

사염화탄소의 열분해 소각에 관한 연구

이태호* · 정홍기**

*대구보건전문대학 교수, **삼성정밀화학(주)

A Study on the Thermal Decomposition of Carbon Tetrachloride by Pyrolytic Incineration

Tae-Ho Lee* · Hong-Ki Jeong**

* *Tae Gu Health Junior College*

** *Sam Sung Fine Chemical Co.,Ltd*

Abstract

This study was to decompose carbon tetrachloride and CFC with pyrolytic incineration unit because of prohibition of their usage sooner or later. We have investigated heating value and temperature versus decomposing rate, removal of Cl_2 and dust in the flue gas.

The results obtained were as follows;

1. In combustion condition to decompose CCl_4 , heating value was 3,300Kcal/Kg, retention time was 2.0 sec, incinerator exit temperature was 950 °C
2. The removal of HCl and Cl_2 in flue gas used NaOH as reagent, then molar ratio of Na^+/Cl^- was 1.07.
3. NaCl of dust component was more than 90%, 2 stage venturi scrubber was used to remove dust, then removal rate of dust was 99% over at L/G of 1.7 l/m³

I. 서 론

최근 대량생산되고 있는 염소화합물과 이들 화합물의 제조과정에서 발생하는 폐액은 염소를 함유하고 있어서 처리에 어려움이 있다. 또한 이들 폐액은

부식성이 강하고 환경에도 심각한 영향을 미치며 인체에도 유독성이 높다. 처리방법은 화학적 분해법, 열분해법, 촉매법, 미생물 분해법이 있으며, 촉매법은 500 °C 정도의 저온분해가 가능한 이점이 있으나, 생성되는 할로겐의 피독작용에 의해 촉매수명이 짧아

실용화 되지 않고 있다. 따라서 고온열분해 소각에 관심이 고조되고 있다¹⁾.

사염화탄소는 염화메탄류 제조시 고비점화합물로 생성되는데 화학적으로 대단히 안정한 화합물이며 독성이 강하고 휘발성이므로 증기를 흡입하면 초기에는 두통, 현기증을 유발시키며 계속 흡입하면 간장, 신장, 심장 및 온신경에 장애를 일으키는 것으로 알려져있다. 또한 지용성이므로 생물체내의 지방분에 축적되어 생물농축의 우려도 있다^{2, 3)}.

오존층 파괴로 인한 지구 생태계의 위협으로 1987년 몬트리올 의정서가 제정되었으며, 오존층 파괴가 예상보다 심각하다는 사실이 알려지고 지구환경에 대한 위협이 증가함에 따라 1990년 6월 CFC와 사염화탄소를 규제물질에 포함하고, 2000년 이후에는 전면 사용 금지토록 하는 몬트리올 의정서를 개정하고⁴⁾, 대체물질로 HCFC 및 HFC가 사용화에 성공하고 있다.

따라서 본 연구에서는 사염화탄소를 무해화하기 위하여 열분해 소각실험을 하였다. 열분해시 소각액의 발열량, 소각온도 및 체류시간과 분해율과의 관계를 조사하고, 소각후 발생하는 염소가스, 분진제거 등을 고찰하여 그 결과를 기술하였다.

II. 실험

1. 실험장치

열분해 장치의 개략도를 Fig. 1에 도시하였다. 사용된 장치는 버너, 소각로, 냉각기 등이며, 냉각기에서

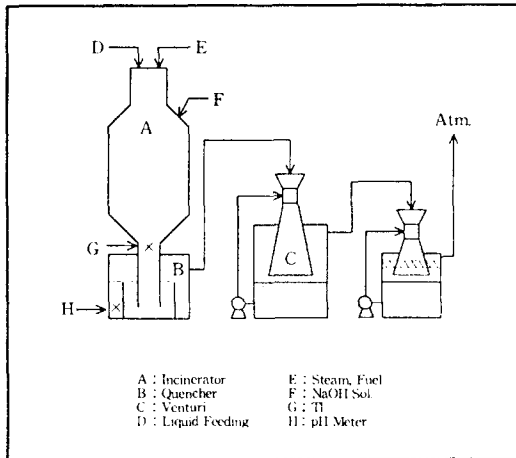


Fig. 1. Schematic diagram of incineration unit

냉각되어 배출되는 유해가스를 흡수처리하기 위하여 벤츄리 스크라버를 사용하였다. 또한 노내 온도 조절을 위하여 노출구에 온도계를 설치하였으며 냉각기의 액성은 알칼리성이 되도록 pH미터를 설치, 조정하였다.

2. 실험방법

사용된 시료는 사염화탄소의 농도가 98% 및 70% 되는 액을 사용하였으며 98% 액은 제품의 농도이며 70%는 합성된 폐액으로 나머지 30%는 폐용제를 혼합함으로써 소각 발열량을 증가토록 하였다. 소각과정에서 발생하는 염산 및 염소가스는 20% NaOH 용액으로 중화처리 하였으며 NaOH 투입량은 pH 미터로 조절하였다.

Table 1. Component of Incineration

Component	Sample 1	Sample 2
Carbon Tetrachloride	98%	70%
Chloride compound	2%	1%
Solvent	-	29%

CCl₄ 분석은 Gas chromatograph (Varian 3600형, USA제), HCl 가스분석은 UV/VIS Spectrophotometer, 염소가스는 오르토틸리딘법으로 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 발열량과 분해율

소각 대상액은 열분해 시설의 규모를 결정하기 전에 장치의 부식성, 관로의 막힘현상이 조사되어야 하고, 특히 보조연료와 관련이 있는 액의 발열량조사는 경제성과 결부되므로 상세하게 검토되어야 하는데 일반적으로 발열량은 3,000kcal/kg 이상의 열량이 되도록 조절하여야 열분해 상태가 양호할 수 있으며, 발열량이 2,500kcal/kg 이하가 되면 열분해 상태가 불량하게 되므로 보조연료를 별도로 공급하여야 한다⁵⁾.

Fig. 2는 액의 발열량에 따른 사염화탄소의 분해율과의 관계를 나타낸 것으로서 발열량이 2,500, 3,000, 3,300kcal/kg에서 분해율은 각각 95, 99, 100%로 나타나 Brunner⁵⁾가 보고한 내용과 거의 일치

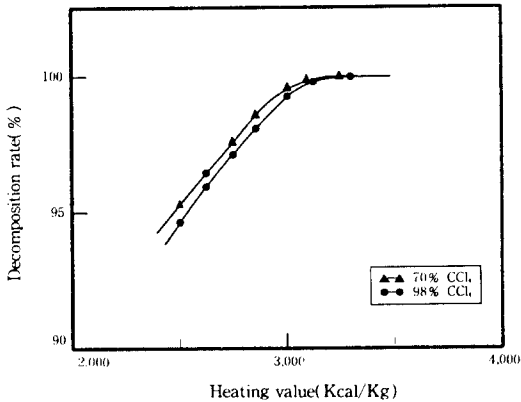


Fig. 2. Decomposition rate versus heating value of CCl₄

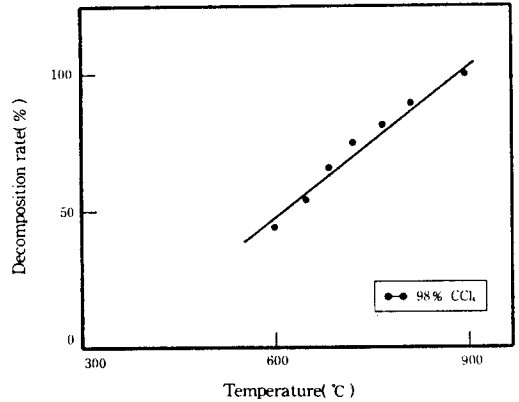
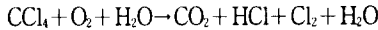


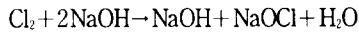
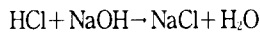
Fig. 3. Decomposition rate versus temperature of CCl₄

함을 알 수 있었다.

사염화탄소는 고온에서 다음과 같이 분해하는데 분해를 촉진하기 위하여 분무체로 증기 혹은 압축공기가 공급된다.



본 실험에서는 압축공기 대신 증기를 공급하여 사염화탄소를 열분해 하였는데 HCl 및 Cl₂와 같은 2차적인 오염원을 제거하기 위하여 노내에 NaOH를 투입, 중화하였다. 그러나 하기 반응식에서 알 수 있듯이 부식촉진제인 NaOCl이 미량 발생한다고 보고하고 있다⁶⁾.



2. 온도에 따른 열분해

완전연소를 위하여서는 대상물질의 소각온도, 체류시간 및 노내에서 가스의 와류상태가 중요한 변수가 되는데, 연료 및 유해성 폐기물에 대한 John Zink 보고서⁷⁾에 의하면 운전 온도 870~1200°C, 체류시간 1.0~2.5초로 주장하고 있다. 소각로에서 체류시간을 변화시키는 것은 대단히 어렵고, 또 폐기물의 조성에 따라 체류시간이 달라질 수 있으므로 본 연구에서는 설계시 고려한 2.0초로 설정하여 실험하였다.

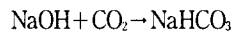
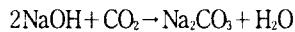
소각로에 투입되는 액은 고압의 증기와 가열, 혼합하여 노즐로 액을 분사하여 노내에 투입, 연소하게 된다. 이와 같은 과정은 액의 점도를 낮추어 분사 상

태를 양호하게 하기 위함이며 공급되는 증기가 사염화탄소 분해 반응에 중요한 요소가 되기 때문이다.

Fig. 3은 사염화탄소의 분해 온도와 분해율과의 관계를 나타낸 것인데 온도는 노출구 온도를 측정 한 것이기 때문에 화염이 형성되는 노의 중심부 온도는 1700°C 이상이 될 것으로 추정된다. Fig. 3에 의하면 사염화탄소는 노의 출구온도가 500°C 부근에서 서서히 분해하기 시작하여 800°C에서 75%, 900°C에서 98%, 930°C에서 완전분해하였다.

3. HCl 및 Cl₂ 중화

사염화탄소의 소각시 발생하는 HCl 및 Cl₂가스를 중화처리하기 위하여 알칼리제인 NaOH를 노에 직접 투입하였는데 그 이유는 충분한 체류시간내에 유해가스가 반응토록 하기 위함이었다. Ca(OH)₂ 투입은 CaCO₃가 생성하여 노즐 등의 막힘현상이 발생하여 운전이 장애가 될 수 있다. 또한 NaOH가 과량일 경우 스케일이 생성되는데 특히 pH 9.5 이상에서는 그 정도가 더욱 심하므로 pH 조절이 중요한 요소가 된다.



본 연구에서 투입된 중화제는 20% NaOH로서 중화 처리한 결과를 Fig. 4에 도시하였다. 소각로에 투입되는 NaOH는 Na⁻/Cl⁻의 몰비로 조절하였는데 Na⁻/Cl⁻의 몰비 1.0에서 95%, 1.05에서 98%, 1.07에서 Cl₂가스가 99% 이상 제거되었다.

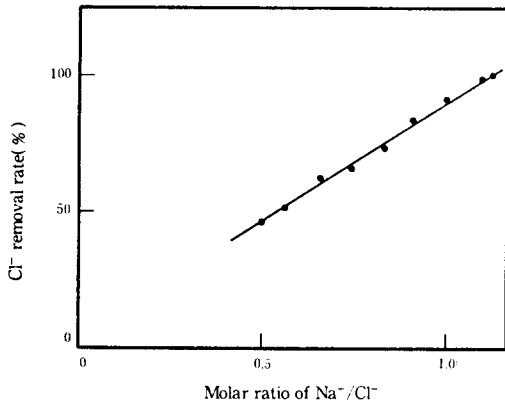


Fig. 4. Cl⁻ removal rate vs. molar ratio Na⁺/Cl⁻

4. 분진 제거

사염화탄소를 열분해하면 HCl과 Cl₂가 다량으로 생성되는데, 이와 같은 유해가스 처리방법은 HCl을 회수하는 방법과 중화하는 방법으로 나눌 수 있다. HCl을 회수하는 공정은 장치의 부식으로 특수재질을 사용하기 때문에 투자비가 고가인 단점이 있는 반면 HCl을 중화하는 공정은 투자비는 낮으나, 중화제인 NaOH의 투입으로 운영비가 높은 것이 단점이다.

열분해한 가스는 냉각기에서 연소가스와 알칼리 흡수액이 기액 접촉후 연소가스에 함유된 NaCl 증기를 대부분 흡수시키는데, Fig. 5는 냉각기의 NaCl농도와 냉각기 출구의 연소가스내 NaCl농도를 나타낸 것이며, Table 2는 고온에서 발생되는 NaCl의 증기

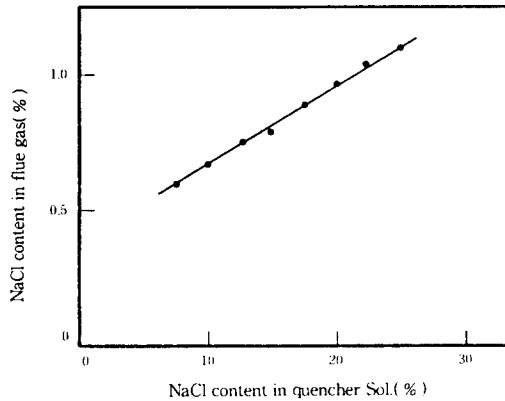


Fig. 5. Relationship between NaCl content in flue gas and quencher solution

Table 2. Vapor pressure of NaCl

Temperature(°C)	Vapor pressure(mmHg)
800	1.0
850	2.5
900	4.5
950	8.0
1000	15.5
1050	23.2

압을 표시한 것이다.

Fig. 5에 의하면 냉각기에서 NaCl농도를 높게 운전하는 것보다 10% 이하로 운전하는 것이 벤츄리스크라버에서 분진포집에 유리하다는 것을 알 수 있었다. 왜냐하면 분진의 성분을 분석한 바에 의하면 NaCl성분이 90% 이상이어서 용액내의 NaCl농도를 낮추어 운전하는 것이 배출가스내에 분진함량을 줄일 수 있었다.

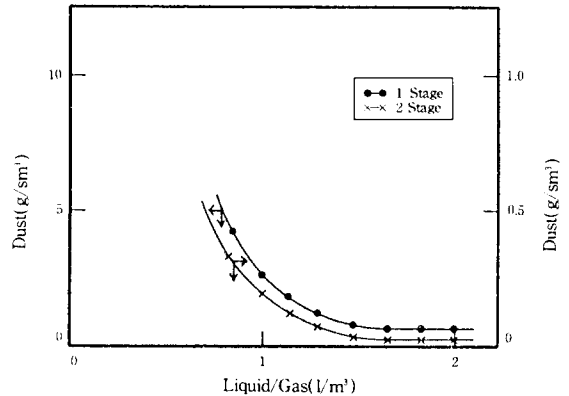


Fig. 6. Concentration of dust vs. liquid to gas in venturi

Fig. 6은 벤츄리 스크라버에서 분진포집을 위한 액기비와 처리후 분진농도와의 관계를 나타낸 것으로 1, 2차 처리후의 포집률은 각각 96.5, 93%를 나타내었으며 그때의 액기비는 1.7l/m³ 이었다.

IV. 결 론

본 연구는 2,000년 이후 사용 중단될 사염화탄소 등 이와 유사한 CFC를 열분해 소각하기 위하여 열분해시 액의 발열량 및 온도에 따른 분해율, 2차적으

로 발생하는 HCl, Cl₂의 중화처리 및 분진제거를 검토한 결과를 종합하면 다음과 같다.

1. 사염화탄소를 분해하기 위한 발열량은 3,300 kcal/kg, 체류시간 2초, 노출구온도는 950℃ 이었다.
2. 열분해후에 발생된 HCl, Cl₂가스는 NaOH로 중화처리 하였으며 그 때의 Na⁺/Cl⁻의 몰비는 1.07 이었다.
3. 사염화탄소 분해시 발생하는 분진은 분진성분중 NaCl이 90% 이상이었으며 2단 벤츄리스크라버에서 액기비 1.7l/m³일 때 분진제거율은 99%이었다.

참 고 문 헌

1. 早田 輝信 : 化學裝置, ハロケン系有機化合物の分解無害化技術, 34, 8, pp. 85, 1992.
2. Toxic and Hazardous, International Technical Information Institute, pp. 121, 1979.
3. 危險物 毒物 處理取扱法, 海外技術資料研究所, pp. 92, 1974.
4. 이윤용, 오존층보호와 기술개발, pp. 2, 1991.
5. Calvin R. Brunner : Chemical Engineering, 94, 14, pp. 96, 1987.
6. John J. Mcketta : Encyclopedia of chemical processing and Design, 7, pp. 422, 1978.
7. John M. Cegielski : Hazardous Waste, AFRC, 1984.
8. J.A. Brink, Can. J. : Chem. Eng, 41, pp. 134, 1963.
1. 早田 輝信 : 化學裝置, ハロケン系有機化合物の