

## 유전체 플라즈마 방전을 이용한 톨루엔 분해 공정에서 충전물, 인가 전압, 가스 조성 및 전압 극성이 분해효율 및 전력 전달에 미치는 영향

목영선<sup>†</sup> · 이호원 · 현영진 · 함성원\* · 조무현\*\* · 남인식\*\*

제주대학교 청정화학공학과

\*경일대학교 화학공학과

\*\*포항공과대학교 환경공학부

(2001년 8월 14일 접수, 2001년 10월 29일 채택)

## Influences of Packing Materials, Applied Voltage, Gas Composition and Voltage Polarity on the Decomposition of Toluene and the Power Delivery in a Dielectric Barrier Plasma Reactor

Young Sun Mok<sup>†</sup>, Ho Won Lee, Young-Jin Hyun, Sung Won Ham\*, Moo Hyun Cho\*\* and In-Sik Nam\*\*

Department of Chemical Engineering, Cheju National University, Cheju 690-756, Korea

\*Department of Chemical Engineering, Kyungil University, Daegu 712-900, Korea

\*\*School of Environmental Engineering, Pohang University of Science and Technology, Pohang 790-784, Korea

(Received 14 August 2001; accepted 29 October 2001)

### 요 약

교류 고전압을 이용하는 유전체 플라즈마 반응기에서 휘발성유기화합물의 일종인 톨루엔의 분해에 대한 연구가 수행되었다. 유전체 충전물로는 직경 4-6 mm인 유리구슬과 4.75-6.7 mm인 천연 제올라이트가 사용되었다. 톨루엔의 분해 및 전력공급에 미치는 유전체의 물리적 특성, 산소함량, 피크전압, 전압 극성의 영향에 대해 고찰하였다. 유리구슬과 천연 제올라이트가 유전체 반응기에 충전되었을 때, 톨루엔의 분해 성능 및 방전 전력이 증가되었다. 천연 제올라이트는 높은 비표면적에도 불구하고, 톨루엔 분해성능 및 전력공급에 있어서 유리구슬과 유사한 특성을 보여 주었는데, 이러한 결과는 정상상태에서 유전체의 흡착성이 톨루엔의 분해에 영향을 주지 못하며, 톨루엔의 분해는 플라즈마 방전에 의해서만 활성화된다는 것을 의미한다. 유전체 충전물이 없을 때는 유전체 충전물이 있을 때 보다 매우 높은 전압에서 톨루엔의 분해가 일어나기 시작하였다. 산소 함량이 증가될수록 톨루엔의 분해 효율이 조금씩 증가하였는데, 이 결과는 산소에서 비롯된 활성 성분인 O 라디칼, O<sup>+</sup> 및 O<sub>2</sub><sup>+</sup> 이온 등이 질소에서 비롯된 활성 성분(N, N<sup>+</sup>, N<sub>2</sub><sup>+</sup>)보다 톨루엔의 분해에 있어서 더 중요한 역할을 한다는 것을 나타낸다. 교류 고전압을 반파 정류하여 양 또는 음의 고전압만을 반응기에 인가하였을 때는 방전전력 및 톨루엔 분해효율이 교류의 경우보다 크게 감소하였다. 양의 고전압과 음의 고전압은 톨루엔 분해 및 전력공급에 있어서 동일한 특성을 나타내었다. 고온 소각 및 유전체 플라즈마 공정에서 얻어진 톨루엔 분해반응 속도를 서로 비교한 결과, 고온 소각이 더 높은 분해반응속도를 가지는 것으로 나타났으나, 고온 소각을 위해서는 상당량의 열에너지가 필요하므로 유전체 플라즈마 공정이 충분히 경쟁 가능한 기술임을 알 수 있었다.

**Abstract** – Dielectric barrier plasma reactor using AC power was applied to the decomposition of toluene. Natural zeolite of 4.75-6.7 mm and glass beads of 4 to 6 mm in diameter were used as the dielectric packing materials. The effects of the dielectric packing materials, the oxygen content, the peak voltage, the voltage polarity on the decomposition of toluene and the power delivery were examined. When the dielectric materials such as glass beads and natural zeolite were packed in the reactor, the performance for the decomposition of toluene and the discharge power increased. Despite the adsorption capability, the zeolite showed similar decomposition performance to the glass beads, which indicates that the adsorption capability does not affect the decomposition of toluene in steady state condition. In the absence of the dielectric packing material, higher voltage was required to decompose toluene. As the oxygen content was increased, the decomposition efficiency slightly increased. When the AC voltage was rectified to positive or negative half-wave, the discharge power and the decomposition efficiency greatly decreased. The decomposition efficiency of toluene was identical, regardless of the voltage polarity changed by half-wave rectification. Although the thermal incineration has larger decomposition rate constant than the dielectric barrier plasma process, it

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: smokie@cheju.cheju.ac.kr

requires a lot of thermal energy to heat the gas to a high temperature, and thus the dielectric barrier plasma process is considered to be sufficiently competitive to the thermal incineration.

Key words: Dielectric Barrier Plasma, Decomposition, Toluene, Packing Material, Voltage Polarity

## 1. 서 론

휘발성유기화합물(volatile organic compounds, VOCs)은 화학물질 제조공정, 자동차, 유류 저장소, 페인트 제조 및 취급 등 다양한 개소에서 발생되고 있으며, 흡착 공정(adsorption process), 촉매 산화(catalytic oxidation), 고온 산화(thermal oxidation) 등의 처리 방법들이 알려져 있다[1]. 최근에는 많은 연구결과에서 저온 플라즈마(non-thermal plasma) 또는 촉매-플라즈마 복합공정(catalyst-hybrid plasma process)이 휘발성유기화합물의 분해를 위한 화학반응을 일으킬 수 있는 매우 효과적인 방법이라고 보고하고 있다[1-6].

유전체 플라즈마 방전(dielectric barrier plasma discharge, DBD)은 펄스 코로나 방전(pulsed corona discharge)과 함께 저온 플라즈마를 만들어 줄 수 있는 일반적인 방법의 한가지로써, 공급되는 전기에너지는 1-10 eV 가량의 고에너지 전자를 생성하는데 사용된다[4]. 생성된 고에너지 전자는 가스중의 산소, 질소 등과 충돌하여 다양한 종류의 라디칼과 이온을 생성하며, 이러한 활성종들은 유기화합물과 반응하여 유기화합물이 분해되도록 한다[4-6]. 뿐만 아니라, 고에너지 전자는 직접적인 전자충돌의 형태로 유기화합물내의 화학결합을 파괴할 수도 있다[5]. DBD 공정의 특징은 유전체의 표면에서 광범위하게 발생하는 미세 방전(microdischarge)이다[4]. 미세방전은 인가된 전압이 가스의 절연파괴 전압(breakdown voltage)보다 높을 때 일어나며, 전극사이에 전류가 흐를 수 있는 통로(conduction path)를 제공해 준다. 전하가 유전체에 축적됨에 따라 국부적인 전기장 세기가 절연파괴가 가능한 세기이므로 감소될 때 미세방전은 종료된다[4, 7].

현재까지 다양한 휘발성유기화합물의 분해에 DBD 공정을 적용해 본 사례와 부산물 분석에 대한 연구가 진행되어 있기는 하나, 아직 초보적인 수준이며, DBD 공정을 휘발성유기화합물의 제어에 실제적으로 적용하기 위해서는 반응기 및 운전 파라미터, 가스조성, 에너지 소모량 등에 대한 보다 많은 연구가 필요하다. 전극사이의 간격 뿐만아니라 유전체 충전물의 크기와 여러 가지 물리적 특성들은 반응기의 절연파괴 전압을 변화시킬 수 있으므로 유전체 방전에 영향을 줄 수 있다. 유전체에 전하의 축적과 소모는 전압의 극성(polarity)에 따라 여러 가지 변화를 일으킬 수 있으므로 전압의 극성 또한 유전체 방전 및 유기화합물의 분해에 영향을 줄 수 있다. 그밖에 유기화합물의 분해를 위한 에너지 효율은 가스조성 및 흡착성능과 같은 유전체의 성질에 의존할 수 있다. 본

연구는 유리구슬 또는 천연 제올라이트로 충전된 동축 원통형 유전체 플라즈마 방전 반응기(coaxial DBD reactor)에서의 톨루엔 분해에 대해 다루고 있으며, 연구의 목적은 유전체 충전물의 물리적 특성, 가스조성, 피크전압, 전압의 극성이 톨루엔의 분해 및 전력의 전달에 미치는 영향을 정량화하는 것이다.

## 2. 실험장치 및 방법

Fig. 1은 중심의 구리 봉(copper rod), 유전체인 유리관(pyrex) 그리고 외부의 알루미늄 포일(aluminum foil)로 구성된 DBD 반응기의 개략도이다. 구리 봉의 지름은 9.1 mm이고, 유리관의 내경과 외경은 각각 25.8 mm, 30.2 mm이다. 따라서, 구리 봉에서 유리관의 내측 표면까지의 거리는 8.35 mm이다. 방전이 일어나는 반응기의 유효길이, 즉, 유리관의 외측 표면이 알루미늄 포일로 둘러 쌓인 길이는 416 mm이다. 교류(AC) 고전압(60 Hz)은 중심의 구리 봉에 인가되며 알루미늄 포일은 접지되어 있다. 교류 고전압 발생장치로는 네온 트랜스(neon transformer)가 사용되었으며, 네온 트랜스의 입력 전압은 80-220 V(AC) 범위로 가변되었다. DBD 반응기와 접지사이에는 1.0  $\mu$ F 콘덴서가 직렬로 연결되어 있으며, 이 콘덴서에 충전된 전하를 측정하여 반응기에 공급된 평균전력(방전전력)이 계산된다. 반응기는 천연 제올라이트 또는 유리 구슬(Sigmund Lindner, Germany)로 충전되어 있다. 천연 제올라이트는 크기가 균일하지 않으며 4.75-6.7 mm 범위이고, 유리구슬은 4 mm, 5 mm, 6 mm 세 종류를 사용하였다. 본 연구에 사용된 천연 제올라이트의 주요 구성 성분은  $\text{SiO}_2$ 와  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 이며, 기공의 부피(pore volume)와 고체의 부피는 거의 같고 비표면적은 약 90  $\text{m}^2/\text{g}$  이다[8].

Fig. 2는 톨루엔의 분해를 위한 유전체 방전 공정의 개략도이다. 실험에 사용된 모사 혼합 가스(mixed gas)의 주요 성분은 질소( $\text{N}_2$ )와 산소( $\text{O}_2$ )이고, 이들의 유량은 유량계로 조절되었다. 80%(v/v)의  $\text{N}_2$ , 20%(v/v)의  $\text{O}_2$  그리고 톨루엔으로 이루어진 혼합 가스는 반응기 입구로 유입되며, 톨루엔의 농도는 증기압(6.4  $^{\circ}\text{C}$ 에서 1.333 kPa)을 이용하여 다음과 같이 조절되었다. 톨루엔이 들어 있는 매스 플라스크를 6.4  $^{\circ}\text{C}$ 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

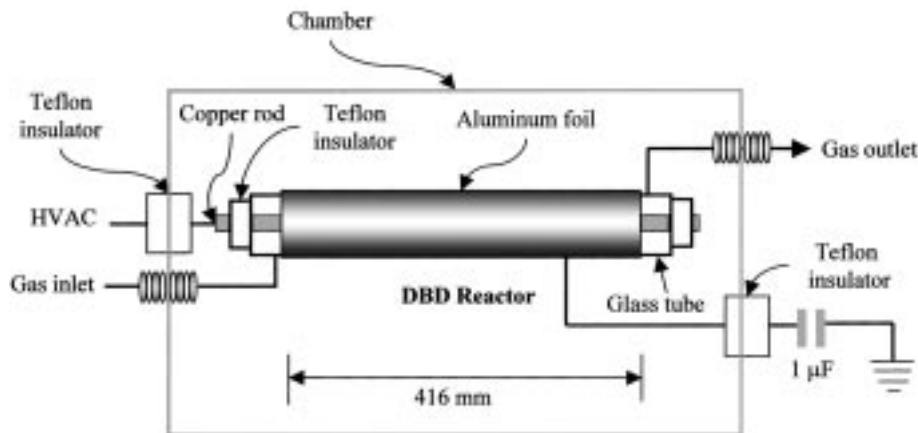


Fig. 1. Schematic description of the dielectric barrier plasma reactor.

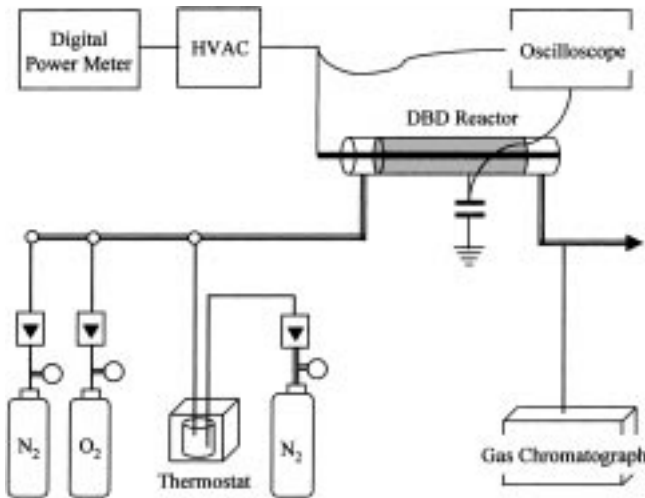


Fig. 2. Experimental apparatus for the decomposition of toluene.

Instruments, Inc.)에 의해 조절되었는데, 이 온도에서 포화된 질소의 톨루엔 농도는 13,000 ppm(parts per million volumetric)이다. 이때 혼합가스에서의 톨루엔 농도는 다음과 같이 계산될 수 있다:

$$C_{TOL}(\text{ppm}) = \frac{1.333}{101.325} \frac{Q_3}{Q_1 + Q_2 + Q_3} \times 10^6 \quad (1)$$

여기서,  $C_{TOL}$ 는 혼합가스에서 톨루엔의 농도,  $Q_1$ 과  $Q_2$ 는 각각 혼합가스의 주요 구성 성분인 질소와 산소의 유량, 그리고  $Q_3$ 는 톨루엔의 포화를 위해 사용된 질소의 유량이다. 본 연구에서는 혼합가스의 총 유량을 0.0333 L/s로 조절하였다.

톨루엔의 농도는 기체 크로마토그래프(Hewlett Packard 5890)를 이용하여 분석하였다. 방전 전극에서의 전압 측정에는 1000:1 고전압 프로브(high voltage probe)(PVM-4, North Star Research, Inc.)가 사용되었고, Fig. 1에 도시되어 있는 1.0  $\mu\text{F}$  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 3032으로써 대역폭은 300 MHz이다. 교류 고전압 발생장치의 입력 전력은 디지털 전력측정계(Yokogawa WT200)를 사용하여 측정되었고, 평균 방전 전력은 DBD 반응기에 직렬 연결된 1.0  $\mu\text{F}$  콘덴서의 전하를 측정함에 의해 알 수 있었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 전압 파형 및 방전 전력

Fig. 3(a)와 (b)는 한 예로써 교류 고전압 발생장치의 입력 전압이 190 V 일 때의 전압 파형(a)과 전하-전압도(charge-voltage plot)(b)를 나타낸다. 전하-전압도에서 기울어진 모양의 평행사변형 면적은 한 주기(cycle) 동안 반응기에 저장되었다가 소모되는 에너지에 해당되며, 여기에 교류(AC) 전력의 주파수(frequency)인 60 Hz를 곱하면 평균 방전전력이 된다. 위의 평행사변형 면적을 계산하여 방전전력을 계산하는 방법으로 다음과 같은 공식이 문헌에 보고되어 있다[9]:

$$P = 4fC_d \frac{C_d}{C_d + C_g} V_s(V_o - V_s) \quad (2)$$

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.

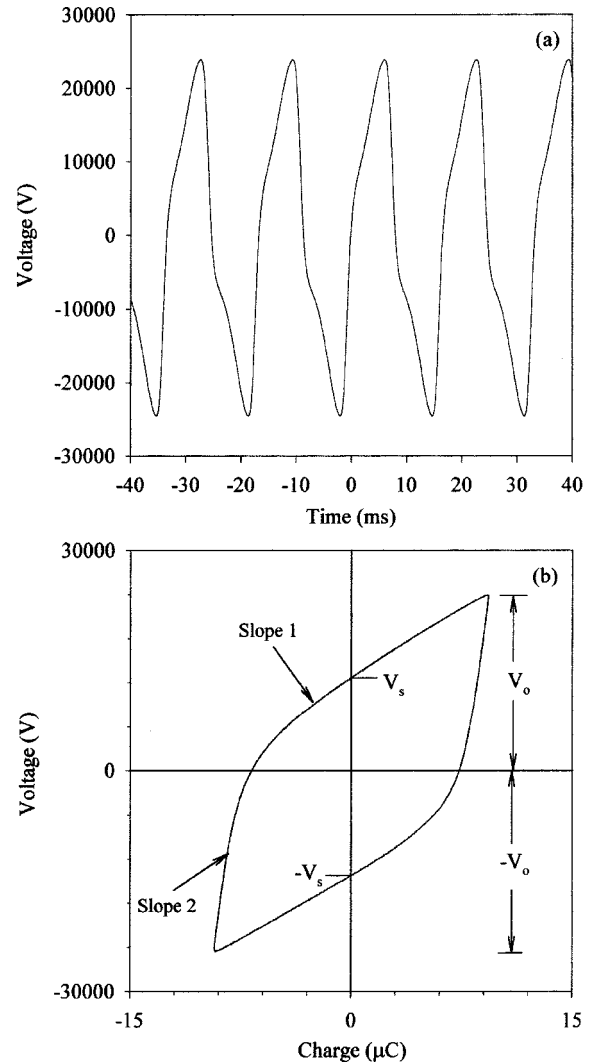


Fig. 3. Waveform of the voltage (a) and the charge-voltage plot (b) (peak voltage: 24 kV).

Fig. 3(b)에서 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 개시전압이다[10, 11]. 따라서, 식 (2)는 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 방법은 5%이내의 좋은 일치치를 보여 주었다. Fig. 5에서 한 주기당 DBD 반응기에 전달된 에너지와 평균 방전전력은 각각 431.3 mJ와 25.9 W인 것으로 나타났다.

#### 3-2. 유전체 충전물의 영향

Fig. 4는 여러 가지 유전체를 DBD 반응기에 충전하였을 때 입력 전력과 방전 전력의 관계를 나타낸다. 유전체 충전물로 사용된 것은 4 mm에서 6 mm의 유리구슬과 4.75-6.7 mm의 천연 제올라이트였다. 4-6 mm의 유리 구슬을 충전하였을 때 얻어진 방전전력은 천연 제올라이트와 유사한 형태를 나타내었으나, 충전물이 없을 때의 방전전력은 조금 낮았다. 이 결과는 유전체 충전물이 앞에 언급한 미세방전을 효과적으로 유도하였고, 기체(gas gap)의 절연과도 정도를 증가시킴으로써 전극사이의 전도 저항을 크게 감소시켰기 때문인 것으로 해석된다.

톨루엔의 분해에 미치는 유전체의 영향은 Fig. 5에 제시되어 있다. 이 그림에서 에너지 밀도(energy density)는 전력/가스유량으로 정의되며,

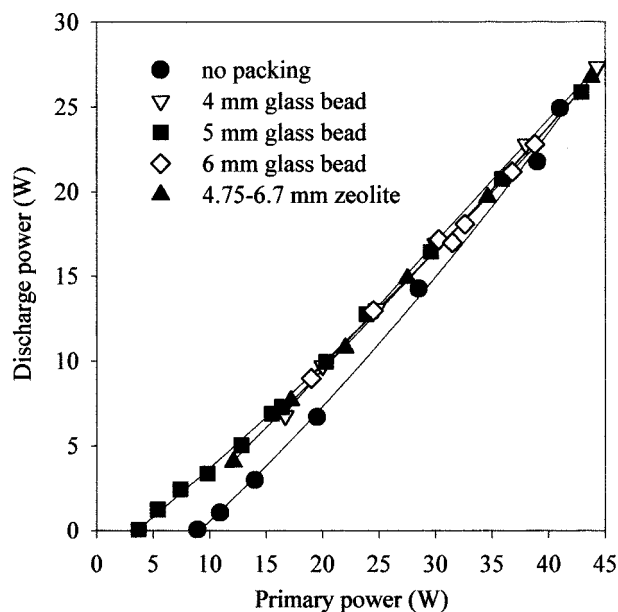


Fig. 4. Relation between the input power and the discharge power for the different dielectric packing materials.

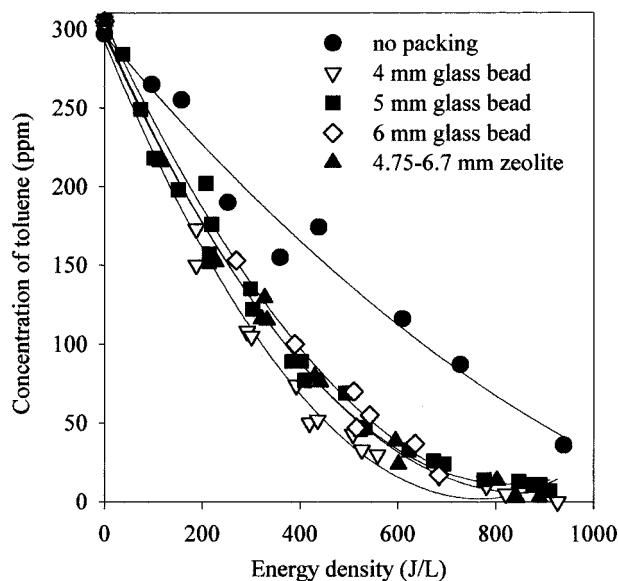


Fig. 5. Effect of the discharge power on the decomposition of toluene.

방전전력을 기준으로 계산하였다. Fig. 5에 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[5, 12]. 따라서, 에너지밀도 증가에 따라 톨루엔의 분해효율이 증가하는 것은 위와 같은 다양한 활성종들의 발생량 증가로 해석할 수 있다.

Fig. 5에 나타난 바와 같이, 톨루엔의 분해 성능은 유리 구슬이나 천연 제올라이트 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( $E_t$ )는 다음 식과 같다[6]:

$$E_t = \frac{V}{(d-t) + \frac{t}{\epsilon_s}} \quad (3)$$

여기서,  $V$ 는 인가 전압,  $d$ 는 전극간 거리,  $t$ 는 유전체 두께,  $\epsilon_s$ 는 유전체의 비유전율이다. 식 (3)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 6 mm에서 4 mm로 감소됨에 따라, 톨루엔의 분해효율은 증가하는 경향을 나타내고 있으나 그 차이가 크지는 않았는데, 이 이유는 본 실험 범위(4-6 mm)에서 전기장 세기의 변화가 심하지 않았기 때문인 것으로 보인다. 여기서 사용된 반응기의 전극 거리가 8.35 mm로 짧아 더 큰 크기의 유리 구슬 충전이 제한되어 있다. 또한 더 작은 크기의 유리구슬을 사용하게 되면 톨루엔의 분해성능이 좀 더 향상될 것으로 예상되나 공극률(void fraction)이 감소하여 가스의 흐름에 어려움이 있을 것이다. 한편, 천연 제올라이트(4.75-6.7 mm)가 반응기에 충전되었을 때의 톨루엔 분해성능은 제올라이트의 흡착성능과 큰 비표면적에도 불구하고 유리구슬의 경우와 유사하였다. 예비 실험에서 천연 제올라이트 표면에 톨루엔의 흡착 평형은 15분 경과 후에 일어나는 것으로 나타났으며, 톨루엔 농도 감소에 미치는 흡착의 영향(비정상상태)을 배제하기 위하여, 천연 제올라이트를 충전하였을 때의 농도 측정은 고전압을 인가한 후 15분이 지난 다음 수행되었다. Fig. 5에서 유리구슬과 천연 제올라이트의 유사한 분해성능은 시스템이 정상상태에 도달하고 나면 유전체의 흡착 성능이 톨루엔의 분해에 영향을 주지 못하며, 톨루엔의 분해는 플라즈마 방전에 의해서만 활성화될 수 있다는 것을 나타낸다.

### 3-3. 피크 전압의 영향

톨루엔 분해 성능의 피크 전압에 대한 의존성이 Fig. 6에 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 DBD 반응기의 경우, 25 kV의 전압에서 대부분의 톨루엔이 분해된 반면, 충전물이 없을 때는 동일한 전압에서 87 ppm의 톨루엔이 미반응 상태로 남아 있다. 뿐만 아니라, 충전물이 없을 때는 충전물이 있을 때보다 더 높은 전압에서 톨루엔의 분해가 일어나기 시작한다. 유전체 충전물이 없는 경우, 톨

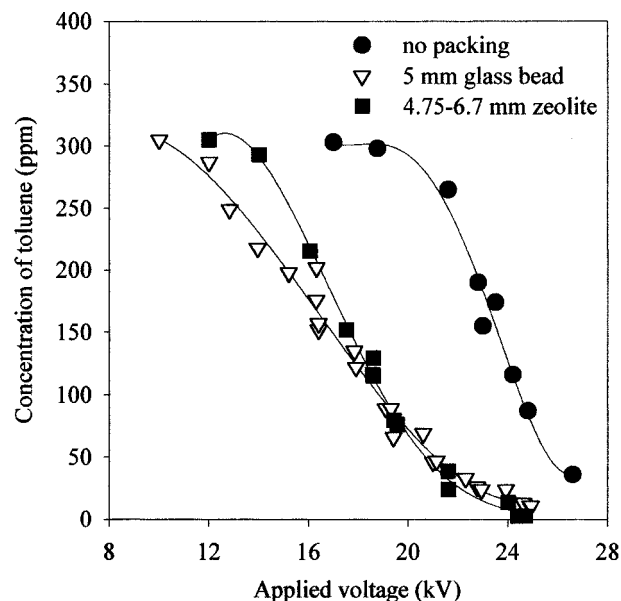


Fig. 6. Dependency of the decomposition of toluene on the applied voltage.

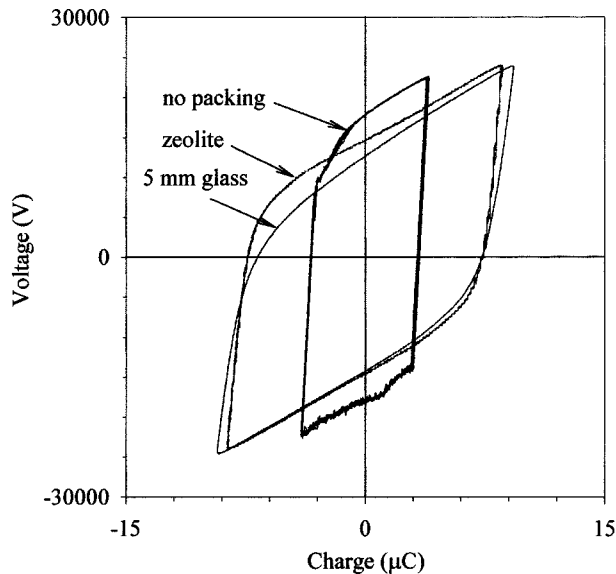


Fig. 7. Charge-voltage plots for the different packing materials.

루엔의 분해는 18.8 kV 이하에서는 일어나지 않는다. 그러나, 5 mm의 유리구슬과 천연 제올라이트가 충전되었을 때는 각각 12.0 kV와 14.4 kV에서 톨루엔의 농도가 감소하기 시작한다. 이러한 결과는 절연과피 전압과 관련되는 현상으로 아래와 같이 해석된다.

Fig. 7은 5 mm의 유리구슬 또는 천연 제올라이트가 충전되었을 때와 충전물이 없을 때의 전하-전압도(charge-voltage plot)로써, 위에 언급한 바와 같이 전압축(세로축)의 절편은 방전 개시 전압을 나타낸다. Fig. 7에서 관찰되는 바와 같이, 방전 개시전압은 Fig. 6의 톨루엔 분해가 시작되는 전압과 일치하고 있다. 천연 제올라이트로 충전된 반응기의 방전 개시가 유리 구슬이 충전된 반응기보다 더 높은 전압에서 일어나는 이유는 제올라이트의 다공성(porosity) 때문인 것으로 보인다. 여기서 사용된 천연 제올라이트의 기공 부피(pore volume)는 고체의 부피와 거의 같으므로, 제올라이트의 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 (3)에서 보는 바와 같이 유리 구슬의 경우가 더 크며, 더 낮은 전압에서 방전이 개시된다.

Fig. 8은 피크 전압의 함수로 나타난 방전 전력의 변화이다. 방전 전력은 인가된 피크전압에 따라 지수적으로 증가한다. 이 그림에서도 알 수 있듯이, 방전 전력이 관찰될 수 있는 전압은 위에서 언급한 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. 따라서, Fig. 6에 제시된 바와 같이, 동일한 전압에서 얻어진 톨루엔 분해효율은 충전물을 사용하였을 때 더 높아진다.

### 3-4. 가스조성의 영향

모사 혼합 가스에서 산소/질소의 비율 변화에 따른 톨루엔의 분해 거동이 에너지 밀도의 함수로 Fig. 9에 제시되어 있다. 그림에서 볼 수 있듯이, 분해된 톨루엔의 양은 가스조성에 영향을 받고 있는데, 산소함량의 감소에 따라 톨루엔의 분해 성능이 조금씩 감소하고 있다. 질소산화물의 제거를 대상으로 한 앞선 연구결과에 따르면 오염물질의 제거 효율 및 제거 반응기구(reaction mechanism)는 가스 조성에 크게 의존하고 있다[13, 14]. 마찬가지로 톨루엔의 경우에도 제거효율이 가스의 조성에 의존할 것으로 판단되는데, 의존 정도가 질소산화물의 경우보다

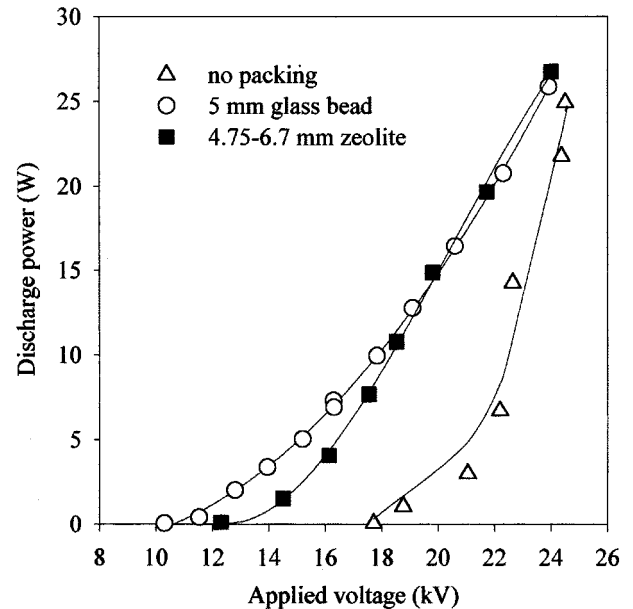


Fig. 8. Variations of the discharge power as a function of the applied peak voltage.

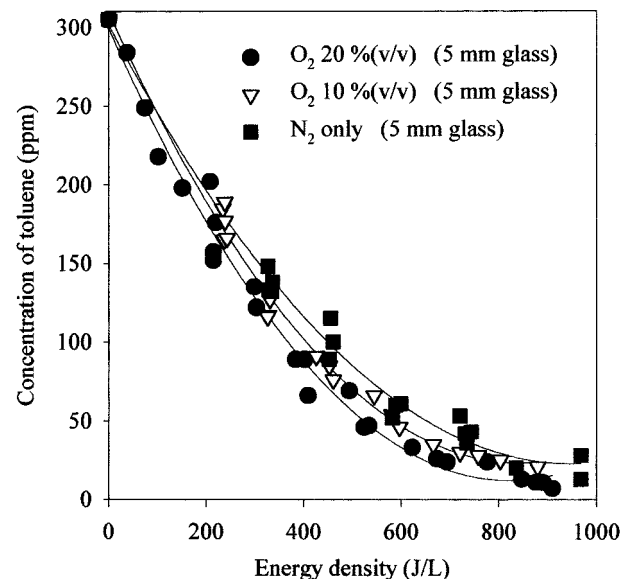


Fig. 9. Concentration profiles of toluene at the reactor outlet as a function of energy density for different oxygen contents.

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<sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>+</sup>, N<sup>+</sup>, N<sub>2</sub><sup>+</sup>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 해리 에너지(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 분해

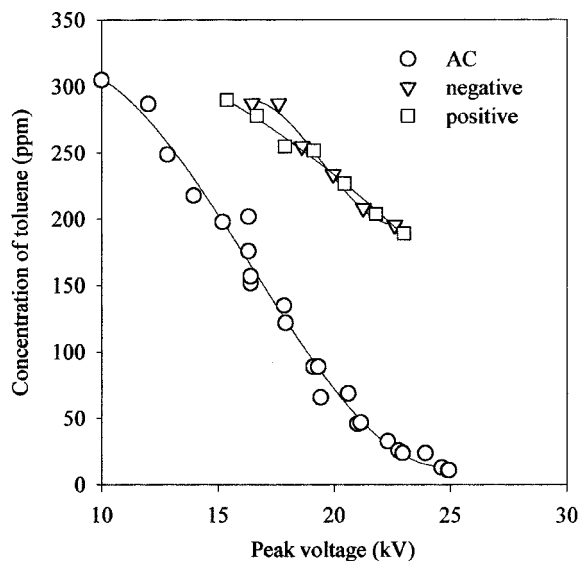


Fig. 10. Effect of the voltage polarity on the decomposition of toluene.

를 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[15], 산소 농도가 감소하게 되면 톨루엔의 분해를 위한 에너지 효율이 낮아지며, 반대로 산소농도가 높아지면 에너지 효율이 증가한다. Fig. 9에서 산소농도에 따라 톨루엔의 제거효율이 조금씩 변화하는 이유는 이와 같이 반응기구를 가지고 설명될 수 있다.

### 3-5. 전압의 극성에 따른 영향

전압의 극성(양 또는 음)이 톨루엔의 분해에 미치는 영향을 평가하기 위하여 교류 고전압을 고전압 다이오드(diode)를 사용하여 반파 정류(half-wave rectification)하였다. Fig. 10은 전압의 극성이 톨루엔의 분해에 미치는 영향을 보여주고 있으며, 비교를 위하여 교류 고전압을 사용하였을 때의 결과도 아울러 제시하였다. 이 실험에서, 유전체 충전물로는 5 mm 유리 구슬을 사용하였다. Fig. 10에서 볼 수 있듯이, 양성 고전압(positive half-wave)을 인가하여 얻어진 톨루엔의 분해 효율은 음성 고전압(negative half-wave)의 결과와 거의 흡사하다. 그러나, 이와 같이 인가된 고전압이 순수한 양성(positive) 혹은 음성(negative)인 경우, 교류 고전압에 비해 톨루엔의 분해효율이 현저히 떨어진다. 이 결과는 방전 전력의 감소에 의해 설명될 수 있다. 교류 고전압이 반파정류되었을 때, 반응기로 전력을 전달하는 것이 매우 어려워, Fig. 11에 제시된 바와 같이 방전전력이 크게 감소되었다. 실험 전에 예상하기로는 반파정류하였을 때의 방전전력이 교류 고전압 방전전력의 약 1/2 가량일 것으로 추정하였으나, 실제 얻어진 방전 전력은 1/2보다 훨씬 작았다. 한 예로, 인가 전압 20 kV에서 교류 방전전력은 약 16 W인데 반해 반파정류되었을 때의 방전전력은 2 W 미만이다. 이렇게 고전압의 반파 정류에 따라 방전전력이 감소하는 것은 특정한 극성(양 또는 음)을 가진 전압은 유전체에 전하의 축적과 소모를 방해하여 방전이 원활히 일어나지 못하도록 한다는 것을 의미한다. 결과적으로 톨루엔의 분해효율과 전력의 전달 관점에서 교류 고전압을 사용하는 것이 더 바람직하다고 할 수 있다.

### 3-6. 톨루엔의 분해속도 상수

앞선 연구에서 톨루엔의 분해반응속도를 톨루엔의 농도에 대해서 1차, 방전 전력에 대해서도 1차로 가정하여 겉보기 분해속도 상수(apparent decomposition rate constant)를 결정하였으며, 겉보기 분해속도 상수를

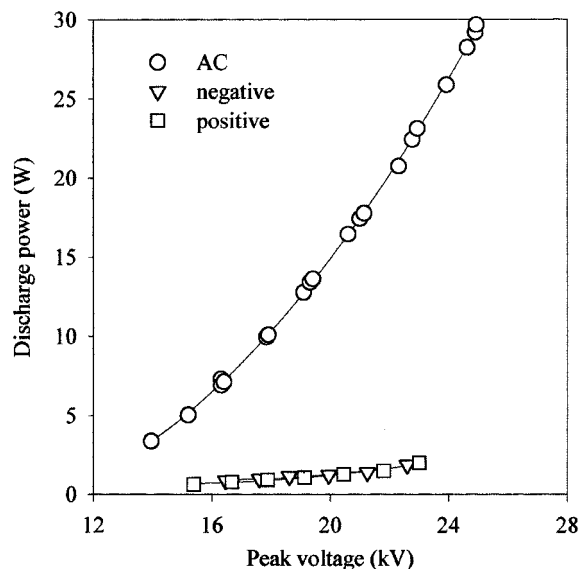


Fig. 11. Effect of the voltage polarity on the discharge power.

가지고 예측한 톨루엔의 분해효율은 실험결과와 잘 일치하였다[16]. 복잡한 톨루엔의 분해반응기구를 단순화하여 나타낸 겉보기 분해속도 상수는 다음 식과 같이 표현된다.

$$k_d = \frac{1}{P/Q} \ln \frac{C_{A0}}{C_{AL}} \quad (4)$$

여기서  $k_d$ 는 겉보기 분해속도 상수,  $P$ 는 방전전력,  $Q$ 는 가스 유량,  $C_{A0}$ 와  $C_{AL}$ 은 각각 반응기 입구 및 출구에서의 톨루엔 농도를 나타낸다[16]. 식 (4)와 5 mm 유리 구슬을 충전하여 얻어진 톨루엔 분해데이터(Fig. 5)를 이용하여 겉보기 분해속도 상수  $k_d$ 를 구하면  $3.45 \times 10^{-3} (\text{L s}^{-1} \text{W}^{-1})$ 로써, 앞선 펄스 코로나 방전 연구에서 얻어진  $4.68 \times 10^{-3} (\text{L s}^{-1} \text{W}^{-1})$ 보다 조금 작았다.

Cooper 등[17]은 충돌이론(collision theory)을 실험자료와 결부시켜 940-1,140 K 범위에서 유기화합물을 소각할 때, 유효 1차 속도상수  $k$ 를 추정하는 방법을 제안했다. 이 방법은 분자량과 유기화합물의 종류에 의존한다.

$$k = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (5)$$

여기서,  $A$ 는 빈도인자(frequency factor),  $E$ 는 활성화에너지(activation energy),  $R$ 는 기체상수,  $T$ 는 절대온도를 나타내며, 빈도인자  $A$ 는 다음과 같다.

$$A = \frac{Z S y_{O_2} P_a}{R} \quad (6)$$

식 (6)에서 분자량이 92인 톨루엔의 경우 충돌 속도(collision rate)  $Z$ 는  $2.85 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ , 분자의 기하학적 구조 인자(steric factor)  $S$ 는 16/분자량, 활성화에너지  $E = -0.00966(\text{분자량}) + 46.1 \text{ cal/mol-K}$ ,  $y_{O_2}$ 는 산소 몰분율(mole fraction)이다. 절대압력  $P_a$ 는 atm의 단위를 갖는다. 식 (5)와 (6)을 이용하여 고온 소각의 유효 1차 속도상수를 계산하면 1,000 K의 높은 온도에서  $15.96 \text{ s}^{-1}$ 이다.

식 (4)의 겉보기 분해속도상수  $k_d$ 와 식 (5)의 유효 1차 속도상수  $k$ 는 서로 단위가 달라, 비교를 위해서는 같은 단위로 통일되어야 한다. 식 (4)에서 알 수 있듯이  $k_d$ 와  $P/Q$ 의 곱이 고온 소각의 유효 1차 속도상수에 해당한다. 본 연구에서는 에너지 밀도  $P/Q$ 를 0-1,000 Ws/L(또는 J/L) 범

위로 가변하였는데,  $k_d(P/Q)$ 는  $P/Q$ 가 500 Ws/L와 1,000 Ws/L일 때, 각각  $1.73 \text{ s}^{-1}$ 과  $3.45 \text{ s}^{-1}$ 로써 고온 소각의 유효 1차 속도상수  $15.96 \text{ s}^{-1}$ 보다 작다. 그러나 고온 소각을 위해서는 배기가스를 높은 온도로 가열하는데 막대한 열에너지가 투입되어야 하므로 유전체 플라즈마 공정이 경제성 측면에서 충분히 경쟁 가능하다는 것을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

유리 구슬이나 천연 제올라이트와 같은 유전체를 반응기에 충전하였을 때, 기체 부분의 전기장 세기가 증가되어 톨루엔 분해 성능 및 방전 전력이 증가되었다. 유리 구슬과 천연 제올라이트는 분해 성능 및 방전 전력에 있어서 큰 차이를 나타내지 않았으며, 유리 구슬 유전체의 경우 크기가 감소할수록 미세한 성능향상이 나타났다. 천연 제올라이트는 높은 비표면적과 흡착능에도 불구하고 유리구슬과 유사한 특성을 나타내었는데, 이는 정상상태에서 흡착능성이 톨루엔 분해에 어떠한 영향도 미치지 못하며, 톨루엔의 분해는 플라즈마 방전에 의해서만 활성화된다는 것을 나타낸다. 교류 고전압은 양성 또는 음성 고전압보다 톨루엔 분해성능 및 전력 전달에 있어서 우수하였다. 산소 함량이 감소함에 따라 톨루엔의 분해를 위해 더 많은 에너지가 필요하였는데, 이 결과는 산소가 희박할 때의 톨루엔 분해 반응에는 질소에서 비롯된 라디칼 및 이온의 역할이 커지며, 질소는 산소보다 높은 해리에너지 및 이온화 에너지를 갖기 때문이다. 반응기에 유전체를 충전하게 되면 방전 개시전압이 낮아져 톨루엔의 분해가 시작되는 전압이 크게 낮아지는 것으로 나타났다. 톨루엔의 분해가 고온에 의해 활성화되는 고온 소각과 플라즈마 방전에 의해 활성화되는 경우를 비교했을 때, 고온 소각의 경우가 더 높은 분해반응속도를 나타내었으나, 고온 소각의 경우는 배기가스에 막대한 열에너지를 투입해야 하므로 경제성 측면에서 유전체 플라즈마 공정이 충분히 경쟁 가능하다는 것을 알 수 있었다.

#### 감 사

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(2001-2-30900-001-2) 지원으로 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

#### 사용기호

A	: frequency factor [1/s]
$C_{A0}$	: concentration of toluene at the reactor inlet [ppm]
$C_{AL}$	: concentration of toluene at the reactor outlet [ppm]
$C_d$	: capacitance of the dielectric material [F]
$C_g$	: capacitance of the gas gap [F]
$C_{TOL}$	: concentration of toluene in the mixed gas [ppm]
d	: distance between the electrodes [cm]
E	: activation energy [cal/mol]
$E_l$	: electric field in the gas gap [V/cm]
f	: frequency of the applied voltage [1/s]
k	: effective first order rate constant defined in Eq. (5) [1/s]
$k_d$	: apparent decomposition rate constant [ $\text{L s}^{-1} \text{ W}^{-1}$ ]
P	: discharge power [W]
$P_a$	: absolute pressure [atm]
Q	: flow rate of the mixed gas [L/s]
$Q_1$	: flow rate of nitrogen in the mixed gas [L/s]
$Q_2$	: flow rate of oxygen in the mixed gas [L/s]
$Q_3$	: flow rate of nitrogen used for the saturation of toluene [L/s]
R	: gas constant [cal/mol K]

S	: steric factor [-]
T	: absolute temperature [K]
t	: thickness of the dielectric material [cm]
V	: applied voltage [V]
$V_o$	: peak voltage [V]
$V_s$	: gas discharge ignition voltage [V]
$y_{O_2}$	: mole fraction of oxygen [-]
Z	: collision rate [1/s]

#### 그리스 문자

$\epsilon_s$	: relative dielectric constant of the dielectric material [-]
--------------	---

#### 참고문헌

1. Yan, K., Hui, H., Cui, M. Miao, J., Wu, X., Bao, C. and Li, R.: *J. Electrostatics*, **44**, 17(1998).
2. Oda, T., Kato, T., Takahashi, T. and Shimizu, K.: *IEEE Trans. Ind. Applicat.*, **34**(2), 268(1998).
3. Jeong, H. K., Kim, S. C., Han, C., Lee, H., Song, H. K. and Na, B. K.: *Korean J. Chem. Eng.*, **18**, 196(2001).
4. Snyder, H. R. and Anderson, G. K.: *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **26**(6), 1695(1998).
5. Ogata, A., Shintani, N., Mizuno, A., Kushiyama, S. and Yamamoto, T.: *IEEE Trans. Ind. Applicat.*, **35**(4), 753(1999).
6. Choi, Y. S., Song, Y. H., Kim, S. J. and Kim, B. U.: *HWAHAK KONGHAK*, **38**, 423(2000).
7. Penetrante, B. M., Hsiao, M. C., Bardsley, J. N., Merritt, B. T., Vogtlin, G. E., Wallman, P. H., Kuthi, A. C., Burkhart, P. and Bayless, J. R.: Emerging Solutions to VOC & Air Toxics Control Conference, Clearwater Beach, Florida(1996).
8. Gam, S. K.: "Synthesis of Zeolite Using Scoria and Comparison of the Adsorption Capability of Heavy Metals between the Natural and Synthesized Zeolites," Research Report, Cheju National University, South Korea (1999).
9. Rosocha, L. A., Anderson, G. K., Bechtold, L. A., Coogan, J. J., Heck, H. G., Kang, M., McCulla, W. H., Tennant, R. A. and Wantuck, P. J.: "Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control: Part B," NATO ASI series, Berlin, Germany, Springer-Verlag, 281(1993).
10. Choi, Y. R., Lee, Y. H., Chung, W. S., Chung, J. W., Cho, M. H. and Namkung, W.: Korean Society of Environmental Engineers Spring Meeting, May 11-12(2001).
11. Kuchler, U. P.: Thesis, Rheinisch-Westfälischen Hochschule, Aachen, Germany(1990).
12. Yamamoto, T., Lawless, P. A., Owen, M. K. and Ensor, D. S.: "Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control: Part B," NATO ASI series, Berlin, Germany, Springer-Verlag, 223(1993).
13. Mok, Y. S., Kim, J. H., Ham, S. W. and Nam, I.: *Ind. Eng. Chem., Res.*, **39**(10), 3938(2000).
14. Mok, Y. S., Ham, S. W. and Nam, I.: *IEEE Tran. Plasma Sci.*, **26**(5), 1566(1998).
15. Mizuno, A., Clements, J. S. and Davis, R. H.: *IEEE Trans. Ind. Applicat.*, **22**(3), 516(1986).
16. Mok, Y. S., Lee, H. W., Hyun, Y. J., Ham, S. W. and Nam, I.: *Korean J. Chem. Eng.*, **18**, 711(2001).
17. Cooper, C. D. and Alley, F. C.: "Air Pollution Control: A Design Approach," Waveland Press, Inc.(1994).