

대기압 플라즈마를 이용한 폐냉매 분해 공정 폐수 처리

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

인하대학교 화학·화학공학융합학과, *한국기계전기전자시험연구원 화학분석센터
(2018년 3월 12일 접수, 2018년 3월 22일 심사, 2018년 5월 9일 채택)

Treatment of Waste Solution of Waste Refrigerant Decomposition Process Using Atmospheric Pressure Plasma

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

Department of Chemistry and Chemical Engineering, Inha University, Yonghyun Dong 253, Incheon, Republic of Korea
*Chemical Analysis Center, Korea Testing Certification, 74 LS-ro 115beon-gil, Gunpo-si, Gyeonggi-do, Republic of Korea
(Received March 12, 2018; Revised March 22, 2018; Accepted May 9, 2018)

초 록

본 연구진은 선행 연구를 통하여 R-22 (CHClF₂) 폐냉매를 질소 열플라즈마 시스템을 이용하여 열분해공정에 관하여 보고한 바 있다. 하지만 해당 공정에서 열분해를 거쳐 발생된 폐수 중 불소이온이 고농도로 존재한다는 문제점이 제기되었다. 본 연구는 폐수 중 불소 이온을 중화하기 위한 추가 후단처리 공정에 관한 연구이다. 선행 연구와 동일한 공정을 통해 R-22의 열분해를 수행하여 발생한 폐수를 대기압 플라즈마를 이용하여 처리하였으며, 이를 물과 중화제인 Ca(OH)₂ 용액으로 후단 처리한 것과 비교하여 폐수 중 F⁻ 이온의 농도 변화를 확인하였다. 물만 사용하여 중화한 경우 폐수 중 불소이온 농도가 가장 높았으며 중화액을 살포하거나 대기압 플라즈마로 추가로 후처리를 수행한 경우 폐수 중 불소이온 농도가 현저하게 감소하는 것이 확인되었다.

Abstract

Our group reported the thermal decomposition of R-22 (CHClF₂) refrigerants by nitrogen thermal plasma in previous studies. However, it was proposed that the wastewater generated from the end part of the process contains high concentration of fluoride ion which is a component of R-22. The additional post-treatment process to neutralize the F⁻ ions in the wastewater was investigated in this study. The wastewater generated through the decomposition of R-22 with the same procedure in the previous work was treated using the neutralizer, Ca(OH)₂, and the atmospheric pressure plasma jet (APPJ) independently as a post-treatment process. Wastewater samples were collected directly after the treatment for ion-chromatography analysis to trace the change of the concentration of F⁻ ion in the wastewater. The fluoride concentration in the wastewater showed the highest value when the single water was used as a neutralizer, and the concentration of fluoride in the wastewater was dramatically reduced when the post-treatments were performed.

Keywords: HCFC-22, CHClF₂, N₂ thermal plasma, water waste treatment

1. 서 론

현재 인류가 사용하는 냉매는 그 성분 구성 요소에 따라 1세대 CFC, 2세대 HCFC, 3세대 HFC 그리고 4세대 HFO 등으로 구분된다. 이 중에서 2세대 냉매에 해당하는 R-22 (monochlorodifluoromethane, CHClF₂)는 냉장고, 에어컨 등에 사용되는 냉매로 이미 시중에 널리 이용 중이지만 오존층 파괴물질로 지정되어 몬트리올의정서에 의해

규제 중이며 2020년 이후에는 사용이 금지되기 때문에 대체 냉매가 필요한 상황이다[1,2]. 또한, 사용 후 제대로 처리되지 않은 냉매가 대류권에서 분해되어 오존층 파괴 원인으로 작용하고 있다. 상기 제기된 문제들로 인하여 폐냉매를 적절하게 처리하기 위한 방법이 요구되고 있다. 본 연구진은 선행 연구에서 5 kg/hr급 폐냉매 처리용 열분해 반응기 시스템 구축과 그 결과에 대해 보고한 바 있으며 현재는 10 kg/hr급 열분해반응기 시스템 구축을 위한 연구 진행 중에 있다[3]. 선행 연구에서는 99.9%를 상회하는 높은 열분해 DRE를 기록하여 처리 기술상의 장점을 보였으나 처리 과정에서 발생하는 불소 및 염소 이온을 다량 포함하는 폐수의 처리에 관하여서는 뚜렷한 대안을 제시하지 못하였다. 본 논문에서는 선행연구의 이러한 한계를 극복하고 더욱 개선된 냉매 열분해 시스템 구축을 위하여 폐수를 중화하는 추가 후단처리 공정에 관한 연구 결과를 보고하고자 한다.

[†] Corresponding Author: Inha University,
Department of Chemistry and Chemical Engineering, Yonghyun Dong 253,
Incheon, Republic of Korea
Tel: +82-32-874-3785
e-mail: dwkim86@inha.ac.kr, jinsub@inha.ac.kr

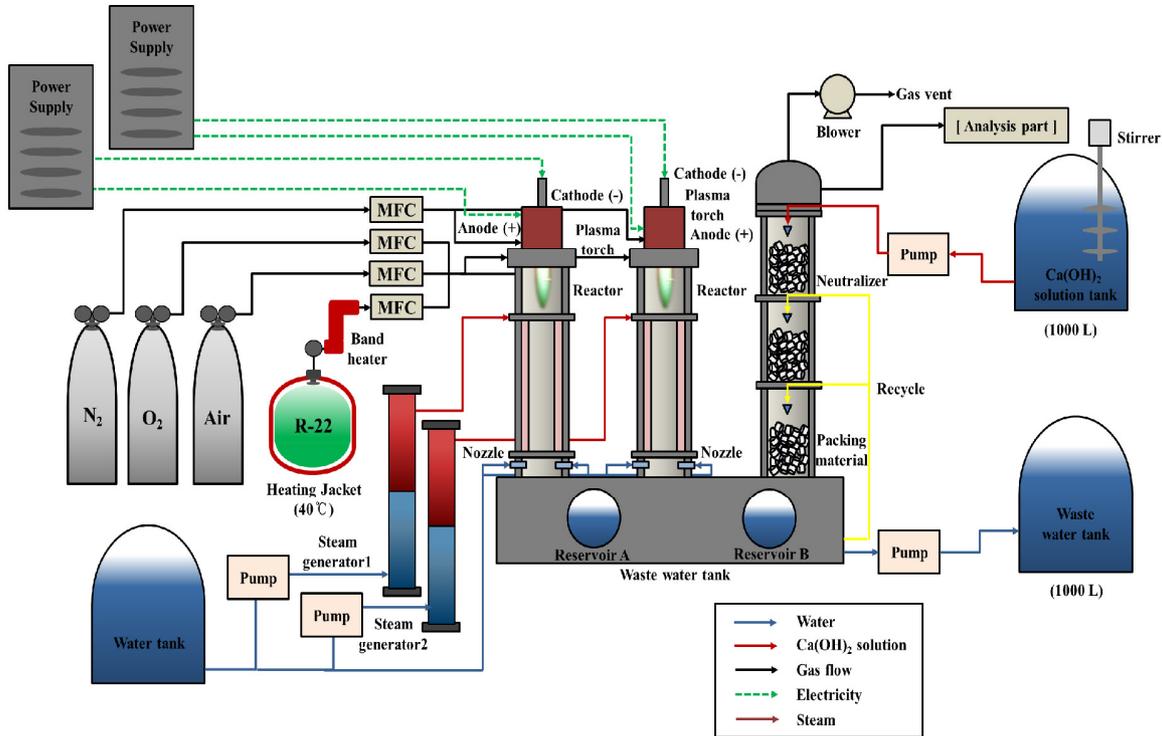


Figure 1. Schematic diagram of thermal decomposition by N₂ thermal plasma system.

불소와 염소 이온은 냉매 R-22에 포함된 성분 원소로써 특히 F는 처리가 어려운 이온이다. F를 처리하는 방법에는 화학응집 침전법, 이온교환수지법, 활성 흡착제를 사용하여 제거하는 방법 등이 알려져 있다[4-6]. 연구를 위한 장치에서는 화학 침전법이 사용되었으며, Figure 1에서 보이는 바와 같이 폐냉매가 열분해 되는 열플라즈마 반응기 후단에 화학 침전을 위한 중화탑을 설치 및 운용하였다. 그러나 대용량 폐냉매 분해공정 시 발생하는 배기가스 중 불소를 처리하기 위해서는 많은 양의 물 및 중화제를 분사할 필요가 있으며 이에 따라 폐수 발생량이 크게 증가하며 이를 처리하기 위한 비용 또한 무시할 수 없다. 따라서 기존의 침전법을 대체하기 위한 추가적인 대안으로 대기압 플라즈마를 사용한 폐수 처리 공정을 연구하였다.

본 연구에서 사용된 대기압 플라즈마 제트(APPJ, atmospheric pressure plasma jet)는 저온플라즈마의 일종으로 고전압 방전 하에서 생성되는 수 eV의 전자와 상온에 가까운 이온 및 중성자로 구성된 이온화 가스로, 반응성이 매우 크기 때문에 유기화합물 분해, 악취 제거, 폐수 처리 등 환경 분야에 빈번하게 사용된다. 기존의 저온플라즈마를 이용한 폐수 처리는 방전을 통하여 생성된 수산화 라디칼 또는 오존을 이용하여 유기화합물을 분해시키는 고도 산화법이 주로 보고되어 왔다[7-9]. 하지만 폐수 중의 불소이온을 처리하는 연구는 진행된 바가 없다. 본 연구에서는 폐수 내에 존재하는 불소 이온을 금속 이온과 반응시켜 고산화하여 처리하는 것을 목표로 한다. 불소 이온을 고정시키기 위한 금속으로는 알루미늄이 선택되었으며, 이를 위하여 Al(NO₃)₃ · 9H₂O를 폐수에 용해시킨 후 플라즈마를 조사하였다. 본 연구의 목적은 플라즈마 처리된 폐수는 배기가스에 물을 분사하여 발생한 폐수 및 중화제를 분사하여 발생한 폐수와 비교하여 폐냉매 공정에서 발생한 폐수를 처리하기 위한 플라즈마 처리 공정을 평가하는데 있다.

2. 실험

2.1. 폐냉매(R-22) 분해

실제 폐냉매 분해공정에서 발생하는 폐수를 얻기 위하여 폐냉매인 R-22 분해실험을 진행하였다. R-22 (CHClF₂, Wuyi Xilinde, 중국)를 10 kg/hr 처리량으로 분해하기 위해 Figure 1의 장치를 이용하였다. R-22 10 kg/hr 분해를 위한 장치의 구성은 선행 연구 내용과 동일하다 [3]. 플라즈마 토치와 반응기는 병렬식으로 설치되어 있으며 두 곳에서 반응하여 하나의 scrubber를 통하여 배출된다. 질소 플라즈마를 사용한 플라즈마 토치의 운전조건은 전류와 전압 각각 70 A, 223 V로 15.6 kW에 해당한다. 분해가 잘 이루어지도록 반응기 외부에서 46 L/min의 R-22 냉매와 30 L/min의 air와 혼합되었다. O₂는 냉매와 함께 추가 반응 가스로서 반응기 외부에서 30 L/min이 주입되었다. 반응가스가 열플라즈마 고온영역을 지나는 중 급랭되어 재결합이 일어나지 않도록 단열재 반응기를 설치하여 분해반응이 잘 일어나도록 하였다. 분해가 완료된 가스들은 단열재 반응기를 지나 water spray를 거쳐 급랭시켜 잔열로 인한 재결합이 일어나지 않도록 하였다. 냉각된 폐가스들은 water waste tank를 지나 wet scrubber를 거쳐 중화된다. 이때 scrubber에서 중화제로 물 또는 Ca(OH)₂ 수용액을 분사하여 분해가스를 최대한 흡착 및 중화하여 waste tank에 포집하였다. 중화를 마친 잔여 가스는 blower를 통해 배출되었다. 폐수는 플라즈마 반응기 하단에 위치한 reservoir A와 중화탑 하단에 위치한 reservoir B 두 군데에서 각각 포집된다. Reservoir A는 단열재 하단에서 분사되는 water spray가 저장되는 곳으로 폐액 중 불소이온 농도가 높을 것으로 예상되었다. 반면 reservoir B는 플라즈마 반응기, 반응기 및 water spray를 지나며 1차적으로 처리된 배기가스가 중화탑을 지나며 처리된 폐액이 보관되는 곳으로 reservoir A에 비하여 폐액 중 불소이온 농도가 낮을 것으로 예상되었다.

Table 1. The Operating Condition of Atmospheric Pressure Plasma Jet for the Waste Solution Treatment

Atmospheric pressure plasma jet condition	
Applied voltage	7 kV
Current (power supply)	400 mA
Frequency	20 kHz
Discharge gas	Ar 0.5 L/min
Discharge time	5 min
High voltage electrode	4 mm diameter SUS

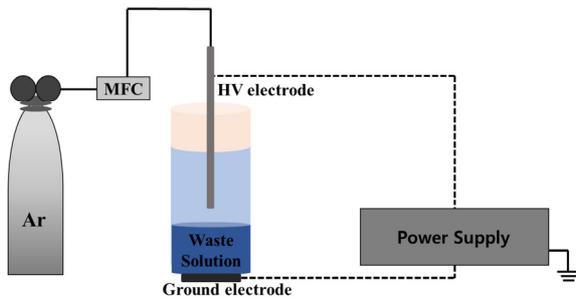


Figure 2. Schematic diagram of atmospheric pressure plasma jet (APPJ) for water waste treatment.

2.2. APPJ를 이용한 폐수 처리

Figure 2는 상기 R-22 분해 후 얻어진 폐수 용액을 APPJ로 처리하기 위한 장치도이다. APPJ의 상세한 방전 조건을 Table 1에 나타내었다. Reservoir A와 B에서 포집한 폐수에 aluminum nitrate nonahydrate ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)를 용해하여 $[Al^{3+}]/[F^-] = 5$ 가 되도록 하였다. 이 용액을 유리 비이커에 담은 후, 그 아래 SUS plate를 위치시켜서 접지 전극으로 하였다. 또한 직경이 4 mm인 SUS관을 고전압 전극으로 하여 폐수용액 수면에서 10 mm 떨어지도록 위치시켰으며 아르곤 0.5 L/min가 흐르도록 하였다. 전원은 교류 펄스전원(Genius 2, EN Technologies)이 사용되었으며, 방전 전압은 7 kV, 주파수는 20 kHz로 유지되었다. 방전 후 고전압 전극과 수면 사이에서 APPJ가 발생하였으며 이때 전원의 출력 전류값은 400 mA로 유지되었다. APPJ를 5 min간 조사한 후 처리된 폐수를 회수하여 분석하였다. 또한 대조군으로 중화탑에서 물만 분사한 후 reservoir B에서 얻어진 폐수와 $Ca(OH)_2$ 용액을 분사한 후 reservoir B에서 얻어진 폐수를 포집하였으며, 이들의 불소이온 농도를 APPJ 처리된 폐수와 비교하였다. 불소이온의 농도는 IC (Ion Chromatography, ICS-3000, Dionex, Korea)를 통해 분석하였다. 또한 APPJ 처리된 용액의 경우, 고체입자가 형성된 것을 확인할 수 있었으며 이를 FE-TEM (field emission transmission electron microscopy, JEM-2100F, Jeol Co.)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

폐냉매 R-22 10 kg/hr의 처리량을 질소 플라즈마 시스템으로 열분해 처리 후 reservoir A와 reservoir B에서 각각 포집된 F의 농도($[F^-]$)를 IC로 분석하였다. Reservoir A에서 $[F^-]$ 는 7,011 ppm인 것으로 검출되었다(Figure 3). 이는 R-22 열분해로부터 발생한 불소가 단일재를 통과한 후 급랭을 위하여 분사되는 물과 접촉하여 회수되었기 때문이다. Reservoir A의 $[F^-]$ 7,011 ppm 용액을 APPJ를 처리한 후 $[F^-]$ 는

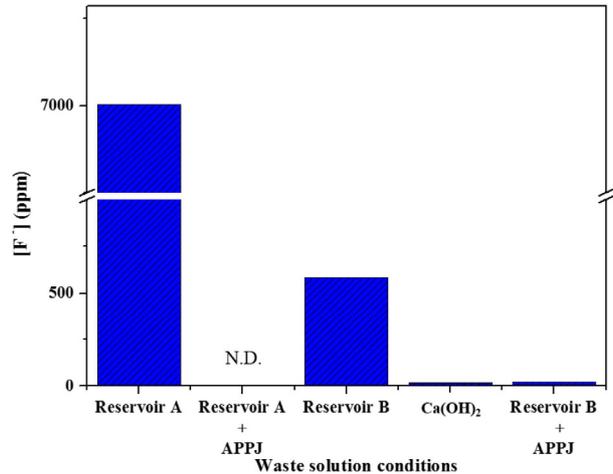


Figure 3. The F⁻ concentrations of the waste solution samples that were obtained from the different reservoir and treated by the different method, respectively.

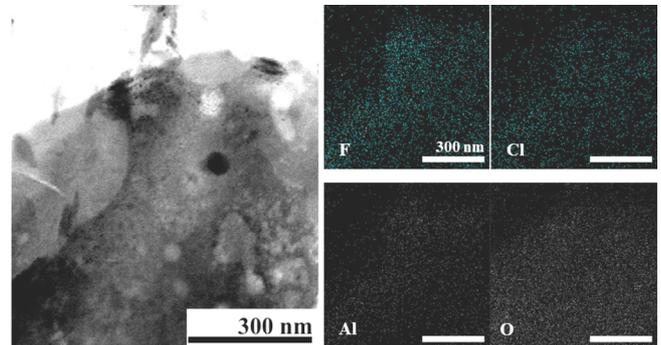


Figure 4. TEM images and elemental mapping of reservoir A treated using APPJ.

N.D.로 검출되지 않음을 확인할 수 있었다(Figure 3). 이는 F가 완전히 제거되었음을 의미하기보다는 Cl⁻, NO³⁻ 등 다른 이온에 비하여 F의 피크 강도가 매우 약하여 농도분석이 가능한 해상도 이하임을 의미한다. 단, 이후에 분석될 크로마토그램 피크들의 강도와 대조하여 보았을 때 20 ppm 이하일 가능성이 높다고 판단되었다. 처리된 시료가 고형 물질로 전환되었는지 확인하기 위해서 TEM 분석을 실시하였다. TEM 분석 결과는 Figure 4에 나타났다. 막 형태의 입자가 생성된 것을 확인할 수 있었으며 이것이 알루미늄과 불소 등 폐수 성분이 반응한 것인지 확인하기 위하여 elemental mapping을 시도하였다. Figure 4에서 보여지는 바와 같이 플라즈마 처리 후 생성된 입자는 F, Cl, Al, O가 고르게 분포된 형태로 구성되었음을 알 수 있었다. 이로부터 알루미늄 전구체와 폐수 내 성분이 반응하여 고형화되었음을 확인할 수 있었다. 일반적으로 알루미늄의 불화물과 염화물은 물에 대한 용해도가 높은 편이므로 물속에서 고상화되지 않는 것으로 알려져 있다. 그러나 산소가 결합구조에 참여하여 예컨대 $AlF_3 \cdot xO_x$ 등의 구조를 이룰 시에 물에 쉽게 용해되지 않고 입자형태로 존재함이 밝혀진 바 있다[10,11]. Figure 4의 결과 역시 산소가 존재함을 보이고 있기 때문에 생성된 입자는 Al-F-Cl-O가 복합적으로 결합하여 고상화된 것으로 예측할 수 있다. 열플라즈마에서 분해된 배기가스들이 reservoir A를 지나 중화탑 즉, wet scrubber를 지나며 분사되는 물이 저장되는 reservoir B에서 포집된 폐수에서 $[F^-]$ 는 581 ppm인 것으로 분석되었

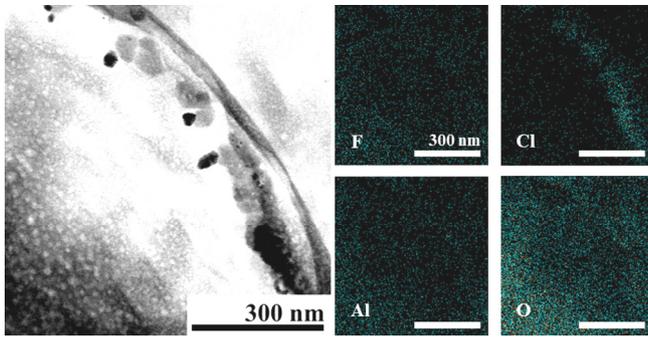


Figure 5. TEM images and elemental mapping of reservoir B treated using APPJ.

다(Figure 3). 이는 reservoir A에서 검출된 것보다 낮은 것으로, 그 원인은 배기가스가 reservoir A 상부의 water spray를 통해서 이미 한번 불소이온이 회수되었을 뿐 아니라, wet scrubber가 3단으로 되어있으며 분사되는 물의 양이 reservoir A에서 분사되는 물의 양보다 10배 많기 때문인 것으로 고려된다. 또한 중화탑에서 분사되는 중화용액을 물이 아닌 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 수용액으로 변경하여 분사했을 경우 [F]는 20 ppm으로 물을 분사했을 때보다 더 낮게 검출되었다(Figure 3). 이는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 수용액이 불소이온과 반응하여 부산물인 CaF_2 로 고형화 되기 때문인 것으로 생각된다. 이에 대비한 APPJ의 효과를 확인하기 위하여 상기 물을 중화용액으로 했을 때 reservoir B에서 포집된 [F] 581 ppm의 폐수를 reservoir A와 동일한 조건에서 APPJ로 처리하였다. Figure 3에서 확인할 수 있듯이 APPJ 처리 후 [F]는 23 ppm으로 검출되었다. 검출된 [F]는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 수용액을 분사했을 때의 [F]와 유사함을 확인할 수 있었다. Reservoir B에서 얻어진 폐수를 플라즈마 처리한 폐수 역시 입자가 생성되었으며 이에 대한 TEM 및 elemental mapping 분석 결과를 Figure 5에 나타냈다. Reservoir A 폐수를 처리한 것과 마찬가지로 막 형태 입자가 관찰되었으며 추가적으로 일부 작은 알갱이처럼 보이는 입자가 생성되었음을 확인할 수 있었다. Elemental mapping 결과로부터 Al, F 및 O가 인접하게 분포되어 있음을 확인할 수 있으며 따라서 $\text{AlF}_{3-x}\text{O}_x$ 와 같은 고형물이 생성될 수 있음을 확인할 수 있다. 단, Figure 4에서 보여진 것과는 다르게 Cl이 상기 언급된 알갱이처럼 보이는 입자에 주로 분포하는 것을 알 수 있다. 실제 이 입자들은 CaCl_2 인 것으로 분석되었다. 이는 물과 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 수용액을 사용하는데 있어서 동일한 분사 노즐 및 중화탑을 사용하기 때문에 물만을 중화액으로 사용했음에도 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 미량 잔류하여 염소 이온과 반응하여 CaCl_2 입자가 생성된 것으로 판단된다. 염소이온의 경우 Ca^{2+} 보다 Al^{3+} 와 반응하여 고체상을 이루는 것이 선호되지만[12], 본 연구에서는 알루미늄 전구체를 과량으로 투입하였기에 CaCl_2 가 생성된 것으로 보인다.

상기 결과를 종합하여, APPJ를 이용하여 폐수 내 불소이온 농도를 감소시킬 수 있음을 밝혔다. [F] 7,011 ppm 폐수 및 [F] 581 ppm 폐수를 APPJ로 5 min간 처리하여 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 수용액을 중화용액으로 사용한 것과 유사한 수준으로 불소이온 농도를 감소시킬 수 있었다. 특히, 불소이온은 전구체인 알루미늄이온과 반응하여 고상화되어 입자 형태로 회수될 수 있었으며, 그 과정에도 염소이온 역시 일정량 고상화됨을 확인할 수 있었다. 해당 반응에 대한 상세 반응경로 및 실공정 적용방법에 대해서는 향후 추가적인 연구가 필요하나, APPJ를 이용하여 고농도의 불소이온을 포함하는 폐수를 간단한 구조로 빠르게 처리할 수 있음을 확인하는 성과를 얻을 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 폐냉매인 R-22를 분해하는 과정에서 발생하는 고농도의 불소이온을 포함하는 폐수를 대기압 플라즈마를 이용하여 처리하여 중화제를 사용한 경우와 유사 수준의 결과를 확보할 수 있었다. 폐수 중에 존재하는 불소이온의 농도를 IC 분석을 통하여 분석하였고 Al^{3+}/F 가 5가 되도록 알루미늄 전구체를 투입한 후 대기압 플라즈마를 조사하여 처리하였으며, 이를 중화용액을 사용하여 처리한 실험 결과와 비교하여 불소이온 농도가 줄어드는지 확인하였다. 플라즈마 반응기 하단에 위치한 reservoir A에 저장된 폐수의 불소이온 농도는 7,011 ppm이었으며, 중화탑 하단에 위치한 reservoir B에 저장된 폐수의 불소이온 농도는 581 ppm인 것으로 확인되었다. 이로부터 중화용액으로 물만을 사용하였을 때는 고농도의 불소이온을 포함하는 폐수가 발생되며, 이를 감소시키기 위한 추가적인 후처리 공정이 필요함이 제기되었다. Reservoir A 폐수를 대기압 플라즈마로 처리한 결과 F가 검출되지 않았으며, reservoir B 폐수를 처리한 결과 F는 23 ppm으로 감소한 것을 확인할 수 있었다. 이는 염기성 중화용액인 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 사용했을 때의 불소이온 농도인 20 ppm과 유사한 결과이다. 또한 대기압 플라즈마를 사용한 경우, 막 형태의 입자가 생성되었으며 이는 $\text{AlF}_{3-x}\text{O}_x$ 의 조성을 지녔으며 이로부터 대기압 플라즈마에 의하여 전구체인 알루미늄과 폐수 내 불소이온 그리고 물분자가 반응하여 고형화된 것으로 판단되었다.

결과적으로 대기압 플라즈마를 사용하여 고농도의 불소이온을 포함하는 폐수를 처리할 경우, 중화탑에서 중화용액을 분사하여 처리한 것과 유사한 수준의 결과를 얻을 수 있음을 확인하였다. 본 연구의 반응경로 및 향후 실제 장치 적용 가능성 등은 추후 연구될 필요가 있으나, 다량의 중화용액을 사용하는 것 없이 간단한 구조로 단시간에 폐수를 처리할 수 있다는 가능성을 제시할 수 있었다.

감 사

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

References

1. C. H. Son, Condensation heat transfer characteristics of R-410A as an alternative R-22 in the condenser with small diameter tubes, *Clean Technol.*, **13**, 151-158 (2007).
2. J. M. Calm, The next generation of refrigerants-Historical review, considerations, and outlook, *Int. J. Refrig.*, **31**, 1123-1133 (2008).
3. E. H. Ko, H. Yoo, Y. A. Jung, D. W. Park, D. W. Kim, and J. Choi, Chlorodifluoromethane (CHClF_2) thermal decomposition by DC nitrogen plasma, *Appl. Chem. Eng.*, **28**, 171-176 (2017).
4. A. Tor, N. Danaoglu, G. Arslan, and Y. Cengeloglu, Removal of fluoride from water by using granular red mud: Batch and column studies, *J. Hazard. Mater.*, **164**, 271-278 (2009).
5. M. J. Haron, W. M. Z. Wan Yunus, S. A. Wasay, A. Uchiuni, and S. Tokunaga, Sorption of fluoride ions from aqueous solutions by a yttrium loaded poly(hydroxamic acid) resin, *Int. J. Environ. Study*, **48**, 245-255 (1994).
6. L. Fang, K. N. Ghimire, M. Kuriyama, K. Inoue, and K. Makino, Removal of fluoride using some lanthanum (III)-loaded adsorbents

- with different functional groups and polymer matrices, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **78**, 1038-1047 (2003).
7. G. Ni, G. Zhao, Y. Jiang, J. Li, Y. Meng, and X. Wang, Steam plasma jet treatment of phenol in aqueous solution at atmospheric pressure, *Plasma Process. Polym.*, **10**, 353-363 (2013).
 8. B. Mohammadi and A. A. Ashkarran, Cold atmospheric plasma discharge induced fast decontamination of a wide range of organic compounds suitable for environmental applications, *J. Water Process Eng.*, **9**, 195-200 (2016).
 9. Y. S. Mok and J. O. Jo, Degradation of a textile azo dye by pulsed arc discharge to the surface wastewater, *Korean J. Chem. Eng.*, **24**, 607-611 (2007).
 10. Y. Tang, X. Guan, T. Su, N. Gao, and J. Wang, Fluoride adsorption onto activated alumina: modeling the effects of pH and some competing ions, *Colloids Surf. A.*, **337**, 33-38 (2009).
 11. A. Rafique, M. A. Awan, A. Wasti, I. A. Qazi, and M. Arshad, Removal of fluoride from drinking water using modified immobilized activated alumina, *J. Chem.*, **2013**, 1-7 (2012).
 12. J. Wang, C. Petit, X. X. Zhang, and S. Cui, Phase equilibrium study of the $\text{AlCl}_3\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ system for the production of aluminum chloride hexahydrate from Ca-rich flu ash, *J. Chem. Eng. Data*, **61**, 359-369 (2016).