

**잔류성유기오염물질배출저감을 위한
배출시설 운영자 전문교육**

2019



환경부



한국환경공단

세부일정

시간	교육과목	비고
13:00 ~ 13:10	인사말	한국환경공단
13:10 ~ 13:40	잔류법 개정사항 및 입법동향	
13:40 ~ 14:00	다이옥신 측정·분석방법	
14:00 ~ 14:30	다이옥신 이론	전문교육위원
14:30 ~ 15:30	다이옥신 발생 저감 및 제거기술	
15:30 ~ 16:00	질의응답 및 맺음말	한국환경공단

교육내용

과정	강사	내 용
<ul style="list-style-type: none"> ■ 잔류법 개정사항 및 입법동향 	연상민 대리 (한국환경공단)	<ul style="list-style-type: none"> - 잔류성유기오염물질 관리법 개정사항 소개 - 다이옥신 측정분석 사업 설명
<ul style="list-style-type: none"> ■ 다이옥신 측정·분석방법 	연상민 대리 (한국환경공단)	<ul style="list-style-type: none"> - 다이옥신 측정방법 - 다이옥신 분석방법
<ul style="list-style-type: none"> ■ 다이옥신 이론 ■ 다이옥신 발생 저감 및 제거기술 	박현서 교수(전주대학교) 이종석 상무(한라산업개발) 조두환 소장(TSK워터)	<ul style="list-style-type: none"> - 다이옥신 이론 - 다이옥신 발생 저감기술 - 다이옥신 제거기술

목 차

1. 잔류성유기오염물질 관리법 및 다이옥신 측정·분석방법 1
(연상민) 공통교육
2. 다이옥신 측정·분석방법 31
(연상민) 공통교육
3. 다이옥신의 이해 및 제어방법 47
(조두환) 한강유역환경청, 원주지방환경청
4. Dioxin의 특성 및 제어 65
(박현서) 금강유역환경청, 낙동강유역환경청
5. 다이옥신 이론 및 소각시설 발생저감·제거기술 91
(이종석) 대구지방환경청, 영산강유역환경청, 전북지방환경청

1. 잔류성유기오염물질 관리법 및
다이옥신 측정·분석방법

공통교육 / 연 상 민

잔류성유기오염물질 관리법 개정사항 및 입법동향

2019

POPs배출원조사부 연상민 대리



Contents

I 법률 연혁

II 잔류성유기오염물질 관리 정책

III 잔류성유기오염물질 배출시설 관리

IV 잔류성유기오염물질 관리법 개정사항

I 법률 연혁



법률 연혁

1 잔류성유기오염물질이란?

- **정 의** : 독성·잔류성·생물농축성 및 장거리이동성 등의 특성을 지니고 있어 사람과 생태계를 위태롭게 하는 물질로서 **다이옥신** 등 「잔류성유기오염물질에 관한 스톡홀름협약」에서 정하는 것을 말하며, 그 구체적인 물질은 대통령령 [시행령 별표1]으로 정한다.(다이옥신, DDT 등 28종)

- **다이옥신 및 퓨란** : 인간이 만든 물질 중 가장 위험하다고 알려진 독극물로 독성이 청산가리보다 1만 배 강함
인체에 축적되어 기형아 출산 및 암 발생



법률 연혁

2 잔류성유기오염물질관리법 제정 배경



국제 공조 필요

- 스톡홀름 협약의 탄생

대한민국의 참여

- 잔류성유기오염물질 관리법 제정

- 스톡홀름 협약 : 유엔환경계획(UNEP)은 독성, 생물농축성, 장거리 이동성의 특성을 지닌 잔류성유기오염물질의 위해로부터 건강과 환경을 보호하고자 잔류성유기오염물질의 단계적 저감 및 근절을 위한 협약 채택

5



법률 연혁

2 잔류성유기오염물질관리법 제정 배경

- 유해화학물질관리법, 농약관리법, 폐기물관리법 등에서 부분적으로 관리
- 철강·비철금속 등의 산업시설에 대한 다이옥신 배출기준 설정 등 관리 필요
- 잔류성유기오염물질 함유 폐기물 관리 기준 설정 등 관리 필요성 증대



잔류성유기오염물질 관리의
실효성 제고 및 종합적 관리체계 확립

6



법률 연혁

3 잔류성유기오염물질 관리법 연혁

- '01년 05월 : 유엔환경계획(UNEP) 스톡홀름협약 채택
- '01년 10월 : 한국의 스톡홀름 협약 가입
- '04년 05월 : 유엔환경계획(UNEP) 스톡홀름협약 발효
- '07년 01월 : 한국의 스톡홀름 협약 비준(협약대상물질 관리의무 발생)
- '07년 01월 : 잔류성유기오염물질 관리법 제정
- '08년 01월 : 잔류성유기오염물질 관리법 시행
- '09년 04월 : 최초 국가이행계획서 제출
- '12 ~ 16년 : 제1차 잔류성유기오염물질관리 기본계획 수립·이행
- '17 ~ 20년 : 제2차 잔류성유기오염물질관리 기본계획 수립·이행

7



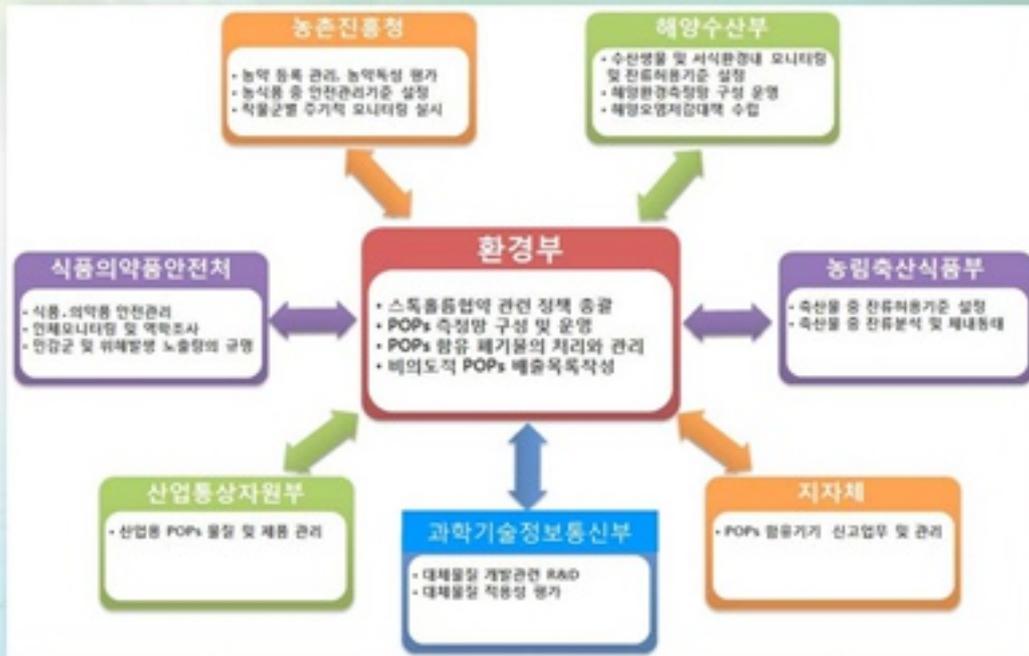
잔류성유기오염물질 관리 정책

8



잔류성유기오염물질 관리 정책

1 국내 잔류성유기오염물질 관리 체계



잔류성유기오염물질 관리 정책

2 주요 관리 정책

1) 환경기준의 설정(제10조)

- 국민의 건강을 보호하고, 쾌적한 생활을 위해 정부가 환경기준을 설정
- (대기 중 다이옥신 및 퓨란 농도) 연간 평균치 0.6 pg-TEQ/Sm^3 이하

2) 일일허용노출량의 설정(제9조)

법	시행령
<p>제9조(일일허용노출량의 설정) ①정부는 인간이 평생에 걸쳐 계속적으로 호흡·피부접촉 또는 섭취 등을 통하여 잔류성유기오염물질에 노출되어도 건강에 영향을 미칠 우려가 없는 기준으로서의 일일허용노출량을 설정할 수 있다.</p> <p>②제1항의 규정에 따른 잔류성유기오염물질의 종류별 일일허용노출량은 대통령령으로 정한다.</p>	<p>제15조(일일허용노출량) 법 제9조제2항에 따른 다이옥신(퓨란을 포함한 것을 말한다. 이하 같다)의 일일허용노출량은 킬로그램당 4피코그램 티이큐(pg-TEQ)로 한다.</p> <p>최근 식약처는 일일허용노출량을 철회하고 $14 \text{ pg-TEQ/kg-week}$로 강화</p>



잔류성유기오염물질 관리 정책

2 주요 관리 정책

3) 잔류성유기오염물질 측정망의 설치·운영(POPs관리법 제11조)

- ▶ 제1항 : 환경부장관의 측정망 설치·운영 의무
- ▶ 제2항 : 지방자치단체장의 측정망 설치·운영 권한
 - 필요한 경우 측정망을 설치하고 오염도를 측정할 수 있음
- ▶ 제3항, 4항 : 측정망 설치·운영 절차
 - 측정망 설치시 측정망 위치, 구역, 측정항목, 측정시기 및 측정횟수 등을 구체적으로 밝힌 측정망 설치계획을 수립하여 고시하도록 하고 있음
 - 지방자치단체장 역시 측정망 설치계획을 수립하여 고시하도록 하고 있음
- ▶ 제5항 : 지방자치단체에 대한 지원



잔류성유기오염물질 관리 정책

2 주요 관리 정책

4) 잔류성유기오염물질 배출원·배출량 조사사업(POPs관리법 제18조)

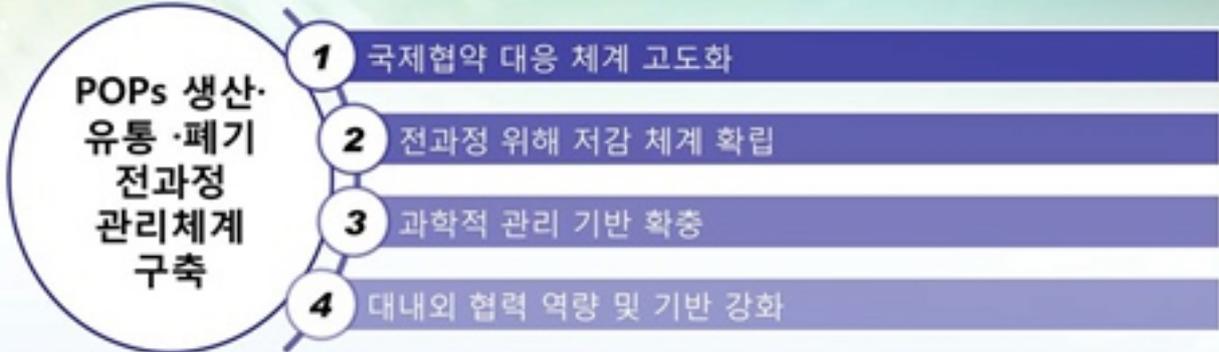
- ▶ 사업목적 : 전국의 POPs 배출시설 현황 파악 및 국가 배출량 산정
- ▶ 사업개요
 - 시행자 : 환경부(화학물질정책과)
 - 수행자 : 한국환경공단(POPs배출원조사부)
 - 조사대상 : 전국의 잔류성유기오염물질 배출사업장
- ▶ 법적근거
 - 잔류성유기오염물질 관리법 제18조(배출원과 배출량 조사)
 - 잔류성유기오염물질 관리법 제31조(권한의 위임·위탁)



잔류성유기오염물질 관리 정책

3

잔류성유기오염물질 관리 기본계획('17~20년 제2차)



- 스톡홀름 협약의 국내비준에 따른 의무사항 이행
- 잔류성유기오염물질의 위해로부터 국민 건강 보호
- 환경부장관은 5년마다 잔류성유기오염물질 관리 기본계획 수립
 - 수립근거 : 잔류성유기오염물질 관리법 제5조
 - '17 ~ 20년 : 제2차 잔류성유기오염물질관리 기본계획



잔류성유기오염물질 배출시설 관리



잔류성유기오염물질 배출시설 관리

● 잔류성유기오염물질 배출시설 정의(시행규칙 [별표1])

- 잔류성유기오염물질을 배출하는 시설물·기계·기구, 그 밖의 물체로 환경부령으로 정하는 것을 말함

주안점

배출시설	대상 배출시설
1. 제철 및 제강시설	가. 용량이 시간당 300킬로와트 이상인 전기아크로 나. 연료사용량이 시간당 30킬로그램 이상이거나 용적이 1세제곱미터 이상인 소결로
2. 알루미늄 압연, 압출 및 연신제품 제조시설	가. 용량이 시간당 300킬로와트 이상인 전기아크로 나. 노상면적이 4.5제곱미터 이상인 반사로(反射爐)
3. 알루미늄 제련, 정련 및 합금 제조시설	다. 1회 주입 원료량이 0.5톤 이상이거나 연료사용량이 시간당 30킬로그램 이상인 도가니로
4. 동 제련, 정련 및 합금 제조시설	라. 연료사용량이 시간당 30킬로그램 이상이거나 용적이 1세제곱미터 이상인 전로, 정련로, 배소로(焙燒爐), 용융·용해로(鎔融·鎔解爐), 전해로(電解爐), 건조로
5. 동 압연, 압출 및 연신제품 제조시설	

15



잔류성유기오염물질 배출시설 관리

● 잔류성유기오염물질 배출시설 정의(시행규칙 [별표1])

- 잔류성유기오염물질을 배출하는 시설물·기계·기구, 그 밖의 물체로 환경부령으로 정하는 것을 말함

주안점

배출시설	대상 배출시설
6. 시멘트 제조시설	연료사용량이 시간당 30킬로그램 이상이거나 용적이 3세제곱미터 이상인 소성(燒成)시설
7. 석유화학계 기초 화학물질 제조시설	연료사용량이 시간당 30킬로그램 이상이거나 용적이 1세제곱미터 이상인 이염화에틸렌·염화비닐 제조시설
8. 소각시설	시간당 소각능력이 25킬로그램 이상인 폐기물소각시설(폐기물 소각열회수시설을 포함)

※ 소각열회수시설 : 폐기물관리법 시행령 별표3에 따라 시간당 재활용능력이 200kg 이상인 시설로서 폐기물로부터 에너지를 회수하기 위한 시설

16



잔류성유기오염물질 배출시설 관리

● 잔류성유기오염물질 배출시설 외 시설의 다이옥신 관리

※ 『자원의 절약과 재활용촉진에 관한 법률』

- 고형연료제품을 사용하는 자는 『대기환경보전법』 배출허용기준 준수
- **다이옥신 배출허용기준 이내로 유지·관리할 것**(시행규칙 제20조의10)
 - ※ 고형연료제품 사용시설의 처리능력이 시간당 2톤 이상 : 0.1 ng-TEQ/Sm³ 이하
 - 고형연료제품 사용시설의 처리능력이 시간당 2톤 미만 : 5 ng-TEQ/Sm³ 이하
(시간당 처리능력 : 시간당 사용할 수 있는 고형연료제품의 양)
- 『잔류성유기오염물질 관리법』 제19조제1항에 따른 측정기관으로 하여금 **연 1회 이상 다이옥신 측정**하고 그 결과를 관할 지자체에 10일 내 통지, 검사결과 배출허용기준 초과 시 해당 고형연료제품 사용 즉시 중지(시행규칙 별표 10)
 - ※ 배출허용기준을 초과한 고형연료제품을 다시 사용하려면, 재측정 결과가 배출허용 기준 이내인 증명서류를 해당 소재지 지자체장에게 제출

17



잔류성유기오염물질 배출시설 관리

● 배출허용기준(시행규칙 [별표3])

1. 소각시설

가. 배기가스로 배출되는 다이옥신 배출허용기준

1) 의료폐기물 소각시설

(단위 : ng-TEQ/Sm³)

시설별 적용기간 시간당 처리능력	신설 시설	2001. 1. 1.이후 2004. 7. 20. 전에 설치된 시설	2001. 1. 1.전에 설치된 시설
4톤 이상	0.1	0.1	1
2톤 이상 4톤 미만	1	1	5
1톤 이상 2톤 미만	1	1	5
200kg 이상 1톤 미만	5	5	5
25kg 이상 200kg 미만	5	10	10

18



잔류성유기오염물질 배출시설 관리

● 배출허용기준(시행규칙 [별표3])

2) 시간당 처리능력이 2톤 이상인 생활폐기물 소각시설 : 0.1 ng-TEQ/Sm³

3) 그 밖의 소각시설 (단위 : ng-TEQ/Sm³)

구분	신설시설	기존시설
시간당 처리능력이 4톤 이상인 경우	0.1	1
시간당 처리능력이 4톤 미만 2톤 이상인 경우	1	5
시간당 처리능력이 2톤 미만 25킬로그램 이상인 경우	5	10

※ 신설시설 기준

- 시간당 처리능력 200킬로그램 이상 : 2001년 1월 1일

- 시간당 처리능력 200킬로그램 미만 : 2004년 7월 20일

※ 소각시설 표준산소 12%적용

나. 폐수로 배출되는 다이옥신 배출허용기준 : 10 pg-TEQ/L

19



잔류성유기오염물질 배출시설 관리

● 배출허용기준(시행규칙 [별표3])

2. 제철 및 제강시설, 알루미늄 제조시설

가. 배기가스로 배출되는 다이옥신 배출허용기준 (단위 : ng-TEQ/Sm³)

대상시설	배출허용기준
철강 소결로	0.5
철강 전기아크로	0.5
알루미늄 제조시설	0.5

※ 철강 소결로 : 표준산소 15%적용

※ 철강 전기아크로, 알루미늄 : 산소보정안함

나. 폐수로 배출되는 다이옥신 배출허용기준 : 10 pg-TEQ/L

20



잔류성유기오염물질 배출시설 관리

● 배출허용기준(시행규칙 [별표3])

3. 동 제조시설 및 시멘트 제조시설

가. 배기가스로 배출되는 다이옥신 배출허용기준 (단위 : ng-TEQ/Sm³)

대상시설	배출허용기준
시멘트 소성로	0.1
동 제조시설	1.0

※ 시멘트 소성로 : 표준산소 13%적용

※ 동 제조시설 : 산소보정안함

나. 폐수로 배출되는 다이옥신 배출허용기준 : 10 pg-TEQ/L

21



잔류성유기오염물질 배출시설 관리

● 배출허용기준(시행규칙 [별표3])

4. 석유화학계 기초 화학물질 제조시설

가. 폐수로 배출되는 다이옥신 배출허용기준 (단위 : pg-TEQ/L)

대상시설	배출허용기준
이염화에틸렌·염화비닐 제조시설	50

※ 배출허용기준(폐수) 적용 예외 사업장

- 「물환경보전법」 제33조 제1항 단서 및 제2항에 따라 설치되는 폐수 무방류배출시설의 경우에는 폐수배출허용기준 준수 의무를 면제

22



잔류성유기오염물질 배출시설 관리

● 잔류성유기오염물질 자가측정제도(제19조)

- 배출사업자는 환경오염공정시험기준에 따라 스스로 측정하거나, 환경부령으로 정하는 측정기관으로 하여금 측정해야 할 의무가 있음
- 측정결과를 기록하여 5년 동안 보존하여야 함(측정일로부터 5년)
- 위반 시 과태료 100~1000만원 (잔류법 시행령 [별표5])

※ 시행규칙 14조에서 규정하고 있는 측정기관

- 한국환경공단법에 따른 한국환경공단
- 보건환경연구원법에 따른 보건환경연구원 중 국립환경과학원장이 고시한 보건환경연구원
- 그 밖에 국립환경과학원장이 정하여 고시하는 기관

23



잔류성유기오염물질 배출시설 관리

● 잔류성유기오염물질 측정주기 (시행규칙 [별표6])

1. 측정대상 : 시행규칙 [별표 1]에 규정된 배출시설
2. 측정물질 : 다이옥신 및 퓨란
3. 측정매체 : 배기가스, 폐수
4. 측정의 주기 및 횟수
 - 1) 소각시설
 - 가) 시간당 처리능력이 2톤 이상 : 1회/6개월 이상
 - 나) 시간당 처리능력이 200kg이상 2톤 미만 : 1회/12개월 이상
 - 다) 시간당 처리능력이 25kg이상 200kg 미만 : 1회/24개월 이상

24



잔류성유기오염물질 배출시설 관리

● 잔류성유기오염물질 측정주기 (시행규칙 [별표6])

2) 소각시설을 제외한 배출시설

가) 다이옥신발생량 연간 25g-TEQ 이상 : 1회/6개월 이상

나) 다이옥신발생량 연간 4g-TEQ 이상 25g-TEQ 미만 : 1회/12개월 이상

다) 다이옥신발생량 연간 4g-TEQ 미만 : 1회/24개월 이상

※ 연간 다이옥신 발생량과 배출량은 다음의 계산식에 따라 산정한다.[비고참조]

연간 다이옥신 발생량(g/년)

$$= \text{다이옥신 배출계수}(\mu\text{g-TEQ/톤}) / [1 - (\text{방지시설 설계효율}(\%) / 100)] \times \text{최대 연간활동도} \times 10^{-6}$$

3) 폐수 부문

가) 이염화에틸렌·염화비닐 제조시설 : 1회/6개월 이상

나) '가'를 제외한 배출시설 : 1회/12개월 이상



잔류성유기오염물질 배출시설 관리

● 과태료의 부과기준 (시행령 [별표 5])

위반행위	근거 법조문	과태료 금액		
		1차 위반	2차 위반	3차 이상
가. 법 제19조제1항을 위반하여 잔류성오염물질을 측정하지 않거나 그 기록을 보존하지 않거나 거짓으로 기록·보존한 경우	법 제37조 제1항 제1호			
1) 잔류성오염물질을 공정시험방법에 따라 측정하지 않은 경우 가) 배기가스의 다이옥신을 측정하지 않은 경우 나) 폐수의 다이옥신을 측정하지 않은 경우		500	700	1,000
2) 법 제19조제1항 전단에 따라 잔류성오염물질의 측정 결과를 보존하지 않거나 거짓으로 기록·보존한 경우		100	200	300
3) 법 제19조제1항 후단에 따른 잔류성오염물질의 범위, 측정시기 및 측정횟수 등을 위반한 경우		200	300	500



잔류성유기오염물질 배출시설 관리

● 제34조(벌칙)

- 다음 각 호의 어느 하나에 해당하는 자는 2년 이하의 징역 또는 2천만원 이하의 벌금에 처한다.
- 잔류성유기오염물질 측정명령, 주변지역의 영향조사명령을 이행하지 아니한 자
 - ※ 법 제19조제3항에 따라 배출사업자가 자가측정을 하지 않는 경우 1개월의 범위 내에서 측정을 명령할 수 있으며, 이를 위반 시 과태료가 아닌 벌칙 부과

27



잔류성유기오염물질 배출시설 관리

● 잔류성유기오염물질 주변지역 영향조사(제19조)

- 대통령령이 정하는 규모 이상의 배출시설은 주변지역에 미치는 영향을 3년마다 단독 또는 공동으로 조사하거나 환경부령으로 정하는 측정기관으로 하여금 조사하게 하고 그 결과를 환경부장관에게 제출하여야 함.
- 영향조사 미 실시/결과미제출시 1000만원 이하 과태료(시행령 [별표 5])

● 영향조사 의무 대상자(시행령 제21조)

- 하루 최대 생산능력이 5천 톤 이상인 철강 소결로
- 하루 최대 생산능력이 3천 톤 이상인 철강 전기로
- 하루 최대 생산능력이 1만 2천 톤 이상인 시멘트 소성로
- 하루 최대 생산능력이 50톤 이상인 동 압연, 압출 및 연신 시설

※ 사업장 내 여러 개의 배출시설 존재시 모두 합산

28



잔류성유기오염물질 배출시설 관리

● 과태료의 부과기준 (시행령 [별표 5])

위반행위	근거 법조문	과태료 금액		
		1차 위반	2차 위반	3차 이상
나. 법 제19조제2항을 위반하여 주변지역에 미치는 영향을 조사하지 않거나 그 결과를 제출하지 않은 경우	법 제37조 제1항 제1호			
1) 법 제19조제2항에 따라 주변지역에 미치는 영향을 조사하지 않은 경우		500	700	1,000
2) 법 제19조제2항 후단에 따른 조사의 방법·범위 등을 위반한 경우		200	300	500
3) 주변지역에 미치는 영향조사의 결과를 30일 이내에 제출하지 않은 경우		100	200	300

29



잔류성유기오염물질 배출시설 관리

● 제34조(벌칙)

- 다음 각 호의 어느 하나에 해당하는 자는 2년 이하의 징역 또는 2천만원 이하의 벌금에 처한다.
- 잔류성유기오염물질 측정명령, 주변지역의 영향조사명령을 이행하지 아니한 자
- ※ 법 제19조제3항에 따라 배출사업자가 영향조사를 하지 않는 경우 6개월의 범위 내에서 영향조사를 명령할 수 있으며, 이를 위반 시 과태료가 아닌 벌칙 부과

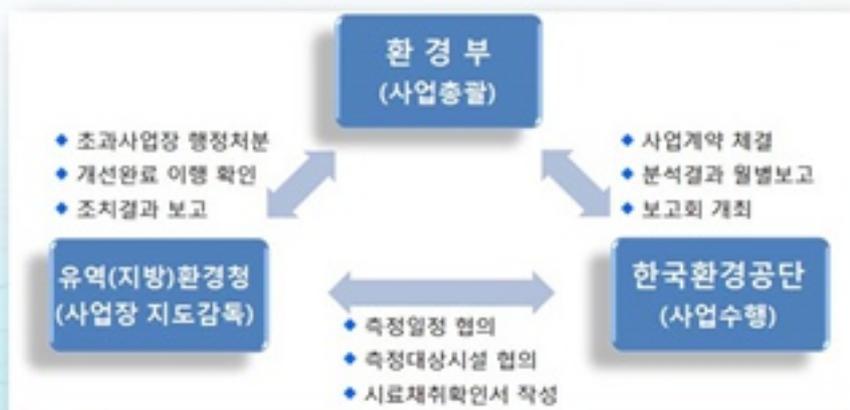
30



잔류성유기오염물질 배출시설 관리

● 다이옥신 배출허용기준 검사(제29조)

- 환경부령으로 정하는 사항에 관한 보고나 자료제출을 명령할 수 있으며 관계 공무원으로 하여금 그 시설이나 사업장에 출입하여 배출허용기준 준수여부 등을 확인하기 위하여 시료를 채취하거나 관계 서류, 시설 또는 장비 등을 검사하게 할 수 있다.



31



잔류성유기오염물질 배출시설 관리

● 과태료의 부과기준 (시행령 [별표 5])

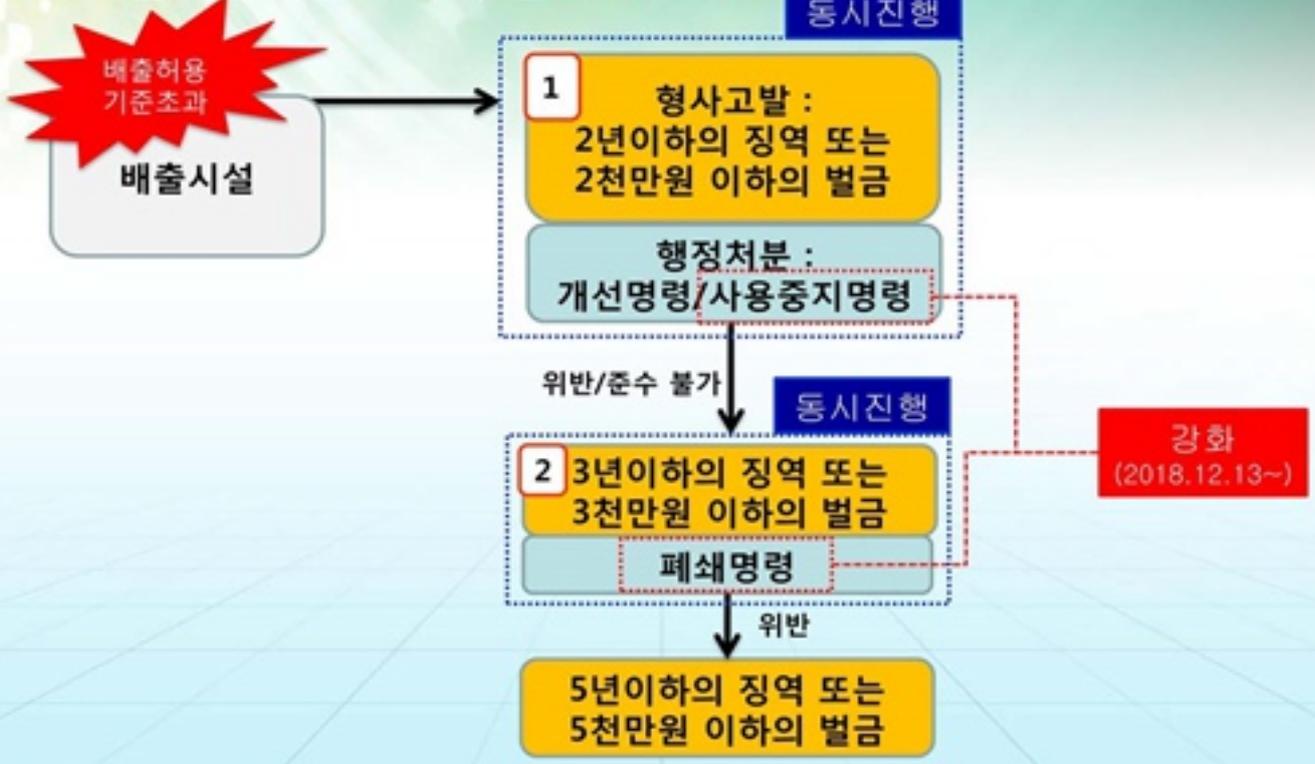
위반행위	근거 법조문	과태료 금액		
		1차 위반	2차 위반	3차 이상
아. 법 제29조제1항에 따른 보고·자료제출을 하지 않거나 거짓으로 보고·자료제출을 한 경우	법 제37조 제3항	100	100	100
자. 법 제29조제2항에 따른 관계 공무원의 출입·시료채취·검사를 거부·방해하거나 기피한 경우		100	100	100

32



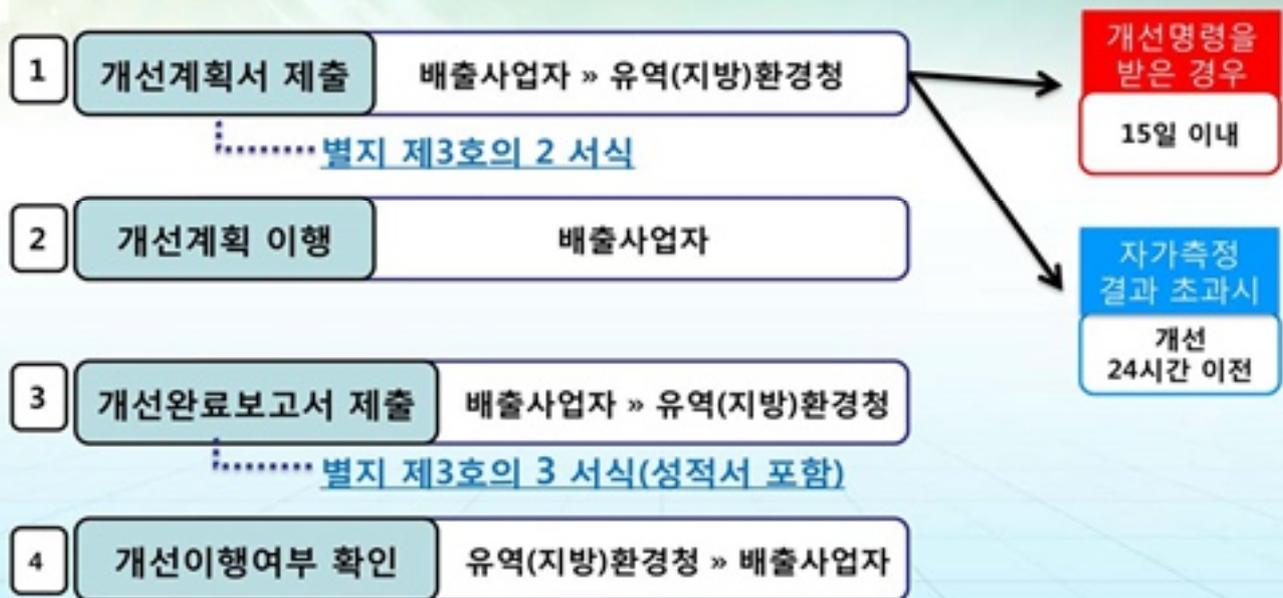
잔류성유기오염물질 배출시설 관리

● 배출허용기준초과시 절차(제16조)



잔류성유기오염물질 배출시설 관리

● 배출허용기준 초과시 조치사항(시행규칙 제8조~제10조의 2)





잔류성유기오염물질 배출시설 관리

● 제36조(양벌규정)

- 법인의 대표자나 법인 또는 개인의 대리인, 사용인, 그 밖의 종업원이 그 법인 또는 개인의 업무에 관하여 제32조부터 제35조까지의 어느 하나에 해당하는 위반행위를 하면 그 행위자를 벌하는 외에 그 법인 또는 개인에게도 해당 조문의 벌금형을 과(科)한다. 다만, 법인 또는 개인이 그 위반행위를 방지하기 위하여 해당 업무에 관하여 상당한 주의와 감독을 게을리하지 아니한 경우에는 그러하지 아니하다.

35



잔류성유기오염물질 배출시설 관리

● 제17조(과징금처분)

- 환경부장관은 배출사업자에게 제16조제1항의 규정에 따라 사용중지명령을 하여야 하는 경우로서 그 시설의 사용을 중지시키면 주민의 생활, 대외적 신용, 고용, 물가 등 국민경제와 그 밖의 공익에 현저한 지장을 줄 우려가 있다고 인정되는 경우에는 사용중지명령에 갈음하여 3억원 이하의 과징금을 부과할 수 있다.

● 과징금의 부과기준(시행령 제19조)

- 과징금 = 사용중지 일수 × 1일당 부과금액 × 사업장 규모별 부과계수
- 1일당 부과금액 : 500만원. 부과계수는 시행규칙 별표5

36



잔류성유기오염물질 배출시설 관리

● 사업장 규모별 부과계수(시행규칙 [별표 5])

구 분		부과계수
배기가스로 배출되는 다이옥신배출 허용기준을 준수하지 못한 경우	가. 다이옥신 발생량의 합계가 연간 25g-TEQ 이상인 배출시설(소각시설을 제외한다) 및 시간당 처리능력이 2톤 이상인 소각시설	2.0
	나. 다이옥신 발생량의 합계가 연간 4g-TEQ 이상 25g-TEQ 미만인 배출시설(소각시설을 제외한다) 및 시간당 처리능력이 200킬로그램 이상 2톤 미만인 소각시설	1.0
	다. 다이옥신 발생량의 합계가 연간 4g-TEQ 미만인 배출시설(소각시설을 제외한다) 및 시간당 처리능력이 25kg 이상 200kg미만인 소각시설	0.5
폐수로 배출되는 다이옥신 배출허용기준을 준수하지 못한 경우		0.5

37



IV

잔류성유기오염물질 관리법 개정사항

1) '18.12.13 개정사항

2) '19. 4.17 개정사항

38



잔류성유기오염물질 관리법령 개정사항

● 잔류성유기오염물질 관리법 개정

[개정목적]

- ✓ 다이옥신 배출허용기준 초과사업장이 개선명령 이행기간에도 공장을 가동하여 다이옥신을 지속적으로 배출함
- ✓ 배출허용기준을 만족할 때까지 배출시설의 운영을 중지시키고, 이를 위반할 경우 처벌규정을 두어 다이옥신 배출시설 관리를 강화함

[개정내용]

- ✓ 제16조1항 (기존)개선명령 ⇒ (개정) 원칙적 사용중지(6개월 이내)
경미한 경우 개선명령('18.12.13 시행)
- ✓ 제16조3항 (신설)사용중지·폐쇄 사업장에 대한 배출시설 공표('19.4.17 시행)

39



잔류성유기오염물질 관리법 개정사항

1) '18.12.13 개정사항

● 잔류성유기오염물질 관리법 시행규칙 개정('18.12.13 시행)

[개정내용]

- ✓ 시행규칙 제8조제1항 및 별표 3의2신설을 통해 개선명령이 부과되는
“배출허용기준의 위반정도가 경미한 배출시설” 정의 신설
- ✓ 개선명령 이행기간(최초+연장) 단축
- (기존) 최대 1년 ⇒ (변경) 최대 4개월

40



잔류성유기오염물질 관리법 개정사항

1) '18.12.13 개정사항

● “배출허용기준의 위반정도가 경미한 배출시설(제8조1항)” 정의

[개선명령 대상 배출시설(시행규칙 별표 3의2)]

1. 단순정비 또는 조치를 통하여 60일 이내에 개선이 가능한 배출시설

- 1) 활성탄 흡착 공급설비의 외부공기 유입 차단을 위한 단순공사 또는 분사노즐 점검 및 청소가 필요한 경우
- 2) 여과집진기의 여과포 교체 및 정비가 필요한 경우
- 3) 세정탑의 세정수 또는 충전물의 청소, 교체가 필요한 경우
- 4) 반건식(건식) 반응 설비의 노즐 및 분사장치 정비가 필요한 경우
- 5) 소각로의 연소공기 공급 노즐 및 밸브 등의 정비가 필요한 경우
- 6) 기타 배출시설 운전원의 시설·장비에 대한 운전 미숙의 경우 등 단순 정비와 조치를 통해 개선이 가능한 경우

41



잔류성유기오염물질 관리법 개정사항

1) '18.12.13 개정사항

● “배출허용기준의 위반정도가 경미한 배출시설(제8조1항)” 정의

[개선명령 대상 배출시설(시행규칙 별표 3의2)]

2. 배출허용기준 초과수준이 100분의 30이하인 배출시설

다음 계산식에 따라 산출된 배출허용기준 초과 수준이 100분의 30 이하인 배출시설. 이 경우 배출허용기준 초과 수준은 소수점 넷째자리에서 반올림하여 산출한다.

$$\text{배출허용기준 초과 수준} = \frac{(\text{실제 측정된 수치} - \text{배출허용기준 수치})}{\text{배출허용기준 수치}} \times 100$$

42



잔류성유기오염물질 관리법 개정사항

1) '18.12.13 개정사항

● “행정처분기준(별표4제2호)”

개정안					
위반사항	근거 법령	행정처분기준			
		1차	2차	3차 이상	
가. 배출시설에서 배출되는 잔류성 유기오염물질의 정도가 배출 허용기준을 초과하는 경우 1) 별표 3의2 각 호의 어느 하나에 해당하는 배출시설 2) 1) 외의 배출시설	법 제16조 제1항 단서	개선명령	개선명령	사용중지	신설
		사용중지	사용중지	사용중지	개정
	법 제16조 제1항 본문	개선명령	개선명령	개선명령	기존
나. 법 제16조제1항에 따라 받은 사용중지명령을 이행하지 아니한 경우	법 제16조 제2항	폐쇄			

43



잔류성유기오염물질 관리법 개정사항

1) '18.12.13 개정사항

● [별표4] 제1호 일반기준의 위반 횟수별 행정처분 가중처분 규정 개정

- 행정처분의 가중처분은 최근 2년간 같은 위반행위에 대해 적용하는 것에 2가지 의미로 해석되어 집행상 혼란 초래

1. (감설) 행정처분을 받고 2년 내 같은 위반행위를 한 경우 종전 처분 보다 가중 처분하는 것이 취지에 부합
2. (을설) 위반행위 적발일을 기준으로 최근 2년 내의 행정처분 횟수를 반영해야함

➡ 감설로 개정(법제처 일괄 정비 사항)

※ (현행) 적발일을 기준으로 2년 내에 같은 위반행위가 1번 있으면 2차 행정처분 → (개정) 적발일을 기준으로 2년 내에 같은 위반행위에 대한 2차 행정처분이 있었다면(1차 행정처분은 2년 경과) 3차에 해당하는 행정처분 부과

44



잔류성유기오염물질 관리법 개정사항

1) '18.12.13 개정사항

● 위반 횟수별 행정처분 가중처분규정(예시)

- 적발일을 기준으로 2년 내에 같은 위반행위에 대한

2차 행정처분이 있었다면(1차 행정처분은 2년 경과) 3차에 해당하는 행정처분 부과

배출허용기준 초과 시 직전 2년 이내 행정처분 횟수에 따라 행정처분 횟수 누적적용



2년 이내 초과해야만 차수가 누적, 누적되더라도 개선명령만 반복



45



잔류성유기오염물질 관리법 개정사항

2) '19. 4.17 개정사항

● 잔류성유기오염물질 관리법 및 하위법령 개정('19.4.17 시행)

[개정목적] 배출시설 인근 주민 등 국민 알 권리 제고(법 제16조제3항)

[개정내용]

✓ 법 제16조제3항 신설 : 공표 근거 마련

✓ 시행령 제24조 제2호의 2 신설 : 행정처분 공표 권한 위임

제24조(권한의 위임) 환경부장관은 법 제31조 제1항에 따라 다음 각 호의 권한을 유역환경청장 또는 지방환경청장에게 위임한다.

2의2. 법 제16조 제3항에 따른 행정처분의 공표

✓ 시행규칙 제11조의2 신설 : 행정처분 확정 시 환경청 홈페이지 등에 게재

46



잔류성유기오염물질 관리법 개정사항

2) '19. 4.17 개정사항

● 잔류성유기오염물질 관리법 시행규칙 개정('19.4.17 시행)

[개정목적 및 내용]

- ✓ 배출시설 자가측정제도 합리화
- ✓ 시행규칙 [별표 6] '제4호 가목' 신설

가. 공통사항

- 1) 측정주기는 배출시설 최초 가동일부터 기산하고, 기산일부터 나목 및 다목의 구분에 따른 측정 주기에 해당하는 기간의 종료일 전후 30일의 기간(이하 "측정 기간"이라 한다) 내에 측정해야 한다.
최초 측정이 아닌 경우에는 마지막 측정일을 기산일로 본다.
- 2) 조업물량 감소, 시설개선 등의 사유로 측정기간 중에 배출시설을 가동하지 않거나 배출시설 사용을 중지해야 하는 경우에는 재가동일로부터 30일 이내에 측정해야 한다.

47



잔류성유기오염물질 관리법 개정사항

2) '19. 4.17 개정사항

● 잔류성유기오염물질 관리법 시행규칙 부칙('19.4.17 시행)

[개정목적 및 내용]

- ✓ 기존 및 개정된 산정방법의 기산일, 측정기간이 상이함에 따른 혼란 방지
- ✓ 기존 산정방법에 따라 '19.4.17~10.16 사이에 측정기한이 포함되는 경우 기존에 산정한 기한 내 측정하고 다음 측정부터 개정규정 적용함
- ✓ 잔류성유기오염물질 관리법 시행규칙 부칙

제2조(측정에 관한 경과조치) 이 규칙 시행 당시 잔류성유기오염물질의 측정시기가 부칙 제1조 단서에 따른 시행일로부터 6개월 이내에 포함되어 있는 경우 그 측정시기는 별표 6 제4호 가목1)의 개정규정에도 불구하고 종전의 규정에 따른다.

구 분	기 준	개 정('19.4.17일 시행)
기산일	최초 가동일	신규 시설은 최초 가동일 , 이후 마지막 측정일
측정기간	해당 측정주기 이내	기산일로부터 측정주기에 해당하는 기간의 종료일 전후 30일

48



잔류성유기오염물질 관리법 개정사항

2) '19. 4.17 개정사항

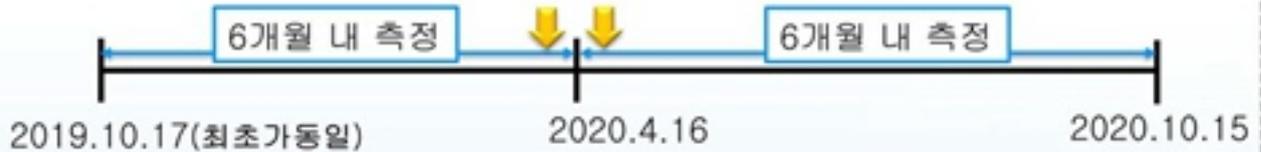
※ 기존/개정 측정주기 비교(예시)

[A사]

- 1. 배출시설 분류 : 소각시설
- 2. 최초 가동개시일 : 2019년 10월 17일
- 2. 다이옥신 자가측정 주기 : 6개월

↔ = 측정기간 ↓ = 측정일

기존 : 자가측정의 취지 반영 미흡



개정 : 측정주기에 따른 지속관리 가능



잔류성유기오염물질 관리법 개정사항

2) '19. 4.17 개정사항

※ 부칙 설정에 따른 다이옥신 배출시설 자가측정 주기산정 예시(6개월 주기)

적용예시 [측정에 관한 경과조치 기간] '19.4.17~'19.10.16 ↔ = 측정기간 ↓ = 측정일



[6개월 주기]

기존 산정방법에 따른 측정기간이 '18.11.16~'19.5.17과 '19.5.18~11.17인
 사업장은 경과조치 기간인('19.4.17~'19.10.16)을 포함하므로 기존의 산정방법에 따라
 '19.5.18과 '19.11.17이내에 측정하고 그 다음 측정부터 개정 규정 적용





잔류성유기오염물질 관리법 개정사항

2) '19. 4.17 개정사항

※ 부칙 설정에 따른 다이옥신 배출시설 자가측정 주기산정 예시(1년 주기)

적용예시

[측정에 관한 경과조치 기간] '19.4.17~'19.10.16

← =측정기간

↓ =측정일



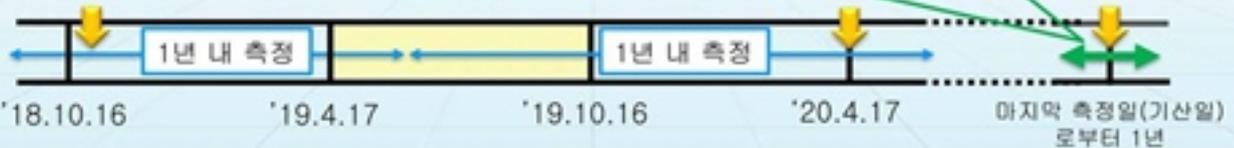
[1년 주기]

기존 산정방법에 따른 측정기간이 '18.7.1~'19.6.30과 '19.7.1~'20.6.30인 경우

두 측정주기가 모두 경과조치 기간인('19.4.17~'19.10.16)을 포함하므로

기존의 산정방법에 따라 '19.6.30과 '20.6.30이내에 측정하고 그 다음 측정부터 개정 규정 적용

마지막 측정일이 '20.4.17인 경우 1년이 되는 '21.4.16의 ±30일 내 측정



잔류성유기오염물질 관리법 개정사항

2) '19. 4.17 개정사항

※ 부칙 설정에 따른 다이옥신 배출시설 자가측정 주기산정 예시(2년 주기)

적용예시

[측정에 관한 경과조치 기간] '19.4.17~'19.10.16

← =측정기간

↓ =측정일



[2년 주기]

기존 산정방법에 따른 측정기간이 '17.7.1~'19.6.30과 '19.7.1~'21.6.30인 경우

두 측정주기가 모두 경과조치 기간인('19.4.17~'19.10.16)을 포함하므로

기존의 산정방법에 따라 '19.6.30과 '21.6.30이내에 측정하고 그 다음 측정부터 개정 규정 적용

마지막 측정일이 '21.6.30인 경우 2년이 되는 '23.6.29의 ±30일 내 측정





잔류성유기오염물질 관리법 개정사항

2) '19. 4.17 개정사항

※ 경과조치 기간 종료 후 측정기간 산정 예시

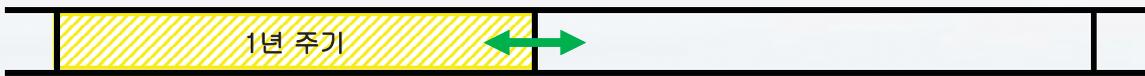
- 최초 가동개시일 또는 마지막 측정일 : 2020년 1월 1일
- 측정주기 종료일 전후 30일 내에 측정

←→ : 측정기간

적용예시 [기산일 가정] '20.1.1.이 최초 가동일 또는 마지막 측정일인 사업장



측정기간 : 기산일로부터 6개월이 종료되는 '20.6.30일의 전후 30일(60일)인 '20.5.31~'20.7.29



측정기간 : 기산일로부터 1년이 종료되는 '20.12.31일의 전후 30일(60일)인 '20.12.1~'21.1.29



측정기간 : 기산일로부터 2년이 종료되는 '21.12.31일의 전후 30일(60일)인 '21.1.29~'22.1.29

감사합니다



2. 다이옥신 측정·분석방법

공통교육 / 연 상 민

다이옥신 측정·분석방법

2019년 6월

화학물질관리처 POPs배출원조사부

연상민



목 차

1. 전과정 소개(시료채취~성적서 발행)
2. 다이옥신 시료채취
3. 다이옥신 전처리
4. HRGC/HRMS 기기분석
5. 정도관리

1. 전과정 소개[시료채취~성적서 발송]

1. 전과정 소개[시료채취~성적서 발행]

전과정 소개

총 소요시간 : 30일(시료채취~성적서 발행)



자료검토

1일 소요



기기분석

6~7일 소요



전처리

5~7일 소요



시료채취

1일 소요

2. 다이옥신 시료채취

2. 다이옥신 시료채취

시료채취 1

Isokinetic Sampling(등속흡인)

● 등속흡인 (Isokinetic Sampling)

- $V_s = V_n$, 정상상태

V_s : Stack Gas Velocity

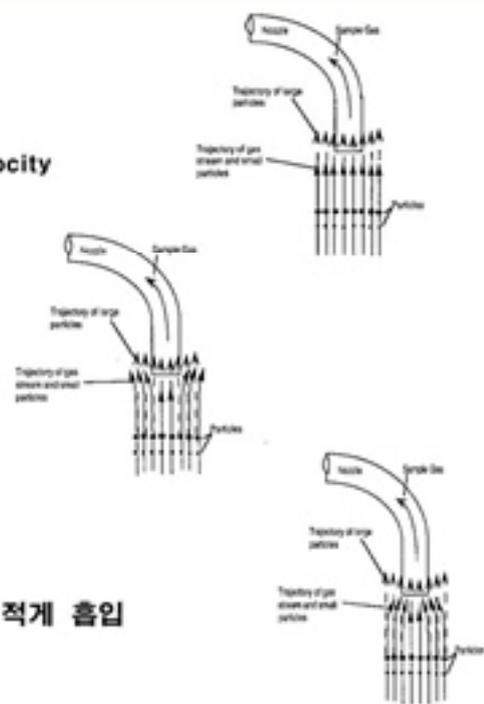
V_n : Nozzle Gas Velocity

- $V_s > V_n$, 흡입유속이 약할 때

- % I (Isokinetic rate) < 100%
- 가스는 배출가스 자체의 유속으로 적게 흡입되는 반면에 입자는 관성의 힘으로 그대로 흡입
- 결국, 입자의 농도는 **높게 평가**

- $V_s < V_n$, 흡입유속이 강할 때

- % I (Isokinetic rate) > 100%
- 가스는 많이 흡입되는 반면에 입자는 관성 때문에 적게 흡입
- 결국, 입자의 농도는 **낮게 평가**



2. 다이옥신 시료채취

시료채취 2

POPs 공정시험기준

● ES 10101.a 배출가스의 시료채취 및 보존방법



● ES 10102.a 수질의 시료채취 및 보존방법



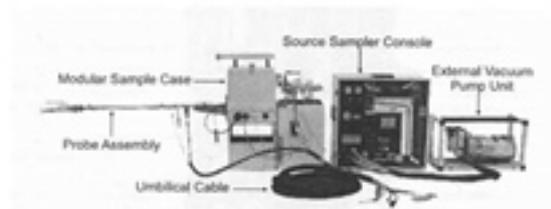
2. 다이옥신 시료채취

시료채취 3

시료채취 과정



시료채취
평균 7 hr



2. 다이옥신 시료채취

시료채취 4

배출가스 시료채취 장치

A: 굴뚝
B: 배출가스 흐름방향
C: 흡입관
D: S형 피토우관
E: 이차지 필터
F: 열전도 온도계
G: 연결관
H: 임핀저 (중류수)
I: 임핀저 (공명)
J: 흡착관
K: 임핀저 (다이에틸렌글라이콜)
L: 임핀저 (공명)
M: 임핀저 (제습용 실리카겔)
N: 진공게이지
O: 주 조정밸브
P: 바이패스
Q: 온도계
R: 전석가스미터
S: 전석가스미터
T: 오리피스
U: 오리피스 마노메타

2. 다이옥신 시료채취

시료채취 5

시료채취 간 주요점검사항

구 분		기 준
Stack Sampler	자체누설시험	15.2 inHg(0.5L/min) 유지능력(1~3 min 유지)
Leak Check	압력유지	임핀저 증류수 물방울(1초 5방울, 1초 1방울, 5초 1방울)
동속흡인	동속흡인계수	95 % ~ 105 %
	5분 평균값 초과	100±5 초과횟수(0 ~ 5회)
	누적계수	100±5 초과횟수(0 ~ 5회)
시료냉각 유지	흡수액 온도	흡수액 냉각 유지 여부(30°C 이하)
측정공 기밀유지	측정공 공기 이동	연기 혹은 불꽃의 파동(상부로 직상승 확인)
측정공 수평유지	수평자	수평자 눈금 위치로 판단(경계선 정중앙 확인)

3. 다이옥신 전처리

3. 다이옥신 전처리

전처리 1

POPs 공정시험기준(전처리, 기기분석 공통)

- ES 10902.1a 배출가스 시료 중 비의도적 잔류성유기오염물질 동시 시험기준



- ES 10905.1a 폐수 시료 중 비의도적 잔류성유기오염물질 동시 시험기준



3. 다이옥신 전처리

전처리 2

전처리 과정

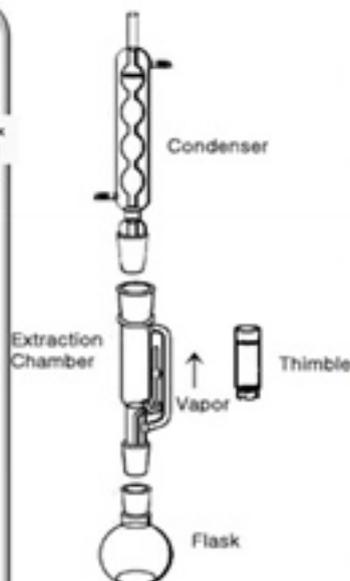
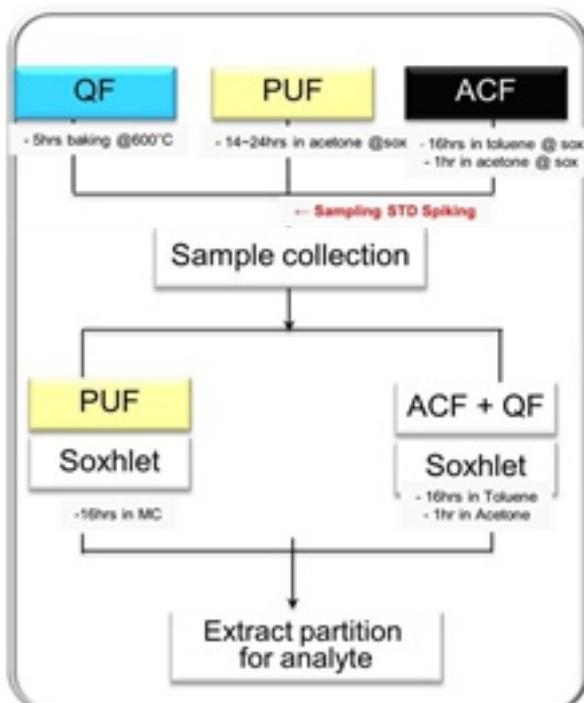


3. 다이옥신 전처리

전처리 3

추출 - 배출가스

- 배출가스 시료 중 분석대상물질(Dioxins, OCP, Co-PCB 등)을 얻어내는(추출) 과정



Soxhlet 환류세척(7~8hr)



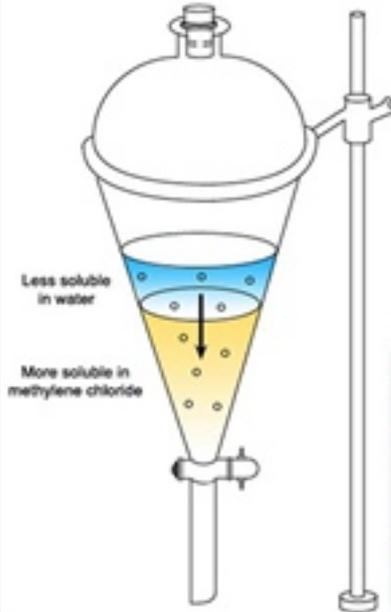
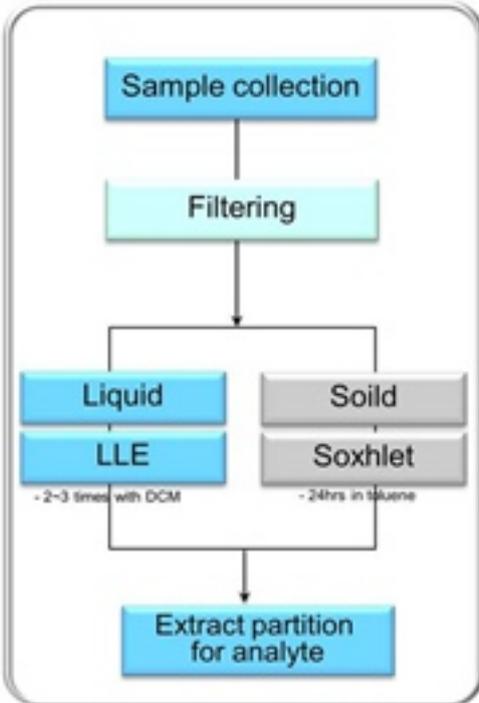
배출가스시료 Soxhlet 추출

3. 다이옥신 전처리

전처리 4

추출 - 폐수

- 폐수 시료 중 분석대상물질(Dioxins, OCP, Co-PCB 등)을 얻어내는(추출) 과정

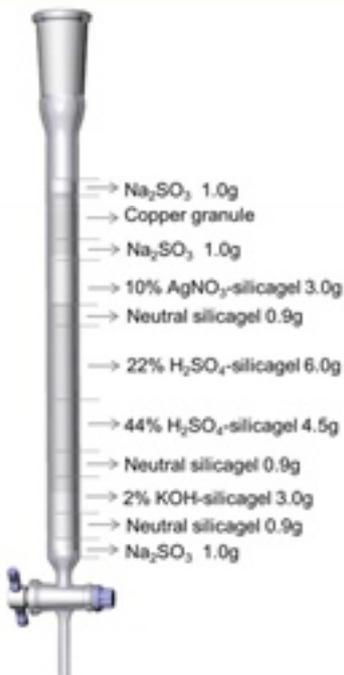


3. 다이옥신 전처리

전처리 5

정제 - 다층 실리카겔

- 추출한 시료에서 분석에 영향을 끼치는 방해물질을 제거하는(정제) 과정



정제 효과

황함유화합물, DDE, 지방족탄화수소류
 착색물질, PAHs, 불포화탄화수소, 프탈산
 에스테르, 일부 유기화합물
 페놀류, 산성물질, 지질, 단백질 등 제거

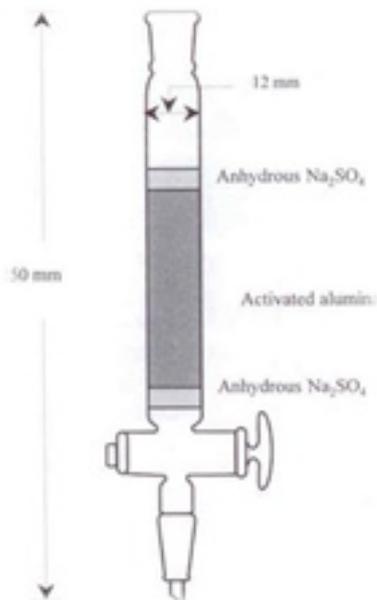


3. 다이옥신 전처리

전처리 6

정제 - 알루미나

- 추출한 시료에서 분석에 영향을 끼치는 방해물질을 선택적으로 제거하는(정제) 과정



● 목적

: 극성을 이용한 Dioxin과 Co-PCBs 선택적정제

: 낮은 극성 - Co-PCBs

: 높은 극성 - Dioxin

● 정제 효과

: 저극성 물질, PCBs, PCN, 유기염소계농약류

3. 다이옥신 전처리

전처리 7

농축 및 최종시료

- 추출과 정제가 끝난 시료를 최종적으로 기기분석하기 위한 양(약 30 μ L) 으로 농축

1. 시료 농축



2. 최종시료



3. 분 석



4. HRGC/HRMS 기기분석

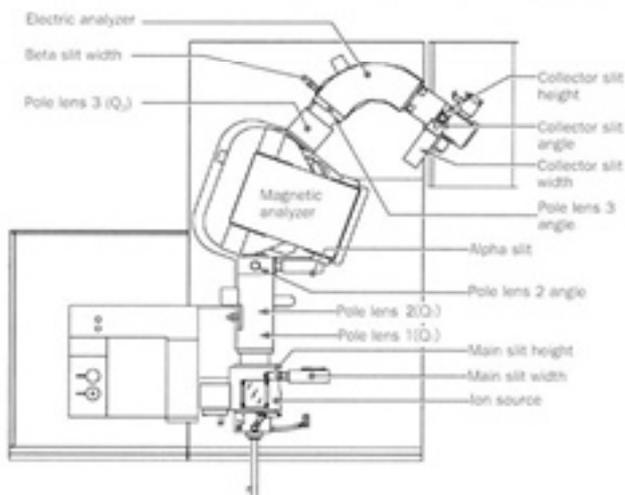
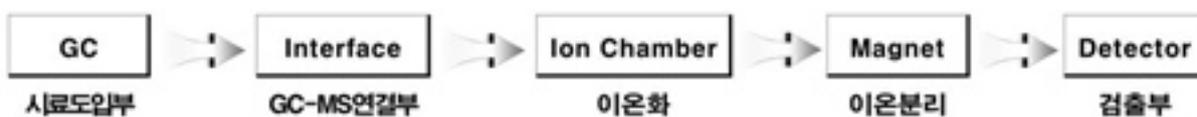
4. HRGC/HRMS 기기분석

기기분석 1

HRGC/HGMS 구성

가스크로마토그래프
GC (Agilent, 6890N, USA)

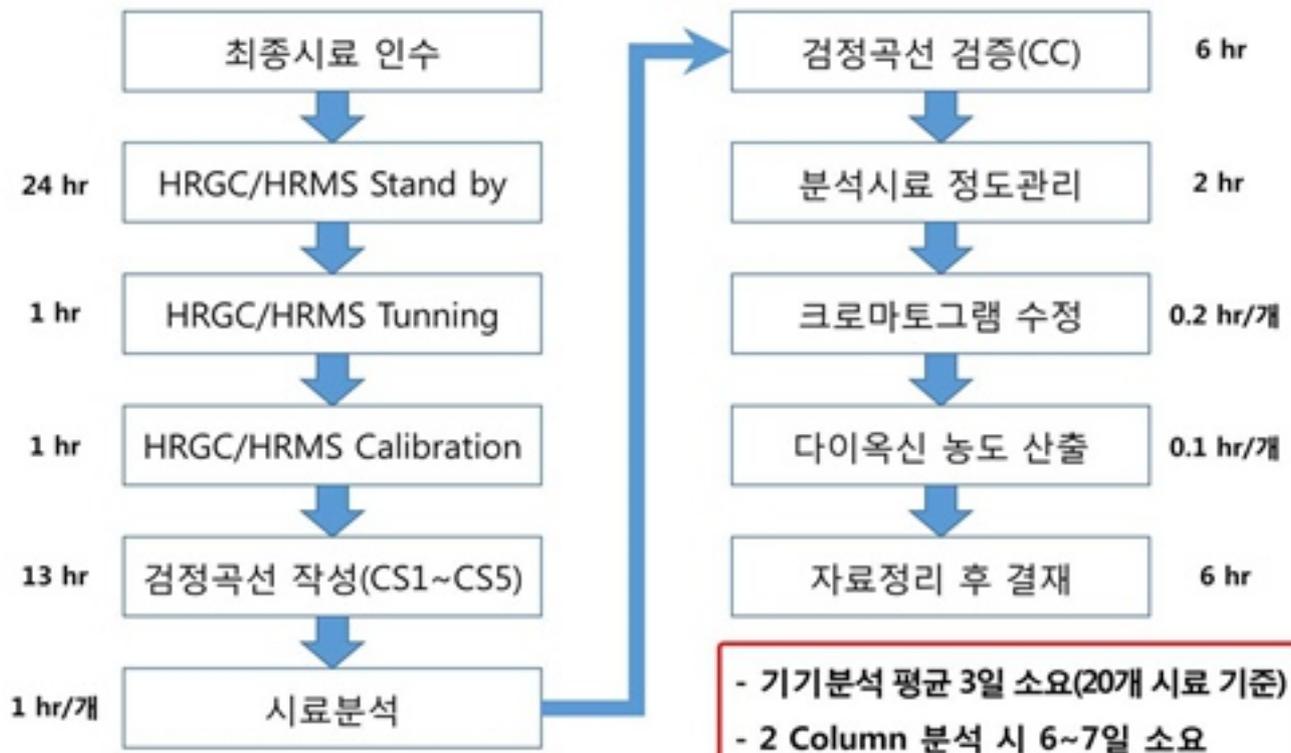
고분해능질량분석계
HRMS(JEOL, JMS-800D, Japan)



4. HRGC/HRMS 기기분석

기기분석 2

HRGC/HRMS 분석방법



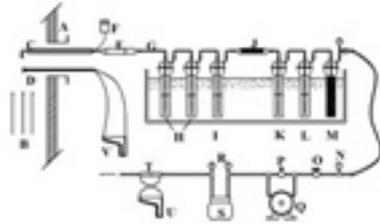
5. 정도관리

5. 정도관리

정도관리 1

측정·분석의 신뢰성 확인

1) 시료채취용 표준물질 : 시료채취방법의 신뢰성



2) 정제용 표준물질 : 전처리과정의 신뢰성



- Na₂SO₃ 1.0g
- Copper granule
- Na₂SO₃ 1.0g
- 10% AgNO₃-silicagel 3.0g
- Neutral silicagel 0.9g
- 22% H₂SO₄-silicagel 6.0g
- 44% H₂SO₄-silicagel 4.5g
- Neutral silicagel 0.9g
- 2% KOH-silicagel 3.0g
- Neutral silicagel 0.9g
- Na₂SO₃ 1.0g

3) 실린지 첨가용 표준물질 : 분석의 정확성



5. 정도관리

정도관리 2

표준물질

시료채취용	정제용	실린지 첨가용	비 고	
37Cl-2378TCDD - 시료채취방법의 신뢰성	13C-2378TCDD			
	13C-12378PCDD			
	13C-123478HxCDD			
	13C-123678HxCDD			
	13C-1234678HpCDD			
	13C-12346789OCDD			
	13C-2378TCDF	13C-1234TCDD		- 정량은 1:1로 함
	13C-12378PCDF	13C-123789HxCDD		- OCDF는 OCDD로 정량
	13C-23478PCDF			- 실린지 1234는 T&PCDD
	13C-123478HxCDF		- 분석방법의 재현성 및 정확성 확인	- 123789는 Hx&Hp&OCDD
	13C-123678HxCDF			
	13C-123789HxCDF			
	13C-234678HxCDF			
	13C-1234678HpCDF			
	13C-1234789HpCDF			
	- 전처리과정의 신뢰성			

5. 정도관리

정도관리 3

바탕시료(blank)

• 바탕시료 검증

- Field blank [시료채취 현장에서 사용하지 않은 QF, PUF, ACF 오염 여부 확인]
- Glass blank [전처리 과정에서 사용하는 유리초자류 오염 여부 확인]
- Lab blank [전처리 과정에서의 재현성 및 정확성 확인]

구 분	분석결과	비 고
Field blank	불검출	QF, PUF+ACF 추출, 정제
Glass blank	불검출	전처리 전과정 초자 회수 후 추출, 정제
Lab blank	불검출	전처리 사용 세정수, 유기용매 추출, 정제

5. 정도관리

정도관리 4

외부/내부 검증

• [외부 검증]숙련도시험

- 국립환경과학원 측정분석센터 주관(1회 이상/년)
 - 평가항목: 다이옥신 시료채취/다이옥신 분석
 - 평가일정: 시료채취 4월/ 분석 7월
 - 평가방법: 환경분야 시험·검사 등에 관한 법률 시행규칙 제17조3제1항

• [내부 검증]내부정도관리

- 내부숙련도시험 실시
 - 수행일정: 2018년 6월 실시(2019년 6월 예정)
 - 수행방법: 인증표준물질(CRM) 전처리, 기기분석 후 정확도(%), 정밀도(%) 확인
- 방법검출한계(MDL) 실시
 - 수행일정: 2018년 12월 실시(2019년 11월 예정)
 - 수행방법: 수질, 토양 CS2 농도 수준으로 전처리, 기기분석 후 방법검출한계(MDL), 정량한계(L0Q), 정확도(%), 정밀도(%) 확인

감사합니다



3. 다이옥신의 이해 및 제어방법

한강유역환경청, 원주지방환경청 / 조 두 환

다이옥신의 이해 및 제어방법



은평 환경플랜트

조두환

1

목 차

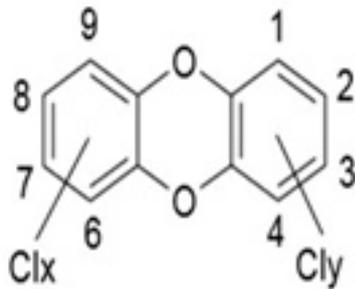


- I. 다이옥신이란?
- II. 다이옥신 제어방법
- III. 산업폐기물 소각시설 공정 및 다이옥신류 생성의 원인분석
- IV. 다이옥신 측정 분석 결과로 확인할 수 있는 사항
- V. 온도변화 및 유지관리 정도에 따른 다이옥신 배출농도
- VI. 소각시설 관리상태
- VII. 다이옥신 측정 시 운전요령
- VIII. 다이옥신 저감을 위한 종합의견

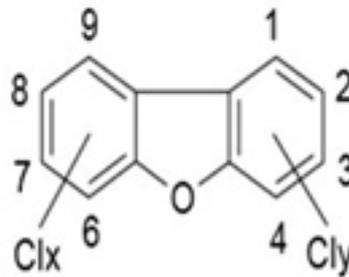
2

다이옥신이란?

■다이옥신의 구조



PCDD



PCDF

- 다이옥신 : 고리가 세 개인 방향족화합물에 여러 개의 염소가 붙어 있는 화합물
- 다이옥신의 종류

PCDDs : 가운데 고리에 산소원자가 두 개 포함된 다이옥신계 화합물(Poly-Chlorinated-Dibenzo-p-Dioxin)

PCDFs : 산소원자가 하나 포함된 퓨란계 화합물(Poly-Chlorinated-Dibenzo-furan)

PCBs : 다이옥신과 유사한 구조를 가진 12종을 다이옥신류라고 부름(Poly-Chlorinated-Biphenyls)

- 다이옥신은 이성체 중에서 염소를 4개~8개까지 가진 분자로 탄소, 산소, 염소로 구성
- 염소의 치환 위치 및 개수에 따라 이성체가 생성되며, 이성체 개수는 PCDDs 75개, PCDFs 135개

3

다이옥신이란?

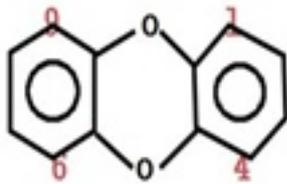
■다이옥신의 이성질체 수

PCDDs					PCDFs			
Cl	동족체	분자식	분자량	이성체	동족체	분자식	분자량	이성체
1	MCDD	$C_{12}H_7ClO_2$	218	2	MCDF	$C_{12}H_7ClO$	202	4
2	DCDD	$C_{12}H_6Cl_2O_2$	252	10	DCDF	$C_{12}H_6Cl_2O$	236	16
3	TrCDD	$C_{12}H_5Cl_3O_2$	286	14	TrCDF	$C_{12}H_5Cl_3O$	270	28
4	TeCDD	$C_{12}H_4Cl_4O_2$	320	22	TeCDF	$C_{12}H_4Cl_4O$	304	38
5	PeCDD	$C_{12}H_3Cl_5O_2$	354	14	PeCDF	$C_{12}H_3Cl_5O$	338	28
6	HxCDD	$C_{12}H_2Cl_6O_2$	388	10	HxCDF	$C_{12}H_2Cl_6O$	372	16
7	HpCDD	$C_{12}HCl_7O_2$	422	2	HpCDF	$C_{12}HCl_7O$	406	4
8	OCDD	$C_{12}Cl_8O_2$	456	1	OCDF	$C_{12}Cl_8O$	440	1
				75				135

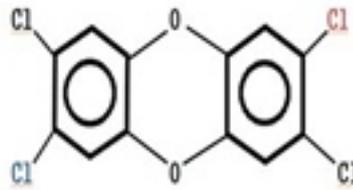
4

다ioxin이란?

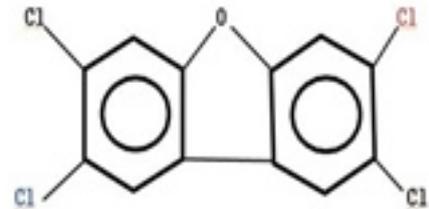
다ioxin 명명법



Dibenzo Dioxin



2,3,7,8 - Tetra Chlorinated Dibenzo Dioxin
(2,3,7,8 - TCDD)



2,3,7,8 - Tetra Chlorinated Dibenzo Furan
(2,3,7,8 - TCDF)

1	Mono	2	Di	3	Tri	4	Tera	5	Penta
6	Hexa	7	Hepta	8	Octa	9	Nona	10	Deca

5

다ioxin이란?

다ioxin의 독성(ng/sm³, ng TEQ/sm³)

- 다ioxin의 독성은 청산가리(KCN)에 비해 10,000배나 급성독성이 강하기 때문에 지금까지 인간이 만들어 낸 물질중에서 가장 독성이 강한물질로 알려져있다.
- 다ioxin과 퓨란의 여러 동족체들이 독성이 일정하지 않으므로 가장 독성이 강한 2,3,7,8-TCDD를 기준으로 다른 이성체의 독성을 상대적으로 평가하는 방법이다. 이를 독성등가환상당량(TEQ)이라고, 각 물질의 양을 동일한 작용을 갖는 TCDD의 양으로 환산하는 것으로 이 환산계수를 독성등가인자(TEF)라 한다.

$$TEQ = \sum (TEF \times 2,3,7,8\text{-치환이성질체의 농도})$$

6

다ioxin이란?

다ioxin의 독성(ng/sm³, ng TEQ/sm³)

Family	Isomers	Eadon'82	US-EPA'85	Nordic	International
TCDDs	2,3,7,8-	1	1	1	1
	others(21)	0	0.01	0	0
PCDDs	1,2,3,7,8-	1	0.5	0.5	0.5
	others(13)	0	0.005	0	0
HxCDDs	1,2,3,4,7,8-	0.03	0.04	0.1	0.1
	1,2,3,6,7,8-				
	1,2,3,7,8,9-	0	0.0004	0	0
	others(7)				
HpCDDs	1,2,3,4,6,7,8-	0	0.001	0.01	0.01
	others(1)	0	0.00001	0	0
OCDD	(1)	0	0	0.001	0.001
TCDFs	2,3,7,8-	0.33	0.1	0.1	0.1
	others(37)	0	0.001	0	0

다ioxin이란?

다ioxin의 독성(ng/sm³, ng TEQ/sm³)

Family	Isomers	Eadon'82	US-EPA'85	Nordic	International
PCDFs	1,2,3,7,8-	0.33	0.1	0.01	0.05
	2,3,4,7,8-			0.5	0.5
	others(26)	0	0.001	0	0
HxCDFs	1,2,3,4,7,8-	0.01	0.01	0.1	0.1
	1,2,3,6,7,8-				
	1,2,3,7,8,9-				
	2,3,4,6,7,8-	0	0.0001	0	0
	others(12)				
HpCDFs	1,2,3,4,6,7,8-	0	0.001	0.01	0.01
	1,2,3,4,7,8,9-	0	0.00001	0	0
	others(2)				
OCDD	(1)	0	0	0.001	0.001

다ioxin이란?

■ 우리나라 다ioxin의 배출허용기준(잔류성유기염물질 관리법 시행규칙 [별표3])

1) 소각시설(의료폐기물 소각시설 및 시간당 처리능력이 2톤 이상인 생활폐기물 소각시설은 제외) 단위:ng-TEQ/Sm³

구분	신설시설	기존시설
시간당 처리능력이 4톤 이상인 경우	0.1	1
시간당 처리능력이 4톤 미만 2톤 이상인 경우	1	5
시간당 처리능력이 2톤 미만 25킬로그램 이상인 경우	5	10

1. "신설시설"이란 2001년 1월 1일(시간당 처리능력 200킬로그램 미만인 시설은 2004년 7월 20일) 이후 폐기물관리법 제25조제2항에 따라 폐기물처리사업계획서의 적합 통보를 받거나 폐기물관리법 시행규칙 제29조제1항제2호라목에 해당하여 폐기물 관리법 제25조제11항에 따라 폐기물처리업의 변경허가를 받은 시설 또는 폐기물 관리법 제29조제2항에 따라 폐기물처리시설의 설치승인을 받거나 신고한 시설을 말한다.

2. 폐기물관리법 시행규칙 제15조에 따른 생활폐기물관리 제외지역의 생활폐기물 소각시설에 대하여는 소각시설 다ioxin 배출기준을 적용하지 아니한다.

2) 시간당 처리능력이 2톤 이상인 생활폐기물 소각시설 : 0.1ng-TEQ/Sm³

다ioxin이란?

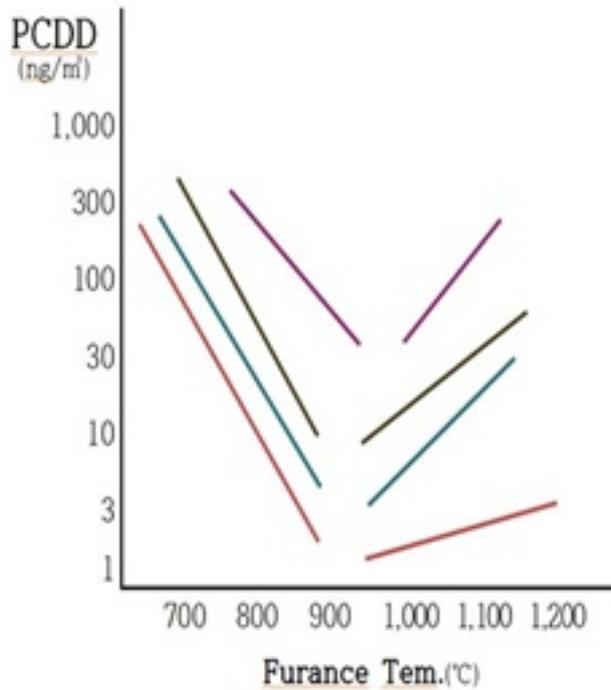
■ 해외 다ioxin의 배출기준

단위:ng-TEQ/Sm³

구분	미국	스웨덴	독일	일본
배출기준	0.14~0.21	신설 0.1 기존 0.1~2.0	0.1	신설 0.1~5.0 기존 1.0~10.0

다ioxin이란?

다ioxin 배출의 영향인자(온도)

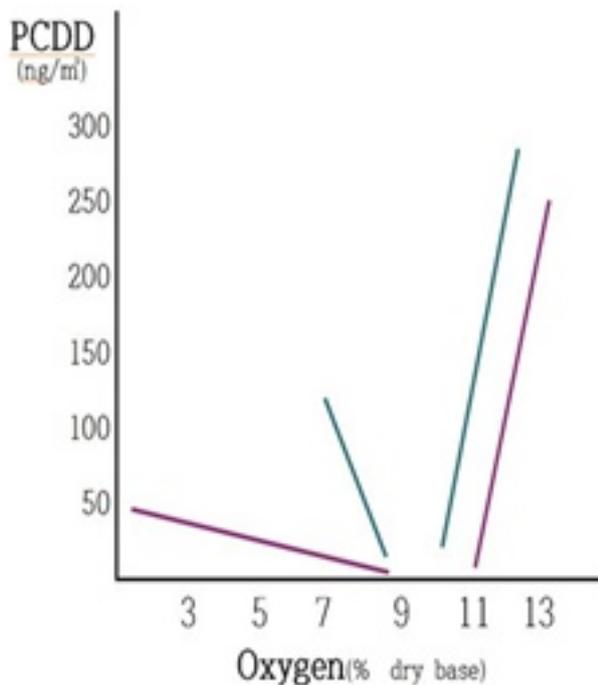


[Dioxin배출량과 소각로내 온도와의 상관 관계]

11

다ioxin이란?

다ioxin 배출의 영향인자(산소농도)

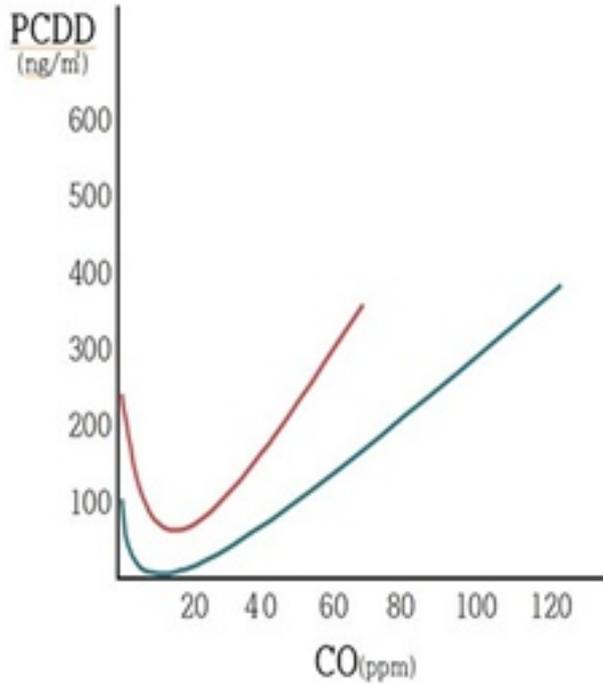


[Dioxin배출량과 O₂농도와의 상관 관계]

12

I. 다이옥신이란?

■ 다이옥신 배출의 영향인자(CO농도)



[Dioxin배출량과 CO농도와의 상관 관계]

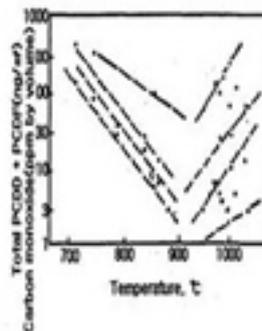
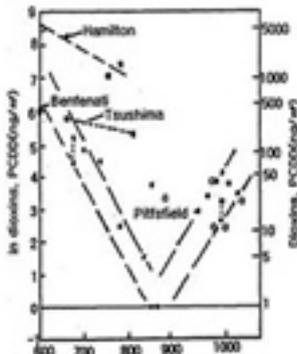
13

II. 다이옥신 제어방법

■ 소각장 배출 다이옥신의 규제방안

1) 소각기술의 개선

- 소각 전 처리기술 : 수거 및 전처리과정에서 다이옥신 발생 및 유해물질을 분리, 배출하여야 하고 계절별 폐기물 성상이 다르므로 병커내에서 크레인에 의한 충분한 혼합과 2~3일정도의 숙성과정을 거친 후 투입량크기, 발열량, 수분함량, 휘발분들 폐기물조성을 균질화하여 소각로에 투입하여야 한다.
- 소각기술 : ① 3T(Time, Temperature, Turbulence)의 확보
다이옥신 발생량이 온도변화에 따라 변화하는데, 850°C에서 다이옥신 생성량이 급격히 감소하므로 연소온도는 850°C이상에서 2초간 체류를 기술 지침으로 하고 가능하다면 900°C 이상이 바람직하다고 한다.



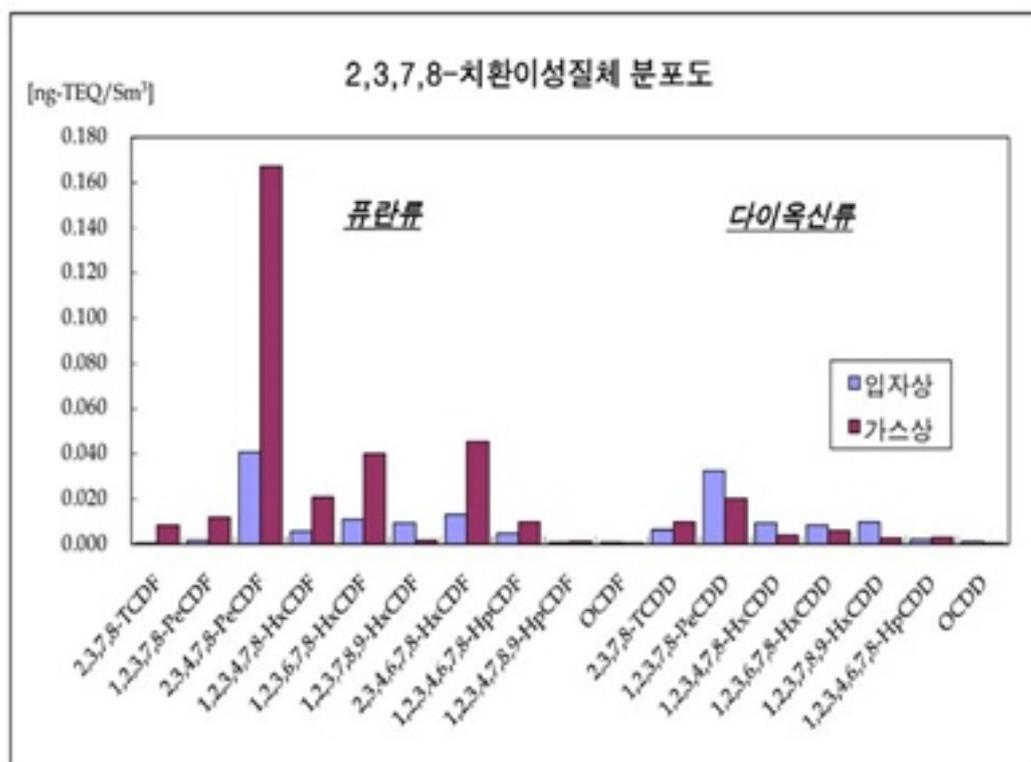
좌측 그림을 보면 노내온도와 다이옥신류 사이의 상관관계를 알 수 있는데, 아주 저온영역에서는 온도가 증가함에 따라 다이옥신의 배출수준은 급격히 감소되다가 최소값을 보인후 다시 온도 증가와 함께 다시 증가하는 경향을 나타내고 있다.

소각로온도와 다이옥신류 농도와의 관계 소각로온도와 다이옥신류 및 CO 농도와의 관계

14

■ 다이옥신류 생성의 원인분석

1) 폐기물 소각시 생성	<ul style="list-style-type: none"> ■ 폐기물 중에 불순물로 함유되어 있는 다이옥신류가 소각로에서 열분해, 산화/분해 되지 않고 배출되는 경우
2) 다이옥신 재합성	<ul style="list-style-type: none"> ■ 벤젠핵을 가지고 있는 다이옥신류의 전구물질(precursor), 예를 들어 폴리염화비페닐류(PCBs: polychlorinated biphenyls), 염화벤젠류(CBs: chlorobenzenes), 염화페놀(CPs: chlorophenols), 염화나프탈렌(CNs: chloronaphthalenes) 등으로 부터 다이옥신류가 생성되는 경우 ■ 벤젠핵을 가지고 있지는 않지만 고온에서 열화학반응에 의해 다이옥신류 및 전구물질이 생성되는 경우
3) 보일러 및 덕트상의 정비 미흡	<ul style="list-style-type: none"> ■ 냉각시설이나 방지시설 등에 퇴적된 비산재가 촉매역할을 하여 염소공여체(HCl, Cl₂, 금속염화물등)와 반응하여 생성
4) 반건식 세정탑 및 백필터의 노후화	<ul style="list-style-type: none"> ■ 설비 노후화로 부식물 및 퇴적물에 의한 전구물질화, 외기 유입으로 인한 배가스량 증가 및 온도 하강으로 후단 설비의 성능 저하 ■ 필터백의 고착 현상 및 백 손상에 의한 DUST 유출 농도 증가
5) 습식 세정탑의 폐수 순환에 의한 농축 및 QUENCHER의 노후화	<ul style="list-style-type: none"> ■ 산성 세정수에 의한 장치의 부식문제가 문제점으로 지적되고 있으며, 다이옥신류를 함유하고 있는 연소가스가 유입 시 세정수 및 세정탑 내부의 피복재(PP, PE, Rubber 등) 및 충전물질 등에 함유되어 있는 다이옥신류 등에 의해 오히려 배가스 중의 농도가 증가하는 현상, 즉 Memory Effect에 의한 농도의 증가



IV. 다이옥신 측정 분석 결과로 확인할 수 있는 사항



■ 전반기

측정일	호기	배출농도 (ng-TEQ/Sm ³)	소각량 (ton/hr)	출구온도 (°C)	B/F입구 온도(°C)	설비유지 관리점수
2008.04.04.	1호기	0.41	4	980	200	30
2008.05.21	동합 (1+2호기)	0.29 (가스상: 0.21, 입자상: 0.08)	4.5	1000	195	50
2008.05.22	동합 (1+2호기)	0.09	4.5	950	175	70
2008.06.12	2호기	0.28	3.0	1000	180	55

■ 후반기

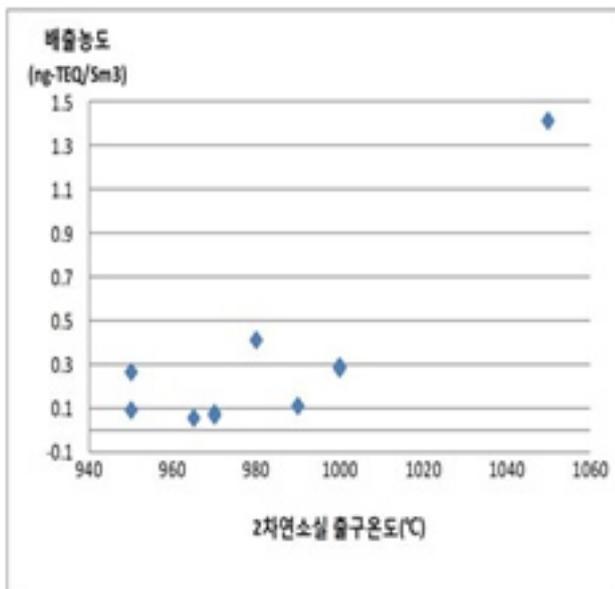
측정일	호기	배출농도 (ng-TEQ/Sm ³)	소각량 (ton/hr)	출구온도 (°C)	B/F입구 온도(°C)	설비유지 관리상태(%)
2008.08.27.	2호기	1.411	2	1050	210	10
2008.10.24	동합 (1+2호기)	0.264	3.5	950	195	55
2008.12.05	동합 (1+2호기)	0.109	4.0	990	175	70
2009.01.21.	2호기	0.076	4.0	970	155	80
2009.02.04	1호기	0.054	4.0	965	155	90
2009.02.11	2호기	0.065	4.0	970	160	85

17

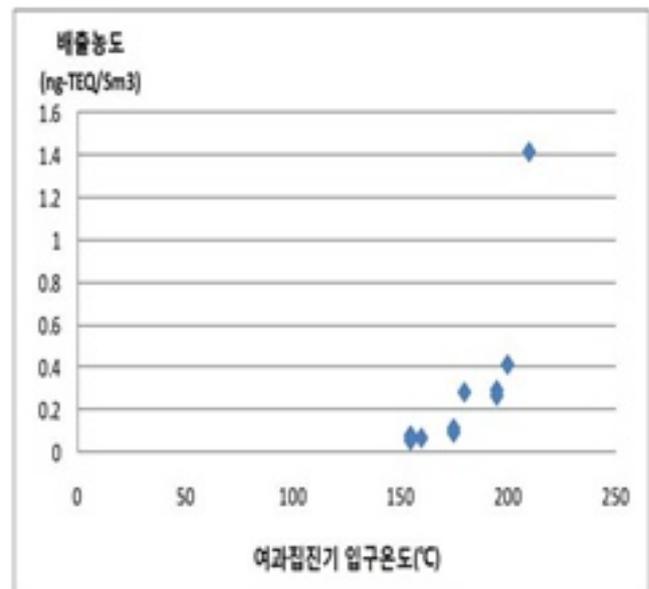
V. 온도변화 및 유지관리 정도에 따른 다이옥신 배출농도



■ 소각로 온도변화에 따른 다이옥신 배출농도



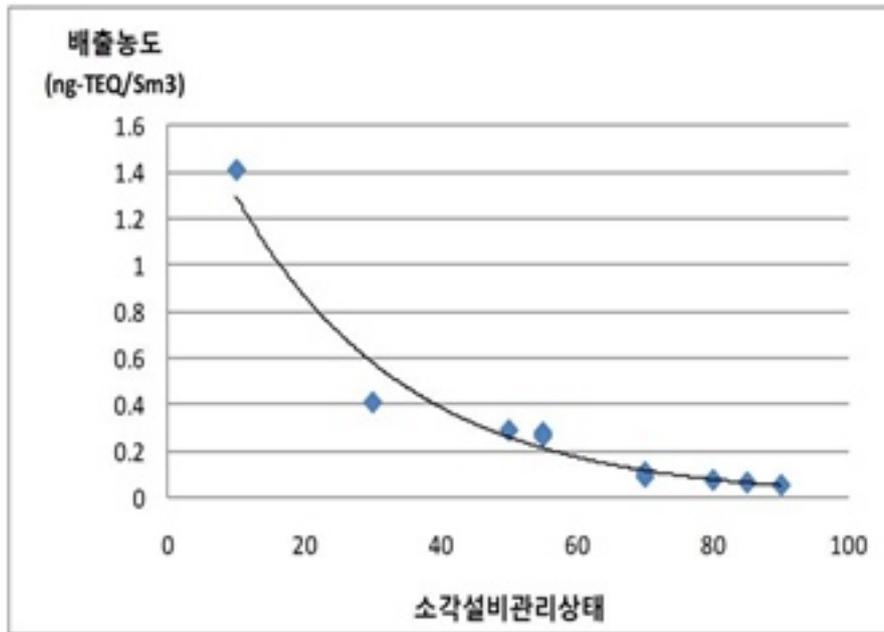
■ B/F 입구온도변화에 따른 다이옥신 배출농도



18

V. 온도변화 및 유지관리 정도에 따른 다이옥신 배출농도

■ 소각설비 유지관리 정도에 따른 다이옥신 배출농도



19

VI. 소각시설 관리상태



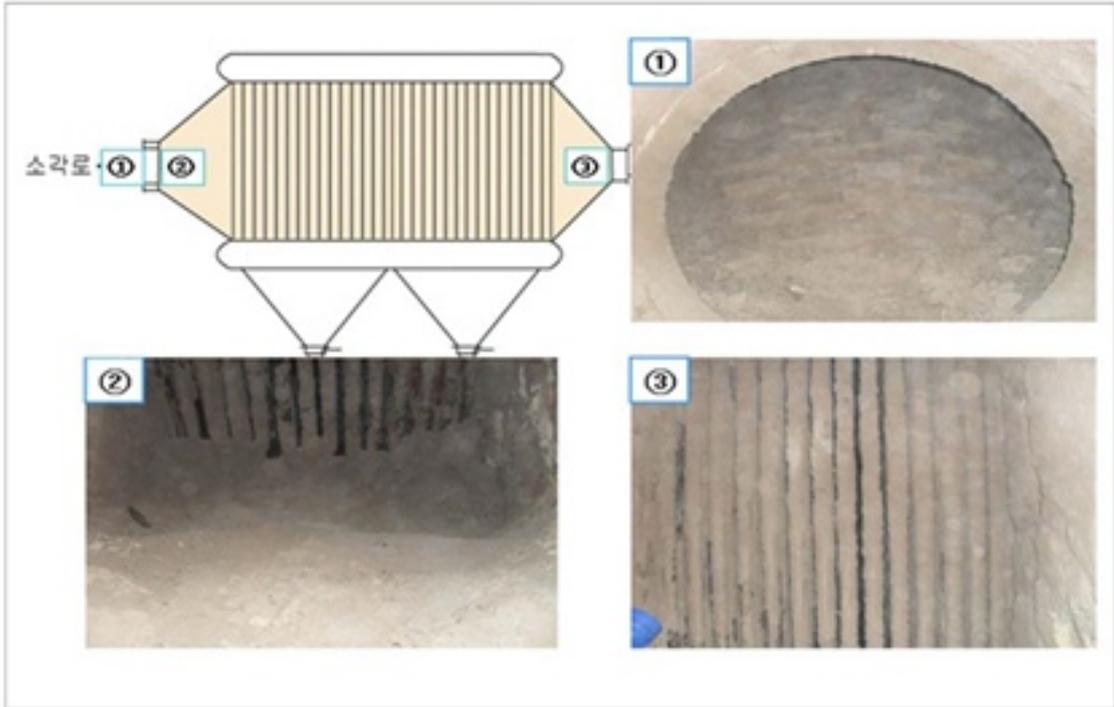
파쇄기고장으로 인한 쓰레기 파봉미흡

쓰레기 혼입미흡에 따른 역화현상



20

수관식보일러 관리상태 미흡



쓰레기 투입방법 미흡



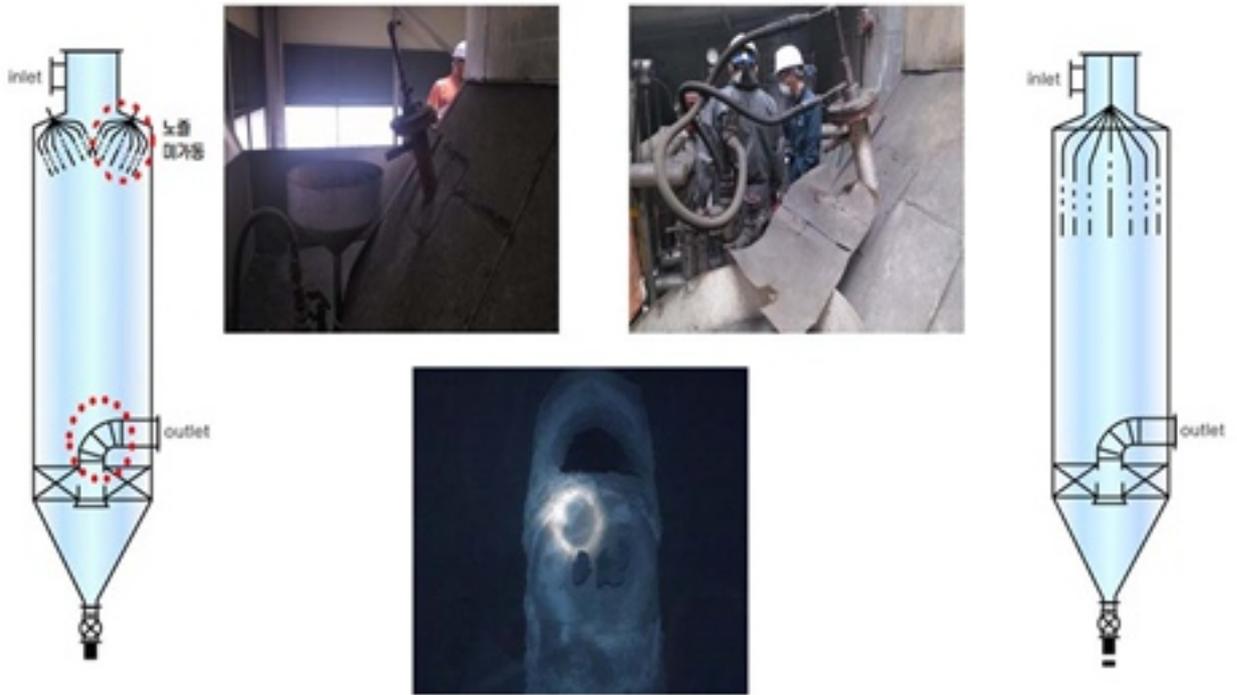
■ 동영상



여과집진기 관리상태 미흡



반건식반응탑 관리상태 미흡



덕트정소불가 및 관리상태 미흡



다이옥신 측정 운전모드

산업폐기물 소각로 (로타리식) 150톤/일 x 2기



1. 연료 및 폐기물 관리 2. 소각로(로타리식 소각로 내 부동) 3. 회열보일러 및 부동설비 4. 배기 및 거조관리 5. 흡식세정탑/덕트/굴뚝 관리

운전적 측면

1) 공급되는 폐기물의 균질화

■ 균질의 폐기물을 일정하게 공급할 수 있도록 운전이 이루어져 연소온도 산소 등의 변동을 최소화

2) 적절한 온도유지 및 체류시간

■ 완전 혼합 상태에서 소각로 온도가 980℃ 정도로 유지되고 2초 이상의 체류시간이 제공될 수 있도록 운전

3) 연소공기 및 혼합

■ 적정량의 연소 공기를 효과적으로 분배하여 공급

4) 비산재 발생의 최소화

■ 연소가스중의 산소농도, 연소공기의 분포 및 혼합, 운전부하 등 각별히 주의하여 운전

5) 배가스의 온도제어

■ 배가스 온도를 급냉할 수 있는 운전여건을 조성하여 가스의 체류시간을 단축

유지관리적 측면

1) 외부공기 유입의 차단

■ 외부공기의 유입이 의심되는 부분에 측정 전 설비의 점검

2) 폐열보일러 및 백필터 관리

■ 측정 전 폐열보일러 내부청소 및 더불댈퍼, 콘베이어의 씰링 작업
 ■ 내부청소를 진행하고 필터백의 손상이 있는지 직접 확인 및 하부면흡을 열고 적체된 ASH를 제거하고 점검구 등을 씰링

3) 활성탄설비 및 소석회투입 설비의 관리

■ 활성탄정량공급기, 투입배관 내에 부착된 이물질 제거 및 투입노즐 등을 분해하여 청소
 ■ 소석회 저장조의 브릿지 제거 및 정량공급기, 투입배관을 분해하여 청소

4) 습식세정탑 관리

■ 내부 세정수를 완전 드레인, 찌꺼기 제거 및 분무냉각탑의 노즐 분사상태를 점검하고 필요 시 교체

5) 기타설비

■ 굴뚝 : 하부 이물질제거 및 비산방지 대책으로 부직포를 깔아둠
 ■ 유인송풍기-습식세정탑 연결덕트 : 내부청소
 ■ 2차 연소실 및 출구덕트 클링커 제거

감 사 합 니 다



은 평 환경 플랜트

4. Dioxin의 특성 및 제어

금강유역환경청, 낙동강유역환경청 / 박 현 서

Dioxin 발생저감 및 제어기술

2019. 06

전주대학교
박연서

1

contents

1. Dioxin 이란
2. Dioxin 배출원
3. 제품별 Dioxin의 농도 분포
4. Dioxin 인체 도달경로 및 섭취비율
5. 열적처리 system에서 Dioxin의 배출원인
6. 열적처리 system에서 Dioxin의 생성 특성
7. 열적처리 system에서 Dioxin의 제어방법
8. Dioxin 제거설비 및 특성
9. Dioxin 저감대책
10. E-B 및 Plasma를 이용한 NO_x/ SO_x 및 Dioxin 동시제어기술
11. Dioxin 제어 열적처리기술(열분해, 가스화)

2

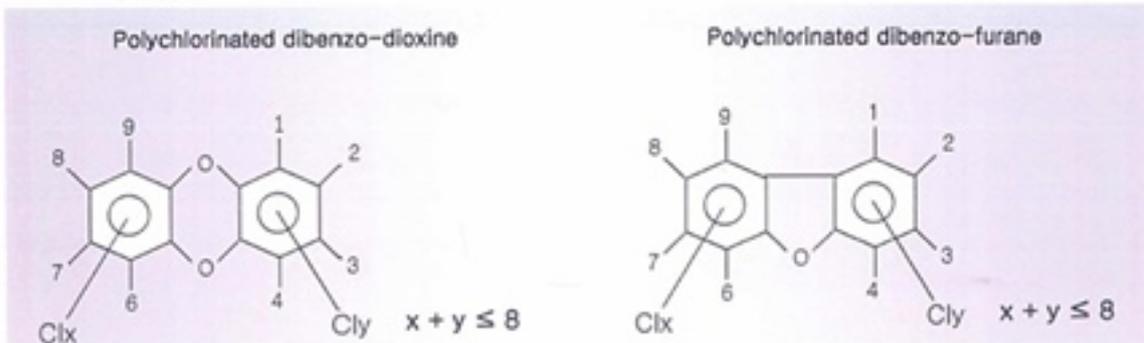
1. 다이옥신과 퓨란이란?

1) 생성 및 배출 역사

- 1872년 독일에서 합성에 성공 (신물질 제조)
- 1962 - 1971 : 베트남 전쟁시 고엽제 (2, 3, 5 - T 와 2, 4 - D)의 불순물로 다이옥신 검출
- 1977년 : 도시쓰레기 소각로에서 검출(분간) : 독일
 ⇒ 그 후 다이옥신에 대한 규제(EU, 미국 등)가 이루어짐
 (일본 : 1990년 가이드라인 규정)

2) 화학적인 구조 및 특성

- 화학구조



3

염소 원자 보유수	PCDD 동족이성체수	PCDF 동족이성체수
1	2	4
2	10	16
3	14	28
4	22	38
5	14	28
6	10	16
7	2	4
8	1	1
(계)	75	135

그림1. 다이옥신과 퓨란

표1. 독성물질 다이옥신희(17종)

다이옥신(7종)	퓨란(10종)
• 2,3,7,8-T4CDD	• 2,3,7,8-T4CDF
• 1,2,3,7,8-P5CDD	• 1,2,3,7,8-P5CDF
• 1,2,3,4,7,8-H6CDD	• 2,3,4,7,8-P5CDF
• 1,2,3,6,7,8-H6CDD	• 1,2,3,4,7,8-H6CDF
• 1,2,3,7,8,9-H6CDD	• 1,2,3,6,7,8-H6CDF
1,2,3,4,6,7,8-H7CDD	• 1,2,3,7,8,9-H6CDF
1,2,3,4,6,7,8,9-O8CDD	• 2,3,4,6,7,8-H6CDF
	1,2,3,4,6,7,8-H7CDF
	1,2,3,4,7,8,9-H7CDF
	1,2,3,4,6,7,8,9-O8CDF

4

• 화학적인 성질

- i) 다양한 이성질체 존재
 - PCDD : 75종류 · PCDF : 135종류
- ii) 2, 3, 7, 8 - TCDD의 성질

성질	
끓는 온도	303℃
열분해 온도	>700℃
증기압(torr@25℃)	1.5 x 10 ⁻⁹
Solubility	
in water	Insolubility (0.317 ppb)
in organic solvent	High solubility (0.03% in chloroform)

iii) 생물학적인 독성 비교

동물의 종류	LD50 (ug/kg)
오르모토	0.6-2.0
토끼	115
쥐	114
개	200-300
Hamster	5000
사람	? (unknown)

- 미국 EPA 인체 독성판단 (6등급 분류기준)
 - : B2 category (동물실험에서 발암성 입증되었으나, 임상실험에 관한 정보는 없음)
- 이성체 210개 중 최고독성물질 : 2, 3, 7, 8 - TCDD

5

2. Dioxin 배출원

• 다이옥신 발생원

구분	항목	세부내용
인위적인 발생원	화합물 제조	-클로로페놀 관련물질의 제조공정 (제조, 공방이방지, 살충제의 용도) 예) 2, 4, 5-T, PCP, 핵사클로로벤, NIP, X-52 등
	폐기물 소각	-도시폐기물, 산업폐기물, 의료폐기물, 오니의 소각에 따르는 연돌배출물, 비산재 및 잔재의 매립지
	펄프, 종이제조	-염소화합물에 의한 표백처리공정
	자동차	-휘발유 첨가제(4메틸납), 포착제(2클로로 2브로모에탄) 사용
	기타	-담배연기 등
자연적인 발생원		-화산, 화재, 번개 및 산물 등

• 다이옥신류 발생량

발생원	발생량 (g TEQ/year)
도시쓰레기 소각	3,100~7,400
유해 폐기물 소각	460
의료 폐기물 소각	80~240
하수 오니 소각	5
제철·철강	250
자동차 배가스	0.07
목재 연소 플랜트	0.2
종이·판지	40
종이 펄프(Sludge 연소)	2
KP 회수 보일러	3
합계	3,940~8,405

※ PCP (Penta chlorophenol), 2, 4, 5-T (Trichlorophenoxyaceticacid)

6

• 자동차의 다이옥신 배출

Vehicle		Ng - TEQ/km	Ng - TEQ/l
Gasoline	Light Duty - Leaded fuel	0.27	2.7
		0.06	0.55
	- Unleaded fuel(무촉매) - Unleaded fuel(촉매)	0.12	1.08
		0.01	0.09
		0.01	0.09
		0.002	0.02
0.24	4.33		
Diesel	Heavy duty truck	5.4	18
		4.9	27.4
	Bus	0.38	5.9
	Light duty car	0.005	0.075

7

3. 제품별 Dioxin 농도 분포

여러 종이 제품 중의 다이옥신 농도(µg/g product)

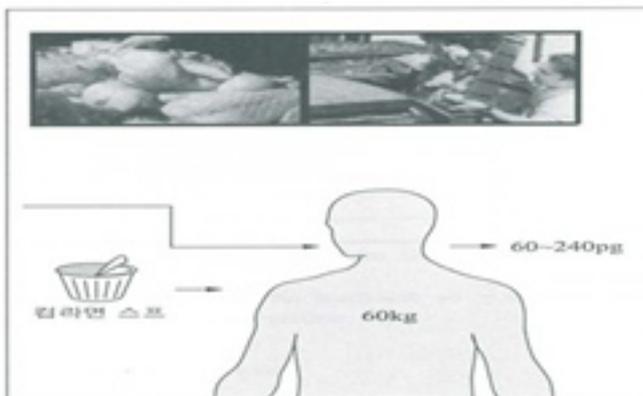
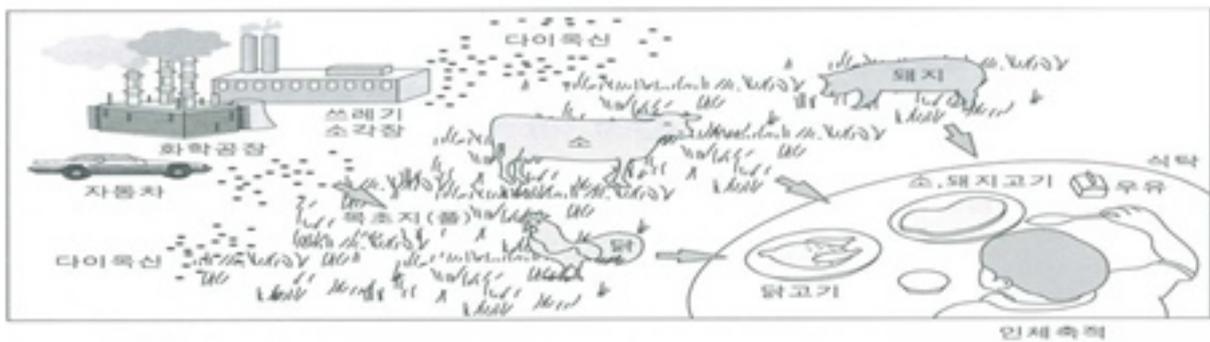
product	2,3,7,8-TCDF	2,3,7,8-TCDD	2,3,4,7,8-PeCDF	1,2,3,7,8-PeCDD
Diapers (Unbleached)	2.7	0.54	< 0.2	< 0.3
Shopping bags (Unbleached)	3.2	0.30	0.22	< 0.4
Shopping bags (bleached)	7.6	1.3	< 0.4	0.37
Cigarette - paper	15	1.4	0.41	< 0.01
Tampons	0.92	< 0.06	0.07	< 0.1
Coffee filters (Unbleached)	13	2.0	0.29	< 0.4
Coffee filters 1 (bleached)	22	5.0	0.91	0.58
Coffee filters 2 (bleached)	5.7	1.0	-	-
Cosmetic tissues	13	11	0.4	0.6
Recycled paper	13	0.6	-	0.9
Bleached milk carton	95	1.8	0.8	< 0.4
Pulp(Mill I)	53	11	0.8	< 1
Pulp(Mill II)	0.73	< 0.3	< 0.2	< 0.6

8

• 화학제품의 다이옥신류 농도

Substance	I-TEQ	Unit	Substance	I-TEQ	Unit
PCP	up to 2.32	mg/Kg	P-Chloranil(Ger)	375.62	μg/Kg
PCP-Na	up to 0.45	mg/Kg	P-Chloranil(USA)	up to 3,065.50	μg/Kg
Clophen A 30	11.32	μg/Kg	o-Chloranil(Ger)	62.91	μg/Kg
Clophen A 60	2,179.46	μg/Kg	Hostamperm Violet RL(Ger)	1.20	μg/Kg
2,4,6-Trichlorophenol	697.75	μg/Kg	Carbazole Violet	211.43	μg/Kg
Trichlorobenzene	23.33	μg/Kg	Violet 23	18.9	μg/Kg
Sludge form electrolysis	30.50	μg/Kg	Blue 106	56.4	μg/Kg
German pulp	< 0.1	ng/Kg	Imported Kraft pulp (sulfate pulp)	0.2 ~ 1.3	ng/Kg
Paper products from fresh fibers	< 1	ng/Kg	Recycling pap	5 ~ 10(average)	ng/Kg

4. Dioxin이 인체에 도달하는 경로



정상적인 식품 100g당 다이옥신 농도 (단위:pg)

버터	39
치즈	14
아이스크림	11
계란	12
쇠고기	16
돼지고기	10
닭고기	7
바다생선	13
야채	3

(자료: 미국의학수업대)
인체지방조직에 축적

· EPA인체무해 관별수준 0.01pg/kg/d. · 허용기준치 日 : 5pg, WHO : 10pg

• 각국의 식품종류별 다이옥신류 섭취비율

구분 \ 국가별	독일	네덜란드	캐나다	일본	이탈리아
육류, 유제품, 달걀	32.2	19	43.7	10.0	34
우유, 우유제품	34.5	36	25.5	10.3	28
어패류	28.0	26	12.1	60.3	6
기타	5.3	19	21.7	19.7	32
1일섭취량(ng-TEQ/일)	0.203	0.118	0.140	0.175	0.125

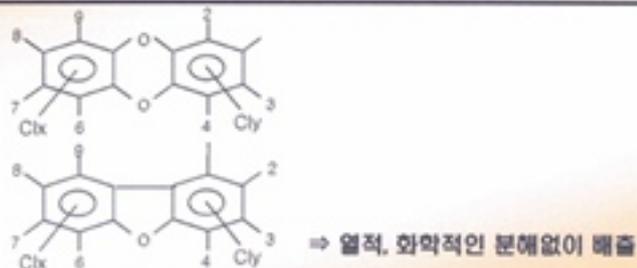
5. 열적처리 시스템에서 다이옥신과 퓨란의 배출원인

배출 원인종류

- ① 소각 대상 폐기물내에 PCDD와 PCDF 존재하는 폐기물의 열적처리
- ② PCB's, PCP(pentachlorophenol) 등의 염소화 탄화수소 물질의 열적처리
- ③ PVC와 lignin의 열적처리
- ④ Fly ash 표면에서의 합성반응에 의한 재형성

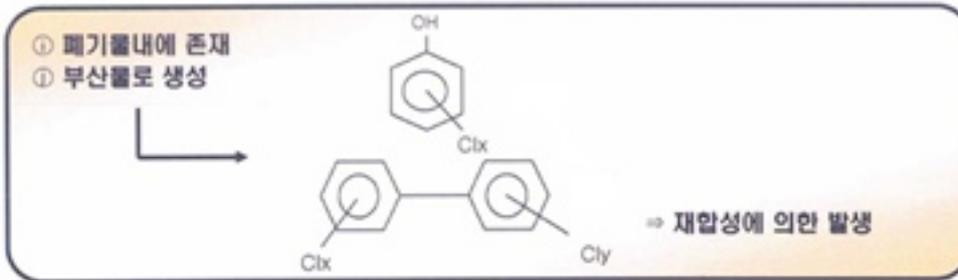
1) 처리 대상 폐기물내에 PCDD와 PCDF가 존재하는 폐기물의 열적처리

폐기물내에 존재



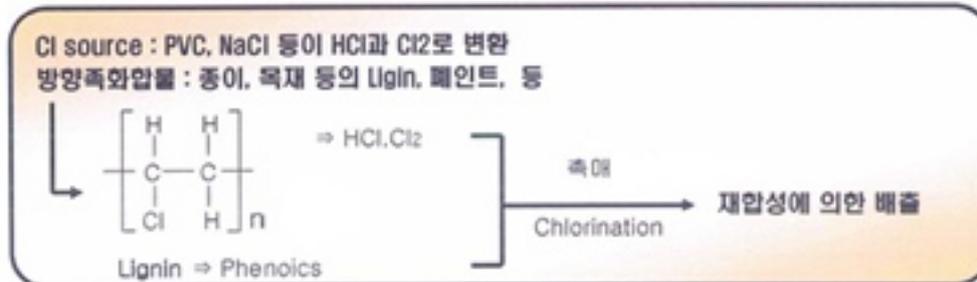
- 원인 : a. 열적처리시설의 불안정한 운전상태 (산소공급, 온도유지, 가스의 온압정도 등)
 b. 열계 잘못 (열적처리 시설의 열상 설계 등)

2) PCB's, PCP(pentachlorophenol) 등의 염소화탄화수소 물질의 열적처리



원인 : 연소상태 불완전에 의한 연소 부산물 발생
우처리(대기오염제어) 시설에서의 재합성(Denovo Synthesis)

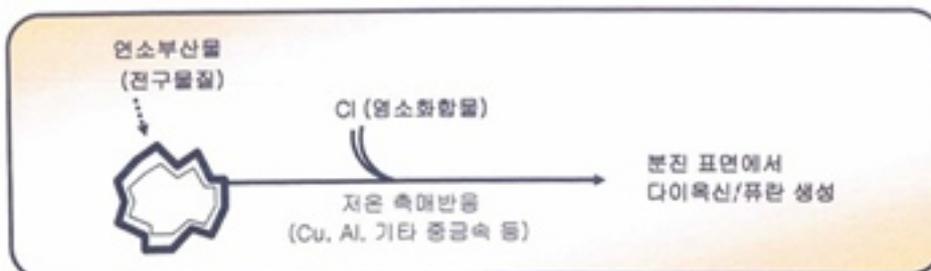
3) PVC와 lignin의 열적처리



원인 : 불완전 연소
염소가 함유된 폐기물 열적처리 (PVC 등)

13

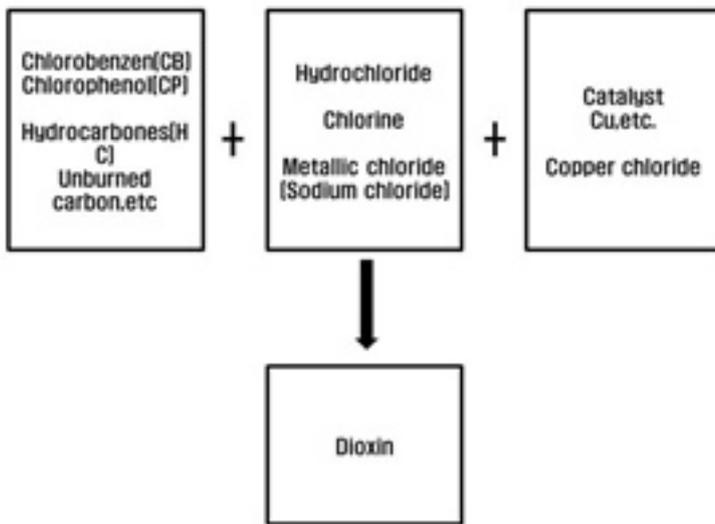
4) Fly ash 표면에서의 반응에 의한 재합성



원인 : 우처리 시설에서 250~350℃의 온도 영역이 존재하여 발생

14

• Dioxin의 형성 과정

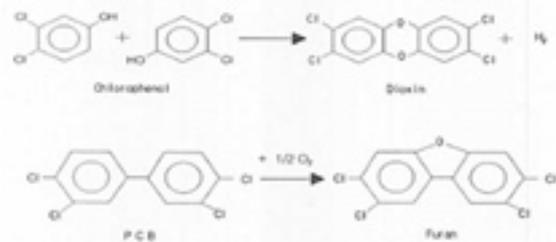


•Dioxin 형성 Mechanism

A-1. Dioxin in Refuse



A-2. Formation from Related Chlorinated Precursors



A-3. Formation from Organics and Chlorine donor

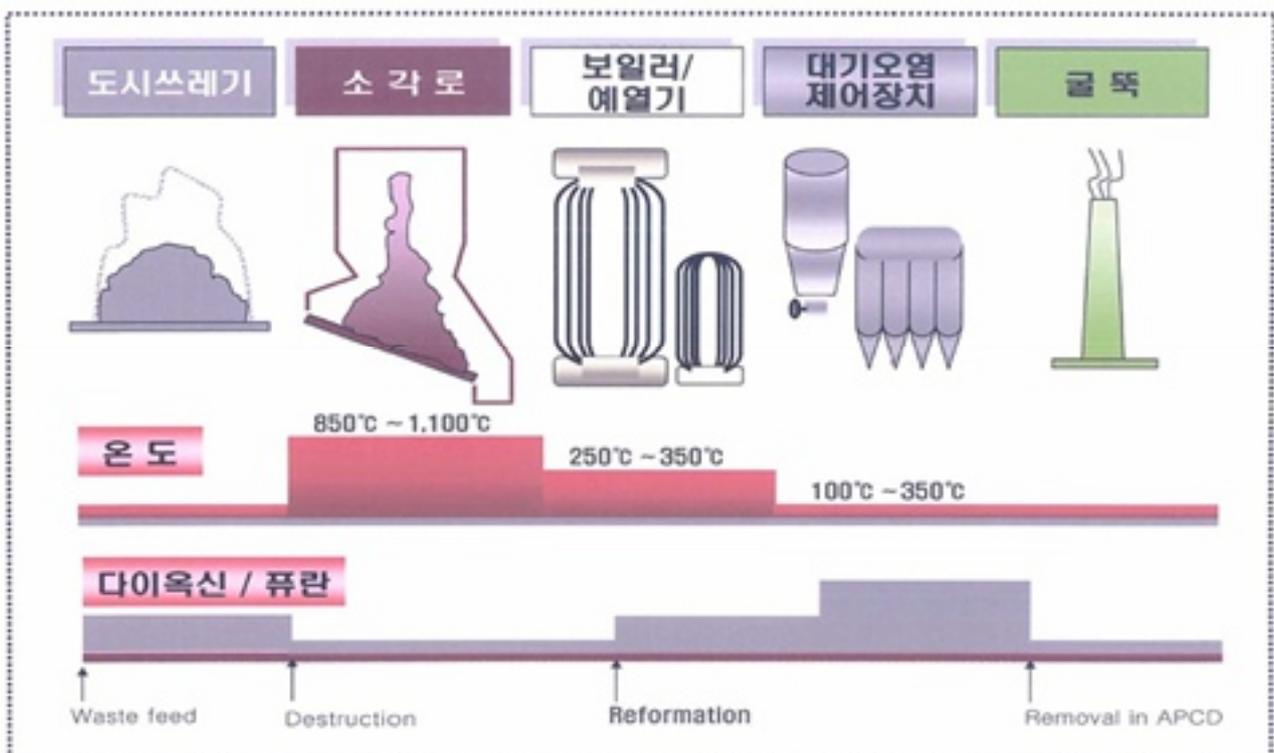


A-4. Solid Phase Fly Ash Reaction



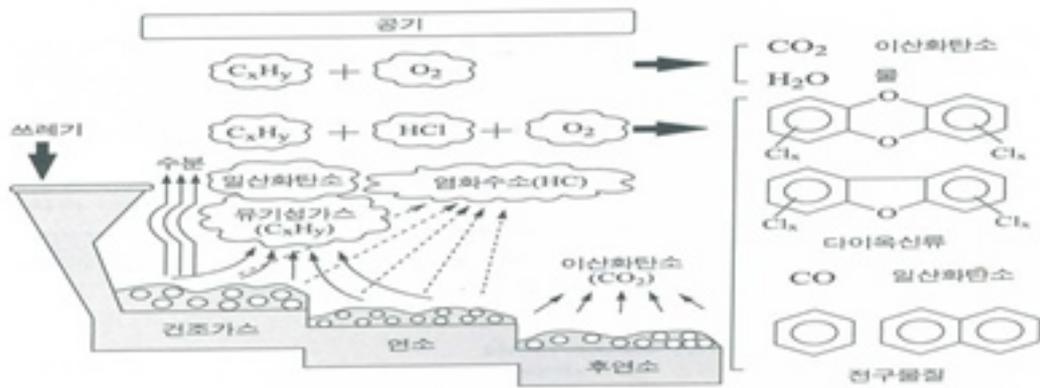
15

6. 열적 system에서 Dioxin의 생성 특성

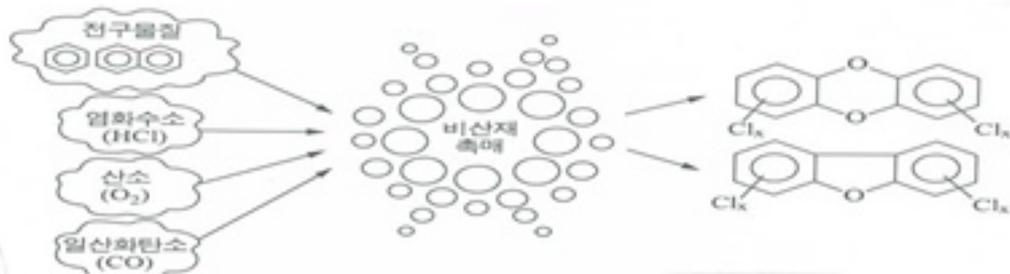


16

• Dioxin생성 생성공정(I)

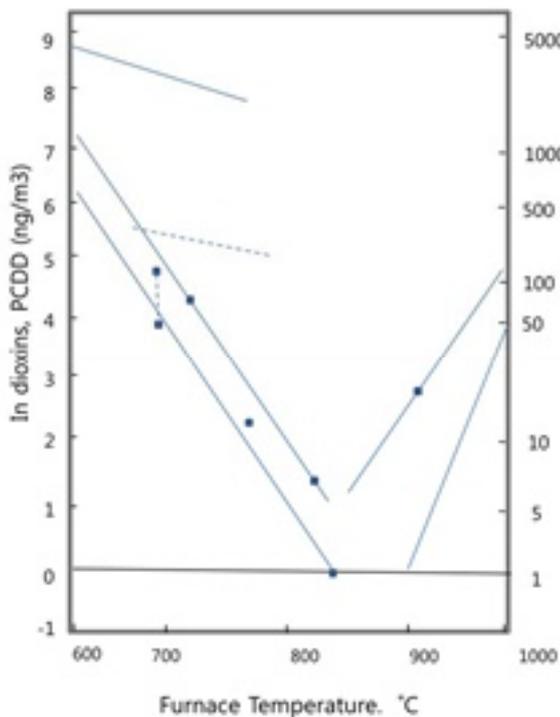


• Dioxin생성 생성공정(II)

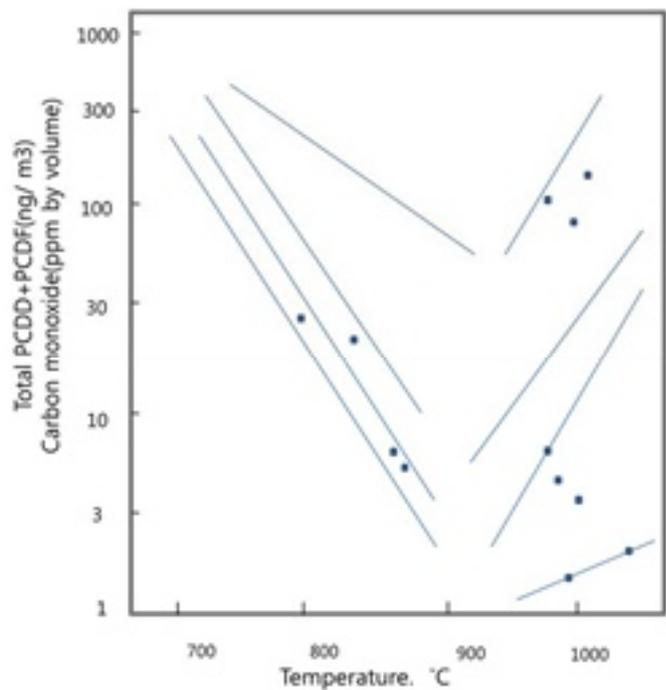


17

• Dioxin의 생성에 미치는 소각로 운전조건

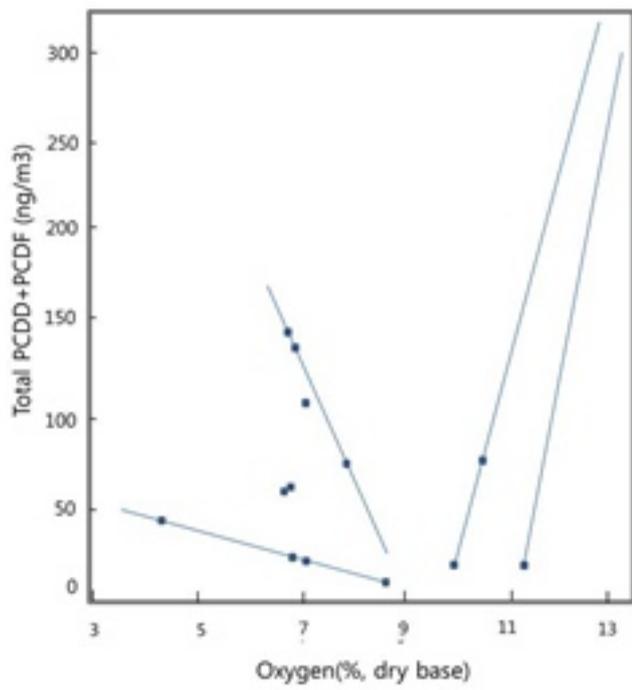


Dioxin 배출량과 소각로내 온도와의 상관관계

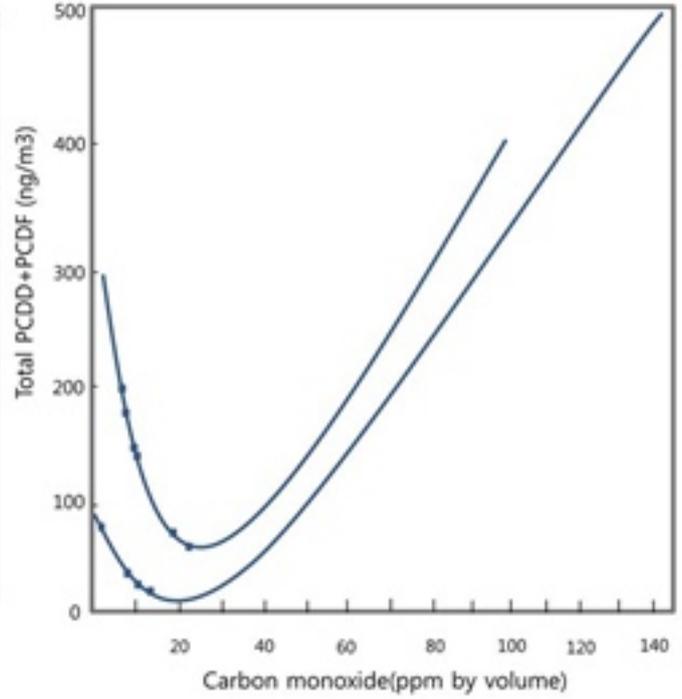


Dioxin 배출량과 소각로내온도와의 상관관계

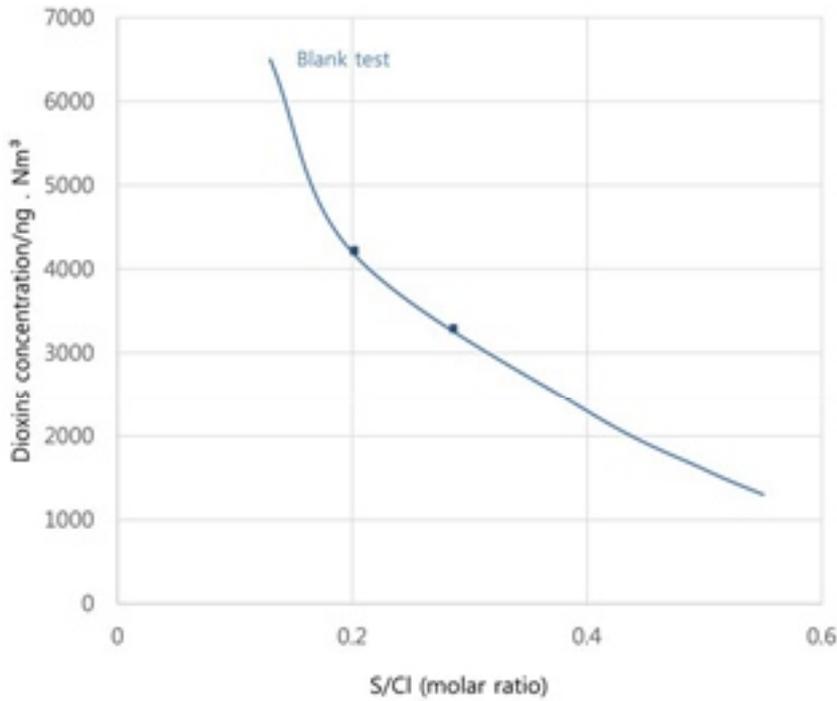
18



Dioxin배출량과 산소농도와의 상관관계



Dioxin배출량과 CO배출량과의 상관관계



Dioxin배출량과 S/Cl molar ratio와의 상관관계

7. 열적처리 시스템에서 다이옥신과 퓨란의 제어방법

기본개념

폐기물

소각/열분해 시설

열회수 시설

대기오염
제어장치

굴뚝

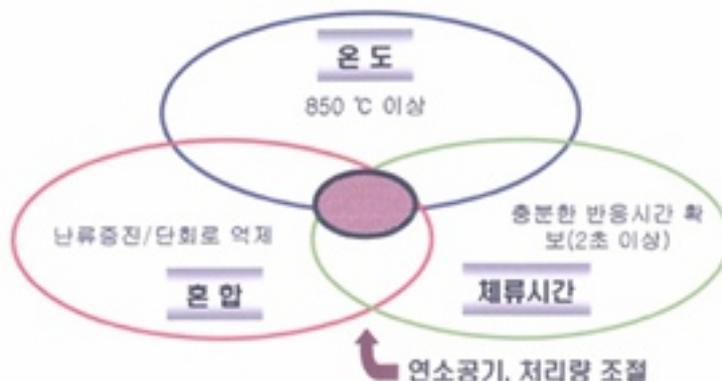


1) 처리 대상 폐기물의 전처리 및 분리

- 소극적인 대처방법
- 염소를 함유하고 있는 물질(PVC, 비닐, 도료, 페타이어 등)과 방향족 화합물을 분리하여 처리
(동시에 처리할 경우에는 다이옥신과 퓨란 등이 생성됨)

2) 최적 운전에 의한 완전분해 및 부산물 생성 억제

- 적절한 구조 및 구조 설계
- 원활한 분해반응이 진행될 수 있도록 최적 운전 조건 유지
(미국 : 소각시스템 GOOD COMBUSTION PRACTICS 설정)



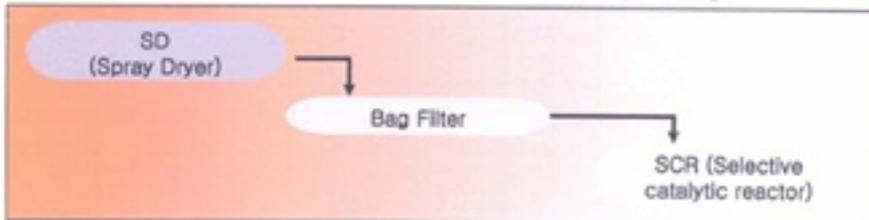
3) 재압성 억제와 미세 분진 제거

- ① 부산물의 Denovo반응에 의한 재압성이 일어나는 온도영역(200-400℃)을 축소
 ⇒ 온도영역에서 생성가스의 체류시간을 짧게 유지
- ② 재압성된 다이옥신, 퓨란의 분해 및 제거

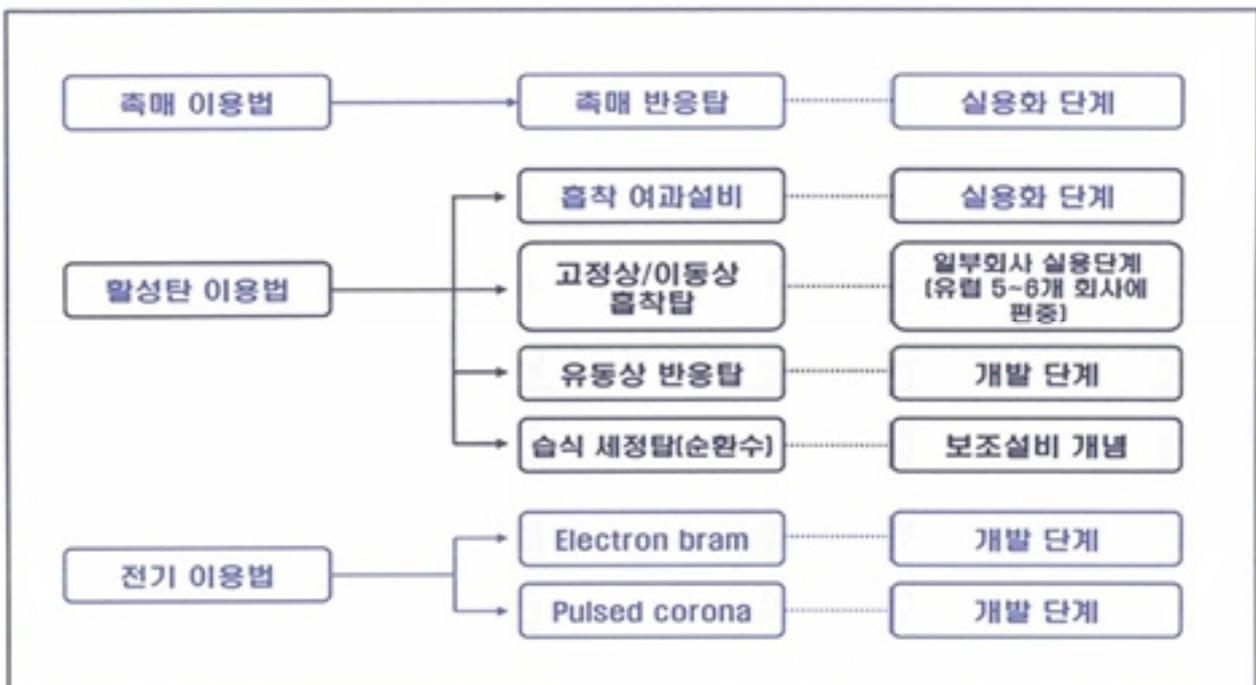
제거기술의 종류	분해제거	포집제거	비고
촉매 분해 기술	0		
암모니아 주입법	0		
SD + FF		0	흡착제
DI + FF		0	
SNCR, SCR	0		
신기술 - Nonthermal plasma	전구물질 파괴		

⇒ 재압성 가능 온도영역 제어, 전구물질 제어, 배출되는 다이옥신/퓨란 포집 기술 등이 포괄적으로 적용되고 있음.

【 다이옥신/퓨란, 산성가스, 분진제거를 위해 병용적으로 이용되는 시스템】



8. 다이옥신 제거설비 및 특성



• 대기오염 방지시설

종류	오염물질제거에 대한평가	비교
가스냉각기	· 배출가스를 급냉시켜서 다이옥신의 생성을 억제함	· 폐열 보일러, 이코노마이저 200℃정도 냉각
여과집진장치	· 99%이상의 분진제거율 · 90%이상의 Dioxin제거율	· 입출구온도가 150℃정도
전기집진기	· 99%이상의 분진제거 · 처리온도가 다이옥신 재생성 가능성이 없음	· 폐열 보일러를 통과 (200-250℃ 전후)
습식반응탑	· 95%이상의 HCl, SOx제거 · 90%이상의 수은(Hg)제거율	· 습식 반응탑 입구에서는 150℃이고, 60-80℃로 냉각 배출
반건식	· 85-90% 산성가스제거	· 입구온도 200℃ 출구 140℃
건식	· 50-80% 산성가스제거	· 효율 낮음
촉매환원법(SCR)	· Nox의 제거율(100%) · 80% 다이옥신 제거율	· 촉매환원법의 작동온도 200℃ 이상이므로 SCR앞에 예열기필요
무촉매환원법(SNCR)	· 50-60% Nox 제거	· 설치 운영비 저렴
알성탄 반응(AC)	· 99%이상의 다이옥신 제거율 (99.99% 제거가능)	· 인입 가스온도 150-200℃ · 반건식에 동시 이용가능

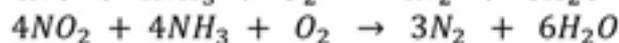
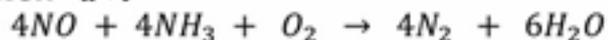
25

• 주요 Dioxin 제어설비

A) Combi SCR (촉매 반응탑)

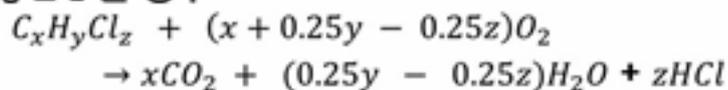
a) 제어원리

-NOx 제어

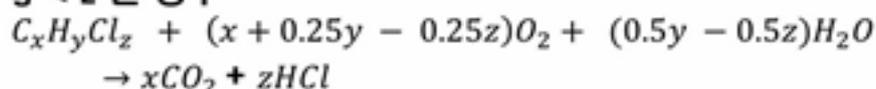


-Dioxin 제어

· $y \geq z$ 인 경우



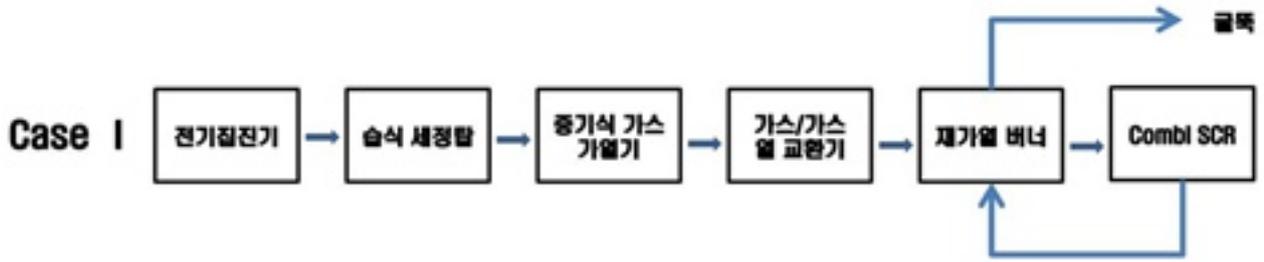
· $y < z$ 인 경우



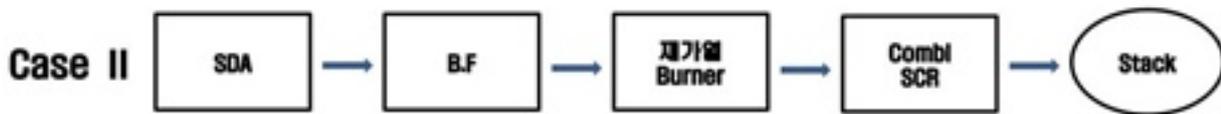
26

b) NOx 및 Dioxin 동시제어 System 구성도

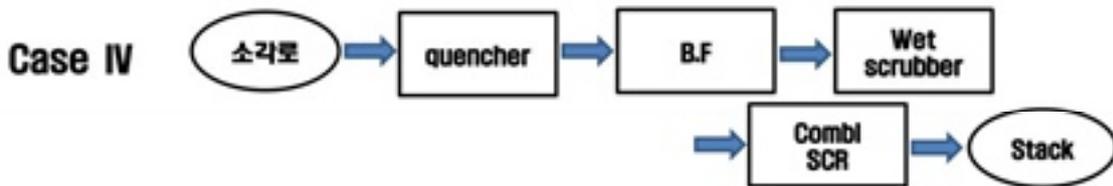
• Combi SCR 앞에 Wet Scrubber의 설치시



• Combi SCR 앞에 SDA 설치시



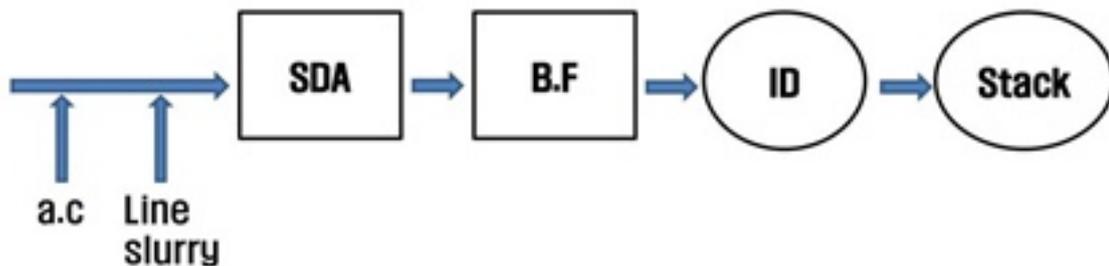
27



28

B) A.C 이용 흡착 System

- a) 흡착 여과설비 (Filter Layer Reactor)
- b) 고정상/이동상 흡착탑 (Fixed/Moving Bed Absorber)
- c) 순환 유동상 반응탑 (Circulating Fluidized Bed)



29

- 1) 소각로 + Boiler → E · P → Wet scrubber → SCR → 대기
- 1-1) 소각로 + Boiler → E · P → Wet scrubber → SCR → Bag Filter → 대기
 $\begin{matrix} \uparrow \\ \text{a} \cdot \text{c} \end{matrix}$
- 2) 소각로 + Boiler → Pre-quencher → Bag Filter → Wet scrubber → SCR → 대기
 $\begin{matrix} \uparrow & \uparrow \\ \text{a} \cdot \text{c} + \text{소석회} & (\text{NH}_4\text{OH} + \text{air}) \end{matrix}$
- 2-1) 소각로 + Boiler → Pre-quencher → Bag Filter → Wet scrubber → Bag Filter → 대기
 $\begin{matrix} \uparrow & \uparrow \\ \text{a} \cdot \text{c} & \text{a} \cdot \text{c} \end{matrix}$
- 3) 소각로 + Boiler → Semi-dry Reactor → Bag Filter → SCR → 대기
 $(\text{a} \cdot \text{c} + \text{소석회})$
- 4) 소각로 + Boiler → Quencher → Semi-dry Reactor → Bag Filter → SCR → 대기
 $(\text{a} \cdot \text{c} + \text{소석회})$

30

• 대표적 다이옥신 저감설비 비교

구분	활성탄 + 백필터 (Filter Layer Reactor)	촉매 반응탑 (Combi-SCR)	
1. 다이옥신 제거원리	활성탄 분말의 흡착성을 이용하여 활성탄 표면에 다이옥신을 흡착시킴.	촉매재질의 촉매내부로 연소가스를 통과시켜 다이옥신을 완전히 분해시킴.	
2. 운전범위	운전 가능	130~250℃	
	정상 적용	200℃이하(150~230℃)	
3. 연속 소요물질	활성탄, 소성회분말	암모니아(NOx 제거 목적)	
4. 설비 특성	흡착효율이 큰 활성탄 분말을 소석회 분말과 혼합하여 연소가수중에 연속 투입시키고 백필터에서 반응후 물질을 다시 여과포집 한다.	촉매재질의 촉매 내부로 연소가스를 통과시켜 다이옥신과 NOx를 동시에 분해·제거한다. -촉매성분 : TiO2 (>7%) WO3 (4~10%) V2O5 (0.2~5%)	
5. 다이옥신 제거효율	최대 98% 가능 (정상 90~95%)	최대 99.5% 가능 (정상 95~98%)	
6. 설치 위치	다이옥신 : ≤0.1ng/Nm3	반건식 반응탑 후단	습식세정탑 후단
	다이옥신 : ≤0.01ng/Nm3	연소가스 최종출구(굴뚝 입구)	연소가스 최종출구(굴뚝 입구)
7. 주요구성설비	1) 백필터 집진기 2) 활성탄 저장/이송/주입설비 3) 석회석 저장/이송/주입설비 4) 반응후 물질 처리설비	1) 촉매 반응탑 2) 증기식 가스가열기 3) 가스/가스 가열기 4) LNG 연료를 가열버너	

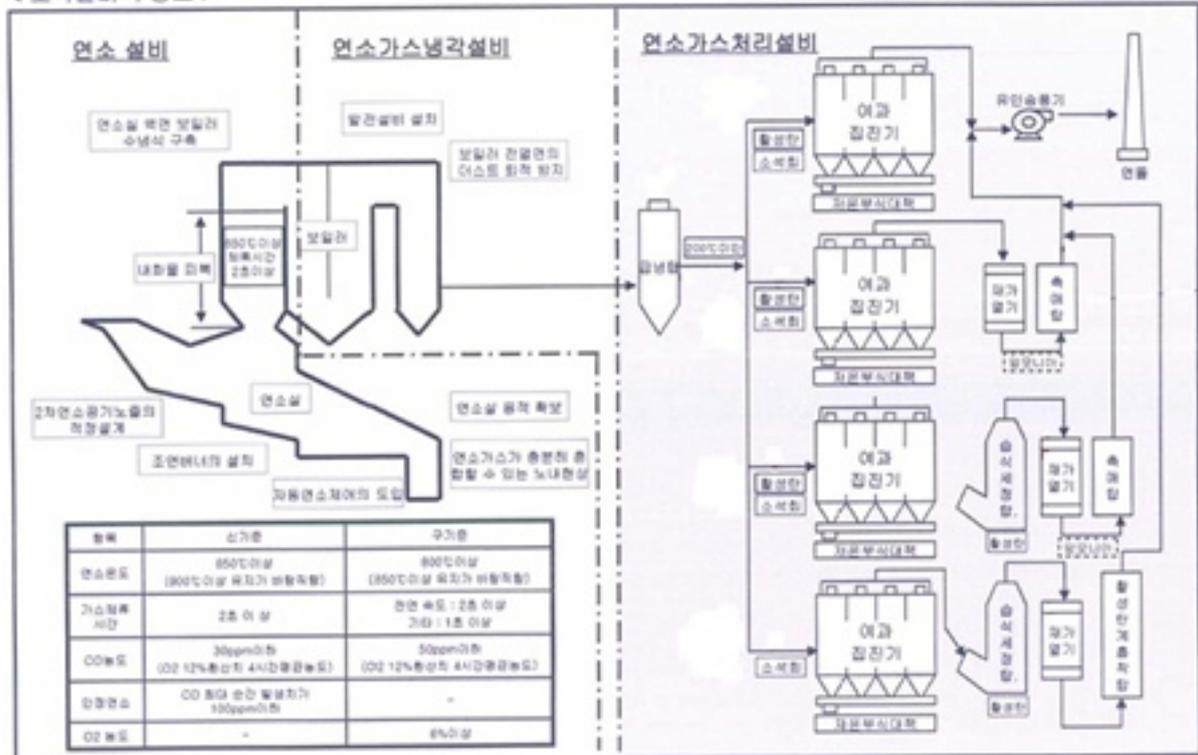
31

구분	활성탄 + 백필터 (Filter Layer Reactor)	촉매 반응탑 (Combi-SCR)
8. 장 점	1) 집진효율로 설치된 백필터를 이용하는 경우 건설비가 저렴하다. 2) 다이옥신과 함께 중금속 등의 흡착도 가능하다. 3) 미세분진의 포집이 가능하다 4) 운전온도 및 체류시간이 짧아서 다이옥신 재형성 방지에 유리하다. 5) 활성탄 투입량을 변경하면 어느 정도 변경 가능하다.	1) 설비가 간단하고 내구성이 있으므로 장기적 동안 연속운전에 가능하다. 2) 회전거계가 없으므로 고장 발생률이 낮다. 3) 다이옥신과 NOx의 단독 또는 동시 제거가 가능하다. 4) 다이옥신의 경우 완전 분해되므로 오염이 유발되지 않는다. 5) 반응후 잔여 물질이 없으므로 발생 폐기물의 처리비용이 요구되지 않는다. 6) 장래설치를 위한 촉매공간의 확보로 다이옥신 제거효율 향상시 조치가 간단하다. 7) 운전비가 상대적으로 낮다. 8) 암모니아수만 소량 사용하므로 주변이 청결하여 설비주변에 공해가 발생치 않는다.
9. 단 점	1) 과소 여과도의 교차회수가 많아 인력 및 경비의 부담이 크고 설비의 연속운전에 차질을 줄 수 있다. 2) 반응후 물질의 다량 발생으로 처리비용이 많이 요구된다. 3) 다이옥신을 흡착한 반응후 물질 및 사용된 여과도의 처리시 미세분진 발생으로 인해 설비주위가 불결하고 2차 공해의 우려가 있다. 4) 항상 일부 여과포는 파손된 상태로 운전되므로 대기오염이 방지된다 5) 활성탄의 주입 및 저장시 폭발 및 화재발생 가능성이 있다. 6) 회전거계가 없으므로 운전 중 고장 발생우려가 높다.	1) 장전거계 별도설치로 건설비가 많이 소요된다. 2) 별도의 집진기를 포함한 설치면적이 상대적으로 많이 요구된다 3) 중금속을 함유한 미세분진의 제거에 불리하다 4) 체류시간이 길어 다이옥신 재형성 가능성이 상대적으로 높다.
10. 설비 투자비	100%	150%(전기집진기 제외) 170%(전기집진기 포함)
11. 소용운전 비용 (상대비교)	130~150%	100%

32

• 일본 도시쓰레기 다이옥신 방지 신가이드라인

< 소각설비 구성도 >



33

9. 다이옥신 저감대책

항목	내용	다이옥신 저감대책
1) 시설운영	쓰레기질	• 쓰레기질의 균일화
	적정부하	• 적정부하운전
	연속운전	• 연속운전의 계속
	정기적인 측정	• 연 1회의 다이옥신류 농도 측정
2) 쓰레기 반입 및 공급설비	쓰레기 피트	• 충분한 쓰레기 피트 용량
	쓰레기 크레인	• 자동크레인에 의한 쓰레기 교환과 정량 공급
	전처리 및 공급장치	• 분쇄 및 파쇄장치에 의한 쓰레기질의 균일화 • 정량성, 채어성이 좋은 공급장치의 설치
3) 연소설비	연소온도	• 850℃ 이상(900℃ 이상 희망)
	체류시간	• 2초 이상
	CO농도	• 30ppm 이하(O ₂ 12% 환산치의 4시간 평균치)
	안정적인 연소	• 순간 최대 CO농도가 50ppm 미만
	O ₂ 농도	• 8-12%

34

항목	내용	다이옥신 저감대책
4) 연소가스냉각설비	폐열회수보일러	• 연소실을 보일러의 수관벽으로 구성
		• 연소실을 고온 유지 가능토록 설계
		• 연소실이 충분한 체류시간 확보토록 설계
		• 보일러 전열면의 더스트 퇴적억제
		• 보일러 출구 연소가스 온도의 저온화와 통과시간 단축화
5) 연소가스처리설비	집진기	• 백필터의 경우 운전온도의 저온화 실시(200℃ 이하)
		• 전기집진기의 경우 운전온도 저온화 실시(200~250℃)
	흡착제거	• 분말활성탄 분무주입
		• 활성탄 흡착탑 적용
	분해제거	• 산화촉매 등의 사용

35

• 다이옥신류의 생성·배출 저감을 위한 단계별 기술전략

단계	장소	목표	방법
1단계	폐기물 저장소	• 폐기물의 균질화 및 균일화 : 적정 발열량 유지	• 폐기물의 파쇄 및 파봉 • 폐기물의 분별 • 폐기물의 숙성
2단계	소각로	• 안정연소 및 완전연소 : CO를 50 ppm 이하 유지 : 850℃에서 2초 이상 체류	• 1차/2차 공기비 적정화 • 2차 공기 주입 위치 및 방법의 개선 • 노 형상 변화 • 연소속도의 조절 • 2차 연소에 의한 완전연소 도모 • 자동제어의 적용
3단계	냉각 설비	• 재흡성 억제 : 급속냉각 : 비산재 퇴적 방지	• 급속냉각 • 수분사 위치 및 방법 변경 • 보일러 전열 촉진 • 보일러 체류시간 단축 • 분진이 퇴적하지 않는 구조 및 형상 • soot blow의 철저
4단계	방지 시설	• 적정 방지시설에 의한 다이옥신류의 고효율 제거 • 최적 운전조건에 의한 재생성 억제 : 집진시설의 저온화 : 활성탄 사용	• SNCR 혹은 SCR • 반건식반응탑 • 여과집진기: 소석회 및 활성탄 주입, 운전 온도의 저온화, 여과속도 조절

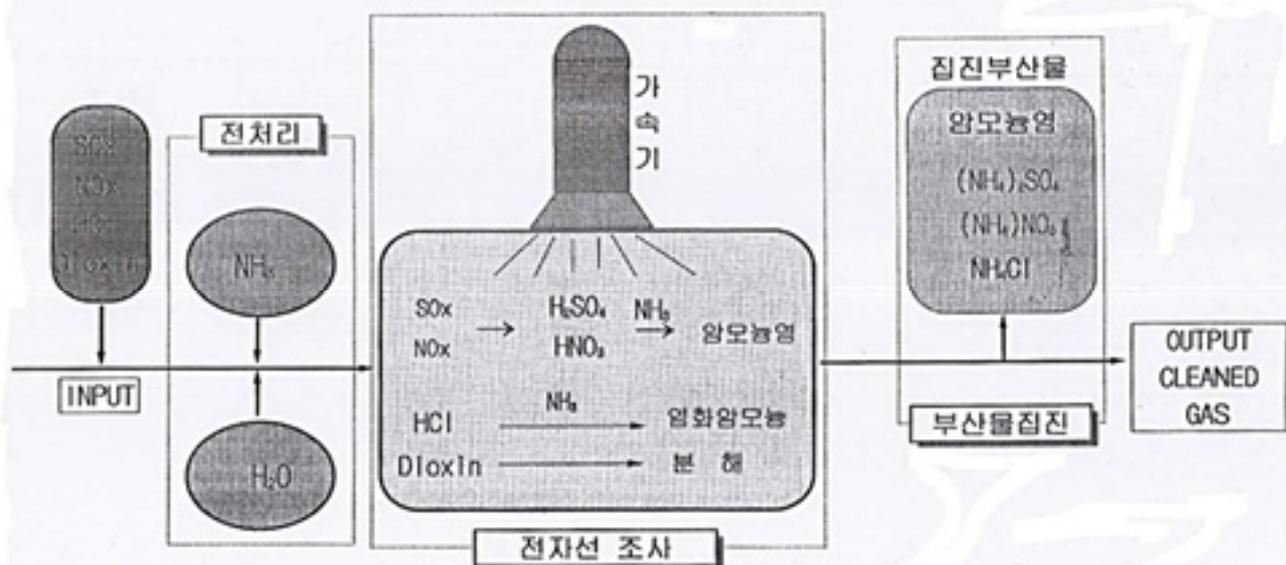
36

10. 전자가속기 및 저온플라즈마 이용 NO_x/SO_x 및 Dioxin 동시제어

구분		전자가속기	저온플라즈마
기술성	처리원리	• 전자 Beam	• plasma
	평균전자에너지	• 100 eV → OH 라디칼증가로 탈질효율증대	• 10 eV → OH 라디칼 감소로 탈질효율감소
	화학약품사용	• NH_3 : 중화제	• NH_3 : 중화제 • HC류 또는 H_2O : 첨가 : 탈질효율 증대
	탈황/탈질효율	• 90% / 70%	• 90% / 50%
	에너지소모	• 1.5~3 Watts/ m^2	• 5~15 Watts/ m^2
	기타	• X-선 발생으로 차폐필요	• 전자파 발생으로 차폐필요 • 플라스마생성치의 규모와 수명제한
경제성	건설비	• 100	• 95
	운전비	• 100	• 300 이상
개발현황	국외개발현황	• 일본, 미국, 폴란드, 독일 개발 활발 • 100MW급 실험엔트 수기 운전 및 건설중 • 200MW급 실험엔트 2기 건설중	• 미국, 일본, 이태리 선형국 개발중지 • 중국 10MW급 실험엔트 운전중
	국내개발현황	• 삼성중공업, 전력연구원(운전참여) • 0.1MW급 파일럿플랜트(모사가스) • 5MW급 해외 파일럿플랜트 임지운전	• 전력연구원 : 0.3MW급 파일럿플랜트(보령화력) • 포항제철 : 2MW급 파일럿플랜트 • 한국중공업 : 1MW급 파일럿플랜트 10MW급 건설시작(아동화력)

37

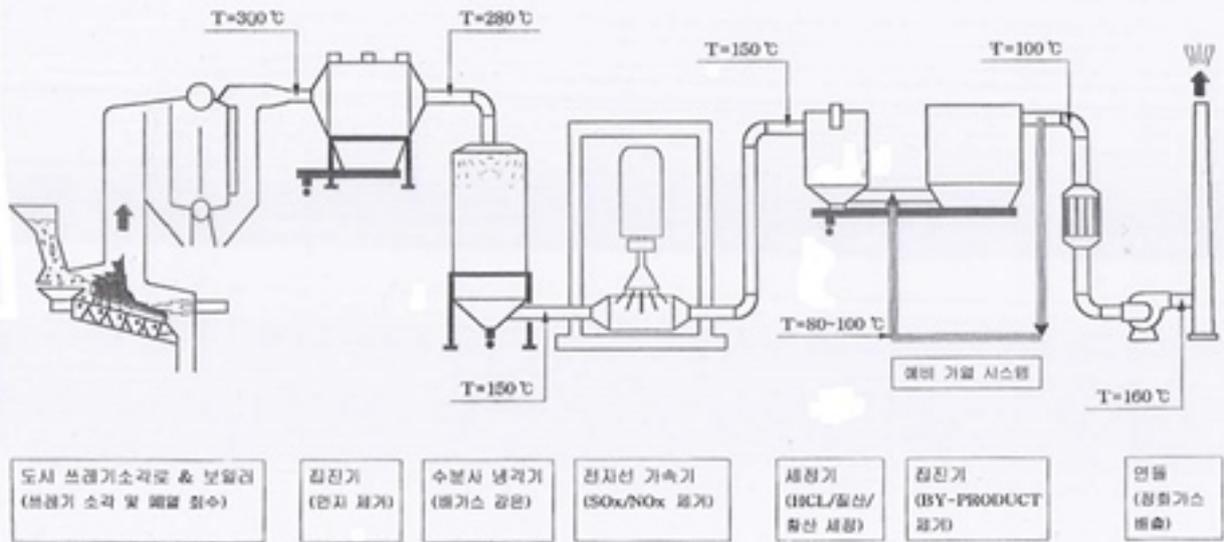
• 처리 원리



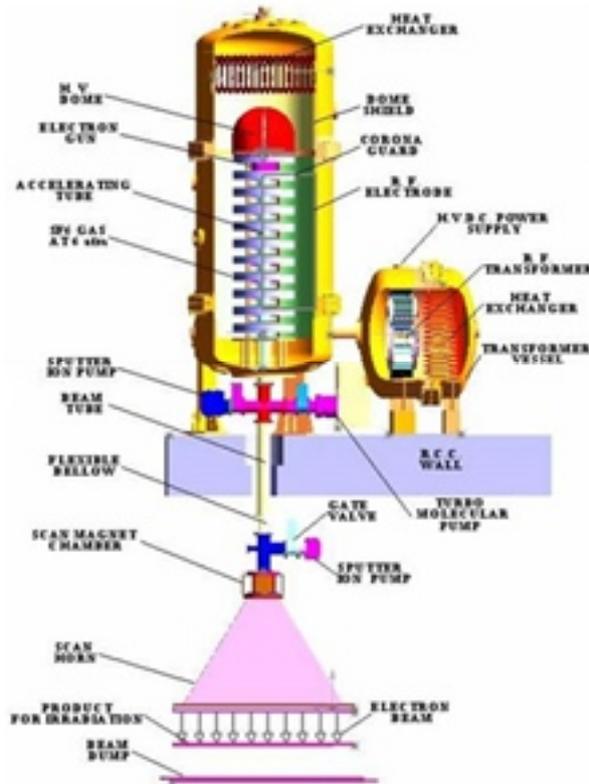
38

• 다이옥신처리 공정도

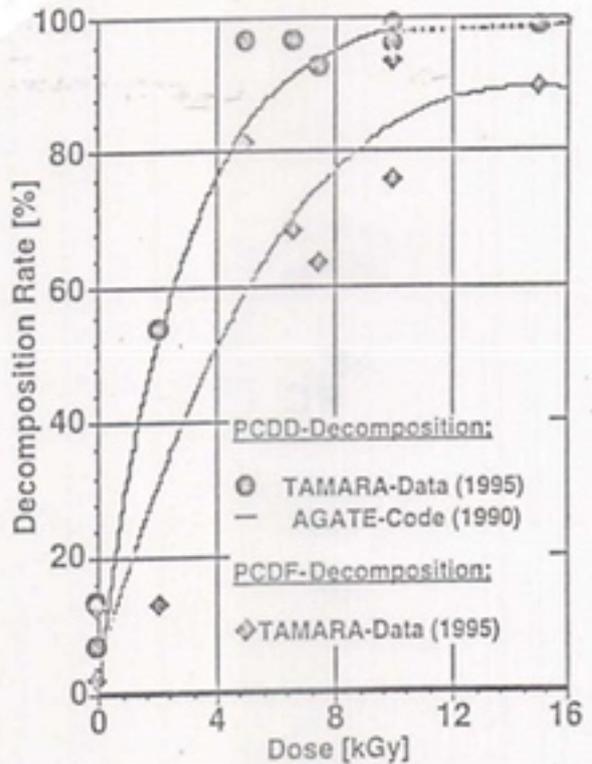
전자선 가속기를 이용한 연소가스 처리 흐름도



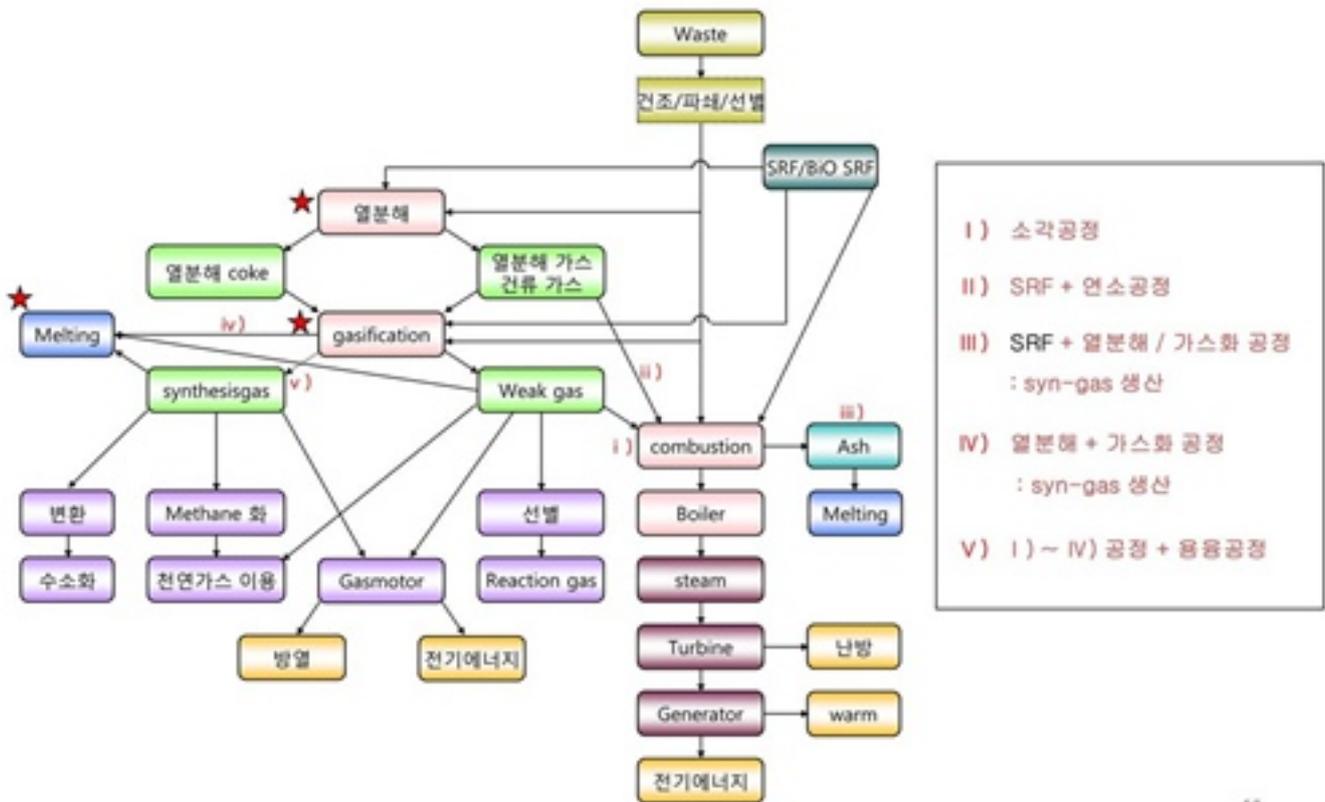
• 전자선 가속기



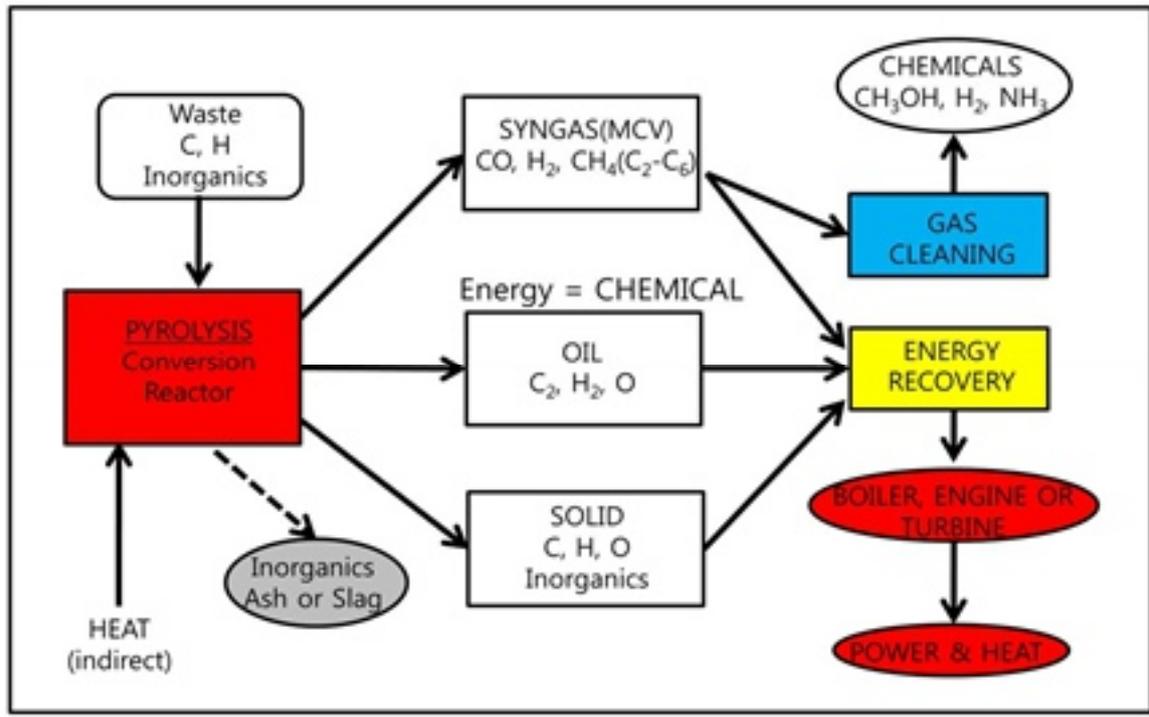
• 처리 결과



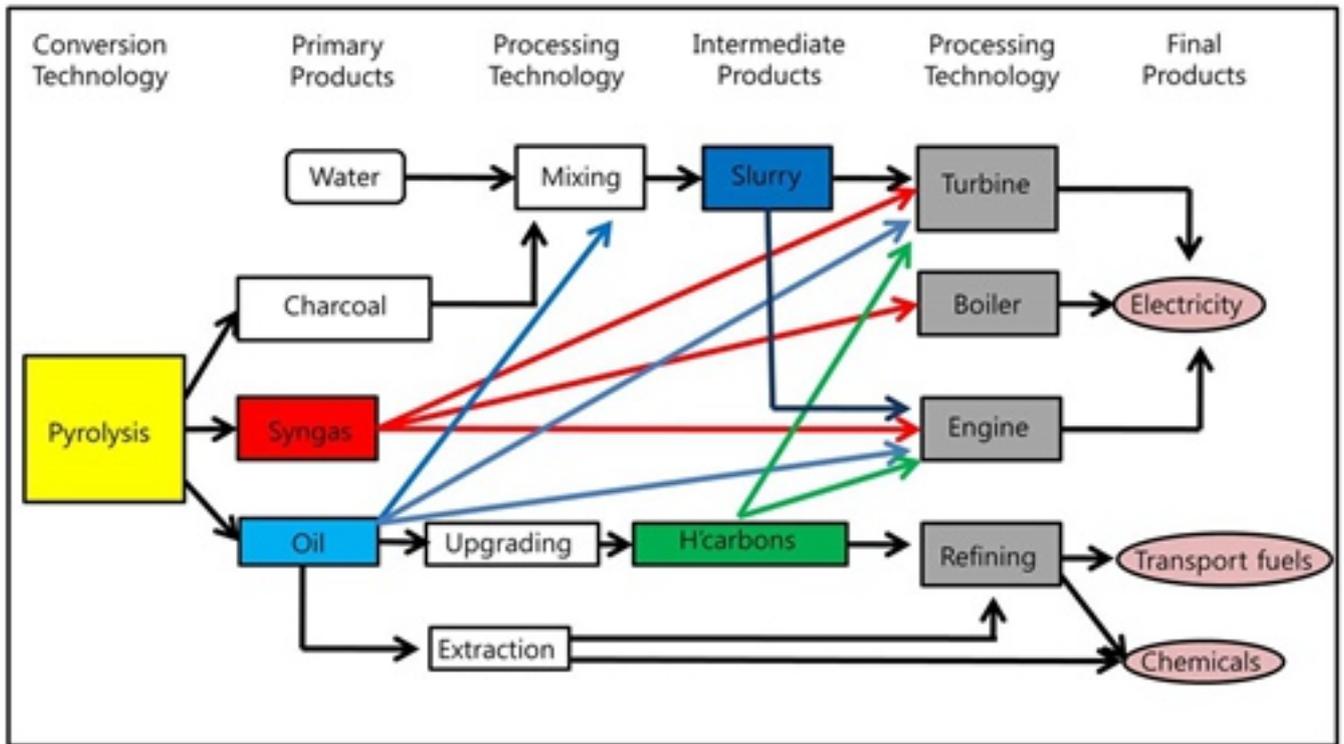
11. Dioxin 제어 열적처리 (열분해, 가스화)



<Schematic of a Pyrolysis Process>

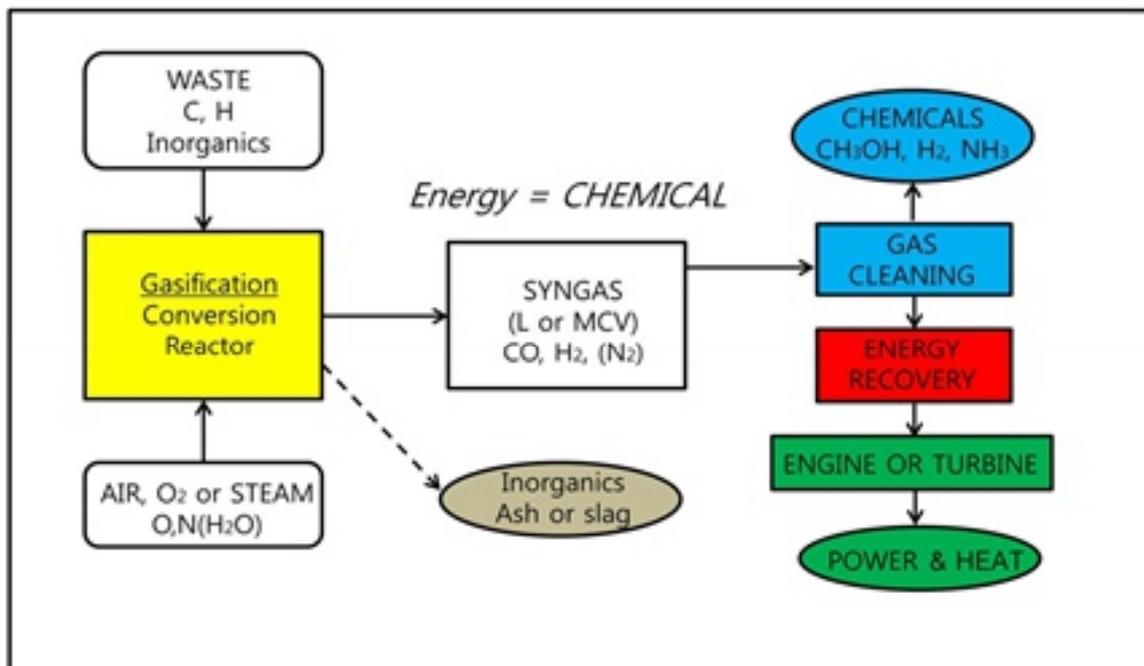


<Pyrolysis Conversion Products>



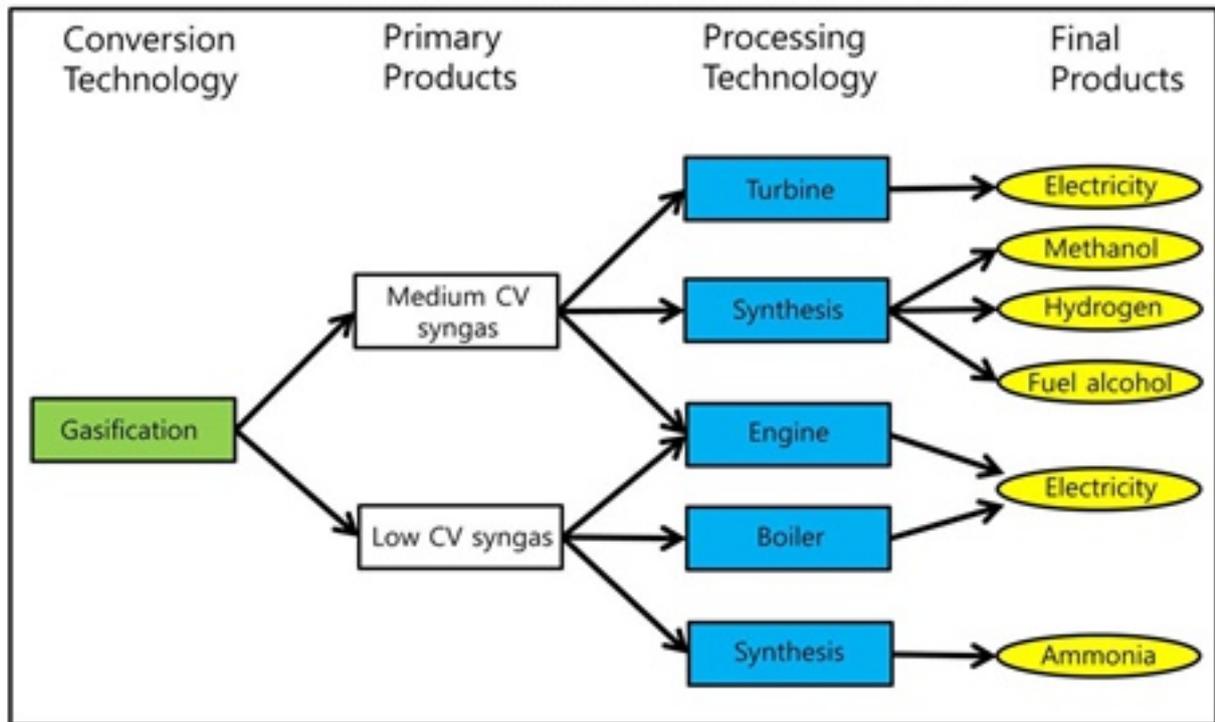
43

< Schematic of a Gasification Process>



44

<Gasification Conversion Products>



45

감사합니다.

46

5. 다이옥신 이론 및 소각시설 발생저감·제거기술

대구지방환경청, 영산강유역환경청, 전북지방환경청
/ 이 종 석

다이옥신 이론

2019년 6월 배출시설 운영자 전문교육

이종석

1

다이옥신 이론

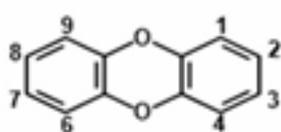
1. 다이옥신이란?

가. 다이옥신의 정의

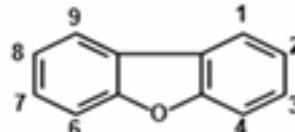
두개의 벤젠 고리에 염소가 여러 개 붙어 있는 화합물로 산소가 두개인 다이옥신류와 산소가 한개인 퓨란류를 합하여 말하며 210종류가 있다

☆ 다이옥신류 (Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, PCDDs) : 75종류

☆ 퓨란류 (Polychlorinated dibenzofuran, PCDFs) : 135종류



PCDD



PCDF

다이옥신과 퓨란의 구조

2

1. 다이옥신이란?

다이옥신류 및 퓨란류의 이성체 수

염소수	분자식	분자량	다이옥신류	분자식	분자량	퓨란류
1	C ₁₂ H ₇ ClO ₂	218	2	C ₁₂ H ₇ ClO	202	4
2	C ₁₂ H ₆ Cl ₂ O ₂	252	10	C ₁₂ H ₆ Cl ₂ O	236	16
3	C ₁₂ H ₅ Cl ₃ O ₂	286	14	C ₁₂ H ₅ Cl ₃ O	270	28
4	C ₁₂ H ₄ Cl ₄ O ₂	320	22(1)*	C ₁₂ H ₄ Cl ₄ O	304	38(1)
5	C ₁₂ H ₃ Cl ₅ O ₂	354	14(1)	C ₁₂ H ₃ Cl ₅ O	338	28(2)
6	C ₁₂ H ₂ Cl ₆ O ₂	388	10(3)	C ₁₂ H ₂ Cl ₆ O	372	16(4)
7	C ₁₂ HCl ₇ O ₂	422	2(1)	C ₁₂ HCl ₇ O	406	4(2)
8	C ₁₂ Cl ₈ O ₂	456	1(1)	C ₁₂ Cl ₈ O	440	1(1)
총 계	-	-	75(7)	-	-	135(10)

☆ ()괄호는 2,3,7,8-치환이성체수

☆ 동족체(Homologue) : 구조적으로 관련이 있는 그룹으로 다이옥신 및 퓨란은 1~8염화물의 8종이다

☆ 이성체(Isomers) : 분자량은 같으나 물리 화학적 성질이 다른 물질

☆ 그리스어 숫자 : 1(mono), 2(di), 3(tri), 4(tetra), 5(penta), 6(hexa), 7(hepta), 8(octa), 9(nona), 10(deca)

1. 다이옥신이란?

나. 물리 화학적 성질

- 다이옥신은 상온(25°C)에서 무색의 결정성 고체이다
- 물에 잘 녹지 않고 열 화학적으로 안정하다
- 자연계에서 한 번 생성되면 잘 분해되지 않고 안정적으로 존재한다
- 지방에는 잘 녹기 때문에 생물체 안에 들어오면 소변으로 배설되지 않고 생물체의 지방조직에 축적되는 성질을 가지고 있는 물질이다

다. 독성

- 다이옥신은 염소(Cl)의 치환위치 및 수에 따라 독성 강도가 다르다
- 210종의 이성체 중 독성이 가장 강한 것은 2,3,7,8-사염화다이옥신(T₄CDD)이다
- 동물 실험결과 면역독성, 발암성, 심장기능장애, 축적성 및 난분해성 등이 있는 독성물질로 알려져 있으나 큰 동물일수록 독성의 영향이 크게 완화되는 것으로 나타난다

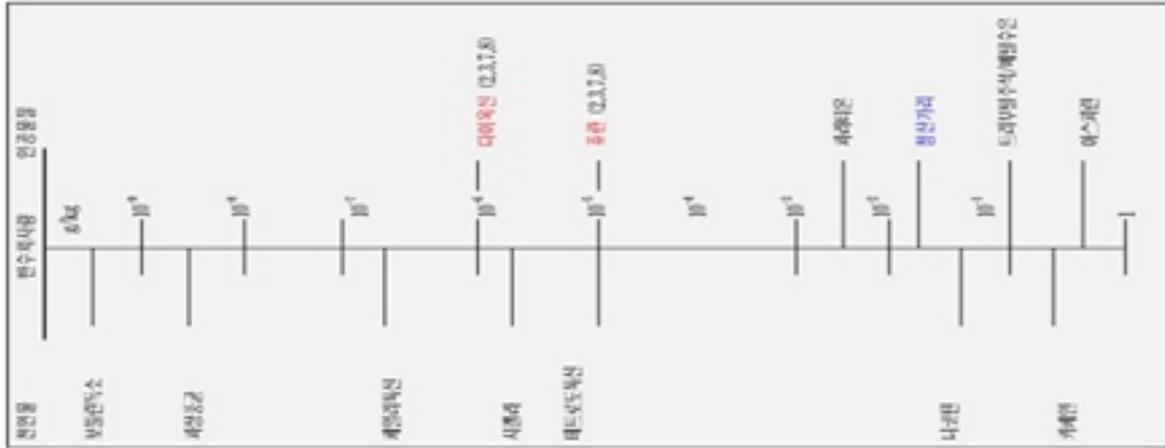
1. 다이옥신이란?

2,3,7,8-T4CDD의 반수치사량($\mu\text{g}/\text{kg}$)

동물명	물모트	쥐	원숭이	토끼	개	햄스터
반수치사량	0.6~2.5	22~30	<70	115~275	100~3000	1150~6500

☆ 반수치사량 : 쥐(rat 및 mouse)에 투여했을 때 반수의 쥐가 사망하는 양

맹독성물질의 독성비교



5

1. 다이옥신이란?

발암성 물질의 분류에서 다이옥신의 독성은 미국 EPA에서는 B1으로 , 국제암연구센터(IARC)에서는 Group 2A에서 1998년 부터 Group 1로 격 상 조정 되었다

발암성물질의 분류 및 발암강도

국제암연구센터	미국EPA	판단 기준
1	A	인간에게 암을 일으킨다는 증거가 충분히 있는 물질
2A	B1	동물실험 결과 암을 일으키거나 역학조사 결과 인간에게 암을 일으킬 가능성이 있는 물질
	B2	동물실험 결과 암을 일으키거나 인간에게는 암에 대하여 확실한 증거가 없는 물질
2B	C	인간에 대한 자료는 없으나 동물에 대한 제한적 자료가 있는 물질
3	D	인간 및 동물에 대한 자료가 불충분하여 인간에게 암을 일으킨다고 판단할 수 없는 물질
4	E	동물실험, 역학조사 결과 인간에게 암을 일으킨다는 증거가 없는 물질

6

2. 다이옥신의 생성

가. 발생원

환경내의 다이옥신류 발생은 광범위하나 주로 염소를 포함하고 있는 화합물의 연소에 의해 생성되고 제초제 등을 제조하는 과정에서 불순물로 존재한다

다이옥신 발생원

오염원 분류		대상시설	주요 세부내용
1차 오염원	인위적 인발생	화합물제조	염화페놀 관련물질의 제조공정(제조,공팡이,살충제)
		폐기물소각	도시폐기물·산업폐기물·의료폐기물,슬러지소각에 따른 굴뚝먼지 비산재 및 바닥재
		펄프, 종이제조	염소화합물에 의한 표백처리공정
		자동차	휘발류 첨가제(4에틸납), 포착제(2염화계통)사용
	기타	담배연기, 에너지소비가 많은 산업시설 등	
	자연적 인발생		화산, 화재, 번개 및 산불 등
2차 오염원	식품섭취, 응용수섭취, 공기흡입, 피부접촉, 토양, 하수오니, 퇴비 및 퇴적물		

7

2. 다이옥신의 생성

나. 발생원별 다이옥신 배출량 비교

각국의 다이옥신 배출량 자료를 토대로 살펴보면 폐기물소각이 주요 오염원임을 알 수 있으며, 공정개선 및 각종 방지시설을 개량하고 있어 배출량이 차지하는 비율이 점차 감소되고 있는 추세다

발생원	미국 (g/TEQ/yr)		발생원	일본 (g/TEQ/yr)	
	1987년	1995년		1990년	1998년
합계	12,000 (100%)	3,000 (100%)	합계	6,206 (100%)	2,921 (100%)
도시폐기물소각	7,900 (65.8)	1,100 (36.7)	도시폐기물소각	5,250 (84.6)	1,340 (45.9)
의료폐기물소각	2,470 (20.6)	477 (15.9)	유해폐기물소각	460 (7.4)	961 (32.9)
금속제련업	315 (2.6)	560 (18.7)	의료폐기물소각	160 (2.6)	335 (11.5)
하수오니소각	227 (1.9)	214 (7.1)	하수오니소각	7 (0.1)	3 (0.1)
시멘트제조업	117 (1.0)	171 (5.7)	자동차배기가스	<1 (0.0)	2 (0.1)
석탄,석유및목재	196 (1.6)	170 (5.7)	제지,철강,발전	292 (4.6)	262 (9.0)
산불	170 (1.4)	208 (6.9)	KP(煤液)회수보일러	3 (0.1)	2 (0.1)
자동차	62 (0.5)	40 (1.3)	담배연기	16 (0.3)	7 (0.2)
기타	543 (3.0)	125 (2.0)	기타	17 (0.3)	9 (0.2)

8

2. 다이옥신 생성

다. 다이옥신의 배출기준 (단위 : ng[pg]-TEQ/Sm³[l])

잔류성유기오염물질관리법 배출시설 분류		신설시설	2001.1.1이전 기존시설
소각시설	의료폐기물 (4t/hr이상) (4 ~ 1t/hr) (1t/hr미만)	0.1 ng 1 ng 5 ng	1 ng 5 ng 10 ng
	생활폐기물 (2t/hr이상)	0.1 ng	0.1 ng
	그 밖의 소각시설 (4t/hr이상) (4 ~ 2t/hr) (2t ~ 25kg/hr)	0.1 ng 1 ng 5 ng	1 ng 5 ng 10 ng
	[폐수배출]	10 pg	10 pg
제철 및 제강,알루 미늄제조시설	철강소결로,전기아크로,AI제조시설	0.5 ng	
	[폐수배출]	10 pg	
동 및 시멘트제조 시설	시멘트소성로	0.1 ng	
	동 제조시설	1 ng	
	[폐수배출]	10 pg	
석유화학계 기초화 학물질제조시설	[폐수배출] 이염화에틸렌,염화비닐제조시설	50 pg	

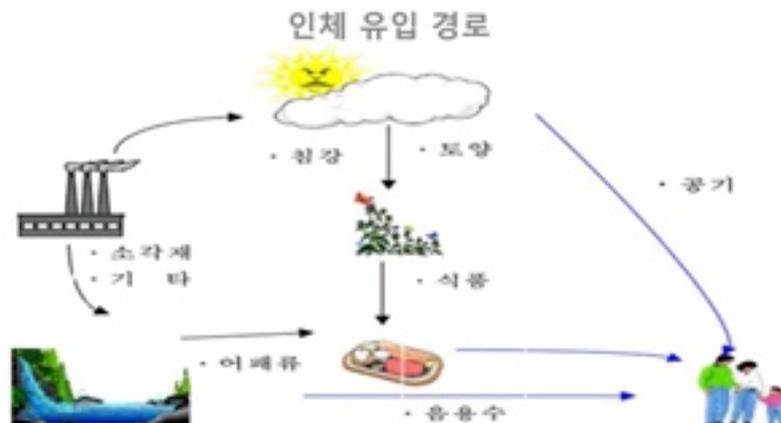
9

3. 다이옥신 인체 유입 경로

사람은 매일 약 100~ 200피코그램(1pg = 10⁻¹²g, 1조분의 1그램)의 다이옥신을 섭취하며, 이중 97~ 99%는 음식을 통해 섭취하고 1~ 3%는 호흡에 의해 섭취되는 것으로 알려져 있다

소고기와 유제품, 우유, 닭고기 및 돼지고기를 통해 섭취하는 것이 대부분이고 물을 통한 섭취는 무시해도 좋은 수준이다

이외에도 염소표백된 종이제품 오염 유입, 또 담배연기를 통해서도 섭취될 수 있다
일본에서 측정된 자료에 의하면 담배 1갑의 연기에서 배출되는 양은 1.81pg이다



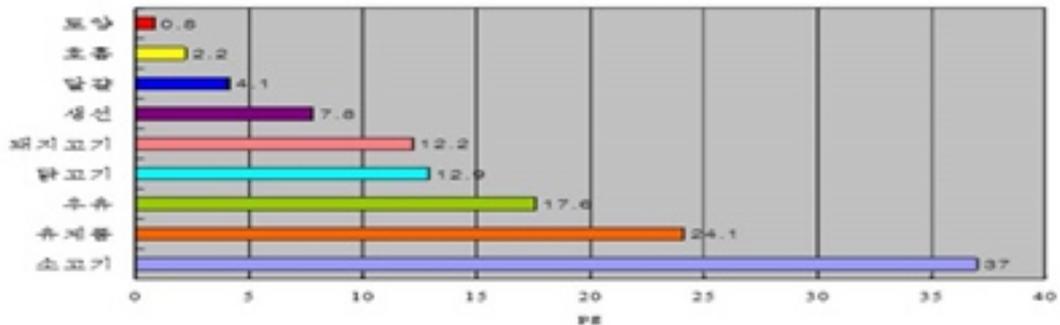
10

3. 다이옥신 인체 유입 경로

미국 및 일본의 다이옥신 섭취량

유입 경로	미국(pg/day)	일본(pg-TEQ/day)
대기	2.2 (2.0%)	4.0 (5.8%)
물	0.08 (0.07%)	0.1 (0.2%)
토양	0.8 (0.7%)	1.0 (1.4%)
식품	104.4 (96.7%)	63.0 (91.2%)
기타	0.52 (0.53%)	1.0 (1.4%)
계	108 (100%)	69.1 (100%)

미국인의 경로별 다이옥신 섭취량



4. 다이옥신 1일 섭취허용량

1일 섭취허용량 (Tolerable Daily Intake, TDI)이란 사람이 이 용량을 한평생 (70년) 섭취하는 경우 100만명 중 1명이 암에 걸릴 수 있는 농도를 말하는 것으로,

WHO자료에 의한 1일 최대 허용섭취량은 1 ~ 4pg/kg/day이며, 도시정상인의 몸무게 kg당 1일 섭취량은 2 ~ 4pg/kg/day으로 알려져 있다

☆ TDI : 유해물질이 인체에 노출되어도 인지할 수 있는 유해 영향을 나타내지 않는다고 판단되는 1일 허용노출 수준을 의미하며 ADI와 같은 의미이나 환경오염물질과 같이 비 의도적인 인체노출이 불가피한 물질에는 TDI적용

각국의 허용섭취량 (pg-TEQ/kg/day)

국명	허용섭취량	국명	허용섭취량
스웨덴	5	캐나다	10
덴마크	1	미국	EPA: 0.01(최종기대치)
네덜란드	4		FDA: 13
벨기에	5	일본	4
독일	10	WHO	1 ~ 4

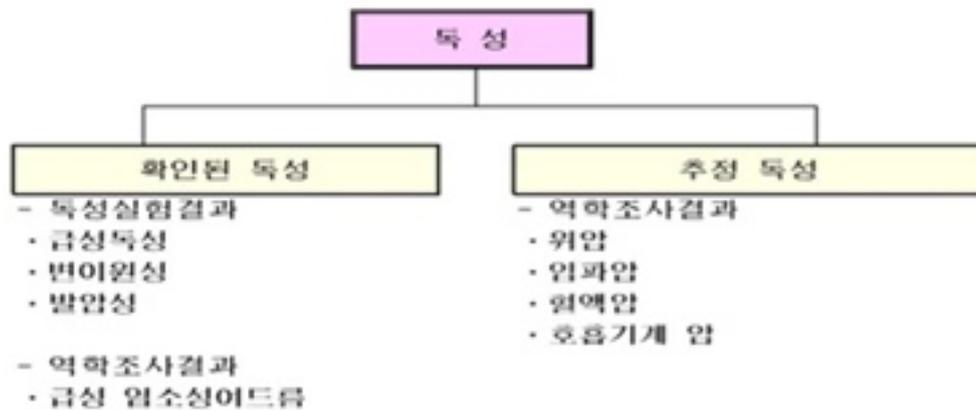
5. 다이옥신 인체에 미치는 문제

다이옥신의 독성이 처음으로 알려진 것은 염소생산 공장의 근로자들에게 급성염소성여드름(chloracne)이라 불리는 피부질환이 알려지면서 부터이다

다이옥신은 지용성이므로 체내에 들어오면 지방층에 축적되어 있으며 인체 내에서의 생물학적 반감기는 5 ~ 11년으로 알려져 있다

☆ 반감기 : 매체내의 오염물질의 농도가 반으로 감소하는데 걸리는 시간

☆ 변이원성 : 생명체내의 유전물질이 양적 구조적으로 영구변화를 일으켜 생명체의 성질을 변화시키는 것



6. 다이옥신 농도표시

가. 다이옥신의 농도표시

- 총량농도 (PCDD+PCDF) : 사~팔염화물의 각 동족체의 실측농도를 전부 합한 농도
실제로 210종의 이성체 중 정량에 사용되는 다이옥신류의 이성체는 136종임
- 독성등가환산농도 (Toxicity Equivalent, TEQ) : 각 동족체의 실측농도에 2,3,7,8-치환 이성체 17종(PCDDs 7종, PCDFs 10종)의 독성등가환산계수(Toxicity Equivalent Factor, TEF)를 적용한 농도이다 $TEQ = \sum(TEF * \text{실측농도})$

☆ 대부분의 나라에서 다이옥신 농도를 '독성등가환산 농도'로 표시하고 있다

나. 독성등가환산계수(TEF)

- 다이옥신은 염소의 부착위치 및 치환수에 따라 독성의 강도가 다르므로 이성체중에서 가장 독성이 강한 2,3,7,8- T_4 CDD의 독성을 기준값 1로 하여 각 이성체의 상대적인 독성값을 나타낸 계수를 독성등가환산계수 (Toxicity Equivalent Factor, TEF)라 한다
- TEF는 독성 평가 연구 결과에 따라 계속 개정되고 있으며 각 나라별로 약간의 차이가 있는데 현재 가장 많이 사용되고 있는 것은 NATO 국가들의 공동연구에 의한 국제독성등가환산계수(International-TEF) 이다

6. 다이옥신 농도표시

2,3,7,8-치환 이성체와 국제 독성등가환산계수(I-TEF)

퓨란류 (PCDFs)	I-TEF	다이옥신류 (PCDDs)	I-TEF
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.1	2,3,7,8-T ₄ CDD	1.0
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.05	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.5
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.5	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.1
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.1	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.1
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.1	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDD	0.1
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.1	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.01
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.1	O ₈ CDD	0.001
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.01		
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.01		
O ₈ CDF	0.001		

☆ 210종이 이성체 중 I-TEF 값이 주어진 이성체 수는 17종이며 나머지는 모두 0임

7. 다이옥신 줄이기 방안

가. 생활환경 중 실천방안

- 폐기물 발생을 줄이고 분리수거를 철저히 한다
- 일회용 생활용품을 적게 사용한다
- 고무 비닐 등을 함부로 태우지 않는다
- 자동차 사용을 줄이고 대중교통을 이용한다
- 제초제 등의 농약을 적당량만 사용한다
- 재활용품 사용을 늘린다
- 담배를 피우지 않는다
- 지방질이 많은 육류보다는 곡류 채소 과일이 풍부한 식단을 선택한다

나. 정부, 산업체 및 연구기관 등의 실천방안

- 다이옥신의 건강피해를 최소화 할 수 있는 환경기준 설정 및 배출기준 준수이행
- 다이옥신의 발생을 줄일 수 있도록 소각과정 및 공정 개발
- 다이옥신의 환경 중 배출을 줄일 수 있는 방지시설 개발
- 생산에서 폐기에 이르기까지 전과정평가를 통한 오염방지 및 청정 생산기술 이행
- 과학적이고 합리적인 정책수행을 위한 중.장기적인 연구수행
- 다이옥신에 대한 환경 중 배출량 및 인체 노출량에 대한 지속적 조사연구

※ 교재 참고문헌 : 국립환경연구원-정기간행물 등록번호38010-67730-37-9906

소각시설 사업장 다이옥신 발생 저감 및 제거기술

2019. 6.

이 종 석

17

- 목 차 -

I 다이옥신 발생 저감기술

II 소각공정 다이옥신 제거기술

18

I . 다이옥신 발생 저감기술

19

다이옥신 발생 저감기술

배출 원인

◆ 소각로 다이옥신 배출은 불완전 연소 시 발생

◆ 다이옥신 배출 경로 4가지

- ① 투입 폐기물내 존재 : PCDDs/PCDFs 자체가 파괴되지 않고 배기가스 처리 계통에 의해 배출
- ② 전구물질이 소각로에서 전환 생성 : CP(클로로페놀)와 PCB 등이 반응을 통해 PCDDs/PCDFs로 전환
- ③ 연소 시 여러가지 유기물과 염소 공여체에 의해 새롭게 생성
- ④ 배가스 재합성 : 저온영역 촉매화반응(분진과 결합) 재합성 생성

20

다이옥신 억제 기술

◆ 1차적 방법 (사전적 제거)

- 전구물질(PVC, PCB, 클로로페놀류 등) 유기염소계 화합물 배제
- 무기를 형태의 염소(Cl)화합물 배제
- 촉매 역할에 기여하는 구리(Cu), 철(Fe) 등과 같은 금속성분 제거

다이옥신 억제 기술

◆ 2차적 방법 (로내 투입 및 연소제어)

1) 폐기물 공급 상태의 균질화

- 휘발성분 많은 물질을 급격하게 공급 : 국부적으로 산소 농도가 감소되고 완전연소 되지 않은 상태로 배출되어 다이옥신 생성유발
- 크기 밀도가 균일하지 않을 경우 : 로내에서 폐기물 층이 달라져 로내 연소 분포로 볼때 국부적 가열 또는 냉각으로 로내 온도 압력 변화 발생, 부분적 불완전 연소에 의해 다이옥신 생성
- 수분량이 균일하지 않을 경우 : 로내에서 폐기물의 연소 속도가 달라지며, 수분량이 많은 폐기물은 로내 온도를 급격히 하락시키고 불완전 연소가 되어 다이옥신 생성

다이옥신 억제 기술

2) 소각로 3T 유지 : ① Temperature (온도 높게)

- Temperature는 다이옥신 및 전구물질을 파괴할 수 있는 온도를 의미하며, 다이옥신은 860~920℃에서 파괴되고 염화벤젠류는 920~1,000℃에서 파괴
- 화염층의 높은 온도에서 1차적으로 다이옥신과 유기물을 파괴하고, 국부적으로 파괴되지 않은 물질은 로내의 고온에 의해 열분해가 되도록 조건을 유지
- 다이옥신의 파괴를 위해 가능한 로출 출구온도를 850℃ 이상 유지
- 폐기물관리법 온도 관리기준 : 일반 소각시설 850℃ 이상
※ 200kg/hr미만 경우 800℃ 이상

23

다이옥신 억제 기술

2) 소각로 3T 유지 : ② Time (체류시간 길게)

- Time은 완전연소가 일어날수 있도록 로출 안에서 배기가스가 머무르는 체류시간을 의미함
- 연소가스 체류시간이 짧은 경우 높은 온도 적정한 연소공기 조건에서도 완전연소가 이루어지지 않은 상태로 배기가스 배출될 수 있음
- 온도와 연소공기의 조건이 맞으면 체류시간은 길수록 완전연소가 잘 되기 때문에 다이옥신 및 염화벤젠류들의 분해연소에 기여함
- 폐기물관리법 관리기준 체류시간 : 일반소각 2초이상(2ton/hr이상)
※ 2ton/hr미만 ~ 0.2ton/hr 경우 체류시간 1초 이상

24

다이옥신 억제 기술

2) 소각로 3T 유지 : ③Turbulence (난류 혼합)

- Turbulence는 연소공기와 가연물 및 건류가스 난류혼합을 의미, 1차 연소공기는 폐기물과의 접촉 연소에 작용하고, 2차 연소공기는 배기가스와 접촉하여 완전연소 유도
- 1차 연소공기 양이 많을 경우에 연소속도가 빨라지며, 상대적으로 휘발분의 생성 속도가 빨라져 불완전 연소상태로 배기가스가 배출 되기 때문임
- 1,2차 연소공기의 토출압력, 공기량적정비율, 공급위치를 고려한 시설설치 및 운영관리가 필요함

따라서, 3T 유지 조건중 한개라도 만족되지 않으면 불완전연소로 인해 다이옥신생성 농도 증가로 이어지므로 운영에서 3T조건 필히 유지

다이옥신 억제 기술

3) 연소배기가스 입자 이월의 최소화

- 입자이월은 로내 연소시 부유 분진이 배기가스와 함께 배출되는 것을 의미하며, 입자이월 양은 중금속 및 유기오염물질 배출에 영향미침
- 분진은 다이옥신 저온 재합성 형성에 참여하는 전구물질 임
- 입자이월을 최소화하는 방법으로 과도한 폐기물 투입으로 인한 부하 상승 억제, 과다 공기 투입으로 배기가스 유속 증가 및 체류시간 감소 등이 발생하지 않도록 운전관리

다이옥신 억제 기술

4) 소각 후류공정 온도 제어

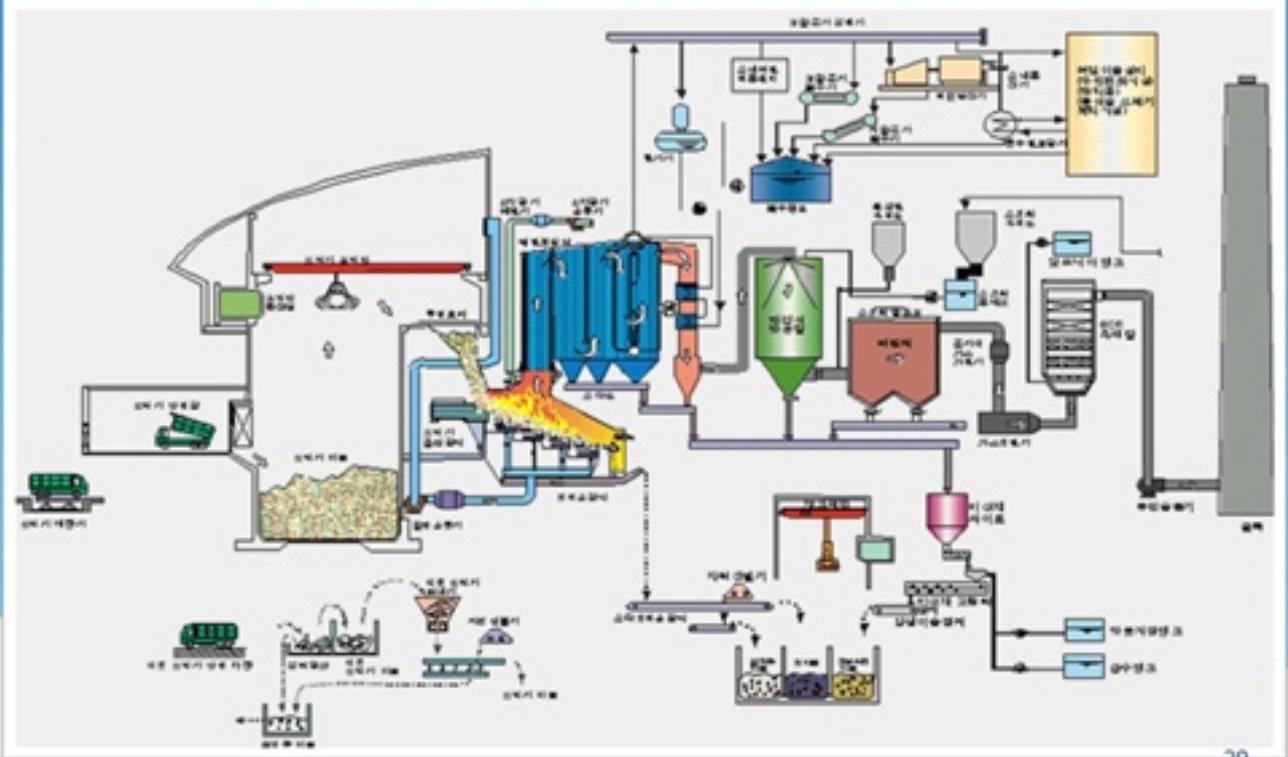
- 다이옥신은 250~350℃ 구간에서 재 합성이 일어남
- 소각로 출구 온도 냉각시 급냉 과정이 필수적이며, 수냉식 보일러 튜브에 부착한 비회의 주기적인 제거(Soot-Blower)
- 최초 방지시설 입구 온도(법규 200℃미만)는 다이옥신 재 합성 되지 않도록 규정온도 이하로 운전
- 저온에서 재 합성의 촉매 역할을 하는 분진, 구리 등의 발생 억제

27

II. 소각공정별 다이옥신 제거기술

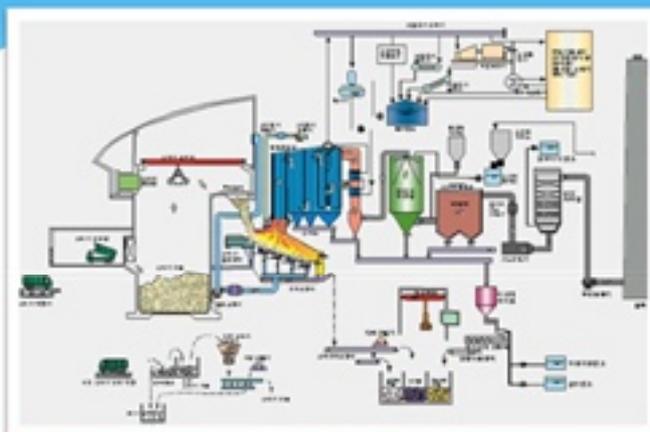
28

생활폐기물소각시설 계통도



29

소각시설 주요 대기오염물질



◆ 대기오염물질 분류

- 입자상 물질 : 먼지
- 가스상 물질 : 산성가스, NO_x, CO 등

◆ 주요 대기오염물질

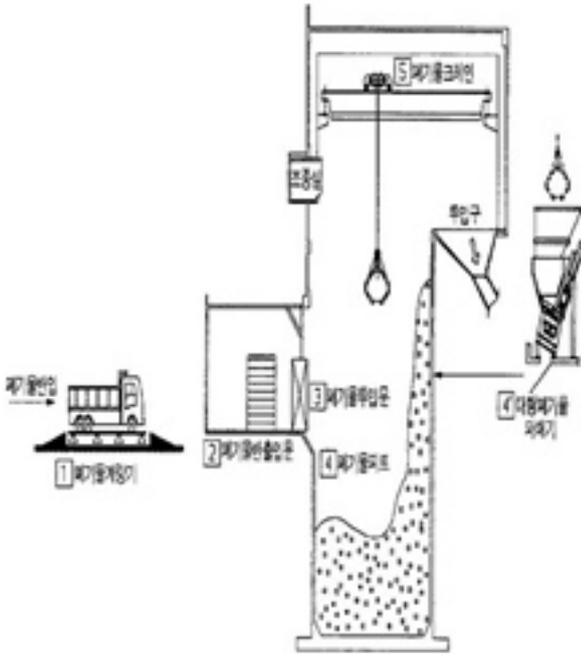
- 고형연소잔류물
- 회분, 부유물질
- 질소산화물, 일산화탄소, 암모니아 등
- 산성가스기체(HCl, SO₂, HF 등)
- 중금속류(As, Be, Cd, Pb, Hg, Ni 등)
- 독성유기물(다이옥신 등)

◆ 대기오염물질이 미치는 영향

- 질소산화물(NO_x) : NO, NO₂ 광화학 산화제의 생성물질(광화학스모그), 산성비 원인물질인 질산염 예로졸 형성
- 이산화황(SO₂), 염화수소(HCl) : 호흡기계통 질병원인, 산성비 원인물질
- 일산화탄소(CO) : 두통, 구토 등 유발
- 입자상물질 : PM10(10 μ m이하) 호흡기계통 폐질환 유발, PM2.5(2.5 μ m이하) 스모그유발
- 중금속 : 주로 고상(먼지 함유) 또는 기상(수은) 존재, 건강 위해물질
- VOC : 건강 위해물질 (발암물질), 광화학 스모그
- 다이옥신 및 퓨란 : PCDD, PCDF 등으로 고독성 물질, 발암성 유발

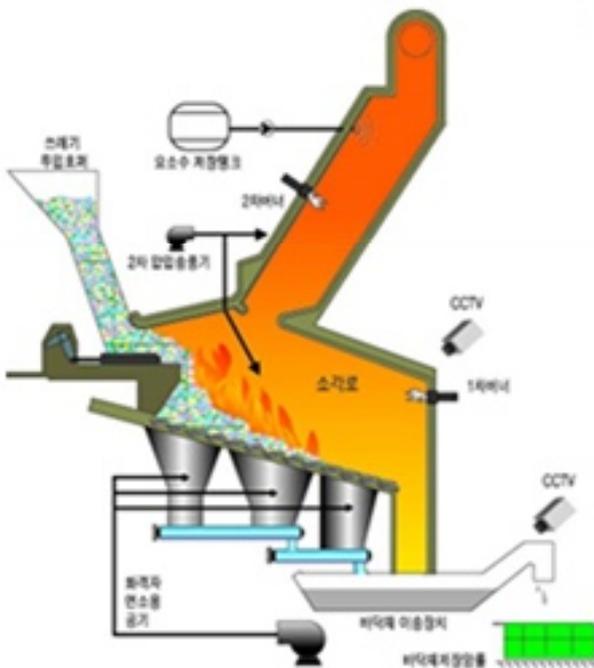
30

반입 저장 시설



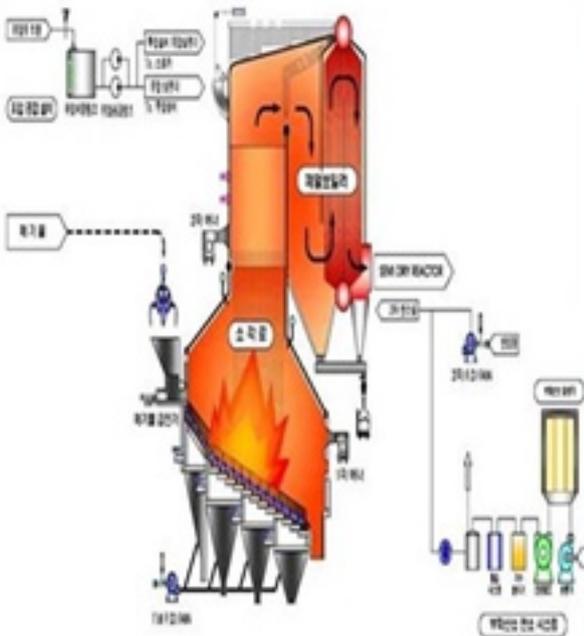
- ◆ 투입 폐기물 전처리
 - 대형폐기물 파쇄
 - 파봉 및 혼합
 - 불연성, 폭발성, 허가 대상 외 폐기물 선별 및 분별
 - 수분함량 저감
- ◆ 밀도와 수분을 낮추고, 폐기물 크기를 작게 만듦
- ◆ 물리·화학적 조성 균질화
- ◆ 발화 감시 및 신속한 대처

폐기물 소각로



- ◆ 투입 전 폐기물 균질화 작업 및 전구물질 제거
- ◆ 소각로 3T 조건 유지
 - 소각로 출구온도 850℃ 이상
 - 연소가스의 체류시간 2초 이상
 - 1,2차연소공기 비율 적정화
- ◆ 화격자 폐기물 총 균등화 운전
- ◆ 연소공기 공급(공기비) 최적화, 완전연소 유도 제어기술 발휘

연소가스 냉각시설 : 폐열회수보일러



- ◆ 고온의 연소가스 열 에너지 회수설비이며, 수관등 급냉시켜 재합성 구간인 250~350℃에서 체류시간을 최소화 운영
- ◆ 재합성 촉매 역할하는 분진제거
- ◆ 기타 열교환기 설치 및 공정상 재합성 영역 없게 설계·운영
- ◆ 분진 퇴적방지 구조 및 형상

연소 배출가스 처리시설 : 산성유해물질



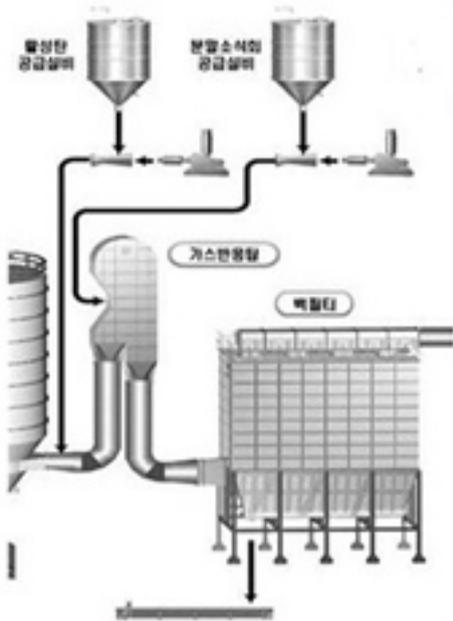
반건식반응세정설비(SDR)

- ◆ SO_x, HCl 등 제거 반응식 및 효율

$$\text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2[\text{액상소석회}] \longrightarrow \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$$

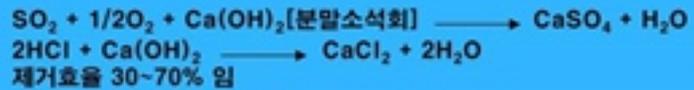
$$2\text{HCl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$$
 제거효율 70~90% 임
- ◆ 운전 및 유지관리
 - 소석회슬러리 품질확보, 적정 농도 조절
 - 분무노즐 점검 청소, 소석회슬러리의 미립화 유지가 핵심
 - 액적 부착고형물의 주기적 제거 필요
- ◆ 반응탑내 분사각 및 체류시간 확보 설계 (+로타리오토마이저 : 유지관리 및 효율탁월)

연소 배출가스 처리시설 : 산성유해물질



건식반응세정설비(DR)

◆ SOx, HCl 등 제거 반응식 및 효율

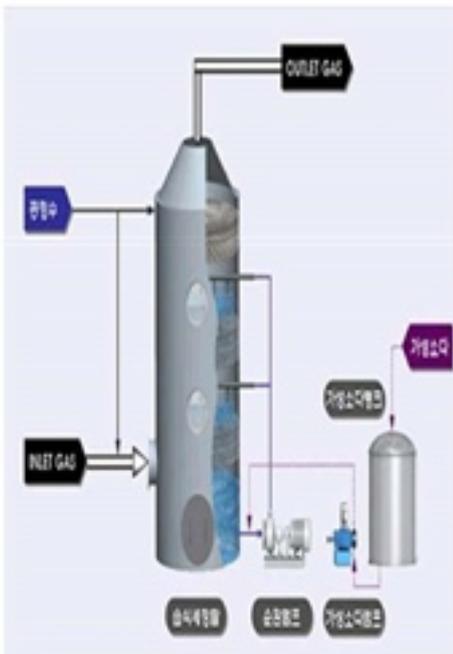


◆ 운전 및 유지관리

- 소석회 분말 품질확보(순도, 입도)
- 공급방식 정량 풍량 풍압 적정유지
- 배출가스와 접촉도 및 체류 반응시간유지

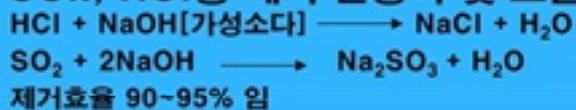
◆ 미반응분말 더해서 비산재폐기물발생 비경제적 액상분무반건식반응탑 비상용으로 검토

연소 배출가스 처리시설 : 산성유해물질



습식세정반응설비(WS)

◆ SOx, HCl 등 제거 반응식 및 효율

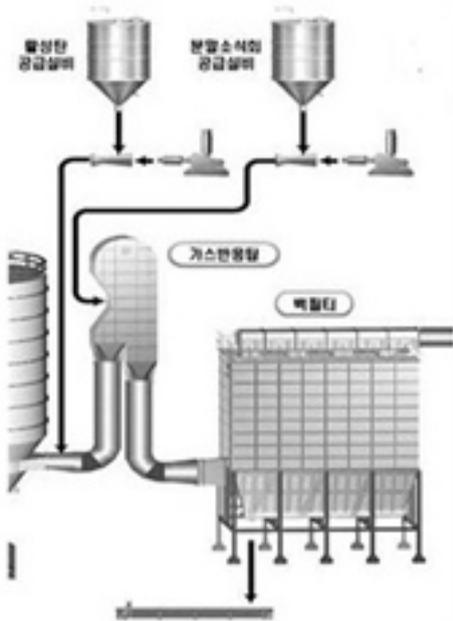


◆ 운전 및 유지관리

- 순환세정수 pH유지, 필요시 A/C투입 사용
- 중화반응 약품(가성소다) 농도 유지
- 노즐의 주기적인 점검청소 막힘현상 방지조치
- 충진제 청소 및 주기적인 교체로 배출가스 편류현상 방지

◆ 세정폐액은 부산물인 각종 염류 외 중금속류가 혼입되어 폐수처리 필수

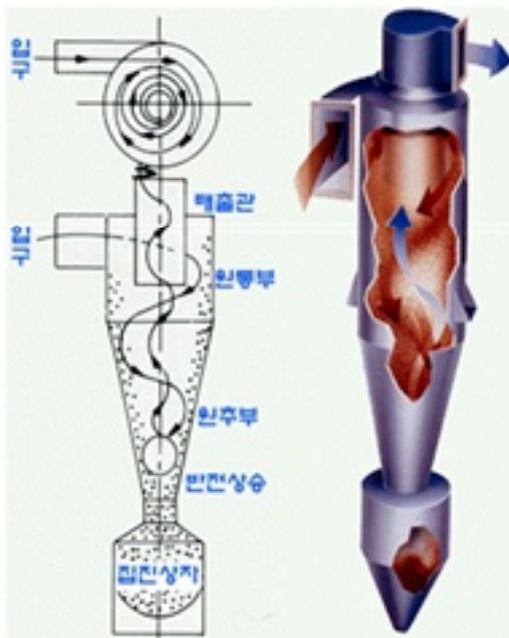
연소 배출가스 처리시설 : 중금속유해물질



분말활성탄분무설비

- ◆ 분말활성탄은 다공성 물질로 흡착성이 강해 중금속류, 다이옥신 등 오염물질을 효과적으로 흡착함
- ◆ 활성탄분무는 흡착력을이용 주로 집진설비 전단에 설치하며, 분진과 함께 포집 제거함
- ◆ 운전 및 유지관리
 - 유량에 맞춰 분무 최적량 조정기능 필요
 - 분무시 노즐, 덕트 등의 폐쇄현상을 일으키므로 주기적인 점검 필요
 - 분말활성탄의 품질확보(흡착력)

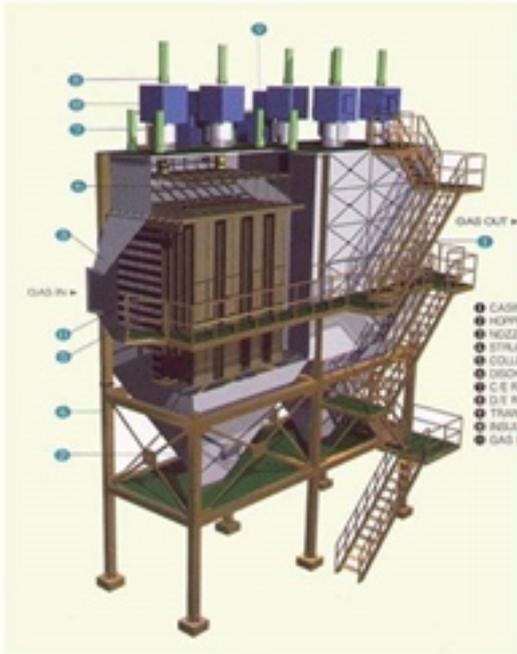
연소 배출가스 처리시설 : 입자상물질



원심력(싸이클론)집진설비

- ◆ 고온 운전이 가능하여 대기오염방지 시설로 광범위하게 사용
 - 폐열회수보일러 후단 전처리용 등
- ◆ 운전 및 유지관리
 - 설치 및 운전비 저렴
 - 압력손실(50~150mmH₂O)이 많음
 - 입경이 큰(5 μ m 이상) 분진에 적합하고 집진효율은 60~85% 임
 - 기류마모가 심하므로 주기적인 유지보수

연소 배출가스 처리시설 : 입자상물질

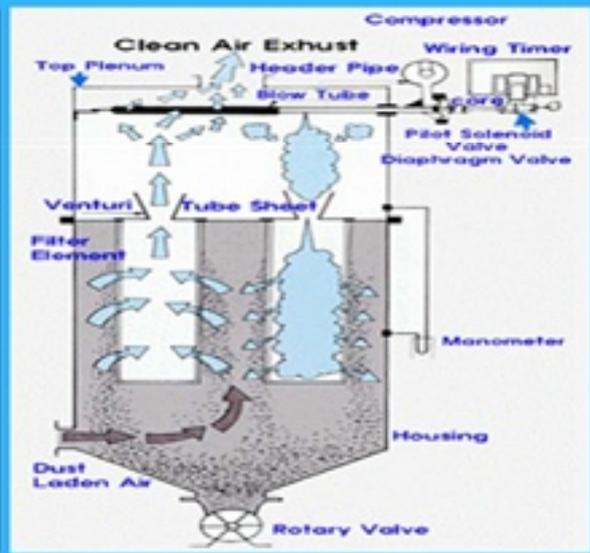


전기집진설비(EP)

- ◆ 광범위 적용 가능한 입자상물질 제거용 대기오염 방지시설 임
- ◆ 중금속·다이옥신 흡착제거를 병행 가능한 백필터반응식여과집진기에 비해 선호도는 낮은 편임
- ◆ 운전 및 유지관리
 - 입구온도는 다이옥신 재합성구간 이하로 운전
 - 전력의 안정적 공급(무정전[UPS] 구축 필요)
 - 방전 및 집진판 주기적 점검 청소
 - 유지관리 비교적 양호, 90~99% 집진효율 임

연소 배출가스 처리시설 : 입자상물질

반응식 여과집진설비(BF)



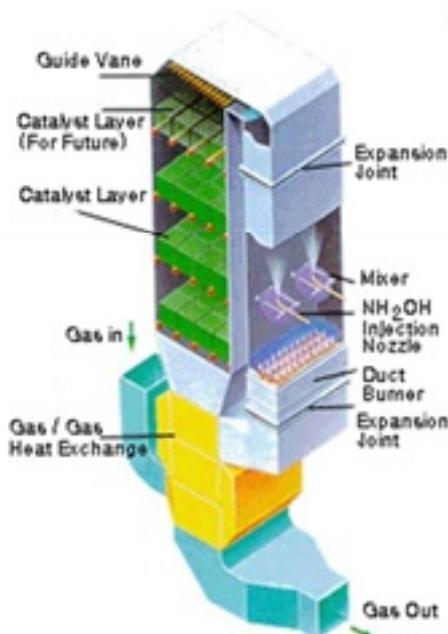
연소 배출가스 처리시설 : 입자상물질

반응식 여과집진설비(BF)

- ◆ 소석회슬러리분무형 반건식반응세정설비, 활성탄분무설비, BF의 3개 설비 조합형태가 가장 이상적인 설계임
입자상 먼지류는 물론 중금속류·다이옥신 제거 효율면에서 탁월함
- ◆ 운전 및 유지관리
 - 필터백 탈진(역세) 운전시 차압관리 매우중요, 설계 ΔP 100~200mmH₂O
 - 집진기 온도는 150℃ 범위 유지하여, 수분응결로 인한 백 눈막힘 현상 및 설비부식 방지
 - 필터백 수명 등 교체주기는 현장에 맞게 설계, 백 파손 등 결함에 의한 먼지유출 예방을 위해 매 정지시 점검확인 필수
 - 유지관리는 비교적 양호, 집진효율 90~99% 임
- ◆ 필터백 탈진방식으로 압축공기 펄스형이 소각장에 다수 보급임

연소 배출가스 처리시설 : 질소산화물질

선택적촉매환원반응설비(SCR)

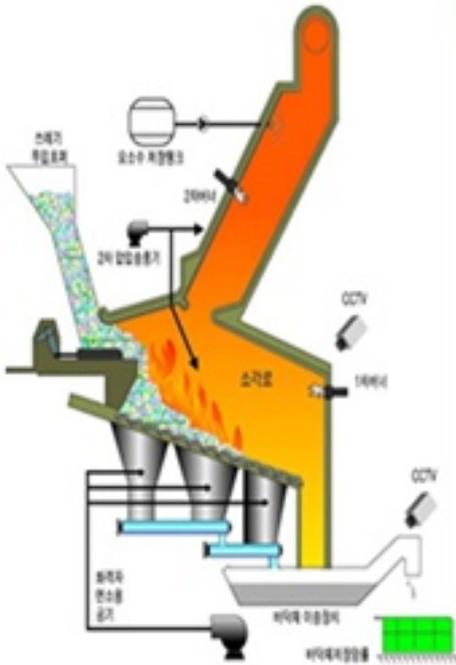


- ◆ NOx 제거 반응식 및 효율

$$2NO + 2NH_3[\text{암모니아}] + 1/2O_2 \rightarrow 2N_2 + 3H_2O$$

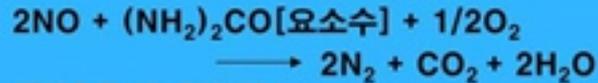
$$2NO_2 + 4NH_3 + O_2 \rightarrow 3N_2 + 6H_2O$$
 촉매성분 TiO₂-V₂O₅, Pt 등, 제거효율 90%정도임
- ◆ 운전 및 유지관리
 - 질소산화물을 포함 다이옥신 제거 가능
 - 벌집형 촉매에 따라 제거효율 달라짐
 - 촉매 활성화를 위해 배기가스 고온유지 필수
 - 촉매 오염시 청소 조치 또는 교체 주기로 판단
 - 암모니아 슬립현상 없도록 적정량 분사
- ◆ 신뢰성 정화효율이 높아 소각장 적용 많음

연소 배출가스 처리시설 : 질소산화물질



비촉매환원반응설비(SNCR)

◆ NOx 제거 반응식 및 효율



제거효율 40~70%임

◆ 운전 및 유지관리

- 분사노즐 위치는 연소실 내부 온도 850°C ~950°C 지점
- 요소수 분사시 미립자상태 유지 필수
- 요소수 슬립현상 없게 적정 반응량 분사

◆ 설치·운영비는 적게드나 반응이 안정적이 지 못해 환원능력 저하 약 50%선 임

감사합니다

MEMO



MEMO



MEMO



MEMO

