

초임계유체 내 수침탈염소반응에 의한 PCBs가 함유된 절연유의 무해화 연구

최혜민,[†] 김재훈,* 김재덕,* 강정원[†]

한국과학기술연구원 에너지환경연구본부 초임계유체연구실
136-791 서울시 성북구 하월곡동 39-1

[†]고려대학교 화공생명공학과
136-701 서울시 성북구 안암동 5-1

(2008년 12월 16일 접수; 2009년 2월 12일 수정본 접수; 2009년 2월 16일 채택)

Detoxification of PCBs Containing Transformer Oil by Catalytic Hydrodechlorination in Supercritical Fluids

Hye Min Choi,[†] Jaehoon Kim,* Jae-Duck Kim,* and Jeong Won Kang[†]

Supercritical Fluid Research Laboratory, Energy & Environment Research Division,
Korea Institute of Science and Technology (KIST)
39-1 Hawolgok-dong, Seongbuk-gu, Seoul 136-791, Korea

[†]Department of Chemical and Biochemical Engineering, Korea University
5-1 Anam-dong, Seongbuk-Gu, Seoul 136-701, Korea

(Received for review December 16, 2008; Revision received February 12, 2009; Accepted February 16, 2009)

요 약

본 연구에서는 금속담지촉매를 이용한 수침탈염소화 반응에 의하여 절연유에 포함된 PCBs (polychlorinated biphenyls)의 무해화를 통한 절연유의 재이용 가능성을 고찰하였다. 금속담지촉매로는 0.98 wt% Pt 및 0.79 wt% Pd가 알루미늄에 담지 되어 있는 촉매와 12.8 wt%의 Ni이 알루미늄에 담지된 촉매 및 57.6 wt%의 Ni이 실리카-알루미늄에 담지되어 있는 촉매를 이용하였다. 반응매질로서 생성물과의 분리의 용이성 및 환경측면을 고려하여 초임계이산화탄소, 초임계프로판 및 초임계이소부탄 등 초임계유체를 이용하였다. 수침탈염소화 후 잔류 PCBs+ 전자포획형 검출기가 장착되어 있는 가스크로마토그래피를 이용하여 분석하였다. 반응온도, 반응시간, 촉매 종류 및 초임계유체가 절연유 내 포함된 PCBs의 수침탈염소반응에 미치는 영향을 자세히 조사하였다. 용매를 사용하지 않을 경우 탈염소화반응은 Ni > Pd > Pt의 순으로 빠르게 진행되었으며 이는 담지된 금속의 양 및 금속입자의 크기에 기인한 것으로 생각된다. 반응온도가 175℃ 이하에서 초임계이산화탄소가 탈염소화반응에 가장 효과적인 매질인 것을 확인하였다.

주제어 : PCBs, 초임계유체, 수침탈염소화

Abstract : Catalytic hydrodechlorination of PCBs (polychlorinated biphenyls) included in the transformer oil was carried out to detoxify PCBs and to recycle the treated oil. Catalysts such as 0.98 wt% Pt and 0.79 wt% Pd on γ -alumina (γ -Al₂O₃) support, 12.8 wt% Ni on γ -Al₂O₃, and 57.6 wt% Ni on silica-alumina (SiO₂-Al₂O₃) support were used for the catalytic hydrodechlorination. Various supercritical fluids such as carbon dioxide, propane and isobutane were used as reaction media. The effects of reaction temperature, reaction time, catalysts, and supercritical fluids on the catalytic hydrodechlorination were examined in detail. The detoxification degree increased in the order of Ni > Pd > Pt. This is possibly due to higher metal loading and larger metal size of the Ni

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jaehoonkim@kist.re.kr or jdkim@kist.re.kr

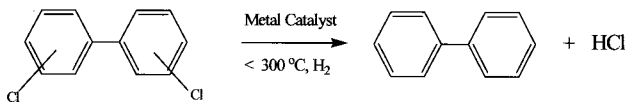
catalyst. Below 175°C, scCO₂ was found as the most effective reaction media for the catalytic hydrodechlorination of PCBs included in the transformer oil.

Key words : PCBs, Supercritical fluid, Hydrodechlorination

1. 서 론

PCBs (polychlorinated biphenyls, C₁₂H_{10-n}Cl_n)는 내열성 및 내화학성, 전기절연성이 매우 뛰어나기 때문에 가소제, 도료, 복사지, 윤활유, 그리고 변압기 등 산업 전반에 걸쳐 첨가제로서 널리 사용되어 왔다. 그러나 1970년대 PCBs가 독성이 높고 환경 중에서 잘 분해되지 않고 잔류하여 생물체에 농축되는 것으로 밝혀지고 또한 호르몬계에 문제점과 암을 발생하는데 영향을 준다고 밝혀졌다. 따라서 세계 여러 나라들은 잔류성 유기오염물질에 관한 스톡홀름협약을 맺고 2025년까지 PCBs 함유 제품의 생산 및 사용을 금지하고 PCBs의 완전 폐기를 의무화하고 있다[1,2]. PCBs를 처리하는 방법으로는 생화학적, 화학적, 방사선법, 고온소각법 등 다양한 방법이 개발되어 있다[3,4]. 현재 900~1300°C에서 PCBs를 처리하는 고온소각법이 가장 널리 사용되는 PCBs의 분해법이다[5]. 고온소각법은 PCBs를 완전히 분해시키는 장점이 있으나, 고온을 유지시키기 위하여 에너지가 많이 소모되며 더욱 치명적인 단점으로는 더욱 독성이 높은 polychlorinated dibenzodioxins와 polychlorinated dibenzofurans 같은 중간 생성물이 배출될 가능성이 있다[6]. 따라서 보다 환경친화적이고 독성물질을 배출하지 않으면서도 절연유 내 포함된 PCBs만 선택적으로 무해화함으로써 절연유를 재활용할 수 있는 기술의 개발이 활발히 연구되고 있다. 이중 촉매를 이용한 수첨탈염소화는 비교적 낮은 온도(300°C 이하)에서 반응이 진행되기 때문에 고온소각법에 비해 에너지 절약공정이고, 간단하며 안전하고 효과적으로 PCBs를 무해화할 수 있을뿐더러 2차 유해물질을 배출하지 않기 때문에 많은 관심을 받고 있다[7,8].

일반적인 PCBs의 수첨탈염소화는 비교적 고가인 Pt, Pd, Rh 등 귀금속이 고비표면적을 갖는 담체에 담지되어 있는 촉매와 비교적 저가인 Ni 또는 Ni-Mo이 담지되어 있는 촉매를 이용하여 300°C 미만에서 다음과 같은 반응에 의해서 biphenyl과 HCl로 전환된다[9,10]. 이 때 금속담지촉매는 수소를 흡착하여 PCBs의 염소기와 치환하여 주는 역할을 수행한다.



PCBs의 수첨탈염소화 반응매질로서 메탄올, 에탄올, 헥산 등이 이용되어 왔다. 하지만 이러한 유기용매 반응매질은 반응 후 많은 양의 폐용매를 발생시킬 뿐더러 반응물의 재활용을 위해서는 반응물과 용매의 분리에 증류 등 고에너지가 소비되는 공정을 이용해야 된다. 따라서 유기용매를 사용하지 않거나 또는 반

응물과의 분리가 용이한 친환경 초임계유체를 반응매질로 이용하여 수첨탈염소화공정을 개발하는 것이 필요하다.

따라서 본 연구에서는 여러 금속담지촉매를 이용하고 초임계유체를 반응매질로 이용하여 수첨탈염소화반응을 통한 절연유 내 포함되어 있는 PCBs의 무해화를 연구하였다. 본 연구에서는 촉매로서 Pt, Pd 및 Ni이 사용되었고 초임계유체로서 초임계이산화탄소(scCO₂: 임계온도=30.9°C, 임계압력=7.38 MPa), 초임계프로판(scPropane: 임계온도=96.6°C, 임계압력=4.25 MPa), 초임계이소부탄(scIsobutane: 임계온도=134.8°C, 임계압력=3.60 Mpa)이 사용되었다. 금속담지촉매의 종류, 반응온도, 반응시간 및 초임계유체가 절연유 내 포함된 PCBs의 수첨탈염소화 반응에 미치는 영향을 자세히 조사하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

실험에 필요한 PCBs standard는 Arochlor 1254 제품(500 ppm PCBs in transformer oil)이고 n-hexane은 순도 99.9%로 Aldrich Chemical 제품을 사용하였다. 수소의 순도는 99.9%, 이산화탄소의 순도는 99%, 질소의 순도는 99.9%의 신양산소 제품을 사용하였다. 또한 이소부탄의 순도는 99.5%, 프로판의 순도는 99.99%로서 신양산소에서 구입하였다. 촉매인 Ni/SiO₂-Al₂O₃는 Alfa-Aesar의 제품을 사용하였고 Pt/γ-Al₂O₃, Pd/γ-Al₂O₃, Ni/γ-Al₂O₃는 합침법을 사용하여 제조하였다.

2.2. 실험장치

Figure 1은 초임계유체를 이용하여 절연유 중에 포함되어 있는 PCBs를 금속담지촉매를 이용하여 수첨탈염소화하기 위하여 자체 제작된 실험장치의 흐름도를 나타낸 것이다. 초임계유체를 이용한 실험장치는 최대 500°C 및 600 bar 까지 사용 가능하며 모든 장치와 연결 line의 재질은 고압용 1/8 inch 내경 SUS tube 와 1/16 inch 내경 SUS tube를 사용하였다. 이산화탄소, 질소, 수소는 고압 cylinder로부터 공급되어지고 HIP valve (High Pressure Equipment Company)를 사용하여 안전성을 높였다. 프로판과 이소부탄은 본 연구실에서 제작된 부피 150 ml의 고압 용기에 담아서 사용하였다. 반응용매를 반응기 내부로 도입하기 위한 펌프는 SPG (speed control motor, S9190DB-S12)사에서 제작된 것을 사용 하였으며 용매가 펌프로 도입되기 전에 냉각기를 장착하고 냉각기의 온도를 열 순환기(Jeio Tech, RBC-10)로 조절하여 10°C로 낮추어서 용매의 도입을 용이하게 하였다. 반응기는 실린더 모양으로 내경 33 mm, 외경 65 mm 길이 130 mm 이고 전체 내부 부피는 115 ml인 고압용 SUS-316을 사용하여 제작하였다. 반응기 덮개는 고압용 자석교반장치(high-pressure

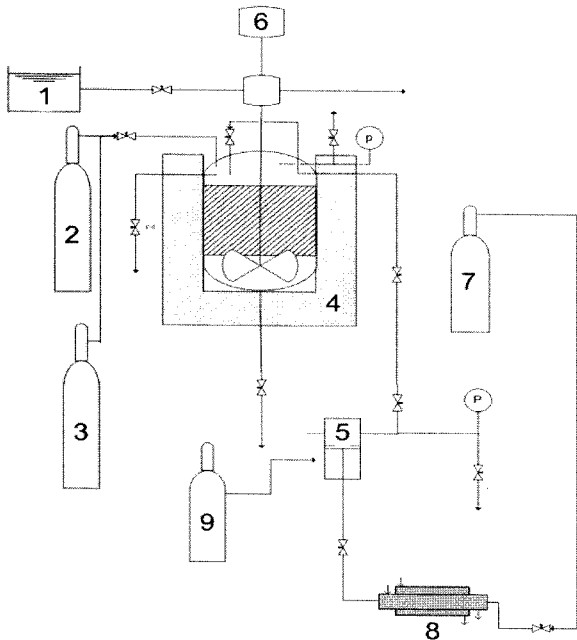


Figure 1. Schematic of high-pressure reaction apparatus for the catalytic hydrodechlorination of PCBs using supercritical fluids. (1) water cooling circulator, (2) hydrogen cylinder, (3) nitrogen cylinder, (4) high-pressure reactor, (5) high-pressure pump, (6) magnetic-driven stirrer, (7) carbon dioxide cylinder, (8) cooler, and (9) supercritical fluids cylinder.

magnetic-driven stirrer, WD6G902)가 장착되어 있으며 이 교반 장치의 최대 교반속도는 최대 700 rpm이다. 반응기 내부의 압력과 온도는 각각 압력변환기 (pressure transducer, model ECO-1, JUNO)와 Inconel 1/16 inch k-type 열전대를 각각 digital controller box (대풍 인더스트리)에 연결하여 측정하였다. 반응기의 온도는 반응기 외부에 furnace를 설치하여 반응에 필요한 온도를 설정할 수 있게 제작하였다.

2.3. 실험 방법

PCBs를 함유한 절연유를 초임계유체를 이용한 수첨탈염소화 반응으로 무해화하기 위한 실험절차는 다음과 같다. 먼저 원하는 양의 금속담지촉매를 반응기 내부로 도입하고 반응기를 닫는다. 반응기 내부를 질소(99.9%)를 이용하여 30분 동안 퍼지한 후 질소를 배출시키어 반응기의 압력을 상압으로 감소시킨다. 후에 수소(99.9%) 0.8 MPa를 도입하고 반응기의 온도를 300°C로 높여 1시간 동안 금속담지촉매를 활성화시킨다. 환원 후 반응기의 온도와 압력을 상온상압으로 낮추고 200 ppm PCBs를 함유한 절연유 22 g을 주사기를 이용하여 반응기 내부로 도입한다. PCBs 도입 후 다시 질소를 이용하여 30분 동안 반응기 내부를 퍼지하고 반응기의 압력을 낮춘다. 후에 0.8 MPa의 수소를 반응기 내부로 도입하고 실험에 필요한 초임계유체를 고압펌프를 이용하여 반응기 내부로 도입한다. 반응기의 온도를 furnace를 이용하여 150~400°C 사이에서 원하는 온도로 증가시킨 후 500 rpm으로 교반하고 1~5시간 사이에서 반응을 진행한다. 반

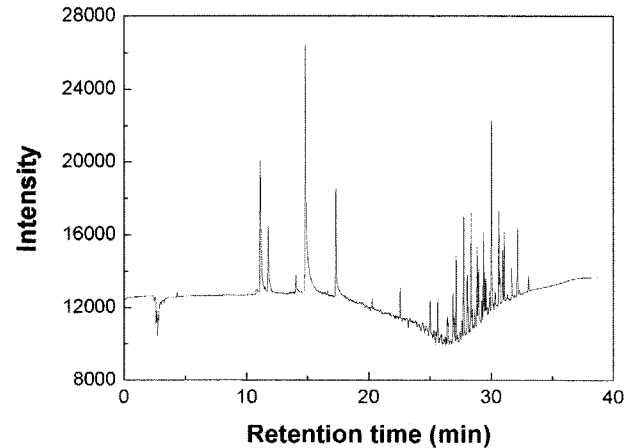


Figure 2. Gas chromatogram of transformer oil containing PCBs of 200 ppm.

응 후 반응기의 온도와 압력을 각각 상온과 상압으로 낮춘다. 반응 후 시료를 채취하여 기체 크로마토그래피를 이용하여 분석하였다.

2.4. 분석방법

PCBs 농도를 분석하기 위하여 전자포획형검출기(electron capture detector, ECD)가 장착된 Hewlett-Packard사의 Model 5890 Series II 기체크로마토그래피 (gas chromatograph)를 사용하였다. 칼럼으로는 Model 19091Z-413 HP1 30 m 길이 x 0.32 mm 외경의 기체칼럼을 사용하였으며 온도는 50~320°C 사이에서 기울기 조건 8°C/min을 사용하였다. 운반가스로는 1 ml/min 질소(순도 99.9999%)를 사용하였고 주입온도와 검출온도를 300°C로 유지하였다. Figure 2는 200 ppm PCBs가 함유된 절연유의 기체크로마토그램을 나타내었다. PCBs는 체류시간이 20~35분 사이에 나타나는 것을 알 수 있다. 검출된 PCBs의 정량화는 PCBs standard인 Arochlor 1254를 이용한 정량곡선으로부터 계산하였다. 담지된 촉매의 금속 양은 Varian사 Model 170 ES의 유도결합플라즈마발광기(inductively coupled plasma emission spectrometer, ICP-ES)을 이용하여 측정하였으며 촉매의 형태 및 담지된 금속입자의 크기는 Philips사 Model CM30의 투과전자현미경(transmission electron microscope, TEM)을 이용하여 관찰 및 측정하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 반응온도의 효과

먼저 금속담지촉매를 사용하지 않고 초임계유체 내에서 PCBs의 열분해 거동을 살펴보았다. 200 ppm의 PCBs가 함유된 절연유 3 g과 수소 0.8 MPa, 이산화탄소와 프로판올을 반응기 내 도입하였다. 후에 반응온도를 200~500°C 사이에서 조절하였고 반응기 압력은 300 bar로 유지시켰다. 반응시간은 5시간으로 고정시켰다. Figure 3은 각 반응온도에 따라 절연유 내 PCBs의 기체 크로마토그램을 나타내었다. 반응온도가 200, 300°C일 경우 체

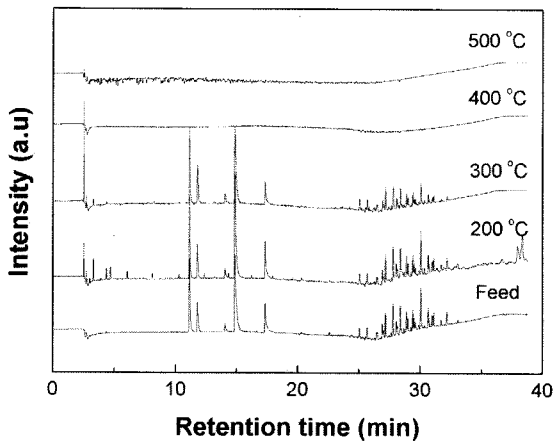


Figure 3. Gas chromatogram of remaining PCBs after heat treatment at 200~500 °C in scCO₂ and scPropane mixture (weight ratio scPropane : scCO₂ = 1 : 6).

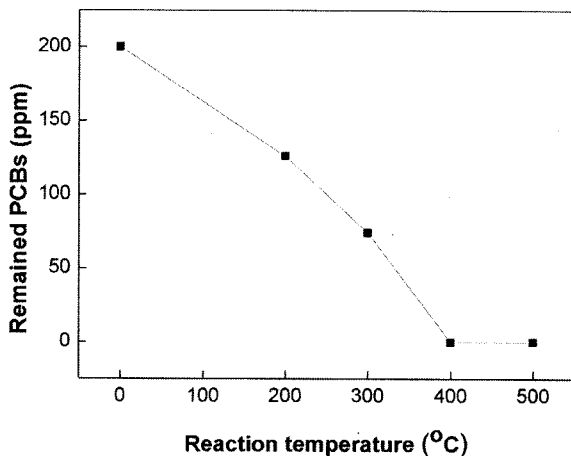


Figure 4. Concentration of remaining PCBs in transformer oil after heat treatment at 200~500 °C in scCO₂ and scPropane mixture.

류시간 20~35분 사이에서 검출되는 PCBs가 절연유 내에 남아 있었지만 반응온도가 400 °C 및 500 °C에서는 PCBs가 완전히 분해됨을 알 수 있었다. 열분해 후 PCBs의 농도는 PCBs 특성피크의 면적과 보정곡선을 이용하여 계산하였으며 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. 200 °C와 300 °C에서 PCBs의 농도가 126 ppm, 74 ppm으로 각각 낮아졌으며 400 °C와 500 °C에서는 PCBs가 초임계유체 내에서 완전히 분해되는 것을 확인하였다.

3.2. 금속 담지 촉매의 효과

Figure 5에서는 Pt/ γ -Al₂O₃, Pd/ γ -Al₂O₃, Ni/ γ -Al₂O₃ 및 Ni/SiO₂-Al₂O₃의 TEM 이미지를 나타내었다. ICP-ES 결과 Pt 촉매와 Pd 촉매는 각각 담지된 양이 0.98 wt% 및 0.79 wt%이었고, Ni/ γ -Al₂O₃ 촉매는 12.8 wt%의 Ni이 담지되어 있고, Ni/SiO₂-Al₂O₃ 촉매는 57.6 wt%의 Ni이 담지되어 있었다. Figure 5(a)에 보이듯이 Pt 입자가 잘 분산되었으며 크기는 약 2 nm정도이다. 반면

Table 1. Effects of various catalysts on hydrodechlorination reaction of PCBs in the used transformer oil.

Catalyst	Amount of catalysts (g)	Concentration of remaining PCBs (ppm)
0.98 wt% Pt/ γ -Al ₂ O ₃	0.25	128.8
	1.00	72.4
0.79 wt% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	0.20	82.6
	1.00	1.3
12.8 wt% Ni/ γ -Al ₂ O ₃	0.25	0.0
	1.00	0.0
57.6 wt% Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	0.25	0.0
	1.00	0.0

Pd 입자의 크기는 약 7 nm와 Ni 입자의 크기는 약 6.5~6.8 nm로 Pt 입자보다 크다는 것을 알 수 있다(Figure 5(b), 5(c)). Table 1은 아무런 용매를 사용하지 않고 여러 금속담지촉매를 사용하여 수첨탈염소화 반응 후 남아있는 PCBs의 양을 측정할 결과이다. 이 실험은 200 ppm의 PCBs가 함유된 절연유 22 g과 수소 0.8 MPa, 반응온도 200 °C, 반응시간 1시간의 조건에서 수행되었다. 0.25 g의 0.98 wt% Pt촉매가 사용되었을 경우 128.8 ppm의 PCBs가 남아있었으며 사용된 Pt 촉매의 양이 1 g으로 증가시켰을 경우 72.4 ppm의 PCBs가 남아있었다. 0.79 wt% Pd 촉매를 이용하였을 경우 PCBs의 제거율이 Pt촉매를 이용하였을 경우보다 월등히 높았다. 0.2 g의 Pd를 이용하여 수첨탈염소화 반응을 수행하였을 경우 남아있는 PCBs의 양이 82.6 ppm

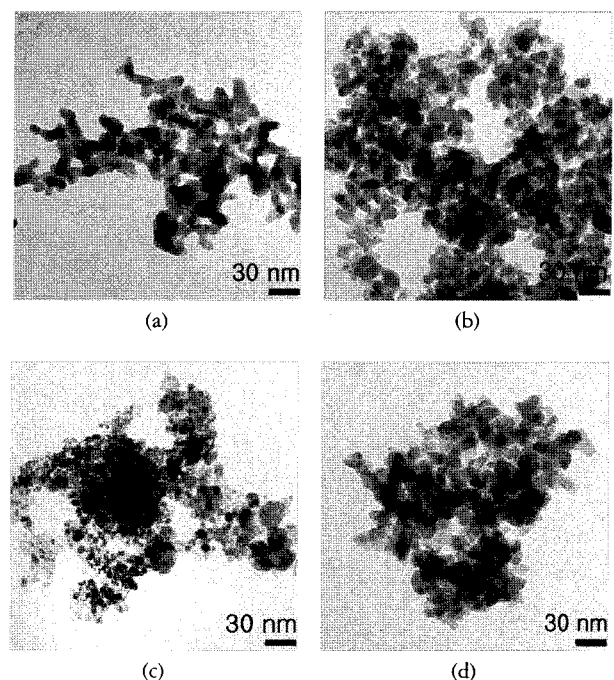


Figure 5. TEM micrographs of various catalysts: (a) 0.98 wt% Pt/ γ -Al₂O₃, (b) 0.79 wt% Pd/ γ -Al₂O₃, (c) 57.6 wt% Ni/SiO₂-Al₂O₃, and (d) 12.8 wt% Ni/ γ -Al₂O₃.

이었고 1 g으로 Pd촉매를 증가하여 반응을 수행하였을 경우 남아있는 PCBs의 양은 1.3 ppm으로 거의 대부분의 PCBs가 제거되는 것을 확인하였다. 이는 Pd 입자의 크기가 Pt 입자의 크기보다 크다는 사실에 기인한다고 사료된다. TEM 이미지에서 보듯이 Pd입자의 크기는 Pt 입자 크기보다 약 3.5배 크다. 큰 입자를 갖는 금속 담지 촉매는 수첨탈염소화 반응에 큰 활성을 보인다는 것이 여러 연구자들에 의해 밝혀졌는데 이는 큰 크기의 입자가 수첨탈염소화 반응의 부산물인 HCl에 의한 오염에 더 큰 내성을 갖기 때문이라고 사료된다[11-14]. 한편, 12.8 wt% Ni/ γ - Al_2O_3 를 이용하여 PCBs의 수첨탈염소화 반응을 수행하였을 경우 0.25 g의 소량으로도 100%의 PCBs가 반응에 참여하여 무해화되어 Pt 및 Pd 촉매보다도 PCBs의 수첨탈염소화 반응에 월등히 뛰어난 활성을 보였다. 또한 0.25 g의 57.6 wt% Ni/ SiO_2 - Al_2O_3 촉매를 사용하였을 경우에도 100%의 PCBs의 수첨탈염소화 반응을 보여 뛰어난 활성을 지님을 알 수 있었다. Ni 촉매가 Pt나 Pd 촉매보다 뛰어난 활성을 보이는 이유는 담지된 Ni의 양이 12.8~57.6 wt%로 Pt나 Pd 촉매보다 월등히 높고 Ni 입자의 크기가 6.5~6.8 nm로 크기 때문에 Pt나 Pd 촉매보다 HCl에 내성이 크기 때문이라고 사료된다. 또한 Ni촉매는 Pt나 Pd촉매에 비하여 매우 저가이다. 따라서 향후에는 상업적으로 구입이 가능한 57.6 wt% Ni/ SiO_2 - Al_2O_3 촉매를 사용하여 절연유 내 포함된 PCBs를 무해화 하는 실험을 수행하였다.

3.3. 용매의 효과

위에서 Pt, Pd, 및 Ni 촉매를 사용하였을 경우 촉매를 사용하지 않은 경우 보다 PCBs의 분해온도를 100~200°C 정도 낮춘 것을 확인하였다. 여기서는 다양한 초임계유체가 PCBs의 제거율에 미치는 영향을 조사하였다. Figure 6은 PCBs를 함유한 절연유 22 g, 반응시간 1시간, 압력 30 MPa, 수소 0.8 MPa, 0.25 g의 57.6 wt% Ni 촉매를 이용한 조건에서 초임계유체를 사용하지 않은 경우와 다양한 초임계유체(이산화탄소, 프로판, 이소부탄)를 사용한 PCBs의 수첨탈염소화반응의 결과를 나타내었다.

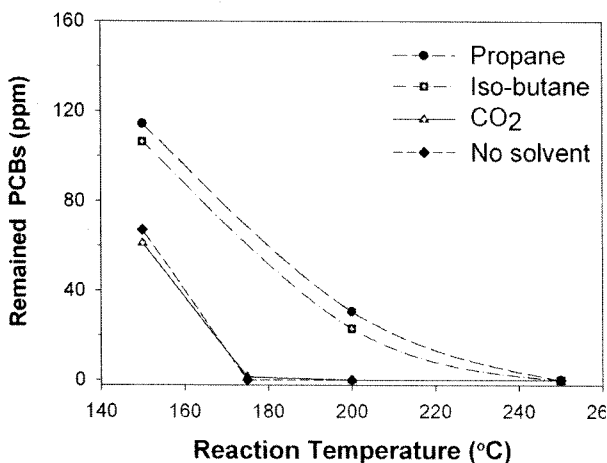


Figure 6. Effects of temperature and various supercritical fluids on catalytic dechlorination of PCBs in transformer oil.

초임계이소부탄 및 초임계프로판을 용매로 이용하였을 경우 150°C의 반응온도에서 각각 107 ppm 및 114 ppm의 PCBs가 분해되지 않고 남아 있었다. 또한 용매를 사용하지 않았을 경우에는 67 ppm의 PCBs가 남아 있었으며 초임계이산화탄소를 이용하였을 경우에는 62 ppm의 PCBs가 남아 있었다. 반응온도를 175°C 이상 증가시켰을 경우 무용매 조건이나 초임계이산화탄소를 사용하였을 때 PCBs를 완전히 수첨탈염소화할 수 있었다. 하지만 반응온도가 200°C일 경우 초임계이소부탄, 초임계프로판을 용매로 이용하였을 때 PCBs의 수첨탈염소화가 낮은 것을 알 수 있다. 초임계프로판을 용매로 이용하였을 때 PCBs가 25 ppm 남아 있었고 초임계이소부탄을 이용하였을 때 31 ppm의 PCBs가 분해되지 않고 절연유에 남아 있었다. 반응온도를 250°C로 증가시켰을 경우 비로소 여러 초임계용매 조건 하 또는 무용매에서 PCBs가 완전히 분해됨을 알 수 있었다. 따라서 PCBs 분해율은 초임계이산화탄소 > 무용매 > 초임계이소부탄 > 초임계프로판 순으로 초임계이산화탄소가 가장 효율이 뛰어나고 초임계프로판이 가장 낮은 것을 확인할 수 있다.

이러한 초임계유체에 따른 PCBs의 수첨탈염소화율을 조사하기 위하여 먼저 초임계유체 내 절연유의 상평형거동을 조사하여 Figure 7에 나타내었다. 초임계프로판 및 초임계이소부탄은 절연유에 대한 용해력이 뛰어나 균일상을 형성하는 반면 초임계이산화탄소는 절연유에 대해 반응매로 작용하기 때문에 초임계 상태의 이산화탄소와 절연유간의 계면이 존재하는 것을 알 수 있다. 따라서 초임계이산화탄소를 용매로 이용하여 수첨탈염소화 반응을 수행할 경우 금속담지촉매는 절연유 상에만 존재할 것이지만 초임계프로판 및 초임계이소부탄을 용매로 이용할 경우 균일상을 형성하기 때문에 금속담지촉매는 반응기 도처에 존재할 것이다. 이는 곧 PCBs와 금속담지촉매사이에서 '희석효과'를 발생시켜 PCBs가 촉매와 접촉하여 수첨탈염소화하는 확률을 크게 줄여줄 것이다. 사실 본 연구에서 사용된 PCBs가 함유된 절연유는 반응기 부피의 20%를 차지한다. 따라서 초임계프로판 및 초임계이소부탄을 도입하여 균일상을 형성하였을 경우 5배나 희석이 된다. 이러한 초임계유체 내 희석효과로 인한 반응수율의 감소는 고상촉매를 이용하여 이산화탄소와 메탄올 간 직접반응을 통한 디메틸카보네이트(dimethyl carbonate, DMC) 합성에서도 관찰되었다. 비균일상에서 DMC 수율이 초임계이산화탄소 조건, 즉 균일 상에서 DMC의 수율보다 월등히 높은 것이 보고되었다[15].

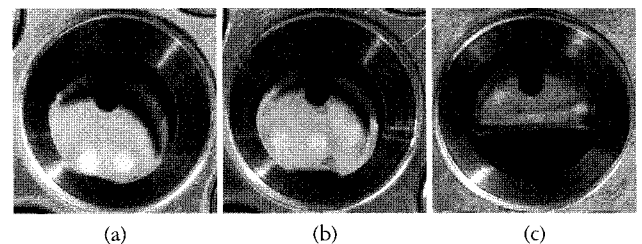


Figure 7. Photographs of transformer oil containing PCBs mixed with (a) scPropane, (b) scIsobutane, (c) scCO₂ at 150°C and 30 MPa.

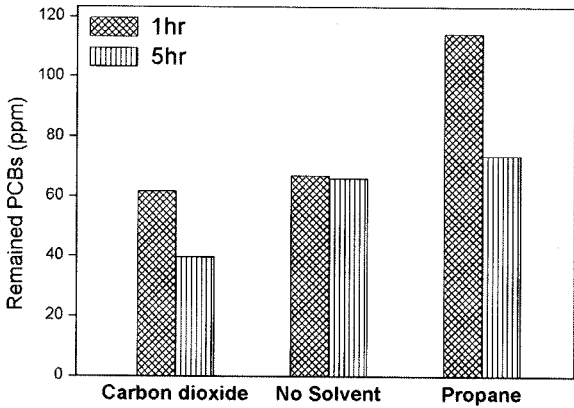


Figure 8. Effect of reaction time on catalytic hydrodechlorination of PCBs in transformer oil.

Figure 8은 반응시간이 수첨탈염소화에 미치는 영향을 나타내었다. 반응온도를 150℃ 및 반응압력을 30 MPa로 고정시키고 용매로는 초임계이산화탄소, 초임계프로판, 그리고 무용매 조건에서 촉매로는 57.6 wt% Ni/SiO₂-Al₂O₃를 사용하였다. 초임계이산화탄소를 용매로 이용하였을 경우 반응시간이 1시간에서 5시간으로 증가함에 따라 반응하지 않고 남아있는 PCBs의 양은 61.6 ppm에서 39.6 ppm으로 줄어들었다. 한편 용매를 사용하지 않았을 경우 반응시간이 증가하여도 남아 있는 PCBs의 양은 크게 차이나지 않았다. 초임계프로판을 용매로 사용하였을 경우 반응시간이 1시간에서 5시간으로 증가하였을 때 남아있는 PCBs의 양은 114.3 ppm에서 73.6 ppm으로 감소하였다. 따라서 초임계이산화탄소가 절연유 내 포함되어 있는 PCBs의 수첨탈염소화에 효과적이라는 것을 알 수 있었다. 이는 초임계이산화탄소가 초임계프로판처럼 절연유와 균일상을 형성하지 않아서 상기 희석효과를 발생시키지 않으면서도 절연유의 점도를 낮추어 PCBs가 촉매 표면 및 기공으로 확산을 용이하게 해 주기 때문이라고 사료된다[16]. 초임계이산화탄소가 오일의 점도를 감소시킨다는 것은 문헌으로 보고된 바가 있다. 예를 들면, castor oil/methyl oleate mixture나 sunflower oil/methyl laurate mixture의 경우 상온상압 조건에서 점도가 22~27 mPa.s에서 초임계 이산화탄소를 도입하였을 경우, 7.5 MPa, 55℃에서 7 mPa.s로 급격히 감소함이 보고되었다[17].

4. 결 론

PCBs를 함유하고 있는 절연유를 금속담지촉매를 이용하여 수첨탈염소화반응을 이용하여 무해화하는 연구를 수행하였다. 그 결과 12.8 wt% Ni/γ-Al₂O₃ 및 57.6 wt% Ni/SiO₂-Al₂O₃ 촉매를 이용하였을 경우 200℃, 반응시간 1 hr, 촉매 0.25 g의 조건에서 절연유 내 포함된 PCBs를 100 % 수첨탈염소화를 하였다. 반면 0.98 wt% Pt/γ-Al₂O₃ 및 0.79 wt% Pd/γ-Al₂O₃의 촉매를 사용하였을 경우에는 각각 71.8 %, 57.9 %의 수첨탈염소화로 Ni 촉매보다 반응성이 낮은 것을 확인하였다. 이는 Ni 촉매가 담지된 금속량이 많고 금속 입자가 커서 반응부산물인 HCl에

내성이 더 크기 때문이라고 사료된다. 절연유는 초임계이소부탄, 초임계프로판과는 균일한 상태로 잘 혼합이 되는 것을 확인하였고 초임계이산화탄소와는 계면이 존재하는 비균일한 상태가 되는 것을 확인하였다. 예상과는 달리 균일한 상태에서의 촉매를 이용한 PCBs의 수첨탈염소화는 비효율적이었지만 초임계이산화탄소를 이용한 불균일한 상태에서는 175℃ 이상의 온도에서 효율적으로 PCBs가 분해되는 것을 확인하였다. 그 이유는 균일한 상태에서 희석효과 때문이라고 사료된다.

감 사

본 연구는 한국환경기술진흥원 차세대 핵심환경기술개발사업의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Brevik, K., Sweetman, A., Pacyna, J. M., and Jones, K. C., "Toward a Global Historical Emission Inventory for Selected PCB Congeners: a Mass Balance Approach 1. Global Production and Consumption," *Sci. Total. Environ.*, **290**, 181-198 (2002).
- Seok, J., Seok, J., and Hwang, K. Y., "Thermo-chemical Destruction of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Waste Insulating Oil," *J. Hazard. Mater.*, **124**(1-3), 133-138 (2005).
- Wu, W., Xu, J., Zhao, H. M., Zhang, Q., and Liao, S. J., "A Practical Approach to the Degradation of Polychlorinated Biphenyls in Transformer Oil," *Chemosphere*, **60**(7), 944-950 (2005).
- Kastanek, F., and Kastanek, P., "Combined Decontamination Processes for Wastes Containing PCBs," *J. Hazard. Mater.*, **117**(2-3), 185-205 (2005).
- Murabayashi, M., and Moesta, H., "Thermodynamic Study on the Reduction of the Polychlorinated Dibenzo-para-dioxins and Dibenzofurans in Incinerator Exhausts," *Environ. Sci. Technol.*, **26**(4), 797-802 (1992).
- Erickson, M. D., Swanson, S. E., Flora, J. D., and Hinshaw, G. D., "Polychlorinated Dibenzofurans and Other Thermal Combustion Products from Dielectric Fluids Containing Polychlorinated-biphenyls," *Environ. Sci. Technol.*, **23**(4), 462-470 (1989).
- Murena, F., Schioppa, E., and Gioia, F., "Catalytic Hydrodechlorination of a PCB Dielectric Oil," *Environ. Sci. Technol.*, **34**(20), 4382-4385 (2000).
- Keane, M. A., "A Review of Catalytic Approaches to Waste Minimization: Case Study - Liquid-phase Catalytic Treatment of Chlorophenols," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **80**(11), 1211-1222 (2005).
- Sajiki, H., Kume, A., Hattori, K., Nagase, H., and Hirota, K.,

- "Complete and Truly Catalytic Degradation Method of PCBs Using Pd/C-Et3N System under Ambient Pressure and Temperature," *Tetrahedron Lett.*, **43**(40), 7251-7254 (2002).
10. Murena, F., and Schioppa, E., "Kinetic Analysis of Catalytic Hydrodechlorination Process of Polychlorinated Biphenyls (PCBs)," *Appl. Catal. B.*, **27**(4), 257-267 (2000).
 11. Gomez-Sainero, L. M., Seoane, X. L., Fierro, J. L. G., and Arcoya, A., "Liquid-phase Hydrodechlorination of CCl₄ to CHCl₃ on Pd/carbon Catalysts: Nature and Role of Pd Active Species," *J. Catal.*, **209**(2), 279-288 (2002).
 12. Pina, G., Louis, C., and Keane, M. A., "Nickel Particle Size Effects in Catalytic Hydrogenation and Hydrodechlorination: Phenolic Transformations Over Nickel/silica," *Phys. Chem.*, **5**(9), 1924-1931 (2003).
 13. Gomez-Quero, S., Cardenas-Lizana, F., and Keane, M. A., "Effect of Metal Dispersion on the Liquid-phase Hydrodechlorination of 2,4-Dichlorophenol over Pd/Al₂O₃," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**(18), 6841-6853 (2008).
 14. Keane, M. A., Park, C., and Menini, C., "Structure Sensitivity in the Hydrodechlorination of Chlorobenzene over Supported nickel," *Catal. Lett.*, **88**(1-2), 89-99 (2003).
 15. Fujita, S., Bhanage, B. M., Ikushima, Y., and Arai, M., "Synthesis of Dimethyl Carbonate from Carbon Dioxide and Methanol in the Presence of Methyl Iodide and Base Catalysts under Mild Conditions: Effect of Reaction Conditions and Reaction Mechanism," *Green Chem.*, **3**(2), 87-91 (2001).
 16. Sarrade, S., Schrive, L., Gourguillon, D., and Rios, G. M., "Enhanced Filtration of Organic Viscous Liquids by Supercritical CO₂ Addition and Fluidification Application to Used Oil Regeneration," *Purif. Technol.*, **25**(1-3), 315-321 (2001).
 17. Pomier, E., Delebecque, N., Paolucci-Jeanjean, D., Pina, M., Sarrade, S., and Rios, G. M., "Effect of Working Conditions on Vegetable Oil Transformation in an Enzymatic Reactor Combining Membrane and Supercritical CO₂," *J. Supercrit. Fluids*, **41**(3) 380-385 (2007).