

2단 용융탄산염산화시스템에서 염소유기화합물 분해에 관한 연구

은희철 · 양희철[†] · 조용준 · 이한수

한국원자력연구원
305-353 대전시 유성구 덕진동 150
(2008년 9월 3일 접수, 2008년 10월 24일 채택)

Study on Destruction of Chlorinated Organic Compounds in a Two Stage Molten Carbonate Oxidation System

Hee-Chul Eun, Hee-Chul Yang[†], Yung-Zun Cho and Han-Soo Lee

Korea Atomic Energy Research Institute, 150 Duckjin-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-353, Korea
(Received 3 September 2008 accepted 24 October 2008)

요 약

용융탄산염산화(MCO; Molten Carbonate Oxidation)는 염소유기화합물을 분해할 때 거의 대부분의 염소성분을 염내에 포집하여 다이옥신류 발생을 미연에 방지할 수 있기 때문에 염소유기화합물 처리를 위한 유망한 대체기술 중 하나로 고려되고 있다. 본 연구에서는 2단 용융탄산염산화시스템에서 염소유기화합물(C_6H_5Cl , C_2HCl_3 and CCl_4)과 PCBs 함유 절연유의 분해에 관한 연구를 수행하였다. 용융탄산염산화반응기의 온도는 염소유기화합물 분해에 큰 영향을 미치는 것으로 확인되었다. 1차 용융탄산염산화반응기에서 염소유기화합물의 분해는 효과적이었다. 그러나 CO가 현저하게 높은 농도로 배출되었다. 이러한 CO 배출농도는 1차 반응기의 온도와 산화용 공기 주입량을 증가시킴에 따라 크게 감소되었다. 2단 용융탄산염산화시스템에서 HCl 배출농도는 모든 조건에서 7 ppm 이하였으며 염내 염소성분의 포집효율은 99.95-99.99%였다. 절연유내 PCBs는 900 °C 이상의 온도에서 효과적으로 분해되었으며 PCBs의 총 분해효율은 99.9999% 이상이었다.

Abstract – Molten carbonate oxidation (MCO) is one of the promising alternative technologies for the treatment of the chlorinated organic compounds because it is capable of trapping chlorine during a destruction of them. In this study, destructions of chlorinated organic compounds (C_6H_5Cl , C_2HCl_3 and CCl_4) and an insulated oil containing PCBs were performed by using the two stage molten carbonate oxidation system. MCO reactor temperature largely affected the destruction of the chlorinated organic compounds. Destruction of the chlorinated organics very efficient in the primary MCO reactor however a significant amount of CO was emitted from the MCO system. This CO emission was gradually decreased by an increase in the primary reactor temperature and oxidizing air feed rate. The HCl emission from the MCO system was below 7 ppm regardless of tested conditions. The chlorine collection efficiencies were in the range of 99.95-99.99%. The destruction of PCBs in the insulated oil was efficient at a temperature above 900 °C and overall destruction efficiency of them was determined as over 99.9999%.

Key words: Two Stage Molten Carbonate Oxidation System, Chlorinated Organic Compound, CO, HCl, PCBs

1. 서 론

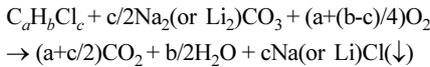
염소유기화합물은 여러가지 화학공정 및 산업시설에서 널리 활용되고 있다. 이에 따라 환경에 유해한 염소함유 폐기물의 배출량이 점차 늘어나고 있으며 이들을 안전하게 처리하기 위한 기술들이 절실히 필요한 상황이다. 일반적으로 유해한 유기물질을 분해처리하기 위한 기술로는 소각이 고려되고 있다. 그러나 염소유기화합물을 소각으로 처리할 때 염소성분이 배출됨에 따라 독성이 강한 다이옥

신류를 배출할 수 있어 큰 문제가 될 수 있다[1]. 따라서 이러한 염소유기화합물을 안전하게 분해하기 위해 염소성분을 배출가스와 함께 배출하지 않고 미연에 차단하여야 할 것이다.

용융탄산염산화(MCO)는 염소유기화합물을 분해할 때 거의 대부분의 염소성분을 염내에 포집하여 다이옥신류 발생을 미연에 방지할 수 있기 때문에 염소유기화합물 처리를 위한 유망한 대체기술 중 하나로 고려되고 있다. 예를 들면, HCl 또는 염소성분은 촉매 역할을 하는 고온의 용융염에서 염소유기화합물을 분해할 때 먼저 배출되고, 배출된 HCl 및 염소성분은 고온의 용융염과 반응하여 염화물 형태로 염내에 포집된다[2, 3]. 이러한 반응은 다음과 같은 식으

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: nhcyang@kaeri.re.kr

로 나타낼 수 있다.



최근 Pandeti와 Buckley는 3단 용융탄산염산화기를 이용하여 클로로벤젠(C₆H₅Cl)의 분해특성을 연구하였고 그 결과를 기존의 소각공정에서 얻어지는 결과와 비교하였다[4]. 소각공정과 비교하면, MCO는 소각에 비해 낮은 온도에서 운전이 가능하여 NO_x 발생량과 휘발성 큰 금속들의 배출량이 현저하게 낮고, 고온의 액상 용융염을 매체로 사용하여 열전도와 열용량이 높으며 이에 따라 반응기 내 온도분포가 균일하고 화학반응이 활발하게 진행된다. 따라서 용융탄산염산화시스템에서 폭발성 물질을 안전하게 처리할 수 있다[5]. 또한 높은 분해효율과 습식세정장치가 필요없다는 MCO의 장점은 염소유기화합물처리에 있어서 중요한 부분이다[6].

본 연구에서는 2단 용융탄산염산화시스템에서 운전온도 및 산화공기량 변화에 따른 염소유기화합물(C₆H₅Cl, C₂HCl₃ and CCl₄)과 PCBs 함유 절연유의 분해특성을 살펴보았으며 MCO 시스템에서 염소유기화합물을 안전하게 처리하기 위한 방안을 모색하는데 기초자료로 제시하고자 하였다.

2. 실험장치 및 방법

2-1. 실험장치 및 재료

본 연구에서 사용된 1 kg/h 규모 용융탄산염산화시스템의 개략도는 Fig. 1에 나타내었다. 용융탄산염산화시스템은 규격이 동일한 1, 2차 용융탄산염산화반응기, 수직형 수냉식 열교환기, 흡습장치, HEPA 필터, 송풍기(blower) 그리고 배기가스 분석포트 등으로 구성되어 있다. 1차 산화반응기의 상부에는 액상폐기물 미립화장치가 장착되어 있다. 미립화된 액상폐기물은 용융탄산염 내부로 담겨지는 수직형 관을 통해 산화용 공기와 함께 1차 산화반응기 하부로 공급된다. 1차 산화반응기의 배출관은 2차 산화반응기 상부와 연결되어 있다. 2차 산화반응기는 1차 산화반응기에서 비발동반되는 탄산염 입자를 포집하고 미연의 탄화수소 및 일산화탄소를 산화시키는 것은 물론 1차 산화반응기에서 포집되지 않은 HCl 및 염소가스를 포집하는 기능을 한다. MCO 시스템은 모두 1,000 °C 이상의 온도는 물론 염소성분에 잘 견딜 수 있는 Inconel 600으로 제작하였다. MCO

반응기는 세라믹 전기히터를 이용하여 반응기내 온도를 조절하였다. 2차 MCO 반응기에서 배출되는 배기가스는 수냉식 열교환기를 통해 200 °C 이하로 낮출 수 있도록 조절하였고 흡습장치를 통해 배기가스내 수분을 제거하였으며 배기가스와 함께 배출되는 미세입자들은 HEPA(high efficiency particulate air) 필터를 이용하여 포집하였다. 일반적으로 Na₂CO₃를 용융탄산염으로 사용하나 용융온도(851 °C)가 비교적 높은 단점이 있다. 본 연구에서는 운전온도범위를 넓히기 위해 50 mol%의 Li₂CO₃와 50 mol%의 Na₂CO₃ 혼합염(용융온도: 505 °C)을 사용하였다. Li₂CO₃와 Na₂CO₃는 Shoha Chemicals에서 제조된 분말상의 시약으로 99.5% 이상의 순도를 가진 것이다. 분해대상물질로 사용한 염소유기화합물(C₆H₅Cl, C₂HCl₃ and CCl₄) 또한 Shoha Chemicals에서 제조된 것으로 99.5% 이상의 순도를 가지는 액상 시약이다. PCBs를 함유한 절연유는 국내 K 수력발전소에서 채취한 것이다.

2-2. 실험방법

염소유기화합물 분해실험은 운전온도와 산화용 공기 주입량을 변화시키면서 수행하였다. 2차 MCO 반응기는 900 °C로 유지하였고, 대부분의 유기물이 분해되는 1차 MCO 반응기의 온도를 750 °C에서 950 °C까지 50 °C 간격으로 변화시켰으며, 산화용 공기는 이론 공기량의 150%와 250%로 조절하였다. 염소유기화합물 분해실험에서 발생하는 배기가스내 O₂, CO 그리고 NO_x는 연소가스분석장치(TESTO-330)를 이용하여 연속적으로 모니터링하였다. 배기가스내 HCl 농도는 대기공정시험법상의 티오시안산 제이수은법을 이용하여 분석하였다. 그리고 GC(HP5890)-MSD(HP5972)를 이용하여 배기가스내 불완전연소물을 정성분석하였다.

염소유기화합물 분해실험을 통해 얻어진 결과를 바탕으로 PCBs를 함유한 절연유 분해실험조건을 다음과 같이 결정하였다. 2차 MCO 반응기의 온도와 산화용 공기량을 각각 900 °C와 이론공기량의 150%로 고정하고 1차 MCO 반응기의 온도를 860, 875, 890, 910 °C 등으로 변화시키면서 수행하였다. PCBs 함유 절연유를 분해할 때 발생하는 배기가스내 O₂, CO 및 NO_x는 앞에서와 같이 연소가스분석장치(TESTO-330)를 이용하여 연속적으로 모니터링하였다. 배기가스내 dioxin-like PCBs의 농도를 측정하기 위해 배기가스를 약 3 Nm³ 채취하여 HRGC/HRMS(Jeol-700D, 해상도>1,000, SIM 모드)로 분석하였다.

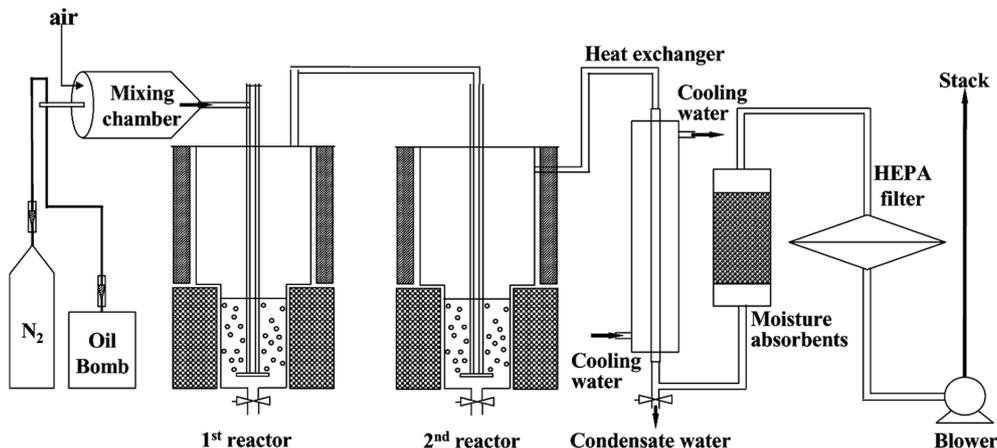
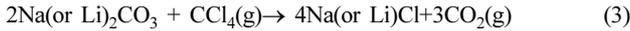
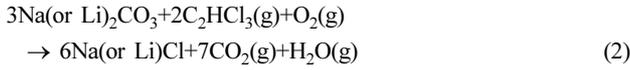
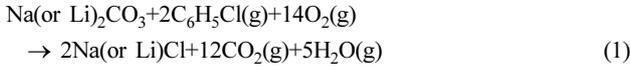


Fig. 1. A schematic diagram of two stage molten carbonate oxidation system.

3. 결과 및 고찰

3-1. 염소유기화합물 분해

용융탄산염산화시스템에서 염소유기화합물 분해에 대한 화학반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



MCO 반응기에서 불완전 반응으로 인해 탄화수소, 일산화탄소, HCl 그리고 염소가스가 배출될 수 있다. 이러한 불완전 반응물은 MCO 반응기의 효율을 나타내는 척도가 된다. 1차 MCO 반응기에서 유기물질의 분해는 온도에 큰 영향을 받는 것으로 확인되었다. 750 °C의 낮은 온도에서 C₆H₅Cl을 분해할 때 1차 MCO 반응기에서 배출되는 배기가스에서는 C₆H₆, C₆H₅Cl, CCl₄, C₂H₅CH₃, CH₂, C₂H₂, C₂H₄ 그리고 CO와 같은 탄화수소류와 염소계 탄화수소들이 검출되었으며, 950 °C의 높은 온도에서는 불완전 연소물질로서 CH₂, C₂H₂, C₂H₄ 그리고 CO만이 검출되었다. 그러나 이러한 불완전 연소물질의 배출은 산화용 공기 주입량 변화에 영향을 거의 받지 않았으며 같은 온도에서 산화용 공기 주입량을 변화시킨 결과 검출되는 불완전 연소물질이 거의 일치하는 것으로 확인되었다. 이와 같은 현상은 C₂HCl₃를 분해할 때도 나타났으며, 그 결과는 Table 1에서 확인할 수 있다. Table 1에서 따르면, 가장 높은 온도인 950 °C에서는 염소계 휘발성 유기화합물(CVOCs; chlorinated volatile organic compounds)이 검출되지 않았으며 이를 통해 950 °C 이상의 고온의 용융염내에서 염소화합물의 분해가 효과적으로 진행됨을 알 수 있다.

염소유기화합물 분해실험에서 1차 MCO 반응기에서 배출되는 배기가스내 CO 농도는 모든 조건에서 비교적 높게 나타났다. 앞에서 언급한 것처럼 1차 MCO 반응기에서 유기물의 분해는 효과적으로 나타나지만 용융염의 특성상 제한된 운전온도와 짧은 가스체류시간으로 분해되어 발생된 불완전 산화물에 대한 추가적인 산화가 이루어지지 않아 1차 MCO 반응기에서 높은 농도의 CO가 배출된 것으로 판단된다. Fig. 2와 3은 MCO 시스템에서 C₆H₅Cl과 C₂HCl₃를

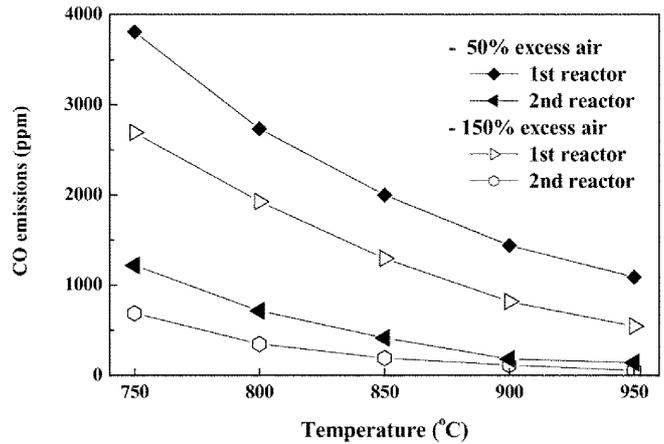


Fig. 2. CO emission from each MCO reactor during the C₆H₅Cl oxidation.

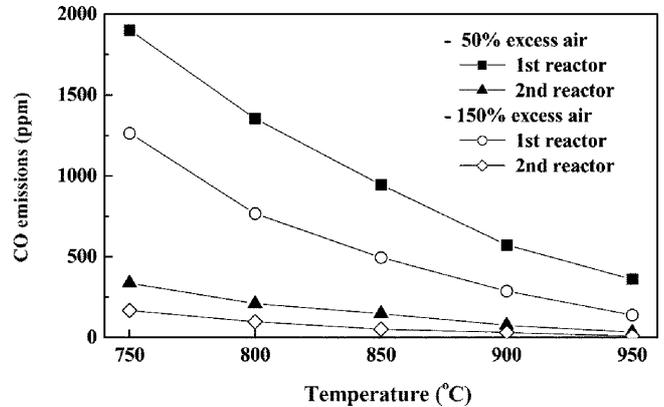


Fig. 3. CO emission from each MCO reactor during the C₂HCl₃ oxidation.

분해할 때 1, 2차 MCO 반응기에서 발생하는 CO 농도를 나타낸 것이다. 본 연구의 실험조건에서 최악의 조건인 750 °C의 온도와 이론공기량의 150%에서 C₆H₅Cl과 C₂HCl₃를 분해할 때 1차 MCO 반응기에서 배출되는 CO의 농도는 각각 3,800 ppm과 1,900 ppm이었다. 이러한 CO 농도는 2차 MCO 반응기를 통과한 후 약 1/3로 감소된 1,220 ppm과 650 ppm으로 배출되었으며 2차 MCO 반응기

Table 1. Detected emission species from primary MCO reactor during the chlorinated organic compounds

Feed Condition			Primary Reactor
Feed rate	Stoichiometric air rate (%)	Temperature (K)	Detected gas products
C ₆ H ₅ Cl (0.2kg/h)	150	750	C ₆ H ₆ , C ₆ H ₅ Cl, CCl ₄ , C ₆ H ₅ CH ₃ , CH ₂ , C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , CO ₂ , H ₂ O, CO, HCl
		850	CCl ₄ , CH ₂ , C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , CO ₂ , H ₂ O, CO, HCl
		950	CH ₂ , C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , CO ₂ , H ₂ O, CO, HCl
	250	750	C ₆ H ₆ , C ₆ H ₅ Cl, CCl ₄ , CH ₂ , C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , CO ₂ , H ₂ O, CO, HCl
		850	C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , CO ₂ , H ₂ O, CO, HCl
		950	C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , CO ₂ , H ₂ O, CO, HCl
C ₂ HCl ₃ (0.6kg/h)	150	750	CHCl ₂ COCl, CCl ₄ , COCl ₂ , C ₂ Cl ₂ , CO ₂ , H ₂ O, CO, HCl
		850	COCl ₂ , C ₂ Cl ₂ , CO ₂ , H ₂ O, CO, HCl
		950	CO ₂ , H ₂ O, CO, HCl
	250	750	COCl ₂ , C ₂ H ₄ , CCl ₄ , CO ₂ , H ₂ O, CO, HCl
		850	COCl ₂ , CO ₂ , H ₂ O, CO, HCl
		950	CO ₂ , H ₂ O, CO, HCl
CCl ₄ (1.2 kg/h)	250	750, 850, 950	CCl ₄ , CO ₂ , H ₂ O, HCl

Table 2. Gibbs free energy of reactions between molten carbonate and chloride gas with temperatures by using HSC-Chemistry 5.1 software

Reaction	Temperature (°C)							
	700	750	800	850	900	950	1000	
$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{l}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NaCl}(\text{l}) + \text{CO}_2(\text{g}) + 0.5\text{O}_2(\text{g})$	-60.6	-63.1	-65.6	-68.1	-70.6	-73.0	-75.5	
$\text{Li}_2\text{CO}_3(\text{l}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{LiCl}(\text{l}) + \text{CO}_2(\text{g}) + 0.5\text{O}_2(\text{g})$	-45.7	-48.2	-50.7	-53.2	-55.6	-58.0	-60.5	

를 통해 가스체류시간이 증가함으로써 추가적인 산화가 진행되었음을 알 수 있다. 이러한 CO 농도는 온도와 산화용 공기 주입량 즉, 과잉공기 비율에 큰 영향을 받는 것으로 확인되었다. Fig. 2와 3에 따르면 1차 MCO 반응기에서 배출되는 CO 농도는 온도 및 과잉공기비의 증가에 따라 기하급수적으로 감소하였는데 C₆H₅Cl과 C₂HCl₃를 950 °C의 온도에서 250%의 이론공기량을 공급하여 분해할 때 2차 MCO 반응기에서 배출되는 CO 농도는 각각 약 50 ppm과 9 ppm으로 크게 감소되었다. 같은 조건에서 분해할 때 C₂HCl₃에 비해 C₆H₅Cl의 분해시 더 많은 농도의 CO가 배출되었는데 이는 열적 안정성(thermal stability)의 차이에서 비롯된 결과로 설명될 수 있다. C₂HCl₃는 C₆H₅Cl보다 열적분해가 빨리 진행되어 MCO 반응기에서 발생하는 불완전 산화물의 용융염내 체류시간이 C₆H₅Cl의 분해시 발생하는 불완전 산화물의 체류시간보다 길며 이로 인해 배기가스내 CO의 농도가 낮은 것으로 사료된다. 이들과 달리 CCl₄는 모든 조건에서 CO가 발생되지 않았다.

염소유기화합물 분해에 있어 중요한 것은 HCl의 배출농도이다. 배출되는 HCl의 농도가 높으면 다이옥신류가 합성되어 배기가스와 함께 배출될 가능성이 크다[7]. 따라서 염소유기화합물을 안전하게 처리하기 위해서는 배기가스와 함께 배출되는 HCl의 농도를 최소화 즉, 미연에 염소성분의 배출경로를 차단하는 것이 중요하다. MCO 시스템에서 염소성분은 Na 또는 Li과의 반응에 의해 NaCl 또는 LiCl로 전환됨으로써 용융염내 포집되어 처리된다. 이 반응은 온도가 증가함에 따라 우수하게 진행되는 것으로 HSC-Chemistry 5.1 software를 통해 확인할 수 있었고(Table 2참조), MCO 시스템에서 C₆H₅Cl을 분해할 때 이러한 경향을 보였다. 그러나 다른 염소유기화합물을 분해할 때 온도가 증가함에 따라 HCl의 배출농도가 증가하는 경향을 보였으며, 그 결과는 Fig. 4에서 확인할 수 있다. 염소성분과 Na 또는 Li과의 반응은 염소가스의 체류시간에 영향을 받는다[4]. 온도가 증가하면 염소가스의 체류시간

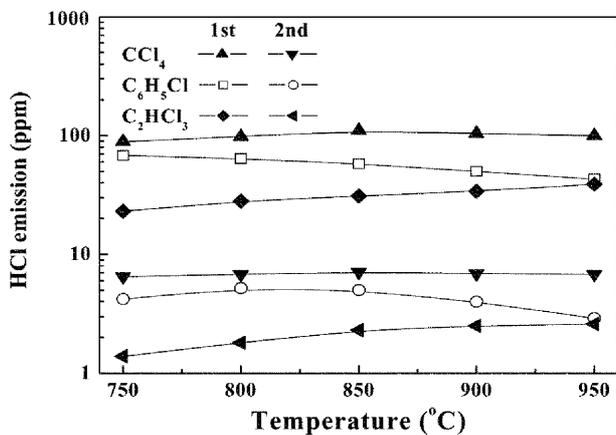


Fig. 4. HCl emission from each MCO reactor during the chlorinated organic compounds (excess air 50%).

Table 3. The emissions of carbon monoxide under different destruction test conditions

Test No.		1	2	3	4
Feed rate of insulated oil (L/hr)		1	1	1	1
PCBs concentration in oil (mg/L)		344.71	344.71	344.71	344.71
Feed rate of PCBs, (mg/hr)		344.71	344.71	344.71	344.71
Primary MSO Reactor	Minimum	860	875	890	905
	Maximum	882	891	904	920
	Average	876	884	891	910
Secondary Reactor	Minimum	900	900	900	900
	Maximum	907	907	907	907
	Average	904	903	904	903
CO emission (ppm, 12% O ₂)	Average	38.48	31.66	6.39	5.18
	Maximum	207.93	180.00	24.39	14.45
	Minimum	0.00	0.00	0.00	0.00

은 짧아져 분해할 때 다량의 염소가 발생하는 C₂HCl₃와 CCl₄는 온도가 증가할수록 HCl 배출농도가 증가한 것으로 판단되며, 이에 비해 분해할 때 염소 발생량이 적고 비교적 분해가 어려운 C₆H₅Cl은 온도에 따라 분해가 활발히 진행되어 적은 양으로 배출되는 염소가스가 Li 또는 Na과 반응이 원활히 이루어졌기 때문에 온도가 증가함에 따라 HCl의 배출농도가 감소한 것으로 판단된다. 그러나 HCl의 배출농도는 C₂HCl₃를 분해할 때 가장 낮았으며 이는 CO 배출농도에서 언급한 것과 같이 빠른 열적분해에 의한 긴 체류시간에서 기인한 것으로 사료된다. Fig. 4에 따르면, 1차 MCO 반응기에서 배출되는 HCl의 농도는 23-110 ppm이었고, 2차 MCO 반응기에서 7 ppm 이하로 크게 감소되었으며, 용융탄산염내 염소포집효율로 환산한 결과 99.95-99.99%였다.

3-2. PCBs 함유 절연유 분해

MCO 시스템에서 PCBs 함유 절연유를 분해할 때의 운전조건

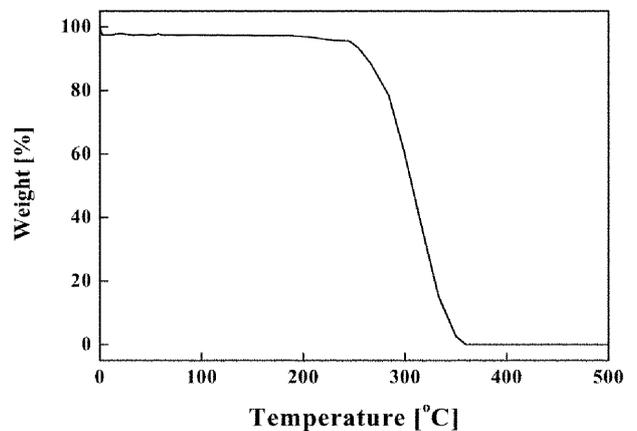


Fig. 5. Thermal reduction of insulated oil containing PCBs under an oxygen condition.

Table 4. Mass balance and determined DE(Destruction Efficiency) for each dioxin-like PCBs

Compounds	Congener	Feed rate ($\mu\text{g/h}$)	Test 1		Test 2		Test 3		Test 4	
			Emission, ($\mu\text{g/h}$)	DE, (%)						
Nonortho	344'5	187	0.0001	99.9999	<0.0001	99.9999	<0.0001	99.9999	0.0004	99.9998
	33'44'	174	0.0008	99.9999	0.0008	99.9996	0.0005	99.9997	0.0008	99.9995
	33'44'5	65	0.0001	99.9999	<0.0001	99.9999	<0.0001	99.9999	<0.0001	99.9999
	33'44'55'	0	-	-	-	-	-	-	-	-
Monoortho	2'3344'5	1,196	0.0007	99.9999	0.0011	99.9999	0.0009	99.9993	0.0011	99.9999
	23'44'5	11,325	0.0142	99.9999	0.0143	99.9998	0.0122	99.9999	0.0101	99.9999
	2344'5	225	0.0002	99.9999	0.0004	99.9998	0.0004	99.9998	0	100
	233'44'	2,643	0.0056	99.9998	0.0039	99.9999	0.0042	99.9998	0.0038	99.9999
	23'44'55'	881	0.0006	99.9999	0.0007	99.9999	0.0009	99.9999	0.0009	99.9999
	233'44'5	2,155	0.0012	99.9999	0.0012	99.9999	0.0015	99.9999	0.0029	99.9999
	233'44'5'	269	0.0002	99.9999	0.0005	99.9998	0.0005	99.9998	0.0006	99.9998
	233'44'55'	296	<0.0001	99.9999	<0.0001	99.9999	<0.0001	99.9999	<0.0001	99.9999
Total dioxin-like PCBs	19,415	0.0237	99.9999	0.0230	99.9999	0.0212	99.9999	0.0207	99.9999	

을 O₂ 12% 환산기준의 CO 배출농도와 함께 Table 3에 나타내었다. 본 연구에서 사용된 PCBs 함유 절연유를 산소분위기에서 열중량분석을 실시한 결과 약 400 °C 이하의 온도에서 대부분 분해됨을 알 수 있었으며, 그 결과는 Fig. 5에 나타내었다. 절연유는 비교적 낮은 온도에서 대부분 분해되었지만 절연유 내 약 345 ppm의 농도로 함유되어 있는 PCBs는 난분해성으로 이를 안전하게 처리하기 위해서는 보다 높은 온도에서 운전해야 할 것이다. Table 3에 따르면, CO의 배출농도는 염소유기화합물 분해에서와 유사하게 1차 MCO 반응기의 온도가 증가할수록 감소하는 것으로 나타났으며 운전온도가 910 °C일 때 평균 CO 배출농도, 즉 안정화 되었을 때 CO 배출농도가 약 5.2 ppm이었다. 이를 통해 900 °C 이상의 온도에서 PCBs 함유 절연유가 효과적으로 분해됨을 알 수 있다.

PCBs 함유 절연유의 분해처리에 있어서 중요한 것은 PCBs에 대한 분해효율이다. 본 연구에서는 국가공인 분석기관에 의뢰하여 용융탄산염내 PCBs 농도와 Table 3에 나타낸 바와 같은 네 가지의 분해조건에서 배출되는 배기가스를 채취하여 배출가스내 12종의 dioxin-like PCBs의 농도를 분석하였으며, 그 결과들로부터 PCBs의 분해효율(DE; destruction efficiency)을 결정하여 Table 4에 나타내었다. 용융탄산염내 PCBs 농도를 분석한 결과, PCBs는 검출되지 않았다. 이는 절연유 내 PCBs가 용융탄산염내에서 분해되어 염소유기화합물의 염소성분이 용융탄산염내 포집되듯이 염소성분만을 함유하고 있을 것으로 판단된다. 따라서 PCBs 분해효율은 배기가스내 dioxin-like PCBs 농도들을 이용하여 계산할 수 있었다. Table 4에서 볼 수 있듯이 약 870 °C 이상의 온도에서 PCBs의 총 배출농도는 크게 변화하지 않았으나 온도가 증가할수록 조금씩 감소하는 경향을 보였다. 절연유내 함유되어 있는 PCBs로 가장 많은 분율을 가지는 동중체 23'44'5는 가장 많은 배출량을 보였으나 Test 2를 제외한 모든 조건에서 분해효율이 99.9999% 이상이었으며, 전체 PCBs에 대한 분해효율은 모든 조건에서 99.9999% 이상인 것으로 나타났다. 따라서 MCO 시스템을 이용하여 900 °C 이상의 온도에서 PCBs 함유 절연유를 효과적이면서도 안전하게 분해할 수 있을 것으로 사료된다.

5. 결 론

1 kg/h 규모 2단 용융탄산염산화시스템에서 염소유기화합물의 분

해는 용융탄산염반응기의 운전온도에 큰 영향을 받았다. 1차 용융탄산염산화반응기에서 유기물의 분해는 효과적으로 나타났으나 제한된 운전온도와 짧은 가스체류시간으로 CO 농도가 수천 ppm으로 비교적 높게 배출되었다. 1차 용융탄산염산화반응기에서 배출되는 CO 농도는 운전온도와 과잉공기비의 증가에 따라 수십 ppm까지 크게 감소되었다. HCl의 배출농도는 모든 조건에서 7 ppm 이하였으며 용융탄산염내 염소의 포집효율은 99.95-99.99%였다.

PCBs 함유 절연유는 900 °C 이상의 온도에서 CO의 평균배출농도가 약 5.2 ppm이었으며 이 때 PCBs의 분해효율은 99.9999% 이상이었다. 따라서 2단 용융탄산염산화시스템에서 150% 과잉공기에서 900 °C 이상의 온도로 운전한다면 PCBs 함유 절연유를 효과적이면서도 안전하게 분해할 수 있을 것으로 사료된다.

참고문헌

- Gervasini, A., Pirola, C. and Ragaini, V., "Destruction of Carbon Tetrachloride in the Presence of Hydrogen Supplying Compounds Environmental," *Appl. Catal. B. Environ.*, **38**, 178(2002).
- van Setten, B. A. L., van Gulijk, C. and Makkee, M., "Molten Salts are Promising Catalysts - How to Apply in Practice," *Topics in Catalysis*, **16**, 275-278(2001).
- Cooper, J. F., Brummond, W., Celeste, J., Farmer, J., Hoenig, C., Krikorian, O. H., Upadhye, R., Gay, R. L., Stewart, A. and Yosim, S., *Molten Salt Processing of Mixed Wastes with Off-gas Condensation*, UCRL-JC-107288, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA(1991).
- Pandenti, S. and Buckley, S. G., "Molten Salt Oxidation of Chlorobenzene," *Combust. Sci. Tech.*, **176**, 257-276(2004).
- Gat, U., Engel, J. R. and Dodds, H. L., "Molten Salt Reactors for Burning Dismantled Weapons Fuel," *Nuclear Technology*, **103**, 309-394(1992).
- Yang, H. C., Cho, Y. Z., Eun, H. C. and Kim, E. H., "On the Alternative Incineration Technologies for the Treatment of Hazardous Waste," *Korean Chem. Eng. Res.*, **45**(4), 319-327(2007).
- Hinton, W. S. and Lane, A. M., "Synthesis of Polychlorinated Dioxins Over MSW Incinerator Fly Ash to Identify Catalytic Species," *Chemosphere*, **23**(7), 831-840(1991).