

질소 플라즈마 공정을 이용한 염화이불화메탄(CHClF₂) 열분해

고은하 · 유현석 · 정용안* · 박동화 · 김동욱[†] · 최진섭[†]

인하대학교 화학공학과(BK21⁺ 프로그램), *한국기계전기전자시험연구원 화학분석센터
(2016년 12월 13일 접수, 2017년 1월 26일 심사, 2017년 2월 24일 채택)

Chlorodifluoromethane (CHClF₂) Thermal Decomposition by DC Nitrogen Plasma

Eun Ha Ko, Hyeonseok Yoo, Yong-An Jung*, Dong-Wha Park, Dong-Wook Kim[†], and Jinsub Choi[†]

Department of Chemical Engineering (BK21 plus program), Inha University, Yonghyun Dong 253, 22212, Incheon, Republic of Korea

*Chemical Analysis Center, Korea Testing Certification, 74 LS-ro 115beon-gil, Gunpo-si, Gyeonggi-do, Republic of Korea
(Received December 13, 2016; Revised January 26, 2017; Accepted February 24, 2017)

초 록

염화이불화메탄(CHClF₂) 냉매를 완전하게 분해하여 회수하기 위한 질소 플라즈마 열분해 공정이 연구되었다. 과열증기를 공급하여 분해가 보다 원활히 이루어질 수 있도록 스팀 발생기가 부착되었다. 60 A, 9.0 kW 이상의 운전 조건에서 94% 이상의 높은 분해율을 보이지만 탄소 성분의 완전 연소를 위해서는 같은 전류 대비 더 높은 power와 specific energy density를 갖춰야 함이 확인되었다. 60 A, 12.6 kW급 이상의 운전 조건에서는 O₂/R-22 ratio가 specific energy density에 비례하여 증가하였을 때 더 높은 분해율을 획득할 수 있었다. 반응물인 산소를 주입하는데 있어서 air를 단독으로 과량 주입하는 것보다는 산소를 air와 혼합하여 주입하는 것이 더 유용함이 밝혀졌다.

Abstract

The nitrogen plasma thermal decomposition and recovery processes for CHClF₂ (Chlorodifluoromethane) refrigerant were investigated. The steam generator was employed to provide superheated steam reactor, supporting the decomposition reaction of refrigerant. Even though over 94% of R-22 was decomposed on the condition of 60 A and 9.0 kW, a higher power and specific energy density were required to achieve the complete combustion of carbon materials. In the operating condition of 60 A and 12.6 kW, O₂/R-22 ratio in reactants gases are a key factor to obtain much higher decomposition ratio during process. It should be noticed that injecting the mixture of O₂ and air was much more effective than injecting the air consisting equivalent O₂ amount.

Keywords: CHClF₂, R-22, thermal plasma, thermal decomposition

1. 서 론

냉동공조, 발포제, 세정제 등의 일상생활 제품부터 산업용 규모에 이르기까지 냉매제는 인류의 문명생활에 없어서는 안 될 중요한 물질이다. 조사 자료에 따르면, 염화이불화메탄(hydrochlorofluorocarbons, HCFC) 계열은 2011년 한 해 28,453 MT이 사용되었으며 2012년에는 HFC 계열 냉매만 해도 10,000 T이 사용되었다[1-3]. 그러나 이러한 냉매제들은 대표적인 오존층파괴물질로서, 기후 및 생태계 변화를 유발하고 있음이 확인되며 대표적인 세계 환경기후협약, 몬트리올 의정서를 발족하게 되었다. 이에 따라, 냉매제 사용량 감축 및 대체 냉매제 개발에 전 세계적인 관심이 집중되었고 1세대 냉매제였던 CFCs

(chlorofluorocarbon)(R-11, R-12)는 규제물질 분류에 따라 2010년 이후 R-123 및 R-134a로 교체되었다[4-12]. 2세대 냉매의 일종인 염화이불화메탄(CHClF₂, 또는 R-22라고 함)은 오존층파괴지수(Ozone Depletion Potential, ODP)가 낮아 그 사용 연한이 20년 더 길 뿐(2030년까지) 여전히 대체가 필요한 냉매제이다[7-8,11]. R-123 및 R-134a는 HFC계열 냉매로써, ODP는 0이나 지구온난화지수(Global Warming Potential, GWP)가 높은 물질임이 확인되어 규제물질로 분류되면서 근본적인 해결책이 시급해진 상황이다[7-13].

유엔 환경 계획(United Nations Environmental Programme, UNEP)에서도 이러한 오존층 파괴 물질(Ozone Depleting Substance, ODSs)의 파괴 기술에 대한 정보를 수집하고 적합하다 사료되는 기술에 대해서는 기술 승인을 내려주고 있다[5-6]. 그러나, 아직 그 기술 선택성은 매우 제한적이다. 승인된 주요 기술로는 소각로를 활용하는 열분해법과 플라즈마 분해법이 있다. 소각법에는 크게 다공성 폼을 사용하여 ODSs를 열분해하고 부산물을 회수하는 방법과 고온을 요구하는 공정에 ODSs를 투입하여 분해하고 중화 및 회수하는 방법으로 나뉜다[14-17]. 특히, 공정 중 분해법은 시멘트 제조 공정 중 로터리 킬른

[†] Corresponding Author: Inha University, Department of Chemical Engineering (BK21 plus program), Yonghyun Dong 253, 22212, Incheon, Republic of Korea
Tel: +82-32-874-3785, +82-32-860-7476
e-mail: escania86@gmail.com, jinsub@inha.ac.kr

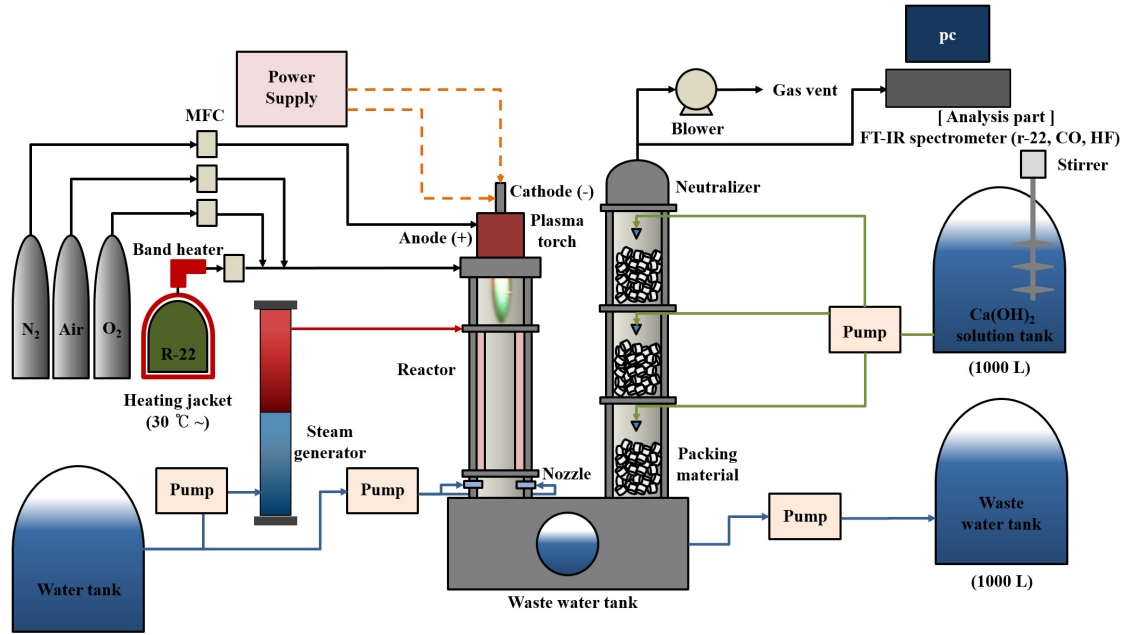


Figure 1. Schematic diagram of R-22 thermal decomposition by thermal plasma system with steam generator.

을 사용하는 방법으로 잘 알려져 있다[5-6]. 플라즈마 분해법은 질소 또는 아르곤 가스를 사용하는 방법 내지는 유도결합플라즈마나 마이크로파를 이용하는 방법 등 기본적으로 고에너지를 사용하는 만큼 승인된 방법이 다양하다[17-19]. 플라즈마 열분해법은 승인 범위가 넓은 만큼 학술적인 접근도 활발하다. Yanagisawa는 superheated steam을 사용해 R-22를 열분해한 후 friable asbestos를 이용해 부산물인 HCl을 회수할 수 있음을 보고하였다[18]. Jasinski는 coaxial-line-based microwave torch plasma를 사용해 상압 조건에서 R-22 및 R-134a를 분해할 수 있음을 보고하면서 플라즈마 분해 공정의 가능성을 보고하였다[19].

우리나라에서는 2026년까지 현재 HCFCs 사용량을 80%까지 감축 하라는 신규 제정안에 따를 때 2023년부터는 문제가 없을 것으로 전망하고 있으나 그 근본적인 기술적 해결책은 아직 뚜렷하게 제시되지 않은 상황이다. 정부에서는 특정물질 관련 국내현황과 주요국 안에 따른 감축 시나리오별 영향을 분석하고 기술개발 및 시설대체 자금 지원방안 등을 마련 검토하고 있다. 이에 따라 산업에서는 HFCs 감축 도입은 기정사실화 하였으며 저 GWP 냉동기 개발제품의 성능인증제도 도입, 저GWP 냉동기 및 부품 개발비를 지원하는 등의 정부차원의 지원을 확대하도록 권장하고 있다[15].

본 연구에서는 이러한 기술적 수요에 따라 HCFC계열 냉매인 R-22를 질소 플라즈마를 사용해 분해하고 인체에 무해한 물질로 변환 및 회수하는 공정에 대하여 연구하였다. 99% 이상의 완전한 분해 공정 분위기를 조성 위하여 스팀을 수분 공급원으로 선택하여 주입하였고 부산물로 생성되는 HF 및 HCl을 회수하기 위하여 water scrubber와 Ca(OH)₂ 중화조(neutralizer)를 설치하여 그 결과를 관찰하였다.

2. 실험

폐 냉매 R-22 (CHClF₂, Wuyi Xilinde, 중국)를 5 kg/h 규모로 분해하기 위한 장치를 Figure 1과 같이 구성하였다. 전체적으로 전원 공급 장치(power supply), 반응기(reactor), 중화제(neutralizer), 폐수 저장조(waste water tank), blower로 구성되어 있다. 반응기는 직류 전원으로

부터 전력을 공급받으며 플라즈마 발생 가스로는 질소 플라즈마를 사용하였다. R-22와 반응가스(air, O₂, H₂O)는 이중으로 장착된 주입 라인을 통해 고르게 혼합된 후 반응기로 직접 주입되었다. 폐 냉매(R-22)를 주입하기 위해 heating jacket을 사용하였고 기화된 냉매가 상온에서 액화되는 것을 방지하기 위해 온도를 30 °C 이상으로 유지할 수 있도록 band heater를 사용하였다. 반응에 쓰인 가스 중 질소 35 L/min, R-22 23 L/min는 고정적으로 주입하였으며 산소를 포함하는 경우와 포함하지 않는 경우를 나누어 비교하였다. O₂가 주입되지 않을 때에는 (AS) 125 L/min의 air가 사용되었고 O₂ 20 L/min가 주입되는 경우에 (AS-O) air는 10 L/min과 30 L/min이 주입되었다. 모든 조건에 사용된 스팀은 14 cc/min의 유량으로 스팀 발생기에 물이 먼저 주입된 후 물이 120 °C 이상에서 가열되어 발생된 증기가 350°C의 가열부에서 재가열 되어 건증기로 전환되어 반응기 측면부를 통해 주입되게 하였다. 열플라즈마의 파워는 분해 반응이 가능했던 9.0 kW (AS1)부터 9.4 kW (AS2), 12.6 kW (AS-O1), 14.0 kW (AS-O2), 14.9 kW (AS-O3)의 서로 다른 조건으로 운전하였다. 반응기 내벽에는 500 mm의 길이의 실린더 형태의 단열재를 보강하여 고온 영역을 넓혀주고, 분해된 가스들이 재결합되지 않도록 반응기 하단부분을 노즐 형태로 제작하였다. 분해된 가스들은 반응기를 지나 wet scrubber를 거쳐서 중화기를 통과한다. 중화기에서는 Ca(OH)₂ 용액이 분사되어 부산물로 발생하는 HF 중화하여 CaF₂로 전환될 수 있게 하였다. 폐수는 저장조를 거쳐 처리되고 내부에 있는 가스는 blower에 의해 외부로 환기된다. 열분해 과정을 거쳐 처리된 가스와 부반응된 물질은 in-situ FT-IR (Fourier Transform Infrared spectroscopy)을 통해 분석하여 그 양을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

반응 가스로 산소가 주입되지 않은 환경에서의 R-22 분해 결과를 Table 1에 정리하였다. AS1과 AS2는 인가한 플라즈마의 전류는 같고 전압을 달리 함으로써 각각 다른 power가 인가되도록 한 조건이다.

Table 1. The Detailed Information of AS Type Decomposition Processes After the Process

Contents	Plasma power			Plasma gas	Refrigerant	Reaction gas		Ratio	Gas flow	
	Input power (kW)	Voltage (V)	Current (A)			N ₂ (L/min)	R-22 (L/min)		Air (L/min)	O ₂ (L/min)
Air + steam (AS1)	9.0	150	60	35	23	125	-	1.14	183	183
Air + steam (AS2)	9.4	157	60	35	23	125	-	1.14	183	183

Contents	Output concentrations						Destruction and removal efficiency			
	R-22 (ppmv)	HF (ppmv)	CO (ppmv)	CF ₄ (ppmv)	CO ₂ (ppmv)	HCl (ppmv)	Output R-22 (L/min)	Input R-22 (kg/h)	Output R-22 (kg/h)	DRE (%)
Air + steam (AS1)	2388.23	70.30	16.93	2592.73	51839.84	0	0.43	2.30	0.12	94.95
Air + steam (AS2)	1993.36	66.70	4.06	674.05	38785.57	0	0.35	2.43	0.097	96.01

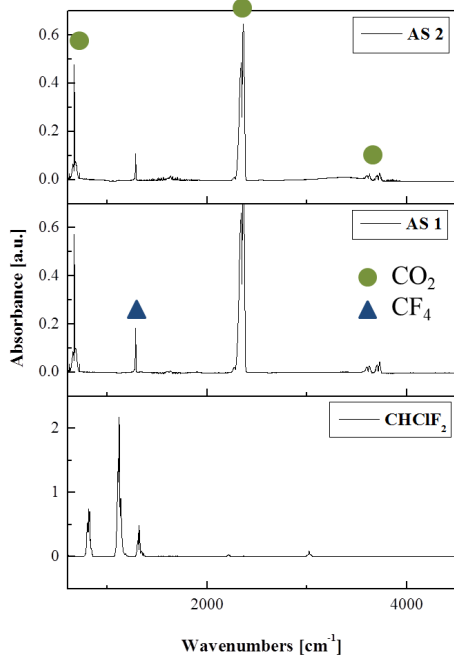


Figure 2. The in-situ FT-IR spectrum that were measured during AS type decomposition process of R-22. The peaks of CO₂ and CF₄, which were evolved after decomposition, are marked as the green circle and blue triangle, respectively. Each AS process is lined as the red (AS1) and blue (AS2) with R-22 reference line (black).

플라즈마 출력이 9 kW일 때 (AS1)에서 분해율은 94.95%를 나타내었다. Power를 9.4 kW로 높였을 때에는 (AS2) 분해율이 96.01%로 높아진 것을 알 수 있다. 이는 같은 O₂/R-22 ratio에서 증가한 출력이 분명히 분해율에 영향을 미친다는 것을 의미한다. 보다 높은 출력 때문에 스팀을 포함한 반응 가스들 간의 반응이 촉진되었기 때문이다. 부산물인 염산은 완전히 제거된 것을 확인할 수 있으며 HF 역시 70 ppmv 이하로 매우 낮은 양이 검출되었다. R-22의 분해율이 높아지면서 CF₄의 농도가 눈에 띄게 감소하였는데 냉매에 포함된 F가 HF를 거쳐 CaF₂로 성공적으로 회수되었다고 판단된다. R-22 분해 반응식과 HF

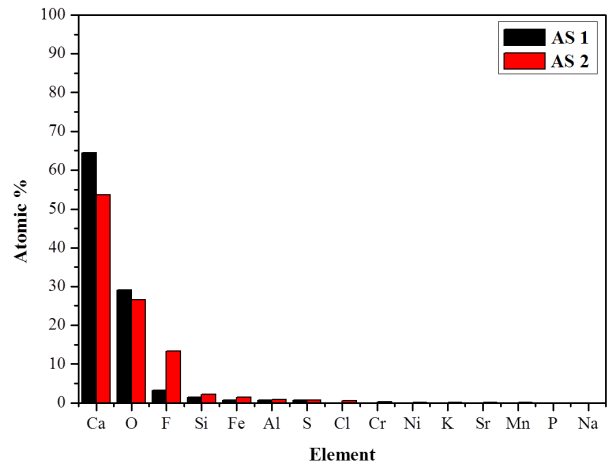
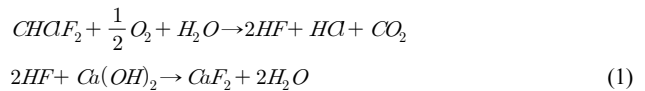


Figure 3. The XRF (X-ray Fluorescence Spectrometry) result that was measured from the sludge which was evolved at bottom of adsorption tower. AS1 and AS2 were marked as black and red bars, respectively.

가 Ca(OH)₂와 만나서 중화되는 반응식은 다음 식 (1)과 같다.



이 식의 결과로부터 AS2에서 HF가 흡수탑에서 Ca(OH)₂ 용액에 의해 CaF₂로 전환될 수 있음을 알 수 있다. HF가 CaF₂로 전환되었음을 XRF (X-Ray Fluorescence Spectrometry) 분석을 통해 AS2가 AS1보다 많이 전환되었음을 다음 Figure 3과 같이 확인하였다. Figure 3에서 AS2가 AS1보다 F의 농도가 높은 이유는 Table 1에서 보여지는 것처럼 CF₄로 전환이 적기 때문에 CaF₂에서의 F농도가 높았다고 생각한다.

동시에, 분해율이 증가하였음에도 CO, CO₂ 발생량 역시 감소하는 결과는 탄소 성분이 불완전 연소하여 탄소로 회수되었음을 의미한다.

Table 2는 Table 1에 비해 운전조건 대비 더 높은 운전 power에서 O₂/R-22 ratio의 비율 비교를 위하여 Air유량을 조절하였으며 이로 인

Table 2. The Detailed Information of AS-O Type Decomposition Processes After the Process

Contents	Plasma power			Plasma gas N ₂ (L/min)	Refrigerant R-22 (L/min)	Reaction gas		Ratio O ₂ /R-22	Gas flow		
	Experimental variable	Input power (kW)	Voltage (V)			Current (A)	Air (L/min)		O ₂ (L/min)	Input total (L/min)	Output total (L/min)
Air + O ₂ + steam (AS-O1)		12.6	210	60	35	23	10	20	0.96	88	88
Air + O ₂ + steam (AS-O2)		14.01	200	70	35	23	10	20	0.96	88	88
Air + O ₂ + steam (AS-O3)		14.9	186	80	35	23	30	20	1.14	108	108

Contents	Output concentrations						Destruction and removal efficiency				
	Experimental variable	R-22 (ppmv)	HF (ppmv)	CO (ppmv)	CF ₄ (ppmv)	CO ₂ (ppmv)	HCl (ppmv)	Output R-22 (L/min)	Input R-22 (kg/h)	Output R-22 (kg/h)	DRE (%)
Air + O ₂ + steam (AS-O1)		3860.71	263.61	1136.19	4336.54	91970.68	0	0.34	4.2	0.092	97.79
Air + O ₂ + steam (AS-O2)		8490.04	260.87	1838.98	614.99	85711.49	0	0.75	4.4	0.20	95.36
Air + O ₂ + steam (AS-O3)		31.04	64.49	2.69	12.21	76321.32	0	0.0034	3.6	0.00092	99.97

Table 3. The XRF (X-Ray Fluorescence Spectrometry) of CaF₂ After the Process

Contents	Plasma power			SED	Ratio O ₂ /R-22	Gas flow		Destruction and removal efficiency DRE (%)	
	Experimental variable	Input power (kW)	Voltage (V)			Current (A)	Specific energy density (kJ/L)		Input total (L/min)
Air + steam (AS1)		9.0	150	60	3.04	1.14	183	183	96.01
Air + steam (AS2)		9.4	157	60	3.16	1.14	183	183	94.95
Air + O ₂ + steam (AS-O1)		12.6	186	60	8.59	0.96	88	88	97.79
Air + O ₂ + steam (AS-O2)		14.01	200	70	9.55	0.96	88	88	95.36
Air + O ₂ + steam (AS-O3)		14.9	210	80	8.27	1.14	108	108	99.97

해 총 유량이 변화되었다. AS O1과 AS O2를 비교했을 때 동일한 Air와 O₂, R-22에서 파워의 영향을 확인할 수 있었고, AS-O2, AS-O3 비교 시 유사출력에서 O₂와 R-22의 비율에 따른 분해율을 확인할 수 있었다. O₂/R-22 ratio가 같은 AS-O1과 AS-O2를 비교하였을 때, 출력이 더 낮은 AS-O1이 약 2% 더 높은 분해율을 나타내고 있음을 알 수 있다. 한편, power가 비슷한 AS-O2와 AS-O3를 비교하였을 때에는 O₂/R-22 ratio가 높은 AS-O3가 99.97%의 거의 완전한 분해율을 기록하고 있음을 알 수 있다. 그러나, 이러한 압도적인 분해율을 나타내고 있음에도 AS-O3는 HF, CO, CF₄ 그리고 CO₂의 발생량이 AS-O1과 AS-O2에 비하여 현저하게 낮게 나타난다. 해당 in-situ FT-IR 결과를 Figure 4에 나타내었다. AS-O3에서는 CO₂ 및 CF₄의 피크 크기가 줄어들었다. 이 결과는 앞선 Table 2에 정리된 AS1 및 AS2의 결과와는 상반되는 것이다. AS2에서 CO의 발생량은 AS-O3가 3 ppmv 미만으로 거의 완전히 제거되었지만 CO₂는 이와 반대로 발생량이 두 배 가

량 증가한 것을 주목한다면 쉽게 확인할 수 있는 부분이다.

Power와 O₂/R-22 ratio와의 관계를 보다 명확하게 하기 위하여 Power를 다시 specific energy density (kJ/L)로 나타낸 뒤 O₂/R-22 ratio와의 관계를 Table 3에 정리하였다.

specific energy density는 식 (2)와 같이 정의한다[20].

$$SED(kJ/L) = \frac{60P_{in}}{Q} \tag{2}$$

AS-O 계열은 AS계열 보다 약 3배 높은 specific energy density를 나타내고 있다. AS2와 AS-O3의 가장 큰 차이가 바로 이 부분에 있다. 같은 O₂/R-22 ratio와 스팀 유량을 갖춰 운전하였음에도 specific energy density의 차이로 인하여 분해율 및 부산물 생성 경향이 다르게 나타난 것이다. 이는 반응물 가스 종류에 따른 총 유입량의 차이에

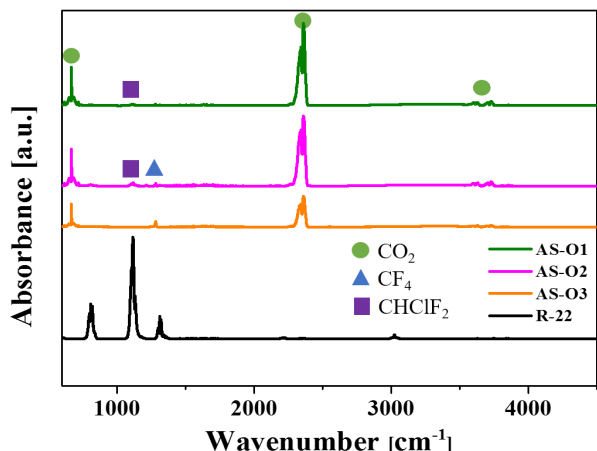


Figure 4. The in-situ FT-IR spectrum for AS-O type conditions after decomposition process of R-22. The peaks of remained R-22, CO₂ and CF₄, which were evolved after decomposition, are marked as the purple square, green circle and blue triangle, respectively. Each AS process is lined as the pink (AS-O1), green (AS-O2) and dark yellow (AS-O3) with R-22 reference line (black).

기인한 것이다. AS-O계열은 산소를 별도로 주입하여 R-22/O₂ 비율을 유지하며 총 유량을 줄인 운전조건이다. 이와 달리 R-22계열은 산소 공급이 Air로 한정되므로 AS-O계열 대비 총 유량이 증가하므로 불필요한 가스가 과량 공급되어 열효율을 감소시키기 때문에 분해율도 감소한다. 상용화 장비에서는 비용상의 문제로 Air를 사용하는 것을 선호하나 본 실험의 결과로부터 Air의 과도한 주입은 R-22 분해효율을 감소시킬 수 있으며 오히려 산소를 첨가하여 Air의 유량을 감소시키는 것이 R-22 분해 효율을 높일 수 있음이 확인되었다.

Table 3에서는 AS계열은 총 유량이 크기때문에 SED 값이 약 3 kJ/L로 계산되었다. 반면에, AS-O계열은 총유량이 감소함으로 인해 SED의 값이 8 kJ/L 이상으로 증가하였다. AS 계열과 AS-O계열을 비교하면 SED가 높은 AS-O계열이 전체적으로 높은 분해율을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 특히, AS 계열과 AS-O3를 비교할 경우 동일한 O₂/R-22 비율에서 2배 이상 높은 SED 값을 갖는 AS-O3의 분해율이 월등히 높음을 확인할 수 있다.

결과적으로, R-22의 분해를 높이기 위한 핵심 변수는 SED와 O₂/R-22의 비율임을 확인할 수 있었다. SED는 플라즈마의 전력과 총 유량을 제어하여 변화시켰고 약 8 kJ/L 이상일 시 95% 이상의 분해율을 보였다.

O₂/R-22 비율은 Air와 산소의 유량을 제어하여 변화시켰고 유사한 SED에서 비율이 증가할수록 높은 분해율을 보였다.

따라서, 본 연구에서는 높은 R-22의 분해율을 얻기 위해서 높은 SED와 O₂/R-22의 비율이 필요함을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 HCFC 계열 냉매인 R-22의 완전한 분해 및 회수를 위한 질소 플라즈마 분해 및 회수 공정을 설계하고 그 성능을 평가하였다. 스티미 존재하는 모든 운전 조건에서 9 kW 이상의 power가 공급되면 R-22는 최소 94%의 열분해율을 보여주었으나 specific energy density가 8 kJ/L 미만인 경우에 탄매, CO 등 R-22의 불완전 연소로 인한 부산물이 회수되었다. specific energy density를 8 kJ/L 이상으

로 운전하였을 때 해당 specific energy density 값에 비례하는 O₂/R-22 ratio를 반응기 내부에 조성함으로써 99.97%의 거의 완전한 분해율을 얻을 수 있으며, 동시에 인체 및 환경에 유해한 부산물 역시 거의 제거되는 것을 확인하였다. 높은 specific energy density를 획득하고 99% 이상의 분해율을 얻기 위해서는 반응물 가스에 혼합하는 air의 양을 되도록 최소화해야 함이 실험을 통해 확인되었다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부 주관 특정물질 관리(회수, 재활용 및 분해) 체계 구축연구 사업의 지원으로 연구되었음.

References

1. A. Steiner, A. R. Ravishankara, and M. Molina, *HFCs: A Critical Link in Protecting Climate and the Ozone Layer*, pp. 13-26, United Nations Environment Programme (UNEP) Synthesis Report (2011).
2. F. Walrevens and J. Newman, *Risk Assessment of Illegal Trade in HCFCs*, pp. 3-13, United Nations Environment Programme (UNEP) (2011).
3. G. Angelino and C. Invernizzi, Experimental investigation on the thermal stability of some new zero ODP refrigerants, *Int. J. Refrig.*, **26**, 51-58 (2003).
4. H. Yu, E. M. Kennedy, A. A. Adesina, and B. Z. Dlugogorski, A review of CFC and halon treatment technologies - The nature and role of catalysts, *Catal. Surv. Asia*, **10**, 40-54 (2006).
5. S. D. Kim, E. K. Kim, H. R. Kim, Y. P. Lee, J. H. Park, S. H. Byun, H. J. Seo, and S. H. Lee, Estimation of emission factor (residual rate) and inventory of HFC-134a from mobile air conditioners of scrap vehicles, *J. Korean Soc. Waste Manag.*, **29**, 650-661 (2012).
6. H. J. Kwon, Clean air conservation act related to refrigeration and air conditioning equipment, *Korean Int. J. Air-Cond. Refrig. Eng.*, **43**, 18-29 (2014).
7. C. D. Thompson, E. G. Robertson, and D. McNaughton, High-resolution FTIR spectroscopy of chlorodifluoromethane: ν_2 and ν_7 , *Chem. Phys.* **279**, 239-248 (2002).
8. T.-H. Kim, S. Choi, and D.-W. Park, Numerical simulation on the influence of water spray in thermal plasma treatment of CF₄ gas, *Curr. Appl. Phys.*, **12**, 509-514 (2012).
9. J.-H. Lee, S. M. Hwang, D. W. Lee, and G. S. Heo, Determination of volatile organic compounds (VOCs) using tedlar bag/solid-phase microextraction/gas chromatography/mass spectrometry (SPME/GC/MS) in ambient and workplace air, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **23**, 488-496 (2002).
10. B. R. Miller, R. F. Weiss, P. K. Salameh, T. Tanhua, B. R. Grealley, J. Muhle, and P. G. Simmonds, Medusa: A sample pre-concentration and GC/MS detector system for in situ measurements of atmospheric trace halocarbons, hydrocarbons, and sulfur compounds, *Anal. Chem.*, **80**, 1536-1545 (2008).
11. A. R. Ravishankara, S. Solomon, A. A. Turnipseed, and R. F. Warren, Atmospheric lifetimes of long-lived halogenated species, *Science*, **259**, 194-199 (1993).
12. A. McCullocha and A. A. Lindley, Global emissions of HFC-23 estimated to year 2015, *Atmos. Environ.*, **41**, 1560-1566 (2007).
13. G. J. M. Velders, S. O. Andersen, J. S. Daniel, D. W. Fahey, and

- M. McFarland, The importance of the Montreal Protocol in protecting climate, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **104**, 4814-4819 (2007).
14. I. Halonen, J. Tarhanen, T. Kopsa, J. Palonen, H. Vilokki, and J. Ruuskanen, Formation of polychlorinated dioxins and dibenzofurans in incineration of refuse derived fuel and biosludge, *Chemosphere*, **26**, 1869-1880 (1993).
15. H. Huang and A. Buekensl, On the mechanisms of dioxin formation in combustion processes, *Chemosphere*, **32**, 4099-4117 (1995).
16. Y. H. Kim, S. H. Jun, and C. G. Shin, Study on optimal treatment of waste gas, National Institute of Environmental Research, South Korea, 9-120 (2013).
17. R. T. Deam, A. R. Dayal, T. McAllister, A. E. Mundy, R. J. Western, L. M. Besley, A. J. D. Farmer, E. C. Horrigan, and A. B. Murphy, Interconversion of chlorofluorocarbons in plasmas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **3**, 347-348 (1995).
18. K. Yanagisawa, T. Kozawa, A. Onda, M. Kanazawa, J. Shinohara, T. Takanami, and Mshiraishi, A novel decomposition technique of friable asbestos by CHClF_2 -decomposed acidic gas, *J. Hazard. Mater.*, **163**, 593-599 (2009).
19. M. Jasinski, P. Szczucki, M. Dors, J. Mizeraczyk, M. Lubanski, and Z. Zakrzewski, Decomposition of fluorohydrocarbons in atmospheric-pressure flowing air using coaxial-line-based microwave torch plasma, *Czechoslov. J. Phys.*, **50**, 285-288 (2000).
20. H. W. Park, *Control of Air Pollutants in a Wet Chemical Reactor Combined with Corona Discharge*, PhD Dissertation, Inha University, Incheon, Korea (2015).