

다이옥신 대책기술 특허출원 증가 추세

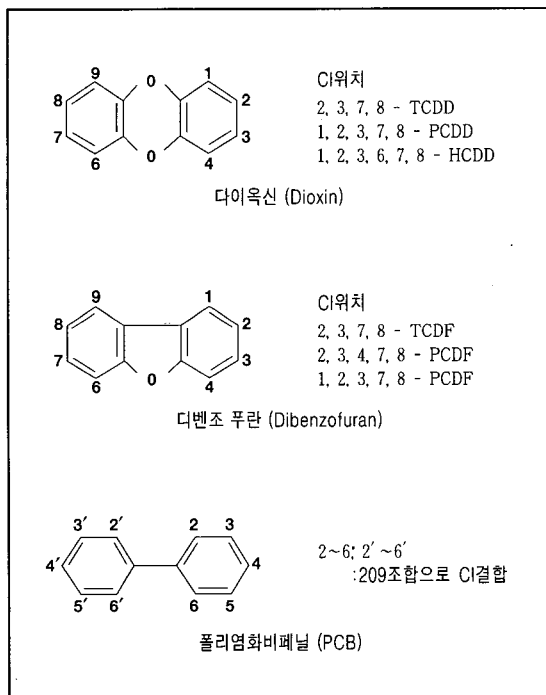
<특허청 제공>

I. 다이옥신 대책기술 개발동향

1. 기술개요

1) 다이옥신의 특성

폴리염화디벤조파라디옥시(PCDD)와 폴리염화디벤조푸란(PCDF)을 총칭하여 다이옥신류라 한다(학술적으로는 이들의 이성질체 역시 포함하여「다이옥신류」라 정의하고 있다.) 다이옥신은 2개의 벤젠링이 1~2개의 산소원자를 사이에 두고 결합하고, 벤젠링이 갖는 수소원자중의 1~8개가 염소원자로 치환된 것이다. 염소의 수나 치환되는 위치에 따라 PCDD류는 75종, PCDF류는 135종의 이성질체가 존재한다.



<그림1> 다이옥신의 종류

■ 물리화학적 특성

- 실온에서는 매우 안정된 결정상태로 존재한다.
- 실온에서의 증기압은 낮지만, 가열하면 쉽게 기화한다.
- 입자/수분배계수로부터 판단하면, 다이옥신은 압도적으로 입자에 흡착되기 쉽다.
- 옥탄올/수분배계수로부터 다이옥신은 물보다 지방분에 녹기 쉽다.
- 태양광 등의 자외선에 의해 다이옥신은 수 시간 동안에 분해된다.
- 다이옥신의 화학반응성은 공기산화 등에 대해서는 안정되나, 알칼리 금속이나 가성 알칼리와의 접촉에서는 쉽게 탈 염소화가 진행된다.

■ 다이옥신의 독성

다이옥신중에서 2,3,7,8-TCDD는 인공물로서는 가장 강한 독성을 갖지만, 인공 독인 사린이나 시안화칼륨(청산가리)등과 달리 자연적으로 생성되어 환경중에 매우 저농도로 확산되어 있기 때문에, 일반적으로 미량 섭취에 의한 급성적인 영향을 일으키는 것은 아니다. 다이옥신은 물에 잘 녹지 않고, 기름에 쉽게 녹는 성질이 있기 때문에, 생체에 섭취될 때 체내의 지질에 용해되어 잘 배출되지 않는다. 따라서 환경중의 물, 대기 등에 유출된 다이옥신은 생물체내에 농축되며 먹이사슬의 정점에 있는 인간에게는 고도로 농축됨을 알 수 있다. 인체에 미치는 영향은 발암성, 생식독성, 최기형성, 간독성, 갑상선, 심장기능장애 등등 일일이 열거가 불가능한 수준이다.

2) 다이옥신의 생성기구

탄소를 함유하는 유기물질을 고온에서 연소할 때 벤젠링이 생성된다. 한편, 염소를 함유하는 유기화합물(방향족 뿐만 아니라 지쇄 화합물에서도)이 가열 반응을 일



오키면, 벤젠링에 염소가 결합된 폴리염화벤젠이 생성되며 이 폴리염화벤젠이 2개가 결합될 때 폴리염화비페닐(PCB)로 되며 PCB가 연소되면 PCDE가 합성된다.

연소과정에서 다이옥신의 생성은 2가지 이다.

■ 불완전연소

탄소를 함유하는 유기물을 완전연소시켰을 때에는 염소성분은 염화수소(염산)로 되어 다이옥신은 생성되지 않으며 만일 있어도 분해된다. 그러나 산소가 부족하여 불완전연소될 때에는 벤젠링이 여러 개 연결된 다핵방향족 탄화수소나 폴리 염화벤젠 등으로 이루어지는 매진(주석)이 발생하여 이로부터 다이옥신이 합성된다.

■ 데노보반응 (de novo reaction)

데노보반응이란 분자 구조적으로 다이옥신과는 관계가 적은 화합물로부터 다이옥신이 합성되는 반응이다. 구체적으로는 250~350°C에서 공기, 수분, 무기염소 등이 미연 탄소의 입자(주석) 표면상에서 반응하여 다이옥신이 합성되는 현상이다.

3) 폐기물 소각로 계통에 있어서의 다이옥신의 생성억제

① 소각로에 있어서의 생성억제기술

소각로내에 있어서의 다이옥신 생성억제기술은 연소법과 연소로의 형식에 의한 기술로 구분할 수 있으며, 연소법은 쓰레기의 일차연소(주목적은 살균, 용적감소)를 완전히 실시하는 데 목적이 있으며, 완전연소를 달성하기 위한 주요인자로는 노내 연소가스온도, 발생가스의 노내 체류시간, 노내의 가스교반 등이 있다. 연소로 형식에서 종래부터 대표적으로 많이 사용되고 있는 노는 화격자 타입으로 대형화 경향에 있으며, 중·소형 노에서 연속식으로 될 경우에는 유동상형 노의 선택이 증가하고 있다. 이것은 상승, 하강시에 열매체인 모래의 온도를 조절해 다이옥신의 발생을 억제할 수 있기 때문이다.

② 배기가스중의 다이옥신 제거

소각로의 배기가스 온도는 800~900°C로 고온이기 때문에, 이 상태에서 집진기로 바로 공급하면 영향을 미치지 않기 때문에 냉각이 필요하다. 다이옥신은 배기가스 냉각

과정의 250~600°C의 온도영역에서 재생성 되기 쉽다. 소각로 출구의 폐열 보일러부분이나 공기에열기 튜브는 fly ash가 퇴적되기 쉽기 때문에 다이옥신의 재 합성이 용이한 환경이다. 소각로 내에서 생성된 다이옥신 전구체는 배기가스 중에 함유되며, 300°C정도의 냉각이나 집진 과정에서 다이옥신이 재합성 되나 200°C이하에서는 재합성은 거의 일어나지 않는 것으로 알려져 있다. 따라서, 다이옥신의 제거에는 배기가스를 약200°C까지 급냉하고, 서브미크론 입자를 고효율로 포집 할 수 있는 백필터가 채택되고 있다.

③ 소각회의 무해화 처리

쓰레기는 위생상의 관점과 용적 감소화를 목적으로 소각처리 되며, 최종적으로 소각 잔사로서 회재가 남게 된다. 이 재는 통상 매립이라는 형태로 최종 처분되는데, 회재 중에는 중금속류나 다이옥신 등이 함유되기 때문에, 매립장에서의 이차공해의 방지대책이 반드시 필요하다. 그리고 최근 전국적으로 최종 처분장의 건설에 어려움이 따르고 있으므로 소각회의 용적감소율을 높이는 것이 필요하다.

④ 수·오니 처리

다이옥신은 물에 대한 용해도는 매우 작으므로 오염된 물에 함유되는 다이옥신의 대부분은 공존하는 미립자 중에 존재한다. 따라서, 응집, 침전, 여과, 흡착을 엄격히 실시하여 다이옥신을 함유하는 유기물의 미립자를 완전히 제거하는 것이 우선 필요하다. 물에 용해성이 있는 기름이 용해되어 있으면, 다이옥신은 지용성이기 때문에 그 상에 용존하게 된다. 이 경우에는 위에서 설명한 물리적 방법으로는 제거, 분리할 수 없기 때문에, 산화법, 자외선 조사법 등의 화학적 방법에 의해 분해, 무독화 기법이 필요하다.

2. 국내 기술개발동향

1) 국내동향

□ 도시쓰레기 발생 및 처리현황

폐기물처리법에 있어서 가장 손쉬운 방법으로 매립을 들 수 있다. 그러나 이러한 방법은 인구가 도시로 집중된 형태이거나 또는 한국, 일본, 유럽과 같은 인구과밀 지역

에서는 매립지 부족에 따라서 적절한 처리법이 필요할 실정이다. 따라서 국내에서도 폐기물의 부피감량 측면에서 가장 효과적인 방법인 소각에 관심을 갖게 되었으며 '99년을 기준으로 처리 분담율은 5%에 불과하나 향후 2005년까지 40%로 증가될 계획이다.

폐기물의 소각과정에서 가장 문제시되고 있는 부분은 소각공정 후단에서 생성되는 다이옥신에 의한 폐해 가능성으로 'NIMBY현상'이 급증하여 기존에 건설된 소각시스템의 운전 및 신규건설에 어려움이 따른다. 다이옥신의 저감을 목표로 생성의 억제, 후처리에 대하여 많은 연구가 진행된 바 있다. 바람직하기로는 발생자체를 억제하는 방안이 가장 효과적인 기술로서 이에 대한 연소기술 향상, 쓰레기의 균질화, 연소로 개발 등등의 연구를 거듭하여 일정량의 발생을 억제하여 기여한바 있으나, 국내외의 규제치 만족은 불가능하므로 후처리에 대한 연구 또한 병행되어 진행되고 있다.

■ 도시폐기물 소각공정 다이옥신 저감 기술 (소각로 운전 전략)

① 1단계 : 쓰레기의 균질화 및 균일화

도시쓰레기 소각시설에서 다이옥신류의 생성을 저감시키기 위해서는 먼저 쓰레기를 소각로에 투입하기 전에 균질화 및 균일화하는 작업이 선행되어야 한다. 쓰레기는 일반적으로 질적 특성이나 크기가 매우 다양한데, 특히 우리나라 쓰레기와 같이 수분함량이 약 56%로 높고 계절적 특성변화가 심한 경우에는 쓰레기를 소각로에 투입하기 전에 균질화 및 균일화하지 않으면 쓰레기의 연소속도 및 발열량 등이 매우 불규칙하여 노내 압력 및 온도를 일정하게 유지하기가 어렵다.

② 2단계 : 다이옥신 발생의 최소화

다이옥신 발생의 최소화는 소각로 내에서 이루어져야 하는데 이를 위해서 소각로 내에서 안정화(Stable Combustion) 및 우수연소관리(GCP : Good Combustion Practice)에 의한 완전연소를 달성하고자 하는 노력이 중요하다.

③ 3단계 : 다이옥신 재합성 억제

냉각설비 및 폐열 회수시설 등에 비산재가 퇴적되는 것을 방지하고 연소가스를 급속 냉각시켜 다이옥신류가

재합성 되는 것을 방지하여야 한다. 보일러, 이코너마이저, 공기에열기 등에 비산재가 퇴적되어 다이옥신의 생성에 적당한 온도가 주어지면 디노버 합성에 의하여 다이옥신류가 재합성 되기 때문에 열회수 및 냉각과정에서는 가능한 한 연소가스를 급속 냉각시키는 것이 필요하다. 이를 위해서 냉각설비는 소각온도 변화에 충분히 대처할 수 있는 냉각용량을 갖도록 설계되어야 하며, 냉각설비에서의 단열축진 및 체류시간의 단축, 물 분사에 의한 냉각방법 및 위치의 변경, 냉각설비 등에 fly ash가 퇴적하기 어려운 구조 및 형상과 부착된 분진을 제거할 수 있는 장치의 설치 및 작업등이 필요하다.

④ 4단계 : 다이옥신류의 고효율 제거

위의 3단계에 걸친 노력에도 불구하고 생성된 폐열 회수장치 등에서 재합성된 다이옥신류를 최종 효율적으로 제거하는 단계로서 적정 방지시설의 선정 및 운전, 방지시설로 유입되는 연소가스의 온도조절 등이 중요하다.

현재까지 "다이옥신 제거"라 하면 소각시설의 연돌로부터 배출되는 배가스중에 함유된 다이옥신 농도가 관심의 대상이었다. 그러나 최근 들어서 이에 대한 재고의 필요성을 나타내는 연구결과들이 발표되고 있다. 주된 내용은 현재까지는 흡착에 의한 연돌로의 배출 억제에 치중되었으나 보다 적극적으로 완전 분해의 필요성이 제기되고 있다. 또한 보다 적극적인 방법으로 분해 촉매에 의한 무독화 방향에 대한 연구가 추진되고 있으며 상용화된 촉매로는 SCR(Selective Catalytic Reactor : 선택적 촉매환원장치)촉매로 명명되는 V-TiO₂계 촉매를 들 수 있으며 이를 기본 조성으로 각종 금속을 첨가한 개량형 촉매에 대한 많은 특허가 등록되고 있다. 특히, 최근에는 폐가스 처리시 에너지 사용량의 최소화를 목적으로, 보다 저온에서 활성을 얻을 수 있는 고효율 촉매에 대하여 연구가 진행되고 있다. 또한 한 단계를 진보한 형태로서 백필터 내부에 다이옥신 산화촉매를 코팅하여 별도 촉매탑의 설치가 불필요한 기능성 필터의 개발 또한 진행되고 있으며 일부 상용화된 제품이 판매되고 있다.

2) 국내 기술개발현황

■ 다이옥신 산화, 분해 및 흡착

다이옥신 촉매의 경우 기존 SCR 성분의 성능개량에



의존하는 방법과 또한 VOCs 처리용으로 개발된 귀금속 계 촉매를 이용한 다이옥신 산화반응에 활용을 목적으로 연구가 진행된 바 있다. 또한 흡착제를 이용한 흡착에 대하여 연구가 진행된 바 있다.

▷ 제너럴시스템 : 환경부 G-7과제에서(1998. 12~2001. 11) 지원한 과제로서 이차 연소실에서 백금계 촉매를 장착하여 연소실내 온도를 850~1,093℃로 유지하여 다이옥신을 열분해 및 산화반응을 진행한다. 배출가스를 이용하여 스팀을 생산하면서 온도를 350~400℃범위까지 냉각 한 후 귀금속 촉매상에서 질소산화물을 환원하는 시스템을 구사하고 있다.

■ 플라즈마에 의한 폐기물 및 다이옥신 분해

플라즈마는 특정에너지에 의하여 여기된(excited) 상태에서 부분적으로 이온화된 가스의 모임으로 이온과 전자로 구성된다. 고체, 액체, 기체에 이어 물질의 제4상태라고도 정의한다. 플라즈마는 가스의 이온화 정도에 따라 고온 플라즈마와 저온플라즈마로 구분하는데, 고온 플라즈마의 이온화율이 100%에 이르는 플라즈마로 핵융합과정에서 발생된다. 현재 폐기물처리에 이용되는 열 플라즈마는 이온화율이 수%이하로 저온플라즈마에 속하며, 특히 전자의 온도와 이온의 온도가 거의 같은 고온을 유지하므로 고온의 열량을 발생시킬 수 있으므로 주요 열원으로 사용된다.

▷ 플라즈마 처리 대상 폐기물

- 소각 ash (Pb²⁺, Hg²⁺, Cd²⁺, 다이옥신, Cr²⁺)
- 병원폐기물 (formalin, alcohol, xylene, LSW)
- 폐합성 고분자폐기물 (Cl-화합물(다이옥신, furan))
- 저준위 방사성 폐기물 (방사성 원소)
- 오염된 토양 (Pb, Hg, Cu, As, Cr, oil)
- 폐수 슬러지 (Cr⁶⁺, Cd, As, Pb, Hg, Cu)
- 전기로 분진 (Cr⁶⁺, Cd, As, Pb, Hg, Cl)

▷ 플라즈마 처리기술의 장단점

플라즈마 폐기물 처리기술은 대상 유해폐기물에 플라즈마 에너지를 활용하여 산화, 환원 반응성 화합물은 안정한 물질로 분해시키고, 중금속물질은 환경학적으로 가장 안정한 상태로 존재할 수 있는 슬래그 내에 고정화하

는 것을 최종목적으로 하고 있다. 운영비가 높은 단점이 있으나 동일처리량 규모에서 설치면적의 감소 및 완벽한 폐기물 처리 때문에 플라즈마에 대한 연구는 확대되어 진행될 것으로 평가된다.

▣ 열분해에 의한 폐기물 및 오염물 제거

공기가 없는 완전 무산소 상태에서 폐기물을 열에 의하여 변환시켜 가스, 액체 및 고체상태의 연료를 생산하는 공정을 말한다. 국내에서는 통상적으로 완전 무산소상태의 열분해와 부분적인 산소공급 형태의 가스화를 통칭하여 열분해 반응이라 칭하고 있다.

열분해 시설과 가스화시설은 모두 폐기물을 기체상, 액체상 그리고 고체상 연료로 전환시키기 위하여 사용되는 시설들이지만, 두 시설 사이의 주요한 차이점은 열분해 시설의 경우에는 산소가 없는 상태에서 흡열반응에 의하므로 외부에서 열을 가하여야 하는 반면에 가스화시설은 발열반응이며 폐기물의 부분연소를 위하여 공기(산소)를 공급하는 공정으로 국내에서 사용되고 있는 열분해 설비의 대부분이 이 가스화시설에 해당된다.

3) 국내외 대응 현황 및 시장 동향

① 촉매시스템

국내외의 다이옥신 산화촉매 제조기술은 이미 확보된 기술로 평가되고 있다. 기존에는 SCR촉매로 명명되는 V-W-Mo/TiO₂를 사용하여 다이옥신 분해용 촉매로 사용하였다. 그러나 현재까지 상용화된 많은 촉매들은 기존 SCR촉매 대비 우수한 활성을 보이고 있으며 국내에서도 이에 대한 기술력의 확보는 충분한 상태로 평가된다. 다만 후발 주자로서의 레코드의 부재 때문에 시장 접근이 매우 어려운 여건에서 대형 소각로에 국산 촉매의 장착은 국내의 정서 또는 다이옥신이라는 사안을 고려할 때 거의 불가능한 것으로 평가된다. 따라서 활성촉매를 확보한 국내 촉매 제조사에서는 상용화 접근방향에서 전환이 필요한 것으로 평가된다. 현재 대부분의 연구는 대형 소각로를 중심으로 연구가 진행되고 있다. 그러나 국내 소각로의 소각 용량 기준으로 볼 때 중, 소형 소각로가 85% 이상을 차지하고 있으며 현재 설치된 대부분의 시스템에서 다이옥신 부분에 대한 문제 제기로 사용이 거

의 불가능한 현실에 있다. 이러한 점은 다이옥신에 대한 해법의 부재 상태에서 발생한 현상으로 현재 상태로서는 대규모로 건설하여 24시간 운전하는 방법이 최선으로 여겨지고 있기 때문이다. 그러나 이에 적합한 해법은 가능한 단계로 생각된다. 즉, 국내외의 일부회사 연구 결과를 보면 200~250°C 범위에서 다이옥신에 대한 실험결과가 보고되고 있으며, 또한, 외국의 기능성 백필터를 장착한 시스템에서는 180°C에서 다이옥신에 대한 제거력이 90% 이상에 달하는 실증결과를 볼 수 있다.

② 연소시스템

현재 폐기물 소각로를 대형으로 집중하고 있는 주된 이유는 중, 소형의 가동시간은 보통 8시간 이하로 즉, 연소 시작과 중지를 일/1회씩 반복하게 되며 이 때 다이옥신이 많이 생성되기 때문이다. 따라서 소형 연소로의 운전방법에서 연소로 내 온도를 600°C 이상 유지한 상태에서 운전시작 또는 중지를 하는 등의 노력 또는 적합한 시스템 선정, 일례로 열전달 매질을 먼저 가열하는 유동상 소각시스템과 같은 형식을 채택하거나 또는 먼저 촉매층의 온도를 200~250°C까지 상승시킨 후에 소각을 실시하도록 하는 등의 노력이 따를 때 기 건설된 중, 소형 시스템의 활성화를 통한 대형 소각로에 의존성을 완화, 운송비 절감, 지지체간에 마찰해소 등의 효과를 제고할 수 있을 것으로 평가된다.

③ 다이옥신 및 질소산화물 동시제어

촉매를 사용하여 다이옥신을 제어하는 대형 소각로에서는 대부분이 질소산화물을 동시에 제거하는 운전방법이 채택되고 있다. 이는 타 공정에 비해서 또 다른 매력이기도 하다. 그러나 최근 들어서는 각 지지체에서는 운전비의 감축과 함께 다이옥신의 제거효율 제고를 목적으로 운전 온도를 낮추고자 하는 노력이 있으며 이를 목적으로 촉매의 활성온도를 220~260°C 범위까지 낮추고자 많은 노력이 있었으며 일부 상용촉매를 이용한 공정이 운전되고 있다. 이 공정에서 가장 큰 문제점으로 지적되고 있는 점은 암모니아와 황산화물에 의한 부산물 생성에 의한 촉매 활성의 저하가 지적되고 있다. 즉 이 부분에 대해서는 더욱 연구가 필요한 상태로, 현재에서의 최선은 질소산화물과 다이옥신의 처리방법을 분리하는 방안을 생각할 수 있다.

④ 복합시스템

타 오염물질의 제거 방법과 같이 기능을 복합화하는, 일례로 탈진-탈질, 탈진-VOCs 등과 같이 입자상 물질과 가스상 오염물질을 동시에 제거하기 위한 방향에서 연구가 집중적으로 진행되고 있다. 선결문제로서, 각각의 기능을 발휘함과 동시에 타 기능을 발휘하도록 부차적인 기능의 안정성을 필요로 한다.

현재 가장 많은 연구가 진행되어 일부 상용제품의 출시를 보인 기능성 백필터와 같이 탈질의 기능과 함께 가스상 오염물질인 다이옥신 산화촉매의 지지체로서 역할을 충분히 할 수 있도록 균일한 기공분포를 가지며 작은 압손, 촉매와의 결합력을 갖는 기능을 필요로 하는 것이다. 외형적인 시스템연구 부분에서는 기존 필터 개발사를 중심으로 연구가 추진되고 있다.

그러나 여기서의 문제점은 촉매의 지지체인 필터 부분과 촉매 부분의 연계 또는 시스템마이즈의 노력이 부족하여 각자의 연구분야에 대한 연구만이 추진되고 있는 실정에 있다. 이는 특히 국내의 경우 더욱 두드러진 현상으로 평가되며 국외의 경우도 이미 고활성 촉매의 제조사와 필터 회사간에 공동연구를 통해 연구를 집중시키고 있으며 상호간의 문제점을 보완적으로 추진하고 있는 현실에 있다. 따라서 국내에서도 각 사에서 확보한 노하우를 바탕으로 상용성의 범위를 확장하기 위한 노력이 절대적으로 필요한 단계로 평가된다.

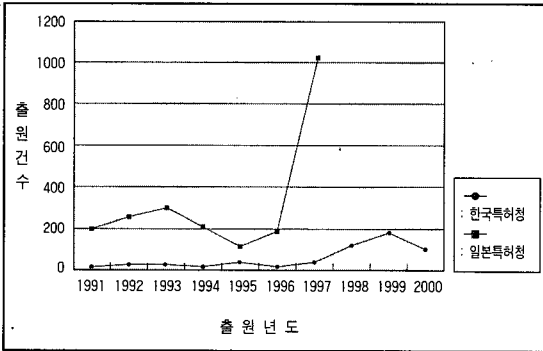
II. 다이옥신 대책기술 특허출원 현황

1. 연도별 특허출원 현황

1990년대 전반에는 1993년이 18건으로 가장 많으며, 평균 연간 11.5건이 출원되었다.

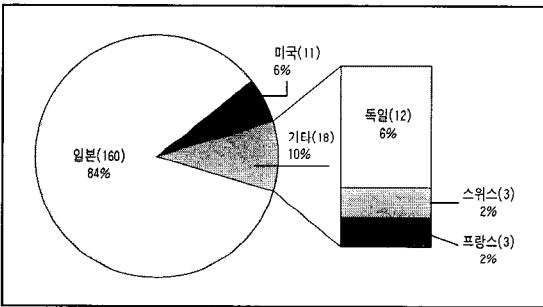
1995년부터 전체적으로 출원이 증가하기 시작하였으며, 소각로에 있어서의 여재, 회처리 및 배기가스 처리기술 등 소각로 계통에 관한 출원을 중심으로 1998년부터 급격히 증가하기 시작하였고, 수·오니처리기술은 1999년부터 급격히 증가하였으며, 분석 및 토양수복기술에 관한 출원은 타분야에 비해 적은 편이다.





<그림2> 연도별 출원건수 추이

2. 외국의 특허출원 현황



<그림3> 외국국가별 출원건수와 비율

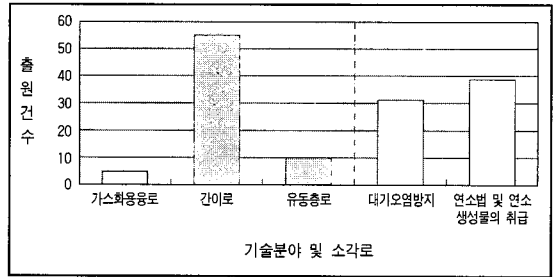
외국으로부터의 출원 189건 중 일본이 160건으로 84%로 절대다수를 차지하고 있고, 그 다음으로 유럽 10%, 미국 6%를 차지하고 있다. 유럽에서는 독일이 6%로 가장 많고, 다음으로 스위스, 프랑스 순으로 나타나고 있다.

외국의 출원건수가 가장 많은 분야는 수·오니처리분야로서 49건이고, 이어서 회처리분야가 45건, 소각로내에 있어서의 다이옥신 억제분야가 43건, 배기가스 처리분야가 31건 순으로 나타나고 있다. 타분야에 비해, 토양수복분야는 20건, 분석분야는 1건으로 출원건수가 적은 편이다.

3. 기술분야별 특허출원 현황

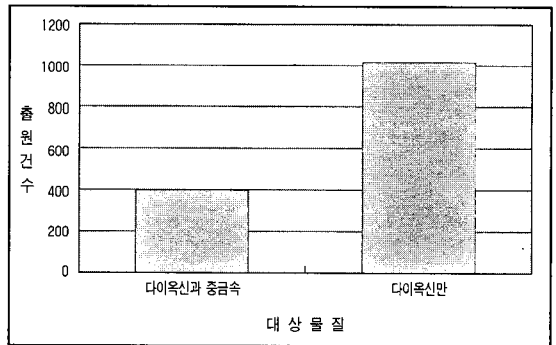
소각로내에서의 다이옥신 대책기술을 크게 대기오염방지, 연소법 및 연소생성물의 취급 등 2개로 분류하고, 이들에 대한 출원건수를 노 형식별로 구분하여 <그림4>에 나타내었다. 기술분야별로는 연소법 및 연소생성물의 취급분야가 많았고, 노 형식별로는 간이로가 가장 많았고,

그 다음으로 유동층로, 가스화용용로 순으로 나타났다.

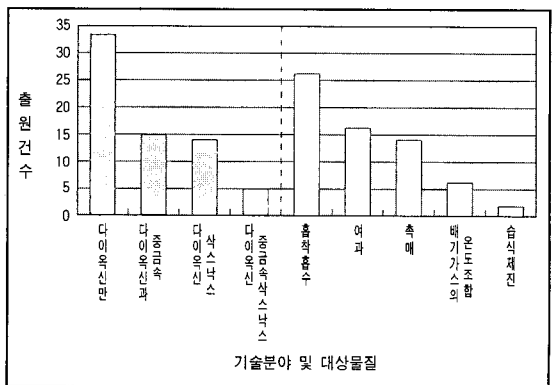


<그림4> 소각로내에 있어서의 다이옥신 대책기술

회처리 분야의 다이옥신 대책기술을 처리대상물별로 구분하여 <그림5>에 구분하여 나타내었다. 처리대상물로서 다이옥신만을 처리하는 것과 다이옥신과 중금속을 동시처리하는 것으로 구분할 수 있으며, 다이옥신만을 처리하는 기술이 다이옥신과 중금속을 동시처리하는 기술에 비해 2.5배정도 많이 나타나고 있다.



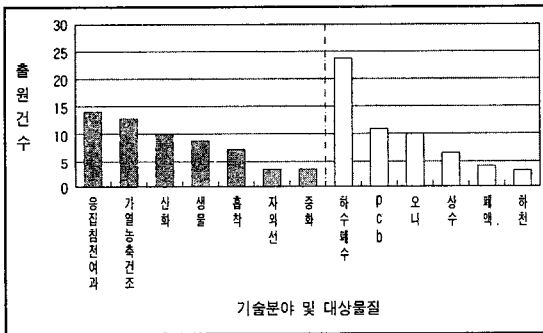
<그림5> 회처리분야의 다이옥신 대책기술



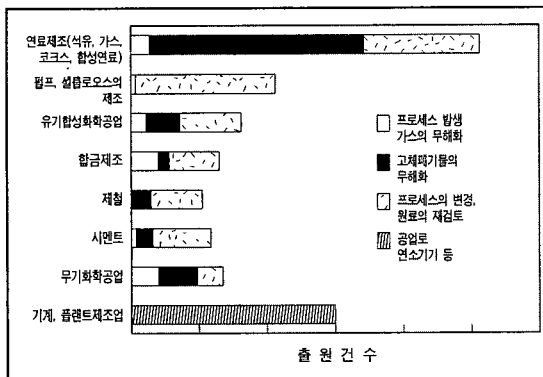
<그림6> 배기가스처리분야의 다이옥신 대책기술

배기가스처리에 있어서의 다이옥신 대책기술을 흡착흡수, 여과, 촉매, 배기가스의 온도조정, 습식제진 등 5개분야로 분류하고, 이들에 대한 출원건수를 처리대상물질별로 구분하여 <그림6>에 나타내었다. 기술별로 살펴보면 흡착흡수 분야가 가장 많고, 다음으로 여과, 촉매, 배기가스의 온도조정 및 습식제진 순으로 나타났으며, 배기가스의 온도조정 및 습식제진은 출원건수가 적은 편이다.

<그림7>에는 수·오니처리분야의 다이옥신 대책기술 및 처리대상수를 나타내었다. 처리대상수별로 살펴보면, 하수·폐수가 가장 많으며, 그 다음으로 PCB, 오니, 상수, 폐액, 하천수 순으로 나타났다. 대상기술별로 살펴보면 응집·침전·여과가 가장 많고, 다음으로 가열·농축·건조, 산화, 생물, 흡착, 자외선, 중화 순으로 나타났으며, 자외선과 중화를 이용하는 방법은 적은 편이다.



<그림7> 수·오니처리분야의 다이옥신 대책기술



<그림8> 제조분야에 있어서의 다이옥신 방지기술

<그림8>에는 각종 제조분야에 있어 다이옥신의 발생방

지기술을 나타내었다. 제조분야의 발생방지기술은 프로세스에서 발생하는 생가스의 무해화, 고체폐기물의 무해화 및 제조프로세스의 변경이나 원료의 재검토 3가지로 나타나고 있으며, 각 제조분야별로 다이옥신의 발생방지기술의 비율이 다르다. 이것은 제조분야별 특성을 반영한 결과 때문일 것이다.

III. 다이옥신 대책기술 개발 전망

특허와 문헌상에 발표된 연구결과로 볼 때 맹독성 물질인 다이옥신의 생성최소화와 함께 생성된 다이옥신의 효과적인 처리기술의 개발 필요성이 충분히 인식되어 각 분야에서 이미 개발된 기술 적용을 통한 위험성을 완화하는 등 사용 가능한 기술들이 도출되었다. 그러나 다이옥신은 인위적으로 합성된 타 독극물과는 다르게 직접적으로 인체에 영향을 주거나 유전적인 영향까지 줄 수 있는 물질로서 단일 처리법에의 의존은 매우 위험한 방법으로 인식되고 있다.

1. 공정구성

기존 SCR 촉매로 사용되고 있는 V-W(또는 동시 Mo)/TiO₂촉매는 다이옥신 산화촉매로서 기능이 훌륭한 것으로 평가되었다. 물론 이의 활성 향상을 목표로 연구가 더욱 진행될 때 설비의 건설 및 유지에 일조를 할 수 있을 것으로 평가되나 현재 개발될 촉매의 성능 대비 시스템의 구성에 대한 연구는 상대적으로 미흡한 것으로 평가된다. 동일한 촉매일지라도 운전방법에 따라 다이옥신의 제거율에 있어서 상이한 결과를 보이게 된다. 따라서 제거를 목표로 하는 물질에 대한 최대의 성능을 얻을 수 있는 운전조건의 선택이 가장 바람직할 것으로 평가된다. 보다 구체적인 공정의 구성방향을 볼 때,

소각공정에서 질소산화물에 대한 제거가 필요하다. 그러나 현재 가장 큰 문제점으로 부각되고 있는 다이옥신과 동시 제거의 방향에는 문제가 있을 수 있다. 특히 암모니아가 존재하는 상태에서 다이옥신의 산화력에 영향이 나타날 수 있기 때문에 SCR 반응에 의하여 암모니아의 대부분이 제거된 촉매상에서 다이옥신의 산화반응이

진행될 수 있다. 즉, 촉매층을 다단으로 설치하여도 암모니아가 존재하는 한 다이옥신에 대한 산화력은 현저하게 감소되므로 다이옥신의 제거력에 문제가 있을 수 있게 된다. 따라서 최근 연구결과에서 조심스럽게 제기되고 있는 SNCR에 의한 질소산화물의 제거, 다이옥신 전용 산화촉매에 의한 다이옥신의 분해로 이원화하는 공정의 구성 및 운전 방법에 대한 타당성의 검토가 필요한 것으로 평가된다.

최근 연구결과에 따르면, 상용촉매를 백필터 내부에 코팅하여 사용할때 매우 높은 제거율을 얻을 수 있는 것으로 나타났다. 이의 원인에 대해서는 전술된 바 있으며 가장 큰 장점으로 반응물과 촉매간에 접촉이 뛰어난 점이 부각되고 있다. 따라서 기존 더스트 제거용 백필터에 기능성을 부여하게 될 때 후단에 따르는 촉매탑에 로드를 반감하는 역할을 하게 된다. 물론 이러한 시스템 단독으로 다이옥신의 규제치를 만족할 수 있다는 연구결과들이 발표되고 있으나 안전 장치 또한 필요로 한다. 현재 이에 대한 많은 연구가 추진되고 있으나 상용화가 완성된 상태는 아니므로 추가적인 연구, 가장 필요한 부분으로 소제 산업쪽에서 이에 필요한 기술적인 뒷받침이 따를 때 상용 가능한 경제성 있는 시스템으로 평가되고 있다. 따라서 백필터 소제와 코팅기술 개발 분야에 연구가 집중될 것으로 평가된다.

2. 산화촉매

상용 제품 중에서 다이옥신의 제거율이 높은 것으로 알려져 사용되는 제품의 대부분은 TiO₂를 담체로 사용하고 있으며 각 메이커에 따라서 여기에 Si, Zr, Al 등을 혼합하여 산점을 강화한 지지체를 사용하고 있다. 최근 들어 담체에 따른 연구 결과를 보면 TiO₂ 자체만을 사용할 경우에도 TiO₂의 제조법 또는 성상에 따라서 저온 활성에서 절대적인 영향이 있음이 알려지고 있다. 따라서 이 부분에 대한 연구가 진행될 때 다이옥신에 대한 보다 강화된 산화력 또는 저온활성을 얻을 수 있을 것으로 기대되며 TiO₂소제 회사와 촉매 개발사간에 공동연구가 진행될 필요성이 있다.

최근 들어서 모든 부분에서 에너지 사용량의 절감 차원에서 저온용 촉매의 필요성이 대두되었으나 다이옥신

용 촉매 부분에서는 재합성 논란 대두에 따라서 저온 촉매의 필요성이 더욱 증가하였다. 물론 현재까지 개발되어 상용화된 외산 촉매의 경우는 220~260°C에서도 다이옥신의 분해 능력이 있는 것으로 평가되고 있다. 그러나, 대부분의 대형 소각로에서는 다이옥신과 질소산화물을 동시에 처리하는 방식을 취하고 있기 때문에 저온사용에서는 많은 문제점이 내재되어 있다. 물론, 현재 사용중에 있는 상용 촉매들 대부분이 250°C에서 사용할 때 내구성에서 1년 이상의 유지에 문제가 있는 것으로 나타났다. 따라서 저온에서 질소산화물과 다이옥신의 동시제어는 매우 매력 있는 공정인 것은 사실이나 현재까지 이에 대한 기술 개발은 완료되지 않은 상태로 활발한 연구의 진행이 기대된다. 이 때 가장 큰 걸림돌로 작용되는 사안은 SO₂와 NH₃간에 반응에 의하여 생성되는 (NH₄)₂SO₄에 의한 것으로 평가되고 있으며 이의 분해 또는 촉매표면 침적의 최소화를 이루기 위하여 연구 또한 진행될 전망이다.

3. 분석

현재 운전되고 있는 기존 시스템 또는 기존 대비 월등히 개선된 다이옥신 제거효율, 에너지효율을 얻을 수 있는 공정이 개발되어 설치 운전되어도 무엇보다 중요한 것은 지속적인 유지, 관리, 보수에 의한 성능을 유지하기 위한 노력의 중요성은 가장 중요한 인자가 될 수 있다. 특히, 다이옥신 배출상태 및 각 단위공정의 제거율을 주기적으로 분석하여 운전주체는 이를 바탕으로 보다 우수한 효율을 유지하기 위한 자료로 이용하며 또한 인근 지역사회에 믿음을 줄 수 있는 홍보용 자료로 사용할 수 있을 정도의 수준이 될 때 최상의 성능과 유지가 되고 있는 것으로 평가할 수 있다. 지난 2000년 말경까지도 다이옥신 분석비용의 지출 자체가 운영주체에 부담을 줄 수 있는 수준이었으나 2001년 10월 현재는 60% 수준까지 낮아진 상태에 있다. 그러나, 아직까지도 높은 수준으로 특히, 중소형의 소각로에서 운용주체에서 주기적인 분석을 실시할 수 있을 정도의 수준과는 거리가 있다. 또한 대형 소각로에서는 주기적인 분석이 실시되고 있으나 각 단위공정별로 구체적인 분석자료는 미비하며 대부분이 연돌에서 배출되는 배가스중에 포함된 다이옥신의

특허기술정보

최종 농도에만 관심을 기울이고 있는 현실이다. 그러나 각 공정의 운전조건과 상태의 파악에 필요한 자료는 미비한 상태이다. 따라서 다이옥신의 분석 서비스를 염가

로 또한 신속하게 제공할 수 있는 인프라의 뒷받침이 따를 때 다이옥신 제거에 대한 연구 및 모니터링이 자유로울 수 있을 것으로 평가된다.

다이옥신 측정기관 지정 · 고시 현황

(2002. 3월말현재)

기관명	소재지	대표자	고시일자	연락처	FAX	분야
환경관리공단	경기도 성남시 분당구 하산운동 산26-4	황홍석	'98. 4. 16	031-702-2378	031-704-2378	측정 분석
포항산업과학연구원	경상북도 포항시 남구 효자동 산32	신현준	'98. 12. 19	054-279-6717	054-279-6239	"
서울특별시 보건환경연구원	서울시 서초구 양재동 202-3	신재영	'98. 12. 19	02-570-3390	02-570-3311	"
산업기술시험원	서울시 구로구 구로3동 222-13	강윤관	'98. 4. 19	02-860-1350	02-860-1545	"
서울시립대학교 도시과학연구원	서울시 동대문구 전농동 90	신범식	'99. 9. 6	02-2210-2377	02-2244-2245	"
경기도 보건환경연구원	경기도 수원시 장안구 파장동 324-1	김세진	'99. 11. 6	031-250-2580	031-250-2651	"
포항공과대학교 환경연구소	경상북도 포항시 남구 효자동 산31	이인범	2000. 5. 18	054-279-8302	054-279-8299	"
기안첨단 환경기술	경기도 하남시 신장1동 427-423	김기환 이재인	2001. 9. 27	031-791-2116	031-791-2117	측정
경남대 공동기기센터	경상남도 마산시 합포구 월영동 449	이순복	2001. 9. 27	055-249-2236	055-249-2563	분석
경남 보건환경연구원	경상남도 창원시 사림동 133-1	박정웅	2001. 9. 27	055-211-1522	055-211-1419	측정
부경대 다이옥신연구센터	부산광역시 남구 대연3동 599-1	옥 곤	2001. 1. 31	051-620-6285	051-620-6285	측정 분석

새 가 족

협회 회원 가입을 진심으로 환영합니다. 저희 협회는 여러분을 위하여 최선을 다하겠습니다!

배출 5 종	업 체 명			주 소			업 체 명			주 소			
	대표자	주 소	주 소	대표자	주 소	주 소	대표자	주 소	주 소				
배출 5 종	신일병동	이상호	경기도 고양시 일산구 덕이동 374-14	동명레이콘(주)	김성대	울산광역시 북구 매곡동 705-11	울산연식품	박래석	울산광역시 북구 매곡동 68	길전(주)	현성주 외 1	울산광역시 울주군 상북면 길전리 199	
	한국유씨비(주)	이진섭	경기도 안산시 죽내동 407-6	대현공업(주)	지중선	울산광역시 울주군 웅촌면 고령리 952-8	심화공조	송영국	경기도 시흥시 시화2리 617	(주)농심가 메가마트 연양점	권국주	울산광역시 울주군 삼남면 교동리 619-6	
	(주)동화기술	이동철	울산광역시 중구 교동 229-1	(주)유성특은	김시환	울산광역시 울주군 온천읍 학남리 9-1	동일택시(주)	정금주	울산광역시 남구 달동 644-9	(주)오성사 남산공장	강상근	경남 창원시 남산동 601-6	
	한국산업가스(주)울산공장	이수연	울산광역시 남구 용연동 581-8	나라엔미디어(주)	김영조	경남 창원시 기림정동 391-2	부영상사 식품공장	최만화	울산광역시 중구 전하1동 140				