

초임계법을 이용한 난분해성 유해물질인 폴리염화비페닐(PCB)의 무해화 처리에 관한 총설(1)

김정성·박윤열·김성윤*

대구대학교 과학교육학부 · 부산정보대학 환경화학계열 · 일본 동경공업대학 원자로 공학연구소
(2000년 9월 13일 접수)

Letters on Innoxious Treatment of Recalcitrant Nobiodegradable PCB Using Supercritical Method(1)

Jung-Sung Kim, Yoon-Yul Park* and Seong-Yun Kim**

Dept. of Chemistry Education, Taegu University, Kyungbook Kyungsan 712-714

*Pusan College of Information Technology, Pusan 616-737

**Tokyo Institute of Technology, O-okayama, Meguro-ku Tokyo 152-0033 Japan

(Manuscript received 13 September, 2000)

Attempts have been made to use Supercritical fluids for industrial purpose in a variety of fields and some of them, are already in practice. However, basic chemical properties of supercritical fluids have not been understood well.

The present paper presents the results of physicochemical studies on Supercritical fluids as well as the application of supercritical fluids to industry. The detail is as follows PCB and organic compounds.

Key words : Supercritical fluids

1. 서론

우리 생활에 편리함을 목적으로 지금까지 사용되어지고 있는 유기화합물인 플라스틱류, 농약류, 비닐류 등은 화학공업이 발전함에 따라 다방면으로 이용되어지고 있으며 그 수요도 날로 증가되고 있다. 그런데 그들의 유해성 때문에 DDT(dichlorodiphenyl trichloroethane)나 PCB(poly chlorinate biphenyl)등이 그 제조나 판매 등을 금지시키기에 이르렀으며, 오래 전에 만들어진 변압기(변압기의 수명은 30년 이상)와 축전기에는 여전히 PCB는 아직도 우리 생활 곳곳에 존재하고 있으며 우리 지구상의 생태계는 그것들에 의해서 하천, 호수, 토양 등이 이미 크게 오염되어 있다.

화학물질로 인한 호르몬 교란은 환경호르몬(외인성 내분비교란물질)문제라고도 부르는데, 1996년에 미국의 Colborn등이 쓴 Our Stolen Future라는 책이 발간된 이래 전세계적으로 더욱 관심을 모으고 있다.

영국의 육새송이는 수컷의 기능이 약화되어 암컷화가 진행되고 있으며 미국 오대호의 갈매기들은 수컷이 알을 품고 새끼를 기르는 이상행동이 관찰되었다. 네덜란드의 물개들도 성기가 왜소화하고 성기능이 저하되어 그 수사 격감하고 있다고 한다. 노르웨이 북극곰 가운데 암수 양성을 갖춘 새끼들이 늘고 있고, 그 양성 곰의 몸에서 환

경호르몬의 일종인 PCB가 검출되었다고 보고하고 있으며 스코틀랜드나 일본 등지에서 남성의 정자가 정상치로부터 감소해 가는 불남증후군 사례가 잇따라 보고되고 있다.

이러한 이유 등으로 유엔 세계환경계획에서는 오는 2000년말까지 소위 「더러운 12가지[PCB와 같은 산업폐기물뿐만 아니라 DDT, 독사펜(제초제), 클로코텐(살충제)과 같은 농약도 포함]」으로 불리는 독극성 화학물질 방출을 규제하는 법적 근거를 마련하는 구체적인 방안을 협의하였다.

환경 재난이 빈발함에 따라 환경에 대한 연구가 본격화하게 되면서, 지구환경에 부담이 없는 새로운 환경친화처리기술들이 주목받고 있다.

따라서 본 연구에서는 난 분해성 유해물질인 PCB의 분해 및 무해화 처리기술에 관하여 소개함으로써 환경분야에 종사하는 이들에게 관심을 제고할 수 있는 기회를 마련하고자 하며 최종적으로 우리가 연구한 초임계액에 의한 핵폐기물의 처리와 유해성 폐기물의 처리에 관한 새로운 연구를 발표하려고 한다.

2. PCB란?

PCB는 인공적으로 합성된 독성 화합물이며 Table 1

에 그 특성에 관하여 나타내었다. PCB는 열교환 매체, 접착제, 내염제, 절연 용액 등 공장에서 가정에 이르기까지 널리 그리고 장기간에 걸쳐 사용되어 왔으며, 그 축적성과 강한 독성 때문에 사회문제가 되고 있다. PCB는 2개의 벤젠에 수소 및 염소가 치환된 구조를 가지고 있다(Fig. 1).

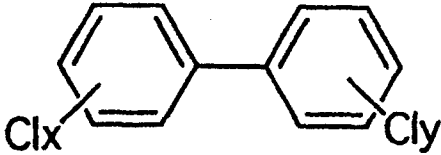


Fig. 1. Structure of the P.C.B

Table 1. Properties of the P.C.B

1. Non-combustible, heat. cooling no change
2. Insulation
3. Chemical stability is good for Acid, Base
4. Insoluble on water, but soluble on Organic comp.
5. Good adhesive.

PCB는 1881년 Schmidt와 Shultz에 의해 최초로 합성되었으며, 1921년 미국에서 공업적으로 생산하기 시작하였다. Fig. 2에서와 같이 PCB는 세계적으로 약 120 만톤이 생산되어 졌다고 보고되어 왔다. 각국의 PCB 보관량을 보면 미국이 43 만톤, 프랑스 20 만톤, 독일 12 만톤, 영국 6 만 6천톤 그리고 일본은 5만 9천톤에 이르고 있다. PCB류는 209종류에 달하는 많은 이성체로 구성되어 있는데(실제의 시판제품은 100종류가 넘는 것으로 확인됨), 모두가 매우 높은 안정성과 생체에 축적하는 성질을

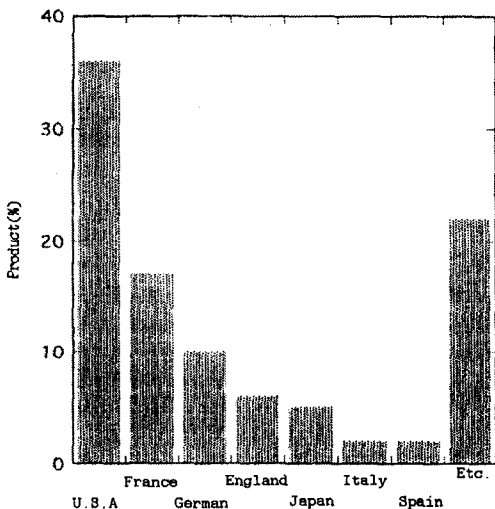


Fig. 2. Production P.C.B of the world.

가지고 있다. 또한 절연성과 불연성이 뛰어나, 변압기·축전기를 비롯한 여러 전기 장치에서 냉각제와 윤활제로 널리 사용된다(Table 2 참조). PCB는 DDT와 함께 작용하면 DDT의 독성을 증가시키는 특성을 가지고 있으며 진작부터 환경 잔류성이 우려되어 왔다. 유럽 의회에서는 PCB란 0.005% 이상의 PCB류를 함유하는 유동체라고 정의를 내리고 있는데, 영국의 환경위생 연구소에서 발표한 PCB류의 에스트로겐작용을 살펴보면 처음에는 에스타디올의 약 100만분의 1정도로 매우 미약하다고 생각했는데, 마우스 자궁 에스트로겐 수용체 결합에세이 법이라는 방법으로 측정해 본 결과 에스타디올의 42분의 1에서 90분의 1정도의 활성을 가지고 있다는 것이 밝혀졌다.

Table 2. Occupancy of the P.C.B

Insulation oil (transformer)	Building, Hospital, Ship, Mercury lamp, Fluorescence lamp.
Heat medium (heating, cooling)	Chemical engineering, Food, Synthetic resin
Lubricant.	High pressure lubricant. Vacuum pump oil. High temperature lubricant.
Plasticizer	Cable coating, Insulating tape
Paint	Fire retardant, Corrosion proof, Water resistance, Chemical resistance
Eta.	Additional agent

3. PCB의 독성·환경오염

PCB는 난분해성과 고축적성의 특성을 가지고 있으며 생물에 축적되는 정도를 보면 다음과 같다. PCB의 안전성 및 지방에의 용해성은 물질의 농도가 표준 수질 오염 측정 방법에 의하면 매우 낮더라도, 이러한 잔류 물질이 물에 사는 식물 플랑크톤과 동물 플랑크톤에 섭취되면 이들의 몸안에 250배, 500배로 축적되고, 이것을 먹고사는 갑각류나 빙어에서는 4만5000배, 83만5000배로 농축되며 다시 그 상위 먹이 사슬 관계에 있는 송어류는 280

Table 3. Environmental toxicity of the P.C.B

Nobiodegradable, High-grade, Chronic toxicity	
Regulation Standard, first class measured chemicals law of waste disposal	
Tolerance Standard for body	5µg/kg
Food Standard for P.C.B	3mg/ℓ (ppm)
Soil. water quality	0.0005mg/ℓ
Standard of back water	0.003mg/ℓ
Effluent Standard of Waste disposal	0.003mg/ℓ

만배, 또 그 위의 최종 숙주인 재갈매기나 인간에게까지 올 때는 최고 2500만 배까지 농축되어 체내에 섭취될 수 있다는 것이다. 이러한 축적 효과는 가히 상상을 초월한 효과가 아닐 수 없다. PCB의 환경독성과 그 규제값을 Table 3에 나타내었다. PCB의 흡수·배출은 PCB의 염소수 및 염소의 위치에 따라 다르지만, 생체에 대하여 높은 흡수율을 가지고 있다.

4. PCB의 공해

PCB는 현존하는 유기화합물 중에서 가장 안전한 물질의 하나이다. 예전에는 변압기나 콘덴서의 절연유로서 많이 사용되어 전자 등의 기계류 외에도 냉장고, 세탁기 등의 가전제품에는 반드시 필요한 물질이었다. 그러나 1966년에 PCB에 의한 환경오염이 처음으로 보고되었으며¹⁾, 1968년에는 PCB에 오염된 식용유가 원인으로 전신에 물질이 생기는 피해자가 속출한 가네미유(カネミ油)증 사건이 발생하였다. 문제의 가네미 倉庫회사의 생산공정을 Fig. 3에서 나타내었다. 이것은 전압기의 절연유로 쓰여진 PCB화합물의 cPCB, PCDFs가 가네미유증 사건의 원인으로 밝혀졌다. 그 결과 1972에 생산을 중단하였으나, 1993년 조사에 의하면 일본전국에 가네미유증 환자는 1867명에 이르고 있다. 그러나 현재 PCD는 세계적으로 100만톤이 보관되어 있다. 우리 나라에서는 1983년부터 수입이 금지되어 있다.

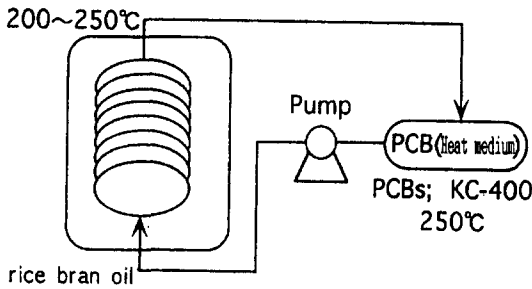


Fig. 3. Process of KANEMI Co.

일반 폐액이나 폐수 내에 함유된 PCB를 환경기준치 이하로 하는 문제는 현재 환경분야의 중요한 미해결 과제의 하나이다. 대만에서 PCB에 오염된 식용유를 사용한 산모에게서 태어난 아이들 가운데 성장지연, 사춘기의 성기 왜소증이 관찰되었다. 미국 오대호의 물고기를 많이 먹는 산모에게서 태어난 아기들 가운데 출생시 뇌의 크기가 작고 운동신경장애등을 경험하는 경우가 상대적으로 많은 것으로 조사됐다. 또 한국에서 발생한 환경호르몬에 의한 직업병으로서 국제적으로도 자주 인용되는 유명한 사례가 있다. 그것은 2-브로모프로판(2-bromopropane)에 의한 것으로서 '솔벤트에 중독 되면 불임'이란 제목으로 1997년 8월 모일간지에 게재되었다. 이 물질을 취급하는 근로자들에 대한 역학 조사에서 33명(여성 25명, 남성 6명)중 17명의 여성이 난소기능 저하

증, 6명의 남성이 정자 생성 저하증을 나타내었다. 또한 1995년 8월부터 실시한 낙동강 연안에 대한 어패류 잔류 특정유해물질을 조사한 결과 PCB등의 유기염소화합물이 검출됐다. 특히 사상구 신평·장림공단 하류 퇴적토에서 PCB가 고농도인 30~8천5백ppb나 검출됐고 가덕도 서안 일대에서 잡힌 어류의 PCB 최고 잔류농도는 6백 88ppb, 전어 91.6ppb, 도다리 78.6ppb등으로 나타났다.

문화체육부의 최근 조사에 의하면 변압기에 들어있는 PCB의 양은 약 10톤, PCB가 묻은 철관까지 합하면 약 20만톤에 이른다고 발표하였다. 문화체육부에서는 수억 원대에 이를 그 처리비가 변압기 교체계획을 세울 당시에는 미처 예상치 못했던 가뭄돈이 된 셈이다. 주한미군은 상당량의 PCB를 외국에 수출, 처리했으며, 한국전력도 지난해 약 350만톤의 PCB를 영국기업을 통해 소각 처리했다.

5. PCB처리기술

기존의 처리방법 및 현재 개발중인 소각처리, 알칼리 촉매분해법, 화학추출분해법, t-BuOK법, Bioremediation, 진공가열분해법, 금속나트륨법, 폭약에 의한 분해법, 용융촉매추출법, SCWO공정 등이 있는데 그 특징은 다음과 같다.

5.1. 소각처리

소각처리를 할 경우 1150°C(반응시간 2초, 산소 3%)에서 PCB를 분해한 결과 분해률이 99.9999%이상이면 소각장처리시설을 허가해준다. PCB 소각처리를 실용화한 예로서 일본에서 1987~1989년에 실시하였으며, 5500톤의 액체 PCB를 1400°C에서 분해하여 99.999%의 분해률을 실현하였다. 이 때의 처리를 계기로 PCB처리 기준을 정하였다. 그러나 소각처리의 문제점은 고열에서 가동하기 때문에 소각로의 관리가 어렵고, 미분해의 PCB가 포함된 회분이 남아있고, 소각장설치시 주변의 주민의 설득 등의 문제가 있다. 그러나, 충분한 관리시설이 갖추어지면, 안전하고 확실히 처리할 수 있을 것으로 기대된다.^{2,3)}

5.2. 알칼리 촉매분해(Base catalyzed decomposition, BCD)법

BCD법은 PCB등의 유기할로젠화합물을 화학적으로 탈염소화하는 기술로서, 1989년 미국환경보호청(EPA)에서 APEG의 대응기술로 개발한 처리방법이다.⁴⁾

BCD법의 원리를 Fig. 4에 나타내었다.⁵⁾ 즉, BCD법은 유기염소화합물에 수소공여체, 탄소계촉매 및 알칼리 용액을 첨가후, 상압의 질소분위기하에서 300~500°C로 가열하여 유기염소화합물중의 염소를 제거하는 방법이다. 최종생성물의 주생성물로 biphenyl(BP), biphenyl유도체, 중화생성물의 무기염 및 물이 생성된다. 본 방법은 오염물질의 유기염소화합물을 환원적으로 분해하며, 단시간에 허용 가능한 범위까지 감소시키는 방법이다. 비교적 소형의 장치로 처리가능하며, 그 예로 1991~1992년 미국 NewYork에서 약 3만m³의 PCB를 처리(PCB량은 10

0~600mg/kg)하였다. 그러나, 처리후에 잔류 PCB등이 남아 있는 것이 문제로 되었다.⁶⁾

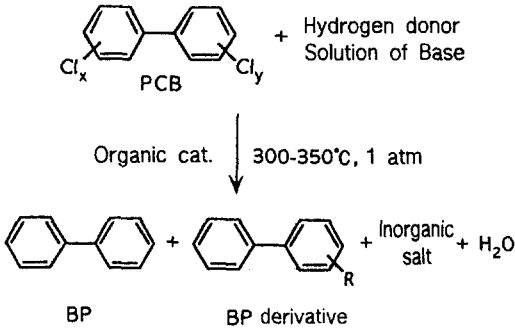


Fig. 4. Principle of the B.C.D method.

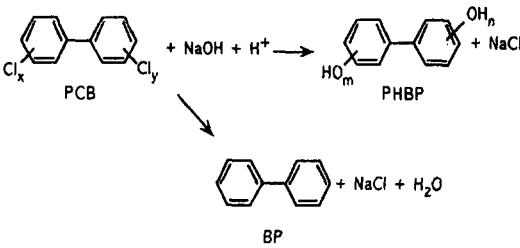


Fig. 5. Principle of chemical extraction.

5.3. 화학추출분해(DMI/NaOH)법

화학추출분해법은 상압의 200°C 정도에서 DMI등의 비프로톤계극성용매를 사용하여 절연유에 포함된 PCB를 용매추출하고 염소기를 활성화한다. 용매는 알칼리용액인 NaOH 등을 용해·활성화하여, PCB와 함께 반응시켜 촉매적 효과를 얻는다. PCB중의 염소는 알칼리와 반응하며, 소금(NaCl)등의 염으로 분리되고 -H 및 -OH가 치환되므로 PCB는 탈염소·무해화되어, 무해성분의 biphenyl등을 생성한다. 이와 같은 화학추출분해법의 원리를 Fig. 5에 나타내었다.⁷⁾ 이 분해법은 PCB와 같이 벤젠을 포함하고 있는 유기염소화합물, 즉 다이옥신등의 탈염소·무해화에도 사용할 수 있다.

5.4. t-BuOK법

기름에 잘 녹는 유기금속화합물(t-BuOK)을 PCB에 첨가하여, 가열반응을 통하여 PCB의 염소를 KCl로 제거하는 기술이다. PCB염소의 자리에 -OH 및 -H가 치환한다. 초기농도는 200mg-PCB/kg-기름(ppm)이하이다.

5.5. 촉매수소화탈염소법(t-BuOK)법

PCB를 파라핀계용매에 희석하여 첨가하며, Pd/C촉매하에서 수소가스에 접촉시켜 수소화탈염소반응으로 PCB의 염소를 HCl로 제거하는 기술이다. PCB염소의 자리에 -OH 및 -H가 치환한다. 초기농도는 15%이하이다.

5.6. Bioremediation

맹독성 화학물질에 오염된 토양을 정화하는데 미생물을 이용하는 것이 효과적임을 보여주는 사례들이 발표되고 있다. 미국 노스웨스턴 대학의 브루스 리트만 교수는 전세계 환경정보 네트워크 구축을 위한 「에코-이포마 96」 국제회의에서 「단세포 미생물들은 다양한 오염물질들을 섭취한 다음 무해한 부산물을 배출한다」며 「지구환경보전을 위해 좋은 미생물을 적극 활용하자」고 촉구했다.

미생물들은 오염물질의 화학결합을 해체하여 전자를 산소와 같은 「전자수용체」에 전달해준다. 미생물은 이 과정에서 발생하는 에너지와 탄소를 자기 번식에 이용한다. 이 같은 미생물 토양정화를 촉진하기 위해서는 미생물번식에 필요한 산소, 질소, 인등을 적절히 공급해주어야 한다. 대규모 오염 정화에 미생물이 효과적임을 처음 입증한 사례는 알래스카 연안에서 발생한 엑슨-발데스 석유유출 사고이다. 박테리아는 석유에 들어있는 수소탄화물을 섭취, 이산화탄소와 물로 분해함으로써 오염정화에 결정적 역할을 했다.

미생물 분해의 난점 가운데 하나는 염소 원자를 5개 이상 포함하는 PCB는 분해할 수 없는 문제가 있다. PCB의 염소 원자 수를 줄이는 수단으로서 자외선 분해를 이용하는 것을 미생물처리의 전 단계로 도입함으로써 이 난점을 해소할 수 있다. 이와 같은 자외선, 미생물분해법의 원리를 Fig. 6에 나타내었다.⁸⁾ 자외선은 254nm의 최대파장을 이용하고, 그 에너지를 이용하여 탄소 및 염소의 결합을 와해한다.^{9,10)} PCB를 분해하는 미생물은 1973년 M. Ahmed등이 폐수로부터 *Achromobacter*를 발견한 이래, *Alcaligenes*속, *Podococcus*속, *Arthrobacter*속 등의 미생물들이 보고되어지고 있다. 그 예로서 *Pseudomonas*. sp KKS102 株의 PCB대사경로(즉, PCB분해경로)에 관한 연구의 결과를 Fig. 7에 나타내었다.¹¹⁾ biphenyl의 분해균 *Pseudomonas*. sp. KKS102 株는 co-metabolism에 의해 PCB를 분해한다. co-metabolism은 미생물의 생육하기 위한 영양원이 되지 않는 물질을 분해하는 반응이므로, PCB도 함께 분해한다. PCB는 BphA(biphenyldioxygenase, 산소첨가효소) 및 BphB(탈수소효소)에 의해 2개의 수산기(물분자, -OH)를 도입한다(염소수가 적은 벤젠에 도입). BphC에 의해 벤젠을 파괴하여 황색화합물을 만든다. 이 황색화합물은 BphD(가수분해효소)에 의해 염화산(*Pseudomonas fluorescens* KKL102 株에 의해 분해된다) 및 탄소화합물로 분해한다. 생성한 C5화합물(2-hydroxypenta-2, 4-dienonate)은 BphE, BphF, BPHG의 각 효소에 의해 pyruvic acid 및 acetyl-CoA을 만들며, TCA주기에 공급한다. 최종적으로는 물과 이산화탄소를 생성한다.

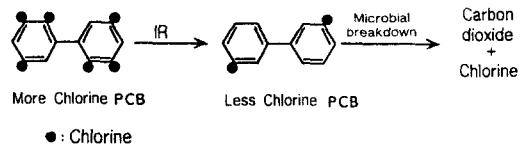


Fig. 6. Principle of UV and microbial breakdown.

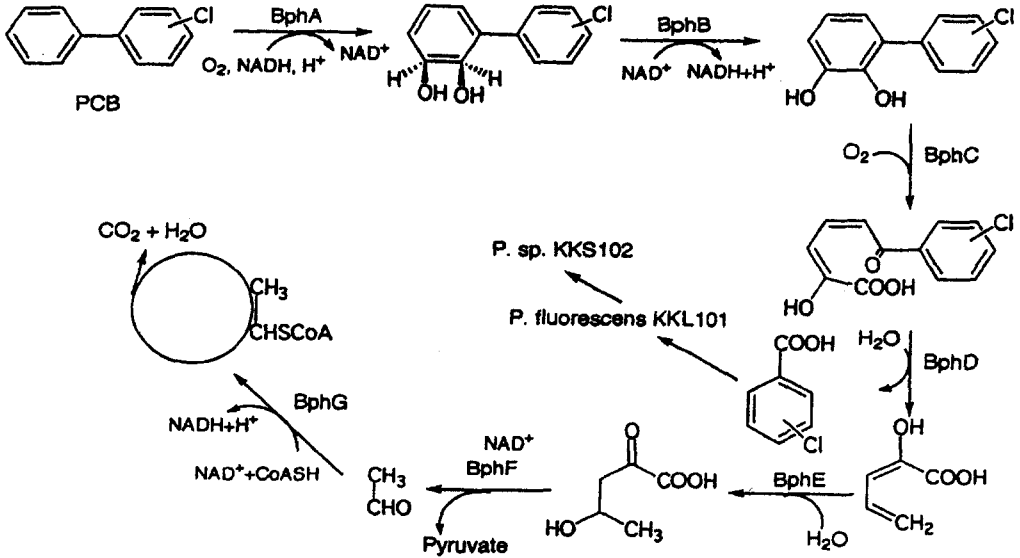


Fig. 7. Process of microbial breakdown.

5.7. 진공가열분해법

진공가열분해법의 기본원리는 감압에 의하여 trans部材에 부착·합침하고 있는 PCB의 끓는점을 상온이하로 하여 저온에서 증발 제거하는 기술이다. PCB의 특성을 충분히 습득하고 진공조건, 온도조건을 정할 필요가 있다. PCB의 제조사의 증류온도는 2~4염소화합물은 325~366℃, 8~10염소화합물은 435~450℃로 보고되어져 있다.¹²⁾ 모든 PCB는 이 조건에 따라 상압의 450℃에서 증발할 것으로 생각한다.

5.8. 금속나트륨(sodium dispersion, SD)법¹³⁾

금속나트륨은 98℃이하에서 표면에 산화막을 형성하는 고체이며, 이 산화막은 물, 알콜등과 반응하며 건조한 공기 중에서는 비교적 안정성이 있다. 이 고체상의 금속나트륨을 활성화하기 위하여 유동파라핀 등의 불활성 용매 중에 넣어, 고속 파쇄기 등을 이용하여 10μm이하의 초미립자 분산체로 만드는 방법이다. 이 나트륨 분산체는 SD법의 원리라고 하며 저온에서 활성이 높으며 취급하기가 비교적 좋아 종래에는 유기합성에 많이 사용했으나, 현재는 각종 반응촉매로서 공업적으로 사용하고 있다. SD법의 원리는 PCB를 포함한 trans oil을 불활성 가스분위기하에서 상압의 50~60℃정도의 반응조건에서 SD를 첨가하여 PCB를 분리·무해화하는 기술이다. 이와 같은 SD법의 원리를 Fig. 8에 나타내었다.¹⁴⁾ 즉, PCB의 염소수의 2배에 가까운 나트륨이 반응하여 PCB의 염소를 NaCl로 분리할 수 있다. 최종적으로 PCB는 biphenyl 및 NaCl로 분해한다. PCB를 무해화하는 화학적처리방법중에서 금속나트륨을 이용한 방법으로 Goodyear법 및 PCBX법이 있다. 그들의 특징을 표 4에 나타내었다. SD법은 다른 방법과 비교할 때 반응온도가 낮고, 발

화성용매를 사용하지 않고, 단시간에 처리하여 PCB를 검출한계(<2ppb)이하까지 무해화한다. 또한 SD법의 제조에서 PCB분해처리까지의 조작순서의 개요에 관하여 Fig. 9에 나타내었다. 이 처리기술은 현재 캐나다에서 실용화하고 있다.

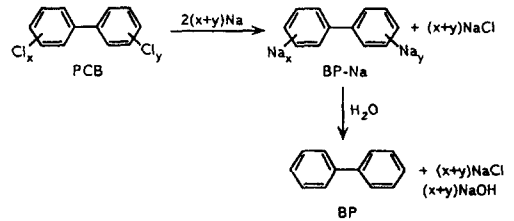


Fig. 8. Principle of S.D method.

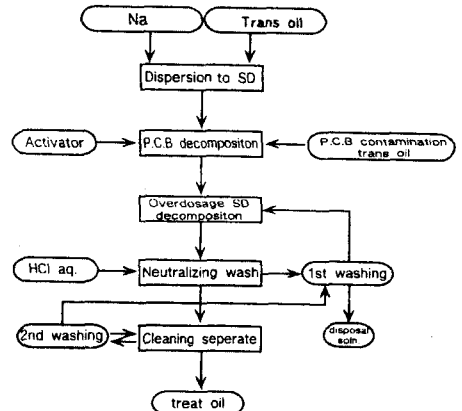


Fig. 9. Operation sequence of P.C.B decomposition in S.D method.

Table 4. Comparisons with P.C.B recipe using Na

	SD	Goodyear	P.C.B.X
Temperature	50~60℃	50~60℃	100℃)
Dispersion Solvent	Trans oil	THF	X
Reaction agent	Na	NaNp	Sodium of Amine
After treatment	Water	X	Filter
Conc. of P.C.B by treatment	ND(<2ppd)	1~3ppm	<2ppm

5.9. 폭약에 의한 분해법

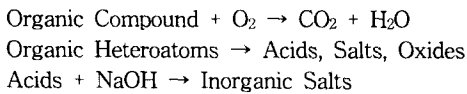
PCB류의 골격을 가진 유기할로젠화합물을 순간적으로 분해하는 기술이다. 이 기술은 폭약이 폭발할 때 고온·고압의 분위기를 응용한 것이며, 유기염소화합물을 99.9999%의 높은 분해률로 처리한다. 과산화칼슘을 첨가하므로 염소를 염화칼슘으로 회수한다. 이 기술은 변압기를 해체하지 않고 그대로 처리할 수 있는 장점이 있다.

5.10. 용융해 촉매추출(catalytic extraction process, CEP)법

미국의 Molten Metal Technology(MMT)사가 개발한 유기염소화합물의 분해기술로서 현재 연구가 진행중에 있다.

5.11. 초임계수산화(SCWO)처리

초임계수는 물의 임계점(Tc=374℃, Pc=22.1MPa) 이상의 압력과 온도에서 액체상과 같은 밀도를 갖고 기체상과 같은 점도, 확산계수 등의 성질을 갖도록 조절시켜 놓은 양면성 상태하의 유체를 말한다. 초임계수는 액체와 같은 용해력 및 기체와 같은 빠른 분자운동을 합친 것과 같은 유체이다. 초임계 영역에서의 물은 유기용매와 높은 혼화성(miscibility)을 나타내는 동시에 높은 반응성을 나타낸다. 그 결과 산화메카니즘에 의한 폐기물의 초임계수산화처리 등에 폭넓게 이용되고 있다. 초임계수중에서의 산화반응은 다음과 같은 반응이 일어난다.



유기염소화합물의 분해에 의한 염소는 염화물이온이 되며, 다이옥신에 관계되는 유해물질은 생성하지 않았다. 질소는 질산, 아질산이온 및 질소가스를 생성하며, 황은 황산이온을 생성하며 질소산화물(NOx), 유황산화물(SOx)은 생성되지 않는다. 초임계수 산화의 최종 생성물

은 주로 CO₂와 간단한 산류(할로젠 유기오염들의 경우), 그리고 최종 배출 물은 무독 무취이기 때문에 더 이상의 후처리 단계없이 그대로 공기 중에 배출할 수 있다. 그러므로, SCWO공정에서는 소각처리시설에서 필요한 배기가스 처리시설이 필요하지 않는다.

초임계수산화는 열분해, 가수분해 및 산화분해에 의해 유기물을 분해하는 방법이다. SCWO를 활용하여 완전분해 할 수 있다는 결과의 논문이 보고되고 있다¹⁵⁾. 이 SCWO은 초임계수가 비극성 유기물과 산화에 필요한 산소를 다량 용해시켜 산화반응이 균일기상에서 일어나므로 비균일상 반응에서 문제가 되는 물질저항이 없어 반응속도가 매우 빠르다는 것이 다른처리기술보다 유리하다.

초임계수가 산화제로서 미량의 과산화수소를 첨가하여 PCB를 분해하였다. 실제로 SCWO처리에서 산화온도 450℃, 30MPa에서 초임계수+수산화나트륨, 초임계수+수산화나트륨+과산화수소에 의한 PCB의 분해결과를 Fig. 10에서 보듯이 PCB가 20분 이내에 99.99%이상을 완전 분해할 수 있다^{16,17)}. 이 결과 높은 효율은 발열반응으로서 여분의 열을 효율적으로 에너지원으로 재활용할 수 있는 장점이 있다.

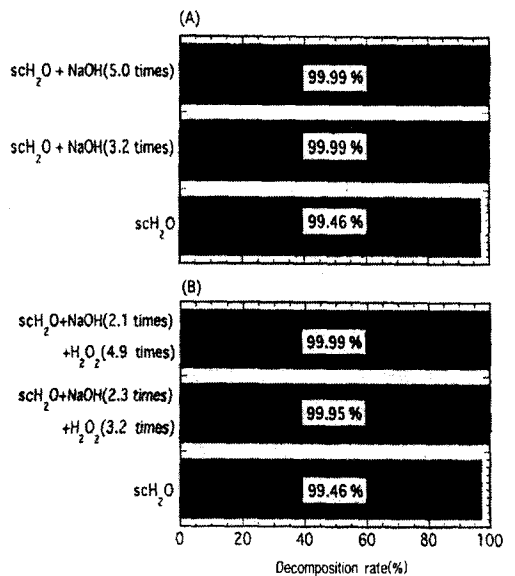


Fig. 10. Decomposition of the P.C.B by chemicals

6. 맺음말

우리인간들은 환경호르몬에 개별적으로 노출되는 것이 아니라 환경인 식품 등 가장 보편적인 경로를 통해 복합적으로 노출되고 있다. Table 5의 각국의 PCB처리 상황에서 보느냐와 같이 세계 각국에서는 이 문제에 관한 대체 방안을 마련하기 위한 노력 중에 있다. 위에서 설명한 것과 같이 난분해성 유기염소화합물의 처리에 효과적인 여러 방법을 이용하여 완전 분해 플랜트의 조기 실용화가 이루어지기를 기대한다.

Table 5. Method of P.C.B

Nation	Company	Method	Standard
U.S.A	ENSR operation	Alkaline Soln.	
	PPM Inc.	Alkaline Soln.	
	SD Myers Inc.	M-OH PEG using dechlorination	PCB Con.> 50ppm Alternative treat
	MMT Inc.	CEP treatment	
	PCB Gone	Chemical Process	
CANADA	PPM CANADA Ltd.	SD method	
	TASSCO	SD method	PCB Con.> 50ppm
	Eco Logic	Hydrogen Red.	
GERMAN	Kohlecoel-Anlage Bottrop	Hydrogenation Hydrogenation	PCB Con.> 50ppm
FRANCE	ADEME	M-Alcoholate	PCB Con.> 50ppm
SWEDEN	-	Burning-out	-
ENGLAND	-	Burning-out	PCB Con.> 10ppm
AUSTRALIA	BCO	BCD method	
	EH	Hydrogen Red.	PCB Con.> 2~50ppm
KOREA	EMC-Whasung	Burning-out	PCB Con.> 50ppm
	TOKYO Electric	Chemical extraction	
JAPAN	POWER	Decomposition	PCB Con.> 10ppm
	KANSAI	Dechlorination of Hydrogen Cat.	

참 고 문 헌

1) 戶潤敏孔, 堂元拓哉, 1997, 化學抽出分解法에 관한 PCB 脫鹽素無害化 處理技術의 開發, 環境管理, 33(8), 845-880.
 2) 鈴木啓文, 1997, SD관한 PCB無害化處理, 環境管理, 33(8), 889-894.

3) 金原和秀, 1997, 紫外線照射와 微生物分解 및 PCB의 無害化 處理와 微生物, 環境管理 33(8), 901-907.
 4) 谷口紳, 宮村彰, 海老原章浩, 村上昭彦, 細見正明, 1996. BCD法에 관한 PCB 汚染土壤의 化學的 淨化實驗, 廢棄物化學論文 7(5), 264-271.
 5) 永田裕二, 金原和秀, 高木正道, 1998. PCB를 分解하는 微生物-環境汚染物質處理 技術의 應用, 現代化學, 2, 46-52.
 6) 日本經濟新聞, 社會面, 1998. 2. 9.
 7) 鈴木 明, 1996. 超臨界水酸化法에 관한 PCBs 完全處理技術, PCB 關係하는 國際세미나, Y-1~21.
 8) 佐古猛, 館田孟, 1997. 超臨界流體의 環境對策技術에 應用, 物質工學工業技術研究報告, 5(4), 175-183.
 9) Alford-Stevens, A. L., 1986, Analyzing PCBs, Environ. Sci. Technol., 20(12), 1194-1199.
 10) Hatakeda, K., Y. Ikushima, S. Ito, N. Saito and O., Sato, 1997, Supercritical water oxidation of a PCB of 3-chlorobiphenyl using hydrogen peroxide, Chem. Letters, 245-256.
 11) Jensn, S., 1966, New Sci., 32, 612.
 12) Ruza, L. O., M. J. Zabik and R. D. Schuetz, 1972, Polychlorinated biphenyl : Photolysis of 3, 4,3',4'-tetrachlorobiphenyl and 4,4'-dichlorobiphenyl in solution, Bull. Environ. Contam. Toxicol., 8(4), 217-218.
 13) Ruza, L. O., S. Safe and M. J. Zabik, 1975. Photodecomposition of unsymmetrical poly chlorobiphenyls, J, Agric. Food Chem., 23(3), 594-595.
 14) Thomason, T. B., G. T. HOng, K.C.Swallow and W.R. Killilca, 1990, The MODAR supercritical water oxidation process, innovative hazardous waste treatment technology series, Thermal Process(ed. H. M. Freeman), Technomic Publishing Co., 1, 31.