

# 잔류성 유기오염물질 Polychlorinated Biphenyls(PCBs) 분해 처리 기술 현황

이 상 훈\*†, 서 봉 국\*\*

\*연세대학교 CT(청정기술)연구단

\*\*한국화학연구원 응용화학연구부

(접수일자 : 2005. 1. 15 / 채택일자 : 2005. 2. 10)

## The State-of-the-Art on Technologies for Treatment of Polychlorinated Biphenyls(PCBs) Pollutants

Sang-Hoon Lee\*† and Bongkuk Sea\*\*

\*Yonsei Center for Clean Technology, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

\*\*Division of Applied Chemistry, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

### 요 약

잔류성 유기오염 물질 (POPs) 중의 하나인 polychlorinated biphenyls (PCBs)는 강한 독성 및 난분해성으로 암, 내분기계장애(환경호르몬) 등을 유발할 수 있는데, 대부분의 PCBs는 변압기, 콘덴서 같은 전기 설비의 절연 유를 오염시키고 있다. 국내외의 PCBs 관련 오염 현황 및 관련 대책을 살펴보고, PCBs를 무해화 분해 처리하기 위한 기술로서 소각, 화학적 탈염소, 광화학, 생물학적 처리를 중심으로 국내외 기술 현황 비교 평가 및 특허 출원 동향을 분석하였다. 이를 바탕으로 향후 국내 PCBs 기술 개발 및 대응 방향과 전망을 기술하였다.

**ABSTRACT:** Polychlorinated biphenyls, (PCBs) are a group of highly toxic chlorinated industrial chemicals used as dielectrics, coolants and lubricants in electrical transformers. This article reviewed the state-of-the-art on technologies for decomposition of Polychlorinated biphenyls (PCBs), one of the persistent organic materials (POPs). The purpose of this study was to evaluate the feasibility of decontaminating PCBs contaminated pollutants using treatment technologies such as chemical dechlorination, photodegradation and biological transformation.

**Keywords :** Polychlorinated biphenyls (PCBs), Transformer insulating oils, Dechlorination, Persistence organic pollutants (Pops)

## 1. 서 론

잔류성 유기오염물질(POPs)을 규제하는 스톡홀름협약(Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants)은 잔류성 유기오염물질이 인체 및 환경에 피해를 미치지 않도록 국제적 관리를 하는 것을 내용으로 하고 있다. 스톡홀름협약은 2001년 5월 22일 채택되었고, 50개 이상 국가가 비준을 함에 따라 2004년 5월 17일 발효가 되었다.[1-3] 따라서, 잔류성 유기오염 물질(POPs)을 중심으로 오늘날 지구규모의 환경문제가 클로즈업되고 있고, 그 중에서도 경제발전 전에 따라 증가 일로에 있는 폐기물의 발생과 자원의 대량소비는 심각한 지경에 있다. 폐기물의 감용화를 목적으로 소각 또는 매립 처리하는 일이 많은데, 이는 대기오염의 요인이 되는 다이옥신과 이산화탄소를 발생시키고 지하수 오염이라는 제2의 오염문제를 야기하고 있다. 그 중에서도 특히 polychlorinated biphenyls (PCBs)는 일반적으로 환경에 미치는 영향이 크기 때문에 특별 관리되고 있고, 이웃 일본에서는 2001년 6월부터 「PCBs 폐기물의 적당한 처리의 추진에 관한 특별조치법」을 수립하여 이에 따른 PCBs 폐기물의 처리기간을 15년으로 하는 「폐기물의 적정 처리 추진에 관한 특별조치법 시행령」을 각의에서 결정된바 있다.

PCBs는 염소계 유기화합물의 일종으로 주로 변압기내 절연유로 많이 사용되었으나 생식기관, 내분

비계 장애 등을 일으키는 원인물질로 알려져 1970년대 후반부터 국제적으로 사용을 규제하고 있다. 아직 국내에서는 PCBs로 인한 피해사례가 보고되지 않았으나, 일본에서는 1,800명이 착색·발진증상 등의 피해를 입은 1968년 카네미 미강유 오염사건, 유럽 축산농가 등에 약 36조원의 피해를 가져다 준 1999년 벨기에 가축사료 오염사건 등이 크게 알려져 있다. 2004년 5월 발효된 잔류성 유기오염물질의 관리에 관한 스톡홀름 협약에서는 2025년까지 PCBs가 함유된 각종 장치의 확인 및 제거를 각 나라에 요구하고 있으며 2005년 6월 현재까지 우리나라를 포함 151개국이 서명하였다.

본고에서는 최근 국내에서 관심이 되고 있는 PCBs의 오염 현황을 변압기를 중심으로 살펴보고, PCBs의 처리기술 개발 및 관련 특허 출원에 대한 국내의 현황을 비교 평가 한 후, 향후 전망 및 대책을 기술하고자 한다.

## 2. PCBs 특성 및 오염 현황

PCBs는 Fig. 1에 나타난 것과 같이 biphenyl기(C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>)에 하나 이상의 수소원자가 염소로 치환된 물질을 총칭하며, 치환된 염소의 1-10개와 위치에 따라 이론적으로 209종의 이성체가 존재한다. 1929년 미국 Monsanto사가 최초로 상업적 생산한 이후 독일, 영국, 일본 등에서 생산되어 변압기의 절연유 등

Table 1. Physicochemical properties of PCBs.

Kaneclor name (Japan)	Main component	Specific gravity (100°C)	Viscosity (75°C,cs)	Vaporization (% , 98°C 5hr)	Distillation (°C, 760mmHg)	Vapor pressure (35°C mmHg)	Solubility (r.t. ppm)	dielectric constant (100°C 50Hz)	Aroclor name (U.S.)
KC-200	DiCB	1.223~1.243	2~3	<1.5	270~360				Aro1232
KC-300	TriCB	1.310~1.322	3.5~4.4	<0.4	325~360		0.147	4.7~5.0	Aro1242
KC-400	TetraCB	1.376~1.389	5.4~7.3	<0.3	340~375	0.001	0.042	4.6~4.9	Aro1248
KC-500	PentaCB	1.460~1.475	12~19	<0.2	365~390	0.00037	0.008	4.2~4.4	Aro1254
KC-600	HexaCB	1.539~1.555	46~87	<0.1	385~420	0.00006	0.002	3.6~3.9	Aro1260
KC-1000	KC-500 +TriCB	1.452~1.463	2.2~2.9	<2	210~390			4.3~4.6 <sup>2</sup>	Ar.T ~100
KC-1300	KC-300 +TriCB +TetraCB	1.330~1.370 <sup>3</sup>	0.7~1.3	<5	-				

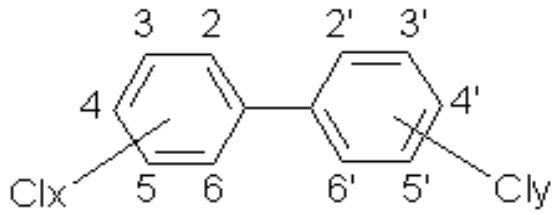


Fig. 1. Chemical structure of polychlorinated biphenyl.

으로 세계적으로 광범위하게 사용되었다. 각국의 상품명은 Aroclor(미국), Phenoclor(프랑스), Kaneclor(일본)등으로 시판되었으며, 생산 중지 이전까지 전세계 총 생산량은 약 100만톤으로 추정되고 있다. 각 상품의 주 성분 및 물리 화학적 특성을 Table 1에 정리하여 나타냈다.[4] PCBs는 특성상 전기절연유, 열매체, 감압복사지 등에 널리 이용되고 있으나, 70% 정도는 PCBs를 주성분으로 하는 전기절연물로 사용되고 있다. 그 중 전기 절연용 PCBs의 약 2/3는 고압용 변압기, 콘덴서에 이용되고 있으며, 사용되는 PCBs 제품은 KC-300, 400, 500, 1000, 1300(Kaneclor 기준)으로 알려져 있다. PCBs를 주성분으로 하는 열매체로서는 화학, 식품, 제지, 약품공업 등에 사용되어 진다. 그 외에 PCBs를 첨가한 가소제로서 도료 및 안료에도 사용된다.

PCBs는 독성이 강하면서도 분해가 느려 생태계에 오랫동안 남아 피해를 일으키는 잔류성 유기오염물질(Persistent Organic Pollutants, 이하 POPs)들 중의 하나이다. 특히 이 물질은 암, 내분기계장애(환경호르몬) 등을 일으킬 수 있고 먹이사슬에서 위로 올라 갈수록 생체내 축적정도가 커진다. 또한 바람과 해류를 따라 수백, 수천 km를 이동하기도 한다. 최근 연구결과에 의하면 먹이사슬의 최상위 포식자인 북극곰의 체내에서 일반지역 곰보다 5배가 많은 PCBs가 검출되었으며, PCBs에 오염된 모유를 섭취한 새끼들이 성장, 생식, 행동, 면역체계 등에 문제가 발생하고 있다고 보고된다. 또한 고래의 지방을 섭취해 온 이누이트 에스키모 여성들의 자녀들에게도 면역체계 및 신체발달에 이상이 있음이 보고된 바 있다.[5] 1999년 2월 유럽의 작은 나라, 벨기에에서 PCBs 50kg에 오염된 유지를 사용해 제조한 500여톤의 사료가 축산농가

에 공급된 사건이 있었다. 사료의 원료인 유지를 오염시킨 PCBs는 변압기 절연유가 재생과정에서 유입된 것으로 밝혀졌다. 이 외에도 미국 미시간호 지역의 PCBs에 오염된 생선을 섭취한 주민과 일본 카네미 지역 미강유 오염사건으로 PCBs에 노출된 주민에게서 간기능 이상, 갑상선기능저하, 갑상선비대, 피부발진, 손톱 및 피부 착색, 염소좌창, 면역기능장애, 기억력·학습·지능장애, 반사신경 이상, 생리불순, 저체중아 출산 등의 현상이 일어났다. 이 외에도 동물 독성 실험에서 PCBs는 발암 물질로 밝혀졌으며[6], 특히 non- and monoortho PCBs는 다이옥신 중에서 가장 독성이 큰 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin(TCDD)과 유사한 평면 구조로 되어있다. 일부 연구자들이 생물학적 응답을 바탕으로 한 PCBs의 독성활동 메카니즘을 연구하여 toxicity equivalence factor(TEF)를 제안하였는데[7-9], 이를 Table 2에 정리하여 나타냈다. TCDD의 TEF 값을 1.0으로 하여 상대적인 독성 정도를 나타낸다.

미국에서의 PCBs는 크게 3분야로 나누어 장치 중에 잔류한 PCBs 농도에 대해서 집중 관리하고 있다. 즉, PCBs 농도가 50ppm이하의 농도인 것은 규제를 가하지 않고 50-500 ppm의 농도로 잔류한 장치는 관리 대상으로 한다. 또한 500ppm과 같거나 큰 것은 특별관리 하며 이들은 처분과 저장에서도 동등하게 적용된다. 폐기 PCBs의 허용되는 형태는 액상과 PCBs로 오염된 장치로 제한하고 있다. 미국은 PCBs를 가장 많이 사용하는 제품인 변압기를 대상으로 국가목록을 작성하고 있으며 1998년부터 PCBs 함유 변압기 등록시스템을 구축해서 현재까지 운영해 오고 있다. 일본의 경우, 2001년 「PCBs 특별조치법」 제정 이후 매년 지방자치단체들로부터 PCBs 함유 제품 및 폐기물의 발생 현황을 보고 받아 국가목록을 작성해 오고 있다.

현재 우리나라의 경우 PCBs 2ppm 이상 함유한 제품의 재활용을 금지하고 있고 사용한 제품을 폐기하고자 할 때는 관련법에 따라 PCBs 농도를 분석한 후, 2~50ppm을 함유한 장비는 지정폐기물로 처리하고 있다. 한국전력 및 6개 발전사는 현재 자체 관리 송변전용 변압기 3,000개를 대상으로 제2차 PCBs 함유 실태조사를 진행하고 있는데, 2003.12~2004.5월간

Table 2. Toxicity equivalence factor(TEF) for coplanar and mono- and ortho-substituted PCBs.

PCBs Cogener	Susstitution	IUPAC No.	TEF* [1994]	TEF** [1997]		
				Humans	Fish	Birds
Non-ortho coplanar	3,3',4,4'-TetraCB	77	0.0005	0.0001	0.0005	0.1
	3,4,4',5-TetraCB	81	-	0.0001	0.0001	0.05
	3,3',4,4',5-PentaCB	126	0.1	0.1	0.005	0.1
	3,3',4,4',5,5'-HexaCB	169	0.01	0.01	0.00005	0.001
Mono-ortho coplanar	2,3,3',4,4'-PentaCB	105	0.0001	0.0001	<0.000005	0.0001
	2,3,4,4',5-PentaCB	114	0.0005	0.0005	<0.000005	0.0001
	2,3',4,4',5-PentaCB	118	0.0001	0.0001	<0.000005	0.00001
	2',3,4,4',5-PentaCB	123	0.0001	0.0001	<0.000005	0.00001
	2,3,3',4,4',5-HexaCB	156	0.0005	0.0005	<0.000005	0.0001
	2,3,3',4,4',5'-HexaCB	157	0.0005	0.0005	<0.000005	0.0001
	2,3',4,4',5,5'-HeptaCB	167	0.00001	0.00001	<0.000005	0.00001
2,3,3',4,4',5,5'-HeptaCB	189	0.0001	0.0001	<0.000005	0.00001	

\* Ahlborg *et al.*, Chemosphere [1994]

\*\* TEF for humans, mammals, fish, and birds proposed by WHO [1997]

1,237개 변압기에 대해 실시된 제1차 조사결과 조사 대상의 22%가 지정폐기물 기준인 2ppm 이상 오염된 것으로 확인되어 이 중 50ppm 이상으로 오염된 19기에 대해서는 해외이전 처리를 진행 중이다. 현행 유해화학물질관리법상 PCBs를 함유한 물질의 제조·수입·사용을 금지하고 있으나 국내에서 아직까지 PCBs가 함유된 절연유를 이용한 변압기가 사용되고 있는 이유는, 과거 규제 이전에 제조된 절연유가 아직 남아있거나 재활용되어 새 변압기에 사용되는 경우, PCBs 물질이 변압기 자체에 흡착되어 남아있는 경우 등에 기인하는 것으로 파악되고 있다. 환경부는 관계기관과 합동으로 전국실태조사를 추진함과 아울러 금년 하반기중 2015년까지 국내에 PCBs를 근절하기 위한 법정부적인 실천계획을 담은 「PCBs 환경오염방지 종합대책」을 수립할 계획이다. 이러한 추세에 비추어 볼 때, 국내에서도 보다 안전하고 경제적인 PCB 함유 환경 폐기물의 분리 회수 기술 개발이 시급함과 동시에 필수적이라 할 수 있다.

### 3. PCBs 처리 기술 현황 및 비교

폐PCB를 처리하는 기술은 크게 소각에 의한 분

해처리 기술(destructive technology), 대체처리 기술(alternative technology), 재활용 기술(recuperative technology)의 세 가지로 구분 할 수 있으며, 현재 미국, 캐나다, 유럽 등에서는 대부분 소각처리에 의한 방법이 선호되고 있다. 소각처리는 PCB를 제거하는 가장 확실한 방법이지만 연소조건이 불량할 때(연소온도 1100℃ 미만이거나 그 지속시간이 2초 미만일 때, 소각로내 잉여 산소가 6% 미만일 때)에는 다이옥신 등의 유독성 기체가 발생할 가능성이 높기 때문에 이 문제를 해결하기 위한 다양한 소각 기술들이 연구되어 왔으며, 그 결과 전통적인 소각처리 방법, grate incinerator 사용법, fluidized bed를 이용하는 방법, 액체소각로 이용법, 순산소 공급 액체소각로 이용법, rotary-kiln 소각로 이용법 등이 확립되었다. 대체처리 기술로서는 열분해법(pyrolyser 이용), UV 조사법(infrared furnace 사용법), 용융나트륨처리법(molten salt-glasses), 플라즈마 이용법(plasma technology)등이 연구개발 되었다. 재활용 기술에는 촉매 탈염소법(catalytic dehalogenation), CDP process, catalytic hydrodechlorination, oxidative UV light treatment, fungal digestion & microbiological digestion, soil washing and solvent

extraction 등의 방법이 이미 개발되었거나 현재 연구 중에 있다. 현재 미국에는 폐PCB를 처리·제거하는 기술을 소지한 회사로 대체열분해법 3개 업체, 화학적 탈염소법 14개 업체, 형광 발라스트 재활용법 3개 업체, 소각 4개 업체, 기타 PCB가 들어있는 전선 및 전기기구 재활용업체로서 25개 업체가 EPA에 등록되어 있다.

미국과 유럽 국가들이 1970년대부터 폐PCB의 안전한 처리에 범정부적으로 커다란 관심을 보였던 데에 반해서 일본에서는 최근에 이르기까지 PCB 문제가 별로 중요시되지 못했는데, 1990년대에 들어서 이 문제가 사회적으로 부각되기 시작했으며 따라서 기술개발을 서두르고 있다. 최근의 기술개발 사례를 몇 가지 들어보면, Eiwa사가 폐절연유에서 PCB를 분리하는 MC처리 (methylene chloride 공법)을 개발했다는 보고가 있었으며, Toshiba사가 광촉매 분해법 (PCB UV/catalyst decomposition process)을 상용화하는 데에 성공하였다고 한다. 일본은 특히 최근에서야 PCB처리에 관심을 갖기 시작했으므로 구미와는 달리 소각에 크게 의존하지 않고 그 대신 PCB가 포함된 폐절연유의 재활용에 많은 관심을 보이고 있는데 2000년에는 수미모토전공이 PCB 처리 원년의 해로 설정하여 "금속나트륨분산유탈염소화법"이라는 처리공법을 도입하여 오사카시에 이동식 플랜트를 설치하여 가동하였다. 또 도쿄전력은 생산개발과학연구소, 미쓰이물산, 네오스와 공동으로 2001년 말에 "화학추출분해법"을 이용하는 시험 플랜트를 준공하였다. 또 평성상사는 2,500~3,000℃의 고온용융과 독자 개발한 촉매를 활용하는 이동식 PCB 소각장치를 개발하였다.[10, 11]

현재 개발된 PCBs 처리 기술의 각 특징 및 조건, 적용 현황 등을 아래에 구체적으로 설명한다.

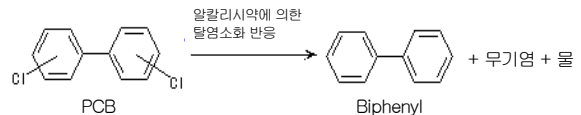
### 3.1. 고온열분해법(소각법)

PCBs를 완전 무해화 분해하기 위해서는 1150℃의 고온, 분무한 PCB의 가열로내 체류시간 2초이상, 과잉산소 3%의 조건에서 분해효율 99.9999%가 확보되어야 한다. 이러한 조건에서 PCBs는 이산화탄소, 무기염, 소각재로 무해화 분해된다. 일본에서는 가네

후치공업화학이 대규모 실용화 고온 소각처리법으로 5500톤의 액상 PCBs를 1400℃에서 99.999999% 분해 제거한 예가 유일하게 보고되어 있다.[11] 그러나, 문제점으로는 고온연소를 위한 가열로의 관리가 어렵고, 미분해 PCBs가 소각재(ash)에 포함될 수 있으며, 처리온도가 낮으면 PCB보다 독성이 강한 유사 PCB 및 다이옥신이 발생할 위험성이 있다. 이러한 문제로 인해 지역 주민의 반대가 강해 일본 동경만의 선상에서 고온 소각처리한 경우도 있으나, 그 이후 대규모 실제 처리 예는 없다. 일본 전기절연물처리협회에서 38차례에 걸쳐 시도하였으나 주민들의 강력한 반대로 단념한 사례가 있다. 일본을 제외한 미국, 유럽 등지에서는 절반정도가 소각처리를 실시하고 있으며, 적절하게 처리할 수 있으면 가장 저비용, 단시간으로 처리를 완료할 수 있다.

### 3.2. 탈염소화분해방식

알칼리약품이나 촉매등을 PCBs와 혼합하여 화학반응시킴으로서 PCBs의 염소를 수소등으로 치환하여 무해한 물질로 변환시키는 방법이다. 탈염소 반응이므로 다이옥신등의 2차 오염 부산물의 생성이 없다. 또한, 소각과 달리 반응으로부터 가스 발생이 없어 배가스 처리가 간단하다. 대부분의 상용 처리법에서는 약품의 산화 방지를 위해 반응조에 질소가스등을 공급한다. 그 질소 가스는 냉각 응축기를 거쳐서 활성탄 처리한 후 대기 중으로 방출한다. 유럽 및 미국 등에서는 탈염소된 절연유가 연료유 및 절연유로 재이용하는 예도 많은 것으로 알려져 있다. 알칼리염의 반응성은 K>Na>KOH>NaOH 순이지만, 취급하기 어려운 정도도 같은 순서이다.



3-2-1. 알칼리촉매 화학분해법 - 유기염소화합물에 수소 공여체(탄화수소), 첨가제(불포화탄화수소), 알칼리촉매(KOH)를 첨가한 후, 질소분위기 상압하에서 300-350℃로 가열하여 탈염소화 한다. 초기반응

농도는 15%이하이다. 일본 에바라제작용소에서 2000년 1월부터 자사 보관분 PCBs 600kg을 처리 개시하였으며, NTT가 처리를 검토 중이다. 그 외 미국, 호주에서 적용 실적이 있다.

3-2-2. 금속나트륨 탈염소법 - 질소분위기에서 PCBs에 등유를 혼합하고 금속나트륨을 분산시킨 등유를 첨가하여, 상압 110-200℃에서 고속회전원판에 의한 기계적 화학(mechanochemical) 반응을 이용하여 1unit에 2-8분으로 탈염소화 한다. Unit를 다단식으로 조합하여 목표 농도까지 분해하는 시스템으로 구성된다. 특히, 금속나트륨 분산유를 혼합해서 상압에서 탈염소화 하는 금속나트륨 분산유 탈염소화법(OSD)법은 1999년 12월부터 2000년 1월에 걸쳐 스미토모덴코의 오사카 사업소 보관분의 저농도 PCBs 15kL(변압기유 0.6-600mg/kg)과 고농도 PCBs 0.5톤을 무사히 처리 완료하였으며, 이는 화학처리로 일본 내 최초이다. 또한, 복미를 중심으로 과거 10년간 1만kL를 무사고로 처리 실적도 있다.[11]

한편 유럽의 Bilger Dispersed Sodium("BDS") 기술은 소각법에 대신할 수 있는 대체처리법의 하나이며, 그런 대체처리법들 중에서 특히 폐PCB유의 처리에 가장 호의적으로 평가되고 있는 sodium

technology의 일종이다. 나트륨처리법(SD, sodium technology)은 소각에 비해서 비용이 저렴하고 또 잔존하는 부산물의 처리에도 비교적 비용이 적게 들기 때문에 소각법보다 바람직하다고 한다. 그렇지만 이 방법은 폐변압기에서 추출한 폐절연유(주성분 PCBs)는 용이하게 처리할 수 있지만 폐변압기나 폐컨덴서처럼 잔존 PCBs가 포함된 고형폐기물의 처리는 어렵다는 한계점을 갖는다. BDS 처리법은 Bilger사의 고유한 처리법이지만 나트륨처리법이 이 회사 고유의 기술은 아니다. Fluidex, Manitoba Hydro, Ontario Hydro, Powertech, Sanexen(DCR), Safety-Kleen, Shinko Pantec, TASSCO 등의 기업들도 SD에 기반하는 고유의 특허기술을 보유하고 있다. SD 기술은 금속성의 나트륨 분말이 PCBs와 접촉할 때 탈염소화 반응이 촉발되는 현상에 기반 하는 기술로서 그 기본원리는 19세기에 확립되었다. 이 기술의 최대 장점은 비교적 낮은 온도(100~160℃)와 상압에서 반응한다는 것이며, 염가의 나트륨을 사용하기 때문에 경비가 적게 든다는 장점도 따른다. BDS 기술은 Dr. Bilger Umweltconsulting GmbH사(독일)에 의해서 1980년대에 개발된 기술로 현재 Table 3과 같이 유럽 여러 곳에서 이 기술을 이용한 폐PCBs 처리 설비가 가동되고 있다.[12]

Table 3. PCBs treatment using sodium technology(BDS) in EU.

Facility Name	Location	Treatment Requirement	Treatment Capacity
Carless Marketing and Refining	Stoke-on-Trent, England	PCBs in transformer oil	3,000 tons/yr
Daffos & Bandasse	Lyon, France	PCBs in transformer oil	3,000 tons/yr
ABB	Dortmund, Germany	PCBs in transformer oil	Variable (mobile unit)
SHL	Gondecourt, France	PCBs in transformer oil	3,000 tons/yr
Umweltschutz Nord	Ganderkessee, Germany	Dechlorination of waste oil	Variable (mobile unit)
North Refining	Delfzijl, Netherlands	Dechlorination of waste oil	50,000 tons/yr
Confidential client	Cologne, Germany	Dechlorination of waste oil	15,000 tons/yr
Confidential client	Duisburg, Germany	Dechlorination of waste oil	40,000 tons/yr

그 외에도 유기금속화합물인 potassium *tert*-butoxide (*t*-BuOK)를 혼합 가열(200-250℃)하여 알칼리염으로 탈염소화 하는 유기알칼리금속분해(*t*-BuOK)법과 감압증류에 의해 과잉 수분을 제거한 후, 금속나트륨 분산유를 혼합해서 상압에서 탈염소화 하는 금속나트륨 분산체(SP프로세스)법이 제안되어 있다.[13] 탈염소화한 biphenyl을 중합시켜 회수하는 방안도 제안되고 있다.

3-2-3. 화학추출분해법(DMI/NaOH법) - NaOH 등의 알칼리 및 DMI (1,3-Dimethyl-2-imidazolidinone) 등의 비프로톤성 극성용매 존재하에서 상압 200℃로 가열하여 PCBs 주위의 염소를 알칼리염으로 제거 탈염소화 하여 biphenyl 등으로 분해한다. ppm 농도에서 % 농도 범위의 PCBs 처리에 적용이 가능하며, 도쿄전력이 요코하마시, 카나자와시, 치바시에서 가동 예정으로 일본 최초의 대규모시설이다. 미쓰이공업에 의한 PCBs의 DMI 추출 탈염소 분해 공정을 Fig. 2에 도식화하였다.[11]

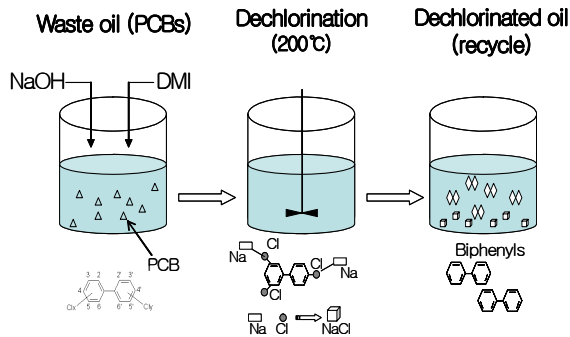
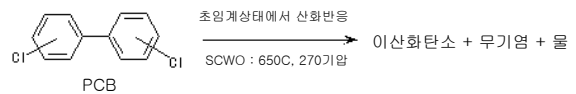


Fig. 2. PCBs dechlorination process proposed by Mitsui co. Japan.

또 다른 촉매 탈염소화 분해 방법으로는 팔라듐/카본 촉매하의 상압, 180℃에서 수소가스에 의한 탈염소화(후단은 *t*-BuOK법) 하는 촉매수소화탈염소화법(Pd/C법)과 Ni 촉매 존재하의 150-250℃, 상압 -10기압에서 수소가스 첨가에 의한 탈염소화 하는 촉매수소환원법이 있다. 후자의 경우, 반응시간은 저농도에서 1.2시간, 고농도(1%)에서 7-20시간으로 알려져 있다.

### 3-3. 수열산화분해방식

3-1. 초임계수 산화법(SCWO) - 임계점을 넘어서 액체와 기체의 중간 물성을 가지는 초임계 상태에서 강력한 산화력을 가진다. (물의 임계점은 374℃, 218기압) 이러한 산화력을 이용하여 PCBs를 탄산가스와 물, 염화수소(염산)으로 분해하는 방법이다. PCBs를 처리하는 경우, 650℃, 250기압 이상의 조건에서 1-5분간 반응시킨다.



3-2. 열수분해법(熱水分解法) - 초임계 직전의 상태에서 처리를 수행하므로 초임계 상태와 달리 액상과 기상의 구별이 있다. 물, 산소에 탄산나트륨을 가하여 열수상태로 만들어, 380℃ 270기압하에서 PCBs를 산화분해 시킨다. 초임계수 산화법보다 완화된 조건에서 반응이 진행되고, 또한 탄산나트륨을 첨가하기 때문에 염산등의 부식성 물질이 생성되지 않는다. 2001년 1월부터 미쓰비시중공업 나가사키조선소에서 PCBs 12kg/일 자가처리 실적이 있다.[11]

### 3-4. 환원열화학분해

무산소 수소분위기, 상압, 850℃이상에서 수초간의 반응시간으로 무촉매로 탈염소 분해하는 기상수소환원법(에코로직프로세스)이 있다. 오염 용기 및 구성재를 가열 증발처리 후, 기화한 PCBs를 기상수소환원법에 의해 무해화 처리 가능한 방법으로 캐나다, 호주에서 상용 운전 중이다. 용융금속(Ni-CU)을 촉매로 해서 산소를 공존시켜, 3기압 1300-1500℃에서 순간적으로 분해하는 용융촉매추출(CEP법)법도 있다.

### 3-5. 광분해방식

자외선(파장250-300nm) 照射에 의해 PCBs를 탈염소화 시키고, 잔존하는 미량의 PCBs를 귀금속 촉매에 의해 고효율로 분해시키는 방법이다. 광/촉매 분해법은 Isopropylalcohol과 알칼리(NaOH) 혼합,

상압 50℃에서 자외선(UV)을 조사(照射)하며, 촉매로서 팔라듐/카본을 사용한다.[14] 자외선분해/미생물 처리법은 알칼리(NaOH)를 첨가한 isopropylalcohol 등의 용액과 PCB를 혼합하여 상압 60℃이하에서 자외선 조사로 분해 후, PCBs 분해균으로 생물처리로 분해한다.

### 3-6. 미생물 분해법

일본 나가사키대학의 후쿠다 교수팀은 강력한 PCBs 분해 능력을 가지는 로드코카스속 세균 RHA1을 이용하여 PCBs 분해효소 유전자 해석 및 발현 조절 유전자 구조 제어에 의한 분해 능력 향상 연구하였다. 분해 속도가 느리다는 단점이 있다.[15]

### 3-7. 플라즈마 분해법

PLASCON법은 플라즈마에 의한 3000℃이상의 고온에서 PCBs를 원자상태로 분해시킨다. 상압에서 반응시간은 30초 이하이다. 그러나, 비용이 상당히 고가이다.

### 3-8. 진공가열 분리 회수 공정

PCBs는 특성상 전기절연유, 열매체, 감압복사지 등에 널리 이용되고 있으나, 70% 정도는 전기절연물로 사용되고 있는데, 그 중 전기 절연용 PCBs의 약 2/3는 고압용 변압기, 콘덴서에 이용되고 있다. 이들 변압기의 처리에는 절연유 처리 및 절연유로 부착·

함침 되어 있는 변압기 구성재를 처리할 필요가 있다. 변압기 구성재에 부착된 절연유를 제거 하고, 자원화 하는 방법으로는 소각, 세척, 진공가열분리 등이 권장되고 있다. 진공 가열 분리법 (VTR, vacuum thermal recovery)은 변압기로부터 절연유를 채취한 후 변압기 구성재 중에 부착, 침적된 절연유를 진공 조건하에서 가열·증발·분리하여 전체적으로 증발한 절연유를 냉각 회수 하는 것이다. 이것은 장치도 간단하고, 안전상에도 부담이 적은 비교적 저온에서 처리할 수 있는 특징이 있다. VTR 공정의 개념도를 Fig. 3에 나타내었다.[16] 진공가열 리사이클링(VTR) 기술은 진공 밀폐된 시스템 내에서 분리·회수하는 기술로서, 각각의 성분을 산화시키지 않고 순수한 상태에서 회수할 수 있게 된다. 특히 진공 분위기 하에서 분리하기 때문에 폐기물에 함유된 유해물질을 환경 중에 방출하지 않고 회수하는 경제적으로 만족할 수 있는 리사이클링법이 제공된다.

물질에는 각각 고유의 증기압이 있고 그리고 그 비점(沸點)은 압력감소에 따라 저하한다. 본 진공가열 회수(VTR, Vacuum thermal recycling) 기술은 그 압력감소에 따른 비점의 저하를 이용하여 상압에 비해서 낮은 온도, 즉 적은 에너지로 각각의 물질을 분리할 수 있는 원리를 이용한 것이다. 물은 진공분위기에서는 상온에서도 비점에 이르는데, 이를 이용하여 처리 대상물을 진공 밀폐된 상태에서 일정한 압력 및 온도로 제어함으로써 증발 물질과 비 증발물질로 분리하여, 증발 분리된 성분을 농축해서 회수한

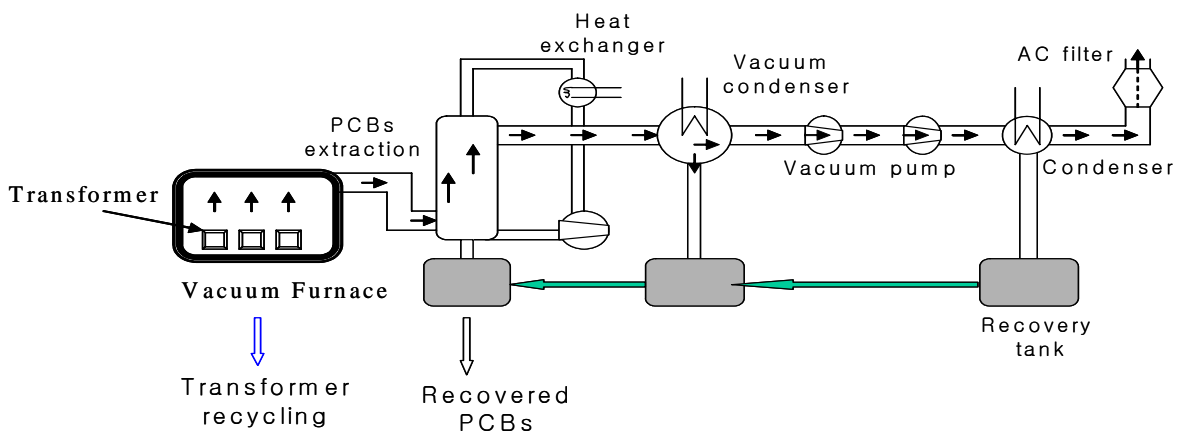


Fig. 3. Vacuum thermal recovery(VTR) process for transformer recycling.



다. 진공상태에서는 일정한 압력에서 PCBs가 증발할 때 PCBs는 비점에서 평형 상태가 되고, 그 증발량을 제어할 수 있게 된다. 개방계에서는 열을 가하는 만큼 증발속도는 커지지만, 밀폐 계에서는 증발량이 증가할 경우에는 압력이 상승하여 그 압력상승에 따라 비점도 상승됨으로, 증발량은 자동적으로 억제된다. 증발한 PCBs는 회수설비로 응축하여 회수하므로, 일정압력 하에서는 응축한 PCBs만이 증발할 수 있게 된다. PCBs는 전기용 트랜스, 콘덴서 등의 용기, 철심, 코일, 받침목, 절연지 등에 부착되어 있거나, 함침되어 있는 상태로 존재하는데, 이것을 안전하고도 적정하게 분리하는 기술로 VTR법을 적용하여 좋은 결과를 보이고 있다. VTR법은 진공분위기하에서 가열하므로 열전달이 복사열만으로 족하고, 증발이 완만하게 진행하여 급격한 화학반응은 일어나지 않는다. 이것은 경제적인 관점에서는 바람직하지 않으나, PCBs의 처리는 안전성을 최우선으로 고려해야 한다는 점에서 부정적인 것만은 아니다. 일반적으로 폐기물은 열분해과정에서 배기가스발생을 피할 수 없는 일이 많으나, 본 법은 진공 처리하므로 연소 배기가스가 발생하지 않는다. 본래 밀폐 상태인 전기기기는 밀폐된 그대로 처리할 수 있고, 작업원이 PCBs에 감염됨이 없이 안전하게 처리할 수 있다. 이렇게 폐쇄압기 구성재로부터 PCBs를 안전하게 분리 회수함으로써 규소 강판, 코일 등의 변압기 구성재를 재활용할 수 있고, 분리 회수된 PCBs는 고효율의 광촉매 분해 공정에서 무해화 처리한다.

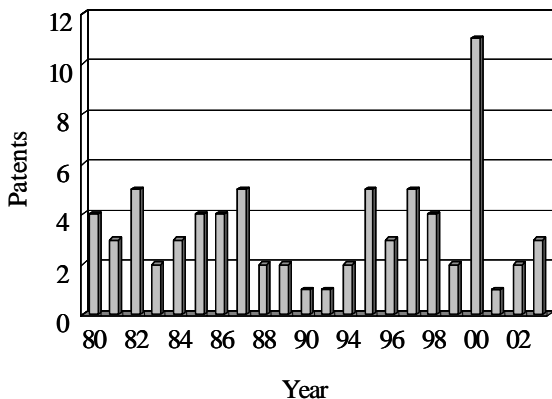


Fig. 4. Patents applications on PCBs treatment.

현재까지 개발된 PCBs 분해 처리 기술에 대한 특허 출원, 등록 현황을 조사 평가하는 특허 map 분석을 실시하였다. Fig. 4는 과거 25년간 한국, 미국, 일본에서 PCBs 처리 관련 발명 특허 출원 건수를 연도별로 나타냈다. 1990년대까지는 큰 변화 없이 꾸준히 출원되다가 2000년대에 들어서서 증가한 것이 눈에 띄는데, 이것은 최근 잔류성 유기오염물질 (POPs)을 규제하는 스톡홀름협약에 기인하는 것으로 판단된다. Fig. 5는 국가별 출원 건수를 비교하여 나타냈는데, 미국의 PCBs 연구가 상당히 활발하고 최근에는 일본 및 한국의 관련 연구가 성장기에 있는 것으로 보인다. Fig. 6은 PCBs 처리 기술별 특허 출원 건수를 비교하여 나타냈다. 화학적 처리 기술 및 생물학적 처리 기술 그리고 분리 세정 공정 관련 기술이 가장 많아 출원 건수의 거의 80%를 차지하고 있다. 특이한 점으로는 미국은 생물학적 처리 기술이, 일본은 화학적 처리 기술이 많이 출원되고 있다.

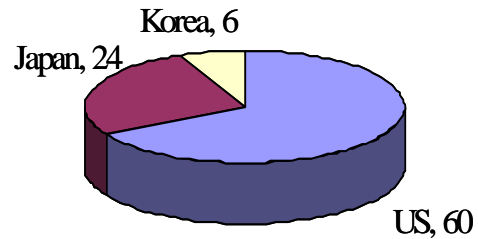


Fig. 5. Patents applications according to nations.

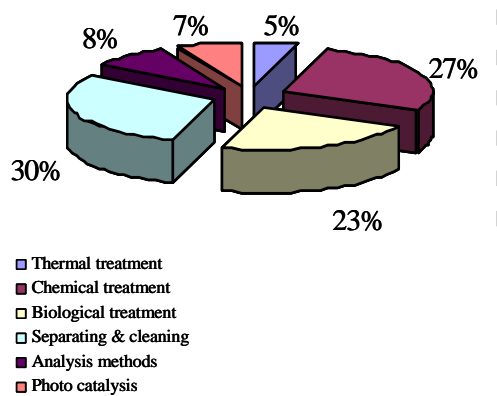


Fig. 6. Patents applications according to technologies for PCBs treatment.

#### 4. 국내 현황 및 향후 전망

잔류성 유기오염물질(POP)s에 관한 스톡홀름협약은 2025년까지 PCBs 함유 제품을 사용 금지하고, 2028년까지 PCBs 함유 폐기물을 환경친화적으로 처리하도록 의무화하고 있다. EU(2010)·캐나다(2014년)·일본(2016년) 등 세계 각국은 목표시한을 설정하고 PCBs가 함유된 제품과 폐기물의 단계적인 제거 작업을 진행하고 있다. 국내에서는 아직 PCBs에 대한 연구와 실태조사가 아직 거의 이뤄지지 않고 있는 실정이다. 그러나 선진국의 움직임에서 나타난 바와 같이 우리나라도 본격적인 연구 개발에 들어갈 것으로 전망된다. 정부의 환경관리 규정상 PCBs는 특별관리품목에 들어있고, 연구자들에 의하여 검토되고 부분적으로나마 연구발표도 이뤄지고 있다. 우리나라에도 주상변압기나 콘덴서를 사용하고 있고, 일부는 보관 중에 있는 것도 있기 때문에, 이를 처리하기 위한 대책 마련이 있을 것이며 가장 합리적 방법이 모색되도록 검토가 있어야 할 것이다. 다행히, 최근 환경부는 관계기관과 합동으로 전국실태조사를 추진함과 아울러 금년 하반기중 2015년까지 국내에 PCBs를 근절하기 위한 범정부적인 실천계획을 담은 「PCBs 환경오염방지 종합대책」을 수립할 계획인 것으로 알려졌다. PCBs가 함유된 변압기의 수량, 위치, 관리실태 등에 대한 정확한 현황을 파악하고, 이를 데이터베이스화한 국가목록을 작성하여 변압기를 최종 폐기할 때까지 안전하게 관리할 수 있을 것으로 사료된다.

한편, 국내 폐변압기(지정폐기물) 관련 시장은 지금껏 폐쇄적인 특징을 갖는다. 국내에서는 현재 상업적 처리를 필요로 하는 폐PCBs(대부분 폐변압기에 포함된 PCBs)가 민간기업체에서 얼마나 사용, 보관되는지 조차도 제대로 알려지지 않고 있는 실정이며 그 대부분을 한국전력에서 보관하고 있음은 확실하다. 일본의 경우 약 3만 톤의 PCBs가 보관되어 있어서 그 처리와 관련된 시장규모를 1,000억엔 정도로 추산하고 있는데[11], 이런 일본의 예를 참조할 때 우리나라의 PCBs량은 일본전기사용량의 1/10감안 대략 3,000-4,000톤 정도로 추산된다. 이렇게 본다면 우리나라의 PCBs를 앞으로 10년 동안 연차적으로 처

리한다고 할 때 총 시장규모는 대략 1,500억 원 규모로서 연간 150억원 정도로 추정된다. 이런 시장 규모를 감안할 때 하루 빨리 우리나라에서 독자적으로 PCBs 분해처리를 위한 기술을 개발하여 외국기업에 위탁처리로 인한 외화유출을 방지하고 PCBs 처리에만 국한되지 않는, 여러 유해폐기물을 함께 처리할 수 있는 범용기술의 개발이 바람직할 것으로 생각된다. 요약하면, 폐절연유에 포함된 PCBs를 안전하게 처리하는 기술개발로 고온소각 이외에 여러 다양한 기술이 1970년대부터 구미지역에서 지속적으로 개발되어 왔는바, 특히 최근 몇 년 동안 자신들의 실정에 적합한 기술개발에 나서고 있어, 지역 실정에 가장 적합하고 경제적인 기술을 선택하는 것이 중요하다고 판단된다.

#### 참고 문헌

- [ 1] Lu, Y.-L., Giesy, J. P. : Chemosphere 60, 729 (2005).
- [ 2] Weinberg, J. : Pops Handbooks for the United Nations Convention on Persistent Organic Pollutants, The International POPs Elimination Network (IPEN) (Sep. 2001).
- [ 3] 박정규, 이희선 : 잔류성 유기오염물질의 관리현황과 대응방향, 한국환경정책평가연구원(KEI) (Dec. 2000).
- [ 4] Chou, S.F.J, Griffin, R.A. : "PCBs and the environment", volume I, pp.101-118 (1992). - PCB 물성 data table
- [ 5] Mes, J., Davies, D.J., Turton, D. : Bull. Environ. Contam. Toxicol., 28, 97 (1982).
- [ 6] Safe, S. : Crit. Rev. Toxicol. 13, 319 (1984).
- [ 7] Fiedler, H. : "Polychlorinated Biphenyls (PCBs): Uses and Environmental Releases", Proceedings of the Subregional Awareness Raising Workshop on Persistent Organic Pollutants (POPs). St. Petersburg, Russian Federation, 1-4 July (1997).
- [ 8] Safe, S. : Crit. Rev. Toxicol. 21, 51 (1990).
- [ 9] Ahlborg, U.G. : Chemosphere 28, 1049 (1994).

- 
- [10] Endou, K. : Kankyokanri 39, 40 (2003).
- [11] Kobayashi, T. : Kogyozairyo 49, 51 (2001).
- [12] 한국기술거래소 : “나트륨 기술 : 폐변압기 중의 PCB 분해기술”, pp.5-8 (2003).
- [13] Siegman, J.R. : U.S. Patent, 4910353 (1990).
- [14] Felip, E. : Chemosphere 33, 2263 (1996).
- [15] Furusawa, Y., Nagarajan, V., Tanokura, M., Masai, E., Fukuda M., Senda, T. : J. Molecular Biology, 342, 1041 (2004).
- [16] 신희덕, “기술동향분석보고서: Vacuum Thermal Recycle의 최근 동향”, 한국과학기술정보연구원 (KISTI) pp.9-11 (2002, 10).