Journal of the Korean Chemical Society
2017, *Vol. 61, No. 4*
Printed in the Republic of Korea
https://doi.org/10.5012/jkcs.2017.61.4.143

역류산화공정을 이용한 고농도 PCBs 함유 절연유의 처리

이창순[†] · 김대익[‡] · 유건상[§,*]
[†]창원대학교 화학과
[‡]전남대학교 전기전자통신컴퓨터공학부
[§]안동대학교 응용화학과
(접수 2017. 2. 3; 게재확정 2017. 5. 4)

Treatment of Highly Concentrated PCB Containing Insulating Oil by Countercurrent Oxidation Process

Chang Soon Lee[†], Daeik Kim[‡], and Keon Sang Ryoo[§,*]
[†]*Department of Applied Chemistry, Changwon National University, Changwon 36729, Korea.*
[‡]*School of Electrical, Electronic Communication, and Computer Engineering, Chonnam National University, Yeosu 59626, Korea.*
[§]*Department of Applied Chemistry, Andong National University, Andong 36729, Korea.*
[*]*E-mail: ksr@andong.ac.kr*
(Received February 3, 2017; Accepted May 4, 2017)

요 약. 절연유에 높은 농도로 함유되어 있는 폴리염화바이페닐(PCB)을 처리하기 위해서 역류산화공정이 개발되었고 그 평가가 이루어졌다. 학산금속공업㈜로부터 구한 절연유 중의 PCBs의 함량은 1,512 ppm이었다. 역류산화공정은 산소의 흐름 속도와 반대되는 방향으로 자기 스스로 이동하는 자발적인 불꽃을 이용한다. 불꽃은 활성탄에 흡착되어 있는 PCBs를 제거함과 동시에 활성탄을 재생시킨다. 불꽃의 온도는 활성탄의 질량 손실과 역류산화공정 동안 배출되는 CO와 CO_2의 상대적인 비에 의해 결정하였고, 온도는 650~850 °C의 범위를 보였다. PCBs의 제거 효율은 무게비로 활성탄에 5%가 적재된 절연유를 1번의 역류산화공정을 거쳤을 때 99.99%이상을 나타내었다. 또한 60%의 절연유를 활성탄에 적재하여 3번의 연속적인 역류산화공정을 거쳤을 때 같은 제거 효율을 얻었다. 덧붙여서, 역류산화공정 동안 활성탄의 비표면적은 신탄의 수치와 비슷한 수준으로 회복되었다. 역류산화반응은 쉽고 경제적으로 절연유에 있는 고농도의 PCBs를 제거하는데 대단히 효과적이다는 것을 증명하였다.

주제어: 절연유, 폴리염화바이페닐, 역류산화공정, 불꽃, 제거 효율

ABSTRACT. Countercurrent oxidation process (COP) was developed and evaluated for treatment of highly concentrated PCB containing insulating oil. The PCB content in insulating oil taken from Haksanmetal company was found to be 1,512 ppm. The COP utilizes a self-sustained flame which propagates itself in a direction counter to the oxygen flow. The flame removes PCBs adsorbed in activated carbon and, at the same time, regenerates activated carbon. The flame temperature was determined from both mass loss of activated carbon and the relative ratio of CO and CO_2 exhausted during COP, and showed that its temperature lied in the range of 650-850°C. Removal efficiency of PCBs was achieved above 99.99% for 5% of insulating oil loaded activated carbon with 1 COP in weight ratio. Also, the same removal efficiency was acquired for 60% of insulating oil loaded activated carbon with three consecutive COP. In addition, specific surface area of activated carbon during COP was recovered to almost similar value of virgin activated carbon. It proved that the COP was much effective in removing high concentration of PCBs in insulating oil easily and affordably.

Key words: COP, PCB, Flame, Removal efficiency, Insulating oil

서 론

폴리염화바이페닐(polychlorinated biphenyl, PCB)은 두 개의 페닐기에 수소 중 하나 이상이 염소로 치환되어 있는 물질로 209개의 유사체(congener)로 구성되어 있다.[1] PCBs는 인간의 필요에 의해 사용된 대표적인 합성 화학물질로 변압기나 콘덴서에 절연체로 유용하게 사용되어 왔으나 환경오염 및 인체 유해성이 제기되어 현재 사용을 금지하고 있다.[2-4] 우리나라는 2007년 잔류성 유기오염물질(persistent organic pollutant) 관리법을 제정하여 액상의 경우 PCBs 함유량 기준을 2 mg/L로 정하여 2 mg/L 미만의 PCBs 함유 절연유는 정제 연료유로 재활용토록 하고, 2 mg/L 이상인 PCBs 함유 절연유는 여러 가지 방법을 통해 안전하게 처리하도록 권고하고 있다.[5,6]

PCBs를 처리하는 기술은 크게 파괴 기술(destructive technology), 대체 기술(alternative technology), 회복 기술(recuperative technology)의 세 가지 방식으로 구분된다. 파괴 기술인 고온 소각처리는 연소온도가 1,100 °C 이상이고 그 지속시간이 2초 이상일 때, 그리고 소각로 내 잉여 산소가 6% 이상일 때 절연유에 함유되어 있는 PCBs를 완전히 제거할 수 있다고 보고되고 있다. 그러나 위의 연소 조건이 불충분할 때에는 다이옥신(polychlorinated dibenzo-p-dioxins and furans) 및 다환방향족 탄화수소(polyaromatic hydrocarbon) 등이 부산물로 생성된다고 알려져 있다.[7] 대체 기술로서는 열분해, 용융 나트륨처리, 플라즈마를 이용하는 기술들이 소개되어 왔고, 회복 기술에는 화학적 탈염소, 초임계수 산화, 자외선 조사, 진균 및 미생물학적 소화 등의 기술들이 이미 개발 되었거나 연구 중에 있다.[8–14]

현재 국내 PCBs 함유 절연유 처리는 대부분 알칼리 약품이나 촉매 등을 PCBs와 혼합하여 화학 반응시킴으로써 PCBs의 염소를 수소 등으로 치환하여 무해한 물질로 변환시키는 화학적 처리 기술을 기반으로 한다.[15–17] 화학적 처리는 소각과 달리 반응으로부터 가스 발생이 없어 배기가스 처리가 간단하고 다이옥신 등의 2차 오염 부산물을 생성하지 않는다. 그러나 화학적 처리 후에는 염소 치환체가 적은 PCBs(저염소화 PCBs)가 절연유에 잔존하며, 수백 ppm이 넘는 고농도의 PCBs 처리 시에는 화학 시약의 과다 사용 및 기타 제반비용으로 인해 PCBs의 처리 단가가 상승한다.

본 연구는 절연유 중에 존재하는 수백 ppm 이상의 고농도 PCBs를 처리함에 있어 화학적 처리 시 발생하는 저염소화 PCBs를 방지하며, 슬러지의 발생이 전혀 없고, 비용이 비교적 저렴한 역류산화기술을 이용한 새로운 PCBs 처리기술 개발을 목표로 한다. 역류산화는 절연유에 있는 PCBs를 활성탄에 흡착시킨 후 점화에 의해서 발생되는 자발작인 불꽃에 의해서 활성탄에 흡착되어 있는 PCBs를 제거하는 기술이다. 역류산화기술의 효능을 평가하기 위해 반응온도와 활성탄의 질량감소를 통한 반응의 최적조건 설정, PCBs의 제거 효율, 그리고 활성탄의 물리·화학적 변화 등을 조사하였다.

실험 방법

시약

연구의 시료로 사용할 절연유는 학산금속공업(주)으로부터 얻었고 입상 활성탄(Darco, 20~40 mesh)은 Aldrich로부터 구입하였다. 시판되는 Aroclor 1242, 1254, 그리고 1260 고상 각각을 AccuStandard Inc., USA로부터 구입하여 *n*-핵산에 용해시켜 교정곡선을 위한 표준용액을 만들었다. 사용된 디클로메탄, *n*-헥산, 이소옥탄 용매 등은 모두 HPLC 분석용 시약(HPLC grade)이었다. 실리카겔(80~100 mesh, Aldrich)과 플로리실(60~100 mesh, J. T. Baker)은 사용하기에 앞서 아세토니트릴/디클로메탄(v/v 40:60) 혼합용매를 이용하여 깨끗이 정제하여 48시간 동안 공기로 건조한 후 하루 동안 110 °C 오븐에서 활성화시켰다.

역류산화

역류산화를 위한 반응기의 재질은 원통형 석영 관(quartz tube)으로 제작하였으며 스테인레스 강으로 만든 O-ring 뚜껑을 석영 관 위와 아래에 부착하였다. 위쪽은 구리선을 이용하여 산소 실린더에 아래쪽은 배출되는 가스 상 PCBs를 포집하기 위해서 흡수병(impinger)에 연결하였다. 역류산화 실험을 위해 PCBs가 흡착되어 있는 입상 활성탄을 석영관에 충전한 후 반응기의 아랫부분을 불꽃이 생성될 때까지 프로페인 토치(propane torch)를 이용해서 점화하였다. 이때 발생한 불꽃은 산소의 흐름과 반대방향으로 자발적으로 위를 향해 이동하면서 활성탄의 일부분과 활성탄에 흡착된 PCBs를 제거하였다. 산소의 흐름속도는 질량유량계의 니들밸브로 조절하고 액체 유량기로 측정하였다. 불꽃의 온도는 활성탄을 태우면서 위로 이동하는 동안 배출되는 CO와 CO_2의 비와 활성탄의 질량손실을 이용하여 구하였다. 역류산화를 마친 후, 활성탄에 잔류하고 있는 PCBs 분석을 위해 활성탄에 surrogate(tetrachloro meta xylene)을 첨가한 후 *n*-hexane/acetone(1:1 V/V %) 혼합용매를 사용하여 속슬렛 추출(soxhlet extraction)하고 실리카겔 컬럼에 도입한 후 회전증발기와 N_2를 사용하여 1 mL까지 농축하였다.

기기분석

농축액에 있는 PCBs와 포집병에 있는 PCBs의 정량적 수치는 *Table* 1에 나타낸 분석조건에 나타내었다. PCBs의 크로마토그래피 피크들은 내부표준 물질인 PCBz(pentachloro benzene)의 상대 머무름 시간에 의해서 확인하였고 분리된 각각의 PCB의 정량은 교정곡선의 상대적인 PCB 피크

***Table* 1.** Analytical conditions of PCBs by GC/ECD

Itemization	GC
Model	Trace GC, Thermo, Italy
Column	TR5-MS (60 m×0.25 mm×0.25 μg)
Oven Temp.	80 °C (0 min) → 8 °C/min → 180 °C (0 min) → 6 °C/min → 300 °C (15 min)
Injection Temp.	280 °C
Injection Mode	Split
Carrier Gas	10% CH_4 in Ar
Flow rate	1.2 mL/min

높이를 비교해서 결정하였다. 이외에도 활성탄의 비표면적은 BET 분석장치(ASAP 2010, Micromeritics, USA), 활성탄의 표면구조는 주사 전자현미경(Jeol JSM-6300, Japan), 그리고 CO와 CO_2 가스의 성분은 GC/TCD를 사용하여 분석하였다.

결과 및 고찰

Aroclor 혼합물(Aroclor 1242, 1254, 1260)

Fig. 1은 Aroclor 1242, 1254, 1260을 무게비로 1:1:1로 혼합하여 50 ppm의 농도를 나타낸 GC/ECD 크로마토그램이다. 4 자리 숫자 중 처음 2 숫자는 바이페닐에 있는 탄소의 수를 마지막 2자리 숫자는 염소의 함유량(%)을 나타낸다. Aroclor 혼합물은 총 123개의 PCBs로 되어 있으며 다수의 PCBs [IUPAC #(7, 9), #(5, 8), #(16, 32), #(28, 31) #(66, 95), #(90, 101, 89), #(117, 123, 149), #(105, 132, 153) 등]은 *Fig.* 1에서 나타낸 바와 같이 GC 컬럼에서 서로 완전히 분리되지 못하고 하나의 무리(cluster)로 존재한다. 또한, Aroclor 혼합물 중에서 Aroclor 1242의 경우는 2~5, Aroclor 1254는 4~7, 그리고 Arocot 1260은 5~9의 염소 치

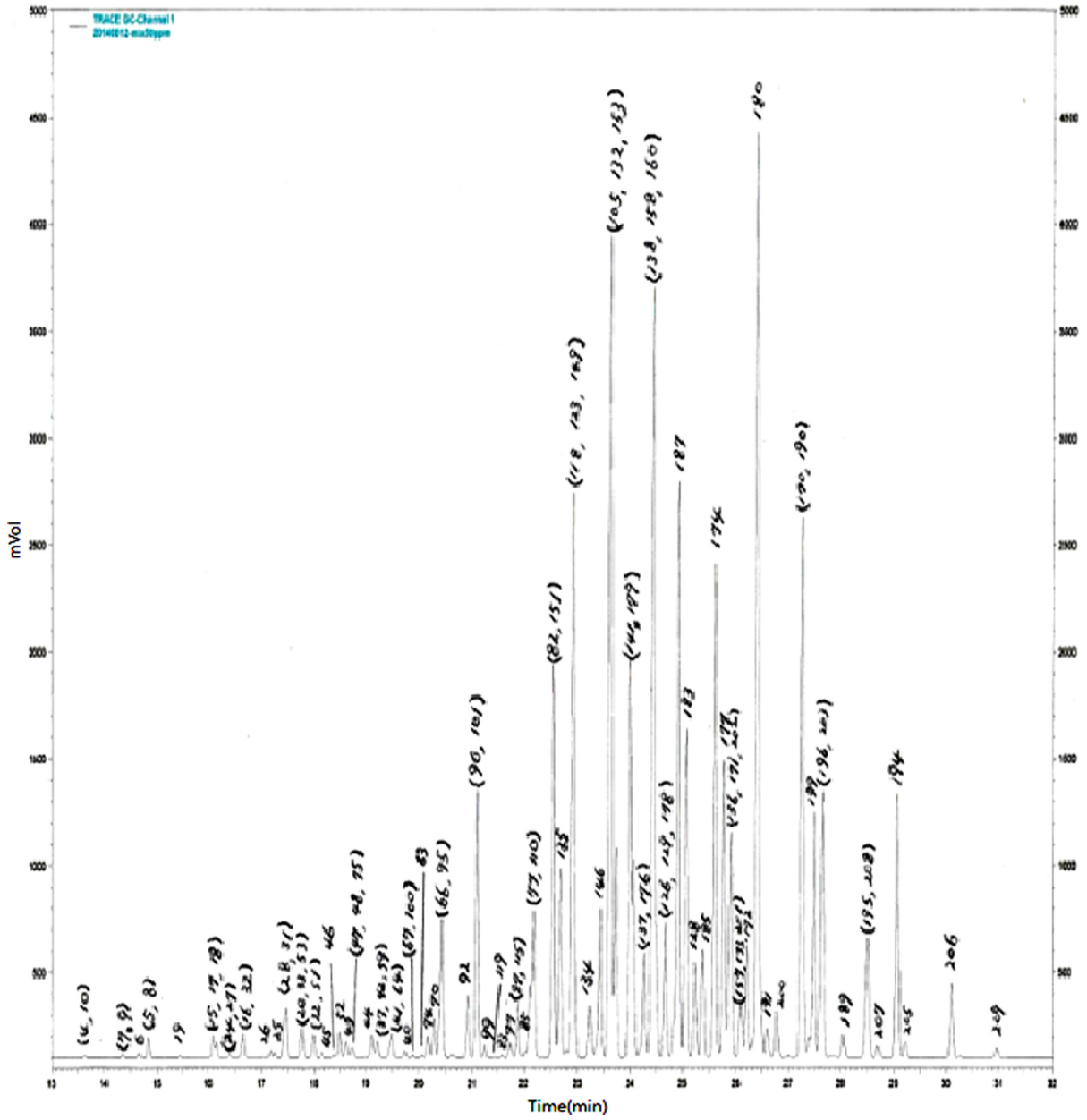

***Figure* 1.** GC/ECD chromatogram of Aroclor mixture (Aroclor 1242, 1254, 1260).

환체로 주로 구성되어 있으며 전형적으로 GC/ECD에 의한 PCBs의 머무름 시간은 Aroclor 1242, 1254, 1260의 순으로 검출된다.

일반적으로 PCBs는 염소의 수와 치환 위치에 따라 독성의 정도가 다르며, 위의 크로마토그램 중에서 나타난 PCB IUPAC #77 (3,3′,4,4′-tetraCB), #169 (3,3′,4,4′,5,5′-hexaCB), #105 (2,3,3′,4,4′-pentaCB), #118 (2,3′,4,4′,5-pentaCB), #123 (2′,3,4,4′,5-pentaCB), #156 (2,2′,4,4′,6,6′-hexaCB), #157 (2,3,3′,4,4′,5′-hexaCB), #167 (2,3′,4,4′,5,5′-haxaCB) 그리고 #189 (2,2,3′,4,4′,5,5′-heptaCB)는 ortho 위치에 염소 치환이 없거나 단지 하나의 염소 치환이 있어 평면구조(coplanar structure)를 띄며 이로 인해 다이옥신 유사 PCBs(dioxin-like PCBs)라 일컫는다. 특히, PCB IUPAC #169와 77은 실험동물들의 생물학적인 응답을 바탕으로 하여 2,3,7,8-TCDD(tetrachlorodibenzo-p-dioxin)의 TEF(toxicity equivalence factor) 값의 0.05와 0.01배 정도의 독성을 가지고 있다고 알려져 있다.

절연유 중의 PCBs 확인 및 정량

학산금속공업(주)으로부터 구한 절연유는 불순물과 높은 점도를 지니고 있어 PCBs의 기기분석에 앞서 미리 알칼리 처리를 포함해서 플로리실과 실리카겔 컬럼을 이용한 정제 과정을 수행하였다. 절연유에 들어 있는 PCBs의 확인 및 정량은 *Fig.* 1에서 나타낸 Aroclor 혼합물과의 상대적 머무름 시간과 피크 높이를 이용하여 구하였다. 절연유 중의 PCBs 분석 결과, PCBs의 각각은 잘 분리되거나 혹은 분리되지 못한 피크들의 한 무리로 나타났으며 전체적으로 54개의 PCBs가 절연유에서 확인되었다. 확인된 PCBs는 *Fig.* 2에서 보여주는 바와 같이 해당하는 피크에 IUPAC 규칙에 따라 IUPAC number로 작성하였다.

Fig. 1과 2의 크로마토그램을 서로 비교하였을 때, *Fig.* 2의 PCB 피크들의 전체적인 모습은 전반부에 있는 PCB [PCB IUPAC #(7, 9), 6, 19, (24, 27), 25, 26]들을 제외하고는 *Fig.* 1과 거의 유사한 모습을 띠었다. 확인되지 않은 PCB

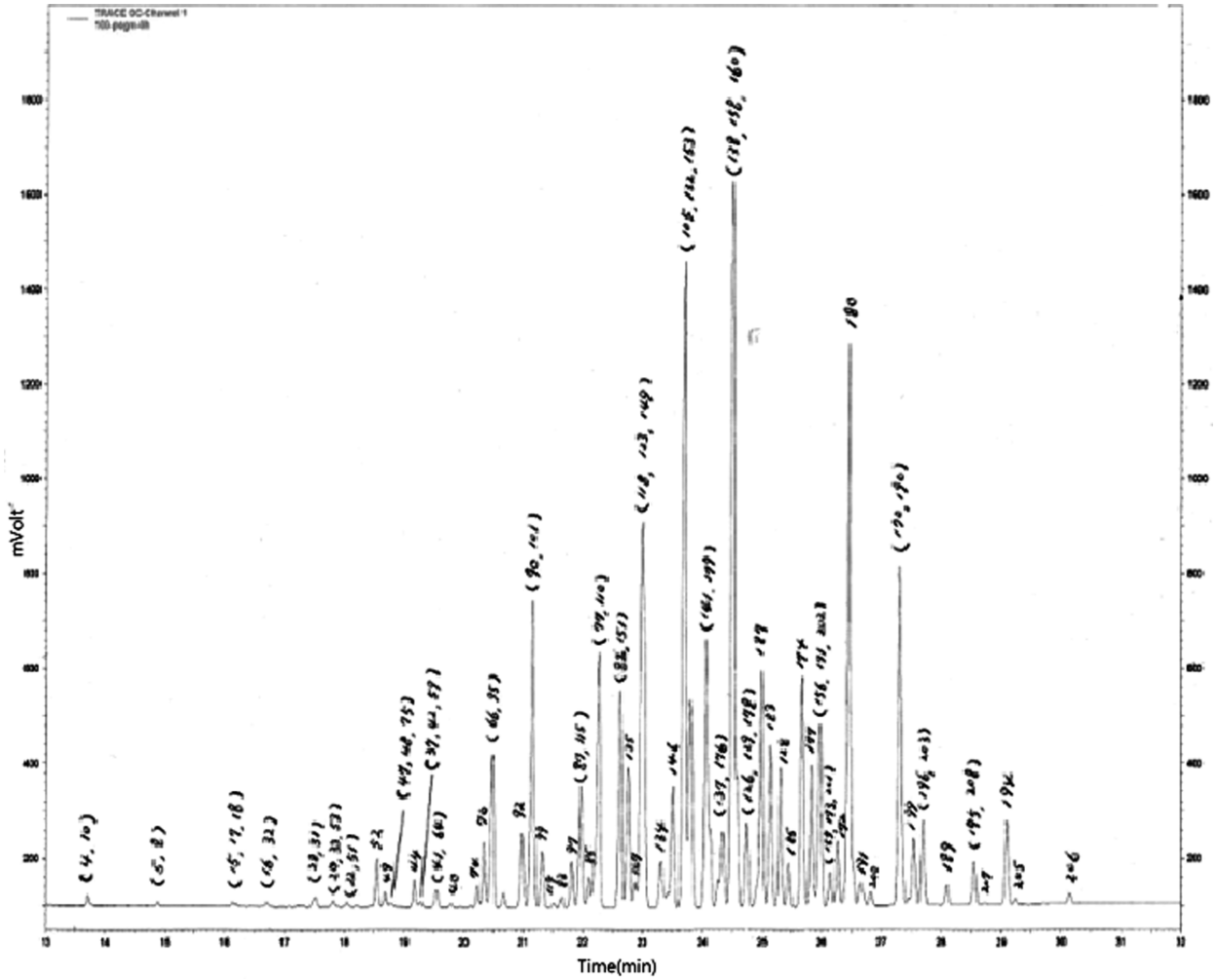

***Figure* 2.** GC/ECD chromatogram of PCBs in insulating oil.

IUPAC #7과 9의 화학식은 각각 2,4-diCB와 2,5-diCB, #6은 2,3′-diCB, #19는 2,2′,6-triCB 그리고 #25는 2,3′,4-triCB로, 이들은 모두 바이페닐에 2개 혹은 3개의 염소치환기를 가지고 있어 Aroclor 1242에 속하는 PCBs이다. 따라서 실제 절연유 중의 PCBs는 일부분의 Aroclor 1242와 Aroclor 1254/1260에 속하는 PCBs들로 구성되어 있다는 것을 확인할 수 있었다. Aroclor 혼합물과 절연유 중의 PCBs들의 상대적인 피크 높이의 계산 결과 절연유 중의 PCBs의 전체 농도는 대략적으로 1,512 ppm이었다.

역류산화공정의 불꽃온도

역류산화공정에서 불꽃온도는 활성탄에 흡착 되어 있는 열에 안정한 PCBs를 제거하는데 상당한 영향을 미치기 때문에 되도록 높은 온도가 요구되는 반면에, 활성탄의 질량손실은 활성탄의 평균 수명을 결정짓는 중요한 인자로서 공정 중에 활성탄 손실의 양은 되도록 적게 하여 재사용하는 것이 바람직하다. 역류산화공정의 불꽃온도는 불꽃이 활성탄을 태우면서 위로 이동하기 때문에 불꽃의 온도를 열전대 탐침(thermocouple probe)을 이용하여 직접적으로 측정하기가 불가능 하였다. 따라서 본 연구는 산소의 흐름속도에 따른 활성탄의 질량손실과 배출가스 중의 CO/CO_2의 상대적인 비를 연소 반응식에 대입하여 구하였다. *Fig.* 3에 나타낸 것과 같은 반응용기에서 연소반응은 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$\Delta n_c C + \Delta n_c(1+f)O_2 = \Delta n_c f CO_2 + \Delta n_c(1-f)CO + (n_c - \Delta n_c)C \quad (1)$$

n_c는 부피 $V = AL$인 반응용기 안에 탄소의 총 몰수이고, Δn_c는 산소와 연소반응 한 탄소의 몰수이며 f는 연소반응의 생성물인 이산화탄소(CO_2)의 비율이다. (1) 식을 정리하면

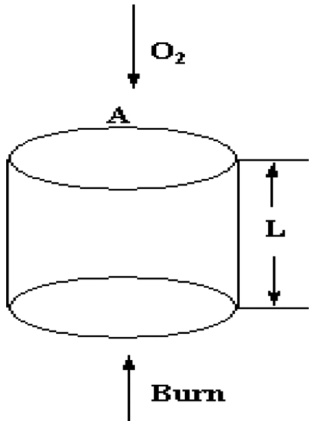

***Figure* 3.** Schematic of reaction vessel.

$$\Delta n_c(1+f)O_2 = \Delta n_c f O_2 - \Delta n_c f O + \Delta n_c O \quad (2)$$

이 된다. (2) 식에서 $\Delta n_c(1+f)$는 ΔnO_2와 같으므로 (2) 식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\Delta nO_2 = \Delta n_c f O_2 - \Delta n_c f O + \Delta nCO = \Delta n_c f O_2 - \frac{1}{2}\Delta n_c f O_2 + \frac{1}{2}\Delta n_c O_2 = \frac{1}{2}\Delta n_c(1+f)O_2 \quad (3)$$

(3) 식으로부터 산소와 탄소의 몰 비를 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\frac{\Delta n_c}{\Delta nO_2} = \frac{2}{1+f} \quad (4)$$

반응용기 내에서 일어나는 연소반응에 대한 선형적 연소속도를 B(cm/sec)라 하면, 연소반응이 완결되는 시간은 $t = L/E$이고 연소된 산소의 부피는

$$V_{O_2} = Ft = \frac{FL}{B} \quad (5)$$

이다. 여기서 F는 반응용기에 공급되는 산소의 단위부피당 유입속도이다. 이상기체상태식으로부터 연소되는 산소의 몰수는

$$\Delta nO_2 = \frac{PV_{O_2}}{RT} = \frac{PFL}{BRT} = \frac{kPFL}{BT} \quad (6)$$

이다. 여기서 기체상수 $R = 0.0821$ L·atm/K·mole이 사용되었고, $k = 0.001$ L·cm^{-3}/R이다. (6) 식으로부터 (4) 식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{\Delta n_c}{\Delta nO_2} = \frac{2}{1+f} = \frac{\Delta n_c}{kPFL/BT} = \frac{\Delta n_c BT}{kPFL} \quad (7)$$

(7) 식으로부터

$$\Delta n_c = \frac{2kPFL}{BT(1+f)} \quad (8)$$

이 된다. 단위부피당 반응용기 안에 탄소의 몰수는 $C_c = m/12AL$라고 하면 $n_c = m/12 = AC_cL$이다. 여기서 m은 탄소의 질량이다. (8) 식을 고려하면 $\Delta n_c/n_c$는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{\Delta n_c}{n_c} = \frac{2kPFL}{BT(1+f)AC_cL} = \frac{2kFP}{AC_cBT(1+f)} \quad (9)$$

이 식으로부터 구한 불꽃온도는 산소의 흐름속도의 변화에 따라 *Fig.* 4에서 나타낸 바와 같이 대략 650~850 ºC의 범위를 보였다.

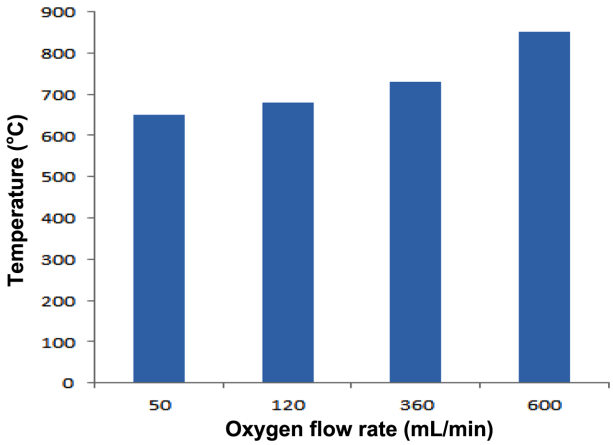

***Figure* 4.** Effect of oxygen flow rate on flame temperature during COP.

역류산화공정에 의한 PCBs의 제거효율

본 연구에서 역류산화공정에 의한 활성탄에 흡착되어 있는 PCBs를 제거하기 위해서 산소의 흐름속도를 600 mL/min로 일정하게 유지하였다. PCBs의 제거효율(removal efficiency)은 역류산화공정 처리 전과 후의 PCBs의 상대적 농도를 비교하여 측정하였다.

$$\text{Removal efficiency (\%)} = \frac{(A-B)}{A} \times 100\% \qquad (10)$$

여기서, A는 초기 활성탄에 흡착되어 있는 PCBs 농도이며, B는 역류산화공정 후 활성탄에 잔존하고 있는 PCBs와 역류산화공정 중 배출되어 흡수병에 용해되어 있는 PCBs 농도의 합을 나타낸다.

Fig. 5는 활성탄에 무게비로 5~50%의 절연유를 적재하여 1번의 역류산화공정 처리 후에 PCBs의 제거효율을 나타낸 그림이다. 활성탄에 절연유를 5% 적재하였을 때 PCBs의 제거효율은 99.99%이었으나 이보다 10배 많은 50%까지 절연유의 적재량을 증가하게 되면 PCBs의 제거효율은 96.34%로 감소하였다. 위의 경향을 고찰해볼 때 역류산화공정에 의한 PCBs 처리 시 되도록이면 절연유의 양을 활성탄에 적게 적재하는 것이 PCBs의 제거효율을 향상시킨다는 것을 알 수 있었다. 그러나 역류산화공정을 실제 현장에서 적용할 때 절연유를 활성탄에 적게 적재하게 되면 PCBs의 처리효율은 증가시킬 수는 있어도 시간적 경제적인 관점에서 볼 때 합리적인 방안이라 할 수 없다. 따라서 절연유의 양을 되도록 많이 활성탄에 가하여 역류산화공정을 실행하는 것이 바람직하다. 예비실험결과, 활성탄에 적재 시킬 수 있는 절연유 양의 최대치는 활성탄과 절연유의 비가 5:3 (w/w %)임이 판명되었고 만약 이를 초과하게 되면 절연유의 일부분이 역류산화공정

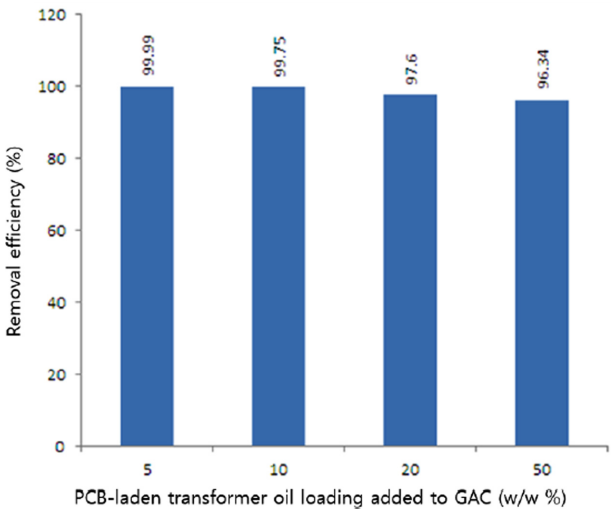

***Figure* 5.** Removal efficiency after 1 COP with insulating oil loading added to GAC (w/w %).

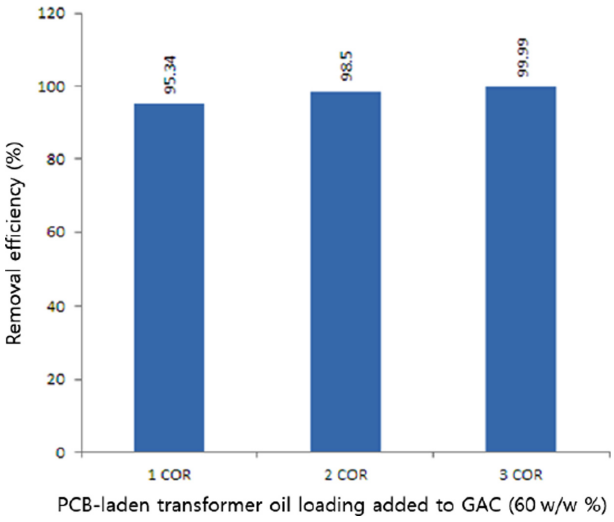

***Figure* 6.** Removal efficiency after 1, 2, 3 COP with insulating oil loading added to GAC (60 w/w %).

연소되지 않고 흘러나온다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 6은 절연유를 활성탄에 60%까지 적재하여 1, 2, 3번의 연속적인 역류산화공정 후에 각각의 PCBs 제거효율을 나타낸 그림이다. 예상한 데로 절연유를 활성탄에 60% 적재하여 단 1번의 역류산화공정으로 처리하였을 때 PCBs의 제거효율은 95.34%로 매우 낮았으나 역류산화반응을 여러 번 반복적으로 시행하였을 경우에는 PCBs 제거효율이 상당히 향상되었다. 위의 연구 결과들을 종합적으로 검토해 볼 때, 절연유를 활성탄에 5%가 첨가하여 1번의 역류산화공정으로 처리한 것과 60%를 첨가시켜 3번의 연속적인 역류산화공정 하였을 때 대부분의 PCBs (99.99% 이상)가 거의 완전히 제거된다는 것을 알 수 있었다.

활성탄의 비표면적과 세공의 부피

일반적으로 활성탄의 단위질량 당 비표면적과 세공의 부피는 활성탄의 흡착능력을 결정짓는 가장 중요한 요인이다. 따라서 완전히 흡착 능력이 떨어져 더 이상 사용할 수 없는 폐활성탄의 비표면적을 회복하고 세공의 부피를 확장 시키는 것이 폐활성탄 재생의 가장 중요한 관심사라 하겠다. 신탄(활성탄에 무게비로 60%가 적재되어 있는 절연유)과 신탄을 역류산화공정 처리 후(1, 2, 3 COP cycle)의 비표면적을 *Fig*. 6에 나타내었다. *Fig*. 7에서 보듯, 신탄의 경우 BET 비표면적의 값은 대략 560 m^2/g이었으나 한 번의 역류산화반응을 통해 비표면적이 260 m^2/g를 나타낸 이 후 두 번, 세 번의 역류산화공정을 거친 활성탄은 BET 비표면적의 값이 거의 신탄과 비슷한 값을 유지하였다.

Fig. 8은 신탄과 신탄을 1, 2, 3번 역류산화공정 처리 후의 총 세공부피의 변화를 나타낸 그림이다. 신탄의 경우 총 세공부피가 0.12 cm^3/g 이었으나 역류산화공정을 여러 번 거치면서 총 세공부피는 더욱 확장되었다. 이러한 결과들을 고찰해볼 때, 3 번의 연속적인 역류산화반응을 통해서 활성탄에 잔류하고 있던 PCBs가 제거되어 더 이상 활성탄에 잔존하지 않다는 것을 의미한다. 이와 같은 비표면적과 세공 부피 측정의 결과들은 반복적인 역류산화공정에 의해 절연유 중의 PCBs의 제거효율이 거의 99.99%라는 측정치의 근거를 뒷받침한다.

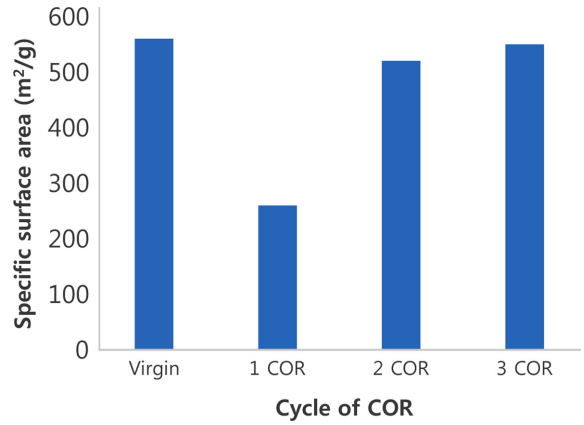

***Figure* 7.** BET specific surface area for virgin carbon and 1, 2, 3 COP cycle.

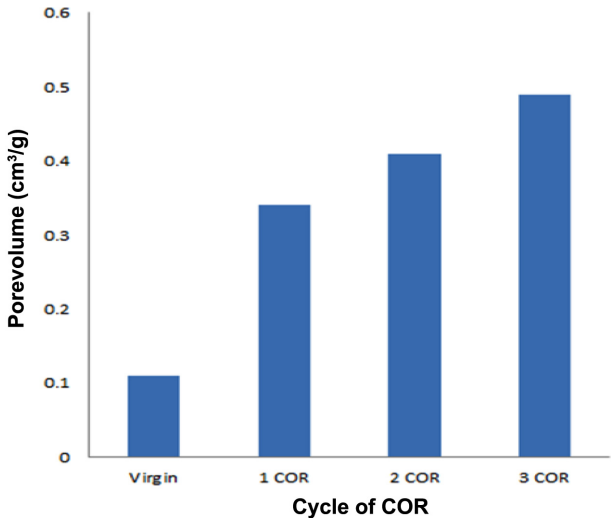

***Figure* 8.** Total pore volume for virgin carbon and 1, 2, 3 COP cycle.

결 론

본 연구는 PCBs가 함유되어 있는 절연유를 학산금속공업(주)으로부터 수거하여 절연유 중의 PCBs를 PCBs 공정시험법에 따라 분석하여 PCBs의 농도가 1,512 ppm이라는 것을 확인 하였고 이 절연유를 역류산화공정 기술로 처리하였다. 역류산화공정의 불꽃 온도는 산소의 흐름속도에 따른 활성탄 질량손실과 배출되는 CO와 CO_2의 상대적인 비를 연소 반응식에 대입하여 구하였고 온도의 범위는 650～850 ℃ 이었다. 산소의 흐름속도가 역류산화공정의 최적 조건을 결정짓는 중요한 요소임이 증명되었고 역류산화공정의 최적 조건은 활성탄의 질량 손실을 최대한 억제 시킬 수 있음과 동시에 PCBs를 최대한 제거시킬 수 있는 산소의 흐름속도로 선정하였다. 절연유를 역류산화공정으로 처리한 결과 무게비로 5%의 절연유를 입상 활성탄에 적재하여 1 번 역류산화 시키거나, 60%적재하여 연속해서 3번 역류산화 시켰을 때 PCBs의 제거효율이 대략 99.99%이었다. 역류산화반응을 거친 활성탄의 경우 3 번의 역류산화공정을 통해서 비표면적이 회복되어 신탄과 유사한 값을 나타내었고 총 세공 부피는 더욱 확장되었다. 이러한 비표면적과 총 세공부피의 수치로부터 우리는 역류산화공정에 의한 절연유 중의 PCBs 제거효율이 거의 99.99%이라는 것을 검증할 수 있었다.

Acknowledgments. 이 논문은 2017~2018년도 창원대학교 자율 연구과제 연구비 지원으로 수행된 결과로, 이에 깊은 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. Ryoo, K. S. *J. Korean Chem. Soc*. **1999**, *43*, 286.
2. Wu, W.; Xu, J.; Zhao, H.; Zhang, Q.; Liao, S. *Chemosphere* **2005**, *60*, 944.
3. Ryoo, K. S.; Byun, S. H.; Choi, J. H. *J. Environ. Sci*. **2009**, *18*, 953.
4. Chu, H. J.; Choi, S. W. *J. Environ. Sci*. **2012**, *21*, 573.
5. Kim, S. C.; Kim, K. S.; Ham, S. Y.; Heo, J. W.; Lee, J.

S.; Seok, K. S.; Lee, J. Y.; Ko, Y. H. *J. Korea Soc. Waste Manage*. **2012**, *29*, 616.
6. Ryoo, K. S.; Byun, S. H.; Choi, J. H.; Hong, Y. P.; Ryu, Y. T.; Song, J. S.; Lee, H. *Bull. Korean Chem. Soc*. **2007**, *28*, 520.
7. Martinez-Guizarro, K.; Ramadan, A.; Gevao, B. *Chemosphere*, **2017**, *168*, 147.
8. Betterton, E. A.; Hollan, N.; Arnold, R. G.; Gogosha, S.; Mckim, K.; Liu, *Z. J. Environ. Sci. Technol*. **2000**, *34*, 1229.
9. Yak, H.; Lang, Q. Y.; Wai, C. M. *J. Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 2792.
10. Kuipers, B.; Cullen, W. R.; Mohn, W. W. *J. Environ. Sci. Technol.* **2000**, *35*, 3579.
11. Jones, C. G.; Silverman, J. Al-sheikhly, M. *J. Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 5773.
12. Manzano, M. A.; Perales, J. A.; Quiroga, J. H. *Chemosphere* **2004**, *57*, 645.
13. Lee, S.; Seo, B. *Clean Technol*. **2005**, *11*, 29.
14. Manzano, M. A.; Perales, J. A.; Sales, D.; Quiroga, J. M. *Chemosphere*, **2004**, *53*, 655.
15. Stolarski, M.; Gryglewicz, S. *Pol. J. Appl. Chem*. **2003**, *1*, 15.
16. Murena, F.; Schioppa, E. *Appl. Catal. B-Environ*. **2002**, *27*, 257.
17. Ryoo, K. S.; Choi. J. H.; Hong, Y. P. *Bull. Korean Chem. Soc*. **2015**, *36*, 1082.