



## 저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#) 

2012년 2월  
석사학위 논문

워터젯 글라이딩 아크 플라즈마  
스크러버를 이용한  $CF_4$  분해

조선대학교 대학원

환경 공 학 과

이 채 홍

# 워터젯 글라이딩 아크 플라즈마 스크러버를 이용한 $CF_4$ 분해

$CF_4$  Decomposition using Waterjet Gliding Arc Plasma  
Scrubber

2012 년 2 월 24 일

조선대학교 대학원

환 경 공 학 과

이 채 홍

워터젯 글라이딩 아크 플라즈마  
스크러버를 이용한  $CF_4$  분해 연구

지도교수 전 영 남

이 논문을 환경공학 석사학위신청 논문으로 제출함

2011 년 10 월

조선대학교 대학원

환 경 공 학 과

이 채 흥

# 이채홍의 석사학위 논문을 인준함

위원장    조선대학교 교수 신 대 윤 인

위    원    조선대학교 교수 정 경 훈 인

위    원    조선대학교 교수 전 영 남 인

2011 년    11 월

조선대학교 대학원

# 목 차

List of Tables .....	iii
List of Figures .....	iv
ABSTRACT .....	v
제1장 서론 .....	1
제2장 이론적 고찰 .....	3
제1절 PFCs .....	3
1. PFCs 가스 .....	3
2. CF <sub>4</sub> 가스 .....	4
제2절 플라즈마 .....	5
1. 플라즈마의 특성 .....	5
2. 플라즈마의 종류 및 특징 .....	5
제3절 워터젯 글라이딩 아크 플라즈마 .....	7
1. 글라이딩 아크 플라즈마 원리 .....	7
2. 글라이딩 아크 플라즈마 .....	7
3. 워터젯 글라이딩 아크 플라즈마 스크러버 .....	8
제4절 CF <sub>4</sub> 분해 및 부산물 제거 메커니즘 .....	10
1. CF <sub>4</sub> 분해 메커니즘 .....	10
2. 부산물 제거 메커니즘 .....	11
제3장 실험장치 및 방법 .....	13
제1절 실험장치 .....	13
1. 워터젯 글라이딩 아크 플라즈마 스크러버 반응기 .....	14
2. 전원공급 및 가스공급라인 .....	14
3. 분석라인 및 제어/모니터링 시스템 .....	14
4. 전기응고 공정 .....	15
5. 소석회 공정 .....	15

제2절 실험방법 .....	16
제3절 데이터 계산 .....	18
<b>제4장 결과 및 고찰 .....</b>	<b>19</b>
제1절 워터젯 글라이딩 아크 플라즈마 스크러버 .....	20
1. 운전 상태 변화 .....	21
2. 워터젯 주입량 변화 .....	24
3. 주입 전력 변화 .....	26
제2절 전기응고 공정 .....	28
1. 초기 pH 변화 .....	29
2. 전류밀도 변화 .....	31
3. 슬러지 분석 .....	33
제3절 소석회 공정 .....	35
1. 반응 pH 변화 .....	36
2. Ca(OH) <sub>2</sub> 주입량 변화 .....	38
3. 슬러지 분석 .....	40
<b>제5장 결론 .....</b>	<b>41</b>
<b>참고문헌 .....</b>	<b>42</b>

## LIST OF TABLES

Table 1. Global warming potentials and atmospheric lifetime of gases .....	3
Table 2. The problem of the existing processing technology .....	4
Table 3. Experimental conditions in each parameter .....	19
Table 4. Optimal operating conditions and their results .....	20
Table 5. Optimal operating conditions and their results .....	28
Table 6. Composition of the sludge(%) .....	33
Table 7. Optimal operating conditions and their results .....	35



## LIST OF FIGURES

Fig.2-1. The temperature relation of the electronics and particle .....	6
Fig.2-2. Phases of gliding arc evolution .....	8
Fig.2-3. Waterjet gliding arc plasma scrubber .....	9
Fig.3-1. Photography of the waterjet gliding arc plasma removal $CF_4$ .....	13
Fig.3-2. Initial operating and stable condition in the waterjet plasma .....	17
Fig.4-1. Effect of waterjet plasma, plasma and waterjet on the $CF_4$ .....	22
Fig.4-2. Effect of waterjet plasma, plasma and waterjet on the discharge .....	23
Fig.4-3. Concentration of by-product depending on waterjet plasma .....	23
Fig.4-4. Effect of waterjet flow rate on $CF_4$ decomposition .....	25
Fig.4-5. Effect of specific energy input on $CF_4$ decomposition .....	27
Fig.4-6. Effect of inlet pH on HF removal efficiency .....	30
Fig.4-7. Effect of current density on HF removal efficiency .....	32
Fig.4-8. Energy dispersive X-ray spectroscopy of the sludge .....	33
Fig.4-9. Scanning electron microscope of the sludge .....	34
Fig.4-10. Effect of $Ca(OH)_2$ reaction pH .....	37
Fig.4-11. Effect of $Ca(OH)_2$ feed amount .....	39
Fig.4-12. Scanning electron microscope of the sludge .....	40

# ABSTRACT

## A study on CF<sub>4</sub> decomposition using Waterjet Gliding Arc Plasma Scrubber

Chae Hong Lee

Advisor : Prof. Young Nam Chun, Ph.D.

Department of Environmental Engineering,  
Graduate School of Chosun University

Perfluorocompounds (PFCs) have been extensively used for plasma etching and chemical vapor deposition (CVD) gases for the semiconductor manufacturing processes. PFCs have significant effects on global warming, and have very long atmospheric lifetimes. Moreover, the wastewater, including fluorine, would be caused by groundwater pollution. The long-term consumption of water containing excessive fluoride can lead to fluorosis of the teeth and bones.

In this study, a waterjet gliding arc plasma system in which plasma is combined with waterjet was developed, and the optimum operating conditions for efficient CF<sub>4</sub> destruction were investigated by enlarging the discharge region and producing a large amount of OH radicals. The CF<sub>4</sub> decomposed by the waterjet plasma produces HF and is dissolved in the waterjet. The present system in the work utilized electrocoagulation and calcium hydroxide, which is very effective for getting rid of hydrogen fluoride from wastewater.

For the experimental parameters, the waterjet flow rate and input power were used for the waterjet plasma scrubber, the initial pH and current density for the electrocoagulation process, and the reaction pH and Ca(OH)<sub>2</sub> injection volume for the calcium hydroxide process. It was found in the parametric experiment that the total CF<sub>4</sub> decomposition efficiency was 99.2%; the removal efficiencies of CO<sub>2</sub> and HF, which are the byproducts in the gas, were 69.4 and 78%, respectively; and the removal efficiency of HF, which is the byproduct in the liquid, was 99.3%.

## 제1장 서론

과학기술이 발달하여 다양한 물질들이 합성되고, 중화학공업의 발달과 생활수준의 향상 등의 영향으로 범지구규모의 환경문제인 지구온난화현상이 심화되고 있다.

지구온난화에 기여하는 물질별 기여율은 CO<sub>2</sub> 88.6%, CH<sub>4</sub> 4.8%, N<sub>2</sub>O 2.8%, 수소불화탄소(HFCs)·과불화탄소(PFCs)·육불화황(SF<sub>6</sub>) 3.8% 및 수증기·오존·CFC(R-11, 12, 22), 할론 1301, NAFs 등으로 알려져 있으며, 이 중 자연계에 존재하는 것은 수증기, 이산화탄소, 메탄, 아산화질소 및 오존이고 인공적으로 배출되는 것은 염화불화탄소(Chlorofluorocarbons; CFCs), 수소불화탄소 화합물(Hydrofluorocarbons; HFCs)과 과불화탄소 화합물(Perfluorocompounds; PFCs) 등이다.

PFCs는 반도체 제조공정의 회로제조과정에서 식각(Etching) 또는 화학기상증착(CVD) 공정에 주로 사용되며, 이 중 CF<sub>4</sub>는 CO<sub>2</sub>보다 지구온난화지수가 5,700배나 높고 대기 중의 잔류시간(lifetime)이 약 50,000년 정도로 매우 길다.

PFCs의 저감방법으로는 대체물질 사용, 재사용 및 분해방법 등을 생각할 수 있으나, 대체물질이 아직 개발되지 않았기 때문에 재사용이나 분해방법이 사용되는데[1], PFCs의 분해기술에는 고온 소각법, torch와 같은 고온 플라즈마 소각법 및 DBD(Dielectric barrier discharge)와 같은 저온 플라즈마 소각법이 있다.

저온 플라즈마 소각법인 글라이딩 아크 플라즈마는 비열평형 플라즈마와 열평형 플라즈마의 장점을 동시에 가지고 있으며, 다양한 난분해성 물질을 분해하는데 사용되어 왔다[2].

한편 저온 플라즈마 소각법에 주입하는 물을 수증기로 사용하지 않고 제트형태로 주입할 경우 에너지 소비량이 적고 장치가 간단하며, 전력을 인가할 때 워터젯에서 절연파괴가 발생하며[3], 워터젯 표면에서 방전이 형성되어 강력한 UV radiation, short-wave가 발생된다[4].

글라이딩 아크 플라즈마 스크러버를 이용하여 CF<sub>4</sub>를 분해할 때, 생성되는 주 부산물인 불화수소는 용해도가 높아 물에 용해되어 배출된다. 불화수소 함유폐수는 수생 생태계에 유해하며, 동물이 섭취할 경우 반상치, 골 연화, 건과 인대의 경화 작용 및 신경계 이상을 나타내는 등 각종 질병을 유발한다고 알려져 있다.

불화수소 함유폐수의 처리방법으로는 흡착법, 침전법, 막분리법, 이온교환법,

전기응고법 등이 있다. 소석회를 이용한 침전법은 과잉주입에 따른 비용 및 슬러지 처리의 문제가 있으나, 액체와 가스를 동시에 제거할 수 있는 장점이 있고, 전기응고법은 처리효율이 높고 장치가 간단하며, 약품소비량이 적은 장점이 있다.

본 연구에서는  $CF_4$ 를 효율적으로 분해시키기 위하여 글라이딩 아크 플라즈마와 워터젯을 결합한 장치를 개발하고,  $CF_4$ 가 분해될 때 부산물로 발생하는 불화수소를 처리하기 위하여 전기응고법과 침전법을 병용하는 시스템을 개발하였다.

또 개발한 장치의 적정운전조건을 모색하기 위하여  $CF_4$  분해에 영향을 미치는 워터젯 주입량과 전력량을 조사하고, 부산물 처리의 영향인자로서 전기응고법에서는 pH와 전류밀도, 침전법에서는 pH와  $Ca(OH)_2$  주입량 등을 조사하였다.

## 제2장 이론적 고찰

### 제1절 PFCs

#### 1. PFCs 가스

반도체 산업의 발달과 함께 PFCs(Perfluorocompounds)의 배출량이 증가하고 있는 실정이다. PFCs는 반도체 식각(Etching) 및 화학 기상 증착(Chemical Vapor Deposition)공정에서 사용되는 불소화합물 가스로 배출 총량은 CO<sub>2</sub>의 수천 분의 1 정도이지만, 지구온난화 지수가 CO<sub>2</sub>에 비해 상당히 높으며, 대기 중에서 분해되는 기간이 매우 긴 지구온난화 유발 물질이다.

PFCs는 다수의 불소가 포함된 CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>, CHF<sub>3</sub>와 같이 탄소를 포함한 경우와 SF<sub>6</sub>, NF<sub>3</sub>와 같은 무기성 가스로 구성 되어있다. PFCs는 화학적으로 비활성적이며, 부식성 가스이다.

PFCs의 발생을 줄이는 방법으로는 대체물질의 개발, 재사용 그리고 분해로 크게 3가지 방법이 있다. 그러나 현재 PFCs를 완전히 대체할 수 있는 화학물질이 없는 실정이기 때문에, 반도체 산업에서 PFCs를 재사용이나 분해기술의 개발은 필수적이다.

Table 1은 지구온난화 가스의 종류에 따른 지구온난화지수와 대기 중 체류시간을 나타낸 것이며, Table 2는 기존의 PFC 처리 기술의 문제점을 나타낸 것이다.

Table 1. Global warming potentials(100 years horizon) and atmospheric lifetime of some greenhouse gases

Greenhouse gases	GWP <sub>100</sub>	Atmospheric lifetime (year)
CO <sub>2</sub>	1	5~200
CH <sub>4</sub>	23	12
N <sub>2</sub> O	296	120
CF <sub>4</sub>	5,700	50,000
C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	11,900	10,000

Table 2. The problem of the existing processing technology

처리 기술	문제점
연소처리법	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ LPG, 수소 가스등의 사용에 의한 위험성 발생함</li> <li>▪ NOx 및 HF 등 발생하는 오염물의 처리 필요함</li> <li>▪ 장치가 복잡함</li> </ul>
전기 산화처리법	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ 전기에너지의 소모가 큼</li> <li>▪ HF 발생되는 2차 처리 필요함</li> </ul>
촉매 산화방법	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ 반응물에 의한 촉매의 성능 저하가 큼</li> <li>▪ 촉매의 교체 주기가 빠름</li> </ul>
플라즈마 처리 방법	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ 처리 가스유량이 많은 경우 처리효율 감소</li> <li>▪ RF-플라즈마 및 마이크로웨이브 플라즈마는 진공조건에서 발생하므로 설치 시 기존 반도체 공정에 영향을 줌</li> <li>▪ 고온 플라즈마 기술은 에너지 소모가 높음</li> <li>▪ 저온 플라즈마 기술은 제거효율이 낮음</li> </ul>
흡착 처리방법	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ 진공, 고온조건에서 탈착하므로 이동 후 처리 해야 함</li> <li>▪ 탈착 시 HF 발생하여 2차 처리 필요함</li> </ul>
저온 냉동법	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ 가스의 양이 많을 때는 에너지 소비가 큼</li> <li>▪ 저온을 유지 못할 경우에 가스가 배출 됨</li> <li>▪ 재 연소 처리해야 함</li> </ul>

## 2. CF<sub>4</sub> 가스

PFCs 가스 중 CF<sub>4</sub> 가스는 탄소원자(C) 1개를 중심으로 불소원자(F) 4개로 구성되어 있으며, 정사면체 위치에 위치하고 있다. 불소가 함유되어 있는 CF<sub>4</sub>는 중심 탄소가 산화되어 있는 상태이기 때문에 불연성이며 대기 중에서도 잘 분해되지 않는 안정한 물질이다. 그리고 탄소-불소사이의 결합력이 강해 다른 물질과의 상호작용이 적어 매우 안정적인 물질이며 독성이 없다. CF<sub>4</sub>의 지구온난화 지수는 CO<sub>2</sub>에 비하여 5,700배나 높으며, 대기 중 체류시간이 50,000년 정도이다.

## 제2절 플라즈마

### 1. 플라즈마의 특성

플라즈마란 섭씨만도 이상의 고온에서 물질이 이온화된 상태로, 고체, 액체, 기체를 뒤이은 제 4의 물질상태로 불린다. 이와 같은 고온에서는 충돌에 의하여 원자나 분자로부터 음전하를 띤 전자가 분리되며, 전자와 양전하를 띤 이온이 혼돈 상태로 섞여있다. 따라서 매우 불안정한 기체 상태로 존재하게 된다. 특히 플라즈마 방전은 높은 에너지를 가져 주입가스를 다양한 가치가 있는 합성가스로 강하게 전환 반응이 촉진될 수 있는 활성 화학종(전자, 이온, 원자, 라디칼, H, H\*, H<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>\*, H<sub>3</sub>\*, O, O<sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, OH, OH\*, HO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>, CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, CO\*, CO<sub>2</sub>\* 등의 여기분자)을 생산한다. 따라서 다른 물질에 에너지를 쉽게 전달하는 특징을 가지게 되어 반응성이 낮은 화합물질도 쉽게 변화시킬 수 있는 특성이 있다.

### 2. 플라즈마의 종류 및 특징

플라즈마는 여러 종류가 있지만 흔히 저온플라즈마와 고온플라즈마로 분류되어진다. 이러한 분류는 플라즈마 안에 존재하는 전자의 온도( $T_e$ )와 Heavy particles의 온도( $T_h$ )를 사용하여 설명될 수 있다.

저온 플라즈마(Non-Thermal Plasma)는  $T_e$ 와  $T_h$ 가 서로 다른 상태이며,  $T_e$ 가  $T_h$ 에 비해 매우 높다. 저온 플라즈마 경우  $T_e$ 는 약 10,000~100,000 K로,  $T_h$ 는 약 200 ~ 400K 로 알려져 있다. 저온 플라즈마는 “비평형 플라즈마(Non-equilibrium Plasma)” 라고 명명하기도 한다.

저온 플라즈마(Non-Thermal Plasma)는 전력이 매우 낮은 수 백 와트(watt)정도에서 생성된다. 저온 플라즈마는 대상가스에 대해 플라즈마가 에너지를 공급하는 것이 아니고 화학반응을 일으키고 증대시키는데 기여하는 기(radical)와 여기체(excited species)를 생성한다. 그래서 저압 또는 상압 상태에 있는 기체나 유기 증기들을 전기적으로 방전시키면서 손쉽게 얻을 수 있어 많은 분야에서 응용되고 있다.

고온 플라즈마(Thermal Plasma)는 전력(electric power)이 1 kW이상 인가될 때

생성된다. 고온 플라즈마는  $T_e$ 와  $T_h$ 가 같은 상태이다. 고온 플라즈마의 경우  $T_e$ 는 저온 플라즈마의  $T_e$  보다 낮다고 알려져 있다. 이는 전자와 heavy particles의 충돌로 전자가 에너지를 heavy particles에 전달해 주었기 때문으로 설명된다. 비록 저온 플라즈마의  $T_e$  보다 낮기는 하지만, 고온 플라즈마의  $T_e$ 는 여전히 수천~수만도 범위로 알려져 있다. 고 밀도 이온 상태를 유지함으로 다른 물질에 에너지를 쉽게 전달하는 특징을 가지고 있기 때문에 반응성이 낮은 화합물질도 쉽게 개질시킬 수 있는 특징이 있다. 하지만 반응기의 온도 유지와 소비되는 에너지가 큼으로 경제성에 문제가 있다.

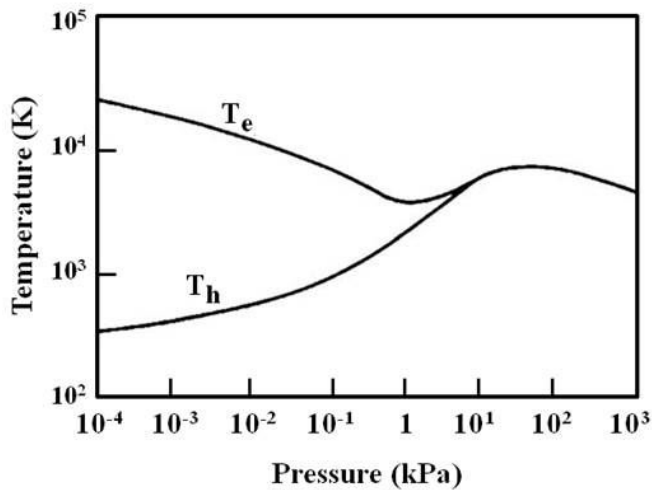


Fig.2-1. The temperature relation of the electronics and particle.



## 제3절 워터젯 글라이딩 아크 플라즈마 스크러버

### 1. 글라이딩 아크 플라즈마 원리

글라이딩 아크 플라즈마는 고온 플라즈마와 저온 플라즈마 영역이 구분되어, 순차적으로 과도형상(transient phenomenon)을 보이며 지속적으로 발생된다. 글라이딩 아크 방전 형식은 지난 수십 년 동안 다양한 분야에 적용 및 연구를 통해 다른 방전방식에 비해 잠재성을 가진 상업적으로 유리한 방식이라고 이미 알려져 있다 [5]. 3개의 전극인 3상 글라이딩 아크 방전(three phase gliding arc discharge)은 기존의 2개의 전극인 직류 글라이딩 아크 방식보다 100배 이상의 플라즈마 영역을 형성하고 방전 시 선회 와류 난류 유동(vortex turbulent flow)로 인해 반응성이 증대되어 기존의 다른 플라즈마 방전보다 월등히 경제성이 확보된다고 알려져 있다[6].

### 2. 글라이딩 아크 플라즈마

글라이딩 아크 플라즈마의 방전은 Fig.2-2와 같이 (A) 초기 절연파괴, (B) 평형 단계, (C) 비평형단계로 구분될 수 있다. 초기 절연파괴(A) 단계에서 전극으로 고전압이 공급되면 전극 사이에 가스의 전열파괴를 위한 전기장의 형성과 전극 사이의 최단거리로부터 방전이 시작 되면서, 글라이딩 아크 방전의 과정이 시작 된다. 평형단계(B)에서는 절연파괴에서 형성된 플라즈마가 전극 사이로 주입되는 가스의 흐름에 따라 부채꼴 형태의 전극을 타고 방전이 확장되며, 방전이 확장될수록 전압도 같이 증가하게 된다. 이후 비평형단계(C)에서는 형성된 글라이딩 아크의 길이가 한계점을 초과하기 시작한다. 확장된 플라즈마는 외부로부터 열손실이 일어나며, 플라즈마를 유지하기 위한 에너지가 공급되는 에너지를 초과하기 시작하여 평형상태를 유지하지 못하고 소멸된다. 비평형단계에서 플라즈마가 소멸된 후 다시 초기 절연파괴로부터 새로운 플라즈마가 형성되는 과정이 반복된다.

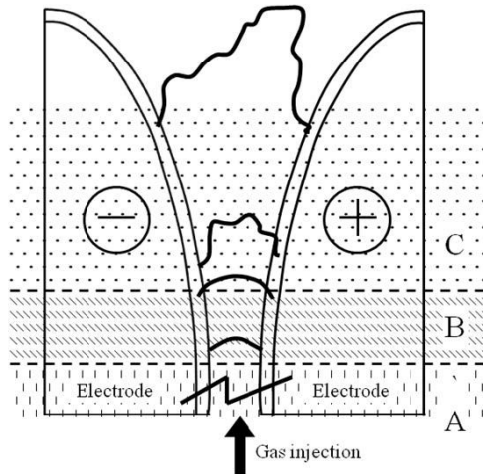


Fig.2-2. Phases of gliding arc evolution : (A) Initial break-down;  
 (B) Equilibrium state; (C) Non-equilibrium state.

### 3. 워터젯 글라이딩 아크 플라즈마 스크러버

워터젯 글라이딩 아크 플라즈마는 글라이딩 아크 플라즈마의 구조에 절연파괴가 발생하는 전극의 사이로 워터젯을 공급함으로써 전도체인 워터젯에 의하여 플라즈마의 방전영역이 증가하는 가장 큰 장점이 있다. 또한 공급되는 워터젯에서 절연파괴가 발생하여 다량의 라디칼이 생성되며, 워터젯 표면에서 방전이 형성되어 강력한 UV radiation, short-wave가 발생되어 가스의 혼합을 일으켜 반응성이 증가된다. 기존의 수증기를 공급하는 플라즈마와 달리 공급하는 물을 수증기로 전환하지 않기 때문에 수증기 발생장비나 수증기 공급라인 등에 응축되는 현상을 방지하기 위하여 외부로부터 열에너지를 사용하지 않기 때문에 사용되는 에너지의 양이 적은 장점이 있다.

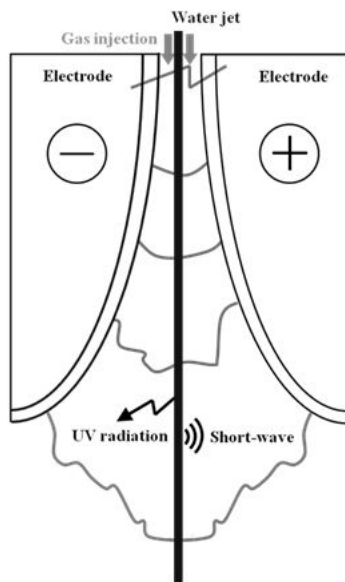


Fig.2-3. Waterjet gliding arc plasma scrubber.

## 제4절 CF<sub>4</sub> 분해 및 부산물 제거 메커니즘

### 1. CF<sub>4</sub> 분해 메커니즘

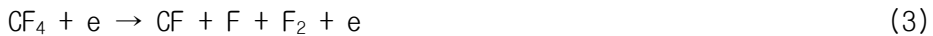
CF<sub>4</sub>의 분해 메커니즘은 플라즈마에서 생성된 전자에 의한 직접 분해와 라디칼 분해에 의한 두 가지 방법이 있다. CF<sub>4</sub>는 화학활성종과의 반응성이 매우 낮으므로, 전자와 충돌에 의하여 CF<sub>i</sub>(CF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>, CF)와 같은 형태로 분해된다. CF<sub>i</sub>와 같은 형태는 반응식(1)~(6)과 같이 전자(e)와 충돌하여 깨지게 된다.

주입되는 물은 전자(e) 또는 여기상태(excited state)의 Ar 분자(Ar<sup>\*</sup>)에 의하여 다음 반응식(7)~(8)과 같이 화학활성종인 <sup>•</sup>OH, H<sup>•</sup>라디칼을 생성한다.

CF<sub>4</sub>에서 깨진 CF<sub>i</sub>계열은 H<sub>2</sub>O에서 생성된 <sup>•</sup>OH과 반응식(9)~(12)와 같이 반응하여 최종적으로 COF<sub>2</sub>, COF, CO, CO<sub>2</sub>, HF와 같은 물질로 전환된다.

반면에 H<sub>2</sub>O에서 전자에 의하여 생성된 <sup>•</sup>OH, H<sup>•</sup>, O<sup>•</sup> 라디칼들은 각각 반응하여 반응식(13)~(18)과 같이 소실되어 반응성에 영향을 미친다.

#### (1) Plasma reaction[7]



#### (2) OH radical generation[8]



#### (3) OH radical reaction[9]





(4) loss-reactions of OH radicals[10]



## 2. 부산물 제거 메커니즘

### 가. 전기응고 공정

두 개의 알루미늄 전극인 양극과 음극에 전력을 인가하였을 때 반응식 (19)~(20)과 같이  $\text{Al}^{3+}$ 와 수소가 생성된다.



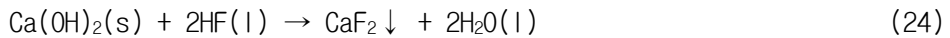
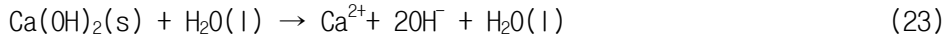
생성된  $\text{Al}^{3+}$ 는 반응식 (21)과 같이  $\text{H}_2\text{O}$ 와 반응하여  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 을 생성하며, 생성된  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 과 HF와 반응하여 최종적으로  $\text{AlF}_3$ 으로 전환되는 메커니즘을 나타내고 있다 [11].



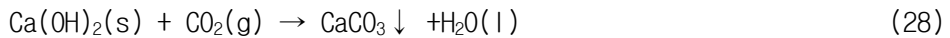
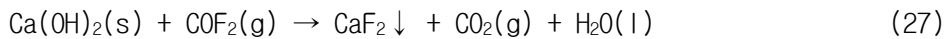
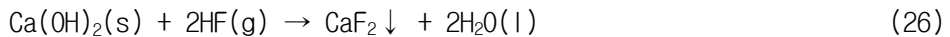
### 나. 소석회 공정

HF가 포함된 액체에 수산화칼슘을 공급하였을 때, 수산화칼슘의 일부는 용해되

고 다른 일부는 고체형태로 존재하게 된다. 이들 중 HF 또는 F는 반응식 (24)~(25)와 같이 용해된 수산화칼슘과 각각 반응하여 CaF<sub>2</sub>를 형성하게 되나, 용해되지 않은 대부분의 수산화칼슘은 표면에 화학적인 반응에 의하여 HF가 흡착이 되어 CaF<sub>2</sub>가 형성이 된다[12].



또한 워터젯 글라이딩 아크 플라즈마 스크러버에서 배출되는 가스에 존재하는 부산물(HF, CO<sub>2</sub>, COF<sub>2</sub>)은 수산화칼슘과 각각 반응하여, 반응식 (26)~(28)과 같이 CaF<sub>2</sub>와 CaCO<sub>3</sub>로 전환되는 메커니즘을 나타내고 있다.



# 제3장 실험장치 및 방법

## 제1절 실험장치

Fig.3-1은  $CF_4$  분해를 위한 워터젯 글라이딩 아크 플라즈마 스크러버의 실험 장치 사진을 나타낸 것이다. 워터젯 글라이딩 아크 플라즈마 스크러버 실험 장치는 워터젯 글라이딩 아크 플라즈마 스크러버 반응기, 전원공급장치, 가스공급라인, 분석라인, 제어 및 모니터링 시스템, 부산물 처리 공정인 전기응고 공정과 소석회 공정으로 구성되어 있다.

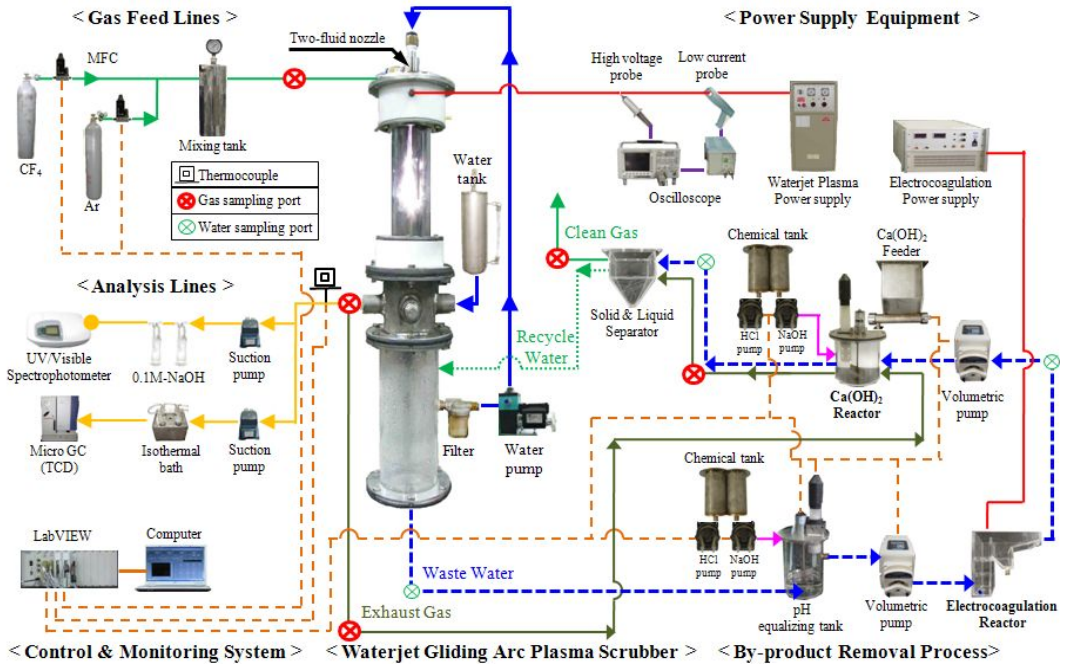


Fig.3-1. Photography of the waterjet gliding arc plasma scrubber removal  $CF_4$ .

## 1. 워터젯 글라이딩 아크 플라즈마 스크러버 반응기

워터젯 글라이딩 아크 플라즈마 스크러버 반응기의 체적은 0.8 L이며, 플라즈마 반응부와 주입되는 워터젯을 받기 위한 구조로 나누어져 있다. 노즐은 이류체 노즐을 사용하였으며, 방전 전극의 재질은 티타늄(Grade 2)로 제작하였다. 플라즈마 전극의 두께는 3 mm, 전극의 폭은 20 mm, 길이는 120 mm로 제작하였으며, 전극간의 각도는 120°로 설치하였다. 반응기의 관은 절연 및 내부를 관찰할 수 있도록 석영관을 사용하였으며, 전극의 고정 및 절연을 위하여 워터젯 글라이딩 아크 플라즈마 스크러버 반응기의 상단부는 세라믹( $Al_2O_3$ , 99.wt%)을 이용하였다. 또한 워터젯을 주입하기 위해 정량 펌프(KNF, NF1.300 KP.27E, Switzerland)를 설치하였으며, 정량 주입되는 증류수의 분무량을 조절하기 위하여 정량 밸브(HOKE, 1666G4YA, USA)를 설치하였다.

## 2. 전원공급 및 가스공급 라인

전원 공급 장치(Unicorn Tech, UAP-15K1A, Korea)는 반응기 내부에 안정적인 플라즈마 방전을 유지하기 위한 장치로 최대용량이 15 kW(전압: 15 kV, 교류전류: 1 A)인 고전압 파워 서플라이를 제작하였다. 그리고 워터젯 글라이딩 아크 플라즈마 스크러버 반응기로 공급되는 전기특성을 파악하기 위해 고전압 측정기(Tektronix, P6015, USA)와 저전류 측정기(Tektronix, A6303, USA)를 설치하여 측정하였다. 전기용고법의 전원 공급 장치(KSC, KSL-200/50GD, Korea)는 알루미늄 전극에 동일한 전압 및 전류를 공급하기 위하여 사용하였다.

가스 공급 라인은  $CF_4$ 와 아르곤(Ar)이 별도로 공급되며, 혼합탱크에서 혼합하여 워터젯 글라이딩 아크 플라즈마 스크러버 반응기에 설치된 노즐로 공급된다. 각각의 주입되는 가스는 실린더에서 MFC(Mass Flow Controller; Line Tech, M3030V, Korea)에 의해 유량 제어되어 공급된다.

## 3. 분석라인 및 제어/모니터링 시스템

분석 장치는 가스크로마토그래프(Varian, GC-4900, Netherlands), 분광광도계(Biochrom, Ultrospec-2100pro, England)를 사용하였으며, 가스크로마토그래프의 검출기는 열전도도검출기(Thermal conductivity detector)를 사용하였으며, 컬럼은 PoraPL0T-Q와 Molecular Sieve 5A를 사용하였다.



제어 및 모니터링 시스템은 LabVIEW(National Instrument, LabVIEW 8.6, USA)를 이용하여 MFC, 물펌프, 교반모터, 약품펌프를 연결하여 컴퓨터로 제어하였으며, 반응 온도를 파악하기 위하여 K-type의 열전대를 설치하여 실시간으로 측정하였다.

#### 4. 전기응고 공정

pH 조절 탱크의 체적은 2.3 L로 아크릴 재질로 제작하였다. pH 측정을 위해 pH meter(DIK, NPH-6000, Korea)를 설치하였으며, pH 조절액인 0.5M-NaOH와 5%-HCl은 각각 정량펌프(VERDERFLEX, M045 d.c, England)를 이용하여 주입하였으며, 균일하게 혼합하기 위하여 모터(GGM, KGC-3429, Korea)와 교반패들을 연결하여 교반하였다.

전기응고 반응기는 반응부와 침전부로 구분되어 있다. 반응부의 체적은 0.9 L, 재질은 아크릴로 제작하였다. 알루미늄 재질의 전극은 가로 120 mm, 세로 130 mm, 두께는 3 mm로 처리수와의 유효면적은 126 cm<sup>2</sup>이다. pH 조절 탱크에서 반응기 내부로 액체를 주입하기 위해 정량 펌프(Baoding Longer Precision Pump, BT100-2J, China)를 설치하였다.

#### 5. 소석회 공정

소석회 반응기의 체적은 1.9 L로 아크릴 재질로 제작하였다. 반응기 내의 pH를 측정하기 위해 pH meter(DIK, NPH-6000, Korea)를 설치하였으며, 변수별 실험을 위하여 pH 조절액인 0.5M-NaOH와 5%-HCl은 각각 정량펌프(VERDERFLEX, M045 d.c, England)를 이용하여 주입하였으며, 균일하게 혼합하기 위하여 모터(GGM, KGC-3448A, Korea)와 교반패들을 연결하여 교반하였다. 반응기로 액체를 유입하기 위해 정량 펌프(Baoding Longer Precision Pump, BT100-2J, China)를 설치하였다.

## 제2절 실험방법

Fig.3-2는 워터젯 글라이딩 아크 플라즈마 스크러버 반응기의 배기가스 온도로 반응기의 시동특성을 나타낸 것이다. 실험은 상온, 대기압 상태에서 진행하였으며, 주입되는  $CF_4$ 와 Ar은 각각 0.1 L/min, 19.9 L/min으로 주입 가스량 20 L/min으로 고정한 상태에서 혼합기에서 혼합 후 이류체 노즐을 이용하여 혼합가스와 워터젯을 동시에 주입하였으며, 방전을 형성하여 일정시간 안정화 후 분석을 실시하였다.  $CF_4$ 의 분해특성을 파악하기 위하여 플라즈마 반응기 유입부와 반응기 출구부에서 각각 가스를 분석 하였다.

워터젯 글라이딩 아크 플라즈마 스크러버 반응기에서  $CF_4$  분해효율이 최적조건에서 생성된 부산물이 용해되어 있는 워터젯을 제거하기 위하여 전기응고 반응기의 주입 전 pH 조절탱크를 설치하여 0.5M-NaOH과 5%-HCl을 이용하여 pH를 조절 후 전기응고 반응기에 정량으로 공급하였다. HF의 제거효율을 확인하기 위하여 전기응고 반응 전과 후를 각각 분석하였다.

전기응고 반응기에서 HF 제거효율이 최적조건에서 제거된 후 미량으로 용해되어 있는 워터젯을 소석회 반응기로 유입하여 반응 중 변화하는 pH를 0.5M-NaOH과 5%-HCl을 이용하여 조절하였으며, 워터젯 글라이딩 아크 플라즈마 스크러버의 최적조건에서 가스상으로 배출되는 부산물과 미량으로 잔류하는  $CF_4$  배출가스를 소석회 반응기의 하부에 주입하여 부산물이 용해된 액체와 가스를 소석회 반응 전과 후를 각각 분석하였다.

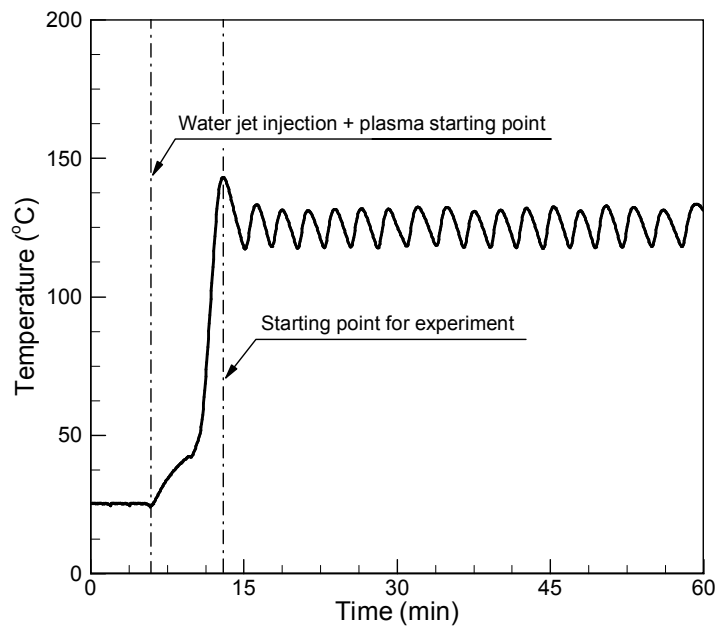


Fig.3-2. Initial operating and stable condition in the waterjet gliding arc plasma scrubber reactor.

### 제3절 데이터 계산

워터젯 글라이딩 아크 플라즈마 스크러버 반응기의  $CF_4$  분해효율, 에너지 효율, Specific energy input(SEI)는 식(29)~(31)에 의해 계산되어진다.

$CF_4$  분해효율( $\eta_c$ )은 식(29)과 같다.

$$\eta_c(\%) = \frac{[CF_4]_{in} - [CF_4]_{out}}{[CF_4]_{in}} \times 100 \quad (29)$$

여기서,  $[CF_4]_{in}$ 은 플라즈마 반응 전  $CF_4$  농도,  $[CF_4]_{out}$ 은 플라즈마 반응 후  $CF_4$  농도이다.

에너지 효율( $\eta_e$ )은 식(30)와 같다.

$$\eta_e(g/kWh) = \frac{[CF_4]_{RE} \times Q_c}{IP} \quad (30)$$

여기서,  $[CF_4]_{RE}$ 은 제거된  $CF_4$ 의 양,  $Q_c$ 는 반응기로 공급되는  $CF_4$  가스량(g/h),  $IP$ 는 플라즈마의 주입전력(kW)이다.

Specific energy input(SEI)는 식(31)과 같다.

$$SEI(kJ/L) = \frac{IP}{Q_t} \quad (31)$$

여기서,  $IP$ 는 플라즈마의 주입전력(kW)이며,  $Q_t$ 는 반응기로 공급되는 전체 가스량(L/s)이다.

## 제4장 결과 및 고찰

실험은 3가지 공정으로 나누어 진행하였다. 공급되는  $CF_4$  가스는 워터젯 글라이딩 아크 플라즈마 스크러버에 의하여 분해되며, 워터젯에 용해되어 있는 부산물은 알루미늄을 이용한 전기응고 공정으로 1차 처리, 소석회 첨가 공정으로 2차 처리를 하였으며, 워터젯 글라이딩 아크 플라즈마 스크러버의 배출 가스는 소석회 첨가 공정으로 주입하여 재처리를 하였다. Table 3은 변수 실험별 조건을 나타낸 것이다.

Table 3. Experimental conditions in each parameter

Process	Variable	Range
Waterjet plasma scrubber	Waterjet flow rate (mL/min)	0 ~ 32
	Specific input power (kJ/L)	2.1 ~ 6
Electrocoagulation	Inlet pH	1 ~ 7
	Current density ( $A/m^2$ )	29.7 ~ 119
Calcium hydroxide	Reaction pH	7 ~ 13
	$Ca(OH)_2$ feed amount(g/L)	50 ~ 250

## 제1절 워터젯 글라이딩 아크 플라즈마 스크러버

워터젯 글라이딩 아크 플라즈마 스크러버를 이용하여 CF<sub>4</sub>를 분해하는 변수로는 H<sub>2</sub>O 주입량, 주입전력, 전체 가스량, CF<sub>4</sub> 농도변화, 산화제 종류(H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>), 산화제 주입 여부 등 인 운전 조건 변화와 전극 형태, 전극 간격, 전극 길이, 가스 노즐 직경 등 인 형상 조건 변화로 나눌 수 있다. 본 연구에서 운전 조건 변화인 워터젯 주입량과 주입 전력 변화에 대한 실험을 진행하였다. Table 4는 워터젯 글라이딩 아크 플라즈마 스크러버의 최적조건일 때 실험 결과이다.

Table 4. Optimal operating conditions and their results

Operating Conditions				
Gas flow rate		Water jet flow rate	Specific energy input	
Ar	19.9 L/min	17 mL/min	2.1 kJ/L	
CF <sub>4</sub>	0.1 L/min			
Results				
CF <sub>4</sub> decomposition efficiency	Energy efficiency	By-product concentration		
96.4 %	32.48 g/kWh	Gas	CF <sub>4</sub>	178 ppm
			CO <sub>2</sub>	950 ppm
			HF	82 ppm
		Water	HF	430 ppm

## 1. 운전 상태 변화

Fig.4-1은 운전상태에 따른 CF<sub>4</sub>의 분해효율, CO<sub>2</sub>의 생성량과 에너지효율을 나타낸 것이며, Fig.4-2는 운전조건에 따른 방전 상태를 나타낸 것이다. Fig.4-3은 운전조건에 따른 부산물을 FT-IR(Otsuka, IG-2000, Japan)로 측정된 결과이다. 워터젯과 플라즈마, 플라즈마, 워터젯만 주입하였을 때의 기본적인 운전조건으로는 Ar의 주입유량은 19.9 L/min, CF<sub>4</sub>의 주입유량은 0.1 L/min으로 공급하였으며, 워터젯의 주입량은 17 mL/min, SEI는 2.1 kJ/L로 고정하였다.

Fig.4-1의 그래프의 경우 워터젯만 주입하였을 때 CF<sub>4</sub>의 분해효율은 약 14%이며, HF는 검출되지 않았으며, CO<sub>2</sub>의 경우는 TCD로 분석하였을 때는 생성되지 않았으나, FT-IR로 분석을 하였을 때 소량의 CO<sub>2</sub>가 검출되었다. 이는 FT-IR 분석을 위하여 샘플과정 중 CO<sub>2</sub>가 유입된 것으로 판단된다. 에너지 효율은 플라즈마를 사용하지 않았기 때문에 0 g/kWh이며, 주입되는 워터젯이 플라즈마에 의하여  $\cdot\text{OH}$  라디칼이 생성되지 않았으므로 CO<sub>2</sub>가 생성되지 않았다. 플라즈마 방전만 하였을 경우 CF<sub>4</sub>의 분해효율은 36.1%, CO<sub>2</sub>는 317ppm이 생성되었으나, HF는 검출되지 않았으며 에너지 효율은 12.14 g/kWh로 나타났다. 워터젯과 플라즈마를 동시에 하였을 경우에는 CF<sub>4</sub>의 분해효율은 96.4%, CO<sub>2</sub>는 950ppm, HF는 82ppm이 생성되었으며, 에너지 효율은 32.48 g/kWh로 나타났다. FT-IR을 이용하여 분석하였을 때 전체적으로 소량의 H<sub>2</sub>O가 검출되었다. 특히 워터젯과 플라즈마를 동시에 하였을 때 반응식(13~18)의  $\cdot\text{OH}$  라디칼 손실에 의해 H<sub>2</sub>O가 생성되어 가장 높게 나타났다.

이론적으로 플라즈마와 워터젯을 같이 하였을 때 플라즈마의 CF<sub>4</sub> 분해효율36.1%와 워터젯의 CF<sub>4</sub> 분해효율 13.9%를 합산한 50%의 CF<sub>4</sub> 분해효율의 결과이어야 하지만 플라즈마와 워터젯을 같이 하였을 때 CF<sub>4</sub> 분해효율은 96.4%를 나타내며 46.4%의 더 높은 CF<sub>4</sub> 분해효율을 얻을 수 있었다. 또한 생성되는 부산물을 확인하였을 때, 플라즈마 방전상태에서 워터젯의 주입 유무를 비교하였을 때 CO<sub>2</sub>의 생성량이 317ppm에서 950ppm으로 증가하는 것과 HF의 생성으로 보아 워터젯을 주입함으로써 반응식(9~12)과 같은 반응으로 인하여 다량의  $\cdot\text{OH}$  라디칼의 생성과 Fig.4-2와 같이 워터젯으로 인해 플라즈마 체적의 증가로 CF<sub>4</sub>의 분해효율이 36.1%에서 96.4%로

증가되며, 에너지 효율은 12.14 g/kWh에서 32.48 g/kWh으로 증가되는 결과로 워터 제트를 공급함으로써 CF<sub>4</sub> 분해효율이 증가되는 결론을 내릴수 있었다. 이를 바탕으로 워터제트 주입량, 주입 전력 변화를 통하여 CF<sub>4</sub> 분해효율의 최적 조건을 연구하였다.

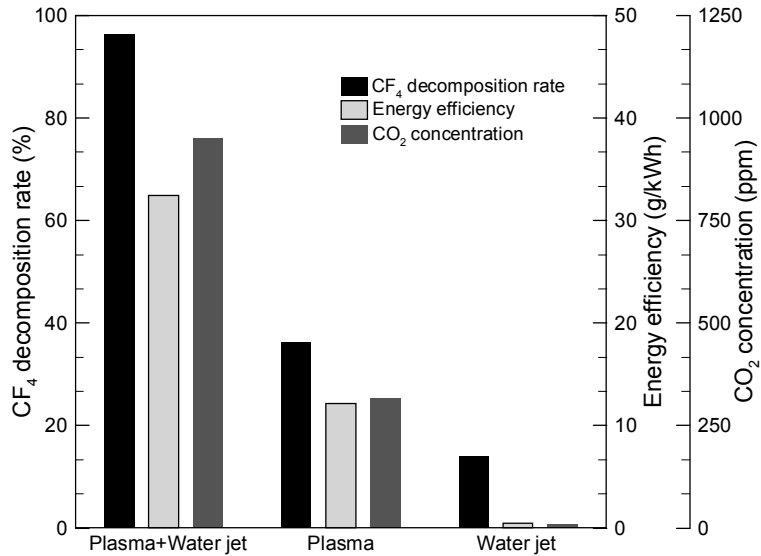


Fig.4-1. Effect of waterjet plasma, plasma and waterjet on the CF<sub>4</sub> decomposition rate, CO<sub>2</sub> concentration and energy efficiency.



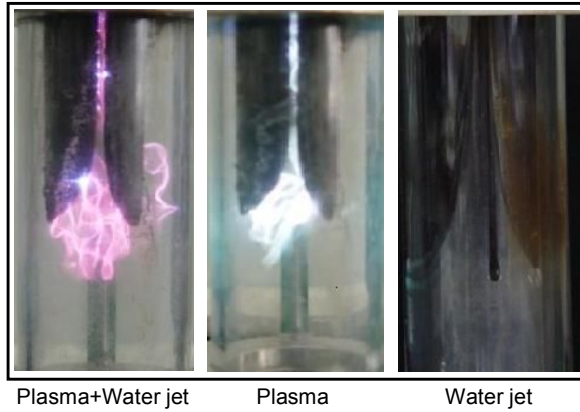


Fig.4-2. Effect of waterjet plasma, plasma and waterjet on the discharge state.

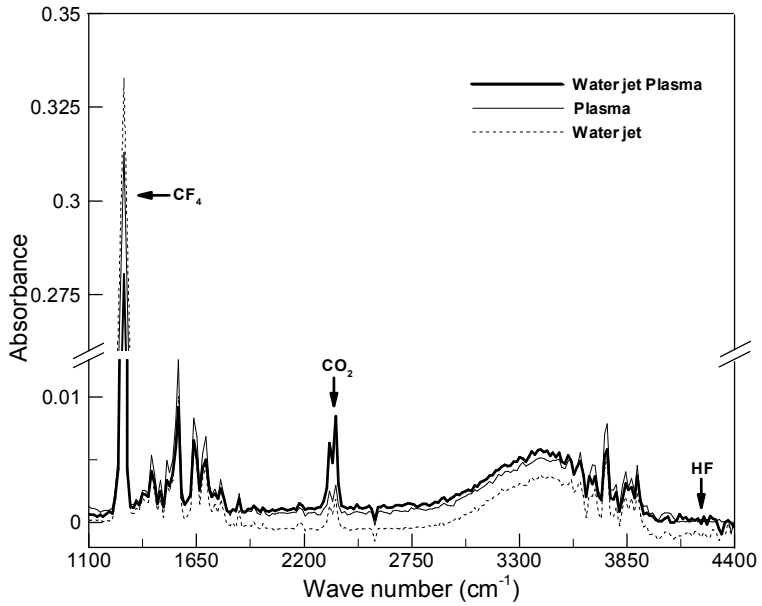


Fig.4-3. Concentration of by-product depending on waterjet plasma, plasma, and waterjet.

## 2. 워터젯 주입량 변화

Fig.4-4는 워터젯 주입량 변화에 따른  $CF_4$  분해효율, 에너지 효율과  $CO_2$ , HF의 농도를 나타낸 것이다. 기준조건에서 워터젯 주입량을 0 ~ 32 mL/min으로 조절하여 실험을 진행하였다. 운전 상태 변화 실험에서 워터젯을 주입하였을 때  $CF_4$  분해효율과  $CO_2$ 의 농도가 증가하는 것을 보아 워터젯을 공급함으로써  $\cdot OH$  래디컬 반응이 증가하여 전체적인 효율이 증가하는 것으로 판단되었다. 최적의 조건을 확인하기 위하여 워터젯 주입량을 증가하였을 때  $CF_4$  분해효율, 에너지 효율,  $CO_2$ 와 HF 농도는 점차 증가하여, 워터젯 주입량이 17 mL/min일 때  $CF_4$  분해효율은 96.4%, 에너지 효율은 32.48 g/kWh, HF 농도는 82 ppm으로 수치가 최대에 도달하였으며, 워터젯 주입량이 17 mL/min 이 후에는 점차 감소하는 경향을 나타냈다. 반면에  $CO_2$ 의 농도는 워터젯 주입량이 6.6 mL/min에서 1120 ppm에서 최대치를 나타냈으며, 이후에 점차 감소하는 경향을 나타냈다.

워터젯 주입량이 증가할수록 반응식 (7)~(8)의 반응이 증가하여  $\cdot OH$  래디컬 생성이 증가하였으며, 생성된  $\cdot OH$  래디컬에 의해 반응식 (9)~(12)의 반응이 증가하게 된다. 반응식 (9)~(12)에 따르면  $CF_4$ 를 분해 시 부산물 중 HF와  $CO_2$ 가 생성된다. 그 결과로  $CF_4$  분해효율이 증가할수록 HF와  $CO_2$ 의 생성량이 증가하게 된다.

반면에 과도한 워터젯의 주입으로 플라즈마 반응기 내의 전체적인 효율이 감소하는 원인은 3가지로 추정된다. 첫 번째로 워터젯의 공급량이 증가할수록 기화되는 양이 증가하게 된다. 반응기 내의 전체적인 가스량이 증가하여 형성되는 플라즈마 내부에서 반응시간이 짧아져서  $CF_4$ 의 분자와 전자와의 충돌이 감소되어  $CF_4$ 의 분해효율이 감소된 것으로 판단된다. 두 번째로 고온의 반응기 내부에 상온의 워터젯이 공급되는 양이 증가할수록 quenching 효과가 나타나 반응기의 효율이 감소된 것으로 판단된다. 마지막으로 주입되는 워터젯이 플라즈마에 의하여 생성된  $\cdot OH$  래디컬은 반응식 (13)~(18)과 같이  $\cdot OH$  래디컬 손실반응에 의하여 다른 물질로 생성되어  $\cdot OH$  래디컬이 소멸되며, 결과적으로  $CF_4$ 의 분해에 필요한 반응식 (9)~(12)와 같은 반응이 감소하게 되어, 플라즈마 반응기의 효율이 감소하는 것으로 판단된다.

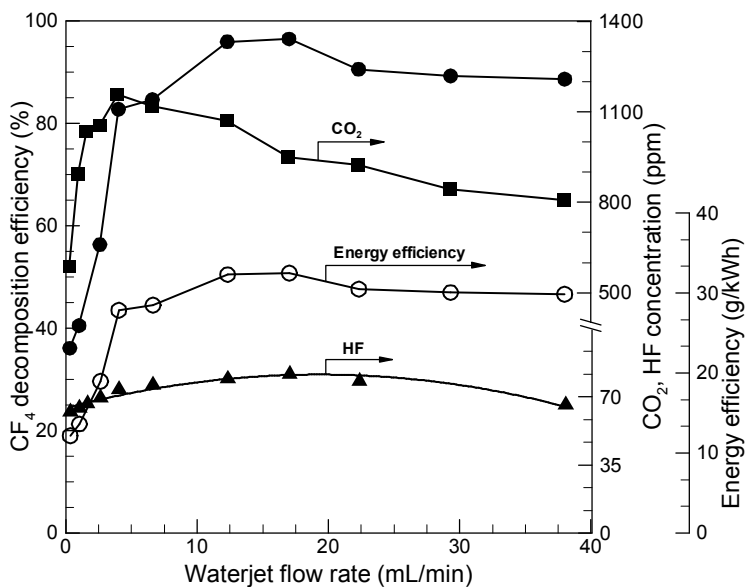


Fig.4-4. Effect of waterjet flow rate on CF<sub>4</sub> decomposition, CO<sub>2</sub>, HF concentration and energy efficiency.

### 3. 주입 전력 변화

Fig.4-5는 주입 전력 변화에 따른  $CF_4$  분해효율, 에너지 효율과  $CO_2$ , HF의 농도를 나타낸 것이다.  $CF_4$ 와 Ar은 각각 0.1 L/min, 19.9 L/min으로 전체가스량은 20 L/min, 워터젯 주입량은 17 mL/min으로 유지하였으며, SEI는 2.1 ~ 6 kJ/L 조절하여 실험을 진행하였다. SEI가 증가할수록  $CF_4$  분해효율은 96.4%에서 99.7%,  $CO_2$ 와 HF 농도는 950 ppm에서 1242 ppm, 82 ppm에서 90 ppm으로 각각 증가하였다.

주입되는 전력이 증가 될 때 전기장의 세기가 증가된다. 전기장 내부에서 전자는 가속되며, 전자의 운동에너지는 증가하게 된다. 또한 전압의 증가는, 주파수의 공급이 증가됨에 따라, 플라즈마 내부로 전력이 축적되며, 보다 큰 전자밀도와 더 높은 전자의 충돌반응이 일어나며, 더 높은 효율을 얻을 수 있으며[13], 실험을 통하여 주입전력이 증가 할수록 효율이 높아지는 것을 확인하였다. Chang and Lee[13]과 비교하였을 때 반응기의 형태는 다르지만, 전력이 증가할수록  $CF_4$  분해효율의 증가되는 동일한 결과를 얻을 수 있었다.

반면에 에너지 효율을 보면 주입전력이 증가할수록 에너지양은 증가하나, 제거되는  $CF_4$ 의 양에 비해 비효율적이다. SEI가 증가할수록 에너지 효율은 32.48 g/kWh에서 11.75 g/kWh로 감소하는 것을 확인하였다. 에너지 소비량과  $CF_4$  분해효율을 비교하였을 때, SEI가 2.1 kJ/L일 때가 최적임을 알 수 있었다.

최종적으로 워터젯 글라이딩 아크 플라즈마 스크러버에서 최적조건인 워터젯 주입량 17 mL/min, SEI 2.1 kJ/L인 상태에서  $CF_4$  분해효율은 96.4%로 178 ppm이 배출되며, 부산물 중  $CO_2$ 와 HF의 농도는 각각 950 ppm, 82 ppm이었다.

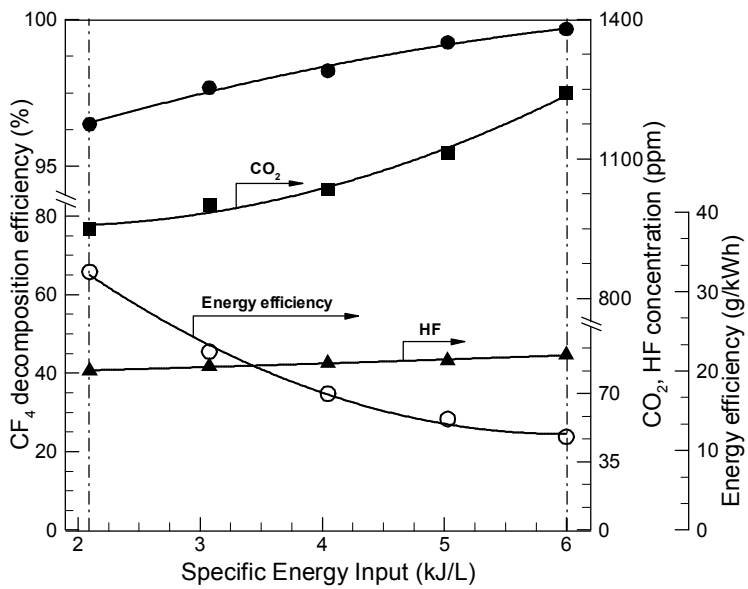


Fig.4-5. Effect of specific energy input on CF<sub>4</sub> decomposition, CO<sub>2</sub>, HF concentration and energy efficiency.

## 제2절 전기응고 공정

알루미늄 전극을 이용한 전기응고 공정에서의 효율에 영향을 주는 인자는 초기 pH, 전류밀도, 반응시간, 초기농도, 전극간격, 전극개수, 전력공급방식 (Monopolar, Bipolar) 등 여러 변수가 있다. 실험에 앞서서 유사한 내용의 실험을 한 논문을 참조하여, 효율에 크게 미치는 인자인 처리대상의 초기 pH 변화와 전류 밀도에 대하여 실험을 진행하였다. Table 5는 전기응고 공정의 최적조건일 때 실험 결과이다.

Table 5. Optimal operating conditions and their results

Operating Conditions			
Water flow rate	Input pH	Current density	Reaction time
20 mL/min	2	119 A/m <sup>2</sup>	30 min
Results			
HF removal efficiency		Exhaust water concentration	
86.3 %		Al	6 ppm
		HF	59 ppm

## 1. 초기 pH 변화

전기응고 공정에서 pH는 가장 큰 영향을 주는 중요한 요소이다. Fig.4-6은 초기 pH 변화에 따른 HF 제거효율과 HF, Al의 농도를 나타낸 것이다. 워터젯 글라이딩 아크 플라즈마 스크러버의 최적조건인 워터젯 주입량 17 mL/min, 주입전력 2.1 kJ/L에서 부산물이 용해되어 있는 워터젯의 HF 농도는 평균 430 ppm으로, 이 용액을 pH 조절탱크에서 0.5M-NaOH와 5%-HCl을 이용하여 pH를 1~7로 조절한 후 전기응고 반응기 내부로 20 mL/min으로 주입하였으며, 반응시간은 30분, 전류밀도는 119 A/m<sup>2</sup>을 유지하여 실험을 진행하였다. 초기 pH가 1에서 2로 증가하였을 때 HF 제거효율은 77.6%에서 86.3%, Al 농도는 4 ppm에서 6 ppm으로 증가하였으나, pH를 7까지 증가하였을 때 HF 제거효율은 37.8%, Al 농도는 2 ppm까지 감소하였다.

HF는 반응식(22)과 같은 이온교환으로 제거된다. OH<sup>-</sup>의 농도가 감소할 때 반응식(22)의 이온교환은 우측방향으로 평형이동을 하게 되어 HF의 제거효율이 높아지게 된다. 즉, pH가 낮을수록 평형이동이 증가하여 HF의 제거효율이 높아지게 된다. 반면에 pH가 증가할수록 전극으로부터 발생하는 H<sub>2</sub>의 기포의 양이 증가하며, 이와 같은 기포는 수중에 녹아있는 CO<sub>2</sub>를 더욱 과포화상태로 만들어 pH가 증가하게 된다. 게다가 이온교환으로 인해 OH<sup>-</sup>의 생성으로 인해 pH가 더욱 증가하게 되어 반응식(22)의 평형이동이 감소하여 제거율이 감소하게 된다[11]. 이 후 변수 실험의 pH는 2로 유지하여 실험을 진행하였다.

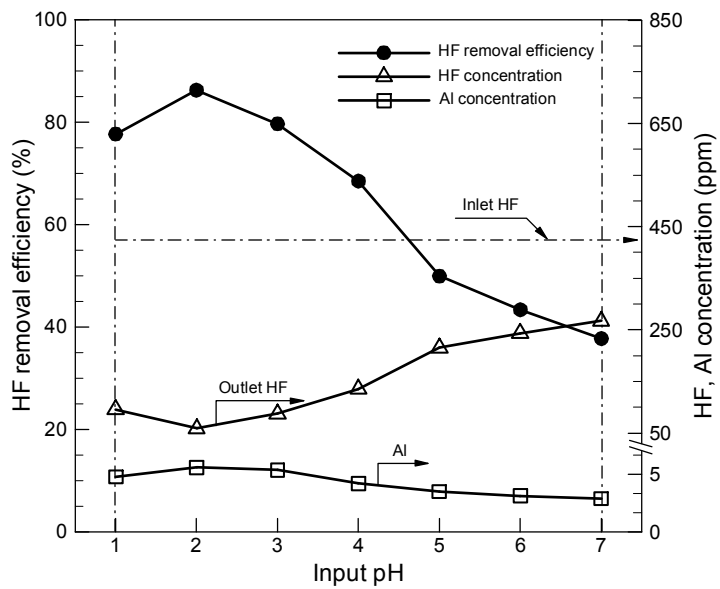


Fig.4-6. Effect of inlet pH on HF removal efficiency and HF, Al concentration.



## 2. 전류밀도 변화

전류밀도는 전기응고 공정 내에서 응집되는 양을 결정하기 때문에 대부분의 전기 화학적 공정에서 반응 비율을 제어하기 위한 가장 중요한 요인이다. 전기응고 반응기는 Faraday's 법칙에 의하여 전류밀도와 체류시간에 의하여  $Al^{3+}$  양을 결정하게 되며, 전류밀도는 기포 생성율과 응집되는 양에 직접적인 영향을 미친다. Fig.4-7은 전류밀도 변화에 따른 HF 제거효율과 HF, Al의 농도를 나타낸 것이다. 실험은 초기 pH 변화 실험과 동일한 조건에서 초기 pH를 2로 유지하였으며, 전류밀도를 29.7~119  $A/m^2$ 으로 변화하여 실험을 진행하였다.

전류밀도를 29.7  $A/m^2$ 에서 119  $A/m^2$ 로 증가할수록 HF 제거효율은 54.8%에서 86.3%, Al 농도는 2 ppm에서 6 ppm으로 증가하였다. Faraday's 법칙에 의하면 용해된  $Al^{3+}$ 의 양은 전류밀도에 비례한다. 전류밀도가 낮을 때 전극으로부터 생성되는 알루미늄의 농도가 낮았으나, 전류밀도가 증가할수록 반응식(19)~(22)가 증가하여 알루미늄의 생성량과  $Al(OH)_3$ 의 생성량이 증가하여 결과적으로 HF 제거효율이 증가하였다.

또한 전류밀도가 증가할수록 수소 기포의 생성량이 증가하게 되어, 생성된 기포는 전극 주위에 이온교환과 반응기 내의 혼합을 활발히 진행시켜 제거효율이 증가하게 된다[14]. 최종적으로 전기응고 공정에서 최적조건인 초기 pH 2, 전류밀도 119  $A/m^2$ 인 상태에서 배출되는 HF의 농도는 평균 59 ppm으로 제거효율은 86.3%이었다.

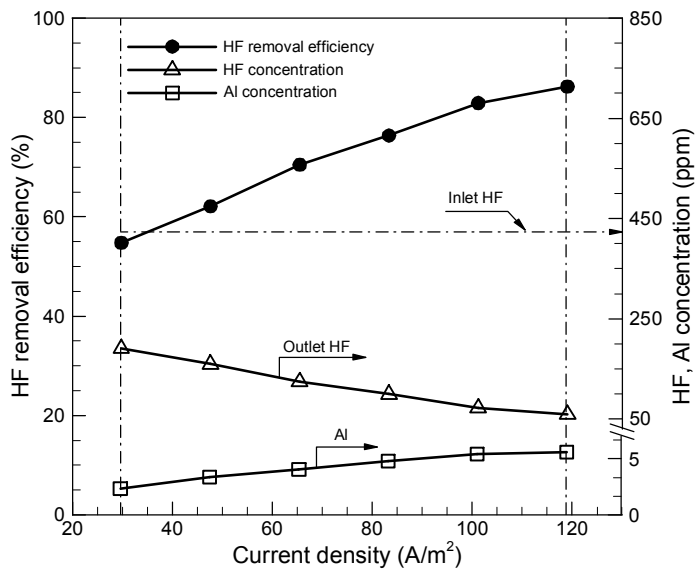


Fig.4-7. Effect of current density on HF removal efficiency and HF, Al concentration.

### 3. 슬러지 분석

워터젯 글라이딩 아크 플라즈마 스크러버의 기준조건에서 발생하는 부산물이 용해되어 있는 액체를 전기응고의 최적의 조건인 초기 pH 2, 주입 유량 20 mL/min, 반응 시간 30 min, 전류밀도 119 A/m<sup>2</sup>에서 생성되는 슬러지를 EDX로 분석을 하였으며, Table 6, Fig.4-8은 슬러지의 성분 함량을 나타낸 것이다.

분석 결과 슬러지는 O, F, Na, Al, Ti, Fe의 성분으로 구성되어 있다. 주로 O (60.01%), F (4.46%), Al (28.73%)로 구성되어 있으며 이들은 알루미늄 전극과 전기응고 반응으로부터 생성되었다. 구성 성분 중 Ti (2.17%)는 플라즈마 반응기의 전극이 티타늄의 재질로 플라즈마 방전 시 워터젯에 용해되어 배출되는 것으로 판단된다.

Table 6. Composition of the sludge(%)

Element	Concentration(%)
O	60.01
F	4.62
Na	1.82
Al	28.73
Ti	2.17
Fe	2.64

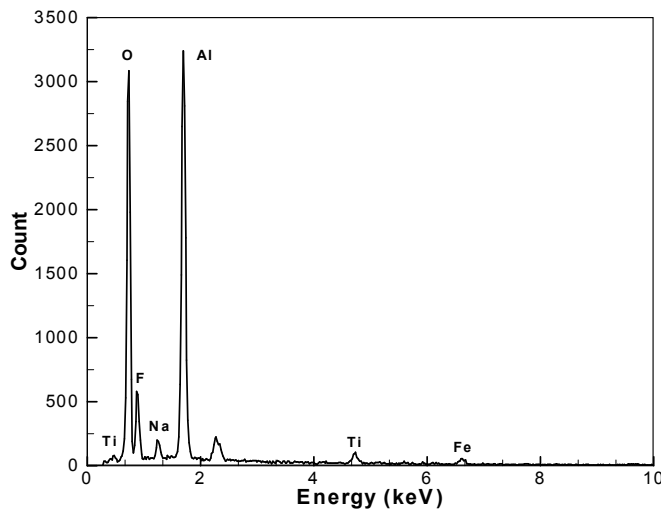


Fig.4-8. Energy dispersive X-ray spectroscopy of the sludge.

Fig.4-9는 전기응고 최적의 조건과 전류밀도, 초기 pH를 각각 변화하여 생성된 슬러지를 SEM으로 촬영한 사진이다. (a)의 경우 전기응고의 최적조건에서 발생하는 슬러지이며, (b)의 경우 최적 조건에서 전류밀도를  $119 \text{ A/m}^2$ 에서  $65.5 \text{ A/m}^2$ 로 감소하였을 때 발생하는 슬러지이며, (c)의 경우 최적조건에서 초기 pH를 2에서 7로 증가하였을 때 발생된 슬러지이다. (a)에서 생성된 슬러지는 응집성이 높아 표면이 많이 거칠다. 하지만 전류밀도를 절반으로 감소하여 실험한 (b)의 경우 응집성이 낮아져 표면이 부드러운 느낌을 주고 있다. 초기 pH를 2에서 7로 증가하여 실험한 (c)의 경우 슬러지가 응집은 되나 (a)와 비교하였을 때 응집성이 감소하였다.

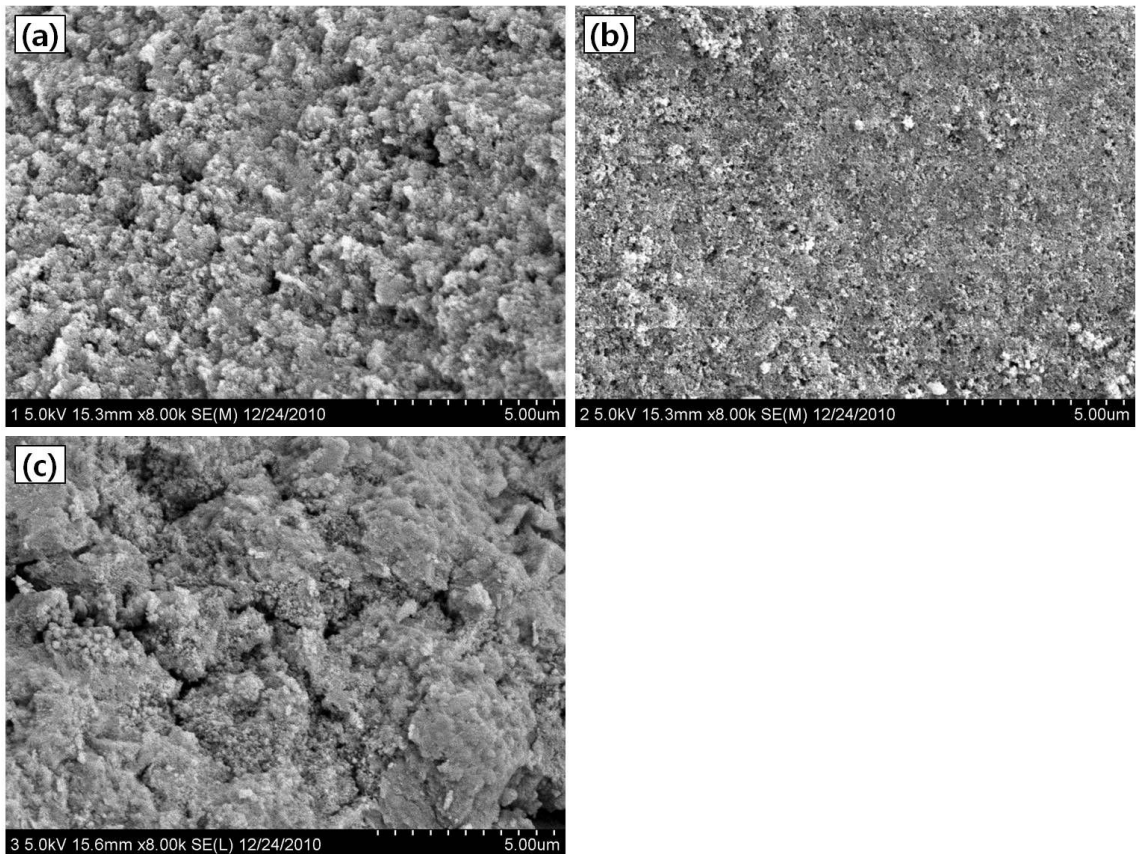


Fig.4-9. Scanning electron microscope of the sludge.

### 제3절 소석회 공정

소석회를 이용한 공정에서의 효율에 영향을 주는 인자는 반응 pH, 칼슘원 주입량, 반응시간, 교반속도, 공급되는 칼슘원의 종류, 응집제 영향 등 여러 변수가 있다. 본 연구에서는 쉽게 구할 수 있는  $\text{Ca(OH)}_2$ 를 가지고 실험하였으며, 실험에 앞서서 유사한 내용의 실험을 한 논문을 참조하여, 효율에 크게 미치는 인자인 처리대상의 반응 pH 변화와  $\text{Ca(OH)}_2$  주입량에 대하여 실험을 진행하였다. Table 7은 소석회 공정의 최적조건일 때 실험 결과이다.

Table 7. Optimal operating conditions and their results

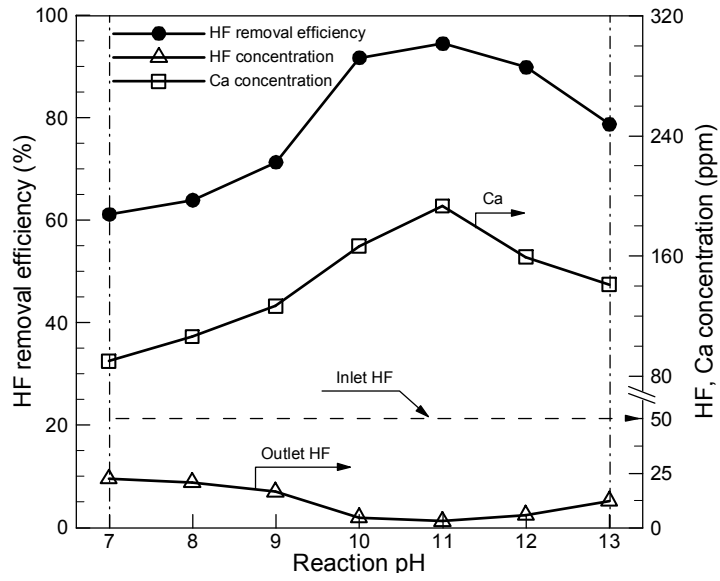
Operating Conditions				
Water flow rate	Reaction pH	$\text{Ca(OH)}_2$ feed amount	Reaction time	
20 mL/min	11	250 g/L	30 min	
Results				
HF removal efficiency		Exhaust water concentration		
Gas	52.4 %	Gas	$\text{CF}_4$	39 ppm
			$\text{CO}_2$	291 ppm
			HF	19 ppm
Water	94.4 %	Water	Ca	190 ppm
			HF	3 ppm

## 1. 반응 pH 변화

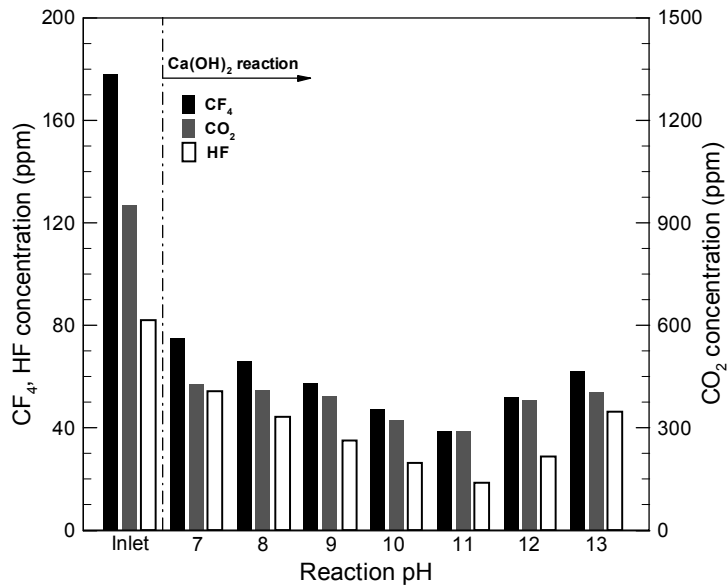
Fig.4-10은 반응 pH 변화에 따른 액체 중 HF 제거효율과 Ca 농도 및 배출가스 성분의 농도를 나타낸 그림이다. 워터젯 글라이딩 아크 플라즈마 스크러버의 배출가스(CF<sub>4</sub>, 부산물)의 전체량인 20 L/min와, 전기응고 최적조건의 처리수는 20 mL/min으로 소석회 반응기로 공급되었으며, 반응기 내부에서 0.5M-NaOH와 5%-HCl을 이용하여 pH를 7~13으로 조절하였으며, Ca(OH)<sub>2</sub>의 주입량은 250 g/L로 유지하여 실험을 진행하였다.

Fig.4-10(a)는 pH 변화에 따른 액체 중 HF 제거효율과 HF, Ca의 농도를 나타낸 것으로 pH를 7에서 11까지 증가하였을 때 HF 제거효율은 61.1%에서 94.4%, Ca 농도는 90 ppm에서 193 ppm으로 각각 증가하였다. 이 후 pH를 13까지 증가하였을 때 HF 제거효율은 78.7%, Ca 농도는 141 ppm까지 감소하였다.

Fig.4-10(b)는 pH 변화에 따른 배출가스 중 CF<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, HF의 농도를 나타낸 것으로 pH 7에서 11까지 증가하였을 때 CF<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, HF의 농도는 각각 75 ppm에서 39 ppm, 426 ppm에서 291 ppm, 54 ppm에서 19 ppm으로 감소하였으나, 이 후 pH를 13까지 증가하였을 때 CF<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, HF의 농도는 각각 62 ppm, 403 ppm, 46 ppm으로 다시 증가하였다. pH가 낮아질수록 반응식 (23)에서 Ca의 용해되는 농도가 감소하여 HF와 반응성이 낮아져 HF 제거효율이 감소하였으며, 워터젯 글라이딩 아크 플라즈마 스크러버의 배출가스와 반응에서도 부산물과의 반응성이 낮아지는 것으로 판단된다. pH가 11 이후에는 반응식 (24) 중 OH<sup>-</sup>에 의하여 portlandite(Ca(OH)<sub>2</sub>)의 생성으로 HF와 반응에 필요한 Ca이 감소하여 반응성이 감소된 것으로 판단된다[15]. 이러한 결과는 Kang et al.[15]과 Kagne et al.[16]이 Cement paste와 Bleaching powder를 이용하여 실험 결과와 유사하였다.



(a)



(b)

Fig. 4-10. Effect of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  reaction pH : (a) Liquid in HF removal efficiency, HF, Ca concentration, (b) Exhaust gas in  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CO}_2$ , HF concentration.

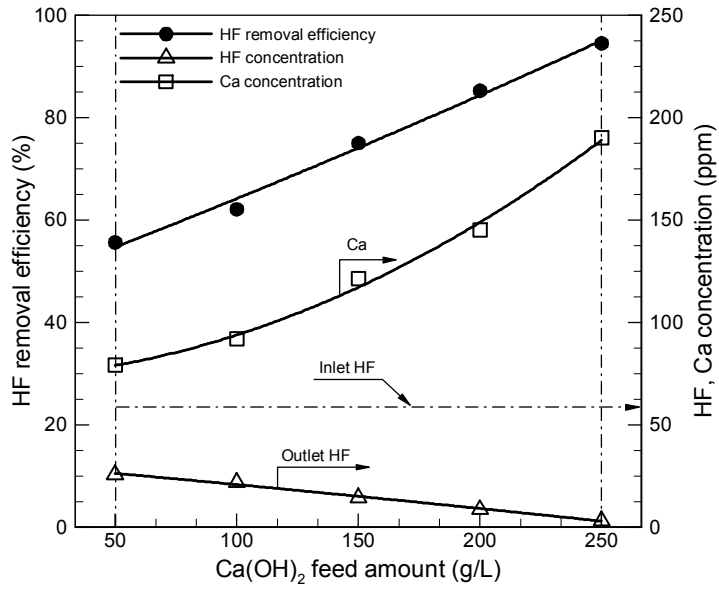
## 2. Ca(OH)<sub>2</sub> 주입량 변화

Fig.4-11은 Ca(OH)<sub>2</sub> 주입량 변화에 따른 액체 중 HF 제거효율과 Ca 농도 및 배출가스 성분의 농도를 나타낸 그림이다. 실험은 반응 pH 변화와 동일한 조건에서 pH 11로 유지하였으며, Ca(OH)<sub>2</sub>의 주입량은 50 ~ 250 g/L로 조절하여 실험을 진행하였다.

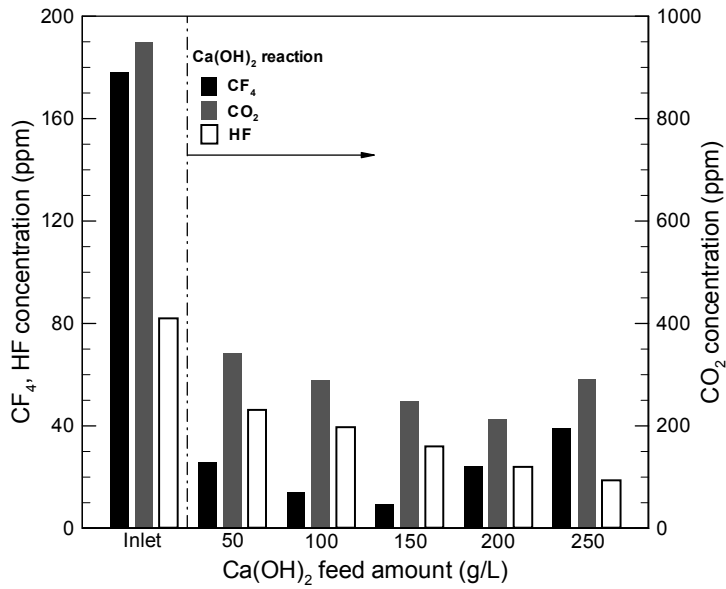
Fig.4-11(a)는 Ca(OH)<sub>2</sub>의 주입량에 따른 액체 중 HF 제거효율과 HF, Ca의 농도를 나타낸 것으로 Ca(OH)<sub>2</sub>의 주입량을 250 g/L까지 증가하였을 때 액체 중 HF 제거효율은 55.6%에서 94.4%, Ca 농도는 79 ppm에서 190 ppm으로 증가하였다. 공급되는 Ca원이 증가하여 반응식(23)의 반응이 활발하여 반응성이 높아지는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 Kagne et al.[16]이 Bleaching powder를 이용하여 실험한 결과와 유사하였다.

Fig.4-11(b)는 Ca(OH)<sub>2</sub>의 주입량에 따른 배출가스 중 CF<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, HF의 농도를 나타낸 것으로 Ca(OH)<sub>2</sub>주입량이 증가할 경우 CF<sub>4</sub>는 150 g/L에서 9 ppm까지 제거되었으나, 250 g/L로 증가하였을 때 39 ppm으로 다시 증가하였으며, CO<sub>2</sub>는 200 g/L에서 212 ppm까지 제거되었으나, 250 g/L에서 291 ppm으로 다시 증가하였다. HF는 주입량이 250 g/L에서 19 ppm까지 제거되었다. Suzuki et al.[17]이 Ca(OH)<sub>2</sub>/CaO를 이용하여 CF<sub>4</sub>를 제거하는 실험에서는 Ca(OH)<sub>2</sub>의 양이 증가할수록 제거되는 CF<sub>4</sub>의 양이 증가하였다. Suzuki et al.의 실험은 Column에 Ca(OH)<sub>2</sub>/CaO를 충전하여 가스가 통과하는 실험이었지만, 본 실험에서는 액체에 Ca(OH)<sub>2</sub>를 공급하여 액상에 가스가 통과를 하는 차이점이 있다. Ca(OH)<sub>2</sub> 주입량이 200 g/L이 후에는 반응기 내의 액체가 슬러리 형태로 존재하였다. 교반기를 부착하여 교반하였으나, Ca(OH)<sub>2</sub>가 포화상태를 넘어 일부 Ca(OH)<sub>2</sub>가 반응기 하부로 침전하는 현상이 있었다. 공급되는 가스는 반응기 하부에서 충분히 반응하도록 설계하였으나, 배출가스 성분 중 CF<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, HF의 용해도는 HF > CO<sub>2</sub> > CF<sub>4</sub>의 순서로, 용해도가 높은 HF는 슬러리 형태로 존재하는 Ca(OH)<sub>2</sub>에 반응을 하였으나, CF<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>는 충분히 반응하지 못하고 배출되는 것으로 판단된다. 본 실험에서 CF<sub>4</sub> 만을 분해하기 위한 실험일 경우 Ca(OH)<sub>2</sub>주입량이 150 g/L을 최적조건으로 설정하여야 했으나, CF<sub>4</sub> 만 아니라 부산물을 동시에 처리하는 시스템을 개발하기 위하여 부산물 처리 또한 높은 250 g/L로 최적조건으로 설정하였다.





(a)



(b)

Fig.4-11. Effect of Ca(OH)<sub>2</sub> feed amount : (a) Liquid in HF removal efficiency, HF, Ca concentration, (b) Exhaust gas in CF<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, HF concentration.

### 3. 슬러지 분석

Fig.4-12는 소석회 공정의 최적의 조건과 반응 pH,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  주입량을 각각 변화하여 생성된 슬러지를 SEM으로 촬영한 사진이다. (a)의 경우 소석회 공정의 최적 조건에서 발생된 슬러지이며, (b)의 경우 최적 조건에서 반응 pH를 11에서 7로 감소하였을 때 발생된 슬러지이며, (c)의 경우 최적 조건에서  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  주입량을 250 g/L에서 100 g/L로 감소하였을 때 발생된 슬러지이다. (a)에서 생성된 슬러지는 응집되는 입자가 크다. 하지만 반응 pH를 감소하여 실험한 (b)의 경우 알갱이로 응집은 되나 (a)와 비교하였을 때 입자의 크기가 작음을 알 수 있다.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  주입량을 감소하여 실험한 (c)의 경우 슬러지가 작은 입자로 응집이 되며 (a)와 비교하였을 때 응집성이 감소하였다.

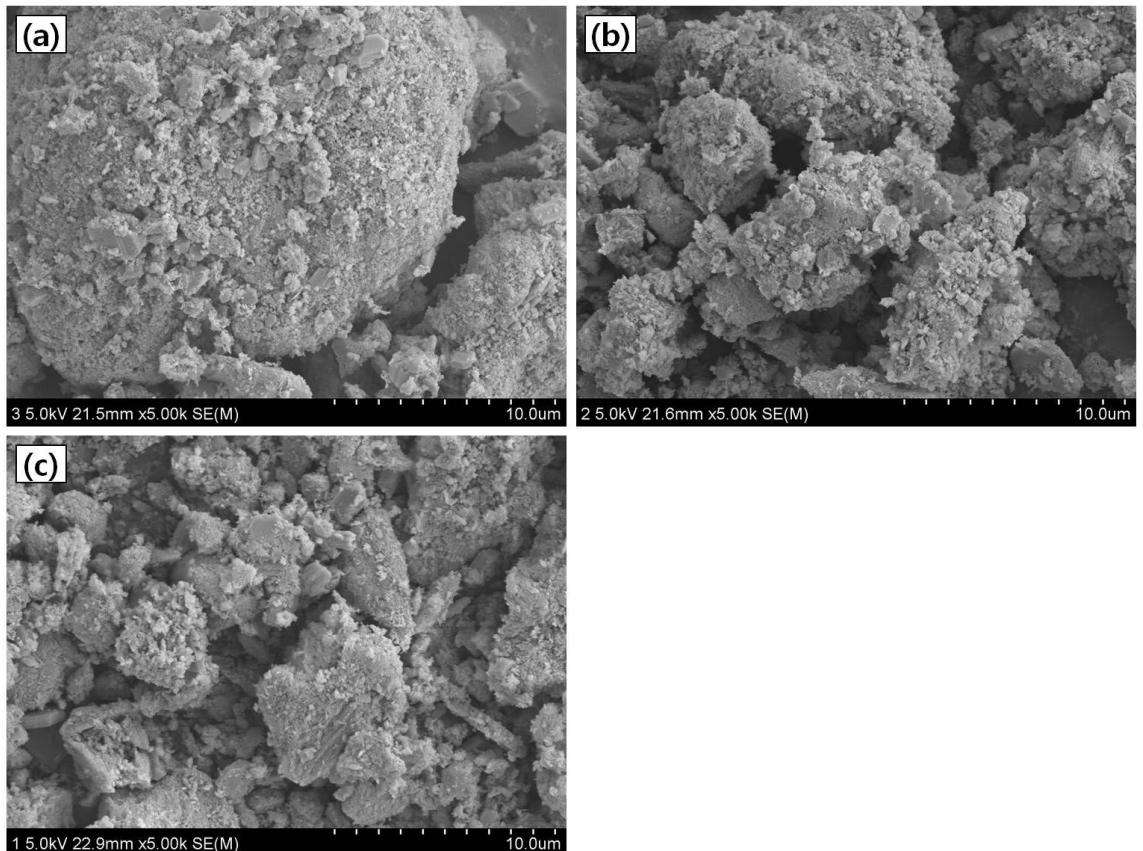


Fig.4-12. Scanning electron microscope of the sludge.

## 제5장 결론

지구온난화 물질인  $CF_4$ 를 효율적으로 분해하기 위하여 글라이딩 아크 플라즈마와 워터젯을 결합한 장치를 개발하고,  $CF_4$ 가 분해될 때 부산물로 발생하는 HF를 처리하기 위하여 전기응고법과 침전법을 병용하는 시스템을 개발하고 적정운전조건을 모색한 결과 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 워터젯 글라이딩 아크 플라즈마 스크러버의  $CF_4$  분해율은 워터젯 주입량과 SEI가 증가함에 따라 증가하였다. 워터젯 주입량이 17 mL/min, SEI가 2.1 kJ/L일 때  $CF_4$  분해율은 96.4%이고, 배출가스의  $CO_2$ 와 HF농도는 각각 950 ppm과 82 ppm이었으며, 워터젯에 용해된 HF의 농도는 430 ppm, 에너지 효율은 32.48 g/kWh이었다.

2. 전기응고법에 의한 HF처리에서는 pH가 낮고 전류밀도가 증가할수록 방출되는 Al량이 많고 HF 제거율은 증가하였다. pH가 2이고, 전류밀도가 119 A/m<sup>2</sup>일 때 HF 제거율은 85.9 %이고, 처리수의 HF와 Al농도는 각각 59 ppm과 6 ppm이었다.

3. 침전법에 의한 HF처리에서는 pH가 높고  $Ca(OH)_2$ 주입량이 증가함에 따라 HF 제거율이 증가하였다. pH가 11이고  $Ca(OH)_2$ 주입량이 250 g/L 일 때 HF제거율은 94.4 %이고, 처리수의 HF와 Ca농도는 각각 3 ppm과 190 ppm이었으며, 처리가스의  $CF_4$ ,  $CO_2$  및 HF농도는 각각 39 ppm, 291 ppm 및 19 ppm이었다.

위 사항을 종합하면  $CF_4$  분해장치인 워터젯 글라이딩 아크 플라즈마 스크러버와 부산물 처리장치인 전기응고-침전공정 조합시스템의  $CF_4$ 분해율은 99.2%이고, 처리수의 HF 제거율은 99.3%이었으며, 처리가스의  $CO_2$ 와 HF제거율은 각각 69.4%와 78%이었다.

## 참고문헌

- [1] Xie, H., Sun, B. and Zhu, X.. "Abatement of perfluorocompounds with microwave plasma in atmospheric pressure environment" , *Journal of Hazardous Materials*, 168, pp.765-769(2009).
- [2] Kuznetsova, N.Y.K.I.V., Gutsol, A.F., Fridman, A.A. and Kennedy, L.A., "Effect of "overshooting" in the transitional regimes of the low-current gliding arc discharge", *Journal of Applied Physics*, 92(8), pp.4231-4237(2002).
- [3] Shmelev, V.M. and Margolin, A.D., "Propagation of an Electric Discharge over the Surface of Water and Semiconductor", *High Temperature*, 41(6), pp.735-741(2003).
- [4] Watanabe, T. and Tsuru, Taira., "Water plasma generation under atmospheric pressure for HFC destruction" , *Thin Solid Films*, 516, pp.4391-4396(2008).
- [5] Fridman, A., Nester, S., Kennedy, L.A., Saveliev, A. and Mutaf-Yardimici, O., "Gliding arc gas discharge", *Progress in energy and combustion science*, 23, pp.211-231(1999).
- [6] Steven A.V., "3SAE Technologies Develops First-Ever Three-Phase Plasma Arc Technology for Fusion Splicing", 3SAE Technologies Inc.(2008).
- [7] Yu. S.J. and Chang. M.B., "Oxidative Conversion of PFC via Plasma Processing with Dielectric Barrier Discharges", *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 21(3), pp.311-327(2001).
- [8] Du. C.M. and Yan. J.H., "Electrical and Spectral Characteristics of a Hybrid Gliding Arc Discharge in Air-Water", *IEEE Transactions on Plasma Science*, 35(6), pp.1648-1650(2007).
- [9] Hong. Y.C., Kim. H.S. and Uhm. H.S., "Reduction of perfluorC., Kim. emissions by nd Uhm. H.S., "R-torch", *Thin Solid Films*, 435, pp.329-334(2003).
- [10] Su. Z.Z., Ito. K., Takashim. K., Katsura. S., Onda. k. and Mizuno. A.,

- "OH radical generation by atmospheric pressure pulsed discharge plasma and its quantitative analysis by monitoring CO oxidation", *Journal of Physics D : Applied Physics*, 35, pp.3192–3198(2002).
- [11] Zuo, Q., Chen, X., Li, W. and Chen, G., "Combined electrocoagulation and electroflotation for removal of fluoride from drinking water" *Journal of Hazardous Materials*, 159, pp.452–457(2008).
- [12] Islam, M. and Patel, R.K., "Evaluation of removal efficiency of fluoride from aqueous solution using quick lime" , *Journal of Hazardous Materials*, 143, pp.303–310(2007).
- [13] Chang, M.B. and Lee, H.M., "Abatement of perfluorocarbons with combined plasma catalysis in atmospheric-pressure environment", *Catalysis Today*, 89, pp.109–115(2004).
- [14] Zhu, J., Zhao, H. and Ni, J., "Fluoride distribution in electrocoagulation defluoridation process", *Separation and Purification Technology*, 56(2), pp.184–191(2007).
- [15] Kang, W.H., Kim, E.I. and Park, J.Y., "Fluoride removal capacity of cement paste", *Desalination*, 202, pp.38–44(2007).
- [16] Kagne, S., Jagtap, S., Thakare, D., Devotta, D. and Rayalu, S.S. "Bleaching powder : A versatile adsorbent for the removal of fluoride from aqueous solution", *Desalination*, 243, pp.22–31(2009).
- [17] Suzuki, K., Ishihara, Y., Sakoda, K., Shirai, Y., Hirayama, M., Teramoto, A., Ohmi, T. and Watanabe, T., "Development of a high efficiency PFC abatement system utilizing plasma and  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$  under a decompression atmosphere", *IEEE*, 15, pp.1–4(2007).

이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의
제원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된
기초연구사업임(No. 2010-0004156)

## 감사의 글

학부과정부터 이 논문이 완성되기까지 끊임없는 격려와 배려로 아직까지 많이 부족한 저를 지금까지 이끌어주시고 돌보아 주신 전영남 지도 교수님께 진심어린 마음으로 머리를 조아립니다.

그리고 바쁜 시간에도 논문 심사를 맡아 지도와 조언을 해주신 신대운 교수님과 정경훈 교수님, 그리고 많은 학문적 지식과 가르침을 주신 최형일 교수님, 이성기 교수님, 이인화 교수님, 김시욱 교수님, 이지이 교수님께 감사드립니다.

대학원 생활을 하면서 많은 조언과 실험실을 지켜온 성천이형, 문섭이형, 지금은 졸업하고 없지만 실험실 생활에 많은 도움을 준 동현이형, 문중이형, 윤철이형, 동기인 형양이와 지금은 같이 없지만 항상 웃음을 준 남용이, 후배 대원이, 정현이, 대영이 새식구 현모.. 이들과 함께 한 시간이 대학원 생활을 웃고 활기차게 보낼 수 있었던 것 같습니다.

대학원 생활을 격려해주고 찾아와 이야기 상대를 해준 창환이와 일 끝나고 자주 들려 웃음을 주는 다은이, 같이 커피 한잔씩 할 때 마다 항상 즐거움을 주는 원종이, 자주 참여하지 못한 TAF 모임 형, 누나, 친구들.. 대학원 동기인 일홍이형, 호현이형, 주선이형, 영미.. 이 모든 사람들이 있기에 여기까지 올 수 있었던 것에 대하여 고마움을 전합니다.

마지막으로 자주 싸우지만 하나뿐인 소중한 우리 주홍이형, 지금까지 언제나 격려해주시고 사랑으로 응원해 주신 우리 사랑하는 부모님에게 이 논문을 바칩니다.

2011월 12월  
이채홍 올림

## 저작물 이용 허락서

학 과	환경공학과	학 번	20107114	과 정	석사
성 명	한글: 이채홍    한문: 李采泓    영문: Lee, Chae Hong				
주 소	광주광역시 북구 용봉동 금호 어울림 101동 1307호				
연락처	E-MAIL : lchkknd@naver.com				
논문제목	한글 : 워터젯 글라이딩 아크 플라즈마 스크러버를 이용한 CF <sub>4</sub> 분해 영어 : CF <sub>4</sub> Decomposition using Waterjet Gliding Arc Plasma Scrubber				

본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.

- 다                      음 -

1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함
2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집·형식상의 변경을 허락함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함.
3. 배포·전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함.
4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사 표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함.
5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 또는 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함.
6. 조선대학교는 저작물의 이용허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음
7. 소속대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송·출력을 허락함.

동의여부 : 동의( ○ )    반대(       )

2011 년            12 월            01 일

저작자:            이    채    홍    (서명 또는 인)

**조선대학교 총장 귀하**