할로겐계 난연제 함유 폐기물의 열적방법에 의한 분해 특성평가

Study on Thermal Treatment of Chlorinated Flame Retardant in Waste Containing Halogen Flame Retardant

권은혜* · 윤영삼** · 전태완*** · 이영기**** · 배지수*****

Kwon, Eun-Hye*, Yoon, Young-Sam**, Jeon, Tae-Wan***, Lee, Young-Ki****, and Bae, Ji-Su*****

Abstract

Halogen flame retardants are substances that block combustion by adding chemicals that have flame-retardant properties. Among them, short-chain chlorinated paraffins (SCCPs), tris (2-chloroethyl) phosphate (TCEP) etc. are used in chlorine-based flame retardants. SCCPs were listed in the Stockholm Convention as persistent organic pollutants (POPs) in 2017. POPs are harmful substances that do not decompose in the natural environment but accumulate in plant and animal tissues through the food chain of the ecosystem and have a fatal influence. In this study, we investigate whether waste containing flame retardants becomes environmentally stable after thermal treatment using a lab-scale reactor. The target samples consisted of a cell phone case made of cloth and leather, a flame-retardant rubber sheet, polyurethane foam, a car seat, and a cell phone case made of silicone. We produced a lab-scale reactor. The incineration temperatures used were 850 °C and 1,100 °C. No SCCPs, TCEP, TDPP, or TDCP were detected in the exhaust gas after incineration. Thus, decomposition was assumed to be sufficient owing to incineration. After analyzing five kinds of exhaust gases, the concentration of O₂ was found to be high, but the concentration of CO was reduced. It is assumed that complete combustion is difficult owing to the small size of the furnace due to the nature of the lab-scale reactor. As a result, no halogen flame retardant substance was detected in the exhaust gas coming from the lab-scale reactor. However, considering the occurrence of dioxins and unintentional POPs, operation at more than 1,100 °C is considered possible.

Key words : Flame Retardant, Lab-scale Incinerator, SCCP

요 지

할로겐 난연제는 난연 효과를 갖는 화학물을 첨가함으로써 연소를 차단하는 물질이다. 그 중 염소계 난연제에서는 SCCP, TCEP 등 있다. 이 중에 SCCPs는 스톡홀름 협약 POPs 물질에 2017년 등재되었다. POPs 물질은 자연환경에서 분해되지 않고 생태계의 먹이사슬을 통해 동식물 체내에 축적되어 치명적인 영향을 미치는 유해물질이다. 본 연구에서는 난연제를 함유한 폐기물이 실험실 규모(Lab-Scale, 1 kg/hr) 반응기를 이용하여 열적처리 시 환경적으로 안정적인 처리가 되는지 연구하고자 한다. 대상 시료는 천·가죽 휴대폰케이스, 난연고무시트, 폴리우레탄폼, 카시트, 실리콘 휴대폰 케이스, 농약 액상과 고상으로 하였다. 실험실 규모 반응기를 제작하였으며, 소각 온도는 850 °C, 1,100 °C로 시행하였다. 소각 후 배출가스 중 SCCPs, TCEP, TEPP, TDCP 물질은 검출되지 않음으로 보아, 소각으로 인해 분해가 충분히 된 것으로 판단된다. 배출가스 5종 분석 결과, O₂ 농도가 높게 나타났으나 CO 발생량 농도도 높게 나타났다. 이는 반응기 특성상 연소로의 크기가 작기 때문에 완전 연소가 어려운 것으로 판단된다. 그러나 다이옥신 및 비의도적 잔류유기오염물질의 발생을 고려하여 1,100 °C 이상에서 운전하는 것이 안전하다고 판단된다.

핵심용어 : 난연제, 실험실 규모 반응기, SCCP

*정회원, 국립환경과학원 폐자원에너지연구과 연구원(E-mail: eunhye7488@korea.kr)

Member, Researcher, In Waste-to-Energy Research Division, National Institute of Environmental Research

**국립환경과학원 폐자원에너지연구과 연구관

Senior Researcher, In Waste-to-Energy Research Division, National Institute of Environmental Research

***국립환경과학원 폐자원에너지연구과 과장

Director, National Institute of Environmental Research

****국립환경과학원 자원순환연구부 부장

Director General, Environment Resources Research Department, National Institute of Environmental Research

*****교신저자, 정회원, 국립환경과학원 폐자원에너지연구과 연구원(Tel: +82-32-560-7532, Fax: +82-32-568-1658, E-mail: jis7532@korea.kr)

Corresponding Author, Member, Researcher, In Waste-to-Energy Research Division, National Institute of Environmental Research

1. 서 론

일상생활에서 사용하는 재료는 금속재료, 무기재료 및 유기재료로 구분할 수 있으며 그 중 유기재료의 경우 금속 및 무기재료에 비하여 비중이 낮고 가공이 용이한 장점이 있는 반면, 열적 및 내연소면에서는 취약한 측면이 있다. 특히 유기 고분자 수지 경우에는 열에 취약하기 때문에 연소원이 있을 경우, 열에 의해 고분자 사슬이 분해되어 가연성 가스가 다량 발생한다. 생성된 분해물은 산소와 반응하여 연소된다. 여기서 발생한 열이 다시 고분자를 분해하는 연쇄 반응으로 인해 지속적인 연소가 일어나는데, 이때 높은 연소 열과 다량의 연기가 함께 발생한다. 유기합성 고분자는 연소 열이 천연고분자에 비해 매우 크며, 분해에 의해 발생한 가스가 유독하기 때문에, 화재 발생이 위험성을 높이는 문제가 있다. 하지만, 가전이나 OA 기기제품에는 난연 플라스틱의 사용을 의무화하고 있으며, 유기 고분자의 효율적인 난연화는 지속적인 관심의 대상이 되어 왔다(Jang and Choe, 2009).

할로젠계 화합물은 적용되는 수지의 종류에 상관없이 우수한 난연성을 부여할 수 있는 장점을 갖고 있으나, 연소시 발생되는 가스량이 상대적으로 많다. 이는 화합물이 연소할 때 분해되어 할로젠 라디칼이 발생하게 되는데, 라디칼이 연소에 영향을 주는 수소 또는 히드록시 라디칼을 포획하여 연소과정을 방해함으로써 기상에서 난연 효과를 얻기 때문이다. 그리고 라디칼 포획과정에서 부식성이 강한 할로젠화 수소가 많이 배출된다. 그리고 80년대 중반이후 유럽을 중심으로 할로젠 화합물의 발암 물질 발생 가능성이 제기된 이래로 할로젠계 난연제의 독성여부는 꾸준히 논란의 대상이 되어 왔다(Nelson, 1995; Green, 2000).

난연제란 연소하기 쉬운 성질을 가진 고분자 재료에 할로젠, 인, 질소, 금속화합물 등 난연성 부여효과가 큰 화합물을 첨가하여 연소의 확대를 막아주는 물질이다. 구성성분은 유기계와 무기계로 구분되는데, 유기계는 질소, 할로젠, 인계 등으로 구분되고, 무기계 난연제는 안티몬계, 금속수산화물 등으로 구분된다. 특히 할로젠계의 경우 브롬, 인, 염소계 난연제 등이 있다. 할로젠계로 분류되는 염소계 난연제는 명확하게 정의되어 있지 않으나, NIH (National Institutes of Health)에 따르면 SCCPs와 인계 난연제로도 불리는 TCEP,

TDCP, TDCPP, TCPP를 염소계 난연제로 분류하고 있다([https://nems.nih.gov/soc/Pages/Flame-Retardants,-Chlorinated-\(CFRs\).aspx](https://nems.nih.gov/soc/Pages/Flame-Retardants,-Chlorinated-(CFRs).aspx)).

할로젠계로 분류되는 염소계 난연제 (Chlorinated flame retardant, CFRs)는 NIH에 따르면 Short-Chain chlorinated paraffins (SCCPs)와 인계 난연제로 불리는 Tris (2-chloroethyl) phosphate (TCEP), Tris (1,3-dichloro-2-propyl) phosphate (TDCP; TDCPP), Tris(2-chloro-1-methylethyl) phosphate (TCPP) 물질로 분류되며, Fig. 1에 나타내었다. 단쇄염화파라핀(SCCPs)는 점성, 무색 또는 노란색 고밀도 오일인 염화파라핀 혼합물로서, 위해성평가와 연관되게, 위해성관리 평가는 48%(중량) 이상의 염소화를 갖는 단쇄염화파라핀 (알칸, C10-13, 클로로)에 초점을 맞출 수 있다. 염화파라핀(Chlorinated paraffins, CP)은 n-알칸으로 구성된 탄화수소 원료를 염소화하여 생성된다. 사용된 원료가 제품에 포함된 탄소사슬길이를 결정한다. 전통적으로, 짧은 체인(C10-13), 중간 체인(C14-17) 및 긴 체인(C18+)의 3가지 탄소 사슬길이의 공급 원료가 염화파라핀 제조에 사용된다(Environement Canada, 2008).

SCCPs는 탄소와 염소로 이루어진 탄화수소로서 염소가 치환되어 염소화 $C_xH_{(2x-y+2)}Cl_y$ ($x=10-13$, $y=3-12$)된 알킬 화합물질을 총칭한다(European Commission, 2005).

EPA에 의하면 SCCPs는 금속 절삭 및 금속 성형 작업에 윤활유 및 냉각수에 가장 많이 사용되고, 두 번째로는 가소제 플라스틱 난연제, 특히 PVC, 페인트, 고무의 배합, 기타 코팅 접착제, 가죽이나 섬유제품 등 다양한 제품에 난연성 첨가제로 사용된다. 다른 일부 국가들은 지하 광산 컨베이어 벨트 및 댐 밀봉의 난연제로 사용하기도 한다(UNEP, 2006; Korea Consumer Agency, 2015). TCEP는 연질 폴리 우레탄 및 발포제 플라스틱 뿐 아니라 석유 첨가제로 사용되고 있다. 또한 난연성 케이블, 부식 방지 타포린, 난연성 고무 컨베이어 벨트로 사용되고 있다. TDCP는 자동차 쿠션, 가구, 연질 우레탄 폼, 직물 및 텐트섬유에도 쓰인다. 또한 TCPP는 PVC, 폴리스티렌, 페놀수지, 아크릴 수지, 고무 및 코팅의 난연제로 사용된다(Shim et al., 2006; European Union, 2007, 2009; Washington Toxics Coalition, 2012; Kim et al., 2013).

잔류성 유기오염물질 검토위원회는 제11차 회의에서 POPRC 결정에 따라 단쇄염화파라핀(SCCPs, Short-chained

Fig. 1. Typical Chlorinated Flame Retardant Molecular Formula

chlorinated paraffins)에 대한 위해성 프로파일을 채택하고, 단쇄염화파라핀의 장거리 이동이 인간의 건강과 환경에 심각한 영향을 미치므로 전 지구적으로 조치를 취해야 한다고 결정했다. 또한 제12차 회의에서 POPRC의 결정으로 단쇄염화파라핀에 대한 위해성 관리 평가를 채택하고 잔류성 유기오염물질에 관한 스톡홀름 협약 제8조 9항에 따라 스톡홀름 협약 당사국 총회에 특정면제 유무와 관계없이 기타 염화파라핀(CP) 혼합물 내 단쇄염화파라핀 함유를 제한하는 조치를 포함하여 협약 부속서 A에 단쇄염화파라핀을 등재하는 것을 권고하기로 결정했다.

2017년 5월에 개최된 제8차 스톡홀름협약 당사국총회에서 협약 제8조 9항에 따라 협약 부속서 A에 단쇄염화파라핀을 등재하기로 결정했다. 특정면제 용도는 천연 및 합성고무 업계에서 첨가제(전송 벨트의 생산용), 고무 베이퍼 벨트의 예비 부품(채광 및 임업분야), 가죽 업계(가죽의 유화 가지 [Fatliquoring]), 윤활유 첨가제(자동차 엔진, 발전기, 풍력 시설에서 사용하는 윤활유 첨가제, 그리고 원유 및 가스 탐사용 시추, 디젤유 생산을 위한 석유 정제에 사용하는 윤활유 첨가제), 야외용 장식 전구의 튜브, 방수 및 난연 페인트, 접착제, 금속가공, 연질 PVC용 이차성 가소제 (장난감과 어린이용품 제외) 등이다(U.S. EPA, 2009; Danish Ministry of the Environment 2014).

협약 당사국들은 국가이행계획서에 따라 배출원을 관리하고, 감축 또는 근절시킬 수 있는 다양한 노력 등을 추진하고 있으며, 생산, 유통, 사용 등 제한의 노력을 하고 있는 중이다. 그에 대해 소각, 매립, 재활용에 힘쓰고 있다. 소각 부분에 있어서는 스톡홀름협약과 바젤 협약에서 전세계적으로 다루어지고 있다. 국제적으로는 스톡홀름 협약에서 UNEP/SSC/BATBEP (2008)에 따라 할로젠화 유해화합물을 함유한 폐기물의 경우 1,200℃에서 분해를 통한 처리가 적합하다고 제시하고 있고, 염소 함량이 1% 이상일 경우에는 고온소각, 체류시간 2초 이상으로 운전하도록 제안하고 있다.

할로젠계 난연제가 함유된 폐기물을 소각 시, 다이옥신 발생 가능성이 제기된 이후에 환경유해성 논란이 지속되고 있는 상황이다. 이에 본 연구에서는 염소계 난연제 함유 폐기물의 기초분석과 열적 특성 분석 결과를 토대로 실험실 규모 반응기를 활용하여 열적처리 시 대기오염물질, 다이옥

신류의 배출 특성 등을 조사하여 염소계 난연제 함유 폐기물의 안정적인 파괴가 가능한지 연구하고자 한다.

2. 연구 내용 및 방법

2.1 대상 폐기물 선정

본 연구에서는 국내·외 문헌 연구를 통해 SCCPs, TDCP, TCEP 등 검출 사례를 참고하여 연구대상 후보 폐기물로 고무제품, 난연도료, 페인트, 직물 섬유 등 20 종류를 대상으로 염소계 난연제 함유 여부를 조사하여, 염소계 난연제 성분이 검출된 5개 폐기물을 연구시료로 선정하였다.

선정된 대상 폐기물은 휴대폰케이스(가죽과 천 혼합시료), 난연고무시트, 폴리우레탄 폼, 유아용 카시트, 휴대폰 케이스(실리콘) 등 총 5가지로 Fig. 2에 파쇄된 시료를 도시하였다.

2.2 분석 방법

2.2.1 삼성분, 원소 및 열중량 분석

삼성분은 「폐기물공정시험기준」의 강열감량 및 유기물 함량-중량법(ES 06301.1b)과 수분 및 고형물-중량법(ES 06303.1)을, 원소분석은 LECO사의 CHN628, 628S 모델을 사용하였다. 발열량은 Bomb Calorimeter인 LECO사의 AC500 모델을 이용하여 분석하였고(NIER, 2016) 중량 분석의 경우 Mettler toledo 사의 SDT851 모델로 연구 대상 시료의 승온에 따른 중량 감소를 확인하였다.

2.2.2 염소계 난연제 분석

염소계 난연제 물질은 현재 국내 실험방법이 정립되지 않아 Directive 2011/65/EU의 방법을 적용시켰다. 실험방법은 Fig. 3에 나타난 바와 같이 대상 시료를 1 mm로 파쇄하여, 2시간 동안 70℃에서 초음파처리 하였다. 추출된 용매를 냉각시켜 필터링을 거쳐 농축한 후, 플로리실 컬럼을 이용하여 톨루엔 용매로 정제 및 농축하였다. 기기분석은 GC/MS를 이용하여 분석하였으며, 컬럼은 DB5-HT (15 m × 0.25 mm × 0.10 mm), 운반가스는 1.2 mL/min으로 헬륨가스(순도 99.999% 이상)를 사용하였다.

Fig. 2. Chlorinated Flame Retardant Containing Waste Sample 5 Type

Fig. 3. Pretreatment Method of Chlorinated Flame Retardant Analysis

2.2.3 다이옥신류(PCDDs/DFs)

다이옥신류는 소각에서 배출되는 비의도적 물질로써, 잔류성유기오염물질 공정시험방법으로(NIER, 2014) 분석하였다. 배출되는 가스를 원형 텀블 필터를 이용하여 입자상 물질을 거르고, 증기는 XAD-2 수지로 흡착시켰다. 임핀저를 통하여 증류수와 디에틸렌글리콜 흡수액으로 사용하여 추출하였다. 원형 텀블필터와 XAD-2 수지는 18시간 동안 속슬렛 추출하였고, 증류수와 디에틸렌글리콜 용매는 액액 추출 후에 앞서 속슬렛 추출한 용매와 합쳐서 농축하였다. Silicagel과 Alumina로 컬럼 정제를 거친 후에 최종농축 용액은 톨루엔으로 하였다. 분석 장비는 HRGC/HRMS를 사용하였으며, 분석방법은 Fig. 4에 도시하였고 기기분석조건은 Table 1에 나타내었다.

Fig. 4. Pretreatment Method of PCDDs/DFs Analysis

Table 1. Analysis of Waste Containing PCDDs/DFs

HRGC	Gas Chromatography (HP-6890)
Capillary column	SP-2331 (60 m × 0.32 mm × 0.20 μm)
Oven temp	120°C (1min)→20°C/min→220°C→2°C/min→265°C (20 min)
Inlet temp.	260°C
Injection mode	Splitless (injection Volume 1 μL)
Carrier gas	He (99.9999%)
Flow rate	1 mL/min
HRMS	High Resolution Mass Spectrometer (Jeol JMS-700D)
Ionization	El mode (electron ionization)
Measuring	SIM mode (selected ion monitoring)
Chamber Temp	270°C
Interface Temp	260°C
Ionization Energy	38eV
Accel. Voltage	10kV
Ionizing current	600 ~ 700μA

2.2.4 반응기 실험 조건

염소계 난연제 함유 폐기물의 열적 처리 특성 평가를 위하여 실험실 규모 연속식 또는 준연속식이 가능한 반응기를 제작하였다. 반응기 실험에 대한 반응 개략도를 Fig. 5에 도시 하였다. 도시된 바와 같이 반응기 실험은 상부에서 하부로 시료를 낙하 투입하였다. 반응 내 온도를 조절할 수 있도록 고온 전기로 내부에 반응기를 위치시켜 연구대상 시료를 분해시킨 후 H에 설치된 싸이클을 이용하여 가스 중에 포함된 입자를 포집하였다. 또한 I에 설치된 냉각기를 이용하여 배출가스를 냉각시키고, 분석 대상 별 시료채취 방법에 따라 시료를 채취하였으며, 일반 대기항목의 경우 반응기 출구에서 실시간 분석하였다. 배출된 가스의 포집은 펌프를 통한 공기의 흡인으로 필터와 임핀저를 통하여 채취 하였다.

Fig. 5. Batch Type Lab-scale Reactor

흡수용액으로 SCCPs는 Hexane 용매를, TCEP는 Toluene 용매를 사용하여 포집하였다.

시료투입은 총량 1 g을 투입하였고, 총 시료채취는 약 60분 동안 진행하였으며, 시료 투입부터 시작하여 반응 후 O₂ 농도가 20.9%가 유지되어 안정될 때까지 가스를 채취하였다. 소각 후 배출된 가스상 물질의 조성, 다이옥신/퓨란의 발생량을 확인함으로써 안정적인 처리가 이루어졌는지 평가하였다. 가스상 물질은 휴대용가스분석기(BACHARACH, ECA-450)를 활용하여 15초 간격으로 측정된 농도의 평균값을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 기초분석

3.1.1 삼성분 및 원소분석

삼성분 및 원소분석 결과는 Table 2에 수록하였으며, 대상 폐기물의 수분함량은 모두 10% 이내였으며, 폴리우레탄폼과 카시트, 휴대폰케이스(실리콘)의 가연분은 90%가 넘었다. 발열량은 휴대폰케이스(실리콘)가 가장 높았으며, 원소 분석에서 C 함량은 폴리우레탄폼, 카시트, 휴대폰 케이스(실리콘)은 60%가 넘게 나타났고, N 함량은 폴리우레탄폼이 가장 높게 나타났다. 또한 원소분석을 통해 이론공기량,

유량 등을 계산하여 열적처리 조건 도출한 결과를 Table 3에 나타내었다.

3.1.2 열중량 분석

염소계 난연제를 함유하고 있는 폐기물의 소각 처리 시 무게변화가 시작되는 온도 구간을 알아보기 위하여 열중량 분석을 실시하였다. 산화반응을 위하여 공기를 투입하여 열중량 분석을 실시한 결과 Fig. 6에 도시하였으며 승온 속도는 15 °C/min으로 설정하였다. 열중량 분석 결과, 200 °C에서 분해가 시작되어 600 °C 사이에서 마무리되는 것으로 나타났다. 본 연구의 대상 폐기물의 경우 800 °C 이상의 열적 처리 조건에서는 완전 산화가 가능할 것으로 판단된다.

Fig. 6. Temperature Rising Condition TGA Analysis Results of Waste Containing Chlorinated Flame Retardant

Table 2. Foundation Analysis of Object Waste

		Cell phone case (leather, cloth)	Flame retardant rubber sheet	Polyurethane foam	Car seat	Cell phone case (silicone)
Three component (wt,%)	Water	3.85	3.29	7.89	0.89	0.41
	Combustible	84.62	70.68	91.45	98.73	90.98
	Ash	11.54	26.03	0.66	0.38	8.61
Elemental analysis (wt, %)	C	49.0	37.5	66.0	61.20	61.60
	H	5.12	5.12	8.19	4.53	5.50
	O	24.08	16.10	13.56	32.79	31.31
	N	1.10	3.99	7.42	0.96	3.42
	S	0.68	1.03	0.36	0.13	0.05
Heating Value (Kcal/kg)	HHV	4,264.5	4,420.8	6,374.4	5,334.6	8732.0
	LHV	3,965.0	4,124.6	5,884.8	5,084.6	8432.5

Table 3. Combustion Air Ratio and Retention Time Calculation Result of Waste Containing Samples

	Cell phone case (leather, cloth)	Flame retardant rubber sheet	Polyurethane foam	Car seat	Cell phone case (silicone)
Theoretical air (Sm ³ /kg)	4.66	3.86	7.48	5.56	6.25
Sample input (g/min)	0.118	0.101	0.085	0.101	0.109
Air input (L/min)	1.5	2.0	2.0	1.5	1.4
Residence time 850 °C (Sec)	5.50	4.12	4.12	5.50	4.12
Residence time 1,100 °C (Sec)	4.50	3.37	3.37	4.50	3.37

삼성분 분석 결과 가연분이 90% 이상으로 조사되었던 카시트, 폴리우레탄폼, 휴대폰케이스(실리콘)의 경우에는 반응 후 부피는 반응 전에 비해 90% 이상 감소하는 것으로 나타났다.

3.1.3 염소계 난연제 및 총 염소 분석

대상 폐기물에 대한 염소계 난연제 물질 함유량 및 총 염소농도를 분석한 결과는 Table 4에 수록하였다. 수록된 바와 같이 카시트를 제외하고는 연구대상 모든 시료에서 SCCPs가 검출 되었으며, 검출된 농도 범위는 폴리우레탄폼 4,253.09 mg/kg, 휴대폰케이스(천·가죽) 628.29 mg/kg, 난연고무시트 341.91 mg/kg 순으로 높은 SCCPs 값을 보였다. 카시트의 경우 SCCPs는 검출되지 않았으며, TCEP가 512.66 mg/kg이 검출되어 EU에서 제한한 규제치 5 mg/kg를 초과하였다. 하지만 그 외 염소계 난연제 물질인 TDCP, TDCPP는 조사대상 모든 시료에서 검출되지 않았다.

3.2 실험실 규모 반응기 실험

3.2.1 열적처리 분해 및 전환율 특성

염소계 난연제에 대한 반응온도 850 °C 및 1,100 °C에 대한 열적 방법을 활용한 분해실험 결과를 Table 5에 수록하였다.

휴대폰케이스, 난연고무시트, 카시트 등 염소계 난연제를 포함하는 모든 시료에서 1,100 °C는 물론 850 °C에서도 배출가스에서 염소계 난연제 성분은 검출되지 않았다. 배출가스에 대한 분해율(Destruction and removal efficiency, DRE; NIER, 2013)은 소각 전 후의 염소계 난연제의 농도를 측정하여 이를 비로부터 구하였다. 분해율 산정은 Eq. (1)을 이용하여 계산하였다.

T-Cl의 열적처리 전과 열적처리 후 전환율을 산정한 결과 1,100 °C는 물론 850 °C 조건에서도 97% 이상의 값을 보였다.

$$DRE(\%) = \frac{C_{input} - C_{output}}{C_{input}} \times 100 \quad (1)$$

Table 4. Analysis of Waste Containing CFRs and Cl

Sample	T-Cl (mg/kg)	CFRs				
		SCCPs (mg/kg)	TCEP (mg/kg)	TDCP (mg/kg)	TDCPP (mg/kg)	Total (mg/kg)
Cell phone case (leather, cloth)	8,907.30	628.29	N.D	N.D	N.D	628.29
Flame retardant rubber sheet	232,076.79	341.91	N.D	N.D	N.D	341.91
Polyurethane foam	94,857.55	4,253.09	N.D	N.D	N.D	4,253.09
Car seat	2,123.70	N.D	512.66	N.D	N.D	512.66
Cell phone case (silicone)	549.03	19.91	N.D	N.D	N.D	19.91

Table 5. Analysis of Waste Containing Chlorinated Flame Retardant and Cl

Sample	Incineration temperature (°C)	Total CFRs (mg/kg)			Total Cl (mg/kg)		
		content within waste	Exhaust gas concentration	Decomposition rate (%)	content within waste	Exhaust gas concentration	Conversion rate (%)
Cell phone case (leather, cloth)	850	628.29	N.D*	99.999	8,907.30	35.13	99.6056
	1,100		N.D*	99.999		57.58	99.3536
Flame retardant rubber sheet	850	341.91	N.D*	99.999	232,076.79	143.81	99.9380
	1,100		N.D*	99.999		N.D.	99.9999
Polyurethane foam	850	4253.09	N.D*	99.999	94,857.55	65.24	99.9312
	1,100		N.D*	99.999		N.D*	99.9999
Car seat	850	512.66	N.D*	99.999	2,123.79	34.80	98.3614
	1,100		N.D*	99.999		42.63	97.9927
Cell phone case (silicone)	850	19.91	N.D*	99.999	549.03	N.D*	99.9999
	1,100		N.D*	99.999		N.D*	99.9999

* Not Detected

3.2.2 배출가스 발생특성

연구 대상 시료인 염소계 난연제를 포함한 폐기물에 대한 열적처리 후 CO, SO_x, NO_x 등에 대한 배출가스 분석 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 7. Gas Composition of Containing Waste Discharged After Incineration

대기오염 배출허용기준의 경우 소각시설의 용량을 기준으로 구분되며, 소각처리용량이 커질수록 배출기준을 더 엄격하게 적용하여 관리하고 있는데, 본 연구의 경우 반응기가 소형이므로 시간당 처리용량 2톤 미만의 기준(CO (12): 200 ppm) (SO_x (12): 50 ppm), (NO_x (12): 90 ppm)을 적용하여 연구결과와 비교하였다. O₂ 결과 16.81~18.91%로 나타났다으며, CO 2,900.81~5.74 ppm, CO₂ 3.16~5.71 ppm, SO_x 1.57~27.02 ppm, NO_x 24.56~93.27 ppm으로 CO는 농도 편차가 다른 물질에 비해 크게 나타났다. 반응기 내부에 산소를 충분히 주입 하였음에도 불구하고 반응기 온도를 850 °C로 유지할 경우 배출가스 중 CO 농도는 난연고무시트의 경우 2,900.81 ppm으로 높게 나타났다. CO는 완전연소의 지표로써, 소각 가능성의 여부를 판단할 수 있지만, 실험실 규모 반응기(Lab-scale, 1 kg/hr)에서는 이들 물질을 완전산화 시키기 어려운 것으로 판단된다. 하지만 반응 온도를

1,100 °C로 증가시킨 경우 CO 농도는 급격히 낮아져 대기오염배출기준을 모두 만족시키는 결과를 보여 주었다. NO_x는 난연고무시트를 제외하고 배출허용기준을 만족하였다. NO_x의 생성 원인으로 Zeldovich(1947)가 제안한 Thermal NO_x의 생성 메커니즘에 따를 수 있다. Thermal NO_x는 연소 공기 중에 포함된 N 성분과 유리된 O₂와의 반응으로 NO_x가 생성된 것으로써 사료된다(Lee et al., 2011). SO_x, NO_x의 경우 고상 농약, 액상 농약 및 난연고무시트 등의 시료에서 배출허용기준을 일부 초과하는 결과를 보였다.

반응 후 배출가스에서 생성되는 다이옥신 결과는 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 9에서는 다이옥신의 이성질체 물질 별 함유비율을 나타내었다.

- A-Cell phone case (leather, cloth)
- B-Flame retardant rubber sheet
- C-Polyurethane foam
- D-Car seat
- E-Cell phone case (silicone)

Fig. 8. Analysis of Dioxin Content in Exhaust Gas After Incineration

Fig. 9. Analysis of Dioxin Content in Exhaust Gas After Incineration

Fig. 8의 그래프를 비교한 결과, 실리콘 휴대폰케이스를 제외한 4가지 시료에서 소각온도에 따른 다이옥신 배출농도의 차이가 확연하게 나타났다. 1,100 °C에서는 배출허용기준 (5 ng I-TEQ/Sm³) 이하로 감소하였다. 그러나 실리콘 휴대폰 케이스 경우 850 °C, 1,100 °C에서 다이옥신 농도가 시간당 처리량 25 kg 이상 ~ 2 ton 미만 배출기준을 적용할 경우 다소 초과하는 결과를 나타내었다. 이는 소각 처리 이후 후단에 배기가스 처리장치가 설치되어 있지 않아 오염물질을 제거할 수 있는 기능이 없기 때문으로 판단된다. 하지만 현장 적용 경우 후단의 처리시설에 의해 기준치 이하로 관리가 가능할 것으로 판단된다.

4. 결 론

할로젠계 난연제인 SCCPs의 경우 2017년 스톡홀름협약 대상에 포함되어 국제적으로 관리할 수 있는 근거는 마련되었으나 다양한 분야에 대한 특정 면제에 따라 지속적으로 이들 물질을 함유한 폐기물이 발생될 것으로 예측된다. 따라서 본 연구에서는 염소계 난연제를 포함하고 있는 폐기물에 대한 실험실 규모 반응을 활용한 열적처리 특성을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) 염소계 난연제 함유 폐기물을 대상으로 폐기물 처리방법이나 기준에 대해서 구체적으로 명시하고 있지는 않고 있는 것으로 조사되었지만, 국제적으로는 스톡홀름 협약에서 BAT/BEP에 따라 할로젠화 유해화합물을 함유한 폐기물의 경우 1,200 °C에서 분해를 통한 처리가 적합하다고 제시하고 있고, 염소 함량이 1% 이상일 경우에는 고온소각, 체류시간 2초 이상으로 운전하도록 제안하고 있다.
- (2) 원소분석 결과 탄소의 경우 폴리우레탄폼, 카시트와 휴대폰케이스(실리콘)순으로 높게 나타났으며, N의 경우는 폴리우레탄 폼, 황의 경우 난연고무시트가 높게 나타났다. 발열량 분석 결과 휴대폰케이스(실리콘)의 고위발열량이 8,732.0 kcal/kg, 저위발열량 8,432.5 kcal/kg으로 높게 나타났으며, 대상 폐기물에 대한 열적처리 적정 조건 설정을 위한 열중량 분석결과 염소계 난연제 함유 폐기물은 300-600 °C에서 무게변화가 크게 나타났다.
- (3) 염소계 난연제 물질 함유량 분석결과 5개의 시료 중 카시트에서 TCEP가 512.66 mg/kg으로 검출되었고, 그 외 시료에서는 SCCPs 물질이 검출되었는데 그 중 폴리우레탄폼이 4,253.09 mg/kg으로 가장 많이 검출되었다.
- (4) 염소계 난연제에 대한 반응온도 850 °C, 1,100 °C 조건에서 분해실험 결과, 모든 시료에서 1,100 °C는 물론 850 °C에서도 배출가스에서 염소계 난연제 성분은 검

출되지 않았다.

- (6) 연구 대상 시료에 대한 반응온도 850 °C와 1,100 °C 조건에서 다이옥신 생성 여부를 조사한 결과, 휴대폰 케이스(천·가죽), 난연고무시트, 폴리우레탄폼, 카시트에서 1,100 °C에서 배출허용기준 이하를 보였다.
- (7) 염소계 난연제 함유 폐기물의 실험실 규모 반응로 실험에서 나타난 분해율을 고려하였을 때, 실험실 규모의 소각도 가능하였으므로, 폐기물관리법 시행규칙의 기존 소각시설인 2 ton 이상/hr의 규모에서 소각처리가 가능할 것으로 판단된다. 850 °C 이상에서 충분히 물질이 분해되었으므로 별도의 운영조건이나 방지시설 기준을 설정할 필요는 없을 것이라고 판단되나, 다이옥신과 같은 비의도적 잔류성 유기오염물질의 발생 가능성을 고려하여 발생 가능성을 차단하기 위해서 1,100 °C 이상에서 운영 하는 것이 적절할 것이라 판단된다.

감사의 글

본 논문은 환경부의 재원으로 국립환경과학원의 지원을 받아 수행하였습니다(NIER-2016-03-01-012).

References

- Danish Ministry of the Environment. (2014). *Survey of short-chain and medium-chain chlorinated paraffins*. Environmental Project No. 1614.
- Enforcement Decree of the Wastes Control Act, Addenda 5.
- Environment Canada. (2008). *Chlorinated paraffins*. Follow-up report on PSL1 assessment for which data were insufficient to conclude whether the substances were "Toxic" to the environment and to the human health. Environment Canada / Health Canada, Ottawa, ON, Canada.
- European Commission. (2005). *Risk profile and summary report for short-chained chlorinated paraffins (SCCPs)*. Dossier prepared from the UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution, Protocol on Persistent Organic Pollutants.
- European Union. (2007). *European Union risk assessment report on Tris [2-chloro-1-(chloromethyl)ethyl]phosphate, TDCP*.
- European Union. (2009). *European Union risk assessment report on Tris (2-chloroethyl) phosphate, TCEP*.
- Green, J. (2000). Phosphorus containing flame retardants. In A.F. Grand, and C.A. Wilkie (Eds.), *Fire*

- Retardancy of Polymeric Materials* (pp. 147-170), New York: Marcel Decker.
- Jang, B.N., and Choe, J.H. (2009). Research trends of flame retardant and flame retardant resin. *Polymer Science and Technology*, Vol. 20, No. 1, pp. 8-15.
- Kim, K.Y., Seo, W.J., Lee, J.C., Seo, J.S., and Kim, S.B. (2013). Effect of flame retardants on flame retardancy of rigid polyurethane foam. *Journal of the Korean Institute of Gas*, Vol. 17, No. 5, pp. 75-80.
- Korea Consumer Agency. (2015). *Survey on safety of children's toys*.
- Lee, K.W., Lee, J.J., Son, B.H., and Oh, G.J. (2011). *Flue gas of the NOx control technology*. Donghwa Techniques, pp. 16-321.
- National Institutes of Health. (n.d.). Retrieved from <https://nems.nih.gov/soc/search/results.aspx?k=cfrs#k=CFRs>.
- Nelson, G.L. (Ed.). (1995). "Green products," a challenge to flame-retardant plastics. In *ACS Symposium Series, Vol. 599, Fire and polymers II: Materials and tests for hazard prevention* (pp. 579-592), American Chemical Society.
- NIER (National Institute of Environmental Research). (2013). *A study on the thermal treatment through the input energy minimization of fluorinated greenhouse gases*.
- NIER. (2014). *Korea residual organic pollutants process test method*.
- NIER. (2016). *Korea waste process test standard*.
- Washington Toxics Coalition. (2012). *Hidden hazards in nursery*. Washington Toxics Coalition/Safer States.
- Shim, I.W., Jo, H.J., Park, H.S., Kim, S.K., and Kim, Y.G. (2006). Preparation and flame retardancy effect of polyurethane coatings containing phosphorus and chlorine. *Polymer(Korea)*, Vol. 30, No. 3, pp. 238-246.
- U.S. EPA. (2009). *Short-Chain Chlorinated Paraffins (SCCP) and Other Chlorinated Paraffins Action Plan*.
- UNEP (United Nations Environment Programme). (2006). *Summary of short-chained chlorinated paraffins proposal*. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, Persistent Organic Pollutants Review Committee, Second Meeting, (UNEP/POPS/POPRC.2/14).
- UNEP/SSC/BATBEP. (2008). *Guidelines on best available techniques and provisional guidance on best environmental practices relevant to Article 5 and Annex C of the Stockholm convention on persistent organic pollutants*.
- Zeldovich, Y.B., Frank-Kamenetskii, D., and Sadovnikov, P. (1947). *Oxidation of nitrogen in combustion*. Academy of science of USSR., Inst. of Chem, Physics.

Received	September 10, 2018
Revised	September 11, 2018
Accepted	October 22, 2018