

폴리염화비페닐류(PCBs)의 고도처리를 위한 적용기술 타당성 분석

서성석 · 동종인

서울시립대학교 환경공학부

Technical Feasibility Analysis for High-Performance Treatment of Polychlorinatedbiphenyls(PCBs) Wastes

Seong-Seok Seo · Jong-In Dong

Faculty of Environmental Engineering, University of Seoul

1. 서 론

스톡홀름협약은 잔류성유기오염물질(Persistent Organic Pollutants, POPs)의 지구적인 오염 피해 예방을 위해 2001년 5월 UNEP에서 채택, 2004년 5월에 발효된 협약으로서 2005년 6월 현재 151개국이 서명을 했고 100개국이 비준을 하였다. 우리나라는 2001년 10월 서명하였고 2006년 현재 비준절차를 추진 중에 있다. 스톡홀름협약상의 폴리염화비페닐(Polychlorinatedbiphenyl, PCBs)는 2025년까지 PCBs 함유 제품을 사용 금지하고, 2028년까지 PCBs 함유 폐기물을 환경친화적으로 처리하도록 의무화하고 있다.¹⁸⁾

이에 따라 EU(2010)·캐나다(2014년)·일본(2016년) 등 세계 각국은 목표시한을 설정하고 PCBs가 함유된 제품과 폐기물의 단계적인 제거 작업을 진행하고 있다. 우리나라는 2015년까지 PCBs 함유 폐기물 및 제품의 완전근절을 목표로 하고 있다. 스톡홀름협약의 주요 내용을 살펴보면 다음과 같다. 1) 의도적으로 생산되는 물질의 제조·사용 금지, 2) DDT의 제조·사용을 말라리아 방제용으로만 제한, 3) 비의도적으로 생성되던 부산물 POPs의 배출차감 조치, 4) POPs를 포함한 폐기물·제고제품의 환경친화적 처리, 5) 발효 2년내 국가이행계획(NIP)을 수립하고 성과를 당사국총회에 보고, 6) 스톡홀름협약의 이행상황 및 효과평가를 위한 지역적 차원의 POPs 모니터링 실시 등이다.¹⁸⁾

스톡홀름협약상의 다이옥신류와 함께 주요 근절대상 물질로 분류되어 있는 PCBs는 염소계 유기화합물의 일종으로 두 개의 페닐기에 결합되어 있는 수소원자가 염소원자로 치환된 209종의 화합물로 강한 독성, 잔류성, 장거리 이동성, 생체 축적성의 특성을 가지고 있다. PCBs는 전기 절연성이 뛰어나고 화학적 안정성이 높으며 물 불용성으로서 주로 변압기 내 절연유로 많이 사용되었으나 발암가능 물질로 분류되고 신경·생식·면역체계의 손상을 야기시키는 물질로 알려져

1970년대 후반부터 국제적으로 사용을 규제하였다.¹⁷⁾

PCBs는 1929년 미국 Monsanto사가 최초로 상업적 생산한 이후 독일, 영국, 일본 등에서 생산되어 세계적으로 광범위하게 사용되었다. 상업적으로 생산되었던 PCBs제품은 각 나라마다 명칭이 다른데 미국은 Aroclor, 프랑스는 Phenoclor, 일본은 Kaneclor, 체코는 Delor 등으로 불리어진다. 일반적으로 총 209종의 PCBs 이성질체 중 약 130여개의 이성질체가 상업적 혼합물에서 발견되고 있다.^{3,13)} 그러나 1966년 S. Jensen이 물고기와 독수리에 PCBs가 잔류하고 있음을 보고한 이후 PCBs의 강한 독성과 잔류성이 확인되면서, 1979년 미국을 시작으로 세계 각국에서 제조·사용을 금지하였다.¹⁷⁾ 우리나라는 1996년 이후 PCBs의 제조·수입·사용을 금지하였고, PCBs가 2 ppm 이상 함유된 폐기물은 지정폐기물로 처리하도록 하였다. 스톡홀름협약상 PCBs의 관리기준은 1) PCBs 함유 농도가 높은 장비부터 우선 확인해서 관리하고 이를 제거하기 위해 노력한, 2) 인체 및 환경 노출, 위해성 감소를 위한 조치를 취하고 PCBs 오염장비의 친환경처리 목적을 제외하고 수출·입을 금지함 등이다.¹⁸⁾

국내에는 현행 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

Table 1. PCBs Analysis Results in Insulating Oil of Electric Power Generation Facilities

Facility	Number of Samples	PCBs Concentration		
		Below 2 ppm	2~50 ppm	Above 50 ppm
Transformer	1,151	898	234	19
Breaker	34	22	12	
NGR	21	18	3	
Reactor	31	27	4	
Total	1,237 (100%)	965 (78%)	253 (20.5%)	19 (1.5%)

E-mail: ilsss@hanmail.net
Tel: 02-2210-2575

Fax: 02-2210-2878

사용되는 경우, PCBs 물질이 변압기 자체에 흡착되어 남아 있는 경우 등에 기인하는 것으로 파악되고 있지만 여전히 정확한 원인이 파악되고 있지는 않다. 한편, 한국전력 및 6개 발전사에서 실시한 제1차('03.12~'04.5월) 조사결과(환경부 보도자료, 2004. 10), 1,237개 변압기 중 22%가 지정폐기물 기준인 2 ppm 이상 오염된 것으로 확인되었으며 이 중 19기에서 50 ppm 이상의 PCBs가 검출되었다. 이를 Table 1에 나타내었다.

2. PCBs 관련 국내 · 외 연구 동향

2.1. 국 내

국내 PCBs 관련 연구는 1970년대에 PCBs의 위해성이 제기된 이후 꾸준히 전개되어왔다. 초기에는 분석 및 모니터링 영역에 집중되었던 연구 범위도 최근에는 처리기술 및 위해성 평가 등으로 확대되고 있는 실정이다. PCBs 관련 국내 학술지 게재 논문들을 주제별로 정리해 본 결과 환경매체(토양, 대기, 수계, 저질 등)와 동·식물, 식품 등의 PCBs농도를 조사한 모니터링에 대한 논문이 가장 많은 수를 차지하고 있으며 그 다음이 처리기술, 위해성 평가, 분석법 순이었다. 처리기술 중에서는 생물분해 기술이 압도적으로 많았으며 이를 Fig. 1에 나타내었다.¹⁾ 환경매체에 분포되어 있는 PCBs 처리 기술은 Pseudomonas sp. P2, Pseudomonas sp. strain SY5 등과 같이 PCBs의 탈염소화를 촉진시킬 수 있는 미생물을 이용한 처리방법이 대다수를 차지하고 있으며 계면활성제, 전자빔 등을 이용한 기술도 시도되고 있었다. 또한, 알칼리를 사용하는 기술과 초임계수를 사용하는 기술(Super-Critical Water Oxidation, SCWO)도 연구되기도 하였다. 그러나 실증규모의 처리기술은 아직까지 개발되지 않고 있다.

국내에서 적용된 PCBs 함유 폐기물 처리기술로는 고온소각시설(환경관리공단 화성사업소)이 있었으며 1989년부터 1994년까지 약 21톤의 절연유를 처리했으나 그 이후에는 국내 처리시설이 없고 모두 해외로 수출해 처리하고 있다.

또한, PCBs가 포함된 액상 폐기물의 분해처리를 위한 공정으로서 삼성중공업이 1996년에 “플라즈마를 이용한 폴리클로리네이트드바이페닐 폐기물 처리방법”이라는 기술로 특허신

청을 한 사례가 있다.¹⁾ 현재, PCBs 함유 폐기물 및 제품을 처리할 수 있는 국내 처리기술은 없는 상태라 할 수 있으나 각 분야에서 많은 연구가 진행 중에 있다.

2.2. 국 외

PCBs의 인체 및 환경 위해성이 알려지면서 미국 EPA에서는 유해물질관리법(TSCA)의 최초 규제대상 물질로 지정하였고 1970년대부터 폐변압기와 폐컨테이너에서 누출되는 PCBs를 안전하게 처리하기 위한 기술개발이 활발히 추진되었다.^{1,17)}

또한, 미국에 이어서 유럽 국가들, 그리고 최근에는 일본이 PCBs 처리기술 개발에 연구를 집중시키고 있다. 1990년 이후 국외 학술지 게재 논문 편수는 약 520여 편으로 모니터링, 위해성 평가, 처리기술 등 다양한 주제로 풍부한 자료가 생산되어 있다.¹⁾

3. 연소처리기술과 비연소처리기술

PCBs의 처리 기술은 열적 처리와 비열적 처리 또는 연소 처리 기술(또는 소각)과 비연소처리기술(또는 화학적처리)로 구분할 수 있다.¹¹⁾

열적 처리는 고온소각, 고온열분해, 플라즈마 처리법 등이 있으나 고온소각 및 고온열분해 공법은 공정조건에 따라 다이옥신류, 헥사클로로벤젠 등의 부산물이 생성될 우려가 있으며 플라즈마 처리법은 초기설치비 및 현장 적용성 등이 문제점으로 지적되고 있다.

비열적 처리는 전기분해, UV조사, 생분해, 화학약품, 촉매 등을 이용한 방법 등이 있으며 전기분해, 자외선 등을 이용한 처리방법은 화학약품, 촉매를 사용하는 공정에 비해 처리효율이 떨어지는 것으로 보고되고 있다.^{1,11)} 또한 미생물에 의한 생물분해는 현재 실험실 규모 단계이고 분해시간이 수개월이 소요되므로 적용성에 한계가 있는 실정이며 화학적 용매추출방법들은 과량의 유기용매가 필요하고 PCBs 농도가 비교적 낮은 경우에만 효과가 있는 것으로 알려져 있다.^{8,9,14,16)}

미국과 유럽의 대부분의 나라들은 고온 소각이나 고온 용융과 같은 열적처리를 선호하고 있지만 일본에서는 고온 소각과 고온 용융 대신에 화학적 처리방법을 선호하고 있다. 소각처리는 PCBs를 제거하는 가장 확실한 방법이지만 우수 연소조건이 아닐 때에는 다이옥신 발생의 원인이 되기 때문에 이 문제를 해결하기 위한 다양한 새로운 기술들이 연구되어 왔다. 그 결과 유동상 소각로법, 액체 소각로법, 순산소공급 액체 소각로법, 로타리킬른 소각로법 등이 확립되었다. 화학적 처리는 촉매 탈염소법, UV조사법, 용융나트륨처리법, 플라즈마법, 초임계수이용법 등과 같이 많은 방법들이 이미 개발되었거나 현재 연구 중에 있다.⁶⁾ 화학적 처리방법들의 핵심은 연소에 의한 완전산화가 아니며 고온의 열이 필요하지 않는다는 점이다. 초임계산화법과 UV 조사법을 제외한 대부분의 화학적 처리방법은 화학약품(반응제, 수소공여체 등)과 촉매를 이용한 탈염소화법이며 이는 반응제의 종류, 촉매의 종류에 따라 여러 가지의 방법들로 구분될 수 있다. 현재

국내 학술지 게재 건수

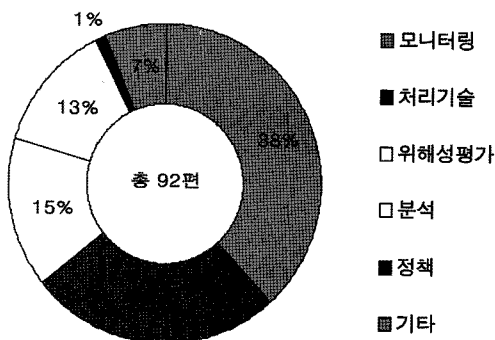


Fig. 1. Domestic Research Papers related with PCBs.

Table 2. PCBs Waste Treatment Technologies Considered in Japan

Facility Capacity			Treatment Technology	
Large	Middle	Small		
분해	탈염소화 분해	화학적 분해	화학 추출 분해법	
			유기 알칼리 금속 분해법(t-BuOK 법)	
			금속Na탈염소화법	
			알칼리 촉매 분해법(BCD법)	
			금속Na분산유 탈염소화법	
			금속Na분산체법(SP법)	
			금속Na분산체법(SD법)	
			금속Na탈염소화법(MC법)	
			촉매 수소화 탈염소화법(Pd/C법)	
	수열산화 분해	촉매 분해	촉매 수소 환원법	
			탈 염소 중합	금속Na분산체법(SD법)
			초임계 수산화 분해	초임계 수산화법(SCWO법)
	환원 열화학 분해	수 열분해	수 열분해법	
			수 열분해법(지, 나무, 섬유)	
	광분해	기상 수소 환원	기상 수소 환원법(에코로직크프로세스법)	
			용해 촉매 추출	용해 촉매 추출법(CEP법)
	플라스마 분해 (분류 미정)	빛·생물 분해	자외선 분해·생물처리법	
			빛·촉매 분해	광/촉매 분해법
플라스마 분해 (분류 미정)	플라스마 분해법	PLASCON		
		(메카노케미칼 분해)	라디칼 플라넷법(RP법)	
(분류 미정)	(용해 분해) / (환원 열화학)	지오메르트법		
		세정	용매 세정	S-DEC법
용매 추출 분해법(SED법)				
용제 세정법(Decontaksolv법)				
용제 세정법(SD Myers법)				
분리	수계·용제 세정	MHI화 세법		
		용제 세정	용제 세정법(파라핀계) 광/촉매 분해법 매칭 기술	
			진공 가열 분리법(VTR법)	
		진공 가열 분리법		

일본에서 적용하고 있는 대표적인 처리방법은 Table 2와 같다.^{12,13)} 이 중 액체 PCBs 처리를 위해 일본에서 적용되고 있는 탈염소화법 기술들을 Table 3에 나타내었다.¹⁾

탈염소화법은 환원조건에서 반응제를 이용하여 PCBs를 비페닐, 저염화 PCBs, 염, 물, 기타물질로 전환시키는 기술이다. 이 기술은 비교적 저온과 상압에서 진행되며 반응시간은 경우에 따라 오래 걸리기도 한다. 이때 필요에 따라 촉매 및 수소공여체를 사용하는데 이들의 사용은 반응시간을 단축시키거나 분해산물에 영향을 끼친다.

탈염소화법은 PCBs 분해에 있어 가장 전망이 있는 화학적 처리 기술로 받아들여지고 있으며 기본적인 처리 메카니즘은 PCBs 화합물과 반응 양이온 사이의 전자 전달 반응에 의한 것이다.¹⁵⁾

탈염소화법은 반응제의 종류, 촉매 및 수소공여체의 사용 유무 및 종류에 따라 여러 가지 기술과 특허들이 존재한다. 한편, 우리나라, 독일을 제외한 대부분의 국가에서 50 ppm

이상을 폐기물로 규정해서 처리하고 있으며 주된 처리방법은 고온소각(고농도) 또는 화학처리(저농도) 방법(환경부 보도자료, 2005.2)이며 이를 Table 4에 나타내었다.

3.1. 연소처리기술

1) 고온소각

고온소각은 전세계적으로 적용 사례가 가장 많은 기술이다. 고온소각은 일반적으로 고온(870~1,200℃)의 연소실에서 처리하는 기술이다. 이는 산소의 존재하에서 오염물질을 휘발시키고 연소시켜 무해한 물질로 전환시키는 것이다. 소각시설은 다양한 설계가 가능하며 후버너, 냉각탑, 대기오염 방지시설들을 갖추어야한다. 고온소각시설들의 PCBs제거효율은 99.9999%로 매우 높다.¹⁰⁾

최신의 소각시설은 일반적으로 PCBs와 같은 오염물질을 처리하는 최고의 기술로 간주되어진다. 그러나 최근 실험에 의하면 고온소각의 제거효율은 일부 비연소기술에서 달성한

Table 3. Chemical Treatment Methods Applied in Japan

Treatment technology name	Reagent	Catalyst	Hydrogen donor	Temp.(°C)	Reaction Time	Pressure
BCD	KOH	Proprietary catalyst	Hydrocarbon	300 ~ 350	30 min ~ 4 hr	Normal
Chemical extraction decomposition	NaOH	DMI or SF	Insulation oil	200 ~ 210	1 ~ 6 hr, 15 ~ 18 hr	Normal
Organic alkali metal decomposition (t-BuOK method)	t-BuOK	None	Insulation oil	200 ~ 250	3 ~ 9 min	Normal
Catalytic hydrogen dechlorination (Pd/C method)	Paraffin-based solvent	Pd/C	Hydrogen gas	180	5 hr	Normal
Metallic sodium oil dispersion dechlorination(OSD method)	Metallic sodium	None	Mineral oil	80 ~ 140	0.5 ~ 3 hr	Normal
Metallic sodium dispersion (SD method)	Metallic sodium	Activator	Insulation oil	60±10	2 hr	Normal
	Metallic sodium	None	Insulation oil	160±10	2 hr	Normal
Metallic Na dispersion (SP method)	Metallic sodium	None	Isopropyl alcohol	90 ~ 190	10 min ~ 3 hr	Normal
Metallic Na dechlorination (PCB Gone method)	Metallic sodium	None	Mineral oil	120	15 sec	2 kg/cm ²
Metallic Na dechlorination (MC method)	Metallic sodium	None	Kerosene	110 ~ 200	2 ~ 8 min	Hi- speed rotating disk
Catalytic hydrogen reduction	NaOH	sponge Ni	Hydrogen gas	150 ~ 250	1.2 hr, 7 ~ 20 hr	Normal ~ 0.3 Mpa

Table 4. PCBs Waste Treatment Situation in Different Countries

국가	규제농도	규제내용	처리방법(처리기준)	PCBs 처리현황
미국	50 ppm 이상	· 1979: 생산금지. 밀폐계에서 사용금지, 폐기물 처리기한(1년) · 1980: PCBs 수출입 금지	· 고온소각, 화학처리 (완료 후 2 ppm 이하)	· 소각처리 위주이나 화학 처리도 사용
캐나다	50 ppm 이상	· 1977: 생산 및 수출입 금지 · 1980: 밀폐계에서 사용금지 · 1990: 폐기물 수출금지	· 고온소각, 화학처리 (완료 후 2 ppm 이하)	· 고농도: 소각 · 저농도: 화학처리
독일	10 ppm		· 고온소각, 화학처리 (완료 후 10 ppm 이하)	· 고온소각 및 지하처분
프랑스	50 ppm 이상		· 고온소각, 화학처리 (완료 후 50 ppm 이하)	· 소각처리 위주이나 화학 처리도 사용 · 타국의 PCBs도 수입·처리
일본	농도기준 없음 (PCBs 특별법으로 관리)	· 1972: 생산 및 사용금지 · 1974: 생산, 수입, 개방계 사용금지	· 고온소각, 화학처리 (완료 후 0.5 ppm 이하)	· 고온소각, 화학처리
우리나라	2 ppm 이상	· 1979: PCB 함유 절연유 사용 기계기구의 전로사용금지 · 1987: PCBs 함유 폐기물을 지정폐기물로 분류 · 1996: PCBs 및 50 ppm 이상 함유된 혼합물 질의 제조, 수입 또는 사용을 금지	· 고온소각 또는 고온용융 처리	· 영국, 네덜란드 등으로 해외이전 처리

제거효율보다 낮았으며 게다가 일부 소각시설에서는 PCBs와 다이옥신과 같은 부산물을 발생시킬 수 있다고 보고하였다.⁵⁾

USEPA에서는 50 ppm 이상의 고농도 PCBs를 처리하는데 고효율 소각시설을 승인한 바 있다. 단, 연소실 온도 1,200°C에서 체류시간 2초 이상 그리고 굴뚝에서 과잉산소량 3%를 만족시켜야 한다고 규정하고 있다. 또한, 선택적으로 연소실 온도 1600°C에서 체류시간 1.5초 그리고 굴뚝에서 과잉산소량 2%를 만족시켜도 승인된다. 이럴 경우 PCBs에 오염된 고체의 제거효율(DRE)은 99.9999%(1 ppm 이하)를 만족시킨

다. 우리나라도 현재 PCBs 처리기술로 고온소각을 인정하고 있으며 기준은 2차 연소실의 출구온도는 1,100°C 이상 이어야 하고, 이때의 연소가스 체류시간은 2초 이상이어야 한다.

또한 1차 연소실에 접속된 2차 연소실을 갖춘 구조이어야 하며 바닥재의 강열감량이 5퍼센트 이하가 될 수 있는 소각 성능을 갖추어야 한다. 또한, 우리나라는 고온용융시설도 인정하고 있는데 고온용융시설의 출구온도는 1,200°C 이상, 연소가스의 체류시간은 1초 이상 이어야 한다. 또한, 잔재물의 강열감량은 1퍼센트 이하가 될 수 있는 성능을 갖추어야 한다.

2) 시멘트 킬른 적용방안

시멘트 킬른은 주로 산업적인 생산을 위해 이용되는 설비이나 연료로 염소화 폐기물을 일부 사용하도록 허가받은 설비 중의 하나이다. 시멘트 제조를 위해 적당한 열량값을 가진 할로젠 폐유기용제와 같은 폐기물이 연료유를 대신할 수 있으며 고상 물질도 로의 중간 지점에서 유입될 수 있다.²⁾

시멘트 킬른에서 처리할 수 있는 가장 적합한 폐기물은 보조 연료의 역할을 할 수 있을 정도로 에너지를 함유하거나 원료의 일정부분을 대체할 수 있는 물질이다. 액체폐기물 또는 회분이 적은 폐기물은 상대적으로 시멘트 킬른에서 연소되기 쉽다. 시멘트 킬른은 온도가 매우 높고, 체류시간이 상당히 길기 때문에 PCBs와 같은 유해폐기물에 대한 제거효율이 상당히 높다. 공정상 알칼리도가 높은 시멘트 킬른은 염소계 유기물질을 처리하는데 이상적인 시스템이다.⁷⁾

또한, 시멘트 킬른은 염소화 폐기물을 처리하는데 있어서 고상 폐기물의 유출을 야기하지 않고 고상 잔재물이 벽돌에 포함되는 잇점을 가지고 있어 부산물이 생기지 않는다.²⁾ 시멘트 킬른의 연소실 온도는 1,450℃로 매우 고온이다. 또한 투입구에서의 온도는 약 1,100℃이고 물질이 킬른 하단부로 이동되면서 온도는 증가한다. 그러므로 PCBs와 같은 염소계 화합물의 완벽한 제거가 가능해진다.⁷⁾

적절하게 운전이 될 때, 배출가스 농도 및 양에 악영향을 주지 않는 범위내에서 염소계 화합물의 제거효율은 99.0000% 이상이다.⁴⁾ 실제적으로 PCBs와 같은 폐기물이 제거되면서 배출가스에 미치는 영향은 상대적으로 미미하다. 왜냐하면 에너지 또는 원료의 매우 작은 부분으로 사용되어지기 때문이다. 위에서 살펴본 연소기술의 단점은 다음과 같다.

먼저 기술적/경제적인 면에서는 1) 증금속 등과 같은 오염 물질의 처리를 위한 방지시설이 필요하다. 2) 다이옥신이 생성되지 않게 하기 위해서 보다 엄격한 제어가 필요하다. 3) 오래된 시멘트 킬른은 사용하기에 적합하지 않다. 사회적인 면에서는 주민의 반대가 심할 수 있다. 환경적인 면에서는 1) 연소 부산물이 배출된다. 2) 다이옥신, 염소계 화합물과 같은 독성물질이 배출될 가능성이 있다는 점 등이다.

3.2. 비연소처리기술(화학적 처리기술)

비연소처리기술(화학적처리기술)은 크게 실용화기술(Commercialized technologies), 준실용화기술(Technologies near or at the start of commercialization), 전망이 있는 기술(Promising Technologies), 더 많은 연구가 필요한 기술(Technologies which require significant research), 적합하지 않는 기술(Technologies which are unlikely to be applicable for destruction of PCBs) 등으로 세분될 수 있으며 이를 Table 5에 나타내었다.¹¹⁾

상업화된 기술 중에서 GPCR(Gas Phase Chemical Reduction)은 고온(850℃ 이상), 낮은 압력에서 수소(H₂)와 반응하여 PCBs를 CH₄, HCl 및 소량의 저분자 탄화수소류로 전환시키는 기술로서 다양한(고체, 액체, 기체)폐기물 처리가 가능하며 PCBs를 비롯한 POPs 물질에 높은 제거효율(99.9999%)

을 보인다.

BCD(Base Catalyzed Decomposition)는 촉매의 존재(약 300~350℃)하에 PCBs를 수소공여체와 염기와 반응시켜 Biphenyl, NaCl, H₂O로 전환시키는 기술로서 역시 높은 제거효율(99.99% 이상)을 보이지만 고품폐기물의 경우 파쇄와 같은 전처리가 필요하다.

나트륨 환원법(Sodium Reduction)은 질연유에 금속성 나트륨(Metallic Sodium)을 분사시켜 PCBs를 Biphenyl, NaCl, 석유계 기름, H₂O 등으로 전환시키는 기술로서 수년간 변압기 PCBs의 현장제거에 적용(2 ppm 이하)되어졌다. 이 기술은 제거효율에 대한 자료가 없으나 0.5 ppm 이하로 제거할 수 있는 기술이다. 그러나 잔재물 특성에 대한 연구가 부족한 실정이다.

Table 5. Principles and Applications for Various PCBs Treatment Technologies

Treatment Technology	Principle and Application
Gas Phase Chemical Reduction (GPCR)	<ul style="list-style-type: none"> PCBs은 고온(>850℃), 낮은 압력에서 수소(H₂)와 반응하여 CH₄, HCl 및 소량의 저분자 탄화수소류로 전환됨 다양한(고체, 액체, 기체)폐기물 처리 가능 99.9999% for PCBs, Dioxins, HCB, DDT 그린피스(Greenpeace)가 인정하는 유일한 기술
Base Catalysed Decomposition (BCD)	<ul style="list-style-type: none"> 촉매의 존재(약 300~350℃)하에 PCBs는 수소공여체와 염기와 반응하여 Biphenyl, NaCl, H₂O로 전환됨 높은 제거효율(4~6 nines): PCBs, Dioxins, HCB, DDT, PCP 대상 고형폐기물일 경우 파쇄 필요
Sodium Reduction	<ul style="list-style-type: none"> 질연유에 금속성 나트륨(metallic sodium)을 분사시키면 PCBs가 분해되어 Biphenyl, NaCl, petroleum based oils, H₂O 등이 생성됨 수년간 변압기 PCBs의 현장제거에 적용 (<2 ppm) PCBs(-10,000 ppm), Fluorescent light ballasts에 적용 잔재물 특성에 대한 자료가 부족
Super-Critical Water Oxidation (SCWO)	<ul style="list-style-type: none"> 물의 임계점(374℃, 22.1 Mpa)보다 높은 온도와 압력조건에서 산화제를 이용하여 PCBs 처리 컴팩트하고 완전 밀봉된 시스템 높은 제거효율(bench scale) 이산화탄소, 물, 무기산 및 염 생성 직경이 200 μm 미만인 고품 또는 액체폐기물, 유기불함량이 20% 이내인 경우 적용 공정, 잔재물, 배출가스에 대한 자료 부족, 반응조건이 적합하지 않을 때 다이옥신 생성 가능성
Plasma Arc	<ul style="list-style-type: none"> PCBs를 아르곤과 함께 플라즈마 토오르크에 주입하며 10,000℃ 이상의 고온에서 열분해하여 CO, CO₂, HCl로 분해함 다양한(고체,액체,기체)폐기물 처리 가능 높은 제거효율(99.999%~99.999999%) 에너지소비가 큼

초임계산화기술(SCWO)은 물의 임계점(374°C, 22.1 Mpa)보다 높은 온도와 압력조건에서 산화제를 이용하여 PCBs를 분해시켜 이산화탄소, 물, 무기산 및 염을 생성시키는 기술로서 간편하고 완전 밀봉된 시스템이다. 높은 제거효율(>99.99%)을 보이고 있지만 직경이 200 μm 미만인 고행 또는 액체폐기물, 유기물함량이 20% 이내인 경우에만 적용 가능하고 공정, 잔재물, 배출가스에 대한 연구가 부족한 실정이다. 또한, 반응조건이 적합하지 않을 때는 다이옥신 생성 가능성이 있다.

플라즈마 기술(Plasma Arc)은 PCBs를 아르곤과 함께 플라즈마 토오크에 주입하여 10,000°C 이상의 고온에서 열분해시켜 CO, CO₂, HCl로 분해하는 기술로서 다양한 폐기물의 처리가 가능하고 높은 제거효율(99.999% 이상)을 보이나 에너지 소비가 큰 편이다.

열분해/가스화기술(Pyrolysis/Gasifiers)은 산소가 결핍된 상태에서 유기물의 가스화와 광물질의 용융을 유도하는 기술로서 다양한 폐기물의 처리가 가능하지만 제거효율에 대한 연구가 부족한 실정이다. 각 기술에 대한 분해효율 및 부산물은 Table 6에, 각 기술의 성능은 Table 7에 나타내었다.^{1,11)}

Table 6. DREs and Byproducts for Various Treatment Methods

Treatment Technologies	DREs	Emissions	Byproducts
Gas Phase Chemical Reduction (GPCR)	>99.9999%	모든 배출물질은 분석을 위해 포집되고 필요시 재생	고형잔재물 (매립에 적합), 세정 처리된 액체
Base Catalysed Decomposition (BCD)	>99.99%	주요 배출물질은 없지만 오래된 시설에 다이옥신 검출된 적 있음	유기물, 염, 불활성 고행물
Sodium Reduction	<0.5ppm	수소 (물의 존재 시)	세정 처리된 액체, 처리된 기름(재활용)
Super-Critical Water Oxidation (SCWO)	>99.99%	주요 배출물 없음	데이터 부족
Plasma Arc	>99.9999%	이산화탄소, 아르곤	세정 처리된 액체

Table 7. Applicability Analysis for Various PCBs Treatment Methods

Treatment Technologies	Phase	Appicability	Scale
Gas Phase Chemical Reduction (GPCR)	- 고정상 또는 이동상 - 고행폐기물의 경우 열적탈착장치 필요	- 모든 POPs(고농도 처리가능) - 액체 - 고체(열적탈착) 폐기물	- 최대 100톤/일
Base Catalysed Decomposition (BCD)	- 고정상 또는 이동상 - 경우에 따라 열적탈착장치 필요	- 모든 POPs(고농도 처리가능) - 액체 - 고체(<2 cm) 폐기물	- 최대 20톤/시, - 9,000 L/batch(액체)
Sodium Reduction	- 이동상 또는 고정상	- 절연유만 가능	- 최대 15,000 L/일
Super-Critical Water Oxidation (SCWO)	- 현재 파일럿 규모는 고정상	- 모든 POPs 그러나 200 μm 미만인 고행 또는 액체폐기물 - 유기물함량이 20% 이내인 경우만 적용	- 현재, 최대 400 kg/h (2,700kg/h 계획 중)
Plasma Arc	- 이동상 또는 고정상	- 모든 폐기물에 적용 - 고행폐기물은 열적 처리필요	- 1~3톤/일(150 kW plant)

4. 탈염소화법에 의한 PCBs 처리 성능 시험

본 연구에서 수행한 PCBs의 탈염소화법은 비교적 저온에서 반응제(SDMA)와 유기금속촉매(Co(acac)₂, Ni(acac)₂)를 이용하여 PCBs를 탈염소화시키는 방법이며 처리대상 PCBs는 Aroclor 1242, Aroclor 1248, Aroclor 1254이었다. 본 연구에서 수행한 탈염소화 메커니즘의 전체적인 개요를 Fig. 2에 나타내었다.¹⁾

본 연구는 여러 가지 영향인자(SDMA 및 촉매 주입량, 촉매 종류, 온도 등)를 달리하여 진행되었으며 이를 통해 최적 운전 조건 및 주 영향인자를 찾고자 하였다. 이를 통한 본 연구의 결론을 정리하면 다음과 같다.¹⁾ 1) SDMA와 유기금속촉매를 이용한 탈염소화 방법은 PCBs를 빠르고 안전하게 탈염소화시키는데 적절한 방법으로 판단된다.

온도 110°C에서 SDMA 주입량은 Na 기준으로 Cl에 비해 50배(n_{Na} : n_{Cl} = 50 : 1), 촉매 주입량은 Co(acac)₂ 기준으로 Cl에 비해 0.1배(n_{Co(acac)₂} : n_{Cl} = 0.1 : 1)의 운전 조건이 상대적으로 우수한 처리성능을 나타내었다. 도출되었다. 2) SDMA와 유기금속촉매에 의한 PCBs의 분해 반응은 비교적 빠른 시간(20 min 이내)에 일어났으며 분해효율에 주로 영향을 주는 것은 촉매보다는 SDMA로 나타났다. 3) 고염화물이 많이 분포되어있는 Aroclor 1254가 분해효율이 가장 좋았으며 저염화물이 많이 분포한 Aroclor 1242는 분해효율이 가장 낮았다. 즉, 분해효율은 동족체의 분포 특성에 영향을 받았다. 4) 반응온도가 증가할수록 PCBs의 분해효율은 증가하였다.

5. 결론

위에서 살펴본 바와 같이 PCBs의 처리 기술은 연소처리 기술(또는 소각)과 비연소처리기술(또는 화학적처리)로 구분할 수 있다. 연소처리기술의 대표적인 방법은 고온소각과 시멘트 킬른 적용방법이 있으며 비연소처리기술은 매우 다양한 방법들이 있다. 또한, 연소처리기술은 미국과 유럽을 위주로 발달하였고 비연소처리기술은 일본을 위주로 진행되고 있다.

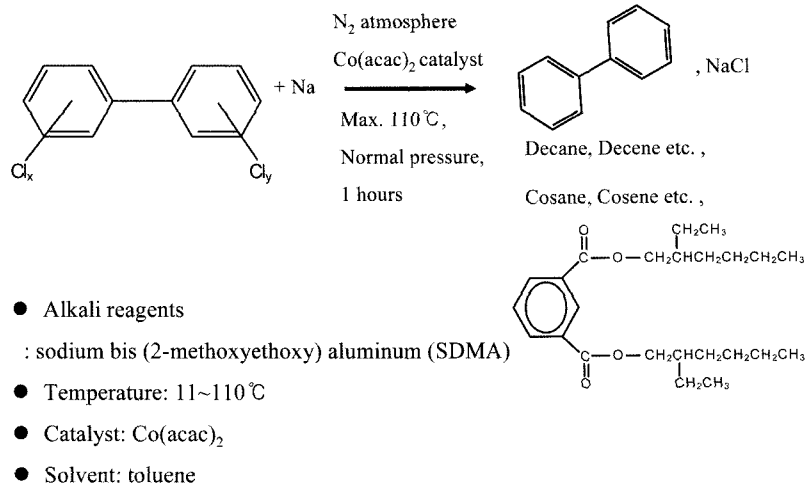


Fig. 2. Dechlorination mechanism of PCBs in this study.

현재 우리나라는 관련법상에는 고온소각, 고온용융만을 PCBs 처리법으로 인정하고 있으나 향후 화학적 처리에 더 크게 의존할 것으로 예상된다. 이에 따라 관련법의 개정이 불가피할 뿐만 아니라 국내실정에 맞는 화학적 처리법의 개발이 시급한 실정이다.

우리나라는 2015년까지 PCBs에 오염된 장비 및 제품, 폐기물의 완전 근절을 목표로 삼고 있기 때문에 정부, 산업계, 연구계 및 학계 각 분야에서는 보다 심도있고 추진력 있게 PCBs 관련 사업을 진행시켜야 할 것이다.

본 연구에서 수행한 분해 적용성 시험 결과, SDMA와 유기금속촉매에 의한 PCBs의 분해 반응은 비교적 빠른 시간에 일어났으며 분해효율에 주로 영향을 주는 것은 촉매보다는 SDMA로 나타났다. 또한, 분해효율은 PCBs 동족체의 분포 특성에 영향을 받았으며 반응온도가 증가할수록 PCBs의 분해효율은 증가하였다. SDMA와 유기금속촉매를 이용한 탈염소화 방법은 PCBs를 빠르고 안전하게 탈염소화 시키는 한 방법으로 고려되어질 수 있을 것으로 판단된다.

참고문헌

1. 서성석, SDMA와 유기금속촉매를 이용한 PCBs 탈염소화 메카니즘, 서울시립대학교, 박사학위논문(2006).
2. 신선경, 김혜진, 정다위, 김진경, 김경심, 정영희, 정일록, 폴리염화비페닐류(PCBs) 함유 폐기물의 적정관리방안에 관한 연구, 국립환경연구원(2003).
3. 환경부, 환경부, 잔류성 유기오염물질 조사기법 개발에 관한 연구, 차세대핵심연구과제(2003).
4. Benestad, C., Incineration of Hazardous Waste in Cement Kilns, *Waste Management and Research*, **7**, 351(1989).
5. Costner, P., Technical Criteria for The Destruction of Stockpiled Persistent Organic Pollutants, Third Meeting of the Intersessional Group Intergovernmental Forum on Chemical Safety, Yokohama, Japan(1998).
6. EPA, Report on PCB Activities and Policies, Office of

Pesticides and Toxic Substance, PCB Technical Assistance Contract Report for EPA Region I-X(1983).

7. Hansen, E., Burning Solid Waste in Cement Kilns, Proceedings Kilburn '92, Brisbane(1992).
8. Mohn, W. A. and Tiedje, J. M., Microbial reductive dehalogenation, *Microbiol., Rev.*, **56**, 482~507(1992).
9. Neilson, A. H., The biodegradation of halogenated organic compounds, *J. Appl. Bacteriol.*, **69**, 445~470(1990).
10. OHM Remediation Service, Trial Burn Report for the Baird & McGuire Superfund Site. Contract No. DACW 45-92-C-0047 Holbrook, Massachusetts(1995).
11. UNEP, Review of emerging, innovate technologies for the destruction and decontamination of POPs and the identification of promising technologies for use in developing countries(2004).
12. UNEP Chemical, PCB Transformers and Capacitors, From Management to Reclassification and Disposal(2002).
13. UNEP Chemical, Guidelines for the identification of PCBs and materials Containing PCBs, First Issue(1999).
14. Van Dort, H. and Bedard, D. A., Reductive ortho and meta dechlorination of poly-chlorinated biphenyls congener by anaerobic microorganisms, *Appl. Environ. Microbiol.*, **57**, 1576~1578(1991).
15. Weitzman, L., Treatment and Destruction of Polychlorinated Biphenyl & Polychlorinatedbiphenyl Contaminated Materials. in J. H. Exner(ed), Detoxication of Hazardous Waste, Ann Arbor Science, Ann Arbor, 131~142(1982).
16. Williams, W. W., Microbial reductive dechlorination of trichlorobiphenyls in anaerobic sediment slurries, *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 630~635(1994).
- 17) www.epa.gov/pcb(2006).
- 18) www.pops.int(2006).