

## 스팀 플라즈마를 이용한 HFCs 분해특성 Decomposition of HFCs using Steam Plasma

김관태 · 강희석 · 이대훈\* · 이성진<sup>1)</sup>  
한국기계연구원 플라즈마연구소, <sup>1)</sup>(주)엔플라

(2012년 9월 18일 접수, 2012년 10월 26일 수정, 2013년 1월 7일 채택)

Kwan-Tae Kim, Hee Seok Kang, Dae Hoon Lee\* and Sung Jin Lee<sup>1)</sup>  
*Department of Plasma Engineering, Korea Institute of Machinery & Materials*  
<sup>1)</sup>*Enpla Technologies, Inc.*

(Received 18 September 2012, revised 26 October 2012, accepted 7 January 2013)

### Abstract

CFCs (Chlorofluorocarbons) and HCFCs (Hydrochlorofluorocarbons) that are chemically stable were proven to be a greenhouse gases that can destroy ozone layer. On the other hand, HFCs (Hydrofluorocarbons) was developed as an alternative refrigerant for them, but HFCs still have a relatively higher radiative forcing, resulting in a large Global Warming Potential (GWP) of 1,300. Current regulations prohibit production and use of these chemicals. In addition, obligatory removal of existing material is in progress. Methods for the decomposition of these material can be listed as thermal cracking, catalytic decomposition and plasma process. This study reports the development of low cost and high efficiency plasma scrubber. Stability of steam plasma generation and effect of plasma parameters such as frequency of power supply and reactor geometry have been investigated in the course of the development. Method for effective removal of by-product also has been investigated. In this study, elongated rotating arc was proven to be efficient in decomposition of HFCs above 99% and to be able to generate stable steam plasma with steam contents of about 20%.

**Key words** : CFCs, HCFCs, HFCs, Greenhouse gas, Steam plasma, Decomposition

### 1. 서 론

CFCs 및 HCFCs 물질은 화학적으로 매우 안정한 화합물로 폭발 및 인화의 위험이 없고 인체에도 무해하여 냉장고 및 에어컨을 포함한 냉동 공조기기의

냉매를 비롯하여 발포제, 세정제 및 분사제 등으로 널리 사용되어 왔다. 그러나 이들 물질이 대기에 누출될 경우 오존층을 파괴하고 지구온난화에 영향을 미치는 환경오염물질로 판명됨에 따라 (Molina and Rowland, 1974), 국제환경기구인 UNEP을 중심으로 1987년에 몬트리올 의정서 (Montreal Protocol)를 제정하여 전 세계적으로 (H)CFCs 사용 및 생산의 규제에 대한 법적 기준의 틀을 마련하였다.

그러나 이들 물질의 대체물질로 개발된 HFCs는

\*Corresponding author.  
Tel : +82-(0)42-868-7406, E-mail : dhlee@kimm.re.kr

염소성분이 없어서 오존층 파괴에는 영향이 없으나 CO<sub>2</sub> 대비 온난화 지수가 약 1,300에 달해 궁극적으로 감축이 요구되는 물질로서, 교토 의정서 (Kyoto Protocol) 6가지 basket 규제물질에 포함되어 있는 상태이다.

우리나라에서는 자동차 에어컨 및 냉장고 냉매 등이 이미 1996년 이후에 프레온가스의 대체품으로 불리는 HFCs 계열의 R-134a (1,1,1,2-Tetrafluoroethane, CH<sub>2</sub>FCF<sub>3</sub>)로 전량 대체가 이루어진 상황이며, 연 6천톤 규모가 사용되고 있는 것으로 알려지고 있다.

따라서 이들 물질의 생산 및 사용에 대한 규제가가속화되고 있으며, 대체물질 개발이나 폐 냉매에 대한 처리기술연구 또한 활발히 진행되고 있다. 이들 폐 냉매에 대한 처리기술로는 1) 열분해법 (Wang *et al.*, 1998), 2) 촉매산화법 (Bonarowska *et al.*, 2001), 그리고 3) 플라즈마를 이용한 공정 (Watanabe and Tsuru, 2008; Kossyi *et al.*, 2001; Glocker *et al.*, 2000; Murphy and McAllister, 1998) 등이 알려져 있으며, 열분해법은 고온의 로에서 열적 분해를 도모하는 기술로서 대용량의 가스를 처리하는 경우에 유리하며, 촉매산화법은 촉매 반응을 통해 로 보다 상대적으로 저온 조건에서 화학적 처리를 하는 기술로서 촉매 피독 및 탄소에 의한 촉매표면의 오염 문제로 인해 실용화 사례는 잘 알려져 있지 않은 실정이다. 이에 비해 플라즈마에 의해 발생하는 고온, 고 반응성 분위기에서 처리되는 플라즈마 공정은 소규모 처리용량에 적절하고 반응 부산물이 적은 장점으로 인하여, (H)CFCs 또는 HFCs를 처리하기 위한 뛰어난 후보 기술로서 대두되고 있으나, 경제성을 제고하기 위한 공정분석, 플라즈마 발생기술 및 고효율 처리기술개발이 필요한 실정이다.

국내의 경우 플라즈마를 이용하여 (H)CFCs 및 HFCs 처리기술을 상용화시킨 사례는 없으며, 폐 자동차의 냉매처리에 대해 현대자동차의 경우 자동차 폐차 잔재물 (Automotive Shredder Residues, ASR) 처리를 위한 용융로를 활용하는 기술이 시도되었으나 처리성능이나 환경적합성 등이 아직 잘 알려져 있지 않으며, 기존 HFCs 제거기술의 경우, 2005년 울산화학의 자회사 퍼스텍 (FIRSTEC)이 HCFCs 생산시 발생하는 부산물인 HFC23을 일본 이네오스 (INEOS)사의 열분해 기술을 이용해 연간 120톤 규모를 소각하는 설비를 개발한 실적이 있다. 그리고 최근 환경

부와 현대·기아차간 폐 자동차로부터 금속자원을 확보하고 냉매를 회수하여 온실가스를 줄이기 위해 “폐 자동차 자원순환체계 선진화 시범사업”을 추진하기로 합의하여, 이 중 폐 냉매는 적정하게 회수하여 회수된 냉매는 제조사가 처리업체를 통해 안전하게 처리할 수 있도록 하는 노력들을 하고 있다.

본 연구에서는 HFCs 냉매 중 R-134a (제조사: Dongyue, 중국)를 대상으로 스팀 플라즈마를 이용한 플라즈마 스크리버 기술개발을 위해 수분공급량, AC 전원공급장치의 주파수, 반응기 형상 등 다양한 변수들에 따른 반응 특성을 분석하고 최적의 분해 공정을 수립하였다.

## 2. 스팀 플라즈마 공정

### 2.1 회전 아크 반응기

본 연구에 사용된 플라즈마 반응기는 기존의 회전 아크 반응기 (Lee *et al.*, 2007)를 기반으로 제작되었다. 기존 회전 아크 반응기는 수십 L/min 규모의 반응물 처리에 유리하도록 개발되어 유량이 증가되면 방전이 불안정해지는 한계가 있다. 하지만, 본 연구에서 제안된 신장형 회전 아크 반응기는 후류에 목 (d, throat)을 설치하여 아크의 고정 및 집중을 유도하고 고온의 열적 환경을 형성하여 안정적인 방전 및 고온의 열적 환경을 제공, 수백 L/min 급의 반응물 유량에서도 안정적으로 방전을 유지할 수 있도록 개발되었다.

그림 1에 제시된 바와 같이 플라즈마 반응기는 원뿔 형상의 내부 전극부와 원통형의 외부 전극부로 구성되며, 절연을 위해 원형의 세라믹 평판이 두 전극부를 연결한 형태이다. 여기서 고전압 전극으로 이용되는 내부전극은 열전자 방출 (thermionic emission)에 의해서 방전이 유지되는 부위로, 열전자 방출을 극대화하고 용융온도가 높아 전극침식에 강한 텅스텐 (W)을 음극의 재료로 사용하였다.

최초의 아크발생은 전극간 거리가 가장 가까운 a~b 지점에서 시작되며, 발생한 아크는 방전가스의 유동을 따라 후류로 이동하여 c~d 지점에서 안정된 후진 아크 컬럼을 형성하게 되며, 반응물 유동에 의해 일정 길이의 아크선이 회전을 하게 되는 회전아크 (rotating arc) 특성을 보인다.

이와 같은 신장 회전아크 반응기 (elongated rotating

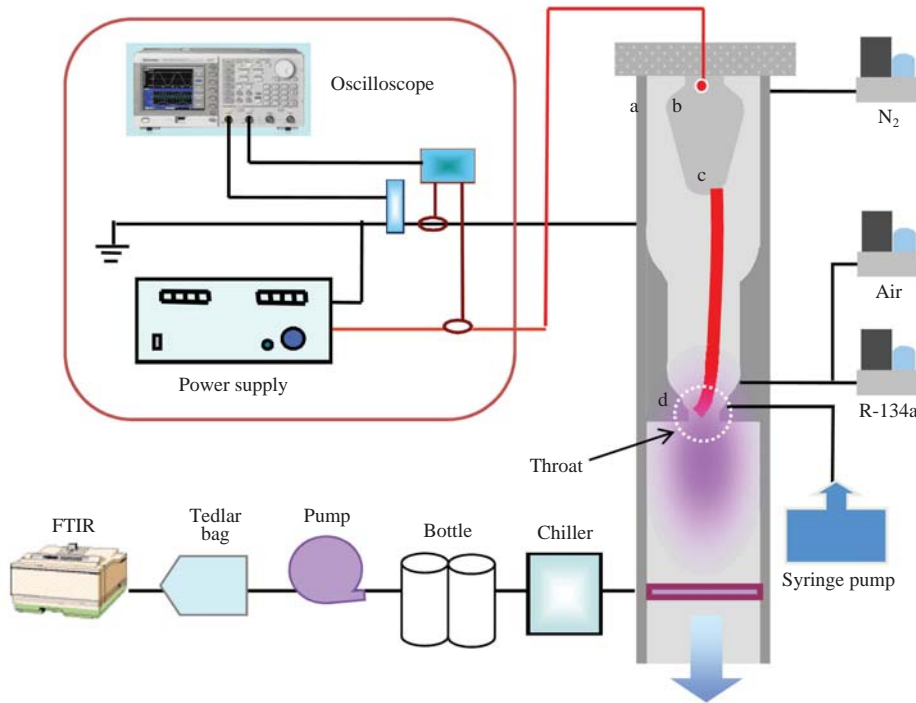


Fig. 1. Photograph of the experimental setup.

arc reactor)는 아크 길이가 길어서 고전압 운전이 가능한 구조로, 반응기내 아크 컬럼의 이러한 거동은 글라이딩 아크(gliding arc)의 방전특성과 매우 유사해서, 기존의 DC 아크 토치(arc torch) 보다 상대적으로 전자온도는 높고, DBD (Dielectric Barrier Discharge) 또는 펄스 코로나(pulse corona)보다 플라즈마 가스 온도는 높아 전자에 의한 플라즈마 화학반응(plasma chemistry)과 열 화학반응(thermo chemistry)을 동시에 이용할 수 있는 장점이 있다(Kim *et al.*, 2009).

또한 이러한 플라즈마 화학반응과 열화학반응의 상대적인 비를 조절함으로써 최적의 반응공정 확립이 가능하여 폐 냉매나 PFCs (Perfluorocompounds) 분해와 같이 고온 분위기가 요구되는 공정 등에 효율적으로 이용할 수 있을 것으로 판단된다.

신장 회전 아크의 경우 아크가 의도된 접지부(d)에 부착되지 않고 탈착되어 a와 d 사이의 반응기 내벽에 부착될 수 있는데, 이 경우 방전시의 최고 전압이 하강하며 변화하게 된다. 이러한 조건을 불안정한 방전 상태로 정의할 수 있는데, 통상 전체 방전 모니

터링 시간의 5% 이내에서 이러한 아크 탈착이 발생하는 경우를 안정적인 방전으로 정의하였다.

### 2.2 스팀 플라즈마 공정

플라즈마 열분해를 이용하여 폐 냉매와 같은 난분해성 가스의 처리공정에서 연구의 핵심은 반응 부산물의 생성을 억제하면서 소요전력을 줄여 경제성을 확보하는 일이라 할 수 있다. 이는 아래 식(1)과 같이 초기 분해과정에서 발생하는 F를 capture할 수 있는 H, OH 등의 화학종을 공급함으로써 해결할 수 있는데(Narengerile *et al.*, 2009; Watanabe and Tsuru, 2008; Kim and Park, 2008; Ohno *et al.*, 2007; Yu *et al.*, 2006), 이들 화학종은 아래 반응식(2)~(4)와 같은 경로를 통해 물을 공급하여 제공할 수 있다(Sekine *et al.*, 2011; Wang *et al.*, 2010).



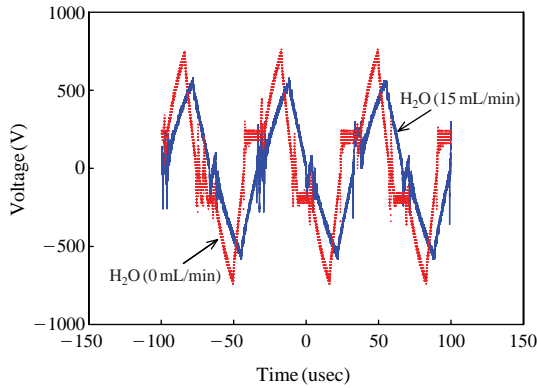


Fig. 2. Comparison of voltage waveform with and without steam.

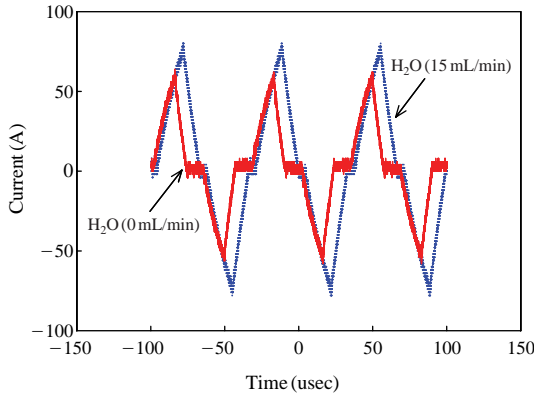
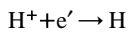
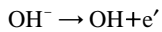
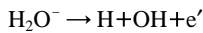


Fig. 3. Comparison of current waveform with and without steam.



이와 같이 스팀을 이용한 플라즈마 발생은 스팀으로부터 H 소스 획득을 비롯하여, 수증기 부피만큼 방전가스량 절감 효과와 N<sub>2</sub> 대비 수증기의 엔탈피가 높아 고온가스 분위기 유지에 효과적인 열원 (heat source) 역할을 기대할 수 있다 (Kim and Park, 2008; Kim *et al.*, 2003). 그러나 스팀은 통상 electro negative 한 성질로 인해 플라즈마 발생을 불안정하게 하는 특

성 또한 존재한다. 특히 물의 공급이 과다하거나 충분히 기화되지 않고 반응기 내부로 공급될 경우 방전 안정성이 저하될 수 있으므로, 적정량의 물을 공급하면서 충분히 기화될 수 있도록 주입위치 및 주입방법 등의 최적화가 요구된다.

본 연구에서는 이를 고려하여 우선 스팀이 공급되는 조건에서 플라즈마의 방전안정성을 알아보았다.

그림 2와 3은 전체 가스유량이 175 L/min, 방전전력 10 kW 수준에서 수분 유무에 따른 방전전압 및 전류특성을 나타낸 그림이다. 수분은 폐 냉매 (또는 공기) 공급 후 직후, 수축부 (d)에 설치된 별도의 홀을 통해 공급되며, 이 때 공급되는 수분은 방전에 따른 반응열에 의해 작은 원통형의 챔버 안에서 완전 기화되어 반응기 안으로 유입되게 되는데, 15 mL/min의 경우 가스 상태의 부피기준으로 전체 가스유량 (175 L/min)의 약 10% 수준에 해당하는 유량이다.

실험결과 수분공급 시 방전전압은 감소하고 방전전류 값이 증가하나, 전반적인 방전특성에는 큰 변화가 없는 것으로 나타났다. 그리고 파형의 시간에 따른 변화의 정도는 전류파형이 전압파형에 비하여 보다 안정적으로 유지되었으며, 이 후의 폐 냉매 열분해 실험 중 수분공급에 따른 문제점은 발생하지 않았다.

### 3. 실험 방법

#### 3.1 실험장치

냉매처리를 위한 실험장치는 그림 1에 나타난 바와 같이 반응기를 중심으로 가스 공급부와 전력공급 및 계측장치, 그리고 시료전처리 장치와 수분공급 장치인 주사기 펌프 (syringe pump)로 구성되었다. 처리 가스는 시료 전처리장치인 칠러 (chiller) 통과시켜 HF 또는 F<sub>2</sub>와 같은 부식성 성분을 세정하고, 시료에 포함된 수분을 제거하기 위해 여러 단계의 공병 (bottle) 등을 거친 후, 시료를 25 리터 용량의 샘플링 백 (tedlar bag)에 채취하여 일정비율로 질소와 희석하여 FTIR (BRUKER, Vector 33)로 분해 특성을 알아보았다.

또한 스펙트럼에서 수분 픽 (peak)과의 상호 간섭으로 확인이 어려운 NO<sub>x</sub>의 경우는 별도의 전용 계측기 (VarioPlus, MRU AIR)를 사용하여 측정하였으며, 전원공급 장치는 주파수 15~20 kHz, max. 20 kW

**Table 1. Experimental conditions.**

Power [kW]	Frequency [kHz]	N <sub>2</sub> [L/min]	Air [L/min]	R-134a [L/min]	Total flow [L/min]	R-134a conc. [%]	Water [mL/min]
10	15	142.5	25	7.5	175	4.3	0
							2.5
							5
							7.5
							10
11	15	142.5	60	15	217.5	6.9	10
	17						
	20						
14	15	120	60	15	195	7.7	20

용량의 AC 전원을 사용하였고, 공급된 전력은 오실로스코프(Tektronix TDS 5054B)로 계측하였다.

그리고 모든 가스의 공급은 질량유량계 (Mass Flow Controller, MFC)를 이용하여 조절하였으며, 수분은 주사기 펌프를 이용하여 수축부에 설치된 물 공급 포트를 통해 실험조건에 따라 0~20 mL/min 범위에서 일정유량 공급하였다. 이때 공급된 수분은 수축부에 설치된 원통형의 작은 챔버(chamber)에서 플라즈마 반응기의 반응열에 의해 가열되어, 결국 기화된 가스 상태로 반응기 내부로 유입되게 된다.

**3. 2 실험방법**

폐 냉매처리를 위한 주요 실험항목으로는 1) 수분 공급에 따른 스팀 플라즈마 방전 안정성, 2) 스팀 플라즈마를 이용한 처리효율 및 부산물 제어특성, 3) 처리가스 농도 및 방전전원의 주파수 변화에 따른 분해특성, 4) 반응기 형상 개선에 따른 분해성능 평가 등이며, 처리 냉매로는 미국, 유럽(EU), 일본은 물론 우리나라에서도 자동차 에어컨 및 냉장고 냉매 등에 주로 쓰이는 R-134a를 대상으로 실험을 수행하였다.

각 실험 조건은 소비전력 최적화를 위한 적정 농도, 실험 가능한 전원 장치 운전 범위, 등을 고려하여 냉매 농도의 경우 4.3~7.7% 범위에서 평가를 수행하였고, 방전 전력은 10~14 kW 범위, 그리고 방전 주파수는 15~20kHz 범위에서 평가하였다. 전체적인 평가 조건은 표 1에 제시되어 있는 바와 같다. 모든 실험 조건에서 부산물의 발생 및 제거를 위한 평가도 함께 수행되었다.

**4. 결과 및 고찰**

**4. 1 반응 특성 및 처리 효율**

본 연구에서 개발한 회전아크 반응기는 낮은 전력 공급조건에서는 방전이 비정상(non-steady) 상태로 유지되다가 일정 전력 값 이상의 공급 조건에서는 반응기에 안정적으로 연속방전이 형성된다. 안정적인 방전이 유지되는 조건은 방전 기체 공급 조건에 따라 변하나, 본 실험에 사용된 유량 조건에서는 대략적으로 10kW 전후 조건에서 안정화된다. 아크 발생이 안정화되면, 반응기 내의 열적 반응 분위기가 급속히 형성되어 처리대상 냉매는 99% 이상 제거가 된다. 이러한 과정은 불연속적이며, 때문에 안정적인 방전을 얻는 것이 냉매 처리 공정에서 가장 중요한 목적이 된다. 이 과정에서 반응에 영향을 주는 여러 인자들 중 수분의 공급, 유로 개선 등 대부분의 인자들은 주로 부산물의 생성에 영향을 미치게 된다.

그림 4는 질소 바탕가스에 R-134a가 4.3% 수준으로 혼합되도록 유량을 조절하여 전체가스유량 175 L/min(질소 142.5, R-134a 7.5, 공기 25), 방전전력 10 kW 수준에서 수분공급 유량별 분해특성을 비교한 결과이다. 질소가 바탕가스인 경우 검댕이 반응 부산물로 발생되므로, 이를 태우기 위해 공기를 첨가제로 일부 공급하게 된다.

실험결과 플라즈마 열분해 반응 후 미량의 CO, CO<sub>2</sub> 및 NO<sub>x</sub>가 반응물로 생성되며, 특히 CF<sub>4</sub>와 같은 난 분해성 가스의 발생을 확인할 수 있다. 이때 발생되는 CF<sub>4</sub>는 대표적인 지구 온난화 물질로서 분해에 많은 에너지를 필요로 하는 화학적으로 매우 안정된

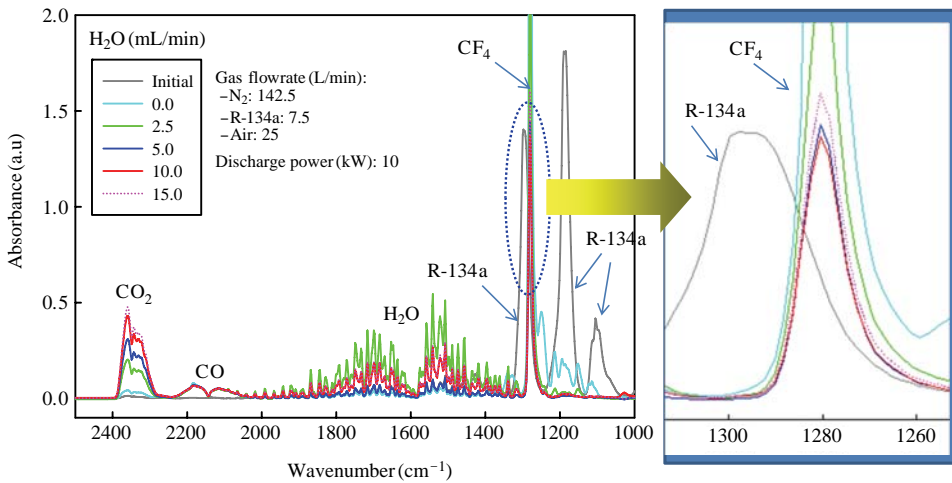


Fig. 4. Change of by-product with varying amount of steam supply. The result shows generation of CF<sub>4</sub> as a by-product (R-134a: 7.5 L/min).

화합물 중의 하나이다. 본 실험결과 10 kW 소요전력에서 R-134a는 모든 경우에 99% 이상의 분해율을 얻을 수 있었으며, 스펙트럼에서 보는 바와 같이 반응 부산물인 CF<sub>4</sub>의 경우도 수분공급량 증가에 따라 점차 감소하는 것으로 나타났다. 그러나 본 실험 조건에서는 수분공급량이 15 mL/min 이상의 경우, 오히려 CF<sub>4</sub>의 발생농도가 10 mL/min의 경우보다 증가하는 것으로 나타났는데 (Lee and Chun, 2010), 이는 electro negative한 물의 특성과 물에 의한 엔탈피 손실이 조건에 따라 반응에 부정적인 역할을 할 수 있음을 의미한다.

또한 그림 5는 질소 바탕가스에 R-134a가 6.9% 수준으로 혼합되도록 유량을 조절하여 전체유량 207.5 L/min (질소 142.5, R-134a 15, 공기 60), 방전전력 11 kW (주파수 15 kHz) 수준에서 수분공급 유량별 분해 특성을 비교한 결과이다 (그림 4의 실험조건 대비). 방전가스인 질소의 유량을 변화시키지 않고 처리냉매의 양을 2배로 증가하였으며, 이에 따라 산화제의 공급량만 동시에 증가시켰다.

실험결과 처리 냉매의 유량이 2배 증가하였음에도 불구하고 소요전력만 10% 증가한 상태에서 그림 5의 결과와 같이 부산물인 CF<sub>4</sub>의 발생량이 수분 공급량에 따라 현저히 감소하였으며, R-134a도 99% 이상 분해되었다.

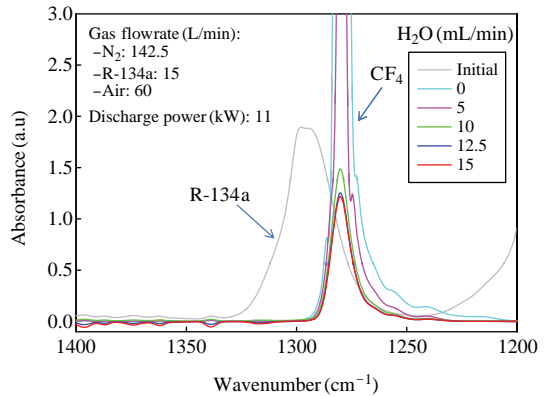


Fig. 5. Change of product with varying amount of steam supply in the case of high concentration of reactant (R-134a).

냉매 농도 4.3% 수준에서 99% 이상 제거된 그림 4의 결과와 냉매 농도 6.9%로 공급된 처리 조건인 그림 5의 결과를 비교해 보면 냉매는 농도가 123% 증가한 조건에서 99% 이상 제거를 위해 추가로 필요한 소요 전력은 10% 정도 선에 불과한 것을 알 수 있다. 이는 냉매의 농도를 농축해서 처리할 경우 훨씬 경제적으로 처리할 수 있다는 것을 의미한다.

효율적인 고농도 처리가 가능하다는 것은 폐냉매

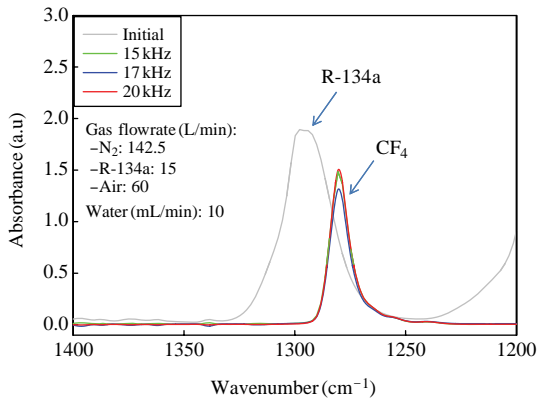


Fig. 6. Comparison of CF<sub>4</sub> generation according to the electric frequency.

의 처리 공정에서 직접적인 플라즈마 경로, 즉 전자와의 충돌에 의한 냉매 분해가 차지하는 비중보다 고온의 열적 활성화가 차지하는 비중이 훨씬 높다는 것을 의미한다. 즉 플라즈마 반응기의 개발이 플라즈마 활성화종의 농도를 높이는 것보다, 아크에 의한 열 전달로 보다 높고 균일한 고온의 반응장을 형성하는 것을 목표로 해야 한다는 것을 의미한다 (Kim *et al.*, 2009).

다음으로 물 공급 유량이 반응 특성에 미치는 영향으로는 처리가스의 재결합이나 부산물 생성역제에 필요한 수분은 처리냉매의 유량이 증가함에 따라 최적 공급유량도 증가하는 것으로 나타났다. 그림 4에서 처리냉매 7.5 L/min의 경우에는 10 mL/min 수준에서 CF<sub>4</sub> 생성농도가 가장 낮게 나타났으나, 처리냉매 유량이 15 L/min으로 증가한 그림 5의 경우에는 15 mL/min 수준이 최적 공급유량으로 나타났다. 이는 적정 유량의 물은 F 포획을 통한 HF 생성에 필요하지만 그 이상의 물 공급은 반응 엔탈피 저하 및 방전 불안정성 등 부정적 요인으로 작용하게 되기 때문으로 판단된다.

한편 그림 6은 그림 5와 동일한 실험조건에서 수분공급량을 10 mL/min으로 일정하게 유지한 상태에서 전원공급 장치의 주파수 변화에 따른 실험결과로서, 부산물인 CF<sub>4</sub>의 분해특성을 비교하였다.

결과에서 보는 바와 같이 냉매의 경우 주파수 변화에 상관없이 안정적 방전 조건이 형성되면 99% 이상 제거가 되었다. 다만, 주파수 변화에 따라 부산

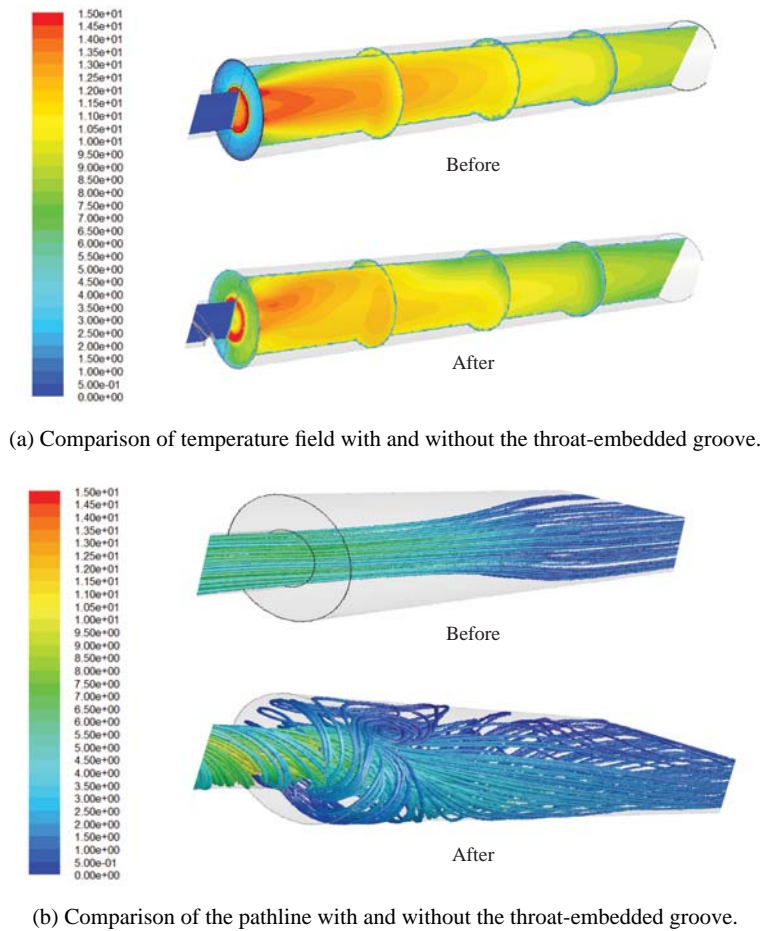
물로 발생하는 CF<sub>4</sub>의 분해특성이 미약하게 변화가 있는 것으로 나타났다. 하지만 비교된 주파수 영역이 15~20 kHz로 비교적 좁고 수분공급량도 최적이지 아니었음을 고려하면, 보다 넓은 주파수 범위에서는 어느 정도 부산물 발생량에 대한 제어 가능성이 있을 것으로 예상된다.

본 연구에서 개발한 아크 반응기는 방전 기체가 회전 유동을 하면서 목(throat) 부를 거쳐 고온 반응부(확대부)로 유입된다. 그러나 아크 신장부와 목부를 지나면서 회전성분은 거의 사라지고 단순 노즐 유동과 유사한 형태로 분출되므로 확대부 영역에서 중심축과 반응 공간 가장자리 사이에 비교적 큰 온도 구배가 존재하게 된다. 이러한 온도 구배는 상대적인 저온영역을 형성하여 확대부의 반응 효율을 저하시키는 한 요인으로 작용할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 확대부 영역의 균일한 온도 분포와 효율적 공간 활용을 위해 목 부에서 확대부로 분출 시에 반응 기체가 횡 방향 속도 성분을 가질 수 있도록 목부에 나선형 홈(helical groove)을 형성하여 유동의 회전을 도모하였다.

그림 7은 이와 같은 나선형 홈의 유무에 따른 확대부내의 온도 및 속도분포의 변화를 평가하기 위하여 FLUENT code를 이용하여 수치계산을 수행한 연구결과이다 (Kim *et al.*, 2010). 온도장의 계산결과로서 나선형 홈이 없는 경우, 목 출구의 가장자리 부근에 낮은 온도영역이 존재하는 것으로 나타났으나, 나선형 홈이 있는 경우에는 이러한 고온영역의 온도구배가 상당히 완화되어 상대적으로 균일한 온도분포를 보이는 것으로 나타났으며, 회전유동의 특성 또한 확대부의 가장자리까지 분포하는 것으로 나타났다.

그림 8은 수축부에 실제 나선형 홈 형상을 둔 반응기를 이용하여 소비전력 별 부산물인 CF<sub>4</sub> 제거율의 차이를 비교한 실험결과로서, 14 kW의 전력에서 처리냉매는 물론 부산물인 CF<sub>4</sub>가 급격하게 119 ppm 수준으로 분해될 수 있음을 확인하였다. 나선형 홈이 없는 반응기의 경우에는 19 kW의 소비전력에서도 CF<sub>4</sub>를 완전히 분해할 수 없었으나(그림 11 참조), 이와 같이 나선형 홈 형상을 도입함으로써 14 kW 전력에서 부산물 제거가 가능하였으며, 이는 분해반응이 아크 반응기의 확대부 내에서 지배적으로 이루어짐을 나타내는 증거라 할 수 있다.

본 연구 결과 부산물을 포함한 폐 냉매의 처리효



(a) Comparison of temperature field with and without the throat-embedded groove.

(b) Comparison of the pathline with and without the throat-embedded groove.

Fig. 7. Variation of thermo-fluidic characteristics by adopting the throat-embedded groove (Kim K.-T. et al., 2010).

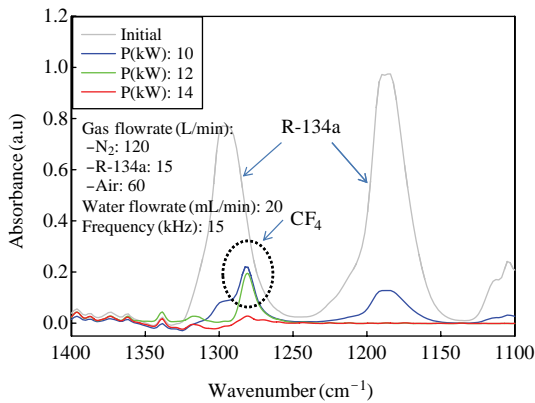


Fig. 8. Effect of the throat-embedded groove on  $CF_4$  decomposition.

율이 단위 질량 대비 소요전력을 의미하는 에너지 효율 (Energy Efficiency, MJ/kg) 기준으로 12.3 MJ/kg 으로 나타났으며, 이는 Nagoya 연구소에서 DC arc를 이용하여 R-134a를 처리한 조건인 13.0 MJ/kg보다 우수한 것으로 평가된다(Ohno et al., 2007).

#### 4.2 부산물 발생특성 및 제어

그림 9는 R-134a 분해 시 바탕(방전)가스에 따른 부산물 발생특성을 나타낸 실험결과이다. 바탕가스가 공기인 경우에는  $NO_x$  또는  $CO_2$ , CO와 같은 가스상 부산물이 생성되며, 질소가 바탕가스인 경우에는 가스상 부산물은 생성되지 않으나 다량의 검댕(soot)이 분해공정 시에 발생하였다.  $NO_x$ 는 바탕가스의 질



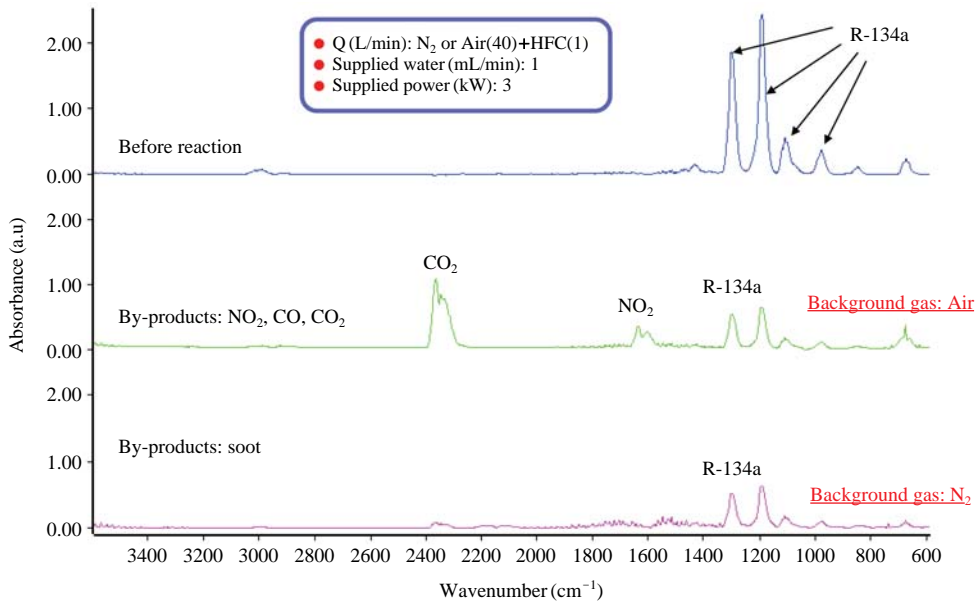


Fig. 9. FTIR spectrum on the comparison of byproducts according to the different background gas.

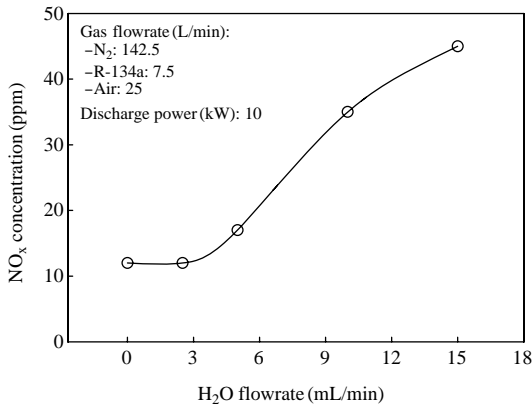


Fig. 10. Characteristics of generation on NO<sub>x</sub> with varying amount of H<sub>2</sub>O supply.

소 N과 스팀발생을 위해 공급한 물의 O가 결합해 발생하게 되며, CO, CO<sub>2</sub>의 경우 냉매의 탄소 C와 물의 O가 결합하여 발생하게 된다.

따라서 본 연구에서는 질소가 바탕가스인 경우에 아크 토치의 전극에 대한 내구성 확보 측면에서도 유리한 점을 고려하여 질소를 바탕가스로 선정하였으며, 이때 발생하는 검댕을 연소시키기 위해 최소한

의 공기를 첨가제로 공급하여 산화 처리하였다. 첨가제로 공급되는 공기는 바탕가스와 같은 경로로 공급될 경우, 전극의 침식을 촉진시키는 점을 고려하여 수축부 (d) 직전에 폐 냉매와 함께 공급하였다.

그림 10은 그림 4의 실험에서 NO<sub>x</sub> 농도를 측정된 결과로서, 수분공급량이 증가함에 따라 NO<sub>x</sub>의 농도는 증가하나, 10~50 ppm(산소농도 4% 기준) 수준으로 폐기물, 폐가스 처리용 소형 소각로의 배출기준이 100 ppm인 점을 고려하면 높은 수준의 발생농도는 아닌 것으로 나타났다. 하지만 과도한 NO<sub>x</sub>의 발생을 최대한 방지하면서 물 공급의 효과를 최적화하기 위한 반응 최적화가 요구된다.

실제 플라즈마를 이용한 폐 냉매 처리 공정에서 냉매의 분해는 안정적 방전이 형성되는 정도의 열적 환경이면 99% 이상 분해가 된다. 다만 이 과정에서 반응 변수들의 제어를 통해 부산물로 발생하는 CF<sub>4</sub>가 어느 정도 제거될 수 있는가 하는 점이 본 공정 개발에서의 핵심기술이 된다. 실제 CF<sub>4</sub>는 매우 안정한 물질이며 소각 등의 방법을 통해서도 제거가 어려운 온실가스이기 때문이다. 그림 11에 제시한 바와 같이 냉매 제거를 위해서는 11kW 이하 수준의 전력 사용으로도 99% 제거가 가능하지만, CF<sub>4</sub>의 제거를

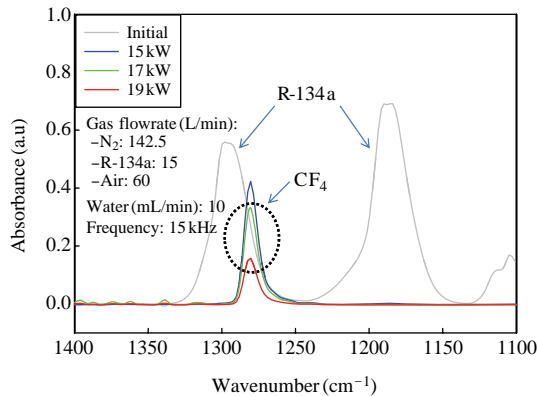


Fig. 11. Change of by-product with varying discharge power.

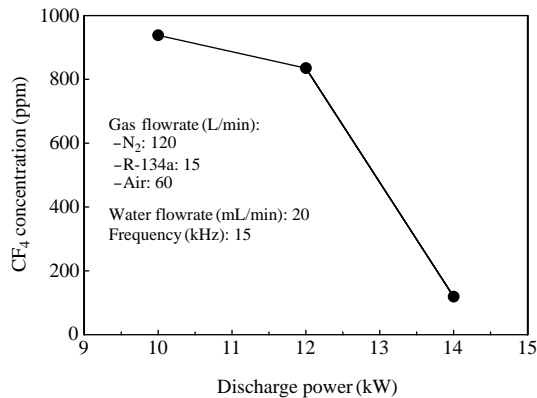


Fig. 12. Change of by-product (CF<sub>4</sub>) with varying discharge power.

위해 추가적으로 전력이 공급되어야 함을 알 수 있다.

그림 12는 그림 8의 실험결과에서 CF<sub>4</sub> 농도변화를 나타낸 정량적 결과로서, 초기 R-134a의 농도가 7.7%의 고농도이고, 이에 따라 생성될 수 있는 CF<sub>4</sub> 농도 또한 매우 높을 것으로 예상되므로, 투입전력의 상당 부분이 CF<sub>4</sub> 분해에 소요되는 것으로 생각되며, 실험결과를 통해 특정전력 이상에서 CF<sub>4</sub> 분해가 급격하게 이루어짐을 알 수 있었다.

이상의 결과들을 통해 폐 냉매 처리를 위한 플라즈마 공정에서는 냉매의 제거와 더불어 CF<sub>4</sub>와 같은 부산물을 최소화하기 위한 기술개발이 필요하였고, 실제 물 공급량, 반응기 형상 변화를 통한 유동제어,

주파수 조정 등을 통해 반응 효율을 최적화 할 수 있음을 규명 하였다.

## 5. 결 론

스팀 플라즈마를 이용한 폐 냉매 처리연구의 핵심은 반응 부산물의 생성을 억제하면서 소요전력을 줄여 경제성을 확보하는 일이다. 본 연구에서 제시한 회전 아크 반응기를 이용한 공정에서는 매우 높은 농도(7.7%)에서의 폐 냉매 처리가 효율의 저하나 추가적인 전력소모 없이 가능함을 보였고, 부산물인 CF<sub>4</sub>의 처리에 있어서도 비교적 저 농도의 CF<sub>4</sub>를 제거하기 위한 공정에서의 효율과 유사한 90% 이상의 제거가 가능함을 확인하였다.

- (1) R-134a 처리 과정 중 발생하는 F 성분을 HF로 고정하기 위해 공급하는 수분에 의한 방전 불안정성은 본 연구의 공급범위 (0~20 mL/min)에서는 발생하지 않았다.
- (2) 본 연구의 실험조건에서는 수분의 공급량과 무관하게 R-134a는 99% 이상 분해되는 것으로 나타났다. 이때 부산물로 생성되는 CF<sub>4</sub> 농도는 수분 공급량에 따라 감소하는 경향을 보이다 특정 공급유량 이상이 되면 다시 증가하는 것으로 나타났다. 또한 NO<sub>x</sub>의 경우는 수분공급량에 따라 증가하는 것으로 나타났다.
- (3) 반응조건 및 공급전력을 크게 변화시키지 않고 R-134a의 농도를 2배 증가시킨 실험결과, 농도에 따른 분해율의 차이는 크게 나타나지 않았다. 또한 전원공급장치의 주파수 변화에 따른 CF<sub>4</sub> 생성 농도는 비교 주파수 영역(15~20 kHz)에서는 뚜렷한 경향을 보이지 않았다.
- (4) 회전 아크 반응기의 수축부에 나선형 홈 형상을 둔 반응기를 이용한 R-134a 처리결과, 14 kW의 전력에서 처리냉매는 물론, 부산물인 CF<sub>4</sub>가 획기적으로 분해될 수 있음을 확인하였다.
- (5) 이상의 결과를 통해 회전 아크 반응기를 이용하여 플라즈마 스크러버 시스템을 구성하면, (H)CFCs 또는 HFCs와 같은 폐 냉매는 물론, 반도체 공정용 가스로 많이 사용되는 PFCs 가스들을 반응 부산물의 생성을 최소화하면서 낮은 소요전력으로

효율적 처리가 가능할 것으로 판단된다.

## 감사의 글

이 연구는 중소기업청의 지원을 통한 미래선도과제와 한국기계연구원의 주요사업으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## 참고 문헌

- Bonarowska, M., B. Burda, W. Juszycka, J. Pielaszek, K. Kowalczyk, and Z. karpinski (2001) Hydrodechlorination of  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  (CFC-12) over Pd-Au catalysts, *Applied Catalysis B-Environmental*, 35, 13-20.
- Glocker, B., G. Nentwig, and E. Messerschmid (2000) 1-40 kW steam respectively multi gas thermal plasma torch system, *Vacuum*, 59, 35-46.
- Kim, D.-Y. and D.-W. Park (2008) Decomposition of PFCs steam plasma at atmospheric pressure, *Surface & Coating Technology*, 202, 5280-5283.
- Kim, K.-T., D.-H. Lee, J.-O. Lee, M.-S. Cha, and Y.-H. Song (2009)  $\text{CF}_4$  Treatment Using an Elongated Arc Reactor, 19<sup>th</sup> International Symposium Plasma Chemistry, P1.3.20.
- Kim, K.-T., D.-H. Lee, J.-O. Lee, M.-S. Cha, and Y.-H. Song (2010)  $\text{CF}_4$  Treatment Characteristics using an Elongated Arc Reactor, *J. KOSAE*, 26(1), 85-93. (in Korean with English abstract)
- Kim, S.-W., H.-S. Park, and H.-J. Kim (2003) 100 kW steam plasma process for treatment of PCBs (polychlorinated biphenyls) waste, *Vacuum*, 70, 59-66.
- Kossyi, I.A., V.P. Silakov, and N.M. Tarasova (2001) Combustion of methane-oxygen and methane-oxygen-CFC mixtures initiated by a high current slipping surface discharge, *Plasma Physics Reports*, 27, 715-725.
- Lee, C.-H. and Y.-N. Chun (2010) Development of a Plasma Water jet Scrubber for the Reduction of PFCs, *J. KOSAE*, 26(6), 624-632. (in Korean with English abstract)
- Lee, D.-H., K.-T. Kim, M.-S. Cha, and Y.-H. Song (2007) Optimization scheme of a rotating gliding arc reactor for partial oxidation of methane, *Proc. Comb. Inst.*, 31, 3343-3351.
- Molina, M.J. and F.S. Rowland (1974) Stratospheric sink for chlorofluoromethanes : chlorine atom catalyzed destruction of ozones, *Nature*, 249, 810-812.
- Murphy, A.B. and T. McAllister (1998) Destruction of ozone-depleting substances in a thermal plasma reactor, *Applied Physics Letters*, 73(4), 459-461.
- Narengerile, H. Saito, and T. Watanabe (2009) Decomposition of tetrafluoromethane by water plasma generated under atmospheric pressure, *Thin Solid Films*, 518, 929-935.
- Ohno, M., Y. Ozawa, and T. Ono (2007) Decomposition of HFC134a Using Arc Plasma, *International Journal of Plasma Environmental Science & Technology*, 1(2), 159-165.
- Sekine, Y., M. Haraguchi, M. Matsukata, and E. Kikuchi (2011) Low temperature steam reforming of methane over metal catalyst supported on  $\text{CexZr}_{1-x}\text{O}_2$  in an electric field, *Catalysis Today*, 171, 116-125.
- Wang, H.P., S.H. Liao, K.S. Lin, Y.J. Huang, and H.C. Wang (1998) Pyrolysis of PU/CFCs wastes, *Journal of Hazardous Materials*, 58, 221-226.
- Wang, Y.F., Y.S. You, C.H. Tsai, and L.C. Wang (2010) Production of hydrogen by plasma-reforming of methanol, *Int. J. Hydro. Energy*, 35, 9637-9640.
- Watanabe, T. and T. Tsuru (2008) Water plasma generation under atmosphere pressure for HFC destruction, *Thin Solid Films*, 516, 4391-4396.
- Yu, H., E.M. Kennedy, A.A. Adesina, and B.Z. Dlugogorski (2006) A review of CFC and halon treatment technologies-The nature and role of catalysts, *Catalysis Surveys from Asia*, 10(1), 40-54.