

# 염화유기물의 문제점과 처리방법

황경엽 / 한국과학기술연구원 환경연구센터 책임연구원

## 염화유기물의 문제점

오늘날 염소를 이용하여 생산되는 제품은 약 11,000 종에 이르며 우리의 생활주변은 염소화합 제품으로 둘러싸여 있다고 해도 과언이 아니다. 신발, 창틀, 완구류 등의 재료로 흔히 사용되는 PVC를 비롯하여 음료수, 수영장 의 소독제, 냉장고, 에어컨 냉매로 사용되는 CFC, 금속의 탈지, 세정에 사용되는 TCA, PCE 등의 염화유기용제와 의약품, 종이 표백제, 하수구 청소제 외에도 수많은 유기염소계 제품들이 우리의 가까운 생활주변에서 폭넓게 사용되고 있는 것이다.

이와같이 염소화합제품 사용이 널리 선호되는 이유는 저렴한 제조원가 및 제조용이성 이외에도 이들이 일반적으로 갖는 화학적, 열적 안정성 등에 따른 다양한 기능적 특징에 기인하고 있다. 그러나 이같은 긍정적 측면 이면에 이들 염화유기물의 부정적 측면 특히, 식용유내의 PCB 혼입으로 인해 발생된 가네미유증사건, 방충제로 사용되던 PTP(Pentachlorinated triphenol)에 의한 신체장애, 이태리 세베소의 다이옥신에 의한 환경사건 등 일련의 환경 위해사건을 계기로 유기염소계 화

합물의 환경위해성에 주목하게 되었고, 이 물질들이 생체내 발암성, 난분해성물질로 또한 지구온난화 및 오존층파괴 물질임이 규명됨에 따라 국제적으로는 이미 CFC이외에 TCA, PCE 등의 유기염소계용매의 사용을 규제하고 있으며 다른 유기염소계화합물에 대한 규제도 앞으로 점차적으로 강화될 뿐 아니라 근본적으로는 염소화합으로부터 탈피하고자 하는 움직임까지 일고 있다.

사람은 유기염소계화합물에 호흡기, 피부 또는 음용수로 인하여 직접 또는 생태계의 먹이사슬을 통하여 간접적인 경로로 오염될 수 있다. 이 중에서도 특히 유기염소계화합물들은 휘발성이 강하고 많은 경우 용제, 세정제 등으로 사용되는 특성으로 인해 전체 사용량의 90% 이상이 대기로 방출된 후 이슬 또는 우천시에 강하여 지하수와 토양을 오염시키며 더 나아가서 생태계를 오염시키는 역할을 하게 되는 것으로 알려져 있다.

'92년을 기준으로하여 우리나라에서 사용한 유기염소계 용매의 전체량은 수입량과 생산량으로부터 약 50만톤 정도로 추정되며, 염소화합공정에서도 유기염소계 부산물이 발생하는 것을 감

안하면 이에 대한 적절한 관리방안과 이로부터 발생하는 폐기물의 적절한 처리방안이 시급히 요구되고 있다.

## 유기염소계 폐기물 처리 방법

유기염소계 폐기물을 적정처리하기 위해 다양한 처리공정이 개발되어 실용화되고 있으며 현재 까지도 끊임없는 연구개발이 이루어지고 있다. 지금까지 개발된 유기염소계 폐기물의 처리기술을 살펴보면 크게 소각공정과 물리화학적 처리기술 그리고 생물학적 처리기술로 나눌 수 있다.

### 1. 소각

#### 가. 전형적 소각공정

소각은 고온산화공정 즉, 연소에 의해 폐기물을 산화분해하는 공정으로 유기물의 구성성분들을 탄산가스와 수증기 등으로 분해할 수 있다. 그러나 유기염소계 폐기물의 연소에서는 염소함량이 증가할수록 발열량이 현저하게 감소하고 연소후 유해한 염화수소 및 염소가스가 발생하기 때문에 배출가스의 처리장치가 반드시 필요하다. 또 연소과정에서 다

이옥신 등의 물질이 발생되는 것을 방지하기 위해 1200℃이상으로 유지하도록 하고 있다. 현재까지 개발된 여러형태의 소각로 중에서 유기염소계 폐기물을 처리할 수 있는 소각로로는 로타리킬른, 유동상식, 액상주입분사식이 있다. 소각공정은 유독성물질의 감량화 및 물리적, 화학적 안정화를 기할 수 있다는 장점이 있는 반면 소각설비와 유지에 많은 비용이 소요되며 소각 후 배출되는 유독가스와 소각잔재의 처리를 위해 많은 비중의 대기오염 방지시설이 필요하다는 단점이 있다.

#### 나. 시멘트킬른 소각공정

기존의 시멘트 또는 석회 생산 공정에서 이용되는 소성로(kiln)의 가열시 액상폐기물을 연료와 함께 주입하여 소각처리하는 공정으로 PCB를 비롯한 각종 유기염소계 폐기물의 처리에 성공적으로 응용되고 있다. 특히 이 공정에서는 소각로의 건설비가 절약되고 유기염소계 폐기물의 연소과정에서 발생하는 유해한 염화가스가 알칼리성 크링커를 통해 처리되는 장점이 있다.

#### 다. 용융염 소각공정

용융염 소각공정에서는 공기와 함께 유기염소계 폐기물을 용융염 반응기에 주입하여 연소시키고 연소 후 발생하는 염화수소와

같은 산성가스를 알칼리성 용융염과 중화반응시켜 처리한다. 이와같이 열전달 및 반응매체로 작용하는 알칼리성 용융염으로는 탄산소다( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )가 주로 이용되며 산성가스와 중화반응 결과 다른 형태의 염으로 변환된 불순물이 20%정도 되면 교체하여 사용하게 된다.

#### 라. 고온플라즈마 소각공정

이 기술은 물질의 제4상태라고 일컫는 플라즈마 상태를 이용한 것이다. 플라즈마는 전기전도성을 가지며 전자력장에서 제어할 수 있고 간단한 방법으로 전기나 고주파의 전력장을 이용하여 계속 가열할 수 있어 전기 플라즈마 공정은 이미 강철, 주철, 주강생산에서 이용되고 있다. 유기염소계 폐기물의 처리에 여러가지 공정이 개발되어 응용되고 있는데 이들 물질은 약 10,000℃의 열적 플라즈마상태에서 수소, 이산화탄소, 염화수소, 아세틸렌, 에틸렌과 같은 가스상태로 전환됨으로써 무해화된다.

### 2. 물리 화학적 처리기술

#### 가. 탈염소 공정

탈염소 공정이란 염화유기물로부터 염소를 제거하거나 분자구조를 변형시켜 무독화하는 공정

을 말한다. 최근 수복받기 시작한 몇가지 탈염소 공정을 소개하면 다음과 같다.

#### -수화 공정

수화공정에서는 수소(또는 메탄이나 부탄)에 의해 유기염소계 화합물이 환원된다. 유기염소계 화합물의 수화처리시 발생하는 염소는 염화수소 등으로 변환된다. 잔류물로는 폐기물에 함유되어 있던 이물질 이외에 탄화수소와 염화수소 등이 발생한다. 이 공정은 열수화(Thermal hydration)와 촉매를 이용하여 분자상의 수소로 유기물을 환원하는 촉매수화로 크게 나눌 수 있다. 열수화공정은 일반적으로 700-1400℃의 온도에서 반응이 이루어지는데 탈염소화물로는 수소나 메탄, 또는 부탄 등을 사용한다. 촉매수화공정은 30-100 기압의 압력 및 250-450℃의 온도에서 촉매를 이용하여 반응시킨다.

#### -열화학적 분해공정

이 공정은 원래 열분해와 방사성 폐기물의 열수화 분해를 위하여 독일의 NUKEM사에서 개발되었으나 유기염소계 폐기물의 처리에 응용되고 있다. 이 공정의 핵심은 600-800℃의 온도에서 열화학적 반응을 통하여 유기염소계 화합물을 알칼리금속 화합물(생석회 등)과 반응시킴으로써 탈염소화하는 것이다. 지금까지 실험결과에 의하면 몇가지 염화,

불화 탄화수소는 99%의 처리율로 PCB와 침출유는 99.9999% 정도까지 처리할 수 있는 것으로 나타나 있다.

-나트륨 공정

독일의 DEGUSSA사에서 개발된 이 공정의 원리는 염화유기 용매 중에 분산된 나트륨이 염소와 반응하여 안전하고 분리하기 쉬운 염화나트륨으로 변환시키는 데 있다.

이 공정에서는 수분을 제거하기 위하여 전처리가 필요하게 된다. 나트륨은 반응기에 투입되기 이전에 포화탄화수소로 구성된 기름에서 용융된 후 (용점 98℃) 교반에 의하여 20μm이하의 작은 크기로 분산되어 투입된다. 이와 같이 잘 분산된 나트륨은 염소계 유기화합물로부터 염소원자를 끌어내 처리된 물질은 안전하게 소각될 수 있는 형태로 변환되고 변환된 염화나트륨은 여과 및 침전 등의 방법으로 분리시킬 수 있다. 이 공정의 장점으로는 폐기물내의 유기염소 원자들이 무기염소로써 안전하게 전환되어 유해한 부산물이 발생하지 않는 것이다. 그러나 이 공정의 단점으로는 나트륨의 취급에 따르는 안전문제와 처리폐기물의 탈수 필요성, 그리고 보다 근원적으로는 나트륨 생산이 염소생산과 연계되어 있어 염소화학으로부터 탈피하려는

세계적추세에 배치하는 문제들을 들 수 있다.

-APEG(Alkaline Polyethyleneglycols) 공정

이 공정은 相轉移 촉매로 알려진 폴리에틸렌 글리콜에 산소 존재하에서 알칼리 금속이나 알칼리 금속의 수산화물을 용해시켜 Alkali metal glycolate를 형성시킨 후 이에 염소화 유기화합물을 반응시켜 탈염소화한다. 미국 EPA와 다른 연구기관에 의해 다양한 염소화 지방족 화합물과 PCB와 같은 염소화 방향족 화합물까지 효율적으로 탈염소화 시킨다고 평가된 이 공정은 특히 높은 반응온도가 필요치 않으며 수분의 함유여부에 관계없이 탈염소화 반응이 진행되기 때문에 염화유기 폐기물 처리에 폭 넓게 적용할 수 있을 뿐 아니라 반응시간이 짧고 상대적으로 단순한 장치로 처리가 가능한 것으로 평가되고 있어 오염토양 처리 등에 유용하게 사용될 수 있다.

나. 습식연소공정

습식연소란 불꽃이 없는 상태에서 액상의 폐기물을 빠른 속도로 산화시켜 무해화하는 공정이다. 산화속도는 수중에 용해되는 산소량과 온도에 따라 증가하게 된다. 그러므로 이 공정은 산화제의 용해도를 높이기 위하여 가압

상태로 또한 산화속도를 높이기 위하여 가온상태로 유지된다.

일반적으로 사용되는 온도는 175-320℃에, 압력은 20-200 kg/cm<sup>2</sup>에 달하며 소각과는 달리 액상의 폐기물에 포괄적으로 적용할 수 있으나 chlorobenzene, 유기염소계농약, PCB 등에는 제한된 처리효율을 나타낸다.

또한 온도와 압력이 임계값 이상인 조건 즉, 초임계 조건 (물의 경우 347℃, 218atm)에서는 유기물에 대한 용해도가 크게 증가함과 동시에 초임계수와 산소가 완전히 혼화되어 유기물의 산화속도가 대폭 증가하게 되어 통상의 조건에서는 산화시키기 어려운 유기물들을 처리할 수 있다.

다 Chlorinolysis 공정

Chlorinolysis 공정은 유기염소계 폐기물을 원료로 사용하여 퍼클로로에틸렌, 트리클로로에틸렌, 사염화탄소 등을 생산하는 공정이다. 이 공정의 원리는 400-600℃의 고온에서 열분해 반응에 의해 탄화수소의 탄소결합이 깨어질 때 과잉의 염소가스를 주입하여 깨어진 탄소와 새롭게 결합 시킴으로써 유용한 유기염소계 화합물을 형성시킨다. 독일 등지에서 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>의 유기염소계 폐기물을 효과적으로 처리할 수 있다고 평가된 이 공정의 장점은 폐기

물을 원료로 유기물의 생산에 재 사용함으로써 보장되는 경제성을 들 수 있으나 사용되는 폐기물에 불순물(특히 황, 인, 질소 등)이 포함되지 않아야 한다는 공정상의 단점 이외에 생산물 자체가 규제대상이 되고 있어 한시적으로만 사용할 수 있는 문제점이 있다.

#### 라. 광 분해법(Photolysis)

광분해법은 빛 에너지를 이용하여 화학물질을 분해시키는 방법으로써 유해물질의 1차 처리방법 뿐 아니라 다이옥신 등의 유기염소계 화학물질을 분해시킬 수 있음이 밝혀지면서 최근 주목받고 있다. 즉, 유기염소계 화합물들은 알콜, 에테르, 탄화수소, 오일 등의 수소 공여체의 존재하에 빛을 가하면 할로겐 원소가 수소로 치환되어 급속한 탈염소화가 진행된다. 사용되는 파장범위는 250-340nm의 자외선 부근이며 보통 유기염소계 화합물의 완전한 처리보다는 부분적인 분해에 공정의 초점을 맞추고 있다.

이 공정은 태양 에너지를 이용할 수 있으며 폐가스에 의해 유발되는 2차오염의 문제가 거의 없다는 장점이 있으나 폐기물 종류에 따른 처리효율에 차이가 많아 일반적으로 단독으로 사용하지 않고 오존 등의 산화제와 병용하

여 사용한다. 또한, 처리효율을 높이기 위해 반응촉매가 사용되는데 연속처리에 사용하기 위해서는 현탁된 촉매를 분리시키거나 촉매를 고정화시키는 방법이 있다.

### 3. 생물학적 처리방법

미생물은 다양한 분자구조를 가진 넓은 스펙트럼의 유기물질을 호기성 또는 혐기성 대사과정을 통해 분해할 수 있다. 최근에는 염화유기물 등 유독성 유기물질로 오염된 토양이나 담수의 무독화공정에 미생물의 응용처리가 활발히 연구되고 있으며 이 목적에 맞는 특수한 미생물의 생산을 위해 다양한 방법이 개발되고 있다. 예로써 White rot fungus는 PCB도 분해하는 강력한 산화효소 시스템을 가지고 있으며, 돌연변이 균주가 염화유기물질 등 다른 유기물의 분해를 증식수단으로 사용하는 성질을 이용하기 위한 유전자조작방법이 소개되고 있다. 이 기술들이 상용화되기까지는 아직 어느정도 시간이 걸려야 할 것이나 토양오염과 같이 다른 방법으로는 경제적인 처리가 어려운 경우에 아주 유용하게 사용될 수 있을 것이다.

### 맺음말

염소는 주기율표상 17번째의 원소로써 강한 자극성의 황색기체이고 자연상태에서는 소금, 염산 등 극히 일부의 무기물 구성체로만 존재할 뿐이며 유기물로는 존재하지 않는다. 이는 염소의 높은 화학결합력에 기인한 것으로서 바로 이러한 특성으로 인해 염소는 많은 합성공정의 중간물질로 또는 제품구성물질로 사용되고 있는 것이다. 이러한 유기염소계 화학물질들은 우리에게 편리함을 제공하기도 하지만 그 내면에는 여러가지 위험요소가 산재해 있어 국제적으로는 이미 이의 규제를 위한 큰 기류가 형성되고 있다.

그러나 우리나라에서는 아직까지 퍼클로로에틸렌을 이용한 세탁이 오히려 번성하리만치 유기염소계 화학물질에 대한 주의와 관리가 상당히 허술하다. 비록 간략하나마 본고에서 기술한 유기염소계 화학물질로 인한 문제점과 이의 처리방안이 이들 물질의 적정관리에 대한 주의를 어느 정도 환기시키는 계기가 되었으면 한다.