

# 다이옥신 제어와 환경측매 설계기술

임선기

한국과학기술원 화학공학과

## 1. 서 론

도시 자원회수시설과 같은 연소로에서 발생하는 다이옥신은 각종 암과 기형아 출산 등을 유발하는 맹독성 물질로 알려져 있으며, 국내 대부분의 폐기물 소각로에서 많은 양이 배출되고 있는 사실이 알려지면서 큰 사회 문제를 일으키고 있다. 다이옥신으로 불리는 PCDD(Poly-chlorinated dibenzo-p-dioxin)/PCDF(Polychlorinated dibenzofuran)는 환경과 인체에 미치는 강한 독성과 잔류성 때문에 1980년대 이후 가장 중요한 환경오염 물질로 취급되고 있으며, 선진국에서는 오래 전부터 이들 화합물에 대한 엄격한 배출 규제를 실시하고 있다.

1977년 Olie등[1]에 의해 소각로의 비산재(fly ash) 시료에서 다이옥신이 검출된 이래 현재까지 알려진 바에 의하면 다양한 다이옥신 발생원 중에서 고행 폐기물 소각로가 최대의 다이옥신 발생원이며, 소각로에서 다이옥신 화합물의 생성은 연소과정에서 생성된 전구체(precursor) 물질들이 연소로 내 및 배가스 처리 과정에서 다이옥신으로 합성되는 *De Novo* 반응에 의해 생성되는 것으로 알려져있다.

소각로에서 발생하는 다이옥신을 제어하기 위한 기술로는 사전처리 기술과 후처리 기술로 구분될 수 있으며, 사전처리 기술은 폐기물의 사전분리와 연소기 구조 및 연소조건 최적화 등을 통하여 다이옥신 생성을 저감시키는 기술이다. 그러나 이러한 사전처리 기술을 사용하여 다이옥신의 생성을 어느 정도 저감시키는 것은 가능하다고 할 수 있으나 기술적인 어려움과 현실적인 상황을 고려할 때 다이옥신의 발생을 완전히 제어할 수는 없다. 따라서 다이옥신을 효율적으로 제어하기 위해서는 다이옥신 화합물의 합성을 최대한 억제할 수 있는 사전처리 기술의 개발과 더불어 합성된 다이옥신을 효율적으로 제거할 수 있는 후처리 기술이 필요하게 된다.

후처리 기술은 연소 및 배가스 처리 공정에서 합성된 다이옥신이 대기로 배출되기 전에 제거하는 기술로 촉매산화분해, 열소각 및 분해, 흡착분리 등을 들 수 있다.

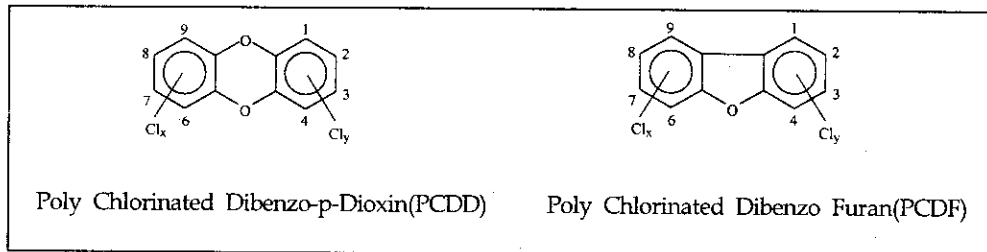
촉매 산화반응을 이용한 촉매분해 기술은 배가스를 촉매와 접촉시켜 다이옥신을  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$  등의 물질로 분해하는 기술로 최근에 가장 많은 연구가 진행되고 있는 기술이다. 열소각 및 분해 기술은 다이옥신이 함유된 배가스를  $1000^\circ\text{C}$  이상의 고온으로 재 가열하여 다이옥신을 분해하는 방법으로 막대한 에너지 비용과 장치비용이 필요하고 열분해 후 냉각과정에서 다이옥신이 재 합성되는 문제점이 발생하여 주로 소각재(ash)의 처리에 이용되고 있다. 흡착분리 기술은 배가스를 흡착제와 접촉시켜 다이옥신 화합물을 흡착 제거하는 방법으로 흡착제의 재생과 폐 흡착제의 처리에 따르는 2차 오염을 유발할 수 있다.

우리나라의 도시폐기물 처리는 주로 매립에 의존하여 왔으며 소각 비율은 매우 낮은 수준에 있어 매립지의 확보난과 침출수에 의한 지하수 오염과 같은 2차오염 문제가 심각해지고 있다. 따라서 폐기물의 부피를 크게 줄여 위생적으로 처리할 수 있고 자원의 재활용을 위하여 소각위주 정책으로 전화되고 있다. 그러나 추가적인 소각로의 건설과 안정적 운영을 위해서는 소각로에서 발생하는 다이옥신 화합물과 같은 유독성 물질의 배출 제어기술의 개발이 선행되어야 한다.

본고에서는 다이옥신에 대한 사회적인 관심이 고조되고 있는 시점에서 다이옥신의 일반적인 특성과 주요 생성 경로에 대해 살펴보고 폐기물 소각로에서 발생하는 다이옥신의 제어기술에 대하여 소개하고자 한다. 또한 환경문제 해결의 핵심적인 환경측매 설계 기술과의 관계에 대하여 이해를 돕고자 한다.

## 2. 다이옥신 개요

다이옥신으로 통칭되는 화합물은 염소원자로 치환된 2개의 벤젠고리가 2개의 산소로 연결된 구조인 다이옥신계 화합물(Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxin)과 1개의 산소원자로 연결된 퓨란계 화합물(Polychlorinated Dibenzo Furan)의 2종류로 나누어진다.

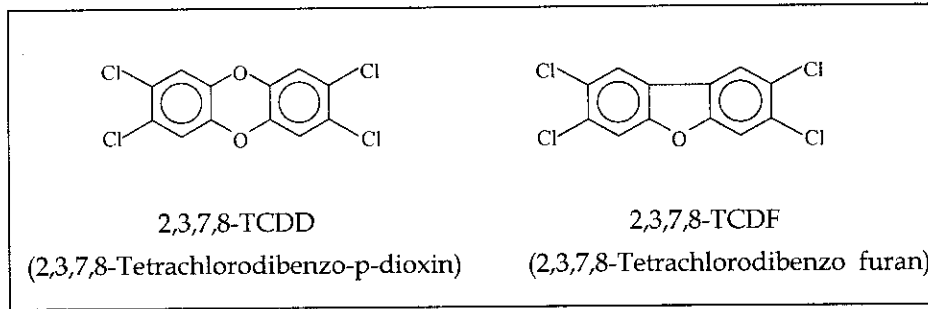


다이옥신은 치환된 염소원자의 위치와 수에 따라 다이옥신은 75개, 퓨란은 135개의 이성체(congeners)를 가지므로 총 210개의 다이옥신 화합물이 존재하게 된다.

Table 1. Dioxin isomers

No. Cl atoms	PCDD name	Molecular formula	Avg. Molecular Weight <sup>a</sup>	No. of PCDD Isomers	No. of PCDF Isomers
1	Monochlorodibenzo-p-dioxin	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> ClO <sub>2</sub>	218.6	2	4
2	Dichlorodibenzo-p-dioxin	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	253.1	10	16
3	Trichlorodibenzo-p-dioxin	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	287.5	14	28
4	Tetrachlorodibenzo-p-dioxin	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	322.0	22	38
5	Pentachlorodibenzo-p-dioxin	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	356.4	14	28
6	Hexachlorodibenzo-p-dioxin	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	390.9	10	16
7	Heptachlorodibenzo-p-dioxin	C <sub>12</sub> HCl <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	425.3	2	4
8	Octachlorodibenzo-p-dioxin	C <sub>12</sub> Cl <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	459.8	1	1
Total congeners				75	135

다이옥신의 명명은 분자에 포함되어 있는 염소원자의 위치와 수에 따라 명명한다. 대표적인 물질인 2,3,7,8-TCDD 와 2,3,7,8-TCDF는 벤젠 고리의 2,3,7,8위치에 염소원자 4개가 각각 치환된 물질을 나타낸다.



다이옥신은 700 °C의 열에도 안정하며, 물에 대한 용해도는 매우 낮으나 유기용매나 지방 용해도가 커서 생체축적이 잘 일어나고 vapor pressure가 낮아 흡착된 고체표면에 오랜 시간 존재하는 특성을 갖는다. 일반적으로 분자에 포함된 염소원자의 수가 적을수록 물에 대한 용해도와 vapor pressure가 큰 것으로 알려져 있다.

Table 2. Physical properties of 2,3,7,8-TCDD

Parameters	Properties
Molecular formular	$C_{12}H_4Cl_4O_2$
Molecular weight	322
Melting point	303 ~ 305 °C
Vapor pressure	estimated to be $10^{-6} \sim 10^{-7}$ mmHg at 25 °C
Solubility at 25 °C	Water = 0.0002 mg/L Benzene = 57 mg/L n-Octanol = 4.8 mg/L Methanol = 1.0 mg/L

다이옥신의 독성은 이성체에 따라 1000배까지 차이가 나므로 상대적인 독성을 표시하기 위하여 2,3,7,8-TCDD의 독성을 1로 보고 다른 이성체들의 상대적인 독성 등가인자(Toxic Equivalence Factor; TEF)을 이용하여 독성등가값(Toxic Equivalents; TEQ)으로 표시한다.

$$TEQ = \sum (TEF_i \times \text{농도}_i)$$

Table 3. Relative Toxicities of PCDDs and PCDFs

TCDDs	I-TEF <sup>a</sup>	EPA-TEF <sup>b</sup>	TCDFs	I-TEF <sup>a</sup>	EPA-TEF <sup>b</sup>
2,3,7,8-TetraCDD	1.0	1.0	2,3,7,8-TetraCDF	0.1	0.1
others(21)	0	0.01	others(37)	0	0.001
1,2,3,7,8-PentaCDD	0.5	0.5	1,2,3,7,8-PentaCDF	0.05	0.1
others(13)	0	0.005	2,3,4,7,8-PentaCDF	0.5	0.1
1,2,3,4,7,8-HexaCDD	0.1	0.04	others(26)	0	0.001
1,2,3,6,7,8-HexaCDD	0.1	0.04	1,2,3,4,7,8-HexaCDF	0.1	0.01
1,2,3,7,8,9-HexaCDD	0.1	0.04	1,2,3,6,7,8-HexaCDF	0.1	0.01
others(6)	0	0.004	1,2,3,7,8,9-HexaCDF	0.1	0.01
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	0.01	0.01	2,3,4,6,7,8-HexaCDF	0.1	0.01
others(1)	0	0.00001	others(12)	0	0.00001
OctaCDD	0.001	0	1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	0.01	0.001
			1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	0.01	0.001
			others(2)	0	0.00001
			OctaCDF	0.001	0

<sup>a</sup> I-TEF : International toxicity equivalence factor

<sup>b</sup> EPA-TEF : US-EPA's toxicity equivalence factor

### 3. 다이옥신의 생성 및 발생원

#### 3.1 화학제품 생산공정

다이옥신은 실험실에서 연구목적을 위하여 소량을 합성된 이외에는 산업적인 용도로 대량 생산되지는 않았으며, PCB(poly chlorinated biphenyl)나 polychlorophenol 등과 같은 염소계 유기화학 물질을 제조하는 과정에서 부산물로 소량 생성된다[4].

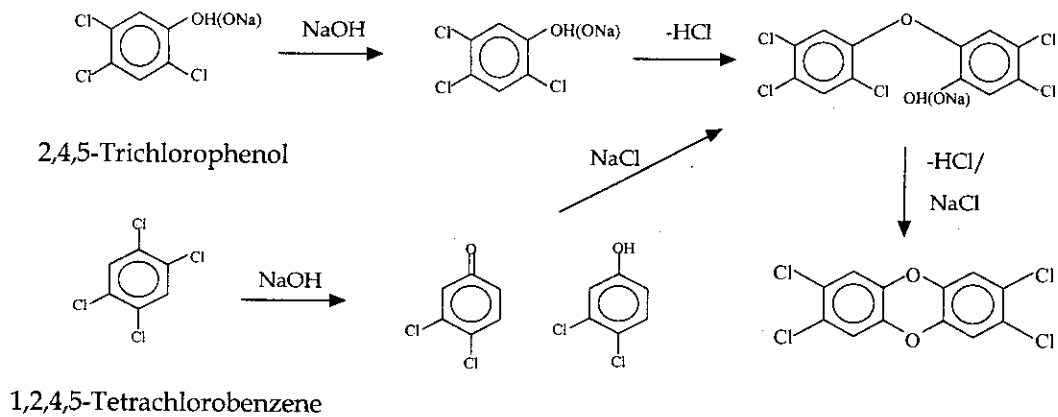


Fig. 1. Formation of PCDD from chemical process

염소계 유기화합물 제조공정에서 다이옥신의 생성 경향은 클로로페놀 > 클로로벤젠 > 지방족 염소화합물 > 무기염소화합물 순으로 증가한다. 최근들어 이러한 화합물의 제조와 사용이 많은 나라에서 규제되고 있어 이러한 경로를 통한 다이옥신의 발생이 감소되는 추세이다.

### 3.2 소각 및 열공정

소각로의 비산재에서 다이옥신이 검출된 이래 소각시설에서 배출되는 다이옥신류는 전세계적으로 관심의 대상이 되고 있다. 특히 도시폐기물과 의료 폐기물등 다이옥신 전구물질을 함유한 화학폐기물의 소각이 다이옥신의 주요 발생원으로 알려져있다 [1,5,6,7].

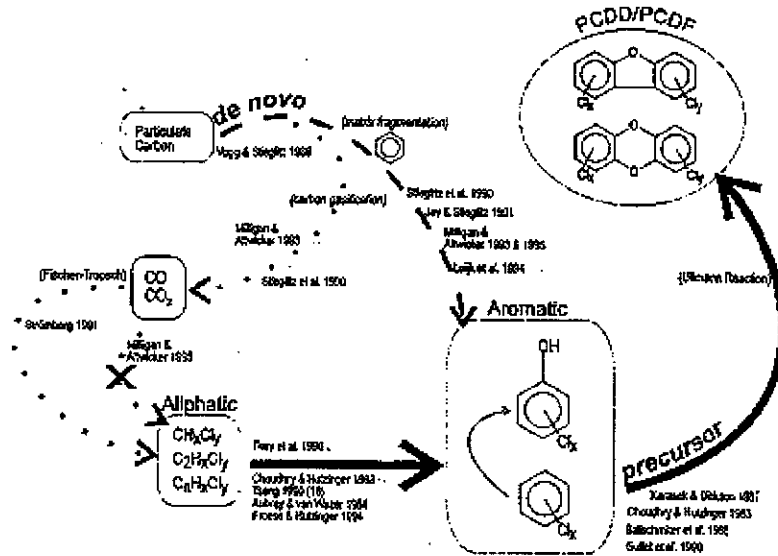
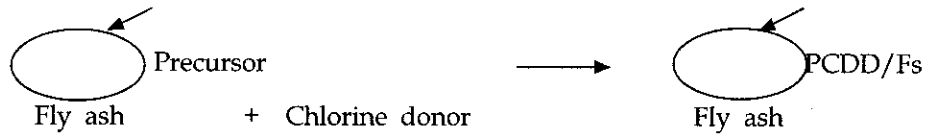


Fig. 2. Potential PCDD/Fs formation routes based on recent literatures[1]

소각 및 열공정에서 다이옥신류의 생성은 온도, 염소농도(HCl, Cl<sub>2</sub>) 산소 및 일산화탄소 농도, dust 농도에 크게 좌우되는 것으로 보고되고 있다. De novo 합성반응에 의한 다이옥신의 생성최적 온도는 약 250~450°C이며 600°C이상의 온도에서는 다이옥신이 분해된다. 염소농도는 다이옥신 생성의 중요한 요소의 하나로써 염소농도가 증가되면 다이옥신의 발생량이 증가되는 것으로 보고되어 있다.

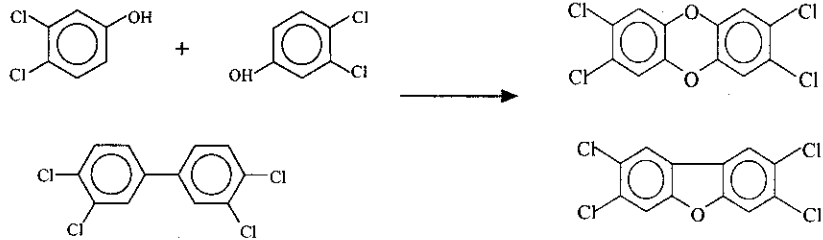
#### (1) Solid phase fly ash reaction

소각과정에서 발생하는 비산재(fly ash)중의 중금속성분(특히 Cu)이 chlorinating catalyst로 작용하여 생성되며, 생성온도는 300~600 °C 내외로 알려져 있다.



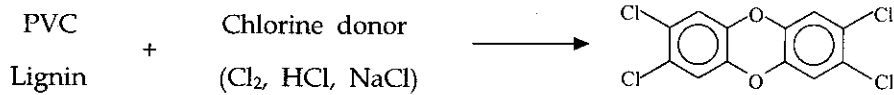
(2) Formation from related chlorinated precursors

클로로벤젠, 클로로 페놀 및 PCB등과 같은 화합물이 전구체 물질로써 다이옥신으로 합성되는 반응에 의해서 생성된다.



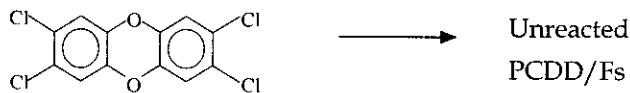
(3) Formation from organics and chlorine doner

플라스틱이나 목재등의 소각과정에서 생성된 PVC 및 lignin이 염소공여체와 결합하여 다이옥신이 생성된다.



(4) PCDD/Fs in refuse

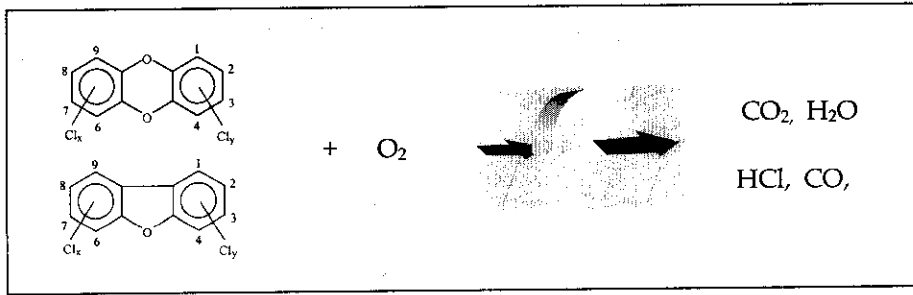
산업폐기물이나 병원폐기물등에 포함된 다이옥신이 소각과정에서 분해되지 않고 그대로 대기로 배출되기도 한다.



4. 촉매에 의한 다이옥신의 분해기술

촉매를 이용한 다이옥신의 분해는 다이옥신을 함유한 배가스와 공기를 촉매층에서 산화분해시켜 제거하는 기술로써 촉매표면에 다이옥신과 산소가 흡착되고 흡착된 다이옥신의 산화분해 반응이 일어나 CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 및 미량의 염화수소로 분해된다. 따라서 2차 공해의 유발이 없이 다이옥신을 분해하는 가장 이상적인 제거방법으로 분해효율은 사용되는 촉매에 의해 크게 좌우되고 반응온도, 공간시간, 산소농도 및 수분 농도

등에 의해서 영향을 받는다[12,13,14].



촉매로는 전이금속 산화물(TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 또는 귀금속(Pt, Pd)이 사용되고 있으며, 귀금속 촉매는 고가이고 염소에 의해 쉽게 피독되는 특성이 있어 전이금속 촉매가 많이 사용되고 있다. 상업용 촉매는 honeycomb type의 성형촉매가 사용되고 질소산화물 제거를 위한 SCR(Selective Catalytic Reduction) 촉매와 함께 사용되는 경우가 많다.

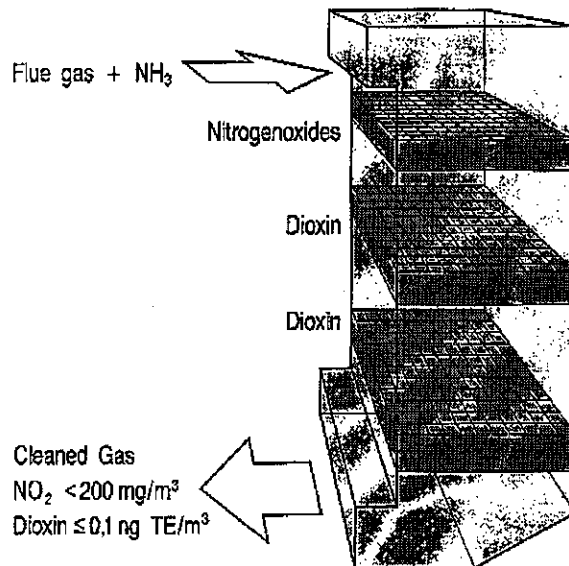


Fig. 3. Combined reactor for Dioxin and NO<sub>x</sub> removal

상업적으로 사용되는 다이옥신 분해촉매는 Hagenmaier[5]에 의해 기존에 SCR용 촉매가 다이옥신 분해에도 활성이 있음이 확인되어 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> 촉매가 많이 사용되어 왔으나 더욱 활성이 향상된 촉매의 개발을 위해 많은 연구가 진행되고 있다. 상업용 촉매의 개발 실험은 그림 4와 같이 소각로의 side stream에 촉매반응기를 설치하여 촉매층에 따른 다이옥신의 분해율을 측정하여 수행한다.

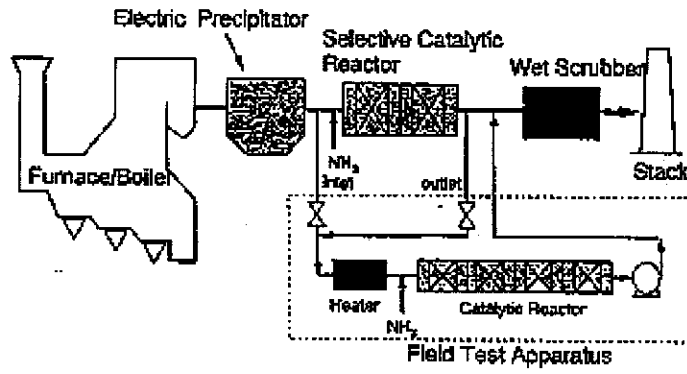


Fig. 4. Field test apparatus for the catalytic destruction of dioxin from municipal solid waste incinerator

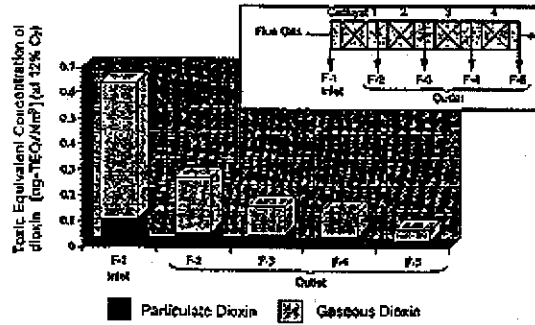


Fig. 5. Dioxin concentration with catalytic layer

사용되는 촉매의 분해율은 공간속도(SV=유입가스속도(Nm<sup>3</sup>/hr)/촉매층 부피(m<sup>3</sup>))에 크게 좌우되며, 일반적으로 퓨란계 화합물이 다이옥신계 화합물 보다 쉽게 분해되는 것으로 알려져 있다[13].

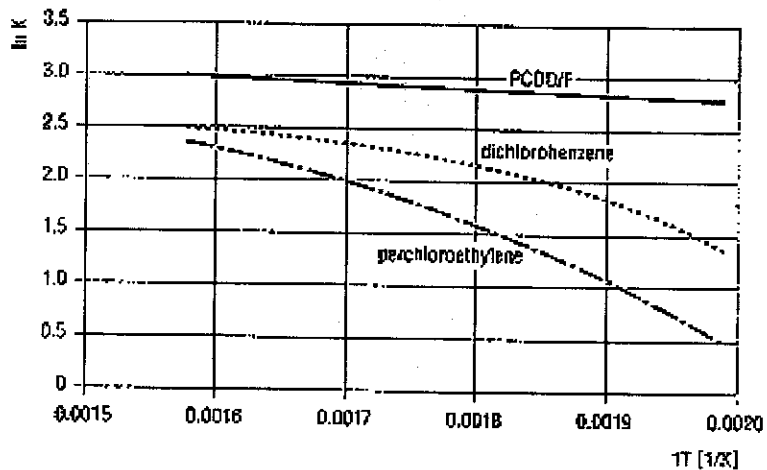


Fig. 6. Arrhenius plot of the PCDD/F, DCB and PCE decomposition[13]

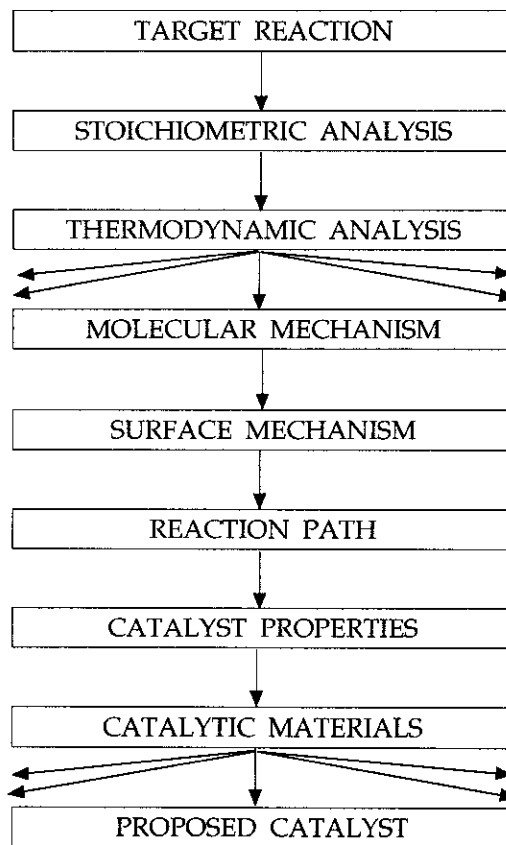


## 5. 환경촉매 설계기술

환경촉매 공정이란 환경적으로 유해한 물질의 배출을 제어하기 위하여 촉매를 사용하는 화학공정 뿐만 아니라 환경오염 물질의 발생을 적게하면서 제품을 생산하거나 폐기물의 최소화, 유해한 오염물질의 발생 없이 유용한 제품을 생산하기 위해 촉매를 사용하는 공정을 총칭하는 것이며, 촉매공정의 대표적인 장점은 에너지 소요가 적어 경제적이며, 빠른 반응속도이다.

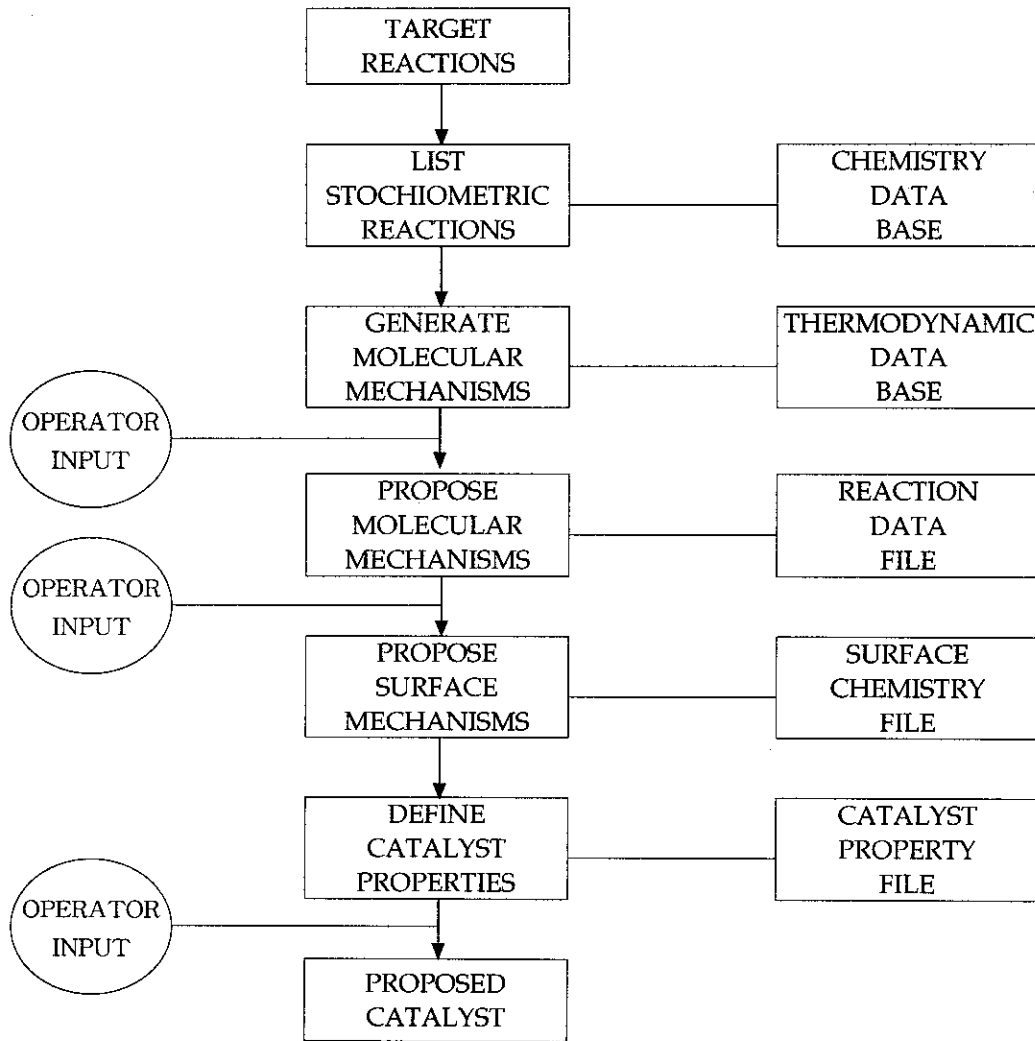
대표적인 환경촉매가 적용되는 분야는 ①연소공정에서 발생하는 질소산화물(NOx)의 제거 ②자동차 배기가스 제어 ③발전소에서 배출되는 질소산화물 및 황산화물(SOx)의 제어 ④재개질 가솔린 제조 ⑤수소 첨가반응에 의한 황화합물(HDS), 중금속(HDM), 방향족화합물(HDA) 및 질소화합물(HDN)을 제거하는 공정 ⑥휘발성유기화합물(VOC) 제거 ⑦지구온난화가스(CO<sub>2</sub>, CFCs 등) 제어기술을 들 수 있으며, 폐기물 소각공정에서 발생하는 맹독성 물질인 다이옥신의 제거와 질소산화물 제거(SCR) 촉매공정에 대해서는 앞에서 언급하였다. 이러한 환경촉매 공정에 필요한 촉매개발을 위해서는 촉매설계 기술에 대한 심층적인 이해가 요구되며, 촉매설계의 순서는 표 4와 같이 나타낼 수 있다.

Table 4. Steps in Catalyst Design(Strategy by D. A. Dowolen)



환경촉매반응은 촉매표면과 오염물질과의 복잡한 화학적 반응에 의해서 진행되고 매우 다양한 반응경로 및 메카니즘에 의해 일어난다. 따라서 효과적인 환경촉매설계를 위해서는 풍부한 화학적, 열역학적인 데이터베이스가 필요하게 되고 수많은 계산을 반복하는 과정을 거치게 된다. 따라서 컴퓨터 프로그래밍을 이용하여 수행하게 되며, 그 과정은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

Table 5. Computer-aided Catalyst Design



## 6. 결 론

세계적으로 다이옥신 배출에 대한 규제를 엄격히 시행하고 있으며, 우리나라도 선진국 수준으로 규제를 강화하고 있다. 다이옥신의 배출을 최소화하기 위해서는 발생원에서 부터 생성을 최소화하려는 노력과 함께 생성된 다이옥신이 대기중으로 배출되기 전에 촉매층에서 산화분해하거나 활성탄을 이용한 흡착분리 시키는 기술이 사용되어야 한다. 그러나 흡착분리 기술은 활성탄의 재생이나 다이옥신을 흡착한 폐 활성탄의 처리에 따르는 2차 오염을 유발할 수 있다.

그러나 촉매분해 기술은 산화반응을 이용하여 다이옥신을 수증기와 이산화탄소 및 미량의 염화수소로 분해시키므로 2차 공해의 유발 없이 다이옥신을 제거하는 가장 신뢰성 있는 기술이다. 이러한 촉매분해기술이 많이 사용되기 위해서는 분해활성이 높고 열 및 피독에 안정적인 촉매의 개발이 필요하며, 환경촉매 설계기술에 대한 전반적인 이해가 요구된다고 할 수 있다.

## Reference

1. K. L. Froese and O. Hutzinger, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 998(1996)
2. U.S. EPA, Office of health and environmental assessment, Washington D.C, EPA 600/8-84/014F(1985)
3. C. Rappe, *J. Anal. Chem.*, 348, 63(1994)
4. E. R. Ritter and J.W. Bozzelli, *Combust. Sci. and Tech.*, 101, 153(1994)
5. H. Hagenmaier, M. Kraft, H. Brunner and R. Haag, *Environ. Sci. Technol.*, 21, 1080(1987)
6. E. R. Altwicker, *Chemosphere*, 33(10), 1897(1996)
7. P. W. Cains and G. H. Eduljee, *Chemosphere*, 34(1), 51(1997)
8. W. Shaub, W. Tsang, *Environ. Sci. Technol.*, 17, 721(1983)
9. 다이옥신 측정 분석법, 국립환경연구원
10. B. K. Gullett and P. M. Lemieux, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 107(1994)
11. Y. X. Li, H. Li and K. J. Klabunde, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 1248(1994)
12. Y. Ide, K. Kashiwabara, S. Okada and M. Hara, *Chemosphere*, 32(1), 189(1996)
13. BASF technical report
14. KWH technical report
15. G. Kahr, *Chemosphere*, 20, 1855(1990)
16. G. Ok, *Dioxin-90 Organohalogen Compound*, 3, 393(1990)
17. S. Sommer, R. Kamps and K. Kleinermanns, *Chemosphere*, 33(11), 2221(1996)
18. S. C. Kwok, J. Arey and R. Atkinson, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 528(1994)
19. K. J. Friensen, M. M. Foga and M. D. Loewen, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 2504(1996)
20. R. J. Hilarides and K. A. Gray, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 2249(1994)
21. R. Peterson, *ACS Symp. Ser.*, 338, 219(1987)