰 미세분진을 제거함으로서, 다이옥신의 농도감소 효과는 매우 큰 것으로 보고되고 있다(Takeshi Sakurai, 2003).

연구 대상 소각시설에서는 대기로 방출되는 다이옥신류의 농도 저감을 위하여 활성탄을 5.6-5.8 kg/hr으로 투입하고 있다.

여과집진장치에서의 다이옥신류의 농도 감소는 가스상과 입자상에서 모두 높게 나타났으며, 특히 가스상 PCDDs/DFs의 농도 감소가 크게 나타나는 것으로 조사되었다.

여과집진장치에서의 가스상 congener분배는 Figure 27에 나타난 것과 같이, TeCDD, PeCDD와 HxCDD의 congener에서 감소하였으나 1,3,7,8/1,2,6,8/2,3,7,8-TCDD를 포함한 여러 congener가 생성 되는 것을 확인할 수 있었으며, PCDFs의 대부분의 congener의 분배비율은 감소하는 것으로 조사 되었다.

입자의 분배에서 1,3,6,8/1,3,6,9/1,2,4,7/1,2,4,8-TCDD의 분배비율이 증가 하였으며, 이를 제외한 congener에서는 분배비율의 특이성이 나타나지 않았다. 전체 공정에서의 PCDDs/DFs에 대한 입자상 분포 비율을 Figure 28에 나타내었다.

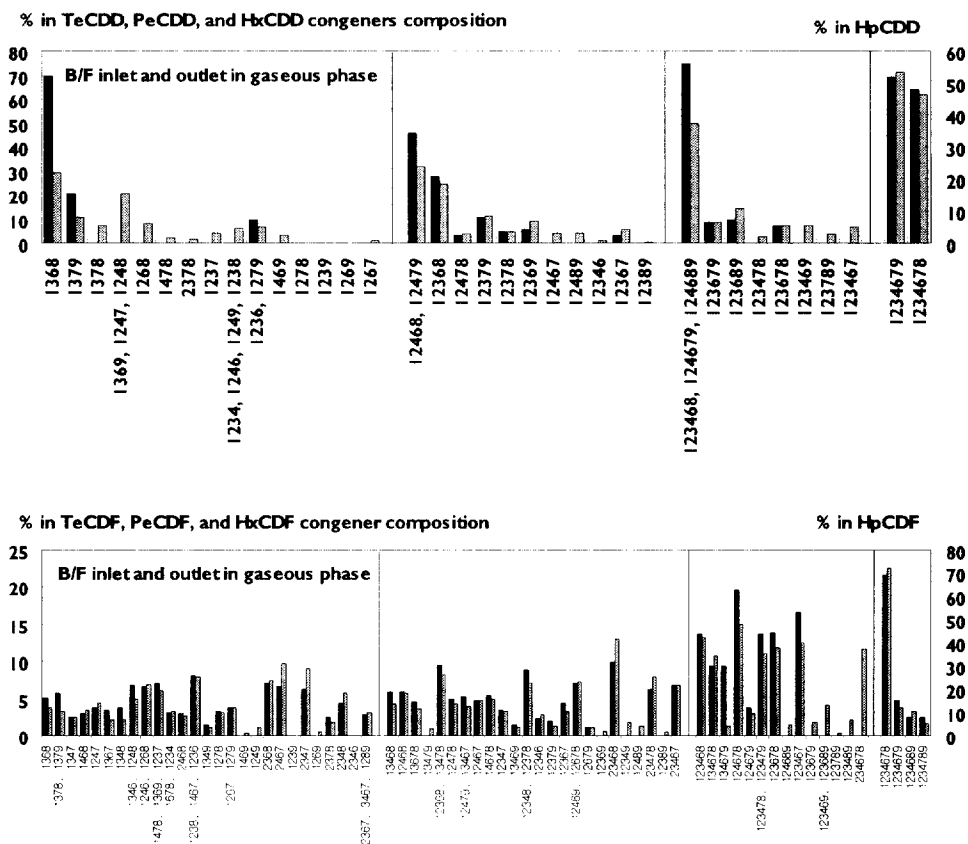


Figure 27. The congener contributions of gaseous phase PCDDs/DFs in bag filter of MSWI (■ ; inlet, □ ; outlet).

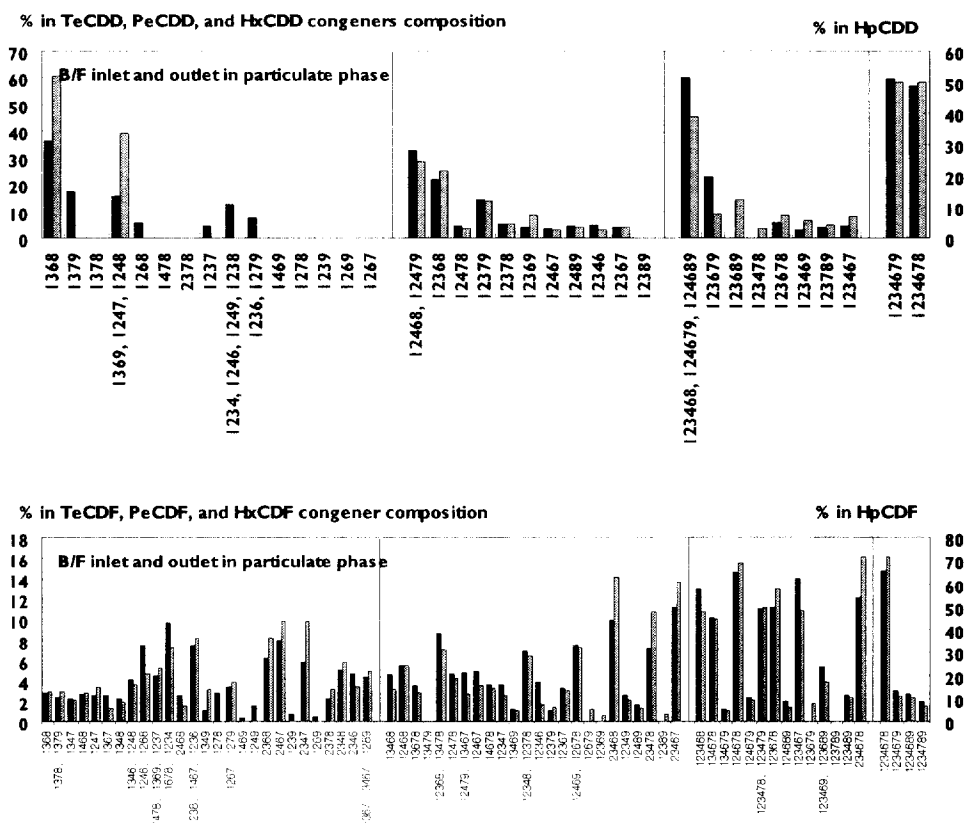


Figure 28. The congener contributions of particulate phase PCDDs/DFs in bag filter of MSWI (■ ; inlet, □ ; outlet).

3.2.3 APCDs에서의 DLPCBs의 가스상/입자상 분배특성

3.2.3.1 폐열보일러

대기오염방지시설의 각 공정에서의 DLPCBs의 입자상/가스상 분배 경향을 조사 하였다.

가스상의 분배는 폐열보일러 입구에서 PeCB (#118)의 농도가 가장 높은 분배비율을 나타내고 있으며, 폐열보일러 출구에서의 PCBs의 분배는 저염소화 PCBs 중 TeCD (#81), PeCB (#105, #118, #123)을 제외한 나머지 congener에서 분배비율은 증가경향을 나타내는 것으로 조사 되었으며, 특히 냉각 과정을 지난 PeCB (#118)의 분배 비율이 급격히 감소하였다.

입자상의 경우는 HxCB (#189)의 분배비율이 가장 높게 나타났으며, 이를 제외한 다른 congener의 경우 그 분배 비율은 모두 감소 한 것으로 조사 되었다.

소각과정에서 발생한 다이옥신의 냉각과정에 의한 급격한 감소경향과는 다르게 온도의 하강에 의한 DLPCBs의 감소는 16.7%정도로 낮게 나타나 온도의 하강에 따른 명확한 농도감소 경향을 찾을 수 없었으며, 이러한 결과는 Takeshi Sakurai등에 의한 연구에서의 DLPCBs농도의 3.3% 증가와 비교해 볼 때, Cooling process에 의한 DLPCBs의 제거효율은 매우 낮은 것으로 나타났다.

3.2.3.2 전기집진장치

전기집진장치에 의한 DLPCBs의 농도는 전단과 후단에서 각각 28.80 pg-TEQ/Nm³과 56.28 pg-TEQ/Nm³으로 조사 되었어 농도의 증가 경향을 나타내는 것으로 조사 되었다.

전기집진장치에 의한 가스상의 분배비율에서 고염소화 PCB인 HxCB (#156, #157, #167, #169, #189)의 전기집진장치 후단의 비율은 증가한 것으로 조사 되었으며, 비교적 저염소화 PCB인 TCB, PeCB의 분배 비율은 감소 한 것으로 조사 되었다.

입자상의 경우는 이와는 반대의 경향으로 PeCB (#105, #118)의 분배 비율이 증가 하였으나, 다른 congener에 대해서는 감소하는 경향을 나타 내었으며, PeCB (#105, #118)의 분포가 지배적으로 나타났다.

3.2.3.3 습식세정장치

습식세정탑에 의한 분배 영향은 습식세정탑의 가스상 분포 비율은 HxCB (#189)의 분배가 매우 크며 습식세정탑에 의한 영향이 없는 것으로 나타났다. 반면, 입자상의 경우 HCB (#189), PCB (#118)를 제외한 화합물에서의 분배 비율이 증가 하였으며, 특히 독성 등가 계수가 큰 HCB (#126)의 농도가 증가하여 습식세정장치에 의한 DLPCBs의 농도에 영향을 주는 것으로 조사 되었으며, 독성 등가 환산 계수를 사용한 TEQ의 농도에서도 34.7%의 농도 증가가 있는 것으로 조사되었다.

3.2.3.4 여과집진장치

여과집진장치의 경우 활성탄의 투입으로 인한 농도의 감소는 있었으나 입자상의 분포 비율의 변화는 찾을 수가 없었으며, 가스상의 PCB (#118, #105)의 농도 증가가 나타난 것으로 조사되었다. 이러한 결과는 가스상과 입자상이 여과 집진에 의해 제거가 이루어지고 있다는 것을 의미하며, DLPCBs의 최종 배출 농도는 4.04 ng-TEQ/Nm^3 으로 조사 되어 전체 공정에 의한 제거율은 매우 높은 것으로 나타났으며, DLPCBs의 분배비율을 Figure 32에 나타내었다.

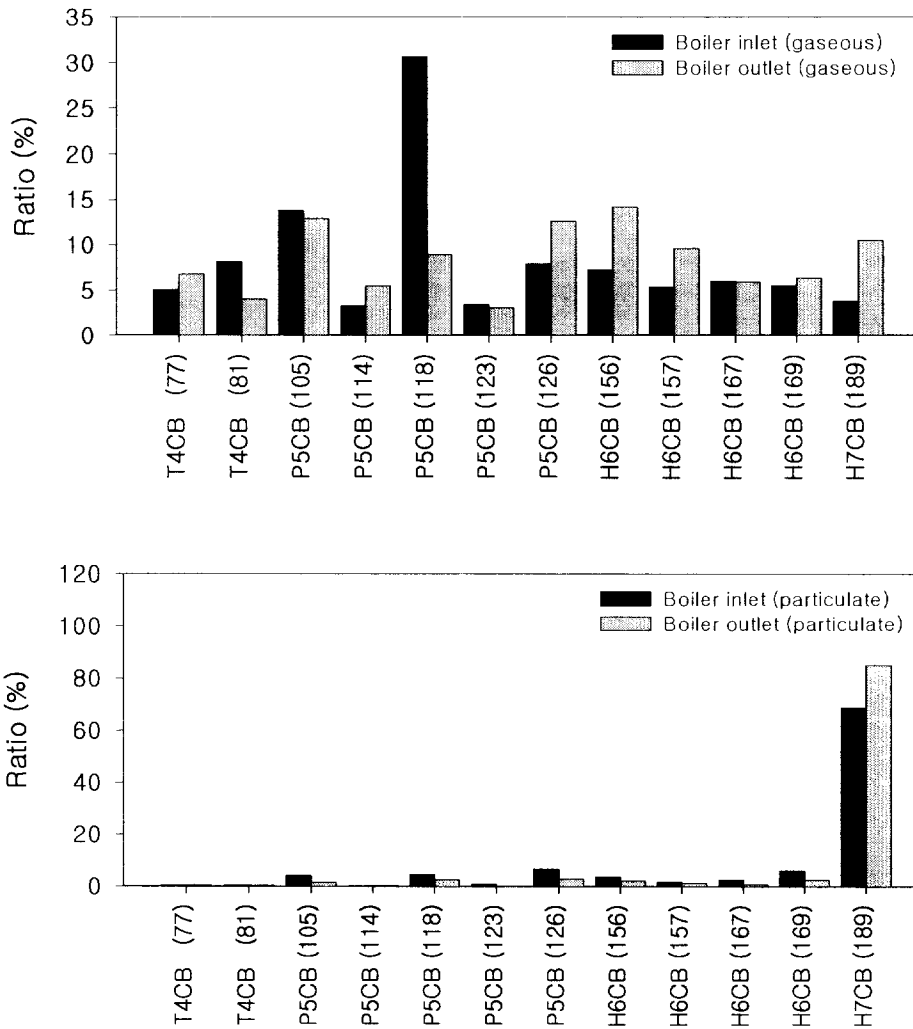


Figure 29. The contributions of DLPCBs in waste heat boiler inlet and outlet (upper figure ; gaseous, lower figure ; particulate).

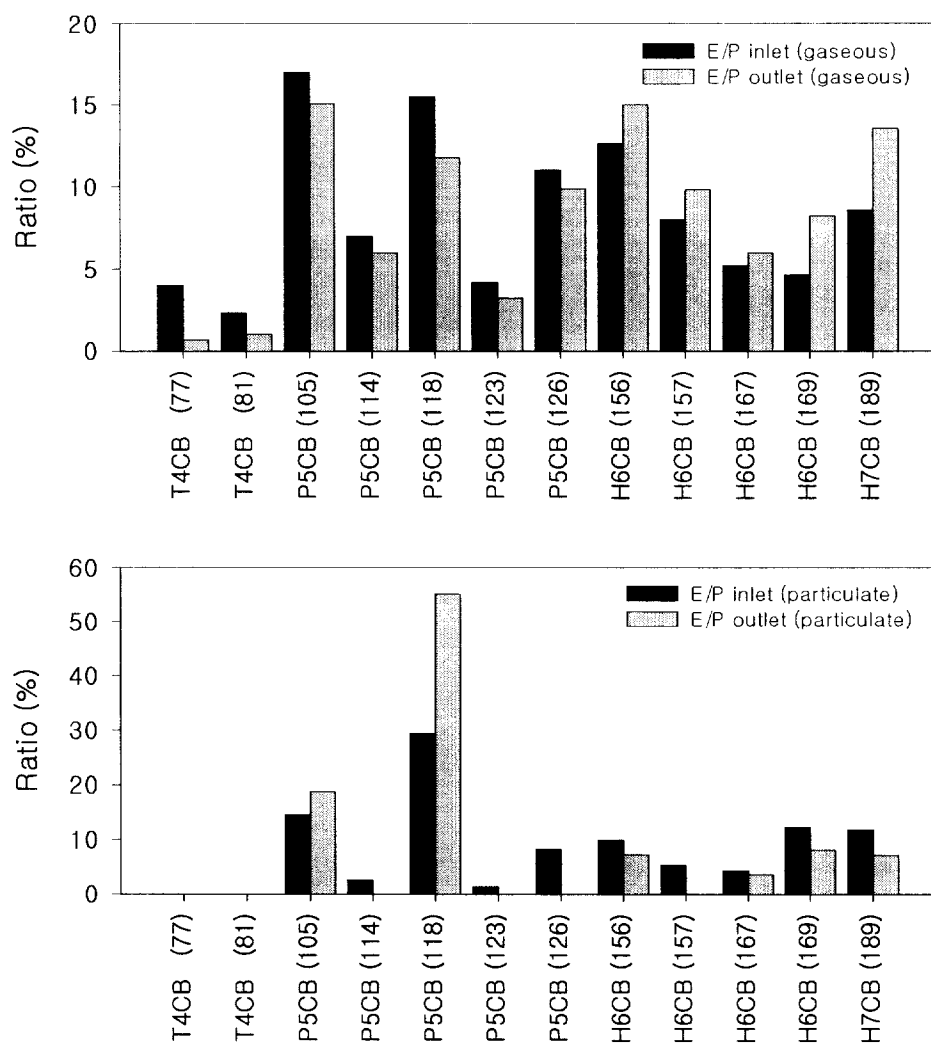


Figure 30. The contributions of DLPCBs in electronic precipitator inlet and outlet (upper figure ; gaseous, lower figure ; particulate).

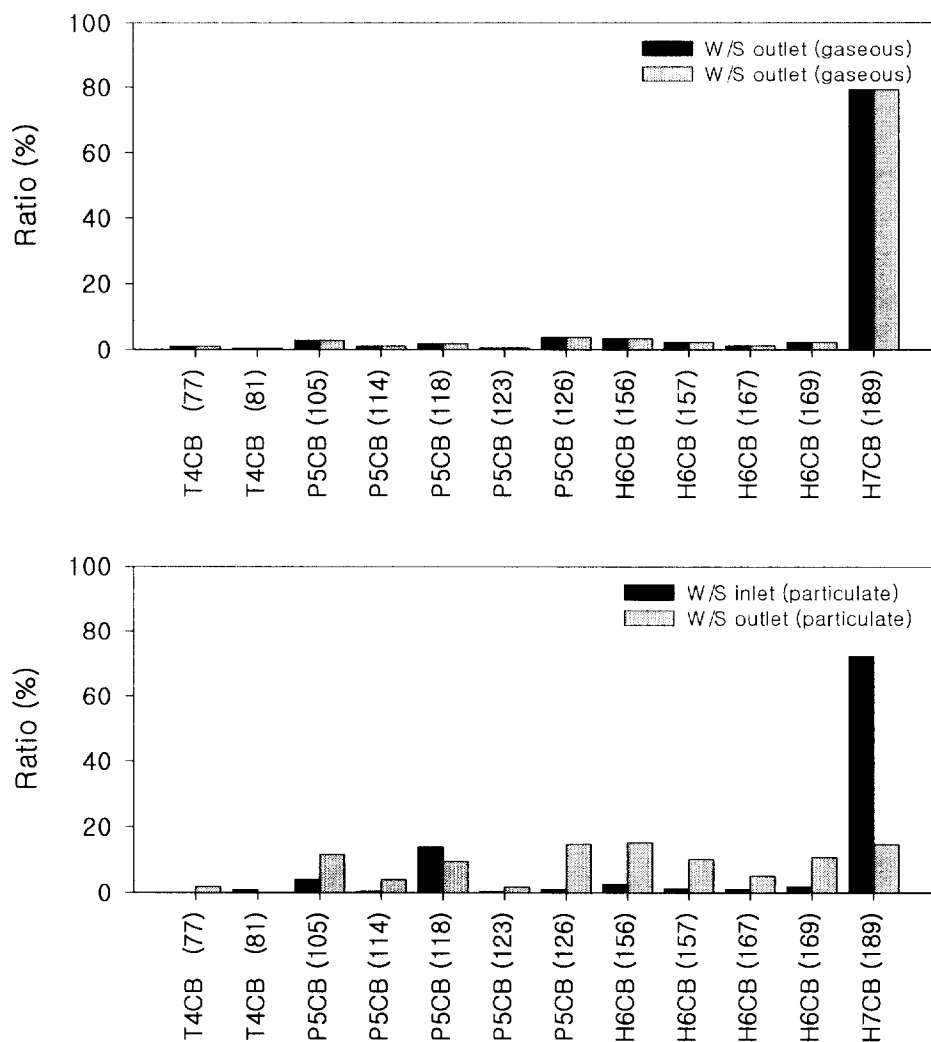


Figure 31. The contributions of DLPCBs in wet scrubber inlet and outlet (upper figure ; gaseous, lower figure ; particulate).

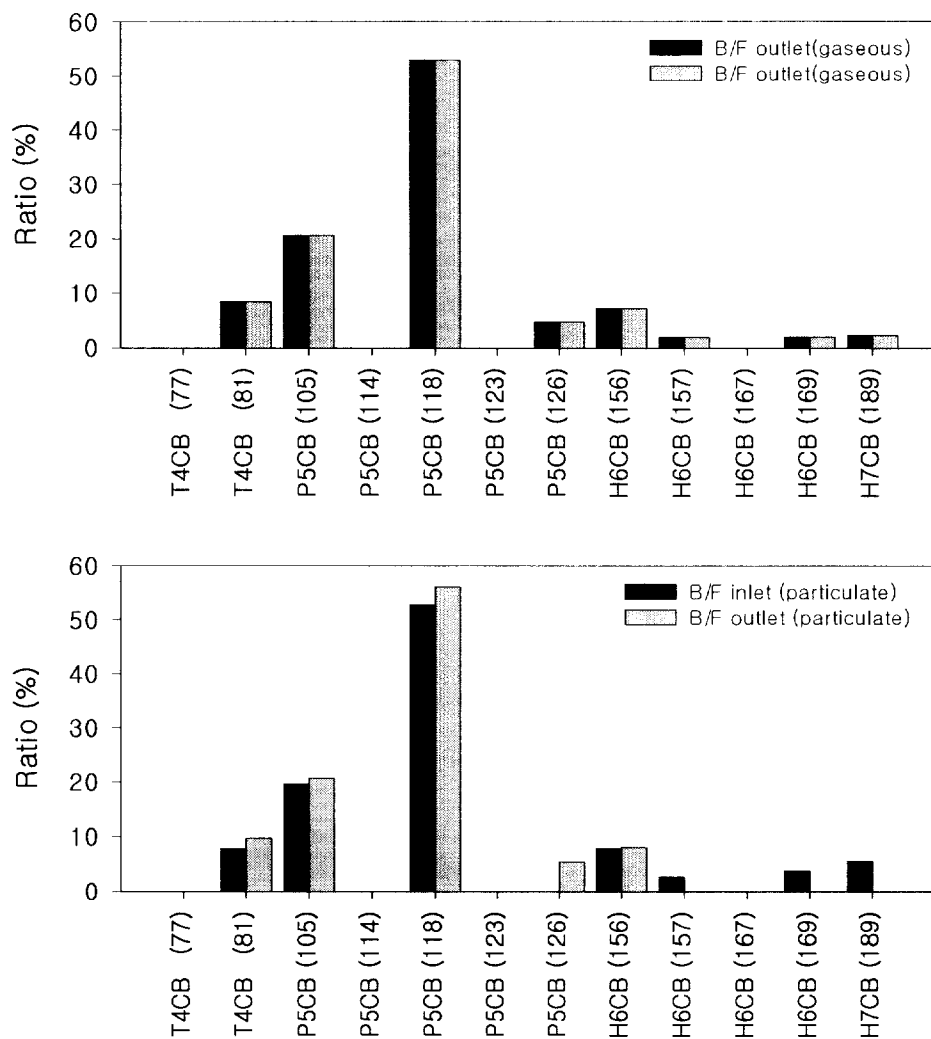


Figure 32. The contributions of DLPCBs in bag filter inlet and outlet (upper figure ; gaseous, lower figure ; particulate).

3.3 배출가스 성분과의 상관성 조사

3.3.1 O₂, CO₂, CO, NO_x, SO_x, 수분량, 온도와의 상관성

연속적으로 측정되고 있는 일반항목의 농도를 사용하여 대기로 방출되는 다이옥신의량을 추정한 Weber et al. (2002)의 연구에서와 같이 소각로 출구로부터 8개의 샘플링 지점에 대한 배출가스의 산소와 이산화탄소, 일산화탄소, 수분, 황산화물, 질소산화물, 그리고 배출가스 온도를 이용한 다이옥신의 대기 방출 농도를 예측하고자 하였다.

PCDDs/DFs와 DLPCBs의 입자상과 가스상의 농도에 미치는 영향을 알아보기 위하여 다중회귀분석(Multiple regression analysis)을 실시하였으며, 회귀분석은 SAS 8.3을 사용하여 수행하였다.

O₂, CO₂, CO, NO_x, SO_x, 수분량, 온도를 독립 변수로 주어 공선성(변수간의 상관성으로 인하여 결과 값의 신뢰할 수 없게 경우)의 문제가 발생하지 않게 하기위하여, 변수들 간의 R²(상관계수)값이 0.6이하인 변수만을 사용하였으며, 이러한 조건을 만족하는 변수로 NO_x, SO_x, 수분량을 사용하여 회귀 분석을 수행하였다.

입자상의 17종 congener의량을 종속변수로, 질소산화물과 황산화물, 수분량을 독립변수로 두어 다중회귀분석을 수행한 결과를 Table 8에 나타내었다. 17종의 모든 화합물에서 매우 좋은 상관성을 보이고 있으며 17종의 congener 대부분 질소산화물에 의한 양의 값을 갖고 있으며, 고염화물과 저염화물의 차이를 나타낼 수는 없었으나, OCDD/DF에서는 상대적으로 낮은 값을 갖는 것으로 조사되었다.

황산화물에 대해서는 저염소화 물에서 양의 값, 고염화물은 음의 값을 나타내었다. 수분량에 대해서는 황산화물의 농도에서 나타내는 값과 유사한 경향을 나타내며, 고염화로 갈수록 음의 값을 나타내었다.

같은 방법으로 가스상의 농도에 대한 독립변수들 간의 영향을 파악하기 위하여 독립변수 상호간의 상관성 조사를 수행하였으며, 그 결과 일산화탄소와 황산화물, 수분량, 역수를 취한 온도($1/T$)의 상관성이 낮게 나타나 독립변수로 사용하였다. 하지만, 가스상의 17종 congener에 대한 독립 변수들을 사용하여 다중회귀분석을 수행하였으나, 대부분의 화합물에서 p (검증계수)값이 신뢰할 수 없는 수준으로 나타나 가스상 화합물에 대한 독립변수들 간의 영향을 찾을 수 없었다.

각 공정에서 조사된 homologue를 사용하여 같은 방법으로 통계처리를 수행하였으며, R^2 값은 매우 높게 나타났으며, 일산화탄소의 p 값이 매우 유효하게 조사되었다. 황산화물에 의해 PCDDs에서는 염소화가 증가 할수록 그 값이 증가 하는 경향을 나타내고 있으며, PCDFs에서는 염소화가 증가 할수록 값이 작아지는 반대의 경향을 나타내는 것으로 조사되었다. 가스상에 대한 다중회귀분석 결과를 Table 9에 나타내었다.

3.3.2 회귀식의 도출

다중회귀 분석을 통하여 구해진 결과를 사용하여 회귀식을 산출하였다. 본 연구에서 각각의 방지시설 전단과 후단에서 측정된 수분량, 산소 농도, 황산화물, 질소산화물, 일산화탄소, 이산화탄소를 독립변수로 사용하였다.

$$y = \beta_0 X_1 + \beta_1 X_2 + \beta_2 X_3$$

이 식에서 y 는 독립변수와 회귀계수에 의해 구해지는 다이옥신의 농도 값이며, X_1, X_2, X_3 는 각각의 독립 변수이다. β_0 는 X_1 에 의하여 산정된 회귀계수이며, β_1 은 X_2 에 의해 산정된 회귀계수, β_2 는 X_3 에 의해서 산정된 회귀계수이다.

이렇게 산정된 회귀식을 사용하여 대형생활폐기물 소각장에서 연속적으로 monitoring 하고 있는 일반항목을 사용하여 대기로 방출되는 다이옥신류의 농도를 산출함으로써 소각시설의 적정 운전에 용이한 지표를 찾고자 하였다.

본 연구에서는 시료채취 4시간 동안의 일반 항목을 1분 간격으로 측정하여 다중 회귀 분석의 자료로 사용하였으며, 17종 독성평가 적용 congener의 다이옥신 농도를 질소 산화물, 황산화물 그리고 수분량을 이용하여 회귀계수를 산출하였으며, 그 값을 Table 8에 나타내었다. 동종체의 농도를 일산화탄소, 질소산화물 그리고 온도의 역수를 사용하여 회귀계수를 산정하였으며, 그 결과를 Table 9에 나타내었다. 산출된 회귀식의 R^2 값은 0.77~0.99로 매우 상관성이 크게 나타났다.

이 결과를 이용하여 각각의 회귀계수를 수식에 대입하고, 구하고자 하는 지점의 독립변수의 농도 값을 대입하면 y 를 산출할 수 있다. 소각시설에 있어 운전 조건의 확립과 대기방출에 대한 즉각적인 제어를 위한 활용이 가능한 것으로 판단된다.

Table 8. Contribution of NO_x, SO_x, and moisture content to the particulate phase of PCDDs/DFs

particulate phase	β for NO _x	β for SO _x	β for Moisture content	Multiple correlation (R^2)	p value
2,3,7,8-T4CDD	1.07	0.05	0.21	0.99	0.0004
1,2,3,7,8-P5CDD	1.07	0.04	0.20	0.99	0.0003
1,2,3,4,7,8-H6CDD	1.07	0.03	0.18	0.99	0.0002
1,2,3,6,7,8-H6CDD	1.06	0.02	0.16	0.98	0.0001
1,2,3,7,8,9-H6CDD	1.07	0.04	0.19	0.99	0.0002
1,2,3,4,6,7,8-H7CDD	1.06	0.01	0.12	0.98	0.0006
O8CDD	0.98	-0.08	-0.14	0.82	0.0947
2,3,7,8-T4CDF	1.08	0.04	0.19	0.99	0.0003
1,2,3,7,8-P5CDF	1.07	0.02	0.16	0.98	0.0003
2,3,4,7,8-P5CDF	1.05	-0.02	0.11	0.97	0.0014
1,2,3,4,7,8-H6CDF	1.06	-0.01	0.12	0.97	0.0008
1,2,3,6,7,8-H6CDF	1.05	-0.01	0.13	0.98	0.0006
1,2,3,7,8,9-H6CDF	0.97	-0.07	0.04	0.96	0.0077
2,3,4,6,7,8-H6CDF	0.97	-0.08	-0.01	0.93	0.0153
1,2,3,4,6,7,8-H7CDF	1.02	-0.04	0.05	0.96	0.0055
1,2,3,4,7,8,9-H7CDF	1.06	-0.02	0.07	0.97	0.0032
O8CDF	0.85	-0.14	-0.16	0.82	0.1011

β : standardized regression coefficient.

Table 9. Contribution of CO, SOx, and reciprocal temperature to the homologue concentration

	β for CO	β for SOx	β for Reciprocal temperature	Multiple correlation (R ²)	p value
TCDDs	1.09	0.06	0.21	0.99	0.0001
PeCDDs	1.09	0.07	0.23	0.99	0.0001
HxCDDs	1.11	0.09	0.28	0.99	0.0003
HpCDDs	1.11	0.12	0.30	0.97	0.0015
OCDD	0.96	0.11	0.16	0.76	0.0947
TCDFs	1.10	0.07	0.25	0.98	0.0002
PeCDFs	1.10	0.09	0.30	0.96	0.0017
HxCDFs	1.01	0.06	0.27	0.95	0.0036
HpCDFs	1.06	0.05	0.22	0.94	0.0061
OCDF	0.88	-0.02	0.02	0.78	0.0797

β : standardized regression coefficient.

4. 결 론

대형 생활폐기물 소각시설의 각 방지시설별 전·후단에서 다이옥신류의 농도 변화와 입자상/가스상의 분배 경향 및 공정 중 다이옥신류의 생성과 분해를 규명하기 위한 본연구의 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 폐열보일러에서의 급속한 가스 냉각은 다이옥신류의 제거에 매우 큰 영향을 미치고 있는 것으로 조사 되었으며, 특히 입자상 물질의 제거와 다이옥신류의 농도 감소경향과의 상관성이 매우 큰 것으로 조사 되었다.
- 각 방지시설별 전·후단에서 입자상·가스상 PCDDs/DFs congener profile은 폐열보일러에서 변화 폭이 크며, 후속 방지시설들에서의 전·후단 농도 pattern은 유사한 것으로 조사되었다. 반면, DLPCBs의 profile 및 농도의 변화는 PCDDs/DFs와 상이하였다.
- 습식세정탑에서 배출되는 가스상 다이옥신류의 농도는 낮게 나타났으나, 입자상의 농도는 증가 하는 것으로 조사 되었다. 이는 습식세정탑 내부의 순환수에 의해 가스상 제거 효율이 높아진 반면, 세정수의 순환에 의한 memory effect와 비산 수적의 포집에 의한 입자상의 미세입자에 흡착한 다이옥신류가 완전 제거 되지 못하고 유출되는 것이 그 원인인 것으로 판단된다.
- 여과집진장치의 다이옥신류의 농도는 높은 제거 효율에 기인하여 가스상/입자상에서 모두 낮은 농도로 조사되었다. 특히 1,2,3,7,8-PCDD와 2,3,4,7,8-PCDF의 저감이 두드러지며, 2,3,7,8-TCDD와 2,3,7,8-TCDF의 제거율은 100%로 나타나 저염화 다이옥신류에서의 제거효율이 높았다.

이러한 원인으로 여과집진장치 및 활성탄에 의한 다이옥신류의 저감은 매우 효과적인 것으로 판단되며, 집진여포의 관리 및 탈진, 차압의 유지/관리를 더욱 고려해야 될 필요성이 있을 것으로 사료된다.

- 다중회귀 분석을 통하여 일반대기오염물질 중 황산화물, 질소산화물, 수분량과 다이옥신류의 농도가 높은 상관계수를 보이는 것으로 조사되었으며, 이를 근거로 산정된 회귀식을 사용하여 대기 중으로 배출되는 다이옥신류의 농도를 예측할 수 있을 것이라 판단되며, 운전요소 및 연소항목을 점검하여 즉각적 대책의 활용 가능성을 제시 하였다.
- 따라서, 본 연구 대상 소각시설에서의 다이옥신류의 배출 특성은 APCDs의 운전 특성에 따라 구분되어지나, 소각로에서 배출된 flue gas에서 분해된 다이옥신류의 재합성 방지를 위한 온도의 제어와 입자상 물질의 제거를 통하여 다이옥신의 대기 방출 농도를 최소화 할 수 있는 결과가 도출되어 연돌 배기가스 중으로 배출되는 입자상 농도의 관리가 다이옥신 대기 방출억제를 위한 관리의 중요성이 확인되었다.

이상과 같이 소각시설의 각 방지사설 중에서 여과집진장치와 활성탄 투입에 따른 다이옥신류의 저감이 높은 것으로 조사되었고, 자료 획득이 용이한 배출가스 중의 일반 대기오염 물질을 통한 다이옥신농도 추정이 가능 할 것으로 판단된다.

따라서 본 연구는 소각로에서 다이옥신류의 효과적인 방지사설의 선택 및 일반대기오염물질과 다이옥신류의 상관관계 규명을 위한 기초자료로 제공 될 수 있을 것으로 판단된다. 또한, 향후 일반대기오염물질을 통한 다이옥신류 농도 추정의 신뢰도를 높이기 위한 더 많은 자료 확보와 대형생활폐기물 소각시설과 연계한 중·소형 소각시설에 대한 연구를 통하여 적용가능성을 평가해 볼 필요가 있으리라 사료된다.

참고문헌

- 옥 곤, 석현진, 지성희, 문효방, 이협희, 1998. 도시쓰레기 소각시설 fly ash 중 PCDDs/DFs의 거동, *환경분석학회*, 1, 33-40
- Akimoto Yoshio, Shin'ichi Nito and Yoshio Inouye, 1997. Comparative study on formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans and related compounds in a fluidized bed solid waste incinerator using long term used sand fresh sand, *Chemosphere*, 34, 791-799
- Caserini Stefano, Stefano Ceruschi, Michele Giugliano, Mario Grosso, Giovanni Lonati, Paola Mattaini, 2004. Air and soil dioxin levels at three sites in Italy in proximity to MSW incineration plants, *Chemosphere*, 54, 1279-1287
- Chang Moo Been, Kai Hsien Chi, Guo Ping Chang-Chien, 2004. Evaluation of PCDD/F congener distributions in MWI flue gas treated with SCR catalysts, *Chemosphere*, 55, 1457-1467
- Chang Moo Been, Kai Hsien Chi, Shu Hao Chang, Yuan We Chen, 2004. Measurement of PCDD/F congener distributions in MWI stack gas and ambient air in northern Taiwan, *Atmospheres Environment*, 38, 2535-2544
- Chao Mu Rong, Chiung Wen Hu, Yi Lung Chen, 2004. Approaching gas-particle partitioning equilibrium of atmospheric PCDD/Fs with increasing distance from an incinerator : measurements and observation on modeling, *Atmospheric Environment*, 38, 1501-1510
- EPA, 2000. Exposure and Human Health Reassessment of 2,3,7,8 Tetra chlorinated-p dioxin(TCDD) and Related Compounds, *EPA report 30. 600/p-00/001Bb*

- Hart John R., 2004. Emissions of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from catalytic and thermal oxidizers burning dilute chlorinated vapor, *Chemosphere*, 54, 1539-1547
- Karademir Aykan, Mithat Bakoglu, Fatih Taspinar, Savas Ayberk, 2004. Removal of PCDD/DFs from flue gas by fixed-bed activated carbon filter in a hazardous waste incinerator, *Environmental science and Technology*, 38, 1201-1207
- Kato T., Osada S., Endo K., Sakai S., Hiraoka M., 1995. Design of a small-scale incinerator with low PCDD/PCDF emissions, *Chemosphere*, 32, 145-150
- Kim Kyoung Soo , Yusuke Hirai, Mika kato, Kouhei Urano, Shigeki Masunaga, 2004. Detailed PCB congener patterns in incinerator flue gas and commercial PCB formulations (Kanechlor), *Chemosphere*, 55, 539-553
- Kim Sam Cwan, Jeon Sung Hwan, Jung Il, 2001. Removal efficiencies of PCDD/PCDFs by air pollution control devices in municipal solid waste incinerators, *Chemosphere*, 43, 773-776
- Kreisz S., Hunsinger H, Vogg H, 1995. Wet scrubbers- a potential PCDD/F source, *Chemosphere*, 32, 73-78
- Marta Schuhmacher, Montse Meneses, Alex Xifró, José L. Domingo, 2001. The use of Monte-Carlo simulation techniques for risk assessment: study of municipal waste incinerator, *Chemosphere*, 43, 787-799
- Marta Schuhmacher, Jose L. Domingo, Jessika Hagberg, Gunilla Lindström, 2004. PCDD/F and non-ortho PCB concentration in adipose tissue of individuals living in the vicinity of a hazardous waste incinerator, *Chemosphere*, 57, 357-364

- Masaki Takaoka, Peiyu Liao, Nobuo Taketa, Takeshi Fujiwara, Kazuyuki Oshita, 2003. The behavior PCDD/DFs, PCBs, Chlorobenzenes and chlorophenols in wet scrubbing system of municipal solid waste incinerator, *Chemosphere*, 53, 153-161
- Mätzing Hartmut, Werner Baumann, Berit Becker, Klaus Jay, Hanns-R Paur, Helmut Seifert, 2001. Adsorption of PCDD/F on MWI fly ash. *Chemosphere*, 42, 803-809
- Mckay Gordon, 2002. Dioxin characteristion, formation and minimisation during municipal solid waste (MSW) incineration : review, *Chemical Engineering Journal*, 86, 343-368
- Meneses Montse, Marta Schuhmacher, José L. Domingo, 2004. Health risk assesment of emissions of dioxins and furans from a municipal waste incinerator: comparison with other emission sources, *Environmental Inernational*, 30, 481-489
- Oh Jeong-Eun , Jin-Soo Choi, Yoon Seok Chang, 2001. Gas/particle partitioning of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in atmosphere; evaluation of predicting models, *Atmospheric Environment*, 35, 4125-4134
- Ok G., H.B. Moon, S.H. Ji and Y.H. Han, 1999. Concentration levels and behavior characteristics of PCDDs/DFs in atmosphere. *Organohalogen Compound*. 43, 209-212.
- Ok G., Hannai,Y., Kotou,T.1990 : Dechlorination Technics of PCDDs and PCDFs I n Fly ash from Municipal Refuse Incineration Plants, *Organohalogen Compounds*, 30, 393
- Ok G., Hannai,Y., Kotou,T.1991 : Dechlorination Techniques of PCDDs and PCDFs in fly ash from Municipal Refuse Incineration Plants Continuous Dechlorination Techniques by Screw Conveyer(1) *Chemosphere*, 23, 1287-1294.

- Ok G., Hannai,Y., Kotou,T.1992 : Automatic Analysis of Chlorobenzenes in the Exhaust Gas from MSW Incineration Plant, Reprinted from Bulletin of the Institute of *Environmental Science and Technology*, 15, 17-27.
- Per Liljelind, John Unsworth, Onno Maaskant, Stellan Marklund, 2001. Removal of dioxins and related aromatic hydrocarbons from flue gas streams by adsorption and catalytic destruction, *Chemosphere*, 42, 615-623
- Ruokojärvi Päivi H., Arja H. Asikainen, Kari A. Tuppurainen, Juhani Ruuskanen, 2004. Chemical inhibition of PCDD/F formation in incineration process, *Science of the Total Environment*, 325, 83-94
- Ruud Addink, Rudi H. W. Paulus, Kees Olie, 1996. Prevention of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins/Dibenzofurans Formation on Municipal Waste Incinerator Fly Ash using Nitrogen and Sulfur Compounds, *Environmental science and Technology* 30, 2350-2354
- Sakurai Takeshi, Roland Weber, Shunichiro Ueno, Junya Nishino, Masaru Tanaka, 2003. Relevance of coplanar PCBs for TEQ Emission of fluidized bed incineration and impact of emission control devices, *Chemosphere*, 53, 619-625
- Schuhmacher Marta, Jose L. Domingo, Jessika Hagberg, Gunilla Lindstrom, 2004. PCDD/F and non-ortho PCB concentrations in adipose tissue of individuals living in the vicinity of a hazardous waste incinerator, *Chemosphere*, 57, 357-364
- Shigeki Masunaga, Yuan Yao, Isamu Ogura, Takeo Skkurai, Junko Nakanichi, 2003. Source and behavior analyses of dioxins based on application to Tokyo Bay basin, *Chemosphere*, 53, 315-324

- Shin Dong Hoon, Sang Min Choi, Jeong Eun Oh, Yoon Seok Chang, 1999. Evaluation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin /Dibenzofuran (PCDD/F) Emission in municipal solid waste incinerators, *Environ. Sci. Technol.*, 33, 2657-2666
- Takaoka Masaki, Peiyu Liao, Nobuo Takeda, Takeshi Fujiwara, Kazuyuki Oshita, 2003. The behavior of PCDD/DFs, PCBs, chlorobenzenes and chlorophenols in wet scrubbing system of municipal solid waste incinerator, *Chemosphere*, 53, 153-161
- Tejima Hajime, Izoh Nakagawa, Taka-aki Shinoda, Isao Meada, PCDDs/PCDFs reduction by good combustion technology and fabric filter with/without activated carbon injection *Chemosphere*, 32, 169-175
- Wang Y.H., Wong P.K., 2002. Mathematical relationships between vapor pressure, water solubility, Henry's law constant, *n*-octanol/water partition coefficient and gas chromatographic retention index of polychlorinated-dibenzo-dioxins, *Water Research*, 36, 350-355
- Weber Roland, Takeshi Sakurai, Shunichiro Ueno, Junya Nishino, 2002. Correlation of PCDD/DF and CO values in a MSW incinerator indication of memory effects in high temperature/cooling section, *Chemosphere*, 49, 127-134

감사의 글

차가운 바람이 옷깃을 여미게 하는 계절에 이렇듯 2년간의 결실을 맺으려 합니다. 지금까지 실험실에서 생활하며 옥 곤 교수님의 가르침 아래서 많은 것을 배우고 인생의 나아갈 길을 밝혀가고 있습니다. 많이 모자란 저를 커다란 사랑으로 감싸 주시며 비바람을 피하게 해주시는 교수님의 커다란 지붕에 다시 한 번 깊이 감사를 드립니다.

또한, 부족한 저를 돌봐주시고 질책과 용기를 주신 김영섭 교수님, 정용현 교수님께도 깊은 감사를 드립니다.

어느덧 학교에서 보낸 시간이 여러 해를 지나고, 잘 모르던 선·후배님들이 가족과 같이 느껴지는 것은 그 동안 같이 보낸 시간과 추억이 얼마나 많은지를 대신하는 것이겠지요. 이렇게 논문을 쓰기까지 저를 항상 아껴주고 인자한 얼굴로 대해주는 큰형인 동환이형, 우리를 잘 이해해주시는 성희형, 언제나 그 자리에 있어 든든한 영교형, 저의 질문 상대 1호인 성용이형, 친누나처럼 잘 챙겨주는 지현이 누나, 늦은 공부에 탄력 받은 지경이, 아웅다웅하며 언제나 선배들을 잘 챙기는 두 동기인 인자와 봉길이, 멀리서 공부하는 석형이, 항상 형들과 누나들을 잘 돌봐주는 동욱이와 성민이, 제일 어린 대학원생인 보라 모두에게 감사의 마음을 전합니다.

현재 실험실에는 없지만 멀리서 물심양면으로 도와주고 계신 효방이형과 몇 안 되는 동기 수정이, 한 번씩 찾아와 힘을 주시는 보흠이형, 항상 우리 곁을 지켜주고 있는 성욱이형, 멀리 일산을 지키고 있는 든든한 상조형과 형수인 은경이, 축성 준비하느라 무지 바쁜 승렬이형, 그리고 대

리로 진급한 김대리인 지훈이형, 이름은 같지만 열심히 사업체 운영 중인 박지훈이형, 그리고 항상 가까운 자리에서 힘이 되어주는 동기 종민이에게 감사를 드립니다.

고등학교시절부터 항상 같이한 친구인 최범무, 김준표, 정성우, 정강욱, 양형동, 홍정현에게도 그 동안 자주 보지 못한 것이 미안하며, 다시 한번 그동안의 깊은 우정에 감사드립니다.

끝으로, 지금의 제가 있을 수 있게 해주신 어머니, 언제나 웃는 얼굴로 항상 저를 이해해 주시는 세상에서 가장 사랑하는 우리 어머니께 다시 한 번 깊은 감사를 드리며, 지금은 시집간 사랑하는 여동생인 남희, 형보다 먼저 멀리 일하러 간 승우에게 미흡한 이 결실을 전합니다.

석사 학위 논문을 쓰면서 다시 한 번 제가 얼마나 배워야 할 것이 많은지를 여실히 느꼈으며, 이 논문을 바탕으로 계속적인 발전을 위해 노력할 것임을 모든 분들께 약속드립니다.