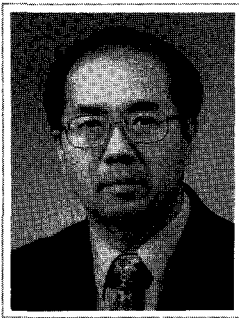




방사성 폐기물 유리화 시설의 다이옥신

송 명 재

한국수력원자력(주) 원자력환경기술원
연구개발실장



격하게 통제하고 있다.

최근 들어 전세계적으로 중·저준위 방사성 폐기물을 유리화하는 기술이 활발하게 개발되고 있다. 유리화 기술은 폐기물의 소각 기술을 포함하고 있어 자연히 많은 사람들이 유리화 설비에서 발생될 수 있는 다이옥신의 농도에 대해서도 지대한 관심을 표명하고 있다.

현재 우리 나라는 중·저준위 방사성 폐기물의 유리화 공정 개발의 선두 주자이다. 따라서 우리가 개발한 유리화 공정에서 발생하는 다이옥신의 양을 평가해 볼 필요가 있다.

세 개 달린 방향족의 화합물에 여러 개의 염소가 붙어 있는 화합물로서, 가운데 고리에 산소가 두 개 붙어 있는 다이옥신계 화합물(PCDD)과 산소가 하나밖에 없는 퓨란계 화합물(PCDF)로 분류된다(그림 1).

〈그림 1〉에서 벤젠 핵에 결합되어 있는 수소의 일부 또는 전부가 염소로 치환되면 염소 치환 위치에 따라 약 210종의 다이옥신 이성체가 형성된다.

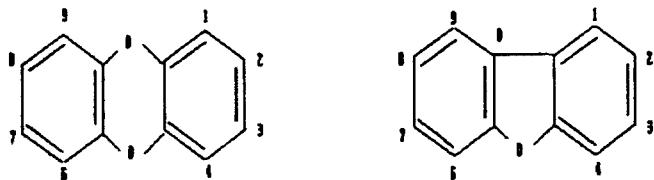
다이옥신은 상온에서 백색의 결정성 고체이며, 약 750℃ 이상의 온도에서 파괴된다. 환경에서 다이옥신이 발생하는 공정은 두 가지로 들 수 있는데 하나는 산불·번개·화재 등의 자연적인 연소에 의해 발생하는 것이요, 다른 하나는 화학

환 경에 존재하는 다이옥신(Dioxin)은 지금까지 인류에게 알려진 화합물 중 독성이 가장 강한 것으로 그 독성이 청산가리의 일만배나 되는 무서운 환경 호르몬이다.

이 다이옥신은 여러 경로를 통해서 생성되지만 특히 염소를 함유하고 있는 쓰레기의 소각시에 많이 발생된다. 따라서 쓰레기 소각로에는 다이옥신 발생량을 줄이기 위한 설비가 마련되어 있고 또 법으로도 소각로 배기구의 다이옥신 농도를 엄

다이옥신

일반적으로 다이옥신이란 고리가



〈그림 1〉 두 종류의 다이옥신 화학 구조

공장, 펄프 공장, 석탄 연소나 쓰레기 소각시에 발생하는 것이다.

이들 공정에서 탄소화합물이 염화벤젠이나 염화비닐 등 염소 공여체와 금속 촉매하에서 다이옥신으로 변한다.

도시 쓰레기나 산업 폐기물의 소각 시설에서 다이옥신은 주로 고온의 연소 영역에서가 아니라 온도가 250℃~300℃ 정도가 되는 후연소 단계에서 비산재 속에 있는 금속염화물의 촉매 작용으로 많이 생성된다.

불완전 연소된 탄화수소가 금속 촉매에 의해 다이옥신의 전구 물질인 페놀류로 합성되며, 이는 다시 금속 촉매에 의해 다이옥신으로 변하는 것이다. 따라서 소각로의 비산재내에 있는 탄소 성분을 제거하면 다이옥신의 발생량을 현저히 줄일 수 있다.

환경에 방출된 다이옥신은 물에 거의 녹지 않고 또 햇빛 중의 자외선을 흡수해서 분해되기도 한다. 대개의 다이옥신은 먼지·재·토양 등에 쉽게 흡착되어 분리되지 않는다.

다이옥신이 인체 내부에 들어가면 세포의 단백질과 결합하여 세포핵에 침투한 후 발암, 기형 및 태아사망 등을 유발한다. 생체 내에서 다이옥신의 농축도는 대체로 낮은 편이며 인체 내에서 다이옥신의 생물학적 반감기는 약 11년 정도이다.

다이옥신의 독성은 분자 구조 내에 염소의 위치에 따라 달라지며, 이중 가장 독성이 강한 것은 2,3,7,8-TCDD라고 하는 다이옥신이다. 따라서 모든 종류의 다이옥신 독성은 2,3,7,8-TCDD의 독성으로 환산한 독성 등가값(TEQ)으로 표시한다.

소각로와 다이옥신

소각로란 쓰레기를 고온으로 연소시켜 이산화탄소·물 및 재를 생성시키는 장치이다. 쓰레기를 소각하면 부수적으로 황화물·질소산화물 및 각종 공해 물질이 생긴다. 공해 물질 중에서 특별히 관심을 끌고 있는 것은 배기 가스와 고형 잔류 폐기물에서 검출되는 다이옥신이다.

도시 폐기물의 소각 시설에서 다이옥신의 생성 메커니즘을 구체적으로 살펴보면 다음의 네 가지 경로로 요약할 수 있다.

첫째, 폐기물 자체가 소각 전 이미 다이옥신 또는 원료 물질을 미량 함유하고 있는 경우 연소 과정에서 다이옥신이 발생한다.

둘째, 클로로페놀이나 PCB가 폐기물에 함유되어 있을 때 소각로의 산소 결핍 지역에서 가스상의 다이옥신을 만들어낸다.

셋째, 폐기물 속에 클로로 벤젠류나 PVC등이 존재할 때 이들이

열분해되면서 발생시키는 염산이 다이옥신 생성에 큰 역할을 한다. 특히 폐기물 속의 PVC 함유량은 다이옥신 발생량과 직결된다.

넷째, 앞서 언급한 것처럼 약 300℃ 이하의 저온에서 비산재의 표면에서 미연소 탄소가 생성시키는 다이옥신이 있다.

소각로에서 생성되는 다이옥신의 양은 연소실의 산소 농도, 불완전 연소의 척도인 일산화탄소의 양, 염화수소나 염소의 양에 의해 달라진다.

그러나 무엇보다도 중요한 인자는 소각로의 온도이다. 소각로의 연소실은 불완전 연소를 최소한으로 운전하며 다이옥신이 대체로 700℃ 이상의 온도에서 파괴가 시작되므로 연소실 온도는 보통 850℃ 이상으로 유지한다.

그리고 또 일단 파괴된 다이옥신이라 하더라도 300℃ 이하의 온도에서 재생성되므로 배기 가스 냉각 장치는 다이옥신의 재생성 방지를 위해서 보통 급냉 장치를 사용한다.

다이옥신 제거 방안

폐기물의 소각 과정에서 생성되는 다이옥신의 양을 줄이는 방법은 여러 가지가 있다. 일단은 주입하는 폐기물 속에 PVC 등의 다이옥신 전구 물질의 양을 최소화하는 것이 중요하다. 그리고 소각로 내에서 완



〈표 1〉 국내 소각 시설 용량별 다이옥신 배출 기준

단위 : ng-TEQ/Nm³

소각 시설 용량	신설 소각로	기존 소각로	
		2001. 1~2005. 12	2006. 1 이후
4톤 / h 이상	0.1	20	1
2~4톤 / h	1	40	5
0.2 ~ 2톤	5	40	10

주 : 소각 시설의 용량이 200kg/h 이하인 시설에 대해서는 규제 기준이 없음.

전 연소 및 충분히 높은 온도를 유지하면 다이옥신의 생성량이 또 줄어든다.

하지만 연소로 후단에 들어가는 배기에는 항상 다이옥신류가 포함되어 있다. 따라서 배기 가스 처리 공정은 다이옥신의 재생성을 억제하고 또 다이옥신을 파괴 또는 분리하여 환경에 방출시에는 법에 규정된 다이옥신 배출 규정을 만족해야 한다.

소각 과정에서 생성된 다이옥신의 양을 감소시키는 방법에는 크게 두 가지가 있다. 하나는 생성된 다이옥신을 고온에서 분해하거나 촉매를 이용해서 산화시키는 방법이고, 다른 하나는 미립자에 흡착된 다이옥신을 필터 등을 통해서 제거시키는 방법이다.

소각로 후단에서 발생하는 다이옥신의 종류는 입자상 대 가스상의 비율이 대략 9 : 1 정도가 되므로 여과 집진 장치를 이용하면 대부분의 다이옥신을 제거할 수 있다.

전기 집진 장치나 활성탄이 입자상 다이옥신의 제거 효율이 큰 편인

데, 일반적으로 설치하기 쉬운 활성탄 여과 장치가 많이 이용된다.

백필터도 분진을 여과하는 능력이 있기 때문에 온도에 따라 다이옥신류를 90% 이상 제거할 수도 있다.

또한 가성 소다를 이용하는 습식 세정탑도 다이옥신 제거 능력이 있는 것으로 밝혀졌다.

소각로 후단을 출발한 다이옥신은 온도 1,000℃ 이상의 후단 연소기를 설치하면 거의 파괴시킬 수 있지만, 배기체 처리 과정에서 배기체의 온도가 떨어지면 주로 200℃ 내지 300℃ 정도의 온도에서 다이옥신류가 재합성된다. 따라서 배기체 냉각 시스템은 반드시 급냉 체제를 갖추어야 한다.

마지막으로 선택적 환원 촉매 장치(SCR)를 이용하면 산화바나눔을 촉매로 하여 약 250℃ 전후의 온도에서 다이옥신을 완전히 파괴시킬 수 있다.

우리 나라의 소각 시설에 대해서는 소각로 배출구의 다이옥신 농도를 법으로 규제하고 있다. 법으로

규정된 다이옥신 농도치는 과거의 소각 시설에서는 상당히 높았지만 다이옥신의 독성이 알려지면서 농도 규제치가 점차 강화되어 앞으로 신설되는 소각 시설의 경우 배출 규체를 〈표 1〉과 같이 엄격히 정하고 있다.

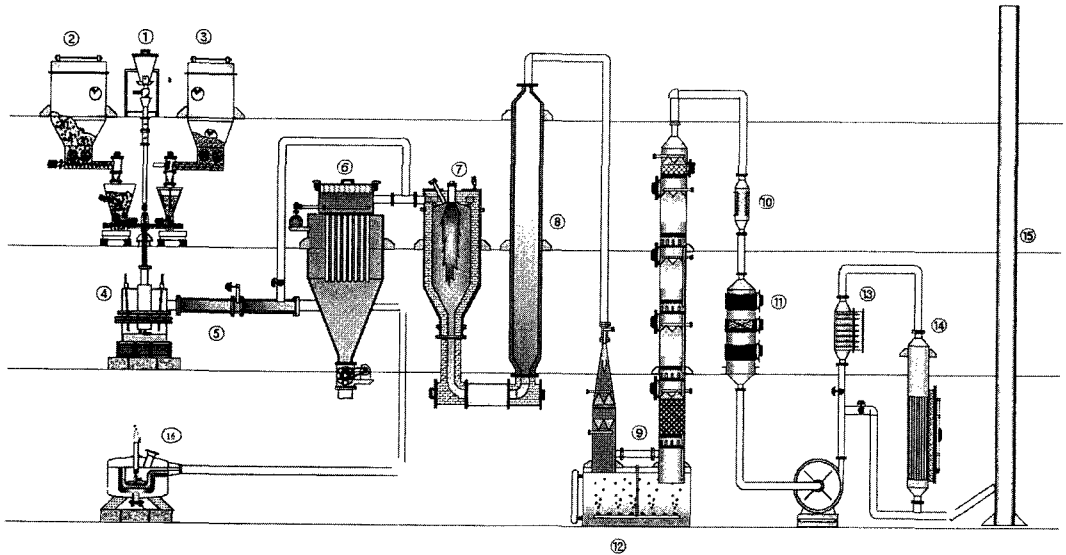
방사성 폐기물 유리화 시설의 다이옥신 제거 기능

방사성 폐기물 유리화 시설의 노내 온도는 약 1,100℃~1,300℃이므로 일반 소각로의 온도보다 훨씬 높아서 다이옥신의 발생량이 일반 소각로에 비해 대단히 적다.

하지만 최근 들어 환경을 걱정하는 사람들의 다이옥신에 대한 관심이 커서 과연 방사성 폐기물 유리화 시설은 일반 폐기물 소각로에 비해서 어느 정도의 다이옥신을 배출하는지를 평가해 보았다.

방사성 폐기물 유리화 시설은 다이옥신의 제거 역할을 하는 다이옥신 파괴 공정과 분리 공정을 가지고 있다.

용융로를 출발한 배기체는 고온 필터를 통과한 후에 후단 연소기를 거치도록 되어 있다. 후단 연소기의 목적은 미연소된 탄소를 완전 산화하기 위해 설치되어 있으나 배기체가 1,100℃ 이상의 온도에 2초 이상 체류하도록 되어 있어 유입된 다이옥신류의 99.9% 이상이 이곳에



- | | | | |
|--------------------|-------------|---------------|-------------|
| ① Glass frit 공급 장치 | ② DAW 공급 장치 | ③ Resin 공급 장치 | ④ 유도가열식 저온로 |
| ⑤ Pipe Cooler | ⑥ 고온 필터 | ⑦ 후단 연소기 | ⑧ 배기체 냉각기 |
| ⑨ 급냉/세정기 | ⑩ 재열기 | ⑪ 활성탄 필터 | ⑫ 배기팬 |
| ⑬ 재열기 | ⑭ NOx 제거기 | ⑮ 기체 배출구 | ⑯ 플라스마 용융로 |

〈그림 2〉 방사성 폐기물 유리화 공정

서 파괴된다. 또한 배기체가 세정기를 거칠 때는 다이옥신의 재생성 방지를 위해 배기체의 온도를 500℃에서 80℃로 급냉시켜 다이옥신 재생성을 최대한 억제한다.

그리고 마지막 배기구 전단에 산화바나듐을 촉매로 하는 선택적 촉매 환원 장치를 달아서 미량의 다이옥신마저 산화시켜 버린다.

다이옥신 분리 공정으로는 연소로 후단에 설치된 고온의 세라믹 필터가 일 마이크론 이상의 입자를 99.9% 제거하기 때문에 여기에서 입자상의 다이옥신은 대부분이 제

거된다. 그리고 세정탑 후단에 설치된 HEPA 필터 및 활성탄 필터에서 가스상이나 입자상의 다이옥신이 분리된다.

유리화 시설의 다이옥신 측정

다이옥신 측정은 대단히 복잡하고 또 분석 결과 평가에 상당한 시일이 소요된다. 국내에 다이옥신 분석 공인 기관이 7개 있는데 원자력환경기술원에서는 국가 공인 기관인 환경관리공단에 의뢰해서 2001년 7월 13일 유리화 시설의 다이옥

신을 측정하였다.

유리화 시설이 가장 보수적으로 운전될 경우의 다이옥신 양을 측정하기 위해 다이옥신이 가장 많이 발생할 수 있도록 다음의 조건을 설정하였다.

- 다이옥신 발생의 주범인 PVC를 19% 이상 주입(보통의 소각로는 2% 이하)
- 유리화 용융로에서 다이옥신이 많이 발생하도록 불완전 연소
- 다이옥신 제거 성능이 좋은 HEPA 필터와 활성탄 탑을 제거 위와 같은 최악의 운전 상태에서



〈표 2〉 유리화 시설의 다이옥신 채취 위치

시료 채취 위치	채취 목적
용융로 후단	용융로에서 다이옥신 발생 특성 분석
고온 필터 후단	고온 필터의 성능 점검
배기체 냉각기 후단	후단 연소기와 냉각기에서 제거 및 재생성 특성 분석
세정기 후단	세정기의 제거 성능 분석
배기구	측매 성능 및 환경 배출 농도 분석

〈표 3〉 유리화 설비의 각 단계별 다이옥신 농도

설비	다이옥신 농도 (ng-TEQ/Nm ³)	제거 효율 (%)	비고
용융로 후단	94.208		발생
고온 필터	94.208 → 15.482	83.6	입자상 제거
연소기/냉각기	15.482 → 0.746	95.2	완전 파괴 및 미량 재생성
세정기	0.746 → 0.093	87.5	입자상·가스상 제거
측매탑·배기구	0.093% → 0.018	80.6	산화 파괴

〈표 4〉 소각 시설과 유리화 설비의 다이옥신 비교

구분	경기도 S시설	경기도 I시설	경기도 M시설	유리화 시설
용량	2.1t/h	12.5t/h	9.35t/h	20kg/h
PVC 함량(%)	0.9	2.0	0.7	19.1
연소 온도(°C)	833	895	929	1200
다이옥신 처리설비	· 백 필터	· 전기 집진기 · 촉매탑	· 백 필터 · 촉매탑	· 고온 필터 · 후단 연소기 · HEPA/활성탄 · 촉매탑
다이옥신 농도 (ng-TEQ/Nm ³)	4.02	2.86	0.66	0.018
다이옥신 배출 기준	현재 40 2006년 이후 5	20 1	20 1	없음 규제 예상

〈표 2〉와 같은 위치의 다이옥신 시료를 채취하였다.

장시간에 걸쳐 다이옥신 시료 채취 후 복잡한 절차에 따른 농도 분석 결과는 〈표 3〉과 같다.

다이옥신 측정 결과를 보면 용융로 후단의 농도에서 보듯이 다이옥

신 최대 발생량을 연출하느라 PVC를 19% 주입한 결과 일단 다이옥신 발생량은 많은 것으로 측정되었다.

그러나 이는 고온 필터에서 입자상 다이옥신이 80% 이상 제거되고 다시 후단 연소기에서 거의 모든 다이옥신이 파괴되었으며 배기체를

급냉각하는 과정에서 미량의 다이옥신이 재생성되었음을 알 수 있다.

재생성된 다이옥신은 세정기에서 입자상과 가스상의 다이옥신이 거의 제거되고 배기구로 배출전에 80% 이상의 다이옥신이 다시 촉매탑에서 파괴되었다.

유리화 시설의 다이옥신 농도를 참고 삼아 국내에 있는 소각로와 비교해 보았다(표 4).

〈표 4〉를 보면 한수원의 유리화 시설은 일반 소각 시설보다 다이옥신 제거·파괴 설비가 훨씬 더 잘 갖추어져 있음을 알 수 있다. 그리고 일반 소각로에 비해 다이옥신 발생의 주범인 PVC 함량은 열 배 이상 높였음에도 불구하고 배출구에서의 다이옥신 농도는 일반 소각로에 비해 삼사십 배 이상 낮았음을 알 수 있다.

따라서 정상적으로 유리화 시설을 운전할 경우 다이옥신은 전혀 문제가 되지 않을 것으로 평가된다.

결론

중·저준위 방사성 폐기물의 유리화 시설은 용융로의 높은 온도와 다이옥신 파괴 제거 설비가 충분히 갖추어져 있어 다이옥신 배출을 염려할 필요가 없을 정도이다.

특히 폐기물 중 PVC의 함량을 대단히 높여도 배출구의 다이옥신 농도는 지극히 미미하였다. 