

## 열플라즈마에 의한 사염화탄소의 분해

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

Decomposition of CCl<sub>4</sub> by Thermal Plasma

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

## 1. 서론

휘발성유기화합물(VOCs)를 포함하고 있는 폐기물이 최근 대량 발생되고 있으며 환경에 미치는 영향은 큰 것이다. 높은 활성을 갖고 있는 염소는 태양에너지복사에 의해서 생긴 라디칼이 오존층을 파괴하며 또한 인체에 유해한 독성물질로 간주되고 있다. 염소계유기화합물의 탄소와 염소간의 결합을 파괴하여 유리화시킴으로써 독성을 제거하는 것이 필요하다. 유기화합물 처리방법으로는 화학적 분해법, 촉매법, 미생물 분해법 등이 있다.<sup>3</sup> 이런 방법은 다른 화학물질을 사용하기 때문에 분해 후, 후처리가 필요한 것이다. 그러나 고온, 고 활성 등 특징을 갖고 있는 열 플라즈마를 사용하여 분해하면 이런 처리과정을 고려할 필요가 없는 것이다. 플라즈마 상태에 도달했을 때 존재하는 많은 전자 등 기타 미립자들이 분해하고자 하는 물질에 부착되어 그 물질의 화학결합을 파괴하는데 이는 플라즈마 공정에서 일어나게 되는 반응의 주요 원리가 되며 이를 통해 보다 안정하고 무해한 물질을 얻을 수 있는 것이다.

상대적으로 비활성인 사염화탄소는 유기용매 및 기타 화학물질의 제조 원료로써 많이 쓰이고 있다. 그러나 인체에 유독하며 적은 생분해성으로 말미암아 미처리 배출시 주변 환경에 큰 영향을 미치게 된다. 본 연구에서는 열 플라즈마를 이용하여 유기화합물중 가장 심플한 사염화탄소를 분해 대상으로 함으로써 분해율 및 생성물에 대한 분석을 진행함으로써 열플라즈마를 사용함에 있어서 그 장점에 대해 조사하였다.

## 2. 실험

본 실험에서는 열 플라즈마에 의한 액상 사염화탄소의 분해실험을 진행하였는바 액상의 사염화탄소를 버블러를 통해 기화시켜서 열플라즈마 반응기에 주입시켰다. 버블러의 온도를 각각 20℃, 25℃, 30℃로 하였으며 이때의 사염화탄소의 포화증기압을 Antoine's Equation:  $\ln(p_v) = A - B/T + C$  (T:K, P:KPa, A=14.62, B=3394, C=-10.22)에 의해 구했으며 포화증기압은 각각 13.8Kpa, 17.5Kpa, 21.1Kpa이었다. 실험장치는 Fig.1에서 나타낸바 플라즈마 토치, 기화기, 반응기, 냉각관, 배출부 등으로 구성되어 있다. 토치는 비이송식 타입이며 냉각은 수냉방식으로 진행하였다.

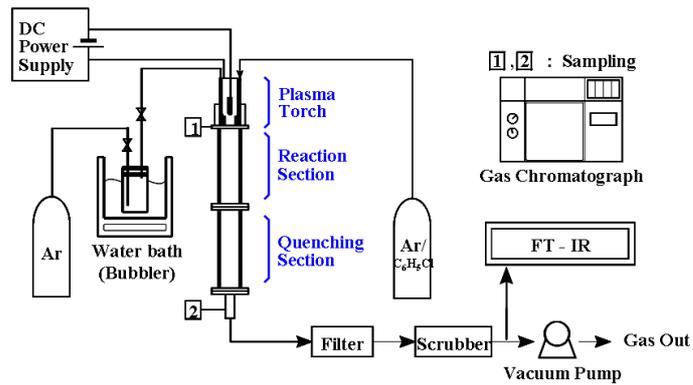


Fig.1 Schematic diagram of experimental set-up for decomposition

열플라즈마에 의한 사염화탄소의 분해율을 알아보기 위하여 가스 크로마토그래피를 사용하였고 생성물 분포를 알아보기 위하여 FT-IR를 사용하였다. 구체적인 실험조건은 Table1에서 나타내었다.

Table 1. Experimental conditions for decomposition of  $\text{CCl}_4$ 

plasma input power	5 ~ 7 kW
Pressure	Atmospheric pressure
Plasma gas flow rate	Ar (15 l/min)
Carrier gas flow rate	Ar (1.0 ~ 1.5 l/min)
Reaction time	5 ~ 7 min
Reactant	$\text{CCl}_4$ -99.5%

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 사염화탄소의 열역학적 계산

사염화탄소의 분해실험에 앞서 Gibb's free energy minization 원리를 이용하여 만들어진 프로그램을 사용하여 고온 영역에서의 분해물의 조성을 살펴보았다.<sup>1,2</sup> 그 조성을 Fig.2에서 나타내었다. 0-1800°C에서 사염화탄소가 감소하며 1800°C 가까이에서 거의 없음을 확인할 수 있다. 100-3000°C 까지 카본의 생성이 증가하다가 3000°C 조금 넘은 영역에서는 거의 없어지며 C(g),  $\text{C}_2$ (g),  $\text{CCl}$ (g),  $\text{C}_4$ (g),  $\text{C}_5$ (g)가 생성되는 것을 확인할 수 있다.

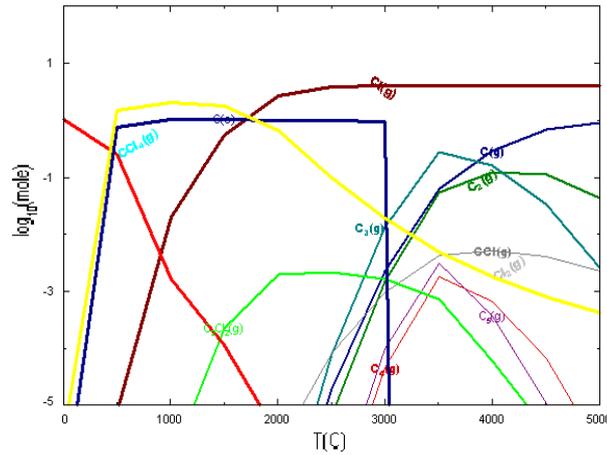


Fig.2 Chemical equilibrium composition of tetra chloride carbon

3.2 사염화탄소의 분해실험

캐리어 가스(Ar)의 유량이 0.5l/min이며 버블러의 수온을 각각 20°C, 25°C, 30°C에서 액상의 사염화탄소를 기화시켜 반응기에 주입시켰을 때 분해율을 Fig.3에 나타낸바 98%에서 96%로 낮아진 것을 확인할 수 있다. 분해율은 GC에 의해서 반응전후 피크의 면적차이와 반응전의 피크 면적의 비로써 나타나고 있다. 같은 파워를 가한 조건하에서 주입되는 양이 상대적으로 많아지면 단위당 물질에 가해지는 파워가 작아지기 때문이라고 해석할 수 있다.<sup>4</sup> 버블러의 수온을 20°C, 캐리어 가스(Ar)의 흐름 속도를 각각 0.3l/min, 0.5l/min, 0.7l/min일 경우의 분해율을 Fig.4에 나타낸바 99%에서 97%로 감소함을 확인할 수 있다. 이는 캐리어 가스(Ar)의 흐름 속도가 증가하면 응기에 머무름 시간이 감소하였기 때문이다.

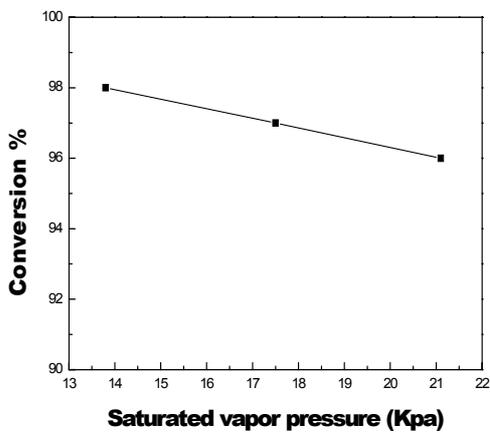


Fig.3 conversion with saturated vapor pressure

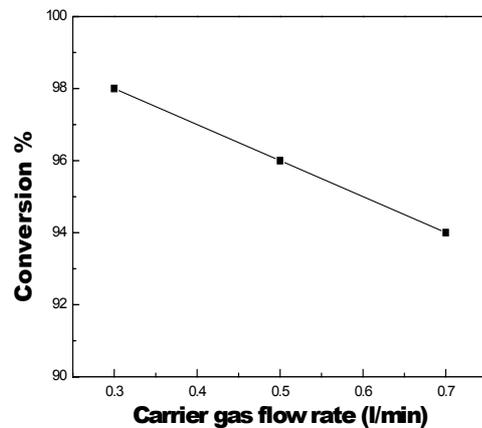


Fig.4 conversion with carrier gas flow rate

Fig.5에서는 FT-IR에 의한 분석결과를 나타낸바 반응전후 C-Cl결합을 나타내는  $790\text{cm}^{-1}$ 에서의 피크의 감소를 확인 할 수 있는데 사염화탄소가 많이 분해되었음을 확인할 수 있다.

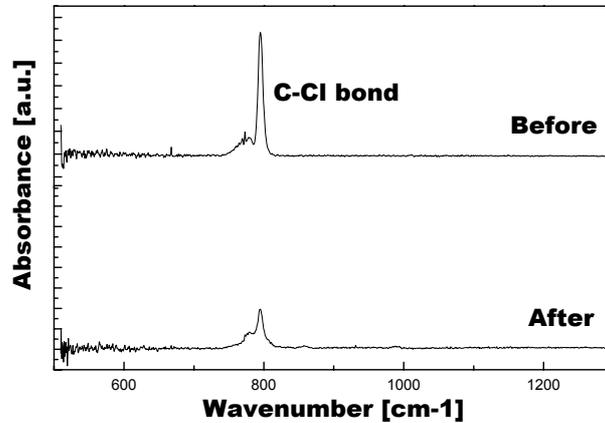


Fig.5 FT-IR spectra of carbon tetra chloride before and after decomposition

사염화탄소의 분해과정 중 탄소원소와 염소원소의 분해 흐름은 아래와 같다.

C원소의 흐름:  $\text{CCl}_4(\text{g}) - \text{C}(\text{s}) - \text{C}_2\text{Cl}_2(\text{g}) - \text{CCl}(\text{g}) - \text{C}_3(\text{g}) - \text{C}_4(\text{g}) - \text{C}_5(\text{g})$ .

Cl원소의 흐름:  $\text{CCl}_4(\text{g}) - \text{Cl}_2(\text{g}) - \text{Cl}(\text{g}) - \text{C}_2\text{Cl}_2(\text{g}) - \text{CCl}(\text{g})$ .<sup>1</sup>

열 플라즈마를 이용한 분해실험에서 가장 전형적인 분해과정으로서 물질에 대한 전자 부착에 의한 분해반응이며(Electron attachment dissociation) 즉 플라즈마 상태에서 존재하는 전자 등 미립자들이 물질에 부착되었을 때 가해진 에너지가 그 물질의 활성화 에너지보다 클 때부터 그 물질의 분해가 시작되는 것으로 보고 있는 것이다.

#### 4. 결론

본 실험에서는 열플라즈마를 이용하여 VOCs중의 하나인 사염화탄소의 분해실험에서 액상의 사염화탄소를 기화시켜 반응기에 주입하여 분해하는 실험을 진행하였다. 캐리어 가스의 유속이 일정할 경우, 증기압이 증가함에 따라 분해율이 감소하는 것을 확인하였고 증기압이 일정한 경우, 캐리어 가스의 유량이 증가함에 따라 분해율이 감소하다는 것을 확인하였으며 높은 분해율을 보였다.

참고문헌:

1. K.A Foglein, P.T Szabo: Comparative study of the decomposition of  $\text{CCl}_4$  in cold and thermal plasma, plasma chem. plasma process, vol.25,No2, 2005.
2. T.K, T.T: Kinetic modeling of the decomposition of carbon tetrachloride in thermal plasma,plasma chem. plasma process, vol.23,No4, 2003.
3. T.H LEE, K.J Hong: A study on thermal decomposition of carbon tetrachloride by pyrolytic incineration, Korean J. Sanitation, vol.11, No.1, 1996.
4. H.K-Song: Chemical reactions using gliding arc plasma, KIST.