

교류 유전체 방전 공정에 의한 휘발성유기화합물 분해 및 전력공급에 관한 연구

목영선 · 이호원 · 현영진
제주대학교 청정화학공학과

Decomposition of Volatile Organic Compounds and Power Delivery in AC Dielectric Barrier Discharge Process

Young-Sun Mok, Ho-Won Lee and Young-Jin Hyun

*Department of Chemical Engineering and Clean Technology, Cheju National University,
Jeju-Do, 690-756, Korea*

Dielectric barrier discharge reactor packed with glass beads or scoria was utilized for the decomposition of volatile organic compounds including benzene, toluene, trichloroethylene, n-butanol and chloroform. Glass beads of 4 to 6 mm in diameter and scoria of 4.75-6.7 mm were used as the dielectric packing materials. The effects of the dielectric packing materials, the gas composition, the applied voltage, and the polarity of the voltage on the decomposition and the power delivery were examined. Filling of the dielectric materials such as glass beads and scoria in the reactor gave rise to the increase in the decomposition of the organic compounds and the discharge power. In spite of the adsorption capability, the scoria showed similar decomposition performance to the glass beads, which indicates that the adsorption capability does not significantly affect the decomposition in steady state condition. In the absence of the dielectric packing material, higher voltage was required to decompose the organic compounds. The gas composition did not largely influence the decomposition efficiency of the organic compounds. When the AC voltage was rectified to positive or negative half-wave, the discharge power and the decomposition efficiency greatly decreased. The power transfer efficiency from the wall plug to the reactor was found to be a strong function of the applied voltage, and a weak function of the gas composition.

Key words : Dielectric barrier discharge, Decomposition, Organic compounds, Packing material

서론

최근 들어, 저온 플라즈마 공정 (non-thermal plasma process) 또는 촉매기술을 연계한 저온 플라즈마 공정 (catalyst-hybrid non-thermal plasma process)을 사용하여 휘발성유기화합물 (volatile organic compounds,

VOCs)을 처리하고자하는 연구가 활발히 진행되고 있다 (Yamamoto et al., 1996; Yan et al., 1998; Tamon et al., 1998; Oda et al., 1996; Futamura et al., 1998 & 2001; Mok et al., 2001). 유전체 방전 (dielectric barrier discharge, DBD)은 펄스 코로나 방전 (pulsed corona discharge)과 함께 저온 플라즈마 상태를 만들어 줄 수 있는 일반적인 방법으로써,

공급되는 전기에너지는 1-10 eV 가량의 고에너지 전자를 생성하는데 사용된다 (Snyder and Anderson, 1998). 반응기에서 생성된 고에너지 전자는 가스중의 산소, 질소, 수분 등과 충돌하여 다양한 종류의 라디칼 (O, OH, N)과 이온 (O^+ , O_2^+ , N^+ , N_2^+)을 생성하며, 이러한 활성종들은 유기화합물과 반응하여 유기화합물이 분해되도록 한다 (Kohno et al., 1998; Snyder and Anderson, 1998; Ogata et al., 1999). 뿐만 아니라, 고에너지 전자는 유기화합물과의 직접적인 전자충돌 형태로 분자내의 화학결합을 파괴하기도 한다 (Ogata et al., 1999).

문헌에 의하면 저온 플라즈마 반응기내에서 분해되는 휘발성유기화합물의 대부분은 이산화탄소나 이산화탄소로 전환되며, 일부는 저분자 탄화수소 형태로 배출되는 것으로 보고되고 있다 (Oda et al., 1996; Futamura et al., 1998; Ogata et al., 1999). 현재까지 다양한 휘발성유기화합물의 분해에 유전체 방전 공정을 적용해 본 사례와 부산물 분석에 대한 연구가 진행되어 있기는 하나, 아직 초보적인 수준이며, 유전체 방전 공정을 휘발성유기화합물의 제어에 실제적으로 적용하기 위해서는 반응기 및 운전 파라미터, 가스조성, 유기화합물별 에너지 소모량 등에 대한 보다 많은 연구가 필요하다.

유전체 방전 공정에 관련되는 주요 파라미터는 전기장 세기 및 피크 전압, 방전전력 및 전력변환효율, 투입에너지 대비 오염물질 저감효율, 전압의 극성 등이다. 또한, 유전체 충전물의 크기와 여러 가지 물리적 특성들은 반응기의 절연파괴 전압을 변화시킬 수

있으므로 유전체 방전에 영향을 줄 수 있다 (Ogata et al., 1999). 그밖에 유기화합물의 분해를 위한 에너지 효율은 유기화합물의 분자구조 및 반응성, 가스조성 및 유전체에 대한 흡착성능 등에 의존할 수 있다 (Choi et al., 2000). 본 연구의 목적은 유기화합물의 분자구조 및 반응성, 유전체 충전물의 물리적 특성 (크기 및 표면적), 산소대 질소비율, 피크전압, 전압의 극성이 유기화합물의 분해 및 전력의 전달에 미치는 영향을 정량화하는 것이다.

실험 장치 및 방법

본 연구에 사용된 반응장치는 Fig. 1과 같다. 플라즈마 반응기는 유전체 충전이 용이하도록 실린더 형상으로 제작되었다. 유리관 (Pyrex)의 내경 및 외경은 각각 25.8 mm, 30.2 mm이고, 유리관의 중심에는 지름이 9.1 mm인 구리봉이 관통하고 있다. 따라서, 구리 봉에서 유리관의 내측 표면까지의 거리는 8.35 mm이다. 유리관의 외벽은 알루미늄 포일로 감싸져 있으며, 알루미늄 포일로 둘러 쌓인 길이, 즉 유효 반응기 길이는 416 mm이다. 교류 (AC) 고전압 (60 Hz)은 중심의 구리 봉에 인가되며 알루미늄 포일은 접지되어 있다. 플라즈마 반응기와 접지사이에는 1.0 μ F 콘덴서가 직렬로 연결되어 있으며, 이 콘덴서에 충전된 전하를 측정하여 플라즈마 반응기에 공급된 평균전력 (방전전력)이 계산된다. 반응기는 송이 또는 유리 구슬 (Sigmund Lindner, Germany)로 충전

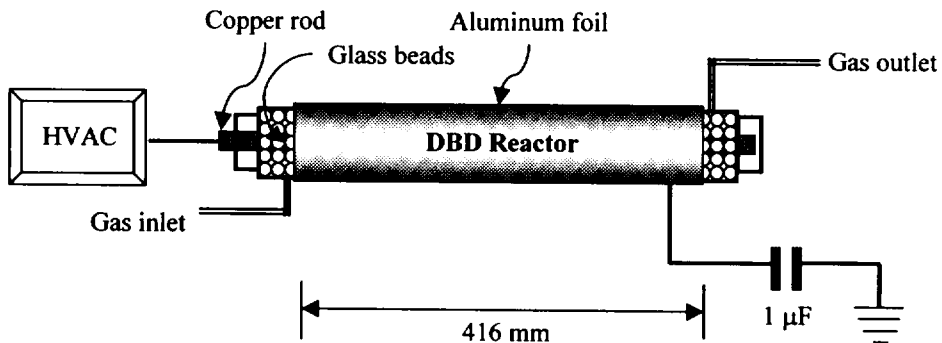


Fig. 1. Schematic of the dielectric barrier discharge reactor.

되어 있다. 송이는 크기가 균일하지 않으며 4.75-6.7 mm 범위이고, 유리구슬은 4 mm, 5 mm, 6 mm 세 종류를 사용하였다. 송이는 주요 성분이 알루미늄과 실리카이며, 제올라이트와 유사한 화학적 조성을 가지고 있다.

실험에서 휘발성유기화합물로 선정된 것은 클로로포름, 부탄올, 벤젠, 톨루엔, 트리클로로에틸렌이었으며, 주로 톨루엔을 대상으로 실험을 수행하였다. 실험에 사용된 모사 혼합 가스의 주요 성분은 질소 (N_2)와 산소 (O_2)이고, 이들의 유량은 유량계로 조절되었다. 휘발성유기화합물의 농도는 증기압을 이용하여 다음과 같이 조절되었다. 예를 들어, 톨루엔의 경우는 $6.4^\circ C$ 에서 1.333 kPa의 증기압을 나타내는데, 톨루엔이 들어 있는 매스 플라스크를 $6.4^\circ C$ 의 일정한 온도로 유지되고 있는 냉각 항온수조에 담겨 놓은 상태에서 매스 플라스크에 질소를 통과시키면 질소는 이 온도에서 톨루엔으로 포화된다. 질소의 유량은 유량조절장치 (mass flow controller: Model 1179, MKS Instruments, Inc.)에 의해 조절되었다. 본 연구에서는 모사 혼합가스의 총 유량을 2.0 L/min로 조절하였다.

휘발성유기화합물의 농도 측정에는 기체 크로마토그래피가 사용되었다. 방전 전극에서의 전압 측정에는 1000:1 고전압 프로브 (high voltage probe: PVM-4, North Star Research, Inc.)가 사용되었고, 플라즈마 반응기와 접지 사이에 있는 $1.0 \mu F$ 콘덴서 양단의 전압은 감쇠비가 10:1인 전압 프로브 (Tektronix P6139A)를 사용하였다. 전압 파형 (voltage waveform)의 관찰 및 데이터 저장에 사용된 디지털 오실로스코프는 Tektronix사의 TDS 3032이었다. 교류 고전압 발생장치의 입력 전력은 디지털 전력측정계 (Yokogawa WT200)를 사용하여 측정되었고, 평균 방전 전력은 플라즈마 반응기에 직렬 연결된 $1.0 \mu F$ 콘덴서의 전하량을 측정함에 의해 알 수 있었다.

결과 및 고찰

1. 전압파형 및 방전전력

Fig. 2와 Fig. 3은 각각 4.75-6.7 mm의 송이를 플라

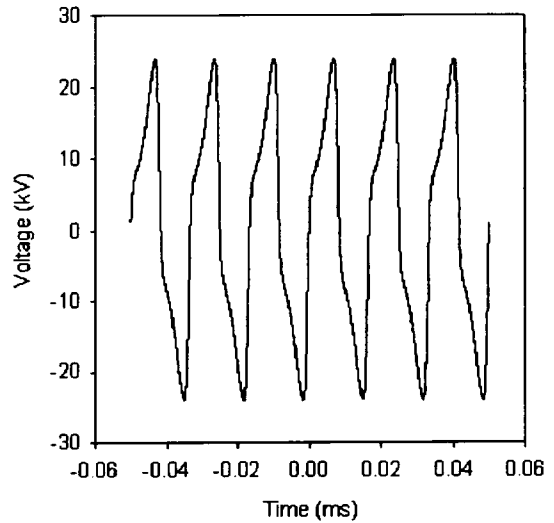


Fig. 2. Voltage waveform measured at the copper rod in the dielectric barrier discharge reactor packed with scoria (Input voltage: 190 V).

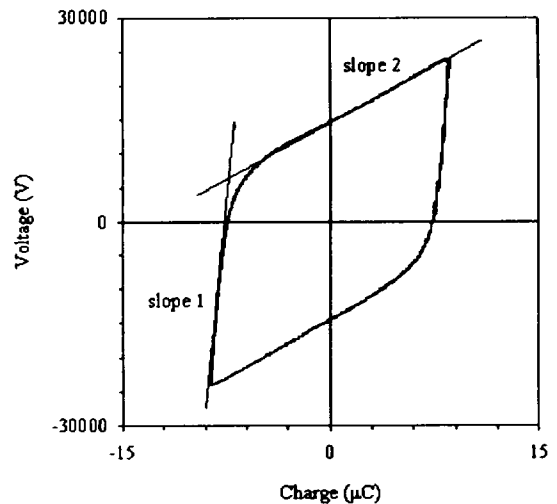


Fig. 3. Charge-voltage plot corresponding to Fig. 2 (Input voltage: 190V).

즈마 반응기에 유전체로 충전했을 때, 플라즈마 반응기에 인가된 고전압 파형과 전하-전압도 (charge-voltage plot)를 나타낸다. 교류 고전압 발생장치의 입력 전압은 190 V였다. 방전 개시 전압이하에서 얻어지는 전압의 파형은 깨끗한 형태의 싸인파 (sine

wave)이나, Fig. 2와 같은 조금 일그러진 형태의 전압 파형은 방전이 개시되어 반응기에 전력이 공급되고 있음을 나타낸다. Fig. 3의 진하-전압도에서 기울어진 모양의 평행사변형 면적은 교류 한 주기 (cycle) 동안 반응기에 저장되었다가 소모되는 에너지에 해당되며, 여기에 교류 (AC) 전압의 주파수 (frequency)인 60 Hz를 곱하면 평균 방전전력이 된다. 위의 평행사변형 면적을 계산하여 방전전력을 계산하는 방법으로 다음과 같은 공식이 문헌에 보고되어 있다 (Rosocha et al., 1993; Mok et al., 2002):

$$P = 4fC_d \frac{C_d}{C_d + C_g} V_s (V_o - V_s) \quad (1)$$

여기서, f 는 전압의 주파수 (60 Hz), C_d 와 C_g 는 각각 유전체와 기체 (gas gap)의 캐패시턴스 (F), 그리고 V_s 와 V_o 는 각각 기체 방전 개시전압 (gas discharge ignition voltage, volt)과 피크전압 (peak voltage, volt)이다.

Fig. 3에서 평행사변형의 slope 1과 slope 2는 각각 $1/C_d$ 과 $(C_d + C_g)/C_d C_g$ 에 해당하며 세로축 (전압축)의 절편 (intercept)은 기체 방전 개시전압에 해당한다 (Mok et al., 2002). 따라서, 식 (1)은 이들 값을 가지고 쉽게 계산될 수 있다. 본 연구에서는 평행사변형의 면적을 보다 쉽게 구하기 위해 그래프의 총 질량과 평행사변형의 질량을 전자 저울을 이용하여 측정하기도 하였는데, 평행사변형의 면적을 구하기 위한 위의 두 가지 방법은 5%이내의 좋은 일치율을 보여 주었다. Fig. 3에서 한 주기당 유전체 플라즈마 반응기에 전달된 에너지와 평균 방전전력은 각각 446 mJ와 26.76 W인 것으로 나타났다.

2. 유기화합물의 분해를 위한 에너지 소모량

Fig. 4는 여러 가지 휘발성유기화합물에 대해 전력과 분해효율의 관계를 나타낸 것이다. 반응기에 충전된 유전체는 직경 5 mm 유리구슬이었으며, 혼합가스 중 산소함량은 20.0 % (v/v)이었다. 그림에서 보는 바와 같이 유기화합물의 분자구조에 따라 분해성능에 상당한 차이가 있는데, 이 결과는 유기화합물별로 플라즈마 상태에서 발생하는 다양한 활성종들과의 반응

성에 차이가 있기 때문이다. 또한 분자내의 결합에너지도 분자구조에 따라 다르므로, 이러한 차이가 소모 전력에 영향을 주게 된다. Table 1은 다양한 활성종들과 유기화합물의 반응속도를 요약한 것이다 (NIST Chemical Reaction Kinetics Database, 2001). 본 연구에서는 질소와 산소만을 배경 가스로 사용하여 OH와 H 라디칼은 반응에 참여하지 않으며, O, O₃, N과 기타 양이온, 음이온이 분해반응에 관여할 수 있다. 이 중에서 특히 중요한 것은 오존과의 반응성인데, 이 이유는 다른 활성종들과 달리 오존은 수명이 매우 긴 성분이기 때문이다. Table 1에서 볼 수 있듯이 오존과의 반응속도가 작은 유기화합물들이 보다 많은 전력을 소비하고 분해가 잘 되지 않음을 알 수 있다.

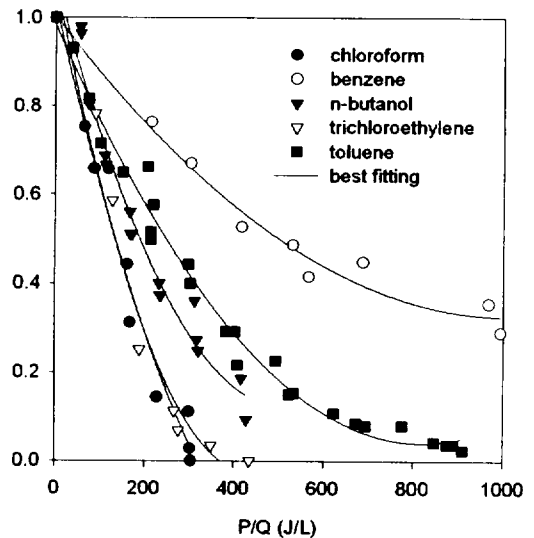


Fig. 4. Effect of energy density on the decomposition of various organic compounds.

(toluene: 300 ppm; n-butanol: 80 ppm; benzene: 970 ppm; chloroform: 1950 ppm; trichloroethylene: 650 ppm).

유기화합물의 분해효율은 분자구조에도 크게 영향을 받는데, 방향족의 경우는 벤젠고리의 탄소-탄소 결합이 공명혼성 (resonance hybrid)에 의해 매우 안정하며 활성성분들과의 반응성이 낮아 분해하기가 상대적으로 어렵다 (Mok et al., 2001). 여기서 한가지

Table 1. Reaction rate constants of various organic compounds with radicals (in $\text{cm}^3/\text{mol s}$)

Organic compounds	OH	O	O ₃	N	H
Chloroform	5.88×10^{10}	6.82×10^6	1.81×10^4	6.03×10^1	2.04×10^0
Benzene	7.15×10^{11}	1.84×10^{10}	1.04×10^2	4.00×10^0	6.29×10^{10}
Toluene	3.31×10^{12}	4.59×10^{10}	2.34×10^2	Not Known	5.11×10^{10}
n-butanol	6.50×10^{12}	7.14×10^{10}	Not Known	Not Known	Not Known
Tri-chloroethylene	1.34×10^{12}	5.90×10^{10}	3.01×10^4	1.60×10^{10}	6.27×10^{10}

Table 2. Energy requirement for the removal of one molecule of pollutant

Pollutant	k_d ($\text{L s}^{-1} \text{W}^{-1}$)	E_R (60%), eV/molecule	E_R (90%), eV/molecule
Aceton	5.79×10^{-4}	3342	5611
Benzene	2.00×10^{-3}	967	1624
CCl ₄	1.72×10^{-3}	1125	1889
Chlorobenzene	5.71×10^{-3}	339	569
Ethane	1.38×10^{-4}	14020	23540
Ethylene	2.65×10^{-2}	73	123
Isopropanol	3.46×10^{-3}	559	939
Methanol	4.88×10^{-3}	396	666
o-xylene	5.94×10^{-3}	326	547
Pentane	5.41×10^{-3}	358	600
Propylene	5.86×10^{-2}	33	55
Styrene	8.85×10^{-2}	22	37
Toluene	3.71×10^{-3}	521	876
TCE	6.25×10^{-2}	31	52

언급할 것은 같은 방향족이라 하더라도 기본 벤젠의 구조에 치환기가 있을 때, 분해가 쉬워진다는 것이다. Fig. 4에 나타난 바와 같이 벤젠의 분해실험에서는 에너지밀도의 증가에 따른 분해곡선의 기울기가 매우 완만하였고, 잘 분해되지 않는다는 것을 알 수 있다. 따라서, Fig. 4에 나타난 결과처럼, 톨루엔보다 벤젠의 분해가 더 어렵다. 마찬가지로 메탄보다는 메탄유도체인 클로로포름, 메탄올, 사염화탄소 등이 분해가 잘 된다. 기본 분자구조에 치환기가 있을 때 분해가 잘 되는 이유는 라디칼과의 반응성에 있어서의 차이와 원자간의 결합에너지 변화로 설명할 수 있다. 라디칼과의 반응성이 커지거나 치환기에 의해 원자간의 결합 에너지가 작아질 때 플라즈마 반응기에서 분해가 잘

일어나게 된다. 같은 원리로 에틸렌보다는 트리클로로 에틸렌이 라디칼들과의 반응성이 크고 원자간의 결합력이 작아 분해가 쉽다. Krasnoperov 등 (1997)에 의하면, 메탄은 가장 안정한 유기화합물로서 분해가 매우 어려운 것으로 보고하고 있는데, 메탄유도체인 클로로포름의 분해효율이 비교적 큰 것은, 전기음성도가 강한 염소로 치환이 되었고, 수명이 긴 오존과의 반응성이 다른 유기화합물에 비해 매우 크기 때문이다.

다양한 종류의 휘발성유기화합물에 대한 실험 및 문헌 고찰을 통해, 이들 오염물질을 제거시키는데 필요한 에너지소모량을 Table 2에 정리하였다 (Penetrante et al., 1996; Krasnoperov et al., 1997; Mok et al., 2001 & 2002; Song et al., 2000). 여기서 에너지 소

모량은 오염물질 1분자를 제거시키는데 필요한 에너지로 정의되었다. E_R (60%)과 E_R (90%)은 각각 제거효율 60 %와 90 %를 기준으로 계산된 에너지소모량을 의미하며, E_R (90%)과 E_R (60%)보다 큰 값을 갖는 이유는 제거효율이 증가됨에 따라 제거효율을 증가시키기가 더 어렵기 때문이다 (Mok et al., 2001). Table 2에 따르면 오염물질의 화학적인 구조에 따라 제거시키는데 필요한 에너지요구량이 많은 차이를 나타낼 수 있는데, 이 원인은 화합물마다 원자간의 결합에너지가 다르고, 또한 라디칼 (O , N , O_3 등)과의 반응성에 있어 차이가 있기 때문이다. 플라즈마 방전 공정에서 오염물질의 제거는 주로 라디칼과의 반응 및 전자와의 충돌에 의해 일어나므로, 화합물의 결합에너지 및 라디칼과의 반응성은 분해 성능에 결정적인 영향을 미친다. Table 2에서 에너지 요구량이 큰 물질들은 모두 활성종들과의 반응성이 낮거나, 결합에너지가 강해 쉽게 분해되지 않는 것들이다.

3. 유전체 충전물의 영향

Fig. 5는 여러 가지 유전체를 반응기에 충전하였을 때 입력 전력과 방전 전력의 관계를 나타낸다. 유전체 충전물로 사용된 것은 4.0 mm에서 6.0 mm의 유리구슬과 4.75-6.7 mm의 송이었다. 4.0-6.0 mm의 유리구슬을 충전하였을 때 얻어진 방전전력은 송이와 유사한 형태를 나타내었으나, 충전물이 없을 때의 방전전력은 조금 낮았다. 이 결과는 유전체 충전물이 미세방전을 효과적으로 유도하였고, 기체의 절연과 정도를 증가시킴으로써 전극사이의 전도 저항을 크게 감소시켰기 때문인 것으로 해석된다. Fig. 5의 결과에 의하면 충전물의 입경에 따른 영향은 거의 없고, 유전체의 종류에 따른 영향도 큰 차이를 나타내지 않는다. 그러나, 충전물의 크기가 작아질수록 가스의 흐름이 방해받아 반응기 입출구의 압력차가 커질 것이므로, 동력손실의 감소를 위해서는 방전전력에 영향을 주지 않는 한, 보다 크기가 큰 충전물의 사용이 바람직 한 것으로 판단된다. 여기서 사용된 반응기의 경우 유리 실린더 내측과 구리봉 사이의 거리가 8.35 mm이므로 유전체의 크기는 최소한 이 보다는 작아야 하는데, 최적 유전체 크기를 결정하기 위해서는 방전

전력 뿐만 아니라 오염물질 분해 성능도 중요하므로 톨루엔을 대상으로 분해성능 실험을 수행하였다.

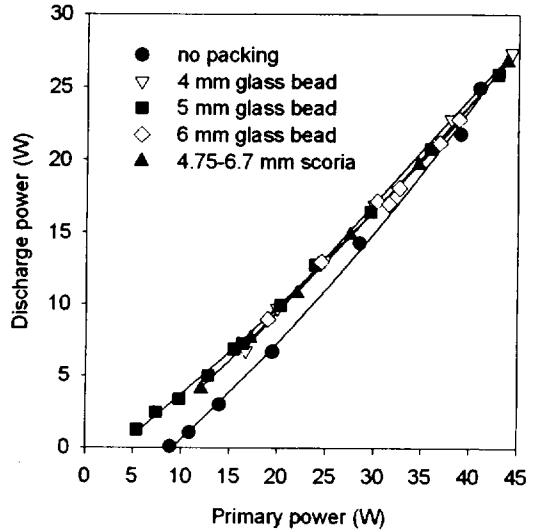


Fig. 5. Dependency of the discharge power on the dielectric material.

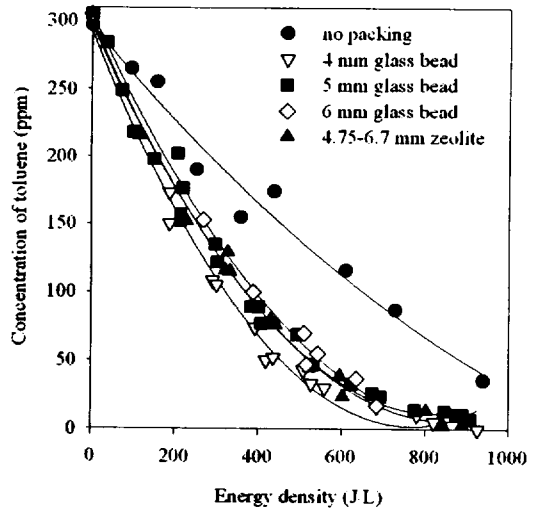


Fig. 6. Effect of the packing material on the decomposition of toluene.

Fig. 6에 제시되어 있는 데이터는 톨루엔의 분해에 미치는 유전체의 영향을 나타낸 것이다. 이 그림에서 에너지 밀도 (energy density)는 전력/가스유량으로

정의되며, 방전전력을 기준으로 계산하였다. Fig. 6에 나타난 일반적인 경향은 톨루엔의 분해가 에너지 밀도에 따라 증가한다는 것이다. 문헌에 의하면 방전에 의해 발생된 라디칼 및 이온 등이 유기화합물의 분해에 중요한 역할을 하며, 유기화합물과 전자의 직접적인 충돌 (direct electron impact) 또한 유기화합물의 화학결합을 파괴하는데 기여하는 것으로 알려져 있다 (Yamamoto *et al.*, 1993; Ogata *et al.*, 1999). 따라서, 에너지밀도 증가에 따라 분해효율이 증가하는 것은 위와 같은 다양한 활성종들의 발생량 증가로 해석할 수 있다. Fig. 6에 나타난 바와 같이, 톨루엔의 분해 성능은 유리 구슬이나 송이와 같은 유전체의 존재하에서 크게 증가하는데, 이는 전극사이의 기체 (gas gap)에 대한 전기장 세기 (electric field intensity)의 변화를 가지고 설명될 수 있다. 전극사이의 기체에 대한 전기장 세기 (E_f)는 다음 식과 같다:

$$E_f = \frac{V}{(d-t) + \frac{t}{\epsilon_s}} \quad (2)$$

여기서, V 는 인가 전압, d 는 전극간 거리, t 는 유전체 두께, ϵ_s 는 유전체의 비유전율이다. 식 (2)에 따르면 반응기에 유전체를 충전했을 때, 기체 부분의 전기장 세기가 강해진다는 것을 알 수 있는데, 전기장 세기가 강해지게 되면 다양한 활성종들의 발생이 촉진되고 전자들은 보다 높은 속도로 가속되어 톨루엔의 분해가 더 용이해 질 것이다. 유리구슬의 크기가 4 mm와 5 mm인 경우는 거의 비슷한 분해효율이 얻어졌으나, 크기가 6 mm로 증가됨에 따라, 톨루엔의 분해효율이 조금 감소하는 경향을 나타내고 있다. 유리구슬의 크기가 4 mm와 5 mm인 경우, 분해효율에 있어서 차이가 크지는 않았는데, 전기장 세기의 변화가 심하지 않았기 때문인 것으로 보인다. 한편, 송이 (4.75-6.7 mm)가 반응기에 충전되었을 때의 톨루엔 분해성능은 큰 비표면적에도 불구하고 유리구슬의 경우와 유사하였다. 예비 실험에서 송이의 표면에 톨루엔 흡착 평형은 15분 경과 후에 일어나는 것으로 나타났다으며, 톨루엔 농도 감소에 미치는 흡착의 영향 (비정상상태)을 배제하기 위하여, 송이를 충전하였을 때의 농도 측정은 고전압을 인가한 후 15분이 지난

다음 수행되었다. Fig. 6에서 유리구슬과 송이의 유사한 분해성능은 시스템이 정상상태에 도달하고 나면 유전체의 흡착 성능이 톨루엔의 분해에 영향을 주지 못하며, 톨루엔의 분해는 플라즈마 방전에 의해서만 활성화될 수 있다는 것을 나타낸다. Fig. 5와 Fig. 6의 결과를 종합적으로 살펴보면, 충전물의 크기가 4에서 5 mm일 때, 방전전력이나 오염물질의 분해성능 측면에서 유사한 특성을 보여 주었는데, 압력손실의 최소화를 위해서는 5 mm의 경우가 바람직하다. 5 mm를 가스 갭 (gas gap)에 상대적인 값으로 환산하면 0.6 (=5.0/8.35) 이며, 이 이후의 실험은 크기 5 mm를 기준으로 하였다.

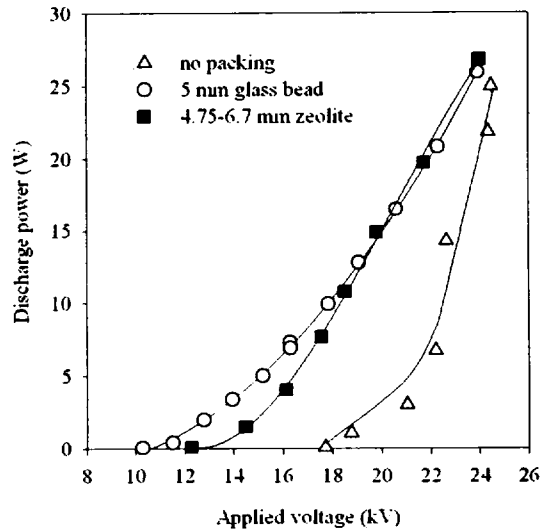


Fig. 7. Effect of the peak voltage on the discharge power.

Fig. 7은 피크전압 vs. 방전전력의 관계를 나타낸다. 방전 전력은 인가된 피크전압에 따라 지수적으로 증가한다. 이 그림에서도 알 수 있듯이, 방전 전력이 관찰될 수 있는 전압은 방전 개시 전압 이상이다. 동일한 전압에서는 유전체 충전물이 사용되었을 때의 방전 전력이 유전체 충전물이 없을 때보다 더 크다. 이 결과는 유전체 충전물이 기체의 전기장 세기를 증가시켜 전극사이의 전도 저항을 감소시켰기 때문이다. 방전 전력이 0이상이 되는 전압은 5 mm의 유리구슬을 사용했을 때 가장 작았으며, 송이를 사용하게

되면 조금 높은 전압에서 방전이 시작되고, 충전물이 없을 때는 전압을 훨씬 높여야 방전이 시작되게 된다. 송이로 충전된 반응기의 방전 개시가 유리 구슬이 충전된 반응기보다 더 높은 전압에서 일어나는 이유는 송이의 다공성 때문인 것으로 보인다. 여기서 사용된 송이의 기공 부피는 고체의 부피와 거의 같으므로, 충전물의 전체 부피에서 순수히 고체가 차지하는 부피는 절반에 불과하다. 반면, 유리 구슬은 다공성이 없어 유리구슬 전체 부피가 고체 부피이다. 따라서, 반응기에 유전체의 충전에 따른 기체 부분의 전기장 세기의 증가는 식 (2)에서 보는 바와 같이 유리 구슬의 경우가 더 크며, 더 낮은 전압에서 방전이 개시된다. 그러나 전압을 18 kV 이상으로 증가시키게 되면, 5 mm의 유리구슬과 송이는 유사한 특성을 나타낸다.

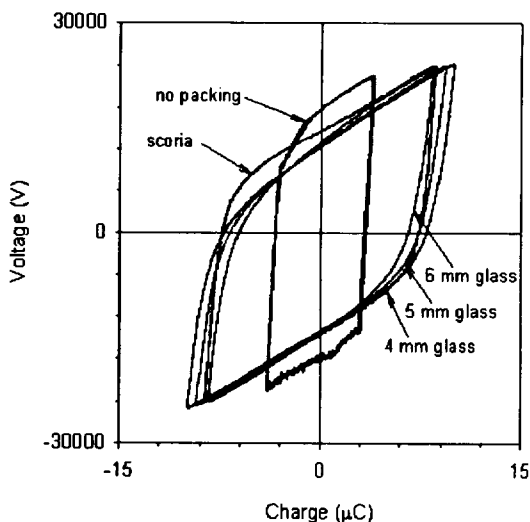


Fig. 8. Effect of the packing material on the discharge ignition voltage.

방전개시전압에 대해 보다 자세히 살펴보기 위하여 Fig. 8과 같은 전하-전압도를 도시하여 놓았는데, 전압축(세로축)의 절편은 방전 개시 전압을 나타낸다. Fig. 8에서 관찰되는 바와 같이, 방전 개시전압은 Fig. 7의 방전전력이 관찰되는 전압과 잘 일치하고 있다. 인가된 전압과 오염물 분해성능과의 관계는 Fig. 9에 나타나 있다. 톨루엔의 분해효율은 인가된

피크 전압에 따라 증가하는데, 이 이유는 증가된 전기장 세기가 전자의 속도 및 방전 전력을 증가시켜 산소 라디칼, 오존, 질소 라디칼과 같은 활성종의 발생량을 증가시켰기 때문이다. 유전체 충전물이 없을 때는 톨루엔의 분해를 위해 더 높은 피크 전압이 필요하였다. 예를 들어, 5 mm의 유리 구슬이 충전된 유전체 반응기의 경우, 25 kV의 전압에서 대부분의 톨루엔이 분해된 반면, 충전물이 없을 때는 동일한 전압에서 87 ppm의 톨루엔이 미반응 상태로 남아 있다. 뿐만아니라, 충전물이 없을 때는 충전물이 있을 때보다 더 높은 전압에서 톨루엔의 분해가 일어나기 시작한다. 유전체 충전물이 없는 경우, 톨루엔의 분해는 18.8 kV 이하에서는 일어나지 않는다. 그러나, 5 mm의 유리구슬과 송이가 충전되었을 때는 각각 12.0 kV와 14.4 kV에서 톨루엔의 농도가 감소하기 시작한다. 이러한 결과는 절연과피 전압 (방전개시전압)과 관련되는 현상으로 Fig. 7과 Fig. 8에서의 결과와 서로 상응함을 알 수 있다.

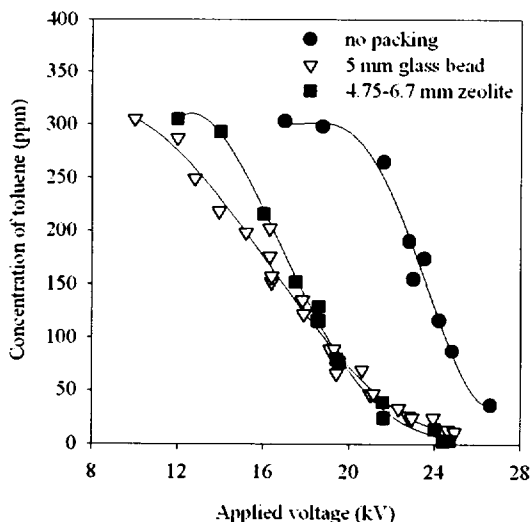


Fig. 9. Effect of the peak voltage on the decomposition of toluene.

4. 산소함량의 영향

질소산화물의 제거를 대상으로 한 앞선 연구결과에 따르면 오염물질의 제거효율 및 제거 반응기구

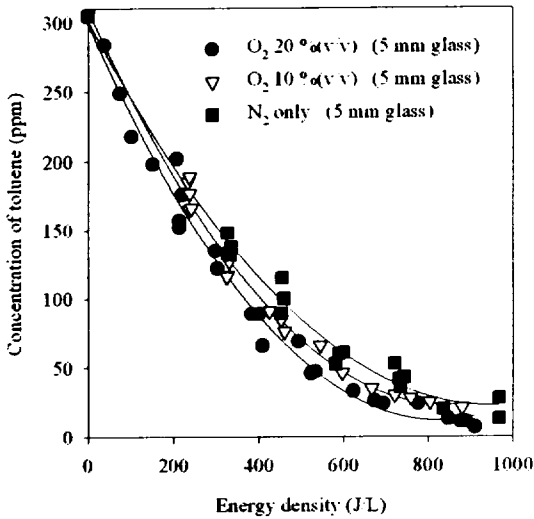


Fig. 10. Effect of gas composition on the decomposition of toluene.

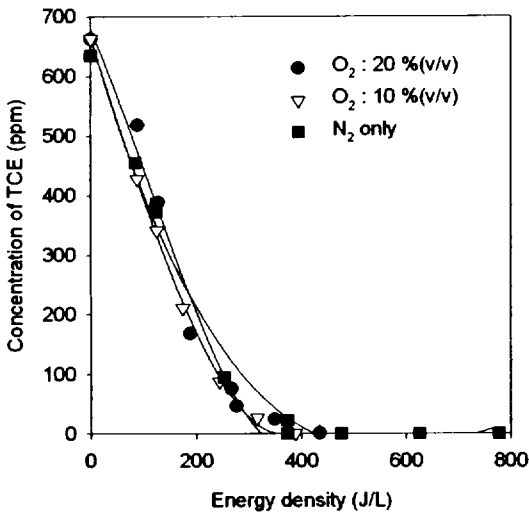


Fig. 11. Effect of gas composition on the decomposition of trichloroethylene.

(reaction mechanism)는 가스 조성에 크게 의존하고 있다 (Mok et al., 2000; Mok and Nam, 2002). 휘발성유기화합물의 경우도 가스의 조성에 따라 분해 효율이 영향을 받을 것으로 판단되어, 이에 대한 실험을 수행하였다. 모사 혼합 가스에서 산소/질소의 비율 변화에 따른 톨루엔의 분해 거동이 에너지 밀도의

함수로 Fig. 10에 제시되어 있다. 그림에서 볼 수 있듯이, 분해된 톨루엔의 양은 가스조성에 영향을 받고 있는데, 산소함량의 감소에 따라 톨루엔의 분해 성능이 조금씩 감소하고 있다. 질소산화물의 제거효율은 가스조성에 크게 영향을 받고 있으나, 톨루엔의 경우 가스조성에 대한 의존 정도가 질소산화물보다 작은 이유는 반응기구로부터 추정할 수 있다. 질소산화물(NO)의 주요 제거 경로는 산소 라디칼(O), OH 및 오존에 의한 산화반응이다. 질소 라디칼(N)은 NO의 환원 반응에 관여하기도 하나 NO를 생성시키기도 하여 N 라디칼이 순수히 NO의 감소에 미치는 영향은 거의 없다. 반면, 톨루엔의 경우는 O 라디칼, N 라디칼, 고에너지 전자, O^+ , O_2^+ , N^+ , N_2^+ 와 같은 이온 등이 모두 분해 반응에 관여하여 가스조성이 바뀌어도 분해효율은 질소산화물처럼 큰 차이를 나타내지 않는다. 다만, 산소농도가 감소하게 되면 질소에서 비롯된 활성종 및 고에너지 전자의 영향이 커지며, 반대로 산소 농도가 증가하면 산소에서 비롯된 활성종들의 영향이 상대적으로 커지게 될 뿐이다. 그러나, 질소와 산소는 결합의 해리에너지(bond dissociation energy) 및 이온화에너지(ionization potential)에 차이가 있어 동일한 에너지가 반응기에 투입되더라도 라디칼 및 이온 발생량에는 차이가 있을 것이다. 즉, 가스의 조성에 따라 톨루엔의 분해를 위한 에너지 효율에 차이가 생기게 된다. 여기서, 에너지 효율은 투입된 에너지 대비 톨루엔 제거량을 나타낸다. 질소의 해리에너지(9.8 eV) 및 이온화에너지(15.5 eV)는 산소의 해리에너지(5.1 eV) 및 이온화에너지(12.1 eV)보다 크므로 (Mizuno et al., 1986), 산소 농도가 감소하게 되면 분해를 위한 에너지 효율이 낮아지며, 반대로 산소농도가 높아지면 에너지 효율이 증가한다. Fig. 10에서 산소농도에 따라 제거효율 변화가 그리 크지 않은 이유는 이와 같이 반응기구를 가지고 설명될 수 있다. Fig. 11은 트리클로로에틸렌의 분해 성능을 산소함량에 대해 도시한 것인데, 톨루엔과 마찬가지로 큰 영향을 나타내지는 않았다. 이 결과는 가스조성에 따라 상이한 반응기구로 유기화합물이 분해될지라도 가스조성 자체가 분해효율에는 크게 영향을 미치지 않는다는 것을 의미한다.

Fig. 12은 가스조성과 방전개시전압과의 관계를 알

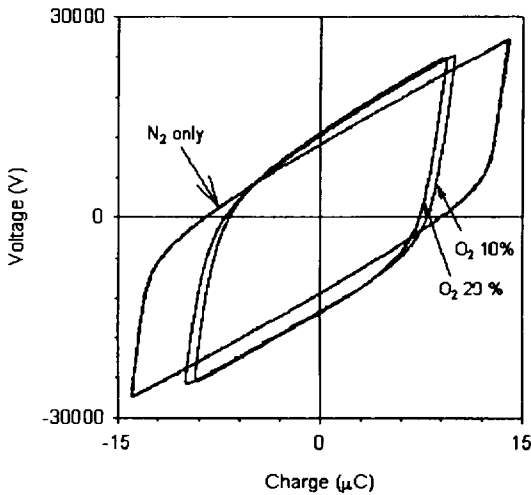


Fig. 12. Effect of gas composition on the discharge ignition voltage.

아보기 위하여, 산소함량을 0, 10, 20 %로 변화시키며 충전전하량 vs. 인가전압을 도시한 것이다. AC 고전압발생장치의 입력전압은 모두 190 V (AC) 였다. 질소만 존재하는 경우 방전개시전압은 10.9 kV로 나타났으며, 산소함량이 10 %, 20 %로 변화됨에 따라 방전개시전압이 12.3 kV, 12.6 kV로 증가되었다. 이와 같이 산소함량의 증가에 따라 방전개시전압이 높아지는 원인은 산소의 전자친화성 (electron affinity) 때문으로 해석된다. 산소는 다음과 같이 음이온을 생성하며 전자농도를 감소시킨다:



여기서, 식 (4)는 해리적 흡착 (dissociative attachment) 라고 알려져 있으며, 전자농도 감소에 큰 영향을 미친다. 이와 같이 산소는 분자성 음이온 또는 원자성 음이온을 생성하여, 방전개시를 위한 전자사태 (electron avalanche)에 쓰여질 전자를 소모시키므로 방전개시전압이 낮아지게 된다. 방전이 개시되기 위해서는 우존전자들 (casual electrons)이 기체 분자들을 양이온화시키고, 이때 발생된 전자들이 또 다른 기체 분자들을 양이온화시키는 형태의 기하급수적인 전자농도

의 증식이 있어야 하는데, 산소농도가 높아지게 되면 이러한 전자사태가 반응식 (3)와 (4)에 의해 방해받아서 방전개시전압이 높아지게 되는 것이다.

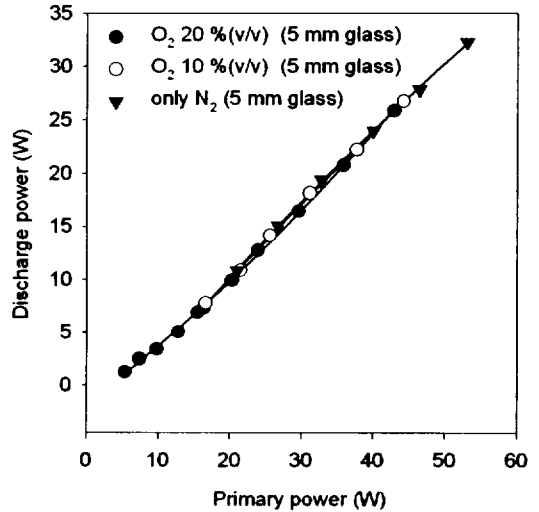


Fig. 13. Effect of gas composition on the discharge power.

Fig. 13은 가스조성이 방전전력에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 위에서 살펴본 바와 같이 가스조성은 방전개시전압과 오염물질의 제거효율에는 영향을 줄지라도, 방전전력에는 영향을 주지 않는다. 유전체 플라즈마 공정에서는 반응기를 구성하는 요소인 유전체와 가스에 전하가 축적되었다가 소모되는 형태로 방전이 일어나게 되는데, 가스로 사용한 질소와 산소는 비유전율이 각각 1.00053과 1.00048로 거의 동일하므로, 충전물의 종류와 충전량이 동일할 경우, 질소와 산소의 비율에 따라 방전전력이 크게 달라지는 않는다.

5. 전력변환효율

Fig. 14와 Fig. 15는 인가된 교류 고전압의 함수로 나타낸 전력변환효율을 보여주고 있다. 여기서, 전력변환효율은 입력전력에 대한 방전전력의 비율로 정의되었다. 먼저, 유전체 충전물의 크기가 전력변환효율에 미치는 영향을 살펴보면, Fig. 14에서와 같이 이에

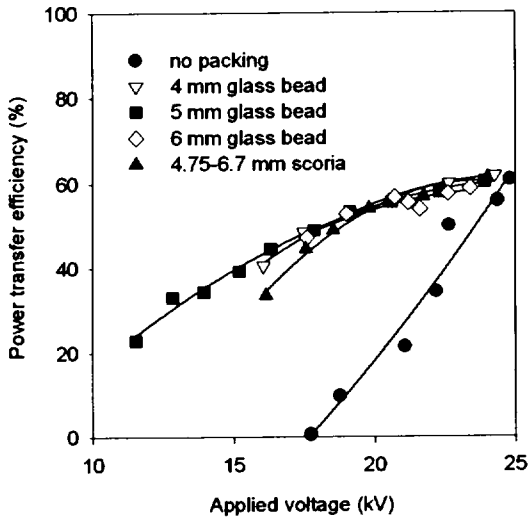


Fig. 14. Effect of packing material on the power transfer efficiency.

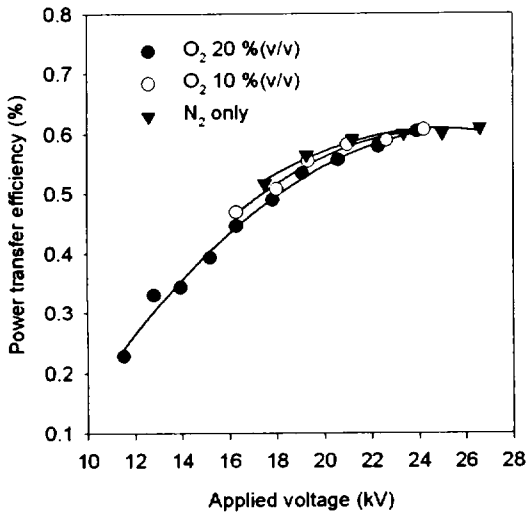


Fig. 15. Effect of gas composition on the power transfer efficiency.

대한 영향이 거의 없음을 알 수 있다. 유전체의 입경에 따른 영향이 미미한 것은 앞서 언급한 바와 같이 유전체 입경에 따라 전기장세기가 크게 변화되지 않아 유사한 정도의 방전이 유발되었기 때문으로 해석된다. 방전 정도, 즉, 절연파괴 정도가 유사하다는 것은 기체의 전기 전도성이 유사하다는 의미로써, 같은

전압에서 흐를 수 있는 전류가 비슷하고, 결국 전력 변환효율에 있어서도 큰 차이가 없어진다. 그러나, 전력변환효율은 Fig. 14에서 보는 바와 같이 유전체의 재질에 따라 조금 영향을 받고 있다. 유전체 충전물로 송이를 사용했을 때는 16-19 kV 범위의 인가전압에서 유리구슬보다 약간 낮은 전력변환효율을 나타내지만, 인가 전압이 19 kV를 넘어서면 유사한 전력변환효율이 얻어진다. 16-19 kV 범위의 인가전압에서 낮은 전력변환효율을 나타내는 것은 재질상의 차이보다 송이의 다공성 때문으로 해석된다. 송이의 기공 부피는 고체의 부피와 거의 같으므로, 충전물의 전체 부피에서 순수히 고체가 차지하는 부피는 절반에 불과하다. 반면, 유리 구슬은 다공성이 없어 유리 구슬 전체 부피가 고체 부피이다. 따라서, 반응기에 유전체의 충전에 따른 기체 부분의 전기장 세기의 증가는 식 (2)에서 보는 바와 같이 유리 구슬의 경우가 더 크며, 더 낮은 전압에서도 방전이 활발하게 일어날 수 있다. 그러나 전압을 19 kV 이상으로 증가시키게 되면, 충전물 종류에 관계없이 충분히 기체의 절연이 파괴되어 전력변환효율이 유사해진다.

유전체 충전물이 없는 경우는 인가 전압의 증가에 따라 전력변환효율이 급격히 증가하고 있다. 식 (2)에서 알 수 있듯이, 유전체 충전물은 전기장세기를 증가시키는 효과로 작용하여 상대적으로 낮은 전압에서도 방전을 일으킬 수 있게 한다. 그러나, 유전체 충전물이 없는 경우에는 방전이 시작되는 전압이 매우 높아, 전압의 증가에 따른 기체의 절연파괴 정도가 급격히 증가하게 된다. Fig. 14에 의하면, 인가 전압이 약 25 kV일 때는, 유전체가 충전되지 않아도 유전체가 충전된 경우와 같은 전력변환효율이 얻어지는데, 이 결과는 높은 전압에서는 유전체 충전 여부와 관계없이 충분히 기체의 절연이 파괴되었다는 것을 의미한다. 그러나, 유전체를 충전하지 않으면 높은 전력변환효율을 얻기 위해 항상 높은 전압에서만 장치를 운전해야 하므로, 장치의 운영상 불리한 측면이 많다.

적정한 전압을 도출하기 위하여 결과를 종합해보면 다음과 같다. 위에서 방전이 개시되는 전압, 즉, 오염물질의 분해가 시작되는 전압이, 충전물이 없을 때는 18.8 kV, 5 mm의 유리구슬이 충전되었을 때는 12.0 kV, 그리고 송이가 충전되었을 때는 14.4 kV 였다.

본 연구에서 사용한 반응기의 전극간 거리가 10.55 mm이므로, 이들 방전개시전압을 전기장세기로 환산하면 순서대로 17.8 kV/cm, 11.4 kV/cm, 13.6 kV/cm이다. 그러나, Fig. 7과 Fig. 14에서 보는 바와 같이, 이 정도의 전압에서는 방전전력이 매우 작고 전력변환효율이 낮다. 따라서, 높은 방전전력과 높은 전력변환효율을 얻기 위해서는 보다 높은 전압에서 운전해야 한다. Fig. 14에 나타난 바와 같이 유전체 충전물이 있는 경우 전압이 21 kV를 넘어서면 전력변환효율이 거의 일정해 짐을 알 수 있는데, 21 kV를 전기장세기로 환산하면 20 kV/cm이다. Fig. 15은 가스 조성과 전력변환효율과의 관계를 나타낸 것이다. 산소의 함량이 증가됨에 따라 전력변환효율이 조금 감소하는 경향을 나타내고 있긴 하지만, 그 영향은 거의 무시할 만 하였다. 산소함량이 증가됨에 따라 전력변환효율이 조금씩 감소하는 이유는 앞서 언급한 바와 같이 전자친화성이 큰 산소가 음이온을 생성하며 전자를 소모시키기 때문인 것으로 해석된다.

결론

교류 유전체 방전 공정을 이용하여 벤젠, 톨루엔, 트리클로로에틸렌, n-부탄올, 클로로포름과 같은 휘발성 유기화합물을 분해하기 위한 연구를 수행하였다. 유전체 충전물의 종류, 산소함량, 전압의 세기, 전압의 극성이 휘발성 유기화합물의 분해 및 전력전달에 미치는 영향에 대해 살펴보았다. 유리 구슬이나 송이와 같은 유전체를 반응기에 충전하였을 때, 기체 부분의 전기장 세기가 증가되어 유기화합물 분해 성능 및 방전전력이 크게 증가되었다. 유리 구슬과 송이는 분해 성능 및 방전전력에 있어서 큰 차이를 나타내지 않았으며, 유리 구슬 유전체의 경우 크기가 감소할수록 미세한 성능향상이 나타났다. 송이는 높은 비표면적과 흡착능에도 불구하고 유리구슬과 유사한 특성을 나타내었는데, 이는 정상상태에서 흡착성능이 유기화합물의 분해에 어떠한 영향도 미치지 못하며, 유기화합물의 분해는 플라즈마 방전에 의해서만 활성화된다는 것을 나타낸다. 교류 고전압은 양성 또는 음성 고전압보다 유기화합물 분해성능 및 전력 전달에 있어

서 우수하였다. 산소 함량이 감소함에 따라 유기화합물의 분해를 위해 더 많은 에너지가 필요하였는데, 이 결과는 산소가 희박할 때의 유기화합물 분해 반응에는 질소에서 비롯된 라디칼 및 이온의 역할이 커지며, 질소는 산소보다 높은 해리에너지 및 이온화에너지를 갖기 때문이다. 반응기에 유전체를 충전하게 되면 방전 개시전압이 낮아져 유기화합물의 분해가 시작되는 전압이 크게 낮아지는 것으로 나타났다. 전력변환효율은 전압의 세기에 따라 증가하며 최대 60% 가량의 효율을 나타내었고, 산소의 함량은 전력변환효율에 크게 영향을 주지 않는 것으로 나타났다.

참고 문헌

- Choi, Y. S., Y. H. Song, S. J. Kim and B. U. Kim. 2000. A study on the toluene decomposition using an adsorptive dielectric discharge plasma. *HWAHAK KONGHAK*, 38(3): 423-428.
- Futamura, S. and T. Yamamoto. 1997. Byproducts identification and mechanism determination in plasma chemical decomposition of trichloroethylene. *IEEE Trans. Ind. Appl.*, 33(2): 447-453.
- Futamura, S., A. Zhang, G. Prieto and T. Yamamoto. 1998. Factors and intermediates governing byproduct distribution for decomposition of butane in nonthermal plasma. *IEEE Trans. Ind. Appl.*, 34(5): 967-974.
- Futamura, S., A. Zhang and T. Yamamoto. 1999. Mechanisms for formation of inorganic byproducts in plasma chemical processing of hazardous air pollutants. *IEEE Trans. Ind. Appl.*, 35(4): 760-766.
- Futamura, S., H. Einaga, H. Kabashima and T. Ibusuki. Role of active oxygen species in nonthermal plasma chemical decomposition of fluorinated hydrocarbons. *3rd Int. Symp. Non-Thermal Plasma Technology*, Cheju, South Korea (2001), pp. 84-87.
- Kohno, H., A. Berezin, J. S. Chang, M. Tamura, T.

- Yamamoto, A. Shibuya and S. Honda. 1998. Destruction of volatile organic compounds used in a semiconductor industry by a capillary tube discharge reactor. *IEEE Trans. Ind. Appl.*, 34(5): 953-965.
- Krasnoperov, L. N., L. G. Krishtopa and J. W. Bozzelli. 1997. Study of volatile organic compounds destruction by dielectric barrier corona discharge. *J. Adv. Oxid. Technol.*, 2(1): 248-256.
- Mizuno, A., J. S. Clements and R. H. Davis. 1986. A method for the removal of sulfur dioxide from exhaust gas utilizing pulsed streamer corona for electron energization. *IEEE Trans. Ind. Appl.*, 22(3): 516-522.
- Mok, Y. S., J. H. Kim, S. W. Ham and I. Nam. 2000. Removal of NO and formation of byproducts in a positive pulsed corona discharge reactor. *Ind. Eng. Chem., Res.*, 39(10): 3938-3944.
- Mok, Y. S., H. W. Lee, Y. J. Hyun, S. W. Ham and I. Nam. 2001. Determination of decomposition rate constants of volatile organic compounds and nitric oxide in a pulsed corona discharge reactor. *Korean J. Chem. Eng.*, 18(5): 711-718.
- Mok, Y. S. and I. Nam. 2002. Modeling of pulsed corona discharge process for the removal of nitric oxide and sulfur dioxide. *Chem. Eng. J.*, 85(1): 87-98.
- Mok, Y. S., C. M. Nam, M. H. Cho and I. Nam. 2002. Decomposition of volatile organic compounds and nitric oxide by non-thermal plasma discharge process. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 30(1). (In press).
- Oda, T., R. Yamashita, I. Haga, T. Takahashi, S. Masuda. 1996. Decomposition of gaseous organic contaminants by surface discharge induced plasma chemical processing. *IEEE Trans. Ind. Appl.*, 32(1): 118-124.
- Ogata, A., N. Shintani, A. Mizuno, S. Kushiyama and T. Yamamoto. 1999. Decomposition of benzene using a nonthermal plasma reactor packed with ferroelectric pellets. *IEEE Trans. Ind. Appl.*, 35(4): 753-759.
- Penetrante, B. M., M. C. Hsiao, J. N. Bardsley, B. T. Merritt, G. E. Vogtlin, P. H. Wallman, A. C. Kuthi, P. Burkhart and J. R. Bayless. 1996. Comparison of non-thermal plasma techniques for abatement of volatile organic compounds and nitrogen oxides. *Emerging Solutions to VOC & Air Toxics Control Conference*, Clearwater Beach, Florida.
- Rosocha, L. A., G. K. Anderson, L. A. Bechtold, J. J. Coogan, H. G. Heck, M. Kang, W. H. McCulla, R. A. Tennant and P. J. Wantuck. 1993. Treatment of Hazardous Organic Wastes Using Silent Discharge Plasmas. In: *Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control: Part B*. Springer-Verlag, Berlin, Germany, pp. 281-308.
- Snyder, H. R. and G. K. Anderson. 1998. Effect of air and oxygen content on the dielectric barrier discharge decomposition of chlorobenzene. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 26(6): 1695-1699.
- Song, Y., D. Shin, W. Shin, K. Kim, Y. Choi, W. Lee and S. J. Kim. 2000. Characteristics of non-thermal plasma process for air pollution control. *Korean Soc. Atmospheric Environ.* 16(3) : 247-256.
- Tamon, H., H. Imanaka, N. Sano, M. Okazaki, W. Tanthapanichakoon. 1998. Removal of aromatic compounds in gas by electron attachment. *Ind. Eng. Chem., Res.*, 37(7): 2770-2774.
- Yamamoto, T., P. A. Lawless, M. K. Owen, D. S. Ensor. 1993. Decomposition of Volatile Organic Compounds by a Packed-Bed Reactor and a Pulsed-Corona Plasma Reactors. In: *Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control: Part B*. Springer-Verlag, Berlin, Germany, pp. 223-237.
- Yamamoto, T., A. Mizuno, I. Tamori, A. Ogata, M.

Nifuku, M. Michalska and G. Prieto. 1996. Catalysis-assisted plasma technology for carbon tetrachloride destruction. *IEEE Trans. Ind. Appl.*, 32(1): 100-105.

Yan, K., H. Hui, M. Cui, J. Miao, X. Wu, C. Bao, R. Li. 1998. Corona induced non-thermal plasmas: Fundamental study and industrial applications. *J. Electrostatics*, 44: 17-39.