

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
B01D 53/34

(45) 공고일자 1996년01월11일
(11) 공고번호 특허1996-0000653

(21) 출원번호	특 1992-0022307	(65) 공개번호	특 1993-0009639
(22) 출원일자	1992년 12월 30일	(43) 공개일자	1993년 06월 21일
(30) 우선권주장	제P41 38 876.3호 1991년 11월 27일 독일(DE) 제P42 10 055.0호 1992년 03월 27일 독일(DE)		
(71) 출원인	데구사 아크티엔게젤샤프트 볼프강 메르크 독일연방공화국 6000 프랑크푸르트(마인) 1 바이스프라우엔슈트라쎄 9데구사 아크티엔게젤샤프트 볼프강 베버		
(72) 발명자	독일연방공화국 6000 프랑크푸르트(마인) 1 바이스프라우엔슈트라쎄 9 베디고 폰 베델 독일연방공화국 베-6382 프리드리히스도르프 2 발드링 3-5 에드가 빌거 독일연방공화국 베-6467 하셀로스 3 프라이거리히터 슈트라쎄 5체 에른스트-로베르트 바렌세 독일연방공화국 베-6450 하나우 6 회헨슈트라쎄 21 존 타라보키아 독일연방공화국 베-6382 프리드리히스도르프 마다메-불랑크-슈트라쎄 17		
(74) 대리인	이병호, 최달용		

심사관 : 주영식 (책
자공보 제4283호)

(54) 폐가스로부터 할로겐화 유기 화합물을 제거하는 방법

요약

내용 없음.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

폐가스로부터 할로겐화 유기 화합물을 제거하는 방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 쓰레기 소각 공정에서 과산화수소(H₂O₂)를 사용하여 폐가스의 산화질소를 환원시키는 일련의 공정을 도시한 것이다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 임의로 NO_x를 함유하는 폐가스, 특히 쓰레기 소각 공정의 폐가스로부터 할로겐화 유기 화합물을 제거하는 방법에 관한 것이다.

쓰레기 소각 공정으로부터의 폐가스는 NO_x(평균 200ppm) 및 잔류 SO₂(평균 10 내지 20mg/Nm³=약 3내지 7ppm) 이외에도 농도가 약 2 내지 10ng TE/m³(독성 당량)인 염화 디벤조디옥신 및 염화 디벤조푸란을 함유한다.

유독 물질로부터의 보호에 대한 연방 법률의 제17차 법률 규정에서, 입법부는 1996년도부터 제한값을 0.1ng TE/Nm³으로 규정하였다.

공개 토론에서, 폐물의 열처리(쓰레기 소각)는 특히 디옥신의 방출로 인하여 불균형적으로 심한 환경 오염을 야기시키는 발열원으로서 간주된다.

쓰레기 소각에 의한 폐가스는 환경적으로 유해한 물질을 폐가스로부터 제거하는 흡착 공정을 통하게 된다.

흡착 공정에서는 흡착제로서 활성 석탄 코크스 또는 활성탄소를 사용하는 것으로 알려져 있다. 이 경우, 폐가스는 0.1 내지 0.3m/s의 유입 속도로 고체상을 통과한다(참조문헌 : VDI Textbook 780, page 12).

그러나, 이는 비교적 유동 속도가 느리게 제한되는 것으로 다른 가능성은 교차 유동 원리에 따라 활성 탄소여과기를 사용하는 것이다(참조문헌 : VDI Textbook 972, page 2).

활성 탄소의 사용으로 인한 단점은 폐가스에 산소가 존재할 경우, 활성 탄소가 승온에서 발화시킬 수 있고 흡착 성능이 저하된다는 사실이다. 또한, 극한의 경우, 이로 인해 활성 탄소 여과기가 완전히 연소될 수 있다.

따라서, 문제는 이러한 단점이 없는, 임의로 NO_x를 함유하는 폐가스, 특히 쓰레기 소각 공정의 폐가스로부터 할로겐화 유기 화합물을 제거하는 방법을 개발하는 것이다.

본 발명의 대상은 폐가스를 임의로 고정상 또는 유동상에 통과시키고 카로산(Caro's acid) 또는 이의 염들중의 하나와 접촉시킴을 특징으로 하여, 임의로 NO_x를 함유하는 폐가스로부터 할로겐화 유기 화합물을 제거하는 방법이다.

본 발명의 태양에서, 폐가스에 임의로 SO₂를 보충할 수 있고, 임의로 고체의 고정상 또는 유동상에 통과시킨 다음 H₂O₂와 접하게 한다.

존재하는 폐가스가 SO₂를 거의 함유하지 않거나 전혀 함유하지 않으면 SO₂ 성분을 가한다.

본 발명의 태양에서, H₂O₂ 이외에 카로산을 적용할 수도 있다.

또한, 폐가스는 H₂O₂와 H₂SO₄의 수성 혼합물이 고체위에 분무될 동안에 고체의 고정상 또는 유동상을 통과할 수 있다.

본 발명의 태양에서, 고체를 폐가스 스트림에 도입하기 전에 이를 H₂SO₄로 함침시키고 H₂O₂를 적용시킬 수 있다.

본 발명의 추가의 태양에서, 고체를 폐가스 스트림에 도입하기 전에 H₂O₂로 함침시키고 H₂SO₄를 적용시킬 수 있다.

본 발명의 추가의 태양에서, 고체를 폐가스 스트림에 도입하기 전에 이를 카로산 또는 이의 염의 수용액으로 함침시킬 수 있다. 이와 유사하게, 고체를 폐가스 스트림에 도입하기 전에, 이를 카로산 또는 이의 염의 수용액과 함께 분무할 수 있다.

고체로서 하기를 미분된 과립화되거나 정제화된 물질로서 또는 벌집모양을 포함하여 모든 성형체로 생성되거나 벌집모양의 지지체에 적용되는 물질로서 단독으로 또는 혼합물로 사용할 수 있다 :

-임의로 소수성 형태인 실리카겔, 침전된 규산, 발열성 규산 ;

-공극이 큰 또는 중간 크기인 천연 또는 합성 제올라이트 ;

-엽상 규산염 ;

-산화알루미늄 ;

-규조토 ;

-이산화티탄 ;

-천연 또는 합성 층 규산염.

실험적으로 완전히 조사된 고체는 보다 상세히 하기와 같이 특징지을 수 있다 :

Aerosil 200(발열성 비결정 규산), 정제 6×5.5mm[데구사 캄파니(Degussa Company, Frankfurt)의 시판품 Aerosil 200을 개발한 제품] ;

공극이 큰 12-환 제올라이트, 탈알루미늄화 γ-제올라이트(공극 너비 7.4Å, 모듈러스 200(Si/Al=100)).

본 발명에 따른 고체는 연소되지 않는다는 이점이 있다. 이들은 900℃ 이하에서 온도 안정성이 있다. 이들은 재생성될 수 있고, 이로 인해 남은 디옥신이 펜톤 시약(Fenton's reagent, H₂O₂+Fe(II) 또는 Fe(III)염) 또는 기타 공지된 화학반응을 통해, 또는 열적으로 완전히 파괴될 수 있다. 본 발명에 따른 공정에서, 다량의 디옥신이 고체상에서 직접적으로 파괴된다.

H₂O₂ 또는 카로산의 양은 파괴될 디옥신의 양에 좌우된다. 디옥신의 파괴는 가능한한 양적이어야 한다.

H₂O₂는 H₂O₂ 함량이 30 내지 90중량%, 바람직하게는 50중량%인 수용액으로서 가한다. 폐가스가 SO₂를 함유하지 않으면, SO₂를 폐가스에 0.01 내지 10,000ppm의 양으로 가할 수 있다.

고정상은 고체를 포화시키는 양 이하의 H₂SO₄로 함침시킬 수 있다.

고정상은 고체를 포화시키는 양 이하의, 농도가 1 내지 90중량%인 H₂SO₂로 함침시킬 수 있다.

농도가 10 내지 98중량%인 H₂SO₄의 수용액을 0.01 내지 10g/m³·s⁻¹의 양으로 폐가스 스트림에 도입할 수 있다.

본 발명에 따라 H_2SO_4 이외에 H_2O_2 도 반응영역에 존재하는 것이 필수적이다. 이로부터 중간 생성물로서 생성되는 카로산은 활성 시약이다. 폐가스 온도는 임의로 폐가스의 물 성분의 이슬점 이상이어야 한다. 이는 산이 바람직하지 않게 희석될 수 있는 고정상에서의 물의 축합을 방지하기 위해 필요하다.

본 발명에 따른 공정은 하기와 이점이 있다.

하나는 비연소성 촉매 또는 고체가 사용되는 것이고, 또 하나는 디옥신 또는 염화 유기 화합물이 고정상에 흡착될 뿐만 아니라 거의 100%가 파괴된다는 것이다.

실시에

쓰레기 소각 공정으로부터의 폐가스의 질소 산화물 환원에 대한 연속 시험에서, 디옥신의 측정을 병행하여 수행한다 :

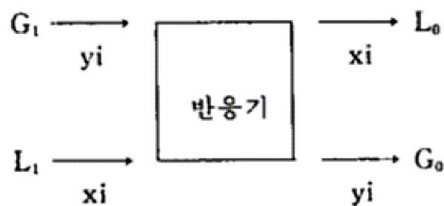
본 목적은 강한 산화 조건하에서 폴리염화디벤조디옥신 및 디벤조푸란의 반응(촉매상에서의 파괴 또는 흡착)을 조사하기 위함이다. 이 목적을 위해, 실험 공정을 10일에 걸쳐 24시간 교대 가동으로 연속적으로 가동한다. 7일 동안 연속 가동한 후, 활성 디옥신을 측정하기 시작한다. 이 목적을 위해, 촉매를 6시간에 걸쳐 가하기 전 및 가한후에 각각의 가스 샘플을 3일 연속 취한다. 시험 말엽에, 또한 촉매 샘플을 취한다.

발열적으로 제조된 이산화규소 Aerosil 200으로부터 생성된 SiO_2 정제를 고체로서 사용한다.

이 과정동안 하기 조건을 유지시킨다 :

반응기 직경	300mm
고정상의 상 높이	400mm
물질 : Aerosil 200 정제	6×5mm
고정상의 용적	28 내지 30l
매트 밀도	약 0.5kg/l
반응기 유입구의 온도	69 내지 70℃
반응기 배출구의 온도	65℃
가스의 이슬점	약 60℃
압력 강하	약 110mmHg-완전
반응기속의 선 속도	0.6 내지 0.7m/s
가스 처리량	약 160m ³ /h = 약 130Nm ³ /h 습윤 가스 = 약 104Nm ³ /h 건조 가스
H_2O_2 (50%) 공급 속도	1ml/분
조작한 가스중의 평균 SO ₂ 함량	약 5 내지 15mg/Nm ³
시험 기간	10일

매스 밸런스(Mass balance)



L=액체 스트림

G=가스 스트림

I=유입구

O=배출구

Xi= 액체상중의 성분(i)의 농도

Yi=가스상중의 성분(i)의 농도

샘플링 지점은 제1도로부터 알 수 있다.

측정 결과를 표 1 내지 9에 나타냈다. 표 10은 선행 분야에 따른 방법에 의해 수득된 측정 결과를 나타낸다.

실시에에 사용된 약어는 하기 의미와 같다 :

1. 1,2,3,6,7,8-헥사 CDF=1,2,3,6,7,8-헥사클로로디벤조푸란
2. BGA=독일연방공화국 공중보건 사무국
3. ng=나노그램
4. TE=독성 당량
5. PCDF=과염화 디벤조푸란
6. PCDD=과염화 디벤조옥디옥신
7. 테트라 CDF=테트라클로로디벤조푸란
8. 펜타 CDF=펜타클로로디벤조푸란
9. 헥사 CDF=헥사클로로디벤조푸란
10. 헵타 CDF=헵타클로로디벤조푸란
11. 옥타 CDF=옥타클로로디벤조푸란
12. 테트라 CDD=테트라클로로디벤조디옥신
13. 펜타 CDD=펜타클로로디벤조디옥신
14. 헥사 CDD=헥사클로로디벤조디옥신
15. 헵타 CDD=헵타클로로디벤조디옥신
16. 옥타 CDD=옥타클로로디벤조디옥신
17. Gef. Stoff. V.=위험 물질에 대한 법령
18. CC MS=현대 사회 도전 위원회
19. NATO=북대서양 조약 기구
20. NWG=검출 한계
21. 동종체는 기본 구조는 동일하고 치환 정도는 상이한 분자이다.
22. SP-2331=크로마토그래피용 특정 컬럼(실록산을 기재로 하는 극성 컬럼)
23. 1,0134Pa=파스칼 압력 데이터
24. BGA/UBA=연방 공중보건 사무국/연방 환경 사무국

조건

반응기에 30l의 Aerosil 200 정제(밀도 0.5kg/l)를 충전시킨다=15kg

반응기는 쓰레기 소각 공정으로부터의 물 함량이 약 20%인 130Nm³/h의 폐가스를 사용하여 24시간 동안 가동한다.

L₁=50% H₂O₂+50% 물, 디옥신을 함유하지 않음.

L₀=촉할물, 용적 유동 속도가 낮음, 디옥신을 함유하지 않음.

계산

1. 가스의 총량(습윤 가스)

$$130\text{Nm}^3/\text{h} \times 24\text{h}/\text{d} \times 10\text{d} = 31,200\text{Nm}^3$$

2. 가스의 총량(건조 가스)

$$31,200 \times 0.8 = \text{약 } 25,000\text{Nm}^3$$

3. 신선한 촉매의 디옥신 함량=0

디옥신(유입)-디옥신(배출)=디옥신(반응된 것)+디옥신(축적된 것)

1,2,3,6,7,8-헥사 CDF(TE=0.1)에 대한 계산예

$$\text{평균 유입 농도, 절대값} = 3.85\text{ng}/\text{Nm}^3$$

$$\text{평균 배출 농도} = 0.07\text{ng}/\text{Nm}^3$$

$$\text{촉매상에서의 최고 농도(최상층)} = 1.1870\text{ng}/\text{g}$$

$$\text{촉매상에서의 평균 농도(혼합 샘플)} = 0.099\text{ng}/\text{g}$$

$$\text{디옥신(유입)} = 3.85 \times 25,000 = 96,250\text{ng} = 100\%$$

디옥신(배출)= $0.07 \times 25.000=1,750\text{ng}$ =1.8%
 디옥신(축적된 것)(최고치)= $1.1870 \times 1000\text{g/kg} \times 15$ =17,805ng
 =18.5%
 디옥신(축적된 것)(평균)= $0.099 \times 1000 \times 15$ =1.485[ng]
 =1.54%

이로부터 이 성분의 80내지 97%가 반응됨이 추정된다. 모든 성분들에 대해 계산한다 : 표 9참조.

결과

조악한 가스 스트림의 디옥신 평균 오염도는 $4.19\text{ng TE(BGA)}/\text{Nm}^3$ (3.9 내지 4.61)이다.

정화된 가스의 평균 농도는 $0.014\text{ng TE(BGA)}/\text{Nm}^3$ (0.010 내지 0.017)이다.

시스템에서 제거된 디옥신의 평균 비율은 99.67%(표 8참조)이다.

축매상에는 평균 0.050ng TE/g 축매가 있다. 최상의 축매층에서의 피크값은 약 0.635ng TE/g 이다.

가스 스트림을 거쳐 약 $104,750\text{ng TE}$ 가 공급된다. 방출량은 약 350ng TE 이다. 축매상에 약 750ng TE 가 발견된다. 이로부터 축매상에서 평균 99%의 디옥신이 파괴되고 10일에 걸쳐 약 0.7%가 축적됨이 추정된다.

시험 기간뿐만 아니라 시험후 공정을 연속적으로 가동할 경우, 황산이 축매상에 축적되는 것이 관찰된다.

이 황산은 연도가스(flue gas)의 잔유 SO_2 의 과산화수소와의 반응으로부터 유래한다. 이는 증기압이 수압보다 현저히 낮기 때문에 매우 농축된 형태로 축매상에 존재한다. 여기서, 디옥신은 과산화수소에 의해 산화되는 것이 아니라 H_2O_2 및 H_2SO_4 로부터 중간체로서 생성되는 카로산에 의해 산화된다는 것을 알 수 있다. 매스 밸런스는 각각의 모든 성분들에 대해 그런 것이다. 산화에 의해 Cl_6 이하의 적게 염화된 디옥신 및 푸란이 우선적으로 파괴되는 것이 명백하다. Cl_9 이하의 많이 염화된 디옥신 및 푸란이 덜 유독할 수록 서서히 산화된다.

[표 1]

고세 샘플링 조건 및 관련된 샘플링 지점의 기술

매트릭스 또는 제거지점	할당된 샘플번호	기 술
SiO_2 (참조 샘플)	P 1.1	SiO_2 정제를 원료 저장통으로부터 가동기로 취한다.
SiO_2 (최상층)	P 2.1	폐가스를 3회 연속 샘플링한 후, 축매물 최상부에서 개방하고 SiO_2 고정상의 최상층을 가동기로 제거한다.
SiO_2 (혼합 샘플)	P 2.2	상기 샘플링 종결 및 최상층 제거후, 전체 축매물 가동기로 용기에 방출시키고 완전히 혼합한다. 샘플을 혼합 용기로부터 취한다.

[표 2]

폐가스 샘플링에 대한 측정 및 샘플링 지점(기술적 데이터)의 기술

연도가스 통로에서 측정지점의 위치	할당된 샘플 번호	도관단면 (m^2)	가장자리 길이(m)	직경 (m)	유입부의 길이(m)	배출부의 길이(m)	샘플링 지점이 측정에 관한 VDI 지침서 2066, 1면의 필요조건을 만족시키는가ppm
축매사용전의 조악한 가스	P 3.1-3	0.03 (원형)		0.1	0.1	0.1	아님, 샘플링은 일정하지 않음. 폐가스 샘플은 플랜지 유리관을 거쳐 취해짐.
축매사용후의 정화된 가스	P 4.1-3	0.03 (원형)		0.1	0.2	0.2	아님, 샘플링은 일정하지 않음. 폐가스 샘플은 플랜지 유리관을 거쳐 취해짐.

a. 원형, 사각형 또는 직사각형

[표 3]

샘플 및 분석에 대한 조사						
비트 위치	샘플링 일자	샘플링 시간	샘플링 번호	샘플 용적 (m ³) ^a	O ₂ 정상화 인자 (%O ₂ -11%O ₂)	PCDF/D
SiO ₂ (참조 샘플)	19.09.91	a	P 1			x
SiO ₂ (최정증)	19.09.91	a	P 2.1			x
SiO ₂ (혼합 샘플)	19.09.91	a	P 2.2			x
축매사용전의 소각한 가스	17.09.91	0900-1500	P 3.1	10.136	0.98	x
축매사용후의 정화된 가스	17.09.91	0900-1500	P 4.1	10.579	0.98	x
축매사용전의 조악한 가스	18.09.91	0830-1430	P 3.2	10.043	1.00	x
축매사용후의 정화된 가스	18.09.91	0830-1430	P 4.2	10.804	1.00	x
축매사용전의 조악한 가스	19.09.91	0730-1330	P 3.3	10.542	0.89	x
축매사용후의 정화된 가스	19.09.91	0730-1330	P 4.3	10.296	0.89	x

a 가동기에 의한 샘플링
b 0°C, 1.013hPa, 건조

[표 4]

SiO ₂ 들의 PCDF/D 농도 (참조 샘플: P 1.3, 최정증: P 2.1, 혼합 샘플: P 2.2)			
샘플 번호	P 1.3	P 2.1	P 2.2
PCDF/PCDD	ng/g	ng/g	ng/g
총 비프라 CDF	b	3.52	0.22
총 킬라 CDF	b	3.63	0.41
총 헤사 CDF	b	8.16	0.64
총 헵타 CDF	0.004	6.13	0.53
옥타 CDF	<0.004	1.54	<0.11
총 메브라 내지 옥타 CDF	0.004	24.98	1.78
2378-비프라 CDF*	<0.0009	0.148	0.030
12378-/12348-킬라 CDF*	<0.0014	0.493	0.035
23478-헵타 CDF*	<0.0014	0.372	0.333
123478-/123478-헵타 CDF*	<0.0015	0.880	0.069
123678-헵사 CDF*	<0.0016	1.187	0.099
123789-헵사 CDF	<0.0016	0.070	0.004
234678-헵사 CDF	<0.0016	0.816	0.084
1234678-헵타 CDF	0.0035	5.292	0.433
1234769-헵타 CDF	<0.0005	0.123	0.010
총 비프라 CDD	b	0.14	b
총 킬라 CDD	b	0.49	0.03
총 헤사 CDD	b	0.70	0.05
총 헵타 CDD	b	1.09	0.12
옥타 CDD	0.008	1.43	0.18
총 메브라 내지 옥타 CDD	0.008	3.87	0.36
2378-비프라 CDD*	<0.0008	0.013	<0.001
12378-킬라 CDD*	<0.0011	0.062	0.006
123478-헵사 CDD*	<0.0023	0.041	<0.004
123678-헵사 CDD*	<0.0023	0.069	<0.004
123789-헵사 CDD*	<0.0023	0.043	<0.004
1234678-헵타 CDD	<0.0035	0.806	0.062
총 메브라 내지 옥타 CDF/C	0.012	23.86	2.18
Getacoffiv*에 따른 총 PCDF/D	b	1.933	0.148
TE(BGA 184)	<0.0001	0.035	0.020
TE(NATO/CCMS 1988)	<0.0001	0.036	0.053
TE(NATO/CCMS incl. NWG)	0.0035	0.039	0.035

특별히 언급되지 않으면 검출이 안된 동종체 또는 동족 그룹의 총량 및 독성 당량(TE)은 고려되지 않는다.

a SP-2331상에서 크로마토그래피로 분리할 수 없는 동종체

b 검출불가능

[표 5]

BGA(베를린) 및 NATO/CCMS의 제한에 따른 2378-테트라 CDD

PCDF/D	BGA 1984	NATO/CCMS 1988
2378-테트라 CDD	1.0	1.0
12378-펜타 CDD	0.1	0.5
123478-헥사 CDD	0.1	0.1
123678-헥사 CDD	0.1	0.1
123789-헥사 CDD	0.1	0.1
1234678-헵타 CDD	0.01	0.01
옥타-CDD	0.001	0.001
2378-테트라 CDF	0.1	0.1
12378-펜타 CDF	0.1	0.05
23478-펜타 CDF	0.1	0.5
123478-헥사 CDF	0.1	0.1
123678-헥사 CDF	0.1	0.1
123789-헥사 CDF	0.1	0.1
234678-헥사 CDF	0.1	0.1
1234678-헵타 CDF	0.01	0.01
1234789-헵타 CDF	0.01	0.01
옥타 CDF	0.001	0.001
Σ 테트라 CDD	0.01	0
Σ 펜타 CDD	0.01	0
Σ 헥사 CDD	0.01	0
Σ 헵타 CDD	0.001	0
Σ 테트라 CDF	0.01	0
Σ 펜타 CDF	0.01	0
Σ 헥사 CDDF	0.01	0
Σ 헵타 CDF	0.001	0

샘플의 TE값은 관련된 농도와 상응하는 TEF를 곱하고 생성물에 더해 계산한다. 계산된 총값은 관련된 동족 그룹의 2378-Cl-치환된 동종체를 함유하지 않는다는 것을 고려해야 한다.

[표 6]

측매(P 3.1-3) 사용전의 조악한 가스중의 PCDF/D 농도 참조상태 : 0℃, 1,013hPa, 건조, 11% O₂로 정
상화

샘플 번호	P 3.1	P 3.2	P 3.3
PCDF/PCDD	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³
총 테트라 CDF	58.3	42.0	50.3
총 펜타 CDF	56.1	47.1	49.7
총 헥사 CDF	27.5	27.0	37.0
총 헵타 CDF	15.9	16.1	17.4
옥타 CDF	3.6	4.9	<1.8
총 테트라 내지 옥타 CDF	161.4	137.1	154.4
2378-테트라 CDF	1.61	1.55	1.78
12378-/12348-펜타 CDF ^a	5.13	4.28	4.30
23478-펜타 CDF	2.21	2.38	2.84
123478-/123479-헥사 CDF ^a	3.21	3.22	4.45
123678-헥사 CDF	3.4	3.39	4.75
1234678-헥사 CDF	0.23	0.29	0.30
234678-헥사 CDF	1.94	3.03	3.42
1234678-헵타 CDF	12.57	12.07	14.13
1234789-헵타 CDF	0.40	0.59	0.36
총 테트라 CDD	3.8	4.9	5.8
총 펜타 CDD	8.8	10.6	12.1
총 헥사 CDD	7.2	9.3	9.5
총 헵타 CDD	9.2	8.8	10.0
옥타 CDD	10.8	11.9	10.6
총 테트라 내지 옥타 CDD	39.8	45.5	48.0
2378-테트라 CDD	0.39	0.37	0.44
12378-펜타 CDD	1.19	1.21	1.61
123478-헥사 CDD	0.40	0.45	0.53
123678-헥사 CDD	0.67	0.84	0.87
123789-헥사 CDD	0.59	0.77	0.85
1234678-헵타 CDD	4.45	4.49	4.89
총 테트라 내지 옥타 CDF/C	201.2	182.6	202.4
TE(BGA 1984)	4.05	3.90	4.61
TE(NATO/CCMS 1988)	3.74	3.92	4.78
TE(NATO/CCMS NWG 포함)	3.74	3.92	4.78

특별히 언급되지 않으면 검출이 안된 동종체 또는 동족 그룹의 총량 및 독성 당량(TE)은 고려되지 않는다.

a SP-2331상에서 크로마토그래피로 분리할 수 없는 동종체.

[표 7]

목록 (P 4.1-3) 사용후의 정화된 가스중의 PCDF/D 농도 상한값: 0ppb, 1,013bPb, 전소, 1)%, O₂로 정화

유형 번호	P 4.1	P 4.2	P 4.3
PCDF/PCDD	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³
총 비브라 CDF	b	0.57	0.03
총 비브라 CDF	0.65	0.07	0.03
총 비브라 CDF	0.15	0.17	0.10
총 비브라 CDF	0.20	0.26	0.16
총 비브라 CDF	0.32	0.36	0.09
총 비브라 비제 촉매 CDF	0.72	0.93	0.41
2378-비브라 CDF	<0.004	0.004	0.003
12378-비브라 CDF*	0.006	0.006	0.005
23478-비브라 CDF*	0.006	0.007	0.004
123478-비브라 CDF	0.028	0.021	0.014
123678-비브라 CDF	0.017	0.019	0.012
123789-비브라 CDF	<0.003	<0.007	<0.002
234678-비브라 CDF	0.037	0.042	0.027
1234678-비브라 CDF	0.146	0.184	0.114
1234789-비브라 CDF	0.007	0.010	0.006
총 비브라 CDD	b	b	b
총 비브라 CDD	b	b	b
총 비브라 CDD	b	b	b
총 비브라 CDD	0.16	0.19	0.12
총 비브라 CDD	0.66	0.84	0.52
총 비브라 비제 촉매 CDD	0.83	1.03	0.64
2378-비브라 CDD	<0.002	<0.003	<0.003
12378-비브라 CDD	<0.004	<0.005	<0.004
123478-비브라 CDD	<0.012	<0.005	<0.013
123678-비브라 CDD	<0.012	<0.005	<0.013
123789-비브라 CDD	<0.012	<0.005	<0.013
1234678-비브라 CDD	0.068	0.108	0.073
총 비브라 비제 촉매 CDD/C	1.55	1.96	1.05
TE (HGA 1984)	0.014	0.017	0.010
TE (NATO/CCMS 1988)	0.061	0.077	0.040
TE (NATO/CCMS NWG포함)	0.024	0.024	0.020

특히 언급되지 않으면 검출이 안된 동종체 또는 동족 그룹의 총량 및 독성 당량(TE)은 고려되지 않는다.

a SP-2331상에서 크로마토그래피로 분리할 수 없는 동종체.

b 검출불가능

[표 8]

특이(P 4.1 3) 사물들의 분리된 PCDF/TE의 비율			
계통 번호	P 4.1	P 4.2	P 4.3
세지치 비율	%	%	%
총 테트라 CDF	b	99.83	99.94
총 헥사 CDF	99.91	99.85	99.94
총 헥사 CDF	99.46	99.37	99.73
총 헥사 CDF	98.72	98.35	99.08
옥타 CDF	91.11	92.55	<95.00
총 테트라 헥사 옥타 CDF	99.56	99.32	99.73
2378-테트라 CDF	>95.75	99.74	99.83
12378-12348-헥사 CDF ^a	99.84	99.81	99.69
23478-헥사 CDF	99.64	99.71	99.65
123478-123479-헥사 CDF ^a	99.13	99.35	99.60
123678-헥사 CDF	99.50	99.44	99.75
123789-헥사 CDF	>98.70	>97.99	>99.33
234678-헥사 CDF	98.08	98.61	99.21
1234678-헥사 CDF	98.94	98.48	99.19
1234789-헥사 CDF	98.25	97.29	97.50
총 테트라 CDD	b	b	b
총 헥사 CDD	b	b	b
총 헥사 CDD	b	b	b
총 헥사 CDD	98.37	97.84	98.80
옥타 CDD	93.79	92.94	95.09
총 테트라 헥사 옥타 CDD	97.91	97.74	98.67
2378-테트라 CDD	>98.49	>99.19	>99.32
12378-헥사 CDD	>99.60	>99.59	>99.75
123478-헥사 CDD	>97.00	>98.89	>97.35
123678-헥사 CDD	>98.21	>99.40	>98.61
123789-헥사 CDD	>97.97	>99.35	>98.47
1234678-헥사 CDD	98.02	97.59	91.80
총 테트라 헥사 옥타 CDF	99.23	98.93	99.48
BGA/UBA 1984	93.60	99.93	99.78
NATO/CCMS 1988에 따른 TE	99.67	99.35	99.79
TE:NATO/CCMS NWG 98	99.36	99.86	99.60

비검출된 동종류 또는 동족 그룹의 총량 및 독성 당량(TE)은 고려되지 않는다.

a SP-2331상에서 크로마토그래피로 분리할 수 없는 동종체.

b 계산불가능

[표 9]

각각의 성분들의 함량(%) 및 전환율(%)

성분	유입 (%)	배출 (%)	촉매상의 최상층 (%)	촉매상의 중간층 평균값 (%)	평균 전환율 (%)
총 테트라 CDF	100.00	0.07	4.21	0.26	99.67
총 펜타 CDF	100.00	0.10	6.63	0.48	99.42
총 헥사 CDF	100.00	0.46	16.05	1.26	98.28
총 헵타 CDF	100.00	1.26	22.34	1.86	96.89
옥타 CDF	100.00	9.06	32.61	0.00	90.94
총 테트라 내지 옥타 CDF	100.00	0.45	9.93	0.71	98.84
2378-테트라 CDF	100.00	0.14	5.39	0.36	99.49
12378-/12348-펜타 CDF	100.00	0.15	6.34	0.46	99.39
23478-펜타 CDF	100.00	0.26	9.01	0.80	98.94
123478-/123479-헥사 CDF	100.00	0.58	14.56	1.14	98.28
123678-헥사 CDF	100.00	1.74	18.51	1.54	96.71
123789-헥사 CDF	100.00	0.00	15.37	0.88	99.12
234678-헥사 CDF	100.00	1.26	17.51	1.80	96.93
1234678-헵타 CDF	100.00	1.15	24.15	2.09	96.77
1234789-헵타 CDF	100.00	2.37	16.40	1.33	96.30
총 테트라 CDD	100.00	0.00	1.74	0.00	100.00
총 펜타 CDD	100.00	0.00	2.80	0.17	99.83
총 헥사 CDD	100.00	0.00	4.85	0.35	99.65
총 헵타 CDD	100.00	1.64	7.01	0.77	97.59
옥타 CDD	100.00	6.13	7.84	0.97	92.90
총 테트라 내지 옥타 CDD	100.00	1.88	5.23	0.51	97.61
2378-테트라 CDD	100.00	0.00	0.15	0.00	100.00
12378-펜타 CDD	100.00	0.00	2.78	0.27	99.73
123478-헥사 CDD	100.00	0.00	5.35	0.00	100.00
123678-헥사 CDD	100.00	0.00	5.22	0.00	100.00
123789-헥사 CDD	100.00	0.00	3.50	0.00	100.00
1234678-헵타 CDD	100.00	1.95	6.59	0.81	97.25
총 테트라 내지 옥타 CDF/D	100.00	0.78	8.86	0.66	98.56

조악한 가스의 농도가 약 4.2ng TE/m³일 때 PCDD/F의 약 99.67%가 가스로부터 제거된다. 약 0.7%는 촉매상에 축적된다. 평균적으로, 98.95%가 산화적으로 파괴된다. 각각의 성분 분석은 Cl₆ 이하의 적게 염화된(또한, 보다 유독한) 화합물이 우선적으로 산화된다는 결과를 나타낸다. 소위 세베소(Seveso) 디옥신(2,3,7,8-TCDD)은 완전히 파괴된다. 연도 가스의 잔유 SO₂함량이 산화반응에 결정적인 역할을 하는 것으로 추정된다. 이 과정 동안, SO₂는 반드시 H₂O₂와 함께 H₂SO₄ 단계를 거쳐 H₂SO₅(카로산)로 전환된다. 추가로, 황산은 촉매상에 농축된다. 이 황산은 과산화수소와 함께 카로산을 생성시킬 수 있다. 카로산의 산화 작용은 과산화수소 단독의 산화 작용보다 상당히 크고, 디옥신을 파괴하기에 충분한 것으로 여겨진다.

하기 방법들을 측정법으로 사용한다 :

SO₂ UV 흡착법[로즈마운트사(Rosemount Company), 비노스 시리즈(Binos series)]

NO_x 화학 발광법(로즈마운트사, 타입 950 또는 951) 디옥신 반응로 전의 PCDF 및 PCDD의 분석용으로는 HRGC/LRMS 시스템(MSD)를 사용하고 ; 반응로후의 분석용으로는 HRGC/HRMS 시스템을 사용한다. 샘플은 C-1234 테트라 CDD 표준을 사용하여 XAD-2 카트리지로 취한다.

[표 10]

쓰레기 소각 공정에서의 PCDD/CDF 폐가스 정화

소각 공장	PCDD/PCDF 폐가스 정화	PCDD/PCDF 농도 (ng TE/m³)		폐가스량 (m³/h)
		조악한 가스	정화된 가스	
파일로트 공장				
MVA 뒤셀도르프 (Dusseldorf)	활성 코크스 흡착제	2.4 내지 2.7 ⁽¹⁾	0.022 내지 0.025	2,000
MVA 스타펠펠트 (Stapelfeld)	활성 코크스 흡착제	1.6 내지 5.8 ⁽¹⁾	0.026 내지 0.079	100
MVA 플뢰저스타이그 (Flörssteig)	활성 코크스 흡착제	0.6 내지 1.0 ⁽¹⁾	0.03 내지 0.05	200
SMVA 머링 (Simmering)	활성 코크스 흡착제	1.0 내지 9.3 ⁽¹⁾	0.05	200
가동 공장				
SMVA 쇤니체 (Schöneiche)	활성 코크스를 가하는 건조 부가제공정	0.34 내지 1.74 ⁽²⁾	0.011 내지 0.022	17,000
MVA 노이파른 (Neufahrn)	건조 부가제 공정 ⁽²⁾	측정안함	0.09	18,000
MVA 뒤셀도르프	히스(Hearth)형 화로 코크스/활성 코크스 흡착제	1-5 ⁽³⁾	<0.1 ⁽²⁾	3×160,000
RZR 헤르텐 (Herten)	히스(Hearth)형 화로 코크스/활성 코크스 흡착제	1-5 ⁽³⁾	<0.1 ⁽²⁾	70,000

(1) 분진, 할로겐 및 이산화황에 대한 제거 단계후에 측정.

(2) 증기 생성후

(3) 폐가스로부터 PCDD/PCDF를 특별히 정화하는 단계가 없음.

(4) 디자인 밸브

(5) 전기여과후

MVA=쓰레기 소각 공정

SMVA=특정 쓰레기 소각 공정

제공 ; [디옥신 및 푸란 오염에 대한 법률 규정 및 측정], 미카엘 랑게 박사(Prof. Dr. Ing. Michael Lange), VBA 베를린, 1991년 9월 17-18일, VDA 회의에서의 강연.

본 발명에 따른 공정을 제1도에 설명하였다. 상세하게, 도면은 하기를 나타낸다 :

1 연도 가스 세정후 호이센스탐(Heusenstamm)의 쓰레기 소각 공정의 도입구

2 수증기 함량을 감소시키기 위한 콘덴서

3 촉합물 방출

4 촉합물 방출

5 촉합물 방출

6 전기 가열기

7 유리 고정상 반응기

8 촉합물 방출

9 촉합물 방출

10 촉합물 방출

11 세정기 유출물(HNO₃)

12 팩킹(packing)된 세정기

13 세정기 순환용 펌프

P 압력조절

(57) 청구의 범위

청구항 1

폐가스를 임의로 고정상 또는 유동상에 통과시키고 카로산(Caro's acid)인 H₂SO₅ 또는 이의 염들중의 하나와 접촉시킴을 특징으로 하여, 임의로 NO_x를 함유하는 폐가스로부터 할로겐화 유기 화합물을 제거하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 폐가스에 임의로 SO₂를 보충하고, 임의로 고체의 고정상 또는 유동상에 통과시킨다음,

H_2O_2 와 접촉시킴으로써, 카로산을 동일 반응계내에서 생성시킴을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 폐가스를 고체의 고정상 또는 유동상에 통과시키고 동시에 H_2O_2 와 H_2SO_4 와의 혼합물을 고체에 분무함을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 고체를 폐가스 스트림에 도입하기 전에, H_2SO_4 로 함침시키고 H_2SO_4 를 적용시킴을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 고체를 폐가스 스트림에 도입하기 전에, H_2SO_4 로 함침시키고 H_2SO_4 를 적용시킴을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 고체를 폐가스 스트림에 도입하기 전에, 카로산 또는 이의 염의 수용액으로 함침시킴을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 고체를 폐가스 스트림에 도입하기 전에, 카로산 또는 이의 염의 수용액과 함께 분무함을 특징으로 하는 방법.

도면

도면1

