

## 여러 흡착제를 이용한 변압기 오일 중의 PCBs 흡착특성에 관한 비교연구

유건상\* · 홍용표 · 안찬주

안동대학교 응용화학과

(접수 2012. 9. 12; 게재확정 2012. 9. 28)

### A Comparative Study on Adsorption Characteristics of PCBs in Transformer Oil Using Various Adsorbents

Keon Sang Ryoo\*, Yong Pyo Hong, and Chun Ju Ahn

Department of Applied Chemistry, Andong National University, Andong 760-749, Korea.

\*E-mail: ksr@andong.ac.kr

(Received September 12, 2012; Accepted September 28, 2012)

**요 약.** 현 연구의 목적은 변압기 오일에 있는 PCBs의 흡착 제거를 위해 활성탄, 황토, 비산재의 이용 가능성을 탐구하는 것이다. 흡착 실험에서 온도(5, 25, 55), 접촉시간(30분-3일), 흡착제의 양(1, 2.5, 5, 10 g)과 같은 인자들의 영향을 조사하였다. 60분의 흡착평형시간에서 활성탄에 의한 변압기 오일로부터 PCBs의 흡착율이 황토보다 더 우수하였다. 활성탄과 황토의 흡착 평형 데이터는 *Freundlich* 등온 모델 식에 적합하였다. 5, 25 그리고 55 °C의 온도에서 각 흡착제의 PCBs 흡착 속도상수와 활성화 에너지를 속도 모델을 통하여 알아보았다. 열역학 자료들로부터 변압기 오일/활성탄과 황토 계에서의 PCBs 흡착 공정이 자발적이며 흡열반응이라는 것이 확인되었다.

**주제어:** 변압기 오일, PCBs, 활성탄, 황토, 비산재

**ABSTRACT.** The aim of the present study is to explore the possibility of utilizing loess and fly ash as well as activated carbon for the adsorptive removal of PCBs in transformer oil. Here, we investigated the effect of various factors such as temperature (5, 25, 55), contact time (30 min-3 day) and adsorbent does (1, 2.5, 5, 10 g) in detail. It was found that PCBs adsorption rate from transformer oil by activated carbon is more favored than loess at the equilibrium time of 60 minutes. The equilibrium data for both activated carbon and loess is fitted well to the *Freundlich* isotherm model. The rate constant and activation energy of PCBs adsorption in transformer oil on each adsorbent was analyzed by fitting a kinetic model at 5, 25 and 55 °C. From the thermodynamic parameters, the PCBs adsorption process for transformer oil/activated carbon and loess system is spontaneous and endothermic in nature.

**Key words:** Transformer oil, PCBs, Activated carbon, Loess, Fly ash

## 서 론

PCBs (polychlorinated biphenyls)는 두 개의 페닐기에 수 소원자가 1개 이상의 염소로 치환되어 있는 물질을 총칭 하며 치환된 염소의 수와 위치에 따라 총 209종의 유사체 (congener)로 존재한다.<sup>1</sup> PCBs는 산이나 알칼리와 같은 화학 시료에 강하고, 열에 안정적이며, 전기절연성이 뛰어나 기 때문에 1970년대 사용이 중지될 때까지 전 세계적으로 변압기 및 축전기와 같은 전기장치의 절연유, 각종 화학 장치의 윤활유, 도료, 감압지, 가소제 등에 널리 사용 되어 왔다.<sup>2,3</sup> 그러나 PCBs는 발암성, 돌연변이, 생식장애 를 일으키는 원인물질로 규명되었고 이 외에도 독성이 강하고 분해가 매우 느려 생태계에 오랫동안 남아 있는

잔류성 유기오염물질(POPs; Persistent Organic Pollutants) 중의 한 종으로 선정되었다.<sup>4,5</sup> 이로 인해 PCBs 함유 제품의 규제, 관리, 처리 문제가 현안으로 부각되었고 스톡홀름 협약에 의해 협약국들은 늦어도 2028년까지는 PCBs를 모두 친환경적으로 처리하겠다고 국제사회에 약속하였다. 우리나라의 경우에는 국제기구에 2015년까지 PCBs를 완전 제거하겠다고 공언하였다.

국립환경과학원은 2003년 PCBs 함유 폐기물의 적정관리 방안에 대한 연구를 수행하였다. 이 연구조사 결과에 의하면, 폐기물관리법상 폐기물의 불명확한 재활용 기준 등으로 인해 재생 절연유까지 PCBs에 오염된 것으로 확인되었고, 이 조사를 필두로 한전이나 철도청, 민간에서 사용 중이거나 폐기 예정인 변압기에 대한 PCBs 조사가

2005년도부터 본격적으로 시작되었다. 현행 유해화학물질관리법은 PCBs가 50 ppm 이상 함유된 물질의 제조·수입·사용을 금지하고 있으며, 폐기물관리법은 PCBs가 2 ppm 이상 함유된 폐기물은 지정폐기물로 분류해 적정 처리하도록 돼 있다. 이 때문에 환경부는 PCBs가 2 ppm 이상 함유된 장비는 폐기될 때까지 지속적인 관리가 가능하도록 인식표를 부착하고 관리대장을 작성 비치하여, 정기적인 오염도 시험 등을 통해 PCBs를 관리하고 있다.

국내 PCBs 폐기물관리법에 의하면 2 ppm 이상의 PCBs를 함유한 폐변압기는 고온 소각하도록 되어있다. 그러나 소각처리의 경우 소각과정에서 생기는 다이옥신류(PCDDs/PDDCFs)의 발생과 같은 고독성 유해물질의 생성가능성으로 인해 민원문제가 제기되어 실제로 소각에 의한 PCBs의 처리는 전무한 실정이다. 따라서 최근에 PCBs를 처리하기 위해 소각을 대체할 수 있는 여러 방법들이 개발되었거나 개발 중에 있다.<sup>6-10</sup>

본 연구는 활성탄(activated carbon),<sup>11</sup> 황토(yellow sand), 비산재(fly ash)<sup>12,13</sup>와 같은 다양한 흡착제를 이용하여 변압기 오일에 들어있는 PCBs의 흡착특성을 비교하는 것을 목적으로 한다. 이를 위해 반응온도, 접촉시간, 흡착제의 양, PCBs의 농도 등 다양한 실험조건 별로 흡착 등온선, 흡착속도 상수, 활성화 에너지, 열역학 매개변수 등을 계산하고 이를 근거로 변압기 오일에 들어있는 PCBs를 제거하는데 가장 효율적인 흡착제를 평가하였다.

### 실험방법

#### 시약 및 재료

본 실험에서 사용한 활성탄은 20-40 mesh 크기로 미국 Aldrich로부터 구입하였고, 황토는 국내 경주에서 채취하였으며, 비산재는 포항의 electrical power generating station로부터 구하였다. 흡착 실험에 사용하기에 앞서 흡착제들은 증류수로 24 hr 동안 세척하였고, 105 °C 오븐에서 탈수한 후 건조기에 저장하였다. 변압기 오일은 경남 진해시에 위치해 있는 변압기 재활용 업체인 (주)학산금속공업으로부터 구하였다. 흡착 실험을 위해 사용한 시약은 n-헥산, 아세톤, 수산화칼륨, 에탄올, 무수황산나트륨, 에틸테트라(잔류농약급 또는 PCBs 분석용), 실리카겔, 플로리실, 알루미늄 등이며 장치로서는 환류냉각기, 회전증발기 그리고 진탕기를 사용하였다.

#### 흡착 실험

변압기 내 오일에 있는 PCBs에 대한 활성탄, 황토, 비산재의 흡착능력을 평가하기 위해서 회분식(batch type) 방법으로 흡착실험을 실시하였다. 흡착 실험을 위해 플라

스크 안에 있는 내용물들을 온도조절이 가능한 교반기를 이용하여 일정한 교반속도(200 rpm)로 교반하였다. 이후 일정시간 간격마다 일정한 양의 오일을 실린지를 이용해서 반응 용기로부터 회수하였다. 회수된 오일은 PCBs 세부분석지침에 의거하여 시료 전처리를 하였다.

흡착 실험 후 흡착제의 양에 변화, 흡착제와 오일의 접촉시간, 그리고 흡착제의 종류에 따른 흡착율과 흡착 등온선, 반응속도, 평형상수 그리고 열역학 매개변수 등을 계산하여 실험 온도별, 흡착제 별로 상호 비교 하였다.

#### 분석기기

오일 중의 PCBs의 정량적 수치의 결정은 전자포획 검출기(ECD)가 장착되어 있는 GC (Trace GC 2000, Italy)를 이용해 수행 하였다. 각 PCB 유사체(congener)의 분리는 30m length×0.25 mm I.D. 용융 실리카 컬럼(DB 5, Sulelco Inc., USA)을 사용하였다. 분리된 각각의 PCB 유사체의 정량은 국립환경연구원에서 제시하는 절연유 중 PCBs 세부 분석지침에 따른 피크 패턴(peak pattern)법으로 구하였다. GC는 2단계 온도상승을 통해서 온도 프로그램화(temperature program) 하였다. 첫 번째 온도 상승 단계는 10°C/min로 80°C로부터 180°C로, 두 번째 단계는 3°C/min의 상승 속도로 260°C까지 온도를 증가하였다. 운반가스로는 Ar에 10% CH<sub>4</sub>가 섞여 있는 혼합물을 사용하였다.

### 결과 및 고찰

#### 변압기 오일 중의 PCBs 분석

Fig. 1은 상업적으로 구입한 Aroclor 1242, 1254, 1260을 각각 30 ppm의 동등한 농도로 첨가하여 최종 농도가 90 ppm인 GC/ECD 크로마토그램이다. Aroclor란 미국 Monsanto 회사가 생산하는 PCBs 혼합물로서, Aroclor 4자리 숫자 중 처음 2자리는 PCBs에 부착되어 있는 탄소의 수를 나머지 2자리는 염소의 % 함유량을 나타낸다. 일반적으로 Aroclor 1242의 경우는 2-5, Aroclor 1254는 4-7, Aroclor 1260은 5-8의 염소치환체로 된 PCBs로 구성 되어있으며, 머무름 시간 전반부의 경우는 Aroclor 1242, 중반부는 Aroclor 1254, 후반부는 Aroclor 1260의 순으로 검출된다. 따라서 바이페닐에 붙어있는 염소의 수가 많아질수록 PCBs의 머무름 시간이 길어지는 경향을 지닌다.

크로마토그램에서 보는 바와 같이, 몇몇의 PCBs는 예를 들어, PCB IUPAC number (28, 31), (20, 33, 53), (90, 101), (118, 123, 149), (105, 132, 153), (170, 190), (195, 208) 등은 ECD 컬럼에서 완전히 서로 분리되지 못하여 한 피크 내에서 무리(cluster)로 존재한다. 또한, 위의 크로마토그램에서 PCB number 77 (3,3',4,4'-tetraCB), 118 (2,3',4,4',5-pentaCB), 105

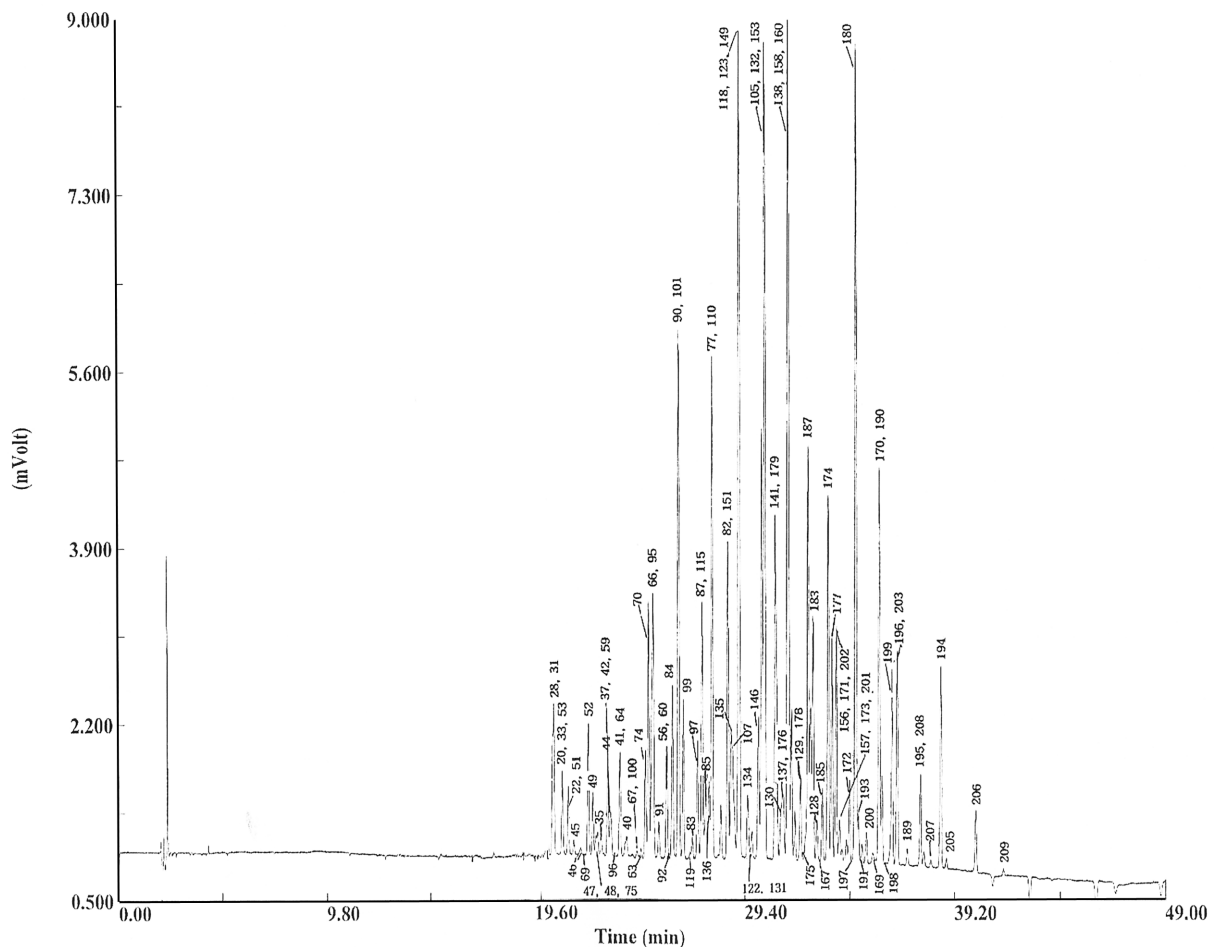


Fig. 1. GC/ECD chromatogram for the mixture of Aroclor 1242, 1254 and 1260.

(2,3,3',4,4'-pentaCB), 123 (2',3,4,4',5-pentaCB), 169 (3,3',4,4',5,5'-hexaCB), 156 (2,2',4,4',6,6'-hexaCB), 157 (2,3,3',4,4',5'-hexaCB), 167 (2,3',4,4',5,5'-hexaCB) 그리고 189 (2,3,3',4,4',5,5'-heptaCB)는 ortho 위치에 염소치환이 없거나 단지 하나의 염소치환이 있어 편평구조(coplanar)를 띠며 이로 인해 다이옥신류(PCDDs/PCDFs)와 같은 공통 수용기(common receptor) 매개응답(입체 선택성 리간드 수용기 반응 및 이에 상응하는 구조 활동도 관계)을 나타내며 유사한 생물학적 효과나 독성효과를 나타내어 다이옥신-유사 PCBs라 일컫는다. 특히 PCB IUPAC number 77과 169는 실험동물의 생물학적인 응답을 바탕으로 하여 2,3,7,8-TCDD (2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin)의 TEF (toxicity equivalence factor) 값의 0.01과 0.05배 정도의 독성을 가지고 있다고 알려져 있다.<sup>14,15</sup>

Fig. 2는 변압기 오일에 있는 PCBs에 대한 GC/ECD 크로마토그램이다. 변압기 오일 중의 각각의 PCB는 Fig. 1에 나타낸 상업용 Aroclor 혼합물(Aroclor 1242, 1254, 1260)의

PCBs와의 상대적 머무름 시간과 비교하여 확인하였다. 변압기 오일에서 확인된 PCB IUPAC number는 (90, 101, 89), (82, 151), (118, 149), (105, 132, 153), (141, 179), (138, 163, 164), 187, 181, (128, 167), (174, 181), 177, (156, 171, 202), 180, (170, 190), 199, (196, 203), 189, (195, 208), 194, 206이었다. Fig. 1과 2의 크로마토그램을 상호 비교하였을 때, Fig. 1에서 보여주는 IUPAC number (28, 31)부터 84번까지의 PCBs, 즉 Aroclor 1242에 속하는 PCBs는 Fig. 2에서는 나타나지 않았다. 따라서 변압기 오일 중에 존재하는 전체적인 PCBs 형태는 일부분의 Aroclor 1242 및 Aroclor 1254와 1260에 속하는 PCBs로 구성되어 있었다. 또한 비교적 독성이 높은 IUPAC number가 118, 105, 156, 167, 189인 5종의 PCBs가 변압기 오일에서 발견되었다.

변압기 오일에 함유되어 있는 PCBs의 정량은 국립환경연구원에서 제시한 분석지침인 피크 패턴법(peak pattern)으로 구하였다. 피크 패턴법에 의한 PCBs의 총 농도를 측정하기 위해서 우선적으로 PCBs 혼합 표준용액의 검량

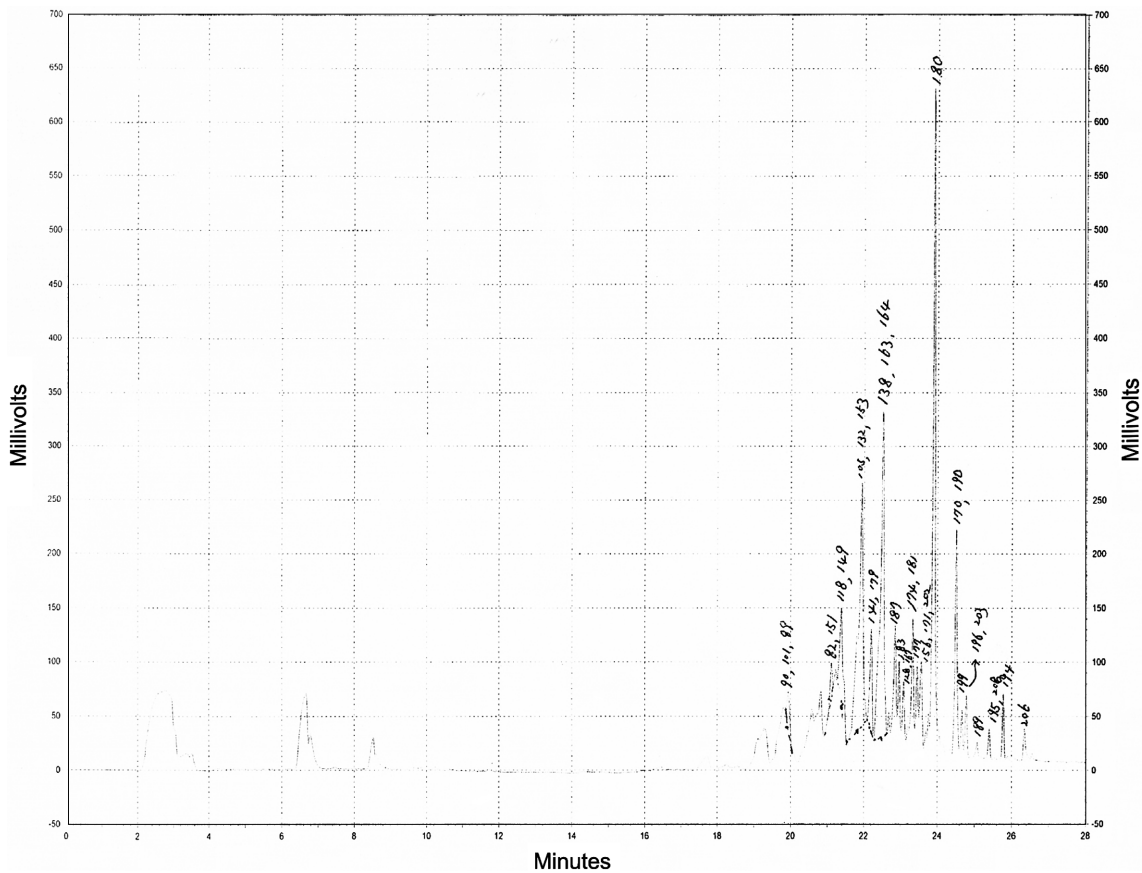


Fig. 2. GC/ECD chromatogram of PCBs in transformer insulation oil.

선을 작성하였다. 이후 변압기 오일에 있는 PCBs 중에서 가장 높은 피크의 25% 이상인 9 종의 PCBs를 선별하였고 선택한 PCBs와 검량선의 각 PCB의 피크 높이와의 상대적인 차이를 구하였다. 피크 높이의 차이로 변압기 오일 중의 개개의 PCB 농도를 측정하였으며 이렇게 산정한 PCBs의 총 농도는 26.3 ppm이었다.

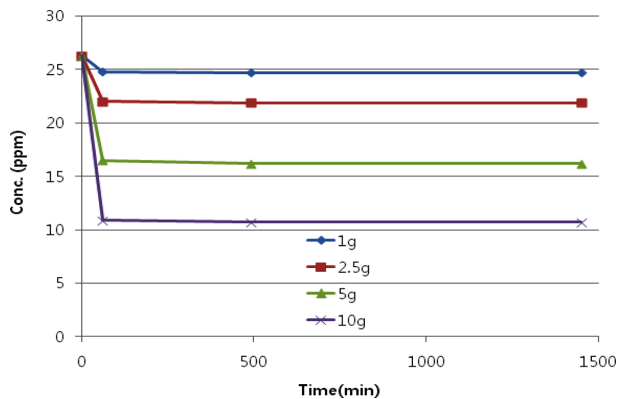
**흡착제의 매개변수**

흡착실험에 사용한 비산재, 황토, 활성탄 흡착제들의 일반적인 매개변수(입자크기분배, 비표면적, 총동공부피, 평균동공크기)를 Table 1에 나타내었다. 비산재와 황토의

입자크기분배는 주로 0.005–2.0 mm 범위 내에 있었으며 활성탄은 2 mm 이상이였다. 비산재, 황토, 활성탄의 비표면적 크기는 각각 2.16, 41.69, 678.03 m<sup>2</sup>/g로 활성탄이 비산재보다 340배 크고 황토와 비교해서는 17배 더 높은 수치를 보였다. 흡착제 종류별 총동공부피도 비표면적의 경향과 마찬가지로 비산재, 황토, 활성탄 순으로 높았으며 그 수치는 각각 0.003, 0.125 그리고 0.753 cm<sup>3</sup>/g이었다. 황토의 총동공부피는 비산재에 비해 250배, 황토와 비교해서는 6배 높았다. 측정된 위의 매개변수들은 본 실험에서 선정한 흡착제들로 하여금 변압기 오일 속에 들어 있는 PCBs를 어느 정도 흡착할 수 있는지 예측하게끔 도움을

Table 1. General parameters of fly ash, loess and activated carbon

Adsorbent	Adsorbent parameters					pH	Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	Total pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	Adsorption average pore diameter (4V/A)
	Particle size distribution								
	(>2 mm)	(2–0.005 mm)	(0.005–0.002 mm)	(<0.002 mm)					
Fly ash	2.84	84.65	7.35	5.19	9.8	2.16	0.003	54.16	
Loess	–	78.06	13.81	9.68	7.2	41.69	0.125	120.13	
Activated carbon	100	–	–	–	5.6	678.03	0.753	44.44	



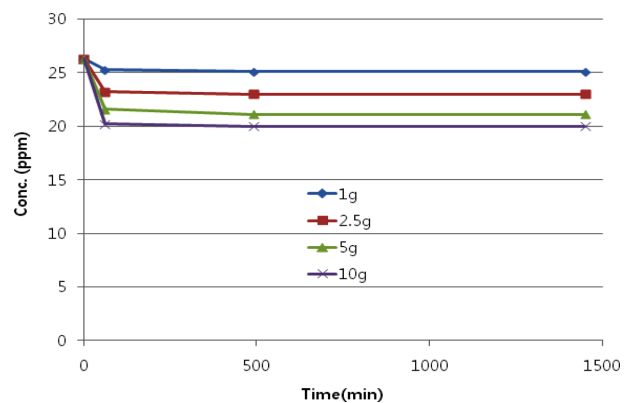
**Fig. 3.** Adsorption rate of PCBs in transformer oil on activated carbon (1, 2.5, 5 and 10 g) at 25 °C with different reaction times.

주었다. 예를 들어, 비산재는 비표면적과 총동공부피가 매우 작아 흡착제로서의 효용가치가 없을 것으로 판단된다.

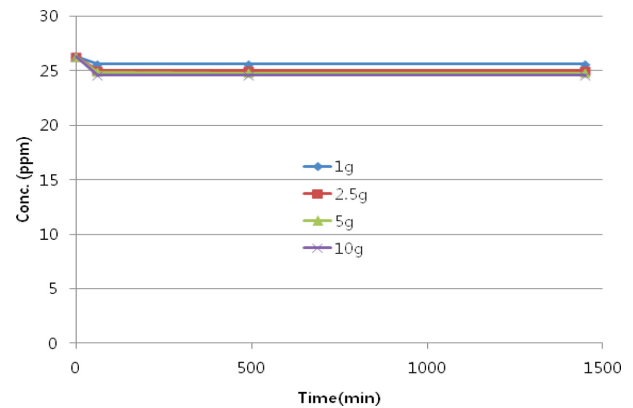
### 흡착율

비산재, 황토, 활성탄의 변압기 오일 중 PCBs 흡착능력은 흡착제의 양, 접촉시간, 그리고 온도의 변수를 이용하여 측정하였다. 흡착 실험은 다음과 같이 행하였다. 흡착제들의 일정 양(1.0, 2.5, 5.0, 10.0 g)을 0.5 kg의 PCBs 함유 오일이 들어 있는 회분식 반응기에 넣고 특정온도 (5, 25, 55)에서 일정하게 교반(200 rpm)하여 접촉시간(10분~3일) 경과에 따른 흡착율을 조사하였다.

Fig. 3은 25 °C에서 일정한 접촉 시간동안 활성탄의 양에 따른 변압기 오일 중의 PCBs 흡착율을 나타낸 그림이다. 그림에서 보듯, 시간 경과에 따른 흡착율이 초기 60분 이후부터는 거의 변함이 없었으며 이를 통해 변압기 오일/활성탄 계에서 PCBs 흡착평형이 대략 60분 정도에서 이루어진다는 것을 알 수 있었다. 흡착율은 활성탄의 양을 증가시키기에 따라 증가하는 경향을 보였고 10 g의 활성탄을 사용했을 경우 평형 흡착 시간에서 10.9 ppm의 PCBs 농도가 변압기 오일에 잔존하여 대략 58.3%의 PCBs가 활성탄에 흡착되었다. Fig. 4는 25 °C의 온도에서 10분에서 3일 경과동안 황토의 양에 따른 변압기 오일 중의 PCBs 흡착율을 나타낸 그림이다. 활성탄과 마찬가지로 황토의 평형흡착 시간도 대략 60분이 관찰되었다. 황토의 양을 증가시키면 PCBs의 흡착율도 증가하였고 10 g의 황토를 사용했을 경우 PCBs의 흡착율은 평형 흡착 시간에서 23.2%를 나타내었다. Fig. 5는 25 °C에서 일정 시간동안 비산재의 양에 따른 변압기 오일 중의 PCBs 흡착율을 나타낸 그림이다. 그림에서 나타난 바와 같이, 비산재의 경우에는 황토와 활성탄과는 달리 비산재의 양을 1 g에서 10 g까지 증가시켜도 PCBs의 흡착율은 증가하지 않았다. 또한 변



**Fig. 4.** Adsorption rate of PCBs in transformer oil on Loess (1, 2.5, 5 and 10g) at 25 °C with different reaction times.



**Fig. 5.** Adsorption rate of PCBs in transformer oil on fly ash(1, 2.5, 5 and 10 g) at 25 °C with different reaction times.

압기 오일/비산재 계에서 비산재에 의한 PCBs 흡착율이 측정할 수 없을 만큼 매우 낮았다. 결과적으로 비산재는 변압기 오일로부터 PCBs를 흡착하기 위한 흡착제로서의 능력을 전혀 갖추지 못하였다. 그러나 본 연구결과와는 달리 비산재를 이용한 폐수 중의 페놀과 그 유사화합물의 흡착실험<sup>12</sup>을 통해서 비산재가 비교적 우수한 흡착제라는 것이 밝혀졌다.

Fig. 6은 서로 다른 온도(5, 25, 55 °C)에서 10 g의 활성탄에 의한 변압기 오일 중의 PCBs 흡착율에 관한 그림이다. 그림에 나타난 바와 같이, 활성탄에 의한 변압기 오일 중의 PCBs 흡착율은 온도가 증가함에 따라 증가하였다. 5 °C에서 25 °C, 25 °C에서 55 °C로 온도를 증가시키기에 따라 흡착율도 각각 4% 증가하였다. 5, 25, 55 °C 온도 조건에서 10 g의 황토에 의한 변압기 오일 중의 PCBs 흡착에 관한 그림을 Fig. 7에 나타내었다. 활성탄과 마찬가지로 황토의 경우도 온도증가에 따라 흡착율이 증가하였으며, 25 °C에 비해 55 °C의 온도조건에서 흡착율이 약 3% 증가하였다.

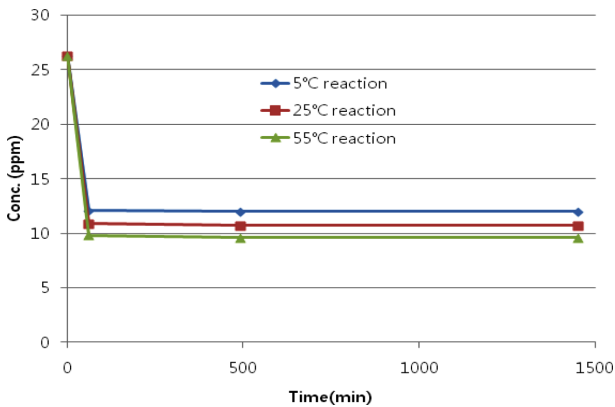


Fig. 6. Adsorption rate of PCBs in transformer oil on activated carbon 10 g at different reaction temperatures (5, 25, 55 °C).

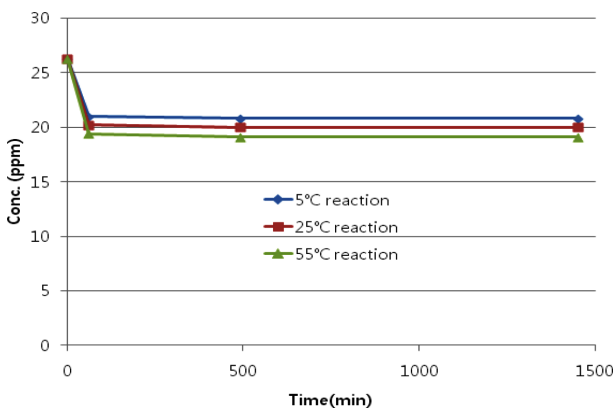


Fig. 7. Adsorption rate of PCBs in transformer oil on loess 10 g at different reaction temperatures (5, 25, 55 °C).

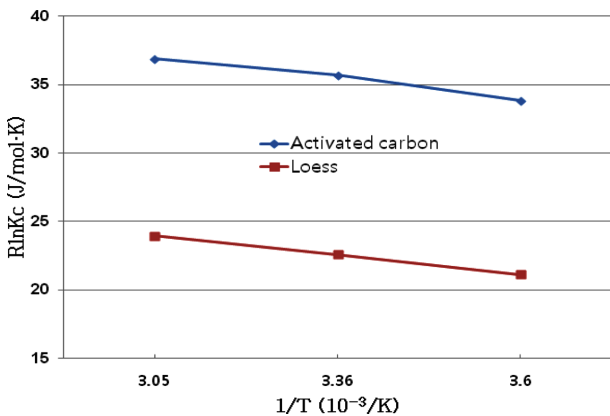


Fig. 8. Variation of RlnK<sub>c</sub> versus 1/T (Van't Hoff plot).

**Freundlich 흡착 등온**

PCBs의 흡착 데이터를 다음과 같은 로그 형태의 Freundlich 흡착 등온 식에 적용하여 Freundlich 상수인 n과 log k 값을 구하였다.

$$\log \frac{X}{M} = \log k_f + \log \frac{1}{n} C_e \quad (1)$$

여기서, X/M은 흡착제의 단위 질량 당 흡착된 PCBs의 농도이고, C<sub>e</sub>는 변압기 오일에 남아있는 PCBs의 농도이며, Freundlich 상수 k<sub>f</sub>는 평형에서 변압기 오일에 남아있는 PCBs의 농도 (μg/g)와 흡착제에 흡착된 PCBs의 농도(μg/g)의 분배를 나타내며, n은 전 농도 범위에 대한 직선성의 척도이다.

Log(X/M)을 LogC<sub>e</sub>에 대해 도표를 그릴 때 기울기 1/n을 가지는 직선은 변압기 오일/활성탄과 황토 계에서 PCBs의 흡착이 Freundlich 등온(R<sup>2</sup> > 0.96)을 따른다는 것을 보여 주었다. 25 °C의 온도에서 황토와 활성탄에 대한 Freundlich 상수 logk<sub>f</sub>와 n을 계산하였고 이들의 수치를 Table 3에 나타내었다. 일반적으로 k<sub>f</sub> 값은 흡착능력의 지표(indicator of adsorption capacity)이며, 1/n은 흡착질에 대한 흡착제 친화(adsorbent affinity)를 나타낸다.<sup>16</sup> Table 2에서, 25 °C의 온도 조건에서 활성탄은 황토보다도 Freundlich 상수 logk<sub>f</sub> 값이 컸으며 이 수치로부터 활성탄이 황토보다 변압기 오일 중의 PCBs의 흡착에 더 효율적임을 알 수 있었다.

**속도 상수와 활성화 에너지**

온도 5, 25 그리고 55 °C의 온도변화에 대한 흡착제들의 흡착 속도상수를 다음과 같은 속도 모델(kinetic model)을 통하여 알아보았다.

$$\log \frac{q_e}{q_e - q_t} = \frac{k}{2.303} t \quad (2)$$

여기서, q<sub>e</sub>와 q<sub>t</sub>는 평형과 어떤 시간(min)에 대해서 흡착된 PCBs의 양(mg/g)을 각각 나타내고, k는 반응의 평형 속도상수를 나타낸다.

Table 3에 온도 변화에 따른 황토와 활성탄에 대한 흡착 속도 상수를 나타내었다. 황토의 흡착 속도상수는 온도가 증가함에 따라 조금씩 증가하였고 활성탄의 경우도 황토와 같은 경향을 나타내었다.

Table 2. Freundlich constants for PCBs in transformer oil on loess and activated carbon

	Temperature	Freundlich constants	
		n	logk (mg/g)
Loess	25 °C	0.43	3.42
Activated carbon	25 °C	0.35	4.46

Table 3. Adsorption rate constants at 5, 25 and 55 °C

	Temperature (°C)	
	5 °C	k (min <sup>-1</sup> )
Loess	5 °C	1.90×10 <sup>-2</sup>
	25 °C	1.97×10 <sup>-2</sup>
	55 °C	2.04×10 <sup>-2</sup>
Activated carbon	5 °C	2.23×10 <sup>-2</sup>
	25 °C	2.31×10 <sup>-2</sup>
	55 °C	2.37×10 <sup>-2</sup>

**Table 4.** Activation energy values

	Temperature (°C)	Activation energy $E_a$ (kJ/mol·K)
		PCBs in transformer oil
Loess	5–25 °C	1.27
	25–55 °C	0.94
Activated carbon	5–25 °C	1.23
	25–55 °C	0.69

활성화 에너지는 아래에서 보여주는 Van't hof-Arrhenius 식으로부터 그들의 온도에 상응하는 각각의  $k$  값을 이용해서 측정하였다.

$$\ln \frac{k'_1}{k'_2} = \frac{E_a(T_1 - T_2)}{RT_1 T_2} \quad (3)$$

위의 식에서,  $T_1$ 과  $T_2$ 는 조건 1과 2에서 온도(K),  $k_1$ 과  $k_2$ 는 조건 1과 2에서 각각의 속도 상수를 나타낸다.

온도 변화에 따른 황토와 활성탄 흡착제들의 활성화 에너지( $E_a$ ) 값을 Table 4에 요약하였다. 5–25 °C 온도 범위에서 황토와 활성탄의  $E_a$  값은 각각 1.27 및 0.94를 25–50 °C 온도범위에서는 각각 1.23 및 0.69를 보였다. 이를 통해 온도변화가 저온에서 실온보다는 실온에서 고온으로 갈수록 흡착될 때 필요한 에너지가 적게 미치는 것을 알 수가 있었다. 일반적으로 흡착반응에서 낮은 활성화 에너지(5–40 kJ/mol)는 물리흡착을 보이며 반면에 높은 활성화 에너지(40–800 kJ/mol)는 화학흡착을 보인다고 알려져 있다.<sup>13</sup> 따라서 본 연구의 변압기 오일/활성탄과 황토 계에서의 PCBs 흡착은 물리적 흡착이라는 것을 알 수 있었다.

### 열역학 매개변수의 평가

황토와 활성탄의 공정과 응용의 가능성을 연구하기 위해 열역학 매개변수들을 평가하였다. PCBs 흡착공정에 대한 Gibbs 에너지는 식 (4)와 같이 나타낼 수 있다. 식 (4)에 나타낸 공정의 자유에너지 변화( $\Delta G^\circ$ )는 식 (5)에 있는 평형상수 값으로부터 구하였다.

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (4)$$

$$K_c = \frac{C_{Ac}}{C_e} \quad (5)$$

여기서,  $C_{Ac}$ 와  $C_e$ 는 각각 흡착제와 용액에서의 평형 흡착질 농도(mg/g),  $R$ 은 가스 상수 8.314 J/mol·K를 나타낸다. 연구에

서 행한 3개의 서로 다른 온도 즉, 278, 298, 328 K에 대응하는 평형 상수를 계산하였다. 각 온도에서 구한 활성탄과 황토의 평형상수 값( $K_c$ )은 58.68, 72.90, 84.18과 12.68, 15.10, 17.78이었다.

흡착 반응에 대한 엔탈피 변화( $\Delta H$ )와 엔트로피 변화( $\Delta S$ )와 같은 열역학 매개변수들을 다음과 같은 식을 이용해서 측정하였다.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6)$$

$$R \ln K_c = -\Delta H/T + \Delta S \quad (7)$$

식 (7)은  $K_c$ 와  $1/T$  사이에 수학적인 관계를 나타낸다.  $R \ln K_c$  대  $1/T$ 의 그래프는 직선이 되며,  $\Delta H$ 와  $\Delta S$ 는 직선의 기울기 (slope)와 절편(intercept)을 나타낸다.

Table 5에 변압기 오일과 활성탄, 황토 계에서의 PCBs 흡착에 대한 열역학 매개변수들을 나타내었다. 활성탄과 황토에 대한  $\Delta G$ 는 실험에서 행한 모든 온도에서 모두 음의 값을 보였으며, 이를 통해 변압기 오일과 활성탄 계에서의 PCBs 흡착 공정이 효율적이며 자발적인 과정이라는 것을 보여주었다. 게다가, 온도가 증가함에 따라 음의  $\Delta G$  값도 증가하여 저온에서 보다 고온에서 흡착 공정이 더욱 효율적이라는 것을 확인 할 수 있었다. 또한 각각의 온도에서 활성탄의  $\Delta G$  값이 황토보다도 큰 것으로 보아 변압기 오일/활성탄 계에서의 PCBs 흡착공정이 변압기 오일/황토 계에서 보다 더 자발적인 과정임을 알 수 있었다. Table 5에 나타낸바와 같이,  $\Delta H$ 와  $\Delta S$  모두 양의 값을 나타내었다. 양의  $\Delta H$ 와  $\Delta S$ 는 변압기 오일과 활성탄, 황토 계에서의 PCBs 흡착반응이 흡열반응임에도 불구하고 높은 온도에서 자발적 반응을 나타내는 이유를 설명해 주고 있다.

## 결론

다양한 흡착제(활성탄, 황토, 비산재)을 이용하여 실제 변압기 오일 속에 들어있는 PCBs를 흡착, 처리하는 실험에서 다음과 같은 결론을 얻었다. 가장 흔히 쓰이는 활성탄은 액상에서의 오염물을 흡착하는데 이용되고 있으나 상당히 높은 비용이 소요된다. 이에 우리 주변에서 흔히 구할 수 있는 황토와 비산재를 이용하여 현재 환경관련 분야에서 문제시 되고 있는 환경규제오염물질인 PCBs를

**Table 5.** Thermodynamic parameters for PCBs adsorption in transformer oil/activated carbon and loess

Adsorbent	- $\Delta G$ (KJ/mol)			$\Delta H$ (KJ/mol)	$\Delta S$ (KJ/mol·K)
	278 K	298 K	328 K		
Activated carbon	9.40	10.63	12.09	5.55	53.77
Loess	5.87	6.73	7.85	5.11	39.50

흡착, 제거하고자 하였고, 아울러 활성탄과의 흡착효율에 있어 대체할만한 가능성을 검토해 보았다.

변압기 오일/흡착제 계에서의 PCBs 흡착 실험은 흡착제 별, 흡착제의 양의 변화, 반응시간, 접촉온도를 변화시켜 진행하였다. 일반적으로 흡착율은 흡착제의 양이 증가함에 따라 증가하였다. 25 °C와 60분의 흡착 평형시간에서 활성탄과 황토는 각각 58.3%와 23.2%의 흡착율을 나타내었다. 그러나 비산재의 경우는 양을 증가시키거나 접촉시간을 늘려도 흡착의 변화를 보이지 않아 PCBs를 흡착할 수 있는 능력이 전혀 없었다.

*Freundlich* 등은 식으로부터의 흡착 계수( $k_f$ )를 비교했을 때 활성탄의 흡착능력이 황토보다는 좀 더 우호적이었다. 변압기 오일/흡착제 계에서 PCBs의 흡착에 대한 온도변화에 따른 흡착 반응상수를 구해 본 결과, 흡착율이 온도 변화에 상당히 영향을 미쳤다. 온도 변화에 따른 황토와 활성탄 흡착제들의 활성화 에너지( $E_a$ ) 값을 비교했을 때 낮은 온도 보다는 고온에서 활성화 에너지가 낮은 것을 확인할 수 있었다. 흡착 반응에 대한 자유 에너지 변화( $\Delta G$ ), 엔탈피 변화( $\Delta H$ ), 엔트로피 변화( $\Delta S$ )와 같은 열역학 매개변수들로부터 변압기 오일과 흡착제 계에서의 PCBs 흡착 공정이 효율적이며 자발적인 과정이라는 것을 보여주었다.

본 연구의 궁극적인 목적은 변압기 오일/흡착제 계에서 PCBs의 흡착에 대해 활성탄을 대체할 만한 새로운 흡착제를 알아보는 것이었다. 연구결과, 비산재의 경우는 흡착제로서의 능력을 전혀 보이지 않았다. 그러나 황토는 활성탄에 비해 다소 흡착 능력은 떨어지지만 경제적인 면과 열역학 매개변수를 고려해 볼 때 충분히 활성탄을 대체할 수 있다고 판단된다.

**Acknowledgments.** 본 논문은 “2012년 ACE 학부교육 선진화 선도대학 지원사업”의 일환으로 수행되었으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

## REFERENCES

- Schulz, D. E.; Petrick, G.; Uinkker, J. C. *Environ. Sci. Technol.* **1989**, *23*, 852.
- Sedlak, D. L.; Andren, A. W. *Environ. Sci. Technol.* **1991**, *25*, 1419.
- Wu, W.; Xu, J.; Zhao, H.; Zhang, Q.; Liao, S. *Chemosphere* **2005**, *60*, 944.
- Gschwend, P. M.; Wu, S. *Environ. Sci. Technol.* **1985**, *19*, 90.
- WHO In *Polychlorinated biphenyls and Terphenyls*; WHO: Environmental Health Criteria Series 140; 1993; p 683.
- Liu, X.; Yu, G. *Chemosphere* **2006**, *63*, 228.
- Manzano, M. A.; Peralers, J. A.; Sales, D.; Quiroga, J. M. *Chemosphere* **2004**, *57*, 645.
- Ning, H.; Myers, T. E. *Chemosphere* **2002**, *46*, 477.
- Ryoo, K. S.; Kapila, S.; Puri, R. K.; Yanders, A. F.; Elseewi, A. A. *Chemosphere* **1992**, *25*, 1569.
- Sun, Y.; Takaoka, M.; Takeda, N.; Matsumoto, T.; Oshita, K. *Chemosphere* **2006**, *65*, 183.
- Gomez, V.; Larrenchi, M. S. Callao, M. P. *Chemosphere* **2007**, *69*, 1151.
- Sarkar, M.; Acharya, P. K. *Wastemanagement* **2006**, *26*, 559.
- Nollet, H.; Roles, M.; Lutgen, P.; Meeren P. V.; Verstraete, W. *Chemosphere* **2003**, *53*, 655.
- Safe, S. *Crit. Rev. Toxicol.* **1984**, *13*, 319.
- Safe, S. *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.* **1986**, *26*, 371.
- Weber, W. J. *Physicochemical Processes for Water Quality Control*; John Wiley and Sons: New York, 1972.