

연소법과 펄스 플라즈마를 병용한 유기할로겐 화합물 분해에 관한 연구

이택홍, 이창우*, 김용태**, 천영기***

호서대학교 화학공학과, 국민대학교 나노전자물리학과*,
한국과학기술연구원 반도체재료연구실**, 호서대학교 대학원 안전공학과***

A Study on Decomposition of Organic Halogen Compound by Combustion and Pulsed Plasma Methods

Taeck-Hong Lee, Chang-Woo Lee*, Yong-Tae Kim**, Young-Ki Cheon***

Department of Chemical Engineering, Hoseo University,

Department of Nano & Electronic Physics, Kookmin University*

Semiconductor Device Laboratory, Korea Institute of Science and
Technology**,

Department of Safety Engineering, Hoseo University***

1. 서론

오존층 파괴를 일으키는 유기할로겐 화합물은 대기중 수명이 길며 대량으로 장기간 체류함으로써 그 문제성은 더욱 심각해진다. 이에 따라 유기할로겐 화합물에 대한 생산 및 사용이 각종 국제 협약에 의하여 단계적 생산, 규제, 금지되고 있다. 이러한 현실속에서 적극적인 방법으로서의 유기할로겐 화합물의 대체물질 개발, 소극적인 방법으로서 회수 및 폐기에 관한 연구들이 활발하게 진행되고 있다.^{1~2)}

유기할로겐 화합물 분해기술로는 연소 및 열분해법, 촉매법, 초임계수법, 플라즈마법 등이 있다. 연소 및 열분해법에 의한 분해기술은 산소공급의 조절을 통해 연소온도 등을 제어하여 유기할로겐 화합물을 분해하는 방법으로 유해한 2차 생성물을 생성할 우려가 있으며 고온하에서는 운전비가 높아진다는 단점이 있다. 플라즈마를 이용한 유기할로겐 화합물의 분해기술은 플라즈마가 갖는 화학적 고활성, 고엔탈피 그리고 짧은 반응시간 등의 특징을 이용한 것으로서 많은 가능성을 갖고 있다. 플라즈마 분해공정은 다양한 플라즈마 장치의 개발로 발생장치 선택의 범위가 넓으며 온도, 압력, 조성 등에 대해 비교적 넓은 조건에서 물질들을 처리하기가 용이하다는 장점을 가지고 있으나 연속적 작업시 고온유지, 전위차의 유지등을 위해 과다한 전력소모를 유발하므로 운전비용이 여전히 높은 단점을 가지고 있다.^{3~5)}

따라서 본 연구에서는 연소법 및 고전압을 펄스형태로 인가하는 펄스 플라즈마

법을 병용하는 방법을 통하여 유기할로겐 화합물 분해율 향상 및 고효율 분해공정을 얻고자 하였다.

2. 실험

2.1. 실험장치

분해대상 유기할로겐 화합물로는 HFC-134a (CF_3CFH_2)를 선정하였으며, 연소반응장치 내에 Air, O_2 와 LPG를 공급하고 반응장치내로 분해대상 가스를 공급한 후 반응장치 내에서 가스를 태워 반응을 확인하였다.

실험장치는 아래의 Fig. 1과 같이 가스 공급부, 분해반응부, 배기가스 세정부, 측정부로 구성되어 있다. 가스 공급부는 연소조건의 조절을 위해 Air, O_2 , LPG가 공급되며 분해대상 가스와 같은 방향으로 분해반응부로 공급되도록 하였다. 분해반응부는 Fig. 2와 같이 외경 32mm, 내경 28mm, 길이 500mm의 Quartz 재질의 관이며, 내부에는 Air, O_2 , LPG의 공급에 따라 Flame을 발생시킬 수 있도록 하였다. 분해반응부에서는 공급된 가스들이 연소, 분해되며, 분해반응 후 배기가스가 배기가스 세정부로 들어가도록 하였다. 배기가스 세정부는 습식세정탑 형태로서 NaOH 용액에 의해 무독성, 무해화 처리후 배기되도록 하였다. 측정부는 분해반응부에서 Gas sampling leak port를 통하여 GC-MS, GC-TCD로 일정량의 배기가스가 유입되도록하여 분석하였다.

연소 및 플라즈마 병용법은 Fig. 3과 같이 분해반응기에 펄스 플라즈마장치를 병용함으로써 분해효율을 향상시키는 장치이며, 화염과 플라즈마가 동시에 가스를 분해하게 되므로, 플라즈마로 분해된 가스가 연소를 할 수 있도록 하며, 또한 연소된 가스가 플라즈마에 의해 또 다시 화학반응을 일으키게 함으로써 그 효율을 향상시키고자 하였다. 여기에서는 화염의 끝 부분, 즉 온도가 가장 높은 영역

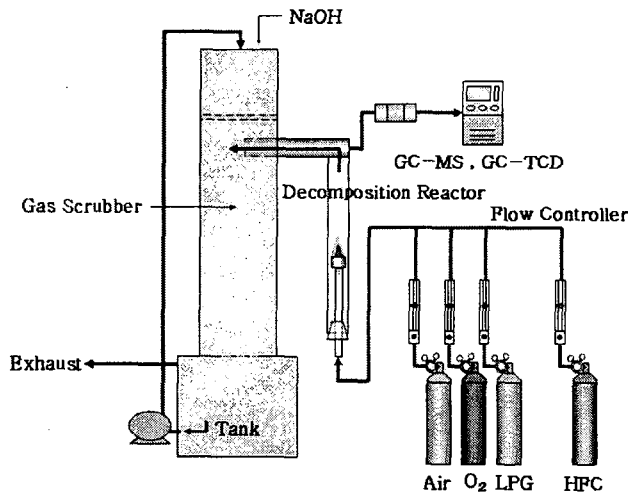


Fig. 1. Experimental Setup

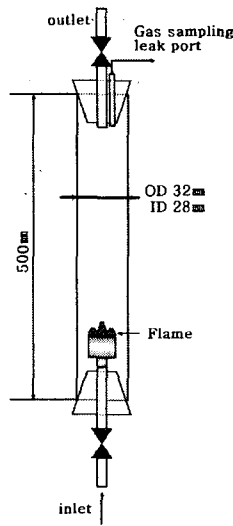


Fig. 2. Decomposition Reactor

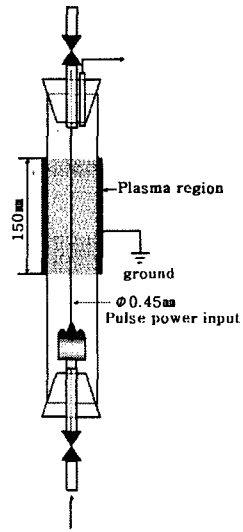


Fig. 3. Used Pulsed Plasma in Decomposition Reactor

에 플라즈마가 발생되도록 설계함으로써 분해대상 가스가 최고의 효율을 가질 수 있도록 유도하였으며, 흡입되는 가스의 유량의 변화에 따라 화염의 끝부분이 이동할 것을 대비하여 플라즈마 반응장소가 적어도 150mm 정도가 되도록 하였다. 펄스 플라즈마 발생장치는 고전압 변압기(Transformer)를 사용하여 20~30kV의 고전압을 연속적으로 인가할 경우 과도한 전력소모를 야기하므로, 전력소모를 최소화 하기 위하여 고전압을 Pulse width 수 μ s~수백ms 정도의 펄스형태로 인가하여준다. Fig. 4는 펄스 플라즈마 장치와 반응기의 개략도이다.

2.2. 실험방법

연소법만을 이용한 분해에서는 공급되는 O₂비에 따른 분해율(Oxygen ratio), N₂ 농도에 따른 분해율, 분해대상가스 HFC-134a와 LPG비(HFC/LPG ratio)의 변화에 따른 분해율을 측정하였다. O₂비에 따른 분해율은 HFC/LPG ratio를 1.5, 공기 유량(Air flow)을 1.73 L/min, LPG 유량(LPG flow)을 0.05 L/min의 조건으로 고정하여 분해율의 변화를 측정하였다. N₂ 농도에 따른 분해율은 HFC/LPG ratio를 1.5, O₂비를 1.0, LPG flow를 0.05 L/min의 조건으로 고정하고 입력 Air flow를 조정하여 변화를 측정하였다. 입력 총유량을 1.65 L/min으로 일정하게 하고 HFC/LPG의 비를 조정하여 분해율의 변화를 측정하였다.

연소법 및 펄스 플라즈마 병용 실험은 Quartz재질의 분해반응부에 플라즈마 발생을 위한 Plasma generator 및 Mesh를 설치하고, 화염근방, 배기가스부로 나누어 발생부분에 따른 분해율 향상정도를 측정하였다.

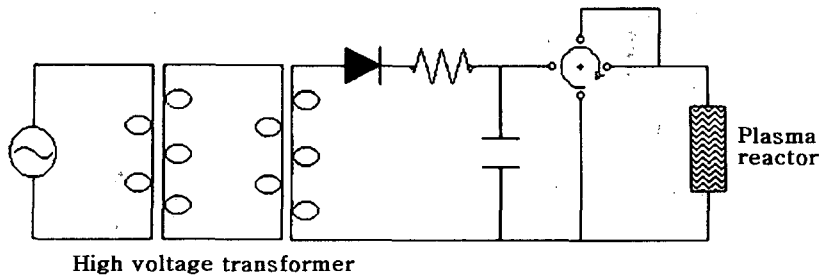


Fig. 4. Schematic Diagram of Reactor and Pulsed Plasma Generator

3. 결과

3.1. 연소법에 의한 분해

연소법만을 이용한 분해에서는 O_2 비, N_2 농도, HFC/LPG 비의 변화를 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

O_2 비 1.0은 입력기체가 완전반응하는데 필요한 산소의 양으로서 Fig. 5 (a)와 같이 O_2 비의 증가에 따라서 분해율이 증가하고 있으며, O_2 비 1.1이상에서는 처리

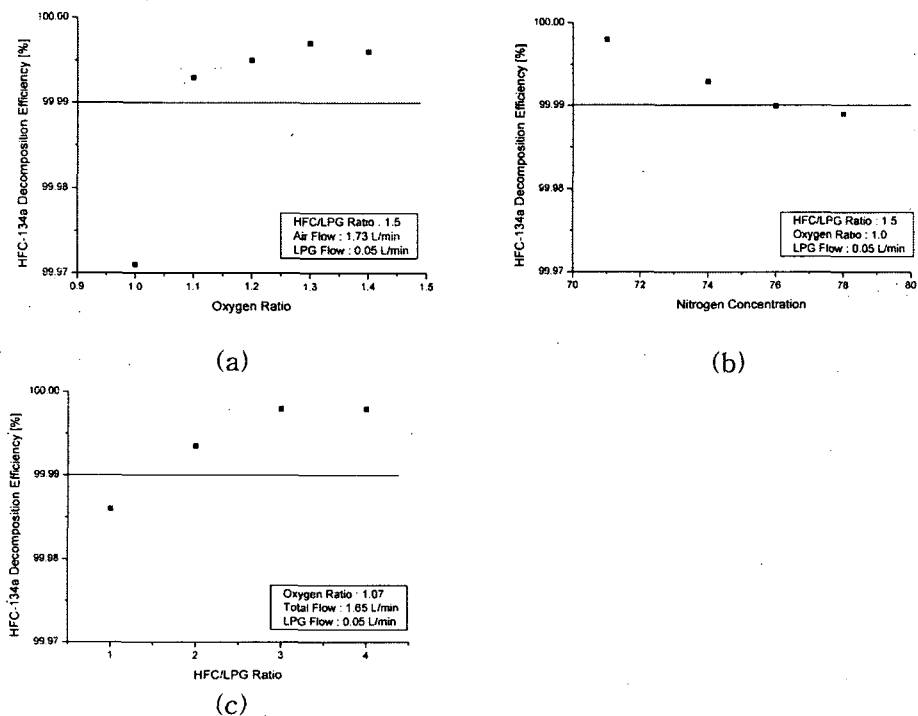


Fig. 5. HFC-134a Decomposition Efficiency by (a) Oxygen Ratio, (b) Nitrogen Concentration and (c) HFC/LPG Ratio

기준 이상의 분해율을 보이고 있다. N₂ 농도의 증가에 따라서는 분해율이 Fig. 5 (b)와 같이 감소하며 N₂ 농도가 76% 이상에서는 분해율이 처리기준 이하로 저하되었다. HFC/LPG 비는 Fig. 5 (C)와 같이 증가함에 따라 분해율이 증가하고 있다.

3.2. 연소법/펄스 플라즈마 병용에 의한 분해율 향상

연소법과 펄스 플라즈마를 병용하여 측정된 HFC-134a의 분해율을 Fig. 6에 나타내고 있다. 화염단독으로 분해하는 것 보다 펄스 플라즈마를 화염근방, 배기가스부 등 병용한 경우 분해율이 증가함을 알 수가 있다.

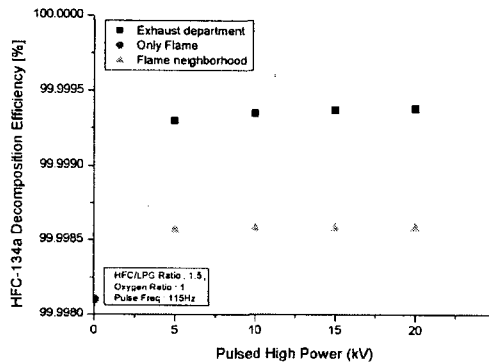


Fig. 6. HFC-134a Decomposition Efficiency by Combustion and Pulsed Plasma

4. 결 론

- 1) 산소비는 증가에 따라서 분해율이 증가하였으며, 특히 과잉산소는 화염의 열 에너지를 증가시키며, 분해의 화학반응에 기여하는 것으로 사료된다.
- 2) 질소의 농도는 증가에 따라 분해율이 감소하며, 화염중의 열에너지를 빼앗는 반응이 억제되는 것으로 사료된다.
- 3) 분해하고자하는 HFC-134a와 연소를 위한 연료가스인 LPG의 비에 따른 경향으로서 HFC/LPG의 비가 증가함에 따라 분해율이 증가하고 있으며, HFC 분해에 의한 부생생물이 HFC 분해를 촉진하는 것으로 사료되나, HFC/LPG가 2.0 이상에서는 소염현상이 관찰되며, 이는 가스의 유속이 증가하기 때문으로 사료된다.
- 4) 적절한 연소조건으로 산소비 1.1, HFC/LPG 비 1.2 정도에서 처리기준 이상의 분해율을 나타내었다.
- 5) 펄스 플라즈마를 분해반응기에 인가하였을 때 분해율이 향상됨을 알 수 있었다.

5. 감사의 글

본 연구는 2002년도 산자부 공통핵심기술사업(2002040)의 연구비 지원에 의해 수행되었음.

참고문헌

1. A. McCulloch, "CFC and Halon replacements in the environment", *Journal of Fluorine Chemistry*, Vol 100(1-2), 163-173, (1999)
2. T. Hanaoka, H. Ishitani, R. Matsushashi and Y. Yoshida, "Recovery of fluorocarbons in Japan as a measure for abating global warming", *Applied Energy*, Vol 72(3-4), 705-721, (2002)
3. 원양수, 박병욱, 장혁상, 안병성, 박건유, "CFC-12 열분해 반응기구 특성에 관한 연구", *한국폐기물학회지*, Vol 15(1), 40-48, (1998)
4. 차우병, 최경수, 박동화, "열플라즈마에 의한 CFC의 분해공정", *한국공업화학지*, Vol 9(6), 829-834 (1998)
5. 지영철, 장원철, 이태진, "여러가지 산촉매상에서 CFC-113의 산화분해", *한국화학공학회지*, Vol 34(4), 424-428, (1996)