한국환경과학회지 제6권(제4호), 399~407, 1997
J. of the Korean Environmental Sciences Society

유해 할로겐화탄화수소 폐기물 처리를 위한 열분해 반응

조 완 근
경북대학교 환경공학과
(1996년 7월 24일 접수)

Pyrolysis Reaction for the Treatment of Hazardous Halogenated Hydrocarbon Waste

Wan-Kuen Jo
Dept. of Environmental Engineering, Kyungpook National University, Taegu, Korea,
(Manuscript received 24 July 1996)

The pyrolysis reactions of atomic hydrogen with chloroform were studied in a 4 cm i.d. tubular flow reactor with low flow velocity (518 cm/sec) and a 2.6 cm i.d. tubular flow reactor with high flow velocity (1227 cm/sec). The hydrogen atom concentration was measured by chemiluminescence titration with nitrogen dioxide, and the chloroform concentrations were determined using a gas chromatography. The chloroform conversion efficiency depended on both the chloroform flow rate and linear flow velocity, but did not depend on the flow rate of hydrogen atom.

A computer model was employed to estimate a rate constant for the initial reaction of atomic hydrogen with chloroform. The model consisted of a scheme for chloroform-hydrogen atom reaction, Runge-Kutta 4th-order method for integration of first-order differential equations describing the time dependence of the concentrations of various chemical species, and Rosenbrock method for optimization to match model and experimental results. The scheme for chloroform-hydrogen atom reaction included 22 elementary reactions. The rate constant estimated using the data obtained from the 2.6 cm i.d. reactor was to be 8.1 x 10^{-14} cm^3/molecule-sec and 3.8 x 10^{-15} cm^3/molecule-sec, and the deviations of computer model from experimental results were 9% and 12%, for the each reaction time of 0.028 sec and 0.072 sec, respectively.

Key words : Chloroform, atomic hydrogen, tubular flow reactor, chemiluminescence, mechanism, kinetics

1. 서 론

산업의 발전과 더불어 유해 폐기물의 양이 증가하면서, 이들 유해 폐기물에 대한 효율적 처리방법이 주목을 받고 있다. 유해폐기물의 처리방법중, 매립은 사후관리문제, 매립부지 확보의 어려움 및 매립방법이 까다롭다는 단점이 있고, 소각방법은 부피 감소 그리고/또는 열 회수를 할 수 있다는 장점이 있으나(Brunner, 1985), 유해 폐기물을 소각할 때 소각조건(소각온도, 시간, 공기와 폐기물의 혼합비등)에 따라 유독성 부산물이 생성되어 2차 환경오염을 유발시키는 문제가 야기된다(Rubey *et al*, 1985;

Tsang, 1990). 특히, 할로겐화탄화수소와 같은 유해 폐기물 또는 이를 함유하는 탄화수소 폐기물 소각시, 할로겐화탄화수소 자체가 불꽃 형성의 억제제(flame inhibitor)로 작용하여 폐기물의 연소효율을 감소시킴으로서 보다 많은 부산물이 폐기물 소각시 발생된다는 연구결과가 발표되었다(Rubey *et al*, 1985; Tsang, 1990; Gann, 1975; Jones *et al.*, 1973; Le Bras *et al.*, 1967; Garner *et al.*, 1957). 이는, 폐기물 소각시 할로겐화탄화수소가 수소원자와 먼저 반응하여 연쇄 연소반응의 초기반응인 수소원자-산소, 수소원자-다른 유기폐기물, 및 산소원자-다른 유기 폐기물 등의 연소반응을 방해하기 때문인 것으로 알려져 있다(Rubey *et al*, 1985; Gann, 1975). 다른 한편, 산소가 거의 존재하지 않거나 적은 양의 산소가 존재하는 조건에서 할로겐화탄화수소가 연소될 때, 주로 생성되는 물질은 메탄과 염화수소 이다(Chang and Bozzelli, 1986a; Chang and Bozzelli 1986b; Dean *et al.*, 1991; Ritter *et al.*, 1990; Ritter and Bozzelli, 1992; Won and Bozzelli, 1992). 따라서, 2차 환경오염문제를 유발시키는 소각처리법보다, 메탄과 염화수소와 같은 재활용이 가능한 물질을 생성할 수 있는 열분해방법이 할로겐화탄화수소와 같은 유해 폐기물 처리방법으로서 더 많은 비중을 차지하고 있다.

최근, 클로로포름을 포함하여 일부 유해 할로겐화탄화수소의 열분해반응에 대한 메커니즘과 반응속도론적인 연구가 주목을 받아왔다. Gaydon and Wolfhard(1952)가 여러 할로겐화탄화수소와 수소원자와의 반응에 관한 첫 연구팀으로 알려져 있다. 희석된 수소기체내에서 클로로벤젠의 열분해반응에 대한 메커니즘과 반응속도론적인 연구(Ritter *et al.*, 1990)가 발표되었고, 이러한 연구를 돕기 위해서 연소반응 속도상수를 추산하는 컴퓨터 코드를 체계화한 연구(Dean *et al.*, 1991; Ritter and Bozzelli, 1991)가 최근 발표되었다. 이를 바탕으로, $Ar/H_2/O_2$의 혼합물과 CH_3Cl의 열분해 및 산화반응에 대한 반응속도론이 연구발표되었고, 토양에 존재하는 할로겐화탄화수소의 열분해처리에 관한 연구(Ho *et al.*, 1992; Wu *et al.*, 1992)도 발표되었다. 그러나, 여러 산업공정에서 다량의 클로로포름이 사용되고, 이에 따른 폐기물 처리문제가 예상되는데, 이의 처리를 위한 열분해 메커니즘과 반응속도 연구에 포함되어야 하는 클로로포름과 수소원자와의 반응에 대한 메커니즘과 반응속도 연구는 극히 제한되어 있다. Arnold 등이 (1975)이 클로로포름을 포함한 할로겐화메탄과 수소원자와의 반응의 증거로서 가시광선 및 적외선 발광을 관찰하였으나, 수소원자의 농도를 조절하지 않았고, 반응메커니즘과 반응속도론에 대한 연구는 수행하지 않았다. 따라서, 클로로포름과 같은 유해 할로겐화탄화수소의 열분해를 체계적으로 이해하기 위해서 수소원자 농도를 조절할 수 있는 실험을 통하여 클로로포름-수소원자의 반응메커니즘과 반응속도에 대한 연구가 필요하다. 본 연구의 목적은 1) 수소기체 및 클로로포름 유량변화에 따른 클로로포름과 수소원자 반응 결과를 분석하고, 2) 반응기체의 유속변화에 따른 클로로포름과 수소원자 반응결과를 분석하며, 3) 클로로포름과 수소반응의 메커니즘을 이해하며, 최종적으로 4) 반응기체의 유속변화에 따른 클로로포름-수소원자의 개시반응의 속도상수를 추산하는 것이다.

2. 방 법

2.1 실험 고안

본 연구의 목적을 위해서 두 개의 실험이 고안되었다. 첫째는 내경이 4 cm이고 길이가 1.0 m인 plug flow reactor를 이용하여 수소기체 유량과 클로로포름 유량에 따른 클로로포름의 전환율(conversion) 변화를 조사하기 위한 연구이다. 이 실험을 위해서 기체 유속은 518 cm/sec로 조절되었다. 이 실험에서는 5개의 수소기체 유량과 8개의 다른 클로로포름의 농도를 사용하였다. 이 연구에서, 수소원자는 수소기체를 microwave system으로 통과시켜서 생성시키고, 수소기체의 유량을 변화시킬 때, 각 수소기체의 유량에 대하여 8개의 다른 농도의 클로로포름을 반응시켜서, 클로로포름의 전환율을 조사하였다. 이 실험결과와 클로로포름-수소원자 반응 메커니즘에 관련된 단위 반응에 대한 자료 및 본 연구에서 개발된 computer model을 이용하여 최적의 클로로포름-수소원자 개시반응에 대한 속도상수가 계산되었다.

두 번째 실험에서는, 반응기내로 유입되는 기체(클로로포름+아르곤)의 빠른 유속에서 나은 혼합이 예상되므로, 유속에 따른 클로로포름의 전환율 차이를 확인하기 위해서 첫 번째 실험에서 사용된 반응기보다 작은 내경의 2.6 cm와 길이가 110 cm 인 plug flow reactor를 사용하여, 주입되는 클로로포름의 농도에 따른 클로로포름의 전환율을 확인하였다. 이때 기체 유속은 첫 번째 실험에 이용된 518 cm/sec보다 2배 이상 높은 유속인 1227 cm/sec로 조절되었다. 또한, 이 실험은 두 개의 반응시간에서 수행되었다. 반응시간은 반응기내의 주입구 길이를 이용하여 조절되었다. 이 실험결과도 첫 번째 실험결과를 이용하는 방법과 동일한 방법으로 최적의 클로로포름-수소원자 개시반응에 대한 속도상수를 계산하는데 이용되었다.

2.2 실험절차

본 실험을 위해서, 기체 유입장치를 통하여 수소기체와 아르곤 기체를 microwave-induced plasma charge를 통과하게 하여, 수소기체를 수소원자로 전환시킨 후에 반응기내로 주입하였다. 동시에, 아르곤 기체를 이용하여 클로로포름 기체를 수소원자 유입구와는 다른 경로를 통하여 반응기내에 주입시켜 클로로포름-수소원자의 반응이 일어나게 하였다. 또한, 반응생성물을 조사하기 위해서 반응기내에 시료주입장치를 삽입하고, 이 주입장치를 통해 반응기를 빠져 나오는 반응생성물은 Cryogenic trap에서 농축되고 6-port valve를 통해 불꽃이온화 검출기가 부착된 기체크로마토그라피 (Gas Chromatography, GC)에 주입하여 분석되었다. 반응전의 클로로포름 농도는 microwave system을 끄고, 수소원자가 생성되지 않는 조건에서 앞과 동일한 방법으로 측정되었다. 이렇게 해서 얻어진 실험결과는 반응속도식에 응용되고, Runge-Kutta Forth Integration Method와 Rosenbrock Optimization Method (Rosenbrock, 1960)를 응용한 컴퓨터 모델을 이용하여 클로로포름-수소원자의 개시반응의 속도상수를 결정하는데 이용되었다.

반응기체의 유입장치는 수소기체 입구와 클로로포름 기체 입구, 그리고 아르곤기체 입구로 구성된다. 수소기체는, 수분을 제거하기 위해서, 반응기체 유입장치를 통과하기 전에 molecular sieve를 통과하게 하였다. 클로로포름은 99.8% 순도의 순수용액을 임핀저에 담고, 아르곤기체로서 purge하여 기체상태에서 반응기내로 유입되었다. 아르곤기체는 운반기체(carrier gas)로서 이용될 뿐만 아니라 클로로포름 액체를 purge하여 기체로 전환하는데도 이용되었다. 아르곤 기체는 아르곤 기체 내에 존재하는 산소를 제거하기 위해서 반응기체 유입장치를 통과하기 전에 활성화된 Chemalog R3-11 촉매로 통과하게 하였다.

수소원자를 생성시키기 위해서, 반응기체의 유입장치를 통과한 수소기체를 0.1 인치 내경의 quartz관을 통하여 microwave-induced plasma charge로 통과하게 하였다. 수소원자를 생성시키기 위해서, microwave discharge는 2450 MHz 부근에서 작동되었다. Discharge를 위한 Power는 50 watts정도로 유지되었다. 생성된 수소원자는 화학적발광법 (Chemiluminescence Method)을 이용하여 측정하였다.

클로로포름과 수소원자의 반응을 연구하기 위해서, 각각 4.0 cm 내경-1.0 m 길이 및 2.6 cm 내경-1.1 m 길이의 Plug flow reactor 두 개가 사용되었다. 두 개의 반응기가 사용된 이유는 유속에 따른 클로로포름의 전환율변화를 조사하기 위함이었다. 각 반응기 하류 끝으로부터 상류 20 cm 되는 지점에 불꽃의 분광학적 분석을 위해서 quartz window가 부착되고, 반응생성물의 채취 및 분석을 위해서 시료채취출구(sampling outlet)가 반응기의 하부에 삽입되었다. 반응기는 Pyrex로 제작되었으며, 내벽에서의 반응을 방지하기 위해서 반응기 내벽은 phosphoric acid로서 coating 되었다. 이 반응기내의 반응압력은 클로로포름과 수소원자의 반응을 방해하는 물질을 최소화하여 반응효율을 최대화하고, 사용하는 진공펌프의 용량을 고려하여 상온에서 2 에서 8 mmHg 이내로 유지되었다. 이 반응기내의 압력은 ball valve, 진공펌프, 두개의 Veeco TG-70 vacuum gauges, 그리고 펌프에 의한 충격흐름(pulse flow)을 완충시키는 35 리터 용량의 SS ballast를 이용하여 조절되었다.

시료채취 및 주입 장치는 반응기에서 빠져

나오는 반응 생성물을 농축시키고, 농축된 반응생성물을 GC로 주입시키는 장치로서, 시료채취입구, 6-port valve(Hamilton) 및 Cryogenic sampling loop(0.25 인치 외경의 스테인레스스틸(SS)) 튜브로 구성되었다. 시료채취입구는 0.25인치 직경의 유리관으로서 반응기 하부 20 cm 에 위치하고 다른 끝은 1/8 인치 외경의 SS 튜브에 연결되고, 이 SS 튜브중 48 cm 길이의 sampling loop가, 액화수소가 담겨져 있는 Cryogenic trap 을 통과한 후 6-port valve에 연결되었다.

Cryogenic trap에 농축된 시료가 GC에 유입될 때 불꽃이온화 검출기(Flame Ionization Detector, FID)가 부착된 GC를 이용하여 반응 전후의 클로로포름의 농도를 측정하였다. GC에 공급되는 수소기체의 유량은 30 cm^3/min, 질소기체도 30 cm^3/min, 그리고 공기유량은 300 cm^3/min으로 조정되고, 각 기체는 잔존 탄화수소를 제거하기 위해서 GC에 공급되기 전에 활성탄 trap을 통과하게 하였다. GC에 사용된 column은 SE-52: 5% on gas-chrom 60/80 mesh 지지제로 채워진 6-ft. long 1/8" 직경의 SS 튜브이었다. 항온조의 온도는 130℃, 검출기의 온도는 200℃로 유지되었다.

클로로포름과 수소원자의 반응메커니즘이 22개의 단위반응으로 구성되었고, 이 반응 메커니즘은 본 논문의 결과 및 고찰란에서 상세히 나타난다. 이 반응메커니즘을 만족하는 클로로포름과 수소원자의 개시반응에 대한 속도상수를 계산하기 위해서 다음의 반응속도식이 이용되었다.

$- R_a = dC_a/dt = - k \times C_a \times C_h$

여기서, R_a = 클로로포름에 대한 반응속도

C_a = 클로로포름의 농도

C_h = 수소원자의 농도

t = 시간

클로로포름과 수소원자의 개시반응 후에 연쇄적으로 발생되는 각 단위반응에 대해서도, 위와 같은 반응속도식을 적용하였다. 실험값과 모델값이 가장 잘 일치할 때의 클로로포름-수소원자 개시반응의 속도상수를 계산하기 위해서, 각 반응속도식은 Runge-Kutta 4th order method를 이용하여 적분하고, 최적화를 위해서는 Rosenbrock Hill Climb Algorithm (Rosenbrock, 1960)을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 수소기체 및 클로로포름 유량 변화에 따른 클로로포름-수소원자 반응

다섯 개 수소기체 유량과 여덟 개 클로로포름 유량을 이용하여 클로로포름의 전환율(conversion)을 조사하는 일차 실험이 행해졌다. 이 실험을 위해서 이용된 4cm 내경의 반응기내에서의 유속은 518cm/sec 이었다. Fig. 1에 나타난 바와 같이 0.09×10^{-2}와 8.9×10^{-2} cm^3/sec 사이의 여덟 개 클로로포름 유량 변화에 대한 클로로포름의 전환율 곡선은 0.14와 1.10cm^3/sec 사이의 다섯 개 수소기체 유량에 대하여 유사하게 나타났다. 따라서, 본 실험에서 이용된 수소기체 유량 범위는 클로로포름의 전환율에 큰 영향을 미치지 않은 것으로 판단된다. 이 결과에 근거하여 다섯 개 수소기체 유량의 중앙값인 0.62 cm^3/sec가 유속에 따른 클로로포름과 수소원자의 반응 연구를 위한 이차 실험에서 이용되었다. 한편, Fig. 1에 근거할 때 다섯 개 수소기체 유량 모두에서 클로로포름의 유량이 증가함에 따라 클로로포름의 전환율이 증가하다가 특정한 클로로포름 유량 (0.25×10^{-2} cm^3/sec 부근)이후에는 감소하였다. 이러한 결과는 일정한 농도로 유지되는 수소원자가 클로로포름과 수소원자 반응의 제한 인자로 작용하여 높은 클로로포름 유량에서는 클로로포름과 반응하는 수소원자가 클로로포름에 비해 상대적으로 적기 때문인 것으로 이해된다.

3.2 반응 기체의 유속 변화에 따른 클로로포름과 수소원자의 반응

반응 기체의 유속에 따른 클로로포름의 전환율 차이를 확인하기 위해서 내경이 2.6 cm 이고 길이가 1.1 m 인 plug flow reactor를 사용하여 수행된 이차 실험에서는 반응 기체의 유속을 일차 실험에서 이용된 유속 (518 cm/sec)보다 2 배 이상 빠른 1227 cm/sec로 조절하였다. 이 실험에서는 두개의 반응시간 (0.028 초와 0.072 초)에서 0.09×10^{-2}와 8.9×10^{-2} cm^3/sec 사이의 여덟 개 클로로포름 유량과 0.62 cm^3/sec의 수소기체 유량에 대하여 클로로포름의 전환율을 조사하였다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 두 개의 반응시간에 대하여 클로

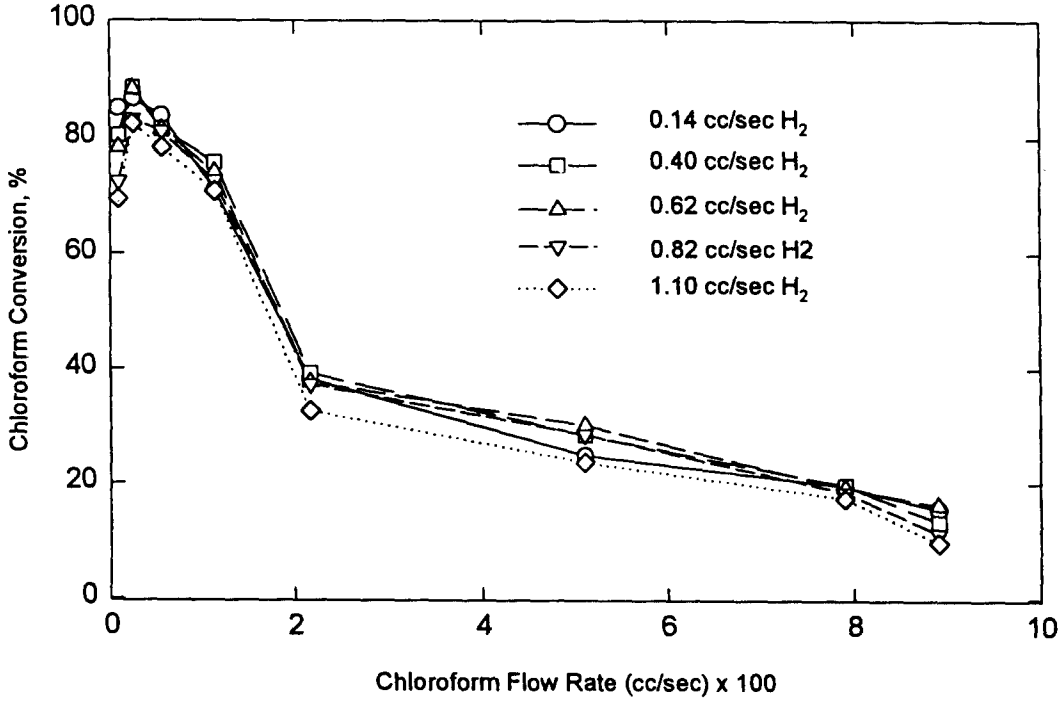

Fig. 1. Chloroform conversion vs. chloroform flow rate for five different H_2 flow rate (cc/sec).

Table 1. Reaction mechanism and rate constant for the reaction of hydrogen atom with chloroform

Reaction			Rate Constant (cm^3/molecule-sec)
$H + CHCl_3$	--------〉	$HCl + CHCl_2$	k_1 = ?
$H + HCl$	--------〉	$H_2 + Cl$	$k_2 = 5.0 \times 10^{14}$
	〈-------		$k_{(-2)} = 1.6 \times 10^{14}$*
$Cl + CHCl_3$	--------〉	$HCl + CCl_3$	$k_3 = 1.24 \times 10^{13}$
$CCl_3 + H$	----〉 $CHCl_3$* ----〉	$CCl_2 + HCl$	$k_4 = 1.0 \times 10^{11}$
$CCl_2 + H$	--------〉	$CCl + HCl$	$k_5 = 1.0 \times 10^{11}$
$CCl + H$	--------〉	$C + HCl$	$k_6 = 1.0 \times 10^{11}$
$CHCl_2 + H$	--------〉	$CHCl + HCl$	$k_7 = 1.0 \times 10^{11}$
$CHCl + H$	--------〉	$CH + HCl$	$k_8 = 1.0 \times 10^{11}$
$H + C + M$	--------〉	$CH + M$	$k_9 = 2.41 \times 10^{13}$
$H + CH + M$	--------〉	$CH_2 + M$	$k_{10} = 2.41 \times 10^{13}$
$H + CH_2 + M$	--------〉	$CH_3 + M$	$k_{11} = 2.41 \times 10^{13}$
$H + CH_3 + M$	--------〉	$CH_4 + M$	$k_{12} = 2.41 \times 10^{13}$
$Cl + CH_4$	--------〉	$CH_3 + HCl$	$k_{13} = 1.25 \times 10^{13}$
	〈-------		$k_{(-13)} = 1.18 \times 10^{13}$*
$Cl + CH_3$	--------〉	CH_3Cl	$k_{14} = 1.72 \times 10^{12}$
$Cl + CH_3Cl$	--------〉	$CH_2Cl + HCl$	$k_{15} = 2.8 \times 10^{13}$
	〈-------		$k_{(15)} = 2.51 \times 10^{13}$*
$CH_3 + CH_3$	--------〉	C_2H_6	$k_{16} = 4.18 \times 10^{14}$
$CH_3 + CH_2Cl$	--------〉	CH_3CH_2Cl	$k_{17} = 8.35 \times 10^{14}$
$CH_2Cl + CH_2Cl$	--------〉	$ClCH_2CH_2Cl$	$k_{18} = 1.6 \times 10^{14}$
$H + H + M$	--------〉	$H_2 + M$	$k_{19} = 1.54 \times 10^{15}$

* represents reverse reactions.

로포름의 전환율은 비록 클로로포름 유량이 5 $x10^{-2}cm^3$/sec 가까이 에서 어느 정도의 차이를 나타내고 있지만 전반적으로는 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 또한, 일차 실험 결과인

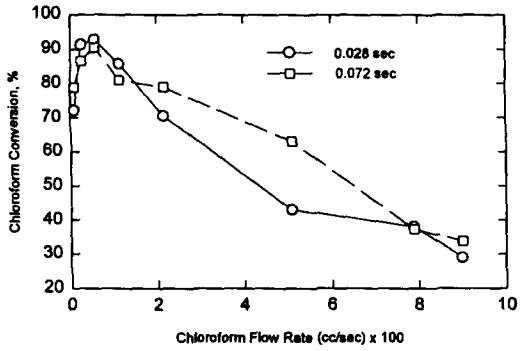

Fig. 2. Chloroform conversion vs. chloroform flow rate for two different reaction times.

Fig.1과 비교할 때 Fig. 2에서 클로로포름의 전환율이 약 8% 정도 (최대 전환율 기준) 높게 나타났다. 이는 이차 실험의 경우에 빠른 유속으로 인해 혼합도가 증가되고 이 결과 클로로포름과 수소원자의 충돌기회가 증가되기 때문으로 사료된다.

3.3 클로로포름과 수소원자의 반응 메커니즘

수소원자와 클로로포름 반응을 이해하기 위해서 이 반응에 대한 메커니즘이 우선적으로 조사되어야 한다. 이 반응에 대한 메커니즘과 해당 속도상수가 Table 1에 요약되었다. 수소원자와 클로로포름 반응의 초기 반응은 클로로포름으로부터 할로겐화원자와 수소원자를 추출하는 반응 (1)과 (2)인 것으로 알려져 있다 (Gould and Oldershaw, 1982; Kerr and Moss, 1981; Won and Bozzelli, 1992). Gould and Oldershaw(1982)는 수소원자와 클로로포름반응에서 H가 추출되는 반응 (1)이 일어날 확률이 Cl가 추출되는 반응(2)보다 7.2배정도 클 것으로 보고했다.

$H + CHCl_3$ --------> $HCl + CHCl_2$ (1)

$H + CHCl_3$ --------> $H_2 + CCl_3$ (2)

위 반응 (1)에서 생성된 HCl과 수소원자의 반응이 거의 한 세기동안 연구되어 왔다. 이러한 단위반응(elementary reaction)을 이해하기 위한 많은 노력이 있었지만 연구마다 이 단위반응에 대한 반응속도상수가 다르게 나타났다 (Westenberg and Hass, 1968; Lee *et al*, 1977; Watson, 1977); Ambidge *et al*., 1976; Miller and Gorden, 1981). 이러한 연구들 중에 Miller and Gorden(1982)의 연구가 가장 최근에 이루어 졌고 정반응과 역반응 모두를 포함하므로 본 연구에서는 반응 (3)이 이용되었으며 그 반응은 다음과 같다.

$H + HCl$ --------> $H_2 + Cl$ (3)

한편 Parmar and Benson(1988), Watson (1977)과 Clyne and Walker(1973)이 아래의 반응 (4)가 일어난다고 보고하였다.

$Cl + CHCl_3$ --------> $HCl + CCl_3$ (4)

이 반응을 통하여 HCl의 농도는 증가하고 $CHCl_3$의 농도는 감소하게 된다. 반응(4)에서 생성된 CCl_3에 대해서 아래와 같은 세 개의 반응이 제시될 수 있다.

$CCl_3 + H_2$ --------> $CHCl_3 + H$ (5)

$CCl_3 + H$ ----> $CHCl_3^*$ ----> $CCl_2 + HCl$ (6)

$CCl_3 + CCl_3 + M$ --------> $C_2Cl_6 + M$ (7)

반응 (7)에서 나타난 M은 아르곤 기체 및 반응기의 벽 (wall)을 나타낸다. 반응 (5)은 이 반응을 위해서 14 Kcal/mole이 요구되는 흡열반응이고 클로로포름과 수소원자 반응에서 chloroethane이 생성되지 않기 때문에(Won and Bozzelli, 1992) 반응 (7)이 일어나지 않는다고 판단되므로 위 세 반응 중에서 반응(6)만이 본 연구의 반응메커니즘에 포함되었다. 이와 유사한 판단이 CCl_2의 연쇄반응에서도 적용되어 본 연구에 포함된 CCl_2의 단위반응 및 다음 단계의 반응은 다음과 같다.

$CCl_2 + H$ --------> $CCl + HCl$ (8)

$CCl + H$ --------> $C + HCl$ (9)

반응 (1)에서 생성된 $CHCl_2$가 수소원자와 반응하는 메커니즘이 반응 (10)에 그리고 그 다음 단위반응이 반응 (11)에 나타나며 이 반응들도 본 연구에 포함되었다.

$CHCl_2 + H$ --------> $CHCl + HCl$ (10)

$CHCl + H$ --------> $CH + HCl$ (11)

수소원자와 클로로포름의 반응에서 메탄이 생성되며 가장 가능성 있는 메탄 생성 메커니즘이 Darwent(1970)에 의해 아래와 같이 네 단계로 제시되었다.

$H+C+M \rightarrow CH+M$ ΔH = -80 Kcal/mole (12)

$H+CH+M \rightarrow CH_2+M$ ΔH=-101 Kcal/mole (13)

$H+CH_2+M \rightarrow CH_3+M$ ΔH=-113 Kcal/mole(14)

$H+CH_3+M \rightarrow CH_4+M$ ΔH=-103 Kcal/mole(15)

CH, CH_2, 및 CH_3가 메탄 생성이외에 소모되는 가능한 메커니즘은 다음과 같다.

$H+CH \rightarrow H_2+C \quad \Delta H = -23$ Kcal/mole (16)
$H+CH_2 \rightarrow CH+H_2 \quad \Delta H = -3$ Kcal/mole (17)
$H+CH_3 \rightarrow CH_2+H_2 \quad \Delta H = +9$ Kcal/mole (18)
비록 반응 (16)이 발열반응이지만 반응 (13)과 비교할 때 발열 에너지가 훨씬 적고 반응 (13)의 반응속도상수는 $2.41 \times 10^{-14}cm^3$/molecule-sec으로 반응 (16)의 $2.67 \times 10^{-17}cm^3$/molecule-sec보다 10^3 배정도 빠른 것으로 나타났다 (Westley, 1970). 한편 반응 (14)에 대한 반응속도상수는 알려져 있지 않지만 발열에너지를 반응 (17)과 비교할 때 반응 (14)의 속도상수가 반응 (17)보다 훨씬 클 것으로 판단된다. 반응 (18)은 흡열반응이기 때문에 거의 일어나지 않을 것으로 판단되었다. 따라서 반응 (16)-(18)과 비교하여 반응 (12)-(15)가 세 분자 반응 (trimolecular reactions)의 주된 메커니즘으로 간주되고 반응 (12), (13), (14) 및 (15)가 유사하므로 이들 단위반응에 대한 속도상수를 위해서 반응 (13)의 속도상수인 $2.41 \times 10^{-14}cm^3$/molecule-sec가 이용되었다.

일단 메탄이 생성되면 다음 단계로 메탄과 Cl이 반응하고(Clyne and Walker, 1973) 이에 대한 역반응인 메탄의 생성반응이 일어난다고 Weissman and Benson(1984) 및 Weissman and Benson(1984b)에 의해서 보고되었고 반응식은 아래의 반응 (19)와 같다. 이들 연구의 열역학적 자료를 이용하여 이 반응에 대한 속도상수가 계산되었다.

$Cl + CH_4 \text{ --------> } CH_3 + HCl$ (19)

수소원자와 클로로포름의 다른 가능한 단위반응으로 반응 (20)-(24)가 본 연구의 반응 메커니즘에 포함되고 이들 반응에 대한 속도상수는 반응 (19)에서와 동일한 방법으로 계산되었고 이들 단위반응들은 다음과 같다.

$Cl + CH_3 \text{ --------> } CH_3Cl$ (20)
$Cl + CH_3Cl \text{ --------> } CH_2Cl + HCl$ (21)
$CH_3 + CH_3 \text{ --------> } C_2H_6$ (22)
$CH_3 + CH_2Cl \text{ --------> } CH_3CH_2Cl$ (23)
$CH_2Cl + CH_2Cl \text{ --------> } ClCH_2CH_2Cl$ (24)

수소원자와 클로로포름 반응에서 누락되어서는 안될 주요한 단위반응은 수소원자끼리의 재결합 (recombination) 반응인 (25)이다(Ritter and Bozzelli, 1990; Westley, 1970).

$H + H + M \text{ --------> } H_2 + M$ (25)

이 반응의 속도상수는 $1.54 \times 10^{-15}cm^3$/molecule-sec로서(Westley, 1970) 전체반응의 다른 단위반응과 비교할 때 중심적인 단위반응은 아니지만 수소원자가 초기반응 (1)을 유발시키고 수소원자의 농도 변화가 반응 (1)에 영향을 미치기 때문에 반응 (25)가 본 연구의 메커니즘에 포함되었다.

3.4 클로로포름과 수소원자 반응의 모델링

반응기체의 유속이 높은 이차 실험에서 높은 클로로포름의 전환율이 나타났으므로 클로로포름과 수소원자의 개시반응에 대한 속도상수를 추산하기 위해서 이차 실험 결과와 반응 메커니즘을 이용하여 모델링이 행해졌다. Fig. 3과 4는 각각 반응시간이 0.028 sec 일 때와 0.072 sec일 때의 클로로포름 유량에 대한 클로로포름 전환율의 실험값과 모델값을 나타낸다. 두 개의 반응시간에 대하여 실험값과 모델값의 차이가 0.028 sec일 때 9%이고 0.072 sec일 때 12%로서 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 반응속도상수는 반응시간이 0.028 sec일 때는 $8.1 \times 10^{-14}cm^3$/molecule-sec 그리고 반응시간이 0.072 sec일 때는 $3.8 \times 10^{-15}cm^3$/molecule-sec로 추산되었다. 이러한 속도상수는 0.048 sec의 반응시간을 이용한 Chari (1981)의 결과 ($2.1 \times 10^{-15}cm^3$/molecule-sec)보다 다소 높은 값이다. Chari(1981)의 연구에서는 초기 클로로포름의 유량이 본 연구의 10배 정도로 높았다. 높은 초기 클로로포름의 유량을 사용하는 경우 반응기내의 과다 클로로포

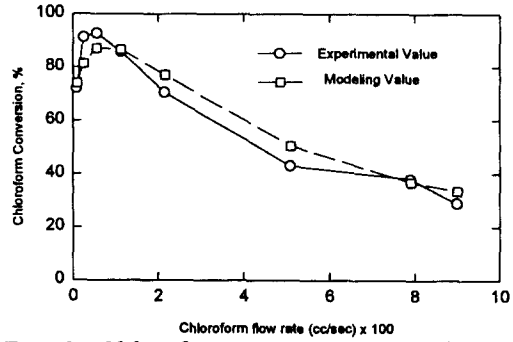

Fig. 3. Chloroform conversion vs. chloroform flow rate for the comparison of experimental values obtained from 2.6cm i.d. reactor with modeling values at 0.028 sec reaction time.

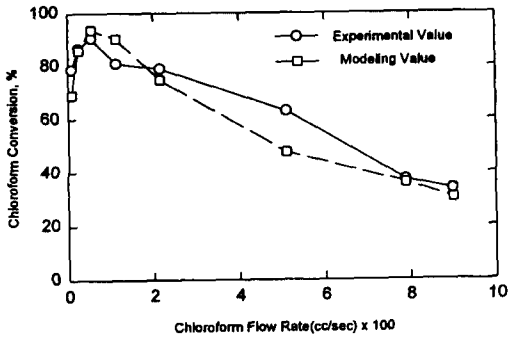

Fig. 4. Chloroform conversion vs. chloroform flow rate for the comparison of experimental values obtained from 2.6cm i.d. reactor with modeling values at 0.072 sec reaction time.

름으로 인해 반응 불꽃(flame)이 일부 소멸되어 클로로포름-수소원자의 효율적 반응을 방해하기 때문에 본 연구에서 보다 클로로포름-수소원자의 반응효율이 떨어졌고 그 결과 반응속도도 다소 낮게 추산된 것으로 이해된다. 본 연구와 Chari(1981)연구에서 나타난 반응속도상수의 차이는 수소원자와 반응하는 클로로포름의 농도가 클로로포름의 전환율에 영향을 미치는 주요인자임을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

수소원자와 유해 할로겐화탄화수소의 일종인 클로로포름과의 반응에 대한 실험이 두 개의 plug flow reactor에서 수행되었고 이 실험결과와 반응 메커니즘을 컴퓨터 모델에 입력하여 수소원자-클로로포름의 초기반응에 대한 속도상수가 추산되었다. 내경이 4cm이고 길이가 1.0m인 plug flow reactor를 이용하고 기체 유속이 518 cm/sec로 조절된 일차실험에서는 클로로포름과 수소원자의 반응효율은 수소기체의 유량변화에 영향을 받지 않았지만 클로로포름의 유량변화에는 영향을 받는 것으로 나타났다. 내경이 2.6cm이고 길이가 110cm인 plug flow reactor를 이용하고 기체 유속이 1227cm/sec로 조절된 이차실험에서도 클로로포름과 수소원자의 반응효율은 수소기체의 유량변화에 영향을 받는 것으로 나타났다. 한편, 클로로포름의 전환율은 낮은 기체유속을 이용한 이차실험에서 높게 나타났다. 이차 실험의 경우 실험값과 모델값의 오차는 반응시간 0.028sec에 대해서 9%이고 반응시간 0.072 sec에 대해서 12%로 나타났다. 따라서, 이차 실험 자료가 22개의 단위반응을 포함하는 클로로포름-수소원자 반응메커니즘과 컴퓨터모델링에 이용되었으며, 이때 얻은 클로로포름-수소원자의 개시반응에 대한 속도상수는 반응시간이 0.028 sec 일 때는 8.1×10^{-14}cm^3/molecule-sec 그리고 반응시간이 0.072 sec일 때는 3.8×10^{-15}cm^3/molecule-sec로 추산되었다.

본 연구에서 클로로포름-수소원자 반응시 클로로포름 전환율이 90% 이상으로 나타났다. 이러한 결과는 발암 위해성이 있다고 알려진 클로로포름 폐기물은 열분해 메커니즘을 통하여 효율적으로 제거될 수 있다는 것을 의미한다. 또한, 이는 클로로포름이 수소원자와 먼저 반응하여 연쇄 연소반응의 초기반응인 수소원자-산소, 수소원자-다른 탄화수소, 및 산소원자-다른 탄화수소 등의 연소반응을 방해하는 불꽃 형성의 주요 억제제(flame inhibitor)로 작용할 수 있음을 암시한다.

감사의 글

실험장치를 제공해 주시고, 실험에 조언을 아끼지 않으신 미국 뉴저지 공대의 Dr. J. Bozzelli와 논문의 심사에 깊은 성의를 보여주신 심사위원께 깊은 감사를 드립니다. 이 연구는 두산그룹 재단법인 연강재단의 일부 지원에 의한 연구결과입니다.

참 고 문 헌

Ambide, P.F., J.N. Bradley and D.A. Whytock, 1976, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* I, 72, 2143.

Arnold, S.J., G.H. Kimbell and D.R. Snelling, 1975, *Can. J. Chem.* 53, 2419.

Brunner, C., 1985, Hazardous air emissions from incineration, Chapman and Hall, New York.Chang, S.C. and J.W. Bozzelli, 1986a, *Environ. Sci. and Tech.* 20, J.W.

Chang, S.C. and J.W. Bozzelli, 1986b, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des.* 25, 317.

Chari, S., 1981, Reactions of atomic hy-

drogen with selected halomethanes, Thesis for Master degree.

Clyne, M.A.A. and R.F. Walker, 1973, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* I, 69, 1547.

Darwent, B. deB, 1970, Bond dissociation energies in simple molecules, Washington: National Standard Reference Data System, 1970.

Dean, A.M., J.W. Bozzelli and E.R. Ritter, 1991, CHEMACT: A computer code to estimate rate constants for chemically-activated reactions, Combust. Sci. and Tech. 80, 63-85.

Gann, R.G., 1975, American Chemical Society Symposium, Ser. Vol. 16, p. 318.

Garner, F.H., R. Long, A.J. Graham and A. Badakshan, 1957, Sixth Symposium (International) on Combustion, New York, P. 802.

Gaydon, A.G., and H.G. Wolfhald, 1952, Proc. Royal Soc. London, 213, 366.

Gould, P.L. and G.A. Oldershaw, 1982, Inter. J. Chem. Kinetics, 14, 1105.

Ho, W.P. and J.W. Bozzelli, 1992, Kinetic study on pyrolysis and oxidation of CH_3Cl in $Ar/H_2/O_2$ mixtures, *Combust. Sci. and Tech.* 85, 23-63.

Kerr, J.A. and S.J. Moss, 1981, Handbook of Bimolecular and Thermolecular Gas Reaction, Vol. I & II, CRC Press In.

Jones, W.E., S.D. Macknight and L. Teng, 1973, *Chem. Rev.*, Vol. 73, p. 407.

Lee, J.H., J.V. Michael, W.A. Payne, L.J. Stief and D.A. Whytock, 1977, *J. Chem. Soc.* Faraday Trans. I, 73, 1530.

Le Bras, G., I. Hajal, J. Combourieu and P. Laffitte, 1967, *J. Chem. Phys.* 64, p. 1153.

McKenzie, A., M.F.R. Mulcahy and J.R. Steven, 1974, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 70, 549.

Miller, J.C. and R.J. Gordon, 1981, *J. Chem. Phys.* 75(11).

Parmar, S.M. and S.W. Benson, 1988, J. of Physical Chemistry, 92, 2562.

Ritter, E.R., J.W. Bozzelli and M.A. Dean, 1990, Kinetic study on thermal decomposition of chlorobenzene diluted in H_2, *J. Phys. Chem.* 94, 2493-2504.

Ritter, E.R. and J.W. Bozzelli, 1991, THERM: Thermodynamic property estimation for gas phase radicals and molecules, *Int. J. Chem. Kinet.* 23, 767-778.

Rosenbrock, H.H., 1960, *Computer J.* 3, 175.

Rueby, W.A., B. Dellinger, D.L. Hall and S. L. Mazer, 1985, *Chemosphere*, 14, 1483.

Tsang, W. 1990, The Eastern Section Meeting of The Combustion Institute, Orlando, FL.

Watson, R.T., 1977, *J. Phys. Chem.* Ref. Data 6, 871.

Weissman, M. and S.W. Benson, 1984, Int. J. Chem. Kinet. 16, 941.

Weissman, M. and S.W. Benson, 1984b, Int. J. Chem. Kinet. 16, 307.

Westenberg, A.A. and N. de Hass, 1968, *J. Chem. Phys.* 48, 4405.

Westley, F., 1970, Table of recommended rate constants for chemical reactions occurring in combustion, Washington: National Standard Reference Data System.

Won, Y.S. and J.W. Bozzelli, 1992, Chloroform pyrolysis: Experiment and detailed reaction model, Combust. Sci. and Tech. 85, 345-373.

Wu, Y.P., J.I. Dong and J.W. Bozzelli, 1992, Mass transfer of hazardous organic compounds in soil matrics experiment and model, *Combust. Sci. and Tech.* 85, 151-163.