

클로로벤젠의 분해를 통한 카본블랙의 생산

김정숙, 박용규, 박동화*
 인하대학교 화학공학과
 (dwpark@inha.ac.kr*)

Production of Carbon Black through Decomposition of Chlorobenzene

ZhenShu Kim, Yong-Kyu Park, Dong-Wha Park
 Department of Chemical Engineering, Inha University
 (dwpark@inha.ac.kr*)

서론

최근 인구의 도시 집중과 산업의 발달 등에 따라 각종 생산제품의 질적 양적 증가는 물론 생활의 편의성 추구로 1회용품의 사용증가, 인스턴트식품의 이용증대, 생활수준의 향상 등에 따라 발생하는 폐기물은 양적으로나 질적으로 다양화되고 있으며, 이로 인한 환경오염과 폐기물의 처리문제는 국내외를 막론하고 수질, 대기, 토양 등의 각종 오염원이 되고 있으므로 안전처리를 위한 관심이 더욱 높아지고 있다.

폐기물 처리는 비용, 환경오염, 사회적 문제 등을 포함하고 있으며 현재 매립과 소각에 의해 많은 양의 폐기물을 처리하고 있으나 이 두 가지 방법은 많은 문제점을 가지고 있다. 매립에 의한 처리 방법은 매립지의 부채와 침출수 등에 의한 매립지 주변의 환경문제를 야기하여 기술적 대응이 심각하다.

우리나라의 폐기물 정책과 맞물려 1998년 9%, 2001년 20%, 2005년 까지 40%로 높이려는 소각시설 확충을 추진하고 있다. 그러나 소각에 의한 폐기물 처리 방법은 비산재내의 중금속의 포함과 클로로벤젠, 클로로페놀, 폴리염화비페닐, 다이옥신과 퓨란 등과 같은 많은 배가스를 방출하고 소각재가 남는 단점이 있다. 또한 소각은 연소 공정으로 이루어짐으로 소각재 발생과 대기 오염 문제가 발생할 수 있으며 특히 다이옥신의 처리는 문제가 된다[1,2].

플라즈마 공정은 고온을 얻을 수 있기 때문에 화학적으로 아주 안정한 물질이라도 분해가 가능하고, 동시에 높을 처리 속도를 얻을 수 있으며, 에너지 밀도가 높아서 로의 용적을 소형화할 수 있는 등의 장점을 가지기 때문에 최근 폐기물 처리 기술로서 주목받고 있다. 본 연구에서는 고온의 열플라즈마를 이용하여 다이옥신의 전구체 중 하나인 클로로벤젠을 선택하여 분해실험을 하였다. 다이옥신의 전구물질인 클로로벤젠의 분해 실험 결과를 바탕으로 열플라즈마를 이용한 다이옥신의 제거 및 반응 후 생성되는 카본블랙의 특성에 대한 연구를 수행하였다.

실험

플라즈마 제트에 의한 클로로벤젠의 분해실험을 위한 장치는 Fig. 1에 나타내었다. 실험장치는 플라즈마 토치, 액상의 클로로벤젠을 기상의 상태로 주입하기 위한 기화기,

반응관, 냉각관, 배출부로 구성되어 있다. 비이송식의 열플라즈마를 이용하여 실험을 수행하였으며, 플라즈마 발생 가스로 15 l/min의 아르곤이 사용되었다. 발생된 플라즈마는 반응관과 냉각관을 통하여 흐른다. 반응관 (I.D. : 22 mm, L : 100 mm)은 스테인리스 이중관으로 만들어져 수냉방식으로 냉각된다.

액상의 클로로벤젠을 20 °C 의 온도에서 기화시켜 운반가스로 아르곤 1-1.5 l/min을 사용하여 플라즈마 토치 내부로 주입시켰다. 냉각관 (I.D. : 8 mm, L : 300 mm)은 이중관으로 만들어져 수냉방식으로 냉각되어 플라즈마를 거쳐 흐르는 반응후의 가스를 냉각시킨다. 반응 후에 발생하는 탄소의 대기 방출을 방지하기 위해 필터를 설치하여 고체 탄소 입자들을 분리하였다. 전체 반응시간은 3-5분 사이에서 이루어졌으며, 플라즈마는 입력 전원 5-7 kW의 대기압 조건에서 수행하였다. 실험조건에 대한 설명은 표 1에 나타내었다.

플라즈마 제트에 의한 클로로벤젠의 분해 정도를 알아보기 위하여 FID(Flame Ionization Detector)가 설치된 가스크로마토그래피(CP9001, CHROMPACK)를 사용하여 클로로벤젠의 농도를 측정하여 분해율을 계산하였다. 처리된 클로로벤젠의 배가스의 분석을 위한 가스셀(0.5 l/0.6 m, Gemini scientific Instruments)을 가진 FT-IR(Fourier Transform Infrared Spectrometer, BOMEM Inc. MB-104)에 의해 확인하였다. 또한 클로로벤젠의 분해 후 발생한 탄소생성물에 대한 분석은 SEM(S-4200, Hitachi Co.)와 Particle Size Analyzer (LS230, COULTER Co.)을 통하여 이미지와 입자의 크기 분석을 수행하였다.

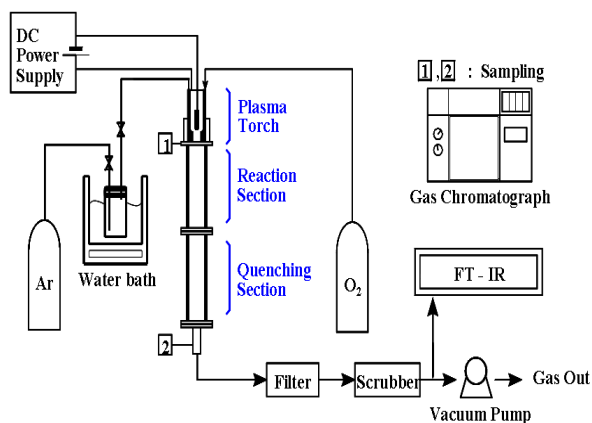


Fig. 1. Schematic diagram of experimental set-up for decomposition.

Table 1. Experimental conditions for decomposition of chlorobenzene

Plasma Input power	5-7 kW
Pressure	1 atm
Plasma gas flow rates	Ar (15 l/min)
Carrier gas flow rates	Ar (1.0-1.5 l/min)
Reaction time	3-5 min
Quenching condition (water flow rates)	1-5 l/min

결과 및 토론

열플라즈마에 의한 이 연구의 모든 공정에 대한 클로로벤젠의 분해율을 알아보기 위하여 다음과 같이 분해율을 정의하였다.

$$\text{Decomposition of } C_6H_5Cl(\%) = \frac{C_i - C_o}{C_i} \times 100$$

C_i = GC area of C_6H_5Cl before decomposition
 C_o = GC area of C_6H_5Cl after decomposition

1000 ppm 클로로벤젠을 1-4 l/min으로 플라즈마 토치 내부로 주입시켜 분해하였으며 분해율은 Fig. 2에 나타내었다. 초기 1 l/min을 주입시켰을 때 99 %이상이 플라즈마에 의해 분해되었으며 4 l/min을 주입시켰을 때 92 %로 분해율이 내려갔다. 플라즈마 발생가스 유량이 15 l/min 로 고정되어 흐르는 상태에서 주입되는 클로로벤젠의 양이 증가할수록 플라즈마 내부 온도가 감소되어 분해율이 낮아졌다.

Fig. 3은 반응관의 냉각수의 유량을 조절하여 클로로벤젠의 분해실험을 수행하였다. 냉각수의 유량은 1, 3, 5 l/min으로 변화를 주어 실험을 수행한 결과 1 l/min일때 분해율은 84%인 반면 5 l/min일때는 92%로 분해율이 상승하였다. 이는 열플라즈마에 의해 분해된 클로로벤젠이 반응관을 거치면서 재결합이 이루어지는데 냉각수의 유량이 많아지게 되면 상대적으로 온도차가 커짐에 의하여 재결합을 억제하게 된다. 클로로벤젠의 분해에 있어 냉각방법의 차이는 분해율을 높이는데 영향을 끼친다고 할 수 있다.

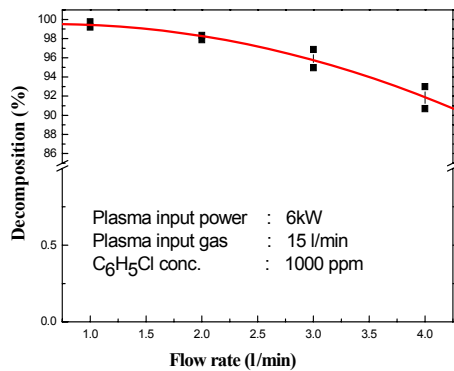


Fig. 2. Decomposition of chlorobenzene at different flow rates of C_6H_5Cl

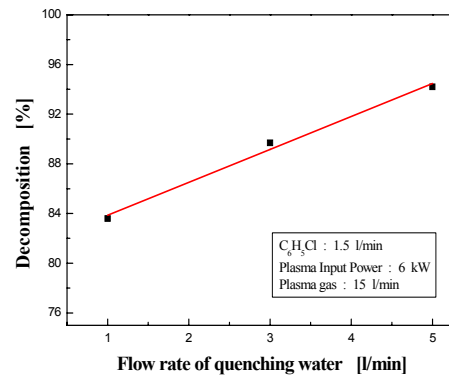


Fig. 3. Decomposition of chlorobenzene at different flow rates of quenching water

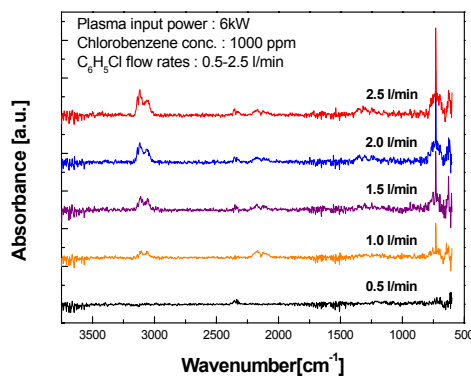


Fig. 4. The effect of chlorobenzene flow rates for the decomposition

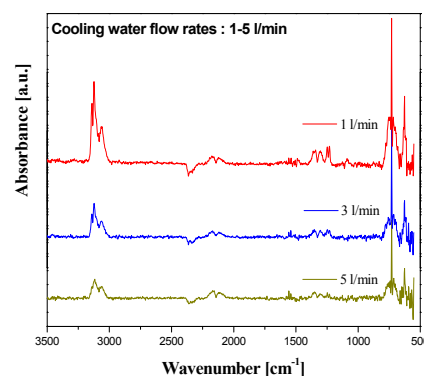


Fig. 5. The effect of quenching rates for the decomposition of chlorobenzene

FT-IR에 대한 분석 결과는 Fig. 4, 5에 나타내었다. 1000 ppm농도의 클로로벤젠이 분해되면서 1200 cm^{-1} 부근에서 나타나는 C-Cl 결합은 클로로벤젠의 특성을 나타내는 위치이나 분해 실험결과 거의 모든 클로로벤젠은 분해되어 나타나지 않고 있다. 분해 후 3200 cm^{-1} , 750 cm^{-1} 부근에서 나타나는 C-H 결합의 피크가 나타난다. 이는 대부분의 클로로벤젠이 분해되어 기상의 탄화수소 형태로 배출되며 고체의 탄소입자들이 분해 생성물로 생기게 된다[3].

생성된 카본블랙의 입자크기분포와 SEM 이미지를 Fig. 6에 나타내었다. 카본블랙은 반응관과 냉각관의 내부 벽면, 필터에서 포집하였으며 보통 40-100 nm의 범위에서 분포하고 있는 것을 확인할 수 있으며, 둥근 모양의 탄소입자들이 뭉쳐서 존재하는 것을 확인할 수 있다.

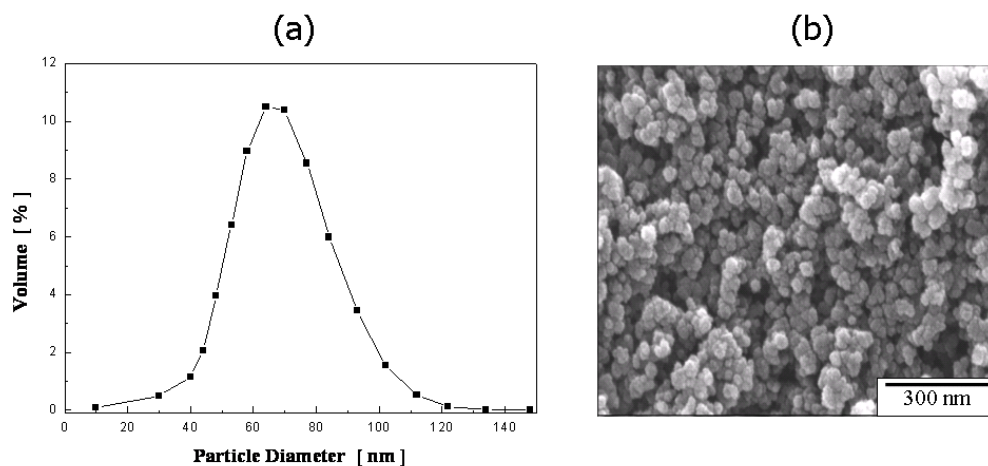


Figure 6. (a) Size distribution of carbon black and (b) SEM image of carbon black

참고문헌

1. 권영배, 이범재, “열분해 기술의 발전 동향”, 2004년 한국열분해용융공학회 춘계 학술 발표회(2004)
2. Kim, H. I., Park, D. W., “Characteristics of Fly Ash Sludge Slags Vitrified by Thermal Plasma”, J. Ind. Eng. Chem., 10(2), 234-238(2004)
3. K. Nakayama, K. Fukatsu, K. Maruyama, K. Ogata, T. Hasegawa, T. Morohashi, N. Fujii, "Analysis of Photodecomposition of Gaseous Chlorobenzene by KrF Excimer Laser", Analytical Sciences, 18, 907-911(2002)