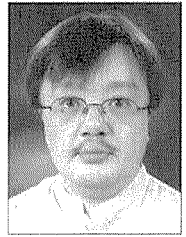


다이옥신의 발생원에 대한 고찰<끝>

- 다양한 열적 프로세스에 의한 다이옥신 생성원에 대하여



강윤석 | (주)랩프린티어 환경사업팀장

<지난호에 이어>

5. 일차 금속 생산 및 금속회수 과정에 의한 다이옥신의 발생

열처리에 의한 금속 회수 혹은 일차 혹은 이차적인 금속 생산 과정은 철강의 스크랩분야 혹은 비철금속회수 분야에 상당 하는 분야로서 지금까지의 조사 결과 케이블열처리 시설, 금속 재생 공장, 철강 공장의 열분해 과정에서 다이옥신 발생에 대한 가능성이 매우 큰 것으로 알려져 왔다. 이 공정상에서 염소원으로서의 주요한 도입원은 먼저 스크랩과 같은 이차 원료 혹은 다른 금속을 포함한 잔사 중에 존재하는 유기염소화합물의 불순물 등으로 추정되며, 그러한 물질로는 PVC와 같은 물질 혹은 금속의 표면 가공에 사용되는 절삭유(염소화 파라핀 등) 등의 작용이 큰 것으로 판단되어지고 있다.

또한 전자 공업의 경우 회로기판으로부터의 동 혹은 금을 재활용하기 위한 과정에서도 불소화 다이옥신류 등의 생성 가능성이 제기되고 있다.

이러한 대부분의 프로세스는 개방계에서 진행되므로 금속회수 작업에 종사하는 종업원과 근접 지역의 다이옥신에 의한 노출 및 오염문제는 매우 중대한 문제가 될 수 있는 소지가 있다. 이러한 사례로서 구미선진국에서는 동 회수를 위한 케이블 재생 공장과 열처리시설의 주변의 심각한 토양 오염 사례가 보고되어진 전례가 있다

(1) 니켈 및 마그네슘의 정련

염소를 포함한 첨가물을 석탄 등이 존재하는 경우에

사용할 경우, 혹은 고온을 사용하는 경우(700~800℃) 일반적으로 다이옥신의 생성이 이루어지며, 이러한 프로세스는 마그네슘과 니켈을 정제하기 위한 중간 공정에 있는 과정으로 알려져 있다. 노르웨이에서의 연구 결과에 따르면 마그네슘을 정제함에 있어 상당한 양의 다이옥신이 환경 중으로 방출되는 보고가 있으며, 이 경우 배수가 환경에의 침입로로서 주요한 역할을 하고 있음도 보고되어 지고 있다. 이러한 공정상에 배출되는 다이옥신의 배출 패턴은 상당히 특징적인 양상을 보이고 있으며, PCDD와 비교하여 PCDF가 약 10배 이상 높은 농도로 검출되어지고 있는 것으로 알려져 있다.

(2) 철강 생산

1986년 스웨덴의 제철소에서 발생된 비산재에서 다이옥신이 검출 된 이후, 이러한 공정에서 발생하는 다이옥신 원인은 사용 원료인 스크랩이 절삭유 혹은 PVC와 같은 염소계물질에 다량 노출되어 있는 점이 지적되었다. 관련 공장에서 검출된 배출가스 중의 다이옥신의 최고치는 110ng I-TEQ/Nm³ 정도를 기록하고 있는 사실을 보고한바 있다.

독일 등지에서 철강 생산 공장에 대한 조사에서는 철강의 1차 혹은 2차 생산을 포함하여 발생하는 다이옥신의 량은 연간 400~800g I-TEQ 정도로 추정하는 연구 결과가 있었으며, 이와 같은 결과는 철강 생산 공정이 과거부터 현재까지 중요한 다이옥신의 발생원의 하나임을 알려주고 있는 지표일 것이다. 다이옥신은 대부분 폐기물 소각에 의한 공정에서 기여가 높다는 인식에 의해 이러한 오염원에 대한 주의가 많이 이루어지지 않은 점에 대해서는 앞으로 국내에서도 많은 연구가 필요할 것으로 사료된다.

표 4) 열적 프로세스에 의한 금속회수 시설에 대한 배출가스
시료와 비산먼지 중 다이옥신 함유량

	알루미늄 용해로	PVC케이블의 동 회수 시설	금속 회수 시설
동족체	배가스중의 함유량(ng/Nm ³)	배가스중의 함유량(ng/Nm ³)	비산재 중의 함유량(ng/kg)
ΣCl ₁ DD	k.A.	k.A.	440
ΣCl ₂ DD	k.A.	k.A.	2,000
ΣCl ₃ DD	k.A.	k.A.	5,850
ΣCl ₄ DD	k.A.	k.A.	10,500
2,3,7,8 Cl ₄ DD	0.2	1.6	160
ΣCl ₅ DD	k.A.	k.A.	720
1,2,3,7,8 Cl ₅ DD	1.7	1.4	600
ΣCl ₆ DD	k.A.	k.A.	6,300
1,2,3,4,7,8 Cl ₆ DD	n.n.	2.9	710
1,2,3,6,7,8 Cl ₆ DD	0.7	7.7	2,070
1,2,3,7,8,9 Cl ₆ DD	n.n.	5.4	790
ΣCl ₇ DD	k.A.	k.A.	6,300
1,2,3,4,6,7,8 Cl ₇ DD	1.1	31.3	3,200
Cl ₈ DD	n.n.	k.A.	1,770
ΣPCDD(Cl ₄ Cl ₈)	140	351.5	32,070
ΣCl ₁ DF	k.A.	k.A.	27,800
ΣCl ₂ DF	k.A.	k.A.	35,200
ΣCl ₃ DF	k.A.	k.A.	106,000
ΣCl ₄ DF	k.A.	k.A.	116,000
2,3,7,8 Cl ₄ DF	6.5	16.2	8,970
ΣCl ₅ DF	k.A.	k.A.	69,900
1,2,3,7,8 Cl ₅ DF	6.2	26.7	5,300
2,3,4,7,8 Cl ₅ DF	5.9	15.5	8,860
ΣCl ₆ DF	k.A.	k.A.	53,200
1,2,3,4,7,8 Cl ₆ DF	2	26.1	4,700
1,2,3,6,7,8 Cl ₆ DF	2.1	23.2	5,030
1,2,3,7,8,9 Cl ₆ DF	n.n.	0.8	420
2,3,4,6,7,8 Cl ₆ DF	1.7	26.7	5,900
ΣCl ₇ DF	k.A.	k.A.	16,900
1,2,3,4,6,7,8 Cl ₇ DF	3.9	68.2	11,700
1,2,3,4,7,8,9 Cl ₇ DF	0.8	5.5	500
Cl ₈ DF	n.n.	k.A.	5,000
ΣPCDF(Cl ₄ Cl ₈)	260	1,287.9	261,000

(3) 비철금속의 회수 과정

비철금속(동, 알루미늄, 아연, 납, 니켈 등)의 회수 과정에서 역시 열처리 단계는 항시 포함되어 있는 상황 하에서 다이옥신의 배출 가능성은 매우 높은 것으로 알려져 있다. 이 과정에서 다이옥신 발생 역시 할로젠을 포함한 혼합물 혹은 첨가물(알루미늄 용융정제를 위한 세정제 혹은 탈가스제로서의 헥사크로로에탄 등과 같은 물질)의 혼합 정도에 따라 의존하는 것으로 알려져 있다. 이러한 물질이 포함된 상황하에서 불완전 연소 발생에 따른 다이옥신 발생은 충분히 가능한 것으로 알려져 있다. 일반적으로 비철금속의 회수과정에서 발생하는 다이옥신 배출량은 약 10ng I-TEQ/Nm³ 이하의 범위 정도인 것으로 구미 각국의 연구 결과는 보고하고 있다.

6. 가정용 연료의 연소

천연가스, 난방용석유, 석탄 등의 화석연료 혹은 목재를 사용하는 가정용 연료의 연소의 경우 역시 유기미량 오염물질의 배출은 그 양적 측면 그리고 광범위성에 비추어 중요한 오염 발생원으로 알려져 있다. 가정용 연료의 연소와 같은 배출원은 사용되어진 연소물질의 다양성 및 사용되는 연소용 기구의 차이 등에 의해 오염 양태가 많이 달라지는 것으로 알려져 있다. 이러한 오염원에서 발생하는 다이옥신의 오염에 대한 중요성은 최근의 구미 선진국의 연구 결과에 의해 주목되어지고 있으며, 조사 결과는 대부분의 경우 쓰레기 소각 시설의 비산재 등의 농도와 비교하여 낮은 것으로 보고되어지고 있으나, 무수한 발생원을 감안한 총량적 개념에서는 무시할 수 없는 수준임을 보고하였다.

아직 가정용 연료의 연소에 의한 조사 결과는 많이 있지는 않고, 발생원으로서의 그 역할 역시 최종적인 결론을 내리기에는 좀더 조사가 이루어져야 할 것이나, 대형 소각시설 혹은 연소 시설에 대한 규제 기준이 강화되어 이들 시설에서의 배출량이 적어지는 상황 하에서는 다이옥신의 장기적인 백그라운드 오염에 대해 가정용 연료의 연소가 기여하는 기여율이 높아질 개연성은 충분한 것으로 관련 분야의 연구자들은 추론하고 있다.

표 5) 가정용연료 소각 장치에서의 다이옥신 조사 결과의 사례

동족체 및 물질 그룹	글썩의 재, 석탄에 의한 연소의 예	글썩의 재, 목재 연소의 예
ΣCl ₁ DD	k.A.	1,040
ΣCl ₂ DD	k.A.	2,900
ΣCl ₃ DD	k.A.	3,100
ΣCl ₄ DD	140~20,000	3,900
2,3,7,8 Cl ₄ DD	3~1,200	150
ΣCl ₅ DD	80~930	880
1,2,3,7,8 Cl ₅ DD	71~1,200	70
ΣCl ₆ DD	380~5,600	600
1,2,3,4,7,8 Cl ₆ DD	k.A.	35
1,2,3,6,7,8 Cl ₆ DD	k.A.	60
1,2,3,7,8,9 Cl ₆ DD	k.A.	30
ΣCl ₇ DD	170~11,000	200
1,2,3,4,6,7,8 Cl ₇ DD	k.A.	90
Cl ₈ DD	300~41,000	90
ΣPCDD(Cl ₄ Cl ₈)	1,100~81,000	5,670
ΣCl ₁ DF	k.A.	12,400
ΣCl ₂ DF	k.A.	30,300
ΣCl ₃ DF	k.A.	33,600
ΣCl ₄ DF	750~320,000	13,400
2,3,7,8 Cl ₄ DF	k.A.	930
ΣCl ₅ DF	160~88,000	6,100
1,2,3,7,8 Cl ₅ DF	k.A.	560
2,3,4,7,8 Cl ₅ DF	k.A.	590
ΣCl ₆ DF	60~14,000	3,200
1,2,3,4,7,8 Cl ₆ DF	k.A.	330
1,2,3,6,7,8 Cl ₆ DF	k.A.	400
1,2,3,7,8,9 Cl ₆ DF	k.A.	70
2,3,4,6,7,8 Cl ₆ DF	k.A.	200
ΣCl ₇ DF	17~2,300	720
1,2,3,4,6,7,8 Cl ₇ DF	k.A.	490
1,2,3,4,7,8,9 Cl ₇ DF	k.A.	40
Cl ₈ DF	20~420	70
ΣPCDF(Cl ₄ Cl ₈)	1,000~43,000	23,490

* k.A. : 데이터 없음, n.n: 검출불가능

7. 내연기관(자동차 관련 배출)

자동차에서 배출되는 오염물질 조사에서 다이옥신이 최초로 조사된 것은 70년대 말로서, 디젤엔진 장착 트럭과 자동차의 마후라에서 배출된 먼지의 시험을 통해 PCDD가 검출되는 것이 확인되었으며, 1985년에는 독일에서 터널 내의 공기를 측정된 결과 2378-TeCDD(60fg/m³) 위시한 대부분의 다이옥신 이성체가 검출되고 있음을 확인 보고하고 있다.

자동차 엔진의 배기가스 중에 다이옥신에 대한 최초의 조사는 1987년 보고 되어져 있으며, 유연가솔린을 사용하는 경우 2.4-6.3 pg I-TEQ/km (연료 1L 당 21 60 pg I-TEQ) 정도가 배출되는 것으로 확인되었다. 한편 무연 가솔린을 사용한 경우에는 배출량이 0.36 pg I-TEQ/km로 유연 가솔린에 비해 농도가 낮게 검출되는 내용도 함께 보고되어지고 있다.

스웨덴의 자동차 배출가스에 대한 연구 결과로서는 유연 가솔린에 첨가제(1,2-디브롬 에탄)를 사용한 경우에는 브롬계 다이옥신류(PBDD/DFs)도 발생하는 사실이 확인되어졌다.

자동차 매연가스 중의 다이옥신 발생 특징은 다음과 같다.

- 1) PCDF의 측정 배출치가 대부분 대응하는 PCDD보다 월등히 높음.
- 2) 다이옥신은 주로 1개의 할로겐 원자가 치환 된 다이옥신부터 4개가 치환된 화합물이 주로 발생 함.
- 3) 다이옥신 중에서도 브롬계 혹은 혼합 할로겐(브롬과 염소가 혼합된)의 다이옥신이 대응하는 염소계 다이옥신과 동등한 레벨 혹은 그보다 높은 함유량을 보임.
- 4) 독성등량치에 의한 평가 결과 유연연료의 경우 총 배출량은 1.08ng/L로서, 이것과 비교하여 보조제를 사용하지 않은 경우는 상대적으로 매우 낮은 수준의 다이옥신이 함유되어 있음을 확인

탄소원으로서 기능하는 연료중의 탄화수소류와 함께 연료첨가제로서 장기간 사용되는 보조제인 1,2-디크로로에탄 과 1,2-디브롬에탄은 자동차 관련 다이옥

신 배출원인에 주요한 기본 원인 물질로 알려져 있다.

8. 화재

특정한 할로젠족 화학물질이 존재하며 화재가 발생한 경우에는 다이옥신에 의한 오염이 매우 심각한 문제로 대두되게 된다. 그러한 사례로서 외국의 사례를 검토하고자 한다.

(1) 변압기의 화재

PCBs는 변압기 혹은 콘덴서 등의 전기절연재로서 사용되어 50년대 이전까지는 대량 사용되었던 물질로서 구미 선진국의 연구 결과에 의하면 PCB를 함유한 절연유를 사용한 변압기가 건물의 화재에 의해 열분해 후 다이옥신이 발생한 사례가 많이 보고 되고 있으며, 이러한 경우 다이옥신 오염 레벨은 mg/kg 정도의 레벨을 유지하여 상당히 심각한 오염 현상을 보이기도 하는 것으로 알려져 있다.

(2) PVC를 함유한 물질이 존재할 경우의 화재

염소를 포함한 플라스틱, 특히 폴리염화비닐(PVC) 등이 존재하는 경우의 화재의 경우 다이옥신의 발생은 많은 보고가 이루어져 있으며, 이러한 화재의 경우 HCl 이 중요한 염소 공여체로서 작용하는 것으로 알려져 있다. PVC가 대량으로 존재할 경우 발생한 화재의 경우 재에서 다이옥신의 레벨은 ug/kg의 고농도로 검출되는 사례도 보고가 되어져 있다.

9. 천연물의 연소(Biomass의 연소)

화석연료의 연소에 의해 다이옥신의 배출이 확인되었다는 의미는 단순히 인위적인 연소 공정에서 만이 다이옥신이 발생하는 것이 아니라 자연적 상황 하에서도 충분히 발생할 소지가 있음을 증명하는 사례가 될 것이다.

이러한 사례로 캐나다에서는 산불에 의한 재에서 다이옥신이 검출되었다는 예가 보고되어지고 있다. 그 조사에 의하면 산불에 의한 연기중의 다이옥신 농도는 15 400

표 6) 주행시험에 의해 채취된 자동차배기가스 중의 다이옥신

물질	단위	시료 1	시료 2	시료 3	시료 4
ΣPCDD(Cl ₁ Cl ₃)	pg/Nm ³	45,500	4,970	12	635
ΣPCDD(Cl ₄ Cl ₆)	pg/Nm ³	11,492	287	37.3	31.0
ΣPBDD(Br ₁ Br ₃)	pg/Nm ³	117,500	5,090	13	500
ΣPBDD(Br ₄)	pg/Nm ³	1,000	40	4	k.A.
Σ(Br, Cl)xDD(x=2~3)	pg/Nm ³	50,100	2,210	10	91
Σ(Br, Cl)xDD(x=4)	pg/Nm ³	4,500	210	6	k.A.
ΣPXDD	pg/NmH ³	220,000	12,800	80	1,250
ΣPCDF(Cl ₁ Cl ₃)	pg/Nm ³	1,388,600	17,840	259	452(e)
ΣPCDF(Cl ₄ Cl ₆)	pg/Nm ³	9,733	478	25.1	16.1
ΣPBDF(Br ₁ Br ₃)	pg/Nm ³	3,214,400	12,930	232	349(e)
ΣPBDF(Br ₄ Br ₅)	pg/Nm ³	14,200	100	46	k.A.
Σ(Br, Cl)xDF(x=2~3)	pg/Nm ³	1,094,400	8,270	228	1,010
Σ(Br, Cl)xDF(x=4~5)	pg/Nm ³	429,700	860	120	k.A.
ΣPXDF	pg/Nm ³	6,151,000	40,500	920	1,610
TEQ(I TEF)	pg/Nm ³	9.80	9.80	0.93	1.20
TEQ(I TEF)	pg/L	50.7	50.7	7.20	23.6

* k.A. : 데이터 없음.

pg/m³ 정도의 레벨로서 보고하고 있으며, 인위적 발생원에서 발생하는 다이옥신의 총량적 측면의 비교에서는 무시할 수 있는 양이라는 결론을 내고 있다.

흡연에 의한 담배 연기 중의 다이옥신 발생은 전형적인 불완전연소의 사례로서, 담배연기 중에는 다양한 방향족 탄화수소가 존재하며 이들 중에는 다이옥신 역시 생성되고 있음도 보고되어지고 있다. 담배 연기의 조사의 경우 켈런 1개 당 0.1~0.5 pg I-TEQ의 농도가 확인되어져 있으며, 이 경우 다이옥신 골격에 8개의 염소가 치환된 이성체가 우세하게 검출되고 있음도 보고 되어져 있다. 자연에서 기인하는 다른 연소원으로서의 화산 등이 주목되며, 실지 미국의 경우 화산의 분화 후 화산재 시료에서 다이옥신의 잔류분을 확인 한 결과가 알려져 있다.

※기술문의 : 환경사업팀

전화번호 : 031-244-9162~6

홈페이지 : www.labfrontier.com 