

활성탄과 합성 제올라이트를 이용한 폐절연유 내 PCBs 흡착

추현직 · 최성우*

계명대학교 환경과학과

(2011년 11월 15일 접수; 2012년 3월 15일 수정; 2012년 4월 19일 채택)

Adsorption of PCBs in Transformer Oil on Powder Activated Carbon and Synthetic Zeolite

Heon-Jik Chu, Sung-Woo Choi*

Department of Environmental Science and Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

(Manuscript received 15 November, 2011; revised 15 March, 2012; accepted 19 April, 2012)

Abstract

In this study, adsorption of polychlorinated biphenyls(PCBs) in transformer oil on powder activated carbon (PAC) and synthetic zeolite was evaluated. Adsorption characteristics of PCBs on the PAC and zeolite has been investigated in a batch system with respect to adsorbents amount and contact time. BET results showed 908 m²/g for PAC and 483 m²/g for zeolite. The adsorption capacity of PCBs increased with an increasing input amount of absorbent. The adsorption experimental results showed that PAC removed 90% of input PCBs in transformer oil while zeolite removed only 64%. Adsorption of PCBs to PAC and zeolite fit the Freundlich model well. The Freundlich parameter, K_f, for PAC and zeolite was 193.1 and 43.0 respectively, indicating that PAC is effect adsorbent for PCBs adsorption in transformer oil.

Key Words : Adsorption, Polychlorinated biphenyls(PCBs), PAC, Synthetic zeolite

1. 서 론

PCBs(polychlorinated biphenyls)는 루이스 산을 촉매로 이용하여 무수염소와 biphenyl(C₁₂H₁₀)의 염소화를 통해 최초 합성되었다(Hutzinger 등, 1974). Biphenyl기에 하나 이상의 수소원자가 염소로 치환된 물질은 이론적으로 209종의 이성체가 존재하게 되며, 1929년부터 1970년 중반까지 우수한 절연성과 안전성으로 인해 절연유, 윤활유, 유압유, 열교환유 등 다양한 분야에 널리 사용되었다(Blais 등, 1998). 그러나

1970년 후반부터 내분비계 장애 물질로 부각되어 국제적인 규제가 되기 시작했으며, 2001년 스톡홀름협약이 채택되어 PCBs가 포함된 잔류성유기오염물질(persistent organic pollutants, POPs)의 인체 및 환경에 대한 피해를 줄이기 위해 국제적 관리가 이루어지고 있다(Lu 등, 2005).

현재 PCBs를 처리하기 위한 대표적인 방법은 소각기술이 있으며, 이와 서(2005)의 조사연구에 따르면 일본 가네구치 공업화학에서 액상 내 PCBs를 1,400°C에서 99.999999% 제거 할 수 있다고 보고하였다. 그밖에 수침탈염소(Ghattas 등, 2003), 금속촉매를 이용한 탈염소(Kume 등, 2008), 광분해(Manzano 등, 2004), 생물학적 분해(Borja 등, 2005), 초임계 분해(Kubatova 등, 2003) 등의 다양한 기술을 적용하여

*Corresponding author : Sung-Woo Choi, Department of Environmental Science and Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea
Phone: +82-53-580-5245
E-mail: swchoi@kmu.ac.kr

PCBs 제거에 관한 연구들이 수행되었다. 그러나 소각 기술의 경우 고온연소를 위한 가열로의 관리가 어렵고, 미분해 PCBs가 소각제에 포함될 수 있으며, 처리 온도가 낮으면 PCBs 보다 독성이 강한 폴리염화 디벤조 퓨란과 폴리염화 디벤조 다이옥신 등의 물질로 변환될 가능성을 내포하고 있다(Murena 등, 2002). 뿐만 아니라 PCBs와 같은 방향족 유기물에 다중 염화합물이 탈염소과정에서 낮은 선택성과 반응성을 가지고 있으며, 더욱이 대부분의 공정에서 높은 온도와 압력, 다량의 시약과 촉매, 특수설비 및 최적의 운전조건 등의 문제점이 보고되고 있다(Stolarski 등, 2003). 따라서 보다 경제적이고 독성물질이 생성되지 않으며 PCBs만 선택적으로 제거할 수 있는 연구가 필요하다.

류(1997)와 유와 이(2006)는 소수성 흡착제인 활성탄을 이용하여 PCBs를 처리할 경우 경제성이 좋고, 유기물인 PCBs에 대한 흡착이 용이하며, 흡착장치의 설비 및 운전비에 대한 장점을 가진다고 제안하였다. 또한 김 등(2010)의 연구에 따르면 제올라이트는 Na, K, Ca과 같은 알칼리 또는 알칼리토금속의 결정형 알루미노실리케이트로서 3~10 Å의 균일한 세공을 가지고 합성하여 특정한 분자에 대한 선택성을 항상시켜 VOCs와 같은 소수성 물질의 흡착이 이루어진다고 보고하였으며, 이(2007)는 소수성 함량이 높은 합성제올라이트는 다이옥신을 제거하기에 뛰어난 특성을 갖는다고 보고하였다.

따라서 본 연구는 폐절연유 내 PCBs의 흡착처리를 위해 분말활성탄(powder activated carbon, PAC)과 합성 zeolite를 이용하였다. 이를 흡착제의 표면 특성을 파악하기 위해 BET와 BJH식을 이용하여 기공구조의 특성을 파악하였으며, 회분식 흡착장치를 이용하여 흡착제 종류와 함량에 따른 등온흡착실험을 실시하였다. 또한 흡착평형에 도달한 시료를 Freundlich식을 이용하여 흡착제와 PCBs의 분배계수를 비교하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료 및 시약

본 연구에서 사용한 흡착제는 D사의 60~150 mesh의 PAC와 합성 zeolite를 선정하여 HCl 35%로 세척

한 후 다시 HNO_3 를 이용하여 불순물을 제거 하고 약 110°C, 24 hr 동안 건조하여 흡착실험을 실시하였다.

피흡착질인 PCBs 함유 폐절연유는 폐기물 최종처리업체로부터 시료를 채취하였고 Table 1은 본 연구에서 사용한 폐절연유의 물리화학적 특성을 나타내었다.

Table 1. Parameters of transformer oil in this study

Items	Results
Pour point (Air/P)	-45.0 °C
Flash point	30 °C
Carbon residue	< 0.01 wt%
Ash	0.002 wt%
Gross calorific value	46,170 J/g

2.2. 연구방법

흡착실험은 회분식 흡착방법을 이용하였다. 우선 25 ml 비이커에 20 ml의 폐절연유를 취하고, 흡착제의 양을 1 g, 3 g, 5 g로 구분하여, 0, 6, 12, 18, 24, 48 hr 동안 300 rpm으로 교반하였다. 또한 흡착이 완료된 폐절연유를 실리지로 약 3 ml를 채취하여 여과필터(syringe filter Nglon 0.22 μm)를 통해 불순물을 제거한 후, 환경부(2004)지침에 의해 PCBs 추출실험을 실시하였다. PCBs 추출법은 1 ml의 폐절연유를 1 M KOH/EtOH 50 ml에 주입하고, 수육상에서 1 시간 가열하여 유분을 분해하였다. 그 후 노말헥산 50 ml에 분해액을 넣어 2 회 반복 진탕한 후, 증류수 100 ml를 넣어 3 회 진탕 분리한 다음, 회전증발 농축기에서 약 5 ml까지 농축하였다. 그리고 실리카겔 컬럼에서 액 중 수분을 제거하고, 다시 회전증발 농축기를 이용하여 1 ml까지 농축시켜 4°C에서 냉장보관한 후 HP model 7890의 GC/u-ECD를 이용하여 PCBs의 피크 패턴을 확인하였다. Table 2는 그 분석조건을 나타내었다.

흡착제의 기공특성을 파악하기 위해 ASAP 2020 (Micromeritics Instrument Corp.)의 N_2 흡·탈착장치를 이용하였으며, BET 및 BJH 식을 적용하여 흡착제의 비표면적, 기공 부피, 기공의 직경을 분석하였다.

Table 2. Analysis condition of gas chromatography

Detector	u-ECD : micro electron capture detector
Column	HP-5, 60 m
Carrier gas	N ₂
Oven temperature	100 °C, 2 min hold 15 °C/min → 170 °C 5 °C/min → 300 °C
Detector temperature	300 °C

3. 결과 및 고찰

3.1. 흡착제의 표면 특성

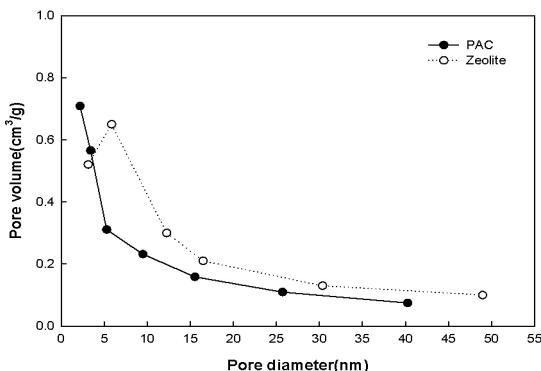
본 연구에 사용된 흡착제를 BET와 BJH식을 이용하여 흡착제의 비표면적, 기공부피, 기공의 직경을 Table 3에 나타내었다. 그 결과 PAC와 zeolite의 비표면적은 908 m²/g과 483 m²/g을 보이고 있으며, zeolite에 비해 PAC가 약 1.8 배 높은 비표면적을 가짐을 알 수 있다. 또한 Fig. 1은 기공의 직경에 따른 기공부피의 분포를 나타낸 것으로 PAC의 기공은 약 2~4 nm 범위가 발달되어 있고, zeolite는 3~6 nm에서 높게 나타났다. 일반적으로 0.4~1.1 nm의 직경을 가지는 PCBs를 물리적으로 흡착하기 위하여 흡착제의 물리

적 특성 조사가 필요하다. 정과 장(2008)의 보고에 따르면 나노기공을 가지는 흡착제의 경우 비표면적이 증가할수록 흡착효율이 증가하고, 피흡착질의 직경에 비해 2~4배의 기공의 직경이 필요하다고 하였다. 따라서 이러한 흡착제의 물리적 특성 결과를 고려해 볼 때 본 연구에 사용된 흡착제는 PCBs의 흡착에 용이할 것으로 사료된다.

3.2. PCBs의 흡착

Fig. 2는 PAC(A)와 zeolite(B)의 함량변화(1 g, 3 g, 5 g) 및 흡착시간에 따라 폐절연유 및 흡착제에 흡착된 PCBs의 농도를 나타냈다. 그 결과 두 흡착제의 함량 1 g, 3 g, 5 g 조건 하에서 약 24 hr대에 흡착평형이 이루어졌고 이는 최 등(2009)의 연구와 유사한 패턴을 보였다. 또한 흡착제별 함량이 PCBs의 흡착효율에 미치는 영향을 알아보기 위해 흡착평형이 이루어진 폐절연유 내 PCBs의 농도 차를 비교하였다. 그 결과 PAC의 경우 함량 1 g과 3 g은 0.07의 농도 차가 나며 3 g과 5 g은 0.02로 나타났다. 또한 zeolite는 1 g과 3 g의 농도 차가 0.08, 3 g과 5 g은 0.05를 보였다. 이러한 결과는 흡착제의 적정 함량 이상 주입하더라도 폐절연유 내 PCBs의 흡착효율에 미치는 영향은 크지 않을 것으로 사료된다.

Fig. 3은 PAC(A)와 zeolite(B)의 흡착시간 및 함량 변화에 따른 폐절연유 내 PCBs의 흡착효율을 도식화하였다. 그 결과 PAC의 함량이 1 g 일 때 81%, 3 g은 86%, 5 g은 90%로 나타났으며, 1 g과 5 g을 비교했을 때 약 9%의 흡착효율의 차이를 보였다. Zeolite는 함량이 1 g 일 때 51%, 3 g은 59%, 5 g은 64%로 나타났으며 1 g과 5 g을 비교했을 때 약 13%의 흡착효율을 보였다. 그리고 흡착제 별 최대흡착효율을 비교했을 때 PAC가 zeolite에 비해 약 26%정도 높은 것을 알 수 있었다.

**Fig. 1.** Pore size distribution of PAC and zeolite.**Table 3.** Physical properties of PAC and zeolite

Adsorbents	Surface area(m ² /g)	Pore volume(cm ³ /g)	Pore size(nm)
PAC	908	0.64	2.81
Zeolite	483	0.41	4.20

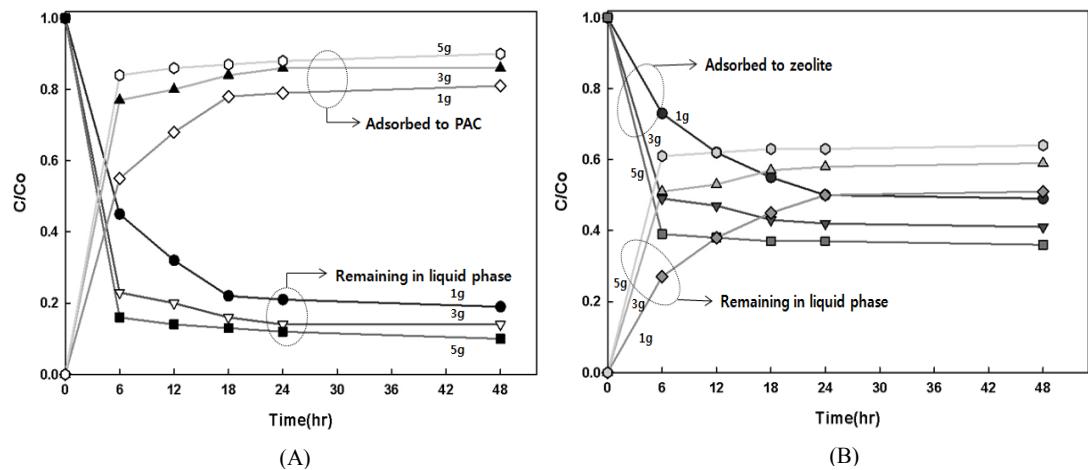


Fig. 2. Adsorption of PCBs on the different amount of adsorbents(A : PAC, B : zeolite).

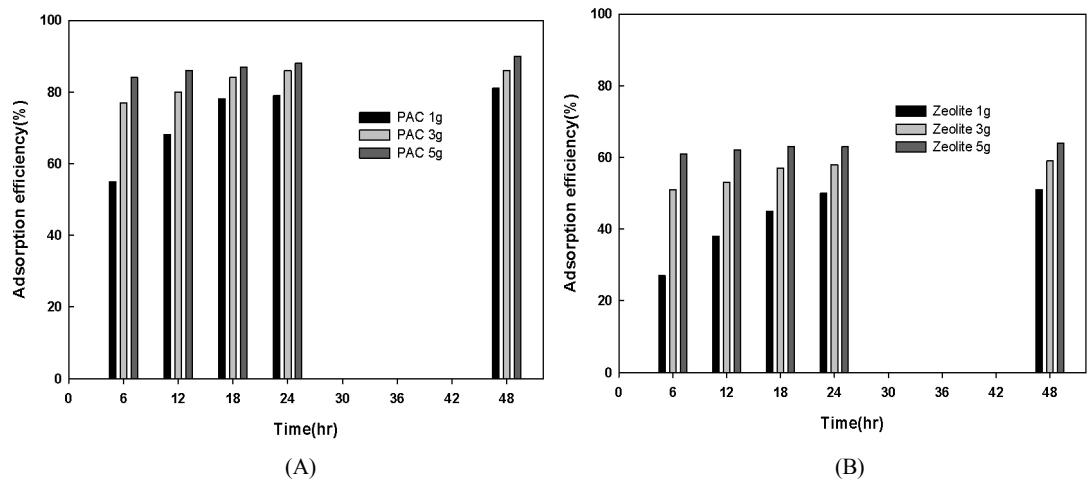


Fig. 3. Adsorption efficiency of PCBs by adsorbents(A : PAC, B : zeolite).

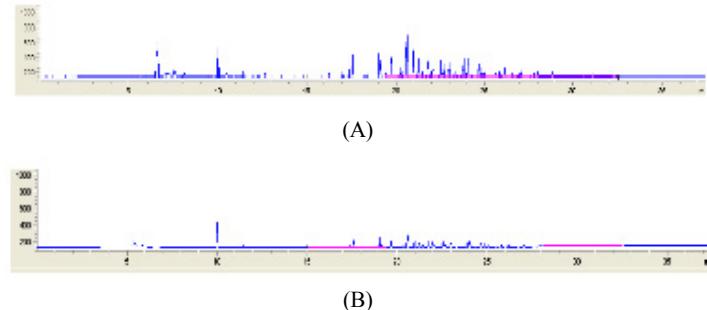


Fig. 4. Chromatogram of PCBs in transformer oil (A) and (B) 48 hr after adsorption equilibrium with PAC 5 g.

Fig. 4는 흡착 전(A)과 흡착 후(B)의 폐절연유 내 PCBs를 GC/u-ECD로 분석한 크로마토그램을 나타내었다. 그 결과 흡착전의 폐절연유 내 PCBs는 16~29 min 사이에서 높은 피크패턴을 보였다. 그러나 PAC 5 g을 주입하고 48 hr동안 흡착 시킨 후 피크패턴이 현저히 감소함을 보여 주었다.

3.3. 흡착평형

일정온도에서 폐절연유 내 PCBs에 대한 PAC와 zeolite의 흡착능력을 평가하기 위해 Freundlich 등온흡착식을 이용하였다. 등온흡착식은 $\log q_e = 1/n \log C_e + \log K_f$ 로 C_e 는 흡착질의 평형농도($\mu\text{g}/\text{L}$), q_e 는 흡착재 단위 질량당 흡착된 흡착질의 양($\mu\text{g}/\text{g}$), K_f 는 Freundlich 상수로 흡착용량을 나타내며 분배계수로도 정의된다. $1/n$ 은 등온흡착선의 직선성의 척도로 흡착강도가 높을수록 0에 가까워지며, K_f 값이 클수록 흡착에 용이한 흡착제라고 볼 수 있다(Fukukawa, 2003). Fig. 5는 PAC와 zeolite의 흡착평형 농도를 이용하여 도식하였으며, PAC와 zeolite의 $1/n$ 과 K_f 값을 나타내었다. 그 결과 $1/n$ 값은 PAC와 zeolite가 각각 0.64, 0.78로 나타나 PAC의 흡착강도가 높았으며 K_f 값도 PAC가 zeolite에 비해 약 4.5 배 높은 것으로 나타나 PAC가 zeolite에 비해 효과적으로 PCBs를 흡착함을 보여 주었다. 유와 이(2006)는 야자 껌질계 입상활성탄을 이용하여 PCBs의 등온흡착실험을 한 결과 K_f 값이 172.4, $1/n$ 값이 0.35로 본 연구와 유사한 흡착특성을 보여 주었다. 그러나 류 등(2002)의 연구에서는 20~40 mesh의 입상활성탄을 이용하여 Aroclor 1260의

Freundlich 흡착등온식을 적용한 결과 K_f 가 437.3, $1/n$ 이 0.19로 본 연구의 결과 보다는 높게 나타났으며 이는 제어 대상 PCBs의 이성질체, 활성탄의 비표면적 특성 및 mesh 차이에 의한 것으로 생각된다. 따라서 활성탄을 이용한 PCBs의 흡착 제거 시 PCBs 이성질체 종류 및 활성탄의 물리적 특성을 고려하여 흡착제를 선정하는 것이 매우 중요할 것으로 사료된다.

4. 결 론

PAC와 zeolite를 이용하여 폐절연유 내 PCBs의 흡착 처리하기 위하여 회분식 장치에서 흡착제 종류와 함량에 따른 흡착실험을 실시하였다. 또한 흡착제의 BET 비표면적 및 기공특성을 분석하였으며 Freundlich 식을 이용하여 흡착능력을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 본 연구에 사용된 흡착제의 표면특성을 분석한 결과 PAC와 zeolite의 비표면적은 $908 \text{ m}^2/\text{g}$ 과 $483 \text{ m}^2/\text{g}$ 으 나타났으며 zeolite에 비해 PAC가 약 1.8 배 높은 비표면적을 가짐을 알 수 있었다. 또한 PAC의 기공의 직경은 약 2~4 nm 범위가 발달되어 있고, zeolite는 3~6 nm에서 높게 나타났다. 이러한 결과로 PAC가 PCBs의 흡착에 용이할 것으로 판단되었다.

2. PAC와 zeolite의 함량변화(1 g, 2 g, 3 g) 및 흡착 시간에 따라 폐절연유 내 PCBs의 흡착농도를 분석한 결과 두 흡착제 모두 약 24 hr대에 흡착평형이 이루어 졌고 흡착평형이 이루어진 후 흡착제의 적정 함량 이상 주입하더라도 흡착 효율에 영향을 주지 않았다.

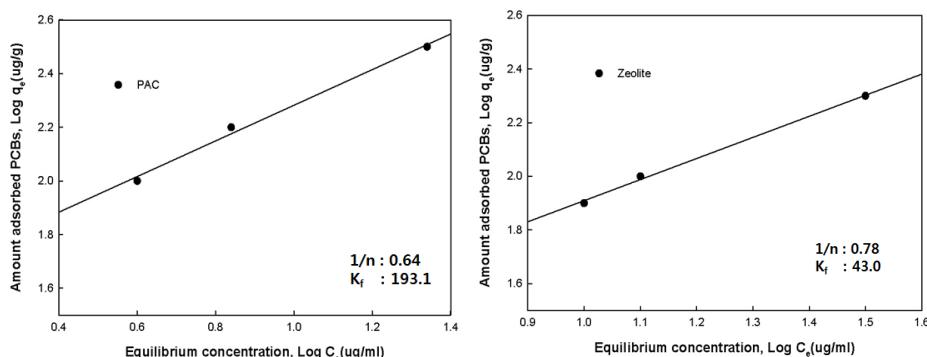


Fig. 5. Freundlich adsorption isotherms of PCBs on PAC and zeolite.

3. 각 흡착제 및 함량별 흡착효율을 비교 했을 때 PAC는 1 g 일 때 81%, 3 g은 86%, 5 g은 90%로 나타났으며, zeolite는 1 g 일 때 51%, 3 g은 59%, 5 g은 64%로 확인했다. 그리고 흡착제 별 최대흡착효율을 비교했을 때 PAC가 zeolite에 비해 약 26%정도 높은 것을 알 수 있었다.

4. PCBs의 흡착특성을 알기 위해 흡착 평형값을 Freundlich식에 적용하였다. 그 결과 $1/n$ 값과 K_f 값을 비교 시 PAC가 높아 PAC가 폐절연유 내 PCBs 흡착에 더 효율적임을 보여 주었다.

본 연구는 폐절연유를 대상으로 PAC와 zeolite의 PCBs 흡착능을 비교 평가하였으나 동일조건에서 PCBs 이성질체별로 활성탄의 종류 및 mesh에 따른 흡착평가가 이루어져야 할 것으로 생각되며 Freundlich의 흡착등온식을 평가를 위한 추가실험 및 탈염소화실험이 추후에 연구되어야 할 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

- 김성수, 이창한, 박상우, 2010, 고정층 흡착탑에서 석탄 비산재로부터 합성한 Zeolite의 VOCs 흡착 해석, 한국화학공학회, 48, 784-790.
- 류건상, 1997, 활성탄에 의한 광유내 PCBs Congener의 흡착에 관한 연구, 대한화학회지, 41, 239-245.
- 류건상, 홍용균, 최종하, 2002, 입자상 활성탄의 흡착과 재생에 의한 PCBs 오염제거, 대한화학회지, 46(2), 117-124.
- 유용호, 이종집, 2006, 활성탄에 의한 PCBs의 흡착제거, 한국안전학회지, 21, 59-64.
- 이승현, 2007, 가스정제를 위한 고기능성 무기계 흡착제의 개발에 관한 연구, 석사학위논문, 인하대학교.
- 이상훈, 서봉국, 2005, 잔류성유기오염물질 Polychlorinated Biphenyls(PCBs) 분해 처리 기술 현황, 청정기술, 11, 29-39.
- 정성화, 장종산, 2009, 나노세공체 흡착제에 의한 천연가스의 흡착 및 저장, 한국공업화학회지, 20, 117-125.
- 환경부, 2004, 폐기물공정시험방법, 고시 제185호.
- Blais, J. M., Schindler, D. W., Muir, D. C. G., Kimpe, L. E., Donald, D. B., Rosenberg, B., 1998, Accumulation of persistent organochlorine compounds in mountains

- of western Canada, Nature, 395, 585-588.
- Borja, J., Taleon, D. M., Auresenia, J., Gallardo, S., 2005, Polychlorinated biphenyls and their biodegradation, Process Biochem., 40, 1999-2013.
- Choi, H., Hagarwal, S., Al-Abed, S. R., 2009, Adsorption and simultaneous dechlorination of PCBs on GAC/Fe/Pd: Mechanistic aspects and reactive capping barrier concept, Environ. Sci. & Technol., 43, 488-493.
- Fukukawa, B. H., 2003, Activated carbon water treatment technology and management, Donghwa Technology, 63.
- Ghattas, A., Abu-Reziq, R., Avnir, D., Blum, J., 2003, Exhaustive hydrodechlorination of chlorinated aromatic environmental pollutants to alicyclic compounds, Green Chemistry, 5(1), 40-43.
- Hutzinger, O., Safe, S., Zitko, V., 1974, The Chemistry of PCB's, CRC Press, Cleveland, Ohio, 269.
- Kubátová, A., Herman, J., Steckler, T. S., De-Veij, M., Miller, D. J., Klunder, E. B., Wai, C. M., Hawthorne, S. B., 2003, Subcritical (hot/liquid) water dechlorination of PCBs (aroclor 1254) with metal additives and in waste paint, Environ. Sci. & Technol., 37, 5757-5762.
- Kume, A., Monguchi, Y., Hattori, K., Nagase, H., Sajiki, H., 2008, Pd/C-catalyzed practical degradation of PCBs at room temperature, Appl. Catal. B-Environ., 81, 274-282.
- Lu, Y. L., Giesy, J. P., 2005, Science-based decision-making to reduce risks from persistent organic pollutants (POPs), Chemosphere, 60, 729- 730.
- Manzano, M. A., Perales, J. A., Sales, D., Quiroga, J. M., 2004, Using solar and ultraviolet light to degrade PCBs in sand and transformer oils, Chemosphere, 57(7), 645-654.
- Murena, F., Schioppa, E., 2002, Kinetic analysis of catalytic hydrodechlorination process of polychlorinated biphenyls (PCBs), Appl. Catal. B-Environ., 27, 257-267.
- Stolarski, M., Gryglewicz, S., 2003, Hydrodechlorination of PCBs in contaminated electroinsulating oil, Pol. J. Appl. Chem., 1, 15-22.