

PCBs 함유 절연유의 처리 후 부산물 배출특성 연구

신선경^{1*} · 박진수¹ · 강영렬¹ · 황승률¹ · 김영식²

¹국립환경과학원 유기물질분석연구과, ²한국환경자원공사 유해물질분석센터
(2008. 4. 29. 접수, 2008. 6. 9. 승인)

Determination of byproducts after treatment in PCBs-containing transformer oils

Sun Kyoung Shin^{1*}, Jin Soo Park¹, Young Yeul Kang¹, Seung Ryul Hwang¹ and Young Sik Kim²

¹National Institute of Environmental Reserch of Environmental Research, Incheon 404-170, Korea

²Environment & Resources Corporation, Incheon 404-170, Korea

(Received April 29, 2008; Accepted June 9, 2008)

요 약: 본 연구에서는 PCBs 함유 폐기물의 분해 전후의 처리효율을 검토하고 반응 부산물을 확인하고자 물리화학적 처리기술을 적용한 전자빔과 탈염소화 처리 전후의 시료를 분석하였다. 전자빔으로 물리적 처리를 한 시료는 절연유 중의 PCBs 피크패턴을 유지하고 있지 않아 폐기물공정시험방법으로 정량하기 어려워 HRGC/HRMS를 이용하여 정량한 결과, PCBs의 제품이 가지고 있는 피크패턴이 분해되어 저염화물인 3-chlorobiphenyls이 생성되는 것으로 확인 되었다. 또한, 탈염소화 분해로 화학적 처리한 경우에도 PCBs 농도는 폐기물관리법 및 잔류성유기물질 관리법의 규제기준 이하로 POPs 관리법의 처리종료 기준을 만족하는 것으로 나타났으며, PCBs 함유 폐기물을 물리화학적으로 처리하는 과정 중 분석대상 모든 시료에서 다이옥신류가 불검출되어 다이옥신은 생성되지 않는 것으로 나타났다.

Abstract: The treatment efficiency of PCBs containing wastes has been investigated. The samples treated by electron beam and de-chlorination method were analyzed to verify the byproducts before treatment and after treatment. In the treated samples by electron beam irradiation, PCBs were not detected by comparing the peak matching using the Korean official waste test method. On the other hand, PCBs congeners were detected by analyzing individual isotope method using HRGC/HRMS. Most of PCB congeners in waste were decomposed to 3-chlorobiphenyls, lower chlorinated congener produced during the treatment of electron beam. In the chemical dechlorination treatment, it was found that the concentrations of PCBs in treated samples were lower than those of regulation criteria in Waste & POPs management law and the after treatment concentration were satisfied to the regulation criteria. Also, dioxins were not observed after the physio-chemical treatment processes of PCBs containing wastes.

Key words : PCBs, transformer oil, dechlorination, the degradation products

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)32-560-7370 Fax : +82-(0)32-560-7330

E-mail : shinsun@me.go.kr

1. 서 론

폴리염화비페닐류(Polychlorinated Biphenyls, PCBs)는 2004년 5월 발효된 스톡홀름 협약의 관리대상 물질인 12종의 잔류성유기오염물질(POPs) 중 인간의 필요에 의해 사용된 대표적인 산업용 화학물질로서 환경오염 및 인체 유해성이 제거되어 사용이 중지된 물질이다.^{1,4} 미국, 일본 등 선진국에서는 기존 PCBs 함유 제품에 의한 환경오염을 방지하기 위해 사용실태 파악, 관리 및 폐기대책을 추진하여 PCBs 함유 폐기물의 대부분을 처분하였으며,⁵⁻⁷ 우리나라는 2007년 1월에 잔류성 유기오염물질 관리법을 제정하고 2008년부터 본격적인 PCBs 근절 대책을 시행 중에 있다.

현재 1999년 개정된 폐기물관리법과 2007년 제정된 잔류성유기오염물질 관리법에서는 PCBs 함유량이 액상 및 액상 이외의 경우로 구분하여 함유량 기준을 2 mg/L로 정하여 지정폐기물로 관리하고 있으며, 규정에 따라 고온소각, 고온융융, 화학적 처리 및 세정처리의 방식으로 안전하게 처리를 하도록 되어 있다. 그러나, PCBs를 소각할 경우 PCBs보다 독성이 강한 다이옥신류 및 다환방향족탄화수소 등이 부산물로 생성된다는 보고가 있어서,^{8,9} 현재 국내에서 고온 소각 또는 용융처리 허가를 가지고 있는 폐기물 처리업체의 경우에도 PCBs 함유 폐기물을 실질적으로는 거의 처리하지 못하고 있는 실정이다. 따라서 PCBs 함유 폐기물의 저감을 위한 화학적 처리기술의 도입 및 개발이 절실히 필요하다.^{10,11}

우리나라는 PCBs 근절 목표를 2015년으로 정하여 세부 계획을 추진 중에 있으며 이 기간 내에 PCBs 함유 폐기물을 안전하게 처리하기 위해서는 처리 종료 후의 부산물에 대한 검토 등 PCBs 함유 폐기물 처리 기술 대한 종합적인 평가가 선행되어야 할 필요가 있다. 그러므로, 본 연구에서는 PCBs 함유 절연유를 물리화학적 처리 한 후의 처리효율 및 생성 부산물의 배출특성을 파악하고자 GC/ECD 및 HRGC/HRMS를 이용하여 처리 전후의 배출특성을 비교하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료채취

PCBs 함유 절연유를 물리화학적 처리(탈염소화 분해법 및 전자빔 처리)한 후 반응 전후의 시료를 채취 분석하였다. PCBs 함유 폐기물의 분해 전후의 처리효율을 검토하고 PCBs 제품의 패턴 분해와 반응 부산

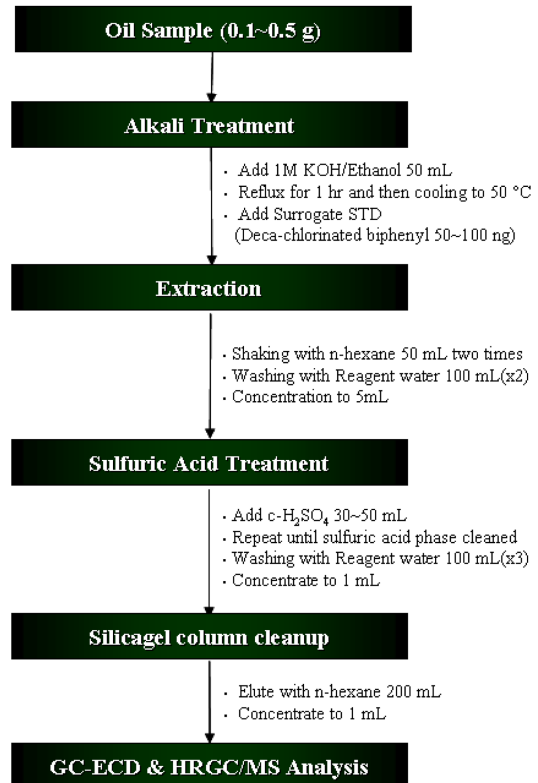


Fig. 1. Analytical procedure of PCBs in transformer samples.

물을 확인하고자 물리화학적 처리기술을 적용한 전자빔과 탈염소화 처리 전후의 시료를 농도별로 분석하였다.

2.2. 분석방법

우리나라의 폐기물공정시험방법 제14항 B에서 제시하고 있는 액상폐기물 중 PCBs 분석방법과 잔류성 유기화합물(POPs) 공정시험방법의 GC/ECD 및 HRGC/MS를 이용한 피크패턴법과 개별 이성체 분석방법으로 화학적 처리 전후의 PCBs 처리 효율 및 배출특성을 분석하였다.¹²⁻¹⁴ 다음 Fig. 1 및 Table 1에 분석흐름도 및 기기분석 조건을 제시하였다.

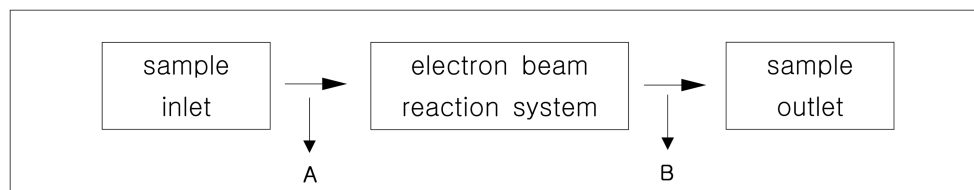
3. 결과 및 고찰

3.1. 처리기술 개요

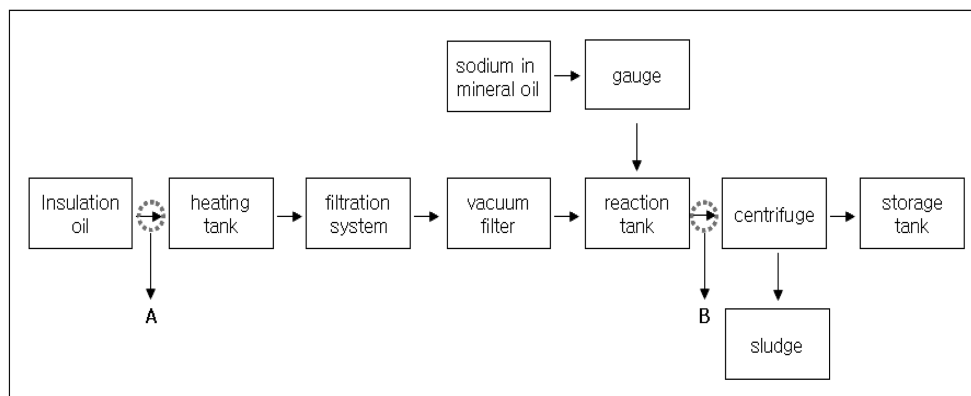
PCBs로 오염된 액상 폐기물 중 PCBs를 분해제거하기 위해서는 열 또는 화학에너지를 사용하여 벤젠고리와 결합된 염소원자를 파괴할 수 있어야 한다. 일반

Table 1. Analytical conditions of GC/ECD and HRGC/HRMS for determination of PCBs

Condition		
GC/ECD	Column	DB-5 (30 m, 0.25 mm I.D., 0.25 μ m film thickness)
	Carrier Gas	99.999% N ₂
	Detector	μ CD
	Total Flow	60 mL/min
	Injector Temp.	250°C
	Oven Temp.	100°C→160°C(15°C/min)→300°C(5°C/min)
	Detector Temp.	320°C
HRGC	Column	DB-5MS (60 m, 0.32 mm I.D., 0.25 μ m film thickness)
	Carrier Gas	99.9999% He
	Column flow	1 mL/min
	Injector Temp.	270°C
	Injection mode	splitless
	Oven Temp.	75°C(1 min, 40°C/min)→190°C(1°C/min)→240°C(10°C/min)→320°C(2 min)
HRMS	Ionization volt	36.0 eV
	Ionization mode	EI
	Ion current	0.38 mA



(a) electron beam reaction system



A : sampling point before treatment, B : sampling point after treatment

(b) dichlorination reaction system

Fig. 2. Scheme of PCBs removal treatment system and sampling points.

적으로 액상 및 고상 폐기물의 처리에 고온소각, 탈염소 및 수소화처리 등의 화학처리방법이 PCBs 함유 폐기물 처리에 많이 적용되고 있으며, 폐변압기 본체

또는 코어, 절연지 등 고상 폐기물의 처리에는 용매를 이용한 세정법이나 분리방법이 적용되고 있다.¹⁵⁻¹⁸

본 연구에서는 물리적 처리기술인 전자빔을 이용한

Table 2. PCBs concentrations(mg/L) of transformer insulation oil before and after physical treatment

sample	Before treatment	After treatment	description
	GC/ECD	HRGC/HRMS	
1	7.76	4.51	The PCBs patterns were destroyed after treatment, therefore the analytical results of PCBs after treatment obtained N.D. using GC/ECD
2	17.24	4.30	
3	63.80	56.57	
4	288.94	123.82	

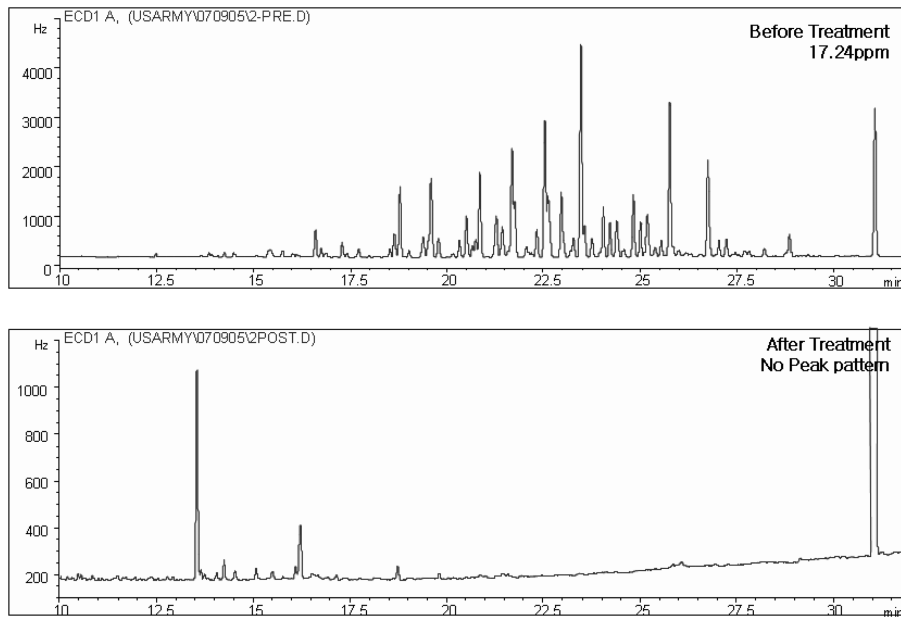


Fig. 3. The GC/ECD chromatogram of transformer insulation oil before and after physical treatment.

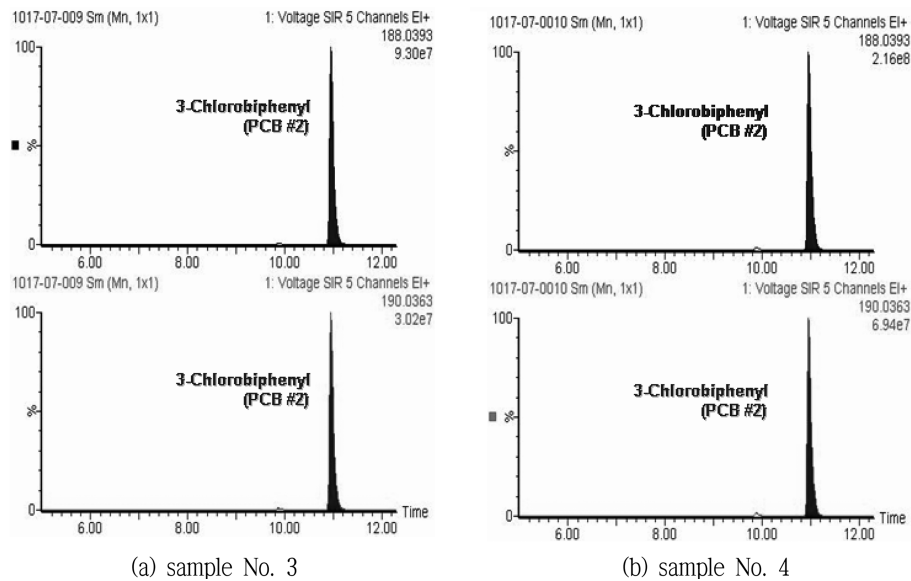


Fig. 4. The HRGC/HRMS chromatogram of transformer insulation oil before and after physical treatment.

기술은 전자빔에 의해 발생된 잉여 전자를 이용하여 폐절연유를 탈염소화 환원처리 하는 기술이며, 화학적 처리기술인 탈염소화 기술은 PCBs 중의 비페닐기보다 염소가 더 잘 결합하는 Na, K, H 등의 물질을 충분한 활성화 에너지와 함께 공급하여 탈염소화가 일어나게 하는 반응을 말한다. 다음 Fig. 2에 전자빔 처리 및 탈염소화 처리 후의 시료채취 지점을 나타내었다.

3.2. 처리 전후의 PCBs 배출특성

3.2.1. 물리적 처리

PCBs 오염 절연유를 물리적으로 처리 한 후 배출특성을 파악하고자, 처리 전후의 시료를 폐기물공정시험방법의 피크패턴법으로 분석하여 PCBs 패턴의 분해 여부를 확인하였으며, 처리 후 절연유 시료 중의 반응 부산물을 확인하고자 잔류성유기오염물질 관리법의 HRGC/HRMS법으로 PCBs 개별이성체 209종을 분석하였다. 처리방법은 원자력연구소의 협조를 얻어 4개의 용기에 절연유 250 mL를 4 mm의 층으로 각각 담

Table 3. PCBs concentrations (mg/L) of transformer insulation oil before and after chemical treatment

sample	Before	After	
		1st	2nd
DCI-1	7.04	0.18 (0.64)	0.18 (0.98)
DCI-2	11.10	N.D. (0.18)	N.D. (0.26)
DCI-3	55.28	N.D. (1.44)	N.D. (0.56)
DCI-4	371.18	N.D. (0.43)	N.D. (0.05)

Analytical method : Korean official waste test method.
() : total concentrations of 209 PCBs congeners determined by HRGC/HRMS.

은 후 전자빔에 노출시켜 반응하였고, 이때 방사선흡수선량은 200 kGy(kJ/kg)이었고, 회분식으로 4회 실험하였다. Table 2에는 물리적 처리 전후의 PCBs 검출 농도를 나타내었으며, Fig. 3, Fig. 4에 처리 전 후 시료의 크로마토그램을 나타내었다.

Fig. 3에서 보는바와 같이 전자빔으로 물리적처리를

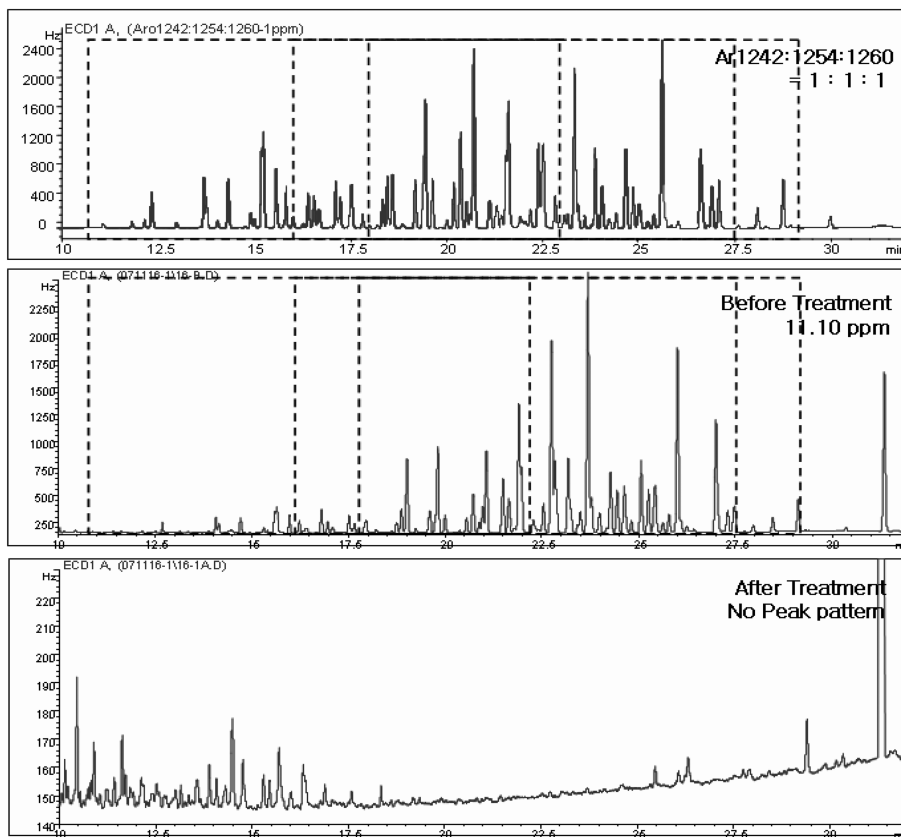
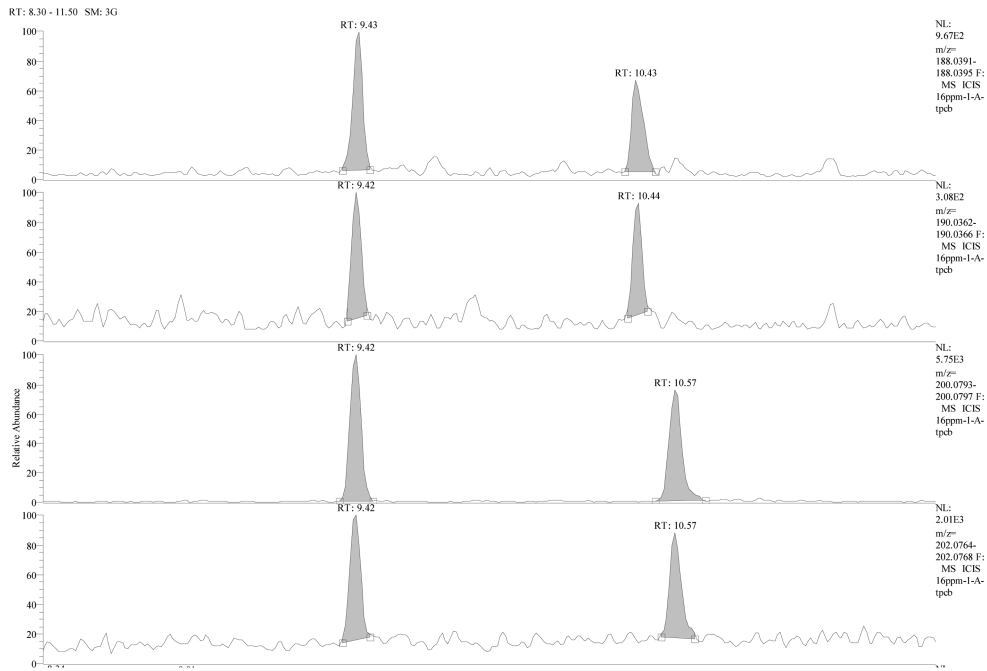


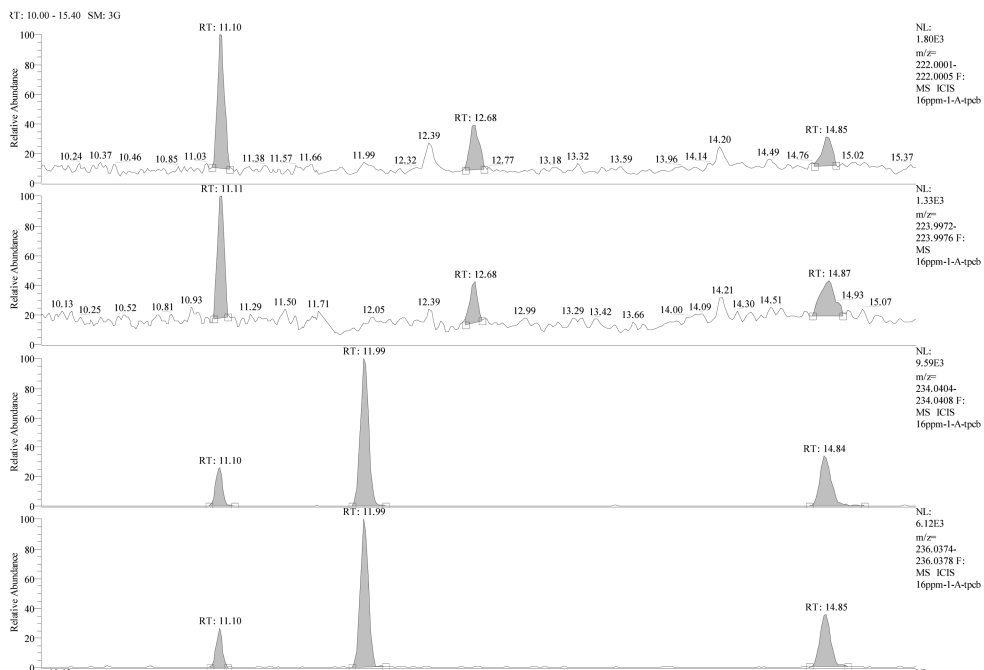
Fig. 5. The GC/ECD chromatogram of transformer insulation oil before and after chemical treatment.

한 시료는 절연유 중의 PCBs 피크패턴을 유지하고 있지 않아 폐기물공정시험방법으로 정량하기 어려워

HRGC/MS를 이용하여 정량하였다. 그 결과 Fig. 4에 나타난 바와 같이 PCBs의 제품이 가지고 있는 PCBs



(a) monochlorobiphenyls

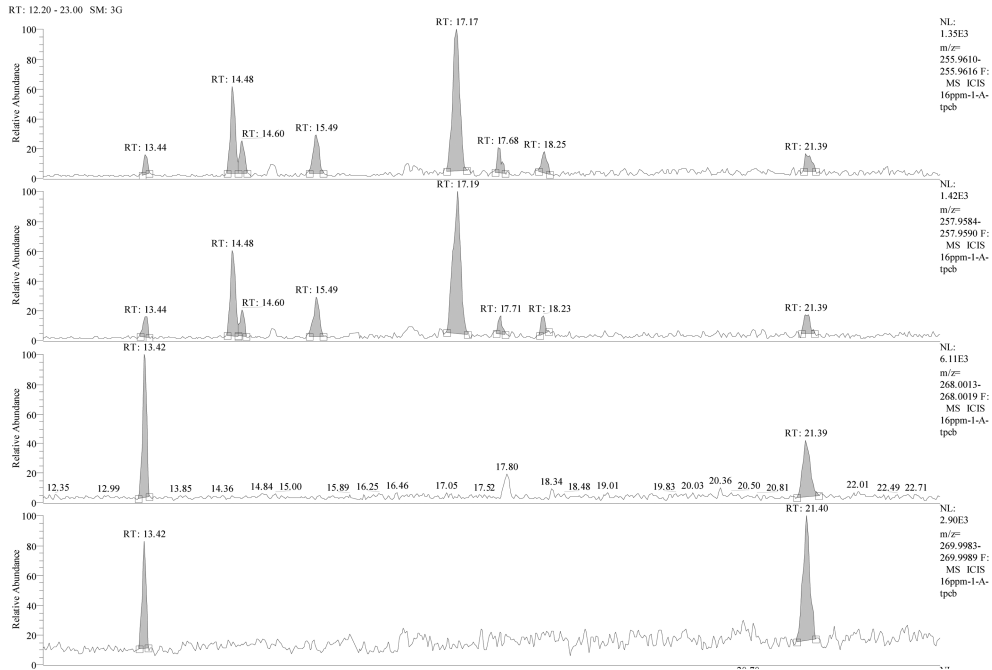


(b) dichlorobiphenyls

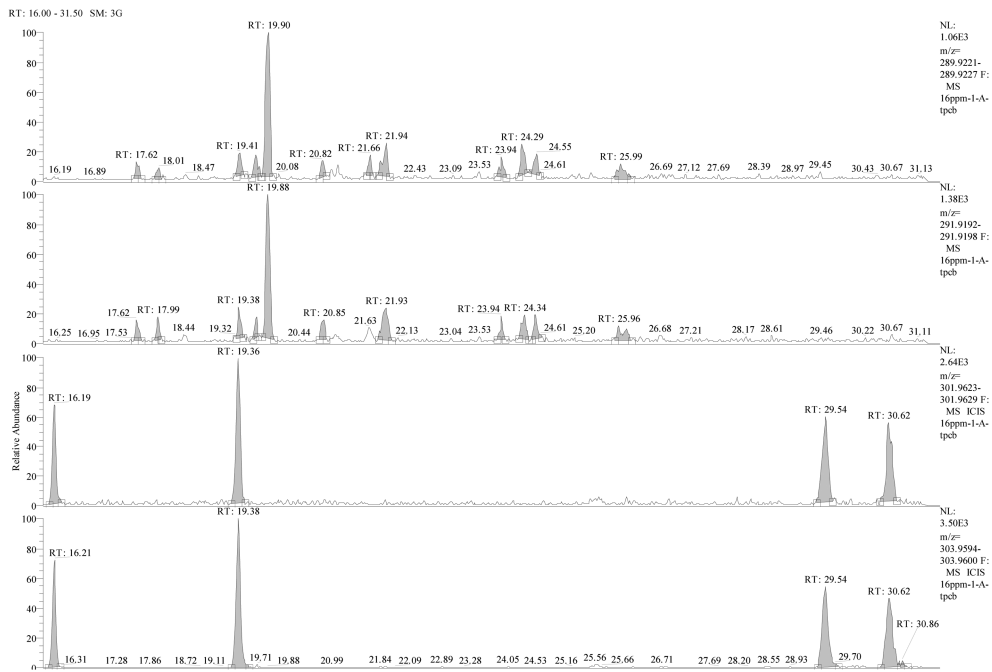
Fig. 6. The HRGC/HRMS chromatograms of transformer insulation oil after chemical treatment.

피크패턴이 깨지면서 저염화물인 trichlorobiphenyls이 생성되는 것으로 확인되었다. 전자빔을 통한 탈염소처

리는 탈염소화 과정이 순차적으로 일어나는데, 초기에는 전자빔의 잉여전자에 의해 고염소화물이 점차 저



(c) trichlorobiphenyls



(d) tetrachlorobiphenyls

Fig. 6. Continued.

염소화물로 환원되고, 최종적으로 완전한 탈염소화가 이뤄지며, 이 반응의 과정에서 trichlorobiphenyls이 생성된 것으로 추정된다. 분해산물인 trichlorobiphenyls

의 생성량을 줄이고 완전한 탈염소가 이루어지게 하려면 유리된 염소이온의 제거가 필요하며, 이를 위해 trichloroamine 등을 첨가하기도 한다.¹⁸ 그러므로,

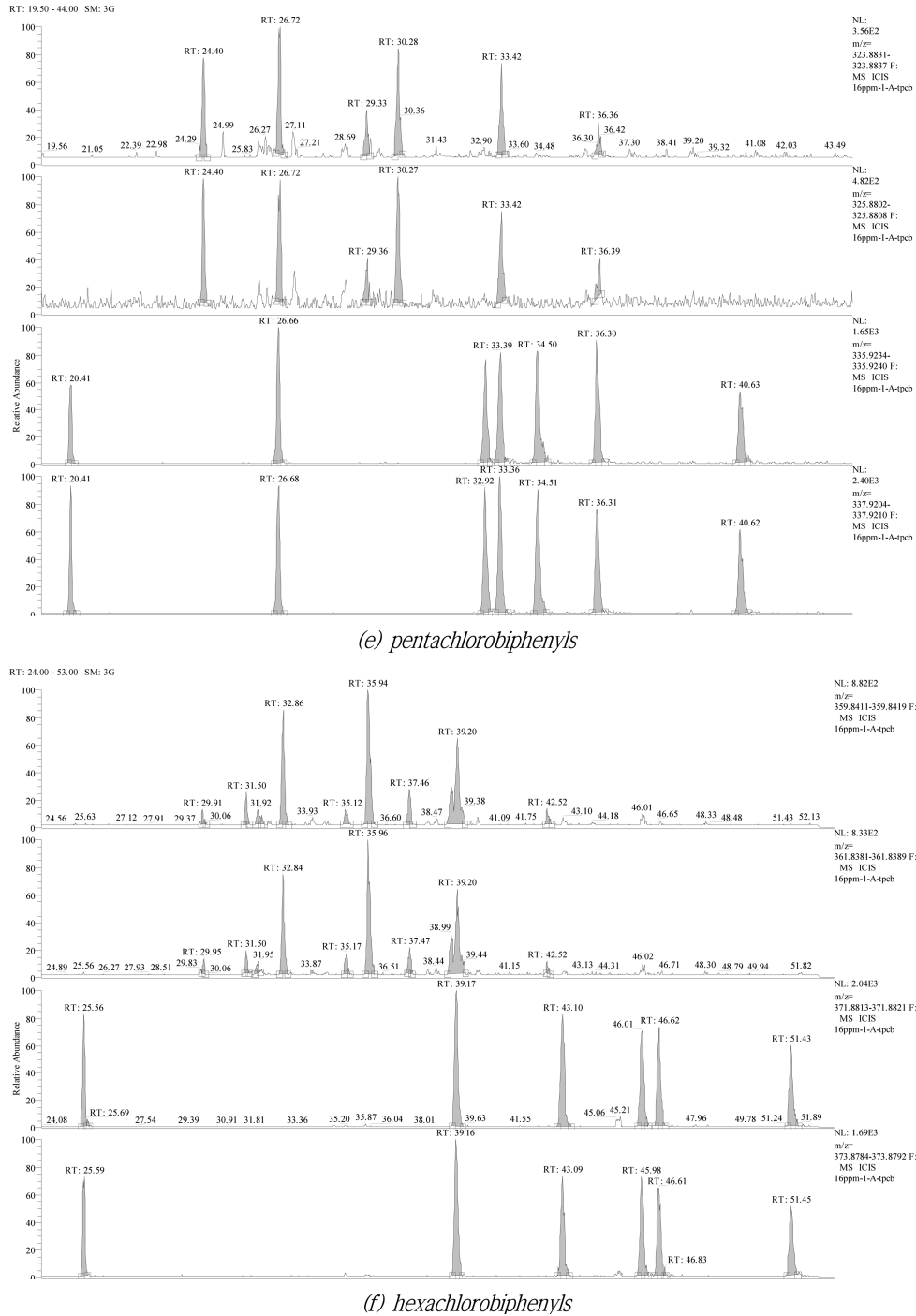
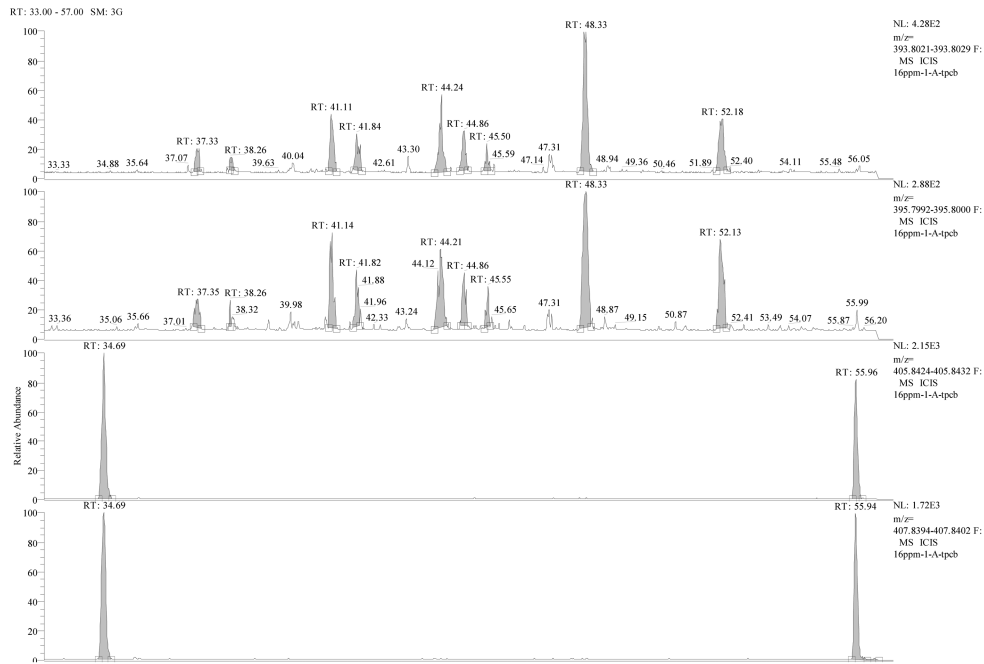


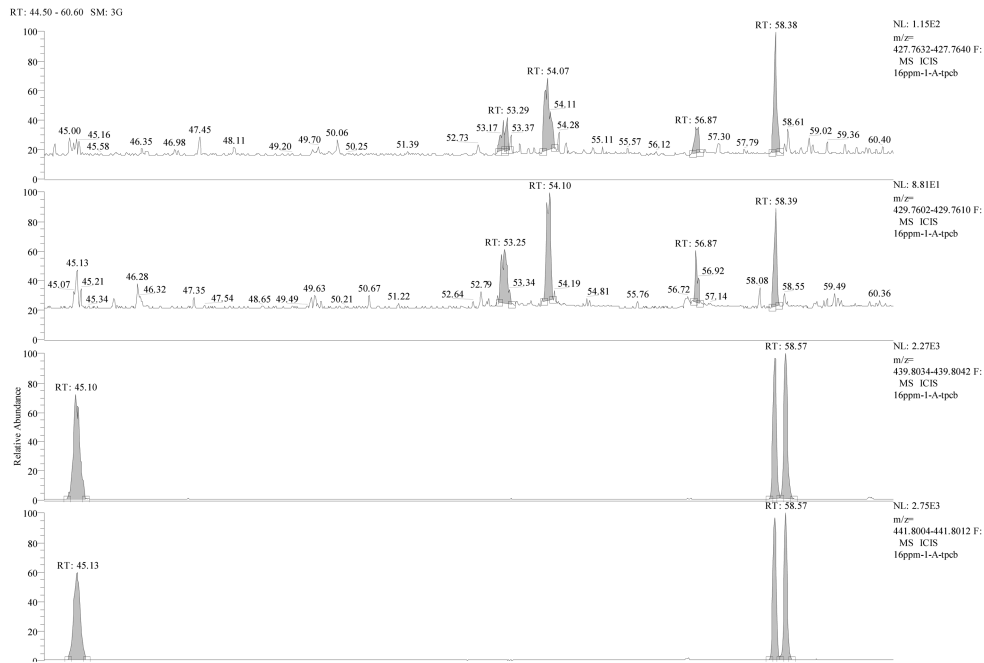
Fig. 6. Continued.

PCBs 함유폐기물의 탈염소 처리 후에는 PCBs의 패턴이 유지되지 않으므로 폐기물공정시험방법으로 정량

하기 어려워 HRGC/MS를 이용하여 정량이 불가피한 것으로 판단된다.



(g) heptachlorobiphenyls



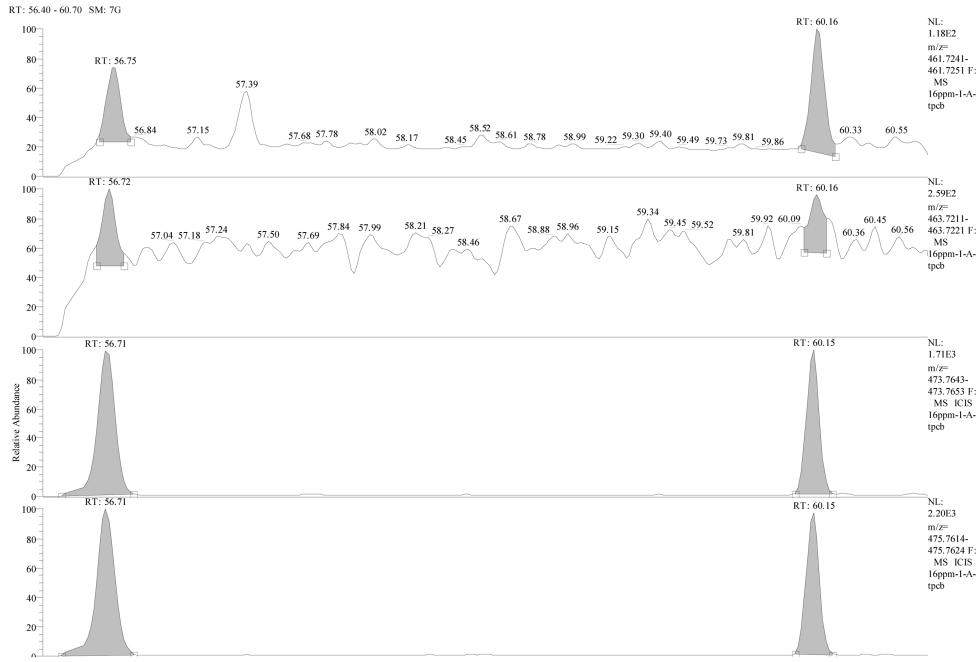
(h) octachlorobiphenyls

Fig. 6. Continued.

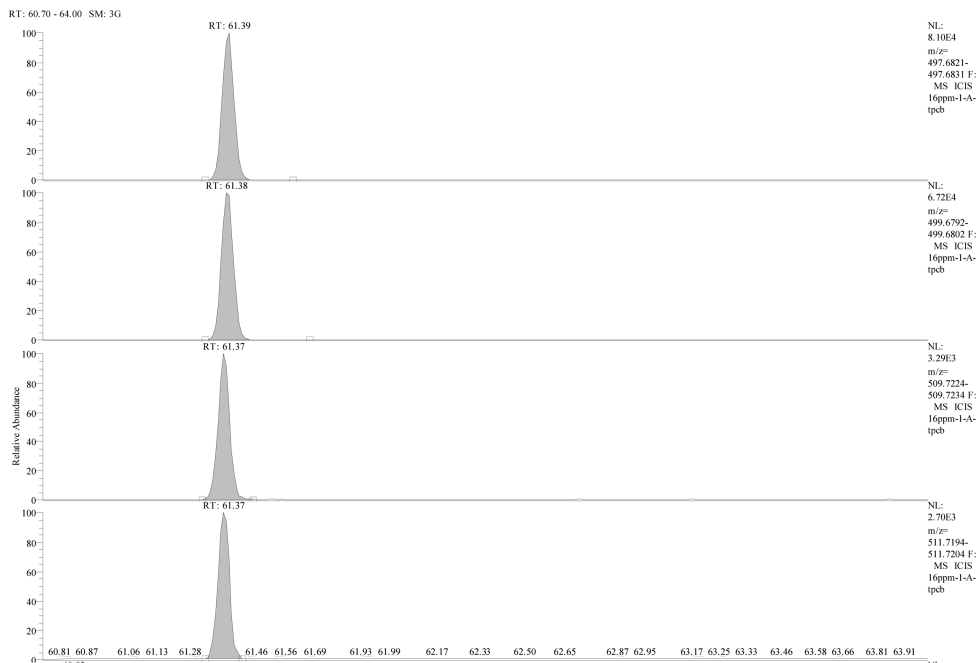
3.2.2. 화학적 처리

PCBs 오염 절연유를 탈염소화 분해한 후 배출특성을 파악하고자, 처리 전후의 시료를 분석하였으며, 그

결과를 Table 3에 나타내었다. 화학적 처리에서는 미립자의 나트륨 입자를 기름과 혼합하여 PCBs 함유 절연유와 반응시킴으로써 사용하는 나트륨의 농도에



(i) nonachlorobiphenyls



(j) decachlorobiphenyls

Fig. 6. Continued.

따라 PCBs의 분해에 영향을 미치는 것으로 알려져 있으며, 본 연구에서 DCI-1의 저농도 PCBs 함유 절연유에 사용된 나트륨의 양이 DCI-2, 3, 4에 사용된 나트륨의 양에 비해 적어 Table 3과 같은 결과를 보여준 것으로 판단된다. 따라서 PCBs의 처리 효율을 높이기 위해서는 처리에 사용되는 적정량의 나트륨 농도를 조절하여 사용하여야 할 것으로 판단된다. 또한, 화학적 처리시설의 PCBs 농도별 GC/ECD로 분석한 결과, 처리 후 반응탱크 배출구에서 채취한 절연유 중 PCBs 농도는 폐기물관리법 및 잔류성유기물질 관리법의 규제기준인 2 ppm이하로 나타났으며, HRGC/MS 분석 결과 PCBs 제품의 고유 페턴은 분해되었으며 일부 저염화 PCBs 등의 개별이성체가 검출되었으나, POPs 관리법의 처리 종료 기준을 만족하는 것으로 나타났다. 다음의 그림 Fig. 5, Fig. 6에 처리 전후의 시료 크로마토그램을 나타내었다.

3.3. 처리 부산물

PCBs 함유 폐기물을 물리화학적으로 처리하는 과정 중 다이옥신류 등 기타 환경에 영향을 미치는 환경오염물질의 생성 여부를 검토하기 위해 HRGC/HRMS을 이용하여 다이옥신류를 분석한 결과, 분석 대상 모든 시료에서 다이옥신류가 불검출되어 다이옥신은 생성되지 않는 것으로 나타났다.

4. 결 론

본 연구에서는 PCBs 함유 폐기물의 분해 전후의 처리효율을 검토하고 반응 부산물을 확인하고자 물리화학적 처리기술을 적용한 전자빔과 탈염소화 처리 전후의 시료를 분석하였다.

전자빔으로 물리적 처리를 한 시료는 절연유 중의 PCBs 피크패턴을 유지하고 있지 않아 폐기물공정시험방법으로 정량하기 어려워 HRGC/HRMS을 이용하여 정량한 결과, PCBs의 제품이 가지고 있는 피크패턴이 분해되어 저염화물인 3-chlorobiphenyls이 생성되는 것으로 확인 되었다. 또한, 탈염소화 분해로 화학적 처리한 경우에도 PCBs 농도는 폐기물관리법 및 잔류성유기물질 관리법의 규제기준 이하로 POPs 관리법의 처리 종료 기준을 만족하는 것으로 나타났다. PCBs 함유 폐기물을 물리화학적으로 처리하는 과정 중 분석 대상 모든 시료에서 다이옥신은 생성되지 않는 것으로 판단된다.

참고문헌

1. 'Toxic Substance Control Act Inventory', USA, 1991.
2. 'Environmental Health Criteria 140, PCBs', WHO, 1993.
3. V. den Berg, M. Birnbaum and A. Bosabel, *Environmental Health Perspectives*, **106**, 775-792(1998).
4. UNEP Chemicals, 'Guidelines for the identification of PCBs and materials Containing PCBs', First Issue, UNEP, 1999.
5. UNEP Chemical, 'PCB Transformers and Capacitors, From Management to Reclassification and Disposal', UNEP, 2002.
6. UNEP Chemical, 'Regionally based assessment of persistent toxic substances. Regional Report', (<http://www.chem.unep.ch/pts/>), 2002.
7. Basel Convention, 'Preparation of a National Environmentally Sound Management Plan for PCBs and PCB-Contaminated Equipment', UNEP, 2003.
8. UNEP Chemicals, 'Survey of Currently Available Non-Incineration PCB Destruction Technologies', UNEP, 2000.
9. Basel Convention, 'Destruction and Decontamination Technologies for PCBs and Other POPs Wastes Under the Basel Convention', Volume A, UNEP, 2001.
10. 국립환경연구원, '폴리염화비페닐류(PCBs) 함유 폐기물의 적정관리방안에 관한 연구', 2003.
11. 産業廢棄物處理事業振興財團, 'PCB處理技術ガイドブック', 1999.
12. 환경부, '폐기물공정시험방법', 2001.
13. 환경부, '잔류성유기오염물질공정시험방법', 2007.
14. 국립환경연구원, '절연유 중 PCBs 세부분석지침', 2004.
15. W. Wu, J. Xu, H. Zhao, Q. Zhang and S. Liao, *Chemosphere*, **60**, 944-950(2005).
16. M. A. Manzano, J. A. Perales, D. Sales and J. M. Quiroga, *Chemosphere*, **57**, 645-654(2004).
17. H. Kanbe and M. Shibuya, *Waste Management*, **21**, 371-380(2001).
18. M. Chaychian, C. Jones, D. Poster, J. Silverman, P. Neta, R. Huie and M. Al-Sheikhly, *Radiation Physics and Chemistry*, **65**, 473-478(2002).