

유전체 충전형 플라즈마 반응기를 이용한 Trichloroethylene의 분해반응

이해완[†] · 류삼곤 · 박명규 · 박현배 · 황경창

국방과학연구소 화생부

300-600 대전시 유성우체국 사서함 35-1

(2002년 8월 10일 접수, 2003년 3월 12일 채택)

Decomposition of Trichloroethylene Using a Ferroelectric Packed-Bed Plasma Reactor

Hae-Wan Lee[†], Sam-Gon Ryu, Myung-Kyu Park, Hyun-Bae Park and Kyung-Chang Hwang

Department of Chemical and Biological Defense, Agency for Defense Development, Yuseong P.O. Box 35-1, Daejeon 305-600, Korea

(Received 10 August 2002; accepted 12 March 2003)

요 약

유전체 충전형 플라즈마 반응기를 이용하여 공기중 trichloroethylene (TCE)의 분해반응에 대한 연구를 수행하였다. 방전전력, 체류시간 및 반응물 유입농도 등과 같은 여러 가지 운전변수에 따른 TCE의 분해효율을 조사하고, 반응 부산물의 분석을 통하여 TCE 분해 반응 메커니즘을 제시하였다. 실험결과 방전전력 및 체류시간이 증가함에 따라 TCE 분해효율은 증가하였으나 유입농도의 변화에 대한 영향은 거의 없었다. BaTiO₃를 충전한 반응기가 알루미나를 충전한 반응기보다 분해효율이 높았으나 TCE의 완전 산화분해의 척도가 되는 CO_x(CO+CO₂)의 수율 및 CO₂의 선택도는 BaTiO₃를 충전한 반응기보다 알루미나를 충전한 반응기가 월등하게 높았다. 반응생성물 분석결과 주반응 생성물은 CO_x, CHCl₂COCl, C₂H₂Cl₂O₂ 및 COCl₂로 공기중 TCE의 분해 메커니즘은 주로 ClO와 OH 라디칼에 의한 반응으로 판단된다.

Abstract – The decomposition of trichloroethylene (TCE) in air using a ferroelectric packed-bed reactor was studied. The effects of discharge power, residence time, inlet concentration and other operating conditions on the decomposition efficiency were investigated and the analysis of reaction products was conducted to suggest the mechanism of TCE decomposition. Experimental results showed that the decomposition efficiency of TCE increased with increasing discharge power and residence time but was unaffected by inlet concentration. The decomposition efficiency for BaTiO₃ packed reactor was higher than that for alumina packed reactor, but the yield of CO_x(CO+CO₂) and selectivity of CO₂ as the measure of the complete oxidation of TCE were higher in alumina packed reactor. The main products of TCE decomposition were CO_x, CHCl₂COCl, C₂H₂Cl₂O₂ and COCl₂. On the basis of the results, it is inferred that the decomposition of TCE in air proceeds by OH and ClO radical reaction mechanism.

Key words: Nonthermal Plasma, Ferroelectric, Packed Bed, Trichloroethylene, Decomposition

1. 서 론

산업의 발달과 인류의 생활방식이 향상됨에 따라 야기된 환경오염 문제는 이제 심각한 상황에 이르렀다. 특히 온실가스의 증가에 의한 지구 온난화 현상, 프레온 가스(CFC) 등에 의한 성층권의 오존층 파괴로 유해 자외선의 증가, 휘발성 유기화합물(VOC)에 의한 대류권 내에서의 광화학적 대기 오염현상 그리고 유해 대기오염 물질(HAP)에 의한 인체 및 자연생태계 위협 등의 대기환경 오염현상은 오늘날 전 세계가 직면하고 있는 환경문제로 확대되고 있다. 따라서 이들 유해 화합물의 배출에 대한 환경 및 건강에의 우려는 더욱 강화된 배출 규제 요구로 이어지고 있으며 이들의 안전하고 경제적인 처리기술의 개발이 시급한 실정이다. 일반적으로 대기환경 오염방지를 위한 VOC 처리기술로는 열소각 및 촉

매 소각에 의한 분해방법과 흡착, 응축, 흡수 등의 기술을 이용한 회수방법이 현재 상용화되어 사용 중에 있으며, 코로나 방전, 초임계수 산화, biofiltration 등과 같은 새로운 분해기술이 활발히 연구되고 있다[1-3].

코로나 방전은 전기에너지를 이용하여 높은 에너지를 가진 전자를 생성하고 이들이 처리가스와 충돌하여 VOC 등과 같은 오염물질을 분해하는 기술로 사용하는 전원에 따라 공급되는 전기 에너지의 일부가 열 에너지로 전환되기는 하지만 대부분의 전기에너지는 처리가스의 가열보다는 높은 에너지를 지닌 전자의 생성에 사용되므로 VOC를 분해하기 위하여 처리가스 전체를 가열해야 하는 소각이나 촉매산화 공정 등과 같은 기존의 대기오염방지 기술에 비하여 에너지 사용이 매우 효율적이다. 또한 운전의 급시동/정지가 가능하며, 설치 및 운전비용이 저렴하고, scale-up이 용이하며 현용 시스템과의 체계연동이 가능한 장점을 지니고 있는 경제적인 기술로 최근 들어 많은 연구 및 기술의 적용이 가시화되고 있다[3-7].

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hwlee@add.re.kr

Siemens사에서 오존 발생기를 개발한 이후 코로나 방전기술의 역사는 벌써 1백년이 되었다. 1920년대 Joshi[8-9]에 의한 무성방전을 이용한 질소산화물의 분해연구를 시작으로 대기오염방지 분야에 플라즈마 방전기술 적용에 대한 지속적인 연구가 진행되어 왔으나 clean air act의 발효로 지난 십여 년 동안의 대기오염방지 분야에 적용성 연구와 시스템 개발은 괄목할 만하다. 지금까지 보고 된 연구내용은 크게 세 개의 그룹으로 분류할 수 있는데 첫째, 실험을 통한 분해율 및 에너지 효율 등의 관계해석, 둘째, 수백 가지 요소반응의 물리/화학적 모델링 해석, 마지막으로 시스템 scale-up과 같은 하드웨어 개발 분야로 나눌 수 있다. 이러한 모든 분야의 연구가 궁극적으로는 플라즈마 기술의 관련 공업 적용시 최소비용으로 최대효과를 발휘하기 위한 것으로 어느 분야도 중요하지 않은 것이 없다.

코로나 방전을 이용한 VOC 분해에 관한 지금까지의 연구 결과[3-28]를 살펴보면 저온플라즈마 화학, 새로운 반응기의 개발, 기존 반응기의 성능향상 등에 대한 많은 연구에도 불구하고 어떠한 환경에서 어떤 방식의 반응기가 가장 적절한지는 불명확하다. 어떤 플라즈마 반응기가 분해효율 및 에너지 효율이 가장 좋은 반응기이고 최고의 성능을 나타내는 최적조건은 이렇다하고 단언할 수 없다. 일반적으로 VOC의 분해를 위한 플라즈마 반응기의 성능은 VOC의 분해효율과 공정의 에너지 효율을 함께 평가하는데 이들 두 인자는 상반되는 양상을 나타낸다. 즉, 높은 분해효율을 얻기 위해서는 에너지를 많이 투입하여야 하는데 이 경우 에너지 효율은 상대적으로 낮아지게 된다. 따라서 적절한 에너지를 투입하면서도 최고의 분해효율을 얻을 수 있도록 시험조건들을 설정하는 작업이 필요하다. 사용하는 반응기 및 방전형태를 떠나서 분해 효율에 영향을 주는 변수로는 가스의 온도, 유량, 농도, 체류시간, 습도 및 운반기체의 종류 등이 있다. 각 VOC의 처리에 가장 적합한 반응기를 선택하기 위하여 우선적으로 고려되어야 할 사항은 처리효율 및 반응기의 에너지 효율은 최대화하는 반면 압력강하, 전자기파 방출, 유해 부산물 생성, 후처리 시스템, 반응기 크기 및 전원공급장치 크기, 유지/보수주기 등의 요소는 최소화하여야 한다.

코로나 방전 반응기는 전극의 형태, 반응기 구조, 전원공급방식에 따라 여러 가지로 분류할 수 있다[3-7]. 현재 많이 사용되고 있는 대표적인 반응기로는 pulsed corona reactor(PCR)[10-13], dielectric barrier discharge reactor(DBDR)[14-18], surface discharge reactor(SDR)[18-19], packed bed reactor(PBR)[20-28] 등으로 이들도 분해 및 에너지 효율의 극대화를 위하여 더욱 다양하게 나뉘어 진다. 본 연구에서는 충전형 반응기(PBR)를 주로 사용하였는데 PBR은 두 전극 사이에 pellet 형태의 유전체를 충전한 형태의 반응기이다. AC 전원을 전극에 가하면 각 유전체 pellet 점점 주위에 강한 전기장이 형성되며 높은 에너지를 갖는 자유전자 및 이온이 반응기 전체에 걸쳐 생성된다. 전극에 가해지는 전압이 증가함에 따라 pellet의 표면에 약한 glow가 나타나며 라디칼이 생성된다. 구형의 pellet일수록 인접한 pellet 간의 접촉 영역에서 전기장을 강화하며 간극에서의 미소 방전을 유도한다. 주로 사용되는 pellet은 BaTiO₃, SrTiO₃, PbTiO₃ 등으로 유전상수가 클수록 방전이 더욱 효과적으로 일어난다. 흡착제 또는 촉매를 유전체로 사용하기도 하는데 이러한 혼성 기술은 플라즈마의 효과에다 촉매 및 흡착특성을 더하여 오염물질의 제거효율을 증대시키는 것으로 알려져 있으며, 최근 들어 관련 연구가 활발히 진행 중이다[24-28]. 일반적으로 VOC의 촉매 산화반응이 일어나려면 200-400 °C의 온도가 필요한데 플라즈마 분위기에서는 낮은 온도에서도 전자 및 이온 등과 같은 활성 입자들이 생성되므로 저온에서의 촉매작용을 기대할 수 있다. 그러나 아직까지 저온에서의 획기적인 성능향상 결과는 보고되고 있지 않으며 플라즈마와 고온의 촉매산화반응을 혼성하였을 때 분해효율 증가에 대한 결과는 보고되고 있다. 사용할 수 있는 주파수 대역은 수십 Hz에서 수천 Hz의 범위를 갖고, 전압은 반응기의 크기나 원하는 전기장에 따라 결정된다. 일반적으로 고주파

전원을 사용할 때 플라즈마 생성과 동시에 많은 열이 발생하므로 촉매 반응에 필요한 열원은 별도로 설치하지 않고 이를 이용하기도 한다.

Trichloroethylene(TCE)는 기름때나 윤활제를 제거하는 세정제로 자동차나 기계계속 공업에 널리 사용되며 페인트나 살충제 용매로써 뿐만 아니라 다른 화학물질의 원료로도 널리 이용된다. 또한 세탁이나 가정용 물품 등에도 많이 사용되는 물질이다. 인체 허용노출한도가 50 ppm으로 유해 대기오염물질로 분류되어 있으며, 발암성 물질로서 뿐만 아니라 호흡이나 피부 접촉시 인체에 치명적인 영향을 주는 물질로도 알려져 있다. 그러나 TCE의 증기압이 매우 낮아 대기나 토양, 물에 오염시 즉시 증발하지 않고 천천히 기화하여 장시간 대기를 오염시키며, 미생물에 의한 생분해 반응을 저해하는 특성이 있다. 이와 같이 다양한 용도를 갖고나 환경 유해한 물질인 TCE에 대한 사용 및 배출에 강력한 규제 및 완전한 처리기술의 확보가 필요한 실정이다.

공기중 TCE의 플라즈마 분해에 있어 최종생성물은 CO₂, H₂O 등과 같이 완전산화 분해되는 것이 가장 바람직하다. 그러나 HCl이나 Cl₂와 같은 부산물의 생성은 물론 CO, phosgene과 같이 처리하고자 하는 물질보다 독성이 더 강한 반응부산물 및 다른 형태의 여러 부산물이 생성되기도 한다. 따라서 TCE의 저온 플라즈마를 이용한 처리공정에 있어 분해효율의 향상 및 유해부산물의 생성을 최소화하는 운전조건의 도출은 물론 후처리 설비의 설치 및 운전을 위해서는 우선 처리물질의 분해 메커니즘에 대한 정확한 파악이 선행되어야 한다. 이와 같은 목적으로 본 연구에서는 여러 가지 운전변수에 따른 TCE의 분해효율 및 에너지 효율을 비교하고, 반응 부산물의 분석을 통하여 TCE의 분해 반응 메커니즘을 제시하였다.

2. 실험

2-1. 실험장치 및 방법

Fig. 1은 플라즈마 분해반응 실험장치의 개략도를 나타낸 것이다. 실험장치는 크게 온도, 습도 및 반응물의 농도를 제어하는 부분과 플라즈마 반응기 및 전력계측 부분, 그리고 분석장치부분으로 나눌 수 있다. 먼저 반응물은 TCE(Aldrich, 순도 99%)가 채워진 saturator에 일정유량의 질소를 통과시켜 발생하는 증기를 혼합기에서 희석공기와 일정비율 혼합하여 사용하였는데 300-2,000 ppm의 농도범위에서 사용하였다. 사

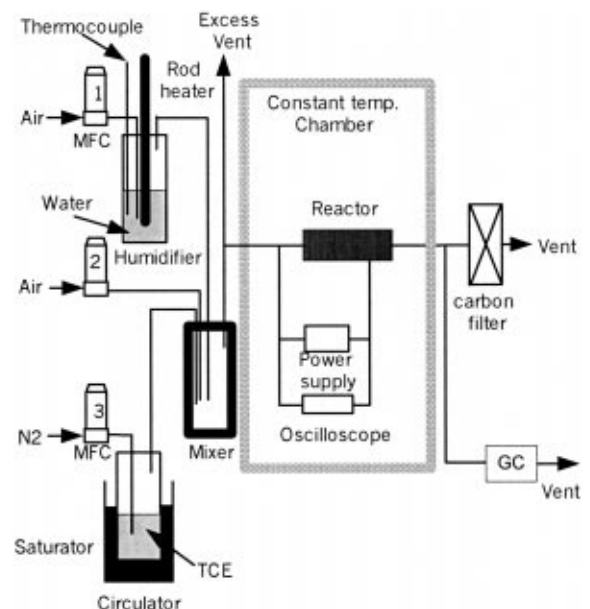


Fig. 1. Experimental apparatus for the decomposition of TCE.

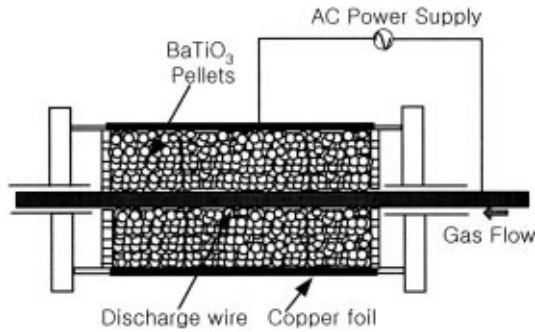


Fig. 2. Schematic of the packed bed plasma reactor.

용한 공기는 공기압축기에서 토출되는 공기를 냉동식 드라이어를 거쳐 과량의 수분을 제거하여 25 °C에서 상대습도가 8% 내외에서 사용하였다. 혼합기 및 saturator는 항온을 유지하였으며, 응축을 방지하기 위하여 배관을 열선으로 감아 보온 처리하였다. 모든 가스의 유량은 mass flow controller(Brooks 5850E)를 이용하여 1-10 lpm의 범위에서 실험하였다.

사용한 반응기는 Fig. 2에 나타난 바와 같이 wire-cylinder 형태의 반응기에 충전물을 채운 충전형 반응기로 외경은 30 mm, 두께 2 mm, 길이 350 mm인 quartz tube를 이용하였다. 내부전극은 5 mm SUS wire를, 외부 전극은 0.1 mm의 copper film을 quartz tube에 감아서 이용하였다. 외부 전극의 폭을 조정하여 유효 반응기 폭을 조정하였는데 주로 100 mm를 이용하였다. 반응기 내부에 충전한 유전체로는 BaTiO₃와 알루미나 등으로 8-12 mesh 크기를 이용하였다.

유입농도 및 분해율의 측정은 실험장치에 on-line 연결된 GC/FID(HP-6890)를 이용하였으며, 처리물질의 산화분해 정도를 확인하기 위한 CO 및 CO₂의 측정은 GC/TCD(HP-5890 II)를 이용하였다. GC column은 HP-5 및 Carboxen 1,000을 사용하였으며, gas sampling valve를 이용하여 일정시간 간격으로 일정량(loop size: 0.25 cc)의 배출가스를 주입하여 분석하였다. 분해생성물의 정성분석은 GC-MSD(HP5972)를 이용하였는데 Tenax를 충전한 흡착튜브에 일정시간 동안 배출가스를 포집한 후, automated thermal desorber(Perkin Elmer ATD-400)를 이용하여 GC로 주입한 후 분석하였다. 모든 실험은 30 °C로 유지된 항온챔버 내에서 수행하였다. 인가전력, 유량, 농도 등 각각의 실험조건을 변화시켜 가면서 분해효율의 변화 및 분해생성물 분석을 수행하였으며, 실험결과는 TCE 농도 1,000 ppm, 유량 2.0 l/min, 체류시간 3.6 s, 주파수 60 Hz의 조건에서 수행한 것을 기준으로 하였다. TCE의 분해율, 생성물의 선택도 및 수율은 다음과 같이 반응물 내의 탄소원자수를 기준으로 계산하였다.

$$\text{Decomposition Efficiency(\%)} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Selectivity(\%)} = \frac{C_p}{C_i - C_f} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Yield(\%)} = \frac{C_p}{C_i} \times 100 \quad (3)$$

여기서 C_i 및 C_f 는 각각 반응물의 유입농도와 출구농도를, C_p 는 반응 생성물의 농도를 나타낸다.

2-2. 방전전력 측정

전원은 수 kV-수십 kV의 AC 고전압을 이용하였으며 주파수는 60 Hz와 900 Hz의 전원을 이용하였다. 방전전력을 측정하기 위하여 Fig. 3과 같이 회로를 구성하여 ASTM 표준방법인 Lissajou's method(q-v plot)로 계산하였는데, 전하량 및 인가전압은 용량 0.025 μ F의 capacitor와 voltage

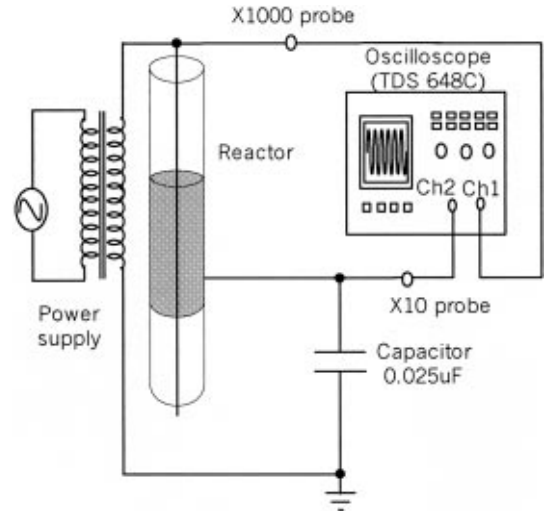


Fig. 3. Schematic of power measurement circuit.

probe(Tektronix P6015A, P6139A) 및 oscilloscope(Tektronix TDS 648C)를 이용하여 측정하였다[29].

방전전력과 전하량, 인가전압의 관계를 수식으로 표현하면 다음과 같다. 먼저 반응기에 인가한 전압을 $v(t)$, 반응기에 흐르는 전류를 $i(t)$ 라 할 때 방전중에 소모된 전력은 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다.

$$P = \frac{1}{T} \int_{t-T/2}^{t+T/2} v(t)i(t)dt = f \int_{t-T/2}^{t+T/2} v(t)i(t)dt = Wf \quad (4)$$

여기서 T 는 주기, f 는 주파수, W 는 1 cycle 동안 방전에 소모된 에너지를 나타낸다. 반응기에 인가한 전압, $v(t)$ 는 high voltage probe로 측정이 가능하며, capacitor를 통과하는 전류와 전하량 및 전압과의 관계는 식 (5)와 같으므로 이로부터 cycle당 방전 에너지 손실을 얻을 수 있다.

$$i(t) = dq/dt = C \frac{dv_c}{dt} \quad (5)$$

$$W = \int_{t-T/2}^{t+T/2} v(t)Cdv_c = \int_{t-T/2}^{t+T/2} v(t)dq(t) \quad (6)$$

여기서 v_c 는 capacitor에 걸리는 전압이고 q 는 시험셀에 가해지는 전하량(charge)이다. Fig. 4와 같이 시간에 따른 전하량, $q(t)$ 를 X축에, 인가

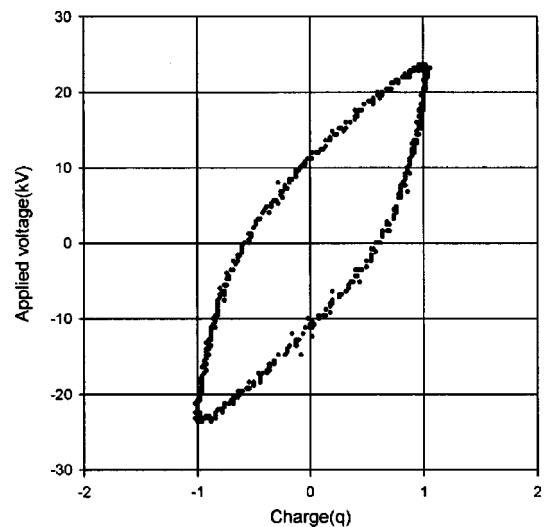


Fig. 4. Charge-voltage plot (Lissajou's plot).

전압 $v(t)$ 를 Y축에 도시하면 폐쇄궤적이 생기며 이로부터 얻어진 $q-v$ 의 폐쇄 궤적을 수치적분하면 내부면적이 방전시 1 cycle 동안에 소모된 에너지와 같게 된다. 여기에 인가전압의 주파수를 곱해 주면 평균 방전전력을 얻을 수 있다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 충전물질에 따른 TCE 분해효율

BaTiO₃ 및 알루미나 등을 충전한 플라즈마 반응기에 1,000 ppm의 TCE를 포함한 공기를 유량 2.0 l/min으로 주입하면서 인가전압의 변화에 따른 TCE의 분해를 변화를 조사하였다. 먼저 충전물에 TCE의 흡착효과를 배제하기 위하여 방전 실험 전에 반응기 내에 충전한 알루미나를 유입농도 까지 포화 흡착시켜 평형상태를 유지할 때 반응기에 전원을 인가하였다.

Fig. 5는 포화흡착상태의 알루미나 충전 반응기에 전원을 인가시 시간의 경과에 따른 TCE 배출농도의 변화를 나타낸 것으로 반응기에 전원을 인가하면 플라즈마에 의해 알루미나에 흡착되었던 TCE가 탈착되고 이와 동시에 방전에 의해 분해되어 농도의 감소를 보이다가 시간이 경과함에 따라 일정하게 유지되었다. 이 때의 농도를 인가전압에서의 분해농도로 정하여 분해율을 계산하였다. BaTiO₃의 경우 흡착특성이 없으므로 반응물을 주입한 후 짧은 시간 내에 일정 농도를 유지하였다.

Fig. 6(a)는 인가전압에 대한 분해율의 관계를 나타낸 것으로 TCE의 분해율은 전압의 증가에 따라 증가하는데 BaTiO₃를 충전한 반응기의 경우 전압을 4 kV에서 12 kV까지 인가시 분해율은 약 5%에서 80%까지 급격한 증가를 보이다 그 이상의 전압 인가시 완만한 증가를 나타내었다. 인가전압이 16 kV 이상에서는 분해율이 90% 정도로 전압에 따른 분해를 변화는 거의 없었다. 알루미나를 충전한 경우 BaTiO₃를 충전한 반응기에 비해 분해율이 낮게 나타났는데 12 kV에서 BaTiO₃ 반응기의 경우 80%의 분해율을 보인 반면 알루미나 충전 반응기의 경우 40% 미만의 분해율을 나타내었다. 그러나 20 kV의 전원을 인가시 충전물에 따른 차이는 없었다. 이와 같이 낮은 전압에서 BaTiO₃ 충전 반응기가 분해효율이 높은 이유는 BaTiO₃가 알루미나에 비해 유전상수가 훨씬 크기 때문에 낮은 전압에서 더욱 효과적으로 플라즈마가 발생

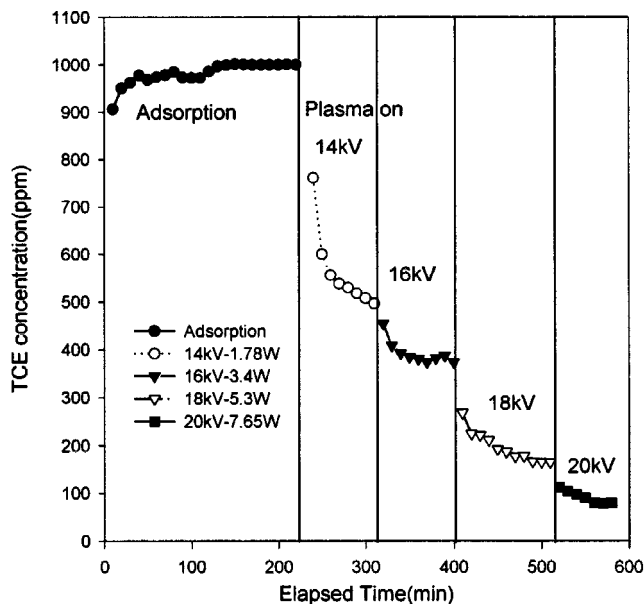


Fig. 5. Decomposition efficiency versus the elapsed time for various discharge energy in alumina packed reactor (flow rate=2.0 l/min, [TCE]₀=1,000 ppm).

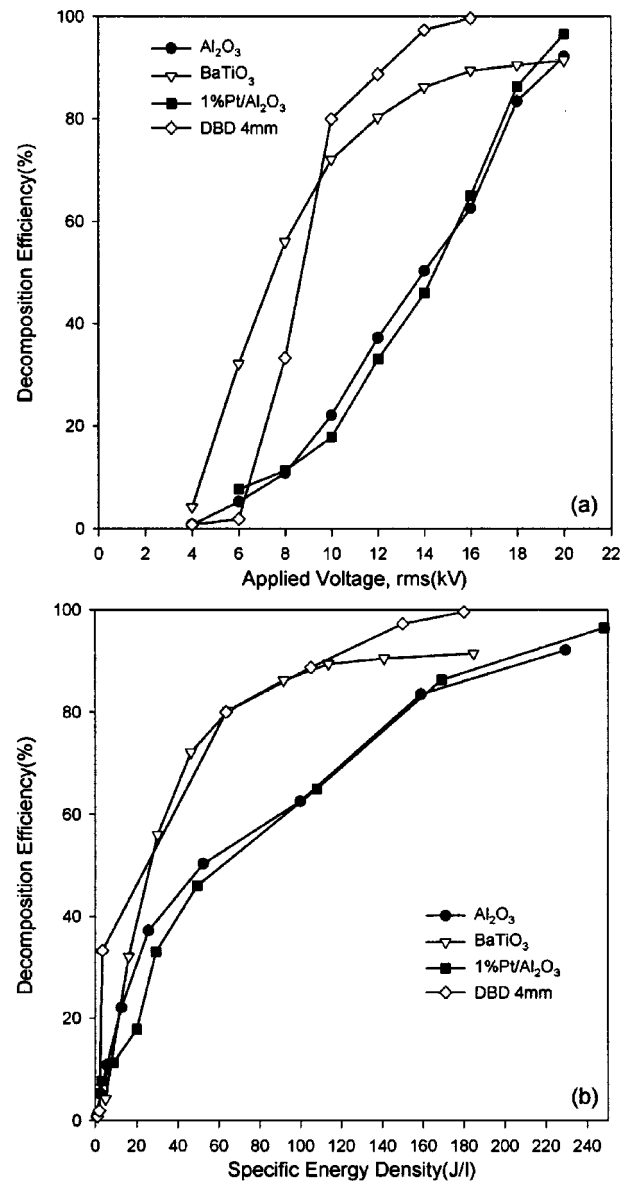


Fig. 6. Decomposition efficiency with (a) the applied voltage, (b) the discharge power for various packing materials (flow rate=2.0 l/min, [TCE]₀=1,000 ppm).

되기 때문으로 판단된다.

백금 촉매는 VOC 산화반응에 높은 활성을 나타내는 것으로 알려져 있어서 플라즈마 방전시 촉매산화반응에 의한 TCE의 분해를 촉진시키 고자 1 w% Pt/alumina 촉매를 반응기에 충전 후 반응을 수행하였다. 실험결과 Fig. 6에서와 같이 플라즈마 방전상태에서 백금에 의한 촉매산화반응 효과는 확인되지 않았으며, 분해율은 알루미나 충전 반응기에서와 거의 같았다. 이는 반응기에 60 Hz의 AC 전원을 인가 후 측정할 반응기 내부온도가 100 °C 이하로 이 온도조건에서는 백금이 TCE의 산화촉매로서 활성을 나타내지 못하였기 때문으로 생각된다. 모든 실험은 30 °C로 유지된 항온챔버 내에서 수행하였다. 다음으로 반응기 내에 유전체를 충전하지 않고 전극간격을 4 mm로 유지하여 방전을 시켜 보았다. BaTiO₃ 충전반응기에 비해 방전 개시전압이 높았으나 방전개시 후 인가전압에 따른 분해율은 급격한 증가를 보여 12 kV 인가시 약 90%의 분해율을 나타내었다. 그러나 14 kV 이상의 전압을 인가시 방전이 아크로 진행하여 정확한 방전전압 및 전력에서의 분해율 측정이 불가

능하였다. BaTiO_3 충전 반응기의 경우 분해율이 90%로 접근하면서 더 이상의 전압, 방전전력의 증가에도 분해를 변화는 거의 없었으며, 사용한 power supply의 용량이 20 kV 이상을 인가할 수 없어서 더 이상의 분해를 증가는 확인할 수 없었다.

Fig. 6(b)는 방전에너지에 대한 분해율의 관계를 나타낸 것으로 단위 부피의 가스를 처리하는데 필요한 에너지(J/L)를 specific energy density (SED)로 정의하여 분해효율을 설명하였다. 먼저 BaTiO_3 충전 반응기의 경우 1,000 ppm의 TCE를 90% 분해하는데 필요한 방전전력은 약 3.8 W로 1/l의 가스를 처리하는데 필요한 에너지, SED로 환산하면 114 J/l가 된다. 알루미늄 충전 반응기의 경우 BaTiO_3 충전 반응기에 비해 비교적 완만한 증가를 나타내었는데 90% 분해율을 기준으로 계산한 SED는 210 J/l로 BaTiO_3 충전 반응기에 비해 약 2배 정도 소요되었다. 이러한 이유는 앞서 설명한 바와 같이 충전물질의 유전율의 차이에 의한 것으로 판단된다.

3-2. 처리유량 및 유입농도에 따른 영향

Fig. 7(a)는 BaTiO_3 충전 반응기에서 처리가스 유량변화에 대한 방전 전력별 TCE 분해율의 변화를 나타낸 것이다. 유량이 1, 2, 5, 10 lpm으로 증가함에 따라 TCE 분해율은 감소하였으며, TCE를 50% 분해하기

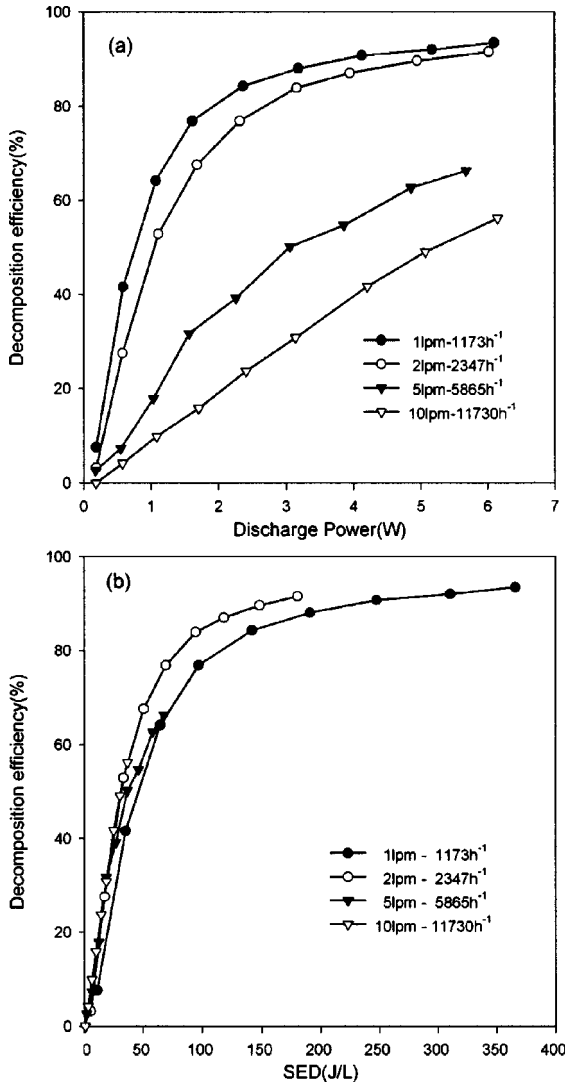


Fig. 7. Decomposition efficiency versus (a) discharge power, (b) specific energy density for various flow rate in BaTiO_3 packed reactor ([TCE]₀=1,000 ppm).

위해서는 각각 약 0.7, 1.1, 3.1, 5.2 W의 방전전력이 소요되었다. 공간 속도는 처리가스 유량(ml/h)을 유효 플라즈마 방전 부피(ml)로 나눈 값(h⁻¹)으로 정의하는데 반응기 길이 10 cm, 처리가스 유량 1 lpm, 직경 5 mm의 내부전극 사용 시 공간속도는 1,173 h⁻¹이 된다. 그림에서와 같이 공간속도가 1,173 h⁻¹에서 11,730 h⁻¹로 증가함에 따라 분해율은 감소하는데 이는 동일한 크기의 플라즈마 영역에서 처리가스의 체류시간이 감소함에 따라 플라즈마 방전에 의해 방출되는 활성기와의 접촉이 그만큼 적어지기 때문에 분해율이 감소하는 것으로 판단된다.

Fig. 7(b)는 유량의 변화에 따른 분해율 변화를 SED로 표시한 것이다. SED의 정의대로 처리가스의 유량이 변해도 SED에 따른 분해율의 변화는 하나의 선으로 표시되어야 한다. 그림에서와 같이 유량의 변화에 따라 약간의 편차를 보이나 대체적으로 잘 일치하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 반응기를 scale-up할 때 유용한 기초 data로 실제 고유량의 실험을 수행하지 않더라도 처리가스의 유량이 정해지면 개략적인 에너지 소모율을 예측할 수 있게 한다.

Fig. 8은 공간속도(space velocity)를 1,173 h⁻¹로 일정하게 두고 유량과 반응기의 길이를 2배로 변화시켰을 때 인가전압과 방전전력에 따른 분해율을 나타낸 것이다. Fig. 8(a)에서와 같이 인가전압에 대한 분해율

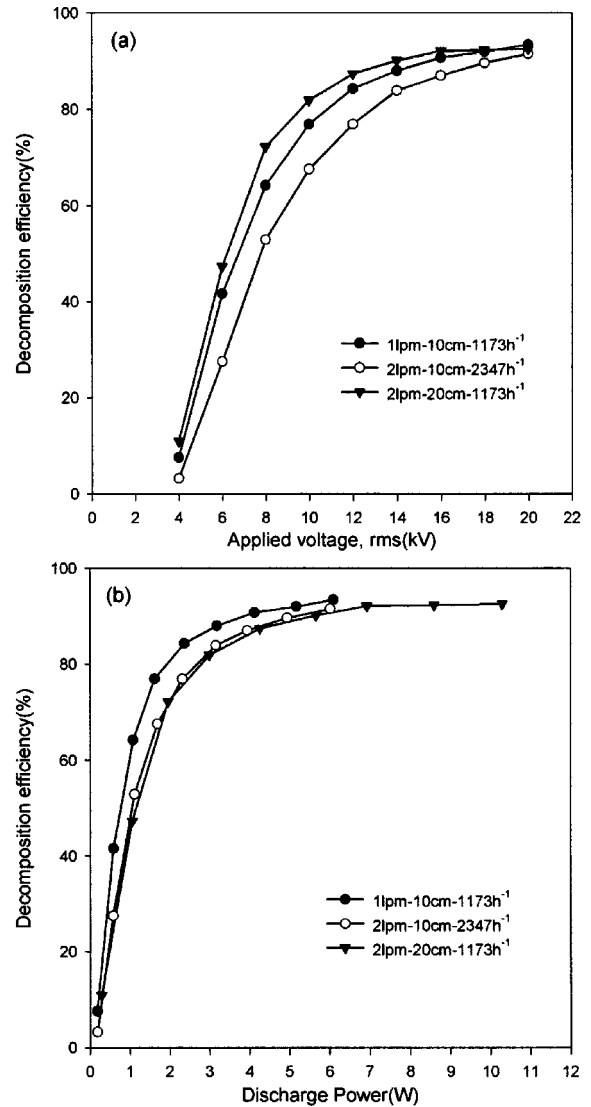


Fig. 8. Decomposition efficiency versus (a) applied voltage, (b) discharge power at constant space velocity in BaTiO_3 packed reactor ([TCE]₀=1,000 ppm).

관계를 보면 반응기의 길이가 2배로 커졌을 때가 적은 전압에서도 분해율이 높게 나타나며, 처리유량이 적을수록 분해율이 높게 나타났다. 그러나 Fig. 8(b)에서와 같이 방전전력에 대한 분해율의 관계는 동일한 방전 전력에서 반응기의 크기가 작은 경우 분해율이 더 높았다. 또한 동일한 처리유량에 대하여 반응기의 길이가 2배가 되어도 분해율에는 별 차이가 없음을 알 수 있다. 이러한 결과는 반응기가 커짐에 따라 방전에 더 많은 전력이 소요되기 때문으로 반응기의 크기는 에너지 효율 및 분해효율 등을 고려하여 설계되어야 함을 나타낸다. 앞서 언급한 바와 같이 BaTiO₃를 충전한 반응기의 경우 분해율이 90%로 접근하면서 인가전력에 대한 분해율 증가속도가 매우 완만하게 진행되는 이유는 사용한 반응기의 전극간격, power supply와 반응기 사이의 임피던스 매칭, 유전체(충전물, 석영관)의 물성 등과 같은 플라즈마 방전에 영향을 주는 인자들이 최적의 조건으로 조합되지 않았기 때문으로 이에 따라 플라즈마가 반응기 전체에 걸쳐 균일하게 형성되지 않아서 나타나는 결과로 생각된다.

Fig. 9는 BaTiO₃ 충전 반응기에서 유입농도의 변화에 대한 TCE 분해율의 차이를 나타낸 것으로 전체적으로 볼 때 농도변화에 따른 분해율은 큰 차이가 없었다. 즉 BaTiO₃ 충전 반응기에서 TCE의 분해반응은 유사 1차 반응의 거동을 나타내었다. 약 1.5 W 미만의 전력 인가시 유입농도가 낮을수록 분해율이 높았으나 그 이상의 전력 인가시 분해율 증가 속도는 유입농도가 높은 경우가 낮은 경우 보다 빠른 것을 알 수 있었는데 이는 TCE가 분해되면서 생성되는 이온이나 라디칼에 의해 TCE가 분해되기 때문으로 사료된다.

3-3. 주파수에 따른 영향

Fig. 10은 BaTiO₃ 충전 반응기에서 주파수 변화에 따른 TCE 분해율 차이를 나타낸 것이다. Fig. 10(a)에서와 같이 주파수 900 Hz의 경우 낮은 전압에서 분해율 증가속도가 매우 빨랐는데 인가전압 5 kV에서 약 90%의 분해율을 보였다. 반면 60 Hz의 경우 인가전압에 대한 분해율 증가 속도는 900 Hz 경우보다 낮았는데 약 18 kV 전압인가시 90%의 분해율을 나타내었다.

Fig. 10(b)는 주파수에 따른 TCE 분해율을 인가 전력에 대하여 나타낸 것이다. 동일한 분해율을 기준으로 900 Hz의 경우 60 Hz 때 보다 많은 에너지가 소요됨을 알 수 있는데 90% 분해시 900 Hz에서는 7.5 W가 60 Hz에서는 5 W의 전력이 필요하였다. 고주파 전원을 사용하면 저주

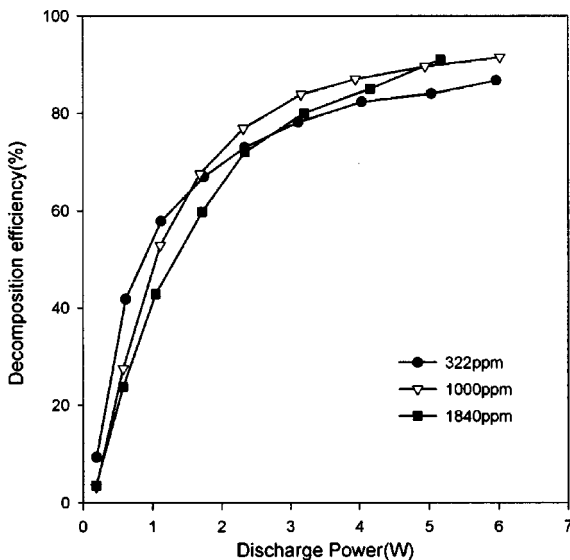


Fig. 9. Decomposition efficiency with the discharge power for various inlet concentrations in BaTiO₃ packed reactor (flow rate=2.0 l/min).

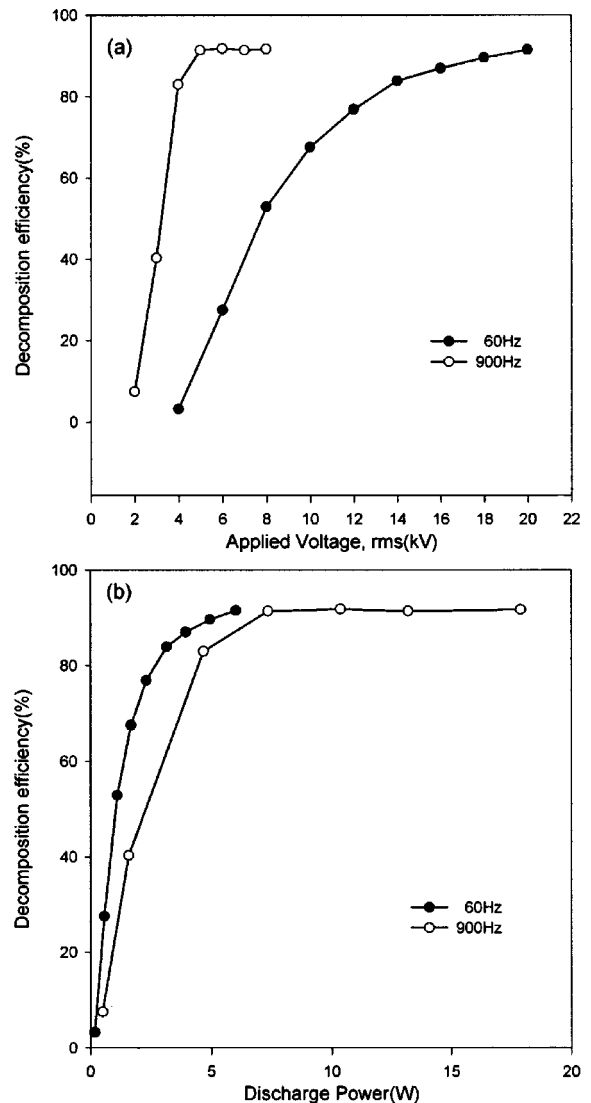
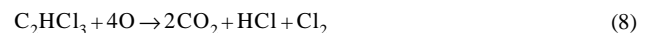
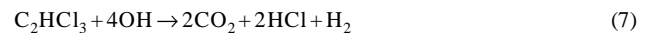


Fig. 10. The effect of AC frequency on TCE decomposition efficiency with (a) the applied voltage, (b) the discharge power in BaTiO₃ packed reactor (flow rate=2.0 l/min, [TCE]₀=1,000 ppm).

파 전원 사용시 보다 낮은 전압에서 방전이 잘 일어나지만 더 많은 전력을 소비하는 이유는 인가된 전력의 상당부분이 열로서 방출되기 때문으로 900 Hz 사용 시 반응기 내부온도가 150 °C 이상 상승하는 것을 확인하였다. 이와 같이 고주파 전원을 사용 시 발생하는 열을 효율적으로 이용하기 위한 방안으로 플라즈마-촉매 혼성기술이 있는데 충전물질로 백금 등과 같은 산화촉매를 사용하거나 플라즈마 반응기 후단에 촉매층을 설치하면 플라즈마 효과와 촉매효과를 동시에 얻을 수 있다.

3-4. 분해 생성물 분석

공기중 TCE의 플라즈마 분해반응에 있어 가장 바람직한 반응기구는 다음과 같이 완전산화되어 CO₂, HCl, H₂O로 분해되는 것이다.



그러나 TCE의 분해와 함께 N₂O와 NO₂ 등의 질소산화물과 오존의 생성은 물론 CO, phosgene 등과 같이 처리하고자 하는 물질보다 독성

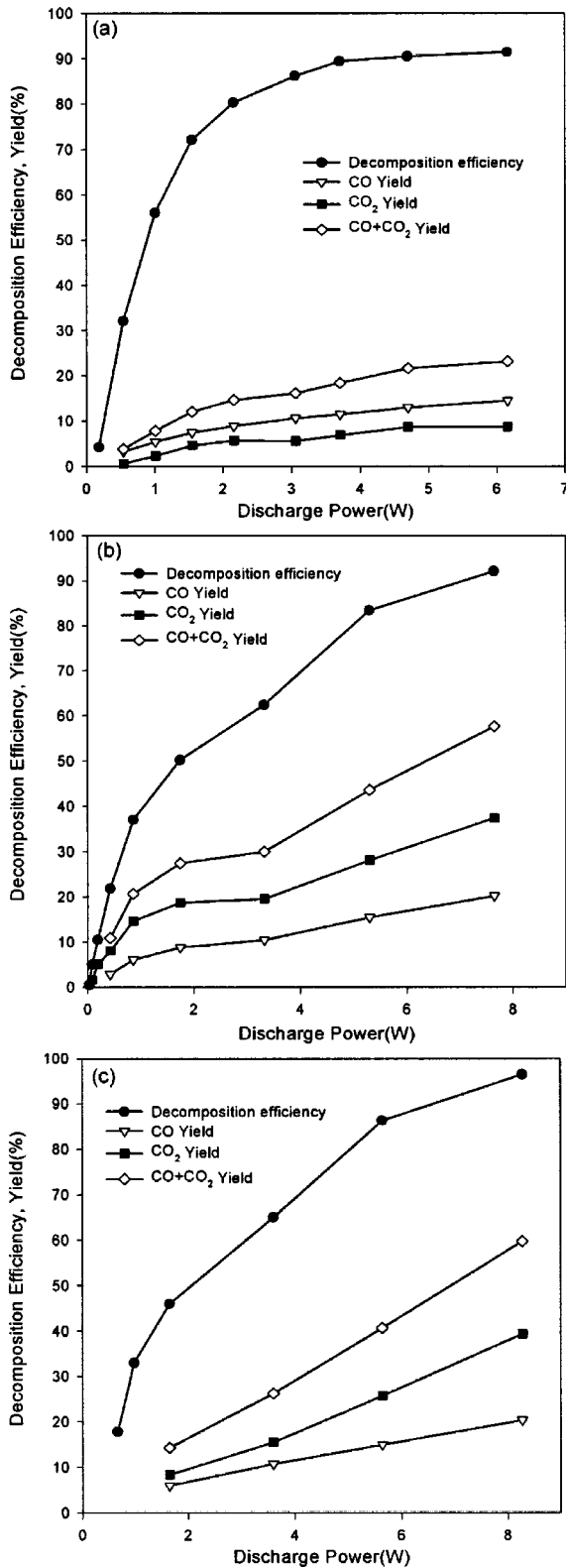


Fig. 11. Yield of CO and CO₂ with discharge power for (a) BaTiO₃, (b) alumina, (c) 1 wt% Pt/Alumina packed reactor (flow rate=2.0 l/min, [TCE]₀=1,000 ppm).

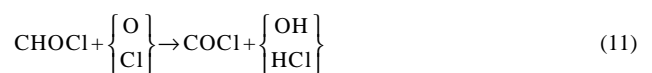
이 더 강한 반응부산물 및 다른 형태의 여러 부산물이 생성되기도 한다. 또한 원하는 반응으로 공정이 진행되어도 할로겐 화합물이나 황, 인 등을 포함하는 화합물의 분해시 산성가스의 생성은 불가피하므로 이들을

처리하기 위한 별도의 설비가 필요하다. 따라서 VOC의 처리공정에 있어 이와 같은 유해부산물의 생성을 최소화하고 분해율을 향상시키기 위해서는 우선 처리물질의 분해 메커니즘에 대한 정확한 파악이 선행되어야 한다. 본 연구에서는 TCE의 플라즈마 분해시 주생성 물질의 분석을 통하여 주 반응경로를 아래와 같이 예측, 제시하였다.

Fig. 11은 여러 가지 유전체를 충전한 반응기에서 인가전력에 따른 CO_x의 수율을 도식한 것으로 TCE가 완전 산화되는 정도를 나타낸다. 먼저 Fig. 11(a)는 BaTiO₃를 충전한 반응기에서 방전전력에 대한 CO_x 수율과의 관계를 나타낸 것으로 방전전력의 증가에 따라 CO_x의 생성이 증가하였는데 인가 전압 20 kV, 방전전력 6.2 W에서 CO_x의 전체 수율은 23%로 매우 낮았다. CO/CO₂의 생성 비율은 1.6-2.3으로 전구간에 걸쳐 CO₂에 비해 CO의 선택도는 높게 나타났다. Fig. 11(b)는 알루미나를 충전한 반응기에서 방전전력에 대한 CO_x 수율과의 관계를 나타낸 것으로 CO_x의 수율은 BaTiO₃ 충전반응기에 비해 월등히 높았는데 인가전압 20 kV, 방전전력 7.6 W에서 약 57%의 수율을 보였으며, BaTiO₃ 충전 반응기와는 달리 CO/CO₂의 비율이 0.36-0.54로 CO₂의 선택도가 훨씬 높았다. 이와 같이 알루미나 충전 반응기에서 CO_x의 수율, 특히 CO₂의 선택도가 높은 것은 알루미나가 TCE의 분해반응시 산화에 관여하기 때문인 것으로 사료된다. Ogata 등[20]은 BaTiO₃ 대신 알루미나를 이용하여 벤젠을 분해하였는데 기존의 반응기에서 보다 분해율 및 CO₂의 선택도를 향상시킬 수 있었다고 보고한 바 있다. Fig. 11(c)는 Pt/alumina를 충전한 반응기에서의 방전전력에 따른 CO_x의 수율을 나타낸 것이다. Pt는 산화촉매로 알려져 있어 다른 유전체에 비해 TCE가 CO_x로의 완전산화가 더 진행될 것으로 기대하였으나 알루미나 충전 반응기에서의 수율과 별 차이가 없었다. 이는 60 Hz의 전원 사용시 반응기 온도가 100 °C 미만으로 이 온도에서는 Pt가 산화 촉매로서 활성을 나타내지 못하기 때문이며, 고주파 power supply를 사용하면 반응기 내부 온도를 올릴 수 있으므로 촉매효과를 낼 수 있을 것으로 판단된다.

이와 같이 TCE의 플라즈마 분해반응에서 CO_x의 수율이 낮다는 것은 CO_x 이외에 많은 종류의 부산물이 생성됨을 의미한다. Fig. 12는 BaTiO₃, 알루미나 및 Pt/alumina를 충전한 반응기에서 생성되는 부산물에 대한 mass spectrum(TIC)이다. 주생성물로는 C₂HCl₃O, C₂H₂Cl₂O₂, COCl₂ 등이 주로 생성되었으며, 이외에 C₂HCl₃, CHCl₃, C₂Cl₄가 미량 검출되었다. 반응생성물 분석결과 알루미나 충전반응기에서 CO_x의 생성이 상대적으로 많은 반면 C₂HCl₃이나 C₂H₂Cl₂O₂의 생성이 현저하게 감소함을 알 수 있었는데 이는 고비점 화합물인 C₂HCl₃이나 C₂H₂Cl₂O₂가 알루미나에 흡착되어 플라즈마 상태에 체류하는 시간이 길어지고, 흡착성분의 일부가 산화됨으로 CO_x의 생성이 증가하는 것으로 생각된다.

이상의 분해 생성물 분석 결과로부터 플라즈마에 의한 공기중 TCE의 분해 메커니즘을 다음과 같이 예측할 수 있다. 플라즈마가 발생하면 바가스와 전자가 충돌하여 O, O⁺, O₂⁺, H, OH 등과 같은 활성기가 생성되며, 이들의 공격에 의해 TCE가 분해된다. 공기중 TCE의 분해과정은 Evans 등[15]이 제안한 아래와 같은 반응기구를 참고하여 설명할 수가 있다. 먼저 TCE는 산소원자와 반응하여 ClO를 생성하는데 ClO 생성의 일련 과정은 반응식 (9)-(13)과 같다. 이렇게 생성된 ClO는 다시 TCE와 반응하여 COCl₂ 및 CHCl₂가 생성되는데(14), CHCl₂는 다시 산소와 반응하여 CHOCl을 생성한다(15). CHOCl은 O나 Cl과 반응하여 COCl로, 이는 다시 CO, CO₂, Cl₂로 분해되며 이 과정에서 다시 ClO가 생성된다.



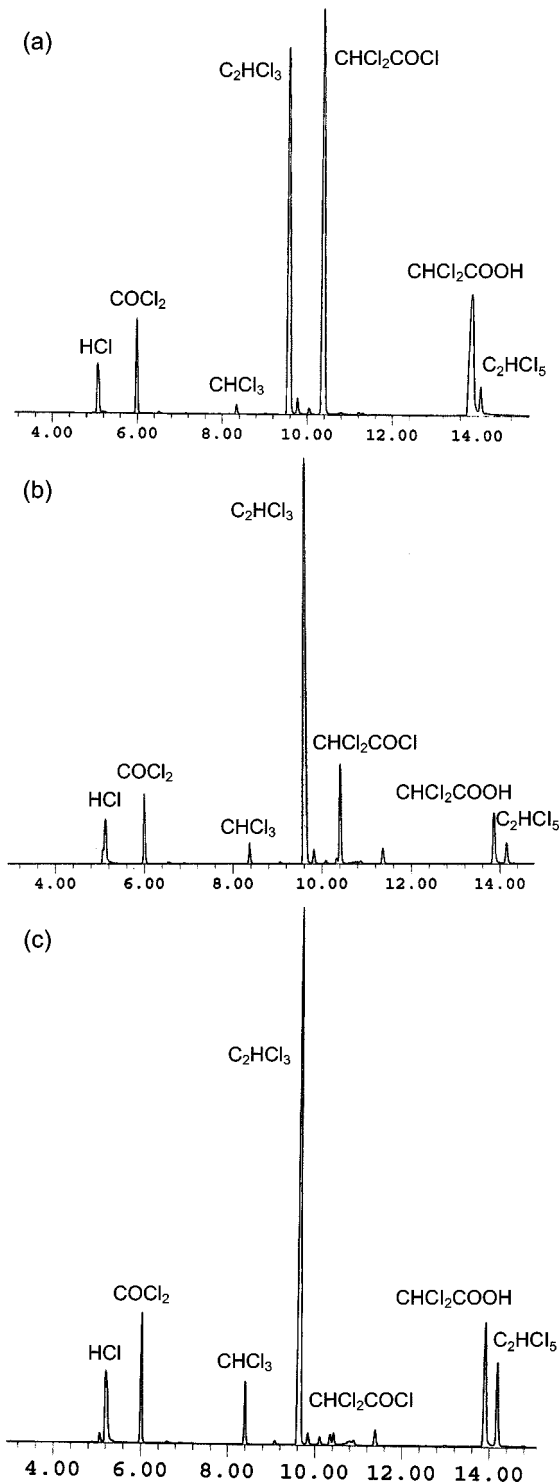
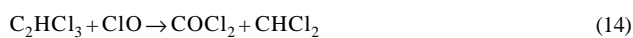


Fig. 12. Total ion chromatogram of byproducts in (a) BaTiO₃ (6.2 W), (b) alumina (7.7 W) and (c) Pt/alumina (8.28 W) packed reactor (flow rate=2.0 l/min, [TCE]₀=1,000 ppm).

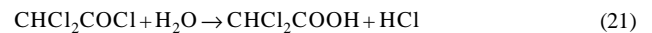
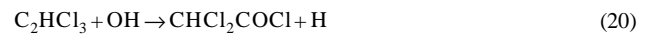
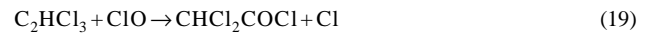


또한 수분이 존재할 때 TCE는 OH 라디칼과 반응하여 C₂Cl₃를 생성하며(16) 이는 다시 산소와 반응하여 COCl₂와 COCl이 생성된다(17).



그러나 반응물 중 수분이 존재하면 TCE는 OH 라디칼과 반응하나 반응속도는 TCE와 산소원자와의 반응에 비해 빠르지 않다. 그러므로 반응물 중 수분함량이 적은 경우 TCE의 초기분해속도는 OH 라디칼의 존재에 의해 크게 영향을 받지 않는다. 흥미로운 사실은 반응식 (18)과 같이 OH 라디칼은 ClO와 쉽게 반응하므로 ClO와 TCE의 반응에서 생성되는 COCl₂의 생성을 억제할 수 있다는 것이다. 그러나 TCE의 분해에 가장 큰 기여를 하는 ClO의 감소에 따라 TCE의 전체 분해속도는 당연히 감소하게 된다.

상기의 반응경로에 따라 Evans 등[15]은 TCE 분해반응의 최종생성물로 CO, CO₂ 이외의 주생성물은 COCl₂가 가장 많이 생성되며, 부수적으로 CHCl₂COCl이 미량 생성된다고 보고하고 있다. 그러나 본 연구결과에서는 이들의 결과와는 달리 COCl₂ 뿐 만 아니라 CHCl₂COCl과 CHCl₂COOH가 과량 생성됨을 확인하였다. 이들의 생성과정은 반응식 (19)-(21)과 같이 TCE가 ClO와 OH 라디칼과 반응하여 CHCl₂COCl이 생성되고, CHCl₂COCl은 물과 반응하면 HCl이 추출되면서 CHCl₂COOH로 쉽게 전환하는 것으로 사료된다.



이와 같이 저온 플라즈마에 의한 TCE의 분해반응에 있어 CO₂ 및 CO 이외에 탄소를 포함한 주생성물로는 COCl₂, CHCl₂COCl 그리고 CHCl₂COOH로써 TCE의 주분해 반응경로는 ClO와 OH에 의한 라디칼 반응이 지배적임을 알 수 있었다.

4. 결 론

유전체 충전형 플라즈마 반응기를 이용하여 공기중 trichloroethylene (TCE)를 분해하였다.

여러 가지 운전변수에 따른 TCE의 분해효율 및 에너지 효율을 비교하고 반응 부산물의 분석을 통하여 TCE 분해 반응 메커니즘을 제시하였다.

(1) BaTiO₃를 충전한 반응기가 알루미늄을 충전한 반응기보다 분해효율 및 에너지 효율이 높았는데, TCE 90% 분해율을 기준으로 계산한 SED는 BaTiO₃ 충전의 경우 114 J/l, 알루미늄 충전시 210 J/l로 BaTiO₃가 약 2배 정도 에너지 효율이 높았다.

(2) 공간속도가 1,173 h⁻¹에서 11,730 h⁻¹로 증가함에 따라 분해효율은 감소하였는데 이는 동일 한 크기의 플라즈마 영역에서 처리가스의 체류시간이 감소함에 따라 플라즈마 방전에 의해 방출되는 활성기와 접촉이 그 만큼 적어지기 때문에 분해효율이 감소하는 것으로 판단된다.

(3) BaTiO₃ 충전 반응기에서 유입농도의 변화에 대한 TCE 분해효율은 큰 차이가 없이 유사 1차 반응의 거동을 나타내었다.

(4) 주파수가 900 Hz인 경우와 60 Hz인 경우 방전개시 전압과 분해율, 전력소비량을 비교하면 고주파의 경우가 저주파 전원 사용시 보다 낮은 전압에서 방전이 잘 일어나 낮은 전압에서 분해율 증가속도가 빠르

게 나타났다. 그러나 고주파 전원의 경우 동일한 분해율을 기준할 때 더 많은 전력을 소비하였는데 이는 인가된 전력의 상당 부분이 열로서 방출되기 때문으로 사료된다.

(5) 반응생성물 분석결과 주반응 생성물은 CO_x , CHCl_2COCl , $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2$ 및 COCl_2 로 공기중 TCE의 분해 메커니즘은 주로 ClO 와 OH 라디칼에 의한 반응으로 판단된다. 완전산화 활성의 기준이 되는 $\text{CO}_x(\text{CO}+\text{CO}_2)$ 의 수율 및 CO_2 의 선택도는 충전물의 종류에 따라 현저한 차이를 보였는데 BaTiO_3 충전 반응기에서 보다 알루미늄 충전 반응기에서 월등하게 높았다. 이는 알루미늄이 TCE 및 반응부산물의 흡착과 산화반응에 기여하기 때문으로 판단된다.

참고문헌

- Moretti, E. C. and Mukhopadhyay, N., "VOC Control : Current Practices and Future Trends," *Chem. Eng. Prog.*, **89**(7), 20-26(1993).
- Ruddy, E. N. and Carroll, L. A., "Select the Best VOC Control Strategy," *Chem. Eng. Prog.*, **89**(7), 28-35(1993).
- Vercammen, K. L. L., Berezin, A. A., Lox, F. and Chang, J. S., Chang, "Nonthermal Plasma Techniques for the Reduction of Volatile Organic Compounds in Air Streams: A Critical Review," *J. Adv. Oxid. Technol.*, **2**(2), 312-329(1997).
- Chang, J. S., Lawless, P. A. and Yamamoto, T., "Corona Discharge Processes," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **19**(6), 1152-1166(1991).
- Nunez, C. M. and Ramsey, G. H., "Corona Destruction; An Innovative Control Technology for VOCs and Air Toxics," *Air & Waste*, **43**, 242-247(1993).
- Yamamoto, T., "VOC Decomposition by Nonthermal Plasma Processing-A New Approach," *J. Electrostatics*, **42**, 227-238(1997).
- Rosocha L. A. and Korzekwa R. A., "Advanced Oxidation and Reduction Processes in the Gas Phase Using Non-Thermal Plasmas," *J. Adv. Oxid. Technol.*, **4**(3), 247-264(1999).
- Joshi, S. S., "The Decomposition of Nitrous Oxide in the Silent Electric Discharge," *Trans. Farad. Soc.*, **23**, 227-238(1927).
- Joshi, S. S., "The Decomposition of Nitrous Oxide in the Silent Electric Discharge, Part IV. Influence of the Addition of Foreign Gases," *Trans. Farad. Soc.*, **25**, 137-143(1929).
- Futamura, S., Zhang, A. and Yamamoto, T., "Mechanisms for Formation of Inorganic Byproducts in Plasma Chemical Processing of Hazardous Air Pollutants," *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **34**(4), 760-766(1999).
- Hsiao, M. C., Merritt, B. T. and Penetrante, B. M., "Plasma-Assisted Decomposition of Methanol and Trichloroethylene in Atmospheric Pressure Air Streams by Electrical Discharge Processing," *J. Appl. Physics*, **78**(5), 3451-3456(1995).
- Masuda, S., "Destruction of Gaseous Pollutants and Air Toxics by Surface Discharge Induced Plasma Chemical Process(SPCP) and Pulse Corona Induced Plasma Chemical Process(PCP)," NATO ASI Series G34 Part B, 199-209(1993).
- Yamamoto, T. and Lawless, P. A., "Decomposition of Volatile Organic Compounds by a Packed-Bed Reactor and a Pulsed-Corona Plasma Reactor," NATO ASI Series G34 Part B, 223-238(1993).
- Oda, T., Takahashi, T. and Tada, K., "Decomposition of Dilute Trichloroethylene by Nonthermal Plasma," *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **35**(2), 373-379(1999).
- Evans, D., Rosocha, L. A., Anderson, G. K. and Coogan, J. J., "Plasma Remediation of Trichloroethylene in Silent Discharge Plasmas," *J. Appl. Physics*, **74**(9), 5378-5386(1993).
- Tonkyn, R. G., Barlow, S. E. and Orlando, T. M., "Destruction of Carbon Tetrachloride in a Dielectric Barrier/Packed-Bed Corona Reactor," *J. Appl. Physics*, **80**(9), 4877-4886(1996).
- Chang, M. B. and Chang, C. C., "Destruction and Removal of Toluene and MEK from Gas Streams with Silent Discharge Plasmas," *AIChE J.*, **43**(5), 1325-1330(1997).
- Oda, T., Yamashita, R., Takahashi, T. and Masuda, S., "Atmospheric Pressure Discharge Plasma Decomposition for Gaseous Air Contaminants-Trichlorotrifluoroethane and Trichloroethylene," *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **32**(2), 227-232(1996).
- Oda, T., Yamashita, R., Haga, I., Takahashi, T. and Masuda, S., "Decomposition of Gaseous Organic Contaminants by Surface Discharge Induced Plasma Chemical Processing-SPCP," *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **32**(1), 118-124(1996).
- Ogata, A., Shintani, N., Mizuno, K. and Yamamoto, T., "Decomposition of Benzene Using a Nonthermal Plasma Reactor Packed with Ferroelectric Pellets," *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **35**(4), 753-759(1999).
- Zhang, R., Yamamoto, T. and Bundy, D. S., "Control of Ammonia and Odors in Animal Houses by a Ferroelectric Plasma Reactor," *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **32**(1), 113-117(1996).
- Futamura, S. and Yamamoto, T., "Byproduct Identification and Mechanism Determination in Plasma Chemical Decomposition of Trichloroethylene," *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **33**(2), 447-453(1997).
- Futamura, S., Zhang, A., Prieto, G. and Yamamoto, T., "Factors and Intermediates Governing Byproduct Distribution for Decomposition of Butane in Nonthermal Plasma," *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **34**(5), 967-974(1998).
- Choi, Y. S., Song Y. H., Kim S. J. and Kim B. U., "Study on the Toluene Decomposition Using an Adsorptive Dielectric Discharge Plasma," *HWAHAK KONGHAK*, **38**(3), 423-428(2000).
- Yamamoto, T., Mizuno, K. and Tamori, I., "Catalysis-assisted Plasma Technology for Carbon Tetrachloride Destruction," *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **32**(1), 100-105(1996).
- Ogata, A., Yamanouchi, K., Mizuno, K. and Yamamoto, T., "Decomposition of Benzene Using Alumina-Hybrid and Catalyst-Hybrid Plasma Reactors," *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **35**(6), 1289-1295 (1999).
- Oda, T., Takahashi, T. and Yamaji, K., "Nonthermal Plasma Processing for Dilute VOCs Decomposition," *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **38**(3), 873-878(2002).
- Francke, K. P., Miessner, H. and Rudolph, R., "Cleaning of Air Streams from Organic Pollutants by Plasma-Catalytic Oxidation," *Plasma Chem. and Plasma Proc.*, **20**(3), 393-403(2000).
- Feng, R. and Castle, G. S. P., "Automated System for Power Measurement in the Silent Discharge," *IEEE. Trans. Ind. Appl.*, **34**(3), 563-570(1998).