

방전 플라즈마에 의한 CFC-12(CCl_2F_2)의 분해

Decomposition of CFC-12(CCl_2F_2) by Discharge Plasma

강현춘* · 우인성** · 황명환** · 안형환*** · 이한섭**** · 조정국***** · 강안수*****

H.C.Kang · I.S.Woo · M.H.Hwang · H.H.Ahn · H.S.Lee · J.K.Cho · A.S.Kang

(1999년 4월 23일 접수, 1999년 7월 24일 채택)

ABSTRACT

Decomposition efficiency, power consumption, and applied voltage of CFC(Chlorofluorocarbon) were investigated by SPCP(surface induced discharge plasma chemical processing) reactor to obtain optimum process variables and maximum decomposition efficiencies.

Decomposition efficiency of CFC-12 with various electric frequencies(5~50kHz), flow rates (100~1,000mL/min), initial concentrations(100~1,000ppm), electrode materials(W, Cu, Al), electrode thickness(1, 2, 3mm) and reference gases(N_2 , O_2 , air) were measured and the products were analyzed with FT-IR.

Experimental results showed that at the frequency of 10kHz, the highest decomposition efficiency of 92.7% for CFC-12 were observed at the power consumptions of 29.6W, respectively, and that decomposition efficiency decreased with increasing frequency above 20kHz and decomposition efficiency per unit power were 3.13%/W for CFC-12. Decomposition efficiency was increased with increasing residence times and with decreasing initial concentration of pollutants. Decomposition efficiency was increased with increasing thickness of discharge electrode and the highest decomposition efficiency was obtained for the electrode diameter of 3mm. As the electrode material, decomposition efficiency was in order that tungsten(W), copper(Cu), aluminum (Al).

* 제주산업정보대학 환경공업과

** 인천대학교 안전공학과

*** 충주대학교 안전공학과

**** 용인대학교 환경보건학과

***** 명지대학교 화학공학과

Decomposition of CFC-12 in the reference gas of N₂ showed the highest efficiency among three reference gases, and then the effect of reference gas on the decomposition efficiency decreased in order of air and O₂. The optimum power for the maximum decomposition efficiency was 25.3 W for CFC.

1. 서론

최근 당면하고 있는 심각한 환경문제는 한 국가에 한정되지 않고 국경을 초월하여 다른 국가나 지구전체 규모로까지 미치고 있다. 이러한 환경의 악화에 따른 지구온난화, 산성비, 오존층 파괴, 공해 및 폐기물 등의 국가간 이동현상 등의 영향으로 공해물질의 저감에 관한 중요성이 그 어느 때보다 절실히 요구되고 있다^{1,2)}.

환경문제에 대한 인식이 날로 고조되어 가고 있는 가운데 많은 환경과피요인의 하나가 CFC (chlorofluorocarbon)이다. 오존층 파괴의 주원인으로 알려진 염화불화탄소, CFC는 매우 안정하며 비활성이기 때문에 자동차 냉매, 스프레이 분무제, 플라스틱 포장재 제조, 전자제품의 세척 등 많은 분야에 걸쳐서 사용되고 있으나 성층권으로 확산되어 오존층을 파괴한다는 Molina 등³⁾의 발표가 있는 후 사용이 제한되어 오면서 특정폐기물로 규정하여 안전하게 처리해야 할 필요가 있다.

이러한 환경오염문제를 해결하기 위하여 국내외에서 활발한 연구가 진행되고 있는 기술이 비열플라스마(non-thermal plasma) 기술이다. 저온 플라스마 또는 비평형 플라스마라고도 불리는 이 기술은 교류와 직류의 고전압을 인가하여 안정한 코로나 방전을 발생시켜 이 에너지에 의하여 유해가스의 분자를 활성화 분자로 여기시켜 제거하는 기술이다. 이 기술은 반응하는 동안 대부분 에너지가 전자에 집중되어 이온이나 중성입자보다 온도가 극히 높게 되고, 이 전자가 기준가스 입자와 충돌하여 생성된 라디칼이 대상물질을 분해하는 방식으로서 X선 발생을 동반하여 많은 문제점을 안고 있는 전자빔 조사 (electron beam irradiation) 기술보다 각광 받는 기술이다.

방전 플라스마에 의한 유해가스의 제거기술은 방전 반응기의 형태에 따라 분류하면 Oda 등^{4,5)}

은 연면방전(SPCP, Surface discharge induced Plasma Chemical Process)에 의해 휘발성 유기 화합물과 CFC를 분해 제거하여 높은 분해효율을 나타냈으며, Vogtlin 등⁶⁾은 펄스방전(PPCP, Pulse corona induced Plasma Chemical Process)에 의해 질소산화물처리에 대한 연구를 하였고, Kawasaki 등⁷⁾은 부분방전(partial discharge in ferroelectric pellet layer)에 의하여 NO_x, SO_x 등의 유해가스를 분해하였으며, Harano 등⁸⁾은 무성방전(silent corona dielectric barrier discharge)에 의해 일산화질소를 분해 제거하였다.

이상과 같은 플라스마 방전에 대한 여러 가지 연구가 진행되었으나 주파수, 유량 및 농도 등 여러 변수들의 영향을 체계적으로 연구한 결과는 없었으며 특히, 전극의 재질, 굵기, 기준가스에 대해서 구체적으로 연구한 논문은 아직 보고된 바가 없다.

본 연구에서는 오존층 파괴의 주원인으로 아직도 사용되고 있고 폐기물처리의 대상물질로 인식되고 있는 염화불화탄소(CFC-12)를 주파수, 유량, 농도, 전극의 재질(W, Cu, Al), 전극의 굵기(1, 2, 3mm), 기준가스(N₂, O₂, air)에 대하여 특수 설계된 플라스마 연면방전 반응기를 이용하여 생성된 생성물의 분석을 통하여 최적의 공정변수와 최고의 분해효율을 얻고자 하였다.

2. 실험장치 및 방법

Fig. 1에는 플라스마 방전에 의한 유해가스를 분해하기 위한 장치의 개략도를 나타내었다. 시료가스(CFC-12)와 기준가스는 유량계를 통하여 mixing tank로 도입되어 혼합된 다음 반응기로 주입된다. 이 때 모든 가스의 수송은 내부식성이 좋은 직경 10mm의 테프론관을 이용하였다. 반응기는 코일형 연면방전반응기를 이용하였고 발열반응에 의한 반응기의 온도를 일정하게 유지하기 위하여 냉각 팬을 설치하였다.

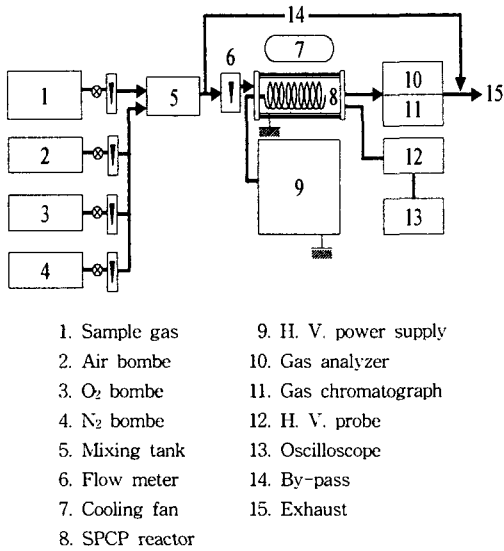


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

방전에 필요한 전력은 고전압 전원공급장치 (SIS electronics co. SHP6501)를 사용하여 5, 10, 20 및 50kHz의 주파수와 0~12kV의 전압범위에서 실험하였다. 분해가스는 gas chromatography (Varian 3400 CX, FID, carrier gas N₂, capillary column DB-1, temperature 200~300 °C)를 사용하여 분석하였다.

시료가스의 분해시 전압과 주파수는 고전압을 직접 측정할 수 없기 때문에 1000:1로 전압과 전류를 희석하기 위하여 attenuator(PR30 AC/DC, England)를 사용하였고, oscilloscope (Hewlett Packard model 54601A, 500MHz)와 기록계를 사용하여 측정 확인하였다. 최종생성물의 분해는 FT-IR(Nicolet, Magna-IR 560)을 사용하여 분석하였고, 가스용 특수 cell은 직경 10cm Pyrex gas cell을 이용하였다.

Fig. 2에는 코일형 연면방전 반응기의 상세도를 나타내었다. SPCP반응기는 절연 지지체로서 열적으로 안정하고 연면방전이 잘 되는⁹⁾ 석영관과 Teflon stopper를 사용하였고 방전전극의 전극재료는 열적으로 안정하고 내구성이 높은 직경 1, 2 및 3mm의 고순도 텅스텐 전극(순도 99.9%)을 기준전극으로 하였으나, 구리와 알루미늄도 전극재료로 사용하였다. 원통형 석영관

반응기는 내경이 13mm이고 굵기가 1mm이며 길이는 110mm이었다. 방전전극은 반응기 내부에 텅스텐, 구리선 및 알루미늄선으로 7, 9 및 11회 나선형으로 감아서 전극으로 사용하였다. 접지전극(ground electrode)은 석영관의 표면에 알루미늄 호일을 싸서 고전압발생기의 접지에 연결하였다. 플라즈마를 발생시키기 위하여 방전전극을 고압측에 연결하고 알루미늄 호일을 접지측에 연결하였다. 또한, 플라즈마 발생시 생성되는 열을 충분히 방열시키기 위하여 냉각 팬으로 냉각시켰다.

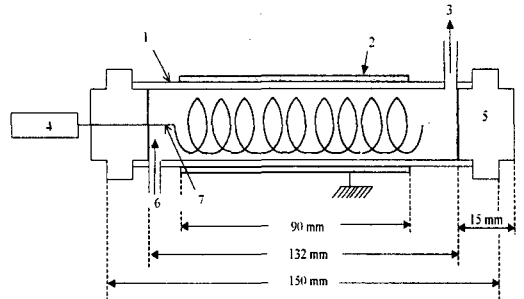


Fig. 2 Schematic diagram of discharge plasma reactor

CFC-12 화합물의 분해에 사용된 시료가스는 99.99%의 CFC-12(CCl₂F₂)가스와 고순도 N₂(99.95%), O₂(99.95%) 및 air(99.99%)가스를 각각 혼합하여 100, 500, 1,000, 5,000 및 10,000ppm의 초기농도로 제조하여 실험하였다. 1~10L의 tedlar bag에 농도에 맞게 계산한 CFC-12 가스를 gas tight syringe(Hamilton)로 주입한 후 펌프를 사용하여 기준가스로 N₂, O₂ 및 공기를 혼합하여 가스 크로마토그래피(Varian 3400 CX, FID)로 분석하였으며 실험은 상온, 대기압하에서 행하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 연면방전 반응기의 주파수를 5, 10,

20 및 50kHz로 변화시켰을 때 방전전력에 대한 CFC-12의 분해제거율을 나타낸 것으로 이 때 초기농도는 1000ppm, 유량은 200mL/min이었고, 기준가스는 N₂를 이용하였다. 주파수에 따른 분해율을 비교할 때 10kHz에서 20kHz, 50kHz로 주파수가 증가함에 따라 분해율이 감소하였으며 10kHz에서 5kHz로 주파수가 감소함에 따라 또한 분해율이 감소하였다. 결과적으로 고주파수 범위에서는 주파수가 작아질수록, 저주파수 범위에서는 주파수가 커질수록 분해율이 높아짐을 알 수 있었으며 10kHz가 최적주파수임을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 주파수를 5~50 kHz까지 변화시켜 CFC-113을 분해 제거한 Oda 등¹⁰⁾의 연구결과와 일치하였다. 결과적으로 고주파수 범위에서는 주파수가 작아질수록, 저주파수 범위에서는 주파수가 커질수록 분해율이 높아짐을 알 수 있었으며 10kHz가 최적주파수임을 확인할 수 있었다. 이것은 5kHz의 저주파수에서는 방전효율이 낮기 때문이고, 20kHz이상에서는 고전압에서 주파수가 커질수록 기준가스인 부도체의 전도성이 증가하여 연면을 따라 전류가 흐르기 때문에 고주파 영역에서는 방전효율이 감소한다¹¹⁾.

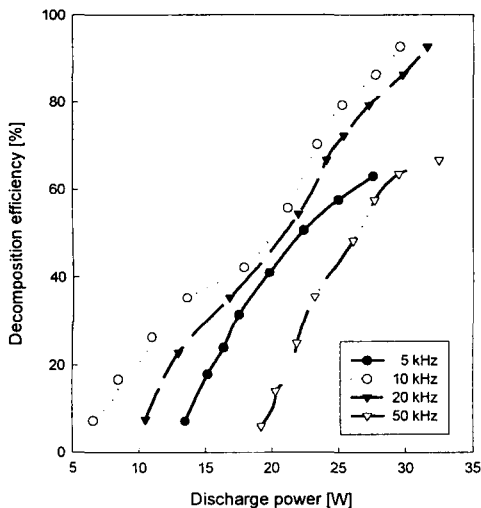


Fig. 3 Effect of electric frequency on decomposition efficiency of CFC-12 (C_{CFC}⁰: 1000ppm, flow rate: 200mL/min, base gas: N₂, discharge electrode: W)

Fig. 4는 CFC-12의 체류시간을 1.05~10.5초로 변화시켰을 때 방전전력에 대한 CFC-12의 분해제거율을 나타낸 것으로 이 때 주파수는 10 kHz, 초기농도는 1,000ppm이었고 기준가스는 N₂이었다. CFC-12의 체류시간이 길수록 즉, 유량이 작을수록 반응기를 통과하는 체류시간이 증가하여 기준가스와 충돌할 수 있는 충돌주파수(ν_e)가 증가하게 되어 분해율이 높게 나타났다. 즉, 충돌주파수(ν_e)가 증가하게 되면 반응에 필요한 에너지가 커져서 라디칼이 많이 생성되고 생성된 라디칼이 CFC-12가스와 반응하여 분해율이 높게 나타나는 것으로 사료된다¹²⁾.

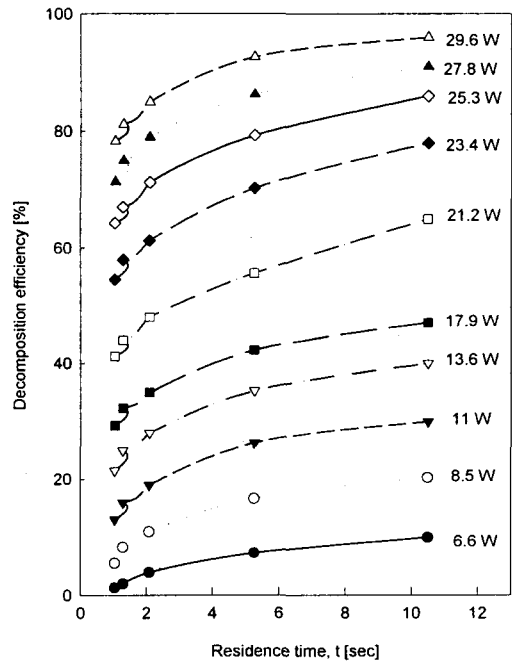


Fig. 4 Effect of residence time on decomposition efficiency of CFC-12 (C_{CFC}⁰: 1000ppm, frequency: 10 kHz, base gas: N₂, discharge electrode: W)

Fig. 5는 CFC-12의 초기농도를 100, 500, 1,000, 5,000 및 10,000ppm으로 변화시켰을 때 방전전력에 대한 CFC-12의 분해 제거율을 나타낸 것으로 이 때 주파수는 10kHz, 유량은 200mL/min이고, 기준가스는 N₂이다. 초기농도가 작을수록 분해율이 높게 나타났으며 이것은 초기농도가

작을수록 CFC-12분자가 분해하는데 필요한 에너지가 커지기 때문에 사료된다. 이것은 기준가스와 충돌하여 생성된 N·, O· 및 OH·라디칼이 CFC-12 분자와 반응하거나 자유전자가 직접 CFC-12분자와 충돌하여 반응할 수 있는 확률이 커지므로 분해율이 높게 나타나는 것으로 사료된다. CFC-113에서 100, 1,000 및 10,000 ppm으로 농도를 변화하여 연구한 Oda 등¹³⁾의 연구결과와 일치하였다.

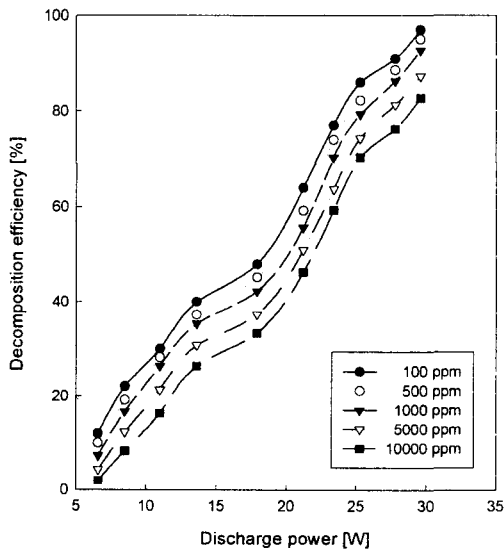


Fig. 5 Effect of initial concentration on decomposition efficiency of CFC-12 (flow rate : 200mL/min, frequency : 10kHz, base gas : N₂, discharge electrode : W)

Fig. 6은 CFC-12의 분해에서 분해전극의 재질을 텅스텐, 구리 및 알루미늄을 사용하였을 때 방전전력에 대한 CFC-12의 분해 제거율을 나타낸 것으로 이 때 주파수는 10kHz, 유량은 200 mL/min, 기준가스는 N₂이고 초기농도는 1,000 ppm이다. 방전전극으로 텅스텐 전극을 사용하였을 때 가장 높은 분해율을 나타냈으며 구리, 알루미늄의 순으로 분해율이 나타났다. 이것은 전극재질의 용점이 W(3,407℃), Cu(1084.9℃) 및 Al(660.3℃)로서 용점이 높을수록 용해되기 어렵기 때문에 전극표면의 거칠기가 그대로 보존

되고 전극표면에서 자유전자가 많이 발생하여 분해율이 증가하게 되며 용점이 낮을수록 전극의 오염도가 커져서 이물질이 전극표면에 침적되어 전극의 성능이 저하되기 때문이다¹⁴⁾. 즉, 표면전자 방출 현상과 관련이 있는 것으로 생각된다.

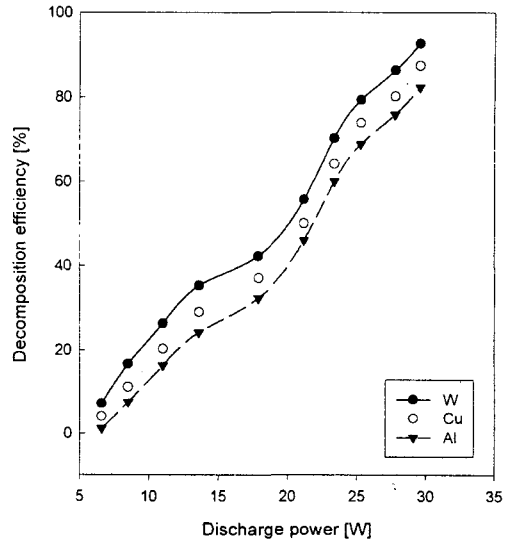


Fig. 6 Effect of electrode material on decomposition efficiency of CFC-12 (C₀CFC : 1000ppm, flow rate : 200mL/min, frequency : 10kHz, base gas : N₂)

Fig. 7은 텅스텐 전극에서 전극의 굵기를 1, 2 및 3mm로 변화시켰을 때 방전전력에 대한 CFC-12의 분해 제거율을 나타낸 것으로 이 때 주파수는 10kHz, 유량은 200mL/min, 기준가스는 N₂이었고 초기농도는 1,000ppm이었다. 3mm의 전극을 사용하였을 때 가장 높은 분해율을 보였으며 이것은 전극의 굵기가 굵을수록 방전을 일으키는 방전 면적이 증가하여 분해율이 증가하는 것으로 사료된다⁹⁾.

Fig. 8은 텅스텐 전극에서 기준가스를 N₂, 공기 및 O₂로 변화시켰을 때 방전전력에 대한 CFC-12의 분해 제거율을 나타낸 것으로 이 때 주파수는 10kHz, 유량은 200mL/min이었고 초기농도는 1,000ppm이었다. 실험결과는 N₂, 공기 및 O₂의 순서로 N₂가 가장 높은 분해율을 나타냈으며 이것은 CFC-113의 분해에서 기준가스가 N₂

(non-electron negative gas)인 경우 고에너지 전자에 의하여 여기된 질소 라디칼이 매우 활성이 좋기 때문에 산소나 공기(electron negative gas)보다 분해효율이 높다고 설명한 Oda¹³⁾의 연구와 일치하였으나 본 실험에서는 20~30W의 낮은 전력에서 90%이상의 효율을 나타내어 저에너지, 고효율의 적용가능성을 확인할 수 있었다.

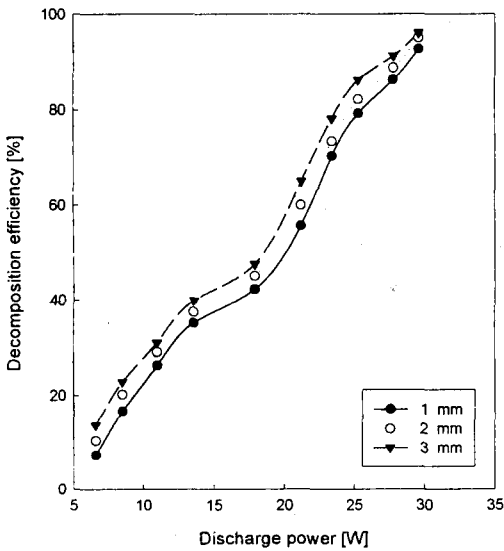


Fig. 7 Effect of thickness of electrode on decomposition efficiency of CFC-12 (C_{CFC}^0 : 1000ppm, flow rate: 200mL/min, frequency: 10kHz, base gas: N_2 , discharge electrode: W)

Fig. 9는 기준가스로 N_2 를 이용하여 초기농도 20,000ppm CFC-12가스의 방전후 FT-IR 흡수 스펙트럼으로 CFC-12 가스를 유량은 200mL/min, 방전전력은 18W에서 실험하였다. 888.8, 922.9, 1,102.2 및 1,160.8 cm^{-1} 에서 CFC-12의 흡수피크를 확인할 수 있었다. 그림에서 미반응 CFC-12와 CO_2 분자를 확인할 수 있었다. 이것은 CFC-12가 방전에너지에 의하여 CO_2 로 분해되는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 HF, HCl 및 ClF 가스는 미량으로 검출되지 않았다.

Fig. 10은 전력효율을 평가하기 위하여 농도 변화에 따른 단위시간(sec), 단위전력(W)당 CFC-

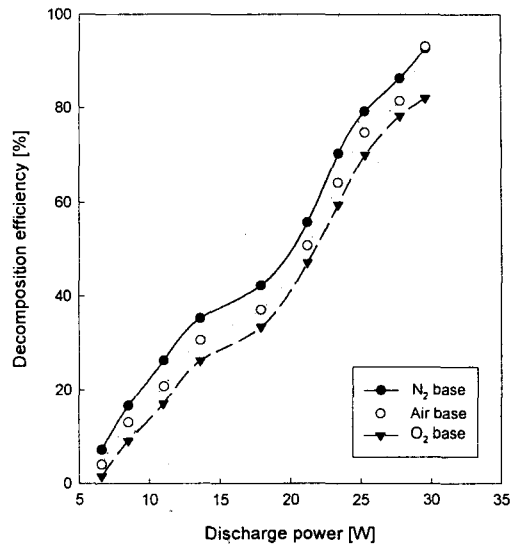


Fig. 8 Effect of base on decomposition efficiency of CFC-12 (C_{CFC}^0 : 1000 ppm, flow rate: 200 mL/min, frequency: 10kHz, discharge electrode: W)

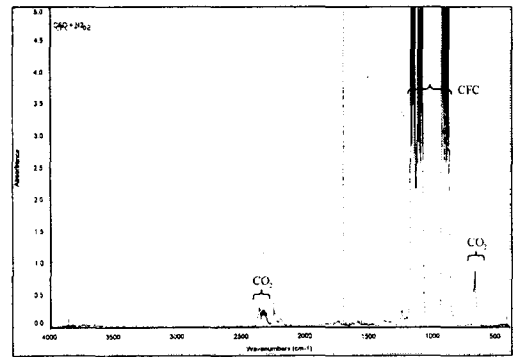


Fig. 9 Typical FT-IR spectrum for treatment of CFC and O_2 (10kHz, CFC: flow rate 200mL/min, C_{CFC}^0 20,000ppm)

12의 분해량(μg)을 나타낸 것으로 방전전력이 증가하면 단위전력당, 단위시간당 CFC-12의 분해율은 초기에는 증가하나 최고점에 도달한 후 감소하며 최고점에 도달하는 분해량은 CFC-12의 초기농도가 작을수록 낮아지는 것을 알 수 있었다. CFC-12의 초기농도 5,000과 10,000ppm에서 25.3W의 최적 출력값과 최대 분해값을 나타내었고, 이 때 전력효율이 제일 좋은 것을 알

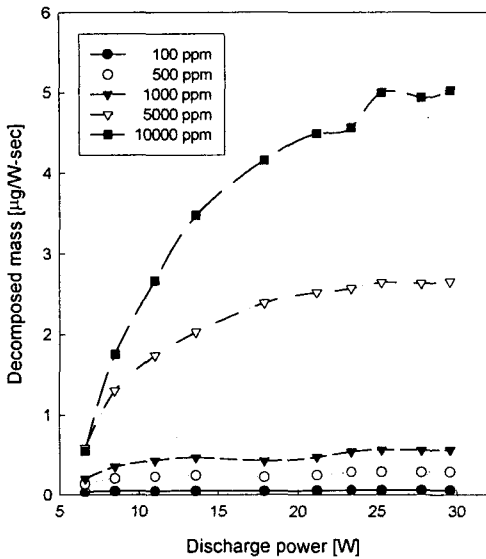


Fig. 10 Decomposed mass of CFC-12 per unit power and sec (flow rate: 200 mL/min, frequency: 10 kHz, base gas N₂, discharge electrode: W)

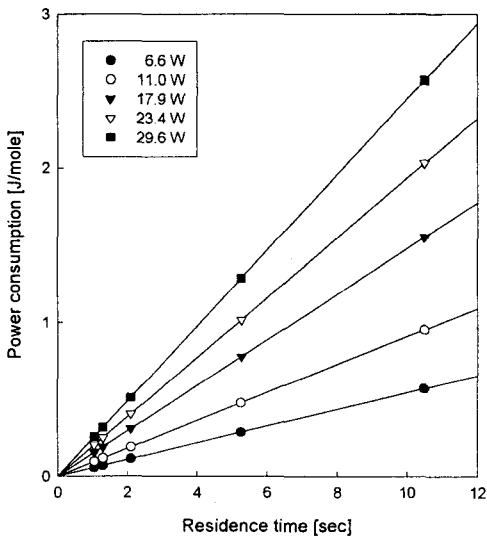


Fig. 11 Power consumption necessary to decompose CFC-12 (C₀CFC: 1000ppm, frequency: 10kHz, base gas: N₂, discharge electrode: W)

수 있었다. 최대전압 전의 영역은 분해에 필요한 에너지를 갖는 전자를 충분히 생성할 수 없

는 영역이고, 최대전압 후의 영역은 방전전력이 과잉으로 공급되어 필요없이 소비되어지는 전력이 많은 영역으로 생각되어진다¹⁵⁾.

Fig. 11은 CFC-12의 초기농도는 1000ppm, 주파수는 10kHz의 조건에서 입력전력을 증가시켰을 때 CFC-12 1mol을 분해하는데 필요한 분해에너지를 체류시간에 따라 나타낸 것이다. 직선의 기울기는 CFC-12 가스 1mol이 분해하면서 소비된 소모전력을 나타낸 것으로서 방전전력이 커질수록 분해에너지가 증가함을 알 수 있었고 체류시간이 증가할수록 분해에너지가 증가함을 알 수 있었다. 이것은 연면방전에 의한 트리클로로에틸렌의 분해율을 연구하여 트리클로로에틸렌 1mol을 분해하는데 필요한 소비전력이 체류시간에 따라 증가하고 방전전력이 증가할수록 분해에너지가 증가한다고 보고된 Oda 등¹⁰⁾의 연구와 일치함을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 특수 설계된 연면방전 전극을 통하여 방전시켜 발생하는 플라즈마에 의하여 CFC-12가스를 주파수, 체류시간, 농도, 전극재질등을 변화시켜 분해제거실험을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 유해가스의 분해실험에서 10kHz의 주파수와 29.6W의 소비전력에서 최대 분해율은 각각 92.7%이었으며 20kHz이상의 고전압에서 주파수가 커질수록 기준가스의 전도성이 증가하여 연면을 따라 전류가 부분적으로 흐르기 때문에 분해율이 감소하였으며 단위전력당 분해율은 3.13%/W로 나타났다.
- 2) 연면 반응기에서 유해물질의 체류시간이 길수록, 그리고 초기농도가 작을수록 충돌주파수가 커져서 분해율은 증가하였다. 방전전극에 대한 영향은 전극의 굵기가 굵을수록 분해율이 증가하여 본 실험의 경우 3mm의 전극을 사용하였을 때 가장 높은 분해율을 나타내었고, 전극의 재질은 각 전극의 용점에 밀접한 관계를 갖고 있었으며 텅스텐을 사용한 경우 가장 높은 분해율을 보여서 구리, 알루미늄의 순으로 분해율이 낮아졌다.

- 3) 기준가스에 따른 CFC-12의 분해실험에서는 기준가스 N₂에서 가장 높게 나타났으며 air, O₂의 순으로 분해율이 낮아졌다.
- 4) CFC-12의 최대 분해율을 나타내는 최대 출력값 즉, 단위전력, 단위시간당 분해량의 최적 에너지는 25.3W이었다.

참 고 문 헌

- 1) 임제빈, "환경화학", 동화기술, 1993.
- 2) 김동술, "대기오염방지공학", 신광출판사, pp. 16~18, 1993.
- 3) M.J. Molina and F.S. Rowland, "Nature", Vol. 249, p. 810, 1974.
- 4) T. Oda, T. Takahashi, H. Motohashi and Masuda, "Decomposition of Chlorofluorocarbon Gaseous Pollutants by Surface Discharge Induced Plasma Chemical Processing", IEEE Trans. on IA, Vol. 29, pp. 787~792, 1993.
- 5) T. Oda, S. Hosogawa and K. Sakakibara, "Decomposition of Gaseous Organic Contaminants by Surface Discharge Induced Plasma Chemical Processing-SPCP", Proc. of IEEE-IAS, pp. 1570~1574, 1992.
- 6) G.E. Vogtlin and B.M. Penetrante, "Pulsed corona discharge for removal of NO_x from flue gas", NATO ASI Series, G. 34, Part A, pp. 187~198, 1993.
- 7) T. Kawasaki, S. Tanaka, T. Ohkubo, S. Akamine, S. Kanazawa, and Y. Nomoto, "The Effect of Sintering Temperature of BaTiO₃ Pellets on NO_x Removal in a Packed-bed Plasma Reactor", 靜電氣學會論文集, 16p, B9, pp. 247~248, 1997.
- 8) A. Harano, T. Nakamura, H. Ohneda, and T. Takarada, "NO reduction by Dielectric Barrier Discharge Reactor consist of Co-axial and Cylindrical Tubes", 靜電氣學會論文集, 16p, B4, pp. 231~232, 1997.
- 9) 日本電氣學會 放電ハンドブック出版委員會編, "放電ハンドブック", 電靜氣學會, 東京, 1973.
- 10) T. Oda, T. Takahashi, R. Watanabe, and S. Kohzuma, "Decomposition of Dilute Trichloroethylene by Non-Thermal Plasma-Frequnc Dependence and Environmental Effect", Proc. of NEDO Symp. on Non-Thermal Discharge Plasma Technology for Air Pollution Control, pp. 49~57, 1997.
- 11) T. Oda, T. Takahashi, R. Yamashita, and T. Ohno, "Non-Thermal Plasma for VOCs Decomposition and NO_x Removal in Flue Gas", Proc. of NEDO Symp. on Non-Thermal Discharge Plasma Technology for Air Pollution Control, pp. 1~14, 1996.
- 12) T. Oda, T. Takahashi, N. Hiroshi and S. Masuda, "Decomposition of Fluorocarbon Gaseous Contaminants by Surface Discharge Induced Plasma Chemical Processing(SPCP) by Using Cylindrical Ceramic Reactor", 靜電氣學會講演論文集, 29a, C1, pp. 1~4, 1991.
- 13) T. Oda, T. Takahashi, H. Nakono and S. Masuda, "Decomposition of Fluoro Carbon Gaseous Contaminants by Surface Discharge-Induced Plasma Chemical Processing", IEEE Trans. Ind. Appl., Vol. 29, No. 4, pp. 787~792, 1993.
- 14) J.A. Dean, "Lange's Handbook of Chemistry", McGRAW-HILL, INC.14th/ed, 1992.
- 15) 우인성, 황명환 and S. Yamaguma, "Decomposition of Hazardous Gaseous Substances by Discharge Plasma", 한국산업안전학회지, Vol. 11, No. 4, pp. 79~83, 1996.