플라즈마 제트를 이용한 클로로벤젠의 분해

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

Decomposition of Chlorobenzene Using Plasma Jet

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

서론

환경부는 오는 2006년부터 다이옥신 등의 잔류성 유기오염물질(POPs : Persistent Organic Pollutants)에 대한 관리법 제정을 추진해 2006년부터 시행할 계획이다. 잔류성 유기오염물질은 유해성, 잔류성, 생물 축적성, 장거리이동성 등의 특성을 가진 화학물질이다. 이 물질들의 가진 독성으로 인해 암·불임·유산·기형·호흡기 질환·피부질환 등을 일으킬 수 있다. 이들은 모두 환경 호르몬으로 분해가 아주 느리거나 거의 되지 않기 때문에 생태계에 오래 남는 것도 문제다. 바람과 해류를 따라 수백, 수천 Km을 이동하기 때문에 국가별 관리외에 국제적인 공동규제가 필요한 실정이다.

잔류성 유기오염물질 가운데 하나인 다이옥신은 고리가 세 개인 방향족 화합물에 여러 개의 염소가 붙어있는 화합물을 말하는 것으로 가운데 두개의 벤젠고리에 산소원자가 두개인 다이옥신계 화합물(PolyChlorinated Dibenzo Dioxin : PCDD), 산소원자가 하나인 퓨란계 화합물(PolyChlorinated Dibenzo Furan : PCDF)을 모두 통칭하는 용어이다. 염소의 위치에 따라 여러 종류의 이성체가 존재할 수 있으며, 이성체의 개수는 PCDDs가 75개, PCDFs가 135개이다.[1] 다이옥신의 주된 발생원은 여러 가지로 생각되고 있으나 발생량의 80~90%가 일반폐기물과 산업폐기물의 소각에 의한 것으로 보고 있다. 소각 공정에서 다이옥신은 전구물질로 작용하는 휘발성 방향족 화합물과 탄소를 함유하는 비산재의 촉매작용에 의해 형성된다고 보고하였다.[2] 소각시 발생하는 다이옥신의 기체의 처리는 백필터와 집진기, 굴뚝 사이에 다이옥신 처리 장치를 부가하는 초임계수법, 촉매법, 플라즈마 분해법등이 제시되고 있다. 이 중에서 처리능력이 비교적 높은 것은 플라즈마 분해법으로 1㎥에 1㎍정도가 분해되기 때문에 실용화를 위한 검토가 이루어지고 있다.

본 연구에서는 소각로에서 다이옥신을 발생시키는 전구물질중 하나인 클로로벤젠을 선택하여 분해 실험을 하였다. 다이옥신의 전구물질인 클로로벤젠의 분해 실험 결과를 바탕으로 열 플라즈마를 이용한 다이옥신의 제거에 적용하고자 한다. 플라즈마 제트를 이용하여 클로로벤젠을 각각의 조건에서 분해한 후 분해율을 측정하고, FT-IR을 통해 반응을 통한 생성물의 성분을 분석하였다.

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. 액상의 클로로벤젠을 가열장치를 통하여 70℃의 온도에서 기화시켜 플라즈마 토치 내부로 주입시켰다. 반응관(I.D : 22㎜, L :100㎜)은 스테인리스 이중관으로 만들어져 수냉 방식으로 냉각되어 플라즈마를 거쳐 흐르는 반응후의 가스를 냉각시킨다.

반응 후에 발생하는 탄소의 대기 방출을 방지하기 위해 필터를 설치하여 고체 탄소입자들을 분리하였다. 스크러버 내부의 1㏖ NaOH 수용액은 반응 후 발생하는 염소 가스등의 방출을 줄여주는 역할을 하며, 또한 필터에서 걸러지지 않고 나온 탄소입자의 2차적인 제거가 가능하다. 진공펌프를 통한 기체는 밖으로 배출된다. 기화기의 컨트롤러는 온도를 제어하는 역할을 한다. 플라즈마의 입력 전력은 5~7㎾의 범위에서 이루어졌으며 플라즈마 발생 가스는 15ℓ/min, 운반 가스는 0.5ℓ/min의 유량으로 기화기를 통하여 클로로벤젠과 함께 주입되었다. 실험은 대기압 상태에서 진행하였으며, 실험 반응시간은 3~5분 사이에서 이루어졌다.

플라즈마 제트에 의한 클로로벤젠의 분해 정도를 알아보기 위하여 FID(Flame Ionization Detector)가 설치된 가스크로마토그래피(CP9001, CHROMPACK)를 사용하여 클로로벤젠의 농도를 측정하였다. 처리된 클로로벤젠의 부산물은 Fourier Transform Infrared Spectrometer(MB-104, BOMEM Inc.) 에 의해 확인하였다.

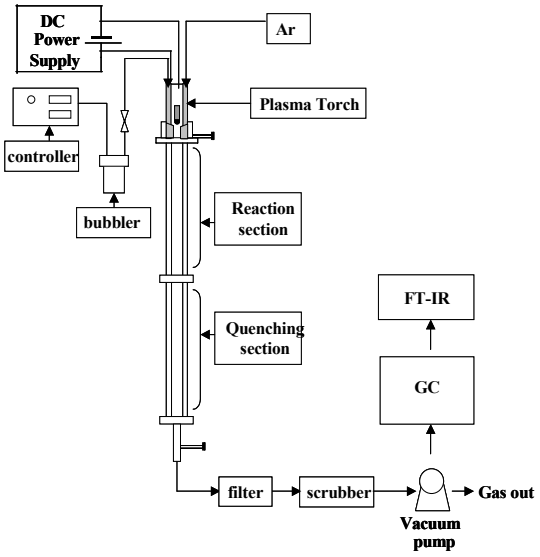

Fig.1 Schemetic diagram of experimental set-up for decomposition

Table.1 Experimental conditions of decomposition

Plasma torch input power	5~7㎾
Plasma gas flow rate(Ar)	15ℓ/min
Bubbling gas flow rate(Ar)	0.5ℓ/min
Injector temp.	200℃
Detector temp.	250℃
Oven temp.	200℃
GC column	HP-5MS (30m×0.32㎜ID×0.2㎛)

결과 및 토론

클로로벤젠의 분해 실험 전에 컴퓨터 소프트웨어인 Chemsage로 화학 평형 조성을 계산하여 Fig.2에 나타내었다.[3] 계산 결과에 따르면 클로로벤젠은 300℃이상의 온도부터 CH_4, C, HCl, H_2등으로 분해되어 탄소원은 숯, 염소는 HCl 그리고 H는 H_2로 존재한다.

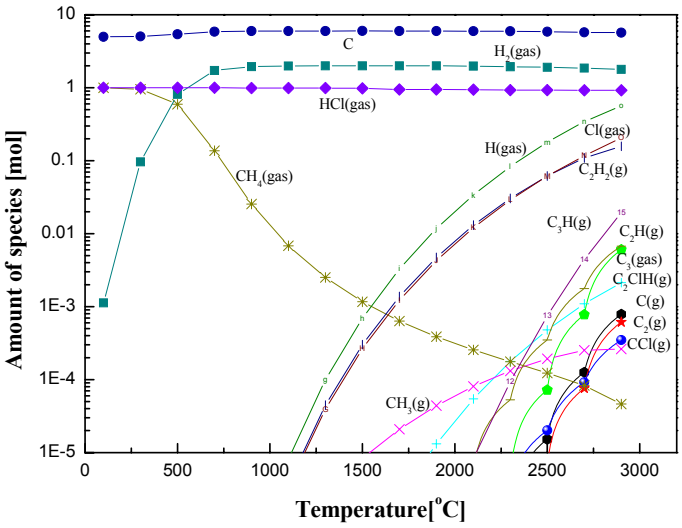

Fig.2. Chemical equilibrium composition of Chlorobenzene as a function of Temp.

플라즈마 제트에 의한 클로로벤젠 분해 정도를 알아보기 위해 다음과 같은 분해율을 정의하였다.

$$C_6H_5Cl\text{의 분해율}(\%) = \frac{\text{처리 전 } C_6H_5Cl \text{ 농도} - \text{처리 후 } C_6H_5Cl \text{ 농도}}{\text{처리 전 } C_6H_5Cl \text{ 농도}} \times 100$$

위의 식에 의해 구해진 클로로벤젠의 분해율을 이용하여 Fig.3에 그래프로 나타내었다. 캐리어 가스와 같이 주입되는 클로로벤젠의 유량이 각각0.5,1.0,2.0ℓ/min 으로 주입되었을 때 들어간 양의 거의 대부분이 플라즈마에 의해 분해되었다.

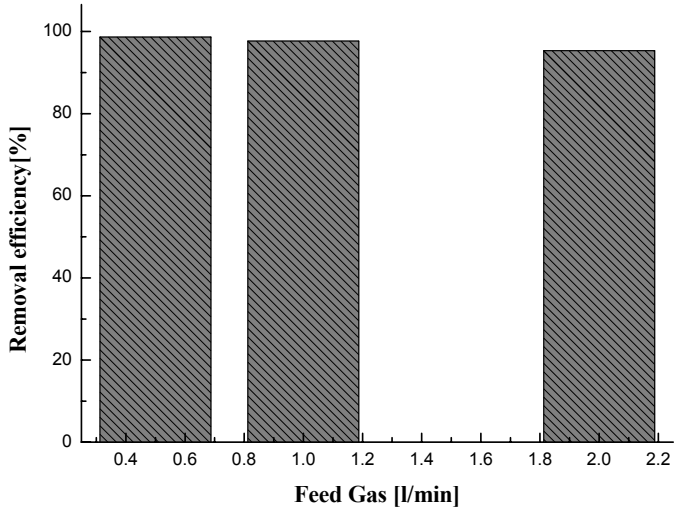

Fig.3. Decomposition rate of chlorobenzene

반응 전후로 생긴 물질에 대한 분석을 위하여 FT-IR과 가스셀(0.5 ℓ volume /0.6m fixed path length, Gemini scientific Instruments)을 사용하여 나타난 결과를 Fig.4에 나타내었다. FT-IR 데이터에 의해 반응 전후의 클로로벤젠의 양이 감소하는 것을 통하여 플라즈마 제트에 의한 클로로벤젠의 분해가 이루어졌음을 확인할 수 있다.

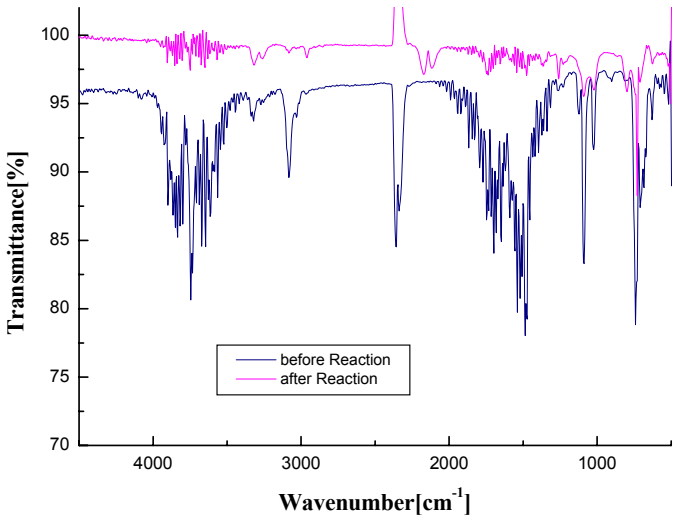

Fig.4. Typical FT-IR Spectra for Chlorobenzene

참고문헌

1. 한국과학기술연구원 편, 다이옥신 핸드북 동화기술(1996)
2. The role of precursors in formation of polychloro-dibenzo-p-dioxins and polychloro-dibenzofurans during heterogeneous combustion. Elmar R. Altwicker, Ravi Kumer N. V. Konduri and M. S. Milligan(1990)
3. Chemsage standard and extended version 3.2, GTT-Technologies, Germany.